

## ارزیابی تمایل جذب فلزات نیکل و کادمیم توسط توده زیستی حاصل از لجن فاضلاب در مقایسه با دیگر جاذب‌ها

رضا فولادی فرد<sup>\*</sup>

[rezafd@yahoo.com](mailto:rezafd@yahoo.com)

علی اکبر عظیمی<sup>\*</sup>

تاریخ پذیرش: ۸۷/۹/۲۸

تاریخ دریافت: ۸۷/۶/۱۵

### چکیده

**زمینه و هدف:** فلزات سنگین از آلاینده‌های مهم محیط زیست بوده و به علت ویژگی سمیت و تجمع پذیری از لحاظ بهداشتی بسیار مورد توجه قراردارند. امروزه استفاده از جاذب‌های بیولوژیک جهت تصفیه این مواد به علت اقتصادی بودن و سازگاری با محیط زیست، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. هدف این تحقیق سنجش میزان جذب دو فلز سنگین نیکل و کادمیم توسط توده زیستی حاصل از لجن فاضلاب (بایوسالید) و مقایسه نتایج با دیگر تحقیقات مشابه جهت بررسی تمایل جذب آن‌ها می‌باشد.

**روش کار:** پودر بایوسالید با استفاده از لجن دفعی فاضلاب شهری در طی مراحل خشک سازی، خرد سازی و دانه بندی تهیه گردید. محلول‌های ۰/۲۵ و ۰/۷۵ میلی مولار فلزات نیکل و کادمیم با ۰/۵، ۰/۴ و ۰/۲ گرم از این بایوسالید در pH چهار و میزان اختلاط ۲۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۲۴-۲۶ درجه سلسیوس به مدت دو ساعت (در مطالعات سینتیک در زمان‌های متوالی ۵ تا ۴۲۰ دقیقه) مورد تماس واقع شده و نمونه‌های حاصل توسط دستگاه جذب اتمی اسپکتروفوتومتری جهت مطالعات سینتیک و مدل سازی ایزوترم جذب و مقایسه با دیگر مطالعات مورد آنالیز قرار گرفت.

**یافته‌ها:** نتایج نشان می‌دهد که زمان تعادل جذب فلزات در حدود دو ساعت بوده و افزایش pH تا چهار ساعت افزایش چشمگیر میزان جذب می‌شود. جذب هر دو فلز از مدل لانگمویر تبعیت کرده و میزان حداکثر ظرفیت جذب ( $Q_{max}$ ) کادمیم و نیکل توسط بایوسالید به ترتیب ۰/۳۷ و ۰/۱۹۵ میلی‌مول بر گرم بایوسالید خشک تحت مدل لانگمویر می‌باشد.

**نتیجه گیری:** تمایل جذب بایوسالید برای کادمیم همچون دیگر مطالعات انجام شده در حوزه جذب بیولوژیکی بیش تر از نیکل برآورده گردید. به صورت کلی می‌توان تمایل جذب جلبک‌ها و قارچ‌ها را در جذب فلزات بیش از لجن‌ها و باکتری‌ها دانست که این موضوع بیش تر ناشی از خصوصیات دیواره سلولی آن‌ها می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** جذب بیولوژیکی، نیکل، کادمیم، ایزوترم جذب، زیست توده.

۱- مرکز تحقیقات آلاینده‌های محیطی، دانشگاه علوم پزشکی قم، قم، ایران – دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران  
\*(مسئول مکاتبات)

۲- استادیار گروه مهندسی محیط زیست، دانشگاه تهران- دانشکده محیط زیست، تهران ، ایران

## مقدمه

در نتیجه تجمع بیولوژیکی قابلیت پایینی برای رقابت با فناوری های متدال حذف فلزات سنگین از محیط آبی دارد (۴ و ۱۱). بدین ترتیب، برای حذف موثر فلزات سنگین از آب و فاضلاب نیاز مبرمی به توسعه روشی جدید، ارزان قیمت و اقتصادی وجود دارد. برای پاسخ گویی به این نیاز در سال های اخیر مطالعات در زمینه جذب بیولوژیکی شدت گرفته است. در سال های اخیر جذب فلزات سنگین توسط سایر اجرام آلی (مانند خاک اره، سیوس برج، پوست میوه، برگ و پوست درختان و...) نیز جذب بیولوژیکی نامیده شده است (۱۱). مطالعات صورت گرفته در زمینه جذب بیولوژیکی نشان می دهد که بعضی از اجرام آلی ظرفیت جذب بالایی برای فلزات سنگین دارند، به طوری که با فناوری های متدال حذف فلزات سنگین از فاضلاب قابل رقابت هستند. معرفی این اجرام آلی به صنعت منجر به تولید برخی محصولات تجاری گردیده که از آن ها در مقیاس واقعی برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب استفاده می شود (۴).

مکانیزم های اثبات شده فعل در فرآیند جذب بیولوژیکی شامل کمپلکس با سطح سلول و جذب سطحی، تعویض یونی، چیلاته کردن<sup>۱</sup>، رسوب های ریز (در حد میکرون)<sup>۲</sup> و واکنش های اکسیداسیون و احياء می باشد. با توجه به نوع جاذب بیولوژیکی چند سازوکار به طور همزمان در فرآیند جذب بیولوژیکی عمل حذف فلزات را به انجام می رسانند (۸، ۹ و ۱۰-۱۲).

مطالعه جذب بیولوژیکی فلزات سنگین بر روی لجن تصفیه خانه ها اعم از لجن فعل، لجن دفعی، گرانول هوازی و بی هوازی انجام گرفته است و لجن فاضلاب به علت وجود توده ناهمگن میکروارگانیزمی و کنسرسیوم میکروبی به عنوان بیومسی مناسب برای مطالعات جذب بیولوژیکی مطرح می باشد (۱۳ و ۱۵).

در چند سال اخیر مطالعات فراوانی در مورد جذب بیولوژیکی فلزات سنگین توسط جاذب های بیولوژیکی همچون

3- Chelatation

4- Micropoecipitation

یکی از مهم ترین مسائل دنیای امروز، آلودگی محیط زیست به فلزات سنگین سمی و خطرناک می باشد (۱-۳).

استخراج معادن و کاربرد گسترده فلزات سنگین در صنایع باعث شده است که غلظت این فلزات در آب، هوا و خاک به بیشتر از مقدار زمینه ای افزایش پیدا کند (۴). سازوکار اثر سمیت فلزات سنگین، ناشی از تمایل شدید کاتیون های این فلزات به گوگرد و بدین طریق مختل کردن فعالیت آنزیم های حیاتی در موجودات زنده می باشد (۵ و ۶). علاوه بر سمیت این فلزات، خاصیت تجمع پذیری آن ها در موجودات زنده اهمیت بهداشتی آن ها را بیش تر نموده است (۳ و ۵).

روش های معمول برای حذف فلزات سنگین از پساب ها، رسوب دهی شیمیایی به صورت هیدروکسید و یا سولفید و تعویض یونی می باشد که این روش ها علاوه بر هزینه بالا که سبب خودداری صاحبان صنایع از کاربرد چنین روش هایی می شود، مشکل تولید لجن حاصل از رسوبات شیمیایی را نیز به دنبال دارد، چرا که مشکل موجود در محیط آبی تبدیل به مشکل جدید در قسمت مواد زاید شده که سازگار با محیط زیست نمی باشد (۷-۹). چنین مشکلاتی سبب شده است که روش حذف بیولوژیکی به عنوان گزینه ای که هم اقتصادی بوده و هم سازگار با محیط زیست است، مورد توجه قرار گیرد (۱۰).

جذب بیولوژیکی<sup>۱</sup>، جذب فیزیکوشیمیایی فلزات سنگین توسط میکرو ارگانیزم های غیرزنده است که بستگی به وجود ساختار مولکولی ویژه در دیواره سلولی آن ها دارد (۴). در مقابل تجمع بیولوژیکی<sup>۲</sup> حذف فعل و وایسته به متاپولیسم فلزات سنگین در میکرو ارگانیزم های مقاوم و قادر به تجمع آن ها می باشد (۴). جذب فعل فلزات سنگین به وسیله میکروارگانیزمها به شرایط محیطی (دما، pH و...) حساس می باشد. همچنین تجمع بیولوژیکی نیازمند مواد مغذی برای ادامه حیات میکروارگانیزمها است. به علاوه ظرفیت جذب فعل فلزات سنگین توسط میکرو ارگانیزم ها نسبتا ناچیز می باشد،

1- Biosorption

2- Bioaccumulation

داری گردید. آب مقطر مورد استفاده هدایت الکتریکی زیر سه داشته و از اسید نیتریک (۱+۱) برای شستشوی ظروف و وسایل استفاده گردید(۱۶).

ابتدا در بررسی های سینتیک ۸۰۰ میلی لیتر از محلول فلزات با غلظت های ۰/۲۵ و ۰/۷۵ میلی مولار با یک گرم بایوسالید در pH اولیه چهار، دمای ۲۴-۲۶ درجه سلسیوس و میزان اختلاط ۲۰۰ دور بر دقیقه در آرکتور ناپیوسته تماس داده شده و در زمان های ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۳۰۰ و ۴۲۰ دقیقه مورد آزمایش قرار گرفت. در مطالعات تاثیر pH بر جذب، غلظت ۰/۲۵ میلی مولار نیکل و کادمیم با یک گرم بایوسالید در pH های ۴، ۳، ۲ و ۱ در دمای ۲۴-۲۶ درجه سلسیوس و میزان اختلاط ۲۰۰ دور بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت.

جهت مطالعات ایزووترم جذب ۸۰۰ میلی لیتر از محلول فلزات در غلظت های ۰/۲۵ و ۰/۷۵ میلی مولار با ۰/۵، ۱، ۲ و ۴ گرم بایوسالید در pH چهار و میزان اختلاط ۲۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۲۴-۲۶ درجه سلسیوس به مدت دو ساعت مورد تماس واقع شده و نتایج مورد مطالعه ایزووترم جذب و مدل سازی آن قرار گرفت.

نمونه هایی که از سیستم به منظور بررسی میزان جذب فلزات گرفته شده توسط ممبران فیلتر میلی پور (۰/۴۵ نانومتر) صاف شده و در pH زیر دو و دمای یخچال نگه داری شدند. سنجش غلظت فلزات نمونه ها توسط دستگاه جذب اتمی (UNICAM 919) انجام یافت. قابل ذکر است که رقیق سازی و تغليظ در برخی از نمونه ها انجام یافته و ضرایب ترقیق و تغليظ در محاسبه میزان فلز جذب شده مد نظر قرار گرفته است. کلیه آزمایش ها با حداقل دو بار تکرار انجام و میانگین داده ها مورد استفاده قرار گرفت.

#### یافته ها

پروفیل سینتیک جذب فلزات نیکل و کادمیم در غلظت های ۰/۲۵ و ۰/۷۵ میلی مولار در نمودار ۱ نشان داده است. بر این اساس زمان تعادل جذب هر دو فلز در این

انواع جنس و گونه های قارچ، جلبک، باکتری، مخمر لجن های هوازی و بیهوازی و همچنین اضافات و زایدات بیولوژیک همچون پوست انواع میوه ها و غیره صورت پذیرفته است که در آن میان سهم بیش تر مطالعات مربوط به جلبک ها و قارچ ها بوده و مطالعات کم تری بر روی لجن ها انجام پذیرفته بود. نتایج این مطالعات به طور اختصار در جداول ۱، ۲ و ۳ آورده شده است. با توجه به بررسی ها، مطالعات محدودی در مورد جذب فلزات توسط بایوسالید انجام یافته، از آن جمله نورتون و همکاران در مطالعه جذب روی توسط بایوسالید ظرفیت جذب روی را ۰/۵۶۴ میلی مول بر گرم عنوان کردند (۱۵). و بررسی جذب فلزات نیکل و کادمیوم توسط این جاذب صورت نپذیرفته بود. مقاله حاضر حاصل تحقیق در مورد جذب فلزات نیکل کادمیوم از محلول های آبی توسط لجن خشک شده (بایوسالید) حاصل از تصفیه فاضلاب شهری و مقایسه با دیگر مطالعات جهت ارزیابی تمایل جذب می باشد.

#### مواد و روش ها

به منظور تهیه بایوسالید، از لجن ثبت شده دفعی تصفیه خانه فاضلاب شهرک اکباتان تهران به دلیل شهری بودن و کم بودن میزان فلزات سنگین آن، مورد استفاده قرار گرفت. پیش تصفیه بایوسالید، شامل خشک سازی تحت دمای ۱۰۴-۱۰۳ درجه سلسیوس و خرد سازی بوده و بایوسالید توسط الک استاندارد بین مش ۵۰ تا ۱۲۰ دانه بندی گردید. مواد شیمیایی مورد استفاده از بین مواد با درجه خلوص بالا به منظور تحقیقات آزمایشگاهی، انتخاب شد. محلول استوک فلزات با غلظت ۱/۰ مولار با توجه به رهنمود های کتاب استاندارد متد<sup>۱</sup> از پودر نیترات کادمیم چهار آب<sup>۲</sup> و پودر نیترات نیکل شش آب<sup>۳</sup> محصول مرک آلمان با جرم های مولی<sup>۴</sup> ۳۰۸/۴۷ و ۲۹۰/۷۹ گرم بر مول تهیه گردید و با استفاده از ۱/۵ میلی لیتر اسید نیتریک در pH زیر دو و دمای یخچال نگه

1- Standard methods for the examination of water and wastewater

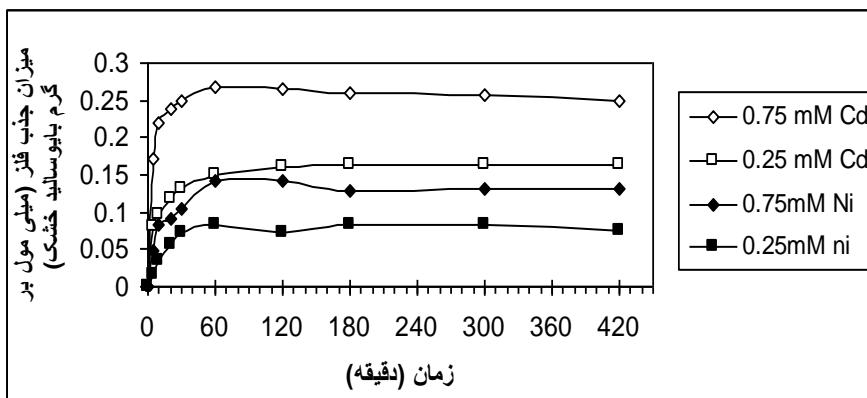
2- Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*4H<sub>2</sub>O

3- Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O

3- Molar Mass

میلی مولار، ۰/۴۴٪ و برای فلز نیکل در غلظت ۰/۲۵ میلی مولار حداقل جذب ۰/۴۲٪ از کل میزان نیکل موجود در سیستم می باشد و در غلظت ۰/۷۵ میلی مولار حداقل جذب به ۰/۲۳٪ درصد رسیده است. در کل درصد جذب کادمیم بیش از نیکل می باشد.

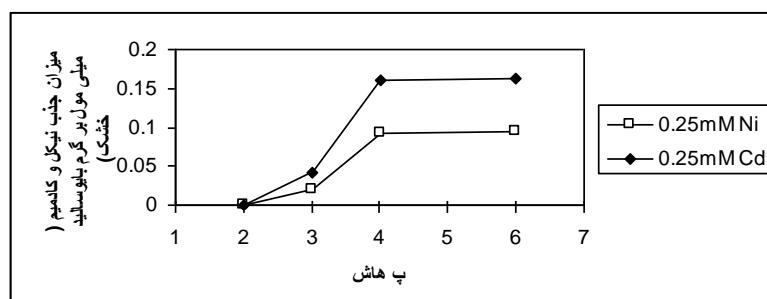
غلظت ها تقریباً معادل دو ساعت است. نتایج نشان می دهد که با افزایش غلظت اولیه فلزات (صرف نظر از افزایش مقدار خالص جذب)، میزان درصد جذب (نسبت به محتوای اولیه فلز) کاهش می یابد. یعنی در غلظت ۰/۲۵ میلی مولار حداقل جذب ۰/۸۲٪ از کل میزان کادمیم موجود در سیستم می باشد. در ۰/۷۵



نمودار ۱- پروفیل سینتیک جذب فلزات در غلظت های ۰/۲۵ و ۰/۷۵ میلی مولار

نمودار ۲ تاثیرات pH بر جذب مشاهده نمی شود. همچنین pH های زیر ۲ را می توان به عنوان pH واجذبی مد نظر قرار داد.

نمودار ۲ تاثیرات pH بر جذب هر دو فلز را نشان داده و همان طور که مشاهده می شود با افزایش pH تا ۴ میزان جذب افزایش چشمگیری داشته و در pH های بالاتر تغییر چندانی

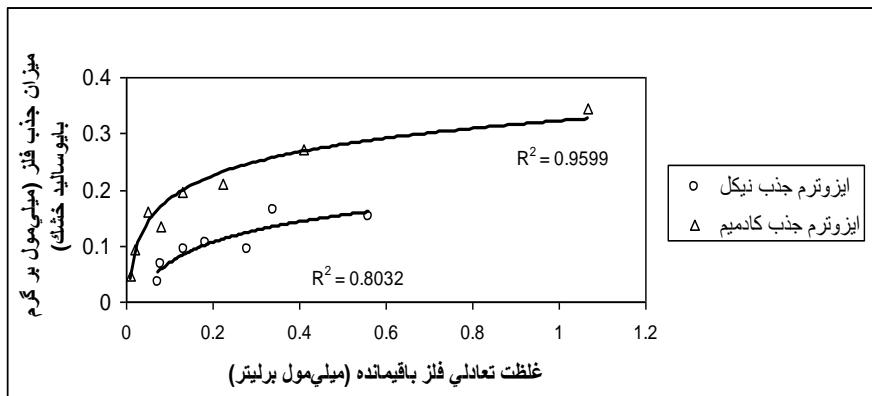


نمودار ۲- تاثیر pH بر میزان جذب کادمیم و نیکل

نمودار ۳ نمودار تعادلی ایزووترم جذب نیکل و کادمیم را نشان می دهد. تحدب رو به بالای این منحنی نشان دهنده مطلوب بودن این ایزووترم ها می باشد(۱۷).

نمودار ۳ نمودار تعادلی ایزووترم جذب نیکل و کادمیم نسبت به نیکل می باشد.

نمودار ۳ نمودار تعادلی ایزووترم جذب نیکل و کادمیم را نشان می دهد. تحدب رو به بالای این منحنی نشان دهنده مطلوب بودن این ایزووترم ها می باشد(۱۷). با توجه به منحنی ها نتایج



نمودار ۳- نمودار تعادلی ایزوترم جذب کادمیم و نیکل توسط بیوسالید در pH=4

میلی مول بر گرم بیومس برای فلزات مختلف همراه با ذکر منبع مشخص شده است. همچنین جداول ۲ و ۳ نیز عیناً از دو مقاله مرتبط (۲۱ و ۲۲) در خصوص جذب فلزات مختلف توسط انواع جلبک و جذب فلز کادمیم توسط انواع جاذب ها جهت مقایسه بیشتر آورده شده است.

جهت مدل سازی این ایزوترم ها، از میان انواع مختلف ایزوترم های موجود، دو ایزوترم لانگمویر<sup>۱</sup> (معادله ۱) و فروندلیخ<sup>۲</sup> (معادله ۲) که بیشتر در مورد مدل سازی جذب های بیولوژیکی استفاده می شوند، مورد بررسی واقع شد (۱۸-۲۰).

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{K_d}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_{eq} \quad \text{معادله ۱}$$

$$q_{eq} = K_F (C_{eq})^{1/n} \quad \text{معادله ۲}$$

که در اینجا  $C_{eq}$  غلظت فلز باقیمانده،  $q_{eq}$  میزان تعادلی فلز جذب شده بر روی جاذب بیولوژیکی،  $K_d$  ثابت و  $q_{max}$  حداکثر ظرفیت جذب فلز می باشد.

نتایج نشان می دهد که جذب هر دو فلز از مدل لانگمویر تبعیت کرده (ضریب همبستگی نمودار کادمیم بیش از نیکل بوده است) و میزان حداکثر ظرفیت جذب ( $q_{max}$ ) کادمیم و نیکل توسط بیوسالید به ترتیب  $0/۳۷$  و  $۰/۹۵$  میلی مول بر گرم بیوسالید خشک ( $۴۱/۵$  و  $۱۱/۴۴۲$  میلی گرم بر گرم) تحت مدل لانگمویر می باشد.

به منظور مقایسه و ارزیابی نتایج به دست آمده با دیگر تحقیقات انجام یافته، جدول ۱ با توجه به نتایج مقالات مربوط در حوزه جذب بیولوژیک نیکل و کادمیم توسط بیومس های مختلفی همچون قارچ، مخمر، جلبک، خزه، باکتری و لجن تهیه شده که در آن، نوع بیومس، جنس و گونه مربوط، وضعیت بیومس در هنگام جذب، ظرفیت جذب بر اساس

1- Langmuir

2- Freundlich

جدول ۱- خلاصه نتایج مقالات مربوط به جذب بیولوژیکی نیکل و کادمیم توسط بیومس های مختلف

مرجع	ظرفیت جذب mmol/g	یون فلزی	وضعیت	جنس و گونه	نوع بیومس
(۲۱) Arica, 2004	۱/۷۰۵	کادمیم	زنده	<i>Funalia trogii</i>	قارچ
(۲۴) Liu, 2003	۱/۵۳۶	کادمیم	زنده	<i>Aerobic granules</i>	باکتری
(۲۳) Arica, 2004	۱/۴۶۶	کادمیم	غیر زنده	<i>Funalia trogii</i>	قارچ
(۲۵) Yalçinkaya, 2002	۱/۳۶۱	کادمیم	غیر زنده	<i>Trametes versicolor</i>	قارچ
(۲۶) Yu, 1999	۱/۱۸	کادمیم	غیر زنده	<i>Durvillaea potatorum</i>	جلبک
(۲۷) Holan, 1993	۱/۱۷	کادمیم	غیر زنده	<i>Sargassum natans</i>	جلبک
(۲۸) Yu, 1999	۱/۱۶	کادمیم	غیر زنده	<i>Lessonia avicans</i>	جلبک
(۲۹) Yu, 1999	۱/۱۵	کادمیم	غیر زنده	<i>Ecklonia maxima</i>	جلبک
(۲۸) Matheickal, 1999	۱/۱۲	کادمیم	غیر زنده	<i>Durvillaea potatorum</i>	جلبک
(۲۶) Yu, 1999	۱/۱۱	کادمیم	غیر زنده	<i>Laminaria japonica</i>	جلبک
(۲۵) Yalçinkaya, 2002	۱/۱۰۳	کادمیم	زنده	<i>Trametes versicolor</i>	قارچ
(۲۸) Matheickal, 1999	۱/۱	کادمیم	غیر زنده	<i>Durvillaea potatorum</i>	جلبک
(۲۶) Yu, 1999	۱/۱۰	کادمیم	غیر زنده	<i>Lessonia nigrescens</i>	جلبک
(۲۹) Cruz, 2004	۱/۰۶۷۶	کادمیم	غیر زنده	<i>Sargassum sp</i>	جلبک
(۲۶) Yu, 1999	۱/۰۴	کادمیم	غیر زنده	<i>Ecklonia radiata</i>	جلبک
(۳۰) Inthorn, 2002	۰/۹۷۹	کادمیم	غیر زنده	<i>Scenedesmus acutus IFRPD 1020</i>	جلبک
(۳۱) Dilek, 2002	۰/۹۷۱	نیکل	غیر زنده	<i>Polyporous versicolor</i>	قارچ
(۳۲) Deng, 2005	۰/۹۳۷	نیکل	غیر زنده	<i>Penicillium chrysogenum</i>	قارچ
(۲۶) Yu, 1999	۰/۹۳	کادمیم	غیر زنده	<i>Ascophyllum nodosum</i>	جلبک
(۳۳) Kacar, 1999	۰/۸۷۴	کادمیم	غیر زنده	<i>Phanerochaete Chrysosporium</i>	قارچ
(۲۶) Yu, 1999	۰/۸۲	کادمیم	غیر زنده	<i>Laminaria hyperbola</i>	جلبک
(۳۴) Aksu, 2002	۰/۸۱۹	نیکل	غیر زنده	<i>Chlorella vulgaris</i>	جلبک
(۳۰) Inthorn, 2002	۰/۸۰۱	کادمیم	غیر زنده	<i>Tolypothrix tenuis TISRT 8063</i>	جلبک

(۳۵) Davis,2000	۰/۷۹	کادمیم	غیر زنده	<i>Sargassum vulgare</i>	جلبک
(۳۶) Özer, 2003	۰/۷۸۸۶	نیکل	غیر زنده	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	قارچ
(۳۷) Aksu , 2001	۰/۷۵۹	کادمیم	غیر زنده	<i>C. vulgaris</i>	جلبک
(۳۸) Holan,1994	۰/۷۵	نیکل	غیر زنده	<i>Sargassum fluitans</i>	جلبک
(۳۹) Hashim,2004	۰/۷۴	کادمیم	غیر زنده	<i>Sargassum baccularia</i>	جلبک
(۳۵) Davis,2000	۰/۷۱	کادمیم	غیر زنده	<i>Sargassum fluitans</i>	جلبک
(۳۰) Inthorn, 2002	۰/۷۰۳	کادمیم	غیر زنده	<i>Calothrix parietina TISTR 8093</i>	جلبک
(۳۸) Holan,1994	۰/۶۹	نیکل	غیر زنده	<i>Ascophyllum nodosum</i>	جلبک
(۳۵) Davis,2000	۰/۶۸	کادمیم	غیر زنده	<i>Sargassum muticum</i>	جلبک
(۳۰) Inthorn, 2002	۰/۶۷۶	کادمیم	غیر زنده	<i>Chlorella vulgaris BCC15</i>	جلبک
(۳۵) Davis,2000	۰/۶۶	کادمیم	غیر زنده	<i>Sargassum filinendola</i>	جلبک
(۴۰) Rangsayatorn,2004	۰/۶۳۱	کادمیم	غیر زنده	<i>Spirulina platensis</i>	باکتری
(۱۵)Norton,2004	۰/۵۶۴	روی	غیر زنده	<i>Biosolid</i>	لجن
(۴۱)Selatnia, 2004	۰/۵۶۳	کادمیم	غیر زنده	<i>Streptomyces rimosus</i>	باکتری
(۲۱)Yin,1999	۰/۵۶	کادمیم	غیر زنده	<i>R. arrhizus</i>	قارچ
(۳۰) Inthorn, 2002	۰/۵۵۱	کادمیم	غیر زنده	<i>Chlorella vulgaris CCAP211/11B</i>	جلبک
(۳۸) Holan,1994	۰/۴۴	نیکل	غیر زنده	<i>anaerobic granules</i>	لجن
(۴۲)2006, Hawari	۰/۵۳	کادمیم	غیر زنده	<i>anaerobic granules</i>	لجن
(۴۳)Kaewsarn, 2002	۰/۵۳	کادمیم	غیر زنده	<i>Padina sp</i>	جلبک
(۴۴)Chang,1997	۰/۵۱۶	کادمیم	غیر زنده	<i>Pseudomonas aeruginosa PU21 (Rip64)</i>	باکتری
(۳۳) Kacar,1999	۰/۴۶۵	کادمیم	زنده	<i>Phanerochaete Chrysoporiu</i>	قارچ
(۳۸) Holan,1994	۰/۴۱	نیکل	غیر زنده	<i>Sargassum natans</i>	جلبک
(۴۲)2006, Hawari	۰/۴۰	کادمیم	غیر زنده	<i>A. oryzae and</i>	قارچ
(۳۸) Holan,1994	۰/۳۹	نیکل	غیر زنده	<i>Fucus vesiculosus</i>	جلبک
(۴۵)Tuzuün , 2005	۰/۳۷۹	کادمیم	غیر زنده	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	جلبک
همین تحقیق	۰/۳۷	کادمیم	غیر زنده	<i>Biosolid</i>	لجن

(۴۶)Yan, 2003	۰/۳۵	نیکل	غیر زنده	<i>Mucor rouxii</i>	قارچ
(۳۸) Holan, 1994	۰/۳۵	کادمیم	غیر زنده	<i>R. oligosporus</i>	قارچ
(۴۷)Vijayaraghavan, 2005	۰/۳۲۱	نیکل	غیر زنده	<i>Sargassum wightii</i>	جلبک
(۴۸)Göksungur, 2005	۰/۲۸۲۵	کادمیم	غیر زنده	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	مخمر
(۳۸) Holan, 1994	۰/۲۸	کادمیم	غیر زنده	<i>R. oryzae,</i>	قارچ
(۴۹)Weng, 2002	۰/۲۷۴	نیکل	غیر زنده	<i>Digested sludge</i>	لجن
(۵۰)Martins, 2004	۰/۲۴۹	کادمیم	غیر زنده	<i>Fontinalis antipyretica</i>	خرze
(۴۹)Weng, 2002	۰/۲۰۲	نیکل	غیر زنده	<i>Activated sludge</i>	لجن
همین تحقیق	۰/۱۹۵	نیکل	غیر زنده	<i>Biosolid</i>	لجن
(۵۱) Padmavathy, 2003	۰/۱۹۴	نیکل	غیر زنده	<i>Baker's yeast</i>	مخمر
(۴۶)Yan, 2003	۰/۱۸۸۹	نیکل	زنده	<i>Mucor rouxii</i>	قارچ
(۳۹) Hashim, 2004	۰/۱۶	کادمیم	غیر زنده	<i>Gracilaria salicornia</i>	جلبک
(۵۲) Akar, 2005	۰/۱۵۱۵	کادمیم	غیر زنده	<i>Botrytis cinerea</i>	قارچ
(۵۳) Li, 2004	۰/۱۳۵	کادمیم	غیر زنده	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	قارچ
(۴۶)Yan, 2003	۰/۱۰۸	نیکل	غیر زنده	<i>Mucor rouxii</i>	قارچ
(۳۸) Holan, 1994	۰/۰۹	نیکل	غیر زنده	<i>Sargassum vulgare</i>	جلبک
(۵۴)Yan, 2000	۰/۰۸۹۲	نیکل	زنده	<i>M. rouxii(pretreated)</i>	قارچ
(۵۵)Arican, 2002	۰/۰۸۰	نیکل	زنده	<i>activated sludge</i>	لجن
(۴۶)Yan, 2003	۰/۰۷۷	کادمیم	زنده	<i>Mucor rouxii</i>	قارچ
(۴۶)Yan, 2003	۰/۰۷۴	کادمیم	غیر زنده	<i>Mucor rouxii</i>	قارچ
(۴۶)Yan, 2003	۰/۰۶۱۷	کادمیم	زنده	<i>M. rouxii(pretreated)</i>	قارچ
(۴۹)Weng, 2002	۰/۰۰۵۴	نیکل	غیر زنده	<i>Sludge-Ash</i>	لجن

پدیده جذب نقش گروه های مختلف جرم بیولوژیکی در حذف و بازیافت فلزات سنگین توسط پدیده جذب است چرا که جرم های بیولوژیکی مختلف همچون باکتری ها، قارچ ها، مخمرها، سیانو باکتری ها و جلبک ها انواع گوناگونی از فلزات سنگین با مقادیر مختلف را می توانند جذب کنند(۵۶، ۵۷، ۵۸، ۷، ۱۱). با توجه به نتایج حاصله و با توجه به جداول ۱ و ۲ به صورت کلی می توان عنوان کرد که جلبک ها و قارچ ها تمایل جذبی بیشتری نسبت به فلزات دارند و لجن ها و باکتری ها تمایل جذب کمتری از خود نشان داده اند که خود این تمایل

جادب های بیولوژیکی نسبت به فلزات سنگین مختلف تمایلات جذب متفاوتی دارند و لذا در ظرفیت جذب خود متفاوت عمل می کنند. کارآیی جاذب بیولوژیکی بستگی به حالت یونی میکروارگانیزم داشته و همانند رزین های سنتیک این جاذب می باشد با فرم های یونی متفاوتی همچون حالت پروتونی ( $H^+$ ) و یا کاتیونی ( $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Na^+$ ) اشباع شوند به همین خاطر با توجه به نوع میکروارگانیزم و فلز سنگین به کمک اسیدهای معدنی، قلیا و یا نمک یک اصلاح اولیه ای بر روی جرم بیولوژیکی انجام می شود. از دیگر عوامل موثر در

بالای یک میلی مول به جذب این فلز اختصاص دارد که نشان دهنده تمایل جذب بالای این فلز توسط اغلب جاذب های بیولوژیکی می باشد.

جذب برای فلزات مختلف نیز متفاوت خواهد بود و با توجه تحقیق انجام شده توسط بیوسالید و نیز نتایج جداول ۱ و ۳ مشخص می شود که میزان میلی مول جذبی کادمیم نسبت به نیکل به طور قابل ملاحظه ای بیشتر است و ظرفیت های

جدول ۲- جذب فلز کادمیم توسط انواع جاذب ها (۲۲).

جاذب بیولوژیک	$Q_{max}$ (mmol/g)	مرجع
Yeast biomass		
Sacchaaromyces uvarium	0.13	Norris and Kelly,1979
C. utilis	0.13	Norris and Kelly,1979
Sacchaaromyces cerevisiae	10.0- 40.0	Volesky,1994
Bacterium biomass		
Bacillus sp.	0.19	Fry et al., 1992
Bacillus cereus	0.08	Fry et al., 1992
S. lipolytica	0.052	Norris and Kelly,1979
R.mucilaginosa	0.042	Norris and Kelly,1979
Fungal biomass		
Fucus vesiculosus	0.45	Volesky,1994
Penicillium chrysogenum	0.35	Volesky,1994
Halimeda opuntia	0.46	Volesky,1994
R. arrhizus	0.27	Fry et al., 1992
R. arrhizus	0.13	Tobin et al., 1984
R. arrhizus	0.25	Fourest et al., 1994
R. arrhizus(fresh)	0.40	This study
R. arrhizus (dry)	0.38	This study
R. arrhizus(pretreated)	0.56	This study
A. oryzae(pretreated)	0.38	This study
R.oligosporus(pretreated)	0.37	This study
R.oryzae(pretreated)	0.31	This study
Marine algal biomass		
Ascophillus nodosum	0.89	Volesky,1994
Ecklonia radiate	1.0	Matheickal and Yu, 1966
Durvillea potatorum	1.1	Matheickal and Yu, 1966
Ion-exchange resins		
Duolite Gt 73	0.56	Volesky,1994
Duolite IRA 400	0.26	Volesky,1994
T2CT	0.20	Volesky,1994

## جدول ۳- جذب فلزات مختلف توسط انواع جلبک(۲۱).

فلز	جانب بیولوژیک (جلبک های قهوه ای)	pH	جذب (mmol/g)	مرجع
Au	Sargassum natans	2.5	2.03	Volesky and Kuyucak[81]
	Ascophyllum nodosum	2.5	0.12	Kuyucak and Volesky [82]
Cd	Ascophyllum nodosum	4.9	1.91	Holan et al.[83]
	Ascophyllum nodosum	3.5	1.18	Holan et al.[83]
	Sargassum natans	3.5	1.17	Holan et al.[83]
	Sargassum vulgare	4.5	0.79	Davis et al.[54]
	Sargassum fluitans	4.5	0.71	Davis et al.[54]
	Sargassum muticum	4.5	0.68	Davis et al.[54]
	Sargassum filipendula	4.5	0.66	Davis et al.[54]
	Fucus vesiculosus	3.5	0.65	Holan et al.[83]
Co	Ascophyllum nodosum	4.0	1.70	Kuyucak and Volesky[40,41]
Cu	Lmainaria japonica	4.5	1.59	Fourest and Volesky[55]
	Fucus vesiculosus	4.5	1.18	Fourest and Volesky[55]
	Sargassum vulgare	4.5	0.93	Davis et al.[54]
	Sargassum filipendula	4.5	0.89	Davis et al.[54]
	Sargassum fluitans	4.5	0.80	Davis et al.[54]
Fe	Sargassum fluitans	4.5	0.99	Figueira et al.[56]
Ni	Sargassum fluitans	3.5	0.75	Holan and Volesky[84]
	Ascophyllum nodosum	3.5	0.69	Holan and Volesky[84]
	Sargassum natans	3.5	0.41	Holan and Volesky[84]
	Fucus vesiculosus	3.5	0.39	Holan and Volesky[84]
	Sargassum vulgare	3.5	0.09	Holan and Volesky[84]
Pb	Ascophyllum nodosum	3.5	1.31	Holan and Volesky[84]
	Sargassum natans	3.5	1.22	Holan and Volesky[84]
	Fucus vesiculosus	3.5	1.11	Holan and Volesky[84]
	Sargassum vulgare	3.5	1.10	Holan and Volesky[84]
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Sargassum fluitans	4.0	1.59	Yang and Volesky[57]
Zn	Lmainaria japonica	4.5	1.4	Fourest and Volesky[55]
	Sargassum fluitans	4.5	1.18	Fourest and Volesky[55]
	Fucus vesiculosus	4.5	0.80	Fourest and Volesky[55]

حاوی فوکویدین و اسید آلزینیک است. در pH خنثی اسید آلزینیک دارای گروه های عامل کربوکسیلات و سولفات با بار منفی است. جلبک های آب شیرین نیز حاوی اسید گالاکترونیک و پلیمرهای پکتین آن بوده که دارای محل های با بار منفی برای جذب فلزات سنگین می باشد (۱۲). در میان جرم های بیولوژیکی، قارچ ها به دلیل دارا بودن دیواره سلوی ویژه، خصوصیات جذب قابل ملاحظه ای را از خود نشان می دهد (۵۹-۶۱). در دیواره سلوی قارچ ها، گروه های فسفات و کربوکسیل در جذب فلزات شرکت می کنند (۱۲ و ۴۶).

بیش تر بودن تمایل جذب در جلبک ها و قارچ ها را می توان در دیواره سلوی آن ها جستجو کرد. ترکیب اصلی دیواره سلوی اکثر جلبک ها، سلوزل است و گروه های عامل تشکیل دهنده پیوند با فلزات موجود در آن شامل کربوکسیلات، آمین، فسفات، سولفیدریل، سولفات، هیدروکسیل و ایمیدازول<sup>۱</sup> می باشد. گروه های عامل ایمیدازول و آمین در زمان پروتونیزاسیون<sup>۲</sup> (بیش تصفیه جاذب بیولوژیکی با استفاده از اسید) دارای بار مشتب شده و قادر به تشکیل پیوند با فلزات آنیونی (مانند کروم (VI) و آرسینک (V) ) می گردد. دیواره سلوی جلبک های قهوه ای

1- imidazole

2 - protonation

## منابع

- Chong, A. M. Y.; Wong, Y. S.; Tam, N. F. Y., (2000). "Performance of different microlgal species in removing nickel and zinc from industrial wastewater", Chemosphere, Vol. 41, pp. 251-257.
- Liehr, S. K.; Chen, H. J.; Lin, S. H., (1994). "Metal removal by algal biofilms", Wat. Sci. Tech., Vol. 30, No. 11, pp. 59-68.
- Matheical, J.T.; Yu, Q., (1996). "Biosorption of lead from aqueous solutions by marine algae *Ecklonia radiate*", Wat. Sci .Tech. Vol. 34, No. 9, pp. 1-7.
- Volesky, B., (1990). "Biosorption of heavy metals", CRC Press, Boca Raton, USA.
- Baird, C., (1995), "Environmental chemistry", W. H. Freeman and Company.
- Gupta, V. K.; Shrivastava, A. K.; Jain, N., (2001). "Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species", Wat. Res. Vol. 35, No. 17, pp. 4079-4085.
- Gadd G.M.; Griffiths A.J., (1978). "Microorganisms and heavy metal toxicity" Microbial. Ecology ,vol. 4, pp. 303-317
- Volesky B., (1987). "Biosorbents for metal recovery", Trends in Biotechnology,, Vol 5, pp. 96-101.
- Volesky, B., (1990). "Biosorption of heavy metals", CRC Press, Boca Raton, USA.
- Tung, V. P.; Lawson, F.; Prince, I. G.,( 1988). *Biotechnol. Bioeng.* Vol. 34, pp. 990-999.
- Wase, J.; Forster, C., (1997). "Biosorbents for metal ions", Taylor and Francis Ltd.

## نتیجه گیری

- نتایج نشان می دهند که زمان تعادل جذب فلزات در حدود دو ساعت بوده و میزان حداکثر ظرفیت جذب( $q_{max}$ ) کادمیم توسط بیوسالید  $0.37 \text{ میلیمول کادمیم بر گرم بیوسالید خشک } (41/5)$  میلیگرم بر گرم ) با ثابت لانگمویر ( $K_d$ )  $0.1044 \text{ میلیگرم بر گرم } (11/73 \text{ میلیگرم بر لیتر})$  بوده و حداکثر ظرفیت جذب( $q_{max}$ ) برای فلز نیکل  $0.195 \text{ میلیمول بر گرم بیوسالید خشک } (11/442 \text{ میلیگرم بر گرم بیوسالید خشک } (0.23796 \text{ میلیگرم بر گرم })$  با ثابت لانگمویر ( $K_d$ )  $0.139611 \text{ میلیگرم بر لیتر } (13/9611 \text{ میلیگرم بر لیتر})$  می باشد.
- افزایش pH از دو تا چهار باعث افزایش چشمگیر جذب فلزات نیکل و کادمیم شده اما این افزایش تا شش تاثیر چندانی بر میزان جذب آن ها نداشته است
- همانند دیگر بیومس ها که مورد تحقیق قرار گرفته اند تمایل جذب بیوسالید برای جذب فلز کادمیم بیشتر از نیکل می باشد.
- به صورت کلی می توان تمایل جذب جلبک ها و قارچ ها را در جذب فلزات بیش از لجن ها و باکتری ها دانست که این موضوع بیشتر ناشی از خصوصیات دیواره سلولی آن ها می باشد.

## قدرتدانی

بدین وسیله از شرکت سهامی مدیریت منابع آب وابسته به وزارت نیرو که از لحاظ مالی از این تحقیق، تحت عنوان پژوهه تحقیقاتی با کد ENV1-۸۳۱۲۳، حمایت نمودند و همچنین از پرسنل محترم آزمایشگاه دانشکده محیط زیست دانشگاه تهران جهت همکاری در انجام آزمایشات این تحقیق سپاسگزاری می گردد.

- of heavy metal biosorption by brown algae" Water Research, vol. 37, pp. 4311–4330.
22. Yin P.; Yu Q.; Jin B.; Ling Z., (1999). "Biosorption removal of cadmium from aqueous solution by using pretreated fungal biomass cultured from starch wastewater". Water Research Vol. 33, Iss. 8, pp. 1960-1963.
23. Arica M. Y.; lu G. B.; Yilmaz M.; Bekta S.; Genç Ö., (2004). "Biosorption of Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> by Ca-alginate and immobilized wood-rotting fungus *Funalia trogii*" Journal of Hazardous Materials Vol. 109, Iss.1-3, pp. 191-199.
24. Liu Y.; Yang S. F.; Xu H.; Woon K. H.; Lin Y. M.; Tay J. H., (2003)." Biosorption kinetics of cadmium (II) on aerobic granular sludge". Process Biochemistry Vol. 38, Iss.7 pp. 997-1001.
25. Yalçinkaya Y.; Soysal L.; Denizli A.; Arica M. Y.; Bekta S.; Genç Ö., (2002)." Biosorption of cadmium from aquatic systems by carboxymethylcellulose and immobilized *Trametes versicolor*". Hydrometallurgy Vol.63, Iss. 1, pp. 31-40.
26. Yu Q.; Matheickal J.T.; Yin P.; Kaewsarn P., (1999). "Heavy metal uptake capacities of common marine macro algal biomass ". Wat. Res. Vol. 33, No. 6, pp. 1534-1537.
27. Holan, Z. R.; Volesky, B.; Prasetyo, I., (1993). "Biosorption of Cd by biomass of marine algae", Biotech. Bioeng., Vol. 41, pp. 819-825.
28. Matheickal J. T.; Yu Q.; Woodburn G. M., (1999)." Biosorption of cadmium (II) from aqueous solutions by pre-
12. Gupta, R.; Ahuja, P.; Khan, S.; Saxena, R. K.; Mohapatra, H., (2000). "Microbial biosorbents Meeting challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions", Current Science, Vol. 78, No. 8, pp. 967-973
13. Volesky, B., (2001). "Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century", Hydrometallurgy, Vol. 59, pp. 203-216.
14. Gadd, G. M., (1990). "Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms" *Experientia*, , vol. 46, p. 834-840.
15. Norton L.; Baskaran K.; McKenzie T., (2004). "Biosorption of zinc from aqueous solutions using biosolids", Advances in Environmental Research, vol. 8, pp. 629–635.
16. Eaton A.D.; Clesceri L.; Greenberg A.E., (1998)."Standard methods for the examination of water and wastewater" , 20th ed., APHA-AWWA – WEF
17. McCabe W.; Smith J.; Harriot p., (1982). "Unit Operation of Chemical Engineering, 4<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill, Inc.
18. Liu H.L.; Chen B. Y.; Lan Y.W.; and Cheng Y.C., (2004). "Biosorption of Zn (II) and Cu (II) by the indigenous *Thiobacillus thiooxidans*". Chemical Engineering Journal, vol.97, pp. 195–201.
19. AWWA, (1990). "Water Quality and Treatment", 4th ed., McGraw-Hill.Inc.
۲۰. دیهول، ف.. (۱۳۷۰)، «بررسی و حذف دترجتها از پساهای صنعت نساجی بطريق جذب» پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی محیط زیست ، دانشکده فنی و مهندسی ، دانشگاه تربیت مدرس.
21. Davis T. A.; Volesky B.; Mucci A., (2003). "A review of the biochemistry

- as biosorbent for heavy metals", Wat. Res. Vol. 34, pp. 4270-4278.
36. Özer A.; Özer D., (2003)." Comparative study of the biosorption of Pb (II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto S. cerevisiae: determination of biosorption heats". Journal of Hazardous Materials Vol. 100, Iss.1-3, 27, pp. 219-229.
37. Aksu Z., (2001)." Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by C. vulgaris in a batch system: effect of temperature". Separation and Purification Technology Vol. 21, Iss. 3, pp. 285-294.
38. Holan ZR; Volesky B., (1994)." Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae". Biotechnol-bioeng. New York John Wiley & Sons, Inc, Vol. 43 (11) pp. 1001-1009.
39. Hashim M.A.; Chu K.H., (2004). "Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds" Chemical Engineering Journal Vol.97,pp. 249–255.
40. Rangsayatorn N.; Pokethitiyook P.; Upatham E. S.; Lanza G. R., (2004)."Cadmium biosorption by cells of Spirulina platensis TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel". Environment International Vol. 30, Iss. 1, pp. 57-63.
41. Selatnia A.; Bakhti M.Z.; Madani A.; Kertous L.; and Mansouri Y.; (2004)." Biosorption of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead Streptomyces rimosus biomass". Hydrometallurgy Vol. 75, Iss. 1-4, pp. 11-24.
42. Hawari A. H.; Mulligan C. N., (2006)." Biosorption of lead (II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic treated biomass of marine alga Durvillaea potatorum" Water Research Vol. 33, Iss. 2, pp. 335-342.
29. Cruz C.C.V.; Carlos A.; da Costa A.; Henriques C. A.; Luna A. S., (2004)." Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead Sargassum sp. Biomass". Bioresource Technology Vol. 91, Iss.3, pp. 249-257.
30. Inthorn D., et al. (2002). "Sorption of mercury, cadmium and lead by microalgae". ScienceAsia, Vol. 28, pp. 253-261.
31. Dilek F. B.; Erbay A.; Yetis U., (2002)." Ni (II) biosorption by Polyporous versicolor". Process Biochemistry Vol. 37, Iss. 7, pp. 723-726.
32. Deng SH.; Ting Y. P., (2005)." Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu (II), Pb(II) and Ni(II)". Water Research Vol. 39, Iss. 10, pp. 2167-2177.
33. Kacar Y.; Arpa C.; Sema Tan S.; Adil Denizli A.; Genc O.; Arica M.Y.,(1999)." Biosorption of Hg (II) and Cd (II) from aqueous solutions: comparison of biosorptive capacity of alginate and immobilized live and heat inactivated Phanerochaete chrysosporium". Process Biochemistry, Vol. 37, pp.601–610.
34. Aksu Z., (2002)," Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto Chlorella vulgaris". Process Biochemistry Vol. 38, Iss. 1, pp. 89-99.
35. Davis, T. A.; Volesky, B.; Vieira, RHSF., (2000). "Sargassum seaweed

- Environmental Engineering, Vol. 128, No. 8., pp. 716–722.
50. Martins R. J. E.; Pardo R.; Boaventura R. A. R., (2004)." Cadmium (II) and zinc (II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: effect of temperature, pH and water hardness". Water Research Vol. 38, Iss. 3, pp. 693-699.
51. Padmavathy V.; Vasudevan P.; Dhingra S. C., (2003)." Biosorption of nickel (II) ions on Baker's yeast". Process Biochemistry Vol. 38, Iss.10, pp. 1389-1395.
52. Akar T.; Tunali S., (2005)." Biosorption performance of *Botrytis cinerea* fungal by-products for removal of Cd (II) and Cu (II) ions from aqueous solutions". Minerals Engineering, Vol. 18, pp. 1099-1109.
53. Li Q.; Wu S.; Liu G.; Liao X.; Deng X.; Sun D.; Hu Y.; Huang Y., (2004)." Simultaneous biosorption of cadmium (II) and lead (II) ions by pretreated biomass of *Phanerochaete chrysosporium*". Separation and Purification Technology Vol. 34, Iss. 1-3, pp. 135-142.
54. Yan G.; Viraraghavan T., (2000). "Effect of pretreatment on the bioadsorption of heavy metalson *Mucor rouxii*" Water SA., Vol. 26 No. 1.
55. Arican B.; Celal Gokcay F.; and Yetis U., (2002)." Mechanistics of nickel sorption by activated sludge". Process Biochemistry Vol. 37, Iss.11, pp. 1307-1315.
56. Strattin, g. w., (1987). "Review in Environmental Toxicology", Elsevier, Amsterdam, pp. 85-94.
- granular biomass". Bioresource Technology Volume 97, Issue 4, Pages 692-700
43. Kaewsarn P., (2002). "Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine algae *Padina* sp."Chemosphere Vol. 47, pp. 1081–1085.
44. Chang J. S.; Law R.; Chang C. C., (1997)." Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas aeruginosa* PU21". Water Research Vol. 31, Iss. 7, pp. 1651-1658.
45. Tuzün I.; Bayramoğlu G.; Yalçın E.; Başaran G.; Çelik G.; Arıca M. Y., (2005). Equilibrium and kinetic studies on biosorption of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) ions onto microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*". Journal of Environmental Management Vol. 77, Iss. 2, pp. 85-92.
46. Yan, G.; iraraghavan, T.,(2003)."Heavy metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*", Wat. Res. Vol. 37, pp. 4486-4496.
47. Vijayaraghavan K.; egan J.; Palanivelu K.; Velan M., (2005)." Biosorption of cobalt (II) and nickel (II) by seaweeds: batch and column studies". Separation and Purification Technology Vol. 44, Iss.1, pp. 53-59.
48. Göksungur Y.; Üren S.; Güvenç U., (2005)." Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker's yeast biomass". Bioresource Technology Vol. 96, Iss. 1, pp. 103-109.
49. Weng C. H.,(2002). "Removal of Nickel from Dilute Aqueous Solution by Sludge-Ash". Journal of

- TMS Publication, Wyoming, USA, Vol, 2, pp. 229-236.
61. Gadd, G. M.,(1990), "Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. *Experientia*, Vol. 46, p. 834-840.
57. Greene, B.and Darnall, D. W.,( 1990). "Microbial Mineral Recovery" McGraw Hill, pp. 277-301.
58. Gadd, G. M., (1998)." Biotechnology- A Comperhensive Treatise, Special Microbial Processes", VCH, VerlgesgesellSchaft, Weinheim, Germany, Vol. 6b, pp. 401-433.
59. Rosenberger, R. F.,(1975). "The Filamentous Fungi", Edward Arnold, London, Vol. 2, pp. 328- 342.
60. Paknikar, K. M.; Paknikar, U. S.; Puranik, P. R., (1993). "Biohydrometallurgical Technologies "The Minerale, Materials Society,