

بررسی کارایی اثر نانو ذرات نقره در گندزدایی آب آشامیدنی

مسعود نوشادی^{۱*} و پریسا قنبری زاده^۲

^۱دانشیار بخش مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز

^۲کارشناس ارشد آب و فاضلاب، شیراز

چکیده

در این تحقیق، اثر گندزدایی نانو ذرات نقره در آب بررسی شده است. با استفاده از نیترات نقره و سدیم سیترات، نانو ذرات نقره تولید شده و سپس روی پلیمر پلی یورتان پوشش داده شد و از آن به عنوان فیلتر استفاده گردید. مورفولوژی ذرات در محلول با میکروسکوپ TEM، بیشینه جذب نقره در محلول با اسپکتروفتومتر و وجود نقره در پلیمر بعد از پوشش دهی با EDX تعیین شدند. برای بررسی اثر گندزدایی نانو نقره در آب حاوی باکتری شاخص آلودگی آب (اشرشیاکلی) از محیط‌های کشت عمومی نوترینت آگار و محیط کشت اختصاصی Endo-c آگار استفاده شد. همچنین اثر تغییرات کدورت و pH در راندمان گندزدایی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند در آلودگی زیاد (10^8 cfu/ml)، مدت زمان تماس لازم جهت گندزدایی کامل ۱۰ دقیقه می‌باشد. در کدورت‌های مختلف در pH اسیدی راندمان حذف بین ۹۴-۹۲ درصد بود؛ ولی در شرایط خنثی و قلیایی راندمان حذف به ۱۰۰٪ نیز رسید. البته تغییرات کدورت و pH باعث ایجاد تغییرات چشمگیری در راندمان گندزدایی نگردید. همچنین مقدار باقی‌مانده نقره در آب بعد از گندزدایی غیر قابل تشخیص بود.

واژگان کلیدی: گندزدایی، نانو ذرات نقره، آب آشامیدنی، کدورت، pH.

۱- مقدمه

در فناوری نانونقره^۱، نقره به صورت کلوئیدی در محلول به حالت سوسپانسیون قرار داشته و خاصیت ضد باکتری، ضد قارچ و ضد ویروس دارد [۳]. خواص نانو ذرات نقره به اندازه، شکل و ساختمان آن‌ها بستگی دارد [۴]. محلول‌های نانو نقره از نقره در اندازه‌های ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر تشکیل شده و در مقایسه با محلول‌های دیگر پایداری بیشتری دارند. کاربرد نقره در حذف آلودگی در صنعت یخ‌سازی، آب معدنی، پوشش برج‌های خنک کننده و در ساختمان‌های صنعتی جهت کنترل لژیونلا و سایر ارگانسیم‌های پاتوژن رایج است. از نانو ذرات نقره برای ضد عفونی استخرهای آب نیز استفاده می‌شود [۵]. ضد عفونی آب آشامیدنی با نقره نه تنها ایجاد بو، مزه و رنگ نمی‌کند بلکه محصولات فرعی ضد عفونی نیز تولید نمی‌کند؛ خصوصیات نانو نقره عبارت است از: تأثیر بسیار زیاد و سریع، غیر سمی، غیر محرک برای بدن، غیر حساسیت‌زا، آب دوست، قابلیت تحمل شرایط مختلف (پایداری زیاد)، سازگاری با محیط زیست، مقاومت در برابر حرارت و عدم ایجاد افزایش مقاومت و سازگاری در میکروارگانسیم‌ها.

دو نوع مکانسیم برای تأثیر نانو نقره بر میکروارگانسیم‌ها عبارتند از:

مهم‌ترین جنبه کیفی آب آشامیدنی کیفیت میکروبی آن است. در حال حاضر در اکثر شهرهای ایران گندزدایی آب آشامیدنی به عنوان آخرین مرحله تصفیه، با کلر و مشتقات آن انجام می‌گیرد. این در حالی است که تصفیه پیشرفته جهت حذف مواد آلی انجام نشده و در نتیجه با افزودن کلر، احتمال تشکیل مواد سرطان‌زا مانند تری هالومتان‌ها افزایش می‌یابد. بنابر این تحقیق و به کارگیری روش‌های نوین و ایمن برای گندزدایی آب ضروری است. فناوری نانو واژه‌ای است کلی که به تمام فناوری‌های پیشرفته در عرصه کار با مقیاس نانو اطلاق می‌شود. معمولاً منظور از مقیاس نانو ابعادی در حدود ۱ nm تا ۱۰۰ nm می‌باشد. در حقیقت دانش فناوری نانو از وجود عناصر پایه نشأت می‌گیرد [۱]. هر کدام از این عناصر پایه ویژگی‌های خاصی دارند که باعث گردیده استفاده از آن‌ها در زمینه‌های مختلف خواص جالبی را ایجاد نماید. افزایش نسبت مساحت به حجم که به تدریج با کاهش اندازه ذره رخ می‌دهد، باعث غلبه یافتن رفتار اتم‌های واقع در سطح ذره نسبت به رفتار اتم‌های درونی شده و سطح واکنش‌پذیری نانو ذرات را به شدت افزایش می‌دهد [۲].

[۳، ۱۲، ۱۳]. یون‌های نقره در آب، باکتری اشرشیاکلی را از بین می‌برد و احتمال نابودی سالمونلا، شیگلا و ویبرو باکتری را به همراه دارد، اما تأثیر کمتری روی ویروس و کیست می‌گذارد. تحقیقات روی لژیونلا نشان دهنده حذف کامل آن در مدت ۶ ساعت در تماس با محلول نقره با غلظت ۰/۰۵ mgL-1 بود [۱۴]. کربن فعال حاوی نقره طی ۳۰ دقیقه، ۹۸ درصد آلودگی اشرشیاکلی و استافیلوکوکوس اورئوس را حذف کرد و رشد میکروارگانیزم‌ها روی فیلتر را به تأخیر انداخت [۴].

کاربرد نانو نقره در فیلترهای شمعی راندمان حذف باکتری را از ۸۰ درصد به ۹۳-۱۰۰ درصد افزایش داده است. در این رابطه فیلترهای سرامیکی با سطح فعال نقره نیز قابل کاربرد است [۱۵].

نتیجه تحقیق اثر گندزدایی نانو ذرات نقره بر روی دو گونه اشرشیاکلی (ATCC ۱۳۰۲، MTC ۲۵۹۲۲) نشان دهنده حذف کامل اشرشیاکلی (1×10^5 cfu/ml) بود [۱۶]. زمان تماس، غلظت یون‌های نقره و حساسیت گونه میکروبی به نقره از دیگر عوامل مؤثر در راندمان حذف می‌باشند [۱۷].

برای تهیه ذرات نانو روش‌های مختلفی وجود دارد. برای مثال ذرات نانو نقره و نانو طلا می‌توانند از طریق بیولوژیکی و توسط برخی قارچ‌ها تولید شود مانند آسپرژیلوس [۱۲] و کلبسیلا [۱۸]. در یک بررسی نانو ذرات نقره به کمک قارچ فوساریوم اکسیسپاروم تولید و بر روی پارچه نخی پوشش داده شد. اثر ضد باکتریایی این نانو ذرات پوششی، روی باکتری استافیلوکوکوس اورئوس نشان داد نانو ذرات نقره ساخته شده به طریق بیولوژیکی می‌تواند در ساخت وسایل با خاصیت استریل کمک کنند [۱۹].

در تحقیق دیگر، بررسی اثر شکل نانو ذرات نقره بر راندمان گندزدایی روی باکتری اشرشیاکلی (ATCC 10536) در محیط کشت جامد و مایع صورت گرفت. محلول حاوی نانو ذرات کروی به رنگ زرد کم‌رنگ متمایل به سبز بود و رنگ محلول حاوی نانو ذرات مثلثی و میله‌ای در ابتدا زرد کم‌رنگ بوده و به مرور به قهوه‌ای، قرمز و سبز متمایل شد. نتایج نشان دادند که ذرات مثلثی در مقایسه با ذرات کروی و میله‌ای اثر بیشتری دارند [۲۰].

استفاده توأم مس و نقره در غیر فعال‌سازی باکتری و ویروس مؤثر است؛ اما زمان تماس زیادی (ساعت تا روز) لازم دارد. مقادیر اندک کلر (0.1 µg/l) همراه با نقره (38 µg/l) و مس

(الف) مکانیسم کاتالیتی: این مکانیسم با حضور ذرات نانو نقره و نیمه هادی مثل TiO_2 یا SiO_2 عمل می‌نماید و بدون نیاز به انرژی UV جهت فعال‌سازی با مکانیسم رهایش آهسته^۱ باعث کاهیده شدن O_2 و تبدیل به O_2^- شده و با هیدرولیز آب و تولید یون OH^- مناسب‌ترین عامل ضد میکروب را در ماتریس پلیمری ایجاد می‌نماید. خاصیت ضد میکروبی ذرات نانو نقره هیچ گونه حساسیت یا ضرر بر روی بدن انسان ایجاد نمی‌کند [۶، ۷].

(ب) مکانیسم یونی: مکانیسم یونی بر اساس دگرگون ساختن میکروارگانیزم به وسیله تبدیل پیوندهای SH- به SAG- عمل می‌نماید. ذرات نانو نقره با آزاد کردن یون‌های Ag^+ و جذب باند سولفات هیدروژن (که اساس آنزیم‌های پروتئینی در سطح باکتری‌ها می‌باشد) آنزیم را غیر فعال می‌نماید و در نتیجه به دلیل نرسیدن یا عدم جذب فسفات توسط سلول، باکتری تلف می‌شود. این مکانیسم با از بین رفتن باکتری خاتمه پیدا نمی‌کند بلکه به صورت دائم ادامه می‌یابد [۸].

خطرات ناشی از روش‌های ضد عفونی معمول آب آشامیدنی (ایجاد ترکیبات جانبی و گونه‌های باکتری‌های مقاوم) باعث تحقیق در مورد روش‌های جدید ضد عفونی گردیده است. یکی از این روش‌ها کاربرد نانو ذرات نقره روی سطوح مختلف (فلز، پلاستیک، پلیمر) است. اثرات ضد باکتری نقره از مدت‌ها پیش شناخته شده بود. ولی پیشرفت در فناوری نانو راندمان ضد عفونی با نقره را بهبود بخشید. با این حال با توجه به اثرات مضر وجود نقره در آب باید نقره بر روی سطحی که پوشش داده می‌شود، غیر متحرک گردد و نشت آن به داخل آب ارزیابی شود [۹].

پلیمر پلی‌یورتان به علت سازگاری بیولوژیکی و خواص مکانیکی خوب به عنوان بستر مناسب برای نانو ذرات نقره در مطالعات گوناگونی به کار رفته است. همچنین تحقیقات نشان دهنده افزایش مقاومت شیمیایی و حرارتی پلیمر بعد از پوشش دهی با ذرات نقره و همچنین پایداری ذرات نقره روی پلیمر بعد از پوشش دهی بوده است [۱۰]. همچنین استفاده از نانو ذرات نقره که روی دانه‌های رزین پوشش داده شده باشند می‌تواند به طور مؤثر آب آشامیدنی را ضد عفونی کند [۱۱].

استفاده از ترکیبات نقره به عنوان عوامل ضد میکروبی در حذف کلیفرم مؤثر می‌باشد. این ذرات وقتی بر روی پلاستیک، منسوجات، صابون و سایر مواد غیر آلی نظیر ژئولیت‌ها قرار می‌گیرند، خاصیت ضد میکروب و ضد قارچ از خود نشان می‌دهند

می‌تواند باعث ایجاد ترکیبات جانبی (تری‌هالومتان‌ها) در این آب‌ها گردد [۲۷]، بنابراین برای جلوگیری از تشکیل ترکیبات جانبی حاصل از کلرزنی بررسی استفاده از روش‌های جایگزین مانند نانو ذرات نقره برای ضد عفونی آب آشامیدنی ضروری است. در نتیجه در این تحقیق روش ضد عفونی به وسیله نانو ذرات نقره و تناسب پوشش پلی‌پورتان برای این منظور بررسی شد. در ایران در این خصوص تحقیقات بسیار محدودی انجام شده و در محل تحقیق نیز هیچ‌گونه بررسی و تحقیقی صورت نگرفته است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- آماده‌سازی نانو ذرات نقره

برای سنتز نانو ذرات نقره ۲۵ml محلول ۰/۰۰۵ مولار نیترات نقره ($AgNO_3$) با آب مقطر به حجم ۱۲۵ml رسانده، سپس روی شعله قرار داده شد تا بجوشد. سپس به آن ۵ml محلول سدیم سیترات ۰/۰۱ افزوده شد. رنگ محلول در ابتدا شفاف بی‌رنگ و بعد از افزودن سدیم سیترات به مرور به رنگ زرد کم‌رنگ تبدیل شد. رنگ زرد تا زرد متمایل به سبز و حتی رنگ زرد قهوه‌ای، نمایانگر وجود ذرات نقره در محلول می‌باشد. جهت پوشش پلیمر از محلول زرد رنگ حاصله استفاده شد. مقدار محلول مود استفاده ۱/۵ لیتر بود تا پوشش‌دهی کامل و در حد اشباع صورت گیرد. از همین محلول بیشینه جذب به وسیله اسپکتروفتومتر جهت بررسی وجود نقره گرفته شد. ساختار پلیمر و وجود نقره در آن بعد از پوشش‌دهی با میکروسکوپ SEM و EDX بررسی شد [۱۶].

۲-۲- آماده‌سازی فیلتر نانو نقره

پلیمر پلی‌پورتان در قطعات $20\text{ cm} \times 25\text{ cm} \times 0.6\text{ cm}$ خریداری گردید و با آب مقطر شسته شده و به مدت ۱۲ ساعت در محلول حاوی نانو ذرات نقره قرار گرفت. بعد از گذشت مدت زمان مورد نظر، پلیمر از ظرف حاوی محلول خارج شد و برای جدا شدن ذرات جذب نشده و یون‌های اضافه، پلیمر ۴ تا ۷ مرتبه با آب مقطر شسته و خشک گردید. برای هر مرتبه شستشو پلیمر به مدت ۲۰ دقیقه در آب باقی ماند [۲۸].

(380 $\mu\text{g/l}$) باعث غیر فعال‌سازی باکتری E-Coli در ۱۲۰ ثانیه شد. همچنین استفاده توأم امواج اولتراسونیک (فرکانس 35 KHz) و نانو ذرات نقره باعث افزایش راندمان حذف E.coli گردید [۱۲].

طبق استانداردهای ثانویه EPA^۱ مقدار مجاز نقره در آب آشامیدنی ۰/۱ mg/l می‌باشد، در حالی که به گزارش WHO^۲ مقادیر نقره در آب تصفیه شده به این روش ۵۰ $\mu\text{g/l}$ است [۲۱].

طبق تحقیقات صورت گرفته سولفات موجود در آب در گندزدایی آب با نقره ایجاد مزاحمت کرده، اما مواد آلی تداخلی در گندزدایی نقره ایجاد نمی‌کنند، ولی مواد آلی مدت لازم برای گندزدایی با کلر را افزایش می‌دهند. در گندزدایی با نقره، یون‌های نقره در غلظت ۰/۰۵ تا ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر به آب افزوده شده و اثر میکروبی‌کشی دارند. طبق بررسی‌های به عمل آمده، مدت زمان مؤثر در حذف سلول قارچ و باکتری وابستگی شدیدی به دمای آب دارد به طوری که در دماهای ۱۰°C و کمتر مدت زمان لازم افزایش می‌یابد [۱۶].

در یک بررسی، مقادیر اندک نانو ذرات نقره (با غلظت ۷۵-۱۵ mg/l و اندازه تقریبی ۵nm) روی پلی‌استر پوشش داده شد و خاصیت ضد میکروبی آن روی "Bacillus subyilis BcRc10477" اثبات گردید. نتایج همچنین نشان دادند که مقادیر نقره آزاد شده از این نانو کامپوزیت در آب تصفیه شده غیر قابل تشخیص است [۲۳].

بررسی اثر نقش فتوکالیست در ضد عفونی نشان داد وقتی که نانو نقره با فتوکالیست TiO_2 ترکیب گردد اثرات ضد باکتری آن افزایش می‌یابد [۲۴].

مقایسه روش‌های ضد عفونی به وسیله نانو ذرات نقره، ماوراء بنفش، سدیم هیپو کلریت و ازن با یکدیگر در شرایط مختلف pH، مقاومت یونی و اسید هیومیک نشان داد که نانو ذرات نقره در شرایط مختلف عملکرد مناسب‌تری در ضد عفونی آب دارد [۲۵].

نتیجه بررسی ترکیب نانو ذرات نقره و فیلتر شامل الیاف بافته شده روی ضد عفونی آب نشان داد که راندمان حذف E-Coli صد در صد بوده است [۲۶].

با توجه به این که قسمتی از آب آشامیدنی شهر شیراز از منابع آب‌های سطحی (سد درودزن) تأمین می‌شود و کلرزنی

1- Environmental protection agency

2- World health organization

۳-۲ دستگاه اسپکتروفتومتر^۱

گیرنده ۵/۹ Kev استفاده شد. همچنین برای بررسی وجود عنصر نقره درون پلیمر از EDX استفاده گردید.

برای به دست آوردن طول موج جذب بیشینه در محلول نانو نقره و مشخص شدن وجود این ذرات در نمونه، از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل UV-160 1PC, Shimadzu استفاده شد و بیشینه جذب در ۴۱۹nm مشاهده گردید. همچنین برای شاهد از آب مقطر (دو بار تقطیر شده) استفاده شد [۱۶].

۶-۲- آماده سازی شیرابه میکروبی

باکتری E.coli تیپ ATCC 25922 در غلظت میکروبی 1×10^5 cfu/ml و 1×10^7 cfu/ml در آب مقطر طبق استاندارد McFarland ساخته شد.

۴-۲- میکروسکوپ TEM

اساس عملکرد میکروسکوپ الکترونی عبوری^۲ (TEM) مشابه میکروسکوپ‌های نوری است با این تفاوت که به جای پرتو نور در آن از الکترون استفاده می‌شود. وضوح تصویر در TEM هزار برابر بیشتر از یک میکروسکوپ نوری است. با استفاده از TEM می‌توان جسمی به اندازه چند انگستروم (10^{-10} متر) را مشاهده کرد. وضوح این میکروسکوپ ۰/۲ نانومتر است که در حد اتم می‌باشد [۲۸].

در این تحقیق برای بررسی مورفولوژی ذرات با اندازه نانو از میکروسکوپ TEM مدل Philips CM10 استفاده شد. بزرگنمایی عکس‌ها ۱۰۰۰ (x1000) بوده است.

۵-۲- میکروسکوپ SEM

میکروسکوپ پیمایشگر الکترونی^۳ (SEM) یکی از ابزارهای مورد استفاده در فناوری نانو است که با کمک بمباران الکترونی تصاویر اجسامی به کوچکی ۱۰ نانومتر را تهیه می‌کند. میکروسکوپ SEM اطلاعاتی مانند توپوگرافی (خصوصیات سطوح)، مورفولوژی (شکل، اندازه و نحوه قرارگیری ذرات در سطح جسم) و ترکیب (اجزایی که نمونه را می‌سازد) را مشخص می‌کند. تکنیک EDX^۴ که برخی اوقات به آن EDS یا EDAX هم گفته می‌شود، روشی برای مشخص کردن ترکیب عنصری یک نمونه یا بخشی از یک نمونه است. EDX به تنهایی به کار نمی‌رود بلکه به همراه میکروسکوپ SEM بوده و در حقیقت بخش از آن به شمار می‌رود [۲۹].

در این تحقیق، برای بررسی عدم تغییر ساختار پلیمر بعد از پوشش‌دهی و نمایش تخلخل بالا و در نتیجه سطح زیاد پلیمر از میکروسکوپ SEM مدل Oxford 5526 و سرعت شتاب

۷-۲- کشت میکروبی

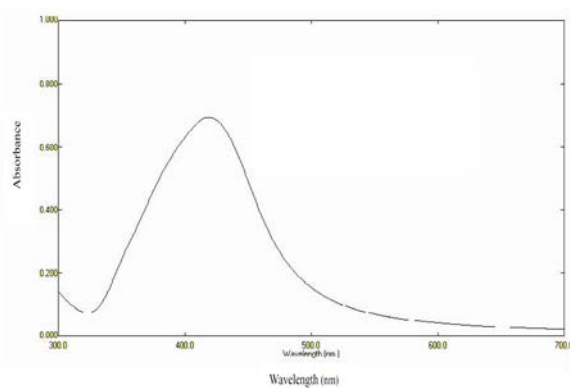
در مرحله کشت، ۵ ml از شیرابه میکروبی در یک لوله استریل ریخته و پلیمر حاوی نانو ذرات نقره (فیلتر) با اندازه $1 \text{ cm} \times 9 \text{ cm} \times 0.6 \text{ cm}$ درون لوله قرار گرفت و با پنس استریل فشرده شد تا آب جذب نماید. سپس پلیمر به لوله استریل دیگری منتقل شده و بعد از مدت زمان‌های ۲، ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه، فیلتر با پنس استریل درون لوله استریل دیگری فشرده گردید تا آب تصفیه شده خارج گردد. سپس ۲۰ μl از این آب روی محیط، کشت داده شد. نمونه در تماس با پلیمر معمولی (بدون ذرات نانو نقره) و نمونه بدون تماس با پلیمر نیز به عنوان شاهد کشت داده شدند. کلیه مراحل آزمایش میکروبی برای غلظت‌های 1×10^5 cfu/ml و 1×10^7 cfu/ml و روی دو محیط کشت نوترینت آگار و Endo-C آگار و با سه تکرار انجام شدند.

۸-۲- تغییرات pH و کدورت

برای تعیین اثر pH سه مقدار pH (۴/۵، ۷/۱ و ۹/۳) تهیه گردید. برای pH قلیایی از سود ۰/۱ نرمال و برای pH اسیدی از اسید سیتریک یک درصد استفاده شد. سود و اسید سیتریک به ۶۰ میلی‌لیتر از نمونه شیرابه میکروبی با غلظت آلودگی cfu/ml 1×10^5 که در یک بشر استریل ریخته شده بود، اضافه شد و با pHسنج Metrohm مدل ۶۹۱، pH اندازه‌گیری شد. شیرابه میکروبی خنثی می‌باشد. برای تعیین تأثیر کدورت، با فورمازین استاندارد NTU^۵ ۴۰۰۰، ۶ کدورت (۴، ۷، ۱۱، ۱۳، ۱۶ و ۱۹ NTU) ساخته شد. کشت میکروبی با ۳ تکرار برای هر کدورت در غلظت آلودگی 1×10^5 cfu/ml و مدت زمان تماس ۱۰ دقیقه به روش قبلی انجام شد. کدورت‌ها در سه pH (۴/۵، ۷/۱ و ۹/۳) تهیه گردیدند. برای اندازه‌گیری کدورت از کدورت-سنج مدل HACH استفاده شد.

- 1- UV-Visible spectrophotometer
- 2- Transmission electron microscope
- 3- Scanning electron microscope
- 4- Energy dispersive xray

5- Nephelometric turbidity unit



شکل ۲- طیف در محدوده ماوراءبنفش و مرئی (UV-Visible) محلول نانو ذرات نقره

تصاویر TEM بیانگر وجود نانو ذرات نقره در محلول زرد رنگ می‌باشد (شکل (۳)). این شکل مورفولوژی ذرات نقره را در محلول حاوی نانو ذرات نقره نشان می‌دهد. طبق این شکل ذرات حاصل از واکنش کروی شکل بوده و اندازه تقریبی آن کمتر از ۵۰nm است. مورفولوژی پلیمر قبل و بعد از پوشش‌دهی، در تصاویر SEM نشان داده شده است (شکل (۴)). نتایج عکس‌های گرفته شده با میکروسکوپ SEM عدم تغییر در ساختار پلیمر قبل و بعد از پوشش‌دهی و تخلخل بسیار زیاد پلیمر را نشان می‌دهد. به دلیل خصوصیات پلیمر، نانو ذرات نقره روی سطح فیلتر قابل رویت نیستند. به همین دلیل با دستگاه EDX نیز وجود عنصر نقره در پلیمر قبل و بعد از پوشش‌دهی بررسی شد (شکل‌های (۵) و (۶)). بیشینه جذب در ۳K.eV، نشان دهنده وجود نقره در فیلتر است [۱۶]. در شکل (۶) وجود نقره در پلیمر پلی‌پورتان بعد از تماس با محلول نانو نقره در ۳K.eV کاملاً مشخص بود و سایر عناصر مربوط به عناصر موجود در پلیمر می‌باشند.



شکل ۳- تصاویر TEM از محلول نانو نقره (بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰x)

۲-۹- اندازه‌گیری مقدار نقره باقی‌مانده در آب

برای اندازه‌گیری مقادیر نقره در آب تصفیه شده، از دستگاه Polarograph مدل Metrohm 757 استفاده شد.

۲-۱۰- آزمایشات آب آشامیدنی

برای بررسی نتایج این تحقیق در شرایط واقعی از دو چاه آهکی (چاه‌های شماره ۳۰۶ و ۳۰۲) و دو چاه آب‌رقتی (چاه‌های شماره ۵۰۱ و ۵۰۲)، نمونه آب سد و نمونه شبکه (مخلوط آب سد و چاه) متعلق به شرکت آب و فاضلاب شیراز، قبل از کلرزنی نمونه‌برداری شد. لازم به ذکر است که چاه‌های فوق به دلیل احتمال آلودگی قبلاً توسط شرکت آبفا شیراز از مدار شبکه آبرسانی خارج شده بودند. کلیه آزمایشات میکروبی قبل و بعد از تصفیه انجام گردید. کشت متداول و استاندارد MPN^۱ نیز انجام شد. با توجه به حجم کم نمونه بعد از فیلتراسیون و آلودگی نسبتاً پایین نمونه‌ها، ۶۰ ml از نمونه آب چاه با ۱۰ میکرو لیتر آب آلوده با غلظت (۱×۱۰^۵ cfu/ml) آلوده شد.

۳- نتایج

رنگ فوم پلی‌پورتان بعد از تماس با محلول حاوی ذرات نانو نقره از سفید به زرد تغییر یافت. این تغییر رنگ بعد از چندین بار شستشو با آب مقطر از بین نرفت (شکل (۱)). بنابراین ذرات نقره به طور مؤثری به پلیمر چسبیده و پیوند آن با آب در این تحقیق از بین نرفته است. شکل (۲) نشان دهنده طیف در محدوده ماوراءبنفش و مرئی (UV-Visible) تهیه شده از این محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر است. بیشینه جذب در طول موج ۴۱۹nm نشان دهنده وجود نانو ذرات نقره در محلول می‌باشد.

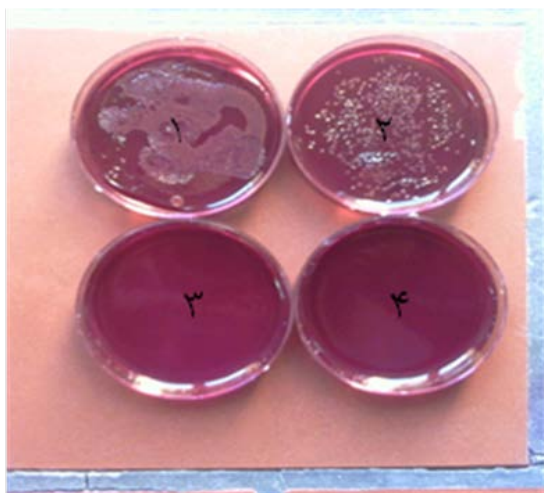


شکل ۱- تفاوت رنگ قبل و بعد از پوشش‌دهی با نانوذرات نقره

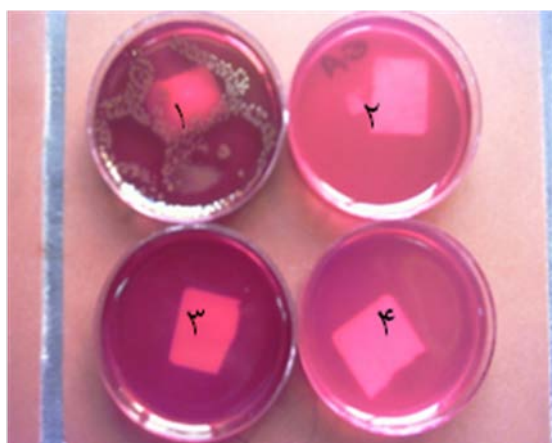
1- Most probable number

۳-۱- نتایج میکروبی

برای به دست آوردن زمان تماس بهینه در دو غلظت میکروبی 1×10^3 و 1×10^5 cfu/ml، چهار زمان تماس مختلف (۲، ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه) در نظر گرفته شد. در آلودگی 1×10^5 cfu/ml مدت زمان لازم جهت حذف کامل اشرشیاکلی، ۱۰ دقیقه و در آلودگی 1×10^3 cfu/ml این مدت زمان به نصف کاهش می‌یابد. نتایج در شکل (۷) و جدول (۱) آورده شده است. در شکل (۸)، کشت شاهد برای اطمینان از آلوده بودن نمونه انجام شده است. کشت شماره ۲، بعد از تماس نمونه میکروبی با پلیمر معمولی انجام شده است و تشکیل کلنی با جلای فلزی نشان می‌دهد که پلیمر معمولی خاصیت ضد میکروبی ندارد.

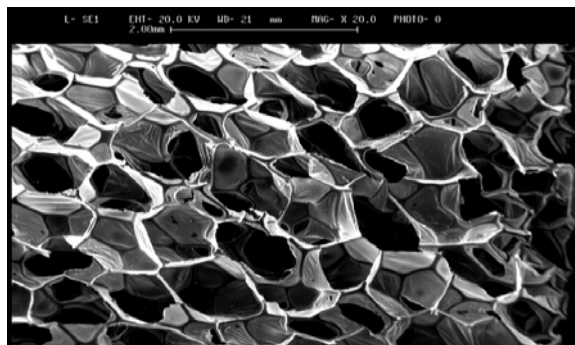


(الف)

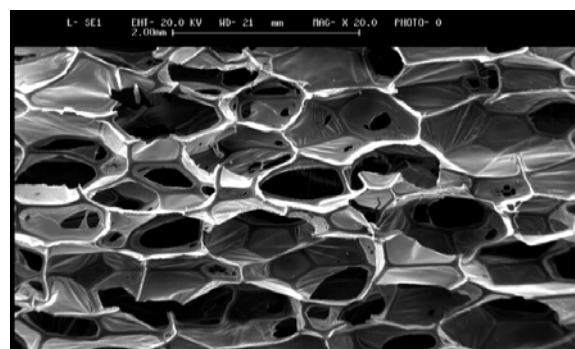


(ب)

شکل ۷- کشت میکروبی در محیط کشت Endo-c آگار و زمان تماس: (۱) ۲ دقیقه، (۲) ۵ دقیقه، (۳) ۱۰ دقیقه و (۴) ۱۵ دقیقه در غلظت: (الف) 1×10^5 cfu/ml، (ب) 1×10^3 cfu/ml

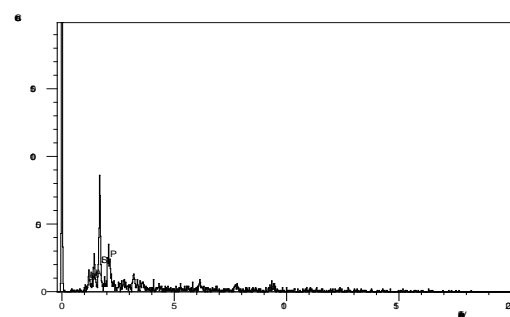


(الف)

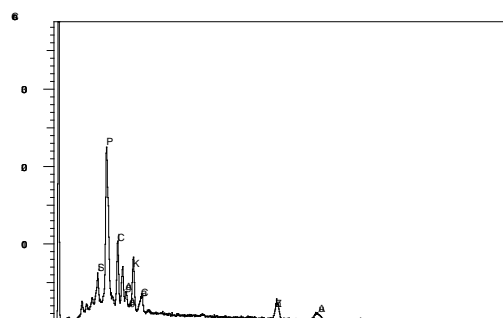


(ب)

شکل ۴- تصاویر SEM از سطح پلیمر (فیلتر نانو نقره با بزرگ-نمایی $200 \times$): (الف) قبل از پوشش نانو ذرات نقره، (ب) بعد از پوشش نانو ذرات نقره



شکل ۵- EDX عناصر موجود در پلیمر قبل از پوشش دهی با نقره



شکل ۶- EDX عناصر موجود در پلیمر بعد از پوشش دهی با نقره

جدول ۲- درصد حذف در شرایط مختلف کدورت و pH

درصد حذف			کدورت (NTU)
pH=۳/۹	pH=۷/۱	pH=۴/۵	
۱۰۰	۱۰۰	۹۴	۴
۹۸	۹۶	۹۲	۷
۹۸	۹۸	۹۴	۱۱
۱۰۰	۹۶	۹۴	۱۳
۹۸	۹۶	۹۲	۱۶
۱۰۰	۹۸	۹۴	۱۹

بنابر این در pH اسیدی و کدورت‌های مختلف در زمان تماس ۱۰ دقیقه، هیچگاه راندمان حذف ۱۰۰٪ نگردیده است ولی در pH خنثی و قلیایی، راندمان حذف ۱۰۰٪ وجود دارد. نتایج نشان می‌دهند در حالت اسیدی راندمان حذف کمی کاهش می‌یابد و برای رسیدن به حذف کامل آلودگی به مدت زمان بیشتری نیاز است.

۳-۳- آزمایشات آب آشامیدنی

برای استفاده کاربردی از نتایج به دست آمده در آزمایشگاه، این نتایج بر روی آب چهار چاه که قبلاً برای شرب استفاده می‌شده و همچنین شبکه آبرسانی و سد بررسی گردید. نمونه‌ها در فصول بهار، تابستان، پاییز و زمستان و با سه تکرار برداشته شدند. نتایج انجام آزمایشات نشان داد که نمونه آب چاه‌ها آلودگی کمی داشته و آب شبکه و سد فاقد آلودگی هستند. بنابر این نمونه‌های آب به صورت مصنوعی با استفاده از میکروب اشرشیاکلی آلوده شدند. آلودگی قبل از تصفیه آب به وسیله نانو نقره در کشت MPN به روش ۹ لوله‌ای بالاتر از ۱۱۰۰ در هر ۱۰۰ ml بود (جدول (۳)).

نتایج به دست آمده از گندزدایی با پلیمر حاوی نانو ذرات نقره نشان داد که در ۳ نمونه (چاه‌های ۵۰۱، ۵۰۲ و سد) بعد از مدت ۱۰ دقیقه گندزدایی کامل صورت گرفت اما در سایر نمونه‌ها مدت زمان تماس مورد نیاز ۲۰ دقیقه بود.

پس از انجام آزمایشات بر روی آب مقطر و آب آشامیدنی آلوده شده به اشرشیاکلی و تصفیه آن با نانو ذرات نقره، مقدار نقره در آب مقطر تصفیه شده و آب آشامیدنی تصفیه شده با دستگاه Polarograph اندازه‌گیری شد. نتایج نشان دادند که گندزدایی با این روش هیچ باقی‌مانده‌ای در آب به جای نگذاشته و از این نظر نگرانی وجود نخواهد داشت.

جدول ۱- درصد حذف E-Coli در غلظت‌ها و زمان تماس‌های مختلف

غلظت		زمان تماس (دقیقه)
1×10^3 cfu/ml	1×10^5 cfu/ml	
۳۶	۲۰	۲
۱۰۰	۵۶	۵
۱۰۰	۱۰۰	۱۰
۱۰۰	۱۰۰	۱۵



شکل ۸- مقایسه کشت میکروبی در غلظت 1×10^5 cfu/ml: (۱) نمونه شاهد، (۲) کشت در تماس با پلیمر خالص، (۳) کشت در تماس با پلیمر حاوی نانو ذرات نقره

کشت شماره ۳ بعد از تماس نمونه میکروبی با پلیمر حاوی ذرات نانو نقره بوده و خاصیت ضد میکروبی آن را نشان می‌دهد. بنابر این خاصیت ضد میکروبی مربوط به نانو ذرات نقره است و نه پلیمر.

۳-۲- اثر pH و کدورت در راندمان گندزدایی

با استفاده از فورمازین مقادیر مختلف کدورت در محدوده‌های مورد نظر ساخته شد و در سه محدوده pH (۴/۵، ۷/۱، ۹/۳)، کشت میکروبی به شیوه قبل و برای مدت زمان تماس ۱۰ دقیقه (حذف ۱۰۰٪) انجام شد. نتیجه کشت میکروبی در این کدورت‌ها و در غلظت میکروبی 1×10^5 cfu/ml در ۳ محدوده pH در جدول (۲) نشان داده شده است. طبق این جدول در pH = ۷/۱ در کدورت اولیه (۴ NTU) هیچ کلنی روی محیط کشت تشکیل نشد (راندمان حذف ۱۰۰ درصد بود) ولی راندمان حذف در کدورت‌های ۷، ۱۳، ۱۶ و ۹۶ درصد و در کدورت‌های ۱۱، ۱۹ و ۹۸ درصد بود. در pH = ۴/۵ در همه کدورت‌ها راندمان حذف بیشتر از ۹۰٪ بود ولی در هیچ کدورتی راندمان حذف ۱۰۰ درصد نگردید. در pH = ۹/۳ در کدورت‌های ۴، ۱۳ و ۱۹ NTU هیچ کلنی روی محیط کشت تشکیل نشد. اما در سایر کدورت‌ها راندمان حذف ۹۸ درصد بود.

جدول ۳- نتایج کشت MPN قبل و بعد از تصفیه آب به وسیله نانو ذرات نقره در نمونه‌های آب شرب شهر شیراز

شماره چاه یا محل نمونه برداری	قبل از تصفیه (MPN / 100ml)	بعد از تصفیه (MPN / 100ml)	زمان تماس (دقیقه)	کلراید (mgL ⁻¹)	سولفات (mgL ⁻¹)
۵۰۱	۱۱۰۰ <	۰	۱۰	۱۱/۶	۵۳/۸
۵۰۲	۱۱۰۰ <	۰	۱۰	۱۴/۴	۵۷/۱
۳۰۳	۱۱۰۰ <	۰	۲۰	۸۴/۱	۱۶۸/۹
۳۰۶	۱۱۰۰ <	۰	۲۰	۱۰۵/۸	۱۶۲/۰
سد	۱۱۰۰ <	۰	۱۰	۶۳/۸	۲۷/۸
شیکه	۱۱۰۰ <	۰	۲۰	۶۶/۵	۱۵۴/۶

$$Rp = 11/177 + 6/833 t + 1/116 pH + 0/609 T \quad (1)$$

۳-۴- رابطه بین زمان، کدورت و pH با درصد حذف

رابطه بین درصد حذف، pH، زمان تماس و کدورت دارای ضریب همبستگی ۰/۹۱۷، ضریب تعیین ۰/۸۴۲ و ضریب تعیین تعدیل یافته ۰/۸۱۴ می‌باشد. بنابر این حدود ۹۲ درصد از واریانس متغییر درصد حذف مربوط به متغیرهای کدورت، زمان تماس و pH می‌باشد (جدول (۴)). همچنین ضریب رگرسیون (B) برای زمان تماس، کدورت و pH به ترتیب ۶/۸۳۳، ۰/۶۰۹ و ۱/۱۲ بوده و ضریب استاندارد شده (Beta) به ترتیب ۰/۸۵۹، ۰/۱۸۱ و ۰/۱۱۱ است که نشان‌دهنده تأثیر زیاد فاکتور زمان تماس روی درصد حذف می‌باشد. رابطه بین درصد حذف در اثر کاربرد نانوذرات نقره با زمان تماس، pH و کدورت به صورت زیر است:

در این رابطه:

Rp : درصد حذف

t : زمان بر حسب دقیقه و

T : کدورت بر حسب NTU می‌باشد.

رابطه فوق صرفاً برای بیان اهمیت پارامترهای مؤثر در کارایی ضد عفونی به وسیله نانو ذرات نقره بوده و ممکن است قابل تعمیم به سایر منابع آب نباشد.

جدول ۴- نتایج تحلیل آماری رابطه کدورت، pH و زمان تماس با درصد حذف میکروپ در گندزدایی با نانو ذرات نقره

(R) ضریب همبستگی	۰/۹۱۷		
ضریب تعیین (R^2)	۰/۸۴۲		
ضریب تعیین تعدیل شده ($R^2_{adj.}$)	۰/۸۱۴		
-----	زمان (t)	کدورت (T)	pH
Sig	۰۰۰/۰	۰/۰۸۴	۰/۲۶۷
ضریب رگرسیون (B)	۶/۸۳۳	۰/۶۰۹	۱/۱۱۶
ضریب استاندارد شده (Beta)	۰/۸۵۹	۰/۱۸۱	۰/۱۱۱
خطای استاندارد (SE)	۰/۷۸۴	۰/۳۳۲	۰/۹۷۲

۴- نتیجه گیری

استفاده از فناوری‌های نوین به خصوص فناوری نانو در راستای کاهش اثرات سوء آلودگی‌های زیست‌محیطی، به عنوان یکی از راهکارهای مدیریتی مطرح می‌باشد. یکی از مواردی که این فناوری کاربرد خود را متبلور می‌نماید، در ارتباط با منابع آب می‌باشد که در نظر گرفتن چالش‌های پیش رو ضرورت استفاده از آن را پررنگ‌تر نموده است. پیامدهای ناشی از آلودگی میکروبی سبب می‌شود که کنترل آب از نظر بیولوژیکی همواره از درجه اهمیت بالایی برخوردار باشد. لذا در این تحقیق تلاش شده است با بهره‌گیری از فناوری‌های نوین، برای رسیدن به آب آشامیدنی پاک و عاری از عوامل پاتوژن گامی برداشته شود. در این روش از مواد ارزان قیمت و غیر سمی جهت ساخت نانو ذرات نقره استفاده شد. برای تولید نانو ذرات نقره، محلولی مرکب از نیترات نقره و سدیم سیترات روی پلیمر پلی‌یورتان پوشش داده شد. نتایج نشان دادند که پلیمر پلی‌یورتان یک بستر مناسب برای نانو ذرات نقره می‌باشد. مدت زمان لازم جهت حذف کامل آلودگی با غلظت‌های 1×10^5 cfu/ml و 1×10^7 cfu/ml به ترتیب ۱۰ و ۵ دقیقه بود. همچنین نتایج تحقیق نشان دادند که پس از ضد عفونی و تصفیه آب هیچ نقره‌ای به داخل آب نشت نیافت و در نتیجه، این روش برای سلامتی انسان خطری ندارد. در اسیدیته‌های خنثی، قلیایی و اسیدی راندمان حذف به ترتیب بین ۱۰۰-۹۶٪، ۹۸-۹۲٪ و ۹۴٪ بود. بنابر این در کدورت‌های زیاد و در pH اسیدی راندمان حذف اندکی کاهش یافته است و در نتیجه باید زمان تماس بیشتری در نظر گرفته شود. Matsumura و همکاران [۳] نیز نشان دادند که با افزایش pH تأثیر نانو نقره در ضد عفونی آب افزایش می‌یابد. البته تأثیر کدورت و pH در راندمان حذف زیاد نبوده است.

برای استفاده عملی از نتایج این تحقیق، نتایج به دست آمده بر روی نمونه‌های آب منابع سطحی و زیرزمینی به کار رفتند. با توجه به تغییرات کیفیت آب در طول سال نمونه برداری‌ها در فصول مختلف سال انجام شدند. نتایج بر روی آب چاه‌ها، سد و شبکه نشان داد که در منابع آبی که دارای عناصر تداخلی مانند سولفات، فسفات و کلر می‌باشند، زمان تماس برای حذف کامل به جای ۱۰ دقیقه ۲۰ دقیقه بود.

نتایج تجزیه آب نشان دادند که غلظت عنصر مداخله‌گر سولفات در دو چاه ۵۰۱ و ۵۰۲ و همچنین سد که زمان تماس مورد نیاز آن‌ها برای ضد عفونی ۱۰ دقیقه بود، به ترتیب ۵۳/۸، ۵۷/۱ و ۲۷/۸ میلی‌گرم در لیتر بود. ولی غلظت سولفات در چاه-

های ۳۰۳ و ۳۰۶ و شبکه آبرسانی که زمان تماس مورد نیاز آن‌ها برای ضد عفونی ۲۰ دقیقه بود، به ترتیب ۱۶۸/۹، ۱۶۲/۰ و ۱۵۴/۶ میلی‌گرم در لیتر بود (جدول (۳)). بنابر این میانگین غلظت سولفات در دو چاه ۳۰۳ و ۳۰۶ (۱۶۵/۴) میلی‌گرم در لیتر) با زمان تماس ۲۰ دقیقه، ۴۹/۳ درصد بیشتر از میانگین غلظت سولفات در دو چاه ۵۰۱ و ۵۰۲ (۵۵/۴) میلی‌گرم در لیتر) با زمان تماس ۱۰ دقیقه بود و در شبکه آبرسانی با زمان تماس ۲۰ دقیقه، ۱۷۹/۱ درصد بیشتر از میانگین غلظت در دو چاه ۵۰۱ و ۵۰۲ بود.

میانگین غلظت کلر در دو چاه ۵۰۱ و ۵۰۲ با زمان تماس ۱۰ دقیقه، ۱۳/۰ میلی‌گرم در لیتر و در چاه‌های ۳۰۳ و ۳۰۶ با زمان تماس ۲۰ دقیقه، ۹۵/۰ میلی‌گرم در لیتر بود که ۶۳۰/۸ درصد افزایش داشت. غلظت کلر در شبکه با زمان تماس ۲۰ دقیقه نیز ۶۶/۵ میلی‌گرم در لیتر بود که ۴۱۱/۵ درصد بیشتر از میانگین دو چاه ۵۰۱ و ۵۰۲ بود. بنابر این تفاوت در زمان تماس چاه‌های ۳۰۳ و ۳۰۶ و شبکه با دو چاه ۵۰۱ و ۵۰۲ می‌تواند به دلیل وجود املاح مداخله‌گر سولفات و کلر باشد.

در آب سد با زمان تماس مورد نیاز ۱۰ دقیقه برای ضد عفونی، غلظت سولفات نسبت به سایر منابع آب اندک (۲۷/۸) میلی‌گرم در لیتر) بود ولی از طرف دیگر غلظت کلر زیاد (۶۳/۸) میلی‌گرم در لیتر) بود. بنابر این شاید بتوان گفت که نقش سولفات در ایجاد مزاحمت برای ضد عفونی نانو ذرات نقره بیشتر از کلر می‌باشد.

تجزیه و تحلیل آماری نشان داد که سه پارامتر کلیدی مؤثر بر کارایی ضد عفونی به ترتیب زمان تماس، pH و کدورت بودند. البته تأثیر تغییرات pH و کدورت در راندمان حذف کمتر از زمان تماس بود.

۵- مراجع

- [1] Heidarpour, F., Wan, W. A., Karim Ghani, A. B., Bin Ahmadun, F. R., Sobri, S., Zargar, M., Mozafar, M. R., "Nano Silver-Coated Polypropylene Water Filter: II. Evaluation of Antimicrobial Efficiency", Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2010, 5 (3), 797-804.
- [2] کریم‌زاده، ف.، قاسمعلی، ا.، سالمی‌زاده، س.، "نانو مواد (خواص، تولید و کاربرد)"، جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، چاپ اول، ۱۳۸۴، ۷۲-۸۲.
- [3] Matsumura, Y., Yoshikata, K., Kunisaki, S. I., Tsuschido, T., "Mode of Bactericidal

- [۱۴] موسوی، ع.، "سری کتاب‌های تخصصی محیط زیست و بهداشت محیط - مهندسی آب"، انتشارات خانیران، ۱۳۸۳.
- [15] GDNP (Meridian Institute's Global Dialogue on Nanotechnology and the Poor: Opportunities and Risks), "Over Viewed and Comparison of Conventional Water Treatment Technologies and Nano-Based Treatment Technology", Background Paper for the International Conference on Nanotechnology, Water and Development, Chennai, India, 10-12 October, 2006, pp 1-38.
- [16] Jain, P., Pradeep, T., "Potential of Silver Nanoparticle-Coated Polyurethane Foam as an Antibacterial Water Filter", *Biotechnology and Bioengineering*, 2005, 5, 90 (1), 59-63.
- [17] Luoma, S. N., "Silver Nanotechnologies and the Environment: Old Problems or New Challenges", Woodrow Wilson International Center for Scholars, Project on Engineering Nanotechnologies, September, 2008.
- [18] Shahverdi, A. R., "Synthesis and Effect of Silver Nanoparticles on the Antibacterial Activity of Different Antibiotics against Staphylococcus Aureus and Escherichia Coli", *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2007, 3, 168-171.
- [19] Marcato, P. D., De Souza, G. I. H., Alves, O. L., Esposito, E., Durán, N., "Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Synthesized by Fusarium Oxysporum Strain", 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering and 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, Cosra Verde Brazil, May, 2005, pp 1-5.
- [20] Sukdeb, P., Yu, K. T., "Does the Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Depend On the Shape of the Nanoparticle? A Study of the Gram-negative Bacterium Escherichia Coli", *Applied and Environmental Microbiology*, 2007, 73 (6), 1712-1720
- [21] W. H. O., "Silver in Drinking Water", Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 2nd Edition, Vol. 2, Health Criteria and Other Supporting Information, World Health Organization, Geneva, 1996, pp 1-4.
- [22] E. P. A., "Drinking Water Contaminant", <http://water.epa.gov/drink/contaminants>, May 2009.
- [23] Tseng, H. J., Tang, C. M., Hsu, S. H., "Evaluation of Biocompatibility and Action of Silver Zeolite and its Comparison with that of Silver Nitrate", *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, 69 (7), 4278-4281.
- [4] Georgios, A. S., Pratsinis, E., "Antibacterial Activity of Nanosilver Ions and Particles", *Environmental Science and Technology*, 2010, 44, 5649-5654.
- [5] Baker, C., Pradhan, A., Akstis, L. P., Pochan, D. J., Shah S. I., "Synthesis and Antibacterial Properties of Silver Nanoparticles", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2005, 5, 244-249.
- [6] Dibrov, P., "Chemiosmotic Mechanism of Antimicrobial Activity of Ag⁺ in Vibrio Cholerae", *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 2002, 46 (8), 2668-2670.
- [7] Sondi, I., Salopek-Sondi, B., "Silver Nanoparticles as Antimicrobial Agent: A case Study on E-Coli as a Model for Gram-Negative Bacteria", *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 275, 177-182.
- [8] Davies, R. L., Etris S. F., "The Development and Functions of Silver in Water Purification and Disease Control", *Catalysis Today*, 1997, 36, 107-119.
- [9] Lalley, J., Dionysiov, D. D., Varma, R. S., Shankara, S., Yang, D. J., Nadagouda, M. N., "Silver-Based Antibacterial Surfaces for Drinking Water Disinfection-an Overview", *Chemical Engineering*, 2014, 3, 25-29.
- [10] Nagarajan, B., Jaiprakashnarain, G. B., "Design and Application of Nano Silver Based POU Appliances for Disinfection of Drinking Water", *Indian Journal of Science and Technology*, 2009, 2 (8), 5-8.
- [11] Mthombeni, N. H., Monyatsi, L. M., Onyango, M. S., Momba, M. N. B., "Breakthrough Analysis for Water Disinfection Using Silver Nanoparticle Coated Resin Beads in Fixed-Bed Column", *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 133-140.
- [12] Tiwari, D. K., Behari, J., Sen, P., "Application of Nanoparticles in Waste Treatment", *World Applied Sciences Journal*, 2008, 3 (3), 417-433.
- [13] Thurmman, R. B., Gerba, C. P., "The Molecular Mechanisms of Copper and Silver Ion Disinfection of Bacteria and Viruses", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1989, 18, 295-315.

- Antibacterial Adhesion of Polyurethane-Silver Nanocomposites", National Chung Hsing University, Taichung, Taiwan, R.O.C., June, 2010, pp 1-5.
- [24] Mc Evoy, J. G., Zhang, Z., "Antimicrobial and Photocatalytic Disinfection Mechanisms in Silver-Modified Photocatalysts under Dark and Light Conditions", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2014, 19, 62-75.
- [25] Yuan, Z., Chen, Y., Li, T., Yu, C. P., "Reaction of Silver Nanoparticles in the Disinfection Process", Chemosphere, 2013, 93 (4), 619-625.
- [26] Mecha C. A., Pillay V. L., "Development and Evaluation of Woven Fabric Microfiltration Membrane Impregnated with Silver Nanoparticles for Potable Water Treatment", Journal of Membrane Science, 2014, 458, 149-156.
- [۲۷] نوشادی، م.، طالب‌بیدختی، ن.، نجاتی، ا.، "بررسی تشکیل تری‌هالومتان در شبکه آب شرب شیراز"، مجله مهندسی منابع آب، ۱۳۹۱، ۵، ۲۹-۳۹.
- [28] Zhang W., Qiao X., Chen J., "Synthesis of Nanosilver Colloidal Particles in Water/Oil Microemulsion. Colloids and Surfaces A: Physicochem", Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 299, 22-28.
- [29] Choa, K. H., Park, J. E., Osaka, T., Park, S. G., "The Study of Antimicrobial Activity and Preservative Effects of Nanosilver Ingredient", Electrochimica Acta, 2005, 51, 956-960.