

# 終了課題成果報告書

<b>研究テーマ名</b>	カオリン及び関連粘土中のダイオキシン類分布調査と環境負荷量推定
<b>研究担当者(共同研究者含む)</b>	堀井勇一、野尻喜好、細野繁雄、大塚宜寿、蓑毛康太郎
<b>実施期間</b>	平成 22 年度 ~ 平成 23 年度 (2 か年)
<b>研究区分</b>	自主研究事業 (共同研究機関名: )
<b>環境基本計画上の位置付</b>	(目標) I 恵み豊かで安心・安全な地域社会の実現 (施策) 2 化学物質対策の推進
<b>背景と目的(目標設定)</b>	<p>近年、カオリン質粘土の一種である米国ボールクレイから高濃度のダイオキシン類が検出されたことを機に、新たなダイオキシン類の汚染源としてカオリン質粘土が注目されるようになった。カオリンは重要な鉱業資源であるが、海外では日本の土壤環境基準を超えるダイオキシン類の検出事例が報告されており、国内においても早急な汚染状況の把握が望まれている。本研究では、ダイオキシン類排出量の削減及び環境リスクの低減を目的に、国内各地で産出するカオリン及び関連粘土中のダイオキシン類の濃度分布調査を行うとともに、これら粘土の産業利用プロセスにおけるダイオキシン類の環境負荷量を推定する。</p>
<b>研究内容(緊急性・必要性、新規性・独創性)</b>	<p>まず、国内粘土についてダイオキシン類の残留状況を確認するため、各地より陶磁器の原料として使用される粘土を収集し、ダイオキシン類の濃度分布を調査する。各粘土の産出量とダイオキシン類濃度を整理し、年間に生産される粘土中のダイオキシン類含有量(インベントリ)を推算する。国内の代表的な鉱物資源である粘土は、その大部分が耐火物及び陶磁器の原料として使用される。そこで、実験炉を用いた粘土の加熱実験を行い、加熱前、加熱後(残さ)及び発生ガスを測定し、窯業における含有ダイオキシン類のマスバランスを調査する。この実験結果から、粘土の加熱温度に伴う含有ダイオキシン類の揮散割合、あるいは粘土中での残留割合の変化を把握する。窯業におけるダイオキシン類の挙動及び排出量の正確な把握は、周辺環境に対する環境リスクや作業環境を評価する上でも不可欠といえる。</p> <p>国内におけるカオリン粘土に関連したダイオキシン類の調査は未だ報告されていないことから、本研究は非常に新規性が高いといえる。また、カオリン粘土中のダイオキシン類は天然由来である可能性が指摘されている。本研究はその生成プロセスを解明する有用な情報となり得るため、学術的にも重要といえる。</p>
<b>成果の概要(目標達成度)</b>	<p>〔濃度分布調査〕 国内各地で産出するカオリン質及び関連粘土を16地域から70検体収集し、ダイオキシン類の測定を行った。毒性等量(TEQ)の平均値及び濃度範囲は、それぞれ6.6pg-TEQ/g, 0.00068~47pg/gであり、全体的に堆積性粘土が陶石よりも高い傾向にあった。このうち県内産の飯能焼粘土については、平均濃度が1.0pg-TEQ/gと全国平均よりも低い傾向にあった。国内粘土の生産量とダイオキシン類平均濃度を基に算出したダイオキシン類含有量は、重量ベースで1.3kg/year、TEQベースで4.8g-TEQ/yearと見積もられた。</p> <p>〔環境負荷量推定〕 実験炉を用いたカオリン質粘土の加熱実験を行い、加熱前、加熱後(残さ)及び発生ガスの測定から、加熱処理におけるダイオキシン類の動態、マスバランスを調査した。本実験から得られた最大の揮散割合を用い、かつ発生したダイオキシン類がすべて環境中へ放出されると仮定した場合、国内窯業に係るダイオキシン類の大気環境負荷量は、重量ベースで35g/year、TEQベースで0.13g-TEQ/yearと推算された。これは国内総排出量(2010年度)の0.08%に相当し、非常に低いことがわかった。</p> <p>これら研究成果については、国内外の学会で随時発表した。特に2010年の環太平洋国際化学会議(Pacificchem2010)では依頼発表を行っており、海外の研究者にも当センターの研究活動を広く知ってもらうことができた。また研究成果の一部が、環境科学分野の権威ある国際誌(Environmental Science &amp; Te</p>

chnology)に掲載されるなど、学術的重要性も評価された。

成果の公表(発表・投稿、講演会の開催、報道機関の活用、特許取得等)

【論文発表】

- (1) Y. Horii, N. Ohtsuka, K. Minomo, K. Nojiri, K. Kannan, P.K.S. Lam, N. Yamashita, Distribution, characteristics, and worldwide inventory of dioxins in kaolin ball clays. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45, 7517–7524.
- (2) Y. Horii, N. Ohtsuka, K. Minomo, K. Nojiri, S. Hosono, N. Yamashita, A nationwide survey of dioxins in kaolin clays from Japan. *Organohalogen Compounds*, 2010, 72, 876–879.

【関連競争的資金獲得】

科学研究費補助金(若手(B))「粘土資源利用に伴うダイオキシン類の環境動態と天然生成メカニズム解明に関する研究」, 平成 22~24 年度, 研究代表

【依頼発表】

Y. Horii, A study on natural formation of dioxins in kaolin clays: A new approach to trace the origin of POPs. *Pacificchem 2010*, Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12

【学会発表】

- (1) Y. Horii, T. Kanamaru, T. Kakemura, K. Furukawa, N. Ohtsuka, K. Minomo, K. Nojiri, Distribution and characteristics of dioxins in depositional process of kaolinitic clay sediment. 32nd International symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants, Cairns, Australia, 2012.8
- (2) 堀井勇一, 大塚宜寿, 蓑毛康太郎, 野尻喜好「カオリン質粘土の窯業利用に伴うダイオキシン類の動態と環境負荷量推定」, 第 21 回環境化学討論会, 松山, 2012.7
- (3) Y. Horii, N. Ohtsuka, K. Minomo, K. Nojiri, Mass Balance Assessment of Dioxins in kaolin ball clay used in ceramic industry. SETAC North America 32nd Annual Meeting, Boston, USA, 2011.11
- (4) 堀井勇一, 金丸龍夫, 竹村貴人, 古川邦之, 大塚宜寿, 蓑毛康太郎, 野尻喜好「ダイオキシン類天然生成の検証:カオリン質粘土層の堆積過程とダイオキシン類の特徴」, 第 20 回環境化学討論会, 熊本県立大学, 2011.7
- (5) Y. Horii, N. Ohtsuka, K. Minomo, K. Nojiri, S. Hosono, N. Yamashita, A nationwide survey of dioxins in kaolin clays from Japan. 30th International symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants, San Antonio, USA, 2010.9
- (6) 堀井勇一, 大塚宜寿, 蓑毛康太郎, 細野繁雄, 山下信義「カオリン粘土中ダイオキシン類の分布と天然生成プロセスに関する研究」, 第 19 回環境化学討論会, 中部大学, 2010.6

成果の発展性(埼玉県(行政・地域)への貢献、技術発展・実用化、課題等)

海外のカオリン質粘土からはダイオキシン類の土壤環境基準を超える検出事例が報告されているが、本調査により国内・県内の関連粘土中のダイオキシン類濃度は、最大でも環境基準の1/10以下であることがわかった。これらがダイオキシン類インベントリに与える影響は、1%未満と見積もられ、ごくわずかであることがわかった。今後は、科学研究費補助金研究(平成22-24年度)において、(独)産業技術総合研究所、日本大学、愛知大学の協力機関と連携し、カオリン粘土に関連したダイオキシンの天然生成プロセスについてさらに検証を進める予定である。