تصفیه آبهای شرب آلوده به نیترات با استفاده از دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک در بیوفیلتر هیدروژنی

رمضان واقعی[1] حسین گنجی‌دوست[2] علی‌اکبر عظیمی[3] بیتا آیتی[4]

(دریافت ۸۷/۲/۱۰ پذیرش ۸۸/۶/۲۴)

چکیده

در این تحقیق سیستمی شامل اتصال یک روش مؤثر و اقتصادی برای تولید در محل و کنترل شده هیدروژن و دی‌اکسید کربن و استفاده از بیوراکتور با بستر ثابت، طراحی شد و توانایی آن در حذف نیترات از آب شرب مورد ارزیابی قرار گرفت. هدف اصلی این پژوهش توسعه یک فناوری ارزان بود که برای یون نیترات کاملاً انتخابی عمل کند و برای دیگر پارامترهای کیفی آب شرب، کمترین تغییرات را داشته باشد. گازهای هیدروژن و دی اکسید کربن به‌ترتیب به‌عنوان دهنده الکترون و منبع کربنی باکتری‌های دنیتریفایر اتوتروفیک، با روشی ارزان با اعمال ولتاژ بسیار پایین برق مستقیم (۱۰-۵ ولت) در راکتور الکتروشیمیایی با الکترولیز متانول تولید شدند و به بیوراکتور دنیتریفیکاسیون تلقیح شده توسط باکتری‌های دنیتریفایری که به طور طبیعی در آب حضور دارند، تزریق شد. نتایج بهره‌برداری پایلوت با آب یک چاه آلوده به نیترات با غلظت ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر در آبخوان تهران به‌مدت ۱۶۰ روز نشان داد که با مصرف انرژی الکتریکی نسبتاً پایین و تنها با تزریق دو گاز بی ضرر هیدروژن و دی‌اکسید کربن، بدون افزودن هیچ گونه ماده شیمیایی دیگر، برای غلظتهای نیترات معمول موجود در منابع آبی شرب با زمان ماند ۲ تا ۵ ساعت می‌توان به راندمان حذف بیش از ۹۵ درصد دست یافت.

واژه‌های کلیدی: حذف نیترات، آب شرب، بیوفیلتر هیدروژنی، دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک

Treatment of Nitrate-contaminated Drinking Water Using Autotrophic Denitrification in a Hydrogenised Biofilter

Ramazan Vagheei [1] Hossein Ganjidoust [2] AliAkbar Azimi [3] Bita Ayati [4]

(Received Apr. 30, 2008 Accepted Sep. 15, 2009)

Abstract

In this research, a system was designed and constructed that included an efficient, economically feasible method for adjustable, in-situ generation of hydrogen and carbon dioxide coupled with a packed bed bioreactor. The system was subsequently tested for its ability to remove nitrate from drinking water. The major objective was to develop an economical technology with a high selectivity for nitrate ions but causing minimum changes in other drinking water quality parameters. Hydrogen (as the electron donor) and carbon dioxide (as the carbon source for autotrophic denitrifier bacteria) were generated in a cost-effective way by applying a very low DC voltage (5-10 volts) in an electrochemical reactor using methanol electrolysis. The gases were injected into a denitrification bioreactor inoculated with denitrifier bacteria which are naturally present in water. Finally, the system was put to a pilot operation to remove nitrate from a nitrate-contaminated well (a typical contamination range of 120 mg/L as NO_3^-) in Tehran aquifer for a period of 160 days. The results showed that the system was capable of achieving a nitrate removal efficiency of 95% with an HRT of 2-5 hr while its power consumption was minimal and only required the two harmless gases, hydrogen and carbon dioxide, to be injected without any chemical additions.

Keywords: Nitrate Removal, Drinking Water, Hydrogenised Biofilter, Autotrophic Denitrification

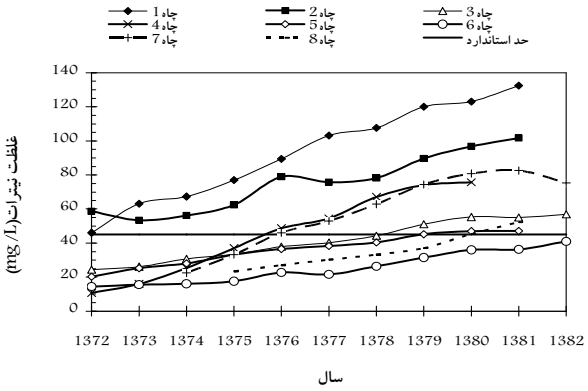
۱- دانشجوی دکترای مهندسی عمران- محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
۲- استاد مهندسی عمران- محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
(نویسنده مسئول) ۸۲۸۸۳۳۳۲ (۲۱) h-ganji@modares.ac.ir
۳- استادیار دانشکده مهندسی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهر
٤- استادیار مهندسی عمران- محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

1. Ph.D. Student of Civil and Environmental Eng., Tarbiat Modares University, Tehran
2. Prof. of Civil and Environmental Eng., Tarbiat Modares University, Tehran (Corresponding Author) (+98 21) 82883332 h-ganji@modares.ac.ir
3. Assist. Prof. of Civil and Environmental Eng., Azad University, Ahar Branch
4. Assist. Prof. of Civil and Environmental Eng., Tarbiat Modares University, Tehran

Archive of SID
www.SID.ir

۱- مقدمه

آلودگی منابع آب شرب به نیترات یک مشکل جهانی است که به سرعت رو به گسترش است. امروزه نیترات به‌دلیل اثرات مخربی که بر سلامت انسان دارد به‌عنوان یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های آب شرب شناخته می‌شود. از زمان کشف بیماری متموگلوبینمیا[1] در نوزادان، تحقیقات انجام شده ارتباط بین ترکیبات موسوم به N-nitrose و بروز سرطان‌های مری و معده و نیز اثرات سوء بر سلامت جنین، سقط جنین، سیستم اعصاب و برخی سرطان‌های دیگر را به اثبات رسانده‌اند [۱-۵]. در بسیاری از مناطق به‌دلیل عدم دسترسی به منابع آبی جایگزین به ناچار غلظت نیترات در آب شرب از میزان استاندارد وضع شده توسط سازمان‌های مسئول مانند WHO، USEPA و استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران فراتر می‌رود. حد مجاز نیترات در آب شرب NO_3^-–N ۱۰mg/L یا nitrate ۴۵ mg/L تعیین شده است. در شکل ۱، روند سریع افزایش غلظت نیترات در ۸ حلقه چاه پایش در آبخوان مشهد نشان داده شده است [۶].



شکل ۱- روند افزایشی سریع غلظت نیترات در هشت حلقه چاه آب شرب شهر مشهد مقدس

در این تحقیق با هدف استفاده از مزایای فرایند زیستی، به‌منظور غلبه بر محدودیتهای آن در تصفیه آب شرب، از دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک به‌عنوان گزینه‌ای مناسب استفاده شد. باکتری‌های اکسید کننده هیدروژن از جمله باکتری‌های اتوتروفیکی هستند که به‌طور طبیعی در آب زیرزمینی حضور دارند و امروزه در بیوفناوری کاربرد فراوانی یافته‌اند [۷ و ۸]. این باکتری ها قادرند تا از گاز کاملاً بی‌ضرر و غیرسمّی H_2 به عنوان‌منبع انرژی و از بیکربنات و یا گاز CO_2 به‌عنوان منبع کربن استفاده نمایند (جدول ۱). این فرایند می‌تواند مشکلات مربوط به استفاده از منبع کربن آلی در فرایند تصفیه را کاملاً از بین برده و به‌دلیل سازگاری با حساسیت‌های تصفیه آب شرب، به‌عنوان یک فناوری مناسب، جایگزین روشهای موجود شود.

۲- مواد و روشها

۲-۱- غنی‌سازی و جداسازی باکتری‌ها

باکتری‌های دنیتریفایر اکسید کننده هیدروژن از گل‌ولای موجود در یک نمونه آب از یکی از چاههای آلوده به نیترات موجود در آبخوان تهران با غلظت NO_3^- (mg/L ۱۲۰ جداسازی شدند. ۲۰۰ میلی‌لیتر از دوغاب به یک فلاسک ۲ لیتری حاوی آب زیرزمینی آلوده به نیترات شامل ۲/۰ گرم در لیتر KNO_3، ۲/۰ گرم در لیتر $NaHCO_3$، بافر و محلول حاوی مواد زیر مغذی با غلظت ۱ میلی‌گرم در لیتر انتقال داده شد. لازم به‌ذکر است بافر مذکور حاوی ۱/۷۴ گرم در لیتر KH_2PO_4 و ۲/۱۴ گرم در لیتر K_2HPO_4 به ازای هر NO_3 (g/L) ۰/۱ موجود در آب بود [۹]. محلول حاوی مواد ریز مغذی نیز شامل عناصر ناچیز دارای ترکیبات ۱۰ گرم در لیتر $MgSO_4.7H_2O$ ، ۲/۲ گرم در لیتر، $ZnSO_4.7H_2O$، ۷/۳ گرم در لیتر، $CaCl_2.2H_2O$، ۲/۵ گرم در لیتر، $MnCl_2.4H_2O$، ۰/۵ گرم در لیتر، $CoCl_2.6H_2O$، ۰/۵ گرم در لیتر، $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$، ۰/۵ گرم در لیتر، $FeSO_4.7H_2O$، ۰/۲ گرم در لیتر، $CuSO_4.5H_2O$ و pH برابر ۷ می‌باشد [۱۰ و ۱۱].پس از آن فلاسک به‌مدت یک ساعت در لرزاننده[2] کاملاً مخلوط گردید.

جدول ۱- واکنش‌های زنجیره‌ای دنیتریفیکاسیون با استفاده از H_2 و رابطه استوکیومتریک بین H_2/NO_3^- و بیومس تولیدی با ترکیب شیمیایی $C_5H_7O_2N$ [۸ و ۱۲]

۱- احیای نیترات: $NO_3^- + H_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O$
۲- احیای نیتریت: $NO_2^- + 0.5\ H_2 + H^+ \rightarrow NO_{(g)} + H_2O$
۳- احیای اکسید نیتریک: $2NO_{(g)} + H_2 \rightarrow N_2O_{(g)} + H_2O$
۴-احیای اکسید نیتروس: $N_2O_{(g)} + H_2 \rightarrow N_{2(g)} + H_2O$
۵- واکنش کلی تبدیل نیتریت به $N_{2(g)}$: $2NO_2^- + 3H_2 + 2H^+ \rightarrow N_2 + 4H_2O$
۶- واکنش کلی دنیتریفیکاسیون از NO_3 به $N_{2(g)}$: $2NO_3^- + 5H_2 + 2H^+ \rightarrow N_{2(g)} + 6\ H_2O$
۷- واکنش استوکیومتریک بین الکترون دهنده (هیدروژن) و الکترون گیرنده (نیترات) و بیومس تولیدی: $NO_3^- + 3.03H_2 + H^+ + 0.229CO_2 \rightarrow 0.0458C_5H_7O_2N + 0.477N_2 + 3.37H_2O$

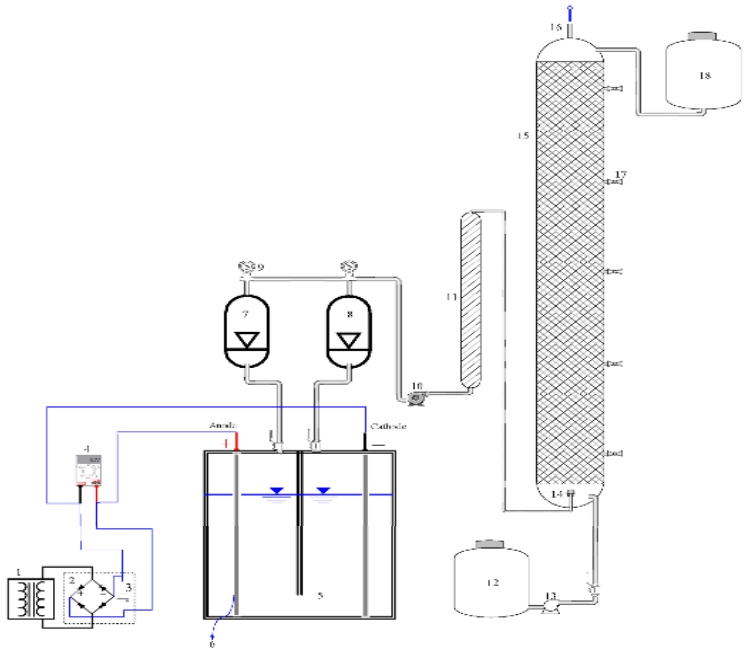
۲-۲- بیوراکتور دنیتریفیکاسیون

پایلوت آزمایشگاهی فرایند به‌صورت شماتیک در شکل ۲، نشان داده شده است. فرایند مورد استفاده در این تحقیق از یک ستون

[1] Methemoglobinemia

[2] Shaker

Archive of SID
www.SID.ir



۱- ترانسفورموتور متغیر AC ۲- رکتیفایر[1] ۳- خازن ۴- ولتمتر و آمپرمتر دیجیتال ۵- محلول الکترولیت شامل متانول، آب و پتاس ۶- صفحات گرافیت (EK20) ۷- جمع آوری کننده گاز دی اکسید کربن ۸- جمع آوری کننده گاز هیدروژن ۹- دبی سنج گازی ۱۰- کمپرسور ایزوله شده جهت تزریق گاز ۱۱- سیستم خشک کننده گاز شامل گرانول‌های کربن فعال و سیلیکاژل ۱۲- مخزن ذخیره آب از چاه آلوده به نیترات ۱۳- پمپ پریستالتیک[2] ۱۴- سنگ هوای حباب ریز ۱۵- بیوراکتور با بستر ثابت ۱۶- گازهای مازاد خروجی ۱۷- شیرهای نمونه برداری ۱۸- مخزن ذخیره آب تصفیه شده خروجی

شکل۲- دیاگرام پایلوت ساخته شده شامل سیستم الکتروشیمیایی تولید گاز و بیوراکتور دنیتریفیکاسیون

[1] Rectifier
[2] Peristaltic

استوانه‌ای از جنس پلکسی‌گلس[3] به قطر داخلی ۱۱/۷ سانتی‌متر و ارتفاع ۱۲۰ سانتی‌متر ساخته شد که ۱۰ سانتی‌متر کف آن به‌عنوان محفظه ورودی و تزریق گاز و ۱۰سانتی‌متر بالای آن نیز به‌عنوان محفظه خروجی عمل می‌نمود. این ستون به شیرهای نمونه‌برداری در ورودی و خروجی و ارتفاع ۳۰ و ۶۰ سانتی‌متر از کف مجهز شد و توسط دانه‌های رسی پخته شده سبک موسوم به لیکا[4] با قطر ۳تا ۵ میلی‌متر، دانسیته خشک ۰/۴۷۴ گرم بر سانتی مترمکعب و تخلخل مفید ۴۸درصد به عنوان بستر رشد زیستی پر شد. محلول تلقیح میکربی راه‌انداز که در مرحله قبل آماده گردید با ۷/۵ لیتر آب زیرزمینی آلوده که غلظت نیترات آن با استفاده از ۲ گرم در لیتر KNO_3 تنظیم شده بود، با هدف تشکیل بیوفیلم مناسب، به بیوراکتور وارد شد. پس از تلقیح میکربی، گازهای H_2 و CO_2 تولید شده توسط سیستم تولید گاز، به‌ترتیب با ۱۳۲ و ۸۳ میلی‌لیتر بر دقیقه توسط سنگ هوای حباب ریز از کف تزریق شدند و عملیات تزریق گاز به‌مدت یک هفته در دمای آزمایشگاه ۱۸ تا ۲۳ درجه سلسیوس ادامه یافت.

[3] Plexiglass
[4] LECA

۲-۳- سیستم تولید گاز الکتروشیمیایی

دستگاه تولید کننده گازهای مورد نیاز در این تحقیق شامل یک سلول الکتروشیمیایی چهار بخشی از جنس پلکسی‌گلس به ارتفاع ۳۵، عرض ۲۰ و طول ۲۰ سانتی‌متر با ضخامت جداره ۱۰ میلی‌متر بود که به چهار سل به ابعاد 35 cm×10 cm×10 cm تقسیم گردید. چهار زوج آند و کاتد به ارتفاع ۲۵ و عرض ۱۰سانتی‌متر و ضخامت ۱۰ میلی‌متر از جنس گرافیت با دانسیته بالا موسوم به EK 20 محصول گروه صنعتی SGL[5] کشور آلمان با سطح مستغرق ۵۲۷ سانتی‌متر مربع و فاصله ۴ سانتی‌متر در هر سل قرار گرفتند. محلول الکترولیت شامل متانول ۹۹/۹ درصد محصول شرکت مرک[6] و یک محلول ایجاد کننده هدایت الکتریکی شامل آب مقطر و پتاس با خلوص ۹۹ درصد محصول شرکت مرک با نسبت متانول به آب ۳:۱ و غلظت پتاس ۸ مولار بود. دستگاه الکترولیز توسط یک منبع تغذیه جریان مستقیم و متغیر با قابلیت تولید ولتاژ خروجی ۰تا ۶۰ ولت و جریان ۰ تا ۳۵ آمپر مجهز به ولت‌متر و آمپرمتر دیجیتال تغذیه شد.

[5] SGL Group Inc.
[6] Merck

Archive of SID
www.SID.ir

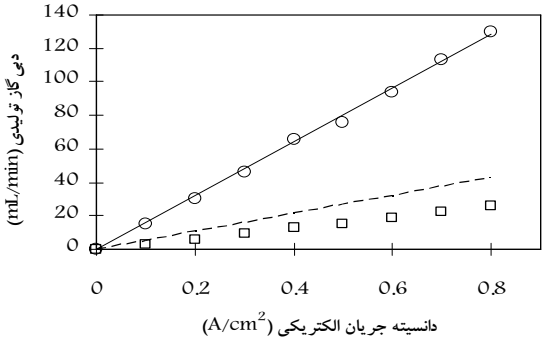
۲-۴- روشهای اندازه‌گیری

در این تحقیق غلظت یون‌های نیترات، نیتریت و فسفات توسط دستگاه هچ[1] مدل DR/4000 با استفاده از کیت‌های پودری استاندارد مطابق دستورالعمل مربوطه مورد اندازه‌گیری قرار گرفت (نیترات با استفاده از روش 8171 [2] و روش 8039[3]، نیتریت با روش 8507 [4] و فسفات با روش 8048[5]). غلظت هیدروژن در آب نیز به کمک دستگاه کروماتوگراف گازی[6] اندازه گیری شد. دما و pH با استفاده از یک دستگاه pH متر دیجیتال اندازه‌گیری شدند. آنالیزهای باکتریایی با روش شمارش بشقابی[7] انجام شد[۱۳]. ولتاژ و شدت جریان به‌کمک یک دستگاه دیجیتال اندازه‌گیری شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سیستم تولید گاز

میزان گازهای H_2 و CO_2 تولید شده در راکتور الکتروشیمیایی با الکترولیت ترکیبی آب، پتاس و متانول در آند و کاتد با توجه به فاکتورهای مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت. در این تحقیق با نسبت متانول به آب ۳:۱ و مولاریته ۸ برای KOH، شرایط بهینه تولید گاز در نظر گرفته شد یعنی شرایطی که دستیابی به حداکثر نرخ تولید محصول با اعمال حداقل ولتاژ ممکن، حداقل مصرف انرژی الکتریکی را داشته باشد. نتایج نشان داد که میزان H_2 تولیدی از میزان تئوریک آن بر اساس قوانین فارادی در الکتروشیمی به‌خوبی تبعیت می‌کند ولی میزان CO_2 تولیدی از میزان تئوریک آن فاصله دارد (شکل ۳).



شکل ۳- رابطه نرخ تولید گازهای هیدروژن و دی اکسید کربن با دانسیته جریان

واکنش تئوریکی الکترولیز متانول نشان می‌دهد که باتجزیه یک مول متانول گازهای H_2 و CO_2 با نسبت مولی ۳:۱ تولید می‌شوند.

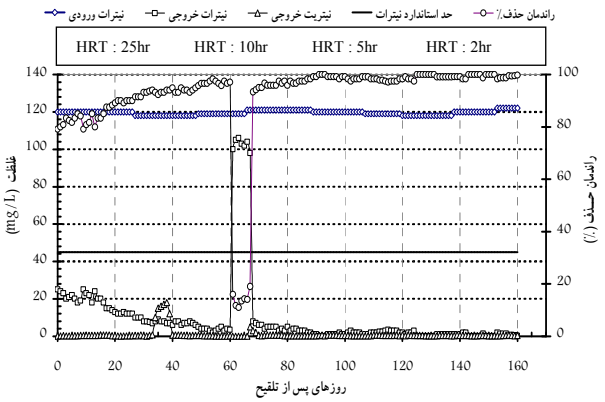
$$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 3H_2 \qquad (۱)$$

ولی در حضور KOH به‌دلیل تبدیل مقداری از گاز CO_2 به یون‌های کربنات و بیکربنات مقدار CO_2 تولیدی کمتر از مقدار تئوریک است.

۳-۲- عملکرد بیوراکتور دنیتریفیکاسیون

بر اساس داده‌های اندازه‌گیری شده مربوط به نیترات در ورودی و خروجی بیوراکتور در مراحل بهره‌برداری با زمان‌های ماند مختلف، راندمان حذف نیترات محاسبه گردید (شکل ۴).

در ابتدای راه اندازی فرایند، به‌دلیل اینکه هنوز ضخامت بیوفیلم به حد کافی نرسیده بود، نوسانات راندمان حذف نیترات نسبتاً زیاد بود ولی این شرایط به تدریج بهبود یافت و پس از ۸۵ روز لایه ۱ تا ۲ میلی‌متری بیوفیلم بر سطح دانه‌های لیکا شکل گرفت که در این زمان حتی با زمان ماند هیدرولیکی ۱۰ ساعت نیز غلظت نیترات در خروجی بسیار کم بود. فرایند دنیتریفیکاسیون غالباً نسبت به تغییرات pH حساسیت دارد [۱۴ و ۱۵]. با افزایش pH، تجمع یون نیتریت، مشکلات اساسی در فرایندهای زیستی ایجاد می نماید ولی در این سیستم به‌دلیل محیط بافری ایجاد شده، تجمع نیتریت مشاهده نشد و نیترات به‌طور مستقیم به گاز نیتروژن تبدیل و حبابهای H_2 و CO_2 تزریقی باعث تسهیل خروج گاز تولیدی در فرایند دنیتریفیکاسیون از سیستم گردید. در این تحقیق با توجه به زمان ماند در مرحله پایدار، نرخ حذف نیترات به $۳۳۸/۷(g\ NO_3^-\text{-}N/m^3.d)$ رسید (جدول ۲). این مقدار برای کاربرد فرایند در مقیاس عملی نرخ حذف قابل قبولی است.



شکل ۴- عملکرد بیوراکتور در حذف نیترات با زمان‌های ماند هیدرولیکی مختلف

[1] Hach
[2] Medium Range 0 to 5.0 $(mg/L\ \overline{NO}3-N)$
[3] High Range 0 to 30.0 $(mg/L\ \overline{NO}3-N)$
[4] Low Range 0 to 0.300 $(mg/L\ \overline{NO}2-N)$
[5] 0 to 2.500 $(mg/L\ PO_4^{3-})$
[6] Gas Choromatography (GC)
[7] Spread Plate Method

Archive of SID
www.SID.ir

جدول ۲- مقایسه سیستم‌های دنیتریفیکاسیون هیدروژنوتروفیک

میکروارگانیسم	مدیا	نوع راکتور	نرخ حذف ($g\ NO_3^-N\ /m^3.d$)	غلظت ورودی ($mg\ NO_3^-\ /L$)	دما (^oC)	مرجع
Mixed	پلاستیک	بستر ثابت[1]	۴۰۰	۷۵	۱۰/۵	[۱۶]
Mixed	ماسه[2]	بستر شناور[3]	۱۳۰	۱۱۱	۳۰	[۱۷]
A. eutrophus	مکعبهای اسفنجی پلی‌اورتان[4]	بستر ثابت	۲۰۰	۲۲۱	۱۲-۲۰	[۱۸]
Seeded	مکعبهای اسفنجی پلی‌اورتان	بستر ثابت	۵۰۰	۶۶	۱۲-۲۰	[۱۸]
Mixed	زغال[5]	بستر ثابت	۳۱۰-۳۴۰	۸۰-۹۰	۱۵	[۱۹]
Mixed	پلی اکریل آمید[6]	بستر شناور	۶۰۰-۷۰۰	۹۷-۱۱۱	۳۰	[۱۰]
Rhodocyclus sp.	شن نخودی[7]	بستر ثابت	۳۴۳	۱۲۴	۲۰	[۲۰]
Mixed	فیبر توخالی[8]	بیوراکتور غشای فیبر توخالی[9]	۵۵۲	۱۱۱	۲۰	[۲۱]
Mixed	لیکا	بستر ثابت	۳۳۹	۱۲۰	۱۸-۲۳	تحقیق حاضر

[1] Fixed Bed
[2] Sand
[3] Fluidized Bed
[4] Pu Sponge Cubes
[5] Charcoal
[6] Polyacrylamide
[7] Pea Gravel
[8] Hallow-fiber
[9] Hallow Fiber Membrane Bioreactor

۴- نتیجه‌گیری

ارزیابی سیستم طراحی شده در این تحقیق به‌منظور حذف نیترات نشان داد که می‌توان برای آبهای شربی که تنها دارای نیترات بیش از حد استاندارد هستند، بدون تزریق هیچ‌گونه ماده شیمیایی دیگر و تنها با تزریق دوگاز بی‌ضرر و پاک هیدروژن و دی اکسید کربن به حذف اختصاصی نیترات با راندمان بیش از ۹۵ درصد، دست یافت. این فرایند برای راه‌اندازی به زمان نسبتاً بالایی (حدود ۲ تا ۳ ماه) نیاز دارد ولی بعد از رسیدن به حالت پایدار با زمان ماند هیدرولیکی تا ۲ ساعت می‌توان انتظار عملکرد مناسبی برای حذف نیترات داشت. نرخ حذف نیترات در این فرایند با آب چاه طبیعی معادل ($g\ NO_3^-N/m^3.d$) ۳۳۸/۷ به‌دست آمد که ممکن است با شرایط محلی مختلف، تغییر نماید.

۵- قدردانی

این تحقیق با حمایت مالی معاونت پژوهش و مطالعات پایه شرکت مدیریت منابع آب ایران وابسته به وزارت نیرو با کد پروژه ENV1-85052 و مشارکت معاونت پژوهشی دانشگاه تربیت مدرس انجام شده است که به این وسیله قدردانی می‌شود.

۶- مراجع

1- WHO. (2003). *Guidelines for drinking water quality*, 3rd Ed., World Health Organization, Geneve.
2- Yang, C. Y., Wu, D. C., and Chang, C. C. (2007). "Nitrate in drinking water and risk of death from colon cancer in Taiwan." *Environment International*;DOI:10.1016/j.envint.

Archive of SID
www.SID.ir

3- U.S .Environmental Protection Agency (U.S. EPAb). (1987). *Nitrate-nitrite health advisory office of drinking water*, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.

4-Nitrate Elimination Co., Inc. (NECI) (1998). "Nitrate: health risks to consumers." <http://www.nitrate.com/nitrate> (July 16, 2007)

5-Tricker, A. R P. R. (1991). "Carcinogenic N-nitrosamines in the diet: Occurrence, formation, mechanisms and carcinogenic potential." *Mutat. Res.*, 259,277-289.

6- Vagheei, R., Ganjidust, H., Ayati, B., and Azimi, A. (2008) "An economc hydrogen and carbon dioxide generator for application to hydrogenotrophic denitrification of drinking water in practical scales." *International Conference on Environment (ICENV 2008)*, Penang, Malaysia.

7- Richard, S., Ceazan, M. L., Brooks, M. H. (1994). "Autotrophic, hydrogen-oxidizing, denitrifying bacteria in groundwater, potential agents for bioremediation of nitrate contamination." *Environmental Microbial*, 60 (6) 1949-1955.

8- Bruce, R. E., and McCarty, P.L. (2001). *Environmental biotechnology principles and applications*, McGraw-Hill New York.

9- Reising, A. R., and Schroeder, E. D. (1996). "Denitrification incorporating microporous membranes." *Environmental Engineering,* 122 (7), 599-604.

10- Chang, C. C., Tseng, S. K., and Huang, H. K. (1999). "Hydrogenotrophic denitrification with immobilized Alcaligenes eutrophus for drinking water treatment." *Bioresource Technology*, 69, 53-58.

11- Ho, C. M., Tseng, K. S., and Chang. Y. J. (2001). "Autotrophic denitrification via a novel membrane-attached biofilm reactor." *Applied Microbiology*, 33 (3), 201-205.

12- Zumft, W.G., Balows, A., Truper, H. G., Dworkin, M., Harder, W.H., and Schleifer, K. (2006). "The prokaryotes: a handbook on the biology of bacteria, vol. 2. New York: *Springer-Verlag*, 793-817.

13- AWWA, APHA, WEF. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21th Ed., American Public Health Association, USA.

14- Glass, C., and Silverstein, J.(1998). "Denitrification kinetics of high nitrate concentration water: pH effect on inhibition and nitrate accumulation." *Wat. Res.*, 32 (3), 831-839.

15- Lee, K. C., and Rittmann, B. E. (2003). "Effects of pH and precipitation on autohydrogenotrophic denitrification using the hollow-fiber membrane-biofilm reactor." *Wat. Res*., 37 (1-3), 1551-1556.

16- Gross. H., Schnoor, G., and Rutten, P. (1988). "Biological denitrification process with hydrogen-oxidizing bacteria for drinking water treatment." *Water Supply*, 6 (3), 193-198.

17- Kurt, M., Dunn, I. J., and Bourne, J. R. (1987). "Biological denitrification of drinking water using autotrophic organisms with H_2 in a fluidized bed biofilm reactor." *Biothechnology Bioengineering*, 29, 493-501.

18- Dries, D., Liessens, J., Verstrate, W., Stevens, P., de Vos, P., and de Ley, J. (1988). "Nitrate removal from drinking water by means of hydrogenotrophic denitrifiers in a polyurethane carrier reactor." *Water supply*, 6 (3), 181-192.

19- Ginocchio, J. (1984) "Nitrate levels in drinking water becoming too high." *Water Treatment*, 88,143-147.

20- Smith, R. L., Buckwalter, S.P., Deborah, A., Repert, D., and Miller, N. (2005). "Small-scale, hydrogen-oxidizing-denitrifying bioreactor for treatment of nitrate-contaminated drinking water." *Wat. Res.*, 39, 2014-2023.

21- Lee, K.C., and Rittmann, B. E. (2002). "Applying a novel autohydrogenotrophic hollow-fiber membrane biofilm reactor for denitrification of drinking water." *Wat. Res*., 36, 2040-2052.

Archive of SID

www.SID.ir