

(49)

鉄化合物を用いた PCBs の分解に関する研究

Destruction of Polychlorinated Biphenyls by Iron Compounds

飼沼正志*、高岡昌輝*、武田信生*、藤原健史*

Masashi KAINUMA*, Masaki TAKAOKA*, Nobuo TAKEDA*, Takeshi FUJIWARA*

ABSTRACT ; In this study, it is the purpose to determine the destruction efficiency of PCBs for various kinds of iron compounds. Fe , Fe_3C , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\alpha\text{-FeOOH}$ and so on, were used as iron compounds. $200\text{ }\mu\text{g}$ of PCBs (a mixture of Kanechlor-400 and 600) was heated at $250\text{-}350^\circ\text{C}$ with each iron compounds (0.1g) in a sealed glass ampoule. Fe_3C had the highest activity for decomposition of PCBs among the iron compounds under the experimental conditions. It was found that the combination of the carbon and iron contributed to the decomposition of PCBs.

Next, the destruction experiments of PCBs were performed using a tube type reactor to understand the effect of atmospheric condition on PCBs destruction. The decomposition ratio was high using both Fe_3C and the iron powder pretreated by H_2 gas under the N_2 and the N_2+O_2 atmosphere.

KEY-WORDS ; PCBs, catalytic decomposition, iron compounds, Fe_3C

1. はじめに

ポリ塩化ビフェニル (以下 PCBs) は熱媒体、電気絶縁油として過去に広範に使用されてきたが、その毒性および生物蓄積性から製造、使用が 1974 年に禁止されることとなった。以降、PCBs 関連廃棄物については保管が義務づけられている。しかし、保管時における紛失や事故などにより環境中に漏洩するリスクが懸念されることから、最近では積極的に PCBs の処理を行うことが推奨されている。PCBs 廃棄物の処理法中では、化学的処理法、なかでも触媒分解法が注目されている。この方法は、穏和な条件での反応が可能であること、還元的な分解によりダイオキシン類の生成がないことなどの特徴を有している。

現在、様々な触媒が PCBs 分解に対して報告されているが、Fei-wen らは 0 価の鉄が高温条件下において脱塩素化を推進することを明らかにした¹⁾。深津はさまざまな金属触媒を用いた PCBs の触媒分解を行い、鉄粉 (Fe) が最も分解率が高い触媒であることを見いだした²⁾。また、高岡らは鉄粉と水素化ホウ素ナトリウムの量的な関係を把握し、その中で、鉄粉のみでも温度 350°C において非常に高率の分解を示すことを明らかにした³⁾。

しかし、先の研究において、その鉄粉には使用前において鉄だけでなく炭素や酸素が含まれ、しかも表面に析出していることが明らかにされており、鉄だけでなくこれらの元素との化合物が PCBs 分解に大きな効果をもつことが考えられる。また、触媒分解の場合にはその接触面積 (粒径) の大きさも重要であり、これらの影響因子に対する検討が必要である。したがって、本研究では、様々な鉄化合物を用いて、鉄化合物の種類および大きさによる分解率の違いを実験的に明らかにすることとした。

また、PCBs の分解においては、副生成物の懸念などから酸素制限雰囲気下いわゆる還元雰囲気下で分解

* 京都大学大学院工学研究科環境工学専攻 (Dept. of Environ. Eng., Graduate School of Eng., Kyoto Univ.)

することが多い。しかし、深津の実験においては酸素を制限していないのにもかかわらず、分解率は高く、ダイオキシン類もあらたには生成していなかった²⁾。このことから、酸素の関与した酸化分解による効果も考えられ、確認する必要がある。したがって、酸素を制限しない状況下での分解挙動と酸素制限雰囲気での分解挙動を把握し、反応機構の違いを考察することとした。

2. 実験方法

2. 1 供試試料

PCBs 標準溶液に関しては、日本製の PCBs 標準品である Kanechlor-400 および Kanechlor-600 (G.L サイエンス社製、以下 KC-400+KC-600) をそれぞれヘキサンに溶解させて各 1000 μg/mL となるよう混合した。

本実験で使用した PCBs 分解触媒を表 1 に示す。9 種類の粉末状の鉄および鉄化合物を使用した。そのうち、鉄粉

表 1 本研究で用いた試薬

試薬	純度	購入先
鉄粉 (80mesh=177 μm)	CP: 194-16	ナカライテスク
600℃加熱処理鉄粉	—	—
H ₂ 還元処理鉄粉	—	—
鉄 (0.03 μm)	99.9%	ニラコ
鉄 (100mesh=149 μm)	99.998%	ニラコ
一炭化三鉄Fe ₃ C (粉末)	99.9%	添川理化学
酸化第二鉄 α-Fe ₂ O ₃ (1 μm)	99.9%	添川理化学
四三酸化鉄Fe ₃ O ₄ (1 μm)	99%	添川理化学
オキシ水酸化第二鉄 α-FeOOH (粉末)	99%	添川理化学

(80mesh: ナカライテスク) (以下未処理鉄粉) については、炭素処理のために 600℃で 2 時間加熱処理を行ったもの (以下 600℃加熱処理鉄粉)、また加熱処理後 H₂ によって水蒸気が発生しなくなるまで還元したもの (以下 H₂ 還元処理鉄粉) も試料として使用した。この前処理は、先の研究において用いられた未処理鉄粉を中心に、加熱処理により表面に存在する炭素を除去することによる PCBs 分解への影響 (600℃加熱処理鉄粉)、H₂還元処理鉄粉は、さらに完全に酸素を除去することによる PCBs 分解への影響を把握するために行った。他の試薬の鉄化合物は①Fe の粒径の大きさの違いによる PCBs 分解への影響をみるため、鉄 (100mesh)、鉄 (0.03 μm)、②炭素の存在の PCBs 分解への影響をみるために Fe₃C、③酸素の存在の PCBs 分解への影響をみるために α-Fe₂O₃、Fe₃O₄、α-FeOOH を用いた。また、α-FeOOH は、ごみ焼却炉において、ごみに添加することによりダイオキシン類の生成、排出が抑制されることが報告されている化合物である⁴⁾。

以下、鉄 (100mesh)、鉄 (0.03 μm) は 100mesh、0.03 μm と粒径で表し、鉄化合物類は、化学式で表すこととした。

2. 2 アンブルにおける PCBs の加熱実験方法

供試する鉄および鉄化合物の種類による PCBs 分解の違い、および粒径の大きさによる違いを調べるため、定容系での加熱実験を行った。KC-400+KC-600 の各 1000 μg/mL 溶液 100 μL をアンブル (容積: 10mL) に入れ、溶媒を揮発させた。触媒 0.1g を添加し、アンブルを熔閉し、加熱した。未処理鉄粉、600℃加熱処理鉄粉、100mesh、0.03 μm、Fe₃C、Fe₃O₄、α-Fe₂O₃、α-FeOOH の触媒について加熱条件 350℃、30 分で行った。600℃加熱処理鉄粉、100mesh 以外の触媒については、加熱条件 250℃、30 分についても実験を行った。

室温まで冷却してアンブルを開封し、内標準物質 (以下内標) として KC-400+KC-600 の標準品中に主成分として存在する異性体の ¹³C-PCBs (IUPAC No. 28, 52, 101, 118, 138) を各異性体が 30ng となるように添加した。内標を添加した後、アンブルをろ紙に包んで砕き、ろ紙とともにソックスレー抽出 (溶媒: トルエン 150mL、抽出時間: 24 時間) を行った。ロータリーエバポレーターで 2mL 程度に濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーによりクリーンアップを行った後、窒素気流により 100 μL に濃縮した。その液

を GC/MS 分析にかけた。

2. 3 流通系における PCBs の加熱実験

上記のアンブルにおける PCBs の加熱実験では、雰囲気制御を行うことはできなかった。このため、酸素制限雰囲気と酸素非制限雰囲気における PCBs の分解率の違いを明らかにするために、流通系で実験を行った。流通系における PCBs の加熱実験を図 1 に示した実験装置により行った。使用した石英管は内径 1.1cm、長さ 57.5cm の円筒形である。未処理鉄粉、600℃加熱処理鉄粉、 H_2 還元処理鉄粉、 Fe_3C 、 $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ の触媒について、 N_2 および N_2+O_2 雰囲気、350℃で実験を行った。あらかじめ流量計により 30mL/min に調整した N_2 ガスを流し、吸着酸素および触媒に付着した不純物等を取り除くため電気炉入口 (300℃) に触媒 0.3g をのせたガラスポートを設置し、30 分間加熱した。なお、 $\alpha\text{-FeOOH}$ については、加熱を行うと脱水反応を起こすため、石英管入口 (室温) に設置し加熱しなかった。 H_2 還元処理鉄粉については、保管中に酸化されているおそれがあるために H_2 ガスによって 2 時間加熱し、再還元させた。加熱処理により吸着酸素および不純物等を除去した後、石英管入口までポートを引き出し、室温まで冷却した。ガス中に酸素 10% が存在する雰囲気 (以下 N_2+O_2 雰囲気) の場合、冷却後 N_2+O_2 ガスに切り換えた。冷却した後、KC-400+KC-600 が各 100 μ g になるようにスパイクし、30 分間室温において溶媒を揮発させた後、加熱 (350℃) を行った。加熱終了後、室温になるまで冷却を行い、ガスは約 1 時間流し続け、完全に管内のガスを押し出した。発生したガスは、氷冷したトルエン 100mL を入れたインピンジャーで捕集した。石英管および接続管の洗液はインピンジャー溶液と混合した。

インピンジャー溶液は、ロータリーエバポレーターにより 2mL 程度に濃縮し、その際、 ^{13}C -PCBs を各異性体が 30ng となるように添加した。濃縮後、アンブル実験と同様のクリーンアップ操作を行い、GC/MS 分析にかけた。

触媒はソックスレー抽出 (溶媒：トルエン 150mL、抽出時間：24 時間) を行い、その際 ^{13}C -PCBs を各異性体が 30ng となるように添加した。同様のクリーンアップ・濃縮操作を行い、GC/MS 分析にかけた。

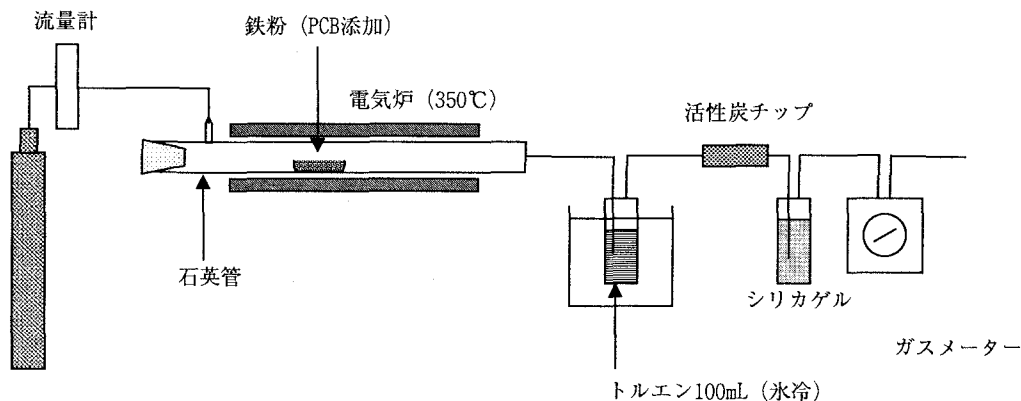


図 1 流通系実験装置図

2. 4 PCBs の定量

サンプルの分析は表 2 に示した条件で GC/MS (HP 社製: GC6890/MS5973) により行った。なお、測定対象は D2CBs~O8CBs とした。M1CBs については夾雑物の影響などから分析が困難なため測定対象から外した。また、N9CBs、D10CBs については KC-400,600 中に含まれないため対象外とした。本実験においては、あらかじめ 0~100 μ g/mL で多点検量線を作成すると、高い直線性が得られることを確認しているた

め、PCBs の定量は一点検量線 (KC-400,600 を 1:1 に混合した 10 μ g/mL の PCBs 溶液により作成) を用いて行った。また、PCBs の異性体の同定に関しては、作成した PCBs 標準溶液を分析し、その溶出時間とピークパターンを文献のものと比較して行った⁵⁾。実験に使用した PCBs は製品であるので、妨害物質の混入が少ないことからモニターイオンは 1 つとした。また、前処理過程における回収率は ¹³C-PCBs を用いてチェックし、補正した。

2. 5 X 線光電子分光分析による鉄化合物の表面分析

PCBs と鉄の反応においては鉄表面の変化を知ることが重要である。そこで、X 線光電子分光分析装置 (ESCA-3200: 島津製作所製) により、表面分析を行った。

ESCA の分析条件を表 3 にまとめた。加熱実験前、後の試料を分析対象試料とした。X 線源には、非単色の MgK α を用いた。真空ポンプによって試料室を 10⁻⁵~10⁻⁶Pa に保ち、基本的に半日程度真空に引いた後、10⁻⁶Pa 以下の圧力になった時点で X 線管の印加を管電圧 10kV、管電流 30mA で行った。

また、本分析では、試料の深さ方向への分析を行うためアルゴンによる表面スパッタリング(イオンエッチング)を行った。イオンエッチングは熱陰極型のイオン銃でビーム電圧は 2kV、電圧 25mA、2~3×10⁻³Pa の条件下で行った。エッチング時は試料を均一に削るために試料回転キット (SR-200) を用いた。エッチング時間は、実験前、実験後ともに 60 秒とした。

3. 実験結果および考察

実験はすべての条件において 2 回行い、平均値を用いた。分解率は式 (1) により算出した。

分解率 = (1 - $\sum Ci / \sum C_{i0}$) × 100 (%) (1)

Ci : 成分 i における加熱後の PCBs 量 (nmol)

表 2 PCBs 分析時における GC/MS の操作条件

装置	GC : HP6890	
	MS : HP5973	
サンプル注入量	1 μ L	
カラム	HP-5MS (長さ60m×直径0.25mm、膜厚0.25 μ m)	
カラム温度	150℃ (2min) + (3.0℃/min) →280℃	
注入口温度	250℃	
インターフェイス温度	295℃	
キャリアーガス	ヘリウム	
注入方法	スプリットレス	
イオン化電圧	70eV	
モニタリング質量	8.5~41.5min	222.00 (D2CBs)
		256.00 (T3CBs)
		292.00 (T4CBs)
		325.90 (P5CBs)
		359.90 (H6CBs)
		393.90 (H7CBs)
		429.80 (O8CBs)
		268.00 (¹³ C-T3CBs)
		304.00 (¹³ C-T4CBs)
		337.90 (¹³ C-P5CBs)
		371.90 (¹³ C-H6CBs)

表 3 ESCA の分析条件

装置	ESCA-3200 (島津製作所製)	
X 線源出力	10kV、30mA	
パスエネルギー	75eV	
Sweep回数	1回	
ステップ幅	ワイドスペクトル: 1eV	
	ナロースペクトル: 0.1eV	
試料の取り付け	カーボン系両面接着テープ	
分析室の圧力	10 ⁻⁶ Pa	
イオンエッチング銃	熱陰極型	
ビーム電圧、電流	2kV、25mA	
エッチング時の圧力	2~3×10 ⁻³ Pa	
各元素のエネルギー走査範囲	C 1s	300.0~280.0
	O 1s	543.0~523.0
	Cl 2p	209.9~189.9
	Fe 2p _{3/2}	735.0~700.0

C_{i0}: 成分 i における加熱前の PCBs 量 (nmol)

3. 1 鉄化合物の種類および粒径による PCBs 分解率の違い

アンプル試験における 350℃ および 250℃ での各同族体の分解率をそれぞれ図 2、図 3 に示した。加熱条件 350℃、30 分においては、すべての触媒において 90% 以上と高い分解率が得られた。600℃ 加熱処理鉄粉、100mesh 以外の触媒については、分解率が 99% 以上と非常に高く、個々の差がみられなかった。

Fe と C の関係

350℃ において、未処理鉄粉は 99% 以上と高い分解率を示した。深津、武藤の実験では、未処理鉄粉 1.0g 添加、350℃、30 分加熱 (PCBs 量 600 μ g) の条件において、99% 以上の分解率を示した^{2,3)}。これは、触媒 0.1g 添加 (PCBs 量 200 μ g) と添加量の違いはあるものの本実験結果と一致するものであった。350℃ において、未処理鉄粉と比較して 600℃ 加熱処理鉄粉による分解率が低くなった。X 線光電子分光分析による原子個数比分析結果を図 4 に示した。この結果からも、加熱処理を行ったことによる炭素量の低下が PCBs 分解率を減少させたと推測される。

Fe₃C においては、250℃ においても分解率が 99% 以上と高い分解率であった。深津の実験によると、C (活性炭) 単独での分解率は、C (活性炭) 0.5g 添加、300℃、30 分加熱 (PCBs 量 100 μ g) の条件において、91% であり²⁾、高岡らの実験によると Fe 0.1g 添加 250℃、30 分加熱 (PCBs 量 600

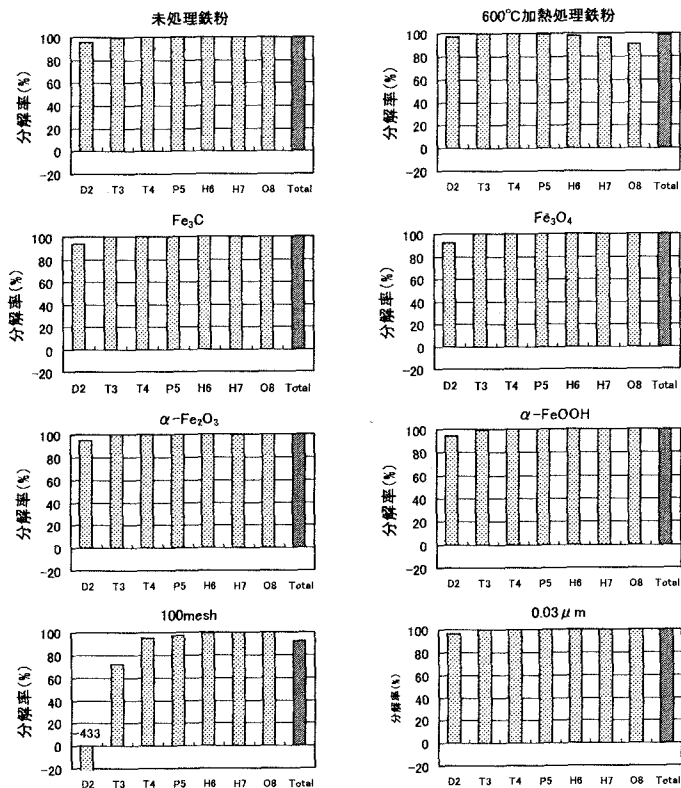


図 2 アンプル試験 (350℃) における PCBs 分解率

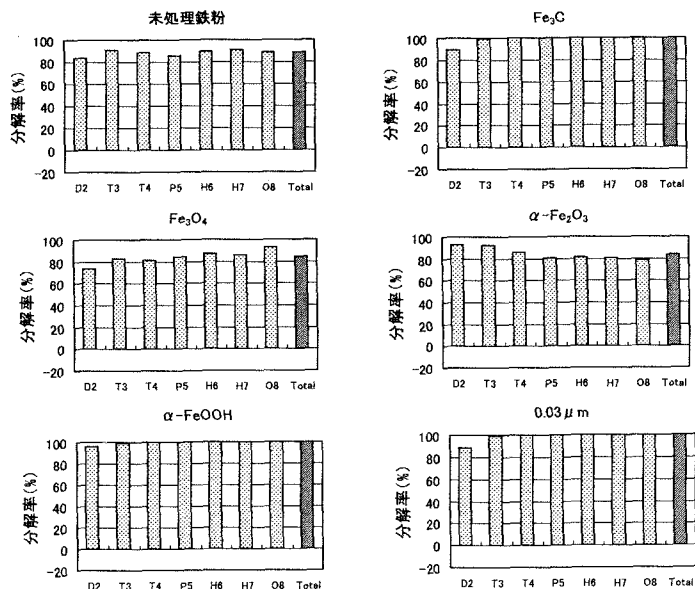


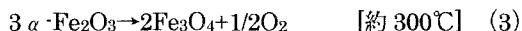
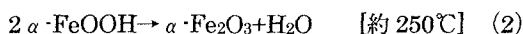
図 3 アンプル試験 (250℃) における PCBs 分解率

μg) における分解率は 79.7%とであった³⁾。また、炭素上に金属を担持した触媒 (ex.Pd/C) ^④が高い PCBs 分解能を持つことが報告されていることから、Fe と炭素の結合が PCBs 分解に寄与していると考えられた。未処理鉄粉の分解率が高い値を示したのは、鉄粉に不純物として炭素が含まれていることが主な要因となっていると考えられる。

Fe と O の関係

α -Fe₂O₃、Fe₃O₄、 α -FeOOH いずれについても、350℃では PCBs を 90% 以上分解した。250℃においては、Fe₃O₄ での同族体ごとの分解率をみると、低塩素化物の分解率が高塩素化物の分解率と比べてやや低い傾向を示した。これは、高塩素化物の脱塩素化により低塩素化物が生成したためと考えられる。これに対して α -Fe₂O₃ はやや高塩素化物の分解率が低い傾向を示した。 α -FeOOH は、温度に関係なく高い分解率を示した。

α -FeOOH は加熱温度によって、次式のような分解反応を生じるといわれている⁴⁾。



この式の中で、今井らは α -Fe₂O₃ が Fe₃O₄ に変化する際に発生する O₂ が強い酸化促進作用を持ち、ダイオキシン類などを分解すると述べている⁴⁾。確かに α -Fe₂O₃ は 250℃では分解率が低く、350℃へ温度を上昇させることにより、分解率が上昇したことから、発生する O₂ の影響もないとはいえないが、Fe₃O₄ においても同様の傾向がみられたことから、(3) 式で発生する O₂ の作用はあまり大きくないのではないかと考えられた。 α -FeOOH が、250℃でも非常に分解率が高かったのは、(2) 式によって生成した水分が水素源として働き、PCBs 分解に寄与したこと、あるいは脱水される前の OH 基がラジカルとして働き、PCBs 分解に寄与したことが考えられた。水分が水素源として働くことは Fei-wen によっても確かめられているが¹⁾、深津の研究ではあまり効果は大きくないと報告されていた²⁾。したがって、 α -FeOOH が極めて分解率が高かったのは、水というよりも OH 基の存在によるものと推測された。

粒径の影響

100mesh においては、350℃で、D2CBs が増加をしていることおよび塩素化の程度の高いものの分解率

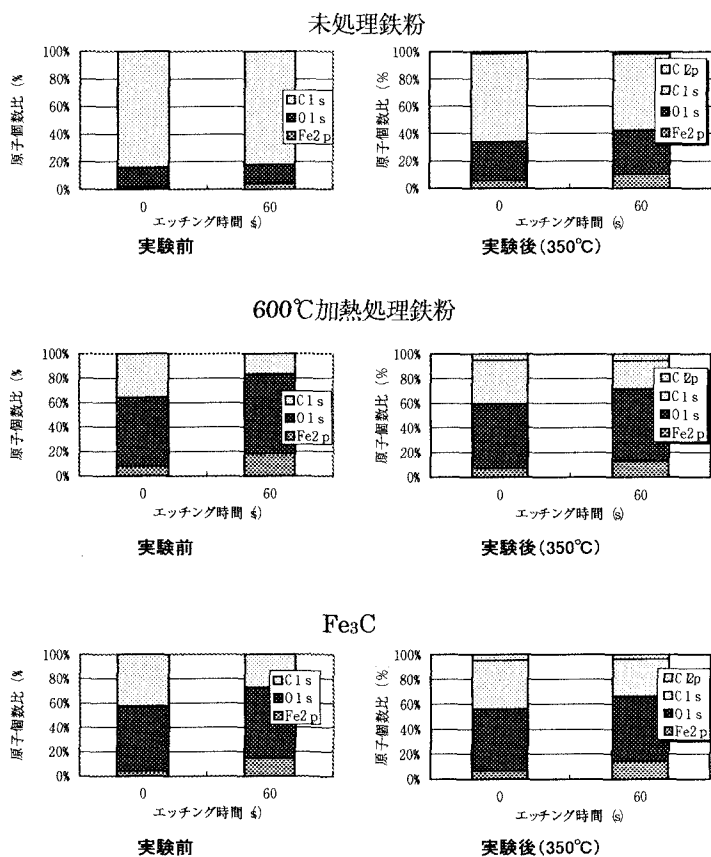


図4 各鉄化合物表面における原子個数比

が高いことから脱塩素化反応が起こっていると考えられた。また、粒径による分解率を比較すると、100mesh (=149 μ m) と 0.03 μ m では、明らかに0.03 μ m の分解率が高く、粒径の大きさが分解に影響を及ぼしていた。N₂吸着一点 BET 法により 100mesh、0.03 μ m の比表面積を測定したところ、100mesh (1g) : 1.86 m²/g、0.03 μ m (1g) : 35.56 m²/g であった。この結果からも比表面積が分解に影響を及ぼしているといえる。

PCBs 分解触媒としての効果は、

α -FeOOH > Fe₃C = 0.03 μ m > 未処理鉄粉 > Fe₃O₄

> α -Fe₂O₃ > 600℃加熱処理鉄粉 > 100mesh

の順に効果が大きかった。

3. 2 酸素制限雰囲気と酸素非制限雰囲気における PCBs の分解率の違い

アンプル試験は密閉系実験であるため、流通系実験と加熱条件が同じでも反応時間が長くなる。そのため流通系実験においてはアンプル試験よりも分解率が低くなった。二実験間での分解率の比較を行うことは困難であるが、雰囲気による影響について、興味深い知見が得られた。

実験前に溶媒を揮発させる際に、トルエントラップで捕集される割合は、全 PCBs 量の約 5% 程度であった。多少低塩素化物の方が高塩素化物よりも多く含まれた。これをブランク値として引いて、実験データを解析した。また、トルエントラップと触媒に分けて PCBs の分析を行ったが、触媒に含まれる PCBs 量は、トルエントラップの 1% 以下であった。

流通系実験における各同族

体の分解率を図 5 (N₂雰囲気)、

図 6 (N₂+O₂) 雰囲気に示した。

N₂ 雰囲気：未処理鉄粉、H₂ 還元処理鉄粉、 α -FeOOH、N₂+O₂ 雰囲気：H₂ 還元処理鉄粉、Fe₃C、 α -FeOOH においては、D2CBs

の増加がみられたが、これは高塩素化物の脱塩素化によって低塩素化物が生成したと考えられる。

N₂+O₂ 雰囲気と N₂ 雰囲気の分解率のパターンを比較すると、N₂+O₂ 雰囲気において、高塩素化物から低塩素化物に向かうにつれて分解率が減少していくが、一旦 P5CBs においてやや分解率が下がるというパターンを示した。特に未処理鉄粉、600℃加熱処理鉄粉、100mesh、 α -Fe₂O₃ においてこのパターンが顕著に表れた。これは、脱塩素化により高塩素化物が分解し低塩素化物へと移行していくが、ガスあるいは鉄化合物の表

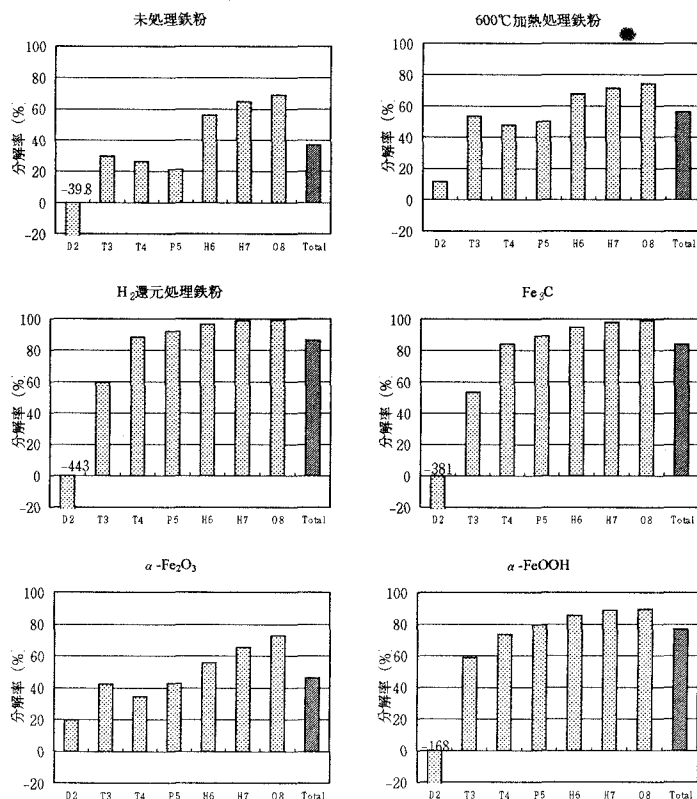


図5 N₂雰囲気における PCBs 分解率

面上の酸素寄与によって一旦 P5CBs において分解速度が低下するためではないかと考えられた。

同族体別にみると N_2 雰囲気と比較して N_2+O_2 雰囲気では特に D2CBs の分解率が高くなった。このことから、 O_2 が D2CBs すなわち低塩素化物の分解に寄与しているのではないかと考えられた。一般に塩素化の程度が高くなるにつれて、難燃化の傾向があることから、低塩素化物ではいくらか酸素による酸化分解の影響が出やすくなったものと考えられた。

N_2 雰囲気においては、 α -FeOOH は高い分解率を示したが、 N_2+O_2 雰囲気においては、分解率が低下した。 N_2+O_2 雰囲気での分解率のパターンが α -Fe₂O₃ のパターンに近い場合、酸素が存在する雰囲気においては、分子間脱水が生じやすく、そのため分解率が低いと思われる α -Fe₂O₃ への変化が起りやすくなったために分解率が低下したのではないかと考えられた。

N_2 雰囲気と N_2+O_2 雰囲気を比較すると、 O_2 の低塩素化物分解の寄与もあり、すべての鉄化合物において全 PCBs の分解率はあまり変わらなかった。

また、 N_2 、 N_2+O_2 雰囲気ともに Fe₃C、H₂ 還元処理鉄粉の分解率が他の鉄化合物と比べて高い値を示した。炭素の部分の酸化による純鉄部分の増大、あるいは加熱 H₂ 処理により、他の化合物や未処理鉄粉と比べると、Fe₃C や H₂ 還元処理鉄粉は純鉄部分が大きいので、表面が酸化されるのに時間がかかるため、この実験条件では高い分解率が維持できたと考えられた。

N_2 雰囲気においては、

H₂ 還元処理鉄粉 > Fe₃C > α -FeOOH > 600℃加熱処理鉄
> α -Fe₂O₃ > 100mesh > 未処理鉄粉

の順に分解率が高かった。

N_2+O_2 雰囲気においては、

Fe₃C > H₂ 還元処理鉄粉 > α -FeOOH > 100mesh
> 600℃加熱処理鉄粉 > α -Fe₂O₃ > 未処理鉄粉

の順に分解率が高かった。

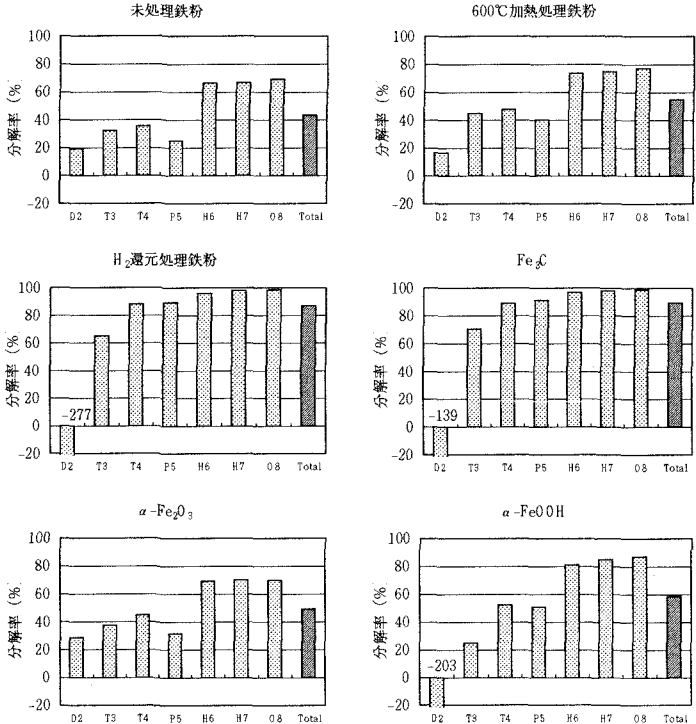


図6 N_2+O_2 雰囲気における PCBs 分解率

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示した。

(1) 今回使用した触媒（未処理鉄粉、600℃加熱処理鉄粉、H₂還元処理鉄粉、100mesh、0.03μm、Fe₃C、Fe₃O₄、α-Fe₂O₃、α-FeOOH）では、アンプル試験において350℃で30分の加熱を行うことにより、すべての触媒においてPCBsを90%以上分解することができた。

(2) アンプル試験においては、350℃、250℃ともに、Fe₃C、0.03μm、α-FeOOHが特に分解率が高かった。これらの触媒において、PCBs分解率が極めて高い割合を示したのは、Fe₃Cは炭素と鉄の結合が、0.03μmでは表面積が、α-FeOOHにおいては、OH基が寄与したためと考えられる。以上より触媒としては、α-FeOOH>Fe₃C=0.03μm>>未処理鉄粉>Fe₃O₄>α-Fe₂O₃>600℃加熱処理鉄粉>100meshという順に分解率が高かった。

(3) N₂雰囲気とN₂+O₂雰囲気を比較すると、N₂+O₂雰囲気において、特にD2CBsの分解率が高くなった。このことからO₂が低塩素化合物の分解に寄与していると考えられた。

(4) 流通系実験においては、N₂雰囲気、N₂+O₂雰囲気ともにH₂還元処理鉄粉、Fe₃Cの分解率が高かった。これは、Fe₃CもH₂還元処理鉄粉も他の鉄化合物に対して、常に表面が還元状態で保たれているため分解率が高いのではないかと考えられた。 今後は、最も分解率が高く有用であると考えられるFe₃Cを中心に、PCBs分解機構を解明するために詳細な実験を行う必要がある。

参考文献

- 1) Fei-wen Chung, Richard A. Larson, and Margaret Scully Wessman : Zero-Valent Iron-Promoted Dechlorination of Biphenyls Environ. Sci. Technol, Vol. 29, pp. 2460-2463 (1995)
- 2) 深津麗：ポリ塩化ビフェニルの触媒分解に関する研究、京都大学大学院工学研究科修士論文（1997）
- 3) 高岡昌輝，武藤敦子，武田信生：鉄および水素化ホウ素ナトリウムを用いたポリ塩化ビフェニル（PCBs）の分解、環境衛生工学研究, Vol. 14, No. 2, pp. 5-17（2000）
- 4) 今井知之，藤井泰彦，松井敏樹，中井資，堤幸治郎：間欠運転焼却炉における酸化鉄触媒を用いたダイオキシン抑制実証試験，廃棄物学会論文誌, Vol. 11, No. 2, pp. 67-73（2000）
- 5) 高菅卓三，井上毅，大井悦雅：各種クリーンアップ法とHRGC/HRMSを用いたポリ塩化ビフェニル（PCBs）の全異性体詳細分析方法，環境化学, Vol. 5, No. 3, pp. 647-675（1995）
- 6) Yuming Liu, Jeffrey Schwartz, and Cullen L. Cavallaro : Catalytic Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls, Environ. Sci. Technol, Vol. 29, pp. 836-840（1995）