

حذف فوتوکاتالیستی سودوموناس آئروژنزا از هوا با استفاده از نانو ذرات اکسید روی تثبیت شده بر زئولیت طبیعی ایران

فیروز ولی پور^۱ PhD، عباس رضایی^{۲*} PhD، احمد جنیدی جعفری^۲ PhD، علی خوانین^۲ PhD

^۱ گروه بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بقیه ا... (عج)، تهران، ایران
^۲ گروه بهداشت محیط و حرفه‌ای، دانشکده پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس

چکیده

اهداف: عوامل باکتریایی موجود در هوا می‌توانند بعنوان یک مدل جهت بررسی عوامل بیولوژیک عمل نمایند. این مطالعه با هدف استفاده از فرایند فوتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی در حذف سودوموناس آئروژنزا از هوا به عنوان یک مدل بیوائروسلی انجام شد. **روش‌ها:** در این مطالعه نانوذرات اکسید روی با اندازه ۲۰ تا ۴۰ نانومتر و غلظت ۵ درصد بر روی زئولیت طبیعی ایران تثبیت شد. لامپ فرابنفش A با توان های ۸، ۱۶، و ۲۴ وات جهت فرایند فوتوکاتالیست مورد استفاده قرار گرفت. سویه باکتریایی مورد استفاده در این مطالعه سودوموناس آئروژنزا (ATCC: 27853) بود. غلظت آئروسول باکتریایی مورد استفاده در محدوده ۱۰^۷ عدد باکتری در هر میلی لیتر جریان هوا بود که با استفاده از نبولایزر تهیه و در سیستم تزریق گردید. **یافته‌ها:** نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که تعداد باکتری باقی مانده در جریان هوا با افزایش توان منبع فرابنفش در سیستم کاهش می‌یابد. به طوریکه در توان ۲۴، ۱۶ و ۸ وات به ترتیب نقطه شکست فرایند ۱۷۰، ۱۲۰ و ۳۰ دقیقه بدست آمد. **نتیجه‌گیری:** فرایند فوتوکاتالیست کامپوزیت نانوذرات اکسیدروی تثبیت شده بر روی زئولیت طبیعی ایران، سیستمی با قابلیت حذف بالا است، که می‌تواند هوای آلوده با عامل بیولوژیک را با راندمان مناسبی در طولانی مدت حذف نماید.

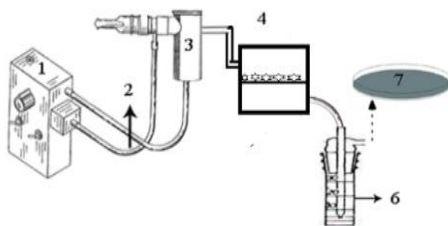
کلیدواژه‌ها: اکسید روی، اشعه فرابنفش، زئولیت

مقدمه

که از مقاومت دارویی بالایی برخوردار است و یک ریسک فاکتور شغلی در هوای محیط کار پرسنل درمانی می‌باشد، به عنوان یک مدل بیولوژیک میزان حذف آن بوسیله فوتوکاتالیست نانوذرات اکسید روی تثبیت شده بر روی زئولیت طبیعی کلینوپتیلایت ایران در حضور پرتو فرابنفش مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

روش‌ها

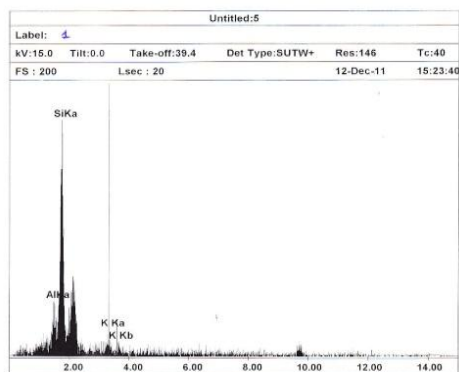
در این مطالعه از زئولیت‌های طبیعی ایران به عنوان جاذب استفاده شد. دانه‌بندی زئولیت با استفاده از الک‌های استاندارد ASTM با اندازه های ۲۰-۴۰ میکرون شدند [۹]. باکتری سودوموناس *آئروژنزا* (ATCC: 27853) به عنوان مدلی برای ایجاد آلودگی باکتریایی در هوا از پژوهشکده بیوتکنولوژی سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران تهیه و در مطالعه تصفیه هوای آلوده با عامل باکتریایی مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا باکتری‌ها در چندین پلیت حاوی محیط کشت نوترینت آگار در دمای 37°C به مدت ۲۴ ساعت کشت داده شد، سپس برای ذخیره سازی در یخچال 4°C - نگهداری شدند. به منظور کنترل از بین رفتن باکتری‌ها، هر ۲۰ روز یکبار باکتری‌ها روی محیط کشت جدیدی کشت داده شدند. برای تهیه سریال رقت باکتریایی لازم ابتدا کلنی‌های باکتریایی را در محلول بافر نرمال سالین استریل وارد کرده، سپس کدورت آنها با استفاده از لوله استاندارد ۰/۵ مک فارلند (معادل $10^8 \times 1/5$ عدد باکتری در هر میلی لیتر) توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر (Unico 2100 SUV-VIS, USA) با طول موج ۶۰۰ نانومتر در محدوده ۰/۱-۰/۸ تعیین شد. در مرحله بعد با مخلوط نمودن ۱ میلی لیتر از محلول نیم مک فارلند با ۹ میلی لیتر محلول بافر نرمال سالین استریل نمونه‌های میکروبی لازم با رقت 10^7 عدد باکتری در هر



شکل ۱. طرح شماتیک سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده: (۱) منبع هوا (۲) شلنگ کمپرسور هوا (۳) نبولایزر حاوی محلول میکروبی (۴) راکتور (۵) کامپوزیت (نانوذرات اکسید روی - زئولیت طبیعی) (۶) ایمپنجر حاوی نرمال سالین جهت نمونه برداری از خروجی سیستم (۷) پلیت حاوی محیط کشت سیتروماید آگار (۸) منبع فرابنفش

میلی لیتر نرمال سالین استریل تهیه شده و برای آزمون‌های حذف سودوموناس *آئروژنزا* توسط فرایند فوتو کاتالیست کامپوزیت نانوذرات اکسید روی و زئولیت مورد استفاده قرار گرفت [۱۰]. محلول باکتریایی در مخزن پلاستیکی یک نبولایزر (گنجایش ۱۲

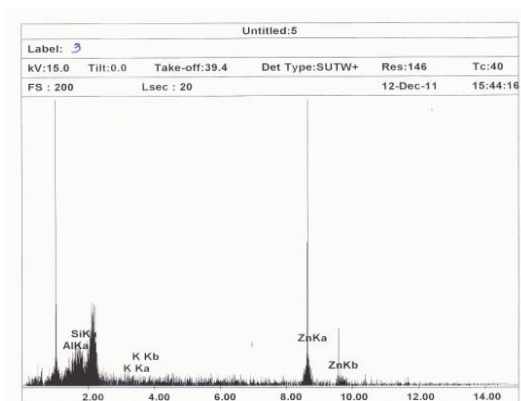
تماس با بیو آئروسول‌ها در محیط‌های کاری با طیف وسیعی از مخاطرات بهداشتی از پیچیدگی‌های اصلی بهداشتی می‌باشد، که شامل عفونت‌های بیمارستانی، اثرات سمی حاد، آلرژی‌ها و سرطان، علائم تنفسی و اختلال در عملکرد ریوی است. در سال‌های اخیر با افزایش فعالیت‌های صنعتی جدید باعث افزایش مواجهات شغلی با بیو آئروسول‌ها شده است، که به عنوان مثال می‌توان به صنایع بازیافت، بیوتکنولوژی، صنایع غذایی و همچنین مشاغل مختلف درمانی را نام برد [۱]. همچنین انسان هر روز در محیط زندگی خود در معرض تهدید مواجهه با میکرو ب‌ها قرار دارد. در مطالعاتی ارتباط تماس با بیو آئروسول‌ها و افزایش بیماری‌های آسم، رینیت و ناراحتی ریوی گزارش شده است [۲]. امروزه نگرانی‌ها در خصوص آلودگی‌های هوای محیط‌های داخلی افزایش یافته است. مردم کیفیت هوای داخل را بر هوای بیرون ترجیح می‌دهند، چون حدود ۷۰ درصد وقت خود را در محیط‌های داخلی می‌گذرانند [۳،۴]. آلودگی هوای داخل در لیست یکی از پنج ریسک فاکتور محیطی اصلی قرار دارد، که شامل آلاینده‌های شیمیایی، ذرات ریز و آلاینده‌های بیولوژیک می‌باشد. آلاینده‌های بیولوژیک به شکل بیوآئروسول‌ها یکی از منابع عمده آلودگی هوای داخل محسوب می‌شود، که شامل سلول‌های باکتریایی، قطعات متلاشی شده سلولها، اسپورهای قارچ و تولیدات جانبی حاصل از متابولیسم میکروبی می‌باشد [۵]. با توجه به موارد فوق و اثرات ناشی از آلاینده‌های بیولوژیک در شرایط عادی و بحران و همچنین مواجهه کارکنان حوزه سلامت در مراکز درمانی با این آلاینده‌ها، ضرورت حذف و کاهش مواجهه با آلاینده‌های بیولوژیک بیشتر مشخص می‌شود. استفاده از کاتالیست‌ها از قبیل دی اکسید تیتانیوم و دی اکسید روی به خاطر ایجاد خاصیت اکسید کنندگی در جاذب‌ها در حال گسترش است [۶]. همچنین با استفاده از روش‌هایی می‌توان قدرت کاتالیست‌ها را افزایش داد. استفاده از تشعشعات فرابنفش و نور مرئی باعث ایجاد زوج الکترون و حفره بر روی اکسید روی می‌شود. قدرت اکسید کنندگی اکسید روی از این طریق افزایش یافته که به فرایند فوتوکاتالیست معروف است. پایه فرایند فوتوکالیستی تحریک نیمه هادی اکسید روی با استفاده از پرتوهای فرابنفش می‌باشد. در این فرایند ابتدا پرتوهای فرابنفش جذب سطح نانو ذرات اکسید روی شده که همراه با تشکیل الکترون و حفره‌های حاصل از خارج شدن الکترون است. الکترون‌های تولید شده دارای خاصیت اکسید و احیا کنندگی قوی می‌باشند که در حذف آلاینده‌های شیمیایی و بیولوژیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۷]. اشعه فرابنفش در طول موج A باعث ایجاد رادیکال‌های آزاد سوپراکساید می‌شود. این رادیکال‌ها باعث اختلال در متابولیسم سلولی می‌شوند. غلظت بالای رادیکال‌های سوپر اکساید باعث تخریب بازگشت ناپذیر به دیواره سلولی می‌گردد که در نهایت باعث مرگ سلولی می‌شود [۸]. در این مقاله میکروب سودوموناس *آئروژنزا*



شکل ۲. منحنی EDAX زئولیت طبیعی قبل از تثبیت نانوذرات اکسید روی

جدول ۱. تعیین درصد وزنی زئولیت طبیعی ایران قبل از تثبیت نانوذرات اکسید با استفاده از میکروسکوب الکترونیکی روشی (SEM)

ردیف	نام ماده	درصد وزنی	Inter error
۱	آلمینیوم	۱۰/۷۲	۸/۲۷
۲	سیلیکات	۷۶/۴۴	۲/۸۹
۳	پتاسیم	۱۲/۸۴	۹/۹۹
۴	روی	-----	-----



شکل ۳. منحنی EDAX زئولیت طبیعی بعد از تثبیت نانوذرات اکسید روی

جدول ۲. تعیین درصد وزنی زئولیت طبیعی ایران بعد از تثبیت نانوذرات اکسید روی با استفاده از میکروسکوب الکترونیکی روشی (SEM)

ردیف	نام ماده	درصد وزنی	Inter error
۱	آلمینیوم	۳/۳۶	۱۸/۲۴
۲	سیلیکات	۵/۱۱	۱۲/۴۳
۳	پتاسیم	۱/۵۴	۲۳/۰۸
۴	روی	۸۹/۹۹	۶/۷۶

پس از انجام مراحل تثبیت با استفاده از روش‌های پراکنش پرتو ایکس (X-Ray Diffraction) و تصویر برداری با میکروسکوب الکترونی روشی (Scanning Electron Microscope) [مدل XL30، فیلیپس] مجهز به سیستم (Energy Dispersive X-ray) وضعیت تثبیت و پوشش نانوکاتالیست اکسید روی، بر روی زئولیت مطالعه و بررسی شد. لامپ‌های اشعه فرابنفش (Black Light) ساخت شرکت هیتاچی مدل (F8TS) طول موج A با توان های ۸، ۱۶ و ۲۴ وات،

میلی لیتر، دبی ۲۷۰۰ میلی لیتر بر دقیقه، قدرت ۵۰ وات (آلمان) قرار گرفت تا به بیوائروس تبدیل شود. تمامی اتصالات توسط شیلنگ‌های آزمایشگاهی تایگون (قطر داخلی ۱/۴ اینچ، قطر خارجی ۳/۸ اینچ، ضخامت دیواره ۱/۱۶ اینچ) برقرار شد.

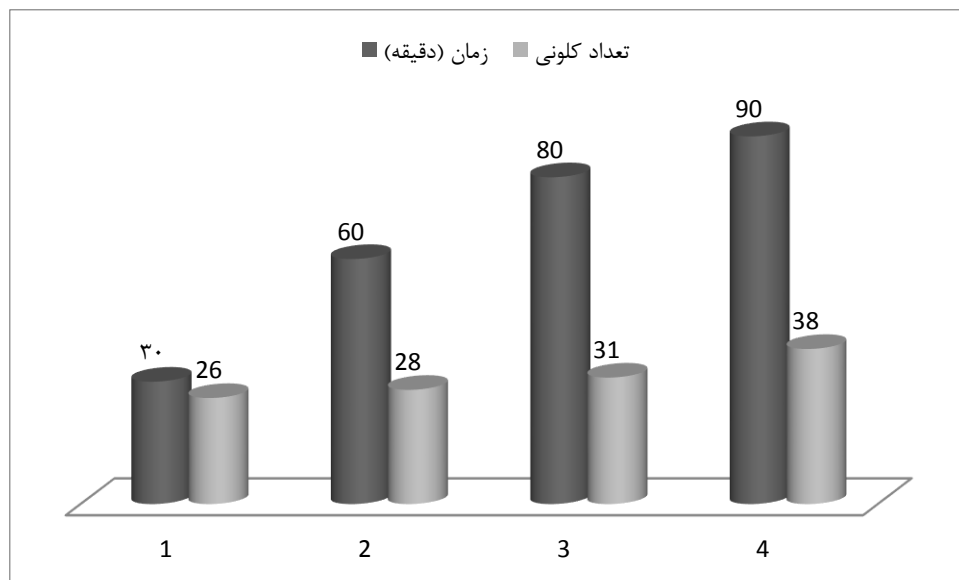
همه وسایل بکار رفته در سیستم، قبل و بعد از آزمایش با الکل ۷۰٪، اسید کلریدریک ۵٪، اشعه UV، اتو کلاو و فور استریل شدند. برای نمونه برداری هوای خروجی سیستم از محیط کشت اختصاصی سیترومایید آگار استفاده شد. جهت تهیه محیط، ۹۹۰ میلی لیتر آب مقطر را با ۴۶/۷ گرم از محیط سیترومایید آگار مخلوط نموده و به مدت ۱۵ دقیقه در دور ۳۰۰ و دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد حرارت داده تا کاملاً سوسپانسیون هموزنی ایجاد شود. سپس به مدت ۱۵ دقیقه در اتوکلاو و با فشار ۲۰ PSI استریل نموده و پس از خنک شدن در محیط هود بیولوژیک با رعایت شرایط استریل و در کنار شعله در پلیت‌های ۶ سانتی‌متری محیط مورد نظر تهیه گردید. سیستم مورد استفاده در این تحقیق متشکل از یک جعبه پلی کربناتی (طول ۳۰ سانتی متر، عرض ۱۰ سانتی متر و ارتفاع ۲۰ سانتی متر) با دو ورودی و خروجی هوا به فاصله‌های ۲ سانتی متر از سقف و کف ستون بود که ورودی و خروجی سیستم را فراهم می‌کرد. صفحه پلی کربناتی با طول ۲۸/۵ سانتی متر و عرض ۹/۵ سانتی متر و قطر منافذ ۰/۳ میلی متر جهت نگهداری جاذب زئولیتی تهیه گردید. جهت تعیین میزان حذف باکتری توسط سیستم طراحی شده نمونه برداری در خروجی ستون در فواصل زمانی مختلف در داخل یک میکرو ایمپینجر حاوی سرم نرمال سالین انجام شد و سپس جهت رشد میکروب نمونه خروجی ستون بر روی محیط کشت اختصاصی سیترومایید آگار انتقال داده شد. در نهایت پلیت‌های حاوی سیترومایید آگار و نمونه هوای خروجی از سیستم به مدت ۱۸-۲۴ ساعت در انکوباتور با دمای ۳۷°C نگهداری و پس از مدت مذکور، تعداد کلونی رشد یافته باکتری سدوموناس آئروژینزا در هر نمونه مورد شمارش قرار گرفت. در این پژوهش از نانوذرات اکسید روی با اندازه ۲۰ نانومتر و ضریب جذب ویژه ۹۰ m²/g و خلوص ۹۹ درصد استفاده شد. جهت تهیه کامپوزیت ۵ درصد، ابتدا ۰/۵ گرم نانو ذرات ZnO توزین و در ۱۵ میلی لیتر آب مقطر حل شد. سوسپانسیون ۵٪ نانوذرات اکسید روی به مدت ۳۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی به هم زده شد. سپس، با استفاده از حمام اولتراسونیک (Starsonic 18-35؛ ایتالیا) با فرکانس ۵۰ کیلوهرتز به مدت ۳۰ دقیقه تحت اثر امواج ماورای صوت قرار داده شد تا ذرات اکسیدروی کاملاً از یکدیگر جدا شوند. در مرحله بعد ۹/۵ گرم زئولیت به این سوسپانسیون اضافه شد و در شکر با دمای ۳۷ درجه و سرعت ۱۲۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۸ ساعت قرار گرفت، تا این دو ترکیب همگن و یکنواخت در هم پخش شوند. سپس کامپوزیت تهیه شده داخل کوره در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت قرار داده شد، تا عمل تثبیت انجام شود. بعد از تثبیت، این ترکیب باید در جایی دور از نور و گرما نگهداری شود [۱۲، ۱۱].

ماورا بنفش می‌باشد. نتایج آزمایشات مربوط به تاثیر سیستم فتوکاتالیست نانوذرات اکسید روی متعاقب تابش ماورابنفش نشان داد با افزایش توان فرابنفش در شرایطی که میزان کامپوزیت، دبی خروجی و سریال رقت یکسان بوده است، میزان حذف سودوموناس *اُتروژینزا* افزایش یافت. نتایج این تحقیق نشان داد که لامپ UV-A با توان ۲۴ وات بیشترین تاثیر را در افزایش قدرت فتوکاتالیست نانوذرات اکسید روی دارد.

سریال رقت میکروبی (CFU/ml) 10^7 و دبی $1/5$ لیتر بر دقیقه مورد استفاده قرار گرفت.

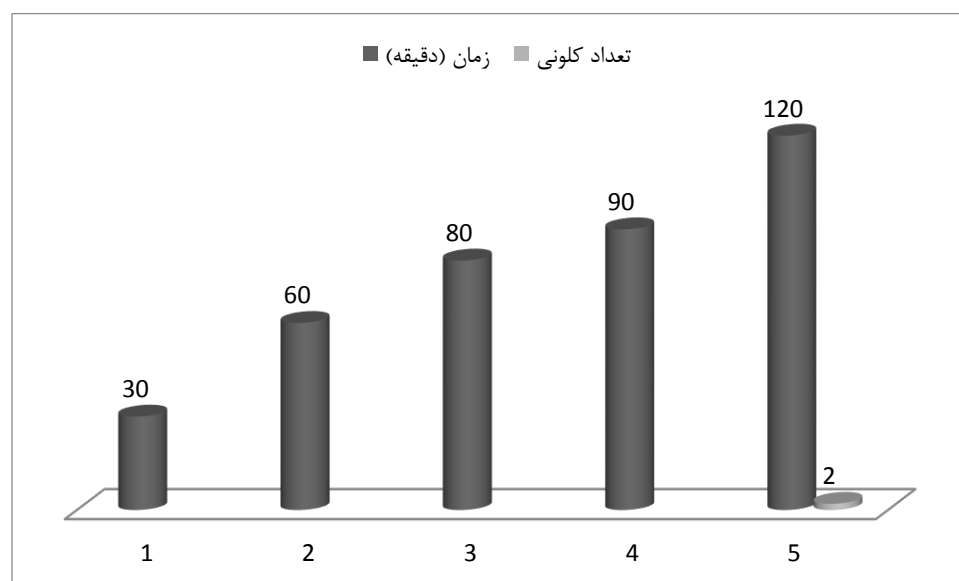
نتایج

نتایج حاصل از این مطالعه در نمودارهای ۱ تا ۳ ارایه گردیده است. این نتایج نشان دهنده کاهش بیو آئروسول‌ها در اثر ورود آنها به سیستم فتوکاتالیست نانو ذرات اکسید روی تحریک شده با تابش



نمودار ۱. تاثیر توان ۸ وات با دبی $1/5$ و رقت 10^7 بر میزان حذف میکروب سودوموناس *اُتروژینزا*

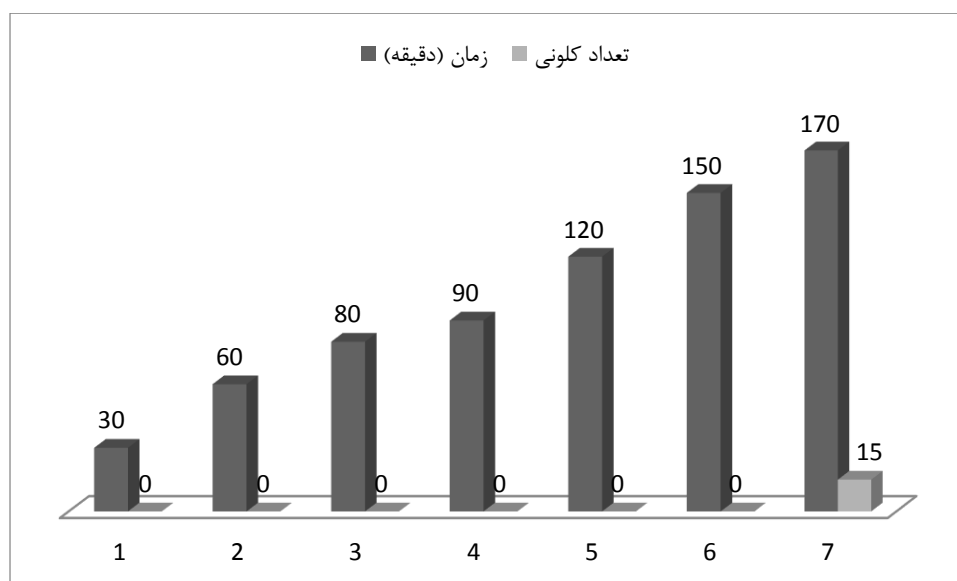
در نمودار ۱ با توان ۸ وات و سریال غلظت (CFU/ml) $10^7 \times$ و دبی $1/5$ لیتر بر دقیقه پس از ۳۰، ۶۰، ۸۰ و ۹۰ دقیقه به ترتیب ۲۶، ۲۸، ۳۱ و ۳۸ کلونی رشد نموده است.



نمودار ۲. تاثیر توان ۱۶ وات با دبی $1/5$ و رقت 10^7 بر میزان حذف میکروب سودوموناس *اُتروژینزا*

مرحله تا ۹۰ دقیقه هیچ کلونی بر روی محیط کشت رشد نکرده است و پس از ۱۲۰ دقیقه نمونه برداری ۲ کلونی رشد نموده است.

همچنین بر اساس نتایج حاصل از نمودار ۲ با توان ۱۶ وات و سریال غلظت (CFU/ml) $10^7 \times 1/5$ و دبی $1/5$ لیتر بر دقیقه پس از ۳۰، ۶۰، ۸۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه نمونه برداری انجام شد. در این



نمودار ۳. تاثیر توان ۲۴ وات با دبی ۱/۵ و رقت 10^7 بر میزان حذف میکروب سودوموناس آئروژینزا

اشرشیا کلی با رقت CFU/mL 10^5 را با استفاده از فرایند فوتوکاتالیستی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم با اندازه ۱۰-۳۰ نانومتر مورد بررسی قرار دادند. نتایج این بررسی میزان حذف اشرشیا کلی را در دو طول موج ۲۵۴ و ۳۶۵ نانومتر ۹۵ درصد نشان می‌دهد. همچنین با خاموش شدن منبع فرابنفش کارایی سیستم به زیر ۶۰ درصد کاهش یافت. در این پژوهش نیز میزان حذف میکروب سودوموناس آئروژینزا با غلظت CFU/mL 10^7 و فرایند فوتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی با اندازه ۲۰ نانومتر مورد استفاده قرار گرفت، که در طول موج ۳۵۴ نانومتر و توان‌های ۲۴، ۱۶ و ۸ وات به ترتیب تا ۱۷۰، ۱۲۰ و ۳۰ دقیقه راندمان ۱۰۰ درصد حاصل شد، که نتایج این مطالعه با پژوهش فوق همخوانی دارد [۱۵]. ایچی/ورا و همکاران نیز تاثیر بسترهای زئولیتی در افزایش کارایی فرایند فوتوکاتالیست مورد بررسی قرار دادند، که نتایج حاکی از افزایش کارایی فرایند می‌باشد [۱۲]. در پژوهشی لی/سانگ‌هان و همکاران خاصیت فوتوکاتالیستی نانو کامپوزیت دی اکسید تیتانیوم و نانو تیوپ‌های کربنی چند دیواره را تحت تاثیر تابش فرابنفش مورد ارزیابی قرار دادند که باعث حذف ۹۰ درصد اسپورها گردید [۱۶].

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این مطالعه و سایر پژوهش‌های فوق موید تاثیر فرایند فوتوکاتالیست در حذف آلاینده‌های بیولوژیک دارد. با ارتقاء و مطالعات تکمیلی در این زمینه و آزمایش سایر نانوذرات می‌توان این فرایند را به عنوان مکمل در کنار سایر سیستم‌های موجود از قبیل فیلترهای هپا و اشعه فرابنفش C در افزایش سطح سلامت کارکنان بخش سلامت و بیماران بخش درمانی از قبیل بخش‌های عفونی، سوختگی، اتاق عمل، اتاق‌های ایزوله، بخش‌های پیوند، بخش‌های مراقبت ویژه و سایر بخش‌های درمانی استفاده نمود.

در نهایت بر اساس نتایج حاصل از نمودار ۳ با توان ۲۴ وات و سریال غلظت (CFU/ml) $10^7 \times 1/5$ و دبی ۱/۵ لیتر بر دقیقه پس از گذشت ۳۰، ۶۰، ۸۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۷۰ دقیقه بعد از تست نمونه برداری خروجی سیستم انجام گردید که تا ۱۵۰ دقیقه هیچ کلونی در خروجی راکتور رشد نکرد. ولی پس از ۱۷۰ دقیقه ۱۵ کلونی بر روی محیط کشت رشد نمود.

بحث

حذف عوامل بیولوژیک و شیمیایی موجود در هوا با استفاده از فرایند فوتوکاتالیست در بسیاری از مقالات گزارش شده است که نشان از قابلیت گسترده فوتوکاتالیست‌ها در کنترل آلاینده‌های شغلی و محیطی می‌باشد. این پژوهش به بررسی میزان حذف میکروب سودوموناس آئروژینزا توسط نانوذرات اکسید روی تثبیت شده بر روی جاذب زئولیت طبیعی ایران با حضور اشعه فرابنفش پرداخته است. متغیر توان منبع فرابنفش مورد ارزیابی قرار گرفته است. ارکان و همکاران در پژوهشی خاصیت فوتوکاتالیستی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، قلع و اکسید پالادیوم را مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد. ترکیب ۱ درصد دی اکسید تیتانیوم - اکسید پالادیوم پس از ۲ ساعت مواجهه ۹۸ درصد از میکروب اشرشیا کلی را از بین می‌برد. در این پژوهش نیز ترکیب ۵ درصد نانوذرات اکسید روی در توان ۲۴ وات تا ۱۷۰ دقیقه دارای راندمان ۱۰۰ درصد بوده است، که نشان از تاثیر افزایش درصد نانوذرات اکسید روی در افزایش راندمان فرایند فوتوکاتالیست دارد. [۱۳]. کابالرو و همکاران خاصیت آنتی باکتریال دی اکسید تیتانیوم را بر روی میکروب اشرشیا کلی مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد که بیشترین کارایی پس از ۲ ساعت مواجهه مربوط به میزان ۵۲۰ میلی گرم بر متر مربع و کمترین کارایی مربوط به ۶۲۳۶ میلی گرم بر متر مربع دی اکسید تیتانیوم بوده است [۱۴]. لین و همکاران میزان حذف میکروب

مساعدهای بی دریغ حامیان پژوهش کمال تشکر و امتنان را دارد.

همچنین از این تکنولوژی در حذف عوامل جنگ بیولوژیک در شرایط مترقیه و غیر مترقیه نیز می توان استفاده کرد.

تقدیر و تشکر: این پژوهش با حمایت مالی دانشگاه تربیت مدرس و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو انجام شده است و محقق از

منابع

1. Grinshpun SA, Mainelis G. Evaluation of ionic air purifiers for reducing aerosol exposure in confined indoor spaces. *Int J Environ Heal*. 2005; 15(4):235-45.
2. Jo W-K, Seo Y-J. Indoor and outdoor bioaerosol levels at recreation facilities, elementary schools, and homes. *Chemosphere*. 2005;61(11):1570-9.
3. Guo H, Lee SC, Chan LY. Indoor air quality investigation at air-conditioned and non-air-conditioned markets in Hong Kong. *Sci Total Environ*. 2004;323(1-3):87-98.
4. Mandell GL BJ, Dolin R Principles and Practicee disease of infectious Disease.; 2000.42(6):42-49
5. Fabian MP, Miller SL, Reponen T, Hernandez MT. Ambient bioaerosol indices for indoor air quality assessments of flood reclamation. *J Aerosol Sci*. 2005;36(5-6):763-83.
6. Liao S, Donggen H, Yu D, Su Y, Yuan G. Preparation and characterization of ZnO/TiO₂, SO₄²⁻/ZnO/TiO₂ photocatalyst and their photocatalysis. *J Photochem Photobiology A: Chemistry*. 2004;168(1-2):7-13.
7. Hsuan-Liang LiuTC-KY. Photocatalytic inactivation of Escherichia coli and Lactobacillus helveticus by ZnO and TiO₂ activated with ultraviolet light. *Process Biochemistry*. 2003;39(4):475-81.
8. Rezaee A, Pourtaghi Gh H, Khavanin A, Saraf Mamoori R, Hajizadeh E, Vali pour F. Elimination of toluene by Application of ultraviolet irradiation on TiO₂ nano particles photocatalyst. *J Mil Med*. 2007;9(3):217-22.
9. Rezai A. ASTM D2972-88: Standard test method for GAC. *J Appl Sci Environ. Manage*. 2011; 15 (1) 57 - 62.
10. Wand H, Vacca G, Kusch P, Krüger M, Kästner M. Removal of bacteria by filtration in planted and non-planted sand columns. *Water Research*. 2007;41(1):159-67.
11. Byrappa K SA. Impregnation of ZnO onto activated carbon under hydrothermal conditions and its photocatalytic properties. *J Mater Sci*. 2006;41:1355-62.
12. Ichiura H KT, Tanaka H. Removal of indoor pollutants under UV irradiation by a composite Tio₂-Zeolite sheet prepared using papermaking. *Chemo Issu Tech*. 2003: 50(1)79-83.
13. Erkan A, Bakir U, Karakas G. Photocatalytic microbial inactivation over Pd doped SnO₂ and TiO₂ thin films. *J Photochem Photobiology A: Chemistry*. 2006;184(3):313-21.
14. Caballero L, Whitehead KA, Allen NS, Verran J. Inactivation of Escherichia coli on immobilized TiO₂ using fluorescent light. *J Photochem Photobiology A: Chemistry*. 2009;202(2-3):92-8.
15. Lin CH, Lee JW, Chang CY, Chang YJ, Lee YC, Hwa MY. Novel TiO₂ thin films/glass fiber photocatalytic reactors in the removal of bioaerosols. *Surf Coat Tech*. 2010;205(1):S341-S4.
16. Lee S-H, Pumprueg S, Moudgil B, Sigmund W. Inactivation of bacterial endospores by photocatalytic nanocomposites. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2005;40(2):93-8.