

症 例

フッ化水素冷却液化タンク水洗作業開始直後の急性死亡事故例

土手友太郎¹⁾, 河野 公一²⁾¹⁾ 大阪医科大学 衛生学・公衆衛生学教室 講師, ²⁾ 同 教授

(平成16年2月12日受付)

要旨: 液化フッ化水素製造工程において冷却液化タンク内のパイプには副生成物として硫酸カルシウム(石膏)が付着する。そこで工程休止中に定期的に除去作業を行っている。事前の水洗による安全確認試験では洗浄液がpH 5以上であり、濃厚なフッ酸が存在しないと判断され同作業が開始されたにもかかわらず、作業開始直後に顔面に洗浄液を曝露し急性致死事故が発生した。体液中の高濃度フッ素イオンおよび検死解剖所見からフッ酸を吸入曝露して広範囲な肺傷害を生じ、呼吸不全により急死したと考えられた。洗浄液噴出の原因として洗浄水による石膏硬化によるパイプ閉塞が考えられた。問題点としてフッ酸曝露対策の欠如と事前のパイプの疎通性およびフッ酸残留確認の不備が挙げられた。

(日職災医誌, 52: 189—192, 2004)

—キーワード—

フッ酸, 肺傷害, 吸入曝露

はじめに

液化フッ化水素(hydrofluoric acid, 以下HF)およびフッ酸による曝露事故報告の殆どは製造・貯蔵されたフッ酸溶液による曝露であり原因物質と機序が明らかである¹⁾。しかし製造工程休止中であって、しかも濃厚なフッ酸が存在しないと判断されていたため無防備な状態で曝露し死亡した事例はなく、産業医学的見地から原因と対策を検討した。

症 例

死亡者: 65歳 男性(勤務歴20年以上)

作業内容: HFは無水フッ化水素と水溶液(フッ酸)では性質が異なり、主な性状・管理上の注意・生体への作用を表1に示す。HF酸製造工程はHFガス発生と冷却液化の二段階で構成される(表2)。冷却タンクは直径160cm, 高さ450cmの円筒形で内部にHFガスを通気する直径4cm, 長さ450cmの中空パイプが約140本, 等間隔で縦走する。冷却液化工程において副生成物として硫酸カルシウムが生成しパイプ内壁に付着する。硫酸カルシウムは水に難溶性だが、高圧水流により物理的に剝離除去する。作業機材としては洗浄ジェット(電動加圧式)を使用する。機械本体は1階にあり6階で噴射ノ

ズルを操作しパイプ上端から下端方向に高圧水流を射出する。作業頻度は半年に1回である。洗浄作業中のフッ酸曝露予防措置として作業二日前にパイプ内壁は試験的に水洗される。フッ酸残留の低減化の指標として排液サンプルのpHが5以上となるまで続行され作業が許可された。

事故発生日時: 平成15年3月1日 午前9時15分頃

場 所: A市B株式会社内HFガス冷却液化工程の冷却タンク横(6階)

事故発生時の状況: 2人が組で作業を開始する予定だったが、相手が忘れ物のため数分合流が遅れ、当時6階には本人だけがいた。作業に際しヘルメット, カップ, ゴム手袋, 長靴を着用していた。洗浄ジェットのスイッチを1階にいた従業員に入れてもらい、高圧洗浄を開始した。間もなく「電源を切ってくれ」「誰か来てくれ」と叫んだ。遅れた同僚が駆けつけると、蹲っており「ホースが破裂した」「息が苦しい」「胸が苦しい」と言った。同僚がカップとヘルメットを脱がしベルトを緩めた。5分後、数人で1階事務所まで担送した。暫くして救急車が到着した。

現場検証・事情聴取: 洗浄ジェットのホースは同僚が聞いたとされる本人の発言に反し破裂していなかった。同僚が「事故直後は顔色がねずみ色だった」と話し、事故原因としては「何かの化学物質がかかったのだろう」と証言した。

救急搬送経過記録: 9時35分 連絡—43分 到着—47

表1 液化フッ化水素およびフッ酸の性状・管理上の注意・生体への作用

(I) 液化フッ化水素	(II) フッ酸
①フッ化水素ガスの液相 ②強酸⇒皮膚・粘膜刺激性大 ③沸点 19.9°⇒密閉容器に室温保存なら定期的減圧を要す.	①液化フッ化水素の水溶液 ②液化フッ化水素の水溶により高い溶解熱を生じ突沸の危険あり. ③酸性は強くない⇒組織深達性大
両者において 1) 親水性が強く皮膚・粘膜への付着性が高く, 腐食性も強い. 2) ガラスおよび殆どの金属(金, 白金を除く)を溶解⇒保管はポリエチレン製容器を用いる.	

表2 HF酸製造工程

- | |
|---|
| ①フッ化水素(HF)ガス発生
ホタル石と濃硫酸を混合⇒加熱
$\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HF} + \text{CaSO}_4$ (副生成物: 硫酸カルシウム) |
| ②ガス冷却液化
HFガス⇒冷却タンク内パイプ通過⇒液化HF捕集 |

分心肺停止 心肺蘇生開始—52分 現場出発—56分 病院到着

来院時所見と経過: 心肺停止状態であった。約1時間心肺蘇生実施されるも死亡が確認された。

異常な血液・生化学的所見: GOT 45 (IU/L), LDH 367 (IU/L), glucose 122mg/dl, K 6.2mEq/L (溶血4+), Ca 4.9mEq/L (アルブミン補正值5.1), 赤血球数 365万, Hb 11.8g/dl, Hct 36.5%値, 血小板数 2.0万

検死解剖時所見 (大阪医科大学 法医学教室 平成15年3月3日): 顔面は境界明瞭な壊死性化学熱傷を示し, 口唇粘膜は黒~灰緑色を呈した(図1)。両側角膜は表面剝離状で高度混濁, 両側結膜・鼻腔粘膜は灰緑色を呈していた。肉眼的に気管内壁には明らかな狭窄や壊死所見を認めなかったが, 両側肺は緊満し, うっ血が著明であった(図2)。組織所見において全体的に高度のうっ血および肺胞内に淡好酸性物質を認め, 水腫が著明であった(図3)。解剖時の体液中フッ素イオン濃度($\mu\text{g/ml}$)はそれぞれ心嚢内液62, 心臓血61, 胸水54, 尿66 (尿量2ml 比重1.03)で著明な高値を示した。

考 察

正常血清中フッ素イオン濃度は0.5未満で, 尿中でも $5\mu\text{g/ml}$ 未満である²⁾ため体液中フッ素濃度の高値から曝露物質についてはフッ酸であったことが確認された。フッ酸曝露後の高K血症が重篤な心機能障害を生じると報告されているが³⁾, 本症例の高カリウム血症は溶血の関与が大きいと考えられた。また大量フッ素イオンの血中流入後, フッ化カルシウムが形成される。このために生じた低カルシウム血症が心機能障害を合併した可能性も考えられた³⁾。しかし事故直後において「息が苦しい」「胸が苦しい」と訴え, 「顔色がねずみ色だった」と証言されていた。これらの自覚症状, 他覚的所見および曝露後約30分で心配停止に至り心肺蘇生が無効であっ



図1 死亡2日後の顔面所見

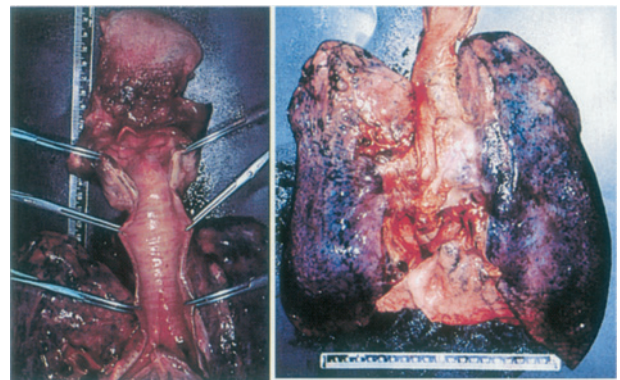


図2 検死解剖所見 (左: 気管内壁 右: 両側肺)

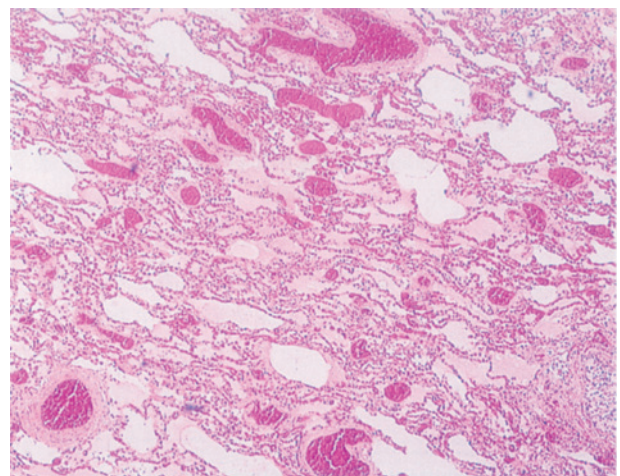


図3 左肺下葉肺門部組織所見

たことから直接死因については著明な血液ガス交換障害を生じていたと考えられた。さらに肺以外の臓器については心肺周辺の体液と同程度に尿中濃度も異常高値を示したことから吸入後、血行性に高濃度のフッ素イオンが全身臓器に流入したと考えられた。腎はフッ素イオンの代表的な標的臓器であるため、腎機能障害も合併したと考えられた⁴⁾。

硫酸カルシウムは加熱や加水により3種類の化学構造に変化する。二水塩はいわゆる石膏であるが加熱により二水塩は0.5水塩となり、さらに無水塩への転移する。加水により無水塩は変化しないが0.5水塩は二水塩となり硬化する。従って試験前は閉塞がなくとも0.5水塩と二水塩は水洗作業により流動後、硬化し試験後にパイプの閉塞が生じた可能性があった(図4)。当時の気温はHFの沸点より低く、HFが液化貯留していた。これが試験的水洗により希釈されたフッ酸として残留し、パイプ閉塞により高圧水流が逆流し多量の液状あるいはミスト状フッ酸が噴出したと考えられた。液化フッ化水素の顔面曝露後に肺水腫を合併した救命例ではまず顔面に激痛が自覚され、肺症状が続発したと報告されている⁵⁾。しかし本例では顔面の疼痛の訴えはなく、呼吸困難が初発していた。原因としてまずフッ酸の噴出が急激であったことが考えられるが、20%以下の低濃度のフッ酸の皮膚刺激は他の強酸に比し弱く接触直後は無症状の事もあると報告されるため⁶⁾、反射性の逃避動作が行われないうまま肺野末梢まで吸入したことが考えられた。

本事例における労働衛生管理について3つの問題点と対策を検討した。第一の問題点として事故はフッ酸の顔面への直射曝露であったが、現場では作業に際しヘルメット、カッパ、長靴のみで、顔面および呼吸器に対する保護措置がなくフッ酸曝露を想定した防止対策が欠如していた。液化フッ化水素取り扱い作業者の曝露防止および保護具曝露防止対策として部位別に呼吸器(呼吸用保護具・酸性防護マスク)、顔面(保護眼鏡・防護面・ゴーグル)、上肢(ネオプレン(ポリクロロプレンおよびクロロプレン共重合体)製保護手袋)、体幹・下肢(保護衣・皮膚に接触しないような衣服・エプロン)、下肢(長靴)などが挙げられており、曝露対策として万全の装着が望まれる。また高濃度のフッ酸が残存していないと考えられた場所での作業ではあったが、6階という高所での緊急時対策として昇降設備や、水洗など救急処置が行える準備が必要である⁷⁾。

第二の問題点としてフッ酸曝露への危機意識が欠如していた。二人で行うべき作業を一人で開始して事故に遭遇したため状況が全く把握できず、同じ作業を担当した同僚ですら「何かの化学物質がかかったのだろうと思った」と証言していたように関係者にフッ酸曝露の認識は殆どなかった。そのために救急隊への連絡が遅延し、数人で無防備に搬送したため救助者まで曝露の危険に曝さ

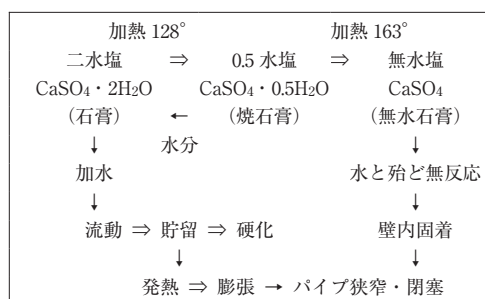


図4 硫酸カルシウムの性状とパイプ内腔状態

れた。2002年12月2日に改訂された同社のMaterial Safety Data Sheetには曝露事故の際はすぐに医療機関に連絡、救出に向かう場合は自給式呼吸器をつけた全身防護衣を着用と記載されている。MSDSがあっても十分に指導されておらず実際には活用されなかったと思われる。対策として労働衛生教育(危険性・曝露予防・救急措置)を徹底すべきである。第三の問題点としてフッ酸残留確認試験で安全とされたためフッ酸曝露の危険性が殆ど想定されなかったと考えられる。従って事前検査や信頼性の高い試験法が事故防止に不可欠である。対策として試験前にパイプの閉塞の有無や狭窄状態をまず確認すべきである。さらに試験的水洗により流動・硬化した石膏が新たな閉塞状態を生じる可能性があるため試験後や作業直前にも再確認を要すると考えられた。当面はパイプ閉塞・強度狭窄には水洗作業前に何らかの非加水的処置により除去し、次いで十分な水洗により残留フッ酸を可能な限り低減することにより曝露の際の危険性を最小限にすることが肝要であると思われた。また今後の対策としてフッ酸は低濃度であっても曝露速度や経路により重篤な結果を招く可能性があるため、水洗後の排出液がpH 5以上なら作業可という基準を再検討し、残留フッ酸の指標としてpHに加えてフッ素イオンも測定する必要があると思われた。

謝辞：本事例の検死解剖にあたり大阪医科大学 法医学教室の鈴木廣一教授をはじめ、西尾 元、田村明敬、宮崎時子、高瀬泉の各先生方には貴重な資料のご提示を頂き、また病理組織所見に関しては安積正作先生にご助言頂き有難うございました。

文 献

- 1) 河野公一：フッ素とその化合物の健康影響。日本衛生学雑誌 49 (5) : 852—860, 1994.
- 2) 河野公一, 吉田康久, 弘田俊行, 土居一英：フッ酸作業者の健康管理に関する研究—生物学的指標としての尿中フッ素濃度と腎機能の関係—特に年齢の影響について。産業医学ジャーナル 10 (3) : 26—33, 1987.
- 3) Carol Barsky and Fred Landes : Hydrogen fluoride, Emergency Toxicology : edited by Peter Viccellio : Second Edition, Philadelphia, Lippincott-Raven Publishers, 325—333, 1998.
- 4) Tomotaro Dote, Koichi Kono, Kan Usuda, et al : Acute

- renal damage dose response in rats to intravenous infusion of sodium fluoride. *Fluoride* 33 (4) : 210—217, 2000.
- 5) Koichi Kono, Takemasa Watanabe, Tomotaro Dote, et al : Successful treatments of lung injury and skin burn due to hydrofluoric acid exposure. *Int Arch Occup Environ Health* 73 (suppl) : S93—97, 2000.
- 6) 戸田成志, 吉田 修, 佐藤健二, 他 : グルコン酸カルシウム動脈内注入療法が著効したフッ化水素酸による化学熱傷の2例. *日本職業・災害医学会誌* 49 : 170—172, 2001.
- 7) 河野公一, 渡辺美鈴, 谷岡 穰, 他 : フッ化水素酸火傷における応急処置方法について. *産業医学ジャーナル* 17 (5) : 42—44, 1994.

(原稿受付 平成16. 2. 12)

別刷請求先 〒569-8686 大阪府高槻市大学町2-7
大阪医科大学衛生学・公衆衛生
土手友太郎

Reprint request:

Tomotaro Date
Department of Hygiene & Public Health Osaka Medical College
2-7 Daigakumachi, Takatsuki City, Osaka, 569-8686 Japan

AN ACUTE LETHAL CASE OF EXPOSURE DURING A WASHING DOWN OPERATION OF A HYDROGEN FLUORIDE LIQUEFYING TANK

Tomotaro DOTE and Koichi KONO

Department of Hygiene and Public Health, Osaka Medical College

Calcium sulfate adheres to the inside of liquefying pipes during the production of liquefied hydrogen fluoride. It is regularly washed away with water jets every 6 months. Two days before the operation, the pipes were experimentally washed down with water and the safety of the operation was confirmed with the acidic washing fluid (pH 5). A 65 year-old man was severely sprayed on his face just after the start of the operation. Acute respiratory failure and massive lung injury resulted, and the worker died after half an hour. High serum concentrations of ionized fluoride indicated exposure to the hydrofluoric acid. It was suggested that the calcium sulfate hardened with the water during the experimental washing caused a blockage in the pipes. Narrowing of the pipes caused the retention of hydrofluoric acid and the washing fluid ran back. The workers did not recognize or prepare against accidental exposure to hydrofluoric acid on the grounds of the previously confirmed safety. It is essential for prevention of accidents to take thorough measures against inhalation and skin exposure to hydrofluoric acid. It is also important that stoppage of pipes and hydrofluoric acid residue be examined rigidly before the operation.
