

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

رمضان واقعی^۱

حسین گنجی دوست^۲

علی اکبر عظیمی^۳

بینا آیتی^۴

(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 دی اکسید کربن و استفاده از بیوراکتور با بستر ثابت، طراحی شد و توانایی آن در حذف نترات از آب شرب مورد ارزیابی قرار گرفت. هدف اصلی این پژوهش توسعه یک فناوری ارزان بود که برای یون نترات کاملاً انتخابی عمل کند و برای دیگر پارامترهای کیفی آب شرب، کمترین تغییرات را داشته باشد. گازهای هیدروژن و دی اکسید کربن به ترتیب به عنوان 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 نترات با غلظت ۱۲۰ میلی گرم در لیتر در آبخوان تهران به مدت ۱۶۰ روز نشان داد که با مصرف انرژی الکتریکی نسبتاً پایین و تنها با تزریق دو گاز بی ضرر هیدروژن و دی اکسید کربن، بدون افزودن هیچ گونه ماده شیمیایی دیگر، برای غلظتهای نترات 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 نترات، آب شرب، بیوفیلتر هیدروژنی، دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک

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

Ramazan Vagheel¹ Hossein Ganjidoost² AliAkbar Azimi³ Bita Ayati⁴

(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 NO₃⁻) 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.

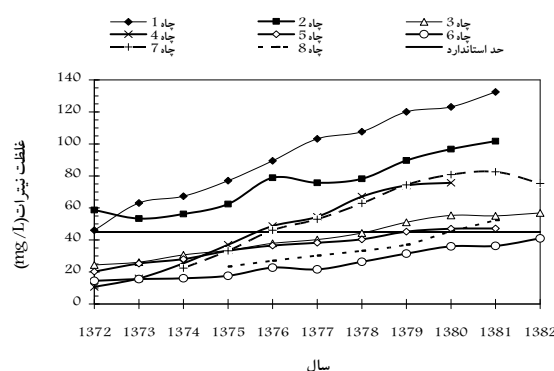
Keywords: Nitrate Removal, Drinking Water, Hydrogenised Biofilter, Autotrophic Denitrification

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

- ۱- دانشجوی دکتری مهندسی عمران- محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
- ۲- استاد مهندسی عمران- محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران (نویسنده مسئول) ۸۲۸۸۳۳۲۲ h-ganji@modares.ac.ir (۲۱)
- ۳- استادیار دانشکده مهندسی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهر
- ۴- استادیار مهندسی عمران- محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

۱- مقدمه

آلودگی منابع آب شرب به نیترات یک مشکل جهانی است که به سرعت رو به گسترش است. امروزه نیترات به دلیل اثرات مخربی که بر سلامت انسان دارد به عنوان یکی از مهم ترین آلاینده های آب شرب شناخته می شود. از زمان کشف بیماری ممتوگلوبینمیا^۱ در نوزادان، تحقیقات انجام شده ارتباط بین ترکیبات موسوم به N-nitrose و بروز سرطان های مری و معده و نیز اثرات سوء بر سلامت جنین، سقط جنین، سیستم اعصاب و برخی سرطان های دیگر را به اثبات رسانده اند [۱-۵]. در بسیاری از مناطق به دلیل عدم دسترسی به منابع آبی جایگزین به ناچار غلظت نیترات در آب شرب از میزان استاندارد وضع شده توسط سازمان های مسئول مانند USEPA، WHO و استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران فراتر می رود. حد مجاز نیترات در آب شرب $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 10 mg/L یا 45 mg/L nitrate 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، به منظور غلبه بر محدودیتهای آن در تصفیه آب شرب، از دینتریفیکاسیون اتوتروفیک به عنوان گزینه ای مناسب استفاده شد. باکتری های اکسید کننده هیدروژن از جمله باکتری های اتوتروفیکی هستند که به طور طبیعی در آب زیرزمینی حضور دارند و امروزه در بیوفناوری کاربرد فراوانی یافته اند [۷ و ۸]. این باکتری ها قادرند تا از گاز کاملاً بی ضرر و غیرسمی H_2 به عنوان منبع انرژی و از بیکربنات و یا گاز CO_2 به عنوان منبع کربن استفاده نمایند (جدول ۱). این فرایند می تواند مشکلات مربوط به استفاده از منبع کربن آلی در فرایند تصفیه را کاملاً از بین برده و به دلیل سازگاری با

حساسیت های تصفیه آب شرب، به عنوان یک فناوری مناسب، جایگزین روشهای موجود شود.

۲- مواد و روشها

۲-۱- غنی سازی و جداسازی باکتری ها

باکتری های دینتریفایر اکسید کننده هیدروژن از گل ولای موجود در یک نمونه آب از یکی از چاههای آلوده به نیترات موجود در آبخوان تهران با غلظت (mg/L NO_3^-) ۱۲۰ جداسازی شدند. ۲۰۰ میلی لیتر 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 میلی گرم در لیتر انتقال داده شد. لازم به ذکر است بافر مذکور حاوی ۱/۷۴ گرم در لیتر KH_2PO_4 و ۲/۱۴ گرم در لیتر K_2HPO_4 به ازای هر (g/LNO_3^-) ۰/۱ موجود در آب بود [۹]. محلول حاوی مواد ریز مغذی نیز شامل عناصر ناچیز دارای ترکیبات ۱۰ گرم در لیتر $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ، ۲/۲ گرم در لیتر، $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ۷/۳ گرم در لیتر، $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ۲/۵ گرم در لیتر، $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ۰/۵ گرم در لیتر، $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ۰/۵ گرم در لیتر، $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ۰/۵ گرم در لیتر، $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ۰/۲ گرم در لیتر، $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ و pH برابر ۷ می باشد [۱۰ و ۱۱]. پس از آن فلاسک به مدت یک ساعت در لرزاننده کاملاً مخلوط گردید.

جدول ۱- واکنش های زنجیره ای دینتریفیکاسیون با استفاده از H_2 و رابطه استوکیومتری بین H_2/NO_3^- و بیومس تولیدی با ترکیب شیمیایی $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ [۸ و ۱۲]

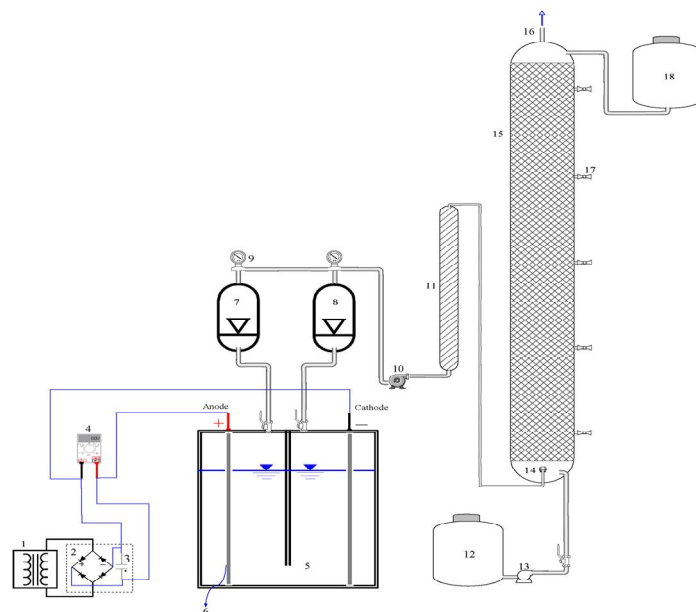
۱- احیای نیترات: $\text{NO}_3^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$
۲- احیای نیتريت: $\text{NO}_2^- + 0.5 \text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$
۳- احیای اکسید نیتريك: $2\text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$
۴- احیای اکسید نیتروس: $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$
۵- واکنش کلی تبدیل نیتريت به $\text{N}_2(\text{g})$: $2\text{NO}_2^- + 3\text{H}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
۶- واکنش کلی دینتریفیکاسیون از NO_3^- به $\text{N}_2(\text{g})$: $2\text{NO}_3^- + 5\text{H}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}$
۷- واکنش استوکیومتری بین الکترون دهنده (هیدروژن) و الکترون گیرنده (نیترات) و بیومس تولیدی:
$\text{NO}_3^- + 3.03\text{H}_2 + \text{H}^+ + 0.229\text{CO}_2 \rightarrow 0.0458\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 0.477\text{N}_2 + 3.37\text{H}_2\text{O}$

۲-۲- بیوراکتور دینتریفیکاسیون

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

² Shaker

¹ Methemoglobinemia



۱- ترانسفورماتور متغیر AC^۱ - ۲- رکتیفایر^۲ - ۳- خازن^۳ - ۴- ولتمتر و آمپر متر دیجیتال^۴ - ۵- محلول الکترولیت شامل متانول، آب و پتاس - ۶- صفحات گرافیت (EK20)^۵ - ۷- جمع آوری کننده گاز دی اکسید کربن - ۸- جمع آوری کننده گاز هیدروژن - ۹- دی سنس گازی^۶ - ۱۰- کمپرسور ایزوله شده جهت تزریق گاز - ۱۱- سیستم خشک کننده گاز شامل گرانول های کربن فعال و سیلیکاژل - ۱۲- مخزن ذخیره آب از چاه آلوده به نیترات - ۱۳- پمپ پرستالتیک^۶ - 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

شکل ۲- دیاگرام پایلوت ساخته شده شامل سیستم الکتروشیمیایی تولید گاز و بیوراکتور دنیتریفیکاسیون

- ¹ Rectifier
- ² Peristaltic

۲-۳- سیستم تولید گاز الکتروشیمیایی

دستگاه تولید کننده گازهای مورد نیاز در این تحقیق شامل یک سلول الکتروشیمیایی چهار بخشی از جنس پلکسی گلس به ارتفاع ۳۵، عرض ۲۰ و طول ۲۰ سانتی متر با ضخامت جداره ۱۰ میلی متر بود که به چهار سل به ابعاد 10 cm×10 cm×35 cm تقسیم گردید. چهار زوج آند و کاتد به ارتفاع ۲۵ و عرض ۱۰ سانتی متر و ضخامت ۱۰ میلی متر از جنس گرافیت با دانسیته بالا موسوم به EK 20 محصول گروه صنعتی SGL^۵ کشور آلمان با سطح مستغرق ۵۲۷ سانتی متر مربع و فاصله ۴ سانتی متر در هر سل قرار گرفتند. محلول الکترولیت شامل متانول ۹۹/۹ درصد محصول شرکت مرک^۶ 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 ۶۰ تا ۰ ولت و جریان ۰ تا ۳۵ آمپر مجهز به ولت متر و آمپر متر دیجیتال تغذیه شد.

استوانه ای از جنس پلکسی گلس^۳ به قطر داخلی ۱۱/۷ سانتی متر و ارتفاع ۱۲۰ سانتی متر ساخته شده که ۱۰ سانتی متر کف آن به عنوان محفظه ورودی و تزریق گاز و ۱۰ سانتی متر بالای آن نیز به عنوان محفظه خروجی عمل می نمود. این ستون به شیرهای نمونه برداری در ورودی و خروجی و ارتفاع ۳۰ و ۶۰ سانتی متر از کف مجهز شد و توسط دانه های رسی پخته شده سبک موسوم به لیکا^۴ با قطر ۳ تا ۵ میلی متر، دانسیته خشک ۴۷۴/۰ گرم بر سانتی متر مکعب و تخلخل مفید ۴۸ درصد به عنوان بستر رشد زیستی پر شد. محلول تلقیح میکروبی راه انداز که در مرحله قبل آماده گردید با ۷/۵ لیتر آب زیرزمینی آلوده که غلظت نیترات آن با استفاده از ۲ گرم در لیتر KNO₃ تنظیم شده بود، با هدف تشکیل بیوفیلم مناسب، به بیوراکتور وارد شد. پس از تلقیح میکروبی، گازهای H₂ و CO₂ تولید شده توسط سیستم تولید گاز، به ترتیب با ۱۳۲ و ۸۳ میلی لیتر بر دقیقه توسط سنگ هوای حباب ریز از کف تزریق شدند و عملیات تزریق گاز به مدت یک هفته در دمای آزمایشگاه ۱۸ تا ۲۳ درجه سلسیوس ادامه یافت.

⁵ SGL Group Inc.
⁶ Merck

³ Plexiglass
⁴ LECA

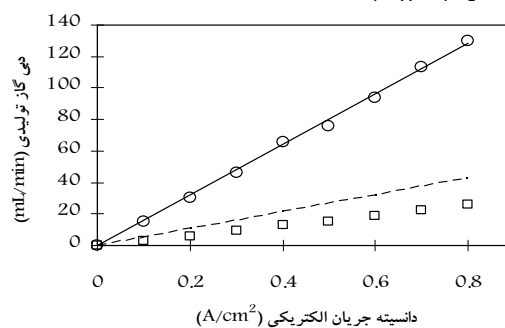
۴-۲- روشهای اندازه‌گیری

در این تحقیق غلظت یون‌های نیتрат، نیتريت و فسفات توسط دستگاه هچ^۱ مدل DR/4000 با استفاده از کیت‌های پودری استاندارد مطابق دستورالعمل مربوطه مورد اندازه‌گیری قرار گرفت (نیترات با استفاده از روش^۲ 8171 و روش^۳ 8039، نیتريت با روش^۴ 8507 و فسفات با روش^۵ 8048). غلظت هیدروژن در آب نیز به کمک دستگاه کروماتوگراف گازی^۶ اندازه‌گیری شد. دما و pH با استفاده از یک دستگاه pH متر دیجیتال اندازه‌گیری شدند. آنالیزهای باکتریایی با روش شمارش بشقابی^۷ انجام شد [۱۳]. ولتاژ و شدت جریان به کمک 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 تنوریک آن بر اساس قوانین فارادی در الکتروشیمی به خوبی تبعیت می‌کند ولی میزان CO_2 تولیدی از میزان تنوریک آن فاصله دارد (شکل ۳).



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

¹ Hach

² Medium Range 0 to 5.0 (mg / L $\overline{NO_3 - N}$)

³ High Range 0 to 30.0 (mg / L $\overline{NO_3 - N}$)

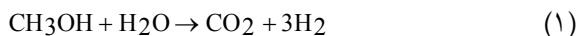
⁴ Low Range 0 to 0.300 (mg / L $\overline{NO_2 - N}$)

⁵ 0 to 2.500 (mg / L PO_4^{3-})

⁶ Gas Chromatography (GC)

⁷ Spread Plate Method

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

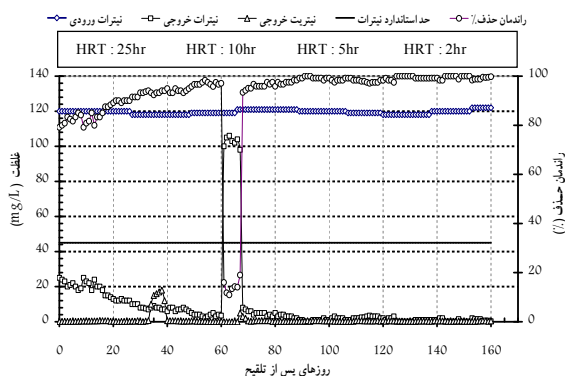


ولی در حضور KOH به دلیل تبدیل مقداری از گاز CO_2 به یون‌های کربنات و بیکربنات مقدار CO_2 تولیدی کمتر از مقدار تنوریک است.

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 اندازه‌گیری فرایند، به دلیل 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 نیتريت، مشکلات اساسی در فرایندهای زیستی ایجاد می‌نماید ولی در این سیستم به دلیل محیط بافری ایجاد شده، تجمع نیتريت مشاهده نشد و نیترات به طور 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 $338/7 (g \overline{NO_3 - N}/m^3.d)$ 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

جدول ۲- مقایسه سیستم‌های دنتریفیکاسیون هیدروژنوتروفیک

میکروارگانیسم	مدیا	نوع راکتور	نرخ حذف (g NO ₃ ⁻ -N / m ³ .d)	غلظت ورودی (mg NO ₃ ⁻ / L)	دما (°C)	مرجع
Mixed	پلاستیک	بستر ثابت ^۱	۴۰۰	۷۵	۱۰/۵	[۱۶]
Mixed	ماسه ^۲	بستر شناور ^۳	۱۳۰	۱۱۱	۳۰	[۱۷]
A. eutrophus	مکعبهای اسفنجی پلی‌اورتان ^۴	بستر ثابت	۲۰۰	۲۲۱	۱۲-۲۰	[۱۸]
Seeded	مکعبهای اسفنجی پلی‌اورتان	بستر ثابت	۵۰۰	۶۶	۱۲-۲۰	[۱۸]
Mixed	زغال ^۵	بستر ثابت	۳۱۰-۳۴۰	۸۰-۹۰	۱۵	[۱۹]
Mixed	پلی‌اکریل آمید ^۶	بستر شناور	۶۰۰-۷۰۰	۹۷-۱۱۱	۳۰	[۱۰]
Rhodocyclus sp.	شن نخودی ^۷	بستر ثابت	۳۴۳	۱۲۴	۲۰	[۲۰]
Mixed	فیبر توخالی ^۸	بیوراکتور غشای فیبر توخالی ^۹	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 به منظور حذف نیتрат 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 ۳۳۸/۷ (g NO₃⁻-N/m³.d) 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.

- 3- U.S .Environmental Protection Agency (U.S. EPA). (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 economic 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 H₂ 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.