

石綿分析方法における石綿の定義 をめぐる課題

○外山尚紀（東京労働安全センター）、富田知靖（アスカ技研株式会社）、
小坂浩（建築物石綿含有建材調査者協会）、亀元宏宣（株式会社EFAラボラトリーズ）

【はじめに】

2016年3月、建材中石綿分析方法JIS A 1481がTable.1に示す内容で改定・制定され、2つの定性分析と2つの定量分析が発効した。しかし2つの定性分析法は石綿の定義、使用機器およびアプローチが異なるために、分析結果に相違が生じることが指摘されている。本稿では、石綿の定義をめぐる問題の海外での経緯と国内での今後の課題について検討する。

【はじめに】

Table.1 JIS A 1481の各パートの概要

JIS A 1481	項目	定義	使用機器	対応するISO法
-1	定性	石綿様形態	実体顕微鏡、偏光顕微鏡	22262-1
-2	定性	縦横比 3 : 1	X線回折、位相差分散顕微鏡	なし
-3	定量	XRD回折ピーク	X線回折	なし
-4	定量	石綿様形態	実体顕微鏡、偏光顕微鏡	22262-2

※石綿様形態(Asbestiform)

- A. 石綿:破碎や加工により容易に長く細く柔軟で強い纖維に分離する石綿様形態(asbestiform)へ結晶化した蛇紋石と角閃石に属する特定のけい酸塩鉱物をさす鉱物学的総称。クリソタイル、クロシドライト、石綿様形態のグリュネライト(アモサイト)、アンソフィライト石綿、トレモライト石綿、アクチノライト石綿を含む。
- B. 石綿纖維:石綿様形態を呈する鉱物纖維の集団で光学顕微鏡観察により以下の特徴をもつ。
1)アスペクト比20:1から100:1以上の粒子(長さ5μm超). 2)通常0.5μm未満の非常に細い纖維. 3)次の特徴の2つ以上をもつもの. a. 束をなす平行な纖維. b. 先端が広がった纖維. c. 単纖維がもつれた塊. d. 曲率をもつ纖維.

【経緯】

1958年に英国の石綿肺研究協議会(Asbestosis Research Council)で、気中石綿濃度を測定する際の計数上のルールとして、「AS（アスペクト）比3以上、長さ $5\mu\text{m}$ 以上」が提案された。Holmes は当時を回顧して「AS比3:1 以上は適当に(arbitrarily)決めた」としている。これは計数上のルールであって石綿の定義ではないが、米国では1970年代まで石綿の定義として通用した。1970年代末頃から鉱物学者によって、石綿は石綿様形態(asbestiform)という独特な纖維構造を持つことが主張された。

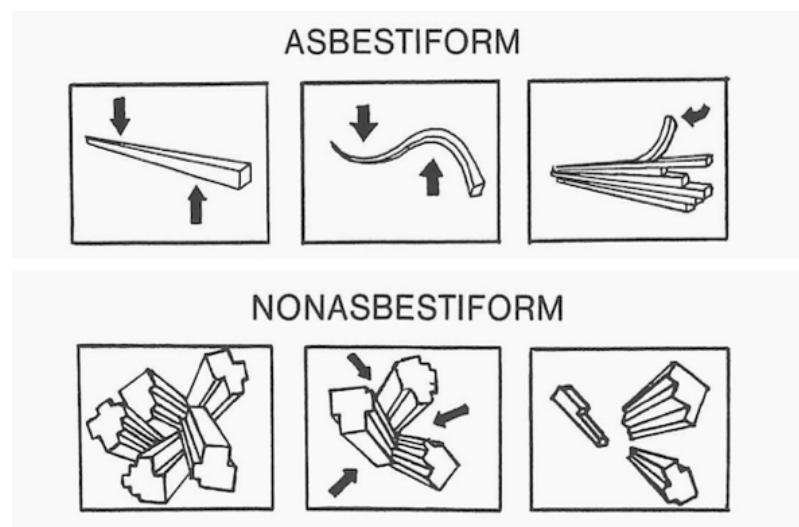
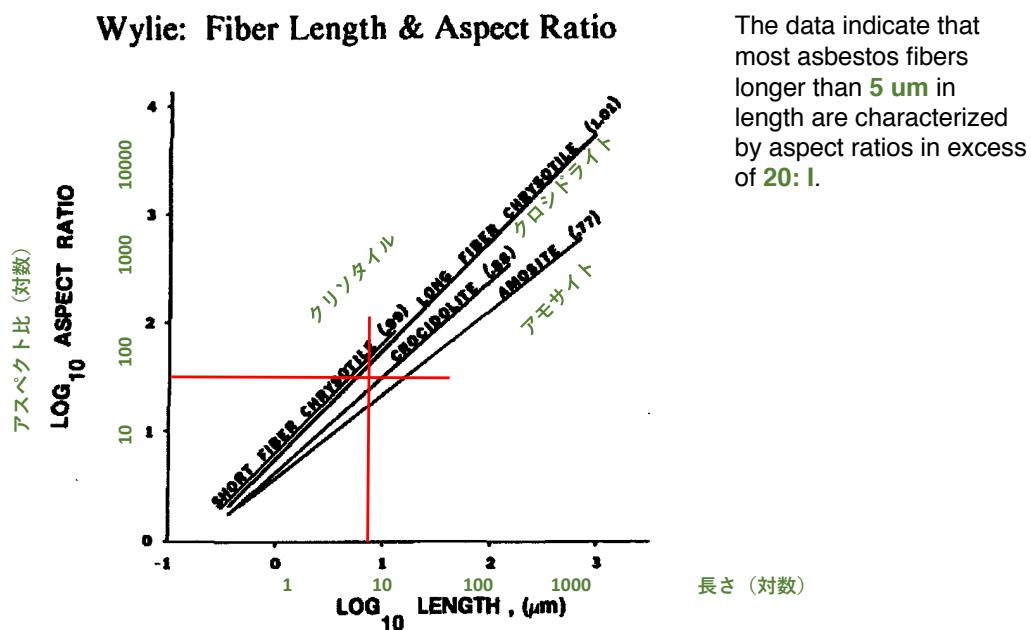


Fig.1 石綿様形態と非石綿様形態 (Cleavage)

【経緯】鉱物学者の反論（1）

… microscopists rely heavily, and sometimes exclusively, on morphologic features. However, the choice of a 3:1 aspect ratio as the definition of a fiber is an unfortunate one. Many minerals, including the amphiboles, pyroxenes, and alumino silicates, such as sillimanite, readily cleave into fragments with this aspect ratio. …

… 顕微鏡技術者は形態的特徴に非常に、あるときはそれのみに依存している。しかし、纖維の定義としてアスペクト比3：1を選択することは不幸なことである。珪線石のような角閃石、輝石とアルミノケイ酸塩鉱物を含む多くの鉱物は容易にこのアスペクト比の破片にへき開する。…



Wylie AG. Fiber length and aspect ratio of some selected asbestos samples. 1979.

【経緯】 鉱物学者の反論（2）

… it is most unfortunate, however, that health scientists and regulatory agencies have adopted the commercial definition of asbestos rather than the mineralogical one. Consequently, all particles of the five known commercial asbestos minerals are considered to be asbestos, provided that they have elongated shapes (with an aspect ratio of 3 to 1 or greater), regardless of their asbestiform crystallization. Due to this misconception, asbestos fibers of other minerals are neglected, and their potential carcinogenic properties have not been investigated. …

… 健康に関連する科学者と規制当局が鉱物学的な定義ではなく、商業的な定義を採用したことは、最も不幸であった。その結果、知られている5種類の商業利用されたアスベスト鉱物の粒子は、細長い形（アスペクト比3：1以上）をしていれば、石綿様形態の結晶構造は考慮されずにアスベストとみなされた。この誤解によって、他の鉱物種の石綿様形態をした纖維は無視され、その発がんの可能性は調査されなかった。…

Zoltai T. Amphibole asbestos mineralogy. Reviews in mineralogy and geochemistry
1981

【経緯】

1982年、EPA(米国環境保護庁)が初めて公表した建材中の石綿分析方法では石綿様形態が明示されており、1984年には米国での新たな石綿規制のための公聴会で規制すべきは石綿様形態との合意がなされた。この合意に基づき、1987年米国では連邦規制 40 CFR Part 763の建材と気中の石綿の定義で石綿様形態が採用された。

EPA Test Method Interim Method for the Determination of Asbestos in Bulk Insulation Samples 1982

Table 1-1

Chrysotile (asbestiform serpentine)

Amosite (asbestiform grunerite)

Crocidolite (asbestiform riebeckite)…

【経緯】 米国連邦規制上の定義

A.石綿—破碎や加工により容易に長く細く柔軟で強い纖維に分離する石綿様形態(asbestiform)へ結晶化した蛇紋石と角閃石に属する 特定のけい酸塩鉱物をさす鉱物学的総称。クリソタイル,クロシドライト,石綿様形態のグリュネライト(アモサイト),アンソフィライト石綿,トレモライト石綿,アクチノライト石綿を含む。

B.石綿纖維—石綿様形態を呈する鉱物纖維の集団で光学顕微鏡観察により以下の特徴をもつ。

- 1.アスペクト比20:1から100:1以上の粒子(長さ $5\mu\text{m}$ 超)
- 2.通常 $0.5\mu\text{m}$ 未満の非常に細い纖維
- 3.次の特徴の2つ以上をもつもの
 - (a)束をなす平行な纖維
 - (b)先端が広がった纖維
 - (c)単纖維がもつれた固まり
 - (d)曲率をもつ纖維

"Post-Hearing Comments in the Matter of Proposed Revisions to the Asbestos standard,"Code of Federal Regulations Title29.1984

【経緯】米国の石綿規制の歴史

- 1971 許容曝露限界PEL: Permissible Exposure Limits 12f/cc
- 1971 緊急暫定基準 TWA 5f/cc STEL 10f/cc
- 1976 PEL: 2f/cc
- 1983 緊急暫定基準 0.5f/cc
- 1984 緊急暫定基準変更 0.5 or 0.2f/cc
- 1986 OSHA規制強化0.2f/cc、へき開トレモライト等を石綿の定義から除外
- 1987 EPA AHERAにより連邦規制 40 CFR Part 76で石綿様形態採用
- 1990 NIOSH EMP規制（気中石綿濃度基準はPCM法3:1を維持）
- 1992 OSHA Non-Asbestiformの角閃石を規制から除外
- 1994 NIOSH Asbestos (bulk) by PLM. Method: 9002

【経緯】 発がん性との関連（1）

モンタナ州バーミキュライト鉱山の事例

1919年-1990年操業したバーミキュライト鉱山の労働者と周辺住民に肺がんなどが多発。石綿様形態の角閃石ウインチャイト/リヒテライトの曝露が原因とされる。

Significant elevations in SMRs for asbestosis, lung cancer, and cancer of the pleura were observed among Libby vermiculite workers. Exposure-response relationships were noted for asbestosis and lung cancer. Significant excess mortality from nonmalignant respiratory disease was observed even among workers with cumulative exposure.

Fiber count estimates used in the exposure assessment include not only the regulated tremolite asbestos fibers but also the asbestiform amphibole fibers not mentioned in the regulations (winchite and richterite).

Patricia Sullivan, Vermiculite respiratory diseases and asbestos exposure in Libby cohort study, Environmental Health Perspectives, 115, 4, 579-585. 2007

規制対象の石綿以外でも石綿様形態の角閃石は発がん性がある

【経緯】 発がん性との関連（2）

形態の異なるトレモライトによる動物実験

TABLE 4. Summary of Survival Data and Comparison with Selected Re-expressions of 10-mg Dose as Numbers of Fibers and Particles

Sample No.	Type	No. of Animals	No. of Mesotheliomas	Median Survival Time (days)	Estimated Relative Hazard (log)	No. (*10 ⁵) of Fibers in 1 mg of Injected Dust	No. (10 ⁵) of Fibers of length ≥8 and diameter <0.25	No. (10 ⁵) of Particles in 1 mg of Injected Dust
1	California	36	36	301	0.8308	13,430	121	18,375
2	Swansea	36	35	365	0.5593	2,104	8	4,292
3	Korea	33	32	428	0.0000	7,791	48	13,435
4	Italy	36	24	755	-1.6108	1,293	1	20,137
5	Carr Brae	33	4	*	-3.9043	899	0	9,490
6	Shinness	36	2	*	-4.7080	383	0	5,901

Davis JM, Addison J, et al, Variations in the carcinogenicity of tremolite dust samples of differing morphology. Ann N Y Acad Sci. 1991 Dec 31;643:473-90.

【経緯】国際機関（1）

1997年 IMA(国際鉱物学連合) 鉱物命名法改訂

石綿様形態の角閃石はIMA78に基づく正確な鉱物名に従って命名され、その後に接尾辞 - アスベスト、例えばアントフィライト - アスベスト、トレモライト - アスベストをつける。

As in IMA 78, asbestosiform amphiboles should be named according to their precise mineral name in this report, followed by the suffix -asbestos: e.g. anthophyllite-asbestos, tremolite-asbestos

Leak BE. Nomenclature of Amphiboles: Report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association Commission on New Minerals and Mineral Names. Mineralogical Magazine, April 1997, Vol. 61, pp. 295-321

【経緯】国際機関（2）

1999年 ISO（国際標準化機構）ISO13794

2.7 石綿

石綿様形態の晶癖に結晶化した蛇紋石および角閃石に属するケイ酸塩鉱物群に適用される用語であり、破碎または加工されたときに長く細く可撓性の強い纖維に容易に分離される

2.7 asbestos

term applied to a group of silicate minerals belonging to the serpentine and amphibole groups which have crystallized in the asbestosform habit, causing them to be easily separated into long, thin, flexible, strong fibres when crushed or processed

【経緯】国際機関（3）

2012年 IARC（国際ガン研究機関）石綿様形態と非石綿様形態をCAS番号で区別

Table 1.1 Common names, CAS numbers, synonyms, non-asbestos mineral analogues, idealized chemical formulae, selected physical and chemical properties of asbestos minerals

Common Name	CAS No.	Synonyms	Non-Asbestos Mineral Analogue	Idealized Chemical Formula	Colour	Decomposition Temperature (°C)	Other Properties
Asbestos	1332-21-4*	Unspecified		Unspecified			
<i>Serpentine group of minerals</i>							
Chrysotile							
Chrysotile	12001-29-5*	Serpentine asbestos; white asbestos	Lizardite, antigorite	$[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]_n$	White, grey, green, yellowish	600–850	Curled sheet silicate, hollow central core; fibre bundle lengths = several mm to more than 10 cm; fibres more flexible than amphiboles; net positive surface charge; forms a stable suspension in water; fibres degrade in dilute acids
<i>Amphibole group of minerals</i>							
Crocidolite							
Crocidolite	12001-28-4*	Blue asbestos	Riebeckite	$[\text{NaFe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]_n$	Lavender, blue green	400–900	Double chain silicate; shorter, thinner fibres than other amphiboles, but not as thin as chrysotile; fibre flexibility: fair to good; spinnability: fair; resistance to acids: good; less heat resistance than other asbestos fibres; usually contains organic impurities, including low levels of PAHs; negative surface charge in water
Amosite							
Amosite	12172-73-5*	Brown asbestos	Grunerite	$[(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]_n$	Brown, grey, greenish	600–900	Double chain silicate; long, straight, coarse fibres; fibre flexibility: somewhat; resistance to acids: somewhat; occurs with more iron than magnesium; negative surface charge in water
Anthophyllite							
Anthophyllite	77536-66-4*	Ferroanthophyllite; azbolen asbestos	Anthophyllite	$[(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]_n$	Grey, white, brown-grey, green	NR	Double chain silicate; short, very brittle fibres; resistance to acids: very; relatively rare; occasionally occurs as contaminant in talc deposits; negative surface charge in water
Actinolite							
Actinolite	77536-67-5*	Unspecified	Actinolite	$[\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]_n$	Green	NR	Double chain silicate; brittle fibres; resistance to acids: none; occurs in asbestos and non-asbestos habit; iron-substituted derivative of tremolite; common contaminant in amosite deposits; negative surface charge in water
Tremolite							
Tremolite	77536-68-6*	Silicic acid; calcium magnesium salt (8:4)	Tremolite	$[\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]_n$	White to pale green	950–1040	Double chain silicate; brittle fibres; acid resistant; occurs in asbestos and non-asbestos habit; common contaminant in chrysotile and talc deposits; negative surface charge in water

【経緯】国際機関（3）

CAS番号による石綿様形態と非石綿様形態の種類の分類

TABLE 1—*Chemical Abstracts Service (CAS) numbers of the asbestos minerals and their nonasbestiform varieties.^a*

Asbestiform Variety ^b		Nonasbestiform Variety	
Mineral	CAS No.	Mineral	CAS No.
Serpentine group			
Chrysotile	12001-29-5	antigorite	12135-86-3
Amphibole group			
Crocidolite	12001-28-4	riebeckite	17787-87-0
Grunerite asbestos (amosite)	12172-73-5*	grunerite	14567-61-4
Anthophyllite asbestos	77536-67-5*	anthophyllite	17068-78-9
Tremolite asbestos	77536-68-6*	tremolite	14567-73-8
Actinolite asbestos	77536-66-4*	actinolite	13768-00-8

C. Sheldon Thompson, Consequences of improper definitions for regulated minerals, ASTM Committee D-22, Definitions for asbestos and other health-related silicates. 1982.

【経緯】

8カ国と4つの国際機関の石綿の定義

Table2 : 各国と国際機関の石綿の形態的な定義

Country /Organization	Morphological definition	Authorities
U.S.	asbestiform	Code of federal regulations 40 CFR Part 763
U.K.	CAS number	The Control of Asbestos Regulations 2012
Canada(Ontario)	fibrous silicate	Occupational Health and Safety Act – Ontario Reg. 278/05
Germany	CAS number	Hazardous Substances Ordinance
France	fibrous material	Exposition environnementale à l'amiante
Australia	asbestiform	Work Health and Safety Act 2011
Korea	fibrous form	Asbestos Safety Management Act
Singapore	fibrous silicates	the Workplace Safety and Health (Asbestos) Regulations
ILO	fibrous form	C162 - Asbestos Convention, 1986 (No. 162)
ISO	asbestiform	ISO22262-1, ISO13794
IARC	CAS number	Monographs-100C
IMA	asbestiform	IMA78

【課題】

JIS-2では分析者は石綿を特定する石綿様形態を確認せずにXRDの回折ピークと位相差分散顕微鏡でAS比3以上粒子を探している。JIS A 1481-2の方法は2009年のISOワーキンググループでfalse negativeを含む40%の分析ミスを起こしたことが報告されたために否決され、国際標準と合致していない点が指摘されている。石綿様形態を見ないことは石綿含有建材の見落とし(false negative)につながり、形態不明のXRDのピークで石綿含有建材と見誤る(false positive)ことが起きる。JIS A 1481-2の建材分析方法を廃止し、適切な分析ができる技術者を養成することが急務である。

ISO議長Eric J. Chatfield来日講演から

JIS A 1481-2がISOで不採用となった経緯

http://www.tm.depe.titech.ac.jp/Asbestos_Research_Group/index.html