クロルピクリンによる事故と安全使用

クロルピクリン工業会
南海化学工業株式会社
日本化薬株式会社
三井化学株式会社

1993年（平成5年）4月1日

東名岡崎付近

20L缶400缶積載

270缶が破缶・漏洩

消防隊員26人被災

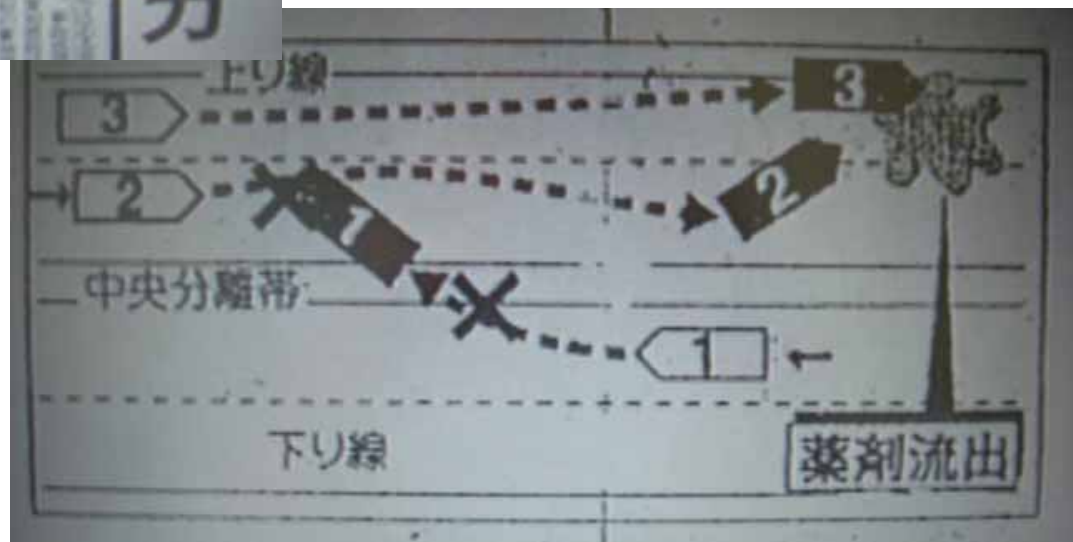
復旧に16時間以上

荷主：南海化学工業㈱

和歌山工場より防災資材搬送

三井東圧化学㈱（当時）

名古屋工業所より防災資材搬送



使い残し缶の長期保管による漏洩事故

5月22日　木曜日　朝日新聞（夕刊）　1925年3月28日第3種郵便物認可

嘔吐物から有毒ガス

熊本 54人が体調不良

農薬自殺図り 病院で治療中

21日午後10時50分ごろ、熊本市長嶺南2丁目にある熊本赤十字病院内の救命救急センターで、農薬を飲んで自殺を図って搬送された熊本県合志市の農業男性(34)が、治療中に嘔吐し、吐いた物から塩素系の有毒ガスが発生。医師や看護師、1～3歳の幼児3人を含む患者ら計54人が体調不良を訴え、うち10人が処置を受けた。

＝9面に関係記事

このうち同センターで肺炎の救急治療を受けていた女性(72)や、男性に付き添った母親(60)と妻(36)、男性の治療にあたった女性研修医ら5人は、呼吸困難などを訴え、市内の別の病院に運ばれて処置を受けた。男性はまもなく中毒死が確認された。

同病院によると、男性が飲んだのは土を消毒するための農薬（土壌燻蒸剤）で、主成分は殺虫剤などに使用されるクロロピクリン。病院の説明

クロロピクリン　畑の土の殺虫や消毒などに使われる薬物で、毒物及び劇物取締法で「劇物」に指定されている。気化しやすく、強い催涙性や独特の刺激臭がある。顔を近づけただけで吐き気やめまいなどの症状を引き起こし、吸い込むだけで死に至ることもある。「クロールピクリン」などの名称で販売されており、国内では48年から使われている。販売店は購入客の氏名や住所などを記録しなければならない。

病院ロビーで治療を受ける患者＝22日午前3時26分、熊本市長嶺南2丁目の熊本赤十字病院、井上翔太撮影

NY原

【ニューヨーク＝丸石伸一】ニューヨーク商業取引所の原油市場は、米国産WTI原油の先物価格が21日夜の時間外取引で一時1バレル＝135・04ドルに上がり、2日続けて

漏洩時の対応－１

- 直ちに消防署、警察署、保健所、当該メーカーに連絡し、人が近づかないようにする
- 処置対応する場合
  - 保護具を着用する
  - 漏洩缶の残液を石油ポンプ等で正常缶に移す
  - 漏洩缶をポリ袋等に入れ密封する

漏洩時の対応－２

漏洩場所に
亜硫酸ソーダ、
消石灰、
珪藻土、
土砂等を散布
し、
側溝等への
流出を防ぐ

漏洩時の対応－３

散布した
亜硫酸ソーダ
等々は、
スコップでクロ
ルピクリンをよ
く吸着させ、
ポリ袋に入れ
密封する

密封した漏洩缶、回収した亜硫酸ソーダ等々はオープンドラムに入れ、蓋をして密封し搬送する。

事故の種類

- **不適正使用**
  - 処理後被覆しなかった等による事故
- **誤使用**
  - 土壌表面に散布したなどの誤った使用による事故
- **不適正廃棄**
  - 残液･残臭処理をせず一般ごみとして廃棄した等による事故
- **保管中**
  - 納屋等で保管中の古いクロルピクリンが漏れ出した等の事故
- **物流上**
  - 積荷の落下等、物流上の事故
- **故意による悪用**
  - 人家や井戸に投げ入れる等の事件性のあるもの

年度別･種類別の事故件数
(クロルピクリン工業会把握分)

年度	不適正使用	誤使用	不適正廃棄	保管中	物流上	悪用(事件)	合計
H7	2	1	1	1	1	1	7
H8	3	1	1	0	1	1	7
H9	2	1	0	0	0	3	6
H10	1	2	2	0	1	1	7
H11	5	1	1	1	1	3	12
H12	5	1	3	3	1	1	14
H13	4	1	1	3	1	0	10
H14	6	1	0	3	0	0	10
H15	2	1	2	1	2	0	8
H16	4	1	5	0	2	0	12
合計	34	11	16	12	10	10	93

ポジティブリスト施行後

鹿児島県加世田市での事故

平成１３年１２月･無被覆

加世田・万世小

農薬で児童ら目に痛み

近くの畑で注入後気化

92人が治療、検査

長野市清掃センターでの事故

平成12年5月

農薬漏れ4人入院

長野市清掃センター　不燃物の分別中に

許容濃

クロルピクリンの性質

- 容易に気化して刺激、催涙性のあるガスを発生する
- 液体比重：1.66
- ガス時の比重：5.7（空気＝1）
- 金属腐食性がある
- 水に対する溶解性：0.162g/100mL

クロルピクリンの毒性

- **医薬用外劇物**
  - LD50　250mg/kg（**ラット経口**）
  - LC50　80mg/㎥（**ラット吸入4時間暴露**）（**約**12ppm）
- **魚毒性**
  - **コイ**　TLm48**時間**　0.168ppm
  - **ニジマス**　TLm48**時間**　0.013ppm

クロルピクリンガスの人体への影響
製品安全データシート(MSDS)記載

- 眼、呼吸器系、皮膚に対する強い刺激性
- 強い刺激臭と催涙性
  - 1ppm程度の低い濃度でも刺激臭と眼への刺激を感じる場合がある
- 結膜の炎症、視力障害
- 麻酔作用と激しい嘔吐
- 多量に吸入した場合、胃腸炎、肺炎、血尿、悪心、呼吸困難、肺水腫
- 重度の場合は死にいたる

クロルピクリンの気中濃度と人体の影響

気中濃度 (ppm)	暴露時間	影響
297.6	10分	致死
119.0	30分	致死
15.0	1分	不耐
7.5	10分	不耐
1.3		最低刺激
1.1		感知可能
0.3～3.7	3～30分	催涙

許容濃度
0.1ppm 日本産業衛生学会 (1995)

クロルピクリンの有用性

- 臭化メチル代替剤の中では速やかにガス化し、強い浸透力で優れた効果を発揮する
- 比較的消毒期間が短い
- 適用作物と適用病害虫の幅が広い
- 作物に残留性しない
- 商品価値の高い農作物ができる
- 全国で9,000トン使用されている、たばこ、野菜栽培に不可欠な土壌くん蒸剤

クロルピクリンは

事故のないよう、適切な使用を

- クロルピクリンは、土壌病害虫に優れた防除効果があり、不可欠な農業資材
- しかし、催涙性を伴う強い刺激臭があり、地上に漏れ出たガスは、作業者や環境に悪影響を与える
- クロルピクリンを代替する土壌くん蒸剤はない
- 事故のないよう適切に使用することをお願いします。

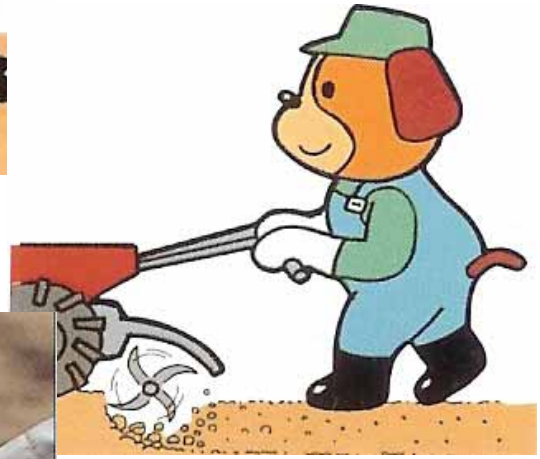
保護具、潅注機、薬剤の準備

- 保護具の準備
  - 保護眼鏡：ゴーグル型
  - 防護マスク：吸収缶付きのもの
  - フルフェイス型（写真）
  - 不浸透性手袋、ゴム長靴等
- 潅注機の点検
  - 流量目盛の作動確認
  - 注入口の目詰まり点検
  - 液漏れ、液だれがない
- 薬剤
  - 日陰の涼しいところに置いておいたもの
- 被覆資材の用意

適正な土壌消毒機を選ぶ

- **適正な土壌消毒機のポイント**
  - **薬液が常に土中に注入されること**
  - **注入口を地上部に引き上げた際、液ダレがないこと**
  - **注入と同時に被覆ができる機種が望ましい**

圃場の準備

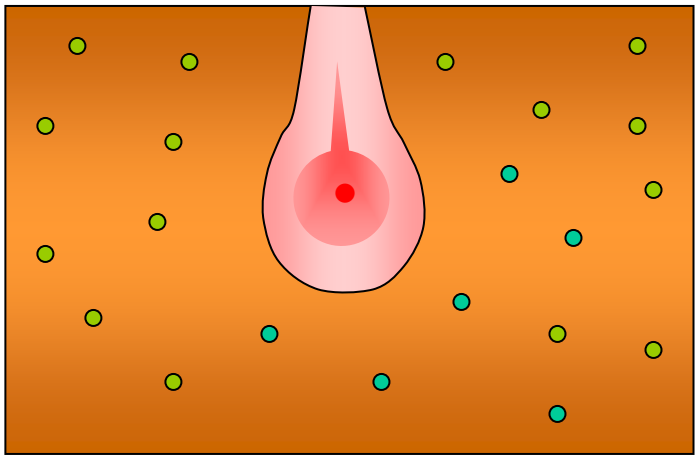


- 前作の残渣を取り除く
- 深く耕し、細かく砕き、整地する
- 適正な土壌水分
  - 三相分布
  - 最大容水量の60％
  - 圃場容水量

消石灰を施した場合は
１０日以上おいてから

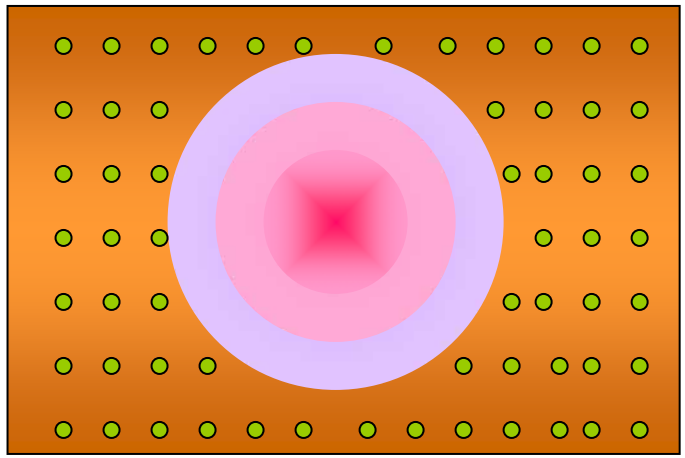
クロルピクリンの土壌中での拡散

乾燥、砕土不足



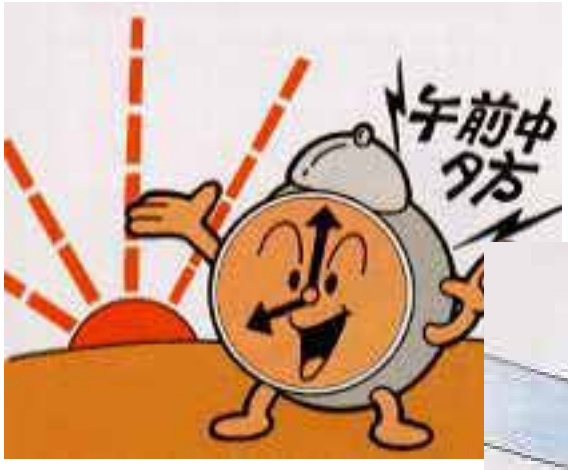
乾燥、砕土不足だとクロルピクリンの土壌中の拡散は上の方向のみに拡がり、**臭気公害、効果不足**の原因となる

適正な水分、砕土



適正な土壌水分で、細かく砕土されていると、クロルピクリンの拡散は同心円状に均等に拡がり、十分な効果が期待できる

クロルピクリン処理



注入は午前中か夕方の気温が低い時間に行う

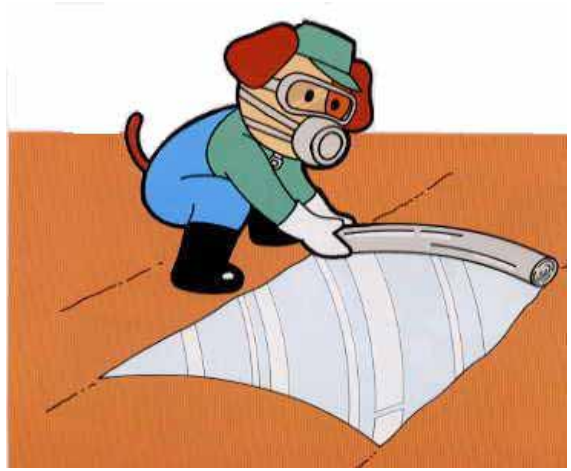
風下から風上に向かって作業する

保護具を着用する

住宅、畜舎･鶏舎周辺での使用に当っては、ガスによる危被害防止に十分配慮する
住宅、畜舎･鶏舎が風下になるときは作業を一時中止する

被覆

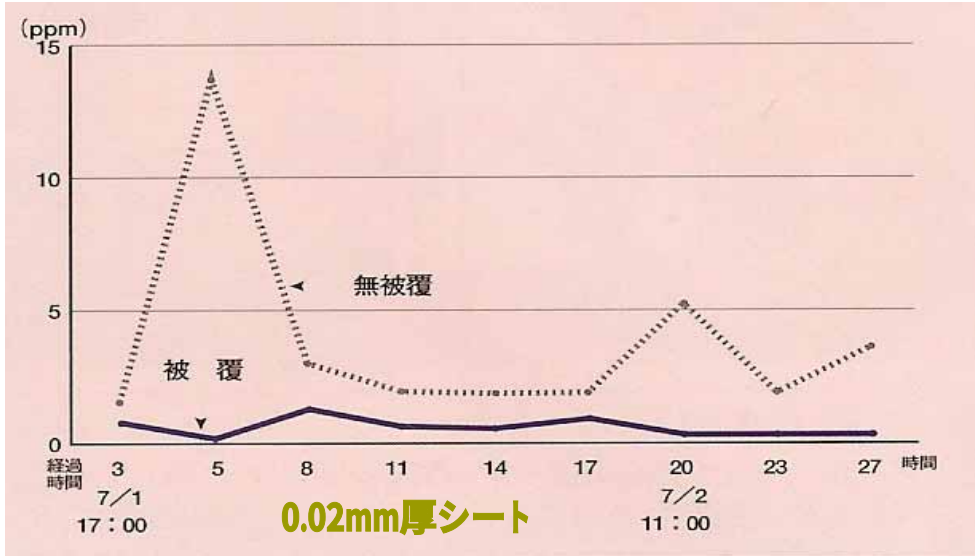
- 注入が終わったら直ちにシートで被覆する



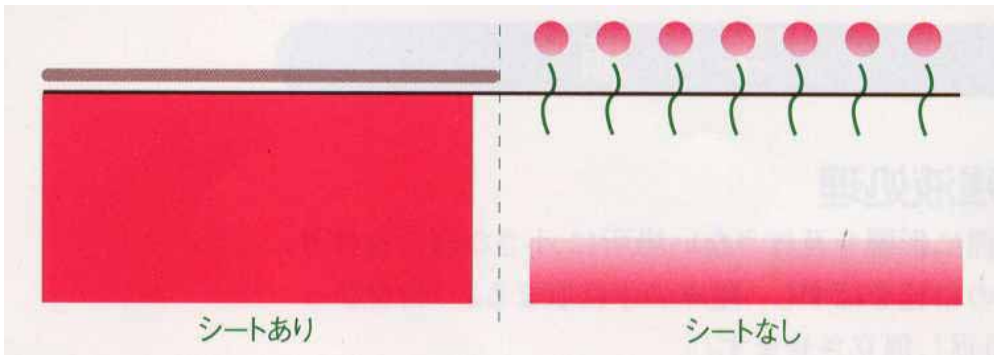
- 注入と同時に自動的にシートで被覆する
- トラクター牽引型もある

被覆と無被覆の差

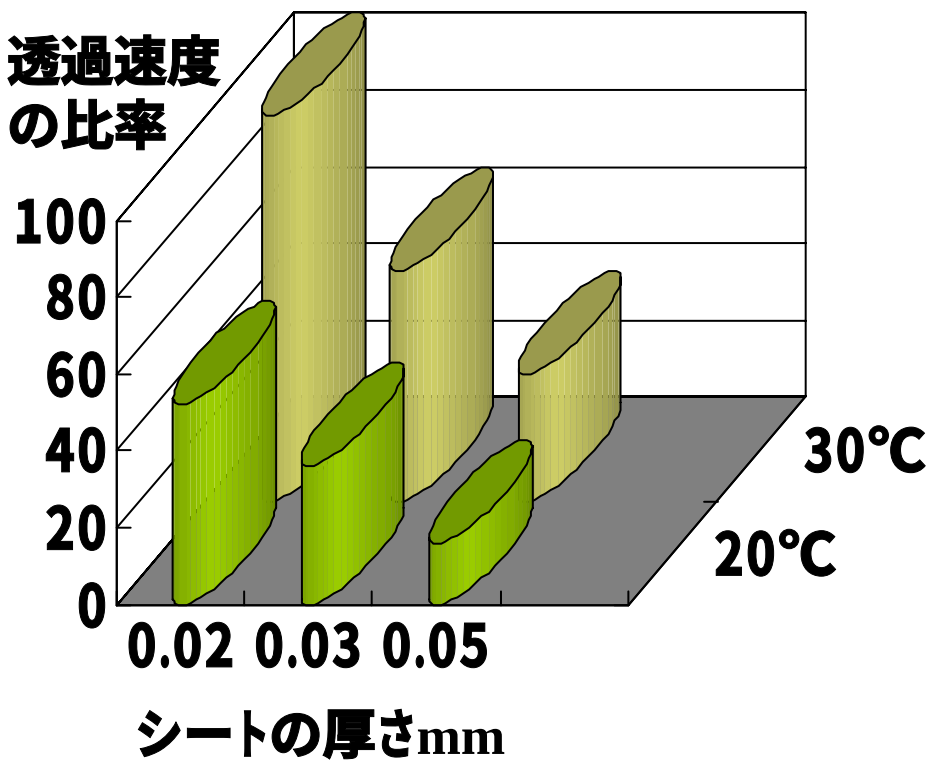
- 無被覆の場合、処理後3時間位からガスが気中に出始め、5時間後には14ppmに達する
- 被覆を通してもガスは数ppmレベルで気中に放出されている
- 被覆をすると急激なガス放出が抑制され環境への影響が軽減される
- 効果も高まる



露地における被覆表面、土壌表面の濃度推移

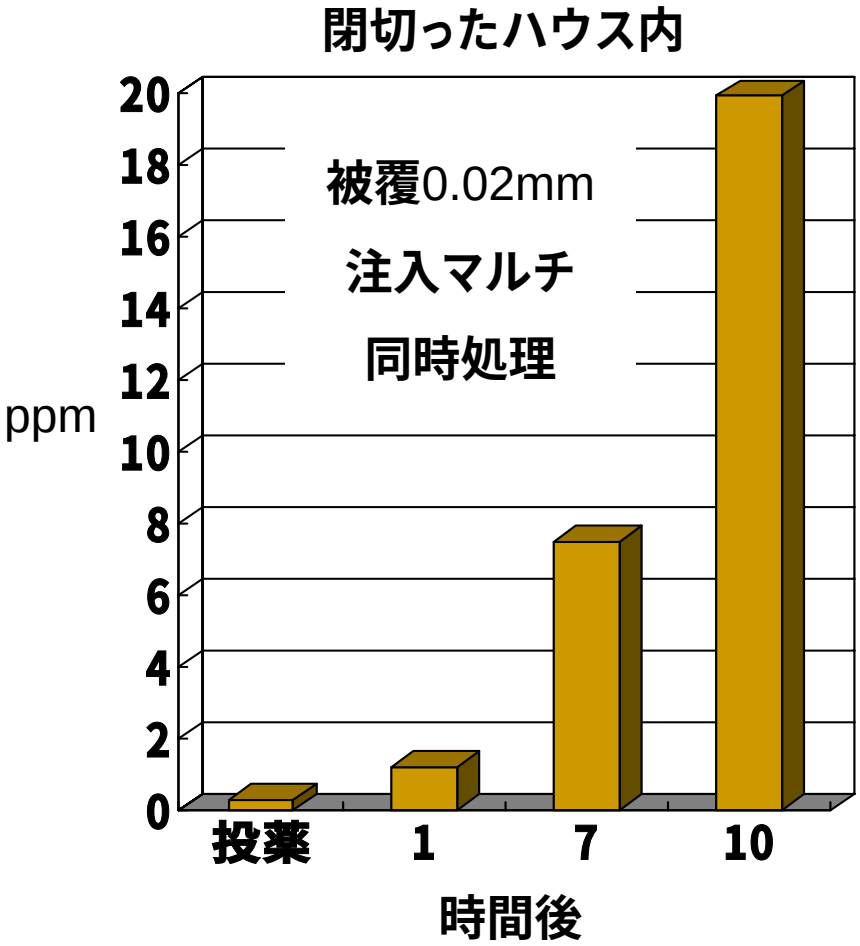


被覆シートの厚さ、温度とクロルピクリンガスの透過速度



- 厚さが倍になると透過速度は半分になる
- 温度が10℃下がると透過速度は半分になる
- 人家、畜舎、鶏舎の近くでは0.03mm以上のシートを使用する
- なるべく地温、気温の低い時期に処理する

クロルピクリンガスは被覆を通して徐々に気中に放出されている



- 平成5年9月に実施した環境モデル試験結果
- 被覆をしていても、閉切ったハウス内では、クロルピクリンガス濃度は20ppm近くにまで上昇することがある
- 作物も枯れる

被覆の除去

土質、土性、土壌水分の相違によりくん蒸期間に差がある

右表のくん蒸期間を目安に、被覆したままにしておく

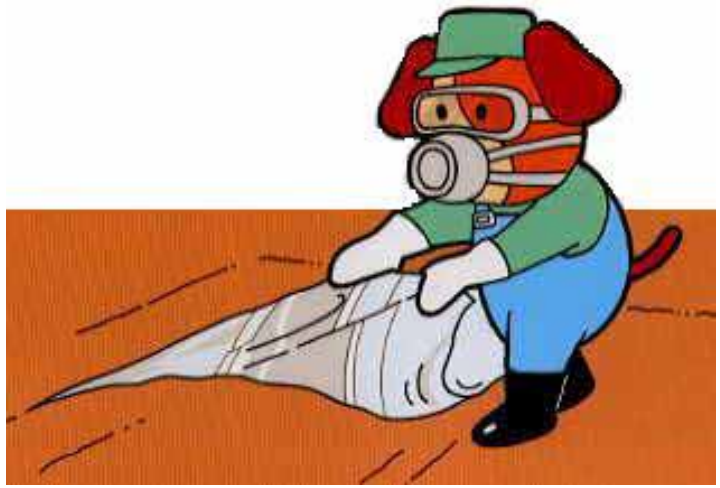
圃場の2～3ヶ所を掘って残臭がないことを確認し、シートを除去する

ガスが抜けたことを確認して播種または定植をする

ガス抜きを行う場合周辺環境に配慮する

標準的なくん蒸期間

地温	くん蒸期間
25℃～30℃	約10日
15℃～25℃	10日～15日
10℃～15℃	15日～20日
7℃～10℃	20日～30日



残液が出ないよう使い切る

- クロルピクリンは、処理中に空気中の水分を吸収することがある
- クロルピクリンを含んだ水分に光が当たると急速に酸性化する
  - ポリタンクに移すと処理中にクロルピクリンに光が当たる
- 酸性化した水を含むクロルピクリンは缶を腐食させ、貯蔵中の漏洩事故の原因となる

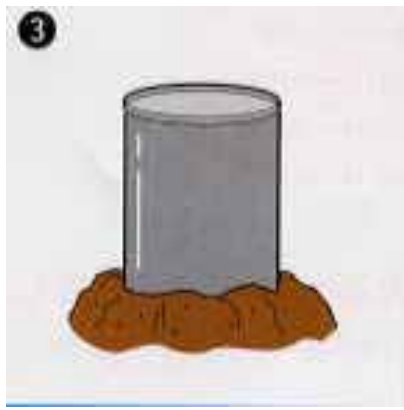
空き缶の処理
周囲に影響を及ぼさない場所で

小さな窪みをつくり、缶の口栓をはずし、缶を倒立させる

缶が倒れないよう、土寄せする

そのまま缶を倒立させておくと、臭気は徐々に抜ける

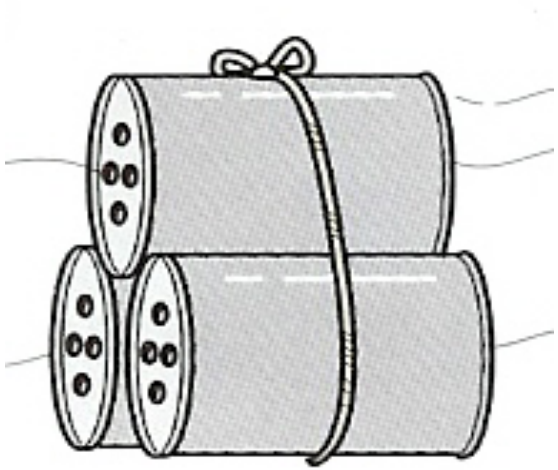
一ヵ月後、缶をひっくり返し臭いを確認、残臭があればさらに静置



短期間で臭気を抜く方法
周囲に影響を及ぼさない場所で

残液をなくした後、缶の底に3、4ヶ所の穴を開け、缶を横倒しにし、風通しが良くなるようにする

缶が風で転がらないように2～3缶をロープで束ねる



およそ3日で臭いは抜ける

臭いが完全に抜けてから回収する

口栓を外し、臭気が無いことを確認できるようにして
適法に排出する

農薬登録された深層土壌くん蒸

通常処理

作物名	適用病害虫名 適用雑草名	使用量	使用方法	総使用回数
たばこ	疫病、黒根病、白絹病、立枯病、わいか病、ｾﾝﾁｭｳ類、ﾊﾘｶﾞﾈﾑｼ、ﾈｷﾘﾑｼ、ｹﾗ、畑地一年生雑草	〈圃場〉 1穴当り 2～3mL	30cm×30cmごとの深さ15cmの穴に1穴処理する	1回

深層土壌くん蒸

作物名	適用病害虫名 適用雑草名	使用量	使用方法	総使用回数
たばこ	立枯病	〈圃場〉 1穴当り 2mL	40cm×40cmごとの深さ30cmの穴に1穴処理する	1回

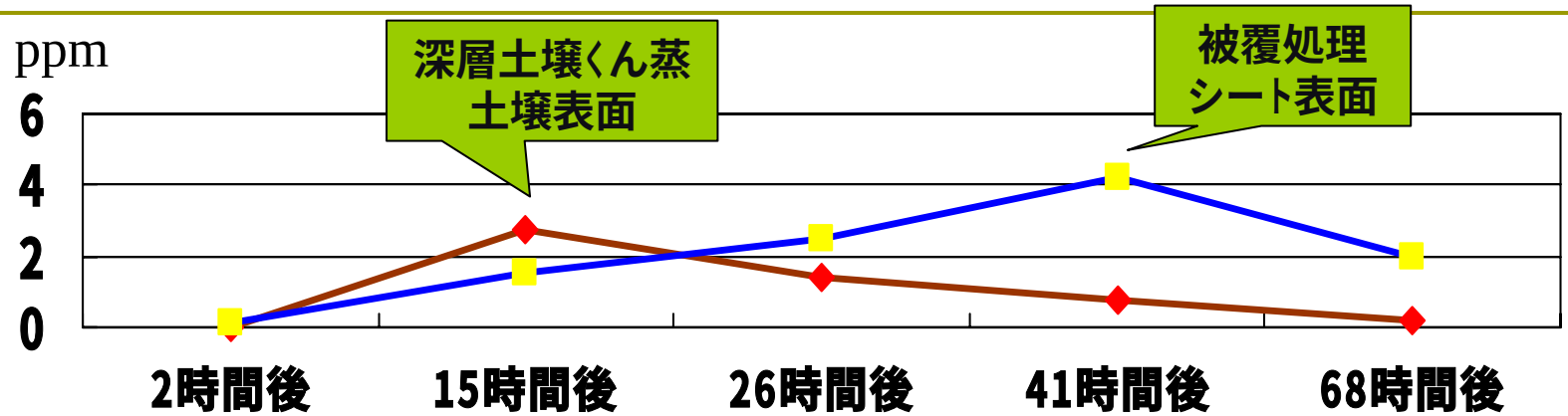
深層土壌くん蒸の注意事項

- 深層土壌くん蒸の場合、クロルピクリンガスは土中で徐々に拡散し、地表面からの急激なガス揮散がないので、被覆は特に必要としない
- 薬剤の注入位置が深いため、ガス抜けに時間がかかるので、くん蒸処理から畦立てまでの期間を1ヶ月以上とる

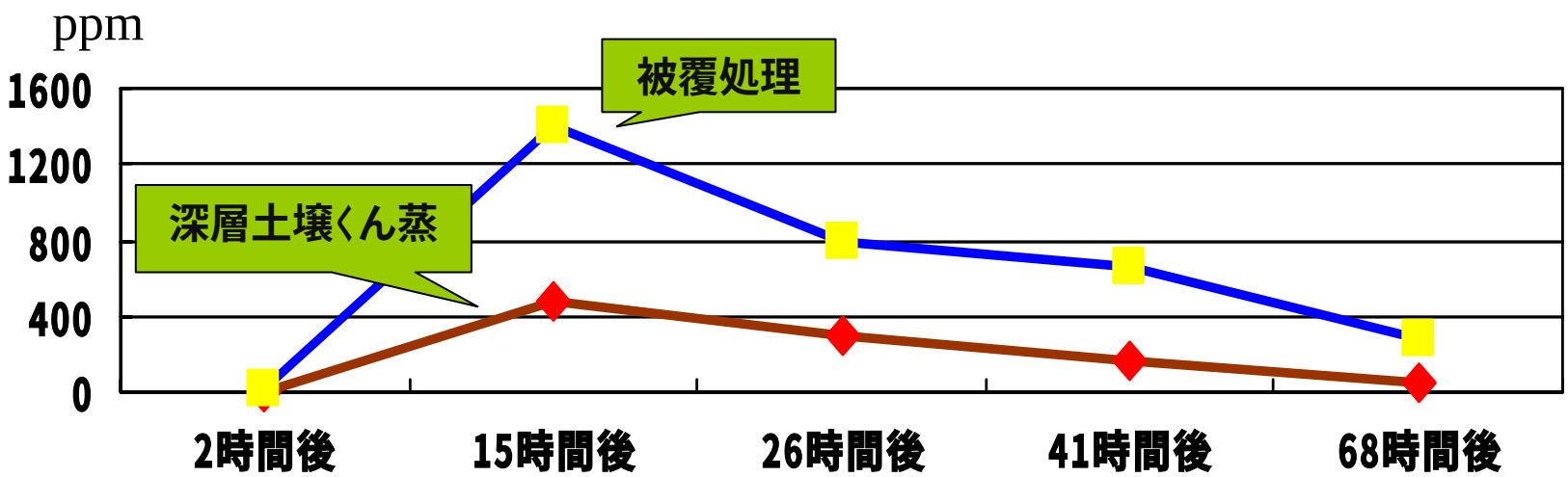
- 土壌中の塩素含量が増加するので、塩素の過剰吸収を避けるため、使用量、使用方法を守る
- 土壌中の窒素含量が増えることにより、窒素吸収量が増加して、大柄晩作になりやすいので、土壌に応じた減肥をする

深層土壌消毒機
(ニプロサブソイラー消毒機SSD-440)

深層土壌くん蒸と被覆処理との差



表面気中のクロルピクリン濃度

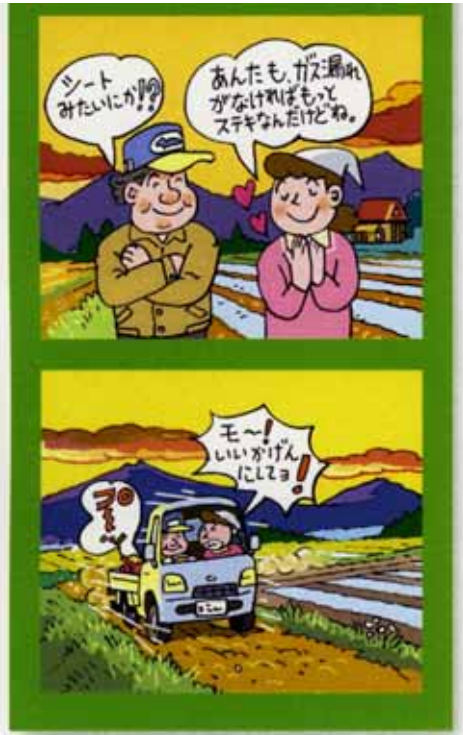


土中5cmのクロルピクリン濃度

このような土壌では深層土壌くん蒸の効果は期待できない

砕けない土塊の残る畑

乾燥した砂土の畑

農林水産省･厚生労働省･各都道府県が推進する

農薬安全使用運動ポスター