

アスベストとその分析技術

矢嶋 史朗*

Shiro Yajima

1. アスベストの歴史¹⁾

アスベスト（石綿）が使用された歴史は古く、古代エジプトではミイラを包む布、古代ローマではランプの芯、マルコポーロの東方見聞録には火に烧けないサラマンダー（太古の巨大竜）の皮の記載等が存在している。

中国では火で洗える火流布の記録があり、日本では今昔物語や万葉集に登場する竹取物語の中に火鼠の皮衣として登場している。また1764年には平賀源内が中国に習い、秩父山中で発見した石綿で製造した火流布（幕府（田沼意次）に献上）が京都大学の図書館に現在保存（写真1参照）されている。



写真1 平賀源内が製造した火流布（出典：せきめん読本）

2. 人体に対する影響

2.1 アスベスト被害の状況

平成16年10月に国のアスベスト使用の原則禁

止措置を受けてクボタは平成17年6月29日に兵庫県尼崎市の旧神崎工場の従業員や出入業者に肺癌や中皮種による死亡者が78人いることを新聞発表した。この報道に端を発して、ニチアス166人、ミサワリゾート24人等、様々な企業からアスベスト被害状況が報告された。

2.2 アスベスト由来の疾患とその概要

アスベストの暴露による疾患は悪性と良性があるが、悪性疾患では古くから労働災害の一つとして取り上げられている石綿肺がある。最近では肺癌、悪性中皮種がアスベストによる悪性疾患として問題になっている。良性疾患としては胸膜炎、胸膜肥厚等があり、いずれの疾患も空気中に浮遊するアスベストを吸入して20～50年の長い潜伏期間後に発症するため、アスベスト被害としては認証されづらい。

図1にアスベストによる疾患の種類と発症部位を示す。特に悪性肺中皮種を発症すると進行が早く、2ヶ月以内に死に至るケースが多い。

3. 使用禁止措置

20世紀に入り、建築物の断熱材、防火材や機械の摩擦防止用、電気機器の絶縁材料等様々な産業分野に大量に使用されているアスベストは1970年代に人体や環境への有害性が問題になり、WHOの発がん性の指摘を受けて各国で規制や使用禁止になってきた。

* 計測事業部 化学環境部 部長

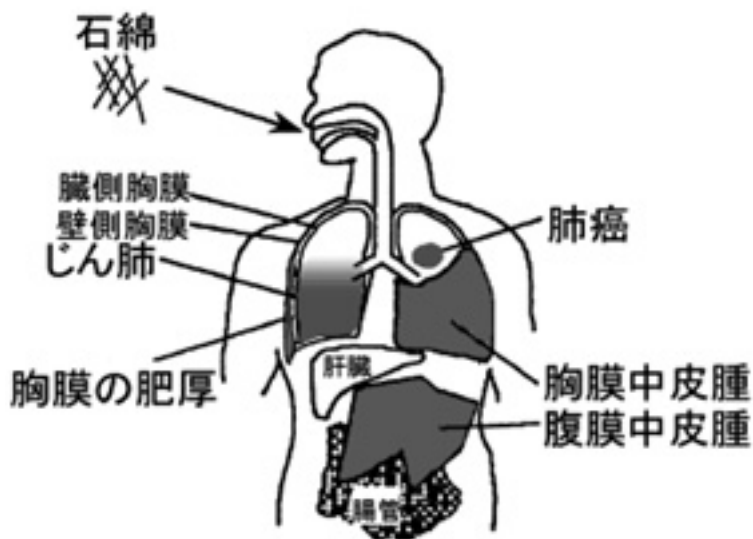


図1 アスベスト（石綿）による疾患の種類と発症部位（出典：せきめん読本）

日本は戦後海外からの輸入により大量の産業利用がなされ、1975年（昭和50年）に特定化学物質等障害予防規則の改正に伴いアスベストの含有率が5%を超える吹き付け材の製造・使用が禁止された。また、1980年（昭和55年）には行政指導に基づいて業界（日本石綿協会）がアスベスト含有率1%を超える吹付ロックウールの製造・使用を自主規制した。青石綿と茶石綿は、1995年（平成7年）の労働安全衛生法施行令の改正により製造・輸入・譲渡・使用が禁止され、2004年（平成16年）に労働安全衛生法施行令の改正により1%を超える白石綿含有建材の製造・輸入・譲渡・使用が禁止された。2005年（平成17年）に石綿障害予防規則が施行されて、アスベスト含有率1%を超える建物管理と解体工事における飛散防止措置が義務付けられた。

4. 関連法規制とその測定・分析方法

アスベストの関連法規制に規程されている測

定・分析方法については表1示すように、種々の方法がある。

建築材料中のアスベスト含有は「建築物の耐火等吹き付け材の石綿含有率の判定方法（平成8年3月29日基発第188号）」および「建材中の石綿含有率の分析方法（平成17年6月22日基安化発第0622001号）」によって分析する。

大気中のアスベスト汚染の監視には「石綿に係る特定粉じんの濃度の測定法（平成元年12月27日環境庁告示第93号）」の大気サンプリングを行い、位相差顕微鏡によって繊維状物質の個数を計測する。

5. 建材中の石綿含有率分析法

（基安化発第0622001号）の概要

アスベストの分析には種々の分析機器と手法が使用され、形態観察には位相差顕微鏡、走査型電子顕微鏡（SEM）および透過型電子顕微鏡（TEM）を、結晶構造や熱物性の評価にはX線回折法（XRD）、透過型電子顕微鏡、示差熱分析を、成分分析には蛍

表 1 関連法規制とその測定・分析方法

各種法規	規定事項	測定・分析法
特定化学物質障害予防規則 第 38 条の 10	石綿等がその重量の 1% を超えて含有するか否かについて分析 (「労働安全衛生規則および特定化学物質障害予防規則の施行について」平成 7 年 2 月 20 基発第 76 号)	建築物の耐火等吹付け材の石綿含有率の判定方法 (平成 8 年 3 月 29 日基発第 188 号)
石綿障害予防規則(石綿則) 第 3 条第 2 項	石綿等がその重量の 1% を超えて含有するか否かについて分析 (「石綿障害予防規則の施行について」平成 17 年 3 月 18 日基発第 0318003 号)	建材中の石綿含有率の分析方法 (平成 17 年 6 月 22 日基安化発第 0622001 号)
労働安全衛生法関係	石綿等がその重量の 1% を超えて含有が認められた場合は労働安全衛生法第 57 条および特定化学物質障害予防規則等の関係規則に基づく措置を徹底	蛇紋岩系左官用モルタル混和材による石綿ばく露の防止 別紙 1 蛇紋岩中のクリソタイル定量方法 (平成 16 年 7 月 2 日基発第 0702003 号)
労働安全衛生法関係 (石綿則、作業環境測定法)	石綿障害予防規則第 36 条 石綿(アモサイト及びクロシドライトを除く)を製造し、若しくは取り扱う屋内作業場(指定作業場)を対象とし、6ヶ月以内ごとに1回空気中の石綿の粉じん濃度測定の義務付け。・管理濃度:0.15 本/cm ³ (長さ5μm以上で、アスペクト比(縦横比)3以上の繊維として)	石綿に係る特定粉じんの濃度の測定法(平成元年12月27日環境庁告示第93号) ・ろ過捕集方法及び計数方法 ①ろ過捕集方法-セルロースエステル・メンブランフィルターに空気中の石綿粉じんを捕集 ②計数方法-前述①の方法により捕集した試料を前処理し、位相差顕微鏡で繊維状粒子(長さ5μm以上、幅(直径)3μm未満、アスペクト比3以上)を計数
	作業環境測定基準 第 10 条第 2 項 別表	
大気汚染防止法関係	大気汚染防止法第 18 条の 10 敷地境界基準(大防法施行規則第 16 条の 2)) 特定粉じん排出者は、その工場又は事業場の敷地境界において 6 ヶ月を超えない作業期間ごとに 1 回以上大気中の特定粉じん濃度測定の義務付け。敷地境界における大気中の石綿の濃度が 10 本/L	石綿に係る特定粉じんの濃度の測定法(平成元年12月27日環境庁告示第93号)

光X線（XRF）、走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型X線分析（SEM/EDS）が使用される。

サンプリング方法の詳細については関連法規制のマニュアル類^{2) 3)}に記載されているので参照されたい。

試料前処理方法および分析方法については厚生労働省の石綿障害予防規則にある「建材中の石綿含有率の分析方法（基安化発第0622001号）」に記載されているが、全体の流れを図2に、定量分析のための試料ギ酸処理法を図3にフローチャートで示す。

採取したアスベスト測定用試料は図2に示すように粉碎、前処理された後、位相差顕微鏡による形態観察とX線回折等による定性分析をそれぞれ繰返し3回行う。

定性分析によって、アスベストが検出された試料については図3に示すギ酸処理を行い、X線回折定量分析を3回行ってアスベストの含有量を測定する。

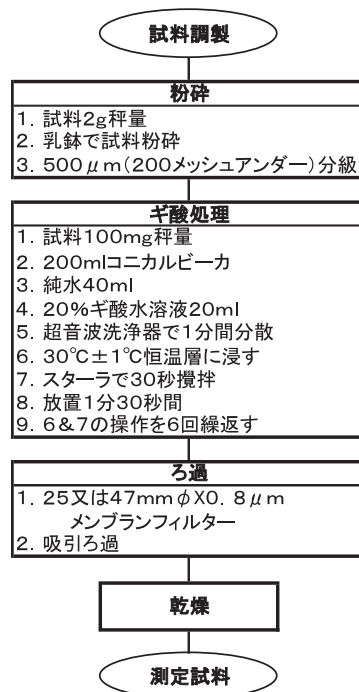


図3 「建材中の石綿含有率分析方法」の定量分析のための試料ギ酸処理フロー

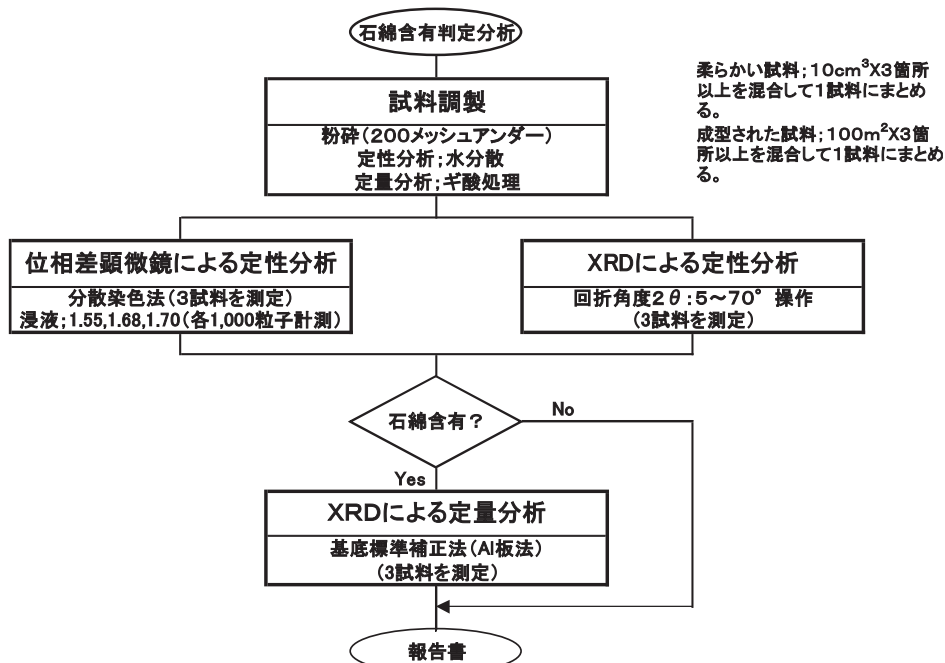


図2 「建材中の石綿含有率分析方法」のフロー

位相差顕微鏡による定性分析は図4に示す位相差顕微鏡の視野中に存在する繊維物質を探してその本数を計測する共に、写真2の分散染色対応位相差顕微鏡を用いて、写真3に示す分散染色法でアスベストの種類に固有な色彩を判定する。

位相差顕微鏡での定性分析においては繊維状物質の視野探索と分散染色の着色具合等が実試料の測定では明確でない場合が多いので特に経験と注意を必要とする。

X線回折による定性分析は図7に示したように、種々のアスベスト標準試料のX線回折パターンと実試料のX線回折パターンの一致度合を比較して行う。

X線回折の測定では実試料中に混在するアスベスト以外の種々鉱物の回折線がマトリックスとして複合され、アスベストの固有な回折線に重畳したり、無数の回折線が現れたりするため、データの評価は注意深く行わなければならない。

X線回折定量分析は、アスベスト標準試料の既知量を段階的に変化させた回折線の測定強度と含

有量の関係を求めた検量線を作成して、実試料の測定で確認されたアスベストの回折線の強度から含有量を算出する。実試料の測定はマトリックスの影響を軽減するためにギ酸処理を行うが、試料によってはギ酸に対するマトリックスの溶解量に変化（溶解性の悪い試料がある）するため、この影響を補正するために基底標準吸収補正を行う。

6. 分析技術の基礎

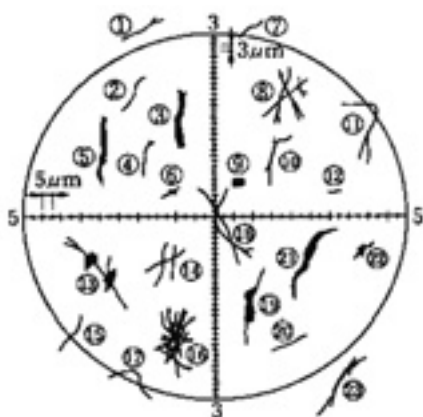
位相差顕微鏡法およびX線回折法についての詳細を以下に説明する。

6.1 位相差顕微鏡によるアスベスト繊維計数法

(1) (社)日本作業環境測定協会の測定指針²⁾

図4のように顕微鏡視野に現れた繊維状粒子を数える。計数基準は以下の通りでかなりの経験を要する。

- ・長さ5 μm 以上、幅（直径）3 μm 未満、長さ と幅（直径）の比（アスペクト比）が3以上の繊維状粒子を1本と計数する。
- ・単繊維でカーブしている場合は、繊維の直線部分を目安にしてカーブに沿って全体の長さを推定し、判断する。
- ・1つの繊維から枝分かれした繊維の場合は枝分かれした部分を含む全体を1本と計数。
- ・数本の繊維が交差している場合は、交差しているそれぞれの繊維を1本と計数する。
- ・繊維が絡まって正確な数を読み取ることが出来ない場合は計数しない。
- ・粒子が付着している繊維の場合は、粒子の幅が3 μm を超えるものは計数しない。
- ・計数視野領域境界に繊維の両端が入っている場合は、1本と計数する。
- ・計数視野領域境界に繊維の片方の端が入っている場合は、1/2本と計数する。
- ・計数視野領域境界に繊維の両端が突き抜けている場合は、計数しない。



① 0本	② 1本	③ 0本	④ 1本	⑤ 0本
⑥ 1本	⑦ 1/2本	⑧ 4本	⑨ 0本	⑩ 1本
⑪ 1本	⑫ 1本	⑬ 0本	⑭ 3本	⑮ 1/2本
⑯ 0本	⑰ 0本	⑱ 2本	⑲ 0本	⑳ 1本
㉑ 0本	㉒ 0本	㉓ 0本		

図4 繊維状粒子の計数基準

・計数視野領域境界外の繊維は計数しない。

(2) 繊維状粒子の繊維数濃度の計算法

繊維数濃度は下式 (1) から求める。

$$C_F = \frac{A \times (N - Nb)}{a \times n \times Q \times 10^3} \quad (1)$$

C_F : 繊維数濃度 (f/cm³)

A : フィルターの有効ろ過面積 (mm²)

a : 計数した1視野の面積 (mm²)

N : 試料の計数繊維の総数 (f)

n : 計数した視野の数

Nb : ブランクフィルターの計数繊維の総数 (f)

Q : 吸引空気量 (l)

6.2 分散染色位相差顕微鏡法 (PCM法)

分散染色位相差顕微鏡法は結晶鉱物である種々のアスベストが有する屈折率と同じ屈折率の浸液を用いて、光の分散現象による色調変化でアスベストの種類を特定できる手法である。このアスベストの分散染色顕微鏡による測定法は米国のWalter C. Mc Croneがアスベストの屈折率の違いを利用した分散対物レンズを開発し、マックローン社から販売 (1960年) されて普及した。現在同社からは種々の屈折率の浸液が独占的に販売されており、アスベストのクリソタイル (白石綿) 染色用に1.550、アモサイト (茶石綿) とクロシドライト (青石綿) 染色用に1.680と1.700の屈折率の浸液が使用される。

(1) 分散染色法の原理

図5は位相差顕微鏡で観察する試料を示し、下方から白色の並行光線が入射した場合に、底辺と平行な表面の中央部分の光はそのまま透過する。しかし、その左右の斜めの境界部では、緑色Gの波長 (550nm) は試料Sと浸液Lの屈折率が一致する為、Gは直進する。青色Bの波長は (試料S < 浸液L) で、赤色の波長は (試

料S > 浸液L) になる。従って、BとRは図5に示すように直進せずに屈折する。そのためGに対してRとBは位相差を持つため、Gは位相差顕微鏡のスリットで止められRとBはスリットを通過するためGを除くRとBの合成光に着色される。試料Sの屈折率=浸液Lの屈折率の点が図6に示すようにどの波長λに相当するかによって、位相差顕微鏡の像の色の違いとして現れる。固体と浸液物質の分散の違いを像の色の違いとして観察するのが分散染色法である。光の分散によって、あたかも染色されたように見えるため、分散染色と命名された。

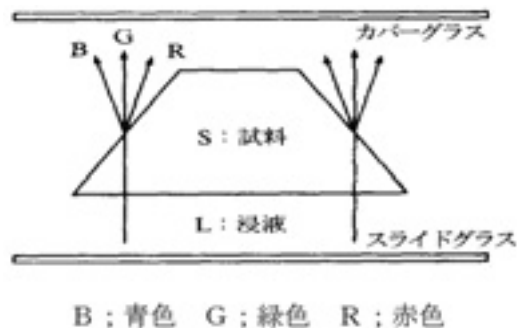


図5 液浸物体による光の分散

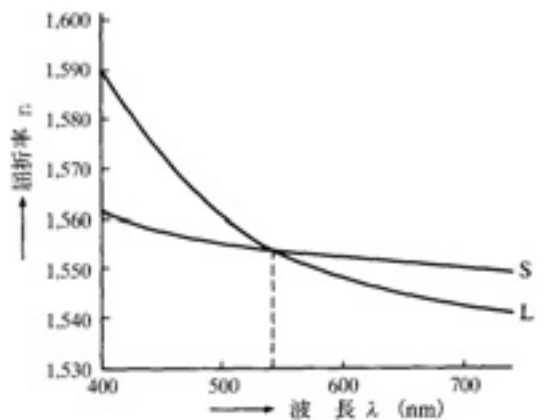


図6 浸液 (L) と試料 (S) の分散曲線

写真2に分散染色対応位相差顕微鏡を写真3にクリソタイル、アモサイトおよびクロシドライトの各種屈折率の浸液を用いた分散染色位相差顕微鏡像の例を示す。アスペクト比3以上の繊維状物質を確認し、その繊維物質の分散染色によってアスベストを識別判定する。

6.3 X線回折法（XRD法）²⁾

結晶鉱物である種々のアスベストは結晶構造の違いによる固有なX線回折パターンを有しており、単色のX線（一般的にはCuの固有X線が用いられる）を照射することでそのパターンが得られる。



写真2 分散染色対応位相差顕微鏡

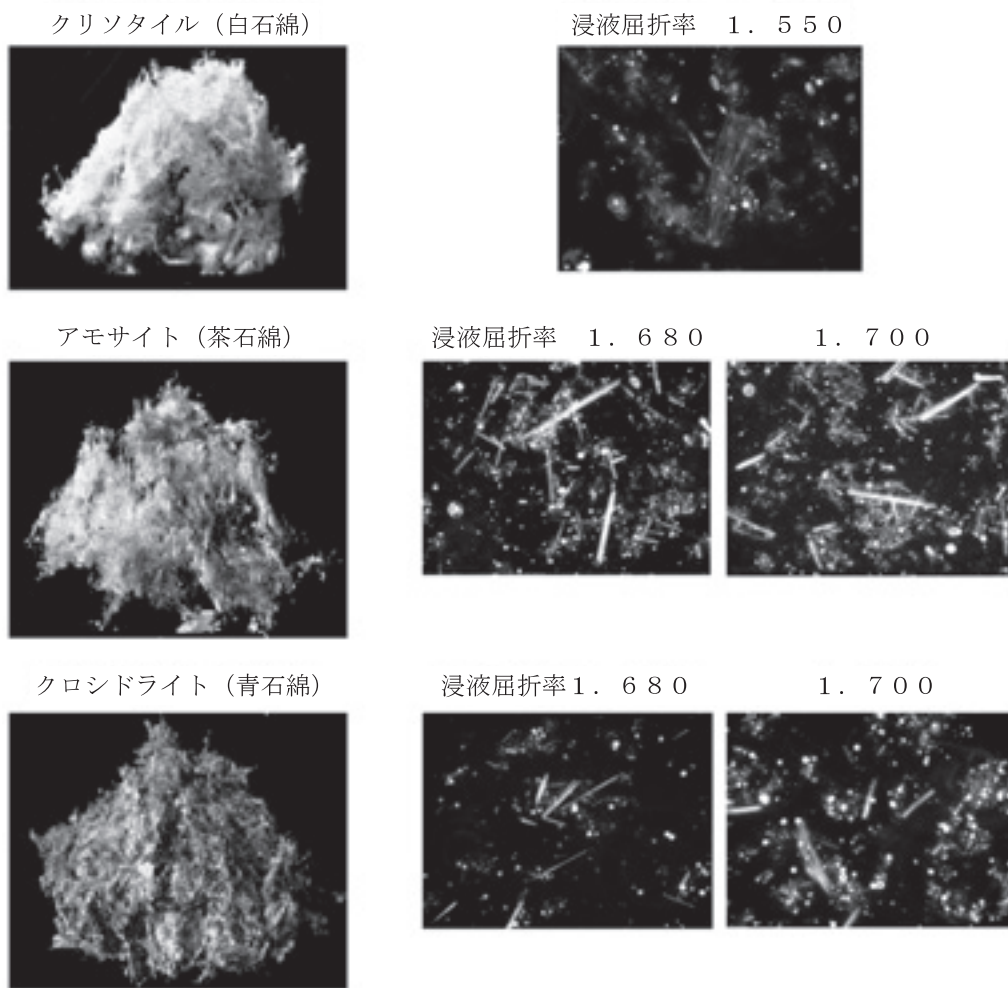


写真3 アスベストの各種分散染色写真

それらの回折線のパターン（回折角と回折線強度）解析によりアスベストの種類を同定する定性分析と濃度を測定する定量分析が可能となる。定量分析による濃度は、アスベスト標準試料の測定によって得られる回折線の第1または第2ピークの測定強度と含有量の関係を求めた検量線から定量する。

X線回折装置は写真4に示す。

(1) 試料調整

試料2g程度をランダムサンプリングして、メノウ乳鉢で200メッシュ以下の微粉末にする。

XRD法では試料の粒度が回折強度に大きな影響を表す。粒径0.5～10μmの範囲が最も回折ピーク強度が強くなり、その粒径範囲外では



写真4 X線回折装置（サンプルチェンジャー付き）

大きくても小さくても強度低下をきたす。従って、試料は粒径0.5～10μmに成るように乳鉢で粉砕し、200メッシュの篩を2g全量が通過するように調整する。

(2) 定性分析

粉砕した試料やフィルターに捕集した試料はCuの固有X線を照射することによって回折されるため、回折角度を走査することでX線回折パターンを得る。測定は回折角度5～70°の範囲を走査する。図7アスベストの各種X線回折結果に示した標準アスベスト試料の回折パターンとギ酸処理後の実試料の回折パターンにおいて、実試料の測定結果（図中の下段の生データ）とクリソタイルの標準パターン（図中の上段のSTD-Chrisotile）の2本のピークが一致する。

X線回折の定性分析ではアスベストと同じ結晶系を有するが繊維状ではない鉱物の識別が非常に難しい。たとえば、クリソタイルと同じ結晶系を有し、回折強度も類似している鉱物としてアンチゴライトやリザルタイトがある。図8はクリソタイルの同系の結晶構造を有するアンチゴライトおよびリザルタイトのX線回折パターンを示したもので、非常に類似しているため

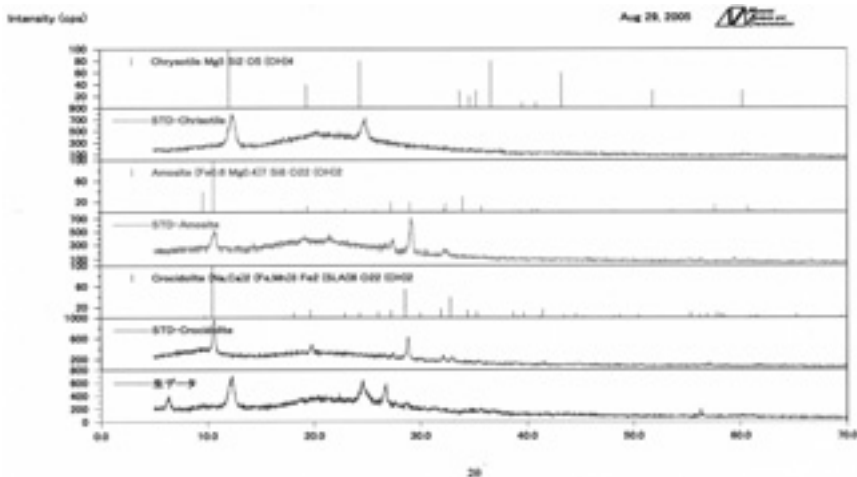


図7 アスベストの各種X線回折結果

細部に亘る解析が必要である。

これらの鉱物との識別の厳密な判定は分散染色位相差顕微鏡、SEM、示差熱分析等を併用して判定しなければならない。

(3) 定量分析（基底標準吸収補正法）

試料中の定量物質の含有量およびマトリックスの種類によってX線の吸収は変化する。その吸収の影響度を標準物質の回折線強度の変化によって補正し、定量物質であるアスベストの含有量の多少にかかわらず純粋なアスベストで作製した検量線をそのまま用いられるようにした方法が基底標準吸収補正法である。基底標準物質には亜鉛板 (JAWE法)、アルミニウム板等が用いられる。

補正方法は下記の式 (2)、(3) による。

$$K_f = \frac{R_\theta \ln(\Delta R_I)}{1 - (\Delta R_I) R_\theta} \quad (2)$$

$$R_\theta = \sin \theta_{Zn} / \sin \theta_A \quad A: \text{アスベスト}$$

$$\Delta R_I = I_{Zn} / I^0_{Zn} / 0.8 \quad I^0_{Zn}: 2\theta = 43.2^\circ$$

$$I^C_A = K_f \cdot I_A \quad (3)$$

θ_{Zn} θ_A ; Znとアスベストの回折角

I^0_{Zn} I_{Zn} ; ブランクとアスベスト試料捕集後のZnの回折線強度

I_A ; アスベストの回折線強度

(2) 式によって補正係数 K_f を求め、(3) 式から石綿の補正強度 I^C_A を算出する。基底標準吸収補正法によるクリソタイルの検量線の例を図9に示す。

点線のプロット線は補正前を表し、実線のプロット線は補正後をそれぞれ表す。実試料のX線回折定量分析は基底標準吸収補正法も用いて、マトリックスの影響補正を行い、含有量を求めなければ分析誤差が非常に大きくなる。

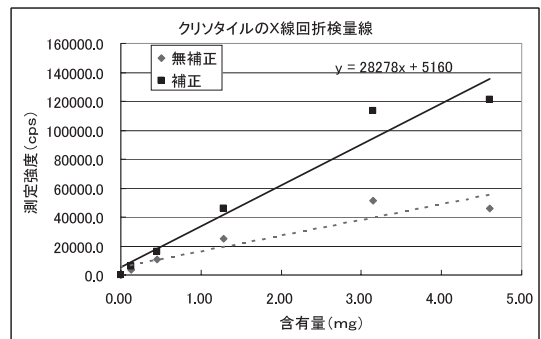


図9 クリソタイルの検量線

7. アスベストの分析における注意点

アスベストの分析において、大気環境のアスベスト計測はフィルターに採取された試料中に繊維状物質が何本以上有るかを判定しているが、ロックウールやガラス繊維等も形状がアスベストに非

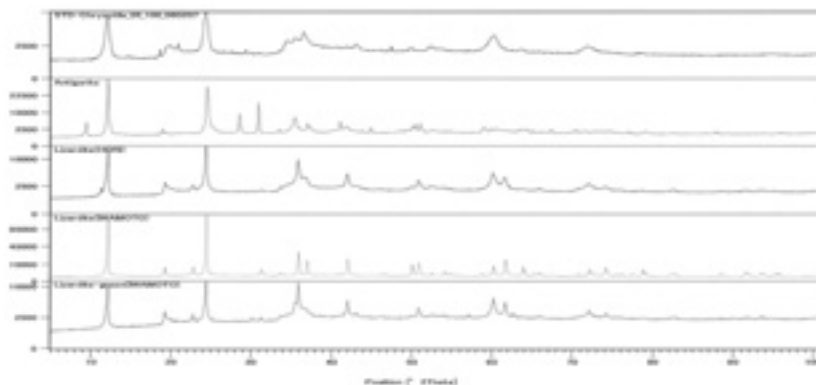


図8 クリソタイルに類似するアンチゴライトおよびリザルタイトのX線回折結果

常に近いものもあるため、測定誤差として十分に考慮する必要がある。

建材や吹付け材等のアスベスト分析は分散染色位相差顕微鏡観察とX線回折で行っているが、分散染色位相差顕微鏡観察はアスベストの種別による染色度合や繊維状物質の確認が難しい場合がある。X線回折でアスベストの存在が同定されたとしても分散染色位相差顕微鏡観察ではアスベストの存在が確認されない場合もある。アスベストのクリソタイルについてはX線回折では、特にアンチゴライトやリザルタイトとの識別が難しく、見分けがつかない場合がある。厳密に判定するためには走査型電子顕微鏡によって繊維状物質の確認とその成分分析を行い、示差熱分析による鉱物種の脱水温度の違いを測定する複合分析手法の併用が必要である。

特に、ギ酸処理を行っても溶解残渣が20%以上存在する試料について、アスベスト含有量が1%以下を議論する場合は複数の測定手段を併用して総合的にデータを吟味しなければならない。

当社では、X線回折、分散染色対応位相差顕微鏡、微分干渉位相差顕微鏡、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、微分熱重量分析装置等を保有しており、建築物の耐火等吹付け材の石綿含有率の判定方法（基発第188号）、建材中の石綿含有率分析法（基安化第0622001号）、蛇紋岩中のクリソタイル定量方法、石綿に係る特定粉じんの濃度測定法などすべてのアスベスト測定分析の実施対応が可能である。

アスベストの分析は地方自治体、民間会社を始め多くの実績を持ち、千検体以上の分析を行っている。

特に、迅速に白石綿（クリソタイル）、茶石綿（アモサイト）、青石綿（クロシドライト）などのアスベスト含有率の分析を必要とする場合について、納期は特急対応で数日以内、通常対応で1週

間から1ヶ月以内で対応する事が可能である。

参考文献

- (1) THE ASBESTOS／せきめん読本 社団法人日本石綿協会／1996年
- (2) 作業環境測定シリーズNo.3「繊維状物質測定マニュアル」（社）日本作業環境測定協会
- (3) 「建築物解体等に伴う石綿飛散防止対策について」環境省環境管理局大気環境課
- (4) 「建材中の石綿含有率の分析方法について」基安化発第0622001号
平成17年6月22日 厚生労働省労働基準局安全衛生部化学物質対策課長
- (5) 「建材物の耐火等吹付け材の石綿含有率の判定方法について」基発第188号
平成8年3月29日 厚生労働省労働基準局安全衛生部化学物質対策課長
- (6) 「石綿に係る法規等-石綿・石綿製品を取り扱う立場から-」
社団法人日本石綿協会発行 法規則対応マニュアル 平成17年度版
基発第0702003号 平成16年7月2日 厚生労働省労働基準局長
- (7) 「蛇紋岩系左官用モルタル混和材によるの石綿ばく露の防止について」
基発第0702003号 平成16年7月2日 厚生労働省労働基準局長



計測事業部
化学環境部
部長

矢嶋 史郎

TEL. 045-784-6802
FAX. 045-784-6826