

Coliform bacteria removal from contaminated water using nanosilver

Miranzadeh MB¹, Rabbani D¹, Naseri S², Nabizadeh R², Mousavi GH³, Ghadami F^{1*}

1- Department of Environmental Health, Faculty of Health, Kashan University of Medical Sciences, Kashan, I. R. Iran.

2- Department of Environmental Health, School of Public Health and Institute of Public Health Research, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, I. R. Iran.

3- Trauma Research Center, Kashan University of Medical Sciences, Kashan, I. R. Iran.

Received August 7, 2011; Accepted September 19, 2011

Abstract:

Background: Although silver can be used as an effective water disinfectant, it has some disadvantages such as its high costs and darkening of the skin and mucous membrane due to long-term exposure to high silver concentrations. Nanotechnology can solve such problems through reduction of silver content. The aim of this study was to evaluate the effect of nanosilver on removing the coliform bacteria from contaminated water.

Materials and Methods: This bench-scale experimental study was carried out in a batch system on artificially contaminated water samples prepared by adding 5 ml effluent to 60 liters of tap water. In each run, the nanosilver suspension ($30\text{-}180 \mu\text{g L}^{-1}$) was added to 6 containers (500 ml) of contaminated water and then a sample was taken every 20 minutes for a 100-minute period and tested for coliform according to the standard methods book.

Results: Results revealed that the coliform bacteria removal significantly increased with increasing the contact time of nanosilver ($P=0.001$), but there was no significant correlation between the nanosilver concentrations and coliform removal ($P=0.6$). The maximum coliform removal (92.41%) was achieved within 100 minutes contact time for $60 \mu\text{g L}^{-1}$ of silver.

Conclusion: Although nanosilver treatment is effective in removing coliform from contaminated water, further researches are required to study the efficacy of drinking water disinfection.

Keywords: Water, Disinfection, Nanosilver, Coliform species

*** Corresponding Author.**

Email:ghadamfaezeh87@yahoo.com

Tel: 0098 912 699 3402

Fax: 0098 361 555 0111

Conflict of Interests: No

Feyz, Journal of Kashan University of Medical Sciences March, 2012; Vol. 16, No 1, Pages 31-35

بررسی اثر نانونقره بر حذف باکتری‌های کلیفرم از آب آلوده

۱ محمدباقر میران زاده ، داورخواه ربانی ، سیمین ناصری ، رامین نبی‌زاده ، سید غلامعباس موسوی ، فائزه قدمی

خلاصه:

سابقه و هدف: اگرچه نقره در گندزدایی آب موثر است، ولی از معایب آن می‌توان به تیره کردن پوست و غشا مخاطی در نتیجه تماس طولانی با غلظت‌های زیاد و نیز هزینه بالای آن نام برد. انتظار می‌رود با کاربرد مقادیر کمتر این فلز در نتیجه استفاده از نانوفناوری معایب مذکور برطرف شود. هدف از این تحقیق ارزیابی اثر نانونقره بر حذف باکتری‌های کلیفرم از آب آلوده است.

مواد و روش‌ها: این مطالعه تجربی در سیستم بسته و در مقایس آزمایشگاهی بر روی آب آلوده دست‌سازی که با اضافه کردن ۵ میلی لیتر پس‌آب به ۶۰ لیتر آب شبکه شهری ساخته شده بود، انجام گرفت. هریار، به ۶ ظرف (۵۰۰ میلی لیتری) از آب آلوده، نانونقره خالص با مقادیر $180\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ - $30\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ افزوده شد و در طول ۱۰۰ دقیقه یکبار یک نمونه برداشت شده و مطابق کتاب استاندارد متود، آزمایش شد.

نتایج: نتایج نشان داد افزایش زمان تماس با نانونقره، باعث حذف بیشتر کلیفرم‌ها است ($P=0.001$). اما رابطه معنی‌داری بین مقدار نانونقره و حذف کلیفرم‌ها دیده نشد ($P=0.6$). حداقل حذف (۹۲/۴۱ درصد) در زمان تماس ۱۰۰ دقیقه و برای $180\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ نانونقره بدست آمد.

نتیجه گیری: بر اساس نتایج این تحقیق، می‌توان نتیجه گرفت که نانونقره برای حذف کلیفرم‌ها از آب آلوده موثر است، اما برای گندزدایی آب آشامیدنی نیاز به تحقیقات بیشتری در این زمینه است.

واژگان کلیدی: آب، گندزدایی، نانونقره، باکتری‌های کلیفرم

دو ماهنامه علمی-پژوهشی فیض، دوره شانزدهم، شماره ۱، فروردین و اردیبهشت ۱۳۹۱، صفحات ۳۵-۳۱

اگرچه فرآیندهای معمول تصفیه آب که شامل انعقاد، لخته سازی، ته نشینی و صاف سازی است، اغلب میکروارگانیسم‌ها را از بین می‌برد اما به دلیل باقی ماندن برخی میکروارگانیسم‌ها و یا ورود آنها بعد از این مراحل، لازم است آب گندزدایی شود. گندزدایی عبارت از تخریب میکروارگانیسم‌هایی است که قادر به ایجاد بیماری در انسان هستند [۳، ۴]. رایج ترین روش‌ها برای گندزدایی آب استفاده از کلر، کلرآمین و دی‌اکسید کلر است. سایر گندزدایها هم شامل اشعة مأوراً بنفش، آهک کلرینه شده، برم، ید، و نقره می‌باشند [۵]. اگرچه روش‌های رایج در تصفیه آب آشامیدنی می‌توانند به نحو موثری عوامل میکروبی را کنترل نمایند، اما تحقیقات انجام شده طی چند دهه اخیر بین گندزدایی آب و تشکیل محصولات جانبی گندزدایی Disinfection By DBPs (Products) ارتباط نشان می‌دهند [۲]. برخی روش‌های فیزیکی تصفیه، مانند اشعه مأوراً بنفش، اسواج مافقه صوت و غشایها اگرچه بسیاری از معیارهای یک گندزدای خوب را دارند، اما نمی‌توانند باقی مانده کافی را برای سیستم‌هایی با شبکه توزیع گسترشده و یا زمان‌های ماند طولانی فراهم کنند. گندزدایی‌های شیمیایی جایگزین شامل کلرآمین، دی‌اکسید کلر، برم، دی‌اکسید تیتانیوم و پرمنگات‌پتانسیم نیز به دلیل کارایی کم، قیمت بالا و تولید DBPs سمی، محدود شده است [۶]. بنابراین لازم است تکنولوژی‌های جدید برای گندزدایی موثر آب جستجو و شناسایی

مقدمه

براساس گزارش سازمان جهانی بهداشت در سال ۲۰۰۴، حدائق یک ششم از جمعیت جهان که برابر با ۱/۱ میلیارد نفر می‌باشد، به آب آشامیدنی سالم دسترسی ندارند. اسهال هر ساله ۲/۲ میلیون نفر که اغلب آنها بچه‌های زیر پنج سال هستند را به کام مرگ می‌کشد [۱]. امروزه به دست آوردن منابع آب کافی و حذف موثر و کم‌هزینه عوامل بیماری‌زا، مواد شیمیایی و دیگر آلودگی‌های آب یک چالش جهانی در حال رشد است [۲].

^۱ دانشیار، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کاشان

^۲ استادیار، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کاشان

^۳ استاد، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و اینسیتو تحقیقات بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی تهران

^۴ دانشیار، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و اینسیتو تحقیقات بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی تهران

^۵ مری، مرکز تحقیقات ترومای، دانشگاه علوم پزشکی کاشان

^۶ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کاشان

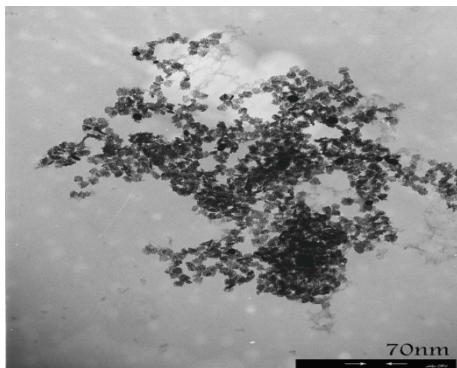
***کاشان نویسنده مسئول:** کاشان، کیلومتر ۵ بلوار قطب راوندی، دانشگاه علوم پزشکی، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط

تلفن: ۰۳۶۱ ۵۵۵-۱۱۱؛ دوئومیله: ۰۹۱۲ ۶۹۹۳۴۰۲

پست الکترونیک: ghadamyfaezeh87@yahoo.com

تاریخ پذیرش نهایی: ۹۰/۶/۲۸؛ تاریخ دریافت: ۹۰/۵/۱۶

محیط دانشگاه علوم پزشکی کاشان ابتدا آب آلوده دست‌ساز با اضافه کردن ۵ میلی لیتر پس‌آب تصفیه خانه فاضلاب لجن فعال به ۶۰ لیتر آب شبکه شهری فاقد کلر باقیمانده ساخته شد. سپس، هم‌زمان به ۶ ظرف حاوی ۰/۵ لیتر از آب آلوده دست ساز مقادیر مختلف نانو نقره شامل ۶۰، ۳۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ میکروگرم در لیتر افزوده شد و از هریک از ظروف در زمان‌های صفر، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ دقیقه نمونه برداری انجام گرفت و کلیه مراحل مذکور سه بار تکرار شد. با توجه به مقادیر و زمان‌های مختلف نمونه برداری و با احتساب ۳ بار تکرار در مجموع ۱۰۸ نمونه میکروبی آماده شد. نمونه‌های برداشتی به روش ۱۵ لوله‌ای مطابق دستور العمل شماره B-۹۲۲۱ چاپ بیست و یکم کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب آزمایش شد [۱۲]. نتایج حاصله با آزمون‌های آماری ANOVA mixed design Kolmogorova - Smirov model و به کمک نرم افزار SPSS مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.



شکل شماره ۱- عکس میکروسکوپ الکترونی گذاره مربوط به نانو ذرات نقره شرکت نانو پاک پرشیا

نتایج

نتایج بررسی اثر مقادیر متفاوت سوسپانسیون نانو نقره در زمان‌های واکنش مختلف بر تعداد کلیفرم احتمالی باقیمانده در ۱۰۰ میلی لیتر از نمونه‌های آب آلوده دست ساز در جدول شماره ۱ ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود میزان ۳۰ میکروگرم در لیتر سوسپانسیون نانو نقره توانسته است تعداد کلیفرم‌های احتمالی را از ۱۰۴/۶۶ عدد در یک صد میلی لیتر از نمونه‌های خام پس از ۱۰۰ دقیقه زمان تماس به ۲۷/۶۶ عدد در صد میلی لیتر (درصد) کاهش دهد. در نمودار شماره ۱ روند حذف کلیفرم‌های احتمالی در مقادیر مختلف با یکدیگر مقایسه شده است. همان‌گونه که از این نمودار بر می‌آید با افزایش زمان تماس در کلیه مقادیر، حذف کلیفرم‌های احتمالی سیر صعودی داشته و

شوند [۲]. نقره از زمان‌های قدیم به طور گسترده برای ساخت وسایل غذاخوری به کار رفته است [۷]. امروزه هم یون نقره برای گندزدایی به کار می‌رود. فلزاتی مانند نقره، مس، جیوه، منگنز، و آهن پتانسیل گندزدایی آب را دارند، ولی از میان آنها فقط نقره برای گندزدایی آب مصرفی انسان به کار می‌رود؛ اما که محلول‌های نقره در مقایسه با محلول‌های کلر بسیار گران هستند [۸]. از آن جایی که یکی از عوامل مهم محدود کننده در کاربرد نقره در گندزدایی آب، عامل اقتصادی است، لذا در صورتی که بتوان ضمن حفظ خاصیت گندزدایی و سایر امتیازات آن، از طریق کاهش مقدار موثر، مشکل اقتصادی یاد شده را برطرف نمود، گام موثری در رابطه با گندزدایی آب محسوب می‌شود. ظهور علم و تکنولوژی نانو در دهه اخیر فرصت‌هایی را برای کشف خاصیت باکتری کشی نانوذرات فلزی ایجاد کرده است. خواص باکتری کشی نانوذرات فلزی مربوط به اندازه کوچک و نسبت سطح به حجم بالای آن است که به آنها اجازه می‌دهد از نزدیک با غشاء میکروبی واکنش بدeneند [۹]. چندین نانو مواد طبیعی و مصنوعی از جمله کینوزان، فتوکاتالیت‌های اکسید تیتانیوم، نانولله‌های کربنی و نانوذرات نقره خواص ضد میکروبی قوی‌ای از خود نشان داده‌اند [۲]. در میان تمام نانو مواد ضد میکروبی نانوذرات نقره بیشترین کاربرد را دارند. مطالعه ظرفیت گندزدایی محصولات نانو نقره نشان می‌دهد که محلول گندزدایی با غلظت ۱۰ ppm قادر است از رشد اشرشیاکلی و کلیفرم‌ها به طور کامل جلوگیری کند [۷]. تحقیق دیگری نشان می‌دهد حداقل غلظت بازدارنده نانوذرات نقره برای استافیلوک اورئوس و اشرشیا کلی به ترتیب ۵ و ۱۰ ppm بوده است [۱۰]. هم‌چنین، حداقل غلظت ضد میکروبی نانو نقره برای باکتری‌های بیوفیلم ۱۰ میلی‌گرم در لیتر است [۱۱]. تنها اثر بد نقره، تیره کردن پوست و غشا مخاطی در تیجه تماس طولانی مدت با مقادیر زیاد نقره است و بر این اساس با کاهش مقدار در اثر استفاده از نانوفناوری، سندي مبنی بر سمیت نانوذرات نقره برای انسان وجود ندارد [۲]. با توجه به نکات یاد شده این تحقیق در نظر دارد اثر بخشی یک محلول نانو نقره تولید ایران را بر روی محتمل‌ترین تعداد کلیفرم‌ها در آب آلوده مورد بررسی قرار دهد.

مواد و روش‌ها

این تحقیق یک مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی است که در سیستم بسته بر روی نمونه‌های آب آلوده دست‌ساز صورت گرفته است. نانو نقره به صورت سوسپانسیون حاوی نانوذرات نقره با اندازه ۱۰ نانومتر از شرکت نانوپاک پرشیا خردباری شد (شکل شماره ۱). در آزمایشگاه تحقیقاتی بهداشت

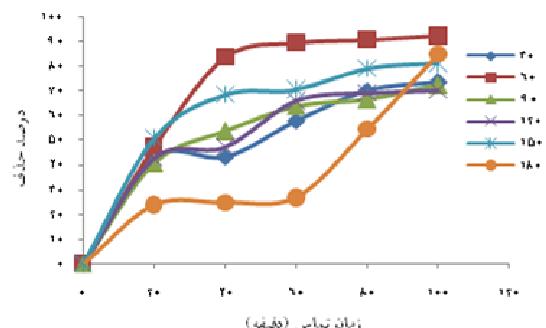
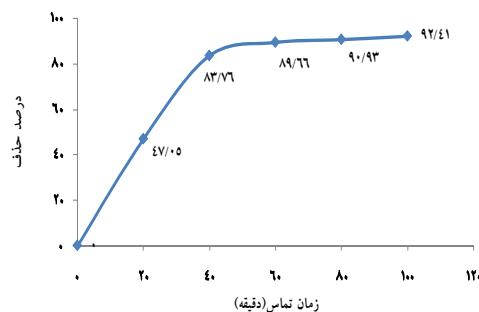
حذف کلیفرم‌های احتمالی در ۱۰۰ میلی لیتر برای مقادیر مختلف نانونقره پس از زمان تماس ۱۰۰ دقیقه نشان داده شده است.

هیچ ترتیبی بین مقدار و درصد حذف مشاهده نمی‌شود. آزمون آماری نیز رابطه معنی‌داری بین مقدار نانونقره و حذف کلیفرم احتمالی نشان نداد ($P=0.6$). در نمودار شماره ۲ میانگین درصد

جدول شماره ۱- تاثیر مقدار و زمان تماس نانونقره بر تعداد کلیفرم باقیمانده در ۱۰۰ میلی لیتر از نمونه‌های آب آلوده دست ساز

نانونقره (میکروگرم در لیتر)							زمان واکنش (دقیقه)
۱۸۰	۱۵۰	۱۲۰	۹۰	۶۰	۳۰		(دقیقه)
۱۰۸/۳۳±۱۴۸/۷۶	۲۵۳±۲۲۷/۶۳	۳۰/۳۳±۳۳/۰۸	۶۲±۴۷/۶۲	۱۵۸±۱۰۱/۱۲	۱۰۴/۶۶±۱۱۷/۵۴	۰	
۸۲/۶۶±۱۱۸/۹۷	۱۲۴±۱۵۳/۰۶	۱۷/۳۳±۱۳/۰۵	۳۶/۶۶±۳۹/۱۰	۸۳/۶۶±۴۰/۰۷	۵۹/۶۶±۶۹/۸۷	۲۰	
۸۱/۶۶±۱۱۹/۸۰	۷۹/۳۳±۸۰/۱۳	۱۶±۱۲	۲۸/۶۶±۲۹/۲۸	۲۵/۶۶±۱۲/۵۰	۵۹/۳۳±۷۰/۱۱	۴۰	
۷۹/۳۳±۱۲۱/۳۳	۷۴/۶۶±۸۴/۵۰	۱۰/۳۳±۹/۰۷	۲۲/۳۳±۲۱/۵۹	۱۶/۳۳±۱۱/۹۳	۴۴±۴۸/۵۹	۶۰	
۴۹/۳۳±۶۹/۸۵	۵۲/۶۶±۶۷/۱۵	۹/۳۳±۸/۰۸	۲۰/۶۶±۱۸/۰۳	۱۶/۳۳±۱۳/۶۵	۳۱±۳۴/۰۹	۸۰	
۱۶/۳۳±۱۴/۴۶	۴۷/۶۶±۷۱/۳۴	۹±۷/۸۱	۱۷±۱۳/۷۴	۱۲±۱۳	۲۷/۶۶±۲۸/۹۸	۱۰۰	

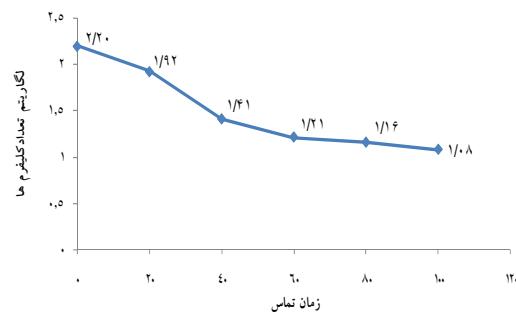
مساوی ۶۰ دقیقه برای دست یابی به ۵۰ درصد حذف را نشان داد (mixed design ANOVA ($P=0.001$)). هم‌چنین، آزمون آماری model نیز رابطه معنی‌داری بین زمان تماس و حذف باکتری‌های کلیفرم را نشان داد ($P=0.001$).



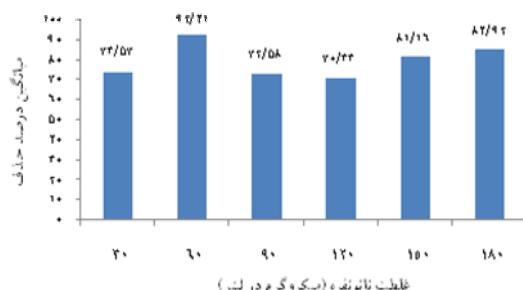
همان‌گونه که ملاحظه می‌شود زمان تماس ۱۰۰ دقیقه، و $\mu\text{ gr/L}$ نانونقره حداکثر بازده حذف را نشان می‌دهد.

نمودار شماره ۳- روند کاهشی تعداد کلیفرم‌های احتمالی در ۱۰۰ میلی لیتر نمونه در $\mu\text{ gr/L}$ ۶۰ نانونقره

بعلاوه، نمودار شماره ۴ روند تغییرات لگاریتم تعداد کلیفرم‌های احتمالی باقیمانده در ۱۰۰ میلی لیتر نمونه در $\mu\text{ gr/L}$ ۶۰ نانونقره را نشان می‌دهد.



نمودار شماره ۴- روند تغییرات لگاریتم تعداد کلیفرم‌های احتمالی باقیمانده در ۱۰۰ میلی لیتر نمونه در ۶۰ میکروگرم در لیتر نانونقره



نمودار شماره ۳ درصد حذف کلیفرم‌های احتمالی نسبت به زمان، در $\mu\text{ gr/L}$ ۶۰ نانونقره را نشان می‌دهد. این نمودار بیان‌گر آن است که در مقدار یاد شده با افزایش زمان تماس تا ۱۰۰ دقیقه بازده حذف به ۹۲/۴۱ درصد افزایش یافته است. آزمون آماری دقیق فیشر اختلاف معنی‌داری بین زمان تماس کمتر از ۶۰ و بیشتر

بحث

نتایج این تحقیق نشان داد که $60 \mu\text{gr}/\text{L}$ نانو نقره مناسب ترین مقدار برای حذف کلیفرم‌های احتمالی از آب آلوده است. این میزان در مقایسه با نقره معمولی $150 \mu\text{gr}/\text{L}$ برابر صرفه جویی در مصرف نقره را به همراه دارد [۱۳]. هم‌چنین، نتایج نشان داد که درصد حذف کلیفرم‌های احتمالی با افزایش زمان تماس افزایش یافته است. در زمان واکنش 100 دقیقه بالاترین درصد حذف مربوط به $60 \mu\text{gr}/\text{L}$ بود که در این مقدار میانگین تعداد باکتری‌های باقی مانده از 158 به 12 عدد در صد میلی‌لیتر کاهش یافته است. با توجه به نمودار شماره ۴ چنین استنباط می‌شود که در $60 \mu\text{gr}/\text{L}$ لگاریتم تعداد باکتری‌های باقی مانده نسبت به زمان تماس به صورت یک خط مستقیم است ($R^2 = 0.888$ و $F = 31/650$) که نشان می‌دهد حذف باکتری‌های کلیفرم به وسیله سوپانسیون نانو نقره از سرعت واکنش‌های درجه اول پیروی می‌کند. لذا، به کمک بروون یابی (Extrapolation) می‌توان این گونه نتیجه‌گیری کرد که در مقدار یاد شده برای کاهش تعداد باکتری‌ها به کمتر از 3 عدد در 100 میلی‌لیتر که در استاندارد ۱۱۶-۳ ایران [۱۴] آمده است، به حدود 135 دقیقه زمان تماس نیاز می‌باشد. زمان واکنش 135 دقیقه در مقایسه با حداقل زمان تماس لازم برای مخلوط نانو نقره و آب اکسیژنه که در تحقیق نبی زاده و همکاران [۱۵] برابر 30 دقیقه اعلام

نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج این تحقیق، می‌توان گفت که نانو نقره برای حذف کلیفرم‌ها از آب آلوده موثر است، اما برای گندزدایی آب آشامیدنی نیاز به تحقیقات بیشتری در این زمینه است.

تشکر و قدردانی

این پژوهش طرح تحقیقاتی مربوط به پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی بهداشت محیط و مصوب دانشگاه علوم پزشکی کاشان به شماره ۸۹۳۸ بوده است. نویسنده‌گان بدین وسیله از معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی کاشان که هزینه‌های این طرح را تقبل نموده و نبی زاده و همکاری شرکت نانوپاک پرشیا، به خصوص آقایان دکتر حاتمی و دکتر باطنی تشکر و قدردانی می‌نمایند.

References:

- [1] Water_sanitation_health.2004; Guidelines for Drinking Water Quality. Available at: http://www.who.int/en/factsfigures_04.pdf.
- [2] Li Q, Mahendra S, Lyon DY, Brunet L, Liga MV, Li D, et al. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. *Water Res* 2008; 42(18): 4591-602.
- [3] Mc Ghee TJ. Water supply and sewerage. 6th ed. McGraw-Hill publication; 1991. p. 229.
- [4] Bitton G. Wastewater microbiology. 3rd ed. John Wiley & Sons publication; 2005.
- [5] Salvato J, Nemerow N, Agardy FJ. Environmental engineering. 5th ed. John Wiley & Sons Inc; 2003. p. 375.
- [6] Niven R. Investigation of silver electrochemistry water disinfection applications. McGill Environmental Engineering Masters Candidate; 2005. p.10
- [7] Chau NH, BangLA, BuuNQ, Dung, TTN, Ha HT, Quang DV. Manufacture of nanosilver and investigation of its application for disinfection. *Adv Nat Sci* 2008; 9(2): 241-8.
- [8] Solsona F, mendez JP. Water disinfection. Regional Office of the World Health Organization. 2003.
- [9] Ruparelia JP, Chatterjee AK, Duttagupta SP, Mukherji S. Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles. *Acta Biomater* 2008; 4(3): 707-16.
- [10] Cho KH, Park JE, Osaka T, Park SG. The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilver ingredient. *Electrochimica Acta* 2005; 51(5): 956-60.
- [11] Choi O, Yu CP, Esteban Fernández G, Hu Z. Interactions of nanosilver with Escherichia coli cells in planktonic and biofilm cultures. *Water Res* 2010; 44(20): 6095-103.
- [12] Cresceri LS, Greenberg AE, Eaton AD. Standard method for examination of water and wastewater. 20th ed. American public health publication; 1999. p. 1786.
- [13] Hendricks D. water treatment unit processes. 1st ed. CRC Press; 2006. p. 1006.
- [14] Iran Water Resources' Management Co Drinking Water Quality Standard. Publication Number 116-3. 1992
- [15] Nabizadeh R, Samadi N, Sadeghpour Z, Beikzadeh M. Feasibility study of using complex of hydrogen peroxide and silver for disinfecting swimming pool water and its environment. *Iran J Environ Health Sci Eng* 2008; 5(4): 235-42.