

Su Ürünleri Dergisi J.Fish.Aquat.Sci.	Cilt No.18/1 Vol.18/1	Özel Sayı Suppl.	183 - 189 183 - 189	İzmir – Bornova 2001 İzmir – Bornova 2001
--	--------------------------	---------------------	------------------------	--

***Dunaliella viridis* Mikroalginde Bakır(II), Nikel(II) ve Krom(VI) Biyosorpsiyonu**

Gönül Dönmez¹ Zümriye Aksu²

¹ Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 06100, Beşevler, Ankara, Türkiye.

² Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06532, Beytepe, Ankara, Türkiye.

Abstract: *Biosorption of Copper(II), Nickel (II) and Chromium(VI) by Dunaliella viridis Microalga.* *Dunaliella viridis* microalga isolated from the mud and water samples taken from a hypersaline lake (Lake Tuz) in Turkey was used in this study. Copper(II), nickel (II) and chromium(VI) biosorption properties of *D. viridis* was investigated as a function of initial pH and initial metal ion concentration. Optimum biosorption pH values of copper(II), nickel (II) and chromium(VI) were determined as 5,0, 5,0 and 2,0 respectively. At this pH values, it was observed that metal ion uptake increased with increasing initial metal concentration up to approximately 300 mg/l for each metal ion and the alga had the highest adsorption capacity for copper(II) ions.

Key Words: *Dunaliella viridis*, Biosorption, Copper(II), Nickel (II), Chromium(VI)

Özet: Bu çalışmada Türkiye'deki Tuz Gölü'nden (Konya-Ankara) alınan çamur ve su örneklerinden izole edilen *Dunaliella viridis* mikroalg suşu kullanılmıştır. *D. viridis* biyosorbentine bakır(II), nikel(II) ve krom(VI) biyosorpsiyonu başlangıç pH'sı ve başlangıç metal iyon derişiminin fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Optimum biyosorpsiyon pH'sı bakır(II), nikel(II) ve krom(VI) için sırasıyla 5,0, 5,0 ve 2 olarak bulunmuştur. Bu pH değerlerinde herbir metal iyonu için, başlangıç derişiminin yaklaşık olarak 300 mg/l'ye kadar artmasıyla adsorplanan metal iyon konsantrasyonunun arttığı ve algin bakır(II) iyonlarını en yüksek kapasiteyle adsorpladığı gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: *Dunaliella viridis*, Biyosorpsiyon, Bakır(II), Nikel(II), Krom(VI)

Bu çalışma A. Ü. Araştırma Fonu (Proje No:95.05.03.08) tarafından desteklenmiştir.

Giriş

Hızlı sanayileşme sonucu kontrolsüz olarak akarsulara ve denizlere dökülen ağır metal kirliliği içeren atıksular, suda yaşayan ya da bu suyu kullanan canlılar için oldukça toksik, genellikle asidik karakterli sulardır. Bu sularda, krom, bakır, nikel, kurşun, demir, çinko, arsenik, civa ve kadmiyum gibi ağır metal iyonları kirliliğe sebep olmaktadır.

Krom(VI) kirliliği içeren atıksular insan ve çevre sağlığı için büyük bir tehlike oluşturmaktadır. Krom (VI) kalıcı, birikim yapan kirleticilerdendir. Sudaki canlıları çok az konsantrasyonlarda bile olumsuz yönde etkilemektedir. İnsan vücudunda ise özellikle akciğer dokularında birikip kanser oluşumuna sebep olmaktadır. Yüksek miktarda krom (VI) kirliliği, kimya, eczacılık, krom kaplama, boya, vernik, film, fotoğraf, galvanometri, elektrik, deri ve tekstil endüstrileri atıksularında bulunmaktadır (Patterson, 1977).

Az miktarda bakır(II) içeren atıksuların insan sağlığına zararlı olmadığı, ancak içme sularında istenmeyen bir tad oluşturduğu bilinmektedir. Bakır yüksek konsantrasyonda vücutta birikip karaciğerde tahribe de sebep olmaktadır. Bakır madenleri, bakır ve pirinç kaplama sanayii, bakır amonyum reyon fabrikaları, kağıt, petrol ve boya endüstrileri atıksuları bakır(II) kirliliği içeren ana kaynaklardır (Patterson, 1977).

Vücuda alınan düşük nikel(II) derişimleri insan sağlığını etkilemezken, yüksek derişimleri toksik etki yapmaktadır. Metal ve kaplama sanayii, dökümhaneler, motorlu araçlar, uçak ve boya sanayii atık suları nikel kirliliğinin potansiyel kaynaklarıdır. Nikel içeren atık suların arıtımı, nikel ve nikel alaşımlarının

çeşitliliğinden dolayı, diğer metallerin arıtılmasından daha zordur (Patterson, 1977).

Canlı hücrelerin çevrelerinden metal iyonlarını alarak hücre içinde biriktirmeleri bilinen bir özelliktir. Sularda yaşayan pek çok mikroorganizma türü de ağır metal iyonlarını hücreleri içinde biriktirebilmektedir. Ölü hücrelerin de yüzeylerindeki aktif merkezlerle yüzey adsorpsiyonu, kompleks ve şelat oluşumu ve yüzey çöktürme gibi mekanizmalarla ağır metal iyonlarını ortam pH'sına bağlı olarak adsorplama özelliği vardır. Bu tip bir adsorpsiyon biyosorpsiyon olarak adlandırılmaktadır (Holan ve Volesky, 1994; Sandau ve ark., 1996; Aksu, 1998).

Yeşil alglerin (Chlorophyta) yüksek kapasiteyle ağır metal iyonlarını adsorpladığı bilinmektedir (Wilde ve Benemann, 1993; Aksu ve Kutsal, 1990; Dönmez ve ark., 1999). Bu grupta yer alan *Dunaliella* türleri, tek hücreli, hücre duvarı olmayan, değişken şekilli, çift eşit flagellalı ve 1-5 M NaCl derişimlerinde gelişebilen halofil mikroalglerdir. Özellikle yüksek tuz derişimi içeren ortamlarda bazı türlerinin dominant olduğu bilinmektedir (Borowitzka ve Borowitzka, 1992). β -Karoten ve gliserol üretim özellikleriyle endüstriyel öneme de sahip olan bu mikroalglerin, biyosorbent olarak kullanım kapasiteleriyle ilgili herhangi bir bilgiye ulaşılamamıştır. *Dunaliella* türlerinin endüstriyel üretimleri sonucu atılan biyokütlenin değerlendirilebilmesi amacıyla planlanan bu çalışmada, Tuz Gülü'nden izole edilen *Dunaliella viridis* suşunun krom(VI), bakır(II) ve nikel(II) iyonlarını adsorplama özelliği araştırılmıştır.

Materyal ve Metod

Mikroalg kültürünün hazırlanması: Çalışmada, Tuz Gölü'nden alınan su örneklerinden izole edilip, morfolojik özellikleri ve pigmentasyonlarına göre teşhis edilen *D. viridis* suşu kullanılmıştır. *D. viridis* suşu sürekli ışık altında (1500 lüks), 20 ± 2 °C de %15 NaCl içeren ve pH'sı 7 ye ayarlanmış Johnson sıvı besiyerinde üretilmiştir (Borowitzka ve Borowitzka, 1992). Otuz günlük bir inkübasyon süresi sonunda kültürler santrifüjle sıvı besiyerinden ayrılıp, kuru ağırlıkları belirlendikten sonra, deneyler için hazırlanan metal çözeltilerinde 1 g/l olacak şekilde belirli derişimlerde saf su ile süspanse edilerek hazırlanmıştır.

Metal İyon Çözeltilerinin Hazırlanması: Belirli derişimlerde kullanılan metal iyon çözeltileri 1 er g/l metal iyonu içeren stok çözeltilerden seyreltilerek ve istenen pH değerlerine ayarlanarak hazırlanmıştır. Stok krom(VI) iyonu çözeltisi $K_2Cr_2O_7$ 'den, bakır(II) iyonu çözeltisi susuz $CuSO_4$ 'dan ve nikel(II) iyonu çözeltisi susuz $NiSO_4$ 'dan sulu asidik ortamlarda hazırlanarak +4 °C de saklanmıştır.

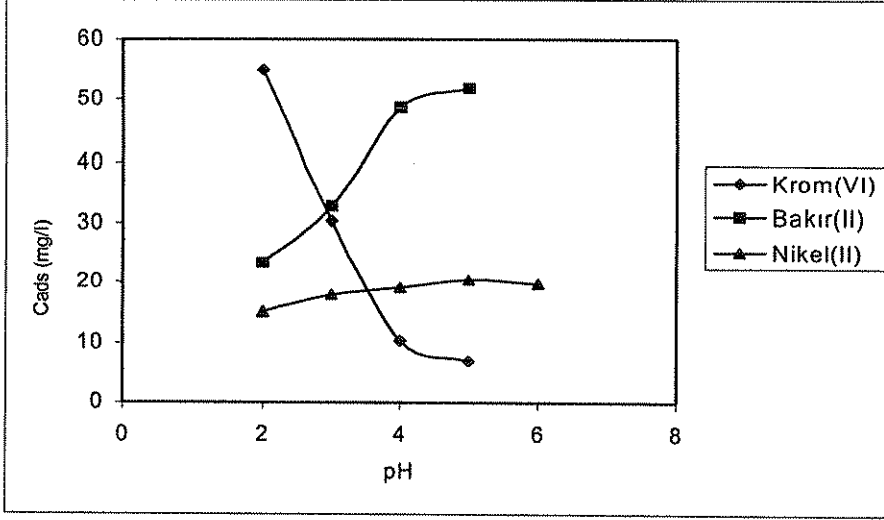
Biyosorpsiyon Deneyleri: Biyosorpsiyon denemeleri için 250 ml'lik erlenlerde 1 g/l mikroalg ve istenen pH ve derişimlerde metal iyonu içeren 100 ml'lik adsorpsiyon ortamları hazırlanmıştır. Denemeler 25 °C deki çalkalamalı su banyosunda (Nüve) 150 rpm'de gerçekleştirilmiştir. Algin metal iyonu çözeltisine eklendiği an t=0 anı olarak alınmıştır. Karıştırma anından

önce ve hemen sonra alınan ilk örnekler ve üç gün boyunca belirli aralıklarla alınan örnekler beş dakika içinde santrifüjlenmiş, sıvı kısım çözeltide adsorplanmadan kalan metal iyon derişiminin bulunması için ayrılmıştır.

Analiz yöntemleri: Adsorpsiyon ortamındaki serbest krom(VI) iyon derişimi, kromun difenil karbazitle yaptığı viyole renkli kompleks yardımıyla spektrofotometrik olarak 540nm'de, serbest bakır(II) ve nikel(II) iyon derişimleri de, bakır ve nikelin dietil ditiyokarbamatla yaptığı sarı renkli kompleks yardımıyla spektrofotometrik olarak 460 ve 330nm'de saptanmıştır (Snell ve Snell, 1959). Analiz sonuçları mg/l (Cads) olarak çözeltide adsorplanan metal iyon derişimi cinsinden bulunmuştur.

Bulgular

Başlangıç pH'sının etkisi: Başlangıç pH'sı 2.0-5.0 aralığında değiştirilerek krom(VI) iyonlarının *D. viridis* suşuna adsorpsiyonu incelendiğinde, pH azaldıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüş, pH2'de de maksimum adsorpsiyon elde edilmiştir. Başlangıç pH'sı bakır(II) iyonları için 2.0-5.0 ve nikel(II) iyonları için 2.0-6.0 aralığında değiştirilerek, bakır(II) ve nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonu incelendiğinde ise maksimum adsorpsiyon her iki metal iyonu için de pH 5'de elde edilmiştir(Şekil1). Bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonunda pH'nın 5'den büyük olduğu değerlerde ortamda bakır hidroksit şeklinde çökeltme olduğu için çalışılamamıştır.



Şekil 1. Başlangıç pH'sının dengede adsorplanan metal iyon miktarına (Cads) etkisi (Başlangıç metal iyon derişimi: Co: yaklaşık 100 mg/l ; T: 25 °C; Karıştırıcı hızı 150 rpm).

Başlangıç metal iyon derişiminin etkisi: Her bir metal iyonuna ait optimum pH değerinde farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde yapılan deneyler sonucu elde edilen dengede adsorplanan metal iyonu derişimleri ve verim değerleri Tablo 1'de gösterilmiştir. Denenen her üç metal iyonu için de artan metal iyon derişimiyle adsorplanan metal iyon

derişimlerinin arttığı gözlenmiştir. Üç metal iyonuna ait adsorpsiyon verimleri incelendiğinde ise metal iyon derişimi arttıkça verimin düştüğü belirlenmiştir. *D. viridis* suşunun krom(VI) ve bakır(II) iyonlarını nikel(II) iyonlarına oranla daha fazla adsorpladığı, en yüksek kapasitede adsorplanan metal iyonun ise bakır(II) olduğu saptanmıştır.

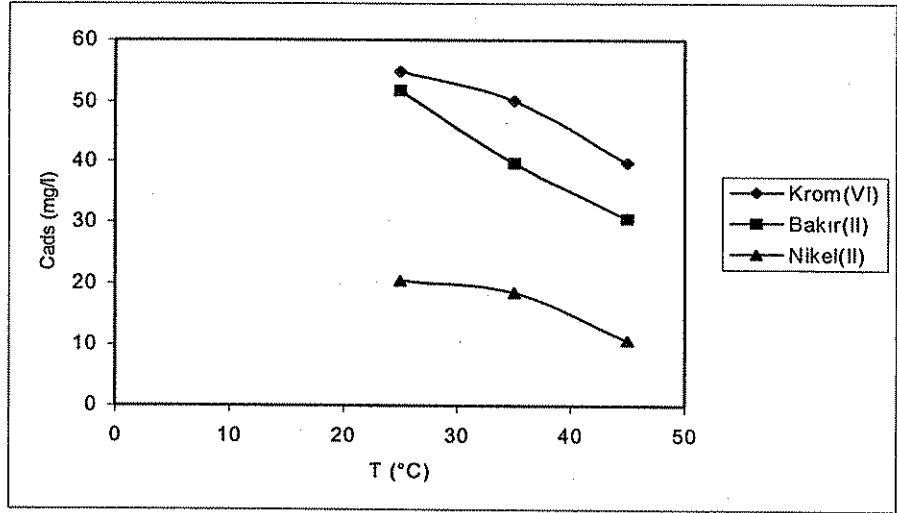
Tablo 1. Farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde (Co) elde edilen dengede adsorplanan metal iyon derişimleri (Cads) ve verim (%ads) değerleri (T: 25 °C; Karıştırıcı hızı 150 rpm).

Krom(VI)			Bakır(II)			Nikel(II)		
Co mg/l	Cads mg/l	% ads verimi	Co mg/l	Cads mg/l	% ads verimi	Co mg/l	Cads mg/l	% ads verimi
58,8	40,8	69,4	55,2	35,2	63,8	58,1	19,7	33,9
103,9	54,9	47,2	114,4	51,8	45,3	102,4	29,4	28,7
166,8	77,4	46,4	174,1	70,7	40,6	166,7	45,2	27,1
229,7	86,9	37,8	244,4	90,1	36,9	234,0	63,2	27,0
274,3	88,5	32,3	317,0	99,8	31,5	316,7	84,5	26,7
314,2	90,7	28,9	355,5	103,7	29,2	345,1	85,7	24,8

Dunaliella viridis Mikroalginde Bakır(II), Nikel(II) ve Krom(VI) Biyosorpsiyonu

Sıcaklığın etkisi: Sıcaklık pH kadar etkili olmamakla birlikte yine de adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Denenen üç metal iyonunun 25, 35 ve 45 °C'deki biyosorpsiyonun gösterildiği Şekil 2'de, tüm metal iyonları için sıcaklık artışının biyosorpsiyonu olumsuz yönde etkilediği görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda yüksek adsorpsiyon verimlerinin elde edilmesi, metal

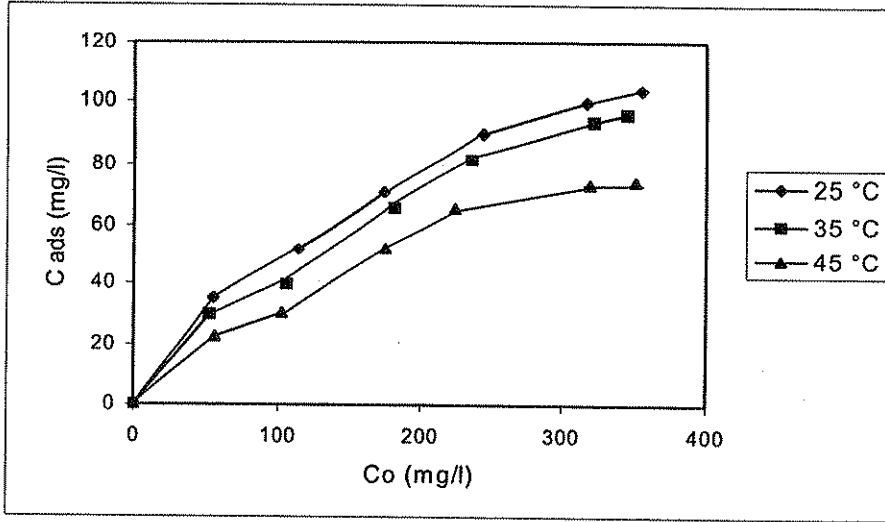
iyonlarının mikroalge adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Fiziksel adsorpsiyon tersinir bir olaydır. Bu adsorpsiyon türünde metal iyonu ile hücre yüzeyindeki bileşenler arasında zayıf bağlar mevcuttur. Sıcaklığın artışı ile bu bağlar kopar. Böylelikle geri yönlü adsorpsiyon, yani desorpsiyon hızı önem kazanır.



Şekil 2. Sıcaklığın (T) dengede adsorplanan metal iyon derişimine (Cads) etkisi (Başlangıç metal iyon derişimi:Co: yaklaşık 100 mg/l; pH: Her bir metal iyonu için saptanan optimum değer; Karıştırıcı hızı 150 rpm).

En yüksek kapasiteyle adsorplanan bakır(II) iyonları için farklı sıcaklıkların ve farklı başlangıç bakır(II) iyon derişiminin dengede adsorplanan metal iyon derişimine etkisi Şekil 3'de

gösterilmiştir. Düşük metal iyon derişimlerinde sıcaklığın etkisi daha az gözlenirken, yüksek derişimlerde bu etkinin oldukça önem kazandığı saptanmıştır.



Şekil 3 Bakır(II) iyon adsorpsiyonunda sıcaklığın farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde (Co) dengede adsorplanan metal iyon derişimine (Cads) etkisi (pH: Her bir metal iyonu için saptanan optimum değer; Karıştırıcı hızı 150 rpm)

Tartışma ve Sonuç

Klasik atık arıtım yöntemlerine alternatif bir yöntem olan biyosorpsiyonla, krom(VI) bakır(II) ve nikel(II) içeren atıksuların arıtımında *D. viridis* gibi halofil mikroalglerin başarıyla kullanılabilceği bu çalışma sonucu ortaya çıkmıştır. β -Karoten ve gliserol üretimi sonrası bir yan ürün olarak elde edilen *Dunaliella* biyokütlesinin, ağır metal iyonlarının gideriminde, uygun bir biyosorbent olarak değerlendirilebileceği sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmada elde edilen verilerden yararlanılarak, eğer atık suyun pH'sı, ağır metal iyon derişimi ve sıcaklığı çalışmada kullanılan değerlerde ise, bu mikroalgin biyosorbent olarak kullanımı önerilebilir. Biyosorpsiyon son zamanlarda dünyada pratik ve ekonomik bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Ülkemizdeki çevre kirliliğinin önlenmesinde de, ikinci bir kirliliğe sebep olan kimyasal yöntemlere alternatif bir yöntem olarak kullanımı ön görülmektedir.

Dunaliella viridis Mikroalginde Bakır(II), Nikel(II) ve Krom(VI) Biyosorpsiyonu

Kaynakça

- Aksu, Z., T. Kutsal. 1990. A Comparative study for biosorption characteristics of heavy metal ions with *C. vulgaris*. Environ Technol.11:979-987.
- Aksu, Z.1998. Biosorption of haevy metals by microalgae in batch and continuous systems, p. 37-53. In Y. S. Wong and N. F.Y. Tam (eds.), Algae for waste water treatment. Germany: Springer-Verlag and Landes Bioscience.
- Borowitzka, M. A., J. L. Borowitzka. 1992. Dunaliella, p.27-58. In M. A. Borowitzka and J. L. Borowitzka (eds.), Microalgal biotechnology. Cambridge University press.
- Dönmez, G.Ç., Z. Aksu, A. Öztürk, and T. Kutsal. 1999. A Comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. Process Biochemistry. 34:885-892.
- Holan, Z.R., B. Volesky. 1994. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. Biotechnol. Bioeng. 43:1001-1009.
- Patterson, J. W. 1977. Wastewater treatment technology. USA: Ann Arbor Science Publishers Inc.
- Sandau, E., P. Sandau, and O. Pulz. 1996. Heavy metal sorption by microalgae. Acta Biotechnologica. 16:227-235.
- Snell, F. D., C. T. Snell. 1959. Colorimetric methods of analysis. 3rd edition. Vol 2 Canada:D. Van Nostrand Company.
- Wilde, E. W., J. R. Benemann. 1993. Bioremoval of heavy metals by the use of microalgae. Biotech. Adv. 11:781-812.