

仕上塗材中石綿の定性分析

酒井 護

Qualitative analysis of asbestos in coating materials for textured finishes

Mamoru SAKAI

Abstract

Asbestos is a natural fibrous mineral with easy to process and resistant property against fire and friction. It is mainly used for roofs, walls as well as sprayed at buildings. Airborne fibrous asbestos are known to cause serious health hazards to humans such as lung cancer or mesothelioma. Industrial Safety and Health Act and Air Pollution Control Act regulate not to have asbestos emitted or dispersed into the atmosphere from factories or work area.

In FY 2017, total number of 439 samples were carried out the qualitative determination of asbestos. 379 samples of them were coating materials for textured finishes. 140 of coating materials for textured finishes samples contained asbestos. All of them contain only chrysotile, no sample contain amphibole asbestos, such as amosite and crocidolite. Asbestos in coating materials for textured finishes have characteristics different from spraying materials and extruded cement panels. This report describes the specific points of asbestos in coating materials for textured finishes and items to be noted in qualitative analysis of asbestos derived from them.

Key words: coating materials for textured finishes, qualitative analysis of asbestos, chrysotile

I はじめに

「石綿の使用における安全に関する条約」(第162号条約)[1]第2条(a)および(d)では、「石綿」および「吸入されやすい石綿繊維」について、規制の範囲を以下の通り定めている。『「石綿」とは、蛇紋石族の造岩鉱物に属する繊維状のけい酸塩鉱物、すなわち、クリソタイル(白石綿)及び角閃石族の造岩鉱物に属する繊維状のけい酸塩鉱物、すなわち、アクチノライト、アモサイト(茶石綿又はカミングトン・グリュネル閃石)、アンソフィライト、クロシドライト(青石綿)、トレモライト又はこれらの一若しくは二以上を含有する混合物をいう。』『吸入されやすい石綿繊維』とは、直径三ミクロン未満の石綿繊維であって長さとの比率が三対一を超えるものをいうものとし、測定上、長さが五ミクロンを超える繊維のみを考慮に入れる。日本国内においては2006年8月11日以降、本条約の効力が発生していることから石綿の規制に関してはこれらの定義に従った運用がなされている。

石綿は、天然に産する鉱物で、熱や摩擦などに強く、丈夫で変化しにくいなどの特徴があり、火災時に鉄骨が熱によりもろくくずれることを防止するため、吹付け材とし

て多く使用されてきた。その他、断熱材、保温材、防音材など建築物の天井や壁、煙突などの建材に使用されてきた。しかし、その繊維が極めて細く飛散して人が吸入することにより、肺線維症(じん肺)、悪性中皮腫、肺がんなどの健康障害を起こす可能性があることが知られている[2, 3]。そのため、改築・解体しようとする建築物に石綿を含有する建材が使用されている場合、労働安全衛生法、大気汚染防止法、廃棄物の処理及び清掃に関する法律および当該建築物が存在する自治体が規定する条例などによる届出または処理が必要となる。

大阪市立環境科学研究センター(以下、「センター」)では、行政または民間が所有する建築物で使用されている建材製品を対象とした依頼のほか、苦情対応による依頼により、建材中石綿の定性分析(含有判定検査)を行っている。この分析依頼について、2017年3月以降、仕上塗材に関するものが多くなってきた。

日本建築仕上材工業会のまとめによると[4]、1965年から2005年までに製造された建築仕上材の中には石綿が混合されているものがある。これらは、塗膜のひび割れや施工時のダレを防止する目的で石綿(クリソタイル)を添加して製造された[5]。解体時の石綿建材からの飛散防止措置の規定は、建築基準法などの法令により規定されているが、仕上塗材の除去工事における養生

をはじめとする取扱方法が示されておらず、石綿の飛散防止の観点からの改修または解体工事における塗材除去の適切な実施方法が明確ではないとされていた[5]。そのため、国立研究開発法人建築研究所は日本建築仕上材工業会と共同研究を行い建築物の外壁等に施工されている石綿を含有する仕上塗材の改修工事における塗材除去作業および解体工事の際の石綿の飛散状況を確認し、技術資料として整理した。さらに2016年4月には、「建築物の改修・解体時における石綿含有建築用仕上塗材からの石綿粉じん飛散防止処理技術指針」[5]がとりまとめられた。その後、厚生労働省は2017年3月に文献[6]を作成し、建築用仕上塗材の試料採取や、除去等作業時のばく露防止対策に関する技術的事項について示した。文献[6]において、「吹付け工法により施工された仕上塗材は、石綿則第6条に示す「吹き付けられた石綿」に該当するため、計画届又は作業届が必要となる」としたこと、環境省は2017年5月に「石綿含有仕上塗材について、吹付け工法により施工されたことが明らかな場合には、大気汚染防止法施行令第3条の3第1号の「吹付け石綿」に該当するものとして取扱う」とした[7]。

センターで行っている石綿の定性分析のうち、仕上塗材中のものは、成形板や吹付け材中のものと比較して特異的な事例が多く見られた。以下、これらの事例およびその点に由来して建材中石綿の定性分析において留意が必要となる事項について報告する。

II 石綿の定性分析方法

2016年4月13日に厚生労働省労働基準局長(従来の基発第0821002号)が改正され[8]、石綿障害予防規則第3条第2項の規定による石綿等の使用の有無の分析について、定性分析方法としてはJIS A 1481-1および2[9, 10]、定量分析方法としてはJIS A 1481-3および4[11, 12]の方法があることが示された。

センターでは建材中石綿の定性分析は、2017年3月まではJIS A1481-2[10]により行ってきたが、2017年4

月以降はJIS A1481-1[9]に基づき行っている。この際、文献[10]の箇条7.で規定される「二次分析試料によるX線回折分析方法による定性分析方法」による分析も合わせて実施することで、石綿の含有率が非常に小さい場合でも極力見落とさないようにしている。

手順の詳細は以下の通りである。分析の検体は、3箇所から採取されたものを等量混合により調製した。調製後の検体について、双眼実体顕微鏡(SSM)で表面を観察し石綿様繊維の有無を確認した。石綿様繊維が確認できた場合は、形状や色、偏光顕微鏡(PLM)および位相差顕微鏡(PCM)を併用した光学的性質の測定により、石綿の種類を特定した。吹付け材または成形板では、この段階で石綿様繊維の含有を容易に特定できることがあるが、仕上塗材では、SSMでは石綿様繊維を確認できない事例が多く見られた。SSMにより石綿様繊維が確認できなかった検体は、適正な器具を用いて粉碎し均質化した試料を作成した。均質化した試料は、文献[10]の方法により二次分析試料を作成し、X線回折(XRD)を測定した。XRDにより、石綿の含有が想定されるピークが見られた検体は、PLMおよびPCMを併用した光学的性質の測定結果または走査電子顕微鏡・エネルギー分散X線分析(SEM-EDX)での元素分析結果により石綿の種類を同定した。XRDにより石綿の含有が想定されるピークが見られなかったもの、およびピークは見られたがSEM-EDXにより石綿繊維が確認できなかったものは、アスベスト分析マニュアル[1.10版][13]3.4章の「不検出確定の手順」に従った方法により石綿を含有していないことを確認した。

これらの分析に使用した機器の一覧は表1に示した。なお、XRDでは、管球にはCuを使用し管電圧は40kV、管電流は40mAとし、 $2\theta = 9^\circ \sim 14^\circ$ ($2\theta = 0.0167^\circ$ 刻み; 条件1)と $2\theta = 5^\circ \sim 70^\circ$ ($2\theta = 0.0501^\circ$ 刻み; 条件2)の2種類の範囲を測定した。条件1では、全種類の石綿の第1強線が出現する範囲を高感度で測定することを目的としている。SEM-EDXは、均質化した試料をカーボンテープに貼りつけたものを観察用のサンプルとし加速電圧は15.0kVで測定した。

表1 分析に使用した機器

機器名	型番およびメーカー
双眼実体顕微鏡 (SSM)	SMZ745T (株式会社ニコン製)
偏光顕微鏡 (PLM)	ECLIPSE LV100POL (株式会社ニコン製)
位相差顕微鏡 (PCM)	ECLIPSE 80i TP-DSP (株式会社ニコン製)
走査電子顕微鏡 (SEM-EDX)	JSM-IT100 InTouchScope (日本電子株式会社製)
X線回折装置 (XRD)	X'pert PRO (PANalytical製)

表2 年度別石綿の定性分析件数と結果

年度	受付件数 (合計) 件	定性分析結果	
		含有	非含有
2013	56	25	31
2014	119	28	91
2015	82	16	66
2016	114	33	81
2017	439	163	276

III 結果と考察

1) 分析結果概要

2013～2017年度の5年間における年度別石綿の定性分析の件数とその結果の一覧は表2にまとめた通りである。2017年度は分析を行った439件のうち仕上塗材は379件でありそのうち、140件が石綿を含有していた。仕上塗材において確認された石綿は、すべてがクリソタイルであり、アモサイトやクロシドライトなどを含有している事例は見られなかった。また、含有率は、1件が5-50%と推定された事例を除き139件は0.1-5%であった。

2) 仕上塗材に見られた特異的な事例および定性分析において留意が必要とされた事項

(1) XRDによる測定

成形板や吹付け材などを条件1の方法で測定した場合、クリソタイルが含まれていれば図1(a)に示したように $2\theta = 12.2$ 度付近にピークが見られる。仕上塗材もクリソタイルを含有していれば図1(b)のとおり、産地などにより $2\theta = 12.2 \sim 12.3$ 度付近にピークが見られる。しかし、仕上塗材の場合、図1(c)のとおり、 $2\theta = 12.4 \sim 12.7$ 度付近とクリソタイルの場合とは少しずれた位置にピークがある事例が多く見られた。成形板や吹付け材では、 $2\theta = 12.4 \sim 12.7$ 度付近にはピークが確認される事例はほとんど見られないことから、仕上塗材特有の成分に由来するピークであると考えられた。

(2) SEM-EDXによる測定

XRD測定において、 $2\theta = 12 \sim 13$ 度の間にピークが確認された検体について、SEM-EDXによる測定を行い

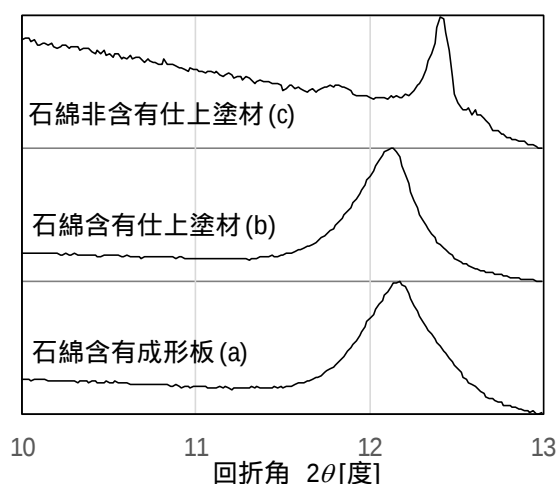


図1 測定されたXRDチャートの例
(各チャートは最大値が1、最小値が0となるように規格化し、 $2\theta = 10 \sim 13$ 度の範囲のみを示している。
本文中では、下から順に (a), (b), (c) として示す。)

石綿の種類を同定した。XRDにおいて $2\theta = 12.2 \sim 12.3$ 度のピークが大きい試料では、図2のように典型的なクリソタイルの形状である屈曲した長い繊維が観察されることがあった。しかし、ピークが小さい場合では、図3にEDXスペクトルとともに示したように長さが非常に短い繊維が観察されることもあった。このように非常に短い繊維の場合、拡大倍率は最大でも400倍であるPLMやPCMでは石綿様形態や光学的特性の観察が非常に困難となる場合がある。SEMでは短繊維でも解像度が高く6,000倍程度の倍率でも観察できることから形状も容易に確認できた。

一般に、塗料にはカオリナイトなどを含むカオリンクレーがフィラーとして使用されることがある。カオリナイトには、産地によりXRDでは $2\theta = 12.4$ 度付近にピークをもつものがある[14]。XRDにおいて $2\theta = 12.4 \sim 12.7$ 度にピークがみられた試料では、クリソタイルと考えられる繊維は見られなかったが、図4にEDXスペクトルとともに示したとおりカオリナイト(示性式: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)の構成元素であるO, Al, Siを主成分とする粒子が見られた。これらの結果より、XRDで $2\theta = 12.4 \sim 12.7$ 度に見られるピークには、塗料中のフィラー(カオリナイト)に由来するものも含まれていることがあると推定された。

IV まとめ

仕上塗材中の石綿について吹付け材や成形板中のものと比較して見られる特徴的な事例およびこれらに由来し石綿の定性分析において留意が必要となる事項は以下の通りである。

- 1) 仕上塗材中には非常に短い石綿繊維が含まれていることがあり、偏光顕微鏡や位相差顕微鏡による分析のみでは含有を確認ができない場合、走査電子顕微鏡 - エネルギー分散X線分析による確認が必要となることがある。
- 2) X線回折により仕上塗材を測定した場合、 $2\theta = 12.4 \sim 12.7$ 度とクリソタイルに近い位置にピークが見られることがある。このピークはカオリナイトなど仕上塗材特有の成分に由来するものが含まれていることがあり、走査電子顕微鏡 - エネルギー分散X線分析による確認が必要となる。

謝辞 本報告での分析にあたり、必要な作業は、大阪市立環境科学センターの研究員が分担して実施したことを記し、関係各位に深謝いたします。

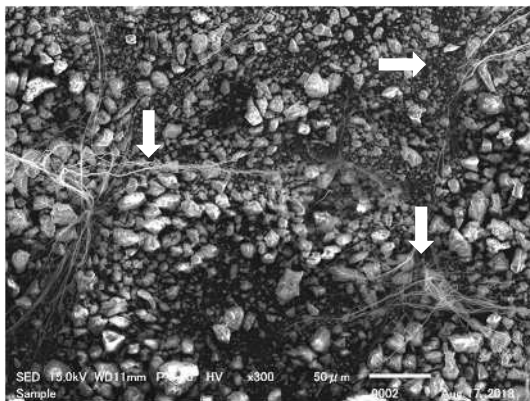


図2 仕上塗材中のクリソタイル繊維のSEM像
(典型的な屈曲した繊維 右下のスケールは50 μm)

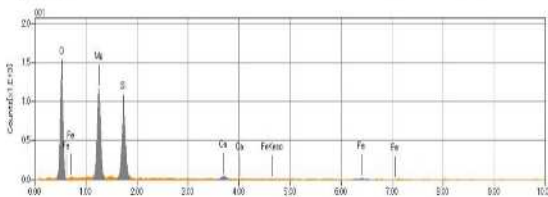
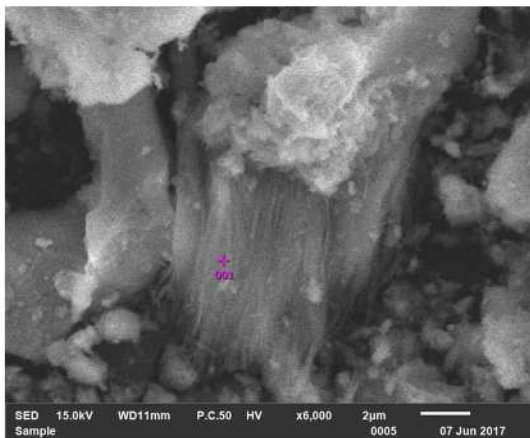


図3 仕上塗材中のクリソタイル繊維のSEM像と
EDX スペクトル
(非常に短い繊維 右下のスケールは2 μm)

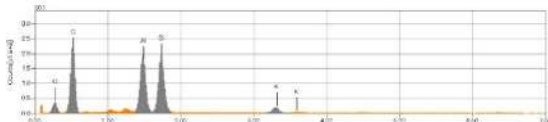
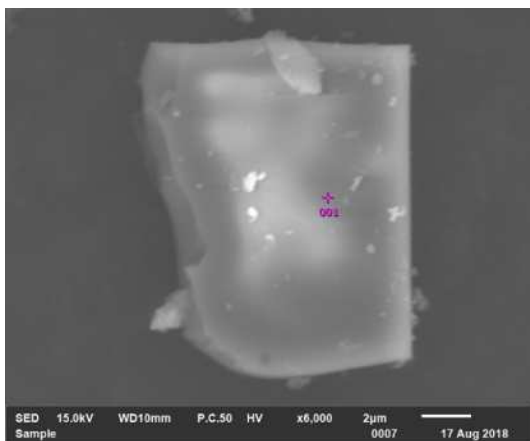


図4 図1(c)の検体に含まれている粒子のSEM像と
EDX スペクトル (右下のスケールは2 μm)

参考文献

- 1) 外務省. 石綿の使用における安全に関する条約 (第162号) (略称 石綿の使用における安全に関する条約).
https://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/treaty/treaty162_4..html
- 2) 厚生労働省. アスベスト(石綿)に関するQ & A.
https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/ko you_roudou/roudoukijun/sekimen/topics/tp050729-1.html
- 3) 独立行政法人環境再生保全機構. アスベスト(石綿)による健康被害.
<https://www.erca.go.jp/asbestos/what/higai/index.html>
- 4) 日本建築仕上材工業会. アスベスト含有仕上塗材・下地調整塗材の概要. <http://www.nsk-web.org/asubesuto/questionnaire.pdf>
- 5) 国立研究開発法人 建築研究所. 建築研究資料 171. 建築物の改修・解体時における石綿含有建築用仕上塗材からの石綿粉じん飛散防止処理技術指針.
<https://www.kenken.go.jp/japanese/contents/publications/data/171/index.html>
- 6) 厚生労働省. 「建築物等の解体等の作業及び労働者が石綿等にはく露するおそれがある建築物等における業務での労働者の石綿ばく露防止に関する技術上の指針」に基づく石綿飛散漏洩防止対策徹底マニュアル[2.10版]. 平成29年3月.
- 7) 環境省水・大気環境局大気環境課. 環水大大発第1705301号(平成29年5月30日), 石綿含有仕上塗材の除去等作業における石綿飛散防止対策について.
- 8) 厚生労働省. 建材中の石綿含有率の分析方法について. 基発 08210002 号 平成 18 年 8 月 21 日 (一部改正 基発 0331 第 31 号 平成 26 年 3 月 31 日, 一部改正 基発 0413 第 003 号 平成 28 年 4 月 13 日) <https://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-11300000-Roudoukijunkyokuanzeniseibu/0000134086.pdf>
- 9) 日本工業規格. JIS A1481-1:2016. 建材製品中のアスベスト含有率測定方法-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.
- 10) 日本工業規格. JIS A1481-2:2016. 建材製品中のアスベスト含有率測定方法-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.
- 11) 日本工業規格. 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:アスベスト含有率のX線回折定量分析方法.

- 12) 日本工業規格. JIS A1481-4:2016. 建材製品中のアスベスト含有率測定方法-第4部:質量法及び顕微鏡法によるアスベストの定量分析方法.
- 13) 厚生労働省. アスベスト分析マニュアル[1.10 版]. 平成 29 年 3 月.
- 14) Akira MIKUNI, Cundi WEI, Ryuichi KOMATSU, Ko IKEDA. Thermal Alteration of Kaolins and Elution Properties of Calcined Products in Alkali Solution. *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan* 2005, **12**, 115-121.

(WEB サイトの内容は 2018 年 8 月 1 日に確認した)