

[自主研究]

カオリン及び関連粘土中のダイオキシン類分布と環境負荷量推定

堀井勇一 野尻喜好 大塚宜寿 蓑毛康太郎 細野繁雄

1 背景・目的

近年、ダイオキシン類の発生源として「カオリン粘土」が注目されている。カオリンは重要な鉱業資源であるが、米国ボールクレイ(カオリン質粘土)からは、日本の環境基準を超えるダイオキシン類が検出されており、国内において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、まず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を調査した。次に、陶磁器製品の原料である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、製品製造時における含有ダイオキシン類の挙動、マスバランスを調査した。以上の結果から、粘土に含まれるダイオキシン類について、大気への環境負荷量を推定した。平成23年度は、粘土の加熱実験結果について報告する。

2 方法

粘土試料には高濃度でダイオキシン類を含有する米国産ボールクレイを使用した。加熱実験には管状電気炉(図1)を用いた。手順は、まず2gの粘土試料を石英ボートにのせ、続いてこの試料を予め加熱した管状電気炉に導入、発生ガスを回収した。加熱温度は200℃から800℃の範囲で段階的に設定した。試料加熱は窒素ガス雰囲気下でそれぞれ1時間行い、同条件において3回繰り返し測定した。加熱終了後すみやかに残さを回収し、ガス試料と共に分析試料とした。

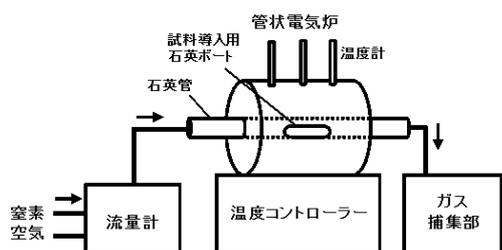


図1 粘土加熱実験装置の模式図

3 結果

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を図2に示した。毒性等量(TEQ)ベースでは、もともと粘土に含まれるダイオキシン類量は3600pg-TEQであったが、残さ中TEQは加熱温度の上昇に伴い減少し、400℃時の残存量は全体の1割以下であった。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℃時の100pg-TEQであった。通常ポリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン(PCDDs)は400℃以上でガス化することから、粘土を同温度付近で加熱した場合、主成分であるPCDDsは粘土からガス中へ移行すると予想されたが、その移行率は最大でも全体の2.8%と低かった。テトラクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン(TeCDDs)量の変化をみると(図2)、残さ中TeCDDs量は粘土を300℃で加熱した場合にもとの量より増加した。残さ中オクタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン(OCDD)量はTEQと同様に温度上昇に伴う急激な減少が確認されたことから、当実験系におけるダイオキシンの消失は、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。TeCDDsの異性体組成に注目すると、1,4,6,9-位塩素置換異性体の割合は300℃で増加したのに対し、毒性値の高い2,3,7,8-TeCDDは、温度上昇に伴う減少が確認された。

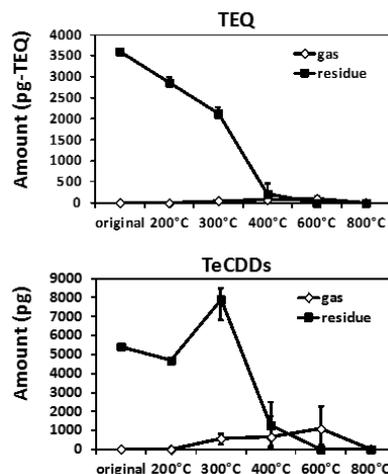


図2 加熱による発生ガス及び残さ中ダイオキシン量の変化

4 まとめ

本実験において加熱に伴う粘土中PCDDの揮散・分解割合を明らかにした。窯業における粘土の加熱条件及び発生ガスの処理方法は施設により若干異なると考えられるが、本実験で得られた最大値を用い、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、窯業に係るダイオキシン類インベントリは重量ベースで35g/yr、TEQベースで0.13g-TEQ/yrと推算され、国内排出量(平成22年度)の0.08%と低かった。