



**ANTİBİYOTİK TOKSİSİTESİNİN MİKROBİYAL
YAKIT HÜCRESİ (MYH) TABANLI
BİYOSENSÖR KULLANARAK TESPİTİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ŞEYHO TOPCU
161112104**

**Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ergin TAŞKAN**

Ağustos - 2018

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ANTİBİYOTİK TOKSİSİTESİNİN MİKROBİYAL YAKIT HÜCRESİ (MHY)
TABANLI BİYOSENSÖR KULLANARAK TESPİTİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şeyho TOPCU
161112104

Anabilim Dalı: Çevre Teknolojisi
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ergin TAŞKAN (F.Ü)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 24 Temmuz 2018

Tezin Savunulduğu Tarih: 08 Ağustos 2018

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ergin TAŞKAN

Diğer Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Gülşad USLU ŞENEL

Dr. Öğr. Üyesi Hilal ARSLANOĞLU IŞIK

AĞUSTOS - 2018

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca bilgi ve birikimini esirgemeyen, tezimin tüm aşamalarında ve bu zamandaki sosyal yaşantımda da desteğini her daim hissettiğim değerli hocam Doç. Dr. Ergin TAŞKAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam FÜBAP MF.18.09 no'lu proje kapsamında yürütülmüştür. Desteklerinden dolayı Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca gösterdikleri ilgi, alaka ve anlayıştan dolayı arkadaşlarım Elif KARDAŞ'a, Yavuz GÜNAY'a, Başar ZELCEK'e, Erdiñ AKYÜZ'e ve Yaşar TOKA'ya,

Yüksek lisans eğitimimde bana destek olan sevgili büyüğüm babaannem Fatma ÇAPAR'a,

Destekleri ile her daim yanımda olan sevgili kardeşlerim Ayşegül TOKA ve Emine AKYÜZ'e,

Yüksek lisans eğitimim esnasında dünyaya gelen, varlığıyla sonsuz moral, enerji ve mutluluk kaynağım olan yeğenim Zeynep'e,

Destek ve güvenlerini her zaman hissettiğim hayatımın her anında yanımda olan sevgili annem Serpil TOPCU'ya ve bana güç veren sevgili babam Salih TOPCU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Şeyho TOPCU

ELAZIG – 2018

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	VI
SUMMARY.....	VII
TABLolar LİSTESİ.....	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ	IX
KISALTMALAR LİSTESİ	XII
1.GİRİŞ	1
1.1.Genel Bilgi	1
1.2.Çalışmanın Amacı.....	1
2. LİTERATÜR	3
2.1. Mikrobiyal Yakıt Hücreleri	3
2.2. MYH'lerin Çalışma Prensibi.....	4
2.2.1.MYH'lerinEsaslarıveKısıtlamaları.....	5
2.3. MYH'lerde Elektron Transferi.....	6
2.3.1. Elektronların Bakteriden Elektrot Taşınma Mekanizmaları	7
2.3.2. Medyatörler Aracılığı İle Elektron Transferi	8
2.4. MYH 'lerde Kullanılan Malzemeler	9
2.4.1. Anot Malzemesi.....	9
2.4.2. Katot Malzemesi.....	10
2.4.3. Membran Malzemesi	10
2.5. MYH Reaktör Tipleri	12
2.6. Biyosensörler	14
2.6.1. MYH'nin Biyosensör Olarak Kullanımı.....	14
2.6.2. MYH'nin BOİ Sensörü Olarak Kullanımı	16
2.6.3. MYH'nin Toksisite Sensörü Olarak kullanımı	19
2.6.4. MYH'nin Mikrobiyal Aktivite İzleme Aracı Olarak Kullanımı	22
2.6.5. MYH'nin Diğer Sensör Uygulamaları.....	23

2.6.6. Gelecekteki Olası Gelişmeler.....	24
2.6.7. MYH Tabanlı Biyosensörlerin İşletiminde Kritik Parametreler	25
2.6.8. Su Kalitesi İzlemede Biyosensör Kullanımı	26
2.6.9. MYH Tabanlı Biyosensörler Kullanılarak Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı Tespiti	27
2.7. Antibiyotikler	31
2.7.1. Tetrasiklinler	31
2.7.2. Klortetrasiklin.....	33
2.7.3. Oksitetrasiklin	34
3. MATERYAL VE METOT	35
3.1. MYH Reaktörlerinin Kurulumu.....	35
3.2. MYH Reaktörlerinin İşletmeye Alınması.....	37
3.3. Analizler.....	39
3.3.1. Voltaj Ölçümü	39
3.3.2. Elektrokimyasal Analizler.....	40
3.3.2.1. Elektrokimyasal Empedans Analizi	40
3.3.2.2. Lineer Sweep Voltametri Analizi	41
3.3.3. Membran ve Elektrotların Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi	42
3.4. Antibiyotik Çözeltilerinin Hazırlanması	42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	44
4.1. MYH Reaktörlerinden Elde Edilen Güç Sonuçları	44
4.1.1. TC Antibiyotiğin Kullanıldığı MYH Reaktörüne Ait Sonuçlar	44
4.1.2. CTC Antibiyotiğin Kullanıldığı MYH Reaktörlerine Ait Sonuçlar	48
4.1.3. OTC Antibiyotiğinin Kullanıldığı MYH Reaktörlerine Ait Sonuçlar.....	52
4.2. Biyofilm Direnç Sonuçları.....	55
4.2.1. TC Reaktörüne Ait Sonuçlar	55
4.2.2. CTC Reaktörüne Ait Sonuçlar	58
4.2.3. OTC Reaktörüne Ait Sonuçlar	61
4.3. SEM.....	63
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	71
6. KAYNAKLAR.....	73

ÖZGEÇMİŞ.....	82
---------------	----



ÖZET

Antibiyotikler, insan ve hayvanlarda bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde yaygın bir şekilde kullanılan antimikrobiyal ilaçlardır. Antibiyotiklerin dünya genelinde kullanımının giderek artması sonucunda bu bileşikler atıksu arıtma tesislerine ulaşmakta ve aktif çamur prosesinin performansını etkilemektedir. Biyolojik arıtma tesislerinde erken uyarı sistemleri toksik bileşiklerin saptanması için kritik öneme sahiptir.

Bu tez çalışmasında üç farklı tetrasiklin antibiyotiklerinin (terasikilin, klortetrasiklin ve oksitetrasiklin) mikroorganizmalar üzerindeki toksik etkisinin mikrobiyal yakıt hücresi (MYH) tabanlı biyosensörler kullanılarak tespiti araştırılmıştır. MYH reaktörlerine enjekte edilen antibiyotik konsantrasyonu 0.25-50 ppm aralığında olacak şekilde ayarlanmıştır. Söz konusu antibiyotik konsantrasyonları altında MYH reaktörünün performansı detaylı bir şekilde araştırılmıştır.

Çalışma sonuçları MYH sistemine enjekte edilen antibiyotik konsantrasyonu ile MYH'nin güç üretiminde meydana gelen inhibisyon oranı arasında korelasyonun mevcut olduğunu göstermiştir. En yüksek toksik etki klortetrasiklin antibiyotiğinde meydana gelmiştir. Diğer taraftan, antibiyotik konsantrasyonunun artışı ile biyofim direncinin arttığı belirlenmiştir. İşletme süresi sonunda anot yüzeyinden alınan SEM görüntülerinde az sayıda bakterinin varlığına rastlanmıştır. Ayrıca membran yüzeyinde yüksek miktarda bir çökelti tabakasının mevcut olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar MYH tabanlı biyosensörlerin antibiyotiklerin tespiti için kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Mikrobiyal Yakıt Hücresi (MYH), Elektrik Üretimi, Biyosensör, Antibiyotik

SUMMARY

Determination of Antibiotic Toxicity Using a Microbial Fuel Cell (MFC) Based Biosensor

Antibiotics are antimicrobial drugs commonly used in the treatment of bacterial infections in humans and animals. As a result of the increase in usage of antibiotics worldwide, these compounds reach wastewater treatment plants and affect the performance of the activated sludge process. The early warning device has a critical importance to detect the existence of toxic substances in biologic wastewater treatment plants.

In this thesis study, the detection of the toxic effect of three different antibiotics (tetracycline, chlortetracycline and oxytetracycline) on the microorganism were investigated by using microbial fuel cell (MFC) based biosensors. Different antibiotic concentrations in the ranges of 0.25 to 30 mg/L were injected to the MFC reactors. The performance of the MFCs were investigated in detail under these concentrations.

The results showed that there is correlation between antibiotic concentration and the inhibition ratio in power density of MFC. The highest toxic effect was observed with chlortetracycline antibiotic. On the other hand, the biofilm resistance increased with increasing antibiotic concentration. It was seen from the SEM images that a few bacteria present on the surface of the anode at the end of the operation period. Additionally, a thick precipitation layer was observed on the proton exchange membrane surface. The results showed that the MFC based biosensors can be used to detect antibiotics.

Key Words: Microbial Fuel Cell (MFC), Electricity Generation, Biosensor, Antibiotic

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. MYH tabanlı biyosensörler.....	16
Tablo 2.2. Farklı analitlerin tespiti için MYH bazlı biyosensörlerin yapısı ve işleyişi	28
Tablo 3.1. Sentetik atıksuda kullanılan kimyasallar ve konsantrasyonları	37
Tablo 3.2. İz metal çözeltisinde kullanılan kimyasallar ve konsantrasyonları.....	38
Tablo 3.3. Vitamin çözeltisinde kullanılan kimyasallar ve konsantrasyonları.....	38
Tablo 4.1. İşaretlenen alandan alınan EDX analizi sonucu.....	66
Tablo 4.2. İşaretlenen alandan alınan EDX analizi sonucu.....	68
Tablo 4.3. Belirtilen alandan alınan EDX sonucu	70

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. İki Bölmeli MYH reaktörünün şematik görünümü	4
Şekil 2.2. Mikrobiyal yakıt hücrelerinde iyon transferi.....	7
Şekil 2.3. Pili aracılığı ile ve Hücre membranı ile anot yüzeyine elektron taşıyan bakterilerin anot yüzeyinde oluşturdukları biyofilm yapıları.....	8
Şekil 2.4. Çift bölmeli MYH'nin şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.5. Tek bölmeli MYH reaktörlerinin şematik gösterimi	13
Şekil 2.6. BOİ'nin yerinde izlenmesi ve toksisitesi için MYH tabanlı sensörler; a) SMYH'nin ortak bir şematik diyagramı, b) ölçme prensibi.....	18
Şekil 2.7. ScienceDirect veritabanını kullanarak 'MYH' ve 'sensör' anahtar kelime olarak girildiğinde son on yıl boyunca yayınlanan makale sayısı.....	25
Şekil 2.8. MYH bazlı biyosensörler için farklı çalışılmış kurulum örnekleri.....	29
Şekil 2.9. Tetrasiklinlerin yapısı	33
Şekil 2.10. Klortetrasiklinin yapısı.....	33
Şekil 2.11. Oksitetrasiklinin yapısı.....	34
Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan elektrot malzemelerine ait görüntü.....	36
Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan çift bölmeli MYH reaktörünün görünümü.....	36
Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan MYH sisteminin genel görünümü.....	36
Şekil 3.4. Çalışmada kullanılan Agilent marka multimetrenin görüntüsü.....	39
Şekil 3.5. Çalışmada kullanılan multimetreye ait bilgisayar programının bir görüntüsü....	40
Şekil 3.6. Gamry Echem Analyst V6.25 yazılımı ile oluşturulan model	41
Şekil 3.7. Çalışmada kullanılan kimyasallara ait görüntü.	43
Şekil 3.8. Çalışmada kullanılan antibiyotik çözeltilerine ait görüntü.	43
Şekil 4.1. TC antibiyotiği kullanılan MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için elde edilen güç eğrileri.	45
Şekil 4.2. Farklı antibiyotik konsantrasyonları için MYH'de elde edilen güç miktarının değişimi.	46

Şekil 4.3. Model denklemi kullanılarak hesaplanan inhibisyon değerlerine karşılık deney sonucu ölçülen inhibisyon değerleri.	47
Şekil 4.4. CTC antibiyotiği kullanılan MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için elde edilen güç eğrileri.....	48
Şekil 4.5. Farklı antibiyotik konsantrasyonları için MYH’de elde edilen güç miktarının değişimi.	50
Şekil 4.6. Model denklemi kullanılarak hesaplanan inhibisyon değerlerine karşılık deney sonucu ölçülen inhibisyon değerleri.....	51
Şekil 4.7. OTC antibiyotiği kullanılan MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için elde edilen güç eğrileri.....	52
Şekil 4.8. Model denklemi kullanılarak hesaplanan inhibisyon değerlerine karşılık deney sonucu ölçülen inhibisyon değerleri.	54
Şekil 4.9. TC antibiyotiği kullanılan MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için elde edilen nyquist grafikleri.	56
Şekil 4.10. TC antibiyotiği kullanılan MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için meydana gelen biyofilm direnç değerleri.....	58
Şekil 4.11. CTC antibiyotiği kullanılan MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için elde edilen nyquist grafikleri.....	59
Şekil 4.12. CTC antibiyotiği kullanılan MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için meydana gelen biyofilm direnç değerleri.....	60
Şekil 4.13. TC antibiyotiği kullanılan MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için elde edilen nyquist grafikleri.....	61
Şekil 4.14. OTC antibiyotiği kullanılan MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için meydana gelen biyofilm direnç değerleri.....	63
Şekil 4.15. TC antibiyotiğinin kullanıldığı MYH reaktöründe işletme süresi sonunda anot elektrotu yüzeyinden alınan SEM görüntüleri.....	64
Şekil 4.16. TC antibiyotiğinin besleme yapıldığı MYH reaktöründe membran yüzeyinden alınan SEM görüntüsü.....	65
Şekil 4.17. CTC beslemesinin yapıldığı reaktörde anot elektrotu yüzeyinde biyofilm tabakasının görüntüsü	67

Şekil 4.18. CTC antibiyotiğinin besleme yapıldığı MYH reaktöründe membran yüzeyinden alınan SEM görüntüsü.....	67
Şekil 4.19. OTC antibiyotiğinin besleme yapıldığı MYH reaktöründe membran yüzeyinden alınan SEM görüntüsü.....	69
Şekil 4.20. OTC antibiyotiğinin besleme yapıldığı MYH reaktöründe membran yüzeyinden alınan SEM görüntüsü.....	69



KISALTMALAR LİSTESİ

ATP	: Adenezin trifosfat
BOİ	: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
BES	: Biyoelektrokimyasal sistemler
CE	: Kolombik verim
CC	: Karbon bezi
CF	: Karbon fiber
CP	: Karbon kağıdı
CTC	: Klortetrasiklin
ÇO	: Çözünmüş oksijen
DOK	: Değiştirilebilir organik karbon
ETS	: Elektron taşıma sistemi
GF	: Grafit keçe
GP	: Grafit levha
GR	: Grafit çubuk
GS	: Gaz kromatografisi
GS-MS	: Gaz kromatografisi – Kütle spektrometresi
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
IR	: İnhibisyon oranı
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
LC-MC	: Sıvı kromatografisi-Kütle spektrometresi
MA	: Mikrobik aktiviteleri
mV	: Milivolt
mW	: Miliwatt
MYH	: Mikrobiyal yakıt hücresi
NADH	: Nikotinamid adenin dinükleotid hidrojen
OTC	: Oksitetrasiklin
PDM	: Proton değişim membranı
Pnor	: Normal güç değeri
Ptox	: Toksik madde varlığındaki güç değeri
TO	: Ters osmoz
TC	: Tetrasiklin
UASB	: Yukarı akışlı anaerobik reaktör
V	: Volt
VFA	: Uçucu yağ asiti
YSA	: Yapay sinir ağları
W	: Watt

1.GİRİŞ

1.1.Genel Bilgi

Son yıllarda enerji ihtiyaçlarını karşılamak için fosil yakıtların kullanımındaki artış çevresel problemleri hızlandırmış ve bunun sonucunda yenilenebilir enerjiye duyulan ihtiyaç giderek artmıştır. Dünya genelinde enerji ile ilgili çok çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bunlar arasında en yaygın olanları güneş, rüzgâr, hidroelektrik, jeotermal ve biyoenerjidir.

Son dönemlerde yakıt olarak organik maddeleri kullanan ve bu atıklardan doğrudan elektrik enerjisi üretebilen mikrobiyal yakıt hücreleri (MYH) ortaya çıkmıştır. MYH, özellikle organik maddelerin parçalanmasından oluşan biyokimyasal enerjiyi, mikroorganizmaların katalitik reaksiyonları ile elektrik enerjisine dönüştürmektedir. MYH'ler bakterileri kullanarak enerji üretebilirler. MYH ilk defa 1900'lü yıllarda keşfedilmiştir. Bakteri kullanılarak elektrik akımının üretildiği ilk çalışma Potter tarafından 1911 yılında gerçekleştirilmiştir (Logan, 2008). Bir MYH enerji üretirken aynı zamanda atık arıtmı da yapmaktadır. Atıksuların arıtımının yapıldığı klasik arıtma tesisleri yüksek enerjiye ihtiyaç duyarlar. Özellikle çamur arıtımı ve havalandırma önemli düzeyde enerji ihtiyacı gerektiren proseslerdir. Ama bu sistemlerin yerine MYH'lerin kullanılması halinde temiz, çevreyi kirliletmeyen ve yenilenebilir enerji üretililebilecektir. MYH'ler klasik atıksu arıtma proseslerine nazaran birçok avantaja sahiptir. Ayrıca mevcut teknolojinin geliştirilmesi halinde arıtma tesislerinde işletim maliyetini azaltmaya yardımcı olacak bir sistemdir. Bundan dolayı, MYH'ler gelecek vaat eden bir teknolojidir.

1.2.Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı, MYH tabanlı biyosensörler kullanılarak uygulamada yaygın bir şekilde kullanılan antibiyotiklerden olan tetrasiklin antibiyotiklerinin mikroorganizmalar üzerindeki toksik etkisinin kolay ve ucuz bir yöntemle

belirlenmesidir. Tez çalışması ile farklı antibiyotik türü ve konsantrasyonları denenerek MYH tabanlı biyosensörün antibiyotik toksisitesini belirleme potansiyeli araştırılmıştır.



2. LİTERATÜR

2.1. Mikrobiyal Yakıt Hücreleri

Mikrobiyal yakıt hücresi (MYH), bakteriler aracılığıyla organik maddeden elektrik enerjisinin üretilbildiği gelecek vaat eden bir teknolojidir. MYH'ler, organik bileşiklerdeki kimyasal enerjiyi mikroorganizmaların anaerobik şartlardaki katabolik reaksiyonları aracılığıyla elektrik enerjisine dönüştürebilen bir biyoelektrokimyasal reaktördür (Jadhav ve Ghangrekar, 2009).

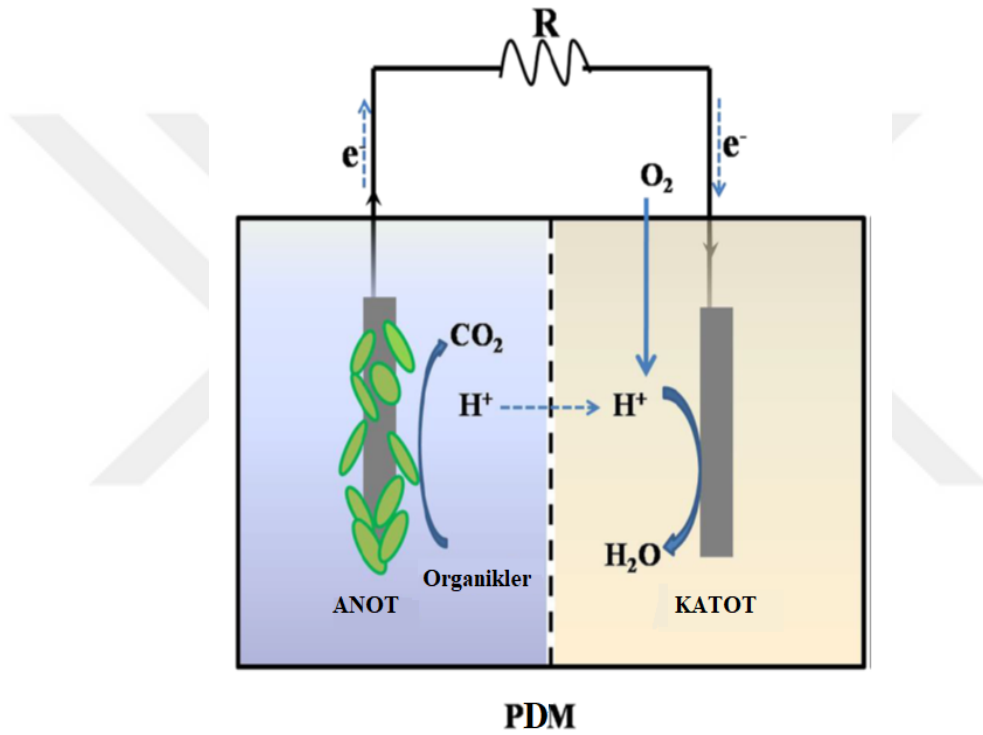
MYH'ler anaerobik sistemlere kıyasla avantajlara sahiptir. Bu avantajlar aşağıda sıralanmıştır;

- ✓ Bu sistemde üretilen elektrik enerjisinin insanlar tarafından direkt olarak kullanabilmesi,
- ✓ Klasik biyogaz prosesleri için uygun olmayan ancak düşük kirlilik yüküne sahip atıksuların bu teknoloji ile arıtılabilmesi,
- ✓ Yüksek konsantrasyonda uçucu yağ asitleri, azot ve kükürt içeren bazı atıksu tipleri için de uygulanabilir olması,
- ✓ MYH'lerde doğrudan elektrik enerjisi üretildiğinden dolayı anaerobik sistemlerdeki oluşan biyogazın dönüştürülmesi gibi bir dezavantaja sahip olmamasıdır.

Bütün bu avantajlarına rağmen, şu ana kadar büyük ölçekte inşa edilmiş bir MYH ile gerçek atıksu arıtımı çalışılmamıştır. Bunun sebebi MYH'nin şu anda maliyetinin çok yüksek olmasıdır. Ayrıca bakım ve malzeme fiyatlarının pahalı olması da sistem için diğer bir dezavantajdır.

MYH reaktörü birbirinden proton değiştirici membran ile ayrılan, katot ve anot adı verilen iki bölmeden oluşmaktadır (Şekil 2.1). Anot bölgesinde bulunan mikroorganizmalar, organik maddeleri oksitleyerek elektron ve protonları (hidrojen) üretirler. Anot bölgesinde üretilen elektronlar, bir devre ile katot bölgesine aktarılır. Hidrojen ise proton değiştirici membrandan geçerek katot bölgesine ulaşır ve burada nihai

elektron alıcısı (örneğin O_2 , Fe^{+3} gibi) ile birleşerek suya dönüşür. Kuvvetli bir e^- alıcısı olan O_2 'nin varlığı ve pozitif elektrik yükü oluşturan H^+ 'lar sayesinde, anottaki elektronlar katoda doğru çekilir ve böylece hat üzerinde bir elektrik akımı oluşur. Anot bölgesindeki mikroorganizmalar, organik maddeleri (elektron verici) oksitleyerek elektron ve H^+ üretirler. Elektrik enerjisi üretebilmek için anot bölgesinde oksijen ve başka bir elektron alıcı bulunmamalıdır. Tek elektron alıcı olarak anot elektrodunun bulunması ve anot bölgesinin tamamen anaerobik olması gerekmektedir (Taskan vd., 2013).



Şekil 2.1. İki Bölmeli MYH reaktörünün şematik görünümü

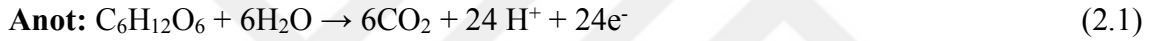
Literatürde çok çeşitli MYH reaktör tipleri ile deneysel çalışmalar yapılmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda genellikle anot bölgesi, katot bölgesi ve proton değişim membranından oluşan çift bölmeli MYH'ler kullanılmaktadır.

2.2. MYH'lerin Çalışma Prensibi

MYH'lerde, anot bölgesinde yoğun bir şekilde bulunan H^+ 'lar, basit dağılma ve elektrik yükü nedeniyle proton değiştirici zardan geçerek katot bölgesine ulaşırlar. H^+ 'ların varlığı da elektronların katot üzerindeki yoğunluğunun artmasına sebep olur.

Katot bölmesi genellikle atmosferik hava kullanılarak oksijenlendirilir. Anot bölgesinde üretilen elektronlar ise kuvvetli bir elektron alıcısı olan oksijenin bulunduğu katoda doğru geçer ve burada H^+ 'larla birleşmesi sonucu H_2O (su) oluşur. Bu durumda, katot bölgesindeki H^+ 'lar tüketilerek yoğunluğu düşürüldüğü için, anot bölgesinden katot bölgesine H^+ geçişinin sürekliliği sağlanmış olur. Devrenin sürekliliğinin sağlanması ve katot üzerindeki elektronların oksijene aktarılması ile katot elektrot pozitif yüklü olacak ve anot ve katot elektrotları arasına bir direnç takılması halinde üretilen elektrik enerjisi kullanılabilir hale gelecektir. Elektrik enerjisi üretebilmek için, anot bölgesinde oksijen veya başka bir elektron alıcısı bulunmamalıdır. Tek elektron alıcısı olarak anotun bulunması gerekmektedir. Dolayısıyla, anot bölmesi tamamen anaerobiktir. Katot bölmesi ise oksijenli ve aerobiktir (Taskan vd., 2013).

Bir MYH sistemi glikoz ile beslendiğinde oluşan reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Susbtrat, karbondioksit ve suya dönüşürken aynı zamanda elektrik enerjisi de üretir.

2.2.1. MYH'lerin Esasları ve Kısıtlamaları

Günümüzde, çevre dostu biyoelektrokimyasal sistemler (BES), atık sulardan değerli kaynakların geri kazanımı için umut verici bir gelişme potansiyeli göstermiştir (Wang ve Ren, 2013). Bu teknolojinin en iyi bilinen örneği MYH'dir. MYH, anot bölgesinde organik maddeyi oksitlemek için biyokatalizör olarak mikroorganizmaları kullanır ve anot bölgesinde elektrik akımını üretir bu olay katot bölgesinde oksijen indirgemesiyle birleştiğinde elektrik enerjisi üretilir (Modin ve Aulenta, 2017). Kural olarak, BES'ler organik madde de dahil olmak üzere atık suyu arıtma tesislerinde enerjiye dönüştürmek için kullanılabilir. Aslında, aktif çamur arıtımı için gerekli enerji çoğunlukla organik maddenin giderimi için kullanılır, bu enerji BES'ler kullanılarak minimize edilebilir (ElMekawy vd., 2017). Bu bilimsel kavram oldukça ilgi çekicidir ve bu alanda çok sayıda araştırma yapılmaktadır.

Bununla birlikte, bu sistemlerin ticari uygulamalarında yüksek maliyetler de dâhil olmak üzere bazı zorluklar mevcuttur. BES'ler, atık su arıtımında kullanılan geleneksel reaktörlerle kıyaslandığında maliyetleri artıran elektrotları, akım kolektörlerini, kabloları ve membranları kapsar. Eğer bir BES'in tamamen veya kısmen aktif çamur sisteminin yerine kullanılması durumunda üretilen ürün değeri ve havalandırmanın azalması ile meydana gelen maliyet azalmasının sistemin yatırım maliyetini karşılayacak kadar yüksek olması beklenmektedir (Escapa vd., 2012).

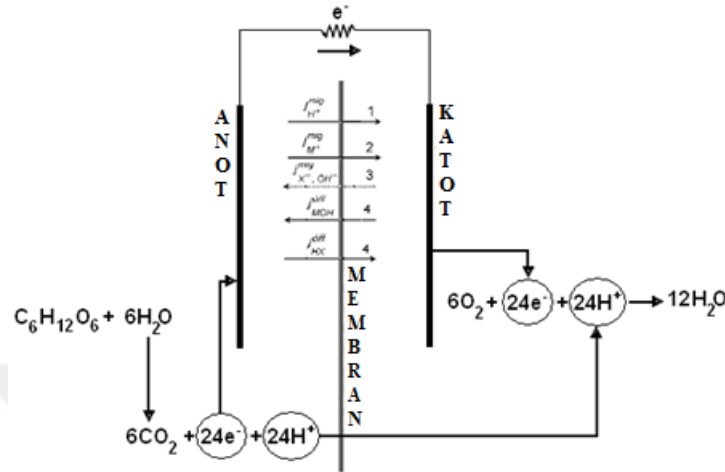
Bununla birlikte, sistemin verimliliği evsel atık su kullanıldığında genellikle daha düşüktür (Escapa vd., 2015). Düşük iletkenliğinden dolayı gerçek atık suyun kullanılması büyük kayıplara sebep olur (Rozendal vd., 2008). Ayrıca, düşük alkalilik, mikrobiyal aktiviteyi bozan sınırlı pH düşüşlerine yol açar (Marcus vd., 2011). Yüksek partikül konsantrasyonu ve yüksek mikroorganizma büyüme oranı, seperatör (membran) kirlenmesi gibi ciddi sorunlara yol açabilir. Dahası, farklı mikroorganizmalar arasında çeşitli etkileşimler bulunmasından dolayı evsel atık sulardaki organik bileşik karmaşıklığı sistem performansını düşürmektedir (Bajracharya vd., 2016). MYH atık su arıtmada kullanılmasına rağmen, arıtılmış evsel atık su çıkışının kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) konsantrasyonları, sürekli ve kesikli besleme modlarında sırasıyla 60-220 mg/L ve 23-164 mg/L gibi oldukça yüksek değerlere sahiptir (Ahn ve Logan, 2013). Buna göre, biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), fosfor ve azotun kabul edilebilir seviyelere düşürülmesi için BES'lerden gelen atıklara ikinci işlem gerekir (Jiang vd., 2015). Bu sebeple, BES'lerin nihai amacı, enerji tüketimini azaltmak ve atık sulardan tekrar enerji elde edilmesini sağlamaktır (Kim ve Han, 2013).

2.3. MYH'lerde Elektron Transferi

Bir MYH sisteminde organik madde (glikoz), anot bölmesinde parçalanır ve ortaya çıkan elektronlar katot bölmesine geçerken dış direnç üzerinde elektrik üretilmiş olur. Anot bölmesi anaerobiktir ve organik madde anaerobik ayrışmaya maruz kalır. Dolayısıyla ortamdaki elektronlar elektron alıcıları (O_2 gibi) tarafından tüketilemezler.

Anotta üretilen protonların (H^+) konsantrasyonu arttıkça katot bölmesine iyon geçiren membran (proton değişim membranı) vasıtasıyla difüzyon yoluyla geçerek bu bölmedeki O_2 'nin veya tercih edilen bir başka oksidanın anotta üretilen elektronlarla

birleşmesi sonucu suyu oluşturur. Böylece devre tamamlanır ve sistemden doğrudan elektrik üretilmiş olur. Şekil 2.2’de bir MYH sisteminde meydana gelen reaksiyonlar gösterilmiştir (Ozkaya vd., 2010).



Şekil 2.2. Mikrobiyal yakıt hücrelerinde iyon transferi (Taskan vd., 2013)

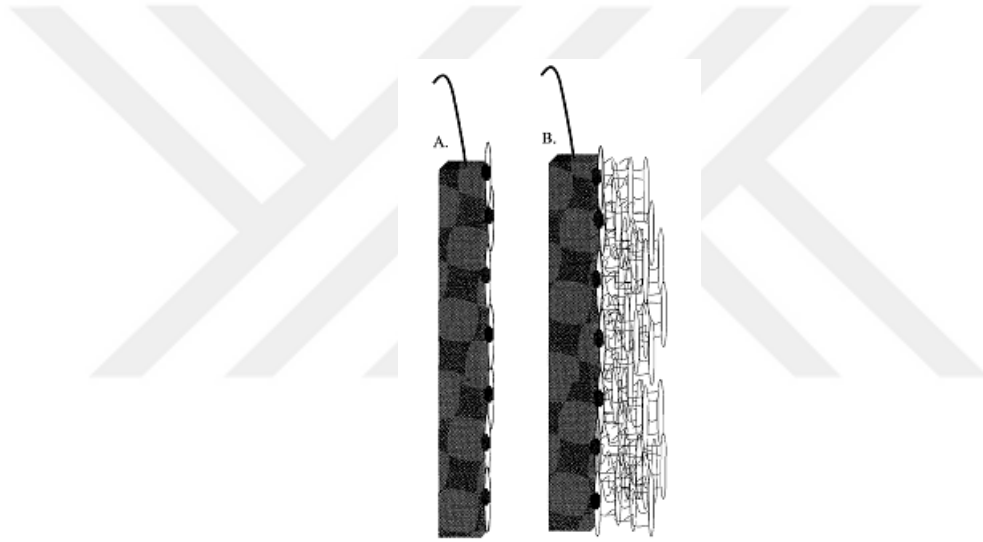
2.3.1. Elektronların Bakteriden Elektrota Taşınma Mekanizmaları

2.3.1.1. Sitokromlar İle Direkt Elektron Transferi

Direkt elektron transferi, mikroorganizmaların hücre membranları ya da pili yapılarıyla, anot elektrot yüzeyi ile yapmış oldukları fiziksel temas aracılığıyla yapılan elektron taşınımıdır. Hücre membranı ile taşınım sitokrom-c proteinleri aracılığı ile olur. *Shewanella*, *Geobacteraceae*, *Geobacter* ve *Rhodoferrax* gibi bakteriler organik maddeleri parçalaması ile oluşan elektronları direk olarak elektrot yüzeyine iletirler (Liu vd., 2010). Bu bakteriler anodofiller olarak da bilinmekte ve anot yüzeyinde biyofilm oluşturarak üretilen elektronları anot elektrotuna aktarabilmektedirler.

Direkt elektron transferinin gerçekleşmesi için membran bağımlı elektron taşıma proteinlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu proteinler bakterinin içerisinde yer alan elektronların, hücre dışı membranda yer alan ve dış ortamda bulunan katı elektron alıcıya (metal oksit ya da MYH anodu gibi) iletilmesini sağlayan bir redoks proteinine iletirler.

İki direk elektron taşınımı arasındaki en önemli fark, hücre membranı ile yapılan elektron taşınımında bu türler anot elektrotla yüzeysel temas içinde olmak zorunda iken, pili aracılığı ile yapılan elektron taşınımında bakterilerin anot elektrotla direk olarak temasları gerekmemektedir. Çünkü pili yapısı uzundur, pilinin ucunun anot elektrotuyla temas etmesi yeterlidir. Pili aracılığı ile elektronunu ileten bakterilerin daha çok elektrik enerjisi üretmelerinin nedeni, aynı anot elektrot yüzey alanına membranları aracılığı ile taşınım yapan bakterilerden daha fazlasının ürettiği elektronları iletebilmeleridir (Taskan vd., 2013). Şekil 2.3'te pili aracılığı ve hücre membranı yapılan elektron transferinde anot yüzeyinde oluşturdukları biyofilm gösterilmiştir.



Şekil 2.3.Pili aracılığı ile (B) ve Hücre membranı ile (A) anot yüzeyine elektron taşıyan bakterilerin anot yüzeyinde oluşturdukları biyofilm yapıları (Gezginci.,2011)

Yani pili aracılığı ile elektronlarını ileten bakteriler, anot elektrotu yüzeyinde daha kalın bir biyofilm tabakası oluşturmaktadırlar (Reguera vd., 2006).

2.3.2. Mediyatörler Aracılığı İle Elektron Transferi

Mediyatörler ile elektronların transfer mekanizması elektron taşınımı olarak da adlandırılmaktadır. Bu elektron taşıyıcılar genellikle hücre içerisinden elektronları alabilme ve hücre membranlarından geçme yeteneğine sahiptirler. Mediyatörler hücreden indirgenmiş formda çıkarak elektronları elektrot yüzeyine iletirler (Lovley, 2006).

MYH sistemlerinde mikrobiyal türlerin çoğunluğunun dış yüzeyi, iletken olmayan bir lipid membrana, ve peptidoglikan tabakaya sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı bu bakteriler, elektronlarını anot elektrotuna direk olarak aktaramazlar. Bu engeli aşmak için indirgenme ve yükseltgenme gibi özelliklere sahip medyatörlere ihtiyaç duyarlar. Medyatörler, hücre içine kolayca girebilen ve burada elektron taşıma sistemlerinde görev alan elektron taşıyıcılardan elektronları alarak indirgenen taşıyıcı moleküllerdir. Hücre içine giren medyatörler herhangi bir kimyasal tepkimeye girmeden hücreden çıkarlar ve aldıkları bu elektronları anot elektrotuna vererek yükseltgenirler. Bu aşamalarda mikroorganizmaya ve anot elektrotuna herhangi bir zarar vermezler (Gezginci vd.;2011).

Mediyatörler elektronları hücre metabolizmasından hücre dışına iletemeyen *Escherichia coli*, *Pseudomonas*, *Proteus*, ve *Bacillus* türleri gibi mikroorganizmalar için önemlidir (Davis ve Higson, 2007).

Etkin bir elektron transferi için mediyatörlerin şu özelliklere sahip olmaları gerekir (Du vd., 2007).

- ✓ Hücre zarından (membranından) kolaylıkla geçebilmeli,
- ✓ Elektron transfer zincirinden elektronları alabilmeli,
- ✓ Yüksek elektrot reaksiyon hızına sahip olabilmeli,
- ✓ Anot sıvısı içerisinde kolayca çözünebilmeli,
- ✓ Biyolojik olarak parçalanmamalı,
- ✓ Mikroorganizmalar üzerinde toksik etkisi olmamalı,
- ✓ Ekonomik olmalıdır.

2.4. MYH'lerde Kullanılan Malzemeler

Bu sistemlerde seçim yaparken dikkat edilmesi gereken bazı hususlar vardır. Bunlar; maliyet ve elektrik üretim performansdır. Mikrobiyal yakıt hücrelerinde üç temel birleşen vardır. Bunlar anot, katot ve membran malzemesidir.

2.4.1. Anot Malzemesi

Anot malzemeleri öncelikle çok iyi derecede iletken olmalı ve düşük elektriksel dirence sahip olmalıdır. Ayrıca; korozif olmayan, büyük yüzey alanına ve yüksek gözenek

hacmine sahip, tıkanmayan, mekanik olarak dayanıklı, mikroorganizmalar ile biyoyoumlu olmalı maliyeti düşük, yapımı kolay ve büyük ölçekli uygulamalarda da kullanılabilir olması gerekmektedir.

Karbon bazlı malzemelerden anot elektrotu olarak sık kullanılan malzemeler, karbon kumaş, karbon sünger, karbon kağıt ve karbon köpüktür. Bu malzemeler yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptirler ve yüzeyinde bakteri gelişimi için de uygundur (Logan, 2007). MYH'lerde yaygın kullanılan anot elektrotları karbon kağıt, karbon keçe, grafit fiber fırça ve grafit çubuktur. Grafit çubuk çok iyi elektriksel iletkenlik ve elektrokimyasal kararlılığa sahip olması nedeniyle MYH'ler içerisinde en yaygın kullanılan materyaldir.

2.4.2. Katot Malzemesi

Katot malzemesi, MYH'lerde güç üretimini sınırlayan ve performansı büyük ölçüde etkileyen bir diğer faktördür. İki bölmeli MYH'lerde katot çözeltisi olarak çeşitli elektron alıcılar kullanılmıştır. Katot bölmesinde elektron alıcı olarak genellikle O₂ kullanılmaktadır. Bunun dışında ferrisiyanür de çalışmalarda sıklıkla kullanılan elektron alıcıdır. Ferrisiyanür pratik bir malzeme olmaması ve toksik etkisi olmasından dolayı yaygın bir şekilde kullanılmamaktadır. Oksijenin kullanılması sürdürülebilir işletimi ve kolay temin edilmesinden dolayı diğerlerine göre avantajlıdır. Bununla birlikte metal katalizör kullanılmadıkça yüksek katodik potansiyel elde edilmesi zordur. Çok düşük yüklemelerde dahi platin, oksijenin indirgenmesini hızlandırır. Ama platin kullanıldığı takdirde katot malzemesinin maliyeti önemli ölçüde artmış olmaktadır. Katot olarak karbon kumaşın kullanıldığı bazı çalışmalarda elektrot Pt kaplanmış (Lee vd., 2010, Sun vd., 2010). Yapılan çalışmalarda platinden daha ucuz, demir (II) ftalosiyanın gibi metaller de katalizör olarak kullanılmıştır (Watanabe, 2008).

2.4.3. Membran Malzemesi

Membran, iki bölmeli MYH sistemlerinde anot ile katot bölmelerini ayıran malzemedir. Membran anottan katota proton transferinin gerçekleşmesini sağlar. Membranların diğer bir özelliği de katottan anota oksijen difüzyonunu ve katot çözeltisindeki diğer katyonların anoda geçişini engellemesidir. Membranın olmaması durumunda katot bölmesinden anot bölmesine oksijen difüzyonu anot bölmesinden ise

katot bölmesine substrat difüzyonu artmakta ve bunun sonucunda MYH verimi düşmektedir. MYH sistemlerinde sıklıkla kullanılan membranlar Ultrex CMI-7000 ve Nafiondur (Chae vd., 2007). Bunlardan en yaygın kullanılanı ise Nafiondur. Bu membranların dezavantajları yüksek maliyetli olmalarıdır (Nafion 117; 1400 \$/m², CMI-7000; 80\$/m²; Membranes International, Inc.). Bu membranların maliyetlerinin yüksek olması büyük ölçekli uygulamalar için önemli bir sorundur. Diğer taraftan bu membranlar zamanla substratlar tarafından tıkanmakta ve performansın düşmesine neden olmaktadır. Bu nedenle tek çözüm bu membranların yenisi ile değiştirilmesidir. Fakat sık sık değiştirmek maliyeti ciddi oranda artırır. Diğer dezavantajları ise; düşük nem ya da yüksek sıcaklığa maruz kalırsa proton iletkenliği düşmektedir. Bu sebeplerden dolayı Nafion yerine farklı polimerlerden oluşan membranların kullanılması daha çok tercih edilmektedir (Taskan vd., 2013).

Yine bazı proton değiştirici membranların zayıf proton transfer yeteneği gibi önemli problemleri vardır. Birçok MYH anot bölmesinde bakteriyel büyümeyi optimize etmek için nötral pH'da işletilmektedir. Bu şartlarda anot bölmesinde Na⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺² ve NH⁴⁺ iyonları protonlardan 10⁵ kat daha fazla bulunmaktadır (Rozendal vd., 2006). Bu kationlar nafionun sülfanat grupları ile birleşip substrat parçalanması sonucu oluşan protonların geçişini engellemekte ve MYH'nin performansını düşürmektedir.

Membrandaki proton transfer hızının düşük olması anot ve katottaki reaksiyon hızını direk olarak etkilemektedir. Bunun sonucunda protonların anotta birikmesi mikrobiyal aktiviteyi durdurur (Watanabe, 2008).

MYH'de protonlar ile diğer kationların membrandan geçiş için rekabet halinde olmaları performansı ciddi oranda etkilemektedir. Anotta üretilen protonlar yeterli miktarda katota geçemezlerse, anotta pH'ın düşmesine, katotta ise artmasına sebep olacaktır. Anotta pH'nın düşmesi bakteri faaliyetini ve dolayısıyla elektrik üretimini etkileyecektir. Katotta pH'nın artması ise protonların (H⁺) kütle transfer hızını olumsuz yönde etkileyerek MYH sisteminde katot bölmesine proton taşınımının sınırlanmasına yol açacaktır. Katot bölmesindeki pH değişimi tampon çözelti kullanılarak dengeye getirilebilir.

Yukarıda belirtilen hususlara ilaveten MYH’lerde kullanılan membranlarda bulunması gerekli özellikler genel hatları ile aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

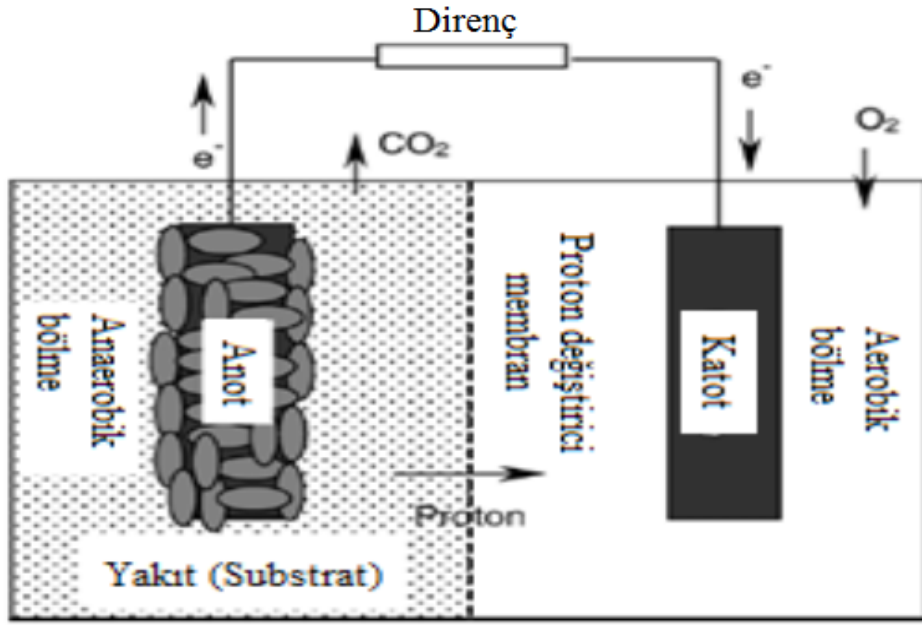
- ✓ Membran protonlara karşı geçirgen olmasına karşın elektronların geçişine izin vermemeli,
- ✓ Su, yakıt (hidrojen, metanol vs.), oksijen ve havadaki diğer gazları geçirmemeli,
- ✓ Mekanik dayanımları yüksek olmalı,
- ✓ Uzun süreli kullanımda ısı ve kimyasal direnci yüksek olmalı,
- ✓ Teknolojik olarak yaygın bir şekilde kullanılabilmesi için emniyetli ve ucuz olmalıdır.

2.5. MYH Reaktör Tipleri

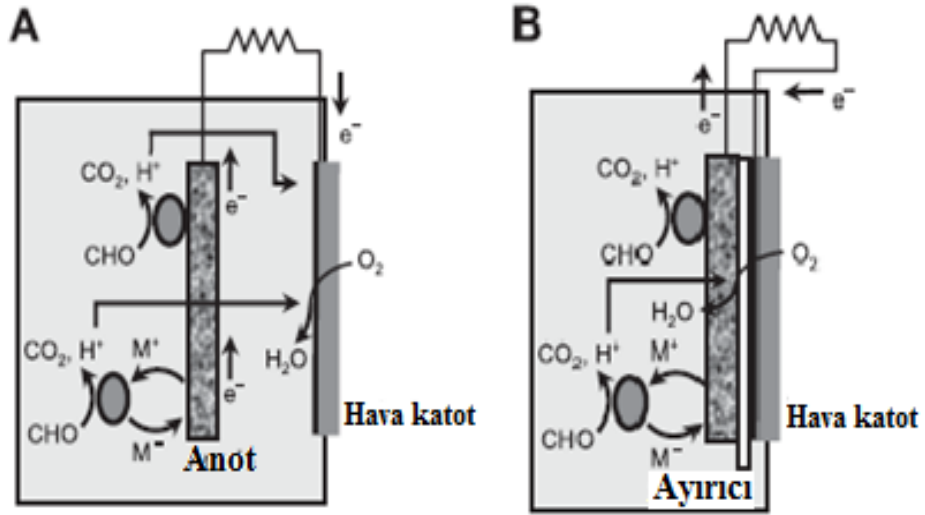
Literatürde yapılmış çalışmalarda tek bölmeli ve iki bölmeli olan MYH’ler en yaygın kullanılanlardır. İki bölmeli MYH reaktörleri, bir membranın ayırdığı anot ve katot bölmelerinden oluşmaktadır.

Anot bölmesinde anaerobik olarak büyüyen mikroorganizmalar, kendilerine verilen organik besinleri kullanarak proton ve elektronlar açığa çıkarırlar. Açığa çıkan elektronlar bir devre ile katot elektrotuna transfer edilirken, protonların katot bölümüne geçişi bir membran aracılığı ile olmaktadır. Seçici geçirgen özelliğinden dolayı membran, sadece katyonların geçişine izin verirken, aynı zamanda katot bölümündeki oksijenin anaerobik bakterilerin bulunduğu anot bölümüne geçişini de engeller. Devre yardımıyla katot bölümüne aktarılan elektronlar ve membrandan geçen protonlar burada O_2 ’nin indirgenmesine yol açarak H_2O molekülünü oluşturur (Chae vd., 2009). Şekil 2.4’te çift bölmeli bir MYH sisteminin şematik gösterimi verilmektedir.

Tek bölmeli MYH sisteminin en önemli farkı, ayrı bir katot bölümü içermemesidir. Katot elektrot doğrudan hava ile temas halindedir. Üretilen protonlar anot çözeltisinden katota geçerler. Tek bölmeli reaktörün basit bir tasarımı vardır. Katot bölmesine sahip olmadığından havalandırma için ekstra maliyet gerektirmezler (Chae vd., 2009). Şekil 2.5’te tek bölmeli bir MYH sisteminin şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 2.4.Çift bölmeli MYH'nin şematik gösterimi (Chae vd., 2009)



A) Elektrot ayrı

B)Elektrot membrana bitişik

Şekil 2.5. Tek bölmeli MYH reaktörlerinin şematik gösterimi (Chae vd., 2009)

2.6. Biyosensörler

Biyosensör terimi farklı şekillerde kullanılmaktadır. Ancak, bir biyosensör, biyolojik veya kimyasal etken bir maddeye seçici olarak, hızla ve sürekli şekilde reaksiyon göstermelidir.

Genel olarak biyosensör; biyolojik, kimyasal veya biyokimyasal sinyali ölçülebilir ve işlenebilir elektriksel sinyale dönüştürebilen, kimyasal veya fiziksel transdüser ile birleştirilmiş biyolojik algılama materyali içeren bir cihaz veya enstrümandır (Turner vd., 1987).

MYH biyosensör olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel ya da evsel atıksuların çeşitli toksik maddelerin çevrimiçi olarak izlenmesi su kaynağının tekrar kullanımı ve halk sağlığı güvenliği için bir gerekliliktir. Mevcut kimyasal algılama sensörleri oldukça kompleks ve yüksek işletme maliyetine sahiptir. MYH'ler bu soruna düşük bakım ve uzun vadeli istikrarlı bir çözüm sağlayabilir. MYH'lerin toksisite sensörü olarak kullanımı esnasında zehirli bileşenler, biyofilmlerdeki elektrojenik mikroorganizmaların aktivitesini etkileyebilir ve bu da üretilen elektrik miktarında ani bir değişim sağlamaktadır. İncelenen bileşiğin türüne bağlı olarak MYH tabanlı sensörler iki ana kategoriye, yani toksisite biyosensörlerine ve organik madde biyosensörlerine ayrılabilir. Sonuç olarak MYH tabanlı biyosensörler sudaki bileşiklerin tespiti için ucuz, bakım gerektirmeyen ve etkili çözüm yolu sunmaktadır (Li vd., 2014).

2.6.1. MYH'nin Biyosensör Olarak Kullanımı

Klasik bir MYH düzeneği, elektronların ekstraksiyonu için bir organik karbon (elektron verici) kaynağını ayrıştırmak üzere anaerobik biyofilm ile kaplı bir anot elektrotu olan bölmeye sahiptir. Aşağıdaki anodik ve katodik reaksiyonlar, asetatı, MYH için terminal elektron alıcısı olarak oksijenli organik karbon için bir örnek olarak kullanır. Enerji, dış yük tarafından toplanır.



MYH'ler özellikle organik atıkların atık sulardaki elektroteknik üretim potansiyel uygulamalarından dolayı son yirmi yılda yoğun bir şekilde araştırılmıştır.

Daha iyi reaktör tasarımları, düşük maliyetli anot ve katot malzemeleri ve çok daha gelişmiş güç çıkışı dahil olmak üzere MYH'lerin çeşitli yönlerinde muazzam gelişmeler sağlanmıştır. Bu gelişmelerden dolayı MYH güç çıkışı son yirmi yılda 104 kat artmıştır (Debabov, 2008). Bununla birlikte, pratik güç üretim uygulamalarında MYH'ler için büyük engeller hala mevcuttur. En yüksek rapor edilen güç yoğunluğu optimize edilmiş koşullar altında küçük bir sensör cihazı için gerekli olan güç miktarı birkaç $W m^{-3}$ civarındadır, bu değer kendi kendine yeterli bir uygulama için $1 kW m^{-3}$ hedef değerinden çok uzaktır (Li vd., 2014).

MYH'lerin küçük sensör cihazlarının çalıştırılması dışında güç jeneratörleri olarak uygulanabilir olmaları için hala uzun bir yol vardır (Zhou vd., 2013). Son yıllarda, asit ve alkali üretimi, desalinasyon ve biyosensörler gibi hibrid MYH uygulamalarına daha fazla ilgi gösterilmiştir (Chen vd., 2012).

Bir biyosensör, sinyal çıkışı üretmek için bir veya daha fazla biyolojik algılama elemanı ve transdüseri içeren analitik bir cihazdır (Lei vd., 2006). Çevre sorunları konusundaki artan endişeler nedeniyle, özellikle su kalitesi gözlemleri olmak üzere kirlilik izleme talebi artmaktadır (Rodriguez-Mozaz vd., 2006). Geleneksel sensörler ile karşılaştırıldığında, elektrokimyasal biyosensörler özellikle MYH son yıllarda yüksek hassasiyet, stabilite ve elektrik beslemesi olmayan uzak bölgeler de dahil olmak üzere uygulanabilirlik açısından gelecek vaat etmektedir (Jouanneau vd., 2014). Tablo 2.1'de BOİ, mikrobiyal aktivite, mikroorganizma yükü, korozif biyofilm varlığı ve sitotoksositeye sahip maddeleri test etmek için MYH tabanlı biyosensör cihazları kullanılarak yapılan çalışmalar görülmektedir.

MYH voltaj çıkışı ve güç çıkışı, organik bileşik tipi ve konsantrasyonu, sıcaklık, pH, toksik maddeler ve inhibitörler gibi çeşitli çevresel faktörlerden etkilenir. Bu, uzak sensörler için alternatif bir güç kaynağı olarak hizmet etmenin yanı sıra, MYH'lerin kendileri birçok parametreyi algılamak için sensörler olarak kullanılabilir (Modin ve Wilén, 2012, Jiang vd., 2015).

2.6.2. MYH'nin BOİ Sensörü Olarak Kullanımı

Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) su kalitesi için anahtar bir parametredir. Geleneksel bir analiz, su numunesini 5 gün 20°C'de inkübe etmek ve çözünmüş oksijeni inkübasyondan önce ölçerek karşılaştırmaktır (Rice vd., 2012). Bu yöntem zaman açısından uygun olmamakla birlikte bazen tutarlı veriler elde etmekte de olumsuz sonuçlar taşımaktadır. Bu nedenle alternatif metotların geliştirilmesi arzu edilir. Gerçek zamanlı ve online BOİ izleme için umut verici bir alternatif olan MYH kullanılabilmektedir. MYH reaktörü bir kez alıştıktan sonra, hızlı yanıt, iyi hassasiyet ve düşük bakım gerektiren geniş bir ölçüm aralığı ile besleme suyu akışında BOİ'yi tespit edebilmektedir (Jouanneau vd., 2014). MYH tabanlı biyosensörler ile ölçülen parametreler Tablo 2.1'de verilmiştir.

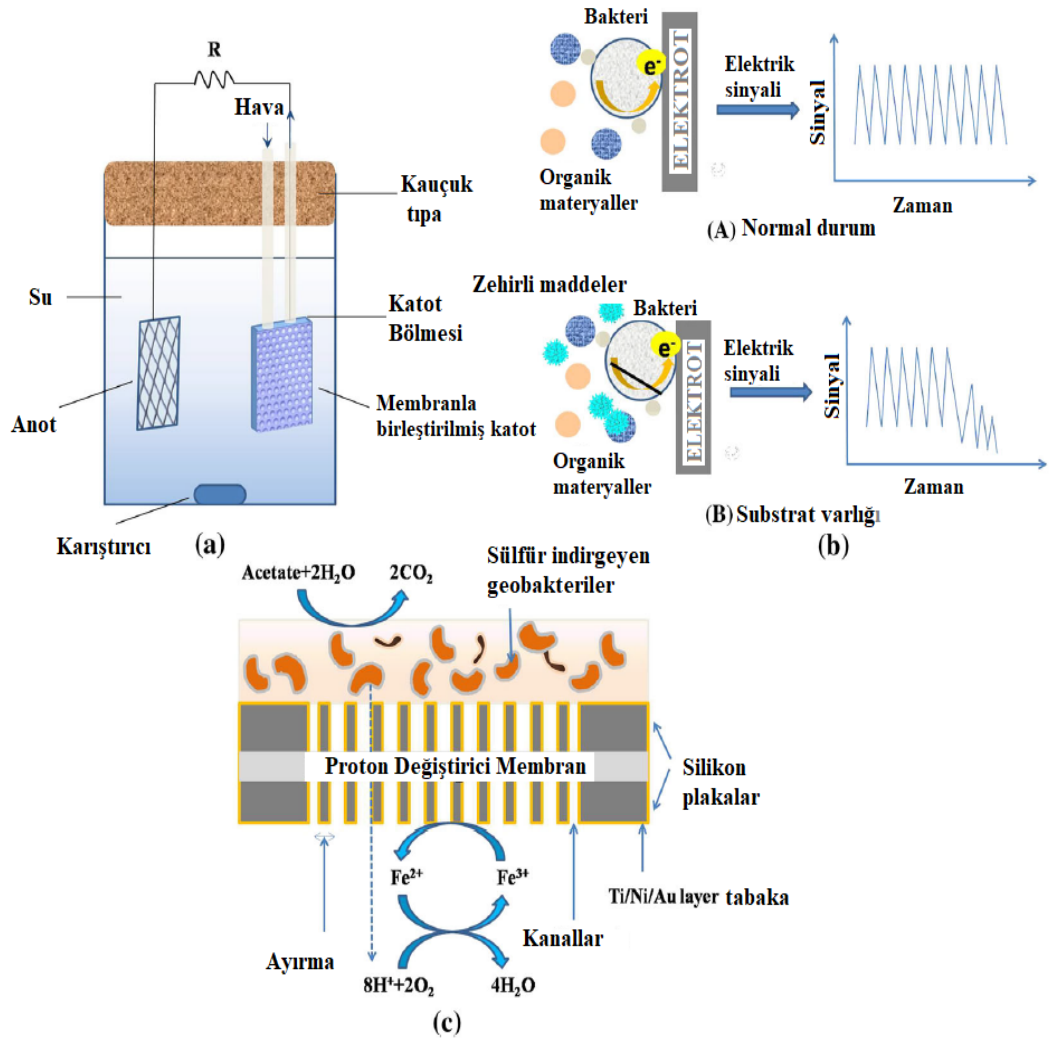
Tablo 2.1. MYH tabanlı biyosensörler

Ölçülen Parametre	Güç, Voltaj veya Akım	Algılama Aralığı	Referans
BOİ ₅	0.26–0.90 Ma 0.063–0.55 mA 72 mW m ⁻² 3.7–5.2 mA 0.05–1.1 mA 0.7–1.9 mA 0.2–1.7 mA 0.05–8 µA 0.0015–0.2 mA	32–1280 mg l ⁻¹ - 17–183 mg l ⁻¹ 20–200 mg l ⁻¹ 2.6–206 mg l ⁻¹ 50–100 mg l ⁻¹ - 2–10 mg l ⁻¹ -	(Ayyaru ve Dharmalingam, 2014) (Di Lorenzo vd., 2009) (Peixoto vd., 2011) (Chang vd., 2004) (Kim ve Han, 2013) (Moon vd., 2004) (Gil vd., 2003) Moon et al. (2005) Kang et al. (2003)
Organofosfor	0.005–0.042 mA	1–10 mg l ⁻¹	(Kim vd., 2007)
Cd(II) ve Pb(II)	0.005–0.035 mA	0.1–1 mg l ⁻¹	(Kim vd., 2007)
Ni	0.15–2.25 mA 0.022–0.132 A m ⁻²	10–30 mg l ⁻¹ 0–88 mg l ⁻¹	(Stein vd., 2012) (Stein vd., 2012)
Sodyum Dodesil Sülfat	0.85–1.7 mA	10–50 mg l ⁻¹	(Stein vd., 2012)
Bentazon	0.9–1.4 mA	10–50 mg l ⁻¹	(Stein vd., 2012)
Cu	0.7–1.5 A m ⁻²	1–3 mg l ⁻¹	(Stein vd., 2010)
Formaldehit	0.05 ± 0.04–0.1 ± 0.03 mA	-	(Wang ve Ren, 2013)
Mikrobiyal Aktivite	0.6–12.4 A m ⁻² 0–0.30 mA	0–13 nmol l ⁻¹ -	(Zhang ve Angelidaki, 2012) Tront vd., (2008)
Çözünmüş Oksijen	5.6–462 mA m ⁻² 0–0.092 mW	0–8.8 mg l ⁻¹ 0–8 mg l ⁻¹	(Zhang ve Angelidaki, 2012) Oh et al. (2004)
Uçucu Yağ Asitleri	0.22–1.29 mA	0–40 mg l ⁻¹	Kaur vd., (2013)
Anaerobik Sindirim Süreci	0.01–0.095 mA	-	(Liu vd., 2011)
Özümlebilir Organik Karbon	0–40 mA	0–75 mg l ⁻¹	(Quek vd., 2015)

Karşılaştırma yapmak gerekirse, MYH tabanlı bir BOİ sensörü kendi için gerekli güce sahiptir. Dönüştürücü olmadan voltaj ve akım çıkışını kolayca sağlar (Peixoto vd.,

2011). MYH'nin mevcut çıktısı veya kolombik veriminin atık suyun (organik karbon) mukavemeti ile doğrusal bir ilişkisi vardır (Chang vd., 2004). Bu, MYH tabanlı BOİ sensörlerini pratik uygulamalar için çekici hale getirir. Min ve Angelidaki (2008) yaptıkları çalışmada, Şekil 2.6'da BOİ'nin izlenmesi ve toksisitesini tespit etmek için batık MYH (SMYH) tabanlı bir sensör görülmektedir. Anaerobik reaktördeki hem anot ve katot elektrotları suya batırılmıştır. Bir katodik bölme sağlamak için reaktör kabının ayrılması yerine, bir proton değişim membranı katot odası olarak kullanılan bir zarf sağlamıştır. Hava, katota oksijen indirgenmesine izin vermek için bir boru ile zarfın içine besleme yapılmıştır (Min ve Angelidaki, 2008).

MYH'lere benzer şekilde, katot bölmesindeki ÇO konsantrasyonu, dış direnç gibi BOİ sensörlerinin stabilitesini ve duyarlılığını etkileyen birçok faktör vardır. İşletme koşullarının optimizasyonu, BOİ sensörlerinin performansını arttırabilir. Sürekli akışlı bir BOİ sensöründeki atık akış hızı, tepki süresi ve CE ile doğrudan bir ilişkiye sahiptir. Chang vd. (2004) BOİ sensörlerinin CE'sinin, beslenme hızının 0.71 ml/dak'dan daha düşük olduğu zaman veriminin % 90'ın üzerinde olduğunu ve 1.20 ml/dak'da % 77'ye düştüğünü bulmuşlardır. Düşüşün, yakıt tüketimi için yetersiz kalma süresinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 2.6. BOİ'nin yerinde izlenmesi ve toksisitesi için MYH tabanlı sensörler; a) SMYH'nin ortak bir şematik diyagramı (Min ve Angelidaki, 2008), b) ölçme prensibi (Kim vd., 2006), c) a mikro-sensör (Davila vd., 2011).

MYH tabanlı bir BOİ sensörünün temel avantajları arasında yakıt olarak farklı organik maddeleri kullanma ve kullanılan maddelerin tekrar kullanılabilme özelliğinden yararlanarak iyi bir sistem performansı elde etmek vardır. Bununla birlikte, bazı dezavantajları vardır. Bu sistemlerde kullanılan bakteri çeşitleri sıklıkla sınırlıdır, sınırlı organik madde türleri ve metabolik hızları diğer tipik biyosensörlerdekinden çok daha düşüktür. Bu nedenle, sensörlerin performanslarını iyileştirmek için, farklı organik maddeleri metabolize edebilen daha iyi elektrojenik mikroorganizmalar veya mikrobiyal biyofilm konsorsiyumlarını seçmek için araştırmalar devam etmektedir (Abrevaya vd., 2015).

2.6.3. MYH'nin Toksisite Sensörü Olarak kullanımı

GC, GC-MS, HPLC ve LC-MS gibi kimyasal analiz cihazları, toksik kimyasalları tespit etmek için rutin olarak kullanılmaktadır. Ancak, bu yöntemler yerinde gerçek zamanlı izleme için uygun değildir. Ayrıca analizlerin maliyetinin yüksek olması diğer bir dezavantajdır (Choi ve Gu, 2003).

MYH tabanlı toksisite sensörleri basit, hızlı, hassas ve düşük bir bakım yöntemi sağlarlar. Besleme sıvısı içerisindeki zehirli maddeler biyofilmlerin performansını inhibe eder. Bir toksik maddenin etkisini göstermek için inhibisyon oranı (IR) kullanılır. Bu oran aşağıdaki denklemle hesaplanabilir (Kim vd., 2007).

$$IR (\%) = |P_{nor} - P_{tox}| / P_{nor} \times 100 \quad (2.5)$$

Burada, P_{nor} (normal güç değeri) ve P_{tox} (toksik madde varlığındaki güç değeri), normal atık su ve zehirli atık su ile beslenen MYH reaktörünün güç değeridir. MYH reaktörüne çıkışta bir toksin mevcut olduğunda, anodu kaplayan elektrojenik biyofilm, atık sudaki organik maddeyi okside etme yeteneğinde inhibisyon meydana gelecektir. Bu durum akım veya voltaj çıkışında bir düşüşle ortaya çıkar (Şekil 2.6b). Bu nedenle, MYH bazlı toksisite biyosensörleri, kantitatif sonuçlar elde etmek için standardize edilebilir, çünkü inhibisyon oranı veya akım çıkışının azalması toksik maddelerin miktarları ile ilgilidir. Su sistemlerinde toksik bileşiklerin saptanması için MYH yeni bir çevrimiçi biyozleme sistemi olarak geliştirilmiştir (Kim vd., 2007). Davila vd. (2011) yılında yaptıkları bir çalışmada iki silikon levha (anot ve katot) arasına yerleştirilen bir proton değişim membranından oluşan 144 µl hacme sahip biyosensör (Şekil 2.6c) üretilmişlerdir. Söz konusu çalışmada *Geobacteraceae sulfurreducens*, atık sudaki organik karbonu oksitlemek için anodik biyofilm oluşturmak üzere kullanılmıştır. Cihaz formaldehit ile test edildiğinde toksisite biyosensörü olarak iyi bir performans gösterdiği belirlenmiştir.

MYH tabanlı sensörler kullanılarak çeşitli toksik maddeler izlenebilir. Kim vd. (2007) çift odacıklı bir MYH kullanarak Cd (II) ve Pb (II) 'yi 0.1 ila 1 mg/l aralığında saptamışlardır. Diğer bir çalışmada sodyum dodesil sülfat ve bentazon sırasıyla 10-50 mg/L ve 1 - 3 mg/L konsantrasyonlarında MYH tabanlı bir sensör kullanılarak izlenmiştir (Stein vd., 2012).

Geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında, toksik kimyasalları tespit etmek için MYH tabanlı sensörler kullanmanın birçok avantajı vardır. Avantajlarının yanında, ilgili bileşikler için spesifik olmaması gibi bazı eksiklikler vardır. Ayrıca, MYH tabanlı biyosensörlerin uygulamalarını sınırlandıran ana dezavantaj, kontrol modları ve akış konfigürasyonları açısından optimizasyon gerektirmesidir (Jiang vd., 2015).

Belediye ve sanayi faaliyetleri sonucu ortaya çıkan atık suların içeriği, atık su arıtma tesislerinin verimliliğini doğrudan etkilemektedir. Nitrat, organik karbon maddeleri ve deterjanlar gibi bazı organik veya inorganik kirleticilerin varlığı atık su arıtma tesislerinin rutin süreçlerinde değişikliğe sebep olurken krom, siyanür ve nikel gibi toksinlerin varlığı biyokütlelerde ciddi geri döndürülemez hasara neden olur. Atık su kalitesinin kimyasal kontrolleri genellikle tesis dışında yapılır ve bu da normal iş akışında gecikmelere neden olur. Buna göre, ortaya çıkan gerçek zamanlı şok sensörleri, çevre su güvenliği ve toplum sağlığını güvence altına almak için çevrimiçi erken zamanlı bir alarm olarak (Liu vd., 2014) çok önemli hale gelmiş (Liu vd., 2016). Mevcut biyosensörler, balık, alg veya biyoluminesan mikroorganizmalar gibi gelişmiş organizmalardan yararlanmaktadır (Andreescu ve Marty, 2006). Bu sensörler, hareket veya ışık mukavemeti gibi farklı sinyallerle tepki verir. Bu tür biyosensörlerin temel sorunu, organizmalar tarafından elde edilen sinyalin bir transdüktör tarafından başka faktörlerle ilişkilendirilebilecek elektrik sinyaline dönüştürülmesine gerek duymasıdır. Sinyal ölçümündeki zorluklar veya sinyallerin doğrusal olmayan eğilimi nedeniyle dönüştürücüye tam olarak güvenmek yanlışlığa neden olabilir. Bu nedenle, yeni tasarım sensörler doğrudan elde edilen sinyalleri kolay ve doğru bir şekilde veriye dönüştürebilmelidir (Stein vd., 2012). Bir elektrik sinyali tarafından sağlanan doğrudan ölçüm şekli, kolayca okunabildiği ve dönüştürücüye gerek duymadığı için elverişlidir. Suda zehirli madde tespiti için gerçek zamanlı sensörler olarak birkaç MYH tabanlı biyosensör geliştirilmiştir. Kimyasal zehirli maddelerin varlığı MYH'ler tarafından üretilen elektrik akımını azaltabildiğinden, MYH'nin sudaki kimyasal toksik maddeleri izlemek için bir sensör olarak kullanılmasına izin verir (Kim vd., 2007). Bununla birlikte, MYH sensörlerinin tepkisinde bir gecikme mevcuttur ve çevresel koşulların değişmesine bağlı olarak ölçüm duyarlılığının garanti edilmesi zordur. Tepki süresindeki gecikme, MYH sensörlerinin yapı ve içerik açısından optimizasyonu ile çözülebilir (Jiang vd., 2017).

Bir atık su akıntısında nitrat, demir, krom ve sodyum asetat gibi toksik kirletici maddelerin çevrimiçi tespiti için biyosensör olarak tek bölmeli bir MYH kullanılmıştır (Liu vd., 2014). Sonuçlar, MYH'nin toksinleri izleyebildiğini ve voltaj sinyalindeki değişikliklerle yorumlayarak onları değiştirebildiğini ortaya çıkardı. Özellikle, kesikli modda, Cr^{6+} , Fe^{3+} , NO_3^- ve atık sular arasında etkili bir ayırım göstermiştir, özellikle de Fe^{3+} içermesine göre belirli bir voltaj düşüşüne neden olan düşük Cr^{6+} arasında bu farklılık görülmüştür. NO_3^- gibi toksik olmayan bir bileşiğin mevcut olması durumunda spesifik bir voltaj değişikliği yoktur. MYH, ilk çalışma süresinden 65 saat sonra algılama verimliliğini koruyabilmiştir. (Liu vd., 2014). İlk kez, oksidasyon azaltma reaksiyonu için, MYH'de toksisite ölçümleri için biyokatot sensör olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, biyokatot (7,4 - 67,5 mA/cm²) da dahil MYH'nin sensör duyarlılığı, bir biyoanot sensörü (3,4 – 5,5 mA/cm²) tarafından elde edilenden çok daha yüksektir (Jiang vd., 2017).

Ayrıca yığın şeklinde kurumuş olan MYH sistemleri sudaki zehirli maddelerin izlenmesini sağlamak için bir biyosensör olarak kullanılmasında mümkündür (Jiang vd., 2017). Sadece biyoanotun algılayabileceği ve doğrudan bir dönüştürücü elemanı olarak kullanılabileceği fikrine göre, katot performansının çeşitliliğini hafifleterek algılama duyarlılığını iyileştirmek için bir katot dizisi tabanlı MYH sensörü geliştirilmiştir (Jiang vd., 2017). Performansını değerlendirmek için farklı Cu^{2+} içerikleriyle dört adet MYH tabanlı biyosensör dizisi, test edilmiştir. Szö konusu çalışmada ani bir voltaj düşüşü tespit edilmiş ve MYH'ler Cu^{2+} (2 - 6 mg/L) ile test edildiğinde inhibisyon oranı ve içerikleri arasında doğrusal bir korelasyon elde edilmiştir.

Ek olarak, birçok çalışmada küçük ölçekli MYH'ler biyosensörler olarak çalışılmıştır. Hızlı 3B baskı prototipi olarak geliştirilen tek küçük ölçekli bir MYH, çevrimiçi su kalitesi ölçümü için biyosensör olarak doğrulanmıştır (Di Lorenzo vd., 2014). Bu MYH, besleme substratı olarak asetat kullanılarak su içinde bir KOİ sensörü olarak görev yapmıştır. Doğrusal algılama duyarlılığı anot yüzey alanına ve 3164 ppm aralığına bağlı olarak 0-05 $\mu\text{A mmol/L-cm}^2$ olarak gerçekleşmiştir. Bir diğer çalışmada, kompakt ve düzlemsel MYH'ler içeren yeni bir silikon bazlı tasarım kullanılarak toksik bir bileşik (0-1% formaldehit) tespit edilmiştir (Davila vd., 2011). Bu mini cihaz, dizi kanallı akım kolektörleri olarak çalışan iki silikon plaka arasında konumlandırılmış bir proton değişim membranı içerir. Mini cihaz, çıkış gücünde değişimi tespit ederken sabit bir akım geçirerek

toksisite sensörünü tespit etmek için kullanılmıştır. Anot bölmesine toksik bir madde eklendiğinde güç üretiminde bir azalma ölçülmüştür. Bu mini cihazların kompakt tarzı, çalışmasını bağımsız bir ölçüm cihazı olarak veya verimi maksimuma çıkarmak için bir dizi sensör olarak kullanımını sağlar.

MYH tabanlı biyosensörlerinin bileşenleri ve çalışması, tepki ve duyarlılıklarını iyileştirmek için araştırılmıştır. Bu bağlamda, MYH biyosensörünün akış tasarımlarını ve kontrol tasarımlarını optimize etmek için bir çalışma yapılmıştır (Jiang vd., 2015). Sonuçlar, sürekli akış moduyla kıyaslandığında, sürekli akış uygulandığında duyarlılığın yaklaşık olarak 15 ila 41 kat arasında arttırıldığını göstermiştir. Diğer bir çalışmada, bir MYH tabanlı biyosensörün nikel için duyarlılığı incelenmiştir (Stein vd., 2012). Bu çalışmada biyosensörün tepki süresi korunmuş ve sensörün $0.0027 \text{ A/m}^2\text{-mg Ni/L}$ duyarlılığında olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen akım yoğunluğu nikel içeriğindeki azalmaya bağlı olarak değişmiştir. Atık su arıtma tesislerinde zehirli maddelerin varlığını ölçmek için MYH'leri kullanarak bir çevrimiçi biyo-izleme sistemi tasarlanmıştır (Shen vd., 2012). HCl ilave edildikten hemen sonra voltajda hızlı bir azalma tespit edilmiştir, ancak işletme süresinin devamında bir iyileşme gerçekleşmiştir. Ayrıca, MYH tabanlı biyosensörün dış direnç ölçeklendirmesinin iyileşme ve duyarlılık süresi üzerindeki etkisi tespit edilmiştir (Stein vd., 2012).

2.6.4. MYH'nin Mikrobiyal Aktivite İzleme Aracı Olarak Kullanımı

MYH tabanlı sensörler mikroorganizma aktiviteleri ve mikroorganizmaların sayısını, mevcut mikroorganizmalar arasındaki ilişkileri kullanarak yerinde izleyebilir. Mikrobiyal aktivitenin yerinde izlenmesi ve mikrobiyal biyokütlenin ölçülmesi ilkesi iki kategoriye ayrılabilir. Mikrobiyal aktiviteyi belirlemek için kullanılan yaygın yöntemlerden biri, mikrobiyal solunum miktarının ölçümüdür. Tront vd. (2008) MYH'lerinin akımının anotu kaplayan biyofilmin aktivitesi ile ilişkili olduğunu keşfetmiştir. Bu yöntemin eksikliği, bu tip MYH tabanlı biyosensörün sadece anaerobik biyofilmler için sonuç vermesidir.

Anodik biyofilm MYH tabanlı sensörün çalışması sırasında yapılan ölçümler zamanla değişebileceğinden yanlış sonuçlar elde edilebilir. İzleme alanında mikroorganizmaları daha iyi yansıtan yeni biyofilmlerin tutunmasını sağlamak için zaman

zaman taze anotlara ihtiyaç vardır (Jiang vd., 2010). Mikrobiyal aktiviteyi izlemek için kullanılan diğer yöntem biyokütle konsantrasyonunu tespit etmek için diğer uygun parametreleri kullanmaktır. Aktif mikroorganizma konsantrasyonunun bir ifadesi olarak yorumlanması için Zhang ve Angelidaki (2011) ATP konsantrasyonunu seçmişlerdir; ve daha sonra ATP yoğunlaşması ve akım yoğunluğu arasındaki ilişkiyi araştırmışlardır. Bu, mikrobiyal aktivitelerin göstergesi olarak canlı mikroorganizmaların toplam sayısını tam olarak ifade edilebilir. Sonuçlar, akım yoğunluğunun, aktif mikroorganizmaların konsantrasyonları ile 0 ila 6.5 nM ATP arasında doğrusal bir ilişki olduğunu göstermiştir.

İlk yöntemle karşılaştırıldığında, bu yöntem daha hızlı ve daha doğru olduğu belirlenmiştir. Benzer bir örnek *Escherichia coli*'nin hızlı tespiti ve ölçümüdür. Patchett vd. (1988) kararlı durum akımı çıkışı ve *E. coli* hücrelerinin sayısı arasında orantılı bir ilişki sergileyen bir elektron aracı olarak tionin içeren bir MYH'yi araştırmıştır. Bu sensör, bakterilerin hızlı sayımı için yeni bir yöntem sağlayabilir. Ayrıca 105 hücre/ml saptama limiti ile çok hassas olarak çalışmaktadır.

Mikroorganizmaları izlemek için kullanılan diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, MYH tabanlı sensörlerde farklı koşullar altında çoğalan bakteriler tarafından üretilen akımın ayrıca değerlendirilmesi gerekir. Ayrıca, tüm bakteriler etkili bir şekilde izlenemez. Örneğin, elektrojenik olmayan bakteriler elektron araçlarını kullanmaz. Bu nedenle, farklı bakterilerin ürettiği elektrik akımının detaylı şekilde irdelenmesi gerekir.

2.6.5. MYH'nin Diğer Sensör Uygulamaları

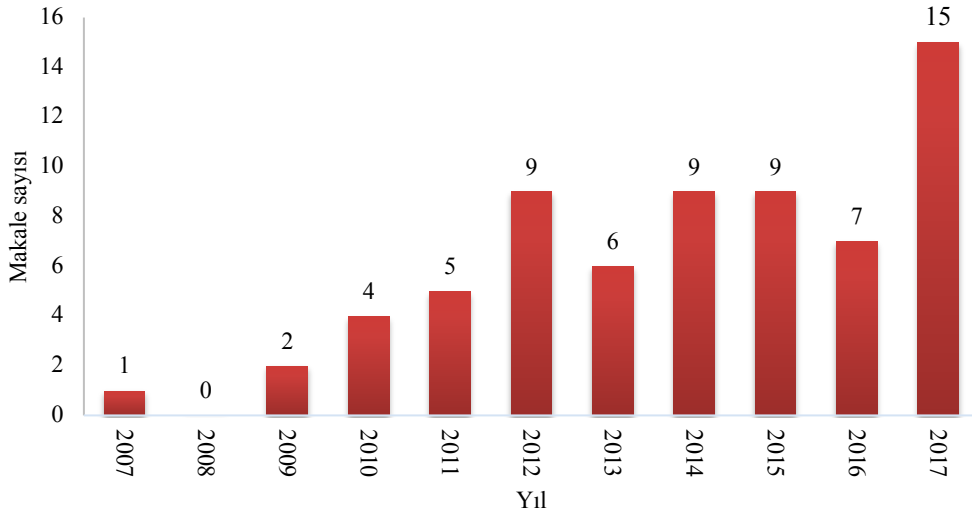
Literatürde bu konu ile ilgili birçok potansiyel uygulama vardır. Liu vd. (2011) bir anaerobik çürütücüyü izlemek için düşük maliyetli bir MYH sistemi tasarlamışlardır. Tasarlanan sistemi, sabit yukarı akışlı çamur yataklı bir anaerobik reaktör (UASB), bir gaz-sıvı ayırıcısı ve bir MYH'den oluşturmuşlardır. Harici sirkülasyon, sıvı-gaz separatörünü ve iki MYH sensörünü birleştirmiştir. İki MYH'den birinde bir elektrojenik biyofilmlili bir anot kullanılmıştır. Bu çalışmada, potansiyel verileri analiz ederek, çürütücüdeki koşullar izlenebilmiştir. Bu tür MYH'ler düşük maliyete sahiptir ve farklı tipte reaktörlerle birleştirilebilirler.

Uçucu yağ asidi (VFA) konsantrasyonları, anaerobik sindirim gibi bazı biyoprosesler için anahtar bir parametredir. MYH voltajı ve akım çıkışı atık sudaki VFA konsantrasyonları ile ilişkilendirilebilir (Kaur vd., 2013). Döngüsel voltametri ve kolombik verim kullanarak farklı VFA türleri arasında ayırım yapmak mümkündür. MYH'ler ermente edilebilir substratlardan (örn., Glukoz ve nişasta) pik alanlarını analiz ederek ayırmak için kullanılabilir (Feng vd., 2013).

2.6.6. Gelecekteki Olası Gelişmeler

MYH teknolojisi, küçük sensör cihazlarının çalıştırılması haricinde, atık sularda organik madde kullanan elektrik üretimi için gerçek uygulamalarda hala önemli dezavantajlara sahiptir. Bazı araştırmacılar MYH sistemlerini farklı uygulamalar için kullanım yoluna gitmiştir. MYH'lerin biyosensörler olarak kullanılması umut verici bir yaklaşımdır. MYH tabanlı biyosensörler, BOİ'nin izlenmesinde, toksik maddelerin varlığında, çözünmüş oksijen, korozif biyofilmlerin varlığı ve korozivitesinde, VFA ve anaerobik çürütücü performanslarında umut verici bir gelecek vaat vermektedir. Bu sensörler, gerçek zamanlı çevrimiçi izleme yetenekleri ile düşük maliyetli ve kendi kendine yetecek güce sahip olma eğilimindedir. Önümüzdeki birkaç yıl içinde bu uygulamanın yaygınlaşacağı öngörülmektedir.

ScienceDirect veri tabanında 'mikrobiyal yakıt hücresi' ve 'sensör' anahtar sözcükleri kullanılarak yapılan aramada, bu konuyla ilgili 2007-2017 yılları için 67 makale bulunmaktadır. Bu makalelerin yaklaşık %75'i son 5 yıl içinde yayınlanmıştır, bu durum da alana son yıllarda hızla artan ilgi Şekil 2.7'de gösterilmektedir.



Şekil 2.7. ScienceDirect veritabanını kullanarak ‘MYH’ ve ‘sensör’ anahtar kelime olarak girildiğinde son on yıl boyunca yayınlanan makale sayısı.

2.6.7. MYH Tabanlı Biyosensörlerin İşletiminde Kritik Parametreler

MYH sisteminin enerji üretiminde kullanımından farklı olarak bir biyosensör olarak kullanımı için gerekli bazı önemli şartlar vardır. MYH sistemlerinde Amaç elektrik üretmek olduğunda, özellikle yakıt verimliliğini ve güç üretimi artırılmaya çalışılır (Logan ve Rabaey, 2012). Ancak amaç MYH'yi bir biyosensör olarak kullanmaksa, odak noktası istenen bileşiklerin yüksek duyarlık tespiti üzerinde olacaktır. Duyarlılığın tanımı, analit içeriği konsantrasyonundaki değişimin birim başına düşen elektrik sinyal değişimidir ve tipik olarak anotun yüzey alanından etkilenir (Eşitlik 2.6) (Di Lorenzo vd., 2014).

$$\text{Duyarlılık} = \Delta I / (\Delta c \times A) \quad (2.6)$$

Bu nedenle, akım üretiminin değişimi ΔI (μA) olurken, sıvı içeriğinin birim değişimi Δc ($mmol l^{-1}$) ve elektrodun yüzey alanı A 'dır (cm^2). Yüksek duyarlılıklar, hedef toksik içerik değişimi başına düşen akım miktarındaki değişikliklerle ilgilidir. Ayrıca, sensör sabit ve devamlı bir akım üretimi sağlamalıdır (Stein vd., 2010). MYH biyosensör stabilitesi uzun vadede daha fazla doğrulanmalıdır. MYH biyosensör çıktıları, pH'da dalgalanma, su örneklerinin iletkenliği ve sıcaklığındaki dalgalanmaları içeren operasyonel parametrelere bakılmaksızın tekrarlanabilir olmalıdır (Abrevaya vd., 2015). Ayrıca, kararlı durum akımının %95'ine ulaşması için gereken tepki süresi çok kısa olmalıdır.

Literatürde yapay sinir ağlarının (YSA) uygulanması bir MYH sensörünün çıktılarını anlamak için önerilmektedir (Feng vd., 2013). YSA'lar girdi ve ürün verileri arasındaki doğrusal olmayan karmaşık ilişkileri ölçmek için kullanılan bir matematiksel modeldir. Asetat, glikoz, bütirat ve mısır nişastası, kesikli modda çalıştırılan MYH'de YSA tarafından doğru bir şekilde belirlenebilir (Feng vd., 2013). Bu model, MYH'ler tarafından elde edilen bir sinyal tepkisinden hedef analitlerin belirlenmesi için iyi bir yaklaşım sunmaktadır. MYH'lerin diğer biyosensör türleri üzerindeki faydaları, mekanik ve elektriksel açıdan basit çalışmalara ve tasarımlara dayanmaktadır. Örneğin, biyolojik/organik tepkiyi bir sinyale dönüştürmek için harici dönüştürücüye gerek yoktur, çünkü besleme suyunda akan kirletici doğrudan sistem aracılığıyla belirlenmiş akım değişimi tarafından algılanır. MYH tabanlı biyosensörler, gerçek izleme için sürekli olarak yerinde çalıştırılmaktadır. Dahası, MYH'lerin elektrik üretimi, onları kendi kendine çalışan araçlar olarak ideal hale getirmektedir ve bu nedenle herhangi bir enerji kaynağı olmaksızın uzak alanlarda kullanım için uygun olabilirler (Melhuish vd., 2006).

2.6.8. Su Kalitesi İzlemede Biyosensör Kullanımı

Biyosensörlerin son zamanlardaki gelişimi, basit kompakt tasarımı, kullanılabilirliği ve ucuzluğu nedeniyle çeşitli arıtma tesislerinde su ve atık su kalitesini izlemek ve kontrol etmek için büyük bir potansiyel oluşturmaktadır. Biyosensör mekanizması, biyolojik tepkiyi analit içeriğine dayalı bir elektrik sinyaline çevirmek için fiziksel bir dönüştürücüye entegre edilen bir biyolojik tanıma bileşeni içerir (Perumal ve Hashim, 2014).

Ayrıca, su örneklerinin toplanması ve daha sonraki analizler için taşınması ile ilgili maliyetleri düşüren gerçek zamanlı izleme sağlar. Enzimatik biyosensörler, elektrokimyasal algılama yöntemine bağlı yaygın bir teknolojidir ve hedef analiti yüksek duyarlılıkla ayırt etme avantajına sahiptirler (Wang vd., 2014). Ancak, enzim saflaştırma, zaman alan immobilizasyon prosedürleri ve enzim aktivitesi kaybına bağlı stabilite nedeniyle yüksek maliyet dahil olmak üzere çeşitli zorluklardan dolayı problemler ortaya çıkmaktadır (Lagarde ve Jaffrezic-Renault, 2011). Özellikle büyük miktarlarda ihtiyaç duyulduğunda, bakteriyel hücrelerin kullanımı enzimatik yaklaşıma bir alternatif oluşturmaktadır. Mikrobiyal biyosensörler, hücrelerinde geniş bir enzim yelpazesine sahip

oldukları için, çok yönlü ve çok çeşitli hedef anittellere karşı seçicidirler (Lagarde ve Jaffrezic-Renault, 2011). Tipik olarak mikrobiyal sensörler için uygulanan elektrokimyasal yöntemler, kondüktometri, potansiyometri ve amperometriyi kapsar (Xu ve Ying, 2011). Günümüzde, mikrobiyal biyosensörler genellikle su kalitesini izlemek için kullanılmaktadır, ancak su toksisitesini izlemek için de birkaç ticari prototip kullanılmaktadır (Su vd., 2011). Bazı mikrobiyal türlerin, yüksek alkalilik, asidiklik, sıcaklık ve tuzluluk gibi ağır şartlar altında yaşayabilme gibi üstün yetenekleri, endüstriyel atık suları izlemek için umut verici bir bakış açısı sunar (Wang vd., 2014). Bunun yanı sıra, mikrobiyal biyosensörler çeşitli zorluklarla karşı karşıyadır. Bunlar; kısıtlı seçicilik, düşük tanıma limitleri, diğer türlerle yüksek potansiyel kirlenme ve hücreler yoluyla substratların ve ürünlerin gerekli süzülmesi nedeniyle sınırlı kütle aktarımını kapsar (Perumal ve Hashim, 2014). Bu sorunlar, biyosensörlerin yerinde gerçek uygulanmasını engeller. Biyosensörler belirli mikroorganizma gruplarını kullanırlar ve sadece belirli hedef kimyasalları algırlarlar. MYH tabanlı biyosensörler atık sulardaki beklenmedik şokların yerinde izlenmesi için elverişli bir yaklaşım sunmamaktadır (Eltzov vd., 2009). Bununla birlikte, biyosensörlerin yüzeyleri üzerindeki enzimlerin veya mikroorganizmaların immobilizasyonu, ağır su koşulları altında doğrulanmamıştır ve bunlar, örneğin birkaç saat veya birkaç gün gibi, sınırlı bir dayanıklılığa sahiptir ki bu da atık su arıtma süreçlerinde uzun süreli kalite izleme için uygun değildir (Curtis vd., 2009). Dahası, mevcut biyosensörler, çeşitli parametrelerin kesin değişimlerini ölçmek için harici güç kaynakları veya daha fazla çözünmüş oksijen (ÇO), iletkenlik ve pH problemleri gerektirir (Oh ve Park, 2011). Tüm bu engellerden dolayı, zorlu koşullarda uzun süreli uzaktan gerçek zamanlı izleme şu anda sınırlıdır. Ek olarak, biyosensör tepki süresindeki gecikme, şok etkilerinin üstesinden gelmek için zamanında müdahaleyi engeller. Örneğin, anaerobik granül biyosensörleri, atık su akıntısında bakır ve fenolün varlığı için erken bir alarm olarak kullanılmıştır (Liu vd., 2014), ancak tepki süresindeki gecikme (6-20 saat), bu biyosensörün pratik hatta bağlı tespit uygulamalarını engellemektedir.

2.6.9. MYH Tabanlı Biyosensörler Kullanılarak Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı Tespiti

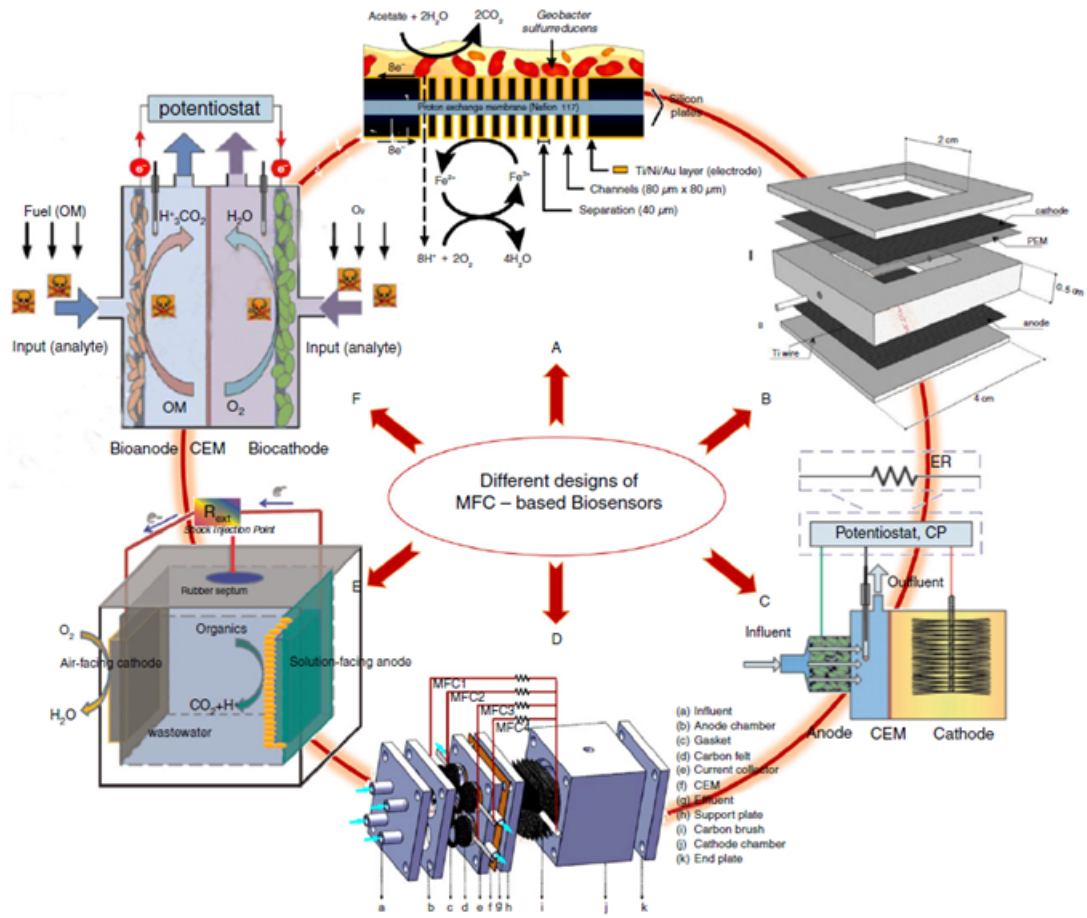
Biyokimyasal oksijen ihtiyacı sudaki biyoçözünür madde miktarıdır ve atık su arıtma tesislerinin performansını kontrol etmek ve değerlendirmek için ortak bir parametre

olarak değerlendirilir. MYH'ler, BOİ, toksisite, ÇO, patojenik bakteriler ve kullanılabilir su üretimi için son derece önemli belirleyici faktör olan uçucu yağ asitleri (VFA) biyosensörler olarak kullanımı. Tablo 2.2'de gösterilmiştir. Çeşitli MYH sistemleri çalışılmış ve farklı analitler için etkili biyosensörler olduğu kanıtlanmıştır Şekil 2.8'de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Farklı analitlerin tespiti için MYH bazlı biyosensörlerin yapısı ve işleyişi

Anot	Katot	Ayırıcı	Mikrobiyal Kaynak	Algılanan Analit	Tanıma Limitleri	Tepki Süresi	Referans
CC	CC/Pt	-	Karma kültür	Cr ⁶⁺	1–8 mg l ⁻¹	74 dk	(Liu vd., 2014)
GF	CF	CEM	Karma kültür	Formaldehit	0.0005–0.01%	10 dk-4 sa	(Jiang vd., 2017)
GF	CFB	CEM	Karma kültür	Cu ²⁺	2–6 mg l ⁻¹	0 dk	Jiang vd., (2017c)
GR	CP	Gözenekli filtre	Çamur	BOİ(AcOH)	32–1280 mg l ⁻¹	5-20 sa	(Modin ve Wilén, 2012)
CC	CC	PEM	Karma kültür	KOİ	3–164 ppm	2.8 dk	(Di Lorenzo vd., 2014)
GF	CFB	CEM	Karma kültür	Cu ²⁺	2 mg l ⁻¹	Müsait değil	(Jiang vd., 2015)
CC	CC	Yumurta kabuğu membranı	Anaerobik çamur	BOİ(AcOH)	0.1–200 mmol l ⁻¹	50 dk	(Chouler vd., 2017)
GF	CC/Pt	-	Çamur	BOİ	5–120 mg l ⁻¹	132 dk	(Yang vd., 2013)
CC	CC/Pt	-	E. coli	E. coli	1.9× 10 ⁷ –42 CFU per ml	140-560 dk	(Kim ve Han, 2013)
CC	CC/Pt	PEM	Eysel atıksu	HCl	pH 2–4	1 sa	(Shen vd., 2012)
GR	GR	CEM	Deniz tortusu	BOİ(AcOH)	0–150 lmol l ⁻¹	1 sa	(Quek vd., 2015)
CF	AC	-	İnsan idrarı	BOİ	57.7–149.7 mg O ₂ l ⁻¹	61 dk	(Pasternak vd., 2017)
CP	CP/Pt	PEM	Birincil arıtıcı atıksu	BOİ	250 mg l ⁻¹	0-67 dk	(Zhang ve Angelidak i, 2012)
GP	GP	PEM	Karma kültür	SDS	50 mg l ⁻¹	Müsait değil	(Stein vd., 2012)
SCE	CC	-	Karma kültür	Levofloksasin	0.1–1000 lg l ⁻¹	10 dk	(Zeng vd., 2017)
GG	AC	-	Anaerobik sindirici çamur	KOİ(AcOH)	0–500 mg l ⁻¹	Müsait değil	(Xu vd., 2017)

CC, karbon bezi; GF, grafit keçe; CP, karbon kağıdı; GR, grafit çubuk; CF, karbon fiber; GP, grafit levha; SCE, doymuş kalomel elektrot; GG, grafit çakıl; Pt, platin; CFB, karbon fiber fırça; AC, aktif karbon; CEM, katyon değişim membranı; PEM, proton değişim membranı; E., Escherichia; Cr, krom; Cu, bakır; VFA, uçucu yağ asidi; BOD, biyolojik oksijen ihtiyacı; AcOH, asetat; DO, çözünmüş oksijen; COD, kimyasal oksijen ihtiyacı; AOC, özümsebilir organik karbon; SDS, sodyum dodesil sülfat; N/A, müsait değil.



Şekil 2.8. MYH bazlı biyosensörler için farklı çalışılmış kurulum örnekleri ; a) Silikon bazlı MYH biyosensörü (Davila vd., 2011), b) Katmanlı 3D baskılı minyatür MYH (Di Lorenzo vd., 2014), c) Bir akış anodu ile donatılmış MYH (Jiang vd., 2015) d) Dört anot odasına sahip Katot-paylaşılan MYH dizisi (Jiang vd., 2017), e) ek odacıklı MYH (Liu vd., 2014), f) Çift algılama elemanı (Jiang vd., 2017).

BOİ'yi ölçmek geleneksel teknikler kullanılarak 5 ile 7 gün arasında bir zaman alır ve uzman kişiler tarafından yapılmalıdır. Sonuç olarak, MYH tabanlı BOİ sensörleri, organik maddenin mikrobiyal bozunmasına ve geleneksel metoda alternatif olabilen elektrik akımına dönüşmesine dayanılarak tasarlanmıştır (Modin ve Wilén, 2012). Bu BOİ sensörlerinden biri, anodik karbon substratı ve mikroorganizma kullanan ucuz basit tek bölmeli bir MYH olarak geliştirilmiştir. Bu sistemlerin kullanışlılığı gerçek zamanlı bir BOİ izleme sistemi olarak doğrulanmıştır (Yang vd., 2013). Bu sistem 132 dakika sonra, sentetik atık suyla karıştırıldığında 200 mg/L BOİ değeri ile sonuçlanan sabit bir voltaj göstermiştir. BOİ içeriğindeki artışla (5-200 mg/L), tepki sinyalinin doğru orantılı bir

eğilim içinde olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte, BOİ içeriği 120 mg/L'yi aştığında, tepki sinyali sabittir. MYH BOİ sensörünün bazı kısıtlamaların üstesinden gelmek için, iç direnci tutmak ve mikroorganizmaların elektrik üretimini artırmasına olanak sağlamak için harici bir voltaj kullanarak gelişmiş özelliklere sahip yeni bir sistem geliştirilmiştir (Modin ve Wilén, 2012). Bu sistem, düşük alkali atık sularda sensörün çalışmasını kısıtlayan pH değişimini önlemek için membransız olarak tasarlanmıştır. 20 saatlik reaksiyon süresi boyunca 32 ile 1280 mg/L arasında değişen BOİ içerikleri ile doğru orantı gözlenmiştir. Reaksiyon süresi 5 saate düşürüldüğünde, BOİ algılama yetisi 320 mg/L'ye kadar azalmıştır. MYH tabanlı biyosensörler için harici voltaj aparatının kullanılması, uzak yerlerde çevrimiçi izleme için uzaktan kullanımlarını sınırlamaktadır. Böylece, kendi kendine enerji üreten ve yüzebilen biyosensörler, gerçek zamanlı su kalitesi izlemek için tasarlanmıştır ve bu da harici güç ihtiyacını ortadan kaldırmaktadır (Pasternak vd., 2017). Örneğin, kendi kendine enerji üreten biyosensör, tatlı sudaki idrarı algılama ve elektroaktif mikroorganizmaları kullanarak biyosensörü aktif etmek için gerekli enerjiyi üretme yetisine sahiptir. KOİ, hızlı bir biyosensör doğrulama tekniği olarak kullanılmıştır. Biyosensör, minimum eşiği aşan idrar içeriğini tespit edebilir (KOİ 57,7 mg/L). İdrar içeriği 149,7 mg/L olduğunda daha kısa bir tespit süresi (61 dk) saptanmıştır. Benzer şekilde, su altında kalabilen bir MYH sensörü, yeraltı sularında mikrobiyal artış oranını ve BOİ'nin yerinde tespiti için tasarlanmıştır (Zhang ve Angelidaki, 2012). Bu biyofilm bazlı anot, 0,67 saatlik tepki süresi içinde 250 mg/L'ye kadar BOİ konsantrasyonu ile lineer korelasyon göstermiştir.

Alternatif olarak, besleme suyu kalitesinin erken izlenmesi konusunda BOİ sensörleri kullanılmıştır. Bu teknik, deniz suyu desalinasyonu için kullanılan ters osmoz (TO) membranlarının biyolojik kirlenmesinin başlangıcını takip etmek için yararlıdır (Quek vd., 2015). Biyolojik kirlilik, tuzdan arındırma sistemlerinde karşılaşılan en kritik zorluklardan biri olarak düşünülebilir, çünkü akı düşüşü, kısa membran ömrü ve yüksek enerji tüketimi gibi ciddi olumsuz şartlar ortaya çıkarır. Son zamanlarda kullanılan biyolojik kirlilik tespit sistemleri, TO sürecini başlatmadan önce, silt yoğunluk indeksini (Alhadidi vd., 2011), toplam direkt hücre sayılarını (Jeong vd., 2012) ve biyofilm oluşum oranını (Kooij, 1992) ölçerek erken uyarı olacak şekilde tespit edilebilmektedir.

2.7. Antibiyotikler

İnsan ve hayvanlar için bulaşıcı hastalıkları tedavi amaçlı etkili bir ilaç grubu olan antibiyotikler tüm dünya da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Antibiyotiklerin yaygın kullanılması, bu kirleticilerin çevresel ortamlara ve canlılara bulaşma riskini arttırmaktadır. Sucul ortamlarda farmasotiklerin miktarı düşük olmasına rağmen, sürekli su ortamlarına girişleri nedeniyle uzun dönemde sucul ve karasal organizmalar için potansiyel bir risk oluşturmaktadır. Doksanlı yılların başından itibaren endokrin sistem ilaçları ve lipid düşürücü ilaçlar gündeme gelmiştir (Daughton ve Ternes, 1999). Bu tarihten sonra hormonlar ve diğer farmasotikler için ABD ve Avrupa'da pek çok çalışma yapılmıştır.

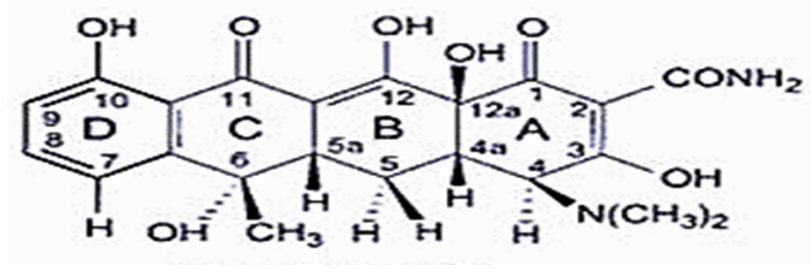
Çeşitli endüstrilerde ilaç sektörü için kimyasal ham madde üretilmektedir. İlaç endüstrisinde oluşan atıksuların ana kaynakları; kimyasal atıksular (formülasyon tesisi), tesis içi temizlik, laboratuvar atıklarıdır. Formülasyon tesisi atıksuları düşük ve orta derecede BOİ₅, KOİ ve toplam askıda katı madde içermelerine rağmen içerdikleri refrakter (kararlı) yapıli kimyasallardan dolayı biyolojik olarak bozunma durumları düşüktür (Alaton ve Gürses, 2003). Biyolojik olarak bozunmayan, madde konsantrasyonu yüksek olan antibiyotik formülasyon atıksuları doğrudan biyolojik arıtmaya verildiğinde iyi bir arıtma verimi elde edilemez. Tam olarak arıtımı sağlanamayan bu atıksular kanalizasyon sistemine verilmekte oradan da alıcı ortama ulaşmaktadır. Hastanelerde tedavi veya sterilizasyon amacıyla pek çok kimyasal madde kullanılmaktadır. Ayrıca laboratuvarlarda araştırma ve deneylerde de birçok değişik kimyasallar kullanılmaktadır. Ayrıca hastanelerde röntgen filmi çekimlerinde ve bazı özel hastalıkların tedavilerinde de radyoaktif maddelerin kullanıldığı bilinmektedir (Kümmerer vd., 2000).

2.7.1. Tetrasiklinler

Tetrasiklinler, insan ve hayvanların hastalıklarını önlemek ve gelişimlerini arttırmak için uygulanan geniş spektrumlu antibiyotiklerden biridir. Tetrasiklinler, biyolojik parçalanma proseslerine karşı oldukça dirençlidir ve genellikle klasik arıtma tesislerinde parçalanamazlar. İnsan ve diğer canlı organizmalara ciddi toksik etkileri de bilinmektedir. Tetrasiklinlerin ara ürünlerinin oluşumu ve bu bileşenlerin belirlenmesiyle ilgili birçok çalışma vardır. Tetrasiklinler; pH, redoks ve ışık şartlarına bağlı olarak parçalanabilirler. Bu parçalanma ürünleri epimerizasyon, dehidratasyon ve proton transfer

zinciriyle oluşabilir. Bu parçalanma ürünleri (ara ürünler), ana bileşiklerinden daha toksik olabilmektedir (Jia vd., 2009). Halling-Sørensen vd. (2002) tetrasiklinlerin bir ara ürünü olan anhidrotetrasiklinin aerobik çamur bakterilerinin gelişim inhibisyonuna daha toksik etki gösterdiğini belirtmişlerdir. 1940’larda keşfedilen tetrasiklinler, ribozomal alıcı alanına aminoasil-tRNA’nın bağlanmasını engelleyerek protein sentezini inhibe eden antibiyotik grubudur. Tetrasiklinler, klamidy, mikoplazma, riketsiya ve tek hücreli parazitler gibi değişik organizmalar, gram-pozitif ve gram-negatif bakteriler için geniş bir aralıkta aktivite sergilemektedir. İnsan ve hayvan enfeksiyonlarının tedavisinde bu antibiyotiklerin faydalı antimikrobiyal özellikleri ve önemli derecede istenmeyen yan etkilerinin olmaması yaygın bir şekilde kullanımına yol açmıştır. Aynı zamanda, meflokin dirençli *Plasmodium falciparum*’un sebep olduğu sıtma hastalığını önlemek için profilaktik olarak kullanılır. Amerika Birleşik Devletleri dâhil bazı ülkelerde tetrasiklinler, büyümeyi hızlandırıcı özelliği nedeniyle hayvan beslemelerine subterapötik seviyelerde eklenir. Tetrasiklin bileşiği, insan ve hayvan sağlığı üzerinde önemli rollere sahip olmasına rağmen, mikrobiyal direncinin ortaya çıkışı etkinliklerini sınırlamıştır. Klinik uygulamalarda tetrasiklin kullanımı şüphesiz ki dirençli organizmaların seçimine bağlıdır. Bununla birlikte, hayvanların büyümesini hızlandırıcı olarak tetrasiklin ve diğer antibiyotiklerin kullanımı tartışmalı olarak artmıştır.

Eser konsantrasyonlar da bile insanlar ve hayvanlar üzerinde fizyolojik etkilerinden şüphelenilen tetrasiklin bileşiği, biyolojik parçalanmaya karşı direnç gösterdiğinden klasik arıtma tesislerinden bozunmadan çıkarlar. Bundan dolayı, biyolojik evsel atıksu arıtma tesislerinden önce veya sonra alternatif arıtım proseslerinin gerekli olduğu düşünülmektedir. Tetrasiklin bileşiğine antibakteriyel aktivite kazandıran yapısal özellikleri iyi bilinmektedir. Son zamanlarda, yapı-aktivite ilişkilerinin yeni yönleri ortaya çıkmıştır. Ribozomal koruyucu akışa dayalı mekanizmalar aracılığıyla bu antibiyotik sınıfının terapötik faydasını genişletmek için birinci ve ikinci jenerasyon direncini ifade eden bakterileri kapsayacak şekilde çalışmalara devam edilmiştir. Tetrasiklinin kimyasal formülü, $C_{22}H_{24}N_2O_9H_2O$. Moleküler ağırlığı 444,435 g/mol, yarı ömrü ise 6-11 st olup kimyasal yapısı Şekil 2.9’da görülmektedir.



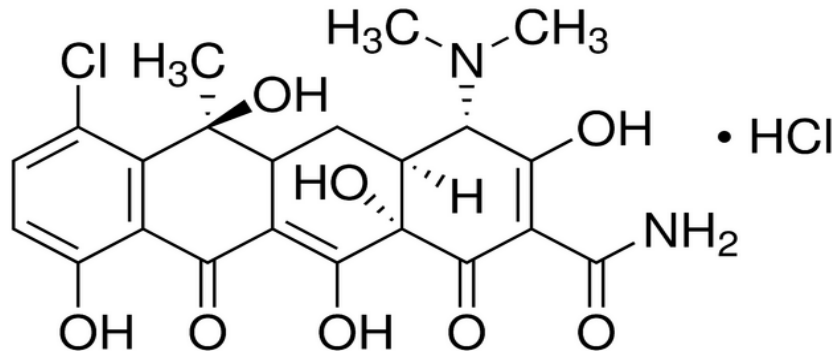
Şekil 2.9. Tetrasiklinlerin yapısı

Tetrasiklinler, kimyasal olarak sarı renkli bir sodyum tuzudur. Alkol, propile ve aseton glikolde çözünür. pH seviyesi 2-5 aralığında değişir. 185 °C sıcaklıkta bozunurlar. Gram (+) pozitif bakteriler, gram negatif (-) bakteriler, klamidyalar, riketsiyalar, mikoplazmalar ve amipler gibi büyük bir mikroorganizma saha içinde etkilidir.

Tetrasiklinler mikrobiyal ribozomların 30S alt birimine bağlanırlar ve yüklü aminoasil tRNA'nın tutunmasını bloke ederek protein sentezini inhibe ederler. Bu yüzden, başlangıç peptit zincirine yeni aminoasitlerin girişini önlerler (Mehta vd., 2011). Tetrasiklinlere karşı oluşan direnç, mikrobiyal hücre kabuğunun geçirgenliğindeki değişimlerden kaynaklanmaktadır (Taskan vd., 2013).

2.7.2.Klortetrasiklin

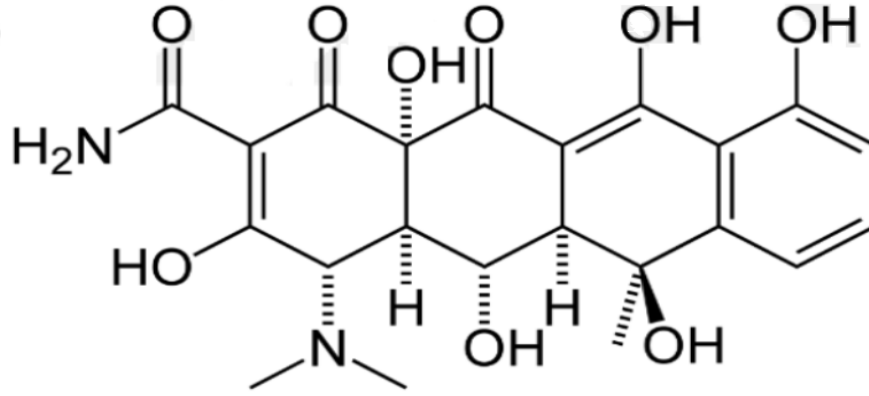
Bazı Streptococcus aureofacines suşlarının fermentasyon ürünüdür. Gram pozitif mikroorganizmaların dışında pek çok bakteriye karşı etkinliği diğer tetrasiklinlerden daha azdır. Klortetrasiklinin kimyasal formülizasyonu Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10. Klortetrasiklinin yapısı

2.7.3.Oksitetrasiklin

Oksitetrasiklin tetrasiklinlerin türevi bir antibiyotiktir. Etkilerine karşı dirençli bakteri suşları ortaya çıkmış olmakla beraber, ülkemizde veteriner hekimlikte, halen en çok kullanılan antibiyotikler arasındadır; bunun en önemli sebebi etki spektrumunun son derece geniş olmasıdır. Oksitetrasiklin 1949 yılında Finlav tarafından *Strep.rimosus* kültürlerinden elde edilmiştir. Asetat gruplarının glutamik asitle birleştirilmesiyle şekillenen 4 halkalı hidroksinaftasen çekirdeği ve buna bağlı karboksamid grubu ihtiva eder (Şekil 2.11). Kimyasal olarak [(4S-(4 α ,4 $\alpha\alpha$,5 α ,5 $\alpha\alpha$,6 β ,12 $\alpha\alpha$]-4-(dimetilamino)1-,4,4 α ,5,5 α ,6,11,12 α -oktahidro-3,5,6,10-12,12 α -hekzahidroksi-6-metil1,11-diokso-2-naftasenekarboksamid]' dir (Index, 1996). Oksitetrasiklin amfoter bir maddedir; asit ve bazlarla tuzlar yapar. Sağaltımda asitlerle yaptığı tuzları şeklinde kullanılır. En çok hidroklorür tuzu şeklinde bulunur. Oksitetrasiklin hidroklorür (terramisin) sarı renkte, acı lezzetli, su ve organik çözücülerde serbestçe çözünen, kristalize tozudur; 10 mg/ml sulu çözeltisi şiddetli asit (pH 2.5) tepkimelidir. pKa'sı 3.3, 7.3 ve 9.1'dir. Alkali şartlarda hidrolize uğrar ve kloro-5-salisilik asit oluşturur (Kaya vd., 2002).



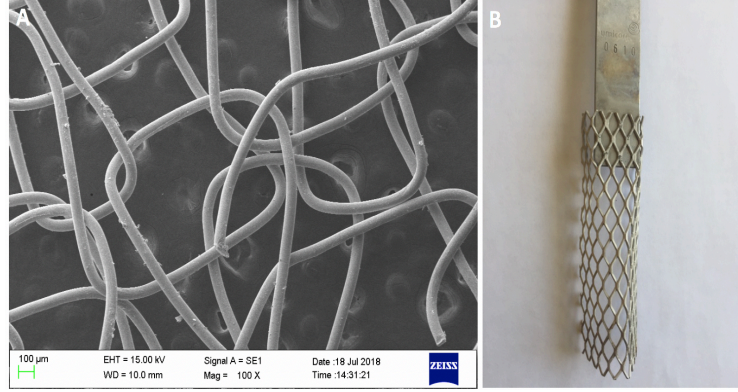
Şekil 2.11. Oksitetrasiklinin yapısı

Oksitetrasiklin baz ve tuz halinde oldukça dayanıklıdır; bu halde 2 yıl süreyle saklanabilir. Sulu çözeltilerinin dayanıklılığı daha azdır ve parçalanmaları daha hızlı gerçekleşir. Asit tepkimeli çözeltileri dayanıklıdır; pH 4'te, soğutucuda 2 hafta süreyle saklanabilirken, pH 8'de hızla parçalanır. Oksitetrasiklinin propilenglikol-su ile hazırlanan çözeltileri oldukça dayanıklıdır. Yükseltgen maddelere, sıcak ve neme olduğundan daha dayanıklıdır (Kaya vd., 2002).

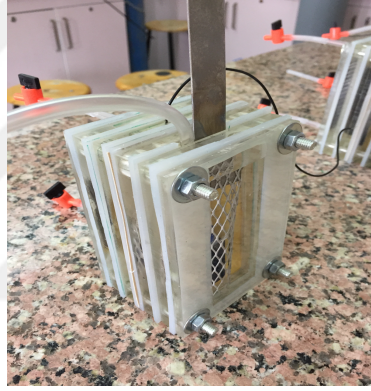
3. MATERYAL VE METOT

3.1.MYH Reaktörlerinin Kurulumu

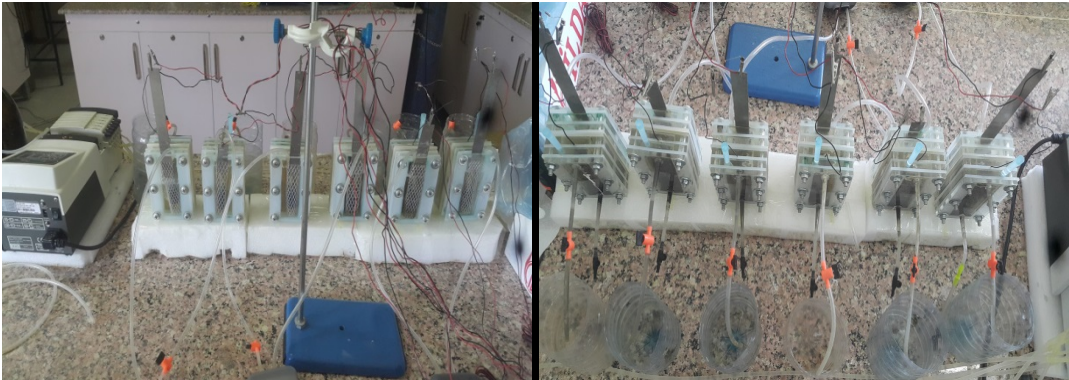
Çalışmaların yürütüleceği 6 adet MYH reaktörü çift bölmeli olacak şekilde pleksiglas malzemeden üretilmiştir. Her bir bölmenin efektif çalışma hacmi 100 ml'dir. Anot ve katot bölmesi arasında proton değişim membranı olarak ULTREX CMI 700 marka membran kullanılmıştır. Kullanılan membranlar, reaktörlerin kurulumu yapılmadan önce üretici firma tarafından verilen prosedür kullanılarak (40°C sıcaklığa sahip %5'lik NaCl çözeltisinde 24 sa bekletilerek) şartlandırılmıştır. Proton değişim membranı anot ve katot bölmelerini birbirinden ayıracak şekilde her iki bölmenin arasına yerleştirilerek civatalar yardımı ile sıkıştırılmış ve böylece her iki bölmenin sabitlenmesi sağlanmıştır. İşletme esnasında oluşabilecek sızıntıları engellemek amacıyla membran ve pleksiglas malzeme arasına silikon conta kullanılmıştır (Şekil 3.2). Ayrıca MYH reaktörleri işletmeye alınmadan önce musluk suyu ile doldurularak sızdırmazlık testi yapılmıştır. Katot bölmesi 50 mM konsantrasyona sahip fosfat tamponu içeren su ile doldurulmuş ve bu sayede olabilecek pH değişimleri engellenmeye çalışılmıştır. Katot bölgesindeki sıvıya oksijen kazandırmak amacıyla katot bölgesine hava taşı yerleştirilmiş ve akvaryum pompası kullanılarak havalandırılmıştır. Anot bölgesine besleme sıvısı girişi ve sıvı çıkışını sağlamak amacıyla anot bölgesine giriş ve çıkış hortumları yerleştirilerek kurulum tamamlanmıştır (Şekil 3.3). MYH reaktörlerinde anot malzemesi olarak kalayoksit kaplı bakır mesh ve katot malzemesi olarak ise platin kaplı titanyum mesh elektrot kullanılmıştır. Elektrot malzemelerine ait görüntü Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan elektrot malzemelerine ait görüntü; A: kalay oksit kaplı bakır mesh malzemesine ait SEM görüntüsü, B: Platin kaplı titanyum mesh



Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan çift bölmeli MYH reaktörünün görünümü



Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan MYH sisteminin genel görünümü

3.2.MYH Reaktörlerinin İşletmeye Alınması

Reaktörlerin işletmeye alma aşamasında anot bölmesi sentetik olarak hazırlanmış atıksu ile doldurulmuş ve 10 dk süresince azot gazı (N₂) kullanılarak anot sıvısında anaerobik şartların hakim olması sağlanmıştır. Daha sonra anaerobik çürütücü ve sediment ortamından alınan çamurlar eşit oranda karıştırılarak sıvılaştırılmış ve anot bölgesine 1/10 oranında olacak şekilde ilave edilmiştir. Katot bölmesi ise fosfat tamponu içeren su ile doldurulmuş ve hava taşı yerleştirilerek akvaryum pompası ile havalandırılmıştır. MYH reaktörleri işletmeye alındıktan sonra 48 saat süre ile besleme yapılmamış bu sayede elektrot yüzeyindeki bakteriyel tutunmanın artırılması amaçlanmıştır. 48 saat süre sonunda 100 ml/gün olacak şekilde kesikli olarak reaktör beslemesi yapılmıştır. Aşılama yapıldıktan sonra ve besleme suyunun başlatılması aşamasında elektrik üretimi değişken olduğundan dolayı 48 saat boyunca elektrik üretimi kaydedilmemiştir. Aşılama yapıldıktan 48 saat süre sonra elektrik üretimi kayıt altına alınmaya başlanmıştır.

Çalışmada besi maddesi olarak sentetik atıksu kullanılmıştır. Atıksu bileşimi Zheng ve diğ. 2015’de belirtildiği şekilde hazırlanmıştır. Substrat kaynağı olarak asetat kullanılmıştır. Her bir organik yükleme değeri için gerekli olan asetat miktarı sentetik atıksuya ilave edilmiştir. Sentetik atıksu içeriğindeki kimyasal madde ve konsantrasyonları Tablo 3.1’de verildiği şekilde hazırlanmış ve litrede 12,5 ml olacak şekilde iz metal çözeltisi ve 12,5 ml vitamin çözeltisi ilave edilmiştir. Tablo 3.2’de iz metal çözeltisinde kullanılan kimyasallar ve konsantrasyonları, Tablo 3.3’de ise vitamin çözeltisinde kullanılan kimyasallar ve konsantrasyonlar görülmektedir. Besleme suyu içerisine besin kaynağı olarak 20 mM konsantrasyonda asetat ilave edilmiştir.

Tablo 3.1. Sentetik atıksuda kullanılan kimyasallar ve konsantrasyonları

Kimyasal adı	Konsantrasyon (g/L)
Na ₂ HPO ₄	4,33
NaH ₂ PO ₄ . 2H ₂ O	2,69
NH ₄ Cl	0,31
KCl	0,13

Tablo 3.2. İz metal çözeltisinde kullanılan kimyasallar ve konsantrasyonları

Kimyasal adı	Konsantrasyon (mg/L)
Nitriloasetik	1,5
MgSO ₄ .7H ₂ O	3
MnSO ₄ .H ₂ O	0,5
NaCl	1
FeSO ₄ .7H ₂ O	0,1
CoSO ₄ .2H ₂ O	0,18
CaCl ₂ . 6H ₂ O	0,1
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,18
CuSO ₄ .5H ₂ O	0,01
Ca(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	0,02
H ₃ BO ₃	0,01
NaMoO ₄ .H ₂ O	0,01
NiCl.6H ₂ O	0,125
NaSeO ₃ .5H ₂ O	0,003

Tablo 3.3. Vitamin çözeltisinde kullanılan kimyasallar ve konsantrasyonları

Kimyasal adı	Konsantrasyon (mg/L)
Biotin	2
Folik asit	2
Pyridoxine-HCl	10
Thiamine-HCl.2H ₂ O	5
Riboflavin	5
Nikotinik	5
D-Ca-pantothenate	5
Vitamin B ₁₂	0,1
P-Aminobenzoik asit	5
Lipoik asit	5

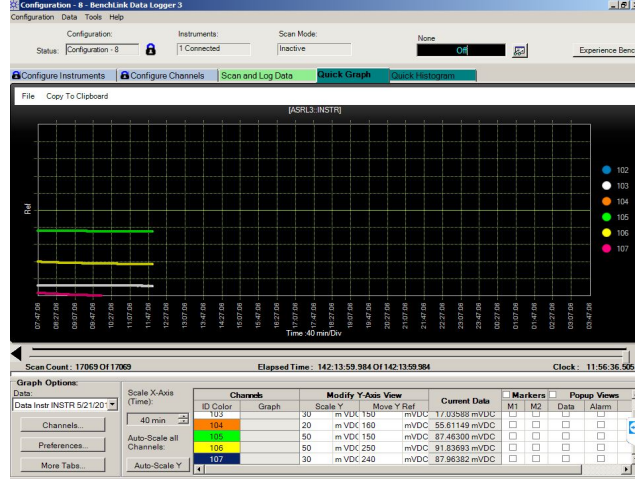
3.3. Analizler

3.3.1. Voltaj Ölçümü

MYH reaktörlerinde anot ve katot elektrotları 100 Ω 'luk direnç kullanılarak sabitlenmiştir. Elektrotlar arasında oluşan voltajı (potansiyeli) ölçmek amacıyla çok kanallı Agilent 34410A Data Acquisition/Switch Unit multimetre kullanılmıştır. MYH reaktörlerinde ölçülen voltaj değerleri, Agilent Benchlink Data Logger 3 V4.3 yazılımı kullanılarak on-line olarak bilgisayara aktarılarak kaydedilmiştir. MYH reaktörlerinde ölçülen voltaj değerleri MYH çalışmalarında en önemli performans verisi olan akım yoğunluğuna dönüştürülerek sunulmuştur. Şekil 3.4'de çalışmada kullanılan Agilent marka multimetre görülmektedir. Bu multimetreye ait bilgisayar programının görüntüsü Şekil 3.5'te görülmektedir.



Şekil 3.4. Çalışmada kullanılan Agilent marka multimetrenin görüntüsü.



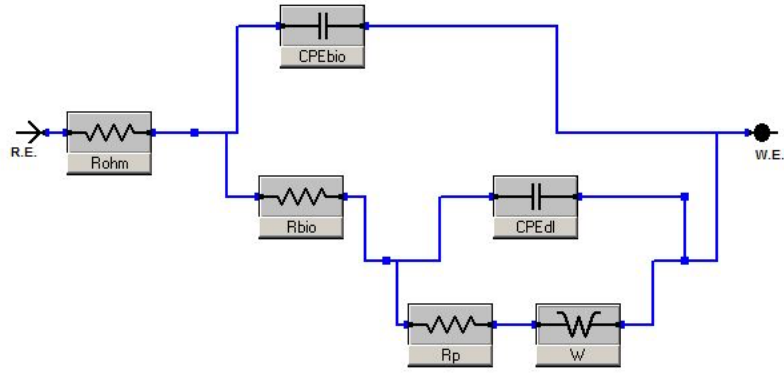
Şekil 3.5. Çalışmada kullanılan multimetreye ait bilgisayar programının bir görüntüsü

3.3.2.Elektrokimyasal Analizler

Proje çalışmasında elektrokimyasal analizler Gamry Interface 1000 potansiyostat kullanılarak gerçekleştirilmiş. Elektrotlar arasındaki ölçümler Gamry Framework Data Acquisition yazılımı kullanılarak yapılmıştır.

3.3.2.1.Elektrokimyasal Empedans Analizi

Elektrokimyasal empedans analizleri, 5 mV genlikli sinyal ile 0,1 Hz ile 100 kHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar kullanılarak MYH reaktörlerinin farklı bileşenlerine ait direnç değerleri Gamry Echem Analyst V6.25 yazılımı ile model oluşturularak belirlenmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Gamry Echem Analyst V6.25 yazılımı ile oluşturulan model (Lu vd., 2017). R_{ohm} : ohmic direnç, R_{bio} : Biofilm direnci, R_p : Polarizasyon direnci, CPE_{bio} : Biofilm tabakası ile ilgili sabit faz elementi W : Warburg sabiti)

3.3.2.2. Linear Sweep Voltametri Analizi

Linear sweep voltametri, 0,25 mV/s tarama hızında Ag/AgCl referans elektrotu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Linear tarama voltametri kullanılarak ölçülen değerler (potansiyele karşı akım değerleri) aşağıdaki denklemler kullanılarak akım yoğunluğu değerlerine karşı güç yoğunluğu birimlerine çevrilmiş ve MYH reaktörlerine ait güç eğrileri oluşturulmuştur. Akım yoğunluğu, birim alandan geçen akım miktarıdır. Güç yoğunluğu, birim alanda üretilen güç miktarıdır. MYH'lerde üretilen voltaj (V) ve güç (P) eşitlik (3.1) ve eşitlik (3.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$V = I \cdot R \quad (3.1)$$

$$P = I \cdot V = I^2 \cdot R \quad (3.2)$$

Burada;

V: Potansiyel, volt

I: Akım, amper

R: Direnç, ohm

P: Güç, watt

ifade etmektedir.

Elektrot yüzey alanına bağlı olarak akım yoğunluğu (A/m^2) ve güç yoğunluğu (mW/m^2) eşitlik (3.3) ve eşitlik (3.4) kullanılarak hesaplanmıştır;

$$Akım\ yoğunluğu = \frac{I.(A)}{elektrot\ yüzey\ alanı\ (m^2)} \quad (3.3)$$

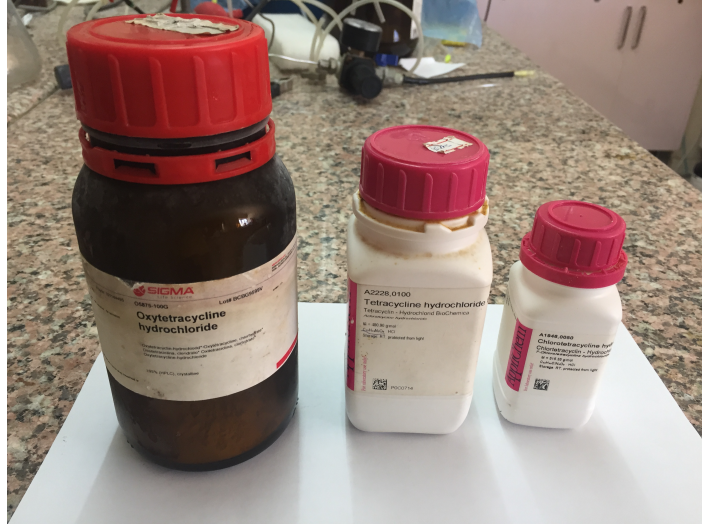
$$Güç\ yoğunluğu = \frac{I.V}{elektrot\ yüzey\ alanı\ (m^2)} \quad (3.4)$$

3.3.3. Membran ve Elektrotların Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi

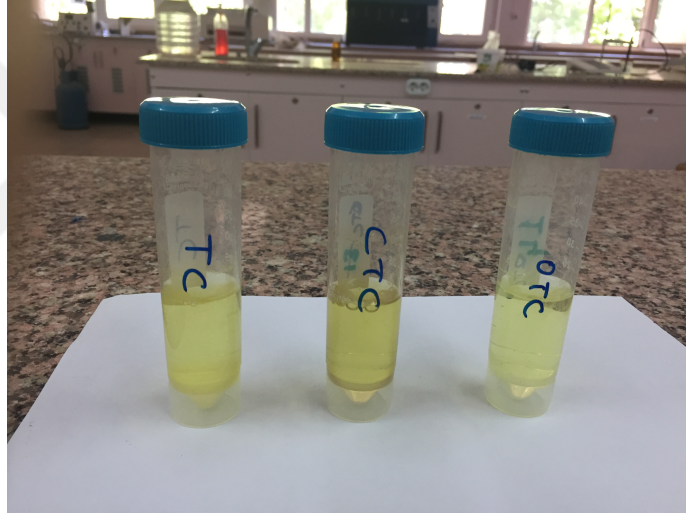
Elektrotlar ve membranlar kullanıldıktan sonra her iki malzemenin yüzeyinde meydana gelen değişimleri gözlemlemek amacıyla kullanılan membran ve elektrot numuneleri % 2,5'lik paraformaldehid çözeltisi içerisinde 3 saat bekletilmiştir. Burada elektrot ve membran yüzeyinde bulunan mikroorganizma ve diğer yapının sabitlenmesi amaçlanmıştır. Daha sonra 0,1 mol/L'lik pH'sı 6,8 ve 4 °C sıcaklığa sahip olan fosfat tamponu çözeltisi ile üç kez yıkanmıştır (Song vd., 2009). Bu işlemden sonra etil alkol konsantrasyonu %50, 70, 80, 90 ve 100 olacak şekilde hazırlanmış ve etil alkol/su karışım çözeltileri ile iki kez yıkanmıştır. Numuneler kurutulduktan sonra yüzeyi vakum altında altın ile kaplanarak ZEISS marka elektron mikroskobu cihazı ile SEM ve EDX analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.4. Antibiyotik Çözeltilerinin Hazırlanması

Antibiyotik çözeltileri sentetik atıksuyundan ayrı olarak günlük hazırlanmış ve besleme suyunu ilave edilerek reaktöre enjekte edilmiştir. Tetrasiklin stok çözeltisi Applichem and Sigma (CAS no. 64-755) firmasından alınan tetrasiklin hidroklorit kimyasalı kullanılarak distile su ile hazırlanmıştır. Klortetrasiklin stok çözeltisi Applichem and Sigma (CAS No. 64-72-2) firmasından alınan klortetrasiklin hidroklorit kimyasalı kullanılarak hazırlanmıştır. Oksitetrasiklin stok çözeltisi ise Applichem and Sigma (CAS No. 2058-46-0) firmasından alınan oksitetrasiklin hidroklorit kimyasalı kullanılarak hazırlanmıştır. Antibiyotik konsantrasyonları 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 20, 30, 40 ve 50 ppm olacak şekilde sisteme enjeksiyon yapılmıştır. Antibiyotik konsantrasyonları Shimadzu marka HPLC cihazı ile kontrol edilmiştir. Şekil 3.7 ve 3.8'de çalışmada kullanılan antibiyotikler görülmektedir.



Şekil 3.7. Çalışmada kullanılan kimyasallara ait görüntü.



Şekil 3.8. Çalışmada kullanılan antibiyotik çözeltilerine ait görüntü.

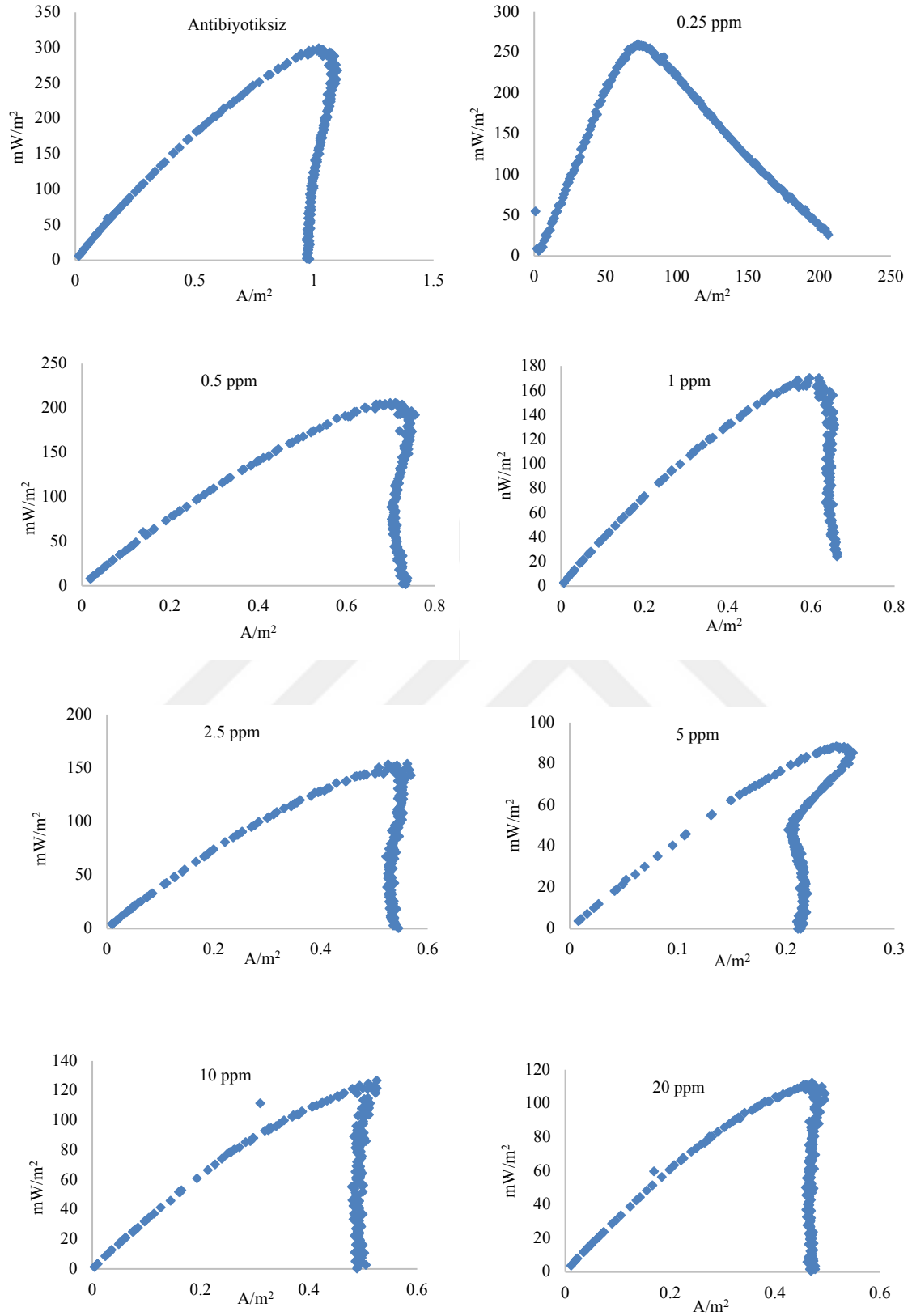
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

MYH reaktörleri işletmeye alındıktan sonra anot elektrotu yüzeyinde biyofilm oluşumu sağlanıp elektrik üretimi stabil hale geldikten sonra enjeksiyon yapılmıştır. Reaktörlere ilk olarak antibiyotik içermeyen besleme sıvısı enjekte edilmiş ve reaktörlerin herhangi bir inhibitör etkisi olmadan üretebileceği güç miktarı tespit edilmiştir. Daha sonra sırası ile 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 20, 30, 40 ve 50 ppm antibiyotik içeren besleme sıvıları hazırlanarak reaktörlere enjekte edilmiş ve her bir enjeksiyon sonunda üretilen maksimum güç miktarları tespit edilmiştir.

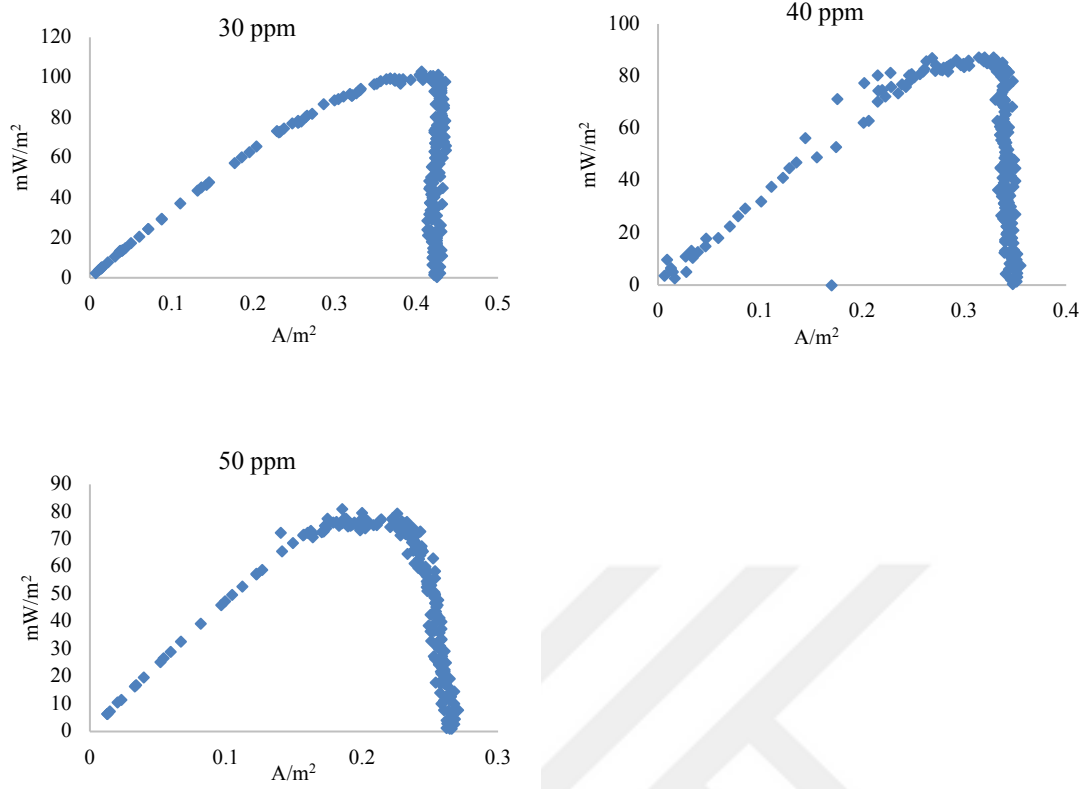
4.1. MYH Reaktörlerinden Elde Edilen Güç Sonuçları

4.1.1. TC Antibiyotiğin Kullanıldığı MYH Reaktörüne Ait Sonuçlar

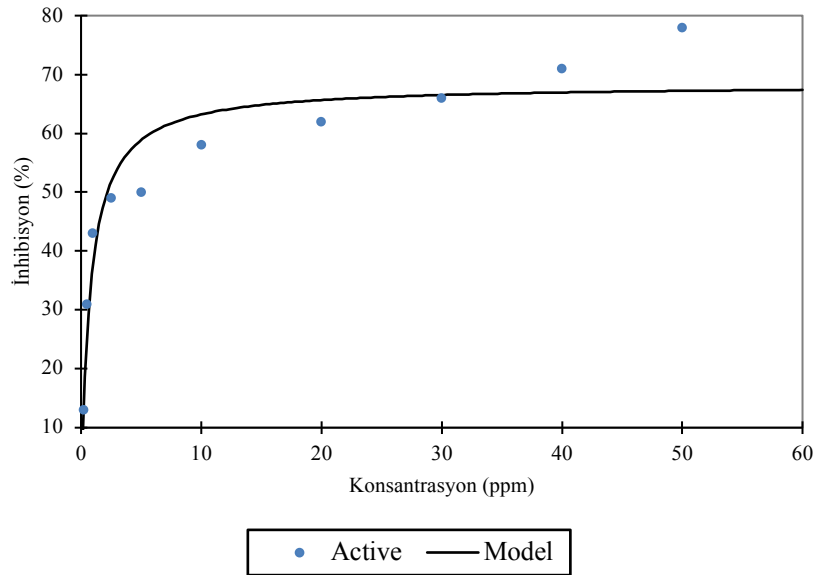
Tetrasiklin (TC) antibiyotiğinin kullanıldığı MYH reaktörüne yapılan enjeksiyonlar sonucunda elde edilen güç eğrileri Şekil 4.1’de verilmiştir. Reaktörün antibiyotik etkisi olmadan ürettiği güç miktarını tespit etmek amacıyla besleme sıvısı enjekte edilmiş ve güç üretimi 299.6 mW/m^2 olarak elde edilmiştir. MYH sistemine yapılan her bir enjeksiyondan sonra reaktör voltajı sabitleninceye kadar beklenmiş ve sabit voltaj elde edildikten sonra diğer enjeksiyon yapılmıştır. Antibiyotik içermeyen besleme sıvısının enjeksiyonundan sonra 0.25 ppm’lik tetrasiklin antibiyotiği içeren besleme sıvısı sisteme enjekte edilmiştir. MYH reaktörünün 0.25 ppm tetrasiklin konsantrasyonu altında üretebildiği maksimum güç miktarı 260.4 mW/m^2 olarak tespit edilmiştir. MYH reaktörüne 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 20, 30, 40 ve 50 ppm’lik TC antibiyotiği içeren besleme sıvıları için reaktörün üretebildiği maksimum güç miktarlarının sırası ile 205.8, 170.1, 153.8, 88.3, 126.8, 112.4, 102.9, 87.2 ve 80.9 mW/m^2 olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar besleme yapılan sıvı içeriğindeki TC konsantrasyonunun artışı ile reaktörün ürettiği güç miktarının azaldığını göstermiştir. Sonuçlar TC antibiyotiğinin anot biyofilmindeki mikroorganizmalar üzerinde toksik etki oluşturduğu ve MYH’nin ürettiği güç miktarını azalttığını göstermektedir.



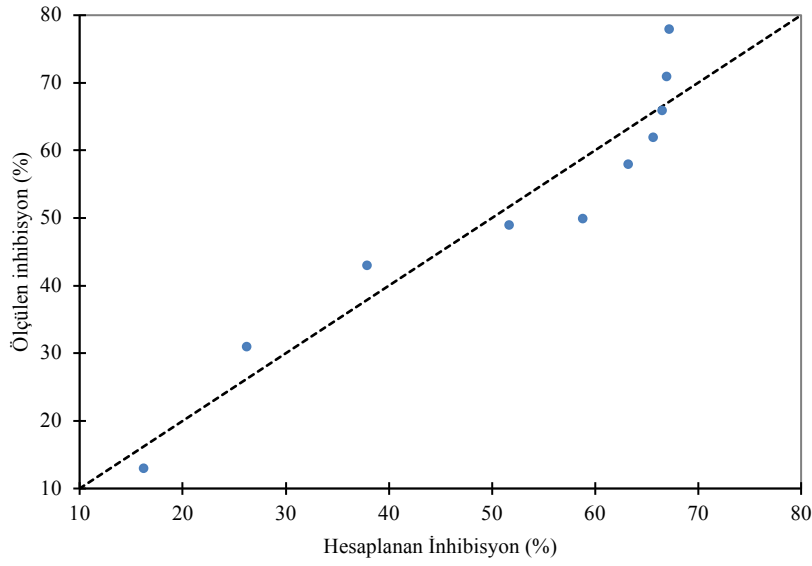
Şekil 4.1. TC antibiyotığı kullanılan MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için elde edilen güç eğrileri.



Şekil 4.1. TC antibiyotiği kullanılan MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için elde edilen güç eğrileri (Devamı).



Şekil 4.2. Farklı antibiyotik konsantrasyonları için MYH’de elde edilen güç miktarının değişimi.



Şekil 4.3. Model denklemi kullanılarak hesaplanan inhibisyon değerlerine karşılık deney sonucu ölçülen inhibisyon değerleri.

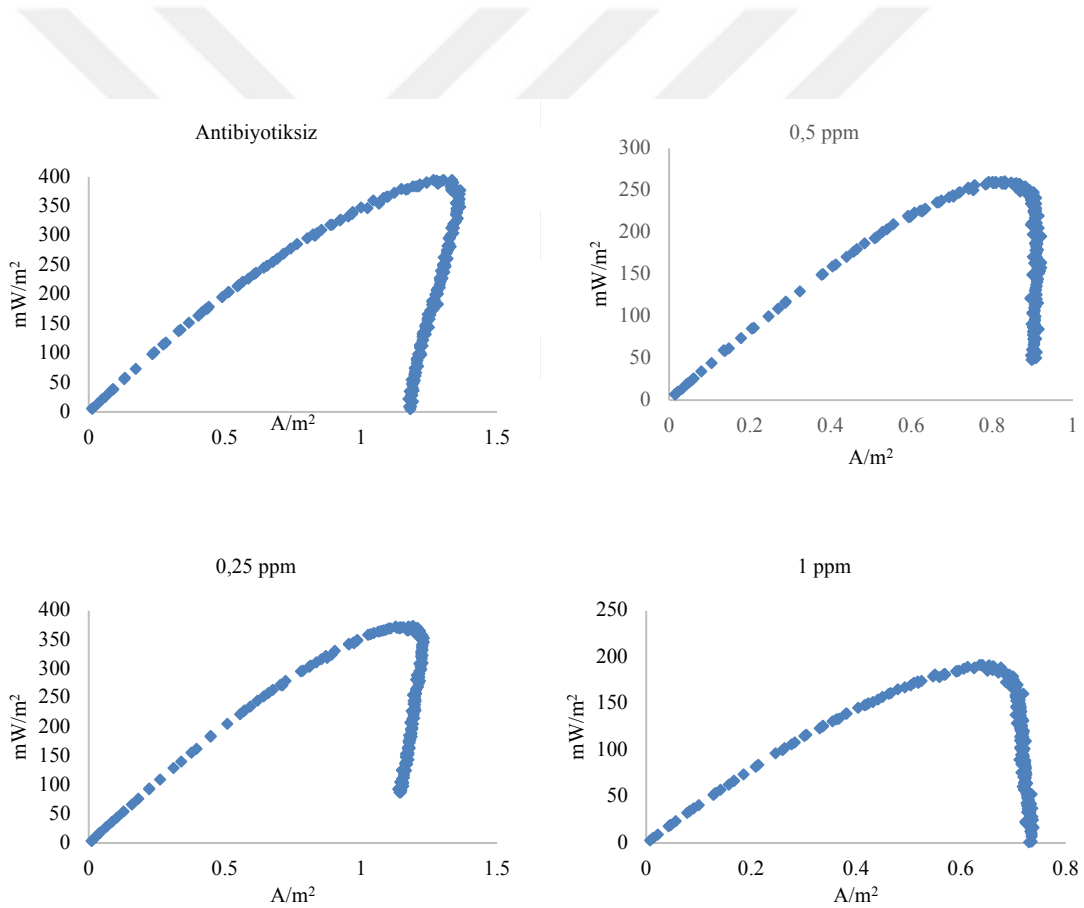
TC antibiyotiğinin MYH reaktörünün güç üretimi üzerinde meydana getirdiği inhibisyon etkisi (2.5) nolu formül kullanılarak hesaplanmış ve hesaplanan değerlere lineer olmayan regresyon modeli uygulanarak Şekil 4.2’de verilmiştir. Model sonucu elde edilen R^2 değeri 0.907 olarak bulunmuş ve regresyon denklemi eşitlik 3.5’te verilmiştir.

$$\text{İnhb} = 68.2891321137288 * \text{Kons} / (0.80246200923532 + \text{Kons}) \quad (3.5)$$

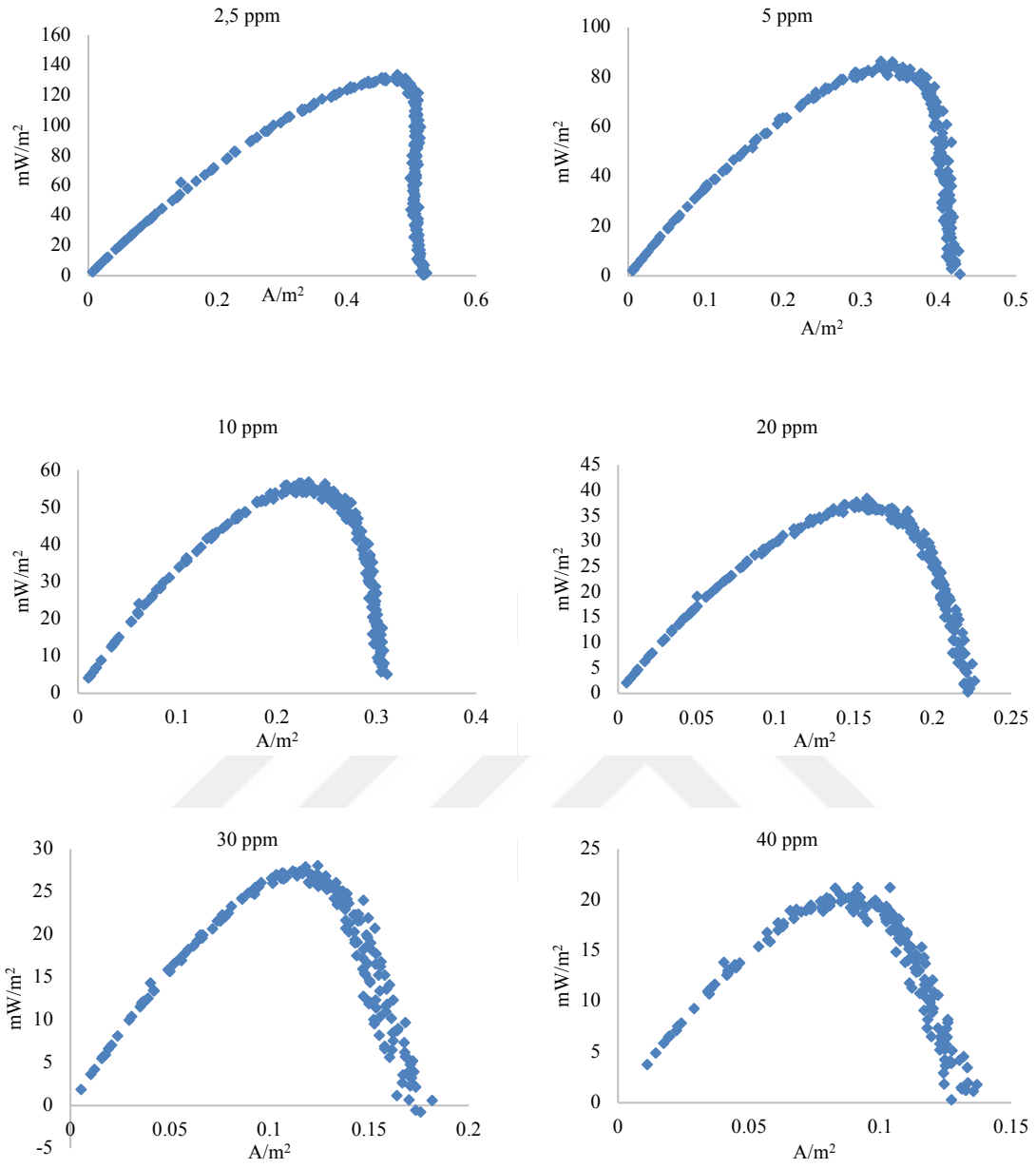
MYH’nin güç üretiminde meydana gelen inhibisyon etkisi 0.25 ppm TC konsantrasyonu için %13 oranında meydana gelirken inhibisyon etkisinin TC konsantrasyonunun artışı ile yükseldiği görülmüştür. MYH sistemine enjeksiyon yapılan 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 20, 30, 40 ve 50 ppm’lik TC konsantrasyonları için meydana gelen inhibisyon miktarı sırası ile 31, 43, 49, 50, 58, 62, 66, 71 ve %78 olduğu belirlenmiştir. Model sonucu elde edilen regresyon denklemi sonucu hesaplanan inhibisyon değerlerine karşılık deney sonucu ölçülen inhibisyon değerleri Şekil 4.3’te verilmiştir. Benzer bir çalışma Wang vd. (2013) tarafından formaldehit kimyasalı kullanılarak tek bölmeli bir MYH ile gerçekleştirilmiştir. Söz konusu çalışmada %0.01-0.1 arasındaki formaldehit konsantrasyonlarda enjeksiyonu yapılmış ve konsantrasyon ile inhibisyon arasında lineer bir korelasyon elde edilmiştir.

4.1.2.CTC Antibiyotiğın Kullanıldığı MYH Reaktörlerine Ait Sonuçlar

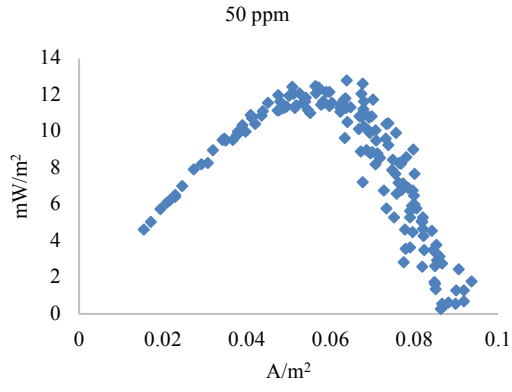
CTC antibiyotiğinin kullanıldığı MYH reaktörüne yapılan enjeksiyonlar sonucunda elde edilen güç eğrileri Şekil 4.4' te verilmiştir. Reaktöre antibiyotik içermeyen besleme sıvısı ile yapılan enjeksiyonda 395 mW/m² güç üretimi elde edilmiştir. Bu işlemten sonra besleme sıvısında CTC konsantrasyonu 0.25, 05, 1, 2.5, 5, 10, 20, 30, 40 ve 50 ppm olacak şekilde hazırlanmış ve besleme yapılmıştır. Her bir antibiyotik konsantrasyonu için MYH reaktöründen elde edilen güç değeri sırası ile 373.6, 260.7, 191.9, 133.6, 86.4, 56.8, 38.4, 28.1, 21.2 ve 13.7 mW/m² olarak elde edilmiştir. Sonuçlar antibiyotik konsantrasyonunun artışı ile güç miktarının azaldığını göstermektedir.



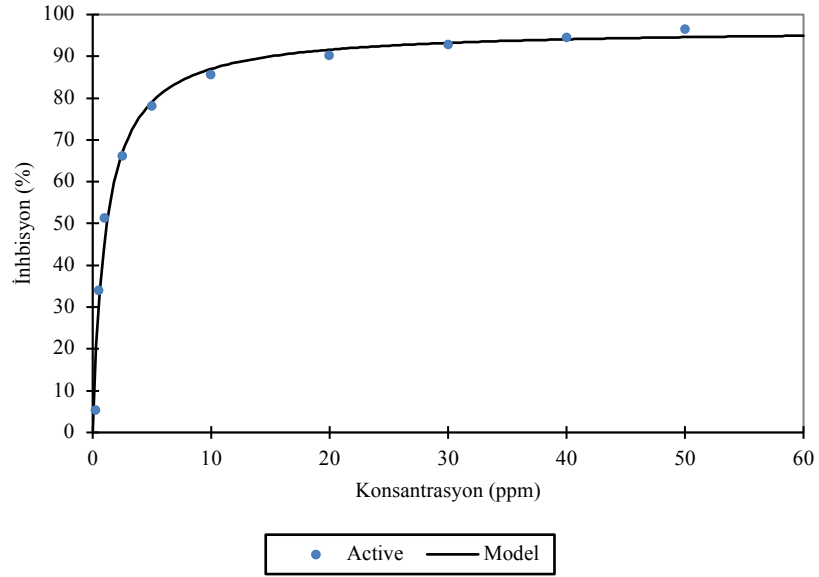
Şekil 4.4. CTC antibiyotiği kullanılan MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için elde edilen güç eğrileri.



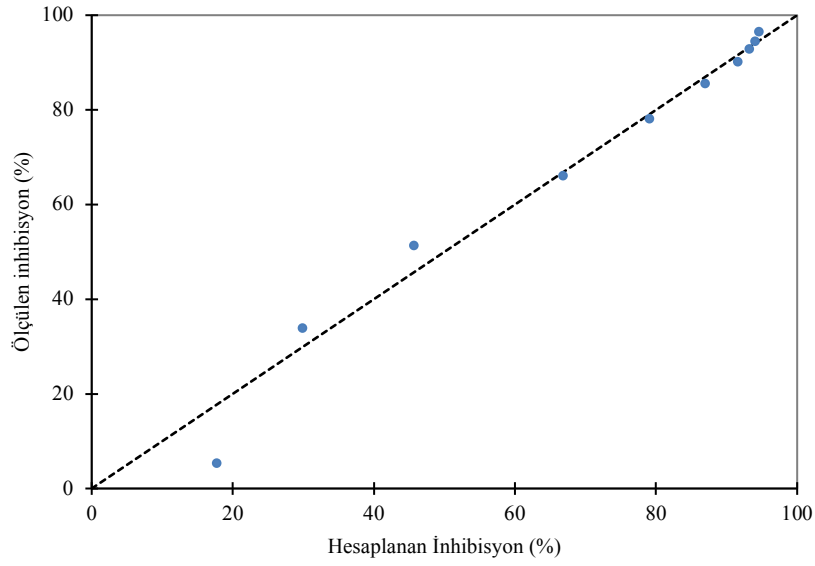
Şekil 4.4. CTC antibiyotiği kullanılan MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için elde edilen güç eğrileri (devamı).



Şekil 4.4. CTC antibiyotiği kullanılan MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için elde edilen güç eğrileri (devamı).



Şekil 4.5. Farklı antibiyotik konsantrasyonları için MYH’de elde edilen güç miktarının değişimi.



Şekil 4.6. Model denklemi kullanılarak hesaplanan inhibisyon değerlerine karşılık deney sonucu ölçülen inhibisyon değerleri.

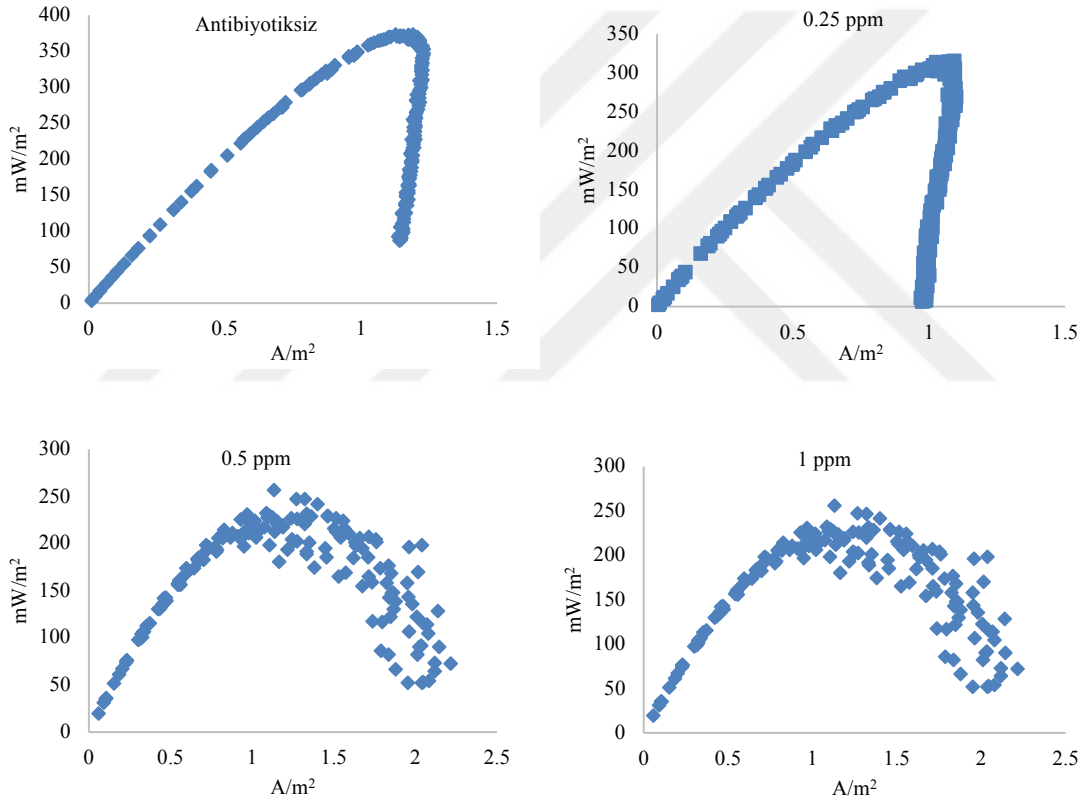
MYH reaktörüne CTC ilave edilmesi ile güç üretimi üzerinde inhibisyon etkisi meydana gelmiştir. Enjeksiyon yapılan CTC antibiyotik konsantrasyonu ile güç üretiminde meydana gelen inhibisyon değerlerine lineer olmayan regresyon modeli uygulanarak Şekil 4.5'te verilmiştir. Model sonucu elde edilen R^2 değeri 0.977 olarak bulunmuş ve regresyon denklemi eşitlik 3.6'da verilmiştir.

$$\text{İnhb} = 96.6932207213456 * \text{Kons} / (1.1145420015465 + \text{Kons}) \quad (\text{eşitlik 3.6})$$

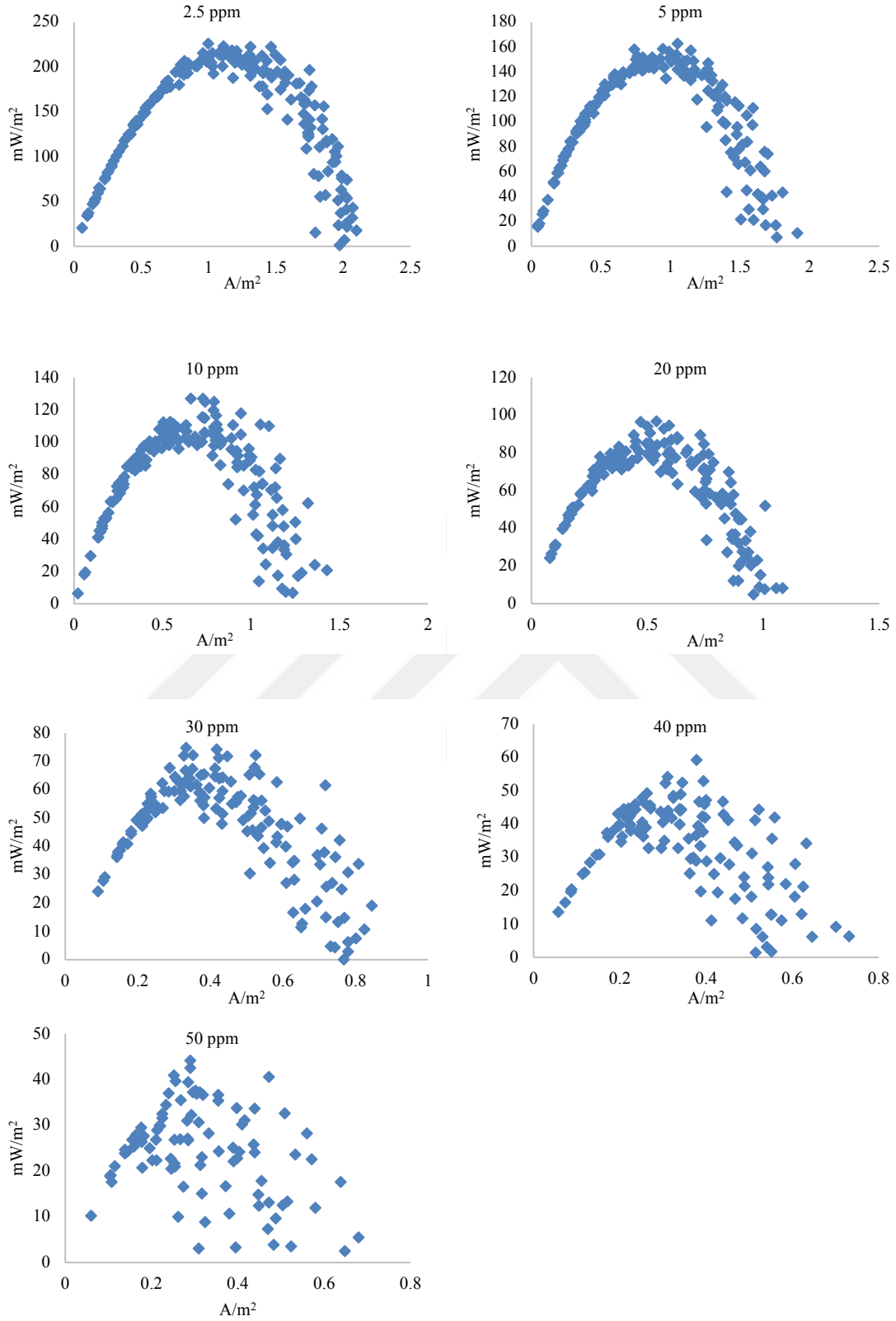
MYH performansı 0.25 ppm CTC konsantrasyonunda %5.4 oranında inhibe olduğu belirlenmiştir. Besleme yapılan CTC konsantrasyonunun artışı ile MYH performansında meydana gelen inhibisyon değeri arasında korelasyon olduğu görülmektedir ($R^2=0.977$). Besleme sıvısındaki 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 20, 30, 40 ve 50 ppm CTC konsantrasyonu için meydana gelen inhibisyon miktarı sırası ile 34, 51.4, 66.1, 78.1, 85.6, 90.2, 92.8, 94.6 ve % 96.5 olduğu belirlenmiştir. Model sonucu elde edilen regresyon denklemi sonucu hesaplanan inhibisyon değerlerine karşılık deney sonucu ölçülen inhibisyon değerleri Şekil 4.6'da verilmiştir.

4.1.3.OTC Antibiyotiğinin Kullanıldığı MYH Reaktörlerine Ait Sonuçlar

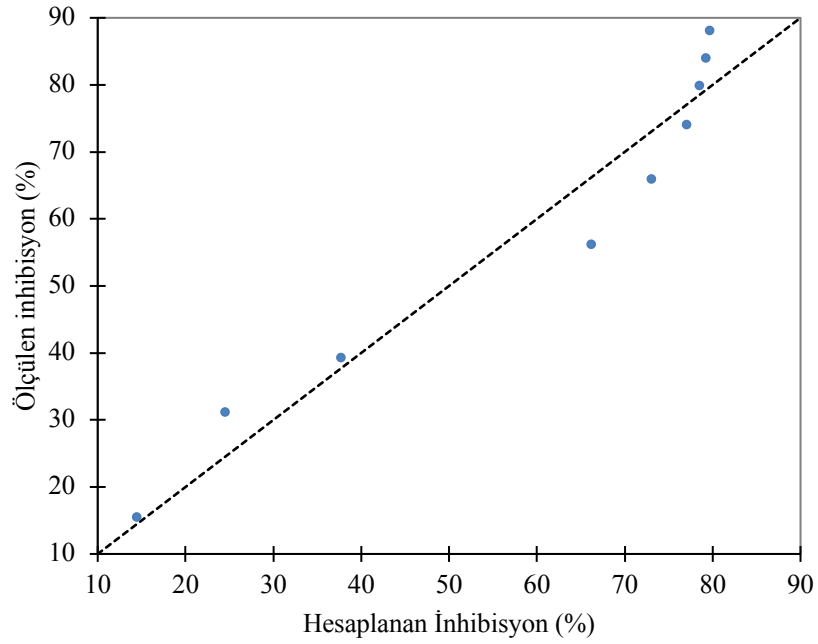
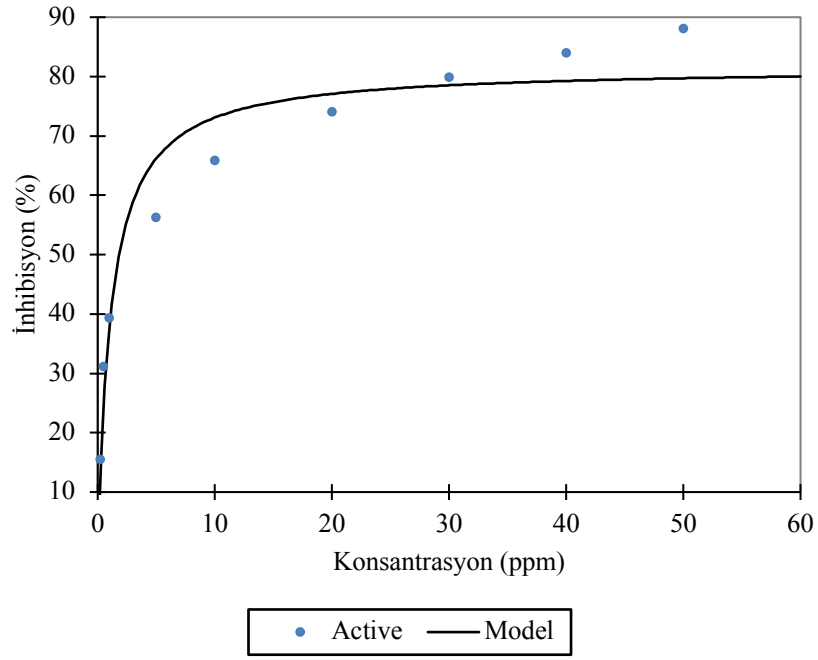
OTC antibiyotiğinin kullanıldığı MYH reaktörüne yapılan enjeksiyonlar sonucu elde edilen güç eğrileri Şekil 4.7’de verilmiştir. MYH sistemine antibiyotik içermeyen besleme sıvısı ile yapılan enjeksiyonda 373 mW/m^2 güç üretimi elde edilmiştir. Bu işlemin ardından reaktöre 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 20, 30, 40 ve 50 ppm’lik antibiyotik içeren besleme sıvısı enjekte edilmiş ve sırası ile 315, 256.5, 226.2, 163.1, 126.9, 96.7, 74.8, 59.3 ve 44.1 mW/m^2 güç yoğunlukları elde edilmiştir.



Şekil 4.7. OTC antibiyotiği kullanılan MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için elde edilen güç eğrileri.



Şekil 4.7. OTC antibiyotiği kullanılan MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için elde edilen güç eğrileri (devamı).



Şekil 4.8. Model denklemi kullanılarak hesaplanan inhibisyon değerlerine karşılık deney sonucu ölçülen inhibisyon değerleri.

OTC antibiyotığının MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için güç üretimi üzerinde meydana gelen inhibisyon değerlerine lineer olmaya regresyon modeli

uygulanarak Şekil 4.8’de verilmiştir. Model sonucu elde edilen R^2 değeri 0.945 olarak bulunmuş ve regresyon denklemi eşitlik 3.7’de verilmiştir.

$$\text{Inh} = 81.5669578875027 * \text{Kons} / (1.16192677483015 + \text{Kons}) \quad (\text{eşitlik 3.7})$$

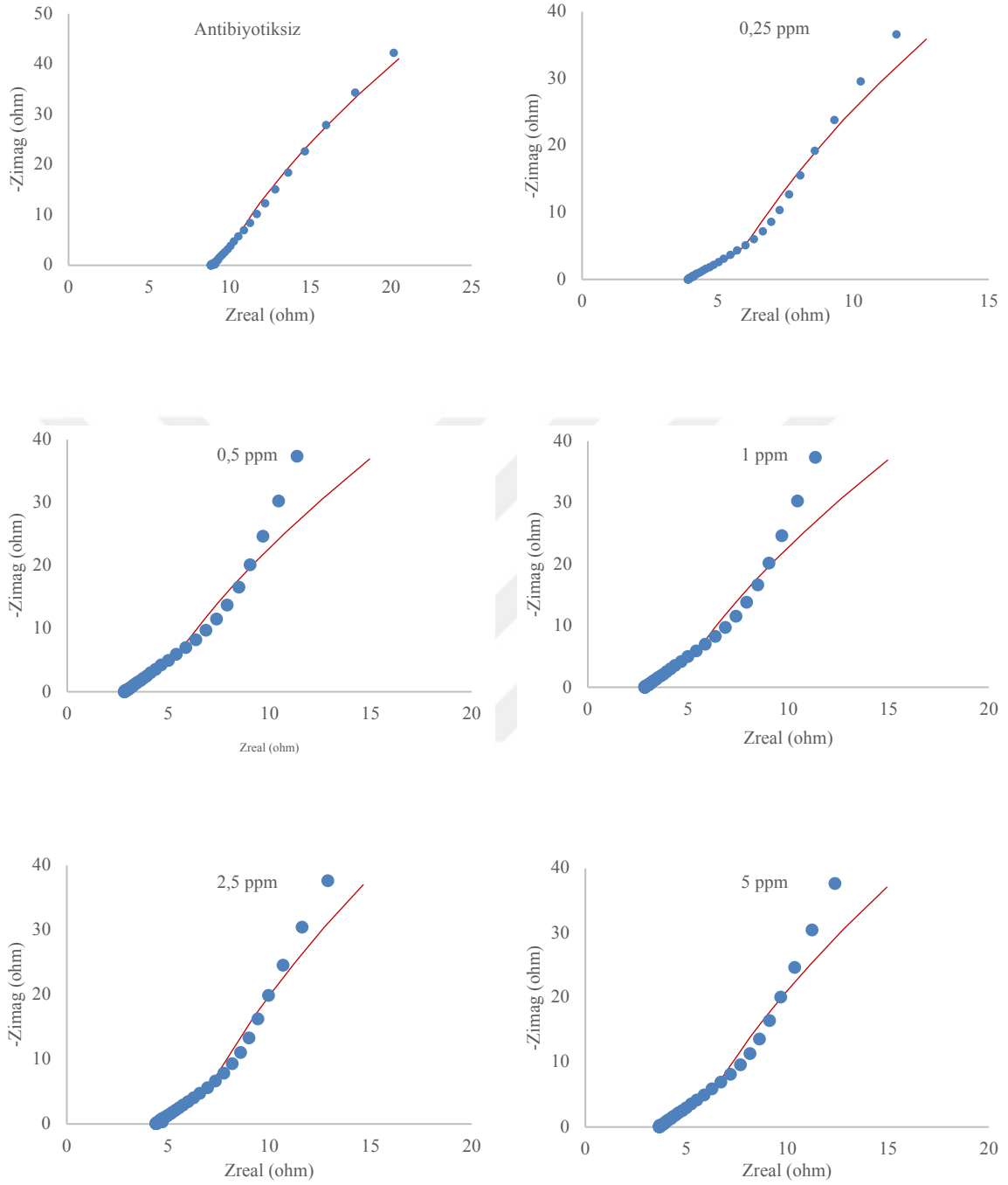
Meydana gelen inhibisyon miktarı 0.25 ppm OTC konsantrasyonu için %15.5 oranında gerçekleşmiştir. Besleme sıvısındaki OTC konsantrasyonunun artışı ile inhibisyon etkisi artmış ve 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 20, 30, 40 ve 50 ppm’lik OTC konsantrasyonu için meydana gelen inhibisyon etkisi sırasıyla 15.5, 31.2, 39.3, 56.2, 65.9, 74, 79.9, 84 ve %88.1 oranında gerçekleşmiştir. Model sonucu elde edilen regresyon denklemi sonucu hesaplanan inhibisyon değerlerine karşılık deney sonucu ölçülen inhibisyon değerleri Şekil 4.8’de verilmiştir.

4.2. Biyofilm Direnç Sonuçları

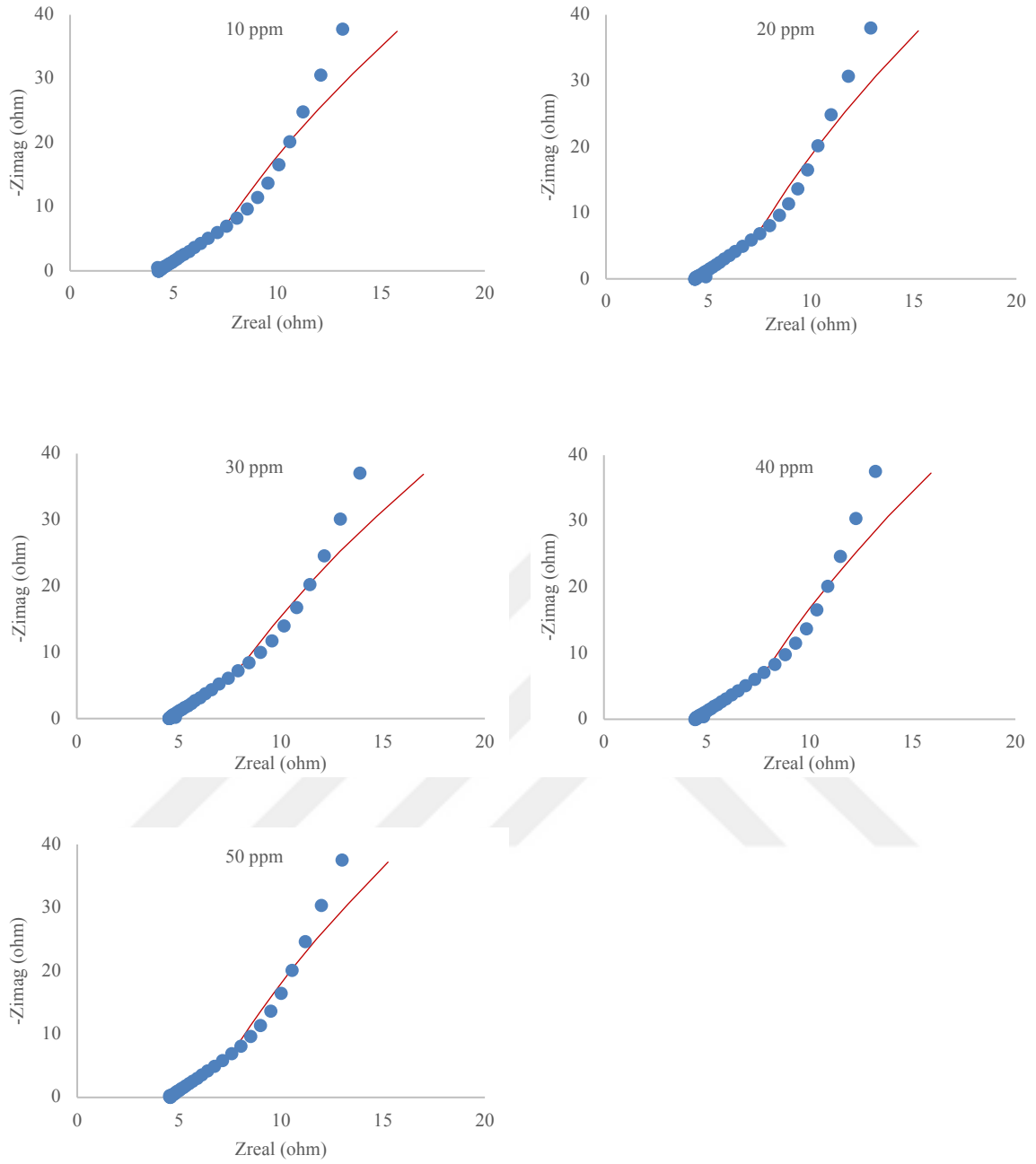
MYH sisteminde anot elektrotu üzerinde bulunan biyofilm yapısında bulunan bakterilerin ürettikleri elektronları anot yüzeyine aktarmaları MYH’nin elektrik üretimi açısından kritik öneme sahiptir (Fan ve Li, 2016). İyi bir elektron transferi aktif bakteriyel topluluk ve iyi bir biyofilm yapısı ile meydana gelmektedir. Antibiyotikler bakteriler üzerinde toksik etkiye sebep olmaları nedeni ile elektrik üretimini yavaşlatmakta ayrıca bakterileri etkileyerek biyofilm yapısını bozarak iç direnci arttırmaktadır. MYH sistemine enjekte edilen antibiyotik miktarının mikroorganizmalar ve biyofilm yapısı üzerindeki olumsuz etkisini tespit etmek amacıyla MYH reaktöründe biyofilm direnci tespit edilmiştir. Biyofilm direnci empedans sonuçlarına Şekil 3.6’ da verilen modelin uygulanması ile hesaplanmıştır.

4.2.1. TC Reaktörüne Ait Sonuçlar

TC ilave edilen reaktörde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.9’da verilmiştir. MYH reaktörüne antibiyotik ilavesi yapılmadan anot biyofilm direncinin 5.42 ohm olduğu belirlenmiştir. MYH reaktörüne enjekte edilen 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 20, 30, 40 ve 50 ppm’lik TC konsantrasyonlarında biyofilm direnci sırası ile 5.60, 5.98, 6.28, 6.29, 6.43, 6.78, 6.78, 6.92, 7.11 ve 7.13 Ω olarak gerçekleşmiştir.

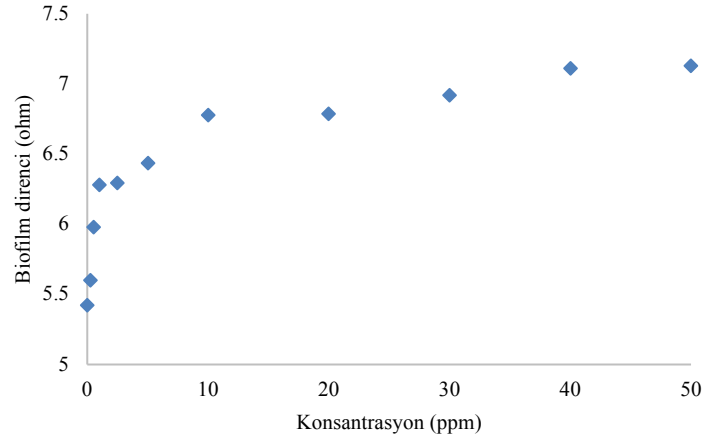


Şekil 4.9. TC antibiyotiği kullanılan MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için elde edilen nyquist grafikleri.



Şekil 4.9. TC antibiyotiği kullanılan MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için elde edilen nyquist grafikleri (devamı).

Elde edilen sonuçlar artan antibiyotik konsantrasyonunun biyofilm içeriğindeki bakteri aktivitesini etkilediği ve buna bağlı olarak anot biyofilminden elektrot yüzeyine elektron transferinin yavaşlayarak biyofilm direncinin arttığını göstermektedir.

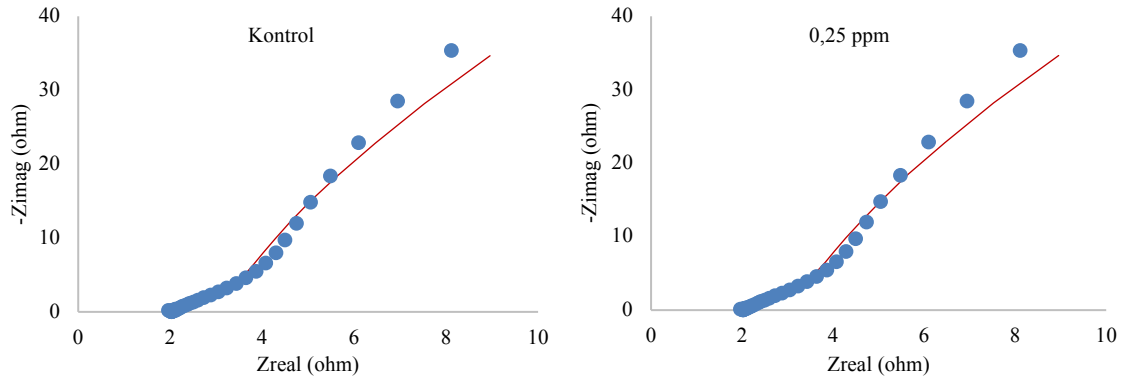


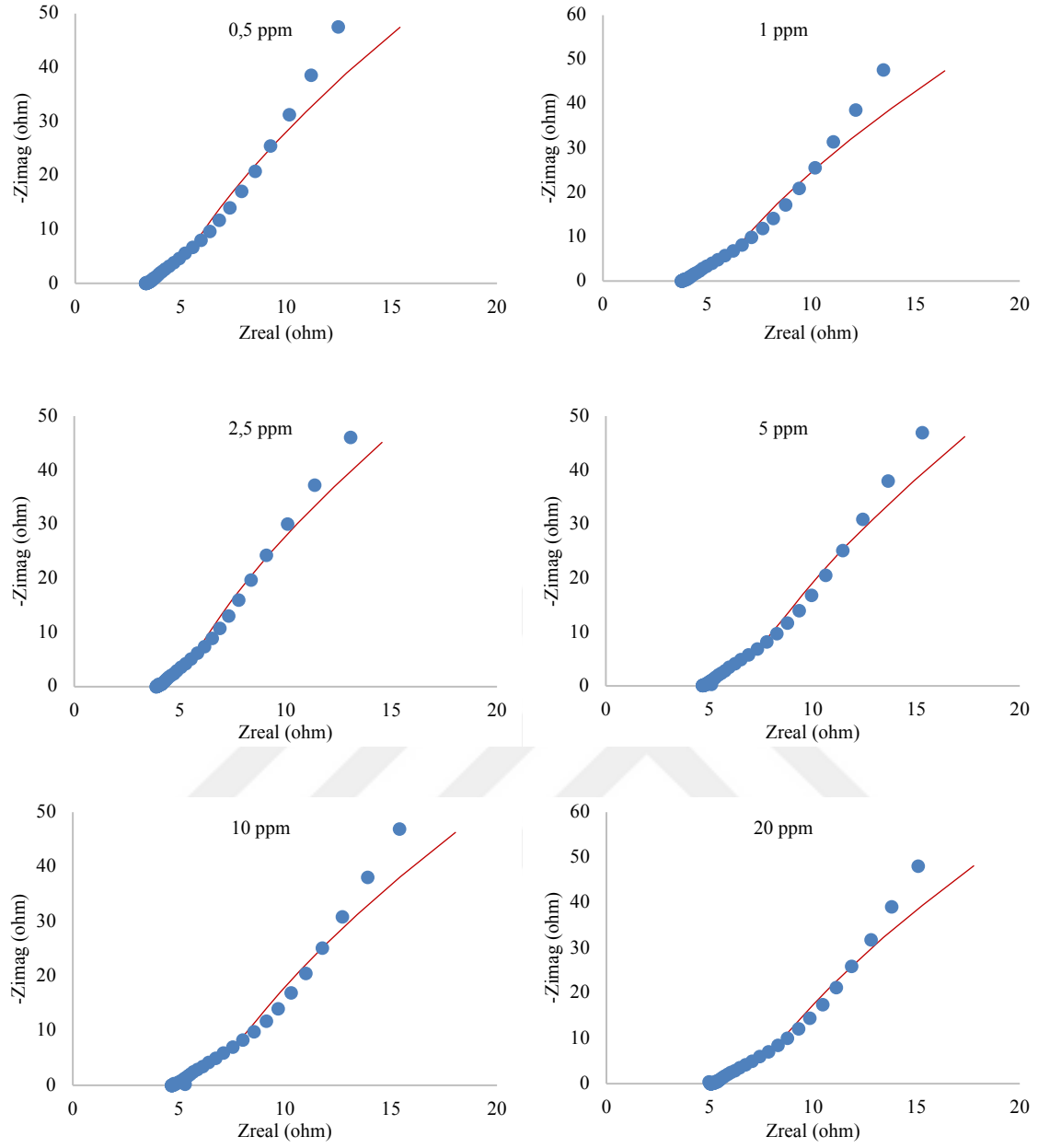
Şekil 4.10. TC antibiyotiği kullanılan MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için meydana gelen biyofilm direnç değerleri

Şekil 4.10'da reaktöre ilave edilen antibiyotik konsantrasyonu ile biyofilm direncinin değişimini göstermektedir. Artan antibiyotik konsantrasyonu ile biyofilm direnci arasında korelasyon olduğu görülmektedir. MYH sistemine 50 ppm TC ilave edilmesi ile biyofilm direncinin 1.3 kat arttığı tespit edilmiştir.

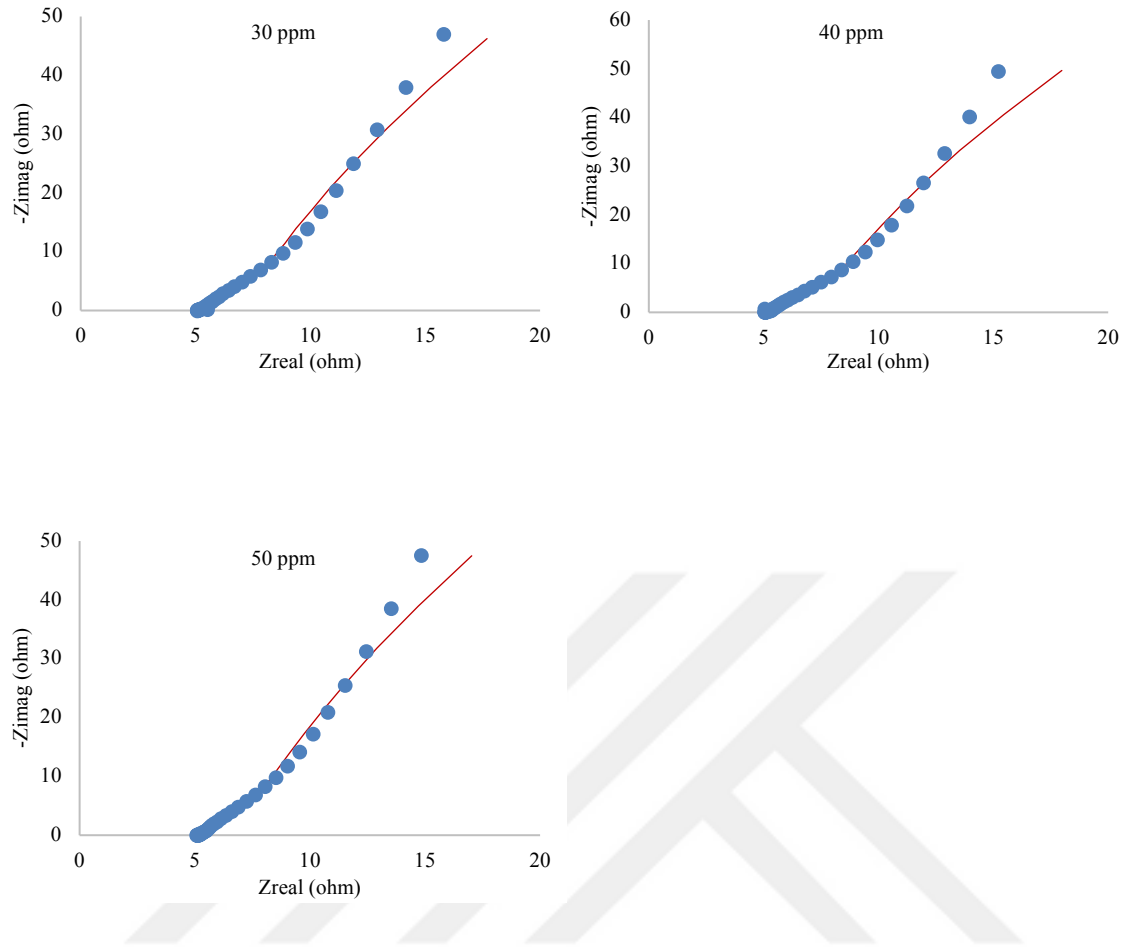
4.2.2.CTC Reaktörüne Ait Sonuçlar

CTC ilave edilen reaktörde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.11'de verilmiştir. MYH reaktörüne antibiyotik ilavesi yapılmadan anot biyofilm direncinin 4.68Ω olduğu belirlenmiştir. MYH reaktörüne 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 20, 30, 40 ve 50 ppm'lik CTC konsantrasyonlarında biyofilm direnci sırası ile 5.58, 7.09, 7.72, 8.46, 8.51, 8.62, 8.74, 8.84, 9.04 ve 9.27Ω değerine ulaşmıştır.

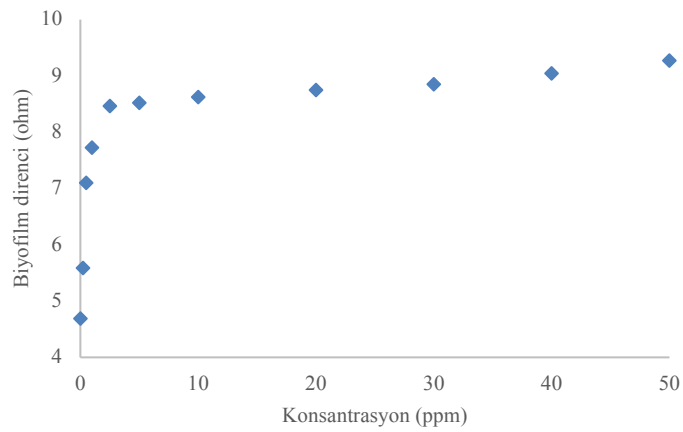




Şekil 4.11. CTC antibiyotiği kullanılan MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için elde edilen nyquist grafikleri.



Şekil 4.11. CTC antibiyotiği kullanılan MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için elde edilen nyquist grafikleri (devamı).

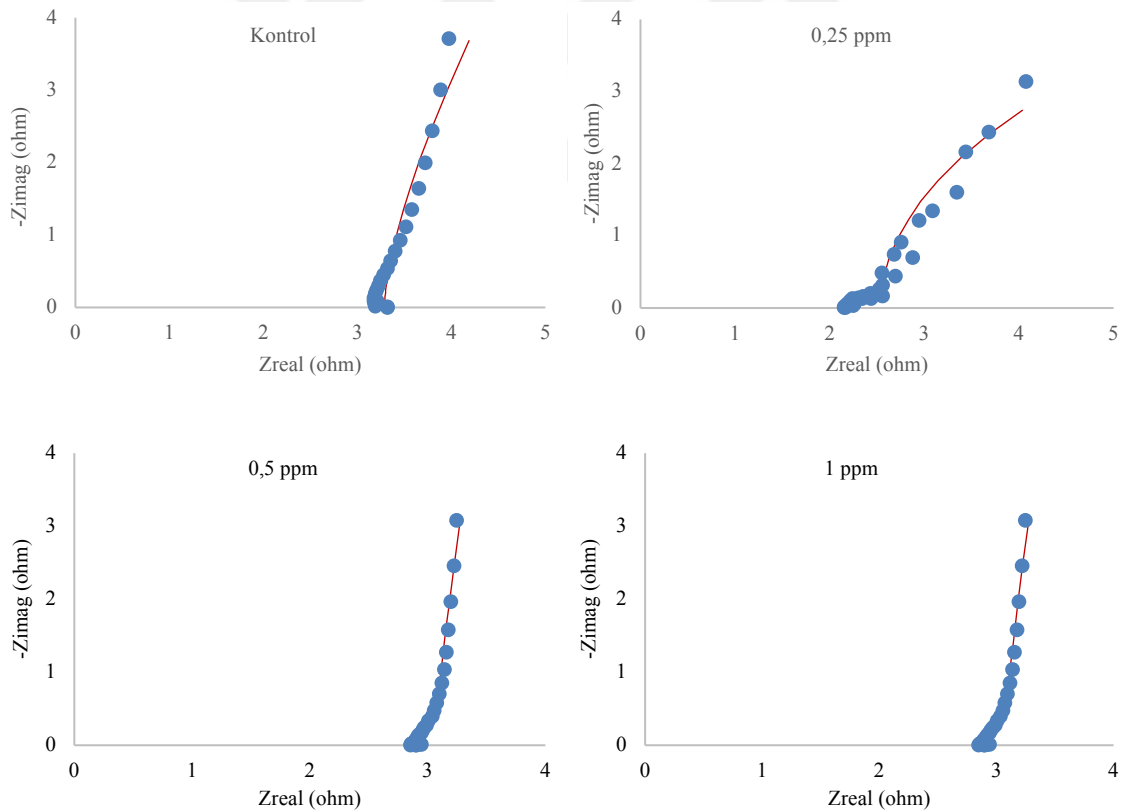


Şekil 4.12. CTC antibiyotiği kullanılan MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için meydana gelen biyofilm direnç değerleri

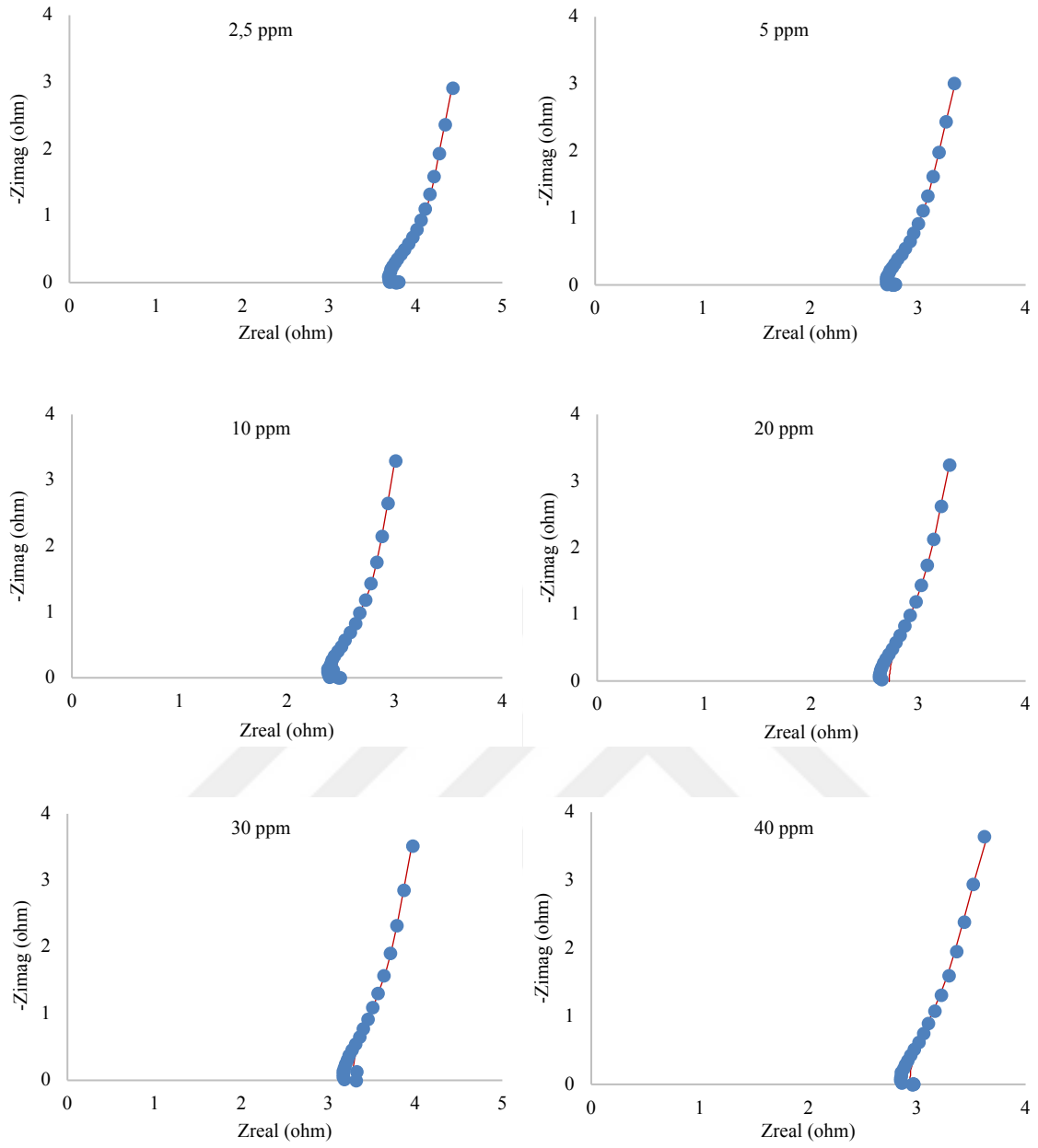
Şekil 4.12’de reaktöre ilave edilen antibiyotik konsantrasyonu ile biyofilm direncinin değişimini göstermektedir. Artan antibiyotik konsantrasyonu ile biyofilm direnci arasında korelasyon olduğu görülmektedir. MYH sistemine 50 ppm CTC ilave edilmesi ile biyofilm direncinin yaklaşık olarak 2 kat arttığı belirlenmiştir.

4.2.3. OTC Reaktörüne Ait Sonuçlar

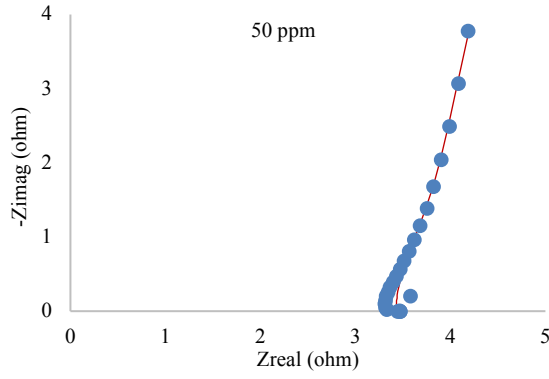
OTC ilave edilen reaktörde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.13’te verilmiştir. MYH reaktörüne antibiyotik ilavesi yapılmadan anot biyofilm direnci 0.18Ω olarak tespit edilmiştir. MYH reaktörüne besleme yapılan OTC konsantrasyonunun 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 20, 30, 40 ve 50 ppm olarak ilave edilmesi ile biyofilm direnci sırası ile 0.44, 0.52, 0.73, 2.03, 2.10, 3.01, 3.35, 4.15, 4.16, ve 4.40 Ω değerine ulaşmıştır.



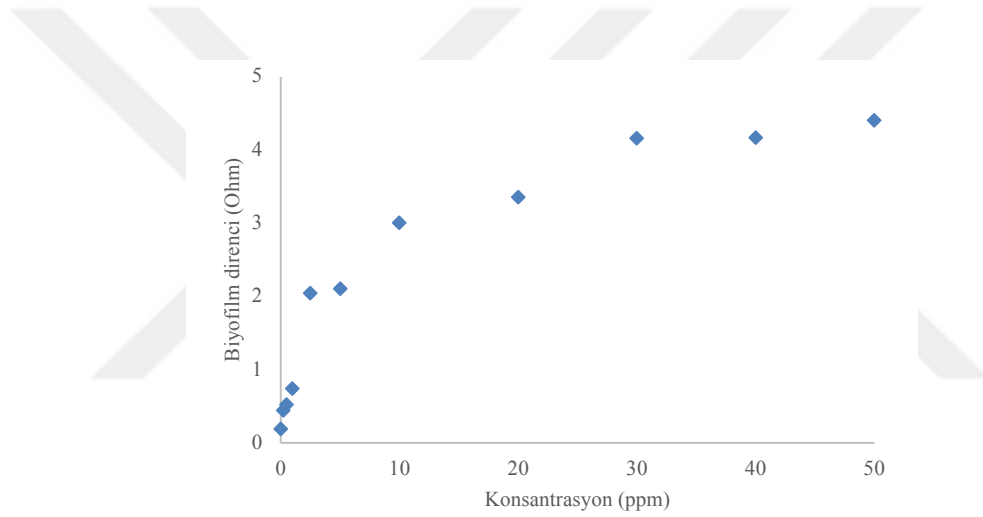
Şekil 4.13. TC antibiyotiği kullanılan MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için elde edilen nyquist grafikleri.



Şekil 4.13. TC antibiyotiği kullanılan MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için elde edilen nyquist grafikleri (devamı).



Şekil 4.13. TC antibiyotiği kullanılan MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için elde edilen nyquist grafikleri (devamı).



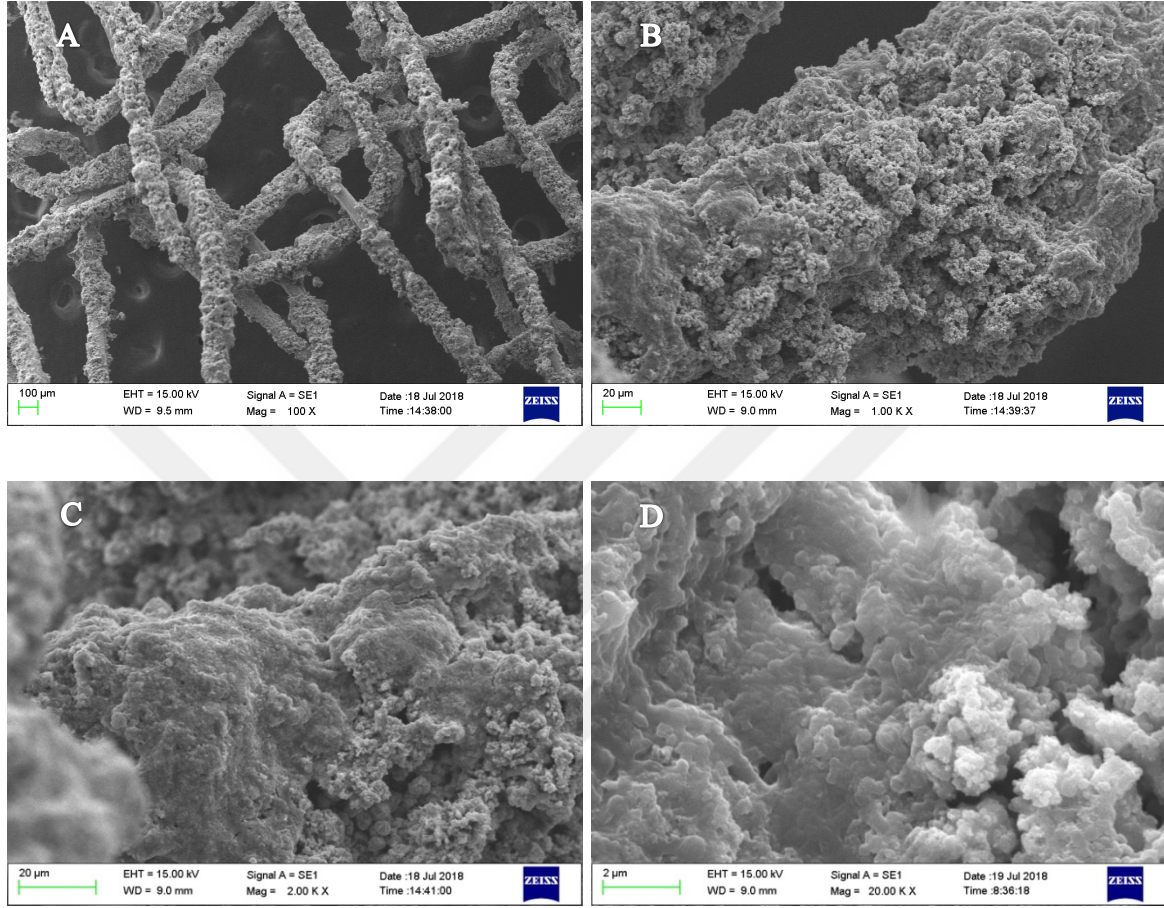
Şekil 4.14. OTC antibiyotiği kullanılan MYH reaktöründe farklı antibiyotik konsantrasyonları için meydana gelen biyofilm direnç değerleri

Şekil 4.14’de reaktöre ilave edilen antibiyotik konsantrasyonu ile biyofilm direncinin değişimini göstermektedir. Artan antibiyotik konsantrasyonu ile biyofilm direnci arasında korelasyon olduğu görülmektedir. MYH sistemine 50 ppm OTC ilave edilmesi ile biyofilm direncinin yaklaşık olarak 24 kat arttığı belirlenmiştir.

4.3.SEM

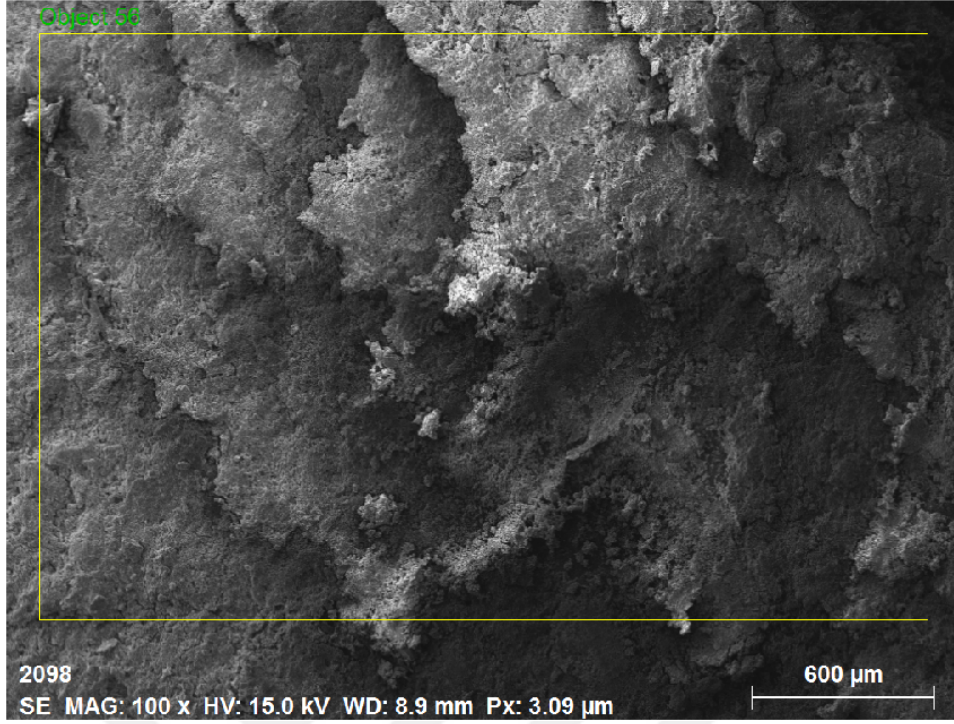
MYH reaktörlerinde anot elektrotu yüzeyindeki biyofilm yapısı reaktör performansını önemli derecede etkileyen bir faktördür. Yapılan çalışmada MYH reaktörlerine besleme yapılan antibiyotiklerin biyofilm yapısına etkisini araştırmak

amacıyla işletme süresi sonunda SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. TC antibiyotiğinin kullanıldığı MYH reaktöründe işletme süresi sonunda anot elektrotu yüzeyinden alınan SEM görüntüleri Şekil 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.15. TC antibiyotiğinin kullanıldığı MYH reaktöründe işletme süresi sonunda anot elektrotu yüzeyinden alınan SEM görüntüleri

Anot elektrotu yüzeyinde farklı noktalardan alınan SEM görüntülerinde elektrot yüzeyinde kalın bir biyofilm tabakasının mevcut olduğu görülmektedir (Şekil 4.15A). Daha yüksek büyütmelemlerde alınan görüntülerde biyofilm yapısının içeriğinde nadir bir şekilde mikroorganizmaya rastlanmıştır (Şekil 4.15D). Ayrıca elektrot malzemesi yüzeyinde yüksek miktarda organik çökeltilerin olduğu görülmektedir.



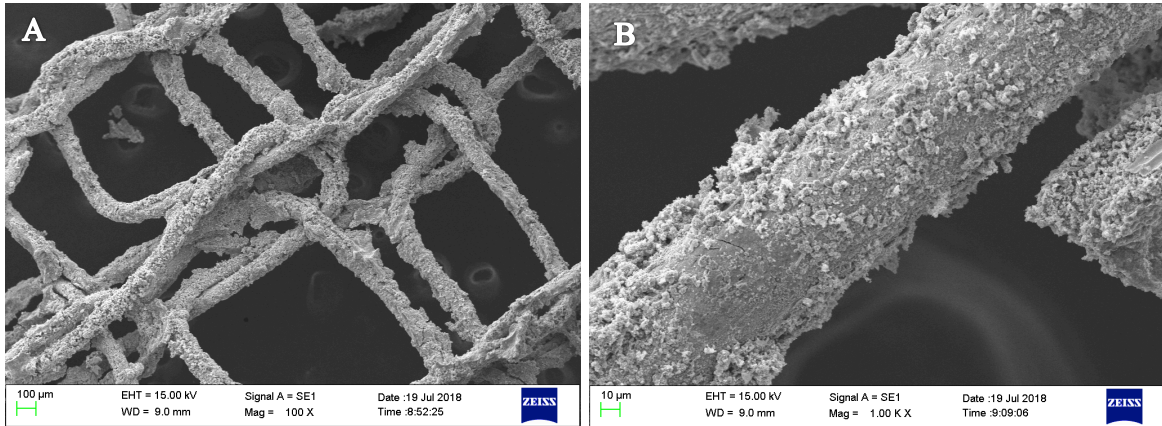
Şekil 4.16.TC antibiyotiğinin besleme yapıldığı MYH reaktöründe membran yüzeyinden alınan SEM görüntüsü

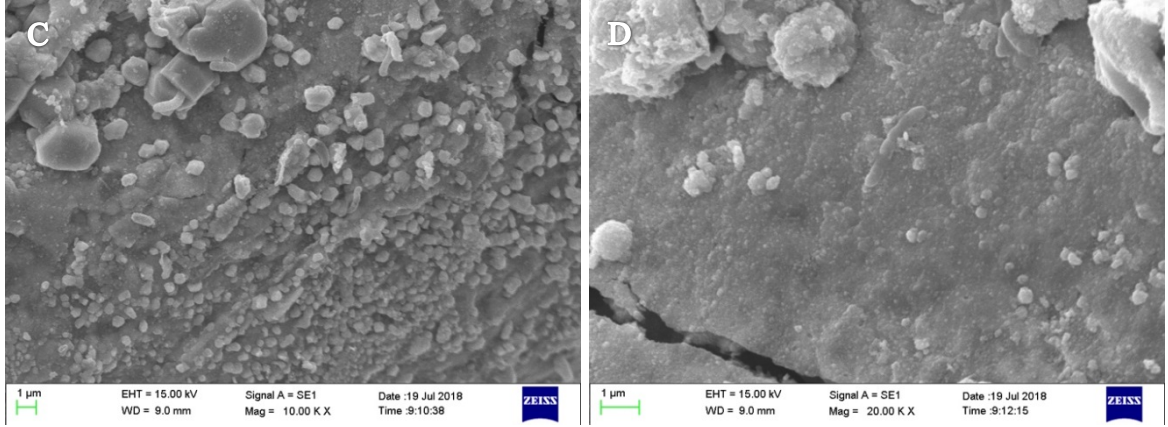
TC antibiyotiğinin besleme yapıldığı MYH reaktöründe proton değişim membranı yüzeyinden alınan SEM görüntüsü Şekil 4.16'da görülmektedir. Alınan görüntüde membran yüzeyinde yoğun bir şekilde çökelti olduğu görülmektedir. Meydana gelen bu yapının bileşimini analiz etmek için EDX analizi gerçekleştirilmiş ve analiz sonucu Tablo 4.1'de sunulmuştur.

Tablo 4.1. İşaretlenen alandan alınan EDX analizi sonucu

El	AN	Series	Net un.	un. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
				[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
O	8	K-series	174	13.71	31.48	45.49	5.55
Ca	20	K-series	549	11.70	26.88	15.51	0.69
Cu	29	K-series	41	5.92	13.61	4.95	1.03
C	6	K-series	43	4.78	10.99	21.15	3.42
P	15	K-series	302	3.73	8.57	6.39	0.32
S	16	K-series	165	2.13	4.88	3.52	0.23
Si	14	K-series	98	1.18	2.71	2.23	0.17
Al	13	K-series	29	0.38	0.88	0.75	0.11
Total:				43.55	100.00	100.00	

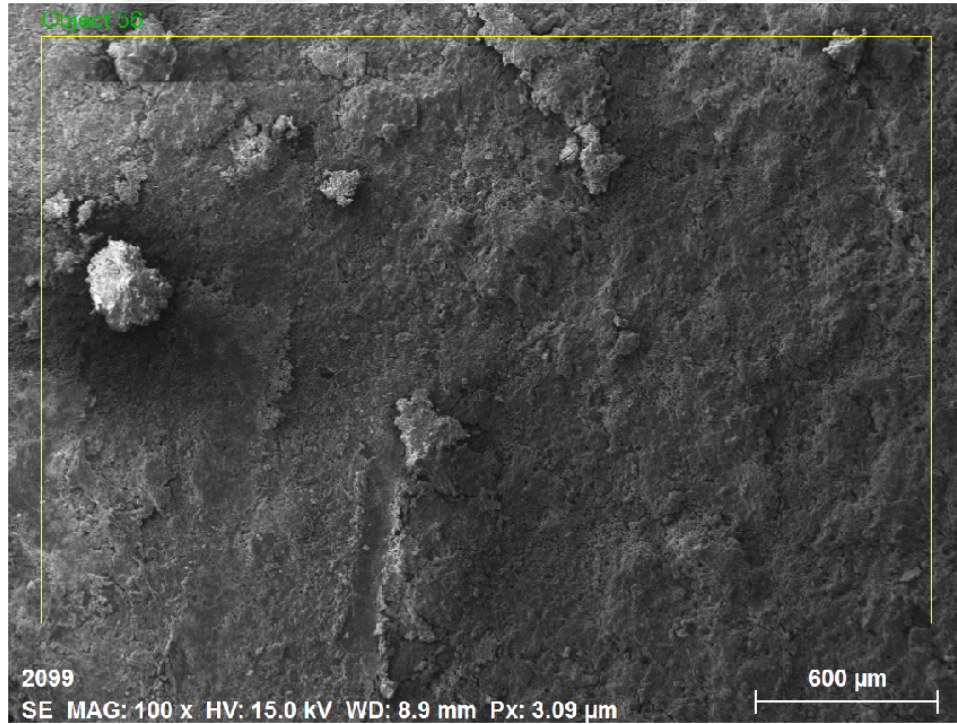
Elde edilen EDX sonuçlarına göre membran yüzeyinde C, Ca, P, S, Si ve Al içeriğine sahip maddelerin olduğu belirlenmiştir. Tespit edilen malzemelerin hazırlanan sentetik atıksu içeriği ve sistemdeki mikroorganizmalara ait hücre dışı polimerik maddelerden kaynaklandığı düşünülmektedir.





Şekil 4.17. CTC beslemesinin yapıldığı reaktörde anot elektrotu yüzeyinde biyofilm tabakasının görüntüsü

CTC beslemesinin yapıldığı reaktörde anot elektrotu yüzeyinde biyofilm tabakası net bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.17A). Anot elektrotunun mesh yapısı biyofilm tutunmasını arttırmıştır. Daha yüksek büyütmelerde alınan görüntülerde biyofilm yapısının içeriğinde nadir bir şekilde mikroorganizmaya rastlanmıştır (Şekil 4.17D). Ayrıca elektrot malzemesi yüzeyinde yüksek miktarda çökeltilerin olduğu görülmektedir (Şekil 4.17C).



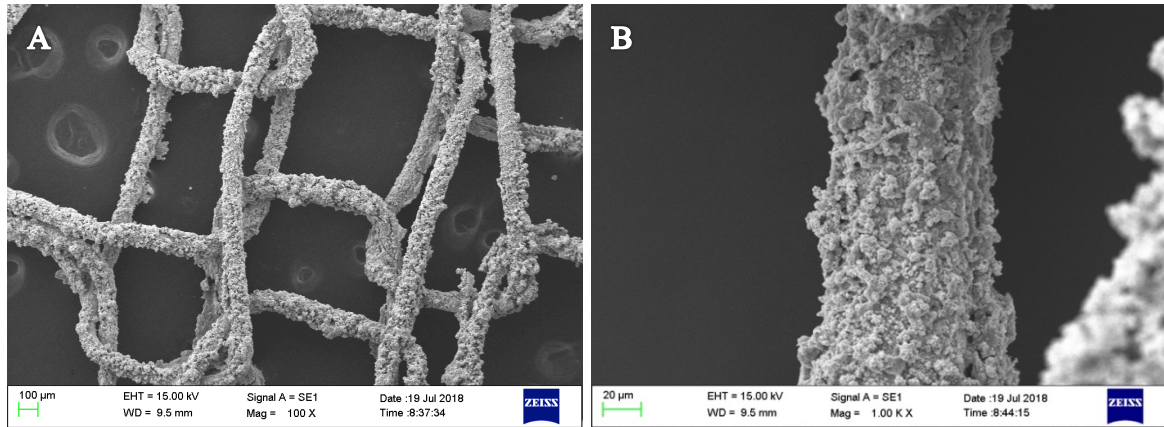
Şekil 4.18. CTC antibiyotığının besleme yapıldığı MYH reaktöründe membran yüzeyinden alınan SEM görüntüsü

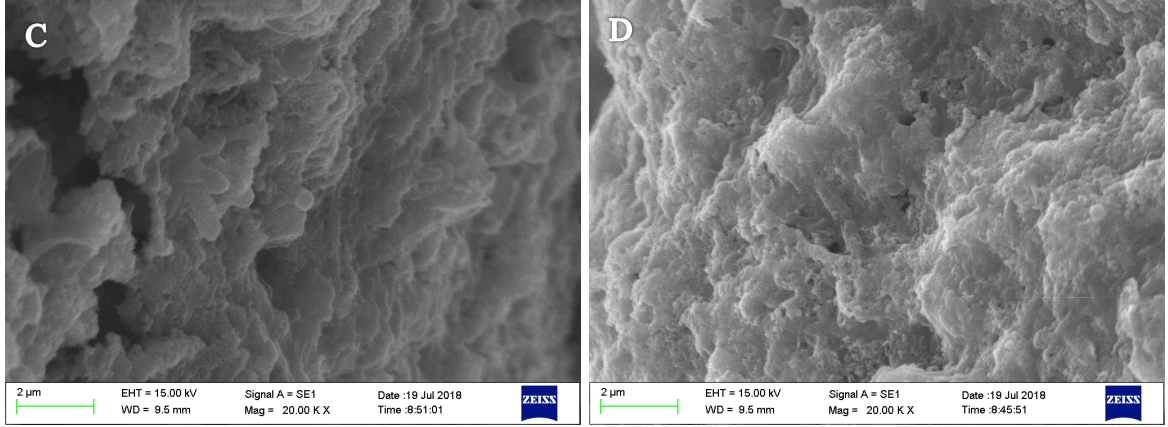
CTC antibiyotiğinin besleme yapıldığı MYH reaktöründe proton değişim membranı yüzeyinden alınan SEM görüntüsü Şekil 4.18’de görülmektedir. Alınan görüntüde membran yüzeyinde bir çökelti tabakasının olduğu görülmektedir. Bu yapının bileşimini analiz etmek için EDX analizi gerçekleştirilmiş ve analiz sonucu Tablo 4.2’de sunulmuştur.

Tablo 4.2. İşaretlenen alandan alınan EDX analizi sonucu

Spectrum: Object 56

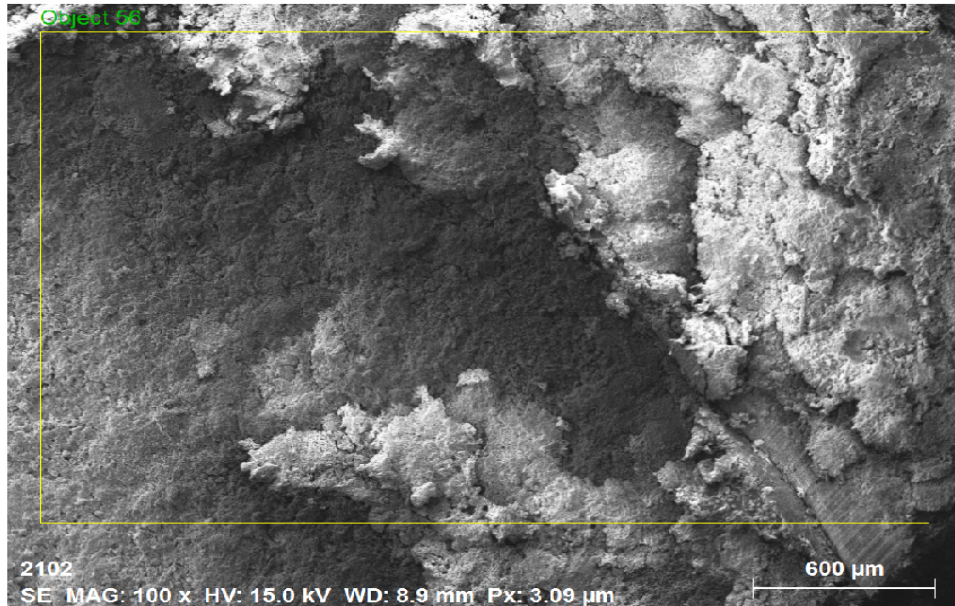
El	AN	Series	Net un.	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
				[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
O	8	K-series	137	9.84	26.45	38.92	4.37
Cu	29	K-series	55	7.76	20.86	7.73	1.17
Ca	20	K-series	368	7.60	20.42	12.00	0.52
C	6	K-series	44	5.14	13.82	27.08	3.65
S	16	K-series	209	2.63	7.07	5.19	0.25
P	15	K-series	200	2.46	6.60	5.02	0.25
Si	14	K-series	99	1.19	3.21	2.69	0.17
Al	13	K-series	44	0.59	1.57	1.37	0.13
Total:				37.21	100.00	100.00	





Şekil 4.19. OTC antibiyotığının besleme yapıldığı MYH reaktöründe membran yüzeyinden alınan SEM görüntüsü

Diğer reaktörlerdeki anot elektrotların yüzeyine benzer olarak OTC beslemesinin yapıldığı reaktörde de anot elektrotu yüzeyinde sıkı bir biyofilm tabakasının mevcut olduğu görülmektedir (Şekil 4.19A). Daha yüksek büyütmelerde alınan görüntülerde biyofilm yapısının içeriğinde az sayıda mikroorganizmaya rastlanmıştır (Şekil 4.19C). Ayrıca elektrot malzemesi yüzeyinde yüksek miktarda çökeltilerin olduğu görülmektedir (Şekil 4.19D).



Şekil 4.20. OTC antibiyotığının besleme yapıldığı MYH reaktöründe membran yüzeyinden alınan SEM görüntüsü

OTC antibiyotiğinin kullanıldığı MYH reaktöründe proton değişim membranı yüzeyinden alınan SEM görüntüsü Şekil 4.20’de görülmektedir. Alınan görüntüde membran yüzeyinde önemli miktarda çökelti olduğu görülmektedir. Meydana gelen bu yapının bileşimini analiz etmek için EDX analizi gerçekleştirilmiş ve analiz sonucu Tablo 4.3’te sunulmuştur.

Tablo 4.3. Belirtilen alandan alınan EDX sonucu

El	AN	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
				[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
Ca	20	K-series	734	10.73	28.44	16.07	0.58
O	8	K-series	185	10.65	28.24	39.96	4.22
C	6	K-series	70	5.31	14.08	26.55	3.10
Cu	29	K-series	42	4.17	11.05	3.94	0.72
P	15	K-series	425	3.54	9.37	6.85	0.27
S	16	K-series	215	1.88	4.99	3.52	0.19
Si	14	K-series	128	1.04	2.75	2.22	0.14
Al	13	K-series	45	0.40	1.07	0.90	0.10
Total:				37.72	100.00	100.00	

Elde edilen EDX sonuçlarına göre membran yüzeyindeki birikintinin C, Ca, P, S, Si ve Al içerikli olduğu belirlenmiştir. Tespit edilen malzemelerin hazırlanan sentetik atıksu içeriği ve hücre dışı polimerik maddelerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

“Antibiyotik Toksisitesinin Mikrobiyal Yakıt Hücresi (MYH) Tabanlı Biyosensör Kullanarak Tespiti” başlıklı bu çalışmada antibiyotiklerin mikroorganizmalar üzerindeki toksik etkisinin MYH tabanlı biyosensör yanıtına etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla pratikte en çok kullanıma sahip olan üç farklı TC antibiyotiği (TC, CTC ve OTC) seçilmiştir. Çalışmada çift bölmeli bir MYH reaktörü kullanılmıştır. Sisteme verilen antibiyotik konsantrasyonu 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 20, 30, 40 ve 50 ppm olacak şekilde seçilmiştir. Söz konusu antibiyotik konsantrasyonları altında MYH reaktörünün performansı detaylı bir şekilde araştırılarak çalışma tamamlanmıştır. Deney süreçlerinde elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- MYH reaktörlerine besleme yapılan antibiyotik konsantrasyonun artışı ile güç üretimi azalmıştır. Her üç reaktör için elde edilen inhibisyon değerleri ile antibiyotik konsantrasyonu arasında korelasyonun ($R^2 > 0.90$) mevcut olduğu tespit edilmiştir. TC, CTC ve OTC reaktörlerinde 50 ppm antibiyotik konsantrasyonunda meydana gelen inhibisyon oranları sırasıyla 78, 96.5 ve %88.1 olarak gerçekleşmiştir. Bu durumda CTC antibiyotiğinin toksik etkisinin TC ve OTC antibiyotiklerine kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir.
- MYH reaktörleri için diğer bir önemli parametre iç direnç değeridir. MYH sistemine besleme yapılan antibiyotik konsantrasyonun artışı ile biyofilm direnci değerinde artış meydana gelmiştir. 50 ppm antibiyotik konsantrasyonunda biofilm direnci kontrol reaktörlerine kıyasla TC, CTC ve OTC reaktörleri için sırasıyla 1.3, 2 ve 24 kat artmıştır. En yüksek artış OTC antibiyotiğinin kullanıldığı MYH reaktöründe gerçekleşmiştir. Bu durum OTC antibiyotiğinin MYH’de biyofilm yapısı üzerindeki etkisinin TC ve CTC antibiyotiğine kıyasla yüksek olduğunu göstermiştir.
- Her üç antibiyotiğin kullanıldığı MYH reaktörlerinin anot elektrotu yüzeyinden alınan SEM görüntülerinde iyi bir biyofilm tabakasının mevcut olduğu görülmüştür. Ancak yüksek büyütme oranlarında alınan görüntülerde az miktarda bakteri

varlığına rastlanmıştır. Bu durum biyofilm yapısındaki bakterilerin artan antibiyotik konsantrasyonundan etkilendiğini göstermektedir. Ayrıca MYH reaktörlerinde kullanılan proton değişim membranlarının yüzeyinden alınan SEM görüntülerinde membran yüzeyinde önemli miktarda çökelti olduğu görülmüştür.

- Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde MYH reaktörüne farklı konsantrasyonlarda antibiyotik enjeksiyonu ile sistemin ürettiği güç miktarında azalıma meydana geldiği belirlenmiştir. Farklı antibiyotik konsantrasyonları için MYH reaktörünün güç üretiminde meydana gelen inhibisyon oranı bu sistemin antibiyotik toksisitesini tespit etmek amacıyla bir biyosensör olarak kullanılabilirliğini göstermektedir.
- Elde edilen sonuçlar besleme sıvısı içerisinde bulunan antibiyotiklerin canlı mikroorganizmalar üzerindeki etkisini gösteren sonuçlardır. Bu durumda MYH reaktöründen elde edilen güç sinyali antibiyotik toksisitesini hızlı bir şekilde gösteren güvenilir bir veri niteliğindedir. Bu sistemler biyolojik arıtma tesisleri gibi canlı mikroorganizmaların kullanıldığı yerlerde atıksu içeriğindeki toksik bileşiklerin aktif çamur üzerindeki etkisini gösteren erken bir uyarı sistemi olarak kullanılabilme potansiyeli mevcuttur.

6. KAYNAKLAR

- Abrevaya, X. C., Sacco, N. J., Bonetto, M. C., Hilding-Ohlsson, A. ve Cortón, E.,** 2015. Analytical applications of microbial fuel cells. Part I: Biochemical oxygen demand, *Biosensors and Bioelectronics*, 63: 580-590.
- Ahn, Y. ve Logan, B. E.,** 2013. Domestic wastewater treatment using multi-electrode continuous flow MFCs with a separator electrode assembly design, *Applied microbiology and biotechnology*, 97: 409-416.
- Alaton, A. ve Gürses, F.,** 2003. Antibiyotik formülasyonu atıksularının kimyasal oksidasyon yöntemleriyle arıtılabilirliği II: Fenton ve foto-Fenton oksidasyonu, *Üniversite Öğrencileri Çevre Sorunları Konferansı*, 14-16.
- Alhadidi, A., Kemperman, A., Blankert, B., Schippers, J., Wessling, M. ve Van der Meer, W.,** 2011. Silt density index and modified fouling index relation, and effect of pressure, temperature and membrane resistance, *Desalination*, 273: 48-56.
- Andreescu, S. ve Marty, J.-L.,** 2006. Twenty years research in cholinesterase biosensors: from basic research to practical applications, *Biomolecular engineering*, 23: 1-15.
- Ayyaru, S. ve Dharmalingam, S.,** 2014. Enhanced response of microbial fuel cell using sulfonated poly ether ether ketone membrane as a biochemical oxygen demand sensor, *Analytica chimica acta*, 818: 15-22.
- Bajracharya, S., Sharma, M., Mohanakrishna, G., Benneton, X. D., Strik, D. P., Sarma, P. M. ve Pant, D.,** 2016. An overview on emerging bioelectrochemical systems (BESs): technology for sustainable electricity, waste remediation, resource recovery, chemical production and beyond, *Renewable Energy*, 98: 153-170.
- Chae, K.-J., Choi, M.-J., Lee, J.-W., Kim, K.-Y. ve Kim, I. S.,** 2009. Effect of different substrates on the performance, bacterial diversity, and bacterial viability in microbial fuel cells, *Bioresource technology*, 100: 3518-3525.
- Chae, K. J., Choi, M., Ajayi, F. F., Park, W., Chang, I. S. ve Kim, I. S.,** 2007. Mass transport through a proton exchange membrane (Nafion) in microbial fuel cells, *Energy & Fuels*, 22: 169-176.
- Chang, I. S., Jang, J. K., Gil, G. C., Kim, M., Kim, H. J., Cho, B. W. ve Kim, B. H.,** 2004. Continuous determination of biochemical oxygen demand using microbial fuel cell type biosensor, *Biosensors and Bioelectronics*, 19: 607-613.

- Chen, S., Liu, G., Zhang, R., Qin, B. ve Luo, Y.,** 2012. Development of the microbial electrolysis desalination and chemical-production cell for desalination as well as acid and alkali productions, *Environmental science & technology*, 46: 2467-2472.
- Choi, S. H. ve Gu, M. B.,** 2003. Toxicity biomonitoring of degradation byproducts using freeze-dried recombinant bioluminescent bacteria, *Analytica chimica acta*, 481: 229-238.
- Chouler, J., Bentley, I., Vaz, F., O'Fee, A., Cameron, P. J. ve Di Lorenzo, M.,** 2017. Exploring the use of cost-effective membrane materials for Microbial Fuel Cell based sensors, *Electrochimica Acta*, 231: 319-326.
- Curtis, T. M., Widder, M. W., Brennan, L. M., Schwager, S. J., van der Schalie, W. H., Fey, J. ve Salazar, N.,** 2009. A portable cell-based impedance sensor for toxicity testing of drinking water, *Lab on a Chip*, 9: 2176-2183.
- Daughton, C. G. ve Ternes, T. A.,** 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?, *Environmental health perspectives*, 107: 907.
- Davila, D., Esquivel, J., Sabate, N. ve Mas, J.,** 2011. Silicon-based microfabricated microbial fuel cell toxicity sensor, *Biosensors and Bioelectronics*, 26: 2426-2430.
- Davis, F. ve Higson, S. P.,** 2007. Biofuel cells—recent advances and applications, *Biosensors and Bioelectronics*, 22: 1224-1235.
- Debabov, V.,** 2008. Electricity from microorganisms, *Microbiology*, 77: 123.
- Di Lorenzo, M., Curtis, T. P., Head, I. M. ve Scott, K.,** 2009. A single-chamber microbial fuel cell as a biosensor for wastewaters, *Water research*, 43: 3145-3154.
- Di Lorenzo, M., Thomson, A. R., Schneider, K., Cameron, P. J. ve Ieropoulos, I.,** 2014. A small-scale air-cathode microbial fuel cell for on-line monitoring of water quality, *Biosensors and Bioelectronics*, 62: 182-188.
- Du, Z., Li, H. ve Gu, T.,** 2007. A state of the art review on microbial fuel cells: a promising technology for wastewater treatment and bioenergy, *Biotechnology advances*, 25: 464-482.
- ElMekawy, A., Hegab, H. M., Losic, D., Saint, C. P. ve Pant, D.,** 2017. Applications of graphene in microbial fuel cells: The gap between promise and reality, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72: 1389-1403.
- ElMekawy, A., Srikanth, S., Vanbroekhoven, K., De Wever, H. ve Pant, D.,** 2014. Bioelectro-catalytic valorization of dark fermentation effluents by acetate oxidizing

- bacteria in bioelectrochemical system (BES), *Journal of power sources*, 262: 183-191.
- Eltzov, E., Marks, R. S., Voost, S., Wullings, B. A. ve Heringa, M. B.**, 2009. Flow-through real time bacterial biosensor for toxic compounds in water, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 142: 11-18.
- Escapa, A., Gómez, X., Tartakovsky, B. ve Morán, A.**, 2012. Estimating microbial electrolysis cell (MEC) investment costs in wastewater treatment plants: Case study, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 18641-18653.
- Escapa, A., San-Martín, M., Mateos, R. ve Morán, A.**, 2015. Scaling-up of membraneless microbial electrolysis cells (MECs) for domestic wastewater treatment: Bottlenecks and limitations, *Bioresource technology*, 180: 72-78.
- Fan, L. ve Li, J.**, 2016. Overviews on internal resistance and its detection of microbial fuel cells, *Int. J. Circuits Syst. Signal Process*, 10: 316-320.
- Feng, Y., Barr, W. ve Harper Jr, W.**, 2013. Neural network processing of microbial fuel cell signals for the identification of chemicals present in water, *Journal of environmental management*, 120: 84-92.
- Gil, G.-C., Chang, I.-S., Kim, B. H., Kim, M., Jang, J.-K., Park, H. S. ve Kim, H. J.**, 2003. Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell, *Biosensors and Bioelectronics*, 18: 327-334.
- Halling-Sørensen, B., Sengeløv, G. ve Tjørnelund, J.**, 2002. Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant bacteria, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 42: 263-271.
- Hou, J., Liu, Z., Yang, S. ve Zhou, Y.**, 2014. Three-dimensional macroporous anodes based on stainless steel fiber felt for high-performance microbial fuel cells, *Journal of power sources*, 258: 204-209.
- Index, M.**, 1996. The Merck Index. Merck & Co, Inc., Whitehouse Station, NJ,
- Jadhav, G. ve Ghangrekar, M.**, 2009. Performance of microbial fuel cell subjected to variation in pH, temperature, external load and substrate concentration, *Bioresource technology*, 100: 717-723.
- Jeong, S., Kim, L. H., Kim, S.-J., Nguyen, T. V., Vigneswaran, S. ve Kim, I. S.**, 2012. Biofouling potential reductions using a membrane hybrid system as a pre-treatment to seawater reverse osmosis, *Applied biochemistry and biotechnology*, 167: 1716-1727.

- Jia, A., Xiao, Y., Hu, J., Asami, M. ve Kunikane, S.**, 2009. Simultaneous determination of tetracyclines and their degradation products in environmental waters by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1216: 4655-4662.
- Jiang, D., Li, B., Jia, W. ve Lei, Y.**, 2010. Effect of inoculum types on bacterial adhesion and power production in microbial fuel cells, *Applied biochemistry and biotechnology*, 160: 182.
- Jiang, Y., Liang, P., Liu, P., Wang, D., Miao, B. ve Huang, X.**, 2017. A novel microbial fuel cell sensor with biocathode sensing element, *Biosensors and Bioelectronics*, 94: 344-350.
- Jiang, Y., Liang, P., Liu, P., Yan, X., Bian, Y. ve Huang, X.**, 2017. A cathode-shared microbial fuel cell sensor array for water alert system, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42: 4342-4348.
- Jiang, Y., Liang, P., Zhang, C., Bian, Y., Yang, X., Huang, X. ve Girguis, P. R.**, 2015. Enhancing the response of microbial fuel cell based toxicity sensors to Cu (II) with the applying of flow-through electrodes and controlled anode potentials, *Bioresource technology*, 190: 367-372.
- Jouanneau, S., Recoules, L., Durand, M., Boukabache, A., Picot, V., Primault, Y., . . . Thouand, G.**, 2014. Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): A review, *Water research*, 49: 62-82.
- Kaur, A., Kim, J. R., Michie, I., Dinsdale, R. M., Guwy, A. J. ve Premier, G. C.**, 2013. Microbial fuel cell type biosensor for specific volatile fatty acids using acclimated bacterial communities, *Biosensors and Bioelectronics*, 47: 50-55.
- Kaya, S., Pirinçci, İ., Ünsal İa, K. Z., Traş, B., Bilgili, A., Akar, F. ve Doğan, A.**, 2002. Veteriner Hekimliğinde Farmakoloji 2. Cilt, 3. Baskı, *Medisan Yayınevi. Ankara*,
- Khaled, F., Ondel, O. ve Allard, B.**, 2016. Microbial fuel cells as power supply of a low-power temperature sensor, *Journal of power sources*, 306: 354-360.
- Kim, M., Hyun, M. S., Gadd, G. M. ve Kim, H. J.**, 2007. A novel biomonitoring system using microbial fuel cells, *Journal of environmental monitoring*, 9: 1323-1328.
- Kim, M., Park, H. S., Jin, G. J., Cho, W. H., Lee, D. K., Hyun, M. S., . . . Kim, H. J.** (2006). A novel combined biomonitoring system for BOD measurement and toxicity detection using microbial fuel cells. *Sensors*, 2006. 5th IEEE Conference on, IEEE.

- Kim, T. ve Han, J.-I.**, 2013. Fast detection and quantification of *Escherichia coli* using the base principle of the microbial fuel cell, *Journal of environmental management*, 130: 267-275.
- Kooij, D. v. d.**, 1992. Assimilable organic carbon as an indicator of bacterial regrowth, *Journal-American Water Works Association*, 84: 57-65.
- Kümmerer, K., Al-Ahmad, A. ve Mersch-Sundermann, V.**, 2000. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test, *Chemosphere*, 40: 701-710.
- Lagarde, F. ve Jaffrezic-Renault, N.**, 2011. Cell-based electrochemical biosensors for water quality assessment, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 400: 947.
- Lee, H.-S., Vermaas, W. F. ve Rittmann, B. E.**, 2010. Biological hydrogen production: prospects and challenges, *Trends in biotechnology*, 28: 262-271.
- Lei, Y., Chen, W. ve Mulchandani, A.**, 2006. Microbial biosensors, *Analytica chimica acta*, 568: 200-210.
- Li, W.-W., Yu, H.-Q. ve He, Z.**, 2014. Towards sustainable wastewater treatment by using microbial fuel cells-centered technologies, *Energy & Environmental Science*, 7: 911-924.
- Li, Y.**, Li, Yanbin. 2006. Section 2.3 Biosensors, pp. 52-93, of Chapter 2 Hardware, in CIGR Handbook of Agricultural Engineering Volume VI Information Technology. Edited by CIGR-The International Commission of Agricultural Engineering; Volume Editor, Axel Munack. St. Joseph, Michigan, USA: ASABE. Copyright American Society of Agricultural Engineers. Çevirmenler: Pınar DEMİRCİOĞLU ve İsmail BÖĞREKÇİ,
- Liu, B., Lei, Y. ve Li, B.**, 2014. A batch-mode cube microbial fuel cell based “shock” biosensor for wastewater quality monitoring, *Biosensors and Bioelectronics*, 62: 308-314.
- Liu, M., Yuan, Y., Zhang, L.-x., Zhuang, L., Zhou, S.-g. ve Ni, J.-r.**, 2010. Bioelectricity generation by a Gram-positive *Corynebacterium* sp. strain MFC03 under alkaline condition in microbial fuel cells, *Bioresource technology*, 101: 1807-1811.
- Liu, S., Li, R., Smith, K. ve Che, H.**, 2016. Why conventional detection methods fail in identifying the existence of contamination events, *Water research*, 93: 222-229.
- Liu, Z., Liu, J., Zhang, S., Xing, X.-H. ve Su, Z.**, 2011. Microbial fuel cell based biosensor for in situ monitoring of anaerobic digestion process, *Bioresource technology*, 102: 10221-10229.

- Logan, B. E.**, 2007. Microbial fuel cells, a John Wiley & Sons, *Inc.*, New Jersey,
- Logan, B. E.** (2008). Microbial fuel cells, John Wiley & Sons.
- Logan, B. E. ve Rabaey, K.**, 2012. Conversion of wastes into bioelectricity and chemicals by using microbial electrochemical technologies, *Science*, 337: 686-690.
- Lovley, D. R.**, 2006. Microbial fuel cells: novel microbial physiologies and engineering approaches, *Current opinion in biotechnology*, 17: 327-332.
- Lu, M., Qian, Y., Yang, C., Huang, X., Li, H., Xie, X., . . . Huang, W.**, 2017. Nitrogen-enriched pseudographitic anode derived from silk cocoon with tunable flexibility for microbial fuel cells, *Nano Energy*, 32: 382-388.
- Marcus, A. K., Torres, C. I. ve Rittmann, B. E.**, 2011. Analysis of a microbial electrochemical cell using the proton condition in biofilm (PCBIOFILM) model, *Bioresource technology*, 102: 253-262.
- Mehta, K. R., Yang, C. Y. ve Montclare, J. K.**, 2011. Modulating substrate specificity of histone acetyltransferase with unnatural amino acids, *Molecular BioSystems*, 7: 3050-3055.
- Melhuish, C., Ieropoulos, I., Greenman, J. ve Horsfield, I.**, 2006. Energetically autonomous robots: Food for thought, *Autonomous Robots*, 21: 187-198.
- Min, B. ve Angelidaki, I.**, 2008. Innovative microbial fuel cell for electricity production from anaerobic reactors, *Journal of power sources*, 180: 641-647.
- Modin, O. ve Aulenta, F.**, 2017. Three promising applications of microbial electrochemistry for the water sector, *Environmental Science: Water Research & Technology*, 3: 391-402.
- Modin, O. ve Wilén, B.-M.**, 2012. A novel bioelectrochemical BOD sensor operating with voltage input, *Water research*, 46: 6113-6120.
- Moon, H., Chang, I. S., Kang, K. H., Jang, J. K. ve Kim, B. H.**, 2004. Improving the dynamic response of a mediator-less microbial fuel cell as a biochemical oxygen demand (BOD) sensor, *Biotechnology letters*, 26: 1717-1721.
- Oh, S.-Q. ve Park, H.-M.**, 2011. Duality of co-Poisson Hopf algebras, *Bulletin of the Korean Mathematical Society*, 48: 17-21.
- Ozkaya, B., Karadag, D., Akoglu, B., Acı, G., Taskan, E. ve Hasar, H.** (2010). Electricity generation in MFC using selective membrane. IWA regional conference and exhibition.

- Pandey, P., Shinde, V. N., Deopurkar, R. L., Kale, S. P., Patil, S. A. ve Pant, D.**, 2016. Recent advances in the use of different substrates in microbial fuel cells toward wastewater treatment and simultaneous energy recovery, *Applied Energy*, 168: 706-723.
- Pasternak, G., Greenman, J. ve Ieropoulos, I.**, 2017. Self-powered, autonomous Biological Oxygen Demand biosensor for online water quality monitoring, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 244: 815-822.
- Patchett, R. A., Kelly, A. F. ve Kroll, R. G.**, 1988. Use of a microbial fuel cell for the rapid enumeration of bacteria, *Applied microbiology and biotechnology*, 28: 26-31.
- Peixoto, L., Min, B., Martins, G., Brito, A. G., Kroff, P., Parpot, P., . . . Nogueira, R.**, 2011. In situ microbial fuel cell-based biosensor for organic carbon, *Bioelectrochemistry*, 81: 99-103.
- Perumal, V. ve Hashim, U.**, 2014. Advances in biosensors: Principle, architecture and applications, *Journal of applied biomedicine*, 12: 1-15.
- Quek, S. B., Cheng, L. ve Cord-Ruwisch, R.**, 2015. Microbial fuel cell biosensor for rapid assessment of assimilable organic carbon under marine conditions, *Water research*, 77: 64-71.
- Reguera, G., Nevin, K. P., Nicoll, J. S., Covalla, S. F., Woodard, T. L. ve Lovley, D. R.**, 2006. Biofilm and nanowire production leads to increased current in *Geobacter sulfurreducens* fuel cells, *Applied and environmental microbiology*, 72: 7345-7348.
- Rice, E., Baird, R., Eaton, A. ve Clesceri, L. (2012). Standard methods: For the examination water and wastewater, 22nd edn. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, ISBN 978-087553-013-0, ISSN 55-1979.
- Rodriguez-Mozaz, S., de Alda, M. J. L. ve Barceló, D.**, 2006. Biosensors as useful tools for environmental analysis and monitoring, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 386: 1025-1041.
- Rozendal, R. A., Hamelers, H. V. ve Buisman, C. J.**, 2006. Effects of membrane cation transport on pH and microbial fuel cell performance, *Environmental science & technology*, 40: 5206-5211.
- Rozendal, R. A., Hamelers, H. V., Rabaey, K., Keller, J. ve Buisman, C. J.**, 2008. Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment, *Trends in biotechnology*, 26: 450-459.

- Shen, Y. J., Lefebvre, O., Tan, Z. ve Ng, H. Y.**, 2012. Microbial fuel-cell-based toxicity sensor for fast monitoring of acidic toxicity, *Water Science and Technology*, 65: 1223-1228.
- Song, T., Xu, Y., Ye, Y., Chen, Y. ve Shen, S.**, 2009. Electricity generation from terephthalic acid using a microbial fuel cell, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 84: 356-360.
- Stein, N. E., Hamelers, H. V. ve Buisman, C. N.**, 2010. Stabilizing the baseline current of a microbial fuel cell-based biosensor through overpotential control under non-toxic conditions, *Bioelectrochemistry*, 78: 87-91.
- Stein, N. E., Hamelers, H. V. ve Buisman, C. N.**, 2012. The effect of different control mechanisms on the sensitivity and recovery time of a microbial fuel cell based biosensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 171: 816-821.
- Stein, N. E., Hamelers, H. V. ve Buisman, C. N.**, 2012. Influence of membrane type, current and potential on the response to chemical toxicants of a microbial fuel cell based biosensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 163: 1-7.
- Stein, N. E., Hamelers, H. V., van Straten, G. ve Keesman, K. J.**, 2012. Effect of toxic components on microbial fuel cell-polarization curves and estimation of the type of toxic inhibition, *Biosensors*, 2: 255-268.
- Su, L., Jia, W., Hou, C. ve Lei, Y.**, 2011. Microbial biosensors: a review, *Biosensors and Bioelectronics*, 26: 1788-1799.
- Sun, M., Zhang, F., Tong, Z.-H., Sheng, G.-P., Chen, Y.-Z., Zhao, Y., . . . Tian, Y.-C.**, 2010. A gold-sputtered carbon paper as an anode for improved electricity generation from a microbial fuel cell inoculated with *Shewanella oneidensis* MR-1, *Biosensors and Bioelectronics*, 26: 338-343.
- Taskan, E., Hasar, H. ve Ozkaya, B.** (2013). Usage of Ti-TiO₂ Electrode in Microbial Fuel Cell to Enhance the Electricity Generation and its Biocompatibility. *Applied Mechanics and Materials*, Trans Tech Publ.
- Tront, J. M., Fortner, J., Plötze, M., Hughes, J. ve Puzrin, A. M.**, 2008. Microbial fuel cell biosensor for in situ assessment of microbial activity, *Biosensors and Bioelectronics*, 24: 586-590.
- Turner, A., Karube, I. ve Wilson, G. S.** (1987). Biosensors: fundamentals and applications, Oxford university press.
- Wang, H. ve Ren, Z. J.**, 2013. A comprehensive review of microbial electrochemical systems as a platform technology, *Biotechnology advances*, 31: 1796-1807.

- Wang, X., Gao, N. ve Zhou, Q.**, 2013. Concentration responses of toxicity sensor with *Shewanella oneidensis* MR-1 growing in bioelectrochemical systems, *Biosensors and Bioelectronics*, 43: 264-267.
- Wang, X., Lu, X. ve Chen, J.**, 2014. Development of biosensor technologies for analysis of environmental contaminants, *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2: 25-32.
- Watanabe, K.**, 2008. Recent developments in microbial fuel cell technologies for sustainable bioenergy, *Journal of bioscience and bioengineering*, 106: 528-536.
- Xu, L., Zhao, Y., Fan, C., Fan, Z. ve Zhao, F.**, 2017. First study to explore the feasibility of applying microbial fuel cells into constructed wetlands for COD monitoring, *Bioresource technology*, 243: 846-854.
- Xu, X. ve Ying, Y.**, 2011. Microbial biosensors for environmental monitoring and food analysis, *Food Reviews International*, 27: 300-329.
- Yang, G.-X., Sun, Y.-M., Kong, X.-Y., Zhen, F., Li, Y., Li, L.-H., . . . Chen, G.-Y.**, 2013. Factors affecting the performance of a single-chamber microbial fuel cell-type biological oxygen demand sensor, *Water Science and Technology*, 68: 1914-1919.
- Zeng, L., Li, X., Shi, Y., Qi, Y., Huang, D., Tadé, M., . . . Liu, S.**, 2017. FePO₄ based single chamber air-cathode microbial fuel cell for online monitoring levofloxacin, *Biosensors and Bioelectronics*, 91: 367-373.
- Zhang, Y. ve Angelidaki, I.**, 2011. Submersible microbial fuel cell sensor for monitoring microbial activity and BOD in groundwater: focusing on impact of anodic biofilm on sensor applicability, *Biotechnology and bioengineering*, 108: 2339-2347.
- Zhang, Y. ve Angelidaki, I.**, 2012. A simple and rapid method for monitoring dissolved oxygen in water with a submersible microbial fuel cell (SBMFC), *Biosensors and Bioelectronics*, 38: 189-194.
- Zhou, M., Wang, H., Hassett, D. J. ve Gu, T.**, 2013. Recent advances in microbial fuel cells (MFCs) and microbial electrolysis cells (MECs) for wastewater treatment, bioenergy and bioproducts, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88: 508-518.

ÖZGEÇMİŞ

ŞEYHO TOPCU	
KİŞİSEL BİLGİLER	
ADRES :	Hacı Abdi Mah. Şehit Mehmet Ali Şekerci Sokak No:14/16 44040– Malatya
TELEFON :	+90 (5 375756566)
EPOSTA :	topcuseyho@hotmail.com
DOĞUM YERİ/TARİHİ:	Malatya / 31.05.1989
MEDENİ HALİ:	Bekar
EĞİTİM BİLGİLERİ	
LİSANSÜSTÜ	2018, Fırat Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, Elazığ
LİSANS :	2014, Fırat Üniversitesi, Çevre Mühendisliği , Elazığ
LİSE :	2007, Malatya Lisesi, Malatya
İŞ DENEYİMİ	
2015 – 2016	V.İ.P Çevre Danışmanlık , Malatya
2017 – 2018	Çevre Mühendisi Yaşar Grup Kağıt Ambalaj Geri Dönüşüm, Malatya Çevre Mühendisi
BİLDİĞİ YABANCI DİLLER	
	<i>İngilizce (A2)</i>
ARAŞTIRMA DENEYİMİ	
✓ Kullanabildiğiniz Bilgisayar Programlama dilleri (C-C++)	
✓ Kullanabildiğiniz bilgisayar programları (Microsoft Office Programları)	
İLGİLENDİĞİ DİĞER BİLİMLER	
✓ Yenilebilir Enerji Sistemleri, Sanat, Tarih,	