硫酸塩還元細菌を利用した Fe-EDTA分解除去プロセスの構築

Development of Fe-EDTA Removal Process Using Sulfate-Reducing Bacteria

常田 聡、塩野貴史、中村和之、平田 彰

早稲田大学理工学部応用化学科／〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1

SATOSHI TSUNEDA, TAKASHI SHIONO, KAZUYUKI NAKAMURA, and AKIRA HIRATA

Department of Chemical Engineering, Waseda University
/3-4-1 Ohkubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555, Japan

Abstract

An upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor was successfully applied to continuous degradation of ferric ethylene diamine tetra acetate (Fe-EDTA) as a typical xenobiotic substance contained in photo-processing wastewater. The sludge in the UASB reactor had an abundance of sulfate-reducing bacteria (SRB), which had been anaerobically cultivated in a sulfate-rich culture medium including Fe-EDTA and yeast extract as the carbon sources. Since the prominent reductions of Fe-EDTA and sulfate ion were observed, the contribution of SRB to Fe-EDTA degradation in the UASB reactor was confirmed. The aggregated sludge in the UASB reactor became gradually large, reaching steady state with an equivalent diameter of 60 - 90 μ m after 92 days operation. An increase of the amount of yeast extract addition to feed solution, which contained 100 mg-C/l of Fe-EDTA, improved the Fe-EDTA removal efficiency up to 90%. Moreover, approximately 80% of intermediate compounds were mineralized by O_3/H_2O_2 oxidation process. When the combination of SRB treatment and O_3/H_2O_2 was applied to an actual fixing wastewater, approximately 80% of Fe-EDTA and 70% or more of dissolved organic carbon (DOC) in the fixing wastewater were degraded.

Key words: ferric ethylene diamine tetra acetate (Fe-EDTA), sulfate-reducing bacteria (SRB), upflow anaerobic sludge blanket (UASB), ozone treatment, photo-processing wastewater

1. はじめに

写真現像定着工程やパルプ製造工程などから排出される産業廃水は、CODが高く、多くの難生分解性有機物や硫酸塩を高濃度に含有する。これらが自然環境中に放出されると、難生分解性物質の蓄積や硫化水素による悪臭の発生が引き起こされるため、適切な処理プロセスの構

築が社会的急務となっている。我々は、嫌気・好気循環型生物処理システムにより、写真廃液のBODを600 mg/l以下まで低減することを確認した¹⁾。しかしながら、依然として溶存全有機炭素 (DOC) 濃度は1000 mg/l 残存し、処理水中のDOC成分の約40%がFe-EDTAで占められていることが明らかとなった²⁾。したがって、写真廃液の処理においてFe-EDTAを分解することが必要不可欠

であると考えられる。

硫酸塩還元細菌 (SRB) は、硫酸イオンを電子受容体として硫化水素を発生し、有機物を酸化することにより生育のためのエネルギーを得ている化学合成従属栄養細菌である。近年、廃水処理分野においてSRBの様々な機能を用いた研究が多く見られる。例えば、嫌気性消化過程における酸の蓄積 (pHの低下) を抑制する働きや、水中に溶存する重金属を硫化水素と反応させ硫化物沈殿として除去する働き、さらに、難生分解性有機物を電子供与体として利用する働きなど、SRBの有用性に対する関心が高まってきている^{3, 4, 5)}。

本研究では、写真廃液が硫酸塩を高濃度に含有していることに着目し、SRBを利用したFe-EDTA分解除去プロセスの構築へ向けて、UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) リアクタによる連続的なFe-EDTAの分解を試みた。また、中間生成物の分解に向けて物理化学的手法との組み合わせについて検討を行った。さらに、本研究で提案したFe-EDTA分解除去プロセスの実廃液 (定着廃液) への適用性について評価した。

2. 実験方法

2.1 Fe-EDTA分解微生物群の獲得

種汚泥として、下水処理場の嫌気消化槽 (55℃) から採取した汚泥を用い、Fe-EDTAおよび酵母エキスを炭素源としたSRB選択培地において嫌気性条件で馴養を行った。SRB選択培地の組成をTable 1に示す。馴養は55℃のインキュベーター内で行い、植え継ぎ時およびサンプリング時は窒素曝気を行い、リアクタ内の酸素を系外へ完全に放出し酸化還元電位 (ORP) を-400 mV程度に保った。

Table 1 Culture medium with Fe-EDTA as a carbon source for SRB

Component	Concentration [mg/l]
Fe-EDTA · 3H ₂ O	350.8 (as 100 mg-C/l)
K ₂ HPO ₄	250
KH ₂ PO ₄	250
NH ₄ Cl	1000
Na ₂ SO ₄	1000
CaCl ₂ · 2H ₂ O	100
MgSO ₄ · 7H ₂ O	2000
FeSO ₄	500
Yeast extract	1000

2.2 Fe-EDTAの分解におけるSRBの寄与の確認

Fe-EDTAの分解におけるSRBの寄与を確認するため、得られた微生物群に対し、SRBおよびメタン生成細菌の阻害剤を添加することによって、Fe-EDTA分解能へ及ぼす影響について評価を行った。培地として、Fe-EDTAおよび酵母エキスを炭素源としたSRB選択培地にSRBの阻害剤としてモリブデン酸ナトリウムを2 mM添加した培地、メタン生成細菌の阻害剤として2-Bromoethanesulfonic Acid (2-BESA) を1 mM添加した培地を作成し、55℃のインキュベーター内で静置培養を行った。初期MLVSSは各系ともに約2000 mg/lとし、サンプリング時は窒素曝気を行い、リアクタ内の酸素を系外へ完全に放出しORPを-400 mV程度に保った。

2.3 UASBリアクタによるFe-EDTA連続処理実験

実験装置として、内径0.1 m、高さ1.0 m、有効容積7.9 lのUASBリアクタ (Fig.1) を用い、Fe-EDTA連続処理実験を行った。流入基質として、Table 1に示したようなFe-EDTAおよび酵母エキスを炭素源としたSRB選択培地を用い、滞留時間8.3日で連続的に供給した。また、210日目以降は、流入基質の酵母エキス添加量を2000 mg/lに増加させた。線流速が1.0 m/dayとなるように循環比を7.6に設定し、ジャケット部分にシリコンオイルを循環させることによりリアクタ内の温度を55℃に保った。

Fig. 1 Schematic diagram of UASB reactor with constant temperature jacket

2. 4 酵母エキスの添加量が及ぼす影響

酵母エキスの添加量がFe-EDTAの分解速度およびSRBの活性に及ぼす影響について検討を行った。培地として、Fe-EDTAを炭素源としたSRB選択培地を作成し、酵母エキス添加量を0 mg/l (Run 1)、1000 mg/l (Run 2)、2000 mg/l (Run 3) に設定した。初期MLVSSは各系ともに約4000 mg/l とし、55℃インキュベーター内で静置培養を行った。また、サンプリング時は窒素曝気を行い、リアクタ内の酸素を系外へ完全に放出しORPを-400 mV程度に保った。

2. 5 UASBリアクタ内汚泥の粒状化の追跡

連続処理実験を行ったUASBリアクタ内において、汚泥がどのような状態で存在しているかを確認するために、リアクタ底部から汚泥を引き抜き、粒径分布を作成した。ランダムに選んだ50サンプルに対し、光学顕微鏡 (VH-7000, Keyence Co.) を用いて汚泥の粒径を測定することにより粒径分布を求めた。また、走査電子顕微鏡 (SEM) による観察も行った。

2. 6 物理化学的手法による中間生成物の分解

Fe-EDTAの完全無機化に向けた検討として、物理化学的手法による中間生成物の分解を試みた。連続処理実験で用いたUASBリアクタの処理水を2倍希釈した溶液8 l に対し、オゾン酸化法およびオゾン/過酸化水素法による酸化分解を行い、DOC濃度の経時変化を追跡することにより中間生成物の無機化を評価した。オゾン/過酸化水素法の系では、初期過酸化水素濃度を1500 mg/l に設定し、実験開始から14時間後に過酸化水素濃度が2000 mg/l となるように過酸化水素水を再度添加した。オゾンはオゾン発生器 (OZ-200, Unihose Co.) に乾燥空気を供給することによって発生させ、オゾン濃度1.6 mg/l、オゾン発生量800 mg/hの条件で実験を行った。なお、オゾン酸化槽は屋外に設置してあるため、15~20℃の温度条件下で実験を行った。

2. 7 定着廃液中のFe-EDTAの除去

写真廃液には現像廃液と定着廃液があり、その中でも定着廃液にはFe-EDTAが高濃度に含有されている。そこで、実廃液中のFe-EDTAの除去を目的として銀回収後の定着廃液を用い、Fe-EDTAの除去を試みた。用いた定着廃液の性状をTable 2 に示す。培地として、定着廃液に酵母エキスを1000 mg/l 添加した系 (Run A)、定着廃液

の系 (Run B)、Fe-EDTAおよび酵母エキスを炭素源としたSRB選択培地の系 (Run C) の3種類の培地を作成し、55℃のインキュベーター内で回分実験を行った。各系のFe-EDTA濃度を揃えるために、定着廃液を20倍希釈し、Fe-EDTA濃度を約100 mg-C/l とした。各系の塩濃度はRun A、Bが0.34%、Run Cが0.31%であり、初期MLVSSは各系ともに約3000 mg/l とした。また、サンプリング時は窒素曝気を行い、リアクタ内の酸素を系外へ完全に放出しORPを-400 mV程度に保った。

2. 8 水質分析方法

各水質測定を行う前に、フィルター (GF/C, Whatman) を用いてサンプルをろ過した。Fe-EDTAおよび硫酸イオン (SO_4^{2-}) 濃度は、イオンクロマトグラフィー (TSKgel IC-Anion-PW Column, Tosoh Co.) により測定し、検出器にはUV検出器 (UV-8011, Tosoh Co.)、電気伝導度 (CM-8010, Tosoh Co.) をそれぞれ用いた。また、DOC濃度は、全有機炭素計 (TOC-5000A, Shimadzu Co.) を用いて測定した。過酸化水素濃度は、自動滴定装置 (785DMP Titrino, Metrohm) により過マンガン酸カリウムを用いた酸化還元滴定を行い、算出した。

3. 実験結果および考察

3. 1 Fe-EDTA分解微生物群の獲得

馴養により得られた汚泥を用いて、Fe-EDTA分解試験を行ったところ、Fig. 2 に示すようにFe-EDTAの顕著な減少が見られ、約10日でFe-EDTA濃度を0 mg/l にまで低減する微生物群を獲得した。また、硫酸イオンの減少も見られたことから、Fe-EDTA分解微生物群中にSRBが存在していることが示唆された。このようにして得られた汚泥を用いて以降の実験を行った。

Table 2 Composition of fixing wastewater after silver recovery

Component	Concentration [mg/l]
DOC	9480
Fe-EDTA	1990
SO_4^{2-}	5260
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	33800
NO_3^-	373
NH_4^+	8350

3. 2 Fe-EDTAの分解におけるSRBの寄与

3. 1で得られた微生物群中におけるSRBの存在が示唆されたため、Fe-EDTAの分解におけるSRBの寄与の確認を行った。阻害剤を添加したSRB選択培地におけるFe-EDTA分解試験の結果をFig. 3に示す。

SRBの阻害剤（モリブデン酸ナトリウム）を添加した系では、Fe-EDTAの分解は起きなかったのに対し、SRB選択培地の系およびメタン生成細菌の阻害剤（2-BESA）を添加した系ではFe-EDTAの顕著な減少が見られた。したがって、Fe-EDTAはメタン生成細菌によって分解されるのではなく、SRBがその分解に大きく寄与していることが確認された。

3. 3 UASBリアクタによるFe-EDTA連続処理実験

UASBリアクタを用いた連続処理実験におけるFe-

Fig. 2 Time courses of Fe-EDTA and sulfate concentrations in a batch test under anaerobic condition using one-month-cultivated sludge (keys: ●:Fe-EDTA, ▲: SO_4^{2-})

Fig. 3 Effects of 2-BESA and sodium molybdate on Fe-EDTA degradation (keys: ●:No addition, ▲:Molybdate, □:2-BESA)

EDTA濃度、硫酸イオン濃度およびDOC濃度の経日変化をFig. 4に示す。

リアクタ出口において、Fe-EDTA、硫酸イオンおよびDOCの顕著な減少が見られたことから、SRBによるFe-EDTAの分解が安定して起きていることが示唆された。しかしながら、分解は完全には進行せず、リアクタ出口で依然としてFe-EDTAが30~40 mg-C/l 残存した。実験の経過と共にSRBが増殖し、処理能が向上していくと考えられたが、200日以上経過しても処理能の向上が見られなかったことから、SRBの活性を高めるための何らかの改善策が必要であると考えられた。そこで、210日目より流入基質の酵母エキス添加量を2倍に増加させた。その結果、徐々に処理能が向上し、350日目にはFe-EDTA除去率90%を達成した (Fig. 5)。このことから、易分解性物質である酵母エキスの添加量を増加させることによってSRBの増殖が促進され、同時に活性が高まり、Fe-EDTAの分解速度が向上するのではないかと考えられた。

Fig. 4 Time courses of Fe-EDTA, sulfate and DOC concentrations in the continuous experiment using the UASB reactor (keys: ●:Influent, ○:Effluent)

3. 4 酵母エキスの添加量が及ぼす影響

3. 3で見られた酵母エキス添加の効果をさらに詳しく把握するため、回分実験により、酵母エキス添加量とFe-EDTA分解速度との関係を調べた。酵母エキス添加量が異なる3つの培地を用いた回分実験におけるFe-EDTA濃度、硫酸イオン濃度およびDOC濃度の経日変化をFig. 6に示す。

酵母エキス無添加の系 (Run 1) と酵母エキスを1000 mg/l 添加した系 (Run 2) とを比べると、Fe-EDTAおよび硫酸イオンの減少速度にそれほど大きな差は見られなかった。一方、これらの系 (Run 1およびRun 2) と酵母エキスを2000 mg/l 添加した系 (Run 3) とを比較すると、Run 3ではFe-EDTAおよび硫酸イオンの減少速度が大幅に向上し、9日目にはFe-EDTAの濃度が検出限界以下にまで低減されていることがわかる。したがって、酵母エキスを2000 mg/l 添加することによって、SRBの活性が高まり、Fe-EDTAの分解が促進されることが確認された。なお、酵母エキス無添加の系 (Run 1) において、Fe-EDTAの減少量に比べてDOCの減少量が少ないことから、Fe-EDTAは完全に無機化されているわけではなく、反応中間生成物が残存していることが示唆された。

3. 5 UASBリアクタ内汚泥の粒状化の追跡

連続処理実験で用いたUASBリアクタ底部から引き抜いた汚泥の粒径分布をFig. 7に示す。実験開始時には約70%の汚泥が粒径30~60 μm の範囲に存在していた。日

数の経過とともに粒径は増大し、124日目には、約60%の汚泥が粒径60~90 μm の範囲に存在していた。しかし、92日目以降は、粒径の増大が確認されなかったため、定常に達したと考えられる。

124日目におけるリアクタ内の汚泥の光学顕微鏡およびSEMによる観察結果をFig. 8に示す。SEM観察結果より、菌体が凝集し、汚泥が粒状化している様子が観察で

Fig. 6 Time courses of Fe-EDTA, sulfate and DOC concentrations for evaluating effects of amount of yeast extract addition (Amount of yeast extract addition for each key: ●:No addition, ▲:1000 mg/l, △:2000 mg/l)

Fig. 5 Time course of Fe-EDTA removal efficiency in the continuous experiment using the UASB reactor

Fig. 7 Size distribution of aggregated sludge taken from the bottom part of the UASB reactor

Fig. 8 Micrograph (a) and SEM micrograph (b) of representative aggregated sludge in the UASB reactor on day 124

きる。微生物細胞以外の部分は硫化鉄やカルシウムなどの無機沈殿物であると思われる。したがって、それらの無機沈殿物が菌体の凝集を促進することによって、粒径が徐々に増大していったと考えられる。

3. 6 物理化学的手法による中間生成物の分解

UASBリアクタを使った実験では、酵母エキスの添加量を1000 mg/l から2000 mg/l に増加させても処理水中のDOCはほとんど変化せずに100mg/l 程度を維持していた (Fig. 4)。また、酵母エキスのみを炭素源として硫酸塩還元細菌による分解実験を行った結果、DOCが0になることを確認した (データ省略)。これらの実験結果から判断して、UASBリアクタの処理水中に存在するDOC成分は酵母エキス由来の代謝産物ではなく、Fe-EDTA由来の代謝産物であると考えられ、これ以上の生物分解は難しいと判断された。そこで、Fe-EDTAの完全無機化に向けた検討として、物理化学的手法であるオゾン酸化法およびオゾン／過酸化水素法によって中間生成物の分解を試みた。結果をFig. 9 に示す。オゾン酸化法を行った系では、DOC濃度の減少がほとんど見られなかったが、オゾン／過酸化水素法を行った系では、実験開始直後からDOCおよび過酸化水素の顕著な減少が見られたことから、中間生成物は過酸化水素がオゾンと反応することによって生成したヒドロキシラジカルによって酸化分解されることが示唆された。そのため、Fe-EDTAの反応中間生成物を分解するためには、ヒドロキシラジカルを生成させることが重要であると考えられる。

オゾン／過酸化水素法を行った系において、過酸化水素が消費されたため、実験開始から14時間後に過酸化水素を再度添加した結果、24時間でFe-EDTAの反応中間生成物の約80%を無機化することができた。このことから、SRBによる生物処理とオゾン／過酸化水素法による物理化学処理を組み合わせることによって、Fe-EDTA

Fig. 9 Time courses of DOC and H₂O₂ concentrations during O₃ and O₃/H₂O₂ oxidation processes (keys: ●:O₃/H₂O₂, ▲:O₃)

の完全無機化が可能であることが示唆された。

3. 7 定着廃液中のFe-EDTAの除去

SRBによる生物処理とオゾン／過酸化水素法による物理化学処理の組み合わせによってSRB選択培地中のFe-EDTAの無機化が可能であることが示唆されたため、上記プロセスを実廃液 (定着廃液) に適用した。SRBによる生物処理実験におけるFe-EDTA濃度、硫酸イオンおよびチオ硫酸イオン濃度の経日変化をFig. 10に示す。

Fe-EDTAを炭素源としたSRB選択培地の系 (Run C) では、実験開始直後から顕著なFe-EDTAの減少が見られ、実験開始から約10日でFe-EDTAを0 mg-C/l まで分解することができた。また、DOCおよび硫酸イオンの減少も見られたことから、この系においても前述の実験結果と全く同様にSRBによるFe-EDTAの分解が確認された。一方、定着廃液＋酵母エキスの系 (Run A) および定着廃液のみの系 (Run B) においても、実験開始後3日目からはFe-EDTAの減少が確認された。Run Cに比べて分解速度が遅いものの、日数の経過とともにFe-EDTA濃度が減少し、Run Aにおいて22日目までにFe-EDTA除去率が約80%に到達した。したがって、Fe-EDTAを炭素源としたSRB選択培地による培養によって獲得したFe-EDTA分解微生物群により、実廃液中のFe-EDTAを分解可能であることが示唆された。

SRB選択培地の系 (Run C) では、硫酸イオンの顕著な減少が見られたのに対し、定着廃液+酵母エキスの系 (Run A) および定着廃液のみの系 (Run B) では、硫酸イオンの増加が見られた。これと同時に、Run AおよびRun Bの系では、チオ硫酸イオンの減少が見られたことから、チオ硫酸イオンが硫酸イオンに酸化されたと推察できる。槽内は還元雰囲気になっているが、定着廃液中の硝酸イオンを電子受容体として硫黄酸化細菌がチオ硫酸イオンを酸化したのではないかと考えられる。一方、ガス検知管によって硫化水素の発生が確認され、硫黄化合物の還元反応が起きていることも示唆された。ほとんどの硫酸塩還元細菌は、チオ硫酸イオンと硫酸イオンの両方とも還元できるので、どの程度の割合で両者の還元反応が起きているかを見積もることは難しい。しかしながら、Fig. 10において、22日経過後のチオ硫酸イオンと硫酸イオンの合計量が初期 (0日目) に比べて200~300 mg/l 程度減少していることから判断しても、チオ硫酸イオン還元または硫酸イオン還元が起きていることは

確実と考えられる。一般に、硝酸塩の還元が起こるORPは、硫酸塩の還元が起こるORPよりも高いので、硝酸塩が存在すると硫酸塩の還元は起こりにくくなることが知られている。しかしながら、本実験では、チオ硫酸イオンと硫酸イオンの濃度推移から見て、(硝酸を電子受容体とした) チオ硫酸イオン酸化と硫酸イオン還元 (またはチオ硫酸イオン還元) が同時に起こっていたと考えられる。

写真廃液に高濃度に含有されるチオ硫酸イオンは、過酸化水素を添加すると硫酸イオンに酸化される。この反応は発熱反応であるため、実処理においては突沸の可能性があるといわれている⁶⁾。したがって、オゾン/過酸化水素法を行う前にチオ硫酸イオン濃度を低減させることができるという点においても、本プロセスは有効であると考えられる。

定着廃液をSRBによって生物処理した後の処理水を用いて、オゾン/過酸化水素法を行ったところ、Fig. 11の結果を得た。実験開始直後から安定してDOCの減少が見られ、50時間で70%以上のDOC成分を無機化することができた。したがって、本研究で提案したSRBによる生物処理とオゾン/過酸化水素法による物理化学処理を組み合わせた難生分解性物質除去プロセスが、実廃液においても有効であることが示唆された。また、定着廃液中のDOC成分には、Fe-EDTA以外にも多くの有機物が含まれているため、本研究で提案したプロセスにより、Fe-EDTA以外の難生分解性物質の無機化も可能であると考えられる。

Fig. 10 Time courses of Fe-EDTA, sulfate and thio-sulfate concentrations in the application test of SRB treatment to the fixing wastewater (keys: ●:Fixing wastewater and yeast extract, ○:Fixing wastewater, ▲:Fe-EDTA and culture medium for SRB)

Fig. 11 Time course of DOC concentration during O₃/H₂O₂ oxidation process using the fixing wastewater after SRB treatment

4. まとめ

硫酸塩還元細菌 (SRB) を利用したFe-EDTA分解除去プロセスの構築へ向けた検討を行ったところ、以下の結果が得られた。

- ① Fe-EDTAを炭素源としたSRB選択培地によって馴養を行ったところ、約10日でFe-EDTA濃度を0 mg/lにまで低減する微生物群の獲得に成功した。
- ② 阻害剤を添加したFe-EDTA分解試験を行ったところ、Fe-EDTAの分解におけるSRBの寄与を確認することができた。
- ③ Fe-EDTAを炭素源としたSRB選択培地によって馴養した汚泥を用い、UASBリアクタによる連続処理実験を行ったところ、長期にわたり安定してFe-EDTAを分解することができ、Fe-EDTA除去率90%を達成した。
- ④ 酵母エキスの添加量がFe-EDTAの分解に及ぼす影響について検討を行ったところ、易分解性物質である酵母エキスの添加量が増加するとFe-EDTAの分解速度が向上することが示唆された。
- ⑤ UASBリアクタ底部の汚泥の粒径分布を調べたところ、日数の経過と共に粒状化が進行する様子が確認され、92日目には約60%の汚泥が粒径60~90 μm の粒状体として存在していたことがわかった。
- ⑥ Fe-EDTAの完全無機化へ向けた検討として、物理化学的手法による中間生成物の分解を試みたところ、オゾン/過酸化水素法によって約80%を無機化することに成功した。
- ⑦ SRBによる生物処理とオゾン/過酸化水素法による物理化学処理を組み合わせたFe-EDTA分解除去プロセスを提案し、定着廃液中のFe-EDTAに適用したところ、SRBによって定着廃液中のFe-EDTAの約80%を分解することに成功した。また、生物処理後にオゾン/過酸化水素法を行うことにより、DOC成分の70%以上を無機化することができたため、本研

究で提案したFe-EDTA分解除去プロセスが実廃液に対しても有効であることが示唆された。

謝 辞

本研究を遂行する上で、オゾン酸化処理の実験機器を提供いただきましたデンカエンジニアリング株式会社に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) Hirata A., Lee H. S., Tsuneda S., and Takai T.: Treatment of photographic processing wastewater using anaerobic-aerobic biofilm reactor, *Water Sci. Technol.*, 36(12), 91-99(1997)
- 2) 平田彰、山下秀人、常田聡: 写真廃液中の難分解性有機物の微生物分解、用水と廃水、41(9)、32-39 (1999)
- 3) Barton L. L. and Tomei F. A.: Characteristics and activities of sulfate-reducing bacteria. In: *Sulfate-Reducing Bacteria*, L. L. Barton (ed.), Plenum Press, New York, 1-32(1995)
- 4) Annweiler E., Michaelis W., Safinowski M., Kappler A., Richnow H., Michaelis W., and Meckenstock R. U.: Anaerobic degradation of 2-methylnaphthalene by a sulfate-reducing enrichment culture, *Appl. Environ. Microbiol.*, 66(12), 5329-5333(2000)
- 5) Meckenstock R. U., Schink B., Annweiler E., Michaelis W., and Richnow H. H.: Anaerobic naphthalene degradation by a sulfate-reducing enrichment culture, *Appl. Environ. Microbiol.*, 66(7), 2743-2747(2000)
- 6) 林彬勸、細見正明、村上昭彦: 高濃度の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ を含む高塩類、高CODの写真廃液に増殖可能な硫酸化細菌汚泥の馴養及びこの汚泥を用いた廃液処理特性、日本水処理生物学会誌、34(1)、29-40(1998)
- 7) Yu H. Q., Tay J. H., and Fang Herbert H. P.: The Roles of Calcium in Sludge Granulation During UASB Reactor Start-Up, *Water Res.*, 35, 1052-1060(2001)

(受付 2003. 3. 3)

(受理 2003. 7. 11)