

低濃度 PCB 廃棄物としての廃塗膜中 PCB 分析方法の開発

○岩田直樹, 林篤宏, 井上毅, 高菅卓三 (島津テクノリサーチ), 野馬幸生 (福岡女子大学)

【はじめに】

平成 13 年 7 月に PCB 特別措置法が施行され、適正かつ確実な廃棄物処理の推進が求められている。PCB 廃棄物には、微量含有する絶縁油等の廃電気機器や処理過程での廃棄物 (ウエス、活性炭、防護服等の二次汚染物) などの低濃度廃棄物も含まれる。これらについては平成 25 年 2 月に環境省から「低濃度 PCB 廃棄物の処理に関するガイドライン」が公表され、今後処理が進むことが予想される。そういった中で課題となるのは、廃棄物の濃度区分 (高濃度、低濃度、一般廃棄物) の判定である。環境省から「低濃度 PCB 含有廃棄物に関する測定方法 (第 1 版)」も同時に報告されたが、対象となる試料媒体全てには現段階では対応できておらず、その一つとして廃塗膜がある。1960 年代に製造および使用された塗料には、PCB が可塑剤として使用されていたことが知られている。これらは橋梁や建築物に用いられ、廃棄物として保管されているものの他に、塗膜として今現在も我々の身近に存在している。現状用いられている分析方法は溶出試験や表面抽出など様々であり正確な評価が行えていない可能性もある。今回、廃塗膜中の PCB 分析方法について検討を行ったので報告を行う。

【対象試料】

塗膜は複数の塗料を重ね塗りすることで構成されており、下地 (さび止め用途) や塗装 (表面) に分類され、当時の塗料 (鉛丹さび止め塗料、亜鉛系さび止め塗料、フタル酸樹脂塗料) から追加工事などで上塗りされた最近のもの (エポキシ樹脂塗料) までである。また、塗膜の剥ぎ取りに剥離剤を使用するケースもあり、試料マトリックスとしては非常に複雑である。剥離剤は塩素系溶剤 (ジクロロメタン等) や有機酸を用いるものもあり、剥離した試料形態も固形～ゲル状と様々である。

【検討内容】

- ① **試料溶解性** : 物理的に剥離した乾燥塗膜、剥離剤を用い剥離した膨潤塗膜 (ゴム状) 及びゲル状塗膜において確認を行った。さび止めの下地部分は有機溶媒では溶解しにくく、硫酸を用いることで溶解することが可能であった。逆に塗装部分は樹脂が主成分のため硫酸では溶解が困難であり、ジクロロメタンなどの有機溶媒により溶解した。従来分析方法 (厚生省告示 192 号第 3) で用いられるヘキサンでは、どの試料も溶解出来なかった。
- ① ② **抽出操作** : 1 の試料溶解性試験で溶解しにくかった乾燥塗膜及び膨潤塗膜について、溶剤種類による定量値への影響を比較した (表 1)。膨潤塗膜では、ほぼ溶解したジクロロメタン+硫酸の抽出に対して、溶解しない他の溶剤 (厚生省告示 192 号第 3 のヘキサンを含む) ではいずれも定量値が低く出た。乾燥塗膜は試料の粉碎を行ってから抽出したこともあり、定量値に差は見られなかった。試料からの PCB 抽出に影響を与える要素は、試料形状 (粒度等)、抽出溶媒の種類があり、これまでの分析事例から考え、PCB に影響を与えない範囲で試料を溶解させることが最も適切な抽出方法と考えられる。その際に単一溶剤で塗膜を完全に溶解させることは難しいため、有機溶剤と硫酸の両方を使用した溶解抽出 (含有試験) が最適と考えられる。また、試料の溶解が完全に行えない場合は、十分な粉碎等の操作が重要であることも考えられる。
- ③ **精製操作** : 抽出操作で硫酸を用いることで精製操作 (硫酸洗浄) も兼ねていると考えられ、今回の分析試料ではシリカゲル精製のみで十分測定が可能であった。ただし、塗膜種類によっては試料マトリックスが分析に大きく影響を与える事例もあるので、アルミナカラム等を複合した精製が必要な場合もある。

Development of a PCB analysis method for waste coating film as low-level PCB waste.

Naoki IWATA, Atsuhiko HAYASHI, Tsuyoshi INOUE, Takumi TAKASUGA: Shimadzu Techno-Research, Inc., 1, Nishinokyo-Shimoaicho Nakagyo-ku, Kyoto 604-8436 Japan., Yukio NOMA: Fukuoka Women's University. TEL: 075-811-3181, FAX: 075-821-7837

⑤剥離剤の影響 : 現在橋梁塗膜の剥離剤で多く使用される 2 社の 4 製品について分析に与える影響の有無を確認した。それぞれ有機溶剤に可溶であり、上記精製方法で問題なく分析可能、また PCB は今回の分析条件で検出されない (0.1ppm 未満) ことを確認した。

⑥分析装置 : 分析試料をガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計 (GC/HRMS) 及びガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器 (GC/ECD) を用いて測定したところ、膨潤塗膜は問題なく分析可能であったが、乾燥塗膜は GC/ECD で妨害を多数検出し定量出来なかった。これは塗膜に含まれる顔料などが影響したのではないかと考えられる。このことは有機顔料中の PCB 分析時にも問題となっており、GC/MS での測定が有効と考えられる。

⑦試料の保管 : 剥離剤を用いた廃塗膜試料は溶剤を含んだ湿潤試料になるため、保存及び剥離作業の状況により重量変化が起こる可能性があり、それは定量値及び廃棄物の濃度区分評価に大きく影響する。実験室内 (室温 25℃、ドラフト気流条件下) で重量変化を調査した所、剥離剤単体では元重量の 9.9%、膨潤塗膜では元重量の 62%まで減少した。

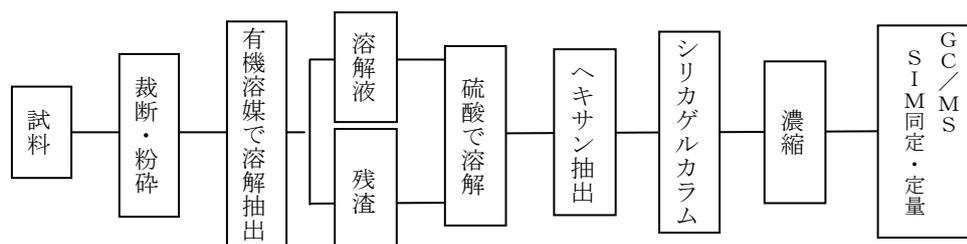
表 1. 抽出方法による定量値及び試料状況の比較

試料状況	乾燥塗膜 (固形)		膨潤塗膜 (ゴム状)				
	ヘキサン	ジクロロメタン+硫酸	ヘキサン	トルエン	ジクロロメタン	硫酸	ジクロロメタン+硫酸
抽出溶媒	ヘキサン	ジクロロメタン+硫酸	ヘキサン	トルエン	ジクロロメタン	硫酸	ジクロロメタン+硫酸
試料状況	ほぼ不溶	ほぼ溶解	ほぼ不溶	ほぼ不溶	塗装溶解 下地不溶	塗装不溶 下地溶解	ほぼ溶解
PCB 合計 (GC/HRMS)	0.28	0.27	1.2	1.2	1.1	0.78	1.9
PCB 合計 (GC/ECD)	N.A. (妨害多数)	N.A. (妨害多数)	1.2	-	-	-	1.8

(注 1) 有機溶剤での抽出には超音波抽出、硫酸での抽出には振とう抽出を実施した

(注 2) 乾燥塗膜は粉碎を行い、膨潤塗膜は採取試料のまま抽出した

【推奨される分析フロー】



【結論】

今回我々は廃塗膜中の PCB 分析において、試料を溶解する方法での含有試験法に関して、手法を含めた開発を行った。これまでは溶出試験や表面抽出等の過小評価する可能性がある方法が用いられていたが、今後は適切な方法で分析及び評価することが望まれる。ただし、廃塗膜には多くの種類が存在するので、試料ごとに適切な方法を判断する必要が重要と考えられる。

【謝辞】

本報告は PCB 汚染物の PCB 含有量測定法検討ワーキンググループ (事務局: 産業廃棄物処理事業振興財団) の活動の一部を報告している。環境省、国土交通省及びご協力頂いた関係者の方々にお礼申し上げます。