４－１　　汚泥からの有機酸回収と活用技術の開発

計画調整部　技術開発課　海老澤　雅美
北村　清明

１　調査の概要

東京湾の水質改善を目的に、水再生センター放流水中の全窒素、全りんに対して濃度規制、総量規制が施行されており、窒素、りんの安定した除去が求められている。

高度処理法として導入が進められている嫌気無酸素好気法（以下「A_2O 法」）では、晴天時には安定してりん除去ができるものの、合流式下水道ではりん除去が悪化する。これは、生物学的りん除去に必要な有機物が不足することが一因である。そのため、A^2/O 法施設を有する一部の水再生センターではりん除去が悪化する前に嫌気タンクへ酢酸添加を行い、りん除去の悪化を防止している。

本研究は、AO 法における流入有機物が不足した場合の有機物源として第一沈殿池の生汚泥に着目し、生汚泥から高濃度の有機酸、易分解性有機物を含む発酵汚泥を効率かつ安価に生産する技術の開発及び発酵汚泥を高度処理施設に適切に添加し、りん除去を安定させる手法を確立するため、住友重機械工業㈱と共同で実施したものである。

技術開発を行うにあたり、次のような目標を設定した。

(1) 発酵汚泥中の有機酸濃度は 600mg/L 以上。

(2) A_2O 法施設に発酵汚泥を投入し、処理水の全りん濃度１mg/L 以下を満たす添加手法を確立する。

(3) イニシャルコスト、ランニングコストを含めた処理コストを、PAC 添加に比較して 20%削減する。

本共同研究の研究期間は平成 15 年 2 月～平成 17 年 3 月である。

２　調査内容

２．１　生汚泥の組成分析

発酵原料である生汚泥について、酸発酵に利用できる有機物の割合を把握するために組成分析を行った。

２．２　効率的な有機酸発酵条件の検討

図１、2 に示す発酵槽容量 10L の小型発酵装置（回分式、連続式）を用いて発酵条件（pH、発酵時間、発酵温度、汚泥濃度、ORP 等）と有機酸生成の関係について実験を行い、効率的な発酵条件を検討した。連続式は一定時間ごとに所定量の生汚泥を投入すると共に、発酵槽内汚泥濃度を高めるため汚泥濃縮槽で汚泥分（以下「濃縮汚泥」）と上澄み（以下「発酵液」）を分離し、発酵液を取り出した。濃縮汚泥は返送汚泥として発酵槽に戻し、一部は発酵残渣として引き抜いた。また、各装置は ORP（酸化還元電位）制御のため発酵槽へ空気の吹き込みができるようにした。

発酵試験において pH、発酵温度、ORP、供給汚泥濃度、発酵槽内汚泥濃度、COD_{Cr}、S-COD_{Cr}、BOD_5、有機酸濃度について経時変化を測定した。測定方法は原則として JIS に準拠したが、COD_{Cr} についてはハック法を用いた。

有機酸は試料を 5C ろ紙でろ過後、1%ギ酸を等量添加し、0.45μm のフィルターで再ろ過したものをイオンクロマトグラフで測定した。測定した有機酸成分は酢酸、プロピオン

酸、ノルマル酪酸、イソ酪酸、ノルマル吉草酸イソ吉草酸の５成分である。

これら発酵条件と生成有機酸濃度の測定データを基に有機酸濃度増加予測式を作成し、連続発酵装置の仕様を検討した。

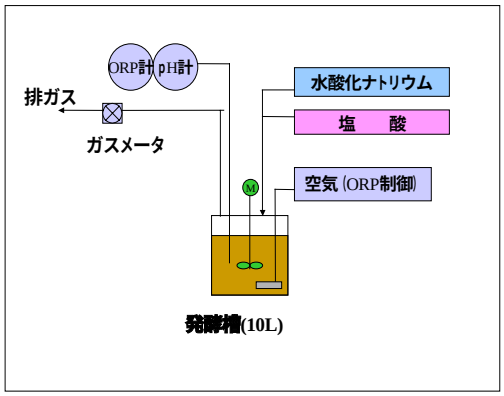

図１　回分式小型発酵装置

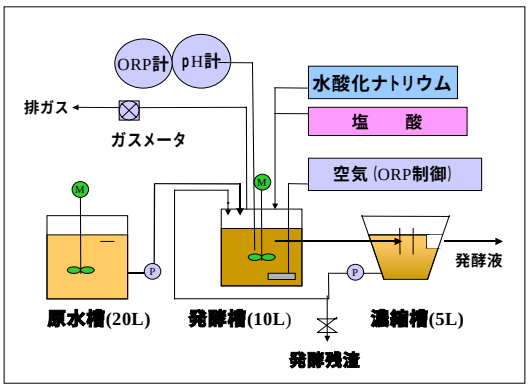

図２　連続式小型発酵装置

２．３　連続発酵装置による発酵性能実証実験

小型発酵装置による実験結果を基に連続発酵装置を設計、製作し、連続発酵実験を行った。

図３に連続発酵装置のフローを、表１に連続発酵装置の仕様を示す。連続発酵装置は発酵槽、汚泥濃縮槽、発酵液タンク、pH 調整装置、ブロワ等で構成されている。

生汚泥は、技術開発課芝浦実験場内のステップ A_2O パイロットプラントの第一沈殿槽に流入する下水量の1%に相当する水量を第一沈殿槽底部から１時間に１回引き抜き、生汚泥タンクに貯留した。

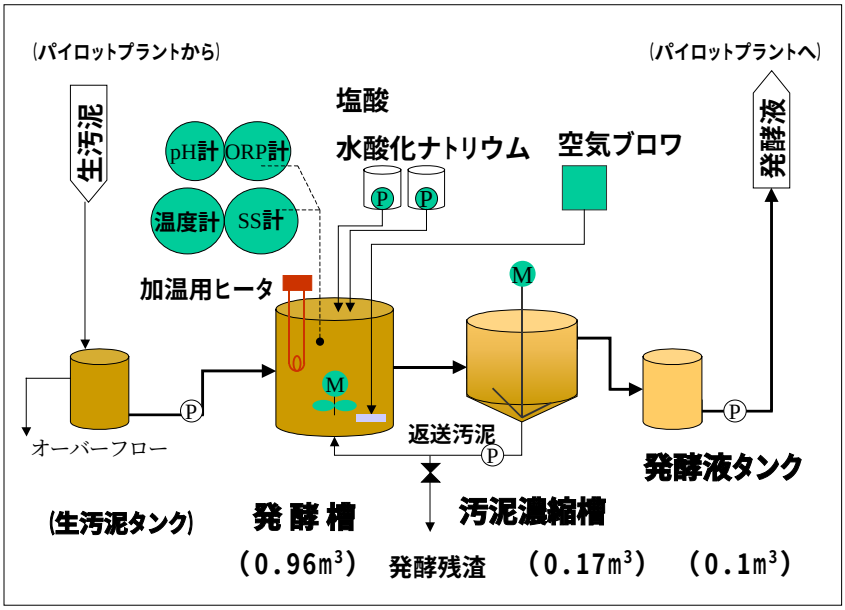

図３　連続発酵装置のフロー

表１　連続発酵装置の仕様

名　　称	操 作 条 件	寸　　法	有効容量
発　酵　槽	供給汚泥：0.48 m³/日 発酵温度：20～35℃ 滞留時間:2 日間(48 時間)	φ1000*1800H	0.96 m³
汚泥濃縮槽	固形物負荷：60kg/日以下	φ 500*1600H	0.17m³
発酵液タンク	滞留時間：約５時間	φ 430* 745H	0.1m³

生汚泥は 20L/時の割合で生汚泥タンクから連続発酵装置の発酵槽に供給した。

発酵槽で酸発酵した汚泥は汚泥濃縮槽において発酵液と濃縮汚泥を分離し、濃縮汚泥は発酵槽に返送し、一部は、発酵残渣として系外に排出した。また、分離した発酵液は A_2O パイロットプラントへの添加実験に用いた。連続発酵装置による発酵実験は平成 16 年１月に開始した。

２．４　発酵汚泥等の貯留実験

実施設での運転管理を想定し、発酵液が A_2O 法施設への添加停止により余った場合、また発酵装置の運転を一時停止した場合に、どの程度の期間有機酸濃度を保持できるかを確認するため発酵液、発酵汚泥の貯留実験を実施した。

２．５　ステップ A_2O パイロットプラントへの発酵液添加とりん除去実験

図４にステップ A_2O パイロットプラントのフローを示す。ステップ A_2O パイロットプラントの第２系列嫌気槽に発酵液を添加し、第２系列処理水の PO_4-P（りん酸性りん）濃度、全りん濃度を発酵液無添加の第１系列と比較した。

２．６　発酵槽のガス成分調査

酸発酵により発生する悪臭ガ間のガス成分分析を行った。

分析にはガスクロマトグラフを用いた。

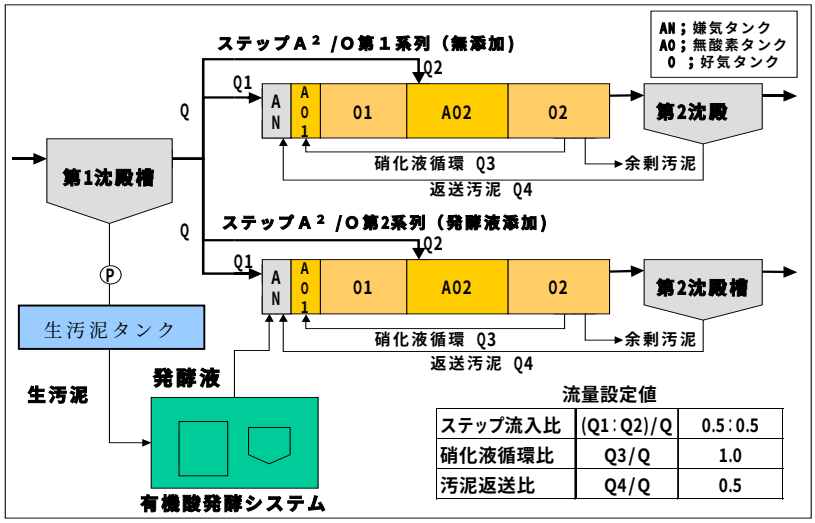

図４　ステップ A^2/O パイロットプラントのフロー

３　結果及び考察

３．１　生汚泥の組成分析結果

生汚泥の組成分析は汚泥組成の季節変動を考慮して、平成 15 年 7 月、11 月、平成 16 年 2 月の 3 回実施した。分析に用いた試料は、ステップ流入式 A_2O パイロットプラントの第一沈殿生汚泥を 2 時間ごとに等量採取し、混合した試料は 3,500rpm で 5 分間遠心分離し、回収した沈殿物の組成を分析した。

分析項目は乾燥重量、強熱残留物、炭水化物、粗繊維、エーテル可溶分、全窒素である。エーテル可溶分は脂質と等しいとした。タンパク質は全窒素の分析値から換算した。表 2 と図 5 に生汚泥の組成分析結果を示す。

酵時間が短い場合、酸発酵に利用できる有機分は約 1/2 であることが分かった

表２　生汚泥の組成分析結果

成　分		含有率（固形分あたり）
有機物	粗繊維	24～30%
	炭水化物	36～44%
	脂　質	7～10%
	タンパク質	11～18%
無機物		9～14%

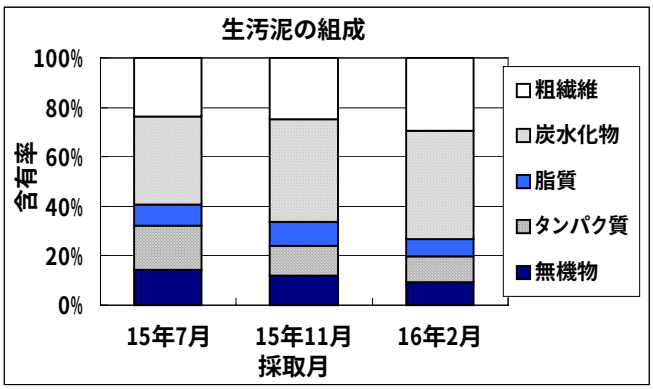

図５　生汚泥の組成分析結果

混合試料の汚泥濃度は 4,800～9,400mg/L、生汚泥の組成は有機物が 86～91%であった。無機物、タンパク質は冬季より夏季の方が含有率が高く、粗繊維と炭水化物は冬季の方が

多い傾向にあった。有機物のうち酸発酵しにくい粗繊維が 24～30%あり、酸発酵のために有効に利用できる有機物は炭水化物、脂質、タンパク質の合計 60 数%であった。ただし、比較的容易に分解され酸発酵する炭水化物、その次に分解・酸発酵しやすい脂質の合計は 44～51%のため、発酵時間が短い場合、酸発酵に利用できる有機分は約 1/2 であることが分かった

３．２　効率的な有機酸発酵条件の検討結果

３．２．１　有機酸濃度増加予測式の作成

発酵槽容量 10L の小型発酵装置（回分式、連続式）を用いて発酵温度、発酵時間、発酵槽内汚泥濃度、pH 等の条件を変えながら実験を行い、発酵条件と有機酸生成の関係について検討した。実験条件を表３に示す。

表３　小型発酵装置を用いた実験条件

回分、連続	回分	連続
発酵温度(℃)	20、35	20、25、30、35
発酵時間(h)	～188	24～144
ORP(mV)	-200、-300、-400	-300,-340,-400
pH	6.0、6.7	6.0
曝気による ORP 制御	有	有
供給汚泥濃度(mg/L)	5,000、9,000、20,000	4,350～20,000
発酵槽汚泥濃度(mg/L)		5,000,20,000

図６に回分式発酵実験の発酵温度と有機酸濃度増加（有機酸濃度増加＝発酵液有機酸濃度－供給汚泥有機酸濃度）の関係を示す。回分式では発酵温度が 20℃より 35℃の方が有機酸濃度増加が大きいことが分かる。

図７に各連続式発酵実験の発酵時間（HRT：24～144 時間）の各データを発酵槽内汚泥濃度と有機酸濃度増加の関係でプロットした関係を示す。pH、発酵温度、ORP 等、実験条件の違いによって有機酸濃度増加に差が生じていることが分かる。また、全体として発酵槽内汚泥濃度が高い方が有機酸濃度の増加が大きい傾向にあった。

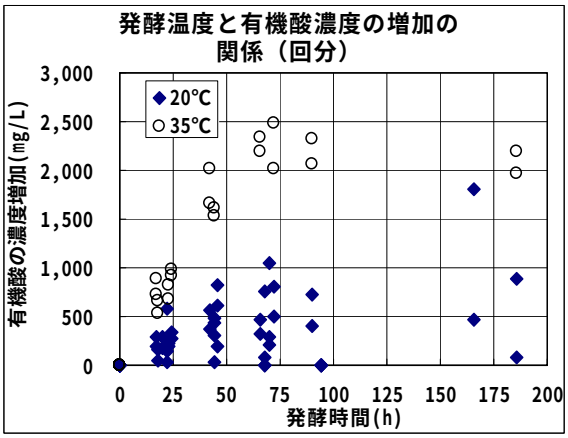

図６　発酵温度と有機酸濃度の増加の関係（回分）

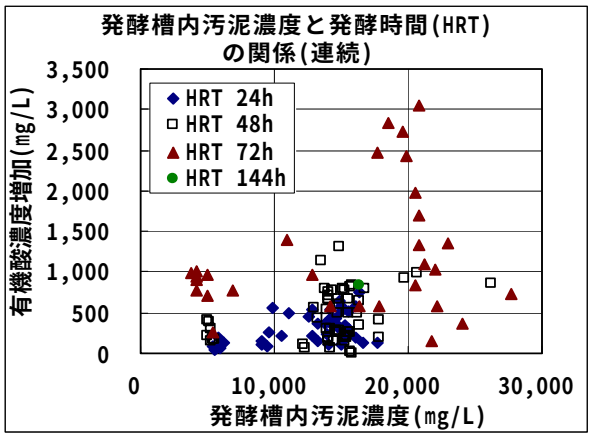

図７　発酵槽内汚泥濃度、有機酸濃度増加と発酵時間（HRT）の関係（連続）

酸発酵によって生じた有機酸は、酢酸が最も多く全有機酸濃度の 60～90%で、ついでプロピオン酸が 10～30 数%、酪酸、吉草酸はわずかであった。

発酵実験データを用いて有機酸濃度増加の予測式を作成した。

有機酸濃度生成にかかわる因子として、①発酵温度、②発酵時間、③ORP、④pH、⑤供給汚泥濃度、⑥発酵槽汚泥濃度の６項目を選定し、重回帰分析（変数減少法）により各因子の係数を決定した。

作成した有機酸濃度増加予測式を次に示す。

【回分発酵の有機酸濃度増加予測式】

$$Y=\exp(-46.5+0.112(temp+273))\times(detention)^{0.823}\times(pH)^{3.1}\times(SSi)^{1.17}$$

【連続発酵の有機酸濃度増加予測式】

$$Y=\exp(-39.3+0.132(temp+273))\times(detention)^{0.768}\times(-ORP)^{1.48}\times(pH)^{-5.07}\times(SS_{RT})^{0.387}$$

ここで、

Y：有機酸増加濃度(mg/L)、　temp：発酵槽内温度(℃)、

detention:発酵時間または汚泥滞留時間(hr)　ORP：発酵槽内 ORP(mV)、

pH：発酵槽内 pH、　SSi：供給汚泥濃度(mg/L)、　SS_{RT}：発酵槽内汚泥濃度(mg/L)

有機酸濃度増加に関する因子の寄与率は、回分式、連続式共に発酵温度、発酵時間（汚泥滞留時間）が高く、その他、回分式では供給汚泥濃度、連続式では発酵槽内汚泥濃度の寄与率が高かった。

図８、図９に予測式に発酵実験の設定反応条件、発酵槽内汚泥濃度:15,000mg/L(1.5%)、pH：6.0、ORP：-350mV、発酵温度：(回分発酵）20℃、35℃、(連続発酵）20℃、25℃、35℃を入力して求めた計算値と実測値との比較を示す。

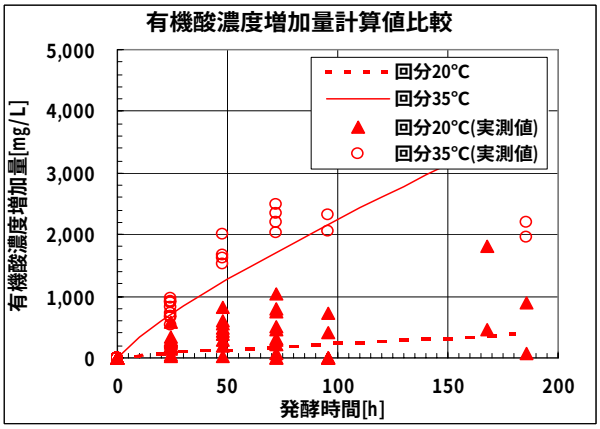

図８　有機酸濃度増加の計算値（回分式）

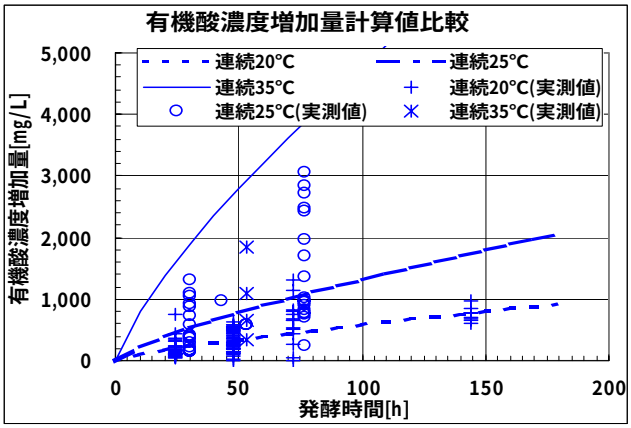

図９　有機酸濃度増加の計算値（連続式）

図８の回分式においては 100 時間程度までは予測値と実測値は近似していたが、35℃の発酵時間約 180 時間における実測値が予測値より低くなったのは酢酸をメタンに変えるメタン発酵が生じたためと考えられる。

一方、図９の連続式の場合、20℃の予測値と実測値はおおむね合っていたが、温度が上がるにつれ予測値と実測値がかい離した。これは作成した有機酸濃度増加予測式は、①35℃のデータが少なくデータ数の多い 20℃、25℃のデータに予測式作成の係数が影響を受けた、②実験においては供給汚泥濃度、反応槽内汚泥濃度、pH 等が変動するのに対し、予測値の計算では固定値を用いたこと等が原因と考えられる。ただし、予測式を用いて発酵温度 20℃におけるおおよその有機酸濃度増加を表すことは可能と考えられる。

３．２．２　メタン発酵抑制条件の検討

小型発酵装置による回分式発酵実験は発酵時間 188 時間まで測定したが、長期間にわたって酸発酵を行うと酸発酵と平行して酢酸を消費するメタン発酵が生じる。そこでメタン

発酵を抑制する発酵条件の検討を行った。

文献によるとメタン発酵は酢酸、プロピオン酸、酪酸等の遊離有機酸濃度が酢酸換算で12mg/L[1)]以上もしくは10～25mg/L[2)]以上の条件で阻害されると報告されている。そこで、酸発酵によって生じる有機酸のうち遊離有機酸がメタン発酵を抑制できる濃度であるかを試算した。

なお、遊離有機酸濃度は下記の式(1)を用いて計算した[3)]。

$$RCOOH \rightleftharpoons RCOO^- + H^+$$

$$Ka = [RCOO^-]\cdot[H^+] / [RCOOH] \qquad (pKa = -\log Ka)$$

〔RCOOH〕：遊離有機酸濃度(mol/L)

〔$RCOO^-$〕：解離状態の有機酸濃度(mol/L)

〔H^+〕：水素イオン濃度(mol/L)

pKa：解離定数

$$pH = pKa + \log[S^-] / [HS] \quad \cdot\cdot\cdot(1)$$

〔S^-〕：解離状態の有機酸濃度(mol/L)

〔HS〕：遊離有機酸濃度(mol/L)

(1)式を遊離有機酸濃度〔HS〕について解くと、

$$[HS] = [VFA] / (10^{(pH-pKa)}+1) \cdot\cdot(2)$$

（〔VFA〕：有機酸濃度）

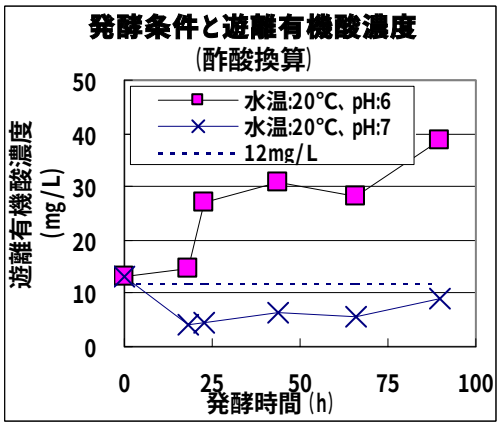

図１０　発酵条件と遊離有機酸濃度（酢酸換算）

図１０に式(2)を用い、回分実験結果を基に計算した遊離有機酸濃度（酢酸換算）を示す。(実験条件：pH=6,7、発酵温度=20℃、35℃、汚泥濃度約9,000mg/L)

この結果、有機酸濃度増加が少ない回分式においても pH6 の場合には発酵温度 20℃で発酵開始後約 24 時間までを除けば遊離有機酸濃度が 25mg/L 以上あり、メタン発酵は阻害できることが分かった。

３．２．３　発酵条件の検討

図１１に小型発酵装置における連続式発酵の濃度を参考に、発酵槽内汚泥濃度 15,000mg/L(1.5%)、pH=6.0、ORP=-350mV、発酵温度 20、25℃の条件で、発酵時間と有機酸濃度増加の予測値をグラフ化したものを示す。

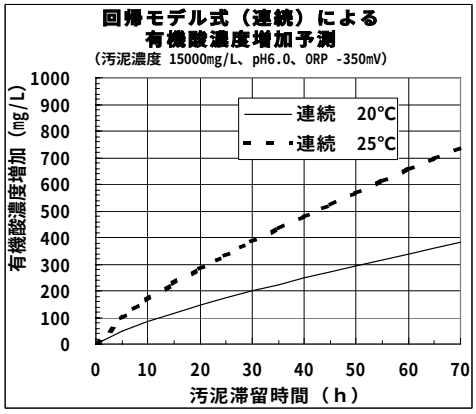

図１１　有機酸濃度増加予測

予測式から発酵温度が高いほど有機酸濃度の増加は大きくなるが、加温設備の導入費用と加温のためのランニングコストの追加により経済性では不利になるため、実施設においては加温をしないこととした。そのため、連続発酵装置では発酵温度を流入水温＋発酵による温度上昇とし、実験開始時の流入水温（18～20℃）＋2～3℃＝20～23℃に設定した。

小型実験装置（回分、連続）での発酵実験中、発酵装置に供給した生汚泥中の有機酸濃度は 100～200mg/L であった。生汚泥中の有機酸濃度を 100mg/L とすると、目標とした有機酸濃度 600mg/L 以上を達成

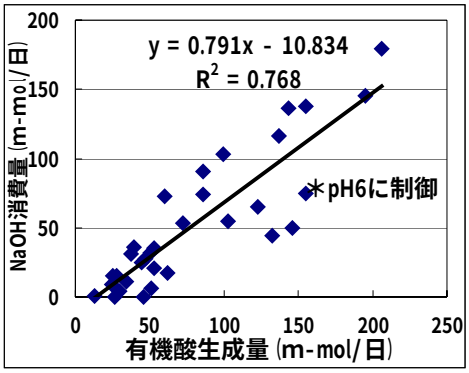

図１２　有機酸生成量と水酸化ナトリウム消費量

するには、発酵温度 25℃において有機酸濃度の増加は 500mg/L 以上必要となる。図１１から 25℃において有機酸濃度増加 500mg/L を確保するためには、発酵時間は 40 数時間必要であることが分かった。

３．２．４　生成有機酸と pH 調整用水酸化ナトリウム消費量の関係

小型発酵装置を用いた発酵実験において発酵槽内を pH6 に制御する場合、生成した有機酸のモル量と pH 調整に要した水酸化ナトリウム（NaOH）のモル量の関係を図１２に示す。pH 調整には有機酸生成１モルあたり、水酸化ナトリウム約 0.8 モルが必要であった。

３．３　連続発酵装置による発酵性能実証実験

小型発酵装置の実験結果に基づき、連続発酵装置を製作した。発酵条件は汚泥滞留時間（HRT）２日、pH6.0、発酵温度 20～23℃とした。

図１３に連続発酵装置の発酵温度と発酵液の有機酸濃度の推移、図１４に投入生汚泥濃度、発酵槽汚泥濃度、発酵液 SS 濃度の推移を示す。

連続発酵実験を開始した平成 16 年１月７日から１月 16 日までは、発酵槽を加温せずに発酵を行った。発酵装置は屋外設置のため、発酵槽内温度は 15～16℃で流入水温より 2～3℃低かった。設定した発酵温度より低い温度であったにもかかわらず、発酵槽内汚泥濃度を 20,000～25,000mg/L に保つことで目標とした有機酸濃度 600mg/L の発酵液を生成できた。また、流入水温が 20℃程度を想定し１月 16 日午後より発酵槽を 20～23℃に加温すると、発酵槽内汚泥濃度約 20,000mg/L では有機酸濃度 1,000～1,200mg/L、発酵槽内汚泥濃度 13,000～15,000mg/L では有機酸濃度 800～1,000mg/L の発酵液を生成できた。

投入生汚泥の有機酸濃度は実験期間を通じてほとんどが 100～200mg/L であった。

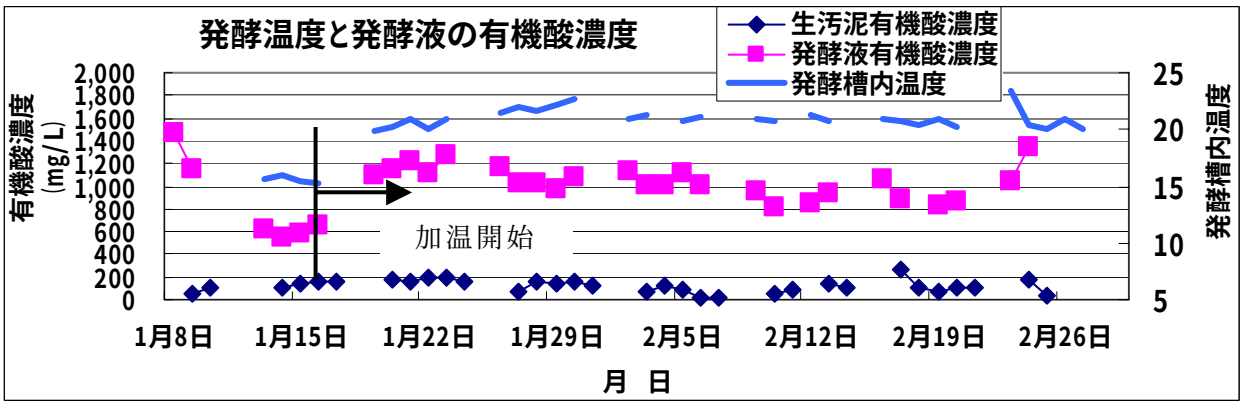

図１３　発酵温度と発酵液の有機酸濃度の推移

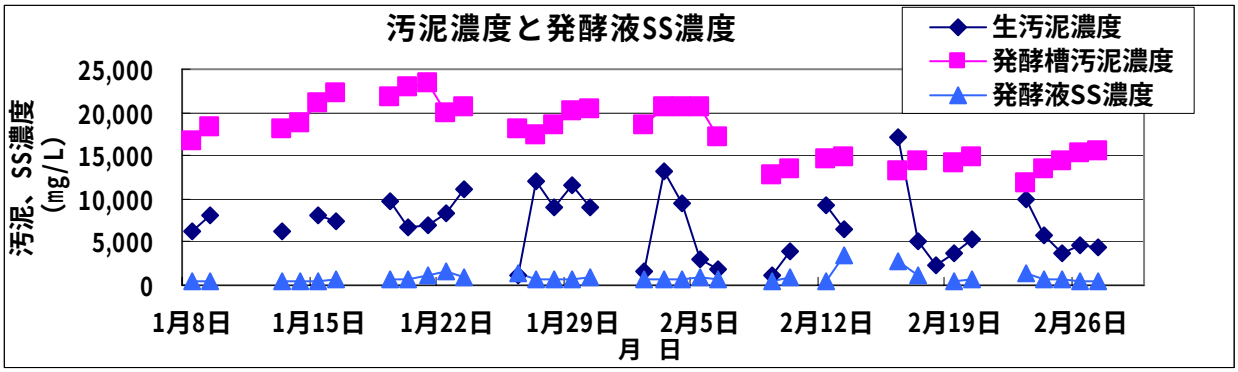

図１４　投入生汚泥濃度、発酵槽汚泥濃度、発酵液 SS 濃度の推移

図１４に示すように発酵槽に投入した生汚泥濃度（午前９時、午後５時の生汚泥等量混合）は、日によって 1,300～17,000mg/L と大きく変動したが、発酵槽内汚泥濃度は汚泥濃

縮槽の効果で比較的安定していた。このように発酵槽内汚泥濃度を高濃度に保つことにより、安定した酸発酵が可能であった。生成した発酵液の SS の平均濃度は約 800mg/L であった。また、1 月下旬には 18,000～20,000mg/L あった発酵槽内の汚泥濃度が 2 月 9 日頃より 13,000～15,000mg/L に低下した。これは流入生汚泥濃度が低下したことが原因と考えられるが、生汚泥濃度低下の理由は不明である。

図１５に発酵槽内の pH と ORP の推移を示す。発酵温度 15～23℃では発酵槽内の pH を 5.5～6.0 に調整することでメタン発酵が抑制され、ORP はおおむね-300～-350mV であった。

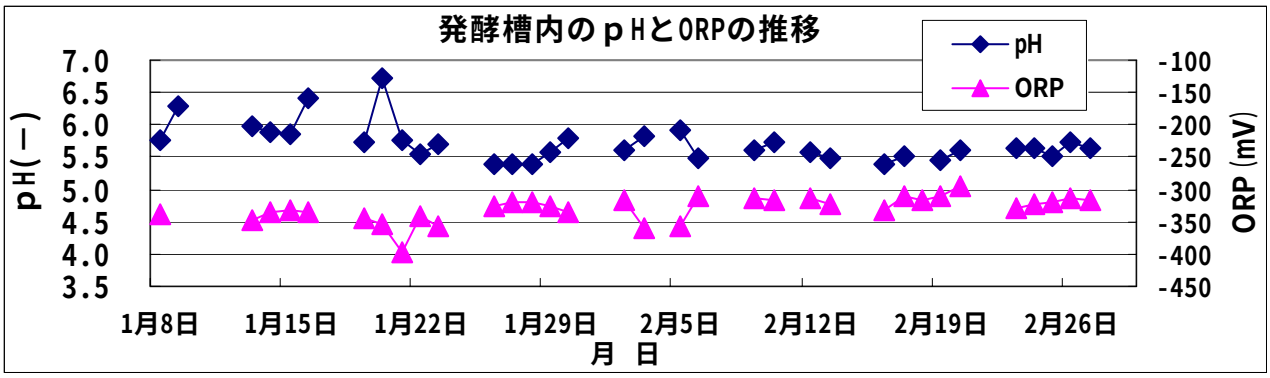

図１５　発酵槽内の pH と ORP の推移

３．４　発酵汚泥等の貯留実験結果

図１６に貯留による有機酸濃度の変化を示す。貯留実験は発酵汚泥と発酵液を対象に、pH と ORP は制御せず発酵温度 20℃、30℃の条件で有機酸濃度、S-COD_{Cr}、pH、ORP の時間変化を測定した。

発酵汚泥は貯留開始後約 90 時間まで有機酸濃度が上昇し、酸発酵が継続していた。

一方、発酵液では有機酸濃度はほぼ同程度、または低下した。また、いずれの条件においても S-COD_{Cr} の変化は有機酸濃度変化と似た変化をした。

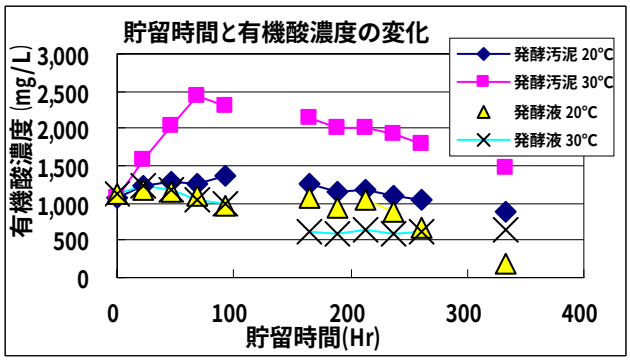

図１６　貯留時間と有機酸濃度の変化

発酵液では貯留開始から ORP は低下し、pH は上昇した。これはメタン発酵が生じたためと推測された。これらの結果から、貯留は発酵液より発酵汚泥が適当であることが示唆された。

３．５　ステップ A_2O パイロットプラントへの発酵液添加とりん除去実験結果

図１７に発酵液添加と処理水 PO_4-P（りん酸性りん）濃度を示す。

A_2O パイロットプラントへの発酵液添加は、有機酸濃度が 1,000～1,200mg/L の発酵液を安定して生成できることを確認した平成 16 年 1 月 27 日に開始した。全流入下水の 0.5%に相当する量の発酵液を A_2O パイロットプラントの第 2 系列嫌気タンクへ添加した。A_2O パイロットプラントはステップ流入式のため、発酵液添加による嫌気タンク流入水の有機酸濃度上昇は 8～14mg/L、S-COD_{Cr} の上昇は 17～25mg/L である。

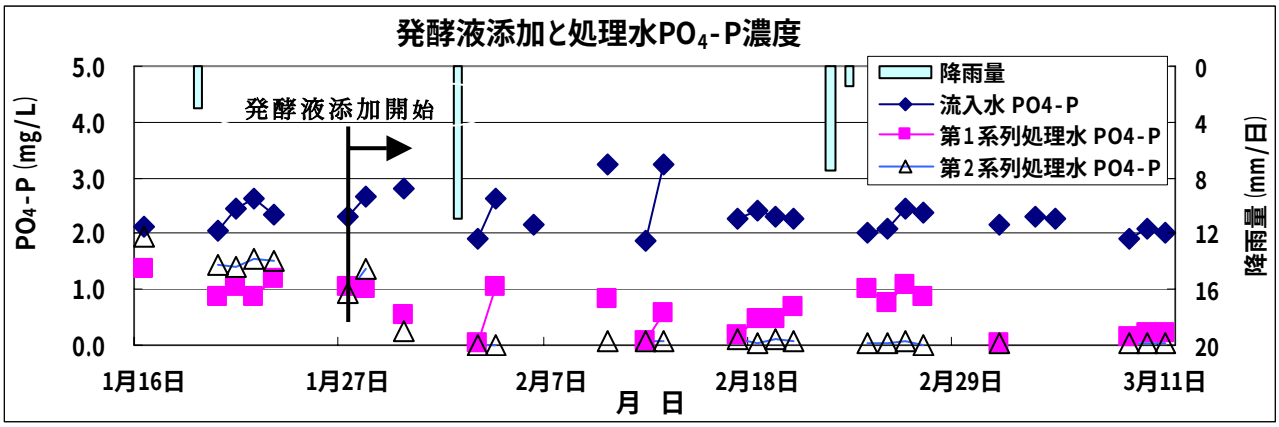

図１７　発酵液添加と処理水 PO_4－P 濃度

表４に発酵液添加後の処理水 PO_4-P 濃度の比較を、表５に全りん濃度の比較を示す。

発酵液添加前（～1 月 27 日）は、無添加の第 1 系列、添加の第 2 系列ともに処理水 PO_4-P 濃度は 1～1.5mg/L であった。発酵液添加開始後は第 2 系列処理水 PO_4-P 濃度は、ほぼ 0.1mg/L 以下で推移し、降雨によっても上昇しなかった。また、全りんの最大濃度も 1mg/L 以下であった。

表４　発酵液添加後の処理水 PO_4-P 濃度比較

	第 1 系列（無添加系）	第 2 系列（添加系）
平　　均(mg/L)	0.60	0.05
標準偏差(mg/L)	0.37	0.03

表５　発酵液添加後の処理水全りん濃度比較

	第 1 系列（無添加系）	第 2 系列（添加系）
平　　均(mg/L)	0.94	0.46
標準偏差(mg/L)	0.48	0.17

表４、表５の平均、標準偏差の比較から、発酵液添加により第 2 系列は処理水の PO_4-P 濃度、全りん濃度の変動幅が小さくなり、りん除去が安定したことが分かる。

３．６　発酵槽のガス成分調査

酸発酵に伴い発生する悪臭ガス成分把握のため、連続発酵装置上部のガスを測定した。

連続発酵装置の上部は吸引装置によってガスを吸引し、A_2O パイロットプラントの好気タンクへ吹き込み脱臭処理を行った。平成 16 年 2 月に吸引装置運転中と、停止 5 時間後の発酵槽上部のガス成分測定を行った。悪臭成分は主に硫化水素で、ついでメチルメルカプタンであった。高濃度、少量の硫化水素の脱臭処理は、悪臭ガスを外気で希釈することにより生物処理が可能と考えられる。

また、排気ブロア停止 5 時間後にメタンガスが 0.2%検出されたことから、わずかながらメタン発酵も生じていることが分かった。

４　まとめ

実験の結果から、次のことが分かった。

(1) 有機酸濃度の増加に関する因子の寄与は、発酵温度、発酵時間、発酵槽内汚泥濃度が大きい。これらの因子を用いて、有機酸濃度増加の予測式を作成し、おおよその有機酸濃度増加を予測できた。

(2) 発酵槽内温度 15～23℃において、発酵槽内の pH を 5.5～6.0 に調整することで、ほぼメタン発酵を抑制することができた。発酵温度 15～16℃の低温発酵状態においても汚泥濃縮槽の効果により発酵槽内汚泥濃度を 20,000～25,000mg/L に保つことが

でき、有機酸濃度 600mg/L の発酵液を効率よく生成できた。

(3) 発酵汚泥、発酵液の貯留試験では、pH 調整を行わない条件では発酵汚泥の状態が有機酸濃度の保持には有利であることが示唆された。発酵汚泥の状態であれば生汚泥の投入を停止した状態で 90 時間（約 4 日間）程度の貯留が可能と考えられる。

(4) ステップ流入式 A_2O パイロットプラント嫌気タンクへ全流入水比 0.5%の割合で発酵液を添加することでりん除去が安定し、降雨時においても処理水全りん濃度を 1mg/L 以下に保つことができた。発酵液添加によって嫌気タンク流入水の有機酸濃度は 8～14mg/L、S-COD_{Cr} は 17～25mg/L 上昇し、りん除去が安定した。発酵液添加前の嫌気タンク流入水の有機酸濃度は 12～86mg/L、S-COD_{Cr} は 109～218mg/L で、りん除去の安定には有機酸の他、発酵により生成した溶解性の易分解性物質の効果も大きいと推測される。

(5) 酸発酵によって発生するガスの悪臭成分は主に硫化水素で、処理は外気で希釈した後、安価な生物処理で対応が可能と考えられる。

5　今後の課題

平成 16 年度はこれらの知見を基に、より効率的で安価な酸発酵技術の開発と A^2/O 処理のりん除去安定化手法の確立のために、以下のような実験と検討を行う。

(1)夏季におけるメタン発酵抑制条件の検討

(2)発酵液添加によるりん除去の安定化手法の検討

(3)悪臭ガスの処理方法についての実験と検討

参考文献

1)　張祖恩,野池達也,松本順一郎：嫌気性消化のメタン生成相に及ぼす pH の影響,土木学会論文集,No.333,101-108,1983.

2)　Duarate,A.C. and Anderson,G,K.:Inhibition Modeling in anaerobic digestion, Water Science and Technology,Vol.14,749-763,1982

3)　矢口純一：嫌気性処理におけるセルロースの分解に及ぼす pH の影響,下水道協会誌,Vol.38,No.465,150-163,2001.

4)　松本明人,野池達也：嫌気性流動床を用いたデンプンのメタン発酵に及ぼす pH の影響,下水道協会誌,Vol.36,No.435,87-94,1999.