特集2・アスベスト問題について

環境中のアスベストのサンプリングと分析法

森 義 明*

1. はじめに

アスベストによる健康障害の問題がマスコミ等に取り上げられるようになり、今まではアスベストを取り扱う労働者を対象とした職業病であったのが、一般市民の健康をおびやかす環境汚染の問題として関心を集めるようになってきた。

環境中のアスベストの分析方法としては繊維数濃度を求める方法と重量濃度を求める方法がある。前者の方法は光学顕微鏡¹⁾あるいは電子顕微鏡¹⁾を用いて繊維数を計数する。一方、後者の方法としてはX線回折法²⁾をはじめ、赤外線吸収スペクトル法³⁾やラマン分光法⁴⁾、分光光度法⁵⁾、示差熱分析法⁶⁾などが提案されているが、いずれの方法も感度やきょう雑物の影響などの点で実際試料への適用という段階まで至っておらず、X線回折法のみが現在実用化されているにすぎない。

本稿ではアスベストの分析方法として広く使用されている光学顕微鏡および電子顕微鏡による計数法と、X線回折法による重量法について実際に空气中に浮遊しているアスベストを分析する場合を中心に、測定上注意すべき事項も含めて解説する。

2. 光学顕微鏡法

光学顕微鏡を用いてアスベストを分析する方法は、アスベストを取り扱う労働環境中のアスベスト濃度を求めるのに広く使用されているが、簡便であるなどの利点から一般環境測定においてもよく使われている。

2.1 サンプリング方法

アスベストを取り扱う労働環境においては、直径47mm、孔径0.8μmのメンブランフィルターをオープンフェース型のホルダーに装着し、フィルターの採じん面

を床面に対して垂直に高さ50~150cmの位置で、0.5~1.0ℓ/minの流量で15分以上ポンプで吸引する。

一般環境においてはアスベスト濃度が比較的低いので、10ℓ/minで4時間吸引するのが一般的である。しかし、自動車通行量が多い道路沿いなどのように空气中の浮遊粉じん量が多いところでは、粒子が重なりあって顕微鏡による計数が非常に困難になり、また見落しも多くなって誤差の原因となるので注意が必要である。

2.2 標本の作製

採じんしてきたメンブランフィルターを透明にする方法はいくつかあるが、フタル酸ジメチルとシュウ酸ジエチルを1:1に混合した溶液に新しいメンブランフィルターを0.05g/mlの割合で加えて溶解した溶液を用いる方法がよく使用されている。まず、スライドガラスの中央に上記の溶液を一滴ほど滴下し、その上に採じんしたメンブランフィルターを切りとり、その一つを採じん面を上にしてのせる。メンブランフィルターがやや透明になった時点でカバーガラスをのせ、気泡が入らないように注意しながら上から軽く押さえる。しばらくすると完全に透明になる。なお、使用するスライドガラスとカバーガラスは洗剤を入れた超音波洗浄器で充分洗浄し、水洗後アルコール中に保存し、脱脂ガーゼでふいて使用する。この洗浄操作が不十分な場合、ガラス片やホコリなどを繊維状物質として計数するおそれがあるので慎重に行う必要がある。

2.3 計数方法

位相差顕微鏡あるいは干渉位相差顕微鏡を用いて倍率400倍(接眼×10、ネガティブ(外観形状観察用)対物×40))で、長さ5μm以上で長さとの比が3:1以上の繊維を計数し繊維数が200本以上になるかあるいは20視野以上について計数する。なお一般環境については濃度が低いために視野数を50視野以上計数する。

(写真1)

* 大阪市立環境科学研究所環境医学課
Yoshiaki MORI

写真1 クリスタルアスベストの位相差顕微鏡写真
(細い繊維状のものがクリスタルである)

2.4 光学顕微鏡法の特徴

この方法は簡便であり高価な器具を必要としないのでアスベストを取り扱う労働環境をはじめ、一般環境にもひろく適用されているが以下のような欠点がある。

① 計数に個人差が生じる

同一視野を観察しても、見落としや計数すべきかどうかの判定の違いなどにより、計数する人によって大きな差が生じる場合がある。見落としを防ぐには常にピンツを調節しながら観察することが必要である。このような分析法の誤差は、計数値（繊維数）を n とすると $\frac{1}{\sqrt{n}} \times 100\%$ となり、精度を2倍高くしたければ計数する繊維数を4倍多くする必要がある。

個人差によるバラツキがどの程度であるのかを環境庁がクロスチェックをした結果⁷⁾、十数名の測定者が計数したサンプルをひとりのベテランの測定者が計数すると、その人の計数値に対して0.5～2倍の範囲であった。

② アスベストの判定が困難

一般大気中にはアスベスト以外の繊維状粒子も多くあり、「長さが $5\mu\text{m}$ 以上で長さとの比が3:1以上の繊維を計数する」という規格のみに依拠して計数すると、アスベスト以外の繊維も計数するおそれがある。

環境庁の「アスベストモニタリングマニュアル」で

表1 光学顕微鏡法によるアスベストの判定結果例

		アスベスト濃度 (本/ℓ)	非アスベスト 繊維状粒子数濃度 (本/ℓ)
施ス壁 した面 に吹に 室付ア 内付ス をベ	24時空調室	0.60	0.13
	空調なし	1.53	1.79
		1.87	1.53
事 務 室		1.70	0.94
戸 外		1.60	1.30

は位相差顕微鏡で見えて、生物顕微鏡で見えないか見えにくくなった繊維をアスベストときめている。筆者らの測定では計数した繊維の約半数近くはアスベスト以外の繊維であった。(表1)

しかしアスベストを取り扱う労働環境で測定した場合は計数した繊維はすべてアスベストであったと考えて差し支えないと思われる。

3. 電子顕微鏡法

電子顕微鏡には走査型と透過型とがあり、また最近では粒子1個1個の元素分析が可能であるエネルギー分散X線マイクロアナライザーを装備した「分析電顕」もひろく使用されるようになってきた。走査型では通常長さ $1\mu\text{m}$ 程度のアスベストが検出できるといわれている。透過型では非常に分解能が高く長さ $0.1\mu\text{m}$ まで検出でき、また電子線回折を利用して構造解析を行いアスベストを同定することもできる。ここでは環境庁のアスベストモニタリングにも採用されている透過型電子顕微鏡を用いる方法について述べる。

3.1 サンプルング法

光学顕微鏡法の項で述べた方法でサンプルングを行いフィルターの半分を切り取り片方を電子顕微鏡測定用とする。

水試料の場合は直径47mm、孔径 $0.2\mu\text{m}$ のメンブランフィルターに100～1,000mlの試料水をろ過し、フィルターの半分を切り取り、片方を電子顕微鏡測定用とする。以下の操作は空気試料、水試料ともに同じである。

3.2 標本の作製

標本の作製方法についてもいくつか提案されているが、ここでは「ニュークリポアフィルター法」と呼ばれる方法を紹介する。上記方法で採じんしたメンブランフィルターを $\frac{1}{2}$ に切り取る。スライドガラス上にアセトンを数滴滴下し、採じん面を下にして気泡が入らないようにして接着させる。低温灰化処理(1～2時間)後、100ml用のコニカルビーカー内の約80mlのイソプロピルアルコールにスライドガラス上の残渣を入れ、超音波洗浄器でよく分散させる。このイソプロピルアルコール液をニュークリポアフィルター(孔径 $0.2\mu\text{m}$ 、直径25mm)上にろ過する。風乾後、両面接着テープでフィルターを固定しカーボン蒸着を厚目に施す(200Å)。ハサミで約3mm角に切り取り、クロロホルムを満したフタ付シャーレの中の金網台上にNi製のグリッド(200メッシュ)を並べ、そのグリッド上に切り取ったフィルターをカーボン膜面を下にしてのせる。

フタをして一昼夜以上放置するとニュークリポアフィルターが溶解するのでこれを標本とする。

その他の方法として、粉じんを採取したメンブランフィルターをそのままカーボン蒸着し、アセトンでフィルターを溶解して標本とする方法もあるが、フィルター生地が繊維として残り非常に観察ににくいという欠点がある。

またサンプリング時にメンブランフィルターのかわりにニュークリポアフィルターを用いてはどうかについて、筆者らが検討を行ったが確かな値を得ようとするれば、グリッドの数十の網目について観察をする必要があり長時間を要するので、ルーチン分析にはあまり適さないと考えられる。

3.3 アスベストの計数と同定

計数は1～5万倍の倍率でグリッドの任意の網目をいくつか選びくまなく観察し繊維数を求める。繊維が見つければ、元素分析を行うか電子線回折を行ってアスベストかどうかを判定する。クリソタイルはSiとMgのみであり、それにFeが加わればアモサイト、更にNaが加わればクロシドライトと判定する。電子

写真2 クリソタイルアスベストの電子顕微鏡写真

写真3 クリソタイルアスベストの電子線回折パターン

図-1 電子顕微鏡 (TEM) と光学顕微鏡 (LM) による測定結果の比較⁸⁾

線回折パターンについてはあらかじめ標準物質で測定しておくか、鉱物学的データを参照する。(写真2, 3)

3.4 電子顕微鏡法の特徴

電子顕微鏡による計数は、倍率が1万～5万倍と高く観察できる視野が非常にせまいので、精度を高くするには計数視野数(網目数)を多くする必要があり、長時間を要す。

またこの方法は前処理(標本作製)に多くの操作が必要であるので、その影響を避けるためメンブランフィルターのみについて同様に処理した標本をつくり「blank値」を求めておく必要がある。

光学顕微鏡法では長さ5 μ m以上の繊維を計数するのに比べ、電子顕微鏡法は長さ約0.1 μ m以上をすべて計数するので両者の値を単純に比較することはできない。(図-1)

電子顕微鏡で計数する時に、アスベスト繊維の長さや幅を測定しておくことと体積が求まる。それに比重(クリソタイルは約2.5)をかけると重量が求まり、重量濃度を求めることもできる。

4. X線回折法

光学顕微鏡および電子顕微鏡法によるアスベストの分析は、繊維の本数を計数して繊維数濃度(本/l又は本/ml)として表す方法であるのに対し、X線回折法は繊維であるか否かにかかわらずアスベストをクリソタイル、アモサイト等種類別に重量濃度(例えばmg/m³)として表す方法である。

4.1 サンプリング方法

大気中のアスベストを分析するには、光学顕微鏡法で述べたメンブランフィルターによる方法に準じてサンプリングを行う。

4.2 測定方法

粉じんを採取したメンブランフィルターを回折用ホルダーに貼り付けてそのまま測定を行う。

定量用のピークは最強線を用い、ピーク高又はピーク面積を求める。試料の配向による影響を少なくするためには、回転試料台を用い、試料を回転させながら測定するとよい。検量線の作成方法は一定量（100～200mg）のアスベストを秤り取り、超音波洗浄器でイソプロピルアルコールによく分散させて、100mlのメスフラスコに入れる。段階的に一定容量を取り（10ml、20ml…）メンブランフィルター上（有効径35mm）に均一になるようにろ過し、風乾後回折測定を行う。

4.3 X線回折法の特徴

アスベストの種類別の同定については、X線回折法がもっとも簡便かつ正確であると思われる。しかし、この方法の最大の難点は検出限界にある。検出限界については使用する管球の種類や出力によって異なるので一概に述べることはできないが、粉じん濃度でパーセントオーダー、フィルター上の量として0.1mg/cm²程度である。大気中の繊維数濃度と重量濃度との関係についてはいくつか提案されているが、0.1mg/m³=2本/mlと仮定すると、一般環境中のアスベスト濃度は、X線回折法の検出限界の数オーダー以下のレベルである。

このようにX線回折法は検出限界に難点があり、一般環境における大気中および水中のアスベスト濃度を求める方法としては適用できないが、濃度の高いアスベストを取り扱う労働環境の測定や、壁材などの材料中にアスベストが含有しているかどうかの判定や定量には、非常に有用である。

尚、検量線作成用の標準アスベストをイソプロピルアルコールに分散させるために超音波処理を行うが、超音波処理の時間が長すぎるとアスベスト繊維の長さ

が短くなりすぎたり、結晶が破壊されたりするためX線回折の強度が弱くなってしまうので、注意が必要である。

5. おわりに

アスベストの分析方法はいままで述べてきたように、測定方法の違いによって対象となるアスベストの粒径も異なり、また計数法と重量法とがあるように確立されたものとは言いがたい状況である。人体の影響に関しても長い繊維のみに注目すべきか、短い繊維についても考慮する必要があるのか、また繊維数が問題なのか重量を問題とすべきかなど、まだまだアスベストの有害性に関する知見は不足している。これらの関係が明らかになればどの方法が最適なのか明確になるのであるが、今後特に電子顕微鏡法については操作の簡略化へ向けての改良を行い、分析時間の短縮をはかる必要があり、また重量法に関してはX線回折法をはじめとして感度の向上をはかる必要があると思われる。

参考文献

- 1) 環境庁：アスベストモニタリングマニュアル，環境庁大気保全局，1985
- 2) (a) A. L. Rickards, Anal. Chem., 44, 1872 (1972)
(b) B. A. Lange and J. C. Haartz, Anal. Chem., 51, 520 (1979)
- 3) R. P. Bagioni, Environ. Sci. and Tech., 9, 262 (1975)
- 4) J. J. Blaha and G. J. Rosasco, Anal. Chem., 50, 892 (1978)
- 5) M. C. Manrkham and K. Woszczyha, Environ. Sci. and Tech., 10, 931 (1976)
- 6) J. P. Schelz, Thermochim. Acta 8, 197 (1974)
- 7) 環境庁：アスベスト発生源対策検討会報告書，1984
- 8) 神山宣彦，昭和57年度環境保全研究成果集，環境庁企画調整局，104 (1982)