

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月20日現在

機関番号：82405

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22710021

研究課題名（和文） 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

研究課題名（英文） Studies on characteristics and natural formation mechanisms of dioxins in kaolin clays

研究代表者

堀井 勇一（YUICHI HORII）

埼玉県環境科学国際センター・化学物質担当・主任

研究者番号：30509534

研究成果の概要（和文）：本研究では、まずダイオキシン類自然発生源の国内分布調査として国内各地で産出するカオリン関連粘土のダイオキシン類分析を行った。次に、窯業を想定した粘土の高温加熱実験を行い、粘土利用プロセスにおける含有ダイオキシン類の環境負荷量を推定した。さらに、カオリン粘土の母岩及び堆積過程に注目したフィールド調査やダイオキシン類のもつ炭素同位体比を手がかりに、粘土中ダイオキシン類の起源推定を行った。

研究成果の概要（英文）：The presence of dioxins in ancient clays presented an interesting scientific quandary. We investigated occurrence and profiles of dioxins in nationwide kaolin clays, and estimated inventory of dioxins in ceramic industry based on combustion experiments of kaolin clay. Moreover, this study focused on relationship between depositional process of kaolin clay and distribution of dioxins in related materials, as well as isotope ratios of dioxins in kaolin clay to reveal origin of dioxins contained in kaolin clay.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境動態解析

キーワード：環境計測・地球化学・ダイオキシン・天然生成・カオリン粘土・窯業

1. 研究開始当初の背景

近年、米国で産出したカオリン粘土の一種であるボールクレイから1500 pg-TEQ/gを超える高濃度のダイオキシン類が検出されたことを期に、カオリン粘土は新たなダイオキシン類の汚染源として注目されるようになった。カオリン粘土は主に窯業原料として利用される重要な鉱業資源である。しかしながら、米国に限らず、ヨーロッパ、オーストラリア、アフリカの各大陸から産出するカオリ

ン粘土からは、比較的高濃度のダイオキシン類が検出されている。これまで国内では数多くのダイオキシン類研究が行われてきたが、カオリン粘土に関連した調査・研究は報告されておらず、早急な濃度分布調査が必要といえる。また、カオリン粘土中のダイオキシン類は、その存在状況から天然由来である可能性が高いと指摘されているが、その生成プロセスに関する直接的証拠は得られていない。

2. 研究の目的

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、さらには天然生成メカニズムの解明を目的に、次の3つのサブテーマに取り組んだ。まず、ダイオキシン類自然発生源の国内分布調査として国内各地で産出するカオリン関連粘土について調査し、そのダイオキシン類濃度分布を把握した。次に窯業に係るダイオキシン類の環境負荷量推定として、窯業原料である粘土の高温加熱実験を行い、含有ダイオキシン類の挙動、いわゆるマスバランスを調査した。そして、ダイオキシン類の起源と生成メカニズムの解明については、カオリン粘土の母岩（花崗岩）や堆積過程に注目したフィールド調査やダイオキシン類のもつ炭素同位体比を手がかりに検証した。

3. 研究の方法

(1) 濃度分布調査

全国の主要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、陶磁器の原料として使用される陶土（カオリン質粘土）及び陶石を全国16地域（70試料）から収集した。試料は、「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル」に準じて、抽出及びクリーンアップを行い、ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計を用いてダイオキシン類の同定・定量を行った。各地域について粘土の産出量とダイオキシン類濃度を整理し、国内で年間に生産される粘土中のダイオキシン類含有量（インベントリー）を推算した。

(2) 環境負荷量推定

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、管状実験炉を用いた粘土の加熱実験を行い、加熱前、加熱後（残渣）の粘土及び発生ガスを測定し、窯業を想定した含有ダイオキシン類のマスバランス調査を行った。加熱試験の粘土試料には、高濃度（1800 pg-TEQ/g）でダイオキシン類を含む米国産ボールクレイを使用した。手順は、まず2gの粘土試料を石英ボート上に秤量し、続いてこの試料を予め設定温度で加熱した管状電気炉に導入、発生したガスをガス捕集部で回収した。加熱温度は200°Cから800°Cの範囲で段階的に設定した。試料の加熱は窒素ガス雰囲気下（流速400 mL/min）でそれぞれ1時間行い、同条件において3回繰り返した。加熱終了後すみやかに残渣を回収し、ガス試料と共に分析に供した。このダイオキシン類測定結果から、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した。さらに、この揮散割合と濃度分布調査から得られたダイオキシン類インベントリーを総合するこ

とで、窯業に係る大気へのダイオキシン類環境負荷量を推算した。

(3) ダイオキシン類の起源推定

粘土鉱物は岩石の風化又は熱水変質により生成し、その鉱物組成や含有元素、堆積環境は粘土中化学物質の反応性に大きく影響する。そこで、カオリン粘土中ダイオキシン類の起源を突きとめるため、風化度の異なる花崗岩及びその風化堆積物を採取・測定し、ダイオキシン類分布との関係について調査した。フィールド調査は、日本大学・金丸氏及び愛知大学・古川氏の協力を得て、国内有数の粘土産出地である瀬戸地域を中心に行った。試料は、瀬戸市暁鉱山の瀬戸陶土層より木節・蛙目粘土、及び珪砂等の一連の堆積ユニットを層別に採取した。また、粘土の母岩（起源物質）として、周辺地域等より花崗岩及びまさを採取した。これら試料は風乾し、ステンレス製乳鉢で粉碎、均一化して分析に供した。

カオリン粘土中ダイオキシン類の炭素源を調べるため、二次元ガスクロマトグラフ/同位体比質量分析計（産総研・山下氏協力）を用いて、ダイオキシン類自体の安定炭素同位体比を分析した。化合物のもつ安定同位体組成は、その起源、汚染経路、反応プロセスを知るための有用な情報であり、これらを指標に粘土中ダイオキシン類の起源を推定、人為起源ダイオキシン類から識別することを試みた。

4. 研究成果

(1) 濃度分布調査

全国から収集したすべてのカオリン質粘土及び関連試料からダイオキシン類が検出された（検出下限値：0.007~0.03 pg/g）。その毒性等量（TEQ）の平均値は6.6 pg-TEQ/g、濃度範囲は0.00068~47 pg/gであった。産地毎のTEQ平均値を図1に示した。各地の濃度は、濃度の高い順に、木節粘土：21、石見粘土：12、丹波粘土：7.9pg-TEQ/gであり、全体的に陶土が陶石（加茂川、来待、天草）よりも高い傾向にあった。今回調査した国内粘土（70試料）からは、米国ボールクレイのような高濃度ダイオキシン類は検出されず、すべての試料で土壌環境基準（1000pg-TEQ/g）を大きく下回った。また、その濃度レベルは、環境省報告（2010年度）の一般土壌中平均濃度（2.1 pg-TEQ/g, n=714）より若干高い分布であった。

ダイオキシン類の濃度組成は、その発生源や生成プロセスを推定する有用な情報となる。カオリン質粘土中のダイオキシン類の濃度組成は、ポリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン（PCDD）が99%以上を占め、異性体別にはオクタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン

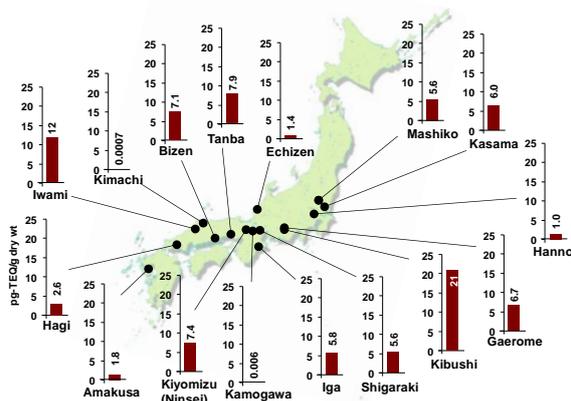


図1 国内主要陶土及び陶石中のダイオキシン類濃度分布 (pg-TEQ/g)

(OCDD) が 80%以上の高い割合を示した。この濃度組成はダイオキシン発生源の一つであるペンタクロロフェノール水田除草剤 (PCP) の不純物と類似する。しかしながら、PCDD とポリクロロジベンゾフラン (PCDF) の濃度比や異性体比に注目すると、両者に明確な差異がみられた。例えば、カオリン質粘土では PCDD/PCDF 比が 1000 以上であるのに対し、PCP では 10 程度となる。また、カオリン質粘土中では、1,4,6,9-位塩素置換の異性体が高く検出されるなど、焼却などこれまでのダイオキシン類発生源にはみられない特異的な異性体組成が認められ、これらを利用した発生源解析が可能である。

国内窯業に使用される主要粘土は、瀬戸地方の木節・蛙目粘土であり、その年間生産量は約 37 万トンである。この粘土の国内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、実濃度ベースで 1.3 kg/year、TEQ ベースで 4.8 g-TEQ/year と見積もられた。我々が算出したカオリン粘土のグローバルインベントリーは 2400 g-TEQ/year であり、これに国内粘土が占める割合は約 0.2%と低いことが明らかになった。本研究において、主な国産粘土のダイオキシン類濃度分布を明らかにし、その安全性を示したことは、研究成果の一つといえる。

(2) 環境負荷量推定

粘土加熱実験から得られた発生ガス及び残さ中のダイオキシン量 (絶対量) の推移を図 2 に示した。TEQ ベースでは、実験に供した 2 g の粘土に含まれるダイオキシン類量は 3600 pg-TEQ である。各設定温度で 1 時間加熱したところ、残さ中ダイオキシン類は加熱温度の上昇に伴い減少し、400°C 時の残存量は加熱前の 1 割以下となった。一方で、加熱により粘土から発生ガス中へ移行した TEQ にはあまり変化がみられず、最大でも 600°C 時の 100 pg-TEQ であった。通常 PCDD は 400°C 以上でガス化することから、粘土を同

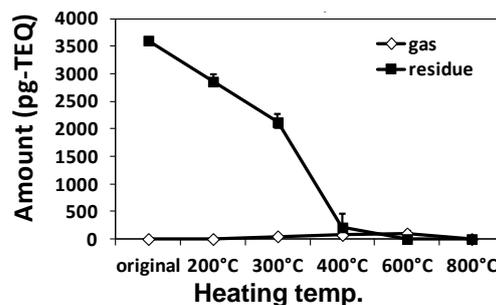


図2 粘土加熱試験におけるダイオキシン類濃度の推移

温度付近で加熱した場合、その大部分は粘土からガス中へ移行すると予想された。しかしながら本実験では、ガスへの移行率は最大でも 600°C 加熱時の 2.8% と低く、その大部分は実験系内で分解しているものと示唆された。PCDD 同族体及び異性体の各加熱温度における濃度分布から、当実験系におけるダイオキシン類の消失 (Mass loss) は、主要異性体である OCDD の脱塩素化によるものと推測された。本実験から粘土を 600°C 以上の高温で加熱した場合、粘土中に残留するダイオキシン類量は初期値の 0.001% 未満となり、陶磁器製品中に残留するダイオキシン類は極めて低いことが示された。

安全側から検討するため、本実験で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すると、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 35 g/year、TEQ ベースで 0.13g-TEQ/year と見積もられた。これは国内総排出量 (2010 年度) の 0.08% 相当である。

(3) ダイオキシン類の起源推定

瀬戸陶土層 (層厚約 6 m) について、堆積層別のダイオキシン類濃度分布調査を行った (図 3)。木節・蛙目粘土堆積層中ダイオキシン類の実濃度範囲は、2100~15000 pg/g であり、その 99% 以上が PCDDs より構成された。一方で、同一堆積ユニット内に分布する珪砂のダイオキシン類濃度は、41~86 pg/g と極めて低かった。各粘土堆積層の TEQ については、木節粘土層の上部に狭在する亜炭層から最大値: 99 pg-TEQ/g が検出された。周辺から採取した花崗岩やまさについては、実濃度が 0.57~9.2 pg/g、TEQ が 0.000039~0.018 pg-TEQ/g の範囲であり、粘土堆積層と比較して 3 桁以上低い濃度レベルであった。このことから、粘土堆積層に含まれるダイオキシン類は、花崗岩やその風化物に起因するものではなく、粘土粒子が流水によって堆積する過程もしくは堆積後に、吸着又は生成したものと推測された。同地域表層土壌とダイオキシン類濃度の鉛直分布・組成の比較により、堆積層中から検出された比較的高濃度のダ

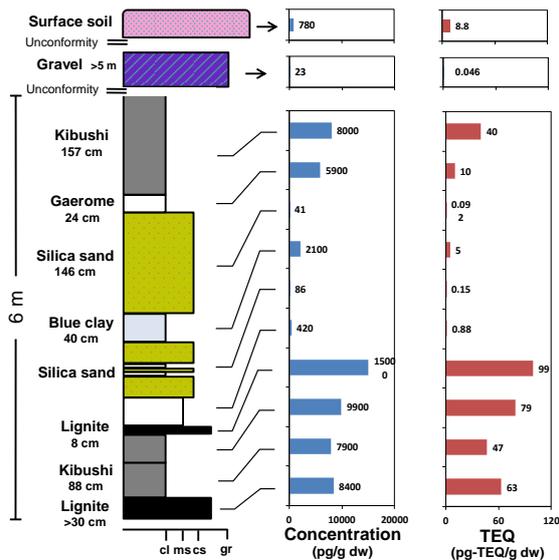


図3 瀬戸陶土層中ダイオキシン類濃度の鉛直分布

ダイオキシン類は、表層からの汚染によるものではなく、異なる供給源をもつことが示唆された。また、瀬戸陶土層と同層準が露出する常滑層（愛知県常滑市）においても炭化物に富む堆積層から比較的高濃度のダイオキシン類が検出され、濃度分布及び異性体組成ともに瀬戸陶土層と類似する結果が得られた。さらに、埼玉県の仏子層（鍛冶丘陵）及び楊井層（荒川中流）に狭在する亜炭層についても調査を行い、同様の結果が得られた。これら地域は人為発生源の影響が小さく、堆積環境の類似するすべての堆積層において一様の結果が得られたことから、一連の特徴はダイオキシン類天然生成を裏付ける一つの証拠といえる。

カオリン粘土中に存在するダイオキシン類の起源を推定するため、カオリン粘土中のPCDD主成分であるOCDDとOCDDを高濃度で含む人為発生源試料（PCP、焼却灰）について、OCDDの炭素安定同位体組成を比較した。カオリン粘土中OCDDの $\delta^{13}\text{C}$ 値は-25.8‰であり、PCP（-32.4‰）及び焼却灰（-22.8‰）と異なる分布を示した。さらに、粘土中のバルク炭素とOCDDのもつ炭素同位体組成を比較したところ、両者の値は一致することが判明した。このことから粘土中に存在するダイオキシン類の炭素源は、カオリン粘土中の有機物に由来すると示唆された。本研究で提案した“bulk to OCDD”のアプローチは、同位体地球化学分野において炭素源を探る一般的な考え方であるが、 $\delta^{13}\text{C}$ という指標がダイオキシン類の発生源や生成プロセス解析にも適用可能であることを示した先駆的研究アプローチといえる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計4件）

- 堀井勇一、山下信義、有機ハロゲン化合物の安定同位体組成—分析法からダイオキシン天然生成解析への応用まで— ぶんせき、2013、No.3、140-145、査読有 <http://www.jsac.or.jp/bunseki/201303.html>
- Horii et al. Distribution, characteristics, and worldwide inventory of dioxins in kaolin ball clays. *Environ Sci Technol*, 2011, Vol.45, 7517-7524, 査読有, doi: 10.1021/es2012512
- Horii et al. A nationwide survey of dioxins in kaolin clays from Japan. *Organohalogen Compounds*, 2010, Vol.72, 876-879, 査読有, <http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2010/10-1336.pdf>

〔学会発表〕（計9件）

- Horii et al. Distribution and characteristics of dioxins in depositional process of kaolinitic clay sediment. 32nd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Cairns, Australia, 2012.8.22
- Horii et al. Study on natural formation of dioxins in kaolin clays: a new approach to trace the origin of POPs. Pacificchem, Honolulu, USA, 2010.12.19 （依頼発表）

〔図書〕（計1件）

- 堀井勇一（共著）、丸善出版、同位体環境分析、2013、195-211

〔産業財産権〕

- 出願状況（計0件）
- 取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等
 埼玉県環境科学国際センター 研究員紹介
<http://www.kankyuu.pref.saitama.lg.jp/web/staff/horii.yuichi.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀井 勇一 (HORII YUICHI)
 埼玉県環境科学国際センター・化学物質担当・主任
 研究者番号：30509534

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し