



**SELÜLOZ ASETAT ÜZERİNE İMMOBİLİZE EDİLEN BİOADSORBANT
ASPERGİLLUS NİGER KULLANILARAK Pb(II) İYONUNUN
BİOADSORBSİYONUNUN İNCELENMESİ**

Fatih Ahmet ÖZCAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE BİLİMLERİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ŞUBAT 2017

Fatih Ahmet ÖZCAN tarafından hazırlanan “SELÜLOZ ASETAT ÜZERİNE İMMOBİLİZE EDİLEN BİOADSORBANT *ASPERGİLLUS NİGER* KULLANILARAK Pb(II) İYONUNUN BİOADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ”adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Çevre Bilimleri Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Bekir Sıtkı ÇEVİRİMLİ

Kimya, Gazi Üniversitesi

Bu tezin kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Orhan ACAR

Kimya, Gazi Üniversitesi

Bu tezin kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Doç. Dr. Naki ÇOLAK

Kimya, Hitit Üniversitesi

Bu tezin kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi:10/02/2017

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Hadi GÖKÇEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

Bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Fatih Ahmet ÖZCAN

10.02.2017

SELÜLOZ ASETAT ÜZERİNE İMMOBİLİZE EDİLEN BİOADSORBANT
ASPERGİLLUS niger KULLANILARAK Pb(II) İYONUNUN
BİOADSORBSİYONUNUN İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Fatih Ahmet ÖZCAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Şubat 2017

ÖZET

Selüloz asetat üzerine immobilize edilmiş *Aspergillus niger* kullanılarak Pb (II) iyonunun biyoadsorpsiyonuna etki eden faktörlerden pH, akış hızı, iyonik şiddet ve biyokütle konsantrasyonunun etkileri araştırılmıştır. En iyi biyoadsorpsiyonun gerçekleştiği pH 4,2; akış hızı 0,28 mL/dakika ve biyokütle konsantrasyonu 0,025 g/L, 0,050 g/L ve 0,15 g/L olarak belirlendi. Her üç konsantrasyonda % 100 biyoadsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. İyonik şiddetin biyoadsorpsiyona etki etmediği belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 90319
Anahtar Kelimeler : *Aspergillus niger*, Selüloz Asetat, Pb(II), Bioadsorbsiyon
Sayfa Adedi : 69
Danışman : Yrd. Doç. Dr. Bekir Sıtkı ÇEVİRİMLİ

EXAMINATION OF BIOADSORBENT OF Pb(II) İON USING İMMOBOLİZED
BİOADSORBENT *ASPERGİLLUS niger* ON CELLULOSE ACETATE

(M. Sc. Thesis)

Fatih Ahmet ÖZCAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

February 2017

ABSTRACT

The effects of pH, flow rate, ionic strength and biomass concentration on the bioadsorption of Pb (II) ion were investigated by using *Aspergillus niger* immobilized on cellulose acetate. The best conditions determined for bioadsorption have been 4,2 pH; 0,28 mL/min flow rate; and 0,025 g/L, 0,05 g/L and 0,15 g/L biomass concentrations. At three biomass concentrations, 100% bioadsorption has been obtained. It has been determined that ionic strength did not affect the bioadsorption.

Science Code : 90319
Key Words : *Aspergillus niger*, Cellulose Acetate, Lead (II), Bioadsorption
Page Number : 69
Supervisor : Assist. Prof. Dr. Bekir Sıtkı ÇEVİRİMLİ

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yapılması sırasında değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, kıymetli tecrübelerinden yararlandığım tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Bekir Sıtkı ÇEVRİMLİ' ye, numunelerin üretilmesi için desteğini esirgemeyerek, tüm laboratuvar imkânlarını sunan Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne ve Doç. Dr. Servet ÇETE' ye, analizinin yapılmasında yardımcı olan ASKİ Genel Müdürlüğü' ne ayrıca her zaman yanımda olan ve bugünlere gelmemde çok büyük emeği olan, beni daima sabır ve anlayışla karşılayan aileme teşekkürü bir borç bilirim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. AĞIR METALLER	5
2.1.Kurşun (Pb) ve Biyolojik Önemi	7
3. ATIKSULARIN ARITILMASI	11
3.1. Fiziksel Arıtma	11
3.2. Kimyasal Arıtma	12
3.3. Biyolojik Arıtma	13
3.4. İleri Arıtma Metotları	14
3.4.1. Azot ve fosfor giderme	14
3.4.2. Filtrasyon	15
3.4.3. Dezenfeksiyon	15
3.4.4. İyon değiştirme yöntemi.....	16
3.4.5. Ters osmoz yöntemi	16
3.3.6. Ultrafiltrasyon metodu.....	17
3.3.7. Adsorpsiyon.....	17
3.3.8. Biyosorpsiyon.....	17
4. FUNGUSLARIN GENEL ÖZELLİKLERİ	21

	Sayfa
4.1. Fungusların sınıflandırılması	21
4.1.1. Küfler (Filamentli Funguslar)	21
4.1.2. Mantarlar	22
4.1.3. Mayalar.....	22
4.1.4. Fungusların yararlı-zararlı faaliyetleri ve ticari olarak kullanımları	23
4.2. <i>Aspergillus</i> Türleri Hakkında Genel Bilgiler	24
4.2.1. <i>Aspergillus niger</i>	25
4.2.2. Sitrik Asit.....	26
5. İMMOBİLİZASYON TEKNİĞİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER	29
5.1. İmmobilizasyon Teknikleri	32
5.1.1. Taşıyıcıya bağlama metodu.....	32
5.1.2. Kovalent bağlama metodu.....	32
5.1.3. İyonik bağlama metodu	33
5.1.4. Fiziksel adsorpsiyon metodu	33
5.1.5. Biyospesifik bağlama metodu	34
5.1.6. Çapraz bağlama metodu	34
5.1.7. Tutuklama metodu.....	34
5.2. Hücre İmmobilizasyonu Hakkında Genel Bilgiler.....	35
5.2.1. Hücre immobilizasyon destekleri ve teknikler	35
5.2.2. Hücre immobilizasyonu için ön koşullar.....	37
6. SELÜLOZ ASETAT	39
7. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI.....	43
8. MATERYAL VE METOT	47
8.1. Kullanılan Reaktifler	47
8.2. Kullanılan cihazlar	47
8.2.1. AAS (Atomik adsorpsiyon spektroskopisi).....	47

	Sayfa
8.2.2. Ph metre.....	48
8.2.3. Hassas terazi	49
9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	51
9.1. <i>Aspergillus niger</i> 'i Ekmek İçin Gerekli Olan Besiyerinin Hazırlanışı ve Biyokütlenin Hazırlanması	51
9.1.1. Biyokütlenin hazırlanışı.....	51
9.2. <i>Aspergillus niger</i> 'in İmmobilize İşlemi	52
9.3. Kolon doldurma işlemi.....	52
9.4. Metal adsorpsiyon işlemi.....	52
10. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	53
10.1. Akış Hızının Etkisi	53
10.2. pH'nın Etkisi	53
10.3. İyonik Şiddet Etkisi	54
10.4. Biyokütle Konsantrasyonunun Etkisi.....	55
11. SONUÇ VE ÖNERİLER	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	69

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Kurşun metali.....	6
Şekil 10.1. Akış hızı ile bioadsorblanan Pb(II) iyonu değişimi.....	25
Şekil 10.2. pH değeri ile bioadsorblanan Pb(II) iyonu değişimi.....	28
Şekil 10.3. Biyokütle değeri ile bioadsorblanan Pb(II) iyonu değişimi.....	29



RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 8.1. Thermo Electron Comporation M Series Atomic Absorption Spectrometers.....	35
Resim 8.2. Hanna Instruments HI 8521 marka ve model de pH metre	36
Resim 8.3. Kern & Sohn GmbH marka terazi	37



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
AlCl_3	Alüminyum klorür
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Alüminyum Sülfat
CaO	Kalsiyum Oksit
Cd	Kadmiyum
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Kalsiyum hidroksit
CCl_4	Karbon tetraklorür
CH_2Cl_2	Metilen diklorür
Co	Kobalt
Cr	Krom
Cu	Bakır
DEAE	Dietilaminoetil selüloz
Fe	Demir
FeCl_3	Demir(III) Klorür
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Demir (III) sülfat
Hg	Civa
NaCl	Sodyum klorür
Na_2CO_3	Soda
NaOH_2	Kostik soda
Ni	Nikel
$(-\text{OH})$	Alkol
Pb	Kurşun

Simgeler**PbCO₃****PbO****Pb₃O₄****PbO₃****pH****PbS****Zn****ZrO₂****Kısaltmalar****AAS****AB****Amberlit XAD-4****cN/tex****DCP****dk****EPA****FDA****IARC****IQ****PDA****rDNA****WHO****Açıklamalar**

Seruzit

Kurşun Oksit

Kurşun (IV) oksit

Kurşun (III) oksit

Hidrojenin Gücü

Galen

Çinko

Zirkonyum dioksit

Açıklamalar

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Avrupa Birliği

Amberlite XAD-4 endüstriyel sınıf polimerik adsorbent

Lifin kopmaya karşı Mukavemeti

Veri Toplama Portföyü

dakika

Çevreyi Koruma Ajansı

Gıda ve İlaç Yönetimi

Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı

Zeka Testi

Pateto Dextro Agar

Rekombinant Deoksiribo Nükleik asit

Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ

Günümüzde nüfustaki hızlı artış, enerji ve besin yetersizliği, düzensiz kentleşme, insanların aşırı tüketim isteği ve baş döndürücü bir hızla gelişen teknolojik ilerlemeler, çevre kirliliği sorununun önemini iyice hissettirir hale getirmiştir. Ekolojik dengeyi süratle bozarak çevre sorunlarına yol açan insan, bu sorunların kendisine dönmesi ve sağlığını olumsuz yönde etkilemesi üzerine çevre bilincinin önemini kavramıştır. Su kirliliği ise bu bilincin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Küresel ısınma, israf, kentleşme ve daha birçok nedenle su kaynaklarının tüm dünyada azalması mevcut atık suların arıtımının önemini hızla arttırmaktadır.

Atık sular fiziksel, kimyasal ve biyolojik kirlilik gösterebilirler. Tekstil, kâğıt, deri, boya ve metal eşya endüstrisi gibi çeşitli endüstri atık suları fazla miktarda ağır metal ve sentetik boya içermektedir. Ağır metal ve sentetik boya içeren endüstriyel atık suların arıtımlarının yapılmadan akarsu ve denizlere boşaltılması bu ortamdaki canlılar üzerinde kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik-karsinogenik aromatik aminlerin oluşması gibi çevresel etkisi vardır.

Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurları ile ulaşabilmektedir. Ülkemizde kontrolsüz sanayileşmeye izin verildiğinden dolayı ağır metal konsantrasyonu sürekli yükselmektedir. Ağır metallerin ekolojik sistemde yayılmaları dikkate alındığında doğal yollardan daha çok insan faktöründen kaynaklanan etkiler nedeniyle çevreye yayılmaları söz konusu olduğu görülmektedir. Ağır metal içeren atık suların su kaynaklarına arıtımı yapılmadan boşaltılması, sudaki çözünmüş oksijen (DO_2) miktarını azaltarak canlıları etkilemektedir. Atık sulardaki ağır metaller tehlikelidir. Çünkü biyobirikime eğilimlidirler. Bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda toksik olabilirler.

Ülkemizde organize sanayinin sürekli gelişmesine rağmen, arıtma tesisi olan sanayi kuruluşlarının sayısı istenilen düzeyde değildir. Sanayi kuruluşlarında arıtım tesislerinin zorunlu olmasına karşın çoğu tesis yüksek maliyetten ötürü atık su arıtımı yapmamaktadır. Arıtma yapılan tesislerde ise çoğunlukla fiziksel ve kimyasal arıtım yapılmakta, biyolojik arıtım ise tam verimlilikle gerçekleştirilememektedir. Biyolojik arıtımın yapıldığı bazı tesislerde yurtdışından ithal edilen yüksek maliyetli mikroorganizma karışımları kullanılmaktadır.

Ancak gerek maliyet yüksekliği gerekse ülkemiz koşullarına adaptasyonlarında problemlerle karşılaşıldığından ekonomik arıtım yapılamamaktadır.

Kurşun çok önemli metal olup birçok endüstriyel alanda kullanılır. Borularda, pirinç alaşımlarında (bakır-çinko-kurşun), lehimlemede (Kurşun-kalay alaşımı), akümülatörlerde, cam ve boya sanayiinde kurşun önemli bir yere sahiptir. Kurşun doz aşımında; eklem ağrılarını, ağızda madeni bir tad, st karın ağrılarını, inatçı kabızlık ve fel yapar. Bu nedenlerle birçok sektörde kurşun kullanımına sınır getirilmiştir (elektronikte lehim kullanımı gibi). Pirinç musluk, vana ve fittinglerde (bağlantı parçaları) de kurşun kullanımına sınır getirilmiştir. Pirinçlerde inko ve kurşun akışkana (suya) en rahat karışan elementlerdir. Bu problem, dezinsifikasyon (inkosuzlaşma) ve kurşunsuz pirinç konsepti ile aşılmıştır. Dezinsifikasyonda pirinç alaşımına üretim sırasında az miktarda arsenik ilave edilir (binde 1 mertebesi) ve böylece kurşunun (ve çinkonun) suya geçmesi (lii) nlenir. Kurşunsuz pirinç konsepti yeni akımı oluşturmakta ve yayılmaktadır. Bu uygulamalarla, içme suyunda kurşun (ve arsenik) miktarını litre başına 10 mikrogram altına indirilmiş olur (AB kriteri). Ülkemizdeki bir kısım sanayi kuruluşları kurşunsuz pirinç alaşımlarını üstünde çalışma yapmaktadır [1].

Kurşun, insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en önemli zararı veren ilk metal olma özelliği taşımaktadır. Kurşun madenleri ve metal endstrieri, ak ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya endüstrisi ve patlayıcı sanayi atık sularında da istenmeyen konsantrasyonlarda kurşun kirliliğine rastlanır. Tek hücreli canlıların ve balıkların 0,04 – 0,198 mg/L inorganik kurşun içeren suları tolere edebildikleri ancak daha düşük miktarlarda kurşunun besin yoluyla alınmasında akut zehirlenme gösterdikleri bilinmektedir [2].

Bu problemi çözmek amacıyla planlanan tez çalışmasında, bu tür atık sularda kolay ve düşük maliyette gelişebilen, Doğada toprak, p ve ryeyen bitki materyali üzerinde bulunabilen, organik maddeler üzerinde aerobik koşullarda gelişen filamentli bir fungus olan *Aspergillus niger* zerinde, Pb (Kurşun) gibi ağır metal iyonunun etkileri incelenmiştir [3].

Endüstriyel atıklardan ağır metallerin uzaklaştırılması için fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yerine biyolojik moleküllerin kullanımı, alternatif ve oldukça etkili yöntemdir.

Metal gideriminde biyolojik moleküllerin kullanıldığı uygulamalar arasında biyosorpsiyon, adsorbsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri yer almaktadır. Biyosorpsiyon, sulu ortamlardan metal iyonlarının biyokütle tarafından alınmasıdır. Biyosorbent yüzeyinde tutulacak çözünmüş maddelerin biyokütle etrafını saran çözücü sıvı film içerisinde geçmesi gerekmektedir. Biyosorpsiyon şartlarının gerçekleşebilmesi için bazı optimal koşulların oluşması gerekmektedir. Biyosorpsiyon yöntemi metal iyonu türü, biyokütle türü ve miktarı, konsantrasyon, sıcaklık, çözelti pH'sı gibi fizikokimyasal faktörlerden etkilenmektedir [4].





2. AĞIR METALLER

Yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten büyük olan veya atom ağırlığı 50 ve daha büyük olan elementlere ağır metaller denir. Ağır metallere örnek olarak; Bakır (Cu), Demir (Fe), Çinko (Zn), Kurşun (Pb), Civa (Hg), Kobalt (Co), Krom (Cr), Nikel (Ni) ve Kadmiyum (Cd) verilebilir [5]. Ağır metaller yer kabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir, bozulmaz ve yok edilemezler. Vücudumuza gıdalar, içme suyu ve hava yolu ile girmektedirler. Eser 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 [6].

Atık sulardaki ağır metaller endüstriden ve belediye kanalizasyonlarından gelmektedir ve su ile toprak kirliliğinin ana nedenlerinden biri haline gelmiştir. Bu metallerin atık sularda 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 [7-9]. Belli konsantrasyonlarda ağır metallerin bitkilerde, yüksek organizmalarda ve mikroorganizmalarda toksik etki yarattığı belirlenmiştir. Bu nedenle, ağır metallerin atık sulardaki varlıkları sadece büyük bir çevresel tehdit olarak görülmemektedir. Aynı zamanda mikrobiyal aktiviteyi de son derece düşürmektedir. Sonuç olarak biyolojik atık su arıtma süreçlerini de olumsuz etkilemektedir. Ağır metallerin ayrıca nitrifikasyon ve denitrifikasyon mekanizmalarını inhibe ettiği ve organik bileşenlerin mikrobiyal oksidasyonlarını azalttığı belirlenmiştir [10-14]. Ayrıca atık sulardaki ağır metal kirliliğinin, sulu çamur konsantrasyonu, pH, metal türleri ve konsantrasyonları ile metal iyonlarının çözünürlüğü gibi faktörlere bağlı olduğu gösterilmiştir [15-17].

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 kullanılma 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 birçok hücrenin oksidasyon ve indirgenme sürecinin vazgeçilmez parçasıdır [18]. 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 [19]. 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 [20]. 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 [20].

Ağır metaller bitkilerde depolanmakta ve enzimlerle birlikte pek çok yaşamsal faaliyeti düzenlemektedir. Bu nedenle ağır metallerin zehirleyici özelliklerinden dolayı ekosistemi kirletme 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 [21].

2.1. Kurşun (Pb) ve Biyolojik Açından Önemi

Kurşunun ana kullanım alanı akü imalatı olup, yeraltı haberleşme kablolarının kurşunla izolasyonu, diğer önemli tüketim alanıdır. Korozyonu önleyen kurşun oksit boyalar, kabloların kaplanması, kurşun tetraetil ve tetrametil formlarında benzin içinde oktan ayarlayıcı bileşikler olarak, radyasyonu en az geçiren metal olması nedeniyle x-ışınlarından korunmada, renkli televizyon tüplerinin yapımında ve mühimmat imalinde önemli kullanım alanları bulmuştur.

Yeryüzünde rastlanan elementler arasında 34. sırayı alan kurşunun, atom numarası 82, atom ağırlığı 207,21 dir. Doğada özgün kristal yapısına ender rastlanan kurşun kübik sistemde kristalleşir. Gri renkli olup, metalik parlaklığa sahiptir. Ergime noktası düşük ($327\text{ }^{\circ}\text{C}$), kaynama noktası (1 atmosferde) $1525\text{ }^{\circ}\text{C}$ dir. Korozyona karşı dayanıklı, kolayca şekillendirilebilen, yüksek özgül ağırlığı ($11,4\text{ t/m}^3$) ile kurşun, değişik alaşımlar olarak kullanılabilme özelliklerine sahiptir. Düşük bir çekme mukavemetine (1 t/in^2) sahip olması nedeniyle gerilmenin önemli olduğu hallerde kullanım sahası sınırlıdır. Adi metaller arasında korozyona en dayanıklı olması yanında yassılaşıma ve tel çekme özelliğine de sahip bir metaldir [22].



Resim 2.1. Kurşun metal

Rengi mavimsi-beyaz ve parlak olmasına rağmen, atmosferde yüzeyi karbonatla kaplanarak kararır. Kurşun, doğada bulunan PbS (galen) ve PbCO₃ (serusit) filizlerinin işlenmesi ile elde edilir. PbO, Pb₃O₄, Pb₂O₃ ise başlıca kurşun oksitleridir [23-27]. Saf veya alaşım halindeki kurşun aşınmaya dayanıklı olduğu için, kaplama malzemesi ve boru şeklinde kullanılır. Boyacılıkta, demiri nemden korumak için, astar boya olarak kullanılır. Boya fabrikası atık sularında EPA (Environmental Protection Agency) tarafından yapılan çalışma sonuçlarına göre 20 mg/L konsantrasyonlarda, DCP (Data Collection Portfolio) tarafından yapılan çalışma sonuçlarına göre 4,3 mg/L konsantrasyonlarda kurşuna rastlanabilmektedir [28, 29]. Kurşun antimon ile yapılan alaşımla sertliği artırılarak matbaa harfleri ve akümülatör plaka yapımında kullanılır. Biblo, oyuncak yapımında, seramik, porselen ve kristal eşya yapımında kullanılır. Kurşun oksit ve kurşun sülfür makyaj malzemeleri yapımında da kullanılır [22].

Değişik fiziksel ve kimyasal kombinasyonlarıyla kurşun; yumuşak olması, işlenme kolaylığı, yüksek özgül ağırlığı ve yüksek kaynama noktası, düşük erime noktası, aşınmaya karşı direnci, enerji absorpsiyonu ve kısa dalgaboylu ışınları geçirmeme özelliklerinden dolayı, sanayide birçok alanda kullanılmaktadır [30, 31]. Zehirleme yaptığı gerekçesiyle, 1900'lü yılların başında, Fransa ve Belçika'da iç mekânlarda kurşunlu boya kullanımı yasaklanmıştır. Byers ve Lord, 1943 yılında, ilk defa kronik kurşun etkileşiminin nörotoksik etkilerini tanımlamışlardır. Günümüzde kurşun kirliliği, kutup bölgelerine kadar yayılmıştır. 1940 yılında kutuplarda buz numunelerinde kurşuna rastlanmamışken, günümüzde buzlarda 0,02 mg/kg düzeyinde kurşuna rastlanmıştır [32-34]. Pb, organizmada biyokimyasal ve fizyolojik görevi olmayan toksik bir metaldir. Atmosfere metal veya bileşik olarak yayılan ve her durumda toksik özellik taşıyan en önemli ağır metal olan kurşun WHO'ya göre 2. sınıf kanserojen bir metaldir [35]. Çevreyi kirleten en önemli kurşun kaynağı ise, hava ile taşınan kurşundur.

Tetrametil ve tetraetil kurşun, motorlarda vuruntuyu önlemek için benzine katılmaktadır. Atmosferdeki kurşunun yaklaşık olarak % 80-90'ı yakıtlara katkı maddesi olarak ilave edilen alkil-kurşunun yanması sonucunda meydana gelmektedir [36, 20]. Son yıllarda, ülkemizde ve gelişmiş ülkelerde kurşunsuz benzin kullanımı artmıştır. Kurşun temelli endüstriyel faaliyetler (akümülatör, seramik, porselen, renkli televizyon tüplerinin yapımı, muhtelif silah ve araç gereç imalatı için alaşım olarak kullanılması, kurşun bazlı duvar ve

oto boyaları üretimi gibi birçok endüstri kolu) atmosferdeki kurşun kirliliğinin ana kaynaklarından [30, 31, 37].

Kurşun, hem solunum yolu ile hem de kurşunla kirlenmiş toprak aracılığıyla gıda ve su ile vücuda girebilir. Vücutta kurşun birikimi ile; iştahsızlık, karın ağrıları, kabızlık gibi gastrointestinal; IQ skorlarında azalma, duyu ve motor sinir iletim hızında yavaşlama, saldırgan ve antisosyal davranışlar, zeka geriliği, hafıza kaybı, öğrenme sorunları gibi nörolojik; yüksek tansiyon, hemoglobin biyosentezinde aksama gibi hematolojik anomaliler ortaya çıkmaktadır. Kurşunla teması olanlarda aşırı iskelet zedelenmesi, kemik tümörleri, osteoporoz gibi bozukluklar ve birçok renal problem de görülmektedir [32, 37, 38]. Kurşunun karsinojenik etkileri, IARC tarafından 2B grubuna alınmıştır. Deney hayvanlarında kanserojen (renalkarsinomalar) olduğu halde, insanlar için henüz yeterli delil yoktur. Memeli sistemlerin testinde, bazı kromozomal hatalar görülmüştür [39]. Kurşun radyasyonu en az geçiren metal olması nedeniyle, bu ışınlardan korunmada, renkli televizyon tüplerinin yapımında ve mühimmat imâlinde de kullanılmaktadır. Kemiklerin haricinde; kıl, saç folikülleri, periferik sinir sistemi, çizgili kaslar, karaciğer, böbrek, tırnak gibi çeşitli organ ve yapılarda birikir. Kurşunun “hem” sentezinde görev alan enzimleri inhibe etmesine bağlı olarak anemi ortaya çıkmaktadır. Absorbe olan kurşunun letal dozu 0,5 gram kadardır. Solunan havadaki maksimum kurşun konsantrasyonu $0,15 \text{ mg/m}^3$, gıda maddelerindeki maksimum konsantrasyon 256 mg/kg 'dır. Baş ağrısı, bağırsak rahatsızlığı, kabızlık, sinirlilik, halsizlik, çabuk yorulma, uyku bozuklukları, bulantı ve kusma kurşun intoksikasyon göstergelerindendir [40].

Kurşunun topraktan çıkarılması ve bileşiklerin elde edilmesi sırasında vücuda toz, duman ve buharın ortama yayılması halinde, solunum, ağız ve cilt yoluyla girer. Sindirim yoluyla organizmaya giren kurşun idrarla atılır. Vücuda solunumla giren kurşun, üst solunum yolundan emilir. Dolaşım sistemine karışan kurşunun % 90'ından fazlası eritrositlerle (alyuvarlarla), değişik organ ve dokulara taşınır. Benzine katılan organik kurşun bileşiklerinin deri yoluyla da absorpsiyonu söz konusudur. Vücuda giren kurşunun az bir miktarının; dışkı, tırnak, saç ve diş kaybı gibi yollarla atıldığı bilinmektedir [41]. 1972 yılında, Ulusal Bilimler Akademisi (National Academy of Science), havaya yayılan kurşunun çocuklar için zararlı olmadığını bildirmesine rağmen, 1975 yılında El Paso'da (Texas), bir kurşun eritme tesisine yakın yaşayan çocuklarda kan kurşun düzeyleri en az $40 \text{ } \mu\text{g/dl}$ bulunmuş ve ciddi IQ düşüklüğü saptanmıştır [42]. Tabiatı kurşun biriktiren

bitkilerde, topraktaki ve bitkideki Pb konsantrasyonları arasında bir korelasyon olduğu için, bu bitkiler ekosistem sağığı için indikatör olarak kullanılabilirler [43]. Motorlu araç egzozlarından çıkan gazlar, yol çevresindeki topraklarda kurşun kirlenmesine yol açtıklarından, yola 2 km ve daha yakın bitkilerin, bu elementten zarar gördükleri gözlenmiştir. Yoğun trafik akışının olduğu bir yol kenarında yoldan 50–100 m uzakta bulunan toprak yüzeyinde kurşun biriktiğı tespit edilmiştir [30].



3. ATIK SULARIN ARITILMASI

Atık su bünyesinde kirliliğe neden olan kirleticilerin, çeşitli yöntemlerle atık sulardan giderimi mümkündür. Tanecik boyutuna bağlı olarak çöktürülebilir, kolloidal yapısından dolayı askıda tutulabilir ya da çözerek uzaklaştırılabilir. Atık su arıtımında uygulanan yöntemleri 3 ana grupta toplamak mümkündür.

Bunlardan *fiziksel arıtma* da, flotasyon işlemi ile yüzebilen ya da çöktürme işlemiyle çöktürülebilen tanecikler ayrılır; *kimyasal arıtma* da çözünmüş ya da kolloidal boyuttaki tanecikler pıhtılaştırılıp yumaklaştırılarak çökebilir hale getirilir; biyolojik arıtmada ise çözünmüş maddeler kısmen biyolojik kütlelerin bir araya gelerek oluşturduğu kolay çökebilir yumaklara, kısmen de mikroorganizmaların enerji ihtiyaçları için yaptıkları solunum sırasında çıkan gazlara ve diğer stabilize olmuş ürünlere dönüşebilmektedir.

Atık suların kalitesini arttırmak ve kimyasal ve biyolojik yöntemlerle giderilemeyen kirliliğe neden olan maddeleri uzaklaştırmak için ileri arıtma teknikleri uygulanır. Atık su arıtımında maliyeti azaltmak, maksimum verimi elde etmek amacıyla kimyasal ve biyolojik işlemlerden önce atık su, fiziksel (mekanik) işlemlere tabi tutulur. Mekanik arıtma olarak isimlendirilen ve genellikle ızgara, kum tutucu ve ön çökeltme ünitelerinden meydana gelen ön işlemlerden sonra, biyolojik ve/veya kimyasal arıtma uygulanabilir. Biyolojik ya da kimyasal arıtmada oluşan yumaklar daha sonrasında mekanik işlemlerle uzaklaştırılır [44,45].

3.1. Fiziksel Arıtım

Atık su içerisindeki kirletici maddelerin fiziksel işlemlerle atık sudan alınması amacı ile kullanılan proseslerdir. Uygulamaları; ızgaralar, elekler, kum tutucular, yüzdürme sistemleri, çöktürme havuzları, dengeleme havuzlarıdır.

Izgaralar, büyük hacimli maddelerin atık sudan diğer arıtma ünitelerine gelecek yükü hafifletmek amacı ile kullanılan arıtım üniteleridir. Izgara yapıları çubuk aralıklarına göre ince ve kaba ızgaralar; temizleme şekillerine göre ise, elle veya mekanik yolla temizlenen ızgaralar olarak sınıflandırılır. Izgaralarda tutulan maddeler arıtma tesisi sahasında

depolanmazlar. Evsel katı atıklar ile birlikte yakma, depolama, kompostlaştırma ve benzeri yöntemlerle bertaraf edilir.

Elekler, atık su içerisindeki katı maddelerin tutulması ve arıtma sistemine giriş kirlilik yüklerinin azaltılması amacı ile kullanılırlar. Eleklerden toplanan atıklar da ızgara atıkları için uygulanan metotlarla bertaraf edilirler. Bu üniteler tutulan maddelerin boyutlarına göre kaba ve ince elekler olarak sınıflandırılır.

Kum tutucular, atık su içerisinde bulunan kum, çakıl vb. ayrılmayan maddeleri sudan ayırarak makine ve teçhizatın aşınmasını önlemek, çöktürme havuzlarında kum ve çakıl birikiminin önüne geçmek amacı ile kullanılırlar. Kum tutucularda toplanan kum ve çakıl, büyük tesislerde basınçlı hava ile çalışan pompalar veya bantlı, kovalı ve helezonlu mekanizmalarla sürekli olarak, küçük tesislerde ise elek ile zaman zaman temizlenir.

Yüzdürme sistemleri, yüzdürme işlemi, çökeltme işleminin tersidir ve sudan daha düşük özgül ağırlığa sahip taneciklerin yükselmesi esasına dayanır. Yüzdürme sistemleri, atık su içerisinde bulunan yağ, sabun, gres, ahşap parçaları gibi sudan hafif maddeleri tutmak için kullanılırlar.

Çöktürme havuzları, sudan daha fazla yoğunluğa sahip katı maddelerin durağan koşullarda yerçekimi etkisi ile çöktürülerek uzaklaştırılması amacı ile kullanılırlar. Çöktürme havuzları, ön çöktürme veya biyolojik ve kimyasal arıtım işlemi ardından son çöktürme amacı ile kullanılabilirler.

Dengeleme havuzları, atık suyun debi ve kirlilik yüklerinin dengelenmesi amacı ile kullanılırlar [44,45].

3.2. Kimyasal Arıtma

Kimyasal arıtma sistemleri, kirliliğe neden olan suda çözünmüş veya askıda veya kolloidal halde bulunan maddelerin fiziksel durumunu değiştirerek çökelmelerini sağlamak üzere uygulanan arıtma prosesleridir. Kimyasal arıtma işleminde, uygun pH değerinde atık suya kimyasal maddeler (koagülant, polielektrolit vb.) ilave edilmesi sonucu, çöktürülmek istenen maddeler çökelti olarak çamur halinde sudan ayrılır.

Su arıtımında kimyasal çöktürme, sertlik gideriminde kullanılan bir işlemdir. Genelde hidroksit ve karbonat bileşiklerinin sudaki çözünürlüğü oldukça düşüktür. Dolayısıyla giderilmek istenen metal, hidroksit veya karbonat bileşiği haline dönüştürülerek su ortamından uzaklaştırılabilir. Yumuşatma işleminde ise, sertliğe yol açan kalsiyum ve magnezyum gibi iki değerlikli katyonlar da kimyasal çöktürme işleminde karbonat ve hidroksit bileşiklerine dönüştürülerek su ortamından uzaklaştırılırlar. Sertlik giderimi ve ağır metal gideriminde kireç $[Ca(OH)_2]$ kullanılır. Sertlik gideriminde kirecin yanı sıra soda (Na_2CO_3) veya kostik soda ($NaOH_2$) kullanılabilir. Uygulamaları; nötralizasyon, flokülasyon ve koagülasyon işlemleridir.

Nötralizasyon, asidik ve bazik karakterdeki atık suların uygun pH değerinin ayarlanması amacı ile yapılan asit veya baz ilavesi işlemidir.

Koagülasyon, koagülant maddelerin uygun pH'da atık suya ilave edilmesi ile atık sudaki kolloidal ve askıda katı maddelerle birleşerek flok oluşturmaya hazır hale gelmesi işlemidir. Genellikle hızlı karıştırma ünitelerinde yapılır. Koagülasyon işlemi sonrasında oluşan kolloidal partiküller ve kimyasal reaksiyon sonucu oluşan tanecikler çok küçük yumaklar halinde birleşirler.

Flokülasyon (yumaklaştırma), atık suyun uygun hızda karıştırılması sonucunda koagülasyon işlemi ile oluşturulmuş küçük taneciklerin, birbiriyle birleşmesi ve kolay çökebilecek flokların oluşturulması işlemidir. Arıtma verimini arttırmak amacıyla yumaklaştırmaya yardımcı maddeler ilave edilir. Kil, kalsit, polielektrolit, aktif silika, çeşitli alkali ve asitler koagülant maddeler olarak kullanılır. Yumaklaştırmacı (koagülant) olarak en çok kullanılan kimyasal maddeler ise $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, CaO , $Ca(OH)_2$ olup, yardımcı madde olarak en fazla polimerler kullanılmaktadır. Kimyasal yumaklaştırma sonucunda oluşan yumakların çöktürülmesi için çökeltme havuzları kullanılır. Hızlı karıştırma, yavaş karıştırma ve çökeltme havuzları ayrı birimler olarak inşa edilebildiği gibi, bunların bir arada yapıldığı bileşik sistemler de mevcuttur [46,47].

3.3. Biyolojik Arıtma

Suda yaşayan pek çok organizma çözünmüş ağır metalleri ve radyoaktif elementleri bünyelerine adsorplayabilmektedirler. Mikroorganizmaların bu özelliklerinden

yararlanarak deniz suyu, endüstriyel ve atık sular ve radyoaktivite sonucu kirlenmiş sularda yer alan zararlı metal iyonlarının giderilmesi mümkün olmaktadır. Ağır metal iyonlarının adsorplanarak atık suyun temizlenmesinde çeşitli alg türleri, bakteri ve mayalar kullanılabilmektedir. Bu yöntemin avantajları; maliyetin düşük olması, işlem süresinin kısa olması, temiz ve kolay işletilebilir olmasıdır.

Dezavantajı ise, bu yöntemle ağır metal gideriminin düşük olmasıdır. Biyolojik arıtma yöntemleri aerobik ve anerobik olmak üzere ikiye ayrılır. Arıtmanın oksijenli ortamda gerçekleştiği prosesler aerobik proseslerdir. Burada aktif çamur sistemleri, damlatmalı filtreler ve aerobik stabilizasyon havuzları gibi yöntemlerle arıtma sağlanır. Anaerobik prosesler ise havasız ortamda gerçekleştirilen arıtma prosesleridir. Uygulamaları; sürekli karışımli reaktörler, anaerobik filtreler ve akışkan yataklı sistemlerdir. *Sürekli karışımli tank reaktörü*, atık suların anaerobik arıtılmasında kullanılan ve katı resirkülasyonu olmayan sürekli karıştırılan tank tipidir. *Anaerobik filtre*, hareketsiz hücre reaktörlerinin bir uyarlaması olarak geliştirilmiştir. Anaerobik filtre tipinde kullanılan dolgu malzemesi biyofilm gelişmesi için gerekli olan temas yüzeyini sağlar. *Akışkan yataklı sistemlerde* ise yukarı akışlı reaktör, kısmen bir taşıyıcı malzeme (genellikle kum) ile doldurulur. Söz konusu reaktörde kum tanecikleri üzerinde biyofilm oluşturularak arıtmanın gerçekleştirilmesi amaçlanır [48].

3.4. İleri Arıtma Metotları

İleri arıtma metotları, genellikle klasik biyolojik arıtmadan çıkan atık suyun kalitesini daha fazla iyileştirmek için uygulanan arıtmadır. Bu arıtmada; azot ve fosfor giderme, filtrasyon, dezenfeksiyon, iyon değiştirme, ultrafiltrasyon, ters osmoz, kimyasal çöktürme ve adsorpsiyon yöntemleri uygulanır.

3.4.1. Azot ve fosfor giderme

Azot ve fosfor mikrobiyolojik büyümede besin olarak çok önemli bir işleve sahiptir. Azot su kaynaklarında istenmeyen alg kümelerine ve ötrofikasyona sebep olur. Bu nedenle azot ve fosfor bileşiklerinin alıcı ortama verilmeden önce giderimi büyük önem taşır. Toplam azot, organik, amonyak, nitrit ve nitrat azotundan oluşur. Ortamın pH'ına bağlı olarak, amonyum azotu çözeltide amonyum iyonu ya da amonyak olarak bulunur. Azot

gidermede, atık suyun içerdği amonyum iyonları azot bakterileri yardımıyla önce nitrite, sonra nitrata dönüştürülür (nitrifikasyon), daha sonra azot gazı halinde sudan uzaklaştırılır (denitrifikasyon). Fosfor gidermede ise, kimyasal ve biyolojik yöntemler beraber ya da ayrı ayrı kullanılır. Fosfor bileşiklerinin kimyasal olarak arıtımında alüminyum tuzları, demir tuzları ya da kireç kullanılabilir. Bu işlemlerde fosfor, yüksek pH değerlerinde fosfat tuzları halinde çöktürülür. Fosfor bileşiklerinin biyolojik olarak arıtılmasında ise mikroorganizmalar kullanılır. Aktif çamur işlemi ile atık sudan 2-3 mg/L fosfat fosforu uzaklaştırılabilmektedir [49].

3.4.2. Filtrasyon

Filtrasyon su arıtımında askıda kalan katı maddelerin giderimi için yaygın kullanılan bir işlemdir. Su kaynağından gelen veya arıtma işlemleri sırasında oluşan kil ve silt taneleri, mikroorganizmalar, kolloid ve çöken humik maddeler, bitki çürümesiyle oluşan parçacıklar, suyun yumuşatılmasında kullanılan kalsiyum karbonat ve magnezyum hidroksit çökeltileri gibi askıda katı parçacıkların gideriminde yaygın olarak kullanılan temel işlemlerden birisidir. Yaygın olarak kullanılan granül filtre malzemeleri; kum, silis ve antrasit kömürüdür. Filtrelerin uzun zamanlı ve verimli bir biçimde kullanılabilmeleri ancak iyi bir geri yıkama sistemi ile olanaklıdır. Filtrelerin uygun aralıklarla ve uygun bir yöntemle geri yıkanması, uzun süreli kullanım sonucu oluşması söz konusu çamur birikintileri ve/veya filtre malzemesinin çatlaması riskini azaltır [45].

3.4.3. Dezenfeksiyon

Dezenfeksiyonun su arıtımındaki tanımı, “suda bulunan organizmaların, bu suyun kullanımı sonrasında herhangi bir hastalığa neden olmayacakları düzeye kadar azaltılması” dır. Suda bulunan tüm organizmaların yok edilmesi anlamına gelen sterilizasyon ile karıştırılmamalıdır. Su arıtımında kullanılan başlıca dezenfektanlar; klor (gaz, sodyum ve kalsiyum hipoklorit), kloraminler, klordioksit ve ozondur. Dezenfeksiyon işlemi ile sudan giderilmesi istenen organizmalar; bakteri, spor, virüs, sist ve protozoa (larvalar, kurtçuklar, vb.) içerir. Dezenfeksiyona rağmen bu organizmaların tümüyle yok edilememesi organizmanın türü ve konsantrasyonuna, dezenfektan türü, konsantrasyonu ve uygulama biçimine, suyun fiziksel ve kimyasal özelliklerine (sıcaklık, askıda kalan madde, organik madde konsantrasyonu, pH, vb.) ve temas süresine bağlıdır [45].

3.4.4. İyon değiştirme yöntemi

İyon değiştirme, iyonların çözeltiden katı bir yüzeye ya da katı bir yüzeyden çözeltiye transfer edildiği fiziksel ve kimyasal bir işlemdir. Bu işlem, temelde çözelti içerisindeki iyonların katı bir yüzeyde elektrostatik glerle tutulan benzer yüklü iyonlarla değiştirilmesi esasına dayanır. Su arıtımında yaygın olarak sertlik giderimi amacıyla kullanılır. İyon değiştirme yumuşatmanın yanı sıra, baryum, arsenik, krom, flor, nitrat, radyum ve uranyum gibi zehirli veya radyoaktif metallerin giderilmesinde de sıkça kullanılır. Atık su bünyesindeki istenmeyen anyon veya katyonların uygun bir anyon veya katyon tipi iyon değiştirici kolonda tutulması sırasında kullanılan maddeler; alüminyum silikatlar, zeolit, sentetik reçineler ve slfotlanmış hidrokarbonlardır. İyon değiştirici ortamının faydalı ömrü, değiştirilen iyon miktarına, geçen atık su debisine ve bu ortamın rejenere etmek için gerekli çözeltinin konsantrasyonuna bağlıdır. Dezavantajı; iyon değiştiricilerde tutulan ağır metallerden ve yağ, gres, kum, kil, kollaidal silika ve mikroorganizmalardan kaynaklanan kirliliğin yaşanabilmesidir. Bu durumda, uygun temizleme programı uygulanarak eski verim sağlanabilmektedir [45,50].

3.4.5. Ters osmoz yöntemi

Ters osmoz, suyun içindeki istenmeyen tüm mineralleri sudan ayıran ve saf su ve içme suyu teminine yönelik olarak kullanılan membran filtrasyon prosesinin adıdır. Bu sistemler çapraz akışlı olarak çalışırlar. Bilinen anlamda filtrasyon prosesi değildir. Çünkü membran üzerinde suyun geçişine izin veren gözenekler son derece ufaktır. Böyle ufak bir gözenekten sadece su molekülleri ve bazı çok ufak inorganik moleküller geçebilmektedir. Diğer moleküller ise konsantre su fazında sistemden dışarı atılır. Atık suyun yeniden kullanılabilmesini sağlamak, yüksek kalitede su elde etmek, tatlı su kaynaklarının sınırlı olduğu yerlerde deniz suyundan içme suyu temin etmek ve kirlenme kontrolü amacıyla ters osmoz yöntemi kullanılır. Ters osmoz yöntemiyle atık su içerisinde bulunan değerli bileşikler geri devir edilerek üretimde tekrar kullanılabilirler. Çok miktarda saf su gerektiren endüstrilerde (elektronik, vb.) ve yüksek kalitede su gerektiren endüstrilerde (gıda, meşrubat, vb.) kullanma suları için veya kazan besleme sularının arıtılmasında ters osmoz işlemi kullanılabilir [49].

3.4.6. Ultrafiltrasyon metodu

Ultrafiltrasyon metodu, çözülmüş ve kolloidal maddelerin uzaklaştırılmasında yarı geçirgen membranların kullanıldığı basınç sürüklemeli membran prosesleridir. Bu yöntemi ters osmoz sistemlerinden ayıran özellik daha düşük basınç sürüklemeli olmalarıdır. Bileşiminde büyük molekül veya kolloid özellikte maddelerin bulunduğu atık sular, ters osmoz işlemine göre daha az basıncın uygulandığı ultrafiltrasyon yöntemi ile arıtılabilir. Bu maddelerin geri kazanımı istenirse, konsantre hale getirilen maddeler yan ürün olarak değerlendirilebilir [51].

3.4.7. Adsorpsiyon

Atık sularda bulunan, diğer arıtma yöntemleri ile arıtımı güç olan kimyasal maddelerin gözenekli katı madde yüzeyine kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunma işlemine adsorpsiyon denir. İstenilen özellikte su elde etmek amacıyla adsorpsiyon işlemi ara kademelerde uygulanabildiği gibi, biyolojik ve kimyasal arıtmadan sonra da uygulanabilir. Su ve atık su işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı–katı adsorpsiyondur. Çözülmüş maddelerin ara yüzeyde birikme veya dağılması adsorbent ve çözücünün relatif çekim kuvvetine bağlıdır. Maddelerin sulu çözeltilerden katı adsorbanlar tarafından adsorpsiyon hızı bu prosesin su kalite kontrolü için uygulanmasında önemli bir faktördür. Zehirlilik, renk, koku kirliliği yaratan bu kirleticilerin uzaklaştırılması için aktif karbon kullanılır. İlk aşamada kirletici, çözelti içinden katı yüzeye taşınır (film difüzyon), ikinci aşamada kirletici, yüzeydeki/yüzeyin gözenekleri içindeki bağlanma noktalarına gelir (gözenek difüzyon), son aşamada ise sorpsiyon yani tutunma gerçekleşir. Adsorplama kapasitesi tükenen granül aktif karbonun rejenere edilmesi gerekir. Bunun gerekliliği çıkış suyunun kalitesindeki değerlerle anlaşılabilir. Genellikle aktif karbonun rejenerasyonu 900 °C’de ısıtılma tabi tutularak yapılabilir. Bu sıcaklıkta adsorbe edilen organik bileşikler yanarak yok olur. Toz aktif karbonun rejenerasyonu mümkün değildir [52,53].

3.4.8. Biyosorpsiyon

Son zamanlarda etkin ve ucuz adsorbent kullanımı için yoğun araştırmalar yapılmaktadır [54]. Bu araştırmaların içerisinde mikroorganizmaların adsorbent olarak kullanılması büyük ilgi görmektedir [55]. Mikroorganizmalar kolay elde edilebilir olmaları, adsorpsiyon

için uygun olmaları ve yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmaları bakımından avantajlı bir konuma sahiptirler.

Biyokütleler ile (Fungus, bakteri, alg vb.) yapılan adsorpsiyon işlemine “biyosorpsiyon” denir. Bu olay kompleksleşme, koordinasyon, şelat oluşturma iyon değişimi, adsorpsiyon, mikro çökeltme proseslerini içerebilir. Alg, mantar, bakteri ve mayalar gibi kolay elde edilebilir mikroorganizmaların, yüksek verimle seyreltik çözeltilerden ağır metalleri bağlayabildikleri rapor edilmiştir [56]. Mantar ve alglerle yapılan biyosorpsiyon çalışmaları, onların doğada elde edilebilirliği ve fermentasyon endüstrisi gibi değişik proseslerin atığı veya ürünü olduğu için bakterilerden daha fazla ilgi çekmektedir [57]. Biyosorpsiyon aslında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleksleşme, mikroçökeltme vb. gibi birçok pasif giderim proseslerini adlandırmakta kullanılan ortak bir terimdir. Biyosorpsiyon fizikokimyasal bir olay olduğu için tersinir bir reaksiyondur ve ayrıca yaşamayan biyokütleler de bile meydana gelir. Biyokütle karboksilik, fosfat ve amino grupları gibi belirli asidik grupları içeren çeşitli biyopolimerlerin bir araya gelmiş şeklidir. Bundan dolayı, biyosorpsiyon metal iyonlarının biyokütle üzerindeki asidik sitelere bağlanma reaksiyonları olarak açıklanabilir. Biyokütlelerin güçlü metal bağlama yeteneği toksik ağır metallerle kirletilmiş çevreyi temizlemede ve atık suların iyileştirilmesinde çok büyük ilgi çekmektedir.

Biyosorpsiyon proseslerinde metal bağlayıcı olarak kullanılan çeşitli mikroorganizmalara, biyosorbent materyal denir. Bu amaçla kullanılan mikroorganizmalar, bakteriler, algler, maya hücreleri ve funguslardır. Metal adsorplamada bu organizmaların canlı hücrelerinden oluşan biyokütleler kullanılabildiği gibi, ölü hücreleri de kullanılabilmektedir. Biyosorbent materyalin canlı ya da ölü hücrelerden oluşmasının her ikisinin de bazı avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Örneğin mikroorganizmaların üreme spesifikliği, ortam şartlarının değişimi, metal iyonu konsantrasyonunun yüksek olması ve adsorpsiyon sonucu mikroorganizma üremesinin inhibisyonu gibi faktörler, canlı sistemlerle çalışmada ortaya çıkan önemli problemlerden birkaçıdır [58]. Biyosorpsiyon yöntemiyle atık sulardaki ağır metal iyonlarının adsorplanarak arıtımı mümkün olduğu gibi, uranyum, toryum gibi radyoaktif elementlerin arıtımı ve değerli metallerin işlendiği proseslerin atık sularına karışan altın, gümüş gibi metallerin geri kazanımı da mümkün olmaktadır [59].

Ağır metaller bitkilerin hücre duvarlarından veya hayvanların hücre zarlarından biyolojik sistemlere girmekte, bitki hücrelerinde vakuollerde depolanmakta ve enzimlerle birlikte pek çok yaşamsal faaliyeti düzenlemektedir. Öte yandan krom, kurşun, civa, bakır, çinko gibi ağır metallerin aşırısının yaşayan hücreler üzerinde toksik bir etkiye sahip oldukları da bilinmektedir. Nitekim sınır değerlerin üzerindeki ağır metal konsantrasyonları aktif çamur proseslerini deaktive etmektedir [60].

Biyosorpsiyon kavramında, karboksil, hidroksil, sülfat, amino ve fosfat grupları içeren mikroorganizmaların biyosorpsiyon siteleri ile kovalent bağlanma, adsorpsiyon ve iyon değişimi gibi birkaç kimyasal proses meydana gelmektedir [61]. Mantar hücre duvarları ve onların bileşenleri biyosorpsiyonda büyük bir öneme sahiptir [62,63]. Mantar biyokütleleri, ilgili proseslerle veya adsorpsiyonla sulu çözeltilerden ağır metallerin büyük bir miktarını adsorbe edebilirler [64].

Biyosorpsiyon işlemlerinde, özel olarak üretilmiş biyokütlelerin yerine, çeşitli biyoteknolojik proseslerin atık biyokütlelerinin kullanılabilmesi, olayı ekonomik açıdan çok verimli kılmaktadır. Mevcut literatüre göre penisilin antibiyotiği üretiminde kullanılan *Penicillium* türlerinin atık biyokütleleri, maya fabrikalarının atık biyokütle ve biyodegradasyon işlemlerinin atık biyokütleleri, biyosorpsiyon proseslerinde kullanılmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır [65,66]. Ayrıca biyosorbent materyalin uygun yöntemlerle immobilize edildiği proseslerde, biyosorbent materyale bağlanan metal iyonlarının desorbe edilerek geri kazanımı da oldukça önemlidir. Bu yöntemle, biyokütlelerin adsorpsiyon özelliği kaybolmadan, devam eden adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde tekrar tekrar kullanımı mümkün olmaktadır. Biyosorpsiyonun etkili ve verimli olması, işlemi etkileyen optimal parametrenin belirlenmesine bağlıdır [65].

Biyosorpsiyonun en önemli avantajlarını şöyle sıralayabiliriz. Biyosorbentler kolay elde edilebilir. Eğer uygun bir laboratuvar varsa, gerekli kimyasallar ve cihazlar olduktan sonra biyokütleleri üretmek oldukça kolaydır. Biyosorbentler sınırsız sayıdadır ve elde edilmesi çok ucuzdur. Kullanılan biyokütleler tekrar rejenere edilerek değerlendirilebilir. Proses sonunda kalan atıklar zararsızdır ve kolayca yok edilebilir. Proses sonunda arta kalan biyosorbentler kolayca çevreye zararlı olmayacak şekilde yok edilebilir. Biyosorbentler organik yapıda maddeler oldukları için doğaya fazla zarar vermeyecektir. Biyosorpsiyon

yöntemi ekonomik oluşu ve ağır metal içeriği çok seyreltik olan sulardan bile verimli metal giderebilme kapasitesinden dolayı avantajlı bir yöntemdir.

Metal iyonlarının sulu ortamlardan giderilmesi üzerine farklı teknolojiler geliştirmek günümüzde önemli bir araştırma konusudur. Bu konuda geliştirilen yöntemlerden biri de biyosorpsiyon yöntemidir. Su ve atık sulardan toksik ağır metallerin giderilmesinde mikrobiyal biyokütlelerin kullanılması var olan metotlara ve geleneksel adsorbentlere, düşük maliyeti ile yeni bir alternatif oluşturmaktadır. Biyosorpsiyon teknolojisinin en önemli avantajları atık sulardaki ağır metal konsantrasyonlarını çok düşük seviyelere indirmekteki etkinliği ve bol miktarda kolayca üretilebilen, ekonomik biyosorbent materyallerinin kullanılmasıdır. Bu biyosorbentler metal iyonlarının giderilmesinde yüksek seçiciliğe sahiptirler. Ayrıca bu yöntem ile çok seyreltik sulardan bile kirleticiler etkili bir şekilde giderilebilmektedir. Biyosorpsiyon yönteminin diğer avantajları ise bu yöntemin yerinde uygulanabilen bir yöntem olması, çok özel tasarımlar ve endüstriyel işlemler gerektirmemesi ve birçok sistemle ekonomik bir şekilde birleştirilebilmesidir [67].

4. FUNGUSLARIN GENEL ÖZELLİKLERİ

Funguslar ökaryotik çok hücreli organizmalardır. Hif olarak adlandırılan filamentlere sahiptirler. Hücreleri uzun ve iplik şeklindedir. Fungus hücreleri etrafında kitin içeren bir hücre çeperi yer alır. Bu çeper uzun karbonhidrat polimerlerinden oluşmuştur. Funguslar filamentli dikaryotik organizmalardır. Heterotrofiktirler, çoğu da saprofittir. Aerobik olarak gelişirler ve enerjiyi organik maddelerin absorpsiyonuyla temin ederler. Fungusların habitatları oldukça geniştir toprakta, insan, hayvan ve bitkilerde parazit olarak, bitkisel atıklarda ve sulak ortamlarda yaşarlar [68].

Fungal hücre duvarı bitki hücre duvarına yapı olarak benzemesine rağmen kimyasal olarak benzememektedir. Hücre duvarında selüloz benzeri mikrofibil yığınları, manan, galaktosan, chitosan gibi bazı glukanlar kitinin yerini almaktadırlar. Hücre duvarları genellikle % 80-90 polisakkarit, protein, lipit, polifosfat ve matriksi oluşturan inorganik iyonlardan oluşmaktadır. Biyoteknolojide funguslar yoğun olarak kullanıldığından hücre duvarının yapısı da önem teşkil etmektedir. Ayrıca sınıflandırmada ve araştırma alanlarında hücre duvarlarının doğal kimyası kullanılmaktadır [69].

Basit bir beslenmeleri vardır. Birçok türü düşük pH ve yüksek sıcaklık gibi ekstrem koşullara dayanıklıdır. Doğanın her yerinde bulunan fungal sporlar bu organizmaların geniş yayılım göstermesini ve kendilerine yaşam ortamı oluşturmalarını sağlar [69].

4.1. Fungusların Sınıflandırılması

Moleküler sınıflandırmaya göre canlılar 18s rDNA'larına göre 3'e ayrılmaktadır. (Bakteriler, arkeler, ökaryotlar) Funguslar ökaryotlar grubunda yer almaktadırlar ve kendi aralarında küfler (filamentli funguslar), mayalar ve mantarlar olarak 3 bölümde incelenmektedirler.

4.1.1. Küfler (Filamentli Funguslar)

Doğada yaygın olarak bulunurlar. Örneğin peynir küfü gibi. Her bir filamente hif, hif kümelerine ise misel denir. Mikroskopsuz görülebilirler. Çoğu durumda vejetatif hücreler

birden fazla çekirdek içerirler. Hifler havada uçuşabilirler ve bu yolla sporlar dağılır. Bu sporlara konidia denir. Konidialar aseksual sporlardır kurumaya dirençlidirler ve yüksek pigmentasyona sahiptirler. Renkleri beyaz, siyah, yeşil, mavi, kırmızı, sarı ve kahverengi olabilir. Bazı küfler eşeyli spor üretebilirler. Eşeyli sporlar iki tane haploit hücreden bir tane diploit maya hücresi oluştururlar. Bu sporlara askospor denir [69].

Aspergillus cinsi ile ilgili olarak Raper and Fennel 1965 yılında yayınladıkları monografda 132 tür sayılmıştır. Bugün bu cinsin kabul edilmiş 180'den fazla türü ve 70 teleomorfı bulunmakta ve yeni türler de tanımlanmaktadır. *Aspergillus* türleri zincirler halinde çok miktarda konidi üretirler ve bunlar olgunlaştıklarında ortama dağılırlar. Konidyumlar 2-5µ çapındadırlar ve hava ile taşınırlar [70-72]. Fungusların bazıları kuvvetli enzimler sentezleyerek bunların aracılığı ile çevredeki gıda maddelerini ayrıştırır ve bunlardan yararlanırlar. Bu enzimler, daha ziyade proteaz, karbonhidraz, nukleaz ve lipaz karakterindedirler.

Aspergillus'ların bir miktar süperoksitdismutaz, enaz iki katalaz ve mannitol ürettikleri belirlenmiştir; bu maddeler fungusu oksijen molekülünün, hidrojenperoksit, hidroksil radikallerlerinin ve fagositler tarafından üretilen diğer serbest radikallerinin tahribinden koruyabilirler [72-76].

4.1.2. Mantarlar

Filamentli *Basidiomycetes*'lerdendir. Büyük yapıdırlar ve besin kaynağı olarak kullanılırlar. Basit bir yapıya sahip olup, toprakta gelişirler. Genellikle yağmur sonrasında oluşan kuruma başlayınca yeraltında başlayan gelişimleri ilerledikçe yüzeyde görünür hale gelirler. Eşeyli sporlar basidiospor olarak adlandırılır. Doğada bol bulunurlar [69].

4.1.3. Mayalar

Birçoğu *Ascomycetes*'e aittir. Hücreleri genellikle oval, silindir ve hücre bölünmesi şeklinde görülürler. Bölünürken hücre büyür ve ardından bölünür. Maya hücreleri genellikle tek hücreler halinde bölünür. Bazı mayalar bazı koşullarda filament geliştirebilirler. Bazıları da patojenik olabilmektedir. Örneğin *Candida albicans* vajinal ve oral hastalıklara sebep olabilir. Maya hücreleri bakteri hücrelerinden daha büyüktür. Bazı

mayalar eşeyli üreme gösterebilirler ve iki maya hücrelerinin birleşmesinden zigot oluşur. Birçoğu hayvanlarda simbiyotik gelişme gösterirler ve birkaçı da insan ve hayvanlarda patojeniktirler. En önemli cins *Saccharomyces* cinsidir, ticari olarak kullanılmakta olup genomu tamamen çıkartılmış ilk ökaryotiktir [69].

4.1.4. Fungusların yararlı -zararlı faaliyetleri ve ticari olarak kullanımları

A. niger sitrik asidin en iyi kaynağı olarak görülmektedir. % 99 global sitrik asit üretimine sahiptir ve yılda 4,5 milyon tondan fazla üretim yapmaktadır. *A. niger* ayrıca glukoz oksidaz ve lizozim gibi bazı enzimlerin üretiminde de kullanılmaktadır [77].

Bazı *Aspergillus* türleri insan ve hayvanlarda ciddi rahatsızlıklara da sebep olmaktadır. En tehlikeli türleri *Aspergillus fumigatus* ve *Aspergillus flavus*'tur. Bu türler aflatoksin içeren mikotoksinler üretmektedirler [78].

Mikotoksinler filamentli fungusların ürettiği sekonder metabolitlerdir ve düşük konsantrasyonlarda bile tehlikeli olmaktadır [79]. Hayvansal ve bitkisel atıkların çürütülmesinde, bazı peynir tiplerinin (Rokufort, Kamembert) ve thiamin, biyotin, riboflavin gibi bazı vitaminlerin eldesinde funguslardan yararlanılır. Bir fungus grubu olan mayalar ekmekçilikte ve şarap, bira gibi fermente ürünlerin eldesinde kullanılır. Organik asitler (asetik, formik, fumarik, gallik, glukonik, laktik, malonik, sitrik, oksalik asitler ve diğerleri), alkoller (alkol, gliserol, eritritol, mannitol, vs.), enzimler (amidase, amilase, invertase, lipase, protease, maltase, vs.), pigmentler (aleoamodin, auratin, beta karoten, aspergillin, vs.), polisakkaritler (glikojen, reguloz, nişasta, vs.), steroller (kolesterol, ergosterol, fungisterol, fitosterol, vs.), antifungal maddeler (griseofulvin, mikostatin, nistatin, vs.) ve antibiyotikler (penisilin, eritromisin, sikloserin, sefalosporin, kanamisin, streptomisin, vs.) funguslardan elde edilen ürünlerin arasında yer alırlar [80].

Genetik alanında Beadle ve Tauma'nın kazandığı Nobel ödülü 'one gene one enzyme' ile bir fungus olan *Neurospora*'ya aittir. Ayrıca koladaki sitrik asit *Aspergillus* sp. tarafından üretilmektedir [81].

Tüm bu yararlı faaliyetlerin yanı sıra fungusların sentezledikleri ve sekonder metabolitlerden olan toksinler (mikotoksinler) insan ve hayvan sağlığı için büyük tehlike

göstermektedirler. Bunlar arasında *A. flavus*' un ve diğer fungusların sentezledikleri aflatoksin karaciğerde kanser oluşturacak nitelikte etkiye sahiptir. Ayrıca rubratoksin, okratoksin, fusariotoksin ve diğer toksik substanslara çeşitli funguslar tarafından oluşturulurlar [80].

Aspergillus türleri, hem birincil hem ikincil metabolit üretimi nedeniyle ticari önemi en büyük olan fungus türü sayılabilir. Sitrik asit üretimi *A. niger*' in en önemli kullanım alanıdır; bu organizma dünya çapındaki üretiminin %99'u olan yılda 4,5 milyon ton sitrik asitten sorumludur. *A. niger* ayrıca hem kendisine hem başka organizmalara ait enzim üretimi için kullanılır, bunlara örnek tavuk yumurta lizozimi ve glikoz oksidazdır [82].

4.2. *Aspergillus* Türleri Hakkında Genel Bilgiler

Aspergillus, Fungi aleminde, *Ascomycota* filumu, *Eurotiomycetes* sınıfı, *Eurotales* alt sınıfı (order), *Trichocomaceae* soyunda yer alan bir türdür [83].

Aspergillus Nigri sınıfı [eski adı ile *Aspergillus niger* (*A. niger*) grubu] üyeleri geniş çeşitlilikteki ortamlarda büyüebilir ve dünya çapında yayılmıştır. En yaygın olan *A. niger* bir patojen olarak kabul edilmesine rağmen bu türü üyeleri genellikle zararsız olarak kabul edilir. Birçoğu gıda işlemlerinde kullanılan ekstraselüler enzimlerin ve organik asitlerin yaygın kaynağıdır. Siyah koloniler geliştirilen tüm *Aspergillus* izolatlarının *A.niger* olarak tanımlanması çok yaygındır ve bazen aynı izolat kültür koleksiyonlarında farklı tür adları altında saklanır. Biyoteknolojik önemi nedeni ile bu türlerin tanımlanması belirgin olmalıdır [84].

Siyah *Aspergillus* endüstriyel amaçlar için bol kullanılır ve araştırılır. Asya'da diğer funguslara nazaran fermente gıda ve meşrubat üretiminde geniş olarak kullanılmaktadır. *A. niger* m birincil kullanımı fermantasyon ile organik asit ve enzim üretimidir ve insan sağlığına hiçbir yan etkisi olmadan uzun bir süredir kullanılmaktadır [84].

A.niger ve *Aspergillus aculeatus* gibi diğer siyah *Aspergillus* türleri tarafından üretilen fungal enzimlerin geniş çeşitliliği gıda işlemede kullanılmakta olup bugün bu türlerin rekombinant soylarından elde edilen birçok enzim ürünü piyasada mevcuttur. *A. niger*, pulmonary aspergilosis salgınları ile ilişkili en yaygın üçüncü türdür ve aspergilomaya

sebeup olan etkenlerdendir. İnsan ve hayvanlarda ikinci zararı ise ürettikleri mikotoksinler nedeniyle ortaya çıkan toksisitedir. *A. niger* izolatları, malforminler ve naftopironlar gibi çeşitli toksik metabolitleri üretirler [84].

Aspergillus türlerini; uniseriate (konidiayı oluşturan tek sıra palisade hücresi) veya biseriate (çift sıra palisade hücresi) olmalarına göre, konidioforların yapısına, koloni ve konidial kafanın şekline ve Czapek ağarda üreme hızlarına göre, 12 alt türe ve 2 varyeteye ayırmıştır [85]. Renkleri kahverengiden siyaha değişen sporlara sahip *Aspergillus* türleri *A. niger* grubunu oluşturur. Bu grup üyelerinin çok değişken olmalarına rağmen sadece birkaç tür diğer çoğunluktan kolaylıkla ayrılabilir dolayısı ile onları türlere ayırmak çok kolaydır (örn. *A. carbonarius*, *A. japonicus*, *A. ellipticus*, *A. heteromorphus* ve *A. aculeatus*). Diğer türleri içine alan tüm siyah *Aspergillus* türleri çok zor ayırt edilir: *A. ficuum*, *A. phoenicis*, *A. niger* ve *A. awamori* çok önemlidir. Pratik olarak türün bu grubu *A. niger* van Tieghem olarak adlandırılır. Tüm morfolojik ve kültürel ve parametreleri içeren küme analizleri kullanarak bu fungus grubunun taksonomisini elden geçirmiştir [86]. *Aspergillus niger*'in genetik taksonomisini yapmışlardır [87].

4.2.1. *Aspergillus niger*

A. niger organik maddeler üzerine aerobik koşullar altında gelişen filamentli bir fungusdur. Doğada, toprak, çöp ve çürüyen bitki materyalleri üzerinde bulunur. *A. niger*, geniş bir sıcaklık aralığında büyüyebilir (6-47 °C) ve optimum sıcaklığı göreceli olarak 35-37 °C gibi yüksek bir değerdir. Büyümeyi sınırlayan su aktivitesi diğer *Aspergillus* türleri ile karşılaştırıldığında yüksek bir değer olan 0,88'dir. Ayrıca *A. niger* 1,4-9,8 gibi geniş bir pH aralığında gelişebilir. Bu özellikler ve hava ile dağılan konidiosporların verimli üretimi bu türün, sıcak ve nemli bölgelerde daha sık olmak üzere, geniş bir yayılım göstermesini sağlar [3].

A. niger, biyoteknolojide en önemli mikroorganizmardan biridir. Onlarca yıldır ekstraselüler enzimler ve sitrik asit üretiminde kullanılmıştır. Bunlara ek olarak, *A. niger* biyotransformasyon ve atık arıtımında kullanılmaktadır. Son yirmi yıl içinde *A. niger* gıda işletmelerinde kullanılan enzimlerin üretiminde önemli bir transformasyon aracı olmuştur [3]. Pratikteki ilk önemi 1919 yılında, üretmiş olduğu yüksek orandaki sitrik asidin endüstriyel olarak kullanılması ile gerçekleşmiştir. Ekonomik önemi daha az olmasına

rağmen glukonik ve fumarik asit de *A. niger* tarafından üretilmektedir. Bunun yanında, 1960' lardan beri *A.niger* meyve işleme, pişirme, nişasta ve gıda endüstrisinde kullanılan geniş çeşitlilikteki enzimlerin kaynağı olmuştur. Gen teknolojisi; *A. niger*'in yabancı proteinlerin üretimi için kullanılmasında ve üretim işlemlerinin geliştirilmesinde başarılı bir şekilde uygulanmıştır [3].

4.2.2. Sitrik asit

Sitrik asit gıda ve meşrubat üretiminde birincil asitleyicidir. Sitrik asit ayrıca, yumuşak içkiler, meyve suları, tatlılar, reçeller, jelatinler, şekerleme ve şarap gibi gıdalarda da kullanılmaktadır. İlaç endüstrisinde, demir sitrat depolanmış kan için koruyucu olan demir ve sitrik asit kaynağı olarak, kozmetik endüstrisinde ise pH ayarlamada bir tampon ve bir antioksidan olarak kullanılmaktadır. Deterjan, deri ve elektrokaplama gibi endüstriyel uygulamalarda da kullanılmaktadır. Sitrik asit, verimi yüksek olduğu ve yan ürünlerin minimal olduğu, *A. niger* ve *A. wentii*'nin fermantasyonu ile üretilir. Gıda ve İlaç Yönetimi (FDA) *A. niger*' i sitrik asit kaynağı olarak kabul edilir. [3].

Sitrik aside ek olarak, *A. niger* ve amiloglukozidaz ilk üretilenlerdendir ve orijinal olarak yüzey kültürü ile elde edilir. Selüloz ve hemiselüloz gibi enzimler *Aspergillus* türleri kullanılarak karıştırmak tanklarda üretilmiştir [3].

Glukoamilaz olarak da anılan amiloglukozidaz, a-1,4-D-glukozidik bağları hidrolizleyerek nişastanın indirgen olmayan ucundan glukoz birimlerinin ayrılmasını katalizleyen bir ekzoamilazdır. Glukoz ve alkol kullanan endüstri kolları *A. niger* tarafından üretilen amiloglukosidazın birincil kullanıcılarıdır [3].

Pektin, ticari olarak önemli meyve ve sebzelerin birincil bileşeni olan bir heteropolisakkarittir. *A. niger* tarafından üretilen pektin esteraz, endo- ve ekzo-poligalakturonidaz ve pektin liyazları içeren birçok enzim, pektini parçalar. Bu enzimler, presleme öncesi meyve suyu viskozitesini düşürmede ve berraklaştırmayı geliştirme aşamalarında şarap ve meyve suyu üretiminde kullanılırlar [88].

A. niger'den elde edilen glukoz oksidaz ve katalaz, temel olarak tanısal enzim kitleri ile glukoz belirlemede, glukoz veya oksijenin gıda ve meşrubatlardan uzaklaştırılmasında ve glukozdan glukonik asit üretiminde kullanılır [89].

Amerika birleşik devletlerinde FDA, pek çok enzimin gıdalarda kullanımına izin vermiştir: Buna göre FDA 1960'ların başında, patojenik ve toksijenik olmayan türler ile iyi üretim koşullarının sağlanması durumunda, *A. niger*'den elde edilen α -amilaz, selüloz, amiloglukozidaz, katalaz, glukoz oksidaz, lipaz ve pektinazın güvenilir olarak kabul edilir (GRAS) olduğunu onaylayan bir rapor yayınlamıştır [3].

Günümüzde, rekombinant *A. niger* türlerinden elde edilen birçok enzim ürünü piyasalardadır. Enzim Teknik Kurumu tarafından son zamanlarda hazırlanan bir listeye göre; α -amilaz, arabinofuranozidaz, katalaz, kimozin, glukozamilaz, glukoz oksidaz, pektin esteraz, fosfolipaz A2 ve ksilanaz enzimleri, rekombinant *A. niger* türleri tarafından üretilmektedir [90].

A. niger genellikle güvenilir organizma olarak kabul edilir. İnsanlar, *A. niger* sporlarına hiçbir hastalık ortaya çıkmadan gün boyunca maruz kalabilirler. Sadece birkaç durumda, *A. niger* insan vücudunda kolon şiddetli hastalıklarla dolu bir geçmişe sahiptir veya immunobaskılayıcı bir tedavi görmektedirler. Nadir durumlarda, kişi yoğun spor dumanına maruz kaldığında, aşırı duyarlı reaksiyonlar oluşur [3].



5. İMMOBİLİZASYON TEKNİĞİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER

İmmobilizasyon terimi, bir reaktör veya analitik sistem içinde biyolojik olarak aktif katalizörün tutuklanmasını ifade eden bir terimdir. Biyokatalizör ister tek bir enzim olsun isterse enzim karışımı veya bir canlı hücre olsun, taşıyıcı materyal üzerinde veya içinde tutuklanmıştır. İmmobilize kompleks katı desteğin fiziksel karakteristiklerini gösterirken serbest katalizörün temel biyokimyasal aktivitesine de sahiptir. İmmobilizasyon özel bir modül üzerinde çözünür olmayan bir kompleks oluşturarak akışkanın kolayca geçmesini sağlar. Bir başka deyişle, immobilizasyon, heterojen kataliz prensiplerinin biyolojik sistemlere uygulanmasıdır. Son otuz yıldan beri enzimlerin immobilizasyonu, daha yakın yıllardan beri de hücrelerin immobilizasyonu teorik ve pratik önem kazanmıştır. İmmobilizasyon teknolojisi kimya, biyokimya ve hücre biyolojisi disiplinleri ile biyokimyasal ve proses mühendisliklerini birleştirir [91].

İmmobilize enzim “enzimin kinetik aktivitesini kaybetmeden belli bir bölgeye fiziksel olarak yerleştirilmesi veya hapsedilmesi” olarak adlandırılır [92]. İmmobilizasyon terimi sadece enzimlere değil hücresel organeller, mikrobiyal hücreler, bitki ve hayvan hücreleri gibi tüm biyokatalizör tiplerine de uygundur [93].

Bir rastlantı sonucu, aktif karbon üzerine adsorbe edilmiş maya invertazının sükrozun hidrolizini katalizleme yeteneğine sahip olduğunu buldular [94]. Bu, immobilize enzim kavramının ilk gösterimiydi. Bu gelişmenin ardından, çeşitli desteklere kovalent olarak bağlanmış aktif proteinlerin immobilizasyonu hakkında birçok rapor yayınlanmıştır. Bu konudaki pratik uygulamaların artışından sonra, iyonik bağlama, fiziksel adsorpsiyon ve tutuklama gibi çeşitli immobilizasyon teknikleri geliştirilmiştir [93].

İmmobilize enzimlerin ilk endüstriyel uygulaması 1969 yılında Japonya’da Tanabe Seiyoku şirketi çalışanları ve Chibata tarafından yapıldı. Bu uygulamada fungal amino açılaz, DEAE-Sephadex içine iyonik bağlanma ile immobilize edildi ve N-açıl-D, L-amino asitlerin, L-amino asitlere ve N-açıl-D-amino asitlere enantiyoselektif hidrolizinde kullanıldı [95]. İmmobilize mikrobiyal hücrelerin ilk endüstriyel uygulaması ise 1973 yılında yüksek derecede aspartaz aktivitesine sahip *Escherichia coli* hücrelerini

poliakrilamid jel içine tutuklayarak amonyum fumarattan L- asparat üretimi ile gerçekleştirildi [93].

Sadece enzimleri değil hücresel organelleri, mikrobiyal, bitkisel ve hayvansal hücreleri de içeren biyokatalizörler kullanılarak tasarlan, enerji ve kaynak tasarrufu sağlayan ve düşük kirlilik üreten işlemler, çok az yan ürün çıkışı, düşük sıcaklık ve çevresel basınç koşulları ile avantaj sağlamaktadır. Buna karşılık, biyokatalizörler genel olarak katalitik reaksiyonlar için koşullar uygun olsa bile yüksek sıcaklık, düşük veya yüksek pH ve organik çözümlerin varlığında kolaylıkla inaktive olabilirler. Biyokatalizör serbest halde kullanılıyor ise atık reaksiyon karışımından biyokatalizörün geri kazanımı da bir başka problemidir. İmmobilizasyon bu problemlerin üstesinden gelebilecek tek yoldur. Genel olarak immobilize biyokatalizörler kararludur ve kesikli tip reaksiyonlarda tekrarlı olarak ya da akışkan sistemlerde sürekli olarak kullanılabilir [93].

Biyoişlemden (biyoproses) kullanılacak olan biyokatalizör göz önüne alındığında, enzimlerin ve hücrelerin immobilizasyonu pratiktir. İmmobilize biyokatalizörlerin biyoişlemlerde kullanımları şu şekildedir:

- a) Stereospesifik ve/veya bölge spesifik (regio spesifik) reaksiyonlar ile yararlı bileşiklerin üretimi,
- b) Biyolojik işlemler ile enerji üretimi,
- c) Çevresel problemlerin çözümünde kirliliklerin seçimli arıtılması,
- d) Çeşitli bileşiklerin yüksek duyarlılıkta ve spesifiklikte analizi,
- e) Yeni ilaçların veya yapay organların üretimi [93].

Tüm bu işlemler sadece tek bir enzimin değil daha kompleks reaksiyonların meydana geldiği multi enzim komplekslerinin de immobilizasyonu gerektirir. Hücre ve hücresel organeller karmaşık reaksiyonların meydana geldiği metabolik sistemlere sahiptir. Bu sebeple immobilize hücre veya organeller birleşmiş multi enzim kompleksleri olarak iş görür. Üstelik hücrelerin immobilizasyonu durumunda, hücrelerden enzim ekstraksiyonu basamağı elimine edilmiş olur. Bu durum, enzimin zamanla gelişebilecek inaktivasyonunu ve pahalı saflaştırma basamaklarını engeller ve enzimin daha kararlı koşullarda kullanımını olanaklı kılar [93].

Bunun yanında, immobilize hücrelerin pratik uygulamalarda göz önünde bulundurulması gereken bazı dezavantajları vardır:

- i) Hücre, istenmeyen yan ürünler sentezlenebilir. Tür seçimi, mutasyon, hücre tipine göre özel muamele veya hücrelerin genetik olarak değiştirilmesi ile bu problemlerin üstesinden gelinebilir.
- ii) Sağlam hücrelerin hücre duvarları ve membranları genellikle substrat, ürün ve diğer reaksiyon ve diğer reaksiyon bileşenlerinin hücre içine veya dışına geçişini engeller. Bu gibi durumlarda bariyer, immobilizasyondan önce ve sonra uygun muameleler ile yıkılmalıdır [93].

İmmobilize hücreler uygun besin maddelerinin devamlı sağlanması ile büyüme evresinde tutulabilir. İmmobilize büyüyen hücre tekniği, hücreler kendiliğinden çoğaldıklarından ve kendiliğinden yenilendiklerinden dolayı avantajlıdır. Bununla birlikte, immobilize büyüyen hücreler aşağıdaki dezavantajlara sahiptir:

- i) İmmobilize büyüyen hücreler, yaşam ve büyüme durumlarını devam ettirmek için besin maddesi ve enerji kaynağına ihtiyaç duyar. Besin maddesi veya enerji kaynağı arttığında artan substrat tüketiminden dolayı ürün verimi azalabilir.
- ii) Ürün, taşıyıcıdan kopan hücreler ile kontamine olabilir.

İmmobilize biyokatalizörlerin uygulaması için, biyokatalizörün istenilen aktiviteye ve karakteristiğe sahip olduğunu bilmek çok önemlidir. Ek olarak, uygun taşıyıcının ve immobilizasyon tekniğinin seçimi de önemlidir. Taşıyıcı ve immobilizasyon tekniği immobilize edilecek biyokatalizöre uygun olmalıdır. Bu nedenle, tüm biyokatalizör tiplerine uygun genel ideal bir immobilizasyon metodu yoktur.

İdeal bir taşıyıcı biyokatalizör immobilizasyonu için yeterli fonksiyonel gruplara sahip olmalıdır. Taşıyıcı ayrıca, mekanik güce, fiziksel, kimyasal ve biyolojik kararlılığa ve düşük toksisiteye sahip olmalıdır. Ek olarak, çeşitli tipteki reaktörlere immobilize biyokatalizörlerin uygulanabilmesi için taşıyıcıya farklı şekiller verilebilmesi gerekebilir. Son olarak, ekonomik uygunluğu göz önünde tutulmalıdır [93].

İmmobilizasyon metotları 4 kategoriye ayrılabilir: Taşıyıcıya bağlama, çapraz bağlama, tutuklama ve bu üç metodun kombinasyonu. Her bir metodun avantajlı ve dezavantajlı yanlarının olmasından dolayı, aşağıda açıklandığı gibi seçim, biyokatalizör, reaksiyon, reaktör gibi faktörlere bağlıdır.

5.1. İmmobilizasyon Teknikleri

5.1.1. Taşıyıcıya bağlama metodu

Taşıyıcıya bağlama, biyokatalizörün suda çözünmeyen taşıyıcıya kovalent bağlar, iyonik bağlar, fiziksel adsorpsiyon veya biyospesifik etkileşimler ile bağlanmasına dayanan bir metottur. Suda çözünmeyen polisakkaritler (örn. selüloz, dekstran ve agaroz türevleri), proteinler (örn. jelatin ve albumin), sentetik polimerler (örn. polistiren türevleri, iyon değişim reçineleri ve poliüretan) ve inorganik materyaller (örn. tuğla, kum, cam, seramik ve magnetit) gibi çeşitli çözünmeyen materyaller doğrudan veya özel modifikasyon veya aktivasyon sonrası kullanılabilir [93].

5.1.2. Kovalent bağlama metodu

Kovalent bağlama metodu enzim immobilizasyonu için en sık kullanılan tekniklerdendir, fakat kovalent bağlayıcı ajanların toksisitesi ve doğru immobilizasyon koşullarının bulunmasının zorluğundan dolayı hücreler için kullanımı azdır. *Saccharomyces carlsbergensis*'i aminopropiltrietoksilan uygulanmış ve glutaraldehit ile aktive edilmiş gözenekli silika kürelere immobilize etmişlerdir [96]. *Serratia marcescens*, *Saccharomyces cerevisiae* ve *Saccharomyces amurcea* borosilikat camlara veya izosiyanat bağlama ajanı kullanılarak, zirkonyum dioksit (ZrO_2) seramik üzerine kovalent olarak bağlanmıştır [97]. Organik taşıyıcılar kovalent bağlama metodu ile hücre immobilizasyonunda ayrıca kullanılmaktadır.

İmmobilizasyonda kullanılacak olan taşıyıcı, reaktif gruplara sahip değilse, yardımcı bir reaktif ile aktive edilmesi gerekmektedir. İmmobilizasyon çok yumuşak koşullarda (oda sıcaklığı, nötral pH v.b.) gerçekleştirilmelidir. Taşıyıcı, suda çözünmemeli, fakat çok da hidrofobik karakterli olmamalı, suda ıslanabilmeli, ayrıca mekanik kararlılığa sahip olmalıdır. Bu tür taşıyıcıların seçiminde, enzim-taşıyıcı bağlanmasının aktivite için zorunlu

gruplar üzerinden olmaması ile birlikte taşıyıcının enzimler tarafından parçalanmaması, mikroorganizma üremesini engellemesi, pH ve çözümlere karşı dayanıklı olması gibi özelliklere sahip olmasına dikkat edilmelidir [98].

5.1.3. İyonik bağlama metodu

Katalazın iyon değiştirici selüloza bağlanma yeteneğinin bulunmasından itibaren, iyonik bağlama metodu birçok biyokatalizörün immobilizasyonunda kullanılmaktadır [99]. Prosedür çok basit olup, taşıyıcının yenilenmesi ve biyokatalizörün taşıyıcıdan geri kazanımı çok kolaydır ve immobilizasyon koşulları, yumuşaktır. İmmobilize enzimlerin ilk endüstriyel uygulaması L-amino asit üretimi için DEAE-selüloz üzerine aminoasitlerin immobilizasyonu ile gerçekleştirilmiştir [95]. İyonik bağlamada, biyokatalizörün taşıyıcıya bağlanması kullanılan tampon, pH, iyonik şiddet ve sıcaklıktan etkilenir. Taşıyıcının yenilenmesinin ve biyokatalizörün geri kazanımının kolay olmasının yanında biyokatalizör, taşıyıcıdan kolaylıkla ayrılabilir. Geniş çeşitlilikteki iyon değişim reçinelerine ilaveten iyon değişim grubuna sahip polisakkaritler de bu amaç için kullanılabilir.

5.1.4. Fiziksel adsorpsiyon metodu

Fiziksel adsorpsiyon metodu enzim immobilizasyonunda kullanılan en eski ve en basit yöntemdir [94]. Proteinler ve özellikle enzimlerin katı yüzeylere adsorpsiyonu detaylıca araştırılmıştır. Adsorpsiyonun asıl amacı enzim immobilizasyonu olmayıp enzim saflaştırmaktır. Fakat suda çözünmeyen taşıyıcılarda adsorpsiyon yönteminin enzim immobilizasyonda oldukça sık kullanıldığı görülmektedir [94,100].

Fiziksel adsorpsiyon metodu taşıyıcı ve biyokatalizör arasındaki hidrojen bağı, hidrofobik etkileşimler, van der Waals etkileşimleri gibi ilişkilerin tek tek veya birlikte neden oldukları fiziksel etkileşimlere dayanır. Biyokatalizör hiçbir modifikasyon gerekmeksizin immobilize olmasına rağmen, fiziksel etkileşimler iyonik bağlardan daha zayıftır ve sıcaklık ve çözünen madde konsantrasyonu gibi çevresel faktörlere karşı daha duyarlıdır. Hücresel organeller ve değişik tipteki hücreler bu metot ile kolaylıkla immobilize edilebilir.

Taşıyıcılar çok değişik türde olmakla birlikte, iyi bir adsorpsiyon sağlayabilmek için, genellikle taşıyıcının bir ön işleminden geçirilmesi gerekmektedir. Enzim immobilizasyonunda en çok kullanılan taşıyıcılar; aktif karbon, gözenekli cam, diatome toprağı, kalsiyum karbonat, kül, kollodyum, silikajel, bentonit, hidroksiapatit, nişasta, gluten ve kalsiyum fosfattır [98].

5.1.5. Biyospesifik bağlama metodu

Biyospesifik bağlama metodu, çoğunlukla afinite ayırması işlemlerinde kullanılan koenzimler, inhibitörler, efektörler, lektinler ve antikorlar gibi bileşikler ile enzimler arasındaki biyospesifik etkileşime dayanır.

5.1.6. Çapraz bağlama metodu

Bu metot, küçük moleküllü bi- ve multi- fonksiyonel reaktifler enzim molekülleri arasında bağlar yaparak suda çözünmeyen komplekslerin oluşmasını sağlar. Çapraz bağlama derecesi ve immobilizasyon, protein ve reaktif konsantrasyonuna, pH ve immobilize edilecek enzime doğrudan bağlıdır. En çok kullanılan çapraz bağlama reaktifleri; gluteraldehit, klorformat, karbonildiimidazol, heterosiklik halojenürler, bioksiranlar, divinilsülfonlar, p-benzokinon, geçiş metal iyonları ve epiklorhidrinlerdir. Bu metot ile immobilize edilmiş biyokatalizörün aktivitesinde genellikle düşüş gözlenir [98].

5.1.7. Tutuklama metodu

Prensip olarak tutuklama, biyokatalizörü belirli bir mekânda durmaya zorlamaktır. Biyokatalizör bulunduğu çevreden dışarıya çıkamaz. Bu işlem polimer matriks içindeki kafeslerde gerçekleştirilebileceği gibi yarı geçirgen membranlar içinde mikrokapsülleme ve miseller ile de gerçekleştirilebilir. Bu yöntemi, kovalent bağlama ve çapraz bağlama ile immobilizasyondan ayıran en önemli özellik, biyokatalizörün fiziksel veya kimyasal olarak herhangi bir taşıyıcıya bağlanmamış olmasıdır.

5.2. Hücre İmmobilizasyonu Hakkında Genel Bilgiler

İmmobilize mikroorganizmaların endüstriyel alanlarda kullanımı son zamanlarda çok ilgi çekmektedir. Bu durum; hücre immobilizasyonunun fermentasyon üretkenliğini arttırması, sürekli işlemlerde uygulanabiliyor olması, hücre kararlılığı, geri kazanımın çok kolay olması ve tekrar kullanılabilirliği gibi çeşitli avantajlara sahip olmasından kaynaklanır. Hücre immobilizasyonu aynı zamanda kayma hareketlerine karşı hücreleri korur. Kayma hareketleri, farklı tabakalardaki sıvıların hızlarındaki farklılıktan ileri gelen deformasyondur. İmmobilize hücrelerin endüstride kullanımı halen sınırlıdır ve gelecekteki uygulamalar immobilizasyon prosedürünün geliştirilmesine bağlıdır [101].

5.2.1. Hücre immobilizasyon destekleri ve teknikleri

Hücre immobilizasyonu “bütün bir hücrenin, belirli bir bölgeye istenilen katalitik aktivitesini koruyarak, fiziksel olarak hapsedilmesi veya yerleştirilmesi” olarak tanımlanır [102]. İmmobilizasyon; bazı hücreler için, hücreler bir yüzey üzerinde veya doğal yapı içinde büyüdüklerinde, doğal olarak oluşur. Birçok mikroorganizmanın doğal olarak kendini farklı tipteki yüzeylere bağlama özelliği vardır [100]. Birçok biyoteknolojik işlem, immobilizasyon teknikleri ile üstünlük ka immobilizasyon tekniği ve destek materyali önerilmiştir.

Katı taşıyıcı yüzeye immobilizasyon

Katı taşıyıcı üzerine hücre immobilizasyonu, elektrostatik kuvvetlerin neden olduğu fiziksel adsorpsiyon veya hücre membranı ve taşıyıcı arasındaki kovalent bağlama ile gerçekleştirilir. Hücre filminin kalınlığı, tek sıra hücreden 1 mm ve fazlasına kadar değişebilir. Bu tip immobilizasyonu gerçekleştirmenin kolaylığından dolayı, yüzey üzerine immobilize hücreleri kullanan sistemler oldukça popülerdir. Biyofilmin derinliği kadar hücrelerin taşıyıcıya bağlanma güçleri de genellikle değişir ve kolaylıkla saptanamaz. Hücre ve çözelti arasında bir bariyer olmadığı için, hücre ayrılması ve yer değiştirmesi olasıdır. Bu tip immobilizasyonda kullanılan katı taşıyıcılara örnek olarak, selülozik materyaller (DEAE-selüloz, odun, odun talaşı gibi) ve inorganik materyaller (poligorskite, montmorilonit, hydromica, gözenekli porselen ve gözenekli cam gibi) verilebilir [101].

Gözenekli matrikse tutuklama

Bu tip immobilizasyonda, hücreler ya diğer hücrelerin varlığı tarafından hareketi sınırlanana kadar gözenekli matrikse doldurulur ya da gözenekli materyal hücre kültürü içinde oluşturulur. Her iki tutuklama yöntemi de hücrelerin dış ortama difüzyonunu engelleyen katı bir ağ içine hücrelerin tutuklanmasına dayanır. Fakat bu ağ besin maddeleri ve metabolitlerin geçişine izin vermelidir [101].

Bu tip immobilizasyonun en tipik örnekleri; alginat, K-karragenan, agar, kitosan benzeri polisakkaritler ve poligalakturonik asit veya jelatin, kollajen ve polivinil alkol gibi diğer polimerik materyaller içine tutuklamadır.

Polisakkarit jel gibi, gözenekli matriks içine hücre tutuklamanın problemlerinden biri, kürelerin dış yüzüne yakın konumdaki hücrelerin küre dışına lan sistemin serbest ve immobilize hücreleri içermesine neden olur. Bu problemten kaçınmak için, hücreleri içeren iç çekirdek ve hücrelerin çekirdekten kaçışını engelleyen, bir dış tabakadan oluşan hidrojel küreler geliştirilmiştir [103].

Hücre flokulasyonu (agregasyonu)

Hücre flokulasyonu, hücrelerin büyük bir birim oluşturmak üzere agregasyonu veya süspansiyondaki hücrelerin kümelere yapışması ve hızla çökmesi özelliği olarak tanımlanır [104]. Agregat oluşturma yeteneği, fungus ve bitki hücrelerinde gözlenir. Doğal yollarla flokule olmayan hücre kültürlerinin agregasyonunu gerçekleştirmede yapay flokulasyon ajanları veya çapraz bağlayıcılar kullanılabilir [101]. Gluteraldehit ve toluendiizosiyanat gibi iki veya çok fonksiyonel ajanlar kullanarak hücreler kendi aralarında çapraz bağlanarak immobilize edilebilirler [105].

Bariyer arkasında mekanik tutuklama

Bir bariyer arkasında hücre tutuklama, mikrogözenekli membran filtrelerin kullanımı ya da bir mikrokapsül içine hücrelerin tutuklanması veya karışmayan iki sıvının etkileşen yüzeyine hücre immobilizasyonu ile gerçekleştirilebilir. Bu tip immobilizasyon, hücreden ayrılmış ürünler ve bileşiklerin minimum transferi gerektiğinde idealdir. Mikro gözenekli

membranlar arasına hücre immobilizasyonunun temel dezavantajı, kütle transferinin sınırlı olması ve hücre büyümesinden kaynaklanan membran biyobozunmasıdır [106,107].

5.2.1. Hücre immobilizasyonu için ön koşullar

Bir taşıyıcının hücre immobilizasyonuna uygun olabilmesi için aşağıdaki ön koşulları karşılaması gerekmektedir [101].

- a) Taşıyıcı, hücrelerin bağlanabileceği fonksiyonel gruplar içeren geniş bir yüzeye sahip olmalıdır,
- b) Taşıyıcı kolay elde edilebilmeli ve yeniden kullanılabilmelidir,
- c) Hücre canlılığı ve immobilize biyokatalizörün operasyonel kararlılığı yüksek olmalı ve uzun süre boyunca aynı kalmalıdır,
- d) İmmobilize hücrenin biyolojik aktivitesi, immobilizasyon işleminden etkilenmemelidir,
- e) Destegın gözenekliliğı homojen olmalı ve kontrol edilebilmelidir. Destek aynı zamanda substrat, ürün, kofaktör ve gazların giriş-çıkışına izin vermelidir.
- f) Taşıyıcı iyi bir mekanik, kimyasal, termal ve biyolojik kararlılığa sahip olmalı; enzimler, çözenler, basınç değışimi ya da kayma kuvvetleri ile kolaylıkla bozunmamalıdır,
- g) Taşıyıcı ve immobilizasyon tekniğı, kolay, ekonomik ve ölçek büyötmeye uygun olmalıdır,
- h) Taşıyıcı kalıntı bırakarak ürün kalitesini etkilememelidir.



6. SELÜLOZ ASETAT

Yapısı selülozdan oluşan selüloz esterleri, selülozun kimyasal yapısının değiştirilmesi ile elde edilir. Uygulanan kimyasal işlem selülozun esterleştirilmesidir.

İlk defa 1865 yılında Schutzenburger adlı bir bilim adamı, selülozu, ağzı kapalı bir tüp içinde asetik anhidrit ile ısıtarak selüloz triasetatı elde etmiştir. Böylece selüloz zincirinde glikoz birimleri üzerinde bulunan üç hidroksil grubu asetik asitle esterleşerek yeni bir madde oluşmuştur. Daha sonra 1894'te Cross ve Beyan, selülozun asetillendirilmesi işlemini oda sıcaklığında sülfürik asit ve çinko klorür ile gerçekleştirerek, selüloz triasetatı endüstriyel ölçüde elde etmişlerdir. Ancak kloroformda çözünen bu maddenin elyaf haline getirilmesinde başarı sağlanamamış ve sadece metal kumaşların kaplanmasında kullanılmıştır. Nihayet 1905'te Miles, triasetatın asetik anhidritteki çözeltisini, asitleşme işleminden sonra hidrolize uğratarak sekonder asetat veya asetat denilen yeni bir ürün elde etmiştir. Bu ürün kloroformdan daha az toksin ve daha ucuz olan bir çözücü olan aseton içinde çözünebilmektedir. Asetatın asetondaki çözeltisi, 1914-1918 savaşı sırasında 'dope' adı altında filament yapılarak kumaştan yapılmış uçak kanatlarını korumak için kullanılmıştır.

Selüloz asetat ve triasetat lifleri, pamuk ve odun selülozunun esterleşmesi ile elde edilirler ve kimyasal yapı olarak esterler sınıfına dâhil edilirler.

Selüloz asetat liflerinin maliyetleri de oldukça yüksek olmasına rağmen, liflerin önemli özellikleri nedeniyle kullanımına devam edilmektedir.

Bu önemli özellikler:

- a) Hidrofobi özelliklerinden dolayı buruşmazlık niteliği gösterirler.
- b) Az nem alırlar (Asetat % 6,5; Triasetat % 3,5)
- c) Yumuşak tutumludurlar
- d) Doğal ipeğe benzer görünüşleri ve parlak renkleri vardır.
- e) Boyamada, moda uygun parlak renkler elde edilir.

- f) Aynı miktarda üretilecek mal için daha az selüloz kullanılır.
- g) Kimyasal yapısı oldukça stabildir.

Selüloz asetat, tekstil alanının dışında, sinema filmleri, çeşitli lak yapıştırıcı, plastik boru, profil levha gibi çok çeşitli mamullerin yapılmasında kullanılır. Bu amaçla kullanılan hammaddelerin esterleşme değerleri birbirinden farklı olur. Selüloz asetatlarının kimyasal lif üretiminde kullanılabilmeleri için asetik selüloz oranının % 53,5-55,5 arasında olması gereklidir.

Selülozun en küçük yapıtaşı olan Beta-D glikoz yapısında bulunan 3 tane serbest hidroksil grubunun asetilleşmesi sonucu selüloz asetat lifleri elde edilmektedir.

Selüloz asetat liflerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Hammaddesi selüloz olmakla birlikte asetat ipeğinin kimyasal yapısı selülozdan farklıdır. Zincirdeki alkol grupları ester haline dönüştüğünden selülozun gösterdiği özelliklerden tamamen farklı özellikler gösterirler. Örneğin, pamuk, keten ve rejenere selülozik elyaf non-termoplastik olmasına karşın, asetat ipeği termoplastiktir ve 190 °C de büzülür, 280 °C de erir.

Bunların yanında daha önce anlatılan lif örnekleri ile karşılaştırıldığında nem çekme oranı da düşüktür (% 6,5). Çünkü su moleküllerini bağlayacak olan alkol (-OH) grupları esterleşerek bloke edilmiştir. Düşük miktarda absorbladığı nem az da olsa iplik ve kumaşa bir şişme meydana getirir. Bunun sonucu olarak kir ve lekeler kumaş içine çok fazla nüfuz etmediğinden kolayca yıkanıp uzaklaştırılabilir.

Asetat ipeğini saydığımız diğer liflerden ayıran diğer özellikte CCl_4 karbon tetraklorür ve CH_2Cl_2 metilen diklorür gibi organik çözücülerde çözünmesidir. Bu özelliği nedeniyle bu gibi organik çözücülerin kullanıldığı kuru temizleme işlemi asetat ipeğine uygulanamaz.

Ester yapısında olduğundan kolayca sıcak baz çözeltilerinden etkilenir. Bu yüzden yıkama ve boyama işlemlerinde dikkatli olunmalıdır.

Seyreltik asitlere karşı bazlardan daha dayanıklıdır.

Asetat ipeği filament halinde elde edildiğinde ipek yumuşaklığında ve parlaklığındadır. Esneme yeteneği % 23,7 dir. Yaş halde uzama % 28-38 arasındadır.

Özgöl ağırlığı 1,32 g/cm³ tür.

Mukavemeti 13 cN/tex dir. Islanınca mukavemetlerinden çok kaybederler. Yaş mukavemet 9,1-11,7 cN/tex dir.

Enine kesiti dairesel değil, kıvrımlar şeklindedir.

Isı iletkenliği çok azdır.

Yumuşama noktası düşük olduğundan ancak ılık ütü (160 °C) tavsiye edilir. Yandığında sirke kokusu duyulur.

Yumuşak oldukları için kolay katlanır ve stabil özellikleri olduğu için pile, pilise yapılabilir ve bu şekiller kolay bozulmaz, kolay buruşmaz. Bu nedenle bayan iç çamaşırı ve iç giyiminde kullanılır. Asetat ipeği doğal ipeğin yerine genellikle dayanıklılık istenmeyen yerlerde kullanılır. Çeşitli üst giysi, kravat, çorap ve pijama yapımında kullanılır.

Selüloz asetatin tutum ve parlaklığı doğal ipeğe benzer. Çabuk kuruyan bu lif yapısında piiling problemi hiç olmamakla birlikte düşük elektrik iletimine sahiptir ve az miktarda statik elektriklenme sorunu vardır. Selüloz asetat, güve yemeye ve mantara karşı hassas değildir. Bu olumlu özelliklerinin yanı sıra asetat lifinin ömrü kısadır. Islak haldeyken dayanıklılığı % 30 oranında azalır ve esnekliği azdır. Kuru olarak temizlenmeli ya da çok dikkatli yıkanmalıdır. Asetat lifinin dayanıklılığı 90 °C 'de azaldığı için sıcak su ve kurutucu kullanılmamalıdır. Kullanımı esnasında su uzaklaştırılması açısından sıkılmamalı ve düşük sıcaklıklarda ütülenmelidir [108].

Bu çalışmada uygun bir taşıyıcının dış yüzeyinde immobilizasyonu amaçlandığından, taşıyıcının organik kökenli, bunun yanı sıra mekanik olarak dayanıklı ayrıca sıvı ortamda kolay karıştırılabilir bir nitelikte olduğundan selüloz asetat kullanıldı.



7. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI

Oghenerobor Benjamin Akpor ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, Eser Elementler olarak da bilinen ağır metaller atık sulardaki en kalıcı kirleticilerden biridir. Su kaynaklarına yüksek miktarlarda ağır metal yüklemesi, bazı sağlık ve çevre problemleri oluşturur. İnsanların ağır metallere maruz kalması, solunum, toz ve duman olarak, buharlaşma, gıda ve içeceklerin sindirilmesi gibi yolların tamamıyla gerçekleşebilir. Sucul ekosisteme ağır metallerin bazı negatif etkileri, parlak alglerin ve sudaki yaşamın ölümü atık sulardaki parçacıklar ve sedimentlerin artmasıyla doğal yaşam çevresinin yıkılması ve kimyasal kondeminasazyondan kaynaklı kısa ve uzun dönemli toksiditeyi içerir. Toprak da mevcut olan ağır metal bolluğu fizyolojik ve metabolik proseslerde gıdaların uzaklaşmasına, bitki büyümesinin engellenmesine, gıdanın miktarı ve kalitesinin azalmasına sebep olur. Hayvanlar üzerinde büyüme ve gelişme bozukluğu, kanser, organ hasarları, sinir sistemi hasarları, ekstrem ölümler gibi sert etkileri olur. Ağır metallerin çevre, hayvanlar ve insan sağlığı üzerine olumsuz etkilerini azaltmak için çeşitli iyileştirme prosesleri vardır. İyileştirme prosesleri yaygın olarak kimyasal ve biyolojik olarak iki şekilde sınıflandırılmasına rağmen son yıllarda ikincisi daha çok savunulmaktadır. Biyolojik arıtmalı phytoremediation prosesinin (mikrobiyal arıtma ve bitkisel arıtma) atık sulardaki ağır metal kirliliklerinin uzaklaştırılmasında daha etkin olduğu işaret edilmektedir. Mikrobiyal iyileştirme; fungi, bakteri, protozoan ve alg gibi mikroorganizmalar kullanılarak çevrenin restorasyonudur. Bitkisel iyileştirme birikmiş toksik metallerin azalması için bitkileri kullanmaktır, böylece su ve topraktaki biyogeçerlikondaminasyonun azalmasına yol açar. Bu makale, toprak ve sudaki ağır metallerin azalması (iyileştirmesini) için biyoarıtmaproseslerini ve kaynaklarını tekrar gözden geçirmeyi amaçlamıştır [109].

Chatterjee ve Abraham yaptıkları çalışmalarında; *Aspergillus oryzae* ve *Oryza sativa* kullanılarak ağır metal biyoadsopsiyonuna ağır metal başlangıç konsantrasyonunun, etkileşim sürelerinin ve pH' nın etkilerini incelemişlerdir [110].

Bozanta ve Ökmen' in Biyosorpsiyon ve Mikroorganizmalar başlıklı derlemesinde; farklı ağır metallerin biyosorpsiyonunda kullanılan biyosorbentlerin etkileri değerlendirmişlerdir [111].

Özcan' ın Doğal Bentonitin Karakterizasyonu ve Kurşun(II) İyonlarını Adsorpsiyon Yeteneği başlıklı çalışmasında Kurşun Adsorpsiyonu üzerine sabit sıcaklıkta pH, metallerin başlangıç konsantrasyonunun bioadsorpsiyona etkisi incelenmiş ve numuneler AAS ile tayin edilmiştir [112].

Din ve Mirza' nın Etkili ve çevre dostu bir biyoabsorban olan *Saccharum bengalense*'nin Cu (II) iyonlarının biyoadsorpsiyonu başlıklı çalışmasında *Saccharum bengalense*'nin karakterizasyonu, pH' nın, adsorban miktarının, temas süresinin, sıcaklığın etkileri incelenmiştir [113].

Demiroğlu' un Basil Türü Bazı Mikroorganizmalar Üzerine Ağır Metallerin Biyosorpsiyonu adlı tezinde, ağır metal tutulmasına sıcaklığın etkisi incelenmiştir [114].

Özdemir ve diğerleri, Aktif çamurdan izole edilen *Ochobactrum anthropi* ile Cr(II), Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının biyoadsorpsiyonu adlı araştırmada pH' nın, metal başlangıç konsantrasyonu ve etkileşim süresinin etkisini incelemişlerdir [115].

Taştan, Atık sularda Cu ⁺², Ni ⁺² ve Cr ⁺² ' nin *Aspergillus sp.* üzerine tutturulmuş boyar madde ile ağır metal giderilmesi üzerine pH' nın ve başlangıç boyar madde ve ağır metal konsantrasyonunun etkilerini tekli ve çiftli olarak incelemiştir [116].

Çabuk' un Sıkıştırılmış Yatak Biyoreaktörüne İmmobilize Bakterital Biyokütle Kullanılarak Atık sulardan Ağır Metal Giderimi başlıklı yüksek lisans tezinde, kolon uzunluğu, akış hızı ve başlangıç metal konsantrasyonunun eklileri incelenmiştir [117].

Baytak' ın Mn(II), Co(II), Fe(II) ve Cr(II) İyonlarının Mikroorganizma Tutturulmuş Amberlit XAD-4 Kullanılarak Katı Faz Özütleme Tekniği İle Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi İle Tayini başlıklı doktora tezinde, pH' ın ve akış hızının geri kazanma verimine etkisi ile katı faz miktarının, çözelti hacminin ve konsantrasyonunun ağır metal giderimine etkisini araştırmıştır [118].

Şahan' ın, Atık Sularda Bulunan Bazı Ağır Metallerin Biyosorpsiyon İle Uzaklaştırılması ve Biyosorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu başlıklı doktora tezinde, pH, sıcaklık,

başlangıç konsantrasyonu, aktivasyon enerjisi, tekli ve çoklu metal konsantrasyonlu çözeltilerde biyosorpsiyonlarını incelenmiştir [119].

Filiz' in Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi başlıklı yüksek lisans tezinde, başlangıç çözelti konsantrasyonunun, pH' nın, temas süresinin ve adsorban miktarının etkileri incelenmiştir [120] .





8. MATERYAL VE METOT

8.1. Kullanılan Reaktifler

Sakkaroz

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

KH_2PO_4

Mg^{2+} : $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ olarak.

Fe^{3+} : $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ olarak.

Zn^{2+} : $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ olarak.

Cu^{2+} : $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ olarak.

8.2. Kullanılan Cihazlar

8.2.1. AAS (Atomik adsorpsiyon spektroskopisi)



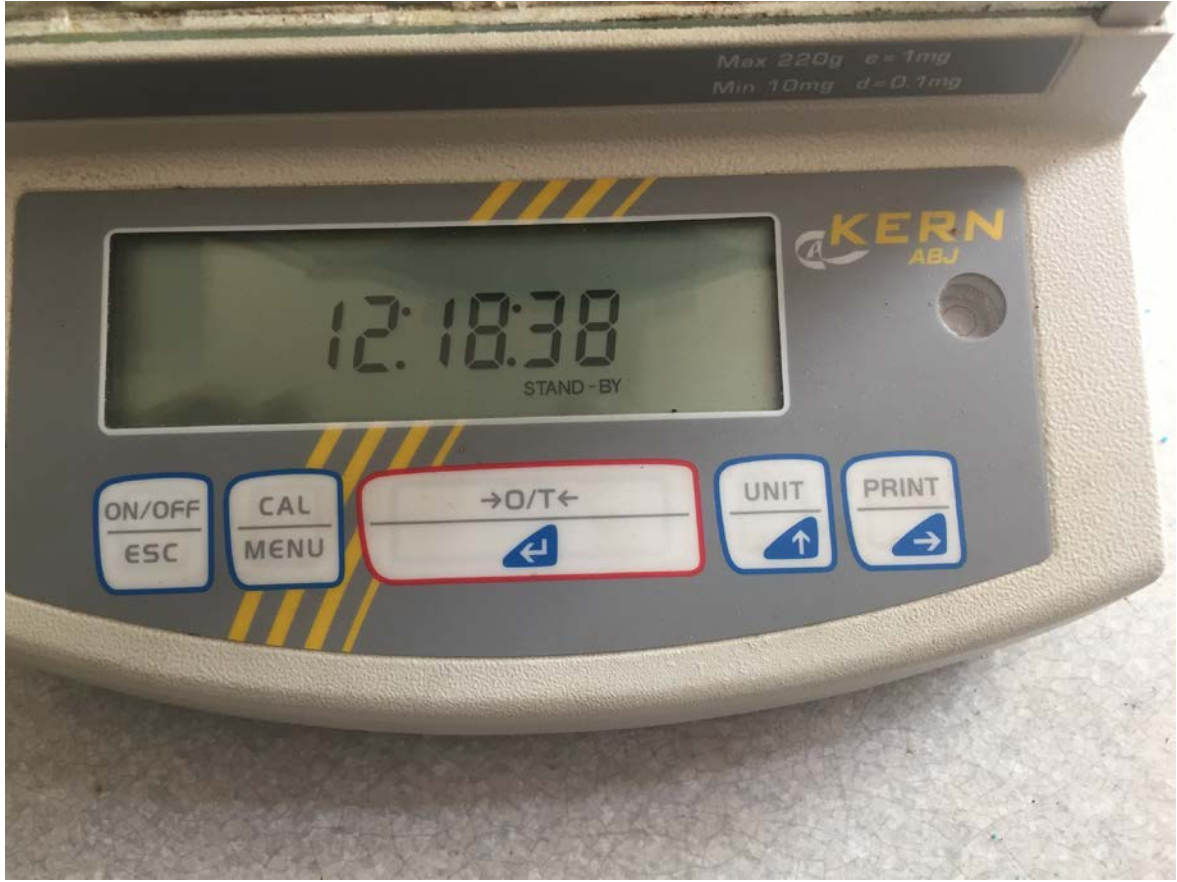
Resim 8.1. Thermo electron comporation marka atomik adsorpsiyon spektrometresi

8.2.2. pH metre



Resim 8.2. Hanna instruments hi 8521 marka ve model de pH metre

8.2.3. Hassas terazi



Resim 8.3. Kern & sohn gmbh marka terazi



9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Aspergillus niger suşları Refik Saydam Hıfzıssıhha laboratuvarından temin edildi. Stok maya hücreleri deney aşamaları süresince buzdolabında saklandı. Bu stoklardan deney tüplerinde yatık besiyere pasajlanmış mayalar, deney boyunca kullanılmak üzere derin dondurucuda saklandı.

9.1. *Aspergillus niger*'i Ekmek İçin Gerekli Olan Besiyerinin Hazırlanışı ve Biyokütlenin Hazırlanması

Çalışma ortamında olabilecek mevcut mikroorganizmaların çalışılan maya için kontaminasyon olabileceği endişesiyle ekim sırasında mümkün oldukça alevin dibinde çalışıldı. 140 g/L Sakkaroz, 3 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 3 g/L KH_2PO_4 , 0,5 g/L Mg^{2+} , 0,86 g/L Fe^{3+} , 0,44 g/L Zn^{2+} , 0,24 g/L Cu^{2+} bileşenleri içerecek şekilde hazırlanan çözeltiden 100 mL eklendi üzerine 10 mL saf su steril payı olarak eklendi. Aynı şekilde beş çözelti daha hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler erlenlerde sterilizasyon amacı ile yaklaşık 20 dakika süre ile 120 °C sıcaklık da 15 atmosfer de bekletildi. Besiyeri için PDA (Pateto Dextro Agar) (15 g/L) ve biraz saf suda çözöldü ve hacim sterilizasyon payı ile birlikte 1100 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan bu çözelti petri kaplarına 2/3 dolacak şekilde paylaştırıldı. Steril ortamda saklandı. Petriye aşıl原因 *Aspergillus niger* etüv de 37 °C sıcaklıkta bir hafta bekletilerek üretildi, üreyen *Aspergillus niger* steril şekilde platin öze ile PDA ya dokunulmadan kazındı, üzerine 5 mL steril saf su eklendi, sıvı faza alınan mikroorganizma sıvı besiyerinin bulunduğu erlenlere aktarıldı. Erlenler 30 °C su banyosunda 200 devir/dakika ile 7 gün süre ile geliştirildi. Daha sonra geliştirilen erlenler otoklavda *Aspergillus niger*'in ölmesi için 20 dakika süre ile 120 °C sıcaklık da 15 atmosfer de bekletildi [121].

9.1.1. Biyokütlenin hazırlanışı

9.1. de sıvı fazda çoğaltılan ve öldürölen *Aspergillus niger*' in bulunduğu erlenlerin içinden biyokötle 45 µ' luk süzgeç kâğıdından süzölerek ayrıldı ve ayrılan biyokötle kurutularak daha sonraki çalışmalar için saklandı.

9.2. *Aspergillus niger*'ın İmmobilize İşlemi

Hazırlanan biyokütle (*Aspergillus niger*) bir behere alındı. Biyokütlenin immobilizasyonu için adsorban olarak selüloz asetat kullanıldı. Selüloz asetat 50 g ve biyokütleden 5 g alınarak yaklaşık 50 mL saf su içerisinde baget yardımıyla iyice karıştırıldı. Karıştırma işleminin ardından, ısıtıcı ile 50 °C' da karışımındaki su uzaklaşana kadar bekletildi. Bu işlemler bir kere daha tekrarlandı (litre). İmmobilize edilmiş biyokütle 60 °C etüvde 24 saat bekletildi. Sonraki işlemlerde kullanılmak üzere uygun ortamda muhafaza edildi.

9.3. Kolon Doldurma İşlemi

Ağır metallerin adsorpsiyonunun gerçekleştirilme işlemleri kolon kromatografisi kullanılarak yapıldı. Bu çalışmaya uygun olarak tasarlanmış 1 cm çapında ve yaklaşık 20 cm uzunluğunda cam kolonlar kullanıldı. İmmobilize edilmiş biyokütle kolona doldurulmadan önce kolona cam pamuğu konuldu. Sonra kolona 0,2 g immobilize edilmiş biyokütleden yerleştirildi ve iyice sıkıştırıldı. Adsorpsiyon işleminde akış hızı önemli olduğu ve çalışmaya ait bütün parametrelerde de aynı işlem tekrarlandı.

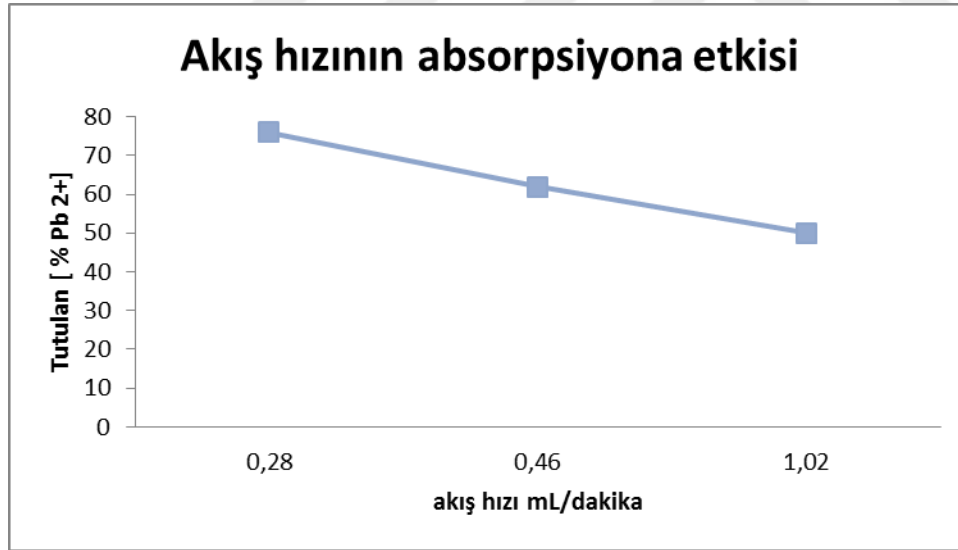
9.4. Metal Adsorpsiyon İşlemi

Metal adsorpsiyonu tayininin AAS (Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi) ile gerçekleştirilmesi tasarlandı. Çözeltilerin işlem öncesi ve sonrası adsorbanslarındaki azalma hesap edilerek adsorbe olan metal hesap edildi. Metalin adsorpsiyonu üzerine akış hızının etkisini incelemek üzere çalışmaya başlandı. 50 mL metal çözeltisi kolondan 0,2 mL/dakika hızla geçirildi.

10. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

10.1. Akış Hızının Etkisi

Farklı akış hızlarında kolondan geçirilen çözeltinin bioadsorbsiyonuna akış hızının etkisi incelendi. Akış hızındaki farklılıkla bioadsorblanan Pb (II) iyonunu konsantrasyon değişimi Şekil 10.1. de görülmektedir. En fazla Pb (II) iyonunun bioadsorblandığı akış hızı 0,28 mL/dakika dır. Akış hızındaki artışla Pb (II)' nin bioadsorbsiyonu belli bir değere kadar arttığı ve daha sonra azaldığı görüldü. Bunun nedeni hız belli bir değeri aştığında çözelti ve biokütle arasındaki etkileşim süresinin azalması olarak değerlendirildi [122]. Etkileşim süresindeki azalma hem immobilize edilen hem de immobilize edilmeyen çalışmalarda da gözlemlendi [123]. Şekil 10.1. deki akış hızının adsorpsiyona etkisindeki değerlere, yapılan 4 deneyden elde edilen sonuçların aritmetik ortalamasına göre oluşturulmuştur.

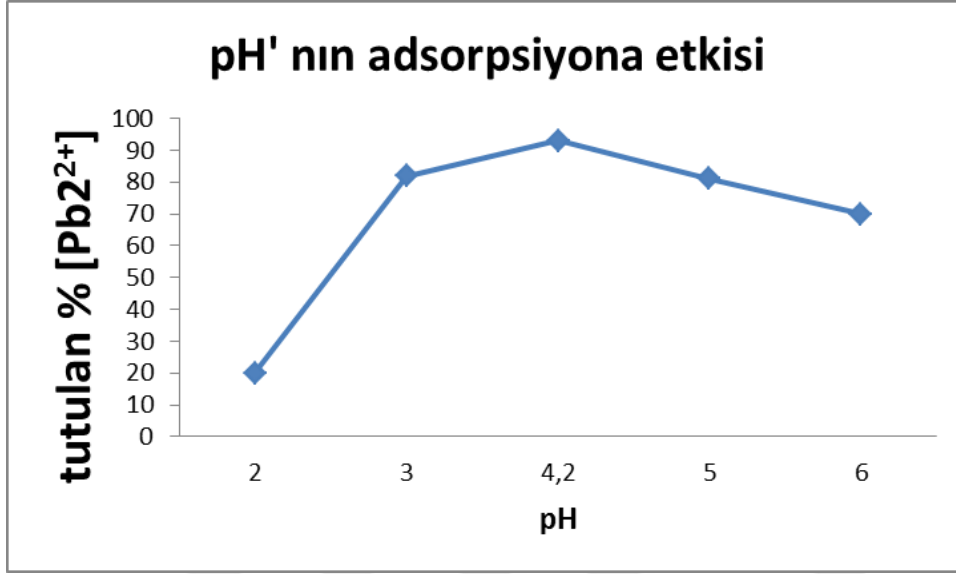


Şekil 10.1. Akış hızı ile bioadsorblanan Pb(II) iyonu değişimi.

10.2. pH Etkisi

Selüloz asetat üzerine immobilize edilen bioadsorban *Aspergillus niger*'ın Pb (II) iyonlarını tutması üzerine pH'nın etkisi araştırıldı. Başlangıç Pb (II) iyonu konsantrasyonu 100 mg/L' ye ayarlanarak pH değerleri 1 ila 7 arasındaki değerler 25 °C' da yapılan

deneylerde en iyi bioadsorblamanın pH 4,2' de gerçekleştiği belirlendi. pH 6' da Pb (II) iyonlarının çökmesinden dolayı bu değerin üstünde çalışılmadı. Şekil 10.2. de bioadsorblanan Pb (II) iyonun ile pH arasındaki değişim görülmektedir. Şekil 10.2. deki pH' nın adsorpsiyona etkisindeki değerlere, yapılan 3 deneyden elde edilen sonuçların aritmetik ortalamasına göre oluşturulmuştur.



Şekil 10.2. pH değeri ile bioadsorblanan Pb (II) iyonu değişimi.

İlk çalışmalarda da ağır metal adsorbsiyonu üzerine etki eden en önemli faktörün pH olduğuna işaret edilmiştir [124-127]. Metalin bioadsorbsiyonunu protonlanmış veya protonlanmamış fonksiyonel gruplara (amin, karboksil ve fosfat) ve hücre duvarının yüzeyine bağlıdır. Çözeltideki metalik iyonun formları ve hücre duvarının elektriksel yükü çözeltinin pH sına bağlıdır. Çünkü izoelektrik noktaya bağlı olarak hücre duvarının yükü değişir. Kullanılan biyokütleyle göre de bioadsorbsiyona pH' nın etkisi değişir [3].

10.3. İyonik Şiddet Etkisi

En uygun pH değeri 4,2 olarak belirlendikten sonra iyonik şiddet çalışmaları pH 4,2' de gerçekleştirildi. İyonik şiddet etkisi selüloz asetat üzerine 0,1 – 0,5 M NaCl ilave edilerek yapıldı. Bu değerler arasında iyonik şiddettin artışı ile biyoadsorbsiyonda bir değişim gözlenmedi.

10.4. Biyokütle Konsantrasyonunun Etkisi

Biyokütlenin Pb (II) iyonu biyoadsorbsiyonuna etkisi optimum pH ve sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerle incelendi. Biyokütle konsantrasyonu 0,025; 0,050 ve 0,15 g/L olan çözeltiler ile çalışıldı. Her üç değerde de % 100 biyoadsorbsiyon gerçekleştiği görüldü. Şekil 10.3. deki biyokütlenin adsorpsiyona etkisindeki değerlere, yapılan 3 deneyden elde edilen sonuçların aritmetik ortalamasına göre oluşturulmuştur.



Şekil 10.3. Biyokütle değeri ile bioadsorblanan Pb(II) iyonu değişimi.



11. SONUÇ VE ÖNERİLER

Endüstriyel atıklardan ağır metallerin uzaklaştırılması için fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yerine biyolojik moleküllerin kullanımı, alternatif ve oldukça etkili yöntemdir. Metal gideriminde biyolojik moleküllerin kullanıldığı uygulamalar arasında biyoadsorpsiyon yöntemi sulu ortamlardan metal iyonlarının biyokütle tarafından alınmasıdır.

Biyosorbent yüzeyinde tutulacak çözünmüş maddelerin biyokütle etrafını saran çözücü sıvı film içerisinden geçmesi gerekmektedir. Biyoadsorpsiyon şartlarının gerçekleştirilmesi için en uygun koşulların oluşması gerekmektedir.

Biyoadsorpsiyon yöntemi; metal iyonu türü, biyokütle türü ve miktarı, konsantrasyon, sıcaklık, çözelti pH'sı gibi fizikokimyasal faktörlerden etkilenmektedir.

Bundan sonraki çalışmalarda *Aspergillus niger* yerine başka mikroorganizmalar ayrıca destek katısı olarak kullanılan Selüloz Asetat yerine de başka destek katıları kullanılabilir.



KAYNAKLAR

1. İnternet: Yılmaz, F. (30 Temmuz 2008)._Sudaki Arsenik ve Kurşun. *Su Vakfı*. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.suvakfi.org.tr%2Fmakale.asp%3Fyazar%3DProf.%2520Dr.%2520Fevzi%2520YILMAZ%26id%3D1010%5D&date=2017-02-17>, Son Erişim Tarihi: 17.02.2017.
2. European Commission, (February, 2002). The Directorate-General for the Environment E3 Project, EC, ENV.E.3/ETU/2000/0058. *Heavy Metals in Waste, Final Report*. Danimarka.
3. Schuster, E., Dunn-Coleman, N., Frisvad, J.C. and Van Dijck P.W. M. (2002). On the safety of *Aspergillus niger*- a review. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 59, 426-435.
4. Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A.B., Cansaran-Duman, D. ve Aras, S. (2012). Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69(4), 235-253.
5. Özdemir, H.İ. (1981). *Genel Anorganik ve Teknik Kimya*. İstanbul: Matbaa Teknisyenleri Basımevi, 1-1046
6. İnternet: Ağır Metaller, (1999). *Food-Info*. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.food-info.net%2Ftr%2Fmetal%2Fintro.htm&date=2017-02-17>, Son Erişim Tarihi: 17.2.2017.
7. Nies, D.H. (1991). Microbial heavy-metal resistance. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 51, 730-750.
8. Ehrlich, H.L. (1997). Microbes and metals. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 48, 687-692.
9. Lester, J.N., Perry, R. and Dadd, A.H. (1979). The influence of heavy metals in a mixed population of sewage origin in the chemostat. *Water Research*, 13, 1055-1063.
10. Braam, F. and Klapwijk, A. (1981). Effect of copper on nitrification in activated sludge. *Water Research*, 5, 1093-1098.
11. Waara, K.O. (1992). Effects of copper, cadmium, lead and zinc on nitrate reduction in a synthetic water medium and lake water from Northern Sweeden. *Water Research*, 26, 355-364.
12. Ajmal, M., Ahmad, A. and Nomani, A.A. (1982). Microbial uptake of cadmium and its effects on the biochemical oxygen demand. *Water Research*, 16, 1611-1614.
13. Ajmal, M., Ahmad, A. and Nomani, A.A. (1983). Influence of toxic metals on the repression of carbonaceous oxygen demand. *Water Research*, 17, 799-802.
14. Madoni, P., Davoli, D., Gorbi, G. and Vescoli, L. (1996). Toxic effects of heavy metals on the activated sludge. Protozoan community. *Water Research*, 30, 135-141.

15. Dilek, F.B. and Yetiş, U. (1992). Effects of heavy metals on activated sludge process. *Water Science and Technology*, 26, 801-813.
16. Imai, A. and Gloyna, E.F. (1990). Effects of pH and oxidation state of chromium on the behaviour of chromium on activated sludge process. *Water Research*, 24, 1143-1150.
17. Surittanonta, S. and Sherrad, J.H. (1981). Activated sludge nickel toxicity studies. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 53, 1314-1322.
18. Bigersson, B., Sterner, O. and Zimerson, E. (1988). *Chemie und gesundheit, Eine Verstandliche einführung in die toxikologie*. Germany: Verlagsgesellschaft.
19. Duffus, J.H. and Worth, H.G.J. (1996). *Fundamental toxicology for chemists*. UK: Royal Society of Chemistry Information Services.
20. Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S. (2004). Metallerin Çevresel Etkileri, *I. TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi*, 136, 47-53.
21. Horsfall, M.J. and Spiff, A.I. (2005). Effects of temperature on the sorption of Pb^{+2} and Cd^{+2} from aqueous solution by *Caladium bicolor* (Wild Cocoyam) biomass. *Electronic Journal of Biotechnology*, 8, 143–150.
22. Boşgelmez, A., Boşgelmez, İ. İ., Savaşçı, S. ve Paslı, N. (2001). *Ekoloji-II, Toprak* (Altıncı Baskı). Ankara: İsvak Yayınevi, 460-707.
23. Burtis, C.A. and Ashwood, R.E. (2002). *Fundamentals Of Clinical Chemistry, Environment Protection & Heritage Council* (Five Edition). Ann Arbor: Michigan University, 652-659.
24. DüNDAR, Y. ve ASLAN, R. (2005, Mayıs) .Yaşamı Kuşatan Ağır Metal Kurşunun Etkileri. Afyon Kocatepe Üniversitesi Veteriner Fakültesi, *Kocatepe Tıp Dergisi*, 6, 1-5.
25. İnternet: Lead. *Wikipedia*. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fen.wikipedia.org%2Fwiki%2FLead&date=2017-02-17>, Son Erişim Tarihi: 17.0.2017.
26. İnternet: Chemical properties of lead - Health effects of lead - Environmental effects of lead. *Lenntech*. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.lenntech.com%2FPeriodic-chart-elements%2FPb-en.htm+&date=2017-02-17>, Son Erişim Tarihi: 17.02.2017.
27. Kabata-Pendias, A. and Mukherjee, A.B. (2007). *Trace Elements from Soil to Human*. New York: Springer Berlin, Heidelberg, 1-519.
28. Environmental Protection Agency, (December, 1979). Development Document for Effluent Guidelines and Standards for the Paint Formulating, EPA, 440/1-79/049-b. Water and Hazardous Materials, Final Report. *Washington*.
29. Şengül, F. (1989). *Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması*. İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi Yayınları, 1-476.

30. Gündüz, T. (1994). *Çevre Sorunları*. Ankara: Bilge Yayıncılık, 130-148.
31. İnternet: Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, (2001). Metal Madenler Alt Komisyon Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu; MÖİK. Ankara. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.kalkinma.gov.tr%2FLists%2Fzel%2520htisas%2520Komisyonu%2520Raporlar%2FAttachments%2F120%2Foik638.pdf+&date=2017-02-17>, Son Erişim Tarihi: 17.02.2017.
32. İnternet: WHO (World Health Organization), International Programme on Chemical Safety, (1995). Inorganic Lead, Environmental Health Criteria; IPCS, 165. Geneva. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.inchem.org%2Fdocuments%2Fehc%2Fehc%2Fehc165.htm+&date=2017-02-17>, Son Erişim Tarihi: 17.02.2017.
33. Wigle, D.T. (2003). *Child Health and The Environment*. London: Oxford University Press.
34. İnternet: Lead. Furniture Plans Dresser, (2006). URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.leadpoison.net%2Fgeneral%2Fhistory.htm&date=2017-02-17>, Son Erişim Tarihi: 17.02.2017.
35. Tamburlini, G., Von Ehrenstein, O. S. and Bertollini, R. (2002). European Environment and Health Committee; (EEHC), UN Protocol on Heavy Metals Final Report. *Denmark*, 1-225.
36. Karademir, M. ve Toker, C. (1998). Ankara'nın Bazı Kavşaklarında Yetişen Çim Bitkilerinde Egzoz Gazlarından Gelen Kurşun Birikimi. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 7(26), 9-12.
37. Yeşilyurt, C. ve Akcan, N. (2001). *Hava Kalitesi İzleme Metodolojileri ve Örneklem Kriterleri*. Ankara: Refik Saydam Hıfzıssıhha Merkezi Başkanlığı, 1-176.
38. Özmert, E.N. (2005). Erken Çocukluk Gelişiminin Desteklenmesi-II: Çevre. *Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Dergisi*, 48, 337-354.
39. Dirican, R. (1990). *Toplum Hekimliği Dersleri*. Ankara: Hatiboğlu Yayınevi.
40. Yeşilleyen, N. (1996). *İşyeri Hekimliği Ders Notları*. Ankara, İstanbul: Türk Tabipler Birliği Yayınları, 79-87.
41. Bertan, M. ve Güler, Ç. (1995). *Halk Sağlığı (Temel Bilgiler)*. Ankara: Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Yayınları, 270-273.
42. Yaşar, Ü. (2009). *Cersis Siliquastrum L. Subsp. Siliquastrum (Fabaceae)' un Ağır Metal Kirliliğinde Biomonitor Olarak Kullanımı*. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
43. Aksoy, A. ve Öztürk M.A. (1997). Nerium oleander (Laurier Rose) as a Biomonitor of Lead and Other Heavy Metal Pollution in Mediterranean Environments. *The Science of The Total Environment*, 205, 145-150.

44. Eroğlu, V. (2002). *Atık Suların Tasfiyesi*. İstanbul: Su Vakfı Yayınları.
45. Baruth, E.E. (2005). *Water Treatment Plant Desing*. New York: Mc Graw-Hill Education.
46. Wang, L.K., Hung, Y.T. and Shammass, N.K. (2005). *Physicachemical Treatment Processes*. New Jersey: Humana Press, Totowa.
47. Hermann, H.H., Hoffmann, E. and Odegaard, H. (1996). *Chemical Water and Wastewater Treatment IV*. Berlin: Springer.
48. Horan, N.J. (1990). *Biological Wastewater Treatment Systems*, England: Wiley-Blackwell, 1-320.
49. Duran, M., Demirer, G.N. (1997). *Su Arıtımında Temel İşlemler*, Ankara: TMMOB Çevre Mühendisleri Odası.
50. Woodberry, P., Stevens, G., Northcott K., Snape I. and Stark, S. (2007). Field trial of ion-exchange resin columns for removal of metal contaminants, Thala Valley Tip, Casey Station, Antarctica. *Cold Regions Science and Technology*, 48, 105-117.
51. Ferella, F., Prisciandaro, M., Michelis, I.D. and Veglio, F. (2007). Removal of Heavy Metals by Surfactant-Enhanced Ultrafiltration from Wastewaters. *Desalination*, 207, 125-133.
52. Humphrey, J. L. and Keller, G. E. (1997). *Separation Process Technology*. New York: Mc Graw Hill Education, 1-408.
53. Forster, C. F. (2003). *Wastewater Treatment and Technology*. London: Thomas Telford, 1-332.
54. Akar, T. and Tunali, S. (2006). Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb (II) and Cu (II) ions from an aqueous solution. *Bioresource Technology*, 97, 1780–1787.
55. Kapoor, A., Viraraghavan, T. and Cullimoreb, D.R. (1999). Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology*, 70, 95-104.
56. Gadd, G.M. (1990). Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. *Experientia*, 46, 834-839.
57. Kuyucak, N. and Volesky, B. (1988). Biosorbents for recovery of metal from industrial solutions. *Biotechnology Letters*, 10(2), 137-142.
58. Aydoğan, M.N. (1999). *Phanerochaete chrysosporium biyoması ile sulardan çinko (II)'un biyosorpsiyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
59. Veglio, F. and Beolchini, F. (1997). Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44, 301-316.

60. Macaskie, L.E. and Dean, A.C.R. (1989). Microbial metabolism, desolubilization and deposition of heavy metals; metal uptake by immobilized cells and application to the detoxification of liquid wastes. *Biotechnology Progress*, 12, 159–201.
61. Fourest, E. and Volesky, B. (1997). Alginate properties and heavy metal biosorption by seaweed biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 67, 215-226.
62. Hafez, N., Abdel-Razek, A.S. and Hafez, M.B. (1997). Accumulation of some heavy metals on *Flavus aspergillus*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 68, 19-22.
63. Kapoor, A., Viraraghavan, T. and Cullimoreb, D.R. (1999). Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology*, 70, 95-104.
64. Gadd, G.M. and White, C. (1989). Uptake and intracellular compartmentation of thorium in *Saccharomyces cerevisiae*. *Environmental Pollution*, 61(3), 187-197.
65. Veglio, F. and Beolchini, F. (1997). Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44, 301-316.
66. Sing, C. and Yu, J. (1998). Copper adsorption and Removal from water by living mycelium of white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Water Research*, 32(9), 2746-2752.
67. Aslan, S., Bozkurt, Z. and Tekeli, A.N. (2007). Removal of Cu (II), Ni (II), Cd (II) and Cr (VI) ions from aqueous solutions by biosorption processes. *Journal of Engineering and Natural Sciences (Sigma)*, 25 (2), 209-222.
68. İnternet: Fungi. *University of California Museum of Paleontology*. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.ucmp.berkeley.edu+&date=2017-02-19>, Son Erişim Tarihi: 17.02.2017.
69. Madigan, T.M., Martingo, J. M. and Parker, J. (1996). *Brock Biology of Microorganisms*. New Jersey: Prentice Hall, 1-1036.
70. Samson, R.A. and Pitt, J.I. (1990). *Modern concepts in Penicillium and Aspergillus classification*. New York: Plenum Press, 309-320.
71. Samson, R. A., Hoekstra, E.S., Frisvad, J.C. and Filtenborg, O. (1981). *Introduction to food-borne fungi*. Netherlands: Baarn, Centraalbureau voor Schimmelcultures, 1-247.
72. Kantarcıoğlu, A.S. ve Yücel, A. (2003). *Aspergillus* cinsi mantarlar ve invaziv aspergilloz: mikoloji, patogenezi, laboratuvar tanımı, antifungallere direnç ve duyarlılık deneyleri. *Cerrahpaşa Tıp Dergisi*, 34 (3), 140-157
73. Wong, B., Brauner, K.L., Tsai, R.R. and Jayasimhulu, K. (1989). Increased amounts of the *Aspergillus* metabolite D mannitol in tissue and serum of rats with experimental aspergillosis. *The Journal of Infectious Diseases*, 160, 95-103.
74. Holdom, M.D., Hay, R.J. and Hamilton, A.J. (1996). The Cu, Zn superoxide dismutases of *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus nidulans*, *Aspergillus*

- terreus*: purification and biochemical comparison with the *Aspergillus fumigatus*, Cu Zn dismutase. *Infection and Immunity*, 64, 3326-3332.
75. Denning, D.W. (1998). Invazive aspergillosis. *Clinical Infectious Diseases*, 26, 781-805.
 76. Latgé, J.P. (1999). *Aspergillus fumigatus* and Aspergillosis. *Clinical Microbiology Reviews*, 12(2), 310-350.
 77. İnternet: Biochemical Engineering. Answers. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.answers.com%2Ftopic%2Fbiochemical-engineering&date=2017-02-17>, Son Erişim Tarihi: 17.02.2017.
 78. İnternet: Mycotoxin. Answers. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.answer.com%2Ftopic%2Fmycotoxin++&date=2017-02-17>, Son Erişim Tarihi: 17.02.2017.
 79. Niessen, L. (2007). PCR-based diagnosis and quantification of mycotoxin producing fungi. *International Journal of Food Microbiology*, 119, 38–46
 80. İnternet: Mikotoksinler. Mikrobiyoloji. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.mikrobiyoloji.org+&date=2017-02-17>, Son Erişim Tarihi: 17.02.2017.
 81. İnternet: Fungi. Botany. (2006). URL: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fbotit.botany.wisc.edu%2Fto ms_fungi%2F%2C+&date=2017-02-17, Son Erişim Tarihi: 17.02.2017.
 82. İnternet: Aspergillus. Answers. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.answers.com%2Ftopic%2Fbiochemical-engineering&date=2017-02-17>, Son Erişim Tarihi: 17.02.2017.
 83. İnternet: Index Fungorum Has Moved. *Index Fungorum*. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.indexfungorum.org&date=2017-02-17>, Son Erişim Tarihi: 17.02.2017.
 84. Abarca, M. L., Accensi, F., Cano, J. and Cabanes, F. (2004). Taxonomy and Significance of Black *Aspergilli*. *Antonie van Leeuwenhoek*, 86, 33-49.
 85. Rapper K.B. and Fennell, D.I. (1965). *The Genus Aspergillus*. New York: Williams and Wilkins, 1-686.
 86. Al-Musallam, A. (1980). *Revision of The Black Aspergillus Species*. Ph.D. Thesis. University of Utrecht, Netherland.
 87. Samson, R.A. and Pitt, J.I. (2000). *Integration of Modern Taxonomic Methods for Penicillium and Aspergillus Classification*. Amsterdam: Harwood Academic Publishers, ISBN: 90-5823-159-3.
 88. Grassin, C. and Fauguenbergue, P. (1999). Enzymes, Fruit Juice Processing. In Bielecki S., Tramper J., Polak J., Elsevier, Vol 17. (Eds.), *Encyclopedia of Bioprocess Technology*. Amsterdam.

89. Berka, R.M., Dunn-Coleman, N.S. and Ward, M.A. (1992). Industrial Enzymes of *Aspergilli*. In: (Eds.), Bennett J. W., Ward M. A. *Aspergillus, Biology and Industrial Applications*. London: Butterworth-Heinemann.
90. Pariza, M.W. and Johnson, E.A. (2001). Evaluating The Safety of Microbial Enzyme Preparations Used in Food Processing: Update for a New Century. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 33, 173-186.
91. Aktaş D. (2004). *Sığır Karbonik Anhidraz Enziminin Alginat Üzerine İmmobilizasyon Koşullarının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.
92. Chibata, I. (1978). *Immobilized Enzymes, Research and Development*, Tokyo: Kodansha, Halsted Press Book, 1-292.
93. Tanaka, A. and Kawamoto, T. (1999). Cell And Enzyme Immobilization. In: Demain A. L. And Davies J. E. (Eds.), *Manual Of Industrial Microbiology And Biotechnology*. Washington: American Society For Microbiology, 1-830.
94. Nelson, J. M. and Griffin, E. G. (1916). Adsorption Of Invertase. *Journal of the Chemical Society*, 38, 1109-1115.
95. Chibata, I., Tosa, T., Sato, T., Mori, T. and Mauto, Y. (1972, March). *Preparation And Industrial Application Of Immobilized Aminoacylases*. Fermentation Technology Today: Proceeding of the IVth International Fermentation Symposium, Japan, 383-389.
96. Navarro, J. M. and Durand, G. (1977, December). Modification Of Yeast Metabolism By Immobilization Ontoporous Glass. *European Journal Applied Microbiology And Biotechnology*, 4, 243-254.
97. Messing, R., Opperman, R. A. and Kolot, F. B. (1979, August). *Pore Dimensions For Accumulating Biomass, In Immobilized Microbial Cells*. American Chemical Society Symposium, Washington, 106, 13-28.
98. Telefoncu, A. (1997). *Enzimoloji Lisans Üstü Yaz Okulu Notları*, İzmir: Ege Üniversitesi, 193-248.
99. Mitz, M. A. (1956). New Insoluble Active Derivative Of An Enzyme As A Model For Study Of Cellular Metabolism. *Science*, 123, 1076-1077.
100. Flor, P. Q. and Hayashida, S. (1983). Continuous Production Of High-Glucose Syrup By Chitin-Immobilized Amylase. *Biotechnol. Bioengineering*, 25 (8), 1973-1980.
101. Kourkoutas, Y., Bekatorou, A., Banat, I. M., Marchant, R. and Koutinas, A. A. (2004). Immobilization Technologies And Support Materials Suitable In Alcohol Beverages Production: A Review. *Food Microbiology*, 21, 377-397.
102. Karel, S. F., Libicki, S. B. and Robertson, C. R. (1985). The Immobilization of Whole Cells-Engineering Principles. *Chemical Engineering Science*, 40, 1321-1354.

103. Tanaka, H., Irie, S. and Ochi, H. (1989). A Novel Immobilization Method For Prevention Of Cell Leakage From Gel Matrix. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 68, 216-219.
104. Jin, Y. L. and Speers, R. A. (1998). Flocculation Of *Saccharomyces Cerevisiae*. *Food Research International*, 31, 421-440.
105. Chibata, I., Tosa, T. and Sato, T. (1974). Immobilized Aspartase - Containing Microbial Cells: Preparation And Enzymatic Properties. *Applied Microbiology*. May: 27(5), 878-885.
106. Lebeau, T., Jouenne, T., and Junter G. A. (1998). Diffusion Of Sugars And Alcohols Through Composite Membrane Structures Immobilising Viable Yeast Cells. *Enzyme and Microbial Thecnogly*, 22, 434-438.
107. Gryta, M. (2002). The Assessment Of Microorganism Growth In The Membrane Distillation System. *Desalination*, 142, 79-88.
108. İnternet: Selüloz Asetat. *Uygulama*. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.mesutbanazili.com%2Fapp%2Fkullanici-dosyalari%2FASETAT.pdf&date=2017-02-17>, Son Erişim Tarihi: 17.02.2017.
109. Akpor, O.B., Ohiobor, G.O. and Olaolu, T.D. (2014). Heavy metal pollutants in wastewater effluents: Sources, effects and remediation. *Advances in Bioscience and Bioengineering*, 2(4), 37-43.
110. Chatterjee, A. and Abraham, J. (2016). Biosorption of Copper using *Oryza sativa* and *Aspergillus oryzae*. *Research Journal Pharmacy and Technology* 9(6), 674-670.
111. Bozanta, E. ve Ökmen, G. (2011). Biyosorpsiyon ve Mikroorganizmalar. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 4 (2), 69-77.
112. Özcan, A.S. (2010). Doğal Bentonitin Karakterizasyonu ve Kurşun (II) İyonlarını Adsorpsiyon Yeteneği. *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12(2), 85-97.
113. Din, M. İ. ve Mirza, M.L. (2014). Etkili ve çevre dostu bir biyoabsorban olan *Saccharum bengalense*'nin Cu (II) iyonlarının biyoadsorbsiyonu. *Türk Biyokimya Dergisi*, 39(4), 455-462.
114. Demiroğlu, A. (2010). *Basil Türü Bazı Mikroorganizmalar Üzerine Ağır Metallerin Biyosorpsiyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
115. Ozdemir, G., Ozturk, T., Ceyhan, N., Isler, R. and Cosar T. (2003). Heavy Metal biosorption by biomass of *Ochrobactrum andropi* producing exopolisaccharide in activated sludge. *Bioresource Technology*, 90, 71-74.
116. Ertit Taştan, B. (2008). *Atık Sulardan Bakır (II), Nikel (II), Krom (II) ve Reaktif Boyar Madde Gideriminde Aspergillus sp. Kullanımı*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- 117.Çabuk, A. (2001). *Sıkıştırılmış Yatak Biyoreaktörüne İmmobilize Bakterital Biyokütle Kullanılarak Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- 118.Baytak, S. (2003). *Mn(II), Co(II), Fe(II) ve Cr(II) İyonlarının Mikroorganizma Tutturulmuş Amberlit XAD-4 Kullanılarak Katı Faz Özütleme Tekniği İle Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi İle Tayini*.Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- 119.Şahan, T. (2008). *Atık Sularda Bulunan Bazı Ağır Metallerin Biyosorpsiyon İle Uzaklaştırılması ve Biyosorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu*. Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- 120.Filiz, E. (2007). *Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- 121.Çevrimli, B. S. (2000). *Mikroorganizma (Aspergillus niger) İle Sitrik Asit Üretimi Üzerine Toksik Kimyasal Maddelerin Etkileri*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- 122.Khattar, J.I.S., Sarma, T.A. and Singh, D.P. (1999). Removal of chromium ions by immobilized cells og the cyanobacterium Anacystis nidulans in a continuous flow bioreactor. *Enzyme and Microbial Thecnogly*, 25, 564-568.
- 123.Robinson, P.K. and Wilkinson, S.C. (1994). Removal of aqueous mercury and phosphate by seletrapped chlorella in packedbed reaktors. *Enzyme and Microbial Thecnogly*, 8, 227-232.
- 124.Tunalı, S., Çabuk, A. and Akar, T. (2006). Removal of lead and copper ions from soil. *Chemical Engineering Journal*, 115, 203-211.
- 125.Şahin, Y. and Öztürk, A. (2005). Biosorbtion of chromium (IV) ions from aqueous solution by the bacterium thuringiensis. *Process Biochemistry*, 40, 1895-1901.
- 126.Tüzün, I., Bayramoğlu, G., Yalçın, E., Başaran, G., Çelik, G. and Arıca, M.Y. (2005). Equilibrium and Kietic Studies on Biosorbtion of Hg(II) ,Cd(II) andPb(II) ions ontomiroagle Chlamy domanas reinhardttr. *Journal of Environmental Management*, 77, 85-92.
- 127.Ucum, H., Aksakal, O. and Yıldız, E. (2009). Cu(II) and Zn(II) bioadsorption on Pinus sylvestrisl. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1040-1045.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖZCAN, Fatih Ahmet
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 30.12.1984, Elazığ
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0533 625 73 47
e-mail : ffaattiihh_ozcan@hotmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü	2017
Lisans	Atatürk Üniversitesi Müh. Fak. Çev. Müh.	2008
Lise	Malatya Fatih Lisesi	2001

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2009-	Ankara Büyükşehir Belediyesi	Çevre Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce



GAZİ GELECEKTİR...