

詳細リスク評価書

No. 20 (詳細)

2-クロロ-1,3-ブタジエン (2-Chloro-1,3-butadiene)

目次

本文	1
別添1 有害性総合評価表	11
別添2 有害性評価書	14
別添3 ばく露作業報告集計表	34
別添4 測定分析法	35

2010年6月

厚生労働省

化学物質によるリスク評価検討会

1 物理化学的性質

(1) 化学物質の基本情報

名 称： 2-クロロ-1,3-ブタジエン (2-Chloro-1,3-butadiene)
別 名： クロロプレン、2-クロロブタジエン、ベータ-クロロプレン
化学式： $\text{CH}_2=\text{CClCH}=\text{CH}_2$
分子量： 88.5
CAS 番号： 126-99-8
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155 号

(2) 物理的・化学的性状

外観： 刺激臭のある、無色の液体	融点： -130°C
比重 (水=1)： 0.96	引火点： -20°C (O.C.)
沸点： 59.4°C	発火点： 449°C
蒸気圧 (20°C)： 23.2 kPa	爆発限界 (空气中 vol%)： 4~20
蒸気密度 (空気=1)： 3.0	溶解性 (水)： 0.0256 g/100 ml (20°C)
換算係数：	オクタノール/水分配係数 log Pow： 2.1
1ppm=3.64 mg/m ³ (25°C)	
1mg/m ³ =0.275 ppm (25°C)	

(3) 生産・輸入量、使用量、用途

生産・輸入量： 情報なし

用 途： ポリクロロプレンゴム、ネオプレンの原料

2 有害性評価の結果

2-クロロ-1,3-ブタジエンについては、平成20年度に初期リスク評価を実施し、問題となるリスクが確認されたことから、平成21年度において詳細リスク評価を実施した。有害性評価については、平成20年度に評価書が作成されたが、その後の情報収集において、追加すべき知見等は得られていないので、当該有害性評価書を有害性評価結果として採用することとする（別添1及び2参照）。

(1) 重視すべき物質性状

2-クロロ-1,3-ブタジエンは常温(20℃)で液体であるが、オクタノール/水分配係数が2.1と脂溶性をが比較的高く、体内に蓄積し、慢性的健康障害を発現する懸念がある。

当該物質は常温で無色の液体ではあるが、刺激臭があるため、判別は可能である。

(2) 重視すべきばく露ルート(吸入、経口、経皮)

上述の様に、2-クロロ-1,3-ブタジエンは蒸気圧が比較的高く、また、有害性評価の結果では、吸入ばく露による健康障害が問題となる。また、ACGIH(米国産業衛生専門家会合)、DFG(ドイツ学術振興会)は、経皮膚吸収に注意を要する物質とされており、特に、注意が必要である。

(3) 重視すべき有害性

① 発がん性

発がん性については、IARC(国際がん研究機関)では2B(ヒトに対する発がん性が疑われる)に区分されるとともに、EU(欧州連合)で2(ヒトに対して発がん性があるとみなされるべき物質)に区分されている。また、有害性評価においては、以下の様な知見も得られており、発がん性を有すると判断される。

Kunmingアルビノマウスのグループに0、2.9、19、189 mg/m³の濃度の2-クロロ-1,3-ブタジエン(クロロプレン、99.8% pure)を7ヶ月間(1日4時間、1週間あたり6日間)チャンバー内で全身吸入ばく露した実験で、肺腺腫(lung adenomas)の発生率は、0 mg/m³群で1.3%、2.9 mg/m³群で8.1%、19 mg/m³群で9.4%、189 mg/m³19.7%であり、ばく露群では濃度に比例して発生率が増加した(別添2参照)。

また、ロシアのモスクワの靴工場に、1940~76年の間に2年以上雇用されていた人を対象に1979~93年まで死亡人数を追跡調査したコホート研究においては、接着剤に溶剤として含まれる2-クロロ-1,3-ブタジエン(クロロプレン)に高濃度でばく露されたと考えられる群と、他の部署の従業員

員でばく露がないとされる群を比較すると肝がんの相対リスクは4.2倍、腎臓がんは3.8倍、白血病は1.1倍であり、また、肝がんによる死亡率は接着剤を扱っている期間に比例して高くなったとの報告あり（別添2参照）。

一方、遺伝毒性試験の結果としては、*in vitro*及び *in vivo* の試験が実施され、陽性および陰性の報告がなされており、確定的な判断はできなかった。ただし、*in vitro* 試験では、ヒトリンパ球を用いた姉妹染色分体交換試験、ネズミチフス菌（TA 100, TA 1535(S9+)）を用いた復帰突然変異試験で陽性、*in vivo* 試験では、ラット骨髄細胞、マウス骨髄細胞（B6C3F）を用いた染色体異常試験で陽性としていることから、閾値はないとすることが妥当と判断した。ただし、ユニットリスク等の情報は得られておらず、リスクレベル（RL）の計算はできないとされた。

② 発がん性以外の有害性

- 急性毒性：あり
 - 吸入毒性：LC₅₀ = 83～3245 ppm（ラット）
358～957 ppm（マウス）
 - 経口毒性：LD₅₀ = 251～450 mg/kg bw（ラット）
146～260 mg/kg bw（マウス）
 - 経皮毒性：LD₅₀ = 479～1916 mg/kg bw（ラット）
 - 主な影響（ラット／吸入）：肝臓の損傷 等
- 皮膚腐食性／刺激性：あり
- 眼に対する重篤な損傷性／刺激性：あり
- 反復投与毒性（生殖・発生毒性/発がん性は除く）：
 - 吸入：（マウス）胃腸の潰瘍、胃扁平上皮過形成、肝細胞、胸腺の壊死 等
 - （ラット）胃腸の潰瘍、肝臓肥大、肝炎、大腸出血、肺出血、呼吸上皮化成、貧血、尿細管上皮変成、脱毛 等
- 生殖・発生毒性：あり

（4）許容濃度等

米国産業衛生専門家会合（ACGIH）は、1980年、当該物質は経皮膚的に吸収され、上部気道及び眼に対する刺激性を根拠として、ばく露限界値（TLV-TWA）を10 ppmと設定した。なお、当該TLV-TWAには粘膜や眼を含む経皮膚浸透し、ばく露量を有意に増加させる危険性を有する経皮吸収注意

記号が付されており、気中濃度がTLV-TWA未満であっても、皮膚接触が過剰なばく露を引き起こす危険性を指摘している。

また、日本産業衛生学会等において、許容濃度は設定されていない。

- ACGIH TLV-TWA：10 ppm (36mg/m³) (1980)、経皮吸収性
- 日本産業衛生学会：設定なし
- DFG MAK (独研究振興協会の最大職場濃度)：設定なし、経皮吸収性

(5) 評価値

初期リスク評価において、閾値のない発がん性が認められたが、ユニットリスクが計算されていないため、1次評価値は設定されていない。その後、ユニットリスクが計算されたとの新たな情報は得られていないことから、詳細リスク評価においても一次評価値は設定しないこととする。

また、二次評価値については、初期リスク評価において、米国産業衛生専門家会合 (ACGIH) のばく露限界値 (TLV-TWA) を参考に10 ppmを採用したが、その後の情報収集において、新たな許容濃度の設定等はなされておらず、この値を二次評価値として採用することは妥当と判断される。

- 一次評価値： 設定なし
- 二次評価値： 10ppm

3 ばく露評価の結果

(1) 主なばく露作業

平成20年における2-クロロ-1,3-ブタジエンの有害物ばく露作業報告は、合計4事業場から、6作業について報告がなされ、作業従事労働者数の合計は209人(延べ)であった。また、対象物質の取扱量の合計は約7.5万トン/年(延べ)であった。

ばく露実態調査対象事業場は、有害物ばく露作業報告のあった2-クロロ-1,3-ブタジエンを製造し、又は取り扱っている事業場のうち、作業内容からばく露レベルが高いと推定される事業場を選定した。対象事業場においては、作業実態の聞き取り調査を行うとともに、個人ばく露測定等を実施した。

ばく露実態調査の結果、ばく露が高い作業としては、2-クロロ-1,3-ブタジエンの製造、当該物質の原料とした合成ゴムの製造の2作業が確認された。

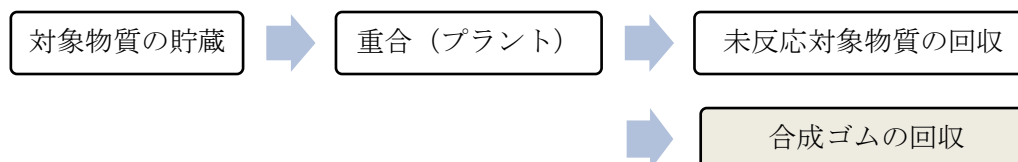
また、平成21年度においては、事業者団体等の協力の下、同種の作業を実施している1事業場において調査を追加実施した。なお、2-クロロ-1,3-ブタジエンの製造及び当該物質を原料とした合成ゴムの製造を一貫して実施する事業場もみられる。これら作業の概要は下図の通りである。

図 2-クロロ-1,3-ブタジエンの製造・取り扱い作業の概要

○ 2-クロロ-1,3-ブタジエンの製造



○ 2-クロロ-1,3-ブタジエンを原料とした合成ゴムの製造



(2) ばく露実態調査結果の概要

ばく露実態調査では、事業場に対し、製造・取扱状況について聞き取り調査を行い、その結果、ばく露が高いと予想された作業について個人ばく露測定等を実施した。

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（詳細については別添4を参照）

- ・ 個人ばく露測定：捕集剤にポンプを接続して捕集
- ・ 作業環境測定：捕集剤にポンプを接続して捕集
- ・ スポット測定：捕集剤にポンプを接続して捕集
- ・ 分析法：ガスクロマトグラフ法

② 測定結果

平成20年度のばく露実態調査においては、2-クロロ-1,3-ブタジエンを製造し、又は取り扱っている2事業場に対し、特定の作業に従事する7人の労

働者に対する個人ばく露測定を行うとともに、4単位作業場において作業環境測定基準に基づくA測定を行い、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（8時間TWA）の最大値は、二次評価値を上回る13.0 ppmであったことから、詳細リスク評価に移行した。

これを受けて、平成21年度においては、関係業界との連携・協力のもと、ばく露が高いと予想される事業場及び特殊な作業を実施している1事業場を調査対象に追加し、作業に従事する10人の労働者に対する個人ばく露測定を行うとともに、2単位作業場において作業環境測定基準に基づくA測定を行い、11地点についてスポット測定を実施した。

2年間の調査において、3事業場において、ばく露の高い作業に従事する17人の労働者に対する個人ばく露測定が行われた。この結果の最大値は13.0 ppmであった。また、対数変換データで信頼率90%（上側5%）で区間推定した上側限界値は9.7 ppm（自然対数に変換値については、正規分布していることを確認済み）となった。

○ 測定データの最大値： 13.0 ppm

○ 全データの区間推定上側限界値： 9.7 ppm

（参考） 上位10データの区間推定上側限界値： 13.0 ppm

（3） ばく露の高い作業の詳細

これら作業のうち、2-クロロ-1,3-ブタジエンの製造事業場においては、製造された当該物質の合成プラント及び貯蔵タンクからのサンプルリングがばく露作業に該当するが、このうち、合成プラントのコックを開放し、サンプルリング（1分間）を行う1労働者で、3.2 ppmのばく露が確認された。また、別の1労働者が実施した同種のサンプルリング作業のスポット測定では、最大92.2 ppmの高い濃度が示されている。但し、当該サンプルリングに要する時間は1分～数分程度と短時間（各1回）であることや、当該事業場が屋外であることから、局所排気装置は使用されておらず、有機ガス用ガスマスクが使用されていた。

また、当該物質を原料とした合成ゴムの製造におけるばく露作業としては、

- ・ 原料となる当該物質のサンプルリング（1～数分／回／日程度）
- ・ 重合プラントへの当該物質の供給配管に設置されたフィルターの洗浄（10回／月程度）
- ・ 重合プラントにおける反応確認のためのサンプルリング（1～数分／回

- ／日程度)
 - ・ 未反応となった当該物質（一量体）の回収時のサンプリング（1～数分／回／日程度）
 - ・ 重合プラントのストレーナー（フィルター）の洗浄（1～5分／回、2回／直程度）
- 等がある。

このうち、最大のばく露濃度を記録した作業は、重合プラントのストレーナー（フィルター槽）を開放し、フィルターの洗浄を行う作業で、二次評価値を上回る 13.0 ppm であった。

当該作業を行った事業場において実施したスポット測定では、最大 2.64～2.71 ppm を記録した。当該作業場では、局所排気装置が設置されており、また、労働者は呼吸用保護具が使用されていた。

また、別の事業場では重合プラントのストレーナーのフィルター洗浄に際しては、安全確認のため、反応液回収後、ストレーナーの蓋を開放し、検知管で槽内の気中濃度を測定しているが、当該測定を行う労働者についても、3.47 ppm のばく露があった。

以上から、2-クロロ-1,3-ブタジエンについては、当該物質を原料とする合成ゴムの製造工程における重合プラントのストレーナーの洗浄作業及び当該物質の製造及び品質確認の目的で行われるサンプリング作業については、ばく露の比較的高い作業と考えられる。

しがしながら、当該物質を製造し、取り扱う事業場全ての事業場において、局所排気装置を備えていない単位作業場も多い。また、ばく露が見込まれる作業に従事する労働者 16 人のうち有機ガス用マスク等呼吸用保護具を使用している労働者は 5 人（31%）に留まっている。

4 リスク評価結果

- (1) ばく露限界値との関係（TWA8h の分布、TWA8h の最大値）

2-クロロ-1,3-ブタジエンを製造し・取り扱う労働者の個人ばく露測定（8時間加重平均ばく露濃度（TWA8h））の結果については、測定を実施した17人中、1人（6%）が二次評価値（10 ppm）を超え、16人（94%）が二次評価値以下でとなった（一次評価値は設定されていない）。なお、個人ばく露濃度の最大値は、二次評価値を上回る13.0 ppmであった。

また、個人ばく露測定全データについて信頼率90%（上側5%）で区間推定した上側限界値については、9.7 ppm（対数変換上位10データによる区間推定上側限界値は13.0 ppm）で、二次評価値10 ppmを下回っており、当該調査結果からは、二次評価値を超える高いばく露が発生するリスクは低いと考える。なお、二次評価値を上回った作業（重合プラントにおけるストレーナーの洗浄）については、特異的に高い値であった可能性が示唆される。

以上のことから、当該物質の製造・取扱い事業場におけるばく露濃度の最大値は実測値13.0 ppmとなり、二次評価値を上回ることから、一定のリスクがあると考えられる。

ただし、高いばく露が認められた、フィルターの洗浄を行う作業のスポット測定の結果については、2.64～2.71 ppmと二次評価値を下回っており、また、当該作業が1回当たり5分程度、一日の作業当たり2回程度の作業であることから、ばく露の高い作業とは言えない。また、サンプリング作業については、個人ばく露測定の結果の最大値が3.5 ppmであり、また、当該作業は、1～5分程度の比較的短時間の作業を1日数回程度行うものであり、ばく露は高くないと考えられる。

なお、2-クロロ-1,3-ブタジエンについては、粘膜や眼を含む経皮膚浸透によるばく露量の有意な増加の危険性を有し、気中濃度が評価値未満であっても、皮膚接触が過剰なばく露を引き起こす危険性が指摘されている。有害物ばく露作業報告では、保護手袋、保護眼鏡は全ての作業で使用されており、ばく露は低減されると考えるものの、保護衣の使用は17%に留まっている。

(2) 判定結果（措置の要否）

区 分	評価値との比較結果 (測定点数、%)				区間推定上限値 (上側5%)		判定 結果
	TWAの 最大値 (ppm)	2次値 超	2次値以 下	全 体	全体 (pp m)	上位10デ ータ (pp m)	
全 体	13.0	1 (6)	16 (94)	17 (100)	9.7	13.0	要
当該物質の製造	3.2	0 (100)	4 (100)	4 (100)			不要
合成ゴムの製造	13.0	1 (8)	12 (92)	13 (100)			要

5 ばく露要因の解析

2-クロロ-1,3-ブタジエンは、蒸気圧が比較的高く、当該物質の製造・取り扱い全般について、揮発したガスを吸入する危険性もあると示唆される。また、経皮膚浸透性が高く、皮膚接触が過剰なばく露を引き起こす危険性が指摘されている。

ばく露の高かった重合プラントにおけるストレーナーの洗浄作業等については、労働者13人中、1人に二次評価値を超えるばく露がみられたが、当該作業のスポット測定の結果は二次評価値のレベルを下回っており、また、当該作業が1回当たり5分程度、一日当たり2回程度の作業であることから、当該労働者に特異的なばく露であった可能性が高いと考えられる。

以上から、2-クロロ-1,3-ブタジエンについて、当該物質を原料とする合成ゴムの製造工程におけるフィルターの洗浄作業については、二次評価値を超えるばく露濃度がみられたが、作業工程に共通するリスクとは考えられず、当該事業場での作業方法等の点検を指導し、経過を見ることが妥当と考えられる。

ただし、当該洗浄作業及び当該物質の製造及び品質確認の目的で行われるサンプリングについては、おおむね二次評価値未満であるものの比較的高いばく露がみられるので、事業者が当該作業に従事する労働者等を対象として、自主的なリスク管理を行うことが必要と考える。

区 分	判定結果	判定の理由・根拠	リスク低減措置の方針
当該物質の製造 ・ サンプルング作業	作業工程共通	当該物質の揮発による問題を有する。	保護具の使用等にかかる自主的管理の指導を検討する。
当該物質を原料とする合成ゴムの製造 ・ フィルターの洗浄	当該作業場に固有	二次評価値を超えた事業場については、作業方法に問題があった可能性がある。	当該事業者に対し、作業方法の点検、改善等にかかる指導を行う。また、これと並行して、発散抑制措置の導入等にかかる自主的管理の指導を検討する。
・ サンプルング作業	作業工程共通	当該物質の揮発による問題と有する。	保護具の使用等にかかる自主的管理の指導を検討する。

6 結論（まとめ）

ばく露要因の解析の結果、リスクの高い作業としては、当該物質を原料とする合成ゴムの製造工程におけるフィルターの洗浄作業及び当該物質の製造及び品質確認の目的で行われるサンプルング作業が確認された。

フィルターの洗浄作業のばく露レベルは、二次評価値 10 ppm を超えるものがあり、その要因解析したところ、作業工程に共通するリスクとは考えられず、当該事業場での作業方法等の点検を指導し、経過を見ることが妥当と考えられる。

ただし、当該洗浄作業及び当該物質の製造及び品質確認の目的で行われるサンプルング作業については、二次評価値未満であるものの比較的高いばく露がみられるので、事業者が当該作業に従事する労働者等を対象として、自主的なリスク管理を行うことが必要と考える。

また、2-クロロ-1,3-ブタジエンについては、気中濃度が評価値未満であっても、皮膚接触が過剰なばく露を引き起こす危険性が指摘されており、自主的なリスク管理に当たっては経皮膚浸透に対する保護具の使用等の健康障害防止措置について検討する必要がある。