

吹き付け材中のアスベストの判定方法

国生徹郎， 薩田徳幸

Identification Method of Asbestos in Sprayed Materials

Tetsuro KOKUSHO and Tokuyuki SONODA

最近、昭和30年代より耐火、断熱、防音などの目的で施工してきた吹き付け石綿の有害性が、社会的問題としてクローズアップされている。

当センターに持ち込まれた吹き付け石綿に関する依頼試験の結果をもとに、試料を施工年により3時期に区分すると共に、アスベスト含有量により分類し、①肉眼・感触、②光学顕微鏡、③X線回折、④X線分析器付走査電子顕微鏡等による「吹き付け材中にアスベストを含むかどうかの判定フローシート」を検討した。

1. はじめに

アスベストは耐火性、断熱性、防音性、電気絶縁性、耐摩耗性など優れた特性をもち、「20世紀の鉱物」、「魔法の鉱物」などと呼ばれ、産業の各分野にわたり広く利用されてきた。

しかし近年、石綿肺、肺がん、悪性中皮腫などの健康障害の原因としてその有害性が問題になり、中でも耐火、断熱、防音などの目的で、建物の天井や壁に吹き付け材として施工してきたものについて、従来の労働者の職場環境の問題から一般生活環境の問題としてクローズアップされている。

当センターに持ち込まれた「吹き付け材中にアスベストを含むかどうか」の依頼試験を含む200検体近い試料の試験結果をもとに、関係者の一助になればとその判定方法のマニュアル化を試みたので報告する。

2. アスベストとその関連繊維

アスベスト（石綿）は、天然に産する繊維状けい酸塩鉱物で、「せきめん」、「いしわた」と呼ばれ、ILO（国際労働機関）では「石綿とは岩石を形成する鉱物の蛇紋岩および角閃石グループ

に属する繊維状の無機けい酸塩」と定義されている。

アスベストは、蛇紋岩系のクリソタイル（温石綿）と、角閃石系のアモサイト（茶石綿）、クロシドライト（青石綿）、トレモライト、アクチノライト、アンソフィライトの6種類に分類され、中でもクリソタイル、アモサイト、クロシドライトの3種類がよく利用されており、特にクリソタイルは、アスベスト消費の90%以上を占めているといわれる。

図1に天然および人造繊維の分類¹⁾、図2にアスベストの種類と鉱物学的分類、表1に無機繊維の種類等一覧表²⁾を示す。

3. 判定方法および結果

依頼試験の試料に対して図3のフローシートに示す方法に従って判定を行った。

3.1 施工年による判定の目安

吹き付けの施工された年を大まかに3時期に区分することにより、その試料にどの程度アスベストが含まれている可能性があるかの判定の目安とした。

また、市場でトムレックス、シルベスト、リンペット、ブローベストなどと呼ばれていたものが吹き付け石綿であるので³⁾、設計書等の記録により目安にすることができる。しかし吹き付け石綿の石綿のかわりに、人造繊維であるロックウール(岩綿)を使用した、いわゆる吹き付け岩綿であっても習慣上同様な呼び名がされていたり、施工年があいまいな場合もあるので注意を要する。

(1) 昭和30年代～昭和49年

昭和46年、47年頃の高度成長期をピークとする時期である。主に、昭和30年代は学校、車両等に吸音・断熱の目的で、昭和40年代は鉄骨造りの建築物に耐火被覆の目的で、アスベストの吹き付けが行われた。⁴⁾

この時期のものはアスベストを多く含んでいる場合が多く、

(分類A) : セメント+アスベスト

(分類B) : セメント+ロックウール+アスベスト

[アスベスト: (70) ~30% \geq]

に属する場合がある。

(2) 昭和50年～昭和54年

昭和50年9月の特定化学物質等障害予防規則(通称:特化則)の改正にともない、吹き付け石綿の原則的禁止がなされたが、アスベスト含有量

が重量の5%以下のものは対象外であったため、昭和54年頃までは、ロックウール主体で5%以下のアスベストを含むものがある。

(分類C) : セメント+ロックウール+アスベスト

[アスベスト: 5% \geq]

に属する場合がある。

(3) 昭和55年以降

この時期のものはほとんどアスベストを含まないと考えてよく、

(分類D) : セメント+ロックウール

(分類E) : セメント+その他の繊維状物質に属する場合がある。

吹き付け石綿といわれるものは、一般に原料がアスベストとセメントからなっており、アスベストが主体となっているものをさすが、実際に持ち込まれる試料には、吹き付け施工によるものに限らず、石膏、ヒル石(Vermiculite)、パルプ繊維を含むものなど一般的な壁材があるので、必ずしも施工年と対応しないが、これらを(分類E)として、全体を便宜上5つに分類した。

3.2 肉眼・感触による判定

アスベストは繊維径が非常に小さく(0.02~0.03μm、ただし通常の解綿操作で得られる最も細い繊維の太さは1~2μmといわれる)しなや

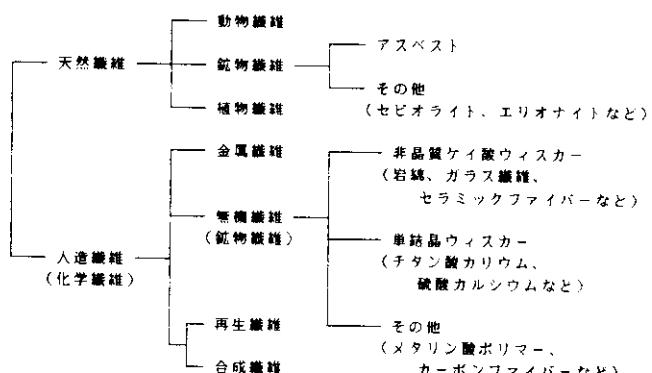


図1 天然および人造繊維の分類

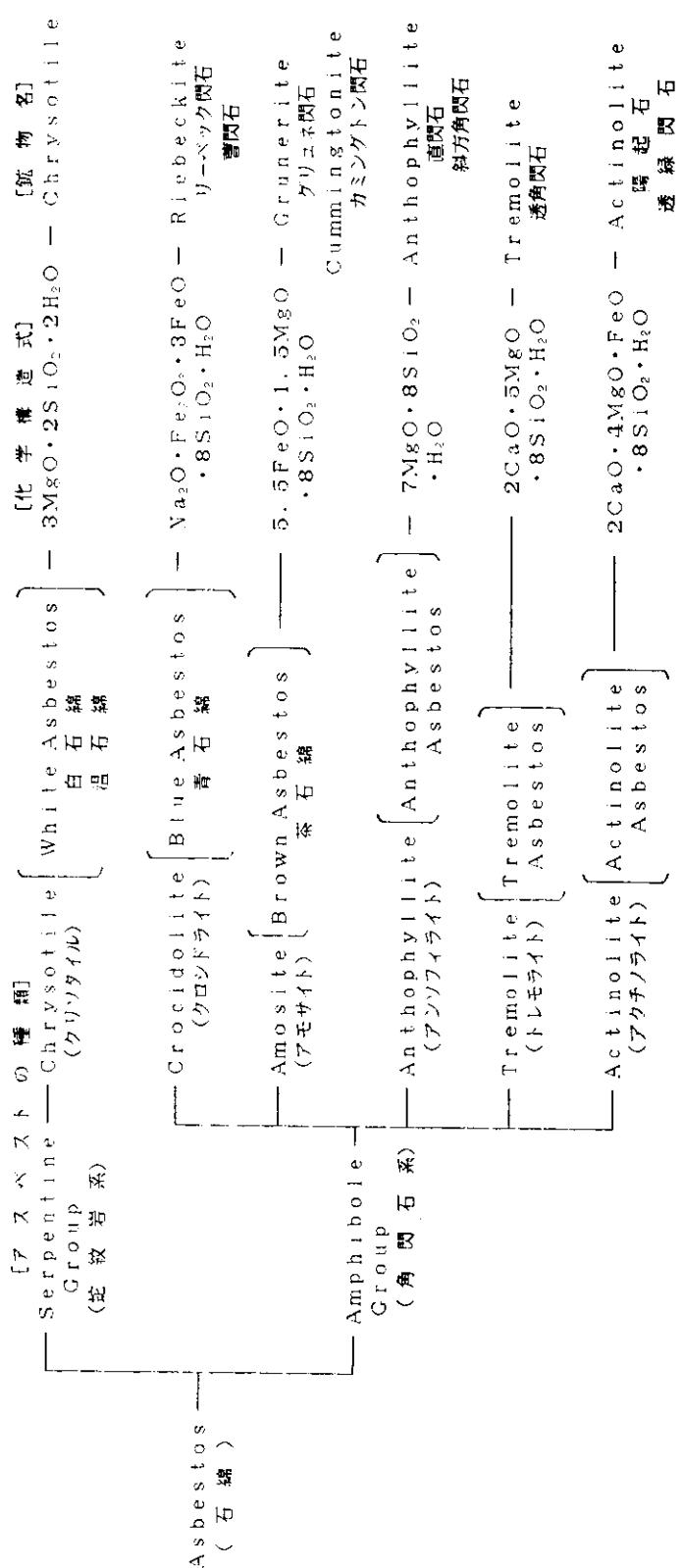


図2 アスペストの種類と鉱物学的分類

表1 無機纖維の種類等一覧表

		石綿纖維						天然纖維				人造纖維(例)		
		ケル9%	カルナイト	アモサイト	アソワイト	カーナイト	カーナイト	ワライト	セヒオライト	モルデナイト	エリオナイト ト沸石	岩縞 沸石	セラミック ファイバー	カラマ繊維
化 学 式	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Na ₂ Fe ₅ Si ₆ O ₂₂ (OH) ₂	(FeMg) ₆ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	(FeMg) ₇ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	(CaMgFe) ₆ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	CaO·SiO ₂	8MgO·12SiO ₂ ·14H ₂ O	Na(AlSi ₆ O ₁₂) ·3H ₂ O	不 明	—	—	—	
結晶系・形態	单斜	单斜	单斜	斜方	单斜	斜方	单斜	单斜	斜方	針状	針状	非晶	非晶	
Si O ₂	37~44	49~53	49~53	56~58	51~62			50.9	52.5		69.64	35~45	36~48	
MgO	39~44	0~3	1~7	28~34	0~30			0.1	22.8		1.4	3~7	—	
FeO	0~6	13~20	34~44	3~12	1.5~5			0.55	0.3		—	0~7	—	
Fe ₂ O ₃	0.1~5	17~20	—	—	—			—	0.5		—	—	—	
Al ₂ O ₃	0.2~1.5	—	2~9	0.5~1.5	1~4			0.25	1.7		18.9	10~20	52~65	
CaO	痕跡~5	—	—	—	0~18			46.9	0.8		3.54	20~40	—	
Na ₂ O	—	4~8.5	—	—	0~9	不 明	—	0.3	不 明	1.4	—	0.04~0.2	0.2~0.5	
Ti O ₂	—	—	—	—	—			0.05	痕跡	—	—	—	—	
K ₂ O	—	—	—	—	—			—	—	4.1	—	—	0.2~0.3	
B ₂ O ₃	—	—	—	—	—			—	—	—	—	—	8~10	
MnO	—	—	—	—	—			—	—	—	—	1~6	—	
% CaO+Na ₂ O	—	—	0.5~2.5	—	0~5			—	—	—	—	—	—	
H ₂ O	12~15	2.5~4.5	2~5	1~6	—			—	21.5	—	—	—	—	

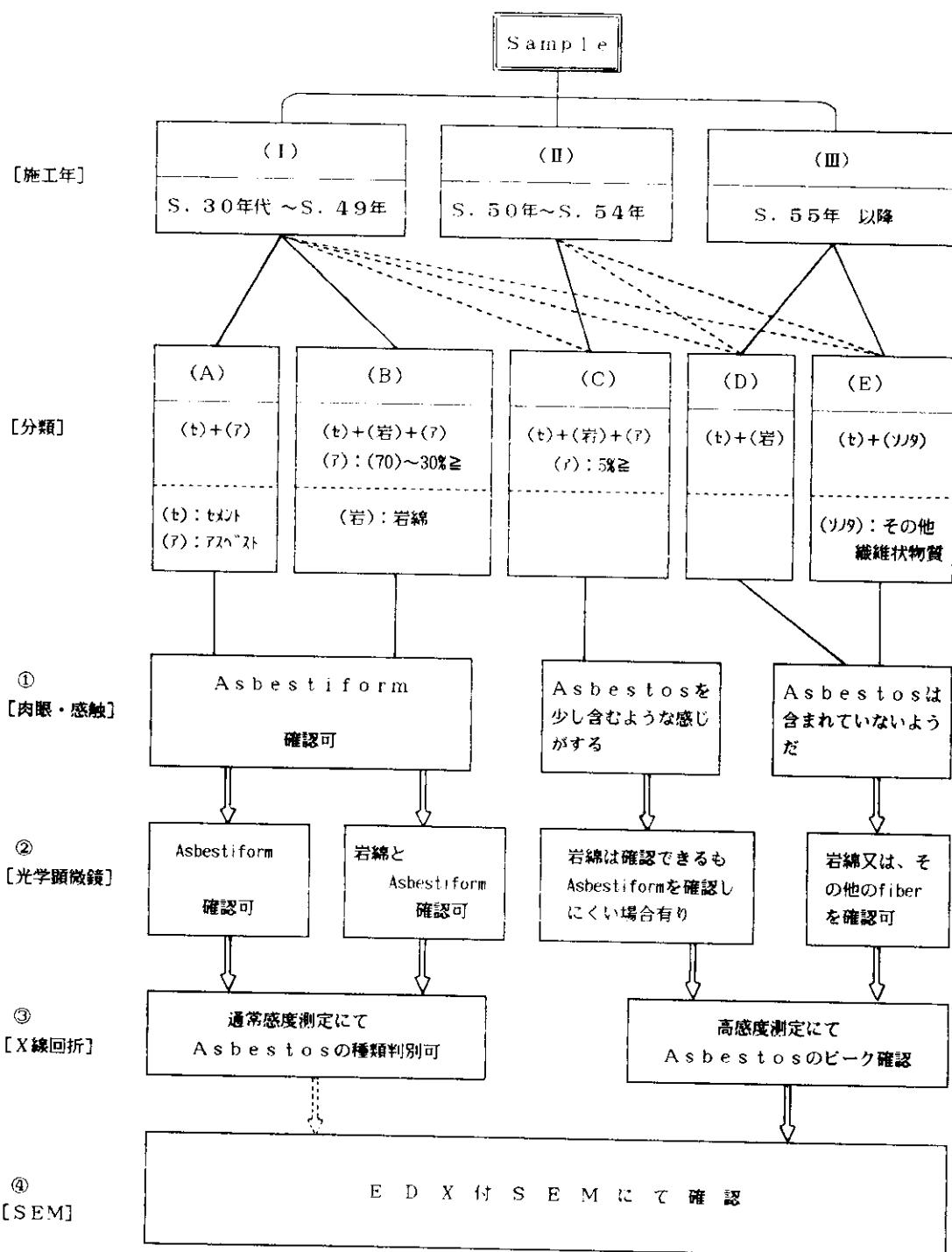


図3 吹き付け材中にアスベストを含むかどうかの判定フローシート

かであり、それに比してロックウールは纖維径が太く(2~20μm)折れやすく、束になっていないなど、外観であるいは指でもみつぶすことで判別が可能である。

しなやかであるがアスベストでないものにパルプ纖維など有機纖維があるが、これは燃やしてみると判別できる。

アスベストの、その名のとおりクリソタイル(白石綿)は白色、アモサイト(茶石綿)は茶色、クロシドライト(青石綿)は青色を示す場合が多く、クリソタイルが特にしなやかであるのに対しアモサイト、クロシドライトは直線的であるのも特徴である。

但し、下地にクロシドライト、アモサイトを使用し、表面に化粧としてクリソタイルを使用する

など、単独の種類ではなく、混合して使用されている場合もある。

以上の様に、纖維径、形状、色、感触などによりロックウールとの区別、アスベストの種類などほぼ判定が可能であるが、(分類C)のアスベスト含有量5%以下の場合、肉眼でアスベストを確認することがむずかしい場合がある。

3.3 光学顕微鏡による判定

オリンパスBH-2光学顕微鏡を使用し、倍率100倍にて観察した。

標準的試料として、クリソタイル、アモサイト、クロシドライト、ロックウールの光学顕微鏡写真を図4に、セピオライト、パルプ纖維の光学顕微鏡写真を図5に示す。



(a)



(b)



(c)



(d)

図4 標準的試料の光学顕微鏡写真 (a)クリソタイル、(b)アモサイト、
(c)クロシドライト、(d)ロックウール



図5 標準的試料の顕微鏡写真 (e)セピオライト, (f)パルプ繊維

図4の(d)に示す様に、ロックウールには、しばしばショット(粒)が混入している場合があるのも特徴である。

分類別試料の光学顕微鏡写真を図6、図7に

示す。(分類C)では、図7の(c)に示す様に、アスベストがロックウール中に偏在している場合があり、視野によってはロックウールのみのものであると見誤る恐れがあるので注意を要する。

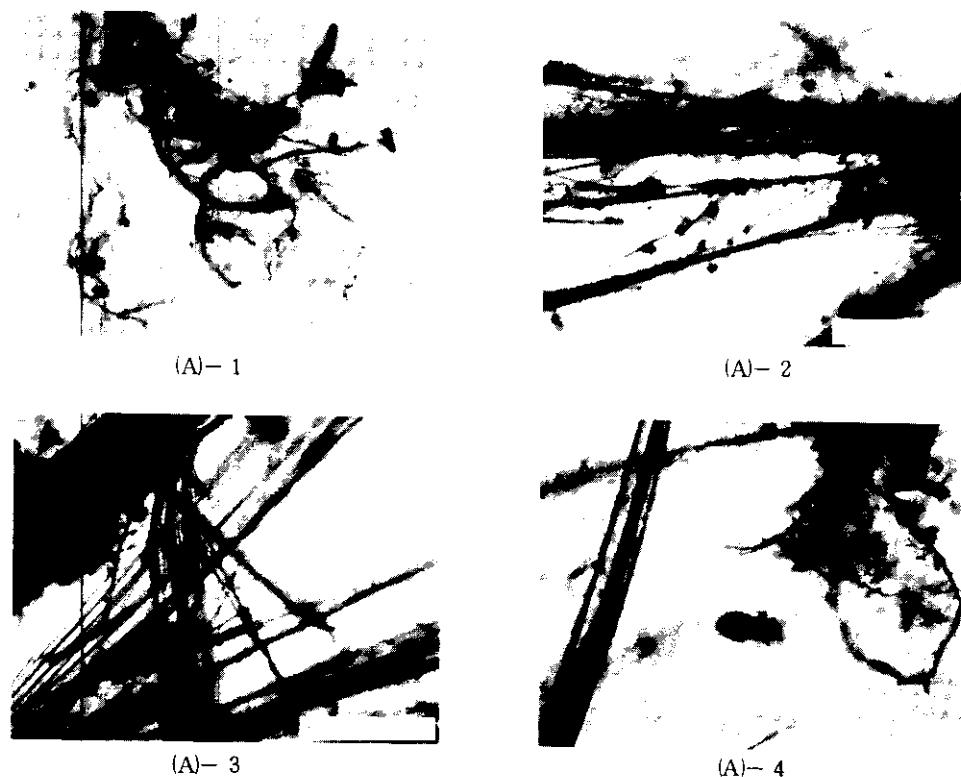


図6 分類別試料の光学顕微鏡写真 (A)-1 セメント+アスベスト(クリソタイル)
 (A)-2 セメント+アスベスト(アモサイト), (A)-3 セメント+アスベスト(クロシドライト)
 (A)-4 セメント+アスベスト(クリソタイル+アモサイト)

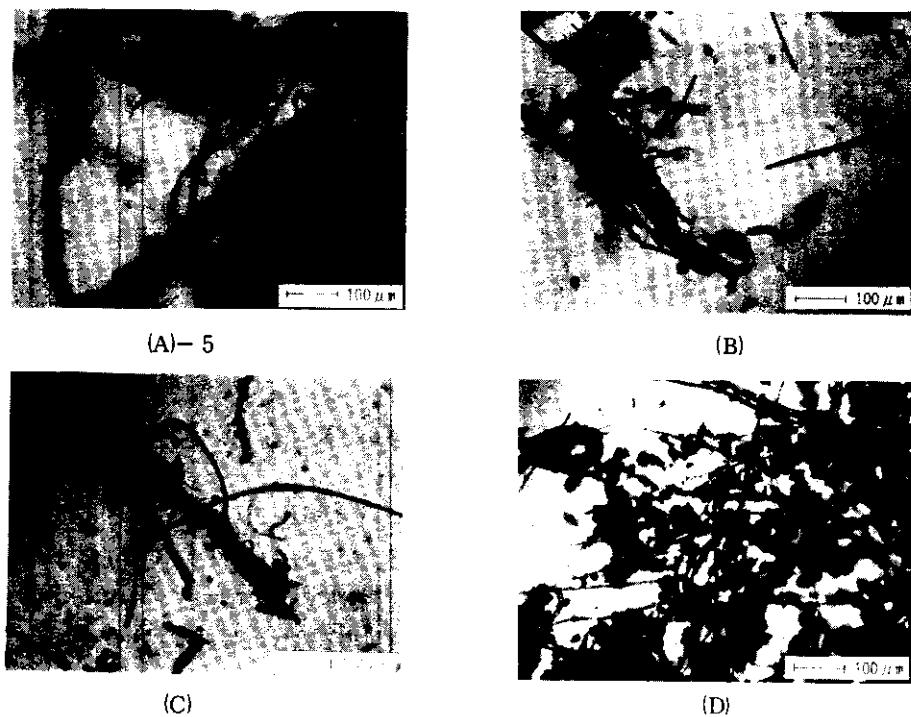


図7 分類別試料の光学顕微鏡写真 (A)-5 セメント+アスベスト(クリソタイル+クロシドライト),
(B)セメント+ロックウール+アスベスト[クリソタイル: (70) ~30%],
(C)セメント+ロックウール+アスベスト[クリソタイル: 5%], (D)セメント+ロックウール

3.4 X線回折による判定

試料を微粉碎した後、理学電機㈱製RAD-II BX線回折装置(モノクロメータ付)を使用し、
Voltage, Current: 40KV, 30mA
Start, Stop Angle: 3° ~63°
Scan Speed: 2° /min
Full Scale: 500CPS
Target: Cu
DS Slit: 1°
RS Slit: 0.3mm
SS Slit: 1°

の条件で測定した。

標準的試料のX線回折パターンを図8、図9に示す。

ロックウールは図9の(d)に示す様に非晶質なガラス質のハローを示す。

図10, 図11, 図12に分類別試料のX線回折バター

ンの例を示す。マトリックスからのものとしてカルサイトのピークが認められる。

図11の(A)-4にクリソタイルとアモサイトを含む吹き付け材、(A)-5にクリソタイルとクロシドライトを含む吹き付け材のX線回折パターンの例を示す。

試料の粒度、充填密度など問題点はあるが、ピーク高さによりある程度の定量的考察ができる。

図12の(C)-1に示す様に、(分類C)の試料の回折パターン例では、12.1°付近にわずかにクリソタイルのピークがみられるが、回折線の強度が弱く判定が困難なため、同試料をStart,Stop Angle: 8° ~14°, Scan Speed: 0.2° /min, Full Scale: 200CPSの条件で感度を上げ再測定し確認した。

図12の(C)-2に示す。

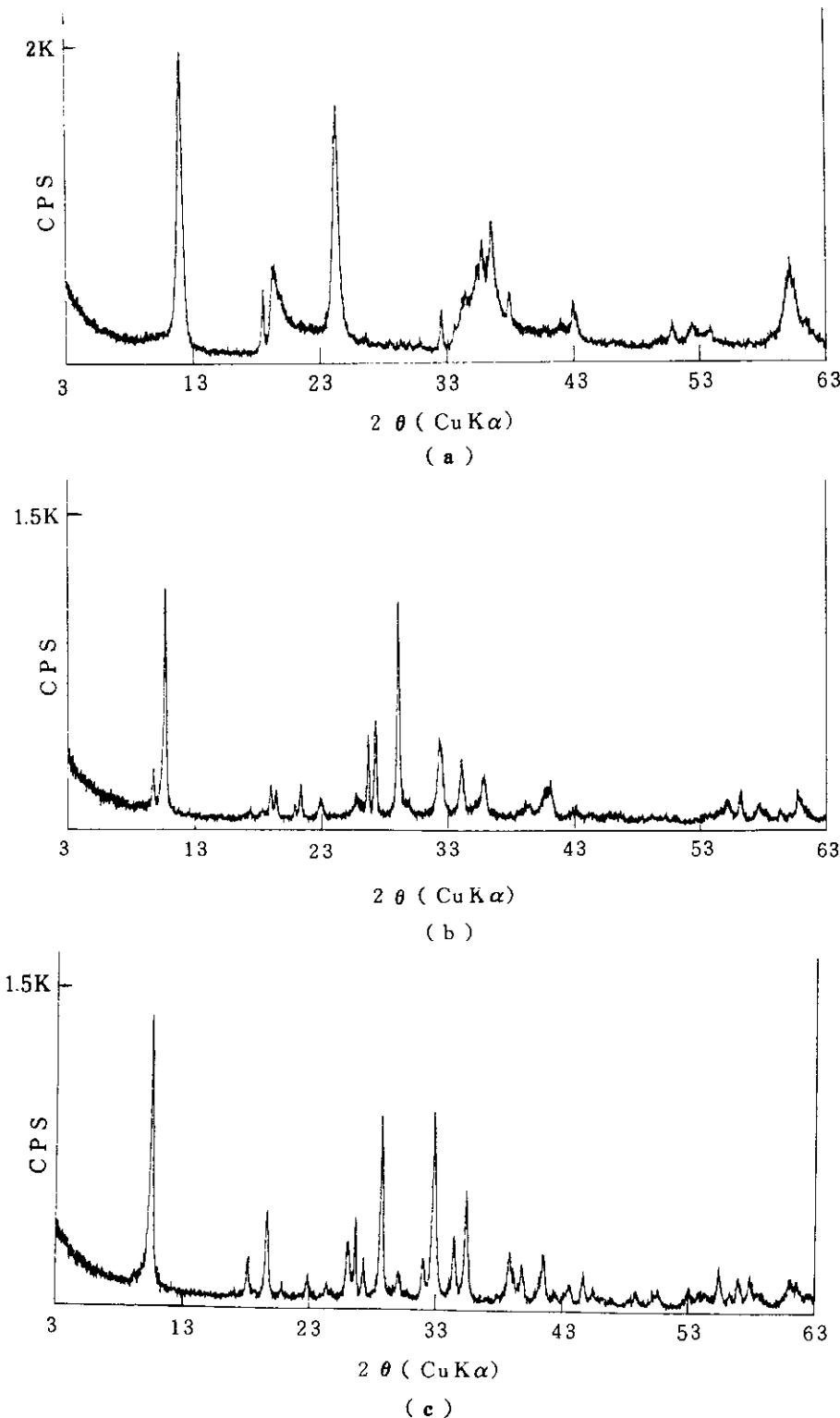


図8 標準的試料のX線回折パターン (a)クリソタイル, (b)アモサイト, (c)クロシドライト

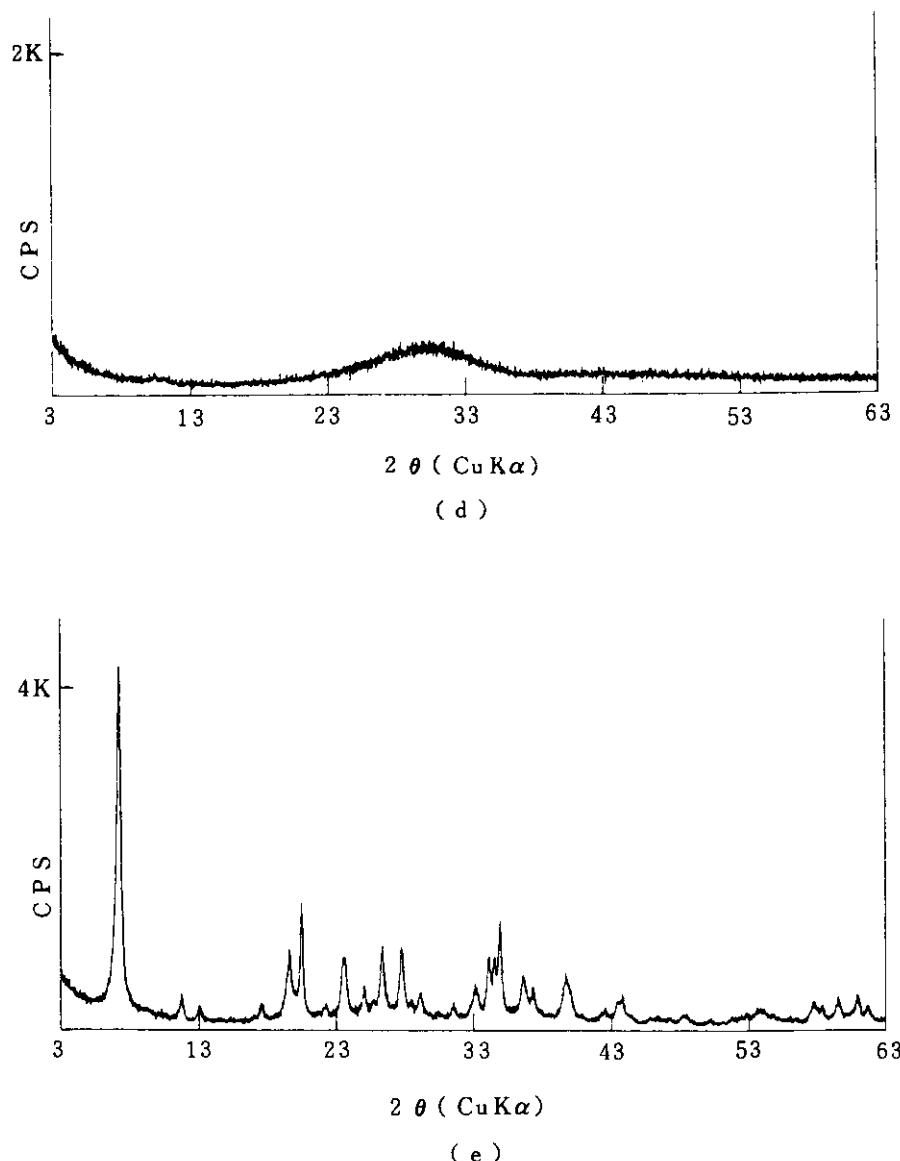


図9 標準的試料のX線回折パターン (d)ロックウール, (e)セピオライト

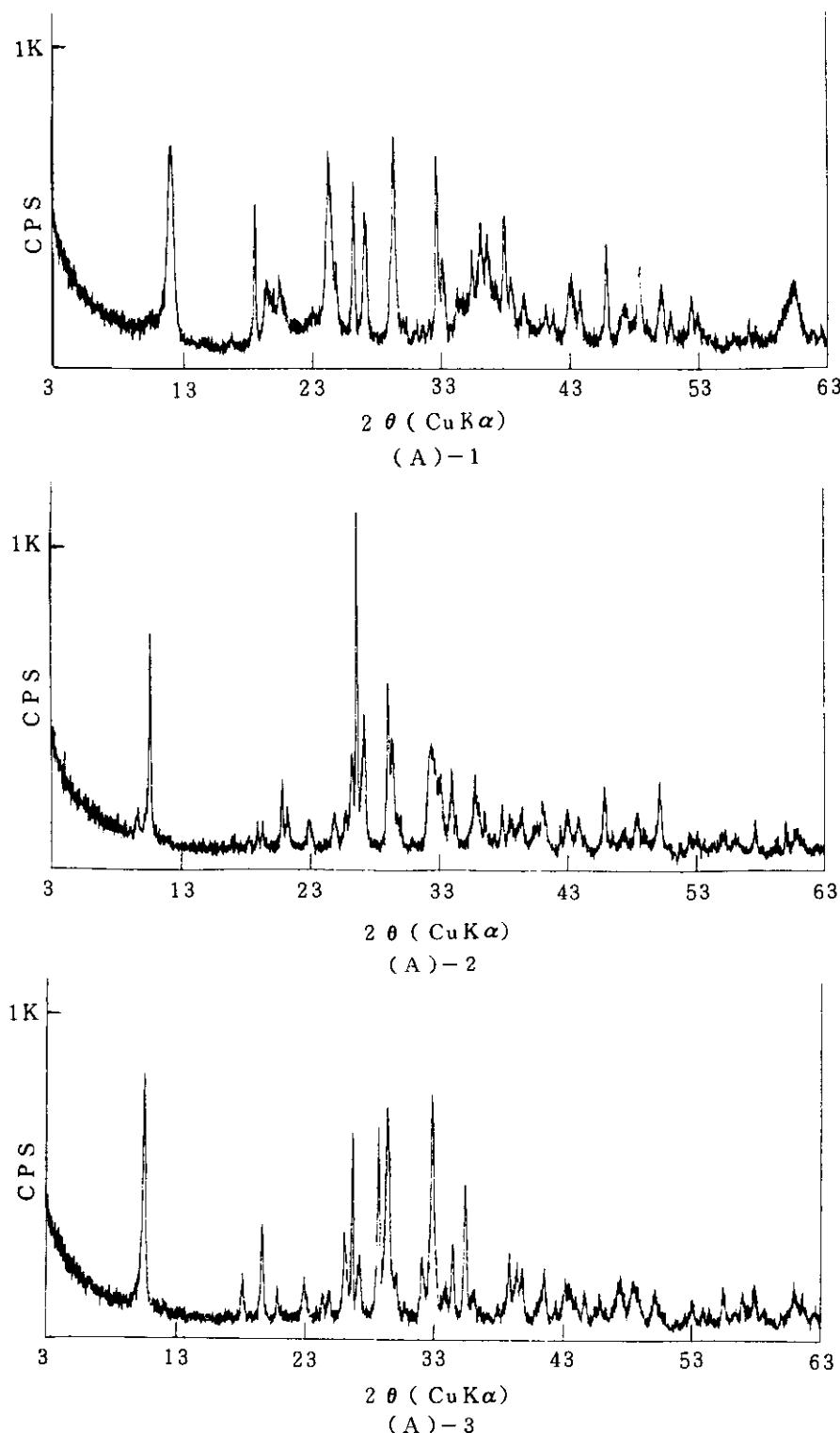


図10 分類別試料のX線回折パターン (A)-1 セメント+アスベスト (クリソタイル)
 (A)-2 セメント+アスベスト (アモサイト), (A)-3 セメント+アスベスト (クロシドライト)

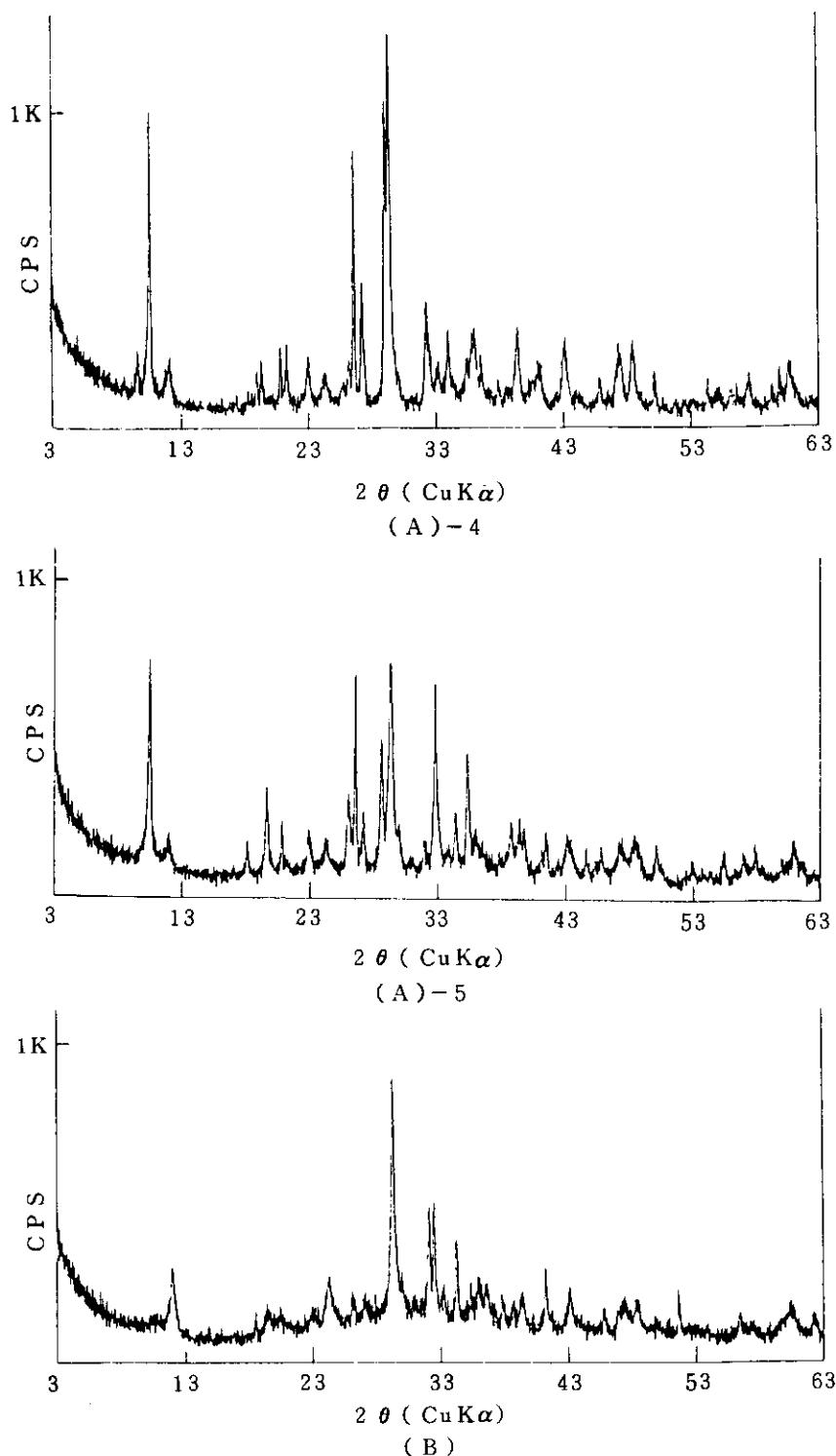


図11 分類別試料のX線回折パターン (A)-4 セメント+アスベスト(クリソタイル+アモサイト)
 (A)-5 セメント+アスベスト(クリソタイル+クロンドライト), (B)セメント+ロックウール+
 アスベスト [クリソタイル: (70) ~30% \geq]

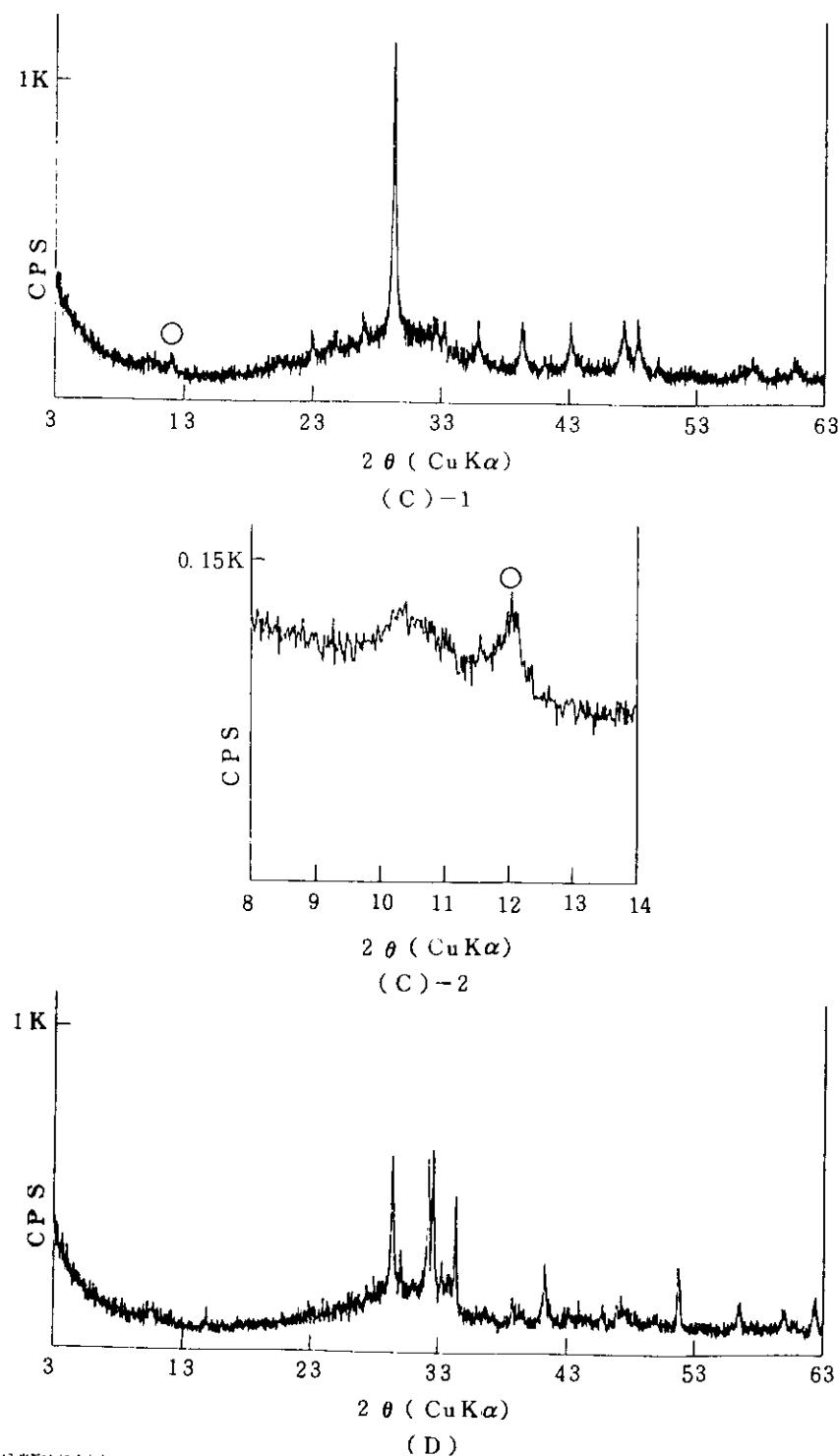


図12 分類別試料のX線回折パターン

(C)-1 セメント+ロックウール+アスベスト [クリソタイル: 5%≥]

(C)-2 セメント+ロックウール+アスベスト [クリソタイル: 5%≥] の高感度測定。

(D) セメント+ロックウール

なおアスベストの同定には、

・Cryotile 2MCO

(JCPDS Card No. 210543)

d (Å) : 7.299, 3.650, 4.566

2θ (°) : 12.116, 24.369, 19.424

・Amosite (Grunerite)

(JCPDS Card No. 271170)

d (Å) : 8.197, 3.058, 3.247

2θ (°) : 10.785, 29.179, 27.449

・Crocidolite (Riebeckite)

(JCPDS Card No. 271415)

d (Å) : 8.333, 3.106, 2.717

2θ (°) : 10.608, 28.723, 32.935

の回折線を主に使用した。

吹き付け材中のアスベストは場所によりバラツキもあり、その含有量を正確に求めることは本研究ではそれほど重要ではないと考えられるが、大まかには肉眼や光学顕微鏡又は先に述べたX線回折パターンのピーク高さにより判定できる。

一方、標準添加法により比較的容易に定量試験を行うこともできるが、その都度標準のアスベストを必要とすることが難点である。

又、アスベストに起因しないもので、12°付近にセメントマトリックス系もしくはその他の鉱物、アルミ製試料ホルダー等からのピークが認められる場合があるので注意を要する。

3.5 X線分析器付走査電子顕微鏡による判定

アスベストの含有量が少ない場合、もしくは細い纖維ではあるがアスベストであるか確認を要する場合、試料を試料台に接着した両面テープ上に付着させ表面をカーボン蒸着して試験に供した。

装置は日本電子㈱製JSM-840を用い、加速電圧15KV、電流 3×10^{-10} Aで二次電子像を確認した。

図13、図14に標準的試料のSEM(走査電子顕微鏡)写真を示す。

（分類C）の例として、図16の(C)にロックウールにまきついているアスベスト風の纖維を観察できる。その纖維部分をEDX（エネルギー分散型X線分析器）にて定量分析を行い表1に示す化学成分%と比較した結果、クリソタイルであることを確認した。

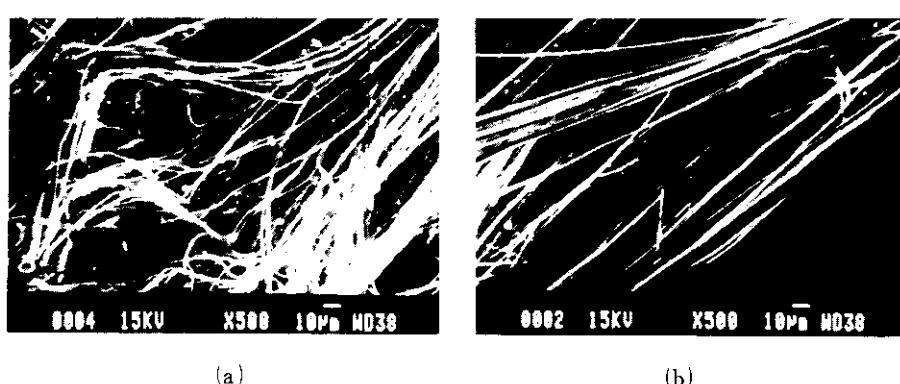


図13 標準的試料のSEM写真 (a)クリソタイル, (b)アモサイト

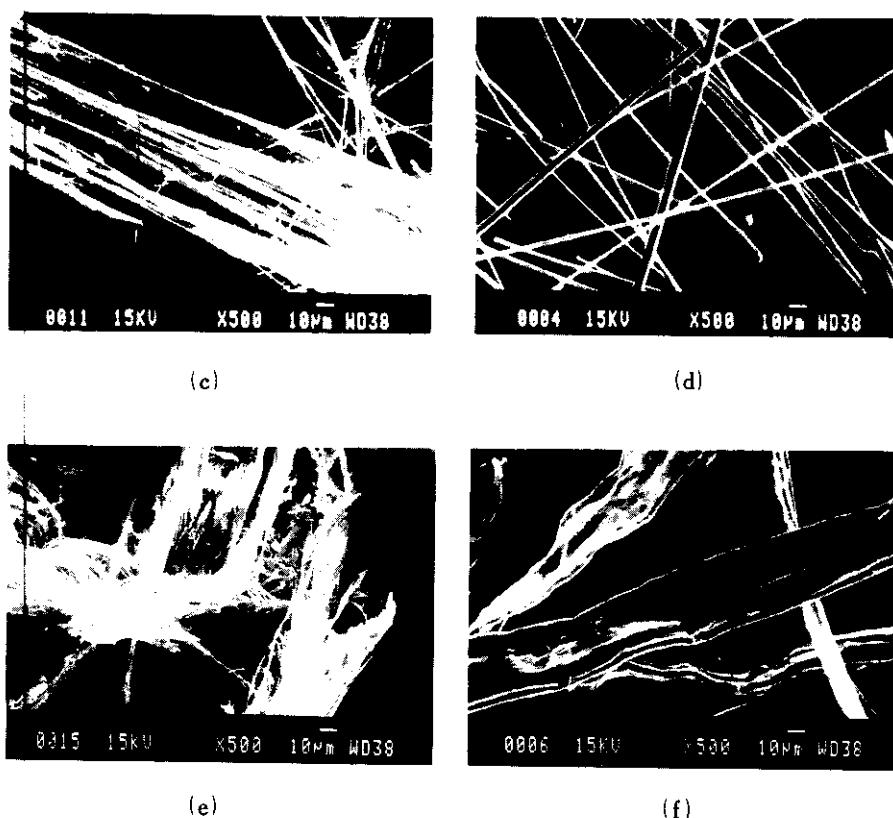


図14 標準的試料のSEM写真 (c) クロシドライト, (d) ロックウール, (e) セピオライト, (f) パルプ繊維

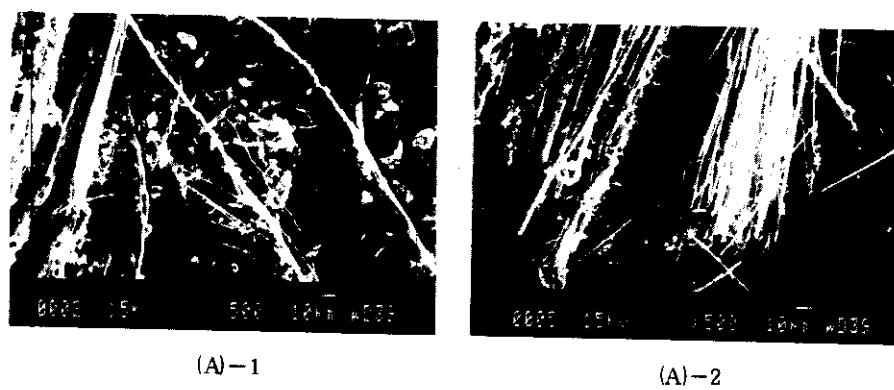


図15 分類別試料のSEM写真 (A)-1 セメント+アスベスト (クリソタイル)
(A)-2 セメント+アスベスト (アモサイト)

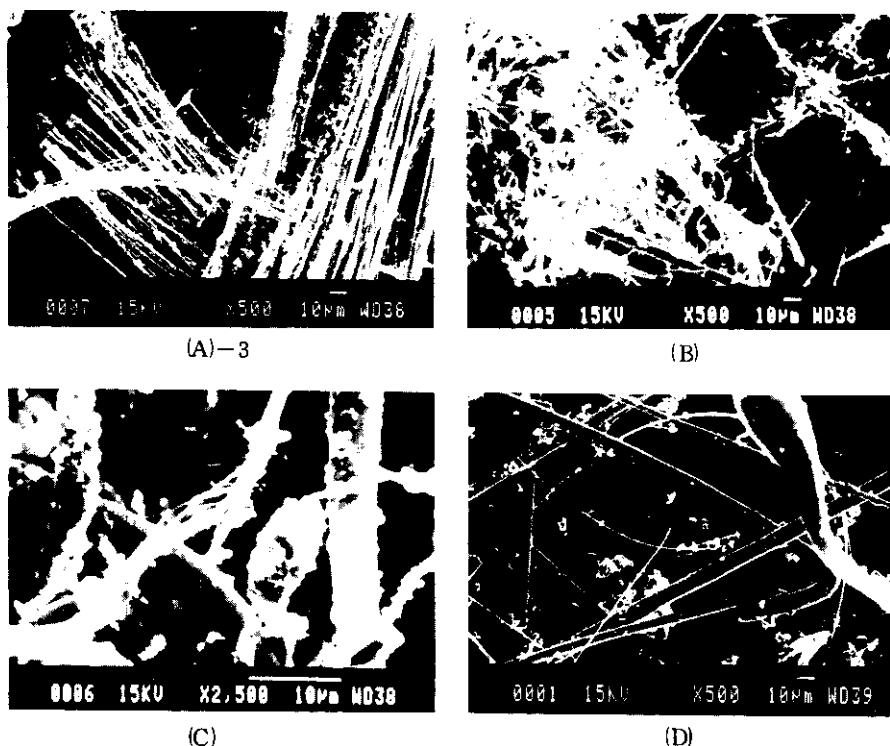


図16 分類別試料のSEM写真 (A)-3 セメント+アスベスト(クロシドライト)
 (B)セメント+ロックウール+アスベスト[クリソタイル: (70) ~30% \geq] , (C)セメント+
 ロックウール+アスベスト[クリソタイル: 5% \geq] , (D)セメント+ロックウール

4. おわりに

通常は、「3. 4 X線回折による判定」までの試験で、吹き付け材中にアスベストを含むかどうかの判定はほぼ可能であるが、必要に応じて走査電子顕微鏡により画像観察を行うとともにEDXにて定量分析を行い、確認することが必要である。

いずれにせよ、単独の判定方法のみに頼ることは危険であり、総合的判断判定が必要である。

なお最後に、本研究の発端となった依頼者の最終目的である、吹き付け材中にアスベストが含まれている場合の対処の仕方については、昭和63年2月1日付の環境庁大気保全局大気規制課長並びに厚生省生活衛生局企画課長からの「建築物内に使用されているアスベストに係わる当面の対策について(通知)」等を参考にされ、適切に対応されることを望む。

本研究を進めるにあたり、有益な御助言、御協力を賜わりました労働省産業医学総合研究所の神山富彦氏、九州工業技術試験所の立山博氏、中央労働災害防止協会の水沼一典氏、ニチアス株式会社の富田雅行氏、滝原慎一郎氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 竹本和夫、安達修一：労働の化学 42-12
27 (1987)
- 2) 富田雅行：ベル教育システム主催 セミナー資料「アスベスト汚染の現況とその対策」(1987)
- 3) 狩野春一監修：建築材料・工法ハンドブック
(1969) 100
- 4) (社)日本石綿協会：せきめんの素顔 (1988) 33