

症 例 報 告

硝酸含有のトイレ洗浄剤により
呼吸困難を生じた1例

柳川 洋一¹⁾, 松川 岳久²⁾, 横山 和仁²⁾, 平野 洋平¹⁾
李 哲成¹⁾, 相原恒一郎¹⁾, 射場 敏明¹⁾, 田中 裕¹⁾

¹⁾順天堂大学医学部救急・災害科 ²⁾同衛生学講座

原稿受付日 2012年4月25日, 原稿受領日 2012年10月29日

A case of dyspnea due to toilet cleaner containing nitric acid for household use

Youichi Yanagawa¹⁾, Takehisa Matsukawa²⁾, Kazuhito Yokoyama²⁾, Yohei Hirano¹⁾,
Tetsunari Ri¹⁾, Koichiro Aihara¹⁾, Toshiaki Iba¹⁾, Hiroshi Tanaka¹⁾

¹⁾Department of Emergency Medicine & Disaster Medicine, Juntendo University Hospital

²⁾Department of Epidemiology and Environmental Health, Juntendo University

—Summary— (Jpn J Clin Toxicol 2013 ; 26 : 240-243)

A 40-year-old male tried to clean a urinal at his home storing 900 mL of a toilet cleaner containing 9.8% nitric acid to remove calcium deposit, and clean the toilet floor for twenty minutes. Immediately after using the cleaner, he experienced eye irritation. He washed out the toilet cleaner. However, he thereafter experienced dyspnea, a compressive sensation in his chest, and chest and back pain about 40 minutes after the cleaning the toilet. He monitored his symptoms overnight and found them to gradually improve. However, the symptoms still remained the next morning and therefore he came to our department on foot. He had no particular past or family history. On arrival, his physiological findings and chest computed tomography scan were negative for any abnormalities. His arterial blood gas analysis revealed a mild abnormality of oxygenation. Observation without any drugs revealed that a complete remission of his symptoms occurred after approximately 4 weeks. Based on the results of the experiments, contact with the mucosal membrane and nitric acid gas produced by any accidentally co-existing metals or contact with moisture, including nitric acid produced by a reaction between CaCO_3 and cleaner, may have been the mechanism of occurrence for the symptoms observed in this case.

This is the first reported case of nitric acid poisoning due to the use of a toilet cleanser intended for household use.

Key words : toilet cleaner, nitric acid, dyspnea

はじめに

トイレ洗浄剤は塩酸を主成分としたものが多く、他の酸と混合したさいに生じる塩素ガス中毒の症例報告はなされている¹⁾。今回われわれは、トイレ洗

浄剤の主成分が硝酸で、これに起因すると考えられる中毒症例を経験した。このような状況での報告例は渉猟し得た範囲ではないため、文献的考察を加え報告する。

Table 1 Laboratory findings on arrival

<Arterial blood gas data (room air)>				
pH 7.399	PO ₂ 81 mmHg	PCO ₂ 49 mmHg	HCO ₃ ⁻ 29 mmol/L	
base excess 3.0 mmol/L		MetHb 0.1%		
<Cell blood count>				
WBC 4,500/ μ L (neutro 61%, lympho 28%, mono 7%, eosino 3%, baso 1%)				
Hb 14.6 g/dL	Plt 20.9 \times 10 ⁴ / μ L			
<Serum biochemical data>				
AST 22 IU/L	ALT 30 IU/L	LD 190 IU/l	γ -GTP 46 IU/L	CK 111 IU/L
T-Bil 1.1 mg/dL	BUN 16 mg/dL	Crea 0.6 mg/dL	eGFR 117 mL/min/1.73 m ²	
Glu 93 mg/dL	Na 139 mmol/L	K 4.4 mmol/L	Cl 101 mmol/L	CRP 0.1 mg/dL

I 症 例

患 者 : 40 歳, 男性。

主 訴 : 呼吸困難, 胸背部痛。

現病歴 : 来院前日の日中に自宅トイレの男性用小便器の尿石除去のため, インターネット販売で購入した業務用トイレ洗浄剤マイルドアシッド[®]〔スマート社(大阪), 硝酸 9.8% + 有機酸〕約 900 mL を小便器内の排水トラップの液体を抜いて同部位を中心に洗浄液を溜めながら, トイレ床清掃を約 20 分行っていった。トイレには窓・換気扇がなく, 戸を開放して清掃を行った。そのさい, 本人は眼の刺激感を感じていたが, 我慢しながら床の清掃を行っていた。その後, いったんマイルドアシッド[®]を水洗し, 再度業務用トイレ洗浄剤スマート尿石クリナー[®](硝酸 6% + 有機酸)約 500 mL を再度小便器内に貯留させておいた。トイレ洗浄開始約 40 分後から, 呼吸困難感, 胸部絞扼感, 胸背部痛が出現し, トイレ洗浄剤は水洗し, トイレと離れた場所で横になって一晩経過観察をしていた。しかし, 翌日になっても, 呼吸困難感, 胸背部痛が残存していたため, 当院に徒歩で来院した。

既往歴, 家族歴 : 特記すべきことなし。

来院時現症 : 血圧 118/70 mmHg, 脈拍 74 回/min, 体温 36.3℃。身体所見では異常なし。

検査所見

来院時血液検査結果 : Table 1 参照。

12 誘導心電図, 胸部 X 線, 胸部 CT に特記すべき異常なし。

経 過 : 自覚症状が軽度であったため, 経過観察のみとした。呼吸困難感は数日で消失したが, 胸背

部痛は残存し, 同症状が完全消失するのに約 4 週間を要した。

II 実 験 1

硝酸を含むトイレ洗浄剤が二酸化窒素および硝酸ガスを産生するかを検討した。

1. 方 法

水採取用広口びん(岩城硝子製, 容量 600 mL)に, 350 μ L のスマートアシッド[®](硝酸 19.8%), もしくはスマートマイルドアシッド[®](硝酸 9.8%)を入れ, 20 分もしくは 60 分後における気中の二酸化窒素濃度, 硝酸ガス濃度を測定した。広口びんの容量と入れた洗浄剤の量の関係は, 2.0 m³ のトイレで 1.2 L のトイレ洗浄剤を用いた容量比に相当する。ガスの測定は検知管法を用いて行った。検知管は光明理化学工業社製の二酸化窒素検知管(Tube No.117SB, 測定濃度範囲 0.5~30 ppm)および硝酸検知管(Tube No.233S, 測定濃度範囲 0.5~30 ppm)を用いた。なお, 試験中は部屋の温度と湿度を一定にし, 気温は 26.4℃, 相対湿度は 60.2% の条件下で行った。

2. 結 果

今回の条件では, スマートアシッド[®], スマートマイルドアシッド[®]のいずれにおいても, 気中の二酸化窒素濃度は 0.1 ppm 以下であった。一方, 硝酸については, スマートアシッド[®]を用いたときのみ, 20 分後に 4.8 ppm, 60 分後に 6.0 ppm の気中濃度が認められた。スマートマイルドアシッド[®]では, いずれも 0.5 ppm 以下であった。

Ⅲ 実験 2

硝酸を含むトイレ洗浄剤は尿石融解時に二酸化炭素ガスを産生し発泡する(スマートマイルドアシッド® [http://www.smart-osaka.com/item/006_mild_acid/index.html] 2012年10月21日参照)。発泡のさい、硝酸を含むトイレ洗浄剤が大気中に拡散し、硝酸ガスや硝酸ミストを発生させるかを検討した。ミストとは気体中に浮遊する微小な液体または固体の粒子であるエアロゾルの一種で、硝酸ミストは硝酸を含む微小な液体のことである。

1. 方法

水採取用広口びん(岩城硝子製, 容量 600 mL)に、10 mg の沈降炭酸カルシウムを入れた。これに 350 μ L のスマートアシッド® もしくはスマートマイルドアシッド® を入れ、1分後、5分後における気中の硝酸ガス濃度、硝酸ミスト濃度を測定した。広口びんの容量、入れた洗浄剤および沈降炭酸カルシウムの量の関係は、2.0 m³ の室内で 1.2 L のトイレ洗浄剤を尿石 34.3 g に用いた比に相当する。

硝酸ガスの測定は実験 1 と同様の検知管を使用した。硝酸ミストについては“硫酸ミスト用”検知管(Tube No.244U, 測定濃度範囲 0.5~5 mg/m³)を用いて参考測定した。これは、硝酸ミスト用の検知管は市販されていないが“硫酸ミスト用”検知管は市販で容易に入手でき、その測定原理が酸による pH 指示薬の変色を利用していることから、硝酸ミスト検出にも転用できるためである。なお、試験中は部屋の温度と湿度を一定にし、気温は 27.6℃, 相対湿度は 50.4% の条件下で行った。

2. 結果

スマートアシッド® と炭酸カルシウムの中和反応は、スマートアシッド® 注入直後から起こり、気泡が多数発生した。反応 1 分後の広口びん気中における硝酸ガス濃度は 1.4 ppm となった。なおミストの発生を確かめるため“硫酸ミスト”検知管を用いたところ、2.8 ppm の硫酸ミストに相当する酸性のミストが発生していることが確認された。反応 5 分

後では硝酸ガスは 3.6 ppm, “硫酸ミスト”検知管では 4.0 ppm 相当の酸性ミストが確認された。

スマートマイルドアシッド® も、中和反応による気泡を確認した。1 分後の気中の硝酸ガス濃度は 0.8 ppm であった。このときの“硫酸ミスト”検知管での測定結果は 0.4 ppm 相当であった。5 分後には硝酸ガス, “硫酸ミスト”検知管のいずれも反応を示さなかった。

Ⅳ 考 察

硝酸は強酸であり、希硝酸であっても水素よりイオン化傾向の小さい金属を溶かすことが可能である。硝酸ガスは空気より比重が重い。硝酸は金属と反応すると窒素酸化物を生じやすいが、硝酸単独でも硝酸ガスや二酸化窒素を生じ得る。自然界では農産物、家畜の飼料を蔵置・収蔵する倉庫であるサイロで発生する二酸化窒素中毒は、若い植物に多量に含まれる硝酸カリウムの嫌氣的発酵で生じ、欧米では Silo-filler's disease として知られている²⁾。労働環境ではメッキかごの洗浄、銅・真鍮の表面を硝酸洗浄するとき二酸化窒素が発生、また電気アーク溶接などのアーク放電は空気中の窒素を酸化させ、窒素酸化物を産生するため、これによる中毒報告がわが国では多い³⁾⁴⁾。硝酸塩によるエアロゾルも二酸化窒素と類似の影響を及ぼすとの動物実験もある⁵⁾。トイレ洗浄剤の希硝酸による中毒症状はこのような洗浄剤がまれであるためか、また、発生する硝酸ガス濃度が通常低いいためか、中毒症状の報告はない。トイレ洗浄で酸を用いる 1 つの理由は、便器に付着する尿石の除去にある。尿石は主に炭酸カルシウムからなり、酸はこれを溶解させる目的で使用される。単に硝酸と炭酸カルシウムとの反応だけであれば、硝酸カルシウム、水、二酸化炭素が発生するのみで人体には無害である。しかし、希硝酸でも光に当たれば $4\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ の反応で二酸化窒素を産生し得る。今回の実験ではスマートマイルドアシッド® は単独では生体に悪影響を及ぼすほどの硝酸ガスや二酸化窒素を発生していなかった。炭酸カルシウムとの反応のさい、1 分後に硝酸ガス濃度は 0.8 ppm とわずかではあるがその発生を確認し

た。したがって今回の中毒症状の発症機転は、小便器排水トラップに偶然落ち込んでいた金属の存在により窒素酸化物が発生した可能性や、症例が便器より頭を下げた床掃除を行っていたことから、尿石が融解するときに発生した硝酸を含むミストが眼球結膜や気管支刺激症状をもたらしたと推察した。なお、19.8%の硝酸が含まれる洗浄剤は硝酸ガスを発生していた。日本産業衛生学会による労働衛生上の硝酸の許容濃度は2 ppmであるが、ヒトの有害物質などへの感受性は個人により異なるので、それほど高くない曝露量においても、不快、既存の健康異常の悪化を防止できない場合もあり得るため、使用にあたっては注意が必要である。

硝酸から発生するガスには硝酸ガスのほかにさまざまな窒素酸化物が含まれており、その中でもっとも毒性が強いのが二酸化窒素である⁴⁾。高濃度の硝酸ガスを吸入した場合、気管支炎や肺水腫形成により、咳、血痰、息切れ、呼吸困難などの自覚症状が出現する⁴⁾。一方、二酸化窒素は水溶しにくいため末梢気道まで到達し、そこでようやく水と反応し、硝酸、亜硝酸となり組織障害を発生する⁴⁾。したがって、硝酸から発生するガスに曝露した場合、3～30時間経過した後に肺水腫を形成することがあるため、曝露後24時間は無自覚でも入院での経過観察が推奨されている⁴⁾。また、曝露数週間後に線維性閉塞性細気管支炎による呼吸困難が生じることもある⁴⁾⁶⁾。炎症や肺水腫形成に対しては、ステロイド投与を含む対症療法が一般的である⁴⁾。本症例では硝酸から発生するガス曝露後約22時間で来院し、検査上は肺水腫形成や酸素化能の極端な低下を認めなかったため、自然経過観察を行った。窒素酸

化物による呼吸器障害は胸部放射線学的検索上、肺野の透過性低下として描出されることもあるが⁷⁾、本症例では比較的軽症例で画像診断では異常が指摘できない細胞レベルの異常であった可能性、また来院まで時間経過があり、その間に症状が改善してきていたことも、CT画像上病変を指摘できなかった理由として考えている。軽症と思われるにもかかわらず、症状が遷延した理由は定かでないが、最終的に治癒した。

結 語

硝酸含有のトイレ洗浄剤で呼吸困難を生じた報告はわが国では渉猟し得ず、文献的考察を加えて報告した。

【文 献】

- 1) 飯塚富士子：洗浄剤混合による塩素ガス。調剤と情報 2005；11：1760-1.
- 2) Verhoeff J, Counotte G, Hamhuis D : Nitrogen dioxide (silo gas) poisoning in dairy cattle. Tijdschr Diergeneeskd 2007；132：780-2.
- 3) 菊池由紀子, 阿野正樹, 安里満信, 他：非侵襲的陽圧換気で管理した硝酸ガス吸入による急性肺障害の1例。日救急医学会関東誌 2006；7：168-9.
- 4) 伊東友好, 小林大紀, 白土直子, 他：硝酸ガス吸入による急性呼吸不全の1例。日本胸部臨床 2009；68：874-9.
- 5) 渡辺弘, 村山ヒサ子, 深瀬治：硝酸ナトリウムと亜硝酸ナトリウムエアロゾルのマウス暴露に関する実験的研究(2)生体への影響。大気汚染会誌 1983；18：308-19.
- 6) Costa CL, Spilborghs GM, Martins MA, et al : Nitric acid-induced bronchiolitis in rats mimics childhood bronchiolitis obliterans. Respiration 2005；72：642-9.
- 7) Bur A, Wagner A, Röggl M, et al : Fatal pulmonary edema after nitric acid inhalation. Resuscitation 1997；35：33-6.

要旨

40歳男性が自宅トイレの男性用小便器の尿石除去のため、硝酸9.8%含有トイレ洗浄剤約900 mLを小便器内に溜めながらトイレ床清掃を約20分行ってた。その後直後から眼の刺激感を感じていた。洗浄剤をいったん洗い流したが、トイレ洗浄開始約40分後から、呼吸困難感、胸部絞扼感、胸背部痛が出現し、自宅で経過観察をしていた。翌日になっても症状が残存したため、当院へ徒歩で来院した。既往歴、家族歴は特記すべきことがなかった。来院時、

生命徴候、身体所見には異常を認めなかった。動脈血ガス分析結果では軽度の酸素化能の低下を認めるのみであった。胸部CT撮影でも肺野に異常がなく、外来経過観察となった。自覚症状の完全消失に約4週間を要した。実験により、中毒発症原因として偶発的な金属混入による窒素酸化物の発生や硝酸ミストとの接触が疑われた。本症例は希硝酸含有のトイレ洗浄剤単独で呼吸困難などを生じた初報告である。