高温プロセスにおけるダイオキシン類発生に関する研究動向

Recent Research Trends on the Dioxin Emissions in High Temperature Process

葛西 栄輝*

Eiki KASAI

Key Words: dioxin emissions, recycle process, metal, POPs, precursor

1. はじめに

我が国におけるダイオキシン類汚染への一般の関心は1996～7年頃に一気に高まる。もちろんそれ以前から、「ダイオキシン」はベトナム戦争で使用された枯葉剤（主に2, 4, 5-T: 2, 4, 5-trichlorophenoxy acetic acid）に含まれる不純物、あるいは塩化ビニル等の焼却によって発生する毒物として知られる存在ではあった。しかし、この頃、大阪府能美美化センターの一般廃棄物焼却施設周辺土壌の高濃度汚染の発覚や、産業廃棄物焼却施設が集中する埼玉県所沢市などの農作物汚染などが頻繁かつセンセーショナルにマスコミに取り上げられたため、極めて身近な問題と認識されるようになったのである。

これにより、国や自治体の排出削減への取り組みが本格化する。まず、当時環境へのダイオキシン類の毒性排出の中で極めて大きな割合を占めていた一般廃棄物焼却施設以外にも、産業廃棄物焼却炉や製鋼用電気炉への排出ガス濃度の上限目標値が示され、1999年6月には中央環境審議会から、人が生涯にわたって摂取しても健康影響が現れない指標である耐容一日摂取量（TDI: Tolerable Daily Intake）として4 pg-TEQ*/(kg・d)の値が答申された。（TEQ*: Toxicity Equivalent Quantity（毒性等価量））このような過程で中で、世界に類を見ないと言われるダイオキシン類に特化した法律「ダイオキシン類対策特別措置法」が1999年7月に成立し、2000年1月に施行された。

特別措置法施行から既に8年が経過しようとしているが、最近の産業活動に係るダイオキシン類の毒性排出量の変化をTable 1に示す。この間、我が国全体の排出量は1997年の8 kg-TEQから2005年の336 g-TEQへと1/20以下に激減した。また、毒性排出量全体の60%を占めていた一般廃棄物焼却施設からの排出量は20%以下となり、産業廃棄物を入れた廃棄物焼却施設の合計も全体の65%程度の割合まで減少している。大気への排出規制を受ける廃棄物焼却以

外の特定施設としては、製鋼用電気炉、亜鉛回収プロセス、アルミニウム合金製造、鉄鉱石焼結プロセスがある。前者3つは、それぞれ、鉄鋼スクラップから鉄鋼を、製鋼用電気炉ダストから亜鉛を、アルミニウムスクラップからアルミニウム合金を回収・製造する金属素材のリサイクルプロセスである。鉄鉱石焼結プロセスは直接的なリサイクルプロセスではないが、製鉄所内で発生する多量のダスト、スケール、スラッジなどかなりの量のリサイクル原料を取り扱っている。Table 1は、このような金属の高温リサイクル過程からのダイオキシン類発生量も顕著に低下していることを示しており、関連企業の研究開発努力が伺われる。

以上のような結果から、我が国のダイオキシン類対策は極めて効果的に進んできたという評価がある一方、焼却炉の大規模化や最新の排ガス処理設備設置など、巨額な対策費用支出への批判もある。2002年に厚生省は、福岡県を中心として1968年に発生したカネミ油症の原因物質が、混入したPCBs（polychlorinated biphenyls）そのものではなく、それに不純物として含まれていたダイオキシン類の一種であるPCDFs（polychlorinated dibenzofurans）およびco-PCBs（co-planar polychlorinated biphenyls）である可能性が強いことを認めた。ダイオキシン類を多量に摂取すれば人体へ影響を及ぼすことは明らかであるが、一部には人間活動から非意図的に排出されるダイオキシン類が人体に与える影響は現状ではあまり大きくなく、我が国の排出基準は厳しすぎるという意見も存在する¹⁾。他方、2004年5月には環境中での残留性が高いダイオキシン類やPCBを含む12物質の環境排出削減や使用廃絶に向けた「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（通称POPs（persistent organic pollutants）条約）」が発効し、批准国である我が国でも非意図的な排出削減に向けた総合的な対策が進められつつある。

本稿は上記議論の是非等に踏み込むものではないが、大気環境へのダイオキシン類排出の主な原因である廃棄物焼

* 東北大学多元物質科学研究所（〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1）

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University (2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577 Japan)

Table 1. Inventory for major dioxin sources of environmental releases in Japan from 1997 to 2005, compiled by the Ministry of Environment. g-TEQ/yWHO-TEF (1998)

Emission source	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Municipal W.I.	5000	1550	1350	1019	812	370	71	64	62
Industrial W.I.	1500	1100	690	555	533	265	74	69	73
Small-scale W.I.	927	927	683	610	398	124	86	88	85
EAF for steelmaking	228.5	139.9	141.5	131.1	95.3	94.8	80.3	64.0	49.6
Iron ore sintering	135.0	113.8	101.3	69.8	65.0	51.1	35.7	30.4	29.3
Zinc recovery	47.4	25.4	21.8	26.5	9.2	14.7	5.5	8.1	4.1
Aluminum alloy making	21.3	19.4	13.6	12.8	15.0	14.4	14.9	10.2	13.1
Cement making	4.7	4.1	3.9	4.0	3.2	3.7	4.7	4.7	4.3
Copper making	4.9	4.9	0.5	0.6	0.3	0.5	0.6	0.4	0.6
Copper processing	3.2	3.2	1.2	1.3	1.3	1.3	1.4	1.5	1.7
Power plant	1.6	1.6	1.6	1.7	1.6	1.9	2.0	2.0	2.2
Crematories	2.1-4.6	2.2-4.8	2.2-4.9	2.2-4.8	2.2-4.9	2.3-5.1	2.3-5.1	2.4-5.3	2.4-5.3
Automobile W.G.	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.3	1.2
Industrial W.I.	5.3	5.3	5.3	2.5	1.5	0.86	0.60	0.65	0.36
Caprolactam making	2.5	2.5	2.5	1.8	0.07	0.11	0.11	0.08	0.04
Acethylene making	1.8	1.6	1.6	1.8	0.02	0.02	0.02	0.01	0.00
Pulp bleaching	0.74	0.71	0.74	0.73	0.90	0.65	0.46	0.62	0.58
vinyl chloride making	0.54	0.53	0.55	0.20	0.58	0.16	0.10	0.07	0.10
Sewerage treatment	1.1	1.1	1.1	1.1	0.99	0.51	0.54	0.36	0.46
Solid Waste landfill site	0.09	0.09	0.09	0.056	0.027	0.021	0.020	0.018	0.012
Total	7910	3920	3040	2460	1960	957	386	352	336
(To water)	12.8	12.3	12.4	8.6	4.6	2.6	2.1	2.0	1.8

却や金属リサイクルなどの高温プロセス内で進行するダイオキシン類の生成と分解挙動に関する研究と、鉄鋼関連プロセスに関する排出抑制技術の動向についてまとめ、情報提供をはかりたい。

2. ダイオキシン類特別措置法

ダイオキシン類特別措置法では、TDI を「4 pg-TEQ/(kg・d) 以下で政令が定める値」とし、大気、水質、土壌のそれぞれについて環境基準を定めるものとされている。また、ダイオキシン類に PCDDs (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins) と PCDFs の他に co-PCBs を含めること、ダイオキシン類を排出する特定施設に対し排出基準を定めること、施設設置者による測定とデータの公開義務、汚染土壌対策などについても記されている。関連政令においては、TDI を 4 pg-TEQ/(kg・d) と定め、大気 0.6 pg-TEQ/m³、水質 1 pg-TEQ/L、土壌 1000 pg-TEQ/g-dry の環境基準が示されている。さらに、2002 年には底質（河川、湖沼、海洋などの水底に堆積している土や泥）に対して、150 pg-TEQ/g-dry が定められた。

さらに、このような環境基準を達成するために、排ガスや排水に排出基準を定める特定施設を指定した。排ガスに対するダイオキシン類濃度基準が定められたのは前述した廃棄物焼却炉を含む 5 つの施設である。焼却炉は施設規模によって 3 つに分類され、それぞれ異なる排出基準が定められている。排ガス量の多い 4 Mg/h 以上の処理能力をもつ焼却炉と鉄鉱石焼結プロセスには、共に新設の場合で 0.1 ng-TEQ/m³ (STP) という最も厳しい基準値が適用されてい

る (Table 2)。なお、これらは、環境対策が進んでいるとされる EU 諸国とはほぼ同一の基準である。

3. ダイオキシン類の生成および分解過程

廃棄物焼却炉や金属のリサイクルプロセスの排ガス中に一定のダイオキシン類が含まれる背景としては、廃棄物やリサイクル原料中に十分な濃度の炭素および塩素源が混在していること、およびダイオキシン類の基本構造 (benzene 骨格) を持つ分子の生成反応とその塩素化を促進する可能性のある金属成分も相当量含まれていることが挙げられる。上述した各プロセス反応系では代表的な温度パターンや雰囲気条件がそれぞれ異なるものの、ダイオキシン類の主たる生成ルートとしては従来、1) 前駆物質 (precursor) からの生成反応、2) *de novo* 合成反応、3) 高分子化合物の熱分解反応の 3 つに分類されてきた。

1) 前駆物質からの生成反応

ダイオキシン類の構造の一部、主に benzene 骨格を有する単環芳香族化合物からの生成を指す場合が多く、比較的低温の農薬等の化学製品製造やパルプ漂白工程などでの主要生成ルートとされる。典型的な例としては、Fig. 1 に示す 2, 4, 5-TCP (tetrachlorophenol) の縮合反応による 2, 3, 7, 8-TCDD (tetrachloro-dibenzo-*p*-dioxins) の生成がある¹⁴⁾。前駆物質を広義に解釈し、比較的小さな構造を持つ脂肪族化合物類など benzene 骨格を持たない化合物も前駆物質の範囲に含めている場合もある。もっとも、メタン、エタンなど炭化水素の熱分解により生成する非晶質炭素粒子 (すす)

の基本構造も benzene 骨格であり、脂肪族化合物類が直接的な前駆物質であるかどうかの検証は難しい。

Fig. 1 から分かるように、前駆物質の種類が一定であれば、その塩素や水酸基の化合位置で生成するダイオキシン類の構造が決まってくる。よって、前駆物質から生成するダイオキシン類の異性体パターンは、特定の異性体が多い特徴的な形状を示す。前駆物質からのダイオキシン類の生成は、主に触媒性を有する固体表面の不均一反応によると考えられてきた。高温プロセスでは、炉や煙道内壁、それ

Table 2. Emission standards of dioxins on the specific facilities to the air (ng-TEQ/m³(STP))

Specific facility	Capacity	New facility	Existing facility*
Waste incinerator	> 4 Mg/h	0.1	1
(Area of grate or hearth > 0.5 m ² or Incineration capacity > 50 kg/h)	2 ~ 4 Mg/h	1	5
	< 2 Mg/h	5	10
EAF (electric arc furnace) for steelmaking		0.5	5
Iron ore sintering process		0.1	1
Zinc recovery process from EAF dust		1	10
Aluminum alloy making from aluminum scrap		1	5

* at January, 2000

Fig. 1. Formation of 2,3,7,8-TeCDD from 2,4,5-TCP as a precursor.

に付着した種々の物質、燃焼ガスに含まれる飛灰など、様々な固相や粒子表面が反応サイトを提供する可能性がある。一方で、最近では均一反応による生成経路の提案もなされており 2) (Fig. 2)、詳しい解析が進められている。

2) *de novo* 合成反応

「*de novo*」には、「新たな…、新規に…」といった意味があり、従来、前駆物質からの生成との対比として、ダイオキシン類の化学構造と直接的に関連しない炭素や炭化水素から熱反応により生成する反応経路全般のことを指して使われてきた。一般的には燃焼ガスに含まれる未燃炭素系残渣「すす」からのダイオキシン類生成を指す場合が多い。この場合、ダイオキシン類生成が顕著とされる温度域は 200 ~ 500℃であり、通常は炭材粒子の燃焼が継続できる条件ではない。しかし、酸素が共存すれば表面において緩やかな酸化反応は進行可能であり、このような不完全な酸化反応（部分酸化反応）に伴ってダイオキシン類を含む様々な有機化合物が生成するものと考えられる。*de novo* 合成反応により生成するダイオキシン類の異性体パターンは、特定の前駆物質から生成するケースとは異なり、一様な分布パターンを示す場合が多く、焼却パターン（incineration profile）と呼ばれる。鉄鉱石焼結プロセスや製鋼用電気炉の排ガスも焼却パターンに類似した特長を持つ。

3) 高分子化合物の熱分解反応

複数の benzene 骨格から形成される比較的高分子の化合物が熱作用により部分開裂してダイオキシン類が生成する反応であり、広義には *de novo* 合成反応にも含めることができる。このような反応の一例を Fig. 3 に示す。フェニルプロパン単位が不規則に結合したりグニンなどからのダイオキシン類生成において詳細な検討が続けられている反応

Fig. 2. Homogeneous precursor reactions for the formation of PCDD and PCDF from 2,3-dichlorophenol²⁾.

Fig. 3. Illustration of TeCDF formation from coronene. (a) Incorporation of oxygen occurs from outside of coronene molecule to result in 1,2,8,9-T4CDF, and (b) from the inside form 1,4,6,9-TeCDF³⁾.

Fig. 4. A schematic drawing of the de novosynthesis of dioxins. All steps indicated are surface-induced reactions that are catalyzed by the presence of metallic components, e.g., copper and iron⁵⁾.

機構である⁴⁾。

以上は、主に発生するプロセスの雰囲気や温度条件などから便宜的に用いられてきた分類であるが、これまでの研究により反応経路の詳細が明らかになるにつれ、統一的な説明が試みられるようになってきた。つまり、炭素源の部分酸化 (*de novo* 合成) 反応によって生成したクロロベンゼン、クロロフェノール、ビフェニルなどが前駆物質となりダイオキシン類が生成するルートである⁵⁾ (Fig. 4)。このような生成ルートにおける炭素源は、主に炭素のマクロ構造を持つ「すす」やチャーであり、実験試料としてはグラファイトや焼却飛灰中の残留炭素に加え、活性炭、石炭、褐炭 (lignite)、木炭などが試料として用いられてきた^{6,7)}。「すす」

のように非結晶性でマクロ構造内部に欠陥や結合酸素を多く持つものが、グラファイトのように不純物が少なく規則正しい構造を持つ炭材に比較して、ダイオキシン類の生成速度が大きいことが指摘されている⁵⁾。しかし、温度や雰囲気が同一の条件で比較すると、[炭材の部分酸化量]:[ダイオキシン類生成量]の比は炭材によらずほぼ一定であることが実験的に確かめられており⁸⁾、単純に欠陥や結合酸素を多く持つ炭素の部分酸化反応速度が大きいことでも説明可能である。

一般的な燃焼条件においてダイオキシン類は熱力学的に不安定であり、大量に生成するものではない。このことは一旦生成したダイオキシン類については分解の方向への駆動力が大きいことを意味する。したがって、ダイオキシン類の生成メカニズムを定量的に考える場合、同時に分解反応についての考慮が常に必要となる。*de novo* 合成反応に関する Altwicker の先駆的研究⁹⁾では、雰囲気中の酸素濃度が5~10%程度の条件において、保持温度300℃付近で最も多くのダイオキシン類が生成する報告されている。一般的には、この温度域が現在でもダイオキシン類生成が最も進行する条件として知られている。しかし、その後の報告では、350~400℃が生成反応のピーク指摘する報告が多い¹⁰⁻¹²⁾。この理由は、Altwicker の実験では、酸素雰囲気下で一定時間加熱した未燃炭素成分を含む飛灰試料に含有されているダイオキシン類を抽出、定量しており、揮発によるガス相への離脱を考慮していないことによる。つまり、温度が300℃を越えると生成したダイオキシン類は炭材表面に留まらずに揮発し、ガスと共に系外に排出されやすくなる。排出されたガス中のダイオキシン類量に対する試料保持温度の影響についての報告値をまとめて Fig. 5 に示す¹³⁾。これらのデータは、雰囲気ガス中にダイオキシン類の前駆物質であるクロロフェノールを加えたケースであるが、相対的な生成ピークは、約400℃程度である。

したがって、固相に残留したダイオキシン類と排出ガスと共に排出されたダイオキシン類では、ピーク温度差が存在することになる (Fig. 6)。また、350℃付近でダイオキシン類生成速度のピークが現れる理由は以下のように考えられる。低温側での生成速度の増加は、温度上昇に伴う炭材の部分酸化反応速度の増加に対応している。これと共にダイオキシン類やその前駆物質を含む各種有機化合物全体の生成量も増加すると考えられるが、一方では、その酸化分解反応速度も温度上昇に伴って指数関数的に増加する。よって、高温側では生成したダイオキシン類自身に加え、前駆物質の分解速度が極めて大きくなり、ダイオキシン類の見かけの生成量が減少するものと推定できる。

一般的に、廃棄物燃焼排ガスに含まれる塩素化芳香族化合物の存在量は、クロロベンゼン > クロロフェノール >> クロロナフタレン > PCBs, PCDFs > PCDDs と報告されている。また、塩素化炭化水素類の総濃度は数 100 $\mu g/m^3$ 以上

Fig. 5. Relative formation rate of dioxins in the case formed from 700 mg/L of chlorophenol¹³⁾.

Fig. 6. An image on the formation behavior of dioxins during de novo experiments.

にもなり、前駆物質であるクロロフェノールでも $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ とダイオキシン類の 100 倍程度に達する場合もある。有機物の燃焼プロセスにおけるダイオキシン類のマクロ的な生成経路モデル例を Fig. 7 に示す¹⁴⁾。

4. ダイオキシン類の発生を促進あるいは抑制する物質

現在の廃棄物焼却炉など、 900°C を超えるような高温燃焼条件下では、無機塩類も有機塩素化合物と同様にダイオキシン類の塩素源となることが広く認識されている。製鋼用電気炉や鉄鉱石焼結プロセスを考えた場合、局所あるいは瞬間的な温度は 1300°C を超えるため、例えば原料に混入した塩化ビニルや潤滑オイル中の塩素だけでなく、KCl, NaCl, CaCl_2 などの無機塩もダイオキシン類を構成する塩素となり得る。上記鉄鋼関連プロセスを含む高温プロセスでは、最終的にはいずれの塩素源も例えば CuCl, CuCl_2 , PbCl_2 などの遷移金属の塩化物（あるいは酸塩化物）として、ダイオキシン類生成を促進させるものと考えられる。また、これは、炭素構造のエッジの塩素化（C-Cl bond の形成）の促進のほか、部分酸化反応による前駆物質の生成促進とも強い関係がある。

炭素マクロ構造の酸化は、arm chair 面と zig-zag 面から成るエッジ部と呼ばれる部分で優先的に進行する。特に *de novo* 合成反応が進行する低温での部分酸化反応は、主として zig-zag 面で進行すると考えられる。これには、共存する金属化合物が大きな影響を及ぼす。Mul らは、様々な金属の酸化物、塩化物、酸塩化物が「すす」の酸化反応に及ぼす影響を報告している¹⁵⁾。反応速度上昇効果の大きさの程度から、各金属を以下の 3 グループに分類した。

(1) Cu, Pb

酸塩化物 > 塩化物 > 酸化物

(2) Fe, Mo, Bi

酸塩化物 $\approx$ 塩化物 > 酸化物

Fig. 7. Formation route of dioxins in the combustion process proposed by Takeuchi¹⁴⁾.

(3) Co, Ni, Ca

塩化物 > 酸化物

酸塩化物を形成しやすい Cu や Pb は、自身の酸化還元 (redox) サイクルの他、Fig. 8 に示すような機構により、炭素表面へ活性な酸素を供給して、炭素の酸化反応を促進する効果を持つ。第 1 は炭素による金属化合物の還元、第 2 は雰囲気中酸素による金属の酸化であり、このサイクルの繰り返しにより反応が進行するものと考えられる。また、 PbCl_2 , CuCl_2 , CuCl などの一部の金属塩化物は、対象温度で比較的大きな飽和蒸気圧を示す。したがって、気相を通じた反応面への移動が容易であり、反応促進効果が持続することが指摘できる。

以上のように、*de novo* 合成反応によるダイオキシン類生成には気相中の酸素の存在が不可欠であることが従来から良く知られている¹⁶⁾。水蒸気もダイオキシン類の生成・分

Fig. 8. The scheme for the catalysis mechanism of CuCl_2 in soot oxidation¹⁵⁾.

解に関与し、塩素化触媒の不活化と共に水素ポテンシャルの上昇などによりダイオキシン類の脱塩素化を進める可能性がある。硫黄も金属触媒を硫酸化するポテンシャルを持つため、ダイオキシン類発生を抑制する物質に分類される。実際、系内に多量に硫黄が存在する硫化鉱を原料とした非鉄製錬プロセスでは、ダイオキシン類発生が問題になっていない。

アンモニアや尿素、アミンなど有機窒素化合物もダイオキシン類生成反応抑制物質として注目されてきた。そのメカニズムとして、 NH_3Cl の生成による系内の塩素ポテンシャル低減効果や、銅など金属触媒との錯体形成による不活性化が考えられてきたが、筆者らはこれらから発生する活性な窒素による炭素構造のエッジの窒素化や前駆物質の炭素の窒素化(C-N bondの形成)に起因するものと考えている¹⁷⁾。この効果を確認するために、廃棄物焼却炉の高温排ガス冷却塔噴霧水に尿素を添加する試験を行い、最終排ガス中の毒性濃度が低下することを確認した。Fig. 9に結果の一例を示す。冷却噴霧水中の尿素濃度が1000および2000 ppmの場合、尿素無添加に比較してそれぞれ41%および46%低下している¹⁸⁾。

5. 鉄鋼プロセスにおけるダイオキシン類排出抑制

1) 製鋼用電気炉

ビルや自動車などの解体、使用済みスチール缶などの回収による市中回収スクラップには、塩素を含有するプラスチック類などが混入している。スクラップ中の塩素濃度低下はダイオキシン類の発生抑制に顕著な効果がある。しかし、塩化ビニルなどの除去は技術的に難しい状況であり、やはり、排ガス処理が重要になる。具体的には、高温かつ安定な2次燃焼や建屋内の集塵ガスとの混合による急冷、バグハウス入口温度の低下などである。

Fig. 9. Effect of urea addition to the sprayed water of cooling tower of a solid waste incinerator on the toxic concentration of dioxin in the waste gas¹⁸⁾.

2) 鉄鉱石焼結プロセス

やはり、原料中塩素濃度とダイオキシン類生成量に正の相関関係があるため、その低下が望ましい。前述したように、焼結プロセスは粉状鉄鉱石を高炉用鉄源として塊成化する他に、製鉄所内のダスト、スラッジ、ミルスケールなどを鉄源としてリサイクルする役割を持つ。特に焼結プロセス自身の排ガス集塵ダストをリサイクルする場合、集塵を強化すれば塩素成分もリサイクルされて、工程内を濃縮循環することになる。したがって、ダスト類の水洗、およびロータリーキルンや回転炉床炉を用いる高温還元に伴う脱塩素は、系内から塩素成分を除去するために効果的である。また、排ガス中ダイオキシン類の最終的な除去のために、主要製鉄所の焼結機には NO_x の低減効果も期待できる活性コークス吸着塔を設置するのが主流になっている¹⁹⁾。

6. おわりに

以上、高温プロセスにおけるダイオキシン類発生に関するこれまでの研究について解説した。我が国のダイオキシン類排出量はここ数年で顕著に削減されており、ダイオキシン類対策特別措置法を主体とした政策の成果と考えられる。そこには、新しい技術を開発、適用し、的確に操業する自治体や企業の努力と共に、関連現象を理解して制御するための基礎的な研究、開発が貢献しているのは論を待たない。一方、POPs条約が発効したことにより、PCBsやヘキサクロロベンゼンなど、ダイオキシン類以外の新たな有機塩素化合物の発生と抑制に関する情報が求められるようになってきている。以上、本稿が高温プロセスにおける総合的な有機汚染物質の排出抑制にむけた検討の端緒として、読者の考えの整理の一助となれば幸いである。

文 献

- 1) 武田邦彦：“環境問題はなぜウソがまかり通るのか”、
洋泉社、(2007)
- 2) D. T. Nakahata and J. A. Mulholland: Proc. Combust. Inst.,
28(2000), 2701–2707
- 3) F. Iino, T. Imagawa, M. Takeuchi, M. Sadakata, Environ. Sci.
& Technol., 33(1999), 1038–1045
- 4) N. W. Tame, B. Z. Dlugogorski and E. Kennedy: Environ.
Sci. Technol. 41(2007), 6425–6432
- 5) N. W. Tame, B. Z. Dlugogorski and E. M. Kennedy: Progress
in Energy and Combustion Science, 33(2007), 384–408
- 6) L. Stieglitz, G. Zwick, J. Beck, W. Roth and H. Vogg:
Chemosphere, 18(1989), 1219–1226
- 7) G. Laue and R. Herzsuh: Organohalogen Compounds,
31(1997), 542–545
- 8) S. Kuzuhara, H. Sato, E. Kasai and T. Nakamura: Environ.
Sci. & Technol., 37(2003), 2431–2435
- 9) E. R. Altwicker: Sci. Total Environ., 104 (1991), 47–72
- 10) B. K. Gullett, K. R. Bruce and L.O. Beach: Environ. Sci.
Technol., 26(1992) 1938–1943
- 11) J. G.P. Born, P. Mulder and R. Louw: Environ. Sci. Technol.,
27(1993), 1847–1863
- 12) M. S. Milligan and E.R. Altwicker: Environ. Sci. Technol.,
30(1996), 225–229
- 13) K. Shin and Y. Chang: Chemosphere, 38(1999), 2655–2666
- 14) 竹内正雄：化学工学，64(2000), 121–127
- 15) G. Mul, F. Kapteijn and J. A. Moulijn: Applied Catalysis B:
Environmental, 12(1997), 33–40
- 16) M. S. Milligan and E. Altwicker: Carbon, 31(1993), 977–984
- 17) S. Kuzuhara, H. Sato, N. Tsubouchi, Y. Otsuka and E. Kasai:
Environmental Science & Technology, 39(2005), 795–799
- 18) E. Kasai, S. Kuzuhara and H. Goto: ISIJ Int., submitted
- 19) A. Umezu, H. Kusunoki, S. Kabuto, M. Hamada and K.
Takatani, CAMP-ISIJ, 13(2000), 807