

(1) フロン 11

・吸収

肺平均取り込み量は肺泡濃度 537mL/m³ のとき、18.2%で、血中濃度は 2.8mg/L であった (平均 65mL/m³ の濃度の部屋での暴露時)。22)

・分布

フロン 11、フロン 12 の分布 t_{1/2}: 平均 13~14 秒 2)

・排泄

暴露終了後、肺泡気および血中のフロン 11 の生物学的半減期は、肺からの一次排出相でそれぞれ 7 分と 11 分、尿への二次排出相で 1.8 時間と 1.0 時間であった (平均 65mL/m³ の濃度の部屋での暴露終了後) 22)

(2) フロン 12

・分布

フロン 11、フロン 12 の分布 t_{1/2}: 平均 13~14 秒 2)

(13) フロン 141b 11)

・分布

致死例: 血中 14mg/L、肝臓、心臓では血中の約 2 倍の 29 μg/g、肺と脾臓では低かった。19)

(18) ダイフロン 134a 9、11)

・吸収

吸入により急速に吸収され平衡に達する。 9)

・分布

(代謝)

トリフルオロ酢酸への代謝はわずかであった。 9)

・排泄

血液中から肺へ移動し呼気中に排出される。呼気中排出量の半減期は数分。 9)

11. 中毒症状

・低濃度あるいは短時間吸入では、通常、一過性の眼、鼻、喉刺激を引き起こす。心悸亢進や軽い頭重感がみられることもある。 12)

・高濃度吸入では、不整脈、呼吸抑制、肺水腫、突然死などが出現することがある。 12、17)

1、2、5、12、15、16、17、18)

(1) 循環器系: 高濃度の吸入が難治性心室性不整脈、突然死発生に関わっている。

これらは、主として低酸素や内因性カテコラミンへの心筋の感受性による二次的なものと考えられている。低濃度でも、不整脈を起こすことがある。19)

心筋収縮力の低下、軽度の低血圧、低酸素症、心悸亢進

不整脈; 一度起きると呼吸補助や酸素濃度を上げて回復しにくい。心室細動が突然死の原因となる。

高濃度吸入では、心室細動、心室性頻拍が報告されている。

通常、故意の乱用や、換気不十分な場所での産業事故で

報告されている。19)

心拍数増加を伴う心房細動がフロン 113 で報告されている。19)

(2)呼吸器系:吸入後、気管支収縮、肺刺激、咳、呼吸困難、胸部圧迫感、咽喉炎が出現する 12)。

呼吸器組織の痙攣やショック;

凍結温度に近い低温でエアゾールを吸入した場合に出現しやすい。

肺水腫;気道刺激が重篤な場合、暴露後 24~72 時間遅れて肺水腫が出現することがある。 12)

死亡例で肺水腫がみられた。 12)

誤嚥性肺炎 17)

好酸球性肺炎 19)

上気道の凍傷:16 歳男児がフロン 152a を含むエアブラシの高圧ガスを意図的に吸入し、口唇、舌に凍傷、喉頭から声帯に 1~2 度凍傷、気管から主気管支幹に 1 度凍傷となった例が報告されている 19)

咯血;8 才女児が吸入後、昏睡出現し、大量に咯血した。 18)

成人呼吸促進症候群 (ARDS) :

(乱用)フライパンの食品付着防止用の大豆抽出物からの脂質エアゾールを頻繁に吸入し、成人型呼吸窮迫症候群を呈した。 22)

喘息・慢性肺過反応性

(職業的暴露)喘息・慢性肺過反応性が塩酸、塩素、ホスゲンを含む加熱されたフロン燃焼物に暴露された場合で報告されている。19)

(3)神経系:頭痛、めまい、頭重感、見当識障害が一般的。 12)

興奮、痙攣 15、16)

冷凍庫漏出の間欠暴露では神経障害や電気神経生理学的異常は認められない。 2)

死亡例で脳浮腫がみられることがある。 12)

(慢性職業暴露)随意運動速度の障害、記憶・学習の障害、感情不安定が示されている。 12)

(4)消化器系:悪心がみられることがある。 12)

胃穿孔;フロン 11 を少量経口摂取し、胃の粘膜壊死と穿孔を起こした 1 例報告がある。 12)

びらん性大腸炎 7)

(5)肝:(大量の吸入、経口)まれに黄疸とトランスアミナーゼ値の軽度上昇がみられることがある。 12)

(慢性職業暴露)

・フロン 123 とフロン 124 の混合物反復暴露で 9 名に肝障害が起こった。1 名に肝生検で肝細胞凝固性壊死が認められた。他の患者は肝酵素上昇、肝炎と診断された。19)

・フロン 123 を冷媒とする冷却装置開発に従事し、200~1000ppm の濃度のフロン 123 に 5 週間以上暴露した作業員 14 名中 9 名に、肝障害が

認められた。20、21)

(7)その他

*酸・塩基:代謝性アシドーシス 17)

*皮膚:(皮膚につくと)接触性皮膚炎、刺激性、脱脂作用を起こすことがある。1、12)

重篤な凍傷が報告されている 1, 12, 19)

(皮下注入)一過性の疼痛、紅斑、浮腫を引き起こす。 12)

(1)フロン 113 を手、ひざ、ひじ、前頭部に誤注入した成人 4 人では 30~40 分で一過性の局所発赤が進行し、さらに広範な斑点状発赤となったが、治癒し、他の症状はなかった。

(2)濃縮フロン 116 を誤って指に皮下注した 3 例は、浮腫、運動の制限、捻髪音を示し、X 線検査で指の筋膜面に沿って皮下にガスが入っている事が判明した。副木、破傷風免疫、抗生剤等による保存的治療で、全例とも症状は速やかに消失し、治癒した。 5)

(3)フロンとイソプロピルアルコールの混合物を指に高圧注入した例では、初め注入部位から腋窩にかけて疼痛が出現したが、短時間で改善し、組織の損傷はごくわずかであった。 12)

(フロン 113、慢性)化学熱傷 12)

*眼:(吸入)散瞳固定 17、18)

(環境中暴露)刺激作用 12)

(眼に入ると)角膜損傷 15)

角膜浮腫;白内障摘出時、冷却目的でフロン 12(液体)を塗布後、角膜浮腫が 2 例で示された。 12)

・ヒトでは速やかに眼を閉じる反射があるためか、加圧容器や冷蔵庫の液体での不慮の事故では重篤な眼損傷の報告はない。19)

・眼瞼障害:眼瞼凍傷では広範囲で壊死組織切除と移植が必要となることがある。19)

・動物

・フロン 12:動物を強制開眼し 30 秒間暴露させると、重篤な角膜障害と角膜混濁を起こした。

1~2 秒暴露;一時的な冷却、軽度の上皮浮腫、上皮喪失、3 日で回復。

5~10 秒暴露:角膜上皮、間質腫脹、6 週間で徐々に回復。19)

・フロン 11 の液体をウサギ眼に投与:一過性の軽度の炎症と結膜炎 19)

・フロン 141b はウサギで軽度眼刺激性があった。19)

*喉:唇、舌、口腔粘膜、硬口蓋の凍傷;フロン 12 とプロパン含有の噴射剤を意図的吸入後に出現。 12)

*骨格筋:横紋筋融解症;

横紋筋融解症はフロン暴露した悪性高熱に感受性の高い労働者や、故意の吸入例で報告されている。12、17、19)

Compartment syndrome;フロン暴露にまれに合併する。直接暴露により手や肩の重症の凍傷を示した。12)

12. 治療法

1) 予防対策：

呼吸用保護具、保護眼鏡、保護手袋、保護衣等を必要に応じて着用する。26)～55)

2) 汚染の持続時間

記載なし

3) 除染

汚染された衣服を脱がせ、直ちに眼、皮膚を洗浄する。眼は大量の微温湯で15分以上洗浄する。皮膚は石けんと大量の流水で洗浄する。19)

4) 臨床検査

全血球算定、電解質、尿検査 19)

動脈血ガス分析 19)

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。 19)
- ・呼吸循環機能の維持管理 19)

*経口の場合 1,12)

液体フロンの経口暴露は少なく、毒性も低い。

(1) 基本的処置

A. 催吐：勧められない。 12)

(低毒性のため。フロンの経口摂取後、胃穿孔を起こした1例があるため)。

B. 胃洗浄：勧められない。 19)

(摂取で上気道、消化管に凍傷を引き起こす)

C. 活性炭・塩類下剤の投与：勧められない。 19)

(2) 対症療法

下記吸入の場合に準じて行なう。

*吸入の場合 1,12,15,16,17)

(1) 基本的処置：新鮮な空気下に移送

(2) 対症療法

- ・呼吸不全についてモニターし、必要に応じ、気道確保、呼吸管理(100%の湿度調節をした酸素の投与)を行う。
- ・暴露された皮膚や眼は大量の流水で洗う。 12)
- ・観察：無症状または軽度症状の患者は心電図をモニターしながら、4～6時間観察し、対症的治療を行うのが望ましい。 17)
- 4～6時間で改善しない重症の患者やさらに積極的治療を必要とする患者は入院させて治療を行うべき。 17)
- A. 心電図・バイタルサインのモニター：心機能を正確にモニターする。
心肺蘇生が必要な場合がある。
- B. 安静を保つ。
- C. 肺水腫：
 - ・ホスゲンが生成される場合は、肺水腫を予見し、治療することが重要である。
- 1) 人工呼吸、酸素投与…動脈血ガスをモニターしながら行なう。
P02=50mmHg 以下では、PEEP、CPAP が必要。

2) 輸液：過剰輸液を避ける。 19)

3) その他

- ・抗生物質は感染のある場合のみ投与する。
- ・モルヒネは呼吸抑制や脳内圧の上昇をおこすことがあるので、勧められない。
- ・コルチコステロイドを早期投与すると肺水腫を予防するかどうかは不明。

投与するかどうかは臨床的に判断する。 12)

D. 不整脈：一度起きると呼吸補助や酸素濃度を上げてても回復しにくい。

心室細動；電氣的除細動か、リドカイン 1mg/kg の静注を行う。 15、16)

bretylum 投与を考慮する(米国では心室細動の第二選択薬として認められているが、日本では販売されていない)。 17)

房室伝導；フェニトインの投与により改善される。

硫酸アトロピンはこれらの不整脈には無効

注意) エピネフリンに対する心筋の感受性が亢進していると考えられるので、心停止の症例に対して不必要なエピネフリン投与を行わない。 16)

E. その他：・温度が低いとフロンの組織への溶解度が高く排出されにくいので、体温が低い場合には保温する。 15)

・呼吸器系愁訴のある患者、呼吸補助を必要とする患者では、パルスオキシメーターまたは動脈血ガス分析行う。 12)

* 経皮の場合 1、12)

(1) 基本的処置：付着部分を石ケンと水で十分に洗う。

(2) 対症療法：洗浄後に刺激感や疼痛が残る場合は、医師の診察が必要。

A. 凍傷：(1) できるだけ早く患部を 40～42℃の湯浴に 15～30 分間浸して、暖める。乾熱してはいけない。患部が紅潮するまで復温を続けるが、中途半端な復温はしない方がよい。

(2) 全身の低体温があると皮下の血管拡張を促進するので、補正する。12)

(3) 復温期間中に鎮痛剤が必要となることがあるが、通常急速な復温に反応しない重篤な凍傷のある時に疼痛が発現する。

(4) 必要ならば患部は静かに洗うが、こすったり外傷を加えないようにする。

(5) 患部や損傷のある四肢は高举し、荷重させない。

(6) 初期に明かな組織壊疽がない限り、外科的処置は最後の手段とすべき

(7) 組織の循環を補助するために薬剤を使用することに対しては、考えが定まっていない。

* 皮下注入の場合 1、5、12)

・治療法は確立されていないので、対症的に行なう。 1、12)

・注入時のフロン類は比較的不活性であるが、急激に膨張する可能性があるため、圧による損傷について観察すべきである。 5)

・氷の使用、コルチコステロイドの局所及び全身療法、ヒアルロニダーゼ及び

局所麻酔剤などが試みられている。 1,12)

* 眼に入った場合 1,12)

(1) 基本的処置: 大量の微温湯(室温)で15分以上洗浄

(2) 対症療法 : 刺激感や疼痛、腫脹、流涙、羞明等の症状が続く場合は眼科的診察が必要

眼瞼の障害は眼科医の診察が必要 19)

液体フロンが眼に入った場合、かつてはオリーブ油で処置するよう提案されていたがフロンは暴露後数秒で速やかに蒸発するので、この方法は有効ではない。

1.3. 中毒症例

1) 吸入 (フロン 22、労災、死亡 4 例)

7 名

イカ釣り漁船内で冷凍機からのガス漏れ事故により乗組み員 7 名中 4 名が死亡した。救助にあたった巡視船の調べでは冷凍装置の冷媒は空となっており、船内の酸素濃度は機関室下段で 10.5%、船員室で 15.6%であった。GC-FID によるフロン 22 定量結果では、1 例を除き腸管膜脂肪に最高濃度が検出され、次いで血液、肝臓、皮下脂肪の順に検出された。23)

2) 吸入 (労災、フロン加熱によるホスゲン発生)

39 歳、男性

冷凍設備配管の溶接修理作業中、配管中の残存フロンが加熱されてホスゲンを発生させ、それを吸入し中毒におちいったと思われる。装置内のフロンは未回収、呼吸保護具は未使用。昼過ぎから顔面、頭頸部の著明な発汗、ほてり感出現、午後 4 時頃から吸気困難、息苦しさ、めまい、全身倦怠感などが強くなり作業を中止。帰宅後も熱感、頭痛、息苦しさ、吸気時の咳漱、胸痛、食思低下が持続。第 4 日になっても呼吸困難、頭痛、吸気時の胸痛、咳、嘔気、食思低下、摂食不良などが消退せぬため来所し入院。入院時検査所見: 胸部レントゲンで両肺野微細顆粒状陰影散在。動脈血ガス分析で pH 7.397、pO₂ 68.1mmHg、pCO₂ 36.7mmHg、呼吸機能検査は呼吸困難のため測定不可能、LDH 462IU、BUN 22.3mg/dL、CRP3+、胸部ガリウムシンチグラムで両肺野に異常集積像。呼吸困難の自覚は徐々に消退し肺機能検査結果も正常化したが、動脈血の酸素分圧の正常化は遷延し、2 週間後の退院時の pO₂ は 69.6mmHg であった。発症後 30 日目には胸部ガリウムシンチグラム上異常集積像は消失したが、動脈血の低酸素分圧傾向は持続していた。58)

3) 吸入 (フロン 22 の熱分解 (ホスゲン・塩化水素・塩素・フッ化水素が発生、胸水)

27 歳、男性

自宅のクーラーの調子が悪く、昼ごろ修理を受けたさいフロンが漏れているといわれフロン 22 を補充してもらった。夕方外出帰宅後、石油ファンヒーターに点火してしばらくすると異臭、呼吸困難を感じた。夫だけでなく妻も同様の症状を自覚したため異常と思い、救急車にて来院。来院時、呼吸困難感、咽頭の不快感、頻呼吸、39°C 台の発熱、低酸素血症、白血球増多を認め

た。フェイスマスクで 100%酸素を投与しても、PaO₂ が 67.3mmHg までしか上昇せず、気道刺激症状も強いため、入院。発熱、低酸素血症は約 20 時間でほぼ正常化し、白血球数、CRP も 30 時間をピークに減少した。しかし、胸部 X 線所見の出現はやや遅れ、翌日の胸部 X 線写真で両側の胸水が出現。両側の胸水貯留は次第に増加し、約 1 週間にわたり持続した。その後胸水は徐々に消退し、患者は 2 週間後に自宅退院した。退院時の肺機能検査では、軽度の閉塞性障害を認める以外、異常所見は認めなかった。

後日、実験室ドラフト内でフロン 22 を同一の石油ファンヒーターを用いて加熱する再現実験を行ったところ、ホスゲン、ハロゲン化イオンの発生を確認した。フロン 22 の燃焼実験よりホスゲン、ハロゲン化イオンが検出され、急性呼吸障害の原因としてホスゲン、塩化水素、塩素、フッ化水素が示唆された。56) 57)

1 4. 分析法

血中濃度…ガスクロマトグラフ法 1)
臨床的には有用ではない。19)

1 5. その他

1) 初期隔離 26)～55)

可燃性物質・不燃性物質

液化ガス：大量に漏れた場合は、人を退避させ、漏洩した場所の周辺にロープを張るなどして、人の立ち入りを禁止する。必要があれば呼吸装置を着用する。

液体：付近の人を安全な場所に避難させ、人の立ち入りを禁止する

2) 漏洩時の除染 26)～55)

漏出時の処置

可燃性物質

・液化ガス

(フロン 32、フロン 142b、フロン 143a、フロン 152a、フロン 407C、フロン 407E)

- ・付近の点火源を直ちに取り除く。爆発性混合気の着火に充分注意すること。
- ・液状で大気中に取り出した場合には周囲から大きな蒸発潜熱を奪って気化するので直接皮膚に接触すると凍傷になる恐れがある。気体を放出する際には、爆発性混合気が生じ、混合気は周囲に広がる。混合気は空気よりも重く、地表にとどまる。火花または裸火により着火爆発する。混合気は地表に沿い、這うように動き、着火の際、遠距離をバックファイアーすることがある。また、気化すると容積が増加するので、着火源がない場所であっても、密閉した室内での放出がある場合には、酸素濃度の減少による窒息の恐れがあるので、部屋の換気を充分に行うこと。なお換気に関しては、周囲に着火源のないことを確認すること。
- ・危険を伴わずに実施できるときは、容器のバルブを締めるか漏洩部を塞ぐ。
- ・容器からの漏れが止まらないときは、解放された危険性のない場所に運び出し放出する。

- ・液体（フロン 141b）

- ・付近の点火源を取り除く。
 - ・室内の処理作業は、酸欠の恐れがあるので十分に換気するか空気呼吸器を使用する。
 - ・危険を伴わずに実施できるときは、容器の漏洩部をふさいで漏れを止める。漏れが止まらないときは、密閉できる空容器に移し替えるか、解放された危険性のない場所に運び出す。
 - ・気化した蒸気は空気と混じり、爆発性混合気を生じ、周囲に広がる。混合気は空気よりも重く、地表にとどまり、火花または裸火のような高エネルギーで着火する。混合気は地表に沿い、這うように動き、着火して遠距離をバックファイアーすることがある。
- 気化すると容積が増加するので、着火源がない場所であっても、密閉した室内での放出がある場合には、酸素濃度の減少による窒息の恐れがある。従って部屋の換気を充分に行うこと。なお換気に関しては、周囲に着火源のないことを確認すること。

不燃性物質

- ・液化ガス・圧縮ガス

(フロン 12、フロン 13、パーフルオロカーボン 14、フロン 21、フロン 22、フロン 23、フロン 114、フロン 115、フロン 116、フロン 124、フロン 125、ダイフロン 134a、フロン 404A、フロン 410A、フロン 410B、フロン 500、フロン 502、フロン 507A)

但し 407C、E については全体として不燃性であるが、可燃性物質を混合しており、可燃性液化ガスを参照する

- ・危険を伴わずに実施できるときは、容器のバルブを閉めるか漏洩部をふさいで漏れを止める。
 - ・容器からの漏れが止まらないときは、解放された危険性のない場所に運び出して放出する。
 - ・液状で大気中に取り出した場合には周囲から大きな蒸発潜熱を奪って気化するので直接皮膚に接触すると凍傷になる恐れがある。また、気化すると容積が増すので、密閉した室内で使用する場合には、酸素濃度の減少による窒息の恐れがあるので、部屋の換気を充分に行う。
- ・液体（フロン 11、フロン 112、フロン 113、フロン 123、フロン 225）
 - ・付近の点火源を取り除く。
 - ・室内の処理作業は、酸欠の恐れがあるので十分に換気するか空気呼吸器を使用する。
 - ・危険を伴わずに実施できるときは、容器の漏洩部をふさいで漏れを止める。漏れが止まらないときは、密閉できる空容器に移し替えるか、解放された危険性のない場所に運び出す。
 - ・大量の漏洩には堰き止めるなどの処置をして、密閉できる容器にポンプなどにより回収する。
 - ・漏出液は下水溝など構外へ流出しないようにする。

火災時の措置

消火方法・消火剤

可燃性物質

- ・液化ガス（フロン 32、フロン 142b、フロン 143a、フロン 152a、フロン 407C、フロン 407E）

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、容器の破損が生じないように注水し、冷却する。容器が破裂する恐れがあるので、冷却作業は十分な距離をとって行うこと。
- ・過熱により容器からガスが噴出した場合は、爆発の恐れがあるので安全な場所に退避する。

容器に着火した場合

- ・可能なら容器を可燃物から遠ざける。
- ・大量の水を注水して冷却し、可能ならガスの漏洩を止める。漏洩部を塞ぐ前に火炎を消してはならない。さもないと、爆発性混合気が生じる恐れがある。
- ・炎により分解生成した有毒ガスを吸入しないように注意し、周辺火災の消火に努める。
- ・上記の処置が不可能な場合は、爆発の危険を避けるため、安全な場所に退避する。
- ・必要な場合は、防護服または防火服、空気呼吸器または循環式酸素呼吸器、ゴム手袋、ゴム長靴を着用すること。

小規模火災ではドライケミカルまたは炭酸ガス。大規模火災では水噴霧。

- ・液体（フロン 141b）

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、容器の破損が生じないように注水し、冷却する。
- ・過熱により容器からガスが噴出した場合は、爆発の恐れがあるので安全な場所に退避する。

容器に着火した場合

- ・可能ならば、周辺の可燃物を容器から遠ざける。
- ・大量の水を注水して冷却し、可能ならガスの漏洩を止める。
- ・炎により分解生成した有毒ガスに注意し、周辺火災の消火に努める。
- ・上記の処置が不可能な場合は、爆発の危険を避けるため、安全な場所に退避する。
- ・防護服または防火服、空気呼吸器または循環式酸素呼吸器、ゴム手袋、ゴム長靴を着用する。

炭酸ガス、粉末、泡などの消火剤を使用する。

不燃性物質

- ・液化ガス・圧縮ガス・液体

（フロン 11、フロン 12、フロン 13、パーフルオロカーボン 14、フロン 21、フロン 22、フロン 23、フロン 112、フロン 113、フロン 114、フロン 115、フロン 116、フロン 123、フロン 124、フロン 125、ダイフロン 134a、フロン 225、フロン 404A、フロン 410A、フロン 410B、フロン 500、フロン 502、フロン 507A）

本物質は不燃性で着火しないが、容器の周辺の火災が発生した場合は、速やかに容器を安全な場所に移す。移動不可能な場合には容器及び周辺

に散水して冷却し延焼を防ぐ。炎により分解生成した有毒ガスを吸入しないように注意する。

消火剤：本物質は不燃性なので、周辺の火災に対して適切な消火剤を選定し使用する。

3) 廃棄法：26)～55)

下記法律に該当する物質については、不必要に大気中に廃棄せず下記法律に準じて処理する（専門業者へ依頼する）

- ・ 特定製品に係るフロン類の回収及び破壊の実施の確保等に関する法律、
- ・ 特定家庭用機器再商品化法（家電リサイクル法）
- ・ 地球温暖化対策の推進に関する法律

[参考資料]

1. POISINDEX:FLUORINATED HYDROCARBONS, 62ND EDITION, 1989.
2. Matthew J.E. & Donald G.B.:Medical Toxicology, Elsevier, 1988.
3. 後藤 稠他編:産業中毒便覧, 医歯薬出版, 1984.
4. 及川紀久雄:危険・有害化学物質プロフィール 100, 丸善, 1987.
5. Burton B T et al:Accidental Subcutaneous Injection of a Fluorinated Hydrocarbon, Vet. Hum. Toxicol., 31(4), 363, 1989.
6. 石井頼三他編:商品大辞典, 東洋経済新報社, 1982.
7. 星加安之他:産業医学, 31, 248-249, 1989.
8. (株)エム・ジー・シー文書 JPN-54 930318.
9. ECETOC Joint Assessment of Commodity Chemicals No. 31, Feb. 1995, p. 31.
10. エアゾール産業新聞社:エアゾール&スプレー産業新聞, 1995年6月25日
11. 日本フルオロカーボン協会:私信(製品安全データシートを含む), 1995.
12. POISINDEX:FLUORINATED HYDROCARBONS, 90th EDITION, 1996.
13. 化学工業日報社:12695の化学商品, 1995.
14. RTECS, VOL. 31, 1997.
15. 内藤裕史:中毒百科, 南江堂, 1991.
16. 小山完二:救急医学, 20(12), 1664-1665, 1996.
17. Brady, W. J. et al:Am. J. Emer. Med. 12(5), 533-536, 1994.
18. Thompson, J. D. :Vet. Hum. Toxicol. 33(4), 363, 1991.
19. Rumack BH & Spoerke DG(eds): FLUORINATED HYDROCARBONS POISINDEX(R) Information System. MICROMEDEX, Inc., Colorado, VOL. 115, 2003.
20. Takebayashi T., et al.:Acute Liver Dysfunction among Workers Exposed to 2, 2-Dichloro-1, 1, 1-Trifluoroethane(HCFC-123);A Case Report. J. Occup Health. 40:169-170, 1998.
21. Takebayashi T., Kabe I., Endo Y., et al.:Exposure to 2, 2-Dichloro-1, 1, 1-Trifluoroethane(HCFC-123)and Acute Liver Dysfunction:A Causal Inference. J. Occup Health. 40:334-338, 1998.
22. 内藤裕史, 横手規子監訳:化学物質毒性ハンドブック. (第IV巻). 丸善, 東京, 2000, pp104-116.
23. 栗崎恵美子, 郡司啓文, 水澤郁文, 他:フロンガス漏出事故による窒息例. 法医学の実際と研究. 40:363-364, 1997.
24. 14102の化学商品, 化学工業日報社. 東京, 2002, pp280-285.
25. 環境省総合環境政策局環境計画課編集, 環境白書(平成14年版). (株)ぎょうせい, 東京, 2002, pp96-107.

26. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート HFC32 MSDS、2001
改訂
27. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート HFC125 MSDS、2001
改訂
28. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート HFC143a MSDS、2001
改訂
29. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート HFC152a MSDS、2001
改訂
30. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート PFC14 MSDS、2001
改訂
31. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート R500 MSDS、2001
改訂
32. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート R502 MSDS、2001
改訂
33. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート R404A MSDS、2001
改訂
34. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート R407C MSDS、2001
改訂
35. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート R407E MSDS、2001
改訂
36. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート R410A MSDS、2001
改訂
37. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート R410B MSDS、2001
改訂
38. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート R507A MSDS、2001
改訂
39. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート CFC11 MSDS、2001
改訂
40. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート CFC12 MSDS、2001
改訂
41. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート HCFC22 MSDS、2001
改訂
42. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート HFC23 MSDS、2001
改訂
43. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート CFC112 MSDS、2001
改訂
44. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート CFC113 MSDS、2001
改訂
45. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート CFC115 MSDS、2001
改訂
46. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート HFC134a MSDS、2001
改訂
47. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート HCFC123 MSDS、2001
改訂
48. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート HCFC124 MSDS、2001

改訂

49. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート HCFC141b MSDS、2001 改訂
 50. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート HCFC142b MSDS、2001 改訂
 51. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート HCFC225 MSDS、2001 改訂
 52. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート CFC13 MSDS、2001 改訂
 53. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート CFC114 MSDS、2001 改訂
 54. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート HCFC225cb MSDS、2001 改訂
 55. 日本フルオロカーボン協会：化学物質等安全データシート PFC116 MSDS、2001 改訂
 56. 本間正人，新藤博，小井土雄一，他：フロンの熱分解により発生したホスゲン、塩素ガス、塩化水素、フッ化水素中毒が疑われた急性呼吸障害の 1 例。中毒研究 1995；8(4)456-457.
 57. 富岡譲二，本間正人，小井土雄一，他：エアコンは安全か？（エアコンから漏れたフロンの熱分解によって塩素系ガス・ホスゲンが発生したと考えられた症例）。日本救急医学会雑誌 1995；6(5)，600.
 58. 中田実：溶接工にみられた急性ホスゲン中毒と考えられる症例。産業医学 1994；36，140.
 59. Difluoromethane：RTECS, TOMES Plus (R). MICROMEDEX, Inc., Colorado, Vol. 56, 2003.
 60. Pentafluoroethane：RTECS, TOMES Plus (R). MICROMEDEX, Inc., Colorado, Vol. 56, 2003.
 61. 1, 1-Difluoroethane：RTECS, TOMES Plus (R). MICROMEDEX, Inc., Colorado, Vol. 56, 2003.
 62. 神戸海難防止研究会編. 船舶危険物 防災・救急要覧. 成山堂書店，東京，1981.
 63. 内藤裕史著，中毒百科. (改定第 2 版). 南江堂，東京，2001, pp167-172.
 64. 1, 1, 1, 2tetrafluoroethane：RTECS, TOMES Plus (R). MICROMEDEX, Inc., Colorado, Vol. 56, 2003.
 65. 2, 2-dichloro-1, 1, 1trifluoroethane：RTECS, TOMES Plus (R). MICROMEDEX, Inc., Colorado, Vol. 56, 2003.
 66. 1-chloro-1, 1-difluoroethane：RTECS, TOMES Plus (R). MICROMEDEX, Inc., Colorado, Vol. 56, 2003.
 67. Dichlorofluoromethane：RTECS, TOMES Plus (R). MICROMEDEX, Inc., Colorado, Vol. 56, 2003.
 68. 1, 2-difluoro-1, 1, 2, 2, -tetrachloroethne：RTECS, TOMES Plus (R). MICROMEDEX, Inc., Colorado, Vol. 56, 2003.
- ID013600
16. 作成日
030331

資料 (7) ホスゲン PHOSGENE

1. 名称

ホスゲン Phosgene(一般名)

[別名]塩化カルボニル、塩化炭酸、二塩化炭酸、オキシ塩化炭素、

Carbonic dichloride、Carbon oxychloride、Carbonyl chloride、

Carbonyl dichloride、Chloroformyl chloride、Fosgene

[構造式]C O C l 2

[CAS No.]74-44-5

4、9、10、11)

2. 分類コード

6-69-1298-040 ホスゲン

3. 成分・組成

4. 製造会社及び連絡先

住友化学 東京都中央区日本橋 2-7-9 住友日本橋ビル 03-3278-7300

三井東圧化学 東京都千代田区霞が関 3-2-5 霞が関ビル 03-3592-4111

三菱ガス化学 東京都千代田区丸の内 2-5-2 三菱ビル 03-3283-5000

三菱化成 東京都千代田区丸の内 2-5-2 三菱ビル 03-3283-6722

昭和電業

日本曹達

11)

5. 性状・外観

常温で無色の気体。加圧あるいは冷却により無色～淡黄色の液体。

生牧草または干し草のような臭い。 4、7)

低濃度ではカビ臭い干し草のような臭い、高濃度では窒息性の、舌や鼻を刺激する臭い。室温では腐敗した果物のような臭い。 9)

[分子量]98.91 7、13)、 98.92 2、4、5)

[比重]液体:1.432(0°C/4°C)

気体:3.4

[融点]-118°C 4、13、18) -128°C 11)

[沸点]8.2°C

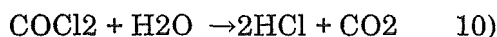
[揮発性]6370000mg/m(3)(20°C) 19)

[臨界温度]182°C

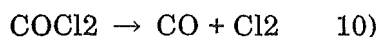
[臨界圧力]56 気圧 4、11、13、18)

[溶解性]ベンゼン、トルエンによく溶解し、四塩化炭素、酢酸に対しては20%前後が溶解する。 5)

[安定性]水分と接触すると加水分解を受け、塩酸と二酸化炭素に分かれる。4) 湿った空気中ではよりゆっくりと分解する。 19)



熱により、一酸化炭素と塩素に分解する。



土壌中運命:ガス状ホスゲンは水分含量11%の土壌に強く吸着された。 15)

比較的乾燥した土壌には強く吸着されるが、水分含量の高い土壌では揮発、分解がおこりそうである。 14)

水中運命:水中に遊離すると、急速に揮発により失われる。同時にゆっくりと二酸化炭素と塩酸に加水分解される。 14、15)

空気中運命:空気中では分解されにくく、光分解せず、ヒドロキシラジカルやオゾンのような反応基とは反応しない。 14)

地面汚染によって予想される有害作用の持続時間:

気温10℃、雨の降っている中程度の風のある日 ;数分

気温15℃、晴れで、微風のある日 ;数分

気温-10℃、晴れで、風がなく、雪が降っている日;15分～1時間 19)

空気中での性質:液化ガスは速やかに気化し、腐食性混合気となる。

ガスは有毒であり、低所に流れる。 23)

水との反応性:徐々に分解し、有毒・腐食性の塩化水素ガスを発生する。 23)

加熱による変化:加熱すると、有毒ガス(塩化水素、一酸化炭素)を発生する。 23)

6. 用途

染料及び染料中間体の原料、イソシアネート類の原料として弾性体、接着剤、塗料などのポリウレタン系諸製品及び繊維処理剤、除草剤、医薬品、可塑剤及びポリカーボネート樹脂の原料、その他火薬安定剤、紫外線吸収剤の原料、化学兵器(窒息ガス) 9、11)

四塩化炭素、トリクロロエタン、塩化メチレンなどの塩素系炭化水素は炎や非常に熱い金属に接触すると、分解してホスゲンを発生する。 9)

7. 法的規制事項

毒・劇物取締法:第2条別表第1毒物(製剤を含む)

高压ガス取締法:第2条(液化ガス)、一般高压ガス保安規則第2条(毒性ガス)

大気汚染防止法:第17条(施行令第10条)特定物質

労働安全衛生法:施行令別表第3 特定化学物質等(第3 類物質)

危規則:第3 条危険物告示別表第2 高压ガス

航空法:積載禁止

港則法:施行規則第12 条危険物(高压ガス) 11)

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) 4,9)
- ・3ppm 以上では通常、上気道刺激、眼刺激があり、3ppm 以下の暴露では直ちに症状を伴うことはないが、24 時間以内に通常、遅発性の症状が出現する。 9)
- ・50ppm 以上では短時間暴露でも直ちに治療をしなければ即死、25ppm では非常に危険、低濃度長時間暴露(例えば 3ppm/170 分)で致死性的となることがある。9)
- ・眼刺激性や臭いは中毒濃度の警告とはならない。 9)
- ・臭い閾値:0.5ppm 9)

[ヒトにおける曝露濃度ならびに影響] 26)

1. WHO 報告より(1998)

12 mg/m³ のホスゲンの短時間曝露で咽喉刺激が生じる。

16 mg/m³ のホスゲンの短時間曝露で眼刺激が生じる。

100 mg/m³ 以下のホスゲン曝露では永久的な毒性作用はない。

600 mg/m³/分以上のホスゲン曝露で肺水腫が生じている。

400 mg/m³/分以上のホスゲン曝露で死亡が報告されている。

6 mg/m³ (ホスゲンの臭気閾値) のホスゲンに対する数時間曝露で重篤な組織障害や致死を引き起こすこともある。

濃度換算 1 mg/m³=0.25 ppm (摂氏 25 度、101.3 kPa)

2. CGA 報告より(1999)

3～5 ppm のホスゲンに対する1分未満の曝露で、咳、眼や喉の刺激が生じる。

10 ppm のホスゲンに対する1分未満の曝露で、眼や気道刺激が生じる。

20 ppm のホスゲンに対する1～2分以内の曝露で、重篤な肺障害が生じている。

50～90 ppm のホスゲンに対する30分以内の曝露で死亡が報告されている。

濃度換算 1 ppm=ホスゲン 4.05 mg/m³ (華氏 68 度、760 mmHg)

[中毒量]

吸入ヒト;TCLo:25ppm/30 分 12,13)

軍用有効濃度:>1600mg・min/m(3) 19)

[致死量]

吸入ヒト;LCLo:25ppm/30分 4、9)
 吸入ヒト;LCLo:50ppm/5分 9、12)
 吸入ヒト;LCLo:♂360mg/m(3)/30分 12、13)
 吸入ヒト;LC50:3200mg・min/m(3)(推定) 19)

【急性毒性(動物)】

吸入ラット;LCLo:75ppm/30分 4)
 吸入イヌ ;LCLo:79ppm/30分 4)
 吸入ネコ ;LCLo:190mg/m(3)/15分 12、13)
 吸入マウス;LC50:110ppm/30分 4)
 吸入サル ;LC50:1087ppm/1分 4)
 吸入ネコ ;LC50:1482ppm/1分 4)
 吸入ウサギ;LC50:3211ppm/1分 4)
 吸入モルモット;LC50:141ppm/30分 4)
 吸入哺乳動物(種類不明);LCLo:50ppm/5分 12、13)
 吸入哺乳動物(種類不明);LCLo:11mg/m(3)/30分 12)

【特殊毒性】

発癌性:データなし 4、14)

頻回投与試験:吸入ラット(250ppb/4H/17D-I):肺、喉、呼吸に対する中毒作用、
 肺重量変化 12)

【許容濃度】 9)

TLV-TWA:0.1ppm(約 0.40mg/m(3))

OSHA PEL-TWA:0.1ppm

IDLH(生命に危険または直ちに死亡):2ppm

9. 中毒学的薬理作用

・肺(主に下気道)に対する刺激作用 9)

ホスゲンは水に溶けにくいので上気道では加水分解を受けにくく、上気道の刺激は少ない。

・ホスゲンは細気管支や肺胞に達して水分に触れると、加水分解が起こり塩酸を生じ、肺水腫、気管支肺炎、まれに肺膿瘍を引き起こす。 9、10、13)

・肺胞膜の血管透過性が亢進し、血漿成分が肺間質や肺胞内に漏出し、肺水腫を起こす。 9)

循環血漿量の30～50%が肺胞内に漏出し、"陸上溺死"の状態になり、血液濃縮が起き、血流が障害され、組織は酸素不足をきたす。 4、10)

・皮膚、眼に対する刺激作用

液化ホスゲンは皮膚につくと化学熱傷、眼に入ると角膜混濁を起こすこと

- がある。 9)
- ・ホスゲンによる肺障害の機序として、以下の説もある
 - ・生じた塩酸が関与するのはわずかで、主にアシル化反応により、肺水腫の発現は肺 ATP 濃度・Na-K ATPase 活性の低下や他の肺酵素阻害と相関する。
(Diller NF.Toxicol.Ind Health 1:7-15,1985) 15)
 - ・暴露を受けた動物では、肺に好中球流入が起こる。サイトカインやその他反応性メディエーター(フリーラジカル等)は肺障害のその他の原因物質と考えられている。 9)

1 0. 体内動態

- ・吸収

ガスは気道組織に侵入し、肺からいくらか吸収される。 15)
- ・分布
(代謝)

吸入すると、細気管支、肺胞などに侵入した後、ここで水分と接触して徐々に分解を受け、塩酸と二酸化炭素を生じる。 4)

ホスゲンは水分と速やかに反応するが、組織中の遊離アミンや SH 基などにより速やかに反応するので、高濃度暴露時に未反応のホスゲンが全身循環に入るとの考えは疑わしい。 15)
- ・排泄

加水分解で生じた塩酸および二酸化炭素はそれぞれ腎臓、肺から排泄される。15)

1 1. 中毒症状

- ・中毒症状の発現は 24 時間(ときに 72 時間)まで遅れることがあり、重度の呼吸困難、肺水腫、咳、喀痰・血痰、チアノーゼ、不安などがみられる。 9)
- ・大量暴露の場合、急激に肺水腫が発現し、36 時間以内に死亡することがある。肺水腫の発現は、高濃度暴露では 1~2 時間、中等濃度暴露では 4~6 時間、低濃度暴露では 8~24 時間以内にみられることがあるが、72 時間まで遅れることもある。 9)
- ・少量暴露の場合、暴露数日後に肺炎が出現することがある。 13)
- ・暴露がなくなると、症状は消失するが、高濃度の場合症状が再燃し、肺水腫を引き起こすことがある。>50ppm/分では 1~4 時間以内、<50ppm/分では 8~24 時間以内に症状が再燃することがある。 9)
- ・初期症状の発現はガス濃度に依存し、後期症状の重症度は濃度と暴露時間の積である総吸入量に依存する。 20)

9、16、17、19)

- (1)循環器系:心不全;まれに肺水腫の合併症としてみられることがある。 9)
 低血圧、頻脈(報告はあるが、一貫性はない) 9)
- (2)呼吸器系:上気道刺激、咳、上気道灼熱感、呼吸困難、胸痛、遅発性の重症肺水腫が起きることがある。 9)
 >3ppm:咳、息切れ、呼吸困難、胸部絞扼感、胸痛が一般的
 <3ppm:上気道刺激はみられない(しかし遅発性の肺水腫を起こすことはある) 9)
 頻呼吸:浅い頻呼吸がみられることがあるが、濃度とは無関係で一貫性がなく、一般的に前兆としての価値はない。 9)
 肺水腫:高濃度暴露では1~2時間、中等濃度暴露では4~6時間、低濃度暴露では8~24時間以内に胸部X線検査上、肺水腫がみられることがある。72時間まで遅れることもある。 9)
 (大量暴露)呼吸不全(重度の呼吸困難)、持続性の咳、血痰が一般的で、暴露がなくなると消失するが、肺水腫が進行するにつれて再び出現する。 9)
 (遅発症状)咳、多量の泡状喀痰、進行性の呼吸困難、重度のチアノーゼ、胸部X線所見で瀰漫性不透明、血液ガス異常、ラ音・水泡音等 9)
 (二次感染)暴露3~5日後に二次感染による肺炎が明らかとなることがあり、致死的合併症となることがある。 9)
 (慢性)肺線維症、肺気腫 9)、気管支炎 16)
 (後遺症)まれに肺気腫、慢性気管支炎、気管支拡張症、肺線維症 9)
- (3)神経系 :不安 9)
 見当識障害、昏睡、痙攣 19)
- (4)消化器系:(高濃度暴露)悪心、嘔吐 9)
- (6)泌尿器系:アルブミン尿、無尿、血尿を伴う腎障害が起きることがある。 9)
- (7)その他:
 *眼:(ガス)>3ppm:眼のヒリヒリ感、流涙(一般的)、結膜充血、眼瞼痙攣 9)
 <3ppm:眼刺激作用はない(しかし遅発性の呼吸障害が起きることがある) 9)
 (液体)眼に入ると、強い眼刺激作用 9)
 角膜混濁、穿孔(1例報告) 9)
 *鼻:>3ppm:鼻腔の焼けるような感覚 9)
 <3ppm:鼻腔の粘膜刺激症状はない(しかし遅発性の強い作用を示すことがある) 9)
 *喉:喉頭浮腫;喉頭蓋・声帯の浮腫 17)

>3ppm:咽喉刺激、咽喉・口腔内の発赤、胸部圧迫感(一般的) 9)

*皮膚:液化ガスが皮膚につくと、重症の皮膚刺激、皮膚熱傷、凍傷 9)

*血液:血液濃縮、種々の代謝異常;毛細血管からの血漿漏出に伴って起こる。

非常に高濃度(>200 ppm)曝露では、肺血管内に溶血が生じることがある 26)

・低酸素血症、多血症、白血球増多症、凝固障害も報告されている 9)26)27)

*酸-塩基平衡:呼吸性アシドーシス、呼吸性アルカローシス、代謝性アシドーシス;一貫していない。 9)

*感染/免疫抑制:(ラット)インフルエンザウイルス感染が重症・長期化し、免疫力抑制が認められた。 9)

*その他:ホスゲン曝露による初期症状は特に溶接中の曝露などの場合、金属フェーム熱と誤診されることがある。 9)

*後遺症:曝露後肺水腫を有する患者では、労作性呼吸困難、運動能力の低下、肺機能テストの異常が数ヶ月に亘り続く場合がある。慢性気管支炎、肺気腫および反応性気道機能不全の併発頻度は低い 26)27)

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。
救助者、医療者は呼吸補助具、保護衣等を着用し、患者の衣服や靴を脱がせ、密封する。 9、14)

2) 汚染の持続時間

- ・地面汚染によって予想される有害作用の持続時間
気温 10℃、雨の降っている中程度の風のある日 ;数分
気温 15℃、晴れで、微風のある日 ;数分
気温-10℃、晴れで、風がなく、雪が降っている日;15分~1時間 19)
- ・土壌中運命:ガス状ホスゲンは水分含量 11%の土壌に強く吸着された。 15)
比較的乾燥した土壌には強く吸着されるが、水分含量の高い土壌では揮発、分解がより起こりうる。 14)
- ・水中運命:水中に遊離すると、急速に揮発により失われる。同時にゆっくりと二酸化炭素と塩酸に加水分解される。 14、15)
- ・空気中運命:空気中では分解されにくく、光分解せず、ヒドロキシラジカルやオゾンのような反応基とは反応しない。 14)

3) 除染

汚染された衣服を脱がせ、直ちに眼、皮膚を洗浄する。

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

る。 9)26)

4)診断 20)

- ・診察や臨床検査から確定診断は不可能であり、明らかな暴露歴の情報が不可欠である。

[トリアージ]

- ・遅れて肺水腫が発現する（72 時間後まで可能性がある）ため自覚症状はなくても 48 時間の入院観察が必要といわれている 10)が、J.Borak と W.F.Diller（2001）は、下記のホスゲン吸入患者のトリアージを提唱（図）している 27)
- ・150ppm/分以上を吸入した(無症状でも)場合と肺水腫がある場合は、直ち治療開始。
- ・25～150ppm/分を吸入した場合は、8 時間経過観察し、胸部レントゲン検査で肺水腫の所見がなく、その他の症状も回復すれば退院。
- ・25ppm/分以下の吸入で症状がある場合は、症状が回復すれば退院。
- ・25ppm/分以下の吸入で症状がない場合は、治療を行う必要がない。
- ・濃度不明で胸部レントゲン検査できない場合は、症状がなくても 24 時間経過観察。

[図]

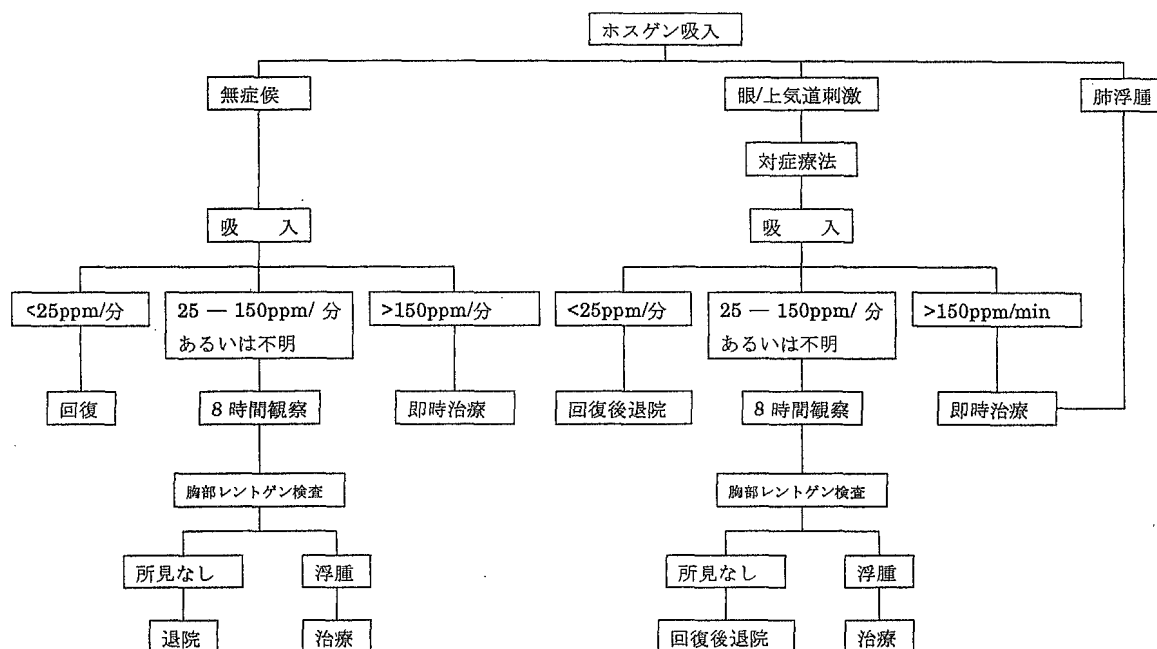


図 ホスゲン吸入時のトリアージ