

労災疾病臨床研究事業費補助金

実際の使用条件下における化学防護手袋の  
透過性の調査

**(190601-01)**

令和元年度 総括・分担研究報告書

研究代表者 岩澤 聡子

**2020** 年 3 月

# 研究要旨

研究代表者 岩澤聡子

防衛医科大学校 医学教育部医学科衛生学公衆衛生学講座 講師

化学物質を取扱っている多くの事業場では、化学防護手袋(以下、手袋と略す)の透過時間を考慮しないで選定したり、同一手袋の長期間の使用等により、作業者は手袋を装着していても化学物質による経皮吸収曝露が危惧される。実際の化学物質取扱い作業場における手袋の使用状況をふまえて、手袋の選定や交換時期等を決めることが重要である。本研究では、手袋の化学物質による透過を把握して選定するための基礎的な研究として、1.手袋内へ透過した試験物質量を測定する手法の検討 2.簡易的な手袋への試験物質の透過を確認する方法の検討 3.手袋素材に試験物質を滴下する透過部とガス検知器を用いて手袋素材から透過する物質を検知する方法の検討 4.手袋メーカーがホームページ等で公表している化学物質に対する透過時間を整理して「2019年度保護具選定のためのケミカルインデックス」を作成した。

1. 手袋内へ透過した試験物質量を測定する手法の検討：① 実験室レベルで手袋内の手モデル表面と手袋の外側表面に開発したシート状サンプラーを貼り付け、トルエン蒸気を発生させ手袋内外の捕集率を求めて透過性能を検討した。4種類の市販の手袋では手袋内側にトルエンが検出され、透過を確認した。一方、耐透過性が期待される3種類の手袋では、480分経過後も手袋内への透過率が0.1%未満であった。② 8名の化学実験者の手の中指に、市販の薄型サンプラー(PERMEA-TEC パッド)を張り付けて薄手ニトリル手袋を装着して実験を行い、パッドへのクロロホルムの透過量を測定した結果、全員から手袋交換濃度目標値  $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$  を超える結果が得られた。薄手ニトリル手袋がクロロホルムを用いた実験の使用に不適であることを確認した。

2. 簡易的な手袋内への試験物質の透過を確認する方法の検討：①電子天秤を用いた手袋からの試験物質の透過に伴う質量変化により検知：紙製のウェスに試験物質 3g を染み込ませ手袋内に入れて密栓後、電子天秤を用いて経時的に質量測定した結果と、ガス検知器による透過濃度の測定を行った結果、手袋の質量の減少が手袋からの化学物質の透過に起因することを確認した。② 検知管法による手袋内への透過の検知：試験物質 0.2 mL を手袋の平(ひら)に添加し10分間放置後、手袋内に透過してくる試験物質をガス検知管で測定し透過を確認した。③ ガス検知器(理研計器(株) CUB)による手袋の外と内の濃度測定を行って検知：薄手ニトリル手袋外側にテトラヒドロフラン(THF)を 0.2 mL 添加し10分間

放置後、ガス検知器を手袋の内と外に設置し測定した結果、ガス検知器による濃度はほぼ同じ数値を示し、THF に対して透過を認めた。これらの検知方法は簡便であり、使用物質の手袋を選定する際に参考になると思われた。

3. 手袋素材に試験物質を滴下する透過部と、ガス検知器を用いて手袋素材から透過する試験物質を検知する方法の検討:5 名の研究協力者が簡易的な透過試験装置の開発を進め、多くの化学物質の透過試験を実施した。

1) 試験手袋の指部（指サック）を切り取り透過試験装置に取り付けて、試験物質を添加して指サックから透過してくる試験物質をガス検知器で測定し、手袋交換濃度目標値  $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$  に達するまでの時間を手袋の使用時間として求めた。試験物質を指サックに挿入しやすく、手袋の透過試験が可能である結果を得た。

2) 手袋素材をセットし試験物質を滴下する透過部と、透過した化学物質の濃度測定するガス検知部を連結した試験装置の開発を行った。あわせて、本法の使い方の方の教育用ビデオも作成した。

3) 9 種類の試験物質を用いて、5 種類の市販の手袋素材と、4 種類の耐透過性手袋素材に対する透過試験を行い、手袋交換濃度目標値  $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$  に達するまでの時間を求めた。

4. 「2019 年度保護具選定のためのケミカルインデックス」は、化学物質を入力すると公表されている市販の手袋に対する透過時間がわかる。データをチェックして使用する手袋の選定の参考にして頂きたい。

以上、これらの研究により、実際の作業場にて使用している手袋の透過状態の把握が可能となり、手袋の適正使用に結びつく基礎資料を得ることができた。

# 目 次

## I 総括研究報告

実際の使用条件下における化学防護手袋の透過性の調査・・・・・・・・・・5

研究代表者：岩澤聡子（防衛医科大学校 医学教育部医学科衛生学公衆衛生学講座 講師）

研究分担者：宮内博幸（産業医科大学 産業保健学部 作業環境計測制御学講座 教授）

## II 分担研究報告

### 1. 手袋内へ透過した試験物質量を測定する手法の検討

#### 1-1. シート状サンプラーによる手袋内の皮膚表面曝露濃度測定方法の開発 究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・9

研究分担者：宮内博幸（産業医科大学 産業保健学部 作業環境計測制御学講座 教授）

研究協力者：青木隆昌（国立大学法人 九州工業大学 健康支援・安全衛生推進機構 講師）

#### 1-2. 化学実験者に対する薄手ニトリル手袋内へのクロロホルムの透過に関する研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・14

研究協力者：吉澤 章（(有)環境検査センター 所長）

### 2. 簡易的な手袋内への試験物質の透過を確認する方法の検討

#### 2-1. 電子天秤を用いた手袋からの試験物質の透過に伴う質量変化により検知 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・15

研究協力者：(日化協会) 会社

#### 2-2. 検知管法による試験物質の手袋内への透過の検知・・・・・・・・・・18

研究協力者：牛澤浩一（国立研究開発法人理化学研究所 安全管理部）

#### 2-3. ガス検知器法（理研計器株CUB）による化学物質の手袋の外側と内側の濃度測定により検知・・・・・・・・・・19

研究協力者：牛澤浩一（国立研究開発法人理化学研究所 安全管理部）

### 3. 手袋における試験物質の透過試験方法の開発

#### 3-1. 化学製造工場における手袋の透過性能に関する簡易評価方法に関する研究 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・21

研究協力者：峯 一弥（(株)日本触媒姫路製造所 環境安全部 環境安全課）

#### 3-2. 手袋素材の透過を行う試験装置と透過した試験物質の濃度測定するガス

検知部を連結した試験装置の開発	23
研究協力者：福岡荘尚（オリンパス(株) R&D 機能 生体評価基盤技術)	
3-3. 手袋素材に対する透過試験結果（その1）	28
研究協力者：宮田昌浩（東京理科大学 環境安全センター 野田分室）	
3-4. 手袋素材に対する透過試験結果（その2）	30
研究協力者：吉澤 章（(有)環境検査センター 所長）	
4. 2019年度版 保護具選定のためのケミカルインデックスの作成	32
研究協力者：田中 茂（十文字学園女子大学 名誉教授），浅沼雄二 （浅沼コンサルタント事務所 所長）	

## I 総括研究報告（実際の使用条件下における化学防護手袋の透過性の調査（1906601））

研究代表者 岩澤聡子（防衛医科大学校 医学教育部医学科 衛生学公衆衛生学講座 講師）

研究分担者 宮内博幸（産業医科大学 産業保健学部 作業環境計測制御学講座 教授）

平成 27 年オルトトルイジン (OTD) を取り扱っていた顔料製造工場で 5 名の作業者が膀胱がんを発症し、原因究明のため労働安全衛生総合研究所が調査を実施したところ、尿中 OTD 量が検出されたものの個人曝露濃度(吸入曝露)は許容濃度と比較し大変低値であった。田中茂(研究協力者)グループが当工場で使用していた化学防護手袋(以下、手袋と略す)である天然ゴム製の OTD に対する透過時間を JIS 規格に従って試験した結果、平均 105 分と短く、更に手袋の交換頻度は平均 42 日/人・双と、OTD が透過した手袋を長期間使用していたことが示唆された。すなわち、使用手袋が OTD の透過時間を考慮せず選定され、同一手袋を約 2 か月近く使用していたことにより、長期間にわたって経皮吸収による OTD 曝露が生じていたことを示唆する結果であった(武林亨等 H29-労働-一般-002)。(日本の化学物質を取り扱う作業場における手袋の使用状況)

・日本の手袋メーカーによる手袋の化

学物質に対する透過時間のデータが少ない。

・手袋の選定は、使用化学物質に対する劣化のデータ(亀裂、化学的变化等)を優先している。

・市販されている厚手手袋の価格が一般に高いため、多くの事業場における作業者は手袋を長期間使用しているのが現状である。

・JIS 規格による手袋の化学物質に対する透過時間の試験は、最大 8 時間で試験を終了しており、その後の手袋の使用による曝露防護の保証がない。特に、1 日使用すると手袋素材内に化学物質は残存し、その影響で翌日以降の手袋の透過時間が短くなるのが危惧される。

・研究機関、大学等の実験室では、価格の高い厚手手袋を購入することができず、安価な薄手手袋を使用していることが多い。一般に手袋素材が薄いため使用化学物質に対する透過時間が短い傾向であることを、実験者は認識していないで使用している。

・化学物質を使用している多くの事業場や研究室における作業員や実験者等は、手袋を装着しているものの手袋からの化学物質の透過を認識せず使用し、手からの経皮吸収曝露が大変危惧される。

(本研究の目的)

使用化学物質の手袋の透過による作業員の経皮吸収曝露を防護するために、作業現場で実施できる簡易的な透過を確認するための試験法の確立を目的とした。研究は大きく 4 つ

の内容について実施した。

(研究内容)

1. 手袋内へ透過した化学物質量を測定する手法の研究

1-1. シート状サンプラーによる手袋内の皮膚表面曝露濃度測定方法の開発研究

研究分担者: 宮内博幸 (産業医科大学 産業保健学部 作業環境計測制御学講座 教授)

研究協力者: 青木隆昌 (国立大学法人 九州工業大学 健康支援・安全衛生推進機構 講師)

本研究ではシート状サンプラー (特願 2018-018326) を用いた手袋内の皮膚表面における簡便な濃度測定方法の開発を研究した。シート状サンプラーを手袋内の手モデル表面と手袋の外側表面に貼り付けて手袋内外のトルエン濃度の測定を行い、その割合を求めることにより化学物質に対する手袋の透過性能について検討した。手袋の素材としてポリエチレン(薄手)、ニトリル(薄手)、ウレタン(薄手)、ウレタン(厚手)では手袋内側へのトルエンの透過が認められた。

一方、耐透過性が期待される EVOH+PE、EVOH+ナイロン、EVOH+PE(5層)の手袋では、480分経過時も手袋内への透過が 0.1%未満であった。(II 1-1 参照)

1-2. 化学実験者に対する薄手ニトリル手袋内へのクロロホルムの透過に関する研究

研究協力者: 吉澤 章 ((有)環境検査センター 所長)

宮田昌浩 (東京理科大学 環境安全センター 野田分室)

実験者の手の平(ひら)と中指に活性炭を用いたパッド (SKC 社製 PERMEA-TEC) を装着し、薄手ニトリル製手袋を装着してクロロホルム等を用いた化学実験を1時間行い、手袋内へのクロロホルムの透過量を求めた。手のひらの部分に装着した活性炭パッドには、汗がたまり分析が不可能であったため、中指に装着した部分について評価を行った結果、16回の測定結果から全ての手袋内濃度が透過基準として設定した  $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$  を超える結果であった。手のひらに装着したパッドは手袋内の汗がたまり、パッドが吸い込み、クロロホルムの分析ができなかった。今後の試験においては汗の影響を検討する必要がある。(II 1-2 参照)

2. 簡易的な手袋における試験物質の透過を確認する方法の研究

2-1. 電子天秤を用いた手袋からの試験物質の透過に伴う質量変化に関する研究

研究協力者: (日化協会株式会社)

紙製のウエスに各々4種類の化学物質(アセトン、ヘキサン、エタノール、DMAC)を3.0g染み込ませ、裏返しにした3種類の手袋(ニトリル、天然ゴム、ポリエチレン)内に挿入して手袋の袖を接着テープ等で密封して電子天秤に乗せ、経過時間に対する手袋の質量変化を調べた。さらに、デシケーターに化学物質の入ったビーカーを入れ、ガス検知器(理研計器

（株製 CUB）を紙カップに入れ、カップの上面を手袋で蓋をして、手袋を透過してくる化学物質濃度を経時的に測定した。天秤による質量の変化とガス検知器による透過率の結果より、ガス検知器の感度の点で劣るものの対応する結果が得られた。（II 2-1 参照）

## 2-2. 検知管法による試験物質の手袋内への透過の研究

研究協力者：牛澤浩一（国立研究開発法人理化学研究所 安全管理部）

理化学研究所では、化学物質の飛沫による曝露防止に薄手手袋を使用しており、飛沫接触による手袋の透過状況を想定して試験した。5種類の薄手手袋（ラテックス、ニトリル、クロロプレン、ポリエチレン、ポリプロピレン）の表面にクロロホルムとジクロロメタンを各々0.2 mL 添加し10分間放置後、ガス検知管で手袋内の濃度を測定した。その結果、全ての手袋（手袋1枚装着）において、検知管の定量範囲を超えた高い透過濃度が認められ、本法により手袋からの化学物質の透過を確認した。更に、素材の異なる薄手手袋を2枚重ねることにより手袋からの透過濃度が下がる結果を得た。（II 2-2 参照）

## 2-3. ガス検知器（理研計器製 CUB）による手袋の外と内の濃度測定を行う研究

研究協力者：牛澤浩一（国立研究開発法人理化学研究所 安全管理部）

手袋メーカーにより公表された透過試験のデータがないテトラヒドロ

フランを対象に透過試験を行った。薄手ニトリル手袋外側に0.2 mL をたらし測定した結果、手袋外と内側の濃度が同じ数値を得た。試験に使用した手袋はテトラヒドロフランに対して耐透過性がないことがわかった。（II 2-3 参照）

## 3. 手袋素材に試験物質を滴下する透過部とガス検知器を用いた手袋素材から透過する試験物質を検知する方法の検討

### 3-1. 指サックを用いた透過試験装置とガス検知器を用いて透過を測定する

研究協力者：峯 一弥（（株）日本触媒 姫路製造所 環境安全部 環境安全課）

田中 茂（十文字学園女子大学 名誉教授）

手袋の指の部分を切り取って透過セル（指サック装着瓶）にセットし、ガス検知器（CUB）に接続した試験装置を開発した。2種類の化学物質（アセトン、アクリル酸メチル）を対象に、5種類の手袋素材（ポリウレタン、ニトリル、塩化ビニール、ブチル、薄手ニトリル）について透過試験を行った。透過値達成濃度  $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$  に達するまでの時間を手袋の使用時間として定め、手袋の使用管理を作成した。（II 3-1 参照）

### 3-2. 手袋素材の透過を行う試験装置と透過した化学物質の濃度測定するガス検知部を連結した試験装置の開発

研究協力者：福岡荘尚（オリンパス（株）R&D 機能 生体評価基盤技術）

上部に試験物質を添加する透過セ



ルと下部に透過試験濃度を測定するガス検知器（CUB）の検出部を一体にした試験装置を開発した。開発を行う際に、3種類の化学物質（エタノール、アセトン、2-プロパノール）を用いて、7種類の手袋素材（天然ゴム、ニトリル、ニトリル/ネオプレン、耐透過性素材のポリアミド（PA）、エチレンビニールモノマー共重合体（EVOH）、ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC））を用いて透過試験を行い、手袋交換濃度目標値  $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$  の得られるまでの時間を測定した。

（Ⅱ 3-2 参照）

### 3-3. 手袋素材に対する透過試験結果（その1）

研究協力者：宮田昌浩（東京理科大学 環境安全センター 野田分室）

3種類の化学物質（エタノール、アセトン、2-プロパノール）を対象に、7種類の手袋素材（天然ゴム、ニトリル、ニトリル/ネオプレン、ポリアミド（PA）、エチレンビニールモノマー共重合体（EVOH）、ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC））について透過試験を行った。手袋素材に対して劣化を引き起こす試験物質は透過時間に影響するとともに、CUBの故障を引き起こすことがあることを経験した。

（Ⅱ 3-3 参照）

### 3-4. 手袋素材に対する透過試験結果（その2）

研究協力者：吉澤 章（（有）環境検査センター 所長）

3種類の化学物質（クロロホルム、酢酸エチル、n-ヘキサン）を対象に、多く使用されている薄手ニトリルとともに、3種類の耐透過性手袋（ポリアミド（PA）、エチレンビニールモノマー共重合体（EVOH）、ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET））を対象に、田中作成の透過試験装置を用いてガス検知器で透過濃度を測定した。薄手手袋ではクロロホルム、酢酸エチルは即透過が認められ、耐透過性手袋では3物質とも透過が認められなかった。（Ⅱ 3-4 参照）

### 4. 2019年度版 保護具選定のためのケミカルインデックスの作成

研究協力者：田中 茂（十文字学園女子大学 名誉教授）

浅沼雄二（浅沼コンサルタント事務所 所長）

手袋メーカーがホームページ等で公表している化学物質に対する手袋の透過時間をまとめ、物質ごとに検索するシステムを2013年から作成し続けてきており、今回2019年版を作成した。本法は事業場における使用化学物質に対する手袋の選定や交換の際に参考になると考え、紹介する。

（Ⅱ 4 参照）

## II-1 分担研究報告

(手袋内へ透過した試験物質を測定する手法の研究)

### 1. シート状サンプラーによる手袋内の皮膚表面曝露濃度測定方法の開発

研究分担者：宮内博幸（産業医科大学 産業保健学部 作業環境計測制御学講座 教授）

研究協力者：青木隆昌（国立大学法人 九州工業大学 健康支援・安全衛生推進機構 講師）

#### A. 研究目的

化学物質の経皮吸収に対する防護は健康障害を防止するために重要である。作業者は化学物質が手指皮膚から吸収されることを防ぐために化学防護手袋を使用しているが、化学物質が手袋素材を透過する、または手袋袖口の開放部分から手袋内に侵入し、経皮吸収が起きていることが考えられる。それを防止するためには、実際に化学防護手袋を装着した状態での手袋内部の化学物質濃度を測定し、正しく評価することが必要である。

本研究では、その基礎資料を得るために、シート状サンプラーを手袋内の手モデル表面と手袋の外側表面に貼り付け、手袋内外濃度測定を行い、その割合を求めることにより化学物質に対する手袋防護性能の性能について評価する方法について検討した。

#### B. 研究方法

##### (1) 試験対象物質

試験物質はトルエン(Toluene)とした。

トルエンは、別名メチルベンゼン(Methyl benzene)、トリオール(Toluol)、フェニルメタン(Phenyl methane)と言われる。CAS 番号 No108-88-3、分子式  $C_7H_8$ 、分子量 92.14、比重 0.866 (20°C/4°C)、沸点 111°C、蒸気圧 3.8kPa (25°C) 無色の液体である。また、水には不溶であるがほとんどの有機溶剤に可溶で、塗料・インキ溶剤、合成クレゾール、甘味料、漂白剤、テレフタル酸、染料、香料、有機顔料、石油精製等として使用されている。

日本産業衛生学会より許容濃度として 50 ppm (188 mg/m<sup>3</sup>) [1]及び経皮吸収、ACGIH より TLV-TWA として 20 ppm が勧告されている。管理濃度は 20 ppm である。日本産業衛生学会では経皮吸収あり「皮」と表示され、GHS 分類の生殖毒性は区分 1A、特定標的臓器毒性(単回ばく露)は区分 1 (中枢神経系)及び区分 3 (麻酔作用、気道刺激性)、特定標的臓器毒性(反復ばく露)は区分 1 (中枢神経系、腎臓、肝臓)、吸引力呼吸器有害性は区分 1、皮膚腐食性は区分 2、眼に対する重篤な損傷性・眼刺激性は区分 2B、急性毒性(吸入：蒸気)は区分 4、急性毒性(経口)は区分 5 である[2]。平成 13 年におけるトルエンの生産量は 1,422,658 t (純トルエン)、輸入量は 51,927,255 t、輸出量は 83,685,825 t であり、平成 11 年における推定国内流通量は 1,518,161 t と多い[3]。

##### (2) 使用サンプラー

図 1 に開発したサンプラーの構造図、

図 2 にサンプラーの外観と内部にある ACF の写真を示した。開発したサンプラーの大きさは、縦横 3 cm、厚さ約 1 mm であり、重量約 0.5 g である。ポリエチレン系の多孔質フィルターで繊維状活性炭 ACF (Activated Carbon Fiber) を覆っており、5 層のシートから構成される。測定時にサンプラーが剥がれることを防ぐために、裏面は接着層となっている。サンプラーの性能は以下となっている[4]。

#### ① トルエン分析条件

OSHA Method No.111 [5]、NIOSH Manual 4000 [6]、ガイドブック 5[7]にて、トルエンは活性炭管を用いて固体捕集する方法が確立されている。本研究ではガイドブック 5 に準拠した方法、即ち活性炭を捕集材として用い、GC 分析法に準じて検討を行った。GC の検出器として flame ionization detector (FID) が採用し、GC で分離したピーク成分を同定した。

試料前処理として、トルエンを吸着させたシート状サンプラー内の ACF を共栓小試験管に入れた。脱着用溶媒の二硫化炭素 (99% 和光純薬工業製 特級) 1.0 mL を加え素早く密栓し、時々振とうした後、約 1 時間放置して上澄み液を GC-FID 分析に使用した。

GC の恒温槽内にキャピラリーカラムを取り付け、十分にエージングを行い、GC を分析条件に合わせて運転させた。GC に装着されたオートサンプラーで最終試料液 2.0  $\mu$ L を GC に導入し、得られたクロマトグラム

上の測定対象物質のピーク面積を測定後、検量線を用いて最終試料液中の測定対象物質量を求めた。行った分析条件は表 1 に示した。

#### ② 添加回収率測定

バイアル瓶に ACF を入れ、トルエン二硫化炭素溶液 (12.9  $\mu$ g/mL、64.7  $\mu$ g/mL、129.4  $\mu$ g/mL、258.8  $\mu$ g/mL) をマイクロシリンジにて 10  $\mu$ L 添加後 (各々 n=5)、室内 (25°C) にて 4 時間保存した。4 時間経過後に二硫化炭素 2.0 mL により脱着し、分析を行った。

各濃度の回収率は添加回収率の測定結果を表 2 に示した。トルエン二硫化炭素溶液 (12.9  $\mu$ g/mL、64.7  $\mu$ g/mL、129.4  $\mu$ g/mL、258.8  $\mu$ g/mL) 10  $\mu$ L を活性炭 (各 n=5) に添加後、室内にて 4 時間保存した後、分析を行った。その結果、トルエン濃度 12.9  $\mu$ g/mL~258.8  $\mu$ g/mL における平均回収率 (n=5) は 95.8~101.6 % と良好であった。なお、DMF についてもトルエンの分析操作方法と同様に、GC にて分析した。

#### ③ サンプラー捕集後の保存安定性

サンプラーをトルエン標準ガス 20 ppm で 4 時間曝露させた。その後、速やかに冷暗所 (25°C) 及び冷蔵庫 (4°C) にて保存し、基準を捕集直後と定め 0~8 日目の保存率を確認した。その結果を表 3 に示した。

#### ④ 検量線および検出下限及び定量下限

トルエン標準液を二硫化炭素により希釈し、0~258.8  $\mu$ g/mL の範囲で標準系列を調製し、検量線の直線性

について確認した。その結果、標準系列の濃度と GC 分析による積分面積の相関係数 (r) は 1.000 であり、トルエン標準液濃度 0~258.8 µg/mL の範囲にて良好な直線性が確認された。

検量線の最低濃度である管理濃度の 1/10 付近に相当する標準液を、繰り返し 5 回のサンプル分析を実施し、標準偏差 standard deviation (SD) を算出した。SD の 3 倍を検出下限 low limit of detection (LOD)、10 倍を定量下限 low limit of quantification (LOQ) とした結果、LOD は 0.50 µg/mL、LOQ 1.66 µg/mL となった。

#### ⑤ サンプルング速度の解析

パーミエーター標準ガス発生装置 (校正用ガス調製装置 パーミエーター PD-1B (ガステック製)) で 20 ppm の 0.2、1、2 倍濃度の標準ガスを作成した。チャンバー内に試験対象サンプラーを入れ、サンプラーを試験ガス (温度 25°C、相対湿度 40%) で曝露した。

使用した機器を表 4 に示す。1~4 時間の曝露後に脱着を行い、ガスクロマトグラフにより分析し、捕集量 (分析値) を求めた。ただし、Sampling Rate (SR) は下記の式より求めた。

$$SR = \frac{\text{分析値 (ng)}}{\text{曝露濃度 (ppm)} \times \text{曝露時間 (min)}}$$

#### ⑥ 自然環境因子による捕集性能変動の解析

全捕集量と曝露時間との関係図を図 3 に示した。結果より、各試験ガ

ス濃度において全捕集量と曝露時間の比例関係がみられた。この条件における全捕集量と曝露時間の関係を用いて求めた Sampling Rate (SR) は 4.4 ng/(ppm・min) となった。

実際の使用時における自然環境因子である風速、温度、相対湿度について、捕集量に対する影響を試験により解析した。温度因子は温度・相対湿度制御装置を用いて、チャンバー内温度を 15~35°C の定温に制御した。上記条件下において各温度における標準ガス (10 ppm) の捕集量を求めた。相対湿度因子は温度・相対湿度制御装置を用いて、チャンバー内に空調した空気を流入させ 33~75% の定湿度に制御した。上記条件下において各相対湿度に対する標準ガス (10 ppm) の捕集量を求めた。風速因子はチャンバー内の流量調整を行い、0.05~0.3 m/s の各風速条件における標準ガス (10 ppm) の捕集量を求めた。

その影響試験結果を図 4 に示した。結果より、温度 15~35°C、相対湿度 33~75%、風速 0.05~0.3 m/s の違いによる測定値へ影響は一部に認められたが、大きな影響は確認されなかった。以上の結果から、上記の実験を行った温度、相対湿度、風速の範囲では一定の精度を保持したサンプルングが可能と考えられた。

#### (2) 実験装置を用いた手袋内外濃度測定

本研究では、シート状サンプラーを手袋内の手モデル表面に貼付けることにより、手袋内濃度を評価する

方法について検討した。同時に、シート状サンプラーを手袋の外側表面にも貼り付けることにより、化学物質濃度の手袋内外比を算出し、化学物質に対する防護手袋の防護性能を評価する検討を行った。測定対象物質は産業界において塗料溶剤として多用されているトルエンとした。

#### ① 試験対象物質および試験対象手袋

試験対象物質はトルエン (99.5% 和光純薬工業製 特級試薬) 試薬を用いた。試験対象とした手袋は7種類で、ニトリルゴム (薄手)、ポリエチレン (薄手)、ポリウレタン(厚手)、ポリウレタン(薄手)、エチレン-ビニルアルコール共重合樹脂(EVOH)+ポリエチレン(PE)、EVOH+ナイロン、EVOH+ポリエチレン(5層) 製である。各手袋の材質の種類、厚さ(mm)、重さ(g/m<sup>2</sup>)、サイズ、長さを表5に示した。各手袋の写真を図5-1～図5-7に示した。なお、既知のトルエンに対する手袋の透過性能も表5に示した。

#### ② 試験装置および試験方法

試験対象手袋の外側表面と、少しずらした位置の手モデル表面へシート状サンプラーを貼り付け(図6)、手袋の袖口は密閉した。試験装置の構造(図7)と試験装置の写真(図8)を示した。試験装置は表4に示した機器に、手袋が実際の現場において化学物質による蒸気やガスに曝露する状況を想定し、対象物質の蒸気が発生する曝露セルを設置し、手袋を入れた(図9)。本実験ではトルエン

濃度 50 ppm、装置内部温度を 25°C、湿度 40%に調整した。サンプラーは 240 分経過時と 480 分経過時、または 480 分経過時と 1440 分経過時に取り出し、サンプラー内の ACF をバイアル瓶へ入れた。ACF を入れたバイアル瓶へ二硫化炭素 2.0 mL を入れて脱着した後、GC-FID により分析を行った。捕集されたトルエン量を求め、手袋内外の捕集量比を、内側の捕集量/外側の捕集量×100 (%)により求めた。試験は各々3回ずつ行った。

#### C. 研究結果

手袋に貼付けたサンプラーのサンプリング経過時間ごとの捕集されたトルエン量の内側に対する外側の割合を表6に、その関係について図10に示した。各測定値は JIS T 8030 化学防護服-防護服材料の耐透過性試験に示されている透過曲線に基づき変化曲線を追記した。

#### D. 考察

手袋内外濃度比の結果より、7種類のうち最も短時間で内外比の割合が高くなったのは2.ポリエチレン(薄手)で、240分経過時は57.3%、480分経過時には72.8%となり、1.ニトリル(薄手)の10.2%、14.6%に比べて短時間で内外の割合が高くなった。3.ウレタン(薄手)は480分経過時32.5%、1440分経過時の71.8%に対し、4.ウレタン(厚手)は480分経過時に6.8%、1440分経過時に24.1%と低い割合であった。各々の平均厚さは0.15 mm

と 0.9 mm であり、同種の素材であっても厚さの違いが内外比に影響したと推測された。5. EVOH + PE、6. EVOH + ナイロン、7. EVOH + PE(5 層)は 480 分経過時で全て 0 %であった。ただし、1440 分では 5. EVOH + PE が 1.7%、7. EVOH + PE(5 層)は 3.1%となった。また、3. ウレタン(薄手)と 4. ウレタン(厚手)の 3 回実施時の相対標準偏差は、各々 480 分経過時で 21.2%と 30.9%、1440 分経過時では 46.8%と 7.5%大きかった。

以上より、本実験条件において 5. EVOH + PE、6. EVOH + ナイロン、7. EVOH + PE(5 層)は手袋の外側が 50 ppm に 480 分間曝露しても、内側は定量下限値未満であり、内外比は 0.1 未満となった。EVOH + ナイロンでは 1440 分間曝露しても、内側は定量下限値未満であった。また、ウレタン製の手袋 2 種では 3 回の内外濃度比に比較的ばらつきが認められたが、この原因として各手袋製品により、多少とも指先部や手の平部、甲部の厚みに違いがあることが原因の一つと推定された(表 5 参照)。今後は他の物質との違いや、実際に現場で使用されている状況である間欠的な使用についても検討する必要がある。

#### E. 引用文献

- [1] 日本産業衛生学会 (2013) : 許容濃度等の勧告. 日本産業衛生学雑誌 55 : 257-258
- [2] 厚生労働省(2009) : 職場のあんぜんサイト 安全データシート トルエ

ン. 厚生労働省, 東京

<http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/0045.html> (accessed Feb 12, 2020)

[3] 化学工業日報社 (編) (2015) : 16615 の化学商品. 化学工業日報, 東京

[4] Miyauchi H (2020): Japan Society for Safety Engineering Development of a Method for Sampling Personal Exposure to Organic Solvent Vapor Using Layered Activated Carbon Fiber Passive Sampler in Workers. JSSE. 59(1): 27-32

[5] Occupational Safety and Health Administration (1998) : United Department Labor. T-111-FV-01-9804-M

[6] NIOSH Manual of Analytical Method (NMAM) (1994) : TOLUENE (diffusive sampler) 4000. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH, Cincinnati, OH, USA. Fourth Edition (accessed Feb 12, 2020)

[7] 日本作業環境測定協会(2017) : 作業環境測定ガイドブック 5 有機溶剤関係. 公益社団法人 日本作業環境測定協会, 東京 pp 273

[8] Japanese Industrial Standards Committee (2005): Protective clothing-Protection against chemicals-Determination of resistance of protective clothing materials to permeation by liquids and gases. JIS T 8030. Tokyo, Japanese Standards Association

#### F. 研究発表

1. 論文発表 なし
2. 学会発表

2020年(93回)日本産業衛生学会：シンポジウム4(最近の化学部質による経皮吸収を防ぐための化学防護手袋の研究) 演題：実際の作業現場における化学防護手袋の透過試験

#### G. 知的所有権の出願・登録状況

1. 特許取得 なし
2. 実用新案登録 なし

#### 1-2 化学実験者における薄手ニトリル手袋内へのクロロホルムの透過に関する研究

研究協力者 吉澤 章 ((有) 環境検査センター 所長)

#### A. 研究目的

某大学理工学系研究室の作業環境測定を6か月ごとに数年間依頼を受けて実施してきたが、第2, 第3管理区分となる研究室(有機合成化学系：クロロホルムが主体)があり、給気や全体換気装置、局所排気装置等の改善が行われてきた。作業環境測定と同時に個人サンプラーによる個人ばく露測定を行った結果、許容濃度を超える結果が得られた。そこで、個人ばく露測定と同時に薄手手袋(ニトリル製)の内側に、活性炭フェルトが付いたPERMEA-TECパッド769-3050(SK社製)を作業者手のひら、指に貼り付け60分間実験を行ってサンプリングし、ガスクロマトグラフ分析を行い手袋の内側におけるクロロホルム濃度を測定した。

【研究室の状況】(図11 実験室風景)

- ・透過試験対象有機溶剤：クロロホルム、酢酸エチル、n-ヘキサン(定常的に使用されている有機溶剤として選定)
- ・対象研究室在籍者数：5～8名。
- ・有機溶剤使用状況：ドラフト内(卓上ドラフト内)での合成反応、カラムクロマト・分画、ロータリーエバポレーターによる濃縮等。
- ・シリカゲルカラムクロマトグラム展開溶媒で使用(単独または混合溶媒として、卓上ドラフト内で使用)。カラムクロマトで分離後、展開液をロータリーエバポレーターに移し濃縮・乾固、溶解、精製等を行う。
- ・使用手袋：汎用薄手ニトリル手袋 肉厚：約0.07 mm (70 μm)

#### B. 研究方法

1日に8名の実験者を対象に、調査日を変えて2日間測定を行った。実験を行う前に、実験者の手のひらと中指にSKC社製PERMEA-TECパッド769-3050(PERMEA-TEC面積： $1.8\text{ cm} \times 2.0\text{ cm} = 3.6\text{ cm}^2$ )を張り付けてから、薄手ニトリル製手袋を装着した。60分間の実験を行ったのち、パッドを外し二硫化炭素で脱着しガスクロマトグラフ分析を行い、手袋内側へのクロロホルムの透過量を測定した。

#### C. 研究結果

1. 実験者における薄手ニトリル手袋内からのクロロホルム透過量の試験  
手のひらと中指にパッドを装着して実験をおこなったが、手のひらに

装着したパッドには汗が付着してしまい、測定することができなかった。そのため、中指に装着した分の測定結果を表7に示す。試みに、1パッドの面積あたりの透過濃度の計算例を記載した。(計算例：1.4 mg/3.6 m<sup>2</sup>/60min×1000=6.3μg/cm<sup>2</sup>/min) その結果、どの測定結果とも手袋の基準手袋交換濃度目標値である 0.1 μg/cm<sup>2</sup>/min を超える値であった。

#### D. まとめ

化学実験における PERMEA-TEC パッドを用いて薄手ニトリル手袋のクロロホルム透過量の試験において、8名の実験者の手袋からの透過の確認と、手袋交換濃度目標値(0.1μg/cm<sup>2</sup>/min)と仮定すると破過の結果を得た。本法は作業現場で手袋を透過し破過確認する方法として有効であることを確認した。パッドの装着において貼る位置として、作業者の汗の影響を考慮する必要があると思われた。

以上の結果より、大学等の化学実験室で使用されている薄手ニトリル手袋(厚さ 70 μm)はクロロホルムに対して即破過を示しており、手袋の使用の検討が必要と思われた。

田中茂が耐透過性手袋として開発した EVOH 手袋は3種類の有機溶剤ともに手袋交換濃度目標値 0.1μg/cm<sup>2</sup>/min と設定すると、780分以上の透過性能を示した(3-4 手袋素材に対する透過試験結果(その2)参照)ので、大学の実験室で使用する

際、手袋の中敷きに EVOH 手袋をした上に、薄手ニトリル手袋の使用が望ましいことを研究室の教授に指導を行った。

#### E. 研究発表

【参考文献】なし【論文発表】なし【学会発表】なし【書籍、雑誌発表】なし

#### F. 知的所有権の出願・登録状況

【特許取得】なし【実用新案登録】なし

### II-2 分担研究報告(簡易的な手袋への試験物質の透過を確認する方法の研究)

#### 2-1 電子天秤を用いた手袋からの試験物質の透過に伴う質量変化に関する研究

研究協力者：－(日化協会会員会社)

#### A. 研究目的

化学物質に対する使い捨て手袋の透過時間データはほとんど無いのが現状である。試験機関に、JIS T 8116 に基づく耐透過性試験データを依頼、実施するとなると、コストが高すぎる。また、JIS T 8116 の試験条件は化学物質と手袋素材を Full contact させたものであり、作業員、研究者の化学物質による曝露は、化学物質の飛沫による飛散接触がほとんどである。そのため飛散接触のための試験方法が必要であり、その検討を行うこととした。安価な費用で測定できる方法の開発を目的に電子天秤を用いた



重量法の有効性を確認するため、ガス検知器を用いる方法の2つの測定法を比較し検証した。

**B-1. 研究方法** 重量法を用いる方法  
簡易試験法として最初に検討したのは、斎藤氏の試験<sup>1)</sup>の追試である。

1) 紙製のウエスに約 3.0 g の有機溶剤である化学物質を染み込ませ、これを手袋内に挿入。物質の透過は外側から中へ移動するので手袋は裏返して使用した。

2) 手袋の口をしっかりとシールする。シールの方法は輪ゴムし接着テープを用いた。また事前に使用する手袋は漏れがないことを確認した。(図 12 参照)

3) 有機溶剤の入った手袋はカップの上に置いてドラフト内に放置し、0分、5分、10分、20分、30分の重量を電子天秤(下4桁)で測定した。

有機溶剤はアセトン、使用した手袋はニトリル系のクリーンノールニトリル手袋/アズワン社製とした。

### C-1. 結果

測定結果及び透過率の変換式を表 8 に示した。

有機溶剤重量の列：仕込んだ有機溶剤の重量は 3.589 g で 30 分後には 1.765 g であった。残存率から 30 分で 49.13% 消失したことがわかる。手袋を透過した時間は、30 分では 1.8279 g で、これより上記の式より透過率が求めることができる。手袋の面積は概算で 220 cm<sup>2</sup> とした。30 分

の場合は、277.0 μg/cm<sup>2</sup>/min であった。

### D-1. まとめ

この検証から、本方法で透過率を求めることができることがわかった。

重量法について、検討した事例を図 13 に示す。1) は上記方法。直接手袋に有機溶剤を含んだ wet な紙製ウエスを挿入する方法。2) と 3) はカップに紙製ウエスを入れ、有機溶剤を添加し、カップの上部に手袋を被せて重量を測定する方法。2) は手袋をそのままカップに被せた。3) は手袋をハサミで切って、フィルム状態にしてカップに被せた。カップは 200 mL プラスチックビーカーを使用。

1) は正確な表面積を求めることは難しいが、2)、3) はカップの口の面積が表面積になるので正確に表面積を求めることができる。シールからの漏れの確認については、1) は事前に空気入れることで漏れていない状況を確認できる。2)、3) についてはカップの口に手袋面が密着していることで漏れがない状況としている。

**B-2. 研究方法** ガス検知器を用いる方法

ガス検知器として光イオン化型検出器(理研計器製 CUB)を用いた。本器の濃度範囲は 1ppb~5000 ppm と、低濃度領域まで測定可能である。

### 【方法】

測定は図 14 にしたようにデシケーター中で行った。ガス検知器をカップに入れて、カップの上面を手袋

で被い、手袋を透過してくる有機溶剤濃度を測定した。測定時間は30分として、測定後に0分、5分、10分、20分、30分の透過量 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) を抜き出して記録した。

手順としては次の通り。

①有機溶剤の入ったビーカーをデシケーターの中に入れた。

②デシケーターのふたをして3分放置した。

③PID 検出器の入ったカップの上部を手袋の素材で被い、デシケーターの中に入れ蓋をして、測定開始した。

コンビニのコーヒー用のカップを使用。同じタイプのカップを百均で購入(3個100円)ふたの内部をハサミでくりぬき、押しえとして使用した。

手袋をハサミで切りフィルムとし、これを検出器が入ったカップに被せる。周囲を輪ゴムで押しえ、手袋表面をカップの口にしっかり密着させた。これに内部をくりぬいたふたを被せて押しえる。これでシールは完成した。注意：カップと手袋の接触面から漏れないようにする。手袋を被せたときに漏れが無いようにしっかりシールできることが肝要である(図15参照)。

## C-2. 研究結果

ガス検知器法の結果および透過率の変換式を表9に示した。

ガス検知器の表示単位は  $\text{mg}/\text{m}^3$ 、カップ内の容積は180 mLで、カップ内に透過した有機溶剤重量 ( $\mu\text{g}$ ) が求まる。

## D-2. まとめ

表10および表11に示した。

## E. 透過率による管理の検討

【目的】重量法、ガス検知器法とも透過率を求めることができたので、「透過率」を透過の指標とし、手袋選択の基準を検討した。

【方法】透過率による使い捨て手袋の選択

【結果】重量法、ガス検知器法で測定した結果を表10に示した。手袋の材質はニトリル、天然ゴム、ポリエチレンの3種、有機溶剤はアセトン、ヘキサン、エタノール、DMACの4種類を使用した。

表の左側に重量法、右側にガス検知器法の透過率を示した。

【考察】全体としては、重量法よりガス検知器法の方が高い透過率クラスであった。表11の透過率の使用と比較すると、ガス検知器法の透過率は「非常に良い」または「とても良い」であった。重量法は、材質や有機溶剤でクラスが異なる場合があった。また、DMACやエタノールは重量が増加した事例があった。

【結論】今回の試験条件では重量法、ガス検知器法とも高濃度条件での測定であり、手袋の透過時間を求めることはできなかったが、透過率が得られることがわかった。透過率を指標として使い捨て手袋を選定する場合、透過率クラスを目安にE(非常に良い)、VG(とても良い)レベルを示す材質を選択する方法もあろうが、

使用時間まで言及することは難しい。

使用時間については、化学物質の有害性の程度を加味することで使用時間を管理することができる可能性がある。一例として、有害性として経皮 **Derived No-Effect Level (DNEL)** を用い、手袋の透過率より健康障害が出ない使用時間を求めることが可能であろう。また、飛沫接触レベルまで濃度を低下させた条件では、感度が高いガス検知器法を用いれば透過時間を測定できる可能性がある。

#### F. 研究発表

##### 【参考文献】

1) 斎藤正明:手術用ゴム手袋信仰と有機溶剤. *Isotope News* (No.735) 2015 : 7. 36-38.

【論文発表】なし【学会発表】なし【書籍、雑誌発表】なし

#### G. 知的所有権の出願・登録状況

【特許取得】なし 【実用新案登録】なし

### 2-2 検知管法による試験物質の手袋内への透過の検知

研究協力者：牛澤浩一（国立研究開発法人理化学研究所 安全管理部）

#### A. 研究目的

特化則 44 条の改正により経皮吸収が想定される特別有機溶剤等について、これらを取り扱う作業においては手袋等の備付けや使用が義務付けられた。理研和光事業所において

はこれら特別有機溶剤の中ではクロロホルムとジクロロメタンが最も多く使用されている。化学系実験室では化学反応、抽出、濃縮の有機溶剤用途等、また HPLC や分取 LC の移動相用途等でクロロホルムやジクロロメタンが使用され、生物系実験室では DNA や RNA 抽出時にクロロホルムが使用されている。これらの作業においては殆どが、ラテックスなどのディスポーザブルの薄手の手袋を着用して作業が行われており、厚手の手袋は作業性の悪さから敬遠されることが多い。そこで、実験室で普段から利用されている薄手の手袋で透過試験を行った結果、すぐ透過を確認した。種類を組み合わせで 2 重に使用することにより、実験用途での利用に耐えうる組合せについて簡易透過試験を行った。

#### B. 研究方法

試薬はクロロホルムとジクロロメタンを使用した。ゴム系手袋としてラテックス、ニトリル、クロロプレン、プラスチック系手袋としてポリエチレン、ポリプロピレンを用いた。実験用途での利用に耐えうる組合せの検討という観点から、試薬を手袋に付着させたまま 10 分程度着用したまま放置する、という最も悪い条件を想定して実験を設定した。

手順は以下の通りとした。1) 手袋を着用し 2 分以上おき、手汗などを付着させた後に手袋を外した。2) ピペットで約 0.2 mL を手袋の手の平部

分に付着させ 10 分待った。3) ガス検知管で手袋の内側の濃度を測定した。4) 3 回繰り返し、平均値と標準偏差を求めた。(図 16)

### C. 研究結果

表 12 より、1 枚手袋での調査の結果として、5 種類すべての手袋について、手袋内側の濃度が高濃度となることが確認された。各種組み合わせで 2 重手袋内側の濃度を調べたところ、クロロホルムとジクロロメタン共にニトリルを内側、ポリエチレンを外側にした組み合わせで手袋内側の濃度が最も低濃度となることが確認された。

### D. 結論

10 分程度を前提とした短時間利用であって、付着した場合には直ぐに手袋を取り替えるような実験用途においてはニトリルを内側、ポリエチレンを外側に 2 枚重ねで着用した状態で作業を実施しても経皮吸収は避けられるのではないかと推察できる。ただし、これは上記のような実験用途を主眼として行なった検討事項であり、別の各用途においてはその用途に合わせた検討が必要であることを付記しておく。

### E. 研究発表

【参考文献】なし【論文発表】なし

【学会発表】

・牛澤浩一、小田あゆみ、丹内佳織、篠原茂己、田中茂:実験用途を考慮し

た経皮吸収防止のための薄手手袋 2 枚重ねの有効性についての検討、第 91 回日本産業衛生学会、P2-76、2018 年 5 月。

・牛澤浩一 : 公募企画 7 化学物質による経皮吸収ばく露防護 : 化学防護手袋の適正な選定、使用および交換(廃棄)を提案する、演題名 : 経皮吸収防止のための薄手手袋 2 枚重ねの有効性についての検討 ~化学物質を用いた実験用途を中心として~、第 28 回日本産業衛生学会全国協議会、2018 年 9 月。

【書籍、雑誌発表】なし

### F. 知的所有権の出願・登録状況

【特許取得】なし【実用新案登録】なし

## 2-3 ガス検知器(理研計器製 CUB)による手袋の外と内の濃度測定を行って検知

研究協力者 : 牛澤浩一 (国立研究開発法人理化学研究所 安全管理部)

### A. 研究目的

研究機関等において化学系や生物系の実験における試薬等の取扱いについては手先の細かい作業などが多いこともあり、ゴム系ではラテックスやニトリル素材、またプラスチック系ではポリエチレンやポリプロピレン素材の薄手手袋が用いられるケースが多い。これらの手袋についてはメーカーが各試薬に対しての耐透過性能表を用意しているケースが多

く、まずはこれを参照して手袋の選択を行うことが基本事項となる。しかしながら、耐透過性能が公表されていない手袋を使用する場合や、耐透過性能表がある場合でも複数の試薬を同時に用いる場合にはすべての試薬に対して耐透過性を有していないこともあり、これらの薄手手袋をそのまま使用すると、経皮ばく露リスクを抱えたまま作業することになる。手袋の耐透過性能が不明な場合や手袋を重ねて使用する場合などでは各試薬に対してどの程度の耐透過性能を持つかをあらかじめ調査し、その手袋の使用の可否等について認識しておく必要がある。比較的簡便に耐透過性能を調べる手段として検知管やガス検知器を用いる方法がある。

検知管を用いて手袋内部の濃度を測定する場合には、作業の内容をふまえて、手袋を使用する時間と手袋への付着量を想定し、その条件における透過性能を検討することが望ましい。実験の場合、1つの作業が10分であれば、その間1つの手袋を着用したままにすると想定し、10分間の耐透過性能があればよいと考える。生物系実験の作業中に試薬が付着してしまう例として、攪拌・遠心後にコニカルチューブやマイクロチューブの蓋を開けるときの蓋側に付着したままとなっていた試薬が数10  $\mu\text{L}$ 程度手に付着してしまうというケースがある。このような場合、条件設定としては10分間、付着量を若干多めに想定して100  $\mu\text{L}$ を付着させて、手袋

の内側濃度を検知管によって測定してみるとよい。

ガス検知器を利用する場合、検知管測定との比較でより効果的である点は、データログを取得することができるため、経時変化をみることができることである。検知管測定においては、あらかじめ設定したその時点での濃度しか知ることができないが、リアルタイムモニターについては検知管で設定した時間以上の長い時間で設定しておけば、どの程度の時間まで耐透過性能が継続できるのかを調査することも可能である。

計測した濃度がゼロであれば、設定した条件においてその手袋を使用できることが明確であるが、ある程度の透過濃度が計測される場合には基準値を設定しないと、どの程度の透過濃度までその手袋が使用できるのか判断できない。一つの判断基準としてJIS T8116「化学防護手袋」で示される標準透過速度(0.1  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ )を利用する方法がある。測定される濃度データはppmもしくは $\text{mg}/\text{m}^3$ であり、このままでは比較できないため、試薬を付着させた面積と、付着から計測したい時間経過後の測定時間を利用して透過速度を求める。検知管を利用する場合は測定時点での透過速度が標準透過速度を超えていれば使用できないと判断する。リアルタイムモニターを利用する場合は経時変化をみることができるため、標準透過速度に達する時間までは使用できると判断する。

## B. 研究方法

メーカーからニトリル手袋のテトラヒドロフランに対する透過時間が公表されていなかったため、リアルタイムモニター (CUB) を用いて、手袋内側と外側の濃度測定を行った。ニトリル手袋の外側にテトラヒドロフラン溶液を 0.2mL 付着させた後、手袋内側と外側のリアルタイムの濃度測定を行った (図 17 参照)。

## C. 研究結果

その結果、手袋外側の濃度と内側の濃度は、ほぼ同じ数値を示した。すなわち、この使用していたニトリル手袋のテトラヒドロフランの耐透過性がなく、手袋をしていても曝露防護を防げないことを示唆していた。

(図 18 参照)

## D. 研究発表

【参考文献】なし

【学会発表】

・牛澤浩一：経皮ばく露対策の取組事例。経皮ばく露対策防止セミナー、厚生労働省最新動向解説セミナー (化学物質対策関係)、中央労働災害防止協会 (2019)

・牛澤浩一：研究所における経皮吸収を防ぐための薄手化学防護手袋の活用、シンポジウム 4「化学物質による経皮吸収を防ぐための化学防護手袋に係る最新の研究」、第 93 回日本産業衛生学会 (2020)。

【論文発表】なし

【書籍、雑誌発表】

・牛澤浩一：誰でもできる！簡易測定器で、化学物質のリスクアセスメント第 9 回 簡易測定器の活用事例 (3) 化学防護手袋の化学物質透過状況の確認、安全と健康 70 (10) 55-57(2019)。

II-3 分担研究報告 (手袋の透過性能に関する評価方法に関する研究)

3-1 化学製造工場における手袋の透過性能に関する簡易評価方法に関する研究：

研究協力者：峯 一弥 ((株)日本触媒姫路製造所 環境安全部 環境安全課)

### A. 研究目的【背景】

a 化学工場では、化学物質による薬傷や健康障害を防止するために、適正な手袋を選定し着用する必要がある。事業所では、様々な種類の化学物質を使用しているため、選定は、実作業の経験や浸漬テスト(劣化試験)の結果に基づいて行っていたが、福井県の化学工場における膀胱がん発症事案 (平成 27 年) を受けて、厚生労働省より通達「化学防護手袋の選択、使用等について」(平成 29 年 1 月 12 日、基発 0112 第 6 号) が発行され、手袋の選択、使用、管理を行うにあたっては、対象とする化学物質に対する耐透過性クラス(使用可能時間)を参考にすることが必要となった。

b 事業所における化学物質取扱作業の実態

事業所では多種の化学物質を取り

扱っているが、手袋としては、主に製造現場では厚手のゴム系の手袋を、実験室・試験室では薄手の使い捨て手袋を使用している。皮膚腐食性が高い物質を取り扱う場合等では、SDSで指定されているゴム手袋を使用したり、ゴム手袋を2重に着用するなど対策を行っている。なお、作業形態としては、液が付着した器具やウエスを取り扱う作業、少量の液はねが想定される作業が殆どであり、手袋を液に浸した状態で長時間作業するケースはまれである。

#### c 問題点

製造所では、通達に準じた化学防護手袋の選択、使用、管理を行うにあたっては、以下のようなことが現実的な問題である。

##### (1) 耐透過性クラスデータの入手

耐透過性クラスのデータは、最近では手袋メーカーより提供されているが、少量かつ短時間付着する作業形態、長時間（8時間超）、再利用等を想定したデータは十分にそろっていないことが多い。

##### (2) 手袋の選択と廃棄に関する問題

厚生労働省通達によれば、一度使用した手袋は再使用できないが、製造現場で使用可能な厚手のゴム手袋で、価格と耐透過性能を両立するものは、未だ市販されていない。

## B. 研究方法

前述の問題を解決する一つの方法としては、実作業形態に近いモデルで透過性能確認を行い、その結果を

科学的な根拠として、使用可能時間や廃棄のルールを定めることが考えられる。目的を達成する上で、厳密なデータは必要ない。そこで、手袋の耐透過性能と使用可能時間を簡易的に確認できる効果的な方法がないか検討を行った。

##### (1) 透過部の製作とその構造

透過セルの製作を行うにあたっては、研究協力者（田中茂）著で紹介されている幾種類かの器具と検知管を用いて事前テストを実施し、簡易的な測定が可能であることを確認した。その後、これらの器具を改良した簡易テストセル【A】、【B】、及び安全で簡易的な評価が出来るように手袋の指の部分を利用する透過セル【指サック装着瓶】を考案し製作した。（図19、20参照）。

##### (2) 検知方法

ガスの透過量が手袋交換濃度目標値  $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$  に到達するまでの時間を求める事が可能な、ガス検知器（理研計器（株）製CUB）を採用した。

##### (3) 測定回路

JIS法に示されている循環系回路と開放系回路の両方の回路を作成し、測定評価が可能であるか検討を行った（図21参照）

## C. 研究結果

結果の一例を以下に示す。今回製作した試験装置を用いて、厳密では無いものの、実用上問題ないレベルで、透過時間の評価が可能であることが証明された。また、2枚重ね手袋

の評価、手袋を再利用（一度テストで使ったものを水で洗って乾かしてもう一回テストした）を行った(図 22、表 13 参照)。

#### D. まとめ

今回、簡易的な透過試験の手法を確立することを目的にテストを行った結果、市販の測定器等の組合せにより、簡易的な測定評価が可能であることが確認できた。

実際の現場作業では、微量かつ短時間の付着対策や念のための着用の場合は、手袋を使用後に洗浄して、穴あき、劣化、臭気などが無いことを確認して再利用せざるを得ないケースが多々ある。今後は、この手法で得られたデータを、手袋メーカーから得られる耐透過性能の情報と併用することにより、手袋の種類と使用可能時間を適切に定め、製造現場における安全な手袋の着用管理方法を確立していきたい。

#### E. 研究発表

##### 【参考文献】

1. 田中茂：皮膚からの吸収・ばく露を防ぐ(第 1 報)ーオルト-トルイジンばく露による膀胱がん発生から学ぶー中央労働災害防止協会 (2017)
2. 田中茂：皮膚からの吸収・ばく露を防ぐ(第 2 報)ー化学防護手袋の適正使用を学ぶー、中央労働災害防止協会 (2018)
3. 田中茂：中災防ボックス、知っておきたい保護具のはなし(第 1 版) 中

央労働災害防止協会 (2017)

##### 【学会発表】

峯 一弥：化学防護手袋の耐透過性能の簡易的なテスト手法について第 78 回全国産業安全衛生大会(京都)化学物質管理活動分科会 研究発表集：604-606 (2019)

##### 【論文発表】なし

##### 【書籍、雑誌発表】なし

### 3-2 手袋素材の透過を行う試験装置と透過した試験物質の濃度測定するガス検知部を連結した試験装置の開発

研究協力者 福岡荘尚（オリンパス(株)R&D 機能 生体評価基盤技術）

#### A. 研究目的

現在、手袋に対する簡易測定装置を考案した。

##### 【背景】

従来、化学防護手袋の選択は経験的に行われ、劣化情報のみでの選択で行われていたといっても過言ではないだろう。近年、手袋を通しての経皮吸収があることが分かり、手袋の選択に耐透過性の評価が必要となっている。耐透過性の評価方法は、JIS 規格や ASTM 規格に示され、手袋交換濃度目標値  $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$  以下の時間までは使用可能であることが示されている。しかし、この通達では“適切な”手袋を選択するようにとされているが、“適切な”をどう解釈するかが大きな問題となっている。JIS や ASTM の測定は簡単に行うこ



とはできず、測定可能な施設は限られている。そこで、作業現場で容易に化学防護手袋の透過性を評価できる方法が求められている。

## B. 研究方法

検出器として PID 測定器（理研計器製 CUB）のセンサ部に手袋の切片をセットできるジグを考案し、手袋切片の上に有機溶剤を滴下し、透過性の評価を行った。

### 1) ブランクの測定

測定開始前に手袋素材のみをセンサ部にセットすると数値が計測された。手袋自体が臭うことから、手袋素材からのなんらかの揮発成分を PID 測定器が計測している。測定原理が、紫外線を照射し、イオン化されたガスの電流値を測定しているため、手袋からのなんらかの揮発成分が計測されていると考えられる。そこで、測定に当たりブランク測定値が安定したことを確認し、一度、PID 測定器の電源を OFF にし 0 点として、再度、ON にし緑ランプが点灯した後に溶剤を手袋素材の上に載せて測定を行った。

図 23 は測定方法 D によるブランク測定例を示す。測定方法 A~D のどの場合でも、ゴム系素材、フィルム系素材に寄らずブランクは測定された。ブランク測定値が安定するまでの時間は、手袋素材、パッケージを開封してからの時間、放置時間により異なると考えられ、短い場合でも 30 分程度、長い場合は 4 時間以上かか

るケースも見られた。

### 2) 手袋素材の耐透過性の測定

#### ①測定方法 A（図 24）

手袋を切り出し CUB（理研計器製）のセンサ部に被せ、上からポリアセタールチューブ（ミスミ製 樹脂パイプ内外装仕上げタイプ内径 25 mm）をはめた。エッペンドルフピペットを用い、エタノール 30  $\mu$ L（1 滴の付着を想定）を手袋の上に滴下した。

#### 測定方法 B（図 25）

手袋を切り出しポリアセタールチューブ（ミスミ 樹脂パイプ内外装仕上げタイプ内径 25 mm）の上に輪ゴムで止め、CUB（理研計器）のセンサ部に上からをはめた。エッペンドルフピペットを用い、エタノールを 30  $\mu$ L（1 滴の付着を想定）を手袋の上に滴下した。

#### ②測定方法 C（図 26）

手袋の指の部分を切り出し裏表反転し、ポリアセタールチューブ（ミスミ 樹脂パイプ内外装仕上げタイプ内径 25 mm）にはめ、CUB（理研計器）のセンサ部に被せた。エッペンドルフピペットを用い、エタノール 1 mL を手袋の指の部分に入れた。

#### ・測定方法 A~B の課題

手袋素材に滴下した溶剤が必ずしも均一な液滴になっていなかった。液の溜まり方、流れ方、形などが条件により異なり、透過面積が異なる。これは、表面張力に加え、手袋素材のセット時の引っ張り力、たわみによる

#### ・測定方法 C の課題

透過したガスがたまる空間の体積、手袋の透過面積が正確に測定できない。

## ②測定方法 D

下に示す測定方法 A~C の課題を踏まえ、手袋素材と溶液のシ-ルを十分に行い、手袋の全面が溶剤で十分に濡れた方が良くと考え、図 27 に示すジグ（材質ポリアセタ-ル）を作製した。更に、CUB を倒立させるため傾かないように、スタンドも作製した(図 28)。

切り出した手袋をジグにセットし、CUB（理研計器）のセンサ部に被せた。エッペンドルフピペットを用い、2 mL（エタノール、アセトンなど）を手袋の上に滴下した。

## C. 研究結果

### ①測定方法 A

ゴム系（天然ゴム：Ansell 63-754  
ニトリル：アズワン クリノールニトリル 8-5687、ニトリル/ネオプレン：Ansell 93-260）

フィルム系：PA, EVOH, PET,  
PVDC：田中先生開発品）

有機溶剤：エタノール（30  $\mu$ L（1 滴の付着を想定））

測定方法 A によるエタノールの透過濃度と経過時間の関係を図 29、図 30 に示す。

### ②測定方法 B

ゴム系（天然ゴム：Ansell 63-754、  
ニトリル：アズワン クリノールニトリル 8-5687）

フィルム系：PA, EVOH, PET,  
PVDC：田中茂開発品

溶剤：エタノール（30  $\mu$ L（1 滴の付着を想定））

測定方法 B によるエタノールの透過濃度と経過時間の関係を図 31 に示す。測定方法 A、B とともに手袋の材質による濃度変化の傾向は同じであった。違いを相対的に評価することは可能と考えられる。

ニトリルの場合を比較すると、図 4-1 では約 4 分で破過が起こっているが、図 4-3 では約 9 分で破過が起こっている。これは、測定方法 A と B のセンサまでの空間の体積を比較すると、測定方法 A より測定方法 B の方がセンサまでの空間の体積が大きい。この空間体積の違いが影響し、破過が起こっていると考えられる濃度の急激な上昇までの時間が異なっていると考えられる。また、測定方法 A と B で同じ条件で複数回の測定を行ったが、測定結果にばらつきがみられた。この要因としては、以下が考えられる。

- ・手袋の厚さの均一性（手袋の製法により、指部分と掌部分で厚さが異なる場合あり）、しわ、キズ
- ・手袋切片セット時の引っ張り力、たわみ
- ・手袋自体からの揮発成分あり（製造日、パッケージの開封日、放置時間で変化）。ブランク測定を行っているため、ある程度抑えられていると思われる。

溶剤の液の溜まり方、流れ方、形などが表面張力の違いなどもあり、手袋素材上で必ずしも均一な液滴にな

っていなかった。そこで、溶剤のシールを十分に行い、手袋素材の全面が十分に濡れた方が安定した測定になると考えられる。

### ③測定方法 C

ゴム系（天然ゴム：Ansell 63-754  
ニトリル：アズワン クリノールニトリル 8-5687、ニトリル/ネオプレン：Ansell 93-260）

溶剤：エタノール（エタノール 1 mL を手袋の指の部分に入れた。）

測定方法 C によるゴム系素材のエタノールの透過濃度と経過時間の関係を図 32 に示す。手袋素材の一定面積を濡らした測定は可能である。しかし、チューブ状にジグにセットできる素材は、ゴム系に限定されフィルム系素材は測定ができない。さらに、透過したガスがたまる空間の体積、手袋素材の透過面積を正確に測定することは難しい。

#### 測定対象外のガスの測定

測定方法 C によるゴム系素材の PID 測定器の測定対象外のガスの透過濃度と経過時間の関係を図 33 に示す。PID 測定器の測定対象外のガスについて、相対評価ができるかどうか確認を行った。手袋材質の違いにより、濃度変化の傾向の違いを確認することができ、透過性の相対的な評価は可能と考えられる。

### ④測定方法 D

ゴム系（天然ゴム：Ansell 63-754、ニトリル：アズワン クリノールニトリル 8-5687、ニトリル/ネオプレン：Ansell 93-260）

フィルム系：PA, EVOH, PET, PVDC：田中先生開発品、Ansell 02-100、ダイヤゴム ダイロ-ブ T1-N(EVOH)

溶剤：エタノール、アセトン、2-プロパノール：2 mL

測定方法 D による透過濃度と経過時間の関係を図 34、図 35 に示す。

#### ・ゴム系素材

天然ゴム、ニトリルゴムとエタノール：1~4 分程度で濃度が急激に増加し、破過していると考えられる。ニトリル/ネオプレンとエタノール：25 分程度で濃度が急激に増加し、破過していると考えられる。

#### ・フィルム系素材

EVOH、PA とエタノール：10~20 分程度で濃度が急激に増加し、破過していると考えられる。PET、02-100、T1-N については、エタノール・アセトン・2-プロパノールでは濃度はかなり低く、1 時間では破過が起こっていないと考えられる。

### D. 考察

1) 手袋交換濃度目標値： $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$  の算出の試み

透過試験において手袋交換濃度目標値が起こっていると考えられる天然ゴム、ニトリル/ネオプレのエタノールの透過について算出を試みた。

#### ①算出方法

手袋素材の面積は約  $4.9\text{ cm}^2$ （ジグの開口部の直径 25 mm より）

手袋素材からセンサ部までの体積：ジグの開口部の直径 25 mm、深さ 9.6 mm = 4710 mm<sup>3</sup> (ただし、CUB のカバーの内部の体積はかなり小さいため 0 とした。)

$4.71 \times 10^{-6} \text{m}^3 \Rightarrow 1 \text{mg/m}^3$  (グラフの縦軸) の当りの透過量 ( $\mu\text{g}$ ) :  $4.7 \times 10^{-3} \mu\text{g}$   
手袋素材の開口部の面積は約 4.9 cm<sup>2</sup> なので、 $4.7 \times 10^{-3} \mu\text{g} / 4.9 \text{cm}^2 = 0.96 \times 10^{-3} \mu\text{g/cm}^2$

$1 \text{mg/m}^3 \doteq 1 \times 10^{-3} \mu\text{g/cm}^2$

JIS で規定された透過量をふまえた手袋交換濃度目標値:  $0.1 \mu\text{g/cm}^2/\text{min}$   
 $\Rightarrow$  縦軸:  $\text{mg/m}^3$ 、横軸: 分とした場合、傾き: 100 となる。

図 36 に傾きが 100 となる直線を赤線で示す。直線の傾きを外挿すると、計算上、 $0.1 \mu\text{g/cm}^2/\text{min}$  とした時の使用可能な時間が求められ、天然ゴムで約 1 分、ニトリル/ネオプレンで約 29 分となる。しかし、ここで算出された傾きは 100 となり、かなり大きな値であること。更に明らかに破過が起こった時間を過ぎていることより、計算上で算出することはできないものの、JIS と ASTM の基準値と手袋交換濃度目標値  $0.1 \mu\text{g/cm}^2/\text{min}$  と直接比較できるか不明である。JIS や ASTM の測定系とは全く同じではない (セルの体積が小さい、フローを行っていないなど) ため、JIS/ASTM の測定系と相関を取りなんらかの係数を入れれば、簡易測定を正しく評価できるのではないだろうか。

E. 本法の使い方の教育用ビデオの作成:

事業場で本法の透過試験ができるように、教育用ビデオを作成した。その内容は 1 装置説明、2 パソコン上でのガス検知器の設定、3 手袋の切り取り方法、4 装置組み立て方法、5 化学物質添加方法、6 パソコン上でのデータ・グラフの取り方である。

F. 今後の対応 (案)

i) 簡易測定ジグと JIS または ASTM の結果の相関をとる

JIS/ASTM との相関を多くの材質と多くの溶剤の組合せで全て取るとは困難であるため、代表的な極性有機溶剤 (アルコール、ケトン、エーテルなど)、無極性有機溶剤 (ベンゼン、トルエン、ヘキサンなど) と代表的な手袋の材質の組合せを選定して、JIS による耐透過性の評価機関へ委託測定することが良いと考える。

ii) 破過時間までの時間を使用可能とする

徐々に濃度が増加し明確に破過と認められないが高濃度になった場合の扱いをどうするか課題が残る。

iii) 相対的な比較のみに使用する

使用実績のある手袋との相対的な比較を行い、より透過が低いと思われる手袋を選定する。

iv) 暫定的な運用

暫定的に  $0.1 \mu\text{g/cm}^2/\text{min}$  を算出、または、相対比較により手袋を選定し、使用状況を確認しながら使用可否を判断する。

## 2) 手袋の選定の基本的な考え方

8 時間以内の使用とし適切な使い捨て手袋を選定する。フィルム系の手袋を使用する場合には、インナーとし、アウターにゴム系を被せ作業性を向上させるのが良いと考える。

## G. 参考情報

①手袋などの保護具の耐透過性、対浸透性の情報

表 14 に手袋などの保護具の耐透過性、対浸透性の情報の出所を示す。

## H. 研究発表

### 【参考文献】

1.田中茂：皮膚からの吸収・ばく露を防ぐ(第 1 報)ーオルト-トルイジンばく露による膀胱がん発生から学ぶー中央労働災害防止協会 (2017)

2.田中茂：皮膚からの吸収・ばく露を防ぐ(第 2 報)ー化学防護手袋の適正使用を学ぶー、中央労働災害防止協会 (2018)

【学会発表】なし 【論文発表】なし

【書籍、雑誌発表】なし

## 3-3 手袋素材に対する透過試験結果 (その 1)

研究協力者：宮田昌浩（東京理科大学 環境安全センター 野田分室）

### A. 目的

#### 【試験物質（有機溶剤）の選定】

法令に基づく化学物質のリスクアセスメント実施にあたり、本学における対象物質の使用状況を把握した。

本学で使用量の多い対象物質の中で、日本産業衛生学会で経皮吸収が疑われ、かつ環境安全センターで使用を検討している化学防護手袋（再使用前前提の GL-3000F、GL-11、GL-6）において、メーカーによる耐透過性試験結果が記載されていない N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、1,4-ジオキサンを試験の対象物質とした。なお、実験等で使用している手袋の多くは、薄手の使い捨てニトリルゴム製手袋である。

1. 使用量の多い有機溶剤（皮：日本産業衛生学会で経皮吸収が疑われる物質）

アセトニトリル、アセトン、エタノール、ジエチルエーテル、キシレン、クロロホルム（皮）、1,4-ジオキサン（皮）、シクロヘキサン、ジクロロメタン（皮）、N,N-ジメチルホルムアミド（皮）、スチレン（皮）、トルエン（皮）、ピリジン、イソプロピルアルコール、ベンゼン（皮）、メタノール

2. 上記の物質の中で経皮吸収が疑われ、化学防護手袋 GL-3000F、GL-11、GL-6 において耐透過性試験結果が記載されていない物質（有機溶剤）  
クロロホルム（皮）、1,4-ジオキサン（皮）、N,N-ジメチルホルムアミド（皮）、スチレン（皮）、ベンゼン（皮）

### B. 研究方法

#### 【試験対象手袋】

表 15 に示す。

#### 【試験有機溶剤】

ジメチルホルムアミド（DMF）、ト

トルエン、1, 4-ジオキサン

#### 【簡易透過試験装置】

① 概要：簡易透過試験装置と、透過する有機溶剤の濃度測定にガス検知器（CUB）（理研計器製光イオン型検出器（PID））を接続した試験装置を用いた（図 37 参照）。

透過濃度から単位面積当たりの透過量（ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）を算出し、透過時間から手袋の手袋交換濃度目標値を把握した。

#### ②装置の組立

- ・手袋を装置の大きさに合わせてカットする。

- ・下部の装置、O リング、化学防護手袋をセットする。

- ・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する。

（ネジ締めの場合は化学防護手袋に穴をあける）

- ・CUB を下部にセットし電源を入れる⇒測定開始となる。

- ・測定対象の有機溶剤を上部から 1～2 mL 添加

- ・有機溶剤を揮発しないようにゴム栓をする。（図 38 参照）

#### ※注意事項

- ・装置や付帯部品（O リング等）を試験前にオーブン等で加熱（40～60℃）する⇒装置等に吸着した溶剤を取り除く。

- ・使用するゴム栓やO リング等は、溶剤に耐久性のある材質を使用する⇒DMF の場合はフッ素ゴム系劣化、シリコンゴム系を使用。

#### ② ガス検知器の設定（CUB の場合）

- ・標準ガス（イソブチレン）による校正又は濃度確認：定期的実施（図 39 参照）

- ・試験対象物質の溶剤に設定変更：DMF に設定（パソコン活用）

- ・データ記録の間隔の設定変更：1 分間に設定（パソコン活用）（図 40 参照）

- ・試験後のデータ解析（パソコン活用）

#### C. 研究結果

対象物質：DMF

手袋交換濃度目標値：手袋  $1\text{cm}^2$  当り DMF が  $0.1\mu\text{g}$  透過する量（ $0.1\mu\text{g}/\text{m}^2$ ）に達した時間を求めた。（表 16、図 41、42、43 参照） GL-11 の DMF 透過試験において、下記のスケジュールで再使用による透過試験を行った。その結果を図 43 に示す。

トルエン、1, 4-ジオキサンに対する手袋交換濃度目標値に達した時間を表 17, 18 に示す。試験結果から手袋を再使用する場合には、手袋材質内に残留している有害物質による経皮ばく露も懸念される。また、再使用による有害物質の透過量・透過時間等の変化も懸念された。よって、各作業場においても同様の手袋の簡易透過試験を実施し、各事業場に適した手袋の選定及び交換時期の検討を行う必要があると考えられた。

#### D. 考察

手袋  $1\text{cm}^2$  当り DMF が  $0.1\mu\text{g}$  透過した量を評価基準値とした場合、透過時間が最も長い防護手袋は、MB で

あり順に MN、GL-11 (天然ゴム製)、MH、GL-3000F (フッ素系ゴム)、GL-6 (ウレタン)、ニトリスト (ニトリルゴム) であった。なお、透過時間が 60 分未満であった GL-3000F、GL-6、ニトリストについては、目視上劣化が生じており、DMF が防護手袋の材質を劣化させ短時間で透過に至ったと考えられた。大学の実験で良く使用されているニトリルゴム製の手袋は、透過時間 5 分間と著しく短く経皮吸収リスクの高い手袋であると考えられた。

試験対象物質であるトルエン、1,4-ジオキサンに対する透過時間は、DMF の結果と同様、ニトリルゴム手袋は数分で透過する結果であった。それに対し、MB, MH, MN は 700 分試験しても透過が認められなかった。

今回の試験結果より DMF の経皮吸収リスク低減のための手袋として、インナー手袋として使い捨ての MB (PE-ナイロン-EVOH-PE) を、外側に GL-11 (天然ゴム製) を再使用手袋として、活用することが考えられた。ただし、GL-11 が再使用に適している手袋であるか、再使用による透過量の変化について試験を行ったが、更に検討が必要と思われた。

#### E. 研究発表

【参考文献】なし【論文発表】なし【学会発表】なし【書籍、雑誌発表】なし

### 3-4 手袋素材に対する透過試験結果 (その2)

研究協力者 吉澤 章 ((有)環境検査センター 所長)

#### A. 研究目的

田中茂 (研究協力者) が開発した簡易的な透過試験装置を用いて薄手ニトリル製手袋の透過試験を行ったので報告する。

#### B. 研究方法

##### 1. 簡易透過試験装置を用いて手袋の透過濃度の測定

田中茂 (共同研究者) が開発した簡易透過試験装置を用いて、クロロホルム、酢酸エチル、n-ヘキサンに対する手袋の透過濃度を求めた。実験に使用した手袋は研究室で使用している薄手ニトリル手袋 (厚さ 70  $\mu\text{m}$ ) と、3 種類の耐透過性手袋：ガード MN (ポリエチレン (PE) - ナイロン (PA) - PE、厚さ 60  $\mu\text{m}$ )、ガード MB (PE - PA - エチレンビニールモノマー共重合体 (EVOH) - PE、厚さ 60  $\mu\text{m}$ )、ガード MH (PE - PA - ポリエチレンテレフタレート (PET) - PE、厚さ 50  $\mu\text{m}$ ) を用いた (図 44 参照)。

手袋素材を上側セルと下側セル (気積 10 mL、面積 5.7  $\text{m}^2$ ) に挟み、上下の隔室を作り、上側セルに有機溶剤を添加 (1 mL、4 時間後に 1 mL 追加) し、下側セルのサンプリングパイプから試料空気 2 mL をサンプリングし、ガスクロマトグラフにより分析し、濃度を求めた。経過時間を求め、JIST-8816 :2005 を参考に 0.1  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$  となる点を手袋交換濃

度目標値とした。(サンプリングパイプ片側には活性炭管を接続し、サンプリング時下側セル内が負圧にならないように調整した。2本のサンプリングパイプは、直交する位置にあり、上下に約7mmの上下差があり、下側をサンプリング用位置とした)

分析機器は水素炎イオン化型検出器を装備したガスクロマトグラフ(島津ガスクロマトグラフ2014、日立ガスクロマトグラフ263-30)を用いた。

### C. 研究結果

#### 1. 簡易透過試験装置を用いた手袋の透過濃度の測定

透過濃度( $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ )=(ppm濃度)・分子量( $\text{g}/\text{mol}$ )/24.47( $\text{l}/\text{mol}$ )/100000/5.7 $\text{cm}^2$ /装着時間(min)/1000

上記計算式により $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ を手袋交換濃度目標値として求めた。ニトリル手袋ではクロロホルム、酢酸エチルに対し試験開始から0.2分後で15000ppmの透過濃度が得られ、即く透過することを確認した。本試験では、ニトリル手袋に対してn-ヘキサンでは基準手袋交換濃度目標値 $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ に対し50分で破過が認められた(図45参照)。

耐透過性手袋(EVOH)のクロロホルム、酢酸エチル、n-ヘキサンに対して、780分以上の透過しない結果が得られた。その他、ナイロン(PA)手袋は酢酸エチル、ヘキサンに対しては480分の手袋交換濃度目標値を示したが、クロロホルムに対しては90分であった。PET手袋は酢酸エチル、

ヘキサンに対しては480分以上の透過性能を示したが、クロロホルムに対しては10分経過で $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ を超える結果であった(図46参照)。田中茂が耐透過性手袋として開発したEVOH手袋は3種類の有機溶剤ともに手袋交換濃度目標値 $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ と設定すると、780分以上の透過性能を示した(図47参照)。

### D. まとめ

1) 簡易透過試験装置でディスプレイ薄手ニトリル手袋(約 $70\mu\text{m}$ )について透過試験を行ったが、クロロホルム、酢酸エチルに対して、即破過が認められ液付着には耐えられないと判断した。n-ヘキサンの使用には手袋交換濃度目標値まで50分間であった。

2) 以上の結果より、大学等の化学実験室で使用されている薄手ニトリル手袋(厚さ $70\mu\text{m}$ )はクロロホルム、酢酸エチルに対してそく破過を示しており、手袋の使用の検討が必要と思われた。

3) 田中茂が耐透過性手袋として開発したEVOH手袋は3種類の有機溶剤ともに手袋交換濃度目標値 $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ と設定すると、780分以上の透過性能を示した。

4) ナイロン(PA)手袋は酢酸エチル、ヘキサンに対しては480分以上の透過性能を示した。クロロホルムに対しては90分であった。

5) PET手袋は酢酸エチル、ヘキサンに対しては480分経過後



0.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ 以下の透過性能を示したが、クロロホルムに対しては6分で透過濃度が上昇し、10分経過で0.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ を超える結果となった。

6)以上の結果より、大学の実験室で使用する際、手袋の中敷きにEVOH手袋をした上に、薄手ニトリル手袋を使用することが望ましいという結果を得た。

#### E. 研究発表

【参考文献】なし【論文発表】なし【学会発表】なし【書籍、雑誌発表】なし

### II-4 分担研究報告

2019年版保護具選定のためのケミカルインデックスの作成：

研究協力者 田中 茂（十文字学園女子大学 名誉教授）、浅沼雄二（浅沼コンサルタント事務所 所長）

#### A. 研究目的

化学物質を取り扱う作業場で、労働衛生保護具、とりわけ呼吸用保護具と化学防護手袋について、適切に選定、使用しているために、2013年に浅沼雄二氏の協力を得て、『保護具選定のためのケミカルインデックス』を作成し、十文字学園女子大学の筆者のホームページに公開し、多くの方に活用して頂いた。このシステムは厚生労働省の通達により、化学防護手袋を選定する際の情報として、参照するように紹介されている。（著者は十文字学園女子大学を退職したため、現在は掲載されていない）

#### B. 研究方法

このケミカルインデックスは、化学物質のACGIHのTLVsや日本産業衛生学会の許容濃度等の職業性曝露限界値として勧告している物質を対象に、今入手できる範囲での呼吸用保護具、化学防護手袋と化学防護服の選定に役立つ情報を検索できるシステムとして作成した。さらに、厚生労働省の「職場のあんぜんサイト」に記載のGHS分類の有害性情報を入力した。

#### C. 研究結果

##### 1. 2019年版ケミカルインデックスの内容

- ・許容濃度、経皮吸収の有無、発がん性分類：日本産業衛生学会の許容濃度等の勧告(2019年度)を参照した。
- ・管理濃度：厚生労働省の発表している管理濃度（2018年度）の情報を参照した。
- ・ACGIH-TLVs、BEIs4): ACGIH (2019年度)を参照した。
- ・GHS有害性データの見直し：厚生労働省「職場のあんぜんサイト GHS モデルラベル・SDS 情報」(2019年度)を参照した。

・化学防護手袋の透過試験データ：化学防護手袋メーカーがホームページやカタログ等で公表している「化学物質に対する化学防護手袋の素材ごとの透過時間」を整理・追加した。

##### 2. ケミカルインデックスの使い方

現在のケミカルインデックスは化学防護手袋研究会の会員登録をした

後、化学防護手袋研究会のホームページ <https://chemicalglove.net/>を開き、会員サイトへアクセスすることができる。メニュー画面にてカタカナ名（全角、半角）、CAS No.のどれでも、検索欄に記載することにより、順次あてはまる物質名が絞られ表示される。表示された化学物質名から対象物質をクリックするとデータが表示される。この例を表 19 に示した。

#### D. 研究発表（田中茂）

##### 【論文発表】

- Hiroyuki MIYAUCHI, Shigeru TANAKA, Tetsuo NOMIYAMA, Yukio SEKI, Shun'ichiro IMAMIYA, Kazuyuki OMAE : N,N-dimethylformamide(DMF) vapor absorption through the skin in workers. J Occup Health 43, 92-94 (2001)
- Tetsuo NOMIYAMA, Hiroshi NAKASHIMA, Li Ling CHEN, Shigeru TANAKA, Hiroyuki MIYAUCHI, Tsuneyuki YAMAUCHI, Haruhiko SAKURAI, Kazuyuki OMAE : N,N-dimethylformamide: significance of dermal absorption and adjustment method for urinary N-methyl- formamide concentration as a biological exposure item. Int Arch Occup Environ Health 74, 224-228 (2001)
- Hiroyuki MIYAUCHI, Shigeru TANAKA, Tetsuo NOMIYAMA, Shunichiro IMAMIYA, Yukio SEKI: Comparison of degradation and permeation tests using four organic solvents on chemical protective gloves commercially available in Japan. J Science of Labour, 80(3), 118-122 (2004)
- Yoko TSUDA, Hiroyuki MIYAUCHI, Aoi

MINOZOE, Shigeru TANAKA, Heihachiro ARITO, Teruomi TSUKAHARA, Tetsuo NOMIYAMA : Seasonal difference in percutaneous absorption of N,N-Dimethylformamide as determined using two urinary metabolites. J Occup Health 56(4), 252-259 (2014)

- 加部勇, 鶴岡寛子, 幸地勇, 古賀安夫, 江口将史, 松井智美, 伊藤理恵, 徳地谷洋子, 宮内博幸, 田中茂 : 事業場における化学防護手袋の選択、着用、保守管理等に関する実態調査 日本産業衛生学雑誌 59(4), 135-143(2017)

- Nakano M, Omae K, Takebayashi T, Tanaka S, Koda,S : Epidemic of bladder cancer:ten cases of bladder cancer in male Japanese workers exposed to ortho-toluidine. J Occup Health.60 (4) : 307-311(2018)

##### 【学会発表】

- 和田丈晴、霧島雅明、田中茂 : 化学防護手袋のo-トルイジン透過性、第45回日本産業衛生学科産業中毒・生物学的モニタリング研究会（鶴岡）(2017)
- 田中茂 : 経皮吸収による曝露を防ぐ-oルトトルイジンによる膀胱がん発症から学ぶ-日本作業環境測定協会 (2017)
- 田中茂 : 化学物質の経皮吸収ばく露と防護、第90回日本産業衛生学会:自由集会 (2017)
- 田中茂 : 経皮吸収による化学物質の曝露を防ぐ(化学防護手袋を学ぶ)、日本労働安全衛生コンサルタント会

(2018)

・田中茂：オルトトルイジンの経皮吸収による膀胱がん発症から学ぶ「化学防護手袋の選定、使用、交換を提案する」、第 62 回中国四国合同産業衛生学会産業衛生技術部会研修会 (2018)

・藤田ゆかり、田中茂、津田洋子、宮内博幸：シート状サンプラーによる手袋内の皮膚表面積濃度測定方法の開発 第 91 回日本産業衛生学会（熊本市国際交流会館） (2018)

・寺内靖裕、杉山浩明、田中茂、宮内博幸：化学物質のリスクアセスメントや化学防護手袋の透過に対する PID センサの活用 第 91 回日本産業衛生学会（熊本市国際交流会館） (2018)

・牛澤浩一、小田あゆみ、丹羽佳織、藤原茂己、田中茂：実験用途を考慮した経皮吸収防止のための薄手手袋 2 枚重ねの有効性についての検討 第 91 回日本産業衛生学会（熊本市国際交流会館） (2018)

・田中茂：自由集会（産業中毒・生物学的モニタリング研究会）：o-トルイジンに対する化学防護手袋の性能試験、化学防護手袋の選定と廃棄（交換）時期を提案する 第 91 回日本産業衛生学会（熊本市国際交流会館） (2018)

・田中茂：耐透過性に優れた薄手手袋の開発、シンポジウム「最新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)

【書籍、雑誌発表】

・田中茂：知っておきたい保護具のはなし.中央労働災害防止協会(第 1 版 2009)(第 2 版 2013)(第 3 版 2015)

・田中茂：トピックス：化学防護手袋、適切に使用していますか？不適切な使用による経皮吸収を防ぐ。安全と健康 17(12), 84-87p (2016)

・田中茂：化学防護手袋の最近の動向。セイフティダイジェスト 62(12), 14-16 (2016)

・大前和幸、加部勇、甲田茂樹、平川秀樹、田中茂：座談会：経皮吸収における健康障害事例をめぐって。作業環境 38(6), 4-20 (2017)

・田中茂：トピックス中災防ボックス「知っておきたい保護具のはなし（第 4 版）」セイフティダイジェスト 63(10), 38-43 (2017)

・田中茂：皮膚からの吸収・ばく露を防ぐ(第 1 報)ーオルト-トルイジンばく露による膀胱がん発生から学ぶー中央労働災害防止協会 (2017)

・田中茂：皮膚からの吸収・ばく露を防ぐ(第 2 報)ー化学防護手袋の適正使用を学 1 ー、中央労働災害防止協会 (2018)

・田中茂：中災防ボックス、知っておきたい保護具のはなし、(第 1 版) 中央労働災害防止協会 (2017)

・武林亨、田中茂、中野真規子、岩澤聡子：国内外の産業医学に関する文献紹介「化学物質の経皮吸収と職業がん」産業医学ジャーナル 41 (2) , 89-93 (2018)

・田中茂、宮内博幸、寺内靖裕、和田

丈晴：経皮ばく露防止のための保護具(化学防護手袋)、労働衛生工学 57, 12-21 (2018)

・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)

・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：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 安全と健康 70(11), 40-44 (2019)

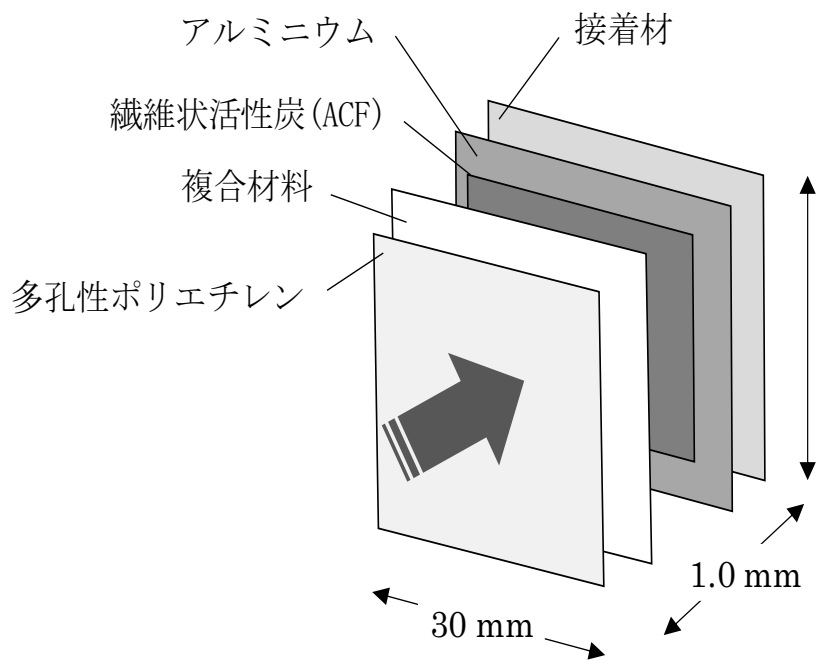


図1 サンプラー構造図

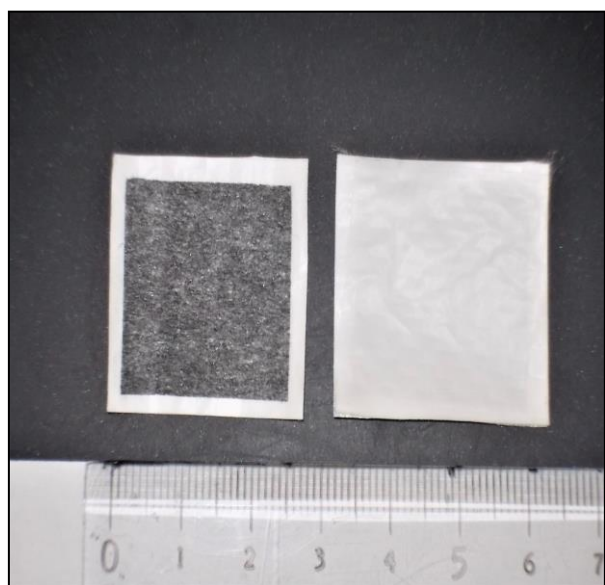


図2 サンプラーの外観と ACF

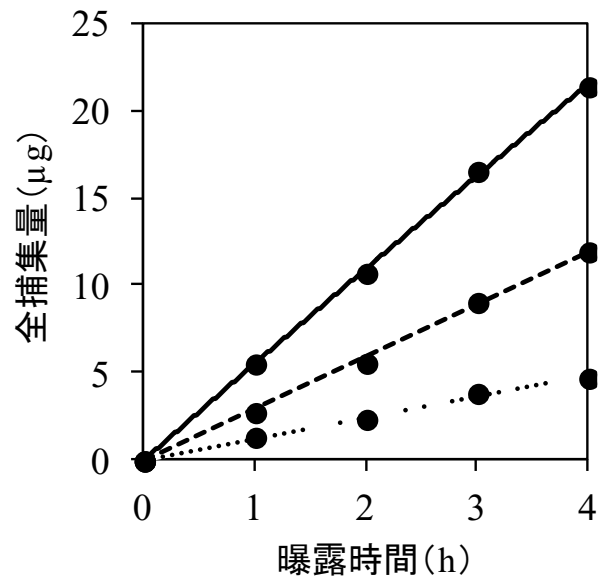


図3 全捕集量と曝露時間との関係図

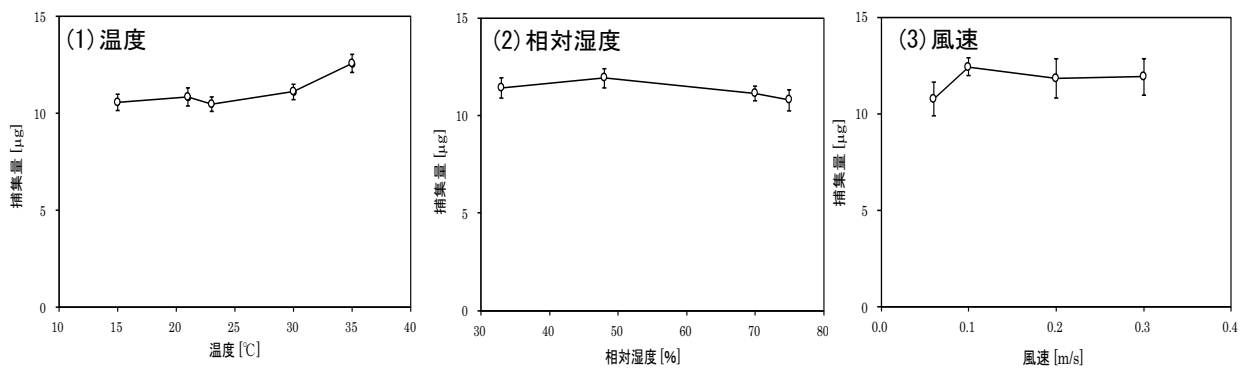


図4 トルエン捕集量と環境要因 (1)温度、(2)相対湿度、(3)風速との関係



図 5-1 ニトリルゴム (薄手)



図 5-2 ポリエチレン (薄手)



図 5-3 ポリウレタン (厚手)



図 5-4 ポリウレタン (薄手)



図 5-5 EVOH+ポリエチレン



図 5-6 EVOH+ナイロン



図 5-7 EVOH+ポリエチレン (5層)



図 6 手モデル表面へ貼り付けたシート状サンプラー



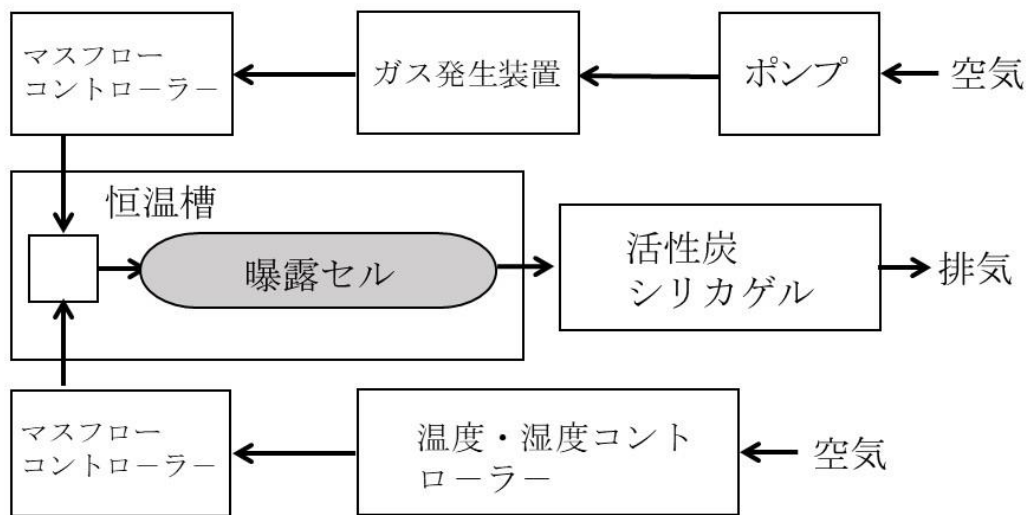


図 7 実験装置の構造図



図 8 実験装置の写真

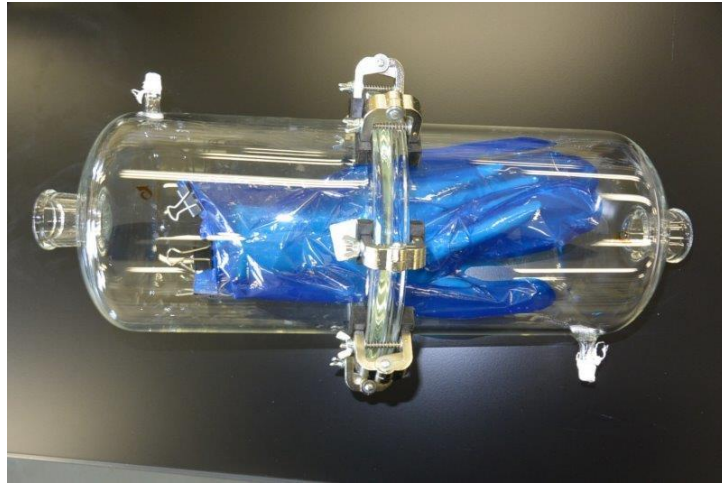
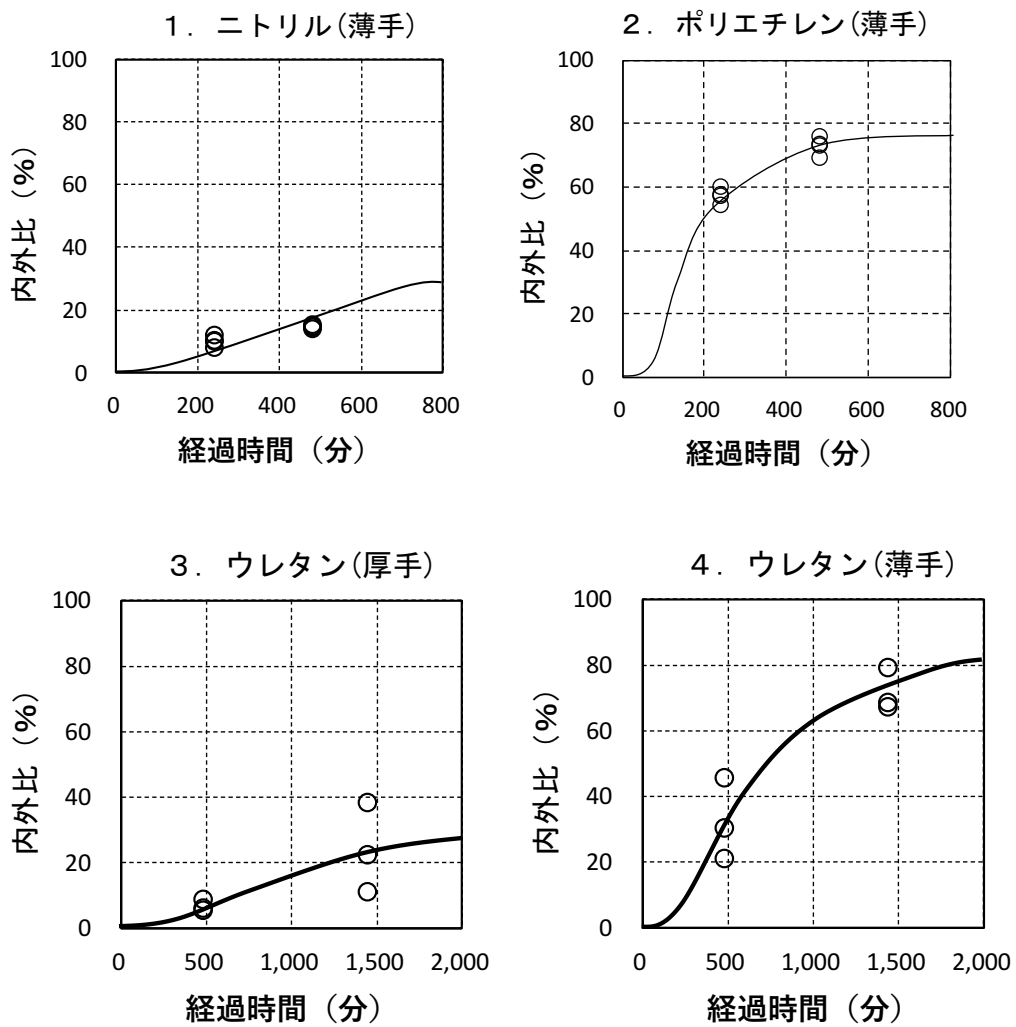


図 9 曝露セルの写真



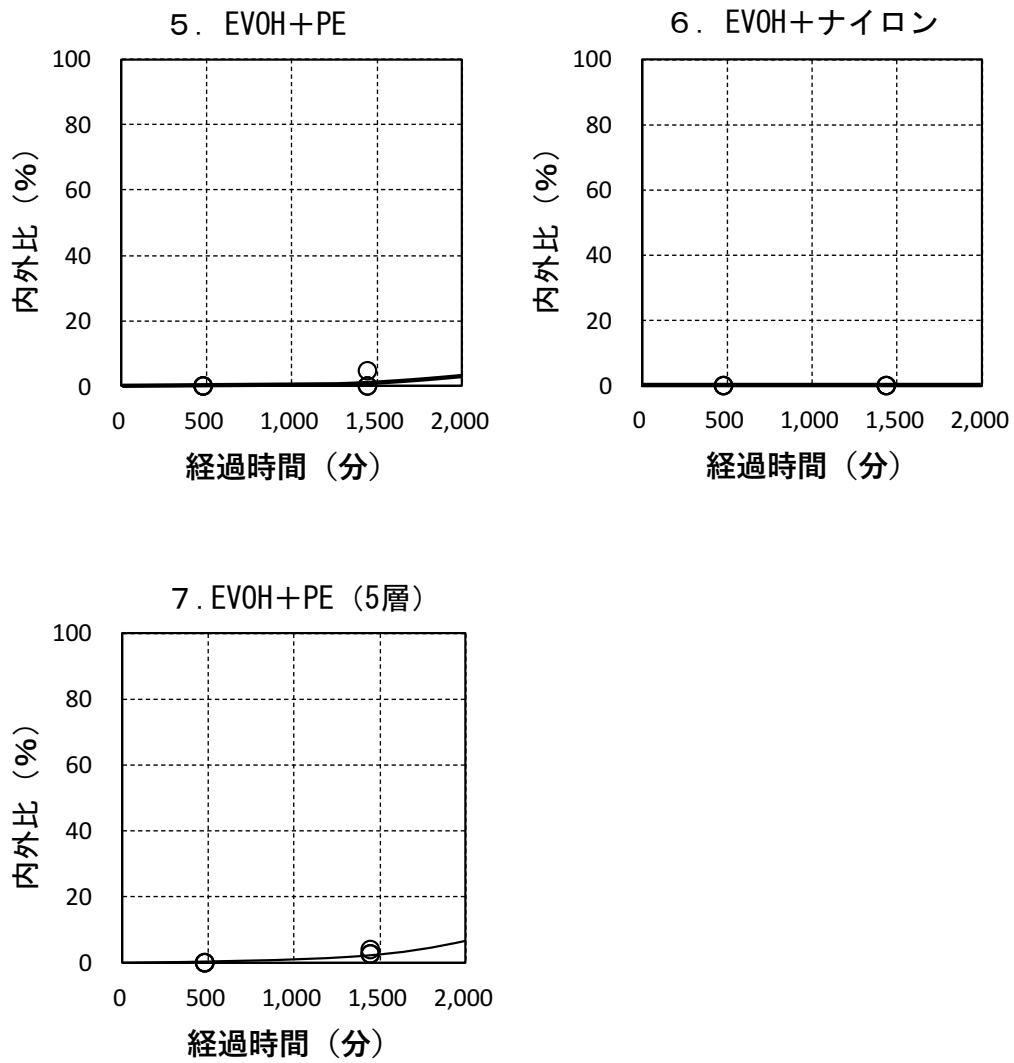


図 10 サンプラーのサンプリング時間と捕集されたトルエン量の関係



図 11 実験室風景

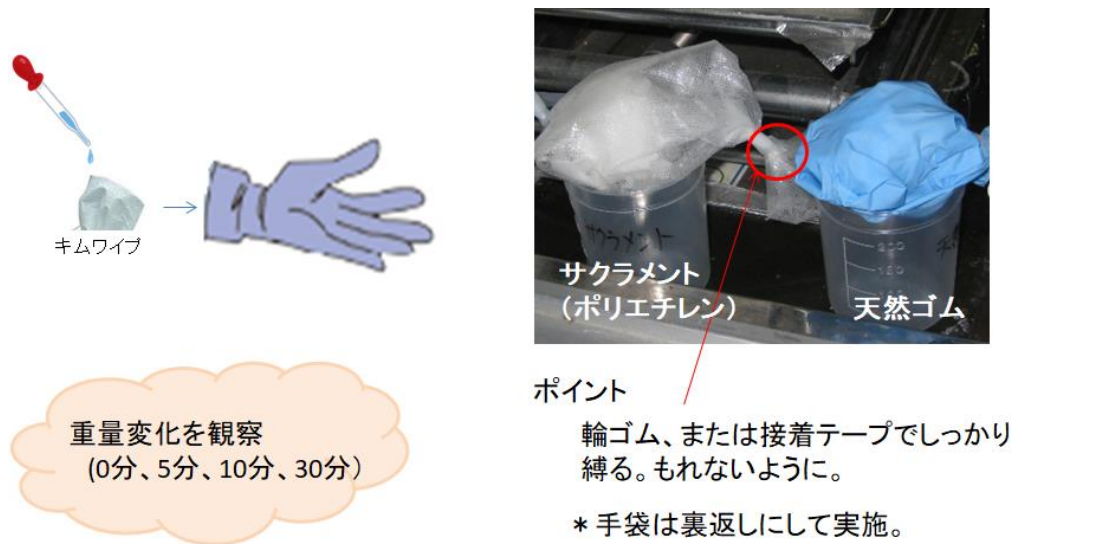


図 12 重量法測定イメージ

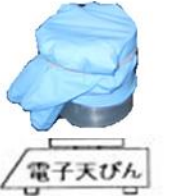
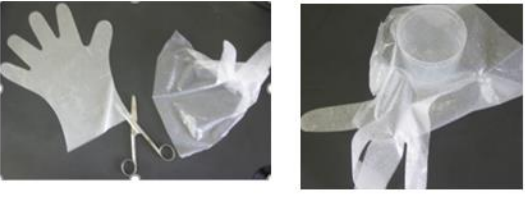

1)	 <p>キムワイブ</p> <p>実験は裏返しで使用</p>	 <p>電子天びん</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 手間が簡単。</li> <li>• 手袋の表面積はアバウト。</li> </ul>
2)	 <p>4-1 4-2 4-3</p>	 <p>電子天びん</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 輪ゴムでのシールがやや手間。</li> <li>• 表面積は正確。</li> </ul>
3)		 <p>電子天びん</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 輪ゴムでのシールが簡単。</li> <li>• 表面積は正確。</li> </ul>

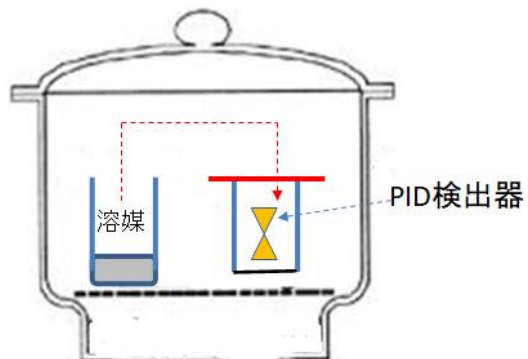
図 13 重量法で検討した測定方法

### 個人用PID式モニター Cub

検出範囲: 1ppb~5,000ppm

対象物質: 300物質以上

理研計器株式会社



- ①溶媒の入ったビーカーをデシケータの中に入れる。
- ②ふたをして3分放置。
- ③手袋膜で被った入れたカップに入れたPID検出器、測定開始

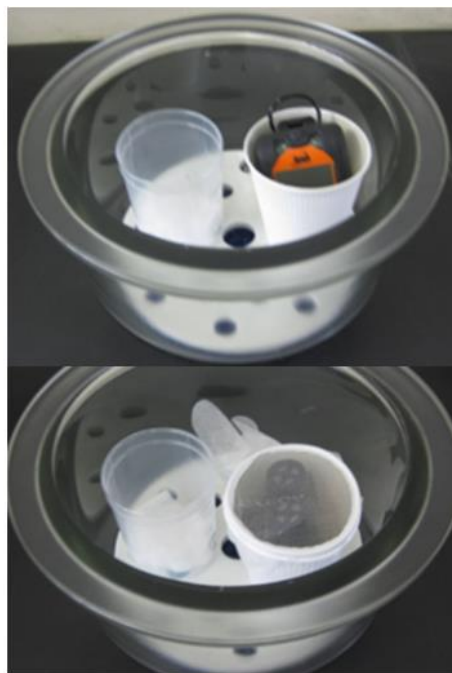


図 14 PID 式モニターCub を使用した簡易測定法



図 15 本実験で使用したカップとシール

## クロロホルムとジクロロメタンについて濃度を検討



### 手順

1. グローブに手を入れて2分以上待つ
2. 手を抜いた後にグローブの掌部分にピペットで200  $\mu\text{L}$ を付着させ、10分待つ
3. ガス検知管を入れて手袋内側の濃度を測定する
4. 3回実施して平均値と標準偏差を計算する



上) CPとPE、下) NTとCP の2枚重ね

ラボ用途として短時間利用かつ溶剤を付着させた場合でもすぐに取り外すことを想定した検討



シルバーシールド

10

図 16 実験方法

## 手袋内側と気中(外側)の濃度を比較



### ニトリルの薄手手袋



濃度測定器:  
理研計器販売  
(ion science  
社製造)のCUB



・手袋中にCUBを入れる  
・溶剤付着なし  
・口の密封なし

・手袋中にCUBを入れる  
・溶剤付着あり  
・口の密封なし

・手袋中にCUBを入れる  
・溶剤付着あり  
・口の密封あり

左の手袋に溶剤を付着させた際の気中濃度(手袋外側)

10

図 17 実験方法

テトラヒドロフランを薄手ニトリル手袋に0.2mL  
付着させた後の手袋内側と気中(外側)の濃度

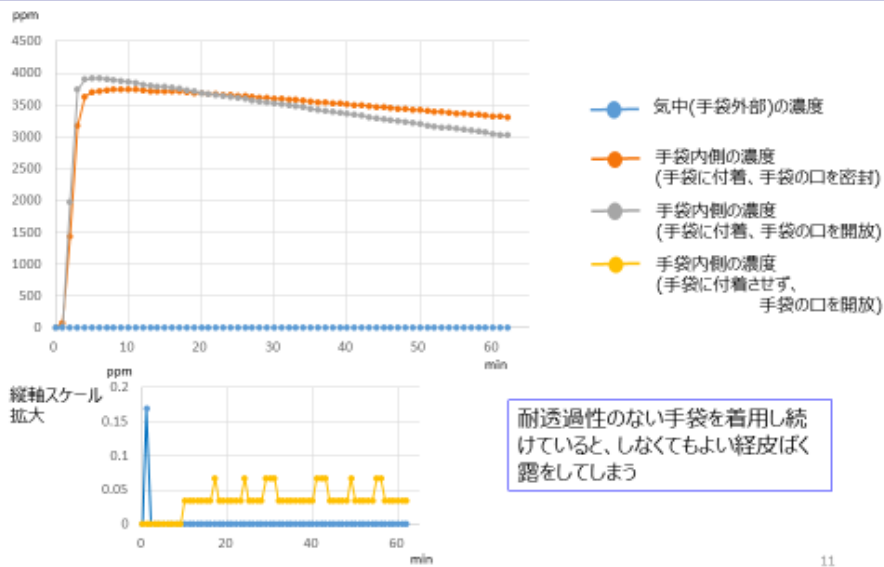


図 18 ガス検知器を用いた手袋の外と内の THF 濃度結果

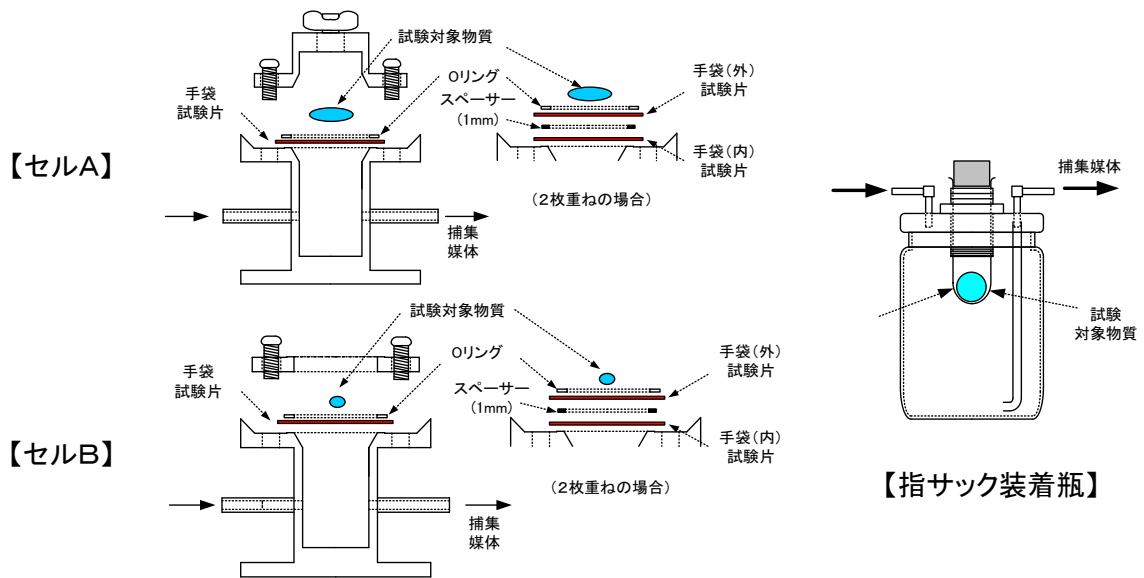


図 19 簡易透過セル (A) (B) 及び指サック装

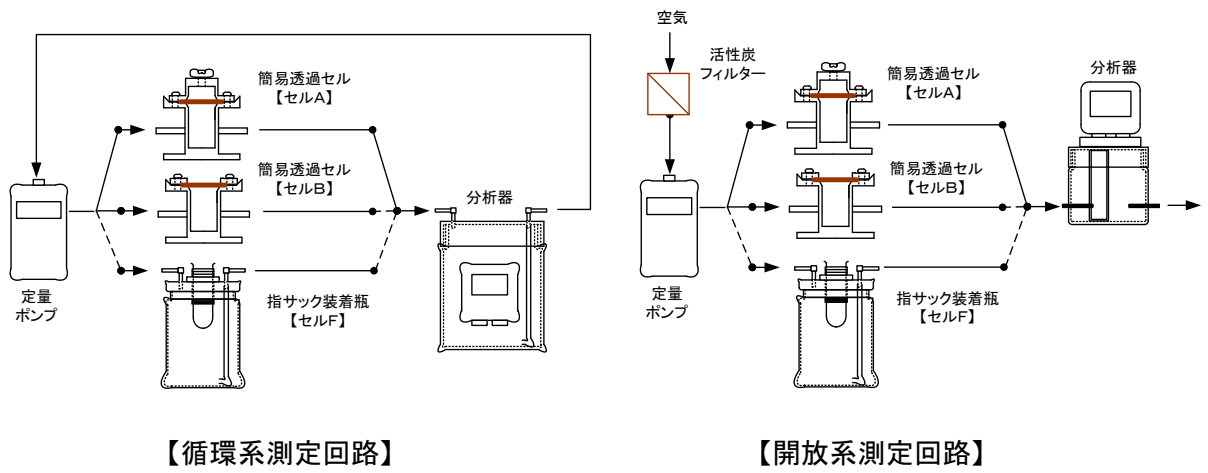


図 20 試験回路



図 21 循環系測定回路及び開放系測定回路の測定装置



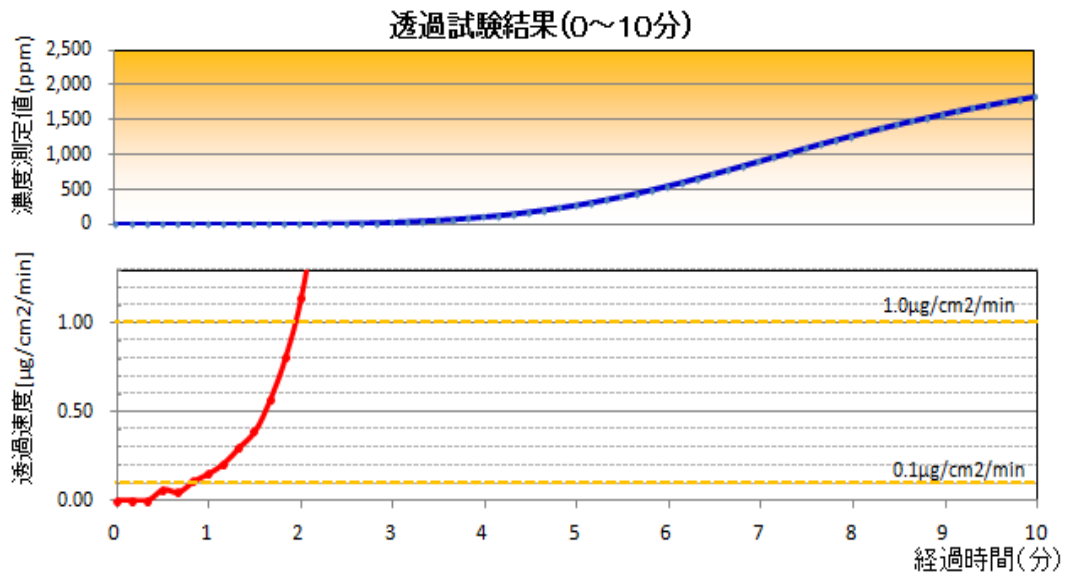


図 22 ニトリルゴム手袋の透過試験結果 (例)

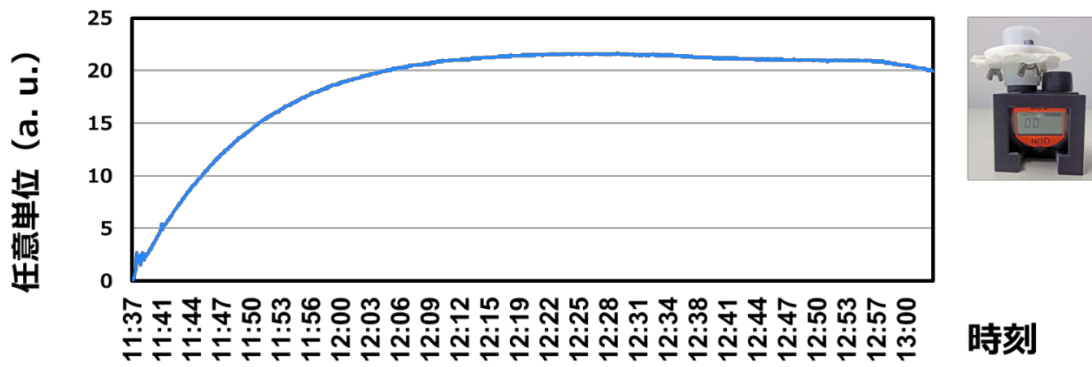


図 23 ブランクの測定例 (例 ニトリル/ネオプレン : Ansell 93-260)



図 24 測定方法 A の装置



図 25 測定方法 B の装置

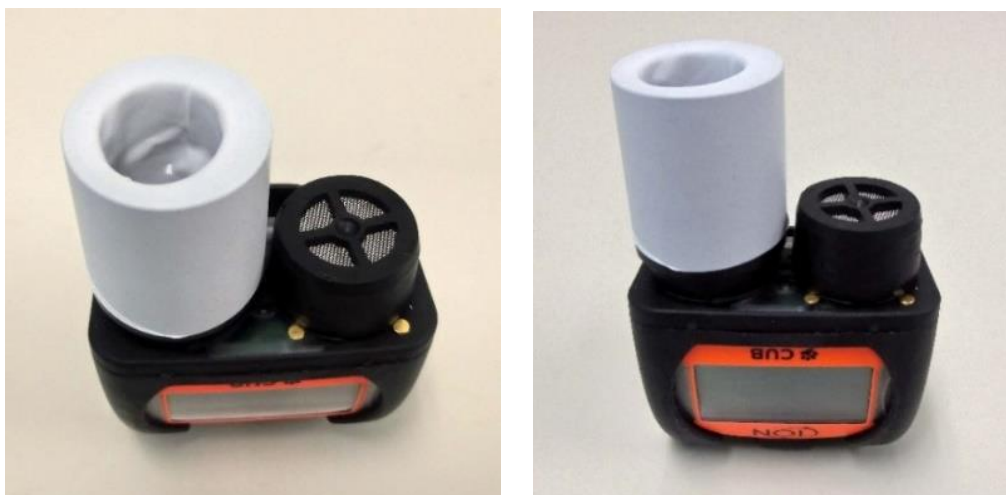


図 26 測定方法 C の装置



図 27 ジグの作成

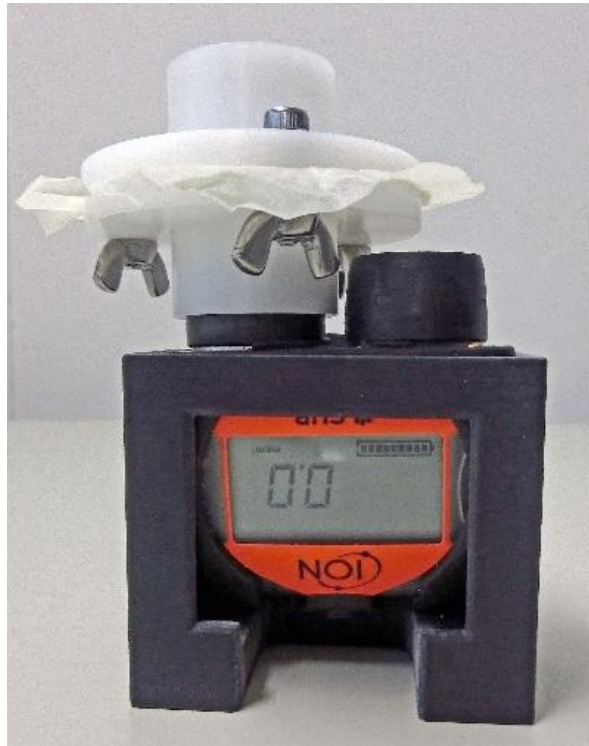


図 28 測定方法 D の装置

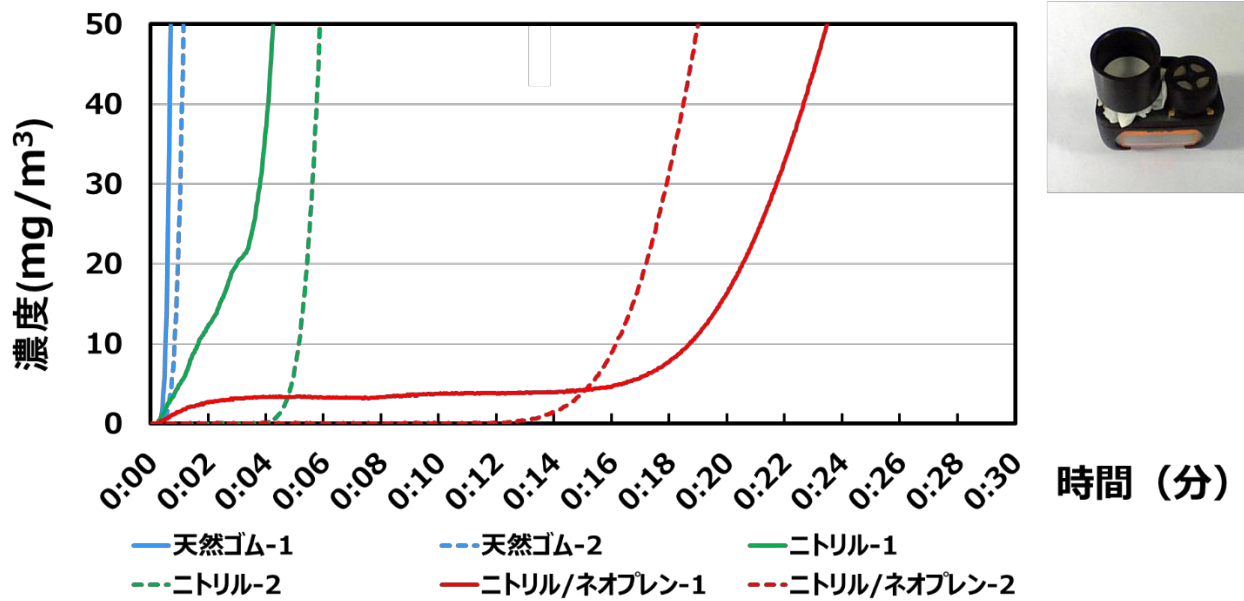


図 29 ゴム系/エタノールの透過濃度の経時変化 (測定方法 A)

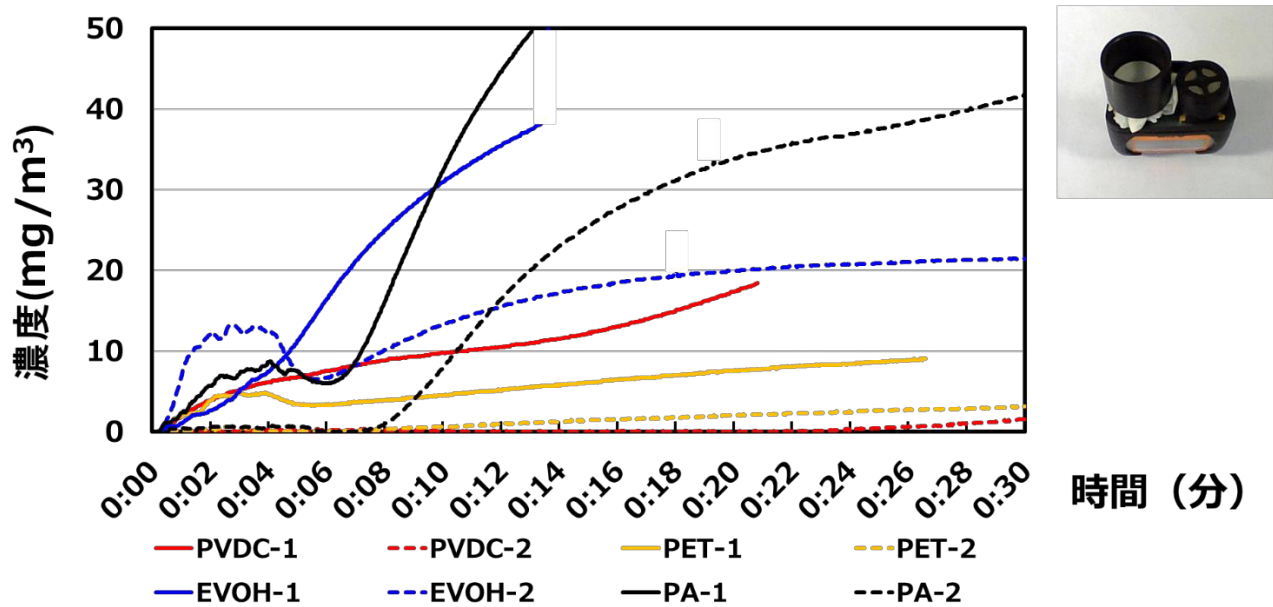


図 30 フィルム系/エタノールの透過濃度の経時変化 (測定方法 A)

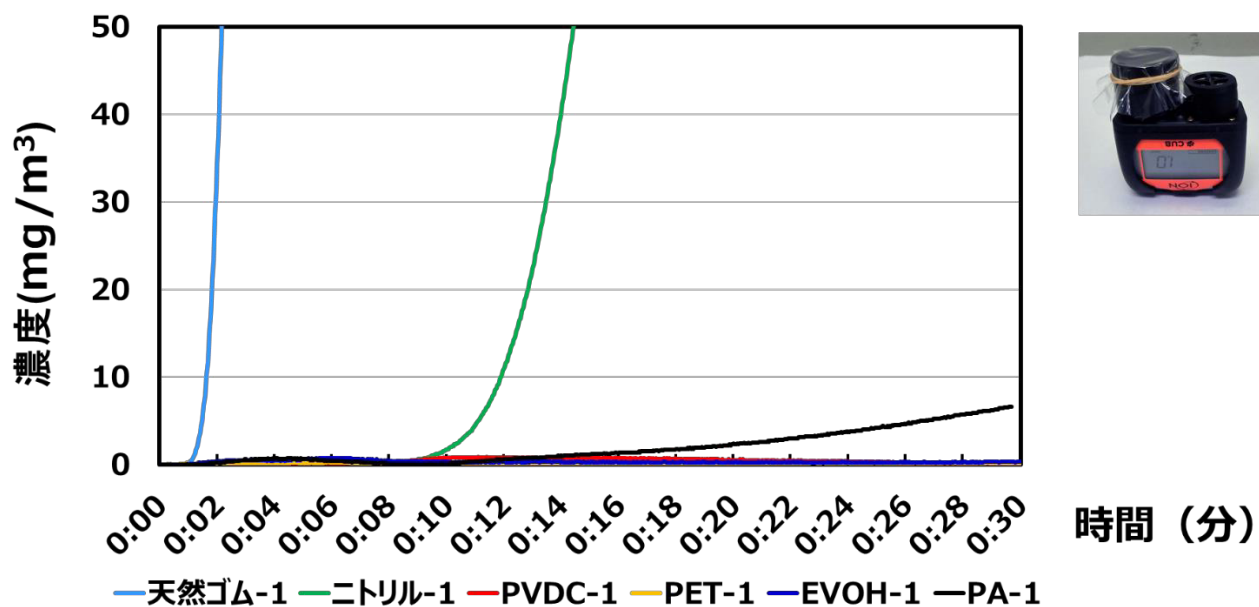


図 31 ゴム系・フィルム系/エタノールの透過濃度の経時変化 (測定方法 B)

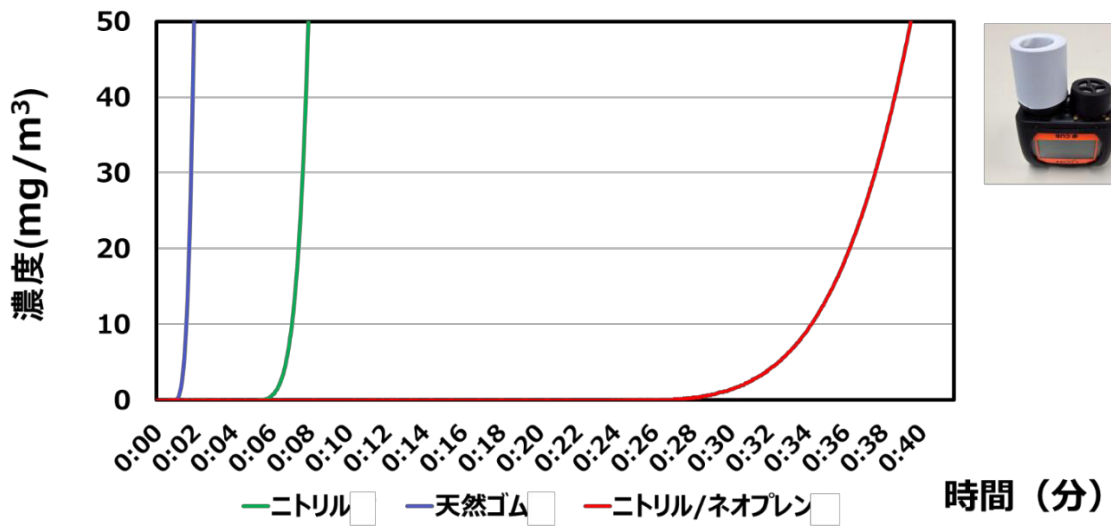


図 32 ゴム系/エタノールの透過濃度の経時変化 (測定方法 C)

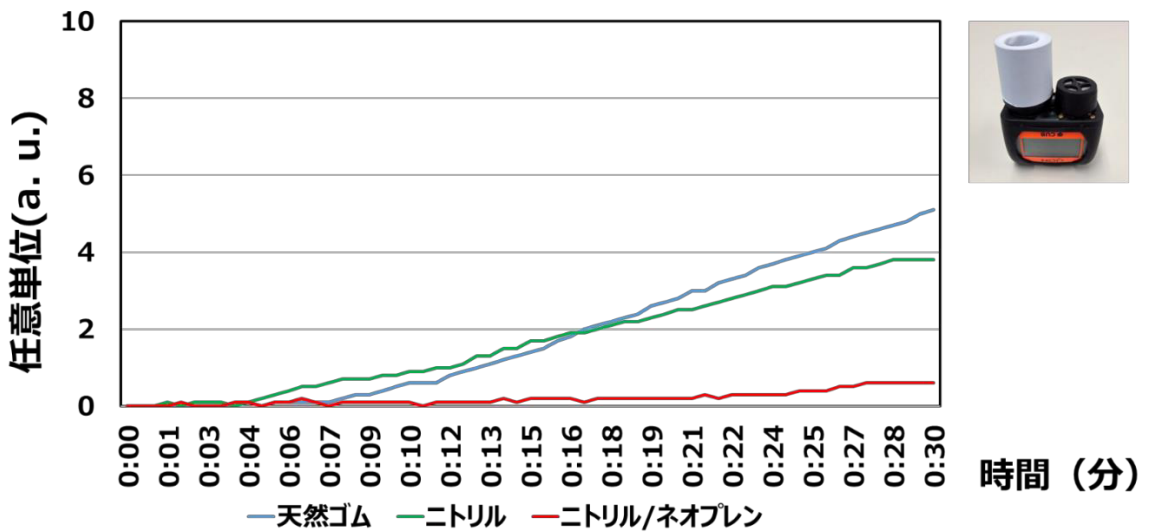


図 33 ゴム系/測定対象外のガスの透過濃度の経時変化 (測定方法 C)

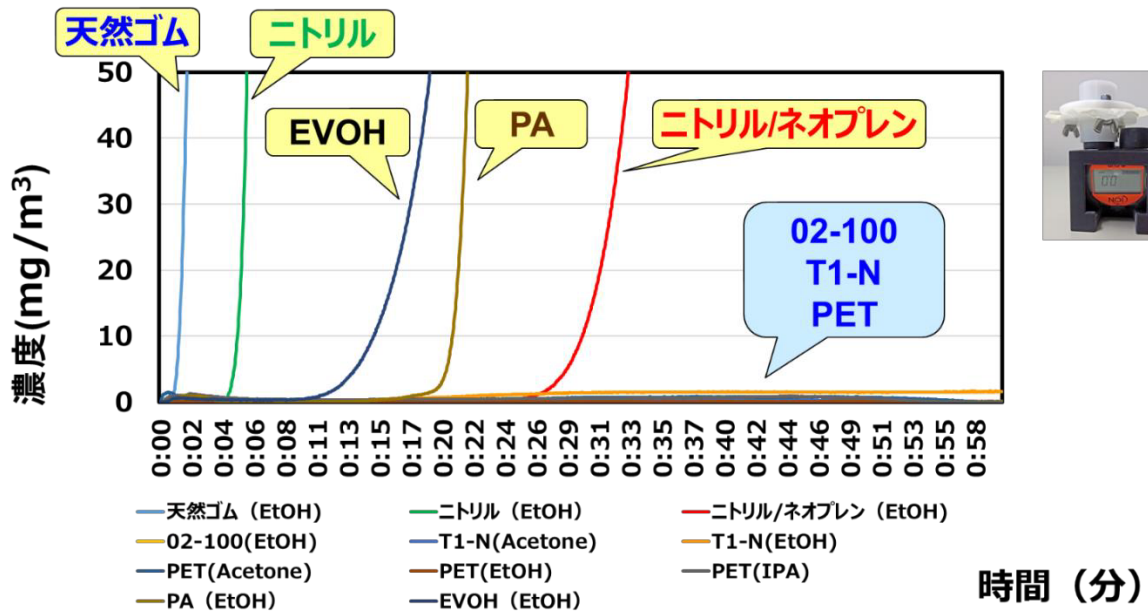


図 34 ゴム系・フィルム系/エタノール・アセトン・2-プロパノールの透過濃度の経時変化-1  
(測定方法 D)

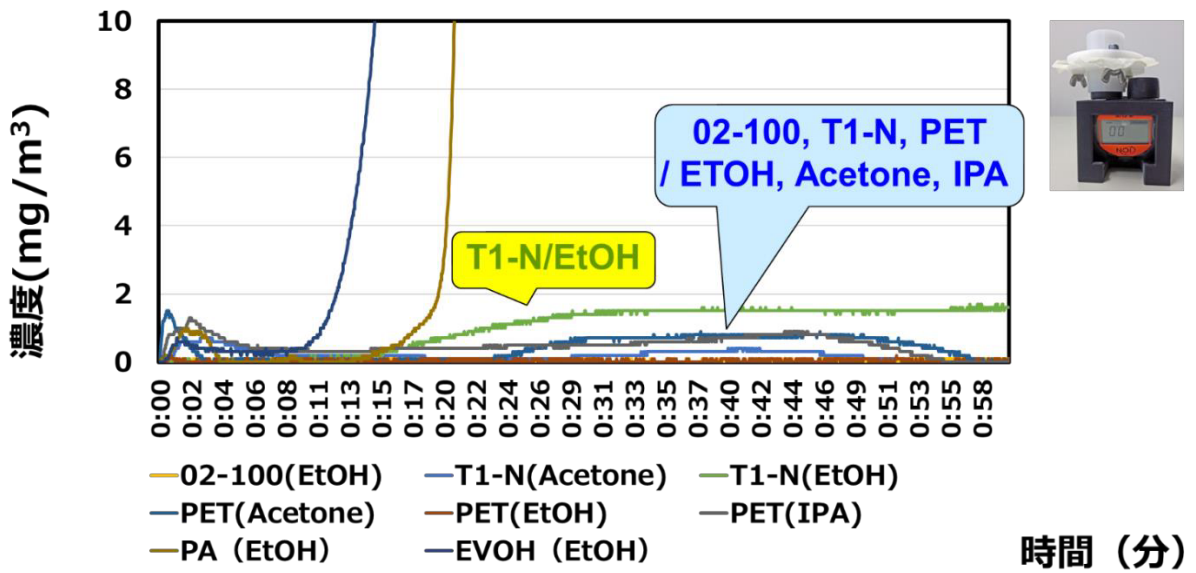


図 35 ゴム系・フィルム系/エタノール・アセトン・2-プロパノールの透過濃度の経時変化-2  
(測定方法 D)

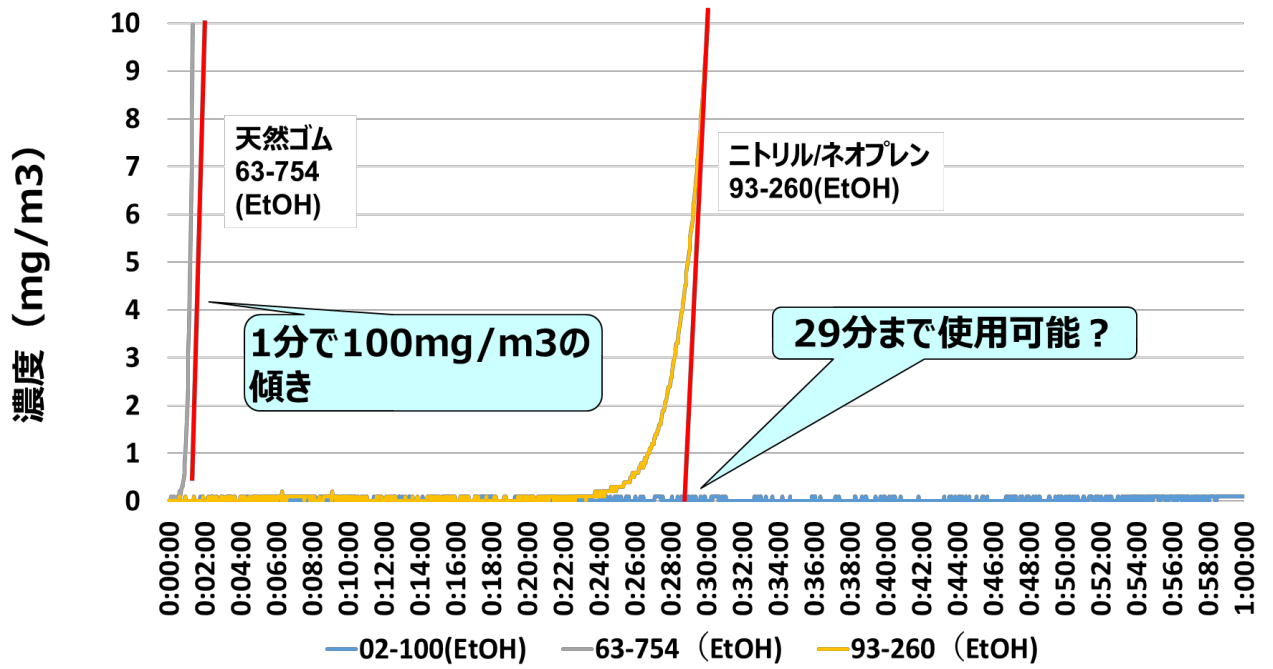


図 36 ゴム系/エタノールの透過濃度の経時変化（測定方法 D）  
と JIS で規定された透過量の算出

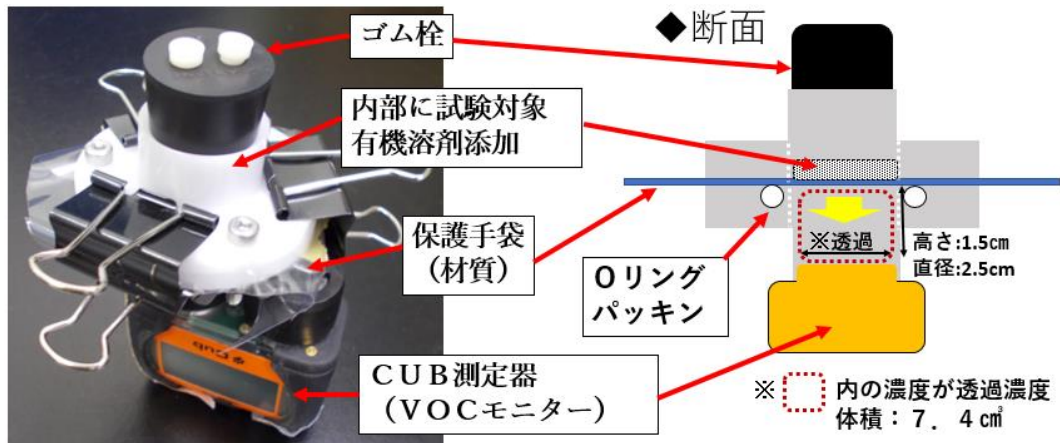


図 37 使用した簡易透過試験装置





図 38 装置の組立方法



図 39 校正又は濃度確認

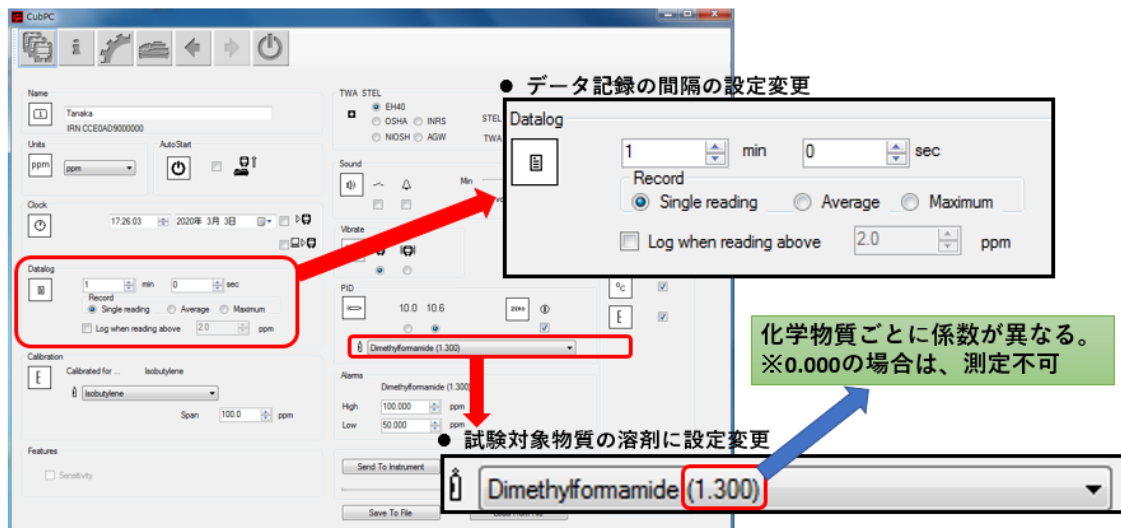


図 40 対象物質の設定とデータ記録間隔の設定変更

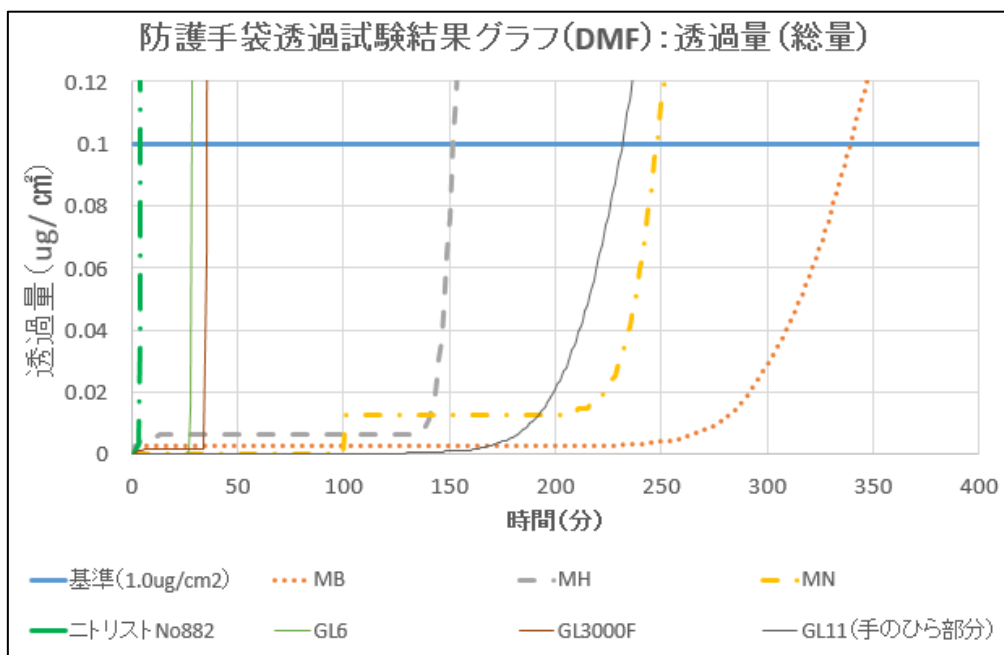


図 41 DMF に対する手袋の透過濃度の推移



図 42 目視上劣化が確認できた手袋 (写真)

(下記のスケジュールで再使用による透過試験を行った GL-11 の DMF 透過試験結果)

➤ GL-11は、DMF透過試験において目視上劣化がなく、再使用を検討する防護手袋の中で透過時間（1 ug/cm<sup>2</sup>超過時間）が最も長かった。



◆GL-11の試験内容

①残留濃度確認試験  
 使用后（透過試験後）の防護手袋素材内部における有害物質残留濃度確認  
 ⇒再装着時におけるばく露状況の把握

②再使用試験  
 ①の試験結果において、防護手袋素材内の有害物質残留量が許容できることを確認した後に、再度透過試験を実施  
 ⇒初期使用と再使用の透過試験結果から再使用の可能性を検討

試験日	試験項目	DMF添加 (1ml)	透過量0.1ug/cm <sup>2</sup> 超過時の時間 (分)
① 初期 (3/23)	透過試験	有	232
② 試験2日後 (3/25)	残留濃度確認試験	無	4
③ 試験7日後 (3/30)	残留濃度確認試験	無	>700
④ 試験8日後 (3/31)	再使用透過試験	有	288
⑤ 試験9日後 (4/1)	残留濃度確認試験	無	2

※各試験終了後のG-11試料は、付着しているDMFをキムワイプで拭き取り、室温（約25℃）で保管  
 防護手袋の劣化状況：①～⑤の試験結果後、DMFによる劣化（目視上）はなかった

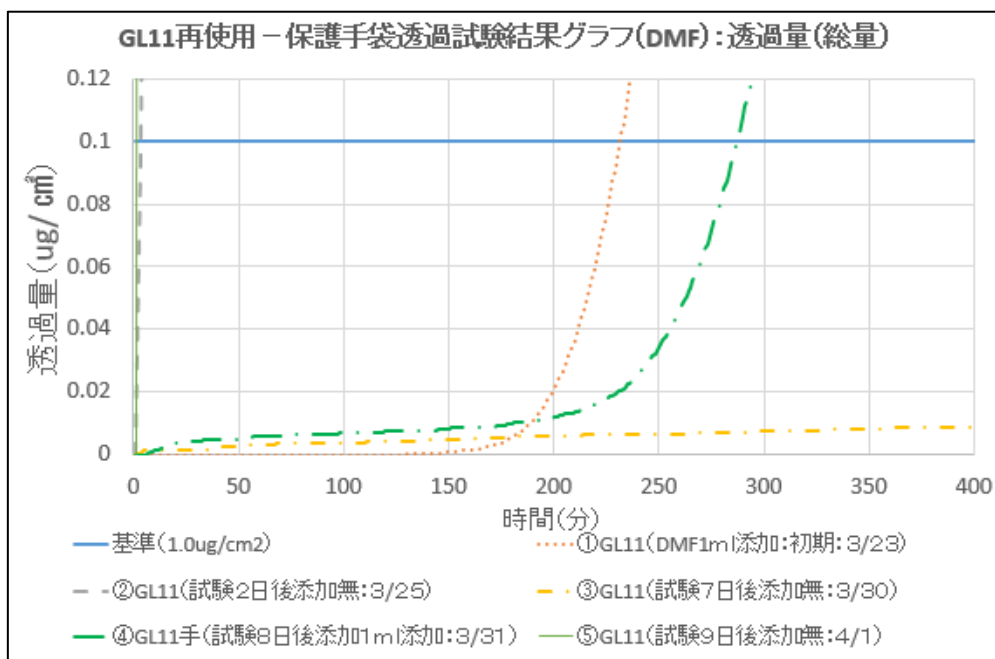


図 43 GL-11 の DMF に対する試験結果

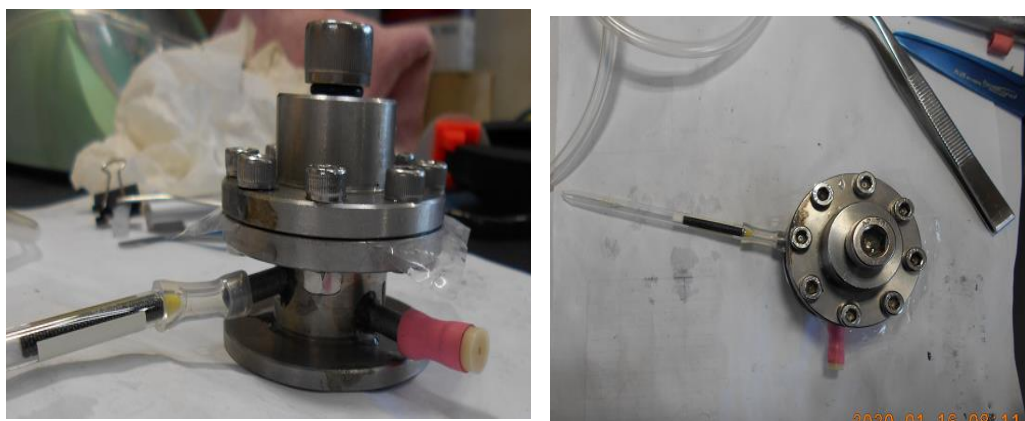


図 44 使用した簡易透過試験装置 (直径 55 mm、高さ 45 mm)

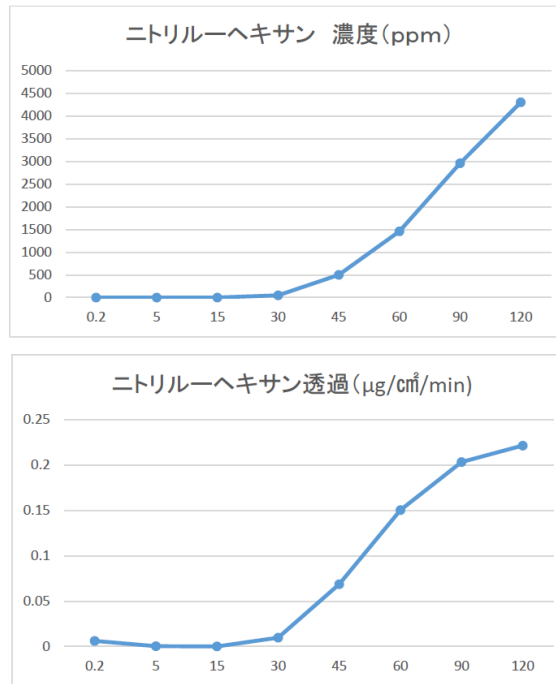


図 45 ニトリル手袋の経過時間に対する n-ヘキサン濃度と透過濃度の関係

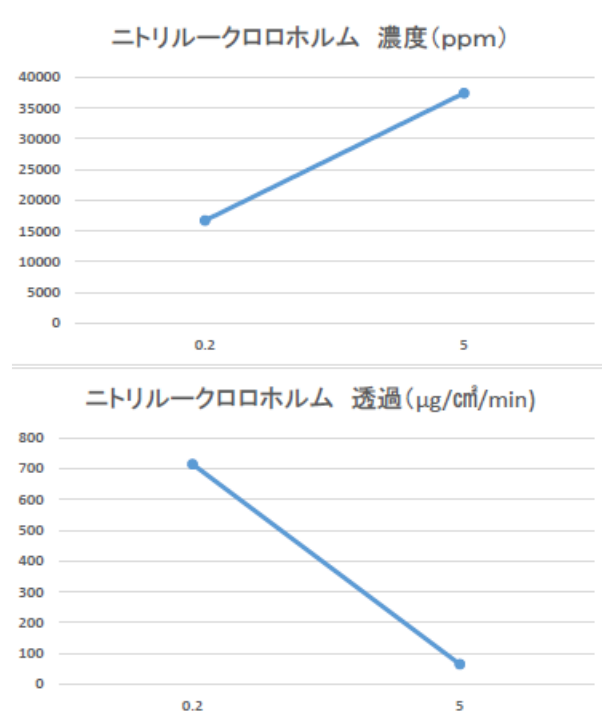


図 46 ニトリル手袋の経過時間に対するクロロホルム濃度と透過濃度の関係

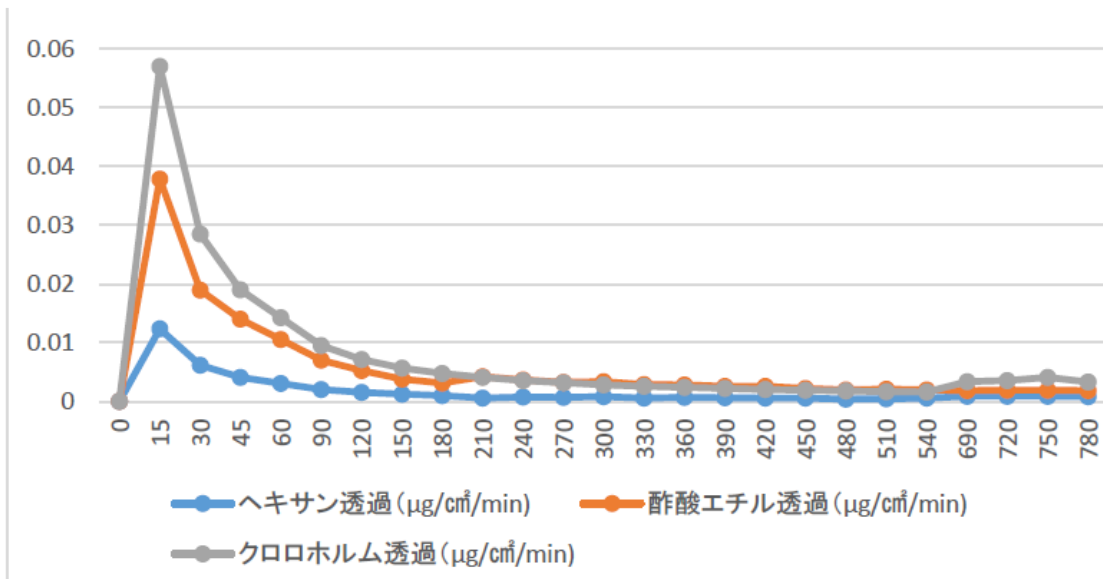


図 47 3 種類の有機溶剤混合におけるガード MB (EVOH 手袋) の透過時間に対する透過濃度の関係

表 1 GC の分析条件

機器	GC-FID (Agilent Technologies製)
カラム	DB-WAX 30 m×0.32 mm, 0.50 μm
カラム温度	40°C (1min) - 10°C/min - 80°C
注入方法	スプリットレス
注入口温度 (°C)	180
検出器温度 (°C)	200
注入量 (μL)	1
トータルガス流量 (mL/min)	He 40.0
脱着溶媒 (mL)	CS <sub>2</sub> 2

表 2 添加回収率の測定結果

トルエン濃度 (μg/mL)	脱着溶媒 (2 mL)	回収率 (%) (n = 5)		RSD (%)
		Mean	SD	
12.9	CS <sub>2</sub>	101.6	7.4	7.3
64.7		100.5	3.5	3.5
129.4		93.9	6.6	7.0
258.8		95.8	4.3	4.5



表3 サンプラー捕集後の保存安定性

保存温度(°C)	経過日数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
25	平均残存率(%)	100.0	101.0	95.4	94.2	97.3	-	-	-	92.6	92.3
	標準偏差		5.59	7.63	2.90	6.24	-	-	-	3.20	4.16
4	平均残存率(%)	100.0	103.8	97.4	-	-	-	101.6	100.4	101.4	98.4
	標準偏差		7.40	7.65	-	-	-	5.42	8.79	5.24	4.37

表4 使用機器一覧表

種類	使用機器名
温湿度・流量制御装置	微小流量用温湿度制御装置(KTC-Z02A-S) コトヒラ工業株式会社
ガス発生装置	校正用ガス調製装置 パーミエーター(PD-1B) ガステック株式会社
空調機	精密空調・局所空調(PAU-800S) 株式会社アピステ

表 5 試験対象手袋一覧表

No	素材	トルエン 透過時間	厚さ(mm) 平均(範囲)	重さ (g/m <sup>2</sup> )	サイズ	長さ (cm)
1	ニトリル(薄手)	不明	0.10 (0.10-0.12)	81.7	L	30
2	ポリエチレン(薄手)	不明	0.02 (0.02-0.02)	8.8	フリー	24
3	ポリウレタン(厚手)	不明	0.90 (0.78-1.10)	136.7	L	26
4	ポリウレタン(薄手)	不明	0.20 (0.15-0.30)	19.9	L	30
5	EVOH+PE	480分以上	0.09 (0.09-0.09)	9.3	—	41
6	EVOH+ナイロン	480分以上	0.06 (0.06-0.06)	16.3	L	41
7	EVOH+PE(5層)	480分以上	0.10 (0.09-0.10)	10.9	L	24

表 6 サンプラーのサンプリング時間と捕集されたトルエン量の内外比

No.	製品名	経過時間(分)	内外比(%) <sup>1)</sup>			SD(%) <sup>2)</sup>	AM(%) <sup>3)</sup>	RSD(%) <sup>4)</sup>
1	ニトリル(薄手)	240	10.3	8.1	12.0	1.6	10.2	15.7
		480	14.0	14.6	15.3	0.5	14.6	3.7
2	ポリエチレン(薄手)	240	57.6	54.0	60.2	2.5	57.3	4.4
		480	69.2	73.5	75.6	2.7	72.8	3.7
3	ウレタン(厚手)	480	6.0	5.6	8.9	1.5	6.8	21.2
		1440	38.6	22.6	11.1	11.3	24.1	46.8
4	ウレタン(薄手)	480	21.3	45.7	30.5	10.1	32.5	30.9
		1440	67.3	79.3	68.8	5.4	71.8	7.5
5	EVOH+PE	480	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.0	0.1未満	0.0
		1440	0.1	4.9	0.1未満	2.3	1.7	137.9
6	EVOH+ナイロン	480	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.0	0.1未満	0.0
		1440	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.0	0.1未満	0.0
7	EVOH+PE(5層)	480	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.0	0.1未満	0.0
		1440	2.6	2.8	4.0	0.6	3.1	19.4

1) 内外比: 内側量/外側量 2)SD: 標準偏差 3)AM:算術平均 4)RSD: 相対標準偏差

表7 作業時間 60 分間におけるニトリル手袋内側へのクロロホルムの透過量の測定

測定日-実験者	作業内容、使用状況等	クロロホルム	
		透過量 (mg/パッド)	単位面積・時間 当たりの透過量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ )
1-1	分液、洗浄、カラムクロマト (10分)	1.4	6.30
1-2	洗浄、反応準備、カラム (10分)	0.01	0.05
2-1	器具洗浄 30分、再結晶 30分	0.09	0.41
2-2	カラム	0.09	0.41
3-1	分液操作	0.19	0.86
3-2	カラム、洗い物	0.08	0.36
4-1	分液操作中手袋外側から溶媒がかかった	5.6	25.90
4-2	シリカルゲルカラム、分液	2.1	9.48
5-1	分液	0.06	0.27
5-2	カラム	0.20	0.90
6-1	分液	3.5	15.80
6-2	カラム (展開液クロロホルム使用)	0.31	1.40
7-1	分液	0.23	1.04
7-2	使用容器の洗浄	1.6	7.23
8-1	分液	0.03	0.27
8-2	反応の仕込みと、使用した器具洗浄	0.02	0.11

表8 重量法測定結果と透過率の変換式

時間/素材	重量(g)	ニトリル			透過率
時間(分)	17.9210	溶媒重量	残存率	透過量(g)	$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$
0	21.5140	3.593	100.00%	0.0000	
5	21.3030	3.382	94.13%	0.2110	191.8
10	21.0265	3.106	86.43%	0.4875	221.6
20	20.4480	2.527	70.33%	1.0660	242.3
30	19.6861	1.765	49.13%	1.8279	277.0

透過率を求める  
ことができる。

最初の溶媒量      30分で手袋を  
透過した溶媒量

$$\text{透過率}(\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}) = \frac{\text{透過重量}(\mu\text{g})}{\text{表面積}(\text{cm}^2) \times \text{時間}(\text{min})}$$

$$\frac{1.8279 \times 1,000,000 (\mu\text{g})}{220 \times 30}$$

手袋の表面積: 220 cm<sup>2</sup>

n

表9 ガス検知器法による測定結果

時間/素材	天然ゴム			透過率
(分)	PID検出量 (mg/m3)	透過重量 ( $\mu$ g)	$\mu$ g/cm2	$\mu$ g/cm2/min
0	10			
5	155.1	27.9	0.7	0.15
10	371.1	66.8	1.7	0.17
20	924.3	166.4	4.3	0.22
30	1355	243.9	6.3	0.21

透過率を求めることができる。

\*カップ内の容積:180ml

30分で手袋を透過した溶媒量

$$\text{透過率}(\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}) = \frac{\text{透過重量}(\mu\text{g})}{\text{表面積}(\text{cm}^2) \times \text{時間}(\text{min})}$$

$$\frac{243.9}{38 \times 30}$$

表10 簡易測定法で得られた透過率

重量法とPID法を併せて表示

↓ 手袋の材質 溶媒

時間/方法	アセトン		ヘキサン		エタノール		DMAC	
	透過率 (重量法)	透過率 (PID)	透過率 (重量法)	透過率 (PID)	透過率 (重量法)	透過率 (PID)	透過率 (重量法)	透過率 (PID)
5	191.8	0.05	8.5	3.27	0.91	0.07	-4.9	0.00
10	221.6	0.12	5.7	3.10	-0.4	0.06	-4.3	0.00
20	242.3	0.23	3.9	3.48	0.2	0.05	-3.0	0.00
30	277.0	0.30	4.7		3.0	0.05	-2.5	0.003

時間/方法	アセトン		ヘキサン		エタノール		DMAC	
	透過率 (重量法)	透過率 (PID)	透過率 (重量法)	透過率 (PID)	透過率 (重量法)	透過率 (PID)	透過率 (重量法)	透過率 (PID)
5	57.2	0.15	7.2	0.04	3.3	0.05	-2.8	0.01
10	93.2	0.17	5.2	0.56	0.7	0.04	-2.2	0.01
20	132.0	0.22	3.1	1.37	-0.1	0.04	-2.8	0.01
30	160.2	0.21	2.8	1.77	1.7	0.04	-2.8	0.004

時間/方法	アセトン		ヘキサン		エタノール		DMAC	
	透過率 (重量法)	透過率 (PID)	透過率 (重量法)	透過率 (PID)	透過率 (重量法)	透過率 (PID)	透過率 (重量法)	透過率 (PID)
5	28.0	0.09	177.9	1.17	2.5	0.07	0.2	0.01
10	20.9	0.08	192.3	0.99	2.1	0.06	0.2	0.01
20	20.6	0.06	185.4	1.04	1.7	0.06	0.5	0.02
30	19.3	0.07	182.1	1.02	1.6	0.06	0.4	0.02

透過率クラス	
E	非常に良い
VG	とても良い
G	良い
F	普通
P	悪い
N/R	勧められない

\*透過率クラスをセルに色表示

透過率クラス: 重量法 < PID

赤字: 重量増加

表 11 透過率の指標 (透過率クラス)  
Ansell 耐薬品ガイドより

クラス		透過率	1時間当たりの透過する化学物質の量*
E	非常に良い	0.9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ 未満	1-1/2滴
VG	とても良い	9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ 未満	1-5滴
G	良い	90 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ 未満	6-50滴
F	普通	900 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ 未満	51-500滴
P	悪い	9,000 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ 未満	501-5,000滴
NR	勧められない	9,000 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ 以上	5,000滴以上

表 12 薄手グローブ内側の濃度 (1枚および2枚重ね)

手袋の組合せ# (最初の5種のみ組合せなし)	クロロホルム (ppm)	ジクロロメタン (ppm)	手袋の組合せ	クロロホルム (ppm)	ジクロロメタン (ppm)
LT	400<	500<	CP(u)-LT(o)	128±115	500<
NT	400<	500<	CP(u)-NT(o)	28±13	500<
CP	400<	500<	CP(u)-CP(o)	126±25	500<
PE	400<	190±36	CP(u)-PE(o)	51±43	94±15
PP	400<	363±118	CP(u)-PP(o)	300<	500<
LT(u)-LT(o)	400<	500<	PE(u)-LT(o)	400<	500<
LT(u)-NT(o)	400<	500<	PE(u)-NT(o)	400<	50< 0<
LT(u)-CP(o)	400<	500<	PE(u)-CP(o)	400<	500<
LT(u)-PE(o)	300<	400<	PE(u)-PE(o)	336±97	500<
LT(u)-PP(o)	400<	500<	PE(u)-PP(o)	400<	500<
NT(u)-LT(o)	17±12	500<	PP(u)-LT(o)	400<	500<
NT(u)-NT(o)	17±10	41±12	PP(u)-NT(o)	400<	500<
NT(u)-CP(o)	45±31	150±87	PP(u)-CP(o)	400<	500<
NT(u)-PE(o)	2.3±1.6	17±6.4	PP(u)-PE(o)	400<	500<
NT(u)-PP(o)	400<	150±121	PP(u)-PP(o)	400<	500<

#LT:ラテックス, NT:ニトリル, CP:クロロプレン, PE:ポリエチレン, PP:ポリプロピレン  
(u): under; 内側(直接手に触れる側), (o): over; 外側(手に触れない側)

表 13 評価試験の結果

試験 No	手袋の種類	テストセル (回路)	対象物質	基準透過値到達時間		総合評価
				0.1 μg/cm <sup>2</sup> /分	1.0 μg/cm <sup>2</sup> /分	
F-1	(f) ブチルゴム手袋	指サック装着瓶 (循環系)	アセトン	7時間2分	到達せず	◎
F-2	(d) ポリウレタンゴム手袋	↑	↑	2.5分	3.5分	×
F-3	(e) ニトリルゴム手袋	↑	↑	0.7分	1.8分	×
F-4	(f) 塩化ビニルゴム手袋	↑	↑	0分	8.3分	×
F-5	(a) 使い捨てニトリル手袋	↑	↑	2.2分	3.0分	×
F-6	(c) 使い捨てPE手袋	↑	↑	0分	2.7分	×
FO-1	(e) ニトリルゴム手袋	指サック装着瓶 (開放系)	アセトン	0.5分	1.2分	×
A2-1	【内】 使い捨てPE手袋 【外】 ニトリルゴム手袋	テストセル【A】 (循環系)	アセトン	到達せず	到達せず	◎
A2-2	【内】 使い捨てPE手袋 【外】 使い捨てPE手袋	↑	↑	2.3分	到達せず	× 透過量少
AO-1	(1) 厚手天然ゴムラテックス手袋	テストセル【B】 (開放系)	アクリル 酸メチル	13.5分	19.2分	○
AO-2	同上 (再利用品)	↑	↑	13.0分	18.2分	再利用○
AO-3	(j) クロロプレンゴムコート天然ゴム手袋	↑	↑	9.7分	13.2分	○
AO-4	同上 (再利用品)	↑	↑	11.3分	15.5分	再利用○

表 14 保護具の耐透過性、対浸透性の情報

JIS T 8116 (ASTEM F739)	JIS:透過が 0.1μg/cm <sup>2</sup> /min 以上であれば破過としている。試験方法 もあり <a href="http://kikakurui.com/t8/T8116-2005-01.html">http://kikakurui.com/t8/T8116-2005-01.html</a>
メ-カ-取 説	例えば、 シゲマツ： <a href="http://www.sts-japan.com/news/2017/170201.html">http://www.sts-japan.com/news/2017/170201.html</a> アンセル： <a href="https://www.n-genetics.com/products/1017/1024/11031.pdf">https://www.n-genetics.com/products/1017/1024/11031.pdf</a> アンセル： <a href="https://azearth.co.jp/business/protect/chemical/pdf/ansell_glove.pdf">https://azearth.co.jp/business/protect/chemical/pdf/ansell_glove.pdf</a>
書籍	例えば、 Quick selection guide to chemical protective clothing <a href="https://leseprobe.buch.de/images-adb/ee/e7/eee79141-76d7-438f-90d7-5b857d95fb78.pdf">https://leseprobe.buch.de/images-adb/ee/e7/eee79141-76d7-438f-90d7-5b857d95fb78.pdf</a> 皮膚からの吸収・ばく露を防ぐ!-オルト-トルイジンばく露による 膀胱がん発生から学ぶ <a href="https://www.gov-book.or.jp/book/detail.php?product_id=317060">https://www.gov-book.or.jp/book/detail.php?product_id=317060</a>
HP	保護具選定のためのケミカルインデックス (化学防護手袋研究会) <a href="https://chemicalglove.net/page-123/">https://chemicalglove.net/page-123/</a>

表 15 試験対象手袋

化学防護手袋名称	写真	材質
MB (使い捨て)		PE-ナイロン-EVOH-PE
MH (使い捨て)		PE-ナイロン-PET-PE : 50um
MN (使い捨て)		PE-ナイロン-PE : 60um
ニトリストNo882 (使い捨て)		ニトリルゴム
GL-6		ウレタン
GL-11		天然ゴム
GL-3000F		フッ素ゴム

※MB、MH、MN はフィルム系 (田中茂先生開発品)

表 16 DMF に対する手袋の交換濃度目標値に達した時間

防護手袋名称	材質	透過総量0.1ug/cm <sup>2</sup> 超過時の時間 (分)
MB	PE-ナイロン-EVOH-PE	3 4 0
MH	PE-ナイロン-PET-PE	1 5 2
MN	PE-ナイロン-PE	2 4 8
<b>ニトリストNo882</b>	<b>ニトリルゴム</b>	<b>5</b>
<b>GL-6</b>	<b>ウレタン</b>	<b>2 9</b>
<b>GL-11</b>	<b>天然ゴム</b>	<b>2 3 2</b>
<b>GL-3000F</b>	<b>フッ素ゴム</b>	<b>3 6</b>

表 17 トルエンに対する手袋の交換濃度目標値に達した時間

防護手袋名称	材質	透過量0.1ug/cm <sup>3</sup> 超過時の時間 (分)
MB	PE-ナイロン-EVOH-PE	700以上
MH	PE-ナイロン-PET-PE	700以上
MN	PE-ナイロン-PE	700以上
ニトリストNo882	ニトリルゴム	2

表 18 1, 4-ジオキサンに対する手袋の交換濃度目標値に達した時間

防護手袋名称	材質	透過量0.1ug/cm <sup>3</sup> 超過時の時間 (分)
MB	PE-ナイロン-EVOH-PE	700以上
MH	PE-ナイロン-PET-PE	700以上
MN	PE-ナイロン-PE	700以上
ニトリストNo882	ニトリルゴム	2



表 19 参考：田中茂、浅沼雄二が作成したケミカルインデックス(2019 年版)に記載されているアセトン、n-ヘキサン、ジメチルアセトアミド (DMAC) に対する各メーカーが公表されている透過時間

<アセトン>

CAS番号	67-64-1	化学物質名	アセトン		
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	ネオプレン	10
ポリビニルアルコール	143	ポリ塩化ビニル	<5	天然ゴム	10~30
ネオプレン/天然ゴム	<10	ブチルゴム	240~480	バイトン/ブチル	93
<North製 2013年度>					
シルバースールド (PE-EVAL-PE)	>480	バイトン	0	ブチルゴム	>1020
ニトリルラテックス	5	天然ゴム	5		
<重松製作所 2018年度>					
フッ素ゴム	<10	天然ゴム	31~60	ウレタン	<10
<ダイヤゴム 2018年度>					
EVOH(PA-EVOH-PA)	>480	ブチルゴム	>480	フッ素ゴム	<1
<ショウワグローブ 2019年度>					
クロロプレン	>10	塩化ビニル	1~5		
<Micro Flex製 (薄手) 2019年度>					
ニトリル/ネオプレン	3	ニトリル	<10		

<n-ヘキサン>

CAS番号	110-54-3	化学物質名	n-ヘキサン		
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	>480	ネオプレン	42
ポリビニルアルコール	>360	ポリ塩化ビニル	<10	天然ゴム	<10
ネオプレン/天然ゴム	10~30	ブチルゴム	<10	バイトン/ブチル	>480
<North製 2013年度>					
シルバースールド (PE-EVAL-PE)	>1440	バイトン	>660	ブチルゴム	
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	>480	天然ゴム	10~30	ウレタン	>480
<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	>480	塩化ビニル	>10		
<Micro Flex製 (薄手) 2019年度>					
ニトリル/ネオプレン	>480	ニトリル	>480		

<ジメチルアセトアミド (DMAC)>

CAS番号	127-19-5	化学物質名	ジメチルアセトアミド -N,N-(DMAC)		
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	<10	ポリ塩化ビニル	<10	天然ゴム	60~120
ネオプレン/天然ゴム	60~120	ブチルゴム	>480	バイトン/ブチル	>480
< North製 2013年度 >					
シルバーシールド (PE-EVAL-PE)	>240	バイトン		ブチルゴム	
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)		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	>10	塩化ビニル			
< Micro Flex製 (薄手) 2019年度 >					
ニトリル/ネオプレン	<10	ニトリル	<10		