

مطالعه کارایی و کینتیک تجزیه مترونیدازول توسط فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حضور نانوذرات اکسید منیزیم

مجید کرمانی^۱، فرشاد بهرامی اصل^{۲*}، مهدی فرزادکیا^۳، علی اسرافیلی^۴، سهیلا سلحشور آرین^۵، حسین ارفعی نیا^۶، آناهیتا دهقانی^۷

تاریخ دریافت 1392/06/03 تاریخ پذیرش 1392/08/06

چکیده

پیش زمینه و هدف: محصولات دارویی به ویژه آنتی‌بیوتیک‌ها از جمله آلاینده‌های نوپدید می‌باشند که به دلیل خاصیت تجمعی، اثرات سوء مختلف و ایجاد مقاومت‌های دارویی، نگرانی‌های عمده‌ای را در کنترل محیط زیست ایجاد نموده‌اند. به عنوان نمونه‌ای از این آنتی‌بیوتیک‌ها می‌توان به مترونیدازول (MTN) اشاره نمود. از این رو هدف این پژوهش، بررسی راندمان حذف MTN از محلول‌های آبی با استفاده از فرایند ازن زنی کاتالیزوری (COP)، در حضور نانوذرات MgO تولید شده به عنوان کاتالیست، تعیین گردید.

مواد و روش کار: تأثیر فاکتورهای مانند pH محلول (۳-۱۲)، زمان واکنش، دوز کاتالیست (۰/۲۵-۴ گرم در لیتر) و غلظت اولیه مترونیدازول (۱-۴۰ میلی‌گرم در لیتر) بر روی راندمان حذف مورد مطالعه قرار گرفتند. کینتیک تجزیه، بهبود قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیکی و میزان معدنی سازی فرایند نیز مورد بررسی قرار گرفتند.

یافته‌ها: کینتیک تجزیه MTN بهترین سازگاری را با مدل درجه دوم کاذب (فرم خطی نوع دوم) داشت. pH و دوز کاتالیست بهینه نیز برای فرایند COP به ترتیب برابر با ۱۰ و ۰/۲۵ گرم در لیتر بدست آمدند و تحت شرایط بهینه، حذف ۴۰ میلی‌گرم در لیتر مترونیدازول بعد از ۲۰ دقیقه حاصل گردید. **بحث و نتیجه گیری:** نتایج حاصل نشان دادند که نانوذرات اکسید منیزیم قابلیت تسریع نمودن تجزیه MTN را دارد. همچنین فرایند COP با استفاده از نانوذرات MgO به طور قابل توجهی نسبت BOD₅/COD را افزایش داده و موجب ۹۴ درصد معدنی سازی می‌گردد. **کلید واژه‌ها:** ازن زنی کاتالیزوری، نانوذرات اکسید منیزیم، مترونیدازول

مجله پزشکی ارومیه، دوره بیست و چهارم، شماره دهم، ص ۸۵۰-۸۳۹، دی ۱۳۹۲

آدرس مکاتبه: تهران، دانشگاه علوم پزشکی ایران، دانشکده بهداشت، تلفن: ۰۹۳۵۵۱۲۶۳۶۱

Email: Farshadfb@gmail.com

مقدمه

طور فزاینده‌ای در آب‌های زیر زمینی و سطحی یافت می‌شوند و بیشتر از طریق تخلیه فاضلاب‌ها و پساب‌ها به منابع آبی، وارد این محیط‌ها می‌شوند. سایر منابع آلاینده نیز شامل انتشار مستقیم از کارخانجات تولیدی، دفع نادرست زائدات دارویی از خانه‌ها، دامپزشکی‌ها و مراکز مراقبت‌های پزشکی می‌باشند.

در دهه اخیر حضور آلاینده‌ها در منابع آبی به عنوان تهدیدی جدی برای محیط زیست مطرح می‌شود و نگرانی دولت‌ها را در سراسر جهان بر می‌انگیزد که یکی از این آلاینده‌ها، آلاینده‌های دارویی می‌باشند (۱). مواد دارویی و محصولات مراقبت فردی از جمله آلاینده‌های پدیدار شده در محیط‌های آبی هستند که به

^۱ استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، مرکز تحقیقات آلودگی هوا، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران

^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران (نویسنده مسئول)

^۳ دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران

^۴ استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران

^۵ کارشناس مهندسی بهداشت محیط

^۶ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران

^۷ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران

بدون هیچ تجزیه و یا تخریبی تنها آلاینده تغلیظ می‌گردد و در نتیجه کاهش آلودگی رضایت بخش نمی‌باشد (۱). همچنین در روش‌های فیزیکی مانند کواگولاسیون و سانتریفوژ معمولاً تولید آلاینده‌های ثانویه (۶) و در روش‌های بیولوژیکی نیز نیاز به زمان بسیار طولانی و راندمان کم، استفاده از این روش‌ها را با محدودیت مواجه می‌سازند. در مقابل، مواردی همچون سادگی، هزینه پایین و راندمان بالا موجب می‌شوند تا فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به یکی از تکنولوژی‌های رایج برای حذف اکثر آلاینده‌ها تبدیل شوند (۸، ۹). این فرایندها همچنین می‌توانند ترکیبات آلی را به طور کامل به آب و دی اکسید کربن تثبیت کنند (۱۰). تاکنون چندین نوع از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته برای استفاده در تصفیه آب و فاضلاب گسترش یافته و مورد بررسی قرار گرفته‌اند که اکثر آن‌ها به استفاده از ازن به عنوان اکسیدان اصلی استوار می‌باشند. بایستی توجه نمود که فرایندهای ازن زنی با وجود اینکه می‌توانند درصد بالایی از حذف را نشان دهد اما راندمان معدنی سازی پایینی داشته و طبق نتایج ناشی از مطالعات می‌توانند سبب تولید محصولات فرعی سمی نیز شوند. از این رو اخیراً توجهات زیادی به سوی بررسی فرایند ازن زنی کاتالیزوری به عنوان یک سیستم جدید اکسیداسیون پیشرفته جلب شده است (۱۱) که افزودن کاتالیست به فرایند ازن زنی باعث افزایش میزان اکسیداسیون، کاهش مدت زمان لازم، کاهش تولید محصولات فرعی و سمی، افزایش قابلیت استفاده به عنوان یک فرایند تصفیه کامل و یا پیش تصفیه ارزان می‌گردد. فرایند ازن زنی کاتالیزوری می‌تواند به دو صورت همگن (هموزن) و غیرهمگن (هتروژن) مورد استفاده قرار گیرد (۹، ۱۲) که در هر دو روش مولکول‌های آلی توسط اکسیداسیون مستقیم توسط مولکول‌های ازن و/یا اکسیداسیون غیرمستقیم توسط رادیکال‌ها معدنی سازی می‌شوند (۱۳، ۱۴). از بین این دو روش فرایند ازن زنی کاتالیزوری غیرهمگن (هتروژنیکی) به دلایلی همچون هزینه پایین، دارا بودن پتانسیل جهت احیاء کاتالیست و عدم ایجاد آلودگی ثانویه به عنوان روشی مناسب برای تصفیه فاضلاب شناخته شده است (۱۵). از اصلی‌ترین کاتالیست‌های پیشنهادی و بکار برده شده در این روش نیز می‌توان به اکسیدهای فلزی (Al_2O_3 , MnO_2 , TiO_2 و...)، فلزات یا اکسیدهای فلزی تقویت شده ($\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Cu/TiO_2 ، Ru/CeO_2 , Co/SiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$) و برخی از مواد متخلخل (کربن فعال گرانولی، زئولیت، سرامیک لانه زنبوری و غیره) اشاره نمود (۳). اکسیدهای فلزی زمین نیز که دارای خاصیت قلیایی بوده و در اندازه نانو می‌باشند به دلیل خاصیت جذب تخریبی، واکنش پذیری بالای سطح، ظرفیت جذب بالا (۱۱)، سهولت و هزینه پایین تولید از مواد

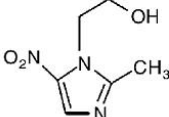
آلاینده‌های دارویی اغلب در تصفیه خانه‌های فاضلاب به طور کامل حذف نمی‌شوند و به همراه پساب وارد آب‌های پذیرنده می‌شوند بنابراین قبل از تخلیه پساب یا فاضلاب به منابع آبی و یا ورود آن‌ها به تصفیه خانه‌ی آب شرب، آلاینده‌های دارویی بایستی حذف شوند (۲). از بین این آلاینده‌های دارویی می‌توان به آنتی‌بیوتیک‌ها اشاره نمود که اکثراً در طی دوره درمان به صورت ناقص متابولیز شده و بخش قابل توجهی از آن‌ها به شکل‌های فعال دارویی دفع می‌شوند که انتشار مداوم حتی در غلظت‌های پایین ممکن است سبب ایجاد پایداری آنتی‌باکتریال گردد (۳). مترونیدازول به عنوان یکی از پرکاربردترین آنتی‌بیوتیک‌های جهان (۴) با خاصیت آنتی‌باکتریایی و ضدالتهابی یکی از آنتی‌بیوتیک‌های دسته نیترومیدازول بوده و برای درمان بیماری‌های عفونی ناشی از باکتری‌های بی‌هوازی و پروتوزوآها مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱). مترونیدازول دارای ساختار حلقوی بوده (۲) و اثرات مختلفی بر روی انسان دارد که می‌توان به پتانسیل سرطان زایی و جهش زایی اشاره نمود چرا که این آنتی‌بیوتیک سبب آسیب به DNA در لنفوسیت‌ها می‌شود. بر اساس گزارش آژانس بین‌المللی تحقیق بر روی سرطان (IARC) جهش زایی آنتی‌بیوتیک مترونیدازول (بررسی و تایید آن در سیستم باکتریایی)، ژنوتوکسیک بودن آن برای سلول‌های انسانی و سرطان زایی آن برای حیوانات اثبات شده است اما سرطان زایی آن بر روی انسان علی‌رغم وجود برخی از تحقیقات و گزارشات تایید کننده این امر، به دلیل عدم کافی بودن حجم نمونه، ناکافی و کم بودن زمان مطالعه و نیز با توجه به حساسیت فردی افراد به این دارو هنوز اثبات نشده است و نیازمند مطالعات بیشتری می‌باشد (۴). به دلیل قابلیت تجزیه پذیری کم و حلالیت بالا در آب، این آنتی‌بیوتیک با روش‌های متداول از آب حذف نمی‌شود و تجمع آن در محیط‌های آبی سبب عوارض جانبی در انسان و محیط زیست خواهد شد. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مترونیدازول را نیز می‌توان به صورت آنچه در جدول ۱ آمده است بیان کرد (۱). با توجه به موارد گفته شده ضرورت کنترل و حذف این آلاینده مشخص می‌شود و روش‌های متعددی برای حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از محیط‌های آبی پیشنهاد شده است که از آن دسته می‌توان به استفاده از پروتو گاما (۵)، جذب سطحی، تجزیه نوری، تجزیه بیولوژیکی (۱)، کواگولاسیون و سانتریفوژ (۶)، اکسیداسیون شیمیایی توسط نمک‌های آهن ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, Ferrate)، فرایندهای فوتوفنتون، فتوکاتالیست با TiO_2 ، فوتولیز UV و $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ اشاره نمود (۷). در حذف به روش جذب سطحی مترونیدازول جمع شده و از آب جدا می‌شود اما بایستی توجه کرد که در این روش آلاینده فقط از یک فاز به فاز دیگر منتقل می‌شود (از فاز محلول به جامد) و

معدنی که به وفور یافت می‌شوند (۱۶)، مساحت سطح بالای نانوذرات و وجود سایت‌های فعال بیشتر جهت فعل و انفعالات شیمیایی مناسب (۱۷)، مواد امید بخشی جهت استفاده به عنوان کاتالیست بشمار می‌روند که از آن جمله می‌توان به نانوذرات اکسید منیزیم اشاره کرد. مشاهده شده است که استفاده از اکسید منیزیم به همراه ازن زنی می‌تواند سبب تسریع حذف فنل و COD از محلول‌های آبی شود (۱۱) با این حال توانایی کاتالیزوری نانو ذرات MgO در فرایند ازن زنی کاتالیزوری جهت حذف هیچ آنتی‌بیوتیکی بررسی و گزارش نشده است. هدف از این مطالعه تولید نانو ذرات اکسید منیزیم و استفاده از این نانو ذرات به عنوان کاتالیست در فرایند ازن زنی کاتالیزوری غیرهمگن در یک راکتور نیمه بسته^۸ جهت حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از محلول‌های آبی تعیین شد.

مواد و روش کار

مترونیدازول و استونیتریل به ترتیب از کارخانجات سیگما آلدیچ و سمچون (کره جنوبی)، نیترات منیزیم و سایر مواد شیمیایی دیگر بکار برده شده نیز از کارخانه مرک آلمان تهیه شدند. به منظور آماده سازی کاتالیست (نانوذرات اکسید منیزیم) از روش ساده‌ی کلسینه کردن پودر نیترات منیزیم استفاده گردید. به این طریق که ابتدا پودر نیترات منیزیم را در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک کرده و سپس در ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت کلسینه نمودیم (۱۱).

جدول شماره (۱): خصوصیات فیزیکی و شیمیایی MTN (1)

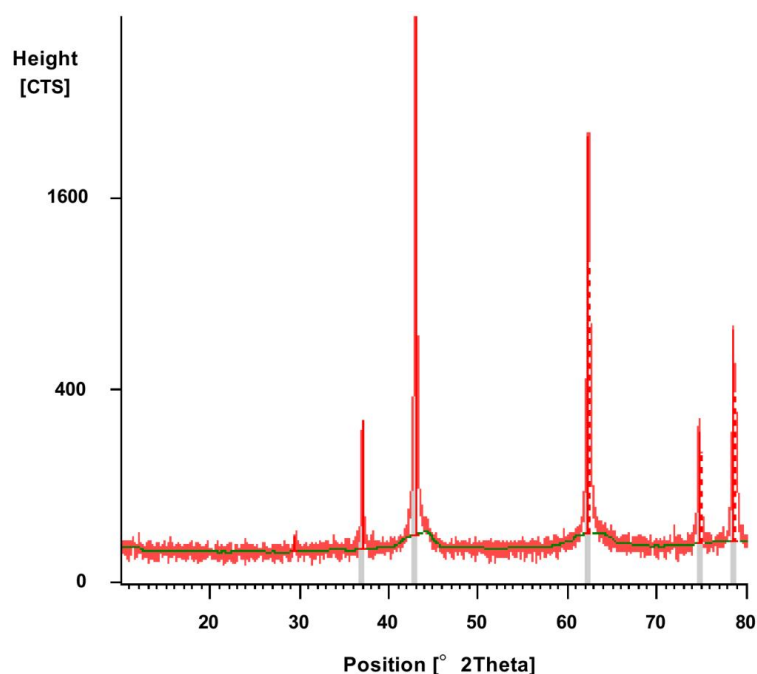
Molecular formula	C ₆ H ₉ N ₃ O ₃
Molecular weight (g mol ⁻¹)	171.2
Water solubility (g L ⁻¹)	9.5
pK _a	2.55
V _p (Pa)	4.07 × 10 ⁻⁷
K _H (mol dm ⁻³ atm ⁻¹)	5.92 × 10 ⁷
Melting point (°C)	159-163
Molecular structure	

به منظور انجام آزمایش، راکتوری از جنس استیل ضد زنگ با حجم ۱ لیتر مورد استفاده قرار گرفت. تجهیزات دیگر بکار برده شده عبارت بودند از: ازن ژنراتور (آردا مدل COG-OM نوع 1A، با ظرفیت ۵ گرم ازن در هر ساعت)، دیفیوزر شیشه‌ای، منبع تأمین کننده اکسیژن با خلوص بالا، فلومتر، شیرها و اتصالات، سیستم

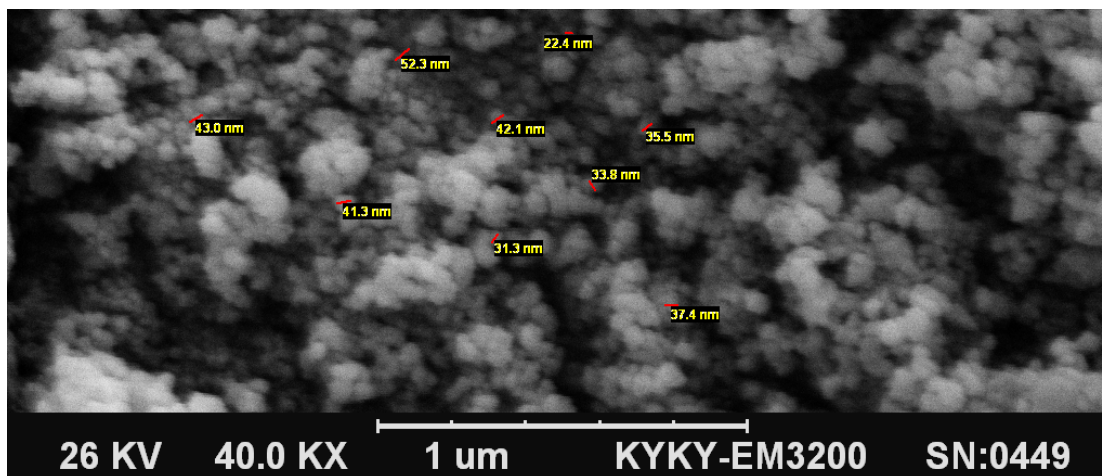
یافته‌ها

مقدار pHzpc برای نانوذرات اکسید منیزیم برابر با ۱۲/۳ بدست آمد. این خصوصیت بر روی تجزیه ازن و راندمان فرایند تأثیر می‌گذارد. شکل ۱ الگوی نانوذرات اکسید منیزیم ساخته شده را نشان می‌دهد که مکعبی و خالص می‌باشند (۲۰). بر اساس معادله شرر نیز متوسط اندازه نانوذرات ۴۳ نانومتر بدست آمد. شکل ۲ خصوصیت کلوخه مانند و متخلخل نانوذرات را نشان می‌دهد. مساحت سطح نانوذرات ساخته شده نیز با استفاده از ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن، ۱۳۷ مترمربع به ازای هر گرم بدست آمد.

⁸ Semi Batch



شکل شماره (۱): الگوی XRD نانوذرات اکسید منیزیم ساخته شده.



شکل شماره (۲): عکس SEM نانوذرات اکسید منیزیم ساخته شده.

زمان واکنش به عنوان مورد نیاز برای رسیدن به اهداف مورد نظر در یک فرایند تصفیه، یکی از متغیرهای مهم به منظور طراحی و راهبری یک فرایند اکسیداسیون محسوب می‌شود. از این رو بعد از بهینه سازی pH، فاز دوم را به بررسی راندمان حذف مترونیدازول به عنوان تابعی از زمان واکنش در pH برابر با ۱۰ اختصاص دادیم. نتایج بدست آمده در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. مدل‌های کینتیکی درجه صفر، درجه اول، درجه اول کاذب، درجه

۱- بررسی تأثیر pH محلول جهت بررسی تأثیر pH، دامنه‌ی در نظر گرفته شده تحت شرایط ثابت سایر عوامل تأثیرگذار، ۳ تا ۱۲ تعیین گردید. تغییرات راندمان حذف مترونیدازول به عنوان تابعی از pH محلول در شکل ۳ نشان داده شده است.

۲- تأثیر زمان واکنش

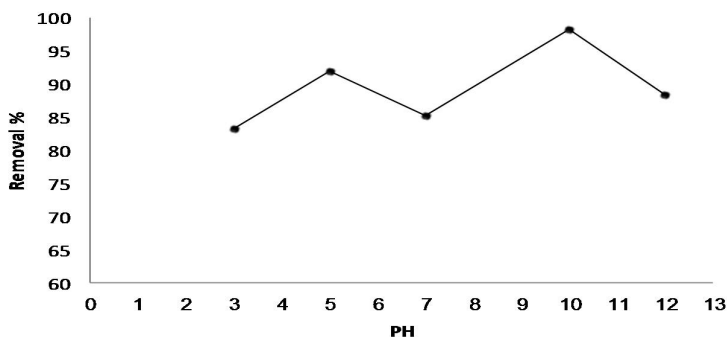
می‌تواند راندمان ازن زنی کاتالیزوری را تحت تأثیر قرار دهد. به منظور بررسی خاصیت جذب کاتالیست، ۰/۲۵ گرم در لیتر نانوذرات اکسید منیزیم به ۵۰۰ میلی لیتر از محلول مترونیدازول تحت شرایط بهینه بدست آمده (۴۰ میلی گرم در لیتر مترونیدازول، pH اولیه برابر با ۱۰ و زمان واکنش ۲۰ دقیقه) افزوده شد، با این تفاوت که ازنی وارد راکتور نگرددید. با اندازه‌گیری غلظت باقی مانده مترونیدازول بعد از ۲۰ دقیقه واکنش، میزان جذب مترونیدازول توسط دوز بهینه کاتالیست کمتر از ۱ درصد بدست آمد که قابل چشم پوشی بود. به خاطر مسائل اقتصادی همچنین بایستی قابلیت استفاده مجدد کاتالیست مورد بررسی قرار گیرد. به این منظور بعد از انجام فرایند ازن زنی کاتالیزوری، نانوذرات با استفاده از فیلتر جمع‌آوری شده، خشک شده و دوباره در فرایند مورد استفاده قرار گرفتند و نتایج آزمایشات مکرر نشان دادند که نانوذرات اکسید منیزیم می‌توانند تا شش بار بدون کاهش کارایی مورد استفاده قرار گیرند که توجیه کننده فرایندی اقتصادی می‌باشد.

دوم، درجه دوم کاذب (فرم خطی نوع ۱، ۲، ۳ و ۴)، الویج، کسر قدرت و انتشار درونی نیز برای بدست آوردن کینتیک تجزیه مترونیدازول مورد بررسی قرار گرفتند (۲۱). انواع و مدل‌ها و معادلات خطی آن‌ها در جدول ۲ و نتایج بررسی مدل‌ها در جدول ۳ خلاصه شده‌اند.

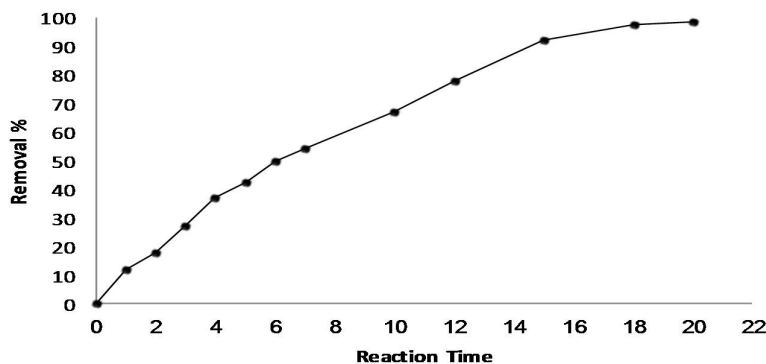
۳- تأثیر دوز کاتالیست

به منظور بررسی و بهینه سازی دوز کاتالیست، راندمان حذف مترونیدازول در حضور مقادیر مختلفی از نانوذرات اکسید منیزیم (بین ۰ تا ۴ گرم در لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. تمامی آزمایشات در این فاز تحت شرایط ثابت (۴۰ میلی گرم در لیتر مترونیدازول، pH برابر با ۱۰ و زمان واکنش ۱۵ دقیقه) انجام گرفتند. تغییرات راندمان حذف مترونیدازول به عنوان تابعی از غلظت کاتالیست در شکل ۶ آورده شده است.

ظرفیت جذب کاتالیست یکی از فاکتورهای مهمی است که



شکل شماره (۳): تأثیر pH اولیه بر روی حذف مترونیدازول (غلظت ۴۰ میلی گرم در لیتر مترونیدازول، دوز کاتالیست ۱ گرم در لیتر، زمان واکنش ۲۰ دقیقه).



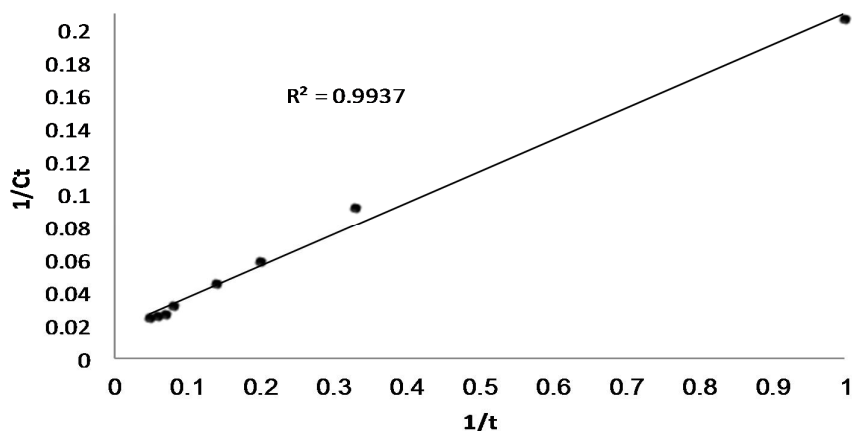
شکل شماره (۴): تأثیر زمان واکنش بر روی حذف مترونیدازول (۴۰ میلی گرم در لیتر مترونیدازول، pH اولیه ۱۰، دوز کاتالیست ۱ گرم در لیتر).

جدول شماره (۲): مدل‌های کینتیکی و معادلات خطی آن‌ها (۲۱).

Kinetic models	Equations	Linear expression	Plot	Parameters
Elovich	$q_t = \beta \ln(\alpha\beta t)$	$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t$	q_t vs. $\ln t$	$\beta = \text{slope}, \alpha = (\text{slope})^{-1} \exp(\text{intercept}/\text{slope})$
Fractional power	$q_t = kt^v$	$\ln q_t = \ln k + v \ln t$	$\ln q_t$ vs. $\ln t$	$k = \exp(\text{intercept}), v = \text{slope}$
Zero order	$q_t = q_e - k_0 t$	$q_t = q_e - k_0 t$	q_t vs. t	$q_e = \text{intercept}, k_0 = -(\text{slope})$
First order	$q_e = q_t \exp(k_1 t)$	$\ln(q_e/q_t) = k_1 t$	$\ln(q_e/q_t)$ vs. t	$q_e = \text{intercept}, k_1 = (\text{slope})$
Pseudo-first order	$q_t = q_e [1 - \exp(-k_{1p} t)]$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{1p} t$	$\ln(q_e - q_t)$ vs. t	$q_e = \exp(\text{intercept}), k_{1p} = -(\text{slope})$
Second order	$q_t = q_e / (1 + q_e k_2 t)$	$q_t^{-1} = q_e^{-1} + k_2 t$	q_t^{-1} vs. t	$q_e = (\text{intercept})^{-1}, k_2 = \text{slope}$
Pseudo-second order	$q_t = k_{2p} q_e^2 t / (1 + q_e k_{2p} t)$	Type(I) $t/q_t = 1/k_{2p} q_e^2 + t/q_e$	t/q_t vs. t	$q_e = \text{slope}^{-1}, k_{2p} = (\text{slope}^2)/\text{intercept}$
		Type(II) $1/q_t = (1/k_{2p} q_e^2)(1/t) + (1/q_e)$	$1/q_t$ vs. $1/t$	$q_e = \text{intercept}^{-1}, k_{2p} = (\text{intercept}^2)/\text{slope}$
		Type(III) $q_t = q_e - (1/k_{2p} q_e) q_t/t$	q_t vs. q_t/t	$q_e = \text{intercept}, k_{2p} = -1/(\text{slope} \times \text{intercept})$
		Type(IV) $q_t/t = k_{2p} q_e^2 - k_{2p} q_e q_t$	q_t/t vs. q_t	$q_e = -\text{intercept}/\text{slope}, k_{2p} = (\text{slope}^2)/\text{intercept}$
Intraparticle diffusion	$q_t = k_p t^{0.5}$	$q_t = k_p t^{0.5}$	q_t vs. $t^{0.5}$	$k_p = \text{slope}$

جدول شماره (۳): نتایج بررسی مدل‌های کینتیکی حذف مترونیدازول با استفاده از رگرسیون خطی (۴۰ میلی گرم در لیتر مترونیدازول، pH اولیه ۱۰، دوز کاتالیست ۱ گرم در لیتر).

مدل‌های کینتیکی	R^2	ثابت واکنش	واحد
درجه صفر	۰/۹۶۰۴	-۰/۰۰۱۸۵	h^{-1}
درجه اول	۰/۸۱۷۷	-۰/۰۹۴۵	h^{-1}
درجه اول کاذب	۰/۹۴۴۰	۰/۲۲۵۲	h^{-1}
درجه دوم	۰/۵۷۳۱	-۶/۶	h^{-1}
نوع خطی ۱	۰/۹۷۷۶	۰/۹	h^{-1}
درجه دوم کاذب	۰/۹۹۳۷	۱/۶	h^{-1}
نوع خطی ۲	۰/۹۲۴۷	۱/۱	h^{-1}
نوع خطی ۳	۰/۹۲۴۷	-۰/۹۴	h^{-1}
نوع خطی ۴	۰/۹۹۲۱	۰/۰۱۰۷	$h^{-0.5}$
انتشار درونی	۰/۹۴۶۲	۰/۰۰۰۰۸	h^{-1}
الوویچ			
کسر قدرت		۰/۹۹۳۱	h^{-v}

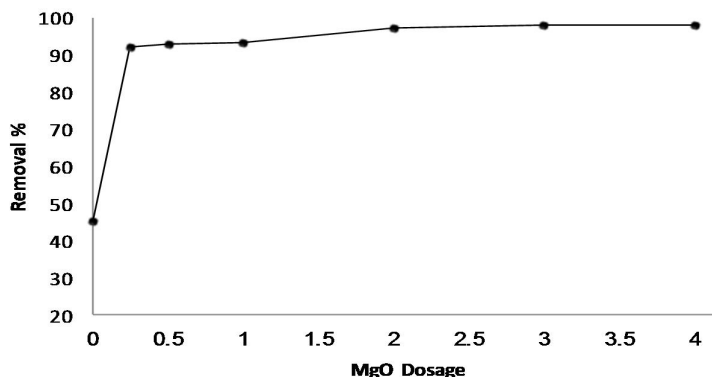


شکل شماره (۵): سازگاری کینتیک تجزیه مترونیدازول با استفاده از COP (۴۰ میلی گرم در لیتر مترونیدازول، pH اولیه ۱۰، دوز کاتالیست ۱ گرم در لیتر) با مدل کینتیکی درجه دوم کاذب (فرم خطی نوع ۲).

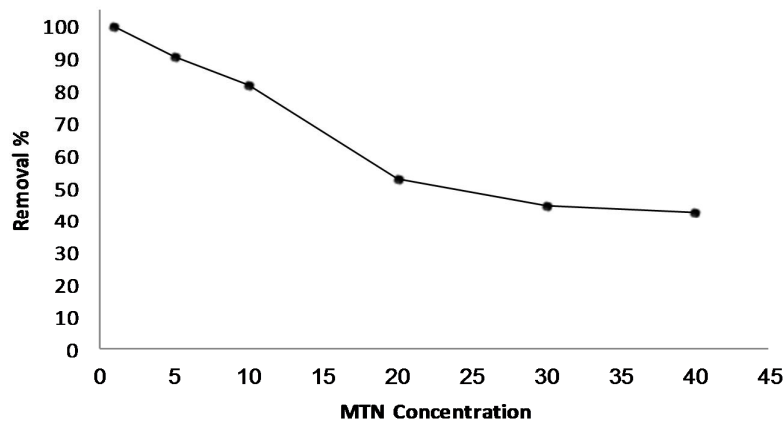
4- تأثیر غلظت اولیه

اولیه آنتی بیوتیک بسیار مهم می باشد. تأثیر غلظت اولیه مترونیدازول (۱ تا ۴۰ میلی گرم در لیتر) در فرایند ازن زنی کاتالیزوری تحت شرایط ثابت (pH اولیه ۱۰ و زمان واکنش ۵ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در شکل ۷ نشان داده شده اند.

فاضلاب های صنایع داروسازی اغلب دارای غلظت های مختلفی از آنتی بیوتیک ها می باشند. با این وجود اکثر فرایندهای ازن زنی کاتالیزوری غلظت معینی از آلاینده را مورد بررسی قرار می دهند. از این رو بررسی راندمان حذف مترونیدازول به عنوان تابعی از غلظت



شکل شماره (۶): تأثیر دوز نانوذرات اکسید منیزیم بر روی حذف مترونیدازول (۴۰ میلی گرم در لیتر، pH اولیه ۱۰، زمان واکنش ۱۵ دقیقه).



شکل شماره (۷): تأثیر غلظت اولیه مترونیدازول بر روی راندمان حذف مترونیدازول (pH اولیه ۱۰، زمان واکنش ۵ دقیقه، دوز کاتالیست ۰/۲۵ گرم در لیتر).

برابر با ۴۰ میلی گرم در لیتر (غلظت انتخابی) مورد بررسی قرار گرفتند.

میزان نسبت BOD₅/COD در محلول ورودی برابر با ۰/۰۹ بدست آمد که تأییدی بر پایداری و مقاومت بالای مترونیدازول در برابر تجزیه بیولوژیکی بود. این نسبت در محلول خروجی بعد از گذراندن مرحله تصفیه (در pH برابر با ۱۰، دوز MgO برابر با ۰/۲۵ گرم در لیتر و زمان تماس برابر با ۲۰ دقیقه) به ۰/۴۳ افزایش یافت.

5- بررسی قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیکی و میزان

معدنی سازی محلول های ورودی و خروجی COP

نسبت BOD₅/COD فاضلاب معمولاً بیانگر قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیکی آن می باشد. فاضلابی که این نسبت برای آن برابر با ۰/۴ یا بالاتر باشد، فاضلابی با قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیکی خوب نامیده می شود (۱۱). قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیکی محلول های ورودی و خروجی راکتور، در غلظت ورودی مترونیدازول

همان طور که در شکل ۳ دیده می‌شود در pH برابر با ۳ راندمان حذف مترونیدازول ۸۳/۳ درصد بدست آمده است. با افزایش pH از ۳ به ۵ بر خلاف انتظار، راندمان افزایش یافته و به حدود ۹۲ درصد می‌رسد (یعنی بر خلاف انتظار در حالت کاملاً اسیدی اندکی کمتر از حالت اسیدی ضعیف است). راندمان حذف با افزایش pH به ۷ کاهش یافته و به حدود ۸۵/۲ درصد می‌رسد. با افزایش و رساندن pH به ۱۰، راندمان حذف نیز به حداکثر مقدار خود یعنی ۹۸/۳ درصد می‌رسد. اما دوباره با یک حالت غیر منتظره با افزایش pH از ۱۰ به ۱۲ راندمان حذف به جای افزایش، کاهش یافته و به ۸۸/۴ درصد رسیده است. کاهش غیرمنتظره راندمان حذف را در شرایط کاملاً اسیدی و کاملاً قلیایی (pH برابر با ۳ و ۱۲) می‌توان با توجه به دو پارامتر pKa و pH_{ZPC} توضیح داد. میزان pKa برای مترونیدازول برابر با ۲/۵۵ و میزان pH_{ZPC} برای نانوذرات اکسید منیزیم برابر با ۱۲ می‌باشد. به عبارتی می‌توان گفت که مترونیدازول در pH کمتر از ۲/۵۵ و نانوذرات اکسید منیزیم در pH کمتر از ۱۲ دارای بار مثبت، بالاتر از این مقادیر دارای بار منفی و در نزدیکی و خود این مقادیر بدون بار می‌باشند. از این رو در pH های ۱۲ و ۲/۵۵ و نزدیکی‌های آن‌ها تمایل دو ماده مترونیدازول و نانوذرات اکسید منیزیم به دلیل خنثی بودن بار سطحی یکی از این دو ماده نسبت به یکدیگر کاهش یافته و باعث کاهش راندمان حذف می‌گردد. از طرفی نیز این موضوع تأیید کننده انجام واکنش‌های کاتالیزوری در سطح کاتالیست می‌باشد که با توجه به مساحت سطح بالای کاتالیست می‌تواند مکانیسم اصلی تجزیه محسوب گردد. سوئی و همکارانش نتایج متفاوتی را برای ازن زنی کاتالیزوری آنتی‌بیوتیک سپروفلکسین با استفاده از نانوتیوب‌های کربن پوشانده شده با اکسید منگنز بدست آوردند (۲۶).

با توجه به نتایج بدست آمده pH مناسب برای ادامه آزمایشات ۱۰ در نظر گرفته شد و به منظور اثبات غالب بودن اکسیداسیون غیرمستقیم در شرایط قلیایی، از ترت بوتانول به عنوان گیرانداز رادیکال استفاده شد (۲۵، ۲۷، ۲۸). تحت شرایط ثابت و pH برابر با ۱۰، آزمایش یکبار در عدم حضور و بار دیگر در حضور مقدار مشخصی از ترت بوتانول انجام گرفت و کاهش شدید راندمان حذف به هنگام افزودن ترت بوتانول تأیید کننده غالب بودن سیستم رادیکالی در فرایند بود.

با توجه به شکل ۴ افزایش زمان واکنش باعث افزایش راندمان حذف می‌گردد به طوری که فرایند ازن زنی کاتالیزوری بعد از ۱۵ دقیقه به راندمان حذف ۹۲ درصد و بعد از ۲۰ دقیقه به راندمان حذف ۹۹ درصد می‌رسد. با توجه به جدول ۳ مشخص می‌گردد که کینتیک حذف مترونیدازول بهترین هم‌خوانی را با مدل درجه دوم

نتیجه حاصله نشان می‌دهد که قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیکی مترونیدازول بعد از زمان واکنش ۲۰ دقیقه به طور قابل توجهی افزایش یافته و محلول خروجی به پسابی با قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیکی بالا تبدیل شده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که پساب خروجی از فرایند ازن زنی کاتالیزوری با استفاده از نانوذرات اکسید منیزیمی که محلول‌های آلوده به آنتی‌بیوتیک‌های گروه نیترومیدازول را تصفیه می‌کند به راحتی می‌تواند در رآکتورهای بیولوژیکی تصفیه ثانویه شود. به عبارتی دیگر، می‌توان از فرایند COP در حضور کاتالیست نانوذرات MgO به عنوان یک سیستم پیش تصفیه در سیستم‌های تصفیه بیولوژیکی موجود که اکنون قادر به تصفیه محلول‌های ورودی نیستند استفاده نمود. فرزادکیا و همکارانش (۲۲) با استفاده از فرایند فتوکاتالیستی "نانوذرات ZnO/UV"، قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیکی مترونیدازول را بعد از ۱۸۰ دقیقه از صفر به ۰/۹۱ افزایش دادند. البته بایستی اشاره نمود که این راندمان کم در افزایش قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیکی بیشتر به دلیل خاصیت ذاتی نانوذرات ZnO بوده است.

آنالیزهای TOC نشان دادند که TOC برای ۴۰ میلی‌گرم در لیتر مترونیدازول (محلول ورودی رآکتور) و محلول خروجی رآکتور (در شرایط آزمایش pH برابر با ۱۰، دوز MgO برابر با ۰/۲۵ گرم در لیتر و زمان تماس برابر با ۲۰ دقیقه) به ترتیب برابر با ۱۷ و ۱/۱ میلی‌گرم در لیتر بودند. به عبارتی می‌توان گفت که تصفیه MTN با استفاده از COP در حضور MgO میزان معدنی سازی در حدود ۹۳/۵ درصد دارد. معدنی سازی بالا ریسک‌های محیطی ناشی از تخلیه پساب‌ها را کاهش خواهد داد.

بحث

تخریب آلاینده در فرایند ازن زنی می‌تواند دو مسیر را طی کند؛ مسیر اکسیداسیون مستقیم (با استفاده از مولکول‌های ازن) و مسیر اکسیداسیون غیر مستقیم (با استفاده از رادیکال‌های تولید شده تحت تأثیر ازن) که سیستم اکسیداسیون غیر مستقیم به دلیل حضور رادیکال‌های هیدروکسیل و قدرت بالای اکسیداسیون این رادیکال نسبت به مولکول‌های ازن، راندمان بالایی در مقایسه با اکسیداسیون مستقیم دارد. میزان تجزیه ازن تحت شرایط قلیایی افزایش پیدا می‌کند که باعث تولید رادیکال‌های فعال بیشتری می‌گردد (۲۳) از این رو انتظار داریم راندمان حذف مترونیدازول به ترتیب در شرایط قلیایی بیشترین (به دلیل غالب بودن اکسیداسیون غیر مستقیم) در شرایط اسیدی اندکی کمتر از قلیایی (به دلیل غالب بودن اکسیداسیون مستقیم) و در شرایط خنثی کمترین مقدار (حد وسط این دو سیستم) باشد (۳، ۲۴، ۲۵).

به منظور افزایش تجزیه و حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ به راکتور ازن زنی افزوده بودند (۱۱). با این وجود چندین پارامتر شامل نوع کاتالیست، واکنش دهنده و شرایط آزمایش می‌توانند دوز کاتالیست را به طور قابل توجهی تحت تأثیر قرار دهند.

طبق شکل ۷، راندمان حذف مترونیدازول در فرایند ازن زنی کاتالیزوری برای غلظت‌های اولیه ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌گرم در لیتر بعد از ۵ دقیقه به ترتیب برابر با ۱۰۰، ۹۰/۶، ۸۲/۱، ۵۲/۸، ۴۴/۵ و ۴۲/۷ درصد می‌باشند. این یافته‌ها نشان می‌دهند که با افزایش غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، راندمان حذف کاهش می‌یابد. این امر می‌تواند با افزایش دبی ازن ورودی و/یا زمان ازن زنی جبران گردد.

نتیجه گیری

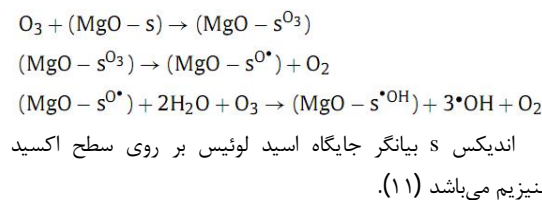
نتایج این مطالعه نشان دادند که فرایند ازن زنی کاتالیزوری با استفاده از نانوذرات اکسید منیزیم می‌تواند به عنوان یک پیش تصفیه و یا تصفیه کامل برای فاضلاب‌ها یا محلول‌های آبی حاوی مترونیدازول مورد استفاده قرار گیرند. افزودن نانوذرات اکسید منیزیم تحت شرایط بهینه (pH برابر با ۱۰، دوز کاتالیست برابر با ۰/۲۵ میلی‌گرم در لیتر و زمان واکنش ۲۰ دقیقه) می‌تواند راندمان حذف مترونیدازول را نسبت به زمانیکه نانوذره ای اضافه نشده است تا حدود ۴۷ درصد افزایش دهد. کینتیک تجزیه مترونیدازول با استفاده از این روش نیز از مدل کینتیکی درجه دوم کاذب (فرم خطی نوع دوم) پیروی کرده، راندمان معدنی سازی ای در حدود ۹۴ درصد داشته و به طور قابل توجهی قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیکی را افزایش می‌دهد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از طرح تحقیقاتی با عنوان پایش محیطی و بررسی کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری غیر همگن با استفاده از کاتالیست نانوذرات اکسید منیزیم در حذف مترونیدازول از فاضلاب سنتتیک، مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران در سال ۱۳۹۲، به کد ۲۱۵۲۳ می‌باشد که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی تهران اجرا شده است.

کاذب (فرم خطی ۲) با ثابت واکنش ۱/۶ در ساعت دارد که در شکل ۵ نشان داده شده است. اما متأسفانه مطالعه‌ای جهت مقایسه نتایج بدست آمده یافت نگردید. نتایج ارائه شده در این بخش مشخص می‌کند که به خاطر مساحت سطح و واکنش پذیری بالا (۲۹، ۳۰)، سهولت ساخت و قابلیت تخریب (۲۰)، نانوذرات اکسید منیزیم کاتالیستی امید بخش برای ازن زنی کاتالیزوری محلول‌های آلوده به مترونیدازول می‌باشند.

همان طور که در شکل ۶ دیده می‌شود راندمان حذف از ۴۵/۲ درصد در غیاب کاتالیست به ۹۲/۴ درصد در حضور ۰/۲۵ گرم در لیتر کاتالیست افزایش یافته است. واکنش‌های زیر که در حضور اکسید منیزیم و ازن صورت می‌گیرند می‌توانند عامل احتمالی این افزایش راندمان در حضور نانوذرات اکسید منیزیم باشند. در این واکنش‌ها، نانوذرات MgO به عنوان آغازگر جهت تولید رادیکال عمل کرده و جذب ازن بر روی سطح آن باعث تخریب ازن و تولید رادیکال‌های فعال می‌شود. با افزودن نانوذرات اکسید منیزیم، PH محلول قلیایی شده و در این شرایط قلیایی جایگاه اسید لوئیس نانوذره با ازن واکنش داده و رادیکال اکسیژن تولید می‌کند که این رادیکال اکسیژن در حضور آب، رادیکال هیدروکسید تولید کرده و موجب افزایش راندمان فرایند می‌گردد:



با افزایش کاتالیست تا حدود ۳ گرم در لیتر راندمان حذف به حدود ۹۸ درصد می‌رسد. افزایش بیشتر غلظت کاتالیست تا ۴ گرم در لیتر تأثیر چندانی در راندمان حذف نمی‌گذارد. بنابراین مقدار اندکی از دوز کاتالیست برای کاتالیز کردن و افزایش تجزیه مترونیدازول کافی می‌باشد که می‌توان با توجه به مساحت سطح بالای نانوذرات اکسید منیزیم توجه نمود. براساس نتایج بدست آمده و با در نظر گرفتن مسائل اقتصادی ۰/۲۵ گرم در لیتر نانوذرات اکسید منیزیم به عنوان دوز بهینه کاتالیست برای آزمایشات بعدی در نظر گرفته شد. موسوی و همکارانش ۵ گرم در لیتر پودر منیزیم را

from water by nanoscale zero-valent iron particles. *Desalination* 2011;268(1-3):60-7.

2. Shemer H, Kunukcu YK, Linden KG. Degradation of the pharmaceutical Metronidazole

References:

1. Fang Z, Chen J, Qiu X, Qiu X, Cheng W, Zhu L. Effective removal of antibiotic metronidazole

- via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere* 2006;63(2):269-76.
3. Sui M, Xing S, Sheng L, Huang S, Guo H. Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst. *J Hazard Mater* 2012;227-228:227-36.
 4. Bendesky A, Menéndez D, Ostrosky-Wegman P. Is metronidazole carcinogenic? *Mutat Res* 2002;511(2):133-44.
 5. Dantas RF, Rossiter O, Teixeira AKR, Simões ASM, da Silva VL. Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. *Chemical Engineering J* 2010;158(2):143-7.
 6. Huiyan W, Gaoke Z, Yuanyuan G. Photocatalytic Degradation of Metronidazole in Aqueous Solution by Niobate K₆Nb₁₀O₃₀. *J Natural Sci* 2010;15:4.
 7. Gonçalves AG, Órfão JJM, Pereira MFR. Catalytic ozonation of sulphamethoxazole in the presence of carbon materials: catalytic performance and reaction pathways. *J Hazard Mater* 2012;239-240:167-74.
 8. Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technol* 2001;77(3):247-55.
 9. Hammad Khan M, Jung JY. Ozonation catalyzed by homogeneous and heterogeneous catalysts for degradation of DEHP in aqueous phase. *Chemosphere* 2008;72(4):690-6.
 10. Harrelkas F, Paulo A, Alves MM, El Khadir L, Zahraa O, Pons MN, et al. Photocatalytic and combined anaerobic-photocatalytic treatment of textile dyes. *Chemosphere* 2008;72(11):1816-22.
 11. Moussavi G, Mahmoudi M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals. *Chemical Engineering J* 2009;152(1):1-7.
 12. Erol F, Özbelge TA. Catalytic ozonation with non-polar bonded alumina phases for treatment of aqueous dye solutions in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering J* 2008;139(2):272-83.
 13. He K, Dong YM, Li Z, Yin L, Zhang AM, Zheng YC. Catalytic ozonation of phenol in water with natural brucite and magnesite. *J Hazard Mater* 2008;159(2):587-92.
 14. Liotta LF, Gruttadauria M, Di Carlo G, Perrini G, Librando V. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. *J Hazard Mater* 2009;162(2-3):588-606.
 15. Zeng Y-F, Liu Z-L, Qin Z-Z. Decolorization of molasses fermentation wastewater by SnO₂-catalyzed ozonation. *J Hazard Mater* 2009;162(2-3):682-7.
 16. Moussavi G, Mahmoudi M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *J Hazard Mater* 2009;168(2-3):806-12.
 17. Absalan G, Asadi M, Kamran S, Sheikhan L, Goltz DM. Removal of reactive red-120 and 4-(2-pyridylazo) (resorcinol from aqueous samples by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles using ionic liquid as modifier. *J Hazard Mater* 2011;192(2):476-84.
 18. Lopez-Ramon MV, Stoeckli F, Moreno-Castilla C, Carrasco-Marin F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon* 1999;37(8):1215-21.
 19. Eaton AD, Franson MAH, Association APH. *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*. American Public Health Association; 2005.
 20. Nagappa B, Chandrappa GT. Mesoporous nanocrystalline magnesium oxide for

- environmental remediation. *Microporous Mesoporous Mater* 2007;106(1-3):212-8.
21. Behnamfard A, Salarirad MM. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *J Hazard Mater* 2009;170(1):127-33.
22. Farzadkia M, Esrafil A, Baghapour MA, Shahamat YD, Okhovat N. Degradation of metronidazole in aqueous solution by nano-ZnO/UV photocatalytic process. *Desalination and Water Treatment*. 2013(ahead-of-print):1-6.
23. De Witte B, Dewulf J, Demeestere K, Van Langenhove H. Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. *J Hazard Mater* 2009;161(2-3):701-8.
24. DeWitte B, Dewulf J, Demeestere K, Van De Vyvere V, De Wispelaere P, Van Langenhove H. Ozonation of ciprofloxacin in water: HRMS identification of reaction products and pathways. *Environ Sci Technol* 2008;42(13):4889-95.
25. Joshi R, Adhikari S, Patro BS, Chattopadhyay S, Mukherjee T. Free radical scavenging behavior of folic acid: evidence for possible antioxidant activity. *Free Radic Biol Med* 2001;30(12):1390-9.
26. Dao YH, De Laat J. Hydroxyl radical involvement in the decomposition of hydrogen peroxide by ferrous and ferric-nitilotriacetate complexes at neutral pH. *Water Res* 2011;45(11):3309-17.
27. Ma J, Graham NJ. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation—influence of radical scavengers. *Water Res* 2000;34(15):3822-8.
28. De Laat J, Boudiaf N, Dossier-Berne F. Effect of dissolved oxygen on the photodecomposition of monochloramine and dichloramine in aqueous solution by UV irradiation at 253.7 nm. *Water Res* 2010;44(10):3261-9.
29. Kasprzyk-Hordern B, Ziółek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental* 2003;46(4):639-69.
30. Wu C-H, Kuo C-Y, Chang C-L. Decolorization of C.I. Reactive Red 2 by catalytic ozonation processes. *J Hazard Mater* 2008;153(3):1052-8.

DEGRADATION EFFICIENCY AND KINETIC STUDY OF METRONIDAZOLE BY CATALYTIC OZONATION PROCESS IN PRESENCE OF MGO NANOPARTICLES.

Majid Kermani¹, Farshad Bahrami Asl², Mehdi Farzadkia³, Ali Esrafil⁴, Soheila Salahshur Arian⁵, Hossein Arfaeinia⁶, Anahita Dehgan⁷

Received: 25 Aug , 2013; Accepted: 28 Oct , 2013

Abstract

Background & Aims: Pharmaceutical products, particularly antibiotics, due to their cumulative and inappropriate effects and creating drug resistances, as inevitably pollutants, have been created a major concern in environmental control. Metronidazole (MTN) is one of these antibiotics. Hence, the aim of this study was investigation of MTN removal efficiency by catalytic ozonation process (COP) in presence of produced magnesium oxide nanocrystals as catalyst.

Material & Methods: The influences of several operational factors for their effects on removal were evaluated, including solution pH (3-12), reaction time, MgO dosage (0.25-4 g/L) and initial MTN concentration (1-40 mg/L). Also degradation kinetic, biodegradability improvement and mineralization rate were studied for the COP.

Results: For degradation kinetic the best compatibility was with pseudo-second order (liner type II) model. The optimum pH and MgO dosage for COP were determined to be 10 and 0.25 g/L, respectively. Under optimum condition the complete removal of 40 mg/L MTN solution was observed after 20 min.

Conclusion: The results illustrate that MgO nanocrystals markedly accelerated the MTN degradation in and the COP significantly increased BOD₅/COD ratio and caused 94% MTN mineralization.

Key Words: Catalytic Ozonation, MgO nanoparticles, Metronidazole (MTN).

Address: Department of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran.

Tel: +9355126361

Email: Farshadfb@gmail.com

SOURCE: URMIA MED J 2013; 24(10): 850 ISSN: 1027-3727

¹ Assistant Professor of Environmental Health Engineering Department, School of Public Health, Iran University of medical sciences, Center for Air Pollution Research (CAPR), Institute for Environmental Research (IER), Tehran University of Medical Sciences, Tehran

² MSc Student of Environmental Health Engineering, Tehran University of Medical Sciences, Tehran (Corresponding Author)

³ Associated Professor of Environmental Health Engineering Department, School of Public Health, Iran University of Medical sciences, Tehran

⁴ Assistant Professor of Environmental Health Engineering Department, School of Public Health, Iran University of medical sciences, Tehran

⁵ B.S of Environmental Health Engineering

⁶ MSc Student of Environmental Health Engineering, Tehran University of Medical Sciences, Tehran

⁷ MSc Student of Environmental Health Engineering, Tehran University of Medical Sciences, Tehran