

三組織（環境研究会・繊維部会・化学部会）合同講演会

日 時：7月20日 13:30～16:30
場 所：アーバネックス備後町ビル3階ホール
参加者：62名 資料請求者4名

講演1「高吸水性樹脂製品とその工業会活動の取組み」

講師；岩田 将和 氏

吸水性樹脂工業会技術委員長代理 SPDグローバル株式会社 TQC 部長

1. 高吸水性樹脂とは

高吸水性樹脂（SAP）は、①数百倍～千倍の水を吸収するが、本質的に水不溶性である、②吸収された水は、多少の圧力を加えても離水しない、③水溶性高分子が適度に架橋された3次元網目構造と定義される。一般的なSAPはアクリル酸部分ナトリウム塩（図1）からなる樹脂である。SAPは浸透圧の原理で水を吸収し、3次元網目内に水素結合等により水を閉じこめる。多少の圧力を加えても離水しない。吸収力は、ポリマーに固定されたイオン等の浸透圧、水とポリマーの親和力およびポリマーの架橋密度により決まる。また、自重の数百倍以上の水を吸収し、SAPとして機能できる架橋密度にするための架橋材料比率は狭く、ある一定量でピーク値が存在する。高吸水性樹脂は、 санитарリー・メディカル分野から土木・建築・農業分野、エレクトロニクス分野まで幅広く使用されている。

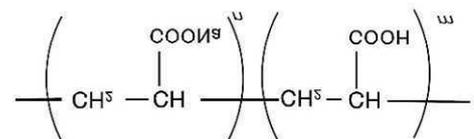


図1:高吸水性樹脂の化学構造式

2. 吸水性樹脂工業会

吸水性樹脂工業会（JASPIA）は、日本での高吸水性樹脂製造業の健全なる発展とSAPによる社会貢献の推進を目的に1995年に設立された。主な活動は、①品質性能や各種試験方法等の規格化・標準化、②自然環境への十分な配慮、PL法、レスポンシブル・ケア（RC）活動に対するきめ細かな対応、③各種関連団体との連携による活動目的の推進であり、図2に活動内を示す。会員は、株式会社日本触媒、SDPグローバル株式会社等の5社、協力関連団体は、日本衛生材料工業連合会（日衛連）等の5団体である。

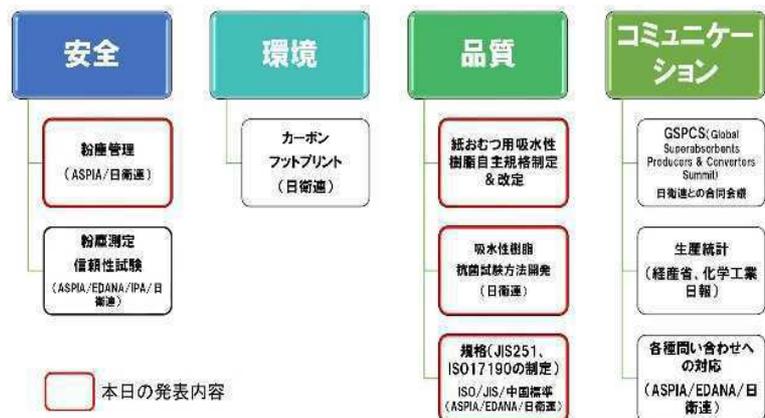


図2: 吸水性樹脂工業会の活動

3. 高吸水性樹脂取扱い作業者の安全

SAPを充填したり、開封したりする際に粉じんの汚染が起こるため、作業環境を評価し作業者の安全を確保する必要がある。JASPIAは、アジア吸水性樹脂工業会、日衛連と協力して作業環境の改善を提言している。具体的には粉じん収集装置を装着して作業を行い、作業後に捕集され

た粉じんを回収する。回収した粉じん中のナトリウムを定量して SAP の濃度を計算し作業環境を評価する。2010 年～2017 年間の測定結果は、平均値で管理基準 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を下回っている。ただし、最高値でみると管理基準を超える箇所が散見されるため、注意喚起を行っている。粉じんの測定法は、ISO17191(2004 年)によって規定されていたが、不明確な点を改正して JIS 化し制定 (JIS K0307-2008) した。主な改正点は、①粉じんのサンプリングを個人ばく露量で測定、②微量測定のため、測定装置の仕様規定、ブランクの規定である。

4. 高吸水性樹脂の性能と安全性の向上

(1) 紙おむつの発展と高吸水性樹脂の特性

1970 年代の紙おむつは、尿を吸収する、漏れないという要求から始まり、夜間の長時間使用、装着違和感が少ない薄型、最近では清潔・消臭等、原材料の安全性等の多様化した性能が求められている。SAP は、吸収性能 (吸収量、加圧下吸収量、吸収速度)、粉体特性 (粒度分布、かさ比重、フローレート)、安全性 (pH、残存モノマー、重金属)、抗菌性の性能・機能が求められている。

表 1 高吸水性樹脂の品質

項目	品質規格 (JIS S0251)	(測定方法)
① 吸収量	生理食塩水の吸収量 10g/g 以上	ISO17190-6
② 残存モノマー	アクリル酸として 1000mg/kg 以下	ISO17190-2
③ pH	4.5~8.0	ISO17190-1
④ 水分	20% 以下	ISO17190-4
⑤ 粒度	850 μm 以上:1.0%以下 45 μm 以下:1.0%以下	ISO17190-3
⑥ かさ比重	0.3~1.0g/ml	ISO17190-9
⑦ 重金属	鉛として 20mg/kg 以下	JIS S0251

(2) 高吸水性樹脂の品質 JIS S 0251 の制定

SAP の品質項目を表 1 に示す (詳細割愛)。

(3) 抗菌製品試験法

近年、日本では抗菌製品が広く使用されている。抗菌性とは菌を殺すことではなく、菌の増殖を抑えることをいう。抗菌加工とは菌の増殖を抑えることを目的とした加工をいう。日衛連の抗菌自主基準は JIS L1902 に基づき評価している。JIS L1902 は、繊維製品を対象とした測定方法であり、SAP にそのまま適用することができないため、JASPIA は日衛連と共同で、尿を吸収した状態での吸水性評価の抗菌試験方法を開発している。具体的な試験方法は、SAP に菌体を含む人工尿を加えて 18 時間培養 ($36^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) し、培養後にろ過して培地に培養して菌数を数える。抗菌活性値は、18 時間培養後の試験試料と比較試料の菌数の差の対数値、抗菌効果は、抗菌活性値が 2.0 以上 (菌の増殖が 1/100 以下) としている。なお、試験菌は、大腸菌と黄色ブドウ球菌を使用する。

表 2 生物学的試験および規格

(4) 吸水性樹脂工業会自主規格

この自主規格は、1998 年に制定、2008 年に改訂されている。材料レベルでの安全性は、物理的・化学的試験は JIS 50251 で規格化されている。生物学的試験は、経口急性毒性試験、一次皮膚刺激性試験、連続皮膚刺激性試験、接触感作性試験等 6 項目がある (表 2 参照)。紙おむつ製品ではこの 6 項目の試験を実施し生物学的反応がないことを確認している。

項目	試験方法概要	自主規格値
① 経口急性毒性試験	ラット、またはマウスに 2000mg/kg 用量を投与し、2週間観察する。	死亡例が無いこと、主要臓器に異常が認められない事
② 一次皮膚刺激性試験	ウサギに生理食塩水で膨潤させたサンプルを塗布し、48時間観察する。	実質的に刺激性を認めない事
③ 連続皮膚刺激性試験	ウサギに生理食塩水で膨潤させたサンプルを塗布し、14日間以上観察する。	実質的に刺激性を認めない事
④ 接触感作性試験	モルモットに生理食塩水または蒸留水に懸濁させたサンプルを用い試験する。	実質的に感作性を認めない事
⑤ ヒトパッチテスト	成人男女に生理食塩水で膨潤させたサンプルを塗布し、24時間観察する。	実質的に刺激性を認めない事、または同等の所見である事
⑥ 復帰突然変異試験	5種の菌株を用いて試験を行う。	陰性であること

SAP の機能向上のため様々な添加剤や副原料が使用されるようになってきている、添加剤等そのものの安全を確認する必要があり改訂をした。

Q & A

- Q 赤ちゃんの尿を吸収する場合、紙おむつの吸水性が落ち、尿成分が残ることはないか。
A 水が吸収されれば、選択的に尿が残ることはない。

- Q 最近、ESG 投資が言われているが、業界全体としてどのような取組みをされているか。
- A 環境面への取組みとして紙おむつを直接下水道に流せないかの研究等がある。研究自体は企業が実施しており、工業会は要請があれば、それを支援する。
- Q 高吸水性樹脂を取り扱う作業者の安全面より、粉じん管理濃度 $50 \mu\text{g m}^3$ 、吸水性樹脂の品質で残留モノマー 1000 mg/kg とあるが、その根拠は。
- A 粉じんについては、人の肺を考慮して粉じん量を規定している。ラット実験の作用量からドイツ MAK 委員会のデータから決めている。
残留モノマーの品質規格にあるアクリル酸濃度であれば、人への影響はないと考えられるが、具体的な有害性については専門家でないからわからない。
- Q 三洋化成が開発していた、でんぷん系の吸水性樹脂は現在どのようになっているか。
- A SPD ではアクリル酸系の吸水性樹脂しか生産していない。三洋化成ではでんぷん系を少量だが生産している。
- Q 使用済み紙おむつはどのように処理されているのか。
- A 現状は、廃棄物として焼却処理されている。エコの観点から吸水性樹脂をリサイクルすべく、おむつメーカーで検討されている。
- Q 残留性モノマーの定量評価はどのようにされているのか。
- A 内部標準法で校正して定量化し評価している。
- Q 安全性評価での粉じんの粒径、形状（結晶）はどのようなものか。
- A 粉じん収集の装置にフィルターを付けることで $10 \mu\text{m}$ を超える粒径を除去した粉じんを対象にして評価している（JIS K307 による）。粉じんの形状までは確認していない。
- Q 残留モノマーについて、生理食塩水を用いる理由は。アルコールまたはエステルはどうか。
- A 紙おむつ用途を想定し、生理食塩水を使用して評価している。アクリル酸は水と任意の比率で混和するので、本測定法において抽出効率も問題ないと考えられる。アルコール、他の有機溶剤を用いた測定データは持ち合わせていない。

伊藤雄二座長（化学部会長）コメント

- 10 年前は吸水性樹脂工業会の初代技術委員長をした。その時点で経験したことをお話しする。
1. 使用済吸水性樹脂を焼却する場合、化学式から水、炭酸ガスとソーダ灰になると説明した。
 2. 一般家庭ごみの焼却炉にて燃え残る問題は、ポリ袋などの廃樹脂を加えるなどして焼却現場で改善できた事例があった。これは、含水分の燃焼熱不足に起因すると説明した。
 3. 粉じんの毒性は、一般化学物質と同等の毒性学的傾向を示したことから、許容濃度を定めることになった。許容濃度を順守すれば安全という意味には受け取らないでください。あくまで工場管理上の作業環境管理基準であり、平均的なレベルでの作業者の健康を担保している。この場での発表はないが、SAP を取扱う全ての工場管理上での取扱安全指針を国際的な工業会全体で取り決めている。その取扱安全指針に、許容濃度の設定に加えて、個々の作業者での健康確保のため、産業医への協力要請を定めている。
 4. 残モノのアクリル酸は pH7 に中和されており、アクリル酸ナトリウム化合物に変換されている。別途、この無害性は確認をしている。だが、万一、アクリル酸として全量放出がされるケースを考慮して、濃度 0.1% 以下にては安全性に問題は起きないことを確認の上で、自主規制をしている。

（文責 奥村 勝、監修 岩田将和）

講演 2 「アクリル酸プラント事故の再発防止の取組み」

講師；齊藤 群 氏 株式会社日本触媒 執行役員レスポンシブル・ケア室長

1. アクリル酸とは

アクリル酸は、プロピレンを出発物質として空気中の酸素を利用し合成される。アクリル酸は、危険物第4類第2石油類であり、その特性は、二量体生成や重合によるポリマーの合成反応を生じ、その際に反応熱を発生する。アクリル酸は汎用性があり、塗料、接着剤、印刷インキ、ゴルフボール、自動車塗料および紙おむつなどのサニタリー用品の用途がある。

2. 株式会社日本触媒の概要

株式会社日本触媒は、創業 1941 年、従業員数 2306 名（連結 4276 名）であり、日本触媒グループ企業理念の Techno Amenity、経営理念、社是の 3 本柱を経営活動の理念としている。姫路事業所でのアクリル酸プラントの事故発生後、社是「安全が生産に優先する」は経営理念と同レベルの扱いに格上げされた。事業所として、国内の製造所では川崎製造所、姫路製造所があり海外では、アジア、ヨーロッパ、アメリカに生産施設がある。主要製品は、基礎化学品、機能性化学品および環境・触媒の 3 つに分類される。基礎化学品では、酸化エチレンやアクリル酸、機能性化学品では高吸水性樹脂、環境・触媒ではプロセス触媒がある。その中でも、アクリル酸の生産能力は、グローバル全体で、年間アクリル酸 88 万 t、高吸水性樹脂 71 万 t であり、姫路製造所では年間アクリル酸 54 万 t、高吸水性樹脂 37 万 t を生産しており、主力製造工場として位置づけられる。

3. アクリル酸プラント事故の概要

2012 年 9 月 29 日 14 時 35 分頃にアクリル酸 (AA) プラントの火災・爆発が発生した。高純度 AA 精製塔のボトム液を一時貯蔵する中間タンクが爆発・火災を起こし、隣接する AA タンク・トルエンタンク等の設備・建屋および消防車両にも延焼した。人的被害に関して、消防士が 1 名死亡し 30 名を超える人が負傷をした。また、物的被害に関して、タンクや周辺設備が破損したが、工場敷地外での被害はなかった。AA の二量体生成や重合反応防止のため、プラントでの操業管理として酸素濃度を 5%以上で管理し、安定化剤の添加が施されていたが、二量体生成反応の発熱対策が不十分であった点や、高純度の AA 精製工程で被災した中間タンク使用方法の変更点を述べた。

爆発事故は、攪拌されない中間タンクで AA 二量体生成の反応が進行し、反応熱により液温が上昇し AA の重合反応が起こり、暴走反応（冷却不足などの理由で温度や圧力が急上昇し、化学反応が制御できないことにより重大な災害を引き起こす化学反応）によりタンクの内圧が上昇し、タンクに亀裂が生じ爆発・火災に至った。また、半径 100m 以上まで被災しており、暴走反応による事故の激しさについて言及した。

事故発生直後に第三者による事故調査委員会を発足させ、被災設備への発生防止対策、類似災害対策、AA 使用設備の災害防止対策、災害防止対策の水平展開および安全文化の醸成を目指し、2013 年 3 月 29 日に「信頼される化学会社への再生を目指して」のスローガンを社内外に発信した。

4. 再発防止対策

AA プラント事故に対する再発防止策として、「安全対策強化チーム」を設置し、設備面の対策、管理面の対策、安全文化の醸成を進めた。

再発防止対策の水平展開として、安全対策書を発行し、確実なリスクアセスメントの実施、異常反応のデータ取得と異常予兆の判断基準温度の設定、さらに緊急安定剤投入などによる反応性物質（自己あるいは他の化学物質などと化学反応を引き起こし重大な災害を引き起こす化学物質）の安定化対策を進め、仕組みを構築した。さらに事業所長が直轄するラインに安全面での権限を持つセーフティエンジニア (SE) を任命し、非定常作業管理、変更管理を進めている。それに加えて、社内外の事故情報、安全に関わる情報収集と活用するための体制とを整備し、安全に関する技術情報を普段の教育でも活用している。

従来の教育体系を見直し、生産部門の能力開発から生産部門の保安に関する能力・スキル重視へ変更した。例として、AAの異常重合対応、酸化エチレンの冷却訓練のような緊急時対応訓練がある。加えて、安全基盤・安全文化の醸成のために、個人へのアンケートやインタビューを行い、マネジメント（PDCA）の仕組みを導入することで安全基盤を整えた。日本触媒全事業所の安全文化評価を行い、保安力向上に努め、第三者評価を受けている。安全文化醸成活動や安全文化自己評価を進め、2013年度と比較した結果、2016年度では保安力が向上している。

事故風化防止の取り組みを進め、2013年9月29日の安全の誓いの日に「安全の誓い」を制定し、事故の教訓を伝承している。また、社是の「安全が生産に優先する」を実践するために安全手帳を配布し、周知徹底させている。2013年9月26日に安全祈念式を開催し、「安全の誓い」の碑を建立した。

姫路製造所では、社外有識者による第三者検証を進め、事故発生後2013年～2016年までの4年にわたる再発防止活動と安全文化醸成活動を推進し、保安システムを強化することにより高圧ガス認定工場のレベルまで引き上げた。

5. 今後の取り組み

2016年までに実施した再発防止対策が第三者検証により評価された。2017年度以後は、社会からの信頼回復とより一層の信頼を獲得するため、中期経営計画に基づき安全文化の健全性と安全基盤を維持向上させる取り組みを推進している。経営と安全が一体となった取り組みとして、第10次レスポンスブル・ケア（RC）基本計画を策定し、トラブル未然防止活動、計画的な安全対策、保安管理システムの維持・改善、危険認識や異常時の対応などの教育訓練の充実を進めていく計画である。

Q & A

Q アクリル酸と酸化エチレンの法的な扱いについて教えていただきたい。

A 酸化エチレンについては、高圧ガスでの対応が必要である。ただし、アクリル酸が対象外であるため、姫路事業所は高圧ガス製造所ではなく、高圧ガス貯蔵所であり認定事業所の対象にならないが、認定を受けると自主的に一般的な設備の変更を行うことができる。

Q SEについて組織を構築し、日常活動をされているか？

A 姫路事業所に10人おり、製造部長、課長クラスなどでベテランのラインの経験者や課長候補者の人も違う立場で見に行く、SEは物を率直に言える人がよい。SEはアクリル酸プラントだけでなく、吸水性樹脂プラントなど他のプラントのメンバーもおり、統括SEが在籍し定期的に活動している。

Q 大事故の後、工場や企業として評価がどれくらい変わったと感じているか？

A どれくらいの信頼度かは、自分たちで決められない。投資家とESG投資も含めての面談などで弊社の評価を聞き判断するしか無いが、未だ事故以前の評価までは戻れていないと感じている。

Q 事故発生後に地域の人に対して何か実施されたか？

A 事故によりご迷惑をおかけしたので自治会を中心にご挨拶に回っている。

姫路製造所の周辺への影響がなかったことから、頑張ってくださいという激励の言葉をいただいた。ただし、一度信頼が落ちたので日常の活動を通じて信頼を高めていくしかない。

Q 工場全体のプラントで事故がある場合、安定的に工場を停止するユーティリティ維持時間の面で見直しされた点はあるか？

A 例えば、停電がある。爆発は想定が難しい。全停電が発生した場合、安全に止めるために設備の点検をしている。シャットダウンに必要な時間に合わせて、自家発電の稼働時間を設計している。

Q 事故発生後の消火活動について、役所の消防隊が指揮権に入ってしまうが、体制の組み方や改善をすることができるか？

A 結果として、爆発事故により不幸にも消防の方がなくなった。消防への連携体制や説明も含めて体制を組むように改善している。もし、暴走反応があったときには、消火活動ができないので避難するしかない。もし避難することができれば、負傷者も出ない。

- Q 2量体の反応停止についてお話がなかった。反応性樹脂、開環反応には緊急安定剤は効果がない。その際にブローダウンで圧力を抜く方法があるが、その判断についてお聞きしたい。
- A 2量体の安定剤について、適当なものはない。反応を防ぐためには温度を上昇させないことが重要である。ラジカルの重合反応のように急激に反応しないので、温度を一定に保てば、反応による温度上昇が起こらない。中間タンクの上部で温度が上昇したので、ボトム液をタンク内で循環させることにより温度を均一にする作業をしておれば、アクリル酸の重合反応は起こらなかったものと考えられる。
緊急安定剤の投入ができない場合、タンクの狭い容器に反応物が蓄積することが危険であるためにブローダウンを行う。今後、無害化の反応を進めるような対策も考えていく。実際に、一般的な重合反応とは異なる対応になる。
- Q プロセスのトラブルを検知する3要素として、閉塞、センサーでの誤表示、稼働させるべき装置を稼働させなかったことの3要素があるが、その3要素のうちのどこが1番ポイントであると考えておられるか？
- A タンク内の液をリサイクルしていれば、事故は起こらなかったと考えている。組織として作業すべき事について、十分な対応ができていなかった。
- Q トラックで緊急安定剤を運ぶ方式を第三者委員会の先生がどう評価をされたか？
- A タンクがすべて一度に緊急事態になることは想定されないので、第三者委員会の先生方は、すべてのタンクへの対応をする必要はないと話していた。もし、あるタンクが異常になってしまった場合、すぐに対応できるように機動性の高い方式が重要であると判断している。
- Q 会社概要の3項目（企業理念、経営理念、社是）は、事故が起こってから変えられたものであるか？
- A 元々から3項目あり、それらを事故発生後に変更していない。事故発生後に社是の認識レベルを上げた。
- Q 事故が起こったときの第三者委員会の構成について、メンバーは何人でどのような分野の専門家か？第三者検証のメンバーの人数と構成を教えてください。
- A 事故調査委員会は、専門の先生が5名で構成され、委員長は東京大学の田村名誉教授、その他4名の大学の先生方で安全工学の専門であった。また、第三者検証として、2013年と2016年に事故調査委員会の先生に検証していただいた。さらに保安力向上センターの第三者検証を受けると他社と比較がある程度、可能となる。川崎製造所は既に2回受診しており、姫路製造所は今年度と来年度に分けて1回受けることとしている。

(文責 橋本 隆幸、監修 齋藤 群)

なお、字数の関係で割愛した箇所も含めた報告書は「化学部会」HPに掲載する。



講師 岩田氏



講師 齊藤氏



会場風景