

橋梁等の鋼構造物における旧塗膜除去有害質調査と対応

(株)島津テクノリサーチ 岩田 直樹

1. はじめに

我が国の社会インフラは高度経済成長期（1960-70 年代）に作られたものが多く、50 年を超過したものはその耐用年数から今後急速に老朽化していくことが懸念されている（図 1）¹⁾。笹子トンネルの天井板落下²⁾や、木曾川大橋や本荘大橋での鋼トラスの斜材の破断³⁾など老朽化に伴う事故も発生しており、インフラの補修や改修が日本全体の喫緊の課題となっている。対象となる社会インフラには橋梁や鉄塔、水門、石油やガスのタンクなど鋼製部材を用いた構造物も多く、これらのうち塗装により防食された鋼構造物では、適切な時機での塗替え塗装により、腐食による重大な損傷を未然に防ぐ必要がある。それらには建設当時の古い塗膜が残っており、人に対して有害な物質が含まれている場合も少なくない。有害物質が含まれる塗膜を塗替える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。厚生労働省及び国土交通省は、塗膜の塗替え作業における労働者の暴露防止対策として、塗膜におけるこれら有害物質の有無の確認を発注者に求める旨の通達等を発し注意喚起している（基安労発 0530 第 2 号、国官技第 58 号）。

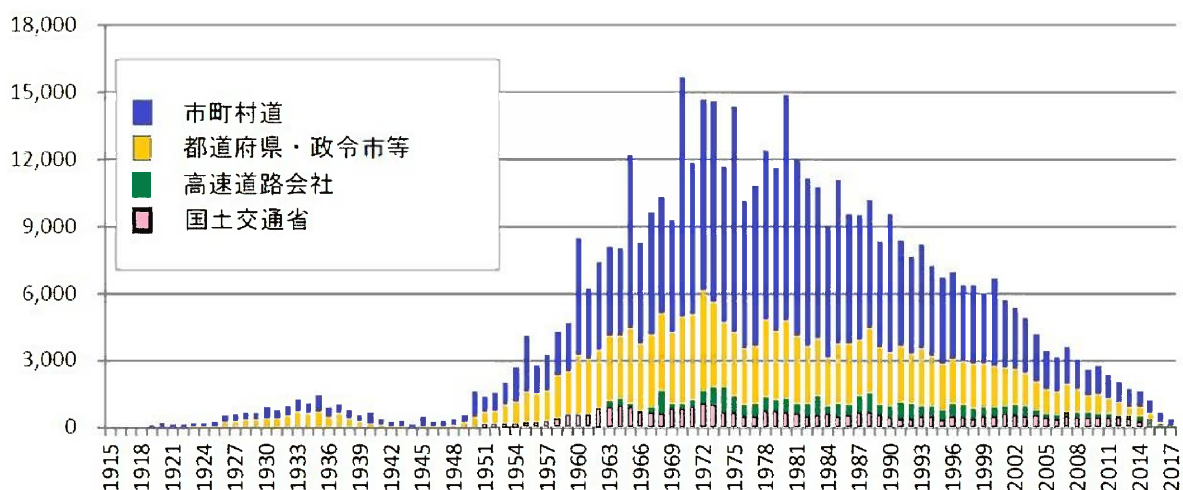


図1 建設年度別の道路橋施設数（H30道路局調べより）

特に PCB を含む廃棄物については、PCB 廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法において、定められた期限までに全て処分することなどが示され、適正かつ確実な廃棄物処理が進められている。1960 年代に製造及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おり、修理や改築を必要とする社会インフラの時期と一致する。高濃度 PCB 廃棄物（5000mg/kg 超の PCB 含有廃棄物）は、中間貯蔵・環境安全事業株式会社（JESCO）の北九州・大阪・豊田事業エリアにおいて 2021 年 3 月末まで、北海道・東京事業エリアにおいて 2023 年 3 月末までに処理を行う必要がある。低濃度 PCB 廃棄物（5000mg/kg 以下の PCB 含有廃棄物）は 2027 年 3 月末までに環境大臣もしくは都道府県知事認定の処理施設で処理を行う必要がある。PCB 廃棄物に関しては、処理期限と処分費用において塗替えや改築の妨げになる事が想定される。

ただし、廃塗膜（塗膜くず）における PCB 廃棄物としての取り扱いに関しては、これまで

明確な処理に関するガイドライン、廃棄物濃度の測定方法、廃棄物の処分方法に関して設定がなかった。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」及び「低濃度 PCB 含有廃棄物に関する測定方法」が公表され、塗膜くずと同様に、これまで対応方法が明確ではなかった汚染物や処理物について、処分方法及び測定方法が示された。

演者らは、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）の活動の一部として、廃塗膜中の PCB 分析法開発を目的とした検討を実施した。活動に関しては、環境省、国土交通省及び関係団体の協力のもと作業を行っている。本報告では、これら分析法検討で確認された廃塗膜処理等における内容の報告を行う。

2. 関連通知等について

平成 30 年 11 月に環境省から「高濃度ポリ塩化ビフェニル含有塗膜の調査について（通知）」（環循規発第 1811282 号）、及び別添資料として高濃度ポリ塩化ビフェニル含有塗膜調査実施要領（初版）が示された。平成 30 年 12 月には、経済産業省から「高濃度ポリ塩化ビフェニル含有塗膜に関する周知依頼」の事務連絡、及び別添資料として高濃度ポリ塩化ビフェニル含有塗膜調査実施要領（初版）も示されている。

この中では、高濃度 PCB 廃棄物となる塗膜について早急に対応を進めるための対策が示されている。高濃度 PCB 廃棄物として該当する対象を、昭和 41 年～47 年 1 月（1966 年～1972 年 1 月）に製造された塩化ゴム系塗料を使用した施設としている。PCB 含有塗料の使用等が正式に中止されたのは、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律施行令（昭和 49 年政令第 202 号）の施行日である昭和 49 年（1974 年）6 月 10 日であることから、昭和 41 年（1966 年）から昭和 49 年（1974 年）までに建設又は塗装された施設等に使用された可能性があるとされている。製品として PCB 含有塗料が使用された可能性がある施設・設備として、橋梁、洞門、排水機場の鋼構造物、石油貯蔵タンク、ガス貯蔵タンク、水門・鉄管の鋼構造物、船舶等（図 2）が示されている。

調査としては、対象施設等について調査工事仕様書、設計書等が残存する当該工事仕様書、設計書等における PCB 含有塗料に係る記載の有無を確認する旨記載されている。PCB 含有塗料に係る記載が有る又は塩化ゴム系塗料の使用に係る記載があるもののメーカー名及び商品名が未記載等により PCB 含有塗料の特定が困難な調査対象施設等について、塗膜のサンプルを採取し、含有量試験を行うことが明記されている。含有量試験としては、低濃度 PCB 含有廃棄物に関する測定方法（第 3 版）（平成 29 年 4 月 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課）第 2 章「8. 塗膜くず（含有量試験）」により行うものとされている。

以上の調査に関して、JESCO 北九州・大阪・豊田事業エリアは 2019 年 9 月末まで、JESCO 北海道・東京事業エリアは 2021 年 9 月末までに実施する旨記載されている。

また、平成 31 年 3 月に環境省から「低濃度ポリ塩化ビフェニル汚染物の該当性判断基準について（通知）」（環循規発第 1903283 号、環循施発第 1903281 号）が示された。低濃度 PCB 汚染物の該当性の判断基準について一部不明確であったことから、自治体の判断が分かれていることなどが課題となり、PCB 廃棄物の適正な処理推進において支障となってきたとされている。例外的に塗膜くずに代表されるような PCB を含有する廃棄物に関して、PCB を含む油が自由液として明らかに存在しない場合については、PCB の含有濃度が 0.5mg/kg 以下となる場合は、低濃度 PCB 汚染物に該当しないものと判断する旨記載されている。



図2 調査対象施設

(第26回 PCB 廃棄物適正処理推進に関する検討委員会資料より)

3. 対象とする調査対象試料

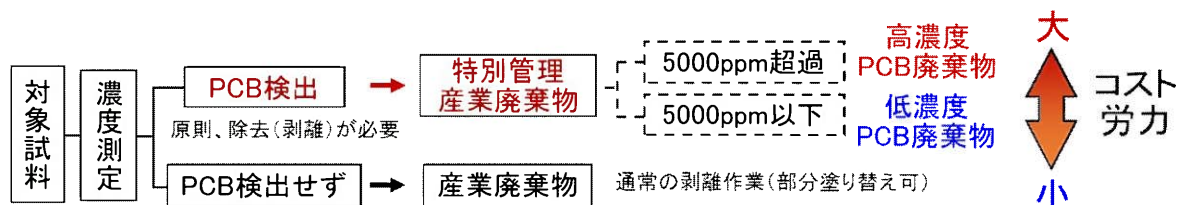
塗膜は複数の塗料を重ね塗りすることで構成されており、下地（さび止め用途）や塗装（表面）に分類され、当時の塗料（鉛丹さび止め塗料、フタル酸樹脂塗料、塩化ゴム系塗料）から追加工事などで上塗りされた最近のもの（エポキシ樹脂塗料、亜鉛系さび止め塗料）までである。また、塗膜の剥ぎ取りに剥離剤を使用するケースもあり、塗膜中の PCB 含有量を分析する際の試料マトリックスは非常に複雑なものになる。剥離剤は塩素系溶剤（ジクロロメタン等）や有機酸を用いるものがあり、剥離した試料形態も固形～ゲル状と様々である。最近の塗料においては、着色に有機塩素系顔料を用いるものも含まれる。

4. PCB 廃棄物としての取り扱いと処分方法

これまでの法令では、廃塗膜における PCB 廃棄物としての取り扱いに関して、明確な基準値の設定がなかった。そのため廃塗物の処理及び清掃に関する法律施行規則（昭和 46 年厚生省）第一条の二：「廃プラスチック類又は金属くずの場合は、PCB が付着していない、又は封入されていないこと」に従う必要があった。そのため廃塗膜に PCB が検出された時点で PCB 廃棄物としての取り扱いを受ける事になっていた。

ただし、平成 31 年 3 月に環境省から「低濃度ポリ塩化ビフェニル汚染物の該当性判断基準について（通知）」（環循規発第 1903283 号、環循施発第 1903281 号）が示されたことにより、今後は 0.5mg/kg を基準値とした運用がされると考えられる（図 3）。

PCB 廃棄物と判断された廃塗膜に関しては、飛散等に注意した形での除去作業が必要になる。環境影響を考慮し剥離剤を用いた除去作業が推奨されているが、工事費用が飛躍的に上がる他、工事日数の増加、PCB 廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法に従った形での廃塗膜の保管及び処分など課題が多い。



判定基準

- ・廃棄物処理法施工規則第1条の2 廃プラスチック類・金属くず・・・付着又は封入されていないこと
- ・「低濃度ポリ塩化ビフェニル汚染物の該当性判断基準について(通知)」(環循規発第1903283号、環循施発第1903281号)
 - ・・・PCBの含有濃度が0.5mg/kg以下となる場合は、低濃度PCB汚染物に該当しない

図3 調査結果による廃棄物の処分方法

5. 試料採取について

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以上になることもあるため、他の媒体で用いられるような保管容器ごとの全数検査は大変な労力を要する。

そこで剥離工事前に発生する廃棄物濃度の事前調査が有用となる。事前調査においては採取試料の代表性に十分な注意が必要である。橋梁を橋脚間隔(径間A~G)単位で塗膜を採取し、PCB濃度を調査した事例を示す。その結果、径間CとDの間でPCB濃度及びPCB工業製品の種類に関して変化があった(図4)。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られ、それにより適切な処理実施が可能と考える。場合によってはPCB廃棄物を部分的に限定でき、廃棄物量の削減ができる可能性も想定される。

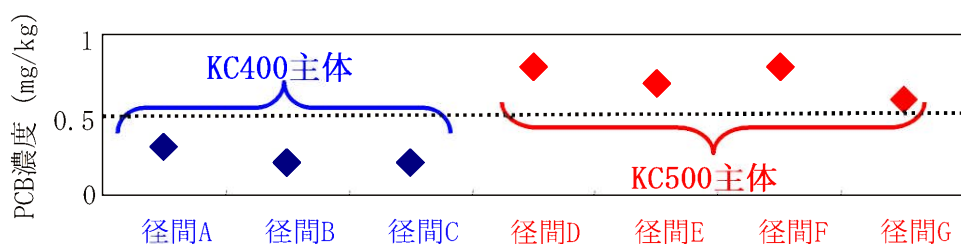


図4. 橋梁の廃塗膜 PCB 分析調査の一例 (橋梁塗膜を径間単位で測定)

6. 分析方法の選択について

廃塗膜に関しては定められた分析方法がない間は、「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法(厚生省告示192号別表第三の第三)」のヘキサンを用いた表面抽出や「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法(昭和48年環境庁告示第13号)」の水への溶出試験で評価される事が多かった。前者はプラスチックなどに絶縁油等のPCB汚染物が付着したものを、後者は汚泥などの埋め立てによる環境汚染を想定した測定方法である。しかし、対象となる塗膜は数十年にわたり風雨に耐えるよう作られており、通常抽出に用いる有機溶剤や水では表面の抽出しか期待できない。そのため塗膜中のPCB含有濃度を測定できるように

開発された方法が、「低濃度PCB含有廃棄物に関する測定方法」8. 塗膜くず（含有試験）である（図6）。この方法は、ジクロロメタン等の有機溶媒を用いて有機系塗料分を溶解させ、溶け残った無機系塗料分を硫酸にて溶解させ試料中のPCBを抽出する方法である。試料抽出液からの測定については、絶縁油中の微量PCB に関する簡易測定法マニュアル（第3版）を用いる。そのため用いる測定装置は、GC/ECDやGC/MSなどが対象となる。

この試料を溶解させる分析方法と従来の分析方法について、複数の塗膜試料を用いて測定結果に及ぼす影響を検証した。物理的な採取（剥離剤なし）を行った乾燥塗膜及び、剥離剤による採取を行い塗膜に少量の剥離剤が残留する膨潤（ゴム状）塗膜を用い各種抽出方法によるPCB濃度の確認をガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計（GC/HRMS）を用いて行った（表1）。塗膜を溶解し抽出した方法に対して、表面抽出では不十分な抽出になり、場合によってはPCB不含有と判定する事も確認された。今回の検証に用いた試料においては、溶出試験ではPCBが検出されなかった。

また測定装置はガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器（GC/ECD）を用いる事もあるが、試料由来の塩化ゴム系塗料や有機塩素系顔料などからの妨害を検出し分析できない事例も確認された（図5）。それに対して GC/HRMS を用いた測定では、同じ試料でも妨害成分の影響がない測定が可能であった。この方法を用いる事で、PCB 廃棄物の処理完了基準（卒業判定基準）として設定されている 0.01mg/kg までの測定が可能である。

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(剥離剤なし)				膨潤塗膜(剥離剤あり)		
	溶出試験	表面抽出	表面抽出	溶解抽出	溶出試験	表面抽出	溶解抽出
試料粉碎	なし	なし	あり	あり	なし	なし	なし
抽出溶媒	水	ヘキサン	ヘキサン	ジクロロメタン +硫酸	水	ヘキサン	ジクロロメタン +硫酸
試料状況	不溶	ほぼ不溶	ほぼ不溶	ほぼ溶解	不溶	ほぼ不溶	ほぼ溶解
濃度単位	mg/L	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/L	mg/kg	mg/kg
PCB 合計 (GC/HRMS)	<0.0003	<0.1	0.28	0.27	<0.0003	1.2	1.9
PCB 合計 (GC/ECD)	-	-	測定不能 (妨害多数)	測定不能 (妨害多数)	-	1.2	1.8

(注)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

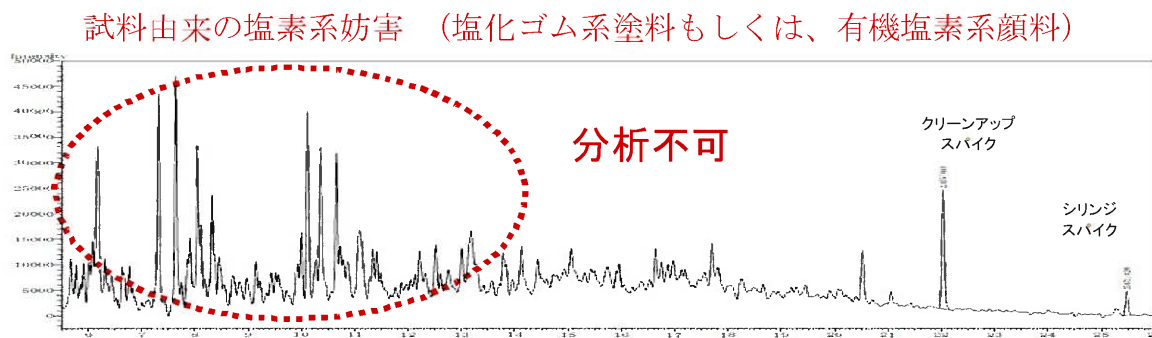


図 5. GC-ECD 分析クロマトグラムの一例

フローチャート：塗膜くず（含有量試験）

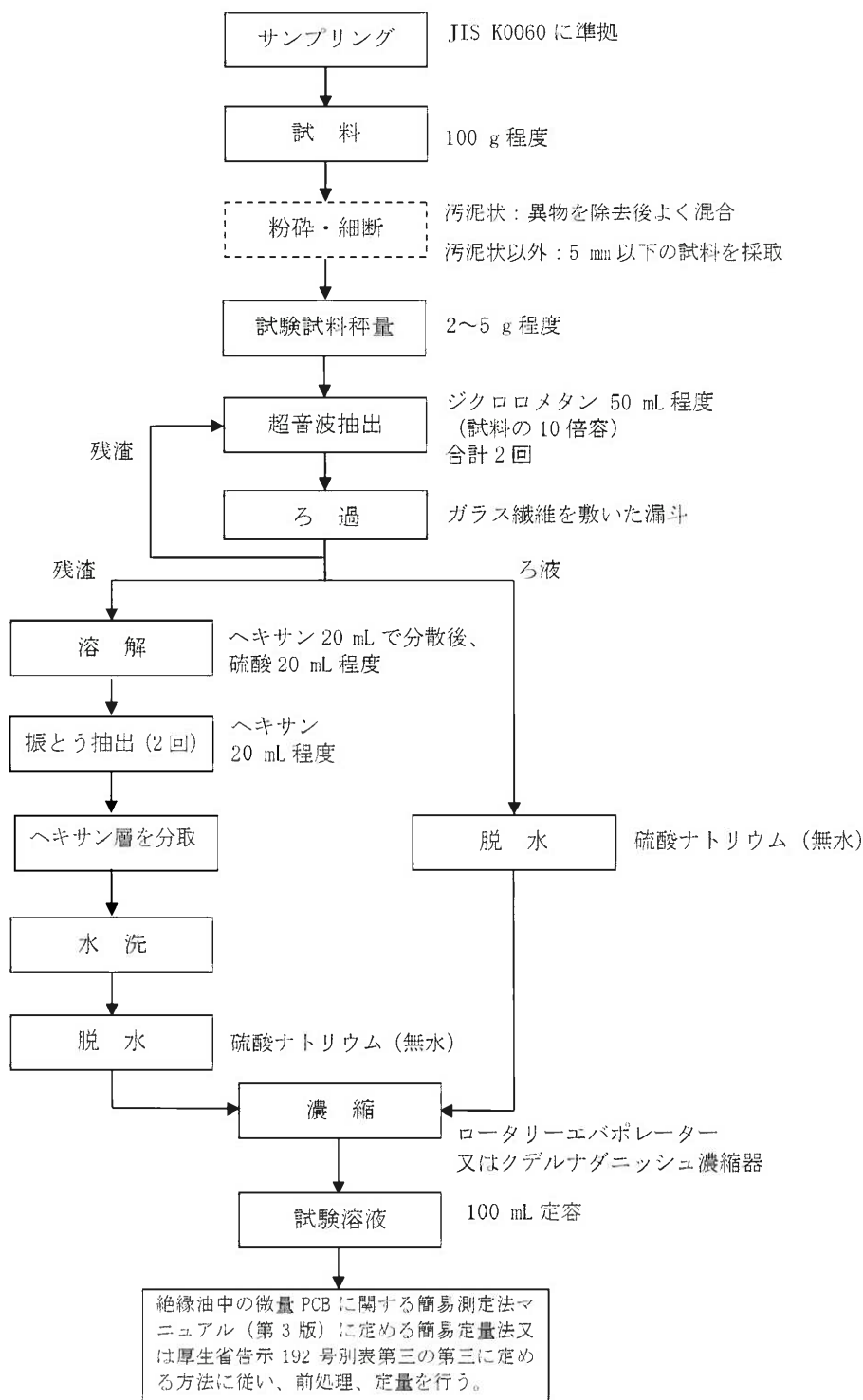


図 6. 「低濃度 PCB 含有廃棄物に関する測定方法」 8. 塗膜くず（含有試験）の分析フロー

7. 保管試料の PCB 濃度変化

剥離剤を用いて除去を行った廃塗膜は、剥離剤（溶剤）を含んだ試料になる。そのため、剥離作業及び保管の状況により重量変化が起こる可能性がある。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。塗膜自体に含まれる PCB 量は一定であるため、剥離剤の重量変化に伴った見かけ上の濃度変化が起こり、廃棄物の濃度区分評価に大きく影響する。

8. PCB 工業製品(カネクロール)以外の PCB 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 7 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 7 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 7 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 7 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 回有機顔料に副正する 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。

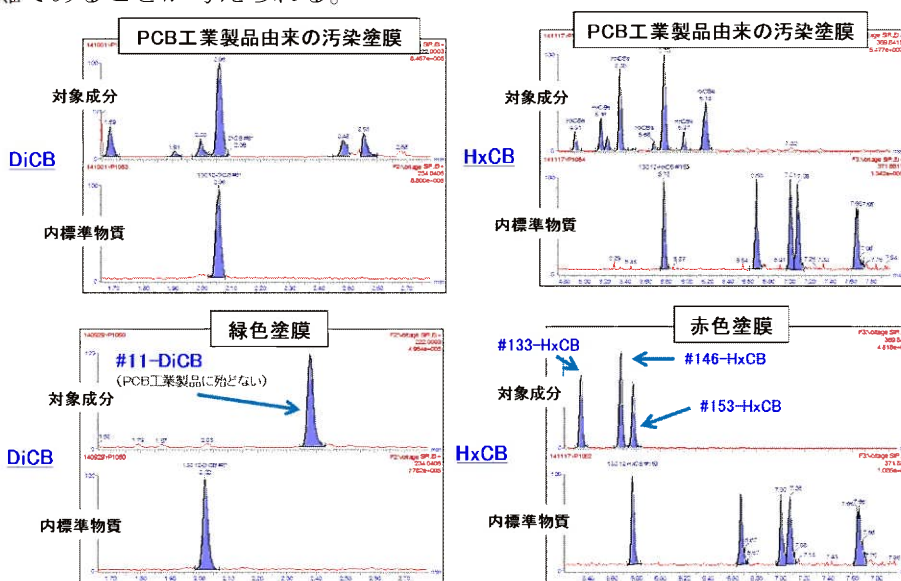


図 7. 塗膜中の PCB 異性体のパターン

(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)

9. 橋梁等の塗膜中 PCB の汚染実態

廃塗膜が特別管理産業廃棄物（PCB 含有廃棄物）に該当する要件は、廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令（昭和 46 年政令第三百号）に記載されており、PCB が付着又は封入されたものとある。そのため廃塗膜に PCB が検出された時点で PCB 廃棄物としての取り扱いを受ける事になる。これまでの検討で精度の高い測定が可能であった「低濃度 PCB 含有廃棄物に関する測定方法（第 3 版）」の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結果の一例を図 8 に示す。径間単位の採取による事前調査が推奨されるが、ここでは橋梁ごとの濃度評価を実施するため、各橋梁の測定結果の最大濃度で表記している。その結果、高いものは数万 mg/kg(数%)から 0.01mg/kg 未満まで、様々な PCB 濃度の塗膜をもつ橋梁が確認された。現在廃棄物処理が進められているトランスやコンデンサなどにおける絶縁油では、意図的に添加された PCB だけでなく、汚染由来の低濃度検出事例が報告されており、保管者は全数検査を実施している。今回の調査結果において比較的低濃度の橋梁が多く見られたことから、塗膜（塗料）においても PCB の汚染由来の検出が考えられる。このように汚染由来の PCB の検出がある場合、PCB 含有廃棄物の判定が PCB の有無（添加の有無）ではなくなり、数値的な評価が必要となる。

塗膜の基準値に関しては、明確な数値的指導がなく、行政判断が求められる。これまで用いられていた厚生省告示 192 号（平成 4 年）の部材試験法は PCB 含有廃棄物処理の卒業判定試験であり、その基準は 0.01 mg/kg と非常に低い。その卒業基準を流用した場合、今回の測定結果では多くの橋梁が PCB 廃棄物と判定される。基準値の設定は、廃棄物量に直結するため、環境影響などを総合的に加味し適切な判断が必要と考えられる。

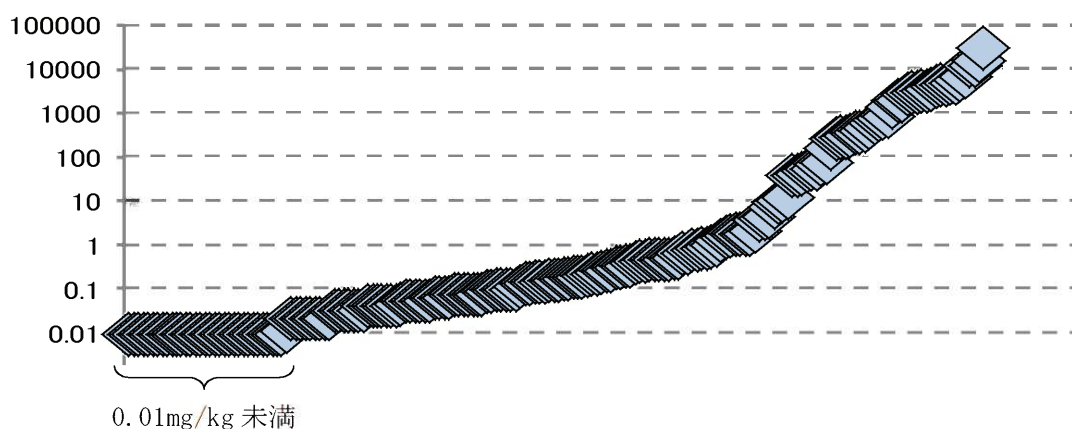


図 8. 橋梁の廃塗膜 PCB 分析調査結果の一例

10. まとめ

適正な廃棄物処理を行う上で、橋梁や建築物など社会インフラの修理や改築の際に発生する廃塗膜に PCB が含有されている懸念がある場合、環境負荷、除去費用、工事日数の観点から適切な PCB 分析方法、試料採取方法を用いた事前調査を推奨し、適切で迅速な廃棄物処理を期待する。

11. 謝辞

本報告は平成 25 年度 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。

12. 参考文献

1. 社会資本老朽化対策会議資料 (国土交通省、2013 年 1 月)
2. 土木鋼構造物用塗膜剥離剤ガイドライン (案) 改訂第 2 版 (平成 29 年 3 月 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材料資源研究グループ)
3. 鉛等有害物を含有する塗料の剥離やかき落とし作業における労働者の健康障害防止について (平成 26 年 5 月 30 日基安労発 0530 第 1 号、基安化発 0530 第 1 号/基安労発 0530 第 3 号、基安化発 0530 第 3 号)
4. ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法 平成十三年法律第六十五号
5. 低濃度 PCB 含有廃棄物に関する測定方法 第 3 版 (平成 29 年 4 月 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課)
6. 有機顔料中に副生する PCB の工業技術的・経済的に低減可能なレベルに関する報告書 平成 28 年 有機顔料中に副生する PCB の工業技術的・経済的に低減可能なレベルに関する検討会
7. 岩田直樹, 林篤宏, 井上毅, 高菅卓三, 野馬幸生「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、23、24 回環境化学討論会講演要旨集 (2013、2014、2015 年)
8. 岩田直樹, 林篤宏, 井上毅, 高菅卓三, 野馬幸生「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 24、26 回廃棄物資源循環学会研究発表会 (2013、2015 年)
9. 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
10. 「低濃度ポリ塩化ビフェニル汚染物の該当性判断基準について (通知)」(平成 31 年 3 月 28 日 環循規発第 1903283 号、環循施発第 1903281 号)
11. 「高濃度ポリ塩化ビフェニル含有塗膜の調査について (通知)」(平成 30 年 11 月 28 日 環循規発第 1811282 号) 及び別添資料: 高濃度ポリ塩化ビフェニル含有塗膜 調査実施要領 (初版)
12. 「高濃度ポリ塩化ビフェニル含有塗膜に関する周知依頼」経済産業省産業技術環境局環境管理推進室 平成 30 年 12 月 7 日事務連絡 及び別添資料: 高濃度ポリ塩化ビフェニル含有塗膜 調査実施要領 (初版)