

火災危険性を有するおそれのある 物質等に関する調査検討報告書

(案)

平成31年3月

火災危険性を有するおそれのある
物質等に関する調査検討会

目 次

I 調査検討の概要

1 調査検討の目的	3
2 調査検討事項	3
3 検討会開催状況	3
4 委員等名簿	4

II 「火災危険性を有するおそれのある物質」及び 「消防活動阻害物質」についての調査検討

1 対応方針	7
(1) 火災危険性を有するおそれのある物質の調査に関する基本的な考え方	7
ア 危険物の定義	7
イ 火災危険性を有するおそれのある物質を危険物に追加する際の考え方	7
(2) 消防活動阻害物質の追加に関する基本的な考え方	8
ア 消防活動阻害物質の定義	8
イ 毒劇物の対応	9
2 火災危険性を有するおそれのある物質の調査検討	12
(1) 調査方法	12
ア 第一次候補物質の抽出	12
イ 第二次候補物質の選定	12
ウ 火災危険性評価	13
エ 年間生産量等による評価	13
(2) 調査及び火災危険性評価の結果	16
ア 第一次候補物質の調査結果	16
イ 第二次候補物質の選定結果	16
ウ 第二次候補物質の火災危険性評価	17
エ 流通量モニタリング物質の年間生産量等による評価	18
(3) 結論	18
3 消防活動阻害物質の調査検討	19
(1) 毒劇物に指定又は除外された物質	19
(2) 消防活動阻害物質への追加又は除外の検討	21
ア 毒物に指定された物質への対応	21
イ 劇物に指定された物質への対応	21
ウ 劇物から除外された物質への対応	21
エ 再調査物質への対応	21
(3) 消防活動阻害性の判定	21
(4) 結論	24

Ⅲ 資料

資料 1	火災危険性を有するおそれのある物質の試験結果……………29
①	メタンスルホニルクロリド……………31
②	2-クロロピリジン……………43
③	4-メチルテトラヒドロピラン……………55
資料 2	消防活動阻害物質の候補物質の加熱発生ガス等分析結果……………67
①	水酸化リチウム
②	2-エチル 3, 7-ジメチル-6-[4-(トリフルオロ メトキシ)フェノキシ]-4-キノリル=メチル=カルボナート (別名：フロメトキン)
資料 3	毒物劇物の判断基準……………89

I 調査検討の概要

1 調査検討の目的

現在、消防法（以下「法」という。）上の危険物に該当しない物質で、火災危険性を有すると考えられる物質や火災予防又は消火活動上支障を生ずる物質が流通すると、火災発生の危険性や消火活動時の危険性等が増大することが考えられる。

これらの物質による災害の発生を未然に防止するとともに、万が一災害が発生した場合においても安全に消火活動を行うため、過去の事故事例、生産量等の調査から該当する物質を早期に把握して危険性を評価し、もって危険物等の保安の確保に資することを目的とする。

2 調査検討事項

本年度の検討会では、次の事項について調査検討を行った。

(1) 火災危険性を有するおそれのある物質の危険物への追加及び類別の変更にすること

「危険物に該当しない物質のうち、法別表第一の性質欄に掲げる性状を有するおそれのある物質」又は「危険物に該当する物質のうち、他の類の性状を示すおそれのある物質」（以下「火災危険性を有するおそれのある物質」という。）を調査し、危険物への追加又は危険物の類別の変更を行うか否かについて調査検討した。

(2) 消防活動阻害物質への追加及び除外にすること

新たに毒物及び劇物取締法の毒物又は劇物（以下「毒劇物」という。）に指定され、又は除外された物質について、「法第9条の3第1項に定める火災予防又は消火活動に重大な支障を生ずるおそれのある物質」（以下「消防活動阻害物質」という。）に該当するか否か、又は除外を行うか否かについて調査検討した。

3 検討会開催状況

本検討会は、4 委員等名簿に示す委員等により、表 I - 1 の日程で開催した。

表 I - 1 検討会の開催状況

日 程	検 討 事 項
第 1 回 平成30年 5 月14日（月）	(1) 火災危険性を有するおそれのある物質等に関する調査検討会報告書（平成29年度）の概要 (2) 「火災危険性を有するおそれのある物質」の調査方法について (3) 「消防活動阻害物質」の調査方法について (4) 火災危険性を有するおそれのある物質に関するフォローアップのあり方について (5) 今後のスケジュールについて (6) その他

第2回 平成30年9月5日（水）	(1) 第1回検討会の議事録（議事要旨）について (2) 「火災危険性を有するおそれのある物質」の対応について (3) 「消防活動阻害物質」の対応について (4) 火災危険性を有するおそれのある物質に関するフォローアップのあり方について (5) その他
第3回 平成31年3月1日（金）	(1) 第2回検討会の議事録（議事要旨）について (2) 「火災危険性を有するおそれのある物質等に関する調査検討報告書（案）」について (3) 火災危険性を有するおそれのある物質に関するフォローアップのあり方について (4) その他

4 委員等名簿

【委員】8名（敬称略、順不同）

田村 昌三 （座長）	東京大学 名誉教授
朝倉 浩一	慶應義塾大学理工学部 教授
新井 充	東京大学環境安全研究センター 教授
岩田 雄策	消防庁消防大学校消防研究センター 危険性物質研究室 室長
芝田 育也	大阪大学環境安全研究管理センター 教授
鶴田 俊	秋田県立大学システム科学技術学部 教授
三宅 淳巳	横浜国立大学先端科学高等研究院 副研究院長・教授
八木 伊知郎	一般社団法人日本化学工業協会 環境安全部 部長

【関係省庁出席者】2名（敬称略、順不同）

小野 優里	厚生労働省 医薬・生活衛生局 医薬品審査管理課 化学物質安全対策室 毒物劇物係
福原 和邦	経済産業省 製造産業局 化学物質管理課 化学物質リスク評価室 化学物質リスク評価企画官

【事務局】4名

渡辺 剛英	消防庁危険物保安室 室長
内藤 浩由	消防庁危険物保安室 課長補佐
小島 正嗣	消防庁危険物保安室 危険物指導調査係長併任危険物判定係長
中原 隆裕	消防庁危険物保安室 危険物判定係

Ⅱ 「火災危険性を有するおそれのある物質」及び 「消防活動阻害物質」についての調査検討

1 対応方針

(1) 火災危険性を有するおそれのある物質の調査に関する基本的な考え方

ア 危険物の定義

危険物は、法第2条第7項において「法別表第一の品名欄に掲げる物品で、同表に定める区分に応じ同表の性質欄に掲げる性状を有するものをいう。」と規定されている。

法別表第一の品名欄には、塩素酸塩類、有機過酸化化物等の物品名以外に「その他のもので政令で定めるもの」及び「前各号に掲げるもののいずれかを含有するもの」が掲げられている。

「その他のもので政令で定めるもの」とは、危険物の規制に関する政令（以下「政令」という。）第1条において規定されているものを指しており、「前各号に掲げるもののいずれかを含有するもの」とは、法別表第一の品名欄に掲げられる物品のいずれかを含有しているものを指す。

また、「同表の性質欄に掲げる性状を有するもの」とは、政令に定める危険性を判断するための試験（以下「危険物確認試験」という。）において、政令で定める性状を有するものであることを指す。

なお、危険物はその性質に応じて、表Ⅱ－１のとおり第1類から第6類の6つのグループに区分されている。

表Ⅱ－１ 危険物の区分

類 別	性 質	性質の概要
第1類	酸化性固体	酸化力の強い固体又は衝撃に対する敏感性の高い固体であり、可燃物の燃焼を著しく促進する性質を持つもの
第2類	可燃性固体	比較的低温で着火しやすい固体の可燃物
第3類	自然発火性物質 及び禁水性物質	空気中で発火するおそれのある固体又は液体、水と接触して発火するもの又は水と接触し可燃性ガスを発生する固体又は液体
第4類	引火性液体	引火性の液体
第5類	自己反応性物質	加熱等により爆発する危険性を有する固体又は液体
第6類	酸化性液体	酸化力の強い液体であり、可燃物の燃焼を著しく促進する性質を持つもの

イ 火災危険性を有するおそれのある物質を危険物に追加する際の考え方

平成20年度に開催した「危険物等の危険性に関する調査検討会」における方針を踏まえ、火災危険性を有するおそれのある物質が、次のいずれの条件も満たしている場合において、危険物に追加することが妥当であるとされた。

【条件① 火災危険性】

危険物確認試験により、火災危険性を有するおそれのある物質が政令で定める性状を有すること。

危険物確認試験は、類別に複数の試験が定められているが、候補となる物質について、いずれかの試験を実施した結果、危険物と同等以上の性状を示した場合に条件①に該当する。

例えば、危険物確認試験のうち、圧力容器試験（自己反応性物質の判定を行う手法の一つ）において、試験物品の危険性が認められた場合は、条件①に該当する。

【条件② 年間生産量等】

火災危険性を有するおそれのある物質の年間生産量等（年間の生産量又は輸入量）が、次の計算式で求められる数値以上であること。

＜計算式＞

[火災危険性を有するおそれのある物質を危険物に追加した場合における指定数量]×100（倍）×365（日）

条件②の計算式における「火災危険性を有するおそれのある物質を危険物に追加した場合における指定数量」とは、条件①の危険物確認試験の結果、当該物質が当てはまる政令別表第三の性質欄に掲げる性質に対応した指定数量をいう。

この年間生産量等は、ヒドロキシルアミン等を危険物として新たに追加するかどうかについて調査検討を行った、平成12年当時のヒドロキシルアミン等の年間生産量（ヒドロキシルアミン50%水溶液の生産量：4,000t、硫酸ヒドロキシルアミンの生産量：6,000t）を勘案して定められたものである。

1	ヒドロキシルアミン50%水溶液（第五類第二種自己反応性物質）	
	年間生産量・・・・・・・・・・	4,000t
	【100kg】×100×365日	・・・3,650t
2	硫酸ヒドロキシルアミン（第五類第二種自己反応性物質）	
	年間生産量・・・・・・・・・・	6,000t
	【100kg】×100×365日	・・・3,650t

(2) 消防活動阻害物質の追加に関する基本的な考え方

ア 消防活動阻害物質の定義

消防活動阻害物質は、法第9条の3第1項において、「圧縮アセチレンガス、液化石油ガスその他の火災予防又は消火活動に支障を生ずるおそれのある物質で政令で定めるもの」と規定されている。政令第1条の10第1項では、次の①から⑥に掲げる物質であって、それぞれ定める数量以上のものと規定されている。

- ① 圧縮アセチレンガス：40kg
- ② 無水硫酸：200kg
- ③ 液化石油ガス：300kg
- ④ 生石灰（酸化カルシウム80%以上を含有するものをいう。）：500kg

- ⑤ 毒物及び劇物取締法（昭和25年法律第303号）第2条第1項に規定する毒物のうち別表第一の上欄に掲げる物質：当該物質に応じそれぞれ同表の下欄に定める数量
- ⑥ 毒物及び劇物取締法第2条第2項に規定する劇物のうち別表第2の上欄に掲げる物質：当該物質に応じそれぞれ同表の下欄に定める数量

イ 毒劇物の対応

消防活動阻害物質のうち、毒劇物に該当するものについては、「消防活動阻害物質の指定基準に関する調査検討委員会（平成6年度）」（委員長：秋田一雄 東京大学名誉教授）において、消防活動阻害物質の追加に関する基本的な考え方等の要件がとりまとめられたところである。

原則として、危険物に該当するものを除外し、流通実態を考慮して表Ⅱ－2のいずれかの要件に該当するものについて、消防活動阻害物質に新たに追加する必要があるとされている。

表Ⅱ－２ 消防活動阻害物質に新たに追加するための要件

指 定 要 件	細 目
① 常温で人体に有害な気体であるもの又は有害な蒸気を発生するもの	○「常温」とは、温度20℃をいう。 ○「有害な」とは、危険な吸入毒性を有することをいう。 ○「有害な蒸気を発生するもの」とは、液体（1気圧において、温度20℃で液状であるもの又は温度20℃を超え40℃以下の間において液状となるものをいう。）であるもの又は空気中の水分等と反応して、危険な吸入毒性を有する気体を発生する固体（気体及び液体以外のものをいう。）であるものをいう。
② 加熱されることにより人体に有害な蒸気を発生するもの	○「加熱されること」とは、火災時にける温度上昇をいう。 ○「有害な蒸気を発生するもの」とは、固体であって、融解若しくは昇華するもの又は分解により危険な吸入毒性を有する気体を発生するものをいう。
③ 水又は酸と反応して人体に有害な気体を発生するもの	○「有害な気体を発生するもの」とは、固体であって、危険な吸入毒性を有する気体を発生するものをいう。
④ 注水又は熱気流により人体に有害な粉体が煙状に拡散するもの	○「粉体」とは、流通する形状が粉粒状（目開きが2mmの網ふるいを通過する量が10%以上であるもの）であるものをいう。

【消防活動阻害物質（毒劇物）に関する指定要件】の判断基準（平成 30 年 3 月改訂）

① 常温で人体に有害な気体であるもの又は有害な蒸気を発生するもの

吸入毒性によって毒劇物に指定された物質は、表Ⅱ－２①の危険性を有するものとする。

② 加熱されることにより人体に有害な蒸気を発生するもの

有害な蒸気の発生量を実験（文献により明らかな場合は文献値）により求め、その発生量から「毒物劇物の判定基準」（資料 3）と比較し、吸入毒性が同程度以上であるかを確認する。（表Ⅱ－３）

③ 水又は酸と反応して人体に有害な気体を発生するもの

有害な気体の発生量を実験（文献により明らかな場合は文献値）により求め、その発生量から「毒物劇物の判定基準」と比較し、吸入毒性が同程度以上であることを確認する。（表Ⅱ－３）

表Ⅱ－３ 「毒物劇物の判定基準」と比較し、同程度以上であるかの確認方法

確 認 方 法
当該物質 1 mol から生成した有害な気体により、LC50 となる空間体積が 9,780 [L] 以上かどうか。 「毒物劇物の判定基準」より、吸入毒性（ガス）による指定の要件は LC50 が 2,500ppm(4hr) 以下である。これは物質 1mol が 9,780 [L] 以上の空間を、LC50 とできるということを意味している。 $24.45 \text{ [L/mol]} / 2,500\text{ppm} = 9,780 \text{ [L]}$
補足事項^{※1} 1 有害な気体が複数種類発生した場合、各気体の LC50 となる空間体積を合計し、混合気体 1 mol 当たり 9,780 [L] 以上となるかを確認する。 2 有害な蒸気が発生した場合は、下記の式により換算を行う。 $\text{ppmV} \div \text{mg/L} \times 1000 \times 24.45 / \text{分子量} \text{ (1 気圧、25℃で換算した場合)}$ 3 4 時間以外の LC50 は、下記の式により推定する。 $\text{LC50(4hr)} \div \text{LC50(Ahr)} \sqrt{A / 2}$

※1 「政府向け GHS ガイダンス」（平成 27 年 3 月 経済産業省、厚生労働省、環境省、消費者庁、消防庁、外務省、農林水産省、国土交通省）から参照

[計算例]

加熱されることにより、物質 A 1mol から有害気体 B（M=27、LC50=400ppm）3g、有害蒸気 C（M=130、LC50=0.5mg/L）2g、発生した場合

有害気体 B が LC50 とできる空間： $3[\text{g}] / 27[\text{g/mol}] \times 24.45[\text{L/mol}] / 400[\text{ppm}] = 6,791[\text{L}]$

有害蒸気 C の LC50 の ppm 換算： $0.5[\text{mg/L}] \times 1000 \times 24.45 / 130 \div 94[\text{ppm}]$

有害蒸気 C の LC50 とできる空間： $2[\text{g}] / 130[\text{g/mol}] \times 24.45[\text{L/mol}] / 94[\text{ppm}] \div 4001[\text{L}]$

有害気体 B 及び有害蒸気 C により LC50 とできる空間： $6,791[\text{L}] + 4001[\text{L}] = 10,792[\text{L}]$

$10,792 \text{ [L]} > 9,780[\text{L}]$ であることから②の要件を満たす

2 火災危険性を有するおそれのある物質の調査検討

(1) 調査方法（図Ⅱ－１）

ア 第一次候補物質の抽出

次の(ア)、(イ)及び(ウ)により、火災危険性を有するおそれのある物質を抽出する。

(ア) 国内外の事故事例調査

次のデータベース等の事故事例から、過去１年間に発生・報道された火災・爆発事故に関与した火災危険性を有するおそれのある物質を抽出する。

- ① 火災原因調査報告データ（消防庁）
- ② 危険物に係る事故事例（消防庁）
- ③ 災害情報データベース（特定非営利活動法人災害情報センター）
- ④ 事故事例データベース（高圧ガス保安協会）
- ⑤ 労働災害事例（安全衛生情報センター、中央労働災害防止協会）
- ⑥ リレーショナル化学災害データベース（独立行政法人産業技術総合研究所）
- ⑦ データベースeMARS（欧州委員会共同研究センター）
- ⑧ データベースFACTS（オランダ応用科学研究機構）
- ⑨ 新聞、インターネット等で報道された火災・爆発事故

(イ) 文献等調査

次の文献等から、火災危険性を有するおそれのある物質を抽出する。

- ① 経済産業省の示す「一般化学物質等の製造・輸入数量（平成28年度実績）」、「優先評価化学物質の製造・輸入数量（平成28年度実績）」及び「監視化学物質の製造・輸入数量（平成28年度実績）」について、年間100トン以上の製造・輸入量がある物質
- ② 調査時点で、危険物の輸送に関する国連勧告書第20改訂版（国連危険物輸送専門家委員会）が出版されている場合、当該勧告書において新たに追加された物質
- ③ 16918の化学商品（化学工業日報社）（2018年版）において、16817の化学商品（化学工業日報社）（2017年版）と比較して新たに追加された物質
- ④ IATA規則書において、危険物として定義されている物質
- ⑤ 平成29年度において、化学品の分類及び表示に関する世界調和システム（GHS）に分類された物質又は見直した物質（GHS関係省庁連絡会議、厚生労働省、経済産業省、環境省。調査時点で公表されていた場合。）

(ウ) 再調査

過去の検討会において、第一次候補物質に抽出されていたが、これまで危険物確認試験を実施していない物質について、用途、主な取扱企業及び流通量を改めて調査する。

イ 第二次候補物質の選定

第一次候補物質に抽出された火災危険性を有するおそれのある物質について、文献、インターネット等により、それぞれの物質の性状、用途、流通状況等を調査し、以下の①から⑤のグループに分類する。

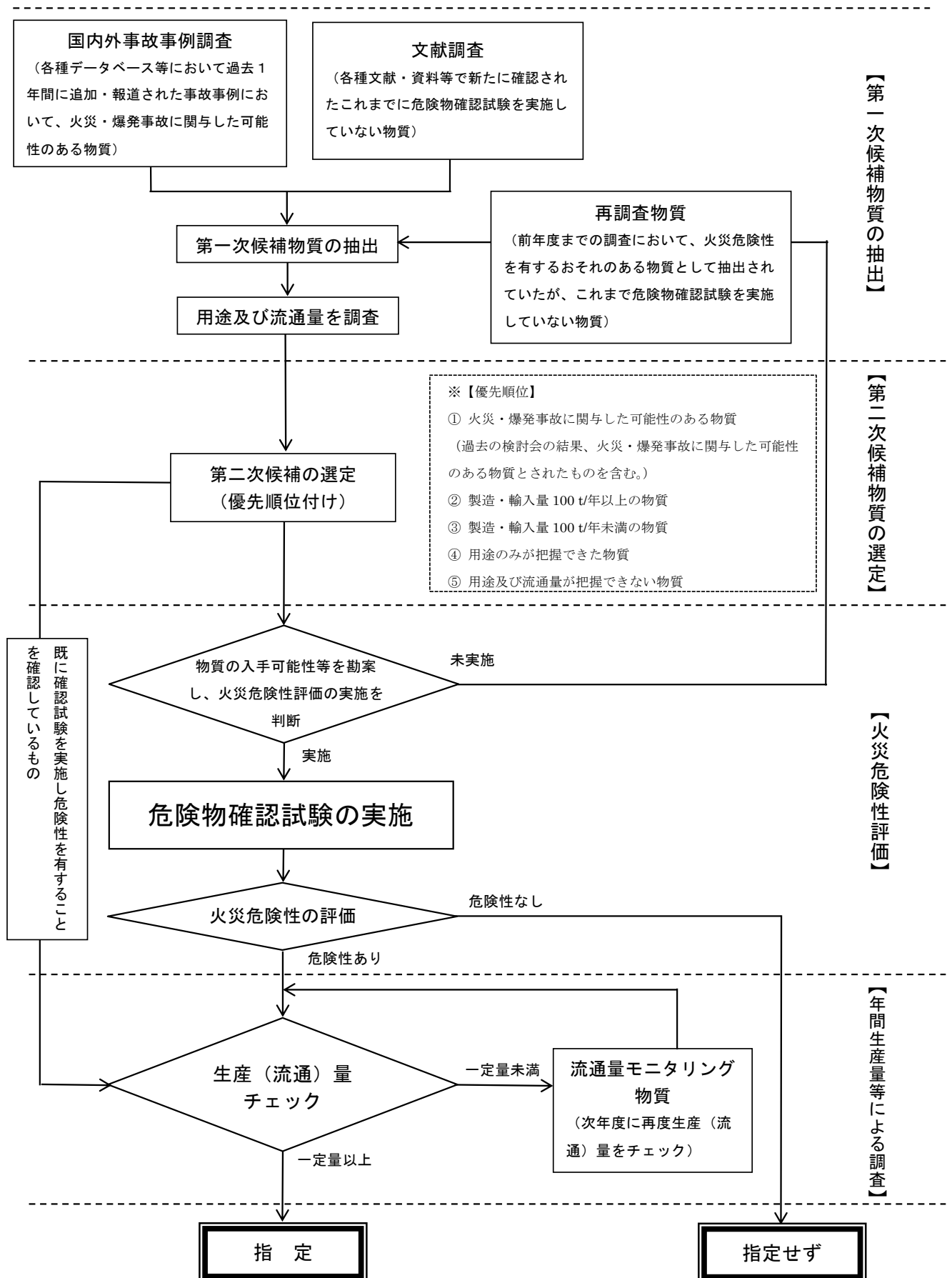
- | | |
|------------------------|--|
| ① 火災・爆発事故に関与した可能性のある物質 | } グループ番号は、危険性評価時の優先順位となる。
【高 ①>②>③>④>⑤ 低】 |
| ② 製造・輸入量100 t/年以上の物質 | |
| ③ 製造・輸入量100 t/年未満の物質 | |
| ④ 用途のみが把握できた物質 | |
| ⑤ 用途及び流通量が把握できなかった物質 | |

ウ 火災危険性評価

第二次候補物質について、前イの優先順位により、物質ごとに想定される火災危険性に応じた類別の危険物確認試験を行う。

エ 年間生産量等による評価

前ウの火災危険性評価の結果、危険物としての性状を有していることが確認された物質及び過去の検討会で、危険物としての性状を有することは既に確認されているが、危険物に追加する条件となる年間生産量等（【火災危険性を有するおそれのある物質を危険物に追加した場合における指定数量】×100（倍）×365（日））を有さないため、継続的に流通量をモニタリングすることとしている31物質（以下「流通量モニタリング物質」という。表Ⅱ－4。）に関して、その年間生産量等の確認を行う。



図Ⅱ－１ 火災危険性を有するおそれのある物質の危険物指定の流れ

表Ⅱ－４ 流通量モニタリング物質

No.	物質名	No.	物質名
1	ヨードソベンゼン(ヨードシルベンゼン)	17	水酸化尿素（ヒドロキシル尿素）
2	ヒドラジン	18	トリメチルホスフィン
3	ナトリウムアミド	19	トリセブチルホスフィン
4	窒化リチウム	20	ジアリルエーテル
5	ジフェニルホスフィン	21	オキセタン(トリメチレンオキシド)
6	シクロヘキサ-1,3-ジエン	22	塩化チタン(Ⅲ),無水,アルミニウム還元型
7	2-チオキソ-4-チアゾリジノン（ロダニン）	23	塩化チタン(Ⅲ)
8	2-クロロピリジン-N-オキシド	24	トリブチルホスフィン
9	リン酸トリメチル	25	ラネーニッケル(スポンジニッケル触媒)
10	アクリルアルデヒド(>90%)（アクロレイン）	26	トリメチル亜リン酸
11	アセトアルデヒドオキシム（ヒドロキシイミノエタン）	27	シアナミド
12	3-ブロモプロピン（臭化プロパルギル）	28	アセトアミドオキシム
13	2-アミノチアゾール	29	窒化チタン粉末
14	イソパレルアルデヒド	30	アゼチジン
15	亜硝酸イソペンチル	31	2-クロロアセトアルドオキシム
16	フェニルホスホン酸ジクロリド		

(2) 調査及び火災危険性評価の結果

ア 第一次候補物質の調査結果

調査結果は次のとおりであり、第一次候補物質として13物質を抽出した。

①国内外の事故事例調査（0物質）
—

②文献調査（3物質）
・メタンスルホニルクロリド ・2-クロロピリジン ・4-メチルテトラヒドロピラン

③再調査（10物質）
・デカボラン（14） ・1H-トリアジン ・ジチオリン酸O，O-ジメチル-4-オキソベンゾトリアジン-3-イルメチル ・三塩化窒素 ・ビス（ジメトキシチオホスフィニル）ペルスルフィド ・四硫化四窒素 ・三ヨウ化窒素 ・5-メチル-1-（1-メチルエチル）-1，2，3アザジホスホール ・1，2-シクロブタンジオン ・スピロテトラマト

イ 第二次候補物質の選定結果

第一次候補物質として選定された、前アの13物質について調査を行い、事故事例や用途及び流通量から、優先度に応じ、前(1)イに示す①から⑤グループに分類した。

①火災・爆発事故に関与した可能性のある化学物質（5物質）
・1H-トリアジン ・ジチオリン酸O，O-ジメチル-4-オキソベンゾトリアジン-3-イルメチル ・三塩化窒素 ・ビス（ジメトキシチオホスフィニル）ペルスルフィド ・四硫化四窒素

②製造・輸入量100 t/年以上の化学物質（2物質）
・メタンスルホニルクロリド ・2-クロロピリジン

③ 製造・輸入量100 t/年未満の化学物質（0物質）
—

④用途のみが把握できた化学物質（3物質）
・4－メチルテトラヒドロピラン ・デカボラン（14） ・スピロテトラマト

⑤用途及び流通量が把握できなかった化学物質（3物質）
・三ヨウ化窒素 ・5－メチル－1－（1－メチルエチル）－1，2，3アザジホスホール ・1，2－シクロブタンジオン

ウ 第二次候補物質の火災危険性評価

本年度、第二次候補物質に選定された物質のうち、入手困難性等を考慮の上、優先順位に基づいて表Ⅱ－5の3物質を確認試験に供することとした。

表Ⅱ－5 試験対象物質と確認試験項目

No.	物質名	二次候補物質のグループ
1	メタンスルホニルクロリド	②
2	2－クロロピリジン	②
3	4－メチルテトラヒドロピラン	④

上記の3物質については、いずれも法別表第一第5類の危険性を有していると考えられることから、政令第1条の7に定める圧力容器試験及び熱分析試験を実施した結果、表Ⅱ－6のとおりいずれも危険性は認められなかった。

表Ⅱ－6 確認試験結果

No.	物質名	状態	試験項目		評価結果
			圧力容器試験	熱分析試験 (DSC)	
1	メタンスルホニルクロリド	液体	危険性なし	危険性なし	危険性なし
2	2-クロロピリジン	液体	危険性なし	危険性なし	危険性なし
3	4-メチルテトラヒドロピラン	液体	危険性なし	危険性なし	危険性なし

【※試験結果の詳細は『資料1』参照。】

エ 流通量モニタリング物質の年間生産量等による評価

過去の検討会で、危険性を有することは確認されているが、「危険物に追加する条件となる年間生産量等（危険物に追加した場合における指定数量×100（倍）×365（日））」を有さないため、継続的に流通量をモニタリングしている物質（以下「流通量モニタリング物質」という。）のうち、本年度の調査ではこの年間生産量等以上を有する物質は認められなかった。

(3) 結論

以上のことから、本年度は新たに危険物として追加又は類別の変更を行うべき物質は、見出されなかった。

3 消防活動阻害物質の調査検討

(1) 毒劇物に指定又は除外された物質

本年度、「薬事・食品衛生審議会毒物劇物部会」（事務局：厚生労働省）において、毒物・劇物として指定又は解除が妥当であるとの結論に達し、毒物及び劇物指定令の一部改正が行われた物質は22物質であった。

これに加えて、平成27年度の本検討会で入手困難であり、必要な分析ができないため指定見送りとしている「2-エチル3, 7-ジメチル-6-[4-(トリフルオロメトキシ)フェノキシ]-4-キノリル=メチル=カルボナート」（別名フロメトキン。以下「フロメトキン」という。）を加えた表Ⅱ-7の23物質について調査を行った。

表Ⅱ-7 調査対象物質一覧

No.	物 質 名	区分	危険物の指定	消防活動阻害物質	対応の要否
1	5-イソシアナト-1-(イソシアナトメチル)-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサン	毒物に指定	第4類	—	既に危険物であるため対応不要
2	2-クロロピリジン				
3	(ジクロロメチル)ベンゼン				
4	(トリクロロメチル)ベンゼン				
5	ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン				
6	2-ヒドロキシエチル=アクリラート				
7	2-ヒドロキシプロピル=アクリラート				
8	N-(2-アミノエチル)エタン-1, 2-ジアミン	劇物に指定	第4類	—	既に危険物であるため対応不要
9	エタン-1, 2-ジアミン				
10	ジエチル=スルファート				
11	N, N-ジメチルプロパン-1, 3-ジアミン				
12	1, 2, 3-トリクロロプロパン				
13	N, N'-ビス(2-アミノエチル)エタン-1, 2-ジアミン				

14	水酸化リチウム－水和物	劇物に指定	—	—	消防活動阻害性を有さないため <u>対応不要</u>
15	二酸化アルミニウムナトリウム				
16	ホスホン酸				
17	レソルシノール				
18	水酸化リチウム				非危険物であり、消防活動阻害性を有すると考えられるため <u>対応要</u>
19	1－(3－クロロ－2－ピリジル)－4′－シアノ－2′－メチル－6′－(メチルカルバモイル)－3－[[5－(トリフルオロメチル)－2H－1, 2, 3, 4－テトラゾール－2－イル]メチル]－1H－ピラゾール－5－カルボキサニリド	劇物から除外	—	未指定	消防活動阻害物質として指定されていないため <u>対応不要</u>
20	4′－(シアノメチル)－2－イソプロピル－5, 5－ジメチルシクロヘキサンカルボキサニリド				
21	2, 3, 3, 3－テトラフルオロ－2－(トリフルオロメチル)プロパンニトリル				
22	無水酢酸0.2%以下を含有する製剤				
23	2－エチル3, 7－ジメチル－6－[4－(トリフルオロメトキシ)フェノメキシ]－4－キノリル＝メチル＝カルボナート(フロメトキン)	再調査	—	—	非危険物であり、消防活動阻害性を有すると考えられるため <u>対応要</u>

(2) 消防活動阻害物質への追加又は除外の検討

ア 毒物に指定された物質への対応

表Ⅱ－７ No. 1からNo.7までの、新たに毒物に指定された 7 物質については、いずれも第 4 類の危険物に該当することから、消防活動阻害物質への指定について対応は要しない。

イ 劇物に指定された物質への対応

表Ⅱ－７ No. 8からNo. 18までの、新たに劇物に指定された11物質については、次のとおりである。

(ア) No. 8からNo. 13まで（6 物質）

いずれも第 4 類の危険物に該当することから、消防活動阻害物質への指定について対応は要しない。

(イ) No. 14からNo. 17まで（4 物質）

いずれも危険物には該当しないが、消防活動阻害性を有しているとは考えられないことから、消防活動阻害物質への指定について対応は要しない。

(ロ) No. 18（1 物質）

No. 18の「水酸化リチウム」については、危険物に該当せず、かつ、消防活動阻害性を有していると考えられることから、消防活動阻害物質への指定について検討を要する。

ウ 劇物から除外された物質への対応

表Ⅱ－７ No. 19からNo.22までの 4 物質については、これまで劇物に指定されていたが本年度除外された物質である。いずれも現に消防活動阻害物質に指定されていないことから、消防活動阻害物質から除外するための対応は要しない。

エ 再調査物質への対応

表Ⅱ－７ No. 23の平成27年に劇物に指定された「フロメトキン」については、本年度の調査により、その入手先等が判明したことから、消防活動阻害物質への指定について検討を要する。

(3) 消防活動阻害性の判定

前(2)における検討の結果、本年度は「水酸化リチウム」及び「フロメトキン」の 2 物質について、消防活動阻害性を判定するため加熱発生ガスの分析を行うこととした。

物質ごとの分析結果は、表Ⅱ－８－１及び表Ⅱ－８－２とおりである。

表Ⅱ－８－１ 水酸化リチウムの加熱発生ガス量と判定結果

対象物質	温度範囲	検出量 μ g/g	空間体積 L/mol	判定基準 L	判定結果
塩化水素	室温～300℃	<0.1	<0.1	9,780	×
		<0.1	<0.1		×
		<0.1	<0.1		×
	300～500℃	0.57	0.1		×
		0.26	0.1		×
		0.34	0.1		×
	500～800℃	0.45	0.1		×
		0.39	0.1		×
		0.50	0.1		×
窒素酸化物 NO ₂	室温～300℃	<0.1	<0.1		×
		<0.1	<0.1		×
		<0.1	<0.1		×
	300～500℃	<0.1	<0.1		×
		<0.1	<0.1		×
		<0.1	<0.1		×
	500～800℃	<0.1	<0.1		×
		<0.1	<0.1		×
		<0.1	<0.1		×
アンモニア	室温～300℃	5.0	0.4		×
		4.0	0.3		×
		8.0	0.7		×
	300～500℃	6.0	0.5		×
		10.0	0.8		×
		9.0	0.7		×
	500～800℃	8.0	0.7		×
		6.0	0.5		×
		10.0	0.8		×
硫黄酸化物 SO ₂	室温～300℃	<0.1	<0.1		×
		<0.1	<0.1		×
		<0.1	<0.1		×
	300～500℃	<0.1	<0.1		×
		<0.1	<0.1		×
		<0.1	<0.1		×
	500～800℃	<0.1	<0.1		×
		<0.1	<0.1		×
		<0.1	<0.1		×
ヒ素	全ヒ素	<1	<0.1		×
水銀	全水銀	<1ppb	<0.1		×
合計	室温～300℃		0.4		×
			0.3		×
			0.7		×
	300～500℃		0.6		×
			0.9		×
			0.8		×
	500～800℃		0.7		×
			0.6		×
			0.9		×

【※分析結果の詳細は『資料２』参照。】

表Ⅱ－８－２ フロメトキンの加熱発生ガス量と判定結果

対象物質	温度範囲	検出量 μ g/g	空間体積 L/mol	判定基準 L	判定結果
ベンゼン	室温～300℃	<5	<0.1	9,780	×
		<5	<0.1		×
		<5	<0.1		×
	300～500℃	<5	<0.1		×
		<5	<0.1		×
		<5	<0.1		×
	500～800℃	<5	<0.1		×
		<5	<0.1		×
		<5	<0.1		×
シアン化 水素	室温～300℃	<5	<0.1		×
		<5	<0.1		×
		<5	<0.1		×
	300～500℃	<5	<0.1		×
		<5	<0.1		×
		<5	<0.1		×
	500～800℃	135	1,059		×
		227	1,781		×
		108	847		×
フッ化 水素	室温～300℃	28	22.9		×
		35	28.6		×
		39	31.9		×
	300～500℃	68	55.7		×
		56	45.8		×
		69	56.5		×
	500～800℃	540	442		×
		615	503		×
		592	485		×
アンモニア	室温～300℃	10	0.8		×
		8	0.7		×
		13	1.1		×
	300～500℃	24	2.0		×
		26	2.1		×
		29	2.4		×
	500～800℃	665	54.1		×
		493	40.1		×
		551	44.9		×
窒素酸化物 NO ₂	室温～300℃	1.6	4.2		×
		0.5	1.3		×
		0.9	2.4		×
	300～500℃	<0.1	<0.1		×
		<0.1	<0.1		×
		<0.1	<0.1		×
	500～800℃	34.9	91.8		×
		24.8	65.2		×
		31.3	82.3		×

対象物質	温度範囲	検出量 μ g/g	空間体積 L/mol	判定基準 L	判定結果
アクロレイン	室温～300℃	<10	<0.1	9,780	×
		<10	<0.1		×
		<10	<0.1		×
	300～500℃	<10	<0.1		×
		<10	<0.1		×
		<10	<0.1		×
	500～800℃	<10	<0.1		×
		<10	<0.1		×
		<10	<0.1		×
ホルム アルデヒド	室温～300℃	<10	<0.1		×
		<10	<0.1		×
		<10	<0.1		×
	300～500℃	628	464		×
		643	475		×
		630	465		×
	500～800℃	2,260	1,669		×
		3,003	2,218		×
		2,573	1,900		×
アセト アルデヒド	室温～300℃	<10	<0.1		×
		<10	<0.1		×
		<10	<0.1		×
	300～500℃	1,978	35.9		×
		1,881	34.2		×
		1,950	35.4		×
	500～800℃	1,424	25.9		×
		1,564	28.4		×
		1,603	29.1		×
ヒ素	全ヒ素	<1	<0.1		×
水銀	全水銀	<1ppb	<0.1		×
合計	室温～300℃		27.9		×
			30.6		×
			35.3		×
	300～500℃		557		×
			557		×
			560		×
	300～500℃		3,342		×
			4,636		×
			3,388		×

【※分析結果の詳細は『資料2』参照。】

(4) 結論

いずれの物質も分析の結果、加熱発生ガス量が判定基準値に満たなかったことなどから、消防活動阻害物質には指定しない。

《参考文献等》

- 1 「ブレスリック危険物ハンドブック」
Bretherick, Leslie ; Urban, P., Bretherick' s Handbook of Reactive Chemical Hazards Seventh Edition, Butterworth Heinemann Ltd. (2007)
- 2 「16918の化学商品」 (化学工業日報社) (2018)
- 3 「THE MERCK INDEX FOURTEENTH EDITION」, Merck & Co., Inc. (2006)
- 4 国連危険物輸送に関する勧告(19th revised edition 書籍)
- 5 国連GHS文書(改訂版第7版)
- 6 国際化学物質安全性カード(ICSC)日本語版 (IPCS: 国際化学物質安全計画)
- 7 「化学物質総合情報提供システム (CHRIP:Chemical Risk Information Platform)」
(独立行政法人 製品評価技術基盤機構)
- 8 「Hazardous Substances Data Bank」 (United States National Library of Medicine (米国国立医学図書館)) のデータベース
- 9 「一般化学物質等の製造・輸入数量(28年度実績)について」 (経済産業省)
- 10 火災原因調査報告データ(消防庁)
- 11 危険物に係る事故事例(消防庁)
- 12 災害情報データベース(特定非営利活動法人 災害情報センター)
- 13 リレーショナル化学災害データベース(独立行政法人産業技術総合研究所)
- 14 事故事例データベース (高圧ガス保安協会)
- 15 労働災害事例(安全衛生情報センター)
- 16 CSB : US Chemical Safety and Hazard Investigation Board (米国化学物質安全性・危険性調査委員会)の事故調査報告書
- 17 FACTS (オランダ応用科学研究機構(TNO))
- 18 eMARS (欧州委員会共同研究センター(JRC))
- 19 その他 インターネット検索エンジンによる検索及び海外流通品事前調査(一般財団法人日本化学品輸出入協会協力)

Ⅲ 資料

火災危険性を有するおそれのある物質の試験結果

- ① メタンスルホニルクロリド
- ② 2-クロロピリジン
- ③ 4-メチルテトラヒドロピラン

① メタンスルホニルクロリド

試薬メーカー：富士フイルム和光純薬(株)

Lot No. : A P P O 6 2 0

確認試験結果報告書（データベース登録用）

		住 所			
		会社名			
(第五類)		氏 名		印	
物 品 名	メタンスルホニルクロリド				
製造会社 又は 輸入会社	住所	Tel		FAX	
	名称				
組 成	全成分（化学名）及びそれぞれの含有率（重量％）				
	メタンスルホニルクロリド : 99.0% ※SDSより抜粋				
	化学式 : $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$				
	製造会社 : 富士フイルム和光純薬株式会社				
状 態 (○印)	固体 [塊状 ・ 粉粒状 ・ ペースト状 ・ その他 ()]				
	☒ 液体				
試験結果 (○印)	熱分析試験	危険性	有 ・ ☒ 無	試験データは 別 添	
	圧力容器試験	ランク	1 ・ 2 ・ ☒ 3		
総合判定 (○印)	I 第一種自己反応性物質 II 第二種自己反応性物質 ☒ III 非危険物				
品 名	第五類 <u> </u>				
そ の 他	第三者への確認書の交付 (可 ・ 不可) 用途 : 連絡担当者 Tel FAX				
※備 考	S	F1	F2	D1	D2
※登録番号					

注 1) 必要事項を記入し、該当する項目を○で囲むこと。

(A 4)

注 2) ※印の欄は記入しないこと。

試 験 名	圧力容器試験		
試 験 実 施 日	2018年 12月 28日		
試 験 場 所	(株) 住化分析センター 愛媛ラボラトリー		
試 験 実 施 者	伊藤 和寿, 内田 公		
試 験 条 件	温度 (18 ℃) 湿度 (38 %)		
破 裂 板 の 力 破 裂 圧	(6.0) × 10 ⁵ Pa		
昇 温 速 度	40 ℃/min		
試 験 物 品 名	メタンスルホンクロリド		
試 験 結 果	オリフィス 板 の 孔 径	9.0 mm	1.0 mm
	1 回 目	不 破 裂	不 破 裂
	2 回 目	—	不 破 裂
	3 回 目	—	不 破 裂
	4 回 目	—	不 破 裂
	5 回 目	—	不 破 裂
	6 回 目	—	不 破 裂
	7 回 目	—	—
	8 回 目	—	—
	9 回 目	—	—
	10 回 目	—	—
	破裂の回数	0 / 1	0 / 6
判 定 (○印)	※ ランク (1 ・ 2 ・ ③)		

注1) 10回を超える測定結果は別紙

注2) ※10回の測定 (孔径9.0mm) において破裂回数5回以上のもの…… (ランク1)

10回の測定 (孔径1.0mm) において破裂回数5回以上のもの…… (ランク2)

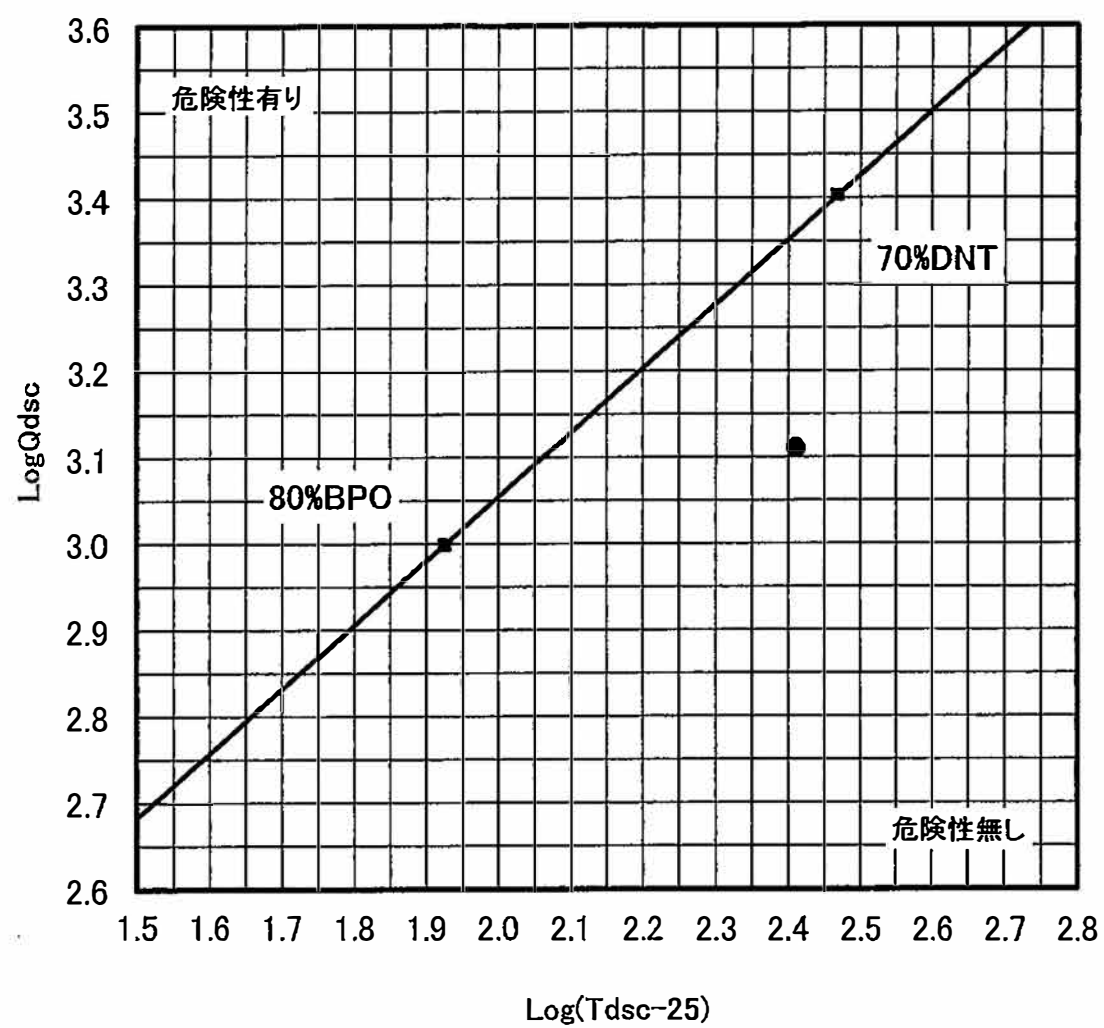
10回の測定 (孔径1.0mm) において破裂回数4回以下のもの…… (ランク3)

試 験 名		熱分析試験			
試 験 実 施 日		2019年1月9日 ～ 2019年1月10日			
試 験 場 所		株式会社 住化分析センター 愛媛ラボラトリー			
試 験 実 施 者		二宮 睦美			
試 験 条 件		温度 (24) ℃		湿度 (20) %	
昇 温 速 度		10 ℃/min			
試験装置	名 称	示差走査熱量計			
	形 式	(株)日立ハイテクサイエンス DSC 6220-ASD2			
	炉内雰囲気	窒素			
標準物質の試験	物 質 名	2,4-ジニトロトルエン (DNT)		過酸化ベンゾイル (BPO)	
	純 度	99 %以上		99 %以上	
	製造会社	和光純薬工業株式会社		キシダ化学株式会社	
		発熱開始温度	発 熱 量	発熱開始温度	発 熱 量
	1回目	318 ℃	3795 J/g	109 ℃	1269 J/g
	2回目	321 ℃	3604 J/g	109 ℃	1213 J/g
	3回目	320 ℃	3366 J/g	109 ℃	1263 J/g
	4回目	319 ℃	3776 J/g	109 ℃	1278 J/g
	5回目	317 ℃	3540 J/g	110 ℃	1208 J/g
	平均値	319 ℃	3616 J/g	109 ℃	1246 J/g
試験物品の試験	物 品 名	メタンスルホニルクロリド			
		発熱開始温度		発 熱 量	
	1回目	280 ℃		1404 J/g	
	2回目	283 ℃		1345 J/g	
	3回目	285 ℃		1205 J/g	
	4回目	283 ℃		1276 J/g	
	5回目	280 ℃		1242 J/g	
	平均値	282 ℃		1294 J/g	
判定 (○印)		※ 危険性 (有 ・ 無)			

注1) 標準物質及び試験物品について5回を超える測定結果は別紙

注2) 判定に使用したグラフ(発熱量の常用対数値:補正温度の常用対数値)は別添

注3) ※判定線上、又はそれより上部にある場合……………(危険性有)
判定線より下にある場合……………(危険性無)



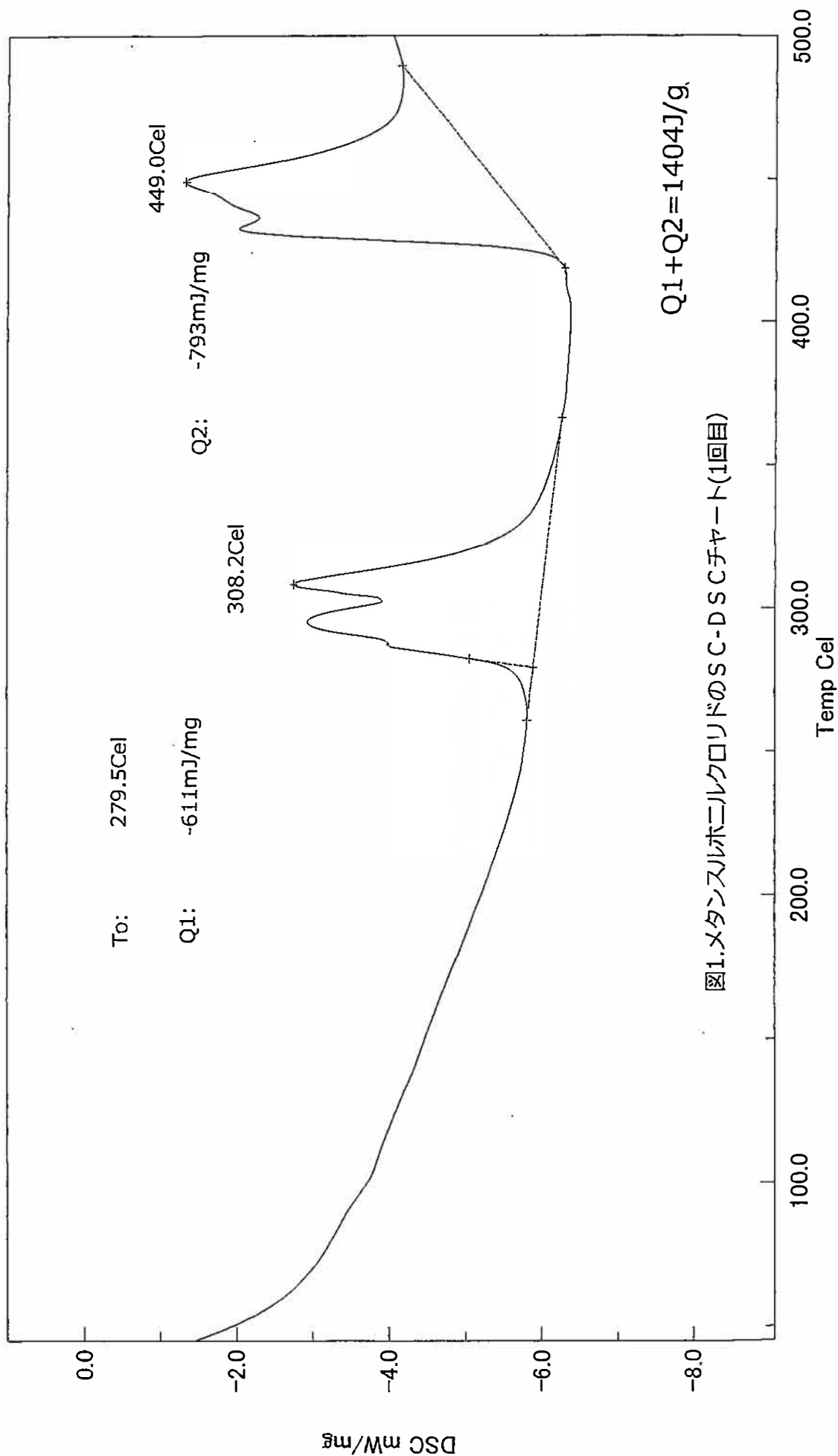
熱分析試験による判定結果

●: メタンスルホニルクロリド

モジュール: DSC
 データ名: 0109-002
 測定日付: 2019/01/09
 サンプル名: メタンスルホニルクロリド
 サンプル質量: 0.950 mg
 リファレンス名: 7001
 リファレンス質量: 0.910 mg

温度プログラム:
 1* Cel Cel/min min s
 25 530 10 0 0.5

コメント:
 オペレータ: M. Ninomiya
 パン: SUS
 DSC6220
 Air 雰囲気
 8664549
 1回目



モジュール: DSC
 データ名: 0109-003
 測定日付: 2019/01/09
 サンプル名: メタンスルホニルクロリド
 サンプル質量: 0.850 mg
 リファレンス名: アルナ
 リファレンス質量: 0.860 mg

温度プログラム:
 Cel Cel Cel/min min s
 1* 25 530 10 0 0.5

コメント:
 オペレータ: M.Ninomiya
 ペン: SUSセル
 DSC6220
 Air密封気
 8664549
 2回目

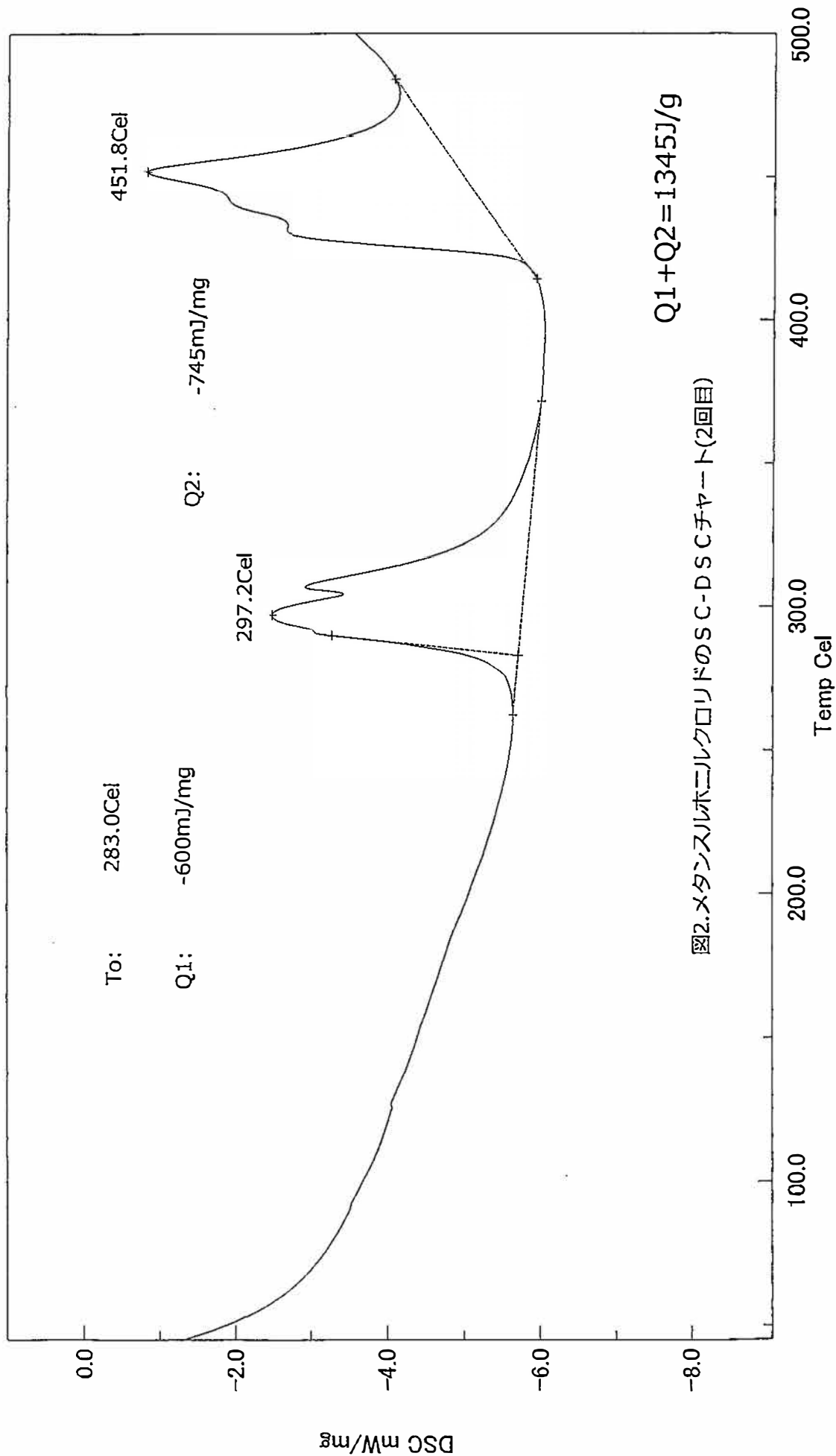


図2.メタンスルホニルクロリドのSC-DSCチャート(2回目)

— 0109-003 DSC

モジュール: DSC
 データ名: 0109-004
 測定日付: 2019/01/09
 サンプル名: メタンスルホニルクロリド
 サンプル質量: 0.900 mg
 リファレンス名: 70124
 リファレンス質量: 0.890 mg

温度プログラム:
 Cel Cel Cel/min min s
 1* 25 530 10 0 0.5

コメント:
 オペレータ: M.Ninomiya
 ペン: SUSSE
 DSC6220
 Air零囲気
 8664549
 3回目

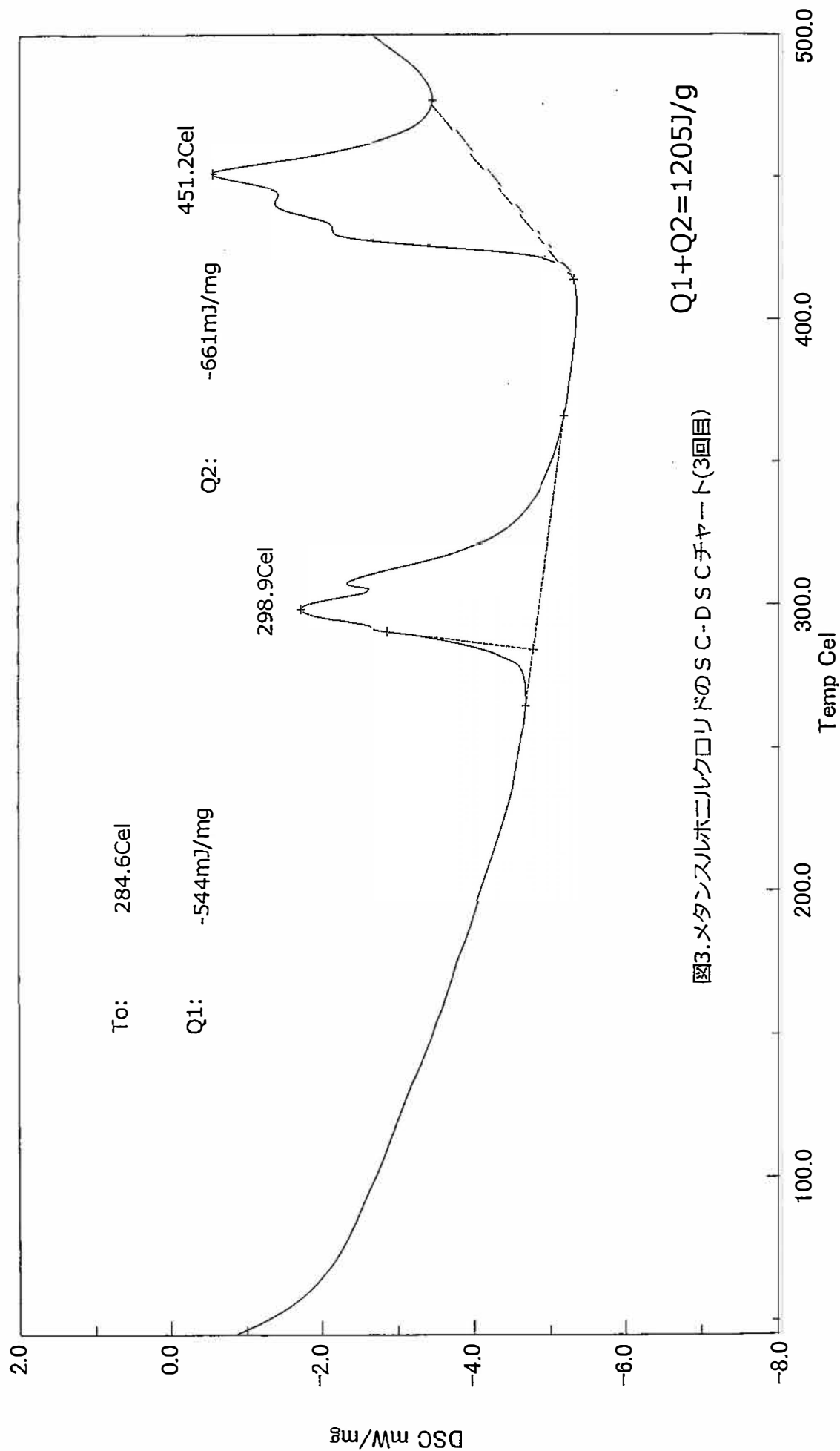


図3.メタンスルホニルクロリドのSC-DSCチャート(3回目)

モジュール:
 データ名:
 測定日付:
 サンプル名:
 サンプル質量:
 リファレンス名:
 リファレンス質量:

温度プログラム:
 1* Cel 25 530 Cel/min 10 min 0 s 0.5

コメント:
 オペレータ: M. Ninomiya
 パン: SUSセル
 DSC6220
 Air 酸素
 8664549
 4回目

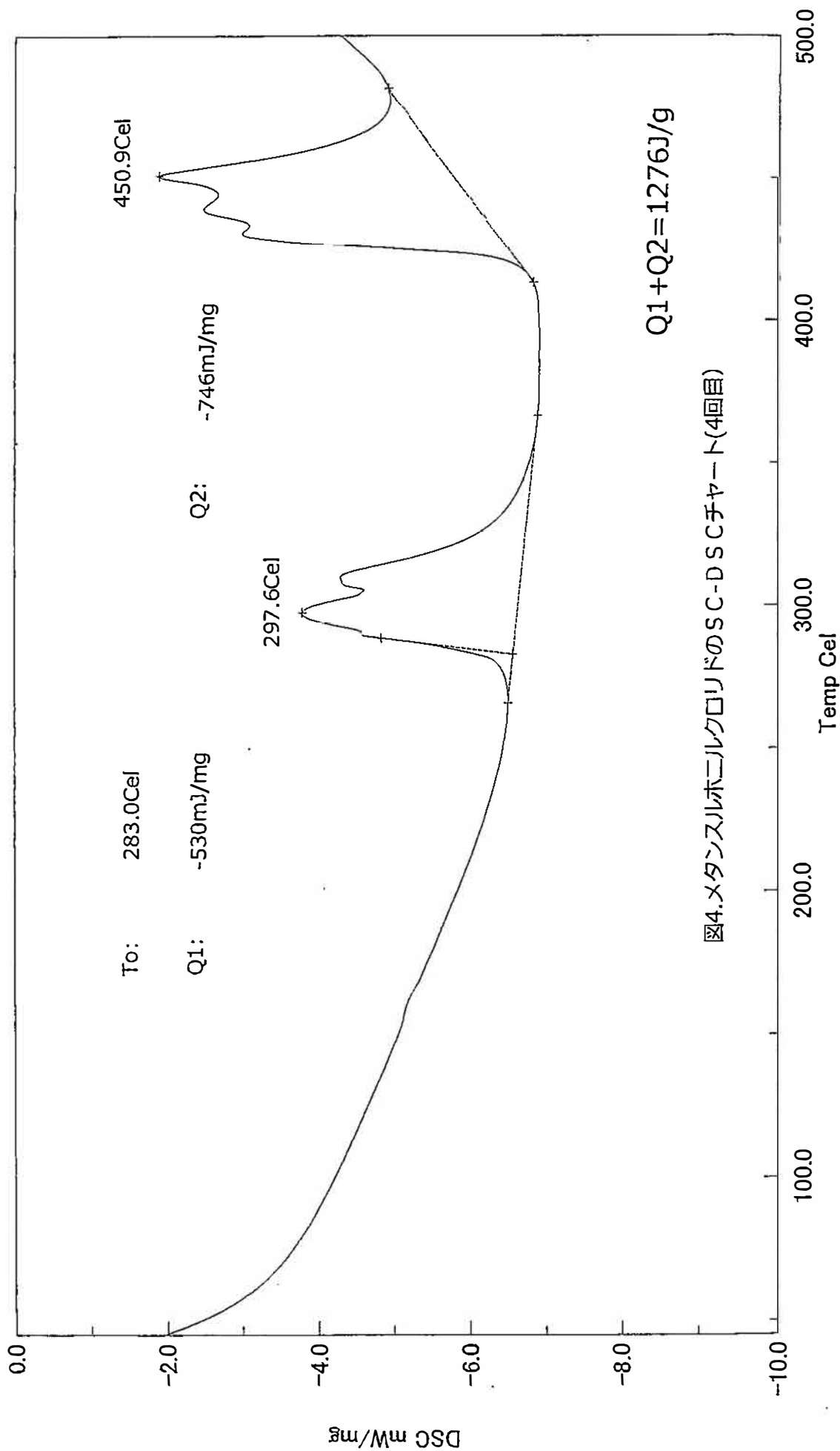


図4.メタンスルホクロリドのSC-DSCチャート(4回目)

— 0109-005 DSC

モジュール: DSC
 データ名: 0109-006
 測定日付: 2019/01/09
 サンプル名: メタンスルホニルクロリド
 サンプル質量: 0.900 mg
 リファレンス名: TMS
 リファレンス質量: 0.930 mg

温度プログラム:
 Cel Cel Cel/min min s
 1* 25 530 10 0 0.5

コメント:
 オペレータ: M. Ninomiya
 ペン: SUSセル
 DSC6220
 Air密封気
 8664549
 5回目

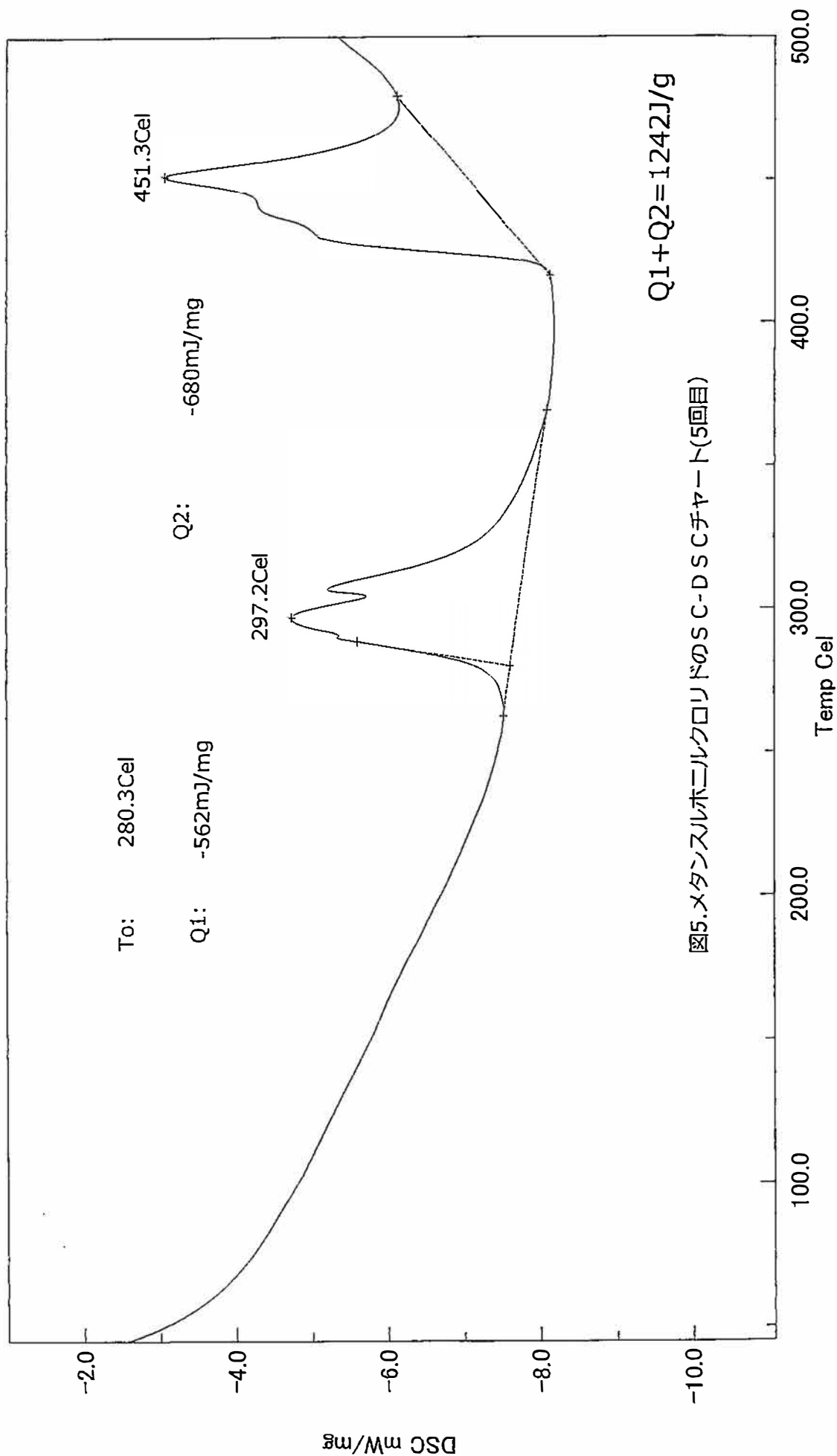


図5.メタンスルホニルクロリドのSC-DSCチャート(5回目)

— 0109-006 DSC



② 2-クロロピリジン

試薬メーカー：富士フイルム和光純薬(株)

Lot No. : W D N 6 1 4 3

確認試験結果報告書（データベース登録用）

(第五類)		住 所		印	
		会社名			
		氏 名			
物 品 名	2-クロロピリジン				
製造会社 又は 輸入会社	住所	Tel		FAX	
	名称				
組 成	全成分（化学名）及びそれぞれの含有率（重量％）				
	2-クロロピリジン : 99.0% ※SDSより抜粋				
	化学式 : C_5H_4ClN				
	製造会社 : 富士フイルム和光純薬株式会社				
状 態 (○印)	固体 [塊状 ・ 粉粒状 ・ ペースト状 ・ その他 ()]				
	☒ 液体				
試験結果 (○印)	熱分析試験	危険性	有 ・ ☒ 無	試験データは 別 添	
	圧力容器試験	ランク	1 ・ 2 ・ ☒ 3		
総合判定 (○印)	I 第一種自己反応性物質 II 第二種自己反応性物質 ☒ III 非危険物				
品 名	第五類 <u> </u>				
そ の 他	第三者への確認書の交付 (可 ・ 不可) 用途 : 連絡担当者 Tel FAX				
※備 考	S	F1	F2	D1	D2
※登録番号					

注1) 必要事項を記入し、該当する項目を○で囲むこと。

(A 4)

注2) ※印の欄は記入しないこと。

試 験 名	圧力容器試験		
試 験 実 施 日	2019年 1月 7日		
試 験 場 所	(株)住化分析センター 愛媛ラボラトリー		
試 験 実 施 者	伊藤 和寿, 内田 公		
試 験 条 件	温度 (18 ℃) 湿度 (35 %)		
破 裂 板 の 力	(6.0) × 10 ⁵ Pa		
昇 温 速 度	40 ℃/min		
試 験 物 品 名	2-クロロピリジン		
試 験 結 果	オリフィス 板 の 孔 径	9.0 mm	1.0 mm
	1 回 目	不 破 裂	不 破 裂
	2 回 目	—	不 破 裂
	3 回 目	—	不 破 裂
	4 回 目	—	不 破 裂
	5 回 目	—	不 破 裂
	6 回 目	—	不 破 裂
	7 回 目	—	—
	8 回 目	—	—
	9 回 目	—	—
	10 回 目	—	—
	破裂の回数	0 / 1	0 / 6
判 定 (○印)	※ ランク (1 . 2 . ③)		

注1) 10回を超える測定結果は別紙

注2) ※10回の測定(孔径9.0mm)において破裂回数5回以上のもの……(ランク1)

10回の測定(孔径1.0mm)において破裂回数5回以上のもの……(ランク2)

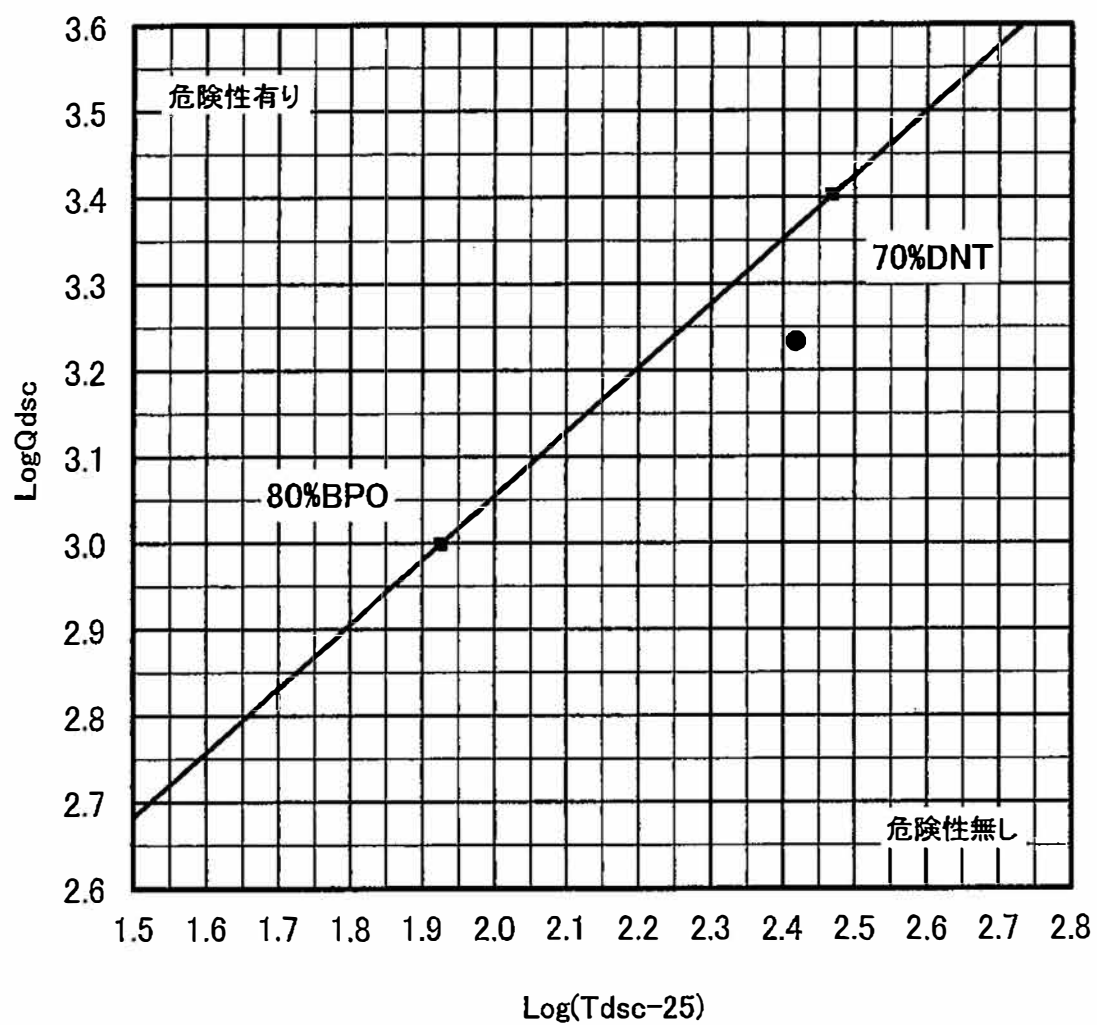
10回の測定(孔径1.0mm)において破裂回数4回以下のもの……(ランク3)

試 験 名		熱分析試験			
試 験 実 施 日		2019年1月10日 ～ 2019年1月11日			
試 験 場 所		株式会社 住化分析センター 愛媛ラボラトリー			
試 験 実 施 者		二宮 睦美			
試 験 条 件		温度 (24) ℃ 湿度 (20) %			
昇 温 速 度		10 ℃/min			
試験装置	名 称	示差走査熱量計			
	形 式	(株)日立ハイテクサイエンス DSC 6220-ASD2			
	炉内雰囲気	窒素			
標準物質の試験	物 質 名	2,4-ジニトロトルエン (DNT)		過酸化ベンゾイル (BPO)	
	純 度	99 %以上		99 %以上	
	製造会社	和光純薬工業株式会社		キシダ化学株式会社	
		発熱開始温度	発 熱 量	発熱開始温度	発 熱 量
	1回目	318 ℃	3795 J/g	109 ℃	1269 J/g
	2回目	321 ℃	3604 J/g	109 ℃	1213 J/g
	3回目	320 ℃	3366 J/g	109 ℃	1263 J/g
	4回目	319 ℃	3776 J/g	109 ℃	1278 J/g
	5回目	317 ℃	3540 J/g	110 ℃	1208 J/g
	平均値	319 ℃	3616 J/g	109 ℃	1246 J/g
試験物品の試験	物 品 名	2-クロロピリジン			
		発熱開始温度		発 熱 量	
	1回目	284 ℃		1665 J/g	
	2回目	280 ℃		1672 J/g	
	3回目	296 ℃		1732 J/g	
	4回目	291 ℃		1771 J/g	
	5回目	287 ℃		1745 J/g	
	平均値	287 ℃		1717 J/g	
判定 (○印)		※ 危険性 (有 ・ (無))			

注1) 標準物質及び試験物品について5回を超える測定結果は別紙

注2) 判定に使用したグラフ (発熱量の常用対数値: 補正温度の常用対数値) は別添

注3) ※判定線上、又はそれより上部にある場合…………… (危険性有)
判定線より下にある場合…………… (危険性無)



熱分析試験による判定結果

●: 2-クロロピリジン

モジュール: DSC
 データ名: 0110-001
 測定日付: 2019/01/10
 サンプル名: 2-クロロピリジン
 サンプル質量: 0.750 mg
 リファレンス名: アルミナ
 リファレンス質量: 0.790 mg

温度プログラム:
 1* Cel Cel min s
 25 530 10 0 0.5

コメント:
 オペレータ: M. Ninomiya
 パン: SUS
 DSC6220
 Air 雰囲気
 8664549
 1回目

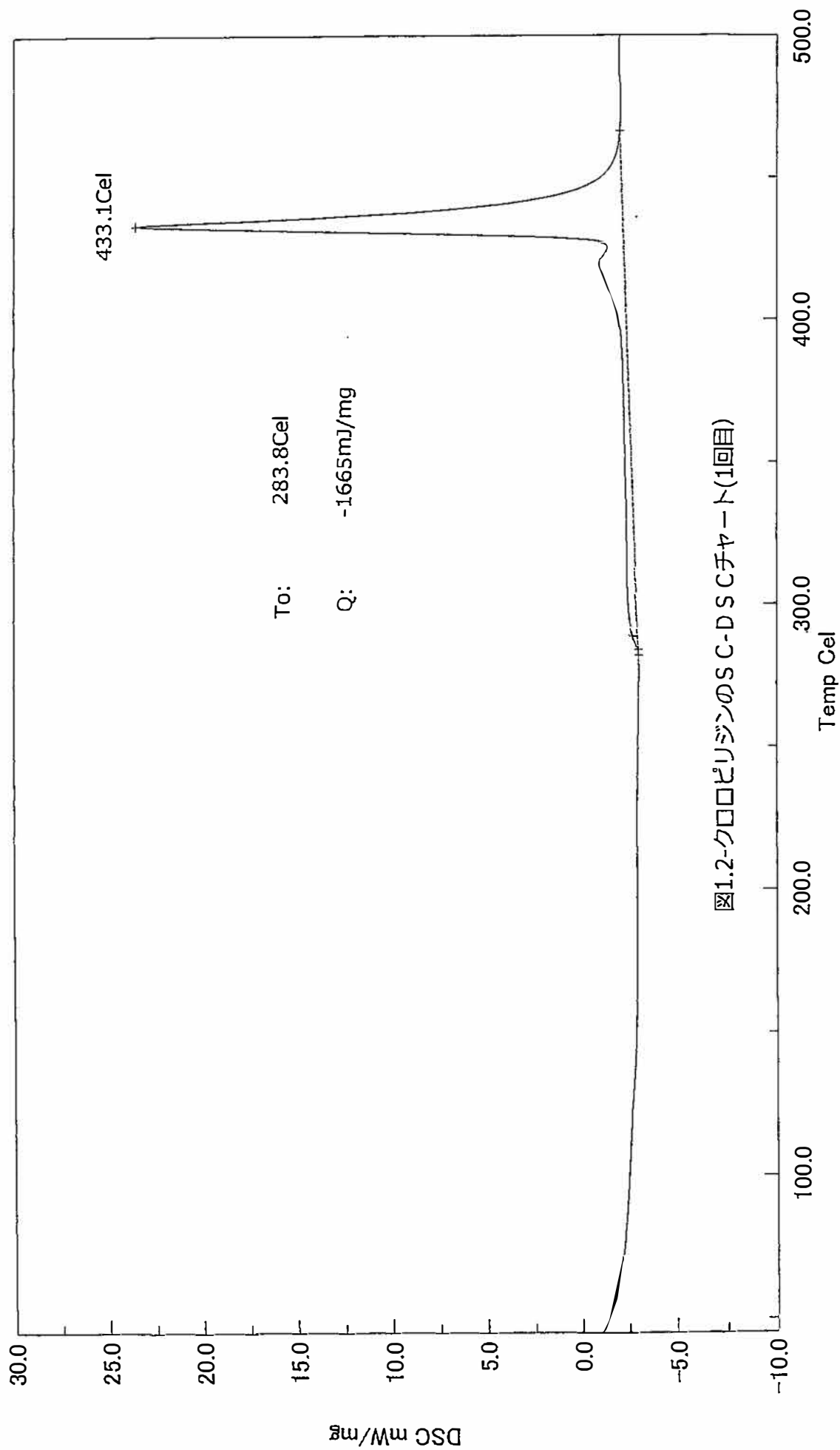


図1.2-クロロピリジンのSC-DSCチャート(1回目)

— 0110-001 DSC

モジュール:
 データ名: 0110-003
 測定日付: 2019/01/10
 サンプル名: 2-クロロピリジン
 サンプル質量: 0.700 mg
 リファレンス名: アルミ
 リファレンス質量: 0.750 mg

温度プログラム:
 1* Cel Cel min s
 25 530 10 0 0.5

コメント:
 オペレータ: M. Ninomiya
 パン: SUSセル
 DSC6220
 Air 酸素
 8664549
 2回目

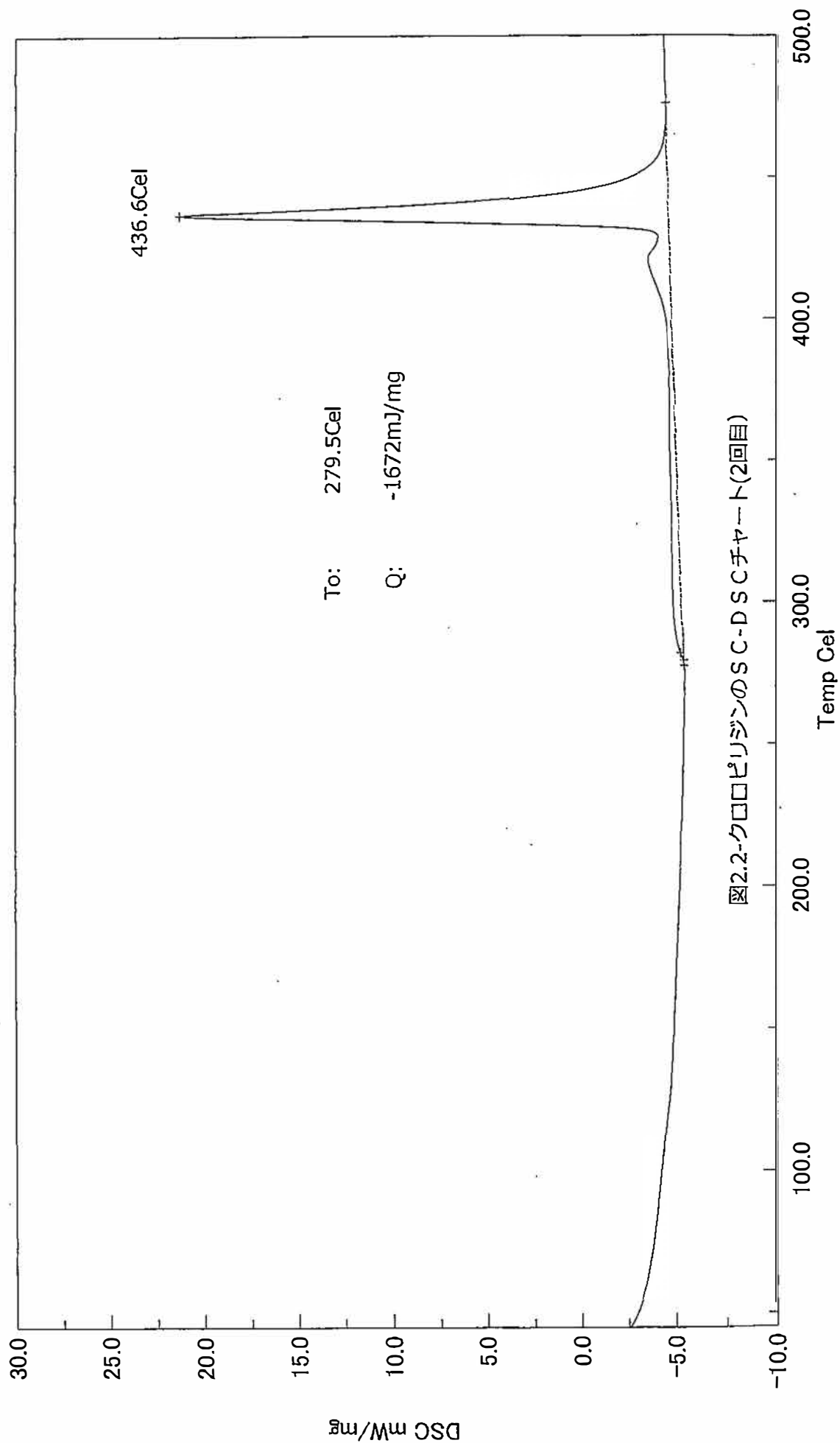


図2.2-クロロピリジンのSC-DSCチャート(2回目)

— 0110-003 DSC

モジュール:
 データ名:
 測定日付:
 サンプル名:
 サンプル質量:
 リファレンス名:
 リファレンス質量:

DSC
 0110-005
 2019/01/10
 2-クロロピリジン
 0.850 mg
 アルミナ
 0.810 mg

コメント:
 オペレーター: M. Ninomiya
 パン: SUS
 DSC6220
 Air 窒素
 8664549
 3回目

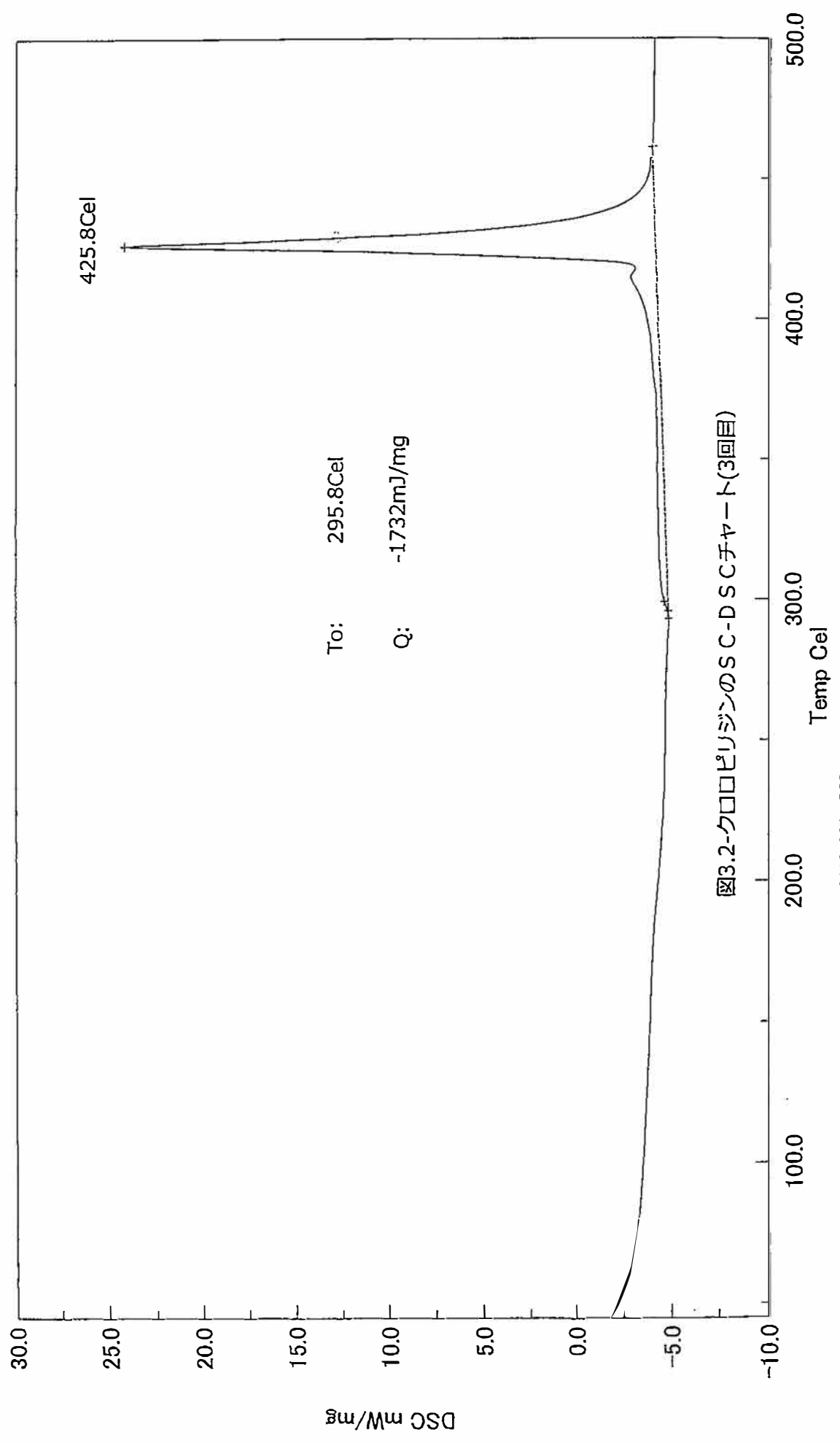


図3.2-クロロピリジンのSC-DSCチャート(3回目)

モジュール: DSC
 データ名: 0110-006
 測定日付: 2019/01/10
 サンプル名: 2-クロロピリジン
 サンプル質量: 0.780 mg
 リファレンス名: 7013
 リファレンス質量: 0.780 mg

温度プログラム:
 Cel Cel Cel/min min s
 1* 25 530 10 0 0.5

コメント:
 オペレータ: M.Ninomiya
 パン: SUS
 DSC6220
 Air: 窒素
 8664549
 4回目

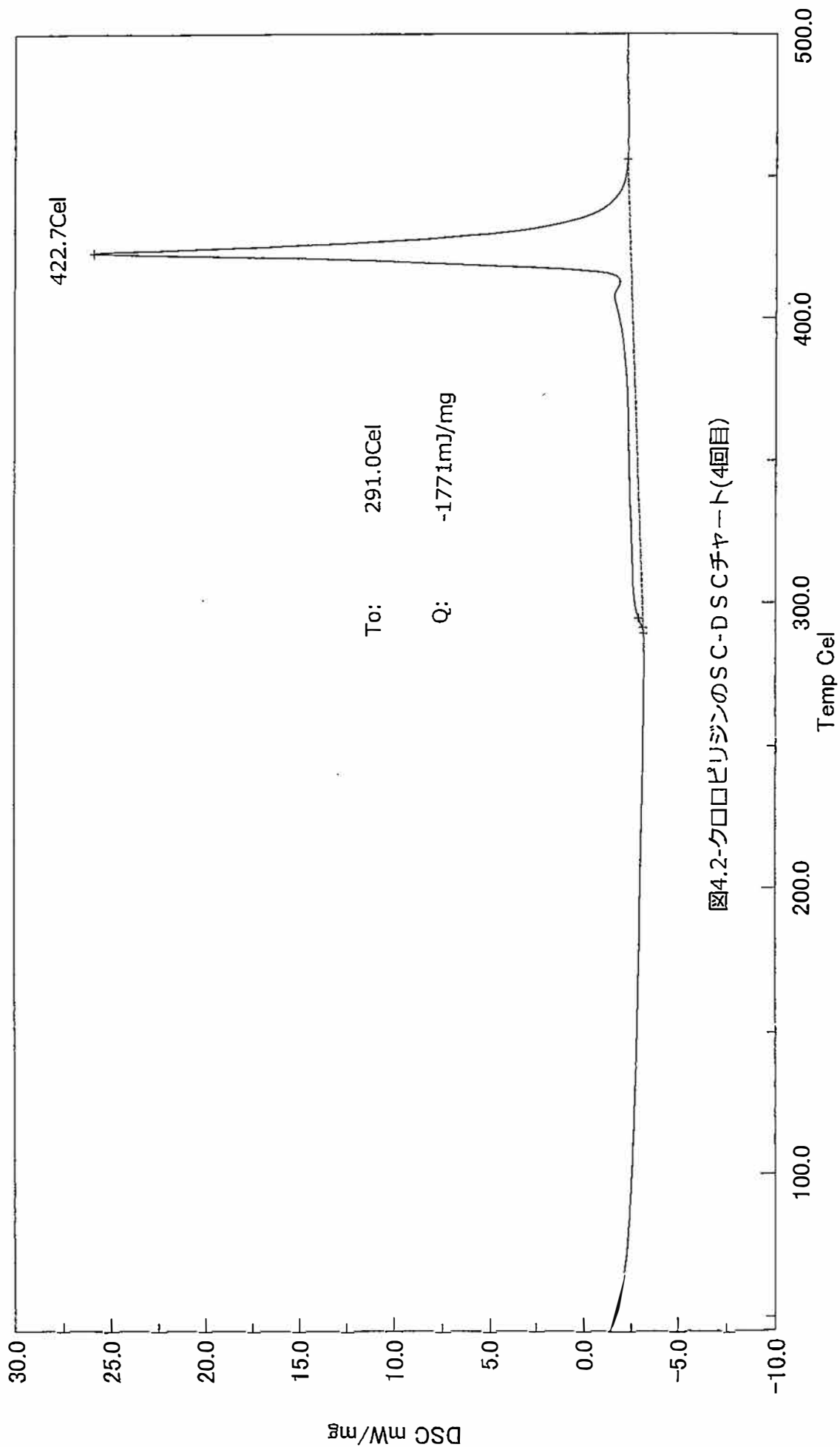


図4.2-クロロピリジンのSC-DSCチャート(4回目)

— 0110-006 DSC

モジュール: DSC
 データ名: 0110-007
 測定日付: 2019/01/10
 サンプル名: 2-クロロピリジン
 サンプル質量: 0.710 mg
 リファレンス名: 7#
 リファレンス質量: 0.730 mg

温度プログラム:
 1* Cel Cel/min min s
 25 530 10 0 0.5

コメント:
 オペレータ: M.Ninomiya
 ペン: SUS
 DSC6220
 Air雰囲気
 8664549
 5回目

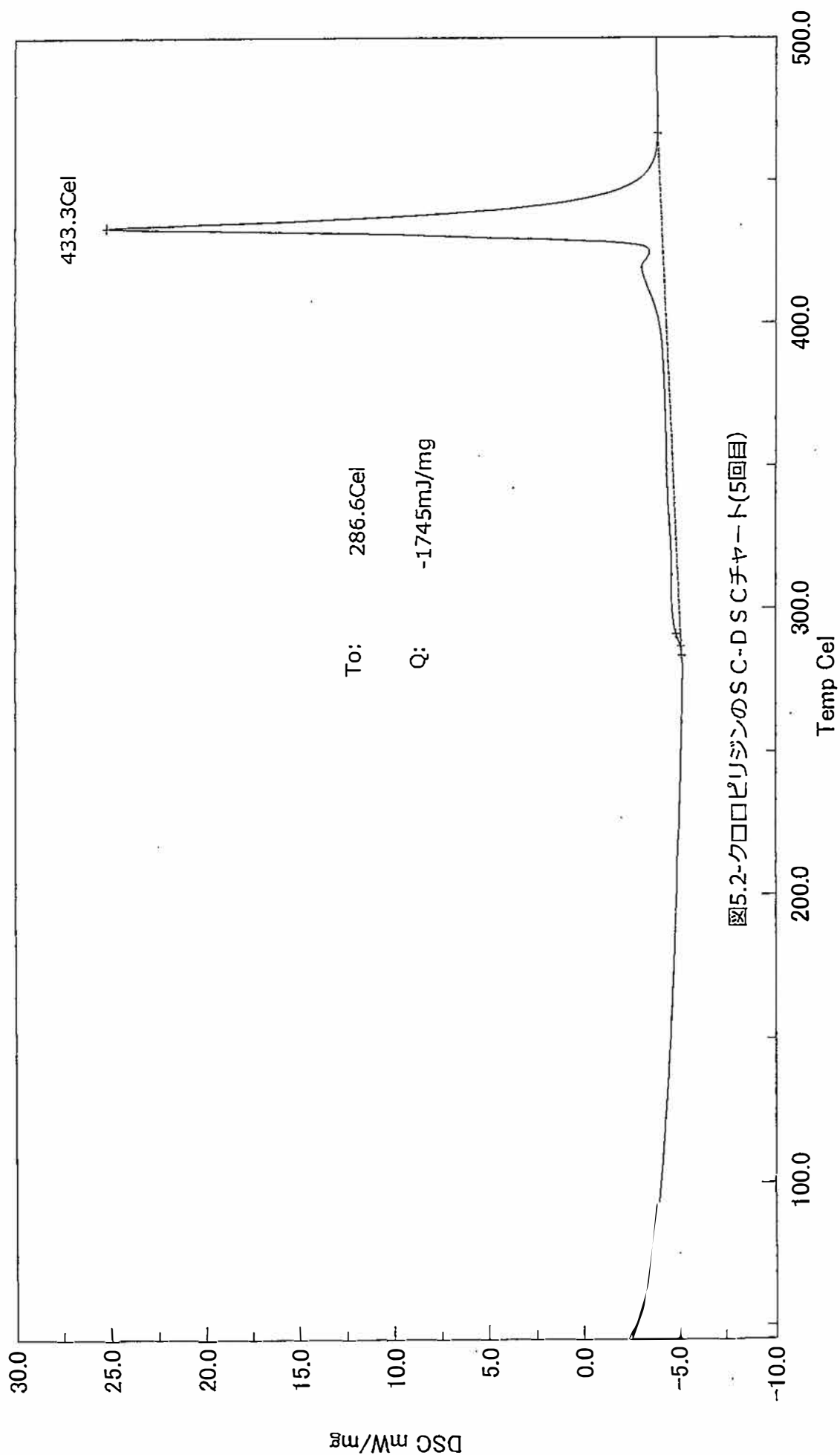
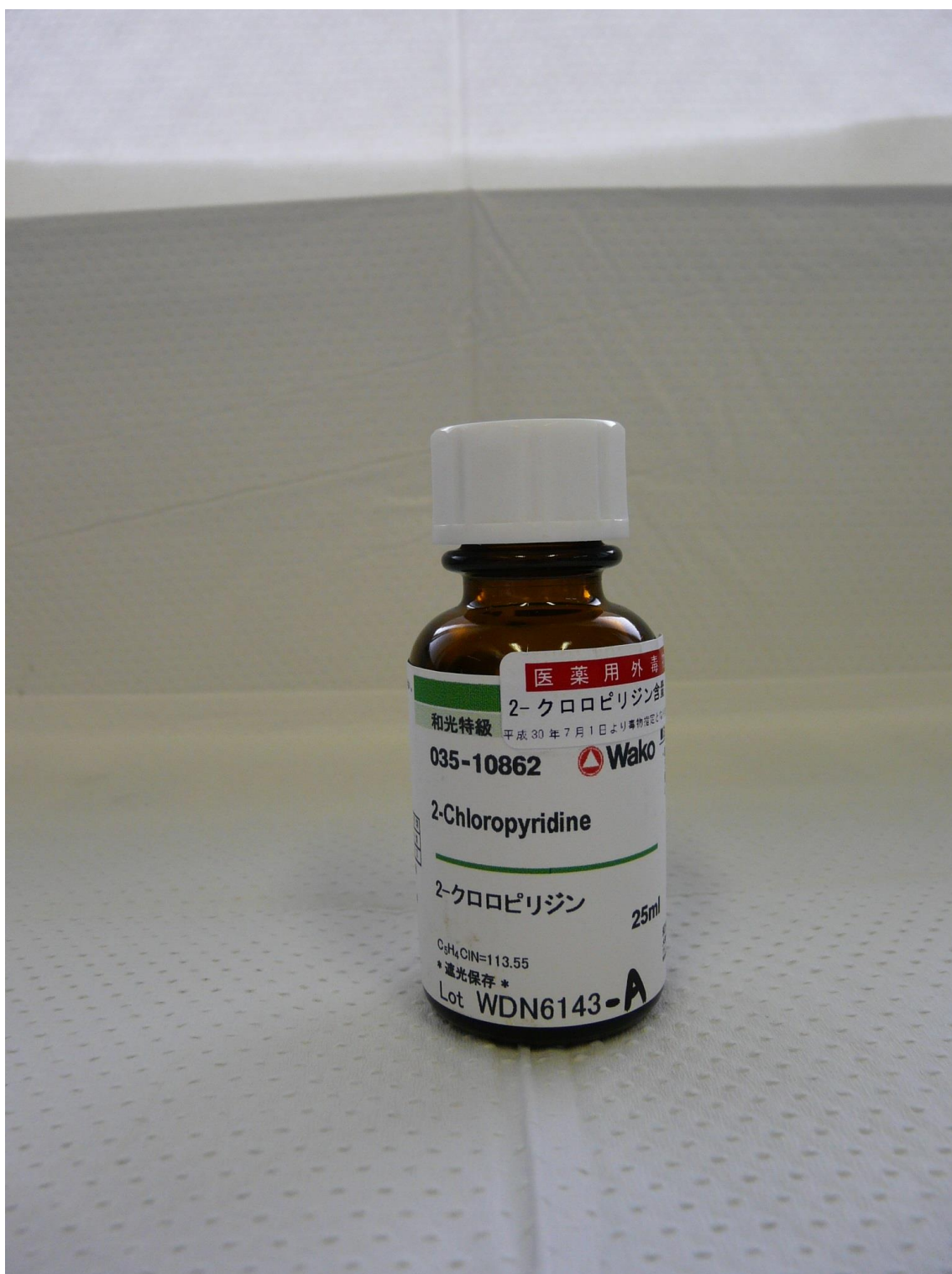


図5.2-クロロピリジンのSC-DSCチャート(5回目)

— 0110-007 DSC



③ 4－メチルテトラヒドロピラン

試薬メーカー：富士フイルム和光純薬(株)

Lot No. : A P M 2 5 8 7

確認試験結果報告書（データベース登録用）

		住 所			
		会社名			
(第五類)		氏 名		印	
物 品 名	4-メチルテトラヒドロピラン				
製造会社 又は 輸入会社	住所	Tel		FAX	
	名称				
組 成	全成分（化学名）及びそれぞれの含有率（重量％）				
	4-メチルテトラヒドロピラン : 99.0% ※SDSより抜粋				
	化学式 : $C_6H_{12}O$				
	製造会社 : 富士フイルム和光純薬株式会社				
状 態 (○印)	固体 [塊状 ・ 粉粒状 ・ ペースト状 ・ その他 ()] <u>液体</u>				
試験結果 (○印)	熱分析試験	危険性		有 ・ <u>無</u>	
	圧力容器試験	ランク		1 ・ 2 ・ <u>3</u>	
	試験データは別添				
総合判定 (○印)	I 第一種自己反応性物質 II 第二種自己反応性物質 <u>III</u> 非危険物				
品 名	第五類 <u> </u>				
そ の 他	第三者への確認書の交付 (可 ・ 不可) 用途 : 連絡担当者 Tel FAX				
※備 考	S	F1	F2	D1	D2
※登録番号					

注1) 必要事項を記入し、該当する項目を○で囲むこと。

(A 4)

注2) ※印の欄は記入しないこと。

試 験 名	圧力容器試験		
試 験 実 施 日	2018年 12月 7日		
試 験 場 所	(株)住化分析センター 愛媛ラボラトリー		
試 験 実 施 者	伊藤 和寿, 内田 公		
試 験 条 件	温度 (19 ℃) 湿度 (51 %)		
破 裂 板 の 力 破 裂 圧	(6.0) × 10 ⁵ Pa		
昇 温 速 度	40 ℃/min		
試 験 物 品 名	4-メチルテトラヒドロピラン		
試 験 結 果	オリフィス 板 の 孔 径	9.0 mm	1.0 mm
	1 回 目	不 破 裂	不 破 裂
	2 回 目	—	不 破 裂
	3 回 目	—	不 破 裂
	4 回 目	—	不 破 裂
	5 回 目	—	不 破 裂
	6 回 目	—	不 破 裂
	7 回 目	—	—
	8 回 目	—	—
	9 回 目	—	—
	10 回 目	—	—
	破裂の回数	0 / 1	0 / 6
判 定 (○印)	※ ランク (1 ・ 2 ・ ③)		

注1) 10回を超える測定結果は別紙

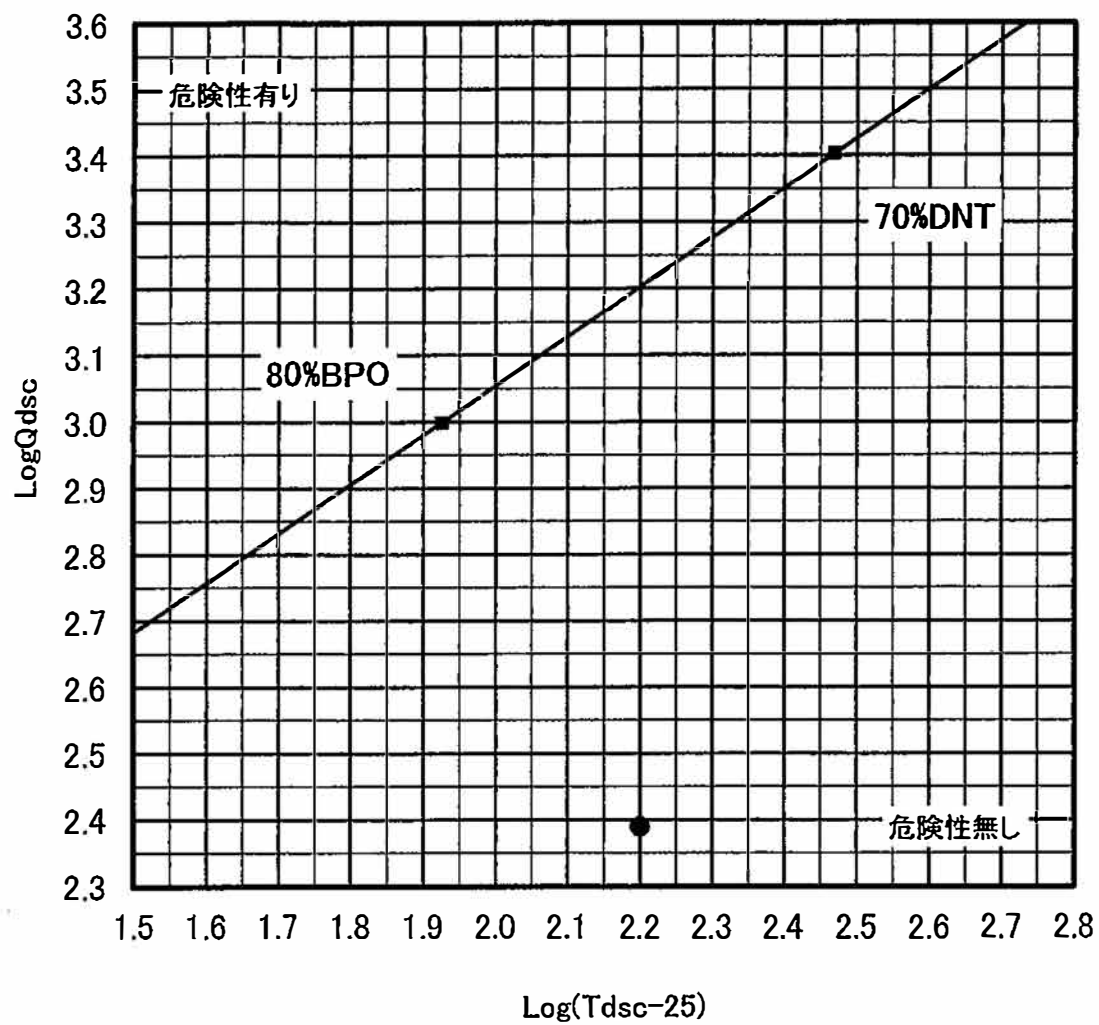
注2) ※10回の測定(孔径9.0mm)において破裂回数5回以上のもの……(ランク1)
10回の測定(孔径1.0mm)において破裂回数5回以上のもの……(ランク2)
10回の測定(孔径1.0mm)において破裂回数4回以下のもの……(ランク3)

試 験 名		熱分析試験			
試 験 実 施 日		2018年12月14日 ～ 2018年12月17日			
試 験 場 所		株式会社 住化分析センター 愛媛ラボラトリー			
試 験 実 施 者		二宮 睦美			
試 験 条 件		温度 (19) ℃ 湿度 (23) %			
昇 温 速 度		1 0 ℃/min			
試験装置	名 称	示差走査熱量計			
	形 式	(株)日立ハイテクサイエンス DSC 6220-ASD2			
	炉内雰囲気	窒素			
標準物質の試験	物 質 名	2,4-ジニトロトルエン (DNT)		過酸化ベンゾイル (BPO)	
	純 度	9 9 %以上		9 9 %以上	
	製造会社	和光純薬工業株式会社		キシダ化学株式会社	
		発熱開始温度	発 熱 量	発熱開始温度	発 熱 量
	1回目	318 ℃	3795 J/g	109 ℃	1269 J/g
	2回目	321 ℃	3604 J/g	109 ℃	1213 J/g
	3回目	320 ℃	3366 J/g	109 ℃	1263 J/g
	4回目	319 ℃	3776 J/g	109 ℃	1278 J/g
	5回目	317 ℃	3540 J/g	110 ℃	1208 J/g
	平均値	319 ℃	3616 J/g	109 ℃	1246 J/g
試験物品の試験	物 品 名	4-メチルテトラヒドロピラン			
		発熱開始温度		発 熱 量	
	1回目	1 7 9 ℃		2 4 0 J/g	
	2回目	1 9 2 ℃		2 1 9 J/g	
	3回目	1 8 5 ℃		2 7 0 J/g	
	4回目	1 8 2 ℃		2 3 9 J/g	
	5回目	1 7 6 ℃		2 6 4 J/g	
	平均値	1 8 3 ℃		2 4 6 J/g	
判定 (○印)		※ 危険性 (有 ・ (無))			

注1) 標準物質及び試験物品について5回を超える測定結果は別紙

注2) 判定に使用したグラフ(発熱量の常用対数値:補正温度の常用対数値)は別添

注3) ※判定線上、又はそれより上部にある場合……………(危険性有)
判定線より下にある場合……………(危険性無)



熱分析試験による判定結果

●: 4-メチルテトラヒドロピラン

モジュール: DSC
 データ名: 1214-001
 測定日付: 2018/12/14
 サンプル名: 4-メチルテトラヒドロピラン
 サンプル質量: 1.080 mg
 リファレンス名: 7枚計
 リファレンス質量: 1.070 mg

温度プログラム:
 1* Cel Cel/min min s
 25 530 10 0 0.5

コメント:
 オペレータ: M.Ninomiya
 パン: SUS
 DSC6220
 Air: 雰囲気
 8664549
 1回目

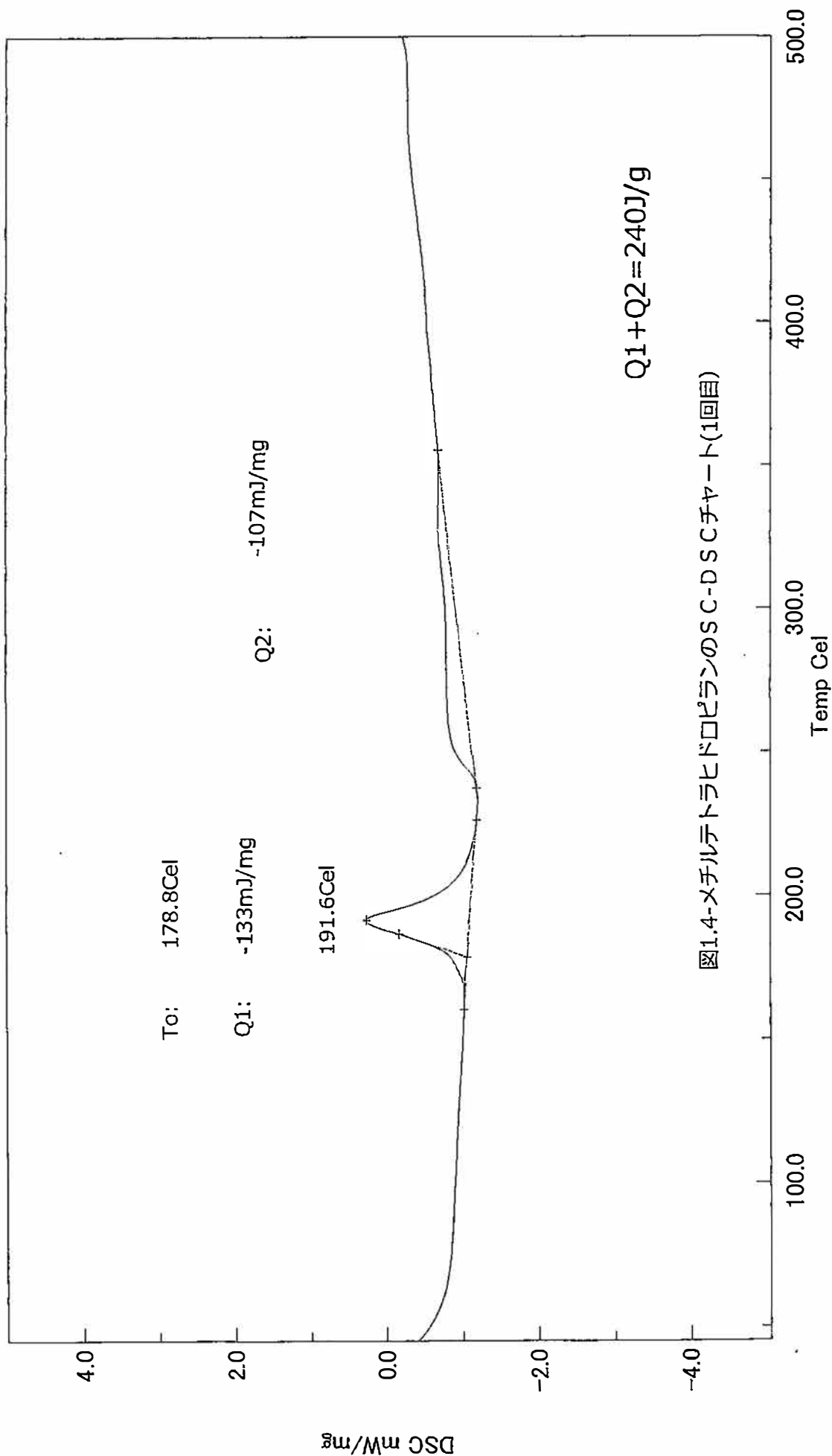


図1.4-メチルテトラヒドロピランのSC-DSCチャート(1回目)

モジュール: DSC
 データ名: 1214-002
 測定日付: 2018/12/14
 サンプル名: 4-メチルテトラヒドロピラン
 サンプル質量: 0.800 mg
 リファレンス名: 7031
 リファレンス質量: 0.820 mg

温度プログラム:
 1* Cel Cel/min min s
 25 530 10 0 0.5

コメント:
 オペレータ: M. Ninomiya
 パン: SUS#
 DSC6220
 Air 酸素
 8664549
 2回目

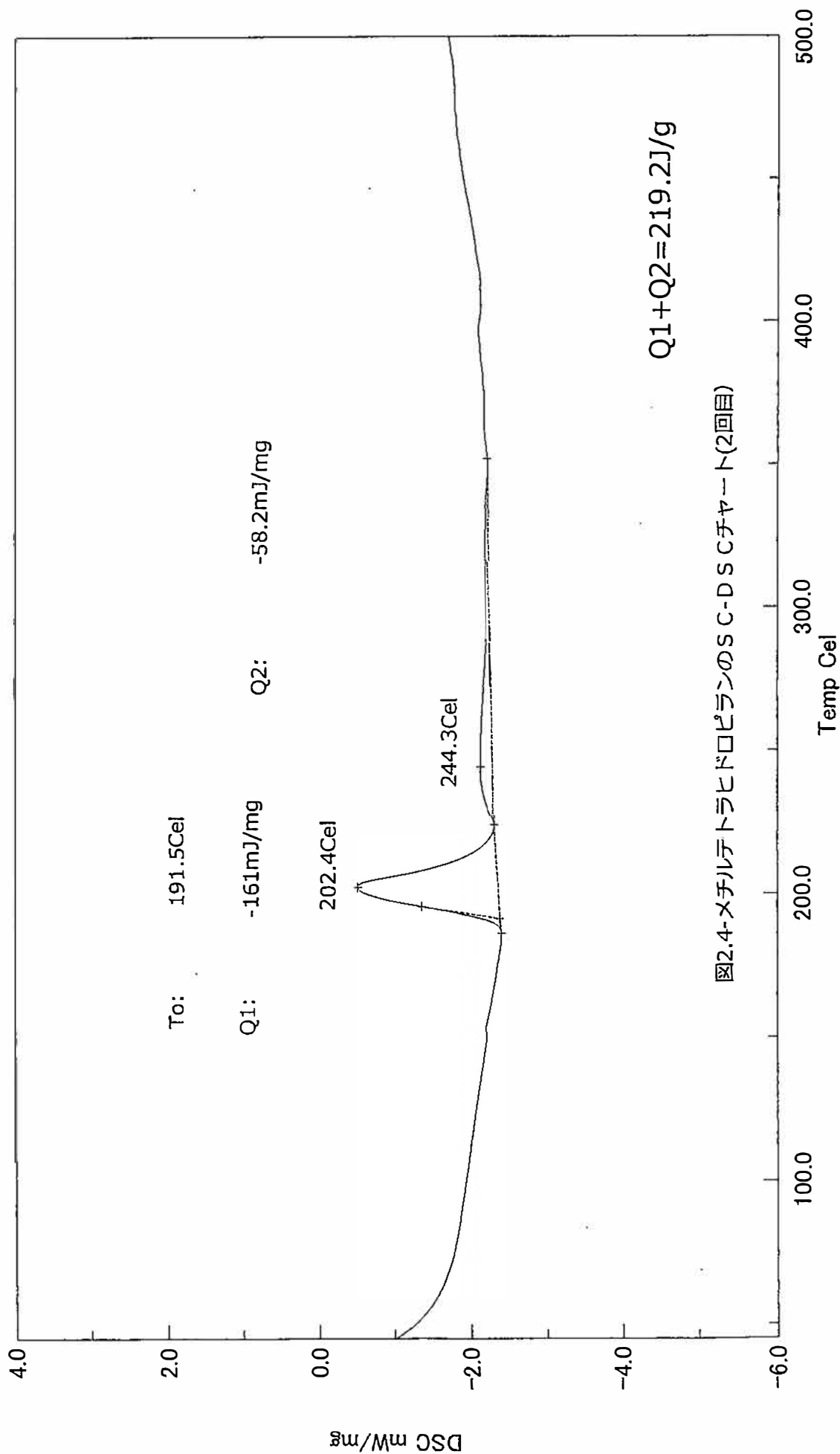


図2.4-メチルテトラヒドロピランのSC-DSCチャート(2回目)

— 1214-002 DSC

モジュール:
データ名:
測定日付:
サンプル名:
リファレンス名:
リファレンス質量:

DSC
1214-003
2018/12/14
4-メチルテトラヒドロピラン
0.900 mg
77.3 mg
0.870 mg

温度プログラム:
Cel Cel Cel/min min s
1* 25 530 10 0 0.5

コメント:
オペレーター: M. Ninomiya
パン: SUS
DSC6220
Air 窒素
8664549
3回目

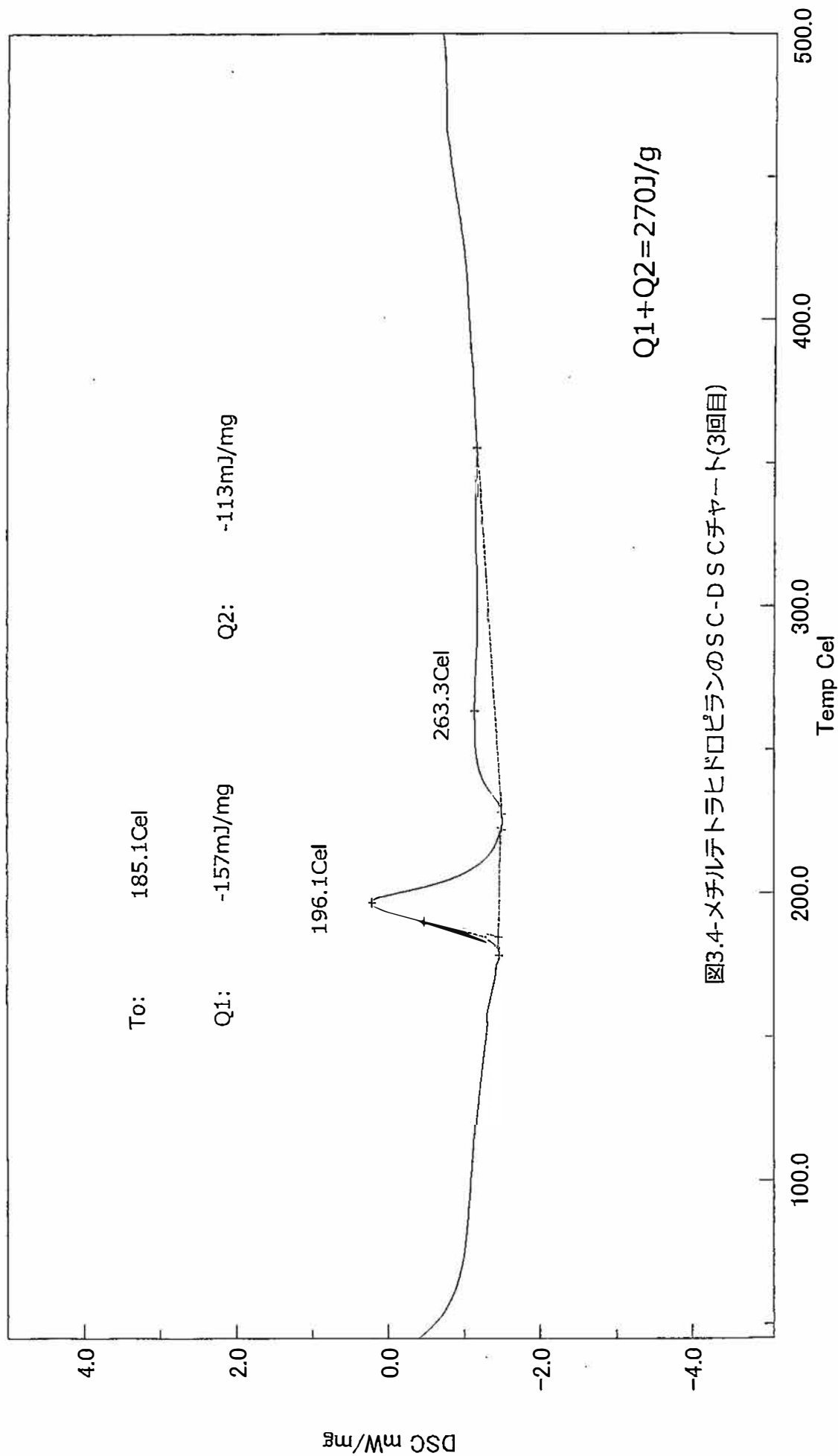


図3.4-メチルテトラヒドロピランのSC-DSCチャート(3回目)

— 1214-003 DSC

コメント:
 オペレータ: M.Ninomiya
 パン: SUS2#
 DSC6220
 Air 雰囲気
 8664549
 4回目

温度プログラム:
 Cel Cel/min min s
 1* 25 530 10 0 0.5

モジュール: DSC
 データ名: 1214-006
 測定日付: 2018/12/14
 サンプル名: 4-メチルテトラヒドロピラン
 サンプル質量: 1.070 mg
 リファレンス名: 7#
 リファレンス質量: 1.040 mg

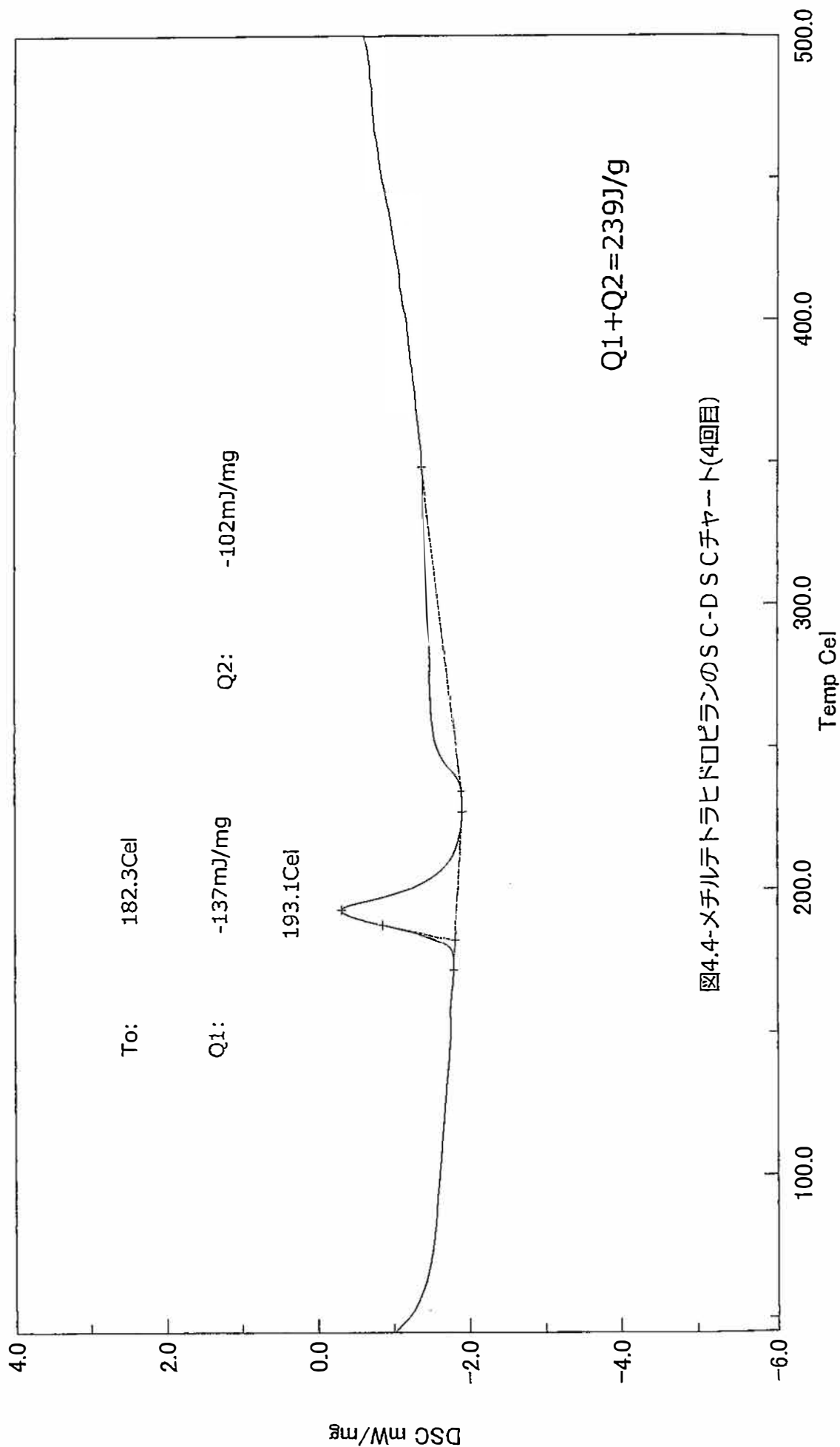


図4.4-メチルテトラヒドロピランのSC-DSCチャート(4回目)

— 1214-006 DSC

モジュール:
データ名:
測定日付:
サンプル名:
サンプル質量:
リファレンス名:
リファレンス質量:

温度プログラム:
Cel Cel
1* 25 530
10 0 0.5

DSC
1214-007
2018/12/14
4-メチルテトラヒドロピラン
0.950 mg
7Mシ
0.910 mg

コメント:
オペレータ: M.Ninomiya
パン: SUS
DSC6220
Air雰囲気
8664549
5回目

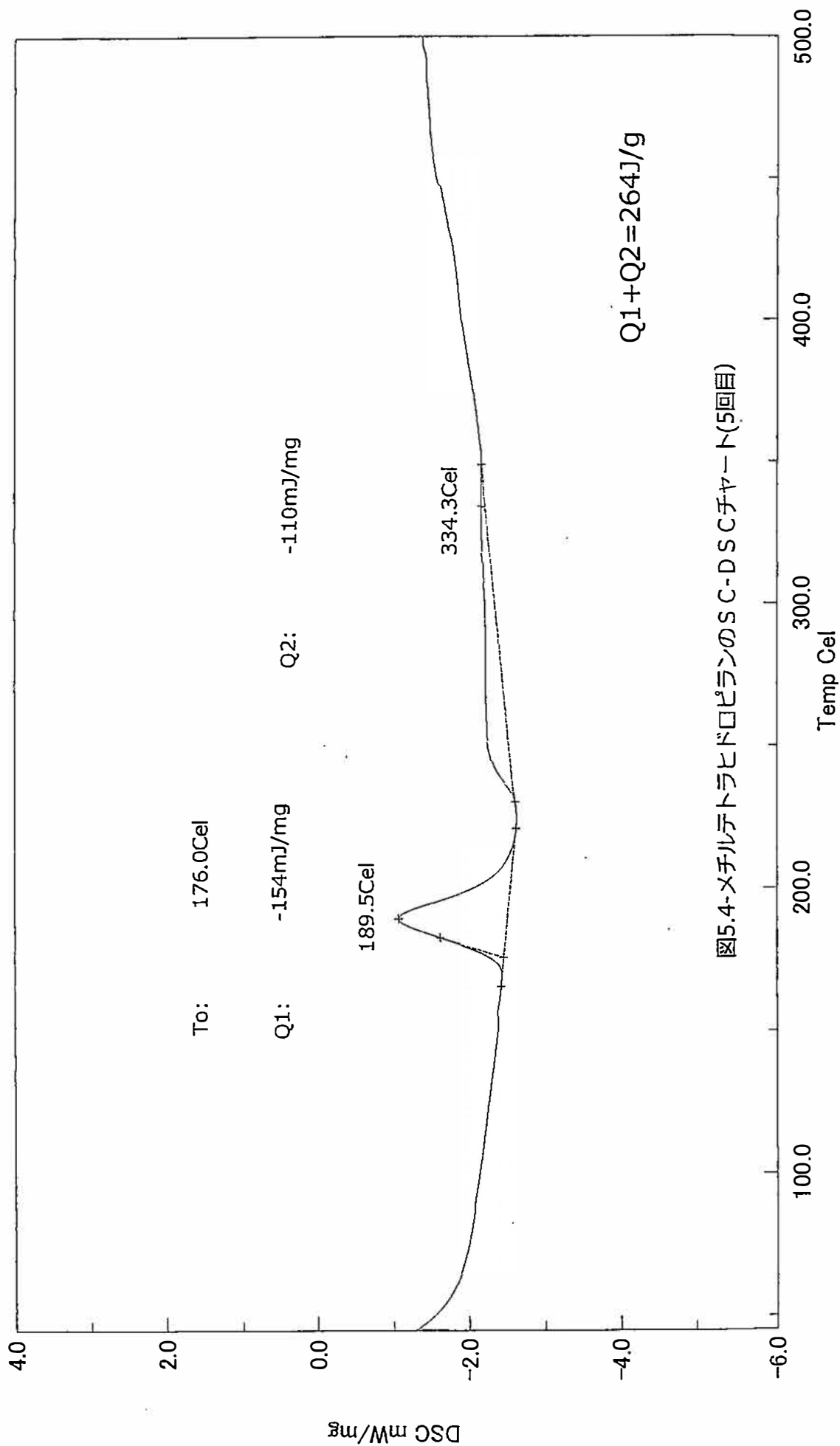


図5.4-メチルテトラヒドロピランのSC-DSCチャート(5回目)

— 1214-007 DSC



消防活動阻害物質の候補物質の加熱発生ガス等分析結果

- ① 水酸化ナトリウム
- ② 2-エチル3,7-ジメチル-6-[4-(トリフルオロメトキシ)フェノキシ]-4-キノリル=メチル=カルボナート
(別名：フロメトキン)

消防活動阻害物質の候補物質の加熱発生ガス等分析

1. 分析目的
2. 供試試料
3. 分析内容
 - 3.1 試験分析方法
 - 3.2 分析装置・条件
4. 分析結果の概要
 - 4.1 粒径確認試験
 - 4.2 発生ガスの LC50 となる空間体積
5. 分析結果の詳細
 - 5.1 水酸化リチウム
 - 5.2 フロメトキン
6. 分析結果のまとめ

1. 分析目的

「火災危険性を有するおそれのある物質等に関する調査検討会」において検討された消防活動阻害物質の候補物質について加熱発生ガス等の分析を行い、候補物質から発生する毒性ガスの種類・量を予測することを目的とする。

本業務における候補物質は「水酸化リチウム」「フロメトキン¹」の2物質である。

2. 供試試料

候補物質を以下の通り入手した。（表1，写真1）

表1 供試試料

試料名	Lot No.	入手量	入手先
(1) 水酸化リチウム（無水）98%	6MF6F-AQ	100 g	東京化成工業株式会社
(2) フロメトキン 97.7%	120102	100 g	日本化薬株式会社

水酸化リチウム



フロメトキン

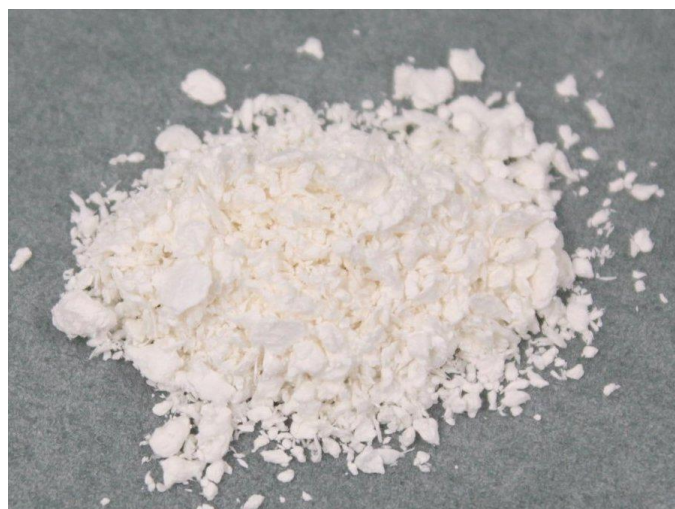


写真1 供試試料

¹ 2-エチル-3,7-ジメチル-6-[4-(トリフルオロメトキシ)フェノキシ]-4-キノリル＝メチル＝カルボナート

3. 分析内容

分析内容は以下の通り。

3.1 試験分析方法

3.1.1 粒径確認試験

目開き 2 mm の網ふるいを通過する粒子の質量を計量し、含有率を求める。

3.1.2 加熱発生ガスの測定

空気通気下で試料を管状炉で加熱し、その際に発生する毒性ガス量を測定する。

測定対象としたガスの種類並びに定量分析方法を表 3 に示す。

(1) 電気炉の加熱条件

- ① 試料を加熱する電気炉は、石川産業社製の温度コントローラ付の透明電気炉（ゴールドファーネス）を用いた。（写真 2，写真 3）
- ② 燃焼管は、中空の内径 24 mm×長さ 700 mm のアルミナ管を使用した。
- ③ 試料の加熱温度範囲は表 2 の通り。
- ④ 昇温速度 = 30℃/min，空気流量 = 0.5 L/min

表 2 電気炉による加熱温度範囲

水酸化リチウム	フロメトキン
① 室温～300℃	① 室温～300℃
② 300～500℃	② 300～500℃
③ 500～1000℃	③ 500～800℃

(2) 発生ガスの捕集と発生ガス量の測定

加熱によって発生したガスの捕集は、表 3 の JIS 試験規格に準じた方法で、気体として、あるいは規定の吸収液に吸収し、定量分析を行った。

3.1.3 TG-MS 分析（熱重量-質量分析）

試料 2 mg を空気雰囲気及びヘリウム雰囲気それぞれで加熱し、発生ガスを質量分析した。昇温速度は 20℃/min，雰囲気ガス流量は 200 mL/min で実施した。

表 3 測定対象ガスと分析方法

○実施，－実施せず

測定対象ガス	水酸化リチウム	フロメトキン	規格番号	定量分析方法
(1) 塩化水素 (HCl)	○	－	JIS K0107	水吸収-イオンクロマトグラフ法
(2) 窒素酸化物 (NO ₂)	○	－	JIS K0104	硫酸・過酸化水素水吸収-イオンクロマトグラフ法
(3) 硫黄酸化物 (SO ₂)	○	－	JIS K0103	過酸化水素水吸収-イオンクロマトグラフ法
(4) アンモニア (NH ₃)	○	○	JIS K0099	ホウ酸水吸収-インドフェノール青比色法
(5) フッ化水素 (HF)	－	○	JIS K0105	水酸化ナトリウム水溶液吸収-ランタンアリザリンコンプレキソン吸光度法
(6) シアン化水素 (HCN)	－	○	JIS K0109	バッグ捕集-GCMS 法
(7) ベンゼン (C ₆ H ₆)	－	○	JIS K0088	バッグ捕集-GCMS 法
(8) ホルムアルデヒド (HCHO)	－	○	JIS K0303	DNPH 塩酸水溶液吸収-GCMS 法
(9) アセトアルデヒド (CCHO)	－	○	JIS K0303	
(10) アクロレイン (C=CCHO)	－	○	JIS K0099	バッグ捕集-GCMS 法
(11) 全ヒ素 (As)	○	○	JIS K0083	ICP 発光分光分析（試料中の全ヒ素）
(12) 全水銀 (Hg)	○	○	JIS K0222	金アマルガム法-冷原子吸光法（試料中の全水銀）

※フッ素 (F₂) は基本的には単体では存在しない。水や酸素がある空間では HF、F₂O として存在することから、ガス中のフッ素は HF として測定した。

3.2 分析装置・条件

イオンクロマトグラフ分析（塩化水素、窒素酸化物、硫黄酸化物）

装置：	Dionex 社製 ICS-1500
カラム：	Dionex IonPac AS12A（4×200 mm）/室温
流量：	1.5 mL/min
溶離液：	2.7 mmol/L Na ₂ CO ₃ ・0.3 mmol/L NaHCO ₃ ・アセトニトリル 10%
検出器：	電気伝導度（サプレッサー使用）
試料注入量：	100 μ L

GCMS 分析（ベンゼン、シアン化水素、アクロレイン）

装置：	GC=アジレントテクノロジー社製 7890B MS=日本電子社製 5MS-Q1050GC
カラム：	アジレントテクノロジー社製 GS-GASPRO（113-4332），30 m×内径 0.32mm
キャリアガス：	ヘリウム
注入：	250 μ L，スプリット 300℃（スプリット比 3:1）
オープン：	40℃（5 分）→ 10℃/min 昇温 → 300℃
測定モード	SCAN モード（m/z=15～600）
イオン化エネルギー：	70eV（イオン源 250℃）

GCMS 分析（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド）

装置：	GC=アジレントテクノロジー社製 6890N MS=アジレントテクノロジー社製 5973
カラム：	GL サイエンス社製 Inert Cap 17MS，30 m×0.25mm×0.25 μ m
キャリアガス：	ヘリウム
注入：	1 μ L，スプリット 280℃（スプリット比 5:1）
オープン：	40℃（3 分）→ 10℃/min 昇温 → 280℃
測定モード	SCAN モード（m/z=28～500）
イオン化エネルギー：	70eV（イオン源 230℃）

紫外可視吸光度分析（フッ化水素酸、アンモニア）

装置：	日本分光社製 JASCO V-650
セル：	石英 10 mm セル
測定波長：	フッ化水素 620 nm，アンモニア 630 nm

TG-MS 分析

装置：	TG-DTA=日立ハイテックスサイエンス社製 STA7300 GC=アジレントテクノロジー社製 7890B（オープンのみ使用） MS=日本電子社製 5MS-Q1050GC
トランスファーライン温度：	270℃
オープン温度：	270℃（一定）
カラム：	フロンティアラボ社製 ULTRA ARROY UADTP-5M （不活性化処理ステンレスカラム，1m で使用）
測定モード：	SCAN モード（15～600）
イオン化エネルギー：	70 eV（イオン源 250℃）
TG 条件：	LiOH；室温 → 20℃/min → 1000℃ フロメトキン；室温 → 20℃/min → 800℃

原子吸光度計（ヒ素）

装置：	日立ハイテックスサイエンス社製 ZA3000
測定モード：	グラフアイトアトマイザ（偏光ゼーマン補正）
ガスの種類：	アルゴン
ランプ：	ヒ素中空ランプ
測定波長：	193.7 nm

水銀計

装置：	日本インスツルメント社製 MERCURY DETECTOR MD-1
加熱条件：	600℃→970℃

4. 分析結果の概要

分析結果の概要は以下の通り。

4.1 粒径確認試験

試験結果は表 4 の通り。

表 4 粒径確認試験

試料	含有率 (wt%)	
	2 mm 以上	2 mm 未満
① 水酸化リチウム	0.0	100.0
② フロメトキン	11.4	88.6

4.2 発生ガスの LC50 となる空間体積

得られた結果を表 5 および表 6 に示す。

2 つの候補物質の「1 mol から生成した有毒な気体により LC50 となる空間体積の合計」は、共に毒物劇物の判定基準の 9780 L を下回るものであった。

4.2.1 水酸化リチウム

表 5 空間体積 L (平均値)

図 1 参照

測定対象物質	温度範囲		
	室温～300℃	300～500℃	500～800℃
① 塩化水素	0.0	0.1	0.1
② 窒素酸化物 (NO ₂)	0.0	0.0	0.0
③ アンモニア	0.5	0.7	0.7
④ 硫黄酸化物 (SO ₂)	0.0	0.0	0.0
⑤ 全ヒ素	0.0	0.0	0.0
⑥ 全水銀	0.0	0.0	0.0
合計	0.5	0.8	0.8

4.2.2 フロメトキン

表 6 空間体積 L (平均値)

図 2 参照

測定対象物質	温度範囲		
	室温～300℃	300～500℃	500～1000℃
① ベンゼン	0.0	0.0	0.0
② シアン化水素	0.0	0.0	1,229
③ フッ化水素	27.8	52.7	477
④ アンモニア	0.8	2.1	46.4
⑤ 窒素酸化物 (NO ₂)	2.6	0.0	79.8
⑥ アクロレイン	0.0	0.0	0.0
⑦ ホルムアルデヒド	0.0	468	1,929
⑧ アセトアルデヒド	0.0	35.2	27.8
⑨ 全ヒ素	0.0	0.0	0.0
⑩ 全水銀	0.0	0.0	0.0
合計	31.3	558	3,789

4.2.3 LC50 となる空間体積の算出式

「毒物劇物の判定基準」より、吸入毒性（ガス）による指定の要件は LC50 が 2500 ppm (4hr) 以下である。これは、物質 1 mol が 9780 L 以上の空間を、LC50 と出来るということを意味している。

これを踏まえ、以下の式から物質 1 mol から発生した毒性ガスにより LC50 となる空間体積を算出した。なお、毒性ガスが複数種類発生した場合は LC50 となる空間体積を合計して 9780 L 以上となるかを確認すると定められている²。

【空間体積の算出式】（1 気圧，25℃換算）

$$\text{ppmV} \div \text{mg/L} \times 1000 \times 24.45 / \text{分子量}$$

4.2.4 計算に用いた LC50 のデータ

厚生労働省の「職場のあんぜんサイト」 <http://anzeninfo.mhlw.go.jp/> よりデータを入手した³。

表 7 LC50（4 時間）

名称	分子式	分子量	ラット吸入 LC50(4 時間)
フッ化水素	HF	20.01	650 ppm
アンモニア	NH ₃	17.03	7,679 ppm
塩化水素	HC	36.47	1,411 ppm
シアン化水素	HCN	27.03	50 ppm
アセトアルデヒド	CCHO	44.05	13,300 ppm
アクロレイン	C=CCHO	56.06	7.4 ppm
ホルムアルデヒド	HCHO	30.03	480 ppm
ベンゼン	C ₆ H ₆	78.11	14,000 ppm
亜硫酸ガス	SO ₂	64.07	1,168 ppm
二酸化窒素	NO ₂	46.01	88 ppm

² 計算方法の詳細は P7 参照

³ 閲覧日：2019 年 1 月 10 日

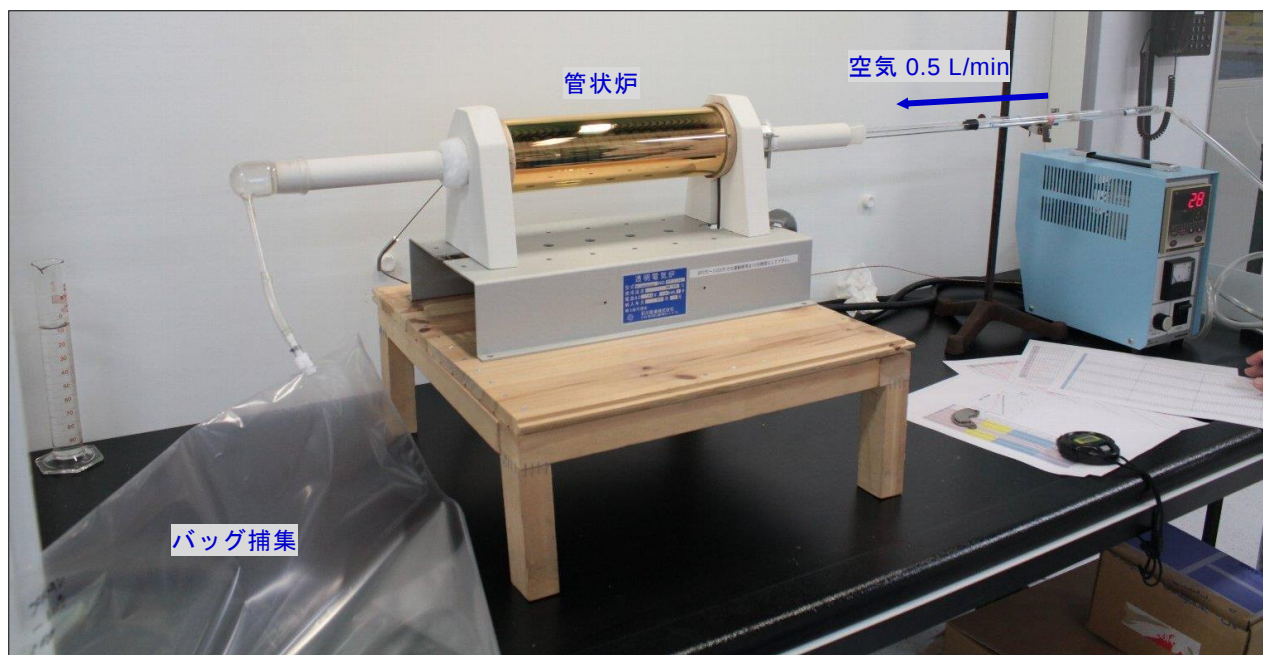


写真2 管状炉（バッグ捕集の様子）

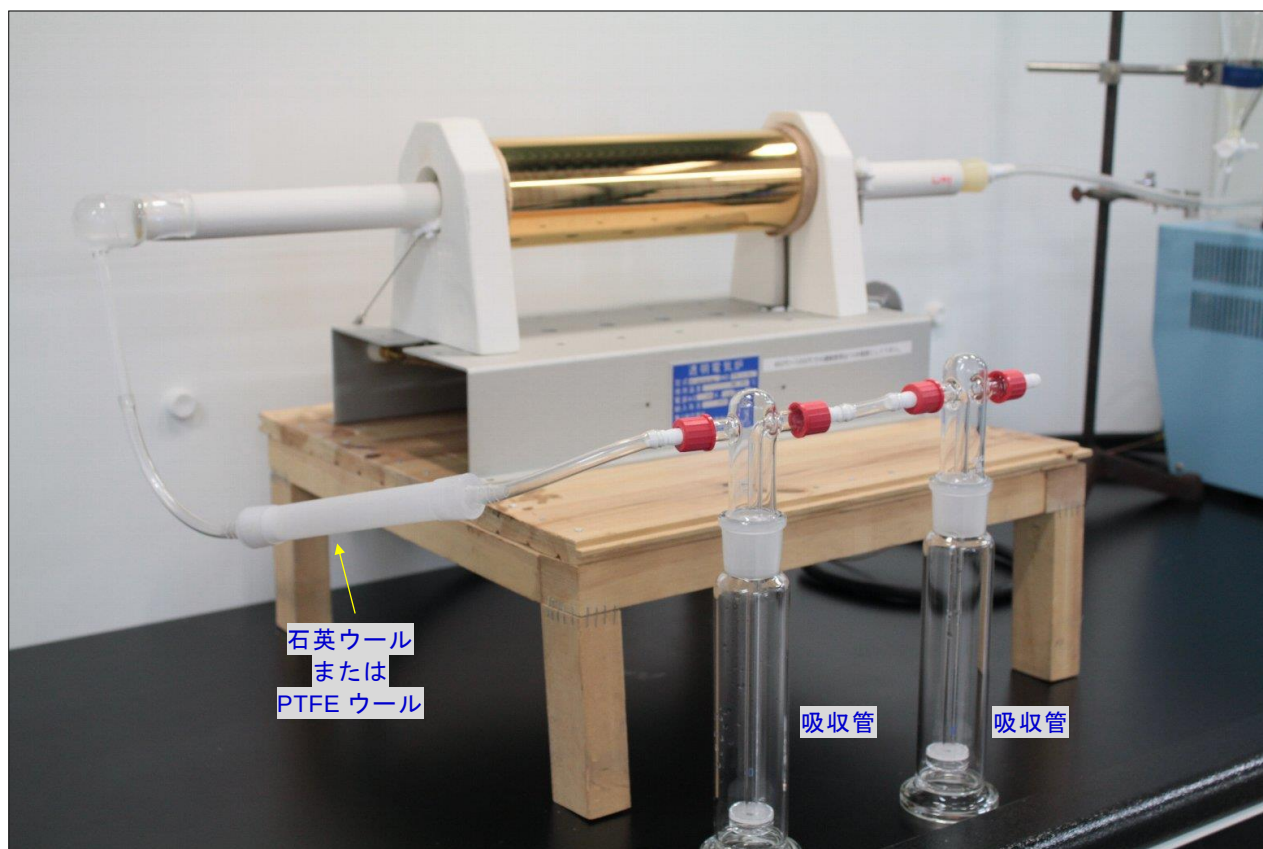


写真3 管状炉（フロメトキン加熱時の様子）

※ 水酸化リチウムはウールなしで直接吸収管に接続した。

※ PTFE ウールはフッ化水素測定時に使用した。



写真5 フロメトキン加熱時に発生した煙（500～800℃）

※ フロメトキンは加熱によって白煙を発生することから，本実験では流路内に石英ウールあるいは PTFE ウールを挿入して白煙を捕捉除去した。（写真3）



写真4 加熱後の試料

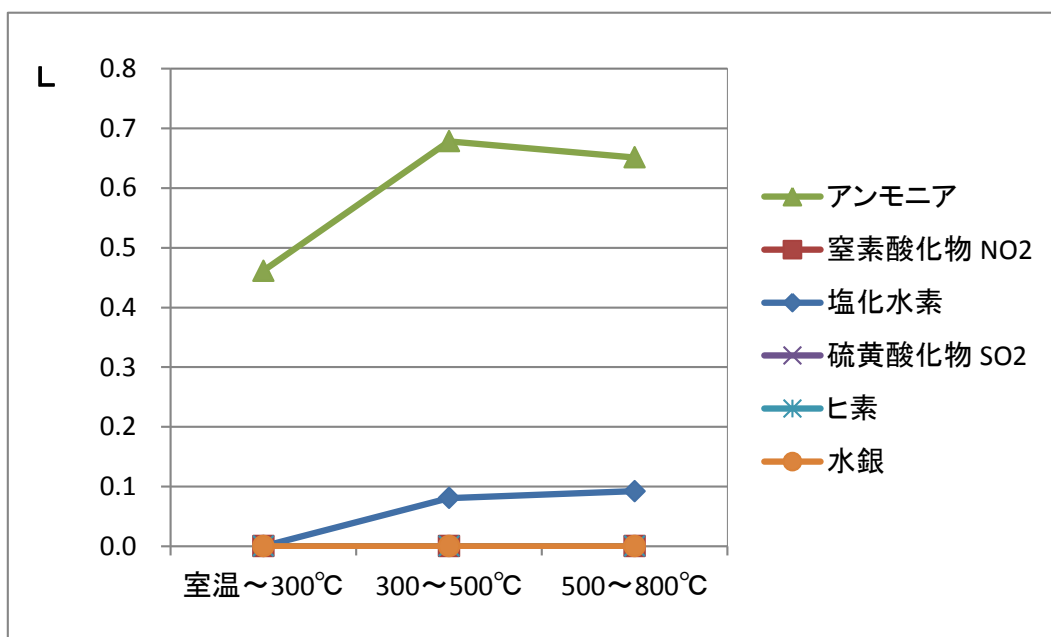


図 1 水酸化リチウムから発生した空間体積

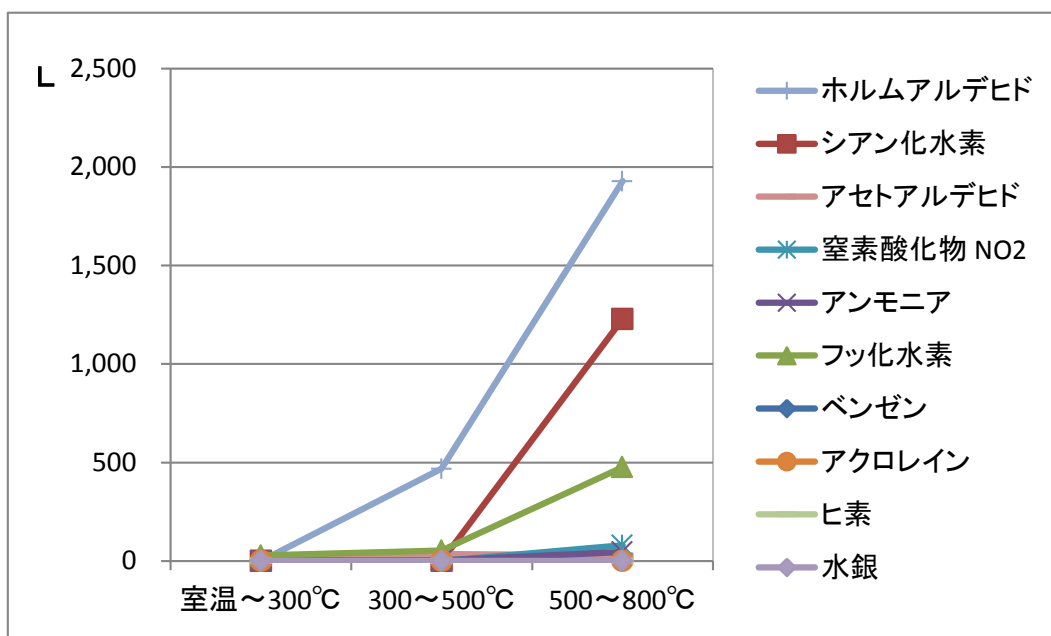


図 2 フロメトキンから発生した空間体積

5. 分析結果の詳細

候補物質の分析結果の詳細を以下に示す。なお、測定対象物質のうちクロマトグラムの測定チャート等が得られたものについてチャートを示した⁴。

5.1 水酸化リチウム

5.1.1 ガス検出量と空間体積

表 8 の通り。

表 8 発生ガス検出量

対象物質	温度範囲	検出量 μg/g	空間体積 L/mol	平均値 L
塩化水素	室温～300℃	< 0.10	< 0.1	0
		< 0.10	< 0.1	
		< 0.10	< 0.1	
	300～500℃	0.57	0.1	0.1
		0.26	0.1	
		0.34	0.1	
	500～800℃	0.45	0.1	0.1
		0.39	0.1	
		0.50	0.1	
窒素酸化物 NO ₂	室温～300℃	< 0.1	< 0.1	0
		< 0.1	< 0.1	
		< 0.1	< 0.1	
	300～500℃	< 0.1	< 0.1	0
		< 0.1	< 0.1	
		< 0.1	< 0.1	
	500～800℃	< 0.1	< 0.1	0
		< 0.1	< 0.1	
		< 0.1	< 0.1	
アンモニア	室温～300℃	5.0	0.4	0.5
		4.0	0.3	
		8.0	0.7	
	300～500℃	6.0	0.5	0.7
		10.0	0.8	
		9.0	0.7	
	500～800℃	8.0	0.7	0.7
		6.0	0.5	
		10.0	0.8	
硫黄酸化物 SO ₂	室温～300℃	< 0.1	< 0.1	0
		< 0.1	< 0.1	
		< 0.1	< 0.1	
	300～500℃	< 0.1	< 0.1	0
		< 0.1	< 0.1	
		< 0.1	< 0.1	
	500～800℃	< 0.1	< 0.1	0
		< 0.1	< 0.1	
		< 0.1	< 0.1	
ヒ素	全ヒ素	< 1	< 0.1	0
水銀	全水銀	< 1ppb	< 0.1	0
室温～300℃			0.4	0.5
			0.3	
			0.7	
300～500℃			0.6	0.8
			0.9	
			0.8	
500～800℃			0.7	0.8
			0.6	
			0.9	

⁴ 比色法、並びに全温度範囲で不検出であった物質のクロマトグラムは記載していない。

5.1.2 塩化水素（イオンクロマトグラム）

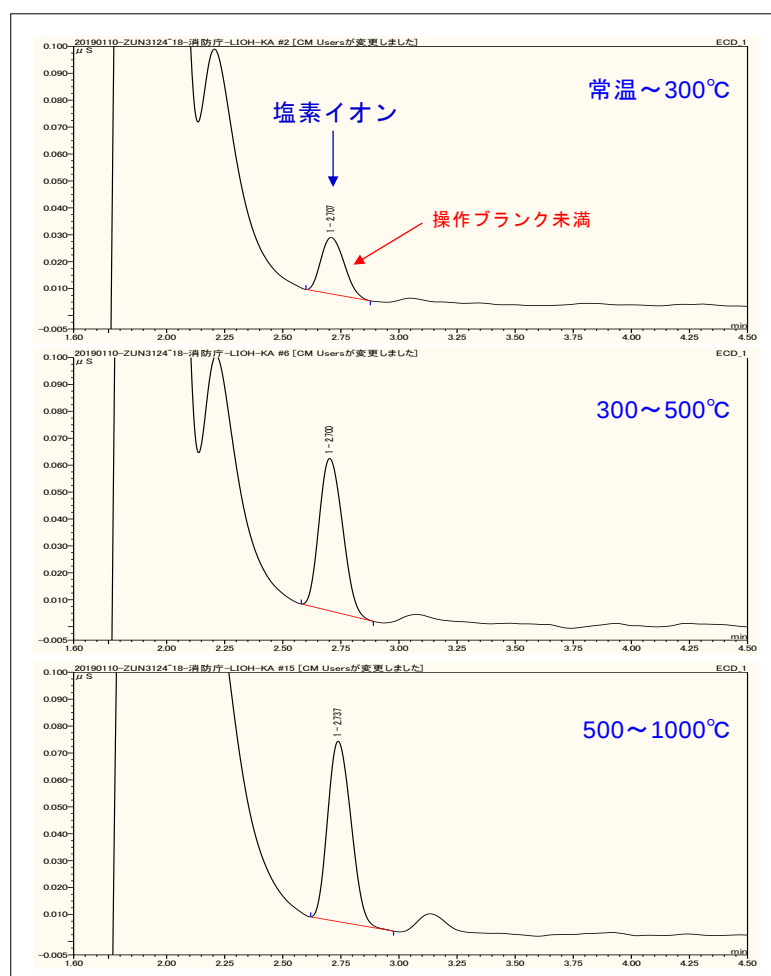


図3 塩素イオン-イオンクロマトグラム

5.1.3 TG-MS 分析

- (1) 水酸化リチウムの TG-MS 分析では、空気雰囲気・ヘリウム雰囲気ともに重量減少は見られたものの TIC（トータルイオンクロマトグラム）にイオン種が現れなかったことから、分解によって水素が発生している可能性がある。（図4，図5）
- (2) 水の脱離等は見られなかった。
- (3) 重量減少は空気雰囲気で 540～620℃，ヘリウム雰囲気で 430～533℃に見られた。この温度範囲で融解・分解・酸化していると考えられる。

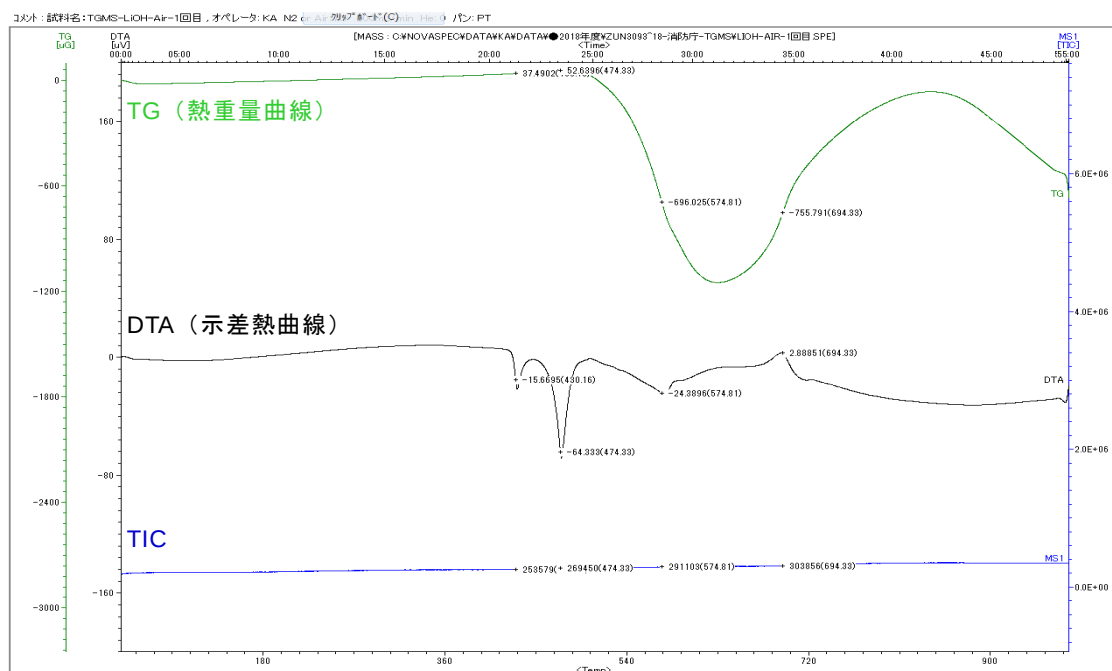


図4 TG-MS チャート (空気雰囲気)

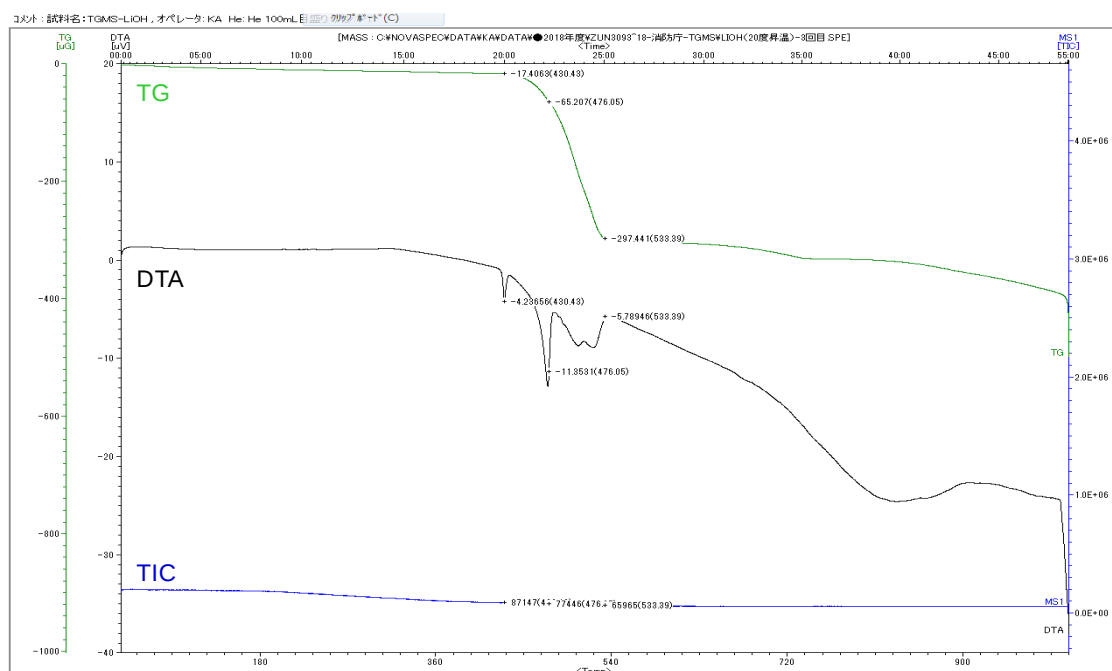


図5 TG-MS チャート (ヘリウム雰囲気)

5.2 フロメトキン

5.2.1 ガス検出量と空間体積

表 9 の通り。

表 9 発生ガス検出量

対象物質	温度範囲	検出量 μ g/g	LC50 となる 空間体積 L	平均 L
ベンゼン	室温～ 300℃	< 5	< 0.1	0
		< 5	< 0.1	
		< 5	< 0.1	
	300～ 500℃	< 5	< 0.1	0
		< 5	< 0.1	
		< 5	< 0.1	
	500～ 800℃	< 5	< 0.1	0
		< 5	< 0.1	
		< 5	< 0.1	
シアン化水素	室温～ 300℃	< 5	< 0.1	0
		< 5	< 0.1	
		< 5	< 0.1	
	300～ 500℃	< 5	< 0.1	0
		< 5	< 0.1	
		< 5	< 0.1	
	500～ 800℃	135	1,059	1,229
		227	1,781	
		108	847	
フッ化水素	室温～ 300℃	28	22.9	27.8
		35	28.6	
		39	31.9	
	300～ 500℃	68	55.7	52.7
		56	45.8	
		69	56.5	
	500～ 800℃	540	442	477
		615	503	
		592	485	
アンモニア	室温～ 300℃	10	0.8	0.8
		8	0.7	
		13	1.1	
	300～ 500℃	24	2.0	2.1
		26	2.1	
		29	2.4	
	500～ 800℃	665	54.1	46.4
		493	40.1	
		551	44.9	
窒素酸化物 NO ₂	室温～ 300℃	1.6	4.2	2.6
		0.5	1.3	
		0.9	2.4	
	300～ 500℃	< 0.1	< 0.1	0
		< 0.1	< 0.1	
		< 0.1	< 0.1	
	500～ 800℃	34.9	91.8	79.8
		24.8	65.2	
		31.3	82.3	
アクロレイン	室温～ 300℃	< 10	< 0.1	0
		< 10	< 0.1	
		< 10	< 0.1	
	300～ 500℃	< 10	< 0.1	0
		< 10	< 0.1	
		< 10	< 0.1	
	500～ 800℃	< 10	< 0.1	0
		< 10	< 0.1	
		< 10	< 0.1	
ホルムアルデヒド	室温～ 300℃	< 10	< 0.1	0
		< 10	< 0.1	
		< 10	< 0.1	
	300～ 500℃	628	464	468
		643	475	
		630	465	
	500～ 800℃	2260	1,669	1,929
		3003	2,218	
		2573	1,900	
アセトアルデヒド	室温～ 300℃	< 10	< 0.1	0.0
		< 10	< 0.1	
		< 10	< 0.1	
	300～ 500℃	1978	35.9	35.2
		1881	34.2	
		1950	35.4	
	500～ 800℃	1424	25.9	27.8
		1564	28.4	
		1603	29.1	
ヒ素	全ヒ素	< 1	< 0.1	0
水銀	全水銀	< 1ppb	< 0.1	0
室温～300℃			27.9	31.3
			30.6	
			35.3	
300～500℃			557	558
			557	
			560	
500～800℃			3,342	3,789
			4,636	
			3,388	

5.2.2 シアン化水素 (m/z=27 の GCMS イオンクロマトグラム)

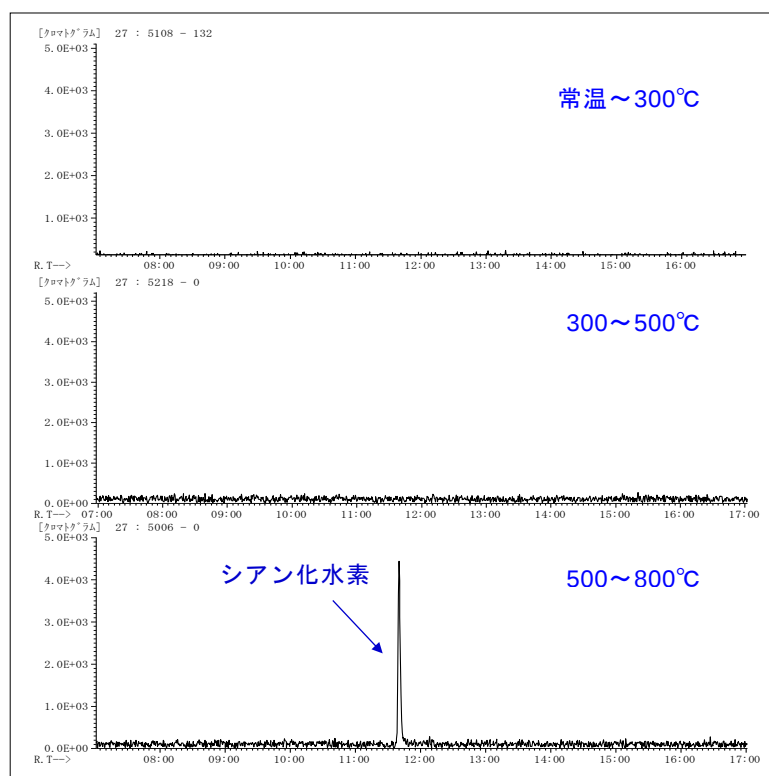


図6 シアン化水素-GCMS イオンクロマトグラム

5.2.3 窒素酸化物 (イオンクロマトグラム)

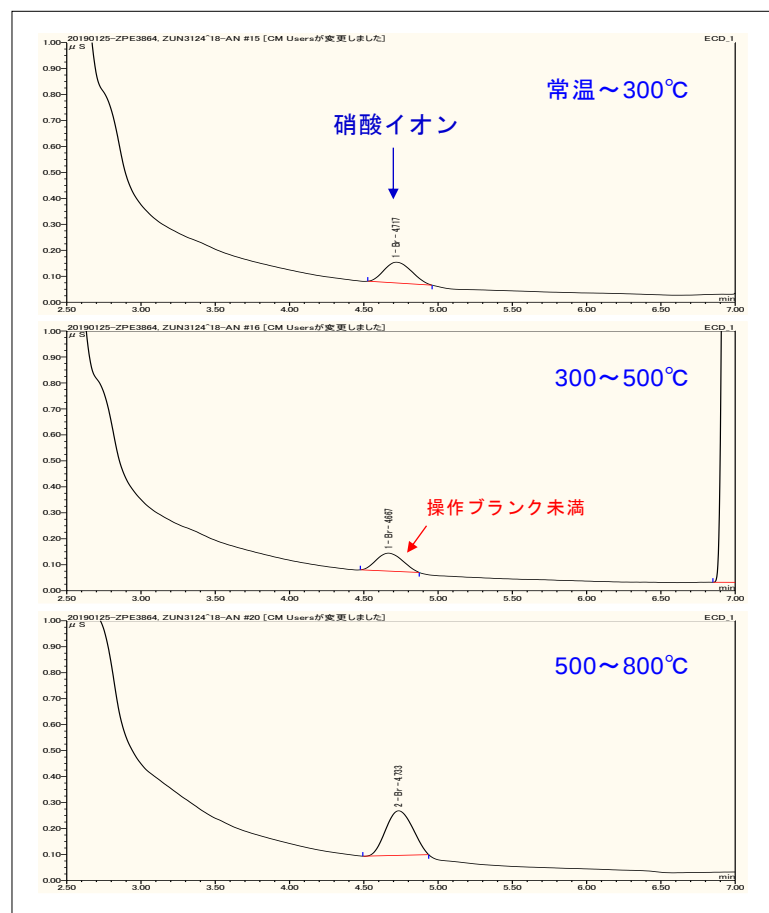


図7 硝酸イオン-イオンクロマトグラム

5.2.4 ホルムアルデヒド・アセトアルデヒド（GCMS トータルイオンクロマトグラム）

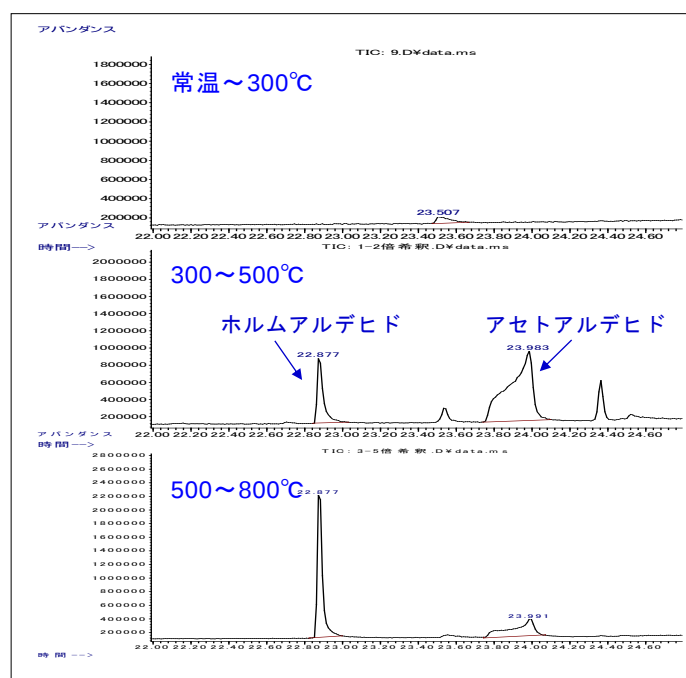


図8 アルデヒド類-GCMS クロマトグラム (TIC)

5.2.5 ベンゼン等の分析において検出された物質

バッグ捕集したガスを GCMS 分析した結果, ベンゼン等の対象ガスは検出されなかったが, 高温の温度範囲では図9に示した物質が検出された。

「(トリフルオロメトキシ)ベンゼン」「ヒドロキシ酢酸メチル」はフロメトキンの側鎖に相当する物質である。

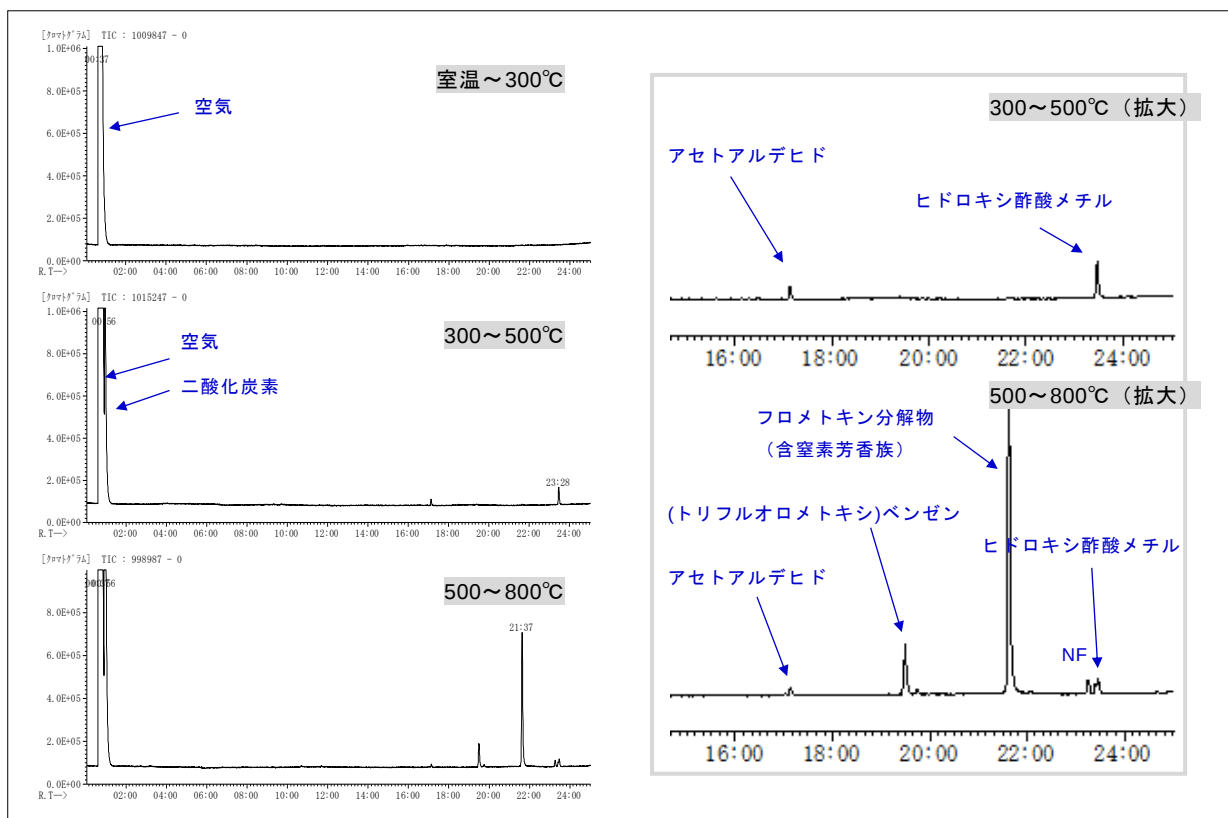


図9 バッグ捕集ガスの GCMS-TIC

5.2.6 TG-MS 分析

- (1) フロメトキンの TG-MS チャートは空気中とヘリウム中では殆ど変わらないが、空気中においては僅かな発熱が見られる。いずれも 120℃程度で融解し、210℃付近から蒸発・分解を始め、310℃までに 95%以上の減量が見られる。これは管状炉における燃焼温度（白煙発生温度）と異なるが、サイズ効果によるものと考えられる。
- (2) TIC におけるピークの MS スペクトルは、空気中とヘリウム中でほぼ同等であり、データベースではフロメトキン類似物質が候補に挙がった。ただし、MS スペクトルには分子イオン ($m/z=435$) が明確に出現しており、フロメトキンそのものが蒸発したものと考えられる。（図 12）
- (3) 後述の赤外線吸収スペクトル分析では分解物としてカルボニルが分解脱離した可能性が示唆されていることから、フロメトキン及び一部分解脱離したフロメトキンの両方が加熱によりガスとして揮散するものと考えられる。

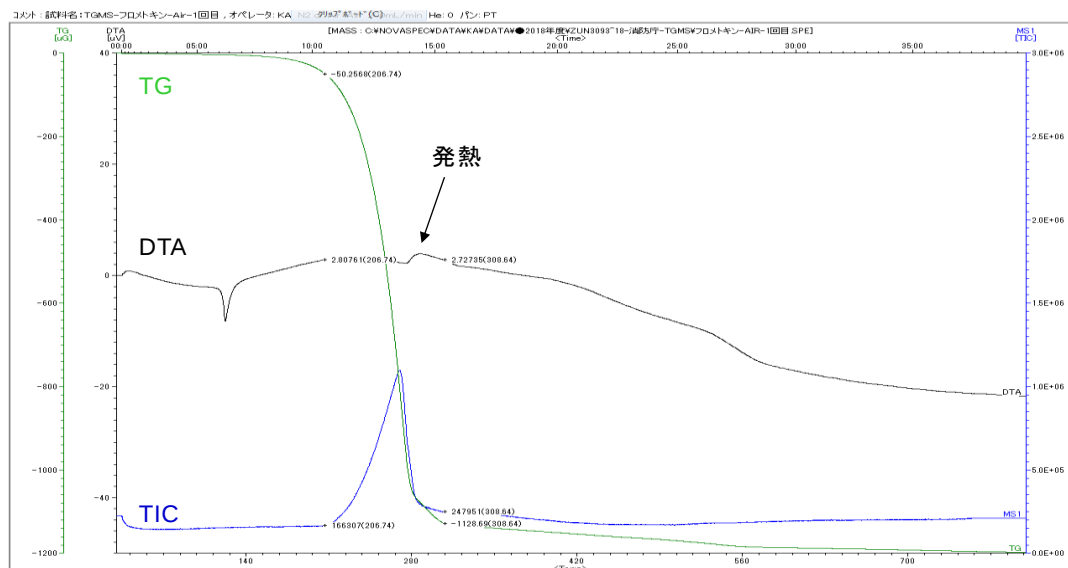


図 10 TG-MS チャート（空気雰囲気）

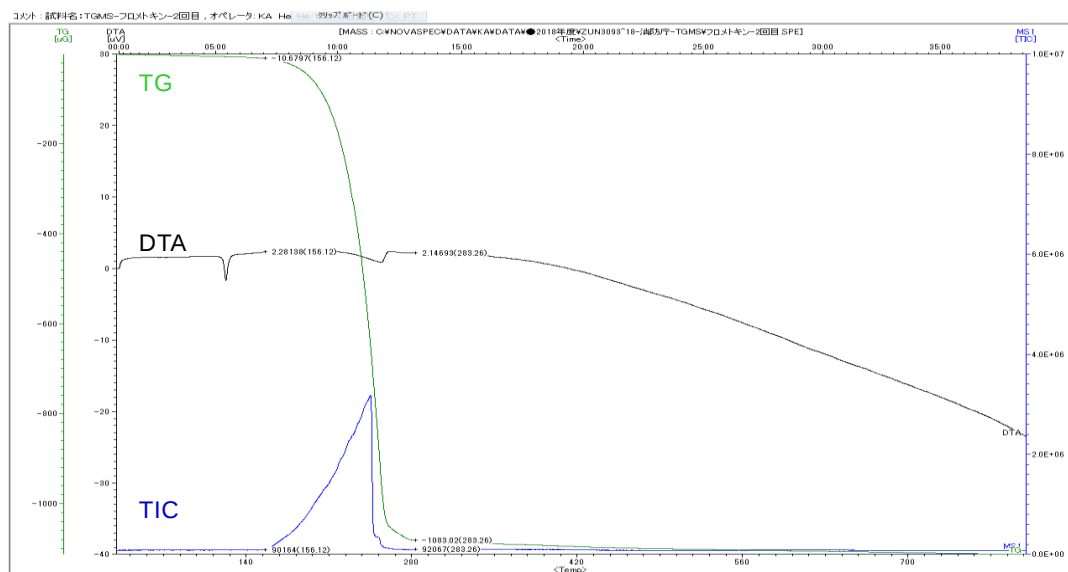


図 11 TG-MS チャート（ヘリウム雰囲気）

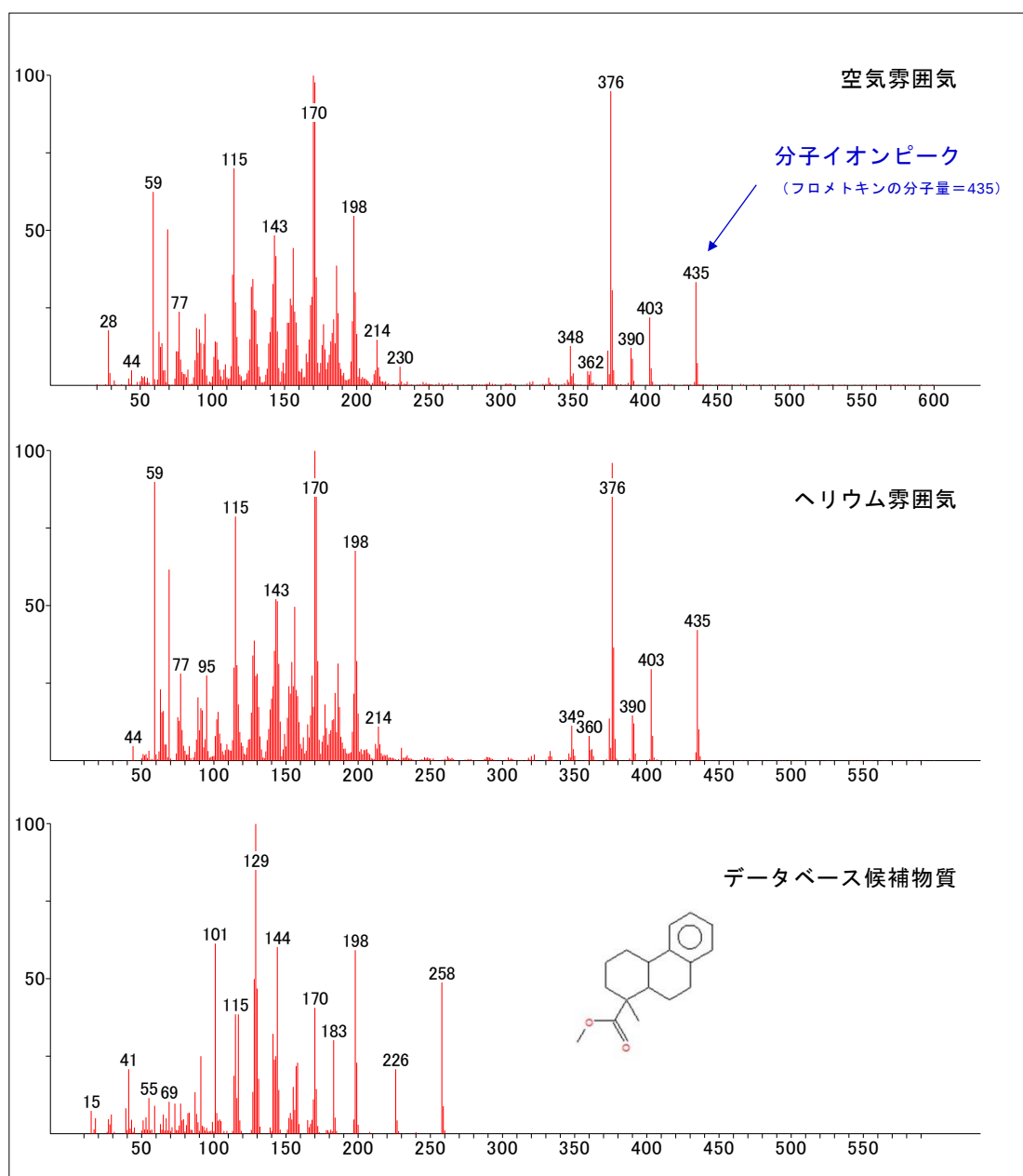


図 12 TIC ピーク（保持時間 13 分付近）の MS スペクトル

5.2.7 フロメトキン加熱時の白煙について

フロメトキンは 450℃くらいから白煙を出し始め、温度が更に高くなると黄煙を出して 680℃くらいで煙が出なくなった（写真 5）。煙を回収すると粉末状（一部、タール状物質もあり）であり、赤外線吸収スペクトル分析を実施したところフロメトキンに見られるカルボニルの吸収が消失していた。すなわち、粉状物質の化学構造は、基本骨格を維持したまま側鎖のエステル基が分解して脱離されたものと推測される。（図 13）

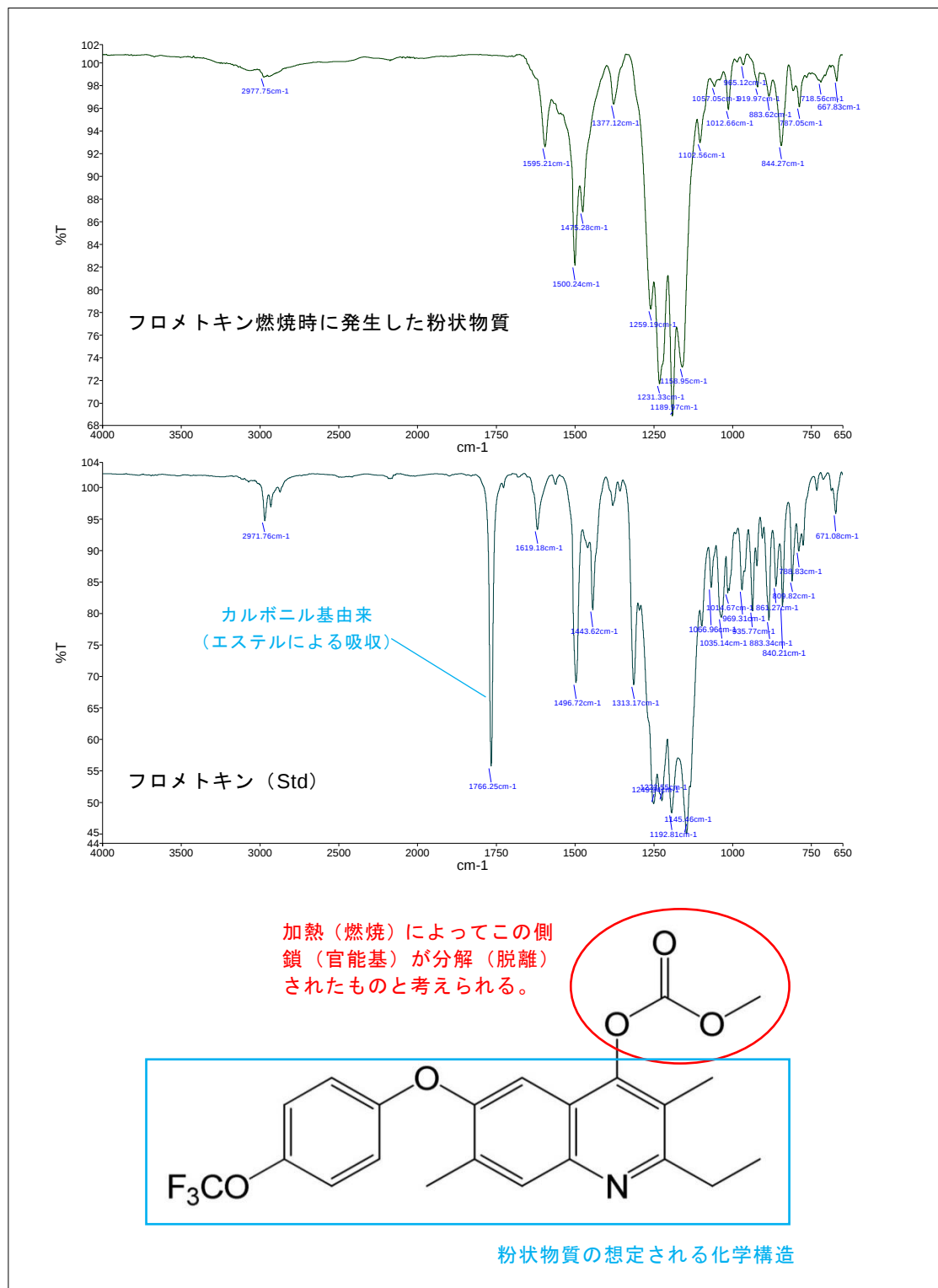


図 13 白煙（粉状物質）の赤外線吸収スペクトル

6. 分析結果のまとめ

分析結果の概要は以下の通り。

6.1 粒径確認試験

水酸化リチウムは粒状，フロメトキンはフレーク状で，フロメトキンは水酸化リチウムに比べて軟らかくて軽い。いずれも 2 mm 未満の粒子は 10%以上で，基準を満たしている。

6.2 加熱発生ガス分析

対象ガスの分析結果は表 5・表 6 に示す。

- (1) 水酸化リチウム及びフロメトキンの空間体積は，両者とも消防阻害物質の判定基準値（9780 L）を下回るものであった。
- (2) 発生ガス量は水酸化リチウムが 0.8 L，フロメトキンは 3789 L である。（1 mol 当たり）
- (3) 水酸化リチウムから検出された毒性ガスは塩化水素とアンモニアのみである。
- (4) フロメトキンから検出された毒性ガスはシアン化水素，フッ化水素，アンモニア，窒素酸化物，ホルムアルデヒド，アセトアルデヒドである。
- (5) 水酸化リチウムの加熱時には異常はなかったが，フロメトキンは 450℃付近から白煙を上げ始め，徐々に黄煙に変わり 680℃くらいで煙は収まった。この煙は粉状物質（一部，タール状物質あり）であり，赤外線吸収スペクトルからフロメトキンの側鎖が分解脱離した物質であると推測された。TG-MS 分析の結果から見ると，フロメトキンの 95 wt%以上がこの煙として揮散すると考えられる。フロメトキンは 450℃以上に加熱されることで，毒性は不明であるが大量の白煙が発生する。

以上

毒物劇物の判断基準

毒物劇物の判定基準

1. 毒物劇物の判定基準

毒物劇物の判定は、動物における知見、ヒトにおける知見、又はその他の知見に基づき、当該物質の物性、化学製品としての特質等をも勘案して行うものとし、その基準は、原則として次のとおりとする。

(1) 動物における知見

①急性毒性

原則として、得られる限り多様な暴露経路の急性毒性情報を評価し、どれか一つの暴露経路でも毒物と判定される場合には毒物に、一つも毒物と判定される暴露経路がなく、どれか一つの暴露経路で劇物と判定される場合には劇物と判定する。

(a) 経口 毒物：LD₅₀ が 50mg/kg 以下のもの
劇物：LD₅₀ が 50mg/kg を越え 300mg/kg 以下のもの

(b) 経皮 毒物：LD₅₀ が 200mg/kg 以下のもの
劇物：LD₅₀ が 200mg/kg を越え 1,000mg/kg 以下のもの

(c) 吸入 毒物：LC₅₀ が 500ppm(4hr) 以下のもの
(ガス) 劇物：LC₅₀ が 500ppm(4hr) を越え 2,500ppm(4hr) 以下のもの

吸入 毒物：LC₅₀ が 2.0mg/L (4hr) 以下のもの
(蒸気) 劇物：LC₅₀ が 2.0mg/L (4hr) を越え 10mg/L (4hr) 以下のもの

吸入 毒物：LC₅₀ が 0.5mg/L (4hr) 以下のもの
(ダスト、ミスト) 劇物：LC₅₀ が 0.5mg/L (4hr) を越え 1.0mg/L (4hr) 以下のもの

(d) その他

②皮膚に対する腐食性

劇物：最高 4 時間までの暴露の後試験動物 3 匹中 1 匹以上に皮膚組織の破壊、すなわち、表皮を貫通して真皮に至るような明らかに認められる壊死を生じる場合

③眼等の粘膜に対する重篤な損傷

眼の場合

劇物：ウサギを用いた Draize 試験において、少なくとも 1 匹の動物で角膜、虹彩又は結膜に対する、可逆的であると予測されない作用が認められる、または、通常 21 日間の観察期間中に完全には回復しない作用が認められる

または

試験動物 3 匹中少なくとも 2 匹で、被験物質滴下後 24、48 及び 72 時間における評価の平均スコア計算値が角膜混濁 ≥ 3 または虹彩炎 > 1.5 で陽性応答が見られる場合。

なお、上記のほか次に掲げる項目に関して知見が得られている場合は、当該項目をも参考にして判定を行う。

- イ 中毒徴候の発現時間、重篤度並びに器官、組織における障害の性質と程度
- ロ 吸収・分布・代謝・排泄動態・蓄積性及び生物学的半減期
- ハ 生体内代謝物の毒性と他の物質との相互作用
- ニ 感作の程度
- ホ その他

- (2) ヒトにおける知見
ヒトの事故例等を基礎として毒性の検討を行い、判定を行う。
- (3) その他の知見
化学物質の反応性等の物理化学的性質、有効な *in vitro* 試験^{※1}等における知見により、毒性、刺激性の検討を行い、判定を行う。
- (4) 上記(1)、(2)又は(3)の判定に際しては次に掲げる項目に関する知見を考慮し、例えば、物性や製品形態から投与経路が限定されるものについては、想定しがたい暴露経路については判定を省略するなど現実的かつ効率的に判定するものとする。
- イ 物性(蒸気圧、溶解度等)
 - ロ 解毒法の有無
 - ハ 通常の使用頻度
 - ニ 製品形態
- (5) 毒物のうちで毒性が極めて強く、当該物質が広く一般に使用されるか又は使用されると考えられるものなどで、危害発生の恐れが著しいものは特定毒物とする。

2. 毒物劇物の製剤の除外に関する考え方

毒物又は劇物に判定された物の製剤について、普通物への除外を考慮する場合には、その判断は、概ね次に定めるところによるものとする。なお、製剤について何らかの知見がある場合には(1)を優先すること。
ただし、毒物に判定された物の製剤は、原則として、除外は行わない。^{※2}

(1) 製剤について知見が有る場合^{※3}

①急性毒性が強いため劇物に判定された物の製剤を除外する場合は、原則として、次の要件を満たす必要があること。

- (a) 除外する製剤について、本基準で示された劇物の最も大きい急性毒性値(LD₅₀, LC₅₀)の10倍以上と考えられるものであること。この場合において投与量、投与濃度の限界において安全が確認されたものについては、当該経路における急性毒性は現実的な危害の恐れがないものと考えること。

(例) 経口 対象製剤 2,000mg/kg の投与量において使用した動物すべてに投与物質に起因する毒性徴候が観察されないこと。

- (b) 経皮毒性、吸入毒性が特異的に強いものではないこと。

②皮膚・粘膜に対する刺激性が強いため劇物に判定された物の製剤を除外する場合は、当該製剤の刺激性は、劇物相当(皮膚に対する腐食性、眼に対し重篤な損傷性又は同等の刺激性)より弱いものであること。

(例) 10%硫酸、5%水酸化ナトリウム、5%フェノールなどと同様以下の刺激性

③上記①及び②の規定にかかわらず、当該物の物理的・化学的性質、用途、使用量、製品形態等からみて、当該物の製剤による保健衛生上の危害発生の恐れがある場合には、製剤の除外は行わない。

(2) 製剤について知見が無い場合^{※4}

①急性毒性が強いため劇物に判定された物の製剤を除外する場合は、原則として、次の要件を満たす必要があること。^{※5, ※6}

下記の式により、【判定基準2. (1). ①に相当する含有率】を算出した含有率(%)以下を含有するものについては劇物から除外する。

$$\text{【判定基準2. (1). ①に相当する含有率】} = \frac{\text{【原体の急性毒性値】}}{\text{【毒性の最も大きい急性毒性値の10倍の値】}} \times 100\%$$

(例えば、経口急性毒性の場合: $LD_{50}=300\text{mg/kg} \times 10$)

②皮膚・粘膜に対する刺激性が強いため劇物に判定された物の製剤を除外する場合は、原則として、次の要件を満たす必要があること。^{※7, ※8}

2. (1). ②に相当する含有率(%)は、3%であり、3%未満を含有するものについては劇物から除外する。ただし、pH2 以下の酸、又は pH11. 5 以上の塩基等については、1%未満を含有するものについて劇物から除外する。

③上記①及び②の規定にかかわらず、当該物の物理的・化学的性質、用途、使用量、製品形態等からみて、当該物の製剤による保健衛生上の危害発生の恐れがある場合には、製剤の除外は行わない。

- ※1 皮膚に対する作用は皮膚腐食性試験 (TG 430, TG 431) と皮膚刺激性試験 (TG 439) の併用が推奨される。化学物質の皮膚腐食性又は皮膚刺激性が明確に分類され、皮膚刺激性を有するものと分類された場合は動物を用いた皮膚腐食性試験は不要であり、皮膚腐食性を有すると分類された場合は新たに急性経皮毒性試験は不要である。眼等の粘膜に対する作用は眼腐食性及び強度刺激性試験 (TG 437, TG 438, TG 460, TG 491) が推奨される。上記の *in vitro* 試験の実施に際しては、各試験の適用限界に留意が必要である。(TG[数字]; OECD 毒性試験ガイドライン No. [数字])
- ※2 用途、物質濃度、製品形態等から、保健衛生上の危害発生の恐れが考えられない場合は、例外的に除外している。
- ※3 国際機関や主要国等で作成され信頼性が認知されており、情報源を確認できる評価書等の知見が有る場合、当該知見を活用して製剤の除外を考慮しても差し支えない。
- ※4 試験の実施が技術的に困難な場合や、活用できる既知見が存在しない場合等に限られる。推定された含有率(%)以下において劇物相当以上の健康有害性を有するという知見、又は物性、拮抗作用等の毒性学的知見等より、劇物相当以上の健康有害性を示唆する知見がある場合は、この考え方は適用できない。
- ※5 この考え方は、国連勧告「化学品の分類および表示に関する世界調和システム (GHS)」3.1.3 を参照している。
具体的には、 LD_{50} が 1,000mg/kg の製剤を等容量の判定に影響のない物質 (例えば水) で希釈すれば、希釈製剤の LD_{50} は 2,000mg/kg となるという考え方を元にして。
- ※6 判定に影響のない物質 (例えば水) で希釈した場合を想定している。
- ※7 この考え方は、GHS3.2.3、GHS3.3.3 を参照している。
- ※8 判定に影響のない物質 (例えば水) で希釈した場合を想定している。

