

Lactarius deliciosus Biyokütlesi ile Sulu Çözeltilerden Oksitetrasiklin Giderimi

Aslı GÖÇENOĞLU SARIKAYA^{1*} , Bilgen OSMAN² , Elif TÜMAY ÖZER³ 

Öz

Artan nüfus ve gelişen teknolojiyle birlikte Dünya genelinde tedavi amaçlı antibiyotik kullanımı oldukça fazladır. Buna bağlı olarak vücutta metabolize olmadan atılan antibiyotik kalıntıları atık sulara karışmakta ve ekolojik olarak büyük bir çevre sorunu haline gelmektedir. Bu çalışmada tetrasiklin grubu antibiyotiklerden biri olan oksitetrasiklinin (OTC) yenilebilir bir mantar türü olan *Lactarius deliciosus*'tan elde edilen biyokütle ile sulu çözeltilerden giderimi araştırılmıştır. Yapısal ve morfolojik olarak karakterize edilen biyokütlenin OTC gideriminde optimum koşullar belirlenmiştir. Elde edilen verilere göre sulu çözeltilerden OTC giderimi için optimum pH değeri 7.0 bulunurken en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi 7 °C'de 300 mg/L başlangıç OTC derişimi için 286.639±2.248 mg/g bulunmuştur. Biyosorpsiyon prosesinin doğasının aydınlatılabilmesi için biyosorpsiyon izotermi ve biyosorpsiyon kinetiği gibi bazı fizikokimyasal parametreler de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre biyosorpsiyonun Freundlich izoterm modeline ve yalancı-ikinci dereceden kinetik modele uyumlu olduğu gözlenmiştir. Ayrıca biyosorbentin tekrar kullanımı da araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre *L. deliciosus* mantarından elde edilen biyokütlenin sulu çözeltilerden OTC gideriminde etkili bir biyosorbent olabileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: *Lactarius deliciosus*, Oksitetrasiklin, Biyosorpsiyon

Removal of Oxytetracycline from Aqueous Solutions by *Lactarius deliciosus* Biomass

Abstract

With the increasing population and developing technology, the use of antibiotics for therapeutic purposes is quite high worldwide. Accordingly, antibiotic residues, which are excreted without being metabolized in the body, are mixed into wastewater and become a major ecological problem. In this study, the removal of oxytetracycline (OTC), one of the tetracycline group antibiotics, from aqueous solutions was investigated with biomass obtained from *Lactarius deliciosus*, an edible mushroom species. The optimum conditions for OTC removal of the biomass characterized structurally and morphologically were determined. According to the obtained data, the optimum pH value for OTC removal from aqueous solutions was found to be 7.0 and the highest biosorption capacity was found to be 286.639±2.248 mg/g for an initial OTC concentration of 300 mg/L at 7 °C. In order to elucidate the nature of the biosorption process, some physicochemical parameters such as biosorption isotherm and biosorption kinetics were also investigated. According to the results obtained, it was observed that biosorption was in accordance with Freundlich isotherm model and pseudo-second-order kinetic model. In addition, the reuse of the biosorbent was also investigated. According to the results obtained, biomass obtained from *L. deliciosus* mushroom is considered to be an effective biosorbent for OTC removal from aqueous solutions.

Keywords: *Lactarius deliciosus*, Oxytetracycline, Biosorption

¹Bursa Uludağ Üniversitesi, Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Bursa, Türkiye, agocenoglu@uludag.edu.tr

²Bursa Uludağ Üniversitesi, Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Bursa, Türkiye, bilgeno@uludag.edu.tr

³Bursa Uludağ Üniversitesi, Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Bursa, Türkiye, etumay@uludag.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-7161-7003>

²<https://orcid.org/0000-0001-8406-149X>

³<https://orcid.org/0000-0002-5225-0146>

1. Giriş

Farmasötik, gıda uygulamaları ve veterinerlik alanında oldukça yaygın kullanım alanı bulan antibiyotiklerin kentsel sularda, tarımsal topraklarda, yüzey sularında, yeraltı sularında ve atıksularda artan derişimleri önemli çevre sorunlarına yol açmaktadır (Martinez-Olivas ve ark., 2020; Rakshit ve ark., 2014). Kirleticiler sınıfında yer alan antibiyotiklerin birçoğu vücutta metabolize olamadıkları için aktif formda kalmaktadır (Ruhi ve ark., 2016; Barbooti ve ark., 2014). Tetrasiklin (TC) sınıfına ait antibiyotikler, hem insan hem de hayvan hastalıklarının önlenmesinde yaygın kullanım alanına sahip etkili antibakteriyel maddelerdir (Kulshrestha ve ark., 2004; Rakshit ve ark., 2014). Finlav tarafından 1949 yılında *Streptomyces rimosus* kültüründen elde edilen oksitetrasiklinler (OTC) hayvanlarda ve insanlarda çeşitli enfeksiyonların tedavisinde en çok kullanılan tetrasiklin sınıfında yer alan antibiyotiklerdir. OTC'nin düşük derişimleri hem insanlar hem de sucul ekosistem üzerinde zararlı ve toksik etkilere yol açmaktadır (Fu ve ark., 2016). Bu nedenle çevresel sulardan uzaklaştırılmaları oldukça önemlidir.

Günümüzde atık sulardan TC sınıfına ait antibiyotiklerin uzaklaştırılmasında fotokatalitik degradasyon, koagülasyon, elektrokimyasal işlem, filtrasyon, iyon değişimi, ozonlama, sedimentasyon ve sorpsiyon gibi birçok farklı yöntem kullanılmaktadır (Pan ve ark., 2015; Göçenoğlu Sarıkaya ve Osman, 2021). Diğer yöntemlere kıyasla ucuz, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip, etkinliğinin yüksek, işlem süresinin kısa ve çevre dostu olması nedeniyle sorpsiyon yöntemi son yıllarda tetrasiklin sınıfı antibiyotiklerin uzaklaştırılmasında oldukça yaygın bir kullanım alanı bulmaktadır (Alvarez-Torrellas ve ark., 2016; Zhang ve ark., 2020).

Biyosorpsiyon, kirleticilerin biyolojik kökenli sorbente (biyokütle) bağlanarak uzaklaştırıldığı basit, ekonomik ve çevre dostu bir süreçtir. Biyosorbent olarak kullanılan biyokütlenin canlı ya da ölü olması durumuna göre işlem aktif ya da pasif olarak tanımlanmaktadır. Ölü biyokütlenin kullanıldığı durumlarda kirleticiler metabolizmadan bağımsız olarak iyonik, fiziksel veya kimyasal mekanizma yoluyla biyokütleyle bağlanmaktadır. Biyoakümülyasyon, biyodegradasyon ya da biyotransformasyon işlemlerinin gerçekleştiği metabolizmaya bağımlı sorpsiyon işleminde kullanılan canlı hücreler çevre koşullarından olumsuz etkilenebilmektedir. Bu nedenle herhangi bir bakım gerektirmeyen, tekrar kullanıma olanak sağlayan ve etkinlik kaybı olmadan uzun süre saklanabilen biyokütlelerin kullanımı önemli bir avantaja sahiptir (Torres, 2020). Bitki kaynaklı malzemeler (Franco ve ark., 2020; Medhi ve ark., 2020; Wang ve Huang, 2020), çamur (Taki ve ark., 2019; Kulkarni ve ark., 2019), tarımsal-endüstriyel atık malzemeler (Carvalho ve ark., 2020), biyopolimerler (Zhang ve ark., 2020) ve çeşitli mikroorganizma (bakteri, mantar, alg, maya) türleri birçok kirletici türüne karşı biyosorbent olarak kullanım alanı bulmaktadır. Mantarların, hücre duvarlarında çeşitli fonksiyonel gruplar içermeleri nedeniyle biyosorbent olarak kullanımları oldukça

uygundur. Kolay temin edilebilmeleri, yüksek verimle büyük ölçekte yetiştirilme kolaylığı ve ucuz olmaları gibi birçok avantaja sahiptir (El-Naggar ve ark., 2018). Özellikle mantarların kullanıldığı pasif biyosorpsiyon çalışmalarında atık sulardan çeşitli toksik bileşiklerin ya da ağır metallerin gideriminde oldukça fazla çalışma mevcuttur (Paria ve ark., 2022). 2023 yılında yapılan bir çalışmada *Cladosporium* sp. NRCA8 biyokütlesi Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Mn^{2+} gideriminde kullanılabilirliği araştırılmış ve yüzde giderimin % 43.25-%91.72 aralığında olduğu rapor edilmiştir (El-Gendy ve ark., 2023). Singh ve Dwivedi tarafından yapılan bir başka çalışmada *Aspergillus niger* biyokütlesi ile Congo Red boyar maddesinin biyosorpsiyonu çalışılmış ve 4 g/L biyokütlenin kullanıldığı proseste boyar maddenin 72 saatte % 86.84 oranında giderildiği bildirilmiştir (Singh ve Dwivedi, 2022). Fungal biyokütlelerin kullanıldığı bir başka çalışmada bleomisin ve vinkristin ilaçlarının gideriminde beş farklı mantar (*Fomes fomentarius*, *Hypholoma fasciculare*, *Phyllotopsis nidulans*, *Pleurotus ostreatus*, *Trametes versicolor*) kullanılmış ve elde edilen sonuçlara göre bleomisin için %en yüksek giderim % 38 (*Fomes fomentarius*) oranında bulunurken, vinkristin için % 17 (*Trametes versicolor*) bulunmuştur (Jureczko ve Przystas, 2021).

Bu çalışmada Russulaceae ailesinden yenilebilir yabani bir mantar türü olan *Lactarius deliciosus*'tan elde edilen biyokütlenin sulu çözeltilerden OTC gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Biyosorbent miktarı, ortam pH'ı, başlangıç OTC derişimi, sıcaklık ve sürenin optimize edilmesinin ardından kinetik ve izoterm parametreleri hesaplanmış, biyosorbentin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Oksitetrasiklin (OTC) Sigma (St. Louis, USA), HCl (% 37) ve NaOH (\geq % 98) Merck (Darmstadt, Germany) firmasından temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan diğer kimyasallar analitik derecededir. Stok OTC çözeltisi 500 mg/L olarak hazırlanmış, çalışmalarda kullanılacak farklı derişimlerdeki çözeltiler hazırlanan stok çözeltiden ultra saf su ile (ELGA PURELAB Flex-3, UK) seyreltilerek hazırlanmıştır. pH ayarlamaları için 0.1 N HCl ve 0.1 N NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Stok OTC çözeltisi her çalışmada taze hazırlanmış, diğer çözeltiler ise 7 günlük periyotlar halinde hazırlanarak +4 °C'de muhafaza edilmiştir.

Biyosorbent olarak kullanılan *L. deliciosus* yerel üreticiden (Karen Organik Mantar, Türkiye) temin edilmiştir. Mantarın tür tanımlanması Ege Üniversitesi Biyoloji Bölümü tarafından gerçekleştirilmiştir.

2.2. Biyosorbentin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Biyosorbentin hazırlanması aşamasında *L. deliciosus* ilk önce destile su ile 3 defa yıkanmış, daha sonra 353K sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. Kurutulan biyokütle homojenizatörde (IKA Ultra Turrax) parçalandıktan sonra eleklerden (Retsch Gmb & Co., KG, Haan, Germany) geçirilerek farklı boyutlarda (212-710 µm) elde edilmiştir. Ön denemelerden elde edilen verilere göre 300-425 µm boyut aralığındaki biyokütlelerin daha etkin sonuç vermesi nedeniyle (veriler verilmemiştir) daha sonraki biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere 300-425 µm boyut aralığındaki biyokütleler cam kavanozlarda muhafaza edilmiştir.

Biyosorbentin fonksiyonel gruplarının belirlenebilmesi ve kimyasal yapısının aydınlatılabilmesi için biyosorpsiyon öncesi ve biyosorpsiyon sonrası Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrometresi ile FTIR analizi gerçekleştirilmiştir (Perkin Elmer, Spectrum 100, USA). Biyosorbentin morfolojik özelliğinin belirlenmesi için biyosorpsiyon öncesi ve biyosorpsiyon sonrası taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile SEM görüntüleri alınmıştır (ZEISS EVO 40, Carl Zeiss AG, Germany).

2.3. Biyosorpsiyon Çalışmaları

Biyosorpsiyon çalışmaları 100 mL'lik erlenlerde 50 mL çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir. Kesikli çalışma sisteminde ilk önce uygun biyosorbent miktarı (0.01-0.1 g) belirlenerek, pH değeri (3.0-8.0), başlangıç OTC derişimi (30-300 mg/L), ortam sıcaklığı (7-25 °C) ve biyosorpsiyon süresi (2-120 dakika) optimize edilmiştir. Deneysel çalışmalar 3 kez tekrarlanmıştır. Biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) Denklem 1'e göre hesaplanmıştır (Göçenoğlu Sarıkaya, 2022):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Denklemden C_0 değeri başlangıç OTC derişimini (mg/L), C_e değeri denge halindeki OTC derişimini (mg/L), V çözeltinin toplam hacmini (mL), m ise kullanılan biyokütle miktarını (g) vermektedir. Toplanan örnekler filtreden geçirildikten sonra renk ölçümü spektrofotometre (Shimadzu-2100 UV-vis spectrophotometer) ile gerçekleştirilmiştir (λ_{max} : 276 nm).

2.4. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanım

Biyosorbentin tekrar kullanımının aydınlatılabilmesi için desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon ajanı olarak 0.1 N HCl, 0.1 N NaOH ve 0.1 N HNO₃ kullanılmıştır. Desorpsiyon verimi Denklem 2'ye göre hesaplanmıştır (Göçenoğlu Sarıkaya ve Osman, 2021):

$$\text{Desorpsiyon oranı} = \frac{Q_d}{Q_b} \times 100 \quad (2)$$

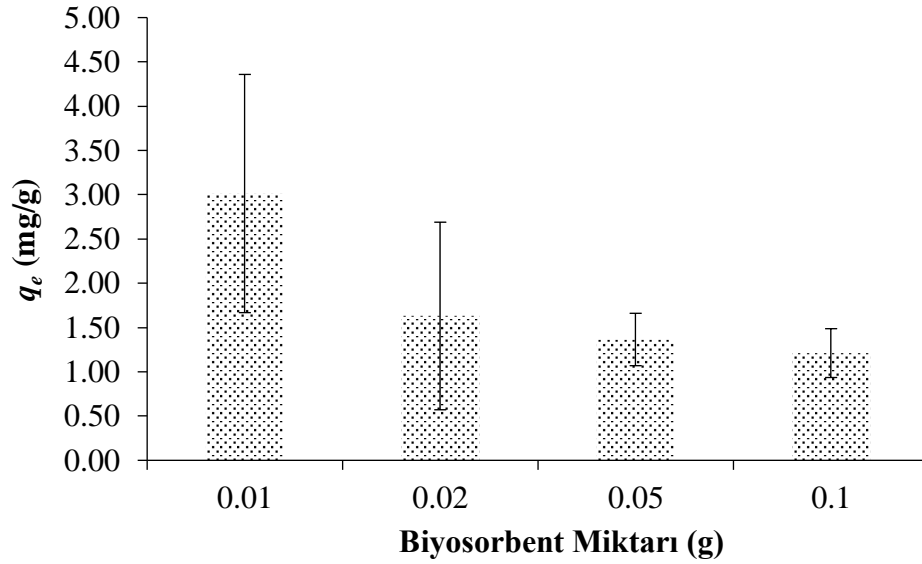
Denklemden C_d desorpsiyon ortamındaki OTC derişimini (mg/L), C_b ise biyosorbent tarafından biyosorbe edilen OTC derişimini (mg/L) vermektedir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Biyosorpsiyon çalışmaları

3.1.1. Biyosorbent miktarının biyosorpsiyon üzerine etkisi

Biyosorbent miktarının OTC biyosorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi için 0.01, 0.02, 0.05 ve 0.1 g *L. deliciosus* biyokütlesi kullanılmıştır. Toplam hacim 50 mL başlangıç OTC derişimi 20 mg/L olacak şekilde kesikli sistemde oda sıcaklığında 250 rpm karıştırma hızında 2 saat süreyle biyosorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 1'de gösterilmiştir. Biyosorbent miktarının artmasıyla biyosorpsiyon kapasitesinde azalma gözlenmiştir, bunun nedeni biyosorbent yüzeyinde bulunan bağlanmadan sorumlu aktif bölgelerin yeterli doygunluğa ulaşamaması şeklinde yorumlanabilir (Göçenoğlu Sarıkaya, 2022). Elde edilen verilere göre, en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) 0.01 g biyosorbentin kullanıldığı koşullar olarak belirlenmiştir (3.01±1.35 mg/g). Biyosorbent miktarı olarak 0.02 g biyokütlenin kullanıldığı koşulda q_e 1.63±1.06 mg/g bulunurken, 0.05 g ve 0.1 g biyosorbentin kullanıldığı koşullarda q_e değerleri sırasıyla 1.36±0.30 mg/g ve 1.21±0.28 mg/g olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre daha sonraki biyosorpsiyon çalışmalarında biyosorpsiyon kapasitesinin en yüksek gözleendiği 0.01 g biyosorbent miktarı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 2023 yılında yapılan bir çalışmada, mezogözenekli yapıya sahip lignin içerikli karbon ile OTC gideriminde, biyosorbent miktarı arttıkça q_e değerinin ters orantılı olarak düştüğü rapor edilmiştir (Zhou ve ark., 2023).

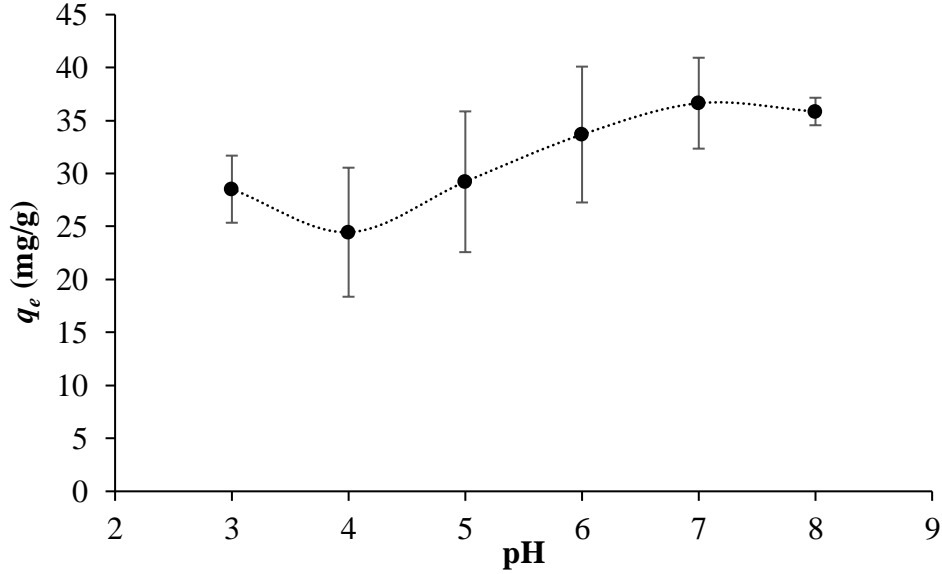


Şekil 1. Biyosorbent miktarının biyosorpsiyon üzerine etkisi

3.1.2. Ortam pH değerinin biyosorpsiyon üzerine etkisi

Biyosorpsiyon prosesinde en önemli parametrelerden birisi ortamın pH değeridir. Ortamın pH değeri hem kullanılan biyosorbentin üzerinde bulunan fonksiyonel grupların, hem de ortamdan uzaklaştırılması istenen iyonların yükünü değiştirmektedir. Fungal kaynaklı biyosorbentlerde hücre yüzeyinde etkileşimin olduğu fonksiyonel gruplar olan amino, karboksil ve hidroksil grupları ortam pH değerine bağlı olarak iyonlaşabilmektedir (Anayurt ve ark., 2009, Nagy ve ark., 2013). Amfoterik bir yapısı olan OTC’de asit/baz-aktif fenolik hidroksil ve amin gruplarının varlığı nedeniyle OTC’nin farklı çözelti pH’larında farklı iyonik türleri bulunmaktadır. OTC molekülü, çözelti pH’ına bağlı olarak üç asit ayrışma sabitine (pK_a : 3.57; 7.49 ve 9.44) sahiptir (Sassman ve Lee, 2005). En uygun pH değerinin bulunabilmesi için biyosorpsiyon çalışmaları pH 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0 ve 8.0 değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Çalışma koşulları toplam çözelti hacmi 50 mL olacak şekilde 100 mL’lik erlenlerde başlangıç OTC, derişimi 100 mg/L, biyosorbent miktarı 0.01 g, 25 °C’de 250 rpm karıştırma hızında 2 saat olarak ayarlanmıştır. Elde edilen veriler Şekil 2’de gösterilmiştir. OTC için en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) pH 7.0’de 36.637 ± 4.290 mg/g bulunmuştur. Artan pH değerine bağlı olarak q_e değeri artmış, pH 7’de maksimum biyosorpsiyon kapasitesine ulaşmış, pH 8.0’de ise çok büyük bir fark gözlenmemiştir. Elde edilen verilere göre OTC ile biyosorbent arasında gerçekleşen sorpsiyon mekanizmasının yüzey kompleksleşmesi, OTC molekülleri ve biyosorbentin yüzeyindeki -OH grupları arasında van der Waals kuvvetleri çekimi ve H-bağı gibi fiziksel mekanizmaların biyosorpsiyonda etkin olabileceği düşünülmektedir. Benzer şekilde OTC’nin hidroksiapatit üzerine adsorpsiyonu çalışmasında asidik pH’larda q_e değerinin düşük çıktığı, pH 7-8 aralığında ise en yüksek q_e değerinin elde edildiği rapor edilmiştir (Harja ve Ciobanu, 2018). 2019 yılında yapılan bir başka çalışmada ise, kaolinit üzerine OTC biyosorpsiyonunda en yüksek

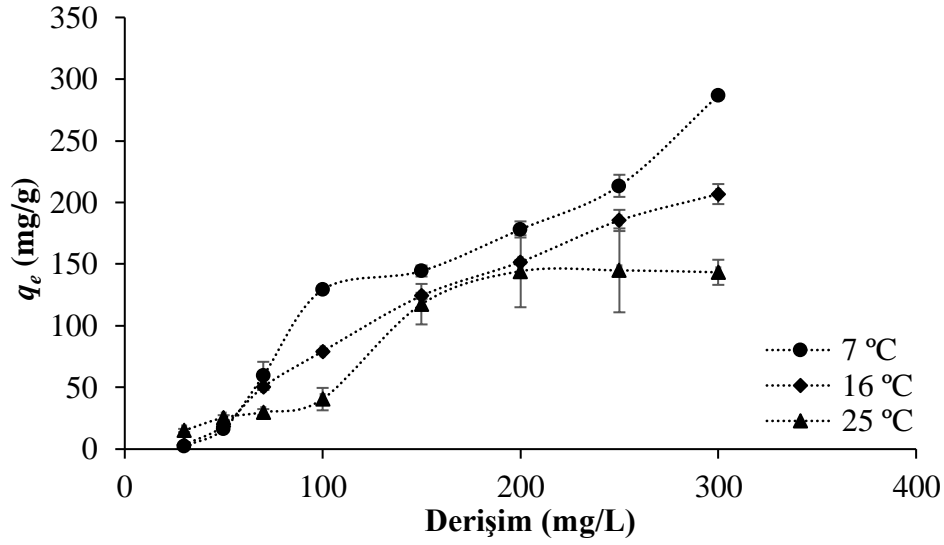
biyosorpsiyon kapasitesinin OTC'nin zwitteriyon formundaki pH aralığında olduğu rapor edilmiştir (Song ve ark., 2019).



Şekil 2. pH değerinin biyosorpsiyon üzerine etkisi

3.1.3. Başlangıç OTC derişiminin ve ortam sıcaklığının biyosorpsiyon üzerine etkisi

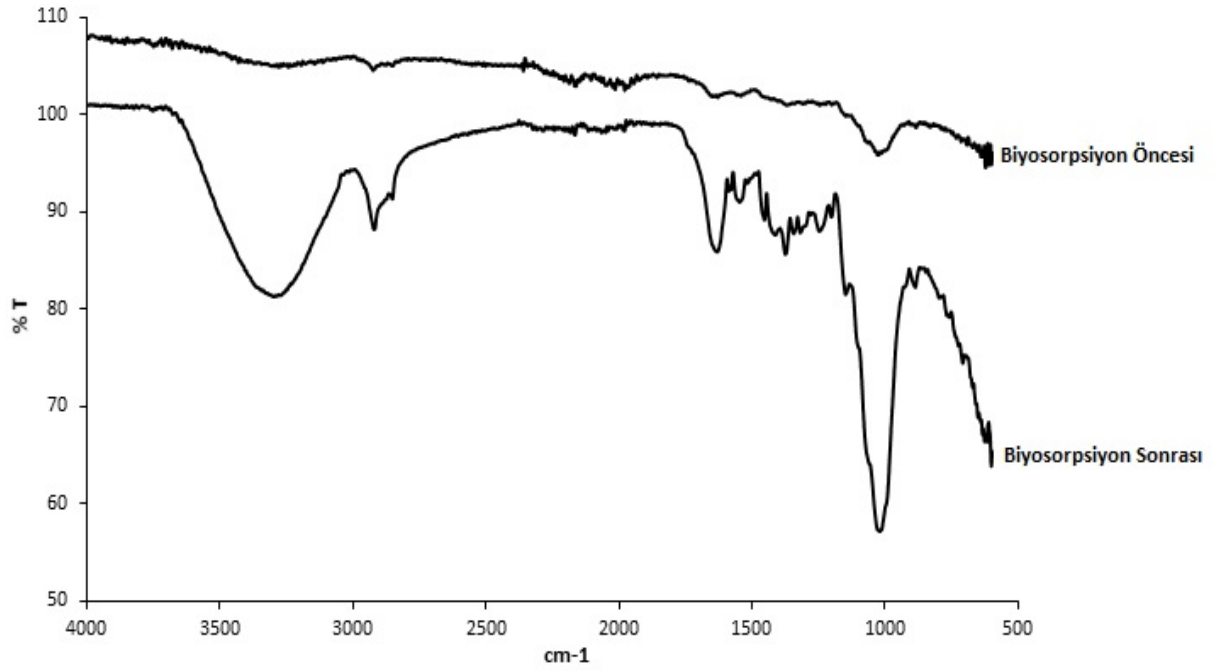
Biyosorpsiyon üzerine başlangıç OTC derişiminin etkisinin araştırılması için 30-300 mg/L derişim aralığında çalışılmıştır. Biyosorpsiyon koşulları 0.01 g biyosorbent miktarı, toplam çalışma hacmi 50 mL, 250 rpm karıştırma hızı ve 2 saatlik biyosorpsiyon süresi olarak ayarlanmıştır. Biyosorpsiyon sıcaklığı olarak 7, 16 ve 25 °C'de biyosorpsiyon prosesi gerçekleştirilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda OTC'nin biyosorpsiyon miktarındaki azalma, biyosorbent üzerine OTC'nin sorpsiyon mekanizmasının ekzotermik olduğunu göstermektedir (Yeşilova ve ark., 2018; Göçenoğlu Sarıkaya ve Osman, 2021). Elde edilen veriler Şekil 3'te gösterilmiştir. Elde edilen verilere göre 30 mg/L başlangıç OTC derişimi için q_e değerleri 7 °C'de 2.431 ± 1.178 mg/g iken, 16 ve 25 °C için sırasıyla 3.476 ± 0.391 mg/g ve 15.111 ± 1.317 mg/g bulunmuştur. Düşük başlangıç OTC derişimi için sıcaklığın artmasıyla q_e değerinde artış gözlenirse de, derişimin artmasına bağlı olarak biyosorpsiyon mekanizmasının ekzotermik olduğu gözlenmiştir. Örneğin 100 mg/L başlangıç OTC derişimi için 25 °C'de maksimum biyosorplama kapasitesi 40.563 ± 9.089 mg/g, 16 °C'de 79.246 ± 0.934 mg/g, 7 °C'de ise 129.204 ± 0.407 mg/g bulunmuştur. Yüksek OTC derişimlerinde sulu çözeltideki OTC iyonları ile biyosorbentin fonksiyonel grupları arasındaki temas olasılığının artmasından dolayı biyosorbentin q_e değerinde de artış gözlenmektedir. 300 mg/L OTC için 7, 16 ve 25 °C'de q_e değeri sırasıyla 286.639 ± 2.248 mg/g, 206.792 ± 2.775 mg/g ve 143.360 ± 10.176 mg/g olarak bulunmuştur. Sıcaklığın artmasıyla q_e değerinde azalma gözlenmektedir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre OTC biyosorpsiyon mekanizmasının ekzotermik karakterde olduğu söylenebilir.



Şekil 3. Başlangıç OTC derişiminin ve sıcaklığın biyosorpsiyon üzerine etkisi

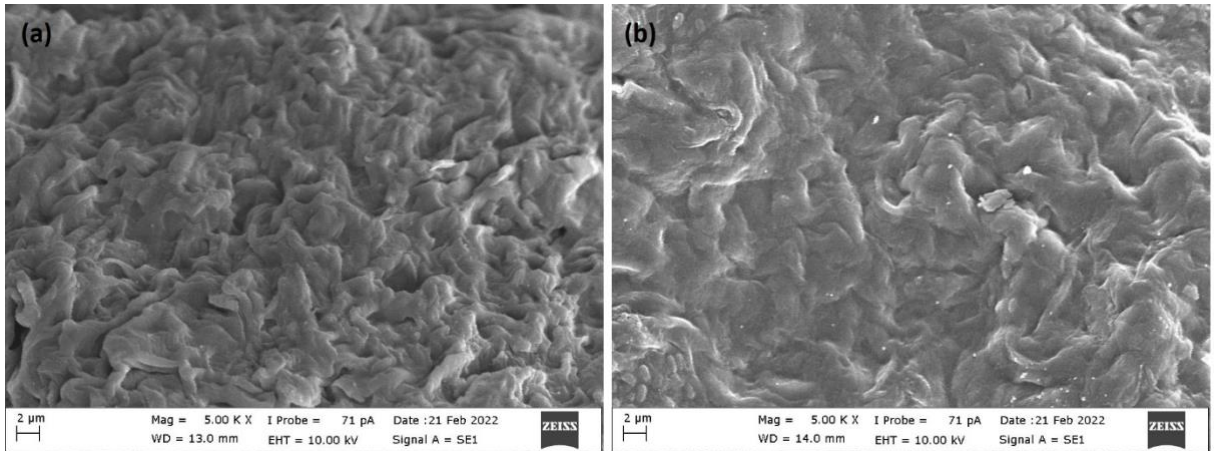
3.2. Biyosorbentin Karakterizasyonu

Biyosorbentin biyosorpsiyon öncesinde ve sonrasında FTIR spektrumu alınarak, biyosorpsiyon için etkili olan fonksiyonel gruplar incelenmiş ve aydınlatılmaya çalışılmıştır. Şekil 4'te biyosorbente ait biyosorpsiyon öncesi ve biyosorpsiyon sonrası FTIR spektrumları verilmiştir. Elde edilen verilere göre $3270-3280\text{ cm}^{-1}$ aralığında yer alan bantlar bağlanmış -OH ve -NH gerilme titreşimlerini, 2917 cm^{-1} 'de görülen bantlar ise C-H gerilmesini göstermektedir. 1371 cm^{-1} ve 1029 cm^{-1} 'de gözlenen pikler ise sırasıyla -COO gerilmesi, -C-O- ve -C-N- gruplarını göstermektedir. 1547 cm^{-1} 'de gözlenen pik N-H bozulmasını gösterirken 1631 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise karboksilat (Göçenoğlu ve Erden 2020; Bayramoğlu ve ark., 2009; Bayramoğlu ve Arica, 2008) ya da birincil aminleri (Puchana-Rosero ve ark. 2017) göstermektedir. Elde edilen FTIR spektrum sonuçlarına göre, karboksil, hidroksil ve amin gibi radikal grupların varlığı, membran bileşenlerinin ve mikrobiyal hücre duvarının OTC'nin biyosorpsiyonunda önemli bir rol oynadığının kanıtıdır. OTC biyosorpsiyonundan sonra elde edilen spektrum, farklı yoğunluk ve formlarda benzer tepe noktalarının varlığını (Kirova ve ark., 2021) ve OTC ile etkileşimin olduğu fonksiyonel gruplara ait bantların pozisyonlarında değişiklikler olduğunu (Puchana-Rosero ve ark. 2017) ortaya koymaktadır. Biyosorpsiyon sonrası absorpsiyon bantlarında güçlü kaymaların olmaması ve tepe noktalarında yoğunluk artışı da biyosorbente OTC'nin bağlandığının bir kanıtı olarak düşünülebilir (Akar ve ark., 2009).



Şekil 4. Biyosorbentin biyosorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

Biyosorbentin yüzey morfolojisinin belirlenebilmesi için biyosorpsiyon öncesi ve sonrasında biyosorbentin SEM görüntüleri alınmıştır. Elde edilen sonuçlara göre biyosorbentin yüzey alanının oldukça geniş ve çok sayıda boşluğa sahip sağlam bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir, bu da biyosorpsiyonun daha kolay olabileceğinin bir göstergesidir (Nagy ve ark., 2013). Şekil 5'te görüldüğü gibi biyosorpsiyon öncesi gözenekli ve daha pürüzlü olan yüzey, biyosorpsiyondan sonra OTC ile etkileşime geçerek daha homojen ve pürüzsüz bir hale gelmiştir. Bu da sorbatın biyosorbentin aktif bölgelerine bağlanarak yapısını değiştirdiğinin bir göstergesidir (Isik ve ark., 2021).



Şekil 5. Biyosorbentin biyosorpsiyon öncesi (a) ve sonrası (b) SEM görüntüsü

3.3. Biyosorpsiyon İzotermi

L. deliciosus biyokütlesi ve OTC iyonları arasındaki etkileşim mekanizmasının aydınlatılabilmesi için Langmuir (Langmuir, 1918), Freundlich (Freundlich, 1906) ve Dubinin-Radushkevich (D-R) (Dubinin ve Radushkevich, 1947) izoterm modelleri kullanılmıştır. Langmuir izoterm modeli tek tabakalı ve sınırlı bir biyosorpsiyon alanına sahipken (Langmuir, 1918) Freundlich izoterm modeli ise heterojen bir yüzey alanında farklı sorpsiyon enerjilerine sahip olan bağlanma olaylarını göstermektedir (Freundlich, 1906). D-R izoterm modelinde ise heterojen yüzeylerde gerçekleşen biyosorpsiyon olayının aydınlatılmasında biyosorbentün gözenekli yapıları da dikkate alınmaktadır (Dubinin ve Radushkevich, 1947). Langmuir izotermi Denklem 3'e göre hesaplanmıştır:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_L K_L} + \frac{C_e}{Q_L} \quad (3)$$

Denklemdaki C_e (mg/L), q_e (mg/g), Q_L ve K_L değerleri sırasıyla OTC biyosorpsiyonundan sonra çözültide bulunan OTC derişimi, biyosorbe olan OTC miktarı, en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi ve Langmuir sabitidir. Q_L ve K_L değerleri C_e 'ye karşı çizilen C_e/q_e grafik denkleminden hesaplanmıştır. Langmuir sabiti kullanılarak biyosorbentün sorbat için uygunluğunu belirlemek amacıyla Hall ayırma faktörü (R_L , boyutsuz) (Denklem 4) hesaplanabilir (Hall ve ark., 1966).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (4)$$

Denklemdaki K_L Langmuir sabiti, C_o (mg/L) ise en yüksek başlangıç OTC derişimidir. Freundlich izotermi Denklem 5'e göre hesaplanmıştır:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

Denklemda yer alan K_F (mg/L) ve n değerleri sırasıyla biyosorpsiyon kapasitesini ve Freundlich sabitini vermektedir. K_F ve n değerleri, $\ln q_e$ 'ye karşı çizilen $\ln C_e$ grafiğinden elde edilen verilere göre hesaplanmıştır.

D-R izotermi Denklem 6'ya göre hesaplanmıştır:

$$\ln Q_e = \ln Q_{D-R} - \beta \varepsilon^2 \quad (6)$$

Denklemden yer alan Q_e (mg/g), Q_{D-R} (mg/g), β (mol²/J²) ve \mathcal{E} (J/mol) değerleri sırasıyla biyosorbe olan OTC miktarını, en yüksek biyosorpsiyon kapasitesini, D-R sabitini, Polanyi potansiyelini vermektedir. \mathcal{E} değeri Denklem 7’de verilen denklem yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (7)$$

Denklemden yer alan R (J/mol K), T (K) ve C_e (mg/L) değerleri sırasıyla evrensel gaz sabitini, biyosorbentin denge durumundaki derişimini ve sıcaklığı vermektedir. Ortalama biyosorpsiyon enerjisinin (E_{fe} , kJ/mol) hesaplanmasıyla biyosorpsiyon prosesinin kimyasal ($8 \text{ kJ/mol} < E_{fe} < 16 \text{ kJ/mol}$) ya da fiziksel ($E_{fe} < 8 \text{ kJ/mol}$) özellikte olduğu belirlenmektedir (Denklem 8).

$$E_{fe} = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (8)$$

İzoterm modellerine ait parametreler Tablo 1’de gösterilmektedir. R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması, biyosorpsiyon işleminin uygun olduğunu göstermektedir (Hall ve ark., 1966). Bu çalışmada R_L değerleri 7.129×10^{-6} ile 1.549×10^{-5} aralığında çıktığı için OTC’nin biyosorbent üzerine biyosorpsiyonunun elverişli olduğunu göstermektedir. Tek tabakalı ve sınırlı bir biyosorpsiyon alanı sunan Langmuir izoterm modelinde R^2 değerleri sıcaklığın artmasıyla artmakta ve yüksek sıcaklıklarda biyosorpsiyon mekanizmasının Langmuir izoterm modeline uyumlu olduğu sonucuna varılabilir fakat hesaplanan Q değerleri ile deneysel q_e değerleri kıyaslandığında, biyosorbentin biyosorpsiyon kapasiteleri her üç sıcaklıkta da birbirinden oldukça farklı çıkmakta ve Langmuir izoterm modeline uygun olmadığı görülmektedir. Freundlich izoterm modelinde ise heterojen yüzeyler için çok tabakalı bir izoterm modeli önerilmektedir. n değeri 1’den küçük olduğunda biyosorbentin heterojen yüzeylerinin eklenen sorbatlara zayıf serbest enerjiler tarafından bağlandığını ve böylece sorpsiyonun esas olarak fiziksel sorpsiyon tarafından yönetildiğini göstermektedir (Dror ve ark., 2010; Jia ve ark., 2013). Elde edilen verilere göre OTC biyosorpsiyonunun sıcaklığın artmasına bağlı olarak Freundlich izoterm modeline daha uygun olduğu belirlenmiştir. D-R izotermine göre 8 kJ/mol değerinin altındaki E_{fe} değerleri fiziksel sorpsiyonun olduğunu (Mostafapous ve ark., 2022) ve yüksek R^2 değerlerinin enerji dağılımının ve biyosorbentin yüzey

özelliklerinin sorpsiyonda önemli bir rol oynadığını göstermektedir (Mirizadeh ve ark., 2023). Ayrıca D-R izotermde hesaplanan E_{fe} değerlerine göre biyosorpsiyonun fiziksel özellikte olduğunu ve bağlanmanın heterojen yüzeylerde gerçekleştiğini göstermektedir. Mirizadeh ve arkadaşları tarafından 2023 yılında yapılan bir çalışmada ham hurma atığı üzerine tetrasiklin sorpsiyonu için elde edilen verilere göre (E_{fe} : 0.247 kJ/mol) biyosorpsiyonun heterojen yüzeylerde fiziksel sorpsiyon şeklinde olduğu bildirilmiştir (Mirizadeh ve ark., 2023). 2023 yılında yapılan bir başka çalışmada ise biyokömür ile OTC'nin adsorpsiyon mekanizmasının Freundlich izoterm modeline daha uygun olduğu rapor edilmiştir (Wei ve ark., 2023).

Tablo 1. İzoterm modellerine ait parametreler

	Sıcaklık		
	280K	289K	298K
q_e (deneysel) (mg/g)	129.036	82.748	41.456
Langmuir İzoterm Modeli			
$K_L \times 10^2$ (L/mg)	255.4	529.875	58.80
Q (mg/g)	1.958	1.179	3.092
R^2	0.653	0.849	0.936
R_L	1.549×10^{-5}	7.129×10^{-6}	6.871×10^{-5}
Freundlich İzoterm Modeli			
K_F (L/mg)	0.022	0.032	0.31
n	0.562	0.605	0.872
R^2	0.798	0.874	0.937
Dubinin-Radushkevich İzoterm Modeli			
Q_{D-R} (mg/g)	215.638	157.480	94.977
K_{D-R} (mol ² /J ²)	0.7×10^{-3}	0.6×10^{-3}	0.3×10^{-3}
E_{fe} (kJ/mol)	0.0267	0.0288	0.0408
R^2	0.978	0.961	0.631

3.4. Biyosorpsiyon Kinetiği

Biyosorpsiyon kinetiğinin aydınlatılabilmesi için yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci derece kinetik modellerinden yararlanılmıştır. Yalancı-birinci derece kinetik model Lagergren'in birinci derece hız denkleminde belirlenmektedir (Lagergren, 1898) (Denklemler 9).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (9)$$

Denklemlerde yer alan q_e (mg/g), q_t (mg/g), k_1 (1/dk) ve t (dk) değerleri sırasıyla biyosorbent tarafından denge durumunda biyosorbe edilen OTC miktarını, herhangi bir t anında biyosorbent

tarafından biyosorbe edilen OTC miktarını, yalancı-birinci dereceden hız sabitini ve zamanı vermektedir. $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiğinden k_1 ve q_e değerleri hesaplanmaktadır.

Bazı durumlarda yalancı-birinci dereceden kinetik model tüm biyosorpsiyon kinetiğinin hesaplanmasında yetersiz kaldığı için yalancı-ikinci dereceden kinetik modele ihtiyaç duyulmaktadır (Ho ve McKay, 1999). (Denklem 10).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

Denklemden yer alan q_e (mg/g), q_t (mg/g), k_2 (g/mg dk) ve t (dk) değerleri sırasıyla biyosorbent tarafından denge durumunda biyosorbe edilen OTC miktarını, herhangi bir t anında biyosorbent tarafından biyosorbe edilen OTC miktarını, yalancı-ikinci dereceden hız sabitini ve zamanı vermektedir. t/q_t 'ye karşı t grafiğinden k_2 ve q_e değerleri hesaplanmaktadır.

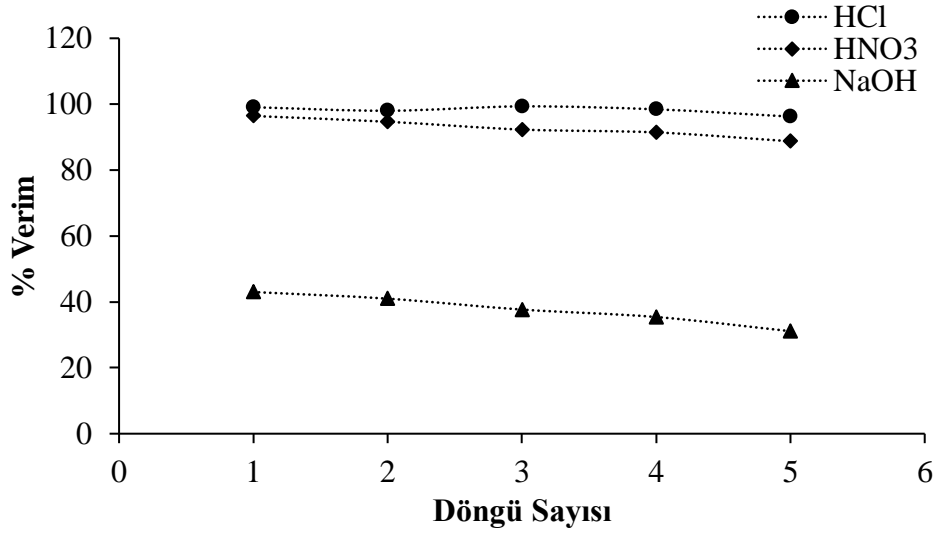
OTC için biyosorpsiyon kinetiğinin her üç sıcaklık değeri için yalancı-ikinci dereceden kinetik modele uyumlu olduğu gözlenmiştir (Tablo 2). Deneysel biyosorpsiyon kapasiteleri ile hesaplanan biyosorpsiyon kapasiteleri yalancı-ikinci derece kinetik modelde birbirine yakın çıkmıştır. 2013 yılında OTC'nin sorpsiyonu için mısır samanından türetilen biyokömür biyosorbent olarak kullanılmış ve elde edilen sonuçlara göre biyosorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci derece kinetik modele daha uyumlu olduğu rapor edilmiştir (Jia ve ark., 2013). Kirova ve arkadaşları (2021) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise tetrasiklinin sulu çözeltilerden gideriminde *Streptomyces fradiae* biyokütlesi kullanılmış ve elde edilen verilere göre biyosorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci derece kinetik modele daha uyumlu çıktığı rapor edilmiştir (Kirova ve ark., 2021). Yalancı-ikinci derece kinetik modelin en büyük avantajı deneysel kinetik verilerin tamamını tanımlamada oldukça doğru sonuçlar vermesidir (Erşan, 2016). Mirizadeh ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ponza taşı üzerine tetrasiklin sorpsiyonu için yalancı-ikinci dereceden kinetik modele uyumlu olduğu ve sorpsiyonun sorbentin belirli bölgelerinde kompleksleşme reaksiyonu şeklinde gerçekleştiği rapor edilmiştir (Mirizadeh ve ark., 2023). OTC biyosorpsiyonunun yalancı-ikinci derece kinetik modele uyumlu olması, OTC biyosorpsiyonunun muhtemelen belirli biyosorpsiyon bölgelerinde yüzey kompleksleşme reaksiyonları (Güler ve Sarioglu, 2014), OTC ve biyokütle arasında elektronların paylaşılmasını veya değişimini gösteren kemisorpsiyon veya kimyasal etkileşimler tarafından kontrol edildiğini öne sürmektedir (Ho ve McKay, 1999; Mirizadeh ve ark., 2023).

Tablo 2. Biyosorpsiyon kinetiklerine ait parametreler

	Sıcaklık		
	280K	289K	298K
q_e (deneysel) (mg/g)	129.036	82.748	41.456
Yalancı-Birinci Derece			
$k_1 \times 10^2$	7.185	8.383	7.047
q_e (mg/g)	172.743	142.791	49.238
R^2	0.892	0.940	0.958
Yalancı-İkinci Derece			
$k_2 \times 10^3$	0.309	0.342	0.951
q_e (mg/g)	156.250	107.527	51.020
R^2	0.976	0.938	0.908

3.5. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanım

Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan biyosorbentin tekrar kullanımını prosesin ekonomik olabilmesi için oldukça önemlidir. Bu yüzden 0.1 N HCl, 0.1 N NaOH ve 0.1 N HNO₃ gibi farklı rejenerasyon ajanları kullanılarak desorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir (Wan ve ark., 2010; Wang ve ark., 2021). Biyosorpsiyon-desorpsiyon işlemi 5 defa arka arkaya tekrarlanmış ve desorpsiyon verimi hesaplanmıştır. Desorpsiyon ajanı olarak 0.1 N HCl kullanıldığında % verim ilk döngüde % 99.079 beşinci döngüde ise % 96.235 olarak bulunmuştur. 0.1 N HNO₃ için ilk döngüdeki verim % 96.417 beşinci döngüde ise % 88.742'dir. 0.1 N NaOH'm kullanıldığı işlemde ise ilk döngüde % 42.989 beşinci döngüde ise % 31.106 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre etkili desorpsiyon ajanının 0.1 N HCl olduğu gözlenmiştir (Şekil 6). Yapılan literatür araştırmalarına göre mantarlardan elde edilen biyokütlerin özellikle ağır metal ve boyar madde gideriminde biyosorbent olarak kullanıldığı birçok çalışma mevcuttur. Kullanılan biyokütlenin hücre yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların özelliklerine göre biyosorpsiyon-desorpsiyon mekanizması değişkenlik göstermektedir. İncelenen literatürde fungal biyokütlerle ile tetrasiklin grubu antibiyotiklerin giderimi ya da desorpsiyonuna ait herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır fakat benzer özelliklere sahip farklı fungal biyokütlerle boyar madde giderimi ve desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Sulu çözeltilerden Remazol Marine Blue boyar maddesinin gideriminde *L. salmonicolor* biyokütlesinin kullanıldığı biyosorpsiyon çalışmasında desorpsiyon ajanı olarak 0.1 N HCl ve 0.1 N HNO₃'in kullanıldığı ve desorpsiyon veriminin sırasıyla % 72.38 ve % 94.46 olarak rapor edilmiştir (Göçenoğlu Sarıkaya, 2022). Sulu çözeltilerden Direct Blue 2 boyar maddesinin gideriminde *Agaricus campestris*'ten elde edilen biyokütle kullanıldığı biyosorpsiyon çalışmasında desorpsiyon ajanı olarak 0.1 N HCl ve 0.1 N NaOH kullanılmış ve en yüksek desorpsiyon verimi 0.1 N HCl için % 97.35 olarak rapor edilmiştir (Göçenoğlu Sarıkaya ve Erden, 2020).



Şekil 6. OTC'nin desorpsiyon verimi

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada yenilebilir yabani bir mantar türü olan *L. deliciosus*'tan hazırlanan biyosorbent ile sulu çözeltilerden OTC giderimi çalışılmıştır. Biyosorbentin fonksiyonel gruplarının ve morfolojik özelliğinin belirlenebilmesi için biyosorpsiyon öncesi ve biyosorpsiyon sonrası FTIR analizi gerçekleştirilmiştir ve SEM görüntüleri alınmıştır. Biyosorpsiyon koşullarının belirlenebilmesi için farklı parametrelerin optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve elde edilen verilere göre en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi 7 °C'de 300 mg/L başlangıç OTC derişimi için pH 7'de 286.639 ± 2.248 mg/g bulunmuştur. Biyosorpsiyonun doğasının aydınlatılabilmesi için elde edilen deneysel verilerin yardımıyla kinetik ve izoterm parametreleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre prosesin heterojen yüzeylerde çok tabakalı adsorpsiyon modeli olan Freundlich izoterm modeline ve yalancı-ikinci dereceden kinetik modele uyumlu olduğu gözlenmiştir. Desorpsiyon çalışmalarına göre en iyi desorpsiyon ajanının 0.1 N HCl olduğu ve aynı biyosorbentin tekrar tekrar kullanılabilceği gösterilmiştir. Sonuç olarak *L. deliciosus* mantarından elde edilen biyokütlenin ilk defa antibiyotik gideriminde etkinliği çalışılarak iyi bir biyosorbent olabileceği rapor edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma BUÜ BAP birimi tarafından FHIZ-2021-590 no'lu proje tarafından desteklenmiştir. Mantarların temini için Karen Organik Mantar (Hakkı Gövercin ve Zühal Karnak) teşekkür ederiz.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Akar, T., Tosun, İ., Kaynak, Z., Kavas, E., Incirkus, G., Akar, S. T. (2009). Assessment of the biosorption characteristics of a macro-fungus for the decolorization of Acid Red 44 (AR44) dye. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 865-871.
- Alvarez-Torrellas, S., Rodriguez, A., Ovejero, G., Garcia, J. (2016). Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials. *Chemical Engineering Journal*, 283, 936-947.
- Anayurt, R. A., Sari, A., Tuzen, M. (2009). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Lactarius scrobiculatus*) biomass. *Chemical Engineering Journal*, 151(1-3), 255-261.
- Barbooti, M. M., Su, H., Punamiya, P., Sarkar, D. (2014). Oxytetracycline sorption onto Iraqi montmorillonite. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11, 69-76.
- Bayramoğlu, G., ve Arica, M. Y. (2008). Removal of heavy mercury (II), cadmium (II) and zinc (II) metal ions by live and heat inactivated *Lentinus edodes* pellets. *Chemical Engineering Journal*, 143, 133– 140.
- Bayramoğlu, G., Gursel, I., Tunali, Y., Arica, M. Y. (2009). Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by *Funalia trogii* pellets. *Bioresource Technology*, 100, 2685-2691.
- Carvalho Costa, A. W. M., Guerhardt, F., Ribeiro Junior, S. E. R., Canovas, G., Vanale, R. M., de Freitas Coelho, D., Ehrhardt, D. D., Rosa, J. M., Basile Tambourgi, E., Curvelo Santana, J. C. (2020). Biosorption of Cr(VI) using coconut fibers from agro-industrial waste magnetized using magnetite nanoparticles. *Environmental Technology*, 1–12.
- Dror, A., Oran, P., Igal, G., Mamane, H. (2010). Sorption of sulfonamides and tetracyclines to montmorillonite clay. *Water, Air and Soil Pollution*, 209, 439-450.
- Dubin, M. M., ve Radushkevich, L. V. (1947). The equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proceeding of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section*, 55, 331.
- El-Gendy, M. M. A. A., Abdel-Moniem, S. M., Ammar, N. S., El-Bondkly, A. M. A. (2023). Bioremoval of heavy metal from aqueous solution using dead biomass of indigenous fungi derived from fertilizer industry effluents: isotherm models evaluation and batch optimization. *BioMetals*, 186, <https://doi.org/10.1007/s10534-023-00520-x>.
- El-Naggar, N. E. -A., Hamouda, R. A., Mousa, I. E., Abdel-Hamid, M. S., Rabei, N. H. (2018). Biosorption optimization, characterization, immobilization and application of *Gelidium amansii* biomass for complete Pb²⁺ removal from aqueous solutions. *Science and Reports*, 8, 1-19.
- Erşan, M. (2016). Removal of tetracycline using new biocomposites from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, 57 (21), 9982-9992.

- Franco, D. S. P., Georgin, J., Drumm, F. C., Netto, M. S., Allasia, D., Oliveira, M. L. S., Dotto, G. L. (2020). Araticum (*Annona crassiflora*) seed powder (ASP) for the treatment of colored effluents by biosorption. *Environmental Science and Pollution Research International*, 27, 11184–11194.
- Freundlich, H. (1906). Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 57, 385.
- Fu, B., Ge, C., Yue, L., Luo, J., Feng, D., Deng, H., Yu, H. (2016). Characterization of biochar derived from pineapple peel waste and its application for sorption of oxytetracycline from aqueous solution. *Bioresources*, 11(4), 9017-9035.
- Göçenoğlu Sarıkaya, A. (2022). Remazol Marine Blue tekstil boyasının *Lactarius salmonicolor* biyokütlesi ile biyosorpsiyonu: Kinetik, izotermal ve termodinamik parametreler. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 37(2), 1121-1138.
- Göçenoğlu Sarıkaya, A., ve Osman, B. (2021). Tetracycline adsorption via dye-attached polymeric microbeads. *Cumhuriyet Science Journal*, 42(3), 638-648.
- Göçenoğlu Sarıkaya, A. ve Erden, E. (2020). Direct Blue 2 tekstil boyar maddesinin *Agaricus campestris* biyokütlesi tarafından biyosorpsiyonu: Kinetik, izotermal ve termodinamik çalışmalar. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 258-273.
- Guler, U. A. ve Sarioglu, M. (2014). Removal of tetracycline from wastewater using pumice stone: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12, 79.
- Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., Vermeulen, T. (1966). Pore- and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial Engineering and Chemical Fundamentals*, 5, 212-223.
- Harja, M. ve Ciobanu, G. (2018). Studies on adsorption of oxytetracycline from aqueous solutions onto hydroxyapatite. *Science of the Total Environment*, 628-629, 36-43.
- Ho, Y. S. ve McKay, G. (1999). Pseudo-second-order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451.
- Isik, B., Ugraskan, V., Cankurtaran O. (2021). Effective biosorption of methylene blue dye from aqueous solution using wild macrofungus (*Lactarius piperatus*). *Separation Science and Technology*, 57(6), 854-871.
- Jia, M., Wang, F., Bian, Y., Jin, X., Song, Y., Kengara, F. O., Xu, R., Jiang, X. (2013). Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar. *Bioresource Technology*, 136, 87-93.
- Jureczko, M. ve Przystas, W. (2021). Removal of two cytostatic drugs: bleomycin and vincristine by White-rot fungi-a sorption study. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 19, 651-662.
- Kirova, G., Velkova, Z., Stoytcheva, M., Gochev, V. (2021). Tetracycline removal from model aqueous solutions by pretreated waste *Streptomyces fradiae* biomass. *Biotechnology and Biotechnological Equipment*, 35 (1), 953-963.
- Kulkarni, R. M., Vidya Shetty, K., Srinikethan, G. (2019). Kinetic and equilibrium modeling of biosorption of nickel (II) and cadmium (II) on brewery sludge. *Water Science and Technology*, 79, 888–894.
- Kulshrestha, P., Giese, R. F., Aga, D. S. (2004). Investigating the molecular interactions of oxytetracycline in clay and organic matter: insights on factors affecting its mobility in soil. *Environmental Science and Technology*, 38, 4097–4105.
- Lagergren S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gel oster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. *Handlingar*, 25, 1.
- Langmuir I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- Martinez-Olivas, A., Torres-Perez, J., Balderas-Hernandez, P., Reyes-Lopez, S. Y. (2020). Oxytetracycline sorption onto synthesized materials from hydroxyapatite and aluminosilicates. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231, 264.
- Medhi, H., Chowdhury, P. R., Baruah, P. D., Bhattacharyya, K. G. (2020). Kinetics of Aqueous Cu(II) Biosorption onto *Thevetia peruviana* Leaf Powder. *ACS Omega*, 5, 13489–13502.
- Mirzadeh, S., Arni, S. Al., Elwaheidi, M., Salih, A. A. M., Converti, A., Casazza, A. A. (2023). Adsorption of tetracycline and ciprofloxacin from aqueous solution on raw date palm waste. *Chemical Engineering and Technology*, doi.org/10.1002/ceat.202300193.
- Mostafapour, F. K., Yilmaz, M., Mahvi, A. H., Younesi, A., Ganji, F., Balarak, D. (2022). Adsorptive removal of tetracycline from aqueous solution by surfactant-modified zeolite: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Desalination and Water Treatment*, 247, 216-228.

- Nagy, B., Szilagyı, B., Majdik, C., Katona, G., Indolean, C., Maicaneanu, A. (2013). Cd (II) and Zn (II) biosorption on *Lactarius piperatus* macrofungus: equilibrium isotherm and kinetic studies. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33(4), 1158-1170.
- Özüdođru, Y. ve Merdivan, M. (2017). Metilen mavisinin modifiye edilmiş *Cystoseira barbata* (stackhouse) *c. agardh* kullanılarak biyosorpsiyonu. *Trakya University Journal of natural Sciences*, 18 (2), 81-87.
- Pan, X. D., Wu, P. G., Jiang, W., Ma, B. J. (2015). Determination of chloramphenicol, thiamphenicol, and florfenicol in fish muscle by matrix solid-phase dispersion extraction (MSPD) and ultra-high pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Food Control*, 52, 34–38.
- Paria, K., Pyne, S., Chakraborty, S. K. (2022). Optimization of heavy metal (lead) remedial activities of fungi *Aspergillus penicillioides* (F12) through extra cellular polymeric substances. *Chemosphere*, 286(3), 131874.
- Puchana-Rosero, M. J., Lima, E. C., Ortiz-Monsalve, S., Mella, B., da Costa, D., Poll, E., Gutterres, M. (2017). Fungal biomass as biosorbent for the removal of Acid Blue 161 dye in aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 4200-4209.
- Rakshit, S., Sarkar, D., Punamiya, P., Datta, R. (2014). Kinetics of oxytetracycline sorption on magnetite nanoparticles. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11, 1207-1214.
- Ruhı, A., Acuña, V., Barceló, D., Huerta, B., Mor, J. R., Rodríguez-Mozaz, S., Sabater, S. (2016). Bioaccumulation and trophic magnification of pharmaceuticals and endocrine disruptors in a Mediterranean river food web. *Science of the Total Environment*, 540, 250–259.
- Sassman, S. A. ve Lee, L. S. (2005). Sorption of three tetracyclines by several soils: assessing the role of pH and cation exchange. *Environmental Science and Technology*, 39(19), 7452-7459.
- Singh, G. ve Dwivedi, S. K. (2022). Mechanistic, adsorption kinetics and confirmatory study of Congo red dye removal by native fungus *Aspergillus niger*. *Biomass Conversion and Biorefinery*, <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03369-1>.
- Song, Y., Sackey, E. A., Wang, H., Wang, H. (2019). Adsorption of oxytetracycline on kaolinite. *PLoS ONE*, 14(11), e0225335.
- Taki, K., Gogoi, A., Mazumder, P., Bhattacharya, S. S., Kumar, M. (2019). Efficacy of vermitechnology integration with Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) and activated sludge for metal stabilization: A compliance study on fractionation and biosorption. *Journal of Environmental Managment*, 236, 603–612.
- Torres, E. (2020). Biosorption: A review of the latest advances. *Processes*, 8(12), 1584.
- Wan, Y., Bao, Y., Zhou, Q. (2010). Simultaneous adsorption and desorption of cadmium and tetracycline on cinnamon soil. *Chemosphere*, 80(7), 807-812.
- Wang, Y., ve Huang, K. (2020). Biosorption of tungstate onto garlic peel loaded with Fe(III), Ce(III), and Ti(IV). *Environmental Science and Pollution Research International*, 27, 33692–33702.
- Wang, Z., Muhammad, Y., Tang, R., Lu, C., Yu, S., Song, R., Tong, Z., Han, B., Zhang, H. (2021). Dually organic modified bentonite with enhanced adsorption and desorption of tetracycline and ciprofloxacin. *Separation and Purification Technology*, 274, 119059.
- Wei, Z., Hou, C., Gao, Z., Wang, L., Yang, C., Li, Y., Liu, K., Sun, Y. (2023). Preparation of biochar with developed mesoporous structure from poplar leaf activated by KHCO₃ and its efficient adsorption of oxytetracycline hydrochloride. *Molecules*, 28(7), 3188.
- Yeşilova, E., Osman, B., Kara, A., Tümay Özer, E. (2018). Molecularly imprinted particle embedded composite cryogel for selective tetracycline adsorption. *Separation and Purification Technology*, 200, 155-163.
- Zhang, J., Wang, P., Zhang, Z., Xiang, P., Xia, S. (2020). Biosorption Characteristics of Hg(II) from Aqueous Solution by the Biopolymer from Waste Activated Sludge. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17, 1488.
- Zhang, L., Yao, L., Ye, L., Long, B., Dai, Y., Ding, Y. (2020). Benzimidazole-based hyper-cross-linked polymers for effective adsorption of chlortetracycline from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6), 2020, 104562.
- Zhou, H., Jiao, G., Li, X., Gao, C., Zhang, Y., Hashan, D., Liu, J., She, D. (2023). High capacity adsorption of oxytetracycline by lignin-based carbon with mesoporous structure: adsorption behavior and mechanism. *International Journal of Biological Macromolecules*, 234, 123689.