

تأثیر غلظت اتیلن دی کلراید بر روی متان سازی بیومس بی هوازی

معصومه گلشن^۱، مریم ترابی فر^۲، منیژه صباغیان بیدکلی^۳، محمد مهدی امین^۴، محمد قاسمیان^۵، لیلا کریمی تکانلو^{*}

مقاله پژوهشی

چکیده

مقدمه: مطالعه حاضر با هدف بررسی تأثیر بازدارندگی اتیلن دی کلراید (EDC) یا Ethylene dichloride (EDC) بر روی تجزیه زیستی از طریق آزمون فعالیت متان سازی ویژه (SMA) یا Specific methanogenic activity (SMA) بیومس بی هوازی انجام شد.

روش ها: تعداد ۴۰ آزمون SMA بیومس بی هوازی به روش نایپوسته و در ویال های شیشه ای ۱۲۰ میلی لیتری صورت گرفت. ۱۷ درصد از حجم هر ویال به بیومس، ۶۶ درصد به سوپسترا و ۱۷ درصد به تجمع بیوگاز اختصاص یافت. مدت هر batch، ۱۰ روز به طول انجامید. متان تولید شده به وسیله جایگزینی گاز با محلول ۲ نرمال هیدروکسید پاتاسیم (KOH) به عنوان جاذب CO₂ اندازه گیری شد. آزمایش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (Chemical oxygen demand COD یا COD) قبل و بعد از هر تست بر روی نمونه ها انجام شد. تغییرات دمای آمایش $2^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ و pH ۷ در محدوده ۷ حفظ شد. COD ورودی نیز برای هر ویال در ابتدا و انتهای درود آزمایش آنالیز گردید. اتیلن دی کلراید با استفاده از دستگاه کروماتو گرافی گازی مجهز به آشکارساز اسپکترومتری جرمی (GC-MS) در ابتدا و انتهای درود آزمایش آنالیز گردید.

یافته ها: در غلظت های ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۲۰۰۰۰ میلی گرم در لیتر اتیلن دی کلراید، کاهش تولید متان به ترتیب به میزان ۱۲/۶، ۹/۹، ۰/۸۶ میلی لیتر متان به ازای هر گرم VSS (Volatile suspended solids) در روز به دست آمد. کاهش راندمان حذف COD برای غلظت های فوق نیز مشاهده شد؛ به طوری که راندمان حذف COD در غلظت های فوق به ترتیب ۶۸/۹، ۵۴/۴، ۳۳/۸ و ۷۰/۵ درصد به دست آمد. اثرات بازدارندگی اتیلن دی کلراید بر میزان متان سازی بیومس بی هوازی از غلظت های بالاتر از ۷۵۰ میلی گرم بر لیتر آغاز گردید. میزان متان تجمعی در غلظت های ۷۵۰، ۵۰۰ و ۲۰۰۰ میلی گرم بر لیتر اتیلن دی کلراید به ترتیب ۰/۷، ۰/۸۶ و ۰/۹ میلی لیتر بود. نتایج آنالیز راندمان حذف اتیلن دی کلراید با استفاده از دستگاه GC در پایان دوره در غلظت های ۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب برابر ۰/۲، ۰/۵ و ۰/۳۸ درصد به دست آمد.

نتیجه گیری: افزایش غلظت اتیلن دی کلراید از حدی به بالا باعث کاهش درصد تولید متان و بازدارندگی بر فعالیت باکتری ها می شود؛ به طوری که غلظت های بالاتر از ۷۵۰ میلی گرم بر لیتر اثر بازدارندگی بر فعالیت متان سازی داشت.

واژه های کلیدی: فعالیت متان سازی ویژه، اتیلن دی کلراید، بیومس بی هوازی، پساب صنایع پتروشیمی

ارجاع: گلشن معصومه، ترابی فر مریم، صباغیان بیدکلی منیژه، مهدی امین محمد، قاسمیان محمد، کریمی تکانلو لیلا. تأثیر غلظت اتیلن دی کلراید بر روی متان سازی بیومس بی هوازی. مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۳۹۴؛ ۱۱: ۷۱۲-۷۰۵.

پذیرش مقاله: ۱۳۹۴/۷/۲۶

دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۴/۶

مقدمه

دی کلرواتان (1,2-DCA)، یا اتیلن دی کلراید (EDC) یکی از فراوان ترین محصولات صنایع کلرینه می باشد. این ترکیب همچنین، در بعضی از پروسه های صنایعی همانند سنتز فلوروکربن و -۱،۱،۱- تری کلرواتان به عنوان یک واسطه استفاده می شود. عملیات ضعیف دفن بهداشتی، نفوذ از لنوفیلها و نشت های تصادفی منجر به آلودگی آب های زیرزمینی به این آلابنده شده است. از طرفی، به دلیل حالیت بالا در آب و ظرفیت جذب پایین، وضع برای این آلابنده خیمتر شده است (۱).

حالیت EDC در آب $1^{\text{-1}}$ g/L ضریب جذب آن $1/28 = K_{oc}$ و با ثابت Henry پایین $1/1 \times 10^{-3} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$ می باشد (۲)؛ در حالی که اصلاح فیزیکی شامل استخراج از خاک و آب های زیرزمینی ناکارامد، هزینه ببر، کند و مخل محيط زیست بوده، قابلیت تجزیه زیستی EDC در شرایط هوایی (۳،۴) و بی هوازی (۵) نشان داده است. تجزیه بی هوازی EDC بر اساس کلزدایی احیایی صورت می گیرد که در آن این ترکیب نقش پذیرنده الکترون را بازی می کند. باکتری هایی که این قابلیت را دارند، باکتری های دی هالوکوکوئید انتوئن و بعضی از متانوئن ها مثل متانوباکتریوم ترموتوروفیسیوم، متانوسارسینا بارکری و متیلوسینوس

- کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران
- کارشناس ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، شهرداری لالی، خوزستان، ایران
- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران
- مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران
- کارشناس ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
- نویسنده مسؤول: محمد مهدی امین

Email: amin@hlth.mui.ac.ir

هدف از انجام این مطالعه، بررسی تأثیر غلظت اتیلن دی کلراید بر SMA بود که بر راندمان تصفیه بیولوژیکی میکروگانیسم‌های بی هوازی در تصفیه خانه‌های فاضلاب پتروشیمی تأثیر می‌گذارد.

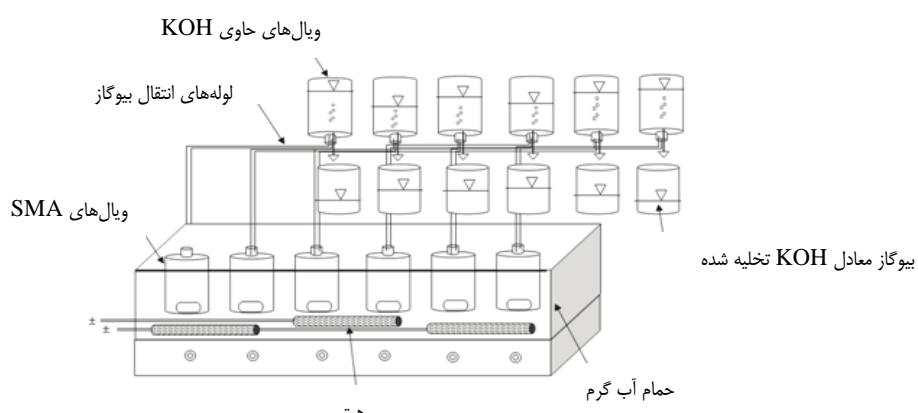
روش‌ها

این مطالعه از نوع تجربی مداخله‌ای بود و تعداد ۴۰ آزمون SMA به روش ناپوسته و در ویال‌های شیشه‌ای ۱۲۰ میلی‌لیتری انجام شد. هر آزمون در محدوده ۱۰ روز به طول انجامید. شکل ۱ شماتیک پایلوت مورد استفاده در این مطالعه را نشان می‌دهد. ۲۰ میلی‌لیتر از حجم هر ویال ۱۲۰ میلی‌لیتری توسط بیومس بی هوازی، ۸۰ میلی‌لیتر سوسترا بر گردید و ۲۰ میلی‌لیتر باقی مانده به تجمع بیوگاز اختصاص یافت. درب ویال‌ها با واشرهای لاستیکی و سپس پوشش‌های آلمینیومی آبند گردید. اختلاط محتویات ویال‌ها با استفاده از دستگاه همزن مغناطیسی عاخنه (ساخت شرکت پارس آزمایش، ایران) در محدوده ۲۰–۳۰ دور در دقیقه در حمام آب گرم با حفظ دمای 35 ± 2 درجه سانتی گراد انجام گردید (۱۵). متان تولیدی از طریق جایگزینی مایع توسط محلول ۲ نرمال KOH به عنوان جاذب CO_2 و برم تبیمول بلو به عنوان اندیکاتور اندازه گیری شد (۲، ۱۵–۱۷).

بدون افزوندن EDC استفاده گردید. ویال‌ها با استفاده از لجن هاضم‌های بی هوازی تصفیه خانه جنوب شهر اصفهان به ترتیب با مقادیر (MLSS) Mixed liquor suspended solids و (MLVSS) Mixed liquor volatile suspended solids معادل $32/1$ و $17/2$ گرم در لیتر بذرده شد.

جهت فعالیت بهتر بیومس بی هوازی و عملکرد بهتر متابونژن‌ها، سوبسترهایی با مخلوط مکرونوتربینتها، میکرونوتربینتها به داخل راکتور اضافه شد (جدول ۱). برای سنجش راندمان حذف EDC در سه غلظت 500 و 2000 و 3000 mg/L از دستگاه Tekmar dohrmann 3800 (GC) استفاده شد. گاز نیتروژن به عنوان حامل (20 mL/min) با دتکتور گیرنده الکترون (ECD) به کار رفت. دمای انتکتور و دمای دتکتور 250°C و 280°C بود. برنامه دمایی ستون در ابتدا، 70°C در $150^\circ\text{C}/\text{min}$ تا 10°C افزایش یافت و به مدت ۱ دقیقه حفظ شد و در نهایت، در $25^\circ\text{C}/\text{min}$ تا 280°C تنظیم شد.

تریکسپریوم که می‌تواند EDC را به اتان، کلرزدایی کند (۶). تکنیک‌هایی که برای پایش جمیت فعل متابونژن در شروع کار و شروع مجدد کار یک بیوراکتور برای رسیدن به درصد حذف مناسب اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) به کار می‌رود شامل شمارش میکروسکوپی، شمارش محتمل ترین (MPN) Most probable number، آدنوزین تری‌فسفات (ATP)، فعالیت Adenosine triphosphate، دهیدروژنیک، کوآنزبیم F₄₂₀ و فعالیت متابان سازی ویژه (SMA) Specific methanogenic activity) می‌باشد. از میان این تکنیک‌ها، SMA به طور وسیعی برای پایش فعالیت متابونژن‌ها با وجود زمان بودن، استفاده می‌شود (۲). این روش میزان تولید مタン را بر واحد بیومس میکروبی در واحد زمان بر حسب $\text{mLCH}_4\text{gVS}^{-1}\text{d}^{-1}$ یا بر حسب اکسیژن مورد نیاز شیمیایی معادل مтан ($\text{mgCOD gVS}^{-1}\text{d}^{-1}$) نشان می‌دهد (۸، ۹). پایش فعالیت متابونژن‌ها، علاوه بر نشان دادن قابلیت لجن برای تبدیل بیومس آن به متابان توسط تست SMA در ارزیابی رفتار لجن تحت تأثیر پتانسیل بازدارندگی یا ترکیبات سمی و تعیین میزان آستانه آن‌ها مهم است (۱۰). با توجه به این که اکثر بروسه‌های هالوژن‌زدایی احیایی تحت شرایط متابونژنیک رخ می‌دهند و سمیت، یکی از ریسک فاکتورهای مهم تصفیه فاضلاب بی هوازی است، بررسی اثرات غلظت بازدارندگی هیدروکربن‌های آلیاتیک کلربنی Chlorinated aliphatic hydrocarbon یا (CAH) بر روی باکتری‌های متابونژنیک، مورد نیاز است (۱۱). پایش و کنترل بیوراکتورهای بی هوازی به وسیله تعادل مواد مثل pH، راندمان حذف COD و مقدار متابان بیوگاز صورت می‌گیرد (۱۲). در واقع پایش، یک استراتژی برای رسیدن به پایداری بهتر فرایند و افزایش راندمان در هاضم‌های بی هوازی است و به این منظور، تولید گاز معمول ترین شاخص جهت کنترل می‌باشد (۱۳). بازدارندگی بر روی تجزیه زیستی هیدروکربن‌ها و فعالیت متابان سازی در تحقیقات قبلی گزارش شده است. Sanz و همکاران به بررسی بازدارندگی آلیاتیک‌ها روی استوکلاسیک‌ها پرداختند (۱۱). Sponza در راکتور Upflow anaerobic sludge blanket (UASB) Trichloroethylene (TCE) اثر بازدارندگی در غلظت‌های بالا بر روی فعالیت متابان سازی را نشان داده است (۱۴). حیدری و همکاران گزارش کردند که افزایش غلظت آنتی‌بیوتیک‌ها در فعالیت متابان سازی بیومس بی هوازی، باعث کاهش تولید متابان می‌شود (۱۳).



شکل ۱. شماتیک پایلوت مورد استفاده جهت آزمایش فعالیت متابان سازی ویژه (SMA) یا Specific methanogenic activity)

جدول ۱. مشخصات نوترینت‌ها و عناصر جزئی

نوترینت‌ها	غلفت (گرم بر لیتر)	عناصر جزئی	غلفت (گرم بر لیتر)	غلفت (گرم بر لیتر)
KH_2PO_4	۲۴/۳۰۰	CoCl_2	۰/۱۴	
CaCl_2	۲/۲۰۰	$\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$	۰/۶۸	
$\text{MgSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$	۷/۲۲۰	$\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$	۰/۴۰	
$\text{Na}_2\text{HPO}_4.7\text{H}_2\text{O}$	۰/۰۶۴			
NaHCO_3	۷/۱۰۰			

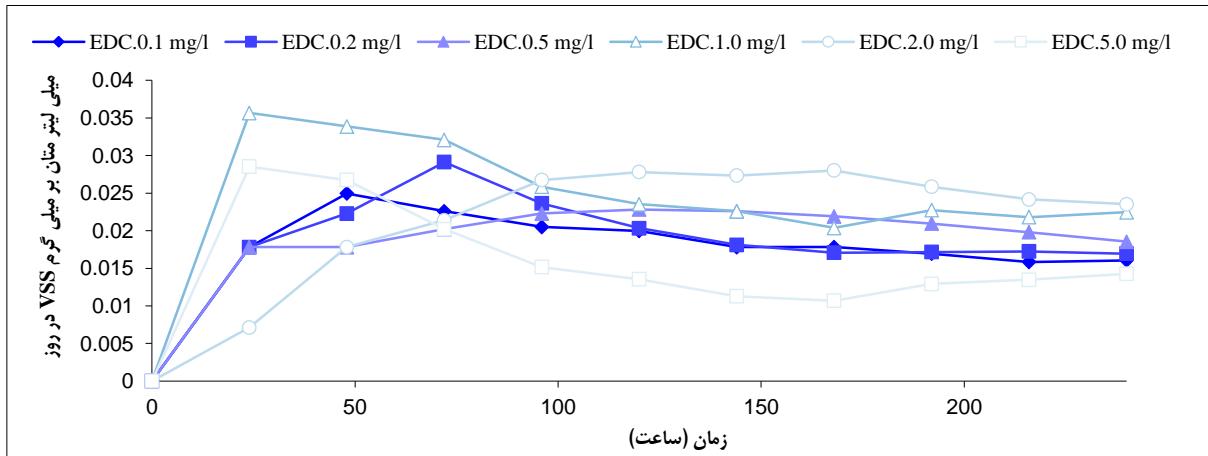
حاصل شد (شکل ۵-الف). بیشترین میزان SMA در غلظت ۷۵ میلی‌گرم بر لیتر برابر با ۱۳/۹۵ میلی‌لیتر متan بر گرم VSS در روز بود. در غلظت EDC بالاتر، میزان SMA کاهش یافت؛ به طوری که کمترین میزان SMA در غلظت ۲۰ گرم بر لیتر برابر با ۰/۰۶۴ میلی‌لیتر متan بر گرم VSS در روز مشاهده شد (شکل ۴).

شکل ۵-ب راندمان حذف COD در غلظت‌های مختلف EDC را نشان می‌دهد. مطابق با این شکل، راندمان حذف بالاتر با تولید متan بیشتری همراه بود؛ به طوری که بیشترین راندمان (۹۳/۸ درصد) در غلظت ۷۵ میلی‌گرم EDC بر لیتر به دست آمد. با افزایش غلظت EDC که معادل با افزایش COD ورودی بود، درصد حذف نیز کاهش یافت. نتایج این مطالعه نشان داد که در غلظت‌های پایین (۰/۱-۶۰ mg/L) با هر واحد افزایش در غلظت EDC، متan تجمعی افزایش می‌یابد که از نظر آماری همبستگی مثبت معنی‌داری بین آن‌ها برقرار است ($P < 0/014$). همچنین، همبستگی مثبت معنی‌دار آماری بین COD ورودی و متan تجمعی مشاهده شد ($P < 0/001$). از طرفی همبستگی معنی‌دار مثبت نیز بین درصد حذف COD و متan تجمعی یافت شد ($P < 0/001$). در غلظت‌های بالا (۰/۱-۲۰ g/L)، همبستگی منفی بین غلظت EDC و متan تجمعی مشاهده شد ($P < 0/001$). همچنان که در غلظت ۷۵ میلی‌گرم بر لیتر، متan تجمعی برابر با $-0/845$ بود، بین درصد حذف COD و متan تجمعی همبستگی همچنان مشاهده شد.

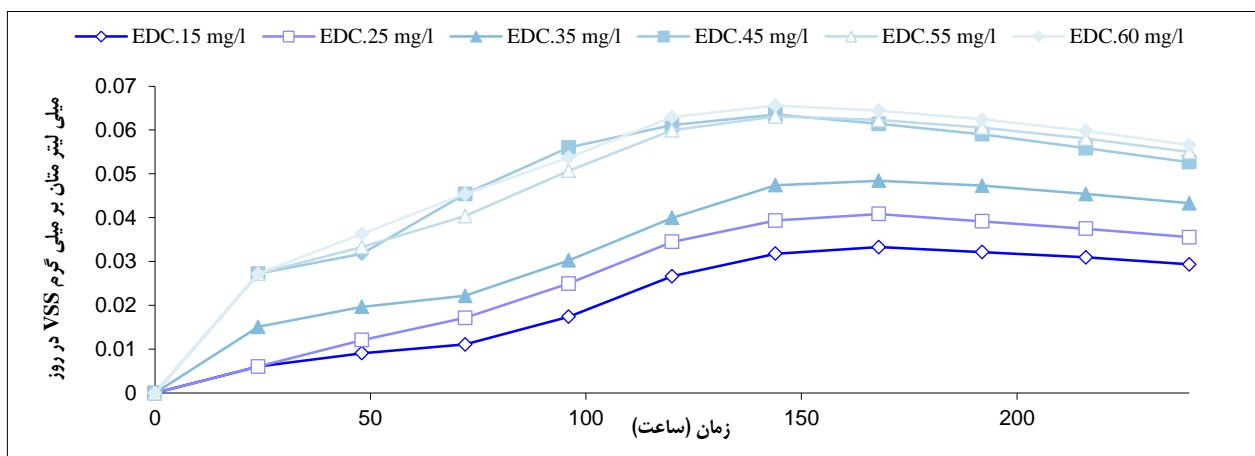
در این تحقیق از نرم‌افزار Excel و SPSS نسخه ۱۶ (version 16, SPSS Inc., Chicago, IL) برای آنالیز نمونه‌ها استفاده شد. کلیه مراحل آزمایش در آزمایشگاه پایلوت دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اصفهان صورت گرفت.

یافته‌ها

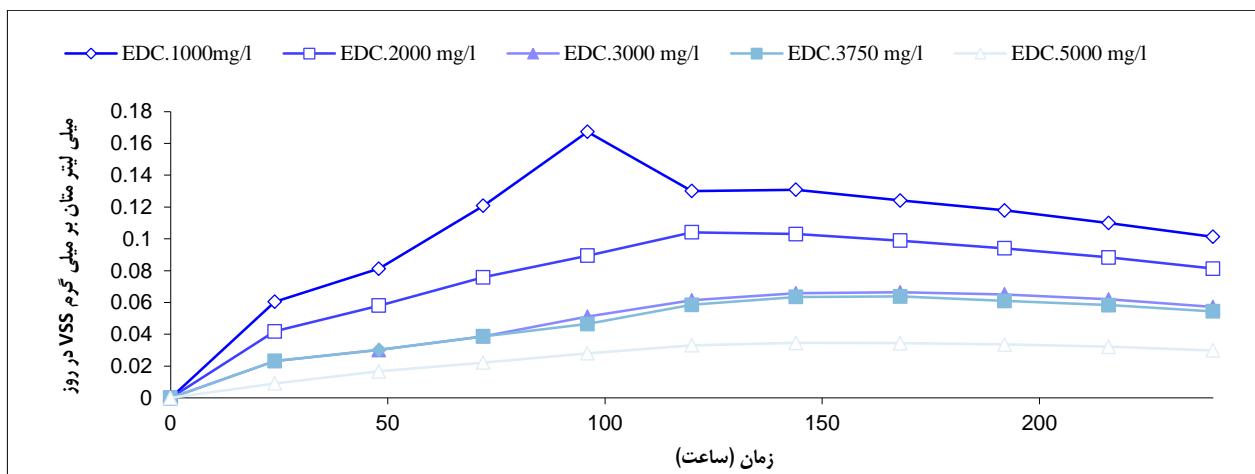
شکل ۲ میزان متan تولیدی را در برابر غلظت‌های متفاوت تزریقی اتیلن‌دی‌کلراید با گذشت زمان نشان می‌دهد. همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود، افزایش غلظت اتیلن‌دی‌کلراید در گستره ۰/۱-۵۰ mg/L باعث افزایش متan تولیدی در لجن بی‌هوایی با گذشت زمان شد؛ به طوری که این میزان در غلظت ۰/۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر برابر با ۱/۷۱ و ۵/۶۹ میلی‌لیتر متan بر گرم VSS فوق برابر با ۱۳/۹ و ۰/۴۸ میلی‌لیتر در غلظت‌های فوق به دست آمد (شکل ۵-الف). در غلظت‌های ۱۵ تا ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر، بیشترین میزان SMA تولیدی برابر با ۶/۰۲ میلی‌لیتر متan بر گرم در روز بود (شکل ۳). با افزایش غلظت اتیلن‌دی‌کلراید در گستره ۰/۱-۱۰۰ mg/L در لجن بی‌هوایی مورد آزمایش، میزان SMA در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۱۰/۲ میلی‌لیتر متan بر گرم VSS در روز و در غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۹/۹ میلی‌لیتر متan بر گرم VSS در روز، به دست آمد (شکل ۵-الف). اگرچه، میلی‌لیتر متan تجمعی پس از ده روز برای غلظت ۱۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافت، ولی در غلظت‌های فوق به ترتیب ۱۳/۸۹ و ۹/۹ میلی‌لیتر متan



شکل ۲. تأثیر اتیلن‌دی‌کلراید بر روی میزان تجمعی متان سازی ویژه بیومس بی‌هوایی در غلظت‌های ۰/۰، ۰/۱، ۰/۵، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ میلی‌گرم بر لیتر
EDC: Ethylene dichloride; VSS: Volatile suspended solids



شکل ۳. تأثیر اتیلن دی کلراید بر روی میزان تجمعی متان سازی ویژه بیومس بی هوازی در غلظت های ۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵، ۵۵ و ۶۰ میلی گرم بر لیتر
EDC: Ethylene dichloride; VSS: Volatile suspended solids



شکل ۴. تأثیر اتیلن دی کلراید بر روی میزان تجمعی متان سازی ویژه بیومس بی هوازی در غلظت های ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر
EDC: Ethylene dichloride; VSS: Volatile suspended solids

در نهایت، به منظور تعیین عوامل تأثیرگذار بر میانگین غلظت متان تجمعی با استفاده از مدل رگرسیون خطی چندگانه به روش Backward از مدل $\text{COD}_{\text{SMA}} = \text{EDC} + \text{Biomass}$ استفاده شد (شکل ۵-ب). همچنین، در غلظت های محدوده ۱۰۰۰ تا ۵۰۰۰ میلی گرم بر لیتر اتیلن دی کلراید در لجن بی هوازی، میزان متان تولیدی در غلظت ۵۰۰۰ میلی گرم بر لیتر افزایش یافته است (شکل ۴). این پدیده می تواند به دلیل بازدارندگی ناشی از غلظت های بالای اتیلن دی کلراید بر روی فعالیت متان سازی باکتری ها باشد (۲۱-۲۲). Wildeman و همکاران بیان کردند که EDC در غلظت های ۲۰۰-۱۰۰ میلی گرم بر لیتر می تواند با متانوژنیزهای استوتروفیک مداخله می کند (۲). در تحقیق Siggins و همکاران با افزایش غلظت تری کلرواتین (TCE) از ۱۰ تا ۳۰ میلی گرم بر لیتر، حذف COD به ۶ درصد و درصد متان بیوگاز به ۳ درصد در هاضم بی هوازی کاهش یافت (۲۰). Le Hyaric و همکاران بالاترین SMA اندازه گیری شده را برابر $d = \frac{11}{3} \text{ mgCOD/gVS}$ برای غلظت پروپیونیک اسید $gCOD/kg$ به ۱۰ آوردند (۸). در مطالعه آنها با افزایش

در نهایت، به منظور تعیین عوامل تأثیرگذار بر میانگین غلظت متان تجمعی با استفاده از مدل رگرسیون خطی چندگانه به روش Backward از مدل $\text{COD}_{\text{SMA}} = \text{EDC} + \text{Biomass}$ استفاده شد که به ازای هر واحد افزایش در حذف COD، میانگین غلظت متان تجمعی به اندازه $0.001/\text{mgEDC}$ واحد افزایش یافته است ($P < 0.001$) و همچنین، به ازای هر واحد افزایش در غلظت EDC میانگین متان تجمعی به اندازه $0.001/\text{mgEDC}$ افزایش می یابد که این افزایش از نظر آماری معنی دار است ($P = 0.04$). در این مطالعه، در مدل نهایی رگرسیون ۹۰ درصد تعییرات میانگین غلظت متان تجمعی توسط متغیرهای غلظت EDC و درصد حذف COD تدبین می شود که این مقادیر نشان دهنده کارایی بالای مدل است و ۱۰ درصد به متغیرهای دیگر مریوط می گردد (جدول ۲).

بحث

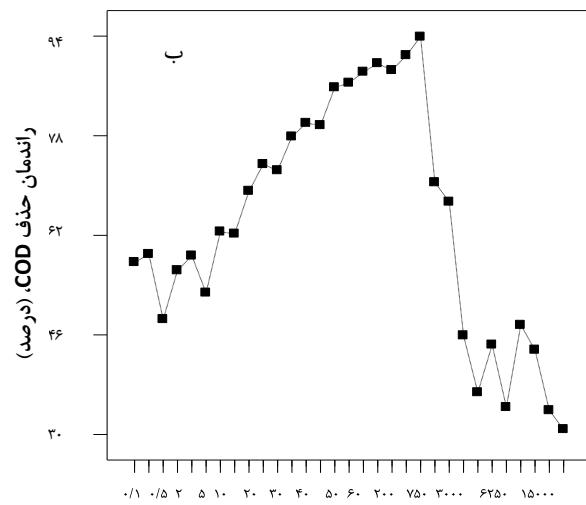
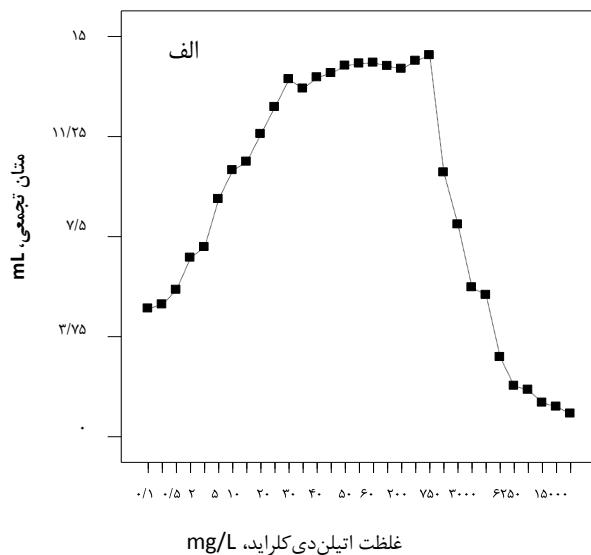
نرخ کلرزدایی EDC با تولید متان ارتباط نزدیکی دارد. در واقع متان محصول پایانی پروسه های تجزیه محسوب می شود (۱۸). مطابق با نتایج حاصل، بیشترین میزان تولیدی در غلظت ۷۵۰ میلی گرم بر لیتر برابر

مشاهده می‌شود (۱۹). در مطالعه دیگری، افزایش در VFA به خصوص پروپیونیک اسید نشان دهنده نامتعادل بودن بین تولید سریع اسیدها به وسیله هیدروژن/ اسیدوژنیز و تجزیه به نسبت کند به وسیله استوژنیز/ متانوژنیز بود. VFA توسط استوژنیک‌ها و استوکلاستیک‌ها سریع تجزیه نمی‌شوند و به این دلیل، پروسه کلی هضم بی‌هوایی مهار می‌شود (۲۰). همچنین، مشاهده شد که افزایش غلظت پروپیونیک اسید تا ۶ گرم بر لیتر اثر بازدارندگی در مرحله متانوژنیک ندارد. در نهایت، برای این که یک ماده شیمیایی پروسه متabolیک را مهار کند، لازم است تا از غشاء سیتوپلاسمیک عبور کند. این غشا از پخش ترکیبات یونیزه به داخل سلول میکروبی جلوگیری می‌کند. بنابراین، تنها پروپیونیک اسید یونیزه قادر است تا وارد سلول شده و متabolیسم باکتریایی را مختلف کند و فرم یونیزه خارج از سلول باقی می‌ماند. تعادل بین فرم یونیزه و غیر یونیزه به pH بستگی دارد (۲۰).

استات پیشرو ۷۵ درصد از متان تولید شده در هاضمهای بی‌هوایی می‌باشد و تجزیه آن به عنوان مرحله محدود کننده در تجزیه سوبسترهای آلی پیچیده شناخته شده است. پروپیونات و بوتیرات اسیدهای چربی است که به استات و هیدروژن تبدیل می‌شود (۲۱). Siggins و همکاران، علت تجمع استات در راکتور را به دلیل حساسیت بالای استوکلاستیک‌ها به TCE و DCE کلروواتین (DCE)، بیان کردند (۲۰).

غلاظت‌های پروپیونات از ۱ تا ۱۰ gCOD/kg SMA d^{۱/۸} افزایش در از ۱۱/۳ mgCOD/gVS d مشاهده شد. اگرچه، در مطالعه آن‌ها در غلاظت COD بالاتر میزان میلی لیتر متan تولیدی افزایش یافت، اما آن‌ها به بررسی غلاظت‌های بالاتر نبرداختند.

تبدیل زیستی اسیدهای چرب مثل پروپیونات به استات و هیدروژن به طور ترمودینامیکی خود به خود در شرایط استاندارد رخ نمی‌دهد. واکنش‌های مصرف هیدروژن مثل تولید متان برای کاهش میزان هیدروژن نیاز است. در واقع، این باعث می‌شود که تبدیل زیستی پروپیونات رو به جلو رانده شود. در این رابطه، تجزیه پروپیونات زمانی که غلاظت هیدروژن بالاتر از ۱۰^{-۴} اتمسفر برسرد، متوقف می‌شود. غلاظت‌های بالاتر منجر به افزایش غلاظت اسید پروپیونیک و اسیدهای کربوکسیلیک در هاضم می‌شود (۲۱). بنابراین، در این حالت هیدروژن تجمع یافته و اسید پروپیونیک سریع‌تر از بقیه اسیدهای چرب فرار (VFA) یا غلاظت اسید باعث کاهش pH و بازدارندگی و توقف تولید متان می‌شود و این می‌تواند یکی از دلایل احتمالی بازدارندگی در فعالیت باکتری‌ها با افزایش غلاظت آلیندۀ باشد (۲۱). البته، در مطالعه حاضر اندازه‌گیری pH و اسیدهای چرب صورت نگرفته است. با کاهش تولید گاز از ۴۸۸ به ۱۴۳ لیتر با افزایش جامدات خشک در هاضم بی‌هوایی مواد زاید جامد، افزایش در pH و افت VFA



شکل ۵. تأثیر غلاظت‌های مختلف اتیلن‌دی‌کلراید در پاسخ به (الف) میلی‌لیتر تولید متان تجمعی، (ب) راندمان حذف COD

جدول ۲. بررسی تأثیر متغیرهای غلاظت EDC و راندمان حذف COD بر روی غلاظت متان تجمعی به روش رگرسیون Backward

R ²	P	S.E	β	متغیرها
.۹۹	.۰۰۸	۱/۴۳۶	-۴/۰۷۱	پایه
.۹۰	.۰۴۰	<۰/۰۰۱	<۰/۰۰۱	EDC، میلی‌گرم بر لیتر
<.۰۰۱	.۰۰۲۰	.۰۲۰۷		درصد حذف COD

(شکل ۵-ب).

افزایش در COD ورودی در غلظت‌های بالاتر اتیلن دی کلراید می‌تواند دلیل دیگری بر کاهش تولید مtan (شکل ۵-الف) و همچنین، کاهش راندمان حذف COD (شکل ۵-ب) باشد. نتایج آنالیز راندمان حذف اتیلن دی کلراید با استفاده از دستگاه GC در پایان دوره در سه غلظت ۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب برابر ۹۶/۷، ۹۵/۲ و ۹۳/۸ درصد به دست آمد و نشان می‌دهد که سوبستره اضافه شده به تولید مtan منجر شده است (۹).

نتیجه‌گیری

اثر غلظت سوبستره بر روی SMA در این مطالعه بررسی شد. آزمایش‌های SMA در غلظت‌های مختلف EDC (از ۰/۱ تا ۲۰۰۰ mg/L) انجام شد. نتایج نشان داد که SMA به غلظت EDC وابسته است. بالاترین اندازه‌گیری شده ۱۳/۹۵ mLCH₄/gVSS d براي غلظت ۷۵۰ mg/L به دست آمد. اتیلن دی کلراید در غلظت‌های بالای ۷۵۰ میلی گرم بر لیتر بازدارنده بر فعالیت باکتری‌ها بود. همین‌گونه مثبت معنی داری بین افزایش غلظت EDC و تولید مtan تجمعی در غلظت‌های پایین مشاهده شد، اما در غلظت‌های بالاتر این همبستگی از نظر آماری منفی بود.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح پژوهشی مصوب با عنوان تجزیه بیولوژیکی بی‌هوایی اتیلن دی کلراید به روش نایپوسته توسط آزمایش فعالیت مtan سازی ویژه (SMA) در مقطع کارشناسی در سال ۸۶ و شماره ۲۸۶۱۶ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی اصفهان اجرا شده است.

در مطالعه‌ای دیگر، افزایش غلظت TCE از ۱۰ تا ۶۰ میلی گرم بر لیتر، باعث کاهش ۲۹ درصدی راندمان حذف COD و ۵۴ درصدی تولید مtan بیوگاز در غلظت ۶۰ میلی گرم بر لیتر شد. مтанوژن‌های استوکلاستیک تا حدی در حضور TCE و مشقفات تجزیه آن، مهار می‌شود؛ در حالی که در روابط با ارگانیسم‌های کلرزا دی توائد دسترسی هیدروژن برای مtanوژن‌های هیدروژنیک محدود شود (۷). در مطالعه حاضر، کاهش مtan تولیدی در غلظت‌های بسیار بالای اتیلن دی کلراید گفته بالا را تصدیق می‌کند (شکل ۵-الف، جدول ۲). این امر منجر به کاهش ۹۸/۹۵/۸، ۹۰/۱۴ و ۲۰ گرم بر لیتر درصدی تولید مtan به ترتیب در غلظت‌های ۵، ۱۲/۵ و ۸۸ درصد و اتیلن دی کلراید شد. در تحقیق حیدری و همکاران نیز افزایش در غلظت آنتی‌بیوتیک‌ها منجر به کاهش در فعالیت مtan سازی بیومس بی‌هوایی شد (۱۳). در تحقیق آن‌ها در غلظت‌های ۲۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر آنتی‌بیوتیک اوپلوکسازین، کاهش تولید مtan به ترتیب ۴۵ و ۷۶ درصد و کاهش ۶۸ و ۸۱ درصدی در غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر سبیروفلوکسازین مشاهده شد. همچنین، با افزایش غلظت آلفاکاتیک‌ها، بازدارنده‌گی در فعالیت استوکلاستیک‌ها مشاهده شد که این بازدارنده‌گی روند افزایشی داشت (۱۳). مطالعه‌ای که در راکتور Sponza با فاصلاب سنتیک برای حذف COD انجام داد، نیز قابل مقایسه با یافته‌های این مطالعه است (۱۴). در تحقیق آن‌ها TCE در غلظت‌های ۱۰ mg/L و ۵ بازدارنده بود. در تحقیق حاضر از غلظت‌های بیشتر از ۷۵۰ میلی گرم بر لیتر بازدارنده‌گی آغاز شد؛ به طوری که کاهش در مtan تولیدی (شکل ۵-ب) و کاهش در درصد حذف COD مشاهده می‌شود (جدول ۲). در مطالعه Sponza راندمان حذف TCE در غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر، درصد با میزان SMA تولیدی ۱۳۳ گرم COD بر گرم TSS بر روز به دست آمد (۱۴). در مطالعه حاضر راندمان حذف COD در غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر ۷۲/۴ درصد به دست آمد.

References

- Dinglasan-Panlilio MJ, Dworatzek S, Mabury S, Edwards E. Microbial oxidation of 1,2-dichloroethane under anoxic conditions with nitrate as electron acceptor in mixed and pure cultures. FEMS Microbiol Ecol 2006; 56(3): 355-64.
- de Wildeman S, Nollet H, van Langenhove H, Verstraete W. Reductive biodegradation of 1,2-dichloroethane by methanogenic granular sludge in lab-scale UASB reactors. Advances in Environmental Research 2001; 6(1): 17-27.
- Olaniran AO, Naidoo S, Masango MG, Pillay B. Aerobic biodegradation of 1,2-dichloroethane and 1,3-dichloropropene by bacteria isolated from a pulp mill wastewater effluent in South Africa. Biotechnol Bioprocess Eng 2007; 12(3): 276-81.
- Shokrollahzadeh S, Azizmohseni F, Golmohammad F, Shokouhi H, Khademhaghhighat F. Biodegradation potential and bacterial diversity of a petrochemical wastewater treatment plant in Iran. Bioresour Technol 2008; 99(14): 6127-33.
- Siggins A, Enright AM, O'Flaherty V. Methanogenic community development in anaerobic granular bioreactors treating trichloroethylene (TCE)-contaminated wastewater at 37 degrees C and 15 degrees C. Water Res 2011; 45(8): 2452-62.
- Pham H, Boon N, Marzorati M, Verstraete W. Enhanced removal of 1,2-dichloroethane by anodophilic microbial consortia. Water Res 2009; 43(11): 2936-46.
- Dong F, Zhao QB, Zhao JB, Sheng GP, Tang Y, Tong ZH, et al. Monitoring the restart-up of an Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) reactor for the treatment of a soybean processing wastewater. Bioresour Technol 2010; 101(6): 1722-6.
- le Hyaric R, Chardin C, Benbelkacem H, Bollon J, Bayard R, Escudie R, et al. Influence of substrate concentration and moisture content on the specific methanogenic activity of dry mesophilic municipal solid waste digestate spiked with propionate. Bioresour Technol 2011; 102(2): 822-7.
- Ince O, Anderson GK, Kasapgil B. Control of organic loading rate using the specific methanogenic activity test during start-up of an anaerobic digestion system. Water Research 1995; 29(1): 349-55.
- Souto TF, Aquino SF, Silva SQ, Chernicharo CA. Influence of incubation conditions on the specific methanogenic activity test. Biodegradation 2010; 21(3): 411-24.
- Sanz JL, Rodriguez N, Amils R. Effect of chlorinated aliphatic hydrocarbons on the acetoclastic methanogenic activity of

- granular sludge. *Appl Microbiol Biotechnol* 1997; 47(3): 324-8.
12. McHugh S, Carton M, Collins G, O'Flaherty V. Reactor performance and microbial community dynamics during anaerobic biological treatment of wastewaters at 16-37 degrees C. *FEMS Microbiol Ecol* 2004; 48(3): 369-78.
13. Heidari M, Saffari Khouzani H, Amin MM, Ghasemian M, Taherian E, Attari L, et al. Inhibition effect of antibiotics ciprofloxacin and ofloxacin and hormone β -estradiol 17 valerate on the methanogenic activity of anaerobic biomass. *Iran J Health Environ* 2011; 4(2): 189-200. [In Persian].
14. Sponza DT. Anaerobic granule formation and tetrachloroethylene (TCE) removal in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. *Enzyme and Microbial Technology* 2001; 29(6-7): 417-27.
15. van Haandel A, Lettinga G. Anaerobic sewage treatment: a practical guide for regions with a hot climate. Hoboken, NJ: John Wiley and Sons; 1994.
16. Angelidaki I, Alves M, Bolzonella D, Borzacconi L, Campos L, Guwy A, et al. Anaerobic Biodegradation, Activity and Inhibition (ABAII) Task Group Meeting 9th to 10th October 2006, in Prague. Kongens Lyngby, Denmark: Institute of Environment and Resources, Technical University of Denmark; 2007.
17. le Hyaric R, Canler JP, Barillon B, Naquin P, Gourdon R. Pilot-scale anaerobic digestion of screenings from wastewater treatment plants. *Bioresour Technol* 2010; 101(23): 9006-11.
18. Gourdon R, Vermande P. Effects of propionic acid concentration on anaerobic digestion of pig manure. *Biomass* 1987; 13(1): 1-12.
19. Aguilar A, Casas C, Lema JM. Degradation of volatile fatty acids by differently enriched methanogenic cultures: Kinetics and inhibition. *Water Res* 1995; 29(2): 505-9.
20. Siggins A, Enright AM, O'Flaherty V. Low-temperature (7 degrees C) anaerobic treatment of a trichloroethylene-contaminated wastewater: microbial community development. *Water Res* 2011; 45(13): 4035-46.
21. Tale VP, Maki JS, Struble CA, Zitomer DH. Methanogen community structure-activity relationship and bioaugmentation of overloaded anaerobic digesters. *Water Res* 2011; 45(16): 5249-56.

Influence of Ethylene Dichloride Concentration on the Methanogenic Activity of Anaerobic Biomass

Masoumeh Golshan¹, Maryam Torabifar², Manizhe Sabaghian-Bidgoli³, Mohammad Mehdi Amin⁴, Mohammad Ghasemian⁵, Leila Karimi-Takanlu⁶

Original Article

Abstract

Background: In this study, the inhibitory effect of ethylene dichloride (EDC) on biodegradation was investigated using the specific methanogenic activity (SMA) test of anaerobic biomass.

Methods: 40 SMA tests were performed using 120-ml vials in batch mode. Substrate, biomass, and biogas occupied 66%, 17%, and 17% (v/v) of the volume of each vial, respectively. The duration of each batch test was 10 days. Produced methane was measured through gas replacement with 2N KOH solution as CO₂ absorbent. The chemical oxygen demand (COD) test was performed on samples before and after each test. The variation in temperature and pH were retained at 35 ± 2°C and 7, respectively. The input COD was measured for each vial at the beginning and end of the experiment. EDC was analyzed through gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) at the beginning and end of the experiments.

Findings: With the EDC concentrations of 500, 1000, 5000, and 20000 mg/l, methane productions of 12.6, 9.9, 2.98, and 0.86 ml/day per gram VSS were observed, respectively. A decline in the efficiency of COD removal was also observed in the mentioned EDC concentrations. The efficiency of COD removal at the mentioned concentrations was 68.9, 70.5, 54.4, and 33.8%, respectively. The inhibitory effects of EDC on methanogenic activity of anaerobic biomass started at its concentrations higher than 750 mg/l. The amounts of cumulative methane at EDC concentrations of 750, 5000, and 20000 mg/l were 30.7, 9.86, and 1.9 ml/day, respectively. EDC removal efficiency at initial concentrations of 500, 2000, and 3000 mg/l was 95.2%, 94.7%, and 93.8%, respectively.

Conclusion: The results of this study indicated that EDC concentrations of higher than 750 mg/l caused a decrease in bacterial activity and reduction in methane production..

Key words: Specific methanogenic activity (SMA), Ethylene dichloride (EDC), Anaerobic biomass, Petrochemical industry wastewater

Citation: Golshan M, Torabifar M, Sabaghian-Bidgoli M, Amin MM, Ghasemian M, Karimi-Takanlu L. **Influence of Ethylene Dichloride Concentration on the Methanogenic Activity of Anaerobic Biomass.** J Health Syst Res 2015; 11(4): 705-12

Received date: 26/07/2015

Accept date: 18/10/2015

1- Student Research Committee, School of Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

2- Department of Environmental Health Engineering, Lali Municipality, Khuzestan, Iran

3- Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

4- Environment Research Center, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

5- Environment Research Center, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan AND Tehran Wastewater Engineering Company, Tehran, Iran

6- Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Corresponding Author: Mohammad Mehdi Amin, Email: amin@hlth.mui.ac.ir