

Ağır Metal İyonlarının Biyokütle ile Giderilmesi

Göksel AKÇİN

Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, 80270 Şişli, İstanbul-TÜRKİYE

Geliş Tarihi 12.02.1999

Özet

Bu çalışma ağır metallerin meydana getirdiği kirliliğin, doğal temizleme yöntemi ile kaynağında biosorplanarak giderilmesidir. Biokütle olarak Water hyacinth [*Eichhornia crassipes* (Mart.)Solms]-Su Sümbülü bitkisinden yararlanılmıştır. Ağır metallerden Cr(III), Cr(VI) ve Cu(II) iyonlarının bu bitki tarafından biosorpsiyonu ayrıntılı olarak incelenmek üzere, bunların değişik konsantrasyonlarındaki çözeltileri ile çalışılmıştır. Bitki Türkiye şartlarında kontrolümüz altında yetiştirildikten sonra yapılan deneylerde sıcaklık, pH, iyon konsantrasyonu, relatif nem koşulları dikkate alınıp çalışılan bitkinin çeşitli kısımları tarafından tutulan ağır metaller Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Bitkinin, incelenen ağır metalleri en çok köklerinde biriktirmesine rağmen Cr(VI)'nın düşük konsantrasyonlarında yapraklarında biriktirdiği gözlenmiştir. Bu özelliğinden dolayı da bu bitkinin iyi bir indikatör olacağı görülmektedir. Bu çalışmada ayrıca, doğal sistemlerle arıtma yönteminde, endüstriyel uygulama alanına konulmasından önce bilinmesi gereken bazı noktalar aydınlatılmaya çalışılıp, bitkinin ağır metalleri alma verme periyodundaki düzensizlik ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Ağır metaller, biyokütle, su arıtma.

Biosorption of Heavy Metals by Biomass

Abstract

Wetland plants are successfully used in the biosorption of heavy metals in natural and constructed wetlands. In this study, the removal of heavy metals by water hyacinth [*Eichhornia crassipes* (Mart.)Solms] were investigated. The plants were grown under control in the Turkish climate. The biosorption was dependent on factors such as metal concentration, constant temperature, pH and relative moisture. The plants were exposed to different metal concentrations of Chromium(III), Chromium(VI) and Copper(II) in the flow rate system. Water hyacinths are able to remove Chromium(III), Chromium(VI) and Copper(II) rapidly from the aqueous system by root biosorption, but Chromium(VI) in a low concentration had higher biosorption in leaves than in roots. Water hyacinth may be a good indicator because of these properties. Also in this study, regular and irregular periods of heavy metal biosorption were investigated.

Key Words: biomass, heavy metals, water treatment.

Giriş

Suya çeşitli yollarla giren birçok kimyasal madde ve ağır metal, suda yaşayan canlıları olumsuz

yönde etkileyerek doğanın dengesini bozmaktadır. Bu ağır metallerden krom ve bakır bileşikleri, doğal konsantrasyonlarının üzerinde metal temi-

zleme, kaplama, metal işleme, elektrolitik kaplama, deri, boya, tekstil, seramik, cam ve fotoğrafçılık, bordo bullamacının kullanımı gibi çeşitli endüstriyel faaliyetlerden, çevreye geçmektedir (Şengül ve arkadaşları 1986).

Bunların sudan uzaklaştırılmasında kontrollü su bitkisi kültürleri kullanılabilir (Boyd 1970, Cooley ve arkadaşları 1977, Dinges 1976, 1978, 1982, Gupta 1980, Singh 1969, Wolverton ve arkadaşları 1976a, 1976b, Mazen ve arkadaşları 1998). Kirli suların doğal yöntemle temizlenmesinde son yıllarda alternatif bir metod olarak Water hyacinth [*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms]-Su Sümbülü'nden yararlanılmaktadır (Reed ve arkadaşları 1988, Ramachandran, ve arkadaşları, 1998). Bu konuda yapılan çok sayıda araştırma ve uygulama, ağır metallerin uzaklaştırılmasında alışılmış olan çökeltme, sedimentasyon, iyon değiştiriciler, adsorpsiyonla uzaklaştırma, çelat teşkili gibi yöntemlere tercih edilmiştir (Fakhry ve arkadaşları 1987, Şengül ve arkadaşları 1986, Wolverton ve arkadaşları 1975a, 1975b, 1976a, 1976b, 1979, Golueke 1977, Lee ve arkadaşları 1998, Wang ve arkadaşları 1998, 2000, Zhu ve arkadaşları 1999, Rodriguez ve arkadaşları 1998, Kelley ve arkadaşları 1999). Ağır metal iyonlarının bu tip canlılar tarafından biosorpsiyonu incelendiğinde, canlılar tarafından metal giderimi başlangıçta hızlı ve tersinir olabileceği gibi daha yavaş hücre cidarlarına tutunma şeklinde de olup bitkinin metabolik aktivitesi ile bağlantılı olduğu görülmüştür (Ting ve arkadaşları 1991, Sağ ve arkadaşları 1998). Canlı bitkilerin ağır metal iyonlarını almasına etki eden faktörler arasında bitkinin ağır metalleri alma verme periyodundaki düzensizlik, canlı bitkilerin metal iyonlarını tutma kapasitesi ve ortamda başka bir metal varken artabildiği (synergism), azalabildiği (antagonism) veya hiçbir değişime uğramadığı (noninteraction) da bilinmektedir.

Su bitkilerinin kullanımı ile ağır metal alımının izlenmesi ve kontrolü, suda olduğu kadar bitki bünyesinde de duyarlı kantitatif metal analizini gerektirmektedir. Bunun için önemli faktörlerden birisi bitki örneklerindeki ağır metallerin uygun bir yöntemle çözeltilmeye alınmasıdır. Bu amaçla çalışmalar yapılmıştır (Gorsuch 1970, Lithner 1984, Rand ve arkadaşları 1975). Bu ağır metallerin analizi basınç altında dekompozisyon bombası ile yapılmakta ve bu işlem için kullanılan oksitleyici maddeler, örneğe uygun biçimde seçilmektedir. Dekompozisyon bombası ile yapılan digestion işleminde tam çözünme sağlandığından nit-

rik aside ilave olarak perklorik asit veya hidrojenperoksit kullanmaya gerek kalmamıştır (Akçin ve Saltabaş 1996). Dekompozisyon bombasından alınan çözülmüş örnek belirli hacme kadar seyreltilerek çalışılan ağır metal Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile ölçülmüştür (Bernas 1968, Paus 1972, Pinta 1978).

Bu çalışmada ağır metallerin meydana getirdiği kirliliğin, doğal sistemlerle kaynağında giderilmesi amaçlanmıştır.

Deney Sistemi ve Yöntemleri

Bitkinin üretimi ve deneye hazırlanması

İstanbul Üniversitesi botanik bahçesi seralarında kontrol altında yetiştirilmekte olan ve bu çalışmada kullanılan Su sümbülü bitkisinden bir miktar alınarak Yıldız Teknik Üniversitesi seralarında kontrollü biçimde yetiştirilmiştir. Kış ayları için 500 litrelik eternit tankların içine 2 cm kalınlığında toprak konarak üzeri 25-30 cm su doldurulup dindendirildikten sonra bitkiler içine yerleştirilmiş, yaz aylarında ise bitkiler dış havuzlara çıkarılmıştır. Seradan alınan bitkiler deneye hazırlanmak üzere önce çeşme suyu ile yıkanarak bitkiye ve bilhassa köklerine yapışmış olan kaba kirliliklerinden ve diğer fitoplanktonlardan uzaklaştırılıp 24 saat laboratuvar şartlarında deiyonize su içinde bekletilmiştir. Bitkilerin seçiminde, hem yaprakların büyüklüğünün hem de gövde sayısı ve köklerinin uzunluğunun mümkün olduğunca aynı olması göz önünde tutulmuştur (6 yapraklı, 6 gövdeli, 10-15 cm kök uzunluğunda). Yaklaşık kuru ağırlıkları 2- 3 gram olan birbirine denk bitkiler seçilip, bitkiler çiçek açmadan önce deneyler yapılmaya dikkat edilmiştir.

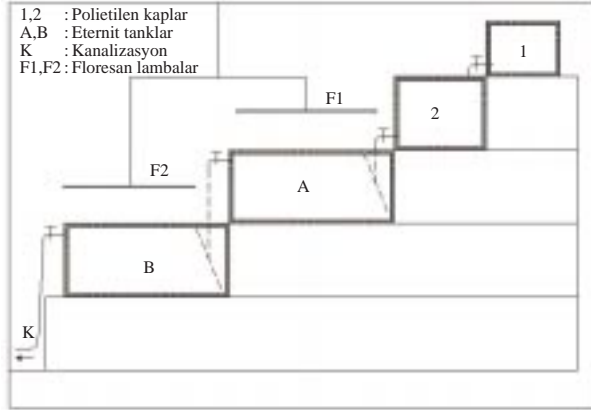
Biosorpsiyon ortamlarının hazırlanması

Cr(III) iyonu çözeltisi; $Cr_4(SO_4)_5(OH)_2$ ve 5M H_3PO_4 kullanılarak deiyonize sudaki, Cr yönünden 1000 ppm'lik stok çözeltisi, Cr(VI) iyonu çözeltisi; Na_2CrO_4 'in deiyonize sudaki, Cr yönünden 1000 ppm'lik stok çözeltisi ve Cu(II) iyonu çözeltisi; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 'nın deiyonize sudaki, Cu yönünden 1000 ppm'lik stok çözeltisi olarak hazırlanıp, çalışılan çeşitli konsantrasyondaki çözeltiler 1000 ppm stok metal çözeltilerinden seyreltilerek nitrik asitle asitlendirilip hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH'ı 5M H_3PO_4 fosfat tamponu kullanılarak 5'e ayarlanmıştır.

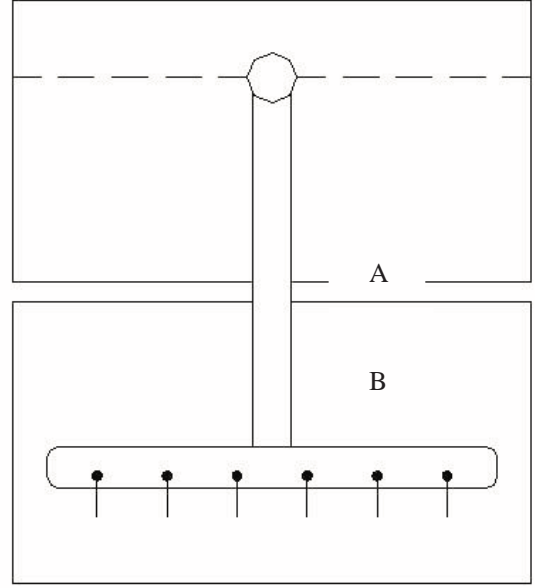
Deney koşulları ve düzeneği

Bütün deneyler (23 ± 1) °C sıcaklık, ortalama %70 relatif nem, 10 floresan lamba ile 16 saat aydınlık, 8 saat karanlık sağlanan laboratuvar (iklim odasında) da yapılmıştır.

500 litrelik, 100x100x50 cm boyutlarında 4 büyük eternit tank bitkilerin serada yetiştirilmesi için kullanılmıştır. Deney düzeneğinde, ~40 litrelik 1. ve ~50 litrelik 2. polietilen iki kap kullanılmış ve deneyler sırasında biribiri ile bağlantılı olarak hidrolik denge sağlanmaya çalışılmıştır. Aynı deney düzeneğinde 90 litrelik, 100x30x30 cm boyutlarında A ve B, eternit tanklar kullanılmıştır Şekil 1 a. Bu tanklar pimaş borularla bağlantılı olup bu boruların iç çapı 2 cm dir. Burada sabit debide akışın sağlanması için pimaş borularda belirli aralıklarda delikler açılmıştır Şekil 1 b. Bu tankların 30 cm üzerinde 2100 Lm lik, 16 saat aydınlık ve 8 saat karanlık sağlayan özel ayarlayıcı ile bağlantılı floresan lambalar kullanılmıştır. Deneylerin yapıldığı laboratuvarın nemi higrometre ile ölçülmüş ve sıcaklık, termostatlı elektrikli ısıtıcı ile kontrol altında tutulmuştur. Metal çözeltilerinin içinde farklı türlerinin bulunabilmesi, bitki tarafından biosorpsiyonu etkiler. Bu nedenle pH'5 te çalışılarak metal türlerinin maksimum biosorpsiyonu sağlanması düşünülmüştür (Ramos 1995, Hua ve arkadaşları 1997).



Şekil 1a. Deney düzeneği.



Şekil 1b. Deney düzeneğindeki A ve B tankları arasındaki bağlantının kesiti.

Analiz yöntemi

Metal analizleri Perkin - Elmer Model 402 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde yapılmıştır. Krom için 357,9 nm, bakır için 324,7 nm dalga boylarında çalışılmıştır.

Biosorpsiyon Çalışmaları

Metal biosorpsiyonunun konsantrasyona bağlılığının incelenmesi

Çözeltiler çeşme suyu ile hazırlanmıştır. Bu suyun ağır metal analizinden elde edilen değerlerin, gözlenebilir sınırının altında olduğu saptanmıştır (Rand, 1975). Deneylere başlamadan önce çeşme suyu, 500 litrelik tank içinde 3 gün bekletilmiştir. Bu şekilde suda bulunan fazla klorun uzaklaşması, süspansiyon halindeki maddelerin çökmesi ve doğal olarak havalandırılması sağlanmıştır. Ayrıca deneyde kullanılan 90 litrelik eternit deney tankları, kullanmadan önce deneyi yapılacak çözelti ile doldurularak bir gece bekletilmiştir. Şahit deney için de 90 litrelik tanklarda çeşme suyu bekletilmiştir. Bu çalışmalarda öncelikle stok çözeltilerin ; Krom(III) için: 0,1, 1,0, 10,0 ppm, Crom(VI) için; 1,0, 10,0 ppm ve Bakır (II) için; 1,0, 4,0, 10,0 ppm olacak şekilde çözeltiler hazırlanmış ve 250 litrelik hacimlerdeki

çözeltilerin pH ları 5M H₃PO₄ ile 5,0'e ayarlanmıştır. Şekil 1a ve 1b deki deney düzeneğinde gösterildiği gibi deneyler sırasında çözelti, 1.poliyeten kaba konmuştur ve bu 2.poliyeten kapla ve deney düzeneği ile bağlantılıdır. Bitkilerin içine konacağı pimaş borularla bağlantılı olan A tankı, oradanda aynı hacimdeki B tankına akış sağlanmıştır. Deneylerde 70 litre çözelti 0.5 litre/saat sabit debi ile akışlar sağlanarak, B tankından kanalizasyona verilmiştir. Sabit debide akış sağlanarak çözelti konsantrasyonu sabit tutulmuştur. A ve B tanklarının içinde, akımın homojen olmasını sağlamak için, 2.kaptan A tankına ve aynı şekilde A tankından çıkan B tanka geçişte çözelti (ters T) şeklinde pimaş borularla tankın dibine verilmiştir. Borudaki eşit aralıklı delikler vasıtasıyla da çözeltinin homojen akışı sağlanmıştır (Şekil 1b). Bu homojen ve sabit konsantrasyonda akış sağlandıktan sonra A ve B tanklarına 12 'şer adet toplam 24 su sümbülü bitkisi yerleştirilmiş, her iki tankta da belirlenen koşullar sağlanmıştır. 66 saatlik deney süresince aşağıda belirtilecek olan zaman aralıkları ile her iki tanktan ayrı ayrı daima tankların ortasından birer bitki örneği alınarak iki paralel çalışma yapılmıştır. Alınan örneklerde metal analizi yapılmıştır. Bu deney, Krom(III)'ün, Krom(VI)'nın ve Bakır(II)'nin yukarıda belirtilen farklı konsantrasyonları için ayrı ayrı yapılarak, aynı koşullarda 66 saatlik deney sürelerinde analiz edilmek ve günlük değişimi ortadan kaldırmak için bitki örnekleri başlangıçtan itibaren birer saat artışla alınmıştır. Aynı deney düzeneğine paralel bir düzenekte koşullar değiştirilmeden sadece çeşme suyu ile şahit deneyi yapılmıştır. Başlangıçta ve belirli zaman aralıkları ile tankların giriş ve çıkışında belirli derinliklerdeki çözeltiden de örnekler alınarak konsantrasyonun sabit kaldığı gözlenmiştir. Yapılan bu deneylerden elde edilen sonuçlar önceden beklenenden farklıdır. Literatürde verilenin aksine metal iyonlarının bitki tarafından alınmada sürekli artış ve doygunluğa erişim yerine alınan metal iyonlarının miktarında periyodik olarak artma ve azalma görülmesi üzerine aynı deney düzeneğinde daha ayrıntılı olarak şu çalışma yapılmıştır :

Krom(III)'ün 1,0 ppm'lik çözeltisi ile yapılmış olan deneyde, maksimum gösteren 21-36 saatler arasında pik kontrol edilmek istenmiştir. Bunun için 1,0 ppm'lik Krom(III)'ün aynı şekilde hazırlanmış olan çözeltisi ile aynı deney koşullarında ve düzeneğinde çalışılmıştır. Bu deneyde toplam 20 bitki ile çalışılmış, 18 bitki pik kontrolü için, 2 bitki de yedek olarak kullanılmıştır. Deney başladıktan 21

saat sonra bitki örnekleri alınmaya başlanarak, burada daha sık ve eşit aralıklarla örnekler alınmıştır.

Sindirim-parçalanma işlemi

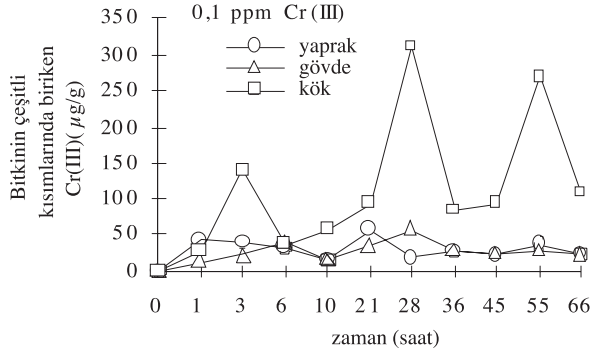
Deney süresince alınan bitki örneklerinin süzgeç kağıdının arasında, köklerindeki fazla su alınarak 105 °C'lik etüvde, 24 saat tutularak sabit tartıma getirilmiştir. A ve B tanklarından alınan bitki örnekleri bu şartlarda kurutulduktan sonra her bitkinin yaprak, gövde ve kökleri ayrılmış, iki tanktan ayrı ayrı ve aynı zamanda alınan örneklerin yaprak, gövde ve kökleri ayrı ayrı mikserde öğütülüp ayrı kaplarda toplanmıştır. Homojen olarak hazırlanan bitki kısımlarının her birinden 0,1 gramlık ikişer örnek tartılmıştır. Bu tartımlar bomba içinde bulunan teflon kaplara konmuştur. Dekompozisyon bombasındaki her teflon kaptaki tartım için 3-4 ml konsantre HNO₃ ilave edilerek önce kapların sonra da bombanın ağzı kapatılarak sıkıştırılıp 125-130 °C'ye ısıtıcı üzerinde ısıtılarak, 1,5 saat tutulmuş ve digestion işlemi yapılmıştır (Akçin ve Saltabaş 1996, Paus 1972, Bernas 1968). Bu şekilde çözeltilere alınan ağır metallerin analizleri Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) ile yapılmıştır. Krom tayinlerinde Fe iyonlarının interferansını önlemek için örneklere ve standartlara NH₄Cl ilave edilmiştir. Deneylerde kullanılan cam kaplar yarı yarıya seyreltilmiş HNO₃ ile yıkamayı deiyonize su ile çalkalanmıştır.

Sonuçlar ve Tartışma

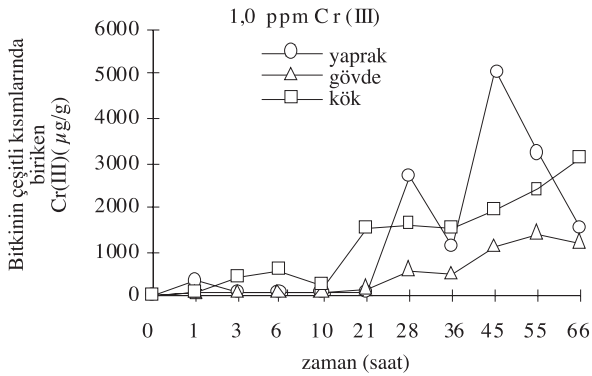
Bu çalışmada Türkiye için önemli olan Krom ve Bakır kirliliğinin giderilmesinde bu iyonların Su Sümbülü tarafından biosorpsiyonu ayrıntılı olarak incelenmiştir. Krom(III)'ün 0,1, 1,0, 10,0 ppm'lik konsantrasyonundaki çözeltileri ile deneyler yapılmıştır. Ağır metalin seçilen bu konsantrasyonlarında yapılan deneylerden alınan bitki örneklerinden yaprak, gövde ve kök kısımlarında yapılan digestion işleminden sonra, ayrı ayrı birikme miktarları saptanmıştır. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde okunan absorpsiyon değerlerinden, bitkinin kuru ağırlığı başına biriktirdiği µg metal miktarı hesaplanmıştır. Krom(III) çözeltilerinden elde edilen sonuçlardan, bitkinin çeşitli kısımlarındaki Cr(III) birikimi µg/g ile zaman arasında çizilen grafikler, Şekil 2, 3 ve 4'te verilmiştir. Bitkinin toplamında metal birikiminin zamanla değişimi arasında çizilen grafik, Şekil 5'te verilmiştir. Sonuçlardan ve şekillerden görüldüğü gibi Krom(III)'ün, bitkinin kök kısımlarında birikme miktarı, yaprak ve gövdede

birikenden fazladır. Her üç konsantrasyon için de sonuç aynıdır. Bu sonuç ağır metallerin kökte birikmesini açıklayan ilgili literatürle uyum içindedir. (Golueke 1977, Polar 1981, Zhu ve arkadaşları 1999). Şekillerden görüldüğü gibi bitki bu ağır metali almakta, fakat sonra geri vermektedir. Bu olay bitkinin kısımlarında ve her konsantrasyonda farklı zamanda meydana gelmektedir. Zamanla bu alıp verme devam etmektedir.

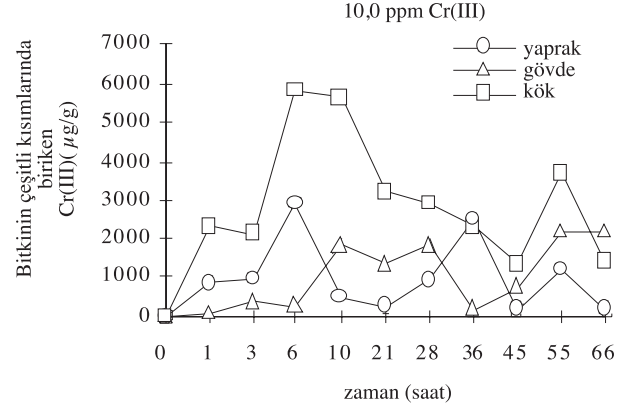
Krom(VI)'nın 1,0 ve 10,0 ppm'lik konsantrasyonundaki çözeltileri ile yapılan deneylerden elde edilen sonuçlardan bitkinin kuru ağırlığı başına biriktirdiği Cr(VI) ($\mu\text{g/g}$) miktarı ile zaman arasında çizilen grafikler, Şekil 6, 7 ve toplam bitki üzerinden hesaplanan sonuçlardan çizilen grafik, Şekil 8'de verilmiştir. Burada Krom(III)'ün tersine, Krom(VI) köklerde birikmeyip yeşil kısımlara yani gövde ve yapraklara taşınmaktadır. Aynı şekilde bitki, metali bünyesinde devamlı tutmayıp geri vermekte ve bu işlemi sürdürmektedir.



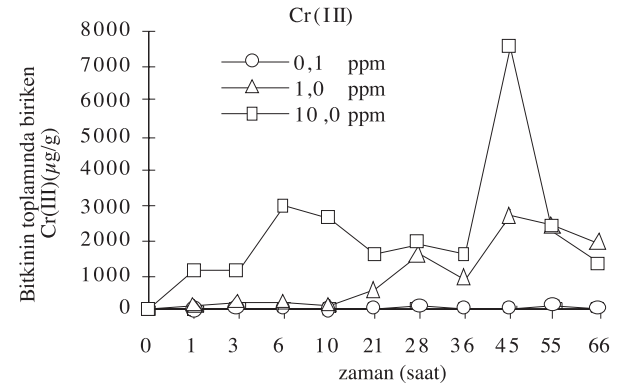
Şekil 2. 0,1 ppm'lik Krom(III) çözeltisindeki bitkide metal birikiminin zamanla değişimi.



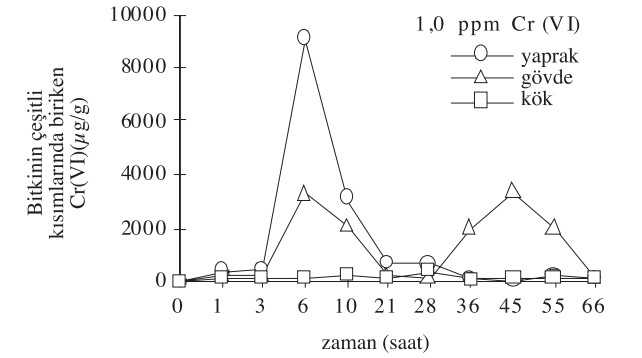
Şekil 3. 1,0 ppm'lik Krom(III) çözeltisindeki bitkide metal birikiminin zamanla değişimi.



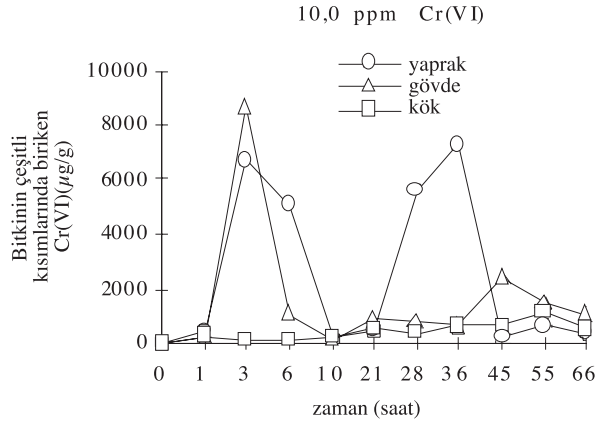
Şekil 4. 10,0 ppm'lik Krom(III) çözeltisindeki bitkide metal birikiminin zamanla değişimi.



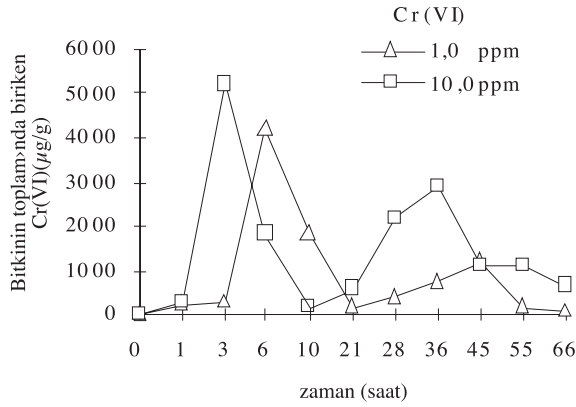
Şekil 5. Değişik konsantrasyonlarda Krom(III) çözeltisindeki bitkinin toplamında metal birikiminin zamanla değişimi.



Şekil 6. 1,0 ppm'lik Krom(VI) çözeltisindeki bitkide metal birikiminin zamanla değişimi.

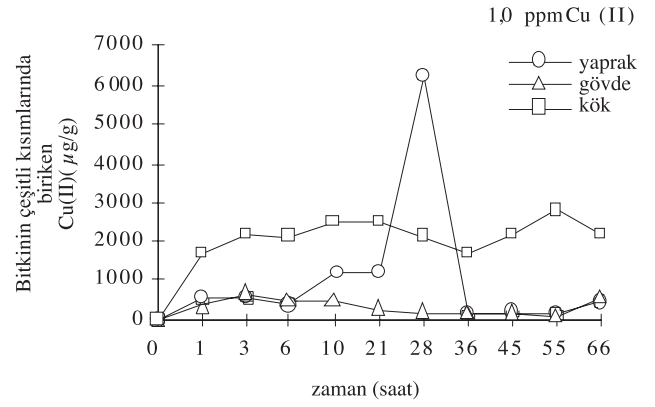


Şekil 7. 10,0 ppm'lik Krom(VI) çözeltisindeki bitkide metal birikiminin zamanla değişimi.

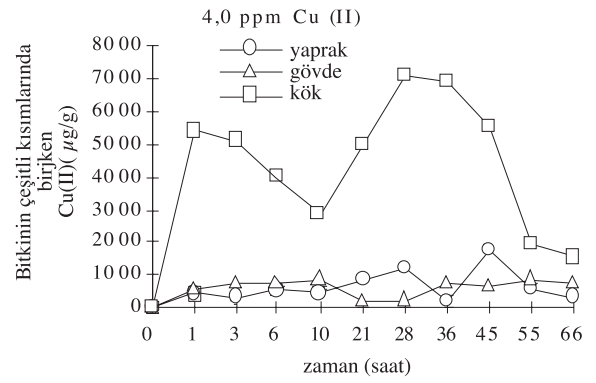


Şekil 8. Değişik konsantrasyonlarda Krom(VI) çözeltisindeki bitkinin toplamında metal birikiminin zamanla değişimi.

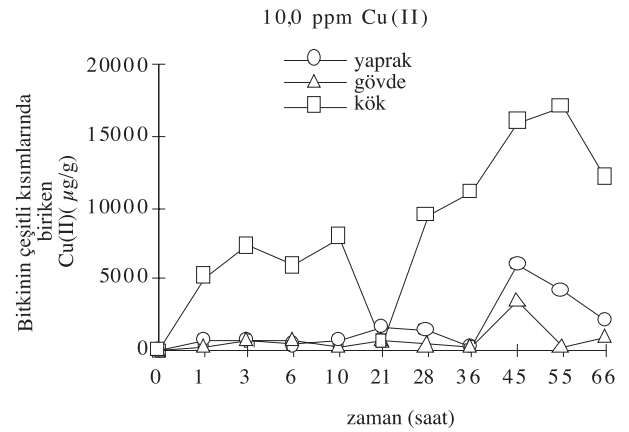
Bakır(II)'nin 1,0, 4,0 ve 10,0 ppm konsantrasyonlu çözeltileri ile yapılan çalışmada, deneylerden elde edilen sonuçlardan çizilen grafikler, Şekil 9,10,11'de toplam üzerinden hesaplanan sonuçlarla elde edilen grafik ise Şekil 12'de verilmiştir. Burada, Bakır(II), fazla miktarda köklerde toplanmıştır. Konsantrasyonun artması ile bu miktar köklerde artmaktadır, bu sonuçlar literatürle uyum içindedir (Golueke 1977, Lee ve Hardy 1987, Lee ve arkadaşları 1998, Zhu ve arkadaşları 1999).



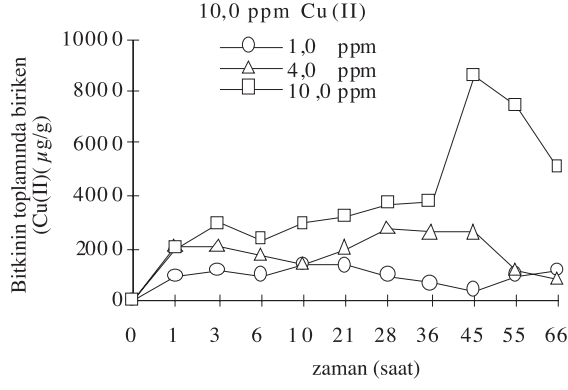
Şekil 9. 1,0 ppm'lik Bakır(II) çözeltisindeki bitkide metal birikiminin zamanla değişimi.



Şekil 10. 4,0 ppm'lik Bakır(II) çözeltisindeki bitkide metal birikiminin zamanla değişimi.

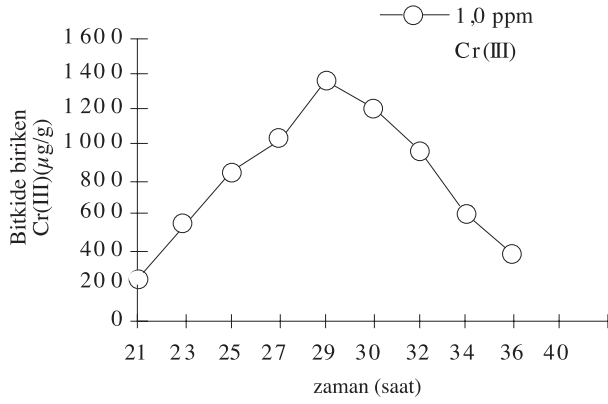


Şekil 11. 10,0 ppm'lik Bakır(II) çözeltisindeki bitkide metal birikiminin zamanla değişimi.



Şekil 12. Değişik konsantrasyonlarda Bakır(II) çözeltisindeki bitkinin toplamında metal birikiminin zamanla değişimi.

Yukarıda anlatılan deneylerden elde edilen sonuçlar önceden beklenenden farklıdır. Literatürde belirtilenin aksine metal iyonlarının bitki tarafından alınmada sürekli artış ve doygunluğa erişim yerine periyodik olarak alınan metal iyonlarının miktarında artma ve azalma görülmesi üzerine aynı deney düzeneğinde daha önce belirtilen ayrıntılı çalışma yapılmıştır. Burada 1,0 ppm'lik krom(III) ile seçilen bir pikin kontrolü yapılmıştır. Deneyler sonunda elde edilen sonuçlardan çizilen grafik, Şekil 13'de gösterilmiştir.



Şekil 13. Pik kontrolünde, 1,0 ppm'lik Krom(III) çözeltisindeki bitkide metal birikiminin zamanla değişimi.

Birçok ağır metalin Su Sümbülü tarafından absorpsiyonu ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmış iken, Bakır'la ilgili birkaç çalışma mevcuttur (Nor ve arkadaşı 1986, Lee ve Hardy 1987, Lee ve arkadaşları 1998, Fayed ve arkadaşı 1985, Mazen and El

Maghraby 1998, Zhu ve arkadaşları 1999). Kromla ilgili ise ayrıntılı incelemelere rastlanmamıştır (Low ve arkadaşı 1981, Dinges 1982, Mazen and El Maghraby 1998, Zhu ve arkadaşları 1999). Bu metallerin Türkiye için öneminin yanında, bu sebepten de krom ve bakır ile çalışma sürdürülmüştür.

Çalışmanın ilk bölümünde 66 saatlik deney süresi saptanmış ve daha fazla uzatılmamıştır. Çünkü deney başladıktan bir süre sonra birbirine yakın değerler alınmıştır. Literatürde şimdiye kadar yapılan çalışmalarda, Su Sümbülü'nün endüstriyel uygulaması amaçlanmış fakat hassas, ayrıntılı çalışmalar yapılmamıştır. Araştırmacıların çoğunun kimyacı olmaması nedeni ile analizlerin üzerinde yeterince durulmadığı düşünülmektedir (Cooley 1977, Gupta 1980, 1982, Jamil ve arkadaşları 1985, 1987, Easley ve arkadaşı 1974, Eckschlagler 1972, Lee ve arkadaşları 1998, Zhu ve arkadaşları 1999, Wang ve arkadaşları 2000).

Ayrıca literatürden bulunan çalışmalarda çözelti konsantrasyonu sabit tutulmayıp, genellikle çözeltide kalan metal konsantrasyonu saptanarak bitkinin absorpsiyonu incelenmeye çalışılmıştır. Bu nedenle de belirli bir zaman sonra bitkinin metal alımını durdurduğu sonucuna varılmıştır (Lee ve Hardy 1987, Jamil ve arkadaşları 1985,1987, Widyanto ve Susilo 1978, Lee ve arkadaşları 1998, Zhu ve arkadaşları 1999).

Bu çalışmada bir canlı bünyesi için fazla inandırıcı olmayan bu varsayımın eksikliği ortaya çıkarılmıştır. Zaten sürekli birikim sözü konusu olsa idi, yani bitki biriktirdiği metal iyonunu geri vermeseydi, her konsantrasyonda bu metallerin fitotoksik etki göstermeleri gerekirdi. Yapılan çalışmalarda yüksek konsantrasyonlarda fitotoksik etki gözlenmiştir. Yüksek konsantrasyonlardaki etki akut olduğundan hemen ortaya çıkmaktadır. Ancak bitki tekrar geriye metal iyonlarını vermeseydi, düşük konsantrasyonlarda da kronik etki olması gerekirdi. Oysa ne bu çalışmamdaki düşük konsantrasyonlarda, ne de başka araştırmacıların yayınlarında bitki ömrüne göre uzun sayılabilecek bir dönemde (aylık dönem) böyle bir etki gözlenmemiştir.

Literatürde yer alan çalışmalar arasında bazı uyumsuzlukların bulunması ve eksik yorumlara varılmasının temel nedeninin, çözeltide yapılan metal iyonu analizlerinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Çoğunlukla belirli konsantrasyonda bir çözeltide bitki bekletildikten sonra, çözeltide kalan metal iyonları miktarı saptanarak buradan bitkinin biosor-

pladığı metal iyonları miktarı bulunmuştu (Jamil ve arkadaşları 1985,1987, Hardy ve O'keeffe 1985, Ramachandran ve D'souza 1998). Oysa bunun birçok sakıncası vardır. Bitkinin biosorpsiyonu devam ettikçe çözelti konsantrasyonu değişmektedir, bu durumda başlangıç konsantrasyonu bitkinin alımına esas olarak alınmaz. Ayrıca, deney sırasında buharlaşma nedeni ile çözelti konsantrasyonunda değişme olmaktadır. Bu durum bitkinin biosorpladığı miktarın hesaplanmasında sakınca yaratmaktadır. Bu çalışmada, yukarıda belirtilen sakıncaları ortadan kaldırmak için çözelti konsantrasyonunu deney süresince sabit tutacak şartlar sağlanmış ve temel ağırlık bitkideki metal analizleri üzerine yoğunlaştırılmıştır. Sadece çözeltinin analizi yerine, doğrudan doğruya bitkinin yaprak, gövde ve kök kısımlarındaki ayrı ayrı metal analizleri yapılmıştır. Bu çalışmada incelenen, çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak bitki bünyesinde biriken, eşit zaman diliminde, çözeltideki metal konsantrasyonu arttığında, bitkinin kökünde biriken metal miktarlarının da arttığı gözlenmiştir. Ancak, Krom(VI) ile yapılan çok derişik olmayan çalışmada bu durumdan sapma

gözlenmiştir. Şekil 5'te görüldüğü gibi, bu sapmanın nedeni Krom(VI)'nın 6. saatte kökte kalmayıp hızla yeşil kısma geçmesidir. 21. saate hem yeşil kısımlarında, hem de kökte azalma görülmüştür. Bu da bitkinin bu zaman periyodunda biriktirdiği iyonları geri verdiğini ve ayrıca Su sümbülü bitkisinin yukarıda çalışılan şartlarda Krom(VI) için bir bioindikatör olabileceğini göstermektedir.

Sonuç olarak, bitkinin metal iyonlarını devamlı olarak almadığı, aksine periyodik olarak alıp verdiğini görülmüştür. Bu durum endüstriyel uygulamada, kimyasal arıtmaya göre bir avantaj sağlamaktadır. Kimyasal arıtmada Krom(VI)'nın öncelikle Krom(III)'e indirgenmesi gerekirken, Su Sümbülü ile Krom(VI) biosorpsiyonda böyle bir işleme gerek olmayacaktır. Bitki sürekli metal iyonu çözeltisi içinde tutulduğunda, düşük konsantrasyonlarda doyunluğa eriştiği, yüksek konsantrasyonlarda ise fitotoksik etki yaptığı görülmüştür. Bu şekilde endüstriyel uygulama alanına konduğunda önceden bilinmesi gereken bu noktalar aydınlatılarak literatürdeki boşluk doldurulmaya çalışılmıştır.

Kaynaklar

- Akçin, G., Saltabaş, Ö., "Bomb Decomposition of Organic Material for Determination of Heavy Metals by Atomic Absorption Spectroscopy", Analytical Letters, 29, 3, 477-486, 1996.
- Bernas, B., "A New Method for Decomposition and Comprehensive Analysis of Silicates by Atomic Absorption Spectrometry", 40, 11, 1682-1686, 1968.
- Boyd.C. E., "Vascular Aquatic Plants for Mineral Nutrients Removal from Polluted Water", Economic Botany, 24, 95-103, 1970.
- Cooley, T. N. and Martin, D. F. "Factors Affecting the Distribution of Trace Elements in Aquatic Plants", Journal of Inorganic Nuclear Chemistry, 39, 1893-1896, 1977.
- Dinges, R., "Water Hyacinth Culture for Wastewater Treatment", Report of the Texas Department of Health Resources, Austin, Texas, 1976.
- Dinges, R., "Upgrading Stabilisation Effluent by Water Hyacinth Culture", Journal of Pollution Control Federation, 50, 833-845, 1978.
- Dinges, R., "Aquatic Plant Systems-An Unconventional Approach to Removal of Toxic materials", Tenth Water Resources Symposium, Texas, 1982.
- Easley, J.P. and Shirley, R.L. "Nutrient Elements for Livestock in Aquatic Plants", Hyacinth Control Journal, 12, 82-85, 1974.

- Eckslager, K., "Errors, Measurement and Results in Chemical Analysis" Van Nostrand Reinhold Company Ltd., London, 107-116, 1972.
- Fakhry, A. A., et al., "Technogenic Contamination of Soil and Plants by Waste Water from 'Kaha' Chemical Factory", Egypt Journal of Soil Science, 27, 2, 171-179, 1987.
- Fayed, S.E., Abd-El-Shafy,H.J. "Accumulation of Cu,Zn,Cd and Pb by Aquatic Macrophytes", Environment International, 11, 77-87, 1985.
- Golueke, C. G., "Using Plants for Wastewater Treatment", Compost Science, 18, 5, 16-20, 1977.
- Gorsuch, T. T., "The Destruction of Organic Matter", Pergamon Press, Oxford, 1970.
- Gupta, G. C., "Use of Water Hyacinths in Wastewater Treatment", Journal of Environmental Health, 43, 2, 80-82, 1980.
- Gupta, G. C., "Potential Application of Water Hyacinth in water and Air Recycling in Closed Systems", Water, Air, and Soil Pollution, 17, 199-209, 1982.
- Hardy, J. K., O'Keeffe, "Cadmium Uptake by the Water Hyacinth: Effect of Root Mass, Solution Volume, Complexers and Other Metal Ions", Chemosphere, 14,5,417-426, 1985.

- Hua, Y., Ramelow, G.J. "Evaluation of Treatment Techniques for Increasing the Uptake of Metal Ions from Solution by Nonliving Biomass Derived from Several Strains of Lichen, Sphagnum (peat) moss, and Eichhornia crassipes (water hyacinth) root", *Microbios*, 90, 97-109, 1997.
- Jamil, K., Jamil, M.Z., et al., "(Eichhornia crassipes) (Mart. Solms.) In Relation to pH", *Indian Journal of Botany*, 8, 2, 156-158, 1985.
- Jamil, K., Madhavendra, S.S., Jamil, M.Z., et al., "Studies on Water Hyacinth as a Biological Filter for Treating Contaminants for Agricultural Waste and Industrial Effluents", *Journal of Environmental Science and Health*, B, 22, 1, 103-112, 1987.
- Kelley C., Mielke, R. E., Dimaquiba, D., Curtis, A.J., DeWitt, J.G., *Journal of Environmental Science and Health*, 33, 9, 1439-1443, 1999.
- Lee, C., Wang, T., Hsu, C., Chiou, A., "Reduction of Cr(VI) to Cr(III) by Wetland Plants: Potential for in situ Heavy Metal Detoxification", *Journal of Environmental Science and Health* A49, 1998.
- Lee, T. A. and Hardy, J.K "Copper Uptake by the Water Hyacinth", *Journal of Environmental Science and Health*, A, 22, 2, 141-160, 1987.
- Lithner, G., "Pretreatment of Samples (organic matter, sediment and water) for subsequent determination of heavy metals by atomic absorption spectroscopy" *Manual of Method in Aquatic Environment research Rome*, I, 41-46, 1984.
- Low, K. S. and Lee, C. K., "Copper, Zinc, Nickel and Chromium Uptake by 'Kangkong Air' (*Ipomea Aquatica* Porsk)", *Pertamika*, 4, 1, 16-20, 1981.
- Mazen, A., El Maghraby, "Annual Cycle of Heavy Metals a Tropical Lake-Lake Chapala, Mexico", *Journal of Environmental Science and Health* A, 33, 1, 21, 1998.
- Nor, Y. M., Cheng, H.H., "Chemical Speciation and Bioavailability of Copper: Uptake and Accumulation by *Eichhornia*", *Environmental Toxicology and Chemistry*, 5, 941-947, 1986.
- Paus, E.P., "Bomb Decomposition of Biological Materials", *Atomic Absorption Newsletter*, 11, 6, 129-130, 1972.
- Pinta, M., *Modern Methods for Trace Element Analysis*. An Arbor, Michigan, 207-249, 1978
- Polar, E., "Suların Kirlenmesi Olayı ve Ekonomide Su Sümbülünden (*Eichhornia crassipes*) yararlanma, ÇNAEM-İÇ-R-7", 1981.
- Ramachandran, V., D'souza, T.J., "Uptake and Transport of Cadmium, Chromium and Mercury by Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms)." *J. Nucl. Agric. Biol.*, 27, 2, 73-78, 1998.
- Ramos, R.L., Rubio, L.F., Coronado, R.M.G., and Barron, J.M., "Adsorption of Trivalent Chromium from Aqueous Solution onto Activated Carbon", *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 62, 64-67, 1965.
- Rand, M.C., A. E. Greenberg and M. J. Taras (Eds.), "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 14th., American Public Health Association, Washington D.C., 1975.
- Reed, S.C., Middlebrooks, E.J. and Crites R.W. "Natural Systems for Waste Management and Treatment", McGraw-Hill Book Company, New York, London, Paris, Toronto, 137-139, 1988.
- Rodriguez, S., A., Avila-Perez, Barcelo-Quintal, I, D. "Bioaccumulation of Chemical Elements by Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) found in Jose Antonio Alzate Dam samples in the State of Mexico, Mexico". *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 238, 1-2, 91-95, 1998.
- Sağ, Y., Açıkel, Ü., Aksu, Z, Kutsal, T., "Competitive Biosorption of Chromium(VI), Iron(III) and Copper(II) Ions From Binary Metal Mixtures By *R. arrhizus* and *C. vulgaris*". *Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences*. 22, 145-154, 1998.
- Singh, S.N. and Sinha, P., "Studies on Use of Water Hyacinth Culture in Oxidation Ponds Treating Digested Sugar Waste and Effluents of Septic Tanks", *Environmental Health*, 11, 197-207, 1969.
- Şengül, F., Türkman, A. Filibeli, "A case Study on Chromium Wastes Treatment", *Environmental Management for Developing Countries, Third Symposium, İstanbul*, 1986.
- Ting, Y.P., Lawson, F and Prince, I.G., "Uptake of Cadmium and Zinc by the Alga *Chlorella vulgaris*: II. multi-ion situation", *Biotech. and Bioeng.*, 37, 445-455, 1991.
- Wang, G.X., Fuerstenau, M.C., Smith, R.W., "Sorption of Heavy Metals onto Nonliving Water Hyacinth Roots", *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 19, 1-4, 309-322, 1998
- Wang, G.X., Fuerstenau, M.C., Smith, R.W., "Biological Management of Water Hyacinth Waste in Uganda", *Biological Agriculture and Horticulture*, 17, 3, 16, 2000.
- Widyanto, L. S., Susilo, H., "Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) (Mart. Solms.) as Bioagent to Absorb Heavy Metals and Nitrogen in polluted Waters", *First symposium of the Saia and Ocesnia Biochemists*, Singapore, 1978.
- Wolverton, B. C. McDonald, R. C and Gordons, J., "Water Hyacinth and Alligator Weeds for Final Filtration of Sewage", *NASA Technical Memorandum TM-X, 72724*, 1975a

Wolverton, B. C. and McDonald, R. C “Water Hyacinth for Upgrading Sewage Lagoon to Meet Waste Treatment Standards”, NASA Technical Memorandum TM-X, 72729, 1975b

Wolverton, B. C. and McDonald, R. C., “Don’t Wastewater Weeds”, New Sciences, 12, 318-320, 1976a.

Wolverton, B. C. and McDonald, R. C “Water Hyacinth for Upgrading Sewage Lagoon to Meet Waste Treatment Standards”, NASA Technical Memorandum TM-X, 72730, 1976b.

Wolverton, B. C. and McDonald, R. C “Upgrading Facultative Wastewater Lagoons with Vascular Aquatic Plants”, Journal Water Pollution Control Federation, 51, 2, 305-313, 1979.

Zhu, Y.L., Zayed, A.M., Qian, J-H., De Souza, M., Terry, N. “Phytoaccumulation of Trace Elements by Wetland Plants: II. Water hyacinth”, Journal Environmental Quality, 28, 1, 339-344, 1999.