

充滿した密室内で作業した後呼吸困難および喘鳴を呈した。患者はその後4年間に亘りアミノフィリン、 β 刺激吸入薬、ステロイド吸入および経口薬による治療を受け、曝露4年後の肺機能検査では重篤な一部可逆性の閉塞性疾患が判明した(Moore & Sherman, 1991)。25)

9) 労災 (小児喘息既往、閉塞性疾患)

30歳、男性、既往歴：小児喘息

20年間投薬を要しなかった小児喘息既往歴を有する30歳男性が、塩素ガスシリンダーから顔に塩素ガスの曝露を受けた後重篤な息切れおよび喘鳴を呈した。気管支拡張薬とステロイドの吸入を必要とする夜間呼吸困難、労作性呼吸困難、喘鳴および可逆性気道閉塞が曝露後6ヶ月間続いた(Donnelly & FitzGerald, 1990)。25)

10) 洗剤混合 (不慮、呼吸困難)

64歳、女性

塩酸9.5%含有のトイレクリーナーで地下トイレを清掃中、別の作業員が使用していた次亜塩素酸ナトリウム含有の洗浄剤と混合したらしい。直後より呼吸困難、顔面・四肢のチアノーゼ、肺野に乾性ラ音を聴取、胸部X線検査では特記すべき異常はなかった。直ちに酸素吸入、アミノフィリン・ステロイド投与を行ったところ、動脈血ガス分析(PaO₂, PaCO₂)は改善し、第6病日退院した。8)

11) 洗剤混合 (自殺企図、呼吸困難)

26歳、女性

自殺目的で塩酸9.5%含有のトイレクリーナーと次亜塩素酸ナトリウム含有の洗浄剤を混合し発生したガスを吸入した。約2時間後から気分不良、咳嗽、呼吸困難が強くなり、喘鳴、努力呼吸、軽度チアノーゼを認めたが、胸部X線検査では特記すべき異常はなかった。酸素吸入、アミノフィリン・ステロイド投与で第5病日に軽快退院した。8)

12) 洗剤混合 (自殺企図)

26歳、女性

次亜塩素酸ナトリウムを含む洗浄剤と塩酸を含む洗浄剤を混合し、発生した塩素ガスを吸入(自殺を企図)し気道粘膜の発赤と喘息様の呼吸困難が主症状であり、アミノフィリン、プレドニゾロン、抗生剤を投与し、5日後に軽快した。34)

13) 洗剤混合 (喘息家族歴、閉塞性疾患)

39歳、女性、既往歴：アトピー、家族歴：喘息

アトピー、それ以外に喘息の家族歴を有する39歳女性が、次亜塩素酸ナトリウムと塩酸を混合したため肺機能検査で軽度の可逆性閉塞性疾患を示した。症状は曝露後2年間続いた(Deschamps et al, 1994)。25)

14) プール用塩素錠 (小児、呼吸困難)

7歳

7歳の小児が、室内プール用塩素錠剤が入っている缶から塩素蒸気を吸入し、呼吸困難および咳嗽を呈した(Douidar, 1997)。患者の酸素飽和度を94%以上に維持するためマスクを用いて100%酸素を投与し、またネブライザーを用いてアルブテロールを投与したが改善されなかった。次に患者に炭酸水素ナトリウムを20分以上噴霧した結果、症状は急激に改善され鼻の発赤および収縮(retraction)は軽減された。患者はさらに症状を呈することもなく、後日退院した。29)

15) プール塩素 (小児、2 集団症例、呼吸困難)

プールの塩素消毒は、通常プールへの給水を止めて薬剤を交換した後、再び水を入れ、さらにその給水ラインに薬剤を入れる。2つの異なる事故では、給水ラインに水が注がれないまま反応物である次亜塩素酸ナトリウムと塩酸が注入され、プールに注がれる際には異常に高濃度の塩素が含まれる結果となった。塩素を吸入した患者は小児 13 名 (6~18 歳) で、眼・喉の刺激、胸痛、嗜眠、呼吸困難、喘鳴、不安などの症状があった。全員 β 刺激薬と酸素投与による治療が行われたが、重炭酸塩の吸入、ステロイド治療は行われなかった。5名の血中酸素飽和度が室温で 85%~93%であり入院となった。その内 4 名に軽度の炭酸ガス蓄積が認められ、 PCO_2 値は各々 45、47、47 および 50 mmHg であった。1~2 病日で退院した。30)

16) プール (肺炎)

60 歳、女性

プールに行き、水泳を始めたところ数分で咳と呼吸困難が出現、来院時歩行は可能で呼吸は努力様、咳は頻回、血性痰を認め、両側の前胸部、背部に弱い湿性ラ音 (fine crackle) を聴取した。

血液検査所見上、酸素分圧が 52mmHg、白血球数が 15,100 以外には明らかな異常所見はなし。胸部単純 X 線にて両肺野にスリガラス状陰影を、また胸部ヘリカル CT にて、両肺野のスリガラス状陰影のみならず、小葉間隔壁の肥厚を認め間質の病変が示唆された。

過敏性肺炎および好酸球性肺炎が鑑別診断にあげられた。血液検査結果は、I 型アレルギーで上昇する Ig-E は非常に低値であり、6.7IU/dL しかなかった。また、アレルギー反応では消費が亢進する補体は、C3、C4 とともに正常値上限に近い値であった。BAL の所見は、マクロファージを主とした増加であった。気管支鏡にて気管支粘膜の強い炎症像が示された。肺生検では、肺胞内への出血と間質への炎症細胞の湿潤があり、いずれの検査結果も非特異的炎症の所見であった。

来院後症状は改善傾向で第 4 病日に退院。塩素系ガス中毒による肺炎が強く示唆された。31)

17) 約 66ppm の不慮暴露 (集団症例、気管支鏡検査)

約 66 ppm の塩素ガスに対して不慮に曝露した患者 28 名に対して曝露 5~25 日後に気管支鏡検査を実施した。気管支擦過法の細胞病理学的所見では、種々の程度の気管支粘膜損傷および急性炎症性反応が明らかになった。持続性の咳嗽および呼吸困難を有する患者 7 名に対して 15 日目に実施した気管支鏡検査では 2 次的な細菌浸潤の所見が認められた。同患者 7 名に対する 25 日目の気管支鏡検査では、線維化による回復所見が得られた (Schroff et al, 1988)。25)

18) 列車脱線 (集団症例、肺機能検査)

列車の脱線により塩素ガスに曝露した 113 名では、初期曝露後の入院の可能性は塩素ガス発生場所から患者までの距離と関係があった。塩素発生場所からの距離および初期の重症度と関係があると考えられた肺機能は、曝露 3 週間後には差が認められなかった。これらの患者の内 60 名については 6 年間の肺機能検査による追跡調査を行った。塩素曝露の重症度に関連した肺機能検査では差は認められなかった (Jones et al, 1986)。25)

19) 不慮 (小児、閉塞性疾患)

3 ヶ月

生後 3 ヶ月半の乳児が塩素ガスに曝露し、曝露後 1 年間は喘鳴ならびに肺機能試験による持続性気道閉塞を示した (Givan et al, 1989)。25)

1 4. 分析法

検知管法

吸光光度法 4、10)

1 5. その他

1) 初期隔離

i) (HSDB) 20)

- ・少量の漏出：まず周囲 60m(200feet)を隔離し、ついで日中は風下方向 0.3km(0.2miles)にいる人々、夜間は 0.8km(0.5miles)にいる人々を保護する。
 - ・大量の漏出：まず周囲 185m(600feet)を隔離し、ついで日中は風下方向 0.8km(0.5miles)にいる人々、夜間は 3.1km(1.9miles)にいる人々を保護する。
 - ・ガスは空気より重く、地面付近に広がり、低い密閉空間(下水、地下室、タンク)に集まるので、低い場所は避ける。密閉空間は入る前に換気する。
- 漏出：火災：タンク、列車、タンクローリー等が火災に巻き込まれている場合、周囲 800m(0.5miles)を隔離し、同時に周囲 800m(0.5miles)について初期避難を考慮する。

ii) (消防活動マニュアル：自治省消防庁危険物規制課監修) 22)

消防警戒区域を早期に設定し、人体許容濃度を超える区域には、毒・劇物危険区域を設定する。

毒・劇物危険区域内は密閉型完全防護（毒・劇物防護服、空気呼吸器等）にて活動する。

検知機器：酸素濃度、酸欠空気危険性ガス測定器、ガス検知管（塩素用）

大量の毒性物質の漏えい、拡散については、風向、地形、地物の状況に十分配慮する。警戒区域及び危険区域から住民等を避難させる。

iii) (毒劇物基準関係通知集：毒物劇物関係法令研究会監修) 24)

風下の人を退避させる。必要があれば水でぬらした手ぬぐい等で口及び鼻を覆う。

漏えいした場所の周辺にはロープを張るなどして人の立ち入りを禁止する。

作業の際には必ず保護具を着用する。風下で作業をしない。

保護具：保護手袋、保護長ぐつ、保護衣、保護眼鏡、ハロゲン用防毒マスク
又は空気呼吸器

2) 漏洩時の除染

i) (HSDB) 20)

漏出・漏洩：火災のない漏出・漏洩に対しては密閉型完全防護（訳注：レベル B 以上）を着用する。漏出した物質に触れたり、周囲を歩かない。燃焼しやすいもの（木材、紙、油等）をこぼれた物質から遠ざける。操作に危険性がなければ漏出を止める。蒸気を減少させるために水噴射器を用いる。漏出・漏洩場所に直接散水しない。可能ならば、液体よりもガスが逃げるように漏洩のある容器栓をひねる。水路、下水、地下室、密閉空間に流入するのを防ぐ。ガスが拡散するまでその場を隔離する。その場を換気する。

ii) (消防活動マニュアル：自治省消防庁危険物規制課監修) 22)

- ・バルブの閉鎖、木栓の打ち込み等により、漏えいを止める。
- ・漏えいが止められない場合は、布・むしろ等を当て、遠方から噴霧注水を行い、排水は土砂等で安全な場所に誘導し、処理する。
- ・ボンベ収納車等に回収する。

iii) (毒劇物基準関係通知集：毒物劇物関係法令研究会監修) 24)

(少量)漏えい箇所や漏えいした液には水酸化カルシウム（消石灰）を十分散布して吸収させる。

(多量)漏えい箇所や漏えいした液には水酸化カルシウム(消石灰)を十分に散布しシロ、シート等をかぶせ、その上に更に水酸化カルシウム(消石灰)を散布して吸収させる。漏えい容器には散布しない。

多量にガスが噴出した場所には遠くから霧状の水をかけて吸収させる。

iv) (化学防災指針集成：財団法人日本化学会編者) 23)

毒性が極めて強いので対応にはかならず保護具を着用する。

(1)塩素が容器から液状態で漏れた場合、水酸化カルシウム(消石灰)で周囲を囲って拡散を防ぐとともに、上からゴムシートをかけて気化を抑制する。

(2)水酸化カルシウム(消石灰)の散布はガスの吸収に対しても有効である。水酸化カルシウム(消石灰)に特殊な処理をし、携帯用の容器に詰めて圧縮ガスの力で噴霧させる器具が市販されている。

(3)漏れ容器に散水すると、漏れ箇所の腐食を促進したり塩素の気化速度を速めるので行ってはならない。

火災時

i) (HSDB) 20)

小規模火災：水のみを用いる。粉末消火剤、二酸化炭素消火剤、ハロゲン化物消火剤は用いない。消火しなければならない場合、水噴霧が勧められる。容器内に水を入れない。危険がなければ火災場所から容器を運び出す。破損した容器は専門家のみが取り扱わなくてはならない。

タンクが火災に巻き込まれている場合：出来る限り遠方から消火するか、無人のホースホルダーを使うかモニターノズルを使用する。火が完全に消えるまで多量の水で容器を冷却する。漏出物質や安全装置に直接散水しない；凍結が起こる。安全装置の口から異常音がした場合や、タンクが変色した場合は直ちに避難する。タンクから常に一定の距離を保つ。

大規模火災には無人のホースホルダーかモニターノズルを使用する。もしそれが不可能なら火災場所から避難し消火活動を中断する。

ii) (消防活動マニュアル：自治省消防庁危険物規制課監修) 22)

周辺火災の場合：容器を速やかに安全な場所に移動する。

移動不可能な場合には、遮へい物の活用等、容器の爆発に対する防護措置を講じ、注水し、容器を冷却する。

周辺火災の消火に努める。

iii) (毒劇物基準関係通知集：毒物劇物関係法令研究会監修) 24)

周辺火災の場合：速やかに容器を安全な場所に移す。移動不可能の場合は、容器及び周囲に散水して冷却する。

3) 廃棄法

i) (消防活動マニュアル：自治省消防庁危険物規制課監修) 22)

濃厚な廃液が河川等に排出されないように注意する。

ii) (毒劇物基準関係通知集：毒物劇物関係法令研究会監修) 24)

・アルカリ法：多量のアルカリ水溶液(石灰乳(多量の水酸化カルシウム(消石灰)を水に混ぜ白濁液にしたもの)または水酸化ナトリウム水溶液等)中に吹き込んだ後、多量の水で希釈して処理する。

・還元法：必要な場合(例えば多量の場合など)にはアルカリ処理法で処理した液に還元剤(例えばチオ硫酸ナトリウム水溶液など)の溶液を加えた後、中和する。その後多量の水で希釈して処理する。

[参考資料]

1. POISINDEX: CHLORINE GAS, 56TH EDITION, 1988.

2. Martha Windholz et al: The Merck Index, 10th edition, Merck & Co., 1983.

3. Haddad L. M. et al: Clinical Management of Poisoning and Drug Overdose, Saunders, 1983.
4. 後藤 稠他編: 産業中毒便覧, 医歯薬出版, 1984.
5. 9285 の化学商品, 化学工業日報社, 1985.
6. POISINDEX: CHLORINE GAS, WARFARE AGENTS, VOL. 93, 1997.
7. 内藤裕史: 中毒百科, 南江堂, 1991.
8. 大橋教良, 他: 月刊薬事, 35(13): 3053-3055, 1993.
9. Martha Windholz et al: The Merck Index, 11th edition, Merck & Co., 1989
10. 12695 の化学商品, 化学工業日報社, 1995.
11. 及川紀久雄: 先端技術産業における危険・有害化学物質, 丸善, 1987.
12. NIOSH: Registry Toxic Effects of Chemical Substance, VOL. 34, 1997.
13. Sax, N. I., Lewis, R. J.: Dangerous Properties of Industrial Materials, 7th edition, 1989.
14. Matthew J. E. & Donald G. B.: Medical Toxicology, 2nd edition, Elsevier, 1997.
15. 労働省労働基準局編: 労働衛生のしおり(平成7年度), 1995.
16. HAZARTEXT(R): Hazard Management: CHLORINE, VOL. 34, 1997.
17. Hazardous Substance Data Bank: CHLORINE, VOL. 34, 1997.
18. MEDITEXT(R): Medical Management: CHLORINE GAS, VOL. 34, 1997.
19. CHLORINE: RTECS, TOMES Puls(R). MICROMEDEX, Inc., Colorado, Vol. 56, 2003.
20. Hazardous Substance Data Bank: CHLORINE, VOL. 56, 2003.
21. 14102 の化学商品, 化学工業日報社, 東京, 2002. pp263-266.
22. 危険物保安技術研究会編著, 消防活動マニュアル. 東京法令出版(株), 東京, 1997. pp86-87.
23. 財団法人日本化学会, 化学防災指針集成 I. 丸善(株), 東京, 1996. pp135-141.
24. 毒物劇物関係法令研究所監修, 毒劇物基準関係通知集(改訂増補版). 薬務広報社, 東京, 2000. pp25, 371.
25. Rumack BH & Spoerke DG(eds): CHLORINE GAS, POISINDEX(R) Information System. MICROMEDEX, Inc., Colorado, VOL. 115, 2003.
26. E. Benjamin and J. Pickles: Chlorine-induced anosmia. A case presentation, J. Laryngology and Otology 111, 1997, 1075-1076.
27. D. J. Shusterman: Subjects with seasonal allergic rhinitis and nonrhinitic subjects react differentially to nasal provocation with chlorine gas. J Allergy Clin Immunol 1998;101(6), 732-740.
28. G. M. Bosse: Nebulized sodium bicarbonate in the treatment of chlorine gas inhalation, Clinical Toxicology 1994;32(3), 233-241.
29. S. M. Doudar: Nebulized sodium bicarbonate in acute chlorine inhalation. Pediatric Emergency Care 1997;13(6), 406-407.
30. J. D. Sexton and D. J. Pronchik: Chlorine Inhalation: The big picture. Clinical Toxicology 1998;36(1,2), 87-93.
31. 日並淳介, 相引眞幸, 前川聡一, 他: 水泳プールで発症した pneumonitis の1症例. 中毒研究 2002; 15(1), 81-82.
32. 浅野水辺, 主田英之, 上野易弘, 他: 塩素ガス中毒に合併した肺動脈血栓塞栓症の1剖検例. 日本医学雑誌 1999; 53(3), 345-349.
33. 中野弘之, 西原功, 大野正博, 他: 塩素ガス吸入で急性呼吸不全をきたした1症例. 中毒研究 1996; 9(3), 352-353.
34. 吉田徹, 米野琢也, 小山完二, 他: トイレ用洗剤を混合して発生した塩素ガスを吸入し自殺を図った症例. 中毒研究 1992; 5(2), 192.

ID003300

16. 作成日

20030331

資料 (3) クロルピクリン CHLOROPICRIN

1. 名称

クロルピクリン Chloropicrin(一般名)

但し、催涙ガスの場合、クロロピクリン

10)

[化学名] トリクロロニトロメタン trichloronitromethane

2, 3, 4)

[別名] ニトロクロロホルム nitrochloroform

8, 9, 16)

Acquinite

Tri-clor

Picfume

Picride

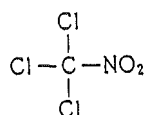
Pepper gas

Vomiting gas

War gas

[化学式] CCl_3NO_2

[構造式] [図] 5)



[CAS No] 76-06-2

[商品名] クロピクテープ	(クロルピクリン 55%)	(三井化学)
クロルピクリン錠剤	(クロルピクリン 70%)	(南海化学)
ドロクロール	(クロルピクリン 80%)	三井化学
ドジョウピクリン	(クロルピクリン 80%)	(日本化薬)
クロピク 80	(クロルピクリン 80%)	(南海化学)
南海クロールピクリン	(クロルピクリン 99%)	(南海化学)
カヤククロールピクリン	(クロルピクリン 99.5%)	(日本化薬)
クロルピクリンテープ	(クロルピクリン 99.5%)	(日本化薬)
三井東圧クロールピクリン	(クロルピクリン 99.5%)	三井化学
サイロン	(クロルピクリン 32%、臭化メチル 14%)	(帝人化成)
サンメボン	(クロルピクリン 80%、ダイアジノン 2%)	(三光化学)
カヤクサンメボン	(クロルピクリン 80%、ダイアジノン 2%)	(日本化薬)
ルーテクト油剤	(クロルピクリン 25%、DCIP70%)	(エス・ディー・エス)
三光ルーテクト油剤	(クロルピクリン 25%、DCIP70%)	(三光化学)
ルートガード	(クロルピクリン 60%、DCIP20%)	(エス・ディー・エス)
三光ルートガード	(クロルピクリン 60%、DCIP20%)	(三光化学)
ソイリーン	(クロルピクリン 40%、D-D52%)	(エス・ディー・エス)
三井ソイリーン	(クロルピクリン 40%、D-D52%)	(三井化学)
DAS ソイリーン	(クロルピクリン 40%、D-D52%)	(ダウ・ケミカル日本)
ネマクロベン油剤	(クロルピクリン 50%、D-D25%)	三井化学
シエルネマクロベン油剤	(クロルピクリン 50%、D-D25%)	(シエルジャパン) 11) 22)

2. 分類コード

農薬(単剤): 4-74-1253-000 クロルピクリンくん蒸剤

(合剤):4-74-1278-010 クロロピクリン・臭化メチルくん蒸剤
 (合剤):4-74-1278-010 クロロピクリン・DCIP 油剤
 (合剤):4-74-1278-010 クロロピクリン・D-D 油剤

3. 成分・組成

1. を参照

4. 製造会社及び連絡先

三井化学	東京都千代田区霞ヶ関 3-2-5(霞ヶ関ビル)	03(3592)4452
日本化薬	東京都千代田区富士見 1-11-2 農薬事業部	03-3212-4360
南海化学工業	大阪市西区南堀江 1-12-19 四ツ橋スタービル	06-532-5591
帝人化成	東京都千代田区内幸町 1-2-2(日比谷ダイビル 20 階)	03-3506-4713
エス・ディー・エスバイオテック	東京都港区芝 2-5-6(芝菱信ビル)	03-5427-2420
三光化学工業	東京都中央区日本橋本町 3-8-5	03-3665-4800
シェルジャパン	東京都千代田区霞ヶ関 3-2-5	03-3581-6571
ダウ・ケミカル	日本東京都品川区東品川 2-2-24(天王洲セントラルタワー)	03-5460-2318

11) 22)

5. 性状・外観

無色、油状の刺激性液体、強烈な臭いがある 2,3)

[分子量]164.39

[沸点]112°C

[融点]-64°C

[蒸気密度]5.7(ガスは空気の 5.7 倍の重さ)

[蒸気圧]18.9mmHg(20°C) 12)

[比重]1.651(20°C/4°C)

[溶解性]エチルアルコール、ベンゼン、二硫化炭素に可溶。エチルエーテルには微溶性、水には不溶。

1mg/L は 148.8ppm, 1ppm は 6.72mL/m(3)

[屈折率]1.4607(20°C)

[火災危険]大、熱で分解し、有毒なフェームを発生する

気化ガスは引火爆発性なし 13)

[安定性・反応性]酸、熱に安定、アルカリに不安定 12)

水中では分解しない。

環境中で比較的安定で、ゆっくりと揮発する。 8)

畑状態圃場推定半減期: (沖積土)4 日、(火山灰土)5 日 12)

少量の界面活性剤を加えた亜硫酸ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合溶液中で、攪拌することにより分解する(詳細は 15. その他の分解法)。 12,15)

空気中での性質:常温で揮発しやすく、有毒ガスを発生する。26)

水との反応性:難溶性である。反応はしない 26)

加熱による変化:加熱、衝撃、摩擦により、爆発する。26)

分解されるまで加熱すると、有毒ガス（塩化水素、酸化窒素）を発生する。26)

6. 用途

- 殺菌剤、殺虫剤、くん蒸剤、有機合成、色素、化学兵器(催涙ガス)など 2)
- ・米穀などの倉庫くん蒸剤として大量に用いられる。
- ・土壌くん蒸剤としては、地温 15°C以上の時効果があり、プラスチックフィルムなどで被覆すると効果が大きく、水封でも効力が幾分大きくなる。播種は十分に揮散した後に行う。 14)
- ・魚介類に強い影響を及ぼすので、本剤は河川、湖沼、海域及び養魚池に飛散・流入する恐れのある場所では使用しない。 12)
- ・使用した器具の洗浄水、残余の薬剤及び容器などは魚介類に影響を及ぼさない場所で処理し、河川等に流さない。 12)

7. 法的規制事項

農薬取締法

毒・劇物取締法：第 2 条別表第 2 劇物(製剤を含む)

危険則：第 3 条危険物告示別表 4 毒物

航空法：積載禁止

港則法：施行規則第 12 条危険物(毒物)

消防法：第 9 条の 2 貯蔵等の届出を要する物質政令別表第 2(200kg 以上) 11、15)

8. 毒性

- ・ヒトの吸入毒性は ホスゲン>クロルピクリン>塩素の順に強い。 10)
- (30 分間暴露時の致死濃度：ホスゲン；25ppm、クロルピクリン；119ppm、塩素；430ppm) 2、8)
- ・肺に対する作用部位は塩素とホスゲンの中間。 10)
- 塩素は喉頭など上気道に強く作用するが、ホスゲンは下気道(肺胞)を強く傷害し肺水腫に至る。これに対しクロルピクリンは気管支・細気管支を傷害する。 2、10)
- ・加熱すると分解し、有毒フェームの CL(-)、NOx を発生する。 16)
- ・臭い閾値：1.1ppm 8)、7.3mg/m(3) 18)

[中毒量]

吸入ヒト；TCLo：2mg/m(3) 催涙、結膜刺激、肺の変化 9、16、17)

1ppm 流涙、痛み 8)

4ppm 数秒で戦闘を不可能にする。 2、8)

15ppm 数秒で呼吸・気道障害を起こす。 2)

・大気中濃度とヒトに対する影響 12)

0.1ppm 長時間作業における無影響レベル

約 1ppm 短時間作業における無影響レベル、感知可能濃度

約 2ppm 催涙濃度

約 5ppm 不耐濃度

約 10ppm 長時間暴露における致死濃度

約 100ppm 短時間暴露(30 分)における致死濃度

約 300ppm 短時間暴露(10 分)における致死濃度

[致死量]

吸入ヒト;LC:119ppm/30分 肺水腫を起こして死亡 1、2、17)
 吸入ヒト;LCLo:2000mg/m(3)/10分 9)

[急性毒性(動物)]

経口ラット;LD50:250mg/kg 9、16)
 吸入ラット;LC50:14400ppb/4h 眼圧上昇、嗜眠、呼吸刺激 9)
 吸入マウス;LC50:66mg/m(3)/4h 眼圧上昇、嗜眠、呼吸刺激 9)
 吸入マウス;LC:50ppm/15分(10日後に死亡) 2)
 吸入マウス;LC50:1600mg/m(3)/10分 16)
 吸入ウサギ;LCLo:800mg/m(3)/20分 16)
 吸入ウサギ;LC50:800mg/m(3)/20分 9)
 吸入ウサギ;LC:110ppm/20分 2)
 吸入モルモット;LCLo:800mg/m(3)/20分 9、16)
 吸入モルモット;LC:110ppm/20分 2)
 吸入ネコ;LCLo:800mg/m(3)/20分 16)
 吸入ネコ;LC:48ppm/20分(8~12日後に死亡) 2)
 吸入ネコ;LC:76ppm/25分(1日で死亡) 2)
 吸入ネコ;LC:110ppm/20分 2)
 腹腔内マウス;LD50:25mg/kg 16)
 静注モルモット;LD50:4200 μ g/kg 急性肺水腫 9、16)

[特殊毒性]

発癌性:なし 12)
 催腫瘍性:(経口マウス)26g/kg/78W-I:催腫瘍性あり 9)
 遺伝毒性:変異原性:(ヒトリンパ球 8mg/L);陽性 9)
 (微生物、染色体異常)Ames試験;陽性 12)
 DNA修復試験;陰性 12)
 頻回投与試験:経口ラット(400mg/kg/10D-I):胸腺重量変化、白血球数変化、
 体重減少 9)
 経口ラット(2880mg/kg/90D-I):血清成分の変化、体重減少 9)
 亜急性毒性(最大無作用量):吸入ラット:0.002~0.0047mg/L 12)

[許容濃度]

日本産業衛生学会:0.1ppm(0.7mg/m(3)) 2)
 ACGIH:(時間荷重平均値)0.1ppm(0.7mg/m(3)) 2)
 (短時間暴露限度)0.3ppm(2mg/m(3)) 2)
 TLV-TWA、OSHA-PEL、OEL-TWA:0.1ppm(0.7mg/m(3)) 9)

9. 中毒学的薬理作用

- ・活性化ハロゲン基を持つ SN2(2分子置換反応)アルキル化剤で、SH基と強く結合する性質があり、知覚神経終末でSH含有酵素を阻害し、疼痛、催涙作用を引き起こす 8)
- ・局所刺激作用(腐食作用) 7)
- ・ヘモグロビン中のSH基と反応し、酸素運搬能を阻害する 8)
- ・骨格筋、特に肋間筋に対し直接作用する可能性がある 29)
- ・日光により分解し、ホスゲンが生成される可能性がある 8)

10. 体内動態

- ・吸収

速やかに吸収される。 7)

・代謝

不明 2)

肺で分解されない。 7)

1.1. 中毒症状

・吸入暴露後、頭痛(暴露患者の48%で報告されている)、咳、鼻・喉の発赤・腫脹、流涙、鼻汁が一般的にみられる。 8)

暴露3時間で致死的な肺水腫が出現した例がある。 8)

めまい、疲労感、起立性低血圧の悪化が出現することがある。 17)

・経口摂取すると、悪心、嘔吐、下痢を伴う重篤な胃腸炎、腹痛を起こす。大量摂取時には、全身の毛細血管透過性が亢進し、肺水腫、循環虚脱を呈することがある。 19)

・強い眼刺激性があり、眼に入ると、催涙、眼痛を起こす。重篤な角膜損傷を引き起こすことがある。 8、17)

・皮膚刺激作用が強く、皮膚につくと、皮膚炎、熱傷等を起こすことがある。 8)

1、5、6、7、8、10、12、17、18、19)

(1)循環器系：頻脈、不整脈、軽度血圧上昇(いずれも恐怖と疼痛によるもの)

低血圧、中心静脈圧上昇、肺血管抵抗上昇、全末梢血管抵抗低下 8)

(動物実験、長期暴露) 心血管拡張、心筋繊維の変性 28)

(2)呼吸器系：咳、喀痰、咽頭痛、胸痛、呼吸困難、喘鳴、喘息様発作、喉頭痙攣、気管支肺炎 8)

肺水腫 (重症症例では24~72時間後に遅れて出現する事がある) 8)

閉塞性細気管支炎 8)

(動物実験、長期暴露) 下気道傷害が後遺症として残ることがある。

線維形成性気管支周囲炎、細気管支周囲炎 8)

(3)神経系：頭痛、めまい、嗜眠状態、振戦、運動失調、筋線維束攣縮、筋不全麻痺、てんかん様痙攣、せん妄、失語症 8)

(4)消化器系：(経口の場合)悪心、嘔吐、不快な味、上腹部不快感、腹痛、下痢、胃腸炎、食道狭窄、食道びらん・出血性潰瘍、胃潰瘍 19)

(慢性中毒) 不快な味、悪心、食欲不振 17)

(5)肝：肝障害(s-GOT、s-GPTの軽度上昇) 8)

(動物実験、長期暴露) 肝小葉中心細胞の腫脹 28)

(6)泌尿器系：腎障害 8)

(動物実験、長期暴露) 腎尿細管壊死 28)

(7)その他

*酸・塩基平衡：代謝性アシドーシス

*血液：メトヘモグロビン血症、低蛋白血症、低酸素血症、貧血 17)

*口腔：液分泌亢進、不快な味

*鼻：鼻漏、くしゃみ

- *眼：流涙、眼痛、複視、角膜上皮の脱落を伴う熱傷、眼痙攣、散瞳、充血、浮腫、結膜炎を起こし、視力障害を起こすことがある。 12)
クロルピクリンが眼に入った73歳男性では、眼瞼および角膜に重篤な浮腫が生じた。曝露2日後より、結膜が部分的に融解し始めた。 28)
- *骨格筋：クロルピクリン吸入後に横紋筋融解症の疑いと胸痛が報告された。 29)
農業化学施設内でクロルピクリン蒸気に曝露した後に、軽度の横紋筋融解症を示唆するクレアチンホスホキナーゼ値の上昇および胸痛が3例に認められた。作業員3名の曝露時間は15秒以下～1分以上であり、偶発的曝露から約6週間後に症状を呈した。ミオグロビン尿は観察されなかった。症状には用量-反応関係が認められた。最も重篤に現れた胸部灼熱感および骨格筋痙攣は、サブユニットMM型のクレアチンホスホキナーゼ(CK-MM)値の上昇と関連があった。症状は持続性の胸膜炎性胸痛、胸壁痛および全身筋肉痛であった。 29)
- *皮膚：刺激、疼痛、熱傷(I～II度)、接触部位の水疱、びらん
アレルギー性接触皮膚炎
- *免疫：感作
(慢性)本剤は感作性物質で、再発性喘息発作を引き起こす。 17)
- *その他：間歇期においてアルコール飲用後、失語症を呈した症例がある 5)

1 2. 治療法

1) 予防対策

本剤は二次汚染の可能性が高いので、その対策を行った上で治療する。8、10) 曝露を避けるために、全顔面用防毒マスク、呼吸器用保護具、ゴム手袋、保護衣(皮膚接触を予防するもの)、眼を保護するもの(眼接触を予防するもの)を着用する。 20)

曝露の可能性がある場合、洗眼用の噴水器、直ちに身体を浸せる施設を準備すべきである。 20)

医療従事者は二次汚染を防ぐために、ディスポーザブル手袋、防毒マスク(眼刺激作用が強いため、眼部被覆型の防毒マスクがよい)を着用する。 8、10) コンタクトレンズの使用については評価が一定していない(二次汚染から眼を保護するとの考えもあるが、作業中は使用すべきでないとの考えもある)。 8、20)

2) 汚染の持続時間

畑状態圃場推定半減期:(沖積土)4日、(火山灰土)5日 20)

酸、熱に安定、アルカリに不安定 20)

水中では分解しない。

環境中で比較的安定で、ゆっくりと揮発する。 8)

3) 除染

・汚染された衣服等は十分注意を払いつつすべて脱がせ、大きなビニール袋に入れて密封し、直ちに眼、皮膚を洗浄する。8)

眼は大量の微温湯で15分以上洗浄、皮膚は石けんと大量の流水で十分に洗浄する。 8)28)

4) 臨床検査

・肝機能検査、肺機能検査:急性症状がおさまった後に行う。

・内視鏡検査:食道・消化管の刺激・熱傷がある場合、傷害の程度を調べるために内視鏡検査を考慮する。 17)

粘膜損傷の程度を観察するのに有用であるが、穿孔の危険性を伴うため慎重にすべきである。 19)

- ・胸部 X 線検査: 多量吸入時や呼吸器系症状のある場合、胸部 X 線検査を行う。 5)
- ・動脈血液ガスモニター

5) 治療

- ・特異的解毒剤・拮抗剤はない。
- 基本的処置を行った後、対症療法。 8)
- ・呼吸・循環器機能の維持管理 8)

*経口の場合

(1) 基本的処置 17)

- A. 催吐: すべきでない(食道・消化管の刺激・熱傷が起きることがあるため)
- B. 希釈: 直ちに牛乳(なければ水)を 120~240mL (小児では 15mL/kg 以下)を飲ませて希釈する。
- C. 胃洗浄: 出血・穿孔の可能性があるため、有用性については十分検討すべき。痙攣対策を行った上で注意深く実施する。

(2) 対症療法 7、19)

- A. 痙攣対策: ジアゼパム静注
- B. 低血圧対策: 輸液、昇圧剤、ステロイド剤等
- C. 代謝性アシドーシス: 重炭酸ナトリウムで補正
- D. 潰瘍防止: H₂-ブロッカー、制酸剤等
- E. その他: 強制利尿(スワンガンツカテーテルモニター下に行う)
- F. 検査: 肝機能検査、肺機能検査(急性症状がおさまった後)を行う。
食道・消化管の刺激・熱傷がある場合、傷害の程度を調べるために内視鏡検査を考慮する。 17)
内視鏡検査は粘膜損傷の程度を観察するのに有用であるが、穿孔の危険性を伴うため慎重にすべきである。 19)
クロルピクリン血中濃度は臨床的な指標とはならない 28)

*吸入の場合 5、8、10、17、18)

(1) 基本的処置

- ・新鮮な空気の下に移動(救助者は呼吸補助具、保護衣等を着用する)
- ・呼吸不全を来していないかチェック
- ・保温し、安静を保つ。

(2) 対症療法

- A. 咳や呼吸困難のある患者には、必要に応じて気道確保、酸素投与、人工呼吸等を行う。
胸部 X 線検査: 多量吸入時や呼吸器系症状のある場合、胸部 X 線検査を行う 5)
喉頭痙攣: 気管内挿管し、人工呼吸が必要。 8)
喉頭痙攣、喘鳴は交感神経賦活薬の吸入治療を考慮する。 17)
肺水腫: 高濃度酸素の吸入をしても P_{O2} が上昇しなければ肺水腫の発生に注意し気管内挿管を行い、十分な加湿とともに人工呼吸(持続的陽圧呼吸)が必要。 10)
抗ヒスタミン剤投与; ウサギの肺水腫に対して前投薬としての抗ヒスタミン剤の静注は有効。暴露後(特に症状出現後)に投与した場合の有効性は不明 18)

気管支肺炎:徴候があれば、抗生物質を使用する。ステロイド剤は一般に有効ではない。 10)

肺炎症反応の軽減目的で短期間(2~4日)ステロイド剤を投与してもよい。 18)

経過観察:遷延性に閉塞性細気管支炎や二次性気道感染を起こすことがあるので、注意深く観察する。 17)

その他、上記経口の場合に準じて行う。

*眼に入った場合 8,17)

(1)基本的処置

直ちに大量の微温湯で15分以上洗浄する。

眼はこすらない。 8)

(2)対症療法

強い眼刺激、角膜熱傷を起こす可能性があるため、洗浄後、早期に眼科的診察を受けるのが望ましい。 17)

刺激が続く場合、眼科用ステロイド剤または局所麻酔剤含有眼軟膏が時に必要。 8)

*皮膚に付着した場合 8,17,20)

(1)基本的処置

直ちに付着部分を石鹼と水で十分洗う。

皮膚から除去されるスピードが極めて重要となる。 20)

(2)対症療法

刺激感、疼痛が残るなら医師の診察必要。

皮膚の熱傷がある場合、標準的外用剤による熱傷治療を行う。

皮膚過敏反応を示す患者はステロイド剤または抗ヒスタミン剤の全身投与または塗布治療を行う。 17)

皮膚炎が1時間以上続く場合、ビューロー溶液(1:40)での湿布包帯、ステロイド剤クリームまたはカラミンローションを塗布する。二次感染がある場合、抗生剤治療が必要。

搔痒がある場合、抗ヒスタミン剤の経口投与が有用。 8)

13. 中毒症例

1)吸入(農作業、症状の長期化)

47歳、男性

ビニールハウス内で作業中に畑で使用したクロルピクリンが流入し吸入。

目がしみる、息苦しさ、口唇・舌のしびれ、頭痛、動悸があった。入院し酸素吸入等の治療を受けたが、第23病日にも頭痛、めまい、咳、発熱を認めた。咳、咽頭痛は次第に軽快したが、頭痛、耳鳴、めまいは第83病日も若干残っていた。 5)

2)吸入(土中注入、軽症)

37歳、女性

朝より住宅近くでクロルピクリンの土中注入が行われていた。窓を開放しておいたため、夕方頃には刺激臭が立ちこめていた。眼痛、流涙、呼吸困難、咳嗽、嘔気、手足のしびれが次第に増強してきたので来院。検査所見は動脈血ガス分析(RoomAir)、PH:7.377、PCO₂:42.1mmHg、PO₂:91mmHg、BE0.3%、MtHb:

0.9%、COHb3.2%、血液検査、胸部X線写真は正常。曝露8日後も咳漱が持続し、15日後には軽度の頭痛があった。曝露8日後、50日後の胸部X線写真は正常であり、特に問題を残さなかった。 33)

3) 吸入 (火災爆発、肺水腫様の所見)

56歳、女性

自宅の納屋にくん炭を入れて置いていたところ、発火しくん蒸剤容器が爆発気化した。翌日受診。胸部単純写真は異常陰影無し。咽頭ファイバーにて鼻腔異常無し。咽頭軽度発赤。声帯異常無し。酸素投与行うも来院1時間後よりSPO₂ (末梢動脈血酸素飽和度)の低下があり、受傷10時間後の胸部レントゲン上も肺水腫様の所見が見られてきた。受傷48時間後にはマスクによる酸素投与でもSPO₂が90%以下になることあり胸部CT上もびまん性の浮腫があった。意識も清明なためBiPAP (二相性陽圧呼吸)による呼吸管理を行い、徐々に改善し来院10日後にBiPAPより離脱した。 31)

4) 経口 (自殺企図、死亡)

50歳、男性

クロルピクリン溶液約100mLを自殺目的で服用した。直近の病院へ搬送されたが、処置中に全身状態の悪化をみたため、転院した。入院時現症は、意識レベルJCS300、下顎呼吸、血圧30mmHg、脈拍数70回/分、整、体温34.9°C、CBCでは白血球増多と血液濃縮を認めた。生化学検査では、血清K 7.1mEq/Lと高K血症を認め、LDH、Crが上昇していた。AST、ALT、CPKは正常範囲であった。血清乳酸値18.1mMol/Lと上昇していた。血液ガスでは(FiO₂ 100%)pH 6.942、PO₂ 264.8mmHg、PCO₂ 59.9mmHg、HCO₃ 12.3mmHg、BE-21.7mEq/Lと著明な代謝性アシドーシスを認めていた。患者衣類や胃管廃液より気化したクロルピクリンガスが処置室内に充満して、治療者は異臭、粘膜刺激症状を自覚した。胃洗浄排液は血性であり、消化管出血の合併症が示唆された。ICU収容後、昇圧剤投与などの治療にもかかわらず、ショック状態から回復せず、服用約8時間後に急性循環不全にて死亡した。 30)

5) 経口 (自殺企図、死亡、分析値あり)

66歳、男性

自殺当日早朝に泥酔し家族と口論となりその後農薬を飲み納屋で倒れているのを昼ごろ発見された。ただちに搬送されたが、入室時からショック状態を呈し、胃洗浄を施行し、血液吸着を開始するも血圧安定せずに死亡した。

従来クロルピクリンはECD検出器付きのGCで測定されているが、今回は、気化平衡法を用いたGC/MS法による測定法により、血液、尿、胃内容物からクロルピクリン測定を行った。血中(血清を取り除き残渣)0.029 μ g/mL、尿中0.051 μ g/mL、胃内容0.487 μ g/mLが検出された。 32)

6) 経口 (誤飲、食道狭窄)

68歳、女性

1口誤飲後、嘔吐、悪心・嘔吐が続き、近医で胃洗浄を受けたが、血圧60mmHgとショック状態で転院。頻脈、呼吸促迫、顔面蒼白、四肢冷感、口腔粘膜軽度発赤を認めた。輸液、ドーパミン点滴、ガスター(R)・マーロックス(R)投与で症状は改善。第14、15病日の食道・胃透視及びび内視鏡検査で食道狭窄、食道の発赤・びらん・出血性潰瘍、胃潰瘍を認めた。2カ月後、食道・胃潰瘍は消失して

いたが、狭窄は残存していた。 19)

1 4. 分析法

ガス-液体クロマトグラフィー 28)

ガス-液体クロマトグラフィー/マススペクトルメトリー 1,34)

1 5. その他

1) 初期隔離

i) (HSBD) 23)

- ・ 少量の漏出：まず周囲 95m(300feet) を隔離し、ついで日中は風下方向に 0.5km(0.3miles) にいる人々、夜間は 2.1km(1.3miles) にいる人々を保護する。
- ・ 大量の漏出：まず周囲 305m(1000feet) を隔離し、ついで日中は風下方向に 1.8km(1.1miles) にいる人々、夜間は 7.7km(4.8miles) にいる人々を保護する。

ii) (消防活動マニュアル：自治省消防庁危険物規制課監修) 26)

消防警戒区域を早期に設定し、人体許容濃度を超える区域には、毒・劇物危険区域を設定する。

毒・劇物危険区域内は特殊型全身防護（陽圧式防護服、陽圧型空気呼吸器等）にて活動する。

検知機器：酸素濃度計、酸欠空気危険性ガス測定器、ガス検知管（クロルピクリン用）

大量の毒性物質の漏えい、拡散については、風向、地形、地物の状況に十分配慮する。

警戒区域及び危険区域から住民等を避難させる。

iii) (毒劇物基準関係通知集：毒物劇物関係法令研究会監修) 27)

風下の人を退避させる。必要があれば手ぬぐい等で口及び鼻を覆う。漏えいした場所の周辺にはロープを張るなどして人の立ち入りを禁止する。作業の際は必ず保護具を着用する。風下で作業をしない。

保護具：保護手袋（ゴム）、保護長ぐつ（ゴム）、保護前掛（ゴム）、保護眼鏡、有機ガス用防毒マスク

2) 漏洩時の除染

i) (HAZARTEXT) 24)

漏出・漏洩：適切な保護衣を着用しない限り破損した容器や漏出物質には触れない。

操作に危険がなければ漏出を止める。水路、下水、地下室、密閉空間に流入するのを防ぐ。乾燥した土、砂、またはその他の不燃性物質で吸収するか被覆し容器に入れる。容器内には水を入れない。

少量の漏出は、漏出を炭酸ナトリウム（ソーダ灰）で被覆し、混合する。水を噴霧する。水の入ったバケツにすくい上げる。2時間そのままにする。6Mの塩酸で中和する。

大量の漏出は、パーミキュライトで吸収する。混合し、紙の箱にほうりこむ。

アフターバーナーと集塵器で焼却炉に入れる。

ii) (消防活動マニュアル：自治省消防庁危険物規制課監修) 26)

防水シート等で表面を被覆し、飛散拡大防止を図る。

飛散したものは、できるだけ不燃性の湿気のない容器に回収する。土砂等に付着している場合は、土砂ごと回収し、中和、分解等の処理をする。

iii) (毒劇物基準関係通知集：毒物劇物関係法令研究会監修) 27)

- (少量) 漏えいした液は布でふきとるか又はそのまま風にさらして蒸発させる。
 (多量) 漏えいした液は土砂等でその流れを止め、多量の活性炭又は水酸化カルシウム(消石灰)を散布して覆い至急関係先に連絡し専門家の指示により処理する。
 この場合、クロルピクリンが河川等に排出されないよう注意する。

火災時

- i) (HSBD) 23)
- ・小規模火災：粉末消火剤、二酸化炭素消火剤、水の噴霧
 - ・大規模火災：粉末消火剤、二酸化炭素消火剤、耐アルコール泡消火剤、水の噴霧
- 危険がなければ火災場所から容器を選び出す。後の処理のための火災を防御して水を制御する：物質を撒き散らさない。
 タンク、自動車、タンクローリーが火災に巻き込まれている場合：出来る限り遠方から消火するか、無人のホースホルダーを使うかモニターノズルを使う。容器内に水を入れない。火が完全になくなるまで多量の水で容器を冷却する。安全装置の口から異常音がした場合や、タンクが変色した場合は直ちに避難する。タンクから常に一定の距離を保つ。
- ii) (消防活動マニュアル：自治省消防庁危険物規制課監修) 26)
- 周辺火災の場合：容器を安全な場所に移動する。
 移動不可能な場合は、容器の破損に対する防護措置を講じ、注水し、冷却する。
- iii) (毒劇物基準関係通知集：毒物劇物関係法令研究会監修) 27)
- 周辺火災の場合：速やかに容器を安全な場所に移す。移動不可能の場合は、容器及び周囲に散水して冷却する。

3) 廃棄法

- i) (毒劇物基準関係通知集：毒物劇物関係法令研究会監修) 27)
- ・分解法：少量の界面活性剤を加えた亜硫酸ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合溶液中で、攪拌し分解させた後、多量の水で希釈し処理する。
 混合溶液の亜硫酸ナトリウム濃度は約30%、炭酸ナトリウムの濃度は約4%とする。混合溶液はクロルピクリンに対して25倍用量以上を用いる。分解は液中の油滴及び刺激臭が消失するまで行う。

[参考資料]

1. POISINDEX: LACRIMATORS, 62nd EDITION, 1989.
2. 後藤 稗他編：産業中毒便覧, 医歯薬出版, 1984.
3. Martha Windholz et al: The Merck Index, 10th edition, Merck & Co., 1983.
4. 日本植物防疫協会：農薬要覧, 城北印刷所, 1988.
5. 松島松翠：救急医学 3(10), 1307~1309, 1979.
6. 山下衛：農薬中毒, 新興医学出版, 東京, 1984.
7. 廣澤壽一：救急医学 12(10), 1487~1490, 1988.
8. POISINDEX: WAREFARE AGENTS, LACRIMATORS, PHOSGENE, CHLORINE GAS, VOL. 93, 1997.
9. NIOSH: Registry Toxic Effects of Chemical Substance, VOL. 34, 1997.
10. 内藤裕史：中毒百科, 南江堂, 1991.
11. 日本植物防疫協会：農薬要覧, 1996.
12. 三井東圧化学(株)MSDS, 1993.
13. Martha Windholz et al: The Merck Index, 11st edition, Merck & Co., 1989.

14. 日本植物防疫協会:農薬ハンドブック, 1992.
15. 12695 の化学商品, 化学工業日報社, 1995.
16. Sax, N. I., Lewis, R. J. :Dangerous Properties of Industrial Materials, 7th edition, 1989.
17. HAZARTEXT (R) :Hazard Management:CHLOROPICRIN, VOL. 34, 1997.
18. Charles R. W. :The Pesticide Manual, 8th edition, The British Crop Protection Council, 1987.
19. 鴨原晃, 他:中毒研究, 3, 279-282, 1990.
20. Hazardous Substance Data Bank:CHLOROPICRIN, VOL. 34, 1997.
21. POISINDEX:CHLOROPICRIN, VOL. 111, 2001.
- 22) 農林水産省生産局生産資材課・植物防疫課監修, 日本植物防疫協会編集, 農薬要覧. 2002. pp431.
- 23) Hazardous Substance Data Bank:CHLOROPICRIN, VOL. 55, 2002.
- 24) HAZARTEXT (R) :Hazard Management:CHLOROPICRIN, VOL. 55, 2002.
- 25) 14102 の化学商品. 化学工業日報社, 2002. pp1605-1606.
- 26) 危険物保安技術研究会編著, 消防活動マニュアル. 東京法令出版(株), 東京, 1997. pp122-123.
- 27) 毒物劇物関係法令研究会監修, 毒劇物基準関係通知集 (改訂増補版). 薬務公報社, 東京, 2000. pp28, 389.
- 28) Rumack BH & Spoerke DG (eds): CHLOROPICRIN. POISINDEX (R) Information System. MICROMEDEX, Inc., Colorado, VOL. 115, 2003.
- 29) J. C. Prudhomme, R. Bhatia, J. M. Nutik et al. : Chest Wall Pain and Possible Rhabdomyolysis After Chloropicrin Exposure. JOEM 41, 1999, 17-22.
- 30) 本多英喜, 川嶋隆久, 加来信雄, 他:クロロピクリン溶液を服用した急性中毒患者 1 例. 中毒研究 2001 ; 14 (4), 383-384.
- 31) 高山隼人, 長岡信矢, 米倉正, 他:火災によるクロロピクリン中毒. 日本臨床救急医学雑誌 2000 ; 3 (1), 125.
- 32) 仁平信, 林田真喜子, 大野曜吉, 他:クロロピクリン中毒症例. 中毒研究 1998 ; 11 (4), 440.
- 33) 高橋伸二, 松宮直樹, 岩井亮, 他:クロロピクリン中毒の症例. 茨城県救急医学会雑誌 1992 ; 16, 134.
- 34) K. Gonmori, H. Muto, T. Yamamoto, and K. Takahashi : A Case of Homicidal Intoxication by Chloropicrin. Am J Forens Med Pathol 8(2), 1987, 135-138.

ID004900

1 6. 作成日
20020331

資料(4) 水酸化ナトリウム SODIUM HYDROXIDE

1. 名称

水酸化ナトリウム

カ性ソーダ	Caustic sada
Lye(sodium hydroxide)	Soda lye
Sodium hydrate	Sodium hydroxide
White caustic	

2. 分類コード

6-58-1101-980 スイサンカナトリウム

3. 成分・組成

- ・パールタイプ：白色顆粒状粉末、純度 99% 10)
- ・マイクロパールタイプ：白色顆粒状微粉末、純度 99% 10)

4. 製造会社及び連絡先

電気化学、旭化成、日本カーバイド、徳山曹達 など 10)

5. 性状・外観

- ・白色透明、無臭の固体。潮解性が強い。10)12)
- ・化学式：NaOH
- ・分子量：40.00
- ・比重：2.130 10)
- ・融点：318° C 11)
- ・溶解性：水・アルコールおよびグリセリンのいずれにも可溶で、溶解時に多量の熱を発生する。11)
 - NaOH1g は水 0.9mL、沸騰水 0.3mL、無水アルコール 7.2mL、メタノール 4.2mL に溶ける。13)
 - これら溶液と酸とを混ぜ合わせても多量の熱が発生する。11)
- ・pH：水溶液は強アルカリ性を呈する。10)
 - 0.05%W/W 溶液：pH12、0.5%溶液：pH13、5%溶液：pH14 13)
- ・反応性：空気中の炭酸ガスを吸収して炭酸ソーダになる。10)
 - 燐化合物と反応し、有毒・可燃性ガス（燐化水素）を発生する。12)
 - 水酸化ナトリウム水溶液は爆発性でも引火性でもない。しかし、アルミニウム、錫、亜鉛などの金属を腐食し、可燃性ガス（水素）を発生する。12)、16)

6. 用途

中和剤、各種ナトリウム塩の製造、石鹼の製造、セロファンおよびビスコースレーヨンの製造、ゴム製品の再生などにひろく用いられている。11)

7. 法的規制事項

劇物

8. 毒性

- ・US Consumer Safety Committee の最終勧告(1982.9.13.)では
 - 0.5~1.0% : weak irritants
 - >1% : corrosive
- weak irritants=眼、鼻、喉、口に刺激あり(粘膜刺激性あり)
- strong irritants=眼、鼻、喉、口及び皮膚に刺激あり(皮膚・粘膜刺激)

性あり)

corrosive=致死または永久的な傷害の可能性あり。蒸気も有害。重度の傷害を与える。(腐食性あり) 1)

- 22.5% (7N) 溶液 10秒で縦隔洞に及ぶほど食道を完全に壊死させる。2)
- 3.8% (1N) 溶液 10秒以内に粘膜下組織及び筋層まで壊死させる。2)

- 経口 (ヒト) LDL_0 : 1.57mg/kg 29)
- 皮膚刺激性 (ヒト) 2%/24H: 軽度 29)

• LD50/LC50

経口 (ウサギ) 10% (w/v) 水溶液、 $LDLo$: 500mg/kg 11) 13) 14)

腹腔内 (マウス) $LD50$: 40mg/kg 14)

経皮 (ウサギ) TCL_0 : 25pph 29)

- 刺激性 皮膚: ウサギ 500mg/24H: 重度 29)
- 眼: ウサギ 50 μ g/24H: 重度 29)
- 1%: 重度 29)
- 400 μ g: 軽度 29)
- 1mg/24H: 重度 29)
- 1mg/30S: 重度 29)
- サル 1%/24H: 重度 29)

[腐食による傷害程度の決定因子]

pH、粘度、濃度、摂取 (曝露) 量、曝露時間、摂取前の胃内容物の有無、発熱反応 2)

- pH: 深部に至る潰瘍形成後、狭窄を来している症例の殆どは、pH14の水酸化ナトリウム溶液によるものであるが、pHが12~12.5に達していれば食道潰瘍が発症すると考えて良い。2)
- 粘度: pHと濃度が一定であれば傷害の程度は粘度に依存する事が動物実験で示されている。2)
- 濃度:
 - (1) 水酸化ナトリウム溶液
 - 22.5% (7N) 溶液 10秒で縦隔に及ぶほど食道を完全に壊死させる。2)
 - 3.8% (1N) 溶液 10秒以内に粘膜下組織及び筋層まで壊死させる。2)
 - (2) 水酸化カリウム溶液
 - 8%溶液が粘膜の融解壊死、筋肉と外膜層に炎症をおこす事がネコで確認されている。2)
 - (3) 濃度の他に、モル濃度、酸化力、2価イオンとの親和性、アルデヒド基の有無が因子となる。2)
- 摂取量: 摂取量が多ければ、胃に達する腐食物の量も多くなり、嘔吐しやすくなり、嘔吐により消化管は腐食物に再曝露される。2)
- 曝露時間: 曝露時間が長くなれば傷害の程度も強くなる。2)
 - 粒子、錠剤の付着により、また解剖学的構造上狭窄部の液体の通過は遅いので曝露時間は長くなる。2)
- 摂取前の胃内容物の有無: 摂取前の胃内に液体があれば摂取物は希釈され、狭窄の発症率は減少する。2)
- 発熱反応: 水和による発熱で組織は傷害をうける。2)

[腐食強度の指標についての報告]

- ・Hoffman らの報告←さらに調査研究の必要性がある ((3)の信頼性限界より)
 - (1)pH：腐食性のある固形の家庭用品について、イヌの食道を用いた in vitro の実験で、その pH と食道の糜爛の深さとは正の相関 ($p=0.015$ 、 $r=0.945$)を示すことが報告されている。1)
 - (2)TAR (titratable acid/alkaline reserve=検体アルカリの 1%溶液 100mL の pH を 8 にするのに要する 0.1M HCl または NaOH の容量 [mL])：
 - 腐食性のある液性の家庭用品について、イヌの食道を用いた in vitro の実験で、食道の糜爛の深さは pH よりも TAR の方がよりよい相関性を示す事が報告されている。1)
- (3)この報告の信頼性限界
 - 1) 胸郭内の食道でしか調べていない点
 - 2) 検体アルカリの食道への曝露が動物の生存中ではない点
 - 3) イヌの in vitro モデルがヒトの in vivo での影響と一致しない可能性がある点
 - 4) サンプルの数が少ない点

[その他]

- ・腐食作用は急速に発現する。1)
- ・液体腐食物では 100%の患者に食道傷害が生ずるとの報告がある。1)
- ・高濃度の液体 (30%水酸化ナトリウム) では、不慮の摂取でも 100%食道熱傷が生じるとの報告がある 28)
- ・pH が 11.5 以下の場合重篤な熱傷は生じにくい。高用量および高濃度の曝露により損傷は増大する 28)
- ・固形腐食物では 10~30%の患者に食道傷害が生ずるとの報告がある。1)
- ・成人における故意の腐食性物質摂取症例 (液体および固体混合) では顕著な食道熱傷の発現率は 30~80%である 28)
- ・小児における腐食性物質摂取症例 (液体および固体混合) では顕著な食道熱傷発現率は 5~35%である 28)
- ・家庭用漂白剤 (ex. 次亜塩素酸ナトリウム含有+水酸化ナトリウム) では食道病変の発症率は低く 1)、粘膜の糜爛よりひどい傷害を来す事はまれであり、食道狭窄も通常起こらない 2)

9. 中毒学的薬理作用

[腐食作用]

- ・脂肪の鹼化と蛋白の溶解により消化管の融解壊死を起こす。蛋白を溶解することによって組織内に深く浸透する。
- ・組織への浸透性と血管に対し持続性の血栓症と壊死を起こすため、持続性の傷害を与える。2)
- ・組織への浸透性があるため、表面的な希釈はあまり効果がない。2)
- ・重篤な場合、その傷害は隣接臓器 (結腸、脾臓、小腸、大動脈弓) にまで及ぶ。

Clinitest 錠 (水酸化ナトリウム 233mg/錠) 摂取で初期症状が軽かったにも関わらず大動脈弓にまで浸透したため出血死した例が報告されている。2)

- ・液体のアルカリでは、生理的反応 (食道の逆蠕動) により傷害が助長される。摂取後数分間は、食道の逆蠕動によりシーソのように腐食物が食道と胃の間を行き来する。5 分位経つと、幽門が弛緩するので、腐食物は十二指腸に入る。2)
- ・濃厚液ではたった 1 秒間の曝露でも壊死をおこし得る。1)