

(19)日本国特許庁 ( J P )

# (12) 公開特許公報 ( A )

(11)特許出願公開番号

特開2003 - 98057

( P2003 - 98057A )

(43)公開日 平成15年4月3日 (2003.4.3)

(51) Int. Cl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト-ド* ( 参考 )
G 0 1 N 1/28		G 0 1 N 21/27	Z 2 G 0 4 2
21/27		21/33	2 G 0 5 2
21/33		30/02	B 2 G 0 5 9
27/416		30/88	C
30/02		31/16	Z

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L ( 全 7 数 ) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001 - 286916(P2001 - 286916)

(22)出願日 平成13年9月20日(2001.9.20)

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 野崎 昭宏

長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三菱

重工業株式会社長崎研究所内

(72)発明者 塚原 千幸人

長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三菱

重工業株式会社長崎研究所内

(74)代理人 100078499

弁理士 光石 俊郎 ( 外 2 名 )

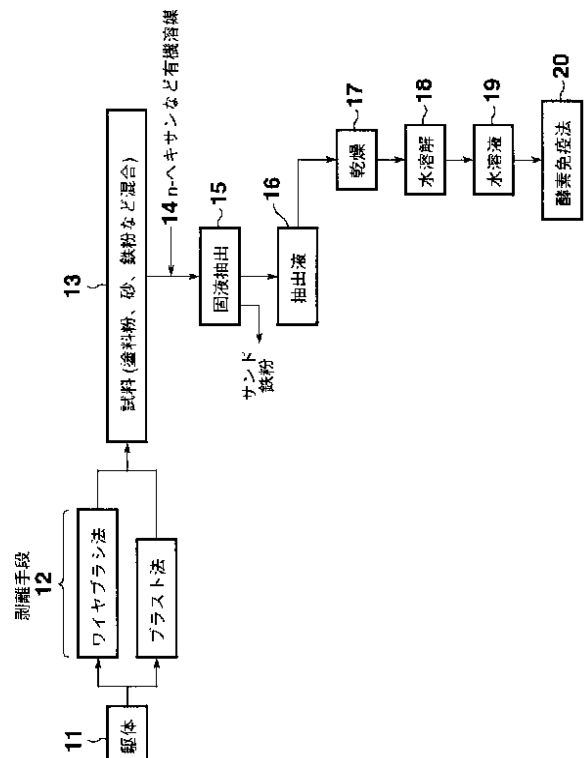
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有害成分の分析方法

(57)【要約】

【課題】 例えば海洋移動体、海洋構造物に塗装された防汚塗料中の有害成分の分析方法を提供する。

【解決手段】 海洋移動体、海洋構造物等の駆体 1 1 に塗装された防汚塗料中の P C B を分析する方法であって、駆体 1 1 に塗装された塗料を剥離手段 1 2 により剥離等した後、該剥離された試料 1 3 を有機溶剤 1 4 に投入し、試料 1 3 中の有機物を抽出 1 5 し、該抽出液 1 6 を乾燥 1 7 させた後、該乾燥物を水に溶解 1 8 させ、該溶解水溶液 1 9 を酵素免疫法 2 0 で分析する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 被測定物中に含有する有害成分を分析する方法であって、

上記被測定物の表面を剥離又はその一部を採取等して試料を得た後、

該試料を有機溶剤に投入して有害成分を抽出し、該抽出液を乾燥させた後、該乾燥物を水に溶解させ、該溶解水溶液を酵素免疫法で分析することを特徴とする有害成分の分析方法。

【請求項2】 被測定物中に含有する有害成分を分析する方法であって、

上記被測定物の表面を剥離又はその一部を採取等して試料を得た後、

該試料を有機溶剤に投入し、該試料中の有機物を抽出し、該抽出液を水洗した後、該水洗後の有機抽出物を燃焼分解させ、分解物中の無機物を無機吸収液に吸収させ、該吸収液を滴定法で分析することを特徴とする有害成分の分析方法。

【請求項3】 被測定物中に含有する有害成分を分析する方法であって、

上記被測定物の表面を剥離又はその一部を採取等して試料を得た後、

該試料を有機溶剤に投入し、該試料中の有機物を抽出し、該抽出液を水洗した後、該水洗後の有機抽出物を燃焼分解させ、分解物中の無機物を無機吸収液に吸収させ、該吸収液をイオン電極法で分析することを特徴とする有害成分の分析方法。

【請求項4】 被測定物中に含有する有害成分を分析する方法であって、

上記被測定物の表面を剥離又はその一部を採取等して試料を得た後、

該試料を有機溶剤に投入し、該試料中の有機物を抽出し、該抽出液を水洗した後、該水洗後の有機抽出物を燃焼分解させ、分解物中の無機物を無機吸収液に吸収させ、該吸収液をイオンクロマトグラフ法で分析することを特徴とする有害成分の分析方法。

【請求項5】 被測定物中に含有する有害成分を分析する方法であって、

上記被測定物の表面を剥離又はその一部を採取等して試料を得た後、

該試料を有機溶剤に投入し、該試料中の有機物を抽出し、該抽出液を水洗した後、該水洗後の有機抽出物を燃焼分解させ、分解物中の無機物を無機吸収液に吸収させ、該吸収液を紫外可視吸光度法で分析することを特徴とする有害成分の分析方法。

【請求項6】 請求項2乃至4のいずれか一において、上記燃焼がボンベ燃焼分解法又は燃焼管加熱分解法であることを特徴とする防汚塗料中の有害成分の分析方法。

【請求項7】 請求項1乃至5のいずれか一において、上記被測定物が船舶、海洋構造物等の駆体に塗装された

PCB含有防汚塗料であることを特徴とする防汚塗料中の有害成分の分析方法。

【請求項8】 請求項1乃至5のいずれか一において、上記剥離がワイヤブラシ又はサンドブラスト乃至グリッドブラストによる剥離であることを特徴とする防汚塗料中の有害成分の分析方法。

【請求項9】 請求項1乃至5のいずれか一において、上記被測定物が不燃材を含む建材であることを特徴とする建材中の有害成分の分析方法。

【請求項10】 請求項1乃至5のいずれか一において、

上記被測定物が環境ホルモン類を含む土壌等であることを特徴とする汚染物中の有害成分の分析方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば海洋移動体、海洋構造物に塗装された防汚塗料、不燃材が含まれる建材、環境ホルモン類を含む土壌等の有害成分を分析する方法に関する。

【0002】

【背景技術】過去、タンカーや海洋構造物等の表面に付着する海洋生物の付着を防止するために、PCB、有機スズ等の有害成分を含有した防汚塗料、防汚剤（以下「防汚塗料」という）が用いられていた。PCB含有の防汚塗料は船舶の外板に例えばフジツボ・セルプラ等の貝類や、アオノリ・アオサ等の介装類等の海洋生物が付着した結果生じる抵抗の増大の防止や、これに伴う船速の低下や燃料の増大を防止するものとして使用されていたが、PCB含有塗料使用が全面的に禁止されており、これら含有する防汚塗料を使用した海洋移動体（タンカー、客船等）や海洋構造物の修繕も国内では一切禁止されている。

【0003】しかしながら、諸外国においては上記防汚塗料の使用が禁止されていない場合もあり、この船籍船がわが国領海で座礁した場合には、修繕工事が発生する可能性がある。このため、現在、毒性含有防汚塗料の使用が不明確な船、海洋構造物の修繕においては、その都度サンプリングし、研究所又は分析機関に持ち込んで、公定分析法による長期間（数日間以上）を要する分析を実施している。

【0004】このため、海洋事故等の緊急性を要する場合や、修繕現場の使用済塗料廃棄物のオンサイト評価等に的確に対応できないという、問題がある。

【0005】また、建築材において不燃材として臭素化物が混入されている場合があり、この不燃材の廃棄の際における高温での焼却処分等による臭素化ダイオキシン類の問題があるが、その簡易分析法は提案されていない。

【0006】さらに、例えばダイオキシン類等の環境残留性有機汚染物質（POPs）又は環境ホルモンに汚染

された物質や土壌その他等においては、その分析には高度な技術と高価な分析手段が必要であるため、現場において簡易迅速に判定する方法が望まれている。

【0007】また、工場跡地において、脱脂溶剤として使用したトリクロロエチレン等が土壌にしている場合に、現場において簡易迅速に判定する方法が望まれている。

【0008】本発明は上述した問題に鑑み、例えば海洋移動体、海洋構造物に塗装された防汚塗料中のPCB等や不燃建材や土壌中の環境ホルモン類を簡易且つ迅速に分析する方法を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】前述した課題を解決する第1の発明は、被測定物中に含有する有害成分を分析する方法であって、上記被測定物の表面を剥離又はその一部を採取等して試料を得た後、該試料を有機溶剤に投入して有害成分を抽出し、該抽出液を乾燥させた後、該乾燥物を水に溶解させ、該溶解水溶液を酵素免疫法で分析することを特徴とする有害成分の分析方法にある。

【0010】第2の発明は、被測定物中に含有する有害成分を分析する方法であって、上記被測定物の表面を剥離又はその一部を採取等して試料を得た後、該試料を有機溶剤に投入し、該試料中の有機物を抽出し、該抽出液を水洗した後、該水洗後の有機抽出物を燃焼分解させ、分解物中の無機物を無機吸収液に吸収させ、該吸収液を滴定法で分析することを特徴とする有害成分の分析方法にある。

【0011】第3の発明は、被測定物中に含有する有害成分を分析する方法であって、上記被測定物の表面を剥離又はその一部を採取等して試料を得た後、該試料を有機溶剤に投入し、該試料中の有機物を抽出し、該抽出液を水洗した後、該水洗後の有機抽出物を燃焼分解させ、分解物中の無機物を無機吸収液に吸収させ、該吸収液をイオン電極法で分析することを特徴とする有害成分の分析方法にある。

【0012】第4の発明は、被測定物中に含有する有害成分を分析する方法であって、上記被測定物の表面を剥離又はその一部を採取等して試料を得た後、該試料を有機溶剤に投入し、該試料中の有機物を抽出し、該抽出液を水洗した後、該水洗後の有機抽出物を燃焼分解させ、分解物中の無機物を無機吸収液に吸収させ、該吸収液をイオンクロマトグラフ法で分析することを特徴とする有害成分の分析方法にある。

【0013】第5の発明は、被測定物中に含有する有害成分を分析する方法であって、上記被測定物の表面を剥離又はその一部を採取等して試料を得た後、該試料を有機溶剤に投入し、該試料中の有機物を抽出し、該抽出液を水洗した後、該水洗後の有機抽出物を燃焼分解させ、分解物中の無機物を無機吸収液に吸収させ、該吸収液を紫外可視吸光度法で分析することを特徴とする有害成

分の分析方法にある。

【0014】第6の発明は、第2乃至4のいずれか一の発明において、上記燃焼がボンベ燃焼分解法又は燃焼管加熱分解法であることを特徴とする防汚塗料中の有害成分の分析方法にある。

【0015】第7の発明は、第1乃至5のいずれか一の発明において、上記被測定物が船舶、海洋構造物等の駆体に塗装されたPCB含有防汚塗料であることを特徴とする防汚塗料中の有害成分の分析方法にある。

【0016】第8の発明は、第1乃至5のいずれか一の発明において、上記剥離がワイヤブラシ又はサンドブラスト乃至グリッドブラストによる剥離であることを特徴とする防汚塗料中の有害成分の分析方法にある。

【0017】第9の発明は、第1乃至5のいずれか一の発明において、上記被測定物が不燃材を含む建材であることを特徴とする建材中の有害成分の分析方法にある。

【0018】第10の発明は、第1乃至5のいずれか一の発明において、上記被測定物が環境ホルモン類を含む土壌等であることを特徴とする汚染物中の有害成分の分析方法にある。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明による有害成分の分析方法の実施の形態を以下に説明するが、本発明はこれらの実施の形態に限定されるものではない。

【0020】[第1の実施の形態]図1は本実施の形態にかかる防汚塗料中の有害成分の分析方法の工程図を示す。図1に示すように、本実施の形態にかかる分析方法は、海洋移動体、海洋構造物等の駆体11に塗装された防汚塗料中のPCBを分析する方法であって、駆体11に塗装された塗料を剥離手段12により剥離等した後、該剥離された試料13を有機溶剤14に投入し、該試料13中の有機物を抽出15し、該抽出液16を乾燥17させた後、該乾燥物を水に溶解18させ、該溶解水溶液19を酵素免疫法20で分析するものである。

【0021】上記駆体11からPCB含有塗料を剥離する手段としては、例えばワイヤブラシ、サンドブラスト又はグリッドブラスト等を挙げることができるが、駆体11から塗料を剥離することができる手法であればこれらに限定されるものではない。

【0022】ここで、駆体11とはタンカー、外航船、修繕船、浚渫船等の船舶や、棧橋、浮き棧橋等の海洋構造物等を挙げることができるが、本発明ではPCB含有防汚塗料が塗装されている駆体であればこれらに限定されるものではない。

【0023】図8及び図9にワイヤブラシ法及びブラスト法の一例を示す。

【0024】図8に示すようにワイヤブラシ法による剥離は、駆体11の所定区間を覆うカバー31の内部で回転自在なワイヤブラシ32が設けられており、ワイヤブラシ32を回転させることで、駆体11の表面から塗料

33を剥離し、外部に設けられた吸引手段（図示せず）により剥離塗料33が吸引され、分析試料12に供給されている。

【0025】図9に示すようにブラスト法による剥離は、駆体11の所定区間を覆うカバー31の内部に外部よりサンド又はグリッド等のブラスト材34を吹付け、塗装を33剥離させ、該剥離された塗料33はブラスト材34と共に外部に設けられた吸引手段（図示せず）により吸引され、分析試料13に供給されている。

【0026】上記有機溶剤14としては、例えばn-ヘキサン、クロロホルム、ベンゼン、トルエン、トリクロロエチレン等の塗料の溶解効率が高い溶剤を用いることができる。この抽出によりブラシやブラスト処理により剥離された粉体を固液抽出して除去することができる。

【0027】上記有機溶剤で抽出した有機物を乾燥、固化し、その水溶性成分を酵素免疫法を用いて、抗体の識別力により、PCBを測定する。なお、上記乾燥は、有機溶剤を除去するので使用有機溶媒の蒸発温度程度でよい。その後、乾燥固化物に水を添加して水溶性成分を抽出する（いわゆる逆抽出）。

【0028】酵素免疫法は各種測定対象（PCB、ダイオキシン類及び種々の環境ホルモン類）に応じて抗体があり、計測対象の抗体を適宜選択して用いるようにすればよい。

【0029】一例として、PCB測定用の抗体は、HRP標識-抗PCBポリクロナール抗体等を挙げることができる。

【0030】上記酵素免疫法は1～2時間であるので、全体として3～5時間程度とで簡易迅速に目的物の分析が可能となる。

【0031】[第2の実施の形態]図2は本実施の形態にかかる土壤中の有害成分の分析方法の工程図を示す。図1に示すように、本実施の形態にかかる分析手法は、土壌51に含まれる環境ホルモン類（例えばビスフェノールA）を分析する方法であって、土壌51の一部を採取して乾燥52した後、該試料53中を有機溶剤14に投入し、該試料53中の有機物を抽出15し、該抽出液16を乾燥17させた後、該乾燥物を水に溶解18させ、該溶解水溶液19を酵素免疫法（ビスフェノールA用の抗体を使用）20で分析するものである。

【0032】上記採取した試料は必要に応じて粉碎処理するようにして、有機溶剤による抽出効率を向上させるようにしてもよい。

【0033】また、土壌に限らず、環境ホルモン類が配合されている構成体や部材等を分析することもできる。

【0034】[第3の実施の形態]図3は本実施の形態にかかる防汚塗料中の有害成分の分析方法の工程図を示す。図3に示すように、本実施の形態にかかる分析手法は、海洋移動体、海洋構造物等の駆体11に塗装された防汚塗料中のPCBを分析する方法であって、駆体11

に塗装された塗料を剥離手段12により剥離等した後、該剥離された試料13を有機溶剤14に投入し、該試料13中の有機物を抽出15し、該抽出液16を純水21により水洗し22し、該水洗浄後の抽出液23をボンベ燃焼分解24させて有機物を無機化し、発生した塩化水素等のハロゲン化物ガスを吸収液（NaOH、KOH等）25に吸収させ、該吸収液25中の無機体のハロゲン化物（塩素イオン）を分析26するものである。

【0035】上記純水で洗浄するのは抽出液16中の無機イオンを予め除去するためである。また、ボンベ燃焼分解は、図4に示すように、ボンベ容器24a内に吸収液25を入れ、試料受け皿24bに水洗後の抽出液23を載せ、内部に酸素24cを供給した後、密閉して30～35kg/cm<sup>3</sup>の圧力下でニッケル線24dの発火手段で発火させ、吸収液25に無機体のイオンを吸収させるようにしている。

【0036】上記分析手法としては、例えば滴定法、イオン電極法、イオンクロマトグラフ法又は紫外可視吸光度法等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0037】また、上記分析手法は可搬性にすぐれているので、船舶の座礁現場においてもオンサイトで迅速（約4時間程度）で評価を行うことができる。

【0038】上記被測定物としては、船舶等に限定されるものではなく、臭素化物を含有する建材中の分析にも適用することができる。なお、建材の場合には、その一部を切り取り等をした後、必要に応じて粉碎して有機溶剤での抽出効率を向上させるようにしている。

【0039】[第4の実施の形態]図5は本実施の形態にかかる防汚塗料中の有害成分の分析方法の工程図を示す。図5に示すように、本実施の形態にかかる分析手法は、海洋移動体、海洋構造物等の駆体11に塗装された防汚塗料中のPCBを分析する方法であって、駆体11に塗装された塗料を剥離手段12により剥離等した後、該剥離された試料13を有機溶剤14に投入し、該試料13中の有機物を抽出15し、該抽出液16を純水21により水洗し22し、該水洗浄後の抽出液23を燃焼管加熱分解27させて有機物を無機化し、発生した塩化水素等のハロゲン化物ガスを吸収液（NaOH、KOH等）28に吸収させ、該吸収液28中の無機体のハロゲン化物（塩素イオン）を分析26するものである。

【0040】上記燃焼管加熱分解27は、図6に示すように、円筒型燃焼管27a内の試料ポート27bに吸収液25を入れ、空気又は酸素27cを供給しつつヒータ27dで加熱して燃焼させ、無機体のイオンを燃焼管先端が挿入された吸収液28に吸収させるようにしている。

【0041】上記分析手法としては、例えば滴定法、イオン電極法、イオンクロマトグラフ法又は紫外可視吸光度法等を挙げることができるが、これらに限定される

ものではない。

【0042】また、上記分析手法は可搬性にすぐれているので、船舶の座礁現場においてもオンサイトで迅速（約4時間程度）で評価を行うことができる。

【0043】〔第5の実施の形態〕図7は本実施の形態にかかる建材中の有害成分の分析方法の工程図を示す。図7に示すように、本実施の形態にかかる分析手法は、建材61に含まれる不燃材中の臭素化合物を分析する方法であって、建材61に一部を採取62した後、該採取された試料63を有機溶剤14に投入し、該試料63中の有機物を抽出15し、該抽出液16を純水21により水洗し22し、該水洗浄後の抽出液23を燃焼管加熱分解27させて有機物を無機化し発生した塩化水素等のハロゲン化物ガスを吸収液（NaOH、KOH等）28に吸収させ、該吸収液28中の無機体のハロゲン化物（臭素イオン）を分析26するものである。

【0044】上記燃焼管加熱分解27は、図6に示すように、円筒型燃焼管27a内の試料ポート27bに吸収液25を入れ、空気又は酸素27cを供給しつつヒータ27dで加熱して燃焼させ、無機体のイオンを燃焼管先端が挿入された吸収液28に吸収させるようにしている。

【0045】上記分析手段としては、例えば滴定法、イオン電極法、イオンクロマトグラフ法又は紫外可視吸光度法等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0046】

【発明の効果】以上の説明したように、本発明によれば、船舶、海洋構造物等の駆体に塗装された防汚塗料中の有害成分を分析する方法であって、上記駆体に塗装されたPCBを含有する塗料を剥離等した後、該剥離された試料中の有害成分を分析するので、簡易迅速に塗料中の有害成分の有無を分析することができ、修繕ドック等の汚染物質の派生減における一次スクリーニング、モニタリングを行うことができる。

【0047】また、滴定法等の分析手法は可搬性にすぐれているので、船舶の座礁現場においてもオンサイトで迅速評価を行うことができる。

【0048】また、土壌中の環境ホルモンや建材中の臭素化合物も分析することができるので環境汚染の防止を簡易迅速に図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施の形態にかかる防汚塗料中の有害成分の分析方法工程図である。

【図2】第2の実施の形態にかかる防汚塗料中の有害成分の分析方法工程図である。

【図3】第3の実施の形態にかかる防汚塗料中の有害成分の分析方法工程図である。

【図4】ボンベ燃焼手段の概略図である。

【図5】第4の実施の形態にかかる防汚塗料中の有害成分の分析方法工程図である。

【図6】燃焼管加熱手段の概略図である。

【図7】第5の実施の形態にかかる防汚塗料中の有害成分の分析方法工程図である。

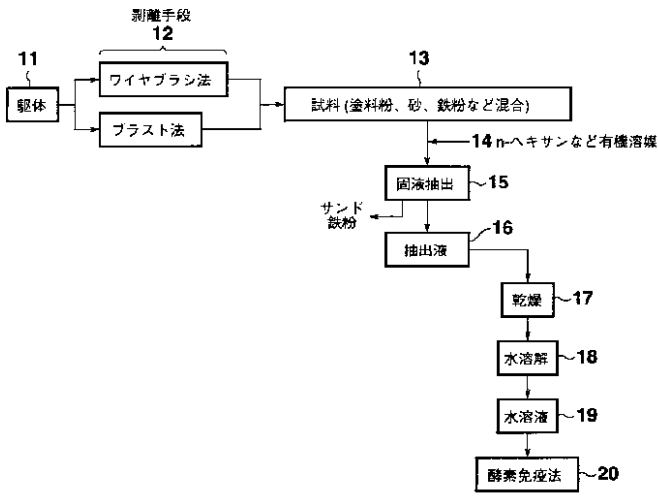
【図8】ワイヤブラシ法の概略図である。

【図9】プラスト法の概略図である。

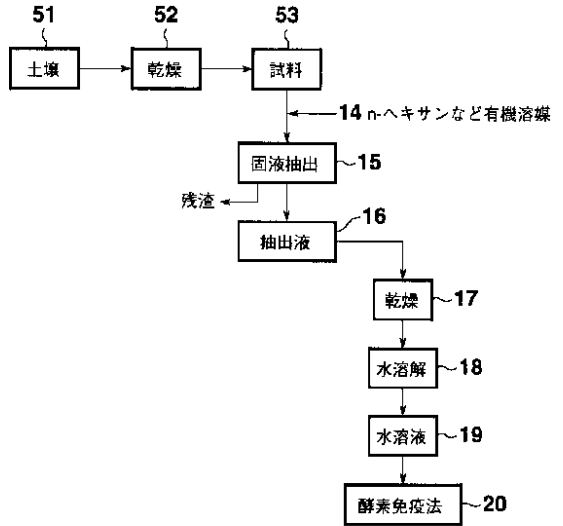
【符号の説明】

- 11 駆体
- 12 剥離手段
- 13 試料
- 14 有機溶剤
- 15 抽出
- 16 抽出液
- 17 乾燥
- 18 溶解
- 19 溶解水溶液
- 20 酵素免疫法
- 21 純水
- 22 水洗
- 23 抽出液
- 24 ボンベ燃焼分解
- 25 分析
- 27 燃焼管加熱分解
- 28 吸収液
- 31 カバー
- 32 ワイヤブラシ
- 33 塗料
- 34 プラスト材
- 51 土壌
- 52 乾燥
- 53 試料
- 61 建材
- 62 採取
- 63 試料

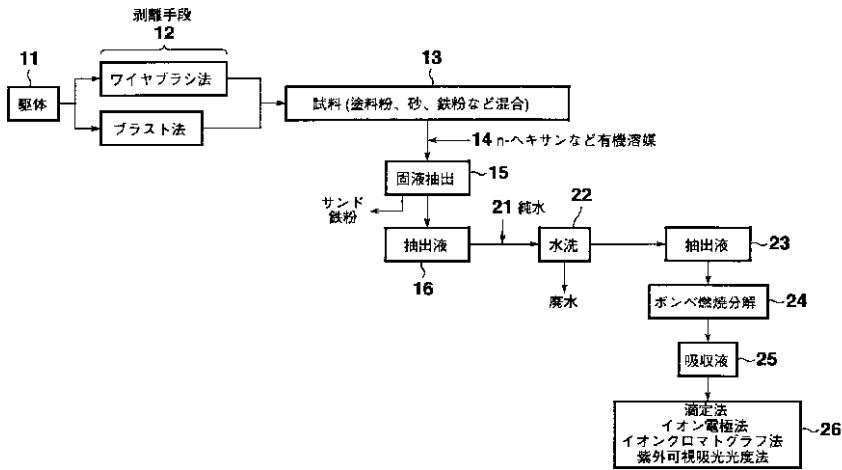
【図1】



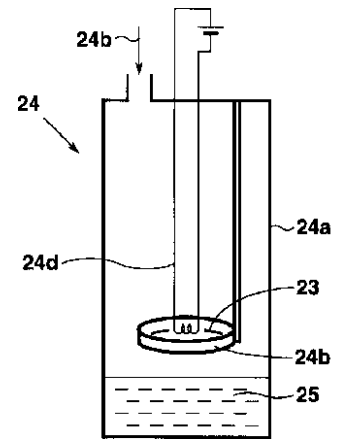
【図2】



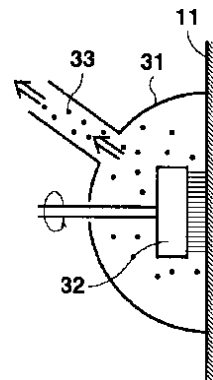
【図3】



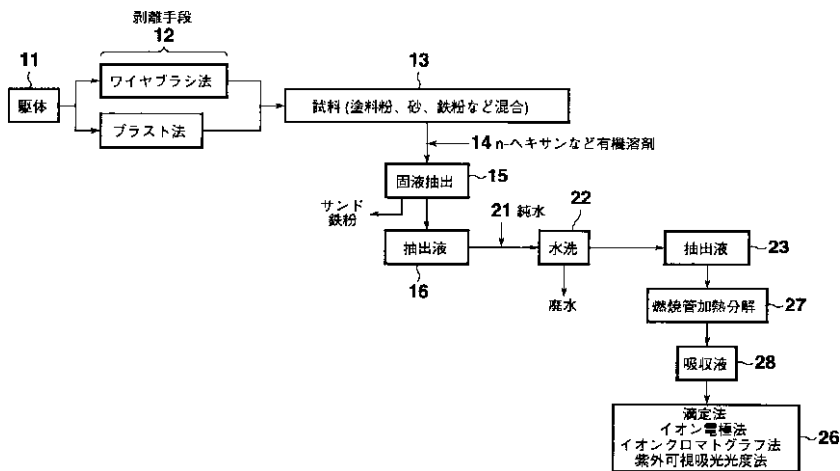
【図4】



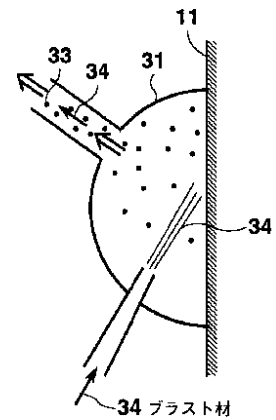
【図8】



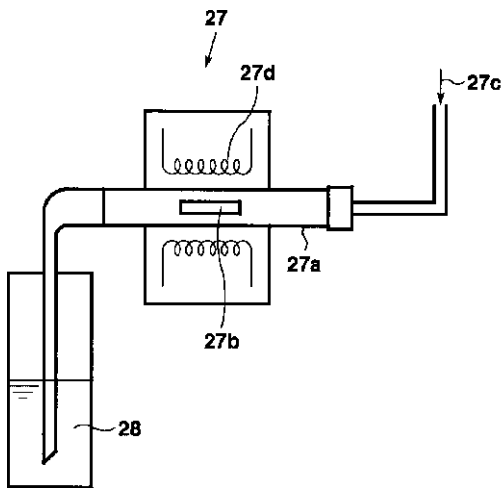
【図5】



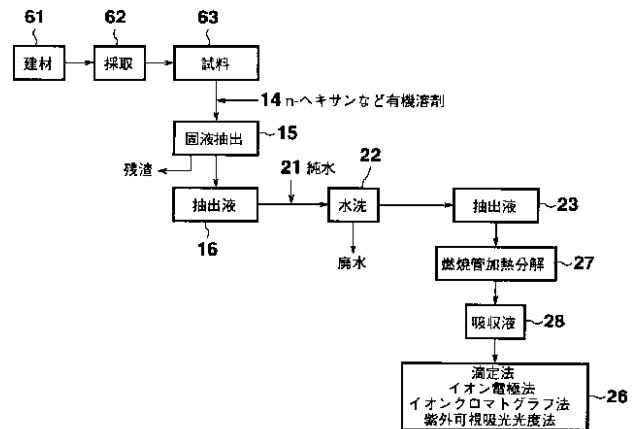
【図9】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ド <sup>*</sup> (参考)
G 0 1 N	30/88	G 0 1 N	B
	31/16		G
	33/24		
	33/53		X
	33/535		3 5 1 K

F タ-ム (参考) 2G042 AA01 BD20 EA03 FB03  
 2G052 AA00 AA19 AB22 AD12 AD32  
 AD52 BA11 CA02 CA03 EB11  
 GA12 GA21 GA27 GA28 GA30  
 JA07  
 2G059 AA01 BB04 CC12 DD12 EE01  
 HH02 HH03

专利名称(译)	有害成分的分析方法		
公开(公告)号	<a href="#">JP2003098057A</a>	公开(公告)日	2003-04-03
申请号	JP2001286916	申请日	2001-09-20
[标]申请(专利权)人(译)	三菱重工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	三菱重工业株式会社		
[标]发明人	野崎昭宏 塚原千幸人		
发明人	野崎 昭宏 塚原 千幸人		
IPC分类号	G01N31/16 G01N1/28 G01N21/27 G01N21/33 G01N27/416 G01N30/02 G01N30/88 G01N33/24 G01N33/53 G01N33/535		
FI分类号	G01N21/27.Z G01N21/33 G01N30/02.B G01N30/88.C G01N31/16.Z G01N33/24.B G01N33/53.G G01N33/535 G01N1/28.X G01N27/46.351.K G01N27/416.351.K G01N30/88.X		
F-TERM分类号	2G042/AA01 2G042/BD20 2G042/EA03 2G042/FB03 2G052/AA00 2G052/AA19 2G052/AB22 2G052/AD12 2G052/AD32 2G052/AD52 2G052/BA11 2G052/CA02 2G052/CA03 2G052/EB11 2G052/GA12 2G052/GA21 2G052/GA27 2G052/GA28 2G052/GA30 2G052/JA07 2G059/AA01 2G059/BB04 2G059/CC12 2G059/DD12 2G059/EE01 2G059/HH02 2G059/HH03		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种用于分析防污涂料中有害成分的方法，该防污涂料适用于例如船舶或海上结构。分析涂在车身11上的防污漆中PCBs的方法，所述车身11例如是海洋移动体或海洋结构，其中通过剥离装置12将涂在车身11上的涂料剥离之后，将剥离后的样品13放入有机溶剂14中，将样品13中的有机物萃取15，将萃取物16干燥17，然后将干燥物18溶解在水中，即溶解的水溶液中。通过酶免疫测定法20分析图19。

