

1.2 アスベストの分析について

－ 偏光顕微鏡の活用 －

京都大学環境科学センター 本田 由治、平井 康宏、酒井 伸一

1. はじめに

平成 26 年 3 月 28 日にアスベストの分析方法の改正があり、日本工業規格 (JIS) の「建材製品中のアスベスト含有率測定方法」に関して、JIS A 1481-1 (第 1 部：市販バルク材からの試料採取及び定性的判定方法)、JIS A 1481-2 (第 2 部：試料採取及びアスベスト含有の有無を判定するための定性分析方法)、JIS A 1481-3 (第 3 部：アスベスト含有率の X 線回折定量分析方法) が新たに制定された^{1)~3)}。これに伴い、JIS A 1481 2008 (建材製品中のアスベスト含有率測定方法) が平成 26 年 3 月 31 日付けで廃止された⁴⁾。JIS A 1481 は石綿障害予防法や廃棄物の処理および清掃に関する法律において規制の対象を「石綿をその重量の 0.1%を超えて含有するもの」とする改正をいらい精度よくアスベストを分析、定量することを目的として制定されたものである。わが国におけるアスベスト分析方法の変遷を表 1 に示す。アスベストの分析は、大きくは測定対象が作業環境測定や一般環境などの空気と、発生源となる建材などのバルク試料 (個体試料) に分けられ分析方法も異なる。空気中のアスベスト測定は一定速度で一定時間空気をポンプで吸引して粒子をメンブランフィルターに捕集し、フィルター中のアスベスト繊維を位相差顕微鏡で計数して単位体積 (L, cm³) 当たりのアスベスト繊維数を求める。これに対してバルク試料の分析は、試料を粉砕、熱処理、酸処理などをしたあと位相差・分散顕微鏡や X 線回折装置を使用して重量基準で試料中に何%のアスベストがあるかを求める。表 1 はバルク試料についての分析法に関するものである。実は、日本ではこれまでバルク試料のアスベストの定性・定量分析は位相差・

分散顕微鏡と X 線回折装置を用いてきたが、欧米など諸外国では偏光顕微鏡を主たる分析手段としていた。平成 24 年 7 月に ISO (国際標準化機構) から ISO 22262-1 (Air quality-Bulk materials-Part 1:Sampling and qualitative determination of asbestos in commercial bulk materials) が発行された⁵⁾を受け、JIS A 1481-1 に偏光顕微鏡法による定性分析法が規定された。図 1 はアスベスト含有率 0.1%超えの判断をするためのフローである。JIS A 1431-1 は偏光顕微鏡 (代替的に走査電子顕微鏡や透過電子顕微鏡による方法も可) による定性分析を、JIS A 1431-2 は位相差・分散顕微鏡および X 線回折装置による定性分析を、JIS A 1431-3 は X 線回折装置による定量分析についての方法が示されている。

本論では、今後日本でもますますアスベスト分析における偏光顕微鏡法の重要性が増すと考えられることを踏まえ、偏光顕微鏡分析の原理の概要と、偏光顕微鏡を使用した学内にある実験機器の分析事例を紹介する。また、平成 26 年 9 月に発行された ISO 22262-2 (Air quality-Bulk materials-Part 2:Quantitative determination of asbestos by gravimetric and microscopical methods) に記されている偏光顕微鏡を使用したアスベストの定量分析の手法であるポイントカウンティング法についてもふれる。

図 8 および図 9 については、冒頭のカラーページ (p2~p3) に掲載しています。

表 1 日本におけるバルク試料のアスベスト分析法の変遷

平成 8 年 3 月 29 日	基発第 188 号	建築物の耐火等吹付け材の石綿含有率の判定方法について 1wt%石綿含有率の判定 (位走査・分散顕微鏡で確認後含有率測定：XRD によるピーク強度比較法)
平成 17 年 6 月 22 日	基安化発第 0622001 号	建材中の石綿含有率の分析方法について 1wt%石綿含有率の判定 (位走査・分散顕微鏡、XRD で確認後定量：XRD 基底標準吸収補正法)
平成 18 年 3 月 25 日	JIS A 1481:2006	建材製品中のアスベスト含有率測定方法 0.1wt%まで石綿含有率を算出 (位走査・分散顕微鏡、XRD で確認後定量：XRD 基底標準吸収補正法) 天然鉱物等については適用外
平成 18 年 8 月 21 日	基安化発 0821001 号	建材中の石綿含有率の分析方法に係る留意事項について 基安化発第 062201 号の廃止
平成 18 年 8 月 21 日	基発第 0821002 号	建材中の石綿含有率の分析方法について 石綿則の基準が 1wt%→0.1wt%に変更されるのに伴い JISA1481 の指定
平成 18 年 8 月 28 日	基安化発第 0828001 号	天然鉱物中の石綿含有率の分析方法について タルク、バーミキュライト、セピオライト、ブルーサイト中の石綿分析法の記載
平成 20 年 6 月 20 日	JIS A 1481:2008	建材製品中のアスベスト含有率測定方法 (改正) 6 種類の石綿について規定 一部バーミキュライトの分析法記載
平成 26 年 3 月 28 日	JIS A 1481-1 (第 1 部)	市販バルク材からの試料採取及び定性的判定方法
平成 26 年 3 月 28 日	JIS A 1481-2 (第 2 部)	試料採取及びアスベスト含有の有無判定の定性分析方法
平成 26 年 3 月 28 日	JIS A 1481-3 (第 3 部)	アスベスト含有率の X 線回折定量分析方法
平成 26 年 3 月 31 日	JIS A 1481-1 ~3 の制定にともない	JIS A 1481 2008 (旧 JIS) の廃止

※ XRD は X 線回折 (X-Ray Diffraction) の略

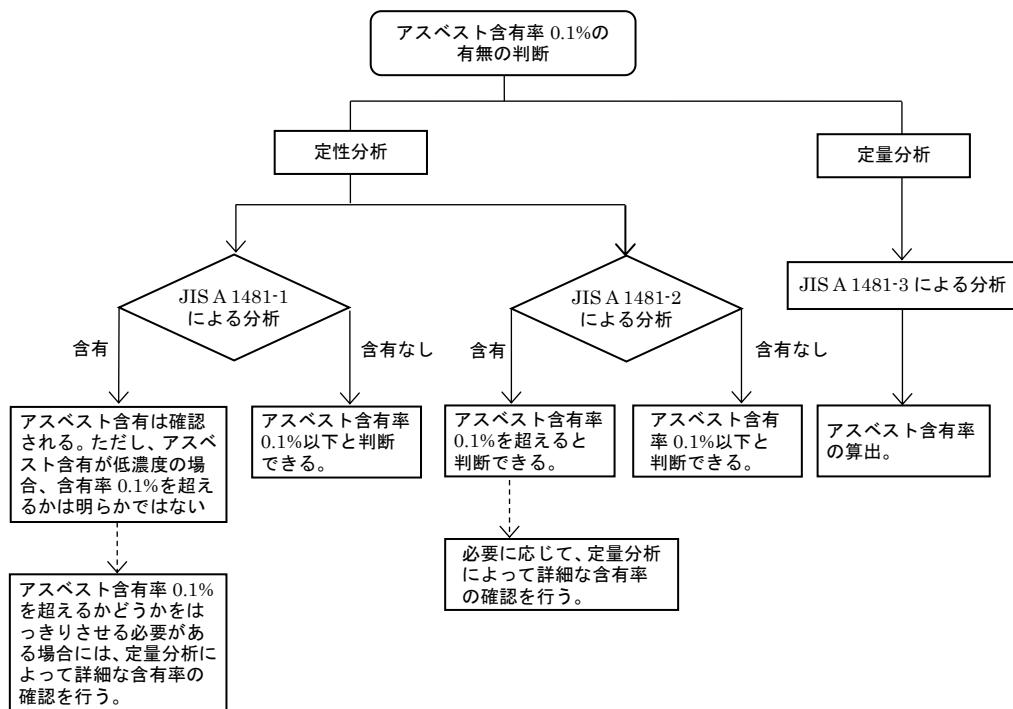


図 1 日本のアスベスト含有率 0.1%の有無の判断のフロー^{1)~3)}

2. 偏光顕微鏡による分析

2.1 原理

自然光はその進行方向に垂直にあらゆる振動面を持っているが、ある物質を通過した時に特定の方向のみの振動面を持つ光となる場合があり、これを偏光という(図2参照)。偏光顕微鏡はこの原理を利用して2枚の互いに直交する振動面を持つ偏光板の間に試料を入れて観察する光学機器で、古くから岩石鉱物学の分野で使用されている。図3は偏光顕微鏡による試料観察の概念図である。光源を出た光は進行方向に対して垂直面内にあらゆる方向に振動面を持っているが、最初の偏光板(ポラライザー)により1方向の振動の光に偏光される。次にアスベストなど光学的異方体の薄片試料を通る時に互いに垂直な振動方向を持つ速度の異なる2つの光に分かれて進み位相差が生じる(レターデーション)。この現象は試料の屈折率の測定や後述するアスベストの伸長性の観察に利用されている。さらに、もう1つの偏光板(アナライザー)により1つの振動面をもつ光にもどるがこの時に干渉光となって観察者の目にとどく。図4はこれらの関係を示したもので振動方向をベクトルで表している。ポラライザーを出た光をPP'とすれば、薄片を通る時2つの直交する振動の光XX'とZZ'となる。 θ はポラライザーと薄片の角度である。薄片を通ってきた2本の光の明るさはそれぞれOXとOZの長さで表される。さらにアナライザーを通過してでてくる時は、AA'の1本の光となり、その明るさはOA、OA'で決まる。このことからわかるように、薄片がのっているステージを回転してXX'あるいはZZ'がPP'またはAA'すなわち、ポラライザーやアナライザーの振動方向と一致すると最終的にアナライザーから出てくる光の明るさOA、OA'の長さは0となり視野は暗黒となる。これが後述する消光である。これに対して薄片と偏光板が45°の時がもっとも明るくなる。上記のような2枚の偏光板を用いて観察する方法をクロスニコル(直交ニコル)、アナライザーを光路から外しポラライザーのみを用いる場合をオープンニコル(単ニコル)と呼ぶ。図5に偏光顕微鏡の外観を示す。

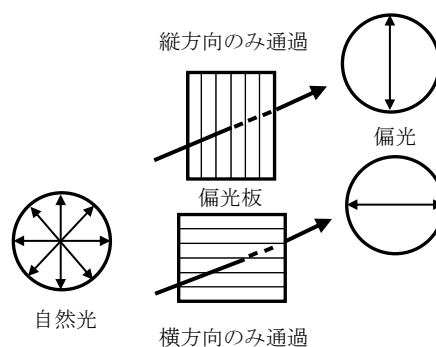


図2 偏光のしくみ⁷⁾

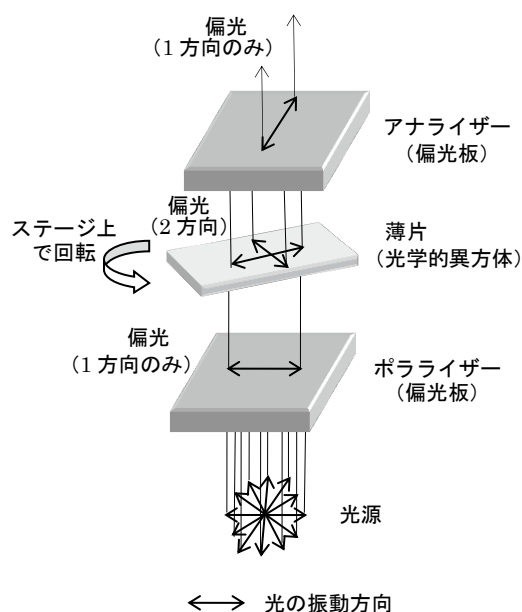


図3 偏光顕微鏡の原理^{文献8)をもとに加筆作成}

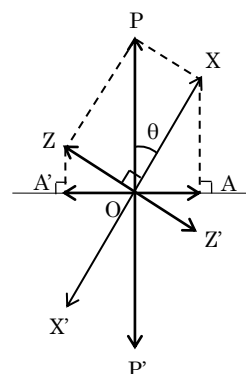


図4 偏光板による光の振動方向の変化^{文献9)をもとに加筆作成}

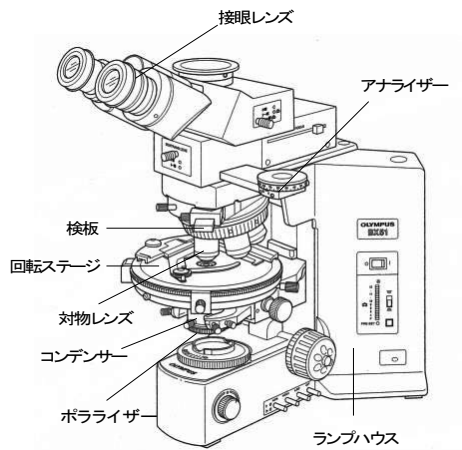


図 5 偏光顕微鏡の外観図¹⁰⁾

2.2 光学的特性の観察

JIS A 1481-1 では、クリソタイル、アモサイト、クロシドライト、トレモライト、アクチノライト、アンソフィライトの確認に関して規定されている。その他、米国モンタナ州リビーで採掘されたバーミキュライトの中に不純物として存在するウインチャイト/リヒテライトもアスベストとして特記されている。偏光顕微鏡では上記のアスベストに関してその光学的特性を利用して様々な情報が得られる。以下に簡単に説明する。

(a) 形態

繊維状、針状、板状などの形状を観察する。アスベストの場合はアスベスト様形態という次のよう特徴により認識される。アスペクト比(長さとの幅の比)が 20:1 以上で 5 μm より長い繊維。屈曲が見られたり、細い針状だったりする。繊維束の端部でほつれが見られる繊維もある。クリソタイル、アモサイト、クロシドライト以外では非アスベスト様形態のものも存在する。

(b) 多色性

振動方向により特定の波長の光の吸収性が異なるため、アスベストのような光学的異方体では、試料台を回転した時にポラライザーと繊維長方向を平行にした時と垂直にした時に色が違って見えることがある。クロシドライトで顕著である。オープンニコルで観察する。

(c) 複屈折

アスベストでは光が通過するときの振動面に

より屈折率が異なる。 α と γ ($\alpha < \gamma$) の記号で表す。この複屈折の性質を利用し、様々な干渉色を観察する。

(d) 消光位

原理のところで説明したように、クロスニコルで試料台を回転させた時、アスベスト繊維が 1 回転の中、水平、垂直になる毎に視野から見えなくなる。この消光の位置(消光位)が水平、垂直の場合直消光という。主たるアスベストは直消光を示すが、トレモライトなどは消光位が少し水平、垂直とずれる斜消光を示すものもある。

(e) 伸長の符号

複屈折性をもつ鉱物などの屈折率とそれらの結晶の伸長方向の関係を示すものであり、結晶中を異なる振動面を持って進む 2 つの光のうち、屈折率の大きい振動方向と結晶の伸長方向が一致する場合が正となる。鋭敏色検板を対物レンズとアナライザーの間に挿入して観察する。この時背景が桃色になり、試料台を斜め 45 度に回転させて繊維粒子を北東-南西方向にした時青色、北西-南東に位置したとき黄橙色に変化する場合、伸長の符号は正となる。負の場合は色の変化が逆となる。クロシドライトを除くアスベストは正であるが加熱により符号が逆転する場合もある。

(f) 分散染色

分散染色法は、光学的手法を用いて試料を染色し特有の発色をさせて観察する方法である。分散対物レンズを使用しオープンニコルで行う。図 6 に分散染色観察の原理を示す。図 6-1 は物質の波長による屈折率の変化を示したもので分散曲線と呼ばれる。試料と浸液の屈折率が等しいところがマッチングポイントで、その波長を適合波長と呼ぶ。図 6-2 は分散対物レンズのしくみである。スライドガラスの上に浸液に浸された試料があり、その上にカバーガラスがのせてある。下側から白色光が入射面に垂直の角度で入射した場合は屈折は起きないが、図のように試料と浸液の境界面に斜めに入射した場合、波長に依存した屈折率により分散する。この時、緑に相当する波長の光が上で述べた適合波長の場合は屈折率の変化が起きないためそのまま直

進し、分散対物レンズの遮蔽板でカットされる。他の波長の光はレンズを通り合成色となって目に届く。図の例では、緑がカットされたためマゼンタに発色される。これをアスベスト繊維の観察に利用すれば、繊維の伸長方向と幅の方向では屈折率が異なるため、試料台を回転した時

に異なった発色が見られる。屈折率は波長や温度により変化するので、一般にはナトリウムのD線(589.3nm)に対する値で示し、 n_D (25°C)のように表記する。以上のことをまとめた偏光顕微鏡によるアスベストの光学特性について表2に示す。

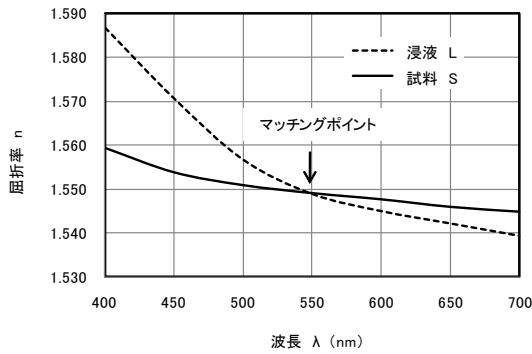


図 6-1 分散曲線

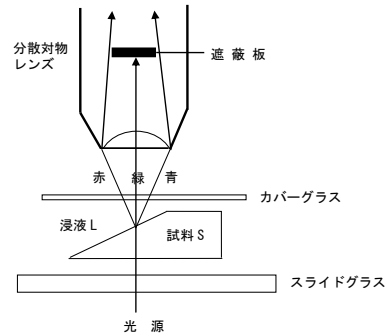


図 6-2 分散対物レンズのしくみ

図 6 分散染色の原理 文献 4),11)をもとに加筆作成

表 2 アスベスト 6 種の光学的特性 文献 1),12)をもとに加筆作成

特性	クリソタイル	アモサイト	クロシドライト	アンソフィライト	トレモライト	アクチノライト	
形態	波打った繊維	直線的で堅い	直線的で堅い	直線的、針状の避けた断片	針状又は角柱形の避けた断片	針状又は角柱形の避けた断片	
色	無色	無色～茶色	青色～暗青色	無色～明茶色	無色～青白色	無色～青白	
多色性	無	弱い	有	無	無	無	
複屈折	低い	中度	低い	中度	中度	中度	
屈折率	α	1.493-1.560	1.653-1.696	1.654-1.701	1.596-1.652	1.599-1.668	1.599-1.668
	γ	1.517-1.562	1.655-1.729	1.668-1.717	1.615-1.676	1.622-1.688	1.622-1.688
消光性	直消光	直消光	直消光	直消光	直消光、斜消光	直消光、斜消光	
伸長の符号	正	正	負	正	正	正	
分散色	浸液	1.550	1.680	1.700	1.605	1.605	1.605
	$n_{ }$	マゼンタ～青	黄金色～黄色	青～マゼンタ	黄色～マゼンタ	黄金色	黄金色～黄色
	n_{\perp}	青	マゼンタ～青	赤～マゼンタ	青	青白	マゼンタ～黄金色

※ 分散色浸液欄は使用する屈折率。 $n_{||}$ は繊維の伸長方向を水平、 n_{\perp} は垂直にして観察。

2.3 偏光顕微鏡による定量分析

日本でのアスベストの定量分析は、試料を粉碎、熱処理、酸処理した後、X線回折装置を使用して行うことが、主に行われてきた。これに対して、米国をはじめ諸外国では顕微鏡を主体とした分析が行われている。X線回折法では結晶構造に基づいた情報は得られるが、アスベストは物理形態を重要な判断材料と考えねばならない。さらに、0.1重量%までの精度をX線回折装置で定量するためには濃縮が必要であるが、酸等の化学処理では分解が困難な場合がある。アスベストと類似の化学組成や結晶性を持つ不純物としての天然鉱物の存在も念頭におかねばならない。2014年9月にISO（国際標準化機構）からISO 22262-2が発行されたが、ここには偏光顕微鏡を使用したポイントカウンティング法による定量法が規定されている。これは、Chatfield論文¹³⁾にある重量濃縮法に基づいた定量法を基本としている。以下に定量方法の概要を記す。なお、試料は定性分析を行って同定しておく。

- ① 450℃で4hr以上熱処理して灰化し、有機分を分解する。
- ② 2mol/Lの塩酸で石こうなどのマトリクス成分を溶かして取り除く。
- ③ 水と混ぜて、沈降浮遊分離させる。かき混ぜて浮いたものや急速に沈んだものは除去するが、実体顕微鏡でアスベストが付着しているのが確認されれば、ピンセットでつまんで秤量しておく（ハンドピック）。
- ④ 残りは孔径0.4μmのポリカーボネートフィルターで吸引ろ過する。
- ⑤ スライドガラスに1.605の屈折率の浸液を滴下した後、④の試料を少量とり均一に分散するように混ぜてカバーガラスをのせる。気泡が入らないよう注意する。
- ⑥ スライドガラスをランダムに動かし、接眼レンズを覗いて装着されているアイピースグレイティクルの十字線直下の粒子、繊維を一定のルールに基づき計数する。直下に粒子がない時は計数しない。
- ⑦ 下記の式によりアスベストの含有率を算出する。

$$C = \frac{100}{W} \times \left[M + R \times \frac{A}{N} \right]$$

C : アスベストの重量%
W : 最初の試料量(g)
M : ハンドピックした重量(g)
R : ろ過捕集された重量(g)
A : アスベストのカウント数
N : 全カウント数

この定量法は、アスベスト繊維の全粒子に対する投影面積比から重量に変換されていることから、ろ過残さの粒子の比重や厚みが比較的近似していると仮定して算出している。

3. 京都大学内のアスベスト分析事例

環境科学センター（以下センター）では、施設部と連携し学内で使用されたアスベスト対策に取り組んできている。アスベスト含有吹き付け材などはほぼ撤去を完了しているが、まだ床材など非飛散性アスベストや実験機器に含有されたアスベストは一部残されている可能性がある。センターでは、学内各方面からの要請にこたえるために実験機器に使用された断熱材等がアスベストかどうか適宜分析を行っている。ここでは、学内の2つの研究室で使用された実験機器に使用されたアスベスト分析の事例を紹介する。

図7は分析した機器で、採取した部位を白丸で示している。乾燥器扉の断熱材と配管保護カバーの保温材である。これらの部位から採取した試料をセンターにある偏光顕微鏡（オリンパス株式会社製偏光顕微鏡BX51-P 接眼レンズ×10、対物レンズ×10、×40）で観察した。また分散対物レンズは米国MacCRONE MICROSCOPES & ACCESSORIES社製289-F2 PRO (×10)を使用した。観察画像を図8、図9（本紙p2~p3）に示す。図8はクリソタイル、アモサイトの標準品、図9は試料の顕微鏡画像である。それぞれ1段目に分散染色、2段目に伸長性の符号の確認画像を示している。2.2 光学的特性のところの説明した方法に従って観察した。分散染色画像中のn=で示されている数値は使用した浸液の屈折率である。また、n_{||} およびn_⊥の記号は繊維長方向をそれぞれ水平及あるいは垂直にして観察したことを示す。さて、A 研究室の試料であるが、形状は波打ち様であり、分散染色の特徴はn_{||} でマゼンタ、n_⊥で青色である。伸長の符号は、試料台を回転して繊維長を斜め45度の北西-南東とした時に黄橙、北

東・南西で青となることから正である。標準品の画像と見比べてわかるようにクリソタイルである。少し他の繊維も見られるが極めて高純度である。次に B 研究室の試料では、直線的で針状の形状の繊維が見られる。分散染色観察では、水平方向の先端に近いところは黄橙であり、垂直方向では青である。束の部分は両方向とも少し白くなっている。標準と比較すると若干色目が異なるようにも見えるが、繊維が束であったり、熱がかかったり、産地が異なるなど条件により微妙に変化する。伸長の符号は A 研究室の試料の場合と同じ傾向を示しており、正になる。以上から B 研究室の試料に含まれているのはアモサイトと判断される。

4. おわりに

アスベストの分析について、偏光顕微鏡を中心に述べてきた。実験機器でアスベストが使用されてきた理由は、耐熱性、耐酸性、絶縁性などの特徴を有するからでその特性を活かすためにはかなり意図的に一定量を混入してきたので、偏光顕微鏡を使用すればアスベストが含有しているか判定することは容易である。しかし、建材等の中には数%程度しかアスベストが含有されていないものや、意図しないで混入した天然鉱物中に不純物として含まれるアスベストなどの製品もあり、これらを廃棄物として処分する場合に、法的規制 0.1 重量%を超えるかどうかを判断するには精度よく定量する必要がある。これまで日本では前処理などの工夫をして一般に普及している X 線回折装置を使用してきた。これに対して、国際的な動きとして形態を重視した顕微鏡観察（偏光顕微鏡、走査顕微鏡、透過顕微鏡）を分析の主力に据える方向にあり、ISO22262-2 の定量分析法の制定もその一環であると思われる。日本でもこの世界的な流れを受けて JIS A 1481-1 が制定されたものであるが、まだ定性的な活用に留まっている。偏光顕微鏡を駆使して定性や先に述べたポイントカウンティング法による定量を行うためには、かなり習熟した力量が求められ、そのための十分なトレーニングも必要となる。しかし、今後年間 100 万トンの発生が見込まれている大量の潜在するアスベスト廃棄物を安全かつ適正に処理していく過程で、アスベストの分析は必要不可欠であり、そのためにも X 線回折装置とならんで多くの機関で偏光顕微鏡を活用することが望まれる。



乾燥器の扉断熱材
(A 研究室)



実験機器配管の保温材
(B 研究室)

図 7 分析に用いたアスベスト試料の京都大学内
研究室の実験機器

5. 引用文献

- 1) (財) 日本規格協会：JIS A1481-1 2014 建材製品中のアスベスト含有率測定方法 第1部
- 2) (財) 日本規格協会：JIS A1481-2 2014 建材製品中のアスベスト含有率測定方法 第2部
- 3) (財) 日本規格協会：JIS A1481-3 2014 建材製品中のアスベスト含有率測定方法 第3部
- 4) (財) 日本規格協会：JIS A1481 2008 建材製品中のアスベスト含有率測定方法：2008
- 5) ISO：ISO 2262-1 Air quality – Bulk materials – Part 1: 2012
- 6) ISO：ISO 2262-2 Air quality – Bulk materials – Part 2: 2014
- 7) 野島博（編）：偏光顕微鏡の使い方ノート：羊土社：第2章, 2006
- 8) 榊原雄太郎：岩石・化石の顕微鏡観察：地人書館：第4章, 2001
- 9) 黒田吉益・諏訪兼位：偏光顕微鏡と岩石鉱物：共立出版：第3章, 2003
- 10) オリンパス株式会社：高級システム偏光顕微鏡 BX51/52-P 取り扱い説明書, 2006
- 11) 株式会社 EFA ラボラトリーズより試料提供
- 12) (社) 日本作業環境測定協会：作業環境測定シリーズ No.3 繊維状物質測定マニュアル：2005
- 13) E.J.Chatifield:A Validated Method for Gravimetric Determination of Low Concentration of Asbestos in Bulk Materials:ASTM STP1324, p90-110, 2000