

グリーンナノ企画特集＜第16回＞

ナノ鉄系粒子を用いた 大気，土壌，地下水浄化技術 ー古くて安全な既存材料を ナノテクで環境改善機能材料へー

戸田工業株式会社創造本部
技術開発グループリーダ 松井敏樹氏に聞く



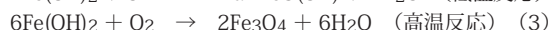
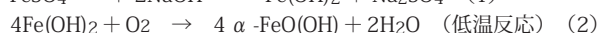
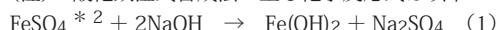
1. はじめに

大気，土壌・地下水汚染は工業社会が残した負の遺産であり，その修復は今を生きる我々および子孫にとって喫緊の課題である．戸田工業株式会社は，①完全燃焼を促進してダイオキシン発生を抑制するナノ酸化鉄燃焼触媒（活性フェロキサイド TIC）システム，②揮発性有機化合物と重金属で汚染された土壌および地下水を同時浄化するナノ鉄複合粒子（RNIP）システムを開発した．いずれもオーディオ，ビデオ，フロッピーディスク用磁気記録材料分野で培ってきた金属および酸化物粒子の合成技術とナノテクノロジーを融合することによって，環境浄化用先端機能材料に進化させたものである．使用する材料は，人類が太古から使い続けている鉄および酸化鉄中心であり，無害で安全，二次汚染の全く心配ないものである．2009年12月10日，広島県大竹市の同社創造本部を訪問し，これら技術の詳細を伺った．（なお RNIP は，nano tech 2009 国際ナノテクノロジー総展・技術会議にてグリーンナノテクノロジー賞を受賞している）

2. 技術のルーツ

戸田工業株式会社は，1933年広島市横川町にベンガラ（酸化鉄）の製造・販売を目的として設立された．ベンガラは酸化鉄の一種で，大昔から絵具材料などに使われてきた人類最古の顔料である．当時は硫酸鉄を焼いて造っていたが，その際に発生する亜硫酸ガスが公害問題化し，戸田工業は広島市の公害企業第一号に指定され厳しい規制が課せられた．窮地に陥った戸田工業を救ったのは京都大学との共同研究による硫酸鉄の水溶液から酸化鉄を合成する「湿式合成法（注）」の開発成功であった [1]．この合成法は無公害化に役立っただけでなく，戸田工業のコアコン

（注）：酸化鉄湿式合成法の主な化学反応式は以下：



FeSO_4 は，硫酸（ H_2SO_4 ）を用いて鋼板など鉄鋼製品の錆を落とす際に，産業廃棄物として多量に発生する．原料はこの産業廃棄物でまかない廃棄物処理および資源の有効利用に貢献した．

表1 各種酸化鉄の特徴（提供：戸田工業）

Type	Color	Magnetism	Shape & Size
$\alpha\text{-FeO(OH)}$ ^{a)}	Goethite	Yellow	Antiferro
$\beta\text{-FeO(OH)}$	Akaganeite	Dull orange yellow	Antiferro
$\gamma\text{-FeO(OH)}$	Lepidrocrite	Dull orange brown	Antiferro
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^{b)}	Hematite	Red~Violet	Antiferro
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Maghemite	Brownish red	Ferri
Fe_3O_4 ^{c)}	Magnetite	Black	Ferri
MOFe_2O_3	ferrite	Brown~Black	10~1000nm
$\text{MO}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ^{d)}			

ピタンス形成の基になった。即ち、温度、圧力、pHなどの合成条件を制御することによって、表1に示すように種々の形状、色、粒径の酸化鉄を生成できる。さらにはそれらを還元して針状をはじめとする多様な形状の金属鉄も造れる。この技術を背景に、当時需要が急増していたブラウン管用フェライト、オーディオ・ビデオ・フロッピーディスク用磁気記録材料に素早く対応でき、会社は成長した。磁気記録材料では顧客ニーズに応えるべく微細化を追求しナノレベルの超微細構造を制御できる技術を獲得し、前述に加え今一つの戸田工業のコアコンピタンスとなっている。鉄の化学的性質活用の専門技術と、無公害化への敏感な感覚に、所有している超微細化技術が結びついてここで紹介する環境ソリューション技術のキー材料が誕生している。

3. ダイオキシン発生を抑制する活性フェロキサイド TIC システム [2]

活性フェロキサイド TIC (Toda Iron oxide Catalyst) システムとは、TIC の酸化触媒作用で完全燃焼を促進して、①ダイオキシンの発生を抑制し、②排気ガス中的一酸化炭素 (CO) を低減させ、また③排気ガス中の塩化水素 (HCl) 濃度を低減する環境ソリューションシステムである。

3.1 TIC の創出

酸化鉄の酸化触媒としての活性度は比較的低く注目されていなかったが、微粒子にすることで活性度が高まるという情報を、三菱重工との連携の中で得て、人事交流を含めて燃焼触媒としての酸化鉄の開発検討に乗り出し

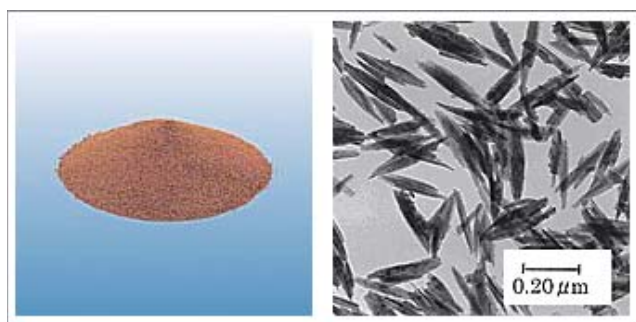


図1 TICの形状 (提供：戸田工業)

表2 TICの粉体特性 (提供：戸田工業)

Composition	α -FeO(OH)
Shape	Spindle
BET (m ² /g)	86.3
Moisture (%)	0.98
pH	8.1
Particle size (μm)	0.25

た。磁気記録材料で培った超微細化技術がここで効果を発揮した。図1にも示したような各種酸化鉄 (Type, Shape, Size) を比較評価し、微細な紡錘状が圧倒的に高い活性を示すことを見つけた。これがTICである。その化学組成は α -FeO(OH)で、平均粒径250nm、BET比表面積85m²/gの粒子である (図1、表2)。優れた触媒として機能していることを確認し、生産・実用化に入っている。

3.2 TICの酸化触媒機能

松井氏はTICの酸化触媒機能を見せるために、“一部分にTICを塗りつけたろ紙”と“火のついた線香”を用意し、

① まず、ろ紙だけの部分に線香を押し当てると、ろ紙は燃え線香の太さだけの穴があいた。

② 次に、TICを塗った部分に線香を押し当てたところ、TICを塗った領域全体が勢いよく燃えた。

物が燃えるには被燃焼物と酸素と燃焼に必要な温度の3条件が揃わなければならない。線香の温度は約400℃ (燻っている部分) と低く、TICを塗らなかつた所では被燃焼物近傍が酸素不足で燃焼域は広がらなかった。TICを塗った領域ではTICが酸素供給のポンプの役を果たす触媒作用でよく燃えた。そのメカニズムは、 α -FeO(OH)が線香の熱により活性な α -Fe₂O₃になり、この α -Fe₂O₃はその結晶格子の酸素を放出しやすく、即ち自分自身がFe₃O₄になり、その際放出した活性酸素(O)でろ紙を燃やす。ここで生成したFe₃O₄はその後空気中の酸素を取り込んで元のFe₂O₃に戻る、即ち酸化触媒の作用をしている。

3.3 ごみ焼却炉からのダイオキシン類、CO、HClの発生抑制

3.3.1 ごみ焼却炉とダイオキシン類の発生

TICの最大の用途はゴミ焼却炉である。一般にごみ焼却炉は図2のような構造である。このような炉において塩素を含有するごみを焼却する際に、ダイオキシン類は図3に示す二つの経路で発生する。どちらの経路も燃焼室で

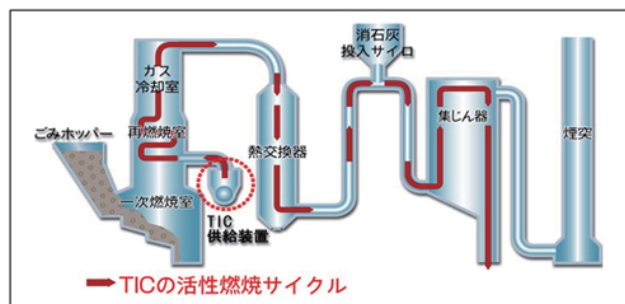


図2 ごみ焼却炉の構造と焼却炉内のTICの流れ (提供：戸田工業)

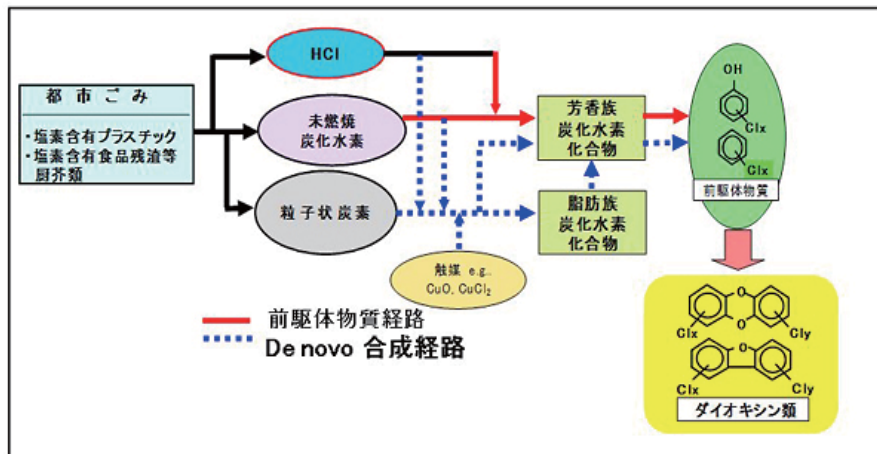


図3 都市ごみ焼却におけるダイオキシン類生成経路（提供：戸田工業）

の部分的不完全燃焼による未燃焼炭化水素および粒子状炭素がダイオキシン類発生の出発物質となる。未燃焼炭化水素は燃焼室内で比較的早い時期に鎖状炭化水素を経てダイオキシン類の主要な前駆体物質である環状のクロロベンゼン（CB）、クロロフェノール（CP）を経由してダイオキシン類となる。粒子状炭素は炉の立ち上げ・立ち下げ時および排ガス処理系までの250～500℃の温度領域でゆっくりと時間をかけてCB、CPを経てダイオキシン類になる（de novo 合成反応）[2][3]。

3.3.2 ごみ焼却炉におけるTICのダイオキシン類発生抑制作用機構

ダイオキシン類の抑制には、ダイオキシン類が生成する前に抑制する方法と、ダイオキシン類が生成した後除去・無害化して抑制する方法が考えられるが、本TIC技術は炉内での完全燃焼を促進しダイオキシン類発生を抑制する前者である。図2に示すように、TICは一次燃焼室に投入され、燃焼ガスと一体となって集塵機方向へ移動する過程で触媒機能を果たす。また集塵器前で消石灰が投入される。TICの作用機構は図4に示すように、

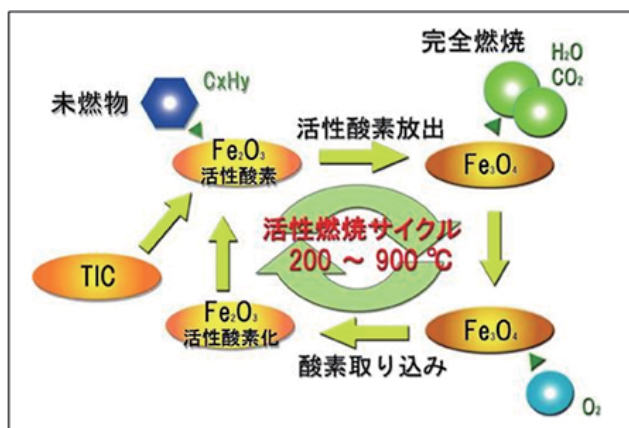
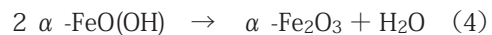
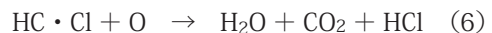


図4 TICの触媒作用機構（提供：戸田工業）

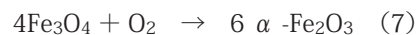
① 燃焼室に吹き込まれたTICは、その組成が α -FeO(OH)から α -Fe₂O₃に変態し、触媒機能を発揮するようになる：



② α -Fe₂O₃粒子表面に塩素を含む未燃焼炭化水素類(HC・Cl, HC:Hydrocarbon)およびダイオキシン前駆体であるCB、CPが吸着し、鉄と酸素の結合の弱い部位(活性点)から放出される活性酸素(O)により、H₂OとCO₂とHClに分解される：

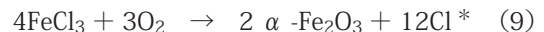
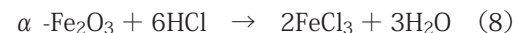


③ α -Fe₂O₃の活性酸素を放出した部位はFe₃O₄に変態しているが、排ガス中の余剰酸素を取り込み、元の活性酸素を有する α -Fe₂O₃に戻る：



④ この①～③のサイクルを燃焼室から集塵器前までの200～900℃の温度領域で形成しながら、ダイオキシンの発生を抑制する。即ちダイオキシンが生成する前に完全燃焼をさせ、発生を抑制する。

⑤ また、集塵器前で投入される消石灰(Ca(OH)₂)とHClとの反応をTICは促進する：



⑥ 役目を終えた α -Fe₂O₃、Ca(OH)₂およびCaCl₂等は、集塵器から飛灰とともに排出される。これらは無害物質である。

3.3.3 TICの効果と実用化

図5にTICの酸化触媒活性を一酸化炭素(CO)の炭酸ガス(CO₂)への酸化反応を例にとって、通常の酸化鉄と比較して示す。通常の酸化鉄に比べてTICは非常に大きい活性度を示す。また表3は、TICによるダイオキシン類、一酸化炭素、塩化水素発生抑制効果を示したものである。炉の立ち上げ時、通常運転時共に大きな効果があること

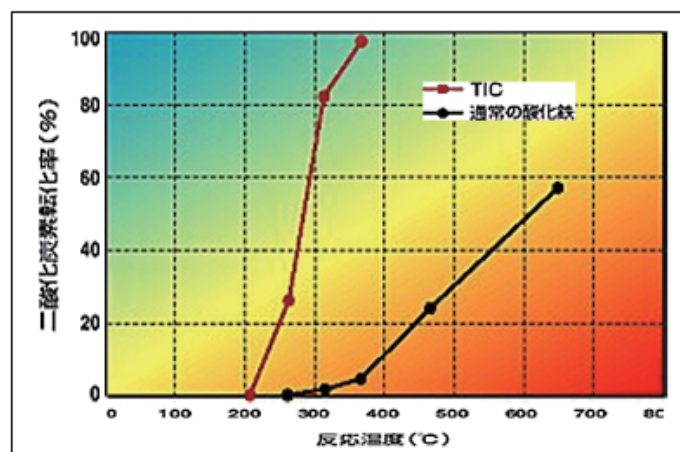


図5 TICによる一酸化炭素の接触酸化反応実験（提供：戸田工業）

表3 TICにおけるダイオキシン，一酸化炭素および塩化水素発生抑制効果（提供：戸田工業）

Measurement time	Feed ratio [%]*		CO concentration	Dioxins concentration		HCl concentration
	TIC	Calcium hydroxide	BF outlet gas [ppm]	BF outlet gas [ng-TEQ/Nm ³]	Fly ash [ng-TEQ/g]	BF outlet gas [mg/Nm ³]
Steady state	0	1.3	121	19	5.0	340
Start up	0.24	1.3	23	4.2	—	36
Steady state	0.24	1.3	9	2.8	1.7	14
Steady state	1.0	1.1	10	0.14	3.8	—

Combustion rate of municipal solid waste; 750 kg/h

* Weight percentage to feeded municipal solid waste

が分かる。このような優れた性能から、TIC 技術は多くの自治体のごみ焼却炉用に注目を集め採用された。最近では高温で連続運転し完全燃焼する炉が出てきて自治体では使われなくなりつつあるが、民間の小型焼却炉に適用されている。また、ごみ収集用ポリ袋に TIC を配合させると、焼却炉の燃焼効率が上がることから、TIC 入りごみ袋は多くの自治体で採用されている。

4. 土壌の VOC，重金属汚染を同時浄化する RNIP システム [4][5][6]

2003 年に施行された「土壌汚染対策法」により、揮発性有機化合物（VOC：Volatile Organic Compounds）や重金属等の特定有害物質による汚染土壌について規制が課せられた。即ち工場跡地の活用については、汚染土壌の浄化が義務付けられた。

VOC 汚染土壌の浄化対策技術には、汚染土壌を他所へ排除する「掘削除去措置」、汚染土壌の存在する場所で汚染物質を抽出除去する「原位置抽出法」および汚染土壌の存在する場所で汚染物質を分解除去する「原位置分解法」等があるが、掘削除去措置は一般に環境負荷および処理コストが高くなる傾向があり、原位置抽出法は浄化完了までに長時間を要する。このような背景より、短時間で浄化と環境負荷が小さく安価な原位置分解法の実現が求められていた。RNIP（Reactive Nanoscale Iron

Composite Particles）システムは、この要請に応えるものとして開発されたもので、従来技術では処理が困難であった深層汚染土壌も簡単に原位置注入での処理が可能である。更に、RNIP は重金属を不溶化する機能（原位置封じ込め）も持つ。即ち、VOC と重金属で汚染された土壌および地下水を同時に浄化できるソリューションシステムである。

4.1 RNIP

RNIP は磁気記録材料技術でできたナノ金属鉄の応用展開を探る中から生まれた。汚染土壌の浄化のニーズに対して金属粒子を適用する動きが始まったが、戸田工業はナノ金属鉄でこれに対応し、高い効果を確認して事業に乗り出すこととし、RNIP 技術を確立した。

RNIP の製法は、まず硫酸鉄とアルカリの水溶液反応によって得られた紡錘状 α -FeO(OH) 粒子を H_2 雰囲気中において加熱処理することで 70nm 程度の粒状粒子を成長させ、次いで常温まで冷却した後水中に浸漬し表面部分を酸化して、図 6 に示すようなコア (α -Fe)・シェル (Fe_3O_4) 構造を有するナノ鉄複合粒子 (RNIP) を造る（粒径約 70nm・比表面積 30m²/g）。この粒子中には 300～500ppm の硫黄（S）が均一に分散されている。なお、このようにして出来たナノ粒子は反応性が高く取り扱いが難しいので、スラリーにして使っている（図 7）。本開発

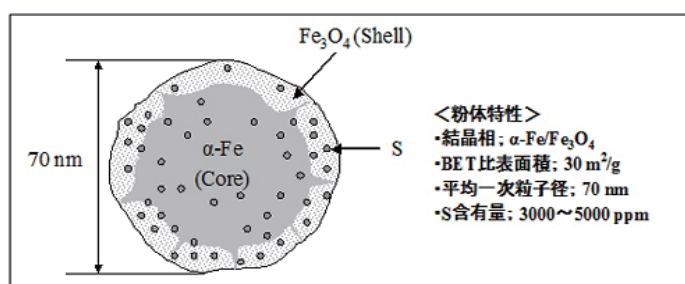


図6 RNIPの構造・粉体特性（提供：戸田工業）



図7 RNIPスラリーとその特性（提供：戸田工業）

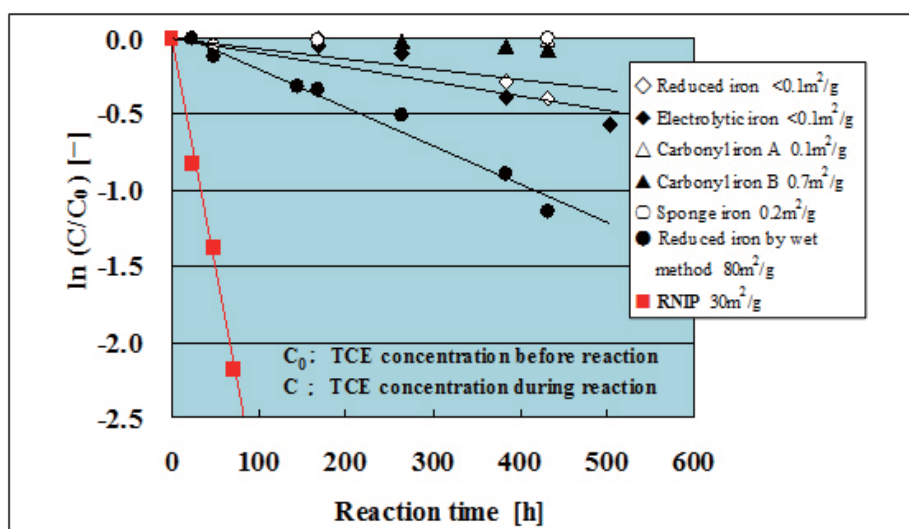


図8 各種鉄系粒子によるトリクロロエチレン（TCE）分解速度（鉄系粒子 3.3g/l, TCE 48mg/l, 24℃静置）（提供：戸田工業）

において、松井氏は「ナノ金属鉄粒子は非常に酸化されやすいため、RNIP 表面は Fe₃O₄ で覆うようにしているが、この被覆層の厚みにより VOC 分解活性と持続性が大きく変化するので、その最適化とそれを再現性よく生産できるまで仕上げるのに苦心した。また土壌・地下水中の VOC や重金属の評価については弊社では先例がなく、その方法確立にも苦労した」と述懐された。

RNIP の難点は、水素を使って純粋な鉄にしているのが普通の鉄粉に比べて高価なことである。しかし、重金属を含んで 2 次公害をおこす恐れがないなど、次の 3 つの特長を有している。

① VOC 汚染を急速に浄化できる。

RNIP は自分自身の α-Fe が水と反応して Fe₃O₄ に酸化するが、その際に発生する活性水素 (H) による強い還元機能を持っている。トリクロロエチレン (TCE: CCl₂=CHCl) のようなハロゲンを含む揮発性有機化合物 (VOC) 中の Cl を H に置き換えて、これを分解・無害化する。分解速度は通常の鉄粉の約 30 倍であり (図 8)、また Cd, Pb, Cr⁶⁺, As, Se などの重金属類も不溶化する。

② 深層の土壌汚染も処理できる。

RNIP は 70nm の微粒子である。これを水でスラリー化

したもの (図 7) は土壌中に速やかに浸透し、汚染源である VOC を分解すると同時に重金属をフェライトの形にして固定化する。

③ 二次汚染の心配がない。

RNIP は有害金属を含まないので、原位置浄化に適用しても二次汚染を引き起こすことはない。

4.2 RNIP の作用機構

4.2.1 VOC の分解・無害化

RNIP による TCE の分解機構は図 9 に示すような経路を考えている。

- ① シェル (Fe₃O₄) 表面上の S が活性点となり、TCE が吸着する。
- ② コア (α-Fe) と水との反応で生成した電子が S に供給される。
- ③ S 表面は供給された電子によりチオール化し、吸着した TCE と反応してエタンチオール、硫化ジエチルなど中間体を経て、求核置換反応により脱塩素化する。

なお、この反応が進むにつれてコア (α-Fe) は減少し、

シェル (Fe_3O_4) が増大する。即ち RNIP は触媒ではないので寿命がある。

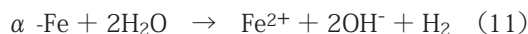
4.2.2 重金属類の不溶化

図 10 のように、

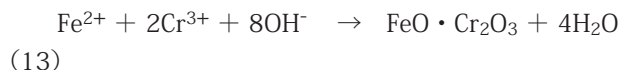
- ① RNIP のコア (α -Fe) が溶解し、
- ② 溶解した α -Fe と Cr^{6+} などの重金属がフェライト化反応することによって、重金属を安定なフェライトの一分成分として取り込み不溶化するものである。

Cr^{6+} の場合の不溶化反応機構については、次のように考えている。

- ・まず、 α -Fe が溶解する。即ち土壌中に含有されている水を分解して H_2 , OH^- を生じさせ、局所的に常にアルカリ領域とするため α -Fe の溶解は徐々に進行、さらに H_2 により Cr^{6+} は Cr^{3+} に還元される：



- ・溶解した α -Fe と重金属とが RNIP 粒子界面で、水の分解による水酸基を取り込みスピネルフェライト化が持続的に進行し重金属等の有害物質を不溶化する：



この反応が進行するに伴って RNIP のコア (α -Fe) は減少しシェル (Fe_3O_4) が増大する。ここでも RNIP には寿命がある。

図 11 に RNIP による Cr^{6+} の不溶化性能を示す。還元鉄や電解鉄に比べ RNIP に格段の不溶化機能があることが分かる。不溶化生成物は XRD 解析により FeCr_2O_4 であることが確認されている。又このように不溶化したものから有害重金属が再溶出することはない (表 4)。

4.3 RNIP を用いた VOC 浄化例

4.3.1 NASA ロケット発射台土壌の浄化 [7]

NASA では長年ロケットの洗浄に TCE (トリクロロエチレン) を多量に使っていた。その結果、土壌汚染が問題になった。その浄化に NASA は RNIP に目をつけた。RNIP を植物性オイルと界面活性剤とでエマルジョン化したスラリーを、TCE 汚染土壌 (地下 4.9 ~ 7.3m) に対して 0.4 ~ 0.8wt% (固形分換算) で原位置注入した。その

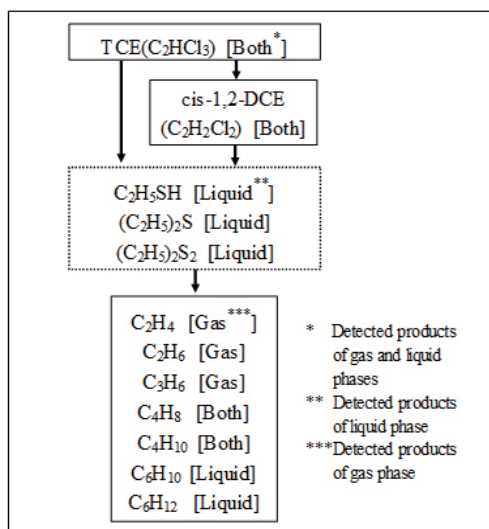


図 9 RNIP による TCE 分解経路 (提供：戸田工業)

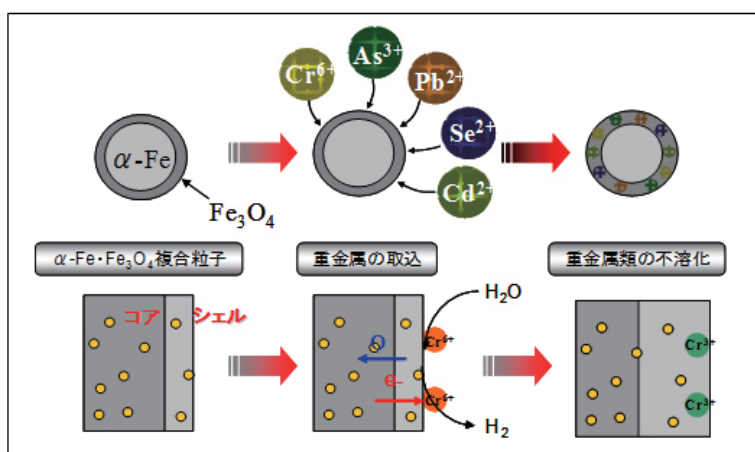


図 10 RNIP による重金属不溶化反応メカニズム (提供：戸田工業)

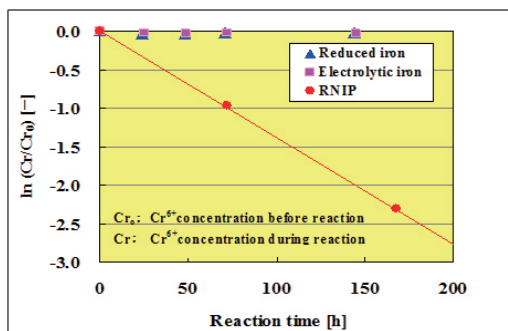


図 11 各種鉄系粒子による 6 価クロム不溶化速度 (鉄系粒子 2g/l, Cr^{6+} 25mg/l, 24°C 静置) (提供：戸田工業)

表 4 ナノ鉄複合粒子による重金属イオン不溶化および再溶出試験結果 (提供：戸田工業)

重金属種類	初期濃度	不溶化試験後*	再溶出試験後**	環境基準
Cd [mg/l]	10	<0.001	<0.001	≤0.01
Pb [mg/l]	10	<0.005	<0.005	≤0.01
Cr^{6+} [mg/l]	50	<0.04	<0.04	≤0.05
As [mg/l]	10	<0.001	<0.001	≤0.01
Se [mg/l]	10	<0.002	<0.002	≤0.01

* RNIP 33.3 g/l. 16h 振とう後の固液分離液 ** 環境省告示第46号溶出量試験

結果、RNIP が十分に浸透した箇所においては、注入して 90 日経過後に、土壌中平均 TCE 濃度が 157 ~ 438mg/kg から 1 ~ 27mg/kg に分解除去され（低減率 86 ~ 99.5%）、この結果は NASA でも高く評価された。またこれにより RNIP も一躍広く知られるところとなった。

4.3.2 国内での浄化例

市道に隣接する TCE 溶出量が最大 0.2mg/l（地下 3m）の工場跡地 136m³ に、RNIP を直接注入する原位置注入工法を適用した。RNIP の注入量は土壌 1m³ 当たり 2kg とした。注入後の地下 TCE 濃度のモニタリング結果は図 12 の通りであり、約 1.5 ヶ月という短工期で有害な分解副生成物を生じることなく、土壌からの TCE 溶出量は環境基準（0.03mg/l）を達成することができている。なお本技術は、すでに多数の試験実績がある。

4.3.3 RNIP による難分解物質浄化へのアプローチ [8]

今、東京都では築地市場の移転先の土壌汚染が問題になっているが、これに本技術は使えないのかとの問いに対して、松井氏は「RNIP は α -Fe そのものが持つ還元性を用いるものであり、TCE のような鎖状炭化水素には有効だがダイオキシン類のような環状炭化水素には向かないと考えていた。しかし、Ru を助触媒とすることによって明りが見えてきた」と以下のことを紹介してくれた。

PCB（ポリ塩化ビフェニル）、ダイオキシン類等の難分解性芳香族塩素化合物の常温分解に対して、Pd で被覆された Fe 粒子が有効であることが報告されている [9] のをヒントに、RNIP に Pt, Pd, Rh, Ru を担持させた貴金属複合粒子を調製した。先ず初めに難分解性塩素化合物のモデル物質であるクロロベンゼン（CB）の脱塩素化反応を行った。結果は図 13 の通りである。Rh および Ru との複合粒子の反応速度が格段に大きい。CB 分解物質としては、水素化・脱塩素化されたベンゼンとシクロヘキサ

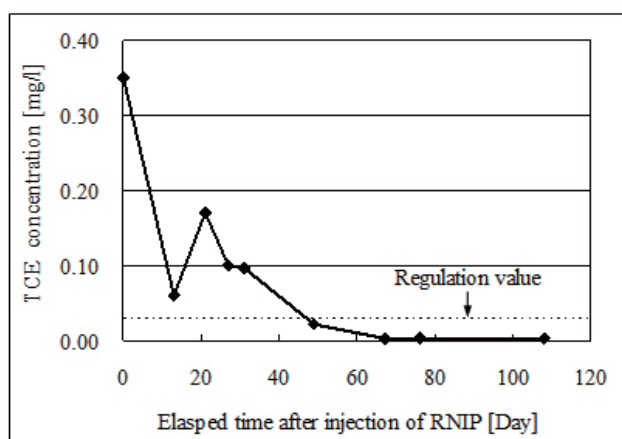


図 12 RNIP スラリー注入後の地下水中 TCE 濃度（提供：戸田工業）

ンのみが検出された。そこで、次にこれら粒子の中から安価なナノ Ru 被覆鉄複合粒子を選んで、ダイオキシン類で汚染されている実汚染土壌について分解を試みた。結果は表 5 の通りであり、ダイオキシン毒性等価濃度（TEQ）は、反応前（Blank）の 41% に低下しており、常温分解が可能であることがわかった。この Ru を助触媒とした RNIP によるダイオキシンの分解機構について松井氏は「今後これを発展させ、実用触媒として完成させたい」との意欲を示された。

5. 終わりに

以上、湿式酸化鉄製造技術を根幹とする戸田工業のコアコンピタンスの上に築きあげられた環境ソリューション TIC および RNIP システムの詳細を伺い、化学が絡む材料技術・ノウハウの多様性と奥深さを十分楽しませてもらった。このほか戸田工業は同じコアコンピタンスの上に立って古くからの商品である磁気記録用磁性粉に加え、プリンター・複写機用トナーやキャリア、電波吸収材、リチウムイオン電池用正極材、ドラッグデリバリー・材等の粉粒体を次々と商品化してきた。そして今、同根の技術・ノウハウをもとに、さらにナノテクノロジーを積極的に取り入れ「素材を通じて、情報・環境・エネルギー・医療を支えるソリューションを提供する」創造に挑戦しており、今後の発展が楽しみである。

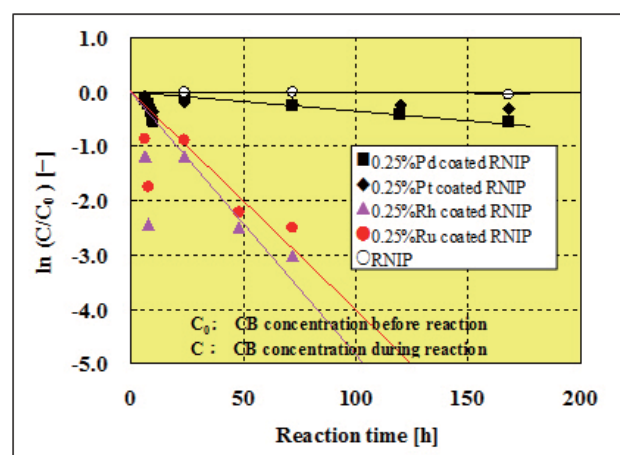


図 13 貴金属被覆 RNIP によるクロロベンゼン（CB）分解速度
（貴金属・RNIP 10g/l, CB 37mg/l, 24℃ 静置）
（提供：戸田工業）

表 5 Ru 被覆 RNIP によるダイオキシン類（DXN）汚染土壌懸濁液の分解試験（提供：戸田工業）

試料名	Ru 被覆 RNIP (Ru 0.25 wt%)	ブランク(反応前)
Total DXN 濃度 (pg-TEQ/g soil)	290	700

参考文献

- [1] 木山雅雄, "水酸化鉄 (I)(II) の化学, 粉体および粉末冶金", Vol.23, No.3, pp.77-84 (1976) .
- [2] 今井知之, 藤井泰彦, 松井敏樹, 中井資, "間欠運転ごみ焼却炉における酸化鉄触媒を用いたダイオキシン類抑制実証試験", 廃棄物学会論文誌, Vol.11, No.2, pp.67-73 (2000) .
- [3] H.Huang and A.Buekens, "On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes", Chemosphere, Vol.31, No.9, pp.4099-4117 (1995) .
- [4] 沖中健二, 沖田朋子, 角屋浩司, 上神雅之, 河野潤一, " α -Fe $\cdot$ Fe₃O₄ 鉄系複合粒子によるトリクロロエチレンの脱塩素反応", 水環境学会誌, Vol.27, No.7, pp.481-485 (2004) .
- [5] 沖中健二, 沖田朋子, 角屋浩司, 上神雅之, "静置法におけるナノ α -Fe $\cdot$ Fe₃O₄ 鉄系複合粒子によるトリクロロエチレンの脱塩素反応速度特性", 水環境学会誌, Vol.30, No.1, pp.33-37 (2007) .
- [6] 松井敏樹, 角屋浩司, "汚染土壌・地下水を急速浄化するナノ鉄複合粒子", 色材, Vol.82, No.5, pp.210-213 (2009) .
- [7] J. Quinn, C. Geiger, C. Clausen, K. Brooks, C. Coon, S. O'Hara, T. Krug, D. Major, W. Yoon, A. Gavaskar and T. Holdsworth, "Field Demonstration of DNAPL Dehalogenation Using Emulsified Zero-Valent Iron", Environ. Sci. Technol., Vol.39, No.5, pp.1309-1318 (2005) .
- [8] 沖中健二, 沖田朋子, 松井敏樹, 美藤真, 角屋浩司, 上神雅之, "ダイオキシン汚染土壌からのダイオキシン抽出法および Ru $\cdot$ α -Fe $\cdot$ Fe₃O₄ 複合粒子による抽出ダイオキシンの分解", 水環境学会誌, Vol.30, No.2, pp.95-99 (2007) .
- [9] C. Wang and W. Zhang, "Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs", Environ. Sci. Technol., Vol.31, No.13, 2154-2156 (1997) .

(真辺俊勝)