

THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

 AUTUMN 1988
VOL.31 NO.3

U.D.C. 543 : 614.7

● 目 次 ●

アスベスト分析特集

巻 頭 言

環境分析の社会的意義

……………不破 敬一郎… 1

報 文

透過電子顕微鏡による空中浮遊ア

スベストの測定…E.J.Chatfield… 3

アスベストとその対策……………

……………神山 宣彦…11

アスベスト解析法の進歩……………

……………福森 信隆 荻野 周三…20

解 説

アスベスト分析の概要……………

……………上野 武夫…25

H-600AB形日立アスベストアナライ

ザー……………上村 昌司…29

トピックス

S-2500CX形日立走査電子顕微鏡 … 2

第5回イオンクロマトグラフィー

討論会開催さる……………19

第9回フローインジェクション

分析研究会/講演会開催さる ……31

第37回日本臨床衛生検査学会/展

示会開催さる……………31

第3回ANT並びに第20回日本

臨床検査自動化学会開催さる…………19

ACHEMA '88展示会開催さる ……10

第46回EMSA (米国電顕学会) 開催

さる……………24

第4回APEM (アジア太平洋地区電顕

学会) 開催さる……………19

7150形日立自動分析装置 第18回

機械工業デザイン賞を受賞…………32

日立の「回折格子の製作法」内閣

総理大臣発明賞を受賞………… 2

アスベスト分析特集

巻 頭 言

環境分析の社会的意義

Environmental Science and Environmental
Chemical Analysis

不破 敬一郎*

(昭和63年6月23日受理)

環境問題に対処する行政又は具体的方策の基本は、環境の監視とその事前評価である。モニタリングとアセスメントと言った方が、分り易いかもしれない。モニタリングによって得られたデータを基礎にして、これから行おうとしている人工的行為の結果を事前に予測評価し、その行為の是非を判断して、実行に移すか否かを決める。その行為は様々であり、或は土木工事であったり、架橋事業であったり、山林の伐採であったり、大型の事業もあり得るが、或種の化学薬品の使用の是非のように比較的小型な場合もある。いずれにしてもアセスメントの前に行われるモニタリングにおいて、最初の基本的なステップが化学分析である場合が非常に多く、その意味において環境分析の人間環境又は社会に対する意義は極めて重大であることが分る。

近年の環境問題は、オゾン層の破壊、大気成分の変化による地球の温暖化、酸性雨による隣国の環境破壊等、所謂地球規模の問題が大きくあらわれて来たために、国連は、環境問題特別委員会を設けて、国際的取り組み方の基本方針を探索した。委員長に選ばれたのがノルウェー首相のブルントラント女史であり、数年にわたる精力的な討議の結果を昨年「Our Common Future」(我等共有の未来)の報告書にまとめた。環境の保全と人間活動の持続的開発という大きく相対立する人類の二つの課題は、両立して進行すべきものであり、その方途は直ちに実行に移されるべきである、というのが報告書の提案である。自然環境を守るべしと唱える人々は、人間の行う多くの行為は、人間生活に便利ではあるかもしれないけれども、環境破壊の観点から見ると望ましい行為ではないと考え、極端な場合、そのすべてを否定するという場合もある。一方、未だ経済的文明生活的に発達不十分の場所においては、人間の日常生活を向上させるためには、自然環境は或程度犠牲になってもやむを得ない、又はそのことは無視すべきであるという極論も出て来る。夫々もつともな理由があるが故に、両者はしばしばすどく対立する。現実には是非とも両者の妥協点を見出さなければならない。ブルントラント委員会の報告書は、その意味で誠に



* 国立公害研究所 所長・東京大学 名誉教授 理博

もっともな結論であると言わざるを得ない。但し具体的な現実問題が提示された時に、ベストの妥協点、或は最適値と言った方が良くかも知れないが、を見出すのは容易でなく、正しきモニタリングによる正しきアセスメントを要求されることとなる。

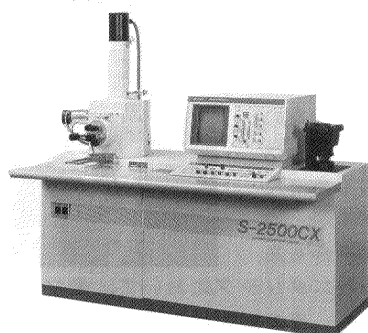
モニタリングそして環境分析は、常に公正な現実の状態を把握して適切な判断に導かねばならない。一般に分析又は解析の学問の中には、基本的に事態の冷静な判断に通じる客観的測定結果を世に与える使命を有していて、それこそが、最も重要な社会的意義である。

ところで、その分析技術そのものの中には妥協したりする要因は不用なのであるから進歩は限りないと言える。昔風の分析化学は大幅に変化して或はその基本的な手法に大

変換が起こりつつあるのかもしれない。コンピューター、センサーの発展等にその例が見られる。環境の分野でも、具体的に地球規模の化学計測となると、成層圏のオゾンの消失、又炭酸ガスの全気圏と全水圏の間のバランス等々、実験室内の化学分析とはやや性格の異なる測定手法を用いなければならない。既にそれらの目的に応じた分析手法が、日毎に開発されていることは周知の事実である。同時に又極めて局所的な、例えば或区域の水質分析とか、生物体内の更に限られた部位の化学物質の微量分析手法等も更に改良を求められている。事柄の大小、対象の大きさの違いはあっても基本的な意義、社会的役割においては少しも異なるところがない。計測化学の専門に携わる諸兄姉の役割は、益々拡大しているように思われる。

Topics

S-2500CX形 日立走査電子顕微鏡



走査電子顕微鏡は、光学顕微鏡に比較して解像度が2桁良いこと、焦点深度が大きく立体的な形状の観察が可能なこと、またX線分析装置の付加が簡単で、微小部の分析が可能なことなどから、研究的な利用に加えて、プロセスのチェック、事故解析などの工業的な需要が増大し、応用範囲が広く操作の容易な装置が要望されています。

S-2500CX形日立走査電子顕微鏡は、電子ビームを試料上に収束する対物レンズの形状を鋭角の円錐形とすることによって、試料を傾斜して観察する場合、およびX線分析を行う場合に、試料を対物レンズの近く、すなわち収差の小さい状態で使用できるようにしたもので、これによって、従来に比べ傾斜およびX線分析時の性能を大幅に向上しました。

■ 主な特長

- (1) 大形試料の高角度傾斜観察が高分解能で可能です。
- (2) X線分析時の像観察分解能が大幅に向上しました。
- (3) 低加速電圧観察(絶縁物試料の無処理観察など)における性能が大幅に向上しました。
- (4) 最大寸法200mmまでの大形試料に対応可能です。
- (5) 画質、焦点合わせ、非点収差補正などの自動調整機能を完備し、簡単な操作で高性能を実現しました。

■ 主な仕様

- (1) 電子銃
タングステンヘアピンカソード (LaB₆ オプション)
- (2) 分解能
保証値 4 nm
45°傾斜、X線分析時 5 nm
60°傾斜時 7 nm
- (3) 加速電圧
0.5～3 kV (0.1kVステップ)
3～30kV (1 kVステップ)
- (4) 倍率 (加速電圧、試料高さ変化に対して自動補正)
×20～×200,000
- (5) 自動機能
画質調整 (ABC)
焦点合わせ (AFC)
非点収差補正 (ASF)
- (6) 試料微動
4種の内から用途に適合したものを選択。
- (7) その他
メニューコントロール

データエントリ

ガンマコントロール

極性反転

Zメモリ機能

プリセット倍率設定

日立の「回折格子の製 作法」 内閣総理大臣 発明賞を受賞



今年度の全国発明表彰が、去る6月2日東京プリンスホテルで行われ、日立の「回折格子の製作法」の発明が、内閣総理大臣発明賞を受賞した。

この発明は、従来、等間隔・直線状であった凹面回折格子の格子溝を、不等間隔・曲線状に配列するもので、これにより凹面回折格子の分光性能が飛躍的に向上した。

この発明による収差補正凹面回折格子は、可視紫外分光光度計、蛍光分光光度計、自動分析装置などに使用され、広く分光分析用途に普及しているほか、シンクロトロン放射光の分光、プラズマ計測、天体分光観測など先端科学技術分野の研究用途にも供され、国内外から高い評価を受けている。

報 文

透過電子顕微鏡による空中浮遊アスベストの測定

Measurement of Airborne Asbestos by Transmission Electron Microscopy

Eric J.Chatfield.*

(昭和 62 年 11 月 30 日受理)

1. 序 説

アスベストは有史以来今日まで用いられ続けている。古代エジプト文明、ギリシャ文明、ローマ文明、中国文明の諸国民はすでにアスベストを各種の目的に用いていた、という事実を示す記録がある^{1),2)}。しかし、アスベストが広く用いられるようになり、用途が多くなるにつれ主な種類のアスベスト全ての生産が急激に増大したのは前世紀の後半の工業化時代になってからである。現在ある最良の記録によれば、各種アスベストの世界全体の生産量は1984年に434万トンに達した³⁾。アスベストの用途の一部を表1に示す。先進国ではほとんど全ての人、開発途上国では多数の人々がアスベストを含む製品を用いていることが分かる。

アスベストの生産量、使用量が増大した結果、多数の労働者がアスベスト材の採取、製粉、処理の際発生する塵に

さらされることになった。1906年にはもうアスベスト繊維紡績・機織工場で働く労働者の健康についての報告が出された。そして、その時から1930年までに出された報告は、空气中に浮遊するアスベスト塵がしばしば肺の線維症をひき起こしたことを示し、この病気は1927年にアスベスト肺と名づけられた⁴⁾。1930年代には、アスベストを含む塵の中にいると肺癌になるという説が出された、そして1964年までに、幾つかの広範な研究によりこの説が正しいことが確認された⁵⁾。1960年には、一般に極めてまれな腫瘍である胸膜間皮症 (pleural mesothelioma) の33の症例が北アフリカで見付けられ、これらのうち1症例を除き全てアスベスト曝露に関係があると報告された。これらの研究及びその後の研究によれば、この症状は大量のアスベストを含む環境にいた労働者に限られない。また、比較的短期間アスベスト含有環境にいた人々、アスベスト関係労働者と同居しただけという人々又はアスベストが用いられる場所の近くに居る人々にも発病する可能性があることを示した⁷⁾。

アスベスト工業規制規定は1931年に英国で導入されたが⁸⁾、作業場のアスベストを規制する規定として最初のものであった。作業場の空中浮遊アスベストの濃度を監視する初期の方法は、メンブレンフィルタによって空气中のアスベストを回収し、よく知られた繊維計数技法^{9)~11)}及び位相差光学顕微鏡 (PCM) によるフィルターの評価によって取って代わられた。PCM技法では、長さが5 μ m以上、長さ/幅比が3以上で、約400倍の倍率の位相差照明で見える繊維は全て算入する。本技法の場合、各繊維の名は確認されない。単純化し、経済的にする為、発見された繊維は全てアスベストと推定して作業場の定常監視法として用いられた。ある特定の作業場で、アスベスト以外の他の繊維が用いられている場合は、PCM繊維数はアスベスト濃度に必ずしも一致していない。更に、規制限度が低減されるにつれて、PCMはセルロースや石膏とともにアスベストが用いられる作業場の雰囲気監視するのに不適になった。なぜならセルロース、石膏等の碎片は、繊維の定義に適合して計数することが多く、規制量を越えてしまう場合があるからである。この点でマイカ、タルク、ひる石等の板状鉱物は、繊維の形態学定義に適合する長型碎片に裂けやすいので問題となる¹²⁾。

アスベスト産業の労働者に発生した病気の件数からみて、量が少なくても発病することが充分予想される。一般の人々は自動車ブレーキ材、アスベストセメント材、その他各種消費材等数多くのアスベスト源にさらされている。水道配管にアスベストセメント管が広く用いられるようになり、

表1 アスベストの主要用途

1. 耐火繊維

クリソライト及びやや劣るクロシオドライトは、紡いだり織って糸にすることが出来る。これで織った繊維は消防士の耐火服、溶接作業用耐火カーテン、それに炉や天火のガスケットとして用いられてきた。

2. 断熱

蒸気管、給配水管用断熱材としてアスベスト紙が広く用いられてきた。アスベストは他の材料と組み合わせボイラーや配管の断熱材として用いられてきた。耐火建築物の断熱材として吹き付けられた。アスベストを含む構造は吹付音響材として用いられており、天井タイルにもアスベストが含まれることが多い。

3. 摩擦材

クリソタイルアスベストは車両や他の機械に接触するブレーキライニングやクラッチ材料に広く用いられている。

4. 合成材の強化

アスベストはセメントの強化繊維として用いられる。水道用アスベスト・セメント圧力管に主に使用されている。屋根板、段付板などのアスベスト・セメント屋根材及び壁板材が多くの建物に用いられてきた。アスベストはまた各種ビニール床タイルそして樹脂、プラスチック及び目張材の充填材として用いられる。

5. ガスケット

自動車、給水系及び各種工業用ガスケットにも広く用いられる。

6. 汚過

クリソタイルアスベストはその独自の性質の為、化学薬品、飲料及び薬品の製造の汚過材として用いられることが多い。

* M.A., Ph.D. Chatfield Technical Consulting Limited,
2071 Dickson Road Mississauga Ontario, Canada L5B 1Y8

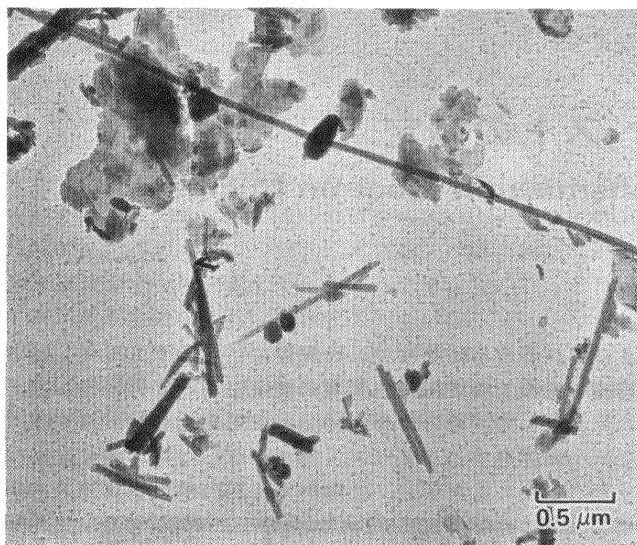


図1 空気試料中のクリソタイルアスベスト繊維
これらの繊維は小さすぎて光学顕微鏡では見えない。したがって、PCM繊維計数には含まれていない。

それが流れ出して飲料水にアスベスト繊維が入り込む可能性がある¹³⁾。場所によっては、地質的構造からのアスベスト繊維が飲料水に入り込むことがある。しかし、最近一般大衆の関心を集めてきたのはアスベスト建材の使用である。1950年代と1970年代の間には、多階数の学校、オフィスの建物構造の耐火材として吹き付けられた砕けやすいアスベストが用いられた。更に、これらの建物にはボイラー、蒸気管、空調設備の断熱用に大量のアスベストが用いられた。生地処理、装飾用吹き付け壁及び天井塗装や吹き付け音響塗装の為の材料にもアスベストが用いられた。これらの材料を含む建物内に居る人々は空中浮遊アスベストの危険にさらされていると考えられた。一部にはその場合の危険性は少ないという意見もあったが¹⁴⁾、幾つかの国でアスベスト

除去が制定された。建物からのアスベスト除去は特に米国において主要な新産業となり全国アスベスト審議会が急速に発展した¹⁵⁾。

アスベスト作業場外の水中又は屋内外の浮遊アスベスト繊維濃度を測定すると、PCM技法が不十分であることが分かる。測定する空中浮遊アスベスト繊維濃度は、通常、作業場よりはるかに低くまた小さいので、大多数は光学顕微鏡では見えない。図1の透過電子顕微鏡(TEM)の観察写真は空気中のクリソタイルアスベスト繊維を示している。これらの繊維は小さすぎて光学顕微鏡では見えない。したがって、PCM繊維計では計測されない。今言われているアスベスト繊維量は全浮遊繊維のごく一部分にしかすぎないことが分かる。外部雰囲気は比較的高濃度の石膏繊維¹⁶⁾及び生物的原因による高濃度繊維を含むことが多い。

図3の繊維は周囲空気試料中のクリソタイルアスベストである。判別する道具がなければ、図2の石膏繊維から正確に区別出来ないことが分かる。水中では、珪藻植物から離脱した針状体と他の各種生物的構造が、PCMによる繊維計上数に入る。アスベスト繊維のみを計上するような判別方式を用いなければならないのは明らかである。建物のアスベストを除去した後再利用する前に建物内の空气中にアスベスト繊維が残っていないか調べる必要がある。この方法は「処理後監視」と呼ばれ、アスベスト繊維の空气中濃度が一定レベル未満であることを確認する為に行われる。

周囲空気監視及び処置後監視におけるアスベスト繊維計数に走査電子顕微鏡(SEM)が用いられた。この方式は幾つか利点がある。空气中的浮遊粒子はポリカーボネートメンブレンフィルター(Nuclepore社)により収集される。このフィルターは、炭素又は金をコーティングしただけですぐSEM検査が行える。エネルギー分散形X線分析(EDX)により、各繊維からスペクトルによる半定量組成分析がアスベスト繊維を確認する「指紋」として用いられる。残念なことに直径の小さいアスベスト繊維を検知する場合、光学顕微鏡の解像度限度はSEMの場合、コントラストやS/N

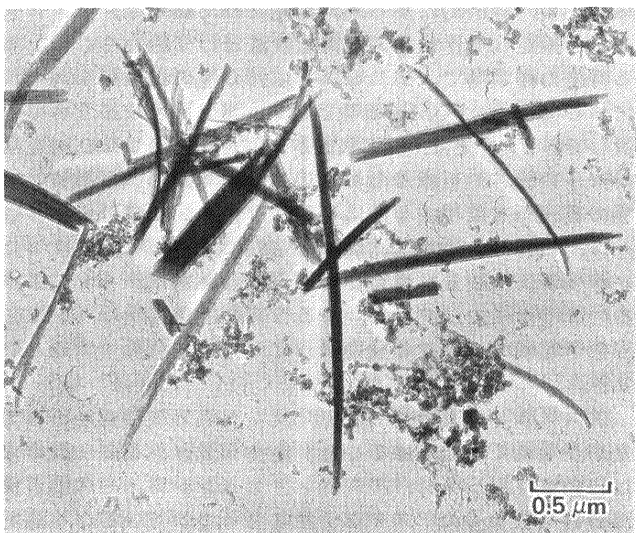


図2 都市の周辺空气中的石膏繊維

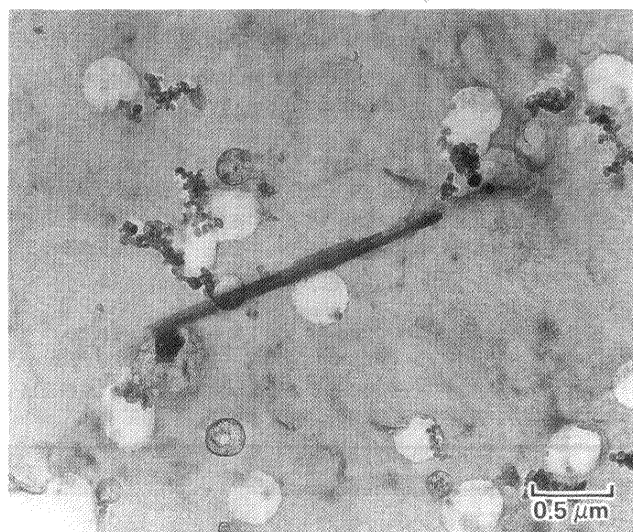


図3 周囲空気試料中で検出されたクリソタイルアスベスト

比の低減にとって代わった¹⁷⁾。実際には、フィルターの実時間検査で用いるラスタ走査では、正しく検出出来る繊維の最小直径は約 $0.2\mu\text{m}$ であり、この値はPCM方式の限界に相当する。SEMの場合繊維の判別は、物質中の一次電子線の散乱によるEDXの空間解像度の限界により難しくなる。特に建物の断熱材から出るアスベスト繊維は他の無機物質と共存することが多く、EDXスペクトラムの判別が難しくなる。

経験によれば、アスベスト分析には透過電子顕微鏡(TEM)にEDX系を組み合わせたものが適している。最近のTEMは十二分の解像度を有し、制限視野電子回折(SAED)及びEDXにより繊維を判別出来る。他の装置を使用する技法には限界がある為、アスベスト危険緊急処置法(AHERA)¹⁸⁾及びそれに対応し米国環境保護庁(EPA)¹⁹⁾が刊行した本には学校建築物の処置後監視の為TEM分析を行うよう定めている。

2. アスベストの鉱物学

「アスベスト」とは、長繊維に分離可能な性質を有する鉱物全ての総称である。そのうちの主なものを表2に示す。Hodgsonによって、これら鉱物の鉱物学的性質その他アスベストに関する事項の解説が刊行された²⁾。ここではTEM中のアスベスト繊維の判別に関連する事項に限定して書いた。

クリソタイル(白いアスベスト)又は蛇紋アスベストが使用アスベストの大部分を占める。表2に示した組成は各試料源によりかなり異なり、指定元素の外にEDX分析で検出可能な濃度の鉄、アルミニウム、マンガン又はニッケルが有することがある。EDXにより分かった基礎構造は、物質の発生源と過去の処理によりいくらか異なる。クリソタイルの結晶構造は単斜晶系であり、最小繊維(フィブリル)は板状のものを巻き物状に巻いた形になっている²⁰⁾。TEMでは1本のフィブリルが管状になって見える。クリソタイル・フィブリルが筒状である為、SAEDによる判別に重大な影響を及ぼす。なぜなら得られたSAEDパターンは軸配向に無関係だからである。

他のアスベストは、全て幾つかの角閃石鉱物の繊維状のものである。最もありふれた角閃石アスベストはアモサイト(茶色のアスベスト)とクロシドライト(青いアスベスト)である。アンソフィライトはまだ広く用いられていないが、他の鉱物の汚染物として存在することがよくある。トレモライトアスベストとアクチノライトアスベストの商業的使用は限られているが、石膏、ひる石等他の汚染物としてある。鉱物名「角閃石」は、「あいまい」という意味のギリシア語から派生したもので、同じような形態特性、結晶構造を持つが広範囲な組成からできていることを示している。「角閃石」の分類は非常に複雑でその為国際鉱物学協会は諮問委員会を作った。本委員会の最終報告書で約200の鉱物名を正式に廃止するよう勧告している。そして角閃石鉱物の系統的命名法が定められた²¹⁾。この報告書は角閃石の分類の辞書である。

TEMの場合、各角閃石繊維は特色ある内部形態を示さない。EDXによりおよそその組成が分かる。そして場合によっては、それで充分判定が出来る。しかし、分類に際し法

表2 主要アスベストの組成

クリソタイル(白いアスベスト)	$\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
アモサイト(茶色いアスベスト)(注1)	$(\text{Fe,Mg})_3(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$
クロシドライト(青いアスベスト)(注2)	$\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_2$
アンソフィライトアスベスト(注3)	$(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$
トレモライトアスベスト(注4)	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$
アクチノライトアスベスト(注4)	$\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$

注

- 「アモサイト」は鉱物名ではない。カミングトナイト・グルーネライト系鉄・マンガンけい酸塩角閃石アスベストを指す商品名である。
- 「クロシドライト」は角閃石マグネシア・リーベッカイトのアスベストの商品名である。
- 「アンソフィライト」とは斜方晶形結晶構造を有する唯一の市販アスベストである。他のアスベストは全て単斜晶系である。
- 「トレモライト」はマグネシウムが豊富な材料で、「鉄アクチノライト」はマグネシウム/鉄比の異なるカルシウム角閃石鉱物系の鉄が豊富な材料である。この系のカルシウム角閃石の名称は鉄/けい素比に基づいて定められる。命名の基準は参考文献²¹⁾に示す。
- アスベストは全て他の元素を低濃度含むことが出来る。クリソタイルの場合、けい素は一部、鉄、ニッケル、マンガン又はコバルトにより代替可能である。アルミニウム、ナトリウム、塩素も存在するが、マグネタイトが繊維に入っている場合がある。角閃石アスベストには名種の組成があるが、公称組成の一部は部分的にアルミニウム、マンガン、クロム、リチウム、鉛、チタン又は亜鉛で代替可能である。

的問題が生じる場合は晶帯軸電子回折を行って最終的判別を行うしかない。通常、この方法を組成分析と組み合わせることにより正確に分類出来る。この分類が行われると、ある特定の繊維がアスベストであるか否か判別するという問題が残る。なぜならアスベストとして出現する角閃石は非繊維性ともなり得るからである。現在、アスベスト粒子を非アスベスト物質から区別する唯一の方法は大量の粒子の検査である。

3. TEM分析用試料の作製

分析は全て膜フィルターで空中浮遊粒子を収集し、フィルターから定量的、代表的TEMグリッド試料を作製して行う。直接採集方式の方が各粒子は元のフィルターと同じ相対的位置に最終TEM試料上に現われるから望ましい。空気試料は2種の膜フィルターのいずれかで収集される。直接採集試料を作製する技法はフィルターの種類により異なる。ポリカーボネート毛細孔フィルター(Nuclepore社)は米国EPA暫定法²²⁾によって作製される。その手順は図4に示す通りである。この方法はフィルター表面のカーボン抽出レプリカ方法にほかならない。この方法では全粒子をカーボン膜レプリカに固着させる。カーボンを被せたフィルターの各部分をTEM試料に載せ、次にポリカーボネートフィルターをジャッフィー洗浄機²³⁾又は凝縮洗浄機²⁴⁾で処理することにより溶解される。元のフィルターに適量で、粒子もあまり大きくない限り、計測損失が移転中に生じない。セルロース(MEC)・フィルターの混合エステルはこの方法で作製出来ない。なぜなら、比較的特徴の少ないニュークルポア・フィルターと異なり、これらのフィルターはスポ

ンジ様の生地を有し、カーボンレプリカは小さなアスベスト繊維の検知が困難なほどの量の細部を持つTEM試料を作製してしまうからである。ここで用いられる作製法はOrtizとIsomの方法²⁵⁾に基づいて、表面に粒子が付いているフィルターを溶液処理する。その結果、スポンジ生地は薄い連続したプラスチック膜になり、その膜にカーボンを被せ、抽出出来る。その手順を図5に示す。プラスチック膜への抽出は二通りの方法のいずれか一方で行える。顕微鏡スライド上にジメチルホルムアミド、酢酸、水の混合液の一滴を載せた上にフィルターの一部を載せ、スライド・ウォーマーで熱する²⁶⁾。これとは別の方法もあり、NIOSH法7402²⁷⁾で述べられている。この方法では、「ホット・ブロック」装置を用いフィルターをアセトン蒸気にさらす。この二つの方法では、粒子の一部がフィルター抽出時にプラスチックに包まれ、抽出レプリカに移されないことがある。カーボンを被せる前にプラズマ・アッシャーで薄いプラスチック層をエッチングすることで解決され、表面に近い埋込み粒子が再び露出する。カーボンを被せた後、フィルターの各部分がポリカーボネート・フィルターと同様にジャフィー洗浄機で処理する。ただし、用いる溶液はアセトン又はジメチルホルムアミドである。

試料フィルターに入れた量が多すぎて、各粒子を検査することが出来なければ、直接抽出法はTEM試料の作製には不適当である。その場合、より適切な量が採集されたフィルターを作るとよい^{22),24)}。この分析フィルターは、直接抽出法でTEM試料を作製するのに使われる。しかし、間接分析法は、直接法で同じ試料を分析した結果と比べた場合、繊維数と繊維寸法分布に差が生じることがある²⁸⁾。

アスベスト分析の為のTEM試料作製については、アスベスト汚染の問題が切り離せない。アスベスト繊維は、試料作製に用いられる多くの物質や試薬に存在し、空気試料収集前のフィルターにも存在するかもしれない。分析を行う者は、実験室から又は同一グループの一部として作製された他の試料からアスベストを知らずに試料に移すかもしれない。ブランクの試料フィルターに、常に少ないバックグラウンド繊維数を維持することは非常に難しい。実験室は定常的に空フィルターについて測定を行わなければならない。

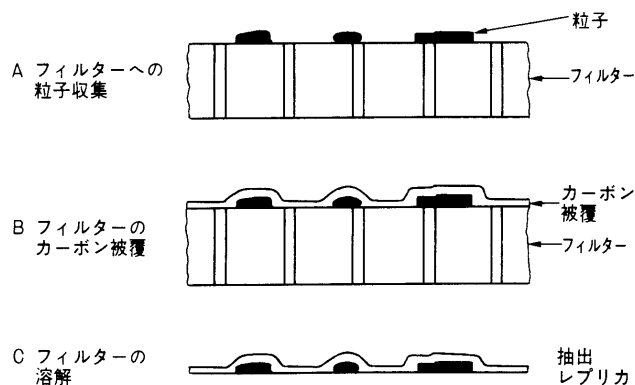


図4 ニュークポア・ポリカーボネート・フィルターからTEM試料を作製する手順

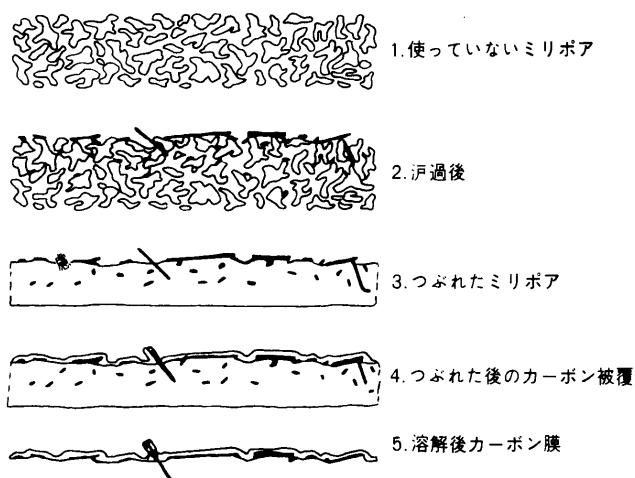


図5 セルロース・フィルターの混合エステルからTEM試料を作製する手順 (1974年刊行のOrtiz and Isomの著書による)。新しい作製法は、カーボン被覆前のプラズマ・エッチングをして、被覆された粒子を露出する。

い。フード又はクリーンルーム中でTEM試料を作製しなければならない。しかし、適切な試料取扱方法を用いない限り、最も清浄な部屋の設備を用いてもうまくいかない。

4. TEMの繊維判別計数

TEM技法により検知出来る空中浮遊アスベスト繊維の最小数量は、ろ過された空気量、収集フィルターの面積及びアスベスト繊維を数えるTEM試料面積によって定まる。測定分析感度は、空気1立方センチ当たりTEMで1本検出する濃度と定義されている。米国の新AHERA規定は、分析感度が0.005本/立方センチ以上となるように分析パラメーターを選択するよう定めている。ポアソン分布を仮定すれば、検知限度は検知された4本のアスベスト繊維に対応する濃度、即ち約0.02本/立方センチと定義される。

通常のアスベスト繊維計数の場合、200メッシュTEMグリッドの約10グリッド開口にアスベスト繊維が判別され、算入される。グリッド開口の数を調節し(空気量とフィルター面積によって)必要な分析感度を得る。

方法によっては、繊維に対し3:1又は5:1の最小縦横比を指定する。また最小繊維長0.5 μ mを指定することもある。

アスベストの鉱物学的説明の項で概説したように、各アスベスト繊維を判別する為にTEM、SAEDとEDXを使う必要がある。最近のTEMは全て、アスベスト繊維の形態を検査するのに必要な倍率と解像度を有している。そして任意方位のSAEDパターンを得ることができる晶帯軸SAEDを含む、より詳細な繊維識別項目が必要な場合、TEMにはゴニオメータステージとそれに傾斜回転ホルダー又は二軸傾斜試料ホルダーのいずれか一方を備えていなければならない。ゴニオメータステージが試料をユーセントリック位置に調節することができる場合、この手順ははるかに便利である。試料上で他の粒子のごく近くにある各アスベスト繊維のEDXの充分な空間解像度を得る為、TEMは直径250nm未満の電子プローブを作らなければならない。装置によ

っては走査透過電子顕微鏡 (STEM) モードに切り換えなければならないが、TEMモードでナノプローブ・モードに出来る装置もある。SAEDとEDXにとって空間解像度がいかに重要かを図6に示す。視野内の各繊維を判別する為には、近くの物質又は他の繊維からの妨害なしに各繊維からSAEDパターンとEDXスペクトラムを得る必要がある。

妥当な費用で分析を行うには、繊維を迅速に判別する必要がある。そして使用する装置によっても分析速度は大幅に異なる。例えば約50本の繊維を判別する場合、1本の繊維を判別するのに1分余分かかると分析に要する労力は約1時間余分にかかり、費用もそれだけ増加する。したがって、試料検査からSAEDへの移行、それからEDXスペクトラム収集へ、そして試料検査へ戻るといった一連の流れは出来るだけ短時間に実行しなければならない。STEM操作に移行するのではなく、ナノプローブ・モードでTEMを用いてEDXスペクトラムを得ることが出来れば、上記の一連の流れがより早く実行出来る。押しボタン操作により、試料検査の為の約20,000倍の固定倍率が得られるなら試料検査速度が上がる。日立H-600AB透過電子顕微鏡には、これらの機能が組み込まれている。

クリソタイルは管形態とSAEDパターンを観察することにより判別される。クリソタイルSAEDパターンを図7に示す。クリソタイルと判別するには(002)反射は約0.73nmの d 間隔を示さなければならない。パターンは0.53nmの間隔をあけ、尾を引いた(110)、(130)反射がなければならない。これらの特性——特に(002)間隔——を確認することが非常に重要である。なぜなら、ひる石等規制外鉱物は巻状なのでSAEDパターン^{(12),(28)}が表面上に同じに見える。

前に述べたように角閃石アスベストの正確な確認はクリソタイルに比べはるかに難しい。任意方位の角閃石アスベ

スト繊維から得られたSAEDパターンは角閃石鉱物だけを特定できないので、目的に応じて様々な判別基準が用いられている。この為、報告された各繊維の判別の基礎を簡潔に表現するコード化方式が開発された。こうすることにして初めて、繊維計数データは異なる背景から導き出した結論から整理することが出来る。例えば、処理後試料の場合、元来建物中にあった数多くのもののうち構成元素の類似性を利用し角閃石アスベストの定常判別が行われている。分析の目的が毒性物質放出に関する訴訟で判決を得ることにあるなら、このような簡単な判別方法は認められないかもしれない。逆に、処理後の検査を目的とする定常分析の場合、各繊維の晶帯軸SAED判別を要求することも容認出来ない。表3のコード化方式は、各繊維を判別がなされた事柄を記録する機構を示す。範囲は判定できなかった繊維(UF)から2種の晶帯軸SAEDパターンを示し、定量元素分析が鉱物に一致している(AZZQ)繊維にまで及ぶ。

この分類方式は米国EPAの水中アスベスト繊維分析方法²⁹⁾に導入された。TEM中の角閃石繊維を判別する人は国際鉱物学協会の角閃石分類法に精通していることが肝要である。なぜなら構成元素のごくわずかな違いにより、ある繊維が規制対象鉱物と分類されるか、非規制対象鉱物に分類されるかが定まるからである²⁹⁾。例えば、トレモライト又はアクチノライトの場合、トレモライトと分類するかアクチノライトと分類するかに影響しないほど低濃度のアルミニウムが存在することがある。しかし、アルミニウム濃度がこれよりも高ければ繊維はホーンブレンドの一種と分類されるかもしれない。この物質はありふれた角閃石鉱物で、いずれのアスベスト規制対象にもならない。

アスベストを含む構造の形態的記述も要求される。なぜなら、孤立繊維に加え、粒子と繊維の集合も空気試料に見

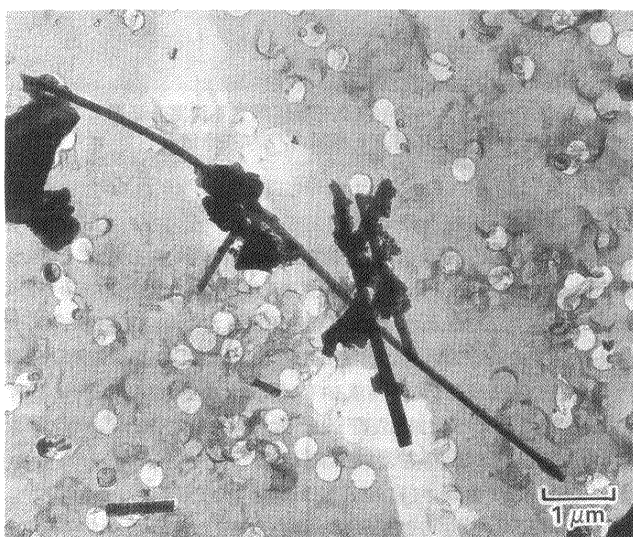


図6 ポリカーボネート・フィルターに収集されたアモサイトアスベストを示すTEM顕微鏡写真。

近くの粒子、繊維から妨害を受けずに各繊維からEDXスペクトラムが得られる程電子プローブの直径が小さくなければならない。

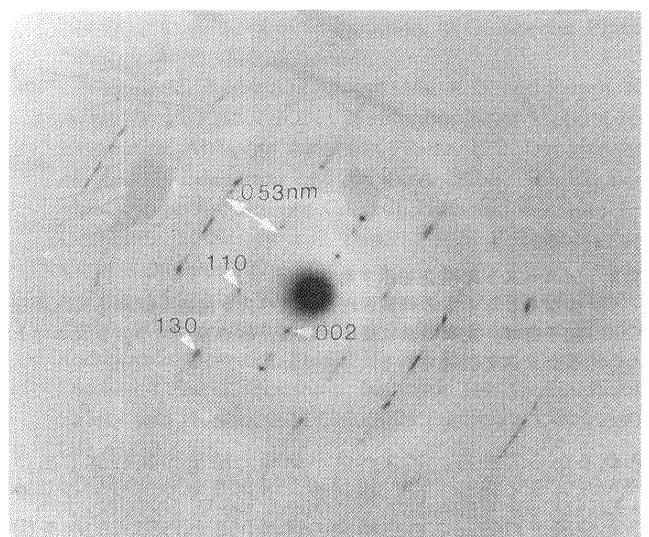


図7 クリソタイルアスベストの1本のフィブリルから得られたSAEDパターン

クリソタイルを判別するには、(002)反射は0.73nmの間隔、層状反射と尾を引いた(110)、(130)反射の間隔が0.53nmであることが必要である。

表3 繊維分類用コード化方式

構成記号は判別した各繊維の主成分を記録する手段である。

管状繊維の構成記号

TM ……クリソタイルとして分類するには不十分な管状
 CM ……典型的クリソタイルの形状
 CD ……クリソタイルSAEDパターン
 CQ ……定量EDXによるクリソタイル組成
 CMQ ……クリソタイルの形状及び定量EDXによる組成
 CDQ ……クリソタイルSAEDパターン及び定量EDXによる組成
 NAM ……非アスベスト鉱物

非管状繊維の構成記号

UF ……判定できない繊維
 AD ……任意方向SAEDによる角閃石。(間隔0.53nmの層パターンを示す。)
 AX ……定量EDXによる角閃石。スペクトラムは角閃石に一致した構成元素を有する。
 ADX ……任意方向SAEDと定量EDXによる角閃石
 AQ ……定量EDXによる角閃石
 AZ ……1晶帯軸SAEDパターンによる角閃石
 ADQ ……任意方向SAEDと定量EDXによる角閃石
 AZQ ……1晶帯軸SAEDパターンと定量EDXによる角閃石
 AZZ ……適切な軸間角度を持った2晶帯軸SAEDパターンによる角閃石
 AZZQ ……適切な軸間角度の2晶帯軸SAEDパターンと定量EDXによる角閃石
 NAM ……非アスベスト鉱物

形 態 種 別

*繊維

*繊維束

*クラスタ

*マトリックス

図8 アスベストの構造を示す形態記号

少なくとも1本の判別されたアスベスト繊維を組み込んだ隣接粒子群は、主な特徴に従い、繊維、繊維束、クラスタ又はマトリックスと記述される。

られるからである。アスベスト繊維と粒子の集合体である「アスベスト構造」は、繊維束、クラスタ又はマトリックスと定義される。これら構造の理想化された図式的例を図8に示す。試料中にアスベスト繊維のクラスタが発見された場合、繊維数は構造全体を一つのクラスタとするか、又はクラスタを構成すると見積られる繊維数とするかに大きく依存する。分析を行う者は繊維計数中に観察された各繊維構造について、このような決断を下さなければならない。

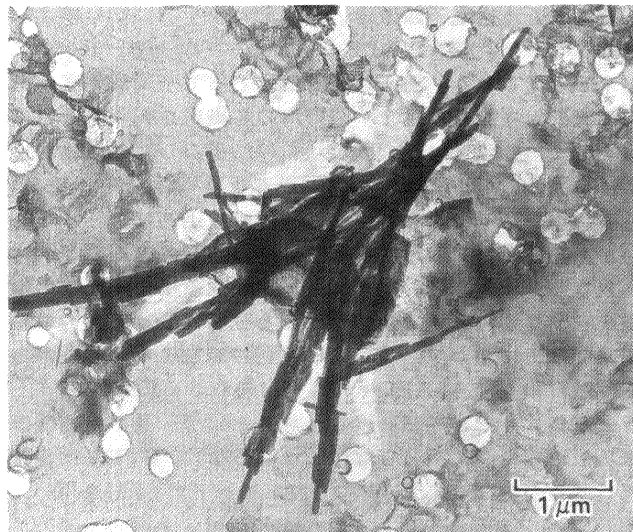


図9 クリソタイルアスベスト繊維のクラスタのTEM顕微鏡写真

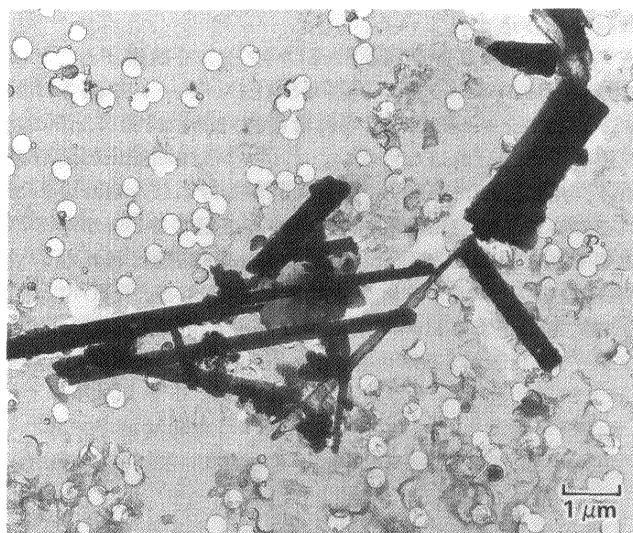


図10 報告すべきアスベスト構造の数に関する決定を必要とする一群のアモサイトアスベスト繊維のTEM顕微鏡写真

図9、図10及び図11は、分析者が構造を数える際に出会う困難を示す。米国の新しいAHERA規定の一部として、EPA暫定方式の元の繊維計数規定が整備された。結果はアスベスト/立方センチ単位で指定される。しかし、改訂後の繊維計数規定でも多くのあいまいな点が未解決のまま残されている。これだけでも幾人かの分析者による同一試料の検査の結果に違いが出る原因となる。

5. 処置後の手続き

アスベストに少しさらされた場合の決定的健康影響データがない為、米国EPAはアスベスト除去後の容認出来る空中浮遊アスベスト繊維濃度を定めることが出来なかった。したがって、処置後の手続きは屋内/屋外比較により定められる。あいにく実験室により分析が大きく異なる。そしてこの方法はこれらの違いを吸収しなければならない。新し

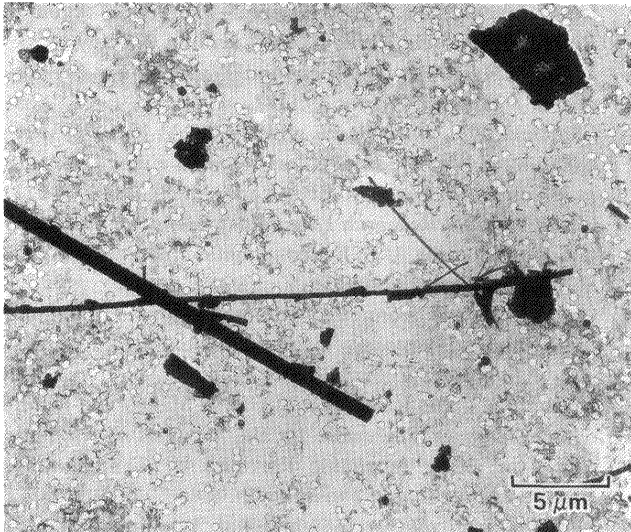


図11 アモサイトアスベスト繊維の一群のTEM顕微鏡写真
分類は分析者が主要特徴をどうとらえたかによる。例えば、3本の十字交差繊維に若干の物質が付いているものとしてとらえるか、一つのクラスタとしてとらえるかなどである。

い米国AHERA規定は、減少後の部分から五つの空気試料を、そしてその部分外から五つを収集をするよう指定している。実際面では、3個の空フィルターを保持し評価し、分析バックグラウンド値を定め、各減少部分につき合計13個の試料を収集しなければならない。0.5 μ mよりも長いアスベスト繊維を組み込んだアスベスト構造について試料が分析される。五つの内部試料の平均濃度が五つの外部試料の平均濃度を統計的に上回っている場合に限り、当該部分は再居住しても安全とされる。屋内試料の検査結果が、使われていないフィルターで通常得られるバックグラウンド繊維数と区別がつかない場合、外部試料を分析する必要がある。その為には、0.5 μ mよりも長いアスベスト繊維を組み込んだ約4ヶ以下の構造しかTEM試料の200メッシュ・グリッド開口部10ヶ所で検知されてはならない。このことは出来るだけ低いブランク測定値を得るのがいかに大切を示している。内部試料についての結果により、減少後の各部分について5～13個の試料を分析する必要がある。除去に失敗すると空気試料の収集、分析が繰り返される可能性がある。減量作業を行う作業員が機器を片づけ他の場所や他の建物の作業にとりかかれるよう、分析は迅速に行わなければならない。将来は、現在のように少数の優秀な実験室で行っている量をはるかに上回るTEMアスベスト測定作業量が必要になるであろう。TEMアスベスト分析を行う実験室を増やす一方、分析作業の質を高めることも必要である。その為、米国規格局はTEM方式によるアスベスト測定を行う実験室、分析者に対する認定制度³⁰⁾を創設するよう命ぜられた。ただし、この制度は約2年間は効力を発生しない。

参考文献

- 1) Zoltai, T. (1978): History of Asbestos-Related Mineralogical Terminology. In: National Bureau of Standards Special Publication 506. Proceedings of the Workshop on Asbestos: Definitions and Measurement Methods, held at NBS, Gaithersburg, MD, July 18-20, 1977. Superintendent of Documents, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. 20402, 1-18.
- 2) Hodgson, A.A. (1987): Scientific Advances in Asbestos 1967 to 1985. Anjalena Publications Ltd., 65 Wellesley Drive, Crowthorne, Berkshire, RG11 6AL, England, 126.
- 3) Clifton, R.A. (1984): Asbestos. In: U.S. Bureau of Mines Mineral Year Book, 1984. U.S. Department of the Interior.
- 4) Report of the Royal Commission on Matters of Health and Safety Arising from the Use of Asbestos in Ontario. (1984): Ontario Ministry of Government Services, Publications Services Branch, 880 Bay Street, Toronto, Ontario, Canada, M7A 1N8, 104-105.
- 5) Ibid., 107-108.
- 6) Wagner, J.C., Sleggs, C.A. and Marchand, P. (1960): Diffuse Pleural Mesothelioma and Asbestos Exposure in the North Western Cape Province. *British Journal of Industrial Medicine* 17, 260-271.
- 7) Newhouse, M.L. and Thompson, H. (1965): Mesothelioma of Pleura and Peritoneum Following Exposure to Asbestos in the London Area. *British Journal of Industrial Medicine* 22, 261-269.
- 8) United Kingdom (1931): Asbestos Industry Regulations (1931), Statutory Rules and Orders, 1931, No. 1140. London: His Majesty's Stationery Office.
- 9) Asbestos International Association (1979): Reference Method for the Determination of Asbestos Fibre Concentrations at Workplaces by Light Microscopy (Membrane Filter Method). AIA Health and Safety Publication. Recommended Technical Method No. 1 (RTM1). Asbestos International Association, 68 Gloucester Place, London, W1H 3HL, England.
- 10) Leidel, N.A., Bayer, S.G., Zumwalde, R.D. and Busch, K. A. (1979): USPHS/NIOSH Membrane Filter Method for Evaluating Airborne Asbestos Fibers. U.S. Department of Health, Education and Welfare, Public Health Service, Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, 4676 Columbia Parkway, Cincinnati, OH 45226.
- 11) National Institute for Occupational Safety and Health (1984): NIOSH Method 7400. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, 4676 Columbia Parkway, Cincinnati, OH 45226.
- 12) Chatfield, E.J. and Lewis, G.M. (1980): Development and Application of an Analytical Technique for Measurement of Asbestos Fibers in Vermiculite. In: Scanning Electron Microscopy/1980/I (O. Johari, Ed.). SEM Inc., AMF O'Hare, Chicago, IL 60666.
- 13) Chatfield, E.J. and Dillon, M.J. (1979): A National Survey for Asbestos Fibres in Canadian Drinking Water Supplies. Report 79-EHD-34. Information Directorate, De-

- partment of National Health and Welfare, Brooke Claxton Building, Ottawa, Ontario, Canada, K1A 0K9.
- 14) Report of the Royal Commission on Matters of Health and Safety Arising from the Use of Asbestos in Ontario. (1984): Ontario Ministry of Government Services, Publications Services Branch, 880 Bay Street, Toronto, Ontario, Canada, M7A 1N8, 579-588.
 - 15) National Asbestos Council, 2786 North Decatur Road, Suite 220, Decatur, GA 30033.
 - 16) Spurny, K.R. and Stober, W. (1980): Some Chemical Characteristics of Ambient Air Fibres. In: Third International Colloquium on Dust Measuring Technique and Strategy, Cannes (France), (D. Bouige, Ed.), June 10-12, 1980. Asbestos International Association, 68 Gloucester Place, London W1H 3HL, England, 198-212.
 - 17) Small, J.A. (1987): Visibility of Chrysotile Asbestos in the Scanning Electron Microscope. In: Asbestos Fibre Measurements in Building Atmospheres (E.J. Chatfield, Ed.). Ontario Research Foundation, Sheridan Park Research Community, Mississauga, Ontario, Canada, L5K 1B3.
 - 18) United States of America (1986): Asbestos Hazard Emergency Response Act (AHERA), October 22, 1986.
 - 19) Federal Register (1987): Asbestos-Containing Materials in Schools. United States Environmental Protection Agency, Vol. 42, No. 210, October 30, 1987, 41826-41905.
 - 20) Yada, K. (1967): Study of Chrysotile Asbestos by a High Resolution Electron Microscope. *Acta Crystallographica* 23, 704-707.
 - 21) International Mineralogical Association (1978): Nomenclature of Amphiboles (compiled by B.E. Leake). *Canadian Mineralogist*, 16:501.
 - 22) Yamate, G., Agarwal, S.C. and Gibbons, R.D. (1984): Methodology for the Measurement of Airborne Asbestos by Electron Microscopy. Draft Report, Environmental Monitoring Systems Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina 27711.
 - 23) Jaffe, M.S. (1948): Handling and Washing Fragile Replicas. *J. Applied Physics* 19:1187.
 - 24) Chatfield, E.J., Glass, R.W. and Dillon, M.J. (1978): Preparation of Water Samples for Asbestos Fiber Counting by Electron Microscopy. EPA Report EPA-600/4-78-011. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia 30613.
 - 25) Ortiz, L.W. and Isom, B.L. (1974): Transfer Technique for Electron Microscopy of Membrane Filter Samples. *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 35:423.
 - 26) Burdett, G.J. and Rood, A.P. (1982): A Membrane-Filter, Direct Transfer Technique for the Analysis of Asbestos Fibres or Other Inorganic Particles by Transmission Electron Microscopy. *Environ. Sci. and Tech.*, 17:643.
 - 27) National Institute for Occupational Safety and Health (1986): Asbestos Fibers, NIOSH Method 7402. NIOSH Manual of Analytical Methods, 5/17/86 (Draft).
 - 28) Chatfield, E.J. (1986): Asbestos Measurements in Workplaces and Ambient Atmospheres. In: *Electron Microscopy in Forensic, Occupational, and Environmental Health Sciences* (S. Basu and J.R. Millette, Eds.). Plenum Press, New York, 149-186.
 - 29) Chatfield, E.J. and Dillon, M.J. (1983): Analytical Method for Determination of Asbestos Fibers in Water. Contract 68-03-2717, U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Research Laboratory, Athens, Georgia. Available through: National Technical Information Service, 5285 Port Royal Road, Springfield, VA 22161, Order No. PB 83-260-471.
 - 30) Federal Register (1987): National Voluntary Laboratory Accreditation Program. Vol. 52, No. 206, Monday, October 26, 1987, 39977, 39978.

Topics

ACHEMA'88展示会開催さる

6月5日～11日、西独フランクフルトで開催された同展示会は、3年ごとに開かれるヨーロッパ最大の化学技術、バイオテクノロジー、公害制御に関する展示会である。今回は3,000社36か国から参加があり、極めて盛会で、日本からも科学機器協会主催のツアープも参加して、日立や島津をはじめ



科学機器メーカーの特約店からも多数参加した。科学機器の関係では、14社増の775社21か国が参加し、メトラー社

が最大の小間を占有していた。科学機器の大半は、例外なく、自小間又は代理店小間で展示しており、ACHEMAの偉大さを誇示していた。製品別にはHPLCが、14社増の68社。分光器関係が4社増の30社、一方原子吸光は2社減の14社と、HPLCの関心の高さがうかがえた。

日立はMERK社のブースにHPLC及びその周辺機器を、また紫外可視分光、原子吸光、分光蛍光の新製品を中心にCOLORA社のブースに展示し、中でもZ-8100形原子吸光が人気を集めていた。

(神道千秋 記)

アスベストとその対策*

Asbestos and the Abatement

神山 宣彦**

(昭和63年7月27日承諾*)

1. はじめに

天然に産するいくつかの繊維状鉱物の総称であるアスベストは、その繊維をほぐすと「綿のような石」(石綿)の名が表わすように木綿や羊毛と見間違ふほどしなやかで糸や布に織れて(紡織性)、抗張力や耐摩擦性、耐熱性、断熱性、防音性、耐薬品性などに優れている極めて有用な珪酸塩鉱物である。人間の生活は長い間このような優秀な天然繊維素材を有効に利用することによって、快適かつ安全に守られてきたといっても過言ではないであろう。まさに、アスベストは人類の進歩を支えた「奇跡の鉱物」であった。

一方、1970年代初頭に疫学的にも動物実験的にもアスベストの発がん性が証明され、同時にアスベストを吸入してから20~40年後に発がんが急増することがはっきりしてから、アスベストは一転して「静かな時限爆弾」¹⁾として恐れられる鉱物になってしまった。一昨年(1986年)、米国環境保護庁(EPA)が向こう10年間でアスベストの使用を全面禁止する案を発表したことから、わが国では急にアスベストに対する関心が高まり、10年間ほど前の欧米の様子に似てきた。もちろん、アスベスト自身は単なる繊維状の鉱物であり、昔も今も優れた天然繊維素材であることに変わりはないのであるが、われわれがその発がん性に気付くのが、あるいはそれを認めるのが遅過ぎて、長い間間違った使い方をし過ぎたためである。

アスベストは、鉱物学者やそれを工業利用する技術者のみならず、医学、法律、行政、司法、マスコミなど様々な方面の人々によって、おそらく最も広く研究・調査・注目されてきた鉱物であろう。本小文では、アスベストとは何かについてその鉱物学を簡単に解説し、さらに職業性暴露から一般環境に至る環境汚染問題の現況を紹介する。

2. アスベストの種類と定義

最近まで工業的に使われてきたアスベストは、クリソタイルとアモサイト、クロシドライトの3種が主なもので、なかでもクリソタイルの消費量が圧倒的に多かった。現在、わが国で使っているアスベストの95%以上がクリソタイルで、その他はアモサイトである。クロシドライトはごく限られた用途以外にはほとんど使用されていない。

歴史的には、アスベストとして上記以外にもいろいろな繊維状の鉱物が使われてきた。図1にそれらのアスベストの種類とそれに対応する鉱物名を示した。各アスベストの鉱物学で定義された名は右端のようであるが、逆に右端の各鉱物がすべてアスベストではない。すなわち、アスベ

ストとしてはそのうちの繊維状形態のものだけを利用しているのである。近代鉱物学の分類は結晶構造と化学組成の差異によってなされており、結晶形態の違いは分類の基準になっていない。結晶形態は肉眼で見た時と、光学顕微鏡や電子顕微鏡などで見た時とで異なる場合があるからである。例えば「繊維状」と言っても、どのレベルで見たのかで実際の内容は変わることがある。肉眼的に塊状に見える角閃石も、顕微鏡下では細長く壁開して繊維状に見えることはよくあり、同じく肉眼レベルで全く繊維状には見えない塊状で産出するクリソタイルもある。逆に、肉眼でも顕微鏡下でも明瞭な繊維状形態を示すピクロライトはクリソタイルと同種であるが、しなやかさがないため、アスベストとしては価値がなく工業的に使用されたこともなく、したがって、アスベストとは呼べないという例もある。

現在、世界各国ともアスベスト労働者の健康を守るため、作業環境中の浮遊アスベスト濃度を規制する法律を決めているが、鉱物学の分類体系の下でアスベストは定義されていないので、欧米の法律では最初に必ずアスベストの定義をしている。例えば、NIOSH-OSHA Asbestos Working Group (1980)²⁾は「1.アスベストとは、クリソタイル、クロシドライト、および繊維状カミングトン閃石—グリュネ閃石(アモサイトを含む)、繊維状トレモライト、繊維状アクチノライト、繊維状アンソフィライトで、2.これらの繊維状形態は顕微鏡レベルでアスペクト比(aspect ratio)が3:1かそれ以上の粒子として確認された場合」と定義している。最近では、ILO第72回総会(1986年)で採択された「石綿の使用における安全に関する条約および勧告」の、「アスベスト」「アスベスト粉じん」「浮遊アスベスト粉じん」「呼吸吸入されるアスベスト繊維」などの定義がある。その「アスベスト」の定義に「……それらの(繊維状のクリソタイル

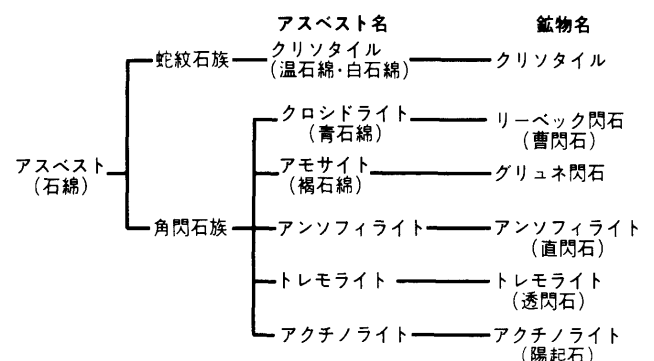


図1 アスベストの種類とその鉱物名

* 本稿は中央労働災害防止協会および著者の御好意により、雑誌「労働衛生」Vol.29, No.2およびNo.3(1988)から一部を変更して転載させていただきました。

** 労働省 産業医学総合研究所 職業病研究部 主任研究官

やアモサイトを指す)」1または2以上含有する混合物(anymixture containing one or more of these)」とあるが、その定義に従うと、クリソタイルを0.1%でも含むタルクなどもアスベストになってしまう。これでは、かえって混乱すると思われるので、「含有する」(containing)を「の」(of)とすべきであろう。

一方、わが国の法律でアスベストの定義がされたものは見当たらない。今まではそれでも問題は生じなかったであろうが、今後ますますアスベスト代替品の開発と使用が盛んになる状況にあるので、アスベストとアスベスト代替品を区別するためにもアスベストの法律的な定義は明記する必要がある。

3. アスベストの鉱物化学的性質と物性

3.1 化学組成

アスベスト6種の化学組成の範囲を表1に示した。クリ

ソタイルはSiとMg、クロシドライトはSi、Fe、MgそれにNa、アモサイトは、Si、Fe、Mgが主な陽イオンである。アンソフィライトはアモサイトよりFeが少なくMgに富んでいる。トレモライトとアクチノライトは、結晶構造は同じでMgとFeの量比が連続的に変わる固溶体関係にあり、Caを持つのが特徴である。トレモライトはほとんどMgのみから成り、Mgの10%以上をFeが置換するとアクチノライトと呼ばれる。分析電子顕微鏡で分析したアスベスト6種のEDXスペクトルを図2に示した。各アスベストともこれらのEDXスペクトルに比べては大きな変化はないので、そのパターンを見比べるだけでアスベストの識別ができる。

3.2 結晶構造と結晶形態

クリソタイル Siの4面体シートとMgの8面体シートの1枚ずつのペアとなった約7Åの厚さの層状構造がクリソタイルの基本構造で、それが何枚も積み重なりながら巻

表1 アスベストの化学組成範囲

	クリソタイル	クロシドライト	アモサイト	アンソフィライト	トレモライト	アクチノライト
SiO ₂	38~42 (%)	49~56 (%)	49~52 (%)	53~60 (%)	55~60 (%)	51~56 (%)
Al ₂ O ₃	0~2	0~1	0~1	0~3	0~3	0~3
Fe ₂ O ₃	0~5	13~18	0~5	0~5	0~5	0~5
FeO	0~3	3~21	35~40	3~20	0~5	5~15
MgO	38~42	0~13	5~7	17~31	20~25	12~20
CaO	0~2	0~2	0~2	0~3	10~15	10~13
Na ₂ O	0~1	4~8	0~1	0~1	0~2	0~2
H ₂ O(+)	11~13	1.7~2.8	1.8~2.4	1.5~3.0	1.5~2.5	1.8~2.3

H₂O(+): 結晶水

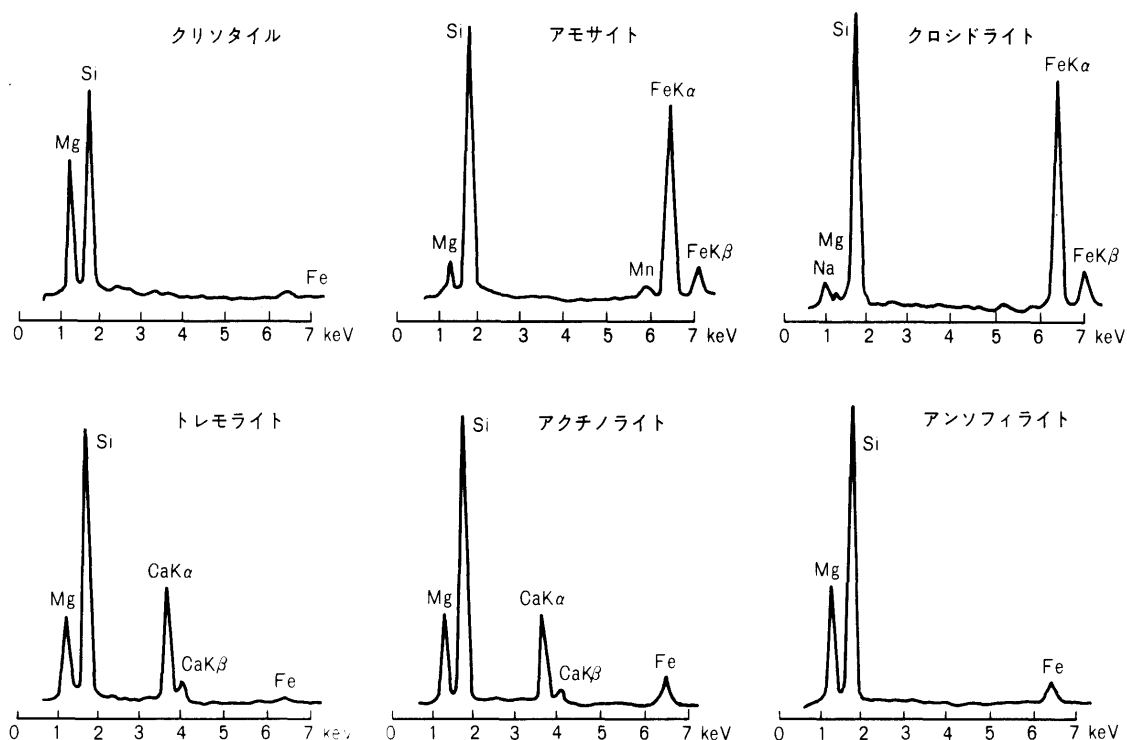


図2 アスベストのEDX(エネルギー別特性X線)スペクトル図

き物かロールティッシュのように巻き上がって、ストローか竹輪のような直径200～600 Åの中空管状の繊維結晶形態を呈している。高分解能電子顕微鏡によりクリソタイル繊維を側面からと繊維を輪切りにして繊維軸方向から見た格子像を図3に示した。クリソタイルは、このストローのような繊維状結晶が最小の単位で、それ以上細分化はできない。繊維の長さは1 μm以下の短繊維から10cmにも達する長繊維まである（図4 A, B）。

角閃石アスベスト クリソタイルが層状珪酸塩であるのに対して、角閃石は複鎖珪酸塩である。Siと酸素の4面体が一方方向に連なって1本の鎖を作り、これが2本並んで複鎖を形成する。この複鎖が間にFeやMg, Caなどの陽イオンを介して2本向かい合ってペアを作ると、角閃石の基本構造ができる（図5 A）。この細長い角閃石の基本構造は、厚さと幅が約9 Åで長さが極めて長く、I-beam（桁）とよばれている。この桁が図5 Bのようにジグザグにかみあつて実際の角閃石の結晶を作っている。角閃石アスベストの繊維は一般にクリソタイルに比べて太いのが普通であるが、まれに400 Å以下の細い繊維になることもある。クリソタイルはストローのような中空管状結晶が最小結晶

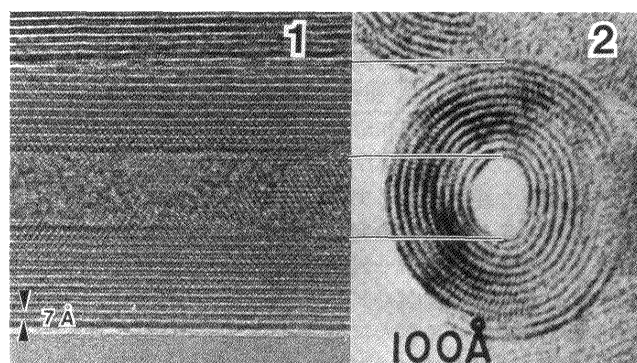


図3 クリソタイルの中空管状形態を示す繊維の高分解能電子顕微鏡写真

1: 繊維を横から見た写真, 2: 繊維を輪切りにして見た写真 (Yada, 1967による)



A: クリソタイル(山部産)長繊維

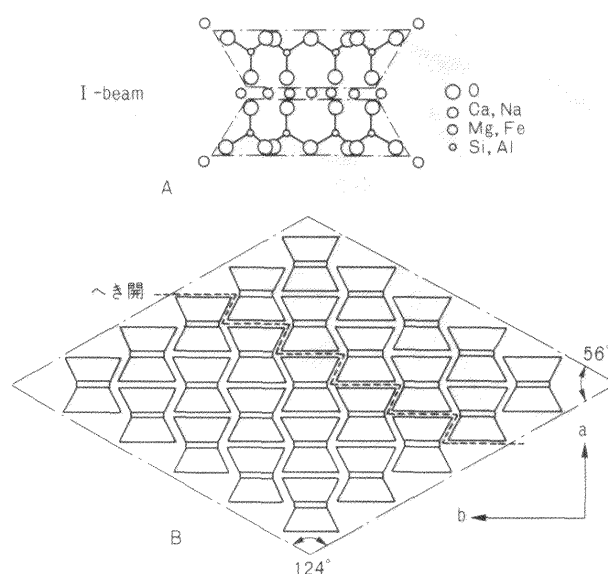


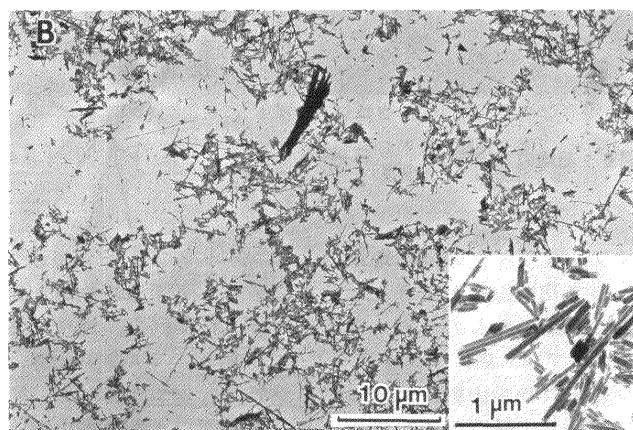
図5 角閃石アスベストの基本結晶構造

単位であるが、角閃石の場合は原理的には上記の桁が数本組み合わさった結晶、すなわち直径40～50 Åの繊維まで角閃石の最小単位として存在しうる。角閃石の結晶は図5 Bの点線面（壁開面）で割れやすく、その断面は菱形のことが多い。

図6にアスベスト3種の電子顕微鏡（TEM）で見た繊維形態の様子を示した。

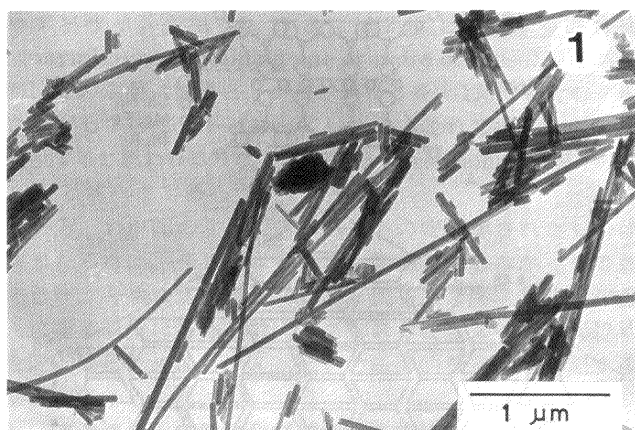
3.3 産状

かんらん岩などの超塩基性岩は、主にかんらん石や輝石などの有色鉱物から構成されている。かんらん岩が蛇紋岩化作用と呼ばれる変成作用を受けると、それらの有色鉱物が蛇紋石に変わる。蛇紋石の一種であるクリソタイル繊維は、このときかんらん岩内に生じた割れ目に霜柱のように結晶成長してできたものである。蛇紋岩の分布地域は、最近のプレートテクトニクス理論を証明するものとして注目されているオフィオライトの分布と密接に関係している。

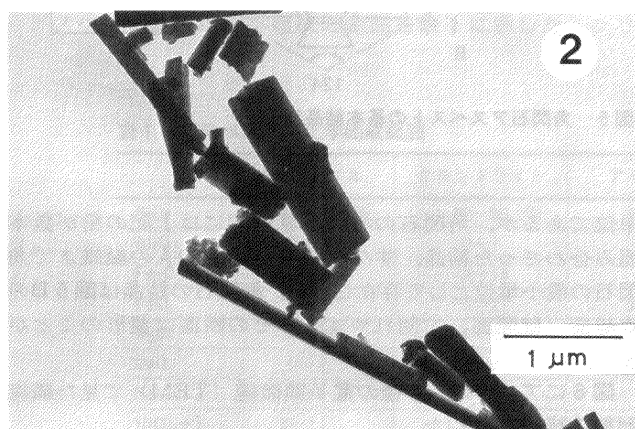


B: クリソタイル(山部産)短繊維

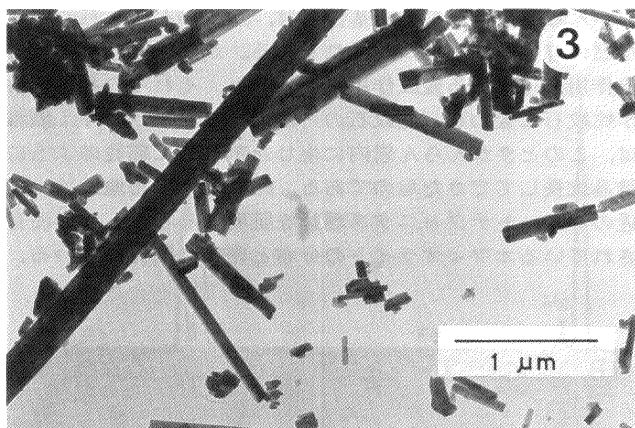
図4 クリソタイル繊維の電子顕微鏡写真(A, Bいずれも北海道産)



1. クリソタイル



2. アモサイト



3. クロシドライト

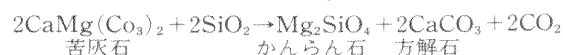
図6 石綿のTEM写真

オフィオライトの分布地域は、プレートとプレートがぶつかって褶曲山脈ができたところにあり、海洋地殻物質が地表に露出したものと考えられている。日本列島、地中海地方のキプロス島、イタリア・アペニン山脈、アルプス山脈、ソ連・ウラル山脈、北米・アパラチア、シエラネバダ、カスケード山脈などみなプレートの衝突でできた褶曲山脈と言われているが、それらの地域には蛇紋岩が分布していてもクリソタイルが産出する。

かんらん石や輝石から蛇紋石ができる反応は次式で表わされる。



こうしたかんらん岩からの生成は別として、苦灰岩質大理石から蛇紋石ができる場合が、南アフリカ（トランスバール地方）、米国、インドなどにみられる。この場合は、まず苦灰石からかんらん石が形成され、次にその蛇紋石化作用で蛇紋石ができたのである。



一方、ほとんどのクロシドライトとアモサイトは、南アフリカの北ケープ地方とトランスバール地方の先カンブリア紀の縞状鉄鉱層中から産出している。この縞状鉄鉱層はまだ地球大気に酸素がなかったころ、バクテリア類の棲息する浅い還元環境の海でゲル状の水酸化鉄とシリカの反応でできたと考えられている。したがって、クロシドライトとアモサイトも、プレートテクトニクスの産物であるクリソタイルと同様に、地球史の重要な出来事を記録している鉱物というわけである。

3.4 物性と用途

アスベストの優れた特性、すなわち高い抗張力、柔軟性、断熱性、電気絶縁性、耐高温性、耐薬品性などは、表2の名数値や性質で分かる。また、光学的特性を表3に示した。図7には、わが国の昭和57年におけるアスベスト用途別消費量を示した⁹⁾。家屋建材などの建造物材に約7割が使われているのが大きな特徴である。

4. アスベスト暴露の機会

図8に職場環境から一般環境に至るさまざまなアスベスト暴露の機会の概念図を示した。図の下に行くほど暴露濃度は低くなるが、暴露人口は多くなる。第1相の職業性暴露は直接アスベストおよびアスベスト製品を生産している場での暴露で、すでに暴露防止のために種々の規制がされている。第2相は、アスベスト製品を取り扱う作業あるいはアスベストとは直接関係ないが、その作業の過程で暴露を受けやすいグループなどである。このグループの暴露防止は法律等ではなかなか規制しにくく、まずアスベストに関する正確な知識と暴露を受けやすいか否かについての本人の自覚あるいはアスベストを含む製品の明記や暴露を防ぐための関係者の深い配慮などが重要な点になるであろう。第3相は職業とは関係のない一般の人々の暴露の機会をまとめている。家庭内暴露や近隣暴露にやや高い暴露の報告があるが、一般にこのグループは極めて低濃度レベルの暴露である。

5. 職場環境での問題

5.1 職場環境での暴露の機会

じん肺法や特化則で定められた作業環境でのアスベスト暴露には種々の対策が建てられているが、職場環境で今なお比較的高濃度で暴露人口も多いと見られるのが、第2相に分類した石綿スレートやボード、床材などの新建材を扱う大工・左官などの建築作業者とアスベストが大量に使われている建築物を解体する作業者などである。前者では、とりあえず少なくともアスベストを含む新建材の明記と建

表2 アスベストの物理的・化学的特性

	クリソタイル	クロシドライト	アモサイト	アンソフィライト	トレモライト	アクチノライト
硬 度	2.5~4.0	4	5.5~6.0	5.5~6.0	5.5	6
比 重	2.55	3.37	3.43	2.85~3.1	2.9~3.2	3.0~3.2
比 熱(kcal/g/℃)	0.266	0.201	0.193	0.210	0.212	0.217
抗 張 力(kg/cm ²)	31,000	35,000	25,000	24,000	<5,000	<5,000
比 抵 抗(MΩcm)	0.003~0.15	0.2~0.5	<500	2.5~7.5	—	—
柔 軟 性	優	優	良	良~不良	優~良	良~不良
表 面 電 荷 (ゼータ電位)	+	-	-	-	-	-
耐 酸 性	劣	優	良	優	優	良
弱アルカリ性	優	優	優	優	優	優
脱結晶水温度(℃)	550~700	400~600	600~800	600~800	950~1,040	620~960
耐 熱 性	良, 450℃位から脆くなる	クリソタイルと同様	クリソタイルよりやや良	アモサイトと同様	かなり良	アモサイトと同様

表3 アスベストの光学的特性

	クリソタイル	クロシドライト	アモサイト	アンソフィライト	トレモライト	アクチノライト	
色	無色～淡緑色	青	灰～淡褐色	無色～灰	無色～淡緑色	淡緑色～濃緑色	
多色性	無～弱	強	弱	無～弱	弱	強	
屈折率	n_{α}	1.53～1.56	1.69～1.70	1.66～1.69	1.59～1.69	1.60～1.62	1.62～1.67
	n_{β}	1.53～1.56	1.69～1.71	1.68～1.71	1.60～1.71	1.61～1.63	1.63～1.68
	n_{γ}	1.54～1.57	1.70～1.72	1.70～1.73	1.61～1.72	1.63～1.65	1.65～1.69
複屈折 $n_{\gamma}-n_{\alpha}$	0.01	0.01～0.02	0.04～0.05	0.02～0.03	0.02～0.03	0.02	
消光角	C.A.Z=0～7°	C.A.X=3～21°	C.A.Z=10～15°	直消光	C.A.Z=10～21°	C.A.Z=16～21°	

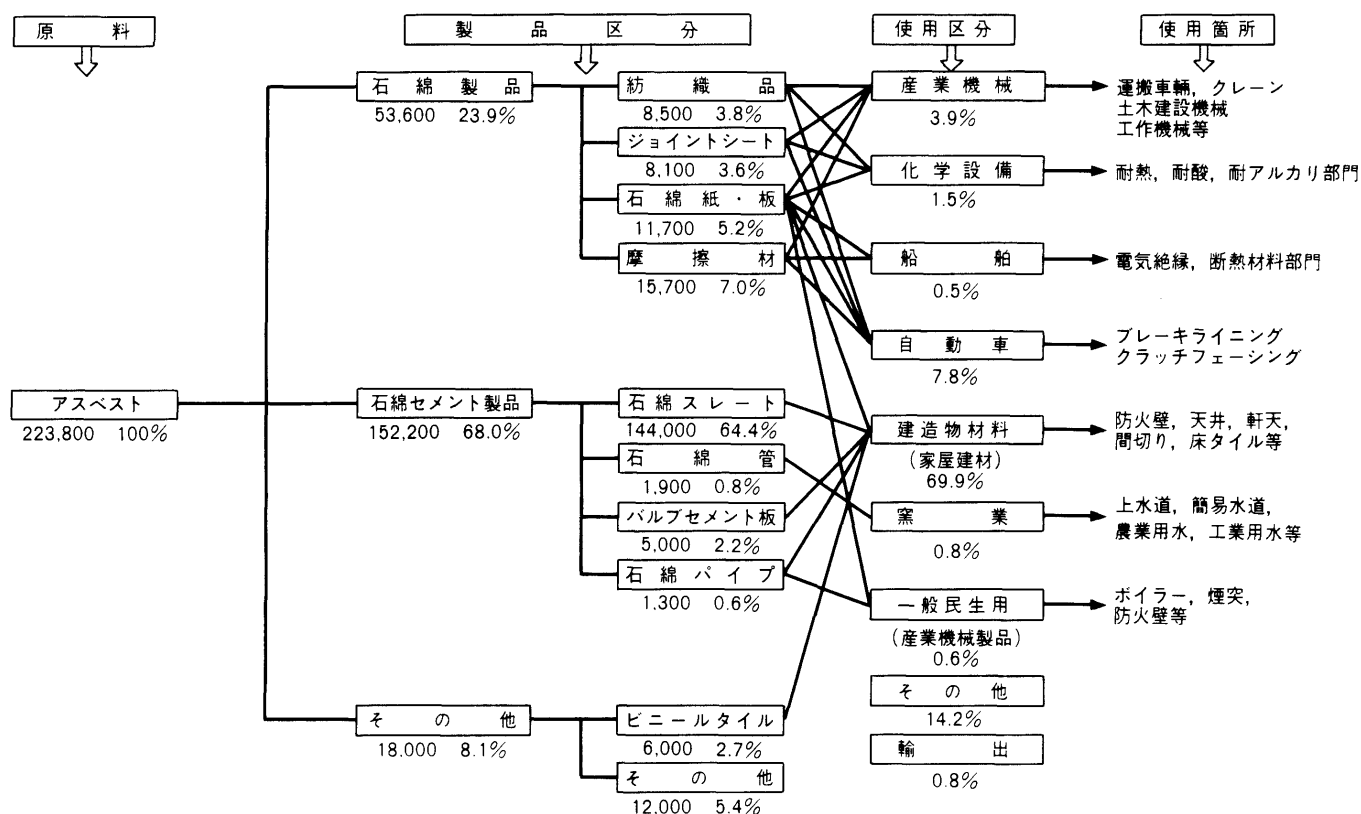


図7 わが国のアスベスト用途別消費量 (昭和57年)

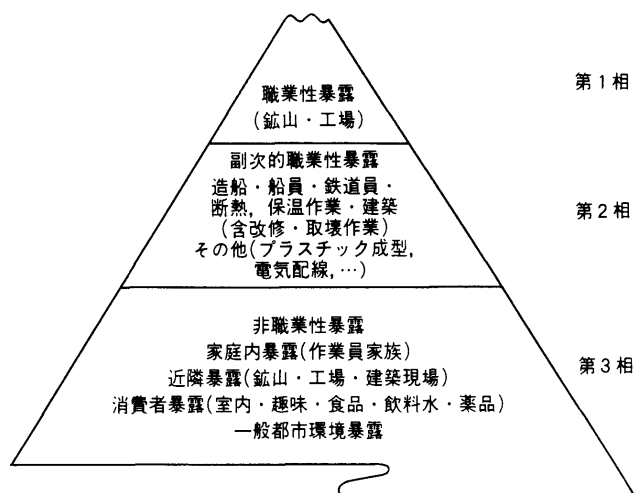


図8 アスベスト暴露の概念図

築作業者自身のアスベストに対する正しい認識を高めることが大切である。解体作業者の問題では、昭和50年から建物へのアスベスト吹付けは禁止されているが、それ以前の建造物の取り壊しがしだいに増えて、そこに携わる作業者が多くなっていくとみられるので、労働省の通達で作業員への暴露防止と環境汚染防止のための注意がされた。解体費が倍加しようとも今後はその厳格な遵守と管理が大切になる。

5.2 職業性暴露による疾病の将来予測

米国でのアスベスト消費量は1950年代初めに80万トンに達し、20年間そのレベルが続いた後1973年から急激に減少し、現在は20万トンを下回っている(図9)。肺がんや中皮腫はアスベストに暴露してから20～40年の潜伏期間後に急増するが、Nicholsonらは米国でのアスベストによる肺がんや中皮腫の年間死亡数は、1980年の時点でそれ以後の職業性暴露が全くないとして、それぞれ1987年と2000年にピークとなり、2000年ごろに9,700人に達すると推定している(図10)⁴⁾。わが国では、米国に約20年遅れて1970年代初めに30万トンに達し、その後現在まで15年間以上25～28万トンのレベルが続いている(図9)。したがって、肺がんや中皮腫発症のピークもそれだけ遅れると推定できる。わが国ではこうした職種別の危険率評価の研究はまだないが、森永は1977年度から1983年までのわが国の厚生省死亡統計による中皮腫の発生率にすでに増加の傾向を認めている⁵⁾。その増加傾向は、主に1940～50年代の暴露の結果であることを考えると、その後わが国の消費量は急増したことから、今後21世紀にかけて中皮腫の急増が予測される。特に、現在アスベストを含有した新建材が積極的に一般民家用にまで使用されていることから、このままいくと20～30年後には建築作業員にとって米国以上に悪い状況が予測される。これが今、建築作業員や建材廃棄物処理業者などに対する対策が急がれている根拠である。

6. 一般環境での問題

6.1 わが国の一般大気中のアスベスト濃度

狭い国土ですでに500万トン以上ものアスベストを消費したわが国では、一般大気中のアスベスト濃度の上昇が懸念

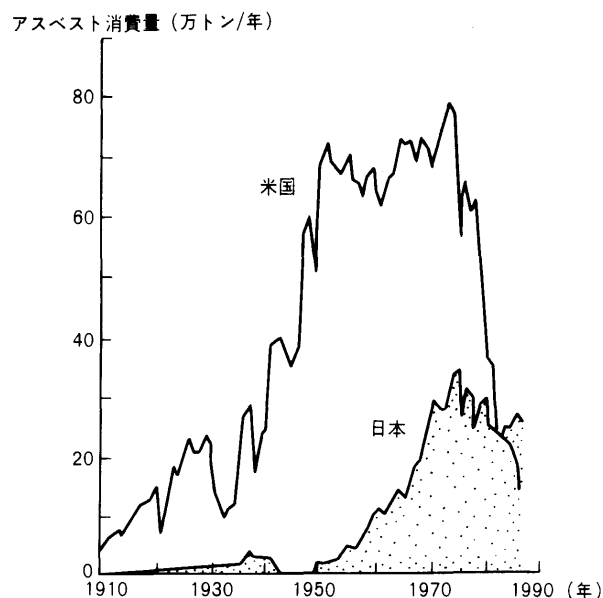


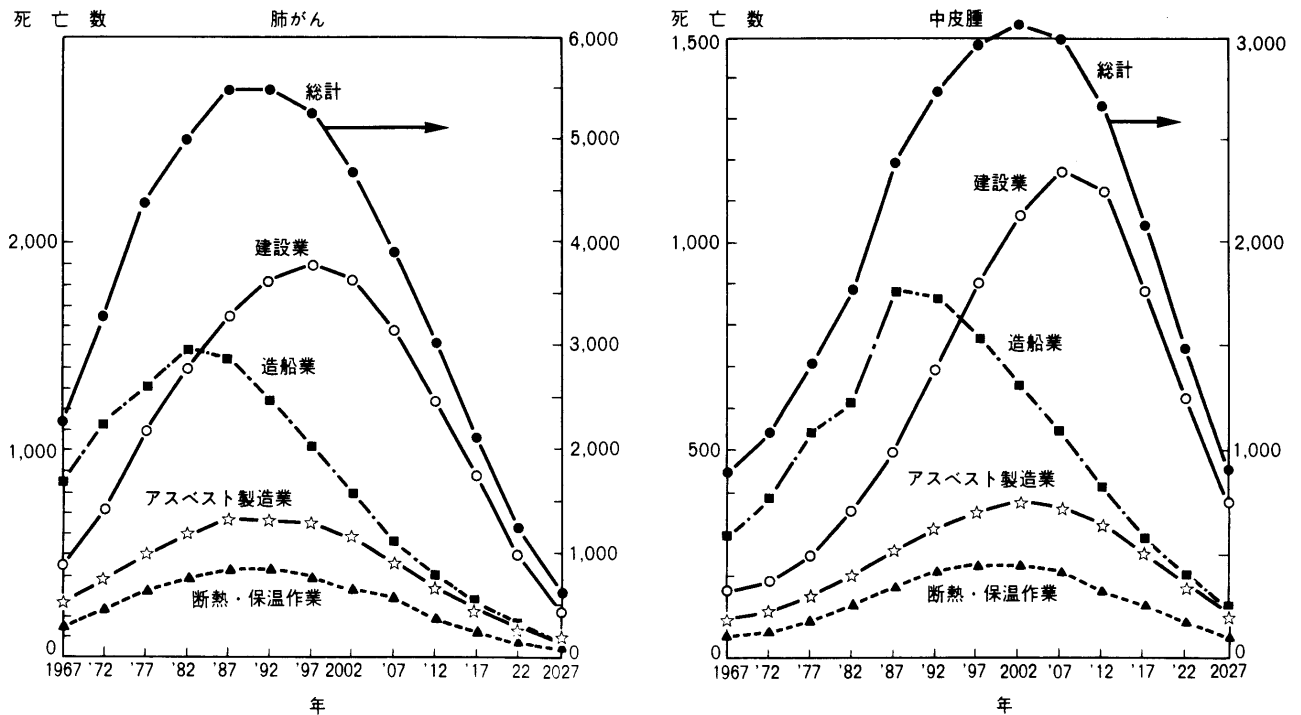
図9 日本と米国のアスベスト消費量の推移

されていたが、環境庁は1985年にその調査結果を発表した³⁾。その結果、わが国の一般大気中アスベスト濃度は、分析電子顕微鏡の測定で4～370本/1(平均40本/1)の範囲にあり、そのうち、幹線道路沿線の濃度が著しく高く、逆に高速道路では低いことが分かった。この結果と室内実験によってブレーキ作動によるアスベスト飛散が明らかにされた。この外、蛇紋岩採石場やアスベスト鉱山、一部のアスベスト工場などの周辺で高い値が測定された。それらを質量濃度で表わして、米国環境保護庁(EPA)がまとめた値⁶⁾と比較すると(図10)⁷⁾、わが国の一般大気中の値は米国とほぼ同様であるが、特定の発生源周辺地域では1～4桁ほど高い濃度であることも分かった。

6.2 アスベスト吹き付け室内

米国では10年以上前から、学校やオフィスビルなどのアスベストが吹き付けられた室内のアスベスト濃度が測定されており、破損状況と劣化の程度で、室内アスベスト濃度はさまざまに変わるが、最も高い濃度でも職場環境中のアスベスト濃度より3～4桁ほど低いことが分かった(図11, (a)の(2))⁶⁾。そこで生活する人々のリスクはそれほど高くないとしながらも、若年暴露の危険性と生徒達の活動で破損の機会が高いことなどから、子供たちに将来予測される低濃度暴露リスクの事前対策として、除去や封じ込めなどの処理対策を法的に義務づけ多額の予算を対策費に当てている。わが国では、こうした環境での測定データはまだほとんどない。建物の種類や施工方法あるいは使用状況、破損・劣化の程度など必ずしも米国と同様ではないので、まず基礎的なアスベスト濃度の測定と、それを基にした対策をすべきである。

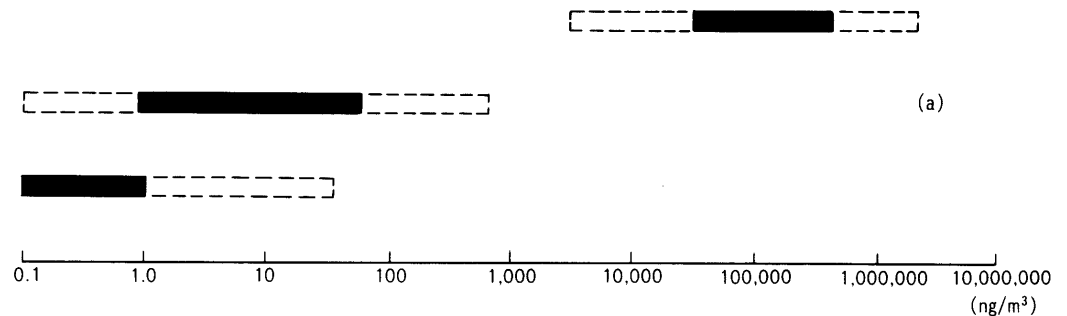
アスベスト処理対策が早くからなされている米国や英国などで、十分な対策をしないで除去を行なった場合に、作業従事者の危険が大きいことと室内環境を逆に著しく悪化させることが指摘されている⁸⁾。わが国でも昨年夏に学校内

図10 米国でのアスベスト職業暴露による肺がんと中皮腫の将来予測 (Nicholson⁴⁾によるデータを筆者作図)

(1) 1970年以前の断熱材工場内
(NIOSH 1972)

(2) 学校内
(USEPA 1983b,
Chesson et al.
1985 a, b)

(3) 一般大気
(USEPA 1983b,
Chesson et al.
1985 a, b)



(a)

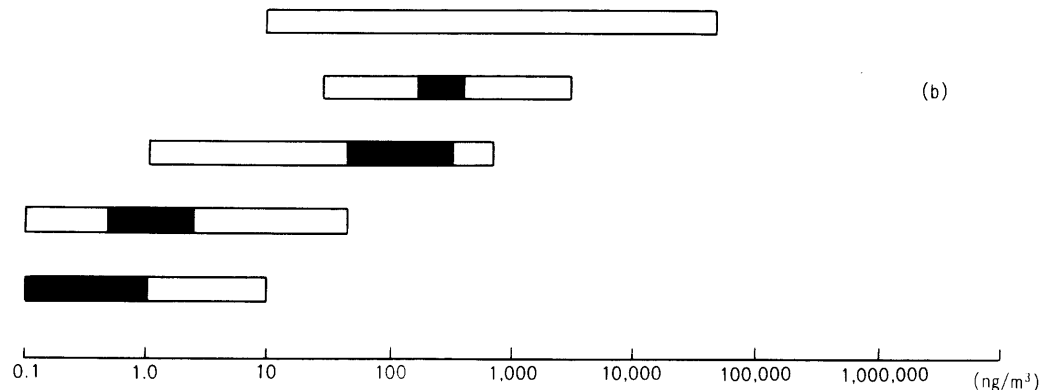
蛇紋岩採石場周辺

クリソタイル鉱山隣接市街

アスベスト工場周辺

幹線道路沿線

一般環境大気



(b)

図11 環境中のアスベスト濃度の米国(a)と日本(b)の比較^{6),7)}

の吹き付けアスベストの除去作業が各地で急に行われ、アスベストの危険性を知らない除去作業者が学生アルバイトなどを雇って付帯設備や防じんマスクをせずに働いていたという話も聞いた。現在のわが国のアスベスト処理対策技

術の現状ではその十分な対応がとれないであろう。したがって、吹き付けアスベストが発見されていても、十分な技術を持った専門処理対策業者へ依頼した場合以外は、むやみに除去せずに封じ込めや囲い込み対策をとるようにすべ

きである。現在各省庁ではアスベスト処理対策のマニュアル作りとその立法化を急いでいるようである。

6.3 低濃度暴露の影響評価

上記のような低レベルのアスベストによる人体影響としては、肺がん、中皮腫、胸膜プラークなどが考えられる。一般に低濃度暴露の人体影響は、職業性暴露群についての疫学調査結果を基にした量-反応関係から予測している。実際に低濃度暴露の影響を疫学的に直接証明することは、調査対象集団が莫大になるなどの理由で難しいからである。Enterlineがアスベスト暴露量と肺がん過剰死亡数の関係を推計している(図2)⁹⁾。それによると1 f/l ($> 5 \mu\text{m}$)の環境で生涯(70年)生活したとすると、100万人当たり23人の肺がんの過剰死亡があることになり、中皮腫は、これより1桁多いとされている。

7. 今後の対策

上記の職業性暴露から一般環境暴露に至るさまざまな環境汚染問題に対して、現在、アスベスト処理、廃棄処理、代替品開発などの対策が迫られている。すでに欧米では優れた技術を開発した分野もあるが、それらの導入や新たにわが国の実情に合わせた技術や代替材料の研究開発など課題は多い。

7.1 吹き付けアスベスト対策

アスベストの吹き付け工法は1932年に英国で開発され、主にレストランやナイトクラブの内装や反響防止の目的で施工されていた。初めて本格的な防火目的で吹き付けられたのは、1958年のニューヨーク・チェイス・マンハッタン銀行の60階建高層ビル建築のときである。その後、耐火、防音、内装などの目的でアスベスト吹き付けは急速に世界中に広まった¹⁰⁾。わが国でも、昭和30年ごろから50年に禁止されるまで、中・高層ビル、体育館、劇場、学校、発電所、変電所、ごみ焼却場、倉庫、駐車場など広範囲に吹き付け施工されていたことが最近明らかになった。吹き付けられたアスベストは、時とともに風化や破損を受けて劣化し、

空气中に飛散しやすくなる。そうした建物内で生活する人々の健康安全、あるいは建物取り壊し時の作業員の健康安全と一般環境汚染防止などのために、欧米では10年ほど前から種々のアスベスト処理対策(Asbestos Abatement)がなされてきた。

アスベスト処理対策には、(1)現在使用中の建物内吹き付けアスベストの①除去、②封じ込め、③囲い込みのいずれかを行うものと、(2)建物取り壊し時のアスベスト除去、及び(3)アスベスト廃棄処理とがある。これらのすべての処理において専用の薬液が必要であり、散水程度で処理することは極めて危険である。また特に(1)の①の場合には、訓練を受けた作業員が種々の付帯設備と器具を用いて細心の注意を払って行う必要がある。

7.2 アスベスト廃棄処理

除去されたアスベストは、廃棄物処理業者への暴露防止および一般環境汚染の防止などのために、厳重に注意して廃棄しなくてはならない。そのために、①二重三重のポリエチレン袋に減圧密封、②同薬液混合密封、③セメントと混合してドラム缶などへ詰める、④高温溶融しガラス化するなどいずれかの処理をして、掘り返される恐れのない地域の地下に埋めるなどの二次汚染の防止策が必要である。幸いアスベストは、ダイオキシンやクロム、ヒ素などの他の発がん物質とは違い、もともと地下から採掘された自然物であり、かつその繊維状形態が有害性の原因であるとされ、特に有害元素は含んでいないので、地下水で溶け出したイオンが二次汚染を引き起こすなどの心配はまずないと考えられる。

7.3 代替繊維素材の開発

アスベストに代わる代替繊維の開発も重要な対策のひとつである。その際、細胞レベルから動物レベルに至る種々の毒性・発がん性試験で人体への影響を予測して安全性を確かめてから使用を始めなくてはならない。

5. おわりに

今まで、わが国では一般人のアスベストについての知識が乏しかった。そこへ突然一般環境に関係する「発がん物質・アスベスト」という恐怖のみが知れわたり、アスベストの人体影響の特徴や他の発がん物質と比較した危険性などの正確な知識の普及が遅れて、混乱を招いている。放射線、たばこ、アスベストは人間の発がんなどの疫学調査結果の揃っている数少ない例である。そうした結果からのアスベストの危険性の評価はいろいろ試みられている。いかに正確なアスベスト濃度の測定とその影響評価およびそれらの知識の普及が必要かが痛感される。なお、アスベストの確認方法や濃度測定方法などについては紙面の都合で省略した。文献11)、12)を参照していただければ幸いである。

参考文献

- 1) 広瀬弘忠(1985年)静かな時限爆弾、新曜社、東京、pp.203.
- 2) NIOSH-OSHA Asbestos Work Group (1980) Workplace Exposure to Asbestos, DHHS (NIOSH) Pub.No.81-103
- 3) 環境庁大気保全局大気規制課監修(1985年)アスベスト排出抑制マニュアル、ぎょうせい、pp.221.
- 4) Nicholson, W.J., et al. (1982) Am. J. Ind. Med. 3, 259-311.
- 5) 森永謙二(1987年)石綿がんの現状と展望、日本災害医学会会誌、36, 361.

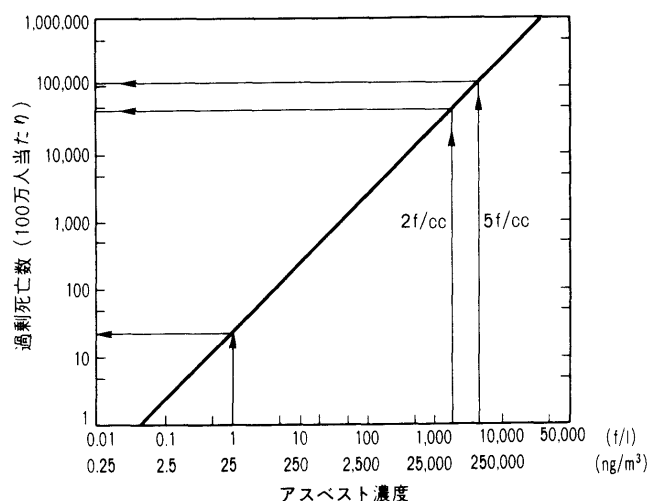


図12 アスベスト暴露による肺がんの過剰死亡数 (Enterline⁹⁾によるデータを筆者作図)

- 6) U.S.EPA (1985) U.S.EPA, EPA560/5-85-024.
- 7) Kohyama, N. (1987) IARC Symposium "Mineral Fibers in the Non-Occupational Environment", Lyon (in press).
- 8) Rood, A. P. and Jaffrey, S.A.M.T., (1985) Proc. of Asbestos fibre meas. in building atmospheres (Ed. by E.J.Chatfield), p.159.
- 9) Enterline, P.E. (1983) VDI-Berichte, (475), 297~303.
- 10) 環境庁大気保全局企画課監修 (1987年)「石綿・セオライトのすべて」日本環境衛生センター, 川崎, pp.501.
- 11) 神山宣彦 (1982年) 労働衛生工学, No.21, 6.
- 12) 神山宣彦 (1986年) 労働の科学 41 (9), 41, (1986年) 41 (10), 44, (1987年) 42 (2), 32.

Topics

第5回イオンクロマト グラフィー討論会 開催さる

去る6月30日、7月1日の両日、茨城大学理学部において、日本分析化学会関東支部とイオンクロマトグラフィー研究会（委員長 武藤義一先生）との共催により第5回イオンクロマトグラフィー討論会が開催された。会場があまり交通の便の良い所とはいいがたい地方であり、しかも天候は両日ともに雨という悪条件にもかかわらず、参加者120人と、前回の共立薬科大（東京）での開催（160人参加）に次ぐ盛況さであった。

発表は、イオンクロマトグラフのメーカー側12件、ユーザー及び大学関係から12件の合計24件あった。内容的にはカラム充填剤とその使用法に関するもの、ハードの改良やデータ処理に関するもの、また応用面では環境、食品、医用、農業関連と幅の広いもので、とくに、化学品検査協会の梅本先生による「イオンクロマトグラフィーによる血清中の陰イオンの分析」及び東京大学農学部の茅野先生による「植物と栄養」の2件の特別講演は、日ごろあまり馴染みのない分野ではあったが、最先端の研究を分かりやすく述べられ、大変興味深く聴講できた。

懇親会への出席者も60人を超え、新しい知己を得たり、旧交を温めるに十分な酒量であった。また、展示会も7社が最新のイオンクロマト装置を展示し、ユーザーにとっては比較検討するよい機会が得られた。

本会は、実行委員長に国立公害研究所の村野先生を置き、日立が幹事会社

を務めたが、実際には会場を提供していただいた茨城大学の理学部長山本先生（日本分析化学会関東支部長）をはじめ大橋先生、工学部の武井先生とそれぞれの研究室の方々に大変お世話いただいた。本会の成功は、ひとえに上記諸先生方のおかげであり、ここに心からの謝意を表したい。

（高田芳矩 記）

第3回ANT 並びに 第20回日本臨床検査 自動化学会 開催さる

去る9月5日から8日までの4日間、第3回ANT（International Congress on Automation and New Technology in The Clinical Laboratory）と、引き続き9日、10日の両日、第20回日本臨床検査自動化学会が神戸国際会場（神戸ポートアイランド）にて開催された。

ANT学会においては、遺伝子工学・免疫学的診断・エキスパートシステム等、今日大きな関心を集めている新しいテクノロジーに対して注目すべき多くの発表が行なわれた。『血液及び体液中の微量金属の分析』のシンポジウムにおいては、当社原子吸光度計による診断上有用な分析応用例が紹介された。

一方、臨床検査自動化学会は、本年20回目という記念すべき大会であり、厚生省保険局 谷 課長、米国NBSのH.S.Hertz博士らの特別講演が催された。一般演題213題中約3割が当社生化学自動分析装置（7150形、7050形、736形等）に関するものであり、改めて責

任の重大さを痛感した。

また9月8日から10日まで開催された展示会も盛況であり、当社からは8700形血液ガス電解質分析装置、Z-9000形多元素同時分析原子吸光度計、自動血清分取装置（学術参考出品）などの新製品の展示を行なった。

尚、本学会に関する詳細は、次号でご紹介する。

（高畑藤也 記）

第4回APEM<アジア 太平洋地区電顕学会> 開催さる

4年ごとの国際電子顕微鏡学会の中間時点で開催される慣わしとなっているAPEM（アジア太平洋地区電顕学会）は、今年は第4回目としてタイ国バンコック市で、7月31日～8月4日の間開催された。

論文数は約350編を数えたが、内容は招待講演を含め、2年前の京都に於ける国際学会時のものとあまり変わらず、特に日本からの参加者が圧倒的に多かった。

東南アジア随一の人情こまやかな佛教国であり、エメラルド寺院をはじめ由緒ある古寺を中心とした観光の名所とあれば、参加者の大半が家族連れであったのも当然のことであろう。

展示は14社による小じんまりとしたものであったが、シンガポール製の電顕用画像処理装置の展示などもあり、これらはNIESの今後の活躍として注目される。

次回のAPEMは、1992年中国、北京市でKUO博士（中国科学院）のもとで開催される。

（永谷 隆 記）

アスベスト解析法の進歩

Progress in Analytical Methods of Asbestos Fibers

福森 信隆* 荻野 周三*

(昭和63年6月30日受理)

1. はじめに

アスベストは、耐熱性、防音性、耐摩擦性、紡織性などの優れた特性を有するため、急速にその使用量が増大し生活領域にまで広範囲に用いられている。近年、作業環境での労働衛生上の問題ばかりでなく、副次的あるいは非職業性の曝露が重要視され、一般人への安全衛生面からの関心が深まっている¹⁾。特に都市部においては莫大な量のアスベストが断熱、吸音、防露の目的で、壁材、屋根材などの建築材料や機械、自動車の部品などに使用されている。我が国におけるアスベスト輸入量は、戦後急激に増大し、アスベストの非分解性からこれまでの蓄積消費量が相当量に達すると考えられる。

鉱山や原綿に直接接する職場では、古くからアスベストの健康への危惧が指摘されてきたが、1927年Cookeはアスベスト肺症の明確な位置づけを行うとともに、1950年代に悪性中皮腫の発生、肺癌との関係が報告された。以来、アスベストの消費量および使用範囲から考慮すると、単に作業環境の問題ばかりでは済まなくなった。我々はこれまでアスベストの有用な特性を活用してきたが、今後皮肉にも高度な技術、分析法を駆使して生活領域での正確な曝露量の解析を行い、アスベストの「管理」を余儀なくされることになる。飛散する可能性の顕著な場所では、アスベスト繊維数の測定を行い、適切な飛散防止措置が取られつつある。微小繊維は、大気環境中ばかりでなく、飲料水²⁾、酒類^{2),3)}、化粧品⁴⁾や生体内臓器などからも発見されており、生体影響に対する安全性の評価に関して科学的裏づけが急がれている。

アスベスト繊維の解析法は、Bulk試料でのアスベスト量や浮遊粉塵中の繊維数の測定のために、機器を用いた多くの解析法が試みられてきた。さらに、前述した如く非職業性曝露などの低濃度領域での測定および毒性面からの考察を加味し、機器の進歩に伴って解析法の進展がみられた。特に近年、アスベストの繊維状態が毒性与密接に関連することが分かり、未知物質の解析を行う際に形状の識別が重要な問題となってきた。これら多方面からの要求が、解析法の進歩を促して、現在では簡便により微細な繊維をも分析できる機器が望まれている。

以下に、測定に供される試料状態や繊維含量の多少などを考慮して、アスベスト解析法を比較し説明を加えた。

2. 簡易識別法

この方法は、機器や操作の熟練を必要とせず、かなりの精度でアスベストの有無の判定が可能であるが、アスベスト種の識別や定量などの解析は不可能である。

2.1 熱処理法

竹取物語の中に、かぐや姫への求婚条件として「火鼠の皮衣」を所望したところ、唐から取り寄せ入手した皮衣を火の中に入れると、贗物のため瞬時に燃え尽きたという有名な説話がある。また、燃えない布を「火浣布」と名づけた平賀源内は、煤けた布を火炎中に入れ、純白に戻して周囲の人たちを驚嘆させたという。これらの布こそが今でいうアスベストを指すと思われる。ギリシャ時代にランプの心に利用されたのと同様に、昔から耐熱性を有するアスベストの特性を利用して、火炎中で燃焼しないという最も単純な立証方法がとられた。さらに一般的に行われている熱処理は、繊維をるつぽに入れて加熱した後、実体顕微鏡で観察する方法である。有機性繊維やガラス繊維は燃焼、炭化やビーズ状に熔融が起こるのに対して、クリソタイルでは純白に、角閃石系アスベストでは茶褐色に酸化されるのみで変化が認められないことでも鑑別ができる。

2.2 酸処理法

適当濃度の塩酸などを滴下すると、アスベストに変化は認められないが、MMMF (Man-Made Mineral Fibers) の多くは速やかに溶解する。

2.3 摩擦による識別法

少量の試料を採取して摩擦力を加えると、アスベストは変化しないが、ガラス繊維、MMMFでは微細に粉碎される。

2.4 皮膚感覚による識別法

加熱と同様原始的の分別法で、皮膚にささる感触がチクチクするのはガラス繊維であるのに対し、アスベストは繊維径が細いため皮膚刺激をほとんど感じない。しかし、最近ではMMMFも含めて繊維径を細くすることが技術的に可能であるため、識別法としての意義は少ない。

2.5 テストキットによる識別法

この方法は、クリソタイルに含まれるマグネシウムイオンとクロシドライト、アモサイトに含まれる鉄イオンを発色試薬を用いて呈色させる化学的反応法である⁵⁾。1%以上の濃度で検出可能であり、短時間に現場での定性分析が行え、アスベスト含有の有無が判別できるため、定量分析前のスクリーニングとして有効な方法である。ただし、鉄成分を共に含むクロシドライトとアモサイトの分別は困難である。

3. 形態学的解析法

3.1 実体顕微鏡による解析法

低倍(×10~×60)の双眼実体顕微鏡に繊維束を載せ、反射光で色彩と形状から識別する。例えば、クロシドライトはクリソタイルのカール状に比較して直線的形状を示し、青紫色を呈するなど経験的判定要素が多い。低倍のため単繊維の把握は困難であり、主に繊維束の基質に照射される

* 都立衛生研究所 主任研究員

反射光で分別可能であるが、アスベストとMMMFや有機性繊維を直ちに区別することはできない。

3.2 光学顕微鏡 (LM) による解析法

偏光顕微鏡、位相差顕微鏡⁶⁾、干渉位相差顕微鏡を用いて、アスベスト繊維の屈折率から判定する方法で、繊維径が約0.2 μm まで測定可能である。この方法は、アスベスト加工工場などの作業環境中の比較的繊維濃度が高い室内粉塵の測定に広く利用されている。実際には、孔径0.8 μm のメンブランフィルター上に採塵し、そのフィルターをdimethyl phthalateとdiethyl oxalateの混液で透明化を行い、位相差顕微鏡の倍率400倍で繊維数200本以上あるいは50視野を計測する。計測に当たっては、Aspect比(繊維長と径の割合)が3:1以上で、5 μm 以上の長さを持つ繊維を対象とする。クリソタイルの屈折率は1.53~1.56、クロシドライトは、1.68~1.71、アモサイトは、1.69~1.70であり、それに対してグラスファイバーでは、1.47~1.55、ロックウールは1.62、ミネラルウールは1.53など詳細な屈折率の報告⁶⁾が行われており、アスベストと他のアスベスト以外の繊維状物質とは非常に近似的な屈折率を示している。同程度の屈折率から繊維の正確な識別は困難であり、そのために一般光の生物顕微鏡でアスベスト繊維が見えにくくなるという性質を利用して、位相差顕微鏡の計数値との差をアスベスト様繊維と判定している。このことは作業場などで繊維の種類が同一であり、しかも多量の繊維が飛散している周囲環境での測定には、操作法も簡便で短時間で処理ができ正確な数値が期待できると考えられる。また観察視野が広くとれるため、計測のばらつきが少なくなるという利点もある。しかし、外気、一般の室内空気や飲料水などでは屈折率が1.5前後のアスベスト以外の繊維状物質が多々あり、形状と屈折率のみによる判定は誤認を招きやすく、また微小繊維の分布を把握することができない。

3.3 走査形電顕 (SEM) による解析法

電顕は分解能が高く高倍率で観察できるため、微小繊維の識別が可能である。SEM法では、処理した試料をフィルターに戸過後、カーボンや金蒸着を施して観察する。広範囲の検索に適するが、一般的には繊維の重なりが生じたり、繊維周囲のアスベスト以外の夾雑物で被われたとき、その識別が困難でLM法より解析能力が劣る場合がある。比較的夾雑物が少ない場合には、繊維構造の外形変化などが明瞭に観察されるため、生体組織から分離されたアスベスト小体の構造の解明に利用される。微細形態の観察に活用しているS-800形で20 $\text{\AA}$ の分解能を持つため繊維形状は良好に把握できるが、アスベストの確認ができないので、通常エネルギー分散形X線マイクロアナライザー(EDX)の付属したSEMがアスベストの有無、種類の分別に不可欠である。現在では一般に、TEMよりも検出率が悪いアスベストの定量分析への利用は少ない。(図1)

3.4 透過形電顕 (TEM) による解析法

繊維径が0.1 μm 以下の単繊維や5 μm 以下の繊維長を持つ微小繊維の分析に有用で^{7,8)}、特に高分解能(約2 $\text{\AA}$)を持っているためクリソタイルの単繊維に特有な管状構造が明瞭に識別できる(図2)。TEMにEDX装置の付属した分析電顕は、近年急速に応用範囲が広がり、電顕本体のコンピ

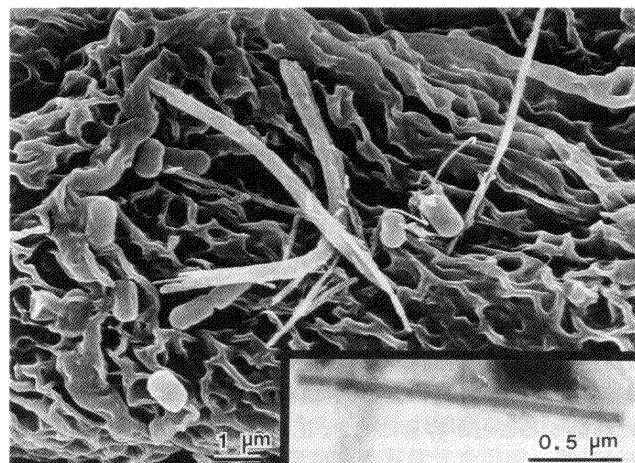


図1 経口投与実験でラット胃内から検出されたクリソタイル繊維のSEM法とTEM法の写真

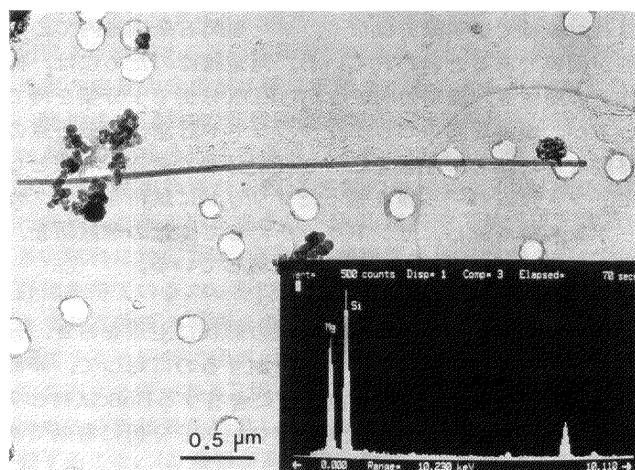


図2 TEM法による室内空気から検出されたクリソタイル繊維とEDXスペクトル

ュータ制御が可能となったことから操作性が向上した。

現在我々は、Kevex-7500モデルのEDXが付属したH-7000形装置でアスベスト繊維を分析している。手法は「アスベスト排出抑制マニュアル」に主に準じて行い、メンブランフィルターを低温炭化処理後、ニュクリポアーフィルター上でカーボン蒸着を施しその一部を200メッシュのニッケル製グリッドに載せ、Jaffe Washer装置内でクロロホルム蒸気により溶解させ、カーボン膜上にアスベスト繊維を置き換える方法である。この方法はフィルター上の繊維がカーボン粒子で巻き込まれた状態で固定されるため、観察あるいはEDX分析時での繊維の移動や飛散が少ない長所がある。計測に際して電顕倍率を1万倍の倍率で精査し、Aspect比が3:1以上の繊維を確認するために、さらに17倍の付属ルーペを用いて形状を観察する。特に繊維の基質構造、繊維末端の破断面、単繊維か繊維束かなどについて詳細に検鏡する。経験的に強拡大の形状観察のみで、アスベスト繊維か他の硫酸カルシウム、ケイ酸カルシウムなどの無機性繊維あるいはMMMFかの推定は可能であるが、確認のため全繊維に対してEDX分析を実施し、スペクトルから

比較判定を行っている。計測はアスベスト繊維の種類、繊維数、繊維長と径について行い、H-7000形電顕にH-800形の黄色系の蛍光板を付け替え使用している。蛍光板で繊維長の測定を行うために、フィルム撮影位置の横と下側に8mm間隔のスケールを入れ、また中央のルーペのピント調整用クロスマークも8mm(通常は10mm)に作製した。その結果、1万倍の倍率では蛍光板上の8mmの長さが約 $1\mu\text{m}$ に相当し(蛍光板の撮影範囲は写真ネガと比較換算すると約80%である)、長繊維ではスケールを、微小繊維ではクロスマークを利用して速やかな計測が可能となった。また、H-7000形電顕の利点として試料回転機構が電氣的に簡単に行えるため、繊維長の計測時にアスベスト繊維をスケールと平行な位置に移動することが容易にでき、正確な長さを知ることが可能である。

EDXと同様にアスベストの識別、同定を目的とする電子線回折は、以前の経験からUICC(Union Internationale Contre le Cancer)の標準物質ではパターン像が明確に識別できるのに対して、径が $0.03\mu\text{m}$ の単繊維や環境中の加工された繊維では明瞭ではなく、また角閃石系繊維内での区別が困難であるといわれている。同定確認のためには、操作法の簡便さ、識別の明瞭さからEDX分析で十分要を得ているが、繊維周囲のバックグラウンドや計測後の分析点の移動などに細心の注意を払うことが必要である。別法として、フォルムパール膜を張ったグリッドに試料を載せ、カーボン蒸着を施し、サンドイッチにして繊維の飛散防止、膜の補強を行う方法も並行して実施している。

4. 非形態学的解析法

形態学的解析がアスベスト繊維の形状に主点をおき、分散状態の繊維数、繊維長と径を計測するのに対して、非形態学的解析はアスベストを高濃度に含有するBulk試料とフィルターなどに補集した試料のアスベスト分析に有効である。

4.1 X線回折法(XRD)

X線が鉱物の結晶構造に照射されたとき、結晶が結晶格子として働き、X線の回折が起こる現象を利用した分析方法である。Crableら⁹⁾によるアスベストに対する初期の応用例では検出限界が1~2%であり、より正確な定量を行うには15%以上のアスベスト含量を必要とした。現在では機器の性能の向上により、クリソタイル0.8%、トレモライト0.5%の含量で検出が可能となった。クリソタイルは、回折角(2θ)で約 12.1° および 24.4° に(図3)、トレモライトは約 10.5° および 28.6° に主回折ピークが認められる。試料に多種類の鉱物が共存すると、例えばクリソタイルに対して、アンチゴライトとクロライトあるいはトレモライトに対してタルクのピークが妨害するため、回折ピークの読み取りに支障を来す場合がある。大気浮遊粉塵をフィルター上に集めて直接分析に用いたが、一般環境中でのアスベスト繊維は微量のため検出ができず¹⁰⁾、現在では主にアスベスト量が多い建材やパウダー製品の原料タルクでの定性、定量試験に利用されている¹¹⁾。

4.2 赤外吸収スペクトル法(IR)

鉱物への応用は1950年Huntらによりなされたが、アスベストの同定手段としての利用は1970年Taylorら¹²⁾により初

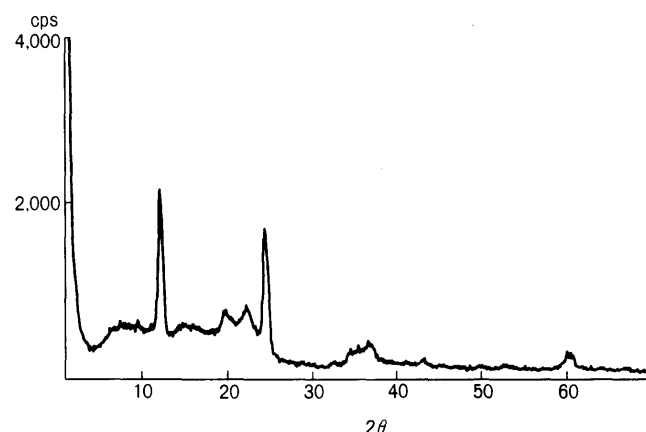


図3 UICCクリソタイルのX線回折パターン

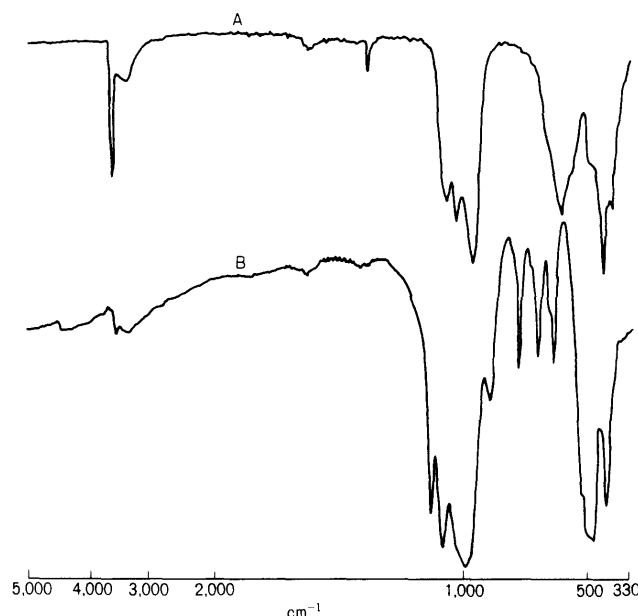


図4 UICCクリソタイル(A)とアモサイト(B)の赤外線吸収スペクトル

めて行われた。IR法は、試料に照射された赤外領域の光が分子に吸収されて、物質特有な伸縮振動と変角振動の分子振動によって、特異スペクトルとして基本パターンを示すことから識別される。クリソタイルのIRスペクトルは、2つの主要な吸収領域が存在し、 $850\sim 1,150\text{cm}^{-1}$ に認められるSi-O基と $3,500\sim 3,700\text{cm}^{-1}$ に認められるOH基の伸縮振動による吸収ピークを示す(図4)。また角閃石系の振動は、 800cm^{-1} 以下にも振動領域が認められる¹³⁾。しかし、IR法は低濃度の試料や複数のアスベストが混在する場合には適用が困難であり、また共存物質により妨害を受けやすい欠点がある。XRD法や電顕法に比べ機器は安価であり、少量の試料で分析可能な利点を持つが、上記のような問題点から未知物質の直接的同定、確認には十分な知識と経験が不可欠である。

4.3 示差熱分析法

熱分析には加熱による重量変動の測定(TGA)と示差熱を指標とする(DTA)2方式があり、示差熱法は試料と熱

中性体をそれぞれのセルに入れて、同時に加熱したときの温度差を測定する方法である。アスベスト繊維に含まれる主に水などの低沸点物質が、蒸発する際に生じる熱変化を熱中性体と比較することに基づいている。クリソタイルの1%濃度以上で分析が可能であるが、クリソタイルとアンチゴライトなどの蛇紋石系間での個々の区別が不可能である。また他種のアスベストが混在する時には、識別が困難であり、予め形態学的に観察し、繊維の種類を検討した上で分析を行って誤認を防止することが重要である。

4.4 磁界による分離法

1975年、Timbrellはアスベスト繊維が、磁場内で特異的な配向を示すことを報告¹⁴⁾し、この原理を取り入れた装置がM88 Rapid Fiber CounterとしてイギリスのVickers社から販売された。磁場内で試料を載せたスライドフィルムを回転させると、光やレーザー光の照射を受けた試料は特有な散乱光のパターンを示し、一定の回転角に応じて識別される。しかし、微小な繊維をも検出可能であったが、共存物質の影響でベースラインが大きく変動したり、磁場内で完全に配向が起こらない例が認められ、普及するに至っていない。

4.5 LAMMA (Laser Microprobe Mass Analyser)による解析法

レーザー光を細く絞って試料面に照射し、含まれる原子をイオン化して、このイオンをTime-Flight型の質量分析計へ導入し、イオン質量を測定する。この方法は、顕微鏡で形態的に試料面を観察しながら、レーザー光を目的とする物質に収束させる方法である¹⁵⁾。アスベスト種によってそれぞれ特有なスペクトルが得られるため、優れた定性能力を持つ¹⁶⁾。レーザー光は、約0.5 μm 径に収束できることから単繊維の分析も可能であるが、検出精度や共存物質の影響については明らかでない。

4.6 その他の解析法

アスベストの組成元素を測定する方法として、原子吸光法、蛍光X線法、放射化分析法、紫外吸光光度法などが実験的に試みられたが、主にBulk試料の検索が主体で、微量の繊維やアスベストと共存物質が混在するときには適用に問題がある。また、アスベスト作業環境では、浮遊する繊維をフィルター上に捕集し、Colony Counterで計測したり、CRT画面に計測部を拡大して繊維をライトペンで拾い、コンピュータ処理する方法が考えられたが、定量精度の正確さに疑問が残る。

5. 今後の課題

アスベストの解析は、従来、アスベスト作業従事者の曝露実態調査を主目的として行われてきた。ちなみに我が国の職場環境基準では、LM法で測定するとき、クリソタイルは2繊維/1cc以下と定められている。アスベスト含量の多い試料やBulk試料に対しては、種々の分析機器の適用が試みられているが、(1)未知物質の検索時における共存物質の影響、(2)蛇紋石、角閃石系に属するアスベスト繊維種の識別、(3)検出感度などに多くの問題がある。さらに、一般の屋外や室内での空气中に浮遊しているアスベスト繊維の計測や生体内臓器での分布に関する分析では、微量で、しかも種類が未知のアスベスト繊維を対象とすることが多い

ので、解析評価に当たり測定方法の選択が重要である。すなわち、良好な精度で、共存物質の影響を受けずに、アスベスト種の正確な識別が可能で、あるいは高精度の定量性を具備した計測方法が必要である。付随していえば、測定方法が容易で、短時間で試料処理及び計測が行われ、分析コストが安価な解析法が要求されている。しかし、現時点でこれら全てを満足させる方法は存在せず、したがって、非職業性の低濃度における解析法の選択に当たっては、研究者間での調整が十分になされていない。

Stantonの動物実験の報告¹⁷⁾によると、繊維長が8 μm 以上で径が0.25 μm 以下の繊維では、悪性中皮腫の発生が多いことから、アスベストの発癌は、構成成分よりも形状に発現素因があるとし、アスベスト以外の同様な形状を持った繊維状構造物に対しても発癌する可能性を示唆した。しかし最近では、微小繊維ほど気管支末端、肺胞腔に到達する可能性が強く、事実、肺癌組織にアスベスト繊維が局在していたとする知見が得られていることから、微小なアスベスト繊維の解析は重要な意味を持つと考えられる。

一方、クリソタイルの毒性は、成分であるマグネシウムの溶出により減弱するという報告¹⁸⁾があることから、繊維の組成元素の定量的分析が正確に実施されることも不可欠である。

解析法はLM法の形態的検索から、1960年および1970年代の各種の機器分析法と進展し、さらに現在、微量アスベストの測定に用いられるEDX装置の付属したTEM法へと試行錯誤しながら歩んできた。Bulk試料やアスベスト含量の多い試料に対しては、XRD法が精度や再現性の上で一定の評価を得ている。しかし、XRD法は繊維の形状の識別ができず共存物質の影響を受けやすいために、電顕法で繊維を確認すると同時に組成元素の比較分析を行い、最終的な判定を下す必要がある。現在、EDX装着のTEM法が最も信頼のある分析結果を提供してくれるが、(1)電顕操作に熟練を要すること、(2)機器が高価で分析コストが高いこと、(3)試料の極めて一部からのサンプリングのため、ばらつきが否定できないこと、(4)試料の作製と観察に長時間を要すること、(5)計測者間による分析結果のばらつきがみられること、(6)観察者の眼精疲労が大きいことなどの不都合な点も多い。これらの多くは、技術的工夫と研鑽を積むことで解消される面が多々ある。しかし、そのような改善策を実行しても計測者への負担は大きく、特に長期におよび多数の試料を処理するモニタリングの場合、計測に当たり、これらの問題点の工夫改善が必要となる。精度ならびに再現性の良いデータを得るためにも、また人為的誤計測と疲憊を少なくする目的からも「アスベスト自動識別カウンター (Asbestos Automatic Discriminating Counter)」とも呼ぶべき装置の開発が急がれる。現在の技術を応用すれば、グリッド網目の自動連続写真撮影が可能であり、画像解析の制御と併用することによって、繊維状構造物を選別することが可能と考えられる。装置にアスベストであるか否かの識別機構を組み入れ、種々のアスベストの標準スペクトルと対比させ、その種類を識別させる機能を備える。この場合、繊維の1本ごとにEDX分析を行うのではなく、マッピング機能の感度を向上させることにより、STEMでスキャンしながら広範囲のアスベストを識別させ、さらにその

情報はディスクなどに格納する。また現在のグリッドでは、検索範囲が狭小であるためばらつきの大きいことが否定できない。そこで、グリッド径を2～3倍に拡大し、より広範囲の検索が行えるならば、LM法に代わる正確なデータが得られ、後世に伝える有意義な情報を提供できると推察される。

当面の問題に戻ると、TEM法ではこれまでアスベストの識別のために電子線回折を行い、写真上でスポット間の距離と流れに関する測定結果とを比較してきたが、回折パターンの読み取りに熟練を要し、計数時にアスベスト繊維であるか否かの即断が要求されることから、EDXの利用が現時点では最も有効な方法と考えられる。

学校などの公共施設、事務所内の室内空気でのアスベストの測定法を定めたEPAのFinal Rule¹⁹⁾は、EDXあるいは電子線回折を併用したTEM法を採用しており、LM法は補助的試験法と位置づけた。このEPAのFinal Ruleは、繊維のAspect比が5:1以上で、しかも繊維長が0.5 μ m以上の繊維を全て計測する方法であり、同一の室内の5点から採塵し、同時に対照とする5点の外気、さらにはフィルター対照として3点の処理試料を比較することによりばらつきを少なくしている。0.5 μ mの微小な繊維をも計測の対象としていることから、微小繊維の毒性が明確でない現在、その計測を正確に行うために試験法のガイドラインを設定し、将来における環境基準の作成を目指したものと考えられる。

紙面の都合で各機器、方法について詳細な記述ができなかったが、アスベストによる発癌は、初期曝露後15～25年の長期間を要するといわれることから、戦後急速に消費量の増大したアスベスト繊維を種々の試料について正確に分析することが、今後の健康影響を評価する上での一指針となることを確信する。

終わりに、本稿をまとめるに当たり、貴重な資料を御提供下さった株式会社ニチアスの竹 滋雄博士に対し深謝する次第である。

参考文献

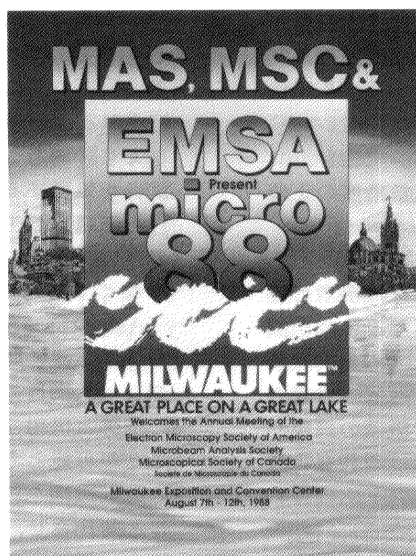
- 1) Environmental Health Criteria for Asbestos and Other Natural Mineral Fibers, 1986, World Health Organization, Geneva
- 2) H.M.Cunningham and R.Pontefract: Nature, 232, 332, 1971
- 3) S.Ogino, N.Fukumori, T.Yasuno, M.Koseki and M.Kazama: J. Food Protect., in press
- 4) 神山宣彦, 森永謙二: 医学のあゆみ, 142, 47, 1987
- 5) W.Sahle: Ann. Occup. Hyg., 31, 227, 1987
- 6) S.J.Rooker, N.P.Vaughan and J.M.Le Guen: Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 43, 505, 1982
- 7) D.R.Beaman and D.M.File: Anal. Chem., 48, 101, 1976
- 8) E.B.Steel and J.A.Small: Anal. Chem., 57, 209, 1985
- 9) J.V.Crable and M.S.Knott: Am. Ind. Hyg. Ass. J., 27, 383, 1966
- 10) A.L.Rickards and D.V.Babami: Nature, 234, 93, 1971
- 11) B.A.Lange and J.C.Haartz: Anal. Chem., 51, 520, 1979
- 12) D.G.Taylor, C.M.Nenadic and J.V.Crable: Am. Ind. Hyg. Ass. J., 31, 100, 1970
- 13) J.P.Coates: Amer. Lab., 9 (12), 57, 1977
- 14) V. Timbrell: Ann. Occup. Hyg., 18, 299, 1975
- 15) R.Kaufmann, F.Hillenkamp and R.Wechsung: Med. Progr. Technol., 6, 109, 1979
- 16) K.R.Spurny and J.Schormann: Fresenius Z. Anal. Chem., 308, 274, 1981
- 17) M.F.Stanton, M.Layard, A.Tegerin, E.Miller, M.May, E.Morgan and A.Smith: J. Natl. Cancer Inst., 67, 965, 1981
- 18) G.Monchaux, J.Bignon et al.: Carcinogenesis, 2, 229, 1981
- 19) Asbestos-Containing Materials in Schools: Final Rule and Notice, 1987, U.S.EPA

Topics

第46回EMSA(米国電顕学会)開催さる

本年の米国電顕学会(46th EMSA)は Wisconsin州ミルウォーキ市の巨大なコンベンションセンタにおいて8月7～12日の間開催された。今年はMAS(マイクロビームアナリシス学会)と共催の年に当たり、また地域的な点からMSC(カナダ電顕学会)とも共催であり、900余の論文数と90社に及ぶ電顕関連展示会の規模は過去最大の催しとなっていた。

論文は超伝導材料評価をベースとし



たTEMによる原子レベルの構造解析やコンピュータ画像処理技術も益々盛んである。この件に関して、学会の一室を研究者相互のソフト交換の場を設けてあった。SEMの新製品はデジタル化され、画像処理機能がどんどんと加えられる傾向にある。しかし、展示装置の大半は電顕周辺機器であってこのあたりが日米の大きな差となっている。

EMSAが毎年世界の秀れた電顕学者に贈るDistinguished Scientist Awardsは、今回はじめて日本人として橋本初次郎氏(阪大名誉教授)に、また医生物分野に大きな貢献のあったM.J.Karnowsky博士に与えられた。

来年のEMSAはサンアントニオ市(テキサス州)で開催される。

(永谷 隆 記)

解 説

アスベスト分析の概要

Outline of Asbestos Analysis

上野 武夫*

(昭和63年6月20日受理)

1. はじめに

アスベスト（石綿）の計測には、最初光学顕微鏡法が用いられた。この方法は、どこでも簡単に行えるという利点はあるが、その解像力に限界があり、例えば、 $0.2\mu\text{m}$ 以下のアスベストや他の鉱物などの繊維状物質の観察ができないという欠点があり、現在では一部の特殊環境での計測以外にはあまり用いられていない。それに代わって走査形電子顕微鏡（以下、SEMと略す）が採用され始めてからは、解像力の面では問題なく数十ナノメートル以下の細い繊維でも容易に計測できるようになった。また、SEMにはX線分光器を取り付けて科学的組成も知ることが可能である。しかし、アスベストの正確な分類には、形状、組成の外に結晶学的知見が必要である。微小試料の結晶構造解明には電子線回折図形が不可欠であり、それが容易に得られる透過形電子顕微鏡（以下、TEMと略す）が究極のアスベスト

分析装置として使われ始めている。TEMでのアスベスト分析の実際について以下に紹介する。装置はH-600AB形日立アスベストアナライザー、H-7000形日立BiO-TEMおよび最近のEDX（エネルギー分散形X線分光器）の主流になりつつあるKevex社の1ATM-UTW（1気圧の耐压を持つUltra Thin Windowの意）であるQUANTUM検出器などを用いた。

2. 試料作製

アスベスト分析を正確に行うためには、計測しやすい試料を作製する必要がある。試料前処理の第一段階は試料の捕集である。試料の採取法は測定すべき環境によって異なるが、一般的にはミリポアメンブランフィルター（ $\phi 0.8\mu\text{m}$ 、直径47mm）もしくはニュークリポアフィルター（ポリカーボネート系、 $\phi 0.2\mu\text{m}$ 、直径25mm）上に採取する。

図1に西ドイツ、ゲーセン大学、労働医学研究所(Institut

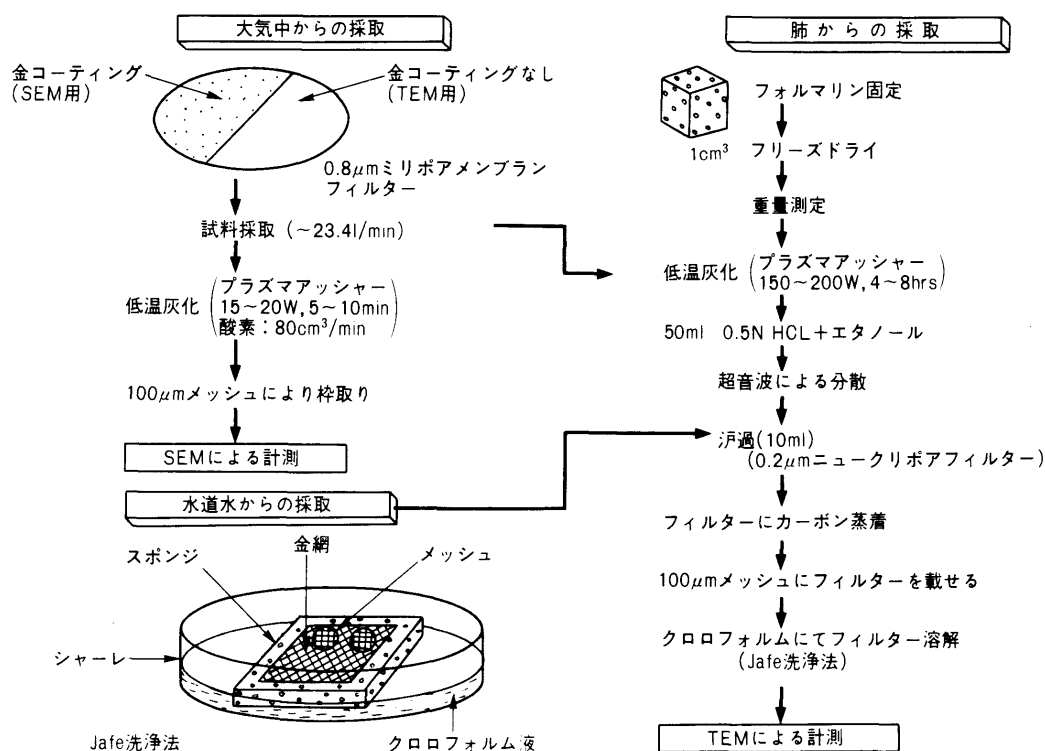


図1 アスベスト試料の前処理法の一例

* 日立計測エンジニアリング株式会社 日立テクノロジーセンター

表1 アスベストの種類

族	種類	鉱物名	俗称	構造式	格子定数 (Å) a b c	繊維軸
蛇紋石族	クリソタイル (Chrysotile)	クリソタイル	白石綿	$Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$	5.3 9.2 7.3	a
角閃石族	アモサイト (Amosite)	グリュネ閃石	褐石綿	$Fe^{4+2}(Fe^{+2}, Mg)_3Si_8O_{22}(OH)_{22}$	9.5 18.3 5.3	c
	クロシドライト (Crocidolite)	リーベック閃石	青石綿	$Na_2Fe^{3+2}Fe^{2+3}Si_8O_{22}(OH)_2$	9.75 18.0 5.3	c
	アンソフィライト (Anthophyllite)	アンソフィライト	直閃石	$(Mg, Fe^{+2})_7Si_8O_{22}(OH)_2$	18.5 17.9 5.3	c
	トレモライト (Tremolite)	トレモライト	透閃石	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$	9.85 18.1 5.3	c
	アクチノライト (Actinolite)	アクチノライト	陽起石	$Ca_2Fe^{5+2}Si_8O_{22}(OH)_2$	9.85 18.1 5.3	c

und der Poliklinik für Arbeits-und Sozialmedizin der Justus-Liebig-Universität Gießen)で採用している方法を紹介する。大気中の試料採取は23.4l/minの吸引流量で行い、環境中の粉じんの量に合わせて採取時間をコントロールしている。一般大気では約200~400l/cm²の大気の汚過を行う。計数するアスベストの種類が分かっている場合は必ずしもTEMを用いる必要はなく、SEMでの二次電子像とEDX（エネルギー分散形X線分光器）による形態学および化学的知見（組成）が得られればよい。SEMでの測定を容易に行えるよう、ミリポアフィルターの半分に金のコーティングを施しておくとう便利である。最近問題視され始めた水道水中のアスベストの測定には、ニュークリポアフィルター上に直接採取する方法で特に障害はない。

肺疾患患者などの肺内アスベストの採取法として、ここではプラズマアッシャー（Plasma Asher）を用いる方法を示した。他に化学的組織消化法として、40%KOH水溶液中に組織細片を投入し、それを約1時間沸騰水で温めて組織を溶解する。次に遠沈したものを一定量の蒸留水中に超音波分散させてニュークリポアフィルターで汚過する方法もある。40%KOH水溶液の代わりに30%次亜塩素酸ソーダ+4%水酸化カリウム+界面活性剤の溶液を用いるのも有効であるとされている。

試料作製法に関しては、ここに示した以外にも数多くの方法が考案、実用化されている。労働省産業医学総合研究所の神山宣彦（こうやま のりひこ）主任研究官が体系づけて紹介しているので、後述の参考文献を参照していただきたい。

3. アスベストの種類とその同定法

表1に各アスベストの名称、構造式、結晶の格子定数などを示す。クリソタイル（蛇紋石族）と他の5種類のアスベストの属する角閃石族に大別される。このうちクリソタイルが最も工業的に多く利用されている。クリソタイルの繊維軸はa軸でその周期は5.3Åであり、角閃石族の繊維軸はc軸であるが、クリソタイルのa軸と同じ5.3Åの周期を持つ。ただし、クリソタイルのb、c軸と角閃石族のa、b軸はその周期が大きく異なるので、その差から同定することができる。タリソタイルは角閃石族と異なり、中空管状の層状珪酸塩繊維である。したがって、繊維が他の粉じんに覆

われずに清浄な状態で観察できる場合はTEMによる透過像のみでも角閃石族との区別が可能なることもある。一方、角閃石族のアスベストは複鎖塩繊維であり、図2の格子定数の項に示すように、結晶軸の周期が似ているものが多い。したがって、これらの同定には、形態学的知見および結晶学的知見に加えて化学組成的知見が必要となる。化学組成的知見はTEMに装着したEDXを用いて元素分析を行うことによって得られる。ただし、元素分析結果はアスベストの汚れ具合でかなり変動するので、標準試料の分析結果との比較を行うことが同定の精度を向上する意味で重要である。

4. 同定のための標準試料

癌撲滅のための国際的な癌研究の組織であるUICC（Union International Contra Cancer）は、アスベストの発癌性を調べるために純度の良い各種アスベストを分類し保有している。これはアスベストの同定の際の標準試料としても有効に活用できる。図2にUICCのクリソタイル（a）とアモサイト（b）の高分解能透過像とその電子回折線を示す。（a）の矢印の部分はクリソタイル特有の中空構造を示している。

図3にUICC標準試料のうち代表的な4種類のアスベストのEDXスペクトルを示す。測定にはH-7000形BioTEM+Kevex-Quantum検出器を用いた。この検出器はBe-Window形と異なり、軽元素はカーボンまでの検出が可能なので、酸素を多く含むアスベストの分析には非常に有効である。

5. 分析例

図4にアスベスト肺患者の肺組織から抽出した鉄質小体の付着したアスベスト小体の透過像と、アスベスト部分の電子回折像、およびEDXスペクトルを示す。

電子回折像のパターンとEDXスペクトルからアスベストはアモサイトであることが分かる。図5にアスベスト小体の二次電子像を示す。SEMはアスベストの同定に必要な電子回折像は得られないが、アスベスト小体や、鉄質小体などの立体的構造をとらえるためには欠かせない装置である。

6. おわりに

最近は大気のみでなく、水道水中のアスベストについても関心が払われるようになったが、どのような環境から採

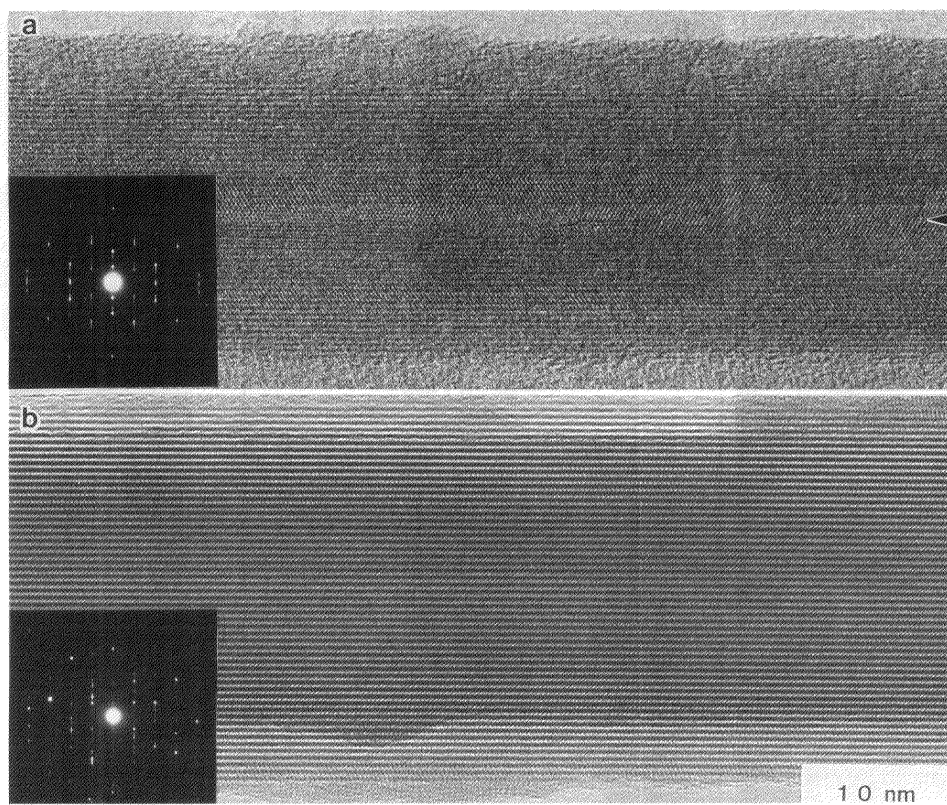


図2 UICCクリソタイル(a)とアモサイト(b)の高分解能透過像

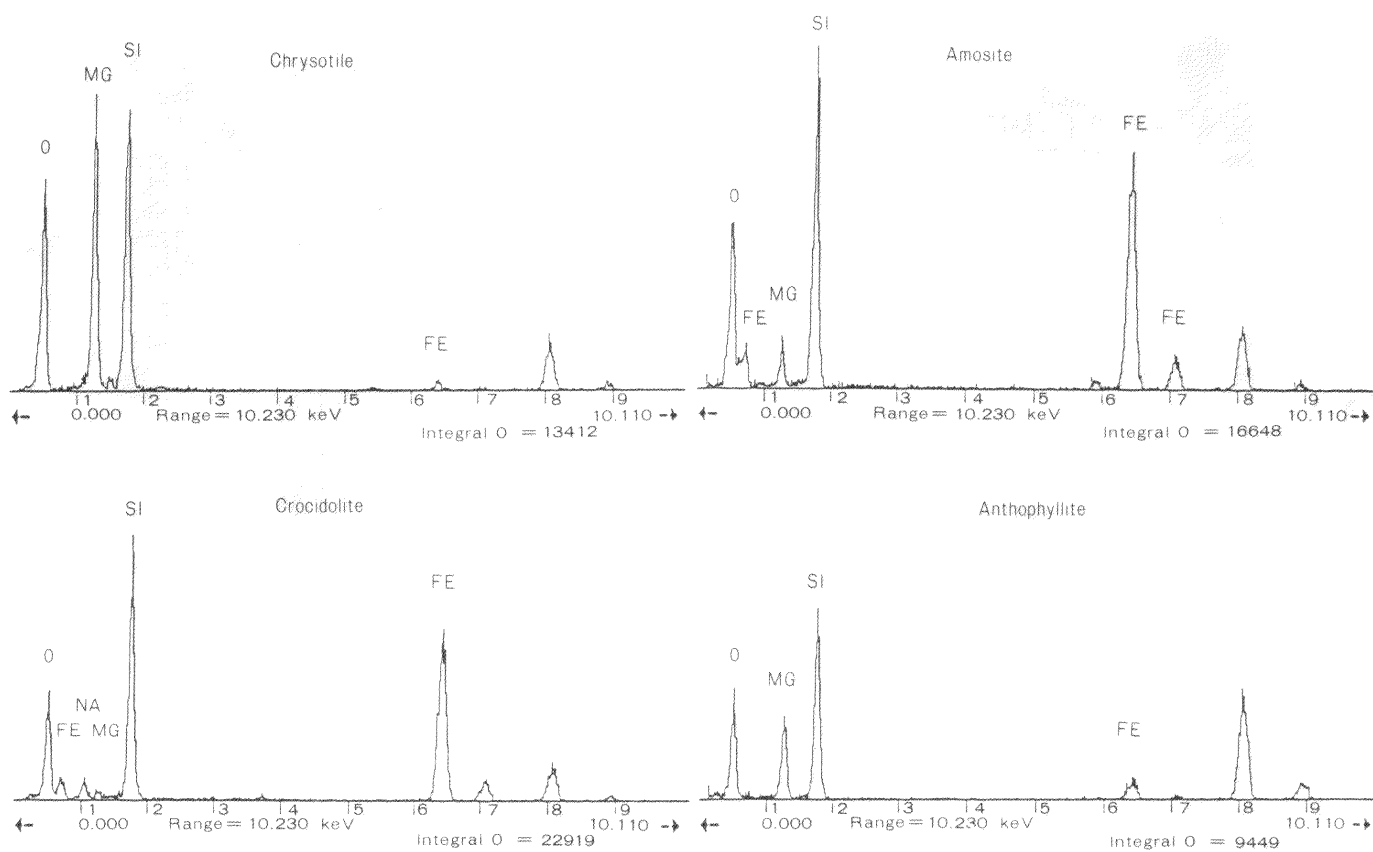


図3 UICCアスベスト(4種類)のEDXスペクトル

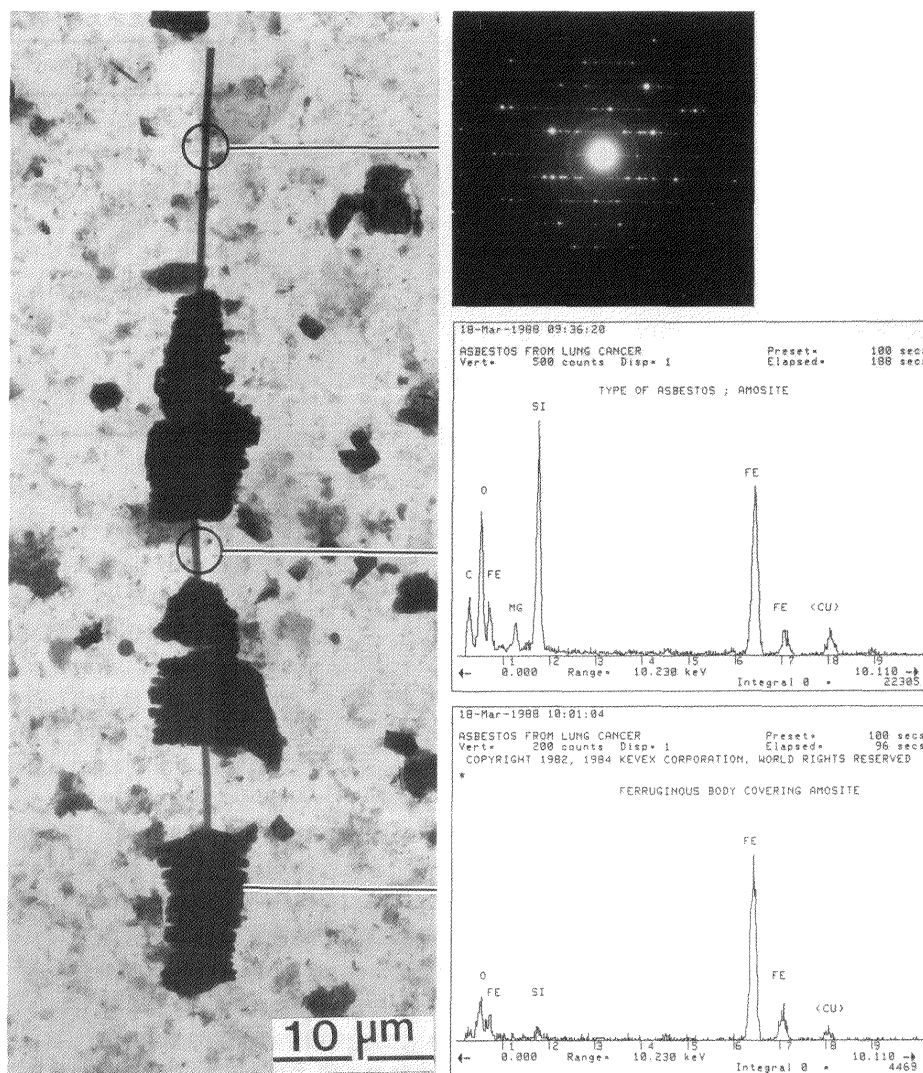


図4 アスベスト肺患者の肺組織から抽出した含鉄小体が付着したアスベスト小体
(試料：広島大学医学部第二病理学教室提供)

取してもアスベストの鉱物学的性質は変わらないはずであり、分析法も同じはずである。本稿がTEMを用いたアスベスト分析に携わる方々の一助になれば幸いである。

終わりに、本稿をまとめるに当たり、試料のご提供および医学的見地からの数々のご助言をいただいた広島大学医学部第二病理学教室の徳岡教授、小武家博士、立山博士の先生方に厚くお礼申し上げたい。

参考文献

- 1) 神山宣彦 (1986年), 労働の科学41(9), 4100, 42(2), 42(2)
- 2) 神山宣彦 (1987年), 粘土科学, 第27巻, 第2号, 88~103 (1987)
- 3) 神山宣彦 (1988年), 労働衛生Vol. 29, No. 2, 1988
- 4) K.Rödelsperger, et al., American Journal of Industrial Medicine 10: 63~72 (1986)
- 5) K.Rödelsperger, H.-J.Woitzitz et al., Lungenstaubanalyse und Asbeststaubgefährdung, Zbl. Arbeitsmed. 35 (1985) 1, S. 10~17
- 6) K.Rödelsperger, et al., British Journal of Industrial Medicine 1987, 44: 337~343
- 7) 神山宣彦, 鉱物学雑誌, 第18巻, 第3号, 191~209, 1987年11月

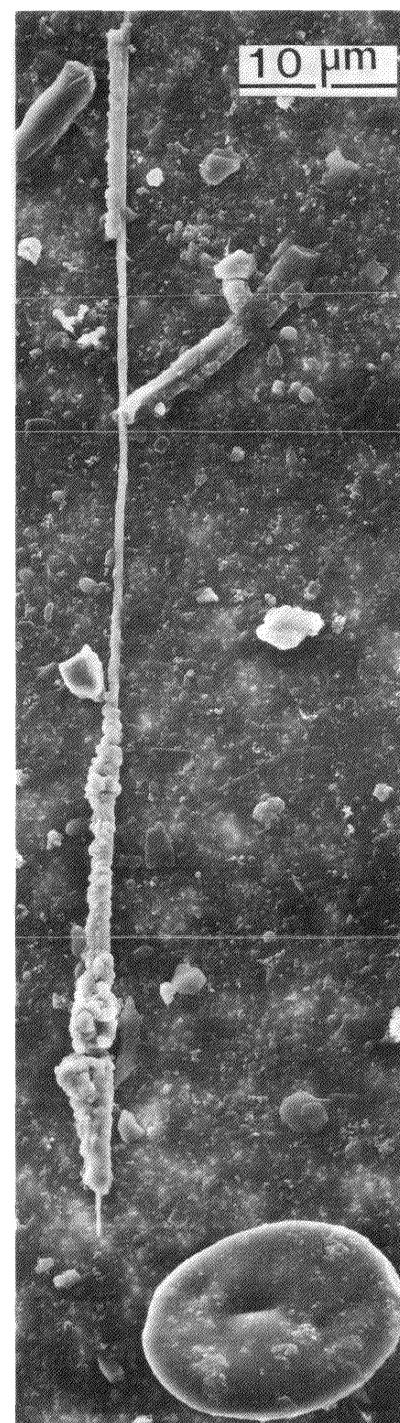


図5 アスベスト小体と赤血球の二次電子像
(試料：広島大学医学部第二病理学教室提供)

H-600AB形日立アスベストアナライザー

HITACHI Model H-600AB Asbestos Analyzer

上村 昌司*

(昭和63年6月20日受理)

1. はじめに

かつて優れた耐火材、断熱材、防音材として壁や天井などに多く使われてきたアスベストは気中に粉塵として浮遊し、人体の肺に浸入し長期間蓄積されると、肺癌などを誘発する可能性があると言われている。

米国のEPA (Environmental Protection Agency, 我が国の環境庁に相当) では、1987年6月にアスベスト撤去法案を提出し、同年10月に承認された。

我が国でも、環境問題のひとつとしてアスベスト検査に対する認識が高まってきている。

アスベストの検査は光学顕微鏡で行われていたが、長さ $5\mu\text{m}$ 以下、幅数十nm以下の、より微細なアスベストの検査は性能の面から困難であった。また走査形電子顕微鏡でも観察は可能になってきているが、電子線回折法による構造解析ができない。

これに対して透過形電子顕微鏡は高分解能、電子線回折可能、電子線プローブ径をより細く絞り、微小領域の形態観察、元素分析ができる。今回これらの性能、機能を持ち、検査が容易に、精度よく、短時間で分析を可能としたH-600AB形を開発したので以下報告する。

2. 特長

アスベストアナライザーに必要な条件は、

- (1) アスベストの形態観察を行うこと。
- (2) アスベストの長さ、幅の寸法を測定すること。
- (3) 結晶構造解析 (電子線回折により) と元素分析により組成を分析し、種類別に分類すること。
- (d) 上記の結果を統計処理すること。

である。このような条件を速く、正確に、容易にできることが大切になる。

図1にH-600ABの外観を示す。アスベストアナライザーとしての特長を次に述べる。

2.1 微小領域の構造解析が可能

3段からなる照射レンズ系と対物レンズの前磁場により、電子線のプローブサイズは最小20nm から $2\mu\text{m}$ まで変えることができる。対物レンズの励磁は電子線のいかにかわらず常に一定にして観察、分析条件が変わらないようにしている。これにより、プローブサイズを20nmまで絞り、その領域での電子線回折および元素分析が可能となり、微小な形状の物でも分析することができる。

プローブサイズはFine Probe (20~100nm) とSTD Probe ($0.2\sim 2\mu\text{m}$) の二通りがあり、F. Probeのスイッチを押せば、容易に小さなプローブサイズを選択することができる。

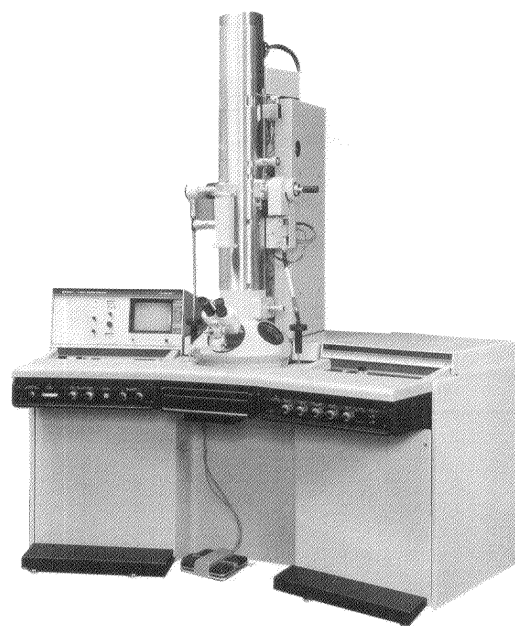


図1 H-600ABアスベストアナライザー

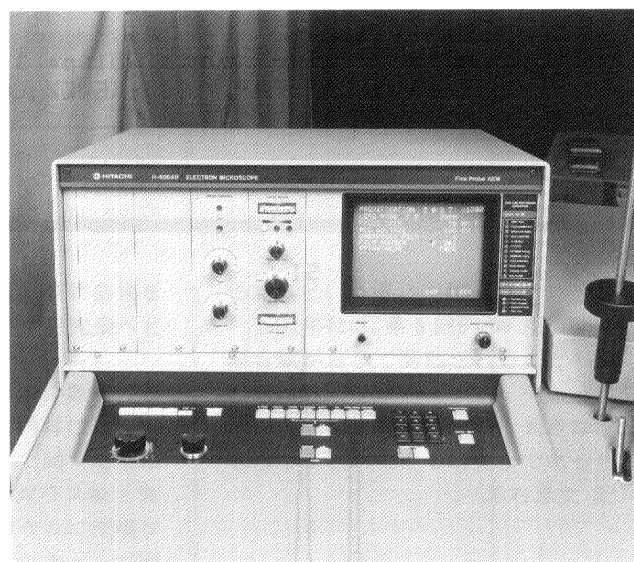


図2 H-600AB ディスプレイ部

図3はH-600ABを使用している分析例で、試料はアスベストの中で最も種類の多いクリソタイルである。EDXの分析結果から低エネルギー側でのバックグラウンドは低く抑えられているのが分かる。

* 株式会社 日立製作所 那珂工場 電子装置設計部

2.2 容易な寸法測定

従来は、アスベストの長さ、幅を測定するには写真撮影を行いネガから寸法を測定するか、TEM像をTVかSEM像に変換して測定したが、現像時間を要し、装置購入のためコストアップとなる。H-600ABでは蛍光板上に図4のようにスケールを入れ、像を見ながらアスベストの寸法を測定することができる。しかし、今までの電子顕微鏡の倍率値

は撮影用シートフィルム上の倍率表示がなされており、蛍光板上の倍率とは異なっていた。H-600ABでは蛍光板上の倍率値を図5のようにCRT上に表示した。蛍光板上のスケールで寸法を測定し、蛍光板の倍率値で換算すれば、その場で寸法を測定することができる。

このように試料の長さ、幅を測定し、元素分析、電子線回折で得られた仕様データを表1のようにまとめる。これ

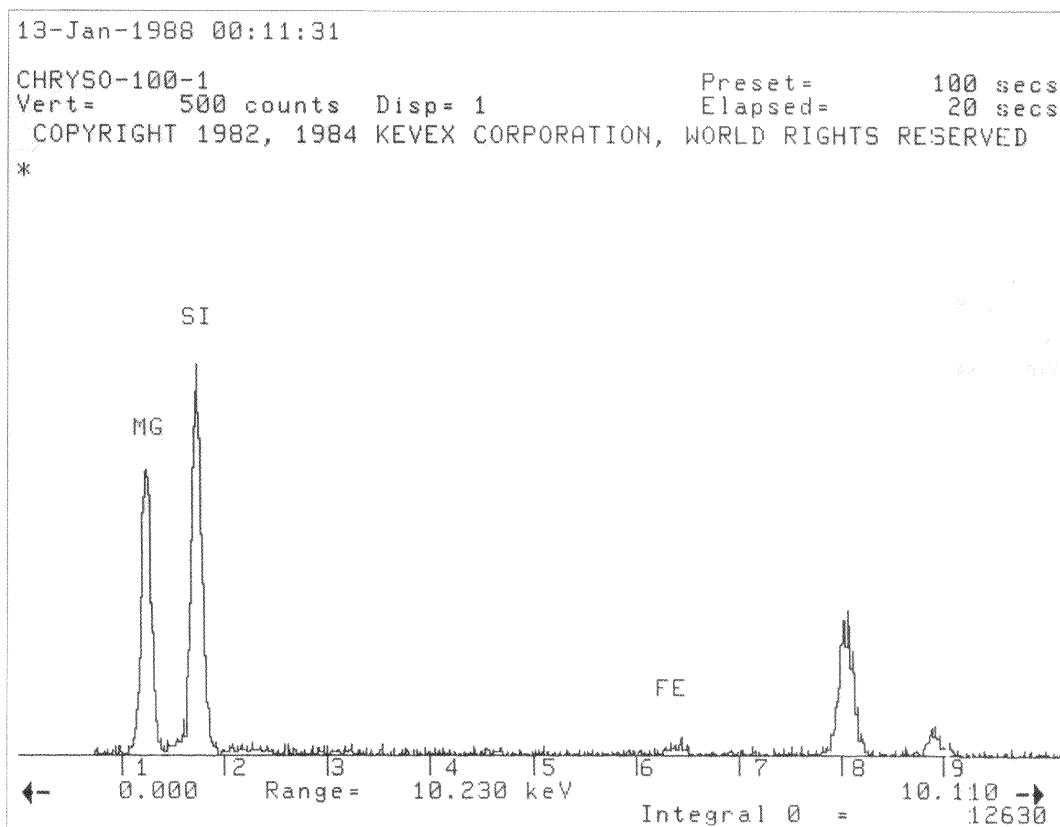
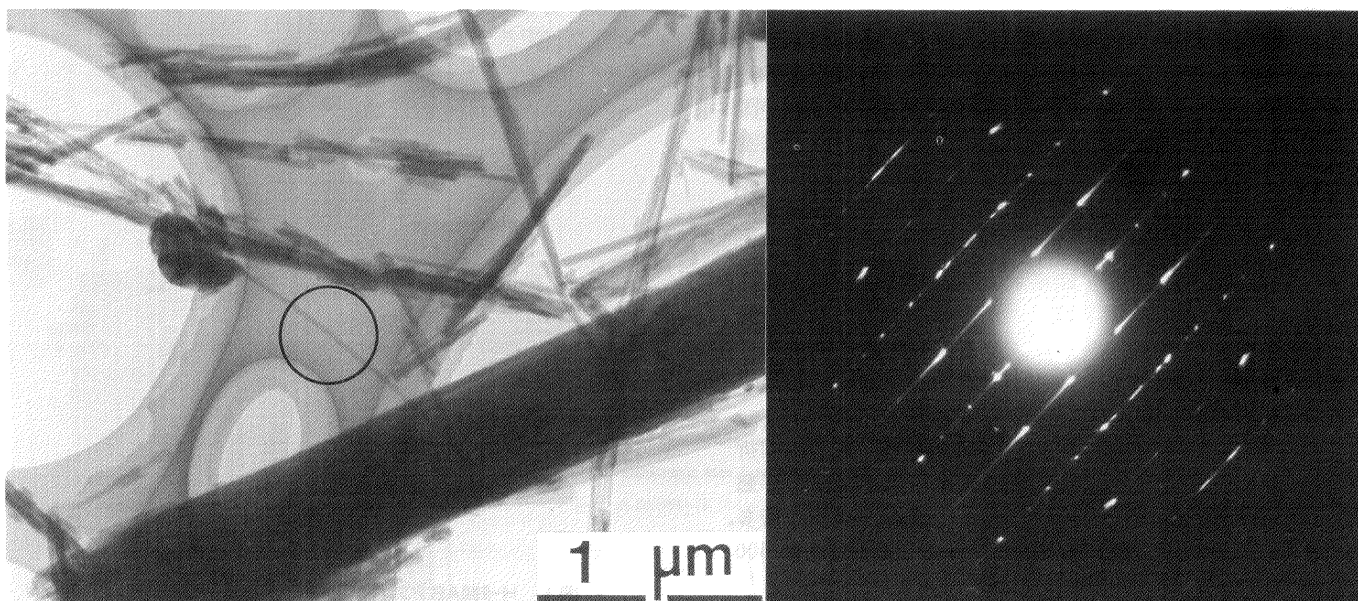


図3 アスベスト分析例

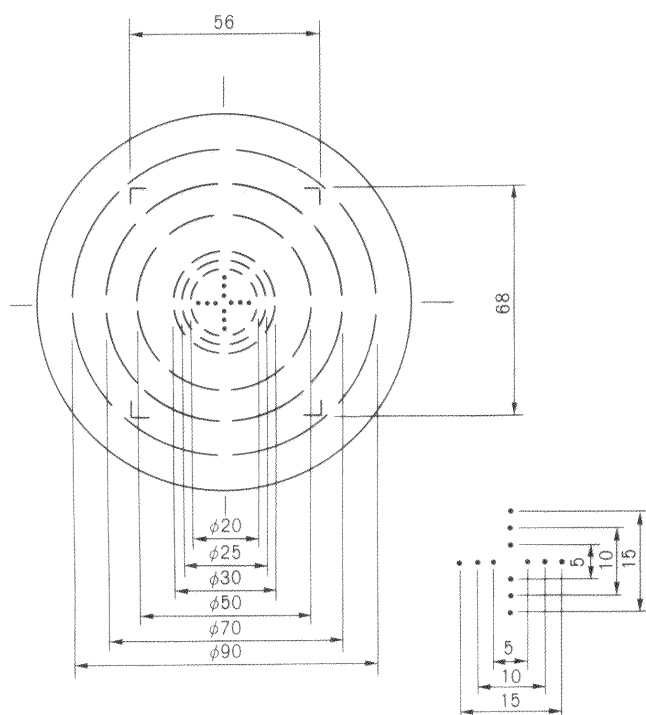


図4 蛍光板スケール表示

はパソコンを使って容易にまとめることができる。最近では米国において音声入力によりデータを入力し、統計処理する装置も市販されている。

3. まとめ

本稿はH-600ABについて記述したが、アスベストの検査用として他にH-7000形125kV電子顕微鏡も用意されている。両機種共今後アスベストの検査はもとより、アスベストに代わる材料の研究分野にも大いに役立つものと確信する。

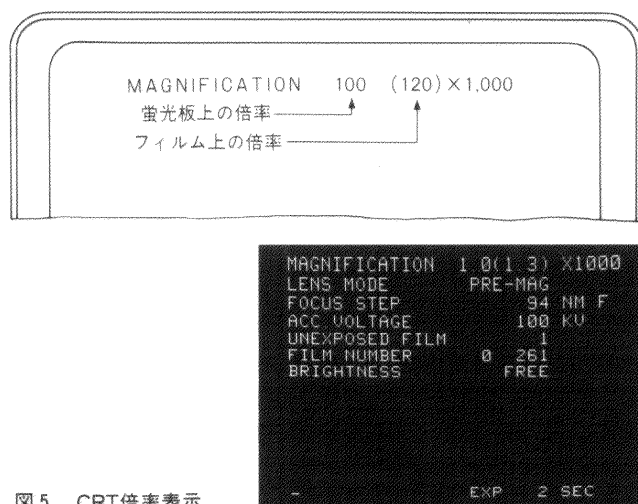


図5 CRT倍率表示

表1 主な仕様

項 目	仕 様
加 速 電 圧	25kV, 50kV, 75kV, 100kV
分 解 能	0.204nm (格子像)
倍 率 範 囲	×100～300,000× CRTに蛍光板上とフィルム上の2種倍率同時表示
プリセット倍率	1,000×, 5,000×, 10,000×, 20,000×, ワンタッチ切替可能
スポットサイズ	Fine Probe 20～100nm STD Probe 0.2～2.0μm
カ メ ラ 長	0.2～1.6m CRTに蛍光板上とフィルム上の2種カメラ長同時表示
観 察 系	スケールマーク表示付蛍光板 電子線回折用スポットマスク

Topics

第9回フローインジェクション分析研究会/講演会開催さる

第9回フローインジェクション分析研究会/講演会が、去る7月8日大阪府立大学の学術交流会館において開催された。FIA研究会が1984年2月に発足し、第1回の研究会が福岡市のはかた会館で開催されてから5年が経過し、今回で9回で数えるに至った。この間

に、個人会員、維持会員、賛助会員を合わせると300人余りを持つ研究会へと成長した。

今回の研究会では、講演件数22件と大変盛況であった。講演内容では、酵素反応を利用する分析法に関するものが特に目立った。従来のガラス粒子表面に酵素を固定化してカラムに充填する方法に加えて、多孔性中空キャピラリーの内壁に固定化する方法や、ラテックス表面に酵素を固定化したものをキャリア液中に懸濁させて、そのままポンプで流して使用方法などの新しい応用が試みられており、酵素反応を利用する分析法が、フローインジェクション法の一つの大きな柱になりつ

つあるという感じを持った。

1991年には、第5回Flow Analysis国際会議が日本で開催されることも決定しており、フローインジェクション分析の新たな発展へ向けて、大きな期待を持つことができる研究会であった。

(黒石忠文 記)

第37回日本臨床衛生検査学会/展示会開催さる

去る7月16、17の両日、神戸市ポートアイランドの国際会議場及び国際展

会場において、臨床衛生検査学会が開催された。引き続き7月17日から22日まで、同会場において第18回国際医学検査学会(IAMLT:International Association of Medical Laboratory Technologists)が開催され、国内はもとより海外39カ国(約600人)からの参加があり、盛況裏に行われた。

日立グループ(日製産業、日立メディコ、日立製作所など)からは、7150/7050など自動分析装置、8200血液像自動分類装置、HILAS-300シリーズ臨床検査システム、7010/711臨床検査用分光光度計など19機種を出展した。

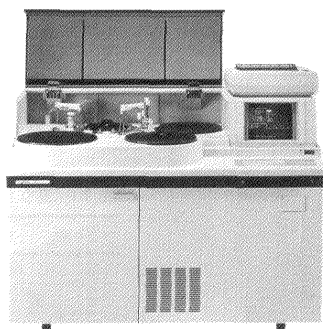
展示会には5日間(7月16日から20日)で、約8,000人の入場者があり、当社製品に対して多数の資料請求があった。特に7150自動分析装置に対する関心が高く、ユーザー各位から多くの質問をいただいた。またIAMLT学会期間中は、海外のユーザーの見学も多く、身ぶりや手ぶりを交じえた英語での説明が見られ、国際色豊かな展示会であった。海外における“HITACHI 705”の知名度は高く、今回展示した7150、7050、736などの自動分析装置と、705の関係に関する質問が多く見受けられた。

今回、学術参考出品ながら多元素同

時分析原子吸光光度計を展示した。血中微量金属測定など、新しい分野で今後の活用が期待される。

(高畑藤也 記)

7150形日立自動分析装置 第18回機械工業デザイン 賞を受賞



去る7月25日、飯田橋のホテルグランドパレスで、日刊工業新聞社主催の第18回機械工業デザイン賞の贈賞式が行われ、7150形日立自動分析装置が



日刊工業新聞 機械工業デザイン賞

日本産業機械工業会賞を受賞しました。

7150形は、血液に含まれる血糖、コレステロールなど、35成分を同時に、1時間に600検体の分析が行える高効率中形マルチ分析機です。臨床用分析での「追われた検査」から「ゆとりある検査」を目指し、処理能力アップを最重点に置いて開発しました。分析時間や試薬の無駄を省き、クイックスタートができるランダムアクセス機能を採用したのが特徴です。また生化学項目だけでなく、免疫関連項目も同時に分析したいというニーズに対応し、多様な分析法の使用を可能とし、測定波長も広範囲にしました。さらに、省力化の観点から分析データに不信があるものについては、自動的に再検できる機能も新たに開発しました。

(高橋克明 記)

日製産業株式会社

本社 電話 東京(03) 504-7211
筑波支店 電話 土浦(0298)23-7391
横浜営業所 電話 横浜(045)671-5421
豊田営業所 電話 豊田(0565)28-5191
大阪支店 電話 大阪(06) 366-2551
広島支店 電話 広島(082)221-4514

札幌支店 電話 札幌(011)221-7241
北関東営業所 電話 大宮(0486)53-2341
新潟営業所 電話 新潟(025)241-3011
名古屋支店 電話 名古屋(052)583-5841
四国営業所 電話 高松(0878)62-3391
九州支店 電話 福岡(092)721-3501

仙台支店 電話 仙台(022)264-2211
西関東営業所 電話 八王子(0426)43-0080
北陸営業所 電話 富山(0764)24-3386
京都営業所 電話 京都(075)241-1591
岡山営業所 電話 倉敷(0864)25-1316
沖縄出張所 電話 那覇(0988)78-1311

<編集後記>

- 本号は、アスベスト分析特集として編集いたしました。環境問題としてのアスベスト分析に対する関心の高まりに対応したものであります。
- 巻頭言では、不破先生に、広い意味での環境分析に対するご所見を述べて頂きました。
- 報文では、チャットフィールド博士に、米国/カナダにおける測定の実況について、神山先生には、我が国における現況について、福森先生には、解析法を中心に報告して頂きました。

- 日立科学機器による報文のご投稿を歓迎いたします。
- 本ニュースに関するお問合せは、下記へ、または、日製産業株式会社の上記各事業所へご連絡ください。
- 日立計測エンジニアリング株式会社
テクノリサーチセンター
茨城県勝田市市毛882番地
〒312 電話 勝田(0292)73-2111(代)
- 日製産業株式会社
科学機器営業本部 企画開発部
東京都港区西新橋1-24-14
〒105 電話 東京(03)504-7195(ダイヤルイン)

THE HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
AUTUMN 1988 Vol.31 No.3

発行 昭和63年10月1日(年4回発行)
発行人 岡本匡史
編集人 永谷 隆 岩井孝之
発行所 株式会社 日立製作所 計測器事業部
科学機器部
〒100 東京都千代田区丸の内1-5-1新丸ビル
電話 東京(03)214-3123(直通)
印刷所 日立印刷株式会社