

Ağır Metallerin Kirilenmiş Sedimentten Biyoliç Yöntemiyle Giderilmesinde Sulfur Konsantrasyonunun Etkisi

*Elif Duyuşen Güven¹, Görkem Akıncı²

Dokuz Eylül Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 35160, Buca, İzmir, Türkiye
*E mail: duyusen.kokulu@deu.edu.tr

Abstract: The Effect of Sulfur Concentration on Heavy Metals Bioleaching from Contaminated Sediments. The effects of sulfur amount on the performance of Cr, Cu, Pb, and Zn bioleaching from contaminated sediment by using *Acidithiobacillus thiooxidans* were evaluated with this study. The remediation of metal-contaminated sediment was conducted in 1 liter bioleaching flasks with 0.5% (w/v) solid content. The sulfur contents of 0.25%, 0.5%, 1%, and 1.5% were added to the flasks in order to find out the optimum dose. In addition to total metal solubilization, the changes of metal concentrations in chemical binding fractions were also detected after the experiments. At the end of 48 days of bioleaching period which the pH values were almost stable, the highest metal solubilization efficiencies were detected with 0.5% sulfur content. Higher concentrations of sulfur were found to be inhibitory to the bioleaching process and 0.25% sulfur content was not sufficient to support the microbial activity. The efficiency of metal solubilization from contaminated sediment in the decreasing order was found as: Zn>Cu>Cr>Pb.

Key Words: heavy metal, bioleaching, sediment, *Acidithiobacillus thiooxidans*, sulfur.

Özet: Sunulan çalışmada ağır metallerce kirlenmiş deniz sedimentinden Cr, Cu, Pb ve Zn metallerinin biyoliç yöntemiyle uzaklaştırılmasında kullanılan sülfür miktarının etkisi araştırılmıştır. Biyoliç prosesinde mikrobiyel aktivite için *Acidithiobacillus thiooxidans* kullanılmıştır. Yapılan deneylerde bir litrelik erlenler içinde %0.5 (w/v) oranında katı madde (sediment) konsantrasyonuyla çalışılmış ve farklı testlerde %0.25, %0.5, %1, ve %1.5 (w/v) oranında eklenen sülfür miktarıyla deneyler yürütülerek optimum sülfür dozu belirlenmiştir. Biyoliç işleminin sonunda, metallerin toplam çözünmesinin yanı sıra, sedimentte bağlı buldukları kimyasal dağılım formlarındaki değişim de tespit edilmiştir. pH değerinin neredeyse sabitlendiği 48 günlük biyoliç periyodunun sonunda, tüm metallerde en yüksek çözünürlüğün 0.5% (w/v) oranında sülfür eklenen erlenlerde gerçekleştiği görülmüştür. Daha yüksek oranda eklenen sülfürün biyoliç yönteminde inhibe edici etkisi olduğu, daha az sülfürün ise mikrobiyel aktivite için yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır. Ağır metallerin kirlenmiş sedimentten giderilme oranı sırasıyla Zn>Cu>Cr>Pb şeklinde tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: ağır metal, biyoliç, sediment, *Acidithiobacillus thiooxidans*, sülfür.

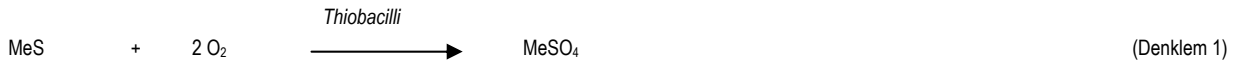
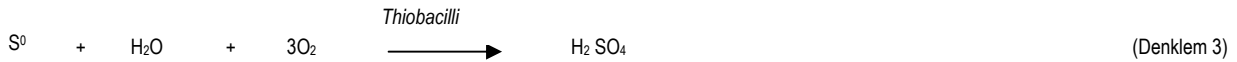
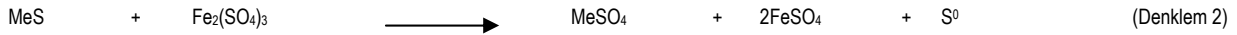
Giriş

Ağır metallerin asitleştirilerek çözünmesi esasına dayanan biyoliç prosesi, metallerin kirlenmiş toprak ve sediment ortamından giderilmesinde kullanılan önemli metotlardan biridir. Sucul sedimentlerde, ağır metaller anoksik koşullar altında metal sülfürler (MeS) olarak immobilize haldeyken, erozyon ve oksidasyona uğradıktan sonra instabil formlara dönüşürler (Allen, 1995). Günümüzde biyoliç prosesleri zor çözünen metal sülfürleri (MeS), çözünebilen metal sülfürlere (MeSO₄) dönüştüren Thibacilli türlerinin aktivitesiyle gerçekleştirilmektedir (Bosecker, 1997). Yeni, çevreci, basit, ekonomik ve etkili olması nedeniyle son yıllarda pek çok çalışmaya konu olan biyoliç prosesi basitçe, bakteriyel aktivitenin sonucu olarak ağır metallerin çözünmesi olarak tanımlanabilir. *Acidithiobacillus* türleriyle gerçekleştirilen biyoliç işlemindeki temel mekanizmalar Denklem 1-4 ile ifade edilmektedir (Chen & Lin, 2001).

Direkt mekanizmada biyoliç işlemi çözünmeyen metal sülfürlerin çözünen metal sülfürlere dönüştürülmesi ile gerçekleşirken (Denklem 1), indirekt biyoliç prosesinde bakteri sülfür mineralini okside eden ferik formda demir oluşturur ve ardışık olarak meydana gelen sülfür, sülfürik asite

oksitlenir (Denklem 2). İndirekt mekanizma esnasında, elementel veya indirgenmiş sülfür bileşiklerini liç bakterileri yardımıyla sülfürik asite oksitlenir, ve sedimentin asidifikasyonu gerçekleşir (Denklem 3). Sıvı faza salınmış protonlar sediment parçacıklarına adsorbe olmuş ağır metallerle yer değiştirir (Denklem 4), ve bu basamak esnasında Thibacilli türleri metal sülfürleri sülfata okside ederek metallerin çözünmesi sağlanmış olur (Chen ve Lin, 2001).

Ağır metallerin kirlenmiş sedimentten biyoliçi karmaşık bir süreçtir. Liç etkisi büyük oranda bakterilerin verimli çalışmasına bağlı olup, metallerin en yüksek oranda ekstrakte edilmesi bakterilerin optimum büyümesi sonucunda gerçekleşmektedir. Çeşitli araştırmacılar tarafından değişik teknikler kullanılarak, biyoliç prosesini etkileyen parametreler çalışılmıştır. Katı/sıvı oranı (Chen ve Lin, 2000), pH (Chen ve Lin, 2001), bakteri türü (Akıncı ve Güven, 2011), substrat türü ve konsantrasyonu (Chen ve Lin 2001; Seidel ve diğerleri, 2005) ve sıcaklığın (Tsai ve diğerleri, 2003) biyoliç prosesinin verimine olan etkilerine ait sonuçlar literatürde mevcuttur. Bu çalışmalarda katı madde olarak ağır metallerce kirlenmiş sediment, toprak, veya arıtma çamurları kullanılmış olup çalışmalar genel olarak laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiş deneylerden oluşan araştırmalardır.

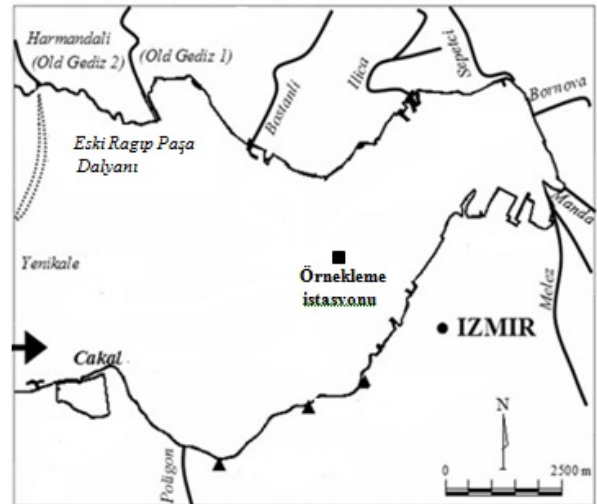
(i) *Direkt (Doğrudan) Mekanizma*(ii) *İndirekt (Dolaylı) Mekanizma*

Elementel sülfür, Thiobacilli türlerinin büyümesi ve bakterilerce katalize edilmiş metallerin biyolojik esnasında çözünmesi için birinci derecede önem taşıyan esas substrattır. Dolayısıyla, reaksiyon hacmine ilave edilen substrat konsantrasyonu biyolojik prosesini etkileyen başlıca faktörlerden biridir. Biyolojik prosesi boyunca bakteriler enerji kaynağı olarak indirgenmiş sülfür bileşiklerini kullanırlar. Bu yüzden biyolojik ortamına eklenecek sülfür için optimum doz belirlemek önem taşımaktadır. Sunulan çalışmada, Cr, Cu, Pb, ve Zn elementlerinin kirli sedimentten biyolojik esnasında kullanılan sülfür konsantrasyonlarının etkileri çalışılmış, farklı miktarda kullanılan sülfürün metal giderimine etkileri araştırılmıştır. Deneyler sonucunda, toplam metal giderimine ilave olarak, sedimentte kalan metallerin kimyasal dağılımı da incelenmiştir. Deneyler esnasında bakteriyel aktiviteyi ve sülfür oksidasyonunu sağlamak amacıyla etkili biyolojik verimi sağlayan tekil kültür *Acidithiobacillus thiooxidans* kullanılmıştır (Akıncı and Güven, 2011).

Materyal ve Yöntem

Çalışmalarda kullanılan sediment örnekleri, Şekil 1 'de görüldüğü gibi, Ege Denizi'nin doğu kısmında yer alan ve yüksek oranda ağır metal kirliliği içerdiği bilinen İzmir İç Körfezi'nde bir istasyon noktasından, Van Veen Grab örnekleyici kullanılarak alınmıştır (Güven ve Akıncı, 2008). Örnekler, gerçek kirliliği tespit etmek amacıyla, sedimentin üst yüzeyindeki ilk on santimetre kalınlığındaki üst tabakasından spatula yardımıyla alınarak polietilen torbalarda laboratuvar ortamına getirilmiştir. Örnekler daha sonra 65°C'de kurutulmuş ve parça boyutu 60 µm den düşük olacak şekilde öğütülerek kimyasal işlemlere hazır hale getirilmiştir.

Çalışmada kullanılan kurutulmuş ve granüle hale getirilmiş sediment örneğinin toplam ve farklı kimyasal formlara dağılmış ağır metal konsantrasyonları için analizler yapılmıştır. Toplam ağır metal analizleri için Questron MicroPrep Q20 marka mikrodalga parçalayıcı kullanılmıştır.



Şekil 1. İzmir İç Körfezi'nden alınan sedimentin örnekleme istasyonu

Bu işlemden örnekler, konsantre HNO₃, HF, ve HCl karışımı ile önceden belirlenmiş bir parçalama programı uygulanarak ekstrakte edilmiş, ve yöntemin doğruluğu NIST (National Institute of Standards and Technology)'den temin edilen Estuarine Sediment-1646A standart referans madde kullanılarak test edilmiştir (Güven ve Akıncı, 2011). Kimyasal formlara dağılmış Cr, Cu, Pb ve Zn konsantrasyonlarını tespit etmek amacıyla Avrupa Komisyonunun (European Commission for Standards, Measurement and Testing, ECTS&T) belirlemiş olduğu BCR Ardışık Ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır (Rauret ve diğerleri, 1999; Dean, 2003). Üç basamaktan oluşan bu tekniğe göre metaller, değişken, indirgenebilir, okside edilebilir (organik) ve kalıntı fraksiyonlar olmak üzere 4 farklı formda sedimente bağlı bulunmaktadır. Sediment örneğinin çeşitli çözeltilerle çalkalanması, santrifüjlenmesi, ve üst sıvısının alınmasıyla gerçekleştirilen BCR Ardışık Ekstraksiyon yönteminde her bir formda bulunan metal konsantrasyonlarını tespit etmek için katı örnek sırasıyla asetik asit (CH₃COOH), hidroksilamin hidroklorür

(NH₂OH.HCl), hidrojen peroksit (H₂O₂), ve amonyum asetat (CH₃COONH₄) çözeltileri uygulanarak işlem görmüştür (Dean, 2003).

Çalışmada kullanılacak olan saf kültür *Acidithiobacillus thiooxidans* (11478) DSMZ (Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH)'den tedarik edilmiş, ve sıvı besiyeri olan Medium 271'de çoğaltılmıştır (DSMZ, 2005). Alt kültür elde etmek için saf mikroorganizmalar, 30°C ve 170 rpm altında, çalkalamalı inkübatör içinde 500 ml erlenler kullanılarak çoğaltılmıştır. Büyüyen alt kültürler vakit kaybetmeden biyolojik deneylerinde kullanılmıştır.

Mikroorganizma alt kültürleri, biyolojik deneylerinde kullanılmak üzere sediment örneğine aklime edilmiştir. Aklimesyon işlemi için 1% (v/v) inokulum içeren *A.thiooxidans*, 500 ml erlen içinde toplam 150 ml hacim içeren sediment/su süspansiyonuna ilave edilmiştir. Toplam hacimde 2% (w/v) katı madde (kuru sediment) ve 0.5% (w/v) sulfur (substrat) ilavesi bulunmaktadır. Deneyler 30°C'de çalkalamalı inkübatörde yürütülmüş ve sürekli pH ölçümü yapılarak pH değerinin 2 altına düştüğü anda aklimesyon işlemi sonlandırılmıştır (Chen ve Lin, 2001).

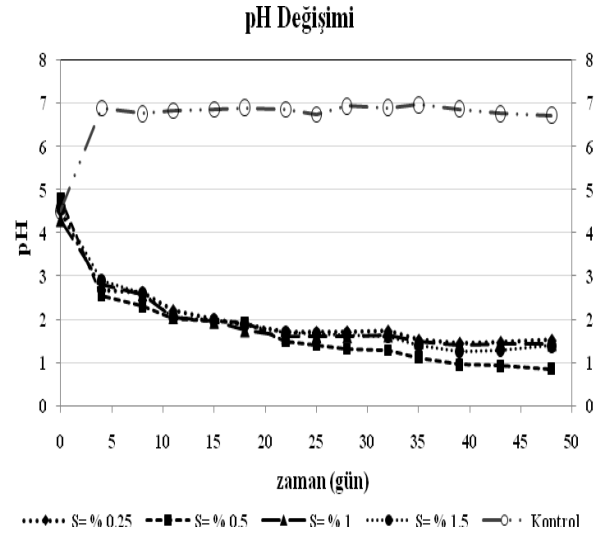
Biyolojik deneyleri 1000 ml erlenler içinde 250 ml reaksiyon hacmi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bakteriler için gerekli olan besiyerini de içeren biyolojik ortamında aklimesyon prosesinden elde edilen % 5 (v/v) oranında mikroorganizma ilavesi yapılmıştır. Deneylerde katı madde olarak kullanılan kuru sediment %5 (w/v) oranında sabit tutulmuştur. Optimum sülfür konsantrasyonunu belirlemek amacıyla çeşitli oranlarda elementel sülfür (% 0.25, 0.5, 1, 1.5 (w/v)) ilavesi içeren farklı erlenler hazırlanmış, sülfür ilave edilmeyen kontrol çalışması da diğer deneylere paralel olarak yürütülmüştür. Deneylerde kullanılan sülfür, yoğunluğu 2.06 g/cm³ olan sarı, kristal katı formda saf elementtir. Thiobacilli türleri sadece asidik koşullar altında büyüyebildiği için, seyreltik H₂SO₄ kullanılarak erlenlerdeki başlangıç pH değeri 4±0.4 olarak ayarlanmıştır. Biyolojik deneyleri 30°C altında ve 170 rpm hız ile çalkalama yapan çalkalamalı inkübatörde gerçekleştirilmiştir. Biyolojik sırasında periyodik olarak sediment/su süspansiyonundan örnekler alınmış olup pH değerleri, sülfat, ve çözülmüş Cr, Cu, Pb, ve Zn konsantrasyonları belirlenmiştir. pH değerleri gün aşırı kaydedilmiş, suya geçen sülfat ve ağır metal değerleri haftalık örnekleme ile tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak, biyolojik prosesi sonucunda süspansiyondaki katı örnekte örnek alınarak, sedimentte kalmış ağır metallerin toplam ve kimyasal formlara dağılmış konsantrasyonları tespit edilmiştir. Biyolojik periyodu, pH değerinin neredeyse stabil kaldığı 48 gün boyunca sürdürülmüştür. Sistemi doğrulamak için ikiye paralel deney düzeneği hazırlanmış ve analizler iki tekrarlı gerçekleştirilerek ortalama değerler sunulmuştur.

Çalışmada pH değerleri WTW pH 720 pH/ORP metre kullanılarak ölçülmüştür. Çalışmada ağır metal konsantrasyonları Perkin Elmer Optima 4300 DV ICP-OES kullanılarak belirlenmiştir. Süspansiyon halde bulunan sülfat konsantrasyonlarının tespiti için Dionex IC-3000 İyon Kromatografi Sistemi kullanılmıştır.

Bulgular

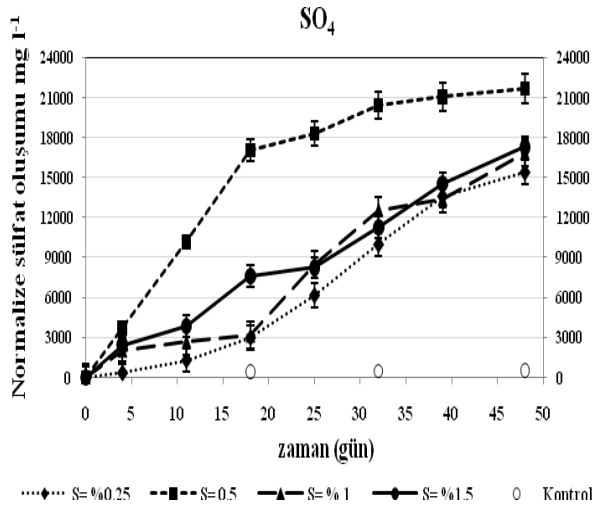
Çalışmada kullanılan sediment örneğindeki toplam ağır metal konsantrasyonları Cr: 527 mg kg⁻¹; Cu: 115 mg kg⁻¹; Pb: 141 mg kg⁻¹; ve Zn: 565 mg kg⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Ham sediment örneğindeki ağır metallerin kimyasal dağılımına bakıldığında kromun en fazla organik (%54) ve kalıntı (%44) fraksiyonlarına bağlı olduğu görülmüştür. Benzer olarak, bakırın da toplamın %54 ve %42 si oranlarında organik ve kalıntı fraksiyonlarına bağlı olduğu tespit edilmiştir. Kurşunun en fazla oranda bulunduğu fraksiyon %49 ile indirgenbilir formdur, bunu takip eden organik fraksiyonda toplamın % 28 i oranında kurşun bulunmaktadır. Kirli sediment örneğinde çinkonun büyük kısmı kalıntı fraksiyonda iken (%49), değişken formdaki Zn ise % 29 ile önemli oranda bulunmaktadır.

Deney erlenlerinin hepsinde ilk 15 gün içinde hızlı pH düşüşleri gerçekleşmiştir. Yapılan deneyler içinde en düşük pH değeri 0.86 olarak kaydedilmiş ve bu değer %0.5 (w/v) sülfür ilavesinin olduğu erlende görülmüştür. Diğer deneylerde pH salınımları arasında çok ciddi farklılıklar görülmemiştir. Sülfür ilavesi olmayan kontrol deneyinde asidifikasyon görülmemiş ve pH değeri artış göstermiştir (Şekil 2).

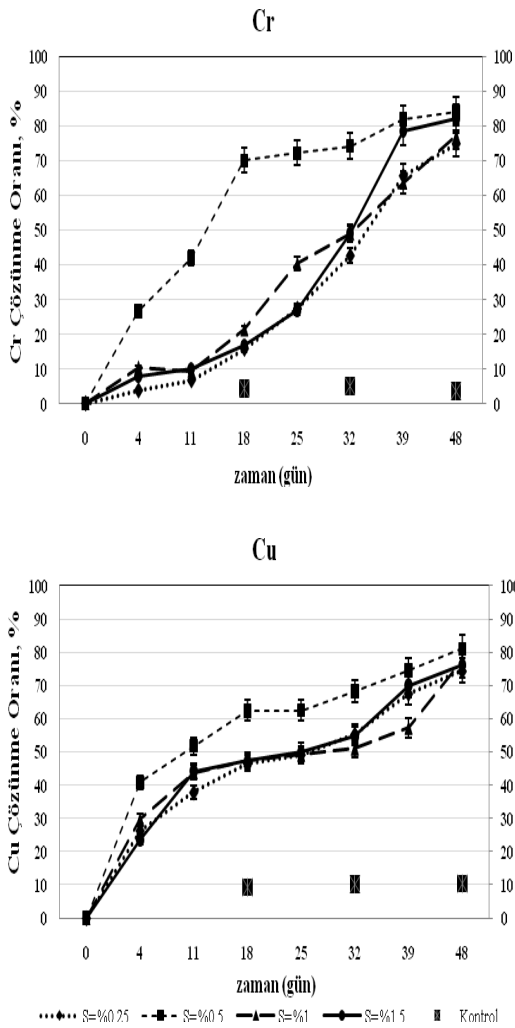


Şekil 2. Farklı oranlarda sülfür ilave edilen erlenlerde zamana bağlı pH değişimi

Gerçekleştirilen biyolojik deneylerindeki sülfat oluşumu, alınan örneklerde tespit edilen sülfat miktarından başlangıç sülfat konsantrasyonları çıkarılarak bulunmuştur. Bu şekilde normalize edilmiş sülfat konsantrasyonları Şekil 3 ile ifade edilmiştir. Ortamdaki sülfür konsantrasyonunun artışına bağlı olarak sülfat oluşumunda hafif bir artış gözlenmiştir. Ancak %0.5 lik sülfür ilave edilen erlenlerde SO₄⁻² oluşumu dikkate değer bir farklılık ortaya koymuştur (21650 mg l⁻¹). Hem SO₄⁻² oluşum hızı hem de konsantrasyonu %0.5 (w/v) sülfür ilavesi ile çalışılan deneylerde en yüksek değerlerde seyretmiş olup en düşük SO₄⁻² oluşumu %0.25 (w/v) oranında sülfür içeren sette gözlenmiştir (15380 mg l⁻¹) (Şekil 3).



Şekil 3. Farklı oranlarda sülfür ilave edilen erlenlerde zamana bağlı sülfat oluşumu

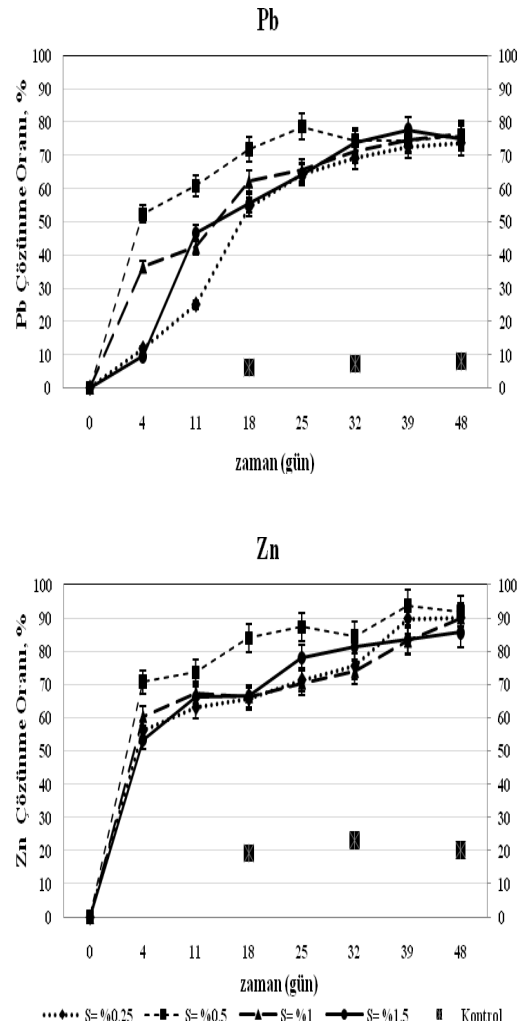


Şekil 4. Farklı oranlarda sülfür ile zamana bağlı Cr ve Cu çözünme oranları.

Şekil 4'te Cr ve Cu için zamana bağlı suda çözünme oranları gösterilmiştir. Biyoliç periyodunun sonunda Cr, değişik miktarlarda sülfür içeren erlenlerde %75-84 oranında çözünürken, Cu da benzer olarak %74-81 oranında çözünerek suya geçmiştir.

En yüksek çözünürlük her iki metal için de %0.5 (w/v) sülfür ilave edilen deney setinde gözlenmiş, en düşük çözünürlük %0.25 (w/v) sülfür varlığında tespit edilmiştir. %1-1.5 sülfür içeren deneylerdeki nihai Cr giderimleri %77 ve %80 iken bu değerler Cu için %78 ve %76 olarak belirlenmiştir (Şekil 4).

Şekil 5'te Pb ve Zn için zamana bağlı suda çözünme oranları gösterilmiştir. Her iki metal için de, eklenen farklı sülfür konsantrasyonlarına bağlı olarak meydana gelen çözünürlükler birbirlerine çok yakındır. Biyoliç prosesinin sonunda en yüksek oranda kurşun çözünürlüğü % 76 ile sülfür ilavesinin % 0.5 (w/v) olduğu deneyde gözlenmiştir. Benzer şekilde aynı oranda sülfür ilavesi ile çinko %92 ile en yüksek çözünürlüğe ulaşmıştır.



Şekil 5. Farklı oranlarda sülfür ile zamana bağlı Pb ve Zn çözünme oranları

Diğer metallerde olduğu gibi Pb ve Zn için en düşük çözünürlük oranları sırasıyla % 74 ve %90 olarak kaydedilmiş ve bu oranlar %0.25 (w/v) sülfür varlığında tespit edilmiştir (Şekil 5).

Çalışmada kullanılan sediment örneğindeki ağır metallerin bağlı buldukları kimyasal formlardaki konsantrasyonları biyolojik öncesinde ve sonrasında olmak üzere Tablo 1'de özetlenmiştir.

Tablo1'de görüldüğü gibi, biyolojik prosesinin sonunda, Cr %84 oranında suya geçmiş ve bu değer sülfür ilavesinin %0.5 (w/v) olduğu deney setinde gözlenmiştir. Biyolojik prosesi esnasında Cr, %98 oranında kalıntı fraksiyondan giderilirken, organik formdan da dikkate değer oranda Cr (%77) azalmıştır.

Diğer yandan Cr, deneyler sonrasında değişken formda artış göstermiştir. Biyolojik sırasında Cu çözünürlüğü Cr ile yakın mertebede seyretmiştir. Benzen şeklinde bakır da %0.5 oranında sülfür ilave edilen deney setinde kalıntı fraksiyondan %98 oranda giderilmiş olup değişken ve indirgenebilir fraksiyonda kayda değer değişiklikler gözlenmemiştir. Pb giderimi kurşunun çözünebilir tuzlarının az olması nedeniyle diğer metallerden biraz daha az oranda çözülmüş olup kalıntı fraksiyondan %98 oranında Pb giderilmiştir. Deneyler sonunda Zn %90-92 oranlarında sedimentten giderilmiş olup sülfür konsantrasyonunun çinko giderimine çok ciddi bir etkisi gözlenmemiştir. Zn kimyasal bağlanma formları dikkate alındığında her fraksiyondan belli oranlarda giderilirken en az organik fraksiyonda azalma görülmüştür (%34-65) (Tablo 1).

Tablo 1. Ham ve farklı sülfür ilaveleri ile biyolojik edilmiş sediment örneğinde kalan ağır metallerin kimyasal formlarındaki konsantrasyonları (mg kg⁻¹)

		Toplam	Değişken	İndirgenebilir	Organik	Kalıntı
Cr	Biyolojik Öncesi	527.0	2.36	7.3	312.0	205.4
	S ⁰ = % 0.25	165.4	26.9	12.1	69.5	56.9
	S ⁰ = % 0.5	102.8	16.30	2.0	73.6	12.9
	S ⁰ = % 1	137.0	19.9	5.0	63.6	48.5
	S ⁰ = %1.5	122.5	24.6	7.9	57.3	32.7
Cu	Toplam	115.4	3.5	1.6	57.6	52.3
	Biyolojik Öncesi	115.4	3.5	1.6	57.6	52.3
	S ⁰ = % 0.25	29.5	3.2	4.9	18.6	2.8
	S ⁰ = % 0.5	23.6	4.2	0.5	17.8	1.2
	S ⁰ = % 1	26.8	2.8	1.3	16.2	6.5
S ⁰ = %1.5	29.2	2.9	4.8	13.9	7.6	
Pb	Toplam	141.2	8.7	57.5	36.6	38.5
	Biyolojik Öncesi	141.2	8.7	57.5	36.6	38.5
	S ⁰ = %0.25	42.4	6.8	19.3	3.8	12.5
	S ⁰ = %0.5	30.2	5.2	12.3	8.8	3.9
	S ⁰ = %1	42.0	4.9	18.1	12.2	6.8
S ⁰ = %1.5	36.7	4.1	15.0	5.2	12.4	
Zn	Toplam	565.0	155.6	111.4	50.6	247.4
	Biyolojik Öncesi	565.0	155.6	111.4	50.6	247.4
	S ⁰ = %0.25	64.6	21.2	7.4	24.5	11.5
	S ⁰ = %0.5	50.8	22.2	3.7	21.2	3.7
	S ⁰ = %1	67.2	22.6	16.9	17.8	9.9
S ⁰ = %1.5	82.9	29.8	6.0	33.9	13.2	

Tartışma ve Sonuç

Çalışma kapsamında *A.thiooxidans* bakterisi kullanılarak gerçekleştirilen biyolojik prosesine eklenen sülfür miktarının ağır metallerin giderim verimine etkisi araştırılmıştır. Literatürde, biyolojik mekanizmasına sülfür konsantrasyonunun etkisi çeşitli şekillerde çalışılmıştır. Tsai ve arkadaşlarının (2003) gerçekleştirdiği bir çalışmada süspans halde yürütülen biyolojik ortamına eklenen sülfürün toplam sediment katı madde miktarına oranı (S/TK) denenmiştir. Artan S/TK oranının pH düşüşünü önemli oranda etkilediği görülmüş, 33 günlük biyolojik deneyleri sonunda bu oran arttıkça Pb ve Cr'un daha yüksek çözünürlüğe ulaştığı tespit edilmiştir. Tayvan'da yürütülen bir başka çalışmada, hava taşımalı biyoreaktörde farklı

konsantrasyonlardaki sülfürün biyolojik verimine etkisi araştırılmış, 0.5-5 g/l lik sülfür dozlarından optimum doz 3 g/l olarak tespit edilmiştir (Chen ve Lin, 2004). Seidel ve arkadaşlarının (2005) gerçekleştirdiği bir çalışmada ise biyolojik olarak üretilen sülfür ile ticari (toz halinde) sülfür substrat olarak biyolojik ortamına eklenmiş, ve % 2 oranında eklenen biyolojik sülfür ile ortalama % 68 metal giderimi elde edilmiştir.

Sunulan çalışmada yürütülen deneyler esnasında, sülfür oksidasyonuna bağlı olarak tüm deney erlenlerinde pH hızla düşmüştür. Deneylerde maksimum pH düşüşü sülfür ilavesinin %0.5 (w/v) olduğu sette gözlenmiş olup, bu durum aşırı

substrat ilavesinin sülfür oksidasyonunu inhibe etmesiyle açıklanabilir. Bulunan bu sonuçlar, literatür ile benzerlik göstermektedir (Chen & Lin, 2001).

Deneylerde sülfat oluşumu da araştırılmış olup, en yüksek sülfat oluşum hızı ve konsantrasyonu sülfür ilavesinin %0.5 (w/v) olduğu erlende tespit edilmiştir. Daha fazla oranda ilave edilen sülfür (%1-1.5 (w/v)) mikrobiyal aktiviteyi inhibe edici etki gösterirken, daha düşük sülfür ilavesinde bakterilerin aktivitesi yeterince desteklenemeyerek yüksek oranda sülfat oluşumu elde edilememiştir.

Çalışma genelinde ağır metallerin suda çözünürlüğüne yönelik tatmin edici sonuçlar alınmıştır. Biyoliç prosesi sonunda krom ve bakırın organik ve kalıntı fraksiyonlarda dikkate değer miktarda düştüğü belirlenmiştir. Toplamda en yüksek giderim verimi daha önce de belirtildiği gibi %0.5 (w/v) sülfür ilavesinde gerçekleşmiştir. Biyoliç periyodu sonunda değişken formdaki krom konsantrasyonları artarken, indirgenabilir formda kayda değer değişiklikler gözlenmemiştir. Kurşun konsantrasyonları, biyoliç sonrasında değişken formda önemli bir değişiklik göstermemekle birlikte diğer fraksiyonlarda yüksek oranda azalma göstermiştir. Pb, %0.5

(w/v) sülfür ilavesi yapılan deneyde, özellikle kalıntı fraksiyondan %95 gibi yüksek oranda giderilmiştir. Biyoliç periyodundan sonra çinko her fraksiyondan ciddi anlamda azalmış olup, sadece organik fraksiyondaki azalma diğer formlardaki kadar yüksek oranda gözlenmemiştir.

Biyoliç deneylerinin sonunda, Zn, kirli sedimentten en yüksek oranda giderilen metal olarak kaydedilmiştir. En düşük giderim ise kurşunun suda çözünen tek tuzunun düşük çözünürlüğe sahip PbSO₄ olması nedeniyle Pb ile gerçekleşmiştir. Proses sonunda toplam metal giderimleri sırasıyla Zn>Cu>Cr>Pb olarak kaydedilmiştir. Kimyasal formlardaki değişiklikler birbirlerine yakın seyretmiştir.

Çalışmada %0.5 (w/v) oranında sülfür ilavesiyle metal gideriminde en yüksek sonuçlar alınmıştır. Daha düşük oranda sülfür ilavesi bakteriyal aktiviteyi yeteri kadar destekleyemez iken, daha yüksek substrat konsantrasyonları mikrobiyal aktiviteyi inhibe edici etki göstermiştir. Cr, Cu, Pb, ve Zn metallerinin kirli sedimentten biyoliç yöntemiyle giderilmesinde optimum sülfür dozu %0.5 (w/v) olarak tavsiye edilmektedir.

Kaynakça

- Akıncı, G., Guven, D. 2011. Bioleaching of heavy metals contaminated sediment by pure and mixed cultures of *Acidithiobacillus* spp. *Desalination*, 268:221-226.
- Allen, H.E. 1995. *Metal Contaminated Aquatic Sediments*. 2nd ed. Michigan: Ann Arbor Press.
- Bosecker, K. 1997. Bioleaching: Metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiol. Rev.*, 20:591-604.
- Chen, S.Y., Lin, J.G. 2000. Influence of solid content on bioleaching of heavy metals from contaminated sediment by *Thiobacillus* spp. *J Chem. Technol. Biotechnol.*, 75:649-656.
- Chen, S.Y., Lin, J.G. 2001. Bioleaching of heavy metals from sediment: significance of pH. *Chemosphere*, 44:1093-1102.
- Chen, S.Y., Lin, J.G. 2001. Effect of substrate concentrations on bioleaching of metal-contaminated sediment. *J Hazard. Mater., B* (28):77-89.
- Chen, S.Y., Lin, J.G. 2004. Bioleaching of heavy metals from contaminated sediment by indigenous sulfur-oxidizing bacteria in an air-lift bioreactor: effects of sulfur concentration. *Water Res.*, 38:3205-3214.
- Dean, J.R. 2003. *Methods for environmental trace analysis*. England: John Wiley & Sons Ltd.
- DSMZ, 2004. Growth mediums of *Thiobacillus* spp. World Wide Web electronic publication <http://www.dsmz.de/microorganisms/html/media/medium000271.html>
- Güven, E.D., Akıncı, G. 2008. Heavy metals partitioning in the sediments of Izmir Inner Bay. *J. Environ. Sci.*, 20 :413-418.
- Güven, D., Akıncı, G. 2011. Comparison of acid digestion techniques to determine heavy metals in sediment and soil samples. *Gazi University Journal of Science*, 24(1): 29-34.
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A. 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.*, 1:57-61
- Seidel, H., Wennrich, R., Hoffman, P., Löser, C. 2005. Effect of different types of elemental sulfur on bioleaching of heavy metals from contaminated sediments. *Chemosphere*, 62(9): 1444-1453.
- Tsai, L.J., Yu, K.C., Chen, S.F., Kung, P.Y., Chang, C.Y., Lin, C.H. 2003. Partitioning variation of heavy metals in contaminated river sediment via bioleaching: effect of sulfur added to total solids ratio. *Water Res.*, 37:4623-4630.
- Tsai, L.J., Yu, K.C., Chen, S.F., Kung, P.Y. 2003. Effect of temperature on removal of heavy metals from contaminated river sediments via bioleaching. *Water Res.*, 37: 2449-2457.