

(10) プロピオン酸の嫌気分解過程における硫酸塩還元菌の関与形態について

ROLE OF SULFATE REDUCING BACTERIA IN ANAEROBIC
DECOMPOSITION OF PROPIONIC ACID

松井三郎*・丸山智裕**・石黒敬史***

Saburo MATUSI*, Norihiro MARUYAMA**, Takashi ISHIGURO***

ABSTRACT; In anaerobic waste treatment processes, the acetogenesis stage requires proper control of hydrogen by reducing the concentration of it in the formation of methane and hydrogen sulfide etc. Propionic acid is the most key low molecular acid in the acetogenesis process in terms of hydrogen control. We found that when propionic acid decomposition took place with sulfate reduction, the acetogenesis completed at a much faster rate than that of without sulfate reduction. Results of the experiments indicated the possibility of symbiotic activities between aceto- and hydro- genic bacteria and sulfate reducing bacteria in terms of hydrogen transfer. A mathematical model based upon modified Monod type kinetics was introduced to describe the propionic acid decomposition with and without sulfate reduction. The model could well simulate the experimental results.

KEYWORDS; Acetogenesis, Propionic acid, Sulfate reduction, Hydrogen transfer, Symbiosis, Modified Monod kinetics.

1. はじめに

嫌気性処理法は、その処理対象を構成する多様な有機物を嫌気性細菌の働きによって分解し、最終的に二酸化炭素と、エネルギーとして有用なメタンを生成する処理プロセスである。従来、余剰汚泥、し尿、高濃度産業廃水等の高濃度有機物質を処理対象としていたが、近年、流動床法¹⁾やUASB法²⁾等の生物膜法の開発により、下廃水等の低濃度有機性廃水処理への適用が進められている。

しかし、嫌気性細菌は水温、pH、有機物負荷等の環境因子の変化に対して敏感であるため、嫌気性処理法を複雑な組成を持つ下水の処理に適用するに際しては、その各成分の分解過程を十分把握した上で、各反応が良好に進行するよう処理条件の最適化を図る必要がある。³⁾

有機物質の嫌気分解過程には、高分子有機物から低分子有機酸やアルコール、水素等を生成する酸生成相、有機酸や水素からメタンを生成するメタン生成相が含まれ、全有機物質の内、約70%は酢酸を経てメタン化される。従ってメタン生成相において嫌気性処理の最終産物であるメタンを効率よく回収するためには、その前駆物質である酢酸が円滑に生成されることが重要である。しかし、主要な酢酸生成経路であり、次に示す1)式で表されるプロピオン酸分解を行う水素生成性酢酸生成菌は、自らの生成する水素によって阻害を受

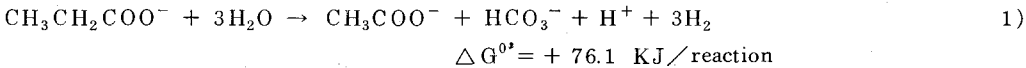
* 京都大学工学部附属環境微量汚染制御実験施設 (Kyoto Univ. for Cont'l of Env. Micropollutants)

** (株) 神戸製鋼所 環境施設本部 (Kobeseikousyo Ltd.)

*** 京都大学大学院 (Kyoto Univ. Graduate School)

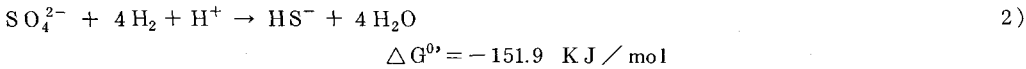
けるため、その活動には、メタン生成菌、硫酸塩還元菌、ホモ酢酸生成菌等の水素資化性菌との共生によって生成した水素が速やかに消費されることが不可欠である。⁴⁾

水素生成性酢酸生成菌によるプロピオン酸分解反応

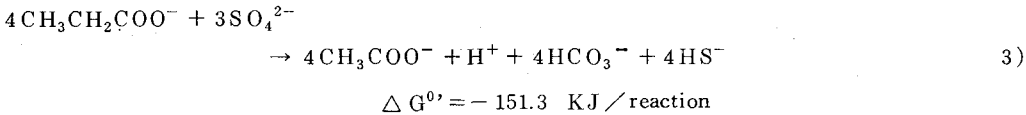


本研究では、この過程の水素資化性菌として、水素に対する親和性が高いとされている硫酸塩還元菌に注目し、またプロピオン酸を直接資化する硫酸塩還元菌の単離報告もされているため、プロピオン酸分解過程に関与している硫酸塩還元菌が主に果たしている役割を、嫌気性流動床の担体表面に形成されている生物膜を用いて検討した。なお硫酸塩還元反応、及び水素生成性酢酸生成菌と水素資化性硫酸塩還元菌の共生によるプロピオン酸分解反応は次式で表される。

硫酸塩還元反応



1) 式+2) 式



2. 実験装置および方法

本研究では、第1実験系…硫酸塩添加基質、第2実験系…硫酸塩添加→無添加基質、第3実験系…硫酸塩無添加基質の3系列を行った。

2.1 実験装置

実験に使用した嫌気性流動床の概略をFig. 1に示す。流動床カラムは高さ100 cm、内径8 cmの亚克力樹脂製円筒であり、高さ0 cmの流動床底部から、高さ80 cmの位置まで20 cm間隔にNo. 0からNo. 4まで合計5カ所のサンプリングタップを取り付けた。流動床への流入水温は、流動床を実験室内に設置し、その室温を、年間を通して25 ± 5℃程度に制御したため、冬期においても15℃以下に低下することはなかった。微生物付着担体としては各系列とも、造粒型軽量骨材の粒径を、日本工業規格No. 0.4 mmとNo. 0.85 mmのふるいを用いて整えたものを使用した。付着微生物の植種は、第1, 2実験系では、O市終末処理場の曝気槽流入水に500 (mg/L) のスキムミ

ルクと250 (mg/L)の硫酸アンモニウムを添加したものを用いて、週2回程度、約半月間行った。その後Table1に示すようにプロピオン酸を唯一有

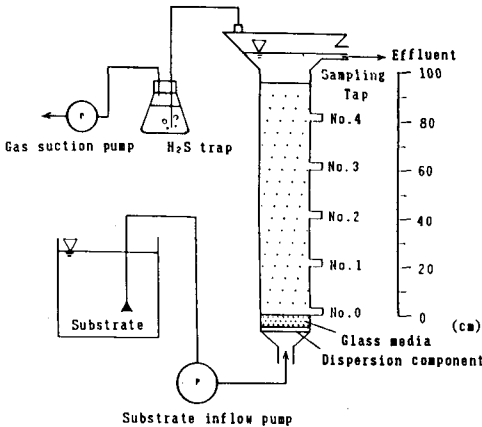


Fig.1 Schematic diagram of the anaerobic fluidized-bed reactor.

Table 1 Substrates for acclimation

	Substrate 1	Substrate 2	Substrate 3
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$	649 (mg/L)	649 (mg/L)	649 (mg/L)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	250 (mg/L)	200 (mg/L)	—
NH_4Cl	—	—	120 (mg/L)
KH_2PO_4	50 (mg/L)	50 (mg/L)	50 (mg/L)
NaHCO_3	200 (mg/L)	200 (mg/L)	200 (mg/L)
K_2SO_4	846 (mg/L)	—	—

機炭素源とし、3)式に基づいてプロピオン酸濃度に対してモル比で4分の3の硫酸塩を硫酸アンモニウム及び硫酸カリウムによって添加した基質(基質1)を、TOC負荷15(g/day)に設定して循環方式で与え、約3カ月間馴養を行った。その後の実験期間中、第1実験系については同じ基質を用いて馴養を継続したが、第2実験系では、Table 1に示すように硫酸塩濃度の低い基質(基質2)に切り替えて馴養を継続した。なお、第3実験系では植種後、硫酸塩無添加の基質(基質3)により馴養を3カ月間行った後、実験期間中も同じ方法で馴養した。

なお、実験期間中の付着微生物量は、第1実験系が約1800(mg-vss/L)、第3実験系が約600(mg-vss/L)であり、有機基質をプロピオン酸としたせいか、流動床としては非常に低い値であった。

2.2 実験方法

次に示すRUN 1, RUN 2は硫酸塩還元菌が十分に存在する流動床において、プロピオン酸分解反応に硫酸塩濃度の変化が及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

(1) RUN 1

Table 2に示す通り、プロピオン酸を有機炭素源とし、硫酸塩濃度を種々変化させた基質を水温30~35℃、HRT約25minという条件で第1実験系のカラムに注入し、返送流なしのワン・パス式で通過させて十分な安定時間をとった後、試料を各サンプリングタップから採取し、分解による基質組成変化を測定した。

(2) RUN 2

①第1実験系のカラム中央付近の微生物付着担体を採取し、Table 2に示す組成の基質を用いて共洗いをを行った後、バイアル瓶(実容積125mL)に20mL分取した。同様の操作を繰り返し、合計6本のバイアル瓶を用意した。

②担体を分取したバイアル瓶に、共洗いの際用いた基質80mLを加え、ブチルゴム栓で密閉後、自動振とう培養装置を用いて水温35℃、88rpmで振とう培養した。その様子をFig. 2に示す。その後定時毎に1本を開栓、サンプリングを行い、基質及びガス組成の経時変化を測定した。

(3) RUN 2'

プロピオン酸分解に関わる微生物群に、水素分圧の上昇が及ぼす影響を見るため、第1実験系の微生物付着担体及びTable 2に示した基質を用い、バイアル瓶内の気相部を混合ガス(水素80%, 二酸化炭素20%)を吹き込みながら密栓した後、振とう培養実験を行った。

RUN 3, RUN 4はRUN 2の結果との比較から、硫酸塩還元菌の増殖が、流動床の基質分解特性に及ぼす影響を知ることを目的とした。

(4) RUN 3

第2実験系の微生物付着担体を採取し、Table 2に示す組成の実験用基質を用いてRUN 2と同様の操作で振とう培養実験を行った。

(5) RUN 4

第3実験系の微生物付着担体を、Table 2に示した基質を用いてRUN 2と同様の操作で振とう培養実験を行った。

2.3 測定項目及び方法

Table 2 Substrates for experiments

RUN No.	CH ₃ CH ₂ COOH (mg/L)	NaHCO ₃ (mg/L)	K ₂ SO ₄ (mg/L)
1	200	350	0~358.4
2'	200	350	0, 358.4
2	200	350	358.4
3	200	350	0
4	200	350	0

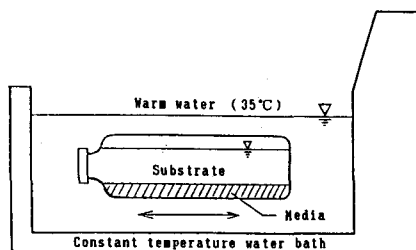


Fig.2 Schematic diagram of shaking culture experiments with a vial bottle.

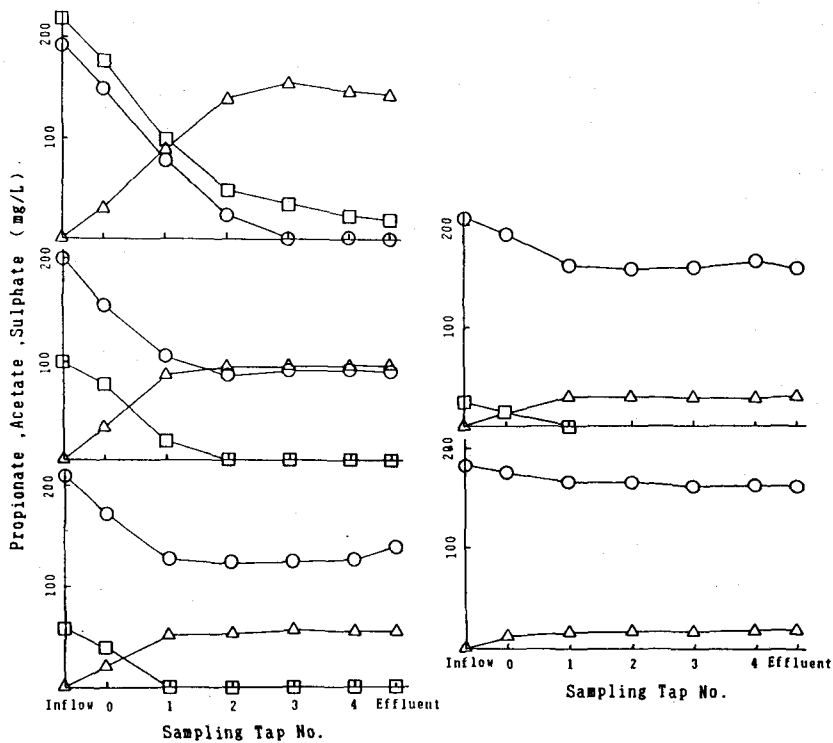


Fig.3 Change of propionate, acetate, and sulphate concentrations along the fluidized bed in RUN 1.

○...Propionate, △...Acetate, □...Sulphate

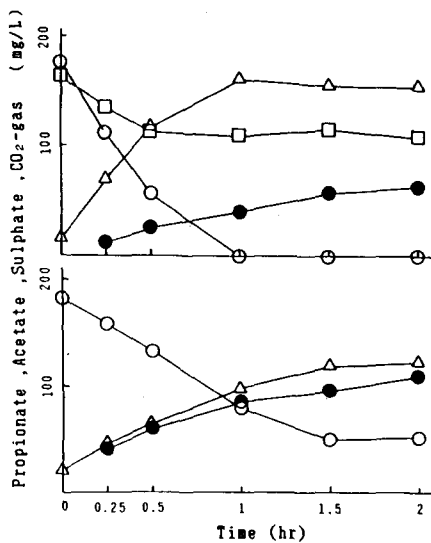


Fig.4 Change of propionate, acetate, sulphate, and CO₂-gas concentrations in RUN 2.

○...Propionate, △...Acetate, □...Sulphate, ●...CO₂-gas

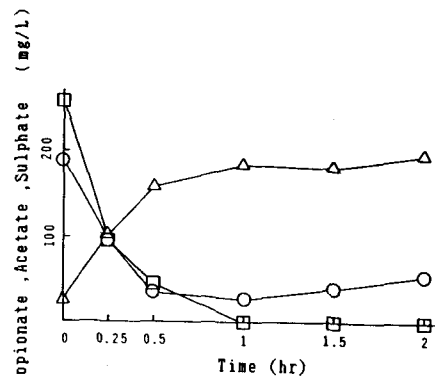


Fig.5 Change of propionate, acetate, and sulphate concentrations in RUN 2.

○...Propionate, △...Acetate, □...Sulphate

本研究において測定対象とした項目と、その測定方法は以下の通りである。

- ・低級脂肪酸及び硫酸イオンの定量には細管式等速電気泳動装置を用いた。
- ・TOC及びICの定量には全有機炭素分析計を用い、自動試料注入装置による自動分析で測定した。
- ・炭酸ガス及びメタンガスの定量にはガスクロマトグラフィー (TCD:PORAPAK Q 80~100 T 8845 G, $\phi 3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ ガラスカラム, N_2 キャリヤーガス 0.75 kg/cm^3) を用いた。

3. 実験結果及び考察

3.1 第1実験系 (RUN 1, 2, 2')

Fig. 3 に RUN 1 での各硫酸塩濃度における実験結果例を示す。

まず、プロピオン酸に対してモル比で4分の3の硫酸塩を添加して行った実験では、流動床中央部付近でプロピオン酸の分解は完結しており、反応が非常に速やかに進行したといえる。また、それにともなって硫酸塩も添加量の90%以上が還元されている。

一方プロピオン酸濃度に対して不十分な硫酸塩濃度条件で行った実験では、いずれもプロピオン酸の分解が反応途中で停止しており、初期硫酸塩濃度の減少にともなって反応速度の鈍化及び分解のより早い段階における停止がみられる。基質に硫酸塩を添加しないで行った実験では、最もこの傾向が顕著であり、流動床下部においてプロピオン酸が20~30 (mg/L) 分解した時点で反応が停止している。

以上の実験結果より、硫酸塩還元菌の菌体量が十分に存在する条件では、硫酸塩還元反応の関与によってプロピオン酸の分解は非常に良好に進行するが、この際に反応速度の大きさ及び反応の完遂には基質中の硫酸塩濃度、つまり硫酸塩還元反応による水素の消費がきわめて大きな影響力を持つと思われる。

次に RUN 2 での各硫酸塩濃度における実験結果例を示す (Fig. 4)。

これらの図から明らかなように、RUN 2 においても RUN 1 と同様に、初期硫酸塩濃度の減少にともなってプロピオン酸分解速度が低下し、反応がより早い段階で停止する傾向がみられた。しかし、RUN 1 に比べて硫酸塩還元量が少ない。これは、菌種間水素伝達には、関与する細菌どうしが近接して生息することが必要とされている⁵⁾ のに対して、バイアル瓶による振とう培養実験では、強制振とうによる生物膜の破壊によって膜内で生成された水素が液相中に放出され、生成ガスを測定するために設けた気相部へ逸散していることによると考えられる。従って第1実験系の流動床中では、硫酸塩還元菌は主としてプロピオン酸の分解ではなく、生成した水素の消費という役割を担っていると推察される。なお、本実験では還元済の添加や気相部の窒素ガス置換などの、バイアル瓶内の嫌気状態を保つ手段を特に講じていないが、ORP値が-200~-100 (mV) と負を示していることから、実験中十分に嫌気状態が維持されており、反応進行には特に影響はなかったものと思われる。pHについても実験中を通じて6~8の範囲内であったため、特に考慮はしなかった。また、本流動床及び流動床中の微生物付着担体を用いた実験においては、メタン生成反応が観察されていないが、馴養中に生成した硫化水素によって増殖阻害を受けたものと考えられる。

RUN 2' の結果例を Fig. 5 に示す。本実験はバイアル瓶中の気相部を水素を主成分とした混合ガスで置換してやることによって、過剰に水素が存在する条件を設定したのであるが、硫酸塩が約1時間の振とう培養で完全に還元されたにもかかわらず、プロピオン酸の分解は反応途中で停止している。これは気相部から液相中に溶け込んだ水素の消費に硫酸塩が利用されたためと考えられる。本結果は RUN 2 において気相部の存在という物理的な条件で生成した水素が除かれることによってプロピオン酸の分解反応が進行したと合わせて、本流動床中に生息する硫酸塩還元菌の大部分が、プロピオン酸を直接資化するのではなく、分解から生成した水素を利用していることを大きく支持するものと思われる。

3.2 第1実験系に対する速度論的考察

RUN 1 の結果について、反応が停止するまでに分解されたプロピオン酸量を初期硫酸塩濃度に対してプロットしたものが Fig. 6 である。生物膜内に未反応の硫酸塩が保持されたため、反応が3) 式にしたがったと仮定

して計算した理論線よりも小さな傾きとなったが、両者にはよい比例関係がみられる。このことから分解可能なプロピオン酸量 (ΔP とする: mM) は、初期硫酸塩濃度 ($[S]_0$ とする: mM) を次式に代入することで算出できる。

$$\Delta P = 1.103 \cdot [S]_0 + 0.429 \quad (r = 0.9966) \quad 4)$$

次にプロピオン酸分解速度 ($-r_p$ とする: $\text{mM} \cdot \text{hr}^{-1}$) について、その基質依存性を調べるため、3) 式の係数に着目し、 $[S]_0$ が初期プロピオン酸濃度 ($[P]_0$ とする: mM) に対して不足する条件における実験結果について $[S]_0^{3/4}$ と $-r_p/[P]_0$ の関係を Fig. 7 にプロットした。本図から両者の関係は正の切片をとる直線となることがわかる。これは 3) 式の反応が水素生成性酢酸生成菌と水素資化性硫酸塩還元菌との共成による反応であるため、硫酸塩非存在下においても水素生成性酢酸生成菌単独の活動で若干は反応が進行することによる。従って直線の傾きは硫酸塩還元菌の関与する場合の分解反応速度を、切片は関与しない場合の反応速度を表していることになる。つまり基質中に添加した硫酸塩濃度がプロピオン酸濃度に対して不足する条件では、分解反応速度は硫酸塩還元菌の関与する分解反応速度と、関与しない反応速度の和で表すことができると考えられる。以上の考察を踏まえて、次の 5) 式に示すように 2 つの Monod 式の和で表される速度モデルを考案した。

$$-r_p = \frac{a \cdot K_1 \cdot [P] \cdot [S]^{3/4} \cdot M}{K_{S1} + [P] \cdot [S]^{3/4}} + \frac{b \cdot K_2 \cdot [P] \cdot M}{K_{S2} + [P]} \quad 5)$$

ここで、 a, b : 反応に関する微生物量の全菌体量に対する割合 (—), M : 附着微生物菌体量 (g-vss/L), K_{S1}, K_1 : 硫酸塩還元菌の関与する反応に対する飽和定数及び最大基質利用速度定数, K_{S2}, K_2 : 硫酸塩還元菌の関与しない反応に対する飽和定数及び最大基質利用速度定数, $[\]$: 基質中の各成分濃度を表している。

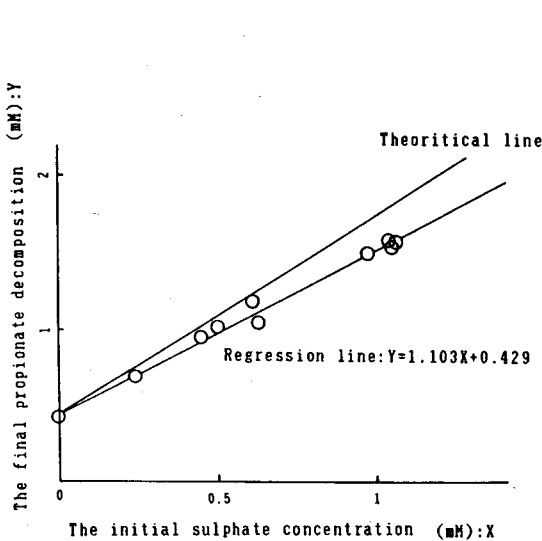


Fig. 6 Relationship between the initial sulphate concentration and the final propionate decomposition in RUN 1

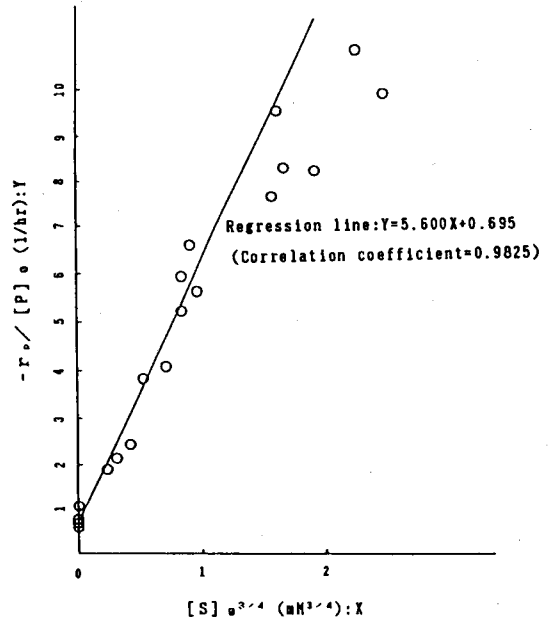


Fig. 7 Relationship between $[S]_0^{3/4}$ and $-r_p/[P]_0$ in RUN 1.

5) 式中の反応速度定数は、それぞれ硫酸塩還元菌の関与する反応についてはプロピオン酸濃度に対して十分な濃度の硫酸塩を添加して行った実験結果を、また硫酸塩還元菌の関与しない反応については硫酸塩無添加の基質による実験結果を用いた S 対 S/r プロットによって、 $a \cdot K_1 = 19.869 (\text{mmol} \cdot \text{g-vss}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1})$, $K_{S1} = 2.615 (\text{mM}^{7/4})$, $b \cdot K_2 = 1.332 (\text{mmol} \cdot \text{g-vss}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1})$, $K_{S2} = 1.425 (\text{mM})$ の各値が求められた。以上より、

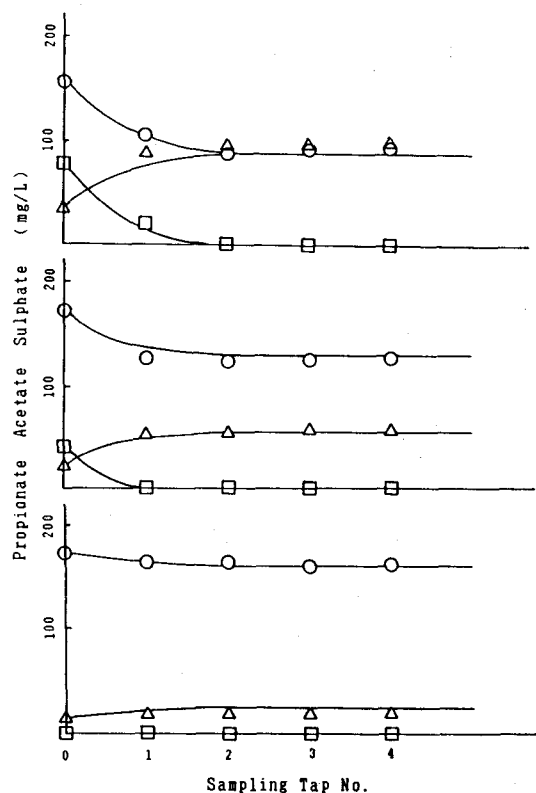


Fig.8 Simulation of propionate,acetate,and sulphate concentrations by equation 4) and 5).
○...Propionate, △...Acetate, □...Sulphate

RUN 1の結果に対して4), 5)式を用いて行った予測計算の結果をFig. 8に示す。なお, RUN 1で行った実験においては酢酸分解は観察されなかったため, ここでは考慮しなかった。Fig. 8について, 計算値は実測値とよく一致しており, 4), 5)式は本流動床におけるプロピオン酸分解反応を表すのに適当であると

考えられる。また, ここで求められた反応速度式中の速度定数について検討すると, 硫酸塩還元菌関与のある反応に対する最大基質利用速度定数は関与のない場合の反応に対するものに比べてはるかに大きく, プロピオン酸分解過程に硫酸塩還元菌が共役する効果が極めて大きいことは明かである。

3.3 第2及び第3実験系 (RUN 3, 4)

RUN 3の結果例をFig. 9に示す。この図によれば本実験についてもRUN 2において硫酸塩無添加の条件で行った実験結果と同様に, プロピオン酸分解反応が途中で停止している。また反応停止までのプロピオン酸分解量も, 同条件で行ったRUN 2と同じく100(mg/L)である。したがって第2実験系においても, プロピオン酸の分解を行っているのは第1実験系と同じく水素生成性酢酸生成菌であり, 水素の蓄積によって反応が停止したものと考えられる。また本実験では反応停止までに2~3時間を要しており, 1時間で反応が停止したRUN 2の結果と比べて反応速度はかなり小さく, 硫酸塩濃度の低い基質に切り替えて馴養したため, 担体表面での水素生成性酢酸生成菌量は減少したと思われる。

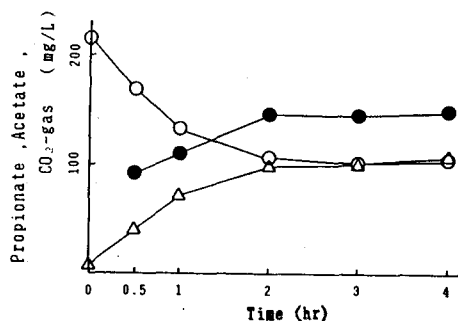


Fig.9 Change of propionate,acetate,and CO₂-gas concentrations in RUN 3.
○...Propionate, △...Acetate, ●...CO₂-gas

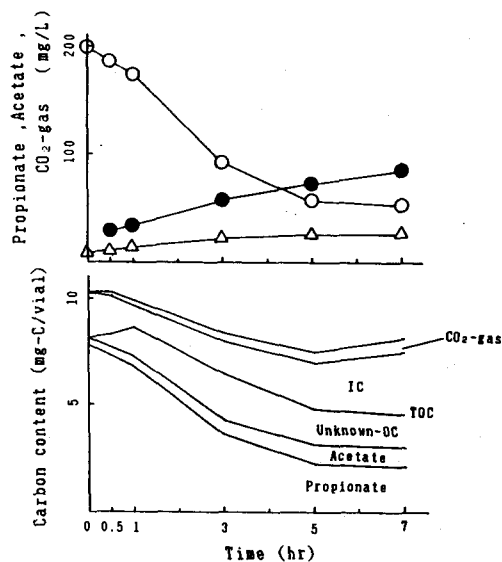


Fig.10 Change of propionate,acetate,CO₂-gas concentrations, and carbon content in RUN 4.

○...Propionate, △...Acetate, ●...CO₂-gas

次にRUN 4の結果をFig. 10に示す。第3実験系では付着微生物の量が非常に少ないため、プロピオン酸分解速度はRUN 3と比べてもはるかに小さく、反応停止まで約5時間の振とう培養を要している。しかし同条件で行ったRUN 2, RUN 3の結果と比較すれば、プロピオン酸の分解量に対して酢酸の生成量が少ないことがわかる。そこで酢酸の分解反応について考察するため、3)式に基づき、プロピオン酸分解量から算出した理論酢酸生成量に対して、実測酢酸生成量をプロットしたものがFig. 11である。この図から第1及び第2実験系の微生物付着担体を用いた実験では、酢酸からのメタン生成はほとんど進行していないが、第3実験系の担体での実験では生成した酢酸の大部分がメタン化されているのがわかる。またこのことは振とう培養時間と炭素収支の関係を示した図において未同定の有機炭素が増加しており、これがメタンと考えられることから確認される。これは、第3実験系で

は生成した酢酸が生物膜内で効率よくメタン化されたことを示しており、付着微生物量は少ないが、酢酸からのメタン化には好ましい生物膜が形成されていたと推測される。

3.4 生物膜内における各種細菌活性度分布の推定

本研究において行った実験結果を踏まえて、各実験系に対する生物膜内での微生物活性度分布の推定を行ったものをFig. 12に示す。

まず第1実験系では水素生成性酢酸生成菌と水素資化性硫酸塩還元菌が極めて近接して生息しており、両者の間で菌種間水素伝達が効率よく進行するため、この部分での両菌の活性は非常に高く、プロピオン酸は膜の比較的浅い部分で分解される。一方増殖条件として低い酸化還元電位を必要とするメタン生成菌は膜の深部での活性が高いと推測されるため、膜内での酢酸利用効率は低く、生成した酢酸の大部分は液中の濃度勾配の関係から膜外に放出されていると考えられる。従って酢酸からのメタン化は、ある程度液相中の酢酸濃度が高くなって初めて効果的に進行すると思われる。

第2実験系で形成されている生物膜も、基本的には第1実験系と似た構造を持っていると思われる。ただし、硫酸塩還元菌の増殖は抑制されているため、膜表面付近で進行するプロピオン酸分解から生じた水素が、拡散によって膜外に放出されることで膜内の水素濃度を低く維持していると考えられる。従って液相中の水素濃度が高くなり、膜外への水素放出が抑制されるとプロピオン酸分解反応が停止すると推測される。また酢酸からのメタン生成は、第1実験系と同様に膜内での酢酸利用効率が低いため、生成した酢酸の大部分が膜外へ放出されていると考えられる。

第3実験系では生物膜の厚さは他に比べて薄い、水素生成性酢酸生成菌と酢酸資化性メタン菌が共生した形で増殖しているため、プロピオン酸の分解速度は小さいが、生成した酢酸は膜内で効率よくメタンに転換されていると考えられる。

以上のようにプロピオン酸分解過程においては、水素資化性硫酸塩還元菌の果たす役割は非常に大きい

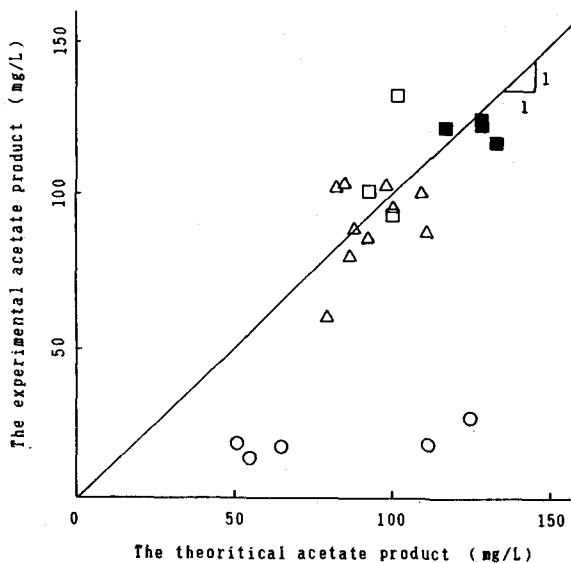


Fig. 11 Relationship between the theoretical acetate product and the experimental acetate product.

□, ■ ... RUN 1, 2
△ ... RUN 3
○ ... RUN 4

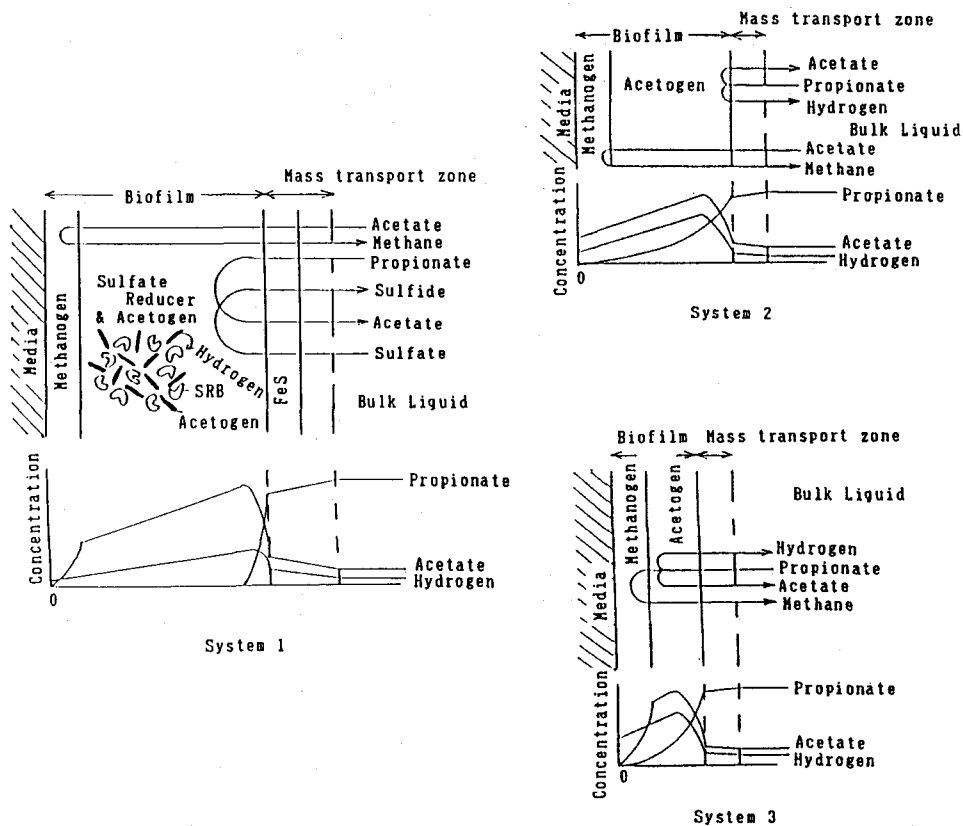


Fig.12 Diagrams of bacterial activity distribution for each experimental system.

め、馴養基質中の硫酸塩濃度は生物膜の基質分解特性を決定しかねないと思われる。従ってリアクターを酸生成相として機能させるのか、メタン生成まで行わせるのかによって基質中の硫酸塩濃度の高低を制御する必要があると考えられる。

4. まとめ

本研究から得られた知見は次のようにまとめられる。

(1) プロピオン酸に対してモル比で4分の3の硫酸塩を添加した基質で馴養した流動床では、十分な硫酸塩を添加した場合、プロピオン酸の分解は非常に速やかに進行し、流動床下部において反応は完遂した。しかし、基質中の初期硫酸塩濃度の低下にともなって反応速度の低下、反応のより早い段階での停止という傾向がみられた。

(2) 流動床中の微生物付着担体を採取してバイアル瓶に分取し、流動床本体での実験と同様の基質、水温条件で振とう培養を行った結果、ほぼ流動床本体での反応が再現できたが、バイアル瓶中に気相部を設けたため、生成した水素が放散し、プロピオン酸の分解量に対して硫酸塩の還元量が理論値よりも小さい値となった。

(3) バイアル瓶中の気相部を高濃度の水素を含む混合ガスで置換後、振とう培養実験を行った結果、添加した硫酸塩はすべて還元されたにもかかわらず、プロピオン酸の分解反応は途中で停止した。このことより、本研究に用いた流動床中に生息する硫酸塩還元菌の大部分はプロピオン酸ではなく水素を資化していると考えられた。

(4) プロピオン酸の分解量は初期硫酸塩濃度に対して比例関係を持ち、分解速度は共生反応と単独反応の各反応速度の和で表現できた。それに基づき Monod 式の和で表される速度モデルを提案し、予測計算を行ったが、計算値は実測値とよい一致を見せ、本モデルが適当なものであることが確認された。また式中の速度定数を検討した結果、プロピオン酸分解反応速度に対する硫酸塩添加の効果は非常に大きいことがわかった。

(5) 硫酸塩濃度の低い基質に切り替えて馴養した流動床では、切り替えなかった場合に比べてプロピオン酸分解速度が低下した。

(6) 硫酸塩無添加の基質で馴養した流動床は、最もプロピオン酸分解速度は小さかったが、分解から生成した酢酸は効率よくメタンに転換された。

参考文献

- 1) 松井三郎, 依田元之; 流動床式嫌気性排水処理法, 水質汚濁研究 Vol. 10, No. 11, pp. 24-28, 1987
- 2) 原田秀樹; UASB 式嫌気性排水処理法, 水質汚濁研究 Vol. 10, No. 11, pp. 19-23, 1987
- 3) 松井三郎, 丸山智裕; プロピオン酸の嫌気分解過程に及ぼす硫酸塩還元反応の影響について, 第 24 回水質汚濁学会講演集 pp. 173-174, 1990
- 4) 野池達也, 李 玉友; 酸生成菌, 下水の嫌気性処理に関する調査 pp. 126-145, 1989
- 5) McCarty P. L., Smith D. P.; Anaerobic wastewater treatment, Environ. Sci. Technol., Vol. 20, No. 12, pp. 1200-1206, 1986