世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6
B09C 1/10, 1/08, C02F 1/70, 3/28, 11/04, A62D 3/00

A1

(11) 国際公開番号 WO98/34740

(43) 国際公開日 1998年8月13日(13.08.98)

(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00363

(22) 国際出願日 1998年1月29日(29.01.98)

(30) 優先権データ

特願平9/25367	1997年2月7日(07.02.97)	JP
特願平9/164399	1997年6月20日(20.06.97)	JP
特願平9/212069	1997年8月6日(06.08.97)	JP
特願平9/274575	1997年10月7日(07.10.97)	JP
特願平9/310599	1997年11月12日(12.11.97)	JP
特願平9/346511	1997年12月16日(16.12.97)	JP
特願平9/357607	1997年12月25日(25.12.97)	JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
株式会社 荏原製作所(EBARA CORPORATION)[JP/JP]
〒144 東京都大田区羽田旭町11番1号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
片岡直明(KATAOKA, Naoaki)[JP/JP]
〒251 神奈川県藤沢市稲荷1-9-2
荏原製作所 藤沢寮2-404 Kanagawa, (JP)
下村達夫(SHIMOMURA, Tatsuo)[JP/JP]
〒194 東京都町田市南大谷1627-11 Tokyo, (JP)
北嶋宣光(KITAJIMA, Nobumitsu)[JP/JP]
〒253 神奈川県茅ヶ崎市美住町6-37 Kanagawa, (JP)
関 直樹(SEKI, Naoki)[JP/JP]
〒238 神奈川県横須賀市池上4-12-13 Kanagawa, (JP)
新村浩司(SHINMURA, Hiroshi)[JP/JP]
〒223 神奈川県横浜市港北区日吉本町2-33-1
荏原製作所 日吉寮351 Kanagawa, (JP)
(74) 代理人
弁理士 社本一夫, 外(SHAMOTO, Ichio et al.)
〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル206区 湯浅法律特許事務所 Tokyo, (JP)

(81) 指定国 CN, KR, SG, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT, NL).

添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: **PROCESSES FOR PURIFYING SUBSTANCES POLLUTED WITH ORGANOHALOGEN COMPOUNDS**

(54)発明の名称 ハロゲン化有機化合物による汚染物を浄化する方法

(57) **Abstract**

A process for purifying a substance polluted with organohalogen compounds, comprising the step of adding a reducing agent and a nutrition source for heterotrophic anaerobic microorganisms to the polluted substance, and a process as described above wherein the reducing agent is reduced iron, cast iron, an alloy such as iron-silicon alloy, or a water-soluble compound, by which the organohalogen compounds can be decomposed by virtue of both a chemical reaction and the action of the microorganisms; a process as described above wherein the nutrition source contains organic carbon and 20 to 50 wt.% of oxide-form nitrogen, which makes it possible to inhibit the generation of a nasty smell and the color change of soil occurring secondarily in the decomposition; and a process which comprises the step of mixing a substance polluted with organohalogen compounds with a nutriment solution and a reducing agent while adjusting the pH of the polluted substance to 4.5 to 9.0, and the step of allowing the resulting mixture to stand under lowly ventilated conditions, wherein the mixing may be conducted more uniformly at need when the amount of the polluted substance to be purified is large.

（５７）要約

還元剤、及び、従属栄養型嫌気性微生物の栄養源を、汚染物に添加する工程を有する、ハロゲン化有機化合物による汚染物を浄化する方法が開示される。還元剤が、還元鉄、鋳鉄、鉄－シリコン合金の合金等又は水溶性化合物である方法。化学反応及び微生物の組み合わせで、ハロゲン化有機化合物を分解することができる。栄養源が、有機態炭素、及び、この２０～５０重量％の酸化態窒素を含有する方法。分解の際に副次的に生じる、悪臭ガスの生成、および土壌の変色等を防ぐことができる。栄養液、及び、還元剤を、前記汚染物と混合する工程と、ここで、前記混合工程は、前記汚染物をｐＨ４．５～９．０の範囲に調整する工程を含み；前記混合物を低通気条件下で静置する工程と；を含む方法。大量の汚染物を浄化する際に、より均一にこれらを混合することができる。

ＰＣＴに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたＰＣＴ加盟国を同定するために使用されるコード（参考情報）

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	TD	チャード
AU	オーストラリア	GB	英国	MC	モナコ	TG	トーゴー
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GN	ガンビア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GR	ギニア			TT	トリニダッド・トバゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GW	ギニア・ビサオ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BG	ブルガリア	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BJ	ベナン	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
BY	ベラルーシ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴィエトナム
CA	カナダ	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴースラヴィア
CF	中央アフリカ	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CG	コンゴー共和国	IT	イタリア	NO	ノールウェー		
CH	スイス	JP	日本	NZ	ニュー・ジーランド		
CI	コートジボアール	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CM	カメルーン	KG	キルギス	PT	ポルトガル		
CN	中国	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CU	キューバ	KR	韓国	RU	ロシア		
CY	キプロス	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
CZ	チェッコ	LC	セント・ルシア	SE	スウェーデン		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	SI	スロヴェニア		
EE	エストニア	LR	リベリア	SK	スロヴァキア		
ES	スペイン	LS	レソト	SL	シエラ・レオーネ		

明細書

ハロゲン化有機化合物による汚染物を浄化する方法

発明の属する技術分野

本発明は、ハロゲン化有機化合物、特に塩素化有機化合物による汚染物、例えば、土壌、底質、汚泥、水を浄化する方法に関し、特に、化学反応及び生物的反応を組み合わせた還元性脱ハロゲン化反応によってハロゲン化有機化合物を分解することによる、汚染物を浄化する方法に関する。

従来の技術

近年、電子機器金属部品の脱脂・洗浄剤やドライクリーニングの洗浄剤として広く使用されているテトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、１，１，１－トリクロロエタン、ジクロロエチレンなどのハロゲン化有機化合物による土壌・地下水の汚染が次々と報告されている。これらのハロゲン化有機化合物は、自然界で容易に分解されず、難水溶性であるために、汚染域において土壌中での蓄積、地下水への浸透が生じ易い。また、ハロゲン化有機化合物は、肝障害を引き起し、発がん性を有する。そこで、土壌等に含まれる塩素化有機化合物等のハロゲン化有機化合物を分解することが望まれている。

最近、ハロゲン化有機化合物で汚染された土壌、地下水等を浄化する方法として、微生物処理法（バイオレメディエーション）が注目されている。微生物処理法では、費用対効果、安全性が高い。しかし、微生物処理法では、以下に記載する如く、処理が長期間になり、分解できる物質の種類や濃度が限定されることから、必ずしも十分に満足できない。

その微生物処理法の一例として、メタン資化性菌やトルエン・フェノール分解菌、アンモニア酸化細菌、アルケン資化性菌によるトリクロロエチレンの好気的分解処理法が数多く報告されている。しかし、１）分解反応が不安定であること、２）分解対象物質の範囲が極めて狭いこと、３）テトラクロロエチレンや四塩化炭素といった高塩素化物質には分解作用を有しないという欠点がある。

一方、多くの嫌気性微生物ではテトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、四塩化炭素等の高度に塩素化された有機化合物に対して幅広く分解できる。しかし、1）微生物の増殖が非常に遅いこと、2）嫌気的分解過程で毒性の強い中間代謝産物が生成・蓄積すること等の欠点がある（内山裕夫・矢木修身、バイオサイエンスとインダストリー、１９９４年、第５２巻、第１１号、第８７９～８８４頁）。

一方、化学反応によりハロゲン化有機化合物を分解する技術として、金属鉄による塩素化有機化合物の還元的処理が報告されている（先崎哲夫、有機塩素化合物汚染地下水の処理－金属鉄付着活性炭による低温下での処理技術、「ＰＰＭ」、１９９５年、第２６巻、第５号、第６４～７０頁）。そこで、本発明者は、微生物の炭素源がない状態において、土壌中に金属鉄を添加して脱塩素化試験を試みた。しかし、微生物が培養されてない条件、特に、還元雰囲気及び中性条件が維持されない場合には、脱塩素化反応は認められなかった。また、$FeCl_2$、$FeCl_3$、$FeSO_4$といった鉄塩を金属鉄の代わりに添加した場合であっても、脱塩素化反応は認められなかった。

さらには、金属鉄と高圧空気を汚染土壌中に注入してハロゲン化有機化合物を鉄粉と反応させて無機化し、無害化処理する方法が報告されている（特開平８－２５７５７０号）。この方法においても空気注入設備の問題やハロゲン化有機化合物揮散の恐れがあるなどの問題がある。さらには、高圧空気を用いるため、コスト上の問題が生じ、実用的でない。

また、脱ハロゲン化触媒作用を持つ天然物質と微生物処理とを組み合わせて、土壌や地下水を汚染した有機塩素化合物を除去する方法が報告されている（日経バイオテク」（日経ＢＰ社発行）１９９６年１０月７日発行、第３６１号、第１４～１５頁）。しかし、具体的な天然物質及び微生物については一切記載されていない。

米国特許第５，４１１，６６４号には、繊維性有機物及び鉄等の多価金属粒子を汚染物に添加することによるハロゲン化有機化合物の分解方法が記載されている。しかし、この米国特許には、還元鉄、鋳鉄、合金、水溶性還元剤等の還元剤については記載されていない。また、還元剤を添加後に、汚染物を還元雰囲気及

び所定のｐＨに保持することは記載されていない。

更に、添加する栄養源の組成によっては、土壌中で硫酸還元、メタン発酵等の生物的還元反応が生じるため、硫化水素、メルカプタンなどの硫黄系の悪臭ガスや、メタンガスなどの可燃性ガスが発生する可能性がある。また、土壌が硫化鉄等の生成に伴って、黒色に変色する可能性がある。更に、金属粉末と水との反応により可燃性の水素ガスが発生する可能性がある。

更にまた、実験室において、還元剤、栄養源及び汚染物を均一に混合することは容易である。これに対して、現実に土壌等の汚染物を浄化するためには、多量の還元剤及び栄養源を混合することになり土木工事が必要となる。また、均一に混合することは必ずしも容易ではない。更に、混練の際の条件が、ハロゲン化有機化合物の分解率に影響を与えることも想定される。特に、１ｍ^{3}以上の体積、特に１０ｍ^{3}以上の体積の汚染物を浄化するためには、混練方法に工夫が必要となる。

発明の要約

本発明は、化学反応及び生物的反応を組み合わせて、ハロゲン化有機化合物を分解することにより、ハロゲン化有機化合物による汚染物を浄化する方法を提供することを目的とする。

本発明の第１の側面では、還元性脱ハロゲン化反応により、ハロゲン化有機化合物を分解することを目的とする。

本発明の第２の側面では、化学的脱ハロゲン化反応により、ハロゲン化有機化合物を分解することを目的とする。

本発明の第３の側面では、還元性脱ハロゲン化反応において副次的に生じる硫黄系の悪臭ガスや可燃性ガスの生成、および土壌等の汚染物の過度の変色等を防ぐことを目的とする。

本発明の第４の側面では、体積が大きい汚染物の場合に、栄養源及び還元剤を汚染物と効果的に混合することを目的とする。

本発明の第１の側面では、所定の還元剤を添加することに特徴があり、これにより、還元性脱ハロゲン化反応を促進する。

本発明の第２の側面では、所定の還元剤を添加することに特徴があり、これに

より、化学的脱ハロゲン化反応を促進する。本発明の第１の側面と異なって、必ずしも、生物的反応が関与しなくてもよい。所定の還元剤を用いることにより、化学反応のみでも、ハロゲン化有機化合物を分解することができる。

本発明の第３の側面では、有機態炭素の２０～５０重量％の酸化態窒素を含有する栄養源を用いることにより、ハロゲン化有機化合物を分解する際に、還元性脱ハロゲン化反応に関与する微生物群を変化させ、硫化鉄等による土壌の黒変、並びに、メルカプタン等の悪臭ガスの生成を抑制することができる。

本発明の第４の側面では、還元剤及び栄養源を汚染物と混合する工程に特徴があり、これにより、１m^3以上、特に１０m^3以上の体積の汚染物を浄化する際に、より均一にこれらを混合することができる。

なお、本発明の第３の側面及び第４の側面では、本発明の第１の側面又は第２の側面で用いられる還元剤を好ましく用いられる。しかし、本発明の第１の側面又は第２の側面で用いられる還元剤に限定されない。

本発明の第１の側面では、ハロゲン化有機化合物による汚染物を浄化する方法であって、２５℃における標準水素電極に対する標準電極電位が１３０ｍＶ～－２４００ｍＶである還元剤、及び、従属栄養型嫌気性微生物の栄養源を、前記汚染物に添加する工程を有し、前記還元剤が、還元鉄、鋳鉄、鉄－シリコン合金、チタン合金、亜鉛合金、マンガン合金、アルミニウム合金、マグネシウム合金、カルシウム合金及び水溶性化合物からなる群から選ばれた少なくとも１種である方法が提供される。このような還元剤の存在下において、化学反応及び微生物の組み合わせによる還元性脱ハロゲン化を促進することができる。

本発明において、前記還元剤が、２５℃における標準水素電極に対する標準電極電位が－４００ｍＶ～－２４００ｍＶであり、かつ、還元鉄、鋳鉄、鉄－シリコン合金、チタン合金、亜鉛合金、マンガン合金、アルミニウム合金、マグネシウム合金、及び、カルシウム合金から選ばれた少なくとも一種であることが好ましい。また、前記還元剤が、還元鉄を含むことが好ましい。あるいは、前記還元剤が、鋳鉄を含むことが好ましい。あるいは、前記還元剤が、鉄－シリコン合金、チタン－シリコン合金、チタン－アルミニウム合金、亜鉛－アルミニウム合金、マンガン－マグネシウム合金、アルミニウム－亜鉛－カルシウム合金、アルミニ

ウムースズ合金、アルミニウムーシリコン合金、マグネシウムーマンガン合金、及び、カルシウムーシリコン合金からなる群から選ばれた少なくとも１種であることが好ましい。

前記還元剤が、水溶性化合物であることが好ましい。前記還元剤が、有機酸若しくはその誘導体、次亜リン酸若しくはその誘導体、又は、硫化物塩であることが更に好ましい。

前記還元剤が、５００μｍ以下の粒径を有する粉末であることが好ましい。前記汚染物の含水率が少なくとも２５重量％であることが好ましい。

前記添加工程の後に、前記ハロゲン化有機化合物の還元性脱ハロゲン化を促進するために、前記汚染物をｐＨ４．５～９．０の範囲に保持する工程を更に有することが好ましい。前記添加工程の後に、前記汚染物をｐＨ４．５～９．０の範囲かつ還元雰囲気に保持する工程を更に有することが更に好ましい。

有機質系各種コンポスト、堆肥化有機物、又は、有機物を含有する廃水若しくは廃棄物を前記汚染物に添加し、次いで、混合する工程を有することが好ましい。

本発明の第１の側面において、前記水溶性還元剤が、１～２０の炭素原子を有し、かつ、水酸基で置換されていてもよい、モノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸、若しくはテトラカルボン酸若しくはその塩、ポリヒドロキシアリール、又は、次亜リン酸若しくはその塩であることが好ましい。また、前記水溶性還元剤が、次亜リン酸又はその塩であることが好ましい。また、前記水溶性還元剤が、有機酸又は次亜リン酸と、鉄、チタン、亜鉛、マンガン、アルミニウム又はマグネシウムとからなる塩であってもよい。

前記汚染物のｐＨを調整するために、前記汚染物にアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物の少なくとも１種を添加する工程を有することが好ましい。前記保持工程において、前記ハロゲン化有機化合物が、ハロゲン原子を含まない有機化合物に変換されることが好ましい。前記保持工程において、前記ハロゲン化有機化合物が、ハロゲン原子を含まない炭化水素に変換されることが好ましい。

本発明の第２の側面では、ハロゲン化有機化合物による汚染物を浄化する方法であって、２５℃における標準水素電極に対する標準電極電位が１３０ｍＶ～－２４００ｍＶである還元剤を、前記汚染物に添加する工程を有し、前記還元剤が、

還元鉄、鋳鉄、鉄－シリコン合金、チタン合金、亜鉛合金、マンガン合金、アルミニウム合金、マグネシウム合金、カルシウム合金及び水溶性化合物からなる群から選ばれた少なくとも１種である方法が提供される。

本発明の第２の側面において、前記還元剤が、２５℃における標準水素電極に対する標準電極電位が－４４５ｍＶ～－２４００ｍＶであり、かつ、鉄－シリコン合金、チタン合金、亜鉛合金、マンガン合金、アルミニウム合金、マグネシウム合金、及び、カルシウム合金から選ばれた少なくとも一種であることが好ましい。

前記汚染物に、前記汚染物の乾燥重量１ｋｇに基づいて０．１ｇ～１００ｇの鉄化合物が含有していることが好ましく、前記汚染物に、前記汚染物の乾燥重量１ｋｇに基づいて１ｇ～１００ｇの鉄化合物が含有しており、前記鉄化合物が水酸化鉄（$Fe(OH)_3$）又は四酸化三鉄（Fe_3O_4） を含有していることが更に好ましい。

更にまた、前記還元剤が、鉄－シリコン合金、チタン－シリコン合金、チタン－アルミニウム合金、亜鉛－アルミニウム合金、マンガン－マグネシウム合金、アルミニウム－亜鉛－カルシウム合金、アルミニウム－スズ合金、アルミニウム－シリコン合金、マグネシウム－マンガン合金、及び、カルシウム－シリコン合金からなる群から選ばれた少なくとも１種であることが好ましい。

あるいは、前記還元剤が、水溶性化合物であることが好ましい。また、前記還元剤が、有機酸若しくはその誘導体、次亜リン酸若しくはその誘導体、又は、硫化物塩であることが好ましい。前記還元剤が、５００μｍ以下の粒径を有する粉末であることが好ましい。

本発明の第３の側面では、ハロゲン化有機化合物による汚染物を浄化する方法であって、２５℃における標準水素電極に対する標準電極電位が１３０ｍＶ～－２４００ｍＶである還元剤、及び、従属栄養型嫌気性微生物の栄養源を、前記汚染物に添加する工程を有し、前記栄養源は、有機態炭素、及び、前記有機態炭素の２０～５０重量％の酸化態窒素を含有する方法が提供される。

また、前記栄養源は、前記有機態炭素の２０～３０重量％の酸化態窒素を含有することがより好ましい。前記有機態炭素が、水溶性の有機炭素源として供給されていることが好ましい。

更に、前記還元剤が、２５℃における標準水素電極に対する標準電極電位が－４００ｍＶ～－２４００ｍＶである金属物質であることが好ましい。前記還元剤が、還元鉄、鋳鉄、鉄－シリコン合金、チタン合金、亜鉛合金、マンガン合金、アルミニウム合金、マグネシウム合金、及び、カルシウム合金からなる群から選ばれた少なくとも１種であることが好ましい。

あるいは、前記還元剤が、水溶性化合物であることが好ましい。前記還元剤が、５００μｍ以下の粒径を有する粉末であることが好ましい。

本発明の第３の側面において、前記酸化態窒素が、硝酸塩の形態であることが好ましい。前記硝酸塩が、硝酸アルカリ金属塩、硝酸アルカリ土類金属塩、硝酸鉄、硝酸チタン、硝酸亜鉛、硝酸マンガン、硝酸アルミニウム又は硝酸マグネシウムを含有することが好ましく、前記硝酸塩が、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム又は硝酸カルシウムを含有することが更に好ましい。

前記有機炭素源が、糖類、有機酸若しくはその誘導体、低級アルコール、モラセス廃液、若しくは、醸造廃液又はこれらの混合物であることが好ましい。

本発明の第４の側面では、ハロゲン化有機化合物と、固体とを含む汚染物を浄化する方法であって、従属栄養型嫌気性微生物の栄養源と水とを含む栄養液、及び、２５℃における標準水素電極に対する標準電極電位が１３０ｍＶ～－２４００ｍＶである還元剤を、前記汚染物と混合する工程と、ここで、前記混合工程は、前記汚染物をｐＨ４．５～９．０の範囲に調整する工程を含み；前記混合物を低通気条件下で静置する工程と；を含む方法が提供される。

本発明において、前記還元剤が粉末形態であり、前記栄養液を前記汚染物に添加し、次いで、混合し、そして、前記還元剤を前記混合物に添加し、次いで、混合することが好ましい。

また、前記還元剤が、５００μｍ以下の粒径を有する粉末であることが好ましい。

更に、前記還元剤が、還元鉄、鋳鉄、鉄－シリコン合金、チタン合金、亜鉛合金、マンガン合金、アルミニウム合金、マグネシウム合金、及び、カルシウム合金からなる群から選ばれた少なくとも１種であることが好ましい。

また、第１段階として、前記汚染物に基づいて１～１０ｖｏｌ％の前記栄養液

を前記汚染物に添加し、混合する工程と、次いで、第１段階で添加した量よりも多い量の前記栄養液を前記汚染物に添加し、混合する工程を更に有することが好ましい。

あるいは、第１段階として、前記汚染物に基づいて１～５ｖｏｌ％の前記栄養液を前記汚染物に添加し、混合する工程と、次いで、第２段階として、第１段階と併せて前記汚染物に基づいて５～１０vol％となるように前記栄養液を前記汚染物に添加し、混合する工程と、更に、第１段階又は第２で添加した量よりも多い量の前記栄養液を前記汚染物に添加し、混合する工程を更に有することが好ましい。

また、前記還元剤が水溶性化合物であり、前記還元剤が前記栄養液に溶解していることが好ましい。更に、前記静置工程において、少なくとも最初の３日間は、前記汚染物を１７℃～６０℃に保持することが好ましい。

本発明の第４の側面において、前記汚染物に基づいて１５～２５ｖｏｌ％の前記栄養液を最終的に前記汚染物に添加することが好ましい。

また、前記静置工程において、少なくとも最初の５日間は、前記汚染物を１７℃～６０℃に保持することが好ましい。更に、前記静置工程において、少なくとも最初の３日間、好ましくは５日間は、前記汚染物を２０℃～４０℃に保持することが好ましい。

前記静置工程が、周囲と離隔した状態で行われることが好ましい。低通気条件を維持するため、不通気材料で前記汚染物を被覆することが好ましい。低通気条件を維持するため、前記汚染物を水性液に浸すことが好ましい。前記栄養液と、前記還元剤と、前記汚染物とを、容器中で混合することが好ましい。

図面の簡単な説明

図１は、本発明に従って、メタン生成用培地を用い、テトラクロロエチレン汚染土壌を嫌気性条件で還元性脱ハロゲン化反応を行った試験結果を表したグラフを示す。

図２は、本発明により硫酸還元培地を用いてテトラクロロエチレン汚染土壌を嫌気性条件で脱ハロゲン反応試験を行った試験結果を表したグラフを示す。

発明の実施の形態

本発明の第１の側面、第２の側面、及び第３の側面では、ハロゲン化有機化合物による汚染物を浄化する。本明細書において、ハロゲンとは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素をいう。本発明では、ハロゲン原子を有する有機化合物による汚染物を浄化することができ、特に、塩素原子及び臭素原子を有する有機化合物による汚染物を浄化することができ、更に特に、塩素原子を有する有機化合物による汚染物を浄化することができる。塩素化有機化合物としては、例えば、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、１，１，１－トリクロロエタン、ジクロロエチレンなどの脂肪族化合物に限られず、ペンタクロロフェノール等の芳香族化合物も分解することができる。

本発明の第１の側面、第２の側面、第３の側面及び第４の側面において処理することができる汚染物としては、土壌、底質、汚泥などが挙げられる。また、コンポスト、堆肥化有機物、廃棄物も処理することができる。そして、本発明の第１の側面、第２の側面及び第３の側面では、地下水、廃水等の水性液も処理することができる。本明細書において、水性液には、水溶液、懸濁液、乳化液、及び、これらの混合物が含まれる。

汚染物が土壌、底質、汚泥などの場合、その含水率は少なくとも２５重量％以上であることが好ましく、４０～６０重量％が更に好ましい。これは嫌気性微生物を増殖するために、土壌、汚泥などの中に空気が入りにくい状態とする上で好ましいからである。この含水率（％）は下記のように定義される。

含水率＝（水分の重量／水分を含む汚染物の重量）×１００

前記汚染物が、地下水、廃水等の水の場合には、含水率は必然的に２５重量％以上となる。

本発明の第１の側面では、２５℃における標準水素電極に対する標準電極電位が１３０ｍＶ～－２４００ｍＶである還元剤、及び、従属栄養型嫌気性微生物の栄養源を、前記汚染物に添加することにより、化学反応と生物的反応との双方を

促進させ、ハロゲン化有機化合物を分解する。

標準電極電位が１３０ｍＶよりも高い物質の場合には、充分な還元力が得られない。一方、標準電極電位が－２４００ｍＶよりも低い物質、例えば、金属ナトリウム、金属カリウムなどアルカリ金属類は、還元力が強すぎるため、水と爆発的に反応して水素ガスを発生して、非常に危険であるので、好ましくない。２５℃における標準水素電極に対する標準電極電位（Ｅ°）を下記表に示す。

２５℃における標準水素電極に対する標準電極電位（Ｅ°）

電極反応	Ｅ°（ｍＶ）
$Ca^{2+}+2e^{-}\Leftrightarrow Ca$	－２８６５
$Na^{+}+e^{-}\Leftrightarrow Na$	－２７１４
$Mg^{2+}+2e^{-}\Leftrightarrow Mg$	－２３６３
$Al^{3+}+3e^{-}\Leftrightarrow Al$	－１６６２
$Zn^{2+}+2e^{-}\Leftrightarrow Zn$	－７６３
$Fe^{2+}+2e^{-}\Leftrightarrow Fe$	－４４０
$Cd^{2+}+2e^{-}\Leftrightarrow Cd$	－４０３
$Ni^{2+}+2e^{-}\Leftrightarrow Ni$	－２５０
$Sn^{2+}+2e^{-}\Leftrightarrow Sn$	－１３６
$Fe^{3+}+3e^{-}\Leftrightarrow Fe$	－３６
$2H^{+}+2e^{-}\Leftrightarrow H_2$	０
アスコルビン酸(pH7.0)	５８

標準電極電位とは、ある電池反応に関して、その電池反応に関与するすべての化学種が標準状態（純固相、標準濃度、標準圧力など）にあるとき、比較電極と

して水素電極を用いて測定を行った場合に測定される電位であり標準電位E^0に等しい。この値は次式を用いて表される。

$$E^0 = -\triangle G^0 / nF$$

ここで、$\triangle G^0$とは電池反応の標準ギプス自由エネルギー変化、ｎはその反応に関与する電子数、Ｆはファラデー定数である。通常、酸化還元電位は比較電極として飽和塩化銀電極を用いて測定した電位で示される場合が多いが、この場合測定された数値は水素標準電極を比較電極として測定した標準電位と比べ約２００ｍＶ程度低い値を示すので注意が必要である。

本発明では、前記還元剤が、還元鉄、鋳鉄、鉄－シリコン合金、チタン合金、亜鉛合金、マンガン合金、アルミニウム合金、マグネシウム合金、カルシウム合金及び水溶性化合物からなる群から選ばれた少なくとも１種である。

前記還元剤が、２５℃における標準水素電極に対する標準電極電位が－４００ｍＶ～－２４００ｍＶである金属物質であることが好ましい。

本発明の一実施態様としては、還元剤としては、還元鉄を用いる。鉄粉は通常表面が酸化されて酸化皮膜が形成されている。これに対して、還元鉄では、酸化被膜が少なく、酸化されやすく、反応性が高い。

ここで、還元鉄とは、酸化物の還元によって製造された金属鉄の一種をいい、きわめて細かい粉末状でありきわめて酸化されやすい（化学大辞典２、化学大辞典編集委員会、共立出版株式会社）。典型的には、高温下、水素ガスで還元されたものである。酸化鉄が還元されてもよいが、酸化物は酸化鉄には限られない。還元鉄には、Ｆｅの含有量が９０％以上のものがある。例えば、和光純薬工業株式会社から入手できる。

本発明の他の実施態様としては、還元剤として、鋳鉄も好ましく用いられる。鋳鉄は、安全で、取り扱いが容易であり、且つ高い浄化率を達成できるからである。また、鋳物製品の削り屑、即ち、鋳鉄屑が更に好ましい。削り屑を再利用することができるからである。

一般に、鉄鉱石を還元して製造される銑鉄から、さらに不純物を除いて産業利

用される鉄のうち、炭素濃度が約２％（重量）以下のものを鋼、これ以上の炭素を含む物を鋳鉄という（「理化学辞典」第４版　１　９８７年、第４　１　１頁）。鋼は機械的性質に優れているため、多くの工業製品に加工利用されている。その際に放出される鋼の削り屑を、ハロゲン化有機化合物で汚染を受けた物質の浄化方法に用い得るかを検討したところ、その切削加工には油を用いるため、鋼製品の削り屑には油が含まれている。これを用いて本発明の有機塩素を化合物による汚染物の浄化方法を行なおうとすれば、油による２次汚染を引き起こすおそれがある。これに対し、鋳物用に用いられる鋳鉄は、切削加工時に油を使用しないので、鋳物製品削り屑（鋳鉄屑）は前記鋼製品削り屑のような２次汚染を引き起こすおそれがない。

本発明の他の実施態様としては、還元剤としては、合金が用いられる。即ち、鉄－シリコン合金、チタン合金、亜鉛合金、マンガン合金、アルミニウム合金、マグネシウム合金、及び、カルシウム合金も用いられる。チタン合金としては、例えば、チタン－シリコン合金、チタン－アルミニウム合金が挙げられる。亜鉛合金としては、例えば、亜鉛－アルミニウム合金が挙げられる。マンガン合金としては、例えば、マンガン－マグネシウム合金が挙げられる。アルミニウム合金としては、例えば、アルミニウム－亜鉛－カルシウム合金、アルミニウム－スズ合金、アルミニウム－シリコン合金等が挙げられる。

マグネシウム合金としては、例えば、マグネシウム－マンガン合金が挙げられる。カルシウム合金としては、例えば、カルシウム－シリコン合金が挙げられる。

還元剤の作用について、還元鉄の場合で例示して説明する。金属鉄による嫌気脱ハロゲン化反応の反応機構は、還元鉄の反応について述べた先崎の報告（「有機塩素化合物汚染地下水の処理－金属鉄付着活性炭による低温下での処理技術」、ＰＰＭ、１　９９５年、第２６巻、第５号、第６４～７０頁）によれば、還元鉄表面にハロゲン化有機化合物の吸着が起こり、同時に還元鉄表面において金属側と環境側の条件の差異によってアノードとカソードの分極が生じ、これによって電流がながれる。これに伴って、アノードでは鉄が鉄イオンとなって溶出し、一方、カソードには電子が流入し、脱ハロゲン化反応等の還元反応が生じるものと思われる。

アノード：　　$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

鋳鉄は前記のように炭素濃度２％以上のものを言うが、一般には重量で３～３．５％、容量では１３～１４％の多量の炭素をグラファイトとして含有している。いわゆるヅクと呼ばれる鋳物製品削り屑（鋳鉄屑）は、廃棄物として排出される前に、一般にミルで粉砕されている。その粉砕時に一部のグラファイトは、離脱して鋳鉄粉の表面に付着する。このためこの鋳鉄粉が水膜で覆われるとグラファイトがカソードとして作用し、一方鉄がアノードとして作用し、前記のように電流が流れ、アノードで鉄が溶出し、カソードで脱ハロゲン化反応等の還元反応が生じると考えられる。上記合金もアノードとして作用し、合金が溶出するものと思われる。一方、カソードで脱ハロゲン化反応が生じると思われる。

また、金属鉄よりも還元力が強い合金の場合には、より還元雰囲気を維持し易く、ハロゲン化有機化合物との電位差がより大きくなり、脱ハロゲン化反応が加速される。

さらに、マグネシウムーマンガン合金、亜鉛ーアルミニウム合金、アルミニウムー亜鉛ーカルシウム合金、アルミニウムースズ合金などの合金を用いると、酸化膜や腐食生成物の金属表面への付着を生じないか、又は付着はしても反応を阻害するような緻密な膜にはならない（不動態化していない）ため、還元反応により接触効率が低下する問題が生ぜず、浄化反応が効率よく行える。

本発明の一実施態様では、前記還元剤が、水溶性化合物であることが好ましい。粉末等の固体を添加する場合と比較してハロゲン化有機化合物との接触効率が飛躍的に増大し、脱ハロゲン化反応が加速される。また、水溶性の還元剤は土壌等に浸透するため、注入井戸等を用いて還元剤を注入することができ、物理的な掘削混合作業を必要としない。さらに浄化運転中に還元状態が不安定になった場合には、汚染物の浸出水を回収して水溶性の還元剤を添加し、再注入することにより還元状態を容易に回復することも可能である。

水溶性還元剤としては、有機酸若しくはその誘導体、次亜リン酸若しくはその誘導体、又は、硫化物塩が挙げられる。有機酸としては、カルボン酸、スルホン

酸、フェノール若しくはその誘導体等が挙げられる。カルボン酸としては、例えば、１～２０の炭素原子を有し、かつ、水酸基で置換されていてもよい、モノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸、又は、テトラカルボン酸が挙げられる。具体的には、蟻酸、酢酸、クエン酸、シュウ酸、テレフタル酸等が好ましく、特に、クエン酸、シュウ酸等の２～１０の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸が好ましい。

フェノール誘導体としては、ポリヒドロキシアリールが好ましい。ポリヒドロキシアリールとは、２以上の水酸基で置換されたアリールをいい、アリールとしては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等が挙げられる。また、ナフタレン、インデンのように縮合環が形成されていてもよい。ポリヒドロキシアリールとしては、例えば、１，２，３－トリヒドロキシベンゼン、１，４－ジヒドロキシベンゼンが好ましい。ここで、１，２，３－トリヒドロキシベンゼンは、焦性没食子酸、ピロガロールとも呼ばれる。そのアルカリ性溶液は、酸素と反応して酸化物を生成する。

有機酸の誘導体としては、塩、エステル、アミド、酸無水物等が挙げられ、塩が好ましい。反対イオンとしては、特に制限がなく、ナトリウムイオン等のアルカリ金属イオン；カルシウムイオン等のアルカリ土類金属イオン；鉄イオン、チタンイオン等の遷移金属イオン等の無機イオン、又は、テトラアルキルアンモニウムイオン等の有機イオンであってもよい。

次亜リン酸の誘導体としては、塩、エステル等が挙げられ、塩が好ましい。反対イオンとしては、特に制限がなく、ナトリウムイオン等のアルカリ金属イオン；カルシウムイオン等のアルカリ土類金属イオン；鉄イオン、チタンイオン等の遷移金属イオン等の無機イオン、又は、テトラアルキルアンモニウムイオン等の有機イオンであってもよい。

また、前記還元剤が、有機酸又は次亜リン酸と、鉄、チタン、亜鉛、マンガン、アルミニウム又はマグネシウムとからなる塩であってもよい。

これらの還元剤を添加した場合では、嫌気的脱ハロゲン化反応で多く報告されている塩化ビニル等の中間代謝産物の生成・蓄積は全く認められず、反応生成物はいずれも完全に脱ハロゲン化された物質へと転換されて気相部へ放出されるこ

とがわかった。また、標準電極電位が金属鉄と同等もしくはそれ以下の還元剤を用いた場合には、ハロゲン化有機化合物との電位差がより大きくなり、脱ハロゲン化反応が促進され、好ましい。

還元剤の使用量は、汚染物が土壌の場合、土壌１００ｇ当たり０．０１～２０ｇが好ましく、更に好ましくは０．０５～１０ｇである。また汚染物が水の場合、水１００ｍｌ当たり０．１～３０ｇが好ましく、更に好ましくは０．２～２０ｇである。いずれの場合も、脱ハロゲン化の対象となるハロゲン化有機化合物の汚染濃度が５０ｍｇ／ｋｇ（または５０ｍｇ／ｌ）を越える場合には、ハロゲン化有機化合物１ｍｇに対し、０．０５～０．１ｇの比率で金属粉末等の還元剤の添加量を増加させることが必要となる。ただしこれはあくまでも理想条件下での数値であり、実際の汚染現場においては、微生物による酸素消費が順調に行われなかった場合には還元剤の還元力がむだに消耗されることも起こりうる。また、雨水や外気による酸素等の供給によっても還元剤の還元力は容易に消耗するため、実施に当たっては現場で予備試験を行い、現場の条件に合わせて個々に添加濃度を決定すべきである。

還元剤と汚染物との接触効率を高めるために還元剤は粉末状又は溶液状のものが好ましい。ただし上述した物質の多くは水と反応して容易に酸化態へ変更するので、その場合は汚染物と還元剤を直接混合することか、混合する直前に水に溶解させることが望ましい

還元剤が粉末状の場合には、５００μｍ以下の粒径を有することが好ましい。粒径が小さい場合には、ハロゲン化有機化合物の分解率が向上するためである。

また、用途によっては、還元剤は、粒径が０．００１ｍｍから５ｍｍの粉末であることが好ましく、０．０１ｍｍから１ｍｍの粉末であることが更に好ましい。粒子径は化学的還元反応の速度を支配し、粒子径が増加するのに比例して単位重量あたりの還元反応速度は低下するので注意を要する。さらに、粒子径が５ｍｍ以上であり、かつ、金属物質である場合には金属粒子の表面が比較的厚い酸化膜で覆われる結果、中心部の還元状態の金属は利用されない可能性が大きい。また一方、粒子径が０．００１ｍｍ以下である場合には非常に酸化速度が速いので、輸送中及び混合時に水分と接触して酸化されてしまう危険性が高くなるからであ

る。なお、還元剤が金属物質の場合には、粉末の表面が酸化されていても、内部が還元状態であり酸化されていなければ利用可能である。

従属栄養型嫌気性微生物としては、例えば、メタン生成細菌（例えば、Methanosarcina属、Methanothrix属、Methanobacterium属、Methanobrevibacter属）、硫酸還元細菌（例えば、Desulfovibrio属、Desulfotomaculum属、Desulfobacterium属、Desulfobacter属、Desulfococcus属）、酸生成細菌（例えば、Clostridium属、Acetivibrio属、Bacteroides属、Ruminococcus属）、通性嫌気性細菌（例えばBacillus属、Lactobacillus属、Aeromonas属、Streptococcus属、Micrococcus属）等があげられる。

また、Bacillus属、Pseudomonas属、Aeromonas属、Streptococcus属、Micrococcus属は、酸化態窒素還元活性を有するので、好ましい。

従属栄養型嫌気性微生物の栄養源は、汚染物中の微生物特性に応じて、適宜選択される。例えば、メタン生成微生物用培地、硫酸還元微生物培地、硝酸還元微生物培地などのいずれかを選択すればよく、その選択に際しては浄化トリータビリティテスト（浄化適用性試験）によってハロゲン化有機化合物の浄化効率を調べて決定することができる。

メタン生成微生物の栄養源としては、乳酸、メタノール、エタノール、酢酸、クエン酸、ピルビン酸、ポリペプトン等に代表されるメタン生成微生物の増殖栄養源として一般に知られている栄養素でよい。また、硫酸還元微生物の増殖栄養源としては、乳酸、メタノール、エタノール、酢酸、クエン酸、ピルビン酸、ポリペプトン、糖含有有機物等に代表される硫酸還元微生物の増殖栄養源として一般に知られている栄養素でよい。

さらには、従属栄養型嫌気性微生物の増殖栄養源として、メタン発酵処理の対象となっている有機性廃水・廃棄物は効果的であり、例えば、ビール醸造廃水、でん粉廃水、酪農廃水、製糖廃水や、ビール粕、オカラ、汚泥等が挙げられる。

液体の微生物培地を添加する際、過剰量が添加されると、ハロゲン化有機化合物の地下への浸透が進行して汚染が拡散する恐れがあり、逆に少な過ぎると、微生物増殖に適度な水分含有量が確保できずに増殖抑制をもたらすことになる。このため、土壌中水分含有量（汚泥などは土壌に準ずる）として２５～６０％、好ましくは３５～６０％となるように、液体の微生物培地を調整して添加することがよい。この培地添加量に関しては、土壌含水率、間隙率、粒度組成、透水係数を十分に考慮した上で、決定すべきものである。従って、添加に用いる微生物培地濃度、培地量ともに汚染土壌の状態によって各々異なるものであり、浄化トリータビリティテストによって慎重に決定すべきものである。

また、土壌中水分含量を安定に確保するためには、珪藻土や各種の保水材、腐養土等を適宜混合することが効果的である。

汚染物が粘土質土壌や固結したシルト質などの透水性の低い物質であった場合には、還元剤のみを用いた脱塩素処理では接触効率が低いことから長時間を要し、外部からの酸化物の供給条件によっては還元状態が不安定になることが考えられる。この場合には還元剤のほかに微生物の増殖基質となる有機炭素源を添加し、中性条件下で分解浄化することにより還元状態を安定化し、完全な脱ハロゲン化浄化を達成することができる。

本発明において、還元剤を添加した後に、前記汚染物が還元雰囲気に維持されていることが好ましい。ここで、還元雰囲気というのは、例えば、空気中の酸素ガスが水等により遮断されていることである。従属栄養型嫌気性微生物が分解に関与するので、酸素等があるとこのような微生物の増殖を阻害するためである。また、還元剤が酸化されることにより、還元雰囲気を達成し易くなるものと思われる。なお、還元剤が消費され尽くした場合には、還元雰囲気を保持し難い場合もある。

この還元雰囲気としては、２５℃における標準水素電極に対する標準電極電位が＋２００～－２４００ｍＶの範囲が好ましく、＋２００～－１０００ｍＶの範囲が更に好ましく、＋１００～－６００ｍＶの範囲が更になお好ましい。

本発明では、還元性脱ハロゲン化反応の進行中には、所定のｐＨを維持することが好ましい。具体的には、ｐＨ５．８～８．５が好ましく、更に好ましくはｐ

Ｈ６～８であり、さらになお好ましくはｐＨ６．２～７．６である。このように所定のｐＨ及び嫌気的環境を安定に確保する場合には、還元剤の表面上における有機化合物の脱ハロゲン化活性を高く保持することができる。

また、予め汚染物にｐＨ調整剤を添加することができる。そのようなｐＨ調整剤としては、酸性土壌の場合には、アルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物を用いることが好ましく、具体的には、従来無機系土壌改良材として用いられたものを用いることができる。例えば、石灰石、生石灰、消石灰、硫酸カルシウム（石膏）、酸化マグネシウム、ベントナイト、バーライト、ゼオライト等が挙げられる。

さらに、この処理を行う際には、反応の進行上から、各種コンポスト、堆肥化有機物などを混合させることが好ましい。これらは、主として微生物添加効果や微生物栄養源の供給、水分保持に作用するものであり、従来有機系土壌改良材として知られたものを指す。

これらは、微生物栄養源並びに嫌気的環境の確保に作用し、さらには、土壌の嫌気醗酵にともなって発生する悪臭ガス、特に硫化水素やメチルメルカプタンをはじめとする硫黄系の悪臭ガスの分解・除去にも作用するものと考える。

なお、各種のコンポストが、放線菌、細菌をはじめとする種々の微生物を含有し、硫黄系悪臭物質を効率良く分解する微生物が多数存在することは従来から良く知られていることであり、種々のコンポストより有用な無臭化微生物が多数分離されていることや、家畜糞尿処理における悪臭除去対策としてもコンポストが利用されていることからも容易に推測することができる。

なお、前記した条件によれば、土壌にアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物のようなｐＨ調整剤となる無機質系物質（これらは無機質系土壌改良材といわれているものが多い）、有機質系物質（有機質系土壌改良材類）、及び微生物培地を添加することによって土壌中に存在する嫌気性微生物の増殖は直ちにはじまり、土壌の中性的、嫌気的環境が速やかに形成されることから、本発明による化学的脱ハロゲン化反応を担う還元鉄の土壌への混合時期については、無機質系物質、有機質系物質、微生物培地の添加時と同時に混合して、なんら差し障りはなく、むしろ、同時に混合しておいた方が嫌気的環境の長期間確保には得策で

あって、また、コスト的にも安価となり、汚染浄化プロセスの管理においても有利である。

本発明による還元性脱ハロゲン化反応を実際の汚染サイトに適用するに際しては、なんら大規模な設備を建設する必要はなく、対象とする汚染土壌に各種土壌改良材と還元剤とを混合した後、微生物増殖培地を添加すると共に、水分蒸散や雨水混入の防止、保温の目的で浄化区域をビニルシート等で覆うことで十分である。また、悪臭ガス発生防止と共に、水分蒸散の抑制のため、必要に応じて腐葉土もしくはコンポストを浄化区域の土壌表層に敷きつめることが望ましい。

本発明による還元性脱ハロゲン化反応の反応機構は、現時点では全ては解明されていないものの、本発明者らは以下のように考えている。先ず、土壌等の汚染物中のｐＨ４．５～９．０、かつ、２５℃における標準水素電極に対する標準電極電位が＋２００～－２４００ｍＶの範囲の嫌気的環境を確保するために、無機質系物質並びに有機質系物質と微生物活性化剤としての微生物培地を土壌に添加して、土壌中微生物の増殖反応を利用した嫌気的環境を作成することが好ましい。この場合、土壌中の嫌気微生物は速やかに増殖するために、化学的脱ハロゲン化反応を抑制することは殆どなく、生物的脱ハロゲン化反応と化学的脱ハロゲン化反応はほぼ同時に開始する。

生物的嫌気脱ハロゲン化反応のメカニズムについては微生物学的、酵素反応学的に十分に追求されているものではないために明らかではないが、嫌気的環境下においてメタン生成微生物や硫酸還元微生物などの偏性嫌気性微生物並びに種々の嫌気汚泥、底泥中の嫌気性微生物の増殖状態にある場合、非常にゆっくりとした微生物反応で塩素が１個ずつ順次脱塩素して行くことが報告されていることから、本発明においても同様な緩やかな還元性脱ハロゲン化反応が進行しているものと考える。

本発明では、浄化開始後１ヶ月までの反応初期では化学的脱ハロゲン化反応が大部分を占めるが、その後、ハロゲン化有機化合物の汚染濃度の低下と還元剤の還元活性低下に伴って化学的脱ハロゲン化反応は収束し、代わって、生物的脱ハロゲン化反応がゆっくりと優勢となってきて、さらなる脱塩素が長時間にわたって進行するものとなる。この生物的脱ハロゲン化反応が作用し始める時点におい

ては、ハロゲン化有機化合物汚染の濃度はかなり低下しており、生物の脱ハロゲン化反応に濃度阻害をもたらすことはなく、むしろ、生物反応の得意な低濃度汚染の脱ハロゲン化反応として、より活発に作用するものである。したがって、本発明によるハロゲン化有機化合物汚染の浄化においては、化学的脱ハロゲン化反応と生物的脱ハロゲン化反応の相互作用によって極めて低濃度にまで浄化することが可能になる。

本発明の化学的並びに生物的嫌気脱塩素方法によれば、溶解性の低い土壌改良剤類の無機質系物質及び有機質系物質を組み合わせることで、当該汚染土壌からハロゲン化有機化合物が溶出することなく、かつ、当該汚染土壌の保水性を適度に保持することによって当該ハロゲン化有機化合物汚染を汚染位置より深い地下に浸透することなく、短期間に、安価で簡便に当該ハロゲン化有機化合物汚染土壌を浄化させることが可能である。

本発明の反応においては、前記した脱塩素の反応を完全に塩素を含まない有機化合物が主な生成物として得られるまで進行させることができ、このようにすることがハロゲン化有機化合物による汚染物を十分に浄化する上から好ましいことである。例えば、テトラクロロエチレンやトリクロロエチレンによる汚染物の浄化においては、主な生成物である完全に塩素を含まない有機化合物はエチレン、エタンであって、この反応においては、有害な塩素を含む中間生成物をほとんど生成しないので非常に好ましい結果が得られる。

本発明の第２の側面では、本発明の第１の側面で用いられる還元剤が用いられる。所定の栄養源を添加せず、生物反応が関与しない場合であっても、ハロゲン化化合物を分解することができる。

また、本発明の第２の側面では、還元剤が、２５℃における標準水素電極に対する標準電極電位が－４４５ｍＶ～－２４００ｍＶであり、かつ、鉄－シリコン合金、チタン合金、亜鉛合金、マンガン合金、アルミニウム合金、マグネシウム合金、及び、カルシウム合金から選ばれた少なくとも一種であることが好ましい。これらの還元剤は、鉄よりも還元力が強い。従って、土壌等の汚染物に鉄化合物、特に２価又は３価の鉄化合物が含有している場合には、これらの鉄化合物を鉄に還元することにより、脱ハロゲン化反応に関与させることができる可能性がある。

以上の観点より、汚染物に、前記汚染物の乾燥重量１ｋｇに基づいて０．１ｇ～１００ｇの鉄化合物が含有していることが好ましく、前記汚染物に、前記汚染物の乾燥重量１ｋｇに基づいて１ｇ～１００ｇの鉄化合物が含有しており、前記鉄化合物が水酸化鉄（$Fe(OH)_3$）又は四酸化三鉄（Fe_3O_4） を含有していることが更に好ましい。また、鉄化合物としては、更に、FeO、Fe_2O_3等の酸化鉄、塩化鉄等が含有していてもよい。また、還元剤が、２５℃における標準水素電極に対する標準電極電位が－４５０ｍＶ～－２４００ｍＶであることが更に好ましい。あるいは、還元剤が水溶性化合物であってもよい。

以下、本発明の第３の側面及び第４の側面で用いられる還元剤について説明する。本発明の第３の側面及び第４の側面では、２５℃における標準水素電極に対する標準電極電位が１３０ｍＶ～－２４００ｍＶである還元剤が用いられる。本発明の第１の側面又は第２の側面に用いられる還元剤は、好ましく用いられる。

しかし、本発明の第３の側面及び第４の側面で用いられる還元剤は、本発明の第１の側面及び第２の側面に用いられる還元剤に限られず、例えば、鉄（還元鉄、鋳鉄に限定されない）、マンガン、ニッケル、マグネシウム、銅も用いることができる。金属鉄又は金属マンガンは、酸化状態で天然に土壌中に多く存在しているため、添加しても生態系への影響が少なく、安全である。また、市販されているため容易に入手できる。還元剤の使用量は、上記の通りである。

本発明の第３の側面及び第４の側面で用いられる還元剤が、２５℃における標準水素電極に対する標準電極電位が－４００ｍＶ～－２４００ｍＶである金属物質であることが好ましい。前記還元剤が、還元鉄、鋳鉄、鉄－シリコン合金、チタン合金、亜鉛合金、マンガン合金、アルミニウム合金、マグネシウム合金、及び、カルシウム合金からなる群から選ばれた少なくとも１種であることが好ましい。

あるいは、前記還元剤が、水溶性化合物であることが好ましい。前記還元剤が、５００μｍ以下の粒径を有する粉末であることが好ましい。

以下、本発明の第３の側面について主に説明する。本発明の第１の側面と共通することは説明を省略する。

本発明の第３の側面では、２５℃における標準水素電極に対する標準電極電位

が１３０ｍＶ～－２４００ｍＶである還元剤、及び、従属栄養型嫌気性微生物の栄養源を、前記汚染物に添加する工程を有する。これにより、上述したように、還元性脱ハロゲン化により、ハロゲン化有機化合物を分解することができる。

そして、本発明の第３の側面では、前記栄養源は、有機態炭素、及び、前記有機態炭素の２０～５０重量％の酸化態窒素を含有し、前記有機態炭素の２０～３０重量％の酸化態窒素を含有することが好ましい。これにより、ハロゲン化有機化合物を分解する際に、還元性脱ハロゲン化反応に関与する微生物群を変化させ、硫化鉄等による土壌の黒変、並びに、メルカプタン等の悪臭ガスの生成を抑制することができる。ここで、酸化態窒素の含有量は、例えば、硝酸塩の場合には、硝酸塩に含まれる窒素原子の重量をいう。同様に、有機態炭素の含有量は、有機物に含まれる炭素原子の重量をいう。

還元性脱ハロゲン化では、添加する栄養源の組成に応じて土壌中で硫酸還元、メタン発酵等の生物的還元反応が生じるため、硫化水素、メルカプタンなどの悪臭ガスや、メタンガスなどの可燃性ガスが発生する可能性がある。また、還元条件下では金属粉末と水とが反応することにより水素ガスが発生する。さらに、硫酸還元の結果硫化鉄が生成して土壌が黒変する場合もある。

しかし、栄養源中に、有機態炭素の２０～５０重量％の酸化態窒素を含有する場合には、これらの反応を抑制することができる。即ち、増殖基質である有機態炭素源は主に酸化態窒素還元活性を持つ微生物によって利用され、メタン発酵や硫酸還元反応は抑制されることを土壌を用いた試験により確認している。土壌からは主に窒素ガスが発生し、水素ガスも発生するものの窒素ガスにより希釈されているため、引火爆発等の恐れがない。さらに栄養塩として添加する物質として硫黄分もしくは硫酸根を含む塩類を使用しないことにより、硫化水素、メルカプタン系のガスや硫化鉄の発生をより確実に抑制することができる。

酸化態窒素塩を過剰に汚染物に加えた場合は、酸化態窒素が有機態炭素の消費後に残留するため、充分な還元雰囲気を維持することができない。例えば、飽和塩化銀電極に対する酸化還元電位が＋１００ｍＶ程度までしか低下せず、還元性脱ハロゲン化反応がほとんど進行しなくなるので注意を要する。また逆に、有機態炭素源の添加量に対し酸化態窒素塩が極端に不足した場合は、初期の窒素ガス

発生により酸化態窒素が消費し尽くされてしまい、その後メタン発酵などの通常の生物的還元反応が生じることとなる。このため、添加する有機態炭素源と酸化態窒素塩との比率が重要となる。

一般に酸化態窒素還元活性を持つ微生物として知られるアルカリゲネス・ユートロファスやパラコッカス・デニトリフィカンスでは水溶液中での酸化態窒素の消費率は有機態炭素源の４０～５０ｗｔ％であるが、発明者らが各種土壌中で土着菌を用いて本発明の還元反応を行わせた結果では、酸化態窒素を有機態炭素源の２０～５０ｗｔ％、望ましくは２０～３０ｗｔ％の比率で添加した場合にメタン、硫黄系の悪臭ガスの発生がなく、かつ酸化態窒素塩が完全に消失してハロゲン化有機化合物の完全な脱ハロゲン化が達成された。

従来、還元性脱ハロゲン化反応を進行させるに当たって酸化態窒素を添加することは、反応を阻害するものであるとみなされていた（藤田らProc. 8th International Cont. on anaerobic Digestion, 1997年、第2巻、492~499頁）。しかし本発明では、酸化態窒素と有機態炭素の添加比率を適正に調節することにより、酸化態窒素還元活性を持つ微生物を優先させて硫黄系の悪臭ガスやメタンなどの可燃性ガスの発生を防ぎ、かつ汚染物中の還元状態を安定に維持して金属粉末のみでは達成できない安定して効率的な脱ハロゲン化反応を可能とした。このように本発明は従来の常識を打ち破る新規な浄化方法であるといえる。

酸化態窒素が、硝酸塩の形態であることが好ましい。前記硝酸塩が、硝酸アルカリ金属塩、硝酸アルカリ土類金属塩、硝酸鉄、硝酸チタン、硝酸亜鉛、硝酸マンガン、硝酸アルミニウム又は硝酸マグネシウムを含有することが好ましく、前記硝酸塩が、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム又は硝酸カルシウムを含有することが更に好ましい。

本発明では、有機態炭素が、水溶性の有機炭素源として供給されていることが好ましい。これは、必ずしも、本発明の第３の側面に限定されず、本発明の第１の側面及び第４の側面に適用してもよい。また、水溶性の有機態炭素としては、糖類、有機酸若しくはその誘導体、低級アルコール、モラセス廃液、若しくは、醸造廃液又はこれらの混合物であることが好ましい。有機態炭素は、微生物を増殖させるための増殖基質として作用する。また、有機態炭素としてブドウ糖、シ

ョ糖などの糖類、酢酸、クエン酸、乳酸などの有機酸または有機酸塩、モラセス廃液、醸造廃液、ビール粕、おから等の有機性廃液、廃棄物を利用することができる。有機態炭素の添加量は汚染物の持つ酸化力及びハロゲン化有機化合物の汚染濃度を考慮して決定すべきであるが、汚染物が通常の不飽和土壌である場合、土壌１ｋｇに対して１ｇ程度の有機態炭素が還元状態維持のために必要である。さらに、脱ハロゲン化の対象となるハロゲン化有機化合物の汚染濃度が５０ｍｇ／ｋｇを越える場合には、ハロゲン化有機化合物１ｍｇに対し１０～２０ｍｇの比率で有機体炭素の添加量を増加させることが必要となる。ただしこれはあくまでも目安であり、実際の汚染現場においては汚染物の酸化力だけではなく雨水や空気による酸素等の供給によっても有機態炭素や後述する金属粉末の還元力が消耗されるため、現場で予備試験を行って個々に添加濃度を決定すべきである。

本発明の第４の側面では、ハロゲン化有機化合物と、固体とを含む汚染物を浄化する方法である。汚染物については、上記した通りである。本発明の第４の側面では、所定の栄養液及び所定の還元剤を、汚染物と混合する工程を含む。そして、この混合工程では、汚染物をｐＨ４．５～９．０の範囲に調整する。

前記還元剤が粉末形態であり、前記栄養液を前記汚染物に添加し、次いで、混合し、そして、前記還元剤を前記混合物に添加し、次いで、混合することが好ましい。これにより、還元剤が栄養液で酸化されることを防止し、その還元力を汚染物中で発揮することができる。

一方、前記還元剤が水溶性化合物であり、前記還元剤が前記栄養液に溶解していてもよい。固体の還元剤よりも現場での施行が容易になる。また、大量の栄養液を保存、移動させることが容易になる。なお、保存中に還元剤が酸化されることを防止するため、還元剤を含有する栄養液は、密閉容器に保存することが好ましい。

あるいは、この混合工程において、栄養液を２回以上に分けて汚染物に添加してもよい。多量の栄養液と例えば、土壌とを混合する場合には、液体中の土壌の塊にせん断力が働き難く、土壌の塊が崩れないまま、液体中を移動し兼ねない。これに対して、少量の栄養液を添加した場合には、せん断力により土壌の塊が崩壊し易くなり、より均一に混合することができる。そして、次により多くの栄養

液を更に添加すればよい。一実施態様としては、第１段階として、前記汚染物に基づいて１～１０ｖｏｌ％の前記栄養液を前記汚染物に添加し、混合する工程と、次いで、第１段階で添加した量よりも多い量の前記栄養液を前記汚染物に添加し、混合する工程を更に有することが好ましい。他の実施態様としては、第１段階として、前記汚染物に基づいて１～５ｖｏｌ％の前記栄養液を前記汚染物に添加し、混合する工程と、次いで、第２段階として、第１段階と併せて前記汚染物に基づいて５～１０vol％となるように前記栄養液を前記汚染物に添加し、混合する工程と、更に、第１段階又は第２で添加した量よりも多い量の前記栄養液を前記汚染物に添加し、混合する工程を更に有することが好ましい。何れの実施態様でも、第１段階では、少量の栄養液を添加するので、混合物にせん断力が働き、より均一に混合し易くなる。何れの実施態様でも、前記汚染物に基づいて１５～２５ｖｏｌ％の前記栄養液を最終的に前記汚染物に添加することが好ましい。最終的というのは、何回かに分けて栄養液を添加した場合に、これらの栄養液の合計ということである。

次いで、混合物を低通気条件下で静置する。この静置工程において、還元性脱ハロゲン化により、汚染物が除去される。例えば、２週間以上、静置し、好ましくは１ヶ月以上静置する。

静置工程が、周囲と離隔した状態で行われることが好ましい。これにより、混合物中のハロゲン化有機化合物が周囲に拡散、浸透することを防止することができる。

また、低通気条件を維持するため、不通気材料で前記汚染物を被覆することが好ましい。例えば、ビニールシートで土壌を被覆すればよい。嫌気性微生物の培養を促進するためである。低通気条件を維持するため、前記汚染物を水性液に浸すことが好ましい。

更に、前記静置工程において、少なくとも最初の３日間は、前記汚染物を１７℃～６０℃に保持することが好ましい。これにより、混合物中の微生物の培養が特に促進され、濃度が高くなる。また、前記静置工程において、少なくとも最初の５日間は、前記汚染物を１７℃～６０℃に保持することが好ましい。更に、前記静置工程において、少なくとも最初の３日間、好ましくは５日間は、前記汚染

物を２０℃～４０℃に保持することが好ましい。

実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例により本発明が限定されるものではない。

本発明の実施例で行ったテトラクロロエチレン浄化実験においては、微生物培地として、第１表のメタン生成微生物用培地、あるいは第２表の硫酸還元微生物用培地を用いた。また、いずれの浄化試験においても、室温（１２～２３℃）にて実施した。

ｐＨの測定は、土壌：純水＝１：１（重量比）に調整し、東亜電波工業製ｐＨメータ　ＨＭ－５Ｂ型にて測定した。また、飽和塩化銀電極に対する酸化還元電位の測定では、土壌：無酸素水＝１：１（重量比）に調整し、東亜電波工業製ＯＲＰメータＯＤＩＣ－３型にて、ＯＲＰ複合電極ＰＳ－８１６０型を浸して３０分間放置後測定した。

土壌中塩化エチレン類の分析は、横浜国立大学で開発された方法（宮本建一ら、「土壌の低沸点有機汚染物質含有量の測定方法」、水環境学会誌、１９９５年、第１８巻、第６号、第４７７～４８８頁）に従い、試料土壌をエタノール中に浸漬しエチレン類をエタノール抽出した後、エチレン類をデカン中に再抽出し、エチレン類のデカン溶液を日立ガスクロマトグラフＧ－５０００型のカラムに投入し、ＦＩＤ検出器にて分析を行った。

一方気相中に発生した塩化エチレン類ガスの測定には、発生した塩化エチレン類ガスを日立ガスクロマトグラフＧ－５０００型の２０％ＴＣＰ　Ｃｈｒｏｍｏｓｏｒｂ　ＷＡＷ　ＤＭＣＳ　６０～８０ｍｅｓｈ　カラムに注入し、ＦＩＤ検出器にて検出することにより分析した。また、気相中に発生したエチレン、エタンガスの測定の場合には、カラムとしてＰｏｒａｐａｃｋ　Ｑ　カラムを用い、日立ガスクロマトグラフＧ－５０００型、ＦＩＤ検出器にて検出することにより分析した。さらに、気相中に発生した水素、炭酸ガス、メタンの測定には、ＧＬサイエンスガスクロマトグラフ－３２０型、ＴＣＤ検出器にて、活性炭３０／６０もしくはＭｏｌｅｃｕｌａｒ　ｓｌｅｖｅ　１３Ｘにて分析した。

還元鉄としては、和光純薬工業株式会社、和光１級還元鉄、商品コード０９６－００７８５を用いた。なお、特に断りがない限り、還元鉄は粉末をいう。

実施例１～５、及び、７～１０は、主に本発明の第１の側面に関する。

実施例１

実施例１では、還元剤として還元鉄粉末を用いた。

Ａ工場の汚染土壌表層から採取した汚染土壌を用いた。当該汚染土壌中の汚染物質は、主にテトラクロロエチレンであり、乾燥汚染土壌１ｋｇ中に含まれるテトラクロロエチレンの量が２５ｍｇである。この汚染土壌の３０ｇを１２５ｍｌ容量のバイアル瓶に採取したサンプル１４個について、以下に示す１４種類の実験条件で、汚染土壌のｐＨ、飽和塩化銀電極に対する酸化還元電位およびテトラクロロエチレン減少量の経時変化を調べた。各実験系での含水率は４８～５３％の範囲として行った。試料調整時および試料採取後には、バイアル瓶の気相部は窒素ガスにて置換した。

なお、供試汚染土壌はローム層よりのもので、その物性特性は、含水率４７％、透水係数10^{-4}～10^{-5}ｃｍ／ｓｅｃ、ｐＨ６．６，飽和塩化銀電極に対する酸化還元電位３８０ｍＶのものであった。

実験条件

Ａ．メタン生成微生物用培地（第１表）を用いた反応系

①汚染土壌のコントロール

②汚染土壌＋メタン生成培地９．０ｍｌ

③汚染土壌＋メタン生成培地９．０ｍｌ＋還元鉄１．０ｇ

④汚染土壌＋メタン生成培地９．０ｍｌ＋還元鉄１．０ｇ＋混合石灰質肥料Ａ（主成分石灰石）１．０ｇ＋牛糞コンポスト１．０ｇ＋腐葉土０．５ｇ

⑤汚染土壌＋メタン生成培地９．０ｍｌ＋還元鉄１．０ｇ＋混合石灰質肥料Ｂ（主成分石灰石とアヅミン）１．０ｇ十下水汚泥コンポスト１．０ｇ＋腐葉土０．５ｇ

⑥汚染土壌＋メタン生成培地９．０ｍｌ＋還元鉄１．０ｇ＋混合貝化石肥料（主成分貝化石）１．０ｇ＋下水汚泥コンポスト１．０ｇ＋腐葉土０．５ｇ

⑦汚染土壌＋メタン生成培地９．０ｍｌ＋還元鉄１．０ｇ＋混合石灰質肥料Ａ

１．０ｇ＋腐葉土１．０ｇ

なお、「アヅミン」とは腐植酸苦土肥料であり、その成分組成は、腐植酸（５０～６０％）、苦土（１５％）、全窒素（３％）、けい酸（３％）である。

第１表　メタン生成微生物用培地

成　　分	組　　成
水道水	８００ｍｌ
ミネラル１液*	５０ｍｌ／ｌ
ミネラル２液*	５０ｍｌ／ｌ
微量ミネラル液*	１０ｍｌ／ｌ
微量ビタミン液*	１０ｍｌ／ｌ
$NaHCO_3$	５．０ｇ／ｌ
Yeast　Extract	１．０ｇ／ｌ
ポリペプトン	２０　ｇ／ｌ
グルコース	２５　ｇ／ｌ
クエン酸ナトリウム	２５　ｇ／ｌ
メタノール	５０ｍｌ／ｌ
Ｌ－システイン塩酸塩溶液	５．０ｍｌ／ｌ
$Na_2S \cdot 9H_2O$溶液	５．０ｍｌ／ｌ
ｐＨ	６．９～７．２

*ミネラル１液とは、１リットルの蒸留水中に６ｇのK_2HPO_4が含有している液をいう。

*ミネラル２液とは、１リットルの蒸留水中に、６ｇのKH_2PO_4、６ｇの$(NH_4)_2SO_4$、１２ｇのＮａＣｌ、２．６ｇの$MgSO_4 \cdot 7H_2O$、及び、０．１６ｇの$CaCl_2 \cdot 2H_2O$が含有している液をいう。

*微量ミネラル液とは、１リットルの蒸留水中に、１．５ｇのニトリロ三酢酸、３．０ｇの$MgSO_4 \cdot 7H_2O$、０．５ｇの$MnSO_4 \cdot 2H_2O$、１．０ｇのＮａＣｌ、０．１ｇの$FeSO_4 \cdot 7H_2O$、０．１ｇの$CoSO_4$又は$CoCl_2$、０．１ｇの$CaCl_2 \cdot 2H_2O$、０．１ｇの$ZnSO_4$、０．０１ｇの$CuSO_4 \cdot 5H_2O$、０．０１ｇの$AlK(SO_4)_2$、０．０１ｇのH_3BO_3、及び、０．０１ｇの$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$が含有している液をいう。まず、ニトリロ三酢酸をＫＯＨでｐＨ６．５にしつつ溶解させ、次いで、他のミネラルを添加する。最終的には、ＫＯＨによりｐＨが７．０に調整されている。

*微量ビタミン液とは、１リットルの蒸留水中に、２ｍｇのビオティン(biotin)、２ｍｇの葉酸(folic acid)、１０ｍｇのピリドキシン(pyridoxine)・塩酸、５ｍｇのチアミン・塩酸、５ｍｇのリボフラビン(riboflavin)、５ｍｇのニコチン酸(nicotinic acid)、５ｍｇのＤＬ－パントテン酸カルシウム(calcium pantothenate)、０．１ｍｇのビタミンB_{12}、５ｍｇのｐ－アミノ安息香酸、及び、５ｍｇのリポ酸(lipoic acid)を含有している液をいう。

前記実験条件において、前記反応系を表す式の意味するところは、例えば④の実験条件について説明すると以下の通りである。

汚染土壌の３０ｇを分取した１２５ｍｌ容量のバイアル瓶に還元鉄１．０ｇ、混合石灰質肥料Ａ１．０ｇを混合した後、この混合物に第１表に示したメタン生成微生物用培地を９．０ｍｌ添加し、その後牛糞コンポスト１．０ｇと腐葉土０．５ｇを添加した後、ブチル栓とアルミシールで密栓した。この実験試料調製の一連の操作は、間を置くことなく、速やかに行った。

この様に調整した前記７種の被検体について、図１に示すように、３日経過したものについてテトラクロロエチレンの含有量、７日経過したものについてｐＨ値と飽和塩化銀電極に対する酸化還元電位を測定する。

以下の測定間隔は図１に示す通りである。

Ｂ．硫酸還元微生物用培地（第２表）を用いた反応系

①汚染土壌のコントロール

②汚染土壌＋硫酸還元培地９．０ｍｌ

③汚染土壌＋硫酸還元培地９．０ｍｌ＋還元鉄１．０ｇ

④汚染土壌＋硫酸還元培地９．０ｍｌ＋還元鉄１．０ｇ＋混合石灰質肥料Ａ（主成分石灰石）１．０ｇ＋牛糞コンポスト１．０ｇ＋腐葉土０．５ｇ

⑤汚染土壌＋硫酸還元培地９．０ｍｌ＋還元鉄１．０ｇ＋混合石灰質肥料Ｂ（主成分石灰石とアヅミン）１．０ｇ＋下水汚泥コンポスト１．０ｇ＋腐葉土０．５ｇ

⑥汚染土壌＋硫酸還元培地９．０ｍｌ＋還元鉄１．０ｇ＋混合貝化石肥料（主成分貝化石）１．０ｇ＋下水汚泥コンポスト１．０ｇ＋腐葉土０．５ｇ

⑦汚染土壌＋硫酸還元培地９．０ｍｌ＋還元鉄１．０ｇ＋混合石灰質肥料Ａ（主成分石灰右）１．０ｇ＋腐葉土１．０ｇ

第２表　硫酸還元微生物用培地

成　　分	組　　成
水道水	１０００ｍｌ
K_2HPO_4	０．５ｇ／ｌ
NH_4Cl	１．０ｇ／ｌ
Na_2SO_4	１．０ｇ／ｌ
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	０．１ｇ／ｌ
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	２．０ｇ／ｌ
Yeast　Extract	１．０ｇ／ｌ
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	０．２ｇ／ｌ
微量ビタミン液*	１０ｍｌ／ｌ
乳酸ナトリウム	２５ｍｌ／ｌ
酢酸ナトリウム	２５ｍｌ／ｌ
チオグリコール酸ナトリウム	０．１ｇ／ｌ
アスコルビン酸	０．１ｇ／ｌ
ｐＨ	６．６～７．０

*微量ビタミン液とは、第１表中の微量ビタミン液と同様である。

実施例１での試験結果を図１及び図２に示す。なお、実験Ａ－⑥、⑦および実験Ｂ－⑥、⑦については、実験Ａ－④、⑤もしくは実験Ｂ－④、⑤とほぼ同様に、テトラクロロエチレンが減少したので、図への記載は省略した。

これより、汚染土壌に還元鉄と無機系肥料、各種コンポストを混合し、メタン生成微生物用培地もしくは硫酸還元微生物用培地を混ぜ合わせることにより、土壌ｐＨ７付近の中性環境並びに嫌気的環境が安定的に確保され、土壌中テトラクロロエチレンは速やかに分解されていることが明らかである。なお、図１及び図

２には、汚染土壌にメタン生成微生物用培地又は硫酸還元微生物用培地を混合しただけではテトラクロロエチレン分解はほとんど認められないことも示されている。また、混合石灰質肥料Ａに代えて、消石灰を用いても同様の効果が得られた。

実施例２

実施例２では、還元剤として還元鉄粉末を用いた。また、コントロールとして、塩化鉄（ＩＩ）又は硫酸鉄（ＩＩ）を用いた。

実施例１と同じＡ工場から採取したテトラクロロエチレン汚染土壌に対して、テトラクロロエチレンを添加し、最終汚染濃度が、１ｋｇ当たりの乾燥土壌に、約７５ｍｇのテトラクロロエチレンとなるように調整した高濃度汚染土壌について実験した。実施例１と同様、１２５ｍｌ容量のバイアル瓶に汚染土壌３０ｇを分取し、以下の８種類の実験条件についてｐＨ、飽和塩化銀電極に対する酸化還元電位、テトラクロロエチレン減少量、エチレン・エタン生成量、水素・炭酸ガス・メタン生成量を調べた。なお、各実験系でのでの含水率は４８～５３％の範囲として行った。なお、実験Ａ－④と実験Ｂ－④は、汚染土壌と下水汚泥コンポストと腐葉土をオートクレーブにて６０分間蒸気圧滅菌することにより、それらを起源とする微生物群を滅菌し、テトラクロロエチレン分解反応系における微生物の作用を検討したものである。

試料調整時にはバイアル瓶の気相部は窒素置換して行った。

実験条件

Ａ．メタン生成微生物用培地（第１表）を用いた反応系

①汚染土壌＋メタン生成培地９．０ｍｌ＋還元鉄１．０ｇ＋混合石灰質肥料Ｂ（主成分石灰右とアヅミン）１．０ｇ＋下水汚泥コンポスト１．０ｇ＋腐葉土０．５ｇ

②汚染土壌＋メタン生成培地９．０ｍｌ＋$FeCl_2$１．０ｇ＋混合石灰質肥料Ｂ（主成分石灰石とアヅミン）１．０ｇ＋下水汚泥コンポスト１．０ｇ＋腐葉土０．５ｇ

③汚染土壌＋メタン生成培地９．０ｍｌ＋$FeSO_4$１．０ｇ＋混合石灰質肥料Ｂ（主成分石灰石とアヅミン）１．０ｇ＋下水汚泥コンポスト１．０ｇ＋腐葉土０．５ｇ

④滅菌済み汚染土壌＋メタン生成培地９．０ｍｌ＋還元鉄１．０ｇ＋混合石灰質肥料Ｂ（主成分石灰石とアヅミン）１．０ｇ＋滅菌済み下水汚泥コンポスト１．０ｇ＋滅菌済み腐葉土０．５ｇ

Ｂ．硫酸還元微生物用培地（第２表）を用いた反応系

①汚染土壌＋硫酸還元培地９．０ｍｌ＋還元鉄１．０ｇ＋混合石灰質肥料Ｂ（主成分石灰石とアツミン）１．０ｇ＋下水汚泥コンポスト１．０ｇ＋腐葉土０．５ｇ

②汚染土壌＋硫酸還元培地９．０ｍｌ＋$FeCl_2$１．０ｇ＋混合石灰質肥料Ｂ（主成分石灰石とアツミン）１．０ｇ＋下水汚泥コンポスト１．０ｇ＋腐葉土０．５ｇ

③汚染土壌＋硫酸還元培地９．０ｍｌ＋$FeSO_4$１．０ｇ＋混合石灰質肥料Ｂ（主成分石灰石とアヅミン）１．０ｇ＋下水汚泥コンポスト１．０ｇ＋腐葉土０．５ｇ

④滅菌済み汚染土壌＋硫酸還元培地９．０ｍｌ＋還元鉄１．０ｇ＋混合石灰質肥料Ｂ（主成分石灰右とアヅミン）１．０ｇ＋滅菌済み下水汚泥コンポスト１．０ｇ＋滅菌済み腐葉土０．５ｇ

実施例２の結果を第３表および第４表に示す。

第３表及び第４表より、還元鉄では、テトラクロロエチレンが分解していることが分かる。即ち、汚染土壌に還元鉄と無機系肥料（ｐＨ調整剤）、各種コンポストを混合し、メタン生成微生物用培地もしくは硫酸還元微生物用培地を混ぜ合わせることによって、土壌は、ｐＨ７付近の中性環境並びに嫌気的環境が安定的に確保され、土壌中テトラクロロエチレンは速やかに分解されていることが明らかである。一方、還元鉄の代わりに$FeCl_2$あるいは$FeSO_4$を添加した場合ではテトラクロロエチレン分解が殆ど進行しないことが明らかである。即ち、$FeCl_2$、$FeSO_4$のような第１鉄塩や$FeCl_3$といった第２鉄塩では分解しない。

また、微生物を滅菌した場合でも（実験Ａ－④、Ｂ－④）テトラクロロエチレン分解量は相当低く、本発明の方法において、還元性脱ハロゲン化反応は生物的反応と化学的反応との相乗作用で進行することを示している。

第４表は、実験Ａ－①、Ｂ－①でのバイアル瓶中に発生したガス成分の分析結果を示す。これらの実験系いずれでも、多量の水素、炭酸ガスとエチレン・エタンの生成が認められた。なお、実験Ａ－①、Ｂ－①共に極微量のテトラクロロエチレンとｃｉｓ－ＤＣＥが検出された程度であった。また、塩化ビニルもほとんど検出されず、その蓄積はなかった。実験Ａ－①、Ｂ－①における物質収支を計算すると、土壌中テトラクロロエチレンの分解量のおよそ７１％、５８％がエチレンとエタンに転換された計算となる。

下水汚泥コンポストに代えて家畜コンポストを用いても同様な結果が得られた。

第３表　高濃度汚染土壌を用いた脱ハロゲン化反応試験結果（培養５５日後）

〔A〕メタン生成微生物用培地					
項目	ブランク	①還元鉄	②$FeCl_2$	③$FeSO_4$	④滅菌処理
pH	5．31	7．19	4．98	6．91	7．30
ORP*	266	−288	90	−189	−47
PCE**	75	0．5	67	58	46
〔B〕硫酸還元微生物用培地					
項目	ブランク	①還元鉄	②$FeCl_2$	③$FeSO_4$	④滅菌処理
pH	5．31	7．55	4．89	7．39	7．36
ORP*	266	−414	109	−138	−52
PCE**	75	6	61	51	55

単位　*ＯＲＰ（ｍＶ）　**ＰＣＥ（ｍｇ／乾燥土１ｋｇ）

第４表　　テトラクロロエチレンを嫌気条件で脱ハロゲン化反応をした際の発生ガス（培養５５日後）

	H_2	CO_2	CH_4	エチレン	エタン
単位	ｍｌ／乾燥土１ｋｇ			μmol／乾燥土１ｋｇ	
ブランク	0	30	0	0	0
実験Ａ－①	１２７０	１８９０	trace	１７２	１４６
実験Ｂ－①	７７０	１８５０	0	１３８	１０１

テトラクロロエチレンを分解した場合であってもジクロロエチレンや塩化ビニルに留まることなく、エチレン、エタンにまで分解することができる。

実施例３

実施例３では、還元剤として還元鉄を用いた。

工業地帯に隣接した湖沼底泥（Ｘ）及び湿地の表層底泥（Ｙ）に対して、テトラクロロエチレンを添加して、テトラクロロエチレン３５ｍｇ／乾燥泥１ｋｇの最終濃度に調整した。２５リットル容円筒型ステンレス缶（直径３００ｍｍ×高さ３７０ｍｍ）に、汚染底泥１５ｋｇを分取した実験系を４系列（Ｘ系のコントロールと浄化区、Ｙ系のコントロールと浄化区）を設けた。各実験系の条件は以下のとおりである。なお、水分の蒸散や水の混入を防止し、かつ、保温する目的で、これらの実験容器はカバーで覆った。コンポストや腐葉土を底泥表層に敷くことは必須条件ではないため、本実験では行わなかった。これら３系列の実験を屋外に設置してｐＨ、飽和塩化銀電極に対する酸化還元電位、テトラクロロエチレン減少量を経時的に調べた。なお、実験期間中の屋外温度範囲は７～１８℃、底泥の含水率は約４１～５０％である。

（実験条件）

Ｘ系コントロール：汚染底泥＋純水３０００ｍｌ

X系浄化区：汚染底泥十ビール糖化粕廃水３２００ｍｌ＋還元鉄５００ｇ＋混合石灰質肥料Ｂ（主成分石灰石とアゾミン）５００ｇ＋下水汚泥コンポスト５００ｇ＋腐葉土２５０ｇ

Y系コントロール：汚染底泥＋純水３３００ｍｌ

Y系浄化区：汚染底泥十ビール糖化粕廃水３５００ｍｌ＋還元鉄５００ｇ＋混合石灰質肥料Ｂ（主成分石灰石とアゾミン）５００ｇ＋下水汚泥コンポスト５００ｇ＋腐葉土２５０ｇ

なお、ビール糖化粕廃水の主な成分は、還元糖９６００ｍｇ／リットル、酢酸１８０ｍｇ／リットル、乳酸３１００ｍｇ／リットル、懸濁物質８１００ｍｇ／リットル、ＢＯＤ（生物化学的酸素要求量）１２７００ｍｇ／リットル、及び、全有機炭素濃度５１００ｍｇ／リットルである。

テトラクロロエチレン濃度変化の結果を第５表に示す。なお、ｐＨ及び飽和塩化銀電極に対する酸化還元電位については、X系コントロール及びY系コントロール共に、ｐＨ４．６～５．３、ＯＲＰ１８０～３００ｍＶ程度であり、X系浄化区及びY系浄化区共に、ｐＨ７～７．４、ＯＲＰ－４００～－５７０ｍＶであった。これにより、X系浄化区、Y系浄化区の何れでも、本発明による浄化方法によってテトラクロロエチレンを効果的に分解できることがわかる。

第５表　底泥中テトラクロロエチレン濃度の変化

（単位：ｍｇ／乾燥泥１ｋｇ）

	０日目	１９日目	２８日目	４０日目	５７日目
X系コントロール	３３	３０	２８	２９	３０
X系浄化区	２８	９．３	５．９	２．７	１．８
Y系コントロール	３５	２８	３０	２７	２９
Y系浄化区	３１	１６	１０．６	６．１	３．３

本発明では、化学反応及び生物的嫌気反応を組み合わせることにより、素早く、簡便に、土壌、地下水等のハロゲン化有機化合物の汚染物を浄化することができる。また、本発明の方法では、汚染物から、ハロゲン化有機化合物が溶出することなく、浄化することができる。例えば、汚染土壌などの場合には、当該汚染土壌等の保水性を適度に保持することによって、当該ハロゲン化有機化合物汚染を汚染位置より深い地下に浸透することなく浄化することができる。

本発明では、ハロゲン化有機化合物をエチレンやエタンのような塩素を含まない有機化合物にまで変換することもでき、有害な中間生成物で反応が留まることがなく、有害な中間生成物の蓄積という問題が起きない。

実施例４

実施例４では、還元剤として、還元鉄又は鋳鉄屑を用いた。

実施例４におけるテトラクロロエチレン土壌浄化実験においては、表６に示すメタン生成微生物用培地を用いた。なお、実施例４で示す酸化還元電位は、金属電極として白金電極、比較電極に飽和塩化銀電極を用いて測定した電位を示す。

表６　　メタン生成微生物用培地

成分	量
水道水	８８０ｍｌ
ミネラル１液*	５０ｍｌ／ｌ
ミネラル２液*	５０ｍｌ／ｌ
微量ミネラル液*	１０ｍｌ／ｌ
微量ビタミン液*	１０ｍｌ／ｌ
$NaHCO_3$	５．０ｇ／ｌ
Yeast Extract	１．０ｇ／ｌ
ポリペプトン	２．０ｇ／ｌ
グルコース	２．５ｇ／ｌ
クエン酸ナトリウム	２．５ｇ／ｌ
メタノール	５０ｍｌ／ｌ
Ｌ－システイン塩酸塩	０．１ｇ／ｌ
$Na_2S \cdot 9H_2O$	０．１ｇ／ｌ
ｐＨ	６．９～７．２

ミネラル１液、ミネラル２液、微量ミネラル液、及び、微量ビタミン液については第１表に用いたものと同様である。

Ａ工場から採取したテトラクロロエチレン汚染土壌（汚染濃度は、乾燥土壌１ｋｇに対応する量の土壌中にテトラクロロエチレンを２５ｍｇ含むものである）について浄化実験を行った。

実験では、１２５ｍｌ容量のバイアル瓶に汚染土壌３０ｇを分取し、メタン生成微生物培地、還元鉄もしくは鋳鉄屑、下水汚泥コンポストを以下に示す条件で混合し、テトラクロロエチレンの分解を調べた。土壌への還元鉄、鋳鉄屑、下水

汚泥コンポストの添加量は５％（重量）で行った。鋳鉄屑はふるいで分け、粒径５００μm以下を鋳鉄屑Ａ、５００～８００μmを鋳鉄屑Ｂ、８００μm以上を鋳鉄屑Ｃとした。なお、試料調整時にはバイアル瓶の気相部は窒素置換した。

土壌浄化時の土壌水分含水率は４８．４～４８．９％であった。ここでいう含水率（％）とは、（水分重量／湿潤土壌重量）×１００によって求めた値である。

実験では、６０日間、培養した。そして、土壌中のｐＨ、飽和塩化銀電極に対する酸化還元電位、テトラクロロエチレン減少量、並びに気相部のエチレン・エタン生成量、水素・炭酸ガス・メタン生成量について調べた。

ここで用いた還元鉄は、上記したように、和光純薬社から１級還元鉄粉末として市販されているものである。

実験条件

① 汚染土壌３０ｇ（コントロール、比較例）

② 汚染土壌３０ｇ＋メタン生成培地９．０ｍｌ＋還元鉄１．５ｇ＋下水汚泥コンポスト１．５ｇ

③ 汚染土壌３０ｇ＋メタン生成培地９．０ｍｌ＋鋳鉄屑Ａ１．５ｇ＋下水汚泥コンポスト１．５ｇ

④ 汚染土壌３０ｇ＋メタン生成培地９．０ｍｌ＋鋳鉄屑Ｂ１．５ｇ＋下水汚泥コンポスト１．５ｇ

⑤ 汚染土壌３０ｇ＋メタン生成培地９．０ｍｌ＋鋳鉄屑Ｃ１．５ｇ＋下水汚泥コンポスト１．５ｇ

実施例４での試験結果を表７、表８に示す。

表７は、鋳鉄屑等により浄化した場合の土壌中テトラクロロエチレンの濃度を示す。

表８は、鋳鉄屑等により土壌中のテトラクロロエチレンを浄化した時の発生ガスを示す。

表７　鋳鉄屑等による土壌中テトラクロロエチレン浄化結果（培養６０日後）

	土壌中ＰＣＥ (mg/乾燥土１kg)	ｐＨ	ＯＲＰ (mV)
①汚染土壌（コントロール）	23	6.63	307
②還元鉄＋コンポスト	0	7.58	-537
③鋳鉄屑Ａ＋コンポスト	0	7.27	-375
④鋳鉄屑Ｂ＋コンポスト	16	7.25	-229
⑤鋳鉄屑Ｃ＋コンポスト	20	7.27	-225

表８　鋳鉄屑等による土壌中テトラクロロエチレン浄化時の発生ガス量（培養６０日後）

	PCEのｴﾁﾚﾝ･ｴﾀﾝ転換率(%)	H_2 (ml/kg-土)	CH_4 (ml/kg-土)	CO_2 (ml/kg-土)
①汚染土壌(ｺﾝﾄﾛｰﾙ)	0	0	0	trace
②還元鉄+ｺﾝﾎﾟｽﾄ	79	3.4	trace	190
③鋳鉄屑Ａ+ｺﾝﾎﾟｽﾄ	73	2.3	0	243
④鋳鉄屑Ｂ+ｺﾝﾎﾟｽﾄ	25	1.6	0	366
⑤鋳鉄屑Ｃ+ｺﾝﾎﾟｽﾄ	7.6	1.8	0	414

なお、表７中の「土壌中テトラクロロエチレン（ＰＣＥ）、ｐＨ、ＯＲＰ」とは、培養６０日後の値を表す。表８中の「テトラクロロエチレン（ＰＣＥ）のエチレン・エタン転換率」とは、培養６０日間にエチレン・エタンに転換したテト

ラクロロエチレンの割合を表す。「H_2、CH_4、CO_2」は、それぞれ、乾燥土１ｋｇ当たりに、その期間に発生したガスの量を表している。

還元鉄を用いた系および鋳鉄屑Ａを用いた系では、土壌中テトラクロロエチレンは検出されないレベルにまで浄化された。

還元鉄と同様に、鋳鉄屑を用いても、テトラクロロエチレンを脱塩素してエチレン、エタンへ変換できることが分かる。特に、鋳鉄屑Ａ、即ち、粒径が小さい鋳鉄屑を用いることによってテトラクロロエチレンが非常に効率よく脱塩素することが解る。

鋳鉄屑でテトラクロロエチレン汚染土壌を浄化した場合、土壌ｐＨは７．２～７．３と中性であり、飽和塩化銀電極に対する酸化還元電位は－２２５～－３７５ｍＶと還元的環境が維持された。したがって、還元鉄を用いた土壌浄化法と鋳鉄屑での土壌浄化法を比較すると、両者の土壌環境には相違はないと言える。

さらに、メタン生成微生物培地を添加した系、②③④及び⑤では、いずれもバイアル瓶の気相部に炭酸ガスが発生していることから、微生物増殖が起きていると言える。すなわち、鋳鉄屑は土壌微生物の生育に阻害をもたらすことのない物質であると言える。

実施例５

実施例４と同様のテトラクロロエチレン汚染土壌に更にテトラクロロエチレンを添加することによりテトラクロロエチレン含有量の異なった汚染土壌の試料を調製した。これにより、乾燥土壌に換算して１ｋｇの土壌に、テトラクロロエチレンを５０ｍｇ含む汚染土壌、７５ｍｇ含む汚染土壌、及び１４０ｍｇ含む汚染土壌を得た。そして、それぞれの汚染土壌について浄化試験を行った。

実験は、実施例４と同様に１２５ｍｌ容量のバイアル瓶に種々の汚染土壌３０ｇを分取し、表６のメタン生成微生物培地９．０ｍｌ、粒径５００μm以下の鋳鉄屑Ａ１．５ｇ、下水汚泥コンポスト１．５ｇを混合し、テトラクロロエチレンの分解を調べた。なお、試料調製時にはバイアル瓶の気相部は窒素置換して行った。

実験では、室温で培養し続け、６３日後に土壌中のｐＨ、飽和塩化銀電極に対する酸化還元電位、テトラクロロエチレンの減少量、並びに気相部のエチレン・

エタン生成量を調べた。

実験条件

① 汚染土壌（５０ｍｇ－テトラクロロエチレン／ｋｇ－乾燥土壌）３０ｇ
（コントロール）

② 汚染土壌（５０ｍｇ－テトラクロロエチレン／ｋｇ－乾燥土壌）３０ｇ＋メタン生成培地９．０ｍｌ＋鋳鉄屑Ａ１．５ｇ＋下水汚泥コンポスト１．５ｇ

③ 汚染土壌（７５ｍｇ－テトラクロロエチレン／ｋｇ－乾燥土壌）３０ｇ
（コントロール）

④ 汚染土壌（７５ｍｇ－テトラクロロエチレン／ｋｇ－乾燥土壌）３０ｇ＋メタン生成培地９．０ｍｌ＋鋳鉄屑Ａ１．５ｇ＋下水汚泥コンポスト１．５ｇ

⑤ 汚染土壌（１４０ｍｇ－テトラクロロエチレン／ｋｇ－乾燥土壌）３０ｇ
（コントロール）

⑥ 汚染土壌（１４０ｍｇ－テトラクロロエチレン／ｋｇ－乾燥土壌）３０ｇ＋メタン生成培地９．０ｍｌ＋鋳鉄屑Ａ１．５ｇ＋下水汚泥コンポスト１．５ｇ

実施例５の試験結果を表９に示す。これより、乾燥土壌に換算して１ｋｇの量の土壌に、テトラクロロエチレンを５０ｍｇ、７５ｍｇ、１４０ｍｇの割合で含む高濃度汚染土壌においても粒径５００μｍ以下の鋳鉄屑Ａを用いることで、エチレン・エタンへの脱ハロゲン化が可能であり、本土壌浄化法の有効性が示されていることが分かった。本土壌浄化実験では、テトラクロロエチレン分解産物として気相中および土壌中にわずかなトリクロロエチレンとｃｉｓ－ＤＣＥの発生が認められたが、塩化ビニルはほとんど検出されなかった。

また、鋳鉄屑Ａを用いた高濃度テトラクロロエチレン汚染土壌の浄化において、土壌ｐＨは７．２～７．３と中性、飽和塩化銀電極に対する酸化還元電位は－３５０～－３８０ｍＶと還元的環境が安定的に維持された。

表９中の「土壌中テトラクロロエチレン、ｐＨ、ＯＲＰ」は培養６３日後の値を表す。表９中の「テトラクロロエチレンのエチレン・エタン転換率」とは、培養６３日間にエチレン・エタンに転換したテトラクロロエチレンの割合を表す。

表９　鋳鉄屑による高濃度テトラクロロエチレン汚染土壌の浄化結果
（培養６３日後）

	土壌中PCE (mg-PCE/kg-乾燥土)	PCEのエチレン・エタン転換率(%)	pH	ORP (mV)
①汚染土壌(コントロール)	45	0	6.71	360
②鋳鉄屑Ａ+コンポスト	4.0	65	7.28	-380
③汚染土壌(コントロール)	73	0	6.75	345
④鋳鉄屑Ａ+コンポスト	19	58	7.19	-375
⑤汚染土壌(コントロール)	139	0	6.86	336
⑥鋳鉄屑Ａ+コンポスト	78	28	7.31	-347

本発明では、金属粉末として鋳鉄粉末又は還元鉄粉末を用いることにより、ハロゲン化有機化合物の低濃度から高濃度に到るまでの幅広い汚染濃度に対して高度の浄化率を達成できることが分かった。鋳鉄、例えば鋳鉄屑を用いることにより、低コストで、安全にしかも簡単な処理システムにてハロゲン化有機化合物による汚染物を、浄化することができ、且つ産業廃棄物を有効に利用することもできる。

更に、溶解性の低い土壌改良剤を組み合わせることで当該汚染土壌からハロゲン化有機化合物が溶出することをくい止めることができる。しかも、当該汚染土壌の保水性を適度に保持すれば、既に地下で生じている有機塩素化合物汚染の汚染位置から更に深い深度にまでは汚染を拡大浸透させることなく浄化を達成できる。

実施例６

実施例６は、本発明の第２の側面に対応する。実施例６では、従属栄養型嫌気性微生物の栄養源を添加しない場合であっても、ハロゲン化有機化合物を分解で

きることを示す。

還元剤として（1）金属鉄（比較例）、（2）マンガン、（3）アルミニウムーシリコン合金、（4）次亜リン酸ナトリウムの4種類を用いたものを比較した。

各還元剤の標準電極電位を表10に示す。

表10　　還元剤の標準電極電位

還元剤	標準電極電位（mV）
（1）金属鉄	－　440
（2）マンガン	－1180
（3）アルミニウムーシリコン合金	－1600
（4）次亜リン酸ナトリウム	－　499

テトラクロロエチレンを150mg／kg含有するローム質土壌6500g（含水率60%）に対し、還元剤として（1）金属鉄20g、（2）マンガン10g、（3）アルミニウムーシリコン合金10g、または（4）次亜リン酸ナトリウム20g、を添加し、温度20℃に維持し、以後の状態を測定した。

（2）と（3）は1時間以内に酸化還元電位が－500mV以下に低下し、その後10日間－500mV以下に維持された。テトラクロロエチレンは10日後までに完全にエチレン、エタンまで脱ハロゲン化された。（4）では1時間以内に酸化還元電位が－450mV以下に低下し、その後10日間－450mV以下に維持された。テトラクロロエチレンは10日後までに完全にエチレン、エタンまで脱ハロゲン化された。これに対して（1）では酸化還元電位が－400mVに低下するまでに5日間かかり、その後5日間－400mV以下に維持された。テトラクロロエチレン10日後までに2割がエチレン、エタンまで脱ハロゲン化されるに留まった。

実施例7

（1）還元剤のみを添加し、かつ、有機炭素源を添加しない系と、（2）還元剤と有機炭素源とを添加した系とを比較した。還元剤としては、カルシウムーシリコン合金（標準電極電位－１９００ｍＶ）を用い、有機炭素源として酢酸ナトリウムを用いた。

トリクロロエチレンが２００ｍｇ／ｋｇ吸着している粘土質土壌６５ｋｇ（含水率５５％）に対し、（1）及び（2）では、カルシウムーシリコン合金１００ｇを添加した。（2）では、これに加えて、酢酸ナトリウム７０ｇを添加し及び他に栄養塩類７ｇを添加した。何れも、温度２０℃に維持して、以後の状態を測定した。

（1）、（2）ともに１時間以内に酸化還元電位が－５００ｍＶ以下に低下した。（1）は酸化還元電位を１０日間－５００ｍＶ以下に維持し、その後徐々に酸化状態に移行し４０日後までに０ｍＶまで酸化還元電位が上昇した。トリクロロエチレンは８割がエチレン、エタンに還元されたが２割が土壌中に残留した。これに対し（2）は酸化還元電位を４０日間－５００ｍＶ以下に維持し、トリクロロエチレンは９９％がエチレン、エタンに還元された。

本発明の還元剤は、表面が安定な酸化膜で被覆され難く、かつ、水に溶解し易いので、汚染物と接触し易くなり、分解速度が向上する。また、汚染物が粘土質土壌や固結したシルト質などの透水性の低い物質であっても、微生物の増殖基質となる有機炭素源と組み合わせることにより、脱ハロゲン化反応を行うことができる。

実施例８

還元剤として、（1）金属鉄粉末（コントロール）、（2）次亜リン酸ナトリウム粉末、又は（3）クエン酸チタニウム水溶液を用いたものを比較した。

（試験条件）

乾燥土に換算して、テトラクロロエチレンを１２０ｍｇ／ｋｇ含有するローム質土壌を用いた。初期酸化還元電位は、＋３５０ｍＶであり、土壌量は１００ｍ^{3}であった。

（試験結果）

（2）、（3）では１時間以内に酸化還元電位が－４５０ｍＶ以下に低下し、

その後５日間－４５０ｍＶ以下に維持された。テトラクロロエチレンは５日後までに完全にエチレン、エタンまで脱ハロゲン化された。

これに対して、（１）ではバックホウ１台を用いて土壌と金属を完全に混練するのに１０日間かかり、その後酸化還元電位が－４００ｍＶに低下するまでに５日間かかり、その後５日間－４００ｍＶ以下に持続された。テトラクロロエチレンは２０日後までに２割がエチレン、エタンまで脱ハロゲン化されるに留まった。

実施例９

何れの系でも、還元剤として、アスコルビン酸を用いた。系（１）では、有機炭素源を添加しなかった。これに対して、系（２）では、有機炭素源として酢酸ナトリウムも用いた。

乾燥土に換算して、テトラクロロエチレンを１００ｍｇ／ｋｇ含有する粘土を用いた。初期酸化還元電位は、＋３２０ｍＶであり、初期ｐＨは６．５であった。

（試験結果）

系（１）、（２）ともに還元液注入後１時間以内に酸化還元電位が＋１３０ｍＶ以下に低下した。（１）は酸化還元電位を１０日間＋１３０ｍＶ以下に維持し、その後徐々に酸化状態に移行し４０に後までに＋３００ｍＶまで酸化還元電位が上昇した。ｐＨは０日目の６．３から徐々に低下し４０日後に５．５となった。トリクロロエチレンは５割がエチレン、エタンに還元されたが５割が土壌中に残留した。

これに対して、（２）はその後酸化還元電位が徐々に低下し２０日後に－１５０ｍＶ以下となり、４０日後まで－１５０ｍＶ以下を持続した。ｐＨは０日目の７．５から徐々に低下し４０日後に６．８となった。トリクロロエチレンは９９．９％がエチレン、エタンに還元された。

この実施態様では、水溶性の還元剤を用いるため、ハロゲン化有機化合物による汚染物と還元剤とをよく接触させることができ、還元性脱ハロゲン化反応を促進することができる。

また、この実施態様に用いる還元剤は、標準電極電位が金属鉄と同等もしくはそれ以下であるため、ハロゲン化有機化合物との電位差がより大きくなり、脱ハロゲン化が加速される利点がある。また、汚染物が粘土質土壌や固結したシルト

質などの透水性の低い物質であっても、微生物の増殖基質となる有機炭素源と組み合わせることにより、脱ハロゲン化反応を行うことができる。また、これらの還元剤は、金属鉄のように、不動態化することがない。

実施例１０

本発明により、ハロゲン化芳香族化合物が分解できることを示す。

ペンタクロロフェノール（以下、ＰＣＰと略す。）濃度１０ｍｇ／ｋｇのローム土壌６ｋｇに金属鉄２０ｇ添加した。系１０－１では、更に、表１１に示す硝酸還元性微生物用培地１リットル添加した。これに対して、系１０－２では、コントロールとして、水１リットルを添加した。

表１１　硝酸還元性微生物用培地

成分	量
硝酸カリウム	４．５ｇ／ｌ
酢酸カリウム	８．５ｇ／ｌ
炭酸水素ナトリウム	５．０ｇ／ｌ
塩化マグネシウム６水和物	０．２ｇ／ｌ
酵母エキス	０．１ｇ／ｌ
希釈水	水道水
ｐＨ	６．９～７．４

次いで、混練後２８℃に維持し、ＰＣＰ濃度及び生成物濃度の変化を調べた。結果を表１２及び表１３に示す。

表１２：系１０－１の結果

化合物名	０日後	２０日後	４０日後
ＰＣＰ(mg/kg)	10.1	0.58	0.01
TeCP(mg/kg)	0.00	2.0	0.00
CP(mg/kg)	0.00	2.3	0.02
Phenol	0.00	1.2	3.1
Eh(mV)	+312	-380	-423

表１３：系１０－２の結果

化合物名	０日後	２０日後	４０日後
ＰＣＰ(mg/kg)	10.2	2.4	0.9
TeCP(mg/kg)	0.00	1.0	0.00
CP(mg/kg)	0.00	2.1	2.8
Phenol	0.00	0.8	1.0
Eh(mV)	+308	-170	+118

表１２及び１３中、TeCP及びCPは、それぞれ、２，３，５，６－テトラクロロフェノール及び３－クロロフェノールを示す。また、Ehは、標準水素電極に対する標準電極電位に換算した値である。

系１０－１では、系１０－２と比較して、ペンタクロロフェノールが速やかに分解されたことが分かる。系１０－１では、ペンタクロロフェノールは、２，３，

5，6－テトラクロロフェノール及び／又は3－クロロフェノールを経て、フェノールに分解されたものと思われる。また、2，3，5，6－テトラクロロフェノール及び3－クロロフェノールも最終的に脱ハロゲン化され、蓄積されなかった。なお、フェノールは、更に他の化合物に分解されたものと思われる。

実施例１１

実施例１１は、主に本発明の第３の側面に対応する。

実施例１１では、表１４の酸化態窒素還元用微生物培地及び表１５のメタン生成微生物用培地（コントロール）を用いて、テトラクロロエチレン汚染土壌を浄化した。表１４の培地組成中の酸化態窒素は有機態炭素の２３重量％に相当する。浄化試験は室温（１２～２３℃）にて３０日実施し、土壌諸性質の変化を測定し、表１６にまとめた。

ｐＨの測定は土壌：純水＝１：１（Ｗｔ）に調製し、東亜電波工業製ｐＨメータＨＭ－５Ｂ型にて測定した。また、飽和塩化銀電極に対する酸化還元電位（ＯＲＰ）の測定では、土壌：無酸素水＝１：１（Ｗｔ）に調製し、セントラル科学製ＯＲＰメータＵＫ－２０３０にて電極を浸して３０分放置後に測定した。なお、本実施例で示す飽和塩化銀電極に対する酸化還元電位は、金属電極として白金電極を、比較電極として飽和塩化銀電極を用いて測定した電位を示す。土壌塩化エチレン類の分析は横浜国立大学で開発された方法（宮本健一ら、「土壌の低沸点ハロゲン化有機化合物含有量の測定方法」、水環境学会誌、１９９５年、第１８巻、第６号、４７７～４８８頁）に従い、エタノール抽出後にデカンへ転換して日立ガスクロマトグラフＧ－５０００型、ＦＩＤ検出器にて２０％ＴＣＰ Ｃｈｒｏｍｏｓｏｒｂ ＷＡＷ ＤＭＣＳ６０－８０ ｍｅｓｈ カラムにより分析した。さらに、気相中に発生した水素、炭素ガス、メタン、窒素の測定には、ＧＬサイエンスガスクロマトグラフＧＣ－３２０型、ＴＣＤ検出器にて、Ａｃｔｉｖｅ ｃａｒｂｏｎ ３０／６０またはＭｏｌｅｃｕｌａｒ ｓｉｅｖｅ １３Ｘ を使用した。また、土壌中の硝酸態窒素、亜硝酸態窒素イオン濃度は土壌：純水＝１：１（Ｗｔ）に調節した抽出水について、日立陰イオンクロマトグラフ２０１０ｉを用いて測定を行った。

表１４　酸化態窒素還元用微生物培地

成分	量
硝酸カリウム	４．５ｇ／ｌ
酢酸カリウム	８．５ｇ／ｌ
炭酸水素ナトリウム	５．０ｇ／ｌ
塩化マグネシウム６水和物	０．２ｇ／ｌ
酵母エキス	０．１ｇ／ｌ
希釈水	水道水
ｐＨ	６．９～７．４

表１５　メタン生成微生物用培地

成分	量
Ｌ－システイン塩酸塩	０．１ｇ／ｌ
ポリペプトン	２．０ｇ／ｌ
グルコース	２．５ｇ／ｌ
クエン酸ナトリウム	２．５ｇ／ｌ
メタノール	５．０ｍｌ／ｌ
炭酸水素ナトリウム	５．０ｇ／ｌ
硫化ナトリウム９水和物	０．１ｇ／ｌ
酵母エキス	１．０ｇ／ｌ
希釈水	水道水
ｐＨ	６．９～７．２

化学工場から採取したテトラクロロエチレン汚染土壌（汚染濃度約２５ｍｇ／ｋｇ－乾燥土壌）について浄化実験を行った。実験は５０ｍｌ容のバイアルビンに汚染土壌３０ｇを分取し、培地、金属粉末を以下に示す条件で混合して３０日後におけるテトラクロロエチレン分解をはじめとする土壌諸性質の変化状態等（表１６）を調べた。金属粉末としては和光純薬製の１級還元鉄粉末を使用した。なお、試料調製時にはバイアル瓶の気相部をヘリウムガスで置換した。

実験条件

①汚染土壌３０ｇ

②汚染土壌３０ｇ＋水９．０ｍｌ＋還元鉄０．０７ｇ

③汚染土壌３０ｇ＋酸化態窒素還元用微生物培地９．０ｍｌ＋還元鉄０．０７ｇ

④汚染土壌３０ｇ＋メタン生成微生物用培地９．０ｍｌ＋還元鉄０．０７ｇ

試験結果を表１６に示す。酸化態窒素還元培地を用いた場合には、テトラクロロエチレンをエチレン、エタンへと脱塩素するのみならず、土壌の黒変やメタンガスの発生、メルカプタン系の臭気の発生を抑制できることが確認された。また、窒素ガスが発生することにより発生する水素ガスが希釈されることが見いだされた。また、土壌中に酸化態窒素、亜酸化態窒素の残留は見られなかった。

一方、金属と水のみを添加した系ではｐＨが大幅に低下し、飽和塩化銀電極に対する酸化還元電位も３０日後には＋２ｍＶまで上昇してしまったため十分な還元脱塩素分解を行うことができなかった。その結果テトラクロロエチレンが一部土壌中に残留し、エチレンへの転換率も２６％に止まった。これらのことから、金属粉末のみを添加した系では長期間にわたって適当な還元状態を維持することは困難であり、栄養剤の添加による生物反応を共存させることにより初めて、安定した分解が可能となることが示された。さらに、金属粉末のみを添加した系ではほぼ１００％の濃度の水素ガスが発生し、爆発の危険性が考えられた。これに対し酸化態窒素還元用微生物培地を添加した系では窒素が、メタン生成微生物培地を添加した系では二酸化炭素が発生して水素ガスを希釈するため、安全性が高いことが示された。ただしメタン生成微生物培地を添加した系では、臭気の発生

や土壌の変色が観られた。

表１６　土壌中テトラクロロエチレン（ＰＣＥ）浄化結果
（培養３０日後）

	①汚染土壌（ｺﾝﾄﾛｰﾙ）	②汚染土壌＋水＋還元鉄	③汚染土壌＋酸化態窒素還元培地＋還元鉄	④汚染土壌＋メタン生成培地＋還元鉄
土壌中PCE (mg-PCE/kg)	２２．５	８．６	０．０	０．０
pH	６．８２	５．３７	７．４８	７．５２
ORP(mV)	＋２８９	＋２	－３７６	－５４２
PCEのｴﾁﾚﾝ、ｴﾀﾝ転換率(%)	０	２６	８１	８４
H_2(ml/kg-土)	０．００	１．３	２．８	３．５
CH_4(ml/kg土)	０．００	０．０７	０．００	０．５２
CO_2(ml/kg土)	０．００	０．１５	０．１０	１８２
N_2(ml/kg土)	０．０５	０．０４	１１０	０．１０
NO_3-N(ml/kg土)	０．５	０．３	０．０	０．０
NO_2-N(ml/kg土)	０．０	０．０	０．０	０．０
臭気	なし	なし	なし	あり
着色	なし	一部薄青色に変色	薄青色に変色	黒褐色に着色

本発明の第３の側面では、有機態炭素の２０～５０重量％の酸化態窒素を含有

する栄養源を用いることにより、ハロゲン化有機化合物を分解する際に、土壌の黒変、並びに、メタンガス、メルカプタン等の悪臭ガスの発生を抑制することができる。

実施例１２

実施例１２では、水溶性の有機炭素源として有機態炭素が供給された。

有機塩素化合物を１０ｍｇ／ｋｇを含有する土壌５ｋｇ（水分６０％）に対し、有機炭素源として（１）グルコース、（２）モラセス廃液、（３）堆肥をそれぞれ６ｇを別に添加し、他に栄養塩類２００ｍｇを添加し、温度２８℃で維持した。

以後の状態を測定した。

（１）と（２）は、数日で嫌気性細菌数が10^7生菌／ｇ土まで増殖し、飽和塩化銀電極に対する酸化還元電位（ＯＲＰ）が３０日間－６００ｍＶ以下に維持され、テトラクロロエチレンがエチレン、エタンまでに脱ハロゲン化された。

これに対して、（３）では、微生物が10^7生菌／ｇ土まで増殖するのに２０日かかり、ＯＲＰは１３日以降上昇し、３０日後には－２３ｍＶとなった。テトラクロロエチレンは、５０％がｃＤＣＥ（シス－ジクロロエチレン）の形で残留し、完全には脱ハロゲン化されなかった。

実施例１３

ハロゲン化有機化合物を３０ｍｇ／ｋｇを含有する土壌２００ｋｇ（水分６５％）に対し、有機炭素源としてグルコースを２４０ｇを添加し、他に栄養塩類８ｇを添加し、冬季の浄化作業として、（１）ビニールハウスで囲い、温水で加温した（平均温度２２℃）、（２）野外野積みの条件でそれぞれ処理を行った。

（１）では、数日で嫌気性細菌数が10^7生菌／ｇ土まで増殖し、ＯＲＰが３０日間－６００ｍＶ以下に維持され、テトラクロロエチレンがエチレン、エタンまでに脱ハロゲン化された。

これに対して、（２）では、微生物が10^7生菌／ｇ土までに増殖するのに３０日かかり、ＯＲＰは１０日以降上昇し、３０日後には＋５２ｍＶとなった。テトラクロロエチレンは、２０％が分解されずに残り、４０％がｃＤＣＥ（シス－ジクロロエチレン）の形で残留し、完全には脱ハロゲン化されなかった。

実施例１４

実施例１４は、主に本発明の第４の側面に対応する。

ハロゲン化有機化合物による汚染物を原位置で浄化する汚染土壌浄化工事を行った。

化学工場敷地から掘削し、コンクリートピット内に貯留してあるテトラクロロエチレン汚染土壌（平均汚染濃度約１１ｍｇ／ｋｇ－土壌）について浄化を実施した。

本浄化工事は下記の３つの方法で行った。

［方法１］

コンクリートピット中の汚染土壌５m^3を非漏水性容器である容積１０m^3の鋼板製バケットに、バックホウを使用して投入した。次に、表１４の酸化態窒素還元用微生物培地と表１５のメタン生成微生物用培地とを混合した栄養液（以下栄養剤Ａという）０．２m^3（土壌の４ｖｏｌ．％）を鋼板製バケットに添加し、バックホウを使用して土壌と栄養剤Ａを混練した。さらに、栄養剤Ａ０．２m^3（土壌の４ｖｏｌ．％）を鋼板製バケットに添加し、バックホウを使用して土壌と栄養剤Ａを混練した。そしてさらに、栄養剤Ａ０．７m^3（土壌の１４ｖｏｌ．％）を鋼板製バケットに添加して、土壌と栄養剤Ａとを混合した。土壌と栄養剤Ａが十分に混ざった後、還元鉄を鋼板製バケット中の土壌に散布し、再度混練を行った。混練した土壌はコンクリートピットに戻した。

［方法２］

コンクリートピット中の汚染土壌５m^3を前記鋼板製バケットに、バックホウを使用して投入した。次に、前記栄養剤Ａ１．１m^3（土壌の２２ｖｏｌ．％）を鋼板製バケットに添加し、バックホウを使用して土壌と栄養剤Ａを混練した。土壌と栄養剤Ａが十分に混ざった後、還元鉄を鋼板製バケット中の汚染土壌に散布し、再度混練を行った。混練した土壌はコンクリートピットに戻した。

［方法３］

コンクリートピット中の汚染土壌５m^3を前記鋼板製バケットに、バックホウを使用して投入した。次に添加１５～２０時間前に、表１４の酸化態窒素還元用微生物培地と表１５のメタン生成微生物用培地とに還元鉄を懸濁した懸濁液（以下、栄養剤Ｂという）０．２m^3（土壌の４ｖｏｌ．％）を鋼板製バケットに添加し、

バックホウを使用して土壌と栄養剤Ｂを混練した。さらに、栄養剤Ｂ０．２m^3（土壌の４ｖｏｌ．％）を鋼板製バケットに添加し、バックホウを使用して土壌と栄養剤Ｂを混練した。そしてさらに、栄養剤Ｂ０．７m^3（土壌の１４ｖｏｌ．％）を鋼板製バケットに添加して、これとこれらを十分に混練した。混練した土壌はコンクリートピットに戻した。

方法１～３で混練した土壌の一部を取り出して１０ｍｍメッシュの篩にかけて、混練後の土壌に含まれている土壌塊の量を目視により確認した結果、方法１及び３で行った土壌は土壌塊が土壌量の１～１０％であったのに対して、方法２で行った土壌は１５～３０％であり、栄養剤の添加方法並びに混練方法により混練度合いが異なることが示された。

方法１～３の何れでも、混練後、外部との酸素の出入りを抑制するために、コンクリートピット中の土壌の上面全てをビニールシートで多い、鉄板にてこれを固定した。なお、ビニールシートで被覆する方法以外に、外部との酸素の出入りを抑制し土壌内の水分が十分に保たれるように土壌上面から５～１５ｃｍ程度まで水を冠水させ、土壌を水封してもよい。

なお、方法１～３の何れでも、コンクリートピットに土壌を戻しているが、これは、テトラクロロエチレン等が流出するのを防止するためである。実際には、地中の汚染土壌をバケットに投入し、バケット内で汚染土壌と栄養液とを混練し、次いで、汚染土壌を除去した穴に混練物を戻してもよい。あるいは、バケットで混練せず、現場の地中で混練してもよい。

ビニールシートによる覆面時から２ヶ月経過後、土壌中のテトラクロロエチレン濃度を測定した。この結果を表１７に示す。

表１７　テトラクロロエチレン汚染土壌の浄化工事の結果

日数	方法１	方法２	方法３
０日目のPCE濃度(mg/l)	５	５	５
２ヶ月後のPCE濃度(mg/l)	０．０１	０．５５	１．９
分解率	９９．８	８９	６２

方法１により混練した土壌では、その９９．８％が分解し、方法２では８９％、方法３では６２％が分解した。このことから、方法１のように、栄養剤を数回に分けて添加して、混練をその都度行う場合には、分解率が向上することが分かる。また、方法２のように、栄養液と土壌とを混練後に、粉末形態の還元剤を添加する場合には、分解率が向上することが分かる。

請求の範囲

1．ハロゲン化有機化合物による汚染物を浄化する方法であって、

２５℃における標準水素電極に対する標準電極電位が１３０ｍＶ～－２４００ｍＶである還元剤、及び、従属栄養型嫌気性微生物の栄養源を、前記汚染物に添加する工程を有し、

前記還元剤が、還元鉄、鋳鉄、鉄－シリコン合金、チタン合金、亜鉛合金、マンガン合金、アルミニウム合金、マグネシウム合金、カルシウム合金及び水溶性化合物からなる群から選ばれた少なくとも１種である方法。

2．前記還元剤が、２５℃における標準水素電極に対する標準電極電位が－４００ｍＶ～－２４００ｍＶであり、かつ、還元鉄、鋳鉄、鉄－シリコン合金、チタン合金、亜鉛合金、マンガン合金、アルミニウム合金、マグネシウム合金、及び、カルシウム合金から選ばれた少なくとも一種である請求項１に記載の方法。

3．前記還元剤が、還元鉄を含む請求項１に記載の方法。

4．前記還元剤が、鋳鉄を含む請求項１に記載の方法。

5．前記還元剤が、鉄－シリコン合金、チタン－シリコン合金、チタン－アルミニウム合金、亜鉛－アルミニウム合金、マンガン－マグネシウム合金、アルミニウム－亜鉛－カルシウム合金、アルミニウム－スズ合金、アルミニウム－シリコン合金、マグネシウム－マンガン合金、及び、カルシウム－シリコン合金からなる群から選ばれた少なくとも１種である請求項１に記載の方法。

6．前記還元剤が、水溶性化合物である請求項１に記載の方法。

7．前記還元剤が、有機酸若しくはその誘導体、次亜リン酸若しくはその誘導体、又は、硫化物塩である請求項６に記載の方法。

8．前記還元剤が、５００μｍ以下の粒径を有する粉末である請求項１に記載の方法。

9．前記汚染物の含水率が少なくとも２５重量％である請求項１に記載の方法。

１０．前記添加工程の後に、前記ハロゲン化有機化合物の還元性脱ハロゲン化を促進するために、前記汚染物をｐＨ４．５～９．０の範囲に保持する工程を更に有する請求項１に記載の方法。

１１．前記添加工程の後に、前記汚染物をｐＨ４．５～９．０の範囲かつ還元雰囲気に保持する工程を更に有する請求項１に記載の方法。

１２．有機質系各種コンポスト、堆肥化有機物、又は、有機物を含有する廃水若しくは廃棄物を前記汚染物に添加し、次いで、混合する工程を有する請求項１に記載の方法。

１３．ハロゲン化有機化合物による汚染物を浄化する方法であって、

２５℃における標準水素電極に対する標準電極電位が１３０ｍＶ～－２４００ｍＶである還元剤を、前記汚染物に添加する工程を有し、

前記還元剤が、還元鉄、鋳鉄、鉄－シリコン合金、チタン合金、亜鉛合金、マンガン合金、アルミニウム合金、マグネシウム合金、カルシウム合金及び水溶性化合物からなる群から選ばれた少なくとも１種である方法。

１４．前記還元剤が、２５℃における標準水素電極に対する標準電極電位が－４４５ｍＶ～－２４００ｍＶであり、かつ、鉄－シリコン合金、チタン合金、亜鉛合金、マンガン合金、アルミニウム合金、マグネシウム合金、及び、カルシウム合金から選ばれた少なくとも一種である請求項１３に記載の方法。

１５．前記汚染物に、前記汚染物の乾燥重量１ｋｇに基づいて０．１ｇ～１００ｇの鉄化合物が含有している請求項１４に記載の方法。

１６．前記汚染物に、前記汚染物の乾燥重量１ｋｇに基づいて１ｇ～１００ｇの鉄化合物が含有しており、前記鉄化合物が水酸化鉄（$Fe(OH)_3$）又は四酸化三鉄（Fe_3O_4）を含有している請求項１４に記載の方法。

１７．前記還元剤が、鉄－シリコン合金、チタン－シリコン合金、チタン－アルミニウム合金、亜鉛－アルミニウム合金、マンガン－マグネシウム合金、アルミニウム－亜鉛－カルシウム合金、アルミニウム－スズ合金、アルミニウム－シリコン合金、マグネシウム－マンガン合金、及び、カルシウム－シリコン合金からなる群から選ばれた少なくとも１種である請求項１５に記載の方法。

１８．前記還元剤が、水溶性化合物である請求項１３に記載の方法。

１９．前記還元剤が、有機酸若しくはその誘導体、次亜リン酸若しくはその誘導体、又は、硫化物塩である請求項１８に記載の方法。

２０．前記還元剤が、５００μｍ以下の粒径を有する粉末である請求項１３に記

載の方法。

２１．ハロゲン化有機化合物による汚染物を浄化する方法であって、

２５℃における標準水素電極に対する標準電極電位が１３０ｍＶ～－２４００ｍＶである還元剤、及び、従属栄養型嫌気性微生物の栄養源を、前記汚染物に添加する工程を有し、

前記栄養源は、有機態炭素、及び、前記有機態炭素の２０～５０重量％の酸化態窒素を含有する方法。

２２．前記栄養源は、前記有機態炭素の２０～３０重量％の酸化態窒素を含有する請求項２１に記載の方法。

２３．前記有機態炭素が、水溶性の有機炭素源として供給されている請求項２１に記載の方法。

２４．前記還元剤が、２５℃における標準水素電極に対する標準電極電位が－４００ｍＶ～－２４００ｍＶである金属物質である請求項２１に記載の方法。

２５．前記還元剤が、還元鉄、鋳鉄、鉄－シリコン合金、チタン合金、亜鉛合金、マンガン合金、アルミニウム合金、マグネシウム合金、及び、カルシウム合金からなる群から選ばれた少なくとも１種である請求項２１に記載の方法。

２６．前記還元剤が、水溶性化合物である請求項２１に記載の方法。

２７．前記還元剤が、５００μｍ以下の粒径を有する粉末である請求項２１に記載の方法。

２８．ハロゲン化有機化合物と、固体とを含む汚染物を浄化する方法であって、

従属栄養型嫌気性微生物の栄養源と水とを含む栄養液、及び、２５℃における標準水素電極に対する標準電極電位が１３０ｍＶ～－２４００ｍＶである還元剤を、前記汚染物と混合する工程と、ここで、前記混合工程は、前記汚染物をｐＨ４．５～９．０の範囲に調整する工程を含み；

前記混合物を低通気条件下で静置する工程と；

を含む方法。

２９．前記還元剤が粉末形態であり、前記栄養液を前記汚染物に添加し、次いで、混合し、そして、前記還元剤を前記混合物に添加し、次いで、混合する請求項２８に記載の方法。

３０．前記還元剤が、５００μｍ以下の粒径を有する粉末である請求項２８に記載の方法。

３１．前記還元剤が、還元鉄、鋳鉄、鉄－シリコン合金、チタン合金、亜鉛合金、マンガン合金、アルミニウム合金、マグネシウム合金、及び、カルシウム合金からなる群から選ばれた少なくとも１種である請求項２８に記載の方法。

３２．第１段階として、前記汚染物に基づいて１～１０ｖｏｌ％の前記栄養液を前記汚染物に添加し、混合する工程と、次いで、

第１段階で添加した量よりも多い量の前記栄養液を前記汚染物に添加し、混合する工程を更に有する請求項２８に記載の方法。

３３．第１段階として、前記汚染物に基づいて１～５ｖｏｌ％の前記栄養液を前記汚染物に添加し、混合する工程と、次いで、

第２段階として、第１段階と併せて前記汚染物に基づいて５～１０vol％となるように前記栄養液を前記汚染物に添加し、混合する工程と、

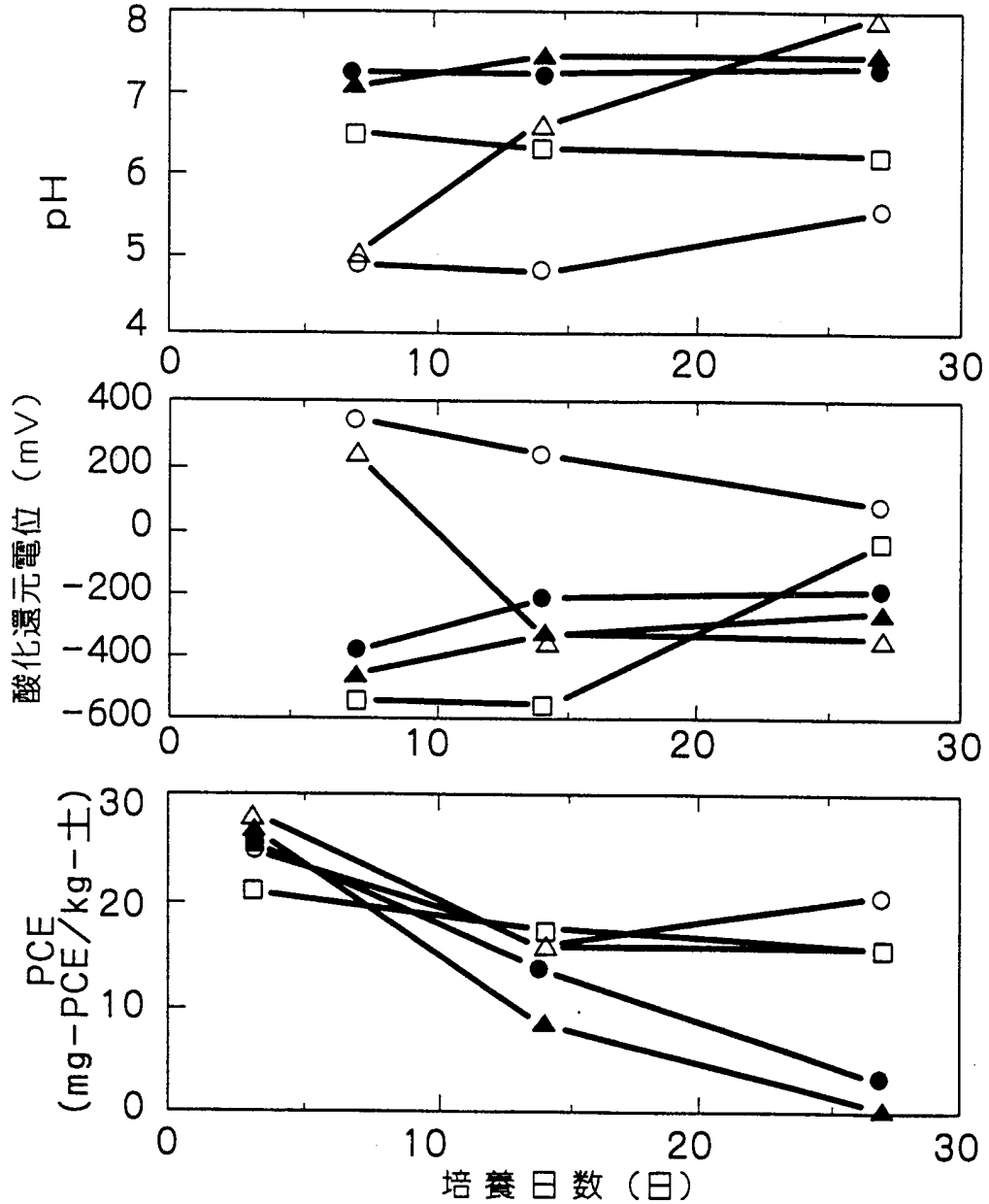
更に、第１段階又は第２で添加した量よりも多い量の前記栄養液を前記汚染物に添加し、混合する工程を更に有する請求項２８に記載の方法。

３４．前記還元剤が水溶性化合物であり、前記還元剤が前記栄養液に溶解している請求項２８に記載の方法。

３５．前記静置工程において、少なくとも最初の３日間は、前記汚染物を１７℃～６０℃に保持する請求項２８に記載の方法。

Fig. 1

メタン生成用培地での実験系



—○—①汚染土壌コントロール

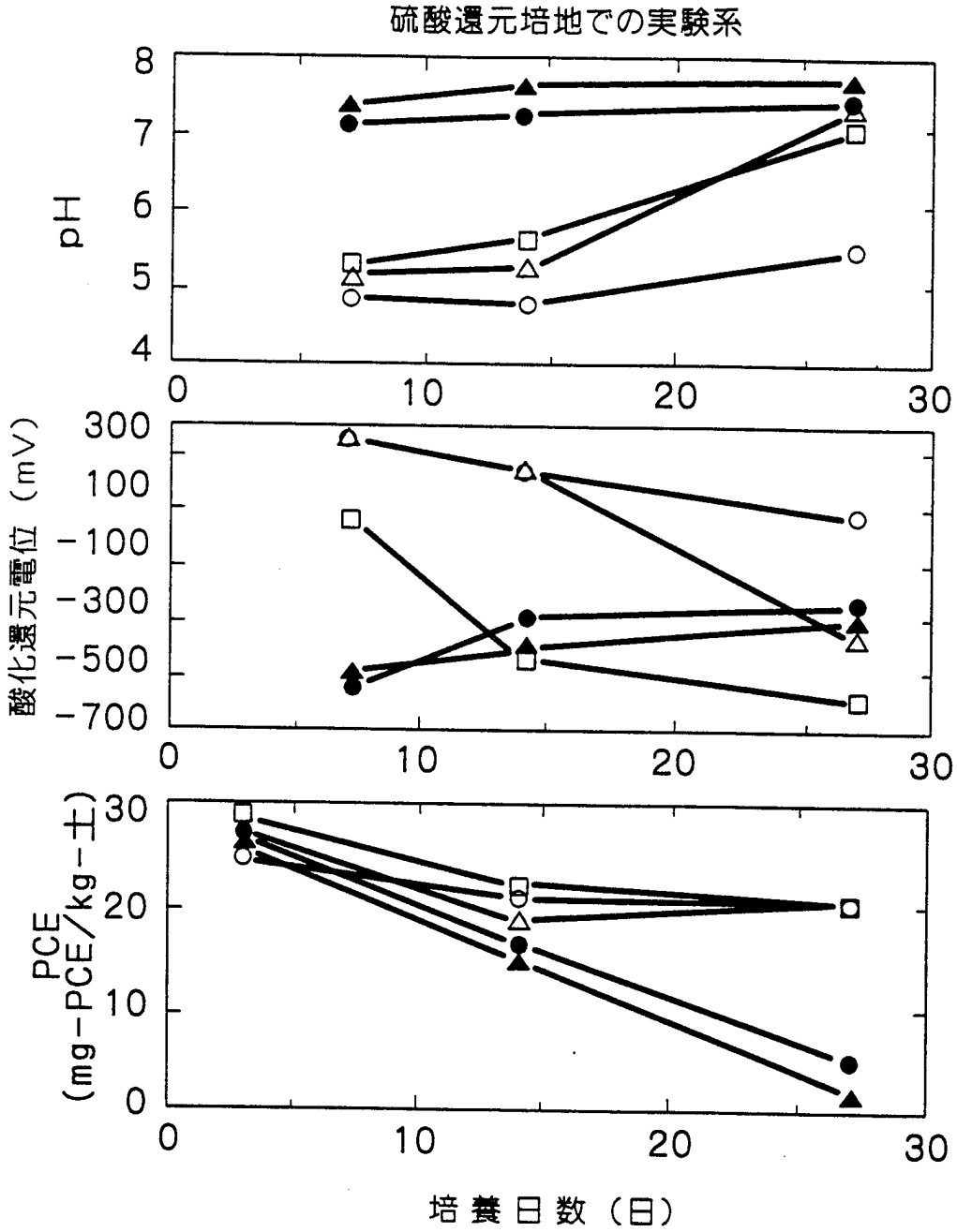
—△—②汚染土壌 + メタン生成培地

—□—③汚染土壌 + メタン生成培地 + 還元鉄

—●—④汚染土壌 + メタン生成培地 + 還元鉄 + 混合石灰質肥料 A + 牛糞コンポスト + 腐葉土

—▲—⑤汚染土壌 + メタン生成培地 + 還元鉄 + 混合石灰質肥料 B + 下水汚泥コンポスト + 腐葉土

Fig. 2


硫酸還元培地での実験系
pH
8
7
6
5
4
0
10
20
30
酸化還元電位（mV）
300
100
−100
−300
−500
−700
PCE
(mg−PCE／kg−土)
30
20
10
0
培養日数（日）
—○—①汚染土壌コントロール
—△—②汚染土壌 ＋ 硫酸還元培地
—□—③汚染土壌 ＋ 硫酸還元培地 ＋ 還元鉄
—●—④汚染土壌 ＋ 硫酸還元培地 ＋ 還元鉄 ＋ 混合石灰質肥料 A ＋ 牛糞コンポスト ＋ 腐葉土
—▲—⑤汚染土壌 ＋ 硫酸還元培地 ＋ 還元鉄 ＋ 混合石灰質肥料 B ＋ 下水汚泥コンポスト ＋ 腐葉土

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/00363

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[6] B09C1/10, 1/08, C02F1/70, 3/28, 11/04, A62D3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[6] B09C1/00-1/10, C02F1/70, 3/28-3/34, 11/02-11/04, A62D3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 7-136632, A (Canon Inc.), May 30, 1995 (30. 05. 95), Column 3, lines 15 to 22 (Family: none)	1, 6, 7, 9, 13, 18, 19
A	JP, 8-510138, A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), October 29, 1996 (29. 10. 96) & WO, 95/00208, A2	1-35
A	JP, 6-508553, A (Plant Research Laboratories), September 29, 1994 (29. 09. 94) & WO, 93/00178, A1	1-35

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
April 28, 1998 (28. 04. 98)	May 19, 1998 (19. 05. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９８／００３６３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ　Ｃｌ[6]　Ｂ０９Ｃ１／１０，１／０８
Ｃ０２Ｆ１／７０，３／２８，１１／０４
Ａ６２Ｄ３／００

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ　Ｃｌ[6]　Ｂ０９Ｃ１／００－１／１０
Ｃ０２Ｆ１／７０，３／２８－３／３４，１１／０２－１１／０４
Ａ６２Ｄ３／００

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｘ	ＪＰ，７－１３６６３２，Ａ（キャノン株式会社），３０．５月１９９５（３０．０５．９５），第３欄第１５－２２行（ファミリーなし）	１，６，７，９，１３，１８，１９
Ａ	ＪＰ，８－５１０１３８，Ａ（イー・アイ・デュポン・ドウ・ムムール・アンド・カンパニー），２９．１０月．１９９６（２９．１０．９６）&ＷＯ，９５／００２０８，Ａ２	１－３５
Ａ	ＪＰ，６－５０８５５３，Ａ（プラント　リサーチ　ラボラトリーズ），２９．９月．１９９４（２９．０９．９４）&ＷＯ，９３／００１７８，Ａ１	１－３５

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２８．０４．９８	19.05.98

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｄ	７６１４
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	斉藤　信人　印		
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２１		

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９２年７月）