

Su Ürünleri Dergisi J.Fish.Aquat.Sci.	Cilt No.18/1 Vol.18/1	Özel Sayı Suppl.	173 - 182 173 - 182	İzmir – Bornova 2001 İzmir – Bornova 2001
--	--------------------------	---------------------	------------------------	--

Mikroalglerin Cu ve Cd Sorpsiyon ve Desorpsiyonu

Aynur Gül Karahan¹ Fatma Gürbüz² Hüseyin Tunçmen³

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye.

²Süleyman Demirel Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, Isparta, Türkiye.

³Süleyman Demirel Üniversitesi, Temel ve Uygulamalı Bilimler Araştırma Merkezi, Isparta, Türkiye.

Abstract : *Sorption and Desorption of Cu And Cd By Microalgae.* Biosorption, the metabolism-independent binding of heavy metals to non-living cells, has been explored for its potential in removing toxic metals from aqueous solution. It is occurs to be alternative conventional processes in removing toxic metals such as chemical precipitation and ion exchange processes. For the aim of biosorption processes, algae, bacteria, fungi and yeasts have been extensively studied. Of the microorganisms studied, algae are increasingly gaining importance in this field., Particularly marine algae are a very rich resource in the marine and oceanic environment, relatively cheap to process and able to accumulate high metal content.

In this study, the sorption/desorption of toxic heavy metals such as Cu and Cd by two species of microalgae, *Chlorella* sp. and *Scenedesmus obliquus*, were studied. It was used modified SAG medium for growing *Scenedesmus obliquus* and Erdschreiber medium for *Chlorella* sp. The isolated biomass was washed with HCl to remove adsorbed nutrient metals and dried. A constant amount of dried microalgae (0.05-0.1 g) was weighed into flasks containing 100 mL of heavy metal solutions, held at 100 ppm and at a constant pH to determine adsorption equilibrium period by taken known amounts of samples at certain intervals. The concentration of heavy metals were analysed by AAS. Experiments carried out in our laboratory showed *Chlorella* sp. is more efficient to adsorbe the heavy metals than *Scenedesmus obliquus*. The pH of the solutions was varied from 3.0 to 7.0 and the concentration of Cu and Cd were ranged from 0 to 500 ppm to study the effect of these on metal removal by algae was observed. Algae were treated with HNO₃ to determine the level of heavy meal ions which accumulated by algae. By doing this metal ion levels and their recovery were determined.

Key Words : biosorption, desorption, microalgae, copper, cadmium

Özet : Ağır metallerin cansız hücrelere metabolik reaksiyonlardan bağımsız olarak bağlanması anlamına gelen biyosorpsiyon sulu ortamlardan toksik metallerin uzaklaştırılması açısından önem taşımaktadır. Metallerin kimyasal çöktürme ve iyon değişimi işlemleri gibi geleneksel yöntemlerle uzaklaştırılmasına alternatif oluşturmaktadır. Biyosorpsiyonla metallerin uzaklaştırılması amacı ile algler, bakteriler, funguslar ve mayalar yaygın olarak incelenmektedir. İncelenen mikroorganizmalar arasında özellikle denize özgü algler; deniz ve okyanuslarda bol miktarda bulunmaları, işlemin nispeten ucuz olması ve yüksek düzeyde metal biriktirebilmeleri ile önem kazanmaktadır.

Bu çalışmada iki mikroalg *Chlorella* sp. ve *Scenedesmus obliquus*' un toksik ağır metaller Cu ve Cd' u sorpsiyon/desorpsiyonu incelenmiştir. *Chlorella* üretim ortamı olarak Erdschreiber ortamı, *Scenedesmus obliquus* için modifiye SAG ortamı kullanılmıştır. Besin ortamından kaynaklanan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması amacı ile algler 0.1 N HCl ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi için 100 mL 100 ppm ağır metal iyonu içeren sabit pH' lı ortama 0.05-0.1 g alg ilave edilmiş ve belirli karıştırma hızında, belirli zaman aralıkları ile örnek alınmıştır. Ağır metal iyonlarının miktarı AAS kullanılarak belirlenmiştir. Bu koşulda *Chlorella* sp. *Scenedesmus obliquus*' a kıyasla ağır metalleri daha iyi adsorbe etmiştir. Adsorpsiyona pH' nın etkisi pH 3-7 aralığında, ağır metal düzeyinin etkisi Cu ve Cd' un 0-500 ppm' lik miktarları ile incelenmiştir. Algler tarafından tutulan ağır metal iyonu düzeyinin belirlenmesinde mikroalgler HNO₃ ile muammele edilerek tutulan metal iyonları geri alınmış ve geri kazanım düzeyleri saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler : biyosorpsiyon, desorpsiyon, mikroalg, bakır, kadmiyum

Giriş

Endüstriyel yöntemlerde metallerin ve kimyasalların kullanımı bazı ekosistemlerin özellikle su kaynaklarının bozulmasına ve çevre kirliliğinin artmasına neden olmuştur (Veglio ve Beolchini 1997, Kratochvil ve Volesky 1998). Pek çok durumda ağır metallerin ve toksik substratların düzeyinin; çöktürme, iyon değişimi, elektrokimyasal yöntemler, buharlaştırma ve membran yöntemi gibi teknikler kullanılarak azaltılması mümkün olmakla birlikte maliyetin yüksek olması, verimin istenilen yeterlilikte elde edilememesi yönünden uygulamalar sınırlı kalmaktadır (Volesky ve diğ. 1993, da Costa ve diğ. 1996).

Biyosorpsiyon, ağır metallerin seyreltik solusyonlardan biyolojik materyallerle alınmasını amaçlayan yeni bir teknolojidir. Mikroorganizmalar, ağır

metal iyonlarını a) metal iyonlarının hücre duvarına enerji kullanılmaksızın bağlanması (biyosorpsiyon), b) metal iyonlarının enerji kullanılarak hücre içine alınması (biyoakümülyasyon) olmak üzere iki yöntemle biriktirebilme özelliğine sahiptir. Toksik metal iyonlarının uzaklaştırılması amacı ile canlı veya cansız biyokütle kullanılmaktadır. Canlı biyosorbent kullanılımasının dezavantajı materyalin; pH, sıcaklık ve kimyasal bileşiklere duyarlı olması ve yüksek metal konsantrasyonu içeren atık sulara uygun olmamasıdır. Cansız mikrobiyel biyokütle kullanılımasının pek çok uygulamada daha pratik olduğu belirlenmiştir (Karna ve diğ. 1999). Cansız biyokütle kullanılarak metallerin alınması son yıllarda çok yaygın şekilde uygulama alanı bulmuştur (Kratochvil ve Volesky 1998). Yüksek metal bağlama kapasitelerinden dolayı bakteriler, mayalar, küfler, tatlı su algleri ve deniz alglerinin cansız biyokütle formları biyosorbent olarak

Mikroalglerin Cu ve Cd Sorpsiyon ve Desorpsiyonu

kullanılmaktadır. Bu biyolojik materyaller ağır metal adsorpsiyonu açısından seçicidir (Prakasham ve diğ. 1999). Yapılan çeşitli çalışmalarda makro ve mikroalglerin ağır metal iyonlarını adsorpladığı belirlenmiştir. Farklı alg cins ve türlerinin biyosorpsiyon yöntemi ile bakır ve kadmiyumu endüstriyel atık sularından giderebildiği gösterilmiştir (Zhou ve diğ. 1998).

Bu çalışmada, biyosorpsiyon denemelerinde kullanılmak üzere mikroalgler, *Scenedesmus obliquus* ve *Chlorella* sp. seçilmiştir. Bu alg türleri, su kaynaklarından kolaylıkla elde edilebilmekte ve minimum maliyetle üretilebilmektedir. Bu çalışmanın amacı, mikroalglerin metal adsorplama mekanizması üzerine pH, ağır metal iyonu konsantrasyonu gibi değişkenlerin etkisini ve alglerin yeniden kullanım olanaklarını incelemektir.

Materyal ve Yöntem

Kimyasallar

Katyonik kirleticiler olarak analitik saflıkta bakır nitrat ve kadmiyum nitrat kullanılmıştır. Bakır ve kadmiyumun 1000 mg/L'lik stok çözeltileri hazırlanmıştır. Az miktarda $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1+1) HNO_3 ile çözümlenip, % 1'lik (v/v) HNO_3 ile 1 L ye tamamlanmıştır. Aynı işlemler $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ için tekrarlanmış, ancak çözücü olarak HCl kullanılmıştır. Kullanılan diğer kimyasallar da analitik saflıktadır.

Mikroalgler

Bu çalışmada kullanılan *S. obliquus* ve *Chlorella* sp. Süleyman Demirel Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi'nden sağlanmıştır. *Chlorella* üretim ortamı olarak Erdschreiber ortamı, *Scenedesmus*

obliquus için modifiye SAG ortamı hazırlanmıştır (Rippka 1988). Algler 3000 luks ışık şiddetinde, 16 saat aydınlık 8 saat karanlıkta bırakılarak üretilmiştir. Kültürler $22\pm 3^\circ\text{C}$ 'de filtre edilmiş hava ile havalandırılmıştır. Algler yaklaşık 15 günlük üretim periyodundan sonra 4°C 'ye soğutulmuş santrifüj (Sigma) kullanılarak 10000 rpm de 10 dakikada hasat edilmiştir. Besiyerinden kaynaklanan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması amacı ile 0.1 N HCl ile muamele edildikten sonra iki kez destile su ile yıkanmıştır. Her yıkama işleminden sonra hücreler, yukarıda verilen şartlarda santrifüjle ayrılmıştır. Son yıkama işleminden sonra çöktürülen biyokütle 55°C 'de 24 saatte kurutulmuş ve 200 μm boyutunda öğütülmüştür (Lau ve Wong 1998, Zhou ve diğ. 1998).

Adsorpsiyon desorpsiyon denemeleri

100 mg/L Cu ya da Cd içeren 100 mL lik solusyonlara 0.05-0.1 g alg katılarak metal iyonu adsorpsiyonunun en fazla olduğu süre belirlenmiştir. Bu amaçla 26 saat süren denene periyodunda belirli zamanlarda örnekler alınmış ve Cu ve Cd düzeyleri Perkin-Elmer AAnalyst 800 atomik aborsiyon spektrofotometere (AAS) hava-asetilen alevi kullanılarak belirlenmiştir. pH'nın metal adsorpsiyonuna etkisi 3.0-7.1 arasında değişen pH'lar denenerek saptanmıştır. Maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği optimum pH belirlendikten sonra 0-500 mg/L Cu veya Cd konsantrasyonlarında sorpsiyon izotermi hazırlanmıştır. Tüm işlemlerin yapılması sırasında etkili adsorpsiyonun sağlanması amacı ile çalkalama yapılmış, 0.45 μm gözenek çaplı filtreden süzülerek elde edilen filtrat zaman geçirmeden (AAS) analize alınmıştır. Her örnek AAS'ye 3 kez enjekte edilmiştir.

Mikroalglerin biriktirebildiği metal miktarı kontrol denemelerinde belirlenen miktarla biyokütle ile dengeye geldikten sonra çözeltide kalan miktar arasındaki farktır ve aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$Q = \frac{(C_0 - C_1)V}{M}$$

Formülde C_0 (mg/L) ve C_1 (mg/L) biyokütlede bulunması ve bulunmaması durumunda denge halindeki çözünmüş metal konsantrasyonlarıdır. V (L) çözeltinin hacmi, M (g) biyokütlenin kütlesi ve Q (mg/g) adsorbe edilen metal miktarıdır.

Biosorpsiyon işlemini takiben alg biyokütlesinden metallerin geri kazanımını doğrulamak amacı ile biyokütlenin metal içeriği incelenmiştir. Ekstraksiyon için biyokütle filtre kağıdı üzerinde toplanmış, 50°C'de kurutulmuş ve % 65'lik HNO₃ ile muamele edilmiştir. Elde edilen çözelti buharlaştırılmış ve kalıntı, 0.10 N HCl ile muamele edilerek hazırlanan çözeltide ağır metal düzeyleri alev AAS'de belirlenmiştir. Seçilmiş örneklerde işlemler 3 kez tekrarlanmıştır (Zhou ve diğ. 1998).

Cu desorpsiyonu

Adsorpsiyonu tamamlamış algler filtre kağıdından süzülerek, pelet 0.11 N HCl ile 10 kez yıkanmış ve süzülmüştür. Elde edilen peletteki Cu miktarları AAS'de belirlendikten sonra 1 gece boyunca 100 mL saf suda bekletilmiş alglerin Cu içeriğine bakılmıştır. Asitle yıkama ve saf suda bekletme işlemleri 2 kez tekrarlanmıştır.

Bulgular ve Tartışma

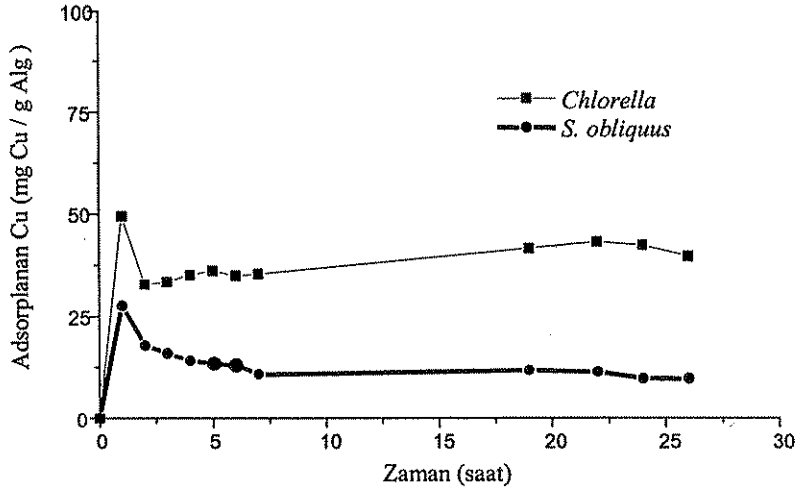
Metal adsorpsiyonunun kinetiği

Sorpsiyonun dengeye ulaşması için gerekli zamanın belirlenmesi amacı ile 26 saat süreli bir periyotta belirli aralıklarla örnek alınarak sorpsiyon denemesi gerçekleştirilmiştir. Örnekler filtre edilmiş ve filtratlarda metal konsantrasyonu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 1'de verilmiştir.

Alglerin Cu alımları iki fazlı bulunmuştur. 1 saat sürdüğü belirlenen ilk faz oldukça hızlıdır. Bu süre içinde *Chlorella*'nın toplam Cu alımının yaklaşık % 90' ı, *S. obliquus*' un ise toplam Cu alımının yaklaşık % 47' si gerçekleşmiştir. *S. obliquus* içeren örneklerde 2. ve 3. saatlerde desorpsiyon meydana geldiği, 24. saatte ise Cu adsorpsiyonunun başlangıçtaki kadar yüksek olmadığı belirlenmiştir. İkinci faz ise daha yavaştır. Algler Cu ve Cd için benzer kinetik davranış göstermiştir. Benzer iki fazlı davranış *Stichococcus bacillaris*, *Chlorella salina*, *Ascophyllum nodosum* ve *Spirulina platensis*' in Cu, Cd, Co, Zn ve Mn adsorplamasında da gözlenmiştir (Skowronski 1986, Kuyucak ve Volesky 1989, Garnham ve diğ. 1992, Zhou ve diğ. 1998). Daha hızlı olan ilk fazda metal iyonları iyon değişimi yoluyla hücre yüzeyine adsorplanmaktadır (Zhou ve diğ. 1998, Prakasham ve diğ. 1999). Daha yavaş olan ikinci fazda ise hücre kalıntılarının difüzyon yoluyla metal iyonlarını alımı gerçekleşmektedir (Kuyucak ve Volesky 1990). Biyosorpsiyonda birden fazla sorpsiyon mekanizması etkili olmaktadır.

Elde edilen bulgular ışığında gerçekleştirilen diğer denemelerde 24 saatlik deneme süresi kullanılmıştır.

Mikroalglerin Cu ve Cd Sorpsiyon ve Desorpsiyonu

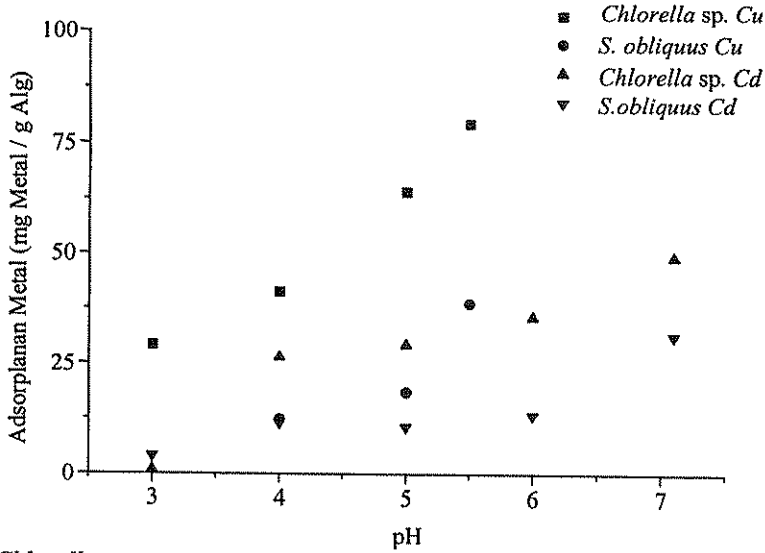


Şekil 1. *Chlorella* sp. ve *Scenedesmus obliquus*' un başlangıç metal konsantrasyonu 100 mg/L ve pH 5.0' de adsorpladığı Cu miktarlarının zamanla ilişkisi.

Cu ve Cd adsorpsiyonunda optimum pH

Metal içeren sular ve atık sularda pH farklılık gösterdiğinden mikroalglerin metal sorpsiyonunda pH'nın etkisini incelemek üzere farklı pH'lardaki çözeltiler kullanılmıştır. Her iki alg için de Cu adsorpsiyonu açısından optimum pH 5.5 olarak belirlenmiştir. *Chlorella* sp. pH 5.5' de başlangıç konsantrasyonu 100

mg/L olan çözeltide 79 mg/L Cu adsorbe etmiştir. *S. obliquus* ise aynı pH' da 38.6 mg/L Cu adsorplamıştır. Cd' un en fazla adsorplandığı pH' nın ise 7.1 olduğu saptanmıştır. Bu pH'da *Chlorella* 49 mg/L, *S. obliquus* 31 mg/L Cd' u çözeltiden almıştır. *Chlorella* sp. *S. obliquus*' a göre her iki metal iyonunu daha fazla adsorplamakla birlikte bulgular *Chlorella* sp.' nin Cu alımında daha etkili olduğunu göstermiştir (Şekil 2).



Şekil 2. *Chlorella* sp. ve *Scenedesmus obliquus* 'un başlangıç metal konsantrasyonu 100 mg/L olduğunda adsorpladığı Cu ve Cd miktarları üzerine pH' nın etkisi.

Zhou ve diğ. (1998) pH 3.0'den 5.0' e doğru arttıkça alglerin Cu alımının arttığını belirlemiştir. Makroalgler *Laminaria japonica* ve *Sargassum kjellmanianum*' un Cu ve Cd adsorpsiyonunda optimum pH'sı 4.0-5.0 arasında bulunmuştur.

Denizel bir makrofit türü olan *Cymadocea nodosa*' nın pH 3.0' de Cu biyosorpsiyonu oldukça düşük düzeyde gerçekleşmiştir. Yüksek pH değerleri de benzer adsorpsiyon davranışına neden olmakla birlikte optimum pH 4.5 olarak

bulunmuştur. Cu çözeltisi pH 5.3' de Cu^{+2} ve $(CuOH)^+$ formunda bulunmaktadır. Çözeltideki $(CuOH)^+$ daha büyük boyutlarda olduğundan adsorpsiyonu zorlaşmakta ve biyosorpsiyon kapasitesinde azalış meydana gelmektedir (Sánchez ve diğ. 1999).

Yeşil alg *Schizomeris leibleinii*'nin en fazla Cd adsorpsiyonu gerçekleştirdiği pH 5.0 olarak belirlenmiştir (Özer ve diğ. 1999). Ancak *Spirulina platensis*' in Cd alımında optimum pH 6.7' dir ve pH'nın

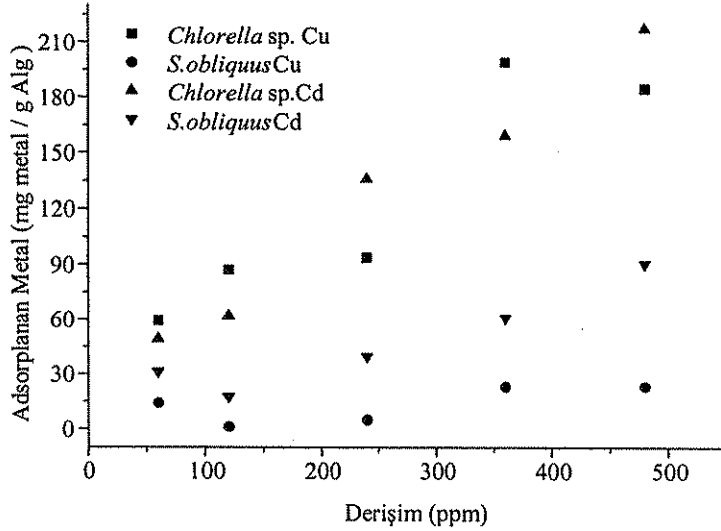
Mikroalglerin Cu ve Cd Sorpsiyon ve Desorpsiyonu

8.6'ya doğru artması Q değerinde azalışa sebep olmuştur (Zhou ve diğ. 1998).

Başlangıç metal iyonu konsantrasyonlarının biyosorpsiyon üzerine etkisi

Cu ve Cd çözeltileri 60'dan 480 mg/L'ye kadar değişen başlangıç konsantrasyonlarında, optimum pH' da 150 rpm hızla karıştırılarak 24 saat biyosorpsiyona bırakılmıştır. Şekil 3'de

her iki algin Cu ve Cd adsorpsiyon kapasitesi başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun fonksiyonu olarak verilmiştir. Metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonlarındaki artışa bağlı olarak adsorpsiyon miktarları da önemli ölçüde artmıştır. Daha düşük başlangıç konsantrasyonlarında (60-120 mg/L) metal iyonlarının daha etkili uzaklaştırıldığı belirlenirken, daha yüksek konsantrasyonlarda (240-480 mg/L) Cu ve Cd alımı azalmıştır (Çizelge 1).



Şekil 3. Başlangıç konsantrasyonunun metal iyonu alımı üzerine etkisi

Çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon oranında azalış meydana gelmiştir. *Chlorella* sp.'nin başlangıçta (60 mg/L) yaklaşık % 99 olan adsorpsiyon düzeyi 480 mg/L çözelti konsantrasyonunda % 38.75'e düşmüştür. Cd alımında ise konsantrasyona bağlı olarak bu değerler % 81.6 ve % 45 olarak belirlenmiştir. *S. obliquus* ise her iki metal

iyonunun adsorpsiyonunu yeterli düzeyde gerçekleştirememiştir. Metal iyonları biyosorpsiyonundaki bu azalış biyosorbentlerin seyreltik metal çözeltilerinde etkili olduğunu göstermektedir. Prakasham ve diğ. (1999) düşük metal iyonu konsantrasyonlarında alg biyokütlesine ait yüzeyin toplam metal iyonlarına oranı büyük olduğundan,

metal iyonlarının tamamının biyosorbente ileri sürmüştür. temas edebildiğini ve uzaklaştırıldığını

Tablo 1. Başlangıç metal iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon miktarları

Adsorpsiyon miktarları (mg/L)	Başlangıç metal iyonu konsantrasyonları (mg/L)				
	60	120	240	360	480
<i>Chlorella</i> sp. Cu	59.40	87.20	93.60	198.60	184.20
<i>S. obliquus</i> Cu	14.00	1.20	5.00	23.00	23.20
<i>Chlorella</i> sp. Cd	48.98	61.60	135.60	159.00	216.50
<i>S. obliquus</i> Cu	31.27	17.40	39.50	60.40	90.00

Cladophora crispata'nın Cd alımına başlangıç metal iyonu konsantrasyonlarının etkisini inceleyen bir çalışmada; konsantrasyonun 100 mg/L'ye kadar artmasının algin Cd adsorpsiyonunu artırdığı, ancak konsantrasyonun daha fazla artmasının adsorpsiyonda değişim yaratmadığı belirlenmiştir (Özer ve diğ. 1999a). Benzer bulgular *Schizomeris leibleinii*'nin Cd adsorpsiyonunda da elde edilmiştir (Özer ve diğ. 1999).

Bir mantar türü olan *Rhizopus arrhizus*'un Cr (VI) adsorpsiyonunun incelendiği çalışmada 50-150 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında Cr (VI) alımının arttığı, 150-300 mg/L konsantrasyonlarda ise azalma gösterdiği belirlenmiştir (Prakasham ve diğ. 1999).

Desorpsiyon

Biyosorpsiyon temeline dayanan işlemlerin endüstriyel uygulamalarla uyumu açısından alglerin rejenere edilebilmesi önem taşımaktadır. Bu amaçla kesikli sistemde gerçekleştirilen desorpsiyon denemesinde adsorbe edilen Cu, HCl ile muamele edilerek yaklaşık %

100 düzeyinde desorpsiyonla geri alınmıştır. Daha sonra yapılacak çalışmalarda kolon kullanımı yoluyla desorpsiyonda sürekliliğin sağlanmasına çalışılacaktır.

Sonuç

Chlorella sp.'nin cansız hücreleri Cu ve Cd iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili bulunmuştur. Metal iyonu sorpsiyonu çevredeki değişkenlerden etkilenmektedir. Adsorpsiyon düzeyi pH ile yakından ilişkili bulunmuştur. Cu alımı için optimum pH 5.5, Cd için ise 7.1 olarak belirlenmiştir. Metal iyonu konsantrasyonlarının düşük olması adsorpsiyonunun daha başarılı olması üzerinde önemli bir etkidir. Desorpsiyon denemeleri *Chlorella* sp.'nin tamamen rejenere olabildiğini göstermiştir. Bu tip biyosorbentlerin kolay bulunabilmesi, ucuz ve metal biriktirme kapasitelerinin yüksek olması ve tamamen rejenere edilebilmesi ağır metal iyonu içeren atık suların arıtılmasında önem kazanmalarını sağlamıştır. Bu tür biyosorbentler endüstriyel ve evsel kullanım için yüksek saflıktaki suların elde edilmesinde de kullanım kapasitesine sahiptir.

Mikroalglerin Cu ve Cd Sorpsiyon ve Desorpsiyonu

Kaynakça

- da Costa, A. C. A., L. M. S. Mesoquita, J. Tornovsky. 1996. Batch and continuous heavy metals biosorption by a brown seaweed from a zinc-producing plant: *Min. Engineer*, 9(8):811-824.
- Garnham, G. W., G. A. Good, G. M. Gaad. 1992. Accumulation of cobalt, zinc and manganese by the estaurine green microalga *Chlorella salima* immobilized in alginate microbeads. *Environ. Sci. Techn.* 26:1764-1770.
- Karna, R. R., L. Uma, G. Subramanian, P. M. Mohan. 1999. Biosorption of toxic metal ions by alkali-extracted biomass of a marine cyanobacterium, *Phormidium valderianum* BDU 30501. *World J. Microbiol. Biotech*, 15:729-732.
- Kratochvil, D. B. Volesky. 1998. Advances in the biosorption of heavy metals. *Tibtech*, 16:291-300.
- Lau, A., Y. Wong. 1998. Metal removal studied by a laboratory scale immobilized microalgal reactor. *J. Environ. Sci.* 10(3):474-478.
- Kuyucak, N., B. Volesky. 1990. Biosorption of heavy metals. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Kuyucak, N., B. Volesky. 1989. Accumulation of cobalt by marine alga. *Biotech. Bioengin.* 33:809-814.
- Sánchez, A., A. Ballester, M. L. Blázquez, F. González, J. Muñoz, A. Hammami. 1999. Biosorption of copper and zinc by *Cymodocea nodosa*. *FEMS Microbiol. Lett.* 23:527-536.
- Skowronski, T. 1986. Influence of some physico-chemical factors on cadmium uptake by green alga *Stichococcus bacillaris* *Appl. Microbiol. Biotech.* 24:423-425.
- Özer, A. D. Özer, H. İ. Ekiz. 1999. Application of Freundlich and Langmuir models to multistage purification process to remove heavy metal ions by using *Schizomeris leibleinii*. *Process Biochem.* 39:919-927.
- Özer, A., D. Özer, G. Dursun, S. Bulak. 1999a. Cadmium (II) adsorption on *Cladophora crispata* in batch stirred reactors in series. *Waste Managm.* 19:233-240.
- Prakasham, R. S., J. Sheno Merrie, R. Sheela, N. Saswath., S. V. Ramakrishna. 1999. Biosorption of chromium VI by free and immobilized *Rhizopus arrhizus*. *Environ. Pollution*, 104:421-427.
- Rippka, R. 1988. Isolation and purification of cyanobacteria. p. 3-85. In: *Methods in Enzimology*, Vol. 167, Academic Press Inc.

A. G. Karahan, F. Gürbüz, H. Tunçmen

- Veglio, F., F. Beolchini. 1997. Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44:301-316.
- Volesky, B., H. May, Z. R. Holon. 1993. Cadmium biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnol. Bioeng*, 41:826-829.
- Zhou, J. L., P. L. Huang, R. G. Lin. 1998. Sorption and desorption of Cu and Cd by macroalgae and microalgae. *Environ. Pollution*, 101:67-75.