

災害調査報告書

有機染料工場で発生した
急性メトヘモグロビン血症に関する災害

(要約版)

労働安全衛生総合研究所

1. 災害の概要

被災作業者はある初夏の日の正午より、染料であるアニリンブラックを製造する工場建屋 2 階において、化学物質の第一仕込槽付近で不要となった L 型軽量鉄骨製 2 段簡易ステップおよび廃棄木材を手持ち電動グラインダを使用して切断・解体する作業を行っていた。切断対象の L 型軽量鉄骨製 2 段簡易ステップはアニリンブラックの製造現場にて使用されていたものであるため、大量のアニリンブラックが表面に付着した状態であった。被災作業者は、当該作業を 1 時間実施し、その後 1 時間休憩を挟み、当該作業を再開して 1 時間作業を行った。2 回目の作業後の休憩中、事業場責任者は被災作業者が机に伏して動かない旨の通報を同僚作業員から受けた。当初、事業場責任者は熱中症の初期症状を疑い、頭・頸部冷却の処置を行ったが症状は改善せず、顔色の悪化が認められたため救急搬送を手配した。

2. 発生状況の調査

2. 1 災害発生現場

災害発生事業所は、事務所建屋、工場、テント倉庫等で構成されており、工場では黒色有機染料アニリンブラックを製造している。アニリンブラックの製造工程は、反応、洗浄、ろ過、乾燥、粉碎、袋詰の 6 工程から成る。まず、反応工程において原料化学物質であるアニリン、物質 a（酸性水溶液）、物質 b（酸性水溶液）、酸性化合物 c、酸性水溶液 d を反応槽に投入・攪拌することにより生成されたアニリンブラックの混合溶液は、水による洗浄工程を経てろ過工程にて水切り・ろ過される。その後、乾燥工程を経て粒子を細かくするための粉碎工程を経た後、袋詰工程に至る。

被災作業者が被災当日に当該作業を行った場所は工場建屋の 2 階に位置しており、作業場所から半径 1.5m 以内に第 1 仕込槽および付随する物質 a 計量槽、物質 b 計量槽、アニリン計量槽が隣接していたが、第 1 仕込槽は繁忙期以外は稼働しておらず、また、通常アニリン等原料物質を攪拌する第 3 仕込槽は、被災当日の被災作業者の作業位置から直線距離で 7.5m 離れていた。建屋 2 階の床および周囲に配置された上記設備にはアニリンブラックと推定される黒色染料が広範囲に付着しており、化学物質の飛散が多いことが推測された。

2. 2 災害発生時における作業

被災作業者は、化学物質の第一仕込槽付近で不要となった L 型軽量鉄骨製 2 段簡易ステップおよび廃棄木材を手持ち電動グラインダを用いて切断・解体する非定常作業を行っていた。切断対象の L 型軽量鉄骨製 2 段簡易ステップおよび廃棄木材はアニリンブラックの製造現場にて使用されていたものであるため、いずれも大量のアニリンブラックが表面に付着した状態であった。

被災当日の保護具の着用状況は、長袖作業着、長ズボン作業着、ゴム製安全靴（長靴）、ヘルメット、防じんマスクであった。通常、アニリンブラック製造工程に従事する場合には工場に常備されている防毒マスクを使用するが、被災当日はアニリンブラック製造工程が稼働していなかったこと、グラインダを使用した切断作業を意図していたことから、被災作業者は切断作業時に防じんマスクを着用した。

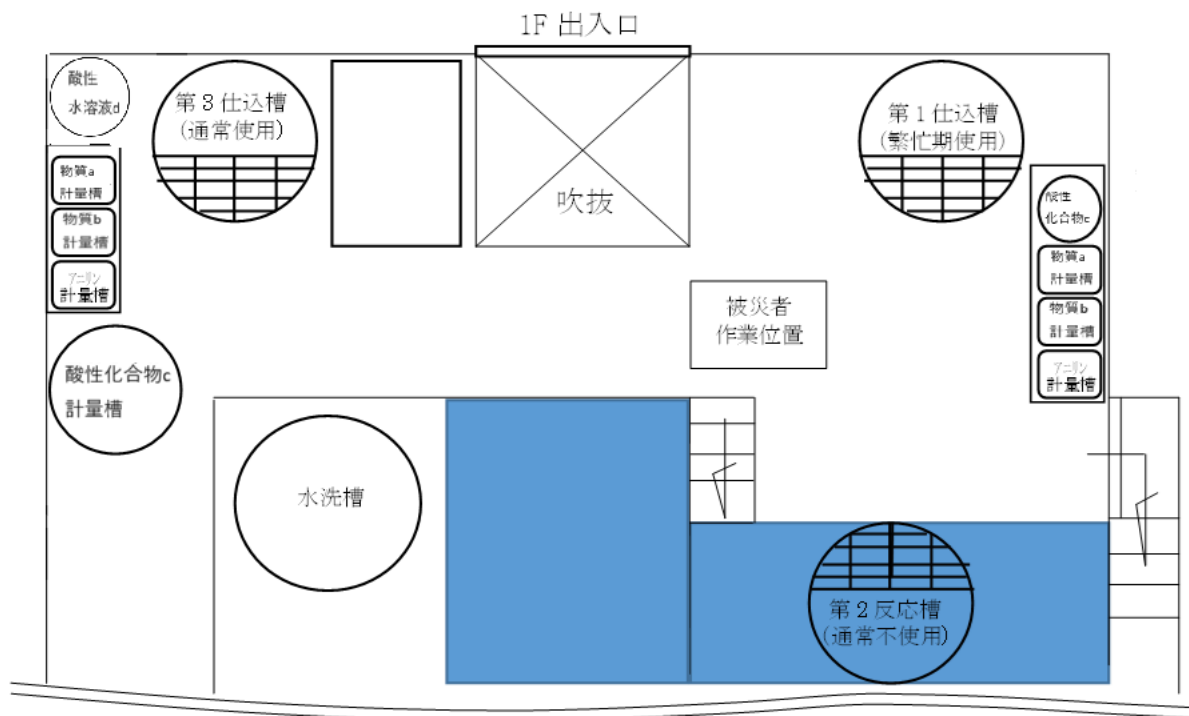


図 1 工場建屋 2 階部分見取り図

3. 災害発生原因の検討

3. 1 被災労働者の診断結果

被災作業者は、救急搬送先の病院にて、アニリン中毒および急性メトヘモグロビン血症と診断された。病院搬入時の被災作業者のメトヘモグロビン値は 65.9%であった。通常、健常者のメトヘモグロビン値は 1-2%程度であり、10%以下の場合には自覚症状はないが 70%を越すと死亡する恐れがあることから、当該作業者は被災時重篤な状態にあったと考えられた。

3. 2 災害原因物質へのばく露について

救急搬送先の病院において急性メトヘモグロビン血症と診断されたことから被災作業者は、アニリン等の化学物質に過剰ばく露した可能性が考えられた。しかし、被災当日、被災作業者が作業を行った工場のアニリンブラック製造工程は稼働しておらず、さらに、被災前日及び前々日も休日であったため、被災作業者は被災当日メトヘモグロビン血症発症に至るまで、アニリン等の原料化学物質に 2 日以上触れていなかった。したがって、今回のメトヘモグロビン血症発症の原因がアニリンの慢性的かつ蓄積的ばく露によるものとは考えづらく、被災作業者が被災当日に行った作業のうち、グラインダを使用して L 型軽量鉄骨製 2 段簡易ステップおよび廃棄木材（いずれも表面に大量のアニリンブラックが付着）を切断した際に過度にアニリンにばく露する要因があったと考えるのが妥当であった。

3. 3 グラインダによる切断作業時の砥石表面温度

手持ち電動グラインダを使用した切断作業時に被切削材断面およびグラインダの砥石表面が、摩擦により付着層を形成する黑色染料を気化・熱分解させるほどの温度上昇を呈

するかを調べるために、後日被災作業者自身が被災当日の作業を再現する形で、被災当日使用した手持ち電動グラインダを用いて、被災当日に切断した L 型軽量鉄骨および廃棄木材と同様にアニリンブラック黒色染料が広範囲に付着層を形成している部材の切断作業を行った。尚、再現作業では安全性を考慮し、防毒マスクを着用した。

切断作業時の被切削材断面およびグラインダの砥石表面の温度は、非接触式温度測定装置であるサーモグラフィを使用して測定を行った。

その結果、手持ち電動グラインダを使用して黒色塗料が広範囲に付着している L 型軽量鉄骨の切断作業（図 2）を行った際、被切削材断面の表面温度は 100℃程度まで上昇したが、それ以上の温度上昇は認められなかった。また、この時の砥石表面は、砥石の外周部のエッジ部分でのみ 150℃程度まで温度上昇が認められた。L 型軽量鉄骨の切断作業時、切断による火花は生じていたが白煙等ヒューム状の物質の飛散は認められなかった。また、L 型軽量鉄骨の厚みがせいぜい 2mm 程度であることおよび黒色染料の付着や腐食による劣化のために、1 回の切断に要する時間は 5~6 秒程度であった。



図 2 手持ち電動グラインダによる L 型軽量鉄骨の切断作業

一方、手持ち電動グラインダを用いて黒色塗料が広範囲に付着している廃棄木材の切断作業（図 3）を行った際、砥石の研削表面が広範囲にわたって 180℃以上まで温度上昇を示し、木材粉じんの燃焼による大量の白煙の発生および飛散が認められた。また、廃棄木材の断面積が L 型鉄骨の断面積と比較してかなり大きく、廃棄木材の周囲に溝を入れるだけで 1 分程度を要した。廃棄木材は断面積が大きいため切断時における砥石表面との接触面積も大きくかつ接触時間も長いため、多量の摩擦熱が発生するとともに、切断によって生じた木材粉じんが高温の砥石研削表面に付着したため、これらの付着した木材粉じんが燃焼し、大量の白煙が生じたと考えられた。廃棄木材表面の広範囲な付着物は、黒色染料アニリンブラックをはじめとして主原料であるアニリン（常温液体、沸点：184.4℃）を含んでいた可能性がある。アニリンブラックは加熱・分解によりアニリン等の化学物質を生成することが知られており、高濃度のガス状アニリンを吸入ばく露する

ことにより急性メトヘモグロビン血症を発症することが知られている．廃棄木材の切断作業を行った際に生じた木材粉じんには付着物である黒色染料アニリンブラックが含まれていることから，これらの木材粉じんが 180℃ 以上まで温度上昇した砥石の研削表面に付着することによって燃焼して白煙が生じた際，白煙中に気化したアニリン等の化学物質が含まれている可能性が高いと考えられる．



図 3 手持ち電動グラインダによる廃棄木材の切断作業

3. 4 アニリン等メトヘモグロビン血症誘引物質の発生

手持ち電動グラインダを使用した廃棄木材の切断作業時に，被切削材断面およびグラインダの砥石表面が温度上昇した場合，アニリンブラックやアニリンの付着した木材粉じんの加熱・燃焼により，急性メトヘモグロビン血症を引き起こす原因物質であるアニリン等が発生することを確認するために，廃棄木材の黒色染料付着表面から木材切片を採取して加熱する検証実験を行った．

基試料である黒色染料が付着した廃棄木材の表面から切片を削り出し，6 個のインピンジャに採取，試料 1～試料 6 とした．これらのインピンジャをホットプレート上に設置した加熱用アルミブロックに留置し，ホットプレートを介して加熱した際に木材切片より発生する気体をポンプで吸引して硫酸含浸フィルタに捕集し，ガスクロマトグラフ／質量分析計（以下，GC-MS）で分析した．尚，本分析は米国労働安全衛生研究所の分析方法 NMAM2017 を参考に実施した．

また，ホットプレートの加熱スケジュールは，加熱開始時刻から 30 分までは 500℃ に設定，それ以後 45 分までは 300℃ 設定とし，45 分以降は加熱を中止して自然冷却を行った．尚，実験中アルミブロックおよび試料 2 の温度を代表値として熱電対を用いてモニタリングした．

ホットプレートの加熱スケジュールに沿ったアルミブロックおよび試料 2 の温度変化は図 4 に示す通りであった．加熱開始後 30 分の時点で，試料 2 は 229℃ に到達した．また，表 1 に示す通り，GC-MS による分析の結果，各試料を加熱することによりガス状のアニリンの発生が認められた（0.308～0.621 μ g）．

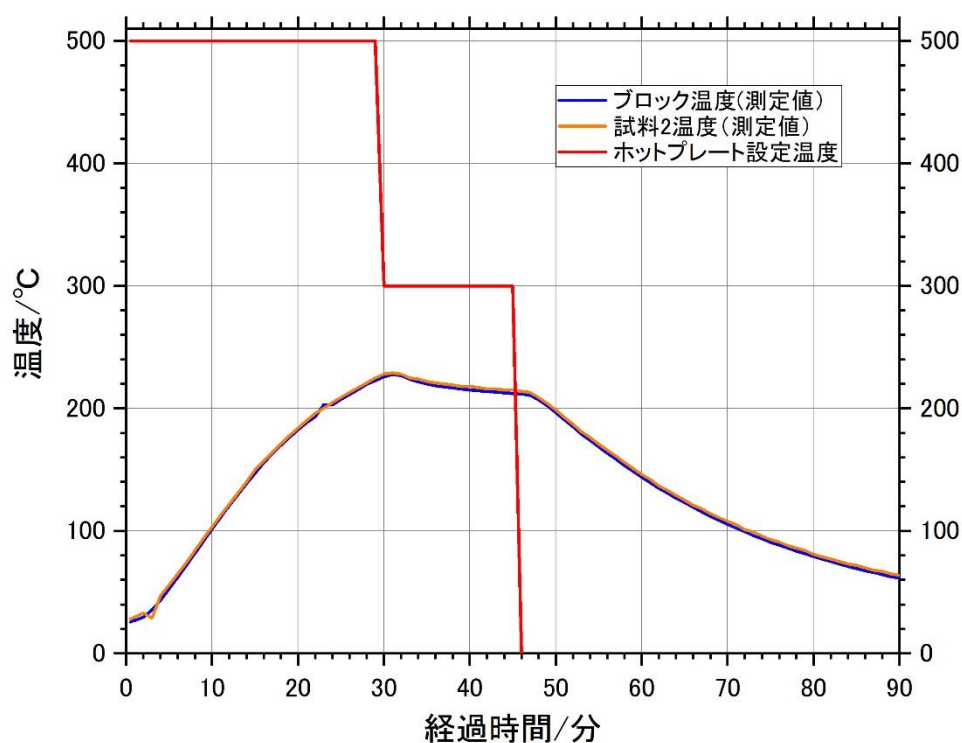


図 4 試料の温度変化

表 1 分析結果

試料 No.	アニリン検出量 μg
1	0.312
2	0.476
3	0.621
4	0.427
5	0.308
6	0.422

本模擬実験では、黒色染料アニリンブラックの付着した廃棄木材から削り取った切片を加熱し、その際発生する気体をポンプで吸引して硫酸含浸フィルタに捕集し、GC-MSで分析を行った。その結果、少量ではあるがガス状のアニリンの発生が確認された。今回実施した模擬実験では、黒色染料アニリンブラック等の化学物質が付着した木材粉じんを30分程度を要して229℃まで加熱という比較的穏やかな加熱スケジュールであったことから、ガス状アニリンの発生量が少量であったと考えられる。

これに対して、実際の手持ち電動グラインダによる切断作業では、黒色染料アニリンブラック等の化学物質が付着した木材粉じんの砥石表面での加熱・燃焼を認めた。この時、切削による木材粉じんの生成から加熱・燃焼までの温度の時間変化率は極めて大きく、かつ切断作業の継続により絶えることなくアニリンブラック等の付着した木材粉じんが供

給・燃焼されるため、発生したと考えられるガス状のアニリンは、吸引ばく露することにより急性中毒を起こすほどの高濃度であった可能性が高い。

4. 発生原因

今回の災害では、被災作業者が黒色有機染料アニリンブラックが多量に付着している L 型軽量鉄骨および廃棄木材を手持ち電動グラインダで切断する作業を行った際、発生した化学物質を含む木材粉じん等の被切削物がグラインダの砥石表面に付着し、かつ木材断面との接触により砥石表面の摩擦熱が大きくなったために広い範囲で砥石表面の温度が上昇（180 度以上）した結果、付着した木材粉じんが燃焼して多量の白煙を発生、アニリンおよびアニリンブラックが分解・酸化し、ガス状のアニリンが発生したと考えられた。この時、被災作業者は化学物質の発生を予見できず、粉じんの発生のみを想定して防毒マスクではなく粉じんマスクを着用していたため、メトヘモグロビン血症発症の原因物質の一つであるアニリン等の化学物質にばく露した可能性が高い。

5. 再発防止対策

部材の切断に手持ちグラインダ等を使用する場合、ノコギリ等の往復動を有する切削工具と異なり、被切削物に対する工具刃物の摺動方向が単一方向となるため、切削によって生じる粉じん等が刃物の摺動面に付着しやすく、この傾向は木材などの軟質材料において顕著である。木材粉じんは可燃性であることから、砥石の摺動面に補足された木材粉じんが切削時に発生する摩擦熱によって燃焼したことにより木材表面に大量に付着していた化学物質が分解・酸化することによって発生した有害なガス状化学物質にばく露したことが原因と考えられる。

5. 1 適切な切削工具の使用

本被災事案において、当初予定していた L 字型軽量鉄骨の切断作業に対して用意した電動グラインダを使用して、木材切断を行ったことが被災原因の一つとして考えられる。通常木材の切断用に使用する工具としては丸ノコやジグソーなどが考えられるが、いずれの工具も切削用刃物の側面はフラットであり、被切削物が補足されないように加工されている。部材の切削作業を行う際には、被切削物の材質および作業に適した工具を選定・使用することが重要である。

5. 2 適切な保護具の使用

部材の切削作業を行う場合、部材表面および部材組成に人体に有害な物質が含まれている可能性を検討する必要がある。本被災事案において、被切削物に大量のアニリンブラックが付着しており、切削時にアニリンブラックの酸化生成物あるいは熱分解生成物等が発生している。切削作業を行う場合、摩擦熱等の発生により被切削物から生じる粉じんに燃焼による酸化あるいは熱分解等の化学変化が生じる可能性があり、それらが人体

に有害である可能性があるため、被削材表面や被削材組成を確認し、場合によっては粉じん用マスクではなく防毒用マスクを着用することが必要である。