

塗膜（塗料）中のコールタール等有害物質調査方法について

○岩田直樹¹⁾、井上毅¹⁾、富山禎仁²⁾

1. 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、塗膜中に人に対して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（参考文献^{1、2}）。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、タールエポキシ樹脂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）（参考文献³）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。

2. 研究目的

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

Key Words : 鋼構造物、維持管理、塗膜調査、マニュアル、有害物質調査

1) 株式会社島津テクノリサーチ 環境事業部

〒604-8436 京都府京都市中京区西ノ京下合町1番地、

E-mail: n_iwata00@shimadzu-techno.o.jp

2) 国立研究開発法人土木研究所 先端材料資源研究センター

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、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。

3. 分析方法の検討

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℃にて加熱を行い、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^(参考文献 4) 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」^(参考文献 5) 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。

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

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の主剤、試料 B : コールタール不含有のエポキシ樹脂塗料の主剤) 及びその塗膜

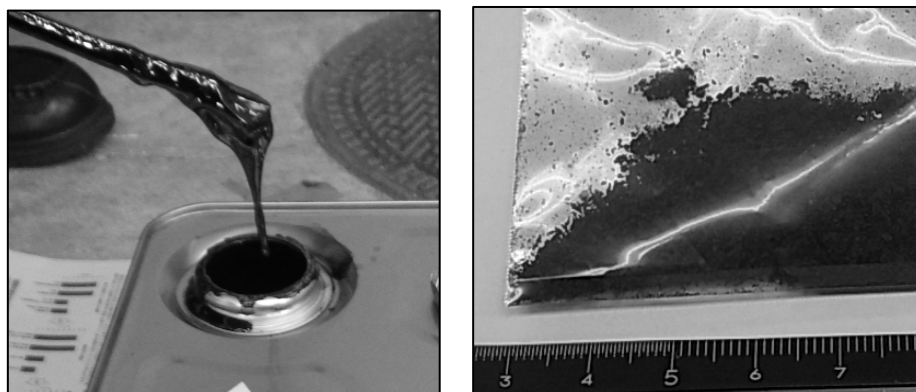
(試料 C : A に硬化剤を加え乾燥させた塗膜で SDS 情報及び、塗膜調整における重量変化からコールタール 42.0%含有、試料 D : B に硬化剤を加え乾燥させた塗膜) について、2 種類の分析方法を用いてコールタール量の測定を行った。

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 (タールエポキシ樹脂塗料)	414,000	480,000	370,000～ 1,100,000 (11,000)
試料 B (エポキシ樹脂塗料)	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)

図 1. 対象としたタールエポキシ樹脂塗料 (左)、塗膜試料 (右)



4-2. コールター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、コールターールを既知量添加し混合してコールター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か月間自然状況下での暴露試験を行った。暴露試験塗膜中のBaP濃度を測定し、コールターール濃度を換算した。

6種類全ての塗膜において、換算コールターール濃度は、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、暴露試験でのBaP濃度も調整濃度に比べ84~111%の範囲であり、自然状況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にて長期暴露試験料を用いて検証を行った。また、紫外線による分解に関しては、別途紫外線照射による確認試験を実施予定である。

図2. 暴露試験の様子



表2. 濃度調整塗料を用いた塗膜中のコールターール濃度

	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： コールターール 混合比	100 : 0	99.9 : 0.1	99 : 1	90 : 10	50 : 50	0 : 100
コールターール 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 換算コールターール 濃度 (%)	<0.002%	0.053 ~0.16%	0.57~ 1.7%	5.3~16%	30~90%	53~160%

4-3. 長期暴露を行ったタールエポキシ樹脂塗料を用いた分析方法の評価

入手した長期暴露を受けたタールエポキシ樹脂塗料及びタールを含有しない塗料を用いた塗膜（各4種、計8種類）について、BaP濃度を測定し、コールタール濃度を換算した。長期暴露に関しては、塗料の暴露試験もしくは実際の橋梁塗装として10年以上経過している。タールエポキシ樹脂塗料の塗膜4試料共に高濃度のBaPを含有し、特化則の対象濃度の評価となった。それに対しタールを含有しない塗料4試料に関しては、いずれもBaP濃度が下限未満であり、特化則の対象（コールタール濃度5%超）とはならなかった。この結果から長期暴露を受けた実際の塗膜においても、本分析法によりコールタール濃度を評価可能であると考えられる。

表 3-1. 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 3-2. 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%

5. まとめ

塗膜（塗料）中のコールタール濃度測定において、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. 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
2. 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
3. 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
4. 厚生労働省 GHS モデル SDS 情報 コールタール 2005年改訂
5. AfPS GS2014:01PAK ドイツ製品安全委員会