

低濃度 PCB 廃棄物としての廃塗膜 (塗膜くず) 中 PCB 分析方法の開発 第二報

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、PCB を微量含有する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) などの低濃度汚染物も含まれる。これらについては環境省から「低濃度 PCB 廃棄物の処理に関するガイドライン」及び「低濃度 PCB 含有廃棄物に関する測定方法」が公表され、処理が推進されている。

PCB 含有廃棄物の一つとして塗膜くず (廃塗膜) がある。1960 年代に製造および使用された塩化ゴム系などの塗料には、PCB が可塑剤として使用されていた。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。これまでは溶出試験法 (環告 13 号産業廃棄物の検定方法) や部材試験法 (厚生省告示 192 号別表第三の第三) などが用いられている例もあるが、これら方法は塗膜に対応していないため、抽出などにおいて課題があった。また、塗膜くずの処理にあたっては、鉛やクロムといった有害金属の含有も課題となる。今回、追加検討を行い、新たな知見が得られたので報告を行う。

【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 (塩化ゴム系塗料、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製品 (エポキシ樹脂塗料) まで、無機系及び有機系塗料の複合試料である。また、塗膜の剥ぎ取り方法も複数有り、物理的な剥離と剥離剤を使用する方法に分けられる。試料形態は、物理的な剥離による固形状態、剥離剤の残存量により膨潤 (ゴム) ~ ゲル状態と様々である。

【検討内容】

抽出操作 : 従来のヘキサンを用いた抽出操作の部材試験法では、試料から PCB が十分に抽出できていない可能性が高いことを既に報告している。特に固形状態の試料の抽出が難しく、ジクロロメタン等の有機溶剤と濃硫酸を用いて、試料溶解させる抽出方法を提案している (参考文献 1)。今回は比較的抽出が容易と考えられる剥離剤を用いた膨潤塗膜 (ゴム状) 及びゲル状塗膜の低濃度 PCB 汚染廃棄物について、部材試験法 (厚生省告示 192 号別表第三の第三) との比較試験を行った (表 1)。剥離剤が多く残存するゲル状塗膜では、部材試験法でも溶解抽出と同程度の抽出が出来た。一方膨潤塗膜 (ゴム状) では、溶解抽出に比べ部材試験法では 1/3 程度であった。このことから、剥離剤を利用した試料であっても溶解抽出を実施しないと十分な抽出ができず、正しい評価が行えない可能性が考えられる。

表 1. 抽出方法による定量値及び試料状況の比較

試料	ゲル状態		膨潤塗膜 (ゴム状)	
	ヘキサン	ジクロロメタン+硫酸	ヘキサン	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	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	ほぼ溶解
PCB 合計	1900ppm	1900ppm	1000ppm	3100ppm

(注 1) 有機溶剤による抽出には超音波抽出、硫酸は振とう抽出を行い、GC/HRMS で測定した

蛍光 X 線分析法によるスクリーニング試験 : 上記抽出工程以外にも精製操作など塗膜くずの分

Development of a PCB analysis method for waste coating film as low-level PCB waste (Second report)

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, E-mail n_iwata00@shimadzu-techno.co.jp

析は、複雑な操作を必要とする。その一方試料によっては数%PCB を含有する高濃度試料も存在する。そのため試料間の汚染には十分な注意が必要である。絶縁油の場合、においや比重で判別することが可能であるが、塗膜くずの場合は外観からの判断が難しい。そこで蛍光 X 線分析法によるスクリーニング分析の可能性を検討した。結果は、多くの試料で塩素を検出し、塩素量から PCB 濃度を判断することは難しかった。これは塗料に用いられている塩化ゴムなどに起因しているためと考えられる。ただし、塩化ゴム系塗料に PCB を可塑剤として用いていたことから、履歴が不明で原料を特定できない塗膜では、PCB 濃度判断の一因として利用可能である。また、処理に際し問題となる重金属（鉛やクロム）の判断も同時に可能であった。

試料インクリメント：橋梁などは非常に大きな建造物であるため、用いられた塗料もロット違いなどを含め複数存在する可能性が高い。ただし、塗装記録にはメーカーや塗料商品名などの識別情報の記載がないことが多く、40 年以上前の記録であるため情報の特定も困難である。そのため実際の調査が重要になるが、塗膜くずは 1 橋梁でドラム缶数百本になるため、全数検査は大変な労力を要する。今回一つの橋梁を例として橋脚間隔（径間）単位で塗膜を採取し、PCB 濃度を剥離工事前に事前調査した（図 1）。その結果、径間 C と D の間で PCB 濃度及び PCB 工業製品の種類が異なった。これは径間 C と D の間で塗料が変更されている可能性が高いと考えられる。このような事例もあることから、PCB 廃棄物の適正かつ効率的な処理において、径間単位などの事前調査が重要と考える。

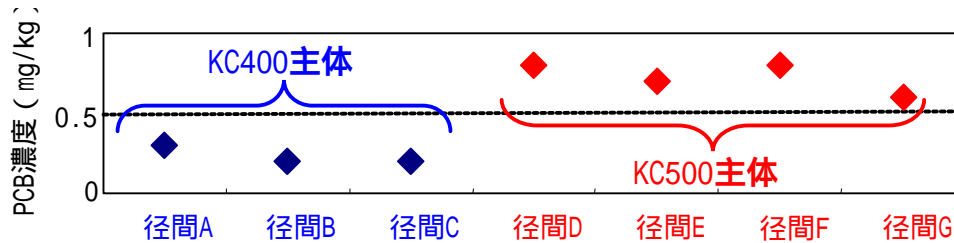
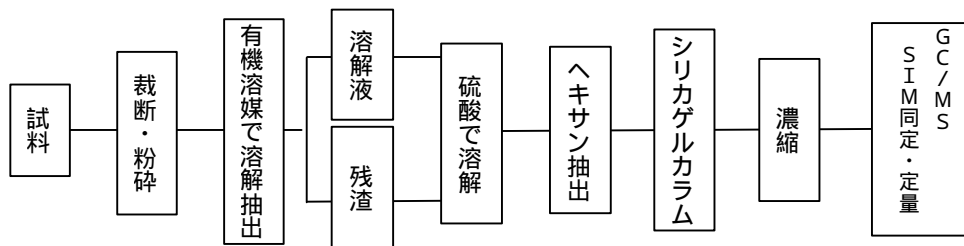


図 1. 橋梁の廃塗膜 PCB 分析調査の一例（橋梁塗膜を径間単位で測定）

（推奨される分析フロー）



【結論】

塗膜くずが PCB 廃棄物に該当しないと判定するためには、PCB が含有していないこと（下限値未満の証明）を正確に示す必要がある。塗膜くず中の PCB 含有試験を正確に実施するには、高度な分析技術が必要であることが、これまでの検討から推察される。今回提案の事前調査やスクリーニング試験などを実施することで、適正な PCB 処理推進が進むと考える。

【参考文献】

1. 岩田ら「低濃度 PCB 廃棄物としての廃塗膜中 PCB 分析方法の開発」第 22 回環境化学討論会講演要旨集（2013 年）
2. 岩田ら「低濃度 PCB 廃棄物としての廃塗膜（塗膜くず）に関する研究」第 25 回廃棄物資源循環学会研究発表会（2013 年）

【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にお礼申し上げます。