

### 第3章 化学実験における安全

### 3.1 一般的事項

薬品は潜在的に危険性を有している。本章では火災や爆発の危険性のある薬品・ガスの取り扱いについてまとめる。

一般的な注意事項：

1. はじめて取り扱う物質はその危険性、有害性について、データ集、ハンドブック（章末の参考文献を参考）などで十分に調べておく。
2. 事故が起きた場合の対策を調べ、身につけておく。
3. 取り扱っている危険性の物質や有害物質の内容を自分一人だけでなく、周囲の人にも知らせておく。
4. 入手から保管、使用、廃棄まですべての責任を自覚する。

### 3.2 危険物質

#### 3.2.1 注意事項

実験室で火災や爆発の危険性を有する化学薬品は消防法で指定された「危険物」（表1参照）として取り扱いが規制されている。これらの指定薬品を使用するときに注意が必要となるが、一般的な注意事項を以下に示す。

1. 危険物質の発火点、引火点、爆発範囲などを調べておく。
2. 消火器の存在場所を確認しておく。
3. 実験の手順、反応（反応熱や混合熱の発生など）の予想をあらかじめ検討し、実験のシミュレーションをしておく。
4. 一人での実験は避ける。実験の内容を周囲の人にもあらかじめ連絡しておく。
5. 特に水との接触をさける物質の場合、消火の方法の検討しておく。

消防法危険物の分類（表1）

類別	性質	品名
第一類	酸化性固体	1 塩素酸塩類 2 過塩素酸塩類 3 無機過酸化物 4 亜塩素酸塩類 5 臭素酸塩類 6 硝酸塩類 7 よう素酸塩類 8 過マンガン酸塩類 9 重クロム酸塩類
第二類	可燃性固体	1 硫化りん 2 赤りん 3 硫黄 4 鉄粉 5 金属粉 6 マグネシウム 7 引火性固体
第三類	自然発火性物質 および禁水性物質	1 カリウム 2 ナトリウム 3 アルキルアルミニウム 4 アルキルリチウム 5 黄りん 6 アルカリ金属（カリウム及びナトリウムを除く）およびアルキル土類金属 7 有機金属化合物（アルキルアルミニウム及びアルキルリチウムを除く。） 8 金属の水素化物 9 金属のりん化物 10 カルシウムまたはアルミニウムの炭化物
第四類	引火性液体	1 特殊引火物（ジエチルエタノール他） 2 第一石油類（ガソリン，ベンゼン他） 3 アルコール類（メチルアルコール他） 4 第二石油類（灯油，軽油他） 5 第三石油類（クレゾール，重油他） 6 第四石油類（潤滑油他） 7 動植物油類（椰子油，アマニ油）
第五類	自己反応性物質	1 有機過酸化物 2 硝酸エステル類 3 ニトロ化合物 4 ニトロソ化合物 5 アゾ化合物 6 ジアゾ化合物 7 ヒドラジンの誘導体 8 ヒドロキシルアミン 9 ヒドロキシルアミン塩類
第六類	酸化性液体	1 過塩素酸 2 過酸化水素 3 硝酸

以下、表1だけでは良く解らないので各項目について解説する。

### 3. 2. 2 引火性液体（第4類）

危険物の代表である多くの有機溶剤である。引火性の強さにより表2のように区分される。

表2 引火性物質の区分

特殊引火物	1気圧で発火点が 100℃以下、または引火点が -20℃以下で沸点が 40℃以下のもの
第一石油類	1気圧で引火点が 21℃未満のもの(室温で引火性が高い)
アルコール類	炭素数3以下の1価アルコール(同上)
第二石油類	1気圧で引火点 21~70℃未満のもの(加温時に引火する)
第三石油類	1気圧、20℃で液体であって、引火点 70~200℃未満のもの(加熱時に蒸気または分解ガスに引火する)
第四石油類	1気圧、20℃で液体であって、引火点が 200℃~250 未満のもの(同上)
動植物油類	採油した原油及び精製した油で、1気圧において引火点が 250℃未満のもの(同上)

(取扱い)

1. 特殊引火物のエーテル(引火点、-45℃)、二硫化炭素(CS<sub>2</sub>)(同、-30℃)は遠くの種火や電気スパークにも引火するので火気厳禁を遵守して欲しい。第一石油類はヘキサン、アセトン、ベンゼン類である。これらは加熱や蒸留時に引火性に注意が必要である。アルコール類は裸火に近づけない限り普通に扱えるが、加熱実験、蒸留時に注意する必要がある。
2. 全般に言えることは使用量はなるべく少量にして、必要以上は部屋に持ち込まない。実験室の換気に留意し、ドラフトチャンバー内で作業を行うこと。一般に有機溶剤の沸点の低いものは引火点も低い場合が多い。取り扱い溶媒の沸点、引火点は調べて使用する。

(防護法)

多量に扱うときは防護マスク、綿製手袋を用いる。

(消火法)

少量の引火にはあわてず、炭酸ガス消火器、または粉末消火器を使用する。火災が拡大した時は大量の注水がよい。

### 3. 2. 3 自然発火性物質（第3類）

空気に接触しただけで自然発火する物質としては、黄りん、有機リチウム、有機アルミニウム、還元金属触媒 (Pt, Pd, Ni)、シランなどがあげられる。多くのものは水との接触によっても発火する。

(取り扱い)

空気と接触しないように不活性ガス(窒素、アルゴン)などのドライボックス内で使用する。特殊な活性化合物(ラネーニッケルや還元パラジウムなど)は容器に注意事項が記述されたりしているが、取り扱いに慣れた教職員や研究者の助言を仰ぐことをすすめる。

(消火法)

乾燥砂か粉末消火器を用いる。

### 3. 2. 4 禁水性物質（第3類）

水と接触すると発火して可燃性ガスを発生したり、有毒ガスを発生する。金属ナトリウム、カリウム、カルシウムカーバイド、リン化カルシウム(有毒ガス発生)、有機リチウム、金属水素化物などが挙げられる。

(取り扱い)

直接水、皮膚にふれないようにする。保管場所の湿度に留意する。

(消火法)

乾燥砂などで覆う。絶対に注水はしない。また、泡等の水系の消化薬剤である炭酸ガス消火器を使用しない。粉末消化剤は使用して良い。

### 3. 2. 5 爆発性物質（第5類，火薬類）

加熱，衝撃，摩擦，光などの刺激により，発火，爆発する物質。有機過酸化物(過酸化ベンゾイル)，硝酸エステル，ニトロ(-NO<sub>2</sub>)化合物，ニトロソ化合物，アゾ化合物，ジアゾ化合物，ヒドラジン誘導体，金属アジ化合物などがある。また，第5類の自己反応性薬品ではないが過塩素酸化合物（特に過塩素酸銀などの重金属過塩素酸塩は耳かき程度でもかなりの爆発性を有するので要注意）など酸素原子を多く分子内に有する化合物は危険である。表3に示すk官能基を有する物質は爆発の恐れがあるので，取り扱いに注意が必要である。

表3 爆発しやすい化学結合

N-O		N-M	
-O-NO <sub>2</sub>	硝酸エステル	N-M <sub>3</sub>	金属ニトリド
-NO <sub>2</sub>	ニトロ化合物	M <sub>2</sub> -NH	金属イミド
>N-NO <sub>2</sub>	ニトラミン	M-NH <sub>2</sub>	金属アミド
N-HNO <sub>3</sub>	アミン硝酸塩	O-O	
-NO	ニトロソ化合物	-O-N	ヒドロペルオキ
-ONC	雷酸塩	O-O-	ペルオキシド
N-N		CO-OO-H	ペルオキシ酸
-N≡N <sup>+</sup>	ジアゾニウム塩	-O <sub>3</sub>	オゾンド
-N=N-C≡N	ジアゾシアニド	O-X	
(-N=N) <sub>2</sub> -S	ジアゾスルフィド	N-HClO <sub>4</sub>	アミン過塩素酸塩
-N <sub>3</sub>	アジ化物	-OCIO <sub>3</sub>	過塩素酸エステル
		N-HClO	アミン塩素酸
		C-OCIO <sub>2</sub>	塩素酸エステル
		-ClO <sub>2</sub>	亜塩素酸

(取扱い)

1. 多量には取り扱わない。
2. 火気をさけ，冷暗所に保管し，衝撃，加熱など刺激を与えない。
3. 金属スパチュラ，ガラス共栓を使用しない。
4. 単品以外でも混合や長時間の放置により，上記の爆発性の過酸化物が生成してくることがある。有機化合物を酸化されやすい条件や硝酸など強酸中などに長時間置くことは避けたい。器具の清浄などに使われる，アルコール，過酸化水素水，過酸などの混合物(特に濃い状態)を放置しておくことは危険である。

(消火法)

危険物の少量の時は消火することが可能であるが，多量の場合は極めて困難とされている。一般に大量の注水により冷却するか泡消化剤を用いる。爆発の危険がある時は退避の時期を誤らな

い。

### 3. 2. 6 酸化性物質（第1, 6類）

化学的に活性であり、次の項目とも関連するが、可燃物、還元性物質、金属粉などとの接触により激しく反応し、危険な状態となる。

酸化性固体: 塩素酸塩、過塩素酸塩、過マンガン酸塩、無機過酸化物

酸化性液体: 過酸化水素、過塩素酸、発煙濃硝酸

酸化性ガス: オゾン、フッ素、塩素

(取扱い)

1. 加熱、衝撃、日光の直射などの刺激に留意する。
2. 他の物質との混合には注意する。特に有機物、強酸。
3. 水との混合で激しく反応し、発熱、酸素の発生などを伴い危険。

(消火法)

一般に大量の注水による冷却効果により消火を行うが、無機過酸化物の過酸化カリウム、過酸化カルシウムなどには乾燥砂をかける。

### 3. 2. 7 混合発火性物質

2種類以上の物質を混合することで、爆発や発火したり、有害物質を発生する危険な組み合わせがある。これは非常に多くの組み合わせがあり、危険性も様々である。

一般的に危険な混合としては

1. 酸化性物質と還元性物質の混合: 酸化性物質としては硝酸、濃硫酸、過塩素酸塩、次亜塩素酸塩、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、酸素、塩素などがある。還元性物質としてはアミン類、アルコール類、硫黄、リン、炭化水素類(有機物一般)、金属粉などがある。
2. 酸化性塩と強酸の混合: 例えば過塩素酸塩、塩素酸塩、過マンガン酸塩と強酸類(硫酸や硝酸)。
3. 不安定物を生じる混合: 例えば、アンモニアとヨウ素、アンモニアと硝酸銀、金属ナトリウムとクロロホルム(または四塩化炭素)、銀、銅の塩とアセチレンの反応などが挙げられる。

これ以外にも危険な組み合わせが多くある。

(取り扱い)

1. 各化合物に対して混触による発熱量の大きいものや、発火、爆発の危険性について、いくつかの例を表4および表5に示した。取り扱いになれていない化合物を溶解したり、混合するときは是非、参照して欲しい。
2. はじめに極少量を混合(溶解)して発熱や形状の変化の様子を観察し、それから混合量を増やすことを勧める。
3. 一般に特別な混触反応熱以外にも中和熱や溶解熱などでもかなりの発熱となることがある。
4. 使用頻度が少ない物質を使用したときは特に注意する。

### 3. 2. 8 薬品保管などの安全対策

一般的な安全対策は上述した取り扱いの注意があげられる。一般に事故は起こらないものであり、希なるミス、不注意が重なって事故になる訳である。これに対する対策が必要である(フェイルセーフ[fail safe]の考えが必要となるがなかなか難しい)。研究室では次のような事項を注意する。

1. なるべく少量の瓶に小分けして実験台で使用する。実験台上で倒れたりする事が事故につながるので、プラスチックなどのしきりの付いた箱等に必ず入れておくようにする。大きな瓶

は床の高さにおく(有機溶媒の大きな瓶を床に落とし、ストーブからの引火により火災となった例がある)。

2. 薬品保管棚は混触の危険性のあるものは隣合わせにせず、また、仕切りやベルトなど地震対策を行う。購入量、保管量を徹底的に少なくする。薬品保管庫としてスチール製で仕切り枠の多く付いたものが市販されている(商品名:ラボキャビネット)。高価であるが安全のためには必要である。
3. 実験内容は他の人にも知ってもらっておくようにする。蒸留、還流など長時間加熱している有機溶媒についてはその名称をプレート等に記述し、他の人にも分るようにそばにおく。
4. 古い化学薬品は使用しないか、安全の確認を行う。
5. わからないことや疑問点は恥ずかしがらず人に聞く。(特に新入の学生さんへ)。
6. 出火したときの対応方法を意志統一してイメージトレーニングをしておく(消火器、砂袋等の位置の確認)。消火器として、炭酸ガスの蓄圧式(繰り返し使用可能)が小さな出火の消火などに便利である。
7. ストーブ等の使用に関しては裸火のない暖房器具の使用する。

表4 混合危険物質の例(無機化合物)

無機化合物	
主 剤	副 剤
酸素	可燃物(特に H <sub>2</sub> , 油類)
アンモニア	Ag, ハロゲン, Ca(CO) <sub>2</sub>
ハロゲン	NH <sub>3</sub> , CH≡CH, オレフィン, 石油ガス, テレピン油, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , 金属粉
無機酸化剤	還元性物質(アンモニウム, 塩, 酸, 金属粉, 有機可燃物, S, Bi(合金も))
アルカリ・アルカリ土類金属	H <sub>2</sub> O, CO, CO <sub>2</sub> , CCl <sub>4</sub> , ハロゲン化炭化水素, 貴金属塩
金属(Cu, Ag, Hg)	CH≡CH, シュウ酸, 酒石酸, フマル酸, アンモニウム化合物, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 電酸
硝酸	ROH, RCOR <sup>1</sup> , HC, CS <sub>2</sub> , 可燃物

表5 混合危険物の例(有機化合物)

主 剤	副 剤
アセチレン	Cl <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , F <sub>2</sub> , Ag, Cu, Hg
アセトン	混酸(HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
アニリン	HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
酢酸	HNO <sub>3</sub> , クロム酸, 過マンガン酸塩, 過酸化物
シュウ酸	Ag, Hg
炭化水素	ハロゲン, クロム酸, 過酸化物
ニトロパラフィン	塩素, アミン
ニトロベンゼン	KOH
ヒドラジン	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub> , 酸化剤
無水酢酸	含OH化合物(エチレングリコール), 過塩素酸, 臭素
有機過酸化物	有機酸, 無機酸, アミン類

### 3.3 危険ガス類

特殊材料のガスが使用され、それらの中には爆発性や毒性の強いものが多い。ここでは基本的な危険ガスの取り扱いについて述べる。しかし、爆発性や毒性などがなく安全であると思われる窒素ガスなどの不活性ガスによる酸欠事故の報告もある。併せて、不活性ガス・液化ガスの取り扱いについても述べる。

### 3.3.1 ガスの分類

1. 可燃性ガス:  $H_2$ , CO,  $NH_3$ ,  $H_2S$ , メタン, プロパン, 都市ガスなど。
2. 支燃性ガス: 空気, 酸素, オゾン, 塩素, NO,  $NO_2$  など。
3. 爆発性ガス: 可燃性ガスと支燃性ガスの混合ガス。シラン類, アルキルアミン類, 金属水素化物, 有機金属などのガス。これらは空気との混合だけで爆発する。
4. 不活性ガス: 窒素, 二酸化炭素, ヘリウム, アルゴンなど。これらはそれ自身は無害であるが酸欠を起こす危険性がある。
5. 液化ガス: 液体窒素, 液体ヘリウム, ドライアイスなど。これらは凍傷, 酸欠に注意する。
6. 有害ガス: 塩素, フッ素, 塩化水素, 硫化水素, シアン水素, アルシン ( $AsH_3$ ), ホスゲン, シラン類, オゾンなど。
7. 腐食性ガス: 塩素, 塩化水素, オゾン。これらは金属, ゴム, プラスチックなどを腐食する。

### 3.3.2 爆発性ガスの取り扱い (表6)

1. 可燃性ガスと支燃性ガスがある割合で混合すると爆発性ガスになる。空気との混合が一般的であるが, その爆発限界を表にまとめてある。混合ガスを使用するときはそれぞれの混合爆発限界を調べておく。
2. 混合ガスの爆発の発火原には裸火だけでなく, 加熱, 静電気火花, 衝撃, 微粉金属などがあるので留意する。
3. 室内の換気には注意し, ガスが漏れた時でも爆発限界に入らないように留意する。
4. 特殊ガスを取り扱う場合は性質を調べたり, 経験者に相談する。

表6 主なガスの空気中爆発限界 (1atm, 常温)

ガス	下限界	上限界	ガス	下限界	上限界
アセチレン	2.5	100.0	硫化水素	4.3	45.0
ベンゼン	1.4	7.1	水素	4.0	75.0
トルエン	1.4	6.7	一酸化炭素 (湿気あり)	12.5	74.0
シクロプロパン	2.4	10.4	都市ガス (13A)	4.6	14.6
シクロヘキサン	1.3	8.0	メタン	5.0	15.0
メチルアルコール	7.3	36.0	エタン	3.0	12.4
エチルアルコール	4.3	19.0	プロパン	2.1	9.5
イソプロピルアルコール	2.0	12.0	ブタン	1.8	8.4
アセトアルデヒド	4.1	57.0	ペンタン	1.4	7.8
エーテル	1.9	48.0	ヘキサン	1.2	7.4
アセトン	3.0	13.0	エチレン	3.1	32.0
酸化エチレン	3.0	100.0	プロピレン	2.4	11.0
酸化プロピレン	2.0	22.0	ブテン-1	1.7	9.7
塩化ビニル	4.0	22.0	イソブチン	1.8	9.6
アンモニア	15.0	28.0	1, 3-ブタジエン	2.0	12.0
二硫化炭素	1.2	44.0	四フッ化エチレン	10.0	42.0

\* アセチレンや酸化エチレン, ヒドラジンなどは条件により 100%でも爆発する。

### 3.3.3 都市ガスの注意

都市ガスは 0.1%の漏れでも人間が感知できるように臭い物質  $t$ -ブチルメチルカブタン, ジメチルサルファイドなどが混入されている。空気より軽い (比重: 0.70) ため, ガス漏れに気づくのが遅れる場合がある。ガス漏れ対策が必要である。

1. 安全なガス器具を使用し, 古い器具やゴムホースの点検を行う。



2. 立ち消え安全装置付き器具の使用。また、ガス漏れ警報機の設置。
3. ガス器具の安全な使用と器具の周りの清掃。
4. 都市ガスの成分の主成分はメタンである。手形キャンパスに供給されている都市ガスではCOは0.01%以下であるが、不完全燃焼によりCOガスが発生すると危険である。COガスは無色、無臭なので気づくのが遅れる場合があるので、不完全燃焼には十分な注意が必要である。

都市ガスの成分（体積％）の例と性質

水素:0.1 メタン:84.4 二酸化炭素:2.5 窒素:0.2 一酸化炭素:0.0  
 ブタン:0.5 酸素:0.0 イソブタン:0.3 エタン:3.5 プロパン:8.2 イソペンタン:0.1  
 総発熱量:11,000 kcal/m<sup>3</sup>, 比重(空気=1):0.70  
 燃焼範囲:4.6~14.6%(13A)

### 3. 4 不活性ガス， 液化ガスの取り扱い

#### 3. 4. 1 不活性ガスによる酸欠

大気中の酸素濃度は21%であるが、酸素濃度の低下に伴って次のような症状が現れる。

- 18%以下:頭痛やめまいが起きる。
- 15%以下:酸欠状態となり意識がなくなる。
- 7%前後 :短時間で意識不明・呼吸停止となる。
- 0% :一息で意識不明

#### 酸欠者を発見したときの対処

救助者も酸欠になる2次災害を念頭においた適切な判断が要求される。まず、大声で人を呼び、呼吸を止めて酸欠者を室外に引っぱり出す。酸素マスク等の使用を必要とする場合もある。酸欠の危険がある施設では酸素マスク、酸素濃度計を設置する。

#### 3. 4. 2 液化ガスの注意

1. 液化ガスは気化する場合著しい体積膨張と気化熱の吸収があることを念頭において取り扱う。
2. 凍傷の危険性があるので、直接浴びることのないようにする。また、衣服、手袋などについたときは脱げるものは脱ぎ、大量の水道水で流し去るようにする。
3. 常温の容器への注入、物体の投入などにおいては液化ガスの飛散、沸騰に注意を必要とする。
4. ドライアイスや液化プロパンガスなどは空気より重く、低所に溜まりやすいので注意が必要である。

#### 3. 4. 3 参考文献

- 1) 「取扱い注意試薬ラボガイド」, 東京化成工業編, (講談社), 1988年
- 2) “The Merk Index”, Published by Merk & Co., Inc. 1989
- 3) 「危険物データブック」, 東京消防庁編, (丸善) 1989年
- 4) 「化学薬品の混触危険ハンドブック」東京消防庁編, (日刊工業) 1975年
- 5) 「化学実験の安全指針」日本化学会編 (丸善)
- 6) 「実験を安全に行うために」化学同人, 編集部, (化学同人)

- 7) L. Bretherick, "Handbook of Reactive Chemical Hazards 4th ed." Butterworth (1990)  
; (「危険物ハンドブック」, 丸善 1987 年)
- 8) "危険性廃棄物—その発生, 対策, 処理—" 東レリサーチセンター, 1990
- 9) 「化学大辞典」 東京化学同人
- 10) 「理化学辞典」 岩波書店

### 3.5 有害物質

#### 3.5.1 注意事項

実験に使用される物質は有害物質であると考えてよい。通常、使用量が少量であるので物質を体内に取り込まなければ、安全であるが、毒性の強い物質や揮発性の高い毒物の取り扱いには油断は禁物である。あらかじめ、扱う物質の毒性は調べておくことが大切である。化学薬品、生物系に分けて、以下解説する。

#### 3.5.2 有毒物質

毒性の程度により、毒物、劇物に分けられる。毒性の強弱は動物実験で 50% が死亡する薬量を尺度としている。(体重 1kg あたりの半数致死量 LD<sub>50</sub>)。

毒物: 体重 1kg あたりの経口致死量 (LD<sub>50</sub>) 30mg 以下のもの  
(皮下注射 20 mg 以下, 静脈注射 10 mg 以下)

劇物: 体重 1kg あたりの経口致死量 30–300 mg のもの  
(皮下注射 20–200 mg, 静脈注射 10–100 mg)

成人体重を 60 kg とすると致死量 1.8 g 以下が「毒物」、18 g 以下が「劇物」である。

##### 3.5.2.1 毒・劇物

劇毒物の毒作用による分類を表 7 に示す。

(保管, 取り扱い)

1. 毒物, 劇物は密栓した容器に入れ, 内容物を明記して施錠した薬品棚に保管し, 使用ノートを設け, 使用の都度記録する。
2. 発ガン性, 毒性の程度などは参考資料などのデータを必ず調べておく。
3. ドラフト内(除去設備を有しているもの)で取り扱う。
4. 保護目がね, 防毒マスク, 手袋などを着用する。
5. 周囲の人たちにも必ず連絡しておく。
6. 万一飛散した場合の処理対策をたてておく。
7. 廃棄は必ず無害化処理を行う。

##### 3.5.2.2 特定毒物研究者

学術研究のために毒劇法の特定毒物を製造若しくは使用する場合は, 製造若しくは使用開始前に施設の所在地を管轄する保健所等を通じて, 県医務薬事課へ申請が必要となる。廃止の時も同様に届出する。

特定毒物名

- ① オクタメチルピロホスホルアミド (別名 シュラーダン)
- ② ジエチルパラニトロフェニルチオホスフェイト (別名 パラチオン)
- ③ ジメチル-(ジエチルアミド-1-クロルクロトニル)-ホスフェイト (別名 ホスファミドン)

- ④ジメチルエチルメルカプトエチルチオホスフェイト(別名メチルジメトン)
- ⑤ジメチルパラニトロフェニルチオホスフェイト(別名メチルパラチオン)
- ⑥テトラエチルピロホスフェイト(別名 TEPP)
- ⑦モノフルオール酢酸(別名モノフルオロ酢酸)
- ⑧モノフルオール酢酸アミド(別名フルオールアセトアミド)
- ⑨モノフルオール酢酸塩類(別名モノフルオロ酢酸ナトリウム)
- ⑩四アルキル鉛(別名テトラメチル鉛)
- ⑪四アルキル鉛(別名エチル液)
- ⑫四アルキル鉛
- ⑬燐化アルミニウム

表7 有害物質の毒作用による区分

種類	代表的物質
皮膚障害性	<p>皮フ角化:ヒ素, コバルト, 希アルカリ液など</p> <p>皮フ着色:ピクリン酸, 硝酸銀, ヨウ素など</p> <p>色素異常:タール, ピッチ, ヒ素など</p> <p>急性皮フ炎および湿疹:酸, アルカリ, クロロジニトロベンゼン, ホルマリン, タール, ピッチなど</p> <p>潰瘍:クロム, ニッケル, 酸, アルカリなど</p> <p>毛髪および皮脂腺の病変:鉍油, タール, クロロナフタリンなど</p> <p>毛髪の病変:タリウム, マンガンなど</p> <p>爪甲および周囲の病変:セレン, タリウム, フッ素など</p>
粘膜障害性	<p>主に上気道をおかす:アルデヒド, アルカリ性の粉塵及びミスト, アンモニア, クロム酸, エチレンオキシド, 塩化水素, フッ化水素, 亜硫酸ガス, 無水硫酸など</p> <p>上気道, 肺組織をおかす:臭素, 塩素, 酸化塩素, 臭化シアン, 塩化シアン, メチル硫酸, フッ素, ヨウ素など</p> <p>終末気道部および肺胞をおかす:三塩化ヒ素, 過酸化窒素, ホスゲンなど</p>
窒息性	<p>単純性窒息:二酸化炭素, エタン, ヘリウム, 水素, メタン, 窒素, 亜酸化窒素</p> <p>化学的窒息:一酸化炭素, シアン, シアン化水素, ニトリル, 芳香族ニトロ化合物(ニトロベンゼン, ジニトロベンゼンなど), 芳香族アミン化合物(アニリン, メチルアニリンなど), 硫化水素など</p>
麻醉性	ほとんどの有機溶剤ならびに多くの脂溶性固体には, 程度の差はあるが麻醉作用あり
神経系障害性	二硫化炭素, ハロゲン化炭化水素, メタノール, チオフェン, テトラエチル鉛, マンガン, 水銀など
肝, 腎障害性	四塩化炭素, 四塩化エタン, ヘキサクロロナフタレン, トリニトロトルエン, ジオキサンなど 特に腎臓に対してはウラン, カドミウムなど
血液障害性	ベンゼン, 鉛, 放射線, ホスフィン, アルシンなど
硬組織障害性	酸ミスト, 黄リン, フッ素など
肺障害性	肺胞刺激性物質(肺浮腫, 肺炎), 難溶性粉塵(じん肺), 遊離ケイ酸(ケイ肺), 石綿(石綿肺), タルク(タルク肺), ロウ石(ロウ石肺), アルミニウム(アルミニウム肺), 石炭粉(岩肺), 黒鉛(黒鉛肺), 溶接じん(溶接肺), ベリリウム(ベリリウム肺)など
その他	アレルギー性:金属酸化物とヒュームなど 循環機能障害性:ニトログリコール, ニトログリセリンなど

### 3. 5. 2. 3 発ガン性物質

発ガン性など人体にとくに有害な物質は「特定化学物質」として認定されている。

#### 1. 人間に対して発ガン性のある物質

塩化ビニルモノマー, クロム化合物, コールタール, 石綿, スス, 2-ナフチルアミン, ビス(クロロメチル)エーテル, 4-ビフェニルアミン, ベンジジン, ベンゼン, ベンゾトリクロリド, 硫化ジクロロエチル(マスタード・ガス, イペリット)

#### 2. 人間に対して発ガン性があると考えられる物質

アクリロニトリル, エチレンオキシド, プロピレンオキシド, トルイジン, ベンゾピレホルムアルデヒド, 硫酸ジメチル, 硫酸ジエチル, ベリリウム化合物, ニッケル化合物

### 3. 5. 3 有毒ガスの取り扱い (表8)

有毒ガスは微量でも大きな事故となるので, 取り扱いには細心の注意と毒性の許容範囲の知識が必要である。また, 吸い込んだ場合の解毒剤・応急処置法について検討しておく。使用ガスの事前調査, 中和剤, 漏れ感知・警報機の設置を心がける。

表8 有毒ガスの許容範囲

ガス名	許容範囲 (ppm)	ガス名	許容範囲 (ppm)
アンモニア	25	一酸化窒素	5
一酸化炭素	5	オゾン	0.1
二酸化炭素	5000	ホスゲン	0.1
塩素	1	リン化水素	0.3
フッ素	1	二酸化イオウ	5
臭素	0.1	アセトアルデヒド	100
酸化エチレン	50	ホルムアルデヒド	5
塩化水素	5	ニッケルカルボニル	0.001
硫化水素	10	アクロレイン	0.1
シアン化水素	10	メチルアミン	10
臭化メチル	15	ジエチルアミン	25

### 3. 5. 4 サリンなどの特定物質

「化学兵器の禁止および特定物質の規制等に関する法律」が平成7年5月5日より施行された。それに伴い, 同法律で定められている特定物質(全21種, 下記参照)を製造したり, 使用したりする場合, 経済産業大臣の許可を得ることが必要となる。研究上これらの化学薬品を取り扱う研究室や研究者は同法律に従い, 適切な手続きを取り, 十分に注意して対処して頂きたい。また, 特定物質と知らず合成したり, また原材料を生成しても処罰されることを記憶しておいてほしい。

この法律での「特定物質」とは「毒性物質」および「毒性物質の原料」となるもので, 政令で定められたものである。参考のため, 以下に示す。

#### 「毒性物質」

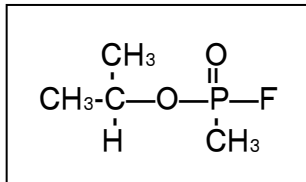
サリン, ソマンおよびその誘導体(1), タブン誘導体(2), VX類(3, 4), 硫黄マスタード類(5—11), 酸素マスタード類(12, 13), ルイサイト類(14—16),

窒素マスタード類(17-19), サキントキシン類(20), リシン(21)

「原料物質」

アルキルホスホン酸ジフルオリド類(1), アルキルホスホネート類(2, 3)  
クロロサリン(4), クロソマン(5)

代表的なサリンの化学構造を以下に示す。



mp.  $-57^{\circ}\text{C}$ , bp  $147^{\circ}\text{C}$

致死量:  $0.01\text{mg/kg}$

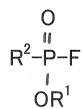
(青酸カリ:  $10\text{mg/kg}$ )

例えば, 体重  $60\text{kg}$   $0.6\text{mg}$

### 3.5.4.1 特定物質

毒性物質

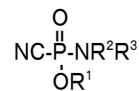
(1) o-アルキル アルキルホスホノフルオリダート



$\text{R}^1$  が  $\text{C}_{10}$  以下のアルキルまたはシクロアルキル基

$\text{R}^2$  が  $\text{C}_3$  以下のアルキル基のものに限る。

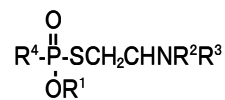
(2) o-アルキル N, N-ジアルキル ホスホルアミドシアニダート



$\text{R}^1$  が  $\text{C}_{10}$  以下のアルキルまたはシクロアルキル基

$\text{R}^2, \text{R}^3$  が  $\text{C}_3$  以下のアルキル基のものに限る。

(3) o-アルキル S-2-ジアルキルアミノエチル アルキルホスホノチオラート

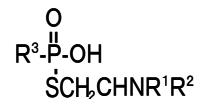


$\text{R}^1$  が  $\text{C}_{10}$  以下のアルキルまたはシクロアルキル基

$\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$  がすべて  $\text{C}_3$  以下のアルキル基のもの

並びにそのアルキル化塩類, 及びプロトン化塩類

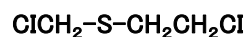
(4) S-2-ジアルキルアミノエチル ヒドロゲン アルキルホスホノチオラート



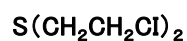
$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$  がすべて  $\text{C}_3$  以下のアルキル基のもの

並びにそのアルキル化塩類, 及びプロトン化塩類

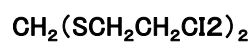
(5) 2-クロロエチルクロロメチルスルフィド



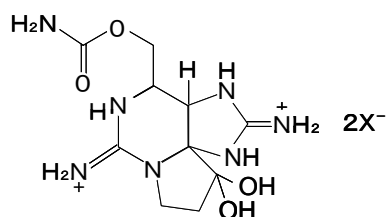
(6) ビス(2-クロロエチル) スルフィド (マスタードガス)



(7) ビス(2-クロロエチルチオ) メタン



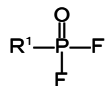
- (8) 1, 2-ビス(2-クロロエチルチオ) エタン (セスキマスタート)  
 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
- (9) 1, 3-ビス(2-クロロエチルチオ) -n-プロパン  
 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
- (10) 1, 4-ビス(2-クロロエチルチオ) -n-ブタン  
 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_4-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
- (11) 1, 5-ビス(2-クロロエチルチオ) -n-ペンタン  
 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{S}-(\text{CH}_2)_5-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
- (12) ビス(2-クロロエチルチオメチル) エーテル  
 $\text{O}(\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$
- (13) ビス(2-クロロエチルチオエチル) エーテル (O-マスタート)  
 $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$
- (14) 2-クロロビニルジクロロアルシン (ルイサイト1)  
 $\text{Cl}_2\text{AsCH}=\text{CHCl}$
- (15) ビス(2-クロロビニル) クロロアルシン (ルイサイト2)  
 $\text{ClAs}(\text{CH}=\text{CHCl})_2$
- (16) トリス(2-クロロビニル) アルシン (ルイサイト3)  
 $\text{As}(\text{CH}=\text{CHCl})_3$
- (17) ビス(2-クロロエチル) エチルアミン (HN1)  
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$
- (18) ビス(2-クロロエチル) メチルアミン (HN2)  
 $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$
- (19) トリス(2-クロロエチル) アミン (HN3)  
 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3$
- (20) サキシトキシン



- (21) リシン  
ヒマの種子に含まれるアルブミンの一種(タンパク質)

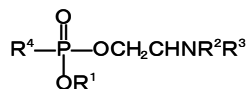
原料物質

- (1) アルキルホスホニジフルオリド



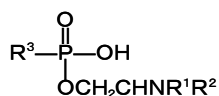
R<sup>1</sup>がC<sub>3</sub>以下のアルキル基のものに限る。

- (2) o -アルキル o -2 -ジアルキルアミノエチル アルキルホスホニット



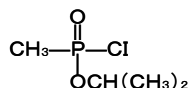
R<sup>1</sup>がC<sub>10</sub>以下のアルキルまたはシクロアルキル基かR<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>がすべてC<sub>3</sub>以下のアルキル基のもの並びにそのアルキル化塩類, 及びプロトン化塩類

- (3) o -2 -ジアルキルアミノエチル ヒドロゲン アルキルホスホニット

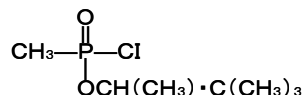


R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>がすべてC<sub>3</sub>以下のアルキル基のもの並びにそのアルキル化塩類, 及びプロトン化塩類

- (4) o -イソプロピル メチルホスホノクロリダート(クロロサリン)



- (5) o -ピナコリル メチルホスホノクロリダート(クロソマン)



### 3. 5. 5 製造等禁止物質および特定化学物質

労働安全衛生法第55条(製造等の禁止)に基づき, 以下の製造等が禁止される有害物質および第1種特定化学物質・第2種特定化学物質を使用する際は, 必ず所轄労働基準監督署の許可を取り使用しなければならない。特定化学物質の使用の際は局所排気装置の届出, 健康診断, 作業環境測定を行う。

#### 3. 5. 5. 1 製造等が禁止される有害物質等

- ① 黄りんマッチ
- ② ベンジンおよびその塩
- ③ 四-アミノジフェニル及びその塩
- ④ 石綿
- ⑤ 四-ニトロジフェニルおよびその塩
- ⑥ ビス(クロロメチル) エーテル
- ⑦ ベータ-ナフチルアミンおよびその塩
- ⑧ ベンゼンを含有するゴムのりで, その含有するベンゼンの容量が該当ゴムのりの溶剤(希釈

剤を含む。)の5%を超えるもの

⑨ ②から⑥までに掲げる物質をその重量の1%を超えて含有する製剤その他の物

### 3. 5. 5. 2 第1種特定化学物質

- ① ジクロルベンジジンおよびその塩
- ② アルファ-ナフチルアミンおよびその塩
- ③ 塩素ビフェニル (PCB)
- ④ オルト-トリジンおよびその塩
- ⑤ ジアニシジンおよびその他
- ⑥ ベリリウムおよびその化合物
- ⑦ ベンゾトリクロリド
- ⑧ ①から⑥までに掲げる物質をその重量の1%を超えて含有し、または⑦に掲げる物質をその重量の0.5パーセントを超えて含有する製剤その他の物（合金にあっては、ベリリウムをその重量の3パーセントを超えて含有するものに限る。）

### 3. 5. 5. 3 第2種特定化学物質

- ① アクリルアミド
- ② アクリロニトリル
- ③ アルキル水銀化合物(アルキル基がメチル基またはエチル基である物に限る。)
- ④ エチレンイミン
- ⑤ エチレンオキシド
- ⑥ 塩化ビニル
- ⑦ 塩素
- ⑧ オーラミン
- ⑨ オルト-フタロジニトリル
- ⑩ カドミウムおよびその化合物
- ⑪ クロム酸およびその塩
- ⑫ クロロメチルメチルエーテル
- ⑬ 五酸化バナジウム
- ⑭ コールタール
- ⑮ 三酸化砒ひ素
- ⑯ シアン化カリウム
- ⑰ シアン化水素
- ⑱ シアン化ナトリウム
- ⑲ 三・三-ジクロロ-四・四-ジアミノジフェニルメタン
- ⑳ 臭化メチル
- ㉑ 重クロム酸およびその塩
- ㉒ 水銀およびその無機化合物（硫化水銀を除く。）
- ㉓ トリレンジイソシアネート
- ㉔ ニッケルカルボニル
- ㉕ ニトログリコール
- ㉖ パラ-ジメチルアミノアゾベンゼン
- ㉗ パラ-ニトロクロルベンゼン
- ㉘ 弗化水素
- ㉙ ベータ-プロピオラクトン



- ③⑩ ベンゼン
- ③⑪ ペンタクロロフェノール（別名PCP）およびそのナトリウム塩
- ③⑫ マゼンタ
- ③⑬ マンガンおよびその化合物（塩基性酸化マンガンを除く。）
- ③⑭ 沃化メチル
- ③⑮ 硫化水素
- ③⑯ 硫酸ジメチル
- ③⑰ ①から③⑯までに掲げる物を含有する製剤その他の物で、厚生労働省令で定めるもの

### 3. 6 バイオハザード

細菌、実験動物、ヒト血液や組織等を扱う実験や組換えDNA実験では、必然的に病原微生物をはじめ、その産生する毒素が種々のアレルゲンあるいは過去に存在しなかった生物の出現で人体などに危害を及ぼすものを取り扱われる。その扱いを誤れば自分自身が感染の危険にさらされるのみでなく、第三者に感染させたり、実験室以外にそれを広げたり、あるいは動物に流行を広げたりする場合も考えられる。このような危険を総称してバイオハザードとよんでいる。バイオハザード防止のために、厳重な無菌操作および組換えDNAの拡散防止等が要求される。

#### 3. 6. 1 細菌の取り扱い

##### a) 細菌取り扱いの一般的注意

実験室では、目に見えない、しかも危険な細菌も扱うことを終始念頭において細心の注意を払い、万全を期す必要がある。細菌の危険度については、国立予防衛生研究所の“病原体等安全管理規程”あるいは“生物化学実験のてびき5バイオハザード防止法(化学同人)”等を参考にして、必要に応じて滅菌操作あるいは消毒操作を正確に行なうことが大切である。

##### b) 滅菌

滅菌操作は細菌などの微生物を扱う実験に不可欠な技術であり、それらの習得は必須条件である。滅菌方法には、加熱滅菌、ガス滅菌、濾過滅菌、紫外線滅菌および放射線滅菌などがあるが、目的にあった方法を選択し、手順を頭に入れて完全な操作をしなければならぬ。

##### c) 消毒

消毒は、病原微生物の感染力を奪う方法を意味する。煮沸も消毒法のひとつではあるが、一般には消毒薬剤による殺菌が主として行なわれる。消毒薬には強い毒性を持つものが少なくないので、使用に際しては、目的に適したものを選び、かつ濃度や作用時間も十分に考慮すべきである。

#### 3. 6. 2 実験動物に対する注意

実験動物は遺伝的にも確立され、厳しい品質管理のもとに生産された動物を使用すべきである。しかしながら、このような動物が使用できない場合、あるいは飼育中に動物が汚染される可能性がある。通常動物実験に使用される動物(ラット、マウス、モルモット、ウサギ、ネコ、イヌ等)は、ほとんどがヒトに感染し得る細菌、ウイルス、真菌、原虫、寄生虫をもっている可能性があることを念頭において実験すべきである。感染の経路としては、経口、咬傷、接触、創傷、経皮等があり、動物実験者は最小限、白衣、マスク、帽子、手袋を着用の上、実験前後の手の消毒、および使用器材の消毒を行うこと。万一咬傷等を負った場合は、直ちに流水にて傷口を洗い医師の診断・治療を受けることが肝要である。

### 3. 6. 3 外来生物の適正な管理

日本に生息する在来生物を保護するため、研究のために導入した外来生物が侵略的外来種とならないように被害予防三原則(入れない, 捨てない, 拡げない)に添って適正に管理する。そのために特定外来生物等, 要注意外来生物の飼育に関する手続きを行う。(外来生物による生態系等に係る被害の防止に関する法律:環境省)

特定外来生物等

- ① 哺乳類 (オポッサム, フクロギツネ 他 19 種)
- ② 鳥類 (ガビチョウ 他3種)
- ③ 爬虫類 (カミツキガメ 他 13 種)
- ④ 両生類 (プレーンズヒキガエル 他 10 種)
- ⑤ 魚類 (チャネルキャットフィッシュ 他 12 種)
- ⑥ クモ・サソリ類 (キョクトウサソリ科の全種 他4種)
- ⑦ 甲殻類 (アスタクスの全種 他4種)
- ⑧ 昆虫類 (テナガコガネ 他7種)
- ⑨ 軟体動物 (カワヒバリガイ属の全種 他4種)
- ⑩ 植物 (オオキンケイギク 他 11 種)

要注意外来生物:インドクジャク 他 253 種

### 3. 6. 4 ヒト血液や組織の取り扱い

ヒト血液や組織には必ずヒトに感染する細菌やウイルス等があるという前提のもとに細心の注意を払って実験・検査を行う。感染予防という立場からは, 上述の一般的な消毒, 動物実験の場合と同様に実験着等の着用を励行することが必要である。

#### 参考文献

- 1)「生物化学実験のてびき5/バイオハザード防止法」化学同人, 1986 年
- 2)「新生化学実験講座第 19 巻動物実験法」, 日本生化学会編, (東京化学同人), 1991 年

#### あとがき

本章の内容については東北大学大学院工学研究科・工学部のご好意により同学部の「安全マニュアル」から多くを参照した。記して謝意を表わす。