

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年9月7日(07.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/159741 A1

- (51) 国際特許分類:
C02F 3/34 (2006.01) B01F 3/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/007709
- (22) 国際出願日: 2018年3月1日(01.03.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-038466 2017年3月1日(01.03.2017) JP
- (71) 出願人: 大成建設株式会社 (TAISEI CORPORATION) [JP/JP]; 〒1630606 東京都新宿区西新宿一丁目25番1号 Tokyo (JP). 東洋製罐グループホールディングス株式会社 (TOYO SEIKAN GROUP HOLDINGS, LTD.) [JP/JP]; 〒1418627 東京都品川区東五反田2丁目18番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 伊藤 雅子 (ITO Masako); 〒1630606 東京都新宿区西新宿一丁目25番1号 大成建設株式会社内 Tokyo (JP). 高畑 陽 (TAKAHATA Yo); 〒1630606 東京都新宿区西新宿一丁目25番1号 大成建設株式会社内 Tokyo (JP). 片山 傳喜 (KATAYAMA Tsutaki); 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループホールディングス株式会社 総合研究所内 Kanagawa (JP). 吉川 成志 (YOSHIKAWA Seishi); 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループホール

ディングス株式会社 総合研究所内 Kanagawa (JP). 柴田 幸樹 (SHIBATA Kouki); 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループホールディングス株式会社 総合研究所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人磯野国際特許商標事務所 (ISONO INTERNATIONAL PATENT OFFICE, P.C.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目1番18号 ヒューリック虎ノ門ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING CONTAMINATED GROUNDWATER

(54) 発明の名称: 汚染地下水の浄化方法

(57) Abstract: The purpose of the invention is to provide a method for purifying contaminated groundwater that can purify contaminated groundwater and can prevent the groundwater from recontamination by keeping a large area of ground in a low contamination state over a long period of time. Provided is a method for purifying contaminated groundwater using anaerobic microorganisms to purify contaminated groundwater or to prevent the groundwater from recontamination, wherein the method is characterized in that a particulate hydrolyzable resin and a water-soluble organic compound are used together as the hydrogen donor, and in that a mixed solution is formed by adding the hydrolyzable resin to the water-soluble organic compound, stirring same, and then adding water, and the mixed solution is then injected into the ground.

(57) 要約: 土中の広い領域において汚染の少ない状態を長期間持続させて、汚染地下水を浄化し、さらに地下水の再汚染を防止することが可能な汚染地下水の浄化方法を提供する。嫌気性微生物を利用して、汚染地下水を浄化する、または地下水の再汚染を防止する、汚染地下水の浄化方法であって、水素供与体として、粒子状の加水分解性樹脂と水溶性有機化合物とを併用し、前記水溶性有機化合物に前記加水分解性樹脂を添加して攪拌し、次に水を添加して混合溶液とし、その後前記混合溶液を土中に注入することを特徴とする汚染地下水の浄化方法である。

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： 汚染地下水の浄化方法

技術分野

[0001] 本発明は、汚染地下水を浄化する、または地下水の再汚染を防止する、汚染地下水の浄化方法に関する。

背景技術

[0002] 化学物質による地下水汚染は、環境基準等によって規制されている場合もあり、多くの対策が検討され実行されている。そのような対策の中でも、地下水汚染が発生している原位置において、現状を大きく変えることなく浄化を図る方法が特に有用である。

[0003] 地下水汚染を浄化するための有効な方法の一つが、微生物を用いて有害物質を分解する方法（バイオレメディエーション）である。原位置の土壌中に存在する微生物を有効に活用して、地下水中の有害化学物質を浄化する試みは既に種々行われている。有害化学物質の中でも、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン等の揮発性有機塩素化合物（以下、「VOCs」と記載することがある。）は、地下水環境基準が設定され、その浄化のための技術は要求度の高いものである。また、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素（以下、「硝酸性・亜硝酸性窒素」と記載することがある。）も、地下水環境基準が設定され、その浄化のための技術が要求されている。

[0004] VOCsおよび硝酸性・亜硝酸性窒素による地下水汚染の浄化技術としては、嫌気性微生物による浄化技術が知られている。これは、地下水環境を嫌気状態にし、VOCsおよび硝酸性・亜硝酸性窒素を分解する嫌気性微生物のエネルギー源となる水素供与体を与えることによって、VOCsおよび硝酸性・亜硝酸性窒素を浄化する技術である。

[0005] 例えば、嫌気性微生物のエネルギー源として、水溶性有機化合物を地中に注入すると、好気性微生物によって酸素が消費されて嫌気性環境が形成される。その結果、嫌気性微生物が活性化され、VOCsおよび硝酸性・亜硝酸性窒

素の浄化が進行する。ここで、水溶性有機化合物とは、好気性微生物および嫌気性微生物を活性化させるための栄養源または水素供与体となる物質である。

[0006] 水溶性有機化合物は、地下水流速の速い地盤においては、水に溶けて容易に流出するため、浄化が完了するまでに水溶性有機化合物の追加注入が必要となり、時間、手間および費用を要するものであった。さらに、VOCsの濃度が低下したとしても、周辺の土壌中に封じ込められていたVOCsが溶出して、再度汚染を引き起こすことがある。このとき、水溶性有機化合物が消失していると、浄化に必要な十分な嫌気環境が維持できず、嫌気性微生物がVOCsの浄化を行うことが困難な状況となるため、地下水汚染が再発（リバウンド）することとなる。そのため、汚染が発生する可能性がある場所あるいは浄化が完了した場所において、地下水の再汚染が生じないようにする手段が求められていた。

[0007] 嫌気性微生物を用いてVOCsおよび硝酸性・亜硝酸性窒素を浄化する技術として、種々の方法が開示されている。特許文献1には、浄化剤を加熱によって熔融させ、汚染土壌中または地下水中に加圧注入して、拡散させ、固形化後に、嫌気性条件下で増殖した微生物により分解させることを特徴とする汚染土壌およびまたは地下水汚染の原位置浄化工法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第3694294号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献1に記載の原位置浄化工法では、浄化剤が土中で固形化されるため、嫌気環境を持続させることが可能であり、地下水汚染が再発することを防止できると考えられる。しかし、適用される環境の温度が低いときは、浄化剤の温度が急速に低下して固形化されるため、注入井戸から浄化剤が到達

する範囲が狭くなり、土中の浄化される領域が限定されてしまう。

[0010] 透水性の高い地盤に対応するためや浄化後のリバウンド抑制のために、長期的に嫌気環境を持続させる目的で、嫌気性微生物の栄養源となる有機化合物を固形粉末の状態地盤に注入する方法は有効である。特に、高分子量の樹脂は、土壌中にあっても形態が崩れにくく、時間を掛けて徐々に分解していくため、長期的に嫌気環境を持続させるという目的に適性を有している。

[0011] 注入する固形粉末状の有機化合物は、粒子形状が小さいほど広範囲の地盤に注入することができるため好ましい。一方で、微粉末状に加工した有機化合物は、表面積が増大するため、凝集し易くなり、媒体となる水に均一に分散させることが困難となる。特に、固形粉末状の樹脂は一般に、水に添加しただけでは水中に分散せず、凝集して不均一になり、また、水面上に浮上して、ハンドリングが著しく低下するという問題があった。

[0012] 本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の課題は、土中の広い領域において汚染の少ない状態を長期間持続させて、汚染地下水を浄化し、さらに地下水の再汚染を防止することが可能な汚染地下水の浄化方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、粒子状の加水分解性樹脂に水溶性有機化合物を添加して攪拌し、次に水を添加して混合溶液とし、その後前記混合溶液を土中に注入するという手順を踏むことによって、粒子状の加水分解性樹脂の凝集を抑制して、土中の広い領域に水素供与体を提供することが可能となることを見出した。また、水素供与体として水溶性有機化合物と加水分解性樹脂とを併用することにより、土中の嫌気性環境を持続させることが可能となり、再汚染を抑制することが可能となることを見出した。

[0014] 本発明は、このような知見を基になされたものである。すなわち、本発明は、嫌気性微生物を利用して、汚染地下水を浄化する、または地下水の再汚染を防止する、汚染地下水の浄化方法であって、水素供与体として、粒子状の加水分解性樹脂と水溶性有機化合物とを併用し、前記水溶性有機化合物に

前記加水分解性樹脂を添加して攪拌し、次に水を添加して混合溶液とし、その後前記混合溶液を土中に注入することを特徴とする汚染地下水の浄化方法である。

[0015] 前記汚染地下水の汚染物質は、揮発性有機塩素化合物、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の少なくとも1つであってよい。

前記水溶性有機化合物は、アルコール、アルコール誘導体、カルボン酸およびカルボン酸誘導体の少なくとも1つを含有することが好ましい。

前記加水分解性樹脂は、脂肪族ポリエステルであることが好ましい。

前記加水分解性樹脂は、ポリ乳酸およびポリオキサレート of の少なくとも一方を含有することが好ましい。

前記加水分解性樹脂の平均粒径が、1～100 μm であることが好ましい。

また、前記混合溶液の土中注入用の井戸の上部にパッカーを設置して、ポンプを用いて前記混合溶液を土中に注入することができる。

発明の効果

[0016] 本発明の汚染地下水の浄化方法は、土中の広い領域において汚染の少ない状態を長期間持続させて、汚染地下水を浄化する、または地下水の再汚染を防止することが可能である。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]加水分解性樹脂の粒子の動的光散乱法による粒度分布を示した図である。

[図2]水のみに加水分解性樹脂を分散させた混合溶液中の加水分解性樹脂の粒度分布を示す図である。

[図3]乳酸ナトリウムを添加した加水分解性樹脂を分散させた混合溶液中の加水分解性樹脂の粒度分布を示す図である。

[図4]混合溶液中の加水分解性樹脂の1次粒子と2次粒子のピーク分布を、添加する水溶性有機化合物の種類ごとに示した図である。

[図5]混合溶液中の加水分解性樹脂の1次粒子の平均粒径を、添加する水溶性

有機化合物の種類ごとに示した図である。

[図6]混合溶液中の加水分解性樹脂の1次粒子の多分散指数を、添加する水溶性有機化合物の種類ごとに示した図である。

[図7]土中における粒子状の加水分解性樹脂の到達距離を示した図である（水のみに加水分解性樹脂を分散させた混合溶液の場合）。

[図8]土中における粒子状の加水分解性樹脂の到達距離を示した図である（乳酸ナトリウムを添加した加水分解性樹脂を分散させた混合溶液の場合）。

[図9]混合溶液を土中に注入するときの具体的な方法の一例を示した図である。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明の実施形態について、以下詳細に説明する。但し、以下に記載する実施形態は、本発明の実施態様の一例であり、本発明はこれらの内容に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0019] 本実施形態は、嫌気性微生物を利用して、汚染地下水を浄化する、または地下水の再汚染を防止する、汚染地下水の浄化方法である。汚染地下水の汚染物質は、特に限定されないが、汚染物質の中では、VOCsおよび硝酸性・亜硝酸性窒素は、地下水環境基準が設定されている。本実施形態の浄化方法は、VOCsまたは硝酸性・亜硝酸性窒素を含む汚染地下水に好適である。また、本実施形態の浄化方法は、汚染地下水だけでなく、VOCsで再汚染された土壌の浄化にも有効なものである。

[0020] （汚染物質）

VOCsは、従来から溶剤や洗浄剤として工業的に広く使用されている。VOCsの具体例としては、テトラクロロエチレン（PCE）、トリクロロエチレン（TCE）、シス-1,2-ジクロロエチレン（cis-1,2-DCE）、1,1-ジクロロエチレン（1,1-DCE）、塩化ビニル（VCまたはVCM）、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、四塩化エタン、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン等を挙げることができる。

[0021] VOCsを含む汚染地下水の浄化においては、嫌気性環境下で嫌気性微生物を用いてVOCsを脱塩素化して、塩素を含まない化合物に変化させる。VOCsを分解する嫌気性微生物は、嫌気性環境下において、水素供与体が存在することによって活性化される。

[0022] 硝酸性・亜硝酸性窒素の主な発生源は、窒素肥料、家畜の糞尿、生活排水である。これらの物質の一部は、土壌中で微生物の働きによりアンモニア性窒素、さらに亜硝酸性窒素を経て、最終的に硝酸性窒素に変化する。硝酸性・亜硝酸性窒素は、水に溶解易く、土壌に保持されにくいため、地下水中に溶解出し易い性質を有している。

[0023] 嫌気性微生物によるVOCsおよび硝酸性・亜硝酸性窒素の浄化は次のような工程によって行われる。

(i) 嫌気性微生物が存在する土中であっても、好気性環境下においては、好気性微生物が活発に活動している。嫌気性微生物を活性化させるためには、環境中の酸素を除去して、嫌気性環境にすることが必要となる。嫌気性環境を形成するには、土中に栄養源や水素供与体を注入して、好気性微生物を活性化させて、土中のある限られた区域内の酸素を消費させる。

[0024] (ii) 酸素のない嫌気性環境において、水素供与体が存在すると、嫌気性微生物の活動が活発となる。硝酸性・亜硝酸性窒素は嫌気性の脱窒菌によって最終的に無害な窒素へと変換される。また、VOCsは、嫌気性の脱塩素細菌によって塩素が水素に置換され、最終的に塩素を含まないエチレンやエタンなどの無害な物質に変換される。

[0025] (水溶性有機化合物)

水溶性有機化合物は、水素を含有する有機化合物であり、微生物によって代謝されて、栄養源になるとともに、VOCsの塩素原子を水素原子に置換する際の水素供与体としても機能する。水溶性有機化合物としては、アルコール、カルボン酸、アミン、エステルおよびそれらの誘導体を挙げることができる。さらに水溶性有機化合物は、アルコール、アルコール誘導体、カルボン酸およびカルボン酸誘導体の少なくとも1つを含有することが好ましい。特

に、水溶性有機化合物は、カルボン酸およびカルボン酸誘導体のいずれかであることが好ましく、カルボン酸誘導体としては、カルボン酸塩がより好ましい。水溶性有機化合物は、特定の種類のみを用いてもよいし、複数の種類を混合して用いてもよい。また、水溶性有機化合物は、炭素原子と水素原子のみ、または炭素原子、水素原子および酸素原子からなる有機化合物が好ましい。また、水溶性有機化合物は、土中に残存することがないように、生分解される程度に低分子量の有機化合物であることが好ましい。

[0026] 水溶性有機化合物の具体例は次のとおりである。アルコールとしては、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。カルボン酸としては、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、こはく酸、アスコルビン酸、酢酸等が挙げられる。カルボン酸塩としては、乳酸ナトリウム、アスコルビン酸ナトリウム、こはく酸ナトリウム等が挙げられる。また、水溶性有機化合物に、酵母エキス、豆乳、コーン乳、ペプトン、牛脂、ヤシ油、大豆油等の生分解性の栄養源を添加してもよい。

[0027] (加水分解性樹脂)

加水分解性樹脂は、水の存在下で加水分解されて、低分子量の単量体を発生させる樹脂である。発生した単量体は、水溶性有機化合物と同様に、炭素原子と水素原子を含有する有機化合物であり、微生物によって代謝されて、栄養源になるとともに、VOCsの塩素原子を水素原子に置換する際の水素供与体としても機能する。

[0028] 加水分解性樹脂は、水に不溶な高分子量の樹脂であることから、化学分解や微生物による分解を受けにくく、長期間に亘って汚染地盤に残存して、水素供与体を持続的に放出することが可能である。また、急激に分解するものではないため、全有機炭素濃度（TOC）を増大させることもなく、環境に与える負荷が少ないものである。

[0029] 水溶性有機化合物と加水分解性樹脂とを併用すると、短期的には水溶性有機化合物が微生物に働く栄養源または水素供与体として機能し、長期的には加水分解性樹脂が微生物に働く栄養源または水素供与体として機能する。水

溶性有機化合物と加水分解性樹脂とを併用すると、嫌気性の環境を持続的に維持することができる。また、水溶性有機化合物と加水分解性樹脂との比率を変えることによって、短期と長期の嫌気性微生物の活性化のバランスを制御することができる。また、加水分解性樹脂からも水素供与体が供給されるため、水溶性有機化合物の消費を抑制することができ、浄化作業全体で用いる水溶性有機化合物の注入量を低減させることができる。

[0030] さらに、一旦対象区域が浄化された後、時間が経過してから、周辺の土壌中に封じ込められていたVOCsや硝酸性・亜硝酸性窒素が溶出したり、外部から新たにVOCsや硝酸性・亜硝酸性窒素が流入したり、地下水水位の変動が生じて、再度汚染を引き起こすようなことがある。このような場合であっても、嫌気性環境下で嫌気性微生物の活動が維持されているため、再汚染が引き起こされることを抑制することができる。

[0031] 加水分解性樹脂の重量平均分子量（Mw）を変えることによって、加水分解性樹脂が汚染地盤に残存して、水素供与体を放出する期間を調整することができる。なお、加水分解性樹脂の重量平均分子量が小さ過ぎると、短期間のうちに加水分解されてしまうため、水素供与体として長期間持続することが困難となる。そのため、加水分解性樹脂の重量平均分子量は、12,000以上であることが好ましい。また、加水分解性樹脂の重量平均分子量が12,000以上であると、加水分解性樹脂をペレット形状や粉体形状に成形して、形状を保持することができる。また、加水分解性樹脂の種類やpHによって加水分解速度が異なるため、加水分解性樹脂の種類やpHを変えることによって、加水分解速度が汚染地盤に残存して水素供与体を放出する期間を調整することができる。

[0032] 加水分解性樹脂は、具体的には、単量体がエステル結合、アミド結合、グリコシド結合、ペプチド結合等によって重縮合しているポリエステル、ポリアミド、多糖類、蛋白質等である。前記ポリエステルを構成する単量体の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタ

ル酸、テレフタル酸、デカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などのジカルボン酸類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、オクタジオール、ドデカンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、ビスフェノールA、ポリエチレングリコールなどの多価アルコール類；グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸類；グリコリド、カプロラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、プロピオラクトン、ウンデカラクトンなどのラクトン類等が挙げられる。

[0033] 前記ポリアミドを構成する単量体の具体例としては、こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、デカンジカルボン酸、シクロヘキヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、アントラセンジカルボン酸などのジカルボン酸類；ヘキサメチレンジアミン、ノナンジアミン、メチルペンタジアミン、フェニレンジアミンなどのジアミン類；カプロラクタム、ウンデカンラクタム、ラウリルラクタムなどのラクタム類等が挙げられる。また、前記多糖類、蛋白質を構成する単量体の具体例としては、グルコース、フルクトース、ガラクトースなどの単糖類；グルタミン酸、アスパラギン酸、グリシン、リジンなどの α -アミノ酸等が挙げられる。

[0034] 前記グリコシド結合やペプチド結合によって重縮合している多糖類および蛋白質としては、デンプン、変性デンプン、セルロース、キチン、キトサン、グルテン、ゼラチン、大豆タンパク、コラーゲン、ケラチン等が挙げられる。

[0035] 加水分解性樹脂の中でも、易分解性の観点から、脂肪族ポリエステルが好ましい。脂肪族ポリエステルの中でも、生分解性の観点から、ポリ（ α -ヒドロキシ酸）、ポリ（ β -ヒドロキシアルカノエート）、ポリ（ ω -ヒドロキシアルカノエート）、ポリアルキレンジカルボキシレート等が好ましい。好ましい加水分解性樹脂の具体例としては、ポリグルコール酸、ポリ乳酸、ポリ（ β -ヒドロキシ酪酸）、ポリ（ β -ヒドロキシ吉草酸）、ポリ- β -

プロピオラクトン、ポリ-ε-カプロラクトン、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンオキサレート、ポリブチレンオキサレート等が挙げられる。これらの加水分解性樹脂は、特定の種類のみを用いてもよいし、複数の種類を混合して用いてもよい。加水分解性樹脂の種類は、浄化の対象となる地盤の土質に応じて、適切な種類の加水分解性樹脂を選択して使用することができる。

[0036] 加水分解性樹脂としては、適度の加水分解速度を有し、取扱性に優れることから、ポリ乳酸およびポリオキサレートの少なくとも一方を含有することが好ましい。ポリ乳酸とポリオキサレートは、いずれも炭素原子と水素原子とのみからなり、生分解性である。ここで、ポリオキサレートとは、シュウ酸とエチレングリコールやブチレングリコール等のジオールとが共重合したポリエチレンオキサレート、ポリブチレンオキサレート等の共重合体のことを意味している。

[0037] ポリ乳酸とポリオキサレートとを併用すると、以下に記載するように新たな効果を発現させることができる。

ポリ乳酸は、加水分解すると乳酸を発生する。乳酸は、微生物の栄養源および水素供与体として特に有用なものである。しかし、ポリ乳酸の嫌気性環境下における加水分解速度は大きいものではないため、嫌気性微生物の活動を活発化させたいときに、乳酸の発生量が不十分となるおそれがある。

一方、ポリオキサレートは、ポリ乳酸よりも加水分解速度が速いものであり、かつ加水分解によってシュウ酸を発生させる。このシュウ酸はポリ乳酸の加水分解の触媒となる。

[0038] ポリ乳酸とポリオキサレートとを併用すると、まずポリオキサレートの加水分解によりシュウ酸が発生し、シュウ酸の濃度が高まると、ポリ乳酸の加水分解が促進されて、乳酸が発生し、微生物の活性化に有効に作用する。ポリ乳酸とポリオキサレートとの量比を変えることによって、分解生成物の溶出速度や持続性を比較的自由に制御することが可能である。ポリ乳酸とポリオキサレートとの併用の方法は、溶融混合して複合化させた樹脂として用い

てもよいし、それぞれの樹脂の粒子を混合して用いてもよい。

[0039] 地下水の流速が大きい地盤にあっては、土中に水溶性有機化合物を注入しても、水溶性有機化合物が地下水に溶けて、地下水とともに流出し易いため、長期間浄化された状態を継続させることは困難なものであった。

これに対して、本実施形態の加水分解性樹脂は、粒子状である。加水分解性樹脂が粒子状であると、加水分解性樹脂を土粒子の間隙に滞留させることが可能となる。また、加水分解性樹脂が土粒子の間隙に滞留すると、土粒子の間隙が閉塞されるため、地下水の流速を低下させることも可能となる。つまり、粒子状の加水分解性樹脂を使用すると、浄化対象区域内の地下水の流速を低下させ、地下水の流速が速い地盤であっても加水分解性樹脂が土中に留まり、本来の水素供与体としての機能を発揮することができる。また、加水分解性樹脂が粒子状であると、流入地下水の成分として、酸素、硝酸イオン、硫酸イオン等が流入してきても、粒子の内部まで酸化作用等を受けることはないため、これらの成分の影響を受けにくい。

[0040] 加水分解性樹脂の粒径は、浄化の対象となる地盤の土質に応じて、適切な粒径に設定することが可能である。しかし、土中の注入井戸から加水分解性樹脂を含む浄化剤を注入する際に、加水分解性樹脂の粒径が小さいと、注入作業によって注入井戸を中心に加水分解性樹脂が到達する距離が長くなり、土中の広い領域を浄化することが可能となる。そのため、加水分解性樹脂の平均粒径は、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。加水分解性樹脂の粒径は、動的光散乱法等によって測定することができる。また、加水分解性樹脂の粒子は、浄化の対象となる地盤の土質に応じて、適切な形状に成形することができる。なお、加水分解性樹脂の平均粒径とは、加水分解性樹脂の1次粒子の平均粒径であり、通常、90%径（ d_{90} ）として測定する。90%径とは、粒子の集団の全体積を100%として累積カーブを求めたときに、その累積カーブが90%となる点の粒径である。

[0041] 前記のように、本実施形態では、水素供与体として水溶性有機化合物と粒

子状の加水分解性樹脂とを併用することによって、長期間に亘って安定的に嫌気性環境を維持することが可能である。その結果、周辺の土壌中に封じ込められていたVOCsや硝酸性・亜硝酸性窒素が溶出して再度汚染を引き起こすようなことがあっても、再汚染を抑制することが可能である。さらに、透水性の高い地盤を浄化するときであっても、粒子状の加水分解性樹脂が土粒子の間隙の閉塞材料として機能し、地下水の透水性を抑制して、水素供与体の消費を抑制し、嫌気性微生物による汚染地下水浄化の持続性を高めることができる。

[0042] 粒子状の加水分解性樹脂と水溶性有機化合物の組成比は、特に限定されず、それぞれの成分の特性、対象となる汚染物質の種類、嫌気性環境の持続期間等に応じて適宜変更することができる。代表的な組成としては、例えば、加水分解性樹脂と水溶性有機化合物の混合比率が質量比で1 : 1 ~ 3である。

[0043] 次に、本実施形態の汚染地下水浄化方法の手順について説明する。

本実施形態の汚染地下水浄化方法は、水溶性有機化合物と加水分解性樹脂を含む浄化剤を汚染地盤の土中に注入することによって行う。

[0044] ここで、粒子状の加水分解性樹脂は、表面が疎水性の場合は、水と混合したときに、水面上に浮上したり、水中に不均一な塊となって浮遊したりして、均一な溶液とすることが困難である。また、加水分解性樹脂の粒径が小さいと、表面積が増大するため、凝集し易くなり、2次粒子を形成してダマとなって、水に均一に分散させることが困難となる

[0045] 粒子状の加水分解性樹脂を水に均一に分散させる方法として、界面活性剤等の分散剤を添加する方法がある。しかし、分散剤には環境保全の観点から適用できない種類のものが多い。また、環境に安全な生分解性の高い分散剤は価格が高いものである。

[0046] 本発明者らは、上記の問題を解消するための方法について検討を加えたところ、以下の方法が優れた方法であることを見出した。まず、第1工程として、粒子状の加水分解性樹脂に水溶性有機化合物を添加して攪拌する工程を

行い、加水分解性樹脂の粒子の表面に水溶性有機化合物を馴染ませる。このことによって、加水分解性樹脂の粒子の表面は、水に馴染み易くなる。次に、第2工程として、水を添加する工程を行うと、粒子状の加水分解性樹脂は比較的容易に水中に分散していく。その結果、加水分解性樹脂の粒子が比較的均一に分散した水溶液が形成される。

[0047] 第1工程で使用する攪拌装置は、特に限定されず、公知のミキサー、ブレンダー等を用いることができる。攪拌するときの条件（攪拌速度、攪拌時間等）も適宜設定することができる。

[0048] 浄化剤の製造に際し、上記の2工程を行うことによって、粒子状の加水分解性樹脂の凝集が抑制され、2次粒子の形成が抑制されて、粒子状の加水分解性樹脂を水中に均一に分散させることが可能となった。得られた混合溶液は、その後、浄化剤として土中に注入される。浄化剤は粒子状の加水分解性樹脂が均一に分散しているため、土中の広い領域に均一な成分の浄化剤を供給することが可能となる。

[0049] また、上記の手順であれば、第三の成分として、分散剤等を添加する必要が無い場合、必須成分のみでよく、簡便であり、製造コストの低減を図ることができる。

[0050] 浄化剤を土中に注入するには、一般的なスクリーン（開口部）を有する井戸を土中注入用の井戸として使用することができる。加水分解性樹脂に水溶性有機化合物を混合して攪拌し、得られた混合物を、水を貯めた貯留槽に添加して攪拌し、混合溶液とする。その後、貯留槽と注入用井戸とを繋ぐ配管の間に注入用のポンプを設け、注入用井戸の上部1箇所に逆流防止用のパッカーを設置する。ポンプを用いて貯留槽中の混合溶液を送水することによって、浄化剤は井戸のスクリーンを通じて土中に注入される。この方法では、注入用井戸の周辺の浸透性の高い場所に浄化剤が優先して注入されるため、地下水の流速を低下させることを効率的に実施することができる。なお、汚染地盤に浄化剤を注入する方法は、特に限定される訳ではなく、既存の注入用井戸からの自然注入法等の公知の方法を適宜適用することができる。

なお、汚染地下水の浄化を行うに際して、地下水中の酸素濃度や汚染物質濃度や浄化剤の残存量を定量するための水質モニタリングは必要に応じて適宜行われる。

実施例

[0051] 以下、本発明を試験例によって具体的に説明する。

粒子状の加水分解性樹脂として、ポリオキサレートを10%ブレンドしたポリ乳酸樹脂（重量平均分子量15,000）を用いた。図1は、この加水分解性樹脂の粒子の動的光散乱法による粒度分布を示した図である。粒度分布の測定には、株式会社セイシン企業社製、レーザーマイクロサイザー LMS-2000eを用いて測定した。

[0052] 粒子の集団の全体積を100%として累積カーブを求めたとき、その累積カーブが90%となる点の粒径を90%径(μm)とする。この加水分解性樹脂の粒子は、90%径が23 μm であった。したがって、この加水分解性樹脂の1次粒子の平均粒径を23 μm として、以下検討を進めた。

[0053] 水溶性有機化合物として、以下のものを用いた。

乳酸：関東化学社製、試薬

乳酸ナトリウム：和光純薬工業社製、試薬

アスコルビン酸ナトリウム：関東化学社製、試薬

こはく酸ナトリウム：関東化学社製、試薬

[0054] 粒子状の加水分解性樹脂1.0gに、上記の水溶性有機化合物を2.0g添加して、乳鉢を用いて攪拌した。

[0055] 次に、水を10ml添加してさらに攪拌し、加水分解性樹脂と水溶性有機化合物をマグネチックスターラーで攪拌しながら水中に分散させて、混合溶液とした。

[0056] 得られた混合溶液中に分散している粒子の粒径分布を以下の装置を用いて測定した。

測定装置：大塚電子社製、ELSZ-1000

[0057] 図2と図3は、混合溶液中の加水分解性樹脂の粒度分布を示す図である。

図2は、比較として、粒子状の加水分解性樹脂に水溶性有機化合物を添加することなく、水に分散させたときの混合溶液（以下、「水のみに加水分解性樹脂を分散させた混合溶液」という。）中の粒度分布を示す。図3は、粒子状の加水分解性樹脂に乳酸ナトリウムを添加して攪拌し、その後水を添加して分散させたときの混合溶液（以下、「乳酸ナトリウムを添加した加水分解性樹脂を分散させた混合溶液」という。）中の粒度分布を示す。

[0058] 図2に示すように、水のみに加水分解性樹脂を分散させた混合溶液のときは、 $23\mu\text{m}$ ($23,000\text{nm}$) より粒径が大きい2次粒子の比率が大きいものに対して、図3に示すように、乳酸ナトリウムを添加した加水分解性樹脂を分散させた混合溶液のときは、 $23\mu\text{m}$ より粒径が小さい1次粒子の比率が大きいことが分かる。すなわち、1次粒子の凝集が抑制されていることが分かる。尚、 $23\mu\text{m}$ より粒径が小さい粒子がすべて1次粒子という訳ではなく、統計上、2次粒子も一部混在している。

[0059] 図4は、混合溶液中の加水分解性樹脂の1次粒子と2次粒子のピーク分布（相対比率）を、添加する水溶性有機化合物の種類ごとに示した図である。図中、一番左側には、比較として、水のみに加水分解性樹脂を分散させた混合溶液の場合を示した。水溶性有機化合物を添加することによって、2次粒子の比率が減少し、1次粒子（ファーストピーク）の比率が増大していることが分かった。すなわち、加水分解性樹脂に予め水溶性有機化合物を馴染ませることによって、1次粒子の凝集が抑制されていることが分かった。

[0060] 図5は、混合溶液中の加水分解性樹脂の1次粒子の平均粒径を、添加する水溶性有機化合物の種類ごとに示した図である。図中、一番左側には、比較として、水のみに加水分解性樹脂を分散させた混合溶液の場合を示した。水溶性有機化合物を添加することによって、1次粒子の凝集が抑制されて、 $23\mu\text{m}$ 以下の領域における1次粒子の平均粒径が小さくなっていることが分かった。

[0061] 図6は、混合溶液中の加水分解性樹脂の1次粒子の多分散指数を、添加する水溶性有機化合物の種類ごとに示した図である。図中、一番左側には、比

較として、水のみに加水分解性樹脂を分散させた混合溶液の場合を示した。水溶性有機化合物を添加することによって、1次粒子の凝集が抑制されて、 $2\sim 3\mu\text{m}$ 以下の領域における1次粒子の多分散指数が小さくなっていることが分かった。ここで、多分散指数とは、粒子径分布の多分散性、すなわち粒子径分布の広がり の尺度である。

[0062] 図7と図8は、土中における粒子状の加水分解性樹脂の到達距離を示した図である。この図には、土中における粒子状の加水分解性樹脂の浸透性について、モデル実験を行った結果を示している。上記実験で用いた、水のみに加水分解性樹脂を分散させた混合溶液と、乳酸ナトリウムを添加した加水分解性樹脂を分散させた混合溶液を用意した。珪砂を充填したガラスカラムの最上部から、各混合溶液を一定量自然浸透させた。ガラスカラム内を移動した加水分解性樹脂の最上部からの到達距離 (cm) と移動した樹脂量 (mg/g) の分布を図示した。図7は、水のみに加水分解性樹脂を分散させた混合溶液の場合であり、図8は、乳酸ナトリウムを添加した加水分解性樹脂を分散させた混合溶液の場合である。水溶性有機化合物を添加することによって、粒子状の加水分解性樹脂の到達距離が延びることが分かった。

[0063] 図9は、混合溶液を土中に注入するときの具体的な方法の一例を示した図である。地下の土壌構成は、表層に舗装部20、その下に約2.5m厚さの埋土層21、その下に約6.5m厚さの帯水層22、さらにその下にシルト層23からなっている。帯水層22は、主に砂からなる層であり、地下水を含み、透水係数 k は $10^{-6}\sim 10^{-5}\text{m/s}$ であった。また、シルト層23は、粘性土を主体とした細粒土からなる層であり、透水係数 k は $10^{-9}\sim 10^{-8}\text{m/s}$ であった。注入用井戸10は、シルト層23に達する深さまで設置されており、帯水層22に浄化剤を注入できるように、帯水層22の層の厚さに亘ってスクリーン（開口部）11を有している。

[0064] 土中への浄化剤の注入装置として、トラックの荷台に載せられた車載型注入装置1を用いた。車載型注入装置1において、加水分解性樹脂に水溶性有機化合物を混合して攪拌し、得られた混合物を、水を貯めた貯留槽2A、2

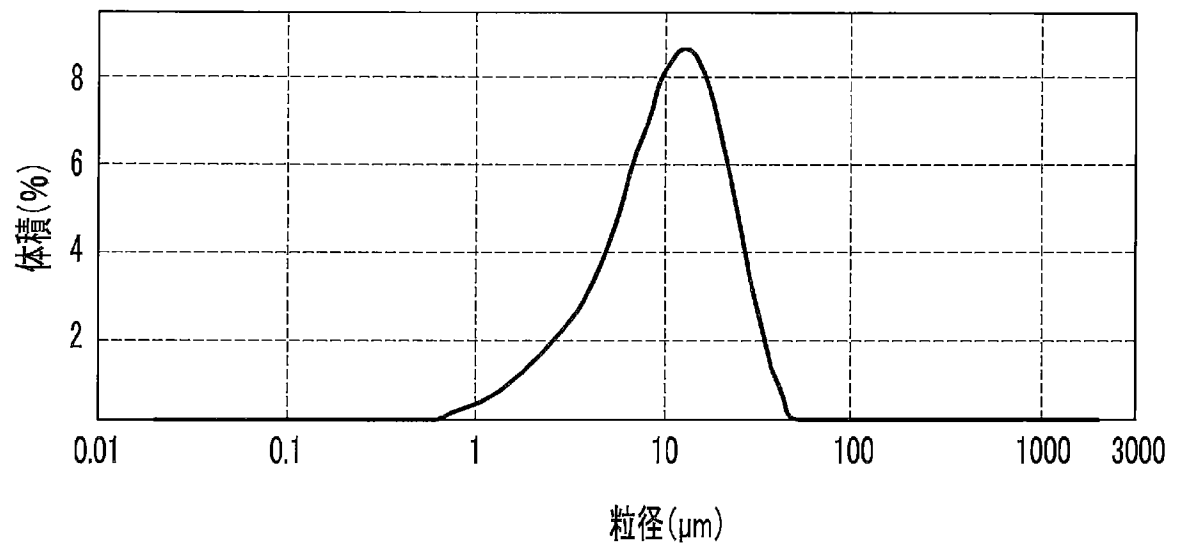
Bに添加して攪拌し、注入用の混合溶液を調製した。混合溶液の組成は、加水分解性樹脂：水溶性有機化合物：水が、約1kg：約2kg：1klであった。貯留槽2A、2Bと注入用井戸10とを繋ぐ配管6には、注入用ポンプ3、流量計4、圧力計5が設置されている。また、注入用井戸10の上部1箇所には逆流防止用のパッカー12が設置されている。

[0065] 注入用ポンプ3を用いて混合液を土中に約40l/minで9kl注入し、その間の管頭での注入圧を測定した。その結果、粒子状の加水分解性樹脂は貯留槽2A、2B内にダマ状になって残ることなく、注入用井戸10から土中に供給された。注入期間を通じて、注入圧は0.0MPaであって、注入圧の上昇はみられず、注入用井戸10周辺に容易に浄化剤を注入できることを確認した。

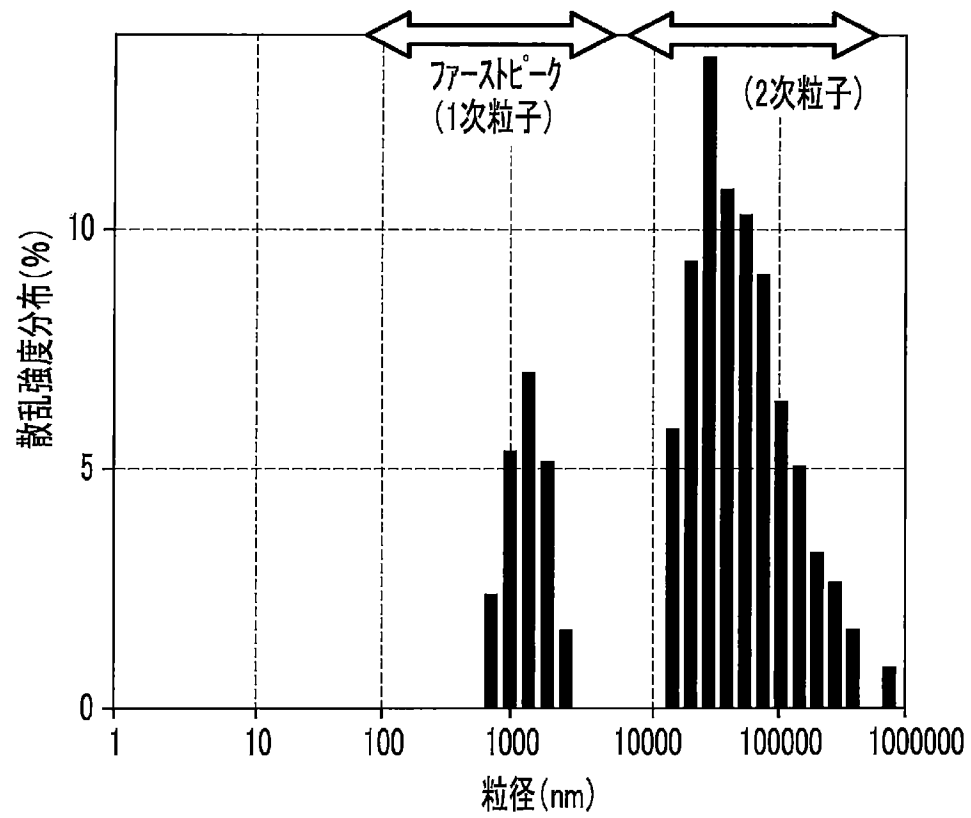
請求の範囲

- [請求項1] 嫌気性微生物を利用して、汚染地下水を浄化する、または地下水の再汚染を防止する、汚染地下水の浄化方法であって、
- 水素供与体として、粒子状の加水分解性樹脂と水溶性有機化合物とを併用し、
- 前記水溶性有機化合物に前記加水分解性樹脂を添加して攪拌し、次に水を添加して混合溶液とし、その後前記混合溶液を土中に注入することを特徴とする汚染地下水の浄化方法。
- [請求項2] 前記汚染地下水の汚染物質が、揮発性有機塩素化合物、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の少なくとも1つである請求項1に記載の汚染地下水の浄化方法。
- [請求項3] 前記水溶性有機化合物が、アルコール、アルコール誘導体、カルボン酸およびカルボン酸誘導体の少なくとも1つを含有することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の汚染地下水の浄化方法。
- [請求項4] 前記加水分解性樹脂が、脂肪族ポリエステルであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の汚染地下水の浄化方法。
- [請求項5] 前記加水分解性樹脂が、ポリ乳酸およびポリオキサレート of the 少なくとも一方を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の汚染地下水の浄化方法。
- [請求項6] 前記加水分解性樹脂の平均粒径が、1～100 μm であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の汚染地下水の浄化方法。
- [請求項7] 前記混合溶液の土中注入用の井戸の上部にパッカーを設置して、ポンプを用いて前記混合溶液を土中に注入することを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の汚染地下水の浄化方法。

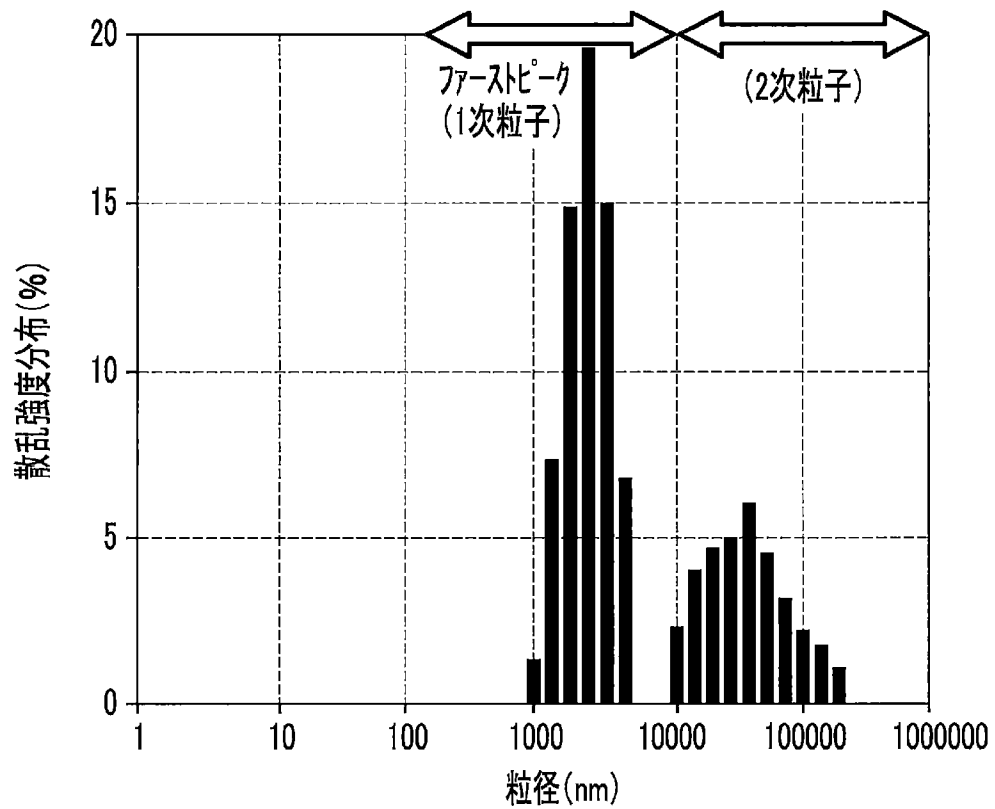
[図1]



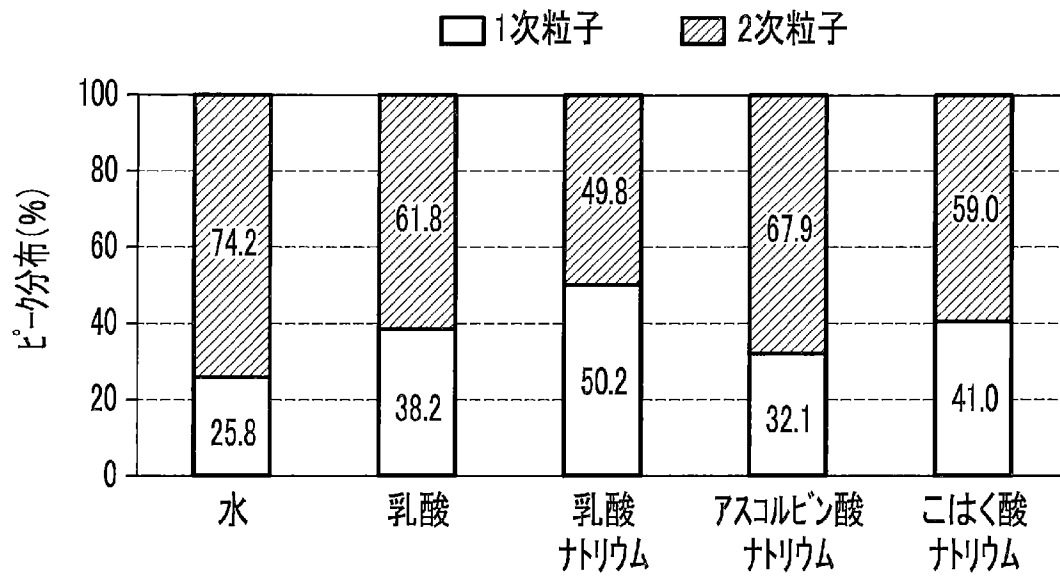
[図2]



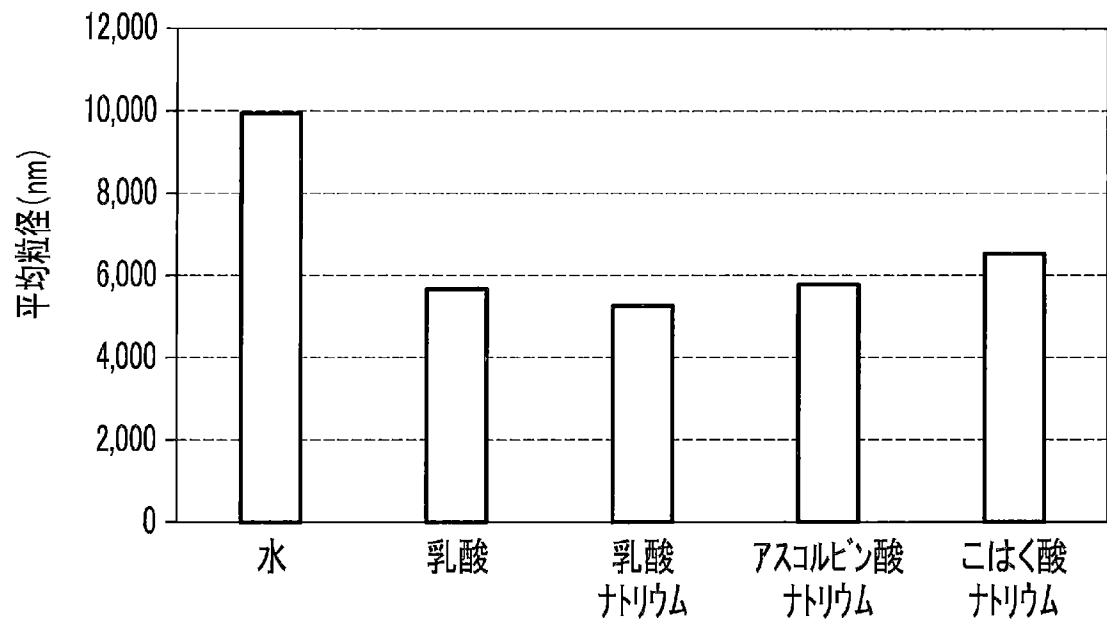
[図3]



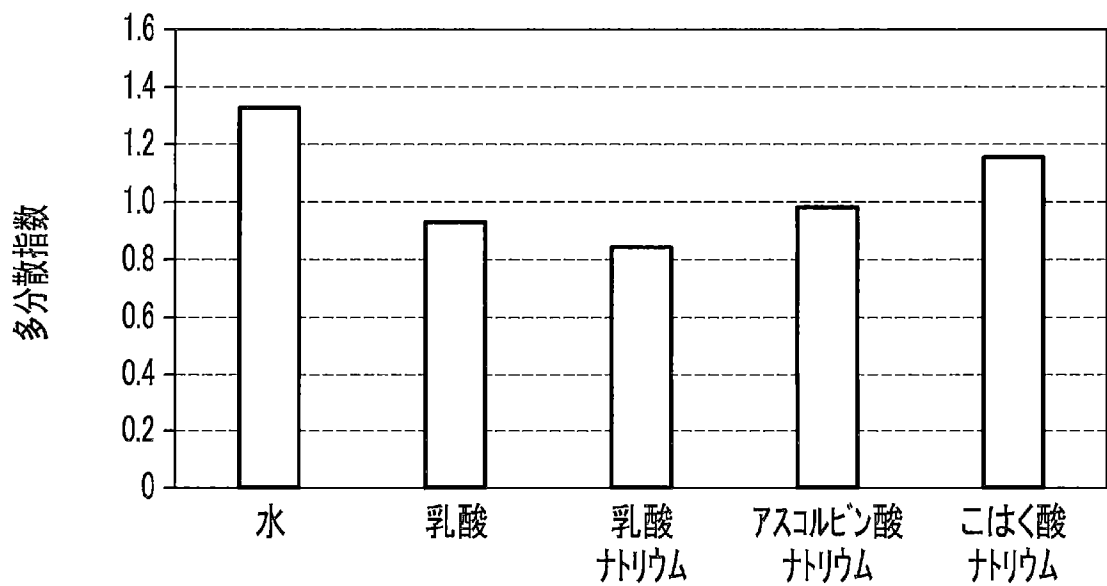
[図4]



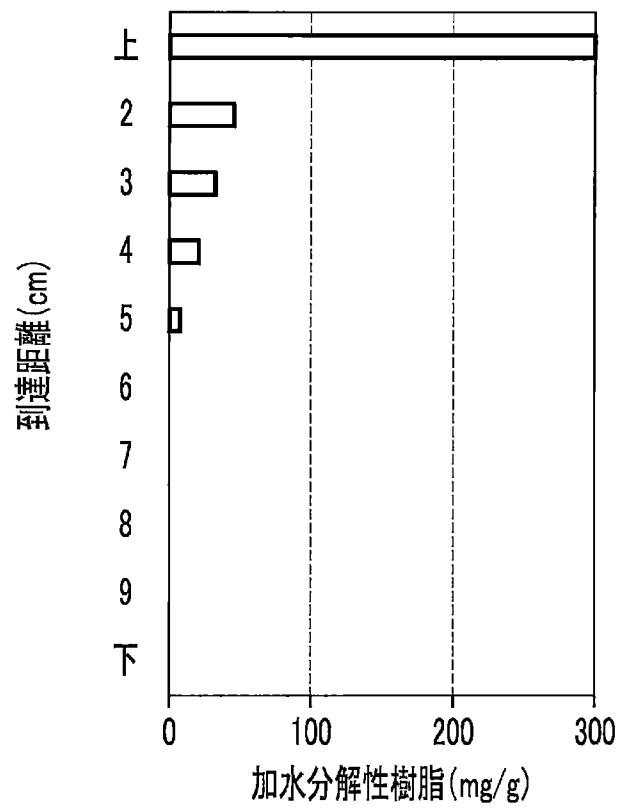
[図5]



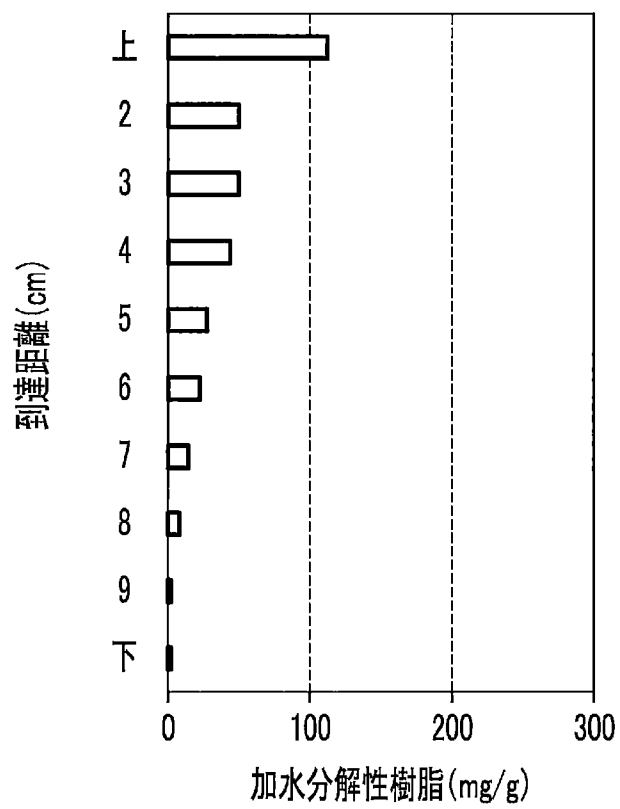
[図6]



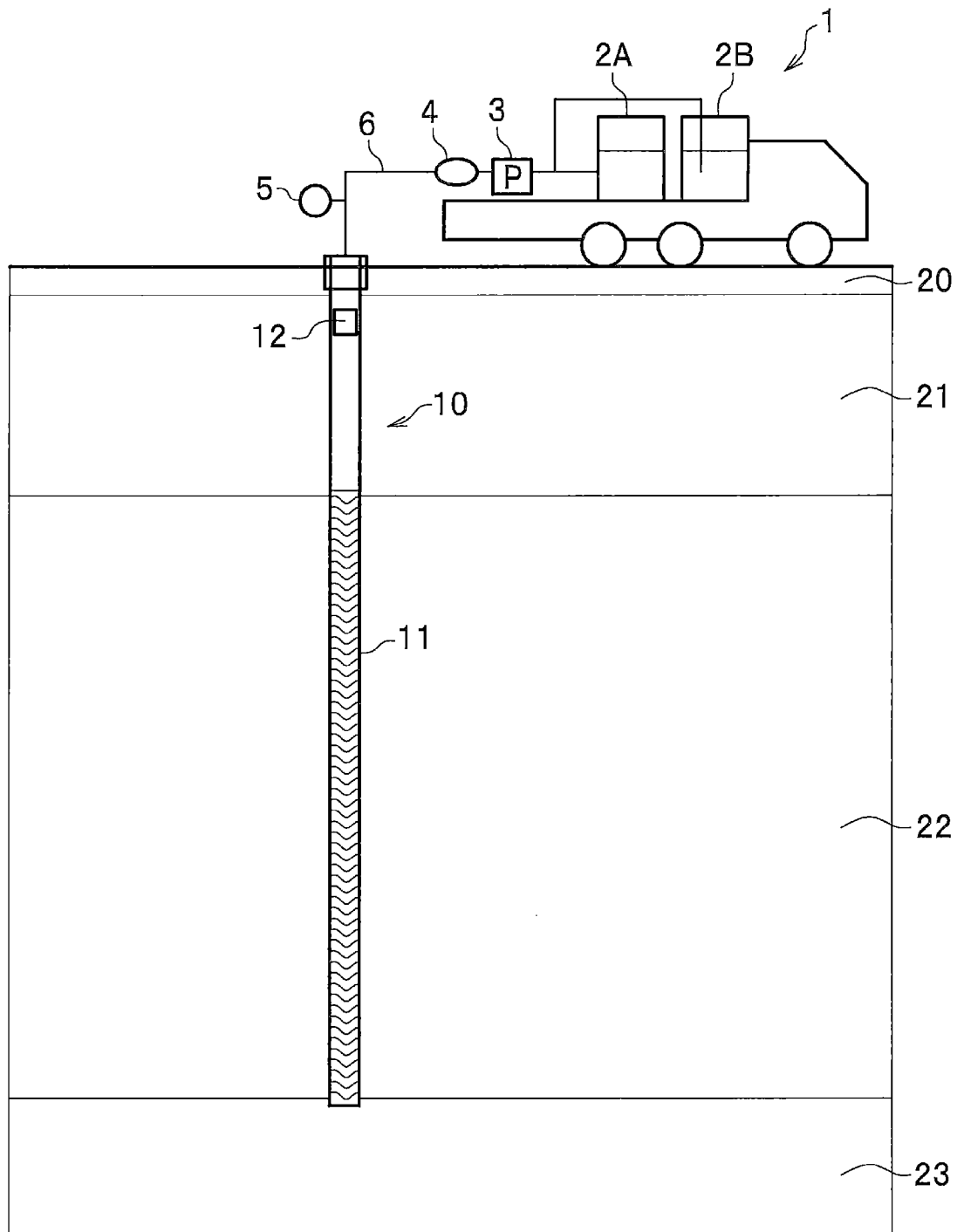
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/007709

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C02F3/34 (2006.01) i, B01F3/12 (2006.01) n

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. C02F3/28-34, B09B1/00-5/00, B09C1/00-1/10, B01F1/00-5/26, C08K3/00-13/08, C08L101/16, C08L1/00-101/14, C02F3/00, B01F17/00-17/56, B01J13/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

PubMed, Scopus

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-158697 A (TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 19 August 2013, claims 1, 3-5, 7, 9, 13, paragraphs [0022], [0031] (Family: none)	1-5
Y		4-7
X	JP 11-262751 A (EBARA CORP.) 28 September 1999, claims 1, 5, paragraphs [0002], [0018], [0020], [0025] (Family: none)	1-3
Y		4-7
Y	JP 2000-254687 A (TAISEI CORPORATION) 19 September 2000, paragraph [0009] (Family: none)	4-7

☒ 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 application or patent 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
10 April 2018 (10.04.2018)

Date of mailing of the international search report
24 April 2018 (24.04.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/007709

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-081158 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 31 March 2005, paragraph [0021] (Family: none)	4-7
Y	JP 2006-161017 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 22 June 2006, claim 1, paragraph [0001] (Family: none)	4-7
A	US 2011/0262559 A1 (NORTH CAROLINA A & T STATE UNIVERSITY) 27 October 2011 & GB 2466756 A & CA 2703051 A1	1-7
A	WANG, Jianlong et al., "Biological nitrate removal from water and wastewater by solid-phase denitrification process", Biotechnology Advances, 01 November 2016, 34 (6), pp. 1103-1112	1-7
A	渡邊淳 et al., 排水中の窒素除去に関する研究 (その 10) - ポリ 乳酸を用いたバイオリアクターの窒素除去活性の向上と長期安定化 一, 電力中央研究所報告, June 2005, V04027, pp. 1-4, pp. 1- 13, non-official translation (WATANABE, Atsushi et al., Research on nitrogen removal during drainage (no. 10) - Improvement and long term stabilization of bioreactor for nitrogen removal activation using poly(lactic acid) -, Report of Central Research Institute of Electric Power Industry)	1-7
P, A	JP 2017-042737 A (TAISEI CORPORATION) 02 March 2017 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C02F3/34(2006.01)i, B01F3/12(2006.01)n

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. C02F3/28-34, B09B1/00-5/00, B09C1/00-1/10, B01F1/00-5/26, C08K3/00-13/08, C08L101/16, C08L1/00-101/14, C02F3/00, B01F17/00-17/56, B01J13/00

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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)

PubMed, Scopus

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 請求項の番号
X Y	JP 2013-158697 A (国立大学法人豊橋技術科学大学) 2013.08.19, 請求項 1, 3-5, 7, 9, 13, [0022], [0031] (ファミリーなし)	1-5 4-7
X Y	JP 11-262751 A (株式会社荏原製作所) 1999.09.28, 請求項 1, 5, [0002], [0018], [0020], [0025] (ファミリーなし)	1-3 4-7
Y	JP 2000-254687 A (大成建設株式会社) 2000.09.19, [0009] (ファミリーなし)	4-7

☑ 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」国際出願日前の出願または特許であるが、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

10.04.2018

国際調査報告の発送日

24.04.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松井 一泰

4 D

5805

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C (続き) . 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 請求項の番号
Y	JP 2005-081158 A (松下電器産業株式会社) 2005.03.31, [0021] (ファミリーなし)	4-7
Y	JP 2006-161017 A (宇部興産株式会社) 2006.06.22, 請求項 1, [0001] (ファミリーなし)	4-7
A	US 2011/0262559 A1 (NORTH CAROLINA A & T STATE UNIVERSITY) 2011.10.27, & GB 2466756 A & CA 2703051 A1	1-7
A	WANG, Jianlong et al., Biological nitrate removal from water and wastewater by solid-phase denitrification process, Biotechnology Advances, 2016.11.01, 34(6), p.1103-1112	1-7
A	渡邊淳 et al., 排水中の窒素除去に関する研究 (その 10) - ポリ乳酸を用いたバイオリアクターの窒素除去活性の向上と長期安定化 -, 電力中央研究所報告, 2005.06, V04027, p.i-iv, p.1-13	1-7
P, A	JP 2017-042737 A (大成建設株式会社) 2017.03.02, (ファミリーなし)	1-7