

作成日：2017年06月02日

改訂日：2023年07月10日

安全データシート (SDS)

1. 化学品及び会社情報

化学品等の名称	しゅう酸ホルマリン液
品番	40561
供給者の会社名／部署	武藤化学株式会社／學術部
住所	東京都文京区本郷 2-10-7
電話番号	03-3814-5511
ファックス番号	03-3815-4832
電子メールアドレス	mutopop@mutokagaku.com
緊急連絡電話番号	03-3814-5511
推奨用途及び使用上の制限	検査・研究用

2. 危険有害性の要約

GHS 分類

物理化学的危険性	区分に該当しない／分類できない
健康に対する有害性	皮膚腐食性/刺激性 区分 1
	眼に対する重篤な損傷性/眼刺激性 区分 1
	発がん性 区分 1A
	特定標的臓器毒性(単回ばく露) 区分 2(神経系)
	特定標的臓器毒性(反復ばく露) 区分 2(泌尿器系)
環境に対する有害性	区分に該当しない／分類できない

注) 上記の GHS 分類で区分の記載がない危険有害性項目については、政府向けガイダンス文書で規定された「区分に該当しない」、又は「分類できない」に該当する。なお、これらに該当する場合は後述の 11 項に記載した。

GHS ラベル要素

絵表示



注意喚起語

危険

危険有害性情報

重篤な皮膚の薬傷・眼の損傷

重篤な眼の損傷

発がんのおそれ

臓器の障害のおそれ(神経系)

長期又は反復ばく露による臓器の障害のおそれ(泌尿器系)

注意書き

安全対策

使用前に取扱説明書を入手すること。
全ての安全注意を読み理解するまで取り扱わないこと。
容器を密閉しておくこと。
粉塵／煙／ガス／ミスト／蒸気／スプレーを吸入しないこと。
取扱い後はよく手、眼、口を洗うこと。
この製品を使用する時に、飲食または喫煙をしないこと。
屋外または換気の良い場所でのみ使用すること。
汚染された作業衣は作業場から出さないこと。
環境への放出を避けること。
保護手袋／保護衣／保護眼鏡／保護面を着用すること。

応急処置

飲み込んだ場合：口をすすぐこと。無理に吐かせないこと。直ちに医師に連絡すること。
皮膚（または髪）に付着した場合：直ちに汚染された衣類をすべて脱ぐこと。皮膚を水【またはシャワー】で洗うこと。汚染された衣類を再使用する場合には洗濯をすること。直ちに医師に連絡すること。
吸入した場合：空気の新鮮な場所に移し、呼吸しやすい姿勢で休息させること。気分が悪い時は、医師に連絡すること。
眼に入った場合：水で数分間注意深く洗うこと。次にコンタクトレンズを着用していて容易に外せる場合は外すこと。その後も洗浄を続けること。直ちに医師に連絡すること。
気分が悪い時は、医師の診察/手当を受けること。
ばく露またはばく露の懸念がある場合：医師に連絡すること。
ばく露またはばく露の懸念がある場合：医師の診察/手当を受けること。
火災の場合は、消火するために適切な消火剤を使用すること。
漏出物を回収すること。

保管

容器を密閉しておくこと。
直射日光を避け、換気の良い涼しい場所で保管すること。

廃棄

内容物／容器を都道府県知事の許可を受けた専門の廃棄物処理業者に依頼して廃棄すること。

他の危険有害性

データなし

3. 組成及び成分情報

化学物質・混合物の区別 ; 混合物

化学名又は一般名	濃度又は濃度範囲	化学式	官報公示整理番号		
			化審法	安衛法	CAS 番号
シュウ酸二水和物	約 2%	(COOH) ₂ · 2H ₂ O	2-844	既存	6153-56-6
ホルムアルデヒド	約 0.37%	CH ₂ O	2-482	既存	50-00-0

メタノール	0.1%未満	CH3OH	2-201	既存	67-56-1
精製水	残	H2O	-	-	7732-18-5
分類に寄与する不純物及び安定化添加物		データなし			

4. 応急処置

吸入した場合

空気の新鮮な場所に移し、呼吸しやすい姿勢で休息させること。気分が悪い時は、医師に連絡すること。

皮膚（または髪）に付着した場合

直ちに汚染された衣類をすべて脱ぐこと。皮膚を水【またはシャワー】で洗うこと。汚染された衣類を再使用する場合には洗濯をすること。直ちに医師に連絡すること。

眼に入った場合

水で数分間注意深く洗うこと。次にコンタクトレンズを着用していて容易に外せる場合は外すこと。その後も洗浄を続けること。直ちに医師に連絡すること。

飲み込んだ場合

口をすすぐこと。無理に吐かせないこと。直ちに医師に連絡すること。

急性症状及び遅発性症状の最も重要な徴候症状

データなし

応急措置をする者の保護に必要な注意事項

データなし

医師に対する特別な注意事項

データなし

5. 火災時の措置

適切な消火剤

水噴霧、粉末消火剤、泡消火剤、二酸化炭素

使ってはならない消火剤

棒状放水

火災時の特有の危険有害性

加熱により容器が爆発するおそれがある。

火災時に刺激性、腐食性及び毒性のガスを発生するおそれがある。

特有の消火方法

消火作業は、風上から行い、周囲の状況に応じた適切な消火方法を用いる。

安全に対処できるならば着火源を除去すること。

火災周辺の設備、可燃物に散水し、火災延焼を防ぐ。

危険でなければ火災区域から容器を移動する。

移動不可能な場合、容器及び周囲に散水して冷却する。

消火後も、大量の水を用いて十分に容器を冷却する。

関係者以外の立ち入りを禁止する。

消火活動を行う者の特別な保護具及び予防措置

適切な空気呼吸器、防護服(耐熱性)を着用する。

6. 漏出時の措置

人体に対する注意事項、保護具及び緊急時措置

全ての着火源を取り除く。

作業者は適切な保護具(「8. ばく露防止及び保護措置」の項を参照)を着用し、皮膚、眼など身体とのあらゆる接触を避ける。

風上から作業し、ミスト、蒸気、ガスなどを吸入しない。

直ちに、全ての方向に適切な距離を漏洩区域として隔離する。

関係者以外の立ち入りを禁止する。

密閉された場所に立入る前に換気する。

漏洩物に触れたり、その中を歩いたりしない。

環境に対する注意事項

排水溝、下水溝、地下室あるいは閉鎖場所への流入を防ぐ。

河川等に排出され、環境へ影響を起ささないように注意する。

環境中に放出してはならない。

回収・中和

吸収剤(例：乾燥土、砂、不燃性布)で流出物を拭き取り、化学品廃棄容器に回収する。

大量の流出には盛土で囲って流出を防止し、安全な場所に導いて化学品廃棄容器に回収する。

封じ込め及び浄化の方法及び機材

危険でなければ漏れを止める。

漏洩物を集めて、化学品廃棄容器に回収する。

二次災害の防止策

付着物、回収物などは、関係法規に基づき速やかに処分する。

すべての発火源を速やかに取除く(近傍での喫煙、火花や火炎の禁止)。

排水溝、下水溝、地下室あるいは閉鎖場所への流入を防ぐ。

7. 取扱い及び保管上の注意

取扱い 技術的対策

『8. ばく露防止及び保護措置』に記載の設備対策を行い、保護具を着用する。

局所排気・全体換気

『8. ばく露防止及び保護措置』に記載の局所排気、全体換気を行う。

安全取扱い注意事項

使用前に取扱説明書を入手すること。

全ての安全注意を読み理解するまで取り扱わないこと。

容器を密閉しておくこと。

粉塵／煙／ガス／ミスト／蒸気／スプレーを吸入しないこと。

取扱い後はよく手、眼、口を洗うこと。

		この製品を使用する時に、飲食または喫煙をしないこと。 屋外または換気の良い場所でのみ使用すること。 汚染された作業衣は作業場から出さないこと。 環境への放出を避けること。 保護手袋／保護衣／保護眼鏡／保護面を着用すること。
	接触回避	『10. 安定性及び反応性』を参照。
	衛生対策	取扱い後はよく手、眼、口を洗うこと。
保管	安全な保管条件	容器を密閉しておくこと。 直射日光を避け、換気の良い涼しい場所で保管すること。
	安全な容器包装材料	データなし

8. ばく露防止及び保護措置

	シュウ酸二水和物	ホルムアルデヒド	メタノール
管理濃度	未設定	0.1ppm	200ppm
許容濃度			
日本産衛学会	未設定	0.1ppm、0.12mg/m ³	200ppm、260mg/m ³
ACGIH	未設定	TLV-TWA:0.1ppm、0.12mg/m ³ TLV-STEL:0.3ppm、0.37mg/m ³	TLV-TWA : 200ppm TLV-STEL : 250ppm
設備対策	この物質を貯蔵ないし取扱う作業場には洗眼器と安全シャワーを設置し、その位置を明瞭に表示する。 ばく露を防止するため、装置の密閉化又は防爆タイプの局所排気装置を設置すること。		
保護具	呼吸用保護具	適切な呼吸器保護具を着用すること。	
	手の保護具	適切な保護手袋を着用すること。	
	眼、顔面の保護具	適切な眼の保護具を着用すること。	
	皮膚及び身体の保護具	適切な保護衣を着用すること。	

9. 物理的及び化学的性質

物理的状態	
物理状態	液体
色	無色
臭い	刺激臭
融点/凝固点	データなし
沸点又は初留点及び沸点範囲	データなし
可燃性	データなし
爆発下限界及び爆発上限界/可燃限界	データなし
引火点	データなし
自然発火点	データなし
分解温度	データなし

pH	約 1.1
動粘性率	データなし
溶解度	データなし
n-オクタール/水分配係数(log 値)	データなし
蒸気圧	データなし
密度及び/又は相対密度	データなし
相対ガス密度	データなし
粒子特性	データなし
その他データ	データなし

10. 安定性及び反応性

反応性	法規制に従った保管及び取扱においては安定と考えられる。
化学的安定性	法規制に従った保管及び取扱においては安定と考えられる。
危険有害反応可能性	高温面や炎に触れると分解して、ギ酸、一酸化炭素及び二酸化炭素を生成する。 強酸化剤と激しく反応し、火災及び爆発の危険をもたらす。ある種の銀化合物（硝酸銀など）と反応し、爆発性のシュウ酸銀を生成する。
避けるべき条件	高温、直射日光、熱、混触危険物質との接触
混触危険物質	強酸化剤、ある種の銀化合物（硝酸銀など）。
危険有害な分解生成物	ギ酸、炭素酸化物等

11. 有害性情報

急性毒性(経口) ; 区分に該当しない(製品)

【シュウ酸二水和物】データなし。シュウ酸無水和物としてラットの LD50 値=475mg/kg(雄)、375mg/kg(雌)(PATTY(6th, 2012)、ACGIH(7th, 2015))、7,500mg/kg(PATTY(6th, 2012)、EPA RED(1992)) の3件の報告がある。2件は区分4に、1件は区分に該当しないことより、件数の最も多い区分4とした。

【ホルムアルデヒド】GHS の定義におけるガスであるが、本物質の2~4%水溶液をラットに経口投与した試験の LD50 値として、600~700mg/kg 及び 800mg/kg(いずれも SIDS(2003))との報告がある。この報告に基づき、区分4とした。

【メタノール】ラットの LD50 値 6200mg/kg [EHC 196(1997)] および 9100mg/kg [EHC 196(1997)] から区分に該当しないと判断されるが、メタノールの毒性はげっ歯類に比べ霊長類には強く現れるとの記述があり [EHC 196(1997)]、ヒトで約半数に死亡が認められる用量が 1400mg/kg であるとの記述 [DFG0Tvol. 16(2001)] があることから、区分4とした。

急性毒性(経皮) ; 区分に該当しない(製品)

【シュウ酸二水和物】データなし。シュウ酸無水和物として、ウサギの LD50 値=20,000mg/kg(not lethal)(PATTY(6th, 2012)) との報告に基づき、区分に該当しないとした。

【ホルムアルデヒド】GHS の定義におけるガスであるが、本物質の水溶液であるホルマリンを用いたウサギの経皮ばく露試験の LD50 値として、270mg/kg(HSDB(Access on June 2017))との報告がある。この報告に基づき、区

分3とした。

【メタノール】ウサギのLD50値、15800mg/kg〔DFGOTvol.16(2001)〕に基づき、区分に該当しないとした。

急性毒性(吸入：気体) ; 区分に該当しない(製品)

【シュウ酸二水和物】データなし。シュウ酸無水和物としてGHSの定義における固体である。

【ホルムアルデヒド】ラットの4時間吸入ばく露試験のLC50値として、480ppm(SIDS(2003))との報告に基づき、区分2とした。

【メタノール】データなし

急性毒性(吸入：蒸気) ; 分類できない(製品)

【シュウ酸二水和物】データなし。シュウ酸無水和物としてデータ不足のため分類できない。

【ホルムアルデヒド】GHSの定義におけるガスである。

【メタノール】ラットのLC50値>22500ppm(4時間換算値：31500ppm)〔DFGOTvol.16(2001)〕から区分に該当しないとした。なお、飽和蒸気圧濃度は116713ppmVであることから気体の基準値で分類した。

急性毒性(吸入：粉じん、ミスト) ; 分類できない(製品)

【シュウ酸二水和物】データなし。シュウ酸無水和物としてデータ不足のため分類できない。

【ホルムアルデヒド】GHSの定義におけるガスである。水溶液由来のミストの情報もないので分類できないとした。

【メタノール】データなし

皮膚腐食性/刺激性 ; 区分1(製品) 製品pH約1.1より

【シュウ酸二水和物】データなし。シュウ酸無水和物として本物質500mgをウサギの皮膚に貼付した試験で軽度の刺激性がみられた(ATSDR(2015))。また、ヒトにおいても皮膚刺激性がみられたことから(ATSDR(2001)、PATTY(6th, 2012))、区分2とした。

【ホルムアルデヒド】ヒトに対する本物質(ガス)の短期ばく露の知見はないが、本物質に2.4±0.49ppmの濃度で15時間/日、2ヵ月間ばく露されたボランティアの試験で27%のボランティアに皮膚刺激がみられたとの報告がある(ATSDR Addendum(2010))。また、解剖学実験室に換気ファンを設置することにより本物質(ガス)の濃度が2.70ppmから0.715ppmに低下した結果、皮膚炎の程度が減少したとの報告(ATSDR Addendum(2010))がある。これらの結果から区分2とした。なお、本物質の水溶液については、1%水溶液のヒト皮膚への閉塞適用で試験に参加した者の約5%に刺激性を示したとの記載や、0.1~20%水溶液がウサギの皮膚に軽度から中等度の刺激性を示したとの記載がある(いずれもEHC 89(1989))。EU CLP分類において本物質はSkin Corr. 1Bに分類されている(ECHA CL Inventory(Access on June 2017))。

【メタノール】ウサギに20時間閉塞適用の試験で刺激性がみられなかった〔DFGOTvol.16(2001)〕とする未発表データの報告はあるが、皮膚刺激性試験データがなく分類できない。なお、ウサギに24時間閉塞適用後、中等度の刺激性ありとする報告もあるがメタノールによる脱脂作用の影響と推測されている〔DFGOTvol.16(2001)〕。

眼に対する重篤な損傷性/眼刺激性 ; 区分1(製品) 製品pH約1.1より

【シュウ酸二水和物】データなし。シュウ酸無水和物としてウサギの眼に本物質100mgを適用した眼刺激性試験で、重度の刺激性が認められた(PATTY(6th, 2012))。また、ヒトで眼の刺激性や腐食性が報告されていることから(PATTY(6th, 2012))、区分1とした。

【ホルムアルデヒド】本物質(ガス)に0.06mg/m³以上の濃度で短時間ばく露されたヒトに眼刺激性がみられた事例や、0.39~0.6mg/m³で8時間/週、8週間ばく露された医学生53人中9人で眼に灼熱感を認めたなど、本物質が眼刺激性を示す複数の事例(EHC 89(1989))がある。また、マウスを用いた本物質(ガス)0.6mg/m³による眼刺激性試験において眼刺激性を示したとの記述(EHC 89(1989))から、区分2とした。なお、本物質の水溶液については、ウサギを用いた眼刺激性試験で、5%及び15%水溶液がグレード8(最大値10)の眼刺激性を示したとの記載(EHC 89(1989))がある。

【メタノール】ウサギを用いた Draize 試験で、適用後24時間、48時間、72時間において結膜炎は平均スコア(2.1)が2以上であり、4時間まで結膜浮腫が見られた(スコア2.00)が72時間で著しく改善(スコア0.50)した(EHC 196(1997))。しかし、7日以内に回復しているかどうか不明なため、細区分せず区分2とした。

呼吸器感受性 ; 区分に該当しない(製品)

【シュウ酸二水和物】データなし。シュウ酸無水和物としてデータ不足のため分類できない。

【ホルムアルデヒド】日本産業衛生学会において感受性物質の気道第2群に分類されている(産衛学会許容濃度の提案理由書(2007))ことから、区分1とした。なお、マウス及びモルモットを用いた感受性試験において本物質が吸入性アレルゲンへの感受性を増強させたとの記述(CICAD 40(2002))、ヒトにおける本物質の継続ばく露による呼吸障害の発症などの複数の事例の記述(DFGOT(2014)(Access on June 2017))がある。

【メタノール】データなし

皮膚感受性 ; 区分に該当しない(製品)

【シュウ酸二水和物】データなし。シュウ酸無水和物としてデータ不足のため分類できない。

【ホルムアルデヒド】日本産業衛生学会において感受性物質の皮膚第1群に分類されている(産衛学会許容濃度の提案理由書(2007))ことから、区分1とした。なお、EU CLP分類において本物質はSkin Sens.1に分類されている(ECHA CL Inventory(Access on June 2017))。

【メタノール】モルモットを用いた皮膚感受性試験(Magnusson-Kligman maximization test)で感受性は認められなかったとの報告[EHC 196(1997)]に基づき、区分に該当しないとした。なお、ヒトのパッチテストで陽性反応の報告が若干あるが、他のアルコールとの交差反応、あるいはアルコール飲用後の紅斑など皮膚反応の可能性もあり、メタノールが感受性を有するとは結論できないとしている((DFGOT vol.16(2001)))。

生殖細胞変異原性 ; 区分に該当しない(製品)

【シュウ酸二水和物】データなし。シュウ酸無水和物としてデータ不足のため分類できない。すなわち、in vivo データはなく、in vitro では、細菌の復帰突然変異試験で陰性である(PATTY(6th, 2012)、NTP DB(Access on June 2016))。

【ホルムアルデヒド】In vivo では、吸入ばく露、腹腔内投与によるラット、マウスの優性致死試験で弱陽性及び陰性の結果が得られているが、弱陽性の結果については遺伝毒性を示す証拠でないと評価されている(NITE 初期リスク評価書(2006)、ACGIH(7th, 2015)、NICNAS(2006)、ECETOC TR2(1981))。本物質の蒸気によるヒトの職業ばく露事例で、鼻粘膜細胞に小核誘発が認められ、またラットの経口投与において胃腸管細胞に小核誘発が認められている(ATSDR(1999)、NITE 初期リスク評価書(2006))が、マウスの経口投与において骨髓細胞の小核試験は陰性である(NITE 初期リスク評価書(2006)、NICNAS(2006))。さらに、本物質の蒸気によるヒトの職業ばく露事例で末梢血リンパ球に染色体異常及び姉妹染色分体交換が、また、ラットの末梢血、肺細胞、マウスの脾臓リンパ

球を用いた染色体異常試験で陽性結果が認められているが(CICAD 40(2002)、NITE 初期リスク評価書(2006)、NICNAS(2006)、ATSDR(1999))、ラットの骨髓細胞、マウスの末梢血を用いた染色体異常試験、ラットの末梢血を用いた姉妹染色分体交換試験で陰性、マウス精母細胞の染色体異常試験で陰性の報告もある(NITE 初期リスク評価書(2006)、NICNAS(2006)、ATSDR(1999))。In vitro では、細菌の復帰突然変異試験、哺乳類培養細胞の遺伝子突然変異試験、染色体異常試験、姉妹染色分体交換試験で陽性である(NITE 初期リスク評価書(2006)、NICNAS(2006)、ATSDR(1999))。以上より、ガイダンスに従い区分2とした。

【メタノール】マウス赤血球を用いた in vivo 小核試験(体細胞 in vivo 変異原性試験)において、吸入ばく露で陰性[EHC 196(1997)]、腹腔内投与で陰性[DFGOT vol.16(2001)、PATTY (5th, 2001)]、であることから区分に該当しないとされた。なお、マウスリンフォーマ試験の代謝活性化(S9+)のみで陽性結果[EHC 196(1997)、DFGOT vol.16(2001)]はあるが、その他 Ames 試験[EHC 196(1997)、DFGOT vol.16(2001)、PATTY(5th, 2001)]やマウスリンフォーマ試験[EHC 196(1997)、DFGOT vol.16(2001)]や CHO 細胞を用いた染色体異常試験[DFGOT vol.16(2001)]など in vitro 変異原性試験では陰性であった。

発がん性 ; 区分 1A(製品)

【シュウ酸二水和物】データなし。シュウ酸無水和物としてデータ不足のため分類できない。

【ホルムアルデヒド】多くの疫学研究から、ホルムアルデヒドは鼻咽頭がん及び白血病を生じること、また本物質へのばく露と副鼻腔がんとの間に正の相関のあることが報告されており、IARC はヒトでの発がん性について十分な証拠があると結論した(IARC 100F(2012))。実験動物でもラット、又はマウスに吸入ばく露した発がん性試験において、ラットで鼻腔の腫瘍(主に扁平上皮がん、その他扁平上皮乳頭腫、ポリープ状腺腫・がんなど)、マウスで鼻腔の扁平上皮がん、リンパ腫がみられたとの報告など発がん性を示す十分な証拠があるとされた(IARC 100F(2012))。以上より、IARC は本物質をグループ 1 に分類した(IARC 100F(2012))。この他、EPA が B1 に(IRIS(1989))、NTP が K に(NTP RoC(14th, 2016))、ACGIH が A1 に(ACGIH(7th, 2017))、EU が Carc. 1B に(ECHA CL Inventory (Access on June 2017))、日本産業衛生学会が第 2 群 A に(許容濃度の勧告(2016):1991 年提案)それぞれ分類している。以上、既存分類結果からは区分 1A 又は区分 1B となるが、IARC、ACGIH 等の分類結果を優先し、区分 1A とした。

【メタノール】新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)による未発表報告ではラット・マウス・サルの試験で発がん性なしとしている[EHC 196(1997)]。また、ラットを用いた 8 週齢より自然死するまで飲水投与した試験で、雌雄に頭部と頸部のがん及び雌に血液リンパ網内系腫瘍の発生が有意かつ用量依存的に増加したと報告されている(ACGIH(2009))。しかし腫瘍の判定が標準的方法と異なり、動物の自然死後に行われていないため、評価あるいは比較が困難と考えられる。以上の相反する情報により分類できない。

生殖毒性 ; 区分に該当しない(製品)

【シュウ酸二水和物】データなし。シュウ酸無水和物としてマウスを用いた経口経路(飲水投与)による 18 週間連続交配試験において、高用量の 2,000ppm(約 275mg/kg/day)群で F1 親動物に腎臓重量増加及び異常精子数の増加が、F2 世代に生存胎児数の減少及び生存雌児動物数の減少がみられた(ACGIH(7th, 2015)、PATTY(6th, 2012))との報告があり、本項は区分 2 とした。

【ホルムアルデヒド】ホルムアルデヒドにばく露された女性作業員では妊娠期間の増加がみられたとの報告、及びばく露された作業員において女性の妊娠及び男性の精子数及び精子の形態には対照群との間に差はなかった

との報告はいずれも研究計画等の制限から信頼性のある結論を導けないと NICNAS は記述している (NICNAS(2006))。実験動物では妊娠ラットに吸入ばく露した2つの発生毒性試験において、母動物に体重増加抑制が生じる濃度(10ppm、39ppm)で胎児には軽微な影響(胎児体重の低値)がみられただけであり(CICAD 40(2002)、NITE 初期リスク評価書(2006))、その他、妊娠マウスに飲水投与した試験でも母動物の致死量でも発生影響はみられていない(NITE 初期リスク評価書(2006))。NICNAS はヒト及び実験動物のデータに基づくと、ホルムアルデヒドは生殖毒性物質、発生毒性物質としての分類基準を満たさないと結論している(NICNAS(2006))。また、ACGIH にはホルムアルデヒドによるばく露が動物やヒトに有害な生殖発生影響を生じるという決定的な証拠はないとの記述がある(ACGIH(7th, 2015))。

以上、ヒトの情報は不十分で、かつ実験動物では発生影響はないと考えられるものの、生殖能・性機能に関する情報が欠落している。したがって、データ不足のため分類できない。

【メタノール】妊娠マウスの器官形成期に吸入ばく露した試験において、胎児吸収、脳脱出などが見られ〔PATTY (5th, 2001)〕、さらに別の吸入または経口ばく露による試験でも口蓋裂を含め、同様の結果が得られている〔EHC 196(1997)、DFGOT vol. 16(2001)〕。メタノールの生殖への影響に関して、証拠の重みに基づく健康障害としての科学的判断がなされ、ヒトのデータは欠如しているが動物による影響は明確な証拠があることから、ばく露量が十分であればメタノールがヒトの発生に悪影響を及ぼす可能性がある」と結論されている〔NTP-CERHR Monograph(2003)〕。以上によりヒトに対して発生毒性が疑われる物質とみなされるので区分1Bとした。

特定標的臓器毒性(単回ばく露) ; 区分2(神経系)(製品)

【シュウ酸二水和物】データなし。シュウ酸無水和物として本物質は血中でカルシウムと結合して低カルシウム血症を惹起し、神経系に影響を与える(ACGIH(7th, 2015))。ヒトでは本物質の事故又は意図的な経口摂取により、喉と胃の焼灼痛、食道のびらん、吐き気、嘔吐、重篤な血圧低下、弱く不規則な脈拍、頭痛、脱力感、痙攣、昏睡が起り、死亡する場合もあると報告されている(ACGIH(7th, 2001, 2015)、PATTY(6th, 2012))。また、本物質の吸入により気道刺激と粘膜の潰瘍形成を生じるとの記載がある(HSDB(Access on June 2016))。以上より区分1(神経系)、区分3(気道刺激性)とした。

【ホルムアルデヒド】ヒトでは本物質の急性吸入ばく露により、鼻、喉の刺激を生じ、濃度依存的に不快感、流涙、くしゃみ、咳、吐き気、呼吸困難を伴い、死に至る場合もあるとの記載がある(NITE 初期リスク評価書(2006))。鼻及び喉への刺激性は0.6mg/m³(0.48ppm)以上で認められたと報告されている(NITE 初期リスク評価書(2006))。実験動物では、ラットの単回吸入ばく露試験で、10ppm、4時間の吸入ばく露で鼻腔粘膜における線毛損傷、細胞の腫脹、杯細胞の粘液分泌が認められたとの報告がある(SIDS(2003))。また、別のラットの30分単回吸入ばく露試験で、120mg/m³(100ppm相当、4時間換算値:35.36ppm)以上で流涎、呼吸困難、嘔吐、筋肉及び全身の痙攣、死亡がみられ、病理組織学的解析の結果、気道の炎症、細気管支肺胞部の狭窄、肺水腫が認められたとの報告がある(SIDS(2003)、EHC 89(1989)、NITE 初期リスク評価書(2006))。実験動物で影響がみられた用量は、区分1範囲に該当する。したがって区分1(神経系、呼吸器)とした。

【メタノール】ヒトの急性中毒症状として中枢神経系抑制が見られ、血中でのギ酸の蓄積により代謝性アシドーシスに至る。そして視覚障害、失明、頭痛、めまい、嘔気、嘔吐、頻呼吸、昏睡などの症状があり、時に死に至ると記述されている(DFGOT vol. 16(2001)、EHC 196(1997))。また、中枢神経系の障害、とくに振せん麻痺様錐体外路系症状の記載(DFGOT vol. 16(2001))も

あり、さらに形態学的変化として脳白質の壊死も報告されている(DFGOT vol.16(2001))。これらのヒトの情報に基づき区分1(中枢神経系)とした。標的臓器としてさらに、眼に対する障害が特徴的であるので視覚器を、また、代謝性アシドーシスを裏付ける症状として頭痛、嘔気、嘔吐、頻呼吸、昏睡などの記載もあるので全身毒性をそれぞれ採用した。一方、マウスおよびラットの吸入ばく露による所見に「麻酔」が記載され(EHC 196(1997)、PATTY(5th, 2001))、ヒトの急性中毒に関する所見にも、中枢神経系の抑制から麻酔作用が生じていると記述されている(PATTY(5th, 2001))ので、区分3(麻酔作用)とした。

特定標的臓器毒性(反復ばく露) ; 区分2(泌尿器系)(製品)

【シュウ酸二水和物】データなし。シュウ酸無水和物としてヒトについては、尿路結石の有病率を調べるためのアンケートに回答したノルウエーの鉄道の男性労働者393名において、ばく露濃度のクラス分けに応じた尿路結石による疝痛の報告の増加がみられている(ACGIH(7th, 2015)、PATTY(6th, 2012))。

実験動物についての情報はない。したがって、区分1(泌尿器系)とした。

【ホルムアルデヒド】ヒトについては、0.07~0.7ppmのホルムアルデヒドに10.5年間ばく露された75名の木製品製造労働者に、鼻粘膜上皮の線毛消失及び杯細胞過形成(11%)、扁平上皮化生(78%)及び軽度の異形性(8%)等が観察されている(産衛学会許容濃度の提案理由書(2010))等、鼻腔の刺激が複数報告されている。また、職業的にホルムアルデヒドにばく露された組織学研究所の技術者において、ふらつき、めまい、平衡感覚の消失、手先の器用さの低下がみられたとの報告もある(ACGIH(7th, 2015))。

実験動物については、ラットを用いた蒸気による13週間吸入毒性試験(6時間/日、5日/週)において、区分1のガイダンス値の範囲内である3.6mg/m³(90日換算値:0.0026mg/L)以上で鼻部前方に局所的に扁平上皮過形成・化生・配列不正の報告(NITE初期リスク評価書(2006)、CICAD 40(2002)、CaPSAR(1999)、EHC 89(1989))、ラット、マウスを用いた蒸気による2年間吸入毒性試験において、ラットでは区分1のガイダンス値の範囲内である2ppm(0.0025mg/L)以上で鼻腔の上皮異形成、扁平上皮化生、鼻炎、杯細胞過形成、15ppm(0.018mg/L)で嗅上皮萎縮、過角化、扁平上皮異形性、呼吸上皮過形成、嗅上皮の杯細胞化生・扁平上皮過形成、気管の上皮異形成・扁平上皮化生、骨髄の過形成、マウスでは区分1のガイダンス値の範囲内である6ppm(0.0074mg/L)以上で鼻腔の上皮異形成、扁平上皮化生、15ppm(0.018mg/L)で鼻炎、嗅上皮萎縮、鼻涙管の上皮過形成の報告がある(ECETOCTR6(1982))。

また、経口経路では、ラットを用いた飲水投与による24ヵ月間反復経口投与毒性試験において区分2のガイダンス値の範囲内である1,900mg/L(82mg/kg/day)で腺胃の過形成、前胃の限局性角化亢進、胃炎がみられている(NITE初期リスク評価書(2006)、CICAD 40(2002)、CaPSAR(1999)、環境省リスク評価第1巻(2002))。

以上より、区分1(中枢神経系、呼吸器)とした。なお、経口経路での胃の所見は刺激に起因したと考えられるため分類根拠としなかった。

【メタノール】ヒトの低濃度メタノールの長期ばく露の顕著な症状は広範な眼に対する障害だったとする記述[EHC 196(1997)]や職業上のメタノールばく露による慢性毒性影響として、失明がみられたとの記述[ACGIH(7th, 2001)]から区分1(視覚器)とした。また、メタノール蒸気に繰り返しばく露することによる慢性毒性症例に頭痛、めまい、不眠症、胃障害が現れたとの記述[ACGIH(7th, 2001)]から、区分1(中枢神経系)とした。なお、ラットを用いた経口投与試験で肝臓重量変化や肝細胞肥大[PATTY(5th, 2001)、IRIS(2005)]などの報告があるが適応性変化と思われ採用しなかった。

誤えん有害性 ; 分類できない(製品)

【シュウ酸二水和物】データなし。シュウ酸無水和物としてデータ不足のため分類できない。

【ホルムアルデヒド】GHS の定義におけるガスである。

【メタノール】データなし

12. 環境影響情報

生態毒性

水生環境有害性 短期(急性) ; 区分に該当しない(製品)

【シュウ酸二水和物】データなし。シュウ酸無水和物として甲殻類(オオミジンコ)の 48 時間 EC50=15mg/L(環境省生態影響試験、1998)から、区分 3 とした。

【ホルムアルデヒド】魚類(ストライプトバス)の 96 時間 LC50=1.8mg/L(CICAD40、2002)他から、区分 2 とした。

【メタノール】魚類(ブルーギル)での 96 時間 LC50=15400mg/L(EHC 196、1998)、甲殻類(ブラウンシュリンプ)での 96 時間 LC50=1340mg/L(EHC 196、1998)であることから、区分に該当しないとした。

水生環境有害性 長期(慢性) ; 区分に該当しない(製品)

【シュウ酸二水和物】データなし。シュウ酸無水和物として急速分解性があり(TOC による分解度:100%(既存化学物質安全性点検データ))、かつ生物蓄積性が低いと推定される(log Kow=-2.22(PHYSPROP Database、2005))ことから、区分に該当しないとした。

【ホルムアルデヒド】急速分解性があり(BOD による分解度:91%(既存化学物質安全性点検データ))、かつ生物蓄積性が低いと推定される(log Kow=0.35 ことから、区分に該当しないとした。

【メタノール】難水溶性でなく(水溶解度=1.00×106mg/L(PHYSPROP Database、2005))、急性毒性が低いことから、区分に該当しないとした。

残留性・分解性

【シュウ酸二水和物】データなし。シュウ酸無水和物として TOC による分解度:100%(既存化学物質安全性点検データ)

【ホルムアルデヒド】BOD による分解度:91%(既存化学物質安全性点検データ)

【メタノール】BOD 53.4%分解、10 日間 62.7%分解、20 日間 67%分解、50 日間 97.7%分解。

生体蓄積性

【シュウ酸二水和物】データなし。シュウ酸無水和物として log Kow=-2.22

【ホルムアルデヒド】log Pow=0.35 (PHYSPROP Database、2005)

【メタノール】低濃縮性。Log Pow=-0.82~-0.66

土壤中の移動性

【シュウ酸二水和物】データなし。シュウ酸無水和物としてデータなし。

【ホルムアルデヒド】データなし

【メタノール】高移動性。Koc=2.75

オゾン層への有害性

【シュウ酸二水和物】データなし。シュウ酸無水和物としてモントリオール議定書の附属書に列記されていない。

【ホルムアルデヒド】 モントリオール議定書の附属書に列記されていない。

【メタノール】 モントリオール議定書の附属書に列記されていない。

13. 廃棄上の注意

残余廃棄物	廃棄においては、関連法規ならびに地方自治体の基準に従うこと。 都道府県知事などの許可を受けた産業廃棄物処理業者、もしくは地方公共団体がその処理を行っている場合にはそこに委託して処理する。 廃棄物の処理を委託する場合、処理業者等に危険性、有害性を十分告知の上処理を委託する。
汚染容器及び包装	容器は洗浄してリサイクルするか、関連法規制ならびに地方自治体の基準に従って適切な処分を行う。 空容器を廃棄する場合は、内容物を完全に除去すること。

14. 輸送上の注意

国際規則	国連番号	-
	品名(国連輸送名)	-
	国連分類(輸送における危険有害性クラス)	-
	副次危険	-
	容器等級	-
	海洋汚染物質	非該当
	MARPOL73/78 附属書 II 及び IBC コードによるばら積み輸送される液体物質	有害液体物質 Y 類「ホルムアルデヒド」「メタノール」
国内規制	海上規制情報	船舶安全法の規定に従う。
	航空規制情報	航空法の規定に従う。
	陸上規制情報	消防法、毒物及び劇物取締法の規定に従う。
その他(一般的)注意		輸送に際しては、直射日光を避け、容器の破損、腐食、漏れのないように積み込み、荷崩れの防止を確実にを行う。 重量物を上積みしない。
緊急時応急措置指針番号		-

15. 適用法令

労働安全衛生法	作業環境評価基準(法第 65 条の 2 第 1 項)「ホルムアルデヒド」「メタノール」 名称等を表示すべき危険物及び有害物(法第 57 条第 1 項、施行令第 18 条第 1 号、第 2 号別表第 9)「ホルムアルデヒド」 名称等を通知すべき危険物及び有害物(法第 57 条の 2、施行令第 18 条の 2 第 1 号、第 2 号別表第 9)「ホルムアルデヒド」
---------	---

危険性又は有害性等を調査すべき物(法第 57 条の 3)「ホルムアルデヒド」「メタノール」	
化学物質排出把握管理促進法(PRTR 法)	
特定第 1 種指定化学物質(法第 2 条第 2 項、施行令第 1 条別表第 1、施行令第 4 条)「ホルムアルデヒド」	
毒物及び劇物取締法	非該当
化審法	
優先評価化学物質(法第 2 条第 5 項)「ホルムアルデヒド」	
旧第 2 種監視化学物質(旧法第 2 条第 5 項)「ホルムアルデヒド」	
消防法	非該当
大気汚染防止法	
揮発性有機化合物(VOC)(法第 2 条第 4 項)「ホルムアルデヒド」「メタノール」	
自主管理指針対象物質(環境庁通知)「ホルムアルデヒド」	
特定物質(法第 17 条第 1 項、政令第 10 条)「ホルムアルデヒド」「メタノール」	
有害大気汚染物質(優先取組物質)(中環審第 9 次答申(別表 2)の 22)「ホルムアルデヒド」	
水質汚濁防止法	
指定物質(政令第 3 条の 3 第 1 号)「ホルムアルデヒド」	
水道法	
有害物質(法第 4 条第 2 項)、水質基準(平 15 省令 101 号)「ホルムアルデヒド」	
下水道法	非該当
海洋汚染防止法	
有害液体物質(Y 類物質)(施行令別表第 1)「ホルムアルデヒド」「メタノール」	
船舶安全法	非該当
航空法	非該当
港則法	
その他の危険物・引火性液体類(法第 21 条第 2 項、規則第 12 条、危険物の種類を定める告示別表)「ホルムアルデヒド」	
道路法	非該当
危険物船舶運送及び貯蔵規則	非該当
労働基準法	
疾病化学物質(法第 75 条第 2 項、施行規則第 35 条・別表第 1 の 2 第 4 号 1・昭 53 労告 36 号)「ホルムアルデヒド」「メタノール」	
廃棄物の処理及び清掃に関する法律	非該当

16. その他の情報

参考文献

化学物質管理促進法 PRTR・MSDS 対象物質全データ	化学工業日報社
労働安全衛生法 MSDS 対象物質全データ	化学工業日報社
化学物質の危険・有害便覧	中央労働災害防止協会編

化学大辞典

安衛法化学物質

産業中毒便覧(増補版)

化学物質安全性データブック

公害と毒・危険物(総論編、無機編、有機編)

化学物質の危険・有害性便覧

GHS 分類結果データベース

GHS モデルMSDS 情報

共同出版

化学工業日報社

医歯薬出版

オーム社

三共出版

労働省安全衛生部監修

nite(独立行政法人 製品評価技術基盤機構)

中央労働災害防止協会 安全衛生情報センター

責任の限定について

本記載内容は、現時点で入手できる資料、情報データに基づいて作成しており、新しい知見によって改訂される事があります。また、注意事項は通常の実施を前提としたものであって、特殊な取扱いの場合には十分な安全対策を実施の上でご利用ください。