3. 土壌中のアスベスト分析
廃棄物及び関連試料中のアスベスト測定法の検討と精度管理について

山本貴士[1)]、石田義人[1,2)]、貴田晶子[1)]、野馬幸生[1)]
[1)]国立環境研究所
[2)]環境管理センター

なぜ土壌中アスベストの分析が必要か

- アスベスト廃棄物が埋立(投棄)された土地周辺での健康影響、土地再利用時の掘削等によるアスベスト飛散：米スーパーファンド関連、埋立地、不法投棄
- 鉱山跡地、自然由来アスベスト(NOA)による健康影響：米モンタナ州(Libby)、カリフォルニア州(El Dolado)、トルコ(Cappadocia)
- 石綿含有廃棄物の無害化処理：一般環境土壌と同等レベルまで濃度が低減されていれば、無害化が達成されたとみなせるのではないか

⇩

土壌中アスベストの分析が必要

土壌中アスベストの分析方法(1)

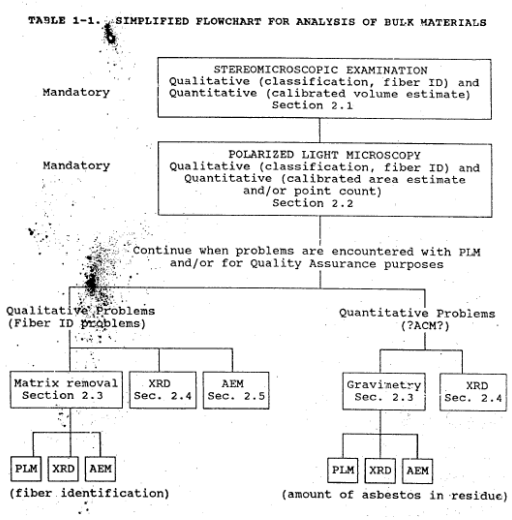
土壌中アスベストの公定分析法

- California Air Resource Board (CARB) Method 435
  - 対象：蛇紋石貯留物、ベルトコンベア付着物、蛇紋石で被覆した道路・公園から採取した試料
  - 分析法：実体顕微鏡で試料の均質性を確認した後、偏光顕微鏡(PLM)でアスベストを同定。ポイントカウンティング法(400点計数)により定量
  - 定量下限：0.25%
- NEN 5707:2003 Soil – investigation, sampling and analysis of asbestos in soil
  - 土壌を粒径別に分級して、それぞれPLM法または走査型電子顕微鏡(SEM法)により分析
- EPA 540/R97/028 The superfund method for the determination of asbestos in soil and bulk material
  - エルトリエーター(Elutoriator)内で土壌からアスベストを飛散させ、これを位相差顕微鏡(PCM)により分析

土壌中アスベストの分析方法(2)

バルク試料(建材)中アスベストの分析法の準用

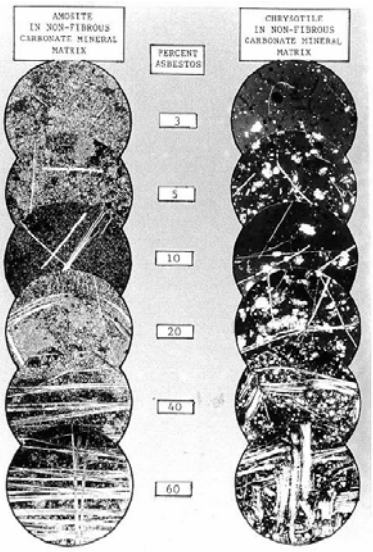
- EPA Method 600/R93/116, Method for the determination of asbestos in bulk building materials
  - 分析方法：低倍率の立体顕微鏡で観察した後、PLMにより繊維の同定・定量を行う。定量は目視定量(visual area estimation)またはポイントカウンティング法(400点計数)による
  - 定性・定量分析に問題がある場合：低温灰化(450℃、6時間)、有機溶媒処理、酸処理 (3N塩酸、2～10分)によってマトリックス成分を除去、PLMやX線回折法(XRD法)、透過型電子顕微鏡法(TEM法) によって定量
  - 定量下限：0.1%(PLM法)、0.0001%(TEM法)
- NIOSH Method 9000, Asbestos, Chrysotile by XRD
  - 分析方法：試料を凍結粉砕して篩(10μm)を通し、2-プロパノールに懸濁したものを銀メンブランフィルターでろ過し、これをXRD法 により定量
  - 定量下限:0.2～0.4%(マトリックス成分により異なる)



EPA600/R93/116の分析フロー

土壌中アスベストの分析方法(3)

- NIOSH Method9002, Asbestos (bulk) by PLM
  - 分析方法：低倍率の実体顕微鏡で観察した後、PLM法 により繊維の同定・定量を行う。定量は目視定量による
  - 定量下限：1%
- ISO/CD 22262-1, Bulk materials Part 1: Sampling and qualitative determination of asbestos in commercial bulk materials
  - 分析方法：試料採取方法及び0.1%のアスベストの有無の判定のための定性分析法 。PLM法、SEM法、TEM法による
- ISO/CD 22262-2, Bulk materials Part 2: Quantitative determination of asbestos by gravimetric and microscopical method
  - 分析方法：アスベスト含有量が概ね5%未満の試料に対して適用される定量分析法。低温灰化、酸処理等によりマトリックス成分を除去し、PLM 法によるポイントカウンティング法によって定量する
  - 定量下限：0.1%(PLM)、0.001%(TEM)
- JIS A1481 建材製品中のアスベスト含有率測定方法

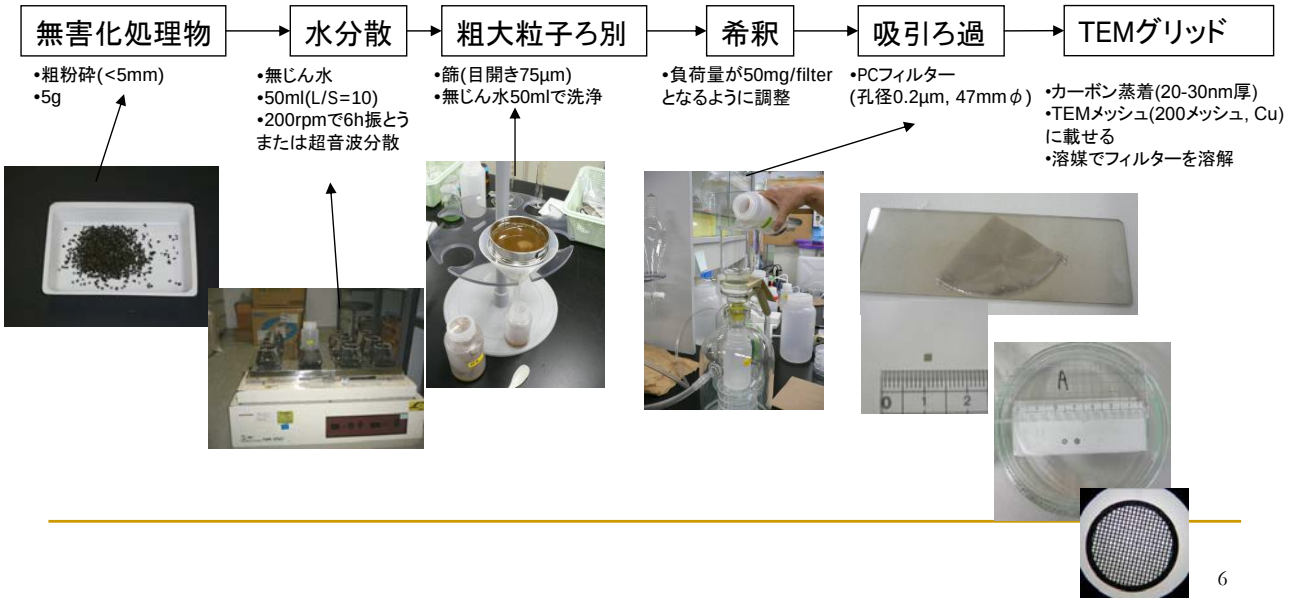


目視定量で面積パーセント濃度を求める際の標準試料の例(NIOSH Method 9002)

土壌試料中アスベスト濃度のTEM法による分析(1)

試料調製法：無害化処理物（固体）に適用できる前処理法として水分散法を提案

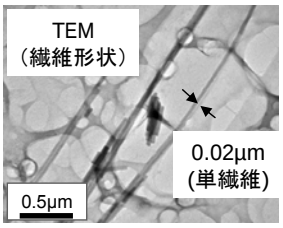
- 無害化処理物中のアスベスト繊維の最大飛散可能量(風化、飛散)を水分散で代替
- 土壌・底質や集じんダスト等の前処理にも適用可能

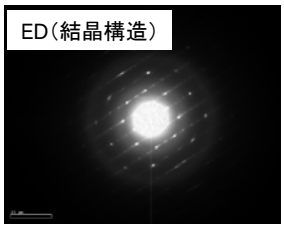


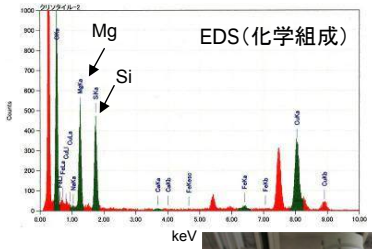
土壌試料中アスベスト濃度のTEM法による分析(2)

透過型電子顕微鏡法(TEM法)における操作手順の詳細検討

高倍率・高分解能でクリソタイルの単繊維や中空構造まで観察可能、電子線回折(ED)、エネルギー分散X線分析により、アスベストの同定精度が高い

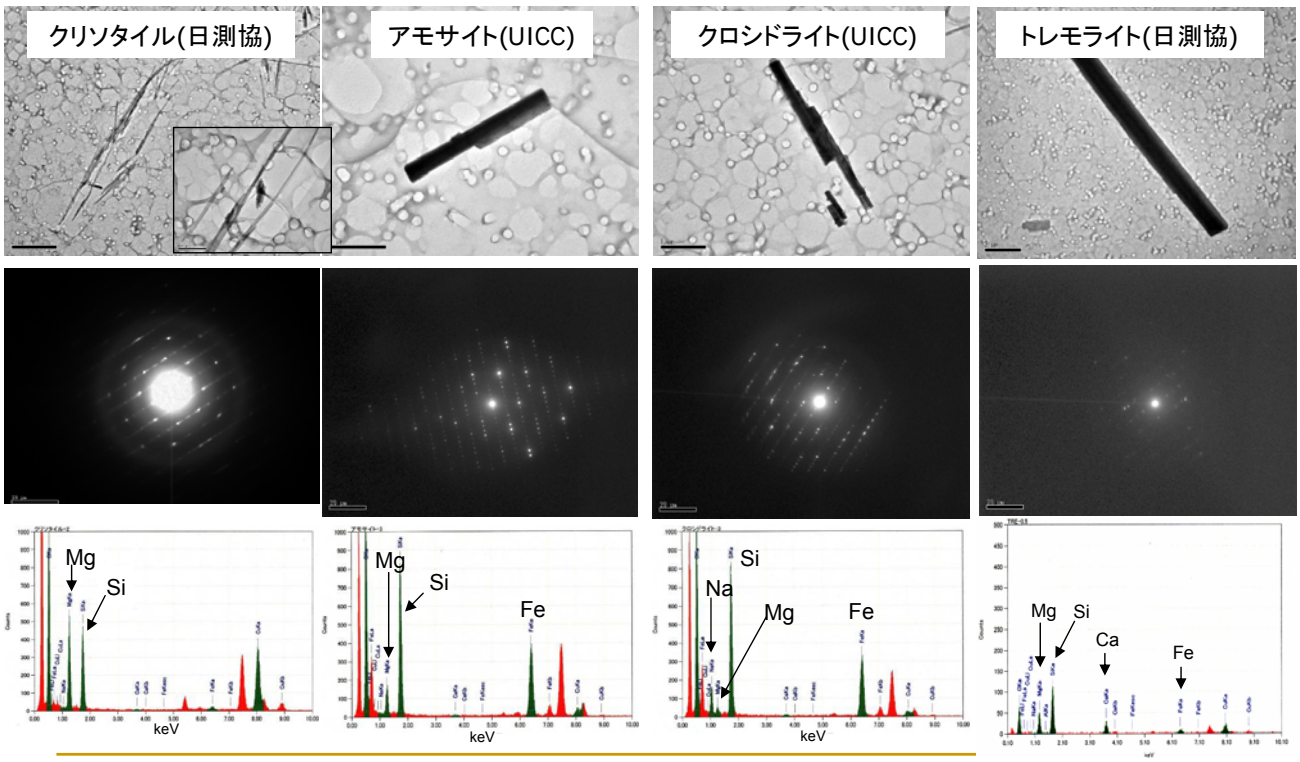




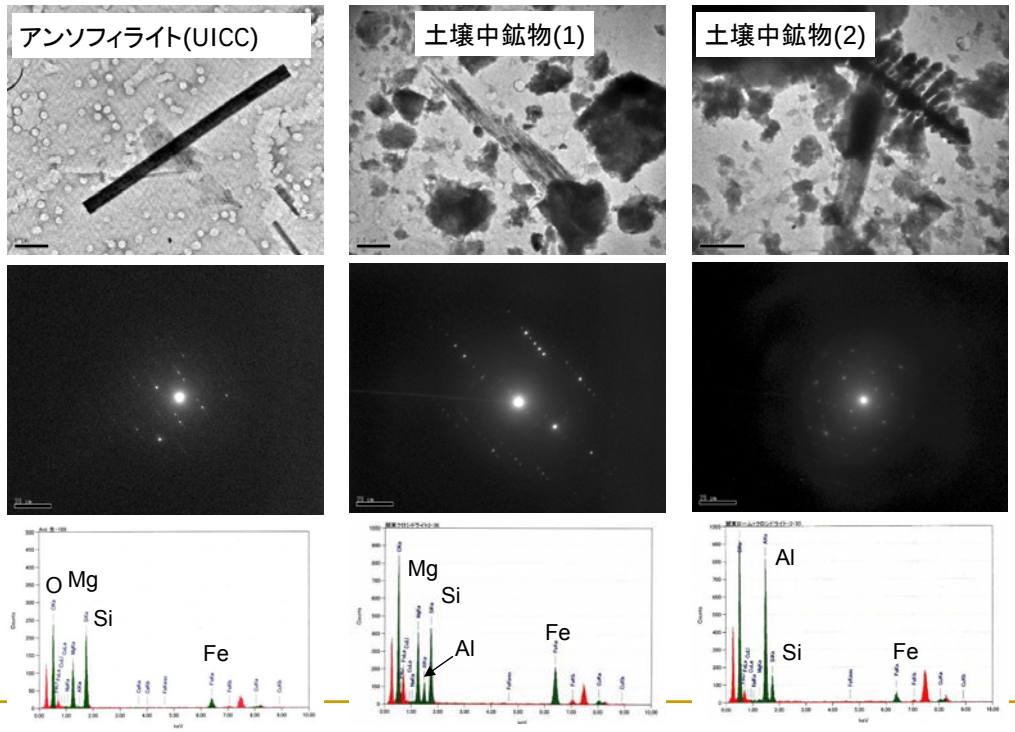


- 最小繊維幅、最短繊維長の決定
  長さ0.5μm、幅0.05μm、アスペクト比3以上、繊維数、サイズ測定
- 繊維形状の記述方法
  管状構造の有無、単繊維か繊維束の分類
- アスベスト繊維の同定手順の明確化
  ED:パターンの有無、アスベスト標準との比較)
  EDS:主要元素(Mg、Fe、Si、Na、Ca)の組成比、他元素の有無)
- 繊維数から重量濃度への換算方法
  Σ各繊維の体積×密度(クリソタイル2.55、アモサイト3.43、クロシドライト3.37g/cm^3)
- 記載方式の統一(繊維数と重量濃度)
- 定量下限:10^6f/g、μg/gオーダー

アスベスト標準試料のTEMによる観察(1)



アスベスト標準試料及び土壌粒子のTEMによる観察(2)



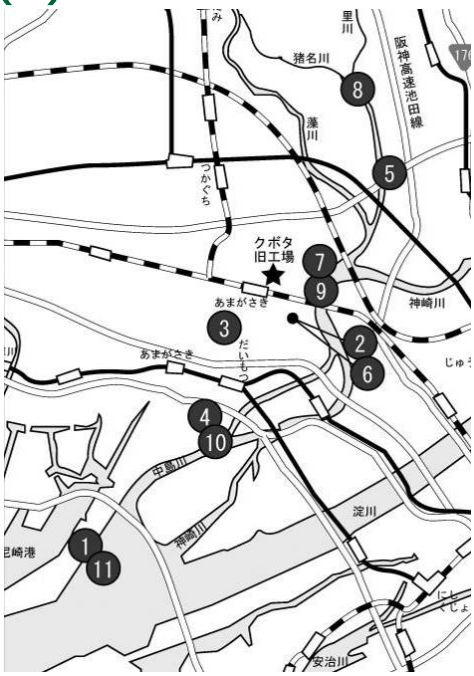
旧石綿製品製造工場周辺における環境土壌等試料中のアスベスト濃度調査(1)

目的

旧石綿製品製造工場周辺(尼崎市)における環境中アスベスト濃度及び動態の把握

試料及び採取地点

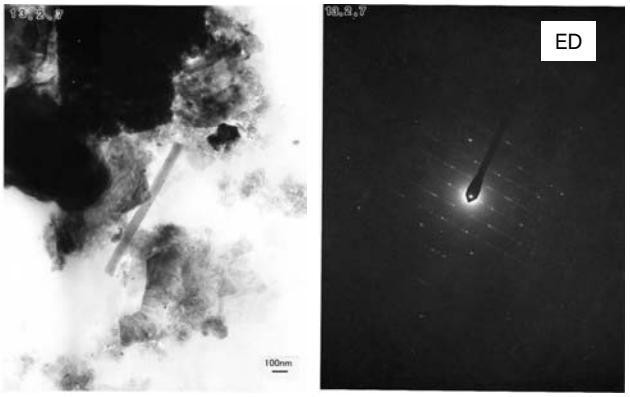
- 一廃処理施設関連試料(破砕残渣、焼却灰、飛灰、溶融スラグ)…①
- 室内ダスト…②、③
- 下水汚泥…④、⑤
- 土壌…⑥、⑦
- 河川表層底質…⑧～⑪
- 海域底質コア…⑫、⑬

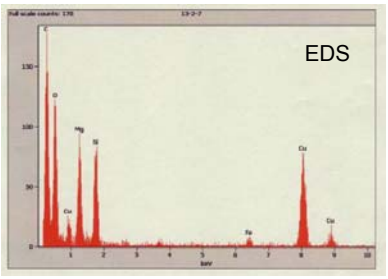


分析方法

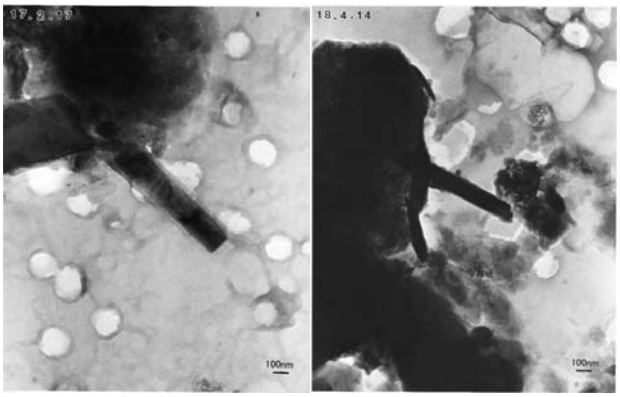
粒度調整(<5mm)、風乾後の試料を分取し低温灰化(450℃、1h)。全量無じん水中に超音波分散。適量を分取して無じん水に懸濁、ろ過してTEM観察試料を作製し、TEMにより観察(10000倍)

旧石綿製品製造工場周辺における環境土壌等試料中のアスベスト濃度調査(2)





土壌試料中のクリソタイル

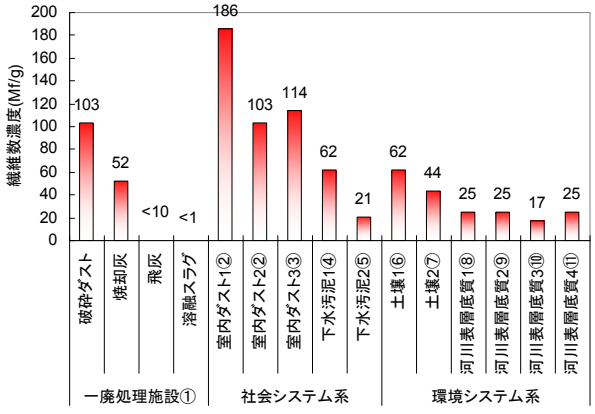


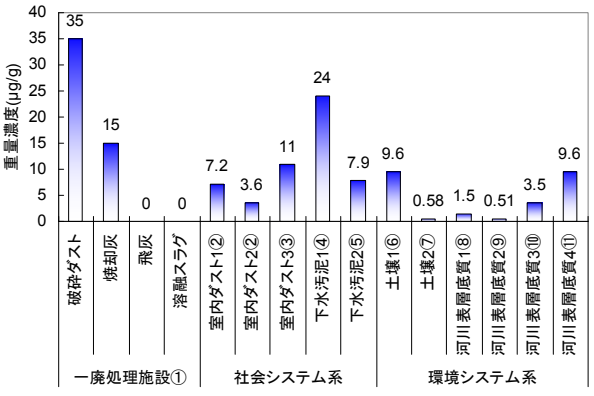
河川表層底質中のアモサイト

海域底質コアのクロシドライト

旧石綿製品製造工場周辺における環境土壌等試料中のアスベスト濃度調査(3)

分析結果





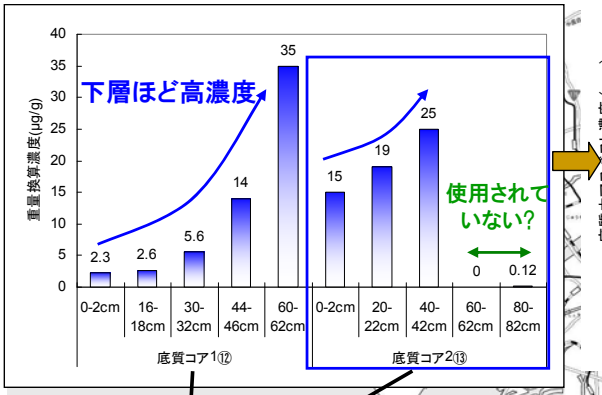
Mf/g=10^6本/g

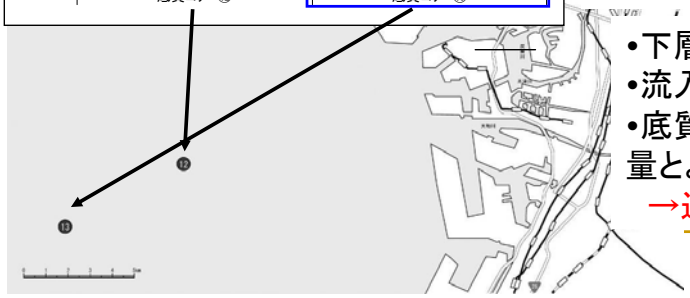
土壌:アスベスト繊維数濃度は44～62Mf/g、重量濃度は0.58～9.6μg/g
河川底質:アスベスト繊維数濃度は17～25Mf/g、重量濃度は0.51～9.6Mf/g

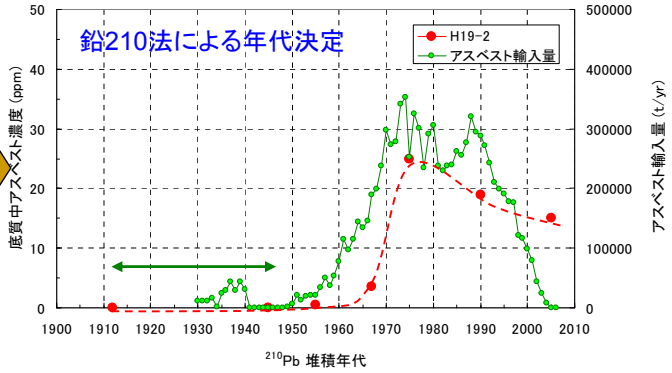
→米国カリフォルニア州の表層土壌中濃度は54～770Mf/g (1.1～10μg/g)、河川底質中濃度は39～230Mf/g(0.27～2.2μg/g)であり、同程度

旧石綿製品製造工場周辺における環境土壌等試料中のアスベスト濃度調査(4)

過去のアスベストの蓄積状況等を考察するために、底質コアを採取、TEM法により分析







- 下層ほど高濃度、最下層では不検出
- 流入河川に近いほど高濃度(コア1>コア2)
- 底質コア中のアスベスト濃度の増減は輸入量とよく対応

→過去のアスベストの使用履歴を反映

蛇紋岩地域等における環境土壌等試料中のアスベスト濃度調査(1)

目的

- 一般環境土壌中のアスベスト濃度の把握
- アスベスト廃棄物の無害化処理物(溶融スラグ等)の繊維数濃度の評価のためのデータ取得
- TEM法、PCM法、PLM法、XRD法等の分析結果の相互比較

試料

右図に示す地域において土壌試料を採取

分析方法

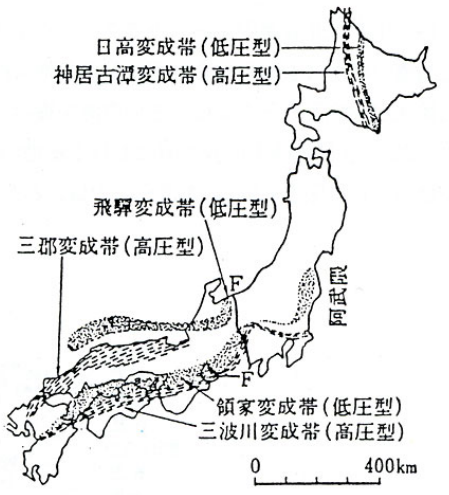
USEPA Method 600/R93/116に従い、PLM法により分析(400倍)。一部試料はTEM法でも分析し、結果を比較

蛇紋岩地域等における環境土壌等試料中のアスベスト濃度調査(2)

試料採取地域及び地点の選定、試料採取方法

試料採取地域		年度	試料数等
アスベストを含有する可能性の高い蛇紋岩のある地域	北海道 3地域	H20	土壌34試料 大気9試料
	長崎 熊本 埼玉	H19 H19 H19	5カ所　9試料 4カ所　8試料 5カ所　9試料
周囲に蛇紋岩のない地域	千葉	H19	5カ所　10試料

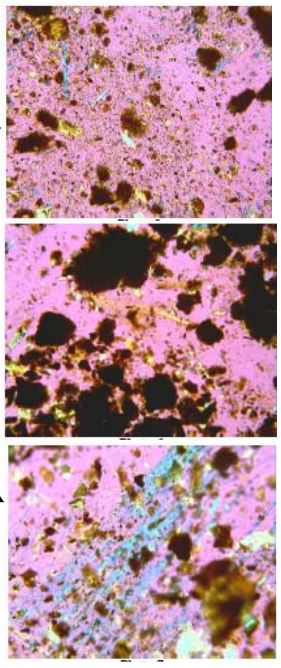
- 土壌が十分に発達しているところでは、断面を観察して母材付近、表層付近など、深さごとに土壌を採取
- 土壌の上にある落ち葉などの表層物質も、周囲からの汚染の状況を見るため採取する



蛇紋石変成帯
『石綿・ゼオライトのすべて』(1987)より

蛇紋岩地域等における環境土壌等試料中のアスベスト濃度調査(3)

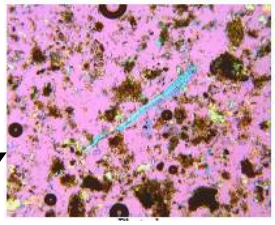
採取地域 地点名		区分	深さ(cm)	アスベスト繊維含有量(%)	
				PLM	TEM
長崎	N-4	蛇紋岩	0-20	クリソタイル微量 トレモライト微量	0.042
			20-90	クリソタイル微量 トレモライト2	—
			90-	クリソタイル微量 トレモライト10	6.2 3040Mf/g
	N-2	隣接部	0-10	不検出	<0.0001
			10-	不検出	—
	N-5	隣接部	0-	不検出	<0.0001
	N-1	非蛇紋岩	0-	不検出	—
	N-3	非蛇紋岩	0-2	不検出	—
			2-	不検出	—

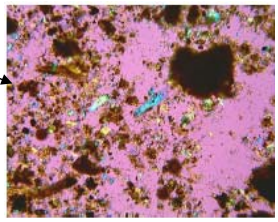


PLM法(ビジュアルエスティメーション法)での定量下限:1%

蛇紋岩地域等における環境土壌等試料中のアスベスト濃度調査(4)

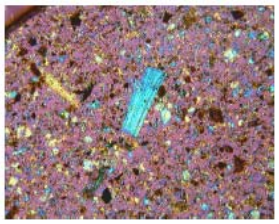
採取地域 地点名		区分	深さ(cm)	アスベスト繊維含有量(%)	
				PLM	TEM
熊本	K-1	非蛇紋岩（火山岩）	0-5	不検出	—
			5-10	不検出	—
	K-2	非蛇紋岩（変成岩）	0-5	不検出	—
			5-10	不検出	—
	K-4	蛇紋岩	0-10	クリソタイル微量	—
			10-	クリソタイル微量	—
	K-5	隣接部（変成岩）	0-5	不検出	—
			5-10	不検出	—





蛇紋岩地域等における環境土壌等試料中のアスベスト濃度調査(5)

採取地域 地点名		区分	深さ(cm)	アスベスト繊維含有量(%)	
				PLM	TEM
埼玉	S1	蛇紋岩	0-5	クリソタイル微量	—
	S2	非蛇紋岩	0-10	不検出	—
			10～	不検出	—
	S3	非蛇紋岩	0-5	不検出	—
			5-15	不検出	—
	S4	隣接部	0-5	不検出	—
			5-15	不検出	—
	S5	隣接部	0-5	不検出	—
			5-20	不検出	—



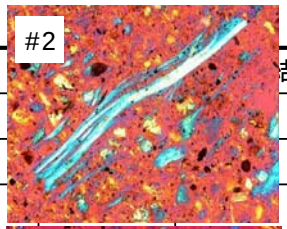
千葉で採取した試料は全ての地点で不検出

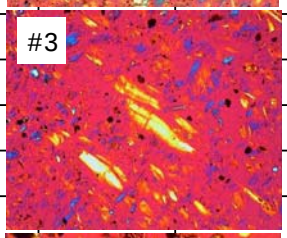
蛇紋岩地域等における環境土壌等試料中のアスベスト濃度調査(6)

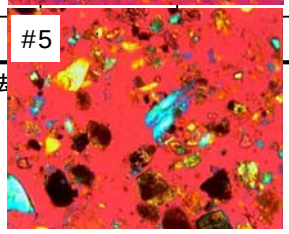
採取地域：静内川流域

No.	採取地点	深さ (cm)	土壌中石綿濃度(乾重%)			結果
			PLM1	PLM2	石綿種	%
#1	ペラリ山 蛇紋岩露頭	0-7	10	51.8	クリソタイル	9.9
#2		7-	30	—	クリソタイル	—
#3	静内川中流1	0-4	<1	—		—
#4		4-	—	—		—
#5	静内川中流2	0-2	微量	—	クリソタイル	—
#6		2-7	—	—		—
#7	静内川下流	0-7	—	—		—
#8	対照地域堆積岩		—	—		—

PLM1法：ビジュアルエスティメーション法、PLM2法：ポイントカウンティング法



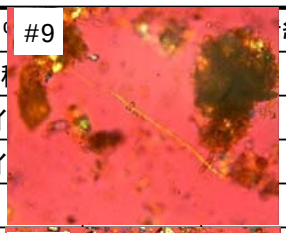


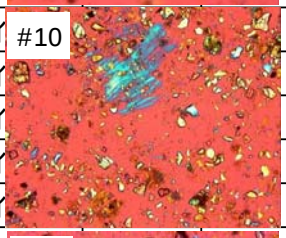


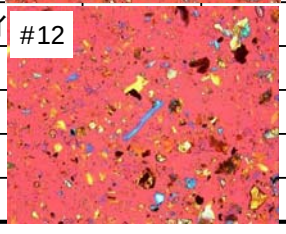
蛇紋岩地域等における環境土壌等試料中のアスベスト濃度調査(7)

採取地域：沙流川流域

No.	採取地点	深さ (cm)	土壌中石綿濃度(乾重			結果
			PLM1	PLM2	石綿	%
#9	採石場10番露頭	0-1	2	—	クリソタイ	—
#10	採石場7番露頭	0-1	微量	0.3	クリソタイ	0.88
#11		1-8	—	—		—
#12	沙流川支流		7	13.8	クリソタイ	0.69
#13	二風谷ダム	0-1	微量	0	クリソタイ	0.28
#14		1-6	3	—	クリソタイ	—
#15		1-8	微量	—	クリソタイ	—
#16		8-10	微量	—	クリソタイ	—
#17		10-13	微量	—	クリソタイ	—
#18	沙流川下流		<1	—		—
#19		0-1.5	—	—		—
#20		1.5-	—	—		—
#21	対照地域堆積岩		—	—		—



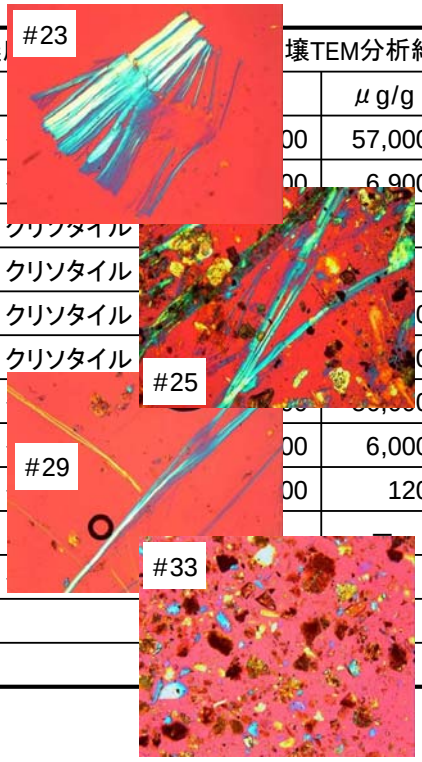




蛇紋岩地域等における環境土壌等試料中のアスベスト濃度調査(8)

採取地域：布部・山部・空知川流域

No.	採取地点	深さ (cm)	土壌中石綿濃			壌TEM分析結果		
			PLM1	PLM2			μg/g	%
#22	山部岸の沢 左岸	0-1	7	18.8		00	57,000	5.7
#23		1-	10	21.0		00	6,900	0.69
#24	山部岸の沢 右岸	0-0.5	20	—	クリソタイル			—
#25		0.5-	20	—	クリソタイル			—
#26	布部鉱山跡	0-2	7	13.8	クリソタイル		0	22.4
#27		2-5	微量	2.0	クリソタイル		0	0.36
#28		5-	5	14.5			0	5.6
#29	山部鉱山跡		5	24.8		00	6,000	0.60
#30	滝里ダム	0-2/8	微量	0.1		00	120	0.012
#31		2/8-	<1	0				—
#32	空知川中流		微量	0.2				—
#33	対照地域		<1	0.3				—
#34	対照地域		—	0.025				—



蛇紋岩地域等における環境土壌等試料中のアスベスト濃度調査ーまとめ

- 蛇紋岩地域土壌からクリソタイルを検出。一部の土壌ではトレモライトを検出
- 蛇紋岩露頭土壌、旧石綿鉱山から流出する沢の堆積物等でアスベスト濃度は10%超(PLM2)
- 非蛇紋岩地域ではアスベストは不検出であったが、蛇紋岩地域から流出する河川の堆積物でアスベストを検出→河川による移送
- PLM法での分析では、ポイントカウンティング法の方がビジュアルエスティメーション法よりも定量値が高くなる傾向
- TEM法とPLM法の分析結果の比較では、一致する試料もあったが、PLMの1/10程度となる試料もあった

まとめと今後の課題

- 土壌中アスベストの分析法として、建材の分析法が適用されることが多く、測定には偏光顕微鏡が用いられることが多い
- 但し、一般土壌中アスベスト濃度は建材中濃度よりも低く、繊維同定の障害となる鉱物粒子の夾雑も多く、分析困難。一般土壌中アスベストの分析が必要となることは少ないと思われるが、このような試料の分析は電子顕微鏡法の適用が妥当
- 土壌分析法については、より精度の高い分析法の検討・整備が必要
- 蛇紋岩地域土壌や汚染土壌等、高濃度でアスベストを含む土壌については、飛散量についても評価すべきか