

- ・研究課題名＝アスベスト含有廃棄物の分解処理による無害化の確認試験方法の確立とその応用
- ・研究番号＝K1804、K1947、K2051

- ・国庫補助金精算所要額(円)＝109,150,000

- ・研究期間(西暦)＝2006－2008

- ・代表研究者名＝野馬幸生(国立環境研究所)

- ・共同研究者名＝貴田晶子、山本貴士、寺園淳、平野靖史郎、古山昭子(国立環境研究所)、酒井伸一(京都大学)、佐藤元泰、高山定次(核融合科学研究所)、藤吉秀昭(日本環境衛生センター)、福本隆治(産業廃棄物処理事業振興財団)

- ・研究目的＝今後増加するアスベスト含有廃棄物の処理において、処理システム全体の安全性確認のため、以下の6課題について検討することを目的とする。第一の目的は、アスベスト含有廃棄物の無害化の確認試験法として、透過型電子顕微鏡/電子線回折/エネルギー分散X線分析(TEM/ED/EDS)を用いた標準的な分析方法を確立することであり、試料中のアスベスト繊維の同定及び計数方法、前処理方法について検討する。それと共に、実処理での日常モニタリングに適用できる簡易試験法として、位相差顕微鏡法(PCM法)や分散染色法(DS法)、偏光顕微鏡法(PLM法)、走査型電子顕微鏡法(SEM法)に関して、試料調製方法や計数及び結果記載方法の標準化を行う。また、バルク素材中のアスベスト測定法の一つとして諸外国で主流であるPLM法を適用するにあたり、米国EPA法を参考に分析の標準手順を用意する。第二の目的は、設定すべき処理レベルの比較対象となる、一般土壌や底質の濃度を把握するための試験法の確立及びデータの取得である。そのため、尼崎市周辺や蛇紋岩地域等の土壌や底質、大気等の環境試料、ごみ破砕ダストや下水汚泥等の社会システム系試料を採取して分析を行い、アスベスト濃度を把握すると共に、今回開発したTEM法を分析に適用し、通常用いられているPCMを用いた分散染色法やPLM法による計測値と比較する。第三の目的は、熔融処理等の熱処理過程に伴うアスベスト繊維の形状、繊維数、化学形態、結晶構造の変化をTEM法やXRD法により把握すると共に、生体毒性への影響を確認することである。アスベスト標準試料の熱処理物を用いてin vitro毒性試験の条件検討を行う。また、マウスへの腹腔内投与と気管内投与を行いin vivo試験法の比較検討を行う。第四の目的は、アスベストの内部加熱が可能である新しい処理法であるマイクロ波照射を実廃棄物に適用するための最適条件の検討であり、微小領域の観察と分光分析を同時に行う装置を開発し、マイクロ波加熱時のアスベスト繊維の変化や微小領域における熱の移動をリアルタイムに(in situ)観察する。第五の目的は、現状で十分に把握されていない一般廃棄物処理施設におけるアスベストの排出実態を明らかにすることであり、当該施設(ごみ焼却処理施設、粗大ごみ処理施設及び建設系廃棄物の処理・資源化施設)におけるアスベストの排出実態を把握し排出抑制対策の検討をおこなう。第六の目的は、産業廃棄物関連施設におけるアスベスト排出量等の動向について把握することである。特別管理産業廃棄物である廃石綿等(飛散性アスベスト)と異なり、現状では非飛散性アスベスト(石綿含有産業廃棄物)の排出量の把握は進んでいない。そのため、非飛散性アスベストの排出量等の動向について調査し、アスベスト含有廃棄物の無害化確認試験方法の確立と併せて、非飛散性アスベストを処理する施設等への応用を図る。

・研究方法＝

(1) アスベスト含有廃棄物及び関連試料の試験方法の確立

TEM法におけるアスベスト繊維の同定及び計数方法の検討のため、無害化処理物の分析方法を取りまとめた。無害化処理物試料を粒径0.5mm以下に粉碎後、無じん水中に分散して粗大粒子を除いて試料懸濁液を調製する。これを負荷量が適当になるように無じん水で希釈してポリカーボネートろ紙でろ過する。ろ紙にカーボン蒸着を施して小片を切り出してTEMメッシュ(Ni製、200メッシュ)に載せ、溶媒でろ紙を溶解してTEM観察試料を作製する。これをTEMで倍率10000倍観察し、形態、電子線回折(ED)及びエネルギー分散X線分析(EDS)により繊維の同定を行いつつ、長さ0.5 μ m以上、幅0.05 μ m以上、長さとの比(アスペクト比)3以上の繊維を最低4目開き計数する。この分析方法の妥当性を検討するため、2機関による共同分析を実施して評価した。共同分析用の試料としてアスベスト標準、スラグ溶出物、土壌(関東ローム土)溶出物を使用した。スラグ溶出物と土壌溶出物はそれぞれの水溶出物にアスベスト標準を添加して作製した。統一した繊維の同定・計数基準に従って両機関でアスベスト繊維を計数して報告した。この共同分析でマトリックスの多い試料で分析のばらつきや計数値を過小評価する傾向が認められたため、TEM法における前処理法について、上述の前処理法に低温灰化とギ酸処理操作を追加し、繊維の計数値の変化から有効性を評価し、改良した。試料には粗大ごみ破碎残渣、バグフィルター集じん物、室内ダストを用いた。

簡易試験法における試料調製方法と計数方法の標準化のために共同分析を実施した。アスベスト標準とスラグ溶出物を共通試料として作製し、参加機関に配布した。参加機関はPCM(DS)法9機関、PLM法6機関、SEM法6機関、TEM法3機関であり、分析法毎に統一した試料調製手順、観察・計数方法に基づいてアスベストを分析し、重量当たりの繊維数、繊維重量濃度を得て報告した。PCM法における精度管理のため、米国の精度管理プログラムに準じた方法で共同分析を実施した。参加機関は12機関、分析者は41名の参加を得た。視野当たりのアモサイト繊維数が既知(=合意参照値)であるスライドを12機関に回覧し、41名がPCM法により繊維を計数した。計数結果については、合意参照値と計数値との差からスコアを求めて評価した。

バルク素材のPLM法による分析の検討では、実試料を用いて標準試料と比較参照しながら、PLMによる形状・多色性・異方性・消光性・伸長性・分散染色の確認による定性分析、ポイントカウンティング法(PC法)による定量分析、画像解析ソフトによる解析を行った。また、セピオライト中のアスベストの分析のための前処理法の検討では、標準試料に対して3N塩酸を用いて酸処理の有効性を確認し、実試料へ適用した。

(2) 土壌、底質等一般環境試料中のアスベスト濃度把握のための調査

アスベスト製品製造工場があった尼崎市周辺を選定し、社会システム系試料として一般廃棄物処理施設の粗大ごみ破碎ダスト、焼却灰、飛灰及び溶融スラグの各試料、3ヶ所の室内ダスト試料、下水処理施設2ヶ所の下水汚泥試料を採取した。環境試料として土壌2ヶ所、河川及び港湾4ヶ所の表層底泥、海域2ヶ所の底質コアを採取した。また、環境土壌試料として、蛇紋岩地域(熊本県山鹿市5ヶ所、長崎県長崎市5ヶ所、埼玉県秩父郡5ヶ所、北海道静内川流域5ヶ所、沙流川6ヶ所、山部・空知川9ヶ所)、非蛇紋岩地域(千葉県いすみ市5ヶ所)を選定し、これらの地域で土壌試料と大気試料の採取を行った。試料中のアスベスト濃度は本研究において開発したTEM法その他、各種公定法(PCM法、PCMによる分散染色法、PLM法)に従って分析した。港湾底質コア試料は、表層、中層(上部、中部、下部)、下層から約2cmの厚さでコア試料を切り出して²¹⁰Pb法により年代決定を行うと共に、TEM法によりアスベスト濃度を分析し、堆積年代と濃度との関係について調べた。

(3) 熱処理後のアスベスト繊維の毒性学的評価

アスベスト標準はクリソタイル、クロシドライト、アモサイト、トレモライト、アンソフィライトを使用した。それぞれ空気雰囲気下、高温ボックス炉で2時間加熱処理した。処理温度は400～1500℃(100℃毎、アスベストの種類によって異なる)とした。TEM法による評価では、処理物10mgを分取し、無じん水100mLを加えて超音波分散させた。この懸濁液の適量を分取して無じん水に希釈してろ過し、ろ紙からTEMグリッドを作製してTEM法により観察した。XRD法による評価では、処理物を直接ガラス試料板に塗布して測定した。毒性試験では、無菌化と細菌壁成分の除去のため、非加熱処理アスベスト試料も含めて250℃で2時間処理を行い、リン酸緩衝生理食塩水に無菌的に懸濁した。In vitro 毒性試験にはマウス肺胞マクロファージ細胞株(J774.1)、ラット肺胞マクロファージ、ラット肺胞上皮細胞株(SV40-T2)及びヒト中皮細胞株(MeT-5A)を用い、細胞生存率を測定して細胞毒性を比較した。In vivo 毒性試験はマウスを用い、クリソタイル熱処理物を腹腔内投与、クロシドライト、アモサイト熱処理物を腹腔内投与または気管内投与した。24時間後及び4週間後、マウスから腹腔洗浄液あるいは気管支肺胞洗浄液を回収し、細胞数と細胞の種類、炎症性サイトカイン濃度を測定することで炎症誘導能を比較した。

(4) マイクロ波分解処理の鉱物・物性学による機序の解析

試料に対してマイクロ波を印加したときに発生する現象を、それが発生している高温の状態において、顕微鏡レベルで観察するマイクロ波高温加熱ステージを開発した。マイクロ波の電界と磁界を分離して物質に印加できる導波管型共振器を製作し、その電界が最大になる共振点に試料を置いてマイクロ波を印加して加熱し、分解現象が発生している高温の状態を、装置上部に設置したデジタル顕微鏡(400倍)により顕微鏡レベルでリアルタイムに観測した。処理条件はマイクロ波周波数2.45GHz、出力1kW、加熱温度1050℃、加熱保持時間10分とした。試料には、模擬廃棄物試料としてクリソタイルとポルトランドセメントを重量比3:7で混練したものと、実試料として吹付けアスベスト(クリソタイル濃度約10%)を直径8mm長さ4mmに成形したものを使用した。マイクロ波加熱後の試料の結晶構造の変化をXRD法、またアスベスト繊維の変化をSEM法と分散染色法によって分析した。さらに、マイクロ波加熱時のメソスケール(数十ミクロン)の非平衡加熱過程をリアルタイムに観察するため、可視モニター連動型イメージ分光器を開発した。キャビティ中央部に試料を置いてマイクロ波を印加し、分解中の高温試料をリアルタイムに観察した。試料は雲母とセメントの混合物とした。

(5) 一般廃棄物関連施設におけるアスベストの排出動態等の把握

調査対象施設・試料として、ごみ焼却施設3施設における燃焼排ガス及び集じん灰等処理後物中、また粗大ごみ破碎施設2施設における破碎ガス及び処理後物(集じん物等)中のアスベストを調査した。燃焼排ガス及び破碎ガスは、PCMによる計数法(環境省「アスベストモニタリングマニュアル(第3版)」)に従って分析した。BF集じん物及びそれ以外の処理後物は、分散染色法及びX線回折法(JIS A1481)に従って分析した。また、BF集じん物については、SEM-EDS法(JIS K3850-1)によっても分析した。分析結果は、燃焼排ガス及び破碎ガスについては10f/L(特定粉じん発生施設の敷地境界基準値)、またBF集じん物及び処理後物についてはPCMによる分散染色法で分散色を示す繊維が3000粒子中4繊維未満であることとX線回折法でアスベストの回折ピークが検出されないこと(JIS A1481の定性分析)に基づいて評価すると共に、集じん装置の処理機能等を検証した。また、建設系廃棄物の資源化や処理に関して代表的な施設の現地調査を行い、建設系廃棄物の受け入れから処理・資源化までの各工程を調査した。また、前処理工程における発じん対策としての水散布とその床洗浄排水の水処理汚泥や集じん後の資源化物等のアスベスト含有量を調査した。

(6) 産業廃棄物関連施設におけるアスベストの排出動態等の把握

非飛散性アスベスト廃棄物の排出量について、平成 18 年度は文献調査やヒアリング調査 3 件の実施、また住宅滅失統計にもとづく国内の非飛散性アスベスト廃棄物量の推計を行った。平成 19 年度は建材関連協会 1 件、排出事業者 2 件、処分業者 2 件、自治体 3 件、合計 9 件のヒアリング調査を実施した。それらのヒアリング内容や収集資料を基に、非飛散性アスベスト廃棄物の処理に関する課題や問題点、排出量の推計も行った。平成 20 年度は最終処分場を保有している 1300 の事業者アンケート調査を実施して、非飛散性アスベスト廃棄物の排出量について調査を実施した。また飛散性アスベスト廃棄物の中間処理を行っている業者 3 件にヒアリング調査を実施して、非飛散性アスベスト廃棄物の中間処理の実施状況を調査した。これらの結果から、非飛散性アスベスト廃棄物の排出量を推計した。

・結果と考察＝

(1) アスベスト含有廃棄物及び関連試料の試験方法の確立

アスベスト含有廃棄物の無害化処理物の確認試験法として、TEM 法による分析法を確立した。試料調製においては、無害化処理物内部のアスベスト繊維が風化により露出・飛散する可能性を、処理物を粉碎後に水中に分散する操作で代替することとした。水分散法は土壌・底質や集じん物等にも適用可能である。TEM による観察においては、形態観察や ED、EDS 分析によるアスベスト繊維同定手順の明確化、計数する繊維サイズの決定、重量濃度への換算方法、結果記載方法を取りまとめた。本方法の定量下限は繊維数濃度で $Mf/g(=10^6 \text{本}/g)$ 、重量濃度で $\mu g/g$ オーダーである。このように取りまとめた TEM 法での 2 機関での共同分析において、アスベスト標準とスラグ溶出物では TEM グリッド目開き当たりの繊維数は両機関で比較的良好に一致したが、土壌溶出物では最大 4 倍程度のばらつきがあり、マトリックスの多い試料で繊維数濃度、重量濃度共に過小評価する傾向にあった。これは、試料の均質性やマトリックスによる目開きの被覆や繊維付着による観察への妨害等、試料調製の影響であると考えられた。TEM 分析の前処理方法としてギ酸処理を追加することで、破碎残渣やバグフィルター集じん物では繊維数が 2～3 倍程度に増加した。セメント分等ギ酸に可溶性マトリックスが溶解除去されることや、繊維の凝集が抑制されたことで計数値が増えたものと考えられ、この種の試料の分析ではギ酸処理が有効であり、この操作を追加したものを標準分析法として提案した。

簡易試験法の標準化のための共同分析において、アスベスト標準では DS 法により μg オーダーのアスベストの定量が可能であり、またスラグ溶出物では PCM 法及び TEM 法によってスラグ試料中に 0.01%(0.1mg/g)オーダーで含まれるアスベストが定量可能であることを示した。一方で分析結果のばらつきは大きく、試料調製または観察段階での問題が考えられた。PCM 法による共同分析においては、ほとんどの分析者が米国での熟練者の基準である 60 点以上のスコアを得た。このことから、観察段階よりも試料調製の問題の改善の必要性が示唆された。

バルク素材の PLM 法による分析では、米国 EPA 法を参考にした分析の標準手順に基づいてバルク建築材料検体の分析を行った。PLM により把握できる複数の光学的特性がクリソタイルと一致することより、この検体にクリソタイルが含有されていると判定した。セピオライト中のアスベスト分析の前処理法の検討では、塩酸処理によりトレモライトは影響を受けないがセピオライトは溶解して繊維形状が一部分解することで粒子の光学的特性を確認しやすくなり、酸処理が有効であることが分かった。この結果をもとに耐熱材付き金網の耐熱材を分析した。酸処理後(3N 塩酸、60℃、180 分振とう)に PLM 法によってトレモライトの含有の有無を確認したところ、直線状繊維物質が残存していたが、PLM による光学的特性の確認から耐熱材にはトレモライトは含有されていないと判断した。

(2) 土壌、底質等一般環境試料中のアスベスト濃度把握のための調査

尼崎市周辺で採取した社会システム系試料中のアスベスト濃度は、TEM 法による分析で粗大ごみ破碎ダスト 103Mf/g、焼却灰 52Mf/g、屋内ダスト 103~186Mf/g、下水汚泥 21~62Mf/g であった。PCM による分散染色法では、粗大ごみ破碎ダストと室内ダストで分散色を示す繊維が確認された。環境試料中のアスベスト濃度は、土壌 44~62Mf/g、河川及び港湾表層底質 17~25Mf/g、海域底質コア試料不検出~68Mf/g であった。海域底質コア試料中のアスベスト濃度

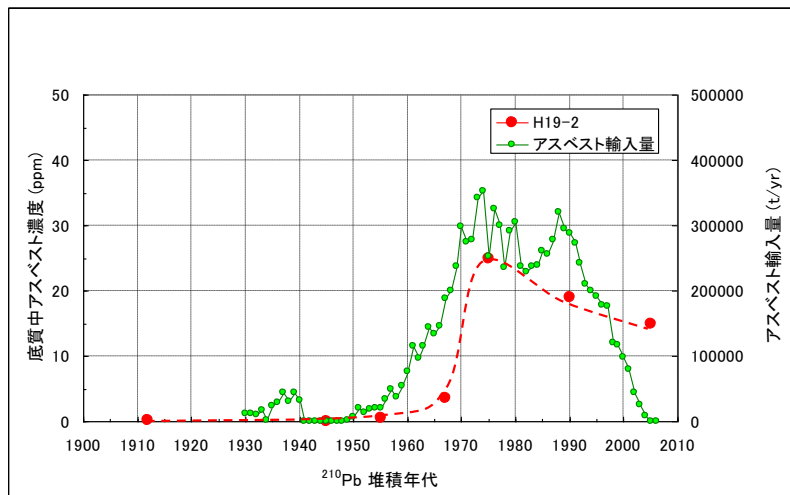


図1 大阪湾底質コア中アスベスト重量濃度の変化とアスベスト輸入量との関係

と ^{210}Pb 堆積年代との関係を見たところ、1975 年頃の試料で 42Mf/g(25 $\mu\text{g/g}$)、90 年頃の試料で 59Mf/g(19 $\mu\text{g/g}$)であり、アスベスト製品の製造や使用が盛んであった頃に堆積した試料で高い濃度を示した。図 1 に ^{210}Pb 堆積年代とアスベスト輸入量、海域底質コア中のアスベスト重量濃度を示したが、海域底質コア中のアスベスト重量濃度の変化はアスベスト輸入量の推移と相関を示す可能性が高い。

環境土壌の調査では、PLM 法による分析では非蛇紋岩地域や隣接部土壌からはアスベストは検出されなかったが、蛇紋岩地域の土壌からクリソタイルやトレモライトが検出された。トレモライトが 10% 検出された土壌(図 2)の TEM 法による分析では、トレモライトの重量濃度は 6.2%(繊維数濃度 3040Mf/g)であり、PLM 法の結果と概ね一致した。北海道の蛇紋岩地域の調査では、PLM 法による分析ではいずれの地域からもクリソタイルが検出された。蛇紋岩露頭や旧石綿鉱山から流出する河川の堆積物で比較的高濃度であり 10% 超の濃度であった(図 3)。北海道蛇紋岩地域の大気中アスベスト繊維濃度は TEM 法による分析で 20~245f/L であったが、PCM で観察できるサイズ繊維濃度は 1.1 未満~4.4f/L であり、飛散繊維の多くは PCM 法で観察されない長さ 5 μm 未満の微小な物であることが分かった。また、PCM 法

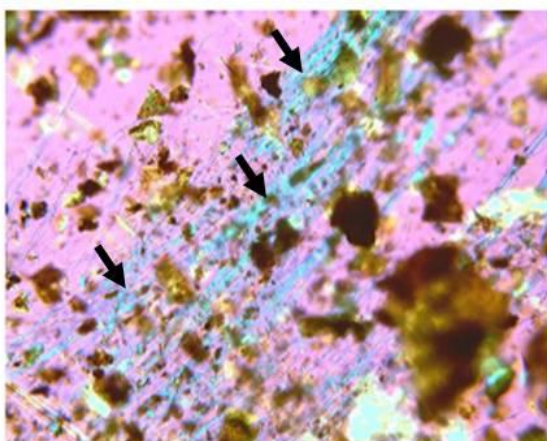


図2 土壌試料中のトレモライトの PLM 画像 (N-4、90~150cm、浸液の屈折率 1.605) 矢印で示した繊維がトレモライト

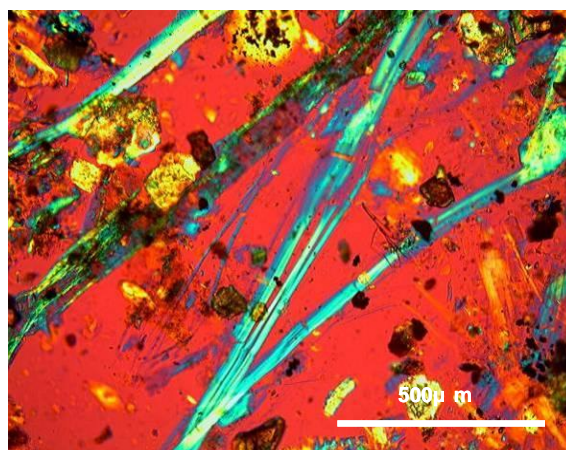


図3 土壌試料中のクリソタイル繊維束の PLM 画像(#25、20%、浸液の屈折率 1.550)

により分析した北海道以外で採取した大気中の繊維濃度は 0.14 ~ 3.0f/L であり、環境省のアスベスト大気濃度調査結果と同程度のレベルであり、顕著なアスベストの飛散があるとは認められなかった。

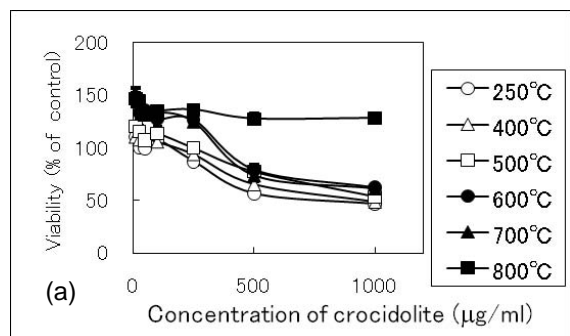
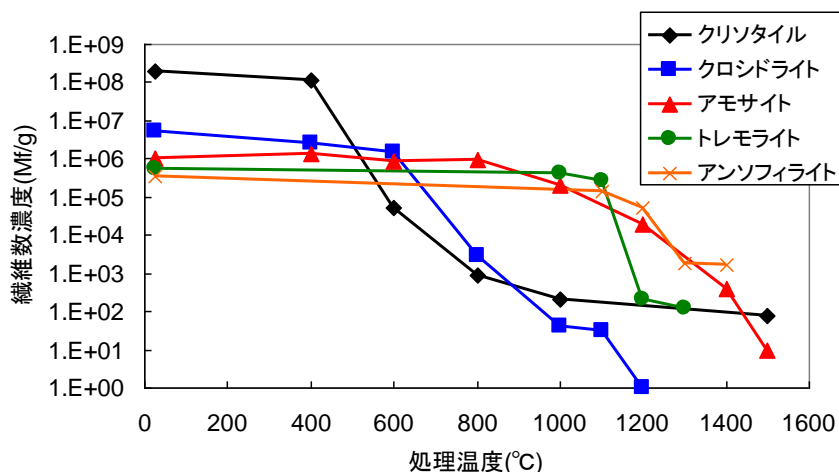
(3) 熱処理後のアスベスト繊維の毒性学的評価

アスベスト熱処理物の XRD

法による評価では、クリソタイル 図4 アスベスト標準熱処理物の処理温度と繊維数濃度との関係
ルでは 500°C、クロシドライト

では 800°C、その他の角閃石属アスベストでは 900°Cで回折パターンが一旦消失し、それ以上の温度で他の鉱物種の回折ピークが出現した。TEM 法による繊維数濃度の評価では、クリソタイルでは 600°C、クロシドライトでは 800°Cから繊維数濃度の低下が始まるのに対し、アモサイトでは 1000°C、トレモライトでは 1100°C、アンソフィライトでは 1100°C以上と比較的高温になるまで繊維数濃度が低下しないことが示された(図4)。本研究で調査した尼崎周辺土壌の繊維数濃度は 44~62Mf/g であり、アスベスト標準単体の熱処理において土壌レベルまで繊維数濃度を低減するには、クリソタイルとクロシドライトでは 1000°C程度の処理温度が必要であったが、アモサイト等角閃石属アスベストでは 1400°C以上のより高温での処理が必要であった。

細胞生存率で毒性を評価する in vitro 毒性試験の結果、クリソタイルとクロシドライト(図5a)熱処理物は 800°C以上で、アモサイト(図5b)、トレモライト(図5c)、アンソフィライト熱処理物は 1200°C以上で顕著に細胞毒性が減弱した。細胞としてはマウス肺胞マクロファージ細胞株(J774.1)とヒト中皮細胞株(MeT-5A)が培養が容易で有用であった。また、鋭敏な指標として、単球の遊走因子である monocyte chemotactic protein-1(MCP-1)の J774.1 細胞での産生、ならびに酸化的 DNA 損傷指標として MeT-5A 細胞での 8-Hydroxydeoxyguanosine 産生量も、細胞生存率と同様の傾向を示した。



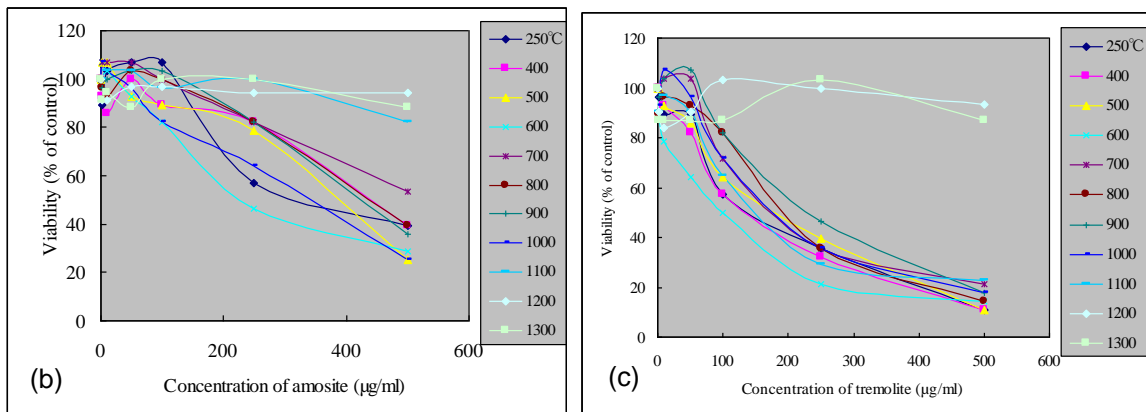


図5 マウス肺胞マクロファージにおけるアスベスト熱処理試料曝露 24 時間後の細胞毒性
 (a)クロシドライト熱処理物の細胞毒性、(b)アモサイト熱処理物の細胞毒性、(c)トレモライト熱処理物の細胞毒性

In vivo の毒性試験として、雄性 ICR マウスにクリソタイル熱処理物を 20 または 100µg/匹の用量で腹腔内投与し、投与 24 時間後と 4 週間後に腹腔洗浄をおこなって、洗浄液中の細胞とサイトカインを解析することにより急性炎症誘導能と炎症持続性を検討した。250°Cで処理したクリソタイル投与 24 時間後の腹腔洗浄液中に回収される好中球と好酸球等の白血球の増加が顕著に認められ、良く相関して MCP-1 濃度が増加した。600°C、800°C熱処理物を投与したマウスでは炎症誘導能の低下が認められた。また、クロシドライト、アモサイト熱処理物を 1 匹あたり 100µg 腹腔内投与または気管内投与して炎症誘導能を評価した。24 時間後の炎症誘導能による毒性評価には、腹腔内投与の方が気管内投与より鋭敏であった。クロシドライト熱処理物は、未処理(250°C)と 600°C熱処理物投与 24 時間後の腹腔洗浄液中や肺胞洗浄液中に白血球比率やサイトカインの増加が顕著に認められたが、800°C熱処理物投与では炎症誘導能の低下が認められた。アモサイト熱処理物は、未処理~1000°C熱処理物で白血球比率の増加が顕著に認められたが、1300°C熱処理物投与では炎症誘導能の低下が認められた(図 6)。

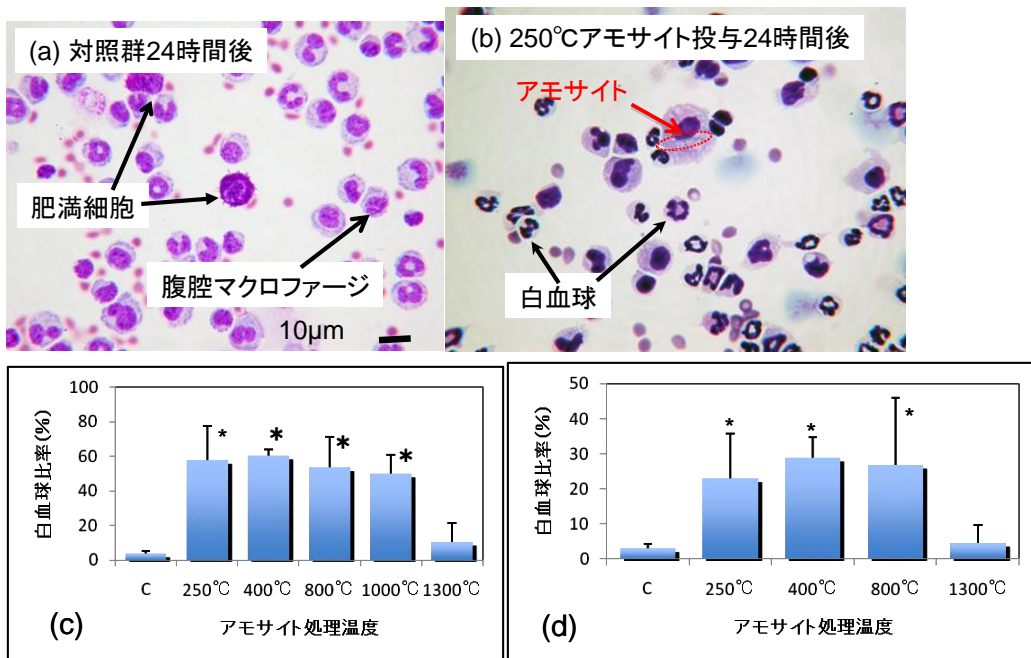


図6 アモサイト腹腔内投与後の腹腔洗浄液中細胞像と白血球比率及び気管内投与後の気管支肺胞洗浄液中白血球比率

*: 対照群(C: 生理食塩水投与)に対して有意(P<0.05))

(4) マイクロ波分解処理の鉱物・物性学による機序の解析

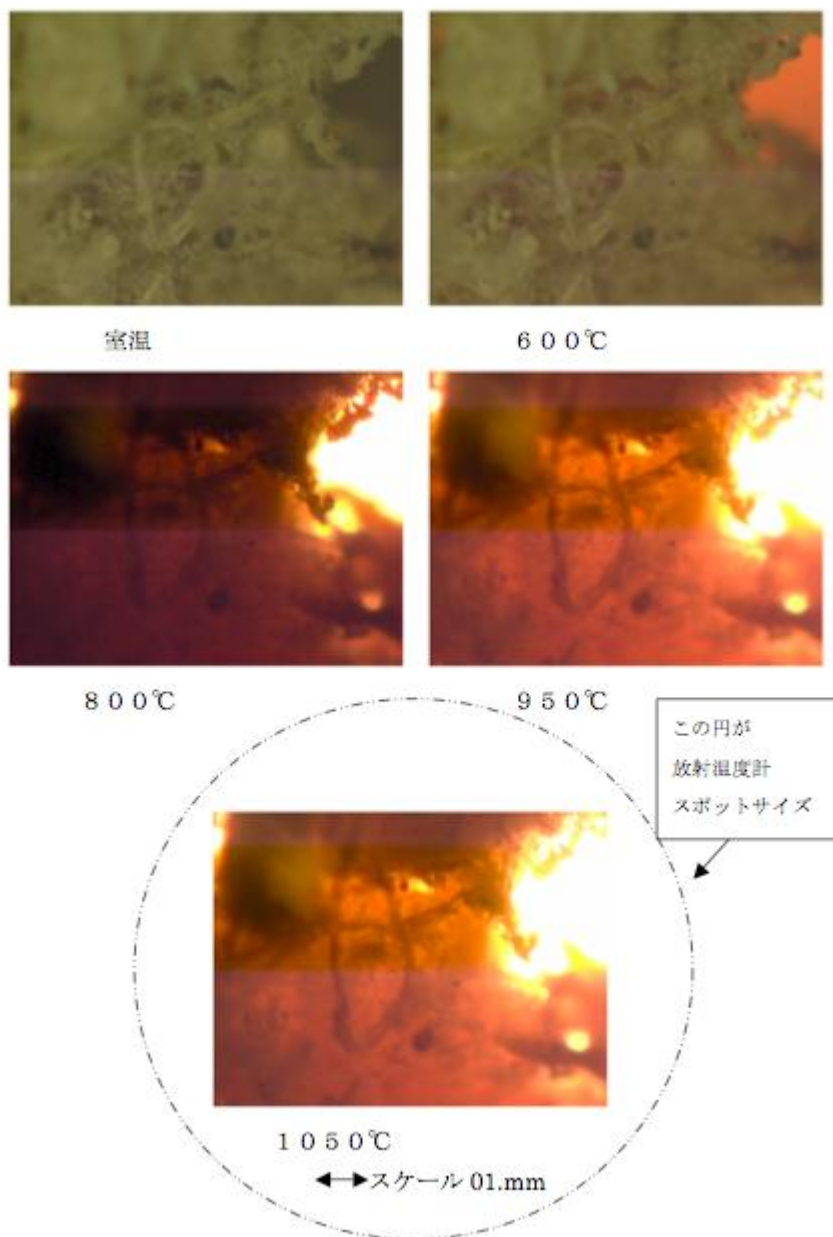


図7 クリソタイル含有吹付けアスベストのマイクロ波加熱状態における微視的な温度分布の観察

図7に吹付けアスベスト試料の昇温過程をリアルタイムに観測した顕微鏡画像を示す。図中に二点鎖線で示した円が放射温度計のスポットサイズである。室温では全体が同じ温度であるが、平均温度が600、800、950、1050°Cと上昇すると明るい部分と暗い部分の違いが明瞭になり、ミクロンサイズの温度分布が生じていることが画像中の色の変化で観察されている。画像表示の色調から温度を推定でき、1050°Cの図の例では最も明るい白色の部分で1300°C以上、右側の暗い部分で800°Cであった。最も明るい部分はセメント粒子であり、セメント粒子がマイクロ波を吸収することで高温となっていることが分かった。高温状態でも繊維形状が認められるが、室温まで冷却した試料は脆く弾性を失っており容易に粉砕された。XRD法による分析ではクリソタイルのピークは確認されず、試料はアケルマナイト($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)やフォルステライト(Mg_2SiO_4)といった鉱物種に変化していることが示された。またSEM法による分析によってもマイクロ波処理の前後で繊維構造が変化していることが分かった。また、マイクロ波印加時

の試料の画像及び2次元分光器によって得られた温度分布を図8に示した。温度分布を図8(b)に示すが、ほぼ1mm平方の観察範囲内において300℃程度の温度勾配が確認され、セメントの粒子程度のホットスポットが焼成物の内部に分散した状態になっていることが明らかとなった。マイクロ波による選択加熱では、従来の加熱方法と異なり、メソスケールの非平衡によってホットスポットが誘起され、この分散した微小な熱源によってアスベストの迅速加熱が可能となるという理論的な予測を実験的に明らかにした。

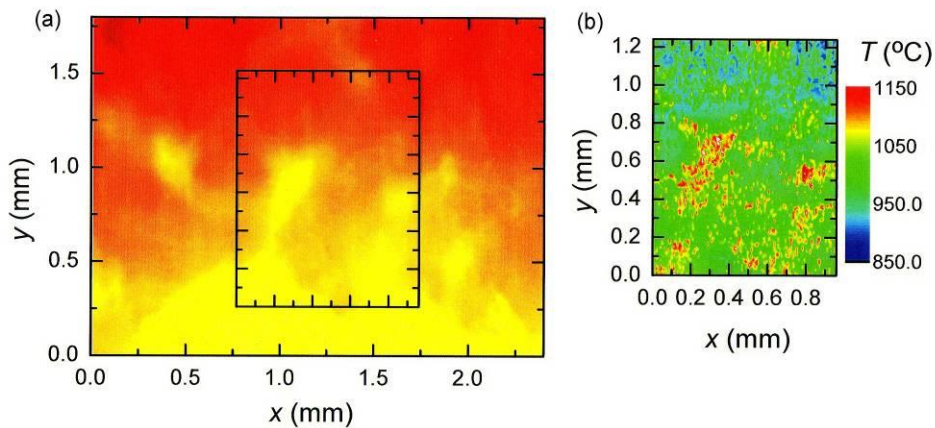


図8 マイクロ波印加時の試料画像及び温度分布
(a)試料画像、(b)温度分布

(5) 一般廃棄物関連施設におけるアスベストの排出動態等の把握

アスベストの分析結果は表1～3に示すとおりであり、ごみ焼却施設3施設及び粗大ごみ処理施設2施設共に参考基準値未満であった。なお、粗大ごみ処理施設のBF入口ガス及びBF集じん物に一部アスベスト繊維が確認された。BF前後の総繊維数濃度の変化をみると、BFによる除去効果は期待できるものと考えられる。また、建設系廃棄物の資源化施設における調査では、TEM法による分析でBF集じんアスベスト繊維が確認された。

表 1 燃焼排ガス中アスベスト分析結果

調査対象施設	条件	測定地点	吸引時間 (min)	吸引 ガス量 (L)	分析方法	位相差 顕微鏡	総繊維 濃度 (f/L)	生物 顕微鏡	アスベスト 繊維数 [A-B] (f)	アスベスト 濃度 (f/L)	ばいじん 濃度 (g/m ³ _N)
						総繊維数A (f)		計数値B (f)			
A市 焼却施設	定常運転時	BF出口	60	447	計数法 (全量再 ろ過)	12	7.3	12	0	定量下限値 未満 (<1.7)	<0.005
B市 焼却施設	定常運転時	EP入口	20	159	水分散法 →計数法 (10/500 再ろ過)	2	170	2	0	定量下限値 未満 (<230)	4.0
	定常運転時	EP出口	60	1,011	計数法 (全量再 ろ過)	8.5	2.3	7.5	1	定量下限値 未満 (<0.72)	<0.005
C組合 焼却施設	定常運転時	BF出口	60	1,202	計数法 (全量再 ろ過)	4	0.91	4	0	定量下限値 未満 (<0.60)	<0.005
	立ち上げ時		30	200	計数法 (全量再 ろ過)	5	6.8	5	0	定量下限値 未満 (<3.6)	—
	立ち下げ時		30	300	水分散法 →計数法 (50/500 再ろ過)	23	43	22	1	定量下限値 未満 (<5.0)	—

備考 1：計数視野数は 50、1 視野当たりの面積は 0.0707mm²。ただし、C 組合焼却施設の立ち下げ時については、計数視野数 100、1 視野当たりの面積 0.170mm²。

備考 2：定量下限値は 2.645f と吸引ガス量により算出。

備考 3：位相差顕微鏡で計数対象となる繊維が確認され、その繊維が生物顕微鏡で消えた(アスベスト繊維であると確認された)場合においても、形状等から明らかにそれがアスベスト繊維ではないと判断されたときは対象外(計数値 B に加算)とした。

表 2 破砕ガス中のアスベスト分析結果

調査対象施設	測定地点	吸引時間 (min)	吸引 ガス量 (L)	分析方法	位相差 顕微鏡	総繊維数 濃度 (f/L)	生物 顕微鏡	石綿 繊維数 [A-B] (f)	石綿濃度 (f/L)	粉じん 濃度 (g/m ³)
					総繊維数 A (f)		計数値 B (f)			
A市	No. 1BF入口	20	124.05	計数法	462.5	150	457.5	5	1.6	0.014
	No. 1BF出口	60	240.03	計数法	6.5	1.8	6.5	0	定量下限値未満 (<0.73)	<0.005
	No. 2BF入口	20	258.13	計数法	128.5	50	126.5	2	定量下限値未満 (<1.0)	0.006
	No. 2BF出口	60	857.26	計数法	4	0.93	4	0	定量下限値未満 (<0.62)	<0.005
B市	No. 1BF入口	20	248.20	計数法	252.5	68	250.5	2	定量下限値未満 (<0.71)	0.008
	No. 1BF出口	60	954.44	計数法	57	11.9	55	2	定量下限値未満 (<0.55)	<0.005

備考 1：採取に使用したろ紙の面積は 707mm²。計数視野数は 50~250、1 視野当たりの面積は 0.0707mm²。

備考 2：定量下限値は 2.645f と吸引ガス量により算出。

備考 3：位相差顕微鏡で計数対象となる繊維が確認され、その繊維が生物顕微鏡で消えた(アスベスト繊維であると確認された)場合においても、形状等から明らかにそれがアスベスト繊維ではないと判断されたときは対象外(計数値 B に加算)とした。

表3 処理後物のアスベスト分析結果

調査対象施設	試料名称	分散染色分析法*	X線回折分析法** (定性)	電子顕微鏡 (SEM-EDX)	
				分析結果	備考
A市	No. 1BF集じん物	クリソタイルのみ確認 (2f/3000粒子)	不検出	観察視野内において アスベスト繊維は認められない	・加速電圧：20kV ・倍率：観察1000倍→EDX3000倍 ・視野数：100視野
	No. 1MC集じん物	確認されず	不検出	—	—
	No. 2BF集じん物	確認されず	不検出	—	—
	可燃残さ	確認されず	不検出	—	—
	磁性物 (付着物)	確認されず	不検出	—	—
B市	No. 1BF集じん物	クリソタイルのみ確認 (1f/3000粒子)	不検出	観察視野内において クリソタイル繊維の可能性が ある繊維を確認	・加速電圧：20kV ・倍率：観察1000倍→EDX3000倍 ・視野数：100視野
	No. 1MC集じん物	確認されず	不検出	—	—
	可燃残さ	確認されず	不検出	—	—
	不燃残さ (付着物)	確認されず	不検出	—	—

※分析対象はアスベスト6種(クリソタイル、アモサイト、クロシドライト、トレモライト、アンソフィライト、アクチノライト)である。

(6) 産業廃棄物関連施設におけるアスベストの排出動態等の把握

非飛散性アスベスト廃棄物の排出量を建築物の滅失統計手法により推計した。手順は以下の通りで実施した。イ)推計対象の非飛散性建材の生産出荷量(1971年～2001年)を把握した(4,342万トン)。ロ)建築統計年報の都道府県別建築物着工床面積の合計を用いて、都道府県別の非飛散性建材の使用量を比率より推定した。ハ)滅失統計の適用にあたり、故障密度関数としてワイブル関数(早く減少する場合、ケース1)及び対数正規分布(遅く減少する場合、ケース2)を用いて2ケースを計算した。ニ)結果として2005年～2006年の全国のアスベスト含有廃棄物量は、月あたり5万～6万トン、年あたり66万～73万トンとなった。また、その廃棄物量の地域別・年代別排出量予測としては、図9の通りである。

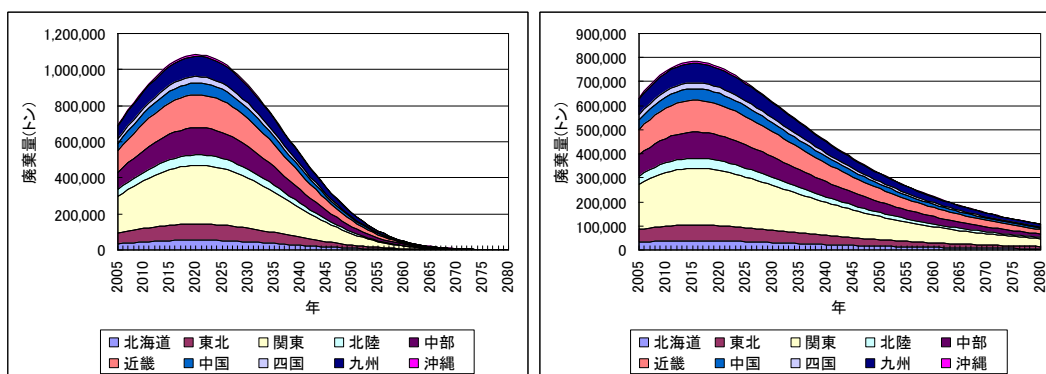


図9 建築物の滅失統計手法から推定した地域別非飛散性アスベスト廃棄物の排出量推移
(a) ケース1(早く減少する場合)、(b) ケース2(遅く減少する場合)

ヒアリング結果に基づいた推計と住宅滅失統計に基づいた推計の結果を比較した。石綿協会の推計(建築物の寿命を30年としたもの)では、毎年100万トン以上の排出が予想されているが、今回の推定値では図10のとおり19万～81万トンとなった(うち、住宅滅失統計の推計値では66万～73万トン)。今回の推計値は、いずれも石綿協会等の推計よりも少ないため、非飛散性アスベスト廃棄物の処理は長期に

及ぶと予想された。環境省の産業廃棄物検索システムで検索された 1300 の最終処分場保有業者にアンケート調査を実施した。アンケート調査の実施内容は、非飛散性アスベスト廃棄物の管理型処分場、安定型処分場におけるそれぞれの年度別処分量と、それらの搬出元都道府県名である。非飛散性アスベスト廃棄物の平成 18,19 年度の排出量は、住宅減失統計からの推計値と比較して少ない結果となった(表 4)。

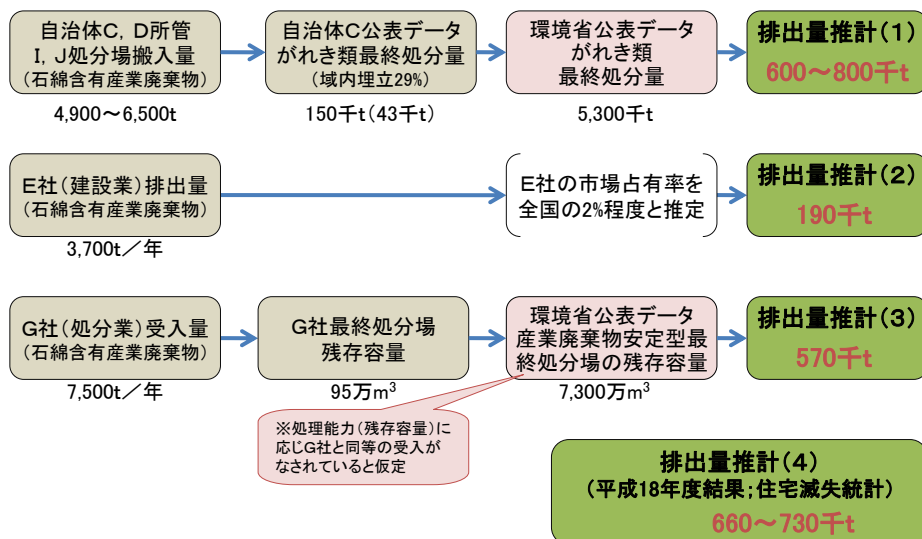


図 10 非飛散性アスベスト廃棄物の国内排出量の推計

表 4 推計結果の比較

		単位	平成17年度排出量推計値	平成18年度排出量推計値	平成19年度排出量推計値	平成20年度排出量推計値
平成18年度調査	住宅減失統計 ケース1(早く減少する場合)	トン	693,000	734,000	775,000	814,262
	住宅減失統計 ケース2(遅く減少する場合)	トン	633,000	659,000	684,000	706,070
平成19年度調査	ヒアリング結果からの推計	トン	-	190,000~810,000	-	-
平成20年度調査	アンケート結果からの推計	トン	-	204,139	259,246	1063887(注1)

注 1:アンケート調査では平成 20 年度 4 月~12 月までであったが、1 年間分に換算した。

・結論＝

サブテーマ 1 では、TEM 法による精密分析法の検討では、無害化処理物中のアスベスト繊維の最大飛散可能量を水分散で代替する前処理法と、TEM 測定でのアスベスト同定手順や計数する繊維のサイズ、重量換算方法の明確化等、分析方法を取りまとめた。この方法について、熔融スラグや土壌試料等を用いて共同分析を行った。分析結果はよく一致したがマトリックスの多い試料で計数値のばらつきや過小評価が認められた。この結果を受けて、マトリックスの多い試料の TEM 分析での前処理方法として低温灰化とギ酸処理を追加し、粗大ごみ破砕残渣等の実試料で有効性を確認した。以上を標準分析法として提案した。実処理の日常モニタリングに適用可能な簡易試験法の検討では、試料調製方法と計数・結果記載方法の標準化を行った。この方法について、共同分析により検討したところ、現行の建材製品中のアスベスト分析法よりも低濃度の分析が可能であったが、適切な精度管理の必要性が示された。建築材料等バルク素材の PLM 法によるアスベスト分析について、アスベスト標準や実試料を用いて光学的特性による繊維の同定やポイントカウンティング法による定量分析について検討し、標準的な操作手順

を取りまとめた。PLM 法はアスベスト繊維を同定するための多くの情報が得られることから、今後は定性分析における PLM 法の位置づけをより重視していくのが望ましい。また、前処理法として酸処理を併用することで、PLM による繊維の光学的特性が確認しやすくなった。

サブテーマ 2 では、環境試料や社会システム系試料を採取して分析を行った。尼崎市周辺で実施した調査では、粗大ごみ破砕ダストや室内ダスト、下水汚泥、土壌、河川・港湾底質等からアスベストが検出された。アスベスト繊維数濃度は土壌 44～62Mf/g、表層底質 17～25Mf/g 等、数十～百数十 Mf/g オーダーであった。海域底質コア中のアスベスト分析では、1970 年代から 90 年代の層のアスベスト濃度が比較的高く、アスベスト重量濃度の変化はアスベスト輸入量の推移と相関を示すことが示唆された。環境土壌調査では、非蛇紋岩地域や隣接部土壌からはアスベストは検出されなかったが、蛇紋岩地域の土壌からはクリソタイルやトレモライトが検出された。濃度の高い試料では 10%を超えるものもあった。PLM 法と TEM 法の結果の比較では重量濃度は概ね一致した。大気中アスベスト濃度は環境省のアスベスト大気濃度調査結果と同程度のレベルであり、顕著なアスベストの飛散があるとは認められなかった。

サブテーマ 3 では、アスベストの熱処理過程に伴う繊維の形状、繊維数、化学形態、結晶構造の変化が毒性変化に及ぼす影響を検討するために XRD 法、TEM 法の化学分析と *in vitro* 及び *in vivo* の毒性試験を行った。アスベスト標準熱処理物の TEM 法による評価では、クリソタイルやクロシドライトは 1000℃程度の処理で繊維数が一般土壌レベルまで低下したが、アモサイト等の角閃石族アスベストでは 1400℃以上とより高温での処理が必要であることが示唆された。*In vitro* 細胞毒性、*in vivo* 毒性試験共に、クリソタイルとクロシドライトの熱処理物は 800℃以上で、アモサイト、トレモライト、アンソフィライトの熱処理物は 1200℃以上で顕著に毒性が減弱した。また、細胞の生存率で毒性を評価する *in vitro* 毒性評価法は容易で有用であるが、急性炎症誘導能で毒性を評価する腹腔内投与がもっとも鋭敏であった。以上の結果から、角閃石族アスベストは繊維状であれば毒性を示すため、無害化のためには熔融する温度での熱処理が必要であると考えられる。

サブテーマ 4 では、導波管型キャビティとデジタル顕微鏡を組み合わせた実験装置を開発し、マイクロ波加熱による分解機構を検討した。吹付けアスベスト試料をマイクロ波加熱し、セメント部分がマイクロ波を吸収して高温に加熱される様子をデジタル顕微鏡でリアルタイムに観察することを可能とした。また、リアルタイムに微小領域の観察と分光分析による温度把握が可能な可視モニター連動型イメージ分光器を開発し、セメントと雲母の混合物のマイクロ波加熱時において、試料中にセメント粒子程度の微小なホットスポットが分散して誘起されることを確認した。

サブテーマ 5 では、一般廃棄物処理施設(ごみ焼却施設、粗大ごみ破砕施設)の調査を行った。今回の調査結果からは、バグフィルターを設置しかつそれが適正な捕集率を維持している施設については、周辺環境へのアスベストの飛散はないと考えられる。また、建設系廃棄物の資源化施設では資源化物中のアスベスト濃度の分析法等の確立と資源化方法の安全化が必要である。

サブテーマ 6 では、非飛散性アスベスト廃棄物の量を建築物に用いられる滅失統計手法手法を用いて地域別・年代別の排出量を推計した。排出量は 66～73 万トン/年と推定された。また、非飛散性アスベスト廃棄物排出動向や課題等を業者や団体等よりヒアリングした。ヒアリング結果からの排出量と統計手法からの排出量の比較ではバラツキがあった。一方、全国 1300 の最終処分場保有業者に対するアンケート調査から求めた排出量結果は、統計手法からの推計と比べて、平成 18 年度、平成 19 年度は少なく、平成 20 年度の排出量は多かった。いずれにしても、非飛散性アスベスト廃棄物の全国排出量は現在約 70～100 万トン/年と推定され、熔融等の中間処理ではなく最終処分場に埋め立てられている。埋立処分場の残余容量も少なくなっていることから、認定制度に基づく無害化処理の早期の立ち上げが望まれる。

英語概要

・ 研究課題名 = 「Establish of sensitive test methods to confirm thermal degradation of waste asbestos」

・ 研究代表者名及び所属 = Yukio Noma (National Institute for Environmental Studies)

共同研究者名及び所属 = Akiko Kida, Takashi Yamamoto, Atsushi Terazono, Seishiro Hirano, Akiko Furuyama (National Institute for Environmental Studies), Shin-ichi Sakai (Kyoto University), Motoyasu Sato, Sadatsugu Takayama (National Institute for Fusion Science), Hideaki Fujiyoshi (Japan Environmental Sanitation Center), Takaharu Fukumoto (Japan Industrial Waste Management Foundation)

・ 要旨(200 語以内)

To ensure the safety of asbestos wastes treatment system, we conduct the studies consisted of six themes. In the first theme, we established a sensitive testing method for treated waste asbestos using TEM. We also proposed simplified monitoring methods. Standard procedures and pre-treatment for PLM analysis of bulk samples were also examined. In the second theme, we analyzed asbestos levels in environmental and social-system samples to consider treatment level of asbestos wastes. In the third theme, thermally treated asbestos were evaluated by TEM, XRD and bioassays. Toxicity of chrysotile and crocidolite decreased over 800 °C, while toxicity of other amphibole asbestos decreased over 1200 °C assessed by in vitro and in vivo assays. These trends are as same as decrease of fiber concentration determined by TEM. In the fourth theme, we examined mechanism of microwave decomposition of asbestos cement samples using an apparatus consisted of a waveguide cavity, a microscope camera and a two dimensional spectrophotometer. In the fifth theme, we analyzed asbestos in flue gas, ash and residue samples from municipal waste treatment facilities. No significant emission was observed. In the sixth theme, we estimated annual emission of asbestos wastes by hearing and statistical method. (196 語)

・ キーワード(5 語以内)

Waste asbestos, Degradation, Transmission electron microscope, Bioassays, Environmental levels