

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 第三報

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

【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 廃棄物には低濃度の汚染物も含まれており、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。昨年 9 月には測定方法の第二版が発行され、対象となる廃棄物の拡大として、塗膜くずが追加された。

1960 年代に製造および使用された塩化ゴム系などの一部塗料には、PCB が可塑剤として添加され、それらは橋梁や建築物にも用いられ、塗膜として今現在も老朽化したインフラ設備に存在しているものもある。これまでの測定では、「平成 4 年厚生省告示 192 号別表第三の第三 (部材試験法)」や「昭和 48 年環告 13 号産業廃棄物の検定方法」などが用いられている例もある。演者らはこれらの方法を塗膜に適用した場合、抽出効率や測定装置などにおいて課題のあることを報告してきた。新たに公開された測定方法でも、演者らの提案していた有機溶剤と硫酸を用いて溶解抽出を行う方法が採用されている。今回複数の試料を用いて測定方法の検証を行った所、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) や表面塗装に分類され、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。

【内容】

①PCB 工業製品以外の汚染 : 塗膜くずの PCB 汚染は、化審法で規制される前のカネクロール等の PCB 工業製品由来とされ、対象となる塗装は 1960 年代とされてきた。PCB 工業製品は、多くの PCB 異性体の混合物であり、その汚染による塗膜も図 1 上段の 2 試料のように多くの PCB 異性体が検出される。

一方 2012 年に経済産業省から有機顔料において、PCB が副生し非意図的な汚染が起こっている事例が報告された。現時点では 50ppm の暫定的な基準値をもって出荷の運用がなされているが、過去には最大で 2000ppm の PCB を含む有機顔料が建築用途の塗料に用いられていた報告もある。有機顔料に関しては、各種製品の製造方法等に依存し特異的な PCB 異性体が検出されることが知られている。橋梁中の塗膜を測定した所、図 1 下段の 2 試料のように PCB 工業製品とは異なる事例が確認された。図 1 下段の緑色塗膜では、#11-DiCB が特異的に検出された。これはジクロロベンジジン系有機顔料 (黄色) で見られる成分である。図 1 下段の赤色塗膜では、#146-HxCB 等が特異的に検出された。これはトリクロロアニリン系有機顔料 (赤色) で見られる成分である。

有機顔料の使用例や本データ等から判断し、橋梁における塗膜でも有機顔料由来の副生 PCB 汚染が存在することが推察される。過去に使用された 2000ppm の顔料が用いられていた場合、塗膜中の PCB 濃度は 100ppm 程度 (塗料中の顔料割合を 5%として算出: 第 2 回有機顔料に副生する PCB のリスク評価検討委員会配布資料より) と想定されるため、廃棄物処理に関しても無視できない内容と考えられる。また、橋梁塗膜に関しては塩化ゴム系塗料の PCB 工業製品由来の汚染や、試料自体に塩素を含むこと、さらに有機顔料由来の PCB 汚染 (一部を除き GC/ECD を用いるべきではないとの見解が経済産業省から出ている) も考慮すると、GC/ECD を用いた測定では困難であることが考えられる。

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

Naoki IWATA, Jun OKADA, Atsuhiko HAYASHI, Tsuyoshi INOUE, Takumi TAKASUGA: Shimadzu Techno-Research, Inc.,

1, Nishinokyo-Shimoaicho Nakagyo-ku, Kyoto 604-8436 Japan., Yukio NOMA:Former Fukuoka Women's University.TEL: 075-811-3181, FAX: 075-821-7837, E-mail n_iwata00@shimadzu-techno.co.jp

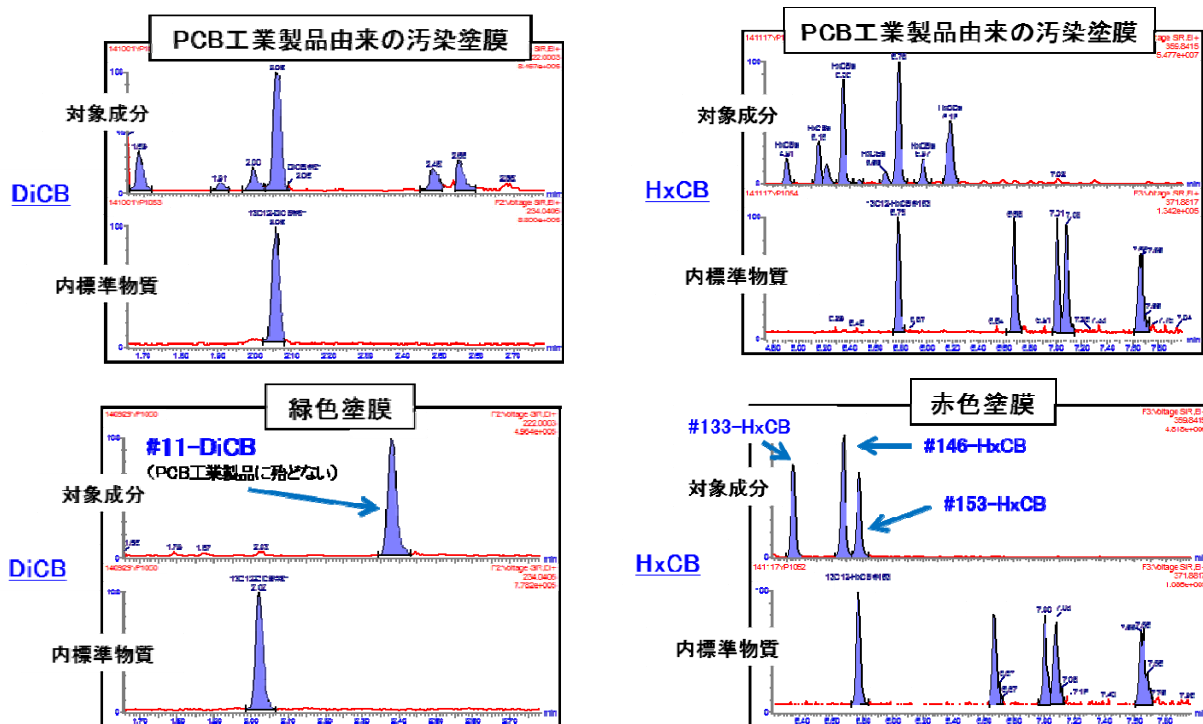


図 1.塗膜中の PCB 異性体のパターン

(それぞれ異なる試料で、左側 2 試料が二塩素体 PCB、右側 2 試料が六塩素体 PCB 成分のクロマトを表記)

②抽出操作における注意事項：「低濃度 PCB 含有廃棄物に関する測定方法」では、試料をジクロロメタン等の有機溶剤と濃硫酸を用いて、溶解抽出する方法が示されている。この方法を用いることで試料から確実に PCB を抽出することができ、従来用いられてきた告示 192 号の部材試験法等に比べ、正しい評価が出来ることを報告してきた。ただし、溶解抽出操作での一部の試料において、注意すべき点を確認された。

1 点目は、塗膜に亜鉛が含まれる場合であり、濃硫酸での溶解時に硫化水素等の有害ガスを発生する事例が観察された。また、発生したガスが硫酸溶液を膨張させ、容器から溢れる事例も確認された。作業時の事故に繋がるため、換気が十分なドラフト内で、漏えいしない器具を用いる等の注意が必要である。

2 点目は、塗膜原料に含まれる界面活性剤等の影響である。硫酸溶解液からヘキサンを用いて液液振とう抽出する際に界面活性剤が残留しているような試料の場合、エマルジョンも生成しやすく、前処理作業における回収率低下に繋がる。こういった試料においては、固液比の改善が有効であり、十分な対応を行わないと正しい定量操作が行えない状況が想定される。

【結論】 塗膜くずが PCB 廃棄物に該当するかどうかを判定するには、PCB 含有試験を正確に実施する必要がある。塗膜くず中の PCB 分析は他の媒体に比べ、その特殊性のために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。これまでに提案を行った内容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. 低濃度 PCB 含有廃棄物に関する測定方法 (第 2 版) 平成 26 年 9 月 環境省
2. 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、第 23 回環境化学討論会講演要旨集

【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。