

# 近畿本部 化学部会（2016年10月度） 講演会報告

日時：2016年10月8日（土） 15:10～17:20

場所：近畿本部会議室 参加者：23名

## 講演1：暴走反応とリスクアセスメント

橋本 隆幸 技術士(化学・総合技術監理)、環境計量士(濃度)他、日本写真印刷株式会社

### 1. 暴走反応とは

暴走反応とは反応速度が制御不可能な程大きくなり、温度・圧力などの急上昇により事故や災害に結びつく反応と定義できる。図1に示すとおり冷却不足などにより、通常のプロセスを逸脱して好ましくない分解反応などが生じた状態である。外部刺激（冷却不調）、内部変化(未反応物の増加)などにより安定域を逸脱した結果、反応速度の加速的上昇→分解反応開始→ガス発生→爆発に至る。防止するためには、冷却など反応温度の上昇抑制が大切であるが、反応触媒などの化学的因子、密度・粘度・操作条件などの物理的因子も関与する。

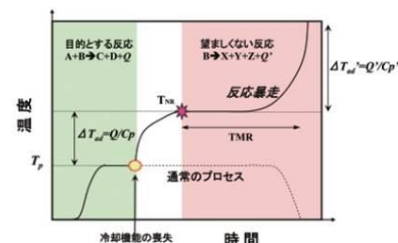


図1 暴走反応のプロセス  
SCAS NEWS 2013・IIより

### 2. 化学反応による暴走反応の事故事例

事故事例を化学プロセスで分類してみると、重合反応（含：縮合反応）が48%を占め、ニトロ化反応11%、スルホン化反応10%と続いている。産業の種別で見ると、ファイン有機物及び中間有機物産業が27%、プラスチックなど高分子産業が22%であり、この二つで半数を占める。

塩ビモノマー蒸留塔、レゾルシン反応器、アクリル酸中間タンクの事故事例で考えると、共通する背景要因として次がいえる。①非定常時に発生、②非定常に対する運転者の判断ミス、③異常反応熱の除去が出来ておらず直前まで認識していなかった。

これからの安全管理に求められることは、ソフト面では学ぶべき課題を整理しリスクに対する感性の涵養が大切であり、現場と開発サイドのコミュニケーションの充実、そしてハード面での整備が大切である。特にトップ主導による安全管理体制（管理者の業務量適正化、技術スタッフと管理者の行動協力への支援など）の構築が重要である。

続けて、個別事例の紹介がなされたが、本稿では省略する。

### 3. 暴走反応確認のための分析

分析の手法として、示差走査熱量計（DSC）、暴走反応測定装置（ARC）、反応熱量計がある。DSCは熱的に安定な基準物質と試料を同一条件で加熱し、温度差から吸熱量や発熱量を算出する方法であり、転移、融解、結晶化などの熱量把握に利用される。ARCは反応性化学物質の熱安定性を評価する方式で、最も信頼度が高い方法であり反応性化学物質の危険性評価に有効である。反応熱量計は日米欧の特許に基づく動作原理（伝熱面積可変ヒートバランス方式）により、反応熱や比熱などを求める装置である。

### 4. 暴走反応を考慮したリスクアセスメント

リスクアセスメントでは、合成反応における最高到達温度（MTSR）の測定、化学物質ならびに各種材料の組み合わせ危険性の整理、プロセスと作業手順の組み合わせの整理、などを組み合わせて発生の可能性と重大性の評価を行う方式を紹介する。

MTSR について、「 $MTSR = \text{反応温度} + \text{断熱温度上昇}$ 」と定義する（断熱温度上昇は反応熱や比熱を調べて仮想で設定しても良い）。リスクの判断は、引火点 < 沸点 < MTSR の場合が大きく、 $MTSR < \text{引火点}$  の場合は小さいとするが、 $MTSR \geq \text{分解開始温度}$  の場合は特にリスクが大きいことに留意が必要である。

化学物質同士の組み合わせ例を図 2 に示す。先に述べたがこの組み合わせの他に、材料と化学物質、プロセスと作業手順など、様々な組み合わせから禁忌の組み合わせを洗い出す作業を行っていく。なお、この作業は技術メンバーだけでなく現場に詳しい職務担当者を含めて実施することが重要である。

以上の作業を総合して、リスクの可能性（頻度）と、重大性（被害）を、H, M, L に分類して、リスクアセスメントを行う。

薬品	アセトン	メタノール	エタノール	酢酸エチル	塩化メチル	塩化エチル	塩化ブチル	塩化オクチル	塩化ドデシル	塩化ステアリン	塩化パルミチン	塩化ラウリン	塩化ミリスチン	塩化ステアリン	塩化パルミチン	塩化ラウリン	塩化ミリスチン
アセトン																	
メタノール																	
エタノール																	
酢酸エチル																	
塩化メチル																	
塩化エチル																	
塩化ブチル																	
塩化オクチル																	
塩化ドデシル																	
塩化ステアリン																	
塩化パルミチン																	
塩化ラウリン																	
塩化ミリスチン																	

図 2 化学物質マトリクス図

### Q & A

- Q：説明事例の中に調査報告と異なるものがあり、原因の誤解があるので修正されたい。  
A：了解
- Q：原因不明でおこる反応の場合、リスクアセスメントは困難であるが免罪符になるのか。  
A：経験して始めて分かった、可能性を想定していたが結果が分かっていたいなかった、微量の不純物の影響を押さえ切れなかったなどがあり、技術力を高める以外対策はない。
- Q：想定事態への対応に加え、破裂弁設置などの二重防御対応についてはどうか。  
A：コストとの兼ね合いであるが、事故事例は技術力が足ら無かった結果といえる。古い設備の場合、シミュレーション手法が無かったので、スケールアップの影響を評価できず事故になった例もある。
- Q：リスク評価をして、レベル付けするのは難しい。また人数が増えるほど結論が出にくくなる。良い方法はないか。  
A：たたき台を作って評価し、関連会社を含めた指摘にも対応して、枝葉を増やす方式で評価している。HAZOPが良いと思うが経験とデータ無くして 100% の評価は困難である。

## 講演 2：化学物質管理のための リスク評価・リスク管理

伊藤 雄二 技術士(化学) 元 株式会社日本触媒、近畿本部化学物質管理研究会幹事

### 1. はじめに

化学物質を取り扱う事業者は、自らリスクに基づく管理を行うことが望ましい。一方で化学物質のリスクへの理解は容易ではない。演者は毒性学がアプローチの鍵となる経験を持っている。本講演では、前段でコスト、パフォーマンス、セイフティに関する技術面の評価に加えて、毒性学からのアプローチについて紹介し、後段では、化学物質のリスク評価・管理について、化学物質管理士制度創設を目指す視点から紹介する。

### 2. レスポンシブルケア／化学品安全活動統括時代の経験

企業での種々の経験をご紹介いただいた。その中で、吸水性樹脂工業会技術委員長時代について紹介する。毒性学の重鎮である加藤正信氏の協力を仰ぎながら、高吸水性高分子 (SPS : Super Absorbent Polymer) ダストの、リスク低減措置を行い、コスト、パフォーマンス&セイフティを実現させた活動である。この活動が実現できた前段階として、演者

は加藤氏から毒性学を活用した評価技術を学び、【OECD/HPV】においてベンゾグアナミン (BG) の、一次評価書のモデル文書に採用される実績を上げていた。

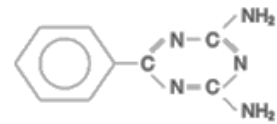


図3 BG

SAP粒子が抱えるトレードオフ問題として、微粉化により吸水性は上がるが、作業者の肺障害リスクが上がる問題がある。対策として、社内では粒子径の規格化、クリーン設備化を行うとともに、工業会ではJ I S規格の制定を通して、安全指針、許容濃度と個人作業環境測定方法の標準化を図って来た。

ほぼ同時期に欧州REACH法が制定され、「No Data No Market」時代が到来した。すなわち予防原則（予知能力）が導入され、リスク評価の主体が国から化学メーカーに転換されることになった。化学メーカーは製造業の供給連鎖の上流として位置づけられ、結果として化学物質のリスク評価書が審査に通り登録されると、後はフリーという時代が変わった。考え方は、CMR（発がん性、遺伝毒性、生殖毒性）を持つ物質は事実上市場から閉め出す方向付けである。

欧州域内での競争力強化が目的のため、域外メーカーを締め出す意図も想定できるが、対応しないと事業の継続に支障がでる。演者は毒性学をフルに活用して、欧州当局に提出する評価文書を作ろうとした。しかし、電子申請のソフトが、公開遅れ・バグ・矛盾点が多いなど、欧州域外の会社にとって意外な壁となり、登録時期が迫る中、苦しんだ。

登録対象にN-フェニルマレイミド (NPM) があり、1980年台の市場開発段階を経て2000年台には日欧米で高生産・輸出物質へと成長過程にあった。問題点は、慢性毒性の疑い(CMR該当)がかかっており、放置すれば欧州市場締出しにあうことである。CMR該当の理由は日本政府が公開したデータをもとにGHS分類を実施すると「遺伝毒性あり」に分類されてしまうことであった。

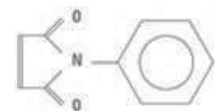


図4 NPM

自社で実施したNPMのデータは逆であり、遺伝毒性は陰性であったが、そのデータを公開するだけでは分類判定を覆す効果は無い状態であった。検討の過程で加水分解の早い場合は、経口経路では胃にて加水分解され、経口以外の経路でも体内で加水分解されるため、本物質の寿命は短いとみなせるので、慢性毒性の評価は不要とすべき論理が成立することに着眼した。この論理をルール化するためには、慢性毒性試験が免除となるケースが存在することを、国や欧州規制当局の専門家に訴えかける機会が必要となった。

機会は別の物質で実現した。REACH法案とほぼ同時期に、国内化学メーカーに対して所有するすべての安全性データを国に提供してもらおうとする化審法ジャパンチャレンジ開始にあたって、国の評価研究機関にテーマ提案をおこなえる機会であった。

医薬中間体に使われるオルトエステル (RC(OR')<sub>3</sub>) について、R とR'の全ての組み合わせを個別に遺伝毒性試験にかけることはあまりに不合理であり、カテゴリー物質群における構造相関研究という当時最新の考え方の導入を、本件にも応用するように提案した。具体的には、加水分解速度を測定して早いと認定できれば一群の慢性毒性を免除できるとする提案である。

欧州向けには、ベルギー国認定の欧州版(M)SDS作成機関を起用して、ベルギー国政府に伝達できるルートにてルール化の了解を得る方策を実施した。このような地道な努力を積み重ね、他にも電子申請について、自分で入力できるように必要なデータを収集するなど、急がば回れの考え方で進めた結果、登録を期限内に完了できた。

### 3. 化学物質管理研究会の立ち上げ（化学物質管理士制度創設に向けて）

化学物質の管理政策は1990年代の前半から国際的に調和を図ることが始まっている。表現を変えるとハザードベースからリスクベースの管理へと移行してきている。

リスクの大きさは「有害性の程度×ばく露の程度」で評価し、管理の手順を図5に示す。化学物質のリスク評価の役割は、法で規制するにしろ自主管理活動で進めるにしろ、科学的で透明性のある手法を与えてアクションのレベルを高めることと、公衆への信頼を獲得するための情報を提供することである。

化学物質のリスクを最小化することの達成目標を2020年とすることが、国際的合意となっている。管理の手法はリスクを想定させ、技術開発を促し、毒性学の知見から基準類（許容値など）を定め、その基準以下が達成できるまでリスクを低減させていくことである。課題は、化学物質が多数あること、ライフサイクルが複雑で毒性も複雑であることに加え、不正流通や新興国の対策遅れ、国際法規と国内法の整合など複雑多岐にわたることである。

人の健康への評価に際し毒性学が欠かせない。一口に毒性といっても、一般毒性（急性毒性など）、特殊毒性（変異原性など）、標的臓器に対する毒性、生体機能への毒性（内分泌など）、発がん性など多岐に分かれている。共通点は、ばく露量と有害影響発現率の間に相関性が成立するかどうかを信頼性の高い認定された試験方法を用いて確かめ、NOAEL（毒性が発現しないレベル：無毒性量）以下であることを見出せることにある。毒性の評価を前提として、ハザードレベルと、ばく露レベルを組み合わせることで評価していく。

化学物質のリスクを評価・管理するためには情報の開示が必須であり、SDSの作成と供給連鎖間での伝達が重要である。述べてきたように、複雑すぎる化学物質の管理を一元的に行える「化学物質管理士」資格の創設を計画している。この資格は、必要条件（専門性の客観的情報）と十分条件（グローバル化を含めた法律への対応など）をクリアできている人を試験により選抜して認定し、化学物質を扱う事業者などの評価レベルや管理レベル向上に寄与していただくことを目指している。最後に研究会に是非参加して欲しいと呼びかけて講演を終了する。

#### Q & A

Q 十分条件に入っているSDSの作成について、責任（保証）がつきまとう業務であり化学物質管理士では作成出来ないのではないか。

A PL法上の結果責任（保証）が問われるラベル制度とは異なり、SDSは新たな知見などが生じれば速やかな改訂（記載内容の向上や充実）を促す仕組みであり、管理士に出来ない業務とは思えない。

作成を外注すると高額な毒性試験費用を掛ける一方で、過剰と思える安全対策を一律に求める記載がされるケースも多い。自らがSDSを作成でき化学物質のリスク評価手法の実務を理解している方の支援を受けるのが効果的で効率的と考える。まずは人材育成（化学が分かり、リスク評価でき、毒性がわかり、法律も理解出来る人）を図り、ステップを一段ずつ上がっていくことを目指していることをご理解いただきたい。

文責 藤橋雅尚 監修 橋本隆幸、伊藤雄二

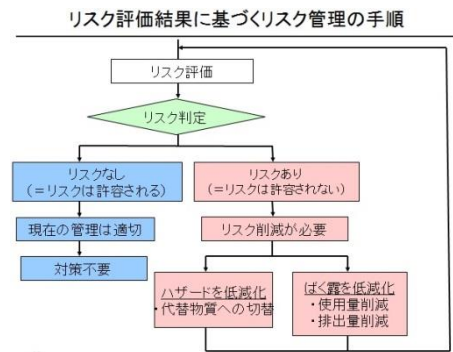


図5 リスク評価における管理の手順