

(3) 間接熱脱着法における土壤中 PAHs およびダイオキシン類の分離と分解について

Degradation of PAHs and Dioxins in Contaminated Soil by Indirect Thermal Desorption Method

谷口省吾、尾崎博明、小泉亮、奥田直哉

Shogo TANIGUCHI*, Hiroaki OZAKI**, Ryo KOIZUMI***, Naoya OKUDA***,

ABSTRACT ; Pollution of the soil environment by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and dioxins has become a subject of concern these days. Indirect thermal desorption method has been one of the effective remediation techniques for soils contaminated with several hazardous organic substances. This method could be effective for treating PAHs and dioxins contaminated soils also. The objective of this paper is to elucidate on degradation characteristics of PAHs and dioxins in contaminated soils using indirect thermal desorption method. The contaminated soil was heated in a quartz tube from 200°C to 600°C. The exhaust gas was analyzed for evaporated pollutants while the soil after heating was analyzed for the remaining pollutants. Most of the PAHs were removed from the soil when heated over 200°C. The PAHs with low boiling points evaporated easily while those with high boiling points remained in the soil on heating. The remaining PAHs in the soil most probably degraded to PAHs with low boiling points including other compounds on continued heating and subsequently evaporated. Most of the dioxins in the contaminated soil degraded when heated over 400°C. The traces of metals found in the contaminated soil presumably played as catalyst resulting in dioxin degradation at relatively low temperatures in this case. The results indicated that dechlorination was not a major process in dioxin degradation by this method.

KEYWORD ;indirect thermal desorption method, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs), Dioxin

1. はじめに

近年、有害物質による土壤汚染事例の判明件数の増加が著しく、土壤汚染による健康影響の懸念や対策の確立への社会的要請が強まっており、汚染土壤の浄化についての技術の確立が必要である。土壤汚染のなかでも、ダイオキシン類による汚染については、強い毒性を持ち土壤中での環境残留性が高いこと¹⁾が示されており速やかに対策を行う必要がある。汚染土壤の浄化については様々な方法があり、汚染物質や土壤の性状などによって特徴を持つ技術が多い。特にダイオキシン類による汚染土壤の浄化方法は、環境省によって技術評価が行われており、浄化技術の向上が図られている。

間接熱脱着法とは汚染土壤を間接で加熱し、土壤中の有害物を気化させて土壤より分離する方法で、ダイオキシン類汚染土壤に対して浄化効果の高い方法である。しかし、浄化の機構については、物質の気化による分離だけではなく、分解も起きていることが示唆されるなど²⁾、明らかにされているとは言い難い。そこで本研究では間接熱脱着の実験装置を用いて室内実験を行い、多環芳香族炭化水素 (PAHs) 添加土壤やダイオキシン類実汚染土を対象に間接熱脱着法における土壤からの汚染物質の分離挙動について検討を行った。また、OCDD (Octachlorodibenzo-p-dioxin) 添加土壤を用いて実験を行い、脱塩素化反応について検討を行った。

* 大阪産業大学新産業研究開発センター (Research and Development Center for New Industry, Osaka Sangyo University)

** 大阪産業大学工学部都市創造工学科 (Department of Civil Engineering, Osaka Sangyo University)

*** 大阪産業大学大学院工学研究科都市創造工学専攻 (Graduate School of Engineering, Osaka Sangyo University)

2. 実験方法

2.1 実験装置

実験装置の概要を図 2-1 に示す。実験装置は PAHs およびダイオキシン類のいずれも同じ実験装置を用いて行った。加熱部にはチューブ炉(KTF055N, 光洋サーモシステム(株))の中に石英管(長さ 900mm, 内径 28.5mm)を通した管状炉を用いた。加熱時間は昇温時間 20 分、恒温時間 20 分の合計 40 分とした。管状炉には酸素濃度 7% に調整したガスを 200ml/min で供給した。加熱条件、供給ガス土壌の含水率の条件は文献²⁾に基づいて設定した。加熱によって分離したガスは、インピンジャー内に吸収液を入れて回収した。また、インピンジャーの後段には有害ガスの排出を防ぐためにアルミニウムバック取り付けしているが、予備実験によりアルミニウムバック中への対象物質の移行が見られないことから、測定を行わないこととした。実験後、管状炉内の土壌と石英管の洗液を土壌部として、また、ガスを吸収した吸収液とインピンジャーをガス部としてそれぞれ回収し、分析を行った。各実験の回数は 1 回である。

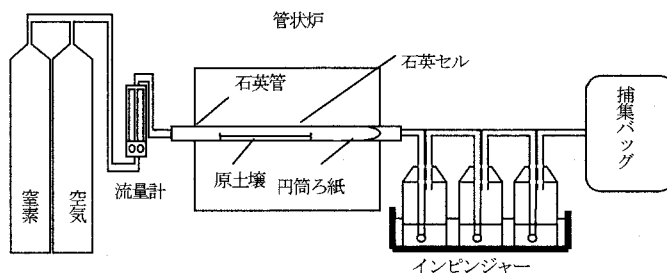


図 2-1 間接熱脱着実験装置図

2.2 実験条件

(1) PAHs の実験条件

供試土壌は、800℃で 1 時間加熱して有機物を除去したまき土 40g に PAHs 標準品である EPA610 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Mix (SUPELCO)を 1ml 添加したものを用いた。溶媒はメタノール:ジクロロメタン(50 : 50)である。標準品に含まれる PAHs16 種類を表 2-1 に示す。土壌に超純水を加え含水率を 10% に調整した。加熱温度は 200,400,600℃の 3 条件で実験を行った。インピンジャー内の吸収液にはヘキサンを用いた。石英管の洗浄はヘキサンで行い、洗液は土壌抽出液と混合した。

(2) ダイオキシン類実汚染土壌の実験条件

供試土壌は大阪府の実汚染土に、800℃で 1 時間加熱して有機物を除去したまき土を重量比 1:1 に混合したものを用いた。これは、原土壌の濃度が高いことから、測定に影響を及ぼさない範囲で濃度を低下し、作業者への暴露を少なくするためである。供試土壌のダイオキシン類濃度は 860pg-TEQ/g である。土壌は一回の実験に 40g 用い、超純水を加えて含水率が 10% になるように調整した。加熱は 400,500,600℃の 3 条件で実験を行った。インピンジャー内の吸収液にはトルエンを用いた。石英管の洗浄はトルエンで行い、洗液は土壌抽出液と混合した。

(3) OCDD の含有土壌

有機物を除去したまき土を供試土壌として、ノナン溶液の OCDD (ED-980,CIL)を 96 μg 添加した。土壌は 40g を用い、超純水を加えて含水率が 10% になるように調整した。加熱温度は 400,500,600℃の 3 条件で実験を行った。インピンジャー内の吸収液は初段 2 本には純水を、3 本目にはトルエンを用いた。吸収液に超純水を用いたのは OCDD の分解生成物の確認のためであるが、今回の実験では主な分解生成物については確認することが出来な

表 2-1 実験に用いた PAHs

物質名	濃度 (mg/ml)
Naphthalene	1.0
Acenaphthylene	2.0
Acenaphthene	1.0
Fluorene	0.2
Phenanthrene	0.1
Anthracene	0.1
Fluoranthene	0.2
Pyrene	0.1
Benz[a]anthracene	0.1
Chrysene	0.1
Benzo[b]fluoranthene	0.2
Benzo[k]fluoranthene	0.1
Benzo[a]pyrene	0.1
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.1
Benzo[ghi]perylene	0.2
Dibenzo[a,h]anthracene	0.2

かった。石英管の洗浄はトルエンで行い、洗液は土壌抽出液と混合した。

2.3 測定方法

(1) PAHs

PAHsの分析は超音波による抽出以降の操作は文献³⁾に基づいて行った。土壌部の抽出は、C¹³でラベル化された16種のPAHs内標準物質(ES-4087,CIL)添加した後、アセトンで超音波抽出を10分間行い、これを3回繰り返した。粗抽出液は5%塩化ナトリウム溶液で希釈し、ヘキサンで液-液抽出した後、硫酸ナトリウムで脱水し、1mLに濃縮した。ガス部は吸収液のヘキサンに前述の内標準物質を添加し硫酸ナトリウムで脱水後に1mLに濃縮した。測定はGC/MS(JMS-700D,日本電子(株))で行い、GCカラムにはCP-Sil 8CB(60m×0.25mm×250um, Varian)を用いた。

(2) ダイオキシン類

ダイオキシン類の分析は、「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」⁴⁾に準じて行ったが、PCDDs(ポリクロロジベンゾ-p-ジオキシン),PCDFs(ポリクロロジベンゾフラン)とco-PCBs(コプラナーポリクロロビフェニル)の分画は活性炭埋蔵シリカゲル(和光純薬工業(株))で行った。

前処理は、土壌部は内標準物質(EDF-4967-A,CIL)を添加した後、ソックスレー抽出法によりトルエンで18時間抽出した。粗抽出液は硫酸処理の後、多層シリカゲルでクリーンアップを行った。活性炭埋蔵シリカゲルでmono-orthoPCBs(モノオルトポリクロロビフェニル)とnon-orthoPCBs(ノンオルトPCBs), PCDDs, PCDFsの分画を行った。ガス部は吸収液を硫酸ナトリウムで脱水後濃縮し、土壌部と同様の前処理を行った。

測定は高分解能GC/MS(JMS-700D,日本電子(株)製)で行った。GCカラムには、1~3塩素化および4~6塩素化のPCDDs/Fsの測定についてはSP-2331(60m×0.32mm×200um, SUPELCO)を、7,8塩素化のPCDDs/FsについてはDB-17(30m×0.32mm×250um, Agilent Technologies)を、co-PCBsについてはHT-8(50m×0.22mm I.D Phase 250um, SEG)の3種類を用い、可能な限り異性体の分離に努めた。標準品にない異性体の定性は文献^{5,6,7,8)}に基づき行った。

3. 実験結果および考察

3.1 PAHs

図3-1に土壌からのPAHsの除去率を、図3-2にガス捕集部へのPAHsの移行率を示す。移行率とは土壌に添加した量のうちガス捕集部に移行した割合を示す。図の横軸は左からベンゼン環の環数少ない物質から順に並べている。除去率についてはPAHs16種類の全ての物質でいずれの温度でも高い値を示している。この結果より、実

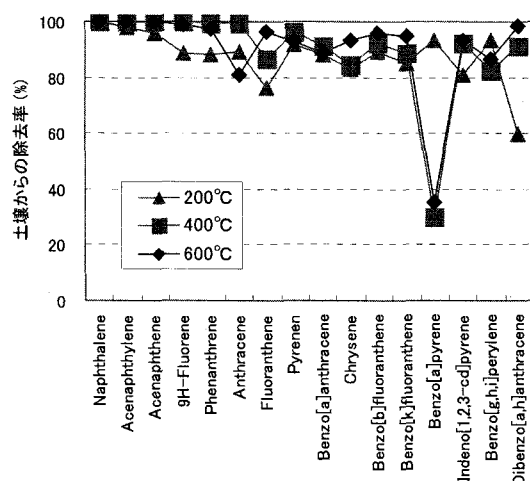


図3-1 PAHsの土壌からの除去率

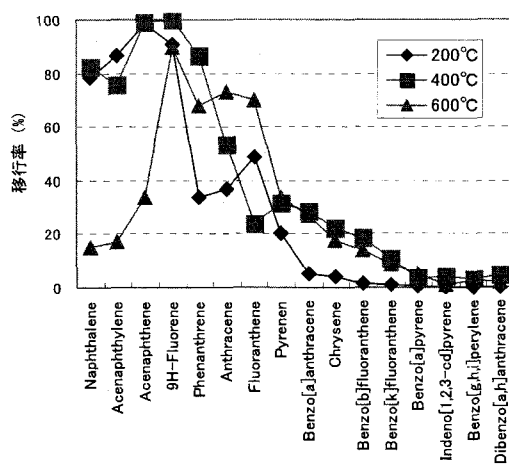


図3-2 ガス捕集部におけるPAHsの移行率

験で用いたPAHsは200℃程度の加熱で土壌より除去できることが推測される。ただし、Benzo[a]pyreneについては、除去率は200℃では約93%であるのに対して、それよりも温度の高い400,600℃では30~35%と低くなっており、他の物質と大きく異なる結果となった。このような結果の原因が分析中の損失による可能性もあるが、Benzo[a]pyreneのみ損失するとは考えにくく、現時点では明らかに出来なかった。

インピンジャーで回収したPAHsについては物質の種類と加熱温度の相違で移行率が大きく異なる結果となった。NaphthaleneからFluorantheneまでの3環の物質はガスとして回収されており、気化によって土壌から分離されている。しかし、Pyrene以降の4環以上のPAHsについては土壌でもほとんど検出されず、ガス部においても検出されていないことから、これらのPAHsは分解し、環数の少ないPAHsや他の化合物に変化したと考えられる。インピンジャーでのPAHsの捕集能力については、PAHs標準品を土壌に添加しない系で200℃の加熱条件における実験装置の回収率について検討をおこなった結果、Naphthalene Acenaphthylene, Acenaphthene, 9H-Fluorene, Fluorantheneでは回収率が最も低い場合で60%程度であったが、他の物質については概ね100%であった。このことから、実験装置からのガスの漏出しはほとんどないと考えられる。したがって、PAHsの低下は加熱により他のPAHsや化合物へ分解した可能性が高い。

加熱温度の変化については温度が上昇するほどNaphthalene, Acenaphthylene, Acenaphtheneなどの2あるいは3環の物質は移行率が大きく低下するが、環数の多い物質では移行率が高くなる傾向が見られる。しかし、その傾向も4環程度の物質までであり、4環以上の多環の物質については600℃までの加熱では温度による影響は見られない。

次に、各PAHsの沸点と加熱温度ごとのガスの移行率を図3-3~5に示す。PAHsの土壌からの分離は200,400℃では、物質の気化の性質に影響を受けており、ガス移行率と、PAHs各物質の沸点と間に相関が見られる。しかし、600℃では沸点と移行率との間に相関があまり見られない。これはNaphthalene, Acenaphthylene, Acenaphtheneの2あるいは3環の物質は、土壌から気化して捕集部に移行されていたが、加熱温度を高くした場合には土壌中で、もしくは気化後、直ちに分解されることが要因であると考えられる。一方、環数の多い物質は加熱を行っても容易に気化せず土壌に留まり、土壌中で長時間加熱されることによって分解されることが考えられる。

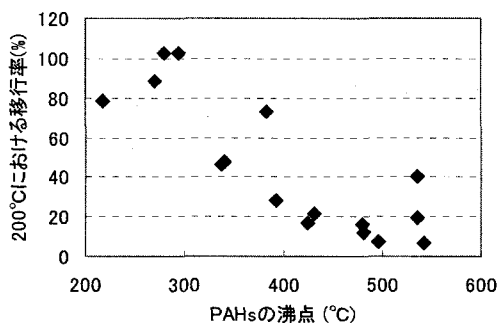


図 3-3 PAHs の沸点と 200℃での移行率

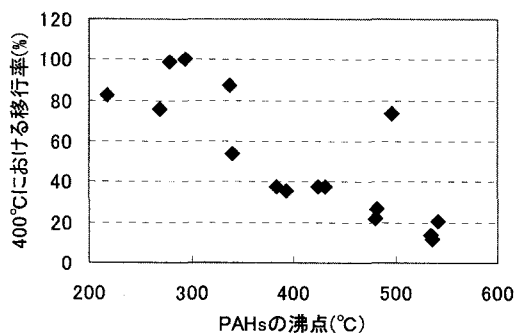


図 3-4 PAHs の沸点と 400℃での移行率

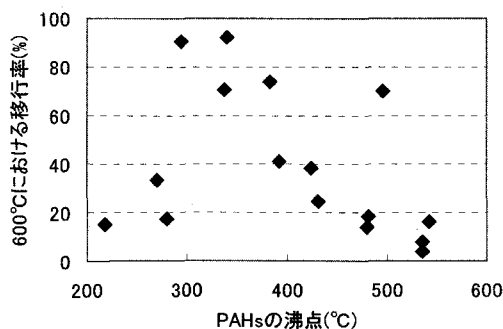


図 3-5 PAHs の沸点と 600℃での移行率

3.2 ダイオキシン類実汚染土壌

(1) 土壌からの除去率

表 3-1 に加熱後の土壌中のダイオキシン類濃度を示す。いずれの条件でも土壌中のダイオキシン類は極めて低く、土壌からの除去率は99%以上と高い。

表 3-1 原土壌および加熱後の土壌のダイオキシン類量

	原土壌	400℃	500℃	600℃
ダイオキシン類量 (pg-TEQ/g)	860	2.3	0.06	0.16

表 3-2 は移行ガス中のダイオキシン類量を土壌 1g 当たりの移行量で示したものである。400℃では11pg-TEQ/gであり、他の温度より若干高い値を示した。原土壌の濃度は860pg-TEQ/gであるが、いずれの温度でも

表 3-2 移行ガス中のダイオキシン類量

	400℃	500℃	600℃
ダイオキシン類量 (pg-TEQ/g)	11	0.72	0.63

インピンジャー内のダイオキシン類も極めて少なく、実験を通してのダイオキシン類の収支が見かけ上合わない結果となった。これらの結果から、土壌中のダイオキシン類は土壌中で分解され減少した可能性が示唆される。ダイオキシン類の加熱による分解の一例として、ガス中のダイオキシン類の分解では、これまで 800℃以上の加熱が必要であるとされていた⁹⁾。しかし、土壌中のダイオキシン類については 400℃程度の加熱で分解し、大きく減少している可能性がある。同様の結果としては、活性炭中のダイオキシン類が370℃で大きく減少している結果¹⁰⁾が示されていることから、ダイオキシン類は土壌などと混合して存在している場合は、単独で存在している場合よりも低い温度で分解する可能性がある。土壌中のダイオキシン類が低温でも分解する要因は明らかではないが、土壌中の金属が触媒となって分解を促進している可能性¹¹⁾が示唆されているなど、土壌内成分による影響が考えられる。

(2) 土壌中およびガス中のダイオキシン類の同族体分布について

図 3-6 に加熱温度ごとの処理土壌中 PCDDs の分布を示す。また、図 3-7 に土壌中 PCDFs の分布を示す。いずれの図も主軸に処理土壌の値を示し、第 2 軸に原土壌の値を示している。原土壌の同族体分布は 7 塩素化体(HpCDDs)と 8 塩素化体(OCDD)が多い分布を示しており、HpCDD 以下は塩素数が少なくなることに含まれる量が少なくなっている。1 から 3 塩素化体については、PCDDs で 0.17~2pg/g 程度であり PCDFs では3~72pg/g 程度と少ない。同族体分布については PCDDs と PCDFs いずれも同様の傾向を示している。処理土壌の同族体分布のうち、PCDDs では、400℃の処理土壌では 7, 8 塩素化体が多く含まれており、原土壌と同様の傾向を示している。500,600℃の処理土壌でも同様の傾向が見られるが、検出量が少ないため明らかな特徴ではない。PCDFs に

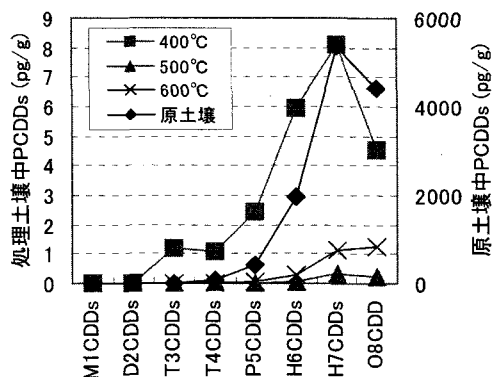


図 3-6 土壌中 PCDDs の同族体分布

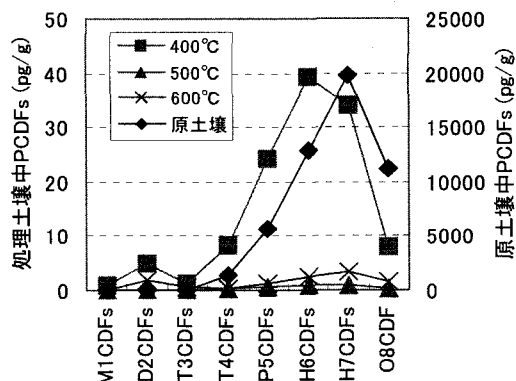


図 3-7 土壌中 PCDFs の同族体分布

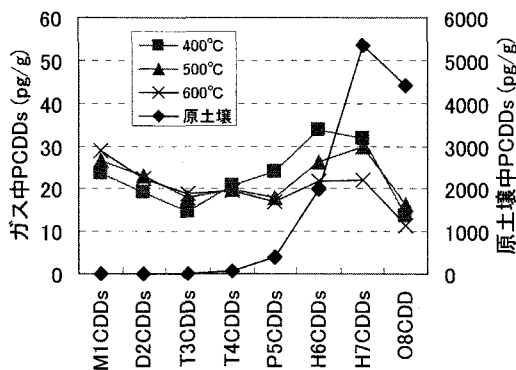


図 3-8 ガス中 PCDDs の同族体分布

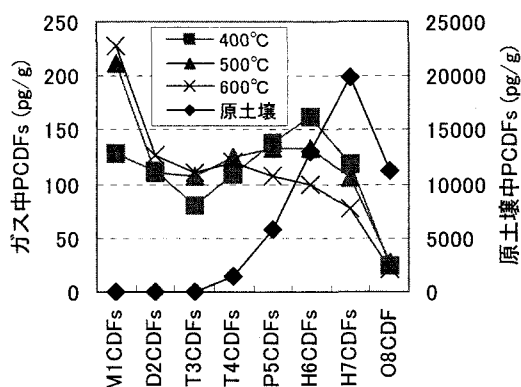


図 3-9 ガス中 PCDFs の同族体分布

については原土壌で HpCDFs が最も多い同族体であるのに対して、処理土壌では HxCDFs が最も多い同族体となっている。処理土壌の PCDDs、PCDFs は塩素が多いほど残留しやすい傾向が見られる。

図 3-8 および 3-9 にガス中の PCDDs、PCDFs の同族体分布を示す。主軸はガス中の量を示し、第 2 軸は原土壌中の量を示している。原土壌の同族体分布と比較すると原土壌では 7, 8 塩素化体が多い分布であるのに対し、ガス中では、塩素数の多い物質は減少し、原土壌には数ピコグラムから数十ピコグラムしか含まれていない 1~3 低塩素化体がわずかに増加している。原土壌の同族体分布と、移行ガスの同族体分布が異なることから、間接熱脱着法ではダイオキシン類の同族体間で分離、分解の挙動が異なり、塩素数が少ないほど気化し、土壌から分離されることが考えられる。また、原土壌には少ない 1~3 塩素化物がわずかに増加していることから、分解の経路として脱塩素化反応をとまう分解が起きていることが推測される。その傾向は PCDDs よりも PCDFs のほうが大きく、加熱温度が高くなるごとに低塩素化体の量が増えている。

図 3-10、3-11 に 2,3,7,8 置換体のガス移行率を示す。移行率は原土壌に含まれていた量に対してガスとして移行した量の割合である。PCDDs では 2,3,7,8 置換体の中では最も塩素数の少ない 2,3,7,8-TeCDD の移行率が最も高く 30% 程度移行している。その他の異性体の移行率は 5% を下回っておりほとんどガス中では検出していない。PCDFs についても PCDDs と同様の傾向を示し、2,3,7,8-TeCDFs の移行率が最も高い。2,3,7,8-TeCDD の毒性等価係数 (TEF) は 1 で、2,3,7,8-TeCDF については 0.1 でダイオキシン類の中でも毒性が強い。間接熱脱着法では塩素数の少ないダイオキシン類ほど気化によって分離し易く、移行ガス中のダイオキシン類は毒性の強い上記の 4 塩素化体が多くなる特徴が見られる。

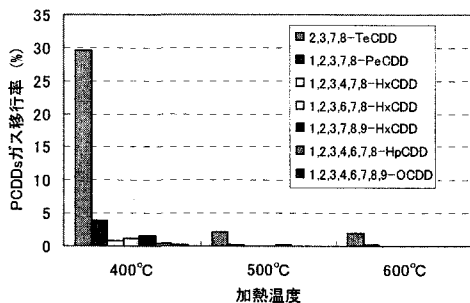


図 3-10 PCDDs 2,3,7,8 置換体のガス移行率

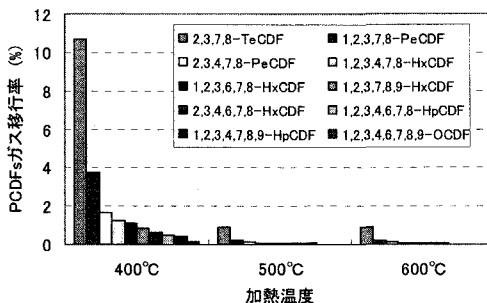


図 3-11 PCDFs 2,3,7,8 置換体のガス移行率

3.3 脱塩素化反応について

実汚染土の実験結果より極微量ながら低塩素化体が認められたことから、脱塩素化について検討を行うために 8 塩素化体のダイオキシンである OCDD を 96 μg 添加した土壌で実験を行った。加熱温度は実汚染土での実験と同様に 400, 500, 600 $^{\circ}\text{C}$ である。表 3-3 に加熱後土壌中の OCDD の量を、表 3-4 に移行ガス中の OCDD の量を示す。OCDD の土壌からの除去率は 97%程度と高く、温度による結果の相違はあまり見られない。移行ガス中の OCDD については添加した量に比べて極めて微量であった。これらの結果は実汚染土を用いた結果と同様であり、塩素数が多くなるほどダイオキシン類は土壌中に留まり分解する傾向があることを示している。

表 3-5~7 は各温度での処理土壌と移行ガス中の塩素数ごとの PCDDs 量を示している。いずれの加熱温度でも PCDDs を構成しているほとんどが OCDD であり、HpCDDs がわずかに見られる以外は他の PCDDs は極めて少ない。また、塩素を持たない DD についても検出量が極わずかであることから脱塩素化はわずかであると考えられる。したがって、実汚染土および OCDD 添加系の両実験結果より、間接熱脱着におけるダイオキシン類の分解は脱塩素化を伴う分解反応であると考えられるがその量は少ないことから、ダイオキシンやフランの骨格構造の変化により起きている可能性がある。

表 3-3 加熱後土壌中の OCDD 量

	原土壌	400 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$
OCDD (μg)	96	1.7	1.6	0.31

表 3-4 移行ガスの OCDD 量

	400 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$
OCDD (μg)	0.039	0.30	0.30

表 3-5 400 $^{\circ}\text{C}$ での加熱後土壌中
と移行ガス中の PCDDs (μg)

	土壌	ガス
DD	220	29
M1CDDs	0	0
D2CDDs	0	0
T3CDDs	0	0
T4CDDs	160	14
P5CDDs	550	17
H6CDDs	5100	20
H7CDDs	67000	3300
O8CDD	1700000	34000

表 3-6 500 $^{\circ}\text{C}$ での加熱後土壌中
と移行ガス中の PCDDs (μg)

	土壌	ガス
DD	18	0
M1CDDs	0	0
D2CDDs	0	0
T3CDDs	0	0
T4CDDs	230	0
P5CDDs	630	21
H6CDDs	2200	47
H7CDDs	24000	5900
O8CDD	1600000	290000

表 3-7 600 $^{\circ}\text{C}$ での加熱後土壌中
と移行ガス中の PCDDs (μg)

	土壌	ガス
DD	0	0
M1CDDs	0	0
D2CDDs	0	0
T3CDDs	0	0
T4CDDs	5.2	18
P5CDDs	0	0
H6CDDs	180	0
H7CDDs	6000	820
O8CDD	310000	28000

4. 結論

間接熱脱着法における汚染土壌中のPAHsとダイオキシン類の分解挙動およびガス中への移行について検討を行い、以下の結論を得た。今後の課題としては同様の実験を行い実験結果の信頼性を高めたい。

- (1) PAHsは200℃程度の加熱で土壌中から減少する傾向がみられる。
- (2) PAHsは物質によって分離・分解の挙動が異なり、2から3環の環数の少ない物質は加熱によって速やかに土壌から分離される。Pyrene以降の4環以上の物質は加熱を行っても土壌より気化せず土壌中に留まる。そのため長時間加熱により分解する傾向がある。
- (3) 400℃以下の加熱ではPAHsの土壌からの分離は沸点と相関が見られるが、600℃以上になると相関は見られなくなる。加熱温度を高くすると移行していた物質まで炉内で分解されることが要因である。
- (4) ダイオキシン類の挙動も含めると、気化しやすい物質は加熱によって速やかに土壌から分離、脱着されるが、気化しにくい物質は土壌中に留まり分解する傾向があると言える。
- (5) これまで、加熱によるダイオキシン類の分解には800℃以上必要されていたが、土壌中ダイオキシン類は400℃以上の加熱により土壌中から大きく減少する。その原因としては土壌中の金属による触媒反応によって分解が進むことが示唆されているなど土壌内成分の影響が考えられるが、明らかではない。
- (6) 原土壌と移行ガス中の同族体分布が異なることから脱塩素化反応は起きていることが推測されるが、低塩素化体の量が極めて少ないことから、脱塩素化反応が主な分解経路ではないと推定される。

参考文献

- 1) 日本化学学会編:季刊化学総説 No.50, - 内分泌かく乱物質研究の最前線 - ,pp176-177, 日本化学会出版センター, 2001
- 2) 大山将・中島卓夫・小山孝・田野龍海・本浩一郎:間接加熱式熱脱着処理におけるダイオキシン類分解挙動に関する検討, 第10回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, pp107-110, 2004
- 3) 日本水道協会:上水試験法:pp505-511, 2001
- 4) 環境庁水質保全局土壌農薬課:ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル, 2000
- 5) T.Nakano,R.Weber: Isomer Specific Analysis of Mono- to Trichlorinated Dibenzofurans and Dibenzodioxins - Analysis of Ambient Air , Organohalogen Compounds, Vol46, 558-561, 2000
- 6) John J. Ryan, Henry B. S. Conacher, Luz G. Panopio, Benjamin P.-Y. Lau and Jacques A. Hardy; Gaschromatographic separations of all 136 tetra- to octa-polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans on nine different stationary phases Journal of Chromatography, 541, pp131-183, 1991
- 7) 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法, 環境化学, Vol.5, No.3, pp647-675, 1995
- 8) 松村千里・鶴川正寛・中野武・江崎達哉・大橋眞:キャピラリーカラム(HT-8PCB)による PCB 全異性体の溶出順位 環境化学, Vol.12, No.4, pp855-865, 2002
- 9) Rordoeff, F.B. and E.Martu; Thermal Destruction of Polychlorinated Compounds: Flow Tube Kinetics of Ten Dibenzopara-dioxins, Thermochimica Acta, 85, pp439-442, 1985
- 10) 古林通孝・浜野修史・長井健一:排ガス中ダイオキシン類除去に用いた活性炭の再生 化学工学論文集, Vol.28, No.6, pp718-725, 2002
- 11) 藤田理人・奥村泰一・平井公人・板谷真積:ダイオキシン類汚染土壌・低湿の無害化 第15回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp922-24, 2004