

詳細リスク評価書

No. 28 (詳細)

ジメチルヒドラジン (Dimethylhydrazine)

目次

本文	1
別添1 有害性総合評価表	10
別添2 有害性評価書	13
別添3 ばく露作業報告集計表	18
別添4 測定分析法	19

2010年6月

厚生労働省

化学物質のリスク評価検討会

1 物理化学的性質

(1) 化学物質の基本情報

名称：N,N-ジメチルヒドラジン(Dimethylhydrazine)

別名：1,1-ジメチルヒドラジン

化学式：C₂H₈N₂

分子量：60.1

CAS 番号：57-14-7

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 295 号

(2) 物理的・化学的性状

外観：刺激臭のある、無色の発煙性で吸湿性の液体。空気にはく露すると黄色になる。

沸点：63 °C

融点：-58 °C

蒸気圧：16.4 kPa (20°C)

相対蒸気密度 (空気=1)：2.1

比重：0.8

引火点：-15 °C (CC)

発火点：249 °C

爆発限界：2~95 vol% (空気中)

水への溶解性：非常によく溶ける

オクタール/水分配係数 log Pow：-1.9

換算係数：1ppm=2.50 mg/m³ (20°C)、
2.46 mg/m³ (25°C)

1mg/m³=0.40 ppm (20°C)、
0.41 ppm (25°C)

2 有害性評価の結果

ジメチルヒドラジンについては、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

ジメチルヒドラジンは吸湿性で引火性の液体であるが、蒸気圧 (20°C) が比較的高く (16.4kPa)、蒸発したガスを吸入する危険性がある。また、水に非常によく溶けることから、皮膚・粘膜から速やかに吸収されることが懸念される。

当該物質は常温で無色の液体ではあるが、特有のアミン臭があるため、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、ジメチルヒドラジンは蒸気圧が比較的高く、吸入によるばく露が問題となる。また、有害性評価結果によれば、皮膚腐食性／刺激性、目に対する重篤な損傷性について、ICSC カードによれば「皮膚熱傷」「重度の熱傷」が生じるとされているため、高度な注意が必要である。さらに、ウサギを用いた閉塞経皮投与実験によって全身性の強い急性毒性が認められているので、経皮吸収にも十分な注意が必要である。

(3) 重視すべき有害性

① 発がん性：ヒトに対する発がん性が疑われる

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、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、日本産業衛生学会で 2B（ヒトに対しておそらく発がん性がある物質で、証拠が十分でない物質）に区分されている。

また、イヌ、ラット、マウス、ハムスターに0、0.05、0.5、5ppmの濃度で、6時間/日×5日/週×6カ月、吸入ばく露させた実験では、イヌの5ppm群で肝機能検査の軽度異常が認められ、ラットの5ppm群で肺腫瘍、扁平上皮がんの発生率が上昇した。これらの実験での1, 1-ジメチルヒドラジンには発がん物質であるジメチルニトロソアミンが不純物として0.12%混入していたため、腫瘍発生率の上昇はジメチルニトロソアミンによる可能性があり、精製したジメチルヒドラジンのイヌの5ppmばく露実験では肝機能異常は認められなかった。

ジメチルヒドラジンは空気との反応性が高く、反応すればジメチルニトロソアミンを生成する可能性は高いが、通常、空気や光との接触を断つことによりニトロソアミンの生成を防いでいるため、上記実験中の濃度に達する可能性は低い。

しかしながら、ヒドラジンの発がん性作用はすべてその刺激性作用によるものであることが指摘されており、ジメチルヒドラジンはヒトで発がん性を示す可能性がある。

なお、1, 1-ジメチルヒドラジンは厚生労働省が行った既存化学物質の変異原性試験で陽性とされ、「変異原性が認められた化学物質」に該当するものとして行政指導に基づく自主管理を行うべき物質とされている。

これらのことから、ジメチルヒドラジンはヒトに対する発がん性が疑われると判断される。

② 発がん性以外の有害性

○ 急性毒性：

吸入毒性：LC₅₀ = 252 ppm (4時間・ラット)
392 ppm (4時間・ハムスター)

経皮毒性：LD₅₀ = 1200～1680 mg/kg (イヌ)
1329 mg/kg (モルモット)
1060 mg/kg (ウサギ)

経皮毒性：LD₅₀ = 156 mg/kg (ウサギ・閉塞経皮投与試験)

主な影響：灼熱感、咽頭痛、咳、頭痛、息苦しさ、吐き気、胃痙攣、嘔吐。

○ 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)：

体重の軽度減少、溶血性貧血、脾臓のヘモジデリン沈着、神経系への影響(イヌ：吸入ばく露)

無毒性量等：NOAEL = 0.5 ppm = 1.23 mg/m³

○ 皮膚感作性：あり

○ 生殖毒性：あり

○ 特定標的臓器／全身毒性(単回ばく露)：あり

(4) 許容濃度等

ACGIH(米国産業衛生専門家会合)は、2004年、経皮吸収性を問題としてばく露限界値(TLV-TWA)として0.01 ppmを設定した。なお、日本産業衛生学会において、許容濃度は設定されていない。

○ ACGIH(2004年) TLV-TWA： 0.01 ppm

○ 日本産業衛生学会：設定なし

(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、ユニットリスクの情報がなくリスクレベルを算出できないとされた。詳細リスク評価においてもこれを採用することとする。

また、二次評価値については、初期リスク評価において、ACGIH(米国産業衛生専門家会合)のTLV-TWAを参考に0.01 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： 設定せず

○ 二次評価値： 0.01 ppm

3 ばく露評価の結果

(1) 主なばく露作業

平成 20 年におけるジメチルヒドラジンの有害物ばく露作業報告は、合計 3 事業場から、4 作業についてなされ、作業従事労働者数の合計は 52 人（延べ）であった。また、対象物質の取扱量の合計は約 34 トン（延べ）であった。

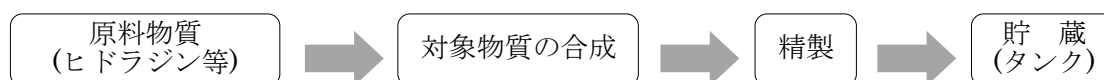
ばく露実態調査対象事業場は、有害物ばく露作業報告のあったジメチルヒドラジンを製造し、又は取り扱っている事業場のうち、作業内容からばく露レベルが高いと推定される事業場を選定した。対象事業場においては、作業実態の聞き取り調査を行うとともに、個人ばく露測定等を実施した。

ばく露実態調査を実施した 2 事業場におけるばく露作業は、ジメチルヒドラジンの製造、貯蔵・出荷のための容器への充填、他製剤の製造原料としての取り扱いの 3 作業が確認された。

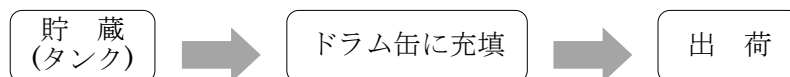
また、平成 21 年度においては、ばく露の高かった作業を実施している事業場について追加聞き取りを実施した。これらの作業の概要は下図の通りである。

図 ジメチルヒドラジンの製造・取り扱い作業の概要

○ ジメチルヒドラジンの製造



○ ドラム缶への充填



○ 他製剤の製造原料としての取り扱い



(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・取扱い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：捕集剤にポンプを使用して捕集
- ・作業環境測定：捕集剤にポンプを使用して捕集
- ・スポット測定：捕集剤にポンプを使用して捕集
- ・分析法：高速液体クロマトグラフ法

② 測定結果

平成20年度のばく露実態調査においては、ジメチルヒドラジンを製造し、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8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、3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0.577ppm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、別の取扱い事業場に聞き取りを実施したが、ラベルの張替え作業のみであったためばく露の可能性がないとして、測定を実施しなかった。一方、ばく露が高かった事業場の仕込み作業等を対象として追加聞き取りを実施した。

2年間のばく露実態調査における個人ばく露測定の結果、8時間TWAの最大値は0.577ppmとなった。また、測定値を用い信頼率90%で区間推定した上側限界値（上側5%）は0.669ppm（対数変換データを用いて計算した場合には正規分布から相当離れており極端な推定値となるため測定値真数を用いた）となった。

○ 測定データの最大値： 0.577 ppm

（参考）全データの区間推定上側限界値： 23.3 ppm

(3) ばく露の高い作業の詳細

これらの作業のうち、ジメチルヒドラジンから他の物質を製造する2事業場においては、当該物質の仕込み作業において二次評価値をはるかに上回る0.5ppm超（8時間TWA）の高いばく露が確認された。当該作業のスポット測定では、0.7～1.2ppmの極めて高いばく露濃度が示されている。

いずれの事業場においても、当該物質の仕込み作業方法はドラム缶に吸引ノズルを挿入し、ポンプで吸い上げて反応槽に注入し仕込みを行うもので、ドラム缶を開缶

し、ノズルを抜き差しする際、及びジメチルヒドラジンが残ったドラム缶に窒素を吹き込み置換する際に、作業者が高濃度の蒸気にばく露していると考えられる。

作業場所には外付け式局所排気装置又はフレキシブルホースに接続された局所排気装置が設置されていたが、発生源から離れている等のため十分に有効なものとは言えない。

また、ばく露が見込まれる作業に従事する労働者については、仕込み作業の間のみ、一つの事業場では有機ガス用防毒マスクと軍手とメガネ、もう一つの事業場ではアンモニア用防毒マスク、保護手袋、保護メガネが使用されていた。

一方、ジメチルヒドラジンを製造する 1 事業場においては、当該物質の貯蔵タンクからドラム缶への充填作業において、8 時間 TWA で二次評価値を大きく上回る 0.1730ppm の高いばく露が認められた。当該作業の A 測定では発生源に近い 2 地点で 1.41ppm、1.54ppm と二次評価値の約 150 倍という高い濃度が記録され、作業場全体の幾何平均値でも 0.0655ppm となった。

当該物質の充填作業は、まず空のドラム缶を品質保持のため窒素ガスで置換するが、このドラム缶はジメチルヒドラジンが充填されていたものであるため、置換されて噴出す当該物質のガスに作業者がばく露するおそれが高いと考えられる。さらに、充填作業に伴うサンプル採取の際と、充填後のドラム缶の気層部分の窒素置換の際もばく露のおそれがあると考えられる。

作業場所には囲い式の局所排気装置が設置されており、ばく露が見込まれる労働者については、防毒マスク（アンモニア用）、保護手袋、保護メガネが使用されていた。

4 リスク評価の詳細

(1) ばく露限界値との関係（TWA8hの分布、TWA8hの最大値）

ジメチルヒドラジンを製造し・取り扱う労働者の個人ばく露測定（8 時間平均ばく露濃度（TWA8h））の結果については、測定を実施した 8 人中、6 人（75%）が二次評価値（0.01ppm）を超えた。個人ばく露濃度の最大値は、二次評価値を大きく上回る 0.577ppm であり、リスクが高いと考えられる。

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、参考値ながら 23.3ppm となり、二次評価値 0.01ppm を大きく上回っており、当該調査結果からは、他の作業場における同種の作業において二次評価値を超える高いばく露が発生するリスクは高いと考える。

特に、ジメチルヒドラジンを用いて他の製剤を製造する際の、当該物質の仕込み作業については、概ね 10～30 分程度の作業を年間 20～30 回程度行う場合が多いが、当該物質の濃度が高濃度にならない環境下では、呼吸用保護具の使用は有効と考え

られる。

一方、当該物質の製造工程におけるドラム缶への充填作業については、二次評価値を超える濃度（0.1730ppm）が確認されているが、この作業は50分/回、3日に1回程度の頻度で行われており頻度が低いとは言えないことから、このような作業場においてはばく露濃度の低減を図る必要がある。

また、ジメチルヒドラジンについては皮膚、眼、粘膜の刺激性、経皮吸収による急性毒性等が指摘されており、充填、仕込み等開放系で作業する場合には、皮膚や眼の保護が必要不可欠と考える。

(2) 判定結果（措置の要否）

区分	評価値との比較結果 (測定点数、%)				(参考) 区間推定上限値 (上側5%)	判定 結果
	2次値 超	2次値 以下	全 体	TWA の 最大値 (ppm)	全体(ppm)	
全 体	6 (75)	2 (25)	8 (100)	0.577	23.3	要
当該物質の ドラム缶へ の充填	2 (100)	0 (0)	2 (100)	0.1730		要
本物質を原 料とする他 製剤製造	4 (100)	0 (0)	4 (100)	0.577		要
隣接装置で の作業	0 (0)	2 (100)	2 (100)	0.0076		不要

5 ばく露要因の解析

ジメチルヒドラジンは、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、当該物質の蒸気を吸入するおそれがあることが示唆される。

ばく露リスクの高かった作業のうち、ジメチルヒドラジンから他製剤を製造するための仕込みの作業については、2事業場の労働者4人中、4人が二次評価値を超えるばく露濃度を記録したことから、作業工程に共通するリスクと考えられる。

また、当該物質の製造事業場でのドラム缶への充填作業については、1事業場にお

いて労働者 2 人中、2 人が二次評価値を超えるばく露濃度を記録した。当該作業が開放系で行われることによる作業工程共通のリスクと推測される。但し、国内で当該物質を製造する事業場は極めて少数のため、他の事業場における共通するリスクは高くはないと考えられる。ばく露は当該事業場における局所排気装置の配置上の問題等に起因すると判断される。

以上から、ジメチルヒドラジンについて、当該物質を開放系でドラム缶に充填する作業及び当該物質から他製剤を製造するための開放系での仕込み作業については、健康障害防止措置の導入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
当該物質のドラム缶への充填	作業工程共通	開放系作業下で当該物質の蒸気にばく露	発散抑制措置、呼吸用保護具の使用等を考慮
当該物質からの他製剤の製造	同上	同上	同上

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、当該物質の貯蔵タンクからのドラム缶への充填作業及び当該物質から他製剤を製造する際の仕込み作業が確認された。

当該作業のばく露レベルは、二次評価値 0.01ppm を大きく超えるものであり、また、その要因解析したところ、いずれも作業工程に共通する問題と考えられ、当該作業工程については、健康障害防止措置の導入が必要と判断される。

また、ジメチルヒドラジンについては皮膚、眼、粘膜の刺激性や経皮吸収による急性毒性等が指摘されており、健康障害防止措置の検討に際しては、開放系での取り扱い作業における皮膚や眼の保護等の措置義務を併せて検討する必要がある。

なお、ジメチルヒドラジンの呼吸用保護具に関しては、実際に作業者が使用していたアンモニアガス用防毒マスクも有効でない可能性があることから、健康障害措置の検討に際しては、有効な防毒マスク等を検討する必要がある。