

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B09C 1/10

[12] 发明专利申请公开说明书

B09C 1/08 C02F 1/70

C02F 3/28 C02F 11/04

A62D 3/00

[21] 申请号 98802362.8

[43]公开日 2000 年 3 月 8 日

[11]公开号 CN 1246815A

[22]申请日 1998.1.29 [21]申请号 98802362.8

[30]优先权

[32]1997.2.7 [33]JP [31]25367/1997

[32]1997.6.20 [33]JP [31]164399/1997

[32]1997.8.6 [33]JP [31]212069/1997

[32]1997.10.7 [33]JP [31]274575/1997

[32]1997.11.12 [33]JP [31]310599/1997

[32]1997.12.16 [33]JP [31]346511/1997

[32]1997.12.25 [33]JP [31]357607/1997

[86]国际申请 PCT/JP98/00363 1998.1.29

[87]国际公布 WO98/34740 日 1998.8.13

[85]进入国家阶段日期 1999.8.6

[71]申请人 株式会社荏原制作所

地址 日本东京

[72]发明人 片冈直明 下村达夫 北崎宣光

关直树 新村浩司

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 隗永良

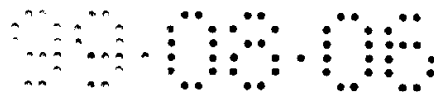
权利要求书 4 页 说明书 47 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 卤化有机物所致污染物的净化方法

[57]摘要

公开了一种因卤化有机化合物所致污染物的净化方法,具有向污 染物中添加还原剂及从属营养型厌氧性微生物的营养源的步骤。还原 剂为还原铁、铸铁、铁-硅合金或水溶性化合物。本方法可通过使化 学反应与微生物相结合而分解卤化有机化合物。营养源含有有机态碳 及为其 20-50%重量%的氧化态氮,可以防止分解同时副产生的恶臭 气体的产生及土壤变色等。本方法中,在把营养液与还原剂和前述污 染物混合的步骤中还含有调整前述污染物 pH4.5-9.0 的步骤;还有将 得到的混合物在低通气条件下静置的步骤。以本方法净化大量污 染物 的时候,可以实现更均匀的混合。

ISSN 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1. 一种净化因卤化有机化合物污染污染物的方法，该方法具有向上述污染物中添加 25℃ 下对标准氢电极的标准电极电位为 130mV ~ -2400mV 的还原剂及从属营养型厌气性微生物的营养源的步骤，其中前述还原剂为从还原铁、铸铁、铁-硅合金、钛合金、锌合金、锰合金、铝合金、镁合金、钙合金及水溶性化合物之中选择的至少 1 种。

2. 如权利要求 1 的方法，其中前述还原剂 25℃ 下对标准氢电极的标准电极电位为 -400mV ~ -2400mV，系由还原铁、铸铁、铁-硅合金、钛合金、锌合金、锰合金、铝合金、镁合金及钙合金中选择的至少 1 种。

3. 如权利要求 1 的方法，其中前述还原剂含有还原铁。

4. 如权利要求 1 的方法，其中前述还原剂含有铸铁。

5. 如权利要求 1 的方法，其中前述还原剂为由铁-硅合金、钛-硅合金、钛-铝合金、锌-铝合金、锰-镁合金、铝-锌-钙合金、铝-锡合金、铝-硅合金、镁-锰合金、及钙-硅合金中选择的至少 1 种。

6. 如权利要求 1 的方法，其中前述还原剂为水溶性化合物。

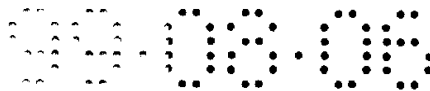
7. 如权利要求 6 的方法，其中前述还原剂为有机酸或其衍生物、次磷酸或其衍生物、或硫化物盐。

8. 如权利要求 1 的方法，其中前述还原剂为具有 500μm 以下粒径的粉末。

9. 如权利要求 1 的方法，其中前述污染的含水率至少为 25 重量 %。

10. 如权利要求 1 的方法，其中在前述添加步骤之后，另有保持前述污染物于 pH4.5~9.0 范围的步骤，以促进前述卤化有机化合物的还原性脱卤化。

11. 如权利要求 1 的方法，其中前述添加步骤后，另有保持前述污染物在 pH4.5 ~ 9.0 范围及还原气氛环境的步骤。



12. 如权利要求 1 的方法, 具有在前述污染物中添加有机质系各种堆肥、堆肥化有机物, 或含有机物的废水或废弃物, 再将其混合的步骤。

13. 一种因卤化有机化合物污染的污染物的净化方法, 该方法具有将 25℃ 下对标准氢电极的标准电极电位 130mV ~ -2400mV 的还原剂添加于前述污染物中的步骤, 其中前述还原剂为由还原铁、铸铁、铁-硅合金、钛合金、锌合金、锰合金、铝合金、镁合金、钙合金及水溶性化合物中选择的至少 1 种。

14. 如权利要求 13 的方法, 其中前述还原剂在 25℃ 下对标准氢电极的标准电极电位为 -445mV ~ -2400mV, 且为由铁-硅合金、钛合金、锌合金、锰合金、铝合金、镁合金、及钙合金中选择的至少 1 种。

15. 如权利要求 14 的方法, 其中前述污染物中, 相对于前述污染物干重 1kg, 含有 0.1g ~ 100g 的铁化合物。

16. 如权利要求 14 的方法, 其中前述污染物中, 相对于前述污染物干重 1kg, 含有 1g ~ 100g 的铁化合物, 所述铁化合物中含有氢氧化铁或四氧化三铁。

17. 如权利要求 15 的方法, 其中前述还原剂为由铁-硅合金、钛-硅合金、钛-铝合金、锌-铝合金、锰-镁合金、铝-锌-钙合金、铝-锡合金、铝-硅合金、镁-锰合金、及钙-硅合金中选择的至少 1 种。

18. 如权利要求 13 的方法, 其中前述还原剂为水溶性化合物。

19. 如权利要求 18 的方法, 其中前述还原剂为有机酸或其衍生物、次磷酸或其衍生物、或硫化物盐。

20. 如权利要求 13 的方法, 其中前述还原剂为具有 500μm 以下粒径的粉末。

21. 一种因卤化有机化合物污染的污染物的净化方法, 该方法中具有将 25℃ 下对标准氢电极的标准电极电位 130mV ~ -2400mV 的还原剂、及从属营养型厌气性微生物的营养源, 添加于前述污染物中的步骤, 而其中前述营养源中含有机态碳、及为前述有机态碳的 20 ~ 50 重

说明书

卤化有机物所致污染物的净化方法

发明所属技术领域

本发明涉及一种净化因卤化有机物，尤其是氯化有机物污染之污染物，例如土壤、沉积泥、污泥、水之方法，此净化法特别涉及一种由化学反应结合生物性反应之还原性脱卤化反应，通过分解卤化有机物而净化污染物。

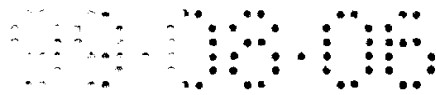
已往技术

近年来相继有报告关于因广泛使用在电子机械金属零件之脱脂、清洁剂及干洗清洁剂中之四氯乙烯、三氯乙烯、1, 1, 1-三氯乙烷、二氯乙烯等含卤素有机化合物而污染土壤、地下水。此等卤化有机物因在自然界中不易分解、且难溶于水，而易于积存于污染区域之土壤中或渗透入地下水中。而且，含卤素有机物可引起肝脏损害，且有致癌性。因此之故，一般人期望可以将土壤中所含之含氯有机物等卤化有机物分解。

最近，此微生物处理法（生物除污）作为净化因卤化有机物污染之土壤、地下水道等的污染物净化法而受到瞩目。虽然微生物处理法相对于费用之效果、安全性用高。但是微生物处理法亦有如下述之处理期间长、可分解物质之种类及浓度有限制，因此未必可以令人完全满意。

该微生物处理法之一例为在多数报告中关于利用甲烷利用性菌或甲苯-酚分解菌、氨氧化细菌、烯类利用性菌需氧分解三氯乙烯之方法。然而其缺点为：1) 分解反应不稳定、2) 分解对象物质之范围极小、3) 对四氯乙烯或四氯化碳之高氯化物质无分解作用。

另一方面，有多种厌氧性微生物对四氯乙烯、三氯乙烯、四氯化碳等高含氯有机物有广泛之分解作用。但仍有：1) 微生物之繁殖非常缓慢、2) 厌氧性分解过程中会产生、积存高毒性中间代



之氢气。

再者又以，在实验室内可容易地将还原剂、营养源及污染物均匀混合。相对地，实际上为净化土壤等之污染物，必须有将大量的还原剂与营养源混合之土木工程。又欲予均匀地混合并非容易。再者，可以预想混合时的条件必影响含卤素有机化合物之分解率。尤其欲净化 1m^3 以上体积，或甚至 10m^3 以上体积之污染物时，即必须考虑混合方法。

发明之概述

本发明之目的，在于提供一种结合化学反应及生物性反应，通过分解含卤素有机化合物，而净化因卤化有机化合物污染所致的污染物之方法。

本发明之第 1 方案，其目的为由还原性脱卤化反应，分解含卤素有机化合物。

本发明之第 2 方案，其目的为由化学性脱卤化反应，分解含卤素有机化合物。

本发明之第 3 方案，其目的为防止还原性脱卤化反应中副生的硫磺系恶臭气体或生成可燃性气体，以及土壤等污染物之过度变色等。

本发明之第 4 方案，其目的为在大体积污染物之场合，有效地将营养源及还原剂与污染物混合。

本发明第 1 方案，其特征在于添加特定的还原剂，由其促进还原性脱卤化反应。

本发明第 2 方案，其特征在于添加特定的还原剂，以促进化学性脱卤化反应。但与本发明第 1 方案不同，不必一定与生物性反应相关亦可。使用特定的还原剂，仅由化学反应即可分解含卤素有机化合物。

本发明第 3 方案，因使用之营养源中含为有机态碳之 20 - 50 重量% 的氧化态氮，因此在分解卤化有机化合物时，可使还原性脱卤化反应相关的微生物群变化，而抑制土壤因硫化铁等而变黑，

前述污染物以添加有有机质系之各种堆肥、堆肥化有机物、或含有机物废水或废弃物，并在其次有混合步骤者为优选。

本发明之第 1 方案中前述水溶性还原剂为含 1~20 碳原子且有羟基取代者即可，而以单羧酸、二羧酸、三羧酸或四羧酸亦或其盐、聚羟芳基化合物、或者次磷酸或其盐为优选。此外，前述水溶性还原剂，以次磷酸或其盐为优选。前述水溶性还原剂以有机酸或次磷酸与铁、钛、锌、锰、铝或镁之盐亦可。

为调整前述污染物 pH，前述污染物以有添加碱金属化合物、碱土类金属化合物之中的至少 1 种之步骤为优选。前述保持步骤则以可将前述卤化有机化合物转变为不含卤素原子之有机化合物为优选。前述保持步骤以可将前述卤化有机化合物转变为不含卤素原子之碳氢化合物者为优选。

本发明之第 2 方案系提供净化因卤化有机化合物引起的污染物之方法，具有将 25℃ 下对标准氢电极之标准电极电位为 130mV ~ -2400mV 之还原剂添加于前述污染物中的步骤，前述还原剂为还原铁、铸铁、铁-硅合金、钛合金、锌合金、锰合金、铝合金、镁合金、钙合金及水溶性化合物之中选择的至少 1 种。

本发明之第 2 步骤中前述还原剂以 25℃ 下对标准氢电极之标准电极电位为 -445mV ~ -2400mV，且为铁-硅合金、钛合金、锌合金、锰合金、铝合金、镁合金及钙合金中选择的至少一种为优选。

上述污染物中，相对于 1kg 污染物干重，优选含有 1g ~ 100g 铁化合物，更优选上述铁化合物中含有氢氧化铁 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) 或四氧化三铁 (Fe_3O_4)。

前述还原剂为铁-硅合金、钛-硅合金、钛-铝合金、锌-铝合金、锰-镁合金、铝-锌-钙合金、铝-锡合金、铝-硅合金、镁-锰合金、及钙-硅合金之群体中选择的至少 1 种者为优选。

前述还原剂为水溶性化合物亦为优选。前述还原剂以有机酸或其衍生物、次磷酸或其衍生物、或硫化物之盐为优选。前述还

又，前述营养源含前述有机态碳之 20~30 重量%之氧化态氮则更优选。前述有机态碳以水溶性有机碳源供给为优选。

或，前述还原剂水溶性化合物为优选，前述还原剂以粒径500 μm 以下之粉末为优选。

前述有机碳源，以糖类、有机酸或其衍生物、低级醇、废糖蜜、或发酵废液或其混合物为优选。

本发明之前述还原剂以粉末形态，与前述营养液添加于前述污染物内，再混合，再将前述还原剂添加于前述混合物内，再混合为优选。

6

或者，优选在第 1 阶段步骤中在前述污染物内添加、混合前述污染物量之 1~5 体积 % 的前述营养液，其次第 2 阶段之步骤则在前述污染物中添加，混合与第 1 阶段合计为前述污染物量之 5~10 体积 % 的前述营养液，之后在前述污染物中添加、混合较第 1 阶段或第 2 阶段更多量的前述营养液。

本发明之第 4 方案中，前述污染中添加之前述营养液以最终为前述污染物量之 15~25 体积% 为优选。

前述静置步骤以与周围为隔离状态进行为优选。为维持低通气条件，前述污染物外最好包覆不通气材料。将前述污染物浸于水性液体中维持低通气条件亦优选。前述污染物以在容器中与前述营养液、前述还原剂混合为优选。

图 1 所示之图为依照本发明，将四氯乙烯污染土壤以甲烷生成用培养基在厌氧条件下试验还原性脱卤化反应之结果。

发明实施之形态

7

电极反应	E° (MV)
$\text{Ca}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Ca}$	- 2865
$\text{Na}^{+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Na}$	- 2714
$\text{Mg}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Mg}$	- 2363
$\text{Al}^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons \text{Al}$	- 1662
$\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 763
$\text{Fe}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 440
$\text{Cd}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Cd}$	- 403
$\text{Ni}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Ni}$	- 250
$\text{Sn}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Sn}$	- 136
$\text{Fe}^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 36
$2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0
抗坏血酸 (pH7.0)	58

所谓标准电极电位，亦即在关于电池反应中，与电池反应相关之各化学参量在标准状态（纯固相、标准浓度、标准压力等）之下，以氢电极为参比电极测定之场合所测定的电位做为标准电位 E° 。此值可以以下式表示之。

$$E^{\circ} = - \Delta G^{\circ} / nF$$

其中， ΔG° 为电池反应之标准 Gibbs 自由能变化， n 为反应相关之电子数， F 为法拉第常数。必须要注意的是，通常，氧化还原电位以饱和氯化银电极为参比电极测定之电位表示的场合为多，此场合测定的数值较以氢标准电极为参比电极测定所示之标准电位约低 200mV 程度。

本发明中前述还原剂为还原铁、铸铁、铁-硅合金、钛合金、锌合金、锰合金、铝合金、镁合金、铝合金及水溶性化合物之中选择的至少 1 种。

前述还原剂，以在 25°C 下对标准氢电极之标准电极电位为 -400mV ~ -2400mV 之金属物质为优选。

本发明实施方案之一，使用还原铁为还原剂、铁粉通常因表

面氧化而形成氧化皮膜。相对地，还原铁之氧化皮膜少、易氧化，反应性高。

在此所谓的还原铁，指由氧化物之还原而形成的一种金属铁、为极微细之粉末状而极易氧化（《化学大辞典》2，〈化学大辞典〉编辑委员会，共立出版股份有限公司）。典型的是在高温下受氢气还原所得之物质。氧化铁亦可以被还原，但氧化物并不限于氧化铁。所谓的还原铁，其中铁之含量在 90% 以上。其例如：可自和光纯药工业股份有限公司购得者。

本发明之其他实施样态中，以使用铸铁为还原剂为优选。铸铁安全且易于处理，同时可达成高净化率。此外，铸造物品之切削屑，亦即生铁屑则更优选。此铁屑可以再利用。

一般将铁厂还原制造成之生铁，再将其中杂质除去即成为产业利用性之铁，碳浓度在约 2%（重量）以下者为钢、含碳在此以上者谓之生铁（《理化学辞典》第 4 版，1987 年，第 411 页）。钢之机械性质较佳，可加工利用为多数之工业制品。在探讨利用切削之钢屑于净化因卤化有机化合物引起的污染物质之方法中，却因切削加工中使用油，故钢制品之切削屑中有油。因此有用在本发明因有机氯化物引起的污染物之净化方法时，可能因油而引起 2 次污染。相对地，铸造使用之铸铁，因为不使用切削加工时的油，不虞铸铁制品之切削屑（生铁屑）引起的如前述钢制品切削屑之 2 次污染。

本发明之其他实施样态可使用合金为还原剂。亦即可以使用铁-硅合金、钛合金、锌合金、锰合金、铝合金、镁合金、及钙合金。钛合金，例如：钛-硅合金、钛-铝合金。锌合金，例如：锌-铝合金。锰合金，例如：锰-镁合金。铝合金，例如：铝-锌-钙合金、铝-锡合金、铝-硅合金等。镁合金，例如：镁-锰合金。钙合金，例如：钙-硅合金。

还原剂之作用可以还原铁之场合为例说明。金属铁之厌氧脱卤化反应之反应机制中，还原铁之反应依据先崎之报告（《有机氯化物污染地下水处理——以金属铁附着活性碳在低温下之处理

技术》、PPM、1995年，第26卷，第5号，第64~70页），还原铁之表面会发生卤化有机化合物之吸附，同时由于还原铁表面金属方面与环境方面之条件差异会发生阳极阴极之分极，因此会有电流流动。同时，阳极上铁形成铁离子溶解，阴极上则流入电子，因此发生脱卤化反应等还原反应。



铸铁如前述指含碳浓度在2%以上者，一般为含重量之3~3.5%，体积则为13~14%之石墨态之大量碳。一般所谓生铁之铸造物切削屑（生铁屑）用作为废弃物抛弃前一般系以粉碎机粉碎。在粉碎时即有部份的石墨脱离而吸附在生铁粉之表面。因此推想此生铁粉被水膜包覆时石墨即具有阴极之作用，另一方面铁则有阳极之作用，在如前述电流流动时，阳极上将溶出铁，而阴极上则发生脱卤化反应等之还原反应。上述合金亦有阳极作用，因此应该可以溶出合金。另一面，阴极则发生脱卤化反应。

此外，在还原力较金属铁强的合金之场合，更易维持还原环境，与卤化有机化合物之电位差更大，脱卤化反应速度亦更快。

再者，使用镁-锰合金、锌-铝合金、铝-锌-钙合金、铝-锡合金等合金时，可能因氧化膜或腐蚀生成物不附着在金属表面，或者因附着但不生成之阻碍反应之细密膜（不钝态化），不致产生由还原反应降低接触效率之问题，因此净化反应之效率高。

本发明实施样态之一之前述还原剂以水溶性化合物为优选。与添加粉末等固体之场合比较，其与卤化有机化合物之接触效率会有突飞性的增高，而可加快脱卤化反应。又，水溶性还原剂因可渗透入土壤之中，使用注入井即可将还原剂注入，因此不须物理之挖掘混合作业。再者在净化操作中，在还原状态不稳定的场合，亦可以回收污染物之浸出液，再添加水溶性还原剂，之后再注入，即可容易地恢复还原状态。

水溶性还原剂有有机酸或其衍生物、次磷酸或其衍生物、或硫化物盐。有机酸有羧酸、磺酸、酚或其衍生物等。羧酸，例如具有碳原子数1~20，且有羟基取代者之单羧酸、二羧酸、三羧酸、

或四羧酸即可。具体言之，以甲酸、乙酸、柠檬酸、草酸、对苯二甲酸等为优选，特别以柠檬酸、草酸等含碳原子之 2~10 之脂肪族二羧酸为优选。

酚衍生物以聚羟芳基化合物为优选。聚羟芳基化合物指由 2 个以上羟基取代的芳基化合物，芳基化合物有苯、萘、蒽等。萘、蒽之类形成稠合环者亦可。聚羟芳基化合物，例如：1, 2, 3-三羟基苯、1, 4-二羟基苯为优选。此处 1, 2, 3-三羟基苯亦称为焦没食子酸、焦棓酚。其碱性溶液与氧气反应而生成氧化物。

有机酸衍生物有盐、酯、酰胺、酸酐等，而以盐为优选。至于阳离子并无特别限制，钠离子等碱金属离子；钙离子等碱土类金属离子；铁离子、钛离子等过渡金属离子等无机离子，或四烷基铵离子等有机离子亦可。

次磷酸之衍生物有盐、酯等，而以盐为优选。至于阳离子并无特别限制，钠离子等碱金属离子；钙离子等碱土类金属离子；铁离子、钛离子等过渡金属离子等无机离子，或四烷基铵离子等有机离子亦可。前述还原剂为有机酸、次磷酸及其铁、钛、锌、锰、铝或镁形成的盐亦可。

添加此等还原剂之场合，几乎没有如一般报告者经常在厌氧性脱卤化反应中生成、蓄积的氯乙烯等中间代谢产物之生成，因此可知所有的反应生成物均完全转变为脱卤化物质而释出于气体部份。此外，使用标准电极电位金属铁同等或以下的还原剂之场合更优选，因为与卤化有机化合物之电位差更大，更可促进脱卤化反应。

还原剂之使用量在污染物为土壤之场合，以每 100g 土壤 0.01~20g 为优选，0.05~10g 更优选。污染物为水之场合，以每 100ml 水 0.1~30g 为优选，0.2~20g 则更优选。但不论何种场合，在脱卤化对象之卤化有机化合物的污染浓度在超过 50mg/kg (50mg/l) 之场合，有必要对每 1mg 卤化有机化合物以 0.05~0.1g 之比例增加金属粉末等还原剂之添加量。但此终究系理想条件下之数值，在实际污染现场中，由于微生物有无法顺利地消耗氧气

之场合，即有可能无谓地消耗还原剂之还原力。另外，雨水或大气之氧气供应亦可容易地消耗还原剂之还原力，因此必须先于实施之现场进行前置试验，以决定合于现场条件之各添加浓度。

为提高还原剂与污染物之接触效率，还原剂以粉末状或溶液为优选。但上述物质往往易于与水反应而变为氧化态，因此此种场合以污染物与还原剂直接混合，或混合前再以水溶解为优选。

在还原剂为粉末状之场合，以粒径 $500\mu\text{m}$ 以下者为优选。此乃因为粒径小之场合，可以提高卤化有机化合物之分解率。

此外，还原剂视用途以粒径 0.001mm 至 5mm 之粉末为优选， 0.01mm 至 1mm 之粉末更优选。粒径可影响化学性还原反应之速度，因此须注意粒径之增加会成比例降低单位重量之还原反应速度。再者，粒径在 5mm 以上时，因为金属物质这场合中金属粒之表面会包覆较厚的氧化膜之故，中央部份还原状态金属可能无法被利用。此外，粒径在 0.001mm 以下之场合，由于氧化速度极为迅速，会增加连送中及混合时与水接触而氧化之危险性。在还原剂为金属物质之场合，即使粉末之表面被氧化时，只要内部仍为还原状态，可以被氧化就仍可以利用。

从属营养型厌氧性微生物，例如：甲烷生成细菌（例如：甲烷八叠球菌 Methanosarcina 属、甲烷丝菌 Methanothrix 属、甲烷杆菌 Methanobacterium 属、甲烷短杆菌 Methanobrevibacter 属），硫酸还原细菌（例如：脱硫弧菌 Desulfovibrio 属、脱硫肠状菌 Desulfotomaculum 属、脱硫杆菌 Desulfobacterium 属、脱硫菌 Desulfobacter 属、脱硫球菌 Desulfococcus 属）、产酸细菌（例如：梭菌 Clostridium 属、醋弧菌 Acetivibrio 属）、拟杆菌 Bacteroides 属、胃球菌 Ruminococcus 属）、兼性厌氧性细菌（例如：芽孢杆菌 Bacillus 属、乳杆菌 Lactobacillus 属、单胞菌 Aeromonas 属、链球菌 Streptococcus 属、微球菌 Micrococcus 属）等。

又，芽孢杆菌 Bacillus 属、假单胞菌 Pseudomonas 属、醋弧菌 Aeromonsa 属、链球菌 Streptococcus 属、微球菌 Micrococcus

属因具有氧化态氮还原活性而优选。

从属营养型厌氧性微生物之营养源，视污染物中微生物之特性可选择适宜者。例如可自甲烷生成微生物培养基、硫酸还原微生物培养基、硝酸还原微生物培养基等中选择任一种，选择时可先以将净化处理能力试验（净化适用性试验）测定对卤化有机化合物之净化效率再决定。

甲烷生成微生物之营养源，一般所知之甲烷生成微生物代表性生长营养源的乳酸、甲醇、乙醇、乙酸、柠檬酸、丙酮酸、聚蛋白胨、含糖有机物等一般所知之营养素均可。又，硫酸还原微生物之生长营养源，一般所知之硫酸还原微生物生长营养源代表之乳酸、甲醇、乙醇、乙酸、柠檬酸、丙酮酸、聚蛋白胨、含糖有机物等一般所知之营养素均可。

有机甲烷发酵处理对象之有机性废水、废弃物，例如：啤酒酿造废水、淀粉废水、酪农废水，制糖废水或啤酒酒粕、豆渣、污泥等，可有效作为从属营养型厌氧性微生物之增殖营养源。

添加液体微生物培养基时，添加量过多时，可能使卤化有机化合物渗透入地下而扩散污染，相反地，过少时无法保持微生物生长之适当含水量而将抑制生长。因此，土壤中水分含量（污泥等以土壤为基准）以添加液体之微生物培养基调整为 25~60% 为宜，而以 35~60% 为优选。关于培养基之添加量，必须充分考虑土壤含水率、空隙率、粒度组成、透水系数等再决定。因此，用以添加的微生物培养基之浓度，视污染土壤之状态，其培养基量各有不同，须慎重经净化处理能力试验后再决定。

此外，为使土壤中水分含量保持稳定，适当混合硅藻土或各种保水材料、腐植土等即有效果。

在污染物为粘土质土壤或结块之粉土质等低透水性物质之场合，仅使用还原剂脱氯处理时接效率低，必须要长的时间，因此外界氧化物之供给条件将可能引起还原状态之不稳定。此种场合，可在还原剂之外再添加微生物生长基质之有机碳源，使其在中性条件下分解净化而稳定还原状态，达到完全脱卤化之净化。

本发明中添加还原剂后，以维持前述污染物在还原气氛环境中为优选。在此之还原气氛环境例如：以水等阻隔空气中之氧气。由于从属营养型厌氧性微生物与分解有关，在有氧气等时将抑制微生物之生长。还原剂之氧化容易达到还原之环境。不过，还原剂消耗殆尽之场合，亦有可能难以保持还原环境。

此还原气氛以 25°C 下对标准电极之标准电极电位为 $+200 \sim -2400\text{mV}$ 范围为优选， $+200 \sim -1000\text{mV}$ 范围更优选， $+100 \sim -600$ 范围又更优选。

本发明中还原性脱卤化反应进行中，以保持所定之 pH 为优选。具体言之，即以 $\text{pH}5.8 \sim 8.5$ 为优选， $\text{pH}6 \sim 8$ 更优选， $\text{pH}6.2 \sim 7.6$ 又更优选。如此，在稳定地保持特定之 pH 及厌氧性环境之场合，即可以保持还原剂表面上的有机化合物有高脱卤化活性。

同时，亦可以预先添加 pH 调节剂在污染物中。该 pH 调节剂，在酸性土壤之场合，以使用碱金属化合物或碱土类金属化合物为优选，具体言之，可以使用一般无机系土壤改良材料。例如：石灰石、生石灰、消石灰、硫酸钙（石膏）、氧化镁、皂土、珍珠岩、沸石等。

再者，在处理时反应之进行上，添加各种堆肥、堆肥化有机物等混合更优选。主要因为已知此为长久以来的有机系土壤改良材料，具有添加微生物效果及供给微生物营养源，保持水分之作用。

此有微生物营养源及维持厌氧环境之作用，同时并有分解、除去土壤厌氧发酵时同时产生之恶臭气体，尤其是以硫化氢及甲硫醇为首之硫磺系恶臭气体之作用。

且，一般已知在各种堆肥中含有以放线菌、细菌为首之各种微生物，其中存在多种可有效分解硫磺系恶臭物质之微生物，因此可以容易地推测自各种堆肥中可以分离多种有用的除臭微生物，并可利用堆肥作为除去家畜粪尿处理中恶臭之对策。

依前述条件中，土壤中添加碱金属化合物、碱土类金属化合物之类无机质系物质（多被称之为无机质系土壤改良材料）pH

调节剂、有机质系物质（有机质系土壤改良材料类）、及微生物培养基后，土壤中共存的厌氧性微生物迅即开始生长，土壤中快速形成中性，厌氧性之环境，在本发明中担负化学性脱卤化反应之还原铁混合入土壤之时机，在添加无机质系物质、有机质系物质、微生物培养基时同时混合不但无任何不妥，甚至同时混合更有助于保持长期之厌氧环境，且成本低廉，有利于污染净化程序之管理。

本发明之还原性脱卤化反应应用于实际的污染地区时，并不需要大规模设备之建设，只要在对象之污染土壤中混合各种土壤改良材料及还原剂，再添加微生物生长培养基，同时在净化区域覆以聚氯乙烯塑料布等以达防止水分蒸散及雨水混入、保温之目的即足够。此外，为防止恶臭气体之发生，同时抑制水分之蒸散，最好视需要在净化地区之土壤表层铺以腐叶土或堆肥。

本发明之还原性脱卤化反应之反应机制中，目前仍有未完全明了之处，本发明人等认为系如以下的情形。首先。保持土壤等污染物在 $\text{pH}4.5 \sim 9.0$ ，且维持厌氧环境下其 25°C 下对标准氢电极之标准电极电位在 $+200 \sim -2400\text{mV}$ 范围，并在土壤中添加无机质系物质及有机质系物质以及微生物培养基之微生物活化剂，将有利于营造厌氧性环境以利用土壤中微生物之生长反应。此场合中因厌氧性微生物在土壤中快速生长，几乎不会抑制化学性脱卤化反应，因此生物性脱卤化反应与化学性脱卤化反应几乎同时开始。

生物性厌氧脱卤化反应之机制的微生物学、酶反应学并未经极彻底的研究，因此仍未明了，但由厌氧性环境下甲烷生成微生物及硫酸还原微生物等偏性厌氧性微生物及各种厌氧污泥、底泥中厌氧性微生物在生长状态之场合，可以以极为缓慢的微生物反应一次一个氯地进行脱氯之报告加以推想，本发明中应该进行同样之缓慢的还原性脱卤化反应。

本发明中，净化开始后到 1 个月为止之反应初期，化学性脱卤化反应应占大部份，之后随着卤化有机化合物污染浓度降低及

还原剂之还原活性降低，化学性脱卤化反应减少，相对地生物性脱卤化反应渐成优势，但脱氯则长期间一直进行着。此生物性脱卤化反应开始作用之时，卤化有机化合物污染之浓度已相当降低，不致成为生物脱卤化反应之浓度障碍，反而成为生物反应最可发挥之低浓度污染，脱卤化反应作用应更为活跃。因此，本发明之因卤化有机化合物污染之净化作用中，由化学性脱卤化反应与生物性脱卤化反应相互之作用可以净化至极低之浓度。

本发明之化学性及生物性厌氧脱氯方法，结合低溶解性土壤改良剂类无机质系物质及有机质系物质，不仅不会使卤化有机化合物自该污染土壤中溶出，且因适度保持该污染土壤之保水性而不致使该卤化有机化合物污染再渗透入污染位置以下之深层地底，因此，可以短期间、低廉且简便地净化该卤化有机化合物污染土壤。

本发明之反应，可以一直进行至前述脱氯反应完全，得到主要为完全不含氯有机化合物之产物，而此为含卤化有机化合物污染物充分净化之最佳情形。例如：四氯乙烯及三氯乙烯污染物之净化，主要的产物为完全不含氯之有机化合物乙烯、乙烷，此反应中几乎不产生含氯之有害中间产物，可以得到极佳的结果。

本发明之第 2 方案中，可以使用本发明第 1 方案中使用之还原剂。即使不添加特定的营养源、亦无生物反应参与的场合，亦可以分解卤化化合物。

另外，本发明之第 2 方案之中，还原剂于 25℃ 下对标准氢电极之标准电极电位为 $-445\text{mV} \sim -2400\text{mV}$ ，且优选为选自铁-硅合金、钛合金、锌合金、锰合金、铝合金、镁合金、及钙合金中之至少一种。此等还原剂之还原力较铁为强。因此，若土壤等污染物中含有铁化合物，特别是含有 2 价或 3 价的铁化合物之时，通过将此等之铁化合物还原为铁，从而可能参与脱卤化反应。

由以上之观点，污染物中优选相对于前述污染物干重 1kg，含有 0.1g ~ 100g 之铁化合物。使前述污染物中含有相对于干重 1kg 之污染物之 1g ~ 100g 之铁化合物，前述铁化合物中含有氢氧化铁

($\text{Fe}(\text{OH})_3$) 或四氧化三铁 (Fe_3O_4) 则更优选。另外, 作为铁化合物, 也可含有 FeO 、 Fe_2O_3 等氧化铁、氯化铁类。另外, 还原剂中, 25°C 下相对于标准氢电极之标准电极电位为 $-450\text{mV} \sim -2400\text{mV}$ 者更优选。或者, 还原剂为水溶性化合物亦可。

以下说明本发明第 3 方案及第 4 方案中使用的还原剂。本发明第 3 方案及第 4 方案中, 可以使用在 25°C 下对标准氢电极之标准电极电位为 $130\text{mV} \sim -2400\text{mV}$ 之还原剂。优选使用本发明之第 1 方案或第 2 方案中使用的还原剂。

但本发明之第 3 方案及第 4 方案中使用的还原剂, 并不限于本发明第 1 方案及第 2 方案中使用的还原剂, 可以使用如: 铁 (不限于还原铁、铸铁)、锰、镍、镁、铜。金属铁及金属锰因为在土壤中即以氧化状态天然大量存在, 即使添加对生态系统之影响亦小, 因此是安全的。此外, 因为有市售因此易于取得。该还原剂之使用量如上述即可。

本发明第 3 方案及第 4 方案使用的还原剂, 以在 25°C 下对标准氢电极之标准电极电位为 $-400\text{mV} \sim -2400\text{mV}$ 之金属物质为优选。前述还原剂以还原铁、生铁、铁-硅合金、钛合金、锌合金、锰合金、铝合金、镁合金及钙合金之中选择至少 1 种为优选。

此外, 前述还原剂亦以水溶性化合物为优选。前述还原剂亦以粒径 $500\mu\text{m}$ 以下的粉末为优选。

以下以本发明第 3 方案为主说明。与本发明第 1 方案共同之处则省略说明。

本发明第 3 方案中, 具有将 25°C 下对标准氢电极之标准电极电位为 $130\text{mV} \sim -2400\text{mV}$ 的还原剂及从属营养型厌氧性微生物之营养源添加于前述污染物中之步骤, 由此而可如上述地经由还原性脱卤化分解卤化有机化合物。

本发明之第 3 方案中, 前述营养源含有机态碳, 及前述有机态碳之 20~50 重量%之氧化态氮, 及以含前述有机态碳之 20~30 重量%之氧化态氮为优选。此可使分解卤化有机化合物时的还原

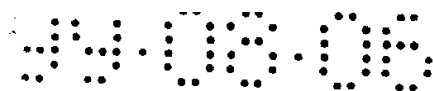
性脱卤化反应相关微生物群发生变化，抑制硫化铁等使土壤变黑及产生硫醇等恶臭气体。此处氧化态氮之含量，例如硝酸盐之场合指硝酸盐中所含氮原子之重量。同样地，有机态碳之含量有机物中含碳原子之重量。

还原性脱卤化中，由添加营养源之成分土壤中会发生硫酸还原、甲烷发酵等生物性还原反应，因此可能产生硫化氢、硫醇等恶臭气体及甲烷气等可燃性气体。此外，还原条件下金属粉末与水反应则产生氢气。另外，还原条件下金属粉末与水反应则产生氢气。另外，亦有硫酸还原而结果产生硫化铁使土壤变黑的场合。

但营养源中含有机态碳之 20~50 重量% 之氧化态氮的场合，可以抑制此等反应。亦即，利用土壤试验已确定生长基质之有机态碳源主要为氧化态氮还原性微生物所利用，因此而抑制甲烷发酵及硫酸还原反应。土壤中主要产生氮气。而氮气可以稀释产生的氢气，因此无发火爆炸之顾虑。此外，因营养源中添加的物质不使用含硫成分或含硫酸根之盐类，更可确实抑制硫化氢、硫醇系气体及硫化铁产生。

污染物中添加过量氧化态氮盐之场合，因为有机态碳消耗后会遗留氧化态氮，因此无法维持充分的还原环境。例如仅能降低至对饱和氯化银电极之氧化还原电位至 +100mV 程度时，需要注意会变成几乎无法进行还原性脱卤化反应。此外，相反地在氧化态氮源添加量相对于有机态碳源极端不足之场合，初期时之产生氮气几乎耗尽氧化态氮，因此其后将发生甲烷发酵等一般的生物性还原反应。因此，添加的有机态碳源与氧化态氮源之比例即甚为重要。

一般已知具还原氧化态氮活性微生物之真养产碱菌 Alcaligenes eutrophus、脱氮副球菌 Paracoccus denitrificans 对水溶液中氧化态氮之消耗率为有机碳源之 40~50 重量%，但发明人等以各种土壤中原生进行本发明之还原反应的结果，添加的氧化态氮为有机态碳源之 20~50 重量%，或者更好是 20~30 重量% 比例添加之场合，均无甲烷，硫黄系臭气体产生，且氧化态氮



盐完全消失而卤化有机化合物可达成完全之脱卤化。

已往认为在还原性脱卤化反应进行中添加氧化态氮将妨碍反应进行（藤田等，《第 8 届国际厌氧消化研讨会会报》Proc. 8th International Cont. on anaerobic Digestion, 1997 年，第 2 卷，492 ~ 499 页）。但本发明中通过适当调节氧化态氮与有机态碳之添加比例，使具氧化态氮还原活性之微生物占优势而可以防止产生硫磺系恶臭气体及甲烷等可燃性气体，且维持污染物中的还原状态，使仅由金属粉末无法达成的稳定、有效之脱卤化反应成为可能。因此本发明可谓为打破已往常识之新颖净化方法。

氧化态氮以硝酸盐形态为优选。前述硝酸盐以含有碱金属硝酸盐、碱土金属硝酸盐、硝酸铁、硝酸钛、硝酸锌、硝酸锰、硝酸铝及硝酸镁者为优选，前述硝酸盐以含有硝酸钠、硝酸钾或硝酸钙者为更优选。

本发明中有机态碳之供给以水溶性有机碳源为优选。然而此并不限于本发明之第 3 方案，亦可用于本发明之第 1 方案及第 4 方案。水溶性有机态碳以糖类、有机酸及其衍生物、低级醇、废糖蜜液、或者发酵废液及其混合物为优选。有机态碳有生长基质之作用，使微生物可以生长。有机态碳可以利用葡萄糖、蔗糖等糖类、醋酸、柠檬酸、乳酸等有机酸或有机酸盐，糖蜜废液、发酵废液、啤酒酒粕、豆渣等有机性废液、废弃物。有机态碳之添加量须先考虑污染物所具有的氧化力及卤化有机化合物之污染浓度后再决定，但污染物为一般不饱和土壤之场合，为维持还原状态，对 1kg 之土壤必须添加约 1g 的有机态碳。此外，脱卤化对象之卤化有机化合物之污染浓度超过 50mg/kg 之场合，对 1mg 之卤化有机化合物之添加量必须增加 10 ~ 20mg 比例的有机态碳。但此均为一种标准，实际的污染现场中不仅有污染物之氧化力而已，雨水或空气供给的氧气亦会消耗有机态碳及后述金属末之还原力，因此须在现场进行前置试验后再决定各个添加浓度。

本发明第 4 方案为含卤化有机化合物、固体之污染物的净化方法。污染物如上述，本发明之第 4 方案包含在污染物中混合特

定营养液及特定还原剂之步骤。此混合步骤并调节污染物于 pH 4.5~9.0 之范围。

前述还原剂为粉末形态时，优选将前述营养液添加于前污染物中，再混合之，其次将前述还原剂添加入前述混合物，再次再混合之。如此，可以防止还原剂在营养液中被氧化，使还原力可以在污染物中发挥。

或者，前述还原剂为水溶性化合物，而前述还原剂溶解于前述营养液中亦佳。如此在现场较固体还原剂更容易实施。同时大量营养液之保存、移动亦容易。此外，为防止还原剂在保存中氧化，含还原剂之营养液最好保存在密闭容器内。

在混合步骤中，营养液亦可以分 2 次以上添加在污染物中。大量的营养液在例如与土壤混合之场合，因为液体中土壤块之剪切力难以作用，因此土壤块无法崩裂，在液体中不易移动。相对于此，添加之营养液少量的场合，可以更易由剪切力使土块崩裂，易于混合得更均匀。因此，可以再在其次时添加更多的营养液。实施样态之一，即最好在第 1 阶段之步骤中，在前述污染物中添加混合前述污染物量之 1~10 体积 % 的前述营养液，其次再以步骤在前述污染物中添加、混合较第 1 阶段之添加量更大量的前述营养液。其他之实施样态，优选是第 1 阶段之步骤在前述污染物中添加、混合前述污染物量之 1~5 体积 % 的前述营养液，其次之第 2 阶段步骤再于前述污染物中添加、混合与第 1 阶段合计为前述污染物量之 5~10 体积 % 的前述营养液，另外再由步骤在前述污染物中添加、混合比第 1 阶段和第 2 阶段中添加量更大量的前述营养液。但无论实施样态如何，在第 1 阶段中系添加少量之营养液，因此混合物中剪切力易发挥，可更容易地混合。在任一实施样态中，前述污染物中添加之前述营养液以最终为前述污染物量之 15~25 体积 % 为优选。所谓之最终，即指在营养液分数次添加的场合营养液之总和。

其次，将混合物在低通气条件下静置。在静置步骤中还原性脱卤化即可除去污染物。例如静置 2 周以上，静置 1 个月以上则

更优选。

静置步骤以与周围隔离之状态为优选。如此可以防止混合物中卤化有机化合物扩散、渗透至周围。

为维持低通气条件，前述污染物最好覆盖不透气材料。例如覆盖聚氯乙烯塑料布为优选。此乃是为促进厌氧性微生物之培养。为维持低通气条件，前述污染物最好浸于水溶液中。

前述静置步骤中，前述污染物最好在至少最初 3 日保持在 17~60°C，如此可以促进混合物中微生物之培养以提高浓度。前述静置步骤中，前述污染物以至少在最初的 5 日保持在 17~60°C 为优选。前述静置步骤中，前述污染物能在至少最初的 3 日，最好是 5 日，保持于 20~40°C 则更优选。

实施例

以下以实施例具体说明本发明。但本发明并不限于此些实施例。

本发明之实施例中四氯乙烯之净化实验，微生物培养基系使用表 1 之甲烷生成微生物用培养基，或表 2 之硫酸还原微生物用培养基。各净化实验均在室温（12~23°C）下实施。

pH 之测定系调节土壤：纯水=1:1（重量比），再以东亚电波工业制造的 pH 计 HM-5B 型测定。对饱和氯化银电极之氧化还原电位之测定，则调节土壤：无氧水=1:1（重量比），再将东亚电波工业制造之 ORP 计 ODIC-3 型之 ORP 复合电极 PS-8160 型浸入，放置 30 分钟后测定。

土壤中氯化乙烯类分析，则依日本横滨国立大学开发之方法（宫本建一等，《土壤之低沸点有机污染物质含量之测定方法》，《水环境学会志》，1995 年，第 18 卷，第 6 期，第 477~488 页），将土壤试验样品浸于乙醇中由乙醇萃取乙烯类后，再以癸烷萃取乙烯类，再将乙烯类之癸烷溶液注入日立气相色谱仪 G-5000 型之柱内，以 FID 检测器分析。

气相中产生的氯化乙烯类气体之测定，系将产生的氯化乙烯

类气体注入日立气相色谱仪 G-5000 型之 20% TCP Chromosorb WA W DMCS 60~80 目柱, 以 FID 检测器检测分析。测定气相中产生的乙烯、乙烷气体之场合, 使用 Porapak Q 柱, 日立气相色谱仪 G-5000 型、FID 检测器检测分析。气相中产生之氢、二氧化碳气、甲烷之测定, 以 GL-Science 气相色谱仪-320, TCD 检测器、活性碳 30/60 或 Molecular Sieve 13X 分析。

还原铁使用和光纯药业股份有限公司、和光 1 级还原铁, 商品编号 096-00785。除非特别明载, 还原铁指粉末。

实施例 1~5, 及 7~10 主要与本发明之第 1 方案有关。

实施例 1

实施例 1 中还原剂使用还原铁粉末。

使用 A 工厂之污染土壤表层采取的污染土壤。该污染土壤中之污染物质主要为四氯乙烯, 1kg 干燥污染土壤中所含氯乙烯量为 25mg。以 125ml 容量之样品瓶各采取 30g 之此污染土壤 14 个, 以以下所示 14 种实验条件, 测定污染土壤之 pH、对饱和氯化银电极之氧化还原电位及四氯乙烯减少量之各随时间之变化。各实验组实施之含水率为 48~53% 范围。样品调整及样品采取后均充以氮气取代样品瓶之气相部分。

试验污染土壤取自壤土层, 其物理特性为含水率 47%, 透水系数 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ cm/sec, pH6.6, 对饱和氯化银电极之氧化还原电位为 380mV。

实施条件:

A. 使用甲烷生成微生物用培养基 (表 1) 反应组

① 污染土壤对照组

② 污染土壤 + 甲烷生成培养基 9.0ml

③ 污染土壤 + 甲烷生成培养基 9.0ml + 还原铁 1.0g

④ 污染土壤 + 甲烷生成培养基 9.0ml + 还原铁 1.0g + 混合石灰质肥料 A (主成分石灰石) 1.0g + 牛粪堆肥 1.0g + 腐叶土 0.5g

⑤ 污染土壤 + 甲烷生成培养基 9.0ml + 还原铁 1.0g + 混合石灰质肥料 B (主成分石灰石与沃植敏アヅミン) 1.0g + 下水道污泥

堆肥 1.0g + 腐叶土 0.5g

⑥ 污染土壤 + 甲烷生成培养基 9.0ml + 还原铁 1.0g + 混合贝壳化石肥料（主成分贝壳化石）1.0g + 下水道污泥堆肥 1.0g + 腐叶土 0.5g

⑦ 污染土壤 + 甲烷生成培养基 9.0ml + 还原铁 1.0g + 混合石灰质肥料 A1.0g + 腐叶土 1.0g

此处之“沃植敏”为腐植酸菱苦土肥料，其组成为腐植酸（50~60%）、菱苦土（15%）、总氮（3%）、硅酸（3%）。

表 1 甲烷生成微生物用培养基

成分	组成
自来水	800ml
矿物质溶液 1*	50ml/l
矿物质溶液 2*	50ml/l
微量矿物质溶液*	10ml/l
微量维生素溶液*	10ml/l
NaHCO ₃	5.0g/l
酵母萃取物	1.0g/l
聚蛋白胨	20g/l
葡萄糖	25g/l
柠檬酸钠	25g/l
甲醇	50ml/l
L-半胱氨酸盐酸盐溶液	5.0ml/l
Na ₂ S·9H ₂ O 溶液	5.0ml/l
pH	6.9~7.2

* 矿物质溶液 1 是 1 升蒸馏水中含有 6g K₂HPO₄ 的溶液。

* 矿物质溶液 2 是 1 升蒸馏水中含有 6g K₂HPO₄、6g (NH₄)₂SO₄、12g NaCl、2.6g MgSO₄ 和 0.16g CaCl₂·2H₂O 的溶液。

* 微量矿物质溶液是 1 升蒸馏水中含有 1.5g 氮川三乙酸、3.0g MgSO₄·7H₂O、0.5g MnSO₄·2H₂O、1.0g NaCl、0.1g FeSO₄·7H₂O、0.1g CoSO₄ 或

CoCl_2 、0.1g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.1g ZnSO_4 、0.01g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.01g $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ 、0.01g H_3BO_3 和 0.01g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的溶液。其中，首先用 KOH 调节 pH 6.5，同时溶解氮川三乙酸，之后加入其它矿物质。最后用 KOH 调节 pH7.0。

* 微量维生素溶液是 1 升蒸馏水中含有 2mg 生物素、2mg 叶酸、10mg 盐酸吡哆醇、5mg 盐酸硫胺素、5mg 核黄素、5mg 烟酸、5mg DL-泛酸钙、0.1mg 维生素 B_{12} 、5mg 对氨基苯甲酸、5mg 硫辛酸的溶液。

前述实施条件中，表示前反应系之式所表示的内容，例如④之实验条件说明如下。

在 125ml 容量之样品瓶中将 30g 之污染土壤与 1.0g 之还原铁、1.0g 之混合石灰质肥料 A 混合后，将 9.0ml 表 1 所示的甲烷生成微生物用培养基加入此混合物中，再添加 1.0g 之牛粪堆肥及 0.5g 之腐叶土后，盖上丁基橡胶盖及以铝箔纸密封。上述调制实验试样的操作应不间断地快速进行。

同法预备之前述 7 种测试样品如图 1 所示，并测定 3 日后的四氯乙烯含量、7 日后的 pH 值及对饱和氯化银之氧化还原电位。

以下的测定间隔如图 1 所示。

B.使用硫酸原微生物用培养基（表 2）反应组

① 污染土壤对照组

② 污染土壤 + 硫酸还原培养基 9.0ml

③ 污染土壤 + 硫酸还原培养基 9.0ml + 还原铁 1.0g

④ 污染土壤 + 硫酸还原培养基 9.0ml + 还原铁 1.0g + 混合石灰质肥料 A（主成分石灰石）1.0g + 牛粪堆肥 1.0g + 腐叶土 0.5g

⑤ 污染土壤 + 硫酸还原培养基 9.0ml + 还原铁 1.0g + 混合石灰质肥 B（主成分石灰石与沃植敏）1.0g + 下水道污泥堆肥 1.0g + 腐叶土 0.5g

⑥ 污染土壤 + 硫酸还原培养基 9.0ml + 还原铁 1.0g + 混合贝壳化石肥料（主成分贝壳化石）1.0g + 下水道污泥堆肥 1.0g + 腐叶土 0.5g

⑦ 污染土壤 + 硫酸还原培养基 9.0ml + 还原铁 1.0g + 混合石灰质肥料 A (主成分石灰石) 1.0g + 腐叶土 1.0g

表 2 硫酸还原微生物用培养基

成 分	组 成
自来水	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
酵母萃取液	1.0g/l
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.2g/l
微量维生素溶液*	10ml/l
乳酸钠	25ml/l
醋酸钠	25ml/l
乙硫醇酸钠	0.1g/l
抗坏血酸	0.1g/l
pH	6.6~7.0

*微量维生素溶液与表 1 中微量维生素溶液相同

实施例 1 之试验结果示于图 1 及图 2。实验 A - ⑥、⑦ 及实验 B 中，实验 A - ④、⑤ 及实验 B - ④、⑤ 之四氯乙烯减少的情形大致相同，因此省略而不记载于图中。

由图可知，污染土壤中混合还原铁及无机系肥料、各种堆肥，再与甲烷生成微生物用培养基及硫酸还原微生物用培养基混合，可以稳定地保持土壤在 pH7 附近之中性环境及厌氧性环境，土壤中四氯乙烯可以快速分解。此外，图 1 及图 2 所示，仅以甲烷生成微生物用培养基或硫酸还原微生物用培养基混合污染土壤几乎无法分解四氯乙烯。其次，使用消石灰取代混合石灰质肥料亦可得同样的效果。

实施例 2

实施例 2 中还原剂使用还原铁粉末。对照组则使用氯化铁 (II)、及硫酸铁 (II)。

自实施例 1 相同之自 A 工厂采取四氯乙烯污染土壤后再添加四氯乙烯，调整使其成为每 1kg 干燥土壤中约含 75mg 四氯乙烯之高浓度土壤后试验。同实施例 1 将污染土壤 30g 分装于 125ml 容量之样品瓶中，再于以下 8 种实验条件下，各测定 pH、对饱和氯化银电极之氧化还原电位，四氯乙烯之减少量、乙烯、乙烷产生量、氢、二氧化碳、甲烷产生量。各实验组均在含水率 48~53% 范围进行。实验 A-④及实验 B-④中，污染土壤及下水道污泥堆肥及腐叶土各经杀菌釜高压蒸汽杀菌 60 分钟，将其中原本之微生物群灭菌，以检讨四氯乙烯分解反应系中微生物之作用。

样品调整时并以氮气取代样品瓶内气相部分。

实验条件：

A. 使用甲烷生成微生物培养基 (表 1) 反应组

① 污染土壤 + 甲烷生成培养基 9.0ml + 还原铁 1.0g + 混合石灰质肥料 B (主成分为石灰石及沃植敏) 1.0g + 下水道污泥堆肥 1.0g 腐叶土 0.5g

② 污染土壤 + 甲烷生成培养基 9.0ml + FeCl_2 1.0g + 混合石灰质肥料 B (主成分石灰石及沃植敏) 1.0g + 下水道污泥堆肥 1.0g + 腐叶土 0.5g

③ 污染土壤 + 甲烷生成培养基 9.0ml + FeSO_4 1.0 + 混合石灰质肥料 B (主成分石灰石及沃植敏) 1.0g + 下水道污泥堆肥 1.0g +

+ 腐叶土 0.5g

④ 灭菌过的污染土壤 + 甲烷生成培养基 9.0ml + 还原铁 1.0g + 混合石灰质肥料 B (主成分石灰石及沃植敏) 1.0g + 灭菌过下水道污泥堆肥 1.0g + 灭菌过腐叶土 0.5g

B. 使用硫酸还原微生物用培养基 (表 2) 反应组

① 污染土壤 + 硫酸还原培养基 9.0ml + 还原铁 1.0g + 混合石灰质肥料 B (主成分石灰石及沃植敏) 1.0 + 下水道污泥堆肥 1.0g + 腐叶土 0.5g

② 污染土壤 + 硫酸还原培养基 9.0ml + FeCl_2 1.0g + 混合石灰质肥料 B (主成分石灰石及沃植敏) 1.0g + 下水道污泥堆肥 1.0g + 腐植土 0.5g

③ 污染土壤 + 硫酸还原培养基 9.0ml + FeSO_4 1.0g + 混合石灰质肥料 B (主成分石灰石及沃植敏) 1.0g + 下水道污泥堆肥 1.0g + 腐植土 0.5g

④ 灭菌过的污染土壤 + 硫酸还原培养基 9.0ml + 还原铁 1.0g + 混合石灰质肥料 B (主成分石灰石及沃植敏) 1.0g + 灭菌过的下水道污泥堆肥 1.0g + 灭菌过的腐叶土 0.5g

实施例 2 之结果于表 3 表 4

由表 3 及表 4 可知, 还原铁可分解四氯乙烯。同时可知, 污染土壤中混合还原铁及无机系肥料 (pH 调节剂)、各种堆肥, 及甲烷生成微生物用培养基或硫酸还原微生物用培养基, 可以使土壤保持在 pH7 附近稳定的中性环境以及厌氧环境, 使土壤中四氯乙烯可以快速分解。另外亦知, 添加 FeCl_2 或 FeSO_4 取代还原铁之场合, 四氯乙烯之分解几乎无法进行。故, FeCl_2 、 FeSO_4 等亚铁盐或 FeCl_3 之铁盐并无法分解。

此外, 在微生物灭菌之场合 (实验 A - ④、B - ④) 中仅有相当少的四氯乙烯分解量, 所示本发明之方法系由生物性反应及化学性反应之协同作用进行还原性脱卤化反应。

表 4 所示为实验 A - ①、B - ①中样品瓶内产生气体成分之分析结果。可知在此些实验组中均可生成大量的氢气、二氧化碳及

乙烯、乙烷。同时实验 A-①、B-① 中测出的四氯乙烯与 cis-DCE 均为极微量程度。且几乎未检测到氯乙烯，无蓄积。计算实验 A-①、B-① 之物质平衡可知，土壤中四氯乙烯之分解量约 71%、58% 可转变为乙烯及乙烷。

使用家畜堆肥代替下水道污泥堆肥亦可得相同的结果。

表 3 使用高浓度污染土壤之脱卤化反应试验结果（培养 55 日后）

[A] 甲烷生成微生物用培养基					
项目	空白组	①还原铁	②FeCl ₂	③FeSO ₄	④灭菌处理
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] 硫酸还原微生物用培养基					
项目	空白组	①还原铁	②FeCl ₂	③FeSO ₄	④灭菌处理
pH	5.31	7.55	4.89	7.39	7.36
ORP*	266	-414	109	-138	-52
PCE**	75	6	61	51	55

单位 *ORP (mV) **PCE (mg/干燥土 1kg)

即使在四氯乙烯分解之场合，亦无残留二氯乙烯或氯乙烯，可将其分解为乙烯、乙烷。

第 4 表 四氯乙烯在厌氧条件下脱卤化反应时产生之气体
(培养 55 日后)

	H ₂	CO ₂	CH ₄	乙烯	乙烷
单 位	ml/干燥土 1kg			μ mol/干燥土 1kg	
空 白 组	0	30	0	0	0
实验 A - ①	1270	1890	痕量	172	146
实验 B - ①	770	1850	0	138	101

实施例 3

实施例 3 中使用还原铁为还原剂。

在邻接工业地区之湖泊底泥 (X) 及湿地之表层底泥 (Y) 中添加四氯乙烯, 调整成最终浓度为四氯乙烯 35mg/干燥泥 1kg。在体积 25 升之圆筒形不锈钢罐 (直径 300mm × 高 370mm) 中分别装入 15kg 之污染底泥成 4 系列之实验组 (X 区之对照组及净化组, Y 区之对照组及净化组)。各实验组之条件如下。此外, 为防止水分蒸散及水混入, 以及保温之目的, 各实验容器均加以覆盖。在底泥表层铺以堆肥或腐叶土并非必要条件, 因此本实验中不进行。将此 3 区之实验组设于室外, 再于各时间测定 pH, 对饱和氯化银电极之氧化还原电位、四氯乙烯之减少量。实验期间中室外温度范围 7 ~ 18℃, 底泥含水率约 41 ~ 50%。

(实验条件)

X 区对照组: 污染底泥 + 纯水 3000ml

X 区净化组: 污染底泥 + 啤酒糖化酒粕废水 3200ml + 还原铁 500g + 混合石灰质肥料 B (主成分石灰石及沃植敏) 500g + 下水道污泥堆肥 500g + 腐叶土 250g

Y 区对照组: 污染底泥 + 纯水 3300ml

Y 区净化组: 污染底泥 + 啤酒糖化酒粕废水 3500ml + 还原铁 500g + 混合石灰质肥料 B (主成分石灰石及沃植敏) 500g + 下水道污泥堆肥 500g + 腐叶土 250g

生成微生物用培养基。同时，实施例 4 中所示的氧化还原电位，为使用铂电极为金属电极，使用饱和氯化银电极为参比电极测定所示之电位。

表 6 甲烷生成微生物用培养基

成分	添加量
自来水	880ml
矿物质溶液 1*	50ml/l
矿物质溶液 2*	50ml/l
微量矿物质溶液	10ml/l
微量维生素溶液	10ml/l
NaHCO ₃	5.0g/l
酵母萃取物	1.0g/l
聚蛋白胨	2.0g/l
葡萄糖	2.5g/l
柠檬酸钠	2.5g/l
甲醇	50ml/l
L-半胱氨酸盐酸盐	0.1g/l
Na ₂ S·9H ₂ O	0.1g/l
pH	6.9 ~ 7.2

矿物质溶液 1、矿物质溶液 2、微量矿物质溶液及微量维生素溶液与表 1 中所用者相同。

净化实验系以自 A 工厂采取之四氯乙烯污染土壤（污染浓度为对 1kg 干燥土壤，土壤中所含的四氯乙烯为 25mg）进行。

实验先以 125ml 容量之样品瓶采取 30g 之污染土壤，再以以下所示的条件将甲烷生成微生物培养基、还原铁或铸铁屑、下水道污泥堆肥混合后，测定四氯乙烯之分解。土壤中还原铁、铸铁屑、下水道污泥堆肥之添加量为 5%（重量）。铸铁屑则过筛分级，粒径 500μm 以下者为铸铁屑 A，500 ~ 800μm 为铸铁屑 B，800μm

以上为铸铁屑 C。同时，样品在调整时均以氮气取代样品瓶之气相部分。

土壤净化时土壤内水分含水率为 48.4 ~ 48.9 %。此处所谓的含水率 (%) 系以 (水分重量/湿润土壤重量) × 100 所求得之值。

实验培养 60 日。再测定土壤中 pH、对饱和氯化银电极之氧化还原电位、四氯乙烯减少量、及气相部份中乙烯、乙烷产生量、氢气、二氧化碳、甲烷生成量。

此处使用的还原铁，使用如上述之市售和光纯药公司之 1 级还原铁粉。

实验条件

- ① 污染土壤 30g (对照组、比较例)
- ② 污染土壤 30g + 甲烷生成用培养基 9.0ml + 还原铁 1.5g + 下水道污泥堆肥 1.5g
- ③ 污染土壤 30g + 甲烷生成用培养基 9.0ml + 铸铁屑 A1.5g + 下水道污泥堆肥 1.5g
- ④ 污染土壤 30g + 甲烷生成用培养基 9.0ml + 铸铁屑 B1.5g + 下水道污泥堆肥 1.5g
- ⑤ 污染土壤 30g + 甲烷生成用培养基 9.0ml + 铸铁屑 C1.5g + 下水道污泥堆肥 1.5g

实施例 4 之试验结果示于表 7、表 8。

表 7 所示为以铸铁屑等净化的场合，土壤中四氯乙烯之浓度。

表 8 所示为以铸铁屑等将化土壤中四氯乙烯时产生的气体。

表 7 生铁屑等对土壤中四氯乙烯之净化结果
(培养 60 日后)

	土壤中 PCE (mg/干燥土 1kg)	pH	ORP (mV)
① 污染土壤 (对照组)	23	6.63	307
② 还原铁 + 堆肥	0	7.58	-537
③ 铸铁屑 A + 堆肥	0	7.27	-375
④ 铸铁屑 B + 堆肥	16	7.25	-229
⑤ 铸铁屑 C + 堆肥	20	7.27	-225

表 8 生铁屑等土壤中四氯乙烯净化时之气体产生量
(培养 60 日后)

	PCE 之 乙烯、 乙烷 转换率 (%)	H ₂ (ml/kg-±) (ml/kg-±)	CH ₄ (ml/kg-±)	CO ₂ (ml/kg-±)
① 污染土壤 (对照组)	0	0	0	痕量
② 还原铁 + 堆肥	79	3.4	痕量	190
③ 铸铁屑 A + 堆肥	73	2.3	0	243
④ 铸铁屑 B + 堆肥	25	1.6	0	366
⑤ 铸铁屑 C + 堆肥	7.6	1.8	0	414

同时, 表 7 中所表示之“土壤中四氯乙烯 (PCE)、pH、ORP”为培养 60 日后之值。表 8 中所表之“四氯乙烯 (PCE) 之乙烯、乙烷转化率”为培养 60 日内四氯乙烯转化为乙烯、乙烷之比例。“H₂、CH₄、CO₂”各表每 1kg 干燥土壤在各期间内所产生气体之量。

使用还原铁之组及使用铸铁屑 A 之组, 土壤中四氯乙烯可以净化至无法检测出的程度。

同时可知使用铸铁屑与还原铁同样，四氯乙烯可以脱氯而转化为乙烯、乙烷。尤其是使用生铁屑 A，亦即粒径小之生铁屑时，四氯乙烯可以极为有效地脱氯。

以铸铁屑净化污染土壤中四氯乙烯之场合，土壤可以维持在 pH7.2~7.3 之中性，及对饱和氯化银电极之氧化还原电位 -225~375mV 之还原性环境。因此，比较使用还原铁之土壤净化法及使用铸铁屑之土壤净化法，两者之土壤环境可以说是无所差异。

此外，添加甲烷生成用微生物培养基之②③④及⑤组，均在样品瓶之气相部份有二氧化碳产生，因此应该有微生物生长。亦即可以说铸铁屑为对土壤微生物生长无害的物质。

实施例 5

在与实施例 4 同样之四氯乙烯污染土壤中另再添加四氯乙烯成含量不同之污染土壤样品。如此，可得到换算为 1kg 之干燥土壤，土壤中四氯乙烯含 50mg 之污染土壤、含 75mg 之污染土壤，及含 140mg 之污染土壤。再对各污染土壤进行净化试验。

实验同实施例 4，以 125ml 容量之样品瓶称取 30g 之污染土壤，再以表 6 之甲烷生成用培养基 9.0ml、粒径 500 μ m 以下的铸铁屑 A1.5g、下水道污泥堆肥 1.5g 混合，测定四氯乙烯之分解。同时，样品在调制时样品瓶之气相部份均以氮气取代。

实验系在室温下持续培养，测定 63 日后土壤中 pH、对饱和氯化银电极之氧化还原电位、四氯乙烯之减少量、以及气相部份乙烯、乙烷之生产量。

实验条件

- ① 污染土壤（50mg 四氯乙烯/kg 干燥土壤）30g（对照组）
- ② 污染土壤（50mg 四氯乙烯/kg 干燥土壤）30g + 甲烷生成用培养基 9.0ml + 铸铁屑 A1.5 + 下水道污泥堆肥 1.5g
- ③ 污染土壤（75mg 四氯乙烯/kg 干燥土壤）30g（对照组）
- ④ 污染土壤（75mg 四氯乙烯/kg 干燥土壤）30g + 甲烷生成用培养基 9.0ml + 铸铁屑 A1.5g + 下水道污泥堆肥 1.5g
- ⑤ 污染土壤（140mg 四氯乙烯/kg 干燥土壤）30g（对照组）

⑥污染土壤（140mg 四氯乙烯/kg 干燥土壤）30g + 甲烷生成用培养基 9.0ml + 铸铁屑 A1.5g + 下水道污泥堆肥 1.5g

实施例 5 之试验结果示于表 9。由此表可知，换算 1kg 干燥土壤之土壤中含四氯乙烯量为 50mg、75mg、140mg 比例之高浓度污染土壤，可以使用粒径 500 μ m 以下之生铁屑 A 脱氯为乙烯、乙烷，显示本土壤净化法之有效性。此土壤净化实验中，四氯乙烯之分解产物仅有气相中及土壤中有微量之三氯乙烯及 cis-DCE 产生，几乎未检出氯乙烯。

此外，使用生铁屑 A 净化因高浓度四氯乙烯污染之土壤，土壤中可以稳定地维持在 pH7.2 ~ 7.3 之中性、及对饱和氯化银电极之氧化还原电位为 -350 ~ -380mV 之还原性环境。

表 9 中所表之“土壤中四氯乙烯、pH、ORP”为培养 63 日后之值。表 9 中“四氯乙烯之乙烯、乙烷转化率”为培养 63 日后四氯乙烯转变为乙烯、乙烷之比例。

表 9 生铁屑对高浓度四氯乙烯污染土壤之净化结果。
(培养 63 日后)

	土壤中 PCE (mg-PCE/ kg - 干燥土)	PCE 之 乙烯、乙烷 转化率(%)	pH	ORP (mV)
①污染土壤(控制组)	45	0	6.71	360
②生铁屑 A + 堆肥	4.0	65	7.28	-380
③污染土壤(控制组)	73	0	6.75	345
④生铁屑 A + 堆肥	19	58	7.19	-375
⑤污染土壤(控制组)	139	0	6.86	336
⑥生铁屑 A + 堆肥	78	28	7.31	-347

由此可知本发明中使用铸铁粉末或还原铁粉末之金属粉末，可以对低浓度至高浓度广泛之污染浓度范围氯化有机化合物达成

高度之净化率。亦即使用例如铸铁屑之铸铁，可以以低成本、安全且简单之处理系统净化因氯化有机化合物污染之污染物，且可有效利用产业废弃物。

此外，结合低溶解性土壤改良剂可以防止该污染土壤中溶出氯化有机化合物。同时，保持该污染土壤适当之保水性时，净化可以达成且可维持已在地下中生成之有机氯化化合物污染不会自污染位置扩大渗透至更深之深度。

实施例 6

实施例 6 对应本发明之第 2 方案。实施例 6 显示，即使在不添加从属营养型厌氧性微生物之营养源の場合，亦可以分解卤化有机化合物。

比较使用四种类之还原剂：(1)金属铁（比较例）、(2)锰、(3)铝-硅合金、(4)次磷酸钠。

各还原剂之标准电极电位示于表 10。

表 10 还原剂之标准电极电位

还原剂	标准电极电位 (mV)
(1)金属铁	- 440
(2)锰	- 1180
(3)铝 - 硅合金	- 1600
(4)次磷酸钠	- 499

将(1)金属铁 20g、(2)锰 10g、(3)铝-硅合金 10g、及(4)次磷酸钠 20g 之还原剂添加于 6500g(含水率 60%)含四氯乙烯 150mg/kg 壤土质土壤中，维持在 20℃下，测定其后之状态。

(2)及(3)在 1 小时内氧化还原电位降低至 - 500mV 以下，其后 10 日中即可维持在 - 500mV 以下。四氯乙烯在 10 日后可以完全地脱卤化为乙烯、乙烷。(4)在 1 小时内氧化还原电位降低至 - 450mV 以下，其后 10 日即维持在 - 450mV 以下。四氯乙烯在 10 日后完全脱卤化成乙烯、乙烷。相对他，(1)之氧化还原电位降低至 - 400mV

须时 5 日，其后 5 日则维持为 -400mV 。四氯乙烯在 10 日后仍只有 2 成脱卤化至乙烯、乙烷。

实施例 7

将(1)仅添加还原剂，且不添加有机碳源之组，及(2)添加还原剂及有机碳源之组进行比较，在此之还原剂使用钙-硅合金（标准电极电位 -1900mV ），有机碳源则使用醋酸钠。

(1)及(2)中，对吸附有三氯乙烯 200mg/kg 之粘土质土壤 65kg （含水率 55%）添加 100g 之钙-硅合金。(2)中，对此再添加 70g 之醋酸钠及 7g 之其他营养盐。各组维持于 20°C 温度，再测定其后之状态。

(1)、(2)均在 1 小时内氧化还原电位即降低至 -500mV 以下。(1)之氧化还原电位在 10 日中维持在 -500mV 以下，之后即徐徐转变成氧化状态，至 40 日之间氧化还原电位上升至 0mV 。三氯乙烯有 8 成还原成乙烯、乙烷，另有 2 成余留于土壤中。相对地，(2)在 40 日内维持氧化还原电位在 -500mV 以下，三氯乙烯有 99% 还原为乙烯、乙烷。

本发明之还原剂，由于表面不易包覆稳定的氧化膜，且不易溶解于水，因此易与污染物接触，提高分解速度。此外，即使污染物为粘土质土壤或结块之粉土质等低透水性物质时，再配合有机碳源为微生物生长基质亦可进行脱卤化反应。

实施例 8

使用(1)金属铁粉末（对照组）、(2)次磷酸钠粉末、或(3)柠檬酸钛水溶液为还原剂进行比较。

实验条件

使用换算干燥土为含四氯乙烯 120mg/kg 之壤土质土壤。初期时氧化还原电位为 $+350\text{mV}$ ，土壤量为 100m^3 。

实验结果

(2)、(3)在 1 小时内氧化还原电位降低至 -450mV 以下，其后 5 日内维持为 -450mV 以下。四氯乙烯则在 5 日后完全脱卤化成乙烯、乙烷。

相对地，(1)组使用 1 台倒铲机在 10 日内才将土壤与金属混拌完全，之后尚须 5 日才将氧化还原电位降至 -400mV ，其后 5 日则维持在 -400mV 以下。四氯乙烯在 20 日后有 2 成脱卤化为乙烯、乙烷。

实施例 9

各组均使用抗坏血酸为还原剂。(1)组中不添加有机碳源。相对地，(2)组中使用醋酸钠为有机碳源。

使用换算干燥土为含四氯乙烯 100mg/kg 之粘土。初期之氧化还原电位为 $+320\text{mV}$ ，初期 pH 为 6.5。

实验结果

(1)、(2)组均在注入还原剂后 1 小时内其氧化还原电位降至 $+130\text{mV}$ 以下。(1)在 10 日中氧化还原电位维持在 $+130\text{mV}$ 以下，之后缓缓转变为氧化状态，40 日后氧化还原电位渐上升为 $+300\text{mV}$ 。pH 则由第 0 日之 6.3 渐渐降低为 40 日后之 5.5，四氯乙烯则 5 成被还原成乙烯、乙烷，另有 5 成余留于土壤内。

相对地，(2)在其后氧化还原电位渐渐降低，至 20 日后为 -150mV 以下，维持至 40 日后为 -150mV 以下。pH 则由第 0 日之 7.5 渐渐降低至 40 日后为 6.8。四氯乙烯有 99.9% 还原为乙烷、乙烷。

此实施样态使用之还原剂为水溶性，因此因卤化有机化合物污染之污染物可以与还原剂接触，促进还原性脱卤化反应。

此实验样态使用之还原剂，其标准电极电位与金属铁为同等或在其以下，因此，具有与卤化有机化合物电位差更大，因而可加速脱卤化之优点。此外，污染物为粘土质土壤及结块之粉土质等低透水性物质时，亦可配合微生物生长基质之有机碳源而进行脱卤化反应。同时，此些还原剂亦类似金属铁，无钝态化。

实施例 10

本发明显示可以分解卤化芳香族化合物。

将 20g 之金属铁添加于五氯酚(以下简称 PCP)浓度 10mg/kg 之 6kg 壤土土壤中。10-1 组中另再添加 1 升表 11 中所示之硝酸

还原性微生物用培养基。相对地，10-2组为对照组，只添加1升水。

表 11 硝酸还原性微生物用培养基

成 分	添 加 量
销酸钾	4.5g/l
醋酸钾	8.5g/l
碳酸氢钠	5.0g/l
六水和氯化镁	0.2g/l
酵母抽出物	0.1g/l
稀释水	自来水
pH	6.9 ~ 7.4

其次，混拌后维持于28℃，再测定PCP浓度及产物浓度之变化。结果示于表12及表13。

表 12: 10-1组之结果

化合物名	0 日后	20 日后	40 日后
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: 10-2 组之结果

化合物名	0 日后	20 日后	40 日后
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 及表 13 中 TeCP 及 CP 各表示 2, 3, 5, 6-四氯酚及 3-氯酚。同时, Eh 为换算为对标准氢电极之标准电极电位之值。

对比 10-1 组及 10-2 组可知, 五氯酚可以快速分解。10-1 组中五氯酚应该是经由 2, 3, 5, 6-四氯酚和/或 3-氯酚而分解为苯酚。同时, 2, 3, 5, 6-四氯酚及 3-氯酚最后也脱氯化而没有蓄积。同时, 苯酚应该可再分解为其他之化合物。

实施例 11

实施例 11 主要对应本发明之第 3 方案。

实施例 11 中使用表 14 之氧化态氮还原用微生物培养基及表 15 之甲烷生成微生物用培养基(对照组)净化四氯乙烯污染土壤。表 14 之培养基组成中氧化态氮相当于有机态碳之 23 重量%。净化实验在室温(12~23℃)下实施 30 日, 测定土壤各性质之变化记于表 16 中。

pH 之测定则调制土壤: 纯水=1:1(wt), 再以东亚电波工业制 pH 计 HM-5B 型测定。对饱和氯化银电极之氧化还原电位(ORP)之测定, 以调制之土壤: 无氧水=1:1(wt), 将中央科学制 ORP 计 UK-2030 电极浸入且放置 30 分钟后测定。再者, 本实施例中所示的对饱和氯化银电极之氧化还原电位, 为以铂电极之金属电极, 使用饱和氯化银电极为参比电极则定所显示之电位。土壤氯化乙烯类之分析则依据日本横滨国立大学开发之方法(宫本健一等、“土壤低沸点卤化有机化合物含量之测定方法”,

表 16 土壤中四氯乙烯 (PCE) 之净化结果 (培养 30 日后)

	① 污染土壤 (对照组)	② 污染土壤 + 水 + 还原铁	③ 污染土壤 + 氧化态氮还原 培养基 + 还原铁	④ 污染土壤 + 甲烷生成培养 基 + 还原铁
土壤中 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 之 乙 烯 乙 烷 转换率 (%)	0	26	81	84
H ₂ (ml/kg±)	0.00	1.3	2.8	3.5
CH ₄ (ml/kg±)	0.00	0.07	0.00	0.52
CO ₂ (ml/kg±)	0.00	0.15	0.10	182
N ₂ (ml/kg±)	0.05	0.04	110	0.10
NO ₃ -N(ml/kg±)	0.5	0.3	0.0	0.0
NO ₂ -N(ml/kg±)	0.0	0.0	0.0	0.0
臭气	无	无	无	有
变色	无	一部分变色 成淡蓝色	变色成淡蓝色	变色成黑褐色

本发明之第 3 方案中, 由于使用之营养源中含为有机态碳之 20~50 重量 % 之氧化态氮, 因此在分解卤化有机化合物之际, 可以抑制土壤之黑变、及产生甲烷气体、硫醇等恶臭气体。

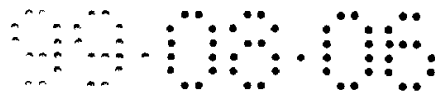
实施例 12

实施例 12 中, 以水溶性有机碳源供给有机态碳。

对 5kg 之含 10mg 有机氯化物/kg 土壤 (水分 60%), 各添加 6g 之 (1) 葡萄糖、(2) 糖蜜废液、(3) 堆肥为有机碳源、再添加 200mg 之营养盐类, 维持于 28℃ 温度下。

再测定其后的状态。

(1) 及 (2) 中, 厌氧性细菌数在数日中增殖至 10⁷ 活菌/g 土, 对



饱和氯化银电极之氧化还原电位 (ORP) 则在 30 日中维持在 -600mV 以下, 因此四氯乙烯可以脱卤化成乙烯、乙烷。

相地地, (3) 中微生物增殖至 10^7 活菌/g 土时须时 20 日, ORP 在 13 日以后开始上升, 30 日后为 -23mV。四氯乙烯则有 50% 以 c CDCE (顺 - 二氯乙烯) 之状态余留, 因此无法充分脱卤化。

实施例 13

对 200kg 之含 30mg 卤化有机化合物/kg 土壤 (水分 65%) 添加 240g 之葡萄糖为有机碳源, 再添加 8g 之其他营养盐类, 冬季之净化作业则各以 (1) 覆以聚乙烯塑料布温室, 并以温水加温 (平均温度 22℃、(2) 野外放置之条件处理操作。

在 (1) 中, 厌氧性细菌数在数日内增殖至 10^7 活菌/g 土, ORP 在 30 日中维持于 -600mV 以下, 因此四氯乙烯可以脱卤化成乙烯、乙烷。

相对地, 在 (2) 中, 微生物须时 30 日才可以增殖至 10^7 活菌/g 土, ORP 在 10 日后开始升高, 30 日后为 +52mV。四氯乙烯有 20% 无法分解余留, 40% 以 cDCE (顺 - 二氯乙烯) 状态余留, 无法充分脱卤化。

实施例 14

实施例 14 主要对应本发明之第 4 方案。

污染土壤净化工程在因卤化有机化合物污染之污染物的原位置进行净化。

自化工厂厂地内掘取储放于水泥坑内之四氯乙烯污染土壤 (平均污染浓度 11mg/kg 土壤) 实施净化操作。

本净化步骤以下述 3 种方法操作。

[方法 1]

使用倒铲机可将 $5m^3$ 之水泥坑内污染土壤移入体积 $10m^3$ 钢板制桶之不漏水性容器内。其次, 在添加前 2~3 小时, 将表 14 之氧化态氮还原用微生物培养基及表 15 之甲烷生成微生物用培养基 (以下称为营养剂 A) 营养液溶液 $0.2m^3$ (土壤之 4vol%) 添加入钢板制桶内, 再使用倒铲机将土壤与营养剂 A 混拌。再次将 $0.2m^3$

(土壤之 4vol%) 之营养剂 A 添加入钢板制桶内, 再使用倒铲机混拌土壤与营养剂 A。之后再一次将 0.7m^3 (土壤之 14vol%) 营养剂 A 添加入钢板制桶中, 再混拌土壤与营养剂 A。将土壤与营养剂 A 充分混拌后, 将还原铁撒布钢板制桶中之土壤内, 再一次混拌。将混拌之土壤倒回水泥坑内。

[方法 2]

将 5m^3 之泥坑内污染土壤以倒铲机移入前述钢板制桶内。其次, 将 1.1m^3 (土壤之 22vol%) 之前述营养剂 A 添加于钢板制桶内, 再使用倒铲机混拌土壤与营养剂 A。充分混拌土壤与营养剂 A 后, 将还原铁撒布于钢板制桶中之污染土壤中, 再一次混拌。混拌后之土壤再倒回水泥坑内。

[方法 3]

将 5m^3 之水泥坑内污染土壤以倒铲机移入前述钢板制桶内。其次, 于添加前 15~20 小时, 将表 14 之氧化态氮还原用微生物培养基及表 15 之甲烷生成微生物用培养基, 及悬浮有还原铁之悬浮液 (以下称之营养剂 B) 0.2m^3 (土壤之 4vol%) 添加入钢板制桶, 再使用倒铲混拌土壤及营养剂 B。之后再将 0.2m^3 (土壤之 4vol%) 之营养剂 B 添加入钢板制桶内, 使用倒铲机混拌土壤及营养剂 B。再次将 0.7m^3 (土壤 14vol%) 之营养剂 B 添加入钢板制桶内, 将其充分混拌。混拌后之土壤再倒回水泥坑内。

将方法 1~3 混拌之土壤一部分取出后经 10mm 网目筛网过筛, 以目视确定混拌后土壤内土壤块之量, 结果显示, 方法 1 及方法 3 之土壤内土壤块为土壤量 1~10%, 相对地方法 2 中土壤为 15~30%, 因此混拌程度会因营养剂之添加方法及混拌方法而异。

但不论方法 1~3, 为防止混拌后处部氧气之出入, 水泥坑内土壤之表面均覆盖聚氯乙烯塑料布而以铁板固定。此外, 除以聚氯乙烯胶布覆盖之方法以外, 亦可以以水覆盖至土壤表面 5~15cm 程度将土壤浸水, 以抑制外部氧气出入并保持土壤内充足之水分。

同时, 方法 1~3 中均将土壤再移回水泥坑内, 此乃是为防止四氯乙烯等流出。在实际中, 将地中之污染土壤移入桶内, 再于

桶内混拌污染土壤及营养液，其次再将混拌物移回原先移出污染土壤之坑内即可。亦或不在桶内混拌，而在现场之地中混拌亦可。

土壤中之四氯乙烯浓度在聚氯乙烯胶布覆盖后经 2 个月后测定。此结果示于表 17。

表 17 四氯乙烯污染土壤净化工程之结果

日数	方法 1	方法 2	方法 3
第 0 日之 PCE 浓度 (mg/l)	5	5	5
2 个月后之 PCE 浓度 (mg/l)	0.01	0.55	1.9
分解率	99.8	89	62

以方法 1 混拌之土壤有 99.% 被分解、而方法 2 中 89%、方法 3 中则有 62% 分解。因此可知，以如方法 1，将营养剂分数次添加、混拌之场合，可以提高其分解率。此外，亦可知，如方法 2，将营养液与土壤混拌后，再添加粉末形态之还原剂之场合，亦可提高分解率。

说明书附图

图 1

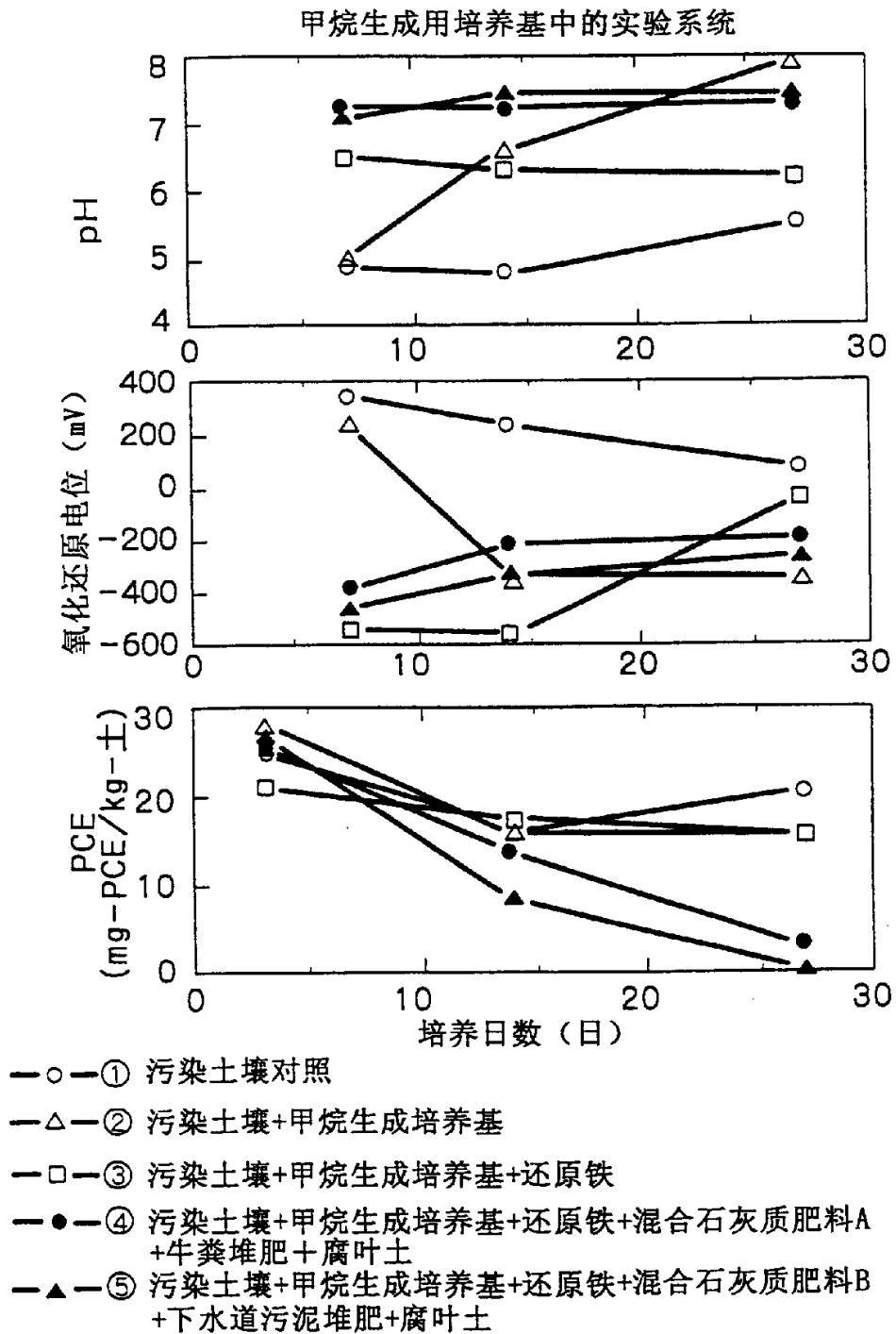
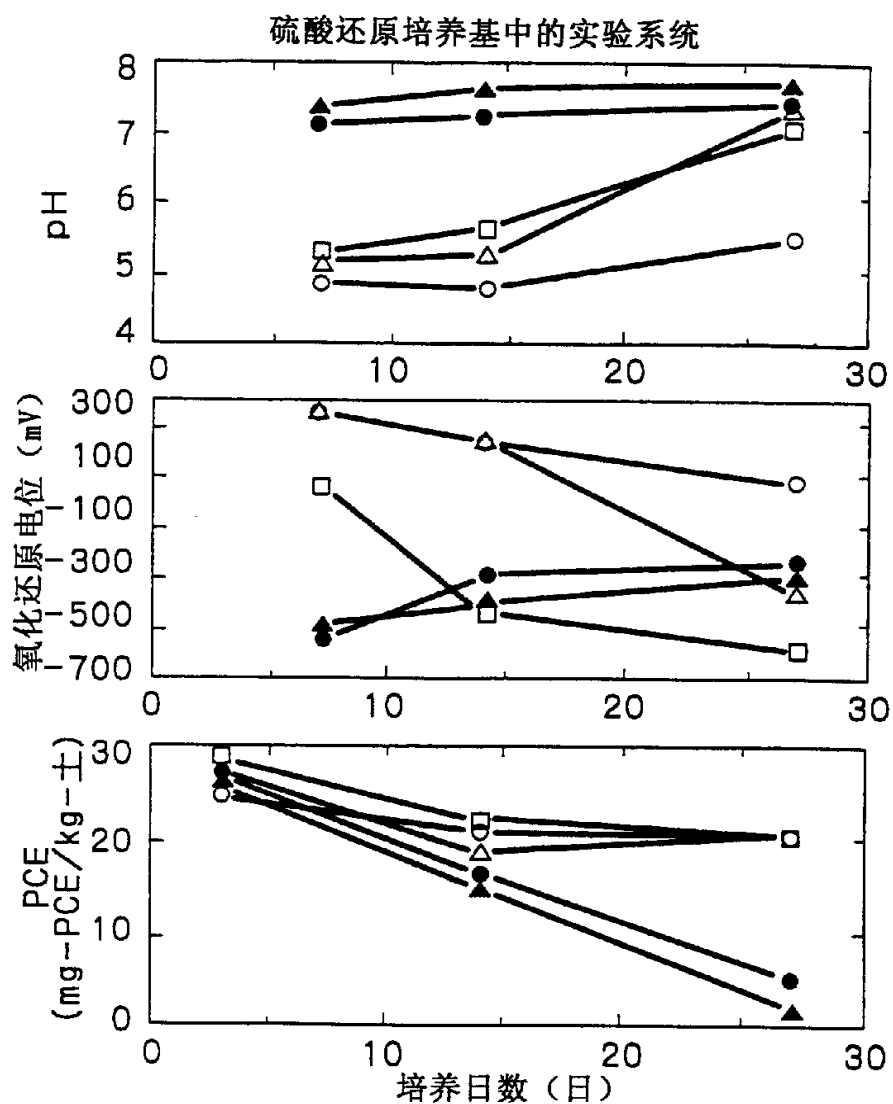


图 2



- ① 污染土壤对照
- △—② 污染土壤+硫酸还原培养基
- ③ 污染土壤+硫酸还原培养基+还原铁
- ④ 污染土壤+硫酸还原培养基+还原铁+混合石灰质肥料 A
+牛粪堆肥+腐叶土
- ▲—⑤ 污染土壤+硫酸还原培养基+还原铁+混合石灰质肥料 B
+下水道污泥堆肥+腐叶土