

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)

令和2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.....	17
(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.....	20
ア 効物に指定された物質への対応.....	20
イ 効物から除外された物質への対応.....	20
(3) 消防活動阻害性の判定.....	20
(4) 結論.....	22
参考文献.....	23

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	25
	(Z) -1-クロロ-3, 3-トリフルオロプロペンリド	
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	37
	① 三塩化アルミニウム	
	② シクロヘキサー-4-エン-1, 2-ジカルボン酸無水物	
資料 3	毒物劇物の判断基準	52

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関すること

「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関すること

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 令和元年5月17日（金）	(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30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) 工業標準化法改正に伴う対応について (5) 臭素酸カリウムに係る対応について (6) 今後のスケジュールについて (7) その他「火災危険性を有するおそれのある物質」

第2回 令和元年9月13日（金）	(1) 「火災危険性を有するおそれのある物質」の対応について (2) 「消防活動阻害物質」の対応について (3) 「JIS規格」に係る対応について (4) 「臭素酸カリウム」に係る対応について (5) その他
第3回 令和2年3月13日（金）	(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報告書（案）」について (2) 「JIS規格」に係る対応について (3) 「臭素酸カリウム」に係る対応について (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학교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）

加藤 優奈	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
金地 隆志	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
安田 哲朗	消防庁危険物保安室 総務事務官

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否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	<ul style="list-style-type: none"> ○ 「常温」とは、温度20°C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°Cで液状であるもの又は温度20°Cを超える40°C以下の間に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	<ul style="list-style-type: none"> ○ 「加熱されること」とは、火災時にお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	<ul style="list-style-type: none"> ○ 「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	<ul style="list-style-type: none"> ○ 「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かを確認する。（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1mol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。 $24.45 \text{ [L/mol]} / 2,500 \text{ ppm} = 9,780 \text{ [\ell]}$ 〕

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1mol当たり9,780[\ell]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。

$$\text{ppmV} \doteq \text{mg/L} \times 1000 \times 24.45 / \text{分子量} \quad (1 \text{ 気圧}, 25^\circ\text{C} \text{ で換算した場合})$$

3 4時間以外のLC50は、下記の式により推定する。

$$\text{LC50(4hr)} \doteq \text{LC50(Ahr)} \sqrt{A} / 2$$

※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A1mol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： $0.5[\text{mg/L}] \times 1000 \times 24.45 / 130 = 94[\text{ppm}]$

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

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[L] > 9,780[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 リレーション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e M A R S（欧州委員会共同研究センター）
- ⑧ データベースF A C T S（オランダ応用科学研究所）
- 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29年度実績）」、「優先評価化学物質の製造・輸入数量（平成29年度実績）」及び「監視化学物質の製造・輸入数量（平成29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 17019の化学商品（化学工業日報社）（2019年版）において、16918の化学商品（化学工業日報社）（2018年版）と比較して新たに追加された物質
- ④ I A T A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30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（G H S）に分類された物質又は見直した物質（G H S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
 - 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
- 】
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】

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。

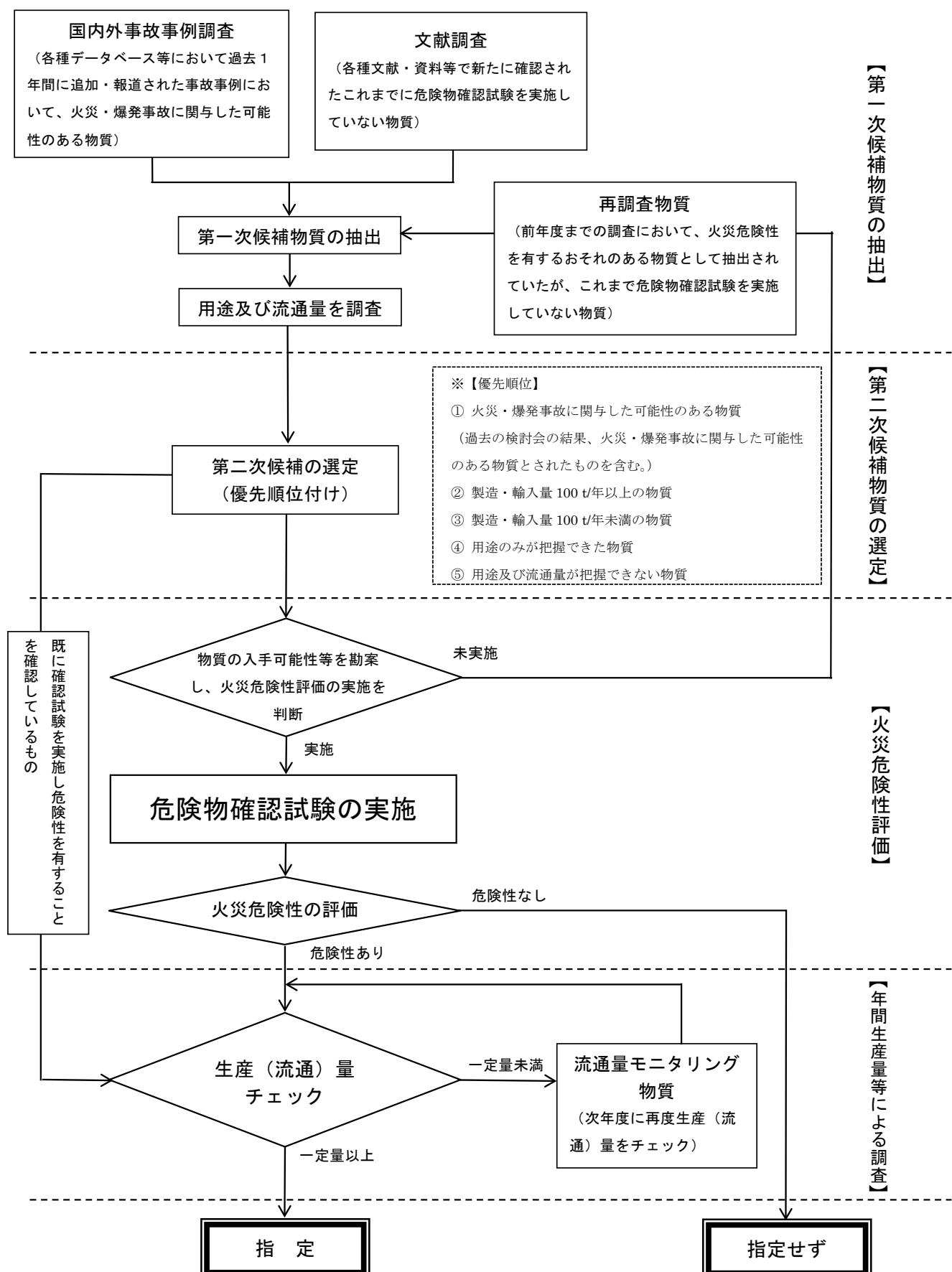


図 II-1 火災危険性を有するおそれのある物質の危険物指定の流れ

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фин
3	ナトリウムアミド	19	トリ- <i>t</i> -ブチルホスфин
4	窒化リチウム	20	ジアリルエーテル
5	ジフェニルホスфин	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фин
9	リン酸トリメチル	25	ラネニッケル(スポンジニッケル触媒)
10	アクリルアルデヒド(>90%) (アクリレイン)	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（1物質）

- ・ (Z)-1-クロロ-3, 3-トリフルオロプロペン

③再調査（10物質）

- ・デカボラン（14）
- ・1H-トリアジン
- ・ジチオりん酸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11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
- ・ジチオりん酸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（1物質）

- ・ (Z)-1-クロロ-3, 3-トリフルオロプロペン

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（2物質）
・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1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

物質名	二次候補物質のグループ
(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン	②

上記の1物質については、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のとおり危険性は認められなかった。

表II-6 確認試験結果

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)	
(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン	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11物質であった。

当該11物質について、表Ⅱ-7のとおり調査を行った。

表Ⅱ-7 調査対象物質一覧

区分	No.	物 質 名	対 応 の 要 否
劇 物 に 指 定	1	三塩化アルミニウム	要（非危険物・阻害性有り）
	2	シクロヘキサー-4-エン-1, 2-ジカルボン酸無水物	要（非危険物・阻害性有り）
	3	ジデシル（ジメチル）アンモニウム=クロリド	否（非危険物・阻害性無し）
	4	2-(ジメチルアミノ)エタノール	否（第4類危険物のため）
	5	トリクロロ(フェニル)シラン	否（第4類危険物のため）
	6	ヘキサン酸	否（第4類危険物のため）
	7	ヘプタン酸	否（第4類危険物のため）
	8	ペンタン酸	否（第4類危険物のため）
劇 物 か ら 除 外	9	4-(2, 2-ジシアノエテン-1-イル)フェニル=2, 4, 5-トリクロロベンゼン-1-スルホナート	否（未指定物質のため）
	10	2-(ジメチルアミノ)エチル=メタクリレート	否（未指定物質のため）
	11	水酸化リチウムー水和物	否（未指定物質のため）

(2) 消防活動阻害物質への追加又は除外の検討

ア 劇物に指定された物質への対応

表Ⅱ-7 No. 1からNo. 8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. 1及びNo. 2 (2物質)

「三塩化アルミニウム」及び「シクロヘキサー4-エン-1, 2-ジカルボン酸無水物」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。

(イ) No. 3 (1物質)

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。

(ウ) No. 4からNo.8まで (5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 劇物から除外された物質への対応

表Ⅱ-7 No. 9からNo.11までの3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。

(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「三塩化アルミニウム」及び「シクロヘキサー4-エン-1, 2-ジカルボン酸無水物」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等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 三塩化アルミニウムの発生ガス検出量と判定結果

対象物質	試料量	生成量 mass%		LC50 となる空間体積 (L)		LC50 となる空間体積 (L) 平均値	
		発生ガス	水への溶解量	発生ガス	水への溶解量	発生ガス	水への溶解量
塩化水素 HCl	10g	0.57	79.5	360	50371	680	50455
		1.45	79.8	921	50552		
		1.12	79.6	760	50443		
	20g	2.56	75.8	1,638	48041	1556	49739
		2.50	79.7	1,586	50481		
		2.28	80.0	1,443	50694		
	50g	3.18	79.5	2017	50366	2114	50533
		3.36	79.8	2127	50539		
		3.47	80.0	2199	50694		
塩素ガス Cl ₂	10g	<1 ppm	<1 ppm	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
		<1 ppm	<1 ppm	<0.1	<0.1		
		<1 ppm	<1 ppm	<0.1	<0.1		
	20g	<1 ppm	<1 ppm	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
		<1 ppm	<1 ppm	<0.1	<0.1		
		<1 ppm	<1 ppm	<0.1	<0.1		
	50g	<1 ppm	<1 ppm	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
		<1 ppm	<1 ppm	<0.1	<0.1		
		<1 ppm	<1 ppm	<0.1	<0.1		
ヒ素	全ヒ素	<1 ppm	<1 ppm	<0.1	<1 ppm	<0.1	<1 ppm
水銀	全水銀	<1ppb	<1ppb	<0.1	<1ppb	<0.1	<1ppb
合計 試料量 10g						680	50455
20g						1556	49739
50g						2114	50533

【※分析結果の詳細は『資料2』参照。】

表Ⅱ－8－2
シクロヘキサ－4－エン－1, 2－ジカルボン酸無水物発生ガス量と判定結果

対象物質	温度範囲	検出量 $\mu\text{g/g}$	LC50 となる 空間体積 L	平均 L	対象物質	温度範囲	検出量 $\mu\text{g/g}$	LC50 となる 空間体積 L	平均 L	
窒素酸化物	室温～300°C	<0.1	<0.1	<0.1	ホルムアルデヒド	室温～300°C	<10	<0.1	<0.1	
		<0.1	<0.1				<10	<0.1		
		<0.1	<0.1				<10	<0.1		
	300～500°C	<0.1	<0.1			300～500°C	128	33		
		<0.1	<0.1				69	18		
		<0.1	<0.1				43	11		
	500～800°C	<0.1	<0.1			500～800°C	2991	772		
		<0.1	<0.1				3425	884		
		<0.1	<0.1				3069	792		
ベンゼン	室温～300°C	<5	<0.1	172	アセトアルデヒド	室温～300°C	<10	<0.1	<0.1	
		<5	<0.1				<10	<0.1		
		<5	<0.1				<10	<0.1		
	300～500°C	6	<0.1			300～500°C	<10	<0.1		
		8	<0.1				<10	<0.1		
		7	<0.1				<10	<0.1		
	500～800°C	39203	133			500～800°C	1566	10		
		78521	267				1200	8		
		33854	115				1262	8		
アクロレイン	室温～300°C	<10	<0.1	1650	ヒ素 水銀	全ヒ素	<1	<0.1	<0.1	
		<10	<0.1			全水銀	<1ppb	<0.1		
		<10	<0.1			室温～300°C				
	300～500°C	<10	<0.1			300～500°C				
		<10	<0.1			500～800°C				
		<10	<0.1			2647				

(4) 結論

分析の結果、「三塩化アルミニウム」について、当該物質 1 mol から生成した有害な気体（塩化水素）は、LC50 となる空間体積に換算すると基準値（9,780 リットル以上）を大きく上回っているとともに、当該気体が溶解した水溶液は強い酸性により消防活動において支障となるおそれがあることから、消防活動阻害物質に指定することが適当である。

《参考文献等》

- 1 「プレスリック危険物ハンドブック」
Bretherick, Leslie ; Urben, 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 國際化學物質安全性カード(ICSC)日本語版 (IPCS: 國際化學物質安全計画)
- 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所 (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

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

(Z) - 1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンリド

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	(Z)-1-ケロ-3,3,3-トリフルオロ-ロペン					
製造会社 又は 輸入会社	住所	Tel				
	名称	FAX				
組 成	全成分（化学名）及びそれぞれの含有率（重量%）					
状 態 (○印)	固体 [塊状 · 粉粒状 · ペースト状 · その他 ()] <input checked="" type="checkbox"/> 液体					
試験結果 (○印)	熱分析試験	危険性	有	·	<input checked="" type="checkbox"/> 無	試験データは 別添
	圧力容器試験	ランク	1	·	2	
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 <input checked="" type="checkbox"/> III 非危険物					
品 名	第五類 _____					
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						

(A 4)

注1) 必要事項を記入し、該当する項目を○で囲むこと。

注2) ※印の欄は記入しないこと。

4.1 結果

4.1.1 圧力容器試験

試験名	圧力容器試験		
試験実施日	2019年 12月 12日		
試験場所	日本カーリット(株) 危険性評価試験所		
試験実施者	佐藤 さとみ		
試験条件	温度 (18 °C) 湿度 (32 %)		
破裂板の 破裂圧力	(6.1) × 10 ⁵ Pa		
昇温速度	40.5°C/min (シリコンオイルで100~200°C)		
試験物品名	(Z)-1-クロ-3,3,3-トリフルオロプロパン		
試験結果	オリフィス板の孔径	9.0mm	1.0mm
	1回目	破裂せず	破裂せず
	2回目	実施せず	"
	3回目	"	"
	4回目	"	"
	5回目	"	"
	6回目	"	"
	7回目	"	実施せず
	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)

4.1.2 热分析試験

試験名		熱分析試験		
試験実施日		2019年 12月 10日～12日		
試験場所		日本カーリット株式会社 危険性評価試験所		
試験実施者		佐藤 美生		
試験条件		温度(20°C) 湿度(30%)		
昇温速度		10°C/min		
試験装置	名称 型式	セイコーインスツルメンツ(株)製 示差走査熱量計(DSC) EXSTAR 6000 DSC 6200型		
	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	99.5%以上		99.0%以上
	製造会社	和光純薬工業(株)		Sigma-Aldrich Japan
		発熱開始温度	発熱量	発熱開始温度
	1回目	321.2 °C	3513.7 J/g	105.8 °C
	2回目	323.1 °C	3859.5 J/g	105.4 °C
	3回目	323.1 °C	3574.2 J/g	105.5 °C
試験物品の試験	4回目	320.0 °C	3568.1 J/g	105.2 °C
	5回目	322.7 °C	3598.6 J/g	105.7 °C
	平均値	322.0 °C	3622.8 J/g	105.5 °C
	試験物品名	(Z)-1-クロ-3,3,3-トリフルオロプロパン		
		発熱開始温度	発熱量	
	1回目	—	—	—
試験物品の試験	2回目	—	—	—
	3回目	—	—	—
	4回目	—	—	—
	5回目	—	—	—
	平均値	—	—	—
	判定(O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

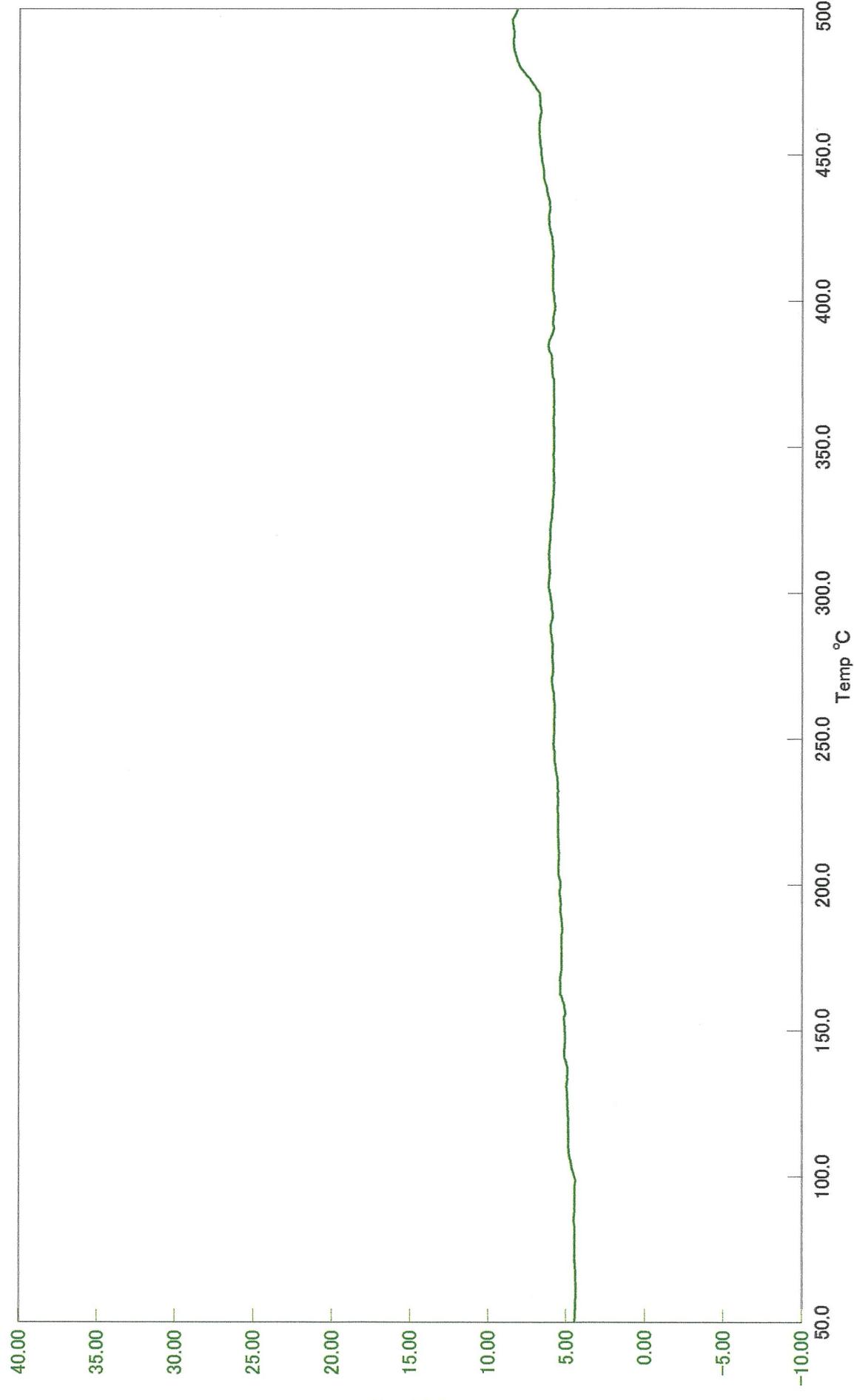
注3) ※判定線上、又はそれより上部にある場合 (危険性有)

判定線より下にある場合 (危険性無)

モジュール:
DSC-01
測定日付:
2019/12/10
(Z) -1-pp-3, 3-ト-7-プロブ^o
サンプル質量:
0.730 mg
リフアレンス名:
Al203
リフアレンス質量:
1.090 mg

コメント:
オペレータ:
TA7000
パン: SUS密封

温度ログラム:
°C °C/min min s
1* 20 20 10 2 0.5
2* 20 520 10 5 0.5

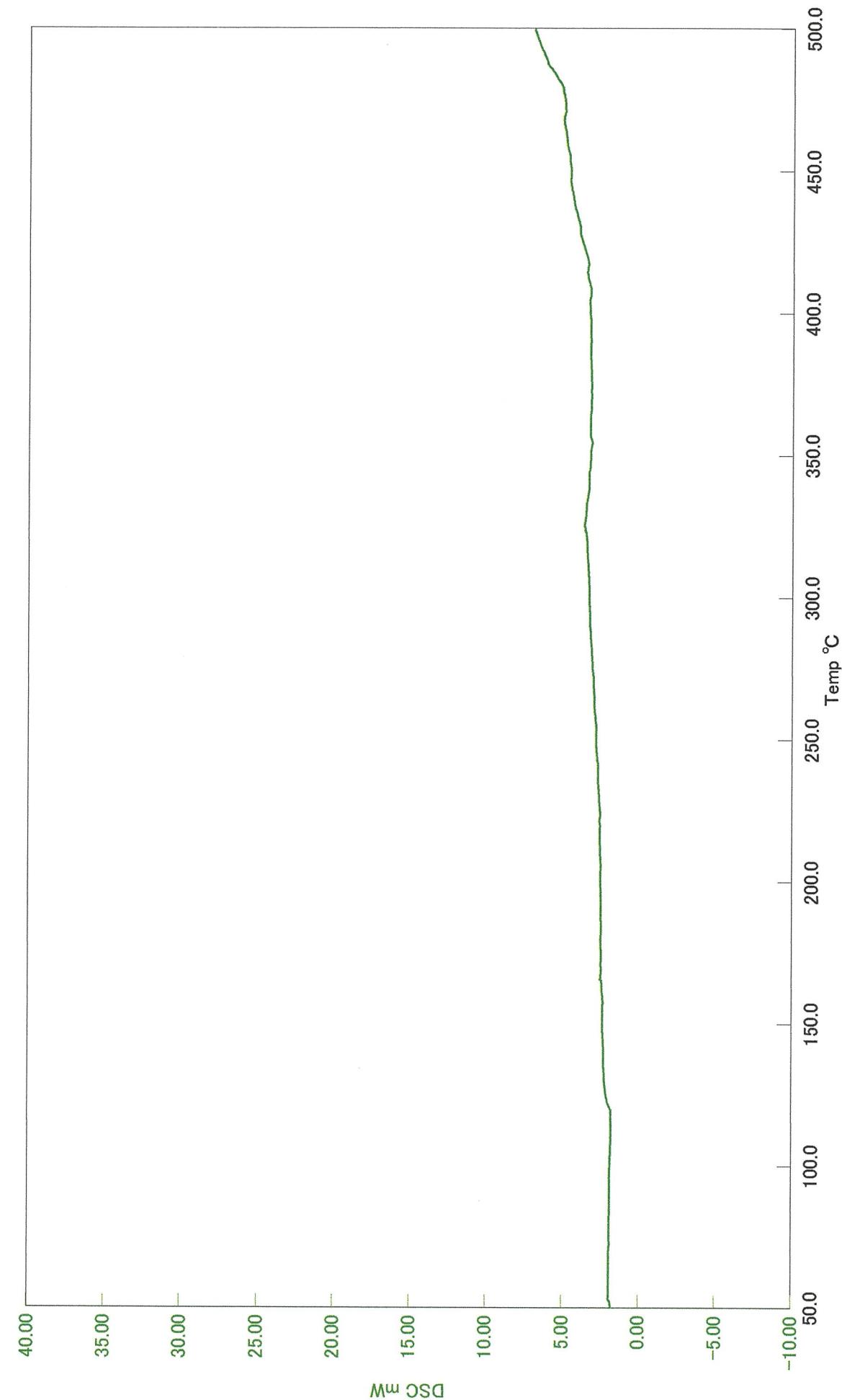


モジュール名:
モード:
測定日付:
サンプル名:
サンプル質量:
リフアレンス名:
リフアレンス質量:

DSC
387E-02
2019/12/10
(Z)-1-ブロ-3,3-トリブローブ
1.120 mg
Al203
1.090 mg

温度プロファイル:
1* 20 20 10 2 0.5
2* 20 620 10 5 0.5

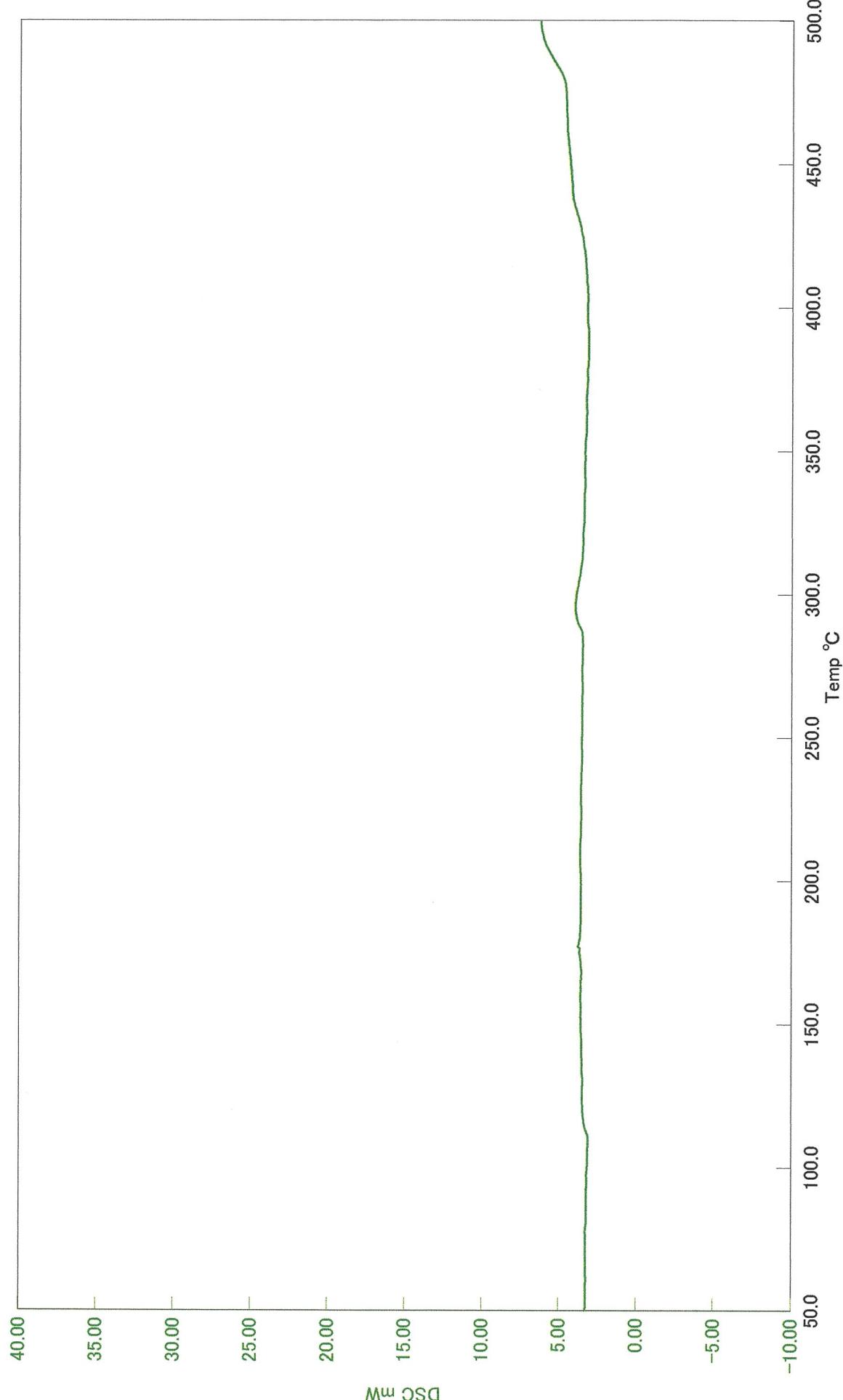
コメント:
オペレータ: TA7000
パン: SUS密封



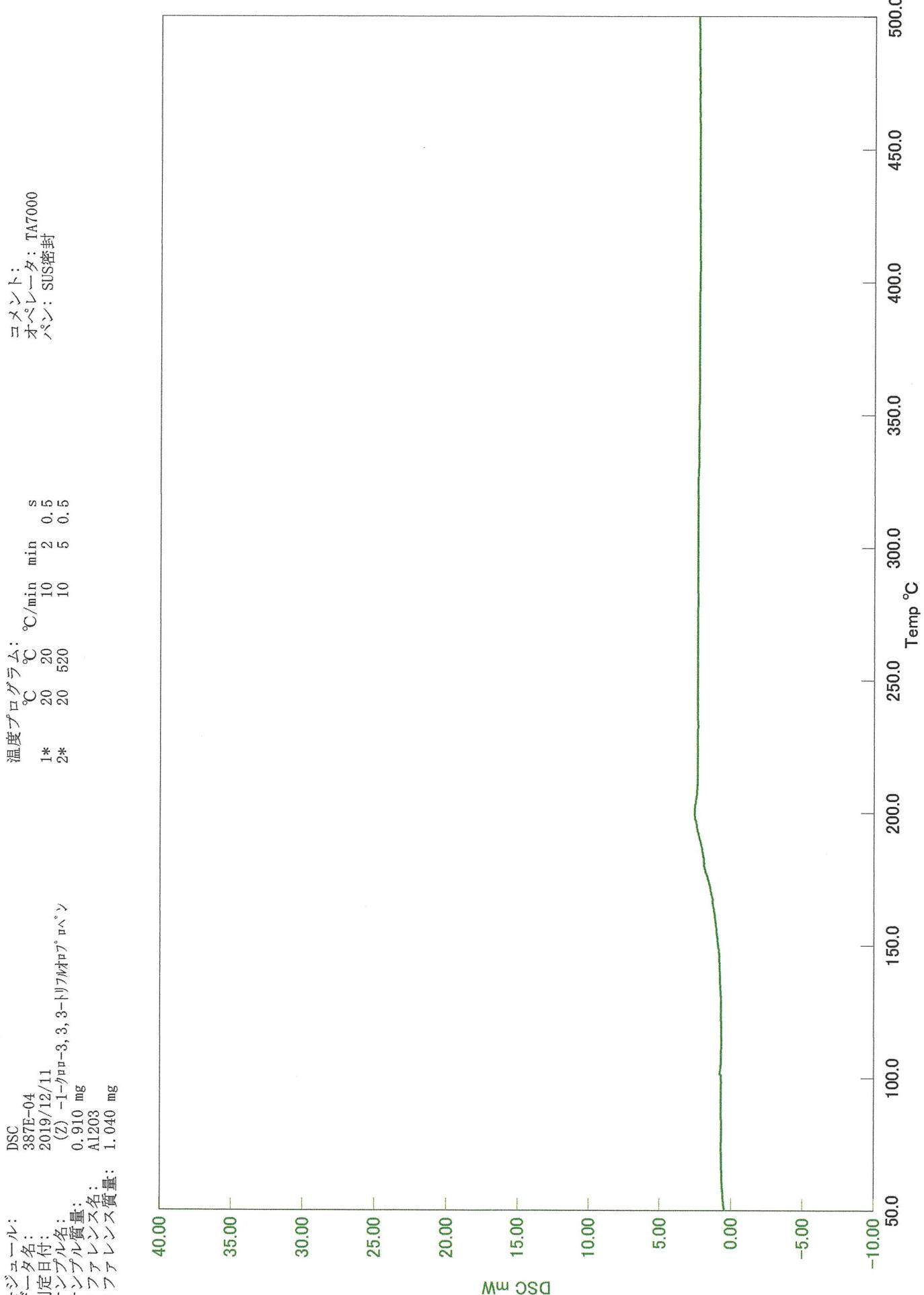
モジユーナル:
DSC-03
測定日付:
2019/12/11
(Z)-1-ブロ-3,3-トリフルオロプロパン
サンプル質量:
0.960 mg
リフアレンス名:
Al203
リフアレンス質量:
1.030 mg

コメント:
オペレータ:
TA7000
バン: SUS密封

温度ログラム:
°C °C °C/min min s
1* 20 20 10 2 0.5
2* 20 520 10 5 0.5



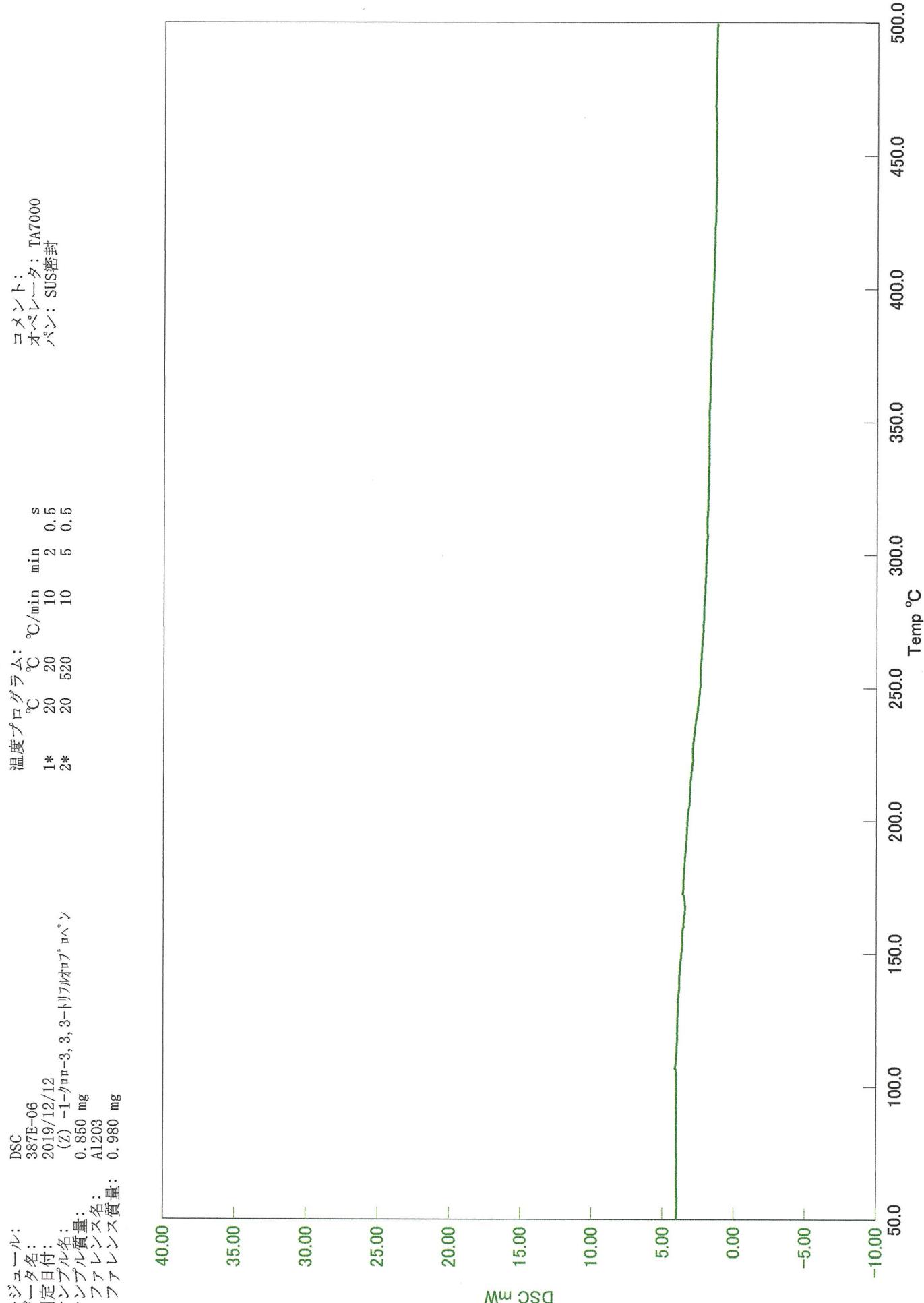
モジュール:	DSC
データ名:	387E-04
測定日付:	2019/12/11
サンプル名:	(Z)-1-ブロ-3, 3-ブリフルオロブロ-ロペ ^ア ン
質量:	0.910 mg
サンプル名:	Al2O3
質量:	1.040 mg
リファレンス名:	リファレンス質量:



モジユール名:
デニタル名:
測定日付:
サンプル名:
サンプル質量:
リフアレンス名:
リフアレンス質量:
モジユール名:
デニタル名:
測定日付:
サンプル名:
サンプル質量:
リフアレンス名:
リフアレンス質量:

DSC
387E-06
2019/12/12
(Z)-1-ブン-3,3-トリブロブ^oロヘキサノ^o
0.850 mg
Al2O3
0.980 mg

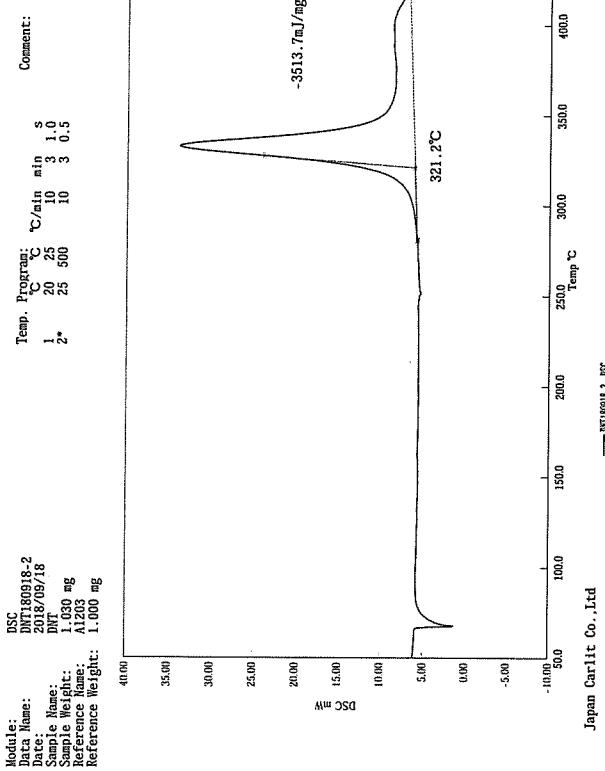
コメント:
オペレータ:
ベン: SUS密封



標準物質の測定値

1) 2, 4-ジニトロトルエン

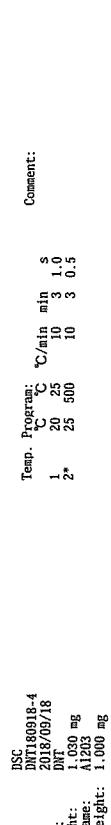
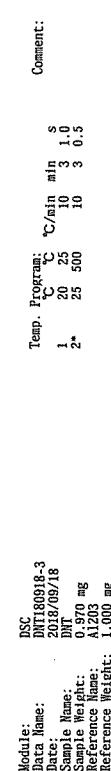
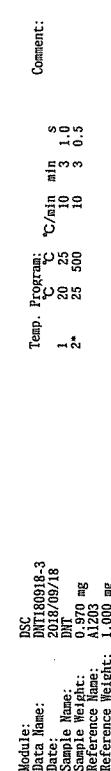
	発熱開始温度 (°C)	熱量 (J/g)
1回目	321.2	3513.7
2回目	323.1	3859.5
3回目	323.1	3574.2
4回目	320.0	3568.1
5回目	322.7	3568.6
平均	322.0	3622.8

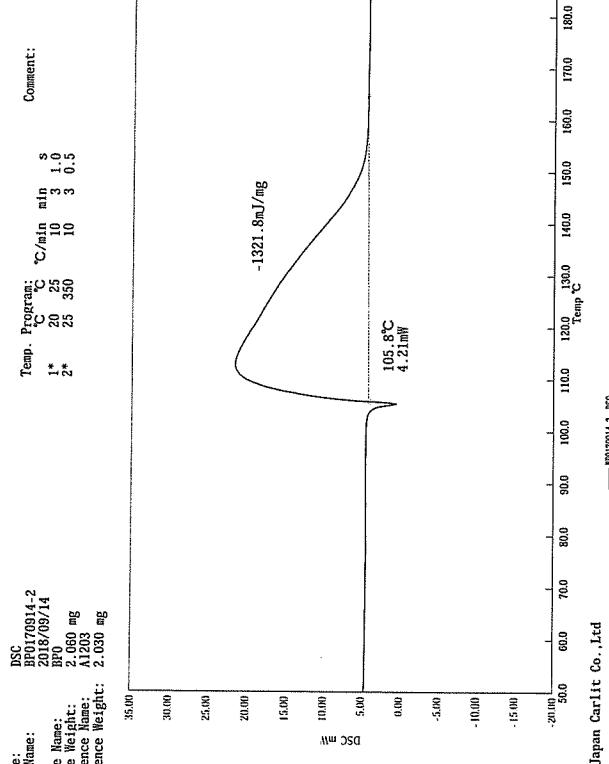


Module: DSC
Data Name: DTI180918-4
Date: 2018/09/18
Sample Name: DTI
Sample Weight: 1.030 mg
Reference Name: Al2O3
Reference Weight: 1.000 mg

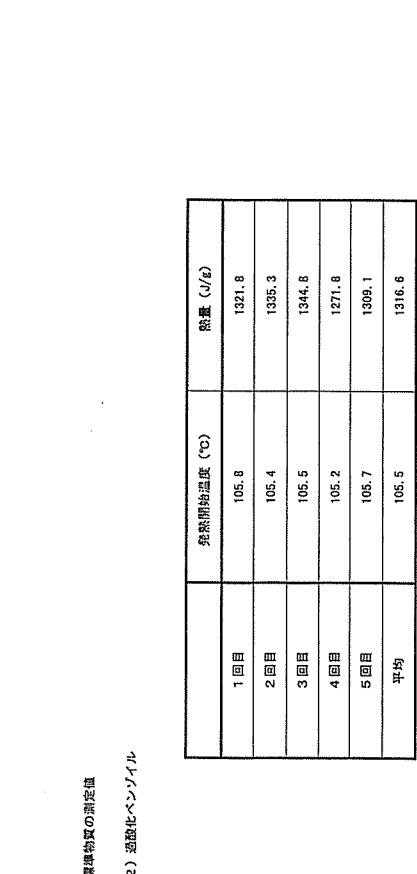
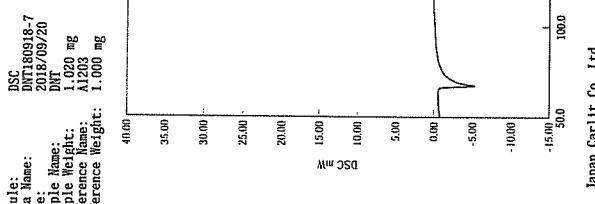
Temp. Program: °C/min min S
1 20 3 1.0
2* 25 500 10 3 0.5

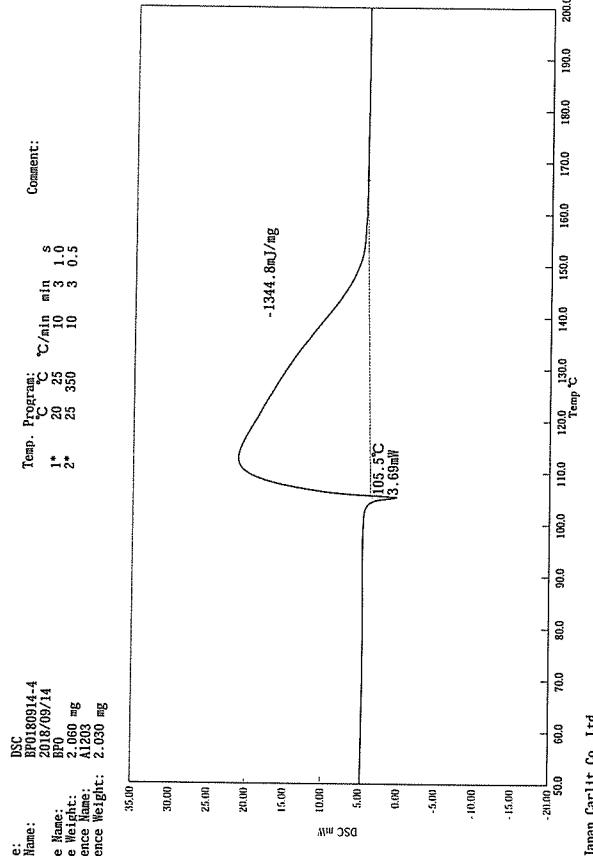
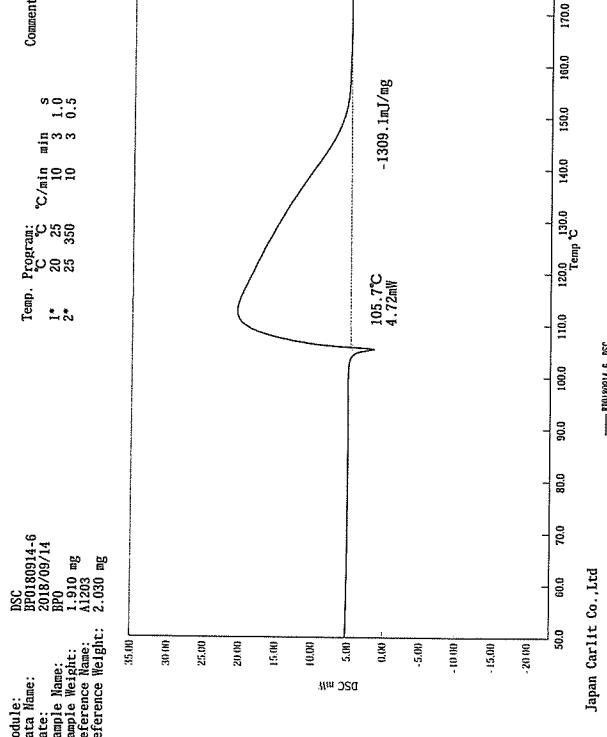
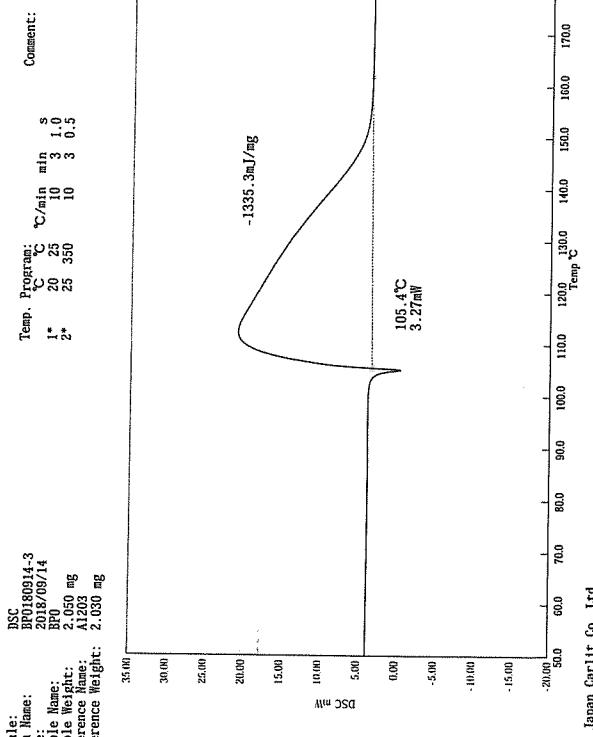
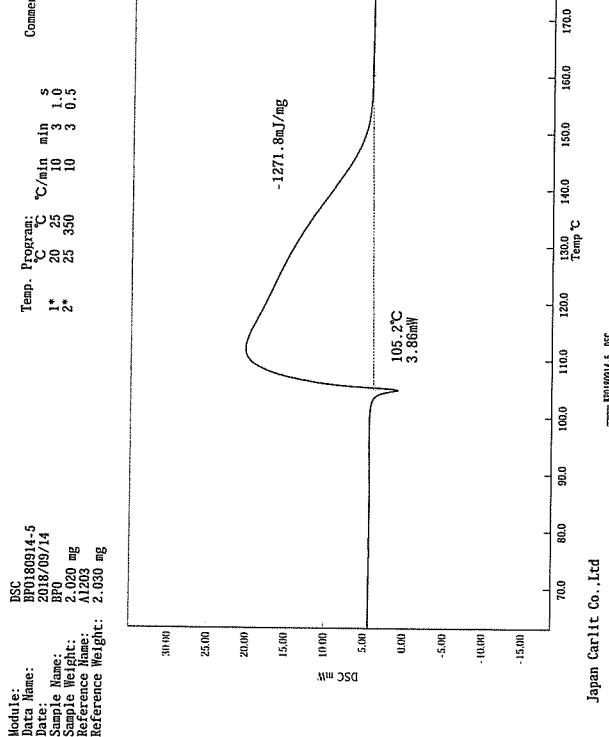
Comment: -3574.2mJ/mg





2) 過酸化ベンゾイル





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 三塩化アルミニウム
- ② シクロヘキサー-4-エン-1, 2-ジカルボン酸無水物

NKKK DRAFT

セキュリティ管理のため、ヘッダーは正本にのみ記載いたします。

(Ref. KA)

分析報告書

横浜

2019年12月25日

Report No.ZUN3130/19

消防活動阻害物質の候補物質の加熱発生ガス等分析業務

目次

1. 分析目的	2
2. 供試試料	2
3. 分析内容	3
3.1 試験分析方法	3
3.2 分析装置・条件	6
4. LC50 となる空間体積の算出方法	7
5. 分析結果の概要	7
5.1 粒径確認試験	7
5.2 毒性ガスにより LC50 となる空間体積	8
6. 分析結果の詳細	9
6.1 塩化アルミニウム	9
6.2 テトラヒドロ無水フタル酸	10
7. 分析結果のまとめ	14

この証明書は偽造防止処置が施されております。記載内容に疑義のある場合は Original Report でご確認ください。

この検査は、公益財団法人 日本適合性認定協会（JAB）により認定された一般財団法人 日本海事協会（ClassNK）によって、IS09001/JISQ9001への適合が登録されている品質マネジメントシステムの下で実施された。

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あるいは水と反応して発生する気体の分析を行い、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「三塩化アルミニウム」「シクロヘキサ-4-エン-1,2-ジカルボン酸無水物」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) 三塩化アルミニウム (>98%, 無水)	D4SMO-BM	500 g	東京化成工業株式会社
(2) シクロヘキサ-4-エン-1,2-ジカルボン酸無水物 (>98%)	L3T8OAD	500 g	東京化成工業株式会社

※ 以降、試料名は「塩化アルミニウム」と記載する。



写真1 供試試料

3. 分析内容

分析内容は以下の通り。

3.1 試験分析方法

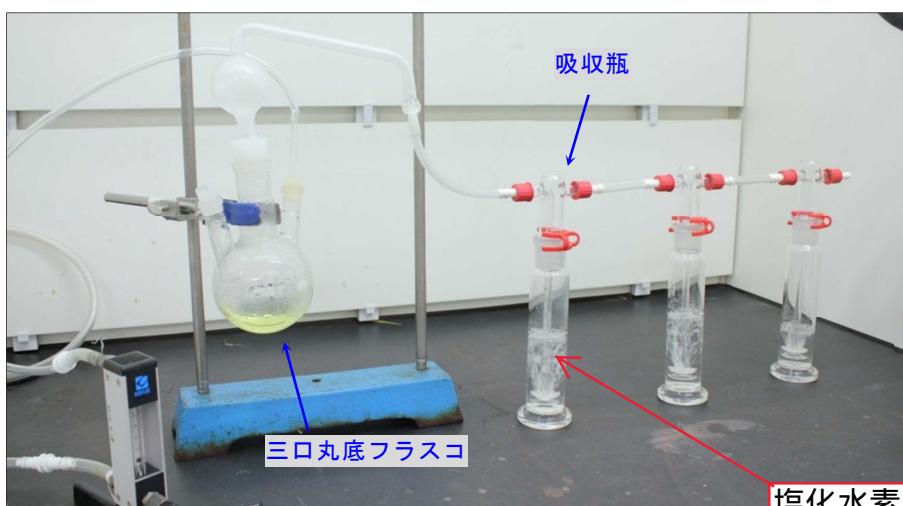
3.1.1 粒径確認試験

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 水添加により発生するガスの測定（塩化アルミニウム）

三口丸底フラスコに試料を入れ、水を添加した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 2 に示す。なお、試料量によって発生ガス量が異なることから、10 g, 20 g, 50 g で試験を行った。

- (1) 三口丸底フラスコの一方に吸収瓶、一方に水添加用シリンジ、一方に窒素吹込み口を取り付け、フラスコに試料を入れる。（写真 2, 写真 3）
- (2) 窒素吹込み口を閉じた状態で水をゆっくりと添加し、発生したガスを吸収瓶へ流す。
- (3) 反応が収束した後、窒素を吹込み、フラスコ内のガスを吸収瓶へ流す。
- (4) フラスコから吸収瓶へのライン内に付着した水を吸収瓶内の吸収液と合わせ、JIS 試験規格に準じた方法で定量した。また、フラスコ内の水溶液についても分析した。



3.1.3 加熱発生ガスの測定（テトラヒドロ無水フタル酸）

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4、写真5）
- ② 燃焼管は、中空の内径24mm×長さ700mmのアルミナ管を使用した。
- ③ 試料の加熱温度範囲は、a)室温～300°C, b)300～500°C, c)500～800°C
- ④ 升温速度=30°C/min, 空気流量=0.5L/min

(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。

3.1.4 TG-MS分析（熱重量-質量分析）

試料3mgを空気雰囲気で加熱し、発生ガスを質量分析した。升温速度は10°C/min、ガス流量は200mL/minで実施した。

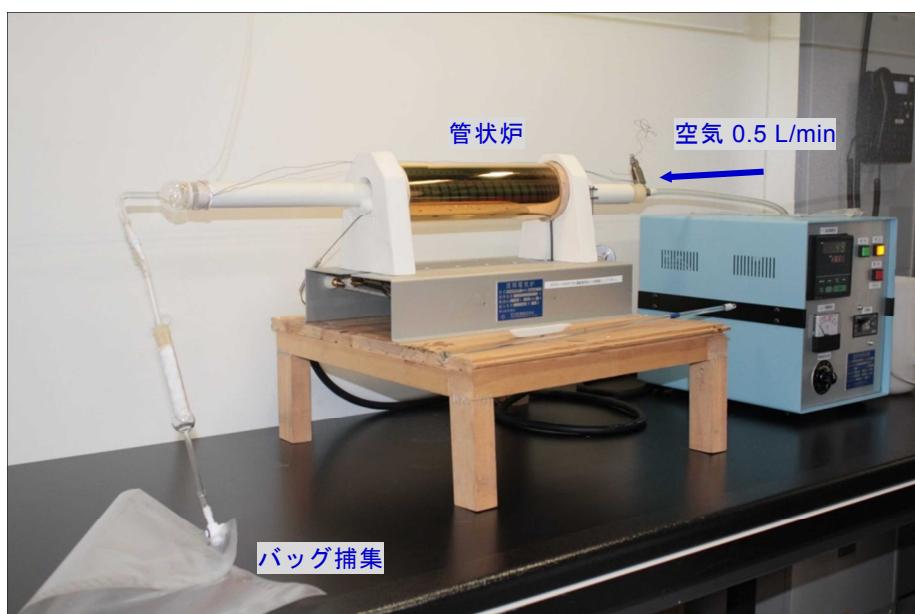


写真4 管状炉
(バッグ捕集の様子)

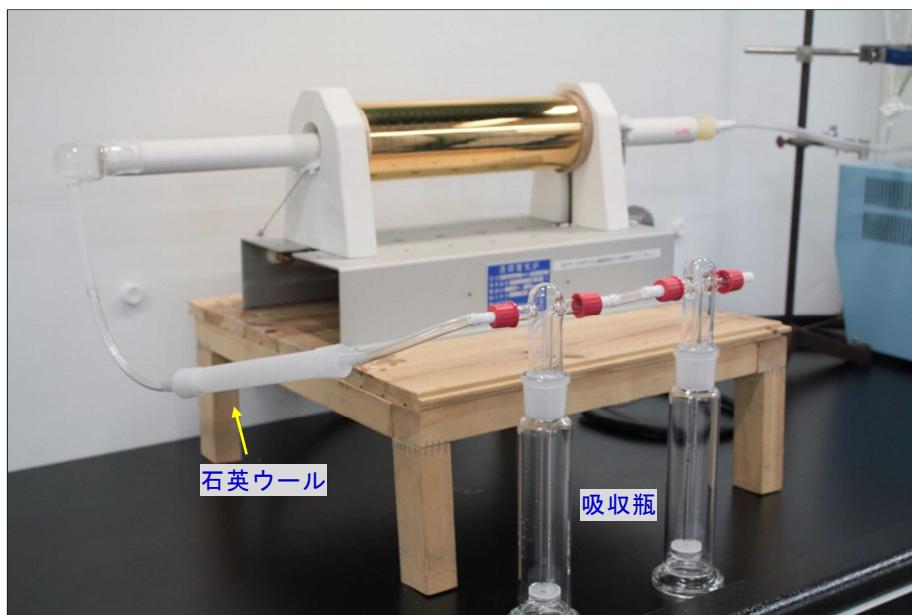


写真5
吸収瓶を用いた条件

表2 塩化アルミニウムの分析項目

対象試料	分析項目		分析方法	規格
試験体	1	粒径確認	ふるい試験	JIS Z8815
	2	全ヒ素	水素化物発生-フレーム原子吸光法	JIS K0083
	3	水銀蒸気（全水銀）	還元気化-冷原子吸光法	JIS K0222
水添加による発生ガス	4	塩化水素（HCl）	水吸收-硝酸銀電位差滴定法	JIS K0107 JIS K0122
	5	塩素ガス（Cl ₂ ）	二塩化3,3-ジメチルベンジジニウム溶液吸收-比色法	JIS K0106
水添加後の水溶液	6	塩化水素（HCl）	硝酸銀電位差滴定法	JIS K0122
	7	pH	ガラス電極法	JIS Z8802

シアン化水素、ホルムアルデヒド、アクロレイン、アセトアルデヒド、ベンゼン、アンモニア、ホスゲン、窒素酸化物、硫黄酸化物は対象試料の化学式から勘案して明らかに発生しないため、測定除外とした。

表3 テトラヒドロ無水フタル酸の分析項目

対象試料	分析項目		分析方法	規格
試験体	1	粒径確認	ふるい試験	JIS Z8815
	2	全ヒ素	水素化物発生-フレーム原子吸光法	JIS K0083
	3	水銀蒸気（全水銀）	金アマルガム法-冷原子吸光法	JIS K0222
	4	定性分析	TG-MS 分析	—
発生ガス	5	ベンゼン	バッグ捕集-GCMS	JIS K0088
	6	アクロレイン		JIS K0089
	7	ホルムアルデヒド	2,4-DNPH 塩酸水吸收-GCMS	JIS K0303
	8	アセトアルデヒド		
	9	窒素酸化物	硫酸・過酸化水素水吸收-イオンクロマトグラフィー	JIS K0104

※ 条件数 = 3 (a) 室温～300°C, (b) 300～500°C, (c) 500～800°C

ハロゲン化水素、シアン化水素、ハロゲンガス、アンモニア、ホスゲン、硫黄酸化物は対象試料の化学式から勘案して明らかに発生しないため、測定除外とした。

3.2 分析装置・条件

原子吸光光度計（ヒ素、水銀）

装置： 日立ハイテクサイエンス社製 ZA3000
測定モード： 水銀；還元気化法、ヒ素；水素化物発生-フレーム法
ガスの種類： アルゴン
測定波長： 水銀；253.7 nm, ヒ素；193.7 nm

水銀計（テトラヒドロ無水フタル酸のみ）

装置： 日本インスツルメント社製 MERCURY DETECTER MD-1
加熱条件： 室温 → 600°C → 970°C

電位差滴定装置（塩酸）

装置： 京都電子工業社製 AT-610
電極： 銀-塩化銀電極／ガラス電極
滴定液： 硝酸銀水溶液

紫外可視吸光光度分析（塩素）

装置： 日本分光社製 JASCO V-650
セル： 石英 10 mm セル
測定波長： 435 nm

GCMS 分析（ベンゼン、アクロレイン）

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 5975B
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 μL, スプリット 300°C (スプリット比 3:1)
オーブン： 40°C (5 分) → 10°C/min 昇温 → 300°C
測定モード： SCAN モード (m/z=28~600)
イオン化エネルギー： 70eV (イオン源 250°C)

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 7890B
MS=日本電子社製 5MS-Q1050GC
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 μL, スプリット 280°C (スプリット比 5:1)
オーブン： 40°C (3 分) → 10°C/min 昇温 → 280°C
測定モード： SCAN モード (m/z=28~600)
イオン化エネルギー： 70eV (イオン源 230°C)

イオンクロマトグラフ分析（窒素酸化物）

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 Na₂CO₃ · 0.3 mmol/L NaHCO₃ · 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 μL

TG-MS 分析

装置： TG-DTA=日立ハイテクサイエンス社製 STA7300
GC=アジレントテクノロジー社製 7890B (オーブンのみ使用)
MS=日本電子社製 5MS-Q1050GC
TG 条件： 室温 → 10°C/min → 800°C
トランスファーライン温度： 270°C
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)
オーブン温度： 270°C (一定)
測定モード： SCAN モード (m/z 15~600)
イオン化エネルギー： 70 eV (イオン源 250°C)

4. LC50 となる空間体積の算出方法（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¹。

【空間体積の算出式】(1 気圧, 25°C換算)

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

4.1 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²。

表 4 LC50 (4 時間)

名称	分子式	分子量	ラット吸入 LC50(4 時間)
塩化水素	HCl	36.47	1,411 ppm
塩素ガス	Cl ₂	70.90	146 ppm
アセトアルデヒド	CH ₃ -CHO	44.05	13,300 ppm
アクロレイン	CH ₂ =CH-CHO	56.06	7.4 ppm
ホルムアルデヒド	H-CHO	30.03	480 ppm
ベンゼン	C ₆ H ₆	78.11	14,000 ppm
二酸化窒素	NO ₂	46.01	88 ppm

5. 分析結果の概要

分析結果の概要は以下の通り。

5.1 粒径確認試験

試験結果は表 5 の通り。

表 5 粒度確認試験

試料	含有率 (wt%)	
	2 mm 以上	2 mm 未満
① 塩化アルミニウム	0.0	100.0
② テトラヒドロ無水フタル酸	11.6	88.4

¹ 計算方法の詳細は本業務の仕様書参照

² 閲覧日：2019 年 12 月 1 日

5.2 毒性ガスにより LC50 となる空間体積

得られた結果を表6～表8に示す。

5.2.1 塩化アルミニウム

塩化アルミニウムの「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、試料量によりばらつきがあるが、量が増えるほど発生ガス量が増える結果となった。この現象は、試料量が少ないと発熱エネルギーがフラスコ等の器具に奪われ、塩化水素の揮散に寄与できなくなるためである。一方、試料量が多いと発熱エネルギーが大きく、器具に奪われる熱量の割合が小さくなり、塩化水素の揮散に寄与するエネルギーが相対的に増加する。更に、加熱時間が長くなることで塩化水素（ガス）がより多く揮発することになる。

なお、水溶液中には基準値を大きく上回る塩化水素が溶け込んでおり、加熱によって揮発する可能性がある。

表6 発生ガス 空間体積 L (平均値)

測定対象物質	試料量		
	10 g	20 g	50 g
① 塩化水素	680	1,556	2,114
② 塩素ガス	0	0	0
③ 全ヒ素	0	0	0
④ 全水銀	0	0	0
合計	680	1,556	2,114

表5 水に溶け込んだ物質の空間体積 L (平均値)

図1参照

測定対象物質	試料量		
	10 g	20 g	50 g
① 塩化水素	50,455	49,739	50,533
② 次亜塩素酸	0	0	0
合計	50,455	49,739	50,533

5.2.2 テトラヒドロ無水フタル酸

テトラヒドロ無水フタル酸の「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」は毒劇物の判定基準の 9780 L を下回るものであった。

表8 空間体積 L (平均値)

測定対象物質	温度範囲		
	室温～300°C	300～500°C	500～800°C
③ ベンゼン	0	0	172
④ アクロレイン	0	0	1650
⑤ ホルムアルデヒド	0	21	816
⑥ アセトアルデヒド	0	0	9
⑦ 硫素酸化物	0	0	0
⑧ 全ヒ素	0	0	0
⑨ 全水銀	0	0	0
合計	0	21	2647

6. 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³。

6.1 塩化アルミニウム

6.1.1 ガス検出量と空間体積

表9 発生ガス検出量

対象物質	試料量	生成量 mass%		LC50 となる空間体積 (L)		LC50 となる空間体積 (L) 平均値	
		発生ガス	水への溶解量	発生ガス	水への溶解量	発生ガス	水への溶解量
塩化水素 HCl	10g	0.57	79.5	360	50371	680	50455
		1.45	79.8	921	50552		
		1.12	79.6	760	50443		
	20g	2.56	75.8	1,638	48041	1556	49739
		2.50	79.7	1,586	50481		
		2.28	80.0	1,443	50694		
	50g	3.18	79.5	2017	50366	2114	50533
		3.36	79.8	2127	50539		
		3.47	80.0	2199	50694		
塩素ガス Cl ₂	10g	<1 ppm	<1 ppm	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
		<1 ppm	<1 ppm	<0.1	<0.1		
		<1 ppm	<1 ppm	<0.1	<0.1		
	20g	<1 ppm	<1 ppm	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
		<1 ppm	<1 ppm	<0.1	<0.1		
		<1 ppm	<1 ppm	<0.1	<0.1		
	50g	<1 ppm	<1 ppm	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
		<1 ppm	<1 ppm	<0.1	<0.1		
		<1 ppm	<1 ppm	<0.1	<0.1		
ヒ素	全ヒ素	<1 ppm	<1 ppm	<0.1	<1 ppm	<0.1	<1 ppm
水銀	全水銀	<1ppb	<1ppb	<0.1	<1ppb	<0.1	<1ppb
合計 試料量 10g						680	50455
20g						1556	49739
50g						2114	50533

³ 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。

6.2 テトラヒドロ無水フタル酸

6.2.1 ガス検出量と空間体積

テトラヒドロ無水フタル酸からは高温領域でベンゼン、アクロレイン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドが加熱により発生した。特に、LC50 値の低いアクロレイン及びホルムアルデヒドは LC50 となる空間体積が多かったが、基準値を上回るほどではなかった。

表 10 発生ガス検出量

対象物質	温度範囲	検出量 μg/g	LC50 となる 空間体積 L	平均 L	対象物質	温度範囲	検出量 μg/g	LC50 となる 空間体積 L	平均 L
窒素酸化物	室温～300°C	<0.1	<0.1	<0.1					
		<0.1	<0.1						
		<0.1	<0.1						
	300～500°C	<0.1	<0.1						
		<0.1	<0.1						
		<0.1	<0.1						
	500～800°C	<0.1	<0.1						
		<0.1	<0.1						
		<0.1	<0.1						
ベンゼン	室温～300°C	<5	<0.1	<0.1					
		<5	<0.1						
		<5	<0.1						
	300～500°C	6	<0.1						
		8	<0.1						
		7	<0.1						
	500～800°C	39203	133						
		78521	267						
		33854	115						
アクロレイン	室温～300°C	<10	<0.1	<0.1					
		<10	<0.1						
		<10	<0.1						
	300～500°C	<10	<0.1						
		<10	<0.1						
		<10	<0.1						
	500～800°C	162	1450						
		120	1074						
		270	2425						

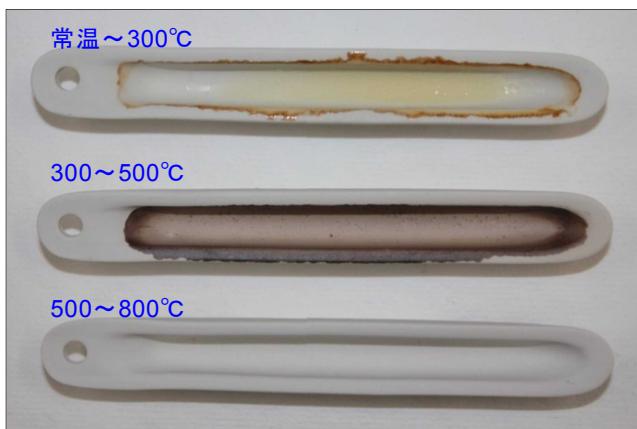


写真 6 テトラヒドロ無水フタル酸の
加熱後写真

800°Cまで加熱すると残留物はない。

6.2.2 硝酸イオン (イオンクロマトグラム)

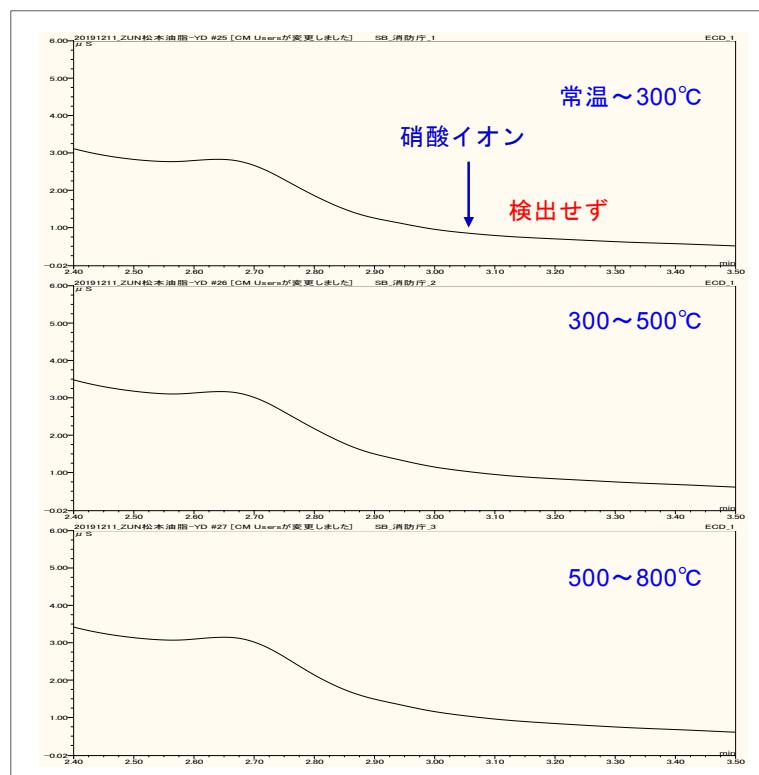


図1 硝酸イオン-イオンクロマトグラム

6.2.3 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)

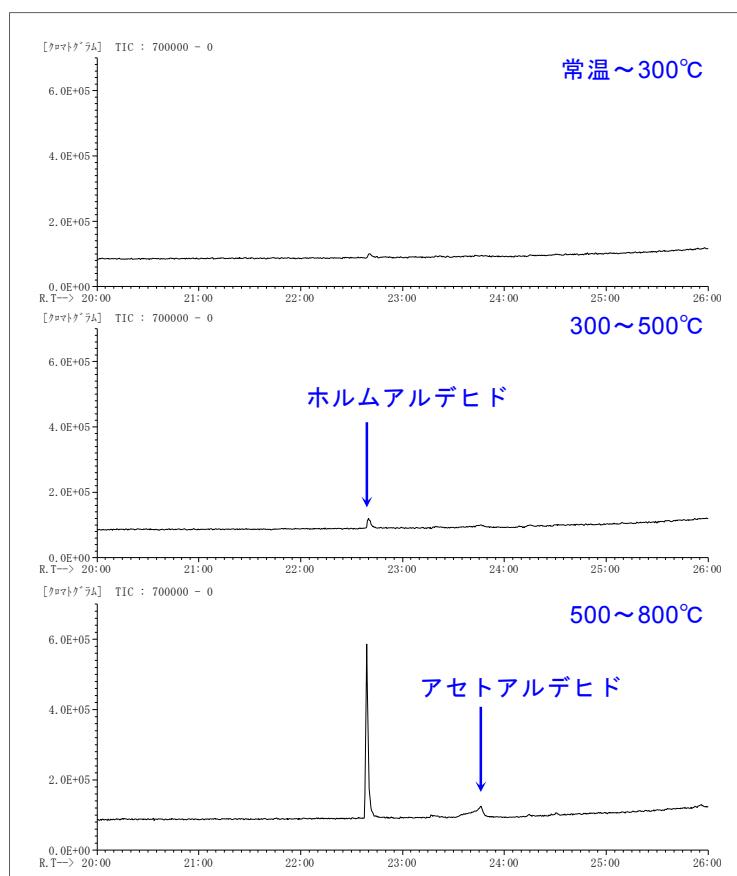


図2 アルデヒド類-GCMS クロマトグラム (TIC)

6.2.4 ベンゼン (m/z=78, GCMS 抽出イオンクロマトグラム)

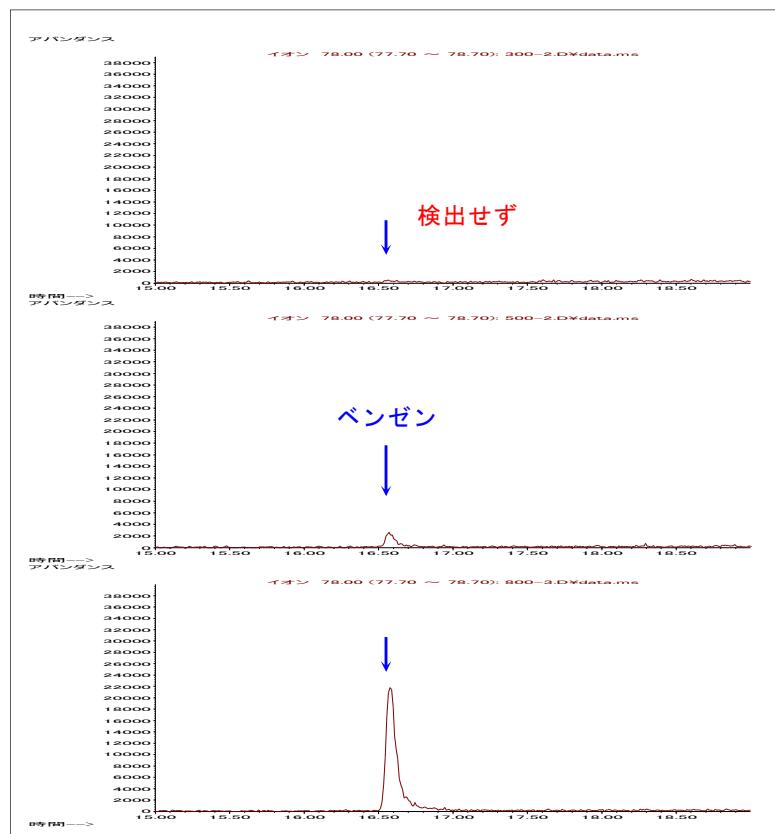


図3 ベンゼン-抽出イオンクロマトグラム

6.2.5 アクロレイン (m/z=56, GCMS 抽出イオンクロマトグラム)

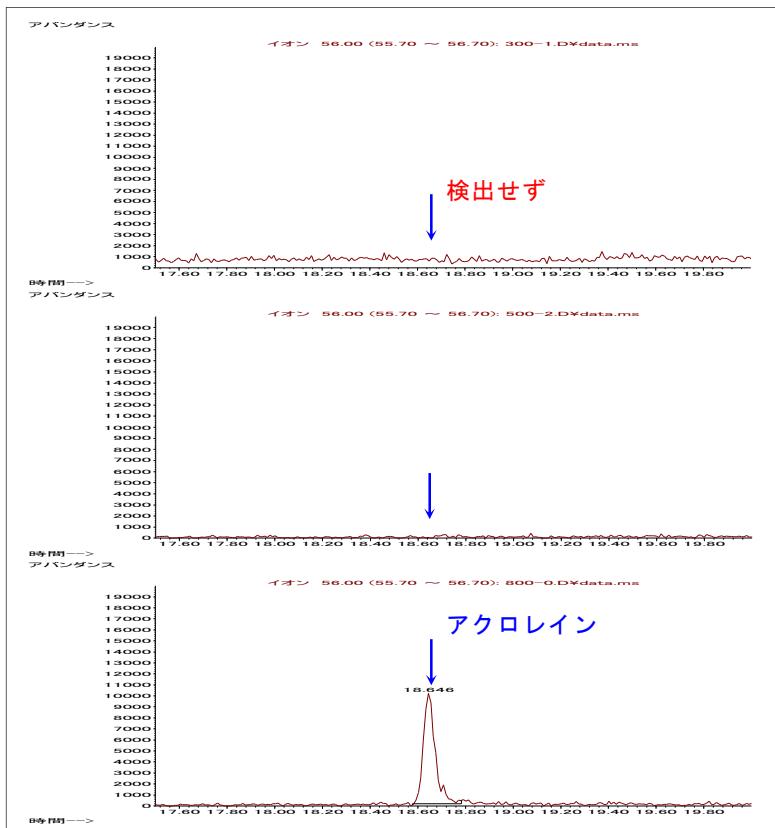


図4 アクロレイン-抽出イオンクロマトグラム

6.2.6 TG-MS 分析

- (1) テトラヒドロ無水フタル酸を空気中で加熱したところ、102°Cで融解、193°Cまでに 95%以上が蒸発した。(図 5)
- (2) TIC におけるピークの MS スペクトルは、テトラヒドロ無水フタル酸そのものであった。(図 6)

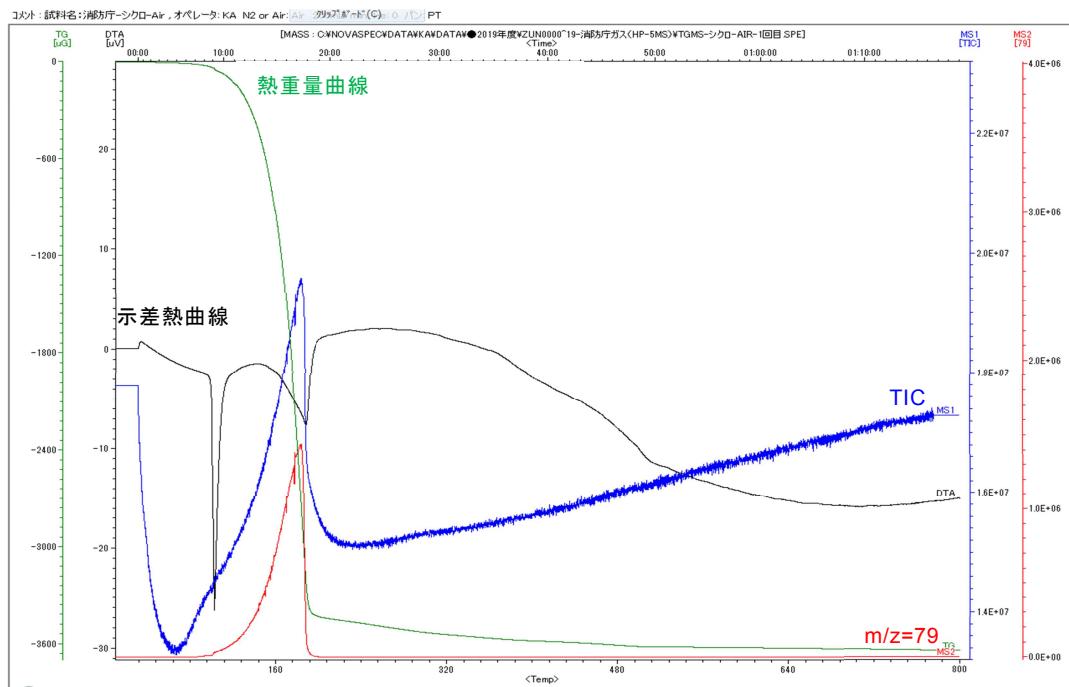


図 5 TG-MS チャート（空気雰囲気）

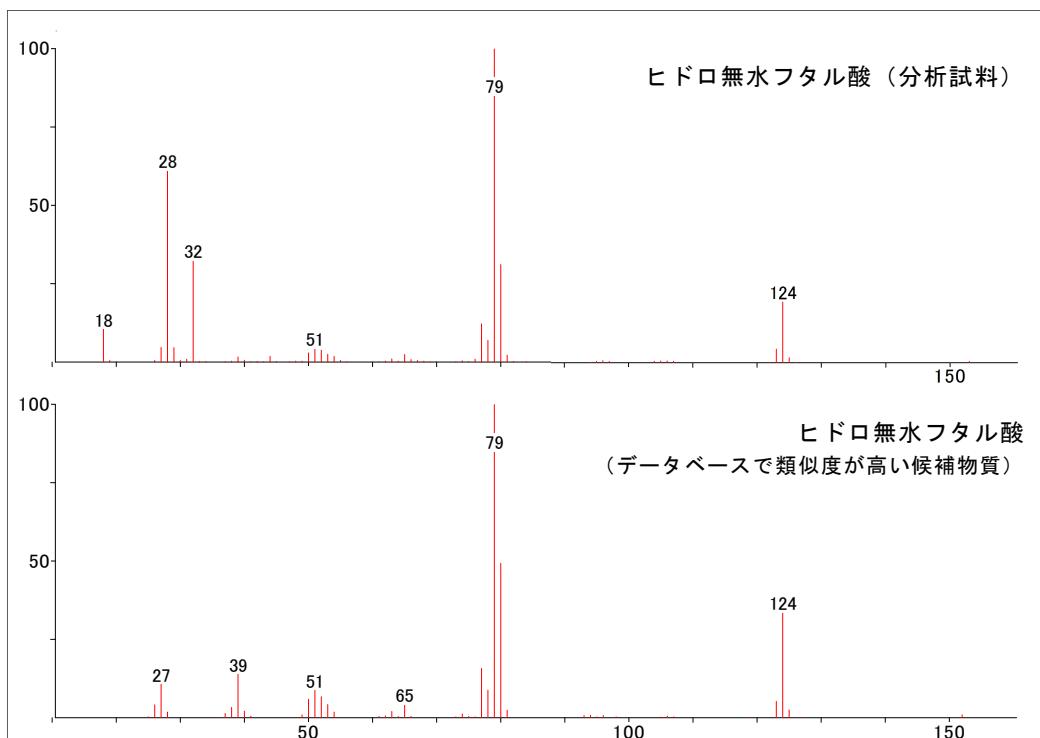


図 6 TIC ピーク（保持時間 17.5 分付近）の MS スペクトル

7. 分析結果のまとめ

分析結果の概要は以下の通り。

7.1 粒径確認試験

塩化アルミニウムは粉体、テトラヒドロ無水フタル酸はフレーク状板状結晶である。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。

7.2 塩化アルミニウムへの水添加による発生ガスの分析

対象ガスの分析結果は表 6・7 に示す。

塩化アルミニウムの「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、試料量によりばらつきがあるものの、量が増えるほど発生する塩化水素ガス量が増える結果となった。この現象は、試料量が少ないと発熱エネルギーが実験に用いたフラスコ等の器具の温度上昇のために奪われてしまい、塩化水素の揮散に寄与できなくなるためである。一方、同じ実験装置を使った場合、試料量が多いと発熱エネルギーが大きくなるため、実験器具の温度上昇に使われる熱量の割合が小さくなり、塩化水素の揮散に寄与するエネルギーが相対的に増加することになる。更に加熱時間が長くなることで塩化水素（ガス）がより多く揮散することになる。

なお、水溶液中には基準値を大きく上回る塩化水素が溶け込んでおり、加熱によって揮発する可能性がある。

7.3 テトラヒドロ無水フタル酸の加熱発生ガス分析

対象ガスの分析結果は表 8 に示す。

- (3) テトラヒドロ無水フタル酸の「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、消防阻害物質の判定基準値 (9780 L) を下回るものであった。
- (4) 発生ガス量は 800°Cまで加熱した際に最も多く、3066 L であった。（1 mol 当たり）
- (5) 検出された毒性ガスは、ベンゼン、アクロレイン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドである。

以上

本リポートに関するお問い合わせは： 045-772-1522

資料 3

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) 効物 : 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) 効物 : 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) 効物 : 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

効物 : 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壞死を生じる場合

③眼等の粘膜に対する重篤な損傷

眼の場合

効物 : 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 中毒徵候の発現時間、重篤度並びに器官、組織における障害の性質と程度
- ロ 吸收・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(LD_{50} , LC_{50})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徵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等以下の刺激性

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。

$$\text{【判定基準2. (1). ①に相当する含有率】} = \frac{\text{【原体の急性毒性値】}}{\text{【毒性の最も大きい急性毒性値の10倍の値】}} \times 100\% \\ (\text{例えば、経口急性毒性の場合: } LD_{50}=300\text{mg/kg} \times 10)$$

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、LD₅₀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 LD₅₀ は 2,000mg/kg となるという考え方を元にしている。
- ※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。