平成 30 年度 労働衛生研修会

経皮吸収による化学物質の曝露をふせぐ：化学防護手袋を学ぶ

十文字学園女子大学　田中　茂*

司会　それでは，本日，最後のご講演をお願いいたします。「経皮吸収による化学物質の曝露をふせぐ：化学防護手袋を学ぶ」というテーマで，十文字学園女子大学大学院人間生活学研究科教授の田中茂先生にご講演をお願いいたしました。

田中　こんにちは，十文字学園女子大学大学院の田中です。

多くの化学物質を使用している事業場の作業者は化学防護手袋（以下，手袋と略す）をして，化学物質の溶液の中に挿入したり，飛沫が飛んできたりして，化学物質が皮膚を介して吸収されることを防いでいると考えているかと思います。しかし，本当に手袋が化学物質の経皮吸収による曝露防護に役立っているのか，効果があるのか，これが今日の私の講演の出発であります。

1. オルトトルイジンによる膀胱がん発症

オルトトルイジン曝露による膀胱がんの発症の記事が，平成 27 年 12 月 18 日，新聞に掲載されました。当時は 5 名の労働者が膀胱がんに罹患したということでしたが，その後，慶応大学医学部衛生学公衆衛生学教室が，健康影響調査を行い，上記 5 名を含む合計 10 名に膀胱がんの発症が報告されました。

新聞の報道後，すぐに独立行政法人労働者健康安全機構労働安全衛生総合研究所が平成 28 年 1 月調査に入り，作業環境測定や個人曝露濃度測定等を行いました。それらの値が，オルトトルイジンの許容濃度に対して，1/50 から 1/100 とたいへん低い数値でありました。調査員は作業者の尿を採取し，尿中のオルトトルイジン濃度を測定したところ，曝露を裏付ける結果を得ました。更に，作業者の使用していた手袋内が芳香族アミンの臭いがすることに調査員が気づき，手袋内に有機溶剤（メタノール）を入れて，手袋の内側に付着しているオルトトルイジンを溶解させ，その溶液をガスクロマトグラフで分析しました。その結果，手袋内側のオルトトルイジン付着量と尿中の代謝産物の測定結果に相関がみられました。作業者の聞き取り調査を行った結果，夏場は大変暑いということで，半そでの

*田中　茂（たなか　しげる）
大学院　人間生活学研究科教授

講演する田中　茂氏

作業着，あるいは半袖の T シャツで作業している人がいたとのことでした。すなわち腕などの皮膚を露出した状態で作業を行っていたようで，オルトトルイジンを含有する有機溶剤でしばしば露出した腕や作業着は濡れていたようでした。すなわち，手袋に付着したオルトトルイジンが手袋内を透過したり，半袖で作業していて露出した皮膚に付着したオルトトルイジンに曝露されたことが予想されました。行政は，長期にわたり労働者の皮膚からオルトトルイジンが経皮吸収により曝露され，膀胱がんが発症したことが原因であると考えました。

当時，使用していた天然ゴム製手袋は 2 種類で，手袋（a）は反応工程で使用して，これがオルトトルイジン曝露と大きく影響したであろう手袋であり，手袋（b）は乾燥工程や，製品の袋詰め作業で使用していた手袋でした。これらを対象に JIS 規格に基づいてオルトトルイジンに対する透過試験を行ったその結果，（a）の透過時間は平均で 105 分，（b）は 150 分でした。更に，当時の作業者数と手袋の購入数で割って一人当たりの 1 双の手袋の交換時期を計算してみると（a）の手袋は 50（日 / 人・双）使用していたという結果でした。これは恐らく先生方の事業場でも化学防護手袋で使用している事業場ではこういうようなデータが出てくるように思えます。事業場の管理者は，使用していた天然ゴム製手袋のオルトトルイジンに対する透過時間はたいへん短かったことを知らずに，長時間装着して使用させていたと考えられました。

2. 行政の対応

行政は，これらの報告を踏まえて平成 28 年 6 月 20 日にオルトトルイジンを特定化学物質の第 2 類物質に追加したこと，翌年の 1 月 12 日，通達（化学防護手袋の選択・使用）より，各作業場ごとに手袋を管理する保護具着用管理責任者を指名して，責任者が作業者に手袋の適正使用について教育を行いなさいと指導しました。また，手袋の透過の意味をふまえて透過時間内で交換することが指導されています。多くの手袋を使用している作業場では，手袋の交換時期について対応を検討しています。

〔通達：化学防護手袋の選択，使用等について（抜粋）基発 0112 第 6 号　平成 29 年 1 月 12 日〕

事業者は，衛生管理者，作業主任者等の労働衛生に関する知識及び経験を有する者のうちから，作業場ごとに化学防護手袋を管理する保護具着用管理責任者を指名し，化学防護手袋の適正な選択，着用及び取扱方法について必要な指導を行わせるとともに，化学防護手袋の適正な保守管理に当たらせること。

事業者は，作業に適した化学防護手袋を選択し，

化学防護手袋を着用する労働者に対し，当該化学防護手袋の取扱説明書，ガイドブック，パンフレット等（以下「取扱説明書等」という）に基づき，化学防護手袋の適正な装着方法及び使用方法について十分な教育や訓練を行うこと。

化学防護手袋は，当該化学防護手袋の取扱説明書等に掲載されている耐透過性クラス，その他の科学的根拠を参考として，作業に対して余裕のある使用可能時間をあらかじめ設定し，その設定時間を限度に化学防護手袋を使用させること。なお，化学防護手袋に付着した化学物質は透過が進行し続けるので，作業を中断しても使用可能時間は延長しないことに留意すること。また，乾燥，洗浄等を行っても化学防護手袋の内部に侵入している化学物質は除去できないため，使用可能時間を超えた化学防護手袋は再使用させないこと。

今までは，先生方もご存じのように，吸入曝露を対象に多くの化学物質の調査研究が行われ，それらの結果を基に，許容濃度，あるいは TLV 等を勧告し，それらの値をふまえて労働衛生管理が行われてきました。一方，経皮吸収による曝露というのはほとんど研究されていないというのが実情であると思われます。研究者が少ない，基礎研究が少ない，基準値等がないと言えます。更に，手袋や化学防護服の研究というのが進んでなく，日本においてはこれからと言えます。

事業場で化学物質を使っていたら，手袋の使用状況を確認してください。作業者に，手がひりひりするとか，刺激があるとか，皮膚が白っぽくなる，かぶれを生じる等を聞いてほしいです。手袋をしているから経皮吸収による曝露はないと考えていたのですが，化学物質が手袋から透過をすることを認識して指導してほしいです。

3. 手袋の種類

今度は手袋を先生方に勉強していただこうというわけであります。

手袋の素材はゴム製とプラスチック類と大きく 2 つに分けることができます（表 1）。今，先生方に見ていただいているのはオルトトルイジンによる膀胱がんが発症した作業現場で使用していた天然ゴム製の手袋です。天然ゴ

表 1　化学防護手袋の種類

①ゴム製

1　天然ゴム製：　2　シリコンゴム製：3　ニトリルゴム製：4　ネオプレンゴム製（別称　クロロプレンゴム製）5　フッ素ゴム製：6　ポリウレタン製：7　ブチル製：

②　プラスチック類

1　ポリ塩化ビニル：　2　ポリエチレン製：　3　ポリビニルアルコール：4　エチレンビニルアルコール共重合体（EVOH）：ポリエチレン/EVOH/ポリエチレン：　5　バリア（アンセルヘルスケア製商品名）ポリエチレン/ナイロン/ポリエチレン：

ム製は第 2 次世界大戦以前から化学防護手袋として使用されていました。その当時はこれしかなかったのかもしれません。

戦後，石油化学の発展とともにいろいろな素材を用いた手袋が開発されました。その中でエチレンビニルアルコール共重合体（EVOH）の素材と，アンセルヘルスケアのバリア（ナイロン製）の手袋は，多くの化学物質に対して透過しにくいと言われています。

4. 化学物質に対する手袋の透過について

私は 1996 年，22 年ぐらい前に手袋の透過試験についての JIS 規格を改定するときの委員のメンバーの一人でした。当時，日本で初めて手袋の透過試験を行ったのではなかろうかと思います。手袋の透過試験は，手袋の素材を切り抜いて試験装置（**図 1**）にはめ込んで，透過時間を求めて，学会に発表してきました（**表 2**）。

表 2 より，手袋の素材によって，化学物質の透過時間が異なることがわかります。

このことより，使用している化学物質をふまえて，手袋を選択する必要があります。

フィルム状で作成されている手袋は，溶着してある部分から透過しやすいのではないかと考え，手袋全体で試験をする装置を作成して，透過試験を行いました（**図 2**）。

案の定，フイルム状で周囲を溶着しているような手袋は透過時間が短くなるというのを学会で発表しました。それとともに，簡易的な透過試験装置，現場で皆さん方ができるような透過試験装置を作成しました。

5. 手袋の化学物質に対する透過時間をふまえた選び方

(1) 手袋メーカーに手袋の透過時間の情報を収集

使用する化学物質に対する手袋の透過時間を手袋メーカーに相談し，情報を収集しましょう。そして，化学物質の取り扱い状況をふまえて，厚手手袋か薄手手袋の素材の選定，作業のしやすさ，そして，手袋の交換回数を考慮した価格等を考慮して選定します。

(2) 外国の SDS には手袋の透過時間が記載されているものがある

日本の SDS には透過時間をふまえて推奨する手袋の記載がほとんどないのですが，外

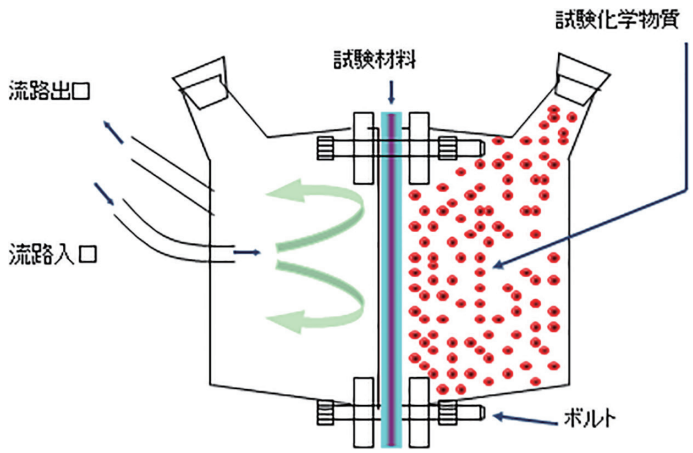

図 1　JIS 規格で採用された透過試験装置（ASTM 規格）

表２　有機溶剤に対する耐劣化と透過試験結果の比較（一例）

	トルエン		ジクロロメタン		メタノール		ジメチルホルムアミド	
手袋の素材	耐劣化	透過時間（分）	耐劣化	透過時間（分）	耐劣化	透過時間（分）	耐劣化	透過時間（分）
塩化ビニル	×	1	×	1	○	1	×	1
ニトリル1	△	1	×	1	○	130	×	11
ニトリル2	×	10	×	1	◎	40	ー	3
ウレタン製	○	1	×	1	◎	1	×	1
クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）	×	5	×	5	◎	>480	ー	156
ポリビニルアルコール樹脂製	◎	10	○	1	△	>480	×	11
EVOH（ラミパーム）	◎	>480	○	>480	◎	短い	◎	>480
フッ素ゴム	◎	>480	×	120	×	>480	×	11
ブチル製	△	5	×	5	◎	>480	◎	>480
シリコン樹脂製	×	1	×	1	◎	1	◎	ー

浸漬試験結果(メーカーが記載）◎ほとんど異常なし　○影響あるが使用可
△条件により使用可　×使用不可　ーデータなし
透過時間　0.1μｇ／cm²・minの透過速度が得られた時間(田中の試験データより)

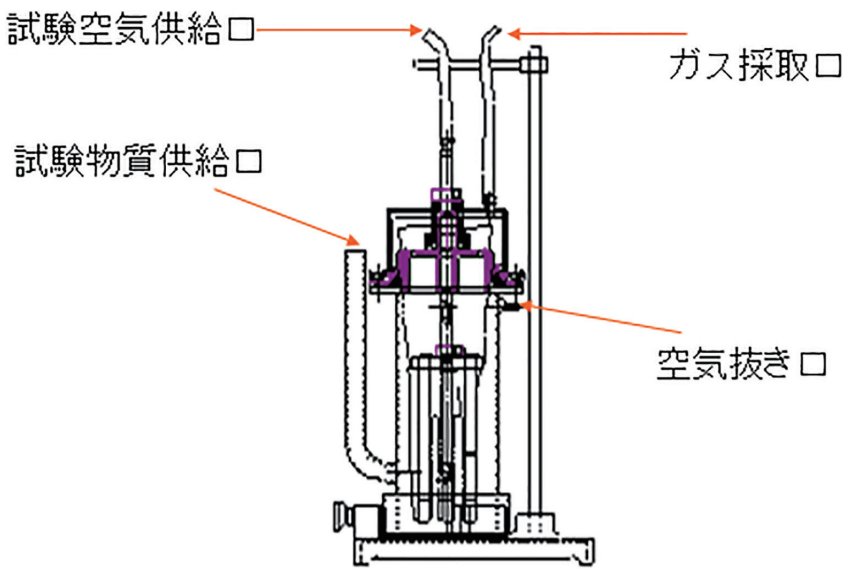

図２　開発した非破壊手袋透過試験装置

国の SDS には，下記のような推奨する手袋を記載しているものがあります。

例　オルトトルイジンの SDS に記載されている透過時間（www.sigma-aldrich.com より）

ブチル製　　一番薄い厚さ 0.3mm
透過時間　480 分
ニトリル製　　一番薄い厚さ 0.2mm
透過時間　 30 分

（3）書籍「Quick Selection Guide to Chemical Protective Clothing，6th Edition」（Wiley 社 2014）の活用

約 1,000 の化学物質に対し，98 クラス分けして，27 種類の手袋＆服のメーカーが公表している透過時間を 4 段階で示しています。化学物質名，クラス分け，CAS 番号，リスクコード分けして，透過時間を色分けして記載しています。

（4）田中が開発した保護具選定のためのケミカルインデックス（図 3）

使用する化学物質に対する手袋選定のための検索するシステムを開発しました。約 600 物質の化学物質に対する手袋の素材ごとに，手袋メーカーがホームページ等で公表されている手袋の透過時間を記載してあります。マイクロソフト・アクセスかエクセルで作動します。

6. 多くの化学物質に対して透過しにくい薄手手袋の開発を目指す

多くの事業場では，今まで厚手手袋を使用していましたが，上記に紹介した行政の指導である透過時間をふまえて手袋の廃棄，交換を実施するには，価格が高いと対応できませ

図 3　化学防護手袋選定のためのケミカルインデックス
（メチルアルコールの例，マイクロソフト　アクセツで作動したときの表示画面）

ん。一方，化学実験等を行う大学や研究所では，手袋の使用者が多いため，高価な手袋の購入が難しく，安価な薄手手袋を使用せざるを得ない状況のようです。多くの作業現場で使用する手袋の開発を目指すとすれば，安価で多くの化学物質に対して高い透過性能の薄手手袋の開発が期待されています。

(1) 市販されている手袋において耐透過性の優れた素材を考える

私が多くの化学物質に対して透過性能を示す興味ある素材としては

・エチレン－ビニルアルコール共重合体（EVOH）：ノース（North）社（現ハネウェル社）が開発したシルバーシールド（Silver Shield）やダイヤゴム（株）の耐透過性手袋ダイローブＴシリーズ

・ナイロン製（ポリアミド製）：(株）アンセル・ヘルスケアが開発した商品名 Barrier®

これら２種類の手袋は，多くの化学物質に対して長い透過時間が報告されています。更に，サランラップ，クレラップの原料であるポリ塩化ビニリデンが透過しにくい素材ではないかとコメントを頂き，ポリ塩化ビニリデンも対象に加えたいと思っています。

(2) 食品包装材の研究分野における耐酸素の透過性能の優れた素材による手袋の作成

知人を通じて，手袋の開発とは全く異なる分野においてフィルムの耐透過性の試験が行われていることを知りました。食品を包装しているフィルムから酸素が透過すると，食品にかびや細菌の増殖等が生じることになります。新井らは食品包装材を対象に酸素の耐透過性能を試験し，酸素の透過しにくい素材としてナイロン，EVOH やポリ塩化ビニリデンの結果を**表３**に示しました。

酸素の透過性能が低い素材は，私が手袋として期待している素材と同じであることに驚くとともに，食品包装材として作成されたフィルムを手袋作成に活用できることが期待されました。

市販されている多くの食品包装材は**図４**に示すように，ナイロンやポリエチレン等，複数の樹脂を組み合わせた３～５層のチューブ状の複合フィルムが使用されている。多層チューブフィルムの成形法は，一般的には共

表３　プラスチック素材の酸素透過性能の比較

素材	酸素透過性能 ($ml/m^2 \cdot 24h \cdot atm$)
ポリエチレン	2900
EVOH	0.2から0.7
ナイロン(ポリアミド)	4
ポリ塩化ビニリデン（サランラップ、クレラップの原料）	0.2

参考文献　新井 健司，中村 文雄
関税中央分析所報 第44号 2004 63 プラスチックフィルム等からなる気密容器の酸素透過度

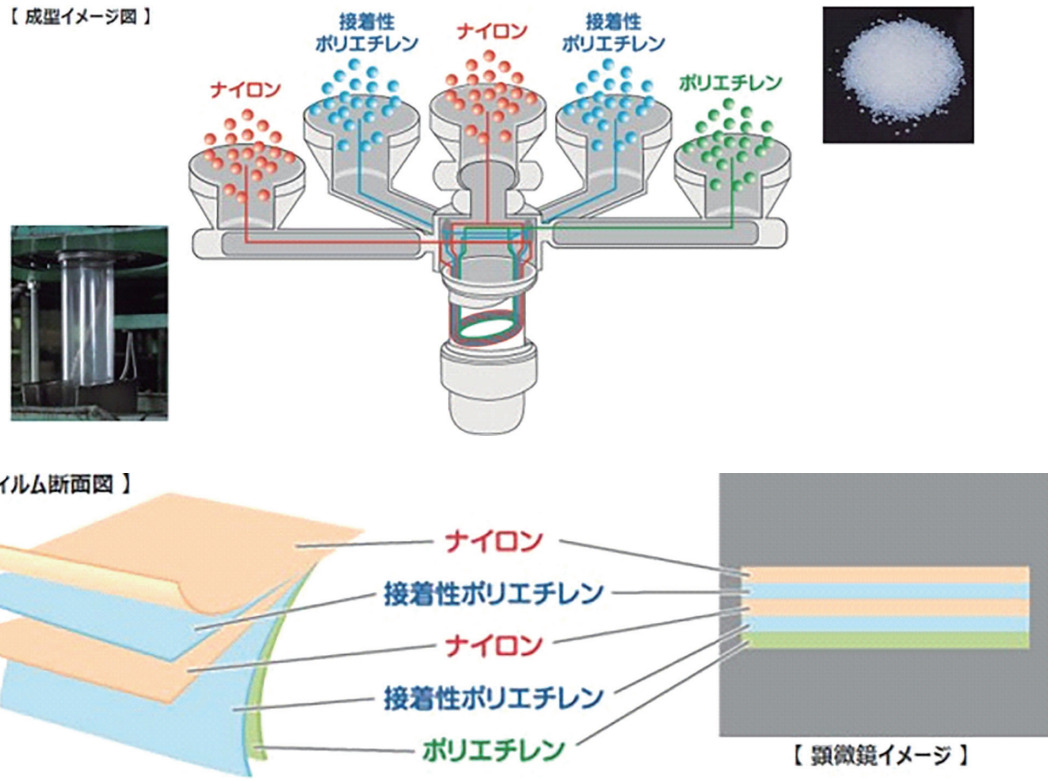

図 4　多層チューブフィルムの成形とフィルムの断面図
（MICS 化学のホームページより http://www.c-mics.com/）

押出法といわれ，性質の異なる樹脂を別々の押出機で 1 個の金型へ押し込み，チューブに積層することができる。接着剤を使用せず，一工程で成形できるため，製品の安定性と生産効率が高いといえます。

この製法で作成されたフィルムを手袋の素材として活用することを試みました。現在，ナイロン製（厚さ 60 μm），ナイロンと EVOH をバインディング（厚さ 60 μm）の 2 種類の手袋が開発されています。

7. まとめ

手袋の透過時間に与える因子は，（化学物質の素材内の分子の拡散に影響を与える因子）として

・手袋の素材に大きく影響する
・手袋の製法，素材への混合物により影響する
・手袋の素材の厚さは比例する
・使用温度に影響する
・手袋と化学物質との接触時間に影響する

点があげられます。

そして，作業から手袋を選定すると，

・化学物質の溶液の中に手袋をして挿入する等，高濃度に手袋が接触する作業　→　透過時間の長い手袋を選定，あるいは手袋のインナーに透過時間の長い EVOH やナイロン等の併用を検討　→　交換時期を確認する
・化学物質との接触する可能性のある作業で手袋を使用する　→　手袋の透過時間

が短くても，その範囲内の使用であれば使い捨ての発想で使用する手袋 （一般的に安価）を選定 → 短時間で交換すること

を提案します。

8. 最後のコメント

・化学物質取扱い作業場における化学防護手袋の使用状況：同じ手袋を長時間，使用していませんか。
・作業場ごとに手袋について勉強した保護具着用管理責任者を置く（提案）。
・化学物質に対する手袋の透過時間および劣化についての情報を収集して，作業状況をふまえて手袋を選定する。
・手袋の使用状況をふまえて，手袋内への化学物質の透過をふまえて交換時期を決定します。

○司会　田中先生，どうもありがとうございました。