

Nitrate Removal Rate in a Continuous Column Denitrification Reactor Using Hydrogen Generated by Electrolysis with Carbon Anodes and Stainless Cathodes

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-03 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/24791

〈論 文〉

炭素陰極を用いた電気分解による水素を利用した脱窒反応装置の速度解析

Dadang Suhendar* 川西 琢也*
清水 宣明* 林 良茂*

Nitrate Removal Rate in a Continuous Column Denitrification Reactor Using Hydrogen Generated by Electrolysis with Carbon Anodes and Stainless Cathodes

Suhendar DADANG*, Takuya KAWANISHI*,
Nobuaki SHIMIZU* and Yoshishige HAYASHI*

* Department of Chemistry and Chemical Engineering, Kanazawa University, 2-40-20 Kodatsuno, Kanazawa 920-8667 Japan

Abstract

An autotrophic continuous denitrification process, using hydrogen generated by electrolysis with activated carbon anodes, were experimentally demonstrated to be an effective nitrate removal process. Several fixed bed columns with polypropylene packing and honey-comb shaped activated carbon anodes and stainless rod cathodes were set in thermostat chamber of 30°C, and then potassium nitrate enriched tap water, nitrogen concentration of 30mg-N·l⁻¹, was supplied at various flow rates and electric currents. Although the anode is in the same column where microbes grow, sufficient nitrate removal was observed. For example, 94% of nitrate was removed at the HRT of as short as 1.8h for an electrical current of 6mA. A model assuming successive nitrate and nitrite reductions and plug-flow process, nitrate reduction rate = $k_1[\text{NO}_3^-][\text{H}_2]$, and nitrite reduction rate = $k_2[\text{NO}_2^-][\text{H}_2]^{1.5}$ was constructed. Calculated results with $k_1 = 1.3 \text{ l} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ and $k_2 = 3.3 \text{ l}^{1.5} \cdot \text{mmol}^{-1.5} \cdot \text{h}^{-1}$ agreed well with the all the experimental results.

Key words: autotrophic denitrification, hydrogen, nitrate, electrolysis, honeycomb activated carbon

1. はじめに

現在、貴重な水道水源である地下水から、水道水基準値を超える量の硝酸態窒素が検出され問題になっている。硝酸態窒素は亜硝酸態窒素とともにメトヘモグロビン血症の原因物質であり、強力な発ガン性物質を生成することが知られている¹⁾。日本の水道水基準(WHO 飲料水質ガイドライン)ではその濃度が10mg-N·l⁻¹ (50mg-nitrate·l⁻¹)以下に定められているが、硝酸態窒素および亜硝酸態窒素が、上記の基準を超える地下水で増加していることが世界各地で報告されている^{2,3)}。

硝酸態窒素を除去する方法としては、無酸素下で有機物を添加し従属栄養菌により脱窒を行う方法が排水処理法として確立されているが、この方法は脱窒速度が比較的速いものの、添加した有機物の残留の懸念があるため、飲料水の処理には適用できない。飲料水に対しては、固定層や流動層で水素ガスを供給し、水素を電子供与体として独立栄養菌で脱窒素を行う方法が開発されてい

る^{4,5,9)}。この方法では残留する有機物がなく、溶解する水素ガスも無害である。また、榊原、黒田らは、水素脱窒菌を電極に固定し、電極より発生させた水素を脱窒に利用するバイオエレクトロ法を提案し、水素利用効率の高い脱窒反応が可能であること、陽極に炭素電極を利用することにより、酸素ガスの発生を抑制することができる^{6,7,13)}。

本研究では、電気分解により発生させた水素を用いるが、装置を単純化するため、電極は水素発生のみを用い、充填物上に微生物膜を生成させる方法について検討を加えた。陽極および陰極にそれぞれハニカム状活性炭、ステンレス棒を用いた充填槽カラムにおいて、榊原らと同様に自然に発生してくる微生物を用い、いくつかの電流値において滞留時間(HRT)と窒素除去効率との関係について検討し、電流値、硝酸態窒素濃度と硝酸態窒素、亜硝酸態窒素除去速度との関係をモデル化した。

* 金沢大学工学部物質化学工学科 〒920-8667 金沢市小立野 2-40-20

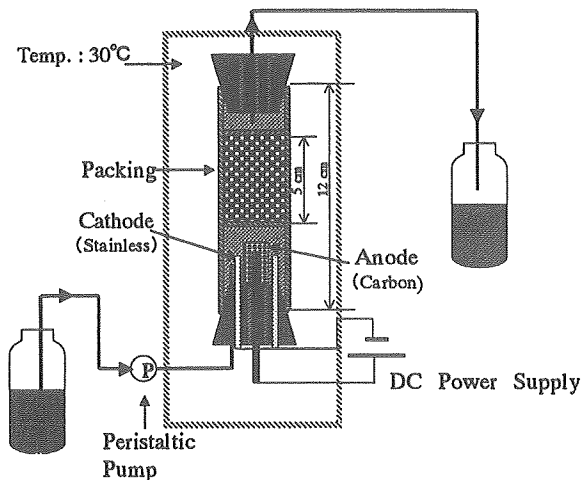


Fig. 1 Illustration of experimental apparatus

2. 実験装置および方法

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。装置は、内径27.5 mm、高さ120mm、液容積25ml のアクリル樹脂製円管の反応槽、充填物、電極、電源、恒温室、ペリスタルティックポンプなどにより構成されている。充填物は径2 mm、長さ3 mm の円筒に近いスポンジ状のポリプロピレン発泡樹脂製（東燃株式会社製）で、電極は、陰極にステンレス電極を3本（全体の有効面積は108mm²）、陽極にハニカム型の活性炭（神鋼アクテック株式会社製品）を12mm×12mm×長さ30mm に切断したものを、有効表面積1440mm²）を反応槽の下部に設置した。榑原らが用いた無定形炭素と同一メーカーから、似た性状とされる径の小さい（直径10mm）炭素棒を入手し用いてみたが、通電時に炭素が崩れやすく、反応槽内溶液、充填物が黒くなったため、使用を停止した。この様に炭素電極の種類によって本法の成否が左右されることがわかる。

装置は30°C に定温制御された保温庫中に設置した。反応槽下端より、ペリスタルティックポンプを用いて、水道水に硝酸カリウムを加えて30mg-N・l⁻¹とした溶液を供給した。反応槽からの流出液は冷蔵庫中に置かれた容器に採取され、その硝酸態窒素濃度、亜硝酸態窒素濃度、pH を適宜測定した。

除去速度測定に先立ち、微生物を増殖させるため、電極に電流値3 mA で通電しながら溶液を250ml・d⁻¹で連続供給し、約2ヶ月後、安定した脱窒速度が確認されたあと、Table 1 に示したように、最初は Col. 1～4 に電流値3.0mA で通電し、滞留時間を長い滞留時間から段階的に短くして、出口での流出濃度の変化を観測した。その後、Col. 2と4およびCol. 1と3にそれぞれ電流値1.5mA および6 mA で通電し、滞留時間を変化させ、出口での流出濃度の変化を観測した。ここで滞留時間はカラム内の液容積（25ml）を流量で除したものである。

硝酸態窒素および亜硝酸態窒素濃度はイオンクロマトグラフィ（カラム：東ソー-TSK-GEL IC-ANION-PW、溶離液：アセトニトリル7.9wt%、グリセリン0.6wt%、グルコン酸カリウム0.1wt%、ホウ砂0.5wt%、ホウ酸0.2wt%）、pH は TOA pH meter（HM-40S）で測定した。

3. 実験結果と考察

Fig. 2 に、各電流値における流出液中の硝酸態窒素

Table 1 Experimental condition

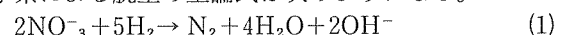
Exp. No.	Col. No.	Current [mA]	HRT [h]	H ₂ prod.(theor.) [mmol/h]
1	1	3.0	1~5	0.056
	2	3.0		
	3	3.0		
	4	3.0		
2	2	1.5	2~10	0.112
	4	1.5		
	1	6.0	0~2	0.224
	3	6.0		

(NO³-N) および亜硝酸態窒素 (NO₂-N) 濃度の経時変化の例を示す。図中には、滞留時間を実線で示してある。ここに示していない実験においても同様の結果が得られている。それぞれのカラムにおいて、初めのうち、すなわち滞留時間が長い場合には、流出液中の硝酸態窒素、亜硝酸態窒素は低いレベルにとどまっているが、滞留時間が増加するに伴って、その濃度はともに上昇していった。また、図中に流入、流出液の pH の変化を示す。脱窒が起こるため流出液の pH は流入液の pH よりも上昇しており、8.0 < pH < 9.0 の値が得られている。

図から明らかのように、この実験では、電気分解に用いた陽極と陰極が同じカラム内にあるにも関わらず、脱窒が起こっている。この連続実験では、流出液の溶存酸素濃度測定は装置の構造上困難だったため行っていない。しかし、この連続実験に先だて、回分実験で10、20、30mA で十数時間通電した場合のカラム内溶存酸素濃度を測定した結果、白金電極では溶存酸素が12mg・l⁻¹まで上昇したのに対し、本実験と同じ炭素電極を用いた場合は2 mg・l⁻¹以下にとどまった。このことよりこの炭素電極においては電気分解時に酸素がほとんど発生しなかったと考えられる。Kinoshita¹³⁾は炭素電極で、酸素の代わりに炭酸ガスが発生する反応が生じる場合があることを指摘している。本研究では炭酸ガスの発生を確認するには至らなかったが、同様の反応が生じている可能性は十分考えられる。

流出液の硝酸態窒素濃度、亜硝酸態窒素濃度と滞留時間との関係を調べるため、各滞留時間における硝酸態窒素濃度、亜硝酸態窒素濃度の平均値を、滞留時間に対してプロットしたものを Fig. 3 に示した。

水素による脱窒の量論式は次のようになる。



これより、1 g の硝酸態窒素を除去するのに0.179モルの水素分子が必要であることが分かる。また、水素発生量は Faraday 法則に従う理論水素発生量とした。硝酸態窒素は一定濃度で、水素は一定量で供給されるので、両者が当量となる滞留時間が存在する。これを便宜的に当量滞留時間と呼ぶことにする。それぞれの図中に当量滞留時間を点線で示した。30mg-N・l⁻¹の硝酸溶液に対する当量滞留時間は次の式で算出できる。

$$\text{HRT} = 0.0014 \frac{nF}{I} \quad [\text{h}] \quad (2)$$

ここで n , F , I は初期硝酸態窒素濃度 [mmol-N], Faraday 定数 (96485 [C・mol⁻¹]), 電流値 [mA] である。

この当量滞留時間以下では、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素

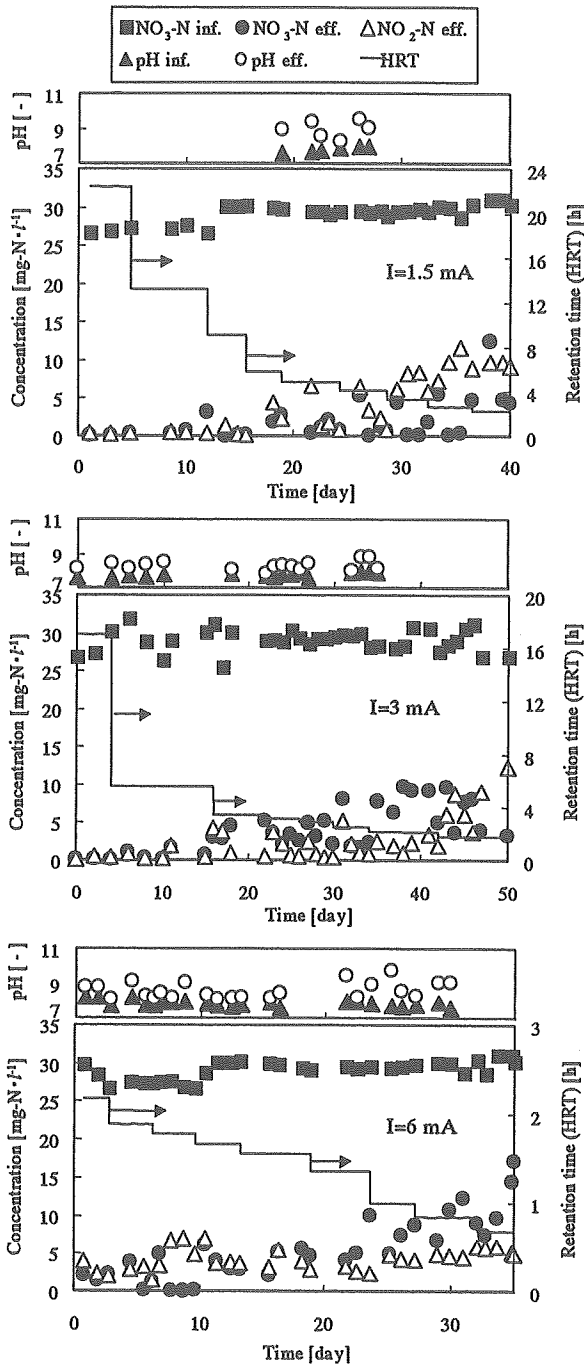


Fig. 2 Changes in pH, nitrate and nitrite concentration with stepwise decrease in HRT

素濃度ともに流出液中に残存し、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素濃度をほぼゼロとするためには、当量滞留時間より大きな滞留時間が必要であることが分かる。このことは、脱窒が水素によって行われていることの傍証であると考えられる。

水素を利用した脱窒法においては、回分式の実験において、硝酸態窒素濃度がゼロになろうとするときに、亜硝酸態窒素濃度のピークが見られる、という報告がある^{8,10,11)}。この原因として、Kurtら⁹⁾は硝酸態窒素の存在が亜硝酸態窒素の還元を阻害したためと考えている。おそらく、硝酸から亜硝酸への還元の段階と、亜硝酸から分子状窒素への還元の段階において働く酵素系あるいは微生物が異なり、硝酸態窒素還元酵素が優先して分泌さ

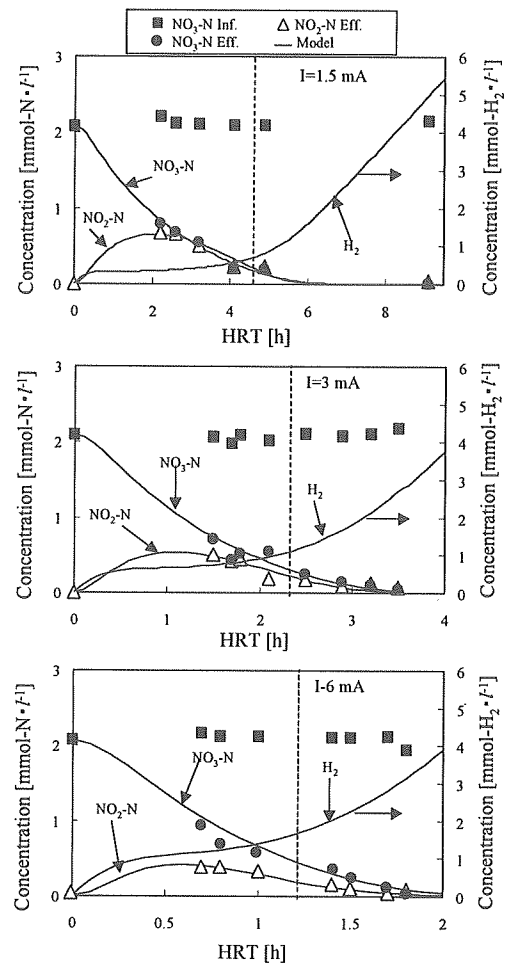


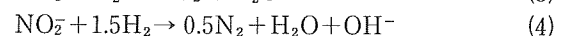
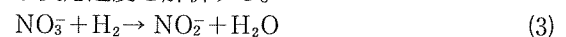
Fig. 3 Effect of HRT on nitrate and nitrite concentration, broken lines show the theoretical HRT to remove all the nitrate

れるためか、あるいは亜硝酸還元微生物の増殖が硝酸態窒素還元微生物より遅いためこのような現象が起これと考えられる。本研究では充填槽での実験で、微生物が空間的に棲み分けているためか、亜硝酸態窒素のピークは硝酸態窒素ゼロのところとは一致しない。実際、後述するように、プラグフローで阻害を考慮しない逐次反応を仮定したモデルで硝酸態窒素、亜硝酸態窒素濃度の変化が十分に再現できている。

4. 脱窒モデル

4.1 モデルの概念

水素、硫黄を利用した独立栄養微生物による脱窒系の回分実験では、硝酸イオンがまず亜硝酸イオンに還元され、硝酸イオンが消失したのち亜硝酸イオンの還元が始まることが報告されている^{10,11)}。これは反応が逐次的に進行することを示している。ここでは、定密度押し出し流れと、次に示す式(2)、(3)の逐次反応を仮定したモデルにより反応速度を解析する。



また、ここでは反応速度は、量論式の係数を指数とする濃度の積の形で表されると仮定する。この場合、滞留時間と流出液中の各成分の濃度との関係は次のようになる。

Table 2 The values of k_1 and k_2 at different columns and electric currents

Exp. No.	Col. No.	Current [mA]	k_1	k_2	Standar error (S_e)
1	1	3.0	1.4	3.0	0.06
	2	3.0	1.2	2.9	0.03
	3	3.0	1.2	3.5	0.11
	4	3.0	1.1	2.8	0.08
2	2	1.5	1.4	3.3	0.06
	4	1.5	1.3	3.7	0.05
	1	6.0	1.2	3.4	0.07
	3	6.0	1.3	3.5	0.05

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A C_R \quad (5)$$

$$\frac{dC_B}{d\tau} = k_1 C_A C_R - k_2 C_B C_R^{1.5} \quad (6)$$

ここで、 C_A , C_B , C_R はそれぞれ硝酸態窒素、亜硝酸態窒素、水素分子の流出液中のモル濃度、 τ は滞留時間 (HRT), k_1 , k_2 は硝酸イオン還元、亜硝酸イオン還元の反応速度定数である。

また、流量一定の条件下で、物質収支より次の関係が得られる。

$$C_R - C_{R0} = 1.5C_B - 2.5(C_{A0} - C_A) \quad (7)$$

ここで、 C_{A0} , C_{R0} はカラム入口での硝酸態窒素と溶存水素分子のモル濃度である。式(5), (6)の計算には流出液中の溶存水素分子濃度が必要であるが、本研究ではこれを測定していないため、式(7)を用いて算出した。カラム入口の溶存水素イオン濃度 C_{R0} は電流値と滞留時間とから算出した。また、各カラムにおいて微生物量が等しいと仮定した。

4.2 反応速度定数 k_1 , k_2 の算出

各電流値において、カラムごとに反応速度定数 k_1 , k_2 を算出して比較した。各電流値において、カラムごとに滞留時間と流出液の硝酸態窒素濃度、亜硝酸態窒素濃度との関係が実験により得られている。この実験値に対して標準誤差が最小となる k_1 , k_2 を試行錯誤法により求めた。

まず、 k_1 , k_2 の値を仮定し、この値と式(5), (6), (7)を用いて、滞留時間と流出液中の各成分の濃度との関係を、4次のRunge-Kutta法¹²⁾により算出する。次に、実験で得られた点について標準誤差

$$S_e = \sqrt{\frac{\sum(C_{Acalc} - C_{Aexp})^2 + \sum(C_{Bcalc} - C_{Bexp})^2}{n}} \quad (8)$$

を算出する。 k_1 と k_2 の値をある範囲内でそれぞれ0.05刻みで変化させ、標準誤差が最小となる k_1 , k_2 を選んだ。**Table 2** に各電流値において算出された k_1 , k_2 の値を整理する。表より明らかなように、電流値によって k_1 , k_2 の値はほとんど違いがなかった。

式(5), (6)は量論式の係数を速度式の濃度の指数とする単純なものであるが、実際の反応がこの式に従うという保証はない。そこで、式(5), (6)の妥当性を検証するために、式(5), (6)における指数を考えた場合のモデルと実験データの適合度を調べた。式(5), (6)の速度式の濃度の指数を記号で表すと

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A^\alpha C_R^\beta \quad (9)$$

$$\frac{dC_B}{d\tau} = k_1 C_A^\alpha C_R^\beta - k_2 C_B^\chi C_R^\delta \quad (10)$$

Table 3 Reaction rate constants values and standard error at different order of reactions

$k_1 C_A^\alpha C_R^\beta$		$k_2 C_B^\chi C_R^\delta$		k_1	k_2	Standard error (S_e)
α	β	χ	δ			
1	0	1	0	0.7	1.6	0.23
0	1	0	1	1.9	2.0	2.13
1	1	0	1	2.8	2.0	0.76
1	1	1	0	1.6	2.5	0.19
1	1	1	1	1.4	2.8	0.09
1	1	1	1.5	1.3	3.3	0.07

となる。 α , β , χ , δ のいくつかの組み合わせに対し、モデルを全ての実験結果にフィッティングさせた場合のそれぞれの指数に組み合わせに対する最小の標準誤差とそれを与える k_1 , k_2 の値を **Table 3** に示す。表から分かるように $\alpha=1.0$, $\beta=1.0$, $\chi=1.0$, $\delta=1.5$ の組み合わせにおいて誤差が最小になっている。このこと自体は反応が式(5), (6)に従って進行することを保証する訳ではないが、今回の実験結果に対しては、ここに試みた組み合わせの中では最も良く適合するモデルであるといえる。ただし、特に $\alpha=\beta=\chi=\delta=1.0$ のモデルとの標準誤差の差異は小さく、式(5), (6)が他に比べてどの程度優れているかについては明らかではない。

4.3 実験結果との比較

全データに対する最小標準誤差を与えた $k_1=1.3$ [$l \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$], $k_2=3.3$ [$l^{1.5} \cdot \text{mmol}^{-1.5} \cdot \text{h}^{-1}$] を用いて計算した滞留時間と流出液中の硝酸態窒素濃度、亜硝酸態窒素濃度と、実験結果とを比較した結果を **Fig. 3** に実線で示す。図より分かるように、計算結果と実験結果は良く一致しており、今回の実験条件の範囲内では、このモデルおよび反応定数の値で、脱窒速度を十分に表すことができたと考えられる。

すなわち、充填槽において電気分解により水素を溶解させ、脱窒を行う技術については、反応は硝酸から亜硝酸への段階と亜硝酸から分子状窒素への段階の2段階で進行するというモデルで、ここで用いた反応式とパラメーターで、おおよそその性能を予測することができると考えられる。

このモデルで算出した95%の窒素除去率を得るために必要なHRTの逆数を電流値に対してプロットしたものを **Fig. 4** に示した。今回の実験範囲では実験値が電流の増加に伴って高くなるが、さらに電流値が大きくなると過剰な水素が供給され、水素ガスの溶解速度が律速となる場合も考えられるため、今回のモデルと異なってくる可能性がある。また、電流値をさらに大きくした場合には Kurt ら⁹⁾ のように Michaelis-Menten 式の適用が必要になるかもしれない。滞留時間を短くするためには、電流値を大きくすれば良いと考えられるが、その場合には、これらの点について留意しながら解析を進める必要がある。

水素脱窒菌を利用した脱窒反応速度の研究はまだ数少ない。Kurt ら⁹⁾ 及び Sakakibara ら⁶⁾ は Michaelis-Menten 式を用いたモデルが実験値と適合していると報告した。本研究で算出した反応速度定数は Kurt らが用いたモデルのパラメーターと直接比較はできないが、Kurt らが得られた硝酸態窒素の還元速度 (r_{NO_3}) 及び亜

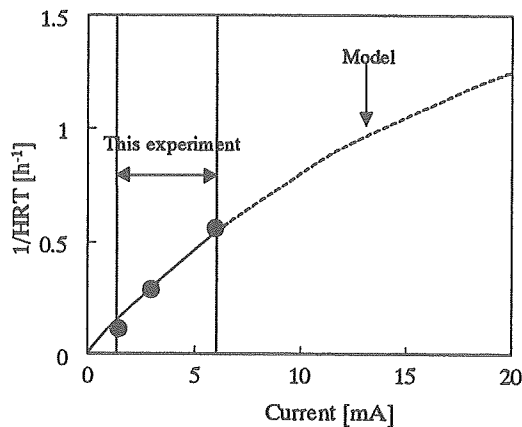


Fig. 4 Dependence of $1/HRT$ on the electric current under condition of 95% nitrate removal rate

硝酸態窒素の還元速度 (r_{NO_2}) はそれぞれ $1.21 \sim 1.64 \text{ mmol-N} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ および $0.86 \sim 1.29 \text{ mmol-N} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ である。Ginocchio¹⁴⁾ は固定槽で溶液に溶解させた水素ガスを水素供与体とした脱窒の実験において、流入液 $16 \text{ mg-N} \cdot \text{l}^{-1}$ 、滞留時間 20 分で、脱窒速度 $2.38 \text{ mmol-N} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ が得られた。本研究で得られた最大の r_{NO_3} および r_{NO_2} は電流値 6 mA のときそれぞれ $2.02 \text{ mmol-N} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ および $1.66 \text{ mmol-N} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ で、上記の研究結果と同程度の反応速度が得られた。

電極から水素を発生させる場合の利点は、水素供給量のコントロールが容易であることである。一般に、飲用水としては、硝酸態窒素濃度をゼロにする必要はなく、数 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ まで濃度を低くすれば十分であろうと考えられるため、当初、我々は、水素供給量を、理論的に必要な量より少なくし、硝酸態窒素濃度を例えば半分にするような形での操作ができるのではないかと、考えていた。しかし亜硝酸態窒素の還元速度がさほど速くなく、水素供給量が理論量より不足する場合には亜硝酸態窒素が残留する。従って水素供給量を理論量以下とするような操作は妥当ではなく、十分な水素を供給して硝酸態窒素、亜硝酸態窒素をとともゼロとする操作をすべきであるということがわかった。電力量の節約、および装置の小型化の観点からは、原水の一部のみ処理して、未処理の原水と硝酸態窒素を完全に除去した処理水とを合わせて目的の濃度を達成するなどの方法が考えられる。

5. ま と め

ハニカム型活性炭（神鋼アクテック社製）を陰極に用いて、電気分解による水素を利用した充填カラム型連続脱窒装置を試作し、良好な硝酸態窒素除去結果を得た。ポリプロピレン充填材とハニカム状活性炭陽極、ステンレス陰極を入れたカラムを数本恒温温室中に用意し、硝酸カリウムを $30 \text{ mg-N} \cdot \text{l}^{-1}$ となるように添加した水道水を供給し、水理的滞留時間と電流が硝酸態窒素除去速度に及ぼす影響を検討したところ、以下のような結果と知見が得られた。

- 1) 活性炭の種類により実験結果が左右される。
- 2) 陰極、陽極、生物相が同一カラム内に在るにもかかわらず硝酸態窒素は十分に除去された。すなわち陽極である活性炭からの酸素の発生が抑制されたと考えられ

る。

3) 逐次反応、押し出し流れ、および以下の反応速度を仮定したモデルを作成した。

$$r_{NO_3} = k_1[NO_3^-][H_2], \quad r_{NO_2} = k_2[NO_2^-][H_2]^{1.5}$$

全データに対して、試行錯誤法により標準誤差が最小となる反応速度定数 k_1 , k_2 を求めたところ、 $k_1 = 1.31 \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, $k_2 = 3.3 \text{ l}^{1.5} \cdot \text{mmol}^{-1.5} \cdot \text{h}^{-1}$ の値が得られた。

4) 装置出口からの亜硝酸態窒素流出を防ぐには、電流あるいは滞留時間を十分にとり、硝酸態窒素濃度がほとんどゼロとなる条件で運転する必要がある。

5) 現在のところ電流値 6 mA、滞留時間 1.8 時間で約 94% の硝酸態窒素を除去することに成功している。滞留時間を短くするためには、水素供給量（電流）を大きくすれば良いが、その際に、水素の溶解が律速になる、あるいは水素濃度に対する反応依存性が今回のモデルと異なってくる可能性がある。今後この点に留意して高電流密度での実験を進める必要がある。

謝 辞

本研究では(株)神戸製鋼より陰極用のハニカム型活性炭を提供していただいた。ここに謝意を表す。

また、実験に協力いただいた金沢大学工学部生(当時)水上由美子、野田祐樹、原田進、天野寛之、近藤伸太郎、小宮健太郎の諸君に謝意を表す。

(原稿受付 2000年11月6日)

(原稿受理 2001年4月18日)

参 考 文 献

- 1) 国包章一(1996), 硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の健康影響, 水環境学会誌, 12, 965-968.
- 2) 益田光ら(1995), 硝酸・亜硝酸性窒素による地下水汚染の多変量解析, 水道協会雑誌, 64(9), 29-37.
- 3) 川西琢也ら(1991), 地下水の硝酸態窒素濃度の上昇と農業生産, 用水と廃水, 33(9), 725-735.
- 4) Gros, H., Schnoor, G. and Rutten, P. (1988) Biological denitrification process with hydrogen-oxidizing bacteria for drinking water treatment, *Water Supply*, 6, 193-198.
- 5) Dries, D. and Liessen, J. (1988) Nitrate Removal from Drinking Water, *Wat. Supply*, 6, 181-192.
- 6) Sakakibara, Y., Flora, J. V. R., Suidan, M. T. and Kuroda, M. (1994) Modeling of electrochemically-activated denitrifying biofilms, *Wat. Res.*, 28, 1077-1086.
- 7) 黒田正和, 渡辺智秀(1994) バイオエレクトロ法による硝酸汚染水の脱窒特性とその高速処理に関する検討, 水環境学会誌, 17, 623-631.
- 8) Christensen, H and Harremoes (1977), Biological denitrification of sewage: a literature review, *Prog. Wat. Tech.*, 8(4/5), 509-555.
- 9) Kurt, M., Dunn, L. J. and Bourne, J. R (1987), Biological denitrification of drinking water using autotrophic organisms with H_2 in a fluidized-bed biofilm reactor, *Biotechnol. Bioeng.*, 29, 493-501.
- 10) 明賀春樹, 角田ふで子, 揚敏, 三宅西作(1994) 水素酸化脱窒細菌の比脱窒速度に及ぼす諸因子の検討, 水環境学会誌, 17, 669-675.
- 11) 古米弘明, 尾林寿, 藤田賢二(1996) 硫黄脱窒作用を利用した生物ろ過による硝酸性窒素の除去, 水環境学会誌, 19, 715.
- 12) 新濃清志, 船田哲男共著(1993) 数値解析の基礎, 723pp, 培風館.
- 13) Kinoshita, K. (1988) Carbon, Electrochemical and Physicochemical properties. John Wiley & Sons, New York.
- 14) Ginocchio, J. C (1980) Biological denitrification of drinking water, *Sulzer technical review*, 3, 115-116.