

乙二醇醚溶劑使用管理之探討

Strategies on the Control of
Glycol Ethers Use

行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所

八十二年度研究計畫

乙二醇醚溶劑使用管理之探討

計畫主持人：林佳谷 台北醫學院公共衛生學系教授
研究人員：陳歆瑜 台北醫學院公共衛生學系講師

行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所
私立台北醫學院公共衛生學系 編印

中華民國八十二年六月

乙二醇醚溶劑使用管理之探討

摘 要

繼兩年前完成台灣地區乙二醇醚溶劑使用與認知之評價後，本研究提出管理策略的探討。以教育、立法、技術服務三大原則貫穿整個研究，從這三個層面的探討，對乙二醇醚的使用管理與後續研究方向提出中肯的建言，更可作為其他毒性物質管理之模式。本研究之重要成果摘述如下：

一、教育方面：

1. 編寫一份適用於一般有機溶劑訓練之教材。
2. 提出教育訓練之成果評價模式。
3. 完成八十人次的訓練，並對八百家廠家傳遞相關資訊。

二、立法方面：

1. 提供最新之各國暴露容許濃度標準，並藉專家座談會方式彙集各界對國內標準之意見，作為勞委會修訂標準之參考。依各界意見，我國之標準宜修訂為 ACGIH 之建議值。
2. 提供相關文獻資料，作為環保署將 2-ME、2-MEA、2-EE、2-EEA 納入公告列管毒性物質之主要依據。
3. 函請經濟部工業局與國貿局在鼓勵投資與進口稅率上謹慎考量。

三、技術服務方面：

列舉適當取代物與其他工業衛生控制法供業者參考。

關鍵字：乙二醇醚，教育，立法，技術服務

Strategies on the Control of Glycol Ethers Use

Abstract

Glycol ether use in Taiwan has been evaluated two years ago. Problems inherited to the E-series glycol ethers have been recognized. In order to have better management of this imported solvent, in this study we are focusing on the control aspect. To approach this target, strategies of education, legislation, and technical services are consulted. The major achievement in this study are summarized as follows:

1. Education:

- (1) A comprehensive lecture notes on organic solvents were compiled for one day seminar course use.
- (2) From the pre- and post-test on a specially designed questions (solvent related), and using the statistical methods (paired t-test and McNemar's X test), KAP analysis was conducted. Positive achievement from this seminar are demonstrated.
- (3) Many other educational activities were conducted.

2. Legislation:

By approaching the administrative agencies which govern the import, production, transportation, and use of the potential health hazard toxic substances, there are several achievement, including:

- (1) Propose new PEL standard setting on E-glycol ethers (current ACGIH TLVs) for the Council of Labor Affairs.
- (2) 2ME, 2EE, and their acetates are recommended in the priority list for toxic

substance control in EPA.

(3)Addressing advice notes to the Board of Foreign Trade and the Industry Development Bureau regarding the information that we have evaluated on the glycol ethers.

≡Technical services:

Based on the nature of operation (close or open system) and usage of glycol ethers, appropriate substitution and other control methods are recommended and discussed.

Key words: Glycol Ethers, Education, Legislation, Technical Services.

目 錄

緒 論.....	1
壹、前 言.....	1
貳、文獻探討.....	1
一、乙二醇醚簡介.....	1
二、乙二醇醚的毒性.....	8
三、丙二醇醚簡介.....	11
材料與方法.....	16
結 果.....	17
一、教育方面.....	17
二、立法方面.....	25
三、技術服務層面的探索.....	29
四、使用現況後續研究.....	32
五、清潔劑溶劑成份分析.....	46
討 論.....	47
一、研究方法之適切性.....	47
二、研討會前預試考題之命題意義.....	47
三、從研討會前之預試成績，探討今後有機溶劑之教育重點.....	51
四、生物偵測 (BEI) 在乙二醇醚管理上之重要性.....	52
結論與建議.....	55
參考文獻.....	56
致 謝.....	58
(附錄).....	59

圖表目錄

圖一、2-ME 在大鼠體內的主要代謝途徑與代謝產物.....	9
圖二、methoxypropanol 和 methoxypropyl acetates 的 α 異構物代謝途徑.....	14
圖三、methoxypropanol 和 methoxypropyl acetates 的 β 異構物代謝途徑.....	14
圖四、2-ME、2-EE、2-EEA 各種暴露途徑吸收率之比較.....	53
圖五、乙二醇醚溶劑之職業衛生總整合.....	54
表一、常用乙二醇單烷基醚類溶劑名稱及分子式一覽表.....	4
表二、常用乙二醇單烷基醚類溶劑物理化學特性.....	5
表三、乙二醇單烷基醚之歷年海關進口資料.....	6
表四、由代理商及貿易商推估之乙二醇單烷基醚國內目前需求量.....	7
表五、各類工廠使用乙二醇醚及丙二醇醚之現況.....	7
表六、2-EE、2-EEA、和 2-ME 暴露研究摘要表.....	10
表七、常用丙二醇醚類溶劑名稱及分子式.....	12
表八、常用丙二醇醚類溶劑物理特性.....	13
表九、研討會前後成績之比較.....	20
表十、研討會前後測各題成績之比較.....	21
表十一、研討會學員意見調查表.....	23
表十二、我國及世界主要國家訂定之乙、丙二醇醚暴露容許濃度.....	26
表十三、2-EE、2-EEA、2-BE 與其取代物之沸點與蒸發指數之比較.....	30
表十四、Methotate 與 2-EEA、PMA、MAC 之物化特性比較.....	31
表十五、Methotate 之毒性試驗結果.....	31
表十六、電子業問卷結果.....	34
表十七、皮革業問卷結果.....	38
表十八、農藥業問卷結果.....	42
表十九、清潔劑產品系列乙二醇醚含量分析.....	46
表二十、研討會預試各題答對百分比.....	51

緒 論

壹、前 言

乙二醇單甲、乙、丁醚及其醋酸酯是一種工業界廣泛使用的溶劑，由於兼具親脂與親水特性，在於增進溶解度、滲透力等方面效果卓越，因而不論塗料、印刷、農藥、皮革、清潔劑、電子等工業均普遍使用。一九八〇年代開使，此類溶劑在動物實驗方面發現顯著的生殖（不孕、畸胎及發育障礙）與血液毒性，而引起歐、美、日等工業先進國家環保與勞工安全衛生單位之關注，並開始一些管制措施，包括逐年減產、停產、替代品的發展以及容許暴露濃度的降低等。在文獻資料中獲得此一訊息之後，我們于民國八十年向衛生署提出研究計畫，對於國內工業界在此類溶劑的使用及對其毒性與國際動向之認知情形進行初步探討工作。根據該次研究結果顯示，國內業界不論在毒性認知或國際動向資訊方面，多十分陌生(1,2)。

工業衛生的三大步驟是危害的認知 (recognition)、評估 (evaluation) 與控制 (control)，而工業危害物的種類有千、百種，任何一種均有其獨特性，但也有與其它有害物類似而可以一定原則處理之處。對於乙二醇醚溶劑，我們已經在前年的研究中做到「認知」與「評估」工作，本研究之目的在於探討最後一項「控制」的方法，期能以此類溶劑為例，建立有害物質危害預防的模式，提供主管單位之參考。承蒙勞委會勞工安全衛生研究所慨撥經費，使此一構想得以付諸行動；同時，使學術界在學理上的知識得以與行政管理結合，為行政單位有限之人力分憂解勞。

貳、文獻探討

本研究之文獻資料包括：

1. Summary and Overview: NIOSH Symposium on Toxic Effects of Glycol Ethers. Environmental Health Perspective, vol.57, 1984.

2. WHO(1990) Environmental Health Criteria, 115: 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, and their acetates.
3. NIOSH (1991) Criteria for Recommended Standard Occupational Exposure to Ethylene Glycol Mono-methyl Ether, Ethylene Glycol Monoethyl Ether, and their Acetates.
4. NIOSH (1990) Criteria for Recommended Standard Occupational Exposure to Ethylene Glycol Monobutyl Ether and Ethylene Glycol Monobutyl Ether Acetate.
5. NEG and NIOSH (1991) Basis for an Occupational Health Standard: Propylene Glycol Ethers and Their Acetates.
6. Med-line 檢索 1987 ~ 1992 約四百篇文獻，但除 1991, 92 年新發表之文獻外，多數已為 NIOSH、WHO 所參考。
7. 國內相關資訊，僅本人等前年之研究成果。

茲摘要如下：

一、乙二醇醚簡介

(一)用途

乙二醇醚及其酯類是 1920 年代末期開發上市的一種溶劑，它們含有兩個功能基 (functional group)——醇 (alcohol) 與醚 (ether) 或醚與酯 (ester)，因此對於有機化合物和水均有良好的溶解性，加上無色，沒有刺激性臭味及低蒸發率等特性，被塗膜工業 (coating industry) 用作溶劑已達五、六十年之久。在作為塗膜溶劑時，它們對於塗膜樹脂的溶解性 (Solubility) 優於蒸發速率在相等範圍的酯類 (ester) 或酮類 (ketone) 溶劑；溶劑活性 (solvent activity) 及偶合能力 (coupling ability) 佳，能均勻流動使塗膜平坦；容易自塗膜內層將溶劑釋出 (good solvent re-lease)；並有對抗濕氣的防霧效果 (blush resistance)，使塗膜工業向前邁進了一大步。

乙二醇醚除了主要用途在塗膜工業外，也廣被用作印刷油墨、樹脂、染料等工業之溶劑；家庭用清潔劑（如水性肥皂、乾洗液、玻璃清潔劑等）之添加劑；及界面活性劑、固定劑、乾燥劑、防凍劑等。此外，在實驗室可被用作抽取溶劑與合成原料；在飛機燃料中也添加作為抗冰劑用。

(二)通用名稱及理化特性

常用乙二醇單烷基醚類溶劑的名稱及其分子式詳見表一，其物理化學特性詳見表二(3,4)。

表一 常用乙二醇平烷基础缩聚物名称及分子式一览表

中文名称	乙二醇平烷	乙二醇平烷缩聚物	乙二醇平乙烷	乙二醇平乙烷缩聚物	乙二醇平丁烷
化学名称	2-Methoxyethanol (2-ME)	2-Methoxyethyl acetate (2-MEA)	2-Ethoxyethanol (2-EE)	2-Ethoxyethyl acetate (2-EEA)	2-Butoxyethanol (2-BE)
常用缩写	EX MCS	EWA	EE (E)CS	EEA CAC	EB BCS
其他常用名称	Ethanol, 2-methoxy- Ethylene glycol methyl ether Ethylene glycol monomethyl ether Glycol methyl ether Glycol monomethyl ether	Ethanol, 2-methoxy-, acetate Ethylene glycol monomethyl ether acetate 2-Methoxyethanol acetate Glycol monomethyl ether acetate	Ethanol, 2-ethoxy- β -Ethoxyethanol 2-Ethoxyethyl alcohol Ethylene glycol ethyl ether Ethylene glycol monomethyl ether Ethyl glycol Glycol monomethyl ether Ethyl Cellulosive	Ethanol, 2-ethoxy-, acetate 2-Ethoxyethanol acetate β -Ethoxyethyl acetate Ethylene glycol acetate Ethyl glycol acetate Glycol monomethyl ether acetate	Ethanol, 2-butoxy- β -Butoxyethanol O-butyl ethylene glycol Butyl glycol Butyl monomer glycol Butyl Cellu-Sol Ethylene glycol butyl ether Ethylene glycol n-butyl ether Ethylene glycol monobutyl ether Ethylene glycol monobutyl ether
商品名	Methyl Cellulosive Jeffersol EX Boranol EM Poly-solv EX Methyl oxitol Ektasolve EX	Methyl Cellulosive acetate	Cellulosive Doranol EE Ektasolve EE Ekanol Oxitol Poly-Solv EE	Cellulosive acetate Ethyl Cellulosive acetate Oxitol acetate Poly-Solv EE acetate	Butyl Cellulosive Butyl Oxitol Doranol EB Ektasolve EB Poly-Solv EB
CAS 编号	109-86-4	110-49-6	110-80-5	111-15-9	111-76-2
分子式	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-C-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-O-C-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

资料来源: 1. 1985-CAS Registry Handbook-common names
2. Ref. 3, 4

表二 常用乙二醇羧基醚類溶劑物理化學特性

	2-ME	2-MEA	2-EE	2-EEA	2-BE
分子量 Molecular weight	76.09	118.13	90.12	132.16	118.18
沸點 Boiling point (°C at 1 atm)	124	145	135.6	156.3	171.2
發火點 Flash point (°C)	① 39.4 ② 43.3	① 55.6	① 42 ② 49	① 52 ② 57	① 65 ② 69
凝固點 Freezing point (°C at 1 atm)	-85.1	-	-90	-61.7	-70.4
比重 Specific gravity (20/20°C)	0.9663	1.005	0.9311	0.9748	0.9019
折光率 Refractive index (n at 20°C)	1.4021	-	1.4076	-	1.4193
黏性 Viscosity (cP, 20°C)	1.72	-	2.05	-	6.4
相對蒸氣密度 Relative vapor density (air = 1)	2.6	4.07	3.0	4.72	4.1
蒸氣壓 Vapor pressure (mmHg, 20°C)	6.2	2.0	3.8	1.2	0.6
蒸發速率 Evaporation rate (n-Butylacetate = 1)	0.62	-	0.41	0.21	0.08
水中溶解力 Water solubility (20°C)	∞	∞	∞	23g/100gwater	∞

資料來源：ref.3,4

(三)國內使用情形(2)

根據海關資料（除 2-BE 外，2-ME 和 2-EE 資料不全）及各廠商提供之資料（參考表三、四），我們估計，目前台灣全年消耗的低分子量乙二醇醚數量如下：2-ME 2,500-3,000 噸，2-EE 1,200-1,800 噸，2-EEA 5,000-8,000 噸，2-BE 8,000-10,000 噸。

這些溶劑的使用場合，以塗料製造工業（包括油漆、油墨及稀釋劑工廠）最多，本人前年之初步調查結果顯示，20 家樣本工廠使用率高達 95%；根據供應商估計，這是國內最大的醇醚市場，占國內總消耗量的 70~80%。其它使用場合包括：塗裝、印刷、皮革塗飾等作業，以及電子、農藥、清潔劑等類工廠，詳見表五。

表三、乙二醇單烷基醚之歷年海關進口資料

品名	乙 二 醇 單 丁 醚		乙二醇或二乙二醇單甲醚		其他乙二醇或二乙二醇單烷基醚	
	數 量	價 格	數 量	價 格	數 量	價 格
1982	2,142,769	0.780				
1983	3,677,562	0.721				
1984	4,778,791	0.710				
1985	4,569,663	0.645				
1986	6,790,907	0.583				
1987	8,951,734	0.577				
1988	9,433,541	0.865				
1989	4,526,638	1.085	568,171 (1,106,228)	1.351	1,284,634	1.139
1990	10,175,223	0.791	438,049	1.113	2,582,656	0.905

1. 括號部分為環保署資料，其餘資料來自經濟部
2. 單位：公斤
3. 指平均價格、單位：美元/公斤

表四、由代理商及貿易商推估之乙二醇單烷基醚國內目前需求表

品名 推估者代號	乙二醇單甲醚 (2-ME)	乙二醇單乙醚 (2-EE)	乙二醇單乙醚 醋酸酯 (2-EEA)	乙二醇單丁醚 (2-BE)
A	1,000~2,000	1,000	2,000	8,000
B	3,000	—	2,500~3,000	6,000
C	—	—	< 2,000	6,500~7,000
D	—	1,000~1,200	7,000~8,000	8,000
E	< 2,500	—	—	6,000~7,000
F	—	1,800	—	8,500
G	—	—	1,800	8,000~10,00
H	—	—	5,000	—

* 單位：公噸/年，每位推估者均估計各類溶劑臺灣一年的需求量。

表五 各類工廠使用乙二醇醚及丙二醇醚之現況

品名 使用 比例*	2-ME	2-EE	2-EEA	2-BE	PM	PMA
油漆、油墨 及稀釋劑工 廠	1 / 20	2 / 20	14 / 20	18 / 20	1 / 20	2 / 20
積層電路板 工廠	2 / 4	—	—	—	2 / 4	—
電子工廠	1/3	1/3	—	—	—	—
不織布研磨 產品工廠	—	—	1/1	1/1	—	—
裝罐工廠	—	1/1	—	1/1	—	—
皮革工廠	—	5/5	—	3/5	—	—
使用油漆之 工廠(腳踏 車工廠、家 電製造廠)	—	—	1/3	3/3	—	—
農藥工廠	—	1/3	1/3	—	—	—
清潔劑、亮 光劑、界面 活性劑工廠	—	—	—	2/3	—	—

* 分母表知道使用類別家數，分子表使用該類別家數。

四國外暴露資料

國內過去尚未進行此類溶劑暴露情形之環境與生物偵測，因此無法知悉勞工實際暴露情況；國外近年來已陸續進行評估相關業別的暴露情形，NIOSH 的 Criteria 有詳細資料可資參閱 (5,6)。

二乙二醇醚的毒性

(一) 乙二醇甲醚、乙醚及其醋酸酯 (2-ME、2-MEA、2-EE、2-EEA)

2-EE、2-ME 及其 Acetates 分別代謝成它們的代謝產物 alkoxyacetic acid - EAA 和 MAA，由尿液排出。EAA 和 MAA 是使 glycol ethers 產生生殖和血液毒性效應的物質。這些 glycol ethers 也能夠經由皮膚吸收，事實上，EGME 和 EGEE 的主要暴露途徑是皮膚 (7)。因此，偵測上述之 EAA 和 MAA 不僅可測量其暴露或吸收程度，同時也是潛在不良健康效應的指標。(以 2-ME 為例之代謝途徑，如圖一)

EAA 和 MAA 可以以多種敏感且專一的方法來分析，Groeseneken 等 (1989) 最近發展出來的方法有足夠的敏感度在建議暴露濃度 (RELs) 下偵測出這些排泄代謝物。

來自人類吸入暴露實驗研究指出，尿中的 EAA 可以用來偵測 2-EE 和 2-EEA 的吸收 (8,9)。尿中 EAA 之總量與 2-EE、2-EEA 之吸收有關，但也受吸入之 2-EE 和 2-EEA 空氣濃度與肺部之換氣情形之影響。EAA 在尿中之排出量以暴露中止後 4 小時達到最高峰，而在尿中的半衰期為 42 小時 (13)。

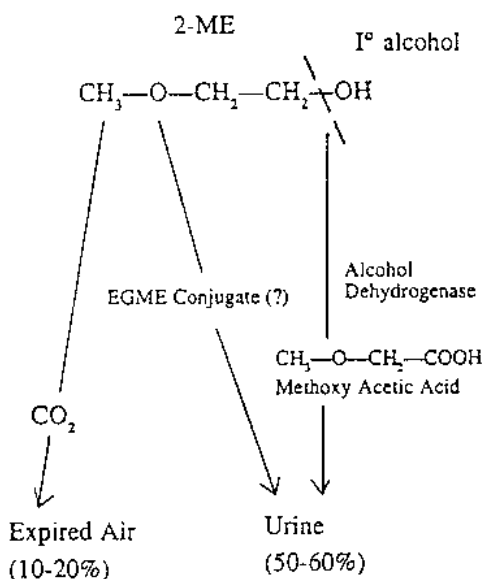
職業暴露的調查研究也證明尿中 EAA 的排出量和工人們每天重複吸入性暴露於 2-EE 和 2-EEA 混合物的情形有關連 (14)。資料顯示每天重複暴露於 2-EE 和 2-EEA 會累積 EAA，而 EAA 的半衰期是 48 小時。

另二個在工作場所進行的職業性暴露於 2-EE 的研究顯示，不論暴露途徑為何，均只能以尿中 EAA 評估 2-EE 的吸收量 (15-19)。人類暴露於 EGME 的實驗研究結果顯示，測定尿中 MAA 可以用來評估 2-ME 的吸收量。MAA 濃度可在暴露中止後數小時偵測到，且其排出半衰期為 77 小時。排出動力學顯示，每天重覆暴露會使 MAA 累積，且可能累積一段頗長的時間 (20)。

目前仍無足夠的資料建立能夠計算尿中 alkoxyacetic acid 多少量相當於暴露於多少空氣濃度的 glycol ethers 二者間的劑量—效應關係，表

為數個實驗與職業暴露之劑量—效應資料(3)。

鑑於以上的毒性效應，NIOSH 建議工作場所 2-ME 和 2-MEA 的 10 小時 TWA (每天 10 小時，每週 40 小時) 為 0.1ppm(0.3mg 2-ME/m³，0.5mg2-MEA/m³)；2-EE 和 2-EEA 的 10 小時 TWA 為 0.5ppm(1.8mg2-EE/m³ 和 2.7mg2-EEA/m³)。使用這類溶劑應以工程控制和工作演練來降低暴露；應禁止皮膚接觸，因為 2-ME、2-EE 和其 Acetates 極易經由皮膚吸收(3)。



圖一、2-ME 在大鼠體內的主要代謝途徑與代謝產物。

表六、2-EE、2-EEA、2-ME 暴露研究摘要表

Glycol ether	Type or exposure	No. of subjects and sex	Concentration (ppm)	Workload (W)	Time (hr)	Total glycol ether uptake (ng)	Total metabolite excretion (ng/g creatinine)	Reference
2-EE (EGEE)	Face mask inhalation	10 males	2.7	0	4	16.7±4.2	1.12±0.34*	Groeseneken et al. 1986c
			5.4	0	4	35.1±7.6	2.61±0.50	
			10.8	0	4	64.1±14.5	4.54±1.36	
			5.4	0	4	33.3±8.3	2.61±0.50	
			5.4	30	4	57.0±11.8	6.26±1.92	
			5.4	60	4	94.4±13.9	8.64±3.05	
2-EEA (EGEEA)	Face mask inhalation	10 males	2.6	0	4	23.3±2.1	1.81±0.60*	Groeseneken et al. 1987b
			5.2	0	4	44.9±1.3	2.12±0.20	
			9.3	0	4	85.1±5.5	4.15±0.52	
			5.2	0	4	37.1±2.4	2.12±0.20	
			5.2	30	4	84.4±2.5	5.32±0.62	
			5.2	60	4	121.5±5.4	7.78±1.21	
2-EE/ 2-EEA (EGEE/EGEEA)	Occupational	5 females	3.9	60	8 [†] weeks [‡]	—	42	Yeulemans et al. 1987a
2-ME (EGME ^{**})	Face mask inhalation	7 males	5.1	0	4	10.4±	—	Groeseneken et al. 1989a

* Urine EAA data are from 18 hr postexposure (before next shift).

† Urine EAA data are from 18 hr postexposure (before next shift).

‡ Data represent 8-hr exposure to EGEE and EGEEA by female silk screen workers on the first day following 12 days without exposure. Workloads were estimated. Urine EAA data were estimated from samples collected before the shift on the second day of exposure following 12 days without exposure.

§ Data represent 1-week exposure to EGEE and EGEEA after regular weekly exposure in previous weeks. Urine EAA data were stated by the author as the average end-of-the-week concentrations.

** Urine MAA (2.4 µg/min) was estimated from the plot in the cited reference and represents a urine sample collected 18 hr after the end of exposure.

资料来源: ref. 5