مقاله پژوهشی

مجله سلامت و محیط، فصلنامه‌ی علمی پژوهشی
انجمن علمی بهداشت محیط ایران
دوره هفتم، شماره چهارم، زمستان ۱۳۹۳، صفحات ۴۸۱ تا ۴۹۰

بررسی اثر بازدارندگی آنتی بیوتیک مترونیدازول قبل و بعد از فرایند اکسیداسیون پیشرفته $UV_{۲۵۴}/H_۲O_۲$ بر فعالیت متان‌سازی ویژه بیومس بیهوازی

سید عباس میرزایی[۱و۲]، محمدمهدی امین[۳]، منصور سرافراز[۱]، مهناز حیدری[۱]، محمد مهدی احمد معظم[۱*]

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۵/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۸/۲۱

چکیده

زمینه و هدف: *دفع ترکیبات داروئی به محیط زیست به عنوان آلاینده‌های نو ظهور، نگرانی قابل توجهی ایجاد کرده و استفاده از روش‌های جدید تصفیه فاضلاب جهت حذف این ترکیبات ضروری بنظر می‌رسد. مطالعه حاضر درصدد بررسی میزان تاثیر بازدارندگی داروی مترونیدازول قبل و بعد از تصفیه با استفاده از فرایند UV_{254}/H_2O_2 بر فعالیت متان‌سازی ویژه جرم زیستی بی‌هوازی است.*

روش بررسی: *تعداد ۱۴ آزمایش هضم بی‌هوازی به روش ناپیوسته قبل و پس از کاربرد فرایند UV_{254}/H_2O_2 در راکتورهای ۵۰۰ mL که ۳۰٪ جرم زیستی بی‌هوازی و ۷۰٪ سوبستره بوده، انجام شد. تکنیک مورد استفاده در این مطالعه روش جابجایی مایع بود. مدت هر آزمایش در حدود ۱۰ تا ۱۷ روز به طول انجامید.*

یافته‌ها: *میزان بیومتان تجمعی در غلظت‌های ۱، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ mg/L داروی مترونیدازول بترتیب ۳۴/۰۴، ۹۵/۱۲، ۱۰۰/۸۶، ۳/۲۸، ۲۷/۸۸ و ۶/۹۷ mL اندازه‌گیری شد. این میزان با کاربرد فرایند پیش تصفیه به مدت ۶۰ min در غلظت‌های ۲۵، ۵۰ و ۸۰ mg/L بترتیب ۸۰۰/۷۳، ۲۴۳/۵۴ و ۱۰/۶۶ mL و در مدت زمان ۹۰ min در غلظت‌های ۸۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ mg/L بترتیب تولید بیومتان به میزان ۳۷۷/۲، ۳۸۰/۴۸ و ۶۳/۱۴ mL مشاهده شد.*

نتیجه‌گیری: *داروی مترونیدازول در غلظت‌های مختلف بر کارایی هاضم‌های بی‌هوازی اثر بازدارندگی دارد و بنابراین نیاز به یک روش پیش تصفیه موثر برای کاهش این اثر مورد نیاز است. فرایند UV_{254}/H_2O_2 روشی موثر برای تجزیه و تبدیل مترونیدازول به ترکیبات ساده‌تر و قابل تجزیه بیولوژیکی بیشتر برای مصرف باکتری‌های بی‌هوازی و در نتیجه افزایش بیوگاز تولیدی در هاضم‌ها است.*

واژگان کلیدی: هضم بی‌هوازی، داروی مترونیدازول، متان‌سازی ویژه جرم زیستی، فرایند اکسیداسیون پیشرفته

۱- (نویسنده مسئول): دانشجوی کارشناسی ارشد، مرکزتحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران؛ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران. mehdi.amoazzam@gmail.com

۲- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایلام، ایلام، ایران.

۳- دکترای تخصصی مهندسی بهداشت محیط، مرکزتحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران؛ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران.

Archive of SID

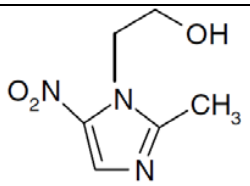
www.SID.ir

مقدمه

آنتی‌بیوتیک‌ها و ترکیبات داروئی (Pharmaceuticals) بطور گسترده‌ای به منظور درمان بیماری‌های باکتریایی عفونت‌زا استفاده می‌شوند که اغلب با استفاده از فرایندهای متداول تصفیه فاضلاب حذف نمی‌شوند(۱).دفع آنتی‌بیوتیک‌ها و ترکیبات داروئی به محیط زیست بعنوان آلاینده‌های نوظهور، نگرانی قابل توجهی را ایجاد کرده است و استفاده از روش‌های جدید تصفیه فاضلاب مانند فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation processes (AOPs)) جهت حذف این ترکیبات ضروری بنظر می‌رسد، علاوه بر این باقیمانده این ترکیبات در محیط می‌تواند سبب افزایش باکتری‌های مقاوم به آنتی بیوتیک‌ها و در نتیجه افزایش ابتلا به بیماری‌های مختلف گردد. در دهه اخیر گروه وسیعی از مواد دارویی در تصفیه خانه‌های فاضلاب یافت شده اند(۲). فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته می‌توانند به عنوان پیش تصفیه جهت تجزیه ترکیبات بیولوژیکی مقاوم زیستی (bio recalcitrant) به ترکیبات میانی قابل تجزیه بیولوژیکی آسان‌تر و سپس استفاده از فرایند بیولوژیکی بکار روند (۵-۳). استفاده از اشعه ماورابنفش به همراه پراکسید هیدروژن (UV_{254}/H_2O_2) به عنوان یکی از روش‌های فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته جهت تصفیه فاضلاب و حذف ترکیبات مختلف به عنوان یک روش تجزیه نوری(photolysis) شناخته می‌شود. این فرایند همانند دیگر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، رادیکال آزاد هیدروکسیل را به منظور کاهش میزان مواد آلی در سیستم‌های آبی ایجاد می‌کند که می‌تواند منجر به تجزیه مستقیم آلاینده هدف یا تبدیل آن به محصولات میانی شود(۴، ۵).

مترونیدازول یک داروی سنتزی از کلاس نیترومیدازول و جزء عوامل آنتی باکتریال و آنتی پروتئوزال است. جدول ۱ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی داروی مترونیدازول را نشان می‌دهد. این آنتی بیوتیک یکی از موثرترین داروهای موجود برای درمان عفونت های بی‌هوازی بوده، کاربرد ضد انگلی داشته و در درمان بیماری‌های مختلف استفاده می‌شود.

جدول ۱ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی داروی مترونیدازول(۴، ۶)

نام تجاری	۱ بتا هیدروکسی اتیل– دو متیل– ۵–نیترومیدازول
فرمول شیمیایی	$C_6H_9N_3O_3$
وزن مولکولی (g/mol)	۱۷۱/۱۵
حلالیت در آب (g/L)	۹/۵
pKa	۲/۵۵
Vp (Pa)	$۴/۰۷ \times ۱۰^{-۷}$
ساختار مولکولی	

از آنجایی‌که یکی از پرکاربردترین فعالیت‌های بیولوژیکی در تصفیه‌خانه‌ها هاضم‌های بی‌هوازی هستند، غلظت بالای ترکیبات دارویی ممکن است بر جمعیت باکتری‌های بی‌هوازی اثرات بازدارنده داشته باشند. این داروها می‌توانند میزان رشد باکتری‌ها را کاهش داده، اثر مهمی بر میزان کاهش ارگانیسم‌های لجن و همچنین تولید بیوگاز داشته باشند. مطالعات نشان دادند متابولیت‌های ایجاد شده پس از مصرف آنتی‌بیوتیک‌ها می‌توانند تاثیر بیشتری بر فعالیت باکتریایی داشته باشند(۲، ۷). آزمایش فعالیت متان‌سازی ویژه (Specific Methanogenic Activity(SMA))، روشی مطمئن برای پایش فعالیت باکتری‌های متان‌ساز در جریان تصفیه بیولوژیکی پساب‌های داروسازی در بیوراکتورها است. این آزمایش برای ارزیابی اثرات بازدارندگی ترکیبات مختلف در هاضم‌های تخمیر بی‌هوازی بکار برده می‌شود(۸).

Heidari و همکاران (۲۰۱۱) نشان دادند که آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در غلظت‌های مشابه نسبت به افلوکساسین دارای بازدارندگی بیشتری بر فعالیت متان‌سازی ویژه بیومس بی‌هوازی است. همچنین هورمون E_2 (هورمون ۱۷ بتا استرادیول والرات) در غلظت‌های پایین نسبت به آنتی‌بیوتیک‌های فوق بازدارنده‌تر است(۸). Saffari Khouzani و همکاران(۲۰۱۰)

Archive of SID

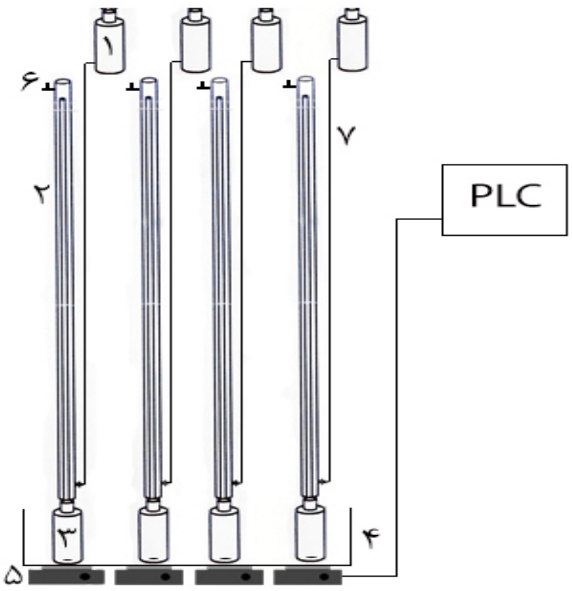
www.SID.ir

نشـان دادند که آمپی‌سـیلین در غلظت‌های مشـابه نسـبت به جنتامایسـین بر جرم زیستی بی‌هوازی اثر بازدارندگی بیشتری دارد(۱۰). Lallai و همکاران (۲۰۰۲) نشان دادند که تیامفنیکل تفـاوت قابـل توجهـی در تولید متـان در غلظت‌هـای ۸۰ تا ۱۶۰ mg/L نشـان داد. آموکسی‌سـیلین در غلظت‌هـای ۶۰ و ۱۲۰ mg/L در مقایسه با شـاهد اختلاف اندکی در تولید متان نشـان داده است. تولید متان در غلظت‌های ۱۲۵ تا ۲۵۰ mg/L اکسی تتراسایکلین در مقایسه با شاهد، مشابه بودند(۷).

با توجه به اینکه مطالعات گذشته تنها به بررسی اثر بازدارندگی ترکیبات دارویی بر فرایند هضم بی‌هوازی تمرکز کرده و روش خاصـی برای کاهش اثر بازدارندگی این ترکیبات ارائه نداده‌اند بنابراین مطالعه حاضر درصدد بررسـی میزان تاثیر بازدارندگی داروی مترونیـدازول قبل و بعد از تصفیه با اسـتفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته UV_{254}/H_2O_2 بر فعالیت متان‌سازی ویژه جرم زیسـتی بی‌هوازی و بهینه‌سـازی فرایند هضم بی‌هوازی لجن است. با توجه به بررسی‌های انجام شده این مطالعه اولین پژوهش انجام شـده در زمینه پیـش تصفیه ترکیبات دارویی و سپس هضم بی‌هوازی است.

مواد و روش‌ها

پژوهـش حاضـر از نـوع تحلیلـی (تجربـی)- مداخله‌ای بوده که در آزمایشـگاه پایلوت، گروه مهندسـی بهداشـت محیط دانشکده بهداشـت دانشگاه علوم پزشکی اصفهان به صورت مقطعی در سـال ۹۱-۹۲ انجام شد. در این مطالعه تعداد ۱۴ آزمایش هضم بی‌هوازی به منظور بررسـی میزان بازدارندگی داروی مترونیدازول بر فعالیت ویژه متان‌سازی جرم زیسـتی بی‌هوازی بـه روش ناپیوسـته قبل و پس از کاربـرد فراینـد اکسیداسـیون پیشـرفته UV_{254}/H_2O_2 در راکتورهای ۵۰۰ mL انجام شـده است. مدت هر آزمایش در حدود ۱۰ تا ۱۷روز به طول انجامید. شـکل ۱ شـماتیک پایلـوت هاضم‌های کوچـک بی‌هوازی (Mini digester) مـورد اسـتفاده در ایـن مطالعه جهت آزمایش متان‌سـازی بی هوازی را نشـان می‌دهد.



شکل ۱: شـماتیک پایلوت هاضم‌های کوچک بی‌هوازی مورد استفاده در این مطالعه جهت آزمایش متان‌سـازی بی‌هوازی: ۱-مخزن حاوی محلـول جابجایـی گاز، ۲- لوله‌های حـاوی محلـول جابجایی گاز، ۳-ویال‌های حاوی لجن بی‌هوازی و سوبسـتره کمکی، ۴- حمام آب گرم، ۵- همزن مغناطیسـی، ۶- شـیر خروج گاز، ۷- لوله‌های مربوط به جابجایی مایع.

مشخصات پایلوت، نمونه‌برداری و نحوه بذردهی:

تکنیـک مورد اسـتفاده در این مطالعه از نـوع روش جابجایی مایـع (liquid displacement method) بـوده اسـت(۱۱). از هـر ویـال ۵۰۰ mL، ۱۵۰ mL جرم زیسـتی بی‌هوازی و ۳۵۰ mL بـه سوبسـتره اختصاص یافت. جهـت اندازه‌گیری بیـوگاز تولیـدی در ویال‌هـا از روش جایگزینـی گاز با مایع اسـتفاده شـده که لوله خروجی بیوگاز در بـالای هر کدام از ویال‌ها نصب شده و به یک محفظه حاوی مایع محبوس کننده (confining liquid) متصل گردید. در ازای هر حجم بیوگاز تولیدی همان مقدار مایع محبوس‌کننده جابجا شده و به عنوان حجم بیوگاز تولیدی ثبت شد. فضای بالای ویال‌ها با گاز بی‌اثر نیتروژن (خلوص ۹۹/۹۹٪) پر شـد. اختلاط محتویات ویال‌ها بـه صـورت زمان‌بنـدی شـده (۴۵min اختـلاط، ۱۵ min اسـتراحت) با اسـتفاده از همزن مغناطیسـی (ساخت شرکت

Archive of SID
www.SID.ir

لابینکو) در محدوده ۳۰ تا ۴۰ rpm در حمام آب گرم با حفظ دمای مزوفیلیک (۳۵°C) انجام شد. بیوگاز تولیدی با استفاده از محلول اشباع سولفات سدیم ده آبه، اسید سولفوریک غلیظ و متیل اورانژ (به عنوان اندیکاتور) تصفیه شده و میزان بیومتان تولیدی بر اساس میزان جابجایی مایع (بر اساس mL) اندازه‌گیری شد. در هر مرحله از آزمایش‌ها از نمونه‌های شاهد نیز استفاده شد. ویال‌ها با استفاده از لجن هاضم‌های بی‌هوازی تصفیه‌خانه فاضلاب شهری با مقادیر MLSS و MLVSS به ترتیب ۳۴ و ۱۹ g/L بذردهی شدند. در این سیستم علاوه بر سنجش بیومتان تولیدی، اندازه‌گیری پارامترهای COD و VSS به ترتیب براساس دستورالعمل‌های شماره ۵۲۲۰ D و ۲۵۴۰ G کتاب روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب انجام شد(۱۲).

مشخصات سوبسترہ و نوترینت‌های مصرفی:

مخلوطی از سه نوع اسید چرب فرار با زنجیره کوتاه شامل اسید استیک، بوتریک و پروپیونیک به عنوان سوبسترہ کمکی براساس جدول ۲ به ویال‌ها اضافه شد. سوبسترہ اصلی شامل سوبسترہ کمکی، داروی مورد تصفیه، نوترینت‌ها و عناصر جزئی هستند. عناصر جزئی (میکروالمنت) استفاده شده برای باکتری‌های مزوفیلیک بی‌هوازی شامل NH_4Cl، KH_2PO_4، K_2HPO_4، $FeCl_3$، $CaCl_2.2H_2O$، $MgSO_4.7H_2O$، $MnCl_2.2H_2O$، $COCl_2.6H_2O$، $NiSO_4.6H_2O$، $ZnSO_4$، $Na_2MoO_4.2H_2O$، CuCl2.2H2O و H_3Bo_3 هستند. pH نمونه‌ها با استفاده از هیدروکسید سدیم و هیدروکسید پتاسیم ۲N در محدوده خنثی (۷-۷/۵) تنظیم شد.

جدول شماره ۲ مشخصات سوبسترہ کمکی مورد استفاده در این مطالعه

سوبسترہ کمکی	غلظت (mg/L)	COD (mg/L)
اسید استیک	۱/۸۶۴	۲۰۸۸
اسید بوتریک	۰/۴۵۸	۷۹۹/۷۶
اسید پروپیونیک	۱/۲	۱۸۰۰

داروی مورد استفاده و نحوه آماده‌سازی نمونه‌ها:

از استاندارد داروی مترونیدازول (سیگما آلدریچ، آمریکا) در ۲ محدوده غلظت پایین ۱ تا ۱۰۰ mg/L قبل از فرایند AOP و غلظت‌های بالا و بازدارنده ۲۵ تا ۱۵۰ mg/L پس از فرایند AOP استفاده شد. در هر مرحله، یک نمونه شاهد نیز به همراه سایر غلظت‌ها آزمایش شد. محلول مادر داروی مورد استفاده از طریق حل کردن مقدار مشخصی از ماده استاندارد در آب دوبار تقطیر ساخته و در دمای ۴ °C و در تاریکی نگهداری شد. غلظت COD ناشی از افزودن سوبسترا کمکی در جدول ۲ ارائه شده است.

توصیف شرایط اکسیداسیون UV/H_2O_2:

اشعه ماوراء بنفش توسط لامپ بخار جیوه فشار متوسط با طول موج ۲۵۴ nm (Arda150w) تولید شد. میزان شدت لامپ ماوراء بنفش ۰/۷۳ mW/cm^2 است. میزان تشعشع با ضرب میزان شدت در زمان تماس به دست می‌آید. در این مطالعه با توجه به استفاده از دو زمان واکنش ۶۰ و ۹۰ min میزان تشعشع ۴۳/۸ و ۶۵/۷ $mW.min/cm^2$ بود. میزان pH نمونه‌ها مانند فاضلاب طبیعی در محدوده خنثی حفظ شد. مقدار ۴/۴ g/L پراکسید هیدروژن به نمونه‌ها اضافه شد.

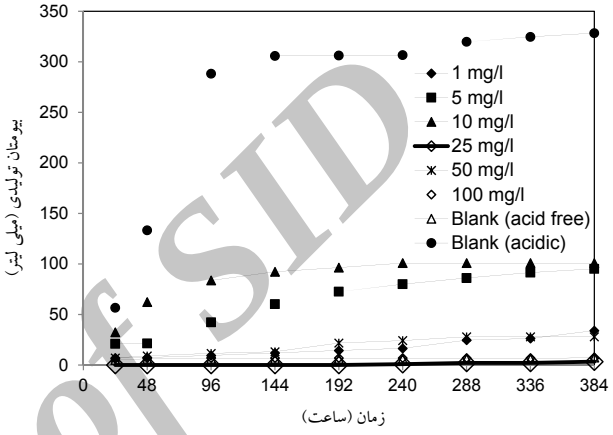
یافته‌ها

در شکل‌های ۲ و ۳ نمودارهای مربوط به تاثیر داروی مترونیدازول بر روی میزان تولید تجمعی بیومتان قبل از پیش تصفیه با فرایند UV_{254}/H_2O_2 نشان داده شده است. در این نمودار داروی مترونیدازول در غلظت‌های ۱، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ mg/L به هاضم‌ها تغذیه شده و میزان بیومتان تجمعی آنها ثبت شده است. همچنین میزان بیومتان تجمعی شاهد (با و بدون سوبسترہ کمکی) نیز اندازه‌گیری شده است. در شکل ۴ نمودار مربوط به تاثیر داروی مترونیدازول بر میزان تولید تجمعی بیومتان پس از پیش تصفیه با فرایند UV_{254}/H_2O_2 با زمان ۶۰ min در غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۸۰ mg/L و شاهد (حاوی اسیدهای چرب فرار) نشان داده شده است. همان‌طورکه در نمودار نشان داده شده است غلظت ۸۰ mg/L تقریبا اثر

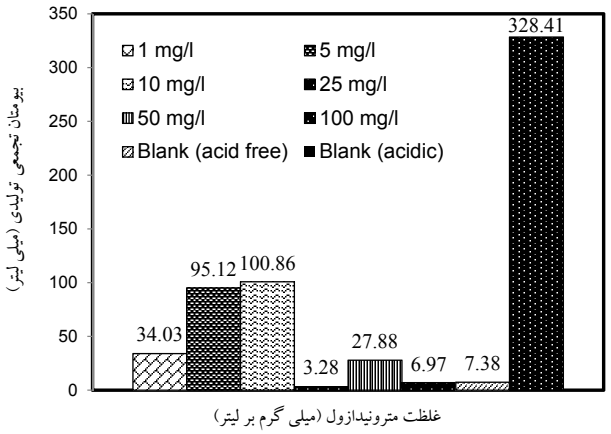
Archive of SID

www.SID.ir

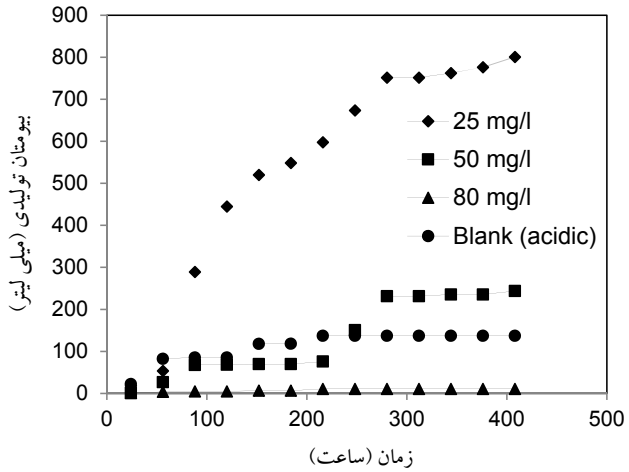
بازدارندگی کاملی بر فرایند هضم بی‌هوازی داشته بنابراین از زمان بیشتری برای پیش تصفیه با فرایند UV_{254}/H_2O_2 در غلظت‌های بیشتر داروی مترونیدازول استفاده شد. شکل ۵ نمودار مربوط به تاثیر داروی مترونیدازول بر روی تولید تجمعی متان‌سازی ویژه جرم زیستی بی‌هوازی پس از پیش تصفیه با فرایند UV_{254}/H_2O_2 با زمان ۹۰ min در غلظت‌های ۸۰، ۱۲۰، ۱۵۰mg/L و شاهد (حاوی اسیدهای چرب فرار) را نشان می‌دهد. جدول ۳ و ۴ به ترتیب میزان بیومتان تولیدی و کارایی حذف COD در هاضم‌های حاوی داروی مترونیدازول قبل و پس از پیش تصفیه با فرایند UV_{254}/H_2O_2 را در غلظت‌های مختلف نشان می‌دهد.



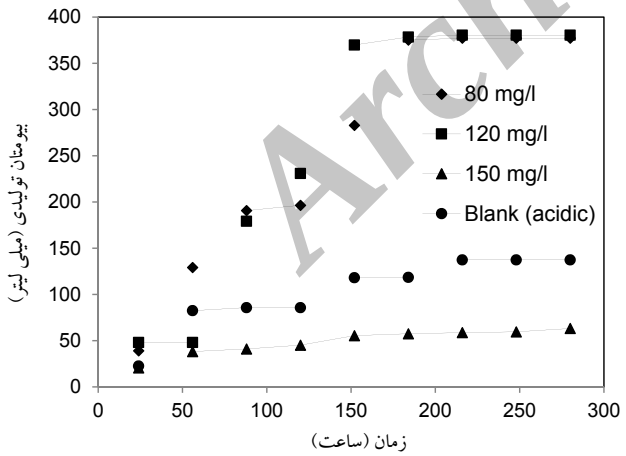
شکل۲: تاثیر داروی مترونیدازول بر روی تولید تجمعی متان‌سازی ویژه جرم زیستی بی‌هوازی. قبل از فرایند UV_{254}/H_2O_2 در غلظت‌های ۱، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰،۱۰۰ mg/L و شاهد (با و بدون سوبسترہ کمکی)



شکل ۳: میزان تولید تجمعی متان‌سازی ویژه جرم زیستی بی‌هوازی با تاثیر داروی مترونیدازول قبل از پیش تصفیه با فرایند UV_{254}/H_2O_2 در غلظت‌های ۱، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰،۱۰۰mg/L



شکل ۴: تاثیر داروی مترونیدازول بر تولید تجمعی متان‌سازی ویژه جرم زیستی بی‌هوازی. پس از پیش تصفیه با فرایند UV_{254}/H_2O_2 با زمان ۶۰ min در غلظت‌های ۲۵، ۵۰،۸۰mg/Lو شاهد (حاوی اسیدهای چرب فرار).



شکل ۵: تاثیر داروی مترونیدازول بر روی تولید تجمعی متان‌سازی ویژه جرم زیستی بی‌هوازی. پس از پیش تصفیه با فرایند UV_{254}/H_2O_2 با زمان ۹۰ min در غلظت‌های۸۰، ۱۲۰، ۱۵۰ mg/Lو شاهد (حاوی اسیدهای چرب فرار).

Archive of SID

www.SID.ir

جدول ۳: میزان بیومتان تولیدی و کارایی حذف COD در هاضم‌های حاوی داروی مترونیدازول

غلظت دارو (mg/L)	حداکثر متان‌سازی ویژه (mL CH_4/g VSS)	تولید تجمعی متان (mL)	تغییرات میزان بیومتان تولیدی نسبت به شاهد (mL)[الف]	کارایی حذف COD معادل متان تولیدی (٪)
۱	۱/۷۹	۳۴/۰۳	-۲۹۴/۳۸	۶۴/۱۶
۵	۵	۹۵/۱۲	-۲۳۳/۲۹	۷۷/۴۷
۱۰	۵/۳۰۸	۱۰۰/۸۶	-۲۷۷/۵۵	۶۰/۲۲
۲۵	۰/۱۷	۳/۲۸	-۳۲۵/۱۳	۲۹/۳۲
۵۰	۱/۴۶۷	۲۷/۸۸	-۳۰۰/۵۳	۴۶/۵۴
۱۰۰	۰/۳۶۷	۶/۹۷	-۳۲۱/۴۴	۴۹/۴۹
شاهد	۱۷/۲۸	۳۲۸/۴۱	۰	۷۳/۳۶

(الف)مقادیر منفی نشان‌دهنده اختلاف تولید بیومتان با مقدار تولید نمونه شاهد است.

جدول ۴: میزان بیومتان تولیدی و کارایی حذف COD در هاضم‌های حاوی داروی مترونیدازول پس از پیش تصفیه با فرایند UV_{254}/H_2O_2

غلظت دارو (mg/L)	حداکثر متان‌سازی ویژه (mL CH_4/g VSS)	تولیدتجمعی متان (mL)	تغییرات میزان بیومتان تولیدی نسبت به شاهد(mL)	کارایی حذف COD معادل متان تولیدی (٪)
۲۵[الف]	۴۲/۱۴	۸۰۰/۷۳	۶۶۳/۳۸	۷۶/۳۸
۵۰[الف]	۱۲/۸۲	۲۴۳/۵۴	۱۰۶/۱۹	۹۲/۵۲
۸۰[الف]	۰/۵۶	۱۰/۶۶	-۱۲۶/۶۹ [ج]	۹۴/۲۵
۸۰[ب]	۱۹/۸۵	۳۷۷/۲	۲۳۹/۸۵	۸۹/۲۴
۱۲۰[ب]	۲۰/۰۳	۳۸۰/۴۸	۲۴۳/۱۳	۸۹/۱۰
۱۵۰[ب]	۳/۳۲	۶۳/۱۴	-۷۴/۲۱ [ج]	۸۹/۵۲
شاهد	۷/۲۳	۱۳۷/۳۵	۰	۷۳/۳۶

(الف) مدت زمان پیش تصفیه ۶۰ min، pH بین ۷ تا ۸، غلظت پراکسید هیدروژن۴/۴g/L
(ب) مدت زمان پیش تصفیه ۹۰ min، pH بین ۷ تا ۸، غلظت پراکسید هیدروژن۴/۴g/L
(ج) مقادیر منفی نشان دهنده اختلاف تولید بیومتان با مقدار تولید نمونه شاهد است.

بحث

در چند سال اخیر ترکیبات دارویی و محصولات مراقبت شخصی خصوصا ترکیبات مختل‌کننده غدد درون ریز به عنوان آلاینده‌های نو ظهور در پساب‌ها و رودخانه‌ها شناسایی شده‌اند که می‌توانند تاثیرات سویی را بر سلامت انسان‌ها و سایر موجودات آبزی داشته باشند. بنابراین هدف از این مطالعه بررسی اثر پیش تصفیه با استفاده از فرایند UV_{254}/H_2O_2 بر تجزیه داروی مترونیدازول و تاثیر آن بر روی میزان تولید بیومتان در هاضم‌های بی‌هوازی است.

شکل ۲ و ۳ میزان بیومتان تجمعی تولیدی را در برابر غلظت‌های مختلف استفاده شده از داروی مترونیدازول در مقایسه با نمونه شاهد نشان می‌دهد. همانطور که مشخص استپ غلظت‌های تزریقی مترونیدازول در گستره ۱ تا ۱۰۰ mg/L نسبت به نمونه شاهد اثر باز دارندگی دارد که این اثر در غلظت‌های

www.SID.ir

پایین‌تـر دارو (۱، ۵ و ۱۰ mg/L) کمتر بوده و در غلظت‌های بالاتـر (۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ mg/L) تقریبـا به طـور کامل فعالیت میکروبی در هاضم بی‌هوازی را مختل کرده اسـت. اثر سمیت و بازدارندگـی داروی مترونیدازول می‌تواند نشـان‌دهنده این موضوع باشد که چون این دارو برای درمان عفونت‌های ایجاد شـده توسـط باکتری‌های گرم منفی به کار می‌رود و از جهتی جمعیـت غالب در هاضم‌های بی‌هوازی باکتری‌های گرم منفی متانوژنیک هستند بنابراین ورود این ترکیب به هاضم بی‌هوازی باعث مختل شـدن فعالیت میکروبی در هاضم‌ها شـده اسـت از طرفی یکـی از پارامترهـای کنترلی هاضم‌هـای بی‌هوازی نشـان‌دهنده فعالیـت باکتری‌های متانوژنیک تولید گاز اسـت در ایـن مطالعـه از این پارامتـر برای کنتـرل فعالیت هاضم‌ها اسـتفاده شده است (۴). نتایج حاصل از این مطالعه با پژوهش Poels و همکاران(۱۹۸۴) قابل مقایسـه اسـت که نشان دادند آنتی‌بیوتیک‌های کلرتتراسـایکلین، تایلوزین، اریترومایسـین، کلرامفنیـکل، باسیتراسـین و ویرجینیامایسـین در غلظت‌های معمـول هیچگونه اثر بازدارندگی بر فرایند متان‌سـازی ندارند ولی عوامل ضد میکروبی باسیتراسـین و ویرجینیامایسـین در غلظت‌های بالاتر در تولید بیوگاز اثر بازدارندگی داشـتند(۱۳). در مطالعه مشابه Hashemi و همکاران (۲۰۱۰) نتیجه گرفتند که آنتی بیوتیک‌های اکسـی تتراسایکلین، تایلوزین و آموکسی سیلین بر فعالیت متان‌سازی ویژه بیومس بی‌هوازی کاملا نقش بازدارندگی دارند. همچنین این مطالعه نشـان داد که با افزایش غلظـت آنتی‌بیوتیک‌ها حجم گاز متان تولیـدی به ازای واحد وزن جرم زیسـتی کمتر می‌شود(۱۴). نتایج این مطالعه با نتایج حاصـل از مطالعه Moradpour و همکاران(۲۰۱۰) همخوانی دارد که نشان دادند که روغن‌های حاوی ترکیبات پلی کلروبای فنیل (PCBs) نیز در غلظت‌های بسیار پایین بر روی متان‌سازی ویـژه بیومس بی‌هوازی تاثیر بازدارندگی دارد(۱۵). Carballa و همـکاران (۲۰۰۷) رفتـار ۱۳ ماده دارویـی را در طی فرایند هضم بی‌هوازی لجن فاضلاب بررسی کرده که بیشترین حذف در بیـن آنتی‌بیوتیک‌های مورد مطالعه را اسـتروژن‌های طبیعی و ناپروکسن داشـتند. برای سایر ترکیبات به جز کارمازپین که هیچ حذفی برای آن مشاهده نشد، بین ۲۰ تا ۶۰ درصد حذف شـدند(۱۶). بنابراین از شـکل‌های ۲ و ۳ می‌توان نتیجه‌گیری کرد کـه داروی مترونیدازول در هر غلظتی که وارد هاضم‌های بی‌هوازی شـود می‌توانـد بر روی باکتری‌هـای فعال در جرم زیسـتی بی‌هوازی اثر منفی داشته باشد که این مطلب می‌تواند از جدول ۳ نیز اسـتنباط شـود که هم تولیـد تجمعی بیومتان نسـبت به نمونه شـاهد خیلی پایین بوده و هـم میزان COD حذف شده به میزان قابل توجهی پایین است بنابراین استفاده از یک روش پیش تصفیه موثر برای کاهش اثر بازدارندگی داروی مترونیدازول در هاضم‌های بی‌هوازی ضروری به نظر می‌رسد. بنابراین در مرحله دوم داروی مترونیدازول با استفاده از فرایند UV_{254}/H_2O_2 پیش تصفیه شده و سپس به هاضم‌های بیهوازی تزریق شد. پراکسید هیدروژن یک پارامتر راهبری مهم است که به عنوان شروع کننده تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل عمل می‌کند و به همراه تجزیه نوری UV بکاربرده شده است. شکل ۴ تاثیر داروی مترونیدازول را بر روی تولید تجمعی متان‌سازی ویـژه جرم زیسـتی بی‌هوازی پـس از پیش تصفیه بـا فرایند UV_{254}/H_2O_2 بـا زمان ۶۰ min نشـان می دهد. همان‌طورکه مشـاهده می‌شـود میزان بیومتان تولیدی در غلظت‌های ۲۵ و ۵۰ mg/L نسـبت به نمونه شاهد بیشتر بوده است. درحالی‌که این غلظت‌ها قبل از پیش تصفیـه کاملا بازدارنده بوده‌اند. این مطلب بیانگر این اسـت که روش پیش تصفیه مورد استفاده در این زمان ماند بر روی تجزیه مترونیدازول در غلظت‌های مذکور اثر مثبتی داشـته است هر چند شـکل ۴ نشان می‌دهد که زمان مانـد ۶۰min بر روی غلظت‌های بالاتر این دارو (۸۰mg/L) اثر چندانی ندارد. این مطلب توسط سایر محققان نیز تایید شده است(۹). نتایج این مطالعه با یافته‌های حاصل از مطالعه Vogna و همکاران(۲۰۰۴) همخوانی دارد که نتیجه‌گیری کردند فرایند اکسیداسـیون بـا UV_{254}/H_2O_2 در تحریک تجزیـه ترکیبات دارویی موثر اسـت و تبدیل کامل کلرین را به یون های کلراید و درجه معدنی سـازی ۳۹٪ با زمان تصفیه ۹۰ min را تضمین می کند(۵). همان‌طورکه در جدول ۴ نشان داده شده است پس از فراینـد UV_{254}/H_2O_2 در مدت زمان ۶۰ min میزان حذف

Archive of SID
www.SID.ir

COD نیز به مقدار قابل توجهی افزایش یافته است که این مطلب بیانگر این است که این روش اکسیداسیون باعث تبدیل ترکیب دارو به ترکیبات واسط با قابلیت تجزیه بیولوژیکی آسان‌تر شده و به میزان بیشتری توسط جمعیت میکروبی بی‌هوازی مورد تجزیه قرار گرفته است. لازم به ذکر است که روش پیش تصفیه UV_{254}/H_2O_2 در مدت زمان ۶۰min بر روی غلظت‌های بالاتر (۸۰ mg/L و بالاتر) اثر تجزیه‌ای قابل توجهی ندارد و به زمان ماند بیشتری نیاز دارد که این مطلب در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طورکه مشاهده می شود پس از اکسیداسیون به مدت ۹۰ min غلظت‌های ۸۰ و ۱۲۰ mg/L مترونیدازول میزان تولید متان بالاتری را نسبت به نمونه شاهد دارند ولی برخلاف این غلظت‌ها در این زمان تماس غلظت ۱۵۰ mg/L اثر بازدارندگی زیادی بر روی باکتری‌های گرم منفی متانوژنیک داشته است و می‌توان نتیجه گرفت که برای غلظت‌های ۱۵۰ mg/L و بالاتر از آن بایستی زمان ماند بیشتری را برای تجزیه به کار برد. بنابراین پیشنهاد می‌شود برای پیش تصفیه این ترکیب با استفاده از فرایند UV_{254}/H_2O_2 از نظر زمان تماس و دوز مناسب بهینه‌سازی فرایند صورت گیرد.

همچنین شکل ۴ و ۵ نشان می‌دهد که داروی مترونیدازول پس از تصفیه با روش اکسیداسیون پیشرفته به ترکیبات واسطه با قابلیت تجزیه بیولوژیکی بیشتر تبدیل می‌شود و به عنوان ماده غذایی توسط باکتری‌های بی‌هوازی مصرف می‌شود و در نتیجه میزان تولید بیومتان در مدت زمان بیشتری (۴۰۰ h) نسبت به زمانی که از روش پیش تصفیه استفاده نشده است تولید می‌شود. همچنین جدول ۴ نشان می‌دهد که فرایند UV_{254}/H_2O_2 باعث می‌شود که ترکیب داروی مترونیدازول به میزان بیشتری توسط باکتری‌ها مصرف و درصد کاهش COD نیز نسبت به قبل از پیش تصفیه به میزان قابل توجهی افزایش یابد. هاضم‌های بی‌هوازی واحدهای متداول در تصفیه و پردازش لجن بوده که ارزیابی کارایی و بهبود پارامترهای راهبری آن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در خصوص ورود ترکیبات دارویی و آنتی بیوتیک‌ها به هاضم‌های بی‌هوازی نیز بایستی روش‌های مناسب پیش تصفیه مورد استفاده قرار گیرد. بنابراین روش اکسیداسیون پیشرفته UV_{254}/H_2O_2 یک روش موثر برای تجزیه و تبدیل داروی مترونیدازول به ترکیبات ساده‌تر و قابل تجزیه بیشتر برای مصرف باکتری‌های بیهوازی در هاضم‌ها است. هرچند مطالعات بیشتر در رابطه با ترکیبات واسطه و محصولات جانبی ایجاد شده در اثر تصفیه با فرایند UV_{254}/H_2O_2 و همچنین تعیین مشخصات هر ترکیب مورد نیاز است.

نتیجه‌گیری

می‌توان نتیجه‌گیری کرد که داروی مترونیدازول در غلظت‌های مختلف بر روی کارایی هاضم‌های بی‌هوازی اثر بازدارندگی دارد و بنابراین نیاز به یک روش پیش تصفیه موثر برای کاهش اثر بازدارندگی این دارو مورد نیاز است. روش اکسیداسیون پیشرفته UV_{254}/H_2O_2 یک روش موثر برای تجزیه و تبدیل داروی مترونیدازول به ترکیبات ساده‌تر و قابل تجزیه بیولوژیکی بیشتر برای مصرف باکتری‌های بی‌هوازی و در نتیجه افزایش بیوگاز تولیدی در هاضم‌ها است.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی با عنوان بررسی اثر بازدارندگی آنتی بیوتیک مترونیدازول قبل و بعد از فرایند اکسیداسیون پیشرفته UV/H_2O_2 بر فعالیت متان‌سازی ویژه بیومس بی‌هوازی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی اصفهان در سال ۱۳۹۱ با کد ۲۹۱۱۳۵ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی اصفهان اجرا شده است.

Archive of SID

www.SID.ir

منابع

1- Thiele-Bruhn S, Beck I-C. Effects of sulfonamide and tetracycline antibiotics on soil microbial activity and microbial biomass. Chemosphere. 2005;59(4):457-65.

2- Álvarez JA, Otero L, Lema JM, Omil F. The effect and fate of antibiotics during the anaerobic digestion of pig manure. Bioresource Technology. 2010;101(22):8581-86.

3- Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. Environment International. 2009;35(2):402-17.

4- Shemer H, Kunukcu YK, Linden KG. Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. Chemosphere. 2006;63(2):269-76.

5- Vogna D, Marotta R, Napolitano A, Andreozzi R, d'Ischia M. Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H2O2 and ozone. Water Research. 2004;38(2):414-22.

6- Sigma-Aldrich. Material Saftey data sheet (MSDS): Metronidazole. USA: Sigma-Aldrich; 2007.

7- Lallai A, Mura G, Onnis N. The effects of certain antibiotics on biogas production in the anaerobic digestionof pig waste slurry. Bioresource Technology. 2002;82(2):205-208.

8- Heidari M, Saffari Khouzani H, Amin M, Ghasemian M, Taherian E, Attari L, et al. Inhibition Effect of Antibiotics Ciprofloxacin and Ofloxacin and Hormone β-stradiol 17 Valerat on the Methanogenic Activity of Anaerobic Biomass. Iranian Journal of Health and Environment. 2011;4(2):189-20 (in Persian).

9- Esplugas S, Bila DM, Krause LGT, Dezotti M. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. Journal of Hazardous Materials. 2007;149(3):631-42.

10- Saffari Khouzani H, Heidari M, Amin M, Nabavi B. Inhibition effect of antibiotics ampicillin and gentamycin on the methanogenic activity of anaerobic biomass. Health System Research. 2010;6:1038-47 (in Persian).

11- Guwy A. Equipment used for testing anaerobic biodegradability and activity. Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology. 2004;3(2):131-39.

12- APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st ed. Washengton DC: American Public Health Assosiation; 2005.

13- Poels J, Van Assche P, Verstraete W. Effects of disinfectants and antibiotics on the anaerobic digestion of piggery waste. Agricultural Wastes. 1984;9(4):239-47.

14- Hashemi H, Amin M, Ebrahimi A. Effects of antibiotics on specific methanogenic activityof anaerobic biomass. Health System Research. 2010;6:960-66 (in Persian).

15- Moradpour H, Amin MM, Nikaeen M, Shafiee A, Molaei R, Sabouri A, Ghasemian M, et al. Investigating the inhibitory effect of polychlorinated biphenyls oils (PCBs) on anaerobic biomass by specific methanogenic activity (SMA). Health System Research. 2010;6(927):927-34 (in Persian).

16- Carballa M, Omil F, Ternes T, Lema JM. Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge. Water Research. 2007;41(10):2139-50.

Archive of SID

www.SID.ir

An investigation of inhibition effect of metronidazole before and after using advanced oxidation process (UV_{254}/H_2O_2) on specific methanogenic activity of anaerobic biomass

S.A. Mirzaee [1, 2], M.M. Amin[3], M. Sarafraz[1], M. Heidari[1], M.M. Ahmad Moazzam[1,*]

[1]Environment Research Center, Isfahan University of Medical Sciences (IUMS), Isfahan, Iran; Department of Environmental Health Engineering, School of Health, IUMS, Isfahan, Iran.

[2]Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Ilam University of Medical Sciences, Ilam, Iran.

[3]Environment Research Center, Isfahan University of Medical Sciences (IUMS), Isfahan, Iran; Department of Environmental Health Engineering, School of Health, IUMS, Isfahan, Iran.

Received: 19 August 2014 ; Accepted: 12 November 2014

ABSTRACT

Background & Objectives: Disposal of pharmaceutical compounds to environment as an emerging pollutants cause concerns significantly and it is necessary to use new methods of sewage treatment for removal of these compounds. The aim of this study was to investigate the inhibition effects of metronidazole before and after using UV_{254}/H_2O_2 process on specific methanogenic activity of .anaerobic biomass

Materials & Methods: Fourteen anaerobic digestion tests were carried out at batch scale before and after using UV_{254}/H_2O_2 process in 500 ml reactors with 30% anaerobic biomass and 70% substrate. The liquid displacement method was used. Duration of each test was in the range of 10-17 days.

Results: Cumulative Biomethane production in concentrations of 1, 5, 10, 25, 50, and 100 mg/l metronidazole was 34.04, 95.12, 100.86, 3.28, 27.88, and 6.97 ml respectively. This production was 800.73, 243.54, and 10.66 ml in concentrations of 25, 50, and 80 mg/l respectively using UV_{254}/H_2O_2 process as pretreatment at 60 min retention time. Biomethane production in concentrations of 80, 120, and 150 mg/l was 377.2, 380.48, and 63.14 ml respectively at 90 min retention time.

Conclusion: Different concentrations of metronidazole had an inhibition effect on anaerobic digestions and therefore the efficient pretreatment method is needed to reduce this inhibition effect. The UV_{254}/H_2O_2 process is an effective method for degradation and conversion of metronidazole to more biodegradable compounds for anaerobic bacteria consumption and, in turn, to increase biogas production in anaerobic digestions.

Key words: Anaerobic digestion- metronidazole – specific biomass methanogenic activity (SMA)- advanced oxidation process

***Corresponding Author:** *mehdi.amoazzam@gmail.com*
***Tel:** +98------*

Archive of SID

www.SID.ir