

初期リスク評価書

No.63（初期）

メチレンビス（4,1-フェニレン）=ジイソシアネート
(Methylenebis (4,1-phenylene) diisocyanate)

目 次

本文・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	1
別添1 有害性総合評価表・・・・・・・・・・	7
別添2 有害性評価書・・・・・・・・・・・・・	11
別添3 ばく露作業報告集計表・・・・・・・・	21
別添4 測定分析法・・・・・・・・・・・・・・・	22

2012年8月

厚生労働省

化学物質のリスク評価検討会

1 物理的性状等

(1) 化学物質の基本情報

名 称：メチレンビス（4,1-フェニレン）=ジイソシアネート

（本評価書では、以下「MDI」という。）

別 名：メチレンビスフェニルイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,1'-メチレンビス（4-イソシアナートベンゼン）、MDI

化 学 式： $C_{15}H_{10}N_2O_2$

分 子 量：250.3

CAS 番号：101-68-8

労働安全衛生法施行令別表 9（名称を通知すべき有害物）第 599 号

(2) 物理的・化学的性状

外 観： 白～淡黄色の結晶又は薄片

比重（水＝1）：1.2

融点： 37 °C

沸点： 314 °C (100 kPa)

蒸気圧：ほとんどない

蒸気密度（空気＝1）：8.6

引火点(C.C.)：196 °C

発火点：240 °C

溶解性（水）：反応する

換算係数：1 ppm＝10.24 mg/m³(25 °C)

1 mg/m³＝0.10 ppm(25 °C)

(3) 生産・輸入量、使用量、用途

生産量：413,583 t

輸入量： 3,560 t

用 途：接着剤、塗料、スパンデックス繊維、合成皮革用、ウレタンエラストマー、
硬質ウレタンフォーム、断熱材などの原料

製造業者：BASF、NOAC、ポリウレタン、日本ポリウレタン工業、三井化学、住化
バイエルウレタン、ダウ・ケミカル日本

2 有害性評価（詳細を別添 1 及び別添 2 に添付）

(1) 呼吸器に対する有害性

○急性毒性

ヒトで喘息症状や胸部絞扼感が認められる。

○呼吸器感作性

ヒトで過敏性肺臓炎と喘息が観察されている。

気道感作性物質第1群（人間に対して明らかに感作性がある物質）

○反復ばく露毒性

カナダの78名の鉄鋼鑄造工場作業等者の健康調査の結果、作業環境中のMDI濃度は有意に呼吸機能に影響を及ぼしていた。また、3名にじん肺所見、12名に喘息が報告されている。

（2）その他の有害性

○刺激性

眼や皮膚に対して刺激性がある。

○皮膚感作性

ヒトで接触性皮膚炎が観察された。モルモットで皮膚感作性がみられた。

（3）許容濃度等

○ACGIH TLV-TWA: 0.005 ppm (0.051 mg/m³) (1988)

呼吸器官に対する感作性や呼吸機能低下

（トリレンジイソシアネートと毒性が類似）

○日本産業衛生学会 許容濃度: 0.05mg/m³ (1993)

トリレンジイソシアネートの許容濃度と対応する等モル濃度

（4）評価値

○一次評価値：評価値なし

○二次評価値：0.05 mg/m³

日本産業衛生学会が勧告している許容濃度を二次評価値とした。

3 ばく露実態評価

（1）有害物ばく露作業報告の提出状況（詳細を別添3に添付）

平成23年におけるMDIの有害物ばく露作業報告は、合計367事業場から、660作業についてなされた。

主な用途は、「他の製剤等の原料としての使用」、「接着を目的とした使用」、「触媒又は添加剤としての使用」等、主な作業の種類は、「成型、加工又は発泡の作業」、「計量、配合、注入、投入又は小分けの作業」等であった。

660 作業のうち、1 日当たり作業時間が 5 時間以上のものが 16 %、3 時間以上が 33%である一方、1 時間未満のものも 48%あった。また、密閉化設備、局所排気装置又はプッシュプル型換気装置の設置されている作業が 70%を占めた。

(2) ばく露実態調査結果

有害物ばく露作業報告のあった、MD I を製造し、又は取り扱っている事業場から、「労働者の有害物によるばく露評価ガイドライン」に基づき、ばく露予測モデル（コントロールバンディング）を用いて、ばく露レベルが高いと推定される 8 事業場を選定した。

これらの事業場において、作業実態の聞き取り調査を行った上で、特定の作業に従事する 26 人の労働者に対する個人ばく露測定（※）を行うとともに、A測定（9 単位作業場所）及びスポット測定（21 作業場）を実施した。

※ 個人ばく露測定は、呼吸域でのばく露条件下でのサンプリングである。

○ 測定分析法（詳細な測定分析法は別添 4 に添付）

- ・ サンプリング（個人ばく露測定、A測定及びスポット測定）
：ピペラジン含浸ガラスフィルター＋カセットで捕集
- ・ 分析法：高速液体クロマトグラフ／蛍光検出器

○ 対象事業場におけるMD I の用途等

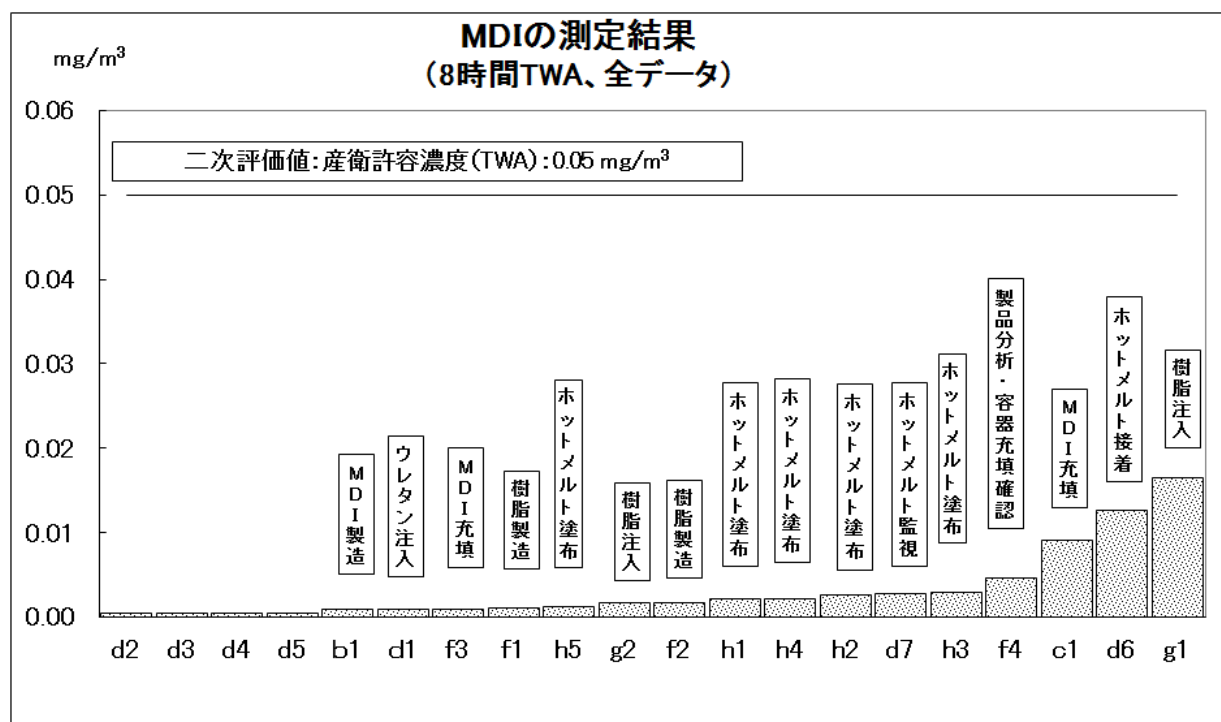
対象とした 8 事業場のうち、1 事業場においてはMD I の製造、2 事業場においては、MD I を原料とした他の製剤等の製造、2 事業場においては、製品に充填するポリウレタンの原料としてのMD I の使用、2 事業場においては、MD I を原料とした接着剤の使用を、また、2 事業場においては、MD I を製造している事業場と同じ場所で、製造されたMD I の容器への充填を行っていた。

なお、これらの事業場のうち、1 事業場では、製品に充填するポリウレタンの原料としての使用と、接着剤としての使用の両方を行っていた。

○ 測定結果

労働者 26 人の個人ばく露測定の結果、8 時間 TWA の幾何平均値は 0.002 mg/m^3 、最大値は 0.016 mg/m^3 （製品にポリウレタンを充填するために、原料であるMD I を注入する作業。MD I の補充を含む。）であった。また、信頼率 90%で区間推定した上限値（上側 5%）は 0.012 mg/m^3 であり、この区間推定値と測定値の最大値は、いずれも二次評価値（ 0.05 mg/m^3 ）を下回った。

MD I の用途等の別にみると、以下のとおり。



- MDIの製造に関連する作業

MDIへのばく露の可能性のある作業は、サンプリング、廃液処理、分析等であったが、いずれも作業時間が短く（1～12分）、個人ばく露測定の8時間TWAは、最大でも0.001 mg/m³であった。

一方、スポット測定では、廃液処理の作業で0.200 mg/m³、分析の作業で0.050 mg/m³と比較的高い気中濃度がみられた。分析の作業においては囲い式局所排気装置が設置されていたが、廃液処理の作業では局所排気装置は設置されておらず、両方の作業ともに呼吸用保護具は使用されていなかった。

- MDIを原料とした他の製剤等の製造に関連する作業

MDIへのばく露の可能性のある作業は、原料であるMDIの仕込み、製剤等のサンプリング、分析、容器への充填等であり、個人ばく露測定の8時間TWAの最大値は0.005 mg/m³（サンプリング、分析等の作業）であった。

- 製品に充填するポリウレタンの原料としてのMDIの使用に関連する作業

MDIへのばく露の可能性のある作業は、製品にMDIを注入する作業等で、個人ばく露測定の8時間TWAの最大値は0.016 mg/m³（MDIの注入及びMDIの補充の作業）であり、今回の調査の中では最も高いばく露がみられた。

この測定値を計測した事業場では、2名の被測定者がMDIの注入作業を行っていたが、もう一人の被測定者の8時間TWAは0.002 mg/m³と比較的低く、MDIの補充作業の有無がばく露レベルの違いに関係している可能性がある。

この事業場では、スポット測定の最大値も0.067 mg/m³と比較的高かった。なお、この事業場においては、局所排気装置は設置されておらず、呼吸用保護具も

使用されていなかった。

・MD I を原料とした接着剤の使用に関連する作業

MD I へのばく露の可能性のある作業は、製品の製造のために接着剤を塗布する作業等であった。個人ばく露測定 of 8 時間 TWA の最大値は 0.013 mg/m³ であり、この被測定者は、塗布作業に加え、塗布のための装置の清掃作業を行っていた。

・製造されたMD I の容器への充填作業

MD I を製造する事業場と同じ場所において行われた充填作業であり、個人ばく露測定 of 8 時間 TWA の最大値は 0.009 mg/m³ であった

ばく露実態調査の結果

(メチレンビス(4,1-フェニレン)=ジイソシアネート (MD I))

用 途 等	対象 事業 場数	個人ばく露測定結果 : mg/m ³				スポット測定結果 : mg/m ³			作業環境測定結果 (A測定準拠) : mg/m ³		
		測定 数	平 均 (※1)	8時間TW Aの平均 (※2)	最大 値 (※3)	単位 作業 場所 数	平 均 (※4)	最大 値 (※3)	単位 作業 場所 数	平 均 (※5)	最大 値 (※3)
MD I を製造	1	3	0.001	0.001	0.001	8	0.039	0.200	—	—	—
MD I を原料 として他の製 剤等を製造	2	6	0.002	0.001	0.005	4	—	0.013	1	—	定量 下限 未満
製品に充填す るポリウレタンの原 料として使用	2	8	0.002	0.001	0.016	6	—	0.067	2	—	0.013
MD I を原料 とした接着剤 を使用	2	7	0.003	0.003	0.013	2	—	0.013	4	—	0.040
製造されたMD I を容器に 充填	2	2	0.003	0.003	0.009	1	0.007	0.007	2	0.012	0.020
合 計	8	26	0.002	0.002	0.016	21	0.017	0.200	9	0.009	0.040

集計上の注：定量下限未満及び有効桁数が異なる数値についても、当該数値（定量下限未満の場合は定量下限値）を用いて小数点以下３桁で処理した。ただし、スポット測定及び作業環境測定の結果について、データの半数以上が定量下限未満である場合には平均を算出せず、「－」と表記した。

※１：測定値の幾何平均値

※２：８時間ＴＷＡの幾何平均値

※３：個人ばく露測定結果においては８時間ＴＷＡの、それ以外においては測定値の最大値を示す。

※４：短時間作業を作業時間を通じて測定した値を単位作業ごとに算術平均し、その幾何平均値を示す。

※５：単位作業ごとに幾何平均し、それをさらに幾何平均した数値を示す。

４ リスクの判定及び今後の対応

MD I については、個人ばく露測定の結果、労働者 26 人の 8 時間 TWA が、いずれも二次評価値を下回った。

ただし、スポット測定では、MD I を製造する事業場における廃液処理と分析の作業、及び製品に充填するポリウレタンの原料として MD I を使用する事業場において、MD I を製品に注入する作業において、比較的高い気中濃度がみられた。MD I は呼吸器感作性を有する物質であり、単回ばく露によっても労働者の健康障害が懸念されることから、これらの作業については、防じん機能付き有機ガス用防毒マスクの使用等適切な健康障害防止措置の実施を指導することが必要と考えられる。

なお、MD I のように呼吸器感作性が認められている物質について、さらに適切なリスク評価を行うために、今後、本検討会において、短時間のばく露に起因する健康障害のリスクを的確に評価する手法の検討を行い、検討結果を勘案して必要がある場合は、MD I の健康障害リスクについて追加的検討を行うこととする。