鉄粉による塩素化エタンおよびメタンの分解

伊藤 裕行* 須藤 孝一**
 井上千弘** 千田 侑**

Degradation of Polychlorinated Ethanes and Methanes Using Zero-Valent Iron Powder

Hiroyuki ITO*, Koichi SUTO*,
 Chihiro INOUE** and Tadashi CHIDA**

*Soil Remediation Business Unit, Dowa Mining Co., Ltd., Marunouchi 1-8-2, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8282, Japan

** Department of Geoscience and Technology, Tohoku University, Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

Abstract

Polychlorinated ethanes and methanes were reductively dechlorinated using iron powder E-200 (supplied by Dowa Iron Powder Co., Ltd.) in the aqueous layer. Time courses of their concentrations were observed and the intermediates and final degradation products were determined quantitatively. The degradation reaction of these compounds showed a pseudo-first-order rate process and the rate constants were calculated. Tetrachloroethanes and tetrachloromethane were easily degraded in the aqueous layer, but dichloroethanes, chloroethane, dichloromethane and chloromethane were only slightly degraded. The rate constants and the reaction products of polychlorinated ethane isomers, that is, 1,1,2,2-tetrachloroethane and 1,1,1,2-tetrachloroethane, or 1,1,1-trichloroethane and 1,1,2-trichloroethane, were significantly different from each other. This denotes that the main degradation pathways of these compounds are different. The possibility of using iron powder for the remediation of soil and groundwater contaminated with chlorinated organic compounds is discussed.

Key words : polychlorinated ethane, polychlorinated methane, iron powder, reductive dechlorination, pseudo-first-order rate process

1. はじめに

トリクロロエチレン（以下 TCE と記す）やテトラクロロエチレン（同 PCE）、1,1,1-トリクロロエタン（慣用名メチルクロロホルム：同 MCF）といった有機塩素化合物は、その脱脂能力や表面間力が小さいこと、揮発性の高さから、長年にわたり半導体や家電メーカー、クリーニング工場など幅広い産業において製品の洗浄剤として使用されてきた。しかしこれら化合物は同時に、水よりも重くかつ微量ながら水に可溶であるため、直下の土壌や地下水を広範にわたって汚染させていることが近年大きな問題となっている^{1~6)}。

環境省環境管理局によると⁷⁾、環境基準を超過した事例 574 件のうち揮発性有機化合物(VOC)のみの超過事例は約 40.4%にあたる 232 件であり、このうち TCE, PCE, およびこれらの地中での分解産物である *cis*-1,2-ジクロロエチレン (*c*-DCE) といった塩素化エチレンの汚染事例が大半を占めている。その一方、塩素化エタンでは

MCF が 15 件、塩化ビニル(VC)の原料などで知られる 1,2-ジクロロエタン (1,2-DCA) が 13 件報告され、塩素化メタンについてはジクロロメタン (DCM) で 16 件、四塩化炭素 (CTC) で 12 件が報告されており、こうした有機塩素化合物についての対処法も十分に検討を行っていく必要がある。

こうした背景を受けて、有機塩素化合物を対象としたいくつかの抜本的対策手法が提案されている。その中で、著者らは金属鉄を利用した有機塩素化合物の還元分解に注目し、その分解機構の解明を中心とした研究を行ってきた^{8~14)}。

金属鉄による有機塩素化合物の分解浄化は、1970 年代に Sweeny ら¹⁵⁾が金属鉄による有機塩素系農薬の分解を報告している。1980 年代には先崎らが TCE を含む排水を鉄粉で分解浄化した事例を発表し^{16~18)}、1990 年代に入り Gillham らがこの分解の挙動を用い、広範囲に拡散した有機塩素化合物汚染地下水の受動的浄化手法として透過性浄化壁の設置を提案するに至っている^{19~23)}。し

* 同和鉱業株式会社エコビジネス&リサイクルカンパニージオテック事業部 〒100-8282 東京都千代田区丸の内 1-8-2

** 東北大学大学院工学研究科地球工学専攻 〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 01

かし、これらの報告では零価の鉄による有機塩素化合物の分解機構については必ずしも明らかにされておらず、実際の地下汚染を浄化するにあたって問題点となる中間生成物の挙動が十分に解明されていない。また、地下汚染としては製品の洗浄剤などで使用されてきた TCE や PCE が代表例として挙げられ、零価の鉄による分解の報告もその多くは TCE 等の塩素化エチレンを対象にしたものが多かった。しかし、上述の通り長年にわたって使用されてきた有機塩素化合物は洗浄剤の他、製品原料や溶剤、抽出剤を含めると塩素化エタンや塩素化メタンを中心に多岐に渡っており²⁴⁾、また地下水や土壌に係る環境基準項目には 11 種類の有機塩素化合物が指定されていることもあり、これら種々の物質について金属鉄による分解の挙動を明らかにしなければならない。

筆者らは、これまで TCE や PCE, DCE 異性体といった塩素化エチレンについては分解機構をはじめ多くの知見を得てきた⁸⁻¹⁴⁾。本論文では分解の対象を塩素化エタンと塩素化メタンに広げ、それらの分解挙動について検討を行った結果を報告する。

2. 実験

2.1 試薬類

TCE, PCE, MCF, *c*-DCE, *trans*-1,2-ジクロロエチレン (*t*-DCE), 1,1-ジクロロエチレン (1,1-DCE), 1,1,2-トリクロロエタン (1,1,2-TCA), 1,1,2,2-テトラクロロエタン (1,1,2,2-TeCA), 1,1,1,2-テトラクロロエタン (1,1,1,2-TeCA), 1,1-ジクロロエタン (1,1-DCA), 1,2-DCA, クロロエタン (CA), DCM, トリクロロメタン (TCM), テトラクロロメタン (四塩化炭素: CTC), ベンゼンについては和光純薬工業(株)製特級試薬を, VC, エチレン, エタン, メタン, アセチレンについてはジーエルサイエンス(株)製の標準試薬を使用した。鉄粉は同和鉄粉工業(株)製の特殊鉄粉 E-200²⁵⁾を使用した。この鉄粉 E-200 の性状及び化学組成は前報¹⁰⁾の通りである。

2.2 反応器

実験は以下のような回分式バッチ反応系で行った。すなわち、全容量 124ml の密閉性バイアル瓶 (日電理化硝子(株)製) に窒素ガスにてパージしたイオン交換水 50ml と鉄粉 E-200 を $6.0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ または $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ 投入した。鉄粉量の影響については既報で示した⁸⁾。投入後、ブチルゴムセプタムおよびアルミキャップ (共に日電理化硝子(株)製) で密封し、マイクロシリッジによって定量した有機塩素化合物 (最終濃度で $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) と内部標準としてのベンゼン $1 \mu\text{l}$ を、ブチルゴムセプタムを通じて注入した。化合物を水に溶解させるため、30 秒から 1 分間程度激しく振とうした。このバイアル瓶を試験期間中 25℃ の恒温室にて静置して保存し、一定期間毎にサンプリングした。

2.3 分析方法

有機塩素化合物の分析方法は、高揮発性であることを利用し、測定時間の範囲では気液平衡の関係が十分に成立しているため、前述のバイアル瓶のヘッドスペースを定量分析することで行った。分析装置としては GC-FID (ジーエルサイエンス(株)製 GC-380) または GC-MS (ヒューレットパッカード社製 GC-5973) を用い、分離カラムは TC-1 キャピラリーカラム (ジーエルサイエンス(株)

製: 長さ 30m, 内径 0.32mm, 膜厚 $0.25 \mu\text{m}$) と HP-624 キャピラリーカラム (ヒューレットパッカード社製: 長さ 30m, 内径 0.32mm, 膜厚 $0.25 \mu\text{m}$) を併用して用いた。エチレン, エタン, メタン, アセチレン等、非塩素系炭化水素の定量分析には GC-FID を用い、分離カラムは PoraPLOT U ワイドボアキャピラリーカラム (CHROMPAC 社製: 長さ 25m, 内径 0.53mm, 膜厚 $20 \mu\text{m}$) を用いた。ヘッドスペースガスは、ガスタイトシリッジにて $100 \mu\text{l}$ を採取し、ガス中の物質濃度を測定後、内部標準にて濃度補正を行った。

3. 結果と考察

3.1 各有機塩素化合物の分解速度

Fig. 1 は、塩素数 3 の塩素化エタン (MCF, 1,1,2-TCA) および塩素化メタン (TCM) 水溶液に鉄粉 E-200 を $6.0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ 添加した反応系について、これら出発物質の濃度の経時変化を追跡したグラフである。また、比較のため TCE の既報の結果¹⁰⁾についても併せて表示した。この結果から、どの物質についても鉄粉 E-200 によって分解されその濃度は指数関数的に減少することが確認された。また、等塩素数の物質でもその減少過程は物質毎に異なり、物質固有の分解速度を有することも同時に確認できた。本反応系における各有機塩素化合物の分解は既報の TCE の場合と同様に擬一次反応で表現でき、物質毎の見かけの分解速度定数 k_{obsd} は式(1)で表されることがわかった。

$$\ln \left[\frac{C}{C_0} \right] = -k_{\text{obsd}} t \quad (1)$$

ここで C は時間 t における出発物質の濃度、 C_0 は出発物質の初期濃度である。

塩素数 3 以外の有機塩素化合物についても同様の分解実験を行ったところ、いずれの場合も鉄粉 E-200 によってその濃度が指数関数的に減少することが確認された。Table 1 は、鉄粉 E-200 を $6.0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ 添加したときの塩素数 2, 3 および 4 の塩素化エチレン, 塩素化エタン, 塩素化メタンの分解速度定数 k_{obsd} を、式(1)にしたがって算出したものである。また、Table 1 には参考のため以前に報告した TCE, PCE, MCF, DCM の k_{obsd} の値¹⁰⁾を併せて示した。今回測定した 12 種類の化合物のうち、

Fig. 1 Time courses of trichlorinated compounds (◆ for MCF, □ for 1,1,2-TCA, ○ for TCE, and ▲ for TCM) with $6.0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ of E-200 in the aqueous layer.

Table 1 Pseudo-first-order rate constant k_{obsd} for polychlorinated ethenes, ethanes and methanes. The amount of E-200 was $6.0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ -water

	VOCs	The number of Cl	$k_{obsd} [\text{hr}^{-1}]$	Reference
Poly-chlorinated ethenes	PCE	4	4.6×10^{-4}	10
	TCE	3	2.8×10^{-3}	10
	c-DCE	2	2.1×10^{-4}	This work
	t-DCE	2	1.3×10^{-3}	This work
	1,1-DCE	2	1.9×10^{-4}	This work
	VC	1	2.6×10^{-4}	This work
Poly-chlorinated ethanes	1,1,1,2-TeCA	4	>1.0	This work
	1,1,2,2-TeCA	4	4.3×10^{-2}	This work
	MCF	3	4.9×10^{-2}	10
	1,1,2-TCA	3	4.7×10^{-4}	This work
	1,1-DCA	2	$<1.0 \times 10^{-4}$	This work
	1,2-DCA	2	$<1.0 \times 10^{-4}$	This work
	CA	1	$<1.0 \times 10^{-4}$	This work
Poly-chlorinated methanes	CTC	4	>1.0	This work
	TCM	3	1.5×10^{-3}	This work
	DCM	2	$<1.0 \times 10^{-4}$	10

1,1,1,2-TeCA と CTC は鉄粉 E-200 により急速に分解され、実験開始後 24 時間でその残存濃度は痕跡程度まで減少しており、 k_{obsd} 値は極めて大きなものになることがわかった。また、1,1,2,2-TeCA および以前に報告した MCF は比較的速く鉄粉 E-200 により分解され、その半減期は 24 時間以内であった。一方、1,1-DCA、1,2-DCA、CA および以前に報告した DCM は鉄粉 E-200 による分解速度が極めて遅く、時間の経過と共にその分解生成物がクロマトグラム上にわずかに検出されるものの、これら化合物の分解速度定数を算出することはできなかった。

3.2 塩素化エタンの分解とその分解生成物

3.2.1 テトラクロロエタン類の場合

Fig. 2 は、有機塩素系溶剤の中で最も健康毒性が高いと言われている 1,1,2,2-TeCA²⁶⁾ を、 $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ の鉄粉 E-200 によって分解した際の濃度変化を分解産物と共に示したグラフである。初期段階における主な分解産物は、脱塩化水素反応によると考えられる TCE、2 分子的脱塩素反応によると考えられる c-DCE および t-DCE であった。PCE については若干の生成が見られる程度であった。その初期段階に生成する生成物量は、1,1,2,2-TeCA の 56mol% が分解された 24 hr 後で、PCE、TCE、c-DCE、t-DCE がそれぞれ 0.9mol% : 40mol% : 7.5mol% : 3.1mol% であり、炭素収支の約 96% が説明できた。その他クロマトグラム上にはエチレン等の非塩素化合物のピークが検出された。TCE の鉄粉 E-200 による分解ではエチレン等が生成することが報告されており^{10,11)}、今回検出された非塩素化合物は、中間生成物である TCE 等がさらに分解されて生成した 2 次の分解産物であると推察される。TCE 類の還元的脱塩素反応では、DCE 異性体の中で c-DCE が選択的に生成する傾向があったが、1,1,2,2-TeCA の 2 分子的脱塩素反応ではその傾向が小さくなり、生成する DCE 類のうち約 29mol% が t-DCE であることがわかった。しかし、もう一つの異性体である 1,1-DCE の生成は見られなかった。

反応開始 24 時間以降 168 時間の範囲で、時間の経過と共に c-DCE 濃度は単調に増加している。これに対し TCE 濃度は 48 時間以降減少に転じており、中間生成物の挙動を示している。Table 1 に示すように TCE の k_{obsd} 値は比較的大きいため、1,1,2,2-TeCA からの TCE 生成速度が小さくなってくると、TCE の分解速度の方が上回るようになり、48 時間以降 TCE 濃度が減少するようになるものと考えられる。一方、1,1,2,2-TeCA の分解は 168 時間でほぼ完了し、以降 c-DCE の生成はほとんどなくなるため、この時間以降 c-DCE 濃度は減少に転じると予想される。ただし c-DCE の k_{obsd} 値は TCE のそれより 1 桁小さく半減期は 140 日程度となるため、その分解にはより長い時間が必要となる。

1,1,2,2-TeCA の構造異性体である 1,1,1,2-TeCA の鉄粉 E-200 による分解の結果、1,1,1,2-TeCA は 24 時間以内でほぼ等物質量の 1,1-DCE に変換することが明らかとなった。その際 1,1,2,2-TeCA の分解で見られた TCE、c-DCE および t-DCE の生成は認められなかった。これらのことから、1,1,1,2-TeCA の分解においては 2 分子的脱離反応のみに支配され、しかも β 位の塩素基のみで脱離が速やかに進行することがわかった。生成した 1,1-DCE は鉄粉 E-200 により次第に分解されていくものの、1,1-DCE の k_{obsd} の値は c-DCE のそれと同程度であるため、その後の分解には長期間を必要とする。

Fig. 3 に、鉄粉 E-200 による 1,1,2,2-TeCA および 1,1,1,2-TeCA の主な分解系路を示す。

3.2.2 トリクロロエタン類の場合

Fig. 4 は、MCF 溶液中に鉄粉 E-200 を $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ 添加した系において、試験開始から 288 時間経過後のガスクロマトグラムを示したものである。鉄粉 E-200 によって MCF は分解され、主な分解産物としてエタン、1,1-ジクロロエタン (1,1-DCA) の他、ブテン異性体が検出された。なお、ブテンなどの不飽和 C_4 化合物の生成は、鉄粉 E-200 による TCE の分解過程でも確認されている¹¹⁾。また、クロマトグラム上で微量の 1,1-DCE、 C_3 炭化水素が

Fig. 2 Time courses of 1,1,2,2-TeCA (●) and its main byproducts of Ethene (○), 1,1-DCE (◆), t-DCE (△), c-DCE (▲), TCE (◇), and PCE (□) using $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ of E-200 in the aqueous layer.

Fig. 3 Degradation pathways for TeCA isomers of 1,1,2,2-TeCA and 1,1,1,2-TeCA with $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ of E-200 in the aqueous layer. Compounds underlined are established as environmental standards in Japan.

Fig. 4 Gas chromatogram of MCF and its byproducts using E-200 in the aqueous layer. The reaction time was 288 hr.

Fig. 5 Time courses of MCF (□) and its main byproduct 1,1-DCA (●) using $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ of E-200 in the aqueous layer.

検出されたが、CA や VC、あるいは 1,2-DCA、c-DCE、t-DCE は検出されなかった。

Fig. 5 は、MCF を鉄粉 E-200 によって分解した際の MCF 濃度および分解産物の一つである 1,1-DCA 濃度を経時的に追跡したグラフである。MCF の減少と共に 1,1-DCA が中間生成物として生成して反応系内に蓄積され、336 時間後には初期 MCF のうち 22mol% が 1,1-DCA に変換していた。その理由として 1,1-DCA は Table 1 で示したように鉄粉 E-200 による分解速度が極めて遅いためと考えられる。1,1-DCA の生成は MCF からの脱塩素反応によると考えられるが、1,1-DCA や CA の分解速度は極めて遅いため、エタンの生成は MCF からの逐次的

Fig. 6 Time courses of 1,1,2-TCA (●) and its main byproducts of Ethene (◇), 1,1-DCE (△), and V.C. (■) using $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ of E-200 in the aqueous layer.

脱塩素反応では説明できない。これ以外の別の分解経路も存在し、両者が同時進行していると推定される。また、不飽和 C_4 炭化水素も大量に生成していることから、脱塩素反応と並行して C_2 炭化水素の二量体化なども生じているようである。

1,1-DCA は環境基準項目には指定されていないものの、その有害性が懸念されており²⁷⁾、MCF 分解過程でのその蓄積は好ましくない。しかしながら、MCF や 1,1-DCA 等で汚染された土壌に鉄粉 E-200 を混合した場合には、1,1-DCA が時間と共に分解されていることが報告されており¹⁰⁾、土壌内においては鉄粉 E-200 による分解反応以外の反応が関与している可能性もある。

Fig. 6 は、MCF の構造異性体である 1,1,2-TCA を鉄粉 E-200 で分解したときの 1,1,2-TCA と主な分解産物の経時的推移を示したグラフである。1,1,2-TCA は鉄粉 E-200 によって分解されるが、その分解速度は MCF よりも大幅に遅く、また分解生成物も MCF の場合とは大きく異なっており、1,1-DCA や c-DCE、t-DCE は検出されなかった。Fig. 6 で検出された分解産物はエチレンと VC、1,1-DCE の 3 物質のみであり、その中でも 1,1-DCE が主に生成することがわかった。前述したように 1,1-DCE の分解速度は遅いため、1,1-DCE の分解により VC が生成したとは考えにくく、1,1,2-TCA から直接 VC が生成したものと推定される。これらのことから、鉄粉 E-200 による 1,1,2-TCA の分解は、主に β 脱離による脱塩化水素反応および 2 分子の脱塩素反応によると推定される。エチレンが生成した理由については現段階では不明であり、今後検討を要する。生成した 1,1-DCE、VC 共にその k_{obsd} 値は c-DCE と同等であることから、これらの分解には長期間を必要とすることとなる。

Fig. 7 に、鉄粉 E-200 による MCF および 1,1,2-TCA の主な分解系路を示す。

3.2.3 塩素数 2 以下の塩素化エタンの場合

Table 1 で示した通り、1,1-DCA、1,2-DCA は共に鉄粉 E-200 による分解が非常に遅く、試験期間を通して脱塩素反応の進行は微少なものであった。また、クロマトグラム上でも分解産物としての非塩素化合物（エタン）の検出が極微量であった。同様に、塩素数 1 の CA についても鉄粉 E-200 による分解が非常に遅いことが確認された。

Fig. 7 Degradation pathways for TCA isomers of MCF and 1,1,2-TCA with $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ of E-200 in the aqueous layer. Compounds underlined are established as environmental standards in Japan.

Fig. 8 Time courses of CTC (●) and its main byproducts of TCM (□), and DCM (○) using $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ of E-200 in the aqueous layer.

Fig. 9 Degradation pathways for CTC with $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ of E-200 in the aqueous layer. Compounds underlined are established as environmental standards in Japan.

3.3 塩素化メタンについて

Fig. 8 は、CTC 溶液に鉄粉 E-200 を混合した際の濃度推移を示したグラフである。Matheson らの報告²⁸⁾と同様に、CTC は鉄粉 E-200 によって容易に還元分解され、試験開始から 6 時間において CTC の 99mol% が分解された。この時点での TCM の生成量は 84mol%，DCM の生成量は 15mol% であった。その後 TCM は徐々に減少し、逆に DCM の濃度が徐々に増加した。TCM を出発物質とした場合にも、TCM の減少に伴ってほぼ等量の DCM の生成が認められた。したがって、鉄粉 E-200 による CTC の分解反応は TCM を経由して DCM に至る逐次的脱塩素反応であることがわかった。また Table 1 で示したとおり、

DCM の k_{obsd} 値は非常に小さいため、塩素数 3 以上の塩素化メタンの分解においては、DCM が事実上の最終生成物となった。

Fig. 9 に、鉄粉 E-200 による CTC の分解系路を示す。

4. 地下環境の浄化への検討

本研究の結果、有機塩素化合物による汚染土壌の浄化に鉄粉の分解反応を適用する場合は、その化合物の分解性と共にその分解産物の挙動が問題となることが判明した。すなわち VOC については 11 項目について土壌および地下水の汚染に係る環境基準（土壌環境基準）が設定されているが、鉄粉 E-200 による有機塩素化合物の分解により、一部の物質から環境基準に設定されている物質が中間産物または最終生成物として生成することが今回の研究により明らかとなった。

今回実施した種々の物質のうち 1,1,2,2-TeCA, 1,1,1,2-TeCA, 1,1,2-TCA, CTC, TCM の 5 物質が最終生成物又は中間産物として環境基準項目の化合物を生成しており、本分解機構を地下環境の浄化に適用するについてはこうした分解産物の挙動を併せて検討することが重要となる。また、MCF については 1,1-DCA, CTC については TCM と、環境基準項目にはないもののその有害性が懸念される有機塩素化合物が生成される。従って、有機塩素化合物の種類によっては、鉄粉 E-200 による分解浄化を適用するにあたって、蓄積する分解産物の状況など十分な事前確認を行ってから実施することが強く望まれる。

5. まとめ

種々の有機塩素化合物について鉄粉 E-200 による分解を実施し、以下の研究結果を得るに至った。

1) 塩素化エチレン、塩素化エタンおよび塩素化メタンは水中において鉄粉 E-200 により分解され、その分解は擬一次反応で表現できる。

2) 塩素化エタンの分解生成物は物質毎に大きく異なり、それは物質構造に大きく依存する。

3) 塩素化メタンは鉄粉 E-200 との還元反応において逐次的脱塩素反応が支配的であるが、塩素数 2 の DCM が最終生成物となる。

4) 塩素化エタン及びメタンについて、塩素数 2 以下の物質は鉄粉 E-200 による分解反応が非常に遅い。

5) 鉄粉 E-200 による分解浄化を適用するにあたっては、その分解産物の挙動を含めた包括的な脱塩素化分解を管理する必要がある。

今後は、鉄粉 E-200 による種々の有機塩素化合物の分解反応機構をより明らかにするとともに、今回の研究において明らかとなった難分解性の化合物を分解可能とするため鉄粉 E-200 の改良を行う予定である。

(原稿受付 2003 年 1 月 16 日)

(原稿受理 2003 年 6 月 25 日)

参考文献

- 1) 日本地盤環境浄化推進協議会 (2000) 土壌・地下水汚染の実態とその対策、オーム社、東京。
- 2) 日本水環境学会関西支部 (1995) 地下水・土壌汚染の現状と対策、環境技術研究協会、大阪。
- 3) 北野大、及川紀久雄 (2000) 人間・環境・地球 化学物質と安全

- 性, 共立出版, 東京.
- 4) 川田邦明, 尾崎邦夫, 横山ひろみ, 黒崎裕人 (1987) 金属製品工場からの低沸点有機塩素化合物類による地下水汚染, 用水と廃水, 29(3), 221-226.
- 5) 市橋啓子, 辻英高, 磯村公郎, 寺西清 (1993) 兵庫県下飲用井戸中のトリクロロエチレン等による汚染状況, 用水と廃水, 35(6), 496-502.
- 6) 中杉修身 (1994) 土壌・地下水中における汚染物質の挙動, 水環境学会誌, 17(2), 76-80.
- 7) 環境省ホームページ (<http://www.env.go.jp/water/index.html>)
- 8) 伊藤裕行, 三ッ谷俊介, 須藤孝一, 井上千弘, 千田佑 (1998) 鉄粉によるトリクロロエチレン分解の検討, 用水と廃水, 40(11), 25-30.
- 9) Ito, H. and Kimura, T. (1997) The Reductive Dechlorination of Chlorinated Compounds Using Iron Powder, Proceedings of the I & EC Special Symposium on Emerging Technologies in Hazardous Waste Management IX, American Chemical Society, Pittsburgh, 140-142.
- 10) 伊藤裕行, 西山徹, 井上千弘, 千田佑 (2000) 鉄粉を用いた有機塩素化合物汚染土壌の分解浄化, 土壌環境センター技術ニュース, 1, 1-6.
- 11) Ooshita, T., Ito, H., Inoue, C. and Chida, T. (2001) Dechlorination Reaction of Trichloroethylene(TCE) with Metallic Iron Powder., Asian Waterqual 2001 Proceedings I, 61-66.
- 12) 三ッ谷俊介, 伊藤裕行, 井上千弘, 千田佑 (1999) 鉄粉によるトリクロロエチレン分解生成物の評価, 第 33 回日本水環境学会年会講演要旨集, 483.
- 13) 井上千弘, 伊藤裕行, 千田佑 (2000) 鉄粉によるトリクロロエチレン分解経路の推定, 第 34 回日本水環境学会年会講演要旨集, 303.
- 14) 大下貴之, 井上千弘, 伊藤裕行, 千田佑 (2001) 鉄粉によるアセチレン分解反応と TCE 分解経路の推定, 第 35 回日本水環境学会年会講演要旨集, 175.
- 15) Sweeny, K.H. and Fischer, J.R. (1972) Reductive Degradation of Halogenated pesticides; U.S. Patent No.3,640,821.Feb8.
- 16) 先崎哲夫, 熊谷裕男 (1988) 還元処理による有機塩素化合物の除去-鉄粉による 1,1,2,2-テトラクロロエタンの処理-, 工業用水, 357, 2-7.
- 17) 先崎哲夫, 熊谷裕男 (1989) 還元処理による有機塩素化合物の除去(第 2 報)-鉄粉によるトリクロロエチレンの処理-, 工業用水, 369, 19-25.
- 18) 先崎哲夫 (1991) 還元処理による有機塩素化合物の除去 (第 3 報)-鉄粉によるトリクロロエチレンの処理(その 2)-, 工業用水, 391, 29-35.
- 19) Gillham, R.W. and O'Hannesin, S.F. (1994) Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron, *Ground Water*, 32(6), 958-967.
- 20) United States Environmental Protection Agency Demonstration Program for 'In Situ Metal Enhanced Abiotic Degradation of Dissolved Halogenated Organic Compounds in Groundwater (1994) EPA/540/R-94/526; Washington, DC,.
- 21) Orth, W. S. and Gillham, R. W. (1996) Dechlorination of Trichloroethene in Aqueous Solution Using Fe⁰, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 66-71.
- 22) Focht, R., Vogan, J. and O'Hannesin, S. F. (1996) Field Application of Reactive Iron Walls for In-situ Degradation of Volatile Organic Compounds in Groundwater, In *Remediation*, pp.81-94, John Wiley & Sons Inc., New York.
- 23) Campbell, T. J., Burris, D. R., Roberts, A. L. and Wells, J. R. (1997) Trichloroethene and Tetrachloroethene Reduction in a Metallic Iron-Water-Vapor Batch Systems, *Environ. Toxicol. Chem.*, 16, 625-630.
- 24) クロロカーボン衛生協会 (2000) クロロカーボン適正使用ハンドブック, pp.1-20, クロロカーボン衛生協会, 東京.
- 25) 木村利宗 (1982) 鉄粉法による排水中の重金属などの有害物質の処理, PPM, (9), 1-10.
- 26) 化学工業日報社 (2001) 13901 の化学商品, pp. 1767, 化学工業日報社, 東京.
- 27) 国立衛生試験所化学物質情報部 (1994) 国際化学物質安全性カード (ICSC) 日本語版, pp. 368-369, 化学工業日報社, 東京.
- 28) Matheson, L. H. and Tratnyek, P. J. (1994) Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 2045-2053.