

令和元年度厚生労働科学研究費補助金(労働安全衛生総合研究事業)

分担研究報告書

化学防護手袋の α -トルイジン透過性試験

研究代表者 武林 亨(慶應義塾大学医学部衛生学公衆衛生学教授)

研究協力者 田中 茂(十文字学園女子大学名誉教授)

研究要旨

本研究の目的は、平成 27 年 12 月にオルトルイジン(以下、OTD)取扱い作業場において膀胱がん発症が報告された事例をふまえ、当時、使用していた化学防護手袋(以下、手袋)の透過性能を確認し、今後の化学物質取扱作業場における手袋の透過を考慮した選択と交換に関する指針を提案することである。

今年度は、膀胱がんを発症した事業場の反応部署で使用していた天然ゴム製の手袋(b)を対象に、OTD と共存する有機溶剤が OTD の透過時間に与える影響と、昨年、開発した多くの化学物質に対して透過しにくい 3 種類の素材の手袋について OTD に対する透過時間を求める試験を行った。

昨年度、本研究で初めて使用したガス検知器(理研計器製 CUB)と透過試験部を組み込んだ簡易透過試験装置を用いて、①有機溶剤(有機溶剤の代表として使用量の多いトルエンを用いて試験した)に対する透過時間を求めた。②OTD10%と有機溶剤(トルエン)90%の含有溶液において、有機溶剤共存による OTD の透過時間の影響について実験を行った。③開発した多くの化学物質に対して透過しにくい 3 種類の素材の手袋を用いて OTD の透過時間を求めた。

その結果、①手袋(b)における JIS 規格における基準である標準透過速度 $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ に達するまでの時間は 15 分であった。②平成 29 年度の試験結果は、手袋(b)における OTD の透過時間は 105 分であったが、今回、有機溶剤(トルエン)10%と OTD90%の混合における OTD の透過時間は 50 分であった。①と②の試験結果より、使用した天然ゴムの手袋(b)では、OTD より早く透過する有機溶剤(トルエン)が共存することにより、OTD はトルエンに溶解しながら手袋の素材内を移動し、単独の時の透過時間(105 分)より早い 50 分で透過することが示唆された。それ故、混合で化学物質を使用する際の手袋の透過に対する評価は、両物質の混合における透過試験を行うことが必要であることが確認された。③より、3 種類の透過しにくい素材(ナイロンポリ、EVOH ナイロンポリ(ナイロン+EVOH)、PETナイロン(PET+ナイロン))の手袋を対象にした OTD の透過試験は、全て 370 分まで透過しなかった。

以上の測定結果より、今後の OTD を取り扱う作業で、手袋の経皮吸収による曝露防護するためには、手袋の中敷きとして対透過性の手袋を装着し、その上に作業性のよい厚手のニトリル製、天然ゴム製等の手袋をすることを提案する。薄手の耐透過性手袋は半日～1 日で廃棄し、外側の厚手の手袋は 1 日～数日で廃棄することが望ましいと考える。

A. 研究目的

オルトトルイジン(以下、OTD)取扱い作業場で使用されていた2種類の天然ゴム製の化学防護手袋(以下、手袋)のうち、反応作業等で使用していた手袋(b)を対象に、有機溶剤の共存による OTD に対する透過時間の測定を行った。試験は、昨年使用した PID センサー(理研計器(株)製 CUB)を取り付けた簡易透過試験装置を用いて、①有機溶剤として一般的に使用量の多いトルエンを用いて、天然ゴム(b)の手袋における透過時間を求めた。更に、②同天然ゴムの手袋に対してトルエン10%と OTD90%の混合における OTD の透過時間を求めた。更に、③昨年度開発した多くの化学物質に対する長い透過時間が期待される3種類の手袋(ナイロンポリ、EVOH ポリ、PET ナイロン)を用いて OTD に対する透過試験を行った。

表1 開発した薄手手袋

名称	従来の呼び名	内容
ガード MN MICS 製	ナイロンポリ (60 μ)	NY-PE-LL
ガード MB MICS 製	EVOH ナイロンポリ (60 μ)	NY-EVOH- NY-PE-LL
ガード MH スタ 一製	PET ナイロン (50 μ)	PET-PE-NY- PE-LL

NY:ナイロン PE:ポリエチレン LL:
変性ポリエチレン EVOH:エチレン
ビニルアルコール共重合樹脂
PET:ポリエチレンテレフタレート

B. 研究方法

B-1 天然ゴム手袋の有機溶剤共存下での OTD 透過時間への影響

1. 試料:

天然ゴム手袋:作業短手袋3号 弘進株式会社 厚さ 0.90 mm

2. 対象有機溶剤(トルエン濃度>99%、東京化成工業製)

対象試液OTD (濃度>99%、東京化成工業製)

3. 試験方法

(1) 試験操作

試験状況の概要を図1に示す。

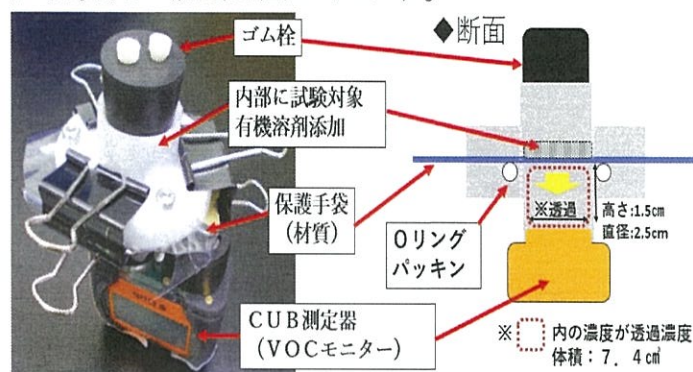


図1 透過試験装置と分析装置を接続した簡易透過試験装置

試験装置の組立て:

- ・化学防護手袋を装置の大きさに合わせてカットした。
- ・下部の装置、Oリング、化学防護手袋をセットした。
- ・上部の装置をセットしクリップ及び必要に応じてネジ締めをした。
- ・CUB をトルエンの測定条件にセットした。

① トルエンの透過試験

- ・測定対象の有機溶剤(トルエン)を上
部から 1ml 添加した。
- ・有機溶剤(トルエン)が揮発しないよ
うにゴム栓をして、電源を入れた。
- ・リアルタイムで測定結果がモニター内
に入力された。

② 10%OTD と90%トルエン混合にお ける透過試験

同様に、試験装置の上部にトルエン
0.9ml に OTD 0.1ml を滴下し、試験を
開始した。

透過ガスを採取するときは、モニター
を外してガスタイトシリンジで 1ml 採取し
GC に導入した。

OTD の分析条件:

分析方法: 質量分析計型検出器付ガ
スクロマトグラフ(GC-MS)分析法

機 器 : GC-MS , 7820A
GC/MSD(Agilent Technologies 製)

カラム: DB-WAX (60 m×0.32 mm, 0.5

μ m) (J&W 製)

キャリアーガス: He (1.0 mL/min)

オープン条件: 35°C (2 min) - 3°C
/min - 200°C(2 min)

注入口温度: 200°C

インターフェイス温度: 250°C

イオン源温度: 220°C

注入口モード: パルスドスプリット(10:1)

定量モード: SIM

定量イオン(確認イオン): 106 m/z (77
m/z)

- ### ③ 開発した 3 種類の手袋(ナイロンポ リ、EVOH ナイロンポリ(ナイロン+ EVOH)、PETナイロン(PET+ナイロ ン))を用いて OTD に対する透過時 間を求めた。

4 研究結果

- ### ① CUB の測定結果より、トルエンに 対する透過時間と透過トルエン濃 度の関係を図2に示す。

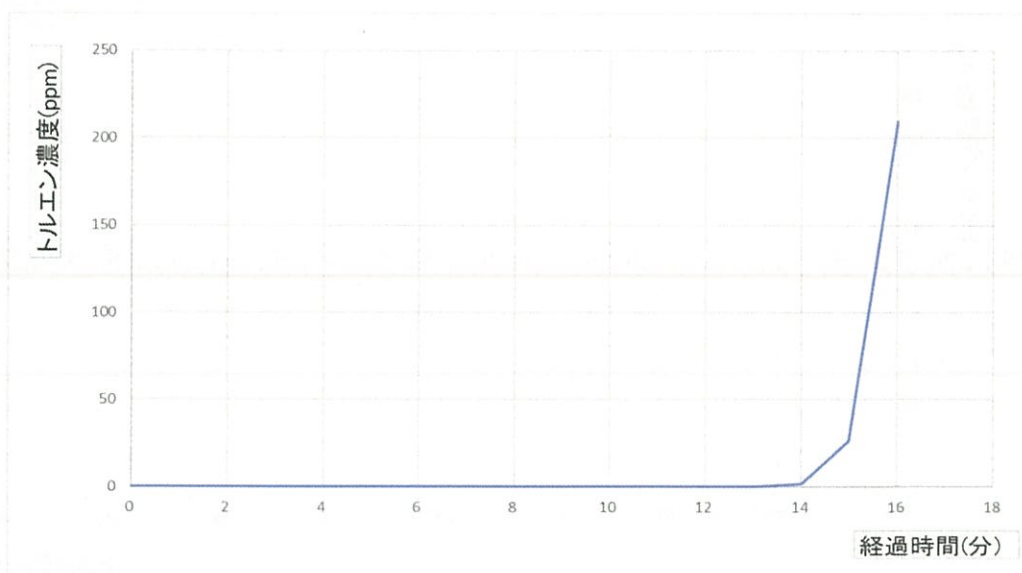


図2

天然ゴム手袋のトルエンに対する透過時間

・天然ゴム製手袋のトルエンに対する透過は 14 分後から認められ、透過基準濃度 $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ をふまえると、破過時間は 15 分であった。

② トルエン共存下における OTD 濃度は 50 分経過後で透過基準濃度 $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ を超える結果を得られた。

③ 図 3 から 5 より、3 種類の素材とも 370 分間の経時間に対する OTD の透過を認める結果が得られなかった。

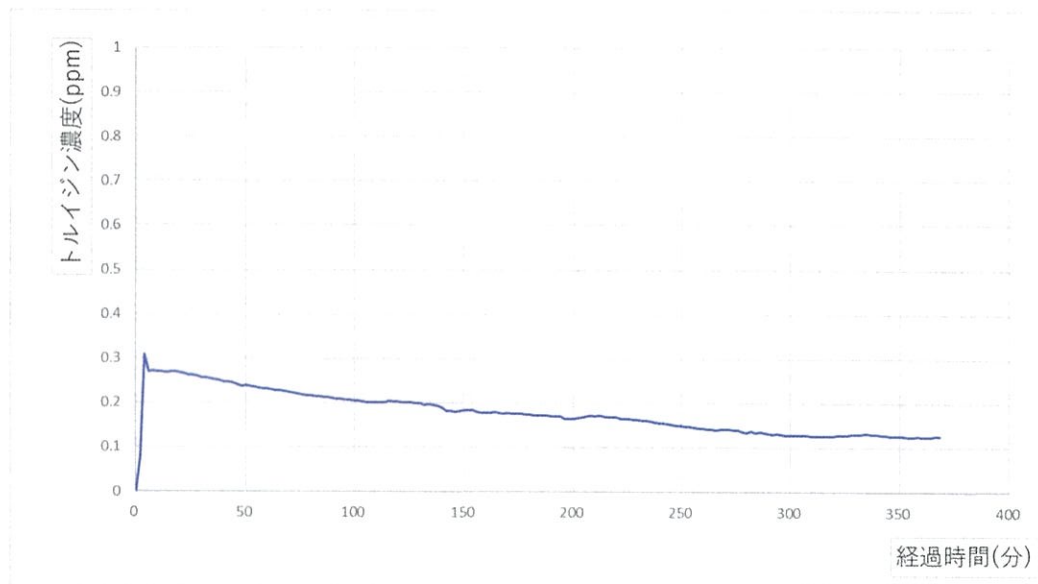


図3

ナイロン手袋のオルトトルイジンに対する透過時間

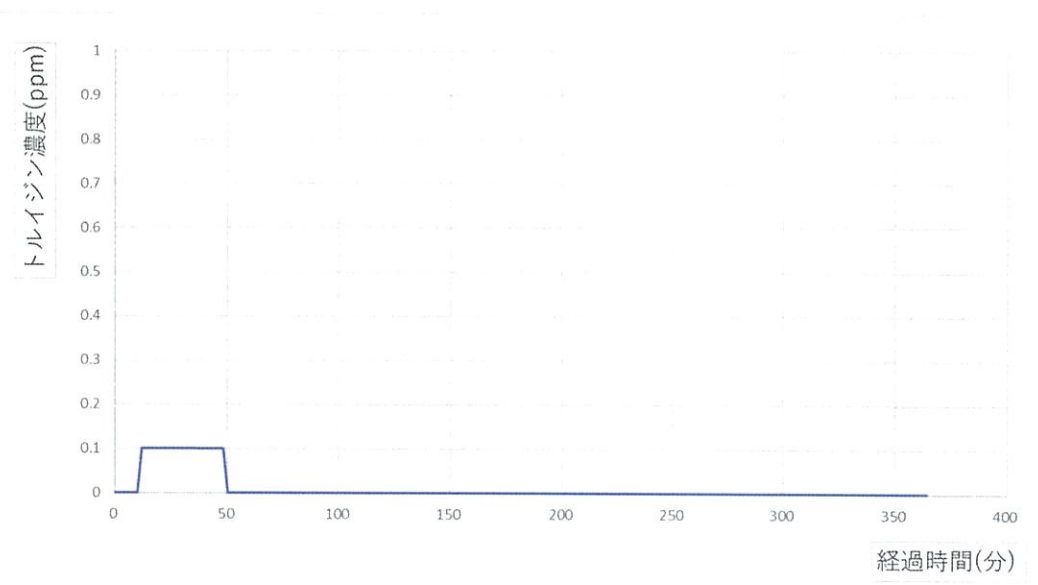


図4

EVOH手袋のオルトトルイジンに対する透過時間

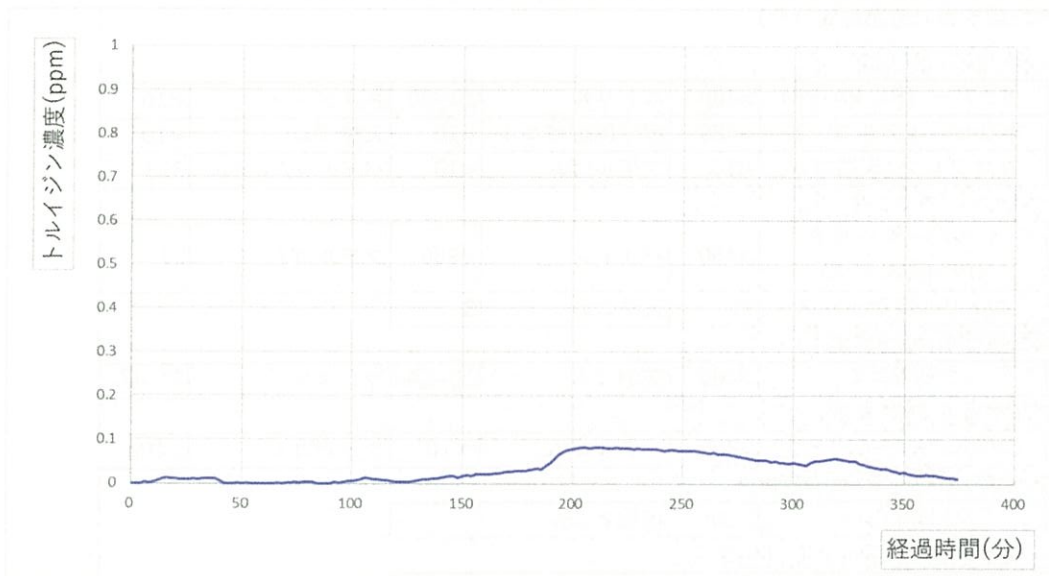


図5

PET手袋のオルトトルイジンに対する透過時間

今回の試験結果のまとめ:

今回の試験結果より、OTDを有機溶剤に溶解させて作業を行うときには、中敷きにOTDに対して透過しにくい素材の薄手手袋を装着し、外側に作業性(物をつかんだりすること等)の良い手袋(例えば、天然ゴムやニトリルゴムの手袋)などを装着することを提案する。

耐透過性のフィルムの手袋は30円～50円/双であるため、休憩ごとに廃棄するようなローテンションで使用することにより、作業者のOTDの経皮吸収による曝露を防ぐことができると思われる。

総括

天然ゴムのトルエンに対する透過時間は下記のケミカルインデックス(トルエンに対して)Ansell製10分未満、North製3分、重松製作所製10～30分が報告されており、今回の手袋(b)の透過

時間も15分と同様の値といえる。このことより、天然ゴムの手袋はトルエンに対する透過時間が短く、作業者の経皮吸収曝露防護のためには適していないことが示唆される。

市販の天然ゴムの手袋において、OTDに対する透過時間は報告されていない。膀胱がんが発症した後、透過試験を行った結果、現場で使用していた天然ゴムの手袋の透過時間は、105分(平成28年報告)であったのに対し、今回のトルエン存在下ではOTDが50分と短い結果が得られた。両物質が混合、溶解して手袋に接することにより、OTD単独より早く透過する傾向が認められた。すなわち、単独で求めた透過時間より、混合溶解しているときは透過時間の短い物質に影響され、より早く透過が進めことが認められたと考える。参考:(田中作成の2019年版ケミカルインデックスより)

CAS番号	108-88-3	化学物質名	トルエン		
化学防護手袋の透過時間（分）					
< Ansell製 2019年度 >					
バリアー (PE-PA-PE)	>480	ニトリル	10~30	ネオプレン	<10
ポリビニルアルコール	>480	ポリ塩化ビニル	<10	天然ゴム	<10
ネオプレン/天然ゴム	<10	ブチルゴム	<10	バイトン/ブチル	313
< North製 2013年度 >					
シルバーシールド (PE-EVAL-PE)	>480	バイトン	>960	ブチルゴム	21
ニトリルラテックス	11	天然ゴム	3		
< 重松製作所 2018年度 >					
フッ素ゴム	>480	天然ゴム	10~30	ウレタン	31~60
< ダイヤゴム 2018年度 >					
EVOH(PA-EVOH-PA)	>480	ブチルゴム	<10	フッ素ゴム	>480
< ショウワグローブ 2019年度 >					
クロロプレン	>30	塩化ビニル			
< Micro Flex製（薄手）2019年度 >					
ニトリル/ネオプレン	6	ニトリル	<10		

CAS番号	95-53-4	化学物質名	オルト-トルイジン		
化学防護手袋の透過時間（分）					
< Ansell製 2019年度 >					
バリアー (PE-PA-PE)		ニトリル		ネオプレン	
ポリビニルアルコール		ポリ塩化ビニル		天然ゴム	
ネオプレン/天然ゴム		ブチルゴム		バイトン/ブチル	
< North製 2013年度 >					
シルバーシールド (PE-EVAL-PE)	>480	バイトン		ブチルゴム	>480
ニトリルラテックス		天然ゴム			
< 重松製作所 2018年度 >					
フッ素ゴム		天然ゴム		ウレタン	
< ダイヤゴム 2018年度 >					
EVOH(PA-EVOH-PA)	>480	ブチルゴム		フッ素ゴム	
< ショウワグローブ 2019年度 >					
クロロプレン	>480	塩化ビニル			
< Micro Flex製（薄手）2019年度 >					
ニトリル/ネオプレン		ニトリル			

（化学物質に対するメーカーが公表している透過データをまとめて、化学防護手袋のケミカルインデックスを作成し、ホームページ等で公表している）

F. 健康危険情報
（総括研究報告書にまとめて記入）

G. 研究発表
1.【論文発表】なし

2.【学会発表】

・田中茂:耐透過性の優れた薄手手袋の開発、シンポジウム4「最近の化学物質による経皮吸収を防ぐための化学防護手袋の研究」、第93回日本産業衛生学会(2020)

3.【書籍、雑誌発表】

・田中茂、岩澤聡子、寺内靖裕、中野真規子:産業医に役立つ最新の研究報告:化学物質の経皮吸収曝露防護のための化学防護手袋を学ぶ、産業医学ジャーナル 42(1) 61-67 (2019)

・田中茂:基礎と実践 安全衛生保護具の話(1)化学物質の経皮ばく露を防ぐ化学防護手袋(前編)安全と健康 70(1) 55-57 (2019)

・田中茂:基礎と実践 安全衛生保護具の話(2)化学物質の経皮ばく露を防ぐ化学防護手袋(後編)安全と健康 70(2) 57-59 (2019)

・田中茂:基礎と実践 安全衛生保護具の話(3)防じんマスク、防毒マスク、化学防護手袋を使用する際には保護具着用管理責任者の配置を 安全と健康 70(3) 54-57 (2019)

・田中茂:基礎と実践:2019年版保護具選定のためのケミカルインデックスの活用 安全と健康 70(11)40-44(2019)

H. 知的財産権の出願・登録状況(予定を含む)

記載事項なし