

詳細リスク評価書

No. 57 (詳細)

4-ビニル-1-シクロヘキセン (4-Vinyl-1-cyclohexene)

目 次

本文	1
別添 1 有害性総合評価表	8
別添 2 有害性評価書	11
別添 3 ばく露作業報告集計表	19
別添 4 測定分析法	20

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： 4-ビニル-1-シクロヘキセン

別 名： 4-エテニル-1-シクロヘキセン、シクロヘキセニルエチレン

化学式： $C_6H_9CH=CH_2/C_8H_{12}$

分子量： 108.2

CAS番号： 100-40-3

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462号

(2) 物理的・化学的性状

外観： 無色の液体

引火点（C.C.）： 16 °C

比重（水=1）： 0.829

発火点： 269 °C

沸 点： 130 °C

溶解性（水）： 溶けない

蒸気圧： 3.43 kPa （38 °C）

オクタノール/水分配係数

蒸気密度（空気=1）： 3.7

(log Pow)： 3.93

融 点： -109 °C

換算係数：1 ppm=4.43 mg/m³ (25 °C)

1 mg/m³=0.23 ppm (25 °C)

(3) 生産・輸入量、使用量、用途

製造・輸入量：566トン、平成19年化審法監視化学物質届出結果

用途： 難燃剤・塗料用樹脂・透明プラスチックポリマー原料

製造業者：サン・ペトロケミカル 他

2 有害性評価の結果

(1) 重視すべき物質性状とばく露ルート（吸入、経口、経皮）

- 4-ビニル-1-シクロヘキセンは常温で液体であり、一定の蒸気圧があることから、蒸気の吸入ばく露が問題となる。また、皮膚腐食性・刺激性、眼に対する重篤な損傷性・刺激性があるので、注意が必要である。

きわめて燃えやすい物質であるので、火気等の扱いにも留意が必要である。

(2) 重視すべき有害性

① 発がん性：人に対する発がん性が疑われる

IARC（国際がん研究機関）では、マウスを用いた試験の雌では卵巣の良性混合腫瘍、顆粒膜細胞腫及び顆粒膜細胞がんが認められたことから、実験動物に対する発がん性については十分な証拠があるとして、2B（人に対する発がん性が疑われる）に分類されている。

また、ACGIH（米国産業衛生専門家会議）では、A3（動物実験では発がん性が確認されたがヒトの発がんとの関連が未知の物質）に区分されている。

- 閾値の有無：判断できない。

実施された遺伝毒性試験はいずれも陰性であるが、報告の種類、数も少なく判断できない。

② 発がん性以外の有害性

- 急性毒性 吸入毒性：LC₅₀ = 5940 ppm（ラット）6095 ppm（マウス）

経口毒性：LD₅₀ = 2600 mg/kg bw（ラット）

経皮毒性：LD₅₀ = 17000 mg/kg bw（ウサギ）

ヒトへの影響： 角膜炎、鼻炎、頭痛、低血圧等

- 皮膚刺激性/腐食性：あり（中等度）

- 眼に対する重篤な損傷性/刺激性：あり（腐食性を疑う）

- 皮膚感作性： 報告なし

- 呼吸器感作性： 報告なし

- 反復投与毒性(生殖・発生毒性/遺伝毒性/発がん性は除く)

ラットに強制経口投与した試験において、死亡率の増加、低体重、雄の前胃の扁平上皮過形成

マウスに強制経口投与した試験において、死亡率の増加、低体重、雌雄の前胃の過形成及び炎症、雄で前胃の潰瘍、雌で副腎の被膜下B細胞過形成、雌雄で肺のうっ血、雄で脾臓の赤脾髄萎縮、雌で前胃の潰瘍、副腎のうっ血

(3) 許容濃度等

ACGIH TLV-TWA : 0.1 ppm (1994)

マウスにおいて、4-ビニル-1-シクロヘキセン誘発性の腫瘍が認められたこと、ビニル-1-シクロヘキセン-1,2-エポキサイドではラット及びマウスで明確な発がん性が認められたことから、上記の濃度が勧告された。

- 日本産業衛生学会：設定なし

- DFG MAK：設定なし

(4) 評価値

- 一次評価値： 評価値なし

閾値の有無が不明のため、一次評価値なし。

- 二次評価値： 0.1 ppm (ACGIH)

初期リスク評価において、米国産業衛生専門家会議 (ACGIH) が提言しているばく露限界値 (TLV-TWA) を採用しており、この間新たな許容濃度等の設定

等もないことから、詳細リスク評価においても、これを二次評価値とした。

3 ばく露評価の結果

(1) 主なばく露作業

平成21年における、4-ビニル-1-シクロヘキセンの有害物ばく露作業報告は、合計8事業場から13作業についてなされ、作業従事労働者数の合計は227人（延べ）であった。

また、対象物質の取扱量の合計は約3,200トン（延べ）であった。

用途は、「対象物質の製造」、「対象物質を含有する製剤その他の物の製造を目的とした使用」、「洗浄を目的とした使用」、「その他（他の物資を製造中に生成される不純物としての本物質の廃棄）」であり、主な作業は、「サンプリング等」、「充填又は袋詰め作業」、「保守、点検、分解、組立又は、修理の作業」等であった。

(2) ばく露実態調査結果の概要

平成22年度のばく露実態調査においては、有害物ばく露作業報告をもとに、ばく露予測モデル（コントロールバンディング）によってばく露レベルが高いと推定される事業場を選定し、「他の物質を製造中に生成される不純物としての4-ビニル-1-シクロヘキセンを廃棄」している3事業場に対し、特定の作業に従事する8人の労働者に対する個人ばく露測定（※1）を行うとともに、17地点についてスポット測定を実施した。

初期評価の結果、1事業場、2名について、「他の物質を製造中に不純物として産生される、4-ビニル-1-シクロヘキセンの廃液のためのサンプリング、同廃液のローリーへ充填」等の作業を行っている労働者で、二次評価値を上回るばく露が確認された。

※1：個人ばく露測定については、呼吸域でのばく露条件下でのサンプリングである。

初期評価において、2名のローリー運転手（調査該当事業場外の企業に所属）については、ローリーへの充填作業時のみ当該事業場で作業し、その後ローリーの運転業務に従事することから、8時間TWAの計上をしていないが、詳細評価においては、これも含めて評価した。

平成23年度においては、これが事業場特有の問題か、4-ビニル-1-シクロヘキセンに共通した問題かを分析するため、同種業務についての詳細ばく露実態調査のため、2事業場を調査対象に追加し、作業に従事する4人の労働者に対する個人ばく露測定を行うとともに、8地点についてスポット測定を実施した。

個人ばく露測定結果は、「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、8時間加重平均濃度（8時間TWA）を算定するとともに、統計的手法を用

い最大値の推定を行い、実測値の最大値と当該推定値のいずれか大きい方を最大値とした。その概要は以下のとおり。

① 測定分析法（詳細な測定分析法は別添 4 に添付）

- ・ 個人ばく露測定：パッシブサンプラーにより捕集
※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。
- ・ スポット測定：活性炭管に携帯型ポンプを接続して捕集同上
- ・ 分析法：ガスクロマトグラフ質量分析法

② 測定結果

2 年間の調査において、ばく露作業報告のあった、8 事業場中の 63%にあたる 5 事業場について、12 人の労働者に対する個人ばく露測定を行った。

この結果、8 時間 TWA の最大値は 1.516 ppm であった。また、対数変換データを用い信頼率 90 %で区間測定した上側限界値（上側 5 %）は、0.879 ppm となった。

○ 測定データの最大値： 1.516 ppm

○ 全データの区間推定上側界値： 0.879 ppm

（参考）上位 10 データの区間推定上側限界値： 1.254 ppm

（3）ばく露の高い作業の詳細

2 年間のばく露実態調査の結果、2 次評価値を超えたのは、22 年度の 1 事業場、2 名で、該当作業は、「他の物質を製造中に不純物として産生される、4-ビニル-1-シクロヘキセンの廃液のためのサンプリング、同廃液のローリーへ充填」等で、ローリーの運転手が、1.516 ppm、当該事業場の労働者が 0.509 ppm であった。

当該事業場の他の 2 名は、密度試験等を行う者が、0.006 ppm、ローリー充填等（残留ブタジエンダイマー排出、フレキシブルホースの接続、取り外し）を行う者が、0.048 ppm であった。

また、当該事業場における、ローリーへの充填作業については、ローリー内の脱圧のため、運転手が、ローリーのハッチを開放して外気に排出しているものであった。

当該作業は、屋外で行われ、ローリーの運転手は有機溶剤用防毒マスクを着用していた。

23 年度に追加で調査を行った 2 事業については、同種作業も含め全員 8 時間 TWA は、二次評価値の 10 分の 1 程度であった。

二次評価値を超えた事業場における、廃液中の 4-ビニル-1-シクロヘキセンの含有率は、約 50 %で、22 年度調査の 2 社は、それぞれ、3.5 %と 6 %であったが、23 年度調査の 1 社の廃液中の含有率は 80%で、作業は、回収槽からポンプでタンクに移送、もう 1 社は、4-ビニル-1-シクロヘキセンを製品(含有率 99.7%)

として、ローリーで出荷していた。

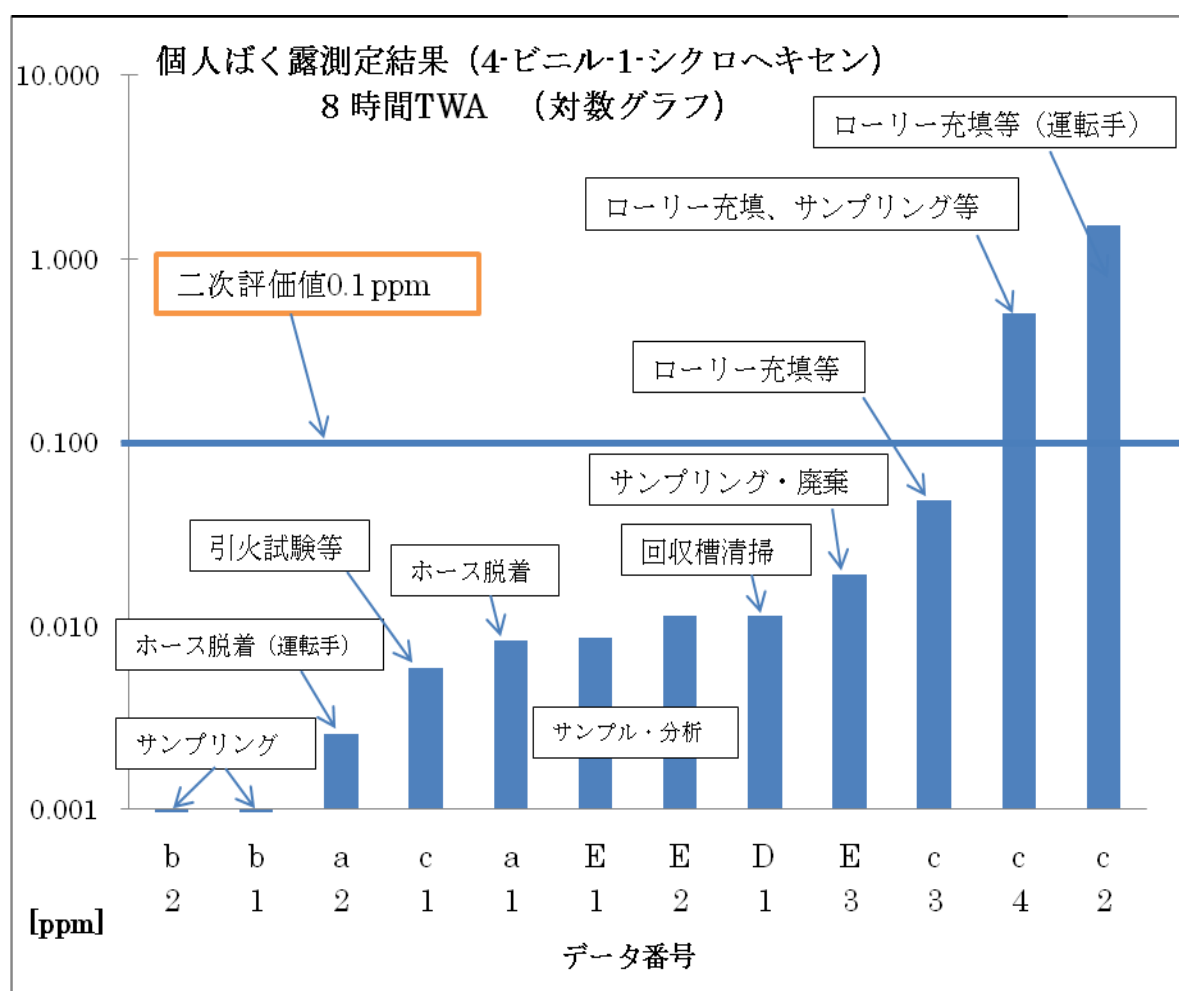
以上から、ローリーへの充填等の作業で二次評価値を超えた事業場については、ローリーへの充填の際の脱圧による、ローリーからの4-ビニル-1-シクロヘキセンの発散に問題があると考えられる。

4 リスク評価の結果

(1) 暴露限界値との関係 (TWA8h の分布、TWA8h の最大値)

4-ビニル-1-シクロヘキセンを取り扱う労働者の個人ばく露測定 (8時間加重平均濃度 (8時間TWA)) の結果、測定を実施した12人中、1事業場、2人 (16.7%) が二次評価値 (0.1 ppm) を超えており、当該事業場においてはリスクが高いと考えられる。

個人ばく露測定値が二次評価値を超えた事業場2名について、他の事業場で、同種の作業を行っている労働者については、高いばく露は見られず、作業工程に共通して、労働者の健康障害が懸念されるような高いばく露が発生するリスクは低いと考える。



(2) 判定結果（措置の要否）

区分	評価値との比較結果 (測定点、(%))				区間推定上限値 (上側 5 %)		判定結果
	2 次評価 値超	2 次評価 値以下	全体	TWA の最大 値 (ppm)	全 体 (ppm)	上位 10 デ ータ (ppm)	
合計	2 (16.7)	10 (58.3)	12 (100)	1.52	0.879	1.25	不要
当該物質の製造	0 (0)	3 (100)	3 (100)	0.011			不要
その他（不純物として生成された当該物質の廃棄、再利用）	2 (22.2)	7 (77.8)	9 (100)	1.52			不要

5 ばく露要因の解析

4-ビニル-1-シクロヘキセンエチルベンゼンは、蒸気の発散する環境下で適切な発散抑制措置が行われないと高いばく露が生じるおそれがあり、ばく露レベルを低減させるための取組が考慮されるべきである。

区 分	判定結果	判定の理由・根拠	リスク低減措置の方針
当該物質のローリーへの積み込み等の作業	作業工程 共通の リスクなし	ローリーへの積み込みのための、当該物質の蒸気 の発散	発散抑制措置、呼吸用保護具 の使用等を考慮

6 まとめ

初期リスク評価におけるばく露実態調査の結果、不純物として生成された当該物質の廃棄、再利用等を用途とする 1 事業場で、当該物質のローリーへの積み込み等の作業を行う 2 人に、二次評価値を超えるリスクの高い作業が確認されたが、同種作業を行っている事業場に対する詳細ばく露調査では、二次評価値を上回る TWA 値は見られず、作業工程に共通して高い TWA 値がみられるわけではなく、当該事業場に限定される、リスクであると判断された。

4-ビニル-1-シクロヘキセンのばく露作業報告のあった、8 事業場中の 5 事業場について調査を行ったことになるが、その結果から作業工程共通のリスクがある可能性は低いと考えられ、法令により対策を講ずる必要性は低いと考えられる。

なお、当該物質のローリーへの積み込みの際にローリー内から、外気に排気すると、その付近で作業している労働者に高いリスクが生ずることが想定され、当該作業については、事業者による、自主的なリスク低減措置が特に必要であり、今回の調査により、高いばく露のあった事業場に対しては、作業方法、発散抑制措置の改善等事業者の自主管理の指導等が必要と考える。

また、4-ビニル-1-シクロヘキセンは、ヒトに対して発がん性が疑われる物質であり、各種有害性も指摘されていることから、その他の事業場においても、自主的なリスク低減措置が必要である。