

國內苯之製造及使用工廠作業環境暴露評估

Environmental and Biological Monitoring of
Workers Exposed to Benzene

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

國內苯之製造及使用工廠作業環境暴露評估

計畫主持人：郭育良 國立成功大學工業衛生科主任副教授
研究人員：李憶農 私立高雄醫學院公共衛生學系講師
李俊璋 國立成功大學工業衛生科講師

行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所 編印
國立成功大學醫學院工業衛生科

中華民國八十二年六月

國內苯之製造及使用工廠作業環境暴露評估

摘 要

苯以被科學研究調查証實為人體致癌物，主要之危害為導致再生不良性貧血及白血病。國內每年約輸入苯原料 10 萬公噸，製造約 30 萬公噸。國內使用需求約 35 萬公噸，主要用途為化學合成、熱處理、樹脂合成、萃取、稀釋溶劑、橡膠合成等。本研究主要目的為了解國內苯作業環境暴露狀況及作業人員身體健康狀況。經實際勘查，選取了化學合成、橡膠合成、樹脂合成、樹脂分裝、萃取等五類工業各一家，進行作業環境測定及作業人員血液學之檢查。研究結果（廠區主動式採樣）顯示：橡膠合成暴露狀況為 0.79ppm，化學合成為 0.60ppm，萃取為 0.34ppm，樹脂合成為 0.18ppm，樹脂之分裝則無法檢測，各類工廠均未超過法令標準。被動採樣與主動採樣之比較，相關係數為 0.437，相關程度（斜率）為 0.92，若空氣中苯濃度高於 1ppm 時，被動採樣之可信度較高。另尿液中酚類代謝物及作業人員血液學之指標，在此低苯濃度之暴露下，均無統計學上之意義。

關鍵字：苯；主動採樣；被動採樣；生物偵測

Environmental and Biological Monitoring of Workers Exposed to Benzene

Abstract

Benzene is a known carcinogen to human by Leukemia. It is estimated that there are 100 thousand tons imported and 300 thousand tons produced per year into Taiwan area. The main usages of Benzene are chemical synthesis, resin industry ,rubber industry ,extraction ,solvent etc. In this study, 5 plants were selected to evaluated the worker exposure condition. Also, the application of passive sampling, biological monitoring of urine phenolic metabolites and the biological monitoring of effects (blood) were tested. The results show that the rubber industry is in higher exposure condition 0.79 ppm and chemical synthesis 0.60 ppm, extraction 0.34 ppm, resin synthesis 0.18 ppm followed. The resin package plant is under detectable. All of 5 plants are under regulation limit values. The results also show that the biological monitoring of urine phenolic metabolites and the biological monitoring of effects (blood) can not be applied to the low concentration condition as this study. The passive sampling may apply to the condition of concentration above 1 ppm.

Keyword : benzene; active sampling;passive sampling; biological monitoring

目 錄

緒 論.....	1
材料與方法.....	5
結果與討論.....	7
(一) 苯之製造、使用狀況調查及工廠勘查.....	7
(二) 空氣中苯之暴露狀況.....	9
(三) 苯暴露作業人員尿中酚類代謝物之分佈.....	10
(四) 苯暴露作業人員血液學之分佈.....	10
結論及建議.....	11
致 謝.....	40
參考文獻.....	41
附 錄.....	43

緒 論

苯 (benzene) 於 1825 年首次由 Faraday 加壓油氣濃縮成液体後分離出，1845 年 Hoffman 在煤焦 (coal-tar) 衍生出的輕油中發現含苯，並於 1849 年起，由 Mansfield 進一步發展成商業性量產。直到 1950 年後，大部份苯的製造幾乎都來自石油的精煉產物(1)。苯 (C_6H_6)，分子量 78.11、無色、芳香味、常溫下液態、沸點 $80.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，在 $26.11\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時其蒸汽壓 100mmHg，易燃性(2)。由於苯的揮發性高並對許多有機化合物的高溶解能力，因此被用來作為其它化合物合成的起始劑或當溶劑使用，如石化、橡膠、樹脂油漆、印刷、塑膠、醫藥、染料等工業，都是苯相當大的使用者。今日由於它的抗震爆特性，富含苯芳香族的混合物被加入汽油中取代烷基鉛化合物。此固然降低了空氣中來自汽、機車等交通運輸工具之鉛污染，但有提高空氣中苯濃度之虞(3)。

由於苯廣泛地使用於工業上，苯作業勞工的職業性暴露是主要的苯暴露群體。假如工作場所沒有適當的苯污染防制措施，勞工長期的暴露可能引起健康危害，此種危害性職業暴露通常是經由呼吸道吸入而發生，本研究將探討苯作業場所空氣中之苯濃度。另由於苯經動物實驗及人體流行病學之調查，發現可能導致白血病及其他血液上之病變，已被美國數個官方機構認定為人體致癌物，並自 1989 年起將勞工作業環境容許濃度標準降至 1ppm。在此低濃度之下是否有較合適之生物偵測指標亦為本研究探討的主題之一。

目前作業環境個人暴露大多使用主動採樣，其構造是由泵浦、採樣管及採樣頭所組成，利用泵浦的動力將空氣中之標的物吸收，以採樣頭內之採樣介質將標的物抓住。理由是因其穩定較高，且干擾因子也較易控制，因此所得之數據較為可靠，是美國官方所認可並推薦使用的測定方法(4)。不過主動採樣亦有其缺點，如：價錢較高，泵浦需定期維修與保養，採樣的時間又受限於電池所能使用的時間，再加上重量大較易引起受測者的抗拒心理等(4,5)。

基於主動採樣有以上的缺點，所以才有被動採樣的發展。被動採樣它的理論根據源自於 1827 年時，蘇格蘭的植物學家 Rober Brown 發現微小的氣體分子會作迅速、隨機，非直線的運動，及是眾所皆知的 "BROWN MOTION" (4)。1829 年，蘇格蘭的化學家 Thomas Graham 更發現氣體分子運動速率與分子量平方根

成反比，亦即較輕的氣體擴散較快。

$$1/2$$

其公式為 $R = (1/M)$

到了 1901 年德國生理學家 Adolf Fick 發展出 Fick's Law of Diffusion (C)

$$N = D (A/L) * (C-Co)$$

$$M = N * T$$

N: 擴散採集率 (uptake rate)

D: 擴散係數

A: 採樣器之面積

L: 採樣器之高度 (吸收徑長)

C: 被採樣氣體在空氣中之濃度

Co: 吸附材質 (Sorbent) 表面的濃度

M: 採樣之總量

T: 採樣之時間

，於是被動採樣的原理因此而奠定了基礎 (4)。

被動採樣器是一圓盤型的盒子，上有一障壁 (barrier)，中裝了一層介質 (Collection medium)，利用氣體分子對其擴散 (diffusion) 或滲透 (permeation) 原理來吸收空氣中之化學物質，因為結構如此簡單，所以它有不需動力供應、輕巧、體積小、價格便宜、操作快速及使用容易……等優點 (4,6)，因此近幾年來受到大家的注意。然而被動採樣亦有其缺點，即較容易受外界的干擾。如吸收率、風速、吸附能力，其他污染物之干擾，外界環境 (溫度、溼度、壓力) 改變之影響，樣品分析前儲存之穩定度，以及整個測量的精度與準度。

所以被動採樣器是否能應用於實測採樣，其測得之濃度是否能代表真正濃度等是我們所關心的。表 1 所示者是歷年來主動採樣與被動採樣應用於各種工廠環境所測得之相關性。(7,8,9,10,11,12) 故本研究欲應用一較簡易且經濟有效的方法，來驗證被動採樣之可行性，將其實際採測之結果與主動採樣之結果比對，探討其間的關係。

表一 歷年來主動採樣與被動採樣現場採樣比較之相關性

地點	化合物	濃度分佈	相關係數
乾洗店	Tetrachloro-ethylene	6.5 / 1.5 ppm	0.98-0.99(7)
	Xylene	16 19 ppm	0.97
多脂樹脂工廠	Styrene	6-278 ppm	0.96
印刷工廠	Toluene	21 297 ppm	0.99(8)
塑膠遊艇工廠	Stryene	0.7 145 mg/m3	0.995
Silk Screen	Xylene	8.7 113 mg/m3	0.978
Printing	Ethylbenzene	24.9-363 mg/m3	0.98
旋轉平板印刷工廠	Ethylacetate	2.9 37.3 mg/m3	0.992(9)
光凹板印刷工廠	Toluene	0-800 cm3/m3	0.83(10)
	Xylene	-----	無顯著不同
	Isopropanol	-----	無顯著不同(11)
醫院解剖室	Formaldehyde	0.1-0.5 mg/m3	0.959(12)

(No): 參考文獻

另環境偵測法包括個人採樣(Personal Sampling)和區域採樣(Area sampling)，旨在模擬勞工之呼吸狀態，測定其暴露的濃度，測得結果稱之體外劑量(External Dose)(13)。如此的暴露評估方法受到許多干擾因子的作用，無法準確地估計其進入人體實際之體內劑量(Internal Dose)，例如個體間之差異(年齡、體位、健康、生理和營養狀況)。再者隨著個人之工作項目、衛生習慣之不同，他們除了經由呼吸道吸入之外，亦可能經由皮膚之接觸(14)或食入，而增加暴露劑量，因此在相同的環境暴露條件下，危害物質經由人體攝入、吸收、生物轉化和排泄後，在某些部位所呈現出原物質或代謝物之濃度，個體之間有明顯差異存在(15)。

為正確評估個人暴露危害物質所受之危險性，估計進人的有效劑量或體內劑量，以評估暴露程度的方法，稱之暴露生物偵測(Biological monitoring of exposure)(13)，此方法彌補了許多環境偵測遭遇的缺陷，暴露的生物偵測法，在工業衛生上逐漸地被應用，使用生物偵測法來評估暴露程度，較常使用的檢體有呼氣、血液和尿液，其中血液因具侵害性較不易取得，因此呼氣和尿液之應用較受重視。

目前 ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) 對於連續暴露於苯 10 PPM 8 小時，於工作結束時，尿液中酚的濃度建議為 50 mg/L，此 phenol:50 mg/L 即所謂的 BEI (Biological Exposure Indices)(15)。

國 BAT(Biological Tolerance Value for a working Material)：其標準為 Phenol:45 mg/L (6ppm)。可是 OSHA 規定之 LV-TWA 為 1 PPM，再者酚在人體尿液中，可因食物、藥物或空氣中的酚吸入而提高尿液中酚的量，顯示其特異度(Specificity)不足10。因此對低濃度 (<5ppm) 苯暴露，其 BEI 有重新探討之必要。

本研究之目的，首要在於人體暴露苯後，尿液中酚類代謝物—Phenol、Hydroquinoue、Catechol，以及甲苯尿液中代謝物—Hippuric Acid 定量分析方法之建立，嘗試以同一方法分析上述四種代謝物，以達到迅速、簡便、準確之目的。其次透過環境偵測的數據與尿液中代謝物之數據作相關分析，以探討較適當的苯暴露生物指標 (BEI)。

材料與方法

1.清查國內苯之製造及使用工廠，了解其作業製程，加以分類，每一類選取1至2家工廠，進行探測評估工作，共評估5家工廠。

2.配合計畫之時程及生物指標值之變化，於2月間及5月間每家工廠各採樣一次。

(1)空氣中苯之濃度

以廠區主動及被動採樣同時進行，另對檢測當天之當班工作人員亦配以被動個人採樣器，以了解主動採樣與被動採樣之關係，及廠區採樣與個人採樣之關係。同一廠之兩次採樣（2月及5月）亦相互比較，以探討廠區可能之作業狀況。

(2)作業人員暴露之生物偵測

探討低苯暴露時，尿中酚類代謝物做為生物偵測指標之可行性。由於苯在尿中之酚類代謝物會隨著暴露時間的長短而有所變化，通常在連續暴露3、4天以上會達到穩定。而在週末休息後又會再下降，故美國執行此項檢測時規定應在該週工作完畢下班前採取一尿液。本研究為考慮工廠之作業時程及採樣之方便性，採取作業人員在暴露至少三天，下班前之一次尿液。

(3)作業人員血液學檢查

由於苯對人體會造成再生不良性貧血及白血病，故苯作業人員血液學之研究亦為本計畫之重點，由於血球壽命約120天，故決定2月及5月採樣，亦為配合此項論點。

3.檢測評估之項目及方法

，作業環境空氣中有害物濃度（分析方法如附錄一）

主動，廠區	Benzene ,8hrs duration ,GC分析 Toluene
被動，廠區	
被動，個人	

尿液中苯之代謝物（分析方法如附錄二）

phenol
hydroquinone
catechol

Spot sample ,HPLC分析

血液（委託檢驗）

血球比容、血色素、血球數
RBC
WBC

身體檢查

肺功能
心電圖
肝功能
腎功能

4.統計分析

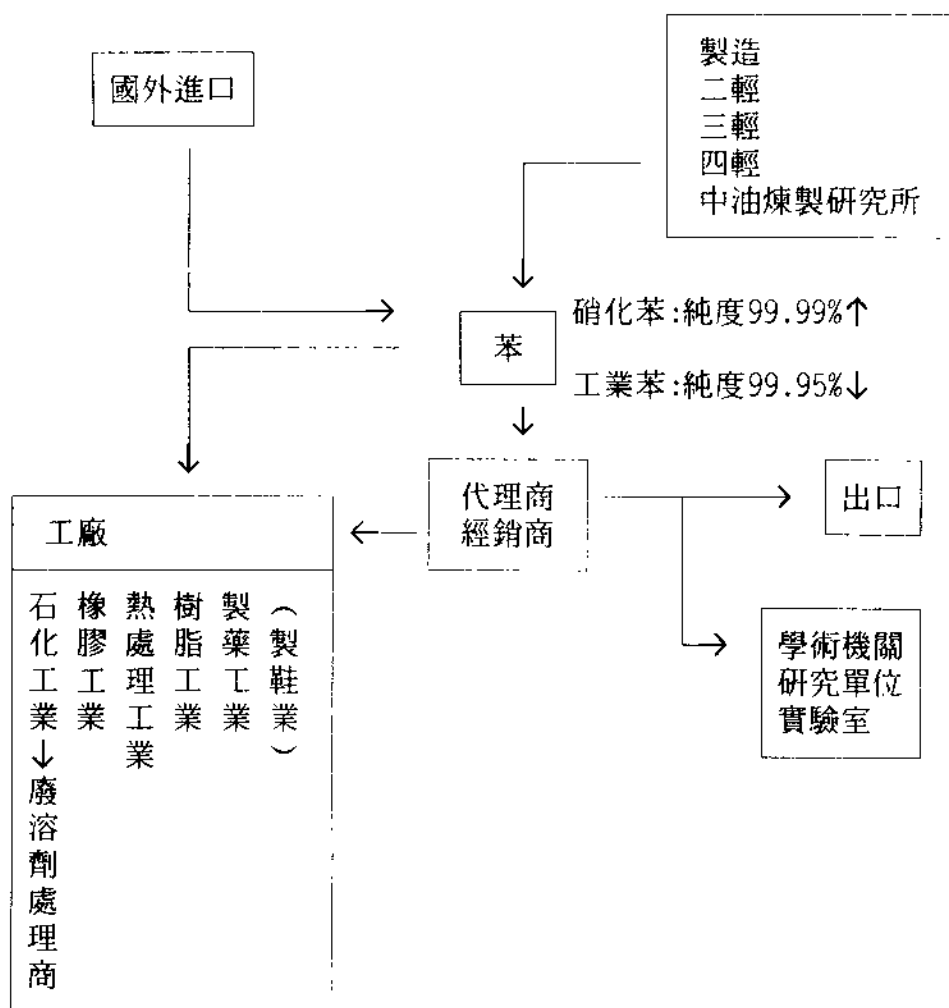
(1)以 paired t test 分析兩次採樣間之差異是否存在。

(2)以迴歸分析（單變項、多變項）探討主、被動採樣及各項干擾因子間之關係。

結果與討論

(一) 苯之製造、使用狀況調查及工廠勘查

A. 苯之製造、使用流向如下圖。



B. 工廠勘查

石化工業：a. 化學合成：3家

b. 萃取：1 家

橡膠工業：1 家

熱處理業：2 家

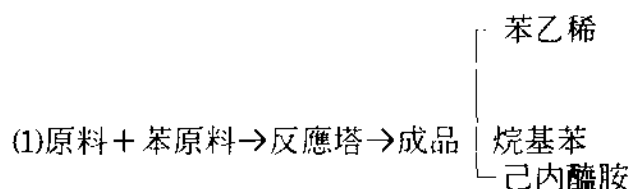
樹脂工業：3 家

製藥工業：1 家

製鞋業：2 家

C. 工廠單元操作

(a) 化學合成



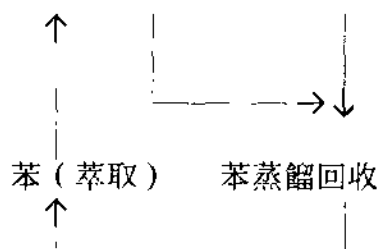
不完全反應的廢料 → 廢溶劑處理商

* 均在密閉管線內進行合成，唯以 pump 抽取當原料時，則有洩漏之可能。

(b) 萃取：石化、製藥等製程同橡膠工業，唯無乾燥過程。

(c) 橡膠合成：

原料 —————→ 反應塔 ———→ 乾燥 ———→ 成品



* 苯之萃取及蒸餾均在管線內進行，但少量之苯在乾燥過程會揮散出來，pump 抽取處亦可能有洩漏。

(d) 熱處理業：

鋼鐵製品 ———→ 爐內 (內含燃料) ———→ 燃燒 ———→ 成品

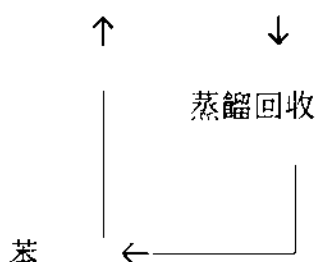


苯 (少量，做為鋼鐵之滲碳劑，增加製品之硬度)

* 燃燒溫度近 900°C ，苯之沸點 80.1°C ，故過程中苯完全燃燒。

(e)樹脂合成：

原料——→反應槽——→樹脂（含約2%苯）



（加入其他溶劑中，控制樹脂黏度）

*可能洩露點同石化工業。

(f)製鞋業：目前所知之工廠均採用甲苯做為溶劑。

(g)樹脂分裝：樹脂原料稀釋、分裝。

D.被選取進行暴露評估之工廠

化學合成：位於大社工業區

萃取：位於高雄市區

橡膠合成：位於大社工業區

樹脂合成：位於台南縣官田工業區

樹脂分裝：工廠位於林園工業區，分裝廠位於高雄市區

(二)空氣中苯之暴露狀況

- 1.圖一至圖五為五家工廠廠區採樣點之分佈圖及採樣之結果，其中橡膠工廠之烘乾作業，濃度較高。樹脂分裝則濃度太低，無法檢測。
- 2.圖六至圖十三為空氣中苯及甲苯以主動採樣及被動採樣結果之濃度分佈圖均呈對數分佈，其中以被動採樣之苯濃度分佈較具統計上之顯著水準，而甲苯因濃度普遍偏低，故較不顯著。
- 3.表二至表四為兩次採樣空氣中苯及甲苯濃度之分佈狀況，表五為各廠兩次採樣之 paired T test，及廠區被動與個人被動之 T test。各工廠之前後次採樣結果有部分不同，顯示各作業人員全年之暴露狀況不穩定。另廠區被動與個人被動採樣之結果有顯著差異。
- 4.表六為各類工廠空氣中廠區主動苯濃度之分佈，其中以橡膠工業之暴露量

較高 0.79ppm，其次為合成工業 0.60ppm，萃取 0.34 ppm，樹脂合成 0.18ppm，樹脂之分裝則無法檢測。各類工廠均未超過法令標準。表七與表八為各類工廠廠區被動與個人被動之濃度分佈。

- 5.表九及圖十四、十五為被動採樣與主動採樣之比較，以苯而言相關係數為 0.437，相關程度為 0.92，甲苯則因濃度較低，故相關程度不高。又由二圖中可看出當空氣中苯濃度高於 1ppm 時，被動採樣之可信度較高。

(三) 苯暴露作業人員尿中酚類代謝物之分佈

- 1.圖十六至圖二十三為尿液中酚類代謝物及馬尿酸之濃度分佈圖，均呈自然對數分佈。
- 2.表六為尿中酚類代謝物及馬尿酸之分佈，其中 Phenol 及 Hippuric Acid 均低於文獻中所述之 BEI 背景值，而 Hydroquinone 及 Catechol 則無相關之數據可供比較。
- 3.圖二十四至圖二十七為尿中酚類代謝物與空氣中苯濃度、馬尿酸與空氣中甲苯濃度之相關圖，均呈無意義之相關。

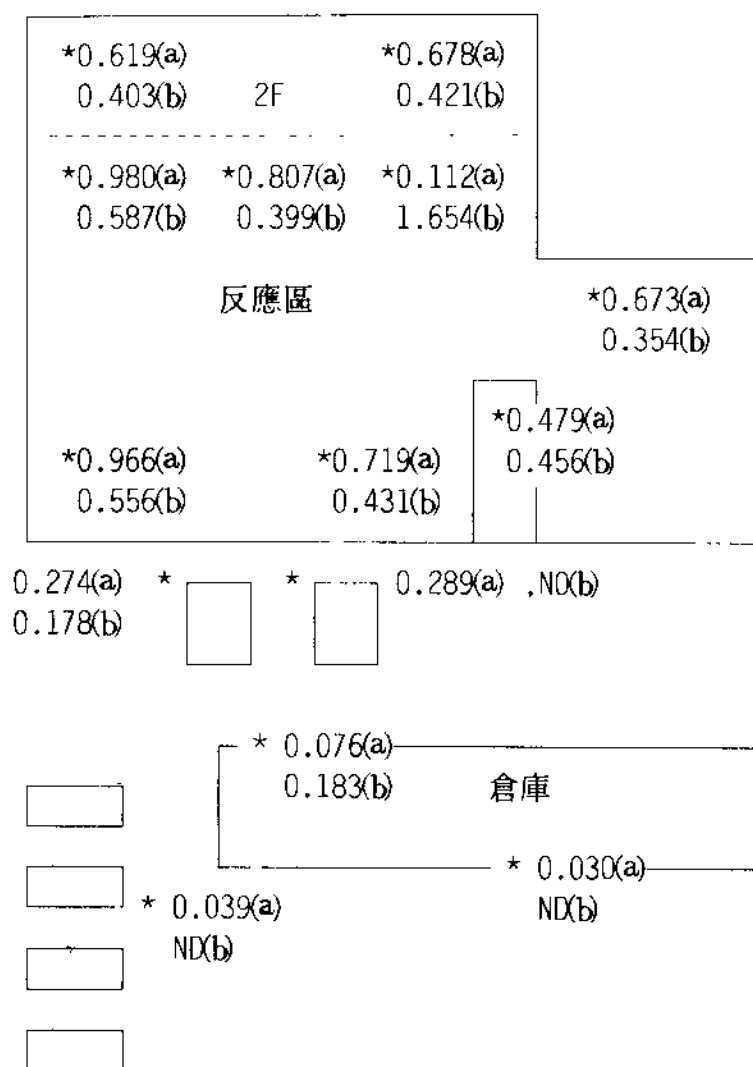
(四) 苯暴露作業人員血液學之分佈

- 1.本次選取之樣本，其血液學之分佈均屬正常範圍。
- 2.由圖二十八至圖四十顯示各血液學之指標與空氣中苯之濃度呈無意義之相關，其中白血球 (WBC)、嗜中性血球 (Neu)、紅血球 (RBC) 則有負相關之趨勢。

結論及建議

1. 本次調查選取之工廠為現有名單中產能較大且危害較顯著者，但本計畫並未清查所有苯之使用工廠，故並不具全台灣苯之使用工廠代表性。而以單元操作控制技術研判，中下游許多溶劑使用工廠將可能有較嚴重之暴露情形。
2. 本研究中，空氣中苯之分析方法係參考行政院勞委會建議之標準檢驗方法，以 CS₂ 作為脫附用溶劑，唯國內很難買到低苯之 CS₂ 溶劑，以蒸餾法純化該溶劑雖可行，但欲分析大量樣本時因所需之分析時間較長，純化後之 CS₂ 性質不穩定，故易造成分析上之誤差，在低苯濃度樣本分析之適用性值得懷疑。
3. 本研究進行兩次採樣，各工廠兩次採樣結果有部分的不同，推測國內各單元操作並未建立標準操作程序，故建議可進一步做各工廠之長期調查，以評估實際操作狀況，修改建立標準操作程序，降低苯之暴露。
4. 由於廠區採樣與個人採樣（被動）之結果有顯著不同，故我國執行作業環境測定時，應採用區域採樣亦或個人採樣，但仍待進一步探討。
5. 有關被動採樣之可行性，以本研究之結果顯示，在低濃度暴露下可行性並不高，但在高濃度暴露下，由於其方便性及與主動採樣之相關程度，應可加以推廣使用於例行之檢測工作。
6. 由結果(二)之 2、3 顯示在低苯濃度之暴露下，無法以內部劑量之生物偵測值替代空氣中苯濃度之檢測值作為暴露評估之指標。
7. 本調查未能觀察到有意義之血液學變化，有可能因低苯暴露之關係，亦因本次之樣本並不能代表台灣地區苯暴露作業人員之母全體，故建議繼續追蹤可能有高暴露之溶劑使用業。

樹脂合成



圖一

a: 主動苯
b: 被動苯
ND: 0.004PPM