

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４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	13
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	17
ウ 第二次候補物質の火災危険性評価	18
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	19
ア 対応不要の物質	19
イ 消防活動阻害物質の可能性のある物質	19
ウ 対応を要する物質	20
(3) 消防活動阻害性の判定	20
(4) 結論	24
参考文献等	25

Ⅲ 資料

資料 1	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……………29
	① [(2-カルボキシラトフェニル)チオ] (エチル)水銀ナトリウム (別名チメロサル) 0.1%以下を含有する製剤
	② 4-メチルベンゼンスルホン酸及びこれを含有する製剤 (4-メチルベンゼンスルホン酸5%以下を含有するものを除く。)
資料 2	毒物劇物の判断基準……………47

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3年5月19日（水） （書面審議）	(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（令和2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) その他
第2回 令和3年9月1日（水） （WEB会議）	(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) その他
第3回 令和4年2月7日（月） （WEB会議）	(1) 第2回議事要旨について (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) 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 名誉教授
岩田 雄策	消防庁 消防大学校 消防研究センター 危険性物質研究室長
芝田 育也	大阪大学 環境安全研究管理センター 教授
三宅 淳巳	横浜国立大学 理事・副学長
鶴田 俊	秋田県立大学 システム科学技術学部 機械工学科 教授
高橋 文夫 (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）

樋渡 智咲	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 厚生労働技官
濱口 千絵	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

中本 敦也	消防庁 危険物保安室 室長
鈴木 知基	消防庁 危険物保安室 課長補佐
平野 修弘	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
昆 慧明	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重大な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（30kg）
- 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二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（200kg）

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	<p>○「常温」とは、温度20℃をいう。</p> <p>○「有害な」とは、危険な吸入毒性を有することをいう。</p> <p>○「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。</p>
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	<p>○「加熱されること」とは、火災時における温度上昇をいう。</p> <p>○「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。</p>
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	<p>○「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。</p>
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	<p>○「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。</p>

【消防活動阻害物質（毒物・劇物）に関する指定要件】の判断基準

- 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２）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）
- 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
 毒劇物に指定された物質で、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）である物質は、表Ⅱ－２④の危険性を有するものとする。

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。 $\left(\begin{array}{l} \text{「毒物劇物の判定基準」より、吸入毒性（ガス）による指定の要件は LC50 が 2,500ppm(4hr) 以下} \\ \text{である。これは物質 1mol が 9,780 [L] 以上の空間を、LC50 とできるということを意味している。} \\ \text{24.45 [L/mol] / 2,500ppm = 9,780 [L]} \end{array} \right)$
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。 $\text{ppmV} \cong \text{mg/L} \times 1000 \times 24.45 / \text{分子量} \quad (1 \text{ 気圧、} 25^\circ\text{C} \text{ で換算した場合})$ 3 通常 4 時間暴露した時のデータを用いるが、4 時間以下のデータしか得られない場合は LC50 は、下記の式により推定する。 $\text{LC50(4hr)} \cong \text{LC50(Ahr)} \sqrt{A} / 2$

※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： $0.5[\text{mg/L}] \times 1000 \times 24.45 / 130 \cong 94[\text{ppm}]$
 有害蒸気 C の LC50 とできる空間： $2[\text{g}] / 130[\text{g/mol}] \times 24.45[\text{L/mol}] / 94[\text{ppm}] \cong 4001[\text{L}]$
 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 (高压ガス保安協会)
- 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 CSB (US Chemical Safety and Hazard Investigation Board) の事故調査報告書
- ⑩ 新聞・インターネット等で報道された火災・爆発事故
- ⑪ ARIA (フランス)

(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 (2019年度実績)」、「優先評価化学物質の製造・輸入数量 (2019年度実績)」及び「監視化学物質の製造・輸入数量 (2019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 (今回対象外)
- ③ 17221の化学商品 (化学工業日報社) (2021年版)において、17120の化学商品 (化学工業日報社) (2020年版)と比較して新たに追加された物質 (今回対象外)
- ④ IATA規則書において、危険物として定義されている物質 (今回対象外)
- ⑤ 2020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

① 流通量モニタリング物質

過去の検討会において、火災危険性の評価で「危険性あり」とされ、生産 (流通) 量が一定量未満であった物質 (以下「流通量モニタリング物質」という。) について、再度生産 (流通) 量を調査する。

② 再調査物質

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（以下「再調査物質」という。）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。

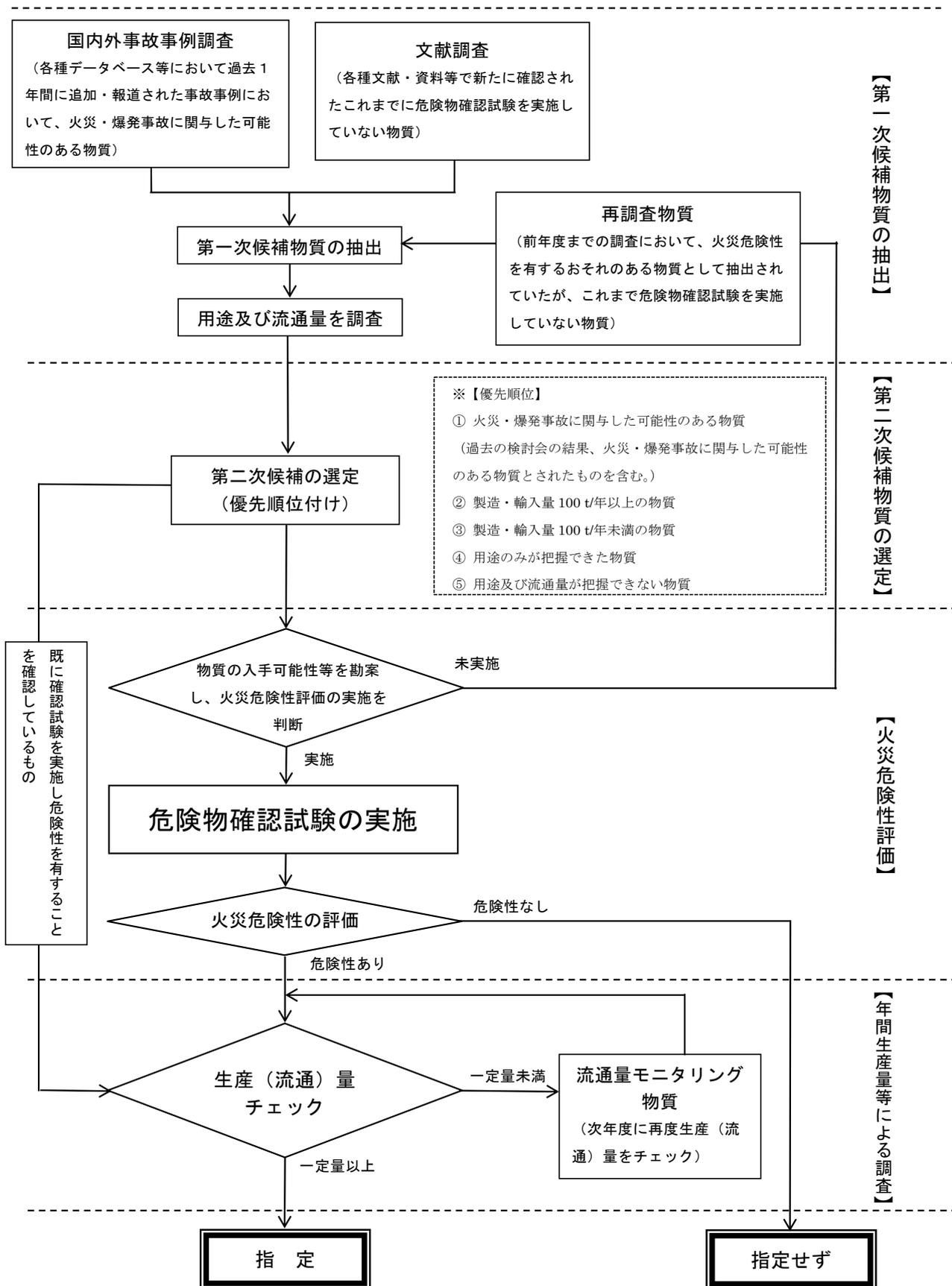
- | | | |
|--|---|---|
| <ul style="list-style-type: none">① 火災・爆発事故に関与した可能性のある物質② 製造・輸入量100 t/年以上の物質③ 製造・輸入量100 t/年未満の物質④ 用途のみが把握できた物質⑤ 用途及び流通量が把握できない物質 | } | <p><u>グループ番号は、危険性評価時の優先順位となる。</u></p> <p>【高 ①>②>③>④>⑤ 低】</p> |
|--|---|---|

ウ 火災危険性評価

物質の流通状況など入手可能性等を踏まえ、火災危険性評価の実施が適当と判断した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について、危険物に追加する第2の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））の確認を行う。あわせて過去の検討会において年間生産量等の観点から指定に至らず継続的に流通量をモニタリングすることとしている流通量モニタリング物質（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	トリメチル垂リン酸
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16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（6物質）
<ul style="list-style-type: none">・テトラキス { [(2E) - 3, 7-ジメチルオクター-2, 6-ジエン-1-イル] オキシ} シランを主成分（70%以上）とする、テトラエトキシシランと (2E) - 3, 7-ジメチルオクター-2, 6-ジエン-1-オールの反応生成物（分子構造中に (2E) - 3, 7-ジメチルオクター-2, 6-ジエン-1-イル基を3つ以上含むものに限る。）・1, 4-ビス [α- {3- (クロロアルキル (C=1, 2) フェニルカルバモイル) クロロフェニルアゾ} -アセトアセチルアミド] -ジアルキル (C=1, 2) -ベンゼン・1-tert-ブトキシプロパン-2-オール・2- (4-tert-ブチルフェノキシ) シクロヘキシル=2-プロピニル=スルフィット (別名：プロパルギット)・次亜塩素酸バリウム・次亜塩素酸リチウム

③再調査（10物質）
<ul style="list-style-type: none">・デカボラン（14）・1H-トリアジリン・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16物質について、事故事例、用途及び流通量に基づき、全(1)イの①から⑤で示す優先順位により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物質（5物質）

- ・1H-トリアジリン
- ・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/年以上の物質（3物質）

- ・テトラキス { [(2E) - 3, 7-ジメチルオクタ-2, 6-ジエン-1-イル] オキシ } シランを主成分（70%以上）とする、テトラエトキシシランと (2E) - 3, 7-ジメチルオクタ-2, 6-ジエン-1-オールとの反応生成物（分子構造中に (2E) - 3, 7-ジメチルオクタ-2, 6-ジエン-1-イル基を3つ以上含むものに限る。）
- ・1, 4-ビス [α - { 3 - (クロロアルキル (C=1, 2) フェニルカルバモイル) クロロフェニルアゾ } - アセトアセチルアミド] - ジアルキル (C=1, 2) - ベンゼン
- ・1-tert-ブトキシプロパン-2-オール

③ 製造・輸入量100 t/年未満の物質（0物質）

—

④用途のみが把握できた物質（5物質）

- ・2- (4-tert-ブチルフェノキシ) シクロヘキシル=2-プロピニル=スルフィット (別名: プロパルギット)
- ・次亜塩素酸バリウム
- ・次亜塩素酸リチウム
- ・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い物質（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16物質のうち、入手可能性等を考慮の上、確認試験は実施しないこととした。

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31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4物質であった。

当該4物質について、表Ⅱ－5のとおり調査を行った。

表Ⅱ－5 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	[(2-カルボキシラトフェニル)チオ](エチル)水銀ナトリウム(別名チメロサル)0.1%以下を含有する製剤	要 (非危険物・阻害可能性)
	2	2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジル=(Z)-(1RS, 3RS)-3-(2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシラート(別名テフルトリン)1.5%以下を含有する製剤	要 (非危険物・阻害可能性)
	3	4-メチルベンゼンスルホン酸及びこれを含有する製剤(4-メチルベンゼンスルホン酸5%以下を含有するものを除く。)	要 (非危険物・阻害可能性)
劇物から除外	4	ビス(2-メチルプロピル)=3, 3'-[エタン-1, 2-ジイルビス(オキシエタン-2, 1-ジイルスルファンジイル-4, 1-フェニレン)]ビス(2-シアノプロパー2-エノアート)及びこれを含有する製剤	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 対応不要の物質

(ア) 消防法危険物に該当する物質

劇物から除外されたNo.4の物質については、現に消防活動阻害物質として指定されていない。このことから、消防活動阻害物質からの除外について対応は要さない。

イ 消防活動阻害物質の可能性のある物質

(イ) [(2-カルボキシラトフェニル)チオ](エチル)水銀ナトリウム

0.1%以下を含有する製剤

No.1の[(2-カルボキシラトフェニル)チオ](エチル)水銀ナトリウム(別名チメロサル)0.1%以下を含有する製剤は、消防法危険物に該当せず、消防活動阻害性を有している可能性がある。

(イ) 2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジル= (Z) - (1RS, 3RS) - 3 - (2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル) - 2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシラート 1. 5%以下を含有する製剤

No.2の2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジル= (Z) - (1RS, 3RS) - 3 - (2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル) - 2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシラート (別名テフルトリン) 1. 5%以下を含有する製剤は、消防法危険物に該当せず、消防活動阻害性を有している可能性がある。

(ウ) 4-メチルベンゼンスルホン酸及びこれを含有する製剤 (4-メチルベンゼンスルホン酸5%以下を含有するものを除く。)

No.3の4-メチルベンゼンスルホン酸及びこれを含有する製剤 (4-メチルベンゼンスルホン酸5%以下を含有するものを除く。) は、消防法危険物に該当せず、消防活動阻害性を有している可能性がある。

ウ 対応を要する物質

流通量及び入手容易性等を考慮し、上記イ(ア) ([(2-カルボキシラトフェニル) チオ] (エチル) 水銀ナトリウム (別名チメロサル) 0. 1%以下を含有する製剤) 及び(ウ) (4-メチルベンゼンスルホン酸及びこれを含有する製剤 (4-メチルベンゼンスルホン酸5%以下を含有するものを除く。)) について消防活動阻害物質への指定について更なる調査を要する。

(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「 ([(2-カルボキシラトフェニル) チオ] (エチル) 水銀ナトリウム (別名チメロサル) 0. 1%以下を含有する製剤) CAS No. 54-64-8」及び「 (4-メチルベンゼンスルホン酸及びこれを含有する製剤 (4-メチルベンゼンスルホン酸5%以下を含有するものを除く。)) CAS No. 104-15-4」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-6-1及び表Ⅱ-6-2のとおりである。

表Ⅱ-6-1 [(2-カルボキシラトフェニル)チオ] (エチル)水銀ナトリウム
(別名チメロサル) 0.09wt%水溶液及びの発生ガス検出量と
判定結果

※調整した0.09wt%水溶液を試験体とし、0.1%での発生ガス量を算出した。

対象物質	温度帯	検出量 $\mu\text{g/g}$ (チメロサル水溶液の 質量をベースに算出)	LC50となる空間体積 L (チメロサル質量をベ ースに算出)	平均 L
ベンゼン	室温～300℃	0.0	0.0	0.0
		0.4	0.0	
		0.2	0.0	
	300～500℃	0.2	0.0	0.0
		0.2	0.0	
		0.4	0.0	
	500～800℃	0.3	0.0	0.0
		0.3	0.0	
		0.3	0.0	
アクロレイン	室温～300℃	0.0	0.0	0.0
		0.0	0.0	
		0.0	0.0	
	300～500℃	4.7	112	69
		1.8	44	
		2.1	50	
	500～800℃	6.2	149	131
		4.5	108	
		5.7	136	
ホルム アルデヒド	室温～300℃	0.0	0.0	0.0
		0.0	0.0	
		0.0	0.0	
	300～500℃	26	18	33
		65	45	
		53	36	
	500～800℃	257	176	118
		133	91	
		125	86	
アセト アルデヒド	室温～300℃	29	0.5	0.6
		42	0.7	
		33	0.6	
	300～500℃	41	0.7	1.2
		94	1.6	
		75	1.3	
	500～800℃	234	4.0	3.0
		101	1.7	
		201	3.4	
硫黄酸化物 (SO ₂)	室温～300℃	345	90	51
		48	12	
		195	51	
	300～500℃	80	21	21
		81	21	
		85	22	
	500～800℃	320	83	59
		135	35	
		226	59	
硫化水素	室温～300℃	0.0	0.0	0.0
		0.0	0.0	
		0.0	0.0	
	300～500℃	0.0	0.0	0.0
		0.0	0.0	
		0.0	0.0	
	500～800℃	0.0	0.0	0.0
		0.0	0.0	
		0.0	0.0	

(続き)

対象物質	温度帯	検出量 $\mu\text{g/g}$ (チメロサル水溶液の 質量をベースに算出)	LC50 となる空間体積 L (チメロサル質量を ベースに算出)	平均 L
水銀 (Hg)	室温～300℃	20	422	391
		18	390	
		17	362	
	300～500℃	67	1,417	1,323
		59	1,263	
		61	1,289	
	500～800℃	69	1,479	1,204
		42	899	
		58	1,236	
全ヒ素	—	0.0	0.0	0.0
全水銀	—	(906)	(19,302)	(19,302)
合計	室温～300℃		442.6	
	300～500℃		1,447.2	
	500～800℃		1,515.0	

チメロサル
0.09 wt%水溶
液中の全水銀
がすべて水銀
ガスとなった
場合の値

↓

チメロサル濃度が 0.09 wt% であるため、上記数値に 9/10000 を掛けると

合計 (チメロサル 0.09 wt% 溶液から発生するガス)	室温～300℃	0.4
	300～500℃	1.3
	500～800℃	1.4

【※分析結果の詳細は『資料 1』参照。】

表Ⅱ－6－2 4－メチルベンゼンスルホン酸及びこれを含有する製剤
 (4－メチルベンゼンスルホン酸5%以下を含有するものを除く。)の
 発生ガス検出量と判定結果

※試験体は1水和物を使用しているが、発生ガス量は4－メチルベンゼンスルホン酸として算出した。

対象物質	温度帯	検出量 $\mu\text{g/g}$ (as トルエン スルホン酸)	LC50 となる空間体積 L (as トルエン スルホン酸)	平均 L
ベンゼン	室温～300℃	0.0	0.0	0.0
		0.4	0.0	
		0.2	0.0	
	300～500℃	8.2	0.0	0.0
		10.3	0.0	
		8.9	0.0	
	500～800℃	64	0.2	0.2
		47	0.2	
		54	0.2	
アクロレイン	室温～300℃	0.0	0.0	0.0
		0.0	0.0	
		0.0	0.0	
	300～500℃	0.0	0.0	0.0
		0.0	0.0	
		0.0	0.0	
	500～800℃	37	375	179
		4.3	44	
		12	119	
ホルム アルデヒド	室温～300℃	0.0	0.0	2.7
		23	6.7	
		5.0	1.5	
	300～500℃	0.0	0.0	1.0
		0.0	0.0	
		10	2.9	
	500～800℃	87	25	19
		48	14	
		62	18	
アセト アルデヒド	室温～300℃	440	3.2	1.4
		55	0.4	
		79	0.6	
	300～500℃	60	0.4	0.4
		58	0.4	
		59	0.4	
	500～800℃	380	2.7	1.8
		95	0.7	
		265	1.9	
硫黄酸化物 (SO ₂)	室温～300℃	342	38	23
		87	10	
		185	21	
	300～500℃	62,181	6,891	5719
		43,954	4,871	
		48,692	5,396	
	500～800℃	135,417	15,006	14726
		134,849	14,943	
		128,392	14,228	
硫化水素	室温～300℃	0.0	0.0	0.0
		0.0	0.0	
		0.0	0.0	
	300～500℃	0.0	0.0	0.0
		0.0	0.0	
		0.0	0.0	
	500～800℃	0.0	0.0	0.0
		0.0	0.0	
		0.0	0.0	
全ヒ素	—	0.0	0.0	0.0
全水銀	—	0.0	0.0	0.0
合計	室温～300℃			27.1
	300～500℃			5720.4
	500～800℃			14926.0

【※分析結果の詳細は『資料1』参照。】

(4) 結論

分析の結果、「4-メチルベンゼンスルホン酸及びこれを含有する製剤（4-メチルベンゼンスルホン酸5%以下を含有するものを除く。）」について、当該物質1 molから生成した蒸気（主に硫黄酸化物（ SO_2 ））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同時に、当該蒸気は人体に有害なものであるため、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 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 CSB (US Chemical Safety and Hazard Investigation Board)
- ⑩ 新聞・インターネット等で報道された火災・爆発事故
- ⑪ ARIA（フランス）
- ⑫ 経済産業省の示す「一般化学物質等の製造・輸入数量（2019年度実績）」、
「優先評価化学物質の製造・輸入数量（2019年度実績）」及び「監視化学物質の
製造・輸入数量（2019年度実績）」
- ⑬ 危険物の輸送に関する国連勧告書（国連危険物輸送専門家委員会）
- ⑭ 17221の化学商品（化学工業日報社）（2021年版）
- ⑮ IATA規則書
- ⑯ 化学品の分類及び表示に関する世界調和システム（GHS）

III 資料

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 [(2-カルボキシラトフェニル)チオ] (エチル) 水銀ナトリウム
(別名チメロサール) 0.1%以下を含有する製剤
- ② 4-メチルベンゼンスルホン酸及びこれを含有する製剤
(4-メチルベンゼンスルホン酸5%以下を含有するものを除く。)

セキュリティ管理のため、ヘッダは正本にのみ記載いたします。

(Ref. DT, KA)

分析報告書

横 浜
2021年12月24日
Report No.ZUN3118/21

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	5
4. LC50 となる空間体積の算出方法	6
5. 分析結果の概要	6
5.1 粒径確認試験	6
5.2 毒性ガスにより LC50 となる空間体積	7
6. 分析結果の詳細	9
6.1 チメロサル 0.09%水溶液	9
6.2 トルエンスルホン酸	13
7. 分析結果のまとめ	16

この証明書は偽造防止処置が施されています。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、ISO9001/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及び発生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以下の2物質である。

- (1) [(2-カルボキシラトフェニル)チオ] (エチル)水銀ナトリウムを0.1%以下で含有する製剤
- (2) 4-メチルベンゼンスルホン酸及びこれを含有する製剤 (4-メチルベンゼンスルホン酸5%以下を含有するものを除く。)

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) [(2-カルボキシラトフェニル)チオ] (エチル)水銀ナトリウム (95%) 【別名: チメロサル】※ ¹	APP6929	1 g	富士フイルム和光純薬株式会社
(2) 4-メチルベンゼンスルホン酸 1 水和物 (>99%) ※ ² 【別名: p-トルエンスルホン酸 1 水和物】	LEP3867	500 g	富士フイルム和光純薬株式会社

※¹ 以下、「チメロサル」と表記する。チメロサルを用いて0.09%水溶液を調製し、試験体とした。

※² 以下、「トルエンスルホン酸」と表記する。



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。(トルエン
スルホン酸のみ測定)

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 2 及び表 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）
- 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 試料の加熱温度条件は、a)室温～300℃，b)300～500℃，c)500～800℃
- ④ 昇温速度は 30℃/min，空気流量は 0.5 L/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 2 及び表 3 の JIS 試験規格に準じた方法で、規定の吸収液等に回収し、定量分析を行った。

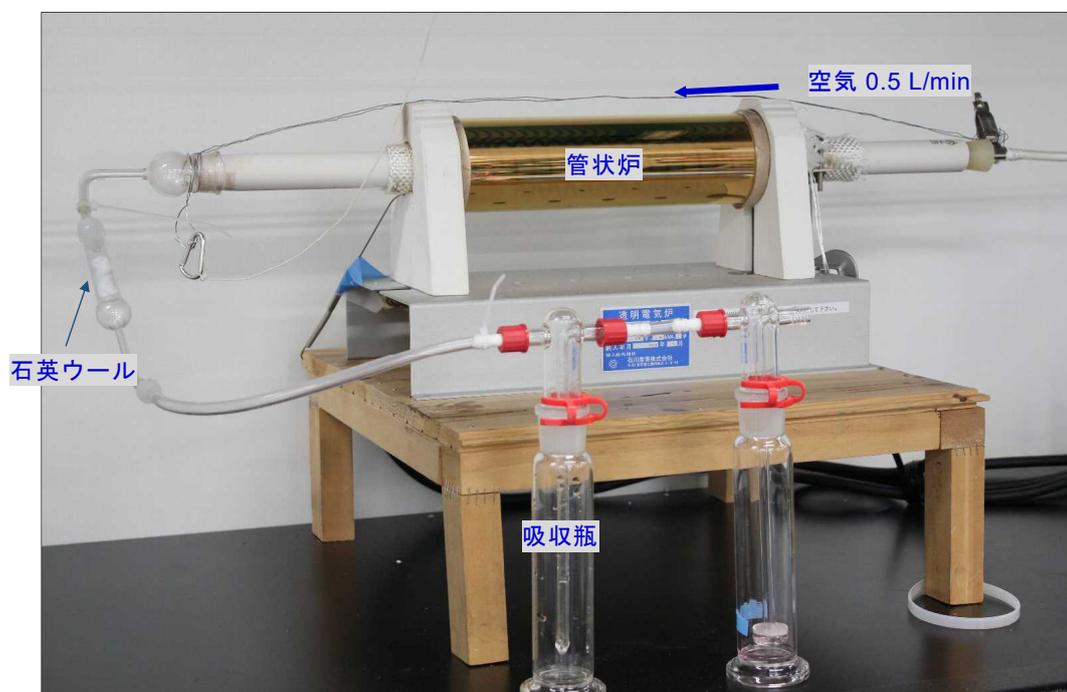


写真 2 加熱試験の様子

表 2 チメロサル 0.09%水溶液

対象試料	分析項目	分析方法	規格
試験体	1. 全ヒ素	ICP-MS	JIS K0133
	2. 水銀蒸気 (全水銀)	金アマルガム-冷原子吸光法	—
	3. 定性分析	TG-MS	—
発生ガス※	4. ベンゼン	バッグ捕集-GCMS	JIS K0088
	5. アクロレイン		JIS K0089
	6. ホルムアルデヒド	2,4-DNPH 塩酸水吸収-GCMS	JIS K0303
	7. アセトアルデヒド		
	8. ガス状水銀	吸収-ICP-OES	JIS K0222
	9. 硫化水素	吸収-メチレンブルー吸光光度法	JIS K0108
	10. 硫黄酸化物	吸収-イオンクロマトグラフ法	JIS K0103

ハロゲン化水素, ハロゲンガス, シアン化水素, アンモニア, ホスゲン, 窒素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。

表 3 トルエンスルホン酸

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	ICP-MS	JIS K0133
	3. 水銀蒸気 (全水銀)	金アマルガム-冷原子吸光法	—
	4. 定性分析	TG-MS	—
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 塩酸水吸収-GCMS	JIS K0303
	8. アセトアルデヒド		
	9. 硫化水素	吸収-メチレンブルー吸光光度法	JIS K0108
	10. 硫黄酸化物	吸収-イオンクロマトグラフ法	JIS K0103

ハロゲン化水素, ハロゲンガス, シアン化水素, アンモニア, ホスゲン, 窒素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。

3.2 分析装置・条件

ICP-MS (ヒ素)

装置：	アジレントテクノロジー社製 7700
ガスの種類：	ヘリウム
質量数：	75

紫外可視吸光度分析 (硫化水素)

装置：	日本分光社製 JASCO V-650
セル：	石英 10 mm セル
測定波長：	硫化水素 ; 670 nm

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 JMS-Q1050GC
カラム：	アジレントテクノロジー社製 DB-1701, 30 m×0.25 mm×0.25 μ m
キャリアガス：	ヘリウム
注入：	280°C, 1 μ L, スプリットレス 1 min
オープン：	40°C → 15°C/min 昇温 → 280°C・4 min
測定モード	SIM モード (m/z = 210, 224)
イオン化エネルギー：	70eV (イオン源 200°C)

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 7890B MS=日本電子社製 JMS-Q1050GC
カラム：	アジレントテクノロジー社製 GS-GASPRO, 30 m×0.32mm
キャリアガス：	ヘリウム
注入：	280°C, 250 μ L, スプリット比 3
オープン：	40°C・5 min → 10°C/min 昇温 → 280°C
測定モード	SCAN モード (m/z = 29~600)
イオン化エネルギー：	70eV (イオン源 200°C)

イオンクロマトグラフ分析 (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

TG-MS 分析 (定性分析)

装置：	TG=日立社製 STA7300 MS=日本電子社製 JMS-Q1050GC
キャリアガス：	空気, 200 mL/min
オープン：	270°C
トランスファライン：	270°C
TG 加熱条件：	35°C → 10°C/min 昇温 → 800°C
試料量：	チメロサル水溶液 15 mg, トルエンスルホン酸 1 水和物 5 mg
測定モード	SCAN モード (m/z = 29~600)
イオン化エネルギー：	70eV (イオン源 200°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) 以下となっている。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℃換算）

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

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)
1. ベンゼン	C ₆ H ₆	78.11	14,000 ppm
2. アクロレイン	CH ₂ =CH-CHO	56.06	7.4 ppm
3. ホルムアルデヒド	H-CHO	30.03	480 ppm
4. アセトアルデヒド	CH ₃ -CHO	44.05	13,300 ppm
5. 硫化水素	H ₂ S	34.08	444 ppm
6. 硫黄酸化物	SO ₂	64.07	593 ppm
7. 水銀	Hg	200.59	0.019 mg /L (2.3 ppm v/v)

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 粒径確認試験

試料	含有率 (wt%)	
	2 mm 以上	2 mm 未満
1. トルエンスルホン酸	0	100

※ チメロサルは水溶液に調製したため，粒径確認試験は実施しなかった。

¹ 計算方法の詳細は本業務の仕様書参照

² 閲覧日：2021 年 12 月 10 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 チメロサル 0.09%水溶液

購入したチメロサル試薬を用いて 0.09%水溶液を調製し、試験体とした。

このチメロサル 0.09%水溶液を試験体として、チメロサル 1 mol から発生した毒ガスの量を測定した結果を表 6 に示す。なお、候補物質は「チメロサル 0.1%以下の製剤」であることから、0.09%水溶液が燃焼した際に発生するガス量はチメロサル 1 mol から発生した毒ガス量の約 1000 分の 1 (正確には 10000 分の 9) である。

チメロサル 0.09%水溶液の毒ガス発生量 (合計値) は判定基準の 9780 L を下回るものであった。

表 6 空間体積 L (平均値) …… チメロサル 1 mol から発生するガス

測定対象物質	温度範囲		
	室温～300℃	300～500℃	500～800℃
1. ベンゼン	0.0	0.0	0.0
2. アクロレイン	0.0	69	131
3. ホルムアルデヒド	0.0	33	118
4. アセトアルデヒド	0.6	1.2	3.0
5. ガス状水銀	391	1323	1204
6. 硫黄酸化物	51	21	59
7. 硫化水素	0.0	0.0	0.0
8. 全ヒ素	0.0	0.0	0.0
合計	442.6	1447.2	1515.0

$$\downarrow \times \frac{9}{10000}$$

表 7 空間体積 L (平均値) …… チメロサル 0.09%水溶液から発生するガス

測定対象物質	温度範囲		
	室温～300℃	300～500℃	500～800℃
1. ベンゼン	0.0	0.0	0.0
2. アクロレイン	0.0	0.1	0.1
3. ホルムアルデヒド	0.0	0.0	0.1
4. アセトアルデヒド	0.0	0.0	0.0
5. ガス状水銀	0.4	1.2	1.1
6. 硫黄酸化物	0.0	0.0	0.1
7. 硫化水素	0.0	0.0	0.0
8. 全ヒ素	0.0	0.0	0.0
合計	0.4	1.3	1.4

5.2.2 トルエンスルホン酸

トルエンスルホン酸の「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 500～800℃の加熱において毒劇物の判定基準「9780 L」を上回った。(表 8)

表 8 空間体積 L (平均値)

測定対象物質	温度範囲		
	室温～300℃	300～500℃	500～800℃
1. ベンゼン	0.0	0.0	0.2
2. アクロレイン	0.0	0.0	179
3. ホルムアルデヒド	2.7	1.0	19
4. アセトアルデヒド	1.4	0.4	1.8
5. 硫化水素	0.0	0.0	0.0
6. 硫黄酸化物	23	5719	14726
7. 全ヒ素	0.0	0.0	0.0
8. 全水銀	0.0	0.0	0.0
合計	27.1	5720.4	14926.0

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が得られる分析については図を示した。

6.1 チメロサル 0.09%水溶液

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	温度帯	検出量 $\mu\text{g/g}$ (チメロサル水溶液の 質量をベースに算出)	LC50 となる空間体積 L (チメロサル質量をベ ースに算出)	平均 L
ベンゼン	室温～300℃	0.0	0.0	0.0
		0.4	0.0	
		0.2	0.0	
	300～500℃	0.2	0.0	0.0
		0.2	0.0	
		0.2	0.0	
	500～800℃	0.4	0.0	0.0
		0.3	0.0	
		0.3	0.0	
アクロレイン	室温～300℃	0.0	0.0	0.0
		0.0	0.0	
		0.0	0.0	
	300～500℃	4.7	112	69
		1.8	44	
		2.1	50	
	500～800℃	6.2	149	131
		4.5	108	
		5.7	136	
ホルム アルデヒド	室温～300℃	0.0	0.0	0.0
		0.0	0.0	
		0.0	0.0	
	300～500℃	26	18	33
		65	45	
		53	36	
	500～800℃	257	176	118
		133	91	
		125	86	
アセト アルデヒド	室温～300℃	29	0.5	0.6
		42	0.7	
		33	0.6	
	300～500℃	41	0.7	1.2
		94	1.6	
		75	1.3	
	500～800℃	234	4.0	3.0
		101	1.7	
		201	3.4	
硫黄酸化物 (SO ₂)	室温～300℃	345	90	51
		48	12	
		195	51	
	300～500℃	80	21	21
		81	21	
		85	22	
	500～800℃	320	83	59
		135	35	
		226	59	
硫化水素	室温～300℃	0.0	0.0	0.0
		0.0	0.0	
		0.0	0.0	
	300～500℃	0.0	0.0	0.0
		0.0	0.0	
		0.0	0.0	
	500～800℃	0.0	0.0	0.0
		0.0	0.0	
		0.0	0.0	

表9 発生ガス検出量 (つづき)

対象物質	温度帯	検出量 $\mu\text{g/g}$ (チメロサル水溶液の 質量をベースに算出)	LC50となる空間体積 L (チメロサル質量を ベースに算出)	平均 L
水銀 (Hg)	室温~300°C	20	422	391
		18	390	
		17	362	
	300~500°C	67	1,417	1,323
		59	1,263	
		61	1,289	
	500~800°C	69	1,479	1,204
		42	899	
		58	1,236	
全ヒ素	—	0.0	0.0	0.0
全水銀	—	(906)	(19,302)	(19,302)
合計	室温~300°C		442.6	
	300~500°C		1,447.2	
	500~800°C		1,515.0	

チメロサル
0.09%水溶液
中の全水銀が
すべて水銀ガ
スとなった場
合の値

↓

チメロサル濃度が0.09 wt%であるため、上記数値に9/10000を掛けると

合計 (チメロサル 0.09%溶液から発生するガス)	室温~300°C	0.4
	300~500°C	1.3
	500~800°C	1.4

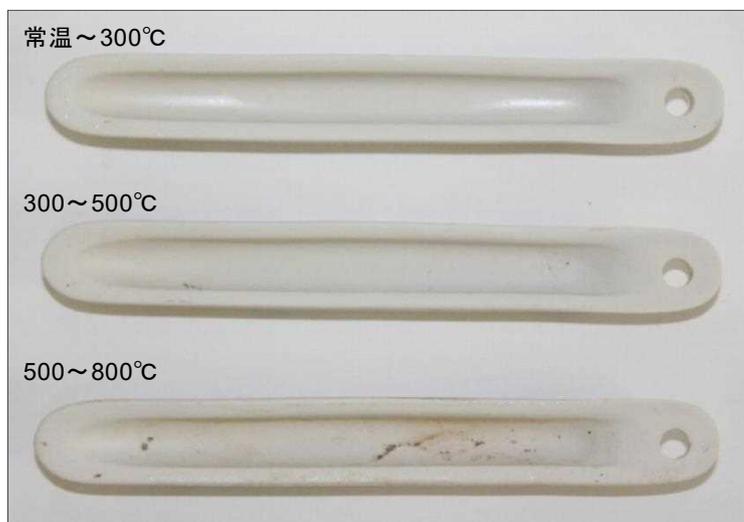


写真3
チメロサル 0.09%水溶液
の加熱後写真

6.1.2 発生ガスの定性 (TG-MS 分析／トータルイオンクロマトグラム)

チメロサル 0.09%水溶液について TG-MS を実施したところ、水分の蒸発が確認されたが、他の成分は検出されなかった。

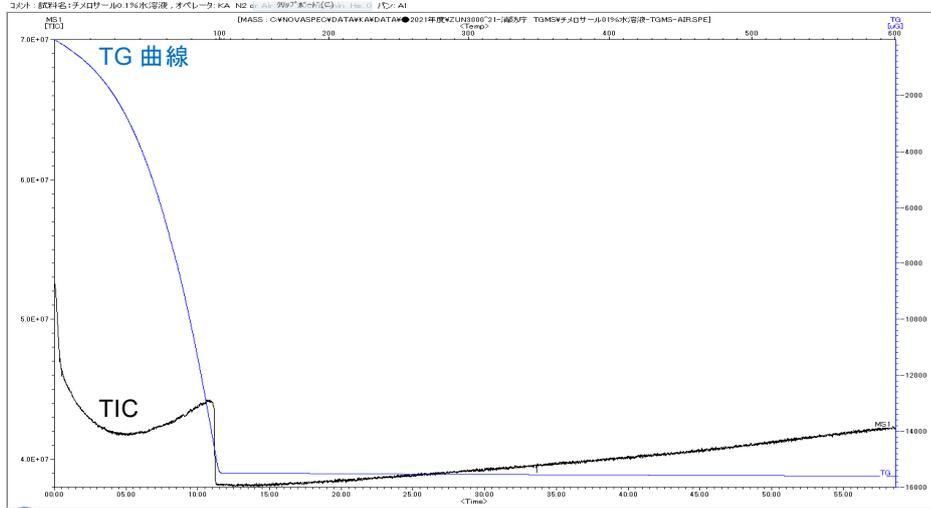


図1 TG-MS クロマトグラム

6.1.3 ベンゼン及びアクロレイン (GC-MS／抽出イオンクロマト)

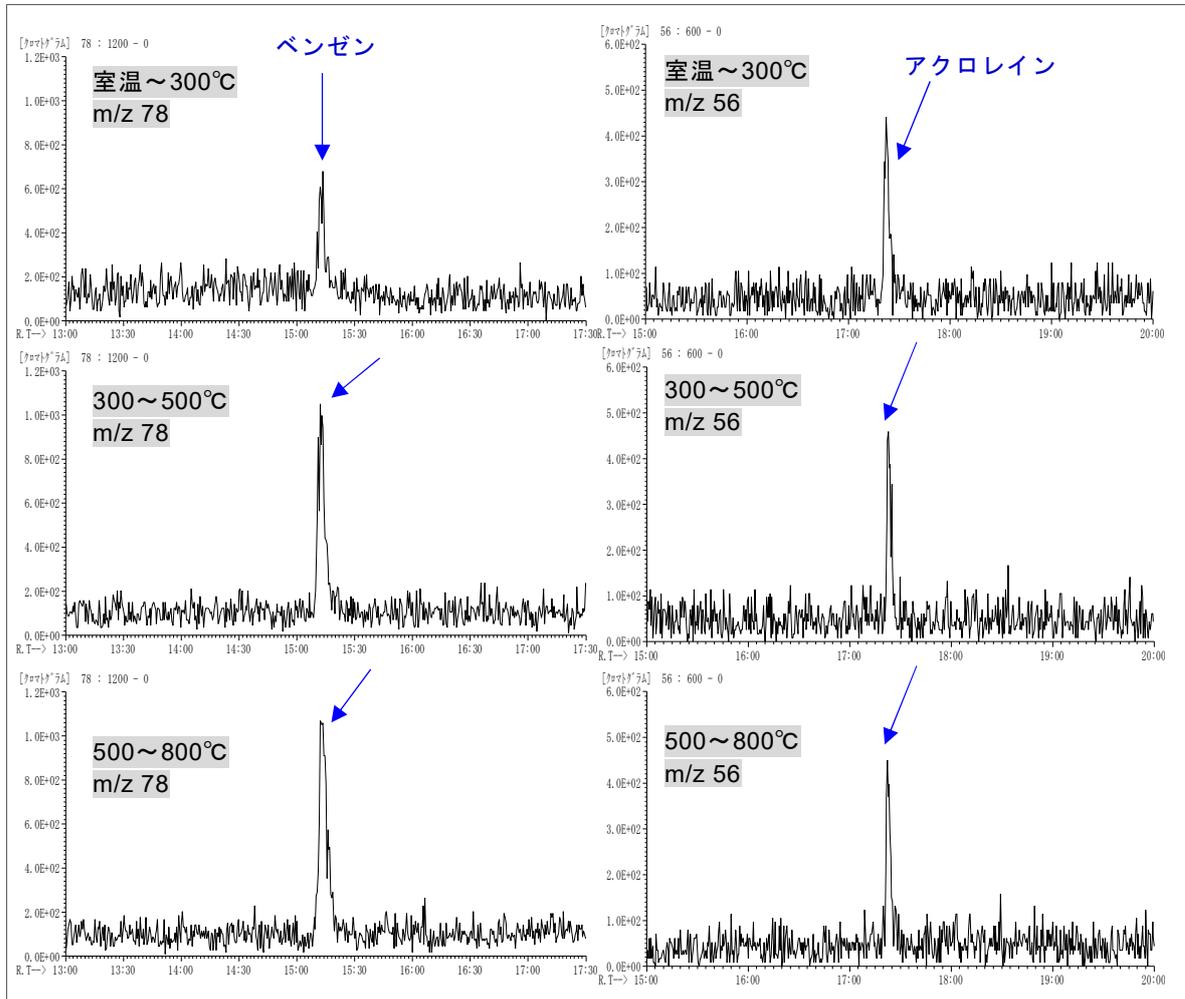


図2 ベンゼン・アクロレイン

6.1.4 ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド (GC-MS/トータルイオンクロマト)

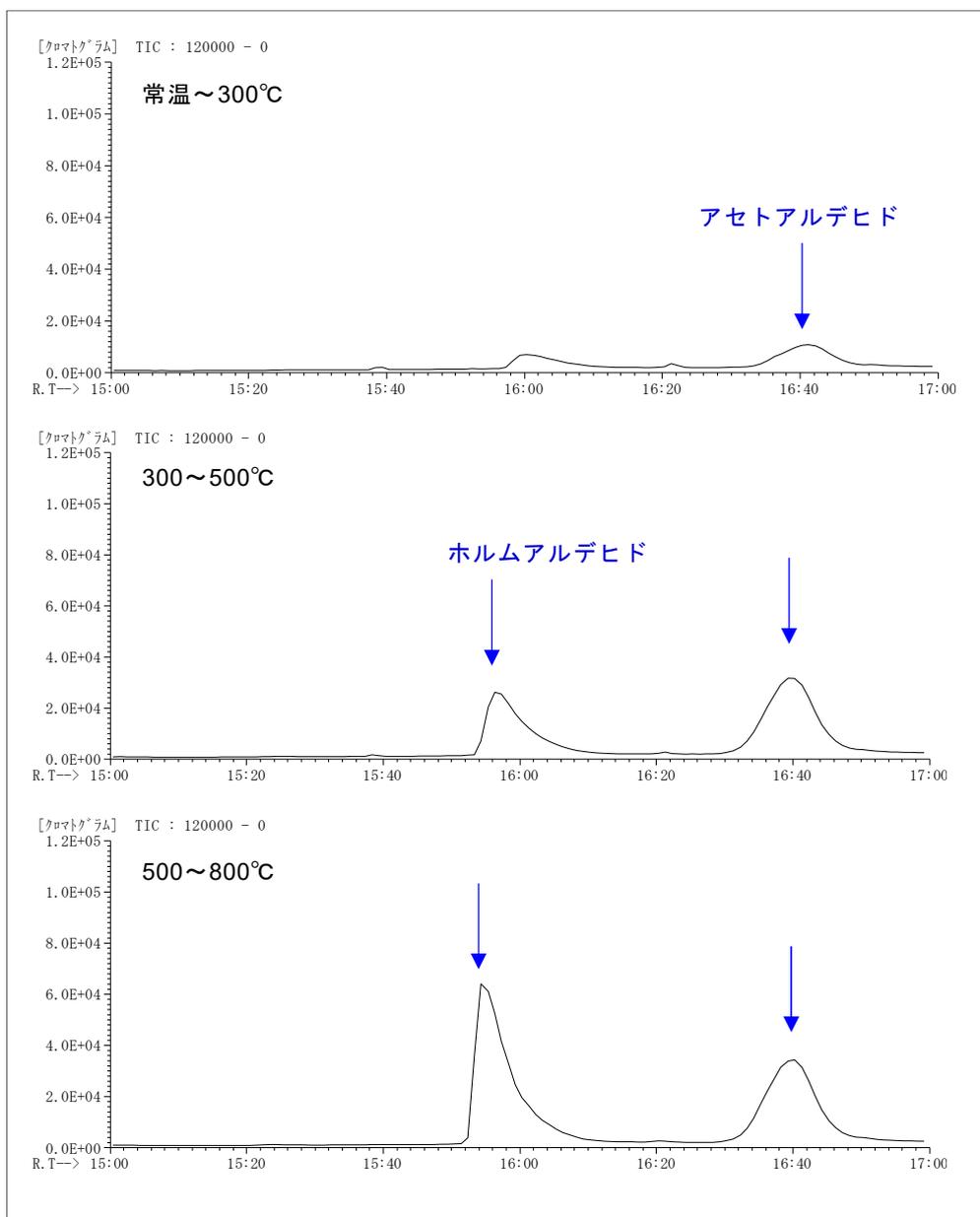


図3 アルデヒド類

6.2 トルエンスルホン酸

6.2.1 ガス検出量と空間体積

トルエンスルホン酸からは 300℃以上で硫黄酸化物が多量に発生し、500℃以上では基準値を上回った。(表 10)

表 10 発生ガス検出量

対象物質	温度帯	検出量 $\mu\text{g/g}$ (as トルエン スルホン酸)	LC50 となる空間体積 L (as トルエン スルホン酸)	平均 L
ベンゼン	室温～300℃	0.0	0.0	0.0
		0.4	0.0	
		0.2	0.0	
	300～500℃	8.2	0.0	0.0
		10.3	0.0	
		8.9	0.0	
	500～800℃	64	0.2	0.2
		47	0.2	
		54	0.2	
アクロレイン	室温～300℃	0.0	0.0	0.0
		0.0	0.0	
		0.0	0.0	
	300～500℃	0.0	0.0	0.0
		0.0	0.0	
		0.0	0.0	
	500～800℃	37	375	179
		4.3	44	
		12	119	
ホルム アルデヒド	室温～300℃	0.0	0.0	2.7
		23	6.7	
		5.0	1.5	
	300～500℃	0.0	0.0	1.0
		0.0	0.0	
		10	2.9	
	500～800℃	87	25	19
		48	14	
		62	18	
アセト アルデヒド	室温～300℃	440	3.2	1.4
		55	0.4	
		79	0.6	
	300～500℃	60	0.4	0.4
		58	0.4	
		59	0.4	
	500～800℃	380	2.7	1.8
		95	0.7	
		265	1.9	
硫黄酸化物 (SO ₂)	室温～300℃	342	38	23
		87	10	
		185	21	
	300～500℃	62,181	6,891	5719
		43,954	4,871	
		48,692	5,396	
	500～800℃	135,417	15,006	14726
		134,849	14,943	
		128,392	14,228	

表 10 発生ガス検出量 (つづき)

対象物質	温度帯	検出量 $\mu\text{g/g}$	LC50 となる空間体積 L	平均 L
硫化水素	室温～300℃	0.0	0.0	0.0
		0.0	0.0	
		0.0	0.0	
	300～500℃	0.0	0.0	0.0
		0.0	0.0	
		0.0	0.0	
	500～800℃	0.0	0.0	0.0
		0.0	0.0	
		0.0	0.0	
全ヒ素	—	0.0	0.0	0.0
全水銀	—	0.0	0.0	0.0
合計	室温～300℃			27.1
	300～500℃			5720.4
	500～800℃			14926.0

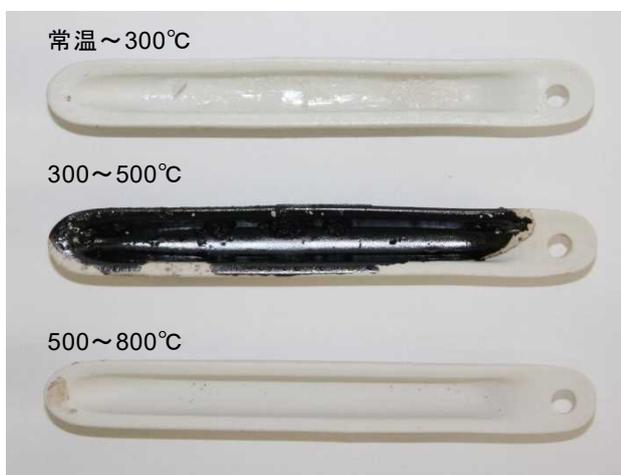


写真 4
トルエンスルホン酸
の加熱後写真

6.2.2 発生ガスの定性 (TG-MS 分析/トータルイオンクロマトグラム)

トルエンスルホン酸 1 水和物について TG-MS を実施したところ、1,1'-スルホニルビス(4-メチル)ベンゼンが検出された³。

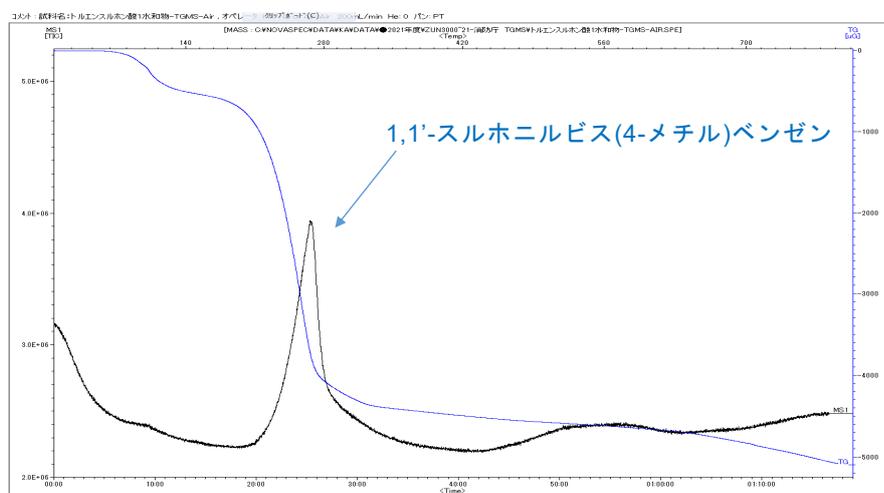


図 4 TG-MS クロマトグラム

³ 検出物質は GCMS データベースで検索した結果であり、標準物質を用いて照合したものではない。

6.2.3 ベンゼン及びアクロレイン (GC-MS/抽出イオンクロマト)

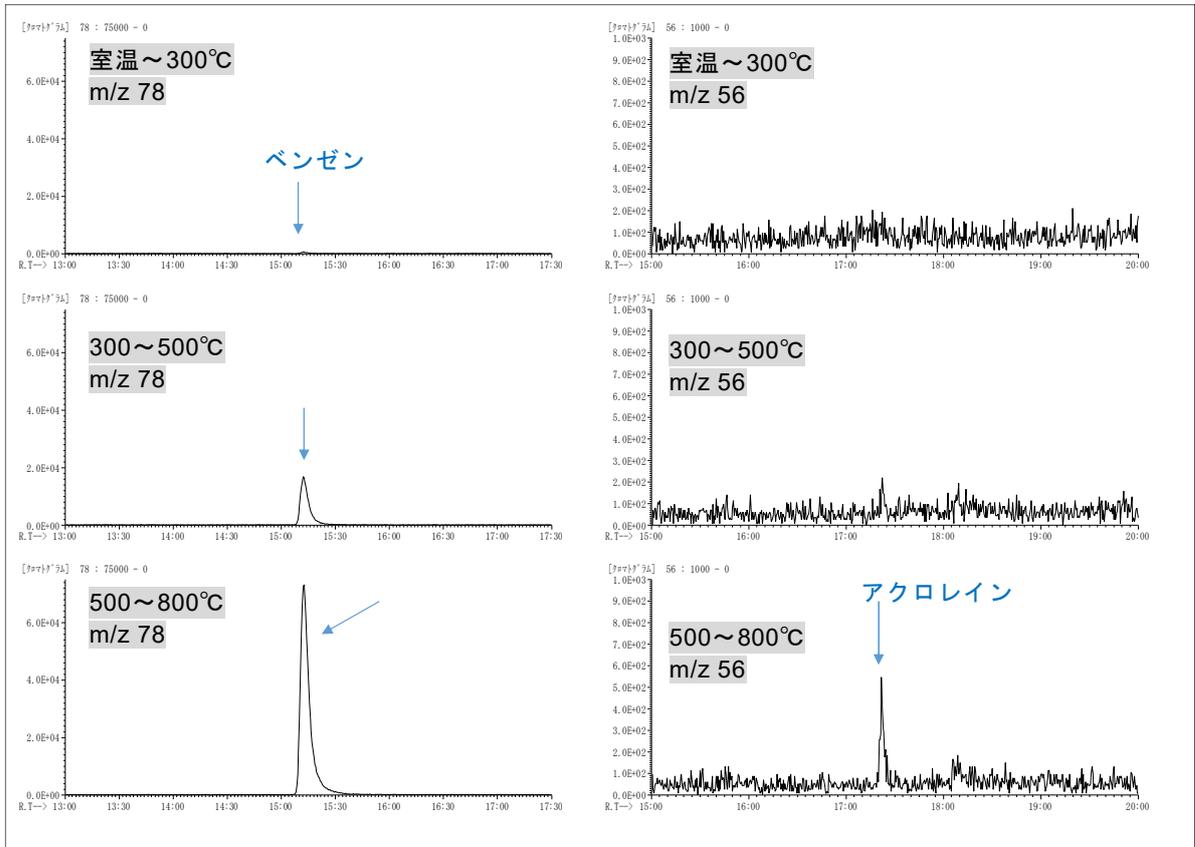


図5 ベンゼン・アクロレイン

6.2.4 ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド (GC-MS/トータルイオンクロマト)

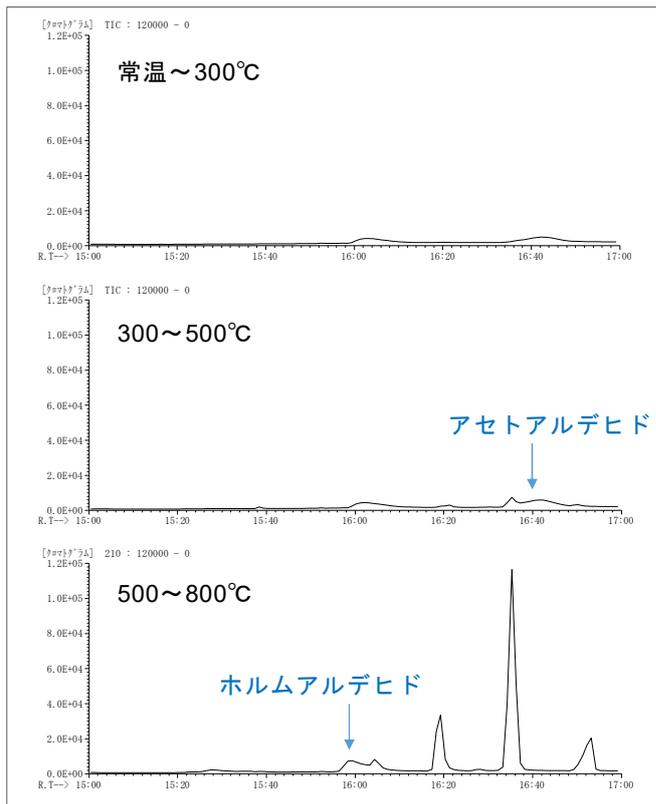


図6
アルデヒド類

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

トルエンスルホン酸 1 水和物の 2 mm 以上の粒子はなく基準を満たしていたため、そのまま試験体とした。

チメロサルは白色粉末であるが水溶液を試験体としたため、粒径確認試験は行わなかった。

7.2 チメロサル水溶液の加熱発生ガス分析

対象ガスの分析結果は表 6 及び表 7 に示す。

- (1) チメロサル水溶液（0.09%）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、加熱温度範囲 3 水準のもと、すべての水準で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) 特に多く検出された毒性ガスは、ガス状水銀である。
- (3) 毒性ガスの量は 300℃以上に加熱することで多く発生した。

7.3 トルエンスルホン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。

- (1) トルエンスルホン酸の「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、加熱温度範囲 3 水準のもと、500～800℃加熱で消防阻害物質の判定基準値（9780 L）を上回った。
- (2) 特に多く検出された毒性ガスは、硫黄酸化物である。
- (3) 毒性ガスの量は 800℃まで加熱した際に最も多く、計 14,926 L であった。（1 mol 当たり）

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程度の刺激性

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。