環境資源工学 52 : 25–31 (2005)

論　説
報　文

ビール粕成形炭による観賞魚用水槽の水質浄化

岡本裕行[1]・芝田隼次[2]
村山憲弘[2]・山本秀樹[2]
塚元祐二[3]・飯塚梨加[3]
常田聡[3]

Water Purification Properties of Charcoal Bricks Made from Beer Lees

Hiroyuki OKAMOTO[1], Junji SHIBATA[2], Norihiro MURAYAMA[2], Hideki YAMAMOTO[2], Yuji TSUKAMOTO[3], Rika IIZUKA[3] and Satoshi TSUNEDA[3]

[1]Fundamental Research Laboratory, Asahi Breweries, Ltd., Ibaraki 302-0106, Japan
[2]Department of Chemical Engineering, Kansai University, Osaka 564-8680, Japan
[3]Department of Chemical Engineering, Waseda University, Tokyo 169-8555, Japan

The performance of charcoal bricks made from beer lees (MaltCeramics, MC) was investigated as the material for purification of water breeding goldfish in order to compare with gravel and activated charcoal.

The goldfish used in this study discharges 0.409 mg/D·g of TOC, 0.26 mg/D·g of NH_4-N, 0.024 mg/D·g of NO_3-N and 0.007 mg/D·g of T-P. It was confirmed that MC is useful for the carrier of microorganisms and it is possible to reduce soluble organic matter and soluble nitrogen compound such as NH_4-N, NO_3-N and NO_2-N as same as activated charcoal. In the case of MC, NH_4-N is decomposed to form NO_2-N and NO_3-N within 50 h. NO_2-N and NO_3-N are the decomposition products of NH_4-N substrate and NO_2-N is denitrated for 50-80 h. NH_4-N and NO_2-N are rapidly decomposed, but the denitrification of NO_3-N is a very slow reaction. TOC is decreased down to the initial concentration level for 20-30 h. MC contains phosphorus at the ratio of about 2 wt%, which is soluble in water, and some minerals. It is considered that they would activate bacteria in water.

Key words: Water purification, Beer lees, Charcoal brick, Denitration, Organic matter

1. 緒　　言

ビールや発泡酒の製造では，大麦の穀皮を主体としたビール粕が仕込工程（糖化工程）より排出される。国内ビール会社大手4社の全工場から発生するビール粕の量は，平成14年度には年間約73万トン（含水率80%相当）に達したと推定される。ビール粕は乳酸発酵処理を施した後，乳牛肉牛用飼料として利用されてきた。ビール工場のゼロエミッションを推進し，安定したビール生産を保証するためには，ビール粕の有効利用の多様化が望まれる。

筆者らはビール粕を乾燥・成形し，これを炭化する方法でビール粕成形炭（モルトセラミックス，以下MCと記す）の製造プロセスを開発し[1]，MCを燃料[2,3]，水質浄化材[4]，園芸作物の培地などとして利用するために研究を進めてきた。MCの水質浄化材としての研究では，公共用水域を対象にして有機物や窒素の除去能力について報告した。MCは有機物や窒素の除去能力については木炭と同等であるが，MCに麦芽由来のリンが約2%含まれているため，微量ながらリンが溶出し，そのままでの利用には問題があった。これまでの研究により，ビール粕成形工程で炭酸カルシウムを添加することによってMCからのリンの溶出が制御できる[4]ことを明らかにしている。

閉鎖系水域で魚類が成育できる環境を維持するための水質浄化については，いくつかの研究が行われてきた。竹内らは，サンゴ砂を用いた循環濾過装置を備えた水槽でティラピアを飼育し，サンゴ砂が硝化細菌全般の活動を促進させ，水槽内の窒素成分低下に効果があることを報告している[5]。炭化物を微生物担体として利用した水質浄化の研究例として，三浦らは製法や形態の異なる木炭をろ材としてクロソイを飼育し，白炭が黒炭より優れていることを報告している[6]。

キーワード：水質浄化, ビール粕, 炭成型物, 脱硝, 有機物
1 アサヒビール（株）R＆D本部　未来技術研究所
2 関西大学工学部化学工学科
3 早稲田大学理工学部応用化学科
平成16年8月9日受理

本研究では，ビール製造の仕込工程から排出されるビール粕を原料として製造したMCを用いて，観賞魚用水槽の水質浄化性能について検討した。

2. ビール粕成形炭の製造方法

MCの製造工程をFig. 1に示す[1]。MCの製造は，ビール工場から入手した機械脱水済みビール粕（含水率約65％）を熱風乾燥後，成形して炭化して行われる。乾燥工程ではビール粕の含水率を3％未満まで下げた。成形工程ではオガクズ用成形機を改造した装置で加熱圧縮成形を行った。成形ビール粕は断面が八角形の形状をしており，直径約50 mm長さ約400 mmの棒状である。炭化工程では，熱風循環炭化方式を採用し，炭化原料の熱分解ガスを回収燃焼させた。本研究に使用したMCは粉砕後分級して5～10 mmの粒径としたものである。

3. 水質分析方法

本研究に必要な水質分析では，pH測定にpH計（堀場製作所，COMPACT pH METER B-211），溶存酸素測定にDO計（堀場製作所，カスタニーACT D-25）を用いた。NH_4-N測定にはイオンクロマトグラフ（DIONEX, DX-120）を用い，NO_3-N，NO_2-N測定にはイオンクロマトグラフ（東ソー，CO-8011）を使用した。T-P，T-N測定は全窒素・全リン測定装置（島津製作所，TNP-4100）を用いて行い，TOC測定には全有機炭素計（島津製作所，TOC-5000）を使用した。全ての実験は，水温を22～24°Cに保持し，200 cm^3/minの空気を吹き込んだ条件で実施した。

4. 観賞魚による水質汚濁負荷量

MCと他の微生物担体の浄化能力を比較するために，単位観賞魚の水質汚濁負荷量を測定した。水質汚濁負荷量は，水中の有機物濃度と窒素濃度の増加分から観賞魚1 g当たり，1日当たりの発生量として算出した。実験では，脱塩素水2 dm^3を容量3 dm^3の水槽に入れたものを3個用意し，水槽内の水のNH_4-N，NO_3-N，TOC初期濃度を測定した。水槽に観賞魚（和金：体重約5 g）を2匹ずつ入れて飼育した。水槽には微生物担体を入れず，実験開始10分後と22時間後に観賞魚に給餌した。48時間経過後，水槽内の水のNH_4-N，NO_3-N，TOC濃度を測定し，観賞魚が排出した汚濁負荷量を算出した。

観賞魚を48時間飼育した場合の実験前後での水槽の水質測定結果をTable 1に示す。水槽毎に観賞魚体重1 g当たりの汚濁負荷量（NH_4-N, NO_3-N, TOC）を3回計算し，

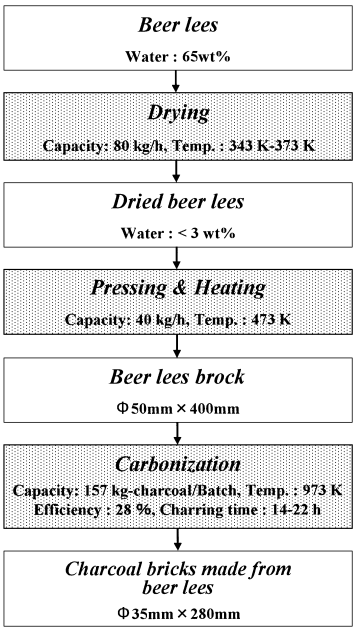


Fig. 1 Production process of Malt Ceramics (MC) made from beer lees

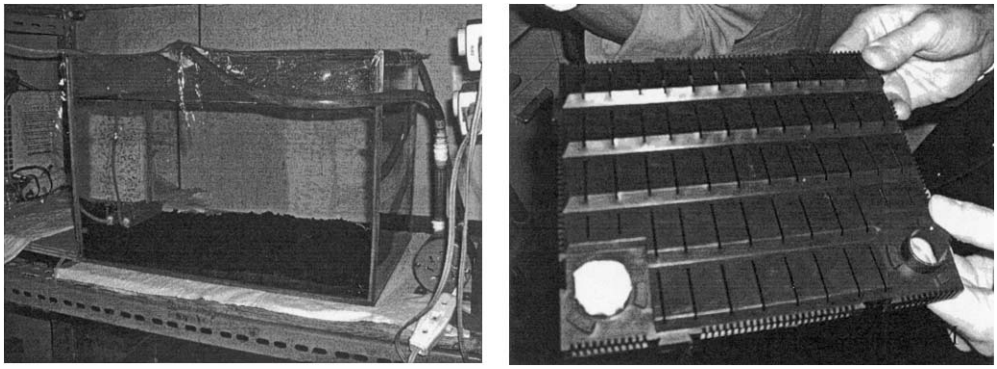
それぞれの平均値を算出した。これらの測定結果をTable 1に示す。実験に用いた観賞魚の汚濁負荷量は，体重1 g当たり，飼育日数1日当たりの平均値で，TOC 0.409 mg, NH_4-N 0.26 mg, NO_3-N 0.024 mg, T-P 0.007 mgである。

5. 模擬排水の浄化

MCと一般的に使用されている砂利の水質浄化効果を比較するために，観賞魚が発生する汚濁負荷を人為的に水槽に加えて，模擬排水の浄化試験を行った。MCまたは砂利を備えた水槽を使って，脱塩素水30 dm^3に，$C_6H_{12}O_6$, NH_4Cl, KNO_3，種菌（日本動物薬品株式会社，PSB）を添加した溶液で水質の経時変化を測定した。4項で示した実験結果をもとに，汚濁負荷量を5 gの観賞魚を30匹飼育した時の1日あたり発生量（TOC 61.4 mg/D: NH_4-N 39.0 mg/D: NO_3-N 1.10 mg/D）相当に調整した。調整には$C_6H_{12}O_6$, NH_4Cl, KNO_3の試薬を用いた。これらの試薬を投入し，59時間後以降130～160時間毎に加えた模擬汚濁負荷はその2.5～5倍とした。MCを使った実験装置を以後MC-1，砂利を使った実験装置をZ-1とした。実験装置の写真をFig. 2に示す。MCと砂利は体積基準でそれぞれ3 dm^3ずつ使用した。実験に用いた水槽は，幅450 mm×長さ300 mm×深さ300 mm（容積40.5 dm^3）であった。各担体は水槽内の水と充分に接触させる必要があるため，底面フィルター（ニッソー，バイオフィルター45）の上に担体を載せて，底面フィルターに接続した配

Table 1 Experimental conditions and waste load discharged from goldfish

		Run 1	Run 2	Run 3
Weight of goldfish [g]		10.47	11.91	10.78
First feed (10 min later) [g]		0.0856	0.0824	0.0806
Second feed (22 hr later) [g]		0.0805	0.0807	0.0803
Initial	TOC [mg/dm^3]		3.31	
	NH_4-N [mg/dm^3]		0.031	
	NO_3-N [mg/dm^3]		1.64	
	T-P [mg/dm^3]		1.83	
After 48 h	TOC [mg/dm^3]	8.98	7.09	7.28
	NH_4-N [mg/dm^3]	3.23	2.57	2.84
	NO_3-N [mg/dm^3]	1.78	1.69	1.69
	T-P [mg/dm^3]	2.14	2.00	2.14
Waste load	TOC [mg/D·g]	0.542	0.317	0.368
	NH_4-N [mg/D·g]	0.306	0.213	0.261
	NO_3-N [mg/D·g]	0.013	0.004	0.005
	T-P [mg/D·g]	0.030	0.014	0.029



a) Side view of aquarium　　b) Filter for supporting MC and gravel

Fig. 2 Experimental apparatus for purifying aquarium water

管からポンプで底面フィルター下部の水を吸引して循環させた。マグネットポンプ（イワキ，MD-6ZA）を使用し，循環流量を 1.5 dm^3/min に調整した。410 時間経過後まで模擬排水の浄化実験を続けた。加えた汚濁負荷量を Table 2 に示す。それぞれの系で NH_4-N, NH_3-N, NO_2-N, TOC 濃度を 1～50 時間毎に測定した。

MC-1 および Z-1 に関する NH_4-N, NO_3-N, NO_2-N, TOC 濃度の測定結果を Fig. 3 に示す。グラフ上に示した矢印は模擬的に汚濁負荷を水槽に加えた時点を示している。実験では両方の水槽（MC-1, Z-1）に同時に等量の汚濁負荷を与える予定であったが，実験途中で Z-1 の汚濁物質分解が明らかに遅かったので，Table 2 に示す通り，実験開始から 194 時間目以降の汚濁負荷投入については浄化の状態をみながら調整した。

MC-1 について汚濁負荷投入時の分解に注目すると，Fig. 3-1) に示すように，NH_4-N は汚濁負荷投入後に 50 時間以内で NO_2-N と NO_3-N に分解される。Fig. 3-1)～3-3) からわかるように，NO_2-N は NH_4-N 基質投入後に急上昇し，NO_3-N は NH_4-N 基質投入後にしだいに増加していることから，NO_2-N および NO_3-N は NH_4-N 基質からの分解生成物と考えられる。NH_4-N や NO_2-N は迅速に分解されたが，NO_3-N には漸増傾向が見られる。Fig. 3-2)～3) のように，汚濁負荷投入後の NO_2-N と NO_3-N の窒素化合物のピーク値が徐々に下がっていることから，300 時間経過付近から脱窒反応が徐々に活発化していると考えられる。三上は，硝化，脱窒反応の化学量論的関係を次

Table 2 Additional amount of TOC, NH_4-N and NO_3-N for experiments shown in Fig. 3

Time [h]	0	59	194*	347
Ratio [-]	1	5	5	2.5
TOC [mg/dm^3]	2.05	10.3	10.3	5.15
NH_4-N [mg/dm^3]	1.30	6.50	6.50	3.25
NO_3-N [mg/dm^3]	0.037	0.185	0.185	0.093

* Only for MC-1 (No addition for Z-1)

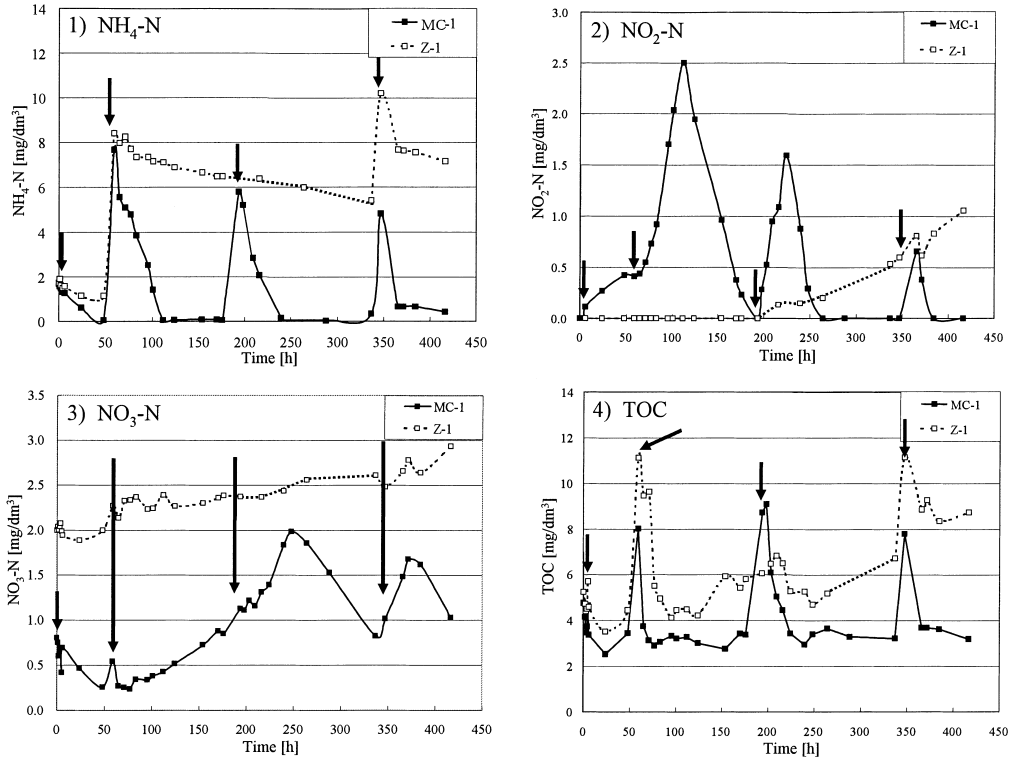


Fig. 3　Water purification for artificial solution as a function of time

式のように説明している[7]。

【硝化反応】

$$NH_4^+ + 1.5O_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O + 2H^+ \quad (1)$$

$$NO_2^- + 0.5O_2 \rightarrow NO_3^- \quad (2)$$

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+ \quad (3)$$

【脱窒反応】

$$2NO_2^- + 6H^+ \rightarrow N_2\uparrow + 2H_2O + 2OH^- \quad (4)$$

$$2NO_3^- + 10H^+ \rightarrow N_2\uparrow + 4H_2O + 2OH^- \quad (5)$$

これらのことを考慮すると，液中での硝化反応は迅速に行われ, NO_3-N の脱窒反応が律速であると考えられる。TOC基質投入後にNO_3-Nの低下が見られることからTOC基質として投入した $C_6H_{12}O_6$ が水素供与体となり，脱窒反応を促進したと考えられる。Fig. 3-4) に示すように, TOC は汚濁負荷投入後 20～30 時間で投入前のレベルにまで低下した。

一方，砂利を用いた Z-1 の場合には，Fig. 3-1) に示すように NH_4-N の分解が遅く，添加した NH_4-N の多くが残存した。NO_2-N は NH_4-N の分解生成物であるので, 200 時間まではほとんど存在しない。Fig. 3-2) および 3-3) から, NO_3-N や NO_2-N の濃度は経過時間とともに漸増傾向を示しており，微生物による窒素成分の硝化，脱窒反応はほとんど期待できないと思われる。Fig. 3-4) に示すように，砂利を用いた Z-1 での TOC 濃度の変化を見ると，TOC は分解されているものの TOC 濃度のピーク後は元のレベルまで下がらず，徐々に蓄積していくことがわかる。

これらの結果から考えると，砂利に比べて MC の方が有機物分解や脱硝および脱窒分解などの優れた作用を持っている。本実験で使用した MC は 1.5 kg（嵩比重 0.5）であることから, MC の浄化能力は TOC 5.3 mg/h/kg-MC, NH_4-N 3.3 mg/h/kg-MC であると推定される。しかしながら，NO_3-N の蓄積は起こり得ることを考慮に入れる必要がある。

6. ビール粕成形炭（MC）を使用した観賞魚飼育

MC，砂利および活性炭について，観賞魚用水槽に対する微生物担体としての浄化能力を比較した。水槽に脱塩素水 25 dm^3 を入れ，観賞魚（流金：体重約 10 g）を 10 匹ずつ飼育した。4 項の実験結果から予測される汚濁負荷量は, TOC 40.9 mg/D, NH_4-N 26.0 mg/D, NO_3-N 0.730 mg/D である。実験には幅 450 mm×長さ 300 mm×深さ 300 mm（容積 40.5 dm^3）の水槽を 3 個使用し，Fig. 3 と同様に底面フィルターとマグネットポンプを備え，水道水で洗浄

した MC，砂利，活性炭をそれぞれ 3 dm^3 敷設した。前項の実験と区別するために，それぞれの実験装置を MC-2, Z-2, AC-2 と記す。活性炭については，高速比表面積・細孔分布測定装置（Quanta chrome, NOVA 1000）により BET 法で比表面積を測定した結果，その値は 680 m^2/g であり，観賞魚水槽用としては一般的な品質のものである。観賞魚の飼育は 106 日間行った。

水槽の水質測定項目として pH, DO, TOC, NH_4-N, NO_3-N, NO_2-N, T-P を選び，それらの経時変化を測定した。水の透明度比較の指標として，実験開始後 95 日目に He-Ne レーザー光（632.8 nm）の散乱強度を測定した。散乱強度が小さいほど水の透明度は高いと判断できる。飼育終了後にそれぞれの担体を走査型電子顕微鏡（日本電子，JSM-5600）で表面観察を行った。

溶存酸素量はいずれの水槽でも実験期間中は 5 mg/dm^3 以上あり，pH については 6.5～8.5 の範囲内であり，観賞魚の生存には十分な環境であった。NO_3-N, TOC および T-P 濃度の測定結果を Fig. 4 に示した。Fig. 4-1) に示すように，TOC 濃度はどの担体の場合も経時変化が少なかった。TOC 濃度は低い方から順に AC-2<MC-2<Z-2 となった。AC-2 の方が MC-2 より TOC の除去能力が大きいという結果を得たが，AC-2 と MC-2 の TOC 濃度の差は時間とともに変化していないことから，両者の TOC 除去能力の差は微生物担体としての相違というよりも MC と活性炭の有機物吸着能力の差に起因するものと思われる。図には示していないが，NH_4-N, NO_2-N 濃度は実験開始 10 日程度で一定値（NH_4-N: 0.1 mg/dm^3, NO_2-N: ND）以下の値となり，それぞれ速やかに分解されることが確認された。しかし，Fig. 4-2) に示すように，NO_3-N の値は AC-2, MC-2, Z-2 のいずれについても漸増傾向にある。特に，Z-2 において NO_3-N の蓄積が目立ち，実験終了時に NO_3-N の濃度は 84 mg/dm^3 に達した。

Fig. 4-3) より，MC 担体を使用する実験でリン濃度が微量ではあるが高くなる傾向が見られた。リン濃度は時間の経過とともに増加したが，106 日間で 18 mg/dm^3 程度であり，観察結果から観賞魚への悪影響はほとんど無いと思われる。

実験開始後95日目に各系から採取した水の散乱強度の測定結果を Fig. 5 に示す。MC-2 での散乱強度は AC-2 における散乱強度の約 50％である。窒素化合物の除去能力においては MC と活性炭は同等，有機物の除去能力においては活性炭の方が MC より優れていたが，水の透明度においては MC が活性炭より優れている結果となった。

TOC と NH_4-N については，想定される汚濁負荷量と 4 項の実験結果から計算された MC の浄化能力から，本実験では MC が約 320～330 g あれば足りることになる。MC-2 では 1,500 g の MC があるのでこれを十分に満たしているが，NO_3-N の漸増傾向を食い止めるまでには至らなかった。MC は砂利よりも脱窒菌を固定する能力が優れているが，NO_3-N の脱窒分解については更になんらかの方法で改善されるべきである。

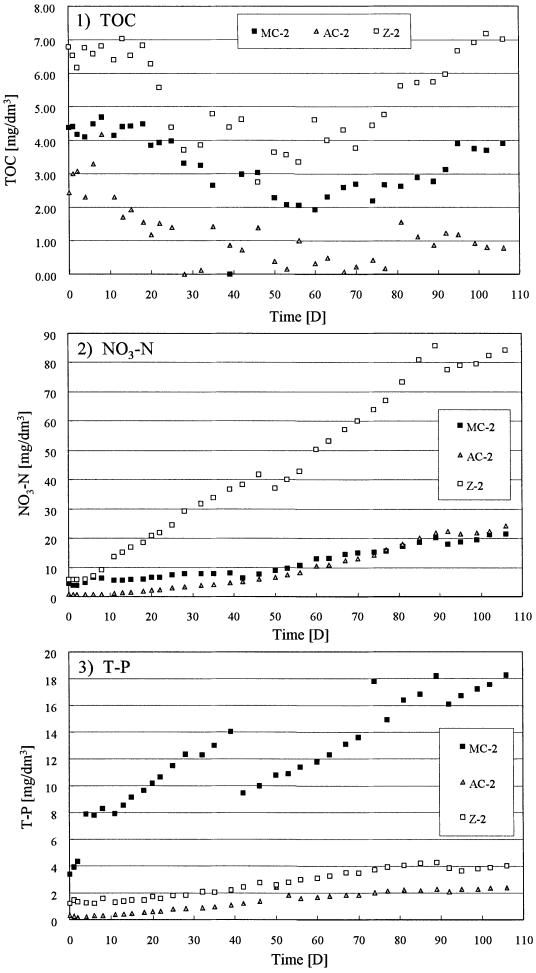


Fig. 4 Water quality in aquarium breeding goldfish as a function of time

7. 硝酸態窒素の分解とリン濃度の関係

水中の窒素化合物を低く抑えるためには，NO_3-N の分解能力は重要な因子である。前項の実験から，砂利に比べて MC や活性炭を使用した場合には，水槽水中の NO_3-N の蓄積を 106 日目まで 25 mg/dm^3 以下に抑えられる傾向が見られた。しかし，MC と活性炭の NO_3-N 分解能力の差については明らかでない。そこで，両者の NO_3-N の分解速度を評価するための実験を行った。容積 500 cm^3 の三角フラスコを 4 本用意し，これに MC 50 cm^3 と純水 450 cm^3，活性炭 50 cm^3 と純水 450 cm^3，MC 抽出液（MC

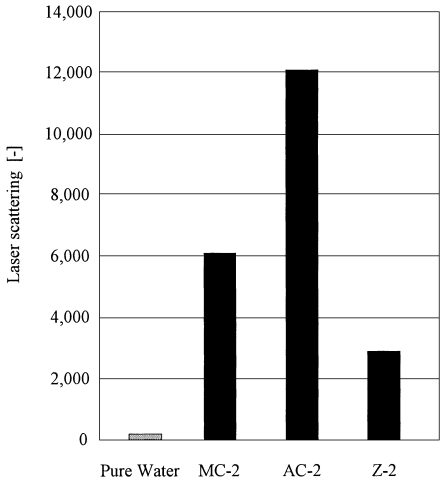


Fig. 5　Laser scattering of water in aquarium breeding goldfish

50 cm³ を純水 450 cm³ に 3 日間浸漬後 MC を除去）およびブランクとして純水 450 cm³ をそれぞれ入れた。比較のために 4 つの三角フラスコを以後 MC-3, AC-3, MC-L, ブランクとする。各三角フラスコに $C_6H_{12}O_6$, KNO_3 および脱窒細菌を添加し，TOC を 2,000 mg/dm³, NO_3-N を 900 mg/dm³, 菌体量を 720 mg/dm³ に調整して 130 rpm で 72 時間振とうさせた。使用した脱窒細菌は，早稲田大学理工学部応用化学科平田研究室で馴養中のものを用いた。振とう中に 1～6 時間おきに TOC, NO_3-N 濃度を測定した。菌体量，T-P 濃度については，実験開始直後と 72 時間経過後の 2 回の測定を行った。実験開始時の T-P は微生物投入前に測定し，実験終了時の T-P は水溶液を除菌フィルターでろ過して微生物を取り除いた水溶液について測定した。MC-L，ブランクの実験終了時の水溶液については，微生物へ移行したリンの量を知るために，ろ過せずホモジナイザー（NISSEI, US-150T）で微生物をすりつぶした場合についても T-P 濃度を測定した。

上記の 4 つのフラスコ中での NO_3-N, TOC 濃度の経時変化を Fig. 6 に示す。実験開始初期では，AC-3 による NO_3-N, TOC 濃度の低下速度が大きかったが，実験開始 20 時間で MC-3 による NO_3-N, TOC 濃度の低下速度の方が大きくなった。MC-L についても，実験開始 30 時間後以降に同様の NO_3-N, TOC 濃度の低下を示した。NO_3-N 濃度が 0 となるまでの時間は，MC-3 と MC-L では約 44 時間，AC-3 では約 68 時間で，ブランクでは約 72 時間であった。NO_3-N 濃度について MC-3 と MC-L を比較すると，MC-3 の方が分解途中では低い値を示しているが，分解に要した時間は同じであった。両者の分解に要した時間が同じであることから，NO_3-N の分解には MC の有無の影響は大きくなく，MC 担体から溶出してくる成分が溶液中の微生物を増殖させるか，あるいは活性化させて

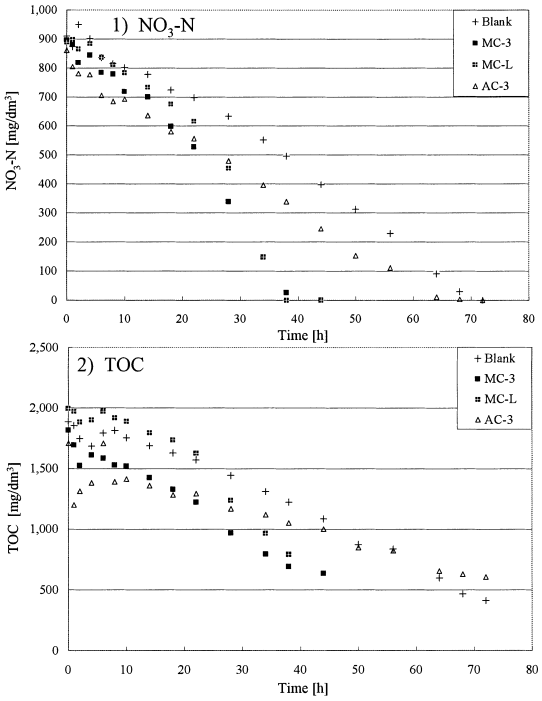


Fig. 6　Water quality as a function of time in experiments for elimination of nitrate

NO_3-N の分解を促進したと考えられる。

各実験における最初と 72 時間経過後の T-P 濃度を Table 3 に示す。72 h（Total）の欄には溶液をろ過せずにホモジナイザーで微生物をすりつぶして測定した T-P 値を示した。ブランクと MC-L で実験開始時の微生物量は同じであるので，ブランク実験での微生物由来のリン濃度 12.2 mg/dm³ と MC-L での実験前の水溶液のリン濃度 21.5 mg/dm³ から, MC-L での T-P 値は 33.7 mg/dm³ と推定される。これは実測値 32.9 mg/dm³ にほぼ等しい。MC-L での実験終了後の水溶液の T-P 濃度は 7.5 mg/dm³ であるから，MC-L での実験終了後の微生物（2,070 mg/dm³）には 11.4 mg のリンが蓄積されている計算となる。したがって，MC-L での実験終了後の微生物中のリン濃度は 1.22 wt％と計算できる。同様に計算すると，ブランク実験での実験終了後の微生物中のリン濃度は 0.52％である。中村は，一般的な微生物に含まれるリン含量は約 2％[8] であると述べていることを考慮すると，ブランク実験での微生物はリン供給不足になっていた可能性がある。

MC-L を用いたときに NO_3-N を分解するのに要する時間はブランクのそれより短いが，実験終了後の菌体数はブランクの方が多いので，MC-L による NO_3-N の分解効果が菌体数のためであるとはいえない。MC 担体の系で微生物がより多く増殖して分解が促進されたのではなく，菌体当たりの分解能力が上がることにより NO_3-N の

Table 3 Change in phosphorus and bacteria in experiments for elimination of NO_3-N

		Blank	MC-3	AC-3	MC-L
Phosphorus conc. [mg/dm^3]	0 h	0	0.150	0.0100	21.5
	72 h	0.0999	15.5	0.161	7.5
	72 h (Total)	12.2			32.9
Initial bacteria [mg/dm^3]		720			720
Final bacteria [mg/dm^3]		2,330			2,070

分解が促進されたと思われる。MC から溶出したリンやミネラル成分が微生物を活性化するのに影響を与えたと考えられる。

8. 結　　言

ビール粕を原料とする炭化物（モルトセラミックス，MC）と砂利や活性炭等の市販されている材料を微生物担体として使用して，観賞魚用水槽の水質浄化特性を比較検討する実験を行った。

実験に用いた観賞魚の汚濁負荷量は，体重 1 g 当たり，飼育日数 1 日当たりの平均値で，TOC 0.409 mg, NH_4-N 0.26 mg, NO_3-N 0.024 mg, T-P 0.007 mg であった。MC を用いると，NH_4-N は汚濁負荷投入後に 50 時間以内で NO_2-N と NO_3-N に分解される。NO_2-N および NO_3-N は NH_4-N 基質からの分解生成物であり，NO_2-N は 50～80 時間で脱窒分解される。NH_4-N や NO_2-N は迅速に分解されるが，NO_3-N の脱窒分解は極めて遅い。液中での硝化反応は迅速に行われ，NO_3-N の脱窒反応が律速であると考えられる。TOC は汚濁負荷投入後 20～30 時間で投入前のレベルにまで低下する。MC は砂利に比べて高い脱硝および脱窒分解の機能を示した。有機物と窒素化合物除去に関する微生物担体としての性能は MC と活性炭は同等であった。NO_3-N を分解する能力は，MC は活性炭より優れており，MC に含まれているリンやミネラル成分が NO_3-N を分解する微生物の活性化に影響を与えたと考えられる。

謝　　辞

この研究の一部は，関西大学産学連携研究「食品製造工程から生じる廃棄物の有価物質へ転換再生技術プロジェクト」の助成金によって行われたことを付記します。

References

1) H. Okamoto, K. Satoh, N. Yagi, M. Inoue, S. Yamasaki, S. Ishida, J. Shibata: Kagaku Kogaku Ronbunshu, **28**, pp. 137–142 (2002)
2) K. Satoh, N. Yagi, H. Okamoto, M. Inoue, M Ajiri, J. Shibata: Shigen-to-Sozai, **117**, pp. 587–590 (2001)
3) H. Okamoto, M. Inoue, H Yamamoto, J. Shibata: Kagaku Kogaku Ronbunshu, **29**, pp. 466–470 (2003)
4) H. Okamoto, N. Yagi, M. Inoue, S. Yamasaki, S. Ishida, J. Shibata, H. Yamamoto, H. Hayashi, T. Shiono, S. Thuneda A. Hirata: Kankyo Shigen Kogaku, **50**, pp. 165–174 (2003)
5) T. Takeuchi,T. Hirota, G. Yoshizaki, K. Sakai: Suisan Zoshoku, **46**, pp. 547–555 (1998)
6) K. Miura, K. Matsuyama: Hokkaidouritu Chuousuisan Sikenzyo Zigyou Hokokusho, pp. 175–182 (1993)
7) E. Mikami: *Haisui no Seibutu Shori*, pp. 309–331 (1980)
8) K. Nakamura: *Biseibutu no Kankyo Hozen heno Riyou*, *Kankyo to Biseibutu*, Sangyo-Tosho (Tokyo), pp. 61–75 (1998)