

1B-13

廃塗膜(塗料)中のコールタール分析方法に関する検討

○岩田直樹、嶽盛公昭、中井勉、井上毅、高菅卓三(島津テクノリサーチ)

【はじめに】

過去に塗装により防食された鋼構造物においては、塗膜中に対し有害な物質が含まれている場合があり、塗替えの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。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物質、PCB やアスベスト、コールタールといった発ガン性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。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)など様々な芳香族化合物を多量に含み、タールエポキシ塗料としてコールタールが数十%含有した製品が以前に出荷されていた経緯がある。この対策として塗替え作業における労働者の暴露防止について、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が、厚生労働省及び国土交通省から発せられている(基安労発 0530 第2号、国官技第 58 号)。

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)を流用する場合がある。ただし、この分析法はベンゼンに溶解する重量を測定するものであり、塗膜(塗料)のような有機成分を多く含む試料においては、コールタール以外を含む形で定量値を大きく見積もる可能性がある。これにより追加で安全対策(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が通知)等を講じる必要がある。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。

【塗膜中のコールタール基準濃度】

実際の剥離工事前に必要な安全対策を講じるために、塗膜中の有害成分を確認することが有効である。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 0.2mg/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、遊離ケイ酸含有率 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、67000mg/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。

【分析方法】

検討を行う分析方法は、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する。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 セルロースろ紙を用いて抽出液をろ過する。抽出ろ液を 80°C にて加熱を行い、蒸発乾固した後に残留物をコールタール量として定量を行う。

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する。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。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」に従い、トルエンにて超音波抽出を行い、GC/HRMS にて測定を実施した。

Development of a Coal tar analysis method for waste Coating film

Naoki IWATA, Hiroaki TAKEMORI, Tsutomu NAKAI, Tsuyoshi INOUE, Takumi TAKASUGA

: Shimadzu Techno-Research, Inc., 1, Nishinokyo-Shimoaicho Nakagyo-ku, Kyoto 604-8436 Japan.,

TEL: 075-811-3181, FAX: 075-821-7837, E-mail n_iwata00@shimadzu-techno.co.jp

BaP 濃度からの換算には次式を用いた。

塗膜中コールタール量(mg/kg)

$$= \text{塗膜中 BaP 量(mg/kg)} \times 33.3 \sim 100 \text{ (コールタールSDSの濃度 1~3%から逆算)}$$

【結果】

市販品で入手可能な塗料(試料 A:コールタール 41.4% 含有(SDS 情報)のタールエポキシ塗料主剤、試料 B:コールタール不含有のエポキシ塗料主剤)及びその塗膜(試料 C:A を乾燥させた塗膜コールタール 42.0% (SDS 情報及び、塗膜調整における重量変化から算出)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。

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

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

対象試料	コールタール濃度(mg/kg)		
	SDS 情報	重量分析法	BaP からの換算法 (BaP 濃度 mg/kg)
試料 A(タールエポキシ塗料)	414,000	480,000	370,000~1,100,000 (11,000)
試料 B(エポキシ塗料)	不含有	430,000	<6.7~20 (<0.2)
試料 C(A の塗膜)	420,000	340,000	400,000~1,200,000 (12,000)
試料 D(B の塗膜)	不含有	250,000	<6.7~20 (<0.2)

【まとめ】

塗膜(塗料)中のコールタール濃度を測定において、重量分析法では塗膜の有機成分を排除することは出来ず、高めの定量値を示す可能性が確認された。それに対し、コールタールに含有する特定成分である BaP のような化学種を定量して推定する評価法は有効であると示唆された。

今後は実際に橋梁等の鋼構造物に使用された塗膜(タールエポキシ塗料他)を用いて評価方法の確認を行う予定である。

【参考文献】

- 厚生労働省 GHS モデル SDS 情報 コールタール 2005 年改訂
- 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
- 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
- AfPS GS2014:01PAK ドイツ製品安全委員会