

硝酸

0. 概要

硝酸(HNO₃)は、通常無色～黄色の刺激臭のある液体で、強酸である。また、濃硝酸からは常に硝酸のガスや微粒子、あるいは窒素酸化物(主に二酸化窒素(NO₂))が発生しており、これらは特に水や金属など様々な物質との反応で爆発的に発生するため注意が必要である。

高濃度では腐食性が強く、重篤な化学損傷を引き起こすことがよく知られているが、傷害の程度は濃度だけでなく曝露量など多くの因子に影響を受けるため、濃度にかかわらず注意が必要である。解毒剤等の特異的な治療法はないので、曝露した場合は直ちに洗浄(経口摂取の場合は希釈)を行い、医療機関における処置が必要となる。特に大量摂取や広範囲の皮膚化学損傷ではショックとなり死に至る場合もあるので、全身管理を行う。また、吸入した場合は、硝酸だけでなく、NO₂により曝露後24～72時間遅れて発症する肺水腫を考慮に入れて対応にあたる必要がある。

事件事例は、自殺企図による経口摂取、就労時の皮膚・眼への曝露のほか、患者は発生しなかったもののトラックからの漏出事故も報告されている。

0.8. 毒性

傷害程度は硝酸の濃度、pH、曝露量、組織との接触時間、剤型、胃内容物などに影響される。

- ・硝酸濃度と腐食作用の程度 1)

US Consumer Safety Committee の最終勧告(1982.9.13.)によると

0.5-5% : strong irritants = 皮膚・粘膜刺激性あり

5%以上 : corrosive = 致死または永久的な傷害の可能性あり。ガスや微粒子も有害

硝酸(HNO₃)

- ・吸入、経口摂取、経皮曝露で致命的となりうる 28)
- ・ヒト経口致死量は3～8mLとされている 25)
- ・ヒト経口LDLo : 430mg/kg 25)

二酸化窒素(NO₂)

- 25-75ppm 軽度の呼吸困難
- 50-150ppm 刺激性咳嗽、息切れ、胸骨後部痛、巣状間質性肺炎
- 150-300ppm 重篤な肺水腫
- 300-500ppm 致命的な肺水腫
- 500ppm以上 数分以内に死亡
- 50-150ppm (1時間曝露) 肺水腫
- 100ppm (1時間曝露) 重篤な肺水腫 31)

0.9. 中毒学的薬理作用

硝酸(HNO₃)

1. 組織の凝固壊死

水素イオンが組織表面の蛋白質と結合し、細胞蛋白が脱水して組織を凝固壊死させる。痂皮が形成されるため深く浸潤しにくい。1-7)10-13)

2. pHの変化 12)13)

細胞内の酵素活性を低下させ、細胞死を招く。

大量に吸収された場合はアシドーシスを起こす。

3. 反応熱

水との反応で高熱が発生する場合があります、組織に熱傷を起こす。12)13)

4. NO₂ によるメトヘモグロビン血症と血管拡張作用 26)27)28)

硝酸は有機物との接触等により NO を発生させる。NO は空気中で容易に酸化されて NO₂ となる。NO₂ は生体内の水分と接触し、徐々に亜硝酸となり、組織中のアルカリと反応して亜硝酸塩へと変化する。

亜硝酸塩は容易に血液に吸収され、ヘムを直接酸化してヘモグロビンをメトヘモグロビンに変える。また、亜硝酸塩がグアニレートシクラーゼを活性化し、cGMP 量を増加させることにより血管拡張作用をしめす。

したがって、理論上、NO₂ 曝露によるメトヘモグロビン血症と血圧低下等が起こる。

二酸化窒素 (NO₂)

NO₂ は比較的水に難溶なため、吸入しても通常直後は HN03 のような強い刺激感はないが、気道から吸収された NO₂ は最終的に粘膜上の水分と反応し、徐々に硝酸、亜硝酸となる。

1. 気管支、肺胞に対する障害 29)

2. 亜硝酸塩によるメトヘモグロビン血症と血管拡張作用 29)

硝酸の 4. と同一作用である。

0.11. 中毒症状

* 経口の場合

- 急性炎症期(4~7日目まで)：24~48時間で血管血栓や細胞壊死がピークに達し、3~4日目までに壊死組織が脱落、潰瘍が形成される。
 - ・症状は、消化管化学損傷による口腔咽頭痛、嚥下困難、嘔吐、胸痛、腹痛、吐血、血性下痢など 1-4)6-8)10-13)
 - 重症の場合、全身症状として、アシドーシス、ショック、意識障害、DIC、電解質異常など 1-4) 6-8) 10-13)
 - ・体液や電解質の喪失による低容量性ショック及びそれに続発する多臓器不全が死因となる 9)
 - ・消化管全体に化学損傷を起こすが、解剖学的に狭くなっている部位や、酸が溜まりやすい部位では傷害が生じやすい。2)12)13)口腔内損傷がなくても内部消化管に2~3度の損傷がみられることがある。2-4)13)
- 潜在性肉芽形成期(3日目ころ~2週目)：線維増殖がはじまり、肉芽組織が形成される。穿孔はこの時期に最も起こりやすい。1-4)7)9-13)
- 慢性瘢痕形成期(2週~4週目以降)：過剰な瘢痕形成により狭窄が起こる
1)3)4)7)10-13)

* 吸入した場合

- ・硝酸は空気中で窒素酸化物(主に NO₂)へと酸化されるため、ガスや微粒子を吸入した際は硝酸だけでなく、同時に NO₂ を吸入している可能性がある。
- ・硝酸は直後に強い気道刺激を生じるため、咳嗽、咽頭痛、鼻漏などが起こり、重症では呼吸困難、喘鳴を呈し、まれに喉頭や声門の浮腫による上気道閉塞のため窒息に至ることがある 26)
- これに対して NO₂ は通常曝露直後は無症状か軽度の刺激を感じるのみで、曝露から 3~30 時間(時に 72 時間以上)経過して呼吸器症状が発生、急激に悪化し、肺水腫に至る 9)29)という特徴がある。
- ・NO₂ は肺水腫等の症状が一旦改善した後、数週間後に線維性閉塞性細気管支炎(BFO)を発症することがある 29)

- * 皮膚曝露の場合 1)3)6)7)10)11)
 - ・低濃度液の曝露では皮膚の刺激と発赤。
 - ・高濃度溶液では壊死や癬痕を伴う深達性の化学損傷が起こりうる。また、面積が広い場合には致命的となる。
- * 眼に入った場合
 - ・ガスや微粒子は低濃度でも刺激や結膜炎、結膜の壊死を起こす。 26)
 - ・液体が飛入すると激しい痛み、角膜潰瘍、角膜混濁、角膜上皮の強い化学損傷を起こし、視野狭窄、眼球穿孔、失明が起こる可能性もある 1)3)6)7)11)

0.12. 治療法

- * 経口の場合
 - ・解毒剤・拮抗剤：無し
 - ・禁忌：催吐、活性炭・下剤の投与
 - ・希釈：直ちに口腔内を洗浄し、冷たい牛乳または水で希釈する。
 - ・胃吸引・洗浄：大量摂取で致命的な傷害が予想される場合は考慮する。1-4)6-13)
 - ・呼吸・循環管理：呼吸・心血管モニターを行いながら施行。 1-4)6-13)
 - ・内視鏡検査：症状だけからは食道や胃の傷害の予測はできないため、24時間以内に施行し、消化管化学損傷の重傷度を判定する。 1-4)6-13)
- * 吸入した場合
 - ・硝酸を吸入した場合、同時に N₂O を吸入している可能性があるため、直後の症状が軽微でも後に重篤な症状を呈することを考慮して、すべての患者は少なくとも 24 時間は医療機関での経過観察が望ましい。
 - ・新鮮な空気下に移送し、呼吸機能をモニターする 1)7)9)
 - ・胸部 X 線撮影、血液ガス分析、肺機能検査など呼吸機能の評価を行う。
 - ・呼吸管理：呼吸器症状があれば酸素投与。必要に応じて気管内挿管し、人工呼吸。
 - ・肺胞腔や気道にあふれた浸出液は吸引する。
 - ・肺水腫等の急性期症状がみられた場合は、曝露後少なくとも 3 週間は BF₀ の出現に注意して経過を追う必要がある 28)
- * 皮膚曝露・眼に入った場合
 - ・直ちに 20～30 分洗浄し、熱傷に準じて治療する 1-3)6-10)
 - ・化学損傷の場合は組織内に浸透した薬物の作用がなくなるまで破壊が持続し深くなるため、通常の熱傷に比べて深度の判定を誤ることが多く、しばしばⅢ度化学損傷に移行するので注意が必要である 14)

15. その他

[化学災害時の対応]

漏洩・流出の場合、漏洩物から硝酸のガスや微粒子あるいは窒素酸化物が発生している可能性が高いため、事故処理にあたる者は保護衣だけではなく、必ず保護眼鏡、防毒マスクを着用する。また、硝酸も窒素酸化物もそれ自体は発火性物質ではないが、水をはじめ様々な物質と爆発的に反応し発熱するため、火災や爆発の危険性も忘れてはならない。

(1) 立入禁止区域の設定と避難

立入禁止区域の設定 (ゾーニング)

直ちに漏洩した場所の周囲にロープを張るなどして許可された者以外は立ち入らないようにする 21)23)

発煙硝酸の場合は少なくとも周囲半径 50～100m(発煙硝酸を積載したタンク、鉄道、輸送トラック等の火災の場合は半径 800m) 23)が上記の対象となる。

避難

低い位置を避けて風上に避難する。必要があれば水で塗らした手ぬぐい等で口及び鼻を覆う。21)23)

(2) 防護

- ・作業の際には必ず空気呼吸器、その他の保護具を着用し、風下で作業をしない。
保護具：保護手袋(ゴム製)、保護長ぐつ(ゴム製)、全身保護衣、保護眼鏡、陽圧式呼吸器(SCBA)あるいは酸性ガス用防毒マスク 19)21)23)
- ・曝露した場合に備えてシャワー、洗眼用具(eye bath など)を用意しておく 23)
- ・保護衣として推奨される素材以下のとおり 23)
天然ゴム、ネオプレン、ニトリル、ポリエチレン、viton(R)、saranex(R)、塩化ポリビニル、ポリエチレン塩化物。
その他、濃度 30-70%でポリウレタン、濃度<30%でブチル、スチレン、ブタジエンゴムも推奨される。
- ・消防服は硝酸の保護服としては不十分である 23)

(3) 措置

閉鎖空間は換気する。19)23)

漏洩・流出の場合

- ・危険がなければ容器からの漏洩を止める 23)
- ・少量漏洩：2つの処理法がある。
①漏洩した液は土砂等の不燃性物質に吸着させた後、プラスチックシートをかぶせて拡散や雨との接触を最小限に抑える。火花を起さない清潔な道具を使用して廃棄用のプラスチック容器に移す(容器には密栓をしない)。②ある程度水で徐々に希釈した後、消石灰、ソーダ灰等で中和し、多量の水を用いて洗い流す。21)23)
- 多量流出：漏洩した液は土砂等で流れを止め、それに吸着されるか、又は安全な場所に導いて、遠くから徐々に注水してある程度希釈した後、消石灰、ソーダ灰等で中和し多量の水を用いて洗い流す。21)
- ・注意) 火気厳禁 23)
可燃物、有機物と接触させない 21)
容器内に水が入らないようにする 23)
高濃度の場合、水と急激に接触すると多量の熱を発生し硝酸が飛散することがあるので、薬品や容器に流水を直接かけない。霧状の水を噴霧し、硝酸から発生している蒸気を水に吸着させて落とす。21)23)
濃厚な排液は下水管や河川等に流さない 21)23)

周辺火災の場合

可能であれば速やかに容器を安全な場所に移す。移動不可能の場合は、火が完全に消えるまで容器及び周囲に散水して冷却し続ける。21)23)

消火に使用した水が周囲に拡散しないように、あらかじめ排液を集めるための溝を作っておく 23)

小規模火災：CO₂ 消火剤、粉末消火剤、乾燥砂、耐アルコール用泡消火剤

大規模火災：水の噴霧(霧状の水を噴霧し、流水は使用しない)、
アルコール耐性泡消火剤 23)

*泡消火剤は使用不可(NO₂ が発生する可能性があるため) 19)23)

注意) 容器内に水が入らないようにする 23)

出来るだけ遠方から消火するか、無人のホースホルダーあるいはモニターノズルを使用する 23)

容器の破損の予兆(異音がする等)があれば、直ちに退避する 23)

硝酸に着火した場合

硝酸が有機物等に接触して発火した場合は、水、泡又はCO₂等の消火剤を用いて消火する。硝酸は火に包まれたり、泡消火剤と反応すると有毒な窒素酸化物(NO₂)を発生するため消火作業には必ず保護具を着用する。21)23)

(4) 廃棄方法

中和法：徐々にソーダ灰又は消石灰の攪拌溶液に加えて中和させた後、多量の水で希釈して処理する。消石灰の場合は上澄液のみを流す。21)

(5) 漏洩・流出時の環境への影響

水中：水中の硝酸塩（硝酸エステル）濃度が上昇すると、プランクトンや水草が増加する 23)

土中：地面に漏洩した場合、硝酸は炭酸塩などを溶解し、H⁺を吸収してある程度中和される。しかし大部分は浸透して地下水脈まで到達し、その後は水脈に沿って拡散していく 23)

[参考資料]

- 1) ACIDS. POISINDEX. VOL. 124. 2005
- 2) Caravati EM: Acids. In: Dart RC ed. Medical Toxicology. 3rd ed. Lippincott Williams & Wilkins. 2004, pp1294-1303.
Delgado JH, Phillips SD: Toxicology of the Lung. *ibid.* pp1130-1137.
Dart RC, Hurlbut KM: Respiratory Irritants. *ibid.* pp1143-1146.
- 3) Mason T, Ford M: Acids and Antacids. In: Haddad LM, Shannon MW, Winchester JF eds. Clinical Management of Poisoning and Drug Overdose. 3rd ed. Saunders. 1998, pp825-829, 239-240.
- 4) Clifton JC II: Acid Ingestion. In: Ford MD, Delaney KA, Ling LJ, et al. eds. Clinical Toxicology. Saunders. 2001, pp1009-1018.
Clifton JC II(武居裕子訳): 酸の経口摂取, 内藤裕史, 横手規子監訳. 化学物質毒性ハンドブック 臨床編 II, 丸善, 2003, pp1187-1196.
- 5) Bryson PD: Acids. In: Comprehensive Review in Toxicology for Emergency Clinicians. 3rd ed. Taylor & Francis, 1996, pp283-288.
- 6) T.A.Gossel, Bricker JD: Acids. In: Principles of Clinical Toxicology. 3rd ed. Raven Press, 1994, pp216-220.
- 7) Mullen WH: Caustic and Corrosive Agents. In: Olson KR ed. POISONING & DRUG OVERDOSE. 4th ed. McGraw-Hill, 2004, pp157-159.
- 8) Snodgrass WR: Acids. In: Klaassen CD ed. Casarett and Doull's Toxicology. 5th ed. McGraw-Hill, 1996, pp975.
- 9) 内藤裕史: 腐食性物質, 酸, 中毒百科 改定第2版. 南江堂, 2001, pp99-109.
- 10) 鵜飼卓: 酸・アルカリ中毒. 救急医学 1993; 17, 52-54.
- 11) 白川洋一: 酸. 救急医学 1996; 20, 1660-1661.
- 12) 渡邊倫子, 稲垣喜三: 酸. 救急医学 2001; 25, 176-177.
- 13) 鈴木潤一, 桂田菊嗣: 酸・アルカリ. 救急医学 1988; 12, 1365-1370.
- 14) 青山久: 化学損傷, 前川和彦, 相川直樹 編. 今日の救急治療指針. 医学書院, 1996, pp357-358.
- 15) 仁木佳実, 水口一衛, 高須昭彦, 他: 急激なDICにより死亡した塩酸中毒の1例. 中毒研究 2001; 14, 335-338.
- 16) 奥村徹, 吉岡敏治, 白川洋一, 他: 急性中毒の標準治療 消化管除染 胃洗浄. 中毒研究. 2003; 16: 471-474.
- 17) 奥村徹, 竹内保男, 杉田学, 他: 急性中毒の標準治療 消化管除染 胃洗浄. 救急

- 医学. 2005; 29: 513-516.
- 18) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治 他編: 化学大辞典, 東京化学同人, 1989, pp527, pp797, pp1118, pp1780.
 - 19) 硝酸(最終更新日 1994. 4), 国際化学物質安全性カード, 国立医薬品食品衛生研究所 (<http://www.nihs.go.jp/ICSC/>), 2005.
 - 20) 硝酸, 発煙硝酸, 14504 の化学商品, 化学工業日報社, 2004, pp4-6, pp1899.
 - 21) 硝酸, 毒物劇物関係法令研究会監修: 毒劇物基準関係通知集 改定増補版, 薬務広報社, 2000, pp32, pp374.
 - 22) The Merck Index (12th Ed.), Merck&Co.Inc., 1996, pp1180, pp1185.
 - 23) Nitric acid(最終更新日 2003. 2). Hazardous substances data bank, U.S. National Library of Medicine, 2005.
 - 24) Nitric acid. RTECS, Micromedex Inc., 2005.
 - 25) 鈴木康雄: 化学物質の中性中毒とその処置(7) 工業薬品中毒[1], 月間薬事, 1980; 22(4):651-656.
 - 26) NITRIC ACID. POISINDEX, VOL. 124, Micromedex Inc., 2005.
 - 27) NITROGEN DIOXIDE. POISINDEX, VOL. 126, Micromedex Inc., 2005.
 - 28) Nitric acid, Nitrogen oxides. C.Farrow, H.Wheeler, N.Bates et al eds, The chemical incident management handbook. The Stationery Office, 2000, pp184-186.
 - 29) 二酸化窒素中毒. 産業医学シリーズ 4 化学物質による中毒ーガス中毒ー. (財)産業医学振興財団, 1991, pp21-30.
 - 30) 二酸化窒素, 硝酸およびその塩類. 後藤 稠, 池田正之, 原一郎 編, 産業中毒便覧 増補版. 医歯薬出版, pp8-11. 1981, pp184-186.
 - 31) J.Meulenbelt, B.Sangster: Acute nitrous oxide intoxication: clinical symptoms, pathophysiology and treatment. *Nath. J. Med.* 1990;37:132-138.
 - 32) P.Berard, B.Quesne, B.Auriol, et al: Cutaneous contamination after a uranyl nitrate skin burn: incident report. *Radiat Prot Dosim* 1994;53:269-272.
 - 33) 宗村忠信, 塩野恒夫, 関下芳明 他: 硝酸の大量服用による広範な腐食性消化管障害の 1 例. *日臨外会誌* 2000; 61: 1070-1074.
 - 34) 山本明, 藤村昌樹, 平野正満 他: 硝酸による下部食道ー全胃壊死の 1 例. *日臨外医会誌* 1989;50:2189-2195.
 - 35) 石上剛史, 南満芳, 敷地孝法 他: 硝酸による化学熱傷の 1 例. *皮膚臨床* 2002; 44:598-599.
 - 36) 杉内利栄子, 高橋和宏: 濃硝酸による顔面の化学熱傷の 1 例. *皮膚臨床* 1996;38:382-383.
 - 37) 黒田麻維子, 貴嶋孝至, 高野馨 他: 酸とアルカリによる眼薬傷の 2 症例. *日職災医誌* 2002;50:56-59.
 - 38) 上田敬, 谷岡穰, 南隅毅 他: 発煙硝酸事故の 3 事例. *松仁会医誌* 1995;34: 137-141.
 - 39) R.Hajela, D.T.Janigan, P.L.Landrigan, et al: Fatal pulmonary edema due to nitric acid fume inhalation in three pulp-mill workers. *Chest* 1990; 97(2):487-9.
 - 40) 嶋津芳典, 小幡八郎: ステンレス防錆剤塗布作業により発症した急性 NO₂ ガス中毒の 4 例. *日胸疾会誌* 1996;34:1145-1149.
 - 41) 古藤優子, 波多野弥生, 遠藤容子 他: 二酸化窒素吸入が原因と考えられる国内での急性中毒事故について. *中毒研究* 2001;14:71-76.

16. 作成日

20051014 Ver. 1.00 新規作成
ID 060800_0100_2