

塗膜（塗料）中のコールタール等有害物質調査方法の検討

岩田直樹* Naoki IWATA
富山禎仁** Tomonori TOMIYAMA

橋梁や水門などの塗膜には、鉛やクロム、PCB、コールタールなどの有害物質含有の事例報告がある。有害物質を含む塗膜を塗り替える際には、かき落とし作業に従事する作業者の健康障害防止や廃棄物処分方法の検討が必要となる。コールタールはこれまで分析方法が存在せず、過大評価の可能性が高いベンゼン可溶性成分による測定が行われていた。今回ベンゼン（a）ピレンからの換算法を開発し評価を行った。

キーワード：廃棄物、塗膜、有害物質、コールタール、分析、タールエポキシ樹脂塗料、ベンゼン可溶性成分

1. はじめに

我が国の社会インフラは高度経済成長期（1960～70年代）に作られたものが多く、50年を超過したものはその耐用年数から今後急速に老朽化していくことが懸念されている（図1）¹⁾。笹子トンネルの天井板落下²⁾や、木曾川大橋や本荘大橋での鋼トラスの斜材の破断³⁾など老朽化に伴う事故も発生しており、インフラの補修や改修が日本全体の喫緊の課題となっている。対象となる社会インフラには橋梁や鉄塔、水門、石油やガスのタンクなど鋼製部材を用いた構造物も多く、これらのうち塗装によ

り防食された鋼構造物では、適切な時機での塗替え塗装により、腐食による重大な損傷を未然に防ぐ必要がある。それらには建設当時の古い塗膜が残っており、人に対して有害な物質が含まれている場合も少なくない。有害物質が含まれる塗膜を塗替える際には廃塗膜等の適切な処分はもちろん、剥離作業者の健康被害（暴露）防止に留意する必要がある。厚生労働省及び国土交通省は、塗膜の塗替え作業における労働者の暴露防止対策として、塗膜におけるこれら有害物質の有無を確認することを発注者に求める旨の通達等（基安労発0530第2号、国官技第58号）を

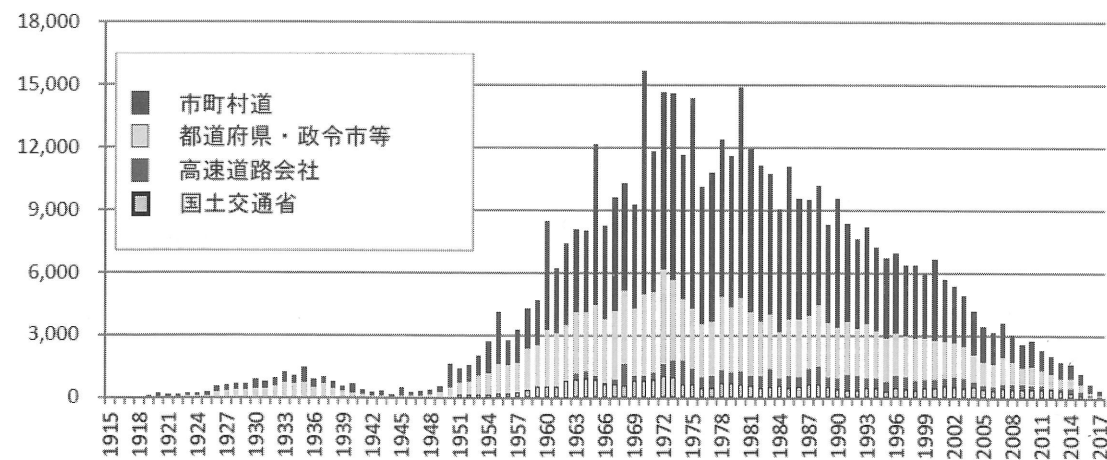


図1 建設年度別の道路橋施設数（H30 道路局調べより）

* 株式会社島津テクノリサーチ（〒604-8436 京都府京都市中京区西ノ京下合町1番地）薬学修士、薬剤師、特別管理産業廃棄物管理責任者 Shimadzu-Techno-Reseach, inc. (1, Nishinokyo-Shimoaicho, Nakagyo-ku, Kyoto, 604-8436, Japan)

** 国立研究開発法人土木研究所（〒305-8516 茨城県つくば市南原1-6）博士（工学） Public Works Research Institute (1-6, Minamihara, Tsukuba, Ibaraki, 305-8516, Japan) Dr. Eng

旧塗膜中に含まれる有害物質としては、鉛やクロムなどの重金属類、PCBやアスベスト、コールタールといった発ガン性等を有するような特定化学物質を含むことが報告されている^{4),5)}。このうちコールタールは、コークス製造時に石炭乾留により得られる黒い粘稠な液体で、ベンゾ（a）ピレン（以下、BaP）など様々な多環芳香族化合物を多量に含み、国際がん研究機関（International Agency for Research on Cancer, IARC）による評価ではグループ1（発がん性がある）に分類されている。かつてコールタールを数十%含有したタールエポキシ樹脂塗料が製品として出荷されており、船舶分野や海洋構造物等を中心に幅広く用いられていた経緯がある。

廃塗膜中の有害物質濃度の測定は重要だが、コールタールに関しては、塗膜（塗料）中の測定方法は現時点では示されていない。そのため大気粉じん中のコールタール分析法として示されている重量分析法（作業環境測定ガイドブック⁶⁾）を流用する場合がある。しかし、この分析法は大気粉じんに含まれる成分のうちベンゼンに溶解する全ての物質の重量を測定するものであり、塗膜（塗料）のように有機成分を多く含む試料においては、コールタール以外の成分もベンゼンに溶解し測定されるため、定量値を大きく見積もってしまう可能性がある。これにより、本来不要であるはずの過剰な安全対策（作業員の有機ガス用の防毒マスク着用や健康診断の受診、局所排気装置の設置等）等が講じられる事例が潜在的にあるものと思われる。そこで本検討では、塗膜（塗料）中のコールタールを精度よく測定できる方法の開発に取り組んだ。

2. 塗膜中コールタール濃度の評価基準

塗膜中の有害成分の含有量を精度よく確認することが、剥離工事に必要な安全対策を講じるためには有効である。コールタールに関しては、5%（50000 mg/kg）以上の製品が特定化学物質障害予防規則（以下、特化則）の対象となる。また、コールタールの作業環境管理濃度は、特化則において0.2 mg/m³と定められている。そのため粉じん濃度が管理濃度3 mg/m³（発生粉じんが全て塗膜であると仮定し、遊離けい酸含有率0%とした場合）未満で適正にコントロールされている塗膜剥離現場において、安全対策の必要性がある塗膜中コールタール濃度の目安は、67000 mg/kgとなる。今回は、上記濃度を評価できる方法について検討を行った。

3. 分析方法の検討

検討した分析手法は、①重量分析法（大気粉じん中のコールタール分析法）と②コールタール成分（BaP）からの換算法の2種類である。

①重量分析法：分析手順は、作業環境測定ガイドブック

記載の方法に従い実施した。ベンゼンを用いて対象試料を30分間超音波抽出した後に、No.5Aセルローズろ紙を用いて抽出液をろ過した。抽出ろ液を80℃にて加熱し、蒸発乾固した後に残留物を秤量してコールタール量として定量を行った。

②コールタール成分（BaP濃度）からの換算法：様々な化合物の混合物であるコールタールにおいて、特に有害性が高く、その含有量が広く知られている特定の成分を正確に定量し、コールタール量に換算する方法を検討した。厚生労働省の安全性に関する公開情報では、ナフタレン（5～15%）、ベンゼン（0.3～1%）、フェノール（0.5～1.5%）、フェナントレン（3～8%）、BaP（1～3%）などについて含有量の報告がある⁷⁾。今回は、揮発性が低く塗膜状態での濃度変化が少ないと考えられ、発がん性の報告があるBaPを用いた。BaPの測定については、測定事例も多く対象試料として設定されているドイツGSマーク認証に用いる「AfPS GS2014:01PAK」⁸⁾に従い、トルエンにて超音波抽出を行い、ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計（GC/HRMS）にて測定を実施した。

BaP濃度からの換算には次式を用いた。

$$\begin{aligned} \text{塗膜中コールタール量 (mg/kg)} \\ = \text{塗膜中BaP量 (mg/kg)} \times 33.3 \sim 100 \\ (\text{コールタール中BaPの含有濃度} 1 \sim 3\% \text{から逆算}) \end{aligned}$$

4. 検討結果

4.1 市販塗料を用いた分析方法の評価

市販品で入手可能な塗料（試料A：SDS情報よりコールタール41.4%含有のタールエポキシ樹脂塗料、試料B：コールタール不含有のエポキシ樹脂塗料）及びその塗膜（試料C：Aを乾燥させた塗膜でSDS情報及び、塗膜調整における重量変化からコールタール42.0%含有、試料D：Bを乾燥させた塗膜）について、2種類の分析方法を用いてコールタール量の測定を行った。結果を表1に示す。

試料Aについては、2種類の分析方法それぞれがSDS情報に近い値を示した。試料Bでは、重量分析法ではSDS情報に比べかなり大きな値を示し、特化則基準の50000 mg/kgを超過した。これは塗料のベンゼンに溶解する有機成分をコールタールとして評価したためと考えられる。試料CとDの重量分析法では、試料AとBに比べ低めの定量値となっていた。これは分析操作での損失（ろ紙への残留や溶媒除去時の揮発等）が可能性として考えられる。それに対して、BaPからの換算法では全試料に対してSDS情報と相違ない結果が得られた。また、「AfPS GS2014:01PAK」⁸⁾で設定されるBaP下限値0.2 mg/kgまで十分測定可能であった。そのため塗膜中に含まれるコールタール量として、最大でも20 mg/kg

表1 塗料及び塗膜中の各種測定方法におけるコールタール濃度

コールタール濃度 (mg/kg)	タールエポキシ樹脂塗料		エポキシ樹脂塗料 (タールフリー)	
	塗料 (液体)	塗膜 (固体)	塗料 (液体)	塗膜 (固体)
SDS 情報	414,000	420,000	不含有	不含有
重量分析法	480,000	340,000	430,000	250,000
BaP からの換算法 (BaP 濃度 mg/kg)	370,000 ~ 1,100,000 (11,000)	400,000 ~ 1,200,000 (12,000)	<6.7 ~ 20 (<0.2)	<6.7 ~ 20 (<0.2)

と判定でき、特化則基準の 50000 mg/kg に対して十分低い値まで評価出来た。

4.2 コールタール濃度調整塗料を用いた分析方法の評価

市販品で入手可能なエポキシ樹脂塗料に、コールタールを既知量添加し混合してコールタール含有エポキシ樹脂塗料を調整した。調整塗料のコールタール濃度は、0%、0.1%、1%、10%、50%、100%の6段階で検討を行った。調整塗料を金属面に塗布し、1か月間自然気象条件下での暴露を行った。暴露に供した塗膜中の BaP 濃度を測定し、コールタール濃度を換算した。結果を表2に示す。

6種類全ての塗膜において、換算コールタール濃度は、調整濃度を再現した精度の高い分析であることが確認された。また、暴露での BaP 濃度も調整濃度に比べ 84~111%の範囲であり、自然気象条件下での濃度変化は確認されなかった。ただし、本試験では暴露期間が十分といえず、長期暴露により BaP の濃度が変化する(紫外線等による分解や、環境由来の汚染等)可能性も否定できない。4.3にて長期暴露試験を用いて、検証を行った。

表2 濃度調整塗料を用いた塗膜中のコールタール濃度

	塗膜①	塗膜②	塗膜③	塗膜④	塗膜⑤	塗膜⑥
エポキシ樹脂塗料： コールタール 混合比	100 : 0	99.9 : 0.1	99 : 1	90 : 10	50 : 50	0 : 100
コールタール 調整濃度 (重量換算)	0	0.10%	1.0%	10%	50%	100%
BaP 濃度 (ppm)	<0.2	16	170	1600	9000	16000
BaP 濃度からの 換算コールタール濃度 (%)	<0.002	0.053 ~ 0.16	0.57 ~ 1.7	5.3 ~ 16	30 ~ 90	53 ~ 160



図2 対象としたタールエポキシ樹脂塗料 (左上)、塗膜試料 (左下) と屋外暴露の様子 (右)

表3 長期暴露を行ったタールエポキシ樹脂塗料中のコールタール濃度

	タール含有 塗料①	タール含有 塗料②	タール含有 塗料③	タール含有 塗料④
BaP 濃度 (ppm)	5100	4200	3300	6000
BaP 濃度からの換算コールタール濃度 (%)	17 ~ 51	14 ~ 42	11 ~ 33	20 ~ 60

表4 長期暴露を行ったタール不含有塗料中のコールタール濃度

	タール不含有 塗料①	タール不含有 塗料②	タール不含有 塗料③	タール不含有 塗料④
BaP 濃度 (ppm)	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
BaP 濃度からの換算コールタール濃度 (%)	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002

レンを定量して推定する評価法は有効であり、実際の塗膜剥離現場において、安全対策の必要性があるか十分判断可能であると考えられる。

謝辞

今回の分析方法を検討するにあたり、試料提供頂いた及び検討内容に関してご助言頂いた方々に感謝する。

参考文献

- 1) 国土交通省 道路局 道路メンテナンス年報 (平成 30 年 8 月)。
- 2) 国土交通省 HP
http://www.mlit.go.jp/road/road_tk1_000033.html

- 3) 山田健太郎：木曾川大橋の斜材の破断から見えるもの、土木学会誌、93 (1)、pp.29~30、2008。
- 4) 土木鋼構造物用塗膜剥離剤ガイドライン (案) 改訂第2版 国立研究開発法人土木研究所。
- 5) 鋼構造物塗膜調査マニュアル JSS IV 03-2018 (社)日本鋼構造協会。
- 6) 作業環境測定ガイドブック 3 特定化学物質関係 第4版 (社)日本作業環境測定協会。
- 7) 厚生労働省 GHS モデル SDS 情報 コールタール 2005年改訂。
- 8) AIPS GS2014:01PAK ドイツ製品安全委員会。

受理日：平成 31 年 2 月 4 日