

アルミン酸ソーダの劇物指定

眞田千馬, 津田浩人

AGCプライブリコ(株) 茅ヶ崎工場 〒253-0042 神奈川県茅ヶ崎市本村2-7-8

The Designation of Sodium Aluminate as a Deleterious Substance

Kazuma SANADA, Hiroto TSUDA

Chigasaki Plant, AGC Plibrico Co., Ltd. 2-7-8, Honson, Chigasaki-Shi, Kanagawa, 253-0042, Japan

1 はじめに

我々の身の回りには様々な化学物質があふれているが、中には人体への有害性の高いものもあり注意が必要である。かつては学校の校庭に白線を引く際に水酸化カルシウムが用いられていたが、皮膚に触れた際にかぶれる、目に入って失明するといった事故があり、より有害性の低い炭酸カルシウムへと切り替わった。

アルミン酸ソーダは耐火物業界にとって馴染みの深い化学物質であり、主に吹き付け耐火物の凝集剤として用いられてきた。このアルミン酸ソーダが2018年7月1日の毒物及び劇物取締法関連政令の改正によって劇物に指定されたため、従来通りに使用することが難しくなり、より安全な物質への切り替えが必要となった。本稿では、毒物及び劇物取締法の概要と、弊社での対応事例を紹介する。今後、同様の法改正があり、他の原料が毒物あるいは劇物となった際の参考として頂けると幸いである。

2 毒物及び劇物取締法

2.1 概要

毒物及び劇物取締法¹⁾は、人体への有害性が高い化学物質を毒物・劇物に指定し、その取扱いと製造・輸入・販売を規制する法律である。具体的に説明すると、取扱いに関しては、保管場所・容器等への表示義務や、盗難・紛失・飛散・流出等の防止対策及びその発生時の対応、運搬・貯蔵・廃棄時の技術基準、特定毒物を所定の目的で使用する場合の保健所への届出等が定められており、製造・輸入・販売に関しては、毒物劇物営業者の登録制度や、取扱責任者の設置、販売記録作成等が定められている。違反した場合には、最大で3年以下の懲役または200万円以下の罰金、業務停止処分等を受けることとなる。

2.2 毒物・劇物の基準

毒物・劇物は、毒物及び劇物取締法別表または毒物及び劇物指定令²⁾により指定されている。指定の表記は概略すると以下の3通りであり、規制される含有量が異なっている。

「A」原体(純度100%)Aのみが該当。

「A及びこれを含有する製剤。ただし、x%以下を含有する製剤を除く」

原体Aと、Aが意図的にx%超添加された混合物が該当。

「A及びこれを含有する製剤」原体Aと、Aが意図的に添加された全ての混合物が該当。

また、人体への有害性が特に危惧される化合物群に対しては、以下のような表記で化合物群全体を指定し、人体への有害性が低いことが確認されたもののみを指定から除外する形式となっている。

「○○化合物(及びこれを含む製剤)。(ただし、次に掲げるものを除く)」

毒物に指定される基準は急性毒性であり、動物試験や人の事故例などの知見に基づいている。動物試験の知見については、経口・経皮・吸入いずれか一つ以上の暴露経路で、LD₅₀(半数致死量)またはLC₅₀(半数致死濃度)が表1の毒物の基準値より小さい、少量摂取で死に至る物質が毒物に指定される。

劇物の基準は急性毒性に加えて、皮膚腐食性・眼等の粘膜に対する重篤な損傷が判断基準となる。急性毒性はLD₅₀またはLC₅₀が表1の劇物の基準値以下でかつ毒物の基準値以上であるものが劇物に指定される。皮膚腐食性・粘膜に対する損傷は、それぞれGHS分類³⁾で皮膚腐食性/刺激

Table 1 Standard values of acute toxicity for poisonous and deleterious substances

	Poisonous substance	Deleterious substance
Oral LD ₅₀ / mg·kg ⁻¹	x≤50	50<x≤300
Dermal LD ₅₀ / mg·kg ⁻¹	x≤200	200<x≤1,000
Gases LC ₅₀ / ppm (4 h)	x≤500	500<x≤2,500
Vapours LC ₅₀ / mg·L ⁻¹ (4 h)	x≤2.0	2.0<x≤10
Dusts and Mists LC ₅₀ / mg·L ⁻¹ (4 h)	x≤0.5	0.5<x≤1.0

投稿責任者：眞田千馬

性または眼に対する重篤な損傷性／刺激性において区分1に該当するような、規定期間内に治癒しない損傷をもたらすものか、2以下または11.5以上のpHをもつものが指定される。

一定濃度以下を含有する製剤の除外規定については、原則的には劇物に対してのみ行う。劇物基準に該当した項目について、LD₅₀またはLC₅₀が劇物の基準値の10倍以上であること、皮膚・粘膜への刺激はGHS分類で区分1に該当しないことが、除外規定の適用に必要である。

2・3 毒物・劇物の取扱い上の注意点

毒物・劇物を取り扱う際には、毒物・劇物のみを保管する施設可能な専用設備に保管し、赤地に白文字の「医薬用外毒物」、または白地に赤文字の「医薬用外劇物」の表示が必要である。購入品ではない自作の試薬などについては、その容器についても同様の表示が必要となる。盗難・紛失・漏洩等の防止ため、管理簿による在庫量の記録、鍵の管理の徹底、保管設備の固定といった対策をとる必要がある。盗難・紛失・漏洩等の発生時には、速やかに警察署や保健所へ通報しなければならない。

毒物・劇物の廃棄方法は次の4通りに定められている。

- (1) 中和・加水分解・酸化・還元・希釈等の方法で、毒物・劇物に該当しない状態にする。
- (2) 気体・揮発性物質は、健康被害の恐れのない場所で、少量ずつ放出・揮発させる。
- (3) 可燃物は、健康被害の恐れのない場所で、少量ずつ燃焼させる。
- (4) いずれの方法も困難である場合は、地下水汚染の恐れのない場所で地下1 m以上に埋め立てる、引き上げや浮き上がり対策をした上で海水中に沈める、または健康被害の恐れのないその他の方法で処理する。

2・4 毒物・劇物の製造・輸入・販売上の注意点

毒物・劇物を取り扱う拠点では、拠点ごとに専任の毒物劇物取扱責任者を任命し、所在地の都道府県知事あるいは厚生労働大臣に、その氏名を届出する必要がある。毒物劇物取扱責任者になるためには、次の3条件のいずれかに該当する必要がある。

- (1) 薬剤師
 - (2) 厚生労働省令で定める学校で、応用化学に関する学課を修了した者
 - (3) 都道府県知事が行う毒物劇物取扱者試験に合格した者
- 毒物・劇物にあたる製品を製造・輸入・販売する場合には、毒物劇物営業者の登録が必要になる。製造・輸入業登録は製造所・営業所ごとに厚生労働大臣が、販売業登録は店舗ごとに所在地の都道府県知事が行う。製造・輸入業登録は5年ごと、販売業登録は6年ごとの更新が必要である。

毒物劇物営業者の登録申請時に、毒物・劇物の品目についても登録するため、新しく別の毒物・劇物を取り扱う場合には登録の変更が必要となる。

毒物・劇物の製造所に求められる条件は、製造作業場所については毒物・劇物が飛散・流出しないような構造であり、毒物・劇物を含んだ粉塵・蒸気・排水を処理する設備を備えていることである。貯蔵場所については、毒物・劇物を他と区別して貯蔵し、容器を用いる場合は飛散・流出の恐れがなく、容器を用いない場合には飛散・流出・地下への浸み込みの恐れがないことが求められる。また、貯蔵場所は施設可能であるか、不可能である場合には周囲に強固な柵を設ける必要がある。毒物・劇物の陳列場所は施設可能であり、運搬用具は飛散・流出の恐れがないものである必要がある。輸入業・販売業の店舗についても、貯蔵場所・陳列場所・運搬用具の規定が適用される。

毒物劇物営業者が、他の毒物劇物営業者に毒物・劇物を販売する場合には、以下の3つの項目を記載した譲受書の作成が必要であり、5年間の保存義務がある。

- (1) 毒物・劇物の名称と数量
- (2) 販売の年月日
- (3) 購入者の氏名・職業・住所、法人の場合は名称及び主たる事務所の所在地

また、非毒物劇物営業者への販売時には、以下の事項も必要となる。

- (4) 購入者の押印

200 mg超の毒物・劇物の初回販売時には、購入者に対して毒物・劇物の性状・取扱方法を記載した書類である安全データシート（SDS）を交付する必要がある。記載すべき事項は以下の通りである。

- (1) 毒物劇物営業者の名称及び主たる事務所の所在地
- (2) 毒物と劇物のどちらであるか
- (3) 名称、成分、含有量
- (4) 応急措置
- (5) 火災時の措置
- (6) 漏出時の措置
- (7) 取扱い及び保管上の注意
- (8) 暴露防止及び保護のための措置
- (9) 物理的及び化学的性質
- (10) 安定性及び反応性
- (11) 毒性に関する情報
- (12) 廃棄上の注意
- (13) 運搬上の注意

製品容器等には、赤地に白文字の「医薬用外毒物」、または白地に赤文字の「医薬用外劇物」の表示に加えて、以下の内容の表示が必要である。

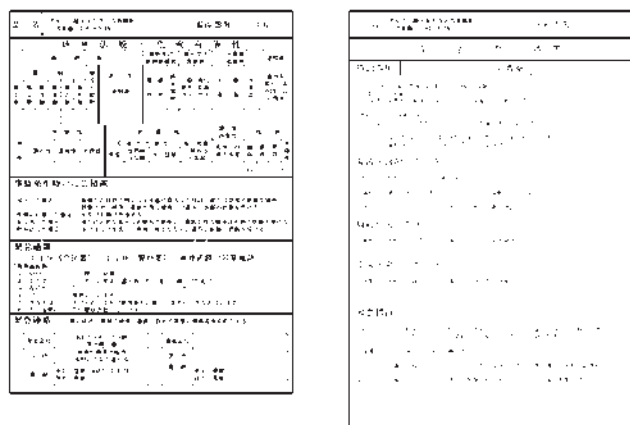


Fig. 1 Appearance of a yellow card.

- (1) 毒物・劇物の名称
- (2) 毒物・劇物の成分及びその含有量
- (3) 一部の毒物・劇物については、省令で定める解毒剤
- (4) 毒物・劇物の取扱・使用時に特に必要と認めて、省令で定める事項

1000 kg超の毒物・劇物にあたる製品を運搬する場合には、運送業者に対して、毒物・劇物の名称・成分・含有量・数量に加えて、SDS及び事故の際の応急措置を記載した書類（イエローカード，図1）を交付する必要がある。

3 アルミン酸ソーダの劇物指定

毒物・劇物の指定や除外について、毒物及び劇物指定令改正は、以下のプロセスで決定される。

- (1) 毒物劇物調査会での審議
- (2) 毒物劇物部会での審議
- (3) 薬事分科会での報告
- (4) パブリックコメントの募集
- (5) 閣議決定

なお、毒物劇物調査会での審議結果⁴⁾や、毒物劇物部会での審議及び次年度以降の指定候補物質⁵⁾は、厚生労働省のホームページ等で公開されており、一部内容については業界団体に通知がある。耐火物業界は通知対象に含まれていなかったが、耐火物協会が2018年より通知対象に加わった。

アルミン酸ソーダは2016年3月1日の毒物劇物部会の際に次年度以降の指定の候補として挙げられ、2018年2月14日の毒物劇物部会で劇物への指定が適当と判断された。今回の劇物指定は、急性毒性等のアルミン酸ソーダの化学的物性が根拠となっている。急性毒性・皮膚腐食性・粘膜への損傷に関する信頼できる知見は存在しなかったが、水溶液のpHは13.5以上であり、GHSの皮膚腐食性・粘膜への損傷の基準であるpH 11.5を超えているため、劇物と判定された。今回の指定でアルミン酸ソーダは、「二酸化アルミ

ニウムナトリウム及びこれを含有する製剤」として指定され、濃度による除外規定がないため、アルミン酸ソーダを僅かでも添加した製品は劇物に指定される。

今回の法改正は2018年7月1日からの施行であったが、以下の4項目については2018年9月30日まで適用されない経過措置がとられた。

- (1) 毒物劇物業者の登録
- (2) 毒物劇物取扱責任者の設置
- (3) 毒物劇物業者の登録の変更
- (4) 6月30日までに製造・輸入された毒物・劇物の容器・梱包への、「医薬用外毒物」または「医薬用外劇物」・名称・成分・含量等の表示

4 弊社の対応

2018年7月の法改正についての情報を得たのが2018年5月であったため、2ヶ月弱の短期間での対応となった。弊社製品を劇物として取り扱うことは、安全面・環境面・管理面から、ユーザー側の大きな負担になると判断したため、アルミン酸ソーダを含まない製品へ変更することを方針とし、代替製品の開発及び法令を順守した管理を行った。

4.1 アルミン酸ソーダ非含有製品の開発

既報⁶⁾の通り、急結剤・凝集剤として様々な無機物・有機物を鋭意検討した結果、アルミン酸ソーダと同等の施工性・物性を有し、且つ安全性を向上させた凝集剤を開発した。この新凝集剤を弊社製品に適用し、今回の法改正の経過措置期限の2018年9月30日までに、劇物に該当しない新製品への切り替えを完了した。表2～4にアルミン酸ソーダ含有製品（C）と非含有製品（U）の物性の一例を、図2に湿式吹き付け材の耐蝕試験後の切断面を示した。

Table 2 Properties of dry-gunning specimens containing and uncontainig NaAlO₂

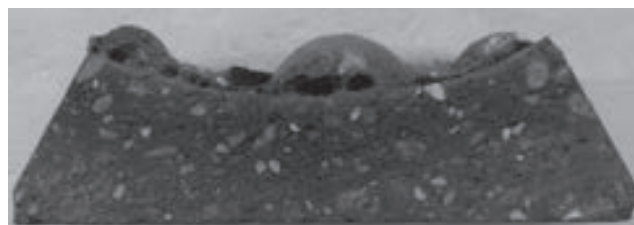
		C	U
Chemical composition / mass%	Al ₂ O ₃	58	58
	SiO ₂	26	26
Water additions / mass%		11.8	12.4
Bulk density / g·cm ⁻³		2.30	2.35
Linear change / %	110 °C×24h	-0.03	-0.03
	815 °C×3 h	-0.19	-0.18
	1000 °C×3 h	-0.22	-0.21
	1300 °C×3 h	-0.55	-0.39
Modulus of rupture / MPa	110 °C×24h	16.26	16.10
	815 °C×3 h	8.09	7.87
	1000 °C×3 h	6.07	6.71
	1300 °C×3 h	7.77	8.14
Abrasion loss / cm ³	110 °C×24h	9.0	9.1
	815 °C×3 h	19.1	20.2

Table 3 Properties of dry-insulating-gunning specimens containing and uncontainig NaAlO₂

		C	U
Chemical composition / mass%	Al ₂ O ₃	45	45
	SiO ₂	39	39
Water additions / mass%		38.9	39.9
Bulk density / g·cm ⁻³	110 °C×24 h	1.19	1.18
	110 °C×24 h	-0.06	-0.08
Linear change / %	815 °C×3 h	-0.20	-0.31
	1000 °C×3 h	-0.45	-0.41
	1300 °C×3 h	-0.75	-0.72
Modulus of rupture / MPa	110 °C×24 h	3.17	3.49
	815 °C×3 h	1.64	1.94
	1000 °C×3 h	1.93	2.16
	1300 °C×3 h	2.57	2.95



Containing NaAlO₂



Uncontainig NaAlO₂

Fig. 2 Cross sections of wet-gunning specimens containing and uncontainig NaAlO₂ after corrosion test.

Table 4 Properties of wet-gunning specimens containing and uncontainig NaAlO₂

		C	U
Chemical composition / mass%	Al ₂ O ₃	55	55
	SiO ₂	27	27
	SiC	12.5	12.5
Water additions / mass%		9.2	9.2
Quick setting agent additions / mass%		1.7	1.7
Bulk density / g·cm ⁻³	110 °C×24 h	2.36	2.32
	110 °C×24 h	-0.04	-0.03
Linear change / %	1000 °C×3 h	-0.36	-0.26
	1300 °C×3 h	-0.08	-0.16
	1500 °C×3 h	+0.28	+0.28
Modulus of rupture / MPa	110 °C×24 h	3.84	3.92
	1000 °C×3 h	7.80	8.50
	1300 °C×3 h	7.71	12.21
	1500 °C×3 h	9.37	11.86
Corrosion test*1)	Corrosion amount / mm	17.8	15.2
	Infiltration amount / mm	0.1	0.1

*1) Test method / rotary corrosion test 1600 °C×5 h, Corroding agent / CaO : SiO₂ : Mill scale : CaF₂ = 60 : 20 : 15 : 5



Fig. 3 Appearance of a label for NaAlO₂-containing materials.

4・2 製造・輸送

アルミン酸ソーダを含む製品を製造する工場では、下記の毒物劇物業者登録準備を行った。

- (1) アルミン酸ソーダ及びそれをういた製品の施錠保管
- (2) 毒物劇物取扱責任者の設置
- (3) 毒物・劇物管理簿の作成と在庫管理
- (4) 毒物劇物危害防止規定の制定と教育の実施
- (5) 製品ラベル (図3)・SDSの変更 (「医薬用外劇物」・名称・成分・含量の表示)

運送業者に対しては、下記対応を行った。

- (1) 該当物質の説明と注意喚起

- (2) SDS・イエローカードの交付

4・3 施工現場

工事現場等では、毒物劇物業者に該当しないため、業務上取扱者として下記対応を行った。

- (1) 劇物にあたる製品の施錠保管
- (2) 管理簿による在庫管理
- (3) 緊急時連絡網の見直し

5 おわりに

今回、耐火物の凝集硬化剤として利便性の高いアルミン酸ソーダが劇物として指定された。前回から半年という短期間の2019年1月1日に、再び毒物及び劇物指定令の法改正があり、今後、化学物質に対する規制はますます厳しいものとなっていくものと思われる。様々な化学物質で構成される耐火物は、今後も法改正の影響を受ける可能性があり、耐火物メーカーは化学物質規制に関する情報をいち早く入手し、代替製品を迅速に提供できるようにしていく必

Table 5 List of inorganic substances proposed for poisonous and deleterious substances after 2019

No.	Name	CAS No.
14	Iron(III) chloride	7705-08-0
15	Cobalt(II) Oxide	1307-96-6
16	Aluminium fluoride	7784-18-1
33	Ammonium fluoride	12125-01-8
34	Sodium fluoride	7681-49-4
40	Sodium hydrogen sulfide	16721-80-5
41	Sodium sulfide	1313-82-2

要がある。セメントのような根源的物質が規制されるといったような、個々のメーカーでは対処しきれない事態も起こり得るので、業界全体でも規制に取り組み協力していきたい。表5に、2019年以降の毒物・劇物指定候補物質⁷⁾の中の無機物質を紹介するので、今後の参考としていただけると幸いである。

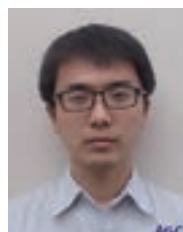
文献

- 1) 厚生労働省, “・毒物及び劇物取締法(昭和25年12月28日法律第303号)”, 厚生労働省, https://www.mhlw.go.jp/web/t_doc?dataId=81094000&dataType=0&pageNo=1, (2019-4-1)
- 2) 厚生労働省, “・毒物及び劇物指定令(昭和40年01月04日政令第2号)”, 厚生労働省, https://www.mhlw.go.jp/web/t_doc?dataId=81097000&dataType=0&pa

geNo=1, (2019-4-1)

- 3) 環境省, “環境省_GHS”, 環境省, <http://www.env.go.jp/chemi/ghs/>, (2019-4-1)
- 4) 厚生労働省, “毒物及び劇物取締法に関する通知等ホームページ”, 国立医薬品食品衛生研究所, <http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/doku/tuuti.html>, (2019-4-1)
- 5) 厚生労働省, “薬事・食品衛生審議会(毒物劇物部会)”, 厚生労働省, https://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/shingi-yakuji_127875.html, (2019-4-1)
- 6) 真田千馬, 佐藤芳則, 津田浩人: 第17回環境と耐火物研究会報告集, 耐火物技術協会(2018) pp.18-25.
- 7) 厚生労働省, “平成31年度以降の毒物劇物候補物質について”, 厚生労働省, <https://www.mhlw.go.jp/content/11121000/000484971.pdf>, (2019-4-1)

略歴



真田千馬

2016年3月 東京大学大学院博士後期課程 単位取得満期退学

2016年4月 AGCプライブリコ株式会社 入社

2016年10月 同社 研究部

2017年6月 博士(理学)学位取得