T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DENİZ KABUKLULARININ ATIKLARINDAN ELDE EDİLEN KİTOSANIN AĞIR METAL ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI

Ahmet Emin TEMİZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Azmi Seyhun KIPÇAK

Aralık, 2025

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DENİZ KABUKLULARININ ATIKLARINDAN ELDE EDİLEN KİTOSANIN AĞIR METAL ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI

Ahmet Emin TEMİZ tarafından hazırlanan tez çalışması 01.12.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Azmi Seyhun KIPÇAK
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Azmi Seyhun KIPÇAK, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Emek DERUN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa _____

Danışmanım Prof. Azmi Seyhun KIPÇAK sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Deniz Kabuklularının Atıklarından Elde Edilen Kitosanın Ağır Metal Adsorpsiyonunda Kullanımı başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Ahmet Emin TEMİZ

İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FBA-2022-4986 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Aileme,

Arkadaşlarıma,

Değerli hocalarıma ...

TEŞEKKÜR

Öncelikle, danışmanım ve Bölüm Başkan Yardımcısı Prof. Dr. Azmi Seyhun KIPÇAK'a, tez çalışmam boyunca gösterdiği paha biçilmez sabrı, yol göstericiliği ve sürekli desteği için en derin şükranlarımı sunarım. Bana cömertçe bol miktarda fırsat ve engin bilgi sağladıkları için Bölüm Başkanı Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN ve Bölüm Başkan Yardımcısı Prof. Dr. Nurcan TUĞRUL'a içten teşekkürlerimi iletmek isterim. Değerli görüşleri ve yapıcı eleştirileri, çalışmamın bilimsel niteliğine önemli katkılar sağlayan Doç. Dr. Fatma Tuğçe DUMANLI'ya şükranlarımı sunuyorum. Akademik araştırmamda yol gösterici tavsiyeleri ve manevi destek için Dr. Öğr. Üyesi Ekin KIPÇAK'a teşekkür ederim. Tezimin tüm aşamalarında, özellikle bilgi ve deneyimleriyle en büyük destekçilerimden olan Araştırma Görevlisi Zehra Özden ÖZYALÇIN GENÇ'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Her daim yanımda olan, manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen kıymetli anne ve babama ile sevgili kız kardeşlerime minnettarlığımı en içten duygularımla ifade etmek isterim. Akademik yolculuğum boyunca motivasyonumu yüksek tutmamda önemli pay sahibi olan değerli arkadaşlarıma ve meslektaşlarıma da gönülden teşekkür ederim. Ayrıca, bu çalışmayı, her zaman destekçisi olan ve özlemle andığım sevgili arkadaşım Furkan GÜL'e ithaf ediyorum.

Son olarak, Türkiye Cumhuriyeti'nin kurucusu, bilim ve eğitime verdiği önemle yolumuzu aydınlatan Gazi Mustafa Kemal ATATÜRK'ü, bu çalışma vesilesiyle saygı ve minnetle anıyorum. Onun açtığı yolda yürüyebilmenin gururunu taşıyor, "Hayatta en hakiki mürşit ilimdir" sözüyle bilime olan bağlılığımı bir kez daha vurguluyorum.

Ahmet Emin TEMİZ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ ix

KISALTMA LİSTESİ xii

ŞEKİL LİSTESİ xiii

TABLO LİSTESİ xv

ÖZET xvi

ABSTRACT xviii

1 GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1

1.2 Tezin Amacı 6

1.3 Hipotez 7

2 DENİZ KABUKLULARI 9

2.1 Istakoz 11

2.2 Karides 13

2.3 Sürdürülebilirlik Çerçevesinde Kabuklu Deniz Atıkları 15

3 KİTOSAN 18

3.1 Kitosanın Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Özellikleri 21

3.2 Kitosan Kaynakları, Üretimi ve Karakterizasyonu 23

3.3 Uygulama Alanları 25

4 AĞIR METALLER 28

4.1 Ağır Metallerin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkisi 30

4.1.1 Su Kirliliği 30

4.1.2 Toprak Kirliliği 32

4.1.3 Hava Kirliliği 34

4.1.4 İnsan Sağlığına Etkisi 35

4.1.5 Bitki ve Hayvanlar Üzerine Etkisi 37

4.2 Tezde Kullanılan Ağır Metallerin Özellikleri, Kaynakları ve Toksik Etkileri39
4.2.1 Alüminyum (Al) 39
4.2.2 Kadmiyum (Cd) 43
4.2.3 Kurşun (Pb) 47
4.2.4 Nikel (Ni) 51
5 AĞIR METAL GİDERİM YÖNTEMLERİ 56
5.1 Ağır Metal Gideriminde Yaygın Olarak Kullanılan Yöntemler 57
5.1.1 Fiziksel Yöntemler 57
5.1.1.1 Filtrasyon 57
5.1.1.2 Sedimentasyon 58
5.1.1.3 Membran Ayırma 58
5.1.1.3.1 Mikrofiltrasyon ve Ultrafiltrasyon 59
5.1.1.3.2 Nanofiltrasyon 60
5.1.1.3.3 Elektrodiyaliz 61
5.1.1.3.4 Ters Ozmoz 61
5.1.2 Kimyasal Yöntemler 62
5.1.2.1 Kimyasal Çöktürme 62
5.1.2.2 Koagülasyon ve Flokülasyon 63
5.1.2.3 İyon Değişimi 64
5.1.2.4 Elektrokimyasal Yöntemler 65
5.1.2.4.1 Elektrokoagülasyon 65
5.1.2.4.2 Elektrodepozisyon 66
5.1.2.4.3 Elektroflotasyon 66
5.1.3 Adsorpsiyon 67
5.1.3.1 Adsorpsiyonun Temel İlkeleri 67
5.1.3.2 Adsorpsiyonun İzotermleri 70
5.1.3.3 Adsorpsiyon Kinetiği 74
5.1.3.4 Kitosanın Ağır Metal Gideriminde Kullanımı 76
6 MATERYALLER VE YÖNTEMLER 80
6.1 Kitosan Üretimi 80
6.1.1 Malzeme Hazırlığı ve Deneysel Ekipmanlar 80
6.1.2 Demineralizasyon Aşaması 82

6.1.3 Deproteinizasyon Aşaması 84
6.1.4 Deasetilasyon Aşaması 85
6.1.5 Verim Hesaplamaları 86
6.2 Kitosan Karakterizasyonu 87
6.3 Ağır Metal Adsorpsiyonu 88
6.4 Adsorpsiyon Verilerinin Değerlendirilmesi 89

7 SONUÇ **91**
7.1 Kitosan Ekstraksiyon Sonuçları 91
7.1.1 Demineralizasyon Sonuçları 91
7.1.2 Deproteinizasyon Sonuçları 92
7.1.3 Deasetilasyon Sonuçları 93
7.2 FT-IR ile Kimyasal Bağ İncelemesi 94
7.3 Ağır Metal Adsorpsiyon Sonuçları 97
7.3.1 Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması 97
7.3.2 Karides Kitosanı ile Ağır Metal Adsorpsiyonu 101
7.3.3 Istakoz Kitosanı ile Ağır Metal Adsorpsiyonu 108
7.3.4 Karides ve Istakoz Kitosanlarının Ağır Metal Adsorpsiyonunda İzoterm ve Kinetik Analizleri 114
7.4 Genel Değerlendirme ve Geleceğe Yönelik Öneriler 123

KAYNAKÇA **125**

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **149**

SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans değeri
Mw	Ağırlık ortalama mol kütlesi
$AlOH^{2+}$	Alüminyum hidroksit iyonu
Al^{3+}	Alüminyum iyonu
$–NH_2$	Amino grubu
CH_3COOH	Asetik asit
$–NH–CH_3–(C=O)$	Asetilamino grubu
pH	Asitlik derecesi
R_L	Ayrılma faktörü
Cu	Bakır elementi
α	Başlangıç adsorpsiyon hızı (Elovich modeli)
C_i	Başlangıç konsantrasyonu (ppm)
q_t	Belirli zamandaki adsorpsiyon miktarı
Hg	Cıva elementi
λ	Dalga boyu (nm)
Fe	Demir elementi
q_e	Denge adsorpsiyon kapasitesi
nΩ·m	Elektriksel direnç birimi
cm^{-1}	FT-IR dalga sayısı birimi
PbS	Galenit (kurşun sülfür)
γ	gamma
HCl	Hidroklorik asit
–OH	Hidroksil grubu
OH^-	Hidroksil iyonu
W/(m·K)	Isıl iletkenlik birimi

k_3	İç parçacık difüzyon sabiti (mg/g·dk$^{0.5}$)
k_{id}	İntrapartiküler difüzyon sabiti
$CdCO_3$	Kadmiyum karbonat
CdO	Kadmiyum oksit
CdS	Kadmiyum sülfür
$Ca_3(PO_4)_2$	Kalsiyum fosfat
$CaCO_3$	Kalsiyum karbonat
CO_2	Karbon dioksit
COS	Karbonil sülfür
°K	Kelvin sıcaklık birimi
R^2	Korelasyon katsayısı
$PbCO_3$	Kurşun karbonat
$PbSO_4$	Kurşun sülfat
q_{max}	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
Mn	Mangan elementi
µm	Mikrometre
kJ/mol	Mol başına enerji birimi
Mo	Molibden elementi
Ni^{2+}	Nikel iyonu
HNO_3	Nitrik asit
ε	Polanyi potansiyeli (J/mol)
KOH	Potasyum hidroksit
a_r	Redlich–Peterson sabiti (L^β/g)
°C	Santigrat derece
Se	Selenyum elementi
A_T, B_T	Temkin izoterm sabitleri
T	Transmisyon (%) / Mutlak sıcaklık (Kelvin)
k_1	Yalancı birinci derece hız sabiti
k_2	Yalancı ikinci derece hız sabiti

g/cm^3	Yoğunluk birimi
t	Zaman (dk)

KISALTMA LİSTESİ

^{1}H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
ATSDR	Toksik Maddeler ve Hastalık Kayıt Ajansı
DD	Deasetilasyon Derecesi
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
EFSA	Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
IK	Istakoz Kitosanı
KK	Karides Kitosanı
MF	Mikrofiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
ppb	Milyarda birim
ppm	Milyonda birim
rpm	Dakika başına devir sayısı
UF	Ultrafiltrasyon
UV	Ultraviyole
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1 Amerikan Istakozu *(Homarus americanus)* **11**

Şekil 2. 2 Kırmızı Karides (*Aristeus antennatus*) **14**

Şekil 3. 1 a) Kitosan yapısı (deasetile edilmiş form), b) Kitin yapısı (asetillenmiş form), c) Selüloz yapısı.) **19**

Şekil 4. 1 Alüminyum elementinin özellikleri **41**

Şekil 4. 2 Kadmiyum elementinin özellikleri **44**

Şekil 4. 3 Kurşun elementinin özellikleri **48**

Şekil 4. 4 Nikel elementinin özellikleri **52**

Şekil 6. 1 Atık olarak temin edilen ön işlemsiz ıstakoz ve karides numuneleri a. ıstakoz b. karides **81**

Şekil 6. 2 Et ve membranlarından ayrılan ve ardından parçalanan a. ıstakoz b. karides numuneleri **81**

Şekil 6. 3 Kurutulmuş deniz kabulü atıklarının öğütülmesi, a. ıstakoz b. karides **82**

Şekil 6. 4 Demineralizasyon aşamasında a. ıstakoz ve b. karides kabukları **83**

Şekil 6. 5 Demineralizasyon aşamasında sonra vakum ile süzme aşaması **83**

Şekil 6. 6 Demineralizasyon sonrası kurutulmuş a. karides ve b. ıstakoz kabukları **84**

Şekil 6. 7 Deproteinizasyon aşamasında sırasıyla a. ıstakoz ve b. karides kabukları **84**

Şekil 6. 8 Deproteinizasyon ve vakum ile süzülme işlemi sonrası a. karides ve b. ıstakoz kabukları (kitin) **85**

Şekil 6. 9 Deasetilasyon aşamasında sırasıyla a. karides ve b. ıstakoz kitinleri **86**

Şekil 7. 1 Karides kaynaklı kitosanın FT-IR spektrumu **95**

Şekil 7. 2 Istakoz kaynaklı kitosanın FT-IR spektrumu **96**

Şekil 7. 3 Alüminyum İçin Kalibrasyon Grafiği (UV-Vis) **98**

Şekil 7. 4 Kadmiyum İçin Kalibrasyon Grafiği (UV-Vis) **99**

Şekil 7. 5 Kurşun İçin Kalibrasyon Grafiği (UV-Vis) **100**

Şekil 7. 6 Nikel İçin Kalibrasyon Grafiği (UV-Vis) **101**

Şekil 7. 7 Karides Kitosanı ile Alüminyum Adsorpsiyonuna Ait Zamanla Değişen Absorbans Değerleri **103**

Şekil 7. 8 Karides Kitosanı ile Kadmiyum Adsorpsiyonuna Ait Zamanla Değişen Absorbans Değerleri **104**

Şekil 7. 9 Karides Kitosanı ile Kurşun Adsorpsiyonuna Ait Zamanla Değişen Absorbans Değerleri **106**

Şekil 7. 10 Karides Kitosanı ile Nikel Adsorpsiyonuna Ait Zamanla Değişen Absorbans Değerleri **107**

Şekil 7. 11 Istakoz Kitosanı ile Alüminyum Adsorpsiyonuna Ait Zamanla Değişen Absorbans Değerleri **109**

Şekil 7. 12 Istakoz Kitosanı ile Kadmiyum Adsorpsiyonuna Ait Zamanla Değişen Absorbans Değerleri **111**

Şekil 7. 13 Istakoz Kitosanı ile Kurşun Adsorpsiyonuna Ait Zamanla Değişen Absorbans Değerleri **112**

Şekil 7. 14 Istakoz Kitosanı ile Nikel Adsorpsiyonuna Ait Zamanla Değişen Absorbans Değerleri **114**

TABLO LİSTESİ

Tablo 4. 1 Alüminyum elementinin özellikleri **41**
Tablo 4. 2 Kadmiyum elementinin özellikleri **45**
Tablo 4. 3 Kurşun elementinin özellikleri..... **49**
Tablo 4. 4 Nikel elementinin özellikleri **53**
Tablo 5. 1 Kitosan ve türevlerinin ağır metal adsorpsiyon performansları..... **79**
Tablo 7. 1 Demineralizasyon İşleminin Sonuçları ve Verim Hesaplaması **91**
Tablo 7. 2 Deproteinizasyon İşleminin Sonuçları ve Verim Hesaplaması **92**
Tablo 7. 3 Deasetilasyon İşleminin Sonuçları ve Verim Hesaplaması **94**
Tablo 7. 4 Alüminyum İçin Kalibrasyon ve UV-Vis Verileri **98**
Tablo 7. 5 Kadmiyum İçin Kalibrasyon ve UV-Vis Verileri..... **99**
Tablo 7. 6 Kadmiyum İçin Kalibrasyon ve UV-Vis Verileri..... **100**
Tablo 7. 7 Nikel İçin Kalibrasyon ve UV-Vis Verileri..... **101**
Tablo 7. 8 Zamanla Alüminyum Çözeltilerinin KK Adsorpsiyonunda UV-Vis Değerleri **102**
Tablo 7. 9 Zamanla Kadmiyum Çözeltilerinin KK Adsorpsiyonunda UV-Vis Değerleri **104**
Tablo 7. 10 Zamanla Kurşun Çözeltilerinin KK Adsorpsiyonunda UV-Vis Değerleri **105**
Tablo 7. 11 Zamanla Nikel Çözeltilerinin KK Adsorpsiyonunda UV-Vis Değerleri **107**
Tablo 7. 12 Zamanla Alüminyum Çözeltilerinin IK Adsorpsiyonunda UV-Vis Değerleri **108**
Tablo 7. 13 Zamanla Kadmiyum Çözeltilerinin IK Adsorpsiyonunda UV-Vis Değerleri **110**
Tablo 7. 14 Zamanla Kurşun Çözeltilerinin IK Adsorpsiyonunda UV-Vis Değerleri **112**
Tablo 7. 15 Karidesten elde edilen kitosan üzerinde Al^{3+}, Ni^{2+}, Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna yönelik izoterm modelleme sonuçları .. **116**
Tablo 7. 16 Karidesten elde edilen kitosan üzerinde Al^{3+}, Ni^{2+} Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler..... **117**
Tablo 7. 17 Karidesten elde edilen kitosan üzerinde Al^{3+}, Ni^{2+} Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler..... **121**

ÖZET

Deniz Kabuklularının Atıklarından Elde Edilen Kitosanın Ağır Metal Adsorpsiyonunda Kullanımı

Ahmet Emin TEMİZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Azmi Seyhun KIPÇAK

Dünyanın en büyük sorunlarından biri, her geçen gün durdurulamaz şekilde artan endüstriyel kirliliktir. Artan nüfusa bağlı olarak gelişen sanayi; hava, su gibi pek çok doğal kaynağı kirletmekte ve bu kirlilikler gıda kıtlığı, hammadde problemleri, biyolojik çeşitliliğin azalması gibi birçok sorunu tetiklemektedir. İnsanlık, en temel ihtiyacı olan suyu elde ettiği kaynakları, sanayi atıklarıyla kirletmekte, özellikle ağır metallerin etkisiyle, bu sularda yaşayan tüm canlıların da zarar görmesine neden olmaktadır. Araştırmacılar son yıllarda yaygın olarak bu problemin çözümü için su arıtımı üzerine çalışmalar yapmaktadır. Hem uygulanabilirlik hem de maliyetleri yönünden en çok tercih edilen yöntem adsorpsiyon olmaktadır. Adsorpsiyon kaynağı olarak da sıklıkla zeolitler, doğal killer ve aktif karbon bazlı malzemeler öne çıkmaktadır. Bu çalışmalarda maliyeti düşürmek amacıyla, kolaylıkla elde edilebilecek endüstriyel (çamur, kül vb.), tarımsal (ağaç kabukları, muz, pirinç kabuğu, yer fıstığı kabuğu vb.) ve hayvansal (kemik, yumurta kabuğu, deniz canlısı atıkları vb.) kaynaklı adsorban maddelerin üretimi artmaktadır. Son dönemlerde, bu adsorban maddeler arasında, selülozdan sonra en fazla bulunan biyopolimer olan kitin ve kitosan dikkat çekmektedir. Kitinin deasetilasyonu ile

elde edilen kitosan, biyouyumluluk, biyobozunurluğu ve antimikrobiyal özellikleri ile toksik etkileri olmayan adsorban madde olarak yüksek değerlerde kapasitesi olan bir biyopolimerdir.

Tezin amacı deniz kabuklularından ıstakoz ve karidesin atık kabuklarını hammadde olarak kullanılmasıyla üretilen kitosanın, belirlenmiş ağır metaller üzerindeki adsorpsiyon kapasitesini test etmektir. Üretim aşamalarında, literatür araştırmaları ve denemeler sonucunda en verimli olarak öngörülen parametreler kullanılarak üretilen kitosanın karakterizasyonu için FT-IR analizi uygulanmıştır. Her aşama sonrası kuru kütle tayini yapılarak üretim verimi hesaplanmıştır. Elde edilen kitosan numuneleri, belirli sürelerle alüminyum (Al), kadmiyum (Cd), kurşun (Pb) ve nikel (Ni) içeren ağır metal çözeltileri ile karıştırılarak adsorpsiyon yapılmış ve UV-Spektrofotometre cihazı kullanılarak adsorban değerleri ölçülmüştür. Ardından elde edilen adsorpsiyon sonuçları değerlendirilerek, izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmalar ile adsorpsiyon mekanizması tanımlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, ağır metal, su arıtımı, kitosan, biyopolimer

ABSTRACT

The Use of Chitosan Obtained from Shellfish Waste in Heavy Metal Adsorption

Ahmet Emin TEMIZ

Department of Chemical Engineering

Masters of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Azmi Seyhun KIPÇAK

One of the biggest problems of the world is industrial pollution, which is increasing unstoppably day by day. The industry, which develops due to the increasing population, pollutes many natural resources such as air and water, and these pollutions trigger many problems such as food shortages, raw material problems, and a decrease in biodiversity. Humanity pollutes the resources from which it obtains water, which is its most basic need, with the wastes of the industry, especially with the effect of heavy metals, causing damage to all living things living in these waters. In recent years, researchers have been working widely on water treatment to solve this problem. The most preferred method in terms of both applicability and costs is adsorption. Zeolites, natural clays, and activated carbon-based materials are frequently used as adsorption sources. In order to reduce the cost in these studies, the production of easily obtainable industrial (sludge, ash, etc.), agricultural (tree bark, banana, rice husk, peanut shell, etc.), and animal (bone, egg shell, sea creature wastes, etc.) adsorbents is increasing. Recently, among these adsorbents, chitin and chitosan, which are the most abundant biopolymers after

cellulose, have attracted attention. Chitosan obtained by deacetylation of chitin is a biopolymer with biocompatibility, biodegradability and antimicrobial properties, and high capacity as an adsorbent material without toxic effects. The thesis aims to test the adsorption capacity and strength of chitosan, which is produced by using waste shells of lobster and shrimp as raw materials, on certain heavy metals. FT-IR analysis was applied to characterise chitosan production by using the parameters predicted as the most efficient due to literature research and trials in the production stages. After each step, dry mass was determined, and production yield was calculated. The obtained chitosan samples were mixed with heavy metal solutions containing aluminium (Al), cadmium (Cd), lead (Pb), and nickel (Ni) for certain periods, and adsorption was performed, and adsorbent values were measured using a UV-Spectrophotometer device. Then the adsorption results obtained were evaluated and the adsorption mechanism was defined by isotherm, kinetic and thermodynamic studies.

Keywords: Adsorption, heavy metal, water treatment, chitosan, biopolymer

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Modern toplumların en büyük sorunlarından biri doğal yaşamın korunamaması ve ekosistemin dengesinin bozulmasıdır. Sanayileşme, plansız kentleşme ve bilinçsiz tüketim alışkanlıkları bu sorunun başlıca nedenleri arasında yer almaktadır. Sağlıklı bir toplumun sürdürebilirliği için bu problemlerin çözülmesi ana hedefler biri olarak görülmektedir. Otoriteler bu problemleri çözebilmek için çevreye duyarlı politikalar, yenilebilir enerji kaynak kullanımı ve atık yönetimi gibi başlıklar altında çalışmalar yapmaktadırlar. Bu çalışmalar sürdürülebilirlik kavramı çerçevesinde şekillenmektedir. Sürdürülebilirlik kavramı, çevresel etkilerin azaltılması ve doğal kaynakların korunması için önemli bir yol haritası sunmaktadır. Ancak bu kavramın hayata geçirilmesinde maliyet ve verimlilik gibi bazı zorluklar bulunmaktadır, (Harnedy ve FitzGerald, 2012; Dwivedi, 2017)

Son yıllarda, çevre dostu malzeme geliştirme çalışmaları hız kazanmış, fosil yakıtlara bağımlılığı azaltacak çözümler öncelikli hale gelmiştir. Özellikle yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyopolimerler hem sürdürülebilirlik hem de çevresel etkilerin azaltılması açısından büyük ilgi görmektedir. Bitkisel bazlı veya mikroorganizmalardan türetilen bu polimerler, geleneksel sentetik malzemelere karşı önemli bir alternatif sunmaktadır. Tüketicilerin çevre dostu ürünlere olan talebi de bu dönüşümü hızlandırmaktadır. Giderek daha fazla birey, plastik atık sorununa çözüm sunan biyopolimer tabanlı ürünlere yönelmektedir (Dabrowska vd., 2021).

Çevre sorunlarının çözümünde yalnızca kirliliğin önlenmesi değil, mevcut kirliliğin bertaraf edilmesi de büyük önem taşımaktadır. Tarım, sanayi ve enerji sektörlerinde kaynaklanan çevresel yükler hem ekolojik dengeyi hem de toplum sağlığını tehdit

etmektedir. Özellikle endüstriyel atıklarda bulunan toksik kimyasallar ve ağır metaller toprak ve su kaynaklarında birikebilmektedir. Bu toksik birikim biyolojik çeşitliliği azalmasında ve ciddi sağlık problemlerinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır (Sönmez ve Kılıç, 2021; Timothy ve Williams, 2019)

Günümüzde çevresel sorunlara yenilikçi çözümler sunmak, sürdürülebilirlik hedeflerine ulaşmada kritik bir rol oynamaktadır. Bu çerçevede, doğal malzemelerden elde edilen biyopolimerler hem kirleticilerin temizlenmesi hem de kaynakların korunması için umut vadeden bir yaklaşım olarak öne çıkmaktadır. Özellikle kabuklu deniz canlılarından, böceklerden ve mantarlardan türetilen kitosan, çevresel kirlilikle mücadelede dikkat çeken bir materyaldir (Zhan vd., 2022).

Kitosanın kimyasal yapısı, ağır metallerin ve diğer zararlı maddelerin etkili bir şekilde uzaklaştırılmasını mümkün kılmaktadır. Bu çok yönlü biyopolimer, toksik kirleticilerin temizlenmesi ve doğal kaynakların korunması için çevresel teknolojilerde geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Özellikle kabuklu deniz canlılarından kitosan üretimi üzerine yapılan çalışmalar, bu biyopolimerin çevre dostu malzeme geliştirme alanındaki potansiyelini açıkça ortaya koymaktadır. Kabuklu deniz ürünlerinden kitosan üretimi üzerine yapılan bazı çalışmaları özetlemek gerekirse; Zvezdova (2010), Karadeniz'in Bulgaristan sahilinden elde edilen kabuklu deniz canlılarından kitosan elde etmiştir. Demineralizasyon aşamasında, %7 HCl çözeltisi içinde 10 ml/g katı oranında işlenmiş ve 24 ila 72 saat arasında değişen sürelerle işlem yapılmıştır. Deproteinizasyon aşamasında, demineralize kabuklar, 60°C'de %10 NaOH çözeltisi ile karıştırılmıştır. Deasetilasyon, %50 NaOH çözeltisi ile 60°C'de 8 saat boyunca gerçekleştirilmiştir.

Hossain ve Iqbal (2014), karides atıklarından kitosan üretimi ve karakterizasyonu çalışmaları yapılmıştır. İlk olarak, karides atıkları 28±2 °C'de 16 saat boyunca %2, %3 ve %4'lük HCl çözeltileri ile demineralize edilmiştir. Ardından, %4'lük NaOH çözeltisiyle 28±2 °C'de 20 saat süresince deproteinizasyon yapılmıştır. Son olarak, saflaştırılmış kitin, farklı konsantrasyonlardaki %60'lık NaOH çözeltileri ile deasetile edilerek kitosan elde edilmiştir.

Tokatlı ve Demirdöken (2018), Marmara Denizi'nden (Türkiye) elde edilen karides atıklarından kitin ve kitosan üretim koşulları Tepkisel Yüzey Yöntemi (RSM)

kullanılarak optimize edilmiştir. Kitin üretimi, demineralizasyon için 0,73 mol/L hidroklorik asit ile 132,61 dakika süreyle oda sıcaklığında ve deproteinizasyon için 60,49°C'de 0,95 mol/L sodyum hidroksit ile 75,65 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kitin, kitin üretiminin optimize edilmesinde kullanılmıştır. Kitosan-1, %40 sodyum hidroksit ile 120°C'de 300 dakika süreyle deasetilasyon yapılarak elde edilmiştir, kitosan-2 ise %50 sodyum hidroksit ile 100°C'de 720 dakika süreyle deasetilasyon ile üretilmiştir.

Tolesa vd. (2019), karides kabuklarından kitin ve kitosan üretimini amonyum bazlı iyonik sıvıla**r** kullanarak çevre dostu bir yöntemle gerçekleştirmeye çalışılmıştır. Karides kabuğu 30 gram sentezlenmiş iyonik sıvı ile belirlenen sıcaklık ve ekstraksiyon süresi boyunca karıştırılarak ısıtılmıştır. Isıtılan karışım santrifüjlenmiş ve üst faz, %2.4 (w/v) sulu sitrik asit çözeltisine dökülerek demineralizasyon için 5 saat karıştırılmıştır. İzole edilen kitinler, %40 NaOH çözeltisi ile 1:10 (a/a) oranında karıştırılarak bir gece boyunca işlem görmüş ve daha yüksek deasetilasyon için karışım 100°C'de 12 saat ısıtılarak kitosan elde edilmiştir.

Iñiguez-Moreno vd. (2024), yengeç kabuklarından elde edilen atıklardan kitin ve kitosan üretimi gerçekleştirmiştir. Yengeç kabukları, %5 HCl (%1:15 w/v) ile oda sıcaklığında 36 saat demineralize edilmiş ve elde edilen granüller, %5 NaOH (%1:10 w/v) ile 90–95°C'de 6 saat boyunca deproteinasyona tabi tutulmuştur. Deproteinize edilen granüller, musluk suyu ile NaOH tamamen uzaklaştırılana kadar yıkanmış ve 55–60°C'de bir sıcak hava fırınında bir gece kurutulmuştur. Ardından granüller, %80 NaOH (%1:20 w/v) ile 90–95°C'de 5 saat boyunca deasetilasyon işlemine alınmıştır. İşlem sonrası granüller yıkanmış ve 55–60°C'de bir gece daha kurutularak kitosan elde edilmiştir.

Üretilen veya ticari olarak temin edilen kitosanın ve çeşitlerinin ağır metal adsorpsiyonu çalışmalarıyla ilgili bazı çalışmalar şu şekilde özetlenebilir; Rostami ve Khodaei (2024), kitosan bazlı nanokompozitlerin, ağır metal iyonlarının sudan uzaklaştırılmasında umut verici adsorbanlar olduğunu belirtmişlerdir. Kitosanın -OH ve $-NH_2$ fonksiyonel grupları sayesinde etkili adsorpsiyon sağladığı, ancak düşük termal kararlılığı ve mekanik mukavemetinin sınırlayıcı faktörler olduğu ifade edilmiştir. Çapraz bağlama, aşılama gibi kimyasal modifikasyonlar ve metal oksit, zeolit ve killerle entegrasyon, adsorpsiyon performansını artırmıştır.

Özellikle nanoliflerin yüksek yüzey alanları, çeşitli ağır metallerin (As, Cd, Cr, Pb vb.) sudan uzaklaştırılmasında yüksek kapasite ve hızlı adsorpsiyon sağlamaktadır.

Nechita (2017), kitosanın atık su arıtımında etkili bir biyo-adsorbent olarak kullanıldığını ve modifikasyonlarla performansının artırılabileceğini vurgulamıştır. Kitosanın düşük çözünürlük gibi dezavantajlarının çapraz bağlama ile giderilebileceği, ayrıca kitosan kompozitlerinin asidik koşullarda dahi kullanılabilir hale getirilebileceği belirtilmiştir. Kitosan-zeolit ve kitosan-manyetit kompozitlerinin, ağır metaller ve boyalar gibi kirleticileri yüksek verimle giderdiği tespit edilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmalarının elektrostatik çekim ve kompleksleşmeye dayandığı, bu malzemelerin ticari potansiyelinin umut verici olduğu ifade edilmiştir.

Hsu vd. (2024), kitosan ve grafen nanokompozitlerinin ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanımını incelemişlerdir. Kitosan, düşük maliyeti ve yüksek adsorpsiyon potansiyeli ile çevre kirleticilerinin giderilmesinde ilgi görmektedir. Ancak, pH duyarlılığı, düşük termal kararlılığı ve düşük mekanik mukavemeti gibi dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle, kitosan çapraz bağlama ve aşılama modifikasyonlarıyla veya nanopartikül ve hidrojel formasyonlarıyla güçlendirilmiştir. Ayrıca, kitosan grafen gibi malzemelerle birleşerek gelişmiş adsorpsiyon kapasitesine sahip kompozitler elde edilmiştir. Çalışmada, ağır metallerin çevreye yayılmasının sağlık riskleri oluşturduğunu ve kitosanın, düşük maliyet ve biyoçözünürlük gibi özellikleriyle bu kirleticileri gidermede etkili bir adsorban olarak kullanılabileceğini vurgulamıştır.

Ngah vd. (2011), kitosan kompozitlerinin boyalar ve ağır metal iyonlarının giderilmesinde umut verici bir alternatif olduğunu vurgulanmıştır. Asidik ortamlarda çözünebilen bir biyopolimer olan kitosanın, çapraz bağlama ve kaplama gibi modifikasyonlarla bu sorununun çözülebileceği belirtilmiştir. Gelecek çalışmaların maliyetin düşürülmesi, rejenerasyon, çoklu kirletici giderimi ve laboratuvar ölçeğinden ticari uygulamalara geçiş üzerine yoğunlaşması gerektiği, kitosan kompozitlerinin bu alanda büyük bir potansiyele sahip olduğu vurgulanmıştır.

Khajavian vd. (2024), ağır metal iyonlarının sulu ortamlardan uzaklaştırılması için karboksimetil selüloz (CMC) ile modifiye edilmiş kitosan/polivinil alkol (CP) bazlı

adsorptif membranları geliştirilmiştir. Geliştirilen modifiye kitosan ve membranlar arsenik ve krom (As^{+3} ve Cr^{+3}) adsorpsiyonlarında kullanılmış, çıkan sonuçlar umut verici ağır metal kirliliğiyle mücadelede etkili ve sürdürülebilir bir çözüm olarak gösterilmiştir.

Salih vd. (2024), sulu çözeltilerden bakır ve kadmiyum (Cu^{+2} ve Cd^{+2}) gibi ağır metal iyonlarını kitosan ve vermikulit (CSVT) kullanarak hazırlanan kompozitlerle gidermeye çalışmıştır. CSVT kompozitinin ağır metal giderimi için etkili, çevre dostu ve uygun maliyetli bir adsorban olduğunu açıklamıştır.

Majiya vd. (2023), kurşun (Pb) iyonlarını sulu çözeltiden uzaklaştırmak için bentonit ve kitosan karışımından oluşan kompozitler ve boncukların tasarımını, hazırlanmasını ve karakterizasyonunu incelenmiştir. Çalışmada, farklı oranlarda bentonit ve kitosan kullanılarak, çözeltme karıştırma ve çöktürme yöntemleriyle farklı kompozit ve boncuk tipleri üretilmiştir. Son olarak, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak kurşun Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir.

Kurczewska (2022), çalışmasında tekstil atık sularından boyarmadde giderimi için kitosan-montmorillonit hidrojel boncuklarını incelemiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile kinetik modeller kullanılarak adsorpsiyon mekanizması ve termodinamik parametreler incelenmiş, malzemelerin gerçek su örneklerindeki performansı ve tekrar kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Çalışmanın amacı, çevre dostu ve etkin bir boya giderim yöntemi geliştirmektir.

Elmas (2014), Kütahya perliti ve kitosan modifiye perlitin çinko (Zn^{+2}) iyonu adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Perlit pH 7.5'te, 60 saatte dengeye ulaşırken, kitosan modifiye perlit pH 5.5'te, 15 saatte maksimum adsorpsiyon göstermiştir. Modifiye perlit %78 verimle çalışmış ve Temkin izoterm modeliyle uyumlu bulunmuştur. Adsorban miktarı arttıkça verim artmış ancak kapasite azalmıştır. Bu sonuçlar, kitosan modifiye perlitin çevresel uygulamalarda etkili bir adsorban olduğunu gösterilmiştir.

Özyalçın ve Kıpçak (2022), karides ve yengeç kabuklarından üretilen kitosanların alüminyum ve kurşun adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. En saf kitosanın 80 °C'de deasetile edilen kitinden elde edildiği belirlenmiş ve deneyler bu örneklerle yapılmıştır. Karides bazlı kitosanın yengeç bazlı kitosandan daha fazla metal

adsorbe ettiği, kurşunun bazı deneylerde tamamen adsorbe olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon süresinin artışı ve partikül boyutunun küçültülmesi, adsorpsiyon miktarını artırmıştır. Kitosanın endüstriyel atık su arıtımında etkili bir adsorban olduğu görülmüştür.

Bu çalışmalara bakıldığında kitosan atıklardan elde edilerek çevre kirliliğinin azaltılmasına ve atıkların bertarafına katkı sağlarken, en tehlikeli kirleticileri giderme yeteneğiyle birçok bilimsel çalışmanın odağı olmuştur.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışma, birbirleriyle bağlantılı birçok hedefi kapsamaktadır. Çevre kirliliği, kaynakların sürdürülebilir kullanımı ve atık yönetimi konularında uzun yıllardır çözümler geliştirilmeye çalışılmaktadır. Atık yönetimindeki başarısızlıklar çevre kirliliğini artırmakta, çevre kirliliği ise mevcut kaynakların azalmasına yol açmaktadır. Özellikle denizcilik sektöründe, değerli bileşenler açısından zengin atıkların denizlere bırakılması, kaynakların israf edilmesine ve deniz kirliliğine neden olmaktadır. Bu tür atıkların içeriğinde, sert ve dayanıklı bir polisakkarit olan kitin bulunmaktadır. Kitin, birçok alanda kullanılan bir biyopolimerdir. En bilinen türevi olan kitosan ise toksik olmaması ve biyolojik olarak parçalanabilir özellikleriyle dikkat çeken bir biyopolimerdir. Kitosan, düşük maliyeti, kolay üretimi ve yüksek adsorpsiyon gücü sayesinde, ağır metaller, boyalar ve ilaç atıkları gibi kirleticilerin atık sudan ve doğal su kaynaklarından uzaklaştırılmasında en çok tercih edilen biyopolimerlerden biridir. Su kaynaklarını kirleten bu atıkların başında gelen ağır metaller, bulundukları ortamda biyolojik çeşitliliği yok etmekte ve toksik özellikleri nedeniyle canlı yaşamı için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır.

Bu çalışmanın ilk amacı, içeriğinde yüksek oranda kitin bulunduğu bilinen karides ve ıstakoz gibi kabuklu deniz hayvanlarının atıklarından, yüksek katma değerli bir biyopolimer olan kitosanı elde etmektir. Bu sayede hem atık bertarafı ile ilgili sorunların azaltılması hem de işlevselliği yüksek bir maddenin atıklardan karşılanabilmesi hedeflenmektedir. İkinci amaç ise, sulu ortamlarda belirli miktarların üzerinde bulunduğunda toksik etki yaratan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kitosanın kullanılmasıdır. Böylece hem canlılar üzerindeki olumsuz etkilerin azaltılması hem de biyolojik çeşitliliğin korunması amaçlanmaktadır. Bu iki amaç doğrultusunda değerlendirildiğinde, atık olarak

görülen bir hayvansal maddeden işlevsel bir biyopolimer üretilmesi ve bunun tehlikeli ağır metallerin gideriminde kullanılması, çevresel sürdürülebilirliğe önemli katkılar sağlayacaktır. Ayrıca, hammadde olarak kullanılan deniz ürünlerinin ve su kaynaklarının korunmasına da destek olunacaktır.

Çalışmanın bir diğer amacı, iki farklı deniz kabuklusu atığının belirlenen farklı ağır metaller üzerindeki adsorpsiyon miktarına etkisini araştırmaktır. Bu doğrultuda, belirli ağır metallerin adsorpsiyon süreçleri, iki farklı atıktan elde edilen kitosan kullanılarak incelenecektir. Adsorpsiyon mekanizması izoterm ve kinetik modeller üzerinden analiz edilerek daha etkili bir çalışma ortaya konması hedeflenmektedir. Bu bağlamda, kullanılan biyopolimerin ağır metal giderme kapasitesinin belirlenmesi, çevresel temizleme teknolojileri açısından önemli bir veri sağlayacaktır. Elde edilecek sonuçların, sürdürülebilir çevre politikalarına ve atık yönetimi stratejilerine katkıda bulunması beklenmektedir.

1.3 Hipotez

Dünyada teknolojinin gelişimi ile sağlık sistemlerinin ve gıda bulunabilirliğinin artması, nüfus artışının gerekli bir olgu iken, bu durum bir probleme dönüşmüştür. Bu atık sorunlarının artmasında, gıda sürdürülebilirliğinin yetersiz bir seviyeye düşmesi etkili olmaktadır. Bu iki ana problemin ortak çözümü olarak, kitosan gibi biyopolimerler önerilebilir. Özellikle kabuklu deniz ürünlerinin atıklarında yüksek miktarlarda bulunan kitin, en bilinen türevi olan kitosan, geniş uygulama alanlarıyla birlikte sürdürülebilirliğe katkı sağlamaktadır. Deniz işleme endüstrisinin atık sorunlarına bir çözüm olarak, bu kabuklu deniz atıklarının değerli bir polimere dönüştürülmesi sunulabilir. Kitin, birçok biyolojik kaynaktan sentezlenebilen doğal bir polisakkarit olup, kimyasal süreçlerle kitosana dönüştürülmektedir. Bu dönüşüm, kitinin bilinen çözünürlük gibi fiziksel ve kimyasal kısıtlamalarını ortadan kaldırmaktadır. Böylece, kitosan daha fazla fonksiyonel gruba sahip olup güçlü bir absorban madde haline gelmektedir. Bu özellikleriyle su ve atıksu arıtma gibi çevre dostu bir malzeme haline gelen kitosan, toksik maddelere bağlanma, ağır metallerin giderilmesi ve organik kirleticilerin adsorbe edilmesi gibi güçleriyle temizleme süreçlerinde önemli bir rol oynamaktadır. Birçok endüstrinin hammadde veya ara malzeme olarak kullandığı metal ve metal oksitler, yaşam üzerinde bilinen toksik etkileri nedeniyle ağır metaller olarak tanımlanmaktadır. Bu su kirleticilerin

su kaynaklarından uzaklaştırılması, yaşamın ve kaynakların sürdürülebilirliği açısından büyük önem taşımaktadır. Ağır metaller, bu su kirleticileri arasında toksik özellikleri ile canlılara verdikleri zararlar nedeniyle sıklıkla gündeme gelmektedir. Bu açıdan bakıldığında, kabuklu deniz canlılarının atıklarından elde edilen kitosan ile atıksulardan bulunan ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması hem gıda sürdürülebilirliğine hem de atık sorunlarına çözüm sunabilir. Kitosanın, gıda güvenliği ve atık yönetimi bağlamında sunduğu bu avantajlar, onun geniş bir uygulama alanına sahip olmasını sağlamaktadır. Kitosan, sadece çevre kirliliği ve atık yönetiminde değil, aynı zamanda gıda ambalajlarında da sürdürülebilir bir alternatif olarak kullanılmaktadır. Bu biyopolimer, gıdaların raf ömrünü uzatmak için doğal bir koruyucu malzeme olarak işlev görebilir. Kitosanın biyobozunurluk özellikleri, onu çevre dostu bir çözüm haline getiren önemli bir faktördür. Kimyasal olarak zararlı olmayan ve doğada hızla yok olabilen yapısı, çevre kirliliğini azaltmaya yönelik büyük bir potansiyel sunmaktadır. Kitosan, sağlık sektöründe de geniş bir kullanım alanına sahiptir. Örneğin, yara iyileşmesi ve kolesterol düşürme gibi olumlu etkileri ile dikkat çekmektedir. Ayrıca, vücutta toksik birikimlerin engellenmesine yardımcı olabilir. Adsorpsiyon işlemlerinde, kitosanın fiziksel ve kimyasal yapısı doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle, kitosan üretim aşamalarında kullanılan hammadde hem kalitesini hem de seçilen ağır metallerle yapılan adsorpsiyon çalışmalarında farklı etkileşimler göstermektedir. Buna bağlı olarak, aynı numunenin farklı ağır metal iyonlarının gideriminde kullanılmasıyla farklı adsorpsiyon süreçleri gözlemlenebilmektedir.

2
DENİZ KABUKLULARI

Deniz ürünleri, deniz ve okyanuslardan temin edilen, gıda amaçlı işlenen hayvansal organizmalar ile belirli yenilebilir deniz bitkilerini ifade etmektedir. Genel olarak, deniz ürünleri balıklar ve deniz kabukluları olarak iki ana grup altında incelenmektedir. Deniz kabukluları, büyümeye elverişli olmayan dış iskeletlere sahip, genellikle kabuk taşıyan deniz ekosistemi canlılarıdır. Bu canlılar, büyüdükçe eskisini atıp yenisini geliştiren dış iskeletlere sahiptir ve farklı vücut morfolojileri, birçok farklı parçanın birleşimiyle ve sınıflarına özgü vücut bölümleri gelişerek ortaya çıkabilir. Ayrıca, su ortamı dışında bazı türler kara ortamlarına da uyum sağlayabilmektedir. Tanımlanan kabuklu türlerin yaklaşık %90'ı deniz ekosistemlerinde yaşarken, geri kalan %10'luk kısım tatlı su ortamlarında, özellikle yüzeysel ve yer altı akarsularda ve göletlerde bulunarak bu ekosistemlerde önemli ekolojik işlevler üstlenmektedir (Hobbs vd., 2012). Kabukları sayesinde su dışında bile nemli kalabilen bu canlılar, genellikle kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) gibi sert mineraller içermektedir. Deniz kabukluları, yumuşakçalar (Mollusca) ve eklem bacaklılar (Arthropoda) olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılmaktadır. Yumuşakçalar grubunda, iki kabuklu (Bivalvia) ve tek kabuklu (Univalvia) türleri bulunurken, eklem bacaklılar grubunda ise karides ve istakoz gibi kabuklular yer almaktadır (Owusu-Apenten ve Vieira, 2022). Karides, yengeç, ıstakoz, midye, deniz tarağı, istiridye ve kerevit, dünyanın en eski ve en çeşitli eklem bacaklıları arasında yer almakta olup, 150.000 tanımlanmış türle omurgasızlar arasında en başarılı sınıf olan kabuklulara dahil olmaktadır (Shellfish, 2024). İnsanlık tarihi boyunca süs eşyası ve tıbbi malzeme olarak da kullanılan deniz kabukluları, özellikle besin kaynağı olarak önemli bir yer tutmuş ve zamanla gübreleme, boya üretimi, su arıtımı gibi farklı alanlarda da değerlendirilmiştir. İlk zamanlarda yalnızca varlıklı kesimler tarafından tüketilen deniz kabuklularının üretiminin artması ve daha kolay ulaşılabilir hâle gelmesi, onların dünya çapında yaygın olarak tüketilen bir gıda maddesi hâline gelmesine neden olmuştur. Günümüzde, sağlıklı beslenme alternatifleri arayan tüketiciler, yağ, kolesterol ve sodyum bakımından düşük, ancak protein ve mineral açısından zengin olan deniz kabuklularını tercih

etmektedirler. Beslenme uzmanları, deniz kabuklularının tüm temel amino asitleri içermesi ve günlük protein ihtiyacının %17-25'ini karşılayabilmesi nedeniyle besleyici bir kaynak olduğunu vurgulamaktadır (Vilanova, 2014). Ayrıca, deniz kabukluları sindirilebilir proteinler, biyolojik aktif peptitler, uzun zincirli çoklu doymamış yağ asitleri, astaksantin ve diğer karotenoidler, B12 vitamini ile bakır, çinko, inorganik fosfat, sodyum, potasyum, selenyum ve iyot gibi önemli mineralleri içermektedir. Bu bileşenlerin sağlık üzerindeki olumlu etkileri bilinmektedir. 2014 yılında, 146.3 milyon metrik ton deniz ürünü insan gıdası olarak kullanılmıştır (Venugopal ve Gopakumar, 2017).

Dünya genelinde deniz ürünleri, yüksek ticari değere sahiptir ve bu değere karşılık olarak yetiştiriciliği ve avcılığı gün geçtikçe artmaktadır. 2022 yılında dünya genelinde su ürünleri üretimi 185.4 milyon ton seviyelerinde gerçekleşmiş; bunun 91 milyonu avcılıkla, 94.4 milyon tonu ise yetiştiricilik yöntemleriyle elde edilmiştir (FAO, 2024). Avcılıkla elde edilen üretimin büyük kısmı denizlerden sağlanırken, yetiştiricilikte ise iç sularda daha fazla üretim yapılmıştır. Dünya genelinde her iki üretim yönteminde de Çin, en büyük paya sahip ülkedir; ardından Avrupa ülkeleri gelmektedir. 2022 yılında dünya genelinde kabuklu deniz hayvanları yetiştiriciliği üretimi 603 bin ton olarak gerçekleşmiş ve bu miktar, 2021 yılına kıyasla küçük bir artış göstermiştir. En fazla üretim yapan ülkeler arasında 400 bin ton ile Çin ve 150 bin ton ile Endonezya öne çıkmaktadır (FAO, 2024). Türkiye, kabuklu su canlıları bakımından ekonomik değeri yüksek bir tür çeşitliliğine sahip olup, ahtapot (*Octopus vulgaris*), kalamar (*Loligo vulgaris*) ve mürekkepbalığı (*Sepia officinalis*) gibi kafadanbacaklılar ile midye ve kum midyesi yetiştiriciliği yapmaktadır. 2008-2019 yılları arasında kum midyesi (*Venus gallina*) ve Akdeniz midyesi (*Mytilus galloprovincialis*) gibi türler yıllık farklı miktarlarda toplanmıştır. Midye yetiştiriciliği İzmir, Balıkesir ve Çanakkale'de yoğunlaşmıştır. Türkiye'deki kafadanbacaklı avcılığı dünya ortalamasının altındayken, su ürünleri ihracatında son 10 yılda %221 büyüme sağlanmış ve ihracat gelirleri 950 milyon dolara çıkmıştır. 2019 için bu gelirlerin 1 milyar doları geçmesi beklenmektedir (Çoban vd., 2020; Tekoğul, H ve Alpbaz, A, 2023; Yığın vd., 2022).

Bu veriler ışığında, Türkiye'de deniz kabukluları üretimi ve tüketiminde, dünya genelindeki artışa kıyasla küçük bir yükseliş görülse de genel piyasada deniz kabuklularının tüketim ve üretim grafiğinin düzenli olarak artacağı

öngörülebilmektedir. Ayrıca, gıda sürdürülebilirliğinin yanı sıra, deniz kabuklularının atıklarının kullanımı da hammadde sürdürülebilirliği ve çevre kirliliği gibi sorunlara çözüm olma potansiyeline sahip olduğu bilinmektedir.

2.1 Istakoz

Istakoz, ticari olarak en değerli deniz ürünleri arasında kabul edilen; Nephropidae *(Homaridae)* familyasına ait, kabuklular *(Crustacea)* alt şubesi olan eklembacaklılar *(Anthropoda)* şubesinde sınıflandırılan bir deniz canlısıdır. Ana familya dışında dikenli (kaya), kaygan, resif ve kör ıstakozlar gibi gruplarda bulunmaktadır. Bu döneme kadar yapılan çalışmalar sonucunda, 6 familya ve 54 cinse ait toplam 260 geçerli ıstakoz türü tanımlanmıştır (Chan, 2019).

Tropikal, subtropikal ve ılıman denizlerde çeşitli form ve boyutlarda bulunan ıstakozlar, tüm okyanuslarda kaya, kum veya çamurlu zeminlerde yaşayabilmektedir. Bazı türleri yalnız yaşarken, bazıları sosyal bir yaşam tarzına sahiptir. Poikilosmotik canlılar olarak bilinen ıstakozlar, çevrenin tuzluluk yoğunluğuna bağlı olarak vücut sıvılarının ozmotik dengesini koruyabilmektedirler. Çok az türünün hafif tuzlu sulara girdiği bilinmektedir. Örneğin, Çamur dikenli ıstakoz (*Panulirus polyphagus*) geniş tuzluluk aralığını tolere edebilen ıstakoz türlerinden biridir (Chan, 2019).



Şekil 2. 1 Amerikan Istakozu *(Homarus americanus)*

Genetik mutasyonlar haricinde, ıstakozlar genellikle koyu yeşil ve kahverengiye yakın renklere sahiptir ve okyanus tabanına uyum sağlayarak kendilerini dış tehditlerden korurlar. Kabuklarında bulunan astaksantin pigmenti nedeniyle pişirildiklerinde kırmızı renge dönüşmektedirler (Chang vd.; 2017). Uzun gövdeleri ve kaslı kuyrukları ile dikkat çeken bu canlıların, beş çift bacağının üç çiftinde pençe bulunmaktadır. İlk çift pençelerden biri ezici, diğeri kesici işlev görmektedir ve diğerlerine kıyasla gözle görülür şekilde daha büyük olduğu bilinmektedir. Sert dış iskeletleri sayesinde korunurlar ve büyüme sürecinde kabuk değiştirme evresine girmektedirler (Phillips vd., 2013). Üreme yetenekleri, telomeraz enzimlerinin sürekli aktif kalması sayesinde yaşlandıkça bile verimli hâle gelebilmektedir. Ancak, büyüdükçe kabuk değiştirme sürecinde zorlanırlar ve bu durum zamanla ölümlerine neden olur. Kanları, bakır bazlı hemosiyanin içerdiği için mavi renkte görünmektedir. Hemosiyanin, soğuk ve düşük oksijenli sularda yaşamalarına uyum sağlamalarına yardımcı olmaktadır (Wahle vd., 2013). Bazı ıstakoz türleri oldukça büyük boyutlara ulaşabilir. Örneğin, Amerikan ıstakozu (Homarus americanus) 20 kg ağırlığa ve 64 cm uzunluğa kadar büyüyebilirken, Güney kaya ıstakozu (Jasus edwardsii) 60 cm uzunluğa ulaşabilmektedir. En küçük ıstakoz türleri ise yaklaşık 2.5 cm boyutundadır (Chan, 2019; Houlthuis, 1991). Nemli kalabilme yetenekleri sayesinde uzun süre su dışında yaşayabilirler. Tehdit altında hissettiklerinde kendilerini zehirleyebilme gibi sıra dışı bir özellikleri vardır. Bu özellikleri, canlı ıstakoz ihracatında uzun mesafeler boyunca taşınmalarına olanak tanımaktadır. Ancak, şoklama yöntemiyle pişirilmediklerinde, tüketim sonrası zehirlenmelere yol açabilecek riskler taşımaktadırlar. Istakozlar hepçil beslenen hayvanlardır, yani hem etçil hem de otçul besinlerle beslenmektedirler.

Antik çağlardan beri tüketilen ıstakoz, ticari olarak en değerli deniz ürünleri arasında yer almakta ve yaşadıkları kıyı bölgelerinde önemli bir ticari av kaynağı haline gelerek kârlı ve sürdürülebilir balıkçılık faaliyetlerinin temelini oluşturmaktadır. 260 geçerli deniz ıstakozu türü bulunmakta olup, pençeli ıstakozlar (*Nephropidae*), dikenli veya kaya ıstakozları (*Palinuridae*) ve kaygan ıstakozlar (*Scyllaridae*) ticari açıdan en önemli familyalar arasında yer almaktadır (Radhakrishnan vd., 2019). Uluslararası piyasada yüksek değere sahip olması nedeniyle aşırı avlanma sorunları ortaya çıkmış, bazı ülkeler uyguladıkları yönetim stratejileri ile sürdürülebilir üretime odaklanmıştır. 2016 yılında dünya genelinde

308.926 ton ıstakoz avlanmış, su ürünleri yetiştiriciliğinden ise 2.000 ton üretim sağlanmıştır. 2005-2015 yılları arasında, yıllık ortalama 273.051 ton ıstakoz avcılık yoluyla elde edilmiştir (FAO, 2024). Küresel ıstakoz pazarı 4 milyar ABD dolarını aşarken, Asya-Pasifik bölgesi toplam gelirin %75'ini oluşturmaktadır. 2015 yılında dünya üretiminin %49'u Amerikan ıstakozundan (*Homarus americanus*), %15'i Norveç ıstakozundan (*Nephrops norvegicus*), %12'si Karayip dikenli ıstakozundan (*Panulirus argus*) sağlanmıştır. Avrupa'da en büyük üretici Birleşik Krallık olurken, Türkiye'de avcılıkla yapılan üretim azalmış, ithalat ise giderek artmıştır. 2017 yılında Türkiye, 38 ton ıstakoz ithal ederken yalnızca 1 ton ihraç edebilmiştir (Özer vd., 2020; Phillips ve Perez-Ramirez, 2019).

2.2 Karides

İçeriğinde bulunan mineral ve protein miktarları nedeniyle günümüzde önemli bir besin kaynağı olan karides, yaşadığı habitatlarda besin piramidinde önemli bir yer tutmakta ve ticari değeri yüksek, dünya çapında en yaygın ve bol bulunan deniz canlılarından biri olarak öne çıkmaktadır. Kabuklular *(Crustacea)* şubesine ait olan karidesler, on ayaklılar *(Decapoda)* takımında sınıflandırılmakta olup, farklı habitatlara uyum sağlamış yaklaşık 3000 türü bulunduğu bilinmektedir. Bu türler arasında yaklaşık %10'u ekonomik açıdan önemli olarak kabul edilmektedir (Gillett, 2008). Deniz habitatında bulunan birçok küçük kabuklunun karidesler altında incelenmesi, tür çeşitliliğinin fazla olmasına neden olmaktadır.

Gerçek karidesler *(Caridea)* ve diğer karides türleri *(Dendrobranchiata)* olmak üzere iki alt takımda sınıflandırılan bu türler arasında ticari açıdan en değerli olanlar gerçek karideslerdir. Gerçek karidesler genellikle küçük boyutlu olup deniz ve tuzlu sularda yaşarken, "prawn" olarak adlandırılan diğer karides türleri daha büyük boyutlara sahip olup tatlı sularda da yayılım göstermektedir. Gerçek karideslerin boyutları 1,2 cm ile 30 cm arasında değişiklik gösterebilmektedir (Fast ve Lester, 2013). Karideslerin dünya genelinde tüm su ortamlarında yaşadığı bilinmektedir. Merguia cinsine ait türler gibi bazı istisnalar dışında genellikle sahil kıyılarında, haliçlerde, nehirlerde, göllerde ve deniz tabanında yaşamaktadırlar. Merguia oligodon cinsine ait iki tür ise hem karasal hem de deniz ortamında yaşayabilmekte olup, hayatlarının önemli bir bölümünü tropikal ve subtropikal kıyılarda yetişen,

tuza dayanıklı ağaç ve çalılardan oluşan mangrov bölgelerinin kara taraflarında geçirmektedir (Bruce, 1993).



Şekil 2. 2 Kırmızı Karides (*Aristeus antennatus*)

Karidesler, dar ve esnek bir karın ile silindirik bir vücut yapısına sahip, uzun antenleri ve en az iki çift kıskacı bulunan on ayaklı eklembacaklılardır. Vücutları, baş ve karın bölgelerinin birleşmesiyle oluşan iki ana kısımdan meydana gelmekte olup, kuyrukları belirgin bir yapıya sahiptir. Karideslerin renkleri, yaşadıkları habitatlara bağlı olarak değişiklik göstermekle birlikte, ömürleri 1 ila 7 yıl arasında değişmektedir (Fast ve Lester, 2013; Gillett, 2008; Shrimp, 2024). Karides ve birçok deniz kabuklusunun kırmızı veya turuncu renkte olmasının, besinleri arasında yer alan mikroorganizmalarda bulunan ksantofil ailesine ait astaksantin adlı karotenoid pigmentinden kaynaklandığı bilinmektedir (Dave vd., 2020).

Ekonomik açıdan yüksek değere sahip olan karides, avcılığı ve yetiştiriciliği açısından en çok tercih edilen deniz canlılarından biridir. Arkeolojik bulgular, bazı bölgelerde insanlığın erken dönemlerinden itibaren karides avcılığı yapıldığını ve bu karideslerin güneşte veya kil ocaklarında kurutularak tüketildiğini göstermektedir (Chamberlain, 2010). Teknolojinin gelişmesiyle birlikte hem avcılık teknikleri hem de kullanım alanları genişlemiş, karides günümüzde yaygın tüketilen önemli bir protein kaynağı hâline gelmiştir. Besin değeri açısından, karides yüksek seviyelerde omega-3 yağ asitleri, kalsiyum, iyot ve protein içeren düşük kalorili bir besin olmasıyla öne çıkmaktadır. Ayrıca, deniz diplerinde yaşamasına rağmen cıva seviyesinin düşük olması, onu sağlık açısından güvenli bir deniz ürünü yapmaktadır. Bu özellikler, karidesin tarihin farklı dönemlerinde yaygın tüketilmesinin başlıca nedenleri arasında yer almaktadır.

Avcılığın yanı sıra ticari karides yetiştiriciliği, 1970'li yıllarda başlamış ve üretimi hızla artmıştır. Başlangıçta Amerika Birleşik Devletleri, Japonya ve Batı Avrupa pazarlarının taleplerini karşılamak amacıyla yapılan yetiştiricilik, günümüzde küresel ölçekte büyük bir endüstriye dönüşmüştür. Günümüzde en büyük üretici ülke Çin olup, onu Tayland, Endonezya ve Hindistan takip etmektedir. Bu bölgelerde karides yetiştiriciliği, geleneksel ve küçük ölçekli işletmelerden küresel üretimin %80'ini karşılayan büyük bir endüstriye dönüşmüştür (Nirmal vd., 2020). Karides endüstrisinde son on yılda yıllık ithalat miktarı yaklaşık 3 milyon tona ulaşmış olup, dünya genelinde toplam üretimin 7 milyon ton olduğu kaydedilmiştir (Villarreal, 2023). Türkiye'de karides üretiminin büyük bölümü Marmara Denizi'nde gerçekleşmekte olup, Akdeniz, Ege ve Karadeniz'de de sınırlı ölçekte üretim yapılmaktadır. Türkiye'nin 2009 yılı itibarıyla toplam karides üretimi yaklaşık 2000 ton olarak kaydedilmiş ve bu rakam, aynı yıl dünya çapındaki 1,5 milyon tonluk üretimle kıyaslandığında oldukça düşük kalmaktadır. Bu veriler, Türkiye'de karides ve diğer deniz ürünlerinin pahalı olmasının nedenlerinden biri olarak değerlendirilmektedir (Yılmaz vd., 2009). Türkiye'de 2017-2018 yılları arasında kırmızı karides üretimi %78 oranında azalmış, buna karşın pembe karides üretimi %36 oranında artış göstermiştir (Yıldırım ve Kaplan, 2020).

Ancak, karides yetiştiriciliği ve avcılığı bazı ekolojik sorunları da beraberinde getirmektedir. Haliçlerde gerçekleştirilen karides yetiştiriciliği ciddi çevre kirliliğine yol açmakta, vahşi karides avcılığı sırasında yaşanan aşırı yan av (bycatch) sorunu ekosistem üzerinde büyük baskı oluşturmaktadır. Ayrıca, üretim sürecinde ve pişirme/soyma işlemleri sonrasında karides biyokütlesinin yarısından fazlası atık olarak değerlendirilmekte ve bu durum çevresel sürdürülebilirlik açısından önemli bir sorun teşkil etmektedir (Pohling vd., 2022).

2.3 Sürdürülebilirlik Çerçevesinde Kabuklu Deniz Atıkları

İnsan nüfusunun 2030 yılına kadar 8,5 milyara ulaşarak %30 oranında artacağı öngörülmektedir. Bu artışa bağlı olarak yaklaşık 600 milyon insanın kronik yetersiz beslenmeye maruz kalacağı tahmin edilmekte olup, bu sorunun önüne geçebilmek için mevcut gıda üretiminin %70 oranında artırılması ve besin kaynaklarının çeşitlendirilmesi gerekmektedir (FAO, 2024). Bu kapsamda, protein, kalsiyum, fosfor ve E vitamini açısından zengin içeriğe sahip ve dünya biyolojik çeşitliliğinin

önemli bir kısmını oluşturan deniz ürünleri alternatif besin kaynakları arasında öne çıkmaktadır.

Günümüzde tüketicilerin beslenme ve sağlık arasındaki ilişkiye verdiği önemin artması, tarım ve inşaat gibi sektörlerde biyomalzemelerin kullanımının yaygınlaşması, deniz ürünleri kadar deniz atıklarının da değerlendirilmesine olan ilgiyi artırmaktadır. Deniz ürünlerinin ve atıklarının kullanım alanlarının genişlemesi, deniz yetiştiriciliği endüstrisinin hızla büyümesine katkı sağlamıştır. 2000-2019 yılları arasında deniz yetiştiriciliği %40 oranında artarak 178 milyon ton üretim seviyesine ulaşmış olup, bu üretimin %13'ü yumuşakçalar, %9'u ise kabuklu deniz canlılarından oluşmaktadır (Popović vd., 2023). Ancak, su ürünleri üretimindeki teknolojik gelişmeler verimliliği artırırken, bu üretimin neden olduğu atık miktarı çevresel sorunları da beraberinde getirmektedir. İşlenen su ürünlerinin büyük bir kısmı pazara sunulmadan önce atık üretmekte; balıklarda iskelet, iç organlar, deri ve fileto temizliği sırasında çıkan parçalar, kabuklu deniz canlılarında ise düşük kaliteli ürünler ve kabuklar atık olarak kabul edilmektedir. Balıklarda bu oran görece düşükken, kabuklu deniz ürünlerinde toplam yakalama ağırlığının %60'ına kadar çıkabilmektedir (Hou vd., 2016; Ghaly vd., 2013).

Dünyanın en büyük kabuklu deniz ürünleri üreticisi olan Çin, 2019 yılında 23 milyon tondan fazla kabuklu deniz ürünü üretirken, bunun %70'ini kalsiyum karbonat gibi yenilemeyen bileşenler içeren kabuk atıkları oluşturmaktadır (Zhan vd., 2022). İrlanda'da ise su ürünleri yetiştiriciliğinde ortaya çıkan yan ürün miktarının 2003 yılında 64.000 ton olduğu belirlenmiştir (Harnedy ve FitzGerald, 2012). Küresel ölçekte her yıl yaklaşık 8 milyon ton ıstakoz, karides ve yengeç kabuğu ile yıllık 10 milyon tondan fazla yumuşakça kabuğu atığı ortaya çıkmakta olup, bunların %70'ini deniz tarağı, istiridye, kum midyesi ve midye kabukları oluşturmaktadır (Morris vd., 2019; Popović vd., 2023). Ortaya çıkan bu atıkların yönetimi, AB Konseyi'nin 1999 tarihli direktifi ile düzenlenmiş ve çöp sahalarına atılması zorunlu kılınmıştır (Healy vd., 2003).

Üretimle doğru orantılı olarak artan bu atıklar, ekolojik açıdan ciddi sorunlara yol açmaktadır. Ekonomik değerleri sınırlı olduğundan, gelişmekte olan ülkelerde bu atıklar genellikle çöplüklere veya denizlere dökülmekte, gelişmiş ülkelerde ise yakma ve depolama gibi geleneksel bertaraf yöntemleri tercih edilmektedir. Ancak, bu yöntemler hem yüksek maliyetli hem de çevresel açıdan zararlıdır; yakma işlemi

zararlı gaz emisyonlarına neden olurken, depolama yöntemi sızıntılar yoluyla yeraltı sularını kirletebilmektedir. Bu durum, geleneksel bertaraf yöntemlerinin sürdürülebilir bir çözüm sunmadığını göstermektedir.

Kabuklu deniz ürünleri atıkları, kitin, kalsiyum karbonat ($CaCO_3$), glikoproteinler ve glikozaminoglikanlar gibi değerli organik bileşenler içermektedir (Yang vd., 2023). Bu bileşenlerin geri kazanımı hem su kaynaklarının korunmasına hem de sürdürülebilir üretim süreçlerinin geliştirilmesine katkı sağlayarak deniz biyorafinerisi ekonomisinin temelini oluşturabilir. Zararsız çözücüler kullanılarak saflaştırılan bu atıklar, biyomalzemelere dönüştürülerek sürdürülebilir okyanus temelli bir ekonomiye yön verebilir (Vicente vd., 2022). Örneğin, kabuklu deniz hayvanlarından elde edilen kitin ve kitosan, antimikrobiyal ajanlar, yenilebilir filmler, antioksidanlar ve gıda katkı maddeleri gibi çeşitli uygulamalarda hammadde olarak değerlendirilebilir. Ayrıca, yüksek kaliteli protein içeriği sayesinde bu atıklar insan gıdası ve hayvan yemi üretiminde kullanılabilir. Özellikle karides atıklarından elde edilen protein hidrolizatları, tatlandırıcı ajan olarak gıda sanayisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Dabrowska vd., 2021; Sowmya vd., 2011).

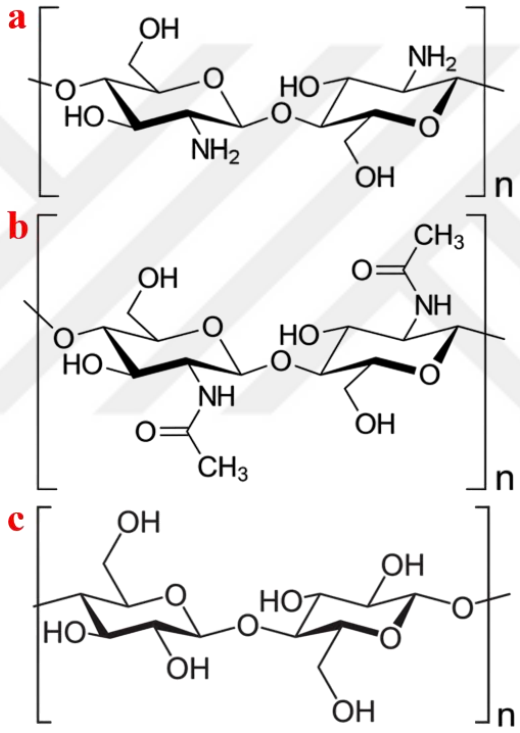
Kabuklu deniz ürünlerinin kabukları, biyomalzeme endüstrisinin sürdürülebilir üretim süreçlerinde kritik bir rol oynamakta olup, kabuk biyorafinerisinin gelecekte milyarlarca dolarlık ekonomik fırsatlar sunabileceği öngörülmektedir (Yan ve Chen, 2015). Bu bağlamda, deniz atıklarının geri dönüştürülmesi hem çevresel sürdürülebilirlik hem de ekonomik kalkınma açısından stratejik bir yaklaşım olarak değerlendirilmektedir.

3
KİTOSAN

Kaynak geri kazanımı, deniz ürünlerinin işlenmesi sırasında oluşan baş, kabuk, deri ve iç organ gibi biyolojik atıklardan; kitin, kalsiyum karbonat, protein ve lipid gibi yüksek değerli bileşenlerin çevre dostu yöntemlerle elde edilmesini amaçlayan bir süreçtir. Bu atıkların uygun yöntemlerle işlenmesi, hem çevresel kirliliğin azaltılmasına katkı sağlamakta hem de bu materyallerin ekonomik katma değere dönüştürülmesine olanak tanımaktadır. Bu bağlamda, kitin ve onun deasetillenmiş türevi olan kitosan; biyolojik aktiviteleri, çevre dostu yapısı ve tarımsal uygulamalardaki etkinliği sayesinde yüksek ticari öneme sahip biyopolimerler arasında yer almaktadır. Artan hammadde ihtiyacı, sürdürülebilir üretim gerekliliği ve çevreye duyarlılığın önem kazandığı günümüzde, kitosan gibi biyokütle kaynaklı materyallere yönelik bilimsel ve endüstriyel ilgi giderek artmaktadır. Kitosan, doğada selülozdan sonra en bol bulunan polisakkaritlerden biri olan kitinin deasetillenmiş türevi olup; biyolojik olarak parçalanabilen, antijenik olmayan, toksik etkisi bulunmayan ve biyouyumlu bir yapıya sahip dikkat çekici bir polimerdir. Esas olarak karides, yengeç gibi kabuklular ile mantar ve böceklerin dış iskeletinde yer alan kitin, biyokütlenin yaklaşık %50'sini oluşturan ve fotosentezle sentezlenen selülozdan sonra en yaygın doğal polisakkarittir (Bastiaens vd., 2019; Reshad vd., 2021).

Kitin, bilimsel literatürde ilk defa 1811 yılında Jardin Botanique'in yöneticisi Henri Braconnot tarafından mantar hücrelerinden izole edilmiş ve alkaliye karşı dirençli bir bileşen olarak fungin ismiyle tanımlanmıştır. 1823 yılında Odier, böcek dış iskeletlerinden kitine benzer bir madde elde etmiş ve bu maddeye, Yunanca'da zırh veya örtü anlamına gelen *chitine* adını vermiştir (Mathur ve Narang, 1990). 1843 yılında Lassaigne, kitinin selülozdan farklı olarak azot içeren bir biyopolimer olduğunu ortaya koymuştur. 1870'li yıllarda ise Ledderhose, kitinden glukozamin elde ederek bu yapının kimyasal karakterini aydınlatmıştır. Bu gelişmelerle birlikte kitinin hem hayvansal hem de bitkisel kökenli organizmalarda bulunduğu anlaşılmıştır. Kitosan, 1859 yılında Charles Rouget tarafından kitinin alkali

çözeltide işlenmesi sonucu elde edilmiş ve ‘modifiye kitin’ olarak tanımlanmıştır. 1894 yılında Hoppe-Seyler, bu türevi "kitosan" olarak adlandırmış; 1930’lu yıllarda yapılan yapısal analizlerle detaylı biçimde karakterize edilmiştir (Bastiaens vd., 2019; Reshad vd., 2021). Kitosan, 1936 yılında ilk kez kâğıt ve film üretiminde kullanıldığı bilinmekte ama sentetik polimerlerin yaygın kullanımı nedeniyle uzun süre ticarileşememiştir. 1970’li yıllardan itibaren deniz kabuklusu atıklarının değerlendirilmesine olan ilginin artması, kitin ve kitosanla ilgili bilimsel çalışmaların ivme kazanmasına neden olmuş; günümüzde bu biyopolimerlerin 2000’i aşkın farklı alanda uygulama potansiyeline sahip olduğu raporlanmıştır (Morin-Crini vd., 2019; Periayah vd., 2016).



Şekil 3. 1 a) Kitosan yapısı (deasetile edilmiş form), b) Kitin yapısı (asetillenmiş form), c) Selüloz yapısı. (Cellulose, 2025; Chitin, 2025; Chitosan, 2025)

Kitin, β-(1→4) glikozidik bağlarla birbirine bağlanmış N-asetil-D-glukozamin birimlerinden oluşan lineer bir polisakkarittir; bu yapı, alkali koşullar altında gerçekleştirilen deasetilasyon işlemiyle asetil gruplarının uzaklaştırılması sonucu biyolojik olarak parçalanabilir, biyouyumlu ve toksik olmayan bir biyopolimer olan kitosana dönüştürülmektedir. Kimyasal formülü [$(C_6H_{11}NO_4)_n$] olan kitosan, 1,4-bağlı 2-asetamido-2-deoksi-β-D-glukopiranoz ve 2-amino-2-deoksi-β-D-glukopiranoz birimlerinden oluşan lineer bir kopolimerdir (Kumari vd., 2015).

Kitosanın kimyasal yapısı, selüloza benzerlik göstermektedir; ancak C-2 pozisyonundaki hidroksil grubunun yerini alan amin grubu, bu polimere pozitif yüzey yükü kazandırmaktadır. Kitosanın bu pozitif yükü, mikrobiyal hücre duvarları gibi negatif yüklü yüzeylerle elektrostatik etkileşim kurmasına olanak tanımakta ve bu özelliği, özellikle antimikrobiyal etki mekanizmasında önemli bir rol oynamaktadır (Habibie vd., 2021; Periavah vd., 2016).

Kitin ve kitosan, kristal yapılarına göre α, β ve γ olmak üzere üç farklı formda bulunabilmektedir. Bu yapılar arasında en kararlı ve doğada en sık karşılaşılan form, anti-paralel tabakalarla karakterize edilen α-kitindir. Diğer yandan, paralel tabaka yapısına sahip olan β-kitin, artan reaktivitesiyle dikkat çekerken; γ-kitin ise α ve β yapı formlarının birleşiminden oluşan melez bir kristal yapı olarak değerlendirilmektedir (Pakizeh vd., 2021; Seenuvasan vd., 2020). Kitosanın kristal yapısı, üretim yöntemi ve deasetilasyon derecesine (DD) bağlı olarak farklılık göstermektedir. Deasetilasyon derecesi ya da asetilasyon oranı, kitosan zincirindeki amino ve asetil gruplarının oranını ifade ederek ve DD değeri genellikle %50'nin üzerinde olan polimerler kitosan olarak tanımlanmaktadır. DD, kitosanın çözünürlüğü, biyolojik etkinliği ve biyouyumluluğu üzerinde doğrudan etkili olup; yüksek DD, asidik ortamlarda çözünürlüğü artırmakta ve antimikrobiyal etkinliği güçlendirmektedir. Kitosanın yapısında bulunan serbest amino ve hidroksil grupları, kimyasal modifikasyonlara olanak tanıyarak çeşitli uygulamalara özgü türevlerin geliştirilmesini mümkün kıldığı bilinmektedir. Kitosanın türevleri arasında kitooligosakkaritler (COS), karboksimetil kitosan, çapraz bağlanmış (kroslinkli) formlar ile kuaterner amonyum gruplarıyla modifiye edilmiş kitosanlar yer almaktadır. Özellikle karboksimetil kitosan, suda yüksek çözünürlüğü sayesinde ilaç taşıma sistemleri ve yara iyileştirici materyallerde yaygın biçimde kullanılmaktadır. Kuaterner kitosan türevleri ise nötr ve hafif bazik pH ortamlarında dahi çözünürlük göstererek, aynı zamanda antibakteriyel etkinliklerini artırmaktadır. Doğal bir polisakkarit olarak hem yapısal nitelikleri hem de kimyasal olarak kolayca modifiye edilebilme özelliği sayesinde, geniş kapsamlı endüstriyel ve biyoteknolojik kullanım potansiyeli sunan değerli bir biyopolimer olarak öne çıkmaktadır (El Knidri vd., 2018; Ibram vd., 2019; Kumari vd., 2017).

3.1 Kitosanın Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Özellikleri

Kısmi ya da tam deasetilasyon yoluyla kitinden elde edilen ve yapısında D-glukozamin ile N-asetil-D-glukozamin birimlerini içeren bir kopolimer olan kitosan, sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikler sayesinde geniş bir biyolojik ve endüstriyel uygulama potansiyeline sahiptir. Asetil ve amino gruplar içeren yapısı, kitosana karakteristik katyonik özellikler kazandırmakta; bu da çözünürlük, kimyasal reaktivite, film oluşturma yeteneği ve şelatlama kapasitesi gibi birçok işlevsel özelliğin ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Özellikle kitosanın şelatlama yeteneği, ağır metal iyonlarını bağlayarak ortamdan uzaklaştırma açısından önemli bir avantaj sunmakta ve bu yönüyle çevresel arıtım uygulamalarında değerli bir biyopolimer olarak öne çıkmaktadır. Kitosanın temel moleküler zincirinde yer alan amino ($–NH_2$) ve hidroksil (–OH) grupları, kimyasal modifikasyonlara uygun reaktif bölgeler oluşturarak bu biyopolimerin farklı fonksiyonel gruplarla kolaylıkla tepkimeye girebilmesini sağlamaktadır. Bu işlevsel gruplar aracılığıyla kitosan, karboksimetilasyon, sülfasyon ve fosforilasyon gibi kimyasal modifikasyonlara uğratılarak çözünürlük, biyolojik aktivite ve iyon tutma kapasitesi gibi çeşitli özellikleri geliştirilebilmektedir (Aranaz vd., 2021; Guzman vd., 2022; Pal vd., 2014).

Genellikle suda çözünmeyen bir yapıya sahip olan kitosan, pH 6,5'in altındaki asidik ortamlarda amino gruplarının proton alarak pozitif yük kazanması sayesinde çözünürlüğünü artırmakta ve çeşitli yüzeylerle bağlanabilirliğini güçlendirmektedir. Bu katyonik yapısı, kitosanı yüksek çözünürlük potansiyeline sahip, ağır metal iyonlarına karşı etkili bir şelatlayıcı ve antimikrobiyal bir biyopolimer haline getirmektedir. Kitosanın çözünürlüğü, bulunduğu ortamın pH'ına ek olarak sıcaklık, molekül ağırlığı ve deasetilasyon derecesi gibi yapısal parametrelerden de önemli ölçüde etkilenmektedir. Deasetilasyon derecesi (DD) yüksek olan kitosan, asidik ortamlarda protonlanmaya elverişli amino gruplarının sayıca fazla olması nedeniyle daha iyi çözünürlük göstermektedir. Molekül ağırlığı ise viskozite üzerinde belirleyici bir rol oynamakta; yüksek molekül ağırlıklı kitosanlar daha yüksek viskoziteye sahipken, düşük molekül ağırlıklı olanlar daha hızlı çözünmekte ve biyolojik ortamlarda hücre duvarlarına daha kolay nüfuz edebilmektedir (Piekarska vd., 2023; Younes ve Rinaudo, 2015).

Kitosanın çözünürlüğünü etkileyen bir diğer önemli faktör, kullanılan asidin türü ve gücüdür. Hidroklorik, fosforik, laktik, propiyonik, asetik ve sitrik asit gibi çeşitli inorganik ve organik asitler, uzun süreli karıştırma işlemleriyle kitosanın çözünmesini sağlamaktadır. Ancak formik asit ve asetik asit, kitosanın çözündürülmesinde en yaygın tercih edilen çözücüler arasında yer almaktadır. Çözelti pH'sının 4'ün altına düşmesiyle kitosan zincirindeki amino gruplarının protonlanma oranı artmakta ve bu durum, polimer zinciri boyunca çok sayıda katyonik merkezin oluşmasına yol açmaktadır. Böylece elektrostatik itici kuvvetler nedeniyle polimer şişmekte ve çözünürlüğü artmaktadır (Piekarska vd., 2023; Shahbaz vd., 2023).

Kitosan, katyonik yapısı sayesinde asidik ortamlarda güçlü antimikrobiyal etki göstermektedir. Bu etki, kitosanın moleküler ağırlığı, deasetilasyon derecesi, ortam pH'ı ve etkileşime girilen mikroorganizma türüne bağlı olarak farklılık arz etmektedir. Yüksek moleküler ağırlıklı kitosanlar, mikroorganizma hücre duvarı yüzeyinde etkileşim kurarak hücre geçirgenliğini bozarken; düşük moleküler ağırlıklı kitosanlar hücre içine nüfuz edip DNA ile etkileşmekte, mRNA sentezini baskılamakta ve hücresel enzimatik aktiviteleri inhibe ederek hücre ölümüne neden olmaktadır. Ayrıca kitosan, mantar hücre zarındaki anyonik fosfolipitlerle elektrostatik etkileşim kurarak kitinaz ve proteinaz inhibitörlerinin sentezini indüklemekte; böylece mantarların enzimatik süreçlerini bozarak antifungal etki göstermektedir. Bu antifungal etkinlik de moleküler ağırlık, deasetilasyon derecesi ve mantar türüne göre değişkenlik göstermektedir (Aranaz vd., 2021; Shahbaz vd., 2023).

Kitosanın amino ve hidroksil grupları aynı zamanda serbest radikalleri uzaklaştırabilme yeteneği kazandırmakta; bu sayede kitosan antioksidan aktivite göstermektedir. Özellikle düşük moleküler ağırlıklı kitosanlar, yüksek moleküler ağırlıklı olanlara kıyasla daha etkin antioksidan etki sergilemektedir. Bu özellikleri nedeniyle kitosan, gıda ambalajlama ve film kaplama uygulamalarında kullanılarak lipid oksidasyonunu engellemekte ve ürünlerin raf ömrünü uzatmaktadır. Ayrıca reaktif oksijen türlerinin eliminasyonunda önemli rol oynamaktadır (Aranaz vd., 2021).

Yarı kristal yapıya sahip bir polimer olan kitosanın fiziksel özellikleri, moleküler ağırlık, kristalinlik derecesi ve üretim yöntemlerine bağlı olarak değişiklik

göstermektedir. Deasetilasyon derecesi genellikle %50 ile %95 arasında olup, DD'nin artması kitosan zincirinde daha fazla serbest amino grubu oluşmasına ve buna bağlı olarak çözünürlük ile kimyasal reaktivitenin artmasına neden olmaktadır. Moleküler ağırlığın artması ise kitosanın viskozite ve mekanik dayanıklılığını artırarak daha stabil ve dayanıklı film oluşumuna olanak sağlamaktadır. Kitosanın hidrofilik yapısı, yüksek su tutma kapaseti kazandırmakta ve bu sayede jel, lif veya film formuna dönüştürülmesini kolaylaştırmaktadır. Bu özellikleriyle kitosan, yara iyileştirme, doku mühendisliği ve ilaç taşıma sistemleri gibi biyomedikal uygulamalarda önemli bir biyomateryal olarak değerlendirilmektedir (Piekarska vd., 2023; Younes ve Rinaudo, 2015).

3.2 Kitosan Kaynakları, Üretimi ve Karakterizasyonu

Kitosan üretiminde yaygın olarak, karides, yengeç ve ıstakoz gibi kabuklu deniz canlılarının dış iskeletlerinin yanı sıra, böcekler, mantarlar, bazı alg türleri ve süngerler gibi kitin bakımından zengin çeşitli biyolojik organizmalar kullanılmaktadır. Ancak endüstriyel ölçekte üretim genellikle, deniz ürünleri işleme sanayisinden elde edilen kabuklu atıkların değerlendirilmesi esasına dayanmaktadır. Deniz ürünlerinin işlenmesi ve balıkçılık faaliyetleri sonucunda her yıl ortalama 18 ila 30 milyon ton arasında, katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülebilecek potansiyele sahip biyolojik atık ortaya çıkmaktadır. Bu atıkların büyük bir bölümü, bertaraf süreçlerinin yüksek maliyetli olması ve çevresel kirlilik riski taşıması gibi nedenlerle doğrudan atılmakta ya da yeterince değerlendirilememektedir. Söz konusu atıklar arasında, karidesin ağırlığının yaklaşık %60'ını oluşturan baş ve kabuk kısımları yer almakta olup, bu kısımlardaki kitin oranının toplam ağırlığın %15 ila %40'ı arasında değiştiği bildirilmektedir (Kumari vd., 2015). Karides, yengeç ve ıstakoz gibi deniz kabuklu türleri, yüksek kitin içeriklerine sahip olmalarının yanı sıra yaygın olarak yetiştirilmeleri ve tüketilmeleri nedeniyle kitosan üretimi için tercih edilmektedir. Her ne kadar mikroorganizmalardan da yüksek kaliteli kitin elde edilebilse de bu kaynaklar yüksek üretim maliyeti ve karmaşık işlem süreçleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmamaktadır. Tercih edilen deniz kabuklularının atıklarının kimyasal bileşimine bakıldığında, bu atıkların yaklaşık %30–40 oranında protein, %30–50 oranında kalsiyum karbonat ve fosfat, %20–30 oranında ise kitin içerdiği

bildirilmektedir (Üçgül vd., 2016). Son dönemlerde artan kullanım ihtiyacı ve çevresel sürdürülebilirlik hedefleri doğrultusunda, geleneksel kaynaklara ek olarak kitosan üretiminde alternatif biyolojik kaynakların değerlendirilmesine yönelik ilgi giderek artmaktadır. Bu kapsamda, fungal ve böcek bazlı alternatif kaynaklardan elde edilen tasarım kitosanlar da ilgi görmektedir. Yapılan araştırmalar, Mucor rouxii, Gongronella butleri ve Absidia coerulea gibi Zygomycetes sınıfına ait mantar türlerinin, daha homojen yapıya sahip ve daha düşük alerjen potansiyeline sahip kitosan üretebildiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, düşük mineral içeriği ve yüksek kitin verimi nedeniyle böcekler de umut vadeden alternatif kaynaklar arasında değerlendirilmektedir (Ghormade et al., 2017).

Kitosan üretimi temel olarak inorganik maddelerin uzaklaştırılması (demineralizasyon), proteinlerin uzaklaştırılması (deproteinizasyon) ve kitinin asetil grubunun uzaklaştırılması (deasetilasyon) olmak üzere üç ana aşamadan oluşmaktadır (Pakizeh vd., 2021). Bu süreç genellikle karides, yengeç ve ıstakoz gibi kabuklu deniz canlılarının atık kabuklarından elde edilen biyolojik hammaddeler üzerinde gerçekleştirilmektedir. İlk adım olan demineralizasyon aşamasında, kabuklardaki kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) ve kalsiyum fosfat ($Ca_3(PO_4)_2$) gibi inorganik bileşenler, genellikle %1–2'lik seyreltik hidroklorik asit (HCl) ile uzaklaştırılmaktadır. Bazı araştırmalarda ise hidroklorik asit yerine, daha zayıf asidik özellik gösteren nitrik asit (HNO_3) ya da asetik asit (CH_3COOH) gibi alternatif çözeltilerin kullanımı tercih edilebilmektedir. Bu işlem sırasında karbondioksit (CO_2) gazı açığa çıkar ve bu gaz çıkışı, reaksiyonun etkinliğini gösteren önemli bir belirteç olarak kabul edilmektedir. Takip eden deproteinizasyon aşamasında ise kabuğun yapısındaki proteinler uzaklaştırılarak kitin elde edilmektedir. Proteinlerin uzaklaştırılması çoğunlukla 60–90 °C sıcaklıkta, %1–5'lik sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilir. Bu süreçte sıcaklık, işlem süresi ve alkali derişimi titizlikle kontrol edilmelidir; çünkü aşırı alkali koşullar kitin zincirlerinde kırılmalara ve moleküler ağırlığın azalmasına yol açabilmektedir (Gómez-Ríos vd., 2017; Kumari vd., 2017). Alternatif bazlar olarak potasyum hidroksit (KOH) kullanılabilirken, çevre dostu yöntemlerde proteaz gibi enzimatik deproteinizasyon teknikleri de tercih edilmektedir. Son aşama olan deasetilasyon işleminde, elde edilen kitin genellikle %40–60'lık NaOH veya daha nadiren KOH çözeltisi içerisinde, 100–130 °C sıcaklık aralığında işlem görerek

kitosana dönüştürülür. Bu işlem sırasında kitinin N-asetil-D-glukozamin birimlerinde bulunan asetil grupları uzaklaştırılır ve yerlerine serbest amin grupları geçmektedir. Bu dönüşüm süreci, kitosanın çözünürlüğü, yüzey yük özellikleri ve biyolojik aktivitesi gibi işlevsel niteliklerini doğrudan etkileyen önemli bir parametre olan DD ile nicel olarak değerlendirilmektedir (Kumari vd., 2015).

Alternatif üretim yöntemleri arasında yer alan biyolojik ekstraksiyon, çevre dostu yapısı ve atık su üretimini azaltmasıyla dikkat çekmektedir. Bu yöntemde laktik asit bakterileri ile gerçekleştirilen mikrobiyal fermantasyon sayesinde organik asitler aracılığıyla demineralizasyon sağlanırken, proteinlerin uzaklaştırılması proteolitik enzimler veya çeşitli mikroorganizmalar yoluyla gerçekleştirilir. Ancak, bu biyolojik yaklaşımlar uzun işlem süreleri, düşük verimlilik ve yüksek enzim maliyetleri nedeniyle ticari uygulamalarda hâlâ sınırlı kalmaktadır (El Knidri vd., 2018).

Kitosanın karakterizasyonu, elde edilen ürünün kalite kontrolü ve hedeflenen uygulama alanlarına uygunluğunu belirlemek açısından büyük önem taşımaktadır. En yaygın karakterizasyon parametreleri arasında DD, moleküler ağırlık (Mw), viskozite, çözünürlük, kül ve nem oranı, kristallik indeksi ile elemental analizler yer almaktadır. DD genellikle potansiyometrik titrasyon, FTIR, ^{1}H-NMR ve elemental analiz yöntemleriyle belirlenirken; moleküler ağırlık, viskozimetrik yöntemler veya jel permeasyon kromatografisi (GPC) ile ölçülmektedir. Kristal yapı analizinde X-ışını kırınımı (XRD), fonksiyonel grupların belirlenmesinde ise Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) yaygın olarak kullanılmaktadır. Termal özelliklerin değerlendirilmesinde termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) tekniklerinden yararlanılır. Kül içeriğinin %1'in, nem oranının ise %10'un altında olması beklenir; bu değerlerin üzerindeki sonuçlar, yetersiz demineralizasyon veya mikrobiyal kontaminasyon riskine işaret edebilmektedir (Ibram vd., 2019; Bastiaens vd., 2019; Paj vd., 2014).

3.3 Uygulama Alanları

Kitosan, biyolojik kökenli bir polimer olarak sahip olduğu özgün özellikler sayesinde pek çok sektörde çok yönlü uygulama potansiyeline sahiptir. Biyobozunabilirlik, biyouyumluluk, toksik olmama, film oluşturabilme, jel üretimi, şelatlama yeteneği, antimikrobiyal ve antioksidan aktiviteler gibi özellikleri

sayesinde özellikle gıda, tıp, farmasötik, tarım, kozmetik, su arıtımı, tekstil ve biyoteknoloji gibi alanlarda dikkat çekici roller üstlenmektedir.

Gıda endüstrisinde kitosan, koruyucu kaplama ve ambalaj materyali olarak yaygın biçimde kullanılmaktadır. Antimikrobiyal ve oksijen geçirgenliğini azaltan yapısı sayesinde gıda maddelerinin raf ömrünü uzatmakta, bozulmayı önlemekte ve besin kalitesini korumaktadır. Gıdaların yüzeyine uygulanabilen kitosan bazlı yenilebilir filmler; et, balık, tavuk, sebze ve meyve gibi ürünlerde başarıyla denenmiş ve hem raf ömrünü uzattığı hem de duyusal kalitenin sürdürülebilirliğine katkı sağladığı kanıtlanmıştır. Ayrıca aktif ambalajlar yoluyla antioksidan veya antimikrobiyal bileşenlerin kontrollü salımını sağlayabilmektedir. Akıllı ambalajlar kapsamında ise, pH değişimlerini algılayan ve renk değişimiyle ürün tazeliğini gösteren kitosan bazlı filmler geliştirilmektedir. Bu sistemler özellikle bozulma riski yüksek olan et ve balık gibi ürünler için etkili bir izleme yöntemi sunmaktadır (Flórez vd., 2022; Kabanov ve Novinyuk, 2020).

Tarımda kitosan hem bir biyopestisit hem de büyümeyi teşvik edici ajan olarak kullanılır. Bitki patojenlerine karşı hem doğrudan antimikrobiyal etkisi hem de bitkinin bağışıklık yanıtını aktive eden elicitor özelliği sayesinde koruyucu bir rol oynar. Ayrıca tohum kaplama, yapraktan püskürtme ve toprak uygulamaları gibi çeşitli yöntemlerle kullanımı, çimlenme oranını artırmakta, kök gelişimini desteklemekte ve stres faktörlerine karşı dayanıklılığı yükseltmektedir. Silaj katkısı olarak kullanıldığında, fermantasyon kalitesini artırmakta, zararlı mikroorganizmaların gelişimini baskılamakta ve metan emisyonlarını azaltmaktadır. Bu bağlamda kitosan, sürdürülebilir tarımın bir parçası olarak değerlendirilmektedir (Kurtuluş ve Vardar, 2020).

Tıp ve eczacılık alanında kitosan; yara iyileştirici, hemostatik ajan, doku mühendisliği matriksi, ilaç taşıyıcı sistem ve biyoaktif bileşiklerin enkapsülasyon malzemesi olarak değerlendirilmektedir. Yüksek mukoadeziv özelliği, biyobozunabilir yapısı ve pozitif yükü sayesinde mukozal yüzeylere iyi tutunur ve ilaçların kontrollü salımına olanak sağlar. Kitosan bazlı nanopartiküller, antibiyotikler, antikanser ilaçlar ve gen terapisi ajanlarının taşınmasında yaygın olarak kullanılmış ve hedefe yönelik teslimat ile biyoyararlanım açısından olumlu etkiler göstermiştir. Ayrıca kitosanın antimikrobiyal etkisi, yara enfeksiyonlarını

önlemekte; hemostatik özelliği, kanamayı durdurma süreçlerinde etkili olmaktadır (Fakhri vd., 2020; Wang vd., 2020).

Kozmetik sektöründe, cilt ve saç bakım ürünlerinde nemlendirici, film oluşturucu, antioksidan ve antimikrobiyal ajan olarak yer almaktadır. Saç telini sararak nemin hapsedilmesine yardımcı olur, cilt yüzeyinde bariyer oluşturarak transepidermal su kaybını azaltır. Ayrıca zararlı güneş ışınlarına karşı koruyucu etkisi ve yaşlanma karşıtı potansiyeli ile UV filtreleriyle kombine edilen kozmetik ürünlerde kullanım alanı bulmaktadır. Kitosan, cilt temizleyicilerde sebum bağlayıcı; saç ürünlerinde ise kırılmayı önleyici, parlaklık artırıcı ve yapılandırıcı bir ajan olarak formülasyonlara entegre edilmektedir (Guzman vd., 2022).

Su ve atıksu arıtımında, kitosan şelatlama ve adsorpsiyon kabiliyeti sayesinde ağır metal iyonlarının (Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}), boyaların ve organik kirleticilerin ortamdan uzaklaştırılmasında oldukça etkili bir biyosorban olarak görev yapmaktadır. Ayrıca flokülasyon ve koagülasyon işlemlerinde doğal alternatif olarak kullanılmakta, toksik kimyasallara olan bağımlılığı azaltmaktadır (Pal vd., 2021). Kağıt ve ambalaj endüstrisinde ise mukavemeti artırmak, nem geçirgenliğini düşürmek, renk sabitlemek ve doğal antimikrobiyal özellik kazandırmak amacıyla kitosan katkıları tercih edilmektedir. Veterinerlik ve hayvan besleme alanında da kitosan, yem katkı maddesi olarak araştırılmaktadır. Ruminantlarda metan üretimini azaltması, protein sindirilebilirliğini artırması ve bağışıklık sistemini desteklemesi sayesinde hem çevresel sürdürülebilirliğe hem de hayvansal üretim verimliliğine katkı sağlamaktadır. Süt ineklerinde doğum sonrası uterus iyileşmesini hızlandırdığı ve süt bileşimini olumlu yönde etkilediği raporlanmıştır (El Hadrami vd., 2010).

Tüm bu kullanım alanları göz önüne alındığında, kitosan; doğal kaynaklı bir biyopolimer olarak sağlık, çevre ve endüstri alanlarında stratejik bir biyomateryal olarak öne çıkmaktadır. Antibakteriyel ve biyolojik özellikleriyle dikkat çeken kitosan, mevcut teknolojilerin çevre dostu alternatifleri arasında yer almakta ve geleceğin yeşil çözümleri arasında güçlü bir yer edinmektedir. Kitosan bazlı ürünlerin ticari potansiyelinin yüksek olmasına rağmen, üretim süreçlerinin sürdürülebilirliğinin sağlanması, standardizasyonun gerçekleştirilmesi ve toksikolojik profilinin detaylı biçimde ortaya konması, gelecekteki başarılı uygulamaların temel koşulları olarak kabul edilmektedir.

4
AĞIR METALLER

Metaller, yüksek termal ve elektrik iletkenliklerinin yanı sıra karakteristik parlaklık, mekanik dayanıklılık ve şekillendirilmeye yatkınlık gibi özelliklere sahip olup, biyolojik koşullar da dâhil olmak üzere uygun ortamlarda bir veya daha fazla elektron kaybederek katyon oluşturabilen elementler olarak tanımlanmaktadır. Günümüze kadar keşfedilen 114 elementten 90'ı doğal olarak bulunurken, bunların 67'si metal olarak bilinmektedir. Metaller, tarih boyunca madencilik, inşaat, ulaşım, savunma sanayi, tarım, enerji üretimi ve elektronik gibi birçok endüstriyel alanda temel malzeme olarak kullanılmıştır. Örneğin, bronz ve demir silah ve araç üretiminde, çelik yapı ve altyapı sistemlerinde, bakır elektrik iletiminde, alüminyum havacılık sanayisinde, titanyum biyomedikal uygulamalarda ve nadir toprak elementleri ileri teknoloji ürünlerinde kritik roller üstlenmektedir (Smith ve Nordberg, 2015).

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte, birçok alanda yaygın olarak kullanılan metaller arasında, göreceli olarak yüksek yoğunluk, atom ağırlığı ve atom numarasına sahip olanlar ağır metaller olarak sınıflandırılmaktadır. Ancak, bu terimin kesin bir tanıma sahip olmaması nedeniyle akademik çevrelerde terminolojik tartışmalara konu olduğu bilinmektedir. Bazı çalışmalarda, yoğunluğu 3,5 g/cm³'ten fazla olan metaller ağır metal olarak tanımlanırken, diğer çalışmalarda bu sınır 5 g/cm³ veya 7 g/cm³'e kadar çıkarılmaktadır. Ayrıca, bazı araştırmacılar ağır metallerin atom kütlesinin 23'ten büyük olduğunu belirtirken, diğerleri bu sınırı 40 olarak kabul etmektedir. Atom numarası 20'nin üzerinde olan metallerin dahi zaman zaman ağır metal olarak sınıflandırıldığı görülmektedir. Bu durum, ağır metallerin tanımlanmasında belirsizliklere yol açmaktadır (Smith ve Nordberg, 2015). Tüm bu belirsizliklere rağmen, ağır metallerin en yaygın tanımı özgül ağırlığa dayandırılmakta olup, bu değer genellikle 3,5 ile 7 g/cm³ arasında değişmektedir (Duffus, 2002; El-Kady ve Wahhab, 2018). Düşük konsantrasyonlarda bile yüksek toksisite gösterebilen ağır metaller, metalleri ve yarı metalleri (metaloidleri) kapsamaktadır (Ali ve Khan, 2018b).

Ağır metaller periyodik tabloda incelendiğinde çinko (Zn), kadmiyum (Cd) ve kurşun (Pb) gibi sınır elementleri ile grup B elementlerinden bakır (Cu) ve cıva (Hg) olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılmaktadır. Bunun dışında, insan hayatında yaygın olarak karşılaşılan alüminyum (Al) gibi elementler, belirli bir konsantrasyonun üzerine çıktığında ve biyolojik sistemlerde birikim gösterdiğinde ağır metaller sınıfında değerlendirilebilmektedir. Tarih boyunca bilinen ilk metallerden olan bakır, kalay ve demir, belirli konsantrasyonlarda ağır metal olarak sınıflandırılabilir ve toksik etki gösterebilir. Bu metaller, insan vücudu tarafından kolayca emilebilme özelliğine sahiptir (Vareda vd., 2019).

Bazı ağır metaller, organizmalardaki biyokimyasal süreçlerin düzgün işleyişi için gerekli olup "esansiyel ağır metaller" olarak tanımlanmaktadır. Canlı dokularında eser miktarda bulunan bu metaller, çeşitli metabolik reaksiyonlarda önemli roller üstlenmektedir. Örneğin, bitkiler açısından esansiyel kabul edilen ağır metaller arasında bakır (Cu), çinko (Zn), mangan (Mn) ve nikel (Ni) yer almaktadır. İnsanlar için ise bakır (Cu), demir (Fe), çinko (Zn), mangan (Mn), molibden (Mo) ve selenyum (Se) yaşamsal işlevlerin sürdürülmesinde kritik öneme sahiptir. Buna karşılık, alüminyum (Al) ve kurşun (Pb) gibi metallerin bilinen herhangi bir biyolojik işlevi bulunmamakta olup, toksik etkileri nedeniyle esansiyel ağır metaller arasında değerlendirilememektedir (Briffa vd., 2020).

Özellikleri ve yoğunlukları nedeniyle birçok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılan ağır metaller, günümüzde pek çok sektörde önemli işlevler üstlenmektedir. Ağır metallerin kullanım alanları; spor, mühendislik, askeri uygulamalar, biyolojik ve kimyasal işlemler gibi geniş bir yelpazeye yayılmaktadır. Örneğin, kurşun, dalış ekipmanlarında ağırlık olarak kullanılmakta; tungsten ise golf sopalarında ağırlık merkezini düzenlemek amacıyla tercih edilmektedir. Askeri alanda tungsten ve uranyum, zırh kaplamalarında ve mühimmat üretiminde kullanılırken; platin, bakır ve arsenik, kanser tedavisinde potansiyel tedavi ajanları olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca, cam, seramik ve plastik sanayisinde renk pigmenti olarak çeşitli ağır metaller kullanılmakta, elektronik sektöründe ise bakır, gümüş ve altın, yüksek iletkenlik sağlamak amacıyla yaygın şekilde tercih edilmektedir. Nükleer bilim alanında ise kurşun ve uranyum gibi ağır metaller, radyasyon koruması ve nötron üretimi gibi kritik uygulamalarda önemli roller üstlenmektedir (Briffa vd., 2020; Dündar vd., 2012; Kapahi ve Sachdeva, 2019).

Sanayi, tarım ve teknoloji alanlarında ağır metallerin kullanımının artması, bu metallerin çevredeki hava, su, toprak ve gıda kaynaklarında birikmesine neden olmaktadır. Plansız sanayi gelişimi, düzensiz nüfus artışı ve kentleşme gibi faktörler, çevreye kirletici maddelerin yayılmasına yol açmaktadır. Bu maddeler, fiziksel, kimyasal veya bakteriyolojik özellikler göstererek bulundukları ortamın yapısını değiştirebilir ve genellikle tehlikeli atıklar olarak sınıflandırılmaktadır. Bazı ağır metaller, belirli konsantrasyonlarda canlılar için gerekli olmakla birlikte, aşırı maruziyet durumunda toksik etkiler gösterebilmektedir. Ağır metaller, solunum, sindirim veya deri yoluyla vücuda girdiğinde, uzun vadede toksik ve kanserojen etkiler oluşturabilmektedir. Biyolojik olarak parçalanamayan bu metaller çevreye zarar vererek tehlikeli ve zararlı atıklar olarak değerlendirilmektedir. Sanayi atıkları, kanalizasyon sistemleri, biyositler, motorlu taşıt egzoz gazları ve madencilik faaliyetleri gibi farklı kaynaklardan çevreye yayılan ağır metaller, ekosistem ve insan sağlığı açısından ciddi tehditler oluşturmaktadır (Briffa vd., 2020; Landis vd., 2017; Martin vd., 2013).

4.1 Ağır Metallerin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkisi

4.1.1 Su Kirliliği

Dünya ve tüm canlıların yaşamını sürdürebilmesi, çeşitli çevresel bileşenlerin varlığına bağlıdır. Bu bileşenler arasında en kritik olanı sudur. Ekosistem içerisindeki tüm organizmaların yaşamlarını sürdürebilmesi, doğrudan suyun miktarı ve kalitesiyle ilişkilidir. Suyun, başka bir maddeyle ikame edilemeyen temel bir kaynak olması, onu diğer çevresel unsurlardan daha ayrıcalıklı ve vazgeçilmez kılmaktadır. Ekosistemin sürekliliği için gerekli olan bu çevresel bileşenlerin herhangi birinin bozulması, tüm sistemin dengesini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Bu bağlamda, su kaynaklarının korunması ve sürdürülebilir bir şekilde yönetilmesi yalnızca çevresel denge açısından değil, aynı zamanda insanlık ve tüm canlıların yaşam kalitesinin devamlılığı açısından da stratejik bir öneme sahiptir. Dolayısıyla suyun korunması, küresel ölçekte tüm insanlık için ortak bir sorumluluk ve öncelikli bir hedef olarak kabul edilmektedir (Dündar vd., 2012; Owa, 2014).

Her ne kadar Dünya yüzeyinin büyük bir bölümü suyla kaplı olsa da kullanılabilir tatlı su miktarının oldukça sınırlı olduğu bilinmektedir. Yeryüzündeki su kaynakları

genel olarak yüzey suları ve yeraltı suları olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Su kaynakları, çeşitli kirleticilerle karşı karşıya kaldığında işlevselliğini kaybetmektedir. Belirli bir işlevi olmayan maddeler veya istenmeyen fiziksel, kimyasal ya da biyolojik özellikler içeren sular, kirli su ya da atık su olarak tanımlanmaktadır. Su içerisindeki kirletici veya tehlikeli maddeler, hastalığa neden olan mikroorganizmalara ev sahipliği yapması nedeniyle, bu suyun kullanılabilirliğini tamamen ortadan kaldırmaktadır. Suya karışan bu tür atık maddeler arttıkça su kirliliği de artmakta; bu durum, tüm canlıların sağlığı açısından ciddi riskler oluşturmaktadır. Bununla birlikte, su kaynaklarının bilinçsiz kullanımı ve plansız tüketimi, su kirliliğinin etkilerini daha da derinleştirmekte ve gelecek nesiller için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Modern teknolojinin gelişmesi, nüfus artışı ve sanayileşme ile ekonomik kalkınma hedefleyen ülkeler, çevresel denetim ve sürdürülebilirlik ilkelerini göz ardı ettiklerinde, su kirliliği başta olmak üzere pek çok çevresel sorunun artmasına neden olmaktadır. Bu tür faaliyetlerin yol açtığı çevresel tahribat, sınırlı su kaynakları üzerinde ciddi bir baskı oluşturarak küresel düzeyde su sorunlarının ortaya çıkmasına neden olmaktadır (Arif vd., 2020; Kılıç, 2021; Tang vd., 2016; Xiaolong vd., 2010).

Su kirliliğine neden olan etkenler, genel olarak noktasal ve noktasal olmayan kaynaklar olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Noktasal kaynaklar, belirli bir noktadan doğrudan suya deşarj edilen sanayi atıkları gibi kirleticileri ifade ederken; noktasal olmayan kaynaklar, çeşitli alanlardan dolaylı yollarla suya karışan kirleticileri kapsamaktadır (Crini ve Lichtfouse, 2019). Tarımsal, evsel ve endüstriyel atıklar, su kaynaklarının başlıca kirleticileri arasında yer almaktadır. Özellikle tatlı su kaynakları açısından değerlendirildiğinde, kanalizasyon sistemleri en büyük kirletici unsurlardan biri olarak öne çıkmaktadır. Arıtılmamış evsel atıkların su yolları aracılığıyla doğrudan nehirlere boşaltılması, su kalitesini önemli ölçüde düşürmekte ve sudaki çözünmüş oksijen miktarının ani şekilde azalmasına neden olmaktadır. Kirlenen su kütlesindeki mikroorganizmalar, çözünmüş oksijeni hızla tüketerek su ekosisteminin dengesini bozmakta; bu da nehirlerdeki bitki ve hayvan yaşamını tehdit etmektedir. Aşırı derecede kirlenmiş sular kötü kokular yaymakta ve canlı yaşamına elverişsiz hale gelmektedir (Owa, 2014). Bir diğer kirletici kaynak ise sanayide kullanılan soğutma sistemlerinden çıkan sıcak sulardır. Bu sular, boşaltıldıkları su kaynaklarının sıcaklığını artırarak, burada bulunan

canlıların metabolik faaliyetlerini olumsuz yönde etkilemekte ve ölümlere yol açabilmektedir (Arif vd., 2020). Sanayi atıkları, madencilik faaliyetleri, plastik ve polietilen ürünler, pestisitler, gübreler ve evsel atıklar gibi birçok unsur, su kirliliğine katkıda bulunmaktadır. Özellikle evsel atıkların, toplam su kirliliğinin yaklaşık %80'ini oluşturduğu belirlenmiştir. Ayrıca, şeker, tekstil, kâğıt ve selüloz endüstrilerinin de su kirliliğine önemli ölçüde katkı sağladığı bilinmektedir (Crini ve Lichtfouse, 2019; Kamble, 2014).

Su kaynaklarını kirleten unsurlar arasında, ağır metaller, çevresel etkileri, biyobirikim potansiyelleri ve insan sağlığı üzerindeki toksik etkileri nedeniyle özel bir öneme sahiptir. Çeşitli su kaynaklarında, bitkilerde ve sebzelerde ağır metal konsantrasyonları, toksikologlar tarafından sürekli olarak tespit edilmektedir. İnsan sağlığı, kirli su ve gıda tüketimiyle doğrudan etkilenmekte, bu durum tehlikeli sağlık sorunlarına yol açabilmektedir. Ağır metaller, suda koku ve tat değişikliklerine yol açmadığı gibi, görsel değişikliklere de neden olmazlar. Ancak, içerdikleri ağır metallerin konsantrasyonu yüksek olduğunda, suyun kullanımı son derece tehlikeli hale gelebilir. Ağır metaller, çevrede biyobirikime yol açma eğiliminde olan kirleticilerdir. Yüksek konsantrasyonlardaki ağır metaller biyobozunur değildir ve su ortamının pH'ı gibi fiziksel koşulları değiştirebilir. Bu da sucul canlıların yaşam koşullarını zorlaştırabilir ve üreme sorunları gibi ciddi problemler yaratabilir. Sonuç olarak, ekosistemdeki biyolojik çeşitliliğin sürdürülebilirliği de olumsuz yönde etkilenebilir (Gayatri vd., 2019; Sankhla vd., 2018; Sutirman vd., 2016).

4.1.2 Toprak Kirliliği

Yerkürenin büyük bir bölümünü örtü halinde kaplayan toprak; iklim, canlılar, topoğrafik koşullar ve zaman gibi faktörlerin ana materyal üzerindeki ortak etkileri sonucu oluşmuş, belirli fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere sahip, dinamik, açık, üç boyutlu ve katı, sıvı, gaz fazlarını içeren bir doğal sistemdir. Bu sistem hem mikroorganizmaların yaşam alanı olması hem de ekosistem hizmetlerinin sürekliliğini sağlaması bakımından temel bir yapı taşı olarak değerlendirilmektedir (Karaca ve Turgay, 2012; Sönmez ve Kılıç, 2021).

Toprak kirliliği ise bu hayati sistemin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin bozulmasıyla ortaya çıkan ciddi bir çevre sorunudur ve çoğunlukla insan

faaliyetlerinin bir sonucu olarak gelişmektedir. Endüstriyel üretim atıkları, tarımsal ilaç kalıntıları, evsel ve tehlikeli atıklar, madencilik faaliyetlerinden kaynaklanan atıklar ile kirli sulama suları gibi etkenler toprağa karışarak kirlenmeye neden olmaktadır. Bu durum, toprağın doğal verimliliğini azaltmakta ve çevre sağlığını tehdit etmektedir. Sanayi tesislerinden kaynaklanan ağır metaller, çözücüler ve zararlı kimyasal bileşikler toprak kirliliğinin başlıca nedenleri arasında yer alırken; tarımda kontrolsüz biçimde kullanılan pestisitler, herbisitler ve kimyasal gübreler de toprağın yapısını bozarak ekolojik dengeyi olumsuz etkilemektedir. Yeterli denetime tabi tutulmadan toprağa bırakılan evsel atıklar, toprakta yaşayan mikroorganizmaların faaliyetlerini sekteye uğratarak bitki gelişimini engellemektedir. Ayrıca, akaryakıt depoları veya boru hatlarından sızan petrol ve türevleri, topraktaki kimyasal dengeyi bozmakta; erozyon gibi doğal süreçler ise toprağın taşınarak verimli katmanlarının kaybına ve beraberinde kirlenmeye yol açmaktadır. Volkanik aktiviteler, taşkınlar ve heyelanlar gibi doğal afetler de fiziksel yapıda deformasyonlara neden olarak toprakta kirlenme süreçlerini etkileyebilmektedir (Briffa vd., 2020; Timothy ve Williams, 2019; Seven vd., 2018).

Toprak kirliliği yalnızca tarım alanlarını değil, tüm ekosistemi etkileyen çok yönlü sonuçlar doğurmaktadır. Toprakta biriken zararlı maddeler bitkilere geçerek besin zinciri aracılığıyla hayvanlara ve nihayetinde insanlara ulaşmakta; bu durum yalnızca ürün kalitesini düşürmekle kalmayıp, aynı zamanda ekosistemin doğal dengesini bozarak biyoçeşitlilikte azalmaya yol açmaktadır. Ayrıca bu kirleticiler zamanla yer altı su kaynaklarına ve yüzey sularına karışarak su kirliliğini tetikleyebilmekte, bazı uçucu kimyasal maddeler ise atmosfere girerek hava kirliliğine neden olabilmektedir (Gupta vd., 2012; Masindi ve Muedi, 2018).

Ağır metallerin toprakta oluşturduğu kirlilik, yalnızca ekolojik çevreyi değil, aynı zamanda gıda güvenliğini ve sürdürülebilir tarımı da ciddi biçimde tehdit etmektedir. Biyobozunur olmamaları, kimyasal bileşimlerinin çevreye hızla yayılabilir nitelikte olması ve bulundukları ortamda uzun süre kalıcılık göstermeleri; tarımsal faaliyetlerin sürdürülebilirliğini engellemekte, gıda güvenliğini ise doğrudan tehlikeye sokmaktadır. Bu metallerin neden olduğu biyobirikim, besin zinciri yoluyla canlılar üzerinde artan toksik etkiler yaratmaktadır. Toprakta en yaygın bulunan ağır metaller arasında; arsenik (As),

kadmiyum (Cd), krom (Cr), bakır (Cu), cıva (Hg), kurşun (Pb) ve çinko (Zn) yer almaktadır (Khalid vd., 2017). Bu metaller; madencilik, fosil yakıt kullanımı, tarımsal ilaçlama ve çeşitli endüstriyel faaliyetler aracılığıyla toprağa karışmaktadır. Ağır metaller, kirli toprakta yetişen bitkiler yoluyla ya da toprak kaynaklı tozların solunması ve deriyle teması yoluyla insan vücuduna geçebilmektedir. Bu tür maruziyetler zamanla kansere, solunum rahatsızlıklarına, üreme sistemi bozukluklarına ve sinir sistemi üzerinde olumsuz etkilere neden olabilmektedir. Ayrıca kirlenen toprakların içme suyu kaynaklarını olumsuz etkilemesi, halk sağlığı açısından ek riskler oluşturmaktadır (Naila vd., 2019; Sönmez ve Kılıç, 2021; Sun vd., 2020).

4.1.3 Hava Kirliliği

Tüm canlıların yaşamını sürdürebilmesi için vazgeçilmez bileşenlerden biri olan hava, ekosistemlerin sürdürülebilirliği açısından hayati bir rol üstlenmektedir. Solunumun temel unsuru olan oksijenin taşındığı atmosfer, yalnızca canlıların nefes almasına olanak tanımakla kalmaz; aynı zamanda Dünya'nın iklim düzeninin sağlanması, bitkilerde gerçekleşen fotosentez süreci ve genel atmosferik dengenin korunması açısından da büyük öneme sahiptir. Ancak günümüzde artan nüfus, hızlı sanayileşme, fosil yakıt tüketimi ve kontrolsüz kentleşme gibi faktörler, atmosfere salınan kirleticilerin miktarını önemli ölçüde artırmaktadır. Bu durum, hava kalitesinde ciddi bozulmalara yol açmakta; hem ekolojik sistemler üzerinde olumsuz etkiler yaratmakta hem de insan sağlığını doğrudan tehdit eden önemli bir çevre sorunu haline gelmektedir (Güzel ve Özer, 2022; Seven vd., 2018).

Hava kirliliği, atmosferdeki gaz ve partikül madde oranlarının doğal değerlerin üzerine çıkması sonucu oluşmaktadır. Havanın bileşimi incelendiğinde; yaklaşık olarak %78,09 azot, %20,95 oksijen, %0,093 argon ve %0,03 karbondioksit içerdiği bilinmektedir. Bu ana bileşenlerin yanı sıra, atmosferde eser miktarda duman, toz tanecikleri ve kükürtlü gazlar gibi çeşitli maddeler de yer almaktadır (Güzel ve Özer, 2022). Hava kirleticileri, doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılmaktadır. Doğrudan kirleticiler, kaynaklarından doğrudan atmosfere salınan maddeleri ifade ederken; dolaylı kirleticiler, atmosferde bulunan maddeler arasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan bileşikler olarak tanımlanmaktadır (Briffa vd., 2020). Günümüzde hava kirliliğinin büyük ölçüde insan faaliyetlerinden kaynaklandığı bilinmektedir. Özellikle sanayileşme ve

kentleşmenin yoğun olduğu bölgelerde, bu tür emisyonlar hava kalitesinde ciddi bozulmalara neden olmaktadır. Doğal ve insan kaynaklı faaliyetler, özellikle ince partiküller olmak üzere çeşitli katı maddelerin atmosfere yayılmasına yol açmaktadır. Atmosferde askıda kalan bu partiküller; asit yağmurları, korozyon ve ötrofikasyon gibi çevresel sorunlara zemin hazırlamaktadır. Hava kirliliği, atmosferde taşınabilirliği sayesinde uzun mesafelerde etkisini sürdürebilmekte ve küresel çevre problemlerine yol açabilmektedir. Havada bulunan ve suda çözünebilen partiküller, yağışlarla birlikte toprak ve su kaynaklarına karışarak bulundukları ortamda toksik etkiler yaratabilmektedir (Aguilar-Gomez vd., 2022; Kampa ve Castanas, 2008; Tainio vd., 2021).

Hava kirliliğinde, etkileriyle tüm ekosisteme zarar veren en önemli kirleticilerden biri de ağır metallerdir. Sanayi emisyonları ve fosil yakıtların yanması sonucunda atmosfere arsenik (As), kadmiyum (Cd), krom (Cr), cıva (Hg) ve kurşun (Pb) gibi ağır metaller yayılmaktadır. Bu faaliyetler sonucunda atmosfere yayılan ağır metaller, doğal emisyon seviyelerini aşmakta ve sanayi bölgelerinde yaşayan canlılar için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Ağır metallerin hava yoluyla çevreye yayılması, yalnızca lokal alanlarla sınırlı kalmamakta; atmosferik taşınım yoluyla çok daha geniş alanları etkileyebilen küresel bir sorun haline gelmektedir. Ayrıca, toprak ve su kirliliğinde bulunan ağır metaller, hava kalitesini etkileyebilecek havada asılı kalabilen partiküllerin oluşumuna da neden olabilmektedir. Bu partiküller, boyutları küçüldükçe daha uzak mesafelere taşınabilmekte; gaz formundaki bileşenler ise hava kütleleriyle çok uzak bölgelere ulaşabilmektedir. Bu durum, hava kirliliğinin yalnızca geçici bir çevresel sorun değil; aynı zamanda uzun vadeli ve birikimli etkileri olan karmaşık bir tehdit olduğunu ortaya koymaktadır (Briffa vd., 2020; Noël vd., 2022; Tainio vd., 2021; Timothy ve Williams, 2019).

4.1.4 İnsan Sağlığına Etkisi

İnsanlar ağır metallere; kirli hava soluma, kirlenmiş su veya toprakla temas etme ya da bu metallerin bulaştığı gıdaları tüketme yoluyla maruz kalmaktadır. Bu metallerin yüksek düzeyde toksik olmaları, doğada kolaylıkla parçalanmamaları ve organizmalarda zamanla birikerek trofik seviyelerde artış göstermeleri (biyobirikim ve biyobüyüme) nedeniyle insan sağlığı üzerinde ciddi riskler oluşturdukları bilinmektedir. Bir metalin toksisitesi; metalin kimyasal yapısına, maruz kalınan

miktara, maruz kalma süresine ve maruz kalma yoluna bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Ayangbenro ve Babalola, 2017).

Ağır metaller, insan vücudundaki biyolojik işleyiş üzerindeki etkilerine göre iki ana gruba ayrılmaktadır: yaşamsal (esansiyel) ve yaşamsal olmayan (non-esansiyel) metaller (Emenike vd., 2022). Canlıların hayati fonksiyonlarında çeşitli görevler üstlenen elementler yaşamsal metaller olarak tanımlanmakta, biyolojik olarak herhangi bir işlevi bulunmayanlar ise yaşamsal olmayan metaller şeklinde adlandırılmaktadır. Yaşamsal metallerin eksikliği çeşitli sağlık sorunlarına yol açarken, bu elementlerin ya da yaşamsal olmayan ağır metallerin referans değerlerin üzerinde bulunması ciddi sağlık problemlerine neden olmaktadır. Metal konsantrasyonları referans düzeylerin altında kaldığında genellikle önemli bir sorun oluşmamaktadır; ancak bu sınırların aşılması durumunda hücresel ve fizyolojik düzeyde zararlı etkiler meydana gelmektedir (Özbolat ve Tuli, 2016; Suvarapu ve Baek, 2017).

Ağır metallerin insan vücudunda en yoğun biriktiği yolun gıda zinciri olduğu bilinmektedir. Düşük konsantrasyonlarda bile yüksek toksisiteye sahip olan bazı ağır metaller; meyve suları, şarap gibi çeşitli gıda maddelerinde tespit edilebilmektedir (Vardhan vd., 2019). Ağır metallerin vücutta birikmesi çoğu zaman uzun yıllar boyunca fark edilmeden ilerlemekte ve ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Özellikle endüstriyel faaliyetlerde yaygın biçimde kullanılan arsenik, kurşun, cıva, antimon ve kadmiyum en toksik ağır metaller arasında yer almaktadır (Emenike vd., 2022). Arsenik, çoğunlukla yer altı sularında bulunmakta ve içme suyu yoluyla insanlara ulaşmaktadır. Uzun süreli ve yüksek konsantrasyonlu arsenik maruziyeti; cilt, akciğer ve mesane kanserlerine, ayrıca kardiyovasküler hastalıklara ve sinir sistemi bozukluklarına neden olabilmektedir. Cıva özellikle deniz ürünlerinde yoğun olarak bulunmakta; sinir sistemini etkileyerek hafıza kaybı, dikkat dağınıklığı ve kas kontrolü bozukluklarına neden olabilmektedir. Alüminyum ve krom gibi metallerin toksik etkileri ise zihinsel ve merkezi sinir sistemi işlevlerinde bozulmaya; akciğer, karaciğer, böbrek, kan yapısı ve diğer hayati organlarda ciddi hasarlara neden olarak sindirim, solunum, üreme bozuklukları, kas distrofisi, Alzheimer ve Parkinson hastalıkları ile kardiyovasküler rahatsızlıklara ve çeşitli kanser türlerine yol açabilmektedir (Jomova vd., 2025; Mahurpawar, 2015).

Ağır metallerin insan sağlığı üzerindeki etkileri genellikle antioksidan savunma mekanizmalarını bozarak, bu sistemlerde görevli moleküllerin yapısında değişikliğe yol açmak suretiyle açıklanmaktadır. Arsenik maruziyeti, oksidatif stresle başa çıkma kapasitesini azaltmakta; bunun yanı sıra hücre sinyal yollarını bozmakta, hücre büyümesi, çoğalması, hayatta kalma ve metabolik süreçlerde çeşitli aksaklıklara yol açmaktadır. Kurşun gibi bazı metaller, organizmada işlevsel olarak faydalı minerallerin yerini alarak zararlı kimyasal reaksiyonları tetiklemekte ve böylece hücre zarlarına, proteinlere ve DNA'ya zarar verebilmektedir. Kadmiyum ise damar genişlemesini sağlayan bileşiklerin üretimini engelleyerek kan basıncında dengesizliklere neden olabilmektedir (Ali vd., 2019; Avejoto ve Egbueri, 2024).

Nikel, çinko, bakır ve demir gibi metaller, dengeli alındıkları takdirde insan sağlığı için hayati öneme sahip esansiyel elementler arasında yer almakta ve doğada yaygın biçimde bulunmaktadır. Çinko; bağışıklık sisteminin sağlıklı çalışması, yara iyileşmesi ve hücresel bölünme gibi süreçlerde önemli roller üstlenmektedir (Chasapis vd., 2012). Demir, oksijen taşıyan hemoglobinin yapısında yer almakta ve dokulara oksijen taşınmasını sağlarken enerji metabolizmasında da görev almaktadır. Bakır ise sinir sistemi sağlığı, demir metabolizması ve antioksidan savunma sistemleri açısından kritik öneme sahiptir. Bununla birlikte, bu metallerin hem eksikliği hem de fazlalığı toksik etkiler doğurabileceğinden, optimal seviyelerde alınmaları gerekmektedir. Örneğin, suda serbest halde bulunan çinko fazlalığı bağışıklık sistemini baskılayabilirken, demir birikimi karaciğer hasarına yol açabilmektedir (Jomova vd., 2022; Kaplan vd., 2020; Prashanth vd., 2015). Ağır metallerin biyobirikimi insan sağlığının büyük bir toksik tehlikeyle karşı karşıya olduğu görülebilmektedir.

4.1.5 Bitki ve Hayvanlar Üzerine Etkisi

Ağır metallerin çevresel ortamlarda birikmesi, bitki ve hayvan türlerinin sağlığını da ciddi şekilde tehdit etmektedir. Ağır metaller, endüstriyel atıklar ve fosil yakıtların kullanımı gibi faaliyetlerle doğal çevreye salındığında, toprağa, suya ve havaya karışarak, bu ortamlarda bulunan canlılar üzerinde biyobirikim ve biyobozunurluk özellikleriyle toksik etkiler doğurmaktadır (Ali ve Khan, 2018a).

Diğer canlı organizmaların ağır metal iyonlarına karşı gösterdiği duyarlılık, bitkilerde de aynı şekilde ortaya çıkmaktadır. Özellikle çevresel faktörlere karşı yer değiştirme gibi bir savunma özelliklerinin olmaması, özellikle sucul ortamlarda yetişen bitkilerin toprak ve suda bulunan kirlilikle doğrudan temas halinde kalmasına yol açmaktadır. Toprakta bulunan ağır metaller, kökler yoluyla alındığında bitkilerde ciddi ağır metal kontaminasyonuna neden olabilmektedir. İnsanlarda olduğu gibi, bitkilerde de bakır (Cu), çinko (Zn) ve nikel (Ni) gibi metaller mikro besinlerdir; ancak arsenik (As), alüminyum (Al), kadmiyum (Cd) ve kurşun (Pb) gibi elementler, bitkiler için gerekli olmadığı gibi, bilinen herhangi bir fizyolojik işlevleri de bulunmamaktadır. Bu metaller, bitki gelişimi için gerekli olsalar da yüksek konsantrasyonlarda fizyolojik ve biyokimyasal bozulmalara yol açmaktadır (Ali ve Khan, 2018a; Kumar ve Aery, 2016; Nagajyoti vd., 2010).

Ağır metaller, bitkilerde büyüme geriliği, fotosentez bozuklukları, hücresel hasar ve metabolik dengesizlikler gibi çok yönlü toksik etkilere neden olmaktadır. Yüksek miktarlarda alınan mikro besin elementleri, diğer besin maddelerinin bitki tarafından alınmasını engelleyerek dolaylı yoldan eksikliklere neden olabilmektedir. Metal iyonları, toprakta veya bitki dokusunda bir araya geldiklerinde birbirlerinin etkisini artırabilir veya azaltabilir; bu durum, metal toksisitesinin şiddetini değiştirebilmektedir (Aery, 2016; Alengebawy vd., 2021; Bharti ve Sharma, 2022).

Hayvanlar üzerindeki ağır metal toksisitesi, insanların yüksek konsantrasyonlarda maruziyeti sonucunda meydana gelen biyobirikimle benzer şekilde ortaya çıkmaktadır. Ağır metal toksisitesi, oksidatif stres oluşturma, enzim aktivitelerini bozma ve hücre zarı ile DNA'ya doğrudan zarar verme gibi mekanizmalar üzerinden ana etkisini göstermektedir (Sun vd., 2022; Ungureanu ve Mustatea, 2022).

Hayvanların kas, karaciğer ve böbrek gibi organlarında biyobirikim yoluyla gerçekleşen ağır metal birikimi, insan sağlığı açısından da ciddi bir risk oluşturmaktadır. Bu birikim, et, süt ve yumurta gibi hayvansal gıda ürünleri aracılığıyla insanlara taşınarak halk sağlığını dolaylı yoldan tehdit etmektedir. Hayvanlarda ağır metal toksisitesi; kilo kaybı, iştahsızlık, davranış değişiklikleri, büyüme geriliği ve üreme bozuklukları gibi çeşitli klinik belirtilerle kendini gösterebilmektedir. Ağır metallerin etkileri, sucul ekosistemlerde yaşayan

organizmalar açısından daha yıkıcı boyutlara ulaşabilmektedir. Bu organizmalar, ağır metallere hem doğrudan (solungaçlar ve deri yoluyla) hem de dolaylı olarak (besin zinciri aracılığıyla) maruz kalmaktadır. Deniz diplerinde (sedimanlarda) biriken ağır metaller, bentik organizmalar üzerinde olumsuz etkiler oluşturarak bu canlıların popülasyonlarını azaltmakta; bu durum, söz konusu organizmalarla beslenen daha büyük türlerde toksisite seviyesinin artmasına neden olmaktadır. Bakır, kadmiyum, kurşun ve mangan gibi metaller; balıklarda hematolojik, metabolik ve iskeletsel bozukluklara yol açmakta, aynı zamanda DNA hasarı ve genetik materyalde çeşitli deformasyonlara neden olmaktadır. Bu toksik etkiler özellikle balık larvalarında gelişimsel gerilikler, davranışsal bozukluklar ve hayatta kalma oranında düşüş gibi olumsuz sonuçlar doğurmaktadır. Biyobirikim ve biyomagnifikasyon yoluyla bu etkiler besin zinciri boyunca taşınarak insan sağlığını da tehdit eder hâle gelmektedir. Bu bağlamda, ağır metal kirliliğinin izlenmesi, kontrol altına alınması ve önleyici stratejilerin geliştirilmesi hem ekosistemlerin korunması hem de halk sağlığının güvence altına alınması açısından kritik öneme sahiptir (Al Mazed vd., 2022; Okereafor vd., 2020; Pandey ve Madhuri, 2017).

4.2 Tezde Kullanılan Ağır Metallerin Özellikleri, Kaynakları ve Toksik Etkileri

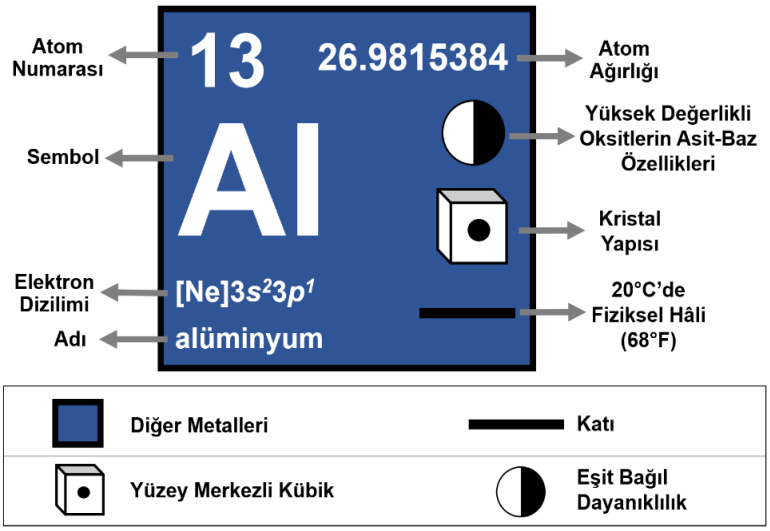
4.2.1 Alüminyum (Al)

Periyodik cetvelin IIIA grubunda yer alan alüminyum, doğada bol miktarda bulunan, gümüşi beyaz renkte, hafif, korozyona karşı dirençli ve yüksek elektriksel iletkenlik ile termal iletkenliğe sahip bir metaldir. Alüminyum, doğada serbest halde bulunmamakta olup, genellikle toksik olmayan bir formda, boksit cevheri gibi bileşikler halinde yer almaktadır. Amfoterik özellik gösteren bu element, hem asidik hem de bazik ortamlarda reaksiyona girme kapasitesine sahiptir. Yüksek yansıtıcılığı, dövülebilirliği ve şekillendirilebilirliği gibi üstün fiziksel özellikleri sayesinde alüminyum, pek çok endüstriyel uygulama alanında geniş bir kullanım potansiyeline sahiptir (Alasfar ve Isaifan, 2021; Mahieu vd., 2000; Yokel ve Sjögren, 2022). Günümüzde inşaat, ulaşım, havacılık, elektrik-elektronik, ambalaj ve mutfak eşyaları gibi birçok sektörde, hammadde veya yardımcı madde olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Alüminyum, hafifliği nedeniyle otomotiv ve

havacılık sektörlerinde tercih edilmekte; dayanıklılığı ve paslanmaz özelliği sayesinde ise inşaat endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca gıda endüstrisinde özellikle içecek kutuları, alüminyum folyoları ve konserve ambalajları gibi ürünlerde yaygın bir şekilde kullanılmakta ve işlenmiş süt ürünleri, unlu mamuller, kabartma tozu ve gazlı içeceklerde katkı maddesi olarak da yer almaktadır. İlaç sanayisinde ise alüminyum, aspirin ve ishal tedavisinde kullanılan ilaçların yanı sıra, çeşitli amaçlarla geliştirilen aşılarda da yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu uygulamalar haricinde günlük yaşamda kullanılan diş macunlarını ve terlemeyi önleyici ürünlerde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Brough ve Jouhara, 2020; de Sautu vd., 2024; Sieg vd., 2018).

Yerkabuğunun yaklaşık %8,8'i (88 g/kg) alüminyumdan oluşmaktadır. Alüminyum, en reaktif elementlerden biri olup, diğer metallerle kolayca alaşım oluşturabilmektedir. Ayrıca, yüksek geri dönüştürülebilirlik özelliği sayesinde sürdürülebilir üretim süreçlerinde kritik bir rol üstlenmektedir. Ayrıca, yüksek ısıl iletkenliği sayesinde ısı transferi gerektiren uygulamalarda önemli bir avantaj sağlar. Alüminyumun çevresel sistemlerde askıda bulunan partiküllere ve bakteri düzeylerine bağlanabilme özelliği, bu elementin çevresel süreçlerde de aktif bir rol üstlenebileceğini göstermektedir (Alasfar ve Isaifan, 2021; Hajiboland vd., 2023).

Alüminyumun çevresel kaynakları, doğal ve insan kaynaklı (antropojenik) olmak üzere iki ayrı sınıfta incelenmektedir. Asidik ortamlarda yüksek çözünürlüğe sahip olan alüminyum, başlıca kayaçlar içinde bulunur ve bu kayaçların fiziksel ve kimyasal ayrışması yoluyla, volkanik faaliyetler ve asidik yağmurlar aracılığıyla çevreye, özellikle toprak ve su sistemlerine doğal olarak salınır. Antropojenik kaynaklar ise daha çok endüstriyel faaliyetler aracılığıyla çevreye alüminyum yayılımına neden olmaktadır. Özellikle alüminyum üretim süreçleri, kömür yakımı, madencilik faaliyetleri, atık yakma işlemleri ve motorlu taşıt egzozlarından kaynaklanan hava emisyonları; atmosfer, su ve toprak ortamlarında alüminyum birikimlerini artırarak çevresel kirlenmeye katkıda bulunmaktadır (Mahieu vd., 2000; Tietz vd., 2019; Yang vd., 2016). Bu durum, alüminyumun hem ekosistem sağlığı hem de insan sağlığı açısından izlenmesi gereken önemli bir kirletici olduğunu ortaya koymaktadır. Şekil 4.1 ve Tablo 4.1, alüminyum elementinin bazı özelliklerini detaylı bir şekilde sunmaktadır.



Şekil 4. 1 Alüminyum elementinin özellikleri (Aluminium, 2025)

Tablo 4. 1 Alüminyum elementinin özellikleri (Aluminium, 2025; IARC, 2019)

Erime noktası	933,47 °K / 660,32 °C
Kaynama noktası	2792 °K / 2519 °C
Elektronegatifliği	1,61 Pauling ölçeği
Elektrik direnci	26,50 nΩ·m (20°C'de)
Isıl iletkenlik	237 W/(m·K)
İyonlaşma enerjisi	577,5 kJ/mol
Yoğunluk (Oda Sıcaklığına Yakın)	2,70 g/cm³
Günlük Alım Limiti	1 mg/kg vücut ağırlığı
IARC Monograflarına Göre Sınıflandırma	Alüminyum üretimi – Grup 1 (İnsanlar için kanserojen)

Alüminyum, canlı organizmalar için gerekli bir element değildir. Farklı alanlarda faaliyet gösteren çeşitli kurumlar tarafından belirlenen alüminyum sınır değerleri,

maruziyetin miktarının kolayca tespit edilememesi nedeniyle farklılık gösterebilmektedir. Bu durum, alüminyumun toksik dozlarına ilişkin farklı görüşlerin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Toksik Maddeler ve Hastalık Kayıt Ajansı (ATSDR), alüminyumun tolere edilebilir günlük alım düzeyini vücut ağırlığı başına 1 mg (haftalık olarak kg başına 7 mg) şeklinde belirtirken, Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA) bu sınırı daha düşük tutarak haftalık vücut ağırlığı başına 1 mg olarak bildirmiştir. Bireyler, alüminyum içerikli mutfak gereçlerinin kullanımı, su arıtımında bulanıklığın giderilmesi amacıyla gerçekleştirilen koagülasyon-flokülasyon işlemlerinde alüminyum tuzlarının kullanımı gibi uygulamalar sayesinde önerilen sınırların üzerinde maruz kalınabilmektedir. Asidik gıdalarla temas eden alüminyum, ısı etkisiyle gıdaya geçerek, tüketilmesi durumunda yüksek konsantrasyonlara ulaşabilmekte ve bu da toksik etkilerin ortaya çıkmasına yol açabilmektedir (Crisponi vd., 2013; Exley, 2013; Mold vd., 2020; Wang vd., 2016).

Dış etkenlere bağlı olarak vücuttaki alüminyum seviyesi arttığında; sinir sistemi, böbrekler, akciğerler, kemikler, kardiyovasküler ve sindirim sistemlerinde çeşitli sağlık problemleri ortaya çıkabilmektedir (Jaishankar vd., 2014; Lyons-Weiler ve Ricketson, 2018). Alüminyum, asidik ortamlarda çözünürlüğünün yüksek olması nedeniyle mide ortamında daha kolay emilir. Kana geçen düşük miktardaki alüminyum, karaciğer, dalak, paratiroid bezleri, böbrekler gibi organlarda ya da kemik dokuda birikebilmektedir (Klein, 2019). Sağlıklı bireylerde, böbrekler bu metalin vücuttan atılmasını sağlarken; böbrek yetmezliği gibi rahatsızlıkları bulunan bireylerde bu süreç olumsuz bir hale gelebilmektedir. Çeşitli araştırmalarda, alüminyumun sinir sistemi üzerindeki etkileri Alzheimer, otizm ve epilepsi gibi nörolojik hastalıklarla ilişkilendirilmiştir (Mold vd., 2020; Wang vd., 2016). Alüminyum, kan hücrelerinin üretimini etkileyerek anemiye yol açabilir ve kemik dokuda birikerek kemik sağlığını olumsuz etkileyebilir. Akciğerlerde birikmesi ise, solunum yollarında ciddi hasarlara neden olarak astım gibi solunum yolu hastalıklarına yol açabilmektedir. Kardiyovasküler sistemde damar sertliği, hipertansiyon ve kalp hastalıkları riskini artırırken; sindirim sisteminde çeşitli fonksiyonel bozukluklara neden olabilmektedir (Lyons-Weiler ve Ricketson, 2018; Nizamlıoğlu ve Nizamlıoğlu, 2023; Shaw ve Tomljenovic, 2013). Özellikle bebek mamalarında ve süt formüllerinde tespit edilen yüksek alüminyum

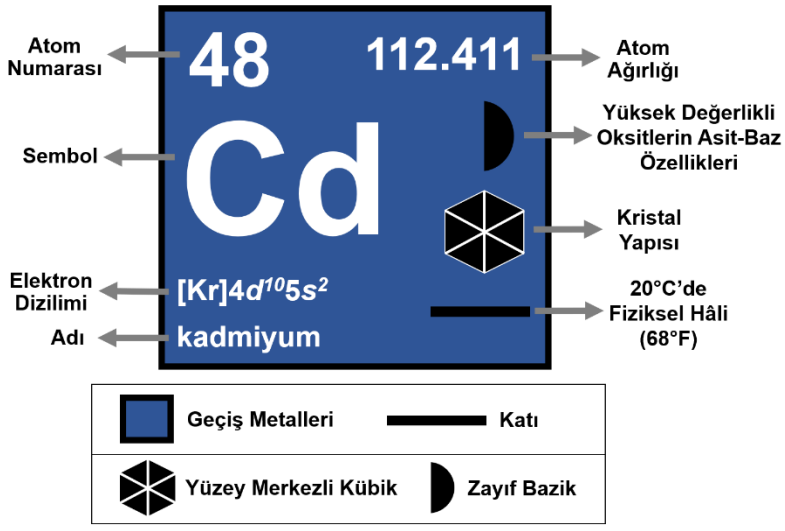
konsantrasyonlarının güvenli olmadığı, çeşitli araştırmalarla ortaya konmuştur (Exley, 2013).

Toprakta genellikle çözünmeyen aluminosilikatlar veya oksitler halinde bulunan alüminyum, asidik koşullarda çözünerek Al^{3+}, $AlOH^{2+}$ gibi toksik türlere dönüşmektedir (Sardoiwala vd., 2018; Ofoe vd., 2023). Bu türler özellikle pH 5.5'in altına düşen topraklarda daha yaygın hale gelir ve bitki gelişimini olumsuz yönde etkilemektedir (Shetty vd., 2021; Jeong vd., 2020; Dolara, 2014). Çözünmüş halde bulunan alüminyum, bitki kökleri tarafından hızla absorbe edilebilmekte ve özellikle kök uçlarında yer alan hücre zarları ile hücre duvarlarında yapısal deformasyonlara neden olarak, bitki gelişiminin erken safhalarında zararlı etkiler ortaya çıkarmaktadır (Jaskowiak vd., 2019; Muhammed vd., 2018; Rahman ve Upadhyay, 2021).

4.2.2 Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum, periyodik tablonun IIB grubunda yer alan; gümüş-beyaz renkte, mavimsi parıltılı, yumuşak yapılı, elektropozitif özellik gösteren ve yüksek derecede işlenebilirliğe sahip bir metaldir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından özellikle cıva ve çinko ile önemli ölçüde benzerlik göstermektedir. Doğada genellikle kadmiyum karbonat ($CdCO_3$) ve kadmiyum sülfür (CdS) gibi bileşikler hâlinde ya da çinko, kurşun ve bakırın sülfürlü mineralleriyle birlikte bulunur; özgün kadmiyum cevherleri ise oldukça nadirdir. Bununla birlikte, çinko mineralleriyle kristal yapı bakımından benzerlik göstermesi nedeniyle izomorfik yer değişimi yoluyla bu minerallerin bünyesinde sıkça rastlanmaktadır. Atmosferde bulunduğu durumlarda ise reaksiyona girerek kadmiyum oksit (CdO) oluşturur (Morrow, 2010; Hayat vd., 2019). Kadmiyumun asetat, klorür, nitrat ve sülfat tuzları suda çözünebilirken; sülfür tuzları çözünmez yapıdadır. Bu çözünürlük farklılıkları, kadmiyumun çevresel ortamlardaki dağılımı ve biyoyararlanabilirliği üzerinde belirleyici rol oynamaktadır. Özellikle tarımsal topraklarda birikim gösteren kadmiyum, bitkiler tarafından kök yoluyla alınarak besin zincirine katılabilir, bu da hem ekosistem hem de insan sağlığı açısından ciddi riskler oluşturur. Bu metal, yer kabuğunda yaklaşık 0,10 mg kg^{-1}, toprakta ise ortalama 0,41 mg kg^{-1} düzeyinde bulunmakta olup, biyolojik ömrünün uzun olması nedeniyle düşük konsantrasyonlarda bile tehlikeli düzeyde toksik bir element olarak tanımlanmaktadır (Genchi vd., 2020; Satarug vd., 2017; Rahimzadeh vd., 2017).

Kadmiyum, doğada doğal olarak bulunan kaynakların yanı sıra, özellikle madencilik faaliyetleri, fosil yakıtların yakılması, fosfatlı gübre kullanımı ve endüstriyel atık salınımları sonucunda çevreye yayılmaktadır. En toksik ağır metallerden biri olan kadmiyum, yüksek korozyon direnci, iyi elektriksel iletkenliği, termal stabilitesi, pigment oluşturma kapasitesi, toksik ve canlı organizmalar üzerinde zararlı etkiler yaratabilen, mikroorganizmaları öldürebilen biyosidal etkileri ile ışığa duyarlı olup ışıkla etkileşime girerek kimyasal reaksiyonları başlatmaya sahip fotosensitif özellikleri nedeniyle birçok endüstride yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu özellikler, kadmiyumun özellikle nikel-kadmiyum pillerde, seramik üretiminde, elektronik ve metal kaplama sanayilerinde, elektro kaplama işlemlerinde, dayanıklı ve parlak pigment üretiminde, petrol ve tekstil sektörlerinde, zararlı böcek türlerinin kontrol altına alınmasında kullanılan insektisit bileşiklerinde, lehim alaşımlarında, televizyon ekranlarında, metalürjik uygulamalarda, bazı sentetik kimyasalların üretiminde ve fotoğrafçılıkta tercih edilmesini sağlamaktadır (Briffa vd., 2020; Genchi vd., 2020; Satarug vd., 2017; Tchounwou vd., 2012). Şekil 4.2 ve Tablo 4.2, kadmiyum elementinin bazı özelliklerini detaylı bir şekilde sunmaktadır.



Şekil 4. 2 Kadmiyum elementinin özellikleri (Cadmium, 2025)

Kadmiyum, yaşayan organizmaların tüm biyolojik süreçlerini olumsuz etkileyen en toksik ağır metallerden biri olarak bilinmektedir. Düşük konsantrasyonlarda bile insan vücudunda biyobirikim yoluyla geri dönüşü olmayan sağlık sorunlarına neden olabilmektedir. Birçok vücut sisteminde toksik etkilere yol açan kadmiyum, çevrede çeşitli reaksiyonlara girerek daha az toksik bileşiklere dönüşemediğinden,

zamanla biyobirikim düzeyi artmakta ve kirliliğin yoğunlaşmasıyla birlikte tehlike daha da ciddi boyutlara ulaşmaktadır. Kadmiyumun çevreye yayılmasının, doğal kaynaklardan ziyade insan faaliyetlerinden kaynaklandığı açık bir şekilde bilinmektedir. Fosil yakıt kullanımı, çöp sahalarından kaynaklanan sızıntılar, tarım arazilerinde kullanılan kimyasallar ve çinko ile kurşun madenlerinden açığa çıkan atıklar, kadmiyum kirliliğinin başlıca insan kaynaklı sebepleri arasında yer almaktadır. Sanayileşmenin yoğun olduğu bölgelerde atmosferde biriken yüksek miktardaki kadmiyum, çevresel ve sağlıkla ilgili riskleri önemli ölçüde artırmaktadır (Hayat vd., 2019; Morrow, 2010; Tchounwou vd., 2012).

Tablo 4. 2 Kadmiyum elementinin özellikleri (Cadmium, 2025; IARC, 2019)

Erime noktası	594,22 °K / 321,7 °C
Kaynama noktası	1040 °K / 767 °C
Elektronegatifliği	1,83 Pauling ölçeği
Elektrik direnci	96,1 nΩ·m (20°C'de)
Isıl iletkenlik	80,4 W/(m·K)
İyonlaşma enerjisi	762,5 kJ/mol
Yoğunluk (Oda Sıcaklığına Yakın)	8,65 g/cm³
Günlük Alım Limiti	0,00083 mg/kg vücut ağırlığı
IARC Monograflarına Göre Sınıflandırma	Kadmiyum ve kadmiyum bileşenleri – Grup 1 (İnsanlar için kanserojen)

Kadmiyum, insan vücuduna kolaylıkla kontamine olmuş gıda ve su tüketimi ile, ayrıca önemli ölçüde tütün ürünlerinin kullanımı yoluyla girebilmektedir. Solunum ve yutma yoluyla maruz kalınan kadmiyum, insan vücudunda birikerek karaciğer ve böbrek gibi hayati organlarda toksik etkiler oluşturabilir. Kadmiyum maruziyeti,

akut solunum hastalıkları, böbrek yetmezliği, kemik dokusunun yapısal bütünlüğünü ve işlevselliğini bozan bazı hastalıklar, akciğer ve prostat kanseri gibi ölümcül hastalıklarla ilişkilendirilmektedir. Kadmiyum toksisitesinin insan vücudu üzerinde en belirgin etkisi solunum sisteminde gözlemlenmektedir. Endüstriyel faaliyetler ve tütün ürünlerinin kullanımı sonucu solunum yoluyla akciğerlere ulaşan yüksek düzeydeki kadmiyum partikülleri, boyutlarına göre alveollere ve hava yollarına girerek çözünürlüklerine bağlı olarak emilmektedir. Bu maruziyet, akciğerlerde solunum yollarında iltihaplanma ve tahrişe ya da alveoller üzerinde hasar meydana gelmesine yol açarak akciğer fonksiyonlarında bozulmalara neden olabilir (Charkiewicz vd., 2023; Khan vd., 2022; Rahimzadeh vd., 2017; Zuhra vd., 2024).

Kadmiyum toksisitesinin insan vücudundaki en çok etkilenen diğer organı böbreklerdir. Böbrek fonksiyonları için önemli bir rol oynayan proksimal tübül hücrelerinde biriken kadmiyum, hücre iskeleti düzenini ve enerji üretimiyle ilgili proteinlerin azalmasına ve fonksiyonlarının bozulmasına neden olmaktadır. Bu durum, böbreklerin kanı süzme hızını azaltarak, zamanla ilerleyen nefropati adı verilen böbrek hastalığına yol açmaktadır. Ayrıca, kadmiyumun protein emilimini azaltması, kan fosfat seviyesinin düşmesine ve kemik yumuşamasına neden olarak, sistemler arasında birbirini tetikleyen sorunlara yol açabilmektedir. Kadmiyumun böbreklerde birikmesi, idrarla aşırı protein ve şeker atılmasına gibi rahatsızlıklara da sebep olmaktadır (Khan vd., 2022; Qu ve Zheng, 2024; Sikdar vd., 2022).

Kadmiyum, oluşturduğu toksisite ile enzim aktivitelerinin düzenlenmesini, hücre içi iyon dengesini ve osmotik basıncı olumsuz yönde etkiler. Bunun sonucunda enzim aktiviteleri, iyon taşınımları ve sinirsel iletim gibi hayati işlevlerde aksamalara neden olur. Moleküler düzeyde oluşan bu problemler, DNA replikasyonu ve tamir mekanizmalarını bozarak genetik yapıyı etkileyebilir ve bu durum kanser gelişimini tetikleyebilir (Qu ve Zheng, 2024; Sikdar vd., 2022; Suhani vd., 2021)

Kadmiyumun bitkiler tarafından biyobirikimi, gıda güvenliğini ciddi şekilde tehdit etmektedir. Bu biyobirikim ve emilim süreci; toprağın pH'ı, organik madde miktarı ve iyon dengesi gibi faktörlere bağlıdır. Kadmiyum otoritereler tarafından tarım toprakları için maksimum sınır 100 mg/kg olarak belirlendiği bilinmektedir (Kabak vd., 2016). Bitki bünyesinde biriken kadmiyum, azot ve karbonhidrat

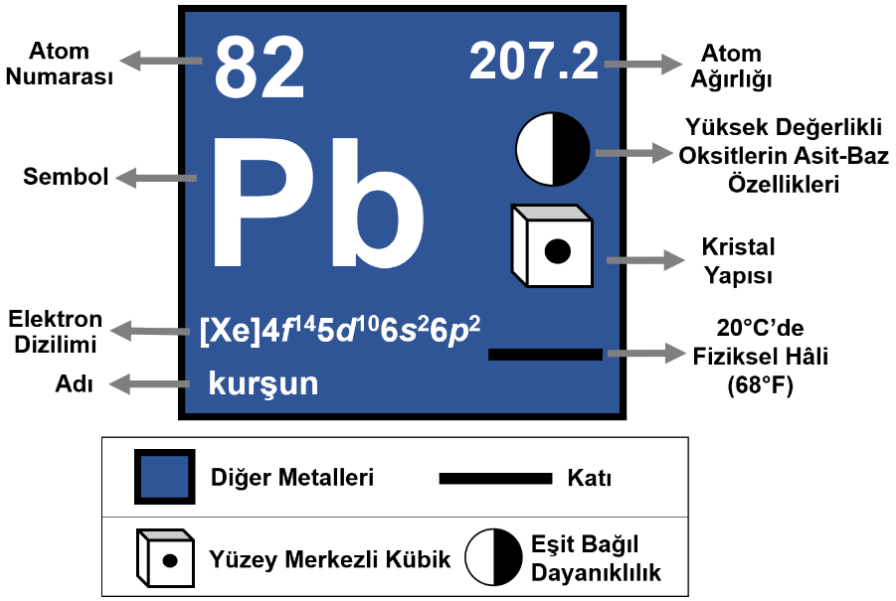
metabolizmasını bozmakta, enzim aktivitelerini azaltmakta ve bunun sonucunda bitkilerin yapraklarından su kaybını azaltarak transpirasyon süreçlerini olumsuz etkilemektedir. Ayrıca kadmiyum birikimi, demir, fosfor, kalsiyum, magnezyum ve potasyum gibi makro ve mikro elementlerin alımını azaltarak nitrat taşınmasını ve nitrat redüktazlarının aktivitesini minimum seviyelere indirmekte; bitki gelişimini engellemekte ve yer altı sularına sızması durumunda çevresel kirlilik riskini artırmaktadır (Aslam vd., 2023; Gill vd., 2012; Haider vd., 2021; Zulfiqar vd., 2022).

4.2.3 Kurşun (Pb)

Kurşun, periyodik tablonun IVA grubunda yer alan, gri-mavi renkte, yumuşak yapılı, düşük elektriksel iletkenliğe sahip, korozyona dirençli ve yüksek derecede işlenebilirliği olan toksik bir metaldir. Doğada yerkabuğunda doğal olarak bulunan kurşun, yüksek yoğunluğu, düşük erime noktası ve kolay şekillendirilebilirliği sayesinde antik çağlardan itibaren yaygın olarak kullanılmıştır. Genellikle nadir olarak serbest halde değil; galenit (PbS), anglesit ($PbSO_4$) ve serüsit ($PbCO_3$) gibi sülfürlü mineraller formunda bulunmaktadır. Bu mineraller arasında, yaklaşık %87 oranında kurşun içeren galenit, kurşun madenciliğinde en önemli cevher olarak kabul edilmektedir. Modern bilimsel verilere göre, doğada iki tür kurşun olduğu bilinmektedir. Bunlar minerallerin oluşumu sırasında yapısına katılan jeojenik kökenli birincil; diğeri olarak uranyum ve toryumun bozunmasından kaynaklanan radyojenik kökenli ikincil tür kurşun olarak tanımlanmaktadır. Kimyasal olarak kararlı yapısı nedeniyle çevresel ortamlarda uzun süre bozulmadan kalabilmektedir (Ara ve Usmani, 2015; Raj ve Das, 2023; Schileo ve Grancini, 2021).

Kurşun, günlük yaşamda cam ürünleri, piller, kozmetik ürünler ve sıhhi tesisat malzemeleri gibi çeşitli ürünlerde doğrudan ya da bileşik formunda yer almaktadır. Fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle toksik bir metal olmasına rağmen hâlâ birçok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek yoğunluğu ve radyoaktif maddelere karşı koruyucu özelliği sayesinde zararlı ışınlara karşı kalkan ve bariyer üretiminde; suya ve havaya karşı oksitlenmemesi sayesinde telefon kabloları ve borularda; sülfürik asit gibi aşındırıcı maddelere karşı dirençli yapısıyla akümülatörlerde kullanılmaktadır (Copra ve Dhingra, 2021; Gupta vd., 2024). Elektriksel iletkenliği düşük olmasına rağmen, asitlere karşı gösterdiği yüksek direnç nedeniyle özellikle kimya ve enerji sektörlerinde tercih edilmektedir. Dünya

genelinde kurşun tüketiminin yaklaşık %44'ü akü ve batarya üretiminde, %12'si ise motor vuruntusunu (anti-knock) önlemek amacıyla benzine eklenen alkil kurşun bileşikleri şeklinde gerçekleşmektedir. Yerkabuğundaki ortalama içeriği yaklaşık 15 mg/kg olarak tahmin edilen kurşun çevresel kaynakları doğal ve antropojenik (insan kaynaklı) olmak üzere iki ana grupta incelenmektedir (Koz, 2021). Doğal kaynaklar arasında toprak, kayaçlar ve mineral yatakları yer alırken; insan kaynaklı maruziyet genellikle kurşun madenciliği, metal işleme tesisleri, fosil yakıt kullanımı, kullanılmış piller ve elektronik atıkların uygun şekilde bertaraf edilememesi gibi faaliyetlerden kaynaklanmaktadır. Bu antropojenik kaynaklar hem atmosfer hem de su sistemleri açısından önemli bir kirletici rolü üstlenmektedir. Kurşun, yayıldığı çevrede uzun süre kalıcı olabilmekte ve hava yoluyla yayılım, atıkların su sistemlerine boşaltılması, madencilik faaliyetleri ve erozyon gibi yollarla toprak ve tortularda birikim göstermektedir. Atmosfere genellikle kurşun sülfat, kurşun oksit ve kurşun karbonat formlarında salınan kurşun metali, ilk metal özelliğini taşımakla beraber bitkiler, kara omurgalıları ve sucul organizmalar üzerinde çeşitli toksik etkiler göstererek fizyolojik ve biyokimyasal işlevleri olumsuz yönde etkileyebilmektedir (Ara ve Usmani, 2015; Collin vd., 2022; Gupta vd., 2024; Koz, 2021). Şekil 4.3 ve Tablo 4.3, kurşun elementinin bazı özelliklerini detaylı bir şekilde sunmaktadır.



Şekil 4. 3 Kurşun elementinin özellikleri (Lead, 2025)

Tablo 4. 3 Kurşun elementinin özellikleri (IARC, 2019; Lead, 2025)

Erime noktası	600,61 °K / 327,46 °C
Kaynama noktası	2022 °K / 1749 °C
Elektronegatifliği	2,33 Pauling ölçeği
Elektrik direnci	208 Ω·m (20°C'de)
Isıl iletkenlik	80,4 W/(m·K)
İyonlaşma enerjisi	715,6 kJ/mol
Yoğunluk (Oda Sıcaklığına Yakın)	11,34 g/cm3
Günlük Alım Limiti	0,00075 mg/kg vücut ağırlığı
IARC Monograflarına Göre Sınıflandırma	Kurşun ve kurşun bileşenleri – Grup 2B (İnsanlar için muhtemelen kanserojen)

Kurşun, insan faaliyetleri sonucunda ekosisteme ciddi zararlar veren, toksik özellikleri nedeniyle çevresel kirleticiler arasında ön sıralarda yer alan bir ağır metaldir. Atmosfere hem metalik formda hem de bileşikleri şeklinde yayılabilen kurşun, esansiyel olmayan ağır metaller grubunda yer almakta ve insan vücudunda herhangi bir olumlu fizyolojik işlevi bulunmamaktadır. Aksine, çeşitli organ ve sistemler üzerinde birikici ve geri dönüşü zor toksik etkiler göstererek sağlık açısından yüksek risk oluşturmaktadır. Doğada hem inorganik hem de organik formda bulunan kurşun, atmosferde genellikle partikül madde halinde yer almakta, bu da özellikle solunum yoluyla maruziyeti artırmaktadır. Organik kurşun bileşikleri ise uçucu ve lipofilik özelliklerinden dolayı çevresel ortamlarda daha kolay yayılmakta; suya, toprağa ve gıdaya karışarak biyolojik sistemlerde daha geniş kapsamlı kontaminasyonlara neden olmaktadır. Bu nedenle kurşun

maruziyeti yalnızca insan sağlığı açısından değil, aynı zamanda ekosistemin sürdürülebilirliği açısından da önemli bir risk faktörüdür (Schileo ve Grancini, 2021; Raj ve Das, 2023).

Kurşunun emilim düzeyi; yaş, vücut ağırlığı, genel sağlık durumu ve bireyin gelişimsel evresi gibi birçok faktöre bağlı olarak farklılık göstermektedir. Bu bağlamda, yetişkinlerde kurşun emilimi genellikle çocuklara göre daha düşük seviyelerde gerçekleşmektedir. Vücuda alındıktan sonra kurşun, tüm doku ve organlara, özellikle de beyin gibi yumuşak dokulara dağılmaktadır. Sistemik dağılımın ardından, son aşamada kemik dokusunda birikmekte ve burada kalsiyum iyonlarının yerini almaktadır. Kurşun ve kalsiyum iyonlarının benzer iyon çaplarına sahip olması, kurşunun kalsiyum gibi davranarak kalsiyumun taşındığı yolları kullanarak hücrelere girmesine ve metabolik süreçleri bozmasına neden olmaktadır. Yetişkin bireylerde kurşun emilimi, çocuklara kıyasla daha düşüktür. Kana karışan kurşunun bir kısmı idrar ve dışkı yoluyla atılabilmekle birlikte, büyük çoğunluğu kemik dokusunda ve yumuşak organlarda depolanmaktadır. Kurşunun atılımının oldukça yavaş olması, vücutta birikim eğilimini artırmaktadır. Bu birikimin yaklaşık %94'ü kemik ve diş dokusunda gerçekleşmektedir. Kurşunun toksik etkileri; oksidatif stres, mitokondriyal disfonksiyon, sinaptik iletimin bozulması, enzim inhibisyonu, iyonik taklit ve kan-beyin bariyerinin geçirgenliğinde artış gibi çeşitli biyokimyasal ve hücresel mekanizmalarla ilişkilendirilmektedir. Ayrıca, kurşun, antioksidan enzimlerin aktivitelerini baskılayarak serbest radikallerin birikimini artırmakta; bu durum ise sinir hücrelerinde belirgin yapısal ve fonksiyonel bozulmalara yol açmaktadır (Debnanth vd., 2019; Kumar vd 2024; Mandal vd, 2022; Nag ve Cummins 2022).

Kurşunun toksisitesinin bir diğer önemli etkisi, insan vücudunda biyosentez süreçlerini bozmasıdır. Özellikle gelişim döneminde kurşuna maruz kalınması, merkezi sinir sisteminde kalıcı yapısal ve işlevsel bozukluklara yol açmaktadır. Kurşun, kalsiyum iyonlarının yerini alarak sinir hücrelerinde nörotransmitter (sinir iletici kimyasallar) salınımını engellemekte ve böylece sinir-kas iletişimini bozmaktadır. Ayrıca mitokondriyal fonksiyonları bozarak ATP üretimini azaltmaktadır (Debnanth vd., 2019; Nag ve Cummins 2022).

Kurşun, toprakta yaygın olarak bulunan ve bitkilerin morfolojisi, büyümesi, fotosentezi ile temel fizyolojik süreçleri üzerinde zararlı etkiler yaratan en toksik

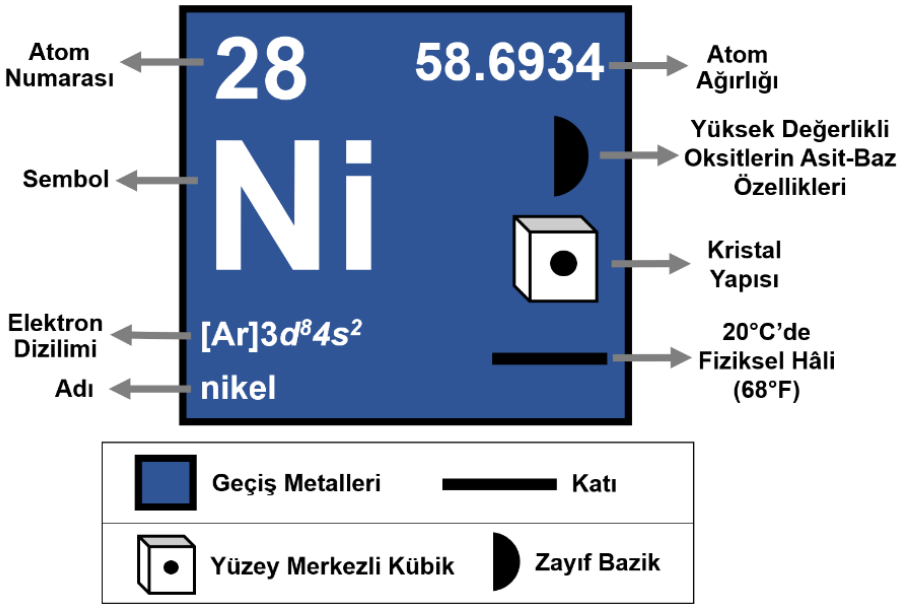
elementlerden biridir. Kurşun, hücre duvarlarının bütünlüğü, hücre içi basınç (turgor), yaprak yüzey alanı ve gaz değişimi ile terlemeden sorumlu olan stoma hareketleri üzerinde olumsuz etkiler oluşturarak, fotosentez kapasitesini ve su ile besin alımını sınırlamaktadır. Kurşun, bitkiler için hayati öneme sahip olan çinko gibi elementlerle etkileşime girerek besin alım süreçlerini sekteye uğratmaktadır. Bu durum, bitkinin genel büyüme performansında ve fizyolojik dengesinde önemli kayıplara yol açmaktadır. Fotosentez, solunum, mitoz ve mineral beslenme gibi yaşamsal işlevler, kurşun toksisitesinden ciddi biçimde etkilenmektedir (Ahmad vd., 2020; Aslam vd., 2021; Collin vd., 2022; Mitra vd., 2020).

4.2.4 Nikel (Ni)

Periyodik cetvelde VIIIB grubunda yer alan nikel, parlak gümüşi beyaz renkte, sert, sönük, yüksek sıcaklıklarda korozyona ve oksidasyona dirençli, yüksek termal ve elektriksel iletkenliğe sahip bir metaldir. Antik çağlardan beri bilinen ve kullanılan bu metal Çinli ustalar tarafından beyaz bakır adıyla ev eşyaları ve sanat eserlerinde değerlendirilmiştir. Çevrede ve biyolojik sistemlerde en yaygın görülen oksidasyon hali +2 (Ni^{2+}) olsa da +3 ve +4 değerlikleri de nadiren gözlenebilmektedir (Klein ve Costa, 2022). Ayrıca nikel, dışsal bir manyetik alanın varlığına gerek duyulmaksızın kalıcı mıknatıslanma özelliği gösterebilen metallerden biri olup, bu yönüyle ferromanyetik özellik sergileyen elementler arasında yer almaktadır (Nickel, 2025). Endüstriyel ve ticari açıdan önemli bileşikler arasında asetat, hidroksit, karbonat, klorür, nitrat, sülfat ve oksit formları bulunmaktadır. Nikel ve bileşiklerinin sanayide yaygın olarak kullanılmasının temelinde; düşük maliyetli olmaları, yüksek sıcaklık, oksidasyon ve korozyona karşı gösterdikleri direnç, alaşım oluşturma yetenekleri, geri dönüştürülebilir yapıları ile gelişmiş mekanik ve fiziksel özellikleri yer almaktadır. Bu özellikler, nikeli başta alaşım üretimi ve elektro-kaplama uygulamaları olmak üzere; nikel-kadmiyum tipi bataryaların üretimi ile kimya ve gıda endüstrisinde katalizör olarak kullanım açısından önemli bir metal hâline getirmektedir. Ayrıca, nikel esaslı kaplamalar metal yüzeylerin oksidasyon ve korozyona karşı korunmasında etkili olurken, nikel alaşımları yüksek ısı ve basınç koşullarına dayanıklılık gerektiren uzay, havacılık, denizcilik ve nükleer enerji sektörlerinde sıklıkla tercih edilmektedir (Harasim ve Filipek, 2015; Buxton vd., 2019). Bununla birlikte, cam endüstrisinde renklendirici ajan, seramik üretiminde bağlayıcı madde, batarya ve yakıt hücrelerinde iletken materyal

olarak; süper alaşımlarda ise yüksek performanslı yapısal malzeme olarak kullanılmaktadır (Kumar ve Trivedi, 2016).

Nikel, yer kabuğunun yaklaşık %0,008'ini oluşturan bir element olup, doğal ve insan kaynaklı çeşitli faaliyetler aracılığıyla çevreye yayılmaktadır. Bu doğal süreçler, nikelin atmosferde, toprakta ve su sistemlerinde yayılmasına katkı sağlamaktadır. İnsan kaynaklı faaliyetler ise nikelin çevreye salınımını önemli ölçüde artıran bir diğer faktördür. Fosil yakıtların kullanımı, endüstriyel üretim süreçleri, atıkların bertarafı ve kanalizasyon sızıntıları gibi insan etkinlikleri, nikelin çevresel yayılımını hızlandırarak atmosferik ve su kirliliği gibi çevresel sorunlara yol açmasına neden olabilmektedir. Kirlenmiş topraklarda yetişen sebzelerde, çikolata ve yağların içeriğinde yüksek miktarlarda nikel içermektedir (Harasim ve Filipek, 2015; Klein ve Costa, 2022; Zambelli vd., 2016). Şekil 4.4 ve Tablo 4.4, nikel elementinin bazı özelliklerini detaylı bir şekilde sunmaktadır.



Şekil 4. 4 Nikel elementinin özellikleri (Nickel, 2025)

Nikelin insan vücudu için esansiyel bir element olduğuna dair kesin bir kanıt bulunmamaktadır. Bununla birlikte, toksisitesi tarihsel olarak erken dönemlerde fark edilmiş ve toksik etkileri nedeniyle dikkat çeken bir ağır metal olarak tanımlanmıştır. Nikel ve nikel bileşiklerine maruz kalınması, bu bileşiklerin vücutta birikmesiyle birlikte ciddi sağlık sorunlarına yol açabilmektedir. Bu sağlık problemleri arasında; akciğer dokusunun sertleşmesiyle tanımlanan fibrozis, böbrek fonksiyon bozuklukları, kardiyovasküler hastalıklar ve başta akciğer, burun

ile gırtlak olmak üzere solunum sistemi kanserleri bulunmaktadır. Nitekim 1900'lü yılların başlarında bile nikel bileşiklerine maruziyet sonucu ölüm vakalarının yaşandığı literatürde rapor edilmiştir (Genchi vd., 2020). İnsanlar nikel toksisitesine; kontamine gıdaların tüketimi, kirli su içilmesi ve sanayileşmiş bölgelerde kirli havanın solunması gibi yollarla maruz kalmaktadır. Lipitlerde çözünebilen nikel karbonil gibi bileşikler hücre zarını doğrudan geçebilirken, çözünürlüğü düşük nikel partikülleri ise fagositoz mekanizmasıyla hücre içerisine taşınmaktadır (Barceloux D. ve Barceloux, 1999; Duda-Chodak ve Blaszczyl, 2008; Zambelli ve Ciurli, 2013).

Tablo 4. 4 Nikel elementinin özellikleri (IARC, 2019; Nickel, 2025)

Erime noktası	1728 °K / 1455 °C
Kaynama noktası	3186 °K / 2913 °C
Elektronegatifliği	1,91 Pauling ölçeği
Elektrik direnci	69,3 Ω·m (20°C'de)
Isıl iletkenlik	90,9 W/(m·K)
İyonlaşma enerjisi	737,1 kJ/mol
Yoğunluk (Oda Sıcaklığına Yakın)	8,908 g/cm^3
Günlük Alım Limiti	0,0028 mg/kg vücut ağırlığı
IARC Monograflarına Göre Sınıflandırma	Elementer nikel – Grup 2B (İnsanlar için muhtemelen kanserojen) Nikel bileşenleri – Grup 1 (İnsanlar için kanserojen)

Nikelin başlıca vücuda giriş yolları solunum, sindirim ve deri emilimidir; özellikle solunum yolu, havadaki nikel partiküllerine maruziyet açısından en riskli yoldur. Suda çözünebilen nikel bileşikleri solunum yoluyla akciğerlerden kana geçip böbrekler aracılığıyla vücuttan atılırken, çözünmeyen nikel sülfür gibi bileşikler akciğer dokusunda uzun süre kalarak DNA hasarı ve kalıcı hücresel bozulmalara neden olabilmektedir. Terleme ve cilt bariyerinin zayıflaması gibi durumlarda nikel partiküllerinin ter bezleri ve kıl köklerinden geçerek emilimi artmakta, bu da "nikel kaşıntısı" olarak bilinen alerjik dermatolojik tepkilere yol açmaktadır. Kanda, albümin gibi taşıyıcı proteinlere bağlanarak dolaşan nikel partikülleri en çok akciğer, böbrek, karaciğer, adrenal bezler ve beyinde birikmekte; özellikle akciğer dokusunda epitel hücrelerle etkileşime girerek kromozomal hasarlar, DNA bozulmaları ve apoptoz gibi hücresel değişikliklere neden olmaktadır. Bu süreçte inflamasyon ve bağışıklık sistemine ait tepkiler de belirgin şekilde artış göstermektedir. Sonuç olarak, nikel maruziyetinin; akciğer kanseri, solunum sistemi yetmezliği, immün sistem bozuklukları, dermatolojik reaksiyonlar, kardiyovasküler rahatsızlıklar ve doğuştan gelen sağlık sorunları gibi çeşitli ciddi hastalıklarla bağlantılı olduğu bildirilmektedir (Barceloux D. ve Barceloux, 1999; Genchi vd., 2020 Zambelli vd., 2016; Zambelli ve Ciurli, 2013).

Nikel elementi, bitkiler için gerekli esansiyel metaller arasında yer almakta olup, yaşam döngülerini sürdürebilmeleri açısından vazgeçilmez bir rol oynamaktadır; ayrıca bu elementin, başka bir elementle ikame edilemeyeceği bilimsel olarak ortaya konmuştur. Bitkilerde nikel, özellikle üreaz başta olmak üzere çeşitli enzimlerin yapısına katılmaktadır. Özellikle azot döngüsünde kritik rol oynayan üreaz enzimi aktivite olarak doğrudan nikel varlığına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Üreaz enzimi, ürenin hidrolizi sonucunda amonyak ve karbondioksit üretimini sağlar; bu da azotun bitki metabolizmasında kullanılabilir hale gelmesini desteklemektedir. Nikel eksikliği durumunda üreaz aktivitesinin azalması, üre birikimine ve azot döngüsünün bozulmasına yol açmakta; bunun sonucunda ise bitkilerde büyüme geriliği, fizyolojik bozukluklar ve nihayetinde ölüm gibi ciddi sonuçlar ortaya çıkabilmektedir (Amari vd., 2017). Toprakta doğal olarak eser miktarda bulunabilen nikel, insan kaynaklı yayılımlar sonucunda toprak ve su ortamlarında olması gerekenden daha yüksek konsantrasyonlara ulaşabilmektedir. Toprakta artan nikel düzeyleri, bitkiler tarafından emildiğinde

yapraklarda sararma ile karakterize edilen kloroz ve hücre ölümüyle tanımlanan nekroz gibi çeşitli fizyolojik bozulmalara yol açmaktadır (Bhalerao vd., 2015; Hassan vd., 2019; Yusuf vd., 2011).

Aşırı nikel birikimi, fotosentez başta olmak üzere bitkilerdeki birçok fizyolojik ve biyokimyasal süreci çok yönlü biçimde olumsuz etkilemekte; bu durum hem bitki sağlığını hem de ekosistem dengesini tehdit etmektedir. Nikelin klorofil biyosentezini baskılaması, kloroplast yapısında bozulmalara neden olmakta; tilakoid zarlarında lipid peroksidasyonunu tetikleyerek, bitkiler açısından hayati öneme sahip olan ışık enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşüm sürecini olumsuz etkilemektedir. Nikelin bitkiler üzerindeki toksik etkileri büyümeden gelişime, morfolojiden metabolizmaya kadar pek çok süreci doğrudan veya dolaylı olarak etkilemektedir. Bu etkilerin moleküler ve hücresel düzeyde anlaşılması, tarımsal üretimin sürdürülebilirliği, kirlenmiş toprakların rehabilitasyonu ve nikel toleranslı bitki türlerinin geliştirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır (Hassan vd., 2019; Yusuf vd., 2011).

5
AĞIR METAL GİDERİM YÖNTEMLERİ

Günümüz teknolojisi, tatlı su rezervlerinin dünya nüfusunun tamamına güvenli bir şekilde ulaşmasını sağlamada yetersiz kalırken, nüfus yoğunluğunun artışı ve buna bağlı olarak tüketim taleplerinin yükselmesi, üretim endüstrisinin büyümesine neden olmakta; bu durum ise dünya genelinde kirliliğin artmasına ve önemli su kaynaklarının kirlenmesine yol açmaktadır. Bir ülkenin en önemli varlıklarından biri olarak tanımlanan su kaynakları, kirlenmesiyle birlikte nüfus yoğunluğunun yüksek olduğu bölgelerde ciddi su krizlerine neden olmaktadır. Su kirliliği sadece çevresel olarak değil, aynı zamanda halk sağlığı üzerinde büyük problemlere neden olmakta, özellikle gelişmekte olan ülkeler açısından çözümlenmesi uzun sürebilecek ciddi krizlere yol açabilmektedir. Bunun yanı sıra, ekonomik açıdan tarım ve balıkçılık sektörlerinin ana ekonomik kaynak olduğu bölgelerde hem balıkçılık hem de tarım verimliliğini olumsuz etkilemekte ve ekonomik açıdan kayıplara neden olabilmektedir. Bu süreçler göz önünde bulundurulduğunda, ülkeler önlem almaz veya gerekli planlamaları yapmazsa, gelecekte küresel çapta ciddi bir su krizinin ortaya çıkması ve büyük sorunlara yol açması beklenmektedir (Mitiku, 2020; Singh vd., 2020).

Sanayileşme ve kentleşme nedeniyle ortaya çıkan zehirli kimyasal maddeler, evsel ve sanayi atıkları gibi organik ve inorganik bileşiklerle karışarak su kaynaklarını kirletmektedir. Bu sürecin küresel ölçekte yayılmasıyla birlikte su sorunu giderek daha büyük bir tehdit haline gelmektedir. Su kirliliği, volkanik faaliyetler, depremler ve kayaçların aşınması gibi doğal olaylar sonucu da oluşabilmektedir; ancak asıl kirlenme kaynağı olarak insan faaliyetleri öne çıkmaktadır. İnsan nüfusunun kontrolsüz artışı, endüstriyel üretimin ortaya çıkardığı atıklar, tarımda kullanılan kimyasal pestisitler ve gübreler, suyu kirleten başlıca insan kaynaklı faktörler arasında yer almaktadır. İnsan kaynaklı diğer büyük problem olan iklim değişiklikleri de dolaylı bir şekilde su kaynaklarının verimli kullanılabilmesini zorlaştırarak, sıcaklık gibi faktörlerle suyun kalitesini bozabilmektedir (Iber vd., 2021). Bir su kaynağının kontamine olarak nitelendirilebilmesi için, radyoaktif atıklar, ağır metal bileşikleri, organik çözücüler ve hidrokarbonlar gibi zararlı

maddelerle temas etmesi gerekmektedir. Bunun yanı sıra, bu kontamine edici maddeler arasında yer alan kadmiyum, kurşun, alüminyum, nikel ve arsenik gibi ağır metaller ekosistem sağlığı için ciddi tehditler oluşturmaktadır. Ağır metal gibi kirleticiler, su gibi ekosistemlerde uzun süre bozulmadan varlıklarını sürdürebilmekte ve bu durum, ekosistemdeki tüm canlıların yaşamını tehdit edebilmektedir (Acar ve Acar, 2022; Dwivedi, 2017).

Arıtılmadan kullanılan ağır metal ile kontamine olmuş su kaynaklarına maruz kalmak, insanlarda akut zehirlenme, kardiyovasküler ve nörolojik hastalıklar ile kanser gibi kronik hastalıklara yol açabilmektedir. Ağır metal giderimi için geleneksel yöntemler arasında filtrasyon, ters ozmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon, sedimentasyon, kimyasal çöktürme, koagülasyon ve flokülasyon, iyon değişimi, elektrokoagülasyon, elektrodepozisyon, elektroflotasyon ve adsorpsiyon gibi fiziksel ve kimyasal arıtım teknolojileri geliştirilmiştir (Acar ve Acar, 2022; Fu ve Wang, 2021; Iber vd., 2021; Mitiku, 2020; Vasudevan ve Oturan, 2014).

5.1 Ağır Metal Gideriminde Yaygın Olarak Kullanılan Yöntemler

5.1.1 Fiziksel Yöntemler

5.1.1.1 Filtrasyon

Su ve atıksu arıtımında filtrasyon, temel bir fiziksel arıtma yöntemi olarak kabul edilmektedir. Bu yöntem, sudaki askıda bulunan katı partikülleri, tortuları, mikroorganizmaları veya bazı çözünmemiş kirlilikleri bir filtre ortamı aracılığıyla tutarak sudan uzaklaştırmayı amaçlar. Filtrasyon, genellikle kum, çakıl, aktif karbon ve zeolit gibi gözenekli malzemelerden oluşan filtre yatakları veya mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon gibi modern membran sistemleri ile gerçekleştirilir. Su, bu filtre ortamından geçerken, partiküller filtre yüzeyinde veya gözeneklerinde tutulur ve böylece su fiziksel olarak temizlenmiş olur. Filtrasyon yöntemi, içme suyu arıtımı, endüstriyel proses suları, yüzey ve yeraltı sularının arıtımı, atıksu geri kazanımı ve havuz suyu temizliği gibi çok çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle içme suyu arıtımında, bulanıklığın giderilmesi ve dezenfeksiyondan önceki ön temizlik aşamasında önemli bir rol oynar. Ayrıca, ters ozmoz gibi ileri arıtma sistemlerinden önce ön filtrasyon aşaması olarak da kullanılabilir. Filtrasyon, kimyasal madde kullanımına ihtiyaç

duymaması, basitliği ve düşük maliyeti gibi önemli avantajlara sahiptir. Ancak, kullanılan filtrenin tıkanabilmesi ve düzenli olarak geri yıkanması veya değiştirilmesi gerekebilir. Ayrıca, ağır metaller gibi maddelerin giderilmesi gerektiğinde, filtrasyon genellikle ön arıtma veya tamamlayıcı bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, filtrasyon tek başına yeterli olamayabilir ve diğer arıtma teknolojileriyle birlikte kullanıldığında daha etkili ve verimli bir çözüm sunmaktadır (Abdulraheem vd., 2020; Renu vd., 2017).

5.1.1.2 Sedimentasyon

Sedimentasyon, su ve atıksu arıtımında kullanılmakta olan fiziksel bir arıtma yöntemidir. Bu yöntem, su içindeki katı partiküllerin yalnızca yoğunluk farkı esas alınarak, kimyasal veya biyolojik işlem uygulanmadan çöktürülmesi sağlanmaktadır. Sedimentasyon uygulamaları genellikle sedimentasyon tankları veya çöktürme havuzları aracılığıyla gerçekleştirilmektedir. İlk olarak, atıksu ızgara ve kum tutuculardan geçirilmekte, ardından yavaş akan su içinde zamanla çöken maddeler, tankın tabanında birikmektedir. Bu birikintiler, mekanik kazıyıcılar aracılığıyla toplanarak çamur arıtım sistemlerine aktarılmakta, üstte kalan berrak su ise taşırma kanallarıyla bir sonraki arıtma aşamasına yönlendirilmektedir. Sedimentasyon yöntemi, içme suyu arıtımı, evsel ve endüstriyel atıksu arıtımı, biyolojik arıtma öncesi ön arıtım, tarımsal drenaj sularının temizlenmesi gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Avantajları arasında filtrasyon yöntemine benzer şekilde düşük maliyet, enerji gereksiniminin olmaması, işletim kolaylığı ve biyolojik arıtma sistemlerinin yükünü azaltması sayılmaktadır. Ancak, dezavantajları arasında çözünmüş maddelerin giderilememesi, büyük alan gereksinimi, düşük hızla çalışma ve çamur birikintilerinin düzenli olarak temizlenmemesi durumunda sistemin tıkanma riski bulunmaktadır. Sonuç olarak, sedimentasyon, basit ancak etkili bir fiziksel arıtma yöntemi olup, özellikle katı madde içeriği yüksek suların ilk arıtımında kritik bir rol oynamaktadır (Renu vd., 2017).

5.1.1.3 Membran Ayırma

Fiziksel atıksu arıtma yöntemleri arasında yer alan membran ayırma teknolojisi, yüksek verimlilik ve göreli olarak düşük işletme maliyeti gibi avantajları sayesinde ağır metal gideriminde yaygın olarak tercih edilmektedir. Gözenek yapıları ve

üretildikleri materyaller farklılık göstermekle birlikte, membran sistemleri genel olarak yarı geçirgen bir membran aracılığıyla istenmeyen iyonların sudan uzaklaştırılmasına dayanmaktadır. Membran sistemleri, uygulanan basınç seviyelerine göre mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon gibi düşük basınçlı, nanofiltrasyon ve ters ozmoz gibi yüksek basınçlı ve ozmotik basınç farkına dayalı elektrodiyaliz gibi yöntemlerle sınıflandırılmaktadır. Bu bağlamda, ultrafiltrasyon, ters ozmoz, nanofiltrasyon ve elektrodiyaliz, atıksulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılan başlıca membran ayırma yöntemleri arasında yer almaktadır (Atasoy, 2024).

5.1.1.3.1 Mikrofiltrasyon ve Ultrafiltrasyon

Mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF), membran ayırma prosesleri arasında yer almakta olup; çalışma prensipleri, kullanım alanları ve ayrıştırma mekanizmaları açısından birçok ortak özelliğe sahip oldukları bilinmektedir. Düşük basınçla çalışan bu iki yöntemin temel farkı, MF ile uzaklaştırılan partiküllerin boyut olarak UF ile uzaklaştırılanlardan daha büyük olmasıdır. Her iki proses de atıksulardaki istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılmakla birlikte, MF özellikle askıda katı maddelerin gideriminde, UF ise çözünmüş makromoleküller ve kolloidal partiküllerin uzaklaştırılmasında etkilidir. İçme suyu arıtımı, çözelti berraklaştırma işlemleri ve ağır metal giderimi gibi çeşitli endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan bu yöntemlerde, uygun membran seçimi büyük önem taşımaktadır. Uygun membran seçilmemesi durumunda giderim verimliliği azalabileceğinden, membranların gözenek yapısı, fiziksel özellikleri ve üretildikleri malzeme türü gibi parametreler arıtım sürecinin başarısını doğrudan etkilemektedir. MF ve UF proseslerinde ayırma mekanizması esas olarak moleküler elekleme prensibine dayanır; gözenek boyutundan büyük olan partiküller membran yüzeyinde tutulur ve bu yüzeyde adsorplanmaktadır. Zamanla biriken partiküller membran gözeneklerini daraltarak arıtma verimini olumsuz etkileyebilir. MF sistemlerinde genellikle yapısal özellikleri homojen membranlar tercih edilirken, UF uygulamalarında asimetrik yapıya sahip membranlar kullanılmaktadır. Bu membranlarda kullanılan materyaller arasında hidrofobik ve hidrofilik membranlar ile kristalin polimerler yer almakta; hidrofobik membranlar su molekülleri ile zayıf etkileşim göstererek termal ve mekanik dayanıklılığı azaltabildiğinden daha az tercih edilmekte, buna karşılık hidrofilik

membranlar ve kristalin polimerler daha yüksek performansları nedeniyle daha sık kullanılmaktadır. Ancak tüm avantajlarına rağmen MF ve UF sistemleri, yüksek yatırım ve işletme maliyetleri ile tıkanma sonucu oluşan temizlik ihtiyacı nedeniyle ek maliyet yaratabilmektedir. UF yönteminde 0.15 μm ile 5×10^{-2} μm boyut aralığındaki kirleticilerin giderimi için kullanılırken, MF yönteminde 10 μm ile 0.1 μm boyut aralığındaki kirleticilerin giderimi amacıyla su arıtım uygulamalarında kullanılmaktadır (Bardhan vd., 2022; Crini ve Lichtfouse, 2019; Fu ve Wang, 2021; Yadav vd., 2021).

5.1.1.3.2 Nanofiltrasyon

Nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon ile ters ozmoz arasında konumlanan ve özellikle ağır metal iyonlarının atıksulardan uzaklaştırılmasında umut vadeden bir membran ayırma teknolojisidir. Fiziksel bir arıtım yöntemi olarak; kolay işletimi, yüksek güvenilirliği, nispeten düşük enerji tüketimi ve yüksek kirletici giderim verimi gibi avantajlar sunmaktadır. İşleyiş mekanizması açısından ters ozmoz yöntemine benzemekle birlikte, NF membranlarının daha büyük gözenek yapısına sahip olması nedeniyle daha düşük basınç altında çalışabilmekte ve belirli kirleticilerin uzaklaştırılması için daha az enerji gerektirmektedir. Nanofiltrasyon, özellikle büyük moleküllerin küçük gözenekli membranlar aracılığıyla ayrıştırılmasını sağlamakta ve geleneksel arıtım teknolojilerinin yetersiz kaldığı durumlarda çevre dostu, enerji verimli bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. NF sistemlerinin en belirgin avantajlarından biri, iyon seçici özellik göstermesi ve geniş konsantrasyon aralıklarında kirleticilere karşı etkili olabilmesidir. Örneğin, sodyum ve klorür gibi monovalent iyonlar membrandan yüksek oranda geçebilirken, sülfat ve karbonat gibi divalent iyonlar büyük oranda tutulmaktadır. Geniş pH aralığında çalışabilme özelliği, sistem yapısının basitliği ve iyonlara ek olarak pestisitler, mikroorganizmalar ve ağır metaller gibi diğer kirleticileri uzaklaştırabilme kapasitesi, nanofiltrasyonun önemli avantajları arasında yer almaktadır. Bu yöntem, yaklaşık 0.001 μm ile 0.01 μm (1–10 nanometre) boyut aralığındaki kirleticilerin giderimi amacıyla içme suyu ve endüstriyel su arıtım uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Belhamidi vd., 2022; Fu ve Wang, 2021; Yadav vd., 2021).

5.1.1.3.3 Elektrodiyaliz

Elektrodiyaliz, atıksulardan istenmeyen iyon ve partiküllerin uzaklaştırılmasında kullanılan membran bazlı ayırma tekniklerinden biri olup, çalışma prensibi elektriksel alan uygulanmasına dayanmaktadır. Bu yöntemde, suda bulunan katyon ve anyon yüklü iyonlar, elektrik akımı etkisi altında iyon seçici membranlar aracılığıyla birbirinden ayrılmaktadır. Elektrodiyalizde anyon ve katyon değişim membranları olmak üzere iki tip membran kullanılmaktadır. Bu teknoloji, endüstriyel atık su arıtımı, deniz suyundan içme ve proses suyu üretimi ile endüstriyel atıklardan değerli maddelerin geri kazanımı gibi pek çok alanda uygulanmaktadır. Ayrıca elektrodiyaliz, yalnızca atıksulardan istenmeyen iyonların giderilmesinde değil, aynı zamanda düşük ve orta tuzluluk seviyesine sahip sularda arıtma süreçlerinde, özellikle hafif tuzlu suların insan tüketimine uygun içme suyuna dönüştürülmesinde etkin ve yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu yönüyle farklı tuzluluk seviyelerindeki su kaynaklarının verimli şekilde kullanılmasını mümkün kılan önemli bir teknoloji olarak öne çıkmaktadır. Kimyasal madde kullanımını gerektirmemesi, yalnızca elektrik enerjisiyle çalışması, geri kazanım potansiyeli ve sürdürülebilir yapısıyla elektrodiyaliz ekonomik açıdan avantajlı bir süreçtir. Ancak membranların biyolojik kirlenme ve tuz çökelmesi gibi sorunlara karşı duyarlı olması nedeniyle işlem öncesinde suyun uygun ön arıtmadan geçirilmesi zorunlu olup; yüksek tuz konsantrasyonuna sahip sularda enerji tüketiminin artması gibi dezavantajları da bulunmaktadır. (Belhamidi vd., 2022; Crini ve Lichtfouse, 2019)

5.1.1.3.4 Ters Ozmoz

Ters ozmoz arıtım yöntemi, atıksularda bulunan çözünmüş kirleticilerin, doğal ozmotik basıncın üzerinde bir basınç uygulanarak, yüksek seçiciliğe sahip yarı geçirgen membranlar yardımıyla sudan uzaklaştırılmasını sağlayan hassas bir prosestir. Bu yöntemde, kontamine olmuş su yüksek basınçla selüloz, polieter gibi malzemelerden üretilen membran gözeneklerinden geçmeye zorlanır. Membran yapısından yalnızca su molekülleri ve bazı küçük partiküller geçebilirken, çözünmüş kirleticiler ve ağır metaller gibi maddeler membran yüzeyinde tutulur. Bu yöntem sayesinde, içerisinde çözünmüş tuzlar, mikroorganizmalar ve diğer kirleticiler büyük oranda uzaklaştırılmış, yüksek saflık derecesine sahip temiz suyun elde edilmesi sağlanmaktadır. Ters ozmoz tekniği, ağır metal iyonları,

mikroorganizmalar ve çeşitli biyolojik kirleticilerin sudan uzaklaştırılmasında yüksek etkinlik göstermesi nedeniyle; gıda endüstrisi, suyun yeniden kullanımı, biyoteknolojik uygulamalar ve ilaç sanayisi gibi pek çok farklı sektörde yaygın olarak tercih edilen bir arıtım teknolojisidir (Shrestha vd., 2021; Yadav vd., 2021). Ters ozmoz, difüzyon mekanizmasına dayalı olarak çalıştığından, ayrıştırma verimliliği; çözünmüş madde konsantrasyonu, uygulanan basınç ve su akış hızı gibi fizikokimyasal parametrelere bağlıdır. Kullanılan membranlar hem tek hem de çok değerlikli iyonları uzaklaştırabilirken, özellikle çok değerlikli iyonların gideriminde daha yüksek verim sunmaktadır. Arıtma işlemi sonrasında, besleme tarafında yoğun konsantrasyona sahip bir atık çözelti oluşur ve bu çözeltinin çevresel mevzuata uygun şekilde bertaraf edilmesi gerekmektedir. Yöntemin başlıca dezavantajları arasında membran tıkanmaları nedeniyle sık bakım veya yenileme ihtiyacı, atık yönetiminin zorlayıcı olması ve yüksek basınçlı pompalama nedeniyle enerji maliyetinin yüksek olması yer almaktadır. Tüm bu sınırlamalara rağmen, ters ozmoz yöntemi güvenilirliği, yüksek arıtım performansı ve çeşitli kirleticilere karşı etkili olması nedeniyle yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu yöntem, 5×10^{-3} μm ile 10^{-4} μm boyut aralığındaki kirleticilerin giderilmesinde etkili olduğu bilinmektedir (Atasoy, 2024; Belhamidi vd., 2022; Renu vd., 2017).

5.1.2 Kimyasal Yöntemler

5.1.2.1 Kimyasal Çöktürme

Kimyasal çöktürme, kontamine olmuş suların arıtımında; sudaki çözünmüş kirleticilerin kimyasal reaksiyonlar yoluyla çözünmeyen katı partiküllere dönüştürülmesi esasına dayanan, düşük maliyetli, basit ve etkili bir ağır metal giderim yöntemidir. Bu yöntem genellikle metalik katyonlar ile florür, siyanür ve fosfat gibi anyonların gideriminde yaygın olarak tercih edilmekte olup; sudaki iyonik kirleticilerin çözünürlüğünü azaltmak amacıyla uygun çöktürücü reaktiflerin ilavesiyle gerçekleştirilmektedir. Uygulamada, koagülasyon veya filtrasyon gibi diğer ayırma teknikleriyle birlikte kullanılarak, kontaminantlardan arındırılmış suyun elde edilmesi sağlanmaktadır. Fenoller ve aromatik aminler gibi organik bileşiklerin giderimi için ise kimyasal çöktürme genellikle tek başına yeterli olmayıp, adsorpsiyon veya ileri oksidasyon gibi yöntemlerle kombine edilmesi gerekebilmektedir (Benalia vd., 2022; Yılmaz vd., 2022).

Genel olarak ele alındığında, kimyasal çöktürme; sudaki istenmeyen metal iyonları ve bazı anyonların, uygun çöktürücü reaktiflerin eklenmesiyle kimyasal tepkimeye girerek çözünmeyen katı formlara dönüştürülmesine dayanan, etkili ve uygulaması görece basit bir arıtma yöntemidir. Bu işlemde, atık suyun pH değeri büyük önem taşımakta olup, genellikle bazik pH koşullarında çöktürücü maddeler uygulanmaktadır. Reaksiyon sonucunda oluşan çökeltiler, sedimentasyon veya filtrasyon gibi katı-sıvı ayırma yöntemleri ile sistemden uzaklaştırılmaktadır (Shrestha vd., 2021). Çöktürme yöntemleri; suyun yumuşatılması, yani kalsiyum ve magnezyum iyonlarının giderilmesi, ağır metallerin uzaklaştırılması ve fosfat giderimi gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. Ancak yöntemin düşük konsantrasyonlardaki kirleticilerin gideriminde yaşadığı düşük verimleri, oluşabilecek düşük yoğunluklu ve yüksek miktarda çamur ve içeriği yüksek sularda bertarafın zor ve maliyetli olması ve metal iyonlarının kompleks bileşikler halinde bulunabilmesi etkinliği düşük bir çöktürme neden olması yöntemin dezavantajları sayılarak bazı sınırlamaların olmasına neden olmaktadır (Crini ve Lichtfouse, 2019).

5.1.2.2 Koagülasyon ve Flokülasyon

Koagülasyon ve flokülasyon, atıksu arıtımında ve ardından içme suyu eldesinde, çözeltiden ağır metallerin uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan, birbiriyle ilişkili ve ardışık temel işlemlerdir. Bu yöntemler, sudaki askıda katı maddelerin yanı sıra çözünmüş organik ve inorganik bileşenlerin uzaklaştırılmasını sağlayarak suyun kalitesini artırmakta ve hem sağlıklı içme suyu teminini hem de arıtma sistemlerinin genel verimliliğini önemli ölçüde iyileştirmektedir. Koagülasyonla destabilize edilen partiküller, ardından gelen flokülasyon aşamasında, yavaş ve kontrollü karıştırma yoluyla daha büyük floklar oluşturarak çökelmeye daha uygun hâle getirilmektedir. Flokülasyon sürecinde pH, sıcaklık ve karıştırma hızı gibi parametrelerin hassas biçimde kontrol edilmesi büyük önem taşır; zira bu faktörler doğrudan flok oluşumunu etkilemektedir. Her iki işlemin uygun parametreler altında uygulanmasıyla birlikte, oluşan tortu ve çamur benzeri birikintiler, filtrasyon sistemleri aracılığıyla sudan ayrılmakta; böylece su, askıda katı maddelerden, bulanıklık oluşturan bileşenlerden ve bazı patojen mikroorganizmalardan büyük ölçüde arındırılmaktadır. Koagülasyon ve flokülasyon, sadece içme suyu arıtımıyla sınırlı kalmayıp, aynı zamanda boya,

tekstil, kâğıt, metal kaplama, gıda işleme ve madencilik gibi birçok endüstriyel sektörün atıksularında bulunan yüksek düzeyde kirletici maddelerin giderilmesinde de etkin biçimde kullanılmaktadır (Tang vd., 2016). Ancak, yüksek miktarda çamur üretimi ve toksik maddelerin katı faza geçişi gibi bazı çevresel ve operasyonel dezavantajlara sahip oldukları da göz önünde bulundurulmalıdır (Shrestha vd., 2021; Tang vd., 2016; Vidu vd., 2020; Yadav vd., 2021).

5.1.2.3 İyon Değişimi

Endüstriyel atıksularda bulunan ağır metallerin gideriminde, iyon değişimi yöntemi; düşük maliyeti ve pratik uygulanabilirliği nedeniyle yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu yöntem, genellikle çözünmeyen katı reçinelerin kullanımıyla gerçekleştirilmekte olup; söz konusu reçineler, atık sudaki benzer yükteki iyonlarla yer değiştirerek metal iyonlarının sudan ayrılmasına imkân tanımaktadır. Ayrıca, yöntemin yapısal işleyişi sayesinde, iyon değişim reaksiyonları hızlı ve yüksek verimle tamamlanabilmektedir. Bu özellik, özellikle ağır metal giderimi gibi yüksek hassasiyet gerektiren uygulamalarda yöntemin daha fazla tercih edilmesine yol açmaktadır. Genellikle, bu süreç, atık sudaki istenmeyen iyonların, iyon değişim reaksiyonlarının gerçekleştiği reçine ile doldurulmuş kolonlar aracılığıyla uzaklaştırılması şeklinde uygulanmaktadır (Vardhan vd., 2019; Vareda vd., 2019).

İyon değişimi uygulamalarında kullanılan reçineler, sudaki kirleticileri yüzeylerine adsorbe ederek iyon değişimini gerçekleştirmektedir. Katyon değişim reçineleri, negatif yüklü yüzeyleri sayesinde pozitif yüklü ağır metal iyonlarının sudan uzaklaştırılmasında etkili olurken; anyon değişim reçineleri ise pozitif yüklü yüzey özellikleri ile negatif yüklü kirleticilerin giderilmesinde tercih edilmektedir. İyon değişimi süreci, milyarda bir (ppb) seviyesindeki düşük konsantrasyonlarda dahi yüksek verimle çalışması, kolay kurulup işletilebilmesi, istenilen akış rejimine uyum sağlayabilmesi ve birden fazla kirleticiyi aynı anda giderebilmesi nedeniyle çevre ve insan sağlığı açısından toksik etkileri bulunan ağır metallerin atıksulardan uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Acar ve Acar, 2022). Ancak bu yöntemin verimliliği; temas süresi, çözeltinin pH değeri, sıcaklık, metal iyonlarının yükü ve başlangıç konsantrasyonu gibi parametrelere bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Reçineler, belirli bir iyon yükleme kapasitesine ulaştıktan sonra iyon değişim hızı yavaşlamakta ve bu nedenle rejenerasyon işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Rejenerasyon, reçinenin içerisinde bulunan iyonların uygun

kimyasallar yardımıyla serbest bırakılarak tekrar kullanılabilir hâle getirilmesini amaçlayan bir işlemdir. Ancak bu süreçte kullanılan kimyasallar ikincil kirletici riski taşıyabilmekte ve maliyet açısından dezavantaj yaratabilmektedir. Sentetik reçineler yaygın kullanım alanına sahip olmakla birlikte, zeolit ve silikat gibi doğal iyon değiştirici materyaller de alternatif çözümler arasında yer almaktadır. Bu doğal malzemeler, düşük maliyetli ve kolay bulunabilir olmalarına rağmen, kullanım alanları genellikle laboratuvar ölçeğiyle sınırlıdır ve endüstriyel ölçekte uygulanabilirliklerine yönelik araştırmalar devam etmektedir (Fu ve Wang, 2011; Rai vd., 2018; Yadav vd., 2021).

5.1.2.4 Elektrokimyasal Yöntemler

5.1.2.4.1 Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon, su ve atıksuların arıtımında kullanılan, doğru akımın elektrotlara uygulanmasıyla işleyen basit bir elektrokimyasal hücre temelinde çalışan, çevre dostu ve yenilikçi bir arıtım teknolojisidir. Geleneksel koagülasyon yöntemine kıyasla daha hızlı ve etkili sonuçlar sunan bu yöntemde, kimyasal madde ilavesine gerek duyulmaksızın sistemde bulunan alüminyum veya demir elektrotlardan geçen elektrik akımı sayesinde oksidasyon ve indirgenme reaksiyonları meydana gelmekte ve bu reaksiyonlar sonucu metal iyonları çözünür hale geçmektedir. Çözünür hale gelen metalik iyonlar, sudaki kirleticilerle etkileşime girerek floklar veya çamur formunda çökeltiler oluşturarak kirleticilerin giderimini sağlamaktadır. Elektrokoagülasyon sürecinde gerekli koagülant türleri doğrudan elektrotlardan elde edildiği için harici kimyasal kullanımı gereksiz hale gelmekte ve bu durum, yöntemin daha kararlı çamur üretmesi gibi önemli bir avantaj sunmaktadır. Bu teknoloji, özellikle ağır metaller, boyalar, fosfor, deterjan kalıntıları ve çözünmüş organik maddeler gibi geleneksel yöntemlerle giderilmesi zor olan kirleticilerin uzaklaştırılmasında yüksek verimlilik göstermektedir. Elektrokoagülasyonun avantajları arasında düşük çamur üretimi, kimyasal kullanımının azlığı, geniş pH ve sıcaklık aralıklarında çalışabilme kapasitesi, modüler yapısı ve otomasyon kolaylığı yer alırken; başlıca dezavantajları ise büyük ölçekli sistemlerde yüksek enerji tüketimi, oluşan çamurun bertaraf gereksinimi ve elektrotların düzenli bakım ihtiyacı olarak sıralanmaktadır (Crini ve Lichtfouse, 2019; Kurtoglu ve Üçgül, 2023; Vasudevan ve Oturan, 2014).

5.1.2.4.2 Elektrodepozisyon

Elektrofiltrasyon, elektrokimyasal esaslara dayanan bir arıtım yöntemi olup, özellikle ekonomik değeri yüksek olan metal türlerinin atıksulardan geri kazanımında etkili bir çözüm sunmaktadır. Bu teknikte, uygulanan elektrik akımı aracılığıyla metal iyonları iletken bir elektrot yüzeyinde indirgenerek birikir ya da elektrolit çözeltiden ayrılarak katı hâle dönüşmektedir. Bu süreç sonucunda hem ağır metal kirliliği azaltılır hem de geri kazanılabilir nitelikteki metallerin etkin bir şekilde toplanması mümkün hale gelmektedir. Elektrofiltrasyon işlemi sırasında kirleticiler saf halde elde edilirken, bertaraf edilmesi gereken ikincil bir atık oluşmamakta; ayrıca düşük maliyetli olması ve özellikle katyon geri kazanımı açısından yüksek verimlilik sunması sebebiyle öne çıkmaktadır. Bu yönleriyle elektrofiltrasyon, geleneksel kimyasal çöktürme, iyon değişimi ve membran filtrasyon gibi yöntemlere kıyasla daha çevreci, ekonomik ve sürdürülebilir bir alternatif olarak değerlendirilmektedir (Crini ve Lichtfouse, 2019; Vasudevan ve Oturan, 2014).

5.1.2.4.3 Elektroflotasyon

Geleneksel flotasyon yöntemi, bir sıvı fazdan katı veya sıvı partiküllerin ayrılmasını sağlamak amacıyla kullanılan ve özellikle madencilik gibi sektörlerde tercih edilen bir tekniktir. Elektroflotasyon ise, sıvı içerisinde elektroliz yoluyla üretilen gaz kabarcıkları sayesinde çözeltide bulunan kirleticilerin yüzeye taşınarak ortamdan uzaklaştırılmasını sağlayan gelişmiş bir arıtım yöntemidir. Bu teknik; yağ, gres, ince askıda katı maddeler, boyar maddeler ve bazı ağır metallerin gideriminde oldukça etkilidir. Geleneksel flotasyon sistemlerinden farklı olarak, elektroflotasyonda oluşan hidrojen ve oksijen mikro kabarcıkları çok daha küçük çaplı ve yoğun olup, kirleticilerin yüzeye taşınmasında daha yüksek bir verimlilik sunmaktadır. Diğer elektrokimyasal yöntemlerde olduğu gibi, elektroflotasyonun en önemli avantajlarından biri, yüksek arıtma performansı sağlarken kimyasal madde kullanımına ihtiyaç duymamasıdır. Ayrıca otomasyona uygunluğu, diğer elektrokimyasal ayırma yöntemleriyle entegre çalışabilmesi ve daha az çamur üretmesi de önemli avantajlarındandır. Bununla birlikte, elektrotların zamanla korozyona uğraması, sistemin bakım ve işletme maliyetlerinin yüksekliği ile enerji tüketiminin fazla olması elektroflotasyonun başlıca dezavantajları arasında yer

almaktadır (Crini ve Lichtfouse, 2019; Özyonar, 2020; Vasudevan ve Oturan, 2014).

5.1.3 Adsorpsiyon

5.1.3.1 Adsorpsiyonun Temel İlkeleri

Adsorpsiyon, ikincil arıtımı gerek olmaması, basit işletim yapısı, düşük maliyeti, yüksek verimliliği, kolay geri kazanımı, rejenerasyon kabiliyeti ve çamur üretmemesi gibi avantajları sayesinde en yaygın kullanılan arıtma yöntemlerinden biri olarak kabul edilmektedir. Diğer ağır metal giderimi için kullanılan yöntemlerin çoğunda yüksek konsantrasyonlu atık sularda başarılı çalışabilmesinin yanından düşük konsantrasyonlarında çok maliyetli ve verimsiz olduğu görülmektedir (Acar ve Acar, 2022; Fu ve Wang, 2011; Renu vd., 2017; Singh vd; 2020).

Adsorpsiyon, genellikle iki fazı ayıran ara yüzeylerde gerçekleşen fiziksel ya da kimyasal etkileşimler sonucu, bir maddenin başka bir maddenin yüzeyine bağlanması şeklinde tanımlanabilir. Bununla birlikte, bu süreç; çözeltide bulunan istenmeyen partikül, molekül ya da iyonların, belirli bir yüzeyle temas ederek ortamdan uzaklaştırıldığı bir katı-sıvı kütle transfer mekanizması olarak da ifade edilebilmektedir (Musah vd., 2020). Sıvı-sıvı, gaz-sıvı ve gaz-katı fazlarının ara yüzeylerinde de meydana gelebilen bu tutunma sırasında, yüzeyde derişimi artan maddeye adsorplanan madde ya da adsorbat, bu tutunmayı gerçekleştiren maddeye ise adsorplayan madde ya da adsorban adı verilmektedir. Yüzey fenomeni olarak sınıflandırılan bu giderim yönteminin çalışma mekanizması, adsorban maddelerin yüzeyinde bulunan yüksek enerjili aktif bölgelerin, adsorbe edilecek maddenin fonksiyonel gruplarıyla etkileşime girerek kararlı bağlar oluşturmasına dayanır (Atasoy, 2024; Acar ve Acar, 2022).

Adsorpsiyon mekanizmasında, etkileşim türüne bağlı olarak fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç tür adsorpsiyon gerçekleşebilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon adsorbatların adsorban tarafından tutulmasında Van der Waals kuvveti gibi zayıf etkileşimler etkili olmakta iken, bu tutulma kimyasal bağlar etkili ise kimyasal adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır (Chai vd., 2021). Bu iki adsorpsiyon türünü yanında iyonik adsorpsiyon olarak tanımlanan zıt yüklü parçacıkların elektrostatik çekim kuvvetler etkisine dayanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arası dipol-dipol ya da benzeri zayıf etkileşimlerle iyonların adsorban yüzeyine

bağlanması sonucu meydana gelen, genellikle çok katmanlı gerçekleşen ve düşük sıcaklıklarda gözlemlenen, tersinir bir süreçtir (Zhang vd., 2016). Düşük enerji gereksinimi ve kolay geri döndürülebilir olması nedeniyle, bu tür adsorpsiyonda sıklıkla negatif adsorpsiyon ya da desorpsiyon olarak adlandırılan; adsorban yüzeyinde tutulan adsorbatların serbest kalıp yeniden çözelti fazına geçmesi durumu yaşanabilmektedir. Ayrıca, fiziksel adsorpsiyonda kullanılan adsorban maddeler, düşük enerjiyle gerçekleşen ters adsorpsiyon süreçleri sayesinde tekrar tekrar kullanılabilir; bu durum hem işlem hem de kaynak sürdürülebilirliği açısından ekonomik avantaj sağlamaktadır. Öte yandan, kimyasal adsorpsiyon; adsorban ile adsorbat arasında karşılıklı elektron alışverişi veya paylaşımına dayalı daha kuvvetli bağların oluştuğu, genellikle tek katmanlı, yüksek sıcaklıkta gerçekleşen ve geri dönüşümü sınırlı olan bir süreçtir (Chai vd., 2021; Vardhan vd., 2019; Vareda vd., 2019). Endüstriyel uygulamalarda aktif karbon kullanılarak su ve hava arıtımı, gaz maskeleri üretimi, petrokimya sektöründe katalizör yüzeylerinde reaksiyonların hızlandırılması, kromatografik ayırma tekniklerinde bileşenlerin ayrılması ve ilaçların hedefli taşınması gibi çeşitli alanlarda adsorpsiyon yönteminden yararlanılmaktadır (Atasoy, 2024; Acar ve Acar, 2022; Desbrières ve Guibal, 2018; Vardhan vd., 2019; Vareda vd., 2019).

Adsorpsiyon süreci; ortamın pH'ı, sıcaklık düzeyi, çözeltinin hacmi, işlem süresi gibi çevresel faktörlerin yanı sıra, adsorban maddenin yüzey alanı, konsantrasyonu, gözenek büyüklüğü ve yapısal özellikleri gibi birçok fiziksel ve kimyasal özelliğe bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir (Atasoy, 2024; Yıldız, 2024). Bu nedenle, süreç verimliliği ve güvenilirliğinin sağlanabilmesi için tüm bu parametrelerin dikkatle kontrol edilmesi gerekmektedir. Adsorpsiyonun gerçekleşeceği ortamın pH değeri, süreç üzerinde belirleyici bir parametre olup, genellikle nötr pH seviyelerinde adsorpsiyon verimi artış göstermektedir. Asidik ya da bazik ortamlarda bulunan yüksek konsantrasyondaki hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonları, adsorban ve adsorbat yüzeylerine bağlanarak adsorpsiyon etkinliğini olumsuz yönde etkileyebilmektedir (Vareda vd., 2019) Genellikle ekzotermik özellik taşıyan adsorpsiyon süreçleri, bazı durumlarda endotermik olarak da gerçekleşebilmektedir. Endotermik karakterdeki adsorpsiyon süreçlerinde sıcaklığın yükselmesi, tutunan madde miktarını artırıcı yönde etki gösterirken; ekzotermik süreçlerde ise sıcaklık artışı, adsorpsiyon kapasitesinde

azalmaya yol açabilmektedir. Temas süresi de önemli bir parametre olup, adsorban yüzeyinde başlangıçta fazla sayıda aktif bölge bulunduğundan adsorpsiyon hızı yüksek olurken, zamanla yüzey doygunluğuna ulaşılması adsorpsiyon hızının ve miktarının azalmasına neden olmaktadır. Adsorpsiyon sürecinin etkinliğini belirleyen temel parametrelerin yanı sıra; çözeltideki iyonik güç, karıştırma hızının şiddeti, kullanılan adsorban miktarı ve ortamda mevcut olan rekabetçi iyonların varlığı da bu sürecin verimliliği üzerinde doğrudan etkili olan önemli faktörler arasında bulunmaktadır (Vardhan vd., 2019; Yıldız, 2024).

Adsorpsiyon sürecinde, parametrelerin yanı sıra ana etkenlerden biri de adsorbat ve adsorbanın özellikleridir; çözeltiden uzaklaştırılmak istenen adsorbatın kimyasal yapısı ve molekül büyüklüğü, adsorpsiyon hızı ve verimi üzerinde önemli rol oynamaktadır. Hidrofobik moleküller adsorban yüzeyinde kolayca tutunabilirken, hidrofilik yapıya sahip adsorbatlar çözeltide kalmayı tercih ederek adsorpsiyon verimini düşürebilmektedir. Literatürde adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan adsorbanlar doğal ve sentetik olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır (Akgül vd., 2019; Pourhakkak vd., 2021; Yıldız, 2024; Zhang vd., 2016). Doğal ya da sentetik adsorbanlar, fonksiyonel gruplar içermesi, geniş yüzey alanına sahip olması, geri kazanılabilir, çevre dostu, düşük maliyetli, kolay erişilebilir ve toksik olmayan malzemelerden seçilmekte veya üretilmektedir. Doğal adsorbanlar ise düşük maliyetleri, biyobozunur olup çevre dostu olmaları ve ön işlem gerektirmeden üretilebilmeleri nedeniyle tercih edilmekte olup; zeolit, kil ve perlit gibi inorganik malzemeler ile algler, bakteriler, mantarlar gibi mikroorganizmalar; kitosan, selüloz, ağaç kabukları, tarımsal atıklar ve hayvan atıkları gibi organik materyaller olarak iki ana grupta incelenmektedir (da Silva vd., 2018; Pourhakkak vd., 2021; Srivastava vd., 2016; Vaghetti vd., 2009). Öte yandan, aktif karbon ve çeşitli metal oksitler gibi sentetik adsorbanlar yüksek maliyetleri, üretim zorlukları ve potansiyel toksisiteleri nedeniyle genellikle tercih edilmemekle birlikte, doğal adsorbanların her durumda uygulanabilir olmaması ve sentetik adsorbanların istenilen özelliklere göre tasarlanabilmesi sebebiyle halen kullanılmaktadır. Ayrıca, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip mikroorganizmalar da biyosorbentler olarak doğal adsorbanlar altında özel bir kategori olarak değerlendirilmektedir. Adsorbat malzemelerin adsorpsiyon sürecine etkisi gibi, adsorban malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri de adsorpsiyonun verimliliğini ve hızını belirleyici şekilde etkiler;

fiziksel olarak geniş yüzey alanı, küçük tanecik boyutu ve uygun gözenek yapısı adsorpsiyon kapasitesini artırırken, kimyasal özellikler adsorban yüzeyindeki fonksiyonel grupların türü ve dağılımı ile yüzeyin pH değerlerinin adsorbatın bağlanmasını düzenlemede önemli rol oynadığı görülmektedir (Akgül vd., 2019; Desbrières ve Guibal, 2018; Chai vd., 2021; Zhang vd., 2016).

5.1.3.2 Adsorpsiyonun İzotermleri

Adsorpsiyon işleminin verimliliği, başarısı, maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve kullanılan adsorbanın performansı; laboratuvar ortamında gerçekleştirilen çeşitli deneylerden elde edilen veriler üzerinden değerlendirilebilmektedir. Adsorban ile adsorplanan madde arasındaki etkileşimin niteliğini, kullanılan adsorbanın giderim açısından etkinliğini belirlemek amacıyla başvurulan en temel yöntemlerden biri, denge verilerinin analizidir (Chen, 2015). Bu verilerin modellenmesi ve yapılan matematiksel çözümler, adsorban-adsorbat sistemlerinin doğru analizi ve uygun tasarımı açısından kritik öneme sahiptir. Adsorpsiyon sürecinde, giderim işlemi; adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ile çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında denge sağlanıncaya ve adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit oluncaya kadar devam etmektedir (Chen, 2015). Bu dinamik dengeye ulaşma sürecinde elde edilen veriler, tekli ve çoklu sistemlerde adsorpsiyon modellemeleri için temel oluşturmaktadır. Literatürde uzun yıllardır yapılan araştırmalar, deneysel verileri analiz etmek ve adsorpsiyon dengesini tanımlamak amacıyla çeşitli ampirik izoterm modellerinin kullanılabileceğini göstermiştir (Musah vd., 2022; Wang ve Guo; 2020). Bu veriler; kullanılan adsorbanın türü, adsorpsiyon ortamının fiziksel özellikleri, iyonik yük ve etkileşim süresi gibi birçok faktörden etkilenmekte, dolayısıyla tercih edilen izoterm modelleri de değişebilmektedir. En yaygın kullanılan izoterm modelleri arasında Freundlich, Langmuir, Dubinin–Radushkevich, Redlich-Peterson, Harkins-Jura ve Temkin izotermleri yer almaktadır (Chen, 2015; Musah vd., 2022; Wang ve Guo; 2020).

Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli (Denklem 5.1), adsorpsiyonun homojen bir yüzeyde tek katmanlı olarak gerçekleştiğini ve tüm adsorpsiyon noktalarının eşit enerjili olduğunu varsayan en eski ve en yaygın kullanılan modellerden biridir. Bu modele göre, adsorban yüzeyinde her bir aktif bölge yalnızca bir adsorbat molekülü ile etkileşime girebilir ve bu etkileşimler birbirinden bağımsızdır. Langmuir modeli, adsorpsiyon yüzeyinde yatay etkileşimlerin ihmal edilebilir düzeyde

olduğunu varsayarak, gerçek sistemleri tam olarak yansıtmasa da birçok sistemin analizinde kullanılabilmekte ve modifiye edilmiş versiyonlarıyla da günümüzde araştırmalara konu olmaktadır. Bu model ile maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve Langmuir sabiti (K_L) hesaplanabilmektedir (Chen, 2015; Kanagalakshmi vd., 2024; Mukkanti ve Tembhurkar, 2021). Modelde kullanılan temel parametreler aşağıdaki şekilde tanımlanır:

- q_e, adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan ağır metal iyonu miktarını (mg/g),
- q_{max}, adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),
- C_e; dengedeki çözelti içerisindeki ağır metal iyon konsantrasyonunu (mg/L),
- K_L, adsorban yüzeyindeki bağlanma bölgelerine ilişkin Langmuir sabitini

Langmuir izoterminin temel özelliklerini açıklamak amacıyla ayrılma faktörü (R_L) (Denklem 5.2) kullanılır. Bu faktör, adsorpsiyon işleminin uygunluğunu belirlemede önemli bir göstergedir. R_L değeri:

- $0<R_L<1$ aralığında ise adsorpsiyon işlemi uygun,
- $R_L>=1$ ise adsorpsiyon lineer,
- $R_L>>1$ ise adsorpsiyon uygun olmayan,
- $R_L>=0$ ise adsorpsiyon geri dönüşümsüz olarak değerlendirilir.

Dolayısıyla R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması, adsorpsiyonun uygun ve etkin bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Wang ve Guo, 2020).

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1+K_L C_e} \times V \tag{5.1}$$

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_e} \tag{5.2}$$

Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli (Denklem 5.3), adsorpsiyonun heterojen yüzey yapısına sahip adsorbanlarla çok katmanlı bir şekilde olduğunu ve özellikle düşük konsantrasyonda yapılan süreçlerde isabetli sonuçlar verebilen adsorpsiyon mekanizmasını tespit etmek için oluşturulmuş ilk modeldir (Chen, 2015; Musah vd., 2020). Denklem 5.3 ile ifade edilen modelde:

- K_L , adsorpsiyon kapasitesiyle ilişkili sabiti,
- n, adsorpsiyon şiddetini ölçmede kullanılan katsayıyı temsil eder.
- n <1 olması kimyasal adsorpsiyon mekanizmasına, 1< n <10 aralığında olması ise fiziksel adsorpsiyona işaret etmektedir.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \tag{5.3}$$

Temkin adsorpsiyon izoterm modeli (Denklem 5.4), adsorban ile adsorplanan madde arasındaki etkileşimlerin etkilerini göz önünde bulunduran bir yaklaşımdır. Bu model, adsorpsiyon yüzeyinde örtü arttıkça adsorpsiyon ısısının doğrusal olarak azaldığını kabul ederek hem sıvı hem de gaz fazlarındaki adsorpsiyon işlemlerinde uygulanabilmektedir. Özellikle orta düzey iyon konsantrasyonlarında geçerli olan Temkin modeli, çok yüksek veya çok düşük konsantrasyonlarda ise sınırlı kalmaktadır. Bu özelliği ile Langmuir ve Freundlich gibi klasik izoterm modellerinden ayrılarak, adsorban ve adsorbat arasındaki enerji değişkenliğini dikkate alarak daha gerçekçi bir yaklaşım sağlamaktadır (Azizian ve Eris, 2021; Chen, 2015; da Silva; 2018; Vaghetti vd., 2009).

- B_T, adsorpsiyon ısısını (J/mol),
- A_T, denge bağlanma sabiti katsayısını (L/g),
- B_T, Temkin sabitini (Denklem 5) göstermektedir.

$$q_e = B_T ln A_T + B_T ln C_e \tag{5.4}$$

$$B_T = \frac{RT}{b_T} \tag{5.5}$$

Dubinin–Radushkevich (D–R) adsorpsiyon izoterm modeli (Denklem 5.6), fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon ayrımı yapmaksızın adsorpsiyon süreçlerinin serbest enerjisini hesaplamaya ve özellikle gözenekli adsorbanların adsorpsiyon davranışlarını anlamaya olanak tanıyan bir yöntemdir. Model, adsorpsiyonun enerji dağılımı ve potansiyel farklarına dayanarak ortalama adsorpsiyon enerjisini belirlemektedir. Bu enerji değeri üzerinden adsorpsiyonun kimyasal veya fiziksel olduğunu ayırt etmek mümkün olmaktadır. Ayrıca D–R izotermi, adsorpsiyonun sadece yüzey alanına değil, aynı zamanda adsorbanın gözenek yapısına da bağlı olduğunu vurgulamaktadır (Azizian ve Eris, 2021; Chen, 2015; İşgören, 2024).

- β, D–R modelinin sabiti (mol²/J²)
- ε, Polanyi potansiyeli (J/mol)
- C_e, denge çözeltisi konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)
- T, mutlak sıcaklık (K)

$$q_e = q_m + \exp(-\beta\varepsilon^2) \quad (5.6)$$

$$\varepsilon = RT\ \ln(1 + \frac{1}{C_e}) \quad (5.7)$$

Redlich-Peterson adsorpsiyon izoterm modeli (Denklem 5.8), Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin özelliklerini birleştiren hem homojen hem de heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyon süreçlerini tanımlayabilen hibrit bir modeldir. Katman sayısına bağlı olmaksızın uygulanabilmesi sebebiyle, tek katmanlı sistemler için uygun olmayan durumlarda da kullanılabilmektedir (Azizian ve Eris, 2021; Zhang vd., 2016).

- K_R , Redlich-Peterson sabiti (L/g),
- a_R , Redlich-Peterson sabiti (L^\ β / g)
- β, Modelin ampirik parametresi, 0<β<1; β=1 olursa model, Langmuir izotermine indirgenmekte; β=0 olursa model, Freundlich izotermine yakınmaktadır.

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^{\beta}} \quad (5.8)$$

Harkins-Jura adsorpsiyon izoterm modeli (Denklem 5.9), çok tabakalı ve heterojen yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyonları anlatmaya çalışan geliştirilmiş bir yöntemdir. Bu model, adsorban yüzeyindeki porozitenin değişkenliğini ve yüzey heterojenliğini dikkate alarak, adsorpsiyonun farklı enerji seviyelerinde meydana geldiğini varsaymaktadır. Özellikle gözenekli ve heterojen yüzeylere sahip adsorbanlarda deneysel verilerin analizinde kullanılır ve adsorbanın porozite yapısı ile yüzey alanı hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır (Azizian ve Eris, 2021; Olafadehan vd., 2020).

- A_H ve B_H; Harkins-Jura izotermine özgü sabitlerdir.

$$q_e = \sqrt{\frac{A_H}{LogC_e + B_H}} \quad (5.9)$$

Sonuç olarak, adsorpsiyonun doğasının doğru şekilde anlaşılması ve değerlendirilmesi için uygun izoterm modelinin seçimi büyük önem taşımaktadır. Bu sayede endüstriyel uygulamalara yönelik etkin tasarımlar gerçekleştirilebilmekte, geliştirilen yeni adsorban sistemlerinin performansları daha güvenilir şekilde analiz edilebilmektedir (Olafadehan vd., 2020). Ayrıca, doğrusal ve doğrusal olmayan modelleme yaklaşımlarının birlikte kullanılması, adsorpsiyon süreçlerinin mekanizmalarının daha kapsamlı ve derinlemesine incelenmesine olanak tanımaktadır. Böylece hem teori hem de pratik uygulamalarda daha sağlam ve optimize çözümler ortaya konabilmektedir.

5.1.3.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimin zamanla nasıl değiştiğini inceleyerek; adsorpsiyon hızını, dengeye ulaşma süresini ve bu süreçte etkili olan mekanizmaları anlamaya yönelik önemli bir disiplindir. Elde edilen kinetik veriler, izoterm modellerinin kullanımında olduğu gibi, adsorpsiyon arıtma sistemlerinin tasarımı ve optimizasyonu açısından temel bir rol oynamaktadır. Adsorpsiyon mekanizmasının; yüzey adsorpsiyonu, film difüzyonu, partikül içi difüzyon ve kimyasal reaksiyon adımları tarafından mı kontrol edildiğinin belirlenmesinde çeşitli kinetik modellerden yararlanılmaktadır. Bu modeller arasında pseudo birinci derece, pseudo ikinci derece, intrapartiküler difüzyon ve Elovich modelleri öne çıkmaktadır. Söz konusu kinetik modeller yardımıyla, adsorpsiyon sürecinde hız kontrolünü sağlayan adımların belirlenmesi mümkün olmakta; ayrıca adsorbanın verimliliği, kapasitesi, işlem süresi ve yeniden kullanım potansiyeli gibi önemli performans kriterleri de değerlendirilebilmektedir (Azizian ve Eris, 2021; Kanagalakshmi vd; 2024; Musah vd., 2022; Wang ve Guo; 2020).

Pseudo birinci dereceden kinetik modeli (Denklem 5.10), Lagergren tarafından geliştirilmiş olup adsorpsiyonun zamanla adsorban yüzeyine fiziksel olarak bağlanma sürecinin gerçekleştiğini varsayan en yaygın kullanılan kinetik yöntemlerden biridir. Adsorpsiyon hızının adsorpsiyon kapasitesine dayalı olarak değerlendiren bu model özellikle düşük konsantrasyonlarda yüzey etkileşimlerinin

baskı olduğu sistemlerde kullanılmaktadır (Azizian ve Eris, 2021; Kanagalakshmi vd; 2024; Musah vd., 2022; Wang ve Guo; 2020).

- q_e, Denge anındaki adsorplanmış madde miktarı (mg/g)
- q_t, herhangi bir zamanda adsorplanmış madde miktarı (mg/g)
- k_1, pseudo birinci derece hız sabiti (1/dk)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{5.10}$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{5.11}$$

Bu modelin deneysel verilerden elde edilen $\ln(q_e - q_t)$ ile zaman (t) grafiğinde doğrusal bir yapı göstermelidir. Bu doğrusal ilişki, adsorpsiyon sürecinin kinetik davranışını anlamada önemli bir gösterge olarak değerlendirilmektedir.

Pseudo ikinci dereceden kinetik modeli (Denklem 5.12), adsorpsiyonun bağlanma süreci genellikle iyon değişimi, kompleksleşme gibi kimyasal mekanizmalarla gerçekleştiğini varsayan bir modeldir. Bu model, adsorpsiyon hızının adsorban derişiminden bağımsız olduğunu, bunun yerine adsorpsiyonun yalnızca katı fazdaki kapasite ve süre parametrelerine bağlı olduğunu öne sürmektedir. Pseudo ikinci derece kinetik modeli, çoğu durumda deneysel verilere pseudo birinci dereceden modele kıyasla daha iyi uyum göstermektedir. Bu nedenle, özellikle kimyasal adsorpsiyon mekanizmalarının hâkim olduğu sistemlerde tercih edilen bir yaklaşımdır (Azizian ve Eris, 2021; Wang ve Guo; 2020).

- k_2, pseudo ikinci derece hız sabiti (g/mg·dk)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \tag{5.12}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e{}^2} + \frac{t}{q_e} \tag{5.13}$$

Bu modelin deneysel verilerden elde edilen $\frac{t}{q_t}$ ile zaman (t) grafiğinde doğrusal bir yapı göstermelidir. Bu doğrusal ilişki, adsorpsiyon sürecinin kinetik davranışını anlamada önemli bir gösterge olarak değerlendirilmektedir.

İntrapartiküler difüzyon (Weber-Morris) kinetik modeli (Denklem 5.14), adsorpsiyon sürecinde adsorbatın adsorban partikülü içerisine difüzyonunu açıklamak için kullanılan bir modeldir. Bu model, difüzyonun adsorpsiyon üzerindeki etkisini değerlendirerek, adsorpsiyon hızını sınırlayan adımlardan

birinin partikül içi difüzyon olup olmadığını belirlemeye olanak sağlamaktadır (Kanagalakshmi vd; 2024; Musah vd., 2022).

- k_{id}, intrapartiküler difüzyon hızı sabiti (mg/g·dk$^{0.5}$)
- A, sınır tabaka kalınlığını temsil eden sabit (mg/g)

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + A \tag{5.14}$$

Bu modelin deneysel verilerden elde edilen q_t ile zaman ($t^{0.5}$) grafiğinde doğrusal bir yapı göstermelidir. Bu doğrusal ilişki, intrapartiküler (partikül içi) difüzyonun adsorpsiyon sürecinde etkili olduğunu göstermektedir. Elde edilen doğru eğer doğrusal yapıda ve orijinden geçiyorsa, sistemin tek aşamalı intrapartiküler difüzyonla sınırlı olduğu değerlendirilir; ancak doğru orijinden geçmiyor ya da grafikte birden fazla doğrusal bölge gözlemleniyorsa, bu durum sistemde birden fazla dirençin bulunduğunu veya adsorpsiyonun çok aşamalı bir mekanizma ile gerçekleştiğini göstermektedir (Kanagalakshmi vd; 2024; Musah vd., 2022).

Elovich kinetik modeli (Denklem 5.15), heterojen yüzeylerde meydana gelen kimyasal adsorpsiyon süreçlerini açıklamak amacıyla geliştirilmiş bir modeldir. Bu modele göre, zamanla yüzeydeki aktif bölgelerin adsorpsiyon yoluyla dolması, adsorpsiyon hızını olumsuz yönde etkiler. Model, özellikle adsorban yüzeyinde enerji seviyelerinin farklı olduğu durumlarda, adsorpsiyon hızının azalmasını açıklamak için kullanılmaktadır (Mukkanti ve Tembhurkar, 2021; Olafadehan vd., 2020).

- α, başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g·dk)
- β; aktivasyon enerjisi ve yüzey kapsamına bağlı sabit (g/mg)

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \tag{5.15}$$

Bu modelin deneysel verilerden elde edilen q_t ile zaman ($\ln t$) grafiğinde doğrusal bir yapı göstermelidir. Bu doğrusal ilişki, adsorpsiyon büyük ihtimalle kimyasal ve heterojen bir yüzeyde gerçekleşmekte olduğunu göstermektedir.

5.1.3.4 Kitosanın Ağır Metal Gideriminde Kullanımı

Doğal kökenli biyopolimerlerden biri olan ve kitinden türetilen kitosan; biyouyumluluğu, biyobozunurluğu, reaktif fonksiyonel gruplar içermesi, toksik

olmaması ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi gibi özellikleri sayesinde, sudaki ağır metallerin giderimi amacıyla araştırılan potansiyel biyosorbanlardan biri olarak öne çıkmaktadır. Kitosanın yapısında bulunan reaktif fonksiyonel gruplar, metal iyonlarıyla kompleks oluşturma, elektrostatik çekim ve Van der Waals etkileşimleri gibi mekanizmalar yoluyla ağır metal adsorpsiyonunda etkin bir rol oynamaktadır (Hsu vd., 2024). Bunun yanı sıra kitosanın yüzey özellikleri, pH, sıcaklık, temas süresi ve başlangıç metal konsantrasyonu gibi parametrelere bağlı olarak değişiklik göstermekte ve adsorpsiyon verimini doğrudan etkilemektedir. Kitosanın ağır metal giderimindeki etkinliği, yapısında bulunan amino ($-NH_2$) ve hidroksil (-OH) gruplarının özellikle Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} ve Cr^{6+} gibi toksik metal iyonlarını yakalayarak çözeltiden uzaklaştırmasıyla doğrudan ilişkili olan adsorpsiyon kapasitesine bağlıdır. Kitosanın adsorban olarak kullanıldığı sistemlerde, metal iyonlarının türü ve çözeltinin kimyasal özelliklerine bağlı olarak iyon değişimi, kompleksleşme ya da yüzey adsorpsiyonu gibi mekanizmalar etkili olabilmektedir (Liu vd., 2013; Saheed vd., 2021). Bu yönüyle kitosan, hem tek bileşenli hem de çok bileşenli çözeltilerdeki ağır metallerin gideriminde etkili bir adsorban olarak değerlendirilmektedir. Ancak, düşük mekanik stabilite, çözünürlük problemleri ve asidik ortamlarda çözünme eğilimi gibi bazı sınırlayıcı özellikleri nedeniyle kitosanın doğrudan kullanımı yerine, çeşitli modifikasyonlar yoluyla özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmektedir. Kitosanın fizikokimyasal özelliklerini iyileştirmek ve belirli metal iyonlarına karşı seçiciliğini artırmak amacıyla çeşitli modifikasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Bu kapsamda; kimyasal çapraz bağlama ile yapısal kararlılığı artırmak, yüzey fonksiyonelleştirme yoluyla aktif adsorpsiyon bölgeleri oluşturmak, metal oksitlerle kompozitler geliştirmek ve ayrıca grafen, karbon nanotüpler veya zeolit gibi destekleyici malzemelerle birleştirmek gibi stratejiler yaygın olarak uygulanmaktadır. Bu tür modifikasyonlar sayesinde kitosanın yüzey alanı, adsorpsiyon kapasitesi, termal ve kimyasal dayanımı gibi özellikleri önemli ölçüde iyileştirilmektedir (Khajavian vd., 2024; Liu vd., 2013; Majiya vd., 2023; Nayak vd., 2025; Saheed vd., 2021; Salehi vd., 2016).

Kitosanın ağır metal iyonlarına karşı gösterdiği yüksek adsorpsiyon kapasitesine ek olarak, katyonik yapısı sayesinde atıksu arıtımında koagülasyon ve flokülasyon süreçlerinde de etkili bir bileşen olarak değerlendirildiği görülmektedir. Düşük dozlarda bile yüksek verim sağlama kapasitesiyle, geleneksel inorganik

koagülantlara kıyasla daha çevreci ve sürdürülebilir bir alternatif sunmaktadır. Asidik ortamda protonlanmış amino grupları sayesinde, kitosan negatif yüklü kolloidal kirleticilerle kuvvetli elektrostatik bağlar oluşturarak koagülasyon ve flokülasyon işlemlerini etkin bir şekilde kolaylaştırmaktadır. Tekstil, kağıt ve karton gibi endüstriyel atıksularda bulunan boyalar, ağır metaller ve organik kirleticilerin gideriminde başarılı sonuçlar vermektedir. Yapılan çalışmalar, uygun kitosan dozajlarıyla bulanıklık, renk ve kimyasal oksijen ihtiyacı gibi önemli kirlilik parametrelerinin etkin bir şekilde düşürülebileceğini göstermektedir (Desbrieres ve Guibal, 2018; Iber vd., 2021; Nechita, 2017).

Kitosanın ağır metal gideriminde adsorban olarak etkinliğini ortaya koyan çok sayıda çalışma literatürde yer almaktadır. Farklı modifikasyonlar uygulanarak kitosanın adsorpsiyon kapasitesi önemli ölçüde artırılmış ve belirli metal iyonlarına karşı seçiciliği geliştirilmiştir. Aşağıda, çeşitli kitosan formlarının ağır metaller üzerindeki adsorpsiyon kapasitelerine ilişkin bazı örnekler tablo 5.1 ‘de sunulmuştur.

Tablo 5. 1 Kitosan ve türevlerinin ağır metal adsorpsiyon performansları

Kitosan Formu	Hedef Metal İyonu	İzoterm Modeli	Kinetik Model	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Kaynakça
Karides kabuğu – ham ve modifiye kitosan karşılaştırması	Cd(II), Cu(II), As(V)/As(III)	Redlich–Peterson	Pseudo 2. derece	Cd: 150.1, Cu: 120.3, As: 89.4	Nayak vd., 2025
Manyetik kitosan/grafen	Pb(II), Cd(II), Hg	Langmuir, Freundlich, Temkin	Pseudo 1. & 2. derece	Pb: 140.2, Cd: 98.6	Brião vd., 2020
Kitosan bazlı grafen ve selüloz destekli kompozit yapılar	Cu(II), Cd(II), Fe(III)	Langmuir, Freundlich	Pseudo 2. derece	Cu: 115.65, Cd: 35, Fe: 78.13	Saheed vd., 2021
Kil–kitosan kompozit	Ni(II), Cd(II)	Langmuir, Freundlich	Pseudo 2. derece	Ni: 112.6, Cd: 97.3	Et-Tanteny vd., 2025
ZnO modifiyeli boncuk ve toz form kitosan	Pb(II)	Freundlich	Pseudo 2. derece	Pb: >92% verim	Ngamsurach vd., 2022
Modifiye edilmiş kitosan kompoziti	Pb(II)	Langmuir	Pseudo 2. derece	Pb(II): 170	Rostami ve Khodaei, 2024
PVA/kitosan nanofiber membran	Pb(II), Cd(II)	Langmuir, Freundlich	Pseudo 2. derece	Pb: 123.4, Cd: 88.9	Karim vd., 2019
Karboksimetil selüloz modifiyeli kitosan membranı	As(III), Cr(III)	Freundlich	Pseudo 2. derece	As: 234.78, Cr: 230.12	Khajavian vd., 2024

6
MATERYALLER VE YÖNTEMLER

Bu tez çalışmasında, deney süreci temel olarak iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, hammadde olarak kabul edilen ıstakoz ve karides kabuklarından kitosan elde edilmiş olup, ikinci aşamada ise, atıklardan elde edilen kitosanın alüminyum (Al), kurşun (Pb), nikel (Ni) ve kadmiyum (Cd) gibi ağır metallerin adsorpsiyonunda kullanımı ve bu süreçte oluşan izoterm ile kinetik davranışları incelenmiştir.

6.1 Kitosan Üretimi

6.1.1 Malzeme Hazırlığı ve Deneysel Ekipmanlar

Türkiye menşeli karidesler ile Malezya menşeli ıstakoz numuneleri, Şubat 2022'de İstanbul'daki bir deniz ürünleri restoranından atık olarak temin edilmiştir. Temin edilen bu atık karides ve ıstakozlar, tazeliklerinin korunması amacıyla -18 °C'de (1050T model; Arçelik, Eskişehir, Türkiye) buzdolabında muhafaza edilmiştir. Deney öncesinde numuneler oda sıcaklığına getirilmiş, ardından kabuklar et ve zar yapılarından titizlikle ayrılarak, pens ve spatula yardımıyla üzerlerinde kalan tüm kalıntılar dikkatlice temizlenmiştir. Temizlik işleminin tamamlandığından emin olmak için, numuneler öncelikle şebeke suyu ile yıkanmış, ardından saf su ile tekrar yıkanmıştır. Bu yıkama işlemi, kullanılan saf suyun numunelerin üzerindeki kir ve diğer partiküllerden dolayı bulanıklaşmasından, tekrar berrak hale gelene kadar tekrarlanarak, kabukların temizliği tam anlamıyla sağlanmıştır. Kabukların temizlenmesinin ardından KH-45 model sıcak hava fırınında (Kenton, Guangzhou, Çin) 60 °C'de 4 saat boyunca fırında kurutulmuştur. Bu kurutma işlemi, numunelerin yapısal bütünlüğünü koruyarak sonraki analizlere uygun hale getirilmesini sağlamıştır. Şekil 6.1'de, temizleme ve kurutma işlemleri öncesi ıstakoz ve karides numuneleri; Şekil 6.2'de ise temizlenmiş ve kurutulmuş kabuklar sırasıyla ıstakoz ve karides için gösterilmiştir.



Şekil 6. 1 Atık olarak temin edilen ön işlemsiz ıstakoz ve karides numuneleri a. ıstakoz b. karides



1

Şekil 6. 2 Et ve membranlarından ayrılan ve ardından parçalanan a. ıstakoz b. karides numuneleri

Kurutulan kabuklar, GRT-10BL model çok amaçlı öğütücü kullanılarak istenilen elek boyutlarına ulaşana kadar öğütülmüştür. Öğütme işleminin ardından, paslanmaz çelik elekler yardımıyla ıstakoz ve karides kabukları +18 mesh boyutuna göre sınıflandırılmıştır (Şekil 6.3). Bu sınıflandırma, numunelerin homojen yapıya sahip olması ve analizlerde tutarlılığın sağlanması açısından önem taşımaktadır.

Istakoz ve karides kabukları işleme hazırlanmadan önce, protein, mineral, renk pigmentleri ve tuzların giderilmesi amacıyla sırasıyla deproteinize ve demineralize edilerek kitine dönüştürülmüştür. Kitin yapısındaki asetilamino grupları (–NH–CH3–(C=O)) deasetilasyon işlemi ile amino gruplarına çevrilerek kitosan elde edilmiştir.



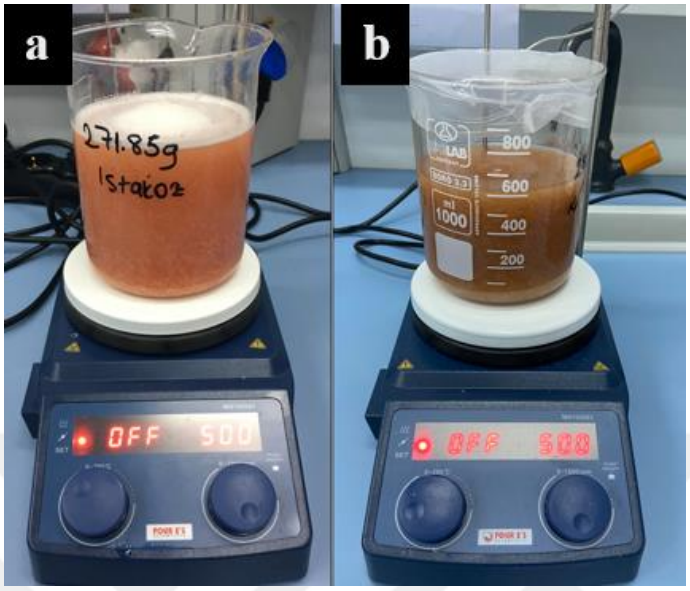
Şekil 6. 3 Kurutulmuş deniz kabulü atıklarının öğütülmesi, a. ıstakoz b. karides

Bu işlemlerde kullanılan kimyasallar, Merck Chemicals (Kimyalab, İstanbul, Türkiye) firması kaynaklı analiz kalitesinde %37'lik hidroklorik asit (HCl, EMSURE® ACS, ISO, Reag. Ph Eur) ile sodyum hidroksit (Tekkim, Bursa, Türkiye) olup, demineralizasyon aşamasında 1 M HCl çözeltisi hazırlanırken 1 litrelik balona 250 mL distile su alınmış, üzerine 83 mL %37'lik HCl eklenerek hacim distile su ile tamamlanmıştır. Deproteinize aşamasında kullanılan 1 M NaOH çözeltisi ise 40 g NaOH peletinin 250 mL distile suda çözülüp 1 litrelik balona aktarılması ve distile su ile tamamlanmasıyla hazırlanmıştır. Deasetilasyon için kullanılan %50 NaOH çözeltisi, 100 g NaOH peletinin 250 mL distile suda çözülmesiyle başlanmakta, çözeltinin sıcaklığı oda sıcaklığına yaklaştığında eklenen ilave 100 g NaOH ile işlem, toplamda 500 g NaOH eklenene kadar devam etmektedir. Aşırı ısınmayı önlemek amacıyla balon soğuk su banyosuna konabilmekte ve işlem tamamlandıktan sonra hacim 1 litreye distile su ile tamamlanmaktadır. Deproteinizasyon ve deasetilasyon aşamalarında kullanılan çözelti hazırlanması sırasında buhar çıkışı olacağından balonun kapağı kapatılmamalı, ayrıca maske ve gözlük kullanılarak güvenlik önlemleri alınmalıdır.

6.1.2 Demineralizasyon Aşaması

Öğütülmüş kabuklar, minerallerin uzaklaştırılması amacıyla 500 rpm'de manyetik karıştırıcı (model MI0102003; Four E's, Beltsville, USA), 1:15 (kütle/hacim) oranında 1 M hidroklorik asit (HCl) çözeltisi kullanılarak demineralize edilmiştir (Şekil 6.4). Karıştırma işlemi oda sıcaklığında başlatılmış olup, kabukların çözelti ile teması sırasında minerallerin çözünmesine bağlı olarak köpürme meydana gelmiştir. Bu köpüğün giderilmesi için çözelti periyodik olarak eklenmiş ve

köpüğün tamamen kaybolması yaklaşık 30 dakika sürmüştür. Ardından manyetik karıştırıcının sıcaklığı 40 °C'ye yükseltilerek karıştırma işlemi 1 saat boyunca devam ettirilmiştir.

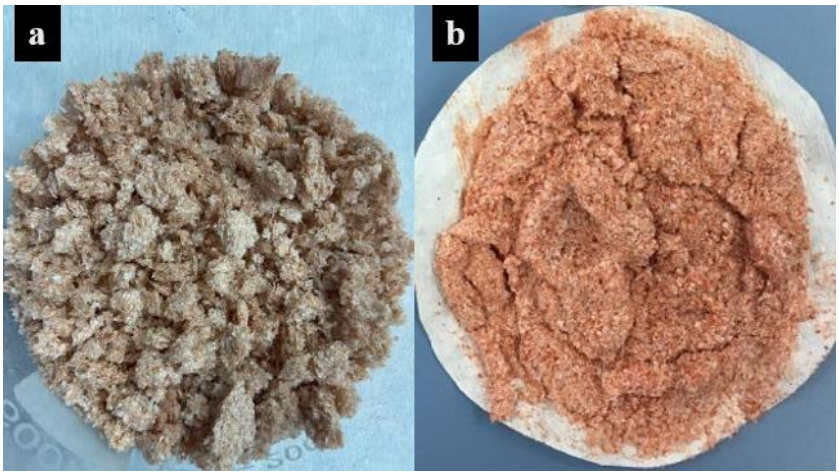


Şekil 6. 4 Demineralizasyon aşamasında a. ıstakoz ve b. karides kabukları

Karıştırma sonrasında, kaba filtre kağıtları yardımıyla vakum altında süzme işlemi gerçekleştirilmiş ve süzme esnasında pH seviyesi ölçülerek süzüntü pH'sı en az 1 litre distile su ile nötralize edilinceye kadar yıkama işlemi sürdürülmüştür (Şekil 6.5). Asit çözeltisinden arındırılan demineralize kabuklar, 40 °C'de etüvde 4 saat boyunca kurutulmuş ve ardından tartılarak mineral kaybı miktarı hesaplanmıştır (Şekil 7.6).



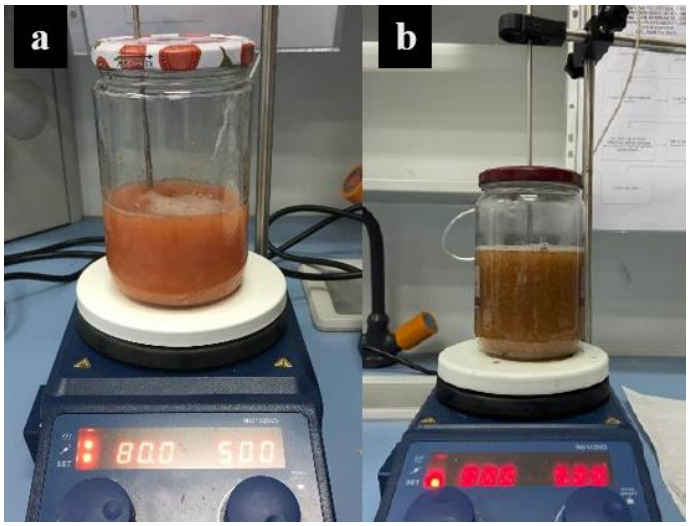
Şekil 6. 5 Demineralizasyon aşamasında sonra vakum ile süzme aşaması



Şekil 6. 6 Demineralizasyon sonrası kurutulmuş a. karides ve b. ıstakoz kabukları

6.1.3 Deproteinizasyon Aşaması

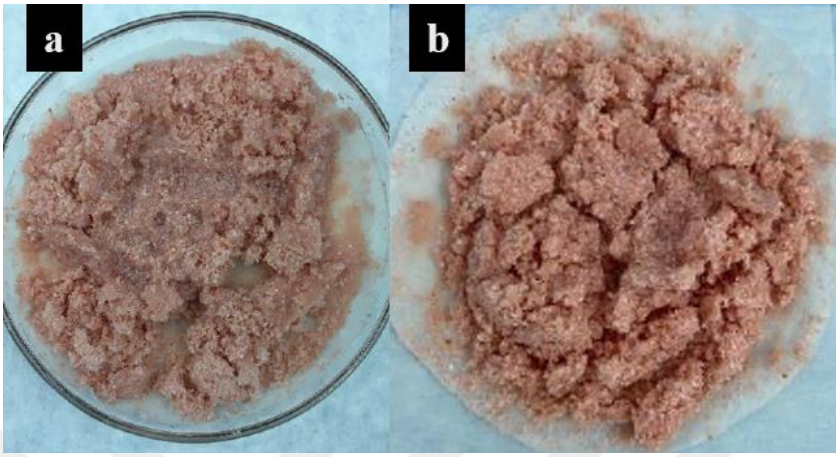
Proteinlerin, renk pigmentlerinin ve diğer organik maddelerin uzaklaştırılması amacıyla deproteinasyon aşaması gerçekleştirilmiştir. Demineralizasyon işlemi sonra kurutulan kabuklar, 1:20 (kütle/hacim) oranında 1 M NaOH çözeltisi ile deproteinizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem manyetik karıştırıcı üzerinde 80°C ve 500 rpm'de 2 saat süre ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.7). Buharlaşmaya bağlı kütle kaybını önlemek için temiz bir kavanoz kullanılarak kapalı bir sistem kurulmuştur.



Şekil 6. 7 Deproteinizasyon aşamasında sırasıyla a. ıstakoz ve b. karides kabukları

İşlem sonunda proteini giderilmiş numunelerden, NaOH çözeltisinin tamamen arındırılması amacıyla yıkama suyu berraklaşana ve pH seviyesi saf su ile eşitlenene kadar yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.8). Yıkama sonrasında proteini giderilmiş numuneler vakum altında süzülmüş ve 40 °C'de ayarlanmış

etüvde 4 saat boyunca kurutulmuştur. Filtrasyon işlemi sırasında eş zamanlı olarak saf su eklenmiş ve pH ölçümleri yapılmıştır. Bu aşamanın tamamlanmasının ardından kabuklarda yalnızca kitin yapısının kaldığı kabul edilmektedir. Kurutma işleminin ardından numuneler tartılarak protein kaybı miktarı hesaplanmıştır.

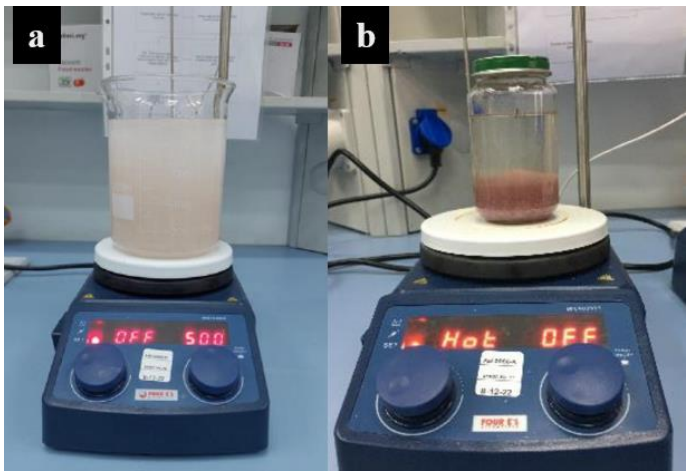


Şekil 6. 8 Deproteinizasyon ve vakum ile süzülme işlemi sonrası a. karides ve b. ıstakoz kabukları (kitin)

6.1.4 Deasetilasyon Aşaması

Deasetilasyon aşaması, kitindeki asetil grubunun uzaklaştırılmasıyla kitinin kitosana dönüştürülmesi işlemidir. Bu aşamada, kurutulmuş kitin kitosana dönüştürülmesi amacıyla 80 °C'de ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda, 1:10 (kütle/hacim) oranında %40 NaOH çözeltisi ile iki saat süreyle deasetile edilmiştir (Şekil 6.9). İşlem sonunda, deasetile edilmiş kitin numunelerinden NaOH çözeltisini arındırmak için yıkama suyunun pH seviyesi saf su ile eşitlenene kadar yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yıkama sonrası kitosan numuneleri vakum altında süzülmüş ve 40 °C'ye ayarlanmış etüvde 4 saat boyunca kurutulmuştur. Deasetilasyon işleminin tamamlanmasının ardından, vakum altında süzme ve kurutma işlemleri sonucunda kitosan numuneleri elde edilmiştir. İşlem öncesi ve sonrası alınan ağırlıklar kullanılarak hesaplanmıştır. İşlem sonunda, deasetile edilmiş kitin numunelerinden NaOH çözeltisini uzaklaştırmak için yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Numuneler, pH değeri saf su ile eşitlenene kadar çoklu yıkama döngülerine tabi tutulmuş ve ardından vakum altında süzülerek, 40 °C'de etüvde 4 saat boyunca kurutulmuştur. Elde edilen kurutulmuş numuneler, karides ve ıstakoz kaynaklı kitosan örnekleri olarak sınıflandırılmış ve daha sonra karakterizasyon ve

adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere cam şişelerde kuru ve karanlık bir ortamda muhafaza edilmiştir.



Şekil 6. 9 Deasetilasyon aşamasında sırasıyla a. karides ve b. ıstakoz kitinleri

6.1.5 Verim Hesaplamaları

Kitinden kitosan ekstraksiyonu sürecinde demineralizasyon, deproteinizasyon ve deasetilasyon aşamalarında madde verim oranları, işlem öncesi ve sonrası olarak numunelerin kuru ağırlıklarının ölçülmesiyle belirlenmiştir. Başlangıç ve işlem sonrası tartılan numunelerin kuru ağırlıkları kullanılarak, işlem sırasında meydana gelen ağırlık kaybı ve buna bağlı verim oranları hesaplanmıştır. Verim hesaplaması aşağıdaki 6.1, 6.2 ve 6.3 numaralı formüller kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

$$Demineralizasyon\ Verimi(\%) = \frac{Kurutulmuş\ demineralize\ kabuk\ ağırlığı\ \ (g)}{Kurutulmuş\ \ kabuk\ ağırlığı\ (g)} \times 100 \quad (6.1)$$

$$Deproteinizasyon\ Verimi\ (\%) = \frac{Kurutulmuş\ deproteinize\ kabuk\ ağırlığı\ (g)}{Kurutulmuş\ demineralize\ kabuk\ ağırlığı\ (g)} \times 100 \quad (6.2)$$

$$Deasetilasyon\ Verimi\ (\%) = \frac{Kurutulmuş\ deasetile\ kabuk\ ağırlığı\ (g)}{Kurutulmuş\ deproteinize\ kabuk\ ağırlığı\ (g)} \times 100 \quad (6.3)$$

Bu noktada özellikle belirtilmesi gereken husus, verim hesaplamalarının kütle esasına göre gerçekleştirilmiş olmasıdır. Kitosan eldesinde, hammadde olarak kullanılan kabuklardan proteinler, inorganik mineraller, renk pigmentleri ve çeşitli çözünür tuzların uzaklaştırılması gereklidir. Bu bileşenlerin uzaklaştırılma oranı arttıkça, başlangıçtaki kabuk materyalinden elde edilen nihai ürün miktarında da kütlesel azalma meydana gelir. Bu doğrultuda, daha yüksek ağırlık kaybının gözlendiği, yani yüzde üretim veriminin düşük olduğu örneklerde, elde edilen kitosanın saflık derecesinin daha yüksek olduğu söylenebilmektedir.

6.2 Kitosan Karakterizasyonu

Elde edilen kitosan örneklerinin karakteristik bant değerleri, Perkin Elmer Spectrum One FT-IR cihazı (PerkinElmer, MA, ABD) kullanılarak Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi ile analiz edilmiştir ve bu analiz sonucunda deasetilasyon dereceleri (DD) hesaplanmıştır. Kitinin kitosana dönüşümü sürecinde, deasetilasyon derecesi, dönüşümün ne ölçüde gerçekleştiğini gösteren önemli bir parametredir. İşlemin başarılı sayılabilmesi için genellikle %60 ile %85 arasında bir deasetilasyon derecesi gerekmektedir (Kipcak ve Ozyalcin, 2020).

DD, bir maddenin asetil gruplarının ne oranda deasetile edildiğini ifade etmekte olup, kitin-kitosan dönüşüm sürecinde yaygın olarak kullanılan bir ölçüttür ve genellikle yüzde (%) olarak ifade edilir. Deasetilasyon derecesi çeşitli yöntemlerle hesaplanabilmekte olup, bunlar arasında elementel analiz, titrasyon, termogravimetrik analiz (TGA) ve FT-IR spektroskopisi yer almaktadır. Bu çalışmada tercih edilen FT-IR yöntemi, kitin ve kitosan yapılarında bulunan belirli kimyasal bağlara ait karakteristik tepe noktalarını analiz eder. Bu karakteristik bantlar genellikle 1655 cm^{-1} (C=O gerilme) ve 3450 cm^{-1} (N–H gerilme) dalga boylarında gözlemlenir (Özyalçın ve Kıpçak, 2023; Sánchez-Machado vd., 2024). Bu iki bandın transmisyon veya absorbans değerleri (T veya A) kullanılarak DD, literatürde yer alan aşağıdaki (6.4) ve (6.5) numaralı denklemlerle hesaplanmaktadır;

$$A = (100 - \%T) \tag{6.4}$$

$$DD = \|1 - \frac{A_{1655}}{A_{3450}} \times 1.33\| \times 100 \tag{6.5}$$

FT-IR ile elde edilen DD değeri, kitosanın yapısal özelliklerinin yanı sıra çözünürlük, biyolojik uyumluluk ve adsorpsiyon kapasitesi gibi uygulamalara yönelik performansını doğrudan etkileyen kritik bir göstergedir. Sonuç olarak, FT-IR spektroskopisi ile belirlenen karakteristik bant değerleri ve hesaplanan deasetilasyon dereceleri, kitosan örneklerinin kalitesini ve dönüşümün etkinliğini göstermektedir. Deasetilasyon derecesinin uygun aralıkta olması, kitosanın biyomedikal ve endüstriyel uygulamalarda başarılı bir şekilde kullanılabilmesini sağlamaktadır. Bu çalışmada kullanılan FT-IR yöntemi, kitin-kitosan dönüşüm

sürecinin izlenmesinde ve kitosanın yapısal özelliklerinin değerlendirilmesinde güvenilir ve pratik bir teknik olarak öne çıkmaktadır (Sánchez-Machado vd., 2024).

6.3 Ağır Metal Adsorpsiyonu

Alüminyum, kadmiyum, kurşun ve nikel metallerinin adsorpsiyon çalışmaları için başlangıç test konsantrasyonları sırasıyla 30, 50 ve 70 ppm olarak seçilmiştir. Bu metal çözeltileri hazırlamak için Ayrıca, UV spektroskopik analiz için referans kalibrasyon eğrileri oluşturmak amacıyla 3, 9 ve 27 ppm metal çözeltileri hazırlanmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında incelenecek pH aralığı 4,5–5 olarak belirlenmiştir. Bu aralığı sağlamak için metal çözeltileri, farklı miktarlarda 1 M sodyum hidroksit (NaOH) ile karıştırılmıştır. Bu ayarlama, sürekli pH takibi ve periyodik NaOH ilaveleri eşliğinde manyetik karıştırıcıda 600 rpm sabit karıştırma hızıyla gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan metal çözeltilerine, ıstakoz ve karides atığından elde edilen 1,00 g kitosan eklenmiştir. Adsorpsiyon oranlarını değerlendirmek amacıyla, reaksiyon ortamından 1, 2, 4, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60. dakikalarda 10 ml örnekler alınmıştır. Bu örneklerdeki kitosan partiküllerini uzaklaştırmak için basit bir filtrasyon işlemi uygulanmıştır. Bu denemelerde Merck Chemicals (Kimyalab, İstanbul, Türkiye) firması kaynaklı 1000 mg/L (1000 ppm) alüminyum, kadmiyum, kurşun ve nikel standart çözeltileri kullanılmaktadır. Filtratlar, absorbans değerlerinin ölçülmesi için UV-Vis Spektrofotometresi (model 752N Plus, Hinotek, Ningbo, Çin) ile analiz edilmiş ve sonuçlar kaydedilmiştir. yapılan çalışmalarda, iki farklı amaç doğrultusunda çözeltiler hazırlanmıştır. Kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması amacıyla, her bir metal için 3 ppm, 9 ppm ve 27 ppm konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin her biri, 100 mL toplam hacme sahip olacak şekilde ve 1000 ppm derişimindeki stok metal çözeltilerinden elde edilmiştir. Buna göre; 3 ppm'lik çözelti 0,3 mL stok çözeltisi ile 99,7 mL distile suyun karıştırılmasıyla, 9 ppm'lik çözelti 0,9 mL stok çözeltisi ve 99,1 mL distile suyla, 27 ppm'lik çözelti ise 2,7 mL stok çözeltisi ve 97,3 mL distile suyla hazırlanmıştır. Ayrıca, adsorpsiyon deneyleri için her bir metalin 30 ppm, 50 ppm ve 70 ppm derişimlerinde çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler de yine 100 mL toplam hacme sahip olacak şekilde ve 1000 ppm stok çözeltiler kullanılarak hazırlanmıştır. Bu doğrultuda; 30 ppm'lik çözelti 3 mL stok çözeltisi ve 97 mL distile su, 50 ppm'lik çözelti 5 mL stok çözeltisi ve 95 mL distile su, 70

ppm'lik çözelti ise 7 mL stok çözeltisi ve 93 mL distile su kullanılarak hazırlanmıştır. Tüm bu işlemler, Alüminyum, Kadmiyum (Merck 119777.0500 – 1000 ppm), Kurşun ve Nikel elementleri için aynı yöntem ve oranlarla gerçekleştirilmiş, hazırlanan çözeltiler ilgili analizlerde kullanılmak üzere uygun koşullarda muhafaza edilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında hedef metal iyonlarının konsantrasyonlarının doğru şekilde belirlenebilmesi amacıyla UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Bu doğrultuda, her bir metal için 3, 9 ve 27 ppm konsantrasyonlarında standart çözeltiler hazırlanmış ve UV-Vis spektofotometresi 400 absorbans değerleri ölçülmüştür. Ölçülen absorbans değerleri ilgili konsantrasyonlara karşı grafik üzerinde işaretlenerek doğrusal kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen kalibrasyon eğrilerinin doğrusal olması, absorbans ile metal iyonu konsantrasyonu arasında doğrudan bir ilişki olduğunu göstermektedir. Kalibrasyon eğrilerinin doğruluğu, korelasyon katsayısı (R^2) ile değerlendirilmiş ve yüksek uyum sağlandığı tespit edilmiştir. Numune çözeltilerinden alınan absorbans değerleri bu kalibrasyon eğrileri kullanılarak karşılık gelen konsantrasyonlara dönüştürülmüş; böylece deneysel verilerin nicel değerlendirilmesi mümkün kılınmıştır.

6.4 Adsorpsiyon Verilerinin Değerlendirilmesi

Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler, grafiklere aktarılmış ve süreçler detaylı bir şekilde incelenmiştir. Kitosan adsorpsiyon verimini ve performansını daha iyi anlayabilmek için adsorpsiyon izotermleri ve kinetik modeller temel alınarak analizler gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon izotermlerinin belirlenmesinde, Langmuir, Freundlich, Temkin ve Harkins–Jura modelleri; kinetik analizler için ise Lagergren'in yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece modelleri ile iç parçacık difüzyon modeli kullanılmıştır. Bu yöntemler sayesinde adsorpsiyonun kontrol mekanizmaları, yüzey etkileşimleri, adsorban yüzeyinin homojenlik durumu, adsorpsiyonun tek katmanlı veya çok katmanlı oluşu ve yüzey enerjisindeki değişimler analiz edilebilmiştir. Verilerin modellenmesinde, deneysel sonuçlar ilgili modellerin doğrusal formlarına dönüştürülerek regresyon analizlerine tabi tutulmuş ve korelasyon katsayıları ile model parametreleri hesaplanmıştır. Elde

edilen sonuçlar, hangi modelin deneysel verilere daha iyi uyum sağladığını belirlemeye ve adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasına olanak tanımıştır.

7
SONUÇ

Bu başlık altında, üretilen kitosanın aşamalarda elde edilen verim değerleri; ıstakoz ve karides kitosan örneklerinin deasetilasyon dereceleri ve FT-IR değerlendirmeleriyle karakterizasyonu; ayrıca alüminyum, kadmiyum, kurşun ve nikel ağır metallerinin adsorpsiyon sonuçları ile izoterm ve kinetik analizleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

7.1 Kitosan Ekstraksiyon Sonuçları

7.1.1 Demineralizasyon Sonuçları

40 °C'de, 500 rpm hızında ve 1 saat boyunca uygulanan demineralizasyon sürecinde, karides ve ıstakoz kabuklarındaki mineraller yapılarından ayrılarak çözeltiye geçmiştir. Minerallerin bu işlemle uzaklaştırılmasının ardından, kabukların madde kaybını tespit etmek için işlem öncesi ile sonrası alınan kuru ağırlıklar karşılaştırılmıştır. Karides ve ıstakoz kabuklarının verim oranlarına ilişkin hesaplamalar Tablo 7.1'de yer almaktadır.

Tablo 7. 1 Demineralizasyon İşleminin Sonuçları ve Verim Hesaplaması

Hammadde Kaynağı	Başlangıç Ağırlığı (gram)	Son Ağırlık (gram)	Ağırlık Kaybı (gram)	Verim (%)	Ağırlık Kaybı (%)
Karides	30 g	28,32 g	1,68 g	%94,4	%5,6
Istakoz	45 g	14,95 g	30,05 g	%33,04	%66,78

Tablo 7.1'de yer alan demineralizasyon işleminin sonuçları, +18 mesh boyutlarındaki karides ve istakoz örneklerinde önemli farklılıklar göstermektedir. Karidesin başlangıç ağırlığı 30 gram olarak belirlenmiş olup, işlem sonrasında bu ağırlık 28,32 grama düşmüştür. Bu da 1,68 gramlık bir ağırlık kaybına karşılık gelir ve karidesin verim oranı %94,4 olarak hesaplanmıştır. Ağırlık kaybı oranı ise %5,6 seviyesindedir; bu da karidesin büyük ölçüde işlem sonrasında ağırlığını

koruduğunu ve demineralizasyon sürecinin karides üzerinde oldukça etkili ve verimli bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Öte yandan, +18 mesh boyutlarında olan istakoz örneğinde, başlangıç ağırlığı 45 gram iken işlem sonrası ağırlık 14,95 grama kadar azalmıştır. Bu örnekteki ağırlık kaybı 30,05 gramdır ve bu da %66,78 gibi yüksek bir ağırlık kaybı oranına işaret etmektedir. İstakozun verimi ise yalnızca %33,04 olarak ölçülmüştür. Bu durum, istakozun kabuk yapısının veya bileşenlerinin demineralizasyon işlemine karidese kıyasla daha hassas tepki verdiğini ve işlem sırasında daha fazla materyal kaybına uğradığını göstermektedir. Genel olarak değerlendirildiğinde, demineralizasyon süreci +18 mesh boyutlarındaki karides için oldukça verimli sonuçlar verirken, istakozda yüksek oranda kayıplara neden olmaktadır. Bu farklılıklar, her iki hammadde kaynağının yapısal özelliklerinin ve kimyasal bileşimlerinin işlem etkinliği üzerindeki etkisini açıkça ortaya koymaktadır. Bu nedenle, her iki hammadde için işlem koşullarının optimize edilmesi, verimliliğin artırılması açısından önem taşımaktadır.

7.1.2 Deproteinizasyon Sonuçları

80 °C sıcaklıkta, 500 rpm hızında ve 2 saat süreyle gerçekleştirilen deproteinizasyon işlemi sırasında, karides ve ıstakoz kabuklarındaki renk pigmentleri kabuklardan ayrılarak çözeltiye geçmiştir. Protein ve organik madde kaybı yaşayan karides ve ıstakoz kabuklarının madde kaybı, işlem öncesi başlangıç tartımı ile deproteinizasyon sonrası elde edilen kuru ağırlıklar kullanılarak belirlenmiştir. Karides ve ıstakoz kabuklarının verim oranlarına ilişkin hesaplamalar Tablo 7.2'de sunulmuştur.

Tablo 7. 2 Deproteinizasyon İşleminin Sonuçları ve Verim Hesaplaması

Hammadde Kaynağı	**Başlangıç Ağırlığı (gram)**	**Son Ağırlık (gram)**	**Ağırlık Kaybı (gram)**	**Verim (%)**	**Ağırlık Kaybı (%)**
Karides	28,32 g	17,82 g	10,5 g	%62,92	%37,08
Istakoz	14,95 g	11,78 g	3,17 g	%79,2	%21,2

Tablo 7.2'de sunulan deproteinizasyon işleminin sonuçları, karides ve istakoz örneklerinde uygulanan işlemin verimlilik ve ağırlık kaybı açısından önemli farklılıklar gösterdiğini ortaya koymaktadır. Demineralize olmuş karides kabuklarının başlangıç ağırlığı 28,32 g olarak kaydedilmiş olup, işlem sonrasında bu ağırlık 17,82 grama düşmüştür. Bu durumda, kabukların ağırlık kaybı 10,5 g seviyesinde gerçekleşmiş ve bu da yaklaşık %37,08'lik bir ağırlık kaybına karşılık gelmektedir. Karides üzerinde verim oranı ise %62,92 olarak hesaplanmıştır; bu da hammadde ağırlığının yaklaşık üçte ikisinin işlem sonrası elde edildiğini göstermektedir. Öte yandan, demineralize olmuş istakoz kabuklarının örneğinde başlangıç ağırlığı 14,95 g iken, işlem sonunda 11,78 grama kadar azalma gözlemlenmiştir. Bu da 3,17 gramlıklık bir ağırlık kaybına ve %21,2'lik ağırlık kaybı oranına işaret etmektedir. İstakoz üzerinde verim ise %79,2 ile karidese kıyasla daha yüksek seviyededir. Bu veriler, deproteinizasyon sürecinin istakoz üzerinde daha az ağırlık kaybı ile daha yüksek verim sağladığını, karides ise daha fazla protein kaybına maruz kalarak verim oranının nispeten düşük kaldığını göstermektedir. Bu farklılıklar, iki hammadde kaynağının bileşimsel yapılarından ve işlem koşullarına verdiği tepkiden kaynaklanmakta olup, deproteinizasyonun etkinliği ve ekonomik verimliliği açısından değerlendirilmesi gereken önemli parametrelerdir. Sonuç olarak işlem optimize edilirken her hammadde kaynağının kendine özgü karakteristikleri dikkate alınmalı ve süreç buna göre ayarlanmalıdır.

7.1.3 Deasetilasyon Sonuçları

Demineralizasyon ve deproteinizasyon işlemlerinin ardından karides ve ıstakoz kabuklarından kitin elde edildiği öngörülmektedir. Bu iki aşamayı takiben, 80 °C'de, 500 rpm hızında ve 2 saat süreyle gerçekleştirilen deasetilasyon işlemi sırasında, karides ve ıstakoz kitinlerinin yapısında kalan asetil gruplar çözelti içerisinde ayrıştırılmıştır. Deasetilasyon ile yapılarındaki asetil grupları uzaklaştırılan kitin numunelerinin madde kaybını belirlemek için, işlem öncesi kuru demineralizasyon tartımları ile deasetilasyon sonrası alınan kuru ağırlıklar karşılaştırılmıştır. Karides ve ıstakoz kabuklarının verim hesapları Tablo 7.3'te sunulmuştur.

Tablo 7. 3 Deasetilasyon İşleminin Sonuçları ve Verim Hesaplaması

Hammadde Kaynağı	Başlangıç Ağırlığı (gram)	Son Ağırlık (gram)	Ağırlık Kaybı (gram)	Verim (%)	Ağırlık Kaybı (%)
Karides	17,82 g	8,72 g	9,1021 g	%80,19	%51,06
Istakoz	11,78 g	9,1747 g	2,6048 g	%77,2	%22,11

Tablo 7.3'te sunulan deasetilasyon işleminin sonuçları, karides ve istakoz örneklerinde önemli farklılıklar göstermektedir. Karides örneğinde, deasetilasyon öncesi kitin numunesinin ağırlığı 17,82 g olarak belirlenmiş olup, işlem sonunda kitosan numunesinin ağırlığı 8,72 grama düşmüştür. Bu süreçte toplam 9,10 gramlık bir ağırlık kaybı gerçekleşmiş ve bu da %51,06 gibi yüksek bir ağırlık kaybı oranına karşılık gelmektedir. Karidesin verimi ise %80,19 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, karidesin deasetilasyon sürecinde önemli ölçüde materyal kaybına uğradığını, ancak işlem sonucunda yüksek bir verim elde edildiğini göstermektedir. İstakoz örneğinde ise, başlangıçta 11,78 g olan kitin numunesi, deasetilasyon sonrası 9,17 grama düşmüştür. Bu örnekte ağırlık kaybı 2,60 g olarak gerçekleşmiş ve ağırlık kaybı oranı %22,11 seviyesinde ölçülmüştür. İstakozun verimi ise %77,2 olarak belirlenmiştir. Karides ile karşılaştırıldığında, istakozun deasetilasyon işleminde daha az ağırlık kaybı yaşadığı ve nispeten daha yüksek materyal koruduğu görülmektedir. Diğer iki aşamada olduğu gibi, burada da bu farklılıklar her iki hammadde kaynağının yapısal özellikleri ve kimyasal bileşimlerinden kaynaklanmakta olup, işlem parametrelerinin optimize edilmesi verimliliğin artırılması açısından önem taşımaktadır.

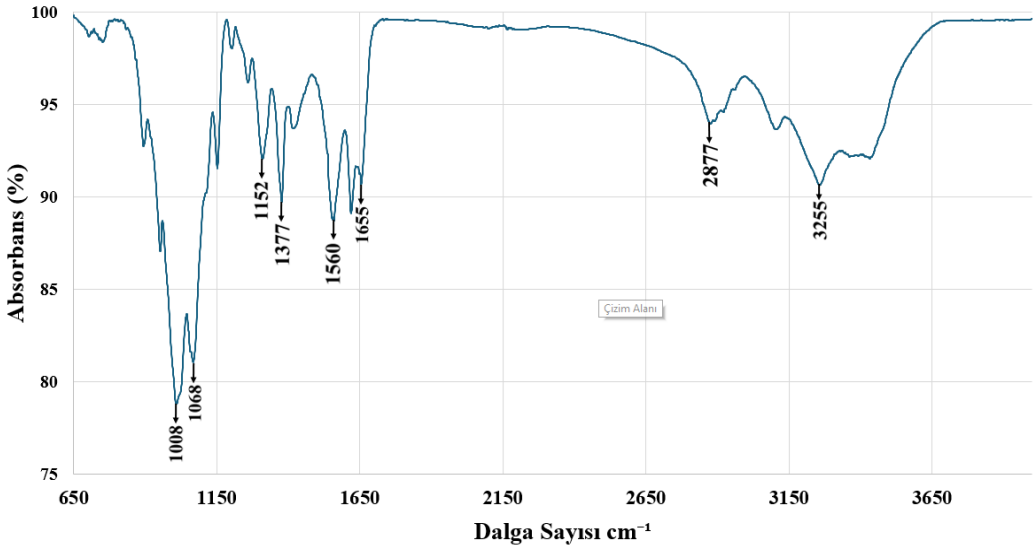
7.2 FT-IR ile Kimyasal Bağ İncelemesi

Karides ve ıstakoz kabuklarının ön işlemden geçirilip deasetilasyon uygulanmasıyla elde edilen kitosan örnekleri üzerinde FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi) analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kitosan saflığını araştırabilmek için kullanılan FT-IR spektrumu ile kitosanın kimyasal yapısı incelenmiştir.

Şekil 7.1'de karides kaynaklı kitosanın FT-IR spektrumunda incelendiğinde 3400–3200 cm^{-1} arasında gözlenen geniş bantlar, moleküldeki hidroksil (O–H) ve amin

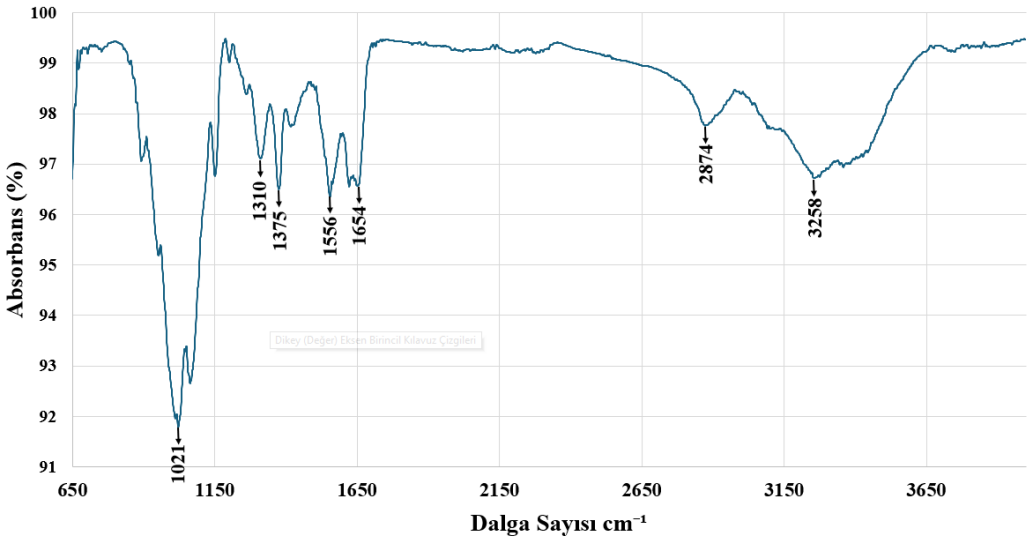
(N–H) gruplarının gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. Bu bantlar, kitosanın hidrofilik ve poliamin yapısını yansıtır. 2995–2800 cm^{-1} aralığında tespit edilen pikler, karbon-hidrojen (C–H) gerilme titreşimlerini temsil eder ve molekülün alifatik zincirlerine aittir. 1655 cm^{-1}'de belirgin şekilde gözlenen amide I bandı, kitosandaki asetil gruplarının karbonil (C=O) gerilme titreşimlerinden kaynaklanmakta olup, deasetilasyon derecesinin (DD) belirlenmesinde önem taşımaktadır. 1598 cm^{-1}'de yer alan amide II bandı ise amin grubunun N–H bükülmesi ve C–N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1402 cm^{-1}'deki pik, metil (CH3) grubu deformasyonunu gösterirken, 1111 ve 1045 cm^{-1}'deki bantlar, kitosanın polisakarit yapısının karakteristik unsurları olan glikozid bağları (C–O–C) ve alkol (C–O) gruplarının gerilme titreşimlerini yansıtmaktadır. Bunun yanı sıra, 961, 909 ve 853 cm^{-1}'deki pikler molekül iskeletinde yer alan C–H bükülme ve diğer vibrasyon modlarını göstermektedir. 657 cm^{-1} civarındaki pik ise genellikle dış iskelet titreşimleri veya diğer düşük enerjili vibrasyonlar ile ilişkilidir.

FT-IR analizinde ölçülen transmisyon değerleri ise, 1655 cm^{-1} pik noktası için %90.67108, 3450 cm^{-1} pik noktası için %92.584111 olarak belirlenmiştir. Bu değerler Denklem (6.4) yardımıyla absorpsiyon değerlerine çevrilmiş ve sırasıyla 9.33 ile 7.42 bulunmuştur. Daha sonra bu absorpsiyon değerleri Denklem (6.5)'te kullanılarak, karides kitosanı için deasetilasyon derecesi (DD) %67.25 olarak hesaplanmıştır. Bu FT-IR spektrumu ve DD hesaplaması, karides kitosanının kimyasal yapısına ait karakteristik imzaları başarılı şekilde yansıtarak ekstraksiyon yöntemi ve deasetilasyon derecesine ilişkin önemli bilgiler sunmaktadır.



Şekil 7. 1 Karides kaynaklı kitosanın FT-IR spektrumu

Şekil 7.2'de ıstakozdan elde edilen kitosanın FT-IR spektrumunda incelendiğinde yaklaşık 3250-3260 cm^{-1} civarında geniş ve belirgin bir tepe gözlenmiştir; bu tepe, hidroksil (νO-H) ve amin (νN-H) gruplarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmekte olup, kitosanın hidrofilik yapısını ve moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir. Spektrumda 2870-2880 cm^{-1} bölgesinde ise metil ve metilen gruplarına ait C-H gerilme titreşimleri yer almakta, bu da molekülün organik iskelet yapısını doğrulamaktadır. 1650-1660 cm^{-1} arasında bulunan Amide I bandı, kitosanın asetil grubuna bağlı karbonil (C=O) gerilme titreşimini temsil eder ve bu pik, kitosanın deasetilasyon derecesi hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır; yüksek deasetilasyon derecesinde bu pik yoğunluğu azalmaktadır. Amide II bandı, 1550–1560 cm^{-1} dalga sayısı aralığında ortaya çıkmakta olup, N-H bükülme ve C-N gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir; bu durum, kitosanın yapısında bulunan amin gruplarının varlığını ve yapısal bütünlüğünü doğrulamaktadır. Ayrıca 1370-1380 cm^{-1} aralığında C-H bükülme titreşimleri, 1300-1310 cm^{-1} civarında amin gruplarına bağlı C-N gerilme titreşimleri tespit edilmiştir. Son olarak, 1020-1025 cm^{-1} bölgesinde polisakarit zincirindeki glikozid bağları ve alkol gruplarına (C-O-C ve C-OH) ait gerilme titreşimleri bulunmakta olup, bu da kitosanın yapısal bütünlüğünü ve polisakarit iskeletini doğrulamaktadır.



Şekil 7. 2 Istakoz kaynaklı kitosanın FT-IR spektrumu

Istakoz kitosanı için deasetilasyon derecesi (DD) hesaplamasında, FT-IR analizinden elde edilen transmisyon değerleri kullanılmıştır. 1655 cm^{-1} dalga

sayısındaki transmisyon %96,38, 3450 cm^{-1} dalga sayısındaki transmisyon ise %97,29 olarak ölçülmüştür. Bu değerler, Denklem (6.4) ile hesaplanan absorpsiyon (A) değerlerine dönüştürülmüştür. Ardından, Denklem (6.5) kullanılarak istakoz kitosanı için %77,69 deasetilasyon derecesi elde edilmiştir. Bu oran, materyaldeki asetil gruplarının yaklaşık %77,69'unun deasetillenmiş olduğunu ve yüksek saflıkta kitosan örneğiyle karşı karşıya olunduğunu göstermektedir.

Bu FT-IR spektrumu ve DD hesaplaması, ıstakoz kitosanının kimyasal yapısına ait karakteristik imzaları başarılı şekilde yansıtarak ekstraksiyon yöntemi ve deasetilasyon derecesine ilişkin önemli bilgiler sunmaktadır.

7.3 Ağır Metal Adsorpsiyon Sonuçları

Ağır metal adsorpsiyon deneyleri, 30, 50 ve 70 ppm derişimlerindeki alüminyum, kadmiyum, kurşun ve nikel çözeltileri kullanılarak ve 1 gram karides ile ıstakoz kitosan örnekleri ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon süreçlerinin takibi amacıyla, reaksiyon ortamından belirlenen zaman aralıklarında (1, 2, 4, 10, 20, 30, 40, 50, 60 ve 90 dakika) 10 mL örnekler alınmış ve içlerindeki kitosan partikülleri süzülmüştür. Elde edilen süzüntüler UV-Vis spektrofotometresi ile 400analiz edilerek, ağır metal iyonlarının konsantrasyonlarındaki değişim ölçülmüştür. Bu analizler sonucunda, kitosanın farklı metal iyonlarını adsorplama kapasitesi ve kinetik davranışı zamana bağlı olarak değerlendirilmiş ve ağır metal giderim performansı detaylı şekilde tartışılmıştır.

7.3.1 Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması

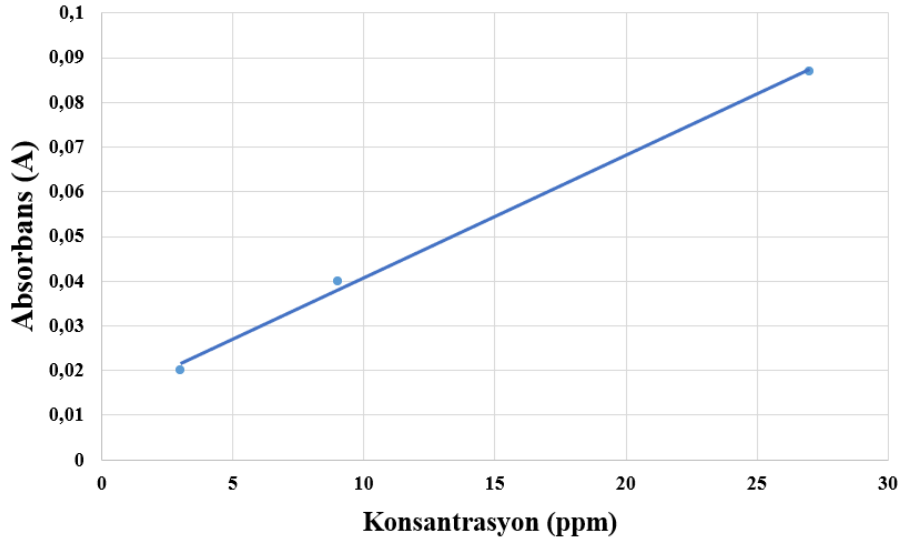
Ağır metal iyonlarının konsantrasyonlarının doğru ve güvenilir bir şekilde belirlenebilmesi için öncelikle kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması gerekmektedir. Bu amaçla, çalışma kapsamında kullanılan alüminyum, kadmiyum, kurşun ve nikel iyonlarının spektrofotometrik absorbans değerleri, farklı standart çözeltiler (3, 9 ve 27 ppm) hazırlanarak ölçülmüştür. Elde edilen absorbans değerleri ile metal iyonlarının konsantrasyonları arasındaki doğrusal ilişki incelenmiş ve kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Bu eğriler, deneysel çözeltilerdeki metal derişimlerinin tayini için referans olarak kullanılmıştır.

Tablo 7.4 ve Şekil 7.3'te verilen alüminyum konsantrasyonları ile absorbans değerlerinden yola çıkarak gerçekleştirilen UV-Vis kalibrasyon analizinde,

absorbans ile konsantrasyon arasında doğrusal bir ilişki elde edilmiştir. Ölçülen absorbans değerleri konsantrasyon arttıkça düzenli olarak artmış ve bu durum kalibrasyon grafiğinde net bir doğrusal eğilim olarak gözlemlenmiştir. Excel programı ile yapılan lineer regresyon sonucunda kalibrasyon denklemi y = 0,0028x + 0,0133 bulunmuş ve determinasyon katsayısı (R^2) 0,9973 olarak hesaplanmıştır. Burada y absorbansı, x ise alüminyum konsantrasyonunu (ppm) ifade etmektedir. Yüksek R^2 değeri, kalibrasyon eğrisinin verilerle oldukça uyumlu olduğunu ve ölçümler arasındaki ilişkinin güçlü bir doğrusal bağı gösterdiğini kanıtlamaktadır. Bu kalibrasyon doğrusu, bilinmeyen numunelerdeki alüminyum konsantrasyonlarının güvenilir biçimde belirlenmesinde kullanılmaktadır

Tablo 7. 4 Alüminyum İçin Kalibrasyon ve UV-Vis Verileri

Konsantrasyon (ppm)	Abs (A)
3	0,02
9	0,04
27	0,087



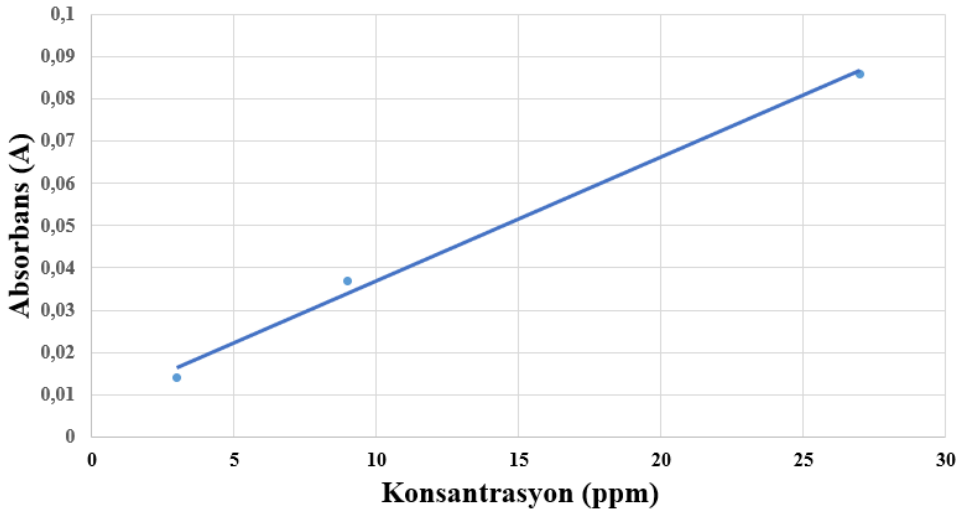
Şekil 7. 3 Alüminyum İçin Kalibrasyon Grafiği (UV-Vis)

Tablo 7.5 ve Şekil 7. 4'te verilen Kadmiyum konsantrasyonları ile UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak ölçülen absorbans değerleri incelenmiştir. Konsantrasyonlar 3 ppm, 9 ppm ve 27 ppm iken, karşılık gelen absorbans değerleri sırasıyla 0,014, 0,037 ve 0,0860 olarak belirlenmiştir. Bu veriler kullanılarak oluşturulan kalibrasyon eğrisinde, absorbans ile konsantrasyon arasında doğrusal

bir ilişki gözlemlenmiştir. Lineer regresyon analizi sonucunda kalibrasyon denklemi y = 0,0029x + 0,0075 olarak bulunmuş ve korelasyon katsayısı (R^2) 0.9943 yaklaşık değerine ulaşmıştır. Bu yüksek korelasyon katsayısı, absorbans ile konsantrasyon arasında güçlü ve güvenilir bir doğrusal bağ olduğunu göstermektedir. Kalibrasyon doğrusu, bilinmeyen Kadmiyum numunelerinin konsantrasyonlarının hassas bir şekilde hesaplanmasında temel alınmaktadır.

.**Tablo 7. 5** Kadmiyum İçin Kalibrasyon ve UV-Vis Verileri

Konsantrasyon (ppm)	**Abs (A)**
3	0,014
9	0,037
27	0,0860



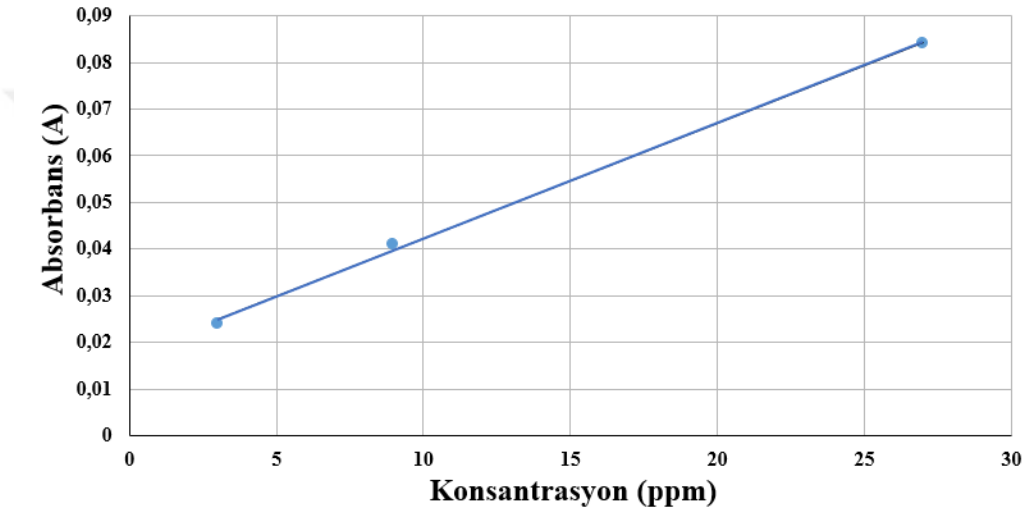
Şekil 7. 4 Kadmiyum İçin Kalibrasyon Grafiği (UV-Vis)

Tablo 7.6 ve Şekil 7.5'de verilen Kurşun konsantrasyonları ile UV-Vis spektrofotometresiyle ölçülen absorbans değerleri incelenmiştir. Konsantrasyonlar 3 ppm, 9 ppm ve 27 ppm olarak belirlenmiş olup, karşılık gelen absorbans değerleri sırasıyla 0,024, 0,041 ve 0,084'tür. Bu veriler kullanılarak oluşturulan kalibrasyon eğrisinde, absorbans ile konsantrasyon arasında doğrusal bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. Lineer regresyon analizi sonucunda kalibrasyon denklemi y = 0,00247x + 0,0175 olarak bulunmuş ve korelasyon katsayısı (R^2) yaklaşık 0,9988 değerine ulaşmıştır. Bu yüksek korelasyon katsayısı, absorbans ile konsantrasyon arasında çok güçlü ve güvenilir bir doğrusal bağ olduğunu göstermektedir. Bu kalibrasyon

doğrusu, bilinmeyen Kurşun numunelerinin konsantrasyonlarının hassas ve doğru şekilde hesaplanmasında kullanılmaktadır.

Tablo 7. 6 Kadmiyum İçin Kalibrasyon ve UV-Vis Verileri

Konsantrasyon (ppm)	Abs (A)
3	0,024
9	0,041
27	0,084

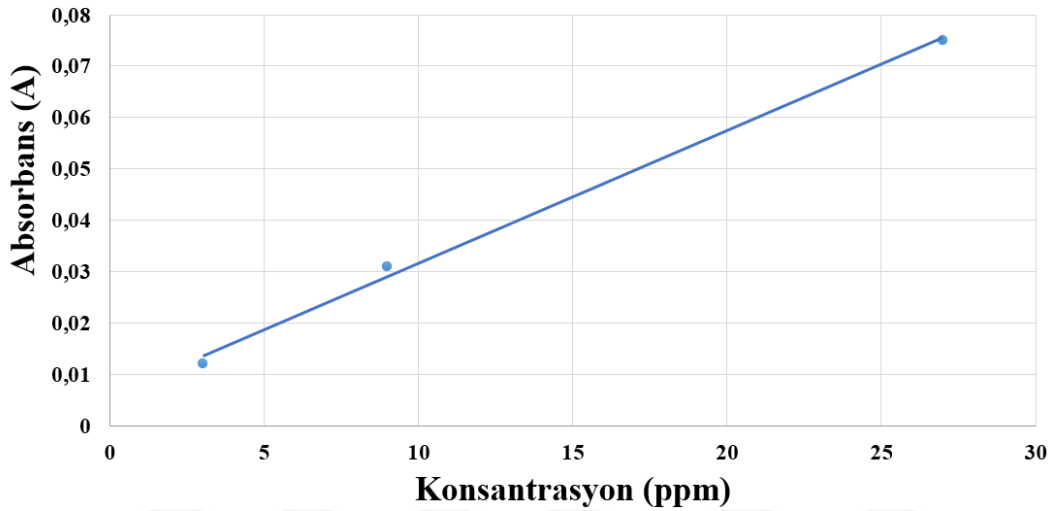


Şekil 7. 5 Kurşun İçin Kalibrasyon Grafiği (UV-Vis)

Tablo 7.7 ve Şekil 7.6'da verilen Nikel konsantrasyonları ile UV-Vis spektrofotometresiyle ölçülen absorbans değerleri incelenmiştir. Konsantrasyonlar 3 ppm, 9 ppm ve 27 ppm olarak belirlenmiş olup, karşılık gelen absorbans değerleri sırasıyla 0,012, 0,031 ve 0,075'tir. Bu veriler kullanılarak oluşturulan kalibrasyon eğrisinde, absorbans ile konsantrasyon arasında doğrusal bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. Lineer regresyon analizi sonucunda kalibrasyon denklemi y = 0,00258x + 0,00575y olarak bulunmuş ve korelasyon katsayısı (R^2) yaklaşık 0,9969 değerine ulaşmıştır. Bu yüksek korelasyon katsayısı, absorbans ile konsantrasyon arasında güçlü ve güvenilir bir doğrusal bağ olduğunu göstermektedir. Bu kalibrasyon doğrusu, bilinmeyen Nikel numunelerinin konsantrasyonlarının hassas ve doğru şekilde hesaplanmasında kullanılmaktadır.

Tablo 7. 7 Nikel İçin Kalibrasyon ve UV-Vis Verileri

Konsantrasyon (ppm)	Abs (A)
3	0,012
9	0,031
27	0,075



Şekil 7. 6 Nikel İçin Kalibrasyon Grafiği (UV-Vis)

7.3.2 Karides Kitosanı ile Ağır Metal Adsorpsiyonu

Bu bölümde, karides kaynaklı kitosanın 30, 50 ve 70 ppm konsantrasyonlarındaki alüminyum, kadmiyum, kurşun ve nikel ağır metal çözeltilerindeki adsorpsiyonuna ilişkin elde edilen deneysel veriler doğrultusunda değerlendirmeler yapılmıştır.

Karides kaynaklı kitosanın alüminyum iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi, 30, 50 ve 70 ppm konsantrasyonlarındaki çözeltilerde absorbans değerlerinin zamanla değişimi Tablo 7. 8 ve Şekil 7. 7 üzerinde gösterilmiştir.

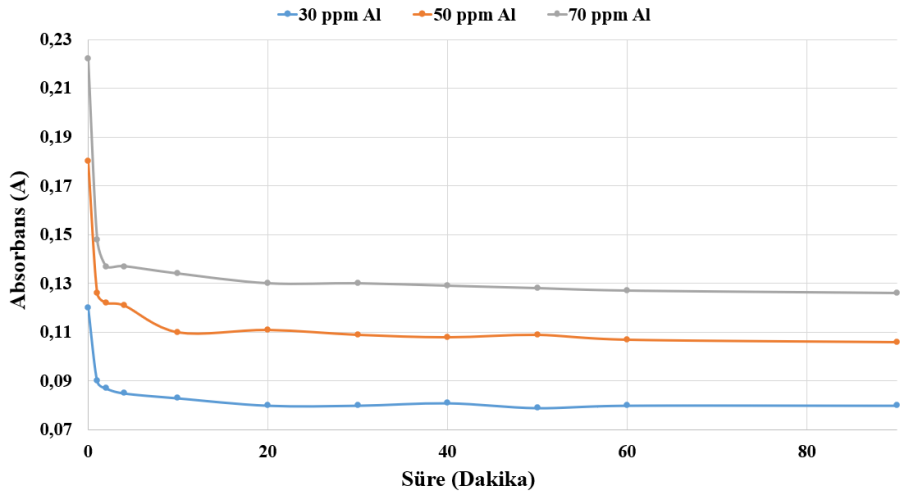
70 ppm başlangıç konsantrasyonunda adsorpsiyon süreci boyunca absorbans değeri 0,222'den 0,126'ya düşmüş ve çözeltideki alüminyum konsantrasyonu yaklaşık %57,6 oranında azalmıştır. Bu azalma, kitosanın yüksek konsantrasyondaki alüminyum iyonlarını etkili bir şekilde adsorpladığını göstermektedir. Absorpsiyonun büyük kısmı ilk 20 dakika içinde gerçekleşmiş olup, ardından nispeten stabil bir denge durumu gözlenmiştir. 50 ppm başlangıç konsantrasyonunda ise absorbans değeri 0,18'den 0,106'ya düşmüş ve yaklaşık

%44,4'lük bir adsorpsiyon gerçekleşmiştir. Bu konsantrasyonda da adsorpsiyon süreci hızlı başlayıp zamanla yavaşlayarak dengeye ulaşmıştır. 30 ppm başlangıç konsantrasyonunda, absorbans 0,12'den 0,08'e gerilemiş ve alüminyum iyonlarında yaklaşık %37,5'lik bir azalma sağlanmıştır. Düşüş, diğer konsantrasyonlara göre daha düşük olsa da kitosanın bu seviyede de etkili bir adsorpsiyon yaptığı görülmektedir.

Genel olarak, karides kaynaklı kitosanın adsorpsiyon kapasitesi konsantrasyonla artmakta; yüksek konsantrasyonlarda daha fazla alüminyum iyonu çözeltiden uzaklaştırılmaktadır. Adsorpsiyonun hızlı başlaması ve zamanla dengelenmesi, kitosanın ağır metal iyonlarını tutma kinetiğinin tipik bir özelliği olarak değerlendirilebilir. Bu sonuçlar, karides kitosanının alüminyum iyonlarının giderilmesinde potansiyel bir biyosorbent olduğunu desteklemektedir.

Tablo 7. 8 Zamanla Alüminyum Çözeltilerinin KK Adsorpsiyonunda UV-Vis Değerleri

Süre (dk)	**Abs (A)**		
	30 ppm	**50 ppm**	**70 ppm**
0	0,12	0,18	0,222
1	0,09	0,126	0,148
2	0,087	0,122	0,137
4	0,085	0,121	0,137
10	0,083	0,11	0,134
20	0,08	0,111	0,13
30	0,08	0,109	0,13
40	0,081	0,108	0,129
50	0,079	0,109	0,128
60	0,08	0,107	0,127
90	0,08	0,106	0,126



Şekil 7. 7 Karides Kitosanı ile Alüminyum Adsorpsiyonuna Ait Zamanla Değişen Absorbans Değerleri

Tablo 7.9, zamanla kadmiyum çözeltilerinin karides kitosan (KK) adsorpsiyonunda UV-Vis absorbans (Abs) değerlerinin nasıl değiştiğini göstermektedir. Bu tabloda, üç farklı kadmiyum konsantrasyonu olan 30 ppm, 50 ppm ve 70 ppm için absorbans değerleri zamanla ölçülmüştür.

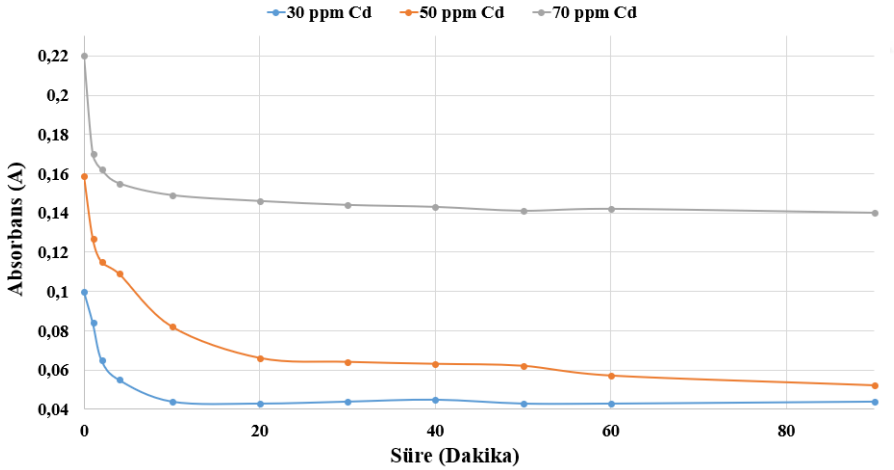
30 ppm başlangıç konsantrasyonunda, absorbans değeri 0,1'den 0,044'e düşmüştür. Bu, çözelti içindeki kadmiyum iyonlarının yaklaşık %56,0 oranında azaldığını göstermektedir. İlk 20 dakika içerisinde büyük bir absorbans düşüşü gözlemlenmiş, sonrasında ise çözeltinin absorbans değeri nispeten sabit kalmıştır. 50 ppm başlangıç konsantrasyonunda, absorbans değeri 0,159'dan 0,052'ye düşmüş ve yaklaşık %67,3'lük bir azalma meydana gelmiştir. Bu konsantrasyonda da adsorpsiyon süreci hızlı bir şekilde başlamış ve sonrasında dengeye ulaşmıştır. İlk 20 dakika içerisinde kayda değer bir düşüş olmuş, ardından absorbans değeri stabil hale gelmiştir. 70 ppm başlangıç konsantrasyonunda ise, absorbans değeri 0,22'den 0,14'e düşmüştür ve bu da yaklaşık %36,4'lük bir azalma göstermektedir. Bu konsantrasyonda, ilk 20 dakika boyunca büyük bir absorbans azalışı yaşanmış ve daha sonra çözeltinin absorbans değeri neredeyse sabitlenmiştir.

Genel olarak, kadmiyum çözeltilerinde kitosanın adsorpsiyon kapasitesinin, konsantrasyon arttıkça daha fazla alüminyum iyonunun adsorplanmasıyla arttığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon sürecinin hızlı bir şekilde başladığı ve zamanla dengeye ulaştığı, kitosanın ağır metal iyonlarını adsorplama kinetiğinin tipik bir özelliği olarak değerlendirilmiştir. Bu sonuçlar, karides kaynaklı kitosanın

kadmiyum iyonlarının giderilmesinde etkili bir biyosorbent olma potansiyeline sahip olduğunu desteklemektedir.

Tablo 7. 9 Zamanla Kadmiyum Çözeltilerinin KK Adsorpsiyonunda UV-Vis Değerleri

Süre (dk)	Abs (A)		
	30 ppm	**50 ppm**	**70 ppm**
0	0,1	0,159	0,22
1	0,084	0,127	0,17
2	0,065	0,115	0,162
4	0,055	0,109	0,155
10	0,044	0,082	0,149
20	0,043	0,066	0,146
30	0,044	0,064	0,144
40	0,045	0,063	0,143
50	0,043	0,062	0,141
60	0,043	0,057	0,142
90	0,044	0,052	0,14



Şekil 7. 8 Karides Kitosanı ile Kadmiyum Adsorpsiyonuna Ait Zamanla Değişen Absorbans Değerleri

Tablo 7.10, zamanla kurşun çözeltilerinin karides kitosan (KK) adsorpsiyonunda UV-Vis absorbans (Abs) değerlerinin nasıl değiştiğini göstermektedir. Bu tabloda, üç farklı kurşun konsantrasyonu olan 30 ppm, 50 ppm ve 70 ppm için absorbans değerleri zamanla ölçülmüştür.

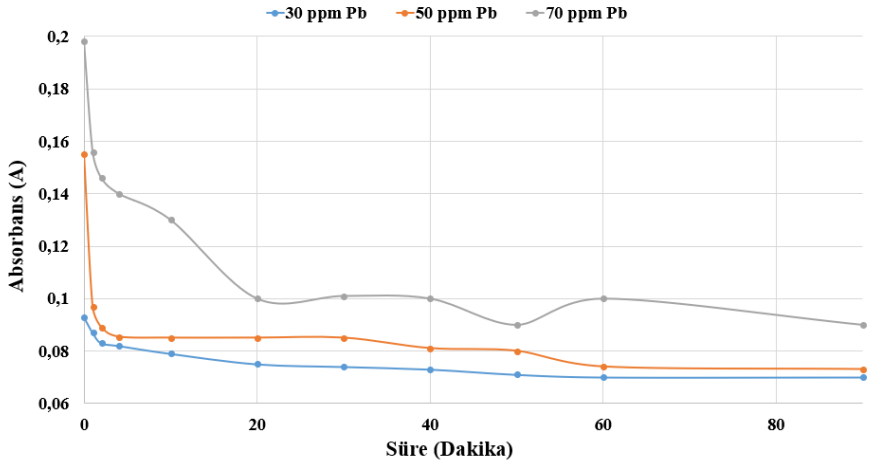
30 ppm başlangıç konsantrasyonunda, absorbans değeri 0,093'ten 0,07'e düşmüştür. Bu, çözelti içindeki kurşun iyonlarının yaklaşık %24,7 oranında azaldığını göstermektedir. İlk birkaç dakika içerisinde absorbans değeri hızlı bir şekilde azalmış ve sonrasında daha stabil bir seviyeye ulaşmıştır. 50 ppm başlangıç konsantrasyonunda, absorbans değeri 0,155'ten 0,073'e düşmüştür ve yaklaşık %52,8'lik bir azalma gerçekleşmiştir. Bu konsantrasyonda, adsorpsiyon süreci başlangıçta hızlı bir şekilde ilerlemiş, ancak zamanla daha yavaş bir azalma gözlemlenmiştir. 20 dakika sonrasında absorbans değeri neredeyse sabit hale gelmiştir. 70 ppm başlangıç konsantrasyonunda, absorbans değeri 0,198'den 0,09'a düşmüştür ve bu da yaklaşık %54,5'lik bir azalma göstermektedir. Bu konsantrasyonda, başlangıçta hızlı bir adsorpsiyon gerçekleşmiş ve sonrasında çözelti dengeye ulaşmıştır. İlk 20 dakika içinde kayda değer bir düşüş olmuş, ardından absorbans değerinin azalmaya devam etmesine rağmen stabil bir seviyede kalmıştır.

Genel olarak, kurşun çözeltilerinde kitosanın adsorpsiyon kapasitesinin, konsantrasyon arttıkça daha fazla kurşun iyonunun adsorplanmasıyla arttığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon sürecinin hızlı bir şekilde başladığı ve zamanla dengeye ulaştığı, kitosanın ağır metal iyonlarını adsorplama kinetiğinin tipik bir özelliği olarak değerlendirilebilir. Bu sonuçlar, karides kaynaklı kitosanın kurşun iyonlarının giderilmesinde etkili bir biyosorbent olma potansiyeline sahip olduğunu desteklemektedir.

Tablo 7. 10 Zamanla Kurşun Çözeltilerinin KK Adsorpsiyonunda UV-Vis Değerleri

Süre (dk)	**Abs (A)**		
	30 ppm	**50 ppm**	**70 ppm**
0	0,093	0,155	0,198
1	0,087	0,097	0,156
2	0,083	0,089	0,146
4	0,082	0,0854	0,14
10	0,079	0,085	0,13
20	0,075	0,085	0,1
30	0,074	0,085	0,101
40	0,073	0,081	0,1

50	0,071	0,08	0,09
60	0,07	0,074	0,1
90	0,07	0,073	0,09



Şekil 7. 9 Karides Kitosanı ile Kurşun Adsorpsiyonuna Ait Zamanla Değişen Absorbans Değerleri

Tablo 7.11, zamanla nikel çözeltilerinin karides kitosan (KK) adsorpsiyonunda UV-Vis absorbans (Abs) değerlerinin nasıl değiştiğini göstermektedir. Bu tabloda, üç farklı nikel konsantrasyonu olan 30 ppm, 50 ppm ve 70 ppm için absorbans değerleri zamanla ölçülmüştür.

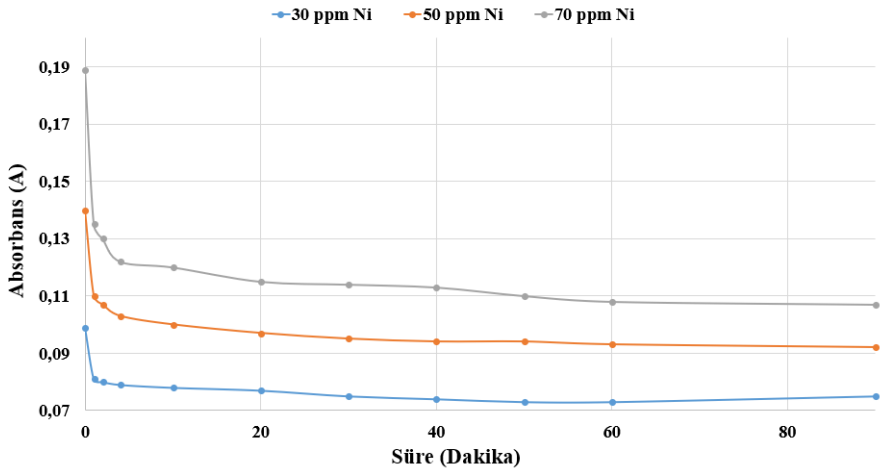
30 ppm başlangıç konsantrasyonunda, absorbans değeri 0,099'dan 0,075'e düşmüştür. Bu, çözelti içindeki nikel iyonlarının yaklaşık %24,2 oranında azaldığını göstermektedir. İlk birkaç dakika içinde absorbans değeri hızlı bir şekilde azalmış ve sonrasında daha yavaş bir düşüş gözlemlenmiştir. 50 ppm başlangıç konsantrasyonunda, absorbans değeri 0,14'tan 0,092'ye düşmüştür ve yaklaşık %34,3'lük bir azalma gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon süreci başlangıçta hızlı bir şekilde gerçekleşmiş ve ardından daha yavaş bir şekilde devam etmiştir. 20 dakika sonrasında absorbans değeri nispeten stabil bir seviyeye ulaşmıştır. 70 ppm başlangıç konsantrasyonunda, absorbans değeri 0,189'dan 0,107'ye düşmüştür ve bu da yaklaşık %43,3'lük bir azalma göstermektedir. Bu konsantrasyonda, adsorpsiyon süreci ilk başlarda hızlı bir şekilde gerçekleşmiş ve zamanla yavaşlamış, absorbans değeri daha sonra dengeye ulaşmıştır.

Genel olarak, nikel çözeltilerinde kitosanın adsorpsiyon kapasitesinin, konsantrasyon arttıkça daha fazla nikel iyonunun adsorplanmasıyla arttığı

gözlemlenmiştir. Adsorpsiyonun hızlı bir şekilde başladığı ve zamanla dengeye ulaştığı, kitosanın ağır metal iyonlarını adsorplama kinetiğinin tipik bir özelliği olarak değerlendirilebilir. Bu sonuçlar, karides kaynaklı kitosanın nikel iyonlarının giderilmesinde etkili bir biyosorbent olma potansiyeline sahip olduğunu desteklemektedir.

Tablo 7. 11 Zamanla Nikel Çözeltilerinin KK Adsorpsiyonunda UV-Vis Değerleri

Süre (dk)	Abs (A)		
	30 ppm	50 ppm	70 ppm
0	0,099	0,14	0,189
1	0,081	0,11	0,135
2	0,08	0,107	0,13
4	0,079	0,103	0,122
10	0,078	0,1	0,12
20	0,077	0,097	0,115
30	0,075	0,095	0,114
40	0,074	0,094	0,113
50	0,073	0,094	0,11
60	0,073	0,093	0,108
90	0,075	0,092	0,107



Şekil 7. 10 Karides Kitosanı ile Nikel Adsorpsiyonuna Ait Zamanla Değişen Absorbans Değerleri

7.3.3 Istakoz Kitosanı ile Ağır Metal Adsorpsiyonu

Bu bölümde, ıstakoz kaynaklı kitosanın 30, 50 ve 70 ppm konsantrasyonlarındaki alüminyum, kadmiyum, kurşun ve nikel ağır metal çözeltilerindeki adsorpsiyonuna ilişkin elde edilen deneysel veriler doğrultusunda değerlendirmeler yapılmıştır.

Istakoz kaynaklı kitosanın 30, 50 ve 70 ppm alüminyum çözeltilerindeki adsorpsiyon performansı, absorbans değerleri ve hesaplanan konsantrasyon yüzdeleri Tablo 7. 12 ve Şekil 7. 11 üzerinden detaylı olarak incelenmiştir.

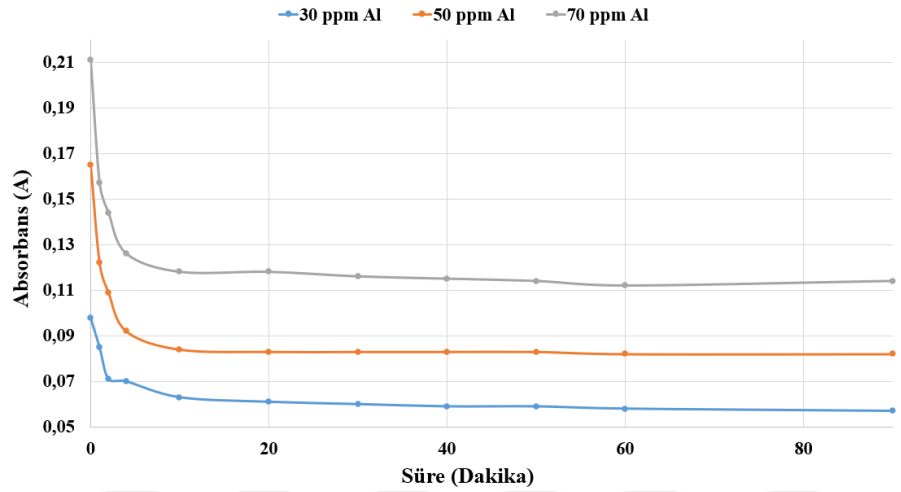
70 ppm başlangıç konsantrasyonunda adsorpsiyon süreci boyunca absorbans değeri 0,211'den 0,114'e düşmüş ve çözeltideki alüminyum konsantrasyonu yaklaşık %49 oranında azalmıştır. Bu azalma, kitosanın yüksek konsantrasyondaki alüminyum iyonlarını etkili bir şekilde adsorpladığını göstermektedir. Adsorpsiyonun büyük kısmı ilk 20 dakika içinde gerçekleşmiş olup, ardından nispeten stabil bir denge durumu gözlenmiştir. 50 ppm başlangıç konsantrasyonunda ise absorbans değeri 0,165'ten 0,082'ye düşmüş ve yaklaşık %54,7'lik bir adsorpsiyon gerçekleşmiştir. Bu konsantrasyonda da adsorpsiyon süreci hızlı başlayıp zamanla yavaşlayarak dengeye ulaşmıştır. 30 ppm başlangıç konsantrasyonunda, absorbans 0,098'den 0,057'ye gerilemiş ve alüminyum iyonlarında yaklaşık %48'lik bir azalma sağlanmıştır. Düşüş, diğer konsantrasyonlara göre biraz daha düşük olsa da kitosanın bu seviyede de etkili bir adsorpsiyon yaptığı görülmektedir.

Genel olarak, ıstakoz kaynaklı kitosanın alüminyum iyonlarını çözeltiden önemli ölçüde uzaklaştırdığı, adsorpsiyonun hızlı başlayıp zamanla dengelendiği ve böylece kitosanın ağır metal tutma kinetiğine sahip olduğu görülmüştür. Bu da istakoz kitosanının alüminyum gideriminde etkili bir biyosorbent olduğunu göstermektedir.

Tablo 7. 12 Zamanla Alüminyum Çözeltilerinin IK Adsorpsiyonunda UV-Vis Değerleri

Süre (dk)	**Abs (A)**		
	30 ppm	**50 ppm**	**70 ppm**
0	0,098	0,165	0,211
1	0,085	0,122	0,157
2	0,071	0,109	0,144
4	0,07	0,092	0,126

10	0,063	0,084	0,118
20	0,061	0,083	0,118
30	0,06	0,083	0,116
40	0,059	0,083	0,115
50	0,059	0,083	0,114
60	0,058	0,082	0,112
90	0,057	0,082	0,114



Şekil 7. 11 Istakoz Kitosanı ile Alüminyum Adsorpsiyonuna Ait Zamanla Değişen Absorbans Değerleri

Tablo 7.13, zamanla kadmiyum çözeltilerinin istakoz kitosan (IK) adsorpsiyonunda UV-Vis absorbans (Abs) değerlerinin nasıl değiştiğini göstermektedir. Bu tabloda, üç farklı kadmiyum konsantrasyonu olan 30 ppm, 50 ppm ve 70 ppm için absorbans değerleri zamanla ölçülmüştür.

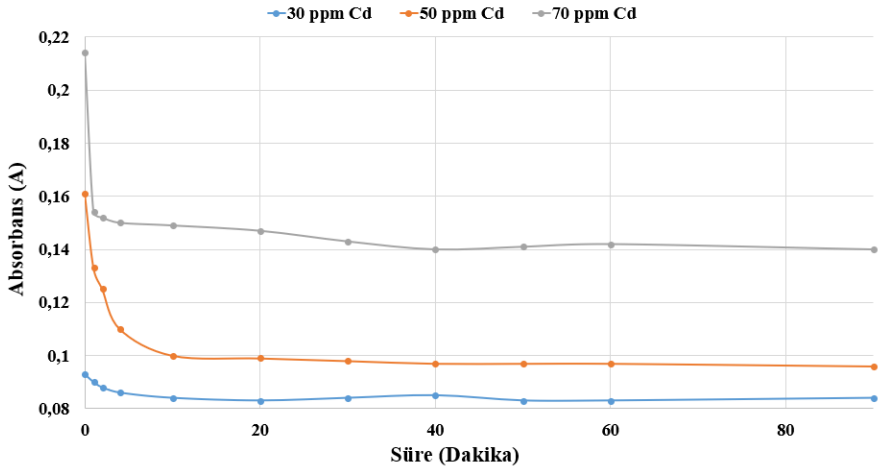
30 ppm başlangıç konsantrasyonunda, absorbans değeri 0,093'ten 0,084'e düşmüştür. Bu, çözelti içindeki kadmiyum iyonlarının yaklaşık %9,7 oranında azaldığını göstermektedir. İlk birkaç dakika içinde absorbans değeri hızlı bir şekilde azalmış, ancak zamanla düşüş daha yavaş bir hızda devam etmiştir. 50 ppm başlangıç konsantrasyonunda, absorbans değeri 0,161'den 0,096'ya düşmüştür ve yaklaşık %40,4'lük bir azalma gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon süreci başlangıçta hızlı bir şekilde gerçekleşmiş ve sonrasında daha yavaş bir şekilde devam etmiştir. 20 dakika sonrasında absorbans değeri nispeten sabit bir seviyeye ulaşmıştır. 70 ppm başlangıç konsantrasyonunda, absorbans değeri 0,214'ten 0,14'a düşmüştür ve bu da yaklaşık %34,6'lık bir azalma göstermektedir. Bu konsantrasyonda da

adsorpsiyon süreci ilk başlarda hızlı bir şekilde gerçekleşmiş ve zamanla yavaşlamıştır. Absorbans değeri 20 dakika sonrasında dengeye ulaşmıştır.

Genel olarak, kadmiyum çözeltilerinde IK'nın adsorpsiyon kapasitesinin, konsantrasyon arttıkça daha fazla kadmiyum iyonunun adsorplanmasıyla arttığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyonun hızlı bir şekilde başladığı ve zamanla dengeye ulaştığı, ikosahedral kitosanın ağır metal iyonlarını adsorplama kinetiğinin tipik bir özelliği olarak değerlendirilebilir. Bu sonuçlar, IK'nın kadmiyum iyonlarının giderilmesinde etkili bir biyosorbent olma potansiyeline sahip olduğunu desteklemektedir.

Tablo 7. 13 Zamanla Kadmiyum Çözeltilerinin IK Adsorpsiyonunda UV-Vis Değerleri

Süre (dk)	**Abs (A)**		
	30 ppm	**50 ppm**	**70 ppm**
0	0,093	0,161	0,214
1	0,09	0,133	0,154
2	0,088	0,125	0,152
4	0,086	0,11	0,15
10	0,084	0,1	0,149
20	0,083	0,099	0,147
30	0,084	0,098	0,143
40	0,085	0,097	0,14
50	0,083	0,097	0,141
60	0,083	0,097	0,142
90	0,084	0,096	0,14



Şekil 7. 12 Istakoz Kitosanı ile Kadmiyum Adsorpsiyonuna Ait Zamanla Değişen Absorbans Değerleri

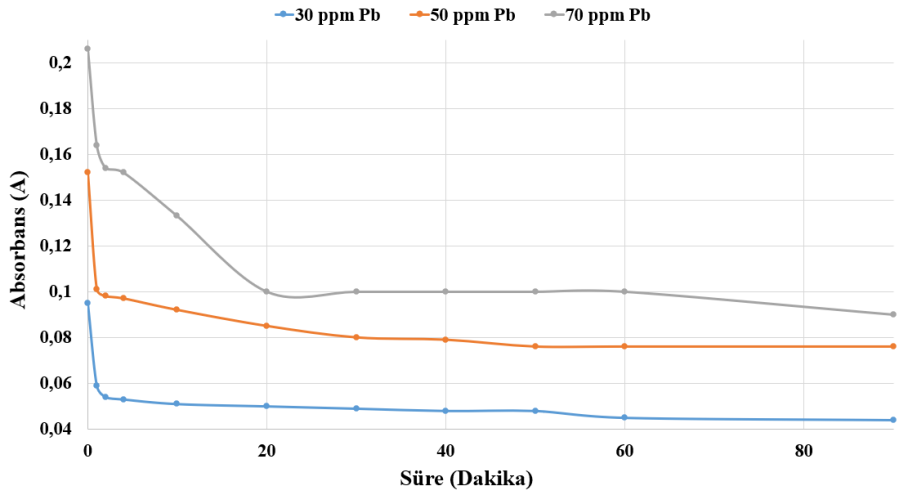
Tablo 7.14, zamanla kurşun (Pb^{2+}) çözeltilerinin ıstakoz kitosan (IK) adsorpsiyonunda UV-Vis absorbans (Abs) değerlerindeki değişimi göstermektedir. Tabloda, üç farklı başlangıç kurşun konsantrasyonu olan 30 ppm, 50 ppm ve 70 ppm için farklı zaman noktalarında ölçülen absorbans değerleri yer almaktadır.

30 ppm başlangıç konsantrasyonunda, absorbans değeri 0,095'ten 0,044'e düşmüştür. Bu azalma, çözelti içerisindeki kurşun iyonlarının yaklaşık %53,7 oranında giderildiğini göstermektedir. Absorbans değerindeki düşüş özellikle ilk dakikalarda oldukça hızlı gerçekleşmiş, ardından bu azalma hızı yavaşlayarak yaklaşık 30. dakikadan sonra sabitlenmiştir. Bu durum, adsorpsiyon sürecinin büyük ölçüde kısa sürede tamamlandığını ve sistemin dengeye ulaştığını göstermektedir. 50 ppm başlangıç konsantrasyonunda, absorbans değeri 0,152'den 0,076'ya düşmüştür. Bu değer yaklaşık %50 oranında bir azalmaya işaret etmektedir. Tıpkı 30 ppm'de olduğu gibi, adsorpsiyon süreci ilk dakikalarda oldukça hızlı gerçekleşmiş, 20–30 dakika aralığından itibaren ise dengeye ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Bu da IK'nın daha yüksek konsantrasyonlarda da etkili bir adsorban olduğunu ortaya koymaktadır.70 ppm başlangıç konsantrasyonunda ise başlangıç absorbans değeri 0,206 olarak ölçülmüş, bu değer 90. dakikada 0,090'a kadar düşmüştür. Bu da yaklaşık %56,3'lük bir adsorpsiyon verimliliği anlamına gelmektedir. Diğer konsantrasyonlarda olduğu gibi burada da ilk dakikalarda hızlı bir düşüş gözlenmiş, zamanla bu düşüş sabitlenmiştir.

Genel olarak, farklı kurşun konsantrasyonlarında IK'nın ağır metal iyonlarını adsorplama kapasitesinin oldukça etkili olduğu görülmektedir. İlk dakikalarda hızlı gerçekleşen adsorpsiyon kinetiği, IK'nın kurşun iyonlarını yüksek verimle yakalayabilen doğal bir biyosorbent olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, istakoz kitosanının ağır metal gideriminde çevre dostu ve sürdürülebilir bir çözüm sunabileceğini desteklemektedir.

Tablo 7. 14 Zamanla Kurşun Çözeltilerinin IK Adsorpsiyonunda UV-Vis Değerleri

Süre (dk)	Abs (A)		
	30 ppm	**50 ppm**	**70 ppm**
0	0,095	0,152	0,206
1	0,059	0,101	0,164
2	0,054	0,098	0,154
4	0,053	0,097	0,152
10	0,051	0,092	0,133
20	0,05	0,085	0,1
30	0,049	0,08	0,1
40	0,048	0,079	0,1
50	0,048	0,076	0,1
60	0,045	0,076	0,1
90	0,044	0,076	0,09



Şekil 7. 13 Istakoz Kitosanı ile Kurşun Adsorpsiyonuna Ait Zamanla Değişen Absorbans Değerleri

Tablo 7.15, zamanla nikel (Ni^{2+}) çözeltilerinin ıstakoz kitosan (IK) adsorpsiyonunda UV-Vis absorbans (Abs) değerlerindeki değişimi göstermektedir. Tabloda, üç farklı başlangıç nikel konsantrasyonu olan 30 ppm, 50 ppm ve 70 ppm için farklı zaman noktalarında ölçülen absorbans değerleri yer almaktadır.

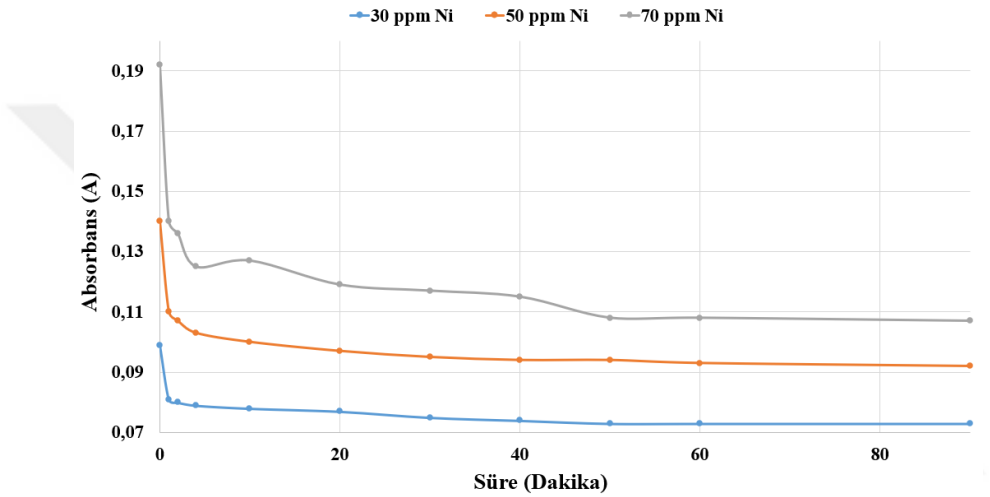
30 ppm başlangıç konsantrasyonunda, absorbans değeri 0,099'dan 0,075'e düşmüştür. Bu düşüş, yaklaşık %24,2'lik bir azalmaya karşılık gelmektedir. Adsorpsiyon süreci ilk dakikalarda nispeten hızlı gerçekleşmiş, ancak genel olarak düşüş oranı kurşuna kıyasla daha sınırlı olmuştur. 30. dakikadan itibaren absorbans değerleri belirli bir dengeye ulaşmış ve sonrasında büyük bir değişim gözlenmemiştir. 50 ppm başlangıç konsantrasyonunda, absorbans değeri 0,140'tan 0,092'ye düşerek yaklaşık %34,3 oranında bir azalma göstermiştir. Özellikle ilk 10 dakika içinde hızlı bir azalma gözlemlenmiş, bu süreçten sonra adsorpsiyon yavaşlamış ve 30–40. dakikadan itibaren sistem dengeye ulaşmıştır. Bu durum, IK'nın nikel iyonlarıyla etkileşiminin kurşuna kıyasla daha yavaş ve daha düşük oranda gerçekleştiğini düşündürmektedir.70 ppm başlangıç konsantrasyonunda ise absorbans değeri 0,192'den 0,107'ye düşmüş ve yaklaşık %44,3'lük bir azalma gerçekleşmiştir. İlk dakikalarda hızlı bir düşüş kaydedilmiş olup, özellikle 4. dakikaya kadar olan süreçte absorbans değerlerinde belirgin bir azalma görülmüştür. Ancak 40. dakikadan sonra sistemdeki değişim oldukça sınırlı hale gelmiştir.

Genel olarak, nikel çözeltileri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasında IK'nın etkileşim kapasitesinin kurşuna kıyasla daha sınırlı olduğu görülmektedir. Yine de, adsorpsiyonun erken dakikalarda gerçekleştiği ve sonrasında dengeye ulaştığı tipik bir biyosorpsiyon eğilimi göstermektedir. Bu sonuçlar, IK'nın nikel iyonlarının uzaklaştırılmasında belirli bir kapasiteye sahip olduğunu ve özellikle başlangıç anında etkili bir adsorban olarak çalıştığını göstermektedir.

Tablo 7. 15 Zamanla Nikel Çözeltilerinin IK Adsorpsiyonunda UV-Vis Değerleri

Süre (dk)	**Abs (A)**		
	30 ppm	**50 ppm**	**70 ppm**
0	0,099	0,14	0,192
1	0,081	0,11	0,14

2	0,08	0,107	0,136
4	0,079	0,103	0,125
10	0,078	0,1	0,127
20	0,077	0,097	0,119
30	0,075	0,095	0,117
40	0,074	0,094	0,115
50	0,073	0,094	0,108
60	0,073	0,093	0,108
90	0,075	0,092	0,107



Şekil 7. 14 Istakoz Kitosanı ile Nikel Adsorpsiyonuna Ait Zamanla Değişen Absorbans Değerleri

7.3.4 Karides ve Istakoz Kitosanlarının Ağır Metal Adsorpsiyonunda İzoterm ve Kinetik Analizleri

Karides ve ıstakoz kitosanlarının nikel iyonlarına karşı adsorpsiyon davranışı, izoterm ve kinetik modeller kullanılarak değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon izotermlerinin belirlenmesinde Langmuir, Freundlich, Temkin ve Harkins–Jura modelleri; kinetik analizlerde ise Lagergren'in yalancı birinci ve ikinci derece modelleri ile iç parçacık difüzyon modeli uygulanmıştır. Bu analizler, adsorpsiyon sürecinin mekanizmasını ve etkinliğini açıklamaktadır.

Karides kitosanı üzerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri, Al^{3+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi, hızı ve dinamiği açısından belirgin farklılıklar göstermektedir. Tablo 7.15'te sunulan izoterm modelleme sonuçlarına göre, Langmuir izoterm modelinde Al^{3+} iyonu için K_L değeri 0,0129 ile oldukça düşük, qmax değeri ise 0,3253 ile sınırlı bir kapasiteyi işaret etmektedir. Bu durum,

Al^{3+} iyonlarının KK üzerinde zayıf bir şekilde adsorplandığını göstermektedir. Ni^{2+} iyonu için ise K_L değeri 26,375 ve q_{max} değeri 47,3934 ile yüksek bir kapasite sunmakta, adsorpsiyon kapasitesinin iyi olduğunu ortaya koymaktadır. Ancak, R^2 değeri 0,32 ile düşük uyum sağlanması, adsorpsiyonun homojen olmadığına işaret etmektedir. Pb^{2+} iyonu için K_L değeri 26,33 ve q_{max} değeri 31,64 ile yüksek kapasite gözlemlenirken, Cd^{2+} iyonu için K_L değeri 2,52 ve q_{max} değeri 48,78 ile daha düşük bir kapasiteye sahiptir. Cd^{2+} iyonu için düşük R^2 değeri (0,1438), adsorpsiyonun homojen olmadığını ve yüzey etkileşimlerinin karmaşık olduğunu göstermektedir.

Freundlich izoterm modeline göre, Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için yüksek K_F ve N değerleri, adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu ve yüzey etkileşimlerinin yoğun olduğunu gösterirken, Al^{3+} ve Pb^{2+} iyonları için daha düşük K_F ve N değerleri, adsorpsiyon kapasitesinin zayıf olduğunu ortaya koymaktadır. Temkin izoterm modeline göre, Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için yüksek AT ve BT değerleri, adsorpsiyon kapasitesinin güçlü olduğunu ve etkileşimlerin yoğun olduğunu gösterirken, Al^{3+} ve Pb^{2+} için daha düşük R^2 değerleri, adsorpsiyonun karmaşık ve heterojen yapıda olduğunu işaret etmektedir. Harkins-Jura izoterm modelinde ise, Ni^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için yüksek R^2 değerleri, yüzeyin heterojen olduğunu ve adsorpsiyonun karmaşık bir yapı sergilediğini göstermektedir.

Tablo 7.16'daki kinetik parametreler, adsorpsiyon hızlarını ve sürecin ne kadar hızlı gerçekleştiğini değerlendirmemize olanak sağlar. Al^{3+} için Lagergren'in birinci dereceden modelinde k_1 değeri 0,520 ile orta seviyede bir hızda adsorpsiyon gerçekleşirken, ikinci dereceden modelde k_2 değeri 109,026 ile oldukça yüksek olup, adsorpsiyonun hızlı gerçekleştiğini gösterir. Ni^{2+} için ise k_1 değeri düşük, R^2 değeri ise 0,3572 ile düşük uyum göstermektedir. Ancak, k_2 değeri 16,2 ile yüksek olup, q_e değeri 0,062 ile düşük kapasiteyi işaret etmektedir. Pb^{2+} ve Cd^{2+} için de benzer şekilde, Lagergren'in ikinci dereceden modelinde yüksek k_2 değerleri ve düşük q_e değerleri gözlemlenmektedir. İç parçacık difüzyon modeli için, Al^{3+} ve Cd^{2+} iyonları için yüksek k_3 değerleri, adsorpsiyonun difüzyon ile sınırlı olduğunu göstermekte ve bu iyonlar için yüzey etkileşimleri daha etkili olmaktadır. Ni^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için daha düşük k_3 değerleri, adsorpsiyonun yüzey etkileşimleri tarafından yönlendirildiğini ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, KK üzerinde yapılan bu deneyler, Ni^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının daha hızlı ve verimli bir şekilde adsorplandığını, Al^{3+} ve Cd^{2+} iyonlarının ise daha düşük

kapasiteyle ve heterojen yüzey etkileşimleriyle adsorplandığını göstermektedir. Ni^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için adsorpsiyon, genellikle yüzey etkileşimleri tarafından yönlendirilirken, Cd^{2+} ve Al^{3+} iyonları için süreç daha karmaşık ve homojen olmayan bir yapı sergilemektedir. Bu veriler, KK'nın adsorpsiyon kapasitesinin ve hızlarının, iyonların kimyasal özellikleri ile kitosanın yüzey yapısına bağlı olarak değiştiğini ortaya koymaktadır.

Tablo 7. 15 Karidesten elde edilen kitosan üzerinde Al^{3+}, Ni^{2+}, Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna yönelik izoterm modelleme sonuçları

İzoterm Modelleri	**Parametreler**	**Karides Kitosanı**			
		Al^{3+}	**Ni^{+2}**	**Pb^{+2}**	**Cd^{+2}**
Langmuir	K_L	0,0129	26,375	26,33	2,52
	q_{max}	0,3253	47,3934	31,64	48,78
	R_L	0,5077	0,0005	0,0005	0,058
	R^2	0,992	0,32	0,1951	0,1438
Freundlich	K_F	0,00080	47,7309	39,92	36,25768
	N	0,61028	7,06215	4,074	2,33
	R^2	0,9958	0,1811	0,1997	0,040
Temkin	A_T	0,061721158	155,06	8,14	25,5361
	B_T	0,3658	0,687	1,4157	0,8605
	b_T	6773,02351	3606,36	1750,069	2879,224
	R^2	0,9982	0,1253	0,1885	0,0119
Harkins-Jura	A_H	-0,00553526	-125	-9009,091	-909,091
	B_H	-1,637	-204,738	-1349,09	-1352,58

	R^2	0,9492	0,4078	0,2118	0,1327

Tablo 7. 16 Karidesten elde edilen kitosan üzerinde Al^{3+}, Ni^{2+} Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler

Al^{+3} adsorpsiyonu				
Kinetik Model	**Parametreler**	**C_i: 30 ppm**	**C_i: 50 ppm**	**C_i: 70 ppm**
Lagergren'in yalancı birinci	k_1	0,520	0,0516	0,0516
	q_e	3,8503	2,2289	2,1330
	R^2	0,9027	0,755	0,9217
Lagergren'in yalancı ikinci	k_2	109,026	71,8778	67,607
	q_e	0,1456	0,2577	0,3366
	R^2	0,999	0,997	0,9999
Iç parçacık difüzyon	k_3	15.193	8.0252	8.5283
	A	16.143	14.908	22.9
	R^2	0,8395	0,8021	0,7595
Ni^{+2} adsorpsiyonu				
Kinetik Model	**Parametreler**	**C_i: 30 ppm**	**C_i: 50 ppm**	**C_i: 70 ppm**
Lagergren'in yalancı birinci	k_1	0,000012	0,000138	0,000023
	q_e	15,53	24,46	35,72
	R^2	0,3572	0,3139	0,7275
Lagergren'in yalancı ikinci	k_2	16,2	12,5	1,92
	q_e	0,062	0,094	0,32
	R^2	0,8942	0,9962	0,9987
Iç parçacık difüzyon	k_3	0,002	0,043	0,0117

	A	0,0436	0,0627	0,2191
	R^2	0,3557	0,4595	0,8834
Pb^{+2} adsorpsiyonu				
Kinetik Model	**Parametreler**	**C_i: 30 ppm**	**C_i: 50 ppm**	**C_i: 70 ppm**
Lagergren'in yalancı birinci	k_1	0,000023	0,000023	0,000016
	q_e	15,5525	24,2996	35,7108
	R^2	0,5625	0,8389	0,5487
Lagergren'in yalancı ikinci	k_2	4,88	1776	4,55
	q_e	0,0,085	$2,92 \times 10^{-5}$	0,29
	R^2	0,9996	0,9963	0,9996
Iç parçacık difüzyon	k_3	0,0055	0,0077	0,0064
	A	0,042	0,222	0,2382
	R^2	0,7534	0,8899	0,7029
Cd^{+2} adsorpsiyonu				
Kinetik Model	**Parametreler**	**C_i: 30 ppm**	**C_i: 50 ppm**	**C_i: 70 ppm**
Lagergren'in yalancı birinci	k_1	0,000069	0,000115	0,000023
	q_e	15,4668	24,3445	35,7273
	R^2	0,3421	0,6705	0,6048
Lagergren'in yalancı ikinci	k_2	5,002	3,006	0,66
	q_e	0,19	0,277	0,376
	R^2	0,9991	0,9997	0,9978
Iç parçacık difüzyon	k_3	0,012	0,03	0,0107
	A	0,112	0,129	0,1926

	R^2	0,5301	0,8543	0,7957

Istakoz kitosanı üzerinde yapılan adsorpsiyon deneyleri, Al^{3+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyon özelliklerine ilişkin izoterm ve kinetik modelleme sonuçlarında belirgin farklılıklar göstermektedir. Tablo 7.17'de sunulan izoterm modelleme sonuçlarına göre, Langmuir izoterm modelinde Al^{3+} iyonu için K_L değeri 0,9639 ile oldukça yüksek bir adsorpsiyon kapasitesini işaret etmekte ve q_{max} değeri 125 ile etkileyici bir kapasite ortaya koymaktadır. Ni^{2+} için ise K_L değeri 14,3333 ve q_{max} değeri 46,5116, oldukça yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine işaret etmektedir. Pb^{2+} iyonu için K_L değeri 0,9872 ve q_{max} değeri 49,2611 ile iyi bir kapasite sergilerken, Cd^{2+} iyonu için K_L değeri 93,33 ile çok yüksek olmasına karşın q_{max} değeri 35,71 ile diğer iyonlara göre daha düşük kalmaktadır. Bu durum, Cd^{2+} iyonunun yüzeyde daha düşük kapasiteyle adsorplanmış olduğunu gösterir. R^2 değerleri ise, Ni^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için yüksek uyum sağlarken, Cd^{2+} için daha düşük bir uyum (0,7074) gözlemlenmekte, bu da adsorpsiyon sürecinin heterojen olduğunu ortaya koymaktadır.

Freundlich izoterm modeline bakıldığında, Ni^{2+} ve Cd^{2+} için yüksek K_F ve N değerleri, adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu ve yüzeydeki homojen olmayan etkileşimlerin etkili olduğunu göstermektedir. Al^{3+} için düşük K_F (8,08) ve N (1,15) değerleri, bu iyonun adsorpsiyonunun zayıf olduğunu işaret ederken, Pb^{2+} için de benzer şekilde düşük N değeri (0,6) adsorpsiyonun verimsiz olduğunu göstermektedir. Temkin izoterm modelinde, Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için elde edilen yüksek AT ve BT değerleri, güçlü yüzey etkileşimlerinin ve yüksek adsorpsiyon kapasitesinin bir göstergesidir. Ancak, Al^{3+} ve Pb^{2+} için daha düşük R^2 değerleri, adsorpsiyon sürecinin daha karmaşık ve heterojen yapıda olduğunu işaret etmektedir. Harkins-Jura izoterm modelindeki düşük R^2 değerleri ise, adsorpsiyonun yüzey etkileşimlerinden ziyade heterojen yapının etkili olduğunu ortaya koymaktadır.

Tablo 7.19'da verilen kinetik parametreler, Lagergren'in birinci ve ikinci dereceden modelleri ile iç parçacık difüzyon modeli kullanılarak adsorpsiyon hızlarını değerlendirmemizi sağlar. Al^{3+} için Lagergren'in ikinci dereceden modelindeki yüksek k_2 değeri (3,1773), adsorpsiyonun hızla gerçekleştiğini ve adsorpsiyon

kapasitesinin yüksek olduğunu gösterirken, Ni^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için de benzer şekilde yüksek k_2 değerleri, bu iyonların hızlı ve verimli bir şekilde adsorplanabileceğini işaret etmektedir. Cd^{2+} için ise Lagergren'in birinci dereceden modeli daha düşük uyum sağlasa da ikinci dereceden modelde yüksek k_2 değeri (523,71) ve yüksek q_e değeri (0,313) etkili bir adsorpsiyon sürecine işaret etmektedir. İç parçacık difüzyon modeli için, Al^{3+} iyonu için k_3 değeri 0,009 ile düşük kalırken, Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için daha yüksek k_3 değerleri, adsorpsiyonun difüzyonla sınırlı olduğunu ve yüzeyde homojen etkileşimlerin gerçekleştiğini göstermektedir.

Sonuç olarak, IK üzerinde yapılan adsorpsiyon deneyleri, farklı iyonlar için değişken adsorpsiyon kapasiteleri ve hızları sunduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Ni^{2+} ve Pb^{2+} iyonları, Istakoz Kitosanı üzerinde daha hızlı ve verimli bir şekilde adsorplanırken, Al^{3+} ve Cd^{2+} iyonları daha zayıf ve yavaş adsorplanmaktadır. Ni^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için adsorpsiyon süreci genellikle hızlı bir şekilde gerçekleşirken, Cd^{2+} için adsorpsiyon daha heterojen ve daha düşük kapasitelidir. Al^{3+} iyonu için ise adsorpsiyon kapasitesinin sınırlı olduğu ve bu iyonun kitosan yüzeyine zayıf bir şekilde adsorplandığı söylenebilir. Bu veriler, kitosanın yüzey özelliklerinin ve iyonların kimyasal özelliklerinin adsorpsiyon kapasitesini nasıl etkilediğini, ayrıca her bir iyonun kitosan yüzeyinde nasıl farklı davrandığını göstermektedir.

Tablo 7. 17 Istakozdan elde edilen kitosan üzerinde Al^{3+}, Ni^{2+}, Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna yönelik izoterm modelleme sonuçları

İzoterm Modelleri	**Parametreler**	**Istakoz Kitosanı**			
		Al^{3+}	**Ni^{+2}**	**Pb^{+2}**	**Cd^{+2}**
Langmuir	K_L	0.9639	14.3333	0.9872	93,33
	q_{max}	125	46.5116	49.2611	35,71
	R_L	0.0136	0.0093	0.01452	0,00014
	R^2	0.9768	0.9988	0.9550	0,7074
Freundlich	K_F	8.08	54.72	8.01	41,419

	N	1.15	3.32	0.6	7,4405
	R^2	0.9404	0.9934	0.9022	0,749
Temkin	A_T	1.7187	7.4224	1.6327	12,8254
	B_T	3.968	1.5783	3.636	1,258
	b_T	624.39	1569.77	681.48	1969,45
	R^2	0.9101	0.9557	0.8990	0,8893
Harkins-Jura	A_H	128.205	714.286	43.29	-10000
	B_H	199.103	1131.79	68.82	-15386
	R^2	0.8458	0.9344	0.8909	0,6286

Tablo 7. 17 Istakozdan elde edilen kitosan üzerinde Al^{3+}, Ni^{2+} Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler

Al^{+3} adsorpsiyonu				
Kinetik Model	**Parametreler**	**C_i: 30 ppm**	**C_i: 50 ppm**	**C_i: 70 ppm**
Lagergren'in yalancı birinci	k_1	4.7×10^{-5}	4.6×10^{-5}	2.3×10^{-5}
	q_e	15.5096	24.2996	35.6862
	R^2	0.7578	0.8592	0.8895
Lagergren'in yalancı ikinci	k_2	3.1773	4.8666	3.5489
	q_e	20.3060	30.9900	47.5530
	R^2	0.9995	0.9999	0.9998
Iç parçacık difüzyon	k_3	0.009	0.0129	0.0148
	A	0.0769	0.2046	0.2417
	R^2	0.7697	0.7565	0.6278

Ni^{+2} adsorpsiyonu				
Kinetik Model	**Parametreler**	**C_i: 30 ppm**	**C_i: 50 ppm**	**C_i: 70 ppm**
Lagergren'in yalancı birinci	k_1	9.2×10^{-5}	4.6×10^{-5}	4.6×10^{-5}
	q_e	15.4454	24.3108	35.7108
	R^2	0.7856	0.7689	0.6703
Lagergren'in yalancı ikinci	k_2	2.9582	1.8248	0.5605
	q_e	14.8159	29.8793	35.1593
	R^2	0.9953	0.9991	0.9975
Iç parçacık difüzyon	k_3	0.0058	0.0134	0.0371
	A	0.1517	0.1995	0.1716
	R^2	0.8927	0.9248	0.8497
Pb^{+2} adsorpsiyonu				
Kinetik Model	**Parametreler**	**C_i: 30 ppm**	**C_i: 50 ppm**	**C_i: 70 ppm**
Lagergren'in yalancı birinci	k_1	9.2×10^{-5}	4.6×10^{-5}	4.6×10^{-5}
	q_e	15.4454	24.3108	35.7108
	R^2	0.7856	0.7689	0.6703
Lagergren'in yalancı ikinci	k_2	2.9582	1.8248	0.5605
	q_e	14.8159	29.8793	35.1593
	R^2	0.9953	0.9991	0.9975
Iç parçacık difüzyon	k_3	0.0058	0.0134	0.0371
	A	0.1517	0.1995	0.1716
	R^2	0.8927	0.9248	0.8497
Cd^{+2} adsorpsiyonu				

Kinetik Model	Parametreler	C_i: 30 ppm	C_i: 50 ppm	C_i: 70 ppm
Lagergren'in yalancı birinci	k_1	0,000012	0,000046	0,000023
	q_e	15,58	24,39	35,72
	R^2	0,3608	0,4505	0,6629
Lagergren'in yalancı ikinci	k_2	523,71	3,48	1,995
	q_e	0,0076	0,2267	0,313
	R^2	0,9886	0,9999	0,9975
Iç parçacık difüzyon	k_3	0,0021	0,0128	0,0097
	A	0,0175	0,1308	0,2293
	R^2	0,5503	0,6504	0,799

7.4 Genel Değerlendirme ve Geleceğe Yönelik Öneriler

Bu tez çalışmasında, deniz kabuklusu atıklarından (karides ve ıstakoz) elde edilen kitosanın, Al^{3+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} ve Ni^{2+} gibi ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerden gideriminde adsorban olarak kullanım potansiyeli detaylı biçimde incelenmiştir. Çalışma, kitosan üretimi ve karakterizasyonu, adsorpsiyon deneyleri ve bu deneylerin izoterm, kinetik ve termodinamik analizleri olmak üzere üç aşamalı bir yaklaşımla gerçekleştirilmiştir. Üretim sürecinde, demineralizasyon, deproteinizasyon ve deasetilasyon adımları titizlikle optimize edilerek yürütülmüş ve her aşamanın ardından kütle verimi hesaplanmıştır. Karides kabuklarından elde edilen kitosan örneklerinin, ıstakoz kaynaklı örneklere kıyasla daha yüksek verim ve saflıkta olduğu belirlenmiştir. FT-IR analizleriyle gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları, kitosanın yapısal özelliklerinin başarıyla ortaya konduğunu göstermiş; özellikle -OH ve $-NH_2$ fonksiyonel gruplarının varlığı, adsorpsiyon kapasitesini artıran temel unsurlar arasında yer almıştır. Ağır metal adsorpsiyon testleri sonucunda, karides kaynaklı kitosan örneklerinin genel olarak daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilediği görülmüş; UV-Vis spektrofotometrisi ile elde edilen verilerin Langmuir izotermi ile iyi uyum sağladığı tespit edilmiştir. Bu durum, yüzeyin homojen bir yapıya sahip olduğunu ve

adsorpsiyonun tek katmanlı (monolayer) gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Kinetik analizlerde ise, verilerin çoğunlukla semipseudo-second-order model ile örtüştüğü, dolayısıyla kimyasal adsorpsiyon mekanizmasının baskın olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen bulgular, özellikle Pb^{2+} iyonunun tüm örneklerde en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ve karides kaynaklı kitosan kullanılarak neredeyse tamamen uzaklaştırılabildiğini ortaya koymuştur. Bu sonuç, kitosanın çevre açısından son derece tehlikeli olan kurşun iyonlarının gideriminde yüksek performanslı bir adsorban olduğunu göstermektedir. Ayrıca, düşük pH değerlerinde daha yüksek adsorpsiyon verimlerinin elde edilmesi, sürecin pH bağımlılığına dikkat çekmektedir. Çalışma genelinde, gıda ve denizcilik endüstrilerinden kaynaklanan atıkların işlenerek çevresel fayda sağlayan, yüksek katma değerli bir ürüne dönüştürülebileceği gösterilmiş; kitosanın biyolojik olarak parçalanabilirliği, toksik olmaması, fonksiyonel yüzey grubu çeşitliliği ve düşük maliyeti sayesinde sürdürülebilir su arıtım teknolojilerinde önemli bir potansiyel taşıdığı vurgulanmıştır. Gelecekteki araştırmalar için, kitosanın fiziksel ve kimyasal modifikasyonlarla geliştirilerek adsorpsiyon kapasitesinin artırılması, yeniden kullanılabilirliğinin test edilmesi ve gerçek atık su örnekleriyle değerlendirilmesi önerilmekte; ayrıca çok bileşenli çözeltilerdeki performansının kapsamlı biçimde araştırılması gerektiği ifade edilmektedir. Sonuç olarak bu tez, çevresel atıkların yeniden değerlendirilmesi ve toksik ağır metallerin sudan uzaklaştırılması bağlamında kitosanın etkili ve sürdürülebilir bir alternatif sunduğunu ortaya koyarak, çevre dostu teknolojiler adına umut vadeden bir katkı sunmaktadır.

KAYNAKÇA

Abdulraheem, F. S., Al-Khafaji, Z. S., Hashim, K. S., Muradov, M., Kot, P., & Shubbar, A. A. (2020). Natural filtration unit for removal of heavy metals from water. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, *888*(1), 012034. https://doi.org/10.1088/1757-899X/888/1/012034

Abdulrasool, M. M., Ruaa, K. M., Mays, A. D., ALsailawi, H. A., Mudhafar, M., & Bashi, A. M. (2021). Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption. *Journal of Life Sciences*, *15*, 11-9. https://doi.org/10.17265/1934-7391/2021.01.002

Acar, B. Ç., & Acar, M. B. (2022). Kimyasal yöntemlerle atık sulardan ağır metal giderimi. *Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi*, *3*(1), 1-13.

Aguilar-Gomez, S., Dwyer, H., Graff Zivin, J., & Neidell, M. (2022). This is air: The "nonhealth" effects of air pollution. *Annual Review of Resource Economics*, *14*(1), 403-425. https://doi.org/10.1146/annurev-resource-111820-021816

Ahmad, I., Tahir, M., Daraz, U., Ditta, A., Hussain, M. B., & Khan, Z. U. H. (2020). Responses and tolerance of cereal crops to metal and metalloid toxicity. *Agronomic Crops: Volume 3: Stress Responses and Tolerance*, 235-264. https://doi.org/10.1007/978-981-15-0025-1_14

Akgül, S. T., Bekaroğlu, Ş. Ş. K., & Yiğit, N. Ö. (2019). Adsorpsiyon ve iyon değişimi prosesleriyle içme sularindan doğal organik madde giderimi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, *24*(3), 549-574. https://doi.org/10.17482/uumfd.584151

Al Mazed, M., Rahman, M. A., & Ahmed, S. I. (2022). A review on effects of heavy metals on aquatic animals and public health significance. *Veterinary Sciences: Research and Reviews*, *8*(2), 96-104. https://dx.doi.org/10.17582/journal.vsrr/2022/8.2.96.104

Alasfar, R. H., & Isaifan, R. J. (2021). Aluminum environmental pollution: The silent killer. *Environmental Science and Pollution Research,* 28(33), 44587-44597. https://doi.org/10.1007/s11356-021-14700-0

Alengebawy, A., Abdelkhalek, S. T., Qureshi, S. R., & Wang, M. Q. (2021). Heavy metals and pesticides toxicity in agricultural soil and plants: Ecological risks and human health implications. *Toxics*, *9*(3), 42. https://doi.org/10.3390/toxics9030042

Ali, H., & Khan, E. (2018a). Bioaccumulation of non-essential hazardous heavy metals and metalloids in freshwater fish: Risk to human health.

Environmental Chemistry Letters, *16*(3), 903-917. https://doi.org/10.1007/s10311-018-0734-7

Ali, H., & Khan, E. (2018b). What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term 'heavy metals'–proposal of a comprehensive definition. *Toxicological & Environmental Chemistry*, *100*(1), 6-19. https://doi.org/10.1080/02772248.2017.1413652

Ali, H., Khan, E., & Ilahi, I. (2019). Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: Environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. *Journal of chemistry*, *2019*(1), 6730305. https://doi.org/10.1155/2019/6730305

Alterio, V., Langella, E., De Simone, G., & Monti, S. M. (2015). Cadmium-containing carbonic anhydrase CDCA1 in marine diatom Thalassiosira weissflogii. *Marine Drugs*, *13*(4), 1688-1697. https://doi.org/10.3390/md13041688

Aluminium (2025, March 31) *Wikipedia*, *The Free Encyclopedia.* https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Aluminium&oldid=1286573072

Amari, T., Ghnaya, T., & Abdelly, C. (2017). Nickel, cadmium and lead phytotoxicity and potential of halophytic plants in heavy metal extraction. *South African Journal of Botany*, *111*, 99-110. https://doi.org/10.1016/j.sajb.2017.03.011

Ara, A., & Usmani, J. A. (2015). Lead toxicity: A review. *Interdisciplinary toxicology*, *8*(2), 55. https://doi.org/10.1515/intox-2015-0009

Aranaz, I., Alcántara, A. R., Civera, M. C., Arias, C., Elorza, B., Heras Caballero, A., & Acosta, N. (2021). Chitosan: An overview of its properties and applications. *Polymers*, *13*(19), 3256. https://doi.org/10.3390/polym13193256

Arif, A., Malik, M. F., Liaqat, S., Aslam, A., Mumtaz, K., & Afzal, A. (2020). 3. Water pollution and industries. *Pure Appl. Biol. (PAB)* 9 (4), 2214–2224.http://dx.doi.org/10.19045/bspab.2020.90237

Aslam, M. M., Okal, E. J., & Waseem, M. (2023). Cadmium toxicity: Impacts plant growth and plant remediation strategies. *Plant Growth Regulation*, *99*(3), 397-412. https://doi.org/10.1007/s10725-022-00917-7

Aslam, M., Aslam, A., Sheraz, M., Ali, B., Ulhassan, Z., Najeeb, U., ... & Gill, R. A. (2021). Lead toxicity in cereals: Mechanistic insight into toxicity, mode of action, and management. *Frontiers in Plant Science*, *11*, 587785. https://doi.org/10.3389/fpls.2020.587785

Atasoy, N. (2024). Atik sulardan ağir metal giderimi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, *14*(4), 1684-1704. https://doi.org/10.21597/jist.1431006

Ayangbenro, A. S., & Babalola, O. O. (2017). A new strategy for heavy metal polluted environments: A review of microbial biosorbents. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *14*(1), 94. https://doi.org/10.3390/ijerph14010094

Ayejoto, D. A., & Egbueri, J. C. (2024). Human health risk assessment of nitrate and heavy metals in urban groundwater in Southeast Nigeria. *Ecological Frontiers*, *44*(1), 60-72 https://doi.org/10.1016/j.chnaes.2023.06.008

Azizian, S., & Eris, S. (2021). Adsorption isotherms and kinetics. In *Interface Science and Technology* (Vol. 33, pp. 445-509). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818805-7.00011-4

Barceloux, D. G., & Barceloux, D. (1999). Nickel. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, *37*(2), 239-258. https://doi.org/10.1081/CLT-100102423

Bardhan, A., Akhtar, A., & Subbiah, S. (2022). Microfiltration and ultrafiltration membrane technologies. In *Advancement in Polymer-Based Membranes for Water Remediation* (pp. 3-42). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88514-0.00001-2

Bastiaens, L., Soetemans, L., D'Hondt, E., & Elst, K. (2019). Sources of chitin and chitosan and their isolation. *Chitin and Chitosan: Properties and Applications*, (pp. 1-34). https://doi.org/10.1002/9781119450467.ch1

Belhamidi, S., El-Ghzizel, S., Taky, M., & Elmidaoui, A. (2022). Nitrate removal of groundwater by reverse osmosis, nanofiltration and electrodialysis: Performances and cost comparison. *Desalination and Water Treatment*, *262*, 338-346.https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28602

Benalia, M. C., Youcef, L., Bouaziz, M. G., Achour, S., & Menasra, H. (2022). Removal of heavy metals from industrial wastewater by chemical precipitation: Öechanisms and sludge characterization. *Arabian Journal for Science and Engineering*, *47*(5), 5587-5599. https://doi.org/10.1007/s13369-021-05525-7

Bhalerao, S. A., Sharma, A. S., & Poojari, A. C. (2015). Toxicity of nickel in plants. *Int. J. Pure Appl. Biosci*, *3*(2), 345-355.

Bharti, R., & Sharma, R. (2022). Effect of heavy metals: An overview. *Materials Today: Proceedings*, *51*, 880-885. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.278

Brião, G. D. V., De Andrade, J. R., da Silva, M. G. C., & Vieira, M. G. A. (2020). Removal of toxic metals from water using chitosan-based magnetic adsorbents. A review. *Environmental Chemistry Letters*, *18*, 1145-1168. https://doi.org/10.1007/s10311-020-01003-y

Briffa, J., Sinagra, E., & Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, *6*(9). https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691

Brough, D., & Jouhara, H. (2020). The aluminium industry: A review on state-of-the-art technologies, environmental impacts and possibilities for waste heat recovery. *International Journal of Thermofluids*, *1*, 100007. https://doi.org/10.1016/j.ijft.2019.100007

Bruce, A. J. (1993). The occurrence of the semi-terrestrial shrimps Merguia oligodon (De Man 1888) and M. rhizophorae (Rathbun 1900) (Crustacea

Decapoda Hippolytidae) in Africa. *Tropical Zoology*, 6(1), 179-187. https://doi.org/10.1080/03946975.1993.10539218

Buxton, S., Garman, E., Heim, K. E., Lyons-Darden, T., Schlekat, C. E., Taylor, M. D., & Oller, A. R. (2019). Concise review of nickel human health toxicology and ecotoxicology. *Inorganics*, *7*(7), 89. https://doi.org/10.3390/inorganics7070089

Cadmium (2025, Mar 31) *Wikipedia*, *The Free Encyclopedia.* https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Cadmium&oldid=1286845618

Çelik, E., Özyalçın, Z. Ö., & Kıpçak, A. S., (2022). Karides ve pavurya kabuklarından kitosan üretimi ve baryum adsorpsiyonunda kullanılması. *2nd International Congress of Engineering and Natural Sciences (ICENSS 2022)* (pp.204-209). Ankara, Turkey

Cellulose (2025, March 31) *Wikipedia*, *The Free Encyclopedia*. https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Cellulose&oldid=1291832624

Chai, W. S., Cheun, J. Y., Kumar, P. S., Mubashir, M., Majeed, Z., Banat, F., … & Show, P. L. (2021). A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. *Journal of Cleaner Production*, 296, 126589. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126589

Chamberlain, G. W. (2010). History of shrimp farming. *The Shrimp Book* (pp. 1-34). GB: CABI. https://doi.org/10.1079/9781800629349.0001

Chan, T. Y. (2019). Updated checklist of the world's marine lobsters. In B. F. Phillips (Ed.), *Lobsters: Biology, fisheries and aquaculture* (pp. 35–64). Springer. https://doi.org/10.1007/978-981-32-9094-5_2

Chang, S. C., Tshudy, D., Sorhannus, U., Ahyong, S. T., & Chan, T. Y. (2017). Evolution of thethaumastocheliform lobsters (Crustacea, Decapoda, Nephropidae). *Zoologica Scripta*, 46, 372–387. https://doi.org/10.1111/zsc.12205

Charkiewicz, A. E., Omeljaniuk, W. J., Nowak, K., Garley, M., & Nikliński, J. (2023). Cadmium toxicity and health effects—A brief summary. *Molecules*, *28*(18), 6620. https://doi.org/10.3390/molecules28186620

Chasapis, C. T., Loutsidou, A. C., Spiliopoulou, C. A., & Stefanidou, M. E. (2012). Zinc and human health: An update. *Archives of toxicology*, *86*, 521-534 https://doi.org/10.1007/s00204-011-0775-1

Chauhan, D. K., Yadav, V., Vaculík, M., Gassmann, W., Pike, S., Arif, N., ... & Tripathi, D. K. (2021). Aluminum toxicity and aluminum stress-induced physiological tolerance responses in higher plants. *Critical Reviews in Biotechnology,* 41(5), 715-730. https://doi.org/10.1080/07388551.2021.1874282

Chen, L. C., Maciejczyk, P., & Thurston, G. D. (2022). Metals and air pollution. In G. F. Nordberg, M. Nordberg, & M. Costa (Eds.), *Handbook on the Toxicology of Metals* (5th ed., pp. 137–182). Academic Press. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823292-7.00004-8

Chen, X. (2015). Modeling of experimental adsorption isotherm data. *information*, *6*(1), 14-22. https://doi.org/10.3390/info6010014

Chitin (2025, March 31) *Wikipedia*, *The Free Encyclopedia.* https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Chitin&oldid=1291711763

Chitosan (2025, March 31) *Wikipedia*, *The Free Encyclopedia*. https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Chitosan&oldid=1291728100

Chopra, B., & Dhingra, A. K. (2021). Natural products: A lead for drug discovery and development. *Phytotherapy Research*, *35*(9), 4660-4702. https://doi.org/10.1002/ptr.7099

Chowra, U., Yanase, E., Koyama, H., & Panda, S. K. (2017). Aluminium-induced excessive ROS causes cellular damage and metabolic shifts in black gram Vigna mungo (L.) Hepper. *Protoplasma*, *254*, 293-302. https://doi.org/10.1007/s00709-016-0943-5

Chuchu, N., Patel, B., Sebastian, B., & Exley, C. (2013). The aluminium content of infant formulas remains too high. *BMC pediatrics*, *13*, 1-5. https://doi.org/10.1186/1471-2431-13-162

Çoban, D., Demircan, M. D., & Tosun, D. D. (2020). Marine Aquaculture in Turkey: Advancements and Management. *Turkish Marine Research Foundation (TUDAV).* Publication, (59).

Collin, M. S., Venkatraman, S. K., Vijayakumar, N., Kanimozhi, V., Arbaaz, S. M., Stacey, R. S., ... & Swamiappan, S. (2022). Bioaccumulation of lead (Pb) and its effects on human: A review. *Journal of Hazardous Materials Advances*, *7*, 100094. https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100094

Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental chemistry letters*, *17*, 145-155. https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9

Crisponi, G., Fanni, D., Gerosa, C., Nemolato, S., Nurchi, V., Crespo-Alonso, M., Lachowicz, J. & Faa, G. (2013). The meaning of aluminium exposure on human health and aluminium-related diseases. *BioMolecular Concepts*, *4*(1), 77-87. https://doi.org/10.1515/bmc-2012-0045

da Silva Correia, I. K., Santos, P. F., Santana, C. S., Neris, J. B., Luzardo, F. H., & Velasco, F. G. (2018). Application of coconut shell, banana peel, spent coffee grounds, eucalyptus bark, piassava (Attalea funifera) and water hyacinth (Eichornia crassipes) in the adsorption of Pb2+ and Ni2+ ions in water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *6*(2), 2319-2334. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.033

Dąbrowska, J., Sobota, M., Świąder, M., Borowski, P., Moryl, A., Stodolak, R., ... & Kazak, J. K. (2021). Marine waste—sources, fate, risks, challenges and research needs. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *18*(2), 433. https://doi.org/10.3390/ijerph18020433

Dave, D., Liu, Y., Pohling, J., Trenholm, S., & Murphy, W. (2020). Astaxanthin recovery from Atlantic shrimp (Pandalus borealis) processing materials.

Bioresource Technology Reports, 11, 100535. https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100535

de Sautu, M., Saffioti, N. A., & Mangialavori, I. C. (2024). Aluminum Toxicity. In *Toxicology of Essential and Xenobiotic Metals* (pp. 33-58). CRC Press.

Debnath, B., Singh, W. S., & Manna, K. (2019). Sources and toxicological effects of lead on human health. *Indian Journal of Medical Specialities*, *10*(2), 66-71. https://doi.org/10.4103/INJMS.INJMS_30_18

Desbrières, J., & Guibal, E. (2018). Chitosan for wastewater treatment. *Polymer International*, *67*(1), 7-14. https://doi.org/10.1002/pi.5464

Dolara, P. (2014). Occurrence, exposure, effects, recommended intake and possible dietary use of selected trace compounds (e.g., aluminium, cobalt, nickel). *International Journal of Food Sciences and Nutrition, 65*(8), 911–924. https://doi.org/10.3109/09637486.2014.937801

Duda-Chodak, A., & Blaszczyk, U. (2008). The impact of nickel on human health. *Journal of Elementology*, *13*(4), 685-693.

Duffus, J. H. (2002). " Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, *74*(5), 793-807.

Dündar, M. Ş., Altundağ, H., Kaygaldurak, S., Şar, V., et al. (2012). Çeşitli Endüstriyel Atık Sularda Ağır Metal Düzeylerinin Belirlenmesi. *Sakarya University Journal of Science*, 16(1), 6-12. https://doi.org/10.16984/saufbed.70459

Dwivedi, A. K. (2017). Researches in water pollution: A review. *International Research Journal of Natural and Applied Sciences*, *4*(1), 118-142.

El Hadrami, A., Adam, L. R., El Hadrami, I., & Daayf, F. (2010). Chitosan in plant protection. *Marine drugs*, *8*(4), 968-987. https://doi.org/10.3390/md8040968

El Knidri, H., Belaabed, R., Addaou, A., Laajeb, A., & Lahsini, A. (2018). Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan. *International journal of biological macromolecules*, *120*, 1181-1189. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.139

El-Kady, A. A., & Abdel-Wahhab, M. A. (2018). Occurrence of trace metals in foodstuffs and their health impact. Trends in food science & technology, 75, 36-45. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.03.001

Elmas, A., (2014). Çinkonun perlit ve kitosan modifiye perlit ile adsorpsiyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Emenike, E. C., Iwuozor, K. O., & Anidiobi, S. U. (2022). Heavy metal pollution in aquaculture: sources, impacts and mitigation techniques. *Biological Trace Element Research*, 1-17. https://doi.org/10.1007/s12011-021-03037-x

Et-Tanteny, R., Allaoui, I., Manssouri, I., El Amrani, B., & Draoui, K. (2025). Kinetic and isotherm studies of nickel and cadmium ions adsorption

onto Clay-Chitosan composite. *Results in Chemistry*, 102056. https://doi.org/10.1016/j.rechem.2025.102056

Exley, C. (2013). Human exposure to aluminium. *Environmental Science: Processes & Impacts*, *15*(10), 1807-1816. https://doi.org/10.1039/C3EM00374D

Fakhri, E., Eslami, H., Maroufi, P., Pakdel, F., Taghizadeh, S., Ganbarov, K., ... & Kafil, H. S. (2020). Chitosan biomaterials application in dentistry. *International journal of biological macromolecules*, *162*, 956-974. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.211

Fast, A. W., & Lester, L. J. (Eds.). (2013). *Marine shrimp culture: Principles and practices*. Elsevier.

Flórez, M., Guerra-Rodríguez, E., Cazón, P., & Vázquez, M. (2022). Chitosan for food packaging: Recent advances in active and intelligent films. *Food Hydrocolloids*, *124*, 107328. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107328

Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2024). *The state of world fisheries and aquaculture 2024 – Blue transformation in action*. Rome. https://doi.org/10.4060/cd0683en

Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of environmental management*, *92*(3), 407-418. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011

Gayathri, R., Gopinath, K. P., Kumar, P. S., & Suganya, S. (2019). Adsorption capability of surface-modified jujube seeds for cadmium (Cd^{2+}), copper (Cu^{2+}), and nickel (Ni^{2+}) ions removal: Mechanism, equilibrium, kinetic and thermodynamic analysis. *Desalination and Water Treatment, 140*, 268–282. https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23405

Genchi, G., Carocci, A., Lauria, G., Sinicropi, M. S., & Catalano, A. (2020). Nickel: Human health and environmental toxicology. *International journal of environmental research and public health*, *17*(3), 679. https://doi.org/10.3390/ijerph17030679

Genchi, G., Sinicropi, M. S., Lauria, G., Carocci, A., & Catalano, A. (2020). The effects of cadmium toxicity. *International journal of environmental research and public health*, *17*(11), 3782. https://doi.org/10.3390/ijerph17113782

Ghaly, A. E., Ramakrishnan, V. V., Brooks, M. S., Budge, S. M., & Dave, D. (2013). Fish processing wastes as a potential source of proteins. *Amino acids and oils: A critical review. J. Microb. Biochem. Technol*, *5*(4), 107-129. http://dx.doi.org/10.4172/1948-5948.1000110

Ghormade, V., Pathan, E. K., & Deshpande, M. V. (2017). Can fungi compete with marine sources for chitosan production?. *International journal of biological macromolecules*, *104*, 1415-1421. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.112

Gill, S. S., Khan, N. A., & Tuteja, N. (2012). Cadmium at high dose perturbs growth, photosynthesis and nitrogen metabolism while at low dose it up regulates sulfur assimilation and antioxidant machinery in garden cress

(*Lepidium sativum L.*). *Plant Science*, *182*, 112-120. https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2011.04.018

Gillett, R. (2008). Global study of shrimp fisheries *(FAO Fisheries Technical Paper No. 331)*. FAO.

Gómez-Ríos, D., Barrera-Zapata, R., & Ríos-Estepa, R. (2017). Comparison of process technologies for chitosan production from shrimp shell waste: A techno-economic approach using Aspen Plus®. *Food and Bioproducts Processing*, *103*, 49-57. https://doi.org/10.1016/j.fbp.2017.02.010

Gupta, M., Dwivedi, V., Kumar, S., Patel, A., Niazi, P., & Yadav, V. K. (2024). Lead toxicity in plants: mechanistic insights into toxicity, physiological responses of plants and mitigation strategies. *Plant Signaling & Behavior*, *19*(1), 2365576. https://doi.org/10.1080/15592324.2024.2365576

Gupta, N., Khan, D. K., & Santra, S. C. (2012). Heavy metal accumulation in vegetables grown in a long-term wastewater-irrigated agricultural land of tropical India. *Environmental Monitoring and Assessment*, *184*, 6673-6682. https://doi.org/10.1007/s10661-011-2450-7

Güzel, Ş., & Özer, P. (2022). Türkiye'de hava kirliliği ve sağlık harcamaları. *Sağlık ve Sosyal Refah Araştırmaları Dergisi*, *4*(2), 186-202. https://doi.org/10.55050/sarad.1138629

Guzmán, E., Ortega, F., & Rubio, R. G. (2022). Chitosan: a promising multifunctional cosmetic ingredient for skin and hair care. *Cosmetics*, *9*(5), 99. https://doi.org/10.3390/cosmetics9050099

Habibie, S., Hamzah, M., Anggaravidya, M., & Kalembang, E. (2016). The effect of chitosan on physical and mechanical properties of paper. *Journal of Chemical Engineering and Materials Science*, *7*(1), 1-10. https://doi.org/10.5897/JCEMS2015.0235

Haider, F. U., Liqun, C., Coulter, J. A., Cheema, S. A., Wu, J., Zhang, R., ... & Farooq, M. (2021). Cadmium toxicity in plants: Impacts and remediation strategies. *Ecotoxicology and environmental safety*, *211*, 111887. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111887

Hajiboland, R., Panda, C. K., Lastochkina, O., Gavassi, M. A., Habermann, G., & Pereira, J. F. (2023). Aluminum toxicity in plants: Present and future. *Journal of Plant Growth Regulation*, *42*(7), 3967-3999. https://doi.org/10.1007/s00344-022-10866-0

Harasim, P., & Filipek, T. (2015). Nickel in the environment. *Journal of Elementology*, *20*(2). http://dx.doi.org/10.5601/jelem.2014.19.3.651

Harnedy, P. A., & FitzGerald, R. J. (2012). Bioactive peptides from marine processing waste and shellfish: A review. *Journal of functional foods*, 4(1), 6-24. https://doi.org/10.1016/j.jff.2011.09.001

Harper, T. R., & Kingham, N. W. (1992). Removal of arsenic from wastewater using chemical precipitation methods. *Water Environment Research*, *64*(3), 200-203. https://doi.org/10.2175/WER.64.3.2

Hassan, M. U., Chattha, M. U., Khan, I., Chattha, M. B., Aamer, M., Nawaz, M., ... & Khan, T. A. (2019). Nickel toxicity in plants: reasons, toxic effects, tolerance mechanisms, and remediation possibilities—a review. *Environmental Science and Pollution Research*, *26*, 12673-12688. https://doi.org/10.1007/s11356-019-04892-x

Hayat, M. T., Nauman, M., Nazir, N., Ali, S., & Bangash, N. (2019). Environmental hazards of cadmium: past, present, and future. In *Cadmium toxicity and tolerance in plants* (pp. 163-183). Academic Press. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814864-8.00007-3

Hayes, M., Carney, B., Slater, J., & Brück, W. (2008). Mining marine shellfish wastes for bioactive molecules: Chitin and chitosan ndash; Part A: extraction methods. Biotechnology Journal: Healthcare Nutrition Technology, 3(7), 871-877. https://doi.org/10.1002/biot.200700197

Healy, M., Green, A., & Healy, A. (2003). Bioprocessing of marine crustacean shell waste. *Acta Biotechnologica*, *23*(2-3), 151-160. https://doi.org/10.1002/abio.200390023

Hobbs, H. H. III, White, W. B., & Culver, D. C. (Eds.). (2012). *Crustacea*. In *Encyclopedia of caves* (2nd ed., pp. 177–194). Academic Press. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-383832-2.00027-X

Holthuis, L. B. (1991). Marine lobsters of the World. FAO species catalogue, Vol. 13. FAO Fisheries Synopsis, *Food and Agriculture Organization*, Rome, 125(13), 1–292

Horst, W. J., Wang, Y., & Eticha, D. (2010). The role of the root apoplast in aluminium-induced inhibition of root elongation and in aluminium resistance of plants: a review. *Annals of botany*, *106*(1), 185-197. https://doi.org/10.1080/07388551.2021.1874282

Hossain, M. S., & Iqbal, A. (2014). Production and characterization of chitosan from shrimp waste. *Journal of the Bangladesh Agricultural University,* 12(1), 153-160. https://doi.org/10.3329/jbau.v12i1.21405

Hou, Y., Shavandi, A., Carne, A., Bekhit, A. A., Ng, T. B., Cheung, R. C. F., & Bekhit, A. E. D. A. (2016). Marine shells: Potential opportunities for extraction of functional and health-promoting materials. *Critical reviews in environmental science and technology*, *46*(11-12), 1047-1116. https://doi.org/10.1080/10643389.2016.1202669

Hsu, C. Y., Ajaj, Y., Mahmoud, Z. H., Ghadir, G. K., Alani, Z. K., Hussein, M. M., ... & Kareem, A. H. (2024). Adsorption of heavy metal ions use chitosan/graphene nanocomposites: A review study. *Results in Chemistry,* 101332. https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101332

Huang, L., Xiao, L., & Yang, G. (2018). Chitosan application in textile processing. *Current Trends in Fashion Technology & Textile Engineering*, 4(2), 32–34. https://doi.org/10.19080/CTFTTE.2018.04.555635EconPapers+4

İbadullayeva, J., Jumaniyazova, K., Azimzadeh, S., Canıgür, S., & Esen, F. (2019). Çevre kirliliğinin insan sağlığı üzerindeki etkileri. *Türk Tıp Öğrencileri Araştırma Dergisi*, *1*(3), 52-58.

Iber, B. T., Okomoda, V. T., Rozaimah, S. A., & Kasan, N. A. (2021). Eco-friendly approaches to aquaculture wastewater treatment: Assessment of natural coagulants vis-a-vis chitosan. *Bioresource Technology Reports*, *15*, 100702. https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100702

Ibram, A., Ionescu, A. M., & Cadar, E. (2019). Comparison of extraction methods of chitin and chitosan from different sources. *European Journal of Natural Sciences and Medicine*, *2*(2), 23-36.

Iñiguez-Moreno, M., Santiesteban-Romero, B., Melchor-Martínez, E. M., Parra-Saldívar, R., & González-González, R. B. (2024). Valorization of fishery industry waste: Chitosan extraction and its application in the industry. MethodsX, 102892. https://doi.org/10.1016/j.mex.2024.102892

International Agency for Research on Cancer. (2019). *Agents classified by the IARC Monographs, Volumes 1–123*. Retrieved April 3, 2025, from https://monographs.iarc.who.int/agents-classified-by-the-iarc/

İşgören, M. (2024). Kozalak Sapı Tozu Kullanarak Sulu Çözeltilerden Telon Blue Boyası Adsorpsiyonu: İzoterm, Kinetik Modelleri ve Adsorpsiyon Isısı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, *31*(3), 0-0. https://doi.org/10.5505/pajes.2024.17124

Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary toxicology*, *7*(2), 60. https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009

Jaskowiak, J., Kwasniewska, J., Milewska-Hendel, A., Kurczynska, E. U., Szurman-Zubrzycka, M., & Szarejko, I. (2019). Aluminum alters the histology and pectin cell wall composition of barley roots. *International Journal of Molecular Sciences*, *20*(12), 3039. https://doi.org/10.3390/ijms20123039

Jeong, C. H., Kwon, H. C., Kim, D. H., Cheng, W. N., Kang, S., Shin, D. M., ... & Han, S. G. (2020). Effects of aluminum on the integrity of the intestinal epithelium: an in vitro and in vivo study. *Environmental health perspectives*, *128*(1), 017013. https://doi.org/10.2478/ast-2020-0003

Jomova, K., Alomar, S. Y., Nepovimova, E., Kuca, K., & Valko, M. (2025). Heavy metals: toxicity and human health effects. *Archives of toxicology*, *99*(1), 153-209. https://doi.org/10.1007/s00204-024-03903-2

Jomova, K., Makova, M., Alomar, S. Y., Alwasel, S. H., Nepovimova, E., Kuca, K., ... & Valko, M. (2022). Essential metals in health and disease. *Chemico-biological interactions*, *367*, 110173 https://doi.org/10.1016/j.cbi.2022.110173

Kabak, B., Trak, D., Arslan, Y., Erdem, Y., & Kendüzler, E. (2016). Tere bitkisindeki metallerin atomik absorpsiyon spektrometre ile tayini. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, *7*(Ek (Suppl.) 1), 240-247.

Kabanov, V. L., & Novinyuk, L. V. (2020). Chitosan application in food technology: A review of rescent advances. *Food systems*, *3*(1), 10-15. https://doi.org/10.21323/2618-9771-2020-3-1-10-15

Kamble, S. M. (2014). Water pollution and public health issues in Kolhapur city in Maharashtra. *International journal of scientific and research publications*, *4*(1), 1-6.

Kampa, M., & Castanas, E. (2008). Human health effects of air pollution. *Environmental pollution*, *151*(2), 362-367. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.012

Kanagalakshmi, M., Devi, S. G., Ananthi, P., & Pius, A. (2024). Adsorption isotherms and kinetic models. In *Carbon Nanomaterials and their Composites as Adsorbents* (pp. 135-154). Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-031-48719-4_8

Kapahi, M., & Sachdeva, S. (2019). Bioremediation Options for Heavy Metal Pollution. *Journal of health & pollution*, 9(24), 191203. https://doi.org/10.5696/2156-9614-9.24.191203

Kaplan, G., Öztürk, A. U., & Kaplan, A. B. U. (2020). Çimento Ve Uçucu Kül Bünyesindeki Ağır Metallerin Etkilerinin Hidratasyon Ve Çevre Sağlığı Açısından İncelenmesi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, *8*(1), 305-313. https://doi.org/10.21923/jesd.512389

Karaca, A., & Turgay, O. C. (2012). Toprak kirliliği. *Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Dergisi*, *1*(1), 13-19.

Karim, M. R., Aijaz, M. O., Alharth, N. H., Alharbi, H. F., Al-Mubaddel, F. S., & Awual, M. R. (2019). Composite nanofibers membranes of poly (vinyl alcohol)/chitosan for selective lead (II) and cadmium (II) ions removal from wastewater. *Ecotoxicology and environmental safety*, *169*, 479-486. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.049

Khajavian, M., Kaviani, S., Piyanzina, I., Tayurskii, D. A., & Nedopekin, O. V. (2024). Chitosan-based adsorptive membrane modified by carboxymethyl cellulose for heavy metal ion adsorption: Experimental and density functional theory investigations. *International Journal of Biological Macromolecules,* 257, 128706. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128706

Khalef, R. N., Hassan, A. I., & Saleh, H. M. (2022). Heavy metal's environmental impact. In Environmental impact and remediation of heavy metals. *In IntechOpen*. https://doi.org/10.5772/intechopen.103907

Khalid, S., Shahid, M., Niazi, N. K., Murtaza, B., Bibi, I., & Dumat, C. (2017). A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils. *Journal of geochemical exploration*, *182*, 247-268. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.11.021

Khan, Z., Elahi, A., Bukhari, D. A., & Rehman, A. (2022). Cadmium sources, toxicity, resistance and removal by microorganisms-A potential strategy for cadmium eradication. *Journal of Saudi Chemical Society*, *26*(6), 101569. https://doi.org/10.1016/j.jscs.2022.101569

Kılıç, Z. (2021). Water pollution: causes, negative effects and prevention methods. *İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, *3*(2), 129-132. https://doi.org/10.47769/izufbed.862679

Kipcak, A. S., & Ozyalcin, Z. O. (2020). Antimony adsorption study of chitosan produced from Caridea and Brachyura shells. J Indian Chem Soc, 97, 2097-2100.

Klein, C. B., & Costa, M. A. X. (2022). Nickel. In *Handbook on the Toxicology of Metals* (pp. 615-637). Academic Press. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822946-0.00022-2

Klein, G. L. (2019). Aluminum toxicity to bone: A multisystem effect?. *Osteoporosis and sarcopenia*, *5*(1), 2-5. https://doi.org/10.1016/j.afos.2019.01.001

Koz, B. (2021). Giresun-Karagöl Yaylası karayosunlarında kurşun kirliliğinin bir incelemesi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, *11*(2), 476-485. https://doi.org/10.31466/kfbd.929360

Kumar, A., & Aery, N. C. (2016). Impact, metabolism, and toxicity of heavy metals in plants. *Plant responses to xenobiotics,* 141-176. https://doi.org/10.1007/978-981-10-2860-1_7

Kumar, D., Mohan, M. R., Krishnaiah, C. V., Prasad, G. L. N., Sreedevi, B., & Naik, R. (2024). Toxicological effects of lead on human health: A comprehensive review. *Journal of Experimental Zoology India, 27*(2). https://doi.org/10.51470/jez.2024.27.2.1583

Kumar, S., & Trivedi, A. V. (2016). A review on role of nickel in the biological system. *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci*, *5*(3), 719-727. http://dx.doi.org/10.20546/ijcmas.2016.503.084

Kumari, S., Annamareddy, S. H. K., Abanti, S., & Rath, P. K. (2017). Physicochemical properties and characterization of chitosan synthesized from fish scales, crab and shrimp shells. *International journal of biological macromolecules*, *104*, 1697-1705. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.04.119

Kumari, S., Rath, P., Kumar, A. S. H., & Tiwari, T. N. (2015). Extraction and characterization of chitin and chitosan from fishery waste by chemical method. *Environmental Technology & Innovation*, *3*, 77-85. https://doi.org/10.1016/j.eti.2015.01.002

Kurczewska, J. (2022). Chitosan-montmorillonite hydrogel beads for effective dye adsorption. *Journal of Water Process Engineering,* 48, 102928. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102928

Kurtoglu Akkaya, G., & Üçgül, İ. (2023). Doğrudan Güneş Enerjisi Kullanılarak Tekstil Atıksularının Elektrokoagülasyon ile Arıtımı. Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 13(2), 504-516. https://doi.org/10.31466/kfbd.1227078

Kurtuluş, G., & Vardar, F. (2020). Kitosanın özellikleri, uygulama alanları, bitki sistemlerine etkileri. *International Journal of Advances in Engineering and Pure Sciences*, *32*(3), 258-269 https://doi.org/10.7240/jeps.635430

Landis, W., Sofield, R., & Yu, M. H. (2017). *Introduction to environmental toxicology: molecular substructures to ecological landscapes*. CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781315117867

Lead (2025, Mar 31) *Wikipedia*, The Free Encyclopedia. Retrieved Apr 3, 2025, from https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Lead&oldid=1286496838

Lin, J. Y., Garcia, E. A., Ballesteros, F. C., Garcia-Segura, S., & Lu, M. C. (2022). A review on chemical precipitation in carbon capture, utilization and storage. *Sustainable Environment Research*, *32*(1), 1-20. https://doi.org/10.1186/s42834-022-00155-6

Liu, B., Wang, D., Yu, G., & Meng, X. (2013). Adsorption of heavy metal ions, dyes and proteins by chitosan composites and derivatives—A review. *Journal of Ocean University of China*, *12*, 500-508. https://doi.org/10.1007/s11802-013-2113-0

Lyons-Weiler, J., & Ricketson, R. (2018). Reconsideration of the immunotherapeutic pediatric safe dose levels of aluminum. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, *48*, 67-73. https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.02.025

Mahieu, S., del Carmen Contini, M., Gonzalez, M., Millen, N., & Elias, M. M. (2000). Aluminum toxicity. Hematological effects. *Toxicology letters*, *111*(3), 235-242. https://doi.org/10.1016/S0378-4274(99)00184-8

Mahurpawar, M. (2015). Effects of heavy metals on human health. *Int J Res Granthaalayah*, *530*(516), 1-7.

Majiya, H., Clegg, F., & Sammon, C. (2023). Bentonite-Chitosan composites or beads for lead (Pb) adsorption: Design, preparation, and characterisation. *Applied Clay Science,* 246, 107180. https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107180

Malik, L. A., Bashir, A., Qureashi, A., & Pandith, A. H. (2019). Detection and removal of heavy metal ions: a review. *Environmental Chemistry Letters*, *17*, 1495-1521. https://doi.org/10.1007/s10311-019-00891-z

Mandal, G. C., Mandal, A., & Chakraborty, A. (2022). The toxic effect of lead on human health: A review. *Human biology and public health*, *3*. https://doi.org/10.52905/hbph2022.3.45

Martín, J. R., Ramos-Miras, J. J., Boluda, R., & Gil, C. (2013). Spatial relations of heavy metals in arable and greenhouse soils of a Mediterranean environment region (Spain). *Geoderma*, *200*, 180-188. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.02.014

Masindi, V., & Muedi, K. L. (2018). Environmental contamination by heavy metals. *Heavy metals*, *10*(4), 115-133 http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.76082

Mathur, N. K., & Narang, C. K. (1990). Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. *Journal of Chemical Education*, *67*(11), 938.

Mitiku, A. A. (2020). A review on water pollution: causes, effects and treatment methods. *Int J Pharm Sci Rev Res*, *60*(2), 94-101.

Mitra, A., Chatterjee, S., Voronina, A. V., Walther, C., & Gupta, D. K. (2020). Lead toxicity in plants: a review. *Lead in Plants and the Environment*, 99-116. https://doi.org/10.1007/978-3-030-21638-2_6

Mitra, S., Chakraborty, A. J., Tareq, A. M., Emran, T. B., Nainu, F., Khusro, A., ... & Simal-Gandara, J. (2022). Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity. *Journal of King Saud University-Science*, *34*(3), 101865. https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.101865

Mold, M., Linhart, C., Gómez-Ramírez, J., Villegas-Lanau, A., & Exley, C. (2020). Aluminum and amyloid-β in familial Alzheimer's disease. *Journal of Alzheimer's disease*, *73*(4), 1627-1635. https://doi.org/10.3233/JAD-191140

Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Torri, G., & Crini, G. (2019). Fundamentals and applications of chitosan. *Sustainable agriculture reviews 35: chitin and chitosan: history, fundamentals and innovations*, 49-123. https://doi.org/10.1007/978-3-030-16538-3_2

Morris, J. P., Backeljau, T., & Chapelle, G. (2019). Shells from aquaculture: a valuable biomaterial, not a nuisance waste product. *Reviews in Aquaculture*, *11*(1), 42-57. https://doi.org/10.1111/raq.12225

Morrow, H. (2010). Cadmium and cadmium alloys. *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, 1-36. https://doi.org/10.1002/0471238961.0301041303011818.a01.pub3

Muhammad, N., Zvobgo, G., & Guo-ping, Z. H. A. N. G. (2018). A review: the beneficial effect of aluminum on plant growth in acid soil and the possible mechanisms. *Journal of Integrative Agriculture*, *17*, 60345-60347. https://doi.org/10.1016/S2095-3119(18)61991-4

Mukkanti, V. B., & Tembhurkar, A. R. (2021). Defluoridation of water using adsorbent derived from the Labeo rohita (rohu) fish scales waste: Optimization, isotherms, kinetics, and thermodynamic study. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, *23*, 100520. https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100520

Musah, M., Azeh, Y., Mathew, J. T., Umar, M. T., Abdulhamid, Z., & Muhammad, A. I. (2022). Adsorption kinetics and isotherm models: a review. *CaJoST*, *4*(1), 20-26. https://dx.doi.org/10.4314/cajost.v4i1.3

Nag, R., & Cummins, E. (2022). Human health risk assessment of lead (Pb) through the environmental-food pathway. *Science of the Total Environment*, *810*, 151168. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151168

Nagajyoti, P. C., Lee, K. D., & Sreekanth, T. V. M. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental chemistry letters*, 8, 199-216. https://doi.org/10.1007/s10311-010-0297-8

Naila, A., Meerdink, G., Jayasena, V., Sulaiman, A. Z., Ajit, A. B., & Berta, G. (2019). A review on global metal accumulators—mechanism, enhancement, commercial application, and research trend.

Environmental Science and Pollution Research, *26*, 26449-26471. https://doi.org/10.1007/s11356-019-05992-4

Nayak, M. A., Tripathi, A., Raj, A., Gauba, P., & Bhatt, E. (2025). Chitosan: A Novel Approach and Sustainable Way to Remove Contaminants and Treat Wastewater. *Starch-Stärke*, e202400171. https://doi.org/10.1002/star.202400171

Nechita, P. (2017). Applications of chitosan in wastewater treatment. Biological activities and application of marine polysaccharides, 1(5395720), 209-228. https://dx.doi.org/10.5772/65289

Ngah, W. W., Teong, L. C., & Hanafiah, M. M. (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate polymers*, 83(4), 1446-1456. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.004

Ngamsurach, P., Namwongsa, N., & Praipipat, P. (2022). Synthesis of powdered and beaded chitosan materials modified with ZnO for removing lead (II) ions. *Scientific Reports*, *12*(1), 17184. https://doi.org/10.1038/s41598-022-22182-4

Nickel (2025, Mar 31) *Wikipedia*, The Free Encyclopedia. Retrieved Apr 3, 2025, from https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Nickel&oldid=1287205593

Nirmal, N. P., Santivarangkna, C., Rajput, M. S., & Benjakul, S. (2020). Trends in shrimp processing waste utilization: An industrial prospective. *Trends in Food Science & Technology*, *103*, 20-35. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.07.001

Nizamlıoğlu, F., & Nizamlıoğlu, M. (2023). Alüminyum Maruziyeti ve Sağlık. *Istanbul Gelisim University Journal of Health Sciences*, (20), 735-747. https://doi.org/10.38079/igusabder.1228435/

Noël, C., Van Landschoot, L., Vanroelen, C., & Gadeyne, S. (2022). The public's perceptions of air pollution. What's in a name? *Environmental Health Insights*, *16*, 11786302221123563. https://doi.org/10.1177/11786302221123563

Nordberg, G. F., Nordberg, M., & Costa, M. (2022). Toxicology of metals: overview, definitions, concepts, and trends. *Handbook on the Toxicology of Metals*, 1-14. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823292-7.00029-2

Ofoe, R., Thomas, R. H., Asiedu, S. K., Wang-Pruski, G., Fofana, B., & Abbey, L. (2023). Aluminum in plant: Benefits, toxicity and tolerance mechanisms. *Frontiers in plant science*, *13*, 1085998. https://doi.org/10.3389/fpls.2022.1085998

Okereafor, U., Makhatha, M., Mekuto, L., Uche-Okereafor, N., Sebola, T., & Mavumengwana, V. (2020). Toxic metal implications on agricultural soils, plants, animals, aquatic life and human health. *International journal of environmental research and public health*, *17*(7), 2204. https://doi.org/10.3390/ijerph17072204

Olafadehan, O. A., Bello, V. E., Amoo, K. O., & Bello, A. M. (2022). Isotherms, kinetic and thermodynamic studies of methylene blue adsorption on chitosan flakes derived from African giant snail shell. *African Journal of Environmental Science and Technology*, *16*(1), 37-70 https://doi.org/10.5897/AJEST2021.3065

Owa, F. W. (2014). Water pollution: sources, effects, control and management. *International Letters of Natural Sciences*, *3*. https://doi.org/10.18052/www.scipress.com/ILNS.8.1

Owusu-Apenten, R., & Vieira, E. (2022). Fish and Shellfish. *In Elementary Food Science* (pp. 453-479). Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-65433-7_20

Özbolat, G., & Tuli, A. (2016). Ağır metal toksisitesinin insan sağlığına etkileri. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, *25*(4), 502-521. https://doi.org/10.17827/aktd.253562

Özer, E., Acarlı, S., & Berber, S. (2020). Preliminary results on the growth of larval European lobster (Homarus gammarus (Linneaus, 1758)) in Turkey. *Marine Science and Technology Bulletin,* 9(1), 62-70. https://doi.org/10.33714/masteb.709613

Özyalçın Genç, Z. Ö., & Kıpçak, A. S., (2023). The effect of production parameters of crab and shrimp based chitosan on the adsorption of aluminum and lead. Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences , vol.41, no.5, 938-946. https://doi.org/10.14744/sigma.2022.00046

Özyonar, F. (2020). Su ve Atıksu Arıtmında Elektroflotasyon Prosesi. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, *9*(2), 730-745. https://doi.org/10.28948/ngumuh.653062

Pakizeh, M., Moradi, A., & Ghassemi, T. (2021). Chemical extraction and modification of chitin and chitosan from shrimp shells. European Polymer Journal, 159, 110709. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110709

Pal, J., Verma, H. O., Munka, V. K., Maurya, S. K., Roy, D., & Kumar, J. (2014). Biological method of chitin extraction from shrimp waste an eco-friendly low cost technology and its advanced application. *International Journal of Fisheries and Aquatic Studies*, *1*(6), 104-107.

Pal, P., Pal, A., Nakashima, K., & Yadav, B. K. (2021). Applications of chitosan in environmental remediation: A review. *Chemosphere*, *266*, 128934. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128934

Pandey, G., & Madhuri, S. (2014). Heavy metals causing toxicity in animals and fishes. *Research Journal of Animal, Veterinary and Fishery Sciences*, *2*(2), 17-23.

Periayah, M. H., Halim, A. S., & Saad, A. Z. M. (2016). Chitosan: A promising marine polysaccharide for biomedical research. Pharmacognosy reviews, 10(19), 39. https://dx.doi.org/10.4103/0973-7847.176545

Phillips, B. F., & Pérez-Ramírez, M. (2019). A Review of the Current Global Status and Future Challenges for Management of Lobster Fisheries.

Lobsters: Biology, Fisheries and Aquaculture, 351-361. https://doi.org/10.1007/978-981-32-9094-5_8

Phillips, B. F., Wahle, R. A., & Ward, T. J. (2013). Lobsters as part of marine ecosystems–a review. *Lobsters: biology, management, aquaculture and fisheries*, 1-35. https://doi.org/10.1002/9781118517444.ch1

Piekarska, K., Sikora, M., Owczarek, M., Jóźwik-Pruska, J., & Wiśniewska-Wrona, M. (2023). Chitin and chitosan as polymers of the future—obtaining, modification, life cycle assessment and main directions of application. *Polymers*, *15*(4), 793. https://doi.org/10.3390/polym15040793

Pohling, J., Dave, D., Liu, Y., Murphy, W., & Trenholm, S. (2022). Two-step demineralization of shrimp (Pandalus Borealis) shells using citric acid: An environmentally friendly, safe and cost-effective alternative to the traditional approach. *Green Chemistry*, *24*(3), 1141-1151. https://doi.org/10.1039/D1GC03140F

Pourhakkak, P., Taghizadeh, M., Taghizadeh, A., & Ghaedi, M. (2021). Adsorbent. In *Interface science and technology* (Vol. 33, pp. 71-210). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818805-7.00009-6

Prashanth, L., Kattapagari, K. K., Chitturi, R. T., Baddam, V. R. R., & Prasad, L. K. (2015). A review on role of essential trace elements in health and disease. *Journal of Dr. YSR University of Health Sciences*, *4*(2), 75-85. https://doi.org/10.4103/2277-8632.158577

Qu, F., & Zheng, W. (2024). Cadmium exposure: mechanisms and pathways of toxicity and implications for human health. *Toxics*, *12*(6), 388. https://doi.org/10.3390/toxics12060388

Radhakrishnan, E. V., Kizhakudan, J. K., & Phillips, B. F. (2019). Introduction to lobsters: biology, fisheries and aquaculture. *Lobsters: Biology, Fisheries and Aquaculture*, 1-33. https://doi.org/10.1007/978-981-32-9094-5_1

Rahimzadeh, M. R., Rahimzadeh, M. R., Kazemi, S., & Moghadamnia, A. A. (2017). Cadmium toxicity and treatment: An update. *Caspian journal of internal medicine*, *8*(3), 135. https://doi.org/10.22088/cjim.8.3.135

Rahman, R., & Upadhyaya, H. (2021). Aluminium toxicity and its tolerance in plant: A review. *Journal of Plant Biology*, 64(2), 101-121. https://doi.org/10.1007/s12374-020-09280-4

Rai, A., Chauhan, P. S., & Bhattacharya, S. (2018). Remediation of industrial effluents. *Water remediation*, 171-187. https://doi.org/10.1007/978-981-10-7551-3_10

Raj, K., & Das, A. P. (2023). Lead pollution: Impact on environment and human health and approach for a sustainable solution. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, *5*, 79-85. https://doi.org/10.1016/j.enceco.2023.02.001

Rawat, N., & Patel, V. K. (2018). Fluoride remediation from drinking water. In S. Bhattacharya, A. Gupta, A. Gupta, & A. Pandey (Eds.), *Water*

remediation (pp. 211,223). Springer. https://doi.org/10.1007/978-981-10-7551-3_12

Renu, Agarwal, M., & Singh, K. (2017). Methodologies for removal of heavy metal ions from wastewater: an overview. *Interdisciplinary Environmental Review*, *18*(2), 124-142. https://doi.org/10.1504/IER.2017.087915

Reshad, R. A. I., Jishan, T. A., & Chowdhury, N. N. (2021). Chitosan and its broad applications: A brief review. *Available at SSRN 3842055*. https://doi.org/10.2139/ssrn.3842055

Rostami, M. S., & Khodaei, M. M. (2024). Recent advances in chitosan-based nanocomposites for adsorption and removal of heavy metal ions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 132386. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.132386

Saheed, I. O., Da Oh, W., & Suah, F. B. M. (2021). Chitosan modifications for adsorption of pollutants–A review. *Journal of hazardous materials*, *408*, 124889. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124889

Salehi, E., Daraei, P., & Shamsabadi, A. A. (2016). A review on chitosan-based adsorptive membranes. *Carbohydrate polymers*, *152*, 419-432. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.033

Salih, S. S., Shihab, M. A., Mohammed, H. N., Kadhom, M., Albayati, N., & Ghosh, T. K. (2024). Chitosan-vermiculite composite adsorbent: Preparation, characterization, and competitive adsorption of Cu (II) and Cd (II) ions. *Journal of Water Process Engineering*, 59, 105044. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105044

Sánchez-Machado, D. I., López-Cervantes, J., Escárcega-Galaz, A. A., Campas-Baypoli, O. N., Martínez-Ibarra, D. M., & Rascón-León, S. (2024). Measurement of the degree of deacetylation in chitosan films by FTIR, 1H NMR and UV spectrophotometry. *MethodsX*, *12*, 102583. https://doi.org/10.1016/j.mex.2024.102583

Sankhla, M. S., Kumari, M., Nandan, M., Kumar, R., & Agrawal, P. (2016). Heavy metals contamination in water and their hazardous effect on human health-a review. *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci*, *5*(10), 759-766. http://dx.doi.org/10.20546/ijcmas.2016.510.082

Sardoiwala, M. N., Kaundal, B., & Choudhury, S. R. (2018). Toxic impact of nanomaterials on microbes, plants and animals. *Environmental Chemistry Letters*, *16*, 147-160. https://doi.org/10.1007/s10311-017-0672-9

Satarug, S., Vesey, D. A., & Gobe, G. C. (2017). Current health risk assessment practice for dietary cadmium: Data from different countries. *Food and Chemical Toxicology*, *106*, 430-445. https://doi.org/10.1016/j.fct.2017.06.013

Schileo, G., & Grancini, G. (2021). Lead or no lead? Availability, toxicity, sustainability and environmental impact of lead-free perovskite solar cells. *Journal of materials chemistry C*, *9*(1), 67-76. https://doi.org/10.1039/D0TC04552G

Seenuvasan, M., Sarojini, G., & Dineshkumar, M. (2020). Recovery of chitosan from natural biotic waste. In *Current developments in biotechnology and bioengineering* (pp. 115-133). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64321-6.00006-9

Seven, T., Can, B., Darende, B. N., & Ocak, S. (2018). Hava ve toprakta ağır metal kirliliği. *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, *1*(2), 91-103.

Shahbaz, U., Basharat, S., Javed, U., Bibi, A., & Yu, X. B. (2023). Chitosan: a multipurpose polymer in food industry. *Polymer Bulletin*, *80*(4), 3547-3569. https://doi.org/10.1007/s00289-022-04269-0

Shaw, C. A., & Tomljenovic, L. (2013). Aluminum in the central nervous system (CNS): toxicity in humans and animals, vaccine adjuvants, and autoimmunity. *Immunologic research*, *56*(2), 304-316. https://doi.org/10.1007/s12026-013-8403-1

Shellfish (2025, Jan 31) *Wikipedia*, The Free Encyclopedia. Retrieved Feb 3, 2025, from https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Shellfish&oldid=1272994850

Shetty, R., Vidya, C. S., Prakash, N. B., Lux, A., & Vaculík, M. (2021). Aluminum toxicity in plants and its possible mitigation in acid soils by biochar: A review. *The Science of the total environment*, *765*, 142744. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv. 2020.142744

Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Tiwari, A. P., ... & Joshi, M. K. (2021). Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*(4), 105688. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105688

Shrimp (2024, Dec 5) *Wikipedia*, The Free Encyclopedia. Retrieved March 10, 2025, from https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Shrimp&oldid=1261404600

Sieg, H., Braeuning, C., Kunz, B. M., Daher, H., Kästner, C., Krause, B. C., ... & Lampen, A. (2018). Uptake and molecular impact of aluminum-containing nanomaterials on human intestinal caco-2 cells. *Nanotoxicology*, *12*(9), 992-1013. https://doi.org/10.1080/17435390.2018.1504999

Sikdar, A., Jeyasundar, P. G. S. A., Debnath, B., Hossain, M. S., Islam, M. A., & Ahammed, G. J. (2022). Cadmium contamination in the soil environment: impact on plant growth and human health. In *Agrochemicals in soil and environment: impacts and remediation* (pp. 367-408). Singapore: Springer Nature Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-16-9310-6_16

Singh, J., Yadav, P., Pal, A. K., & Mishra, V. (2020). Water pollutants: Origin and status. *Sensors in water pollutants monitoring: Role of material*, 5-20. https://doi.org/10.1007/978-981-15-0671-0

Smith, D. R., & Nordberg, M. (2015). General chemistry, sampling, analytical methods, and speciation. In *Handbook on the Toxicology of Metals* (pp.

15-44). Academic Press. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59453-2.00002-0

Sönmez, O., & Kılıç, F. N. (2021). Heavy metal pollution in soil and removal methods. *Turkish Journal of Agricultural Engineering Research (TURKAGER)*, *2*(2), 493-507. https://doi.org/10.46592/turkager.2021.v02i02.020

Sowmya, R., Rathinaraj, K., & Sachindra, N. M. (2011). An autolytic process for recovery of antioxidant activity rich carotenoprotein from shrimp heads. *Marine biotechnology*, 13, 918-927. https://doi.org/10.1007/s10126-010-9353-4

Srivastava, S., Agrawal, S. B., & Mondal, M. K. (2016). Animal wastes: An alternative adsorbent for removal of toxic heavy metals from industrial wastewater. *Journal of Scientific Research*, *60*, 65-72.

Suhani, I., Sahab, S., Srivastava, V., & Singh, R. P. (2021). Impact of cadmium pollution on food safety and human health. *Current opinion in toxicology*, *27*, 1-7. https://doi.org/10.1016/j.cotox.2021.04.004

Sun, Q., Li, Y., Shi, L., Hussain, R., Mehmood, K., Tang, Z., & Zhang, H. (2022). Heavy metals induced mitochondrial dysfunction in animals: Molecular mechanism of toxicity. *Toxicology*, *469*, 153136. https://doi.org/10.1016/j.tox.2022.153136

Sun, R., Yang, J., Xia, P., Wu, S., Lin, T., & Yi, Y. (2020). Contamination features and ecological risks of heavy metals in the farmland along shoreline of Caohai plateau wetland, China. *Chemosphere*, *254*, 126828. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126828

Sutirman, Z. A., Sanagi, M. M., Abd Karim, K. J., Ibrahim, W. A. W., & Jume, B. H. (2018). Equilibrium, kinetic and mechanism studies of Cu (II) and Cd (II) ions adsorption by modified chitosan beads. *International journal of biological macromolecules*, *116*, 255-263. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.031

Suvarapu, L. N., & Baek, S. O. (2017). Determination of heavy metals in the ambient atmosphere: A review. *Toxicology and industrial health*, *33*(1), 79-96. https://doi.org/10.1177/0748233716654827

Tainio, M., Andersen, Z. J., Nieuwenhuijsen, M. J., Hu, L., De Nazelle, A., An, R., ... & de Sá, T. H. (2021). Air pollution, physical activity and health: A mapping review of the evidence. *Environment international*, *147*, 105954. https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105954

Tang, X., Zheng, H., Teng, H., Sun, Y., Guo, J., Xie, W., ... & Chen, W. (2016). Chemical coagulation process for the removal of heavy metals from water: a review. *Desalination and water treatment*, *57*(4), 1733-1748. http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.977959

Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. *Molecular, clinical and environmental toxicology: volume 3: environmental toxicology*, 133-164. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6

Tekoğul, H., & Alpbaz, A. (2023). Türkiye'de Bulunan Bazı Ekonomik Kabuklu Su Canlıları Üzerinde Çalışmalar. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6(1), 552-574. https://doi.org/10.47495/okufbed.1103346

Tietz, T., Lenzner, A., Kolbaum, A. E., Zellmer, S., Riebeling, C., Gürtler, R., Jung, C., Kappenstein, O., Tentschert, J., Giulbudagian, M., Merkel, S., Pirow, R., Lindtner, O., Tralau, T., Schäfer, B., Laux, P., Greiner,M., Lampen, A., Luch, A., Wittkowski, R., … Hensel, A. (2019). Aggregated aluminium exposure: risk assessment for the general population. *Archives of toxicology*, *93*(12), 3503–3521. https://doi.org/10. 1007/s00204-019-02599-z

Timothy, N. A., & Williams, E. T. (2019). Environmental pollution by heavy metal: an overview. *International Journal of Environmental Chemistry*, *3*(2), 72-82. https://doi.org/10.11648/j.ijec.20190302.14

Tokatlı, K., & Demirdöven, A. (2018). Optimization of chitin and chitosan production from shrimp wastes and characterization. *Journal of food processing and preservation*, 42(2), e13494. https://doi.org/10.1111/jfpp.13494

Tolesa, L. D., Gupta, B. S., & Lee, M. J. (2019). Chitin and chitosan production from shrimp shells using ammonium-based ionic liquids. *International journal of biological macromolecules*, 130, 818-826. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.018

Topić Popović, N., Lorencin, V., Strunjak-Perović, I., & Čož-Rakovac, R. (2023). Shell waste management and utilization: Mitigating organic pollution and enhancing sustainability. *Applied Sciences*, 13(1), 623. https://doi.org/10.3390/app13010623

Üçgül, İ., Aras, S., & Küçükçapraz, D. Ö. (2016). Farklı Hammadde Kaynaklarından Kitinin Saflaştırılması ve Tekstil Uygulamaları. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, *9*(1), 46-56. https://doi.org/10.18185/eufbed.51784

Ungureanu, E. L., & Mustatea, G. (2022). Toxicity of heavy metals. In *Environmental impact and remediation of heavy metals*. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.102441

Vaghetti, J. C., Lima, E. C., Royer, B., Cardoso, N. F., Martins, B., & Calvete, T. (2009). Pecan nutshell as biosorbent to remove toxic metals from aqueous solution. *Separation Science and Technology*, *44*(3), 615-644. https://doi.org/10.1080/01496390802634331

Vakili, M., Deng, S., Cagnetta, G., Wang, W., Meng, P., Liu, D., & Yu, G. (2019). Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption: A review. *Separation and Purification Technology*, *224*, 373-387. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.040

Vardhan, K. H., Kumar, P. S., & Panda, R. C. (2019). A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 290, 111197. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197

Vareda, J. P., Valente, A., & Durães, L. (2019). Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. *Journal of environmental management*, *246*, 101–118. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019. 05.126

Vasudevan, S., & Oturan, M. A. (2014). Electrochemistry: as cause and cure in water pollution—an overview. *Environmental chemistry letters*, *12*, 97-108. https://doi.org/10.1007/s10311-013-0434-2

Venugopal, V., & Gopakumar, K. (2017). Shellfish: nutritive value, health benefits, and consumer safety. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(6), 1219-1242. https://doi.org/10.1111/1541-4337.12312

Vicente, F. A., Ventura, S. P., Passos, H., Dias, A. C., Torres-Acosta, M. A., Novak, U., & Likozar, B. (2022). Crustacean waste biorefinery as a sustainable cost-effective business model. *Chemical Engineering Journal*, 442, 135937. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135937

Vidu, R., Matei, E., Predescu, A. M., Alhalaili, B., Pantilimon, C., Tarcea, C., & Predescu, C. (2020). Removal of heavy metals from wastewaters: A challenge from current treatment methods to nanotechnology applications. Toxics, 8(4), 101. https://doi.org/10.3390/toxics8040101

Villarreal, H. (2023). Shrimp farming advances, challenges, and opportunities. *Journal of the World Aquaculture Society*, *54*(5). https://doi.org/10.1111/jwas.13027

Wahle, R. A., Castro, K. M., Tully, O., & Cobb, J. S. (2013). Homarus. Lobsters: Biology, management, *Aquaculture and Fisheries*, 221-258 https://doi.org/10.1002/9781118517444.ch8

Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous materials*, *390*, 122156. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156

Wang, W., Meng, Q., Li, Q., Liu, J., Zhou, M., Jin, Z., & Zhao, K. (2020). Chitosan derivatives and their application in biomedicine. *International journal of molecular sciences*, *21*(2), 487. https://doi.org/10.3390/ijms21020487

Wang, Z., Wei, X., Yang, J., Suo, J., Chen, J., Liu, X., & Zhao, X. (2016). Chronic exposure to aluminum and risk of Alzheimer's disease: A meta-analysis. *Neuroscience letters*, *610*, 200-206. https://doi.org/10.1016/j.neulet.2015.11.014

X. M. Vilanova, "Specıes Of Meat Anımals | Shellfish," *İn Encyclopedia Of Meat Sciences (Second Edition)*, M. Dikeman And C. Devine, Eds., Oxford: Academic Press, 2014, Pp. 380–387. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384731-7.00082-9

Xiaolong, W., Jingyi, H., Ligang, X., & Qi, Z. (2010). Spatial and seasonal variations of the contamination within water body of the Grand Canal, China. *Environmental Pollution*, *158*(5), 1513-1520. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.12.018

Yadav, M., Singh, G., & Jadeja, R. N. (2021). Physical and chemical methods for heavy metal removal. *Pollutants and water management: resources, strategies and scarcity*, 377-397. https://doi.org/10.1002/9781119693635.ch15

Yan, N., & Chen, X. (2015). Sustainability: Don't waste seafood waste. *Nature*, 524(7564), 155-157. https://doi.org/10.1038/524155a

Yang, Y., Foong, S. Y., Yek, P. N. Y., Mohammed, A. A., Verma, M., Ng, H. S., ... & Lam, S. S. (2023). Pyrolysis behaviour of shellfish waste via TG-FTIR and Py-GC/MS. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 36, 101246. https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.101246

Yang, Y., Liu, Y., Huang, C. F., de Silva, J., & Zhao, F. J. (2016). Aluminium alleviates fluoride toxicity in tea (Camellia sinensis). *Plant and Soil*, *402*, 179-190. https://doi.org/10.1007/s11104-015-2787-8

Yerli, C., Çakmakcı, T., Sahin, U., & Tüfenkçi, Ş. (2020). Ağır metallerin toprak, bitki, su ve insan sağlığına etkileri. *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, *9*(Özel Sayı), 103-114. https://doi.org/10.46810/tdfd.718449

Yığın, C. Ç., Özalp, H. B., Çelik, E. Ş., İlknur, A. K., Adnan, A. Y. A. Z., Altınağaç, U., ... & Öztekin, A. (2022). Bozcaada (Çanakkale, Türkiye) Denizel Biyoçeşitliliği Üzerine Bir Araştırma. *Journal On Mathematic, Engineering And Natural Sciences (Ejons)*, 6(21), 136-149. https://doi.org/10.38063/ejons.564

Yıldırım, S., & Kaplan, M. (2020). Sürdürülebilir Kalkınma Kapsamında Türkiye'nin Deniz ve Deniz Ürünleri Profili. *Gaziantep University Journal of Social Sciences*, 19(3), 853-866.

Yıldız, H. (2024). Atıksudan Boya Giderimindeki Gelişmeler: Adsorpsiyon Teknolojisi ve Geleceğe Yönelik Beklentiler. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, *27*(4), 1544-1556. https://doi.org/10.17780/ksujes.1470859

Yılmaz, A. E., Komeslı, O., Komesli, Ş., & Çalik, S. (2022). Çevresel Büyük Risk Maden Atıksularının Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Arıtım Örneği. *Journal of the Institute of Science and Technology*, *12*(2), 654-662. https://doi.org/10.21597/jist.1055823

Yilmaz, S., Ozvarol, A. B., & Ozvarol, Y. (2009). Fisheries and shrimp economy, some biological properties of the shrimp Metapenaes monoceros (Fabricus, 1789) in the Gulf of Antalya (Turkey). *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 12(8), 2530-2536

Yokel, R. A., & Sjögren, B. (2022). Aluminum. In *Handbook on the Toxicology of Metals* (pp. 1-22). Academic Press. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822946-0.00001-5

Younes, I., & Rinaudo, M. (2015). Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications. *Marine drugs*, *13*(3), 1133-1174. https://doi.org/10.3390/md13031133

Yusuf, M., Fariduddin, Q., Hayat, S., & Ahmad, A. (2011). Nickel: an overview of uptake, essentiality and toxicity in plants. *Bulletin of environmental*

contamination and toxicology, *86*, 1-17. https://doi.org/10.1007/s00128-010-0171-1

Zambelli, B., & Ciurli, S. (2013). Nickel and human health. *Interrelations between essential metal ions and human diseases*, 321-357. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7500-8_10

Zambelli, B., Uversky, V. N., & Ciurli, S. (2016). Nickel impact on human health: An intrinsic disorder perspective. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Proteins and Proteomics*, *1864*(12), 1714-1731. https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2016.09.008

Zhan, J., Lu, J., & Wang, D. (2022). Review of shell waste reutilization to promote sustainable shellfish aquaculture. *Reviews in Aquaculture*, 14(1), 477-488. https://doi.org/10.1111/raq.12610

Zhang, L., Zeng, Y., & Cheng, Z. (2016). Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. *Journal of Molecular Liquids*, *214*, 175-191. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.013

Zuhra, N., Akhtar, T., Yasin, R., Ghafoor, I., Asad, M., Qadeer, A., & Javed, S. (2024). Human health effects of chronic cadmium exposure. In *Cadmium toxicity mitigation* (pp. 65-102). Cham: Springer Nature Switzerland. https://doi.org/10.1007/978-3-031-47390-6_3

Zulfiqar, U., Ayub, A., Hussain, S., Waraich, E. A., El-Esawi, M. A., Ishfaq, M., ... & Maqsood, M. F. (2022). Cadmium toxicity in plants: Recent progress on morpho-physiological effects and remediation strategies. *Journal of soil science and plant nutrition*, *22*(1), 212-269. https://doi.org/10.1007/s42729-021-00645-3

Zvezdova, D. (2010). Synthesis and characterization of chitosan from marine sources in Black Sea. *Annual Proceedings*," Angel Kanchev" University of Ruse, 49(9.1), 65-69.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Temiz, A. E., Özyalçın Genç, Z. Ö., Dumanlı, F. T., Tuğrul, N., Derun, E., & Kıpçak, A. S. (2024). Sythesis of chitosan from lobster shells. *In International Food Innovation and Sustainability Congress*. İstanbul, Türkiye

Projeler

1. Kıpçak, A. S., Özyalçın, Z. Ö., Dumanlı, F. T., Tuğrul, N., & Derun, E. (2022). Hayvansal temelli kaynaklardan elde edilen kitosanın ağır metal içeren atık suların arıtılmasında kullanımı (Destekleyen Kurum: Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi).

,