

中國醫藥學院

碩士論文

編號：IEH-1004

作業環境苯乙烯及其氧化物之暴露評估

Exposure assessment of airborne styrene and
styrene oxide concentration in the workplace

所 別：環境醫學研究所

指導教授：郭憲文博士

學 生：鍾志亮

學 號：8765004

中華民國八十九年六月

摘要

苯乙烯(styrene)是一種廣泛應用於塑膠、樹脂、塗料等化學工業不可或缺的原料，作業環境空氣中苯乙烯會經由生物代謝產生致癌的苯乙烯氧化物(styrene oxide)。本研究是探討兩家強化塑膠工廠空氣中苯乙烯及苯乙烯氧化物濃度之相關情形、苯乙烯暴露之環境偵測與生物偵測之相關性，並且建立苯(benzene)、苯乙烯(styrene)、苯甲醛(benzaldehyde)及苯乙烯氧化物(styrene oxide)之熱脫附及 GC/MS 分析方法，進而探討苯乙烯之光化學反應。作業環境測定以個人採樣(N=44)及區域採樣(N=19)區分上、下午二個採樣時段，分別採集分析空氣中苯乙烯及苯乙烯氧化物之濃度。生物偵測方面是分析作業勞工上班前及下班後之尿液樣本，空氣樣本以活性碳管(Charcoal tube)吸附後，加入 1 ml 的溶劑 CS₂ 脫附，再用氣相層析儀(GC/FID)分析，尿液樣本經加酸、萃取等前處理之後以 HPLC 來分析。苯乙烯光化學反應分析是將低、中、高三種不同濃度苯乙烯加入採樣袋中，經紫外線照射、NO₂ 暴露、紫外線照射與 NO₂ 暴露的條件，各經過六種不同的暴露時間，分析苯乙烯經光化學反應之後產生之 benzene、styrene 及 benzaldehyde。

在苯乙烯工廠作業環境空氣中，苯乙烯濃度測定結果皆低於 50 ppm(TWA-PEL)，並發現在部分高暴露組的空氣樣本中，有少量的苯乙烯氧化物。利用迴歸模式控制可能的干擾因子，空氣中苯乙烯的濃度與尿中代謝物苯基乙醛酸(PGA)有明顯的正相關。苯乙烯經紫外線照射之光化學反應後，隨著 UV 照射的時間增加，benzene 及 benzaldehyde 也有增加的趨勢。但苯乙烯暴露於 NO₂ 條件下，所產生的 benzaldehyde 並沒有隨著時間的增加而增加其濃度。在強化塑膠工廠空氣中苯乙烯濃度較高時可測得

苯乙烯氧化物(SO), 苯乙烯經光化學反應後也有可能測得苯乙烯氧化物。

關鍵詞：苯乙烯、環境偵測、生物偵測、光化學反應

Abstract

Styrene is extensively used in chemistry industries such as plastic, resin and paint etc. Styrene oxide (SO), metabolized from a creature the styrene that exists in the air of the workplace, may cause animal and human cancer. This study focused on the relationship between environmental and biological monitoring of airborne styrene and SO in two reinforced-plastics factories. Moreover, to assess the photochemical reactions of the exposure to styrene and establish the analytical methods of thermal desorption and GC/MS for benzene, styrene, benzaldehyde and styrene oxide. Personal sampling (N=44) and area sampling(N=19) were conducted at two periods (morning and afternoon) to measure the concentration of airborne styrene and SO. Biological monitoring was analyzed for workers' urine with work before and work end of shift. Charcoal tube was desorbed using 1ml of carbon disulfide at room temperature and then analyzed by GC/FID. Urine samples were pretreated with adding acid and solvent extraction and then analyzed by HPLC. Photochemical reaction of styrene was conducted in three different concentrations of styrene in air bag and then exposed to three conditions of UV irradiation, NO₂ exposure and both the UV irradiation and NO₂ exposure under six exposure periods. Target compounds including benzene, styrene and benzaldehyde were monitored after photochemical reaction of styrene.

Results showed that airborne styrene concentration were not exceed 50 ppm (TWA-PEL) in two factories and also found a small quantity of the styrene oxide that exist in high styrene exposure of area. By regression model to control the possible confounding factors, the positive relationship between air concentration of styrene and the phenylglyoxylic acid in the urine. When styrene in the bag was exposed with UV irradiate,

the concentration of benzene and benzaldehyde was increased based on the time of UV irradiate. However, when styrene was exposed to NO₂, the concentration of benzaldehyde was kept constantly based on the exposure time. We concluded that SO was measured under high concentration of styrene in the reinforced-plastics factory and may be detected under photochemical reaction of styrene.

key words : styrene, environmental monitoring, biological monitoring, photochemical reaction

目錄

摘要	2
ABSTRACT	4
目錄	6
表目錄	10
圖目錄	11
第一章 前言	13
第二章 研究目的	15
第三章 文獻探討	16
一. 苯乙烯的物理、化學特性及主要用途	16
1. 苯乙烯物理及化學特性	16
2. 主要使用方式或是暴露來源	16
二. 作業環境中苯乙烯的來源及其影響因素	17
三. 環境對苯乙烯的影響	17
1. Air	17
2. Soil	18
3. Water	18
4. Biota	18
四. 苯乙烯對人體健康之危害	18
1. 毒物動力學(Pharmacokinetics)	18
2. 急性反應(Acute Effects)	19
3. 慢性反應(Subchronic/Chronic Effects)	20
4. 神經系統	20
5. 對肝臟的影響	21

6.	對聽力的影響	21
7.	對免疫功能的影響	22
8.	細胞毒性	22
9.	生殖毒性	22
10.	致基因毒性(Genotoxicity)及致癌性(carcinogenicity)	23
11.	致癌性的分類(Carcinogenic Classification)	23
五.	作業環境中苯乙烯之暴露評估	24
1.	經由吸入之暴露	24
2.	經由皮膚吸收	24
六.	苯乙烯的光化學反應	25
1.	紫外線	25
2.	二氧化氮(NO_2) ⁰	26
3.	光化學程序	26
第四章	材料與方法	28
一.	研究架構	28
二.	工廠訪視	29
1.	現場描述	29
2.	採樣策略	29
三.	採樣及分析方法	30
1.	採樣方法	30
2.	實驗儀器及藥品	31
3.	儀器分析條件	32
4.	配製標準品	33
5.	製作檢量線	33
6.	樣本儲存穩定性分析	34
7.	偵測極限	34
8.	脫附效率分析	35
9.	苯乙烯尿中代謝物之回收率與添加回收率	36

10.	儀器再現性分析	36
四.	苯乙烯實驗及分析方法	36
1.	實驗儀器及藥品	36
2.	實驗分析條件	38
3.	苯乙烯經紫外線照射或二氧化氮暴露之研究	40
4.	製作檢量線	41
5.	吸附劑 Carbo-pack B 儲存穩定性分析	41
6.	偵測極限	42
7.	脫附效率分析	42
8.	儀器再現性分析	43
五.	數據品保及品管	43
1.	儀器部分	43
2.	實驗分析之品保部分	44
六.	資料分析	45
第五章	結果	46
一.	苯乙烯作業勞工採樣資料分析	46
二.	苯乙烯經 UV 照射及暴露 NO ₂ 之實驗與分析方法的建立	48
1.	分析方法之建立	48
2.	苯乙烯經 UV 照射之光化學反應	49
3.	苯乙烯經暴露 NO ₂ 後之光化學反應	50
4.	苯乙烯經暴露 NO ₂ 及 UV 照射後之光化學反應	50
第五章	討論	52
第七章	結論與建議	56
一.	結論	56
二.	建議	57
附錄 A		58
附錄 B		80

附錄 C	110
參考文獻	111

表目錄

表一	活性碳管採集苯乙烯之貯存穩定性分析(GC/FID)	59
表二	活性碳管採集苯乙烯氧化物之貯存穩定性分析	60
表三	尿中杏仁酸(MA)以 HPLC 分析之儲存穩定性	61
表四	尿中苯基乙醛酸(PGA)以 HPLC 分析之儲存穩定性	61
表五	GC/FID 儀器偵測極限(N=7)	62
表六	HPLC 分析方法之偵測極限(N=7)	62
表七	活性碳管(CHARCOAL TUBE)之脫附效率分析(N=3)	63
表八	杏仁酸(MA)及苯基乙醛酸(PGA)的回收率(N=3)	64
表九	GC/FID 儀器再現性分析(N=7)	65
表十	HPLC 儀器再現性分析(N=7)	65
表十一	熱脫附儀(ATD 400)分析條件	66
表十二	CARBOPACK B 採集 BENZENE 之儲存穩定性分析	67
表十三	CARBOPACK B 採集 STYRENE 之貯存穩定性分析	68
表十四	CARBOPACK B 採集 BENZALDEHYDE 之貯存穩定性分析	69
表十五	CARBOPACK B 採集 STYRENE OXIDE 之貯存穩定性分析	70
表十六	GC/MS 儀器偵測極限(N=7)	71
表十七	ATD-400 熱脫附儀脫附效率分析(N=3)	72
表十八	GC/MS 儀器再現性分析(N=7)	73
表十九	苯乙烯工廠作業勞工基本資料之比較(N=41)	74
表二十	苯乙烯工廠個人採樣與區域採樣之濃度比較	75
表二十一	苯乙烯及其氧化物個人採樣與尿中代謝物 MA、PGA 濃度之相關分析(N=44)	76
表二十二	苯乙烯作業個人偵測及生物偵測之比較	77
表二十三	苯乙烯經 UV 照射或 NO ₂ 暴露之反應產物迴歸分析	78
附表一	紫外線波段分類及特性	79

圖目錄

圖一	尿液樣本前處理流程圖	81
圖二	空氣中苯乙烯及苯乙烯氧化物檢量線(GC/FID)	82
圖三	標準品及空氣樣本之圖譜比較(GC/FID)	83
圖四	杏仁酸(MA)及苯基乙醛酸(PGA)檢量線(HPLC)	84
圖五	GC/MS 分析檢量線	85
圖六	GC/MS 分析檢量線	86
圖七	複迴歸分析苯乙烯暴露與尿中代謝物 MA、PGA 的關係	87
圖八	BNEZENE 標準品質荷比圖譜	88
圖九	STYRENE 標準品質荷比圖譜	89
圖十	BENZALDEHYDE 標準品質荷比圖譜	90
圖十一	STYRENE OXIDE 標準品質荷比圖譜	91
圖十二	苯乙烯經 UV 照射後產生 BENZENE 之質譜分析	92
圖十三	苯乙烯經 UV 照射後之質譜分析	93
圖十四	苯乙烯經 UV 照射後產生 BENZALDEHYDE 之質譜分析	94
圖十五	苯乙烯添加 NO ₂ 後產生 BENZENE 之質譜分析	95
圖十六	苯乙烯添加 NO ₂ 之後產生之圖譜分析	96
圖十七	苯乙烯添加 NO ₂ 產生 BENZALDEHYDE 之質譜分析	97
圖十八	苯乙烯添加 NO ₂ 及照射 UV 反應後產生 BENZENE 之 質譜分析	98
圖十九	苯乙烯添加 NO ₂ 及 UV 照射反應後之圖譜分析	99
圖二十	苯乙烯添加 NO ₂ 及 UV 照射反應後產生 BENZALDEHYDE 之圖譜分析	100
圖二十一	苯乙烯標準品(對照組)濃度分析	101
圖二十二	苯乙烯經 UV 照射後產生化合物之濃度分析	102
圖二十三	苯乙烯暴露 NO ₂ 後產生化合物之濃度分析	103
圖二十四	苯乙烯暴露 NO ₂ 及照射 UV 產生化合物之濃度	104
圖二十五	低濃度苯乙烯(2.07PPM)在不同條件下產生之化合	

	物濃度分析	105
圖二十六	中濃度苯乙烯(6.22PPM)在不同條件下產生之化合物 濃度分析	106
圖二十七	高濃度苯乙烯(12.44PPM)在不同條件下產生之化合物 濃度分析	107
附圖一	苯乙烯作業工廠一樓廠區平面配製圖	108
附圖二	苯乙烯作業工廠二樓廠區平面配製圖	109

第一章 前言

苯乙烯(styrene)是一種不可或缺的化學原料，常被使用於不飽和聚酯樹脂中，做為膠聯劑(cross-linking agent)和溶劑使用，如聚苯乙烯(poly-styrene, PS)、ABS 樹脂(acrylonitrile-butadiene-styrene, ABS)、苯乙烯-丙烯(styrene-acrylonitrile, SAN)、苯乙烯-丁二烯橡膠(styrene butadiene rubber, SBR)等之製造原料，目前已被廣泛應用於乳化劑製造、塑膠、玻璃纖維鑄模、亮光漆、樹脂、塗料、橡膠及凡立水等化學工業。國內工業界對苯乙烯之使用量有逐年增加之趨勢，以民國七十三年為例，我國全年使用之苯乙烯高達 224,918 公噸^(1,2)。根據國外文獻^(3,4,5)報告指出苯乙烯會引起的健康危害有神經系統危害、粘膜刺激性及疑似致癌性、致細胞染色體基因變異性和生殖作用影響等生物危害效應。

苯乙烯單體($C_6H_5CH=CH_2$)是無色至淡黃色帶有甜味的油狀液體，容易著火、在空氣中可產生爆炸性混合氣體，經加熱、曝光或有氧化劑存在時易引起聚合作用，故於儲運中須加入抑制劑(tertbutylcatechol)以防止其聚合。低濃度苯乙烯氣體有芳香氣味，其嗅覺閾值濃度約為 0.05 ppm⁽⁶⁾，但高濃度時有令人厭惡之惡臭味。

苯乙烯能經由多種暴露路徑迅速吸收^(7,8)，一般可經由吸入、食入和皮膚接觸吸收，在工作環境中苯乙烯主要是經由呼吸道進入人體，約有 60~75 % 吸入之苯乙烯可經由肺部吸收，Fernandez 和 Caperos 等人⁽⁹⁾讓自願實驗者分別暴露於 70~206 ppm 的苯乙烯濃度下，發現吸入之苯乙烯有 88.7 ± 3.4 % 被吸收，在八小時暴露期間之吸收呈相同比例，身體之吸收程度視通氣量而定，當肺泡通氣量增加時，其吸收苯乙烯之量也隨著增加。

苯乙烯逐漸被人所注意的原因，是因為苯乙烯經由呼吸道或皮膚接觸吸收進入人體後，體內會進行鏈氧化作用(side-chain oxidation)產生一種具有致突變性(mutagenic) 及致癌性(carcinogenic)的苯乙烯氧

化物(Styrene oxide)，且依序進一步水解和氧化為苯乙二醇(styrene glycol)、杏仁酸(mandelic acid)，並以此型態排泄在尿中；部份的杏仁酸會繼續氧化為苯基乙醛酸(phenylglyoxylic acid)。苯乙烯被人體吸收後，在尿液中可以偵測到的代謝物，有 85 % 杏仁酸(生物閾值 2g/l) 和 10 % 苯基乙醛酸(生物閾值 250 mg/l)，且均可當作生物偵測的指標物⁽¹⁰⁾。

苯乙烯屬於非甲烷碳氫化合物(Non-methane Hydrocarbon, NMHC)，具有光化學反應性(Photochemical Reaction)，經過紫外線的照射或氮氧化物的反應之後可能會被氧化，形成很強的自由基，會和其他化合物形成光化學煙霧(Photochemical smog)。光化學煙霧的主要危害有下列幾項：(1)對人體健康的不良影響(2)對物體的損害(3)對大氣的影響(4)對植物的毒性。在光化學煙霧中發現的過氧硝酸乙醯酯(PAN)及醛類會造成刺激眼睛的危害。

本研究在環境偵測方面將利用 GC/FID 分析作業環境中苯乙烯及苯乙烯氧化物的濃度，並結合問卷訪視等資料進行分析比較，生物偵測則是引用本所論文資料(邱詩韻，1999)⁽¹¹⁾以 HPLC 分析苯乙烯作業勞工尿中代謝物杏仁酸(Mandelic acid)及苯基乙醛酸(Phenylglyoxylic acid)。由於芳香族碳氫化合物是具有光化學反應性的物種，因此在實驗分析上將苯乙烯加入二氧化氮或是經由紫外線的照射，經自動熱脫附及氣相層析質譜儀(GC/MS)分析鑑定，來探討苯乙烯的光化學反應機制。

第二章 研究目的

- 一、 探討中部地區強化塑膠工廠勞工作業環境空氣中有害化學物質苯乙烯(styrene)及苯乙烯氧化物(styrene oxide)暴露濃度之相關情形。
- 二、 探討苯乙烯環境偵測及生物偵測之相關性。
- 三、 建立 benzene、 styrene、 benzaldehyde、 styrene oxide 熱脫附 GC/MS 分析方法。
- 四、 探討苯乙烯經二氧化氮(NO_2)及紫外線(UVB)照射後的光化學反應機制。

第三章 文獻探討

一. 苯乙烯的物理、化學特性及主要用途

1. 苯乙烯物理及化學特性

苯乙烯(styrene)別名 vinyl benzene、phenylethene、ethenylbenzene、cinnamene，是無色至淡黃色的液體，在空氣中聞起來有稍微香甜的味道，可是當苯乙烯濃度達到 100 ppm 時，其味道具有刺激性。苯乙烯密度為 0.9059 g/ml @ 20 ，在空氣中經陽光照射或是當環境溫度超過 200 時會產生聚合反應(Keith and Walters 1987)⁽¹²⁾。苯乙烯分子量 104.14 g/mol，溶點為-30.6 ，沸點為 145-146 (Budavari et al.1989)⁽¹³⁾。苯乙烯在水中的溶解度很低 310 mg/L at 25 (Howard 1989)⁽¹⁴⁾，但是可溶於醇類(Alcohol)、酯類(Ether)、丙酮(Acetone)及二硫化碳(Carbon disulfide)⁽¹⁵⁾。

2. 主要使用方式或是暴露來源

苯乙烯是將乙苯(ethyl benzene)催化，進行去氫化反應(dehydrogenation)產生而成，被廣泛的使用在貼合劑(patching agent)、polystyrene(SIC 2821)、SBR Elastomer and SB Latex(SIC 2822)、Unsaturated Polyester(SIC 2821)及 Miscellaneous 的製造，並與丙烯腈(acrylonitrile)、丁二烯(butadiene)形成異量分子聚合樹脂(copolymer resin)，簡稱 ABS (Acrylonitrile, Butadiene, Styrene)，或是將苯乙烯當作一些化學反應的中間反應物。在各種合成橡膠(synthetic rubber)的種類當中，苯乙烯 - 丁二烯(Styrene-butadiene)是最常被使用的原料，目前國內苯乙烯使用量逐步遞增，以民國七十三年為例，苯乙烯的使用量便高達 225,000 公噸。

國內目前針對苯乙烯暴露所進行的研究有：勞工苯乙烯暴露危害之研究(藍福良，1986)⁽¹⁶⁾、職業性苯乙烯暴露勞工尿檢體之生物偵測技術研發(郭錦堂，1994)⁽¹⁷⁾、表面塗裝業混存有害物質－甲苯、二甲苯、苯乙烯、醋酸丁酯之熱脫附/氣相層析分析方法研究(勞研所，1996)⁽¹⁸⁾、ABS 熱脫附同步採樣分析(勞研所，1996)⁽¹⁹⁾、丙烯腈與苯乙烯單體運儲熱危害防制對策之探討(勞研所，1997)⁽²⁰⁾。

二. 作業環境中苯乙烯的來源及其影響因素

根據美國國立職業安全衛生研究所(NIOSH)⁽²¹⁾報告，在目前的密閉操作系統中，從事苯乙烯單體(styrene monomer, SM)及異量分子聚合樹脂(copolymer resin)製造生產的勞工，其每日苯乙烯的時量平均容許濃度(TWA)小於 10 ppm；然而若在開放空間中從事玻璃纖維強化塑膠(fiberglass reinforced plastics, FRP)的製造過程中(如：遊艇、浴缸、露營卡車的骨架)，勞工會經由皮膚直接接觸氣態的苯乙烯或是吸入液態的苯乙烯及樹脂(resin)。

而上述這些從事玻璃纖維強化塑膠製造(FRP)的工廠，其作業現場空氣中時量平均濃度(TWA)約在 40–100 ppm，其作業勞工暴露的時量平均濃度(TWA)約在 150–300 ppm，而工廠的作業現場空氣中其短時間暴露(5-15 分鐘)的量測值，甚至有高達 1000–1500 ppm 左右的情形⁽²²⁾。

三. 環境對苯乙烯的影響

1. Air

苯乙烯在空氣中會和氫氧基及臭氧反應，其半衰期為 3.5 及 9 小時(Howard 1989)⁽¹⁹⁾。苯乙烯遇到 NO_x 或陽光會分解消失，在一個 Smog chamber 的實驗中，苯乙烯經陽光

照射二小時後會消失 55 % (U.S. EPA 1984)⁽²³⁾。

2. Soil

苯乙烯在土壤中經微生物分解 16 週之後會減少 95 % (Howard 1989 , U.S. EPA 1984)^(19,28)。

3. Water

苯乙烯會很快的從水面中揮發，在河水及池塘中的半衰期為 0.6 天及 13 天(U.S. EPA 1984)⁽²⁸⁾。

4. Biota

苯乙烯在金魚 (goldfish) 之生物濃縮因子為 13.5，由於苯乙烯難溶於水的特性，苯乙烯似乎並不會蓄積在生物體中(Howard 1989)⁽¹⁹⁾。

四. 苯乙烯對人體健康之危害

苯乙烯暴露之主要生物性危害為中樞神經抑制及黏膜刺激，包括自覺性的頭痛、疲倦、眩暈、嗜睡、抑鬱、精神不易集中和中毒之感覺，他覺症狀則有平衡障害、反應時間延遲和腦波(EEG)振幅異常，眼、鼻、呼吸道和皮膚的刺激，其他亦有細胞染色體變異、生殖影響及疑似致癌性、肝臟毒害、肺功能異常等生物效應，惟致突變性、致癌性等生物效應尚未十分確定，不過仍值得關切^(24,25,26,27,28)。

1. 毒物動力學(Pharmacokinetics)

I. 吸收(Absorption)

苯乙烯可經由食入或吸入路徑進入體內。將大鼠灌食 3.147 mg 的苯乙烯幾分鐘之後，其血中濃度可達到 6 μ g/ml；人體暴露於苯乙烯之後，肺部會滯留 66 % 的苯乙烯濃度，經皮膚吸收的量顯著的比經呼吸來得少(ATSDR 1992)⁽²⁹⁾。

II. 分佈(Distribution)

苯乙烯經吸入之後會先累積在脂肪中，大鼠暴露於 50–2000 ppm 經 5 小時之後脂肪中的苯乙烯濃度比其他器官高出 10 倍(ATSDR 1992)⁽²⁹⁾。經餵食 20 mg/Kg 之後，苯乙烯濃度分佈較高的部位有腎、肝及胰臟(U.S. EPA 1984)⁽²⁸⁾。

III. 代謝(Metabolism)

苯乙烯會代謝成苯乙烯氧化物(styrene oxide)，再轉變成 styrene glycol。styrene glycol 會代謝成 mandelic acid 或 benzoic acid 然後代謝成 hippuric acid，mandelic acid 代謝成 phenylglyoxylic acid(U.S. EPA 1984，ATSDR 1992)^(28,29)。

IV. 排泄(Excretion)

人體吸收苯乙烯後，經尿液排出的主要是 mandelic acid(MA)及 phenylglyoxylic acid(PGA)，大鼠也會排出 hippuric acid 及 glucuronide(ATSDR 1992)⁽²⁹⁾。大鼠食入 50 mg/Kg radiolabeled styrene 經 72 小時之後，尿液中有 95%，呼出氣體中有 1%，排泄物中則有 4%。

2. 急性反應(Acute Effects)

苯乙烯不論是在人體和動物方面的不良效應都會刺激眼睛及呼吸系統。

I. 對人體的影響

人體暴露於 376 ppm 的苯乙烯 1 小時，對眼睛和喉嚨會造成刺激，暴露於 800 ppm 的苯乙烯 4 小時，鼻子會過敏、流鼻水(U.S. EPA 1984，ATSDR 1992)^(28,29)。勞工在 212 ppm 苯乙烯作業 8 小時之後，尿中的 alanine-aminopeptidase 及 N-acetyl-glucosaminidase 比一般人高，顯示對腎臟有不良影響(ATSDR 1992)⁽²⁹⁾。

II. 對動物的影響

大鼠經食入的苯乙烯實驗中，其半致死劑量(LD₅₀)為 5 g/Kg，經吸入苯乙烯 4 小時之後，其 LC₅₀ 為 2700 ppm(U.S. EPA 1984)⁽²⁸⁾。

3. 慢性反應(Subchronic/Chronic Effects)

美國 EPA 在對肝臟影響的動物實驗結果中，經食入的 reference dose (RfD) 為 0.2 mg/Kg/day。

I. 對人體的影響

苯乙烯製造業的勞工暴露低於 1 ppm，經 1-36 年之後其紅血球數降低並對肝臟造成影響(ATSDR 1992)⁽²⁹⁾。

II. 對動物的影響

beagle dogs 以 0、200、400 及 600 mg/Kg/day 劑量灌食經 560 天之後，在最高的兩個劑量中，肝臟的鐵離子沈積增加、白血球及紅血球數減少。因此 U.S. EPA 訂定苯乙烯的 chronic RfD 為 0.2 mg/Kg/day。

4. 神經系統

Mutti(1984)等人⁽³⁰⁾進行一項有關於職業上苯乙烯暴露對作業勞工神經生理學上的影響，研究對象為 50 位苯乙烯作業暴露勞工，平均暴露期間為 8.6 年(SD = 4.5 年)，作業環境空氣中每日平均暴露濃度為 10-300 ppm，而這些勞工空氣中的暴露濃度是以作業勞工苯乙烯尿中代謝物杏仁酸(mandelic acid, MA)及苯基乙醛酸(phenylglyoxylic acid, PGA)濃度的總合推算得來的。另外再選取 50 位勞工其尿中沒有苯乙烯代謝物、沒有神經學方面的異常、每天抽煙小於 20 根、每天喝酒少於 80 mL 來當作對照組，然後將暴露組及對照組給予年齡、性別及教育程度上的配對，再將暴露組依其尿中苯乙烯代謝

物濃度的高低區分為四個次族群。在收集暴露勞工尿液後，同時進行勞工神經學方面的檢查，在三項神經學檢查的結果中，包括 block design(intellectual function)，digit-symbol (memory)及 reaction time(viscous-motor speed)，都與苯乙烯尿中代謝物濃度呈現清楚的劑量效應關係，尤其是對短暫的或長期的 logical memory 或是 embedded figures(impaired visual perception)的影響，均有明顯的劑量效應；而在暴露組及對照組的配對分析中也可發現，暴露組與中樞神經系統的異常有顯著性的增加關係。

人體於短時間內暴露於高濃度的苯乙烯會引起小腦功能(cerebellar function)的改變(Odkvist, 1982)⁽³¹⁾，由男性及女性各 5 位分別暴露於 370-591 mg/m³ 的苯乙烯 80 分鐘後，有 8 人在 visual suppression 及 saccade test 中均有顯著性之差異，這些結果指出急性暴露於高濃度的苯乙烯也許會影響小腦的功能。

5. 對肝臟的影響

苯乙烯對動物具有肝毒性，在人類來說也具有肝毒性，在一項大型的橫斷性研究指出，聚苯乙烯(Polystyrene)製造工人其高暴露者肝功能指標 gamma glutamyl transaminase 比低暴露者為高⁽³²⁾。

6. 對聽力的影響

有關於作業現場空氣中苯乙烯濃度與 16 KHZ 聽力損失的相關研究中(Muijser, 1990)⁽³³⁾，31 個直接暴露的勞工，其連續三個工作天中(每個工作區採集 6-16 個樣本，每個樣本採集 4 小時)呼吸區域(breathing zone)的作業環境苯乙烯平均濃

度是 138 mg/ m^3 ，另外 28 個非直接暴露勞工的平均暴露濃度則為 61 mg/ m^3 ，暴露期間為 8.6 ± 6.5 年。另外將 88 個未暴露苯乙烯或其他有機溶劑的勞工當對照組，給予年齡及社經地位(social-economic status)配對，此外在進行聽力測試時，需進行年齡的校正。結果發現暴露組與對照組於聽力損失上並無顯著差異(包括 16 KHZ)，直接暴露勞工比非直接暴露勞工在 8-16 KHZ 聽力測驗中有較高的聽力損失($P = 0.012$)。

7. 對免疫功能的影響

Bergamaschi(1995)⁽³⁴⁾的研究中將 71 位苯乙烯暴露勞工與 65 位行政人員當做對照組，控制其性別、年齡及其他干擾因素後，觀察苯乙烯暴露是否會影響其免疫功能。此研究結果指出暴露於中等濃度的苯乙烯作業環境中，會造成作業勞工 T-lymphocyte、NK phenotypes 及 activation marker 的改變。

8. 細胞毒性

Hallier(1994)⁽³⁵⁾研究玻璃纖維強化塑膠工廠(FRP)作業勞工空氣中苯乙烯暴露濃度與其體內姊妹染色體交換頻率(Sister Chromatid Exchange, SCE)的關係。其研究結果指出積層作業(Lamination)勞工(TWA = 40 ppm)與行政人員當中，抽煙者的姊妹染色體交換頻率為 $9.59 \pm 0.77 \text{ SCEs/cell}$ 較 $7.23 \pm 1.00 \text{ SCEs/cell}$ 對照組為高；而在非抽煙者中，積層作業勞工與行政人員其姊妹染色體交換頻率分別為 $10.25 \pm 1.08 \text{ SCEs/cell}$ 及 $5.98 \pm 0.60 \text{ SCEs/cell}$ ，因此苯乙烯的暴露會造成姊妹染色體交換頻率顯著增加。

9. 生殖毒性

Lemasters(1985、1989)^(36,37)分別發表了兩篇評估強化塑膠

製造工廠中，女性作業勞工苯乙烯暴露與生殖毒性之相關研究。在 1985 年的研究中⁽³⁶⁾收集到 174 位苯乙烯暴露女性勞工與 449 位非苯乙烯暴露女性勞工的資料；當勞工暴露於 13 或是 52 ppm 的苯乙烯時，其月經異常的盛行率並無顯著增加。此外作者在 1989 年的研究中⁽³⁷⁾，則是評估苯乙烯暴露與新生兒體重減輕的相關性，作者收集到 819 位無暴露、154 位低暴露(2-29 ppm)及 75 位高暴露(30-82 ppm)的懷孕作業勞工資料，結果苯乙烯暴露劑量高低與新生兒體重的減輕並無顯著相關；高暴露(82 ppm)懷孕作業勞工樣本數較少(N = 50)，其中 4 % 有新生體重減輕的現象(P = 0.08)。

10. 致基因毒性(Genotoxicity)及致癌性(carcinogenicity)

當苯乙烯代謝成具有高反應性的氧化苯乙烯 (styrene oxide) 時，具有很強的基因毒性，但僅侷限於會引起動物腫瘤的證據。Yager(1993)⁽³⁸⁾認為暴露於苯乙烯的實驗動物或是強化塑膠製造工廠(reinforced plastic industry)中暴露於苯乙烯的工人中，其 peripheral blood lymphocyte 會有 structural chromosomal aberration。

11. 致癌性的分類(Carcinogenic Classification)

EPA : Group C , possible human carcinogen – 有限的動物實驗證據而且無流行病學證據。

IARC : Group 2B , possibly carcinogenic to humans – 動物實驗數據充分但對人類致癌的資料有限。

五. 作業環境中苯乙烯之暴露評估

苯乙烯主要是經由吸入、食入及皮膚吸收等途徑進入人體，而在勞工作業現場中，經由肺吸入苯乙烯蒸氣是勞工暴露的主要途徑。

1. 經由吸入之暴露

Lof(1986)⁽³⁹⁾針對自願者暴露於苯乙烯蒸氣的研究中指出，自願暴露者其呼出氣體中含有 65 % 的苯乙烯總吸入量。由於苯乙烯會在呼吸道表面凝結，因此呼出氣體中苯乙烯的含量是與呼吸作用的方式有關；用鼻呼吸(nasal inspiration)會比用口呼吸(oral inspiration)有較高含量的苯乙烯暴露(66 % 及 59 %)，然而經由肺部吸入苯乙烯蒸氣，其暴露量會受到作業勞工的工作負荷量、血流速率及體脂肪的含量比等生理因素的影響。

2. 經由皮膚吸收

由苯乙烯的物理及化學特性來看，苯乙烯會經由皮膚吸收。在老鼠實驗或是自願者的研究中指出，苯乙烯的皮膚滲透率大約在 0.03 -12 mg/cm²/hr。然而根據 Sedivec(1984)⁽⁴⁰⁾的研究指出，經皮膚吸收苯乙烯蒸氣的含量比經由肺部吸入的量還少，而且對總暴露量來說沒有顯著改變。所以經由皮膚吸收苯乙烯蒸氣，可能不會顯著的增加苯乙烯尿中代謝物的含量，除非苯乙烯蒸氣在身體表面凝結。

1971 年美國職業安全衛生署 (OSHA, Occupational Safety and Health Administration)在毒性及危害物質標準(standards 29-CFR)中將苯乙烯訂為非致癌物質，其八小時日時量平均容許濃度(PEL-TWA, permissible exposure limit-time weighted average)

為 100 ppm，最高容許濃度(PEL-C，permissible exposure limit-ceiling)為 200 ppm，每三小時不能超過五分鐘暴露的短時間時量平均容許濃度(PEL-STEL，permissible exposure limit-short term exposure limit)為 600 ppm。

斯堪的納維亞(scandinavian)的學者⁽⁴¹⁾對苯乙烯的回顧文章中指出澳洲、比利時、芬蘭、瑞士、英國和美國(OSHA)將苯乙烯暴露標準訂為 100 ppm，丹麥、挪威及日本為 50 ppm，捷克及東德為 47 ppm，波蘭為 24 ppm，匈牙利為 1 ppm。1981 年瑞典訂定 PEL-TWA 為 25 ppm, PEL-STEL 為 75 ppm 且標明"皮"(表示該物質易從皮膚、粘膜滲入體內)。我國行政院勞工委員會公告之勞工作業環境空氣中有害物質容許濃度標準⁽⁴²⁾，苯乙烯暴露之時量平均容許濃度(PEL-TWA)為 50 ppm，短時間時量平均容許濃度(PEL-STEL)為 62.5 ppm，且容許濃度標準中特別加註"皮"以警告使用者。從上述各國所訂標準來看，苯乙烯之容許濃度標準尚無一致，但因其可能誘發某些慢性致癌物之效應，因此苯乙烯的容許濃度有日漸下降之趨勢。

六. 苯乙烯的光化學反應

1. 紫外線

I. 紫外線的波段分類

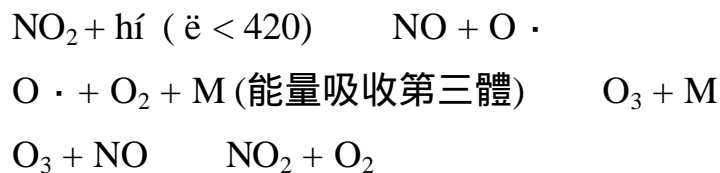
太陽光的光譜從紫外線一直延伸到紅外線，最長波長約為 4000 nm。不過以能量分布來說，主要是在狹窄的可見光線波段佔 50%，其他則為紫外線佔 7%、紅外線佔 43%。紫外線係來自太陽輻射電磁波之一，通常按照波長把紫外線分為三類(附表一)，其中以波長在 280—315 nm 的 UV-B 對生物危害最大⁽⁴³⁾。

II. 紫外線指數

從 1994 年夏天開始，美國國家氣象局及環保署提供一項實驗性新產品 - 紫外線指數預報，每日由氣象人員實驗性的發布，並包含在天氣報告中提供大眾使用，這個指數模擬次日中午陽光最強的一個小時，紫外線到達地面的輻射量。要得到紫外線指數值(UVI)，須先求得紫外線輻射量(DUV, Damaging UV values), DUV 為紫外線 B 各波段(280 - 315 nm) 乘上權重函數(紅斑作用光譜)而得，因為 UVB 為紫外線極強的波段，故所得之結果稱為危險紫外線輻射量(mW/M^2)。得到 DUV 的值後對時間做積分並定義每小時的累積量為 $100 \text{ J}/\text{m}^2 = 1\text{UVI}$ 。

2. 二氧化氮(NO_2)⁽⁴⁴⁾

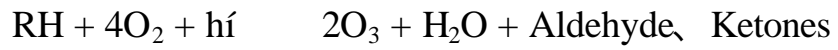
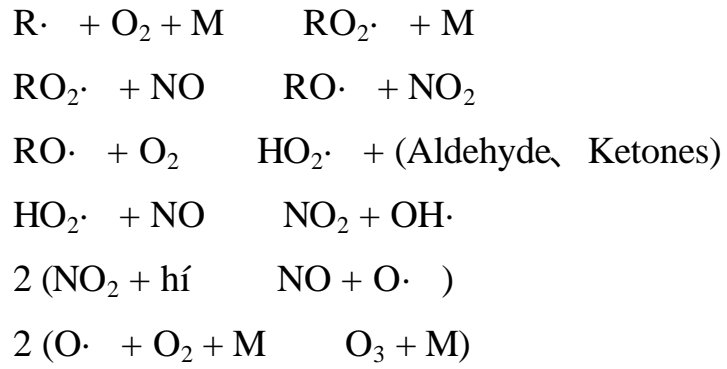
化學物種吸收光造成一連串的反應，稱為光化學反應(photo chemical reactions)，當缺乏光作媒介時，光化學反應並不會發生，除非在特定的情況(如溫度)才有發生的可能。二氧化氮(NO_2)在污染的大氣中是最重要的光化學活性物種之一，同時 NO_2 是煙霧形成的基本參與物。 NO_2 可吸收光能 $h\nu$ 而產生電子激態分子(electronically excited molecule)，其光化學反應如下：



3. 光化學程序

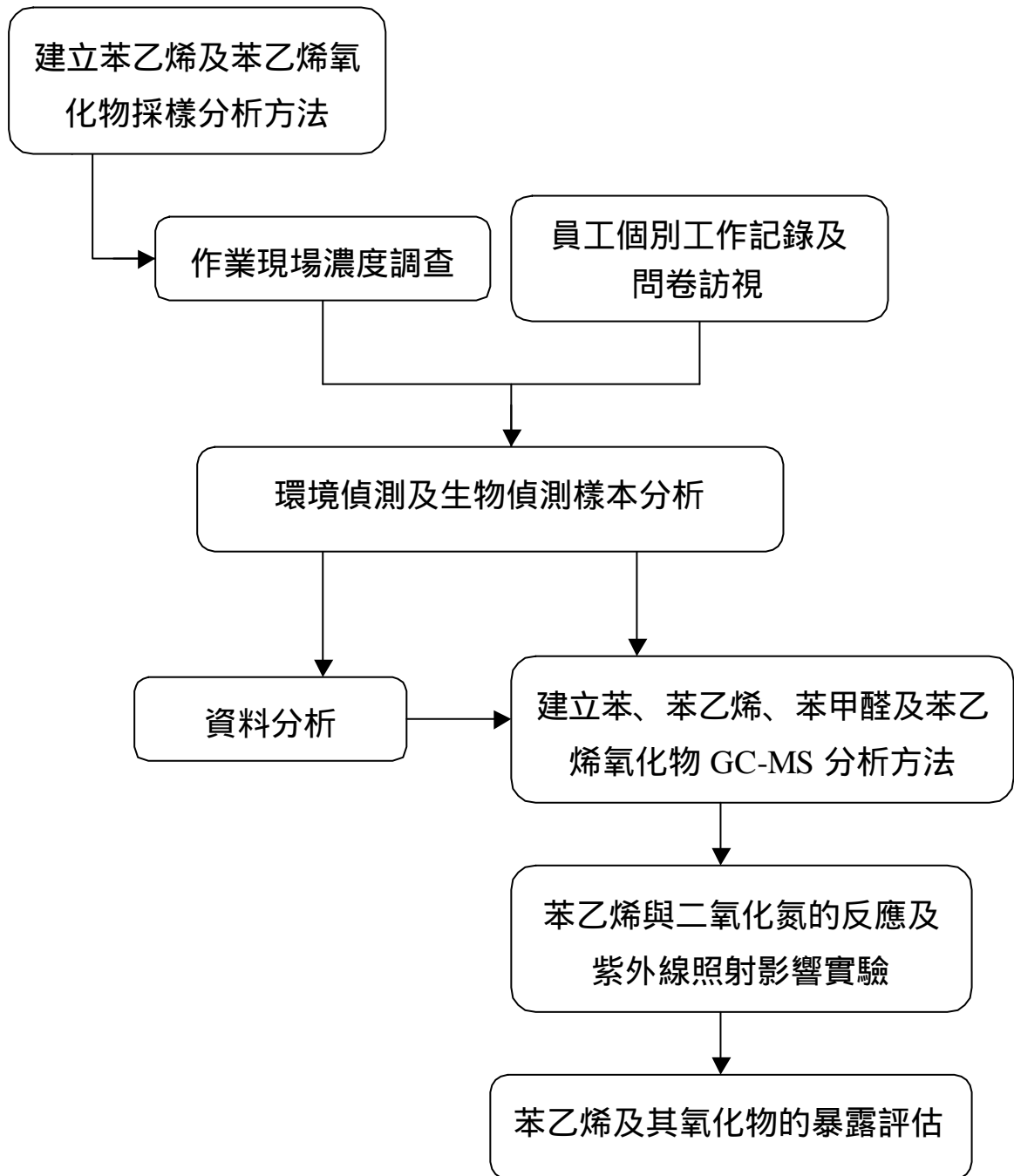
形成烴類光化學反應的重要序列反應之一是開始於 HO 將氫原子從碳氫化合物中萃取出來，並導致 NO 氧化成 NO_2 ，生成醛類或酮類等最終產物⁽⁴⁵⁾，其反應流程如下：





第四章 材料與方法

一. 研究架構



二. 工廠訪視

1. 現場描述

根據現場訪視結果，該工廠以整體浴室製造作業為主，共有七個主要製程，分別為壁板製造、天花板製造、底盤製造、維修蓋製造、台面擋板製造、浴缸擋板製造及冷熱水管製造等作業流程。主要苯乙烯暴露作業為噴膠作業、積層作業、脫泡作業等工作點(附圖一、附圖二)。

該工廠並無人員輪班制度，作業時間為日間正常班，自早上 8 點至下午 5 點為止，而在產量消耗調查和人員工作資訊取得方面，則由於該工廠資訊對外公開程度之限制，無法全數取得，因此在進行暴露評估時，僅能以工作時間之多寡作為區隔。

在危害調查方面，纖維裁切區附近地面留有大量纖維，並未予以良好局部排氣或清潔管理。由於製程和清潔版面等工作的需要，員工一般有大量有機溶劑的暴露和接觸，造成員工反應有皮膚發癢或疲倦等症狀，另有噪音及作業場所機組運轉、通風不佳造成悶熱等問題。

2. 採樣策略

I. 目標

在採樣策略的訂定上，為達到本研究目的，設立目標如下：(1)以最經濟、有效的方式設置環境採樣及個人採樣點，掌握該工廠作業環境中苯乙烯暴露情形(2)採集作業勞工工作前及工作後的尿液，作為苯乙烯暴露勞工尿中代謝物之生物偵測(3)建立苯乙烯暴露之環境偵測及生物偵測相關數據。

II. 暴露組別之劃分

依據現場工作狀況及作業流程，將作業勞工分為對照

組、低暴露組及高暴露組，說明如下：

- A. 對照組：行政人員。
- B. 低暴露組：底盤加工區(磁磚)、切割水洗台區、纖維裁切區及製二課人員。
- C. 高暴露組：積層作業區、噴膠區、補底作業區、脫泡作業區及烘烤區人員。

三. 採樣及分析方法

1. 採樣方法

I. 採樣前的準備

空氣採樣部分使用主動式採樣泵採集空氣樣本，採樣泵以紅外線流量校正器做流速校正，使採樣泵流速能在 100 ± 5 ml/min 的範圍內穩定運作。尿液採樣部分使用 500 ml 聚乙烯瓶收集作業勞工尿液樣本，並以攜帶式冰桶冷凍保存。為瞭解勞工基本資料、作業型態及個人暴露情形，同時於勞工工作期間進行作業勞工的問卷訪視，問卷內容如附錄 C。

II. 採樣點的選定

苯乙烯作業工廠分為行政區、一樓作業區及二樓作業區，採樣方式可分為個人採樣及區域採樣，採樣當天同時進行問卷的訪視，分別為個人採樣 44 人、區域採樣 19 處及問卷 41 件等有效樣本。

個人採樣是將活性碳管(Charcoal tube)置於接近作業勞工呼吸區域之衣領，連接採樣泵於腰帶上，以不妨礙勞工作業為原則。在勞工作業時間上午及下午各採樣一次，每次採樣時間為 3 小時，共計採集 88 個樣本，採樣後將採樣管以石蠟薄膜封存，並記錄採樣時間、溫度及濕度，帶回實驗室以冰箱冷藏保存，並於一週內完成分析。

區域採樣是將主動式採樣設備置於勞工作業區域，在作業時間上午及下午各採樣一次，每次採樣時間為 3 小時，共

計採集 38 個樣本。採樣後將採樣管以石蠟薄膜封存，並記錄採樣時間、溫度及濕度，並於一週內完成分析。

尿液樣本是在勞工作業前(上午)及作業後(下午)各採集一次尿液，冰存後帶回分析。

2. 實驗儀器及藥品

I. 實驗分析儀器

A. 氣相層析儀(GC/FID)

a HP 5890 GC/FID

b 毛細管管柱(Capillary Column)

DB-WAX fused silic WCOT, (30m *0.53mm ID)

II. 實驗設備

A. 採樣泵(pump)

SKC AIRCHEK™ Sampler Model 224-52

B. 活性碳管(activated charcoal tube)

SKC 100 mg / 50 mg , 外徑 6 mm、內徑 4 mm

C. 紅外線流量校正器

SKC UltraF10™ Calibrator 224-30

III. 實驗器材

A. 注射針(syringe)

Hamilton 10 ìl、50 ìl、100 ìl、250 ìl、500 ìl、1000 ìl 微量注射針。

B. 分析小瓶(Vial)

1.8 ml、4.8 ml

C. 定量瓶：10 ml

D. 燒杯

pyrex 10 ml、20 ml、50 ml

E. 附螺旋蓋玻璃瓶

100 ml，蓋子內附 PTFE 墊片

F. 實驗分析用氣體

a 空氣

b 氫氣

c 氮氣：純度 99.99 %

IV. 實驗分析藥品

A. 二硫化碳(CS_2)

MERCK 分析級試藥，純度 99.9 %

B. 苯乙烯(Styrene)

ACROS 分析級試藥，純度 99 %

C. 苯乙烯氧化物(Styrene oxide)

ALDRICH 分析級試藥，純度 97 %

D. 甲苯(Toluene)

Riedel-de Haen(RDH) 分析級試藥，純度 99.7 %

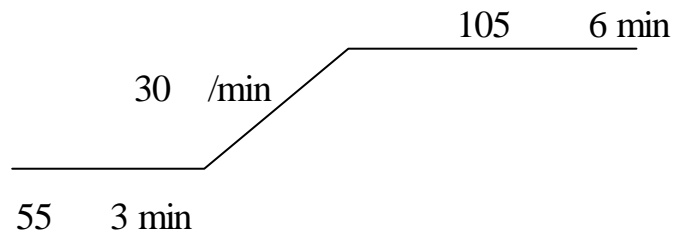
3. 儀器分析條件

I. 氣相層析儀(GC/FID)

A. injector temp : 250

B. detector temp : 250

C. 升溫程式：



D. 載流氣體：氮氣 12 ml/min

E. 氫氣：175 Kpa

F. 空氣：300 Kpa

G. 樣本注入量：1 μ l

II. 液相層析儀(HPLC)

A. 流洗液：10 % Acetonitrile : 90 % 去離子水(P.H=2.5)

B. 流速：0.6 ml/min

C. detector : UV/VIS

0 – 10 分鐘，254 nm(偵測 PGA)

10 – 50 分鐘，220 nm(偵測 MA)

D. 樣本注入量：10 μ l

E. 分析時間：50 分鐘

4. 配製標準品

將 styrene 及 styrene-oxide 標準品加入溶劑 CS₂ 配製成儲備溶液(stock solution), 再由儲備溶液稀釋成各種濃度的標準品。

以電子天平精確稱量 0.03 g 杏仁酸及苯基乙醛酸於高形稱量瓶中, 並以 HPLC 的流洗液使其溶解, 定量至 50 ml 製成儲備溶液。在計算好配製濃度後, 以玻璃刻度吸管吸取不同量的儲備溶液, 再以試劑水及空白尿液將其定量至 10 ml, 使其混合均勻成為各濃度的標準品。

尿液樣本的前處理步驟是在尿液樣本中添加氯化鈉後, 再添加鹽酸進行酸化作用(acidification), 之後再加入乙酸乙酯進行萃取, 離心 15 分鐘之後取上層萃取液以氮氣吹乾, 將殘餘物質以甲醇與去離子水(1:1)的溶液溶解, 樣本過濾後上機分析(圖一)。

5. 製作檢量線

分析樣本當天配製 7 種不同濃度之標準品, 苯乙烯濃度範圍為 0.036 mg/ml 1.818 mg/ml, 苯乙烯氧化物濃度範圍為 0.6 μg/ml 2.4 μg/ml, 由氣相層析儀自動注射裝置抽取 1 μl 標準品注入 GC/FID 分析。理論濃度及波峰面積製作之檢量線其相關係數 r 值皆符合規範標準在 0.995 以上, 苯乙烯檢量線 r 值為 0.9998, RPD 為 3.47 %; 苯乙烯氧化物檢量線 r 值為 0.999, RPD 為 5.13 % (圖二), 標準品及空氣樣本之圖譜比較如(圖三)。

配製 5 種不同濃度的杏仁酸及苯基乙醛酸標準品, 其濃度範圍為 6.0 μg/ml 60.0 μg/ml 及 30.0 μg/ml 300 μg/ml。將各濃度的標準品經過萃取處理後, 注入 HPLC/UV 中進行分析, 檢量線之濃度與波峰面積的相關係數 r 值杏仁酸(MA)為

0.999，苯基乙醛酸(PGA)為 0.9994(圖四)。

6. 樣本儲存穩定性分析

將苯乙烯及苯乙烯氧化物標準品以添加法配製 1/2 PEL 及 1 PEL 濃度的測試樣本共 90 個，配製當天分析之樣本以其分析濃度為 100 %，剩下之樣本分成三組，每組各有 24 個樣本。一組在室溫 21 下遮光保存，一組於 4 下冷藏保存，另一組在-20 冷凍保存，之後在第 1 天、第 3 天、第 7 天及第 14 天各取出 3 個樣品測試其含量，取相對測試值為 90 % 或 110 % 時之相對應天數為樣品可穩定貯存之天數，苯乙烯及其氧化物皆可穩定貯存 14 天(表一、表二)。

為了測試尿液中的杏仁酸及苯基乙醛酸，是否會隨著儲存時間的增加而改變，以尿液配製中、低兩種濃度的杏仁酸及苯基乙醛酸標準品後，儲存於-30 的冰箱，於第 0 天、第 1 天、第 3 天、第 7 天及第 14 天分析尿液樣本，用來評估樣本儲存方式及樣本的有效分析時間(表三、表四)。其尿液樣本的儲存回收率計算如下：

$$\text{儲存回收率(\%)} = \frac{\text{儲存樣本之分析濃度}}{\text{原始配製濃度}} \times 100 \%$$

7. 偵測極限

根據美國化學學會(American Chemical Society, ACS)對偵測極限的定義為：於一分析過程中，能被可靠的偵測到的待測物的最低濃度，即在一特定的信賴度下，在統計上可以和空白樣品區別的最低濃度(The lowest concentration level that can be determined to be statistically different from a blank)⁽⁴⁶⁾。因此在檢量線最低點濃度之下，維持線性關係配製儀器可區辨之濃度，重複分析七次，變異係數(C.V 值)在 7 % 以內，根據 ACS 對偵測極限的定義，積分面積的平均值加上 3 倍的標準偏差再除以檢量線斜率即是 GC/FID 的偵測極限⁽⁴⁷⁾。GC/FID

儀器偵測極限，苯乙烯為 1.864 ng，苯乙烯氧化物為 1.625 ng (表五)。

生物偵測方面所應用的偵測極限(limit of detection)計算方式，是以美國材料試驗學會(American Society of Testing Materials, ASTM)的計算方式為基礎。配製儀器最低可區辨之濃度，重複分析七次，將積分面積的平均值加上 3 倍的標準偏差再除以檢量線斜率，即為分析方法的偵測極限(表六)。

8. 脫附效率分析

脫附效率會受到化學物質及採集介質的廠牌或批號的影響而不同，測定程序如下：

I. 樣品添加

以玻璃切割器將活性碳管兩端切開，將活性碳管後段之活性碳取出丟棄。以微量注射針(syringe)取介於檢量線測定濃度範圍之 0.5 PEL、1 PEL 及 2 PEL 濃度各 10 μ l 分別均勻添加於三支活性碳管之前段活性碳上，以石蠟薄膜(parafilm)封好後靜置過夜。

II. 樣品脫附

將活性碳倒入 2 ml 的玻璃小瓶(Vial)中，加入 1 ml 的 CS₂ 脫附劑，再以振盪器振盪 60 分鐘，由氣相層析儀自動注射裝置抽取 1 μ l 標準品注入 GC/FID 分析。

III. 脫附效率計算

配置 7 種不同濃度的標準溶液建立檢量線，以回收之分析物濃度計算回收質量，苯乙烯的脫附效率為 86.7 \pm 1.91%，苯乙烯氧化物的脫附效率為 88.2 \pm 1.84 % (表七)。

$$\text{脫附效率} = \frac{\text{回收質量}}{\text{實際添加質量}} \times 100 \%$$

9. 苯乙烯尿中代謝物之回收率與添加回收率

以尿液配製由低至高四種濃度的杏仁酸及苯基乙醛酸標準品，經過萃取處理後再由 HPLC 分析，MA 的回收率為 $101.1 \pm 1.58\%$ ，PGA 的回收率為 $99.8 \pm 5.27\%$ (表八)。

$$\text{添加回收率(\%)} = \frac{\text{尿液標準品之分析濃度}}{\text{原始配製濃度}} \times 100\%$$

10. 儀器再現性分析

為測試儀器分析樣本的穩定程度，製備檢量線範圍內 0.5 PEL、1 PEL 和 2 PEL 濃度的標準品，重複分析七次，分別計算其積分面積和滯留時間之變異係數(C.V 值)皆在 7% 以內(表九、表十)。

四. 苯乙烯實驗及分析方法

1. 實驗儀器及藥品

I. 實驗分析儀器

A. 自動熱脫附儀(Automatic Thermal Desorption)

a Perkin Elmer ATD400

附電子式冷卻捕集阱(peltier cooling sorbent trap)，最低冷凝溫度為 -30 ，最大升溫速率 40 /sec，內建 50 支採樣管自動進樣裝置。

b 採樣管

PE stainless steel tube (89 mm×5 mmI.D)，吸附劑可充填 200 1000 mg。

B. 氣相層析質譜儀(GC/MS)

a PERKIN ELMER Q-MASS 910

Ionization mode : 70eV

Mass Range : 10 650 AMU

Scan Rate : 2000 amu/sec

b 毛細管管柱(Capillary Column)

J&W DB-1 (60 m × 0.25 mm × 1 ì m) 122 -1063 Serial
NO.7586115

II. 實驗設備

A. 採樣泵(pump)

SKC AIRCHEK™ Sampler Model 224-52

B. 採樣管

PERKIN ELMER stainless steel tube , 89 mm×5 mm I.D

C. 吸附劑

Carbopack B , 60/80 Mesh (SUPELCO)

D. 採樣袋

SKC TELDER BAG 1L , Serial NO.232-01

E. 紅外線流量校正器

SKC UltraF10™ Calibrator 224-30

F. UVX Digital radiometer

G. UV lamp(波長 302 nm)

III. 實驗器材

A. 注射針(syringe)

Hamilton 10 ì l、 50 ì l、 100 ì l、 250 ì l、 500 ì l、 1000 ì l 微量注射針。

B. 分析小瓶(Vial)

1.8 ml 、 4.8 ml

C. 定量瓶：10 ml

D. 燒杯

pyrex 10 ml、 20 ml、 50 ml

E. 附螺旋蓋玻璃瓶

100 ml , 蓋子內附 PTFE 墊片

F. 計時器

ELECTRONIC SL-868 TIMER CLOCK

G. 實驗分析用氣體

a 空氣

- b 高純度氦氣：99.999 %
- c NO₂ 氣體：400 ppm，三福化工

IV. 實驗分析藥品

A. 二硫化碳(CS₂)

MERCK 分析級試藥，純度 99.9 %

B. 苯乙烯(Styrene)

ACROS 分析級試藥，純度 99 %

C. 苯乙烯氧化物(Styrene oxide)

ALDRICH 分析級試藥，純度 97 %

D. 甲苯(Toluene)

Riedel-de Haen(RDH) 分析級試藥，純度 99.7 %

E. 苯(Benzene)

MERCK 分析級試藥，純度 99.7 %

F. 苯甲醛(Benzaldehyde)

MERCK 分析級試藥，純度 99 %

2. 實驗分析條件

I. 自動熱脫附儀(ATD 400)

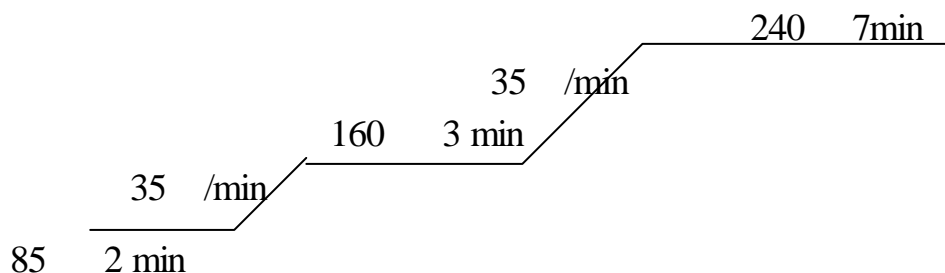
自動熱脫附儀的冷凍捕集系統採用電子式降溫，不需使用液態氮，在冷凍捕集時附有去除水氣的裝置。分析樣本會經過二次分流，其分流比為 1 : 52，其他條件參數如(表十一)。

II. 氣相層析儀

A. 載流氣體：99.9995 高純度氦氣

B. 載流氣體流速：1.2 ml/min

C. 升溫程式：



III. 質譜儀(Mass)

- A. 離子化方式(Ionization mode) : EI (70eV)
- B. 離子源溫度(Ionization temp.) : 185
- C. Electron multiplier voltage : 1180 volts
- D. 掃描範圍(Scan mass range) : 10 - 250 amu
- E. 延遲點火時間(Filament delay) : 618 sec

IV. 採樣管的製備

A. 吸附劑的充填

將空的不鏽鋼採樣管用超音波振盪器洗淨後，先取玻璃棉塞入採樣管中，於乾淨的稱量紙上稱取吸附劑 Carbopack-B 200 mg 倒入採樣管中，充填後輕敲管壁使吸附劑均勻分散，再取適量玻璃棉輕壓固定之，蓋上鐵氟龍蓋子後放入密封袋中保存。

B. 採樣管的清理及保存

a 調態(Condition)

新充填好的吸附管以熱脫附儀(ATD 400)進行清洗，加熱溫度 300 °C，以每分鐘 100 毫升高純氦流洗二個小時。

b 保存

調態後的採樣管放入內裝有活性碳的玻璃管中，以螺蓋鎖緊並裝入密封袋，放入冰箱冷藏保存。

V. 反應氣體 NO₂ 的製備

將二氧化氮 400 ppm 的標準氣體與純淨的空氣以 1 : 3 的比例稀釋成 100 ppm 之後導入 1 L 的採樣袋共 600 ml。

VI. 紫外線照射量的控制

採樣袋整體所接受紫外線照射的強度，是以光強度測定儀(UVX Digital Radiometer)來量測，分別讀取採樣袋前、中、

後三點的讀值，取其幾何平均值，經過計算的結果採樣袋整體所接受紫外線燈源強度大小為 3.91 w/m^2 。

3. 苯乙烯經紫外線照射或二氧化氮暴露之研究

I. 對照組

於 1 L 的採樣袋中加入 600 ml 的純淨空氣，添加 2.07 ppm、6.22 ppm 及 12.44 ppm 三種不同濃度的苯乙烯各 3 個樣本，分別經過 10 分鐘、30 分鐘、1 小時、2 小時、3 小時及 4 小時等 6 種反應時間，再用採樣管捕集，經熱脫附後注入 GC/MS 分析。

II. 苯乙烯經紫外線照射之實驗

於 1 L 的採樣袋中加入 600 ml 的純淨空氣，添加 2.07 ppm、6.22 ppm 及 12.44 ppm 三種不同濃度的苯乙烯各 3 個樣本，分別經由紫外線照射 10 分鐘、30 分鐘、1 小時、2 小時、3 小時及 4 小時等 6 種反應時間，再用採樣管捕集，經熱脫附後注入 GC/MS 分析。

III. 苯乙烯暴露二氧化氮之實驗

於 1 L 的採樣袋中加入 100 ppm 的二氧化氮共 600 ml，再添加 2.07 ppm、6.22 ppm 及 12.44 ppm 三種不同濃度的苯乙烯各 3 個樣本，分別經過 10 分鐘、30 分鐘、1 小時、2 小時、3 小時及 4 小時等 6 種反應時間，再用採樣管捕集，經熱脫附後注入 GC/MS 分析。

IV. 苯乙烯經暴露二氧化氮及紫外線照射後之實驗

於 1 L 的採樣袋中加入 100 ppm 的二氧化氮共 600 ml，再添加 2.07 ppm、6.22 ppm 及 12.44 ppm 三種不同濃度的苯乙烯各 3 個樣本，分別經由紫外線照射 10 分鐘、30 分鐘、1 小時、2 小時、3 小時及 4 小時等 6 種反應時間，再用採樣管捕集，

經熱脫附後注入 GC/MS 分析。

V. 光化學反應產物質譜分析圖

苯乙烯經 UV 照射、暴露於 NO₂(100 ppm)、暴露 NO₂ 同時有 UV 之照射三種條件下，產生 benzene、benzaldehyde 及剩下的 styrene 等質譜分析圖譜(圖十二 圖二十)。

4. 製作檢量線

I. 配製標準品

將苯(benzene)、苯乙烯(styrene)、苯甲醛(benzaldehyde)及苯乙烯氧化物(styrene oxide)標準品加入溶劑 CS₂ 配製成儲備溶液(stock solution)，再由儲備溶液稀釋成各種濃度的標準品。

II. 配製檢量線

配製 7 種不同濃度之標準品，以微量注射針(syring)各抽取 3 μl 的標準品直接注入吸附管中，將採樣管以石蠟膜密封後放入 4 °C 冰箱中保存，隔日上機分析。由理論濃度及波峰面積製作之檢量線其相關係數 r 值皆符合規範標準在 0.995 以上，苯的檢量線 r 值為 0.9986，RPD 為 3.25 %；苯乙烯檢量線 r 值為 0.999，RPD 為 4.61 %；苯甲醛檢量線 r 值為 0.999，RPD 為 2.58 %；苯乙烯檢量線 r 值為 0.999，RPD 為 3.29 % (圖五、圖六)，標準品之質荷比圖譜如(圖八 圖十一)。

5. 吸附劑 Carbopack B 儲存穩定性分析

將 benzene、styrene、benzaldehyde 及 styrene oxide 標準品以添加法配製 1/2 PEL 及 2 PEL 濃度的測試樣本共 60 個，配製當天分析之樣本以其分析濃度為 100 %，剩下之樣本分成二組，每組各有 24 個樣本。一組在室溫 21 °C 下遮光保存，另一

組於 4 °C 下冷藏保存，之後在第 1 天、第 3 天、第 7 天及第 14 天各取出 3 個樣品測試其含量，取相對測試值為 90 % 或 110 % 時之相對應天數為樣品可穩定貯存之天數。苯、苯乙烯及苯甲醛皆可穩定貯存達 14 天，但苯乙烯氧化物僅可穩定貯存至第 7 天(表十二 表十五)。

6. 偵測極限

根據美國化學學會(ACS)的分析方法，在檢量線最低點濃度之下，維持線性關係配製儀器可區辨之濃度，重複分析七個樣本，變異係數(C.V 值)在 7 % 以內，積分面積的平均值加上 3 倍的標準偏差再除以檢量線斜率即是 GC/MS 的偵測極限。苯的偵測極限為 0.199 ng，苯乙烯的偵測極限為 0.206 ng，苯甲醛的偵測極限為 0.184 ng，苯乙烯氧化物的偵測極限為 1.147 ng(表十六)。

7. 脫附效率分析

I. 樣品添加

以微量注射針(syringe)取介於檢量線測定濃度範圍之 0.5 PEL、1 PEL 及 2 PEL 濃度各 3 μ l 分別均勻添加於三支採樣管，以石蠟薄膜(parafilm)封好後靜置過夜。

II. 樣品脫附

將採樣管放入自動熱脫附儀，重複經過三次熱脫附分析。

III. 脫附效率計算

將第一次熱脫附分析的積分面積除以第一次熱脫附至第三次熱脫附分析的積分面積總和即為脫附效率。苯的脫附效率為 $99.95 \pm 0.04 \%$ ，苯乙烯的脫附效率為 $99.96 \pm 0.01 \%$ ，苯甲醛的脫附效率為 $99.97 \pm 0.02 \%$ ，苯乙烯氧化物的脫附效率為 $99.29 \pm 0.57 \%$ (表十七)。

8. 儀器再現性分析

為測試儀器分析樣本的穩定程度，製備檢量線範圍內 0.5 PEL、1 PEL 和 2 PEL 濃度的標準品各添加於採樣管 3 μ l，每種濃度分別配製 7 個樣本，分別計算其積分面積和滯留時間之變異係數(C.V 值)皆在 7 % 以內(表十八)。

五. 數據品保及品管

1. 儀器部分

I. 實驗器材的清洗

所有需使用的玻璃器皿或金屬製品皆須以中性清潔劑浸泡再用超音波振盪清洗 90 分鐘，之後用去離子水沖洗再經超音波振盪洗淨，取出後置入 40 烘箱中烘乾。

II. GC/FID 儀器校正

分析樣本前先確認儀器的訊號值(signal)在 20 以下，並做儀器空白分析，以確保污染物不會在管路中殘留。

III. PE 採樣管的清洗

在製備採樣管加熱清洗過程中，每次加熱清洗 10 分鐘後即做一支空白分析，以確保其清洗(Condition)的乾淨程度。在進行採樣前同樣再 Condition 一次，確認採樣管的背景值。

IV. 熱脫附儀的校正

分析樣本前先做儀器空白分析，確認捕集阱(Cold trap)及 GC column 的乾淨程度，再放上採樣管做採樣管及熱脫附儀前段管路的空白分析，以確保污染物不會在脫附管路中殘留。

V. 氣相層析/質譜儀(GC/MS)的校正

使用 GC/MS 分析樣本時，在每次開機分析之前，以標準品 PFTBA(Perfluorotributylamine)來校正(tuning)儀器的特定質荷比反應強度、解析度及圖譜的對稱性。

關於 GC/MS 分析待測物的判定標準，美國環保署對於定性分析⁽⁴⁸⁾的規定如下：

- A. 樣本分析圖譜與標準品的層析圖及質譜作比對，相對的滯留時間誤差應在 ± 0.06 單位內。
- B. 標準品中相對強度大於最大離子 10 % 的離子必須存在於樣本質譜中。
- C. 上述必須存在的離子，其強度與標準品質譜相比，應在 ± 20 % 的規範之內。

2. 實驗分析之品保部分

I. 檢量線相關的規範

檢量線至少要配製五點以上不同的標準品濃度，相關係數 r 值需大於 0.995 以上，相對偏差(R.P.D)應小於 7 % 以下的規範。

II. 回收率

有機物質的添加回收率(recovery efficiency)至少要在 80% 120 % 之間。

III. 脫附效率

以溶劑 CS_2 將活性碳中的有機物質脫附出來的脫附效率須在 85 % 115 % 之間。

利用熱脫附儀分析樣本的脫附效率需達 95 % 以上。

IV. 空白分析

包括儀器空白分析、溶劑空白分析、現場空白分析、吸

附劑空白分析及方法空白分析，各組空白分析均必須確實控制，以確保分析數據準確性。

V. 品管樣本

分析樣本之前配製一個檢量線查核樣本，分析值與實際值的誤差必須小於 $\pm 10\%$ 。此外分析樣本時，每分析 10 個樣本需分析一次品管樣本，以瞭解儀器的穩定分析狀況。

六. 資料分析

採樣及實驗分析的數據均以 Excel 建檔，再使用 SAS 6.12 版進行統計分析，包括問卷資料的 t 檢定、變異數分析，各分析物種間的相關分析，Tukey 事後檢定空氣中苯乙烯與尿中代謝物的關係，複迴歸分析尿中代謝物與苯乙烯暴露濃度的關係。

苯乙烯的光化學反應結果，使用複迴歸模式及變異數分析來建立反應產物 (benzene、styrene、benzaldehyde) 及反應變項 (styrene 添加濃度、UV 照射、NO₂ 暴露、UV&NO₂、反應時間) 的相關情形及反應方程式。

第五章 結果

一. 苯乙烯作業勞工採樣資料分析

作業環境中苯乙烯(styrene)的採樣分析是參考 NIOSH 分析方法第四版⁽⁴⁹⁾，但苯乙烯氧化物(styrene oxide)目前沒有標準的空氣採樣分析方法，因此在本研究中採用和苯乙烯相同的分析方法。苯乙烯檢量線 r 值為 0.9999，以活性碳管貯存之貯存穩定性可達 14 天，GC/FID 儀器偵測極限為 1.864 ng，脫附效率為 $86.7 \pm 1.91\%$ ；苯乙烯氧化物檢量線 r 值為 0.999，以活性碳管貯存之貯存穩定性可達 14 天，GC/FID 儀器偵測極限為 1.625 ng，脫附效率為 $88.15 \pm 1.84\%$ ，皆符合勞委會 (IOSH) 規範標準，因此可用活性碳管(Charcoal tube)來採集空氣中的苯乙烯氧化物(styrene oxide)。

苯乙烯工廠作業勞工問卷受訪人數為 41 人，教育程度多為高中及大專畢業，工作年資平均在十年以上(表十九)。作業環境空氣中採得的苯乙烯樣本濃度在個人採樣方面，對照組為 0.6 ± 0.84 ppm 低暴露組為 2.7 ± 1.29 ppm 高暴露組為 9.13 ± 5.65 ppm；在區域採樣方面，對照組為 ND (低於檢量下線)、低暴露組為 1.46 ± 1.04 ppm，高暴露組為 4.72 ± 3.23 ppm(表二十)，其暴露濃度均低於勞委會所訂八小時時量平均容許濃度(TWA-PEL)50 ppm 的標準。部分苯乙烯暴露濃度較高的勞工，同時也採集到少量的苯乙烯氧化物(2 ± 10 ppb)，

在作業環境空氣中苯乙烯 苯乙烯氧化物與尿中代謝物杏仁酸(MA)、苯基乙醛酸(PGA)濃度之相關分析結果，苯乙烯與苯乙烯氧化物、尿中代謝物 PGA 有顯著相關且達統計上顯著意義，苯乙烯氧化物與尿中代謝物 MA 及尿中代謝物 MA 與 PGA 有顯著相關且達統計上顯著意義(表二十一)。以 ANOVA

分析空氣中苯乙烯和苯乙烯氧化物濃度與尿中代謝物杏仁酸和苯基乙醛酸濃度的關係，不同的苯乙烯暴露程度其尿中代謝物 PGA 的濃度也不同(上午 P 值 = 0.0004，下午 P 值 = 0.0007)。進一步經 Tukey 事後檢定，可以發現苯乙烯高暴露組其尿中代謝物 PGA 濃度與對照組的尿中代謝物 PGA 濃度達統計上顯著意義(Tukey 檢定以*表示)，即苯乙烯暴露濃度較高者其尿中代謝物 PGA 的濃度也較高。

在尿中代謝物 MA 及 PGA 的分析上，因為可能會受到抽煙、喝酒和吃藥等習慣的影響，將對照組、低暴露組和高暴露組轉換成虛擬變項經由多變項迴歸分析，控制抽煙、喝酒和吃藥等可能的干擾因子之後，苯乙烯高暴露組作業勞工於工作時間上午及下午的尿中代謝物 PGA 濃度分別為 16.625 μ g/g creatine 及 20.345 μ g/g creatine，皆比對照組為高且達統計上顯著意義(上午 P 值 = 0.007，下午 P 值 = 0.001，圖七)。

為瞭解苯乙烯濃度對尿中代謝物的貢獻量，利用迴歸模式控制抽煙、喝酒和吃藥習慣等可能的干擾因子之後，可以得到如下最佳多變項迴歸方程式($P=0.0001$, $R^2=0.473$)：

$$\text{PGA}(\mu\text{g/g creatine}) = 5.847 + 1.332 \text{ styrene} + 7.234 \text{ drug}$$

調整了抽煙、喝酒及吃藥等習慣之後，在作業環境中每增加暴露 1 ppm 的苯乙烯之後，尿中代謝物 PGA 的濃度就會增加 1.332 μ g/g creatine。而尿中代謝物 MA 在迴歸模式的解釋力則較弱，無法看出苯乙烯暴露對 MA 的影響($P=0.85$, $R^2=0.009$)。

二. 苯乙烯經 UV 照射及暴露 NO₂ 之實驗與分析方法的建立

1. 分析方法之建立

苯乙烯光化學反應實驗是以充填 Carbopack B 吸附劑的採樣管經過自動熱脫附之後再由 GC/MS 分析。苯(benzene)檢量線 r 值為 0.9986, RPD 為 2.76 % ; 苯乙烯(styrene)檢量線 r 值為 0.999, RPD 為 3.51 % ; 苯甲醛(benzaldehyde)檢量線 r 值為 0.999, RPD 為 2.18 % ; 苯乙烯氧化物(styrene- oxide)檢量線 r 值為 0.999, RPD 為 5.73 %。

以 Carbopack B 為吸附劑採集 benzene、styrene、benzaldehyde 及 styrene oxide, 在 4 度冷藏及 21 度室溫的貯存條件、回收率在 90 % - 110 % 的標準內, benzene, styrene 及 benzaldehyde 皆可貯存達 14 天, 唯 styrene oxide 的貯存天數至第 14 天時, 回收率即低於 90 %, 因此應於採樣分析完一週內分析完畢。

根據美國化學學會(ACS)偵測極限的分析方法, Benzene 的偵測極限為 0.199 ng, styrene 的偵測極限為 0.206 ng, benzaldehyde 的偵測極限為 0.184 ng, styrene oxide 的偵測極限為 1.147 ng。

Benzene、styrene、benzaldehyde 及 styrene oxide 以填充 Carbopack B 吸附劑之採樣管捕集之後, 經自動熱脫附儀脫附再注入 GC/MS 分析, 其平均脫附效率分別為 99.95 ± 0.04%、99.96 ± 0.01 %、99.97 ± 0.02 %、99.29 ± 0.57 %。

2. 苯乙烯經 UV 照射之光化學反應

苯乙烯對照組(N=3)在 2.07 ppm、6.22 ppm 及 12.44 ppm 的濃度下不加任何條件，各組經遮光 10 分鐘、30 分鐘、1 小時、2 小時、3 小時及 4 小時之後，低濃度組(49.22×10^{-9} mole) 的苯乙烯濃度範圍為 41.1 49.22×10^{-9} mole，中濃度組 (149.62×10^{-9} mole) 的苯乙烯濃度範圍為 140.1 147.2×10^{-9} mole，高濃度組(299.24×10^{-9} mole) 的苯乙烯濃度範圍為 287.8 297.2×10^{-9} mole，苯乙烯的量並沒有太大的消耗或改變(圖二十一)。

苯乙烯低、中、高三組不同濃度(N=3)在 2.07 ppm、6.22 ppm 及 12.44 ppm 的濃度經照射紫外線(UV)燈源強度大小為 3.91 w/m^2 的條件下，各組經過 10 分鐘、30 分鐘、1 小時、2 小時、3 小時及 4 小時之後，苯乙烯濃度愈高、照射 UV 經過的時間愈長則產生苯(benzene)的量就有愈多的趨勢；苯乙烯的量則隨著時間的增加而減少，在 2 小時之後，低、中、高濃度的苯乙烯量都減至最低，相當接近 2×10^{-9} mole；而產生 benzaldehyde 的量則是在 1 小時之後達到最高，之後再逐漸遞減(圖二十二)。

苯乙烯經 UV 照射不同時間，其光化學反應產物之迴歸方程式如下(表二十三)：

$$\log \text{ benzene}(10^{-9} \text{ mole}) = -8.129 + 0.123 \log \text{ styrene-in}(10^{-9} \text{ mole}) + 5.712 \text{ UV} + 0.474 \text{ time}(\text{hr})$$

$$\log \text{ styrene}(10^{-9} \text{ mole}) = -0.474 + 1.257 \log \text{ styrene-in}(10^{-9} \text{ mole}) - 2.461 \text{ UV} - 0.464 \text{ time}(\text{hr})$$

$$\log \text{ benzaldehyde } (10^{-9} \text{ mole}) = -8.488 + 0.366 \log \text{ styrene-in}(10^{-9} \text{ mole}) + 9.003 \text{ UV} - 0.207 \text{ time}(\text{hr})$$

3. 苯乙烯經暴露 NO₂ 後之光化學反應

苯乙烯低、中、高三組不同濃度(N=3)2.07 ppm、 6.22 ppm 及 12.44 ppm 的濃度在暴露 100 ppm 的 NO₂ 條件下，各組經過 10 分鐘、30 分鐘、1 小時、2 小時、3 小時及 4 小時之後，在不同的苯乙烯濃度下，反應生成的 benzene 很少；苯乙烯的量則隨著時間的增加而減少，在 1 小時之後，低、中、高濃度的苯乙烯量都減至最低；而苯乙烯濃度較高的反應結果產生的 benzaldehyde 濃度也較高，不過並沒有隨著時間的增加而產生更高的濃度(圖二十三)。

苯乙烯暴露 NO₂ 經不同時間之後，其光化學反應產物之迴歸方程式如下(表二十三)：

$$\log \text{benzene}(10^{-9} \text{mole}) = -8.129 + 0.123 \log \text{styrene-in}(10^{-9} \text{mole}) + 2.093 \text{NO}_2 + 0.474 \text{time}(\text{hr})$$

$$\log \text{styrene}(10^{-9} \text{mole}) = -0.474 + 1.257 \log \text{styrene-in}(10^{-9} \text{mole}) - 10.477 \text{NO}_2 - 0.464 \text{time}(\text{hr})$$

$$\log \text{benzaldehyde}(10^{-9} \text{mole}) = -8.488 + 0.366 \log \text{styrene-in}(10^{-9} \text{mole}) + 9.322 \text{NO}_2 - 0.207 \text{time}(\text{hr})$$

4. 苯乙烯經暴露 NO₂ 及 UV 照射後之光化學反應

苯乙烯低、中、高三組不同濃度(N=3) 2.07 ppm、 6.22 ppm 及 12.44 ppm 的濃度經暴露 100 ppm NO₂ 及照射紫外線(UV) 的條件下，各組經過 10 分鐘、30 分鐘、1 小時、2 小時、3 小時及 4 小時之後，三種不同苯乙烯濃度中，苯乙烯的濃度愈高 添加 NO₂ 及照射 UV 經過的時間愈長則產生苯(benzene) 的量就有愈多的趨勢；苯乙烯的量則隨著時間的增加而減少，在 4 小時之後，低、中、高濃度的苯乙烯量都減至最低，相當接近於 6×10^{-9} mole；苯乙烯在高濃度組的前 2 個小時，反應產生 benzaldehyde 的量則是由高至低逐漸遞減，中、低苯乙烯暴露濃度則是一直維持穩定的反應生成 benzaldehyde

的狀態(圖二十四)。

苯乙烯經 UV 照射不同時間，其光化學反應產物之迴歸方程式如下(表二十三)：

$$\log \text{ benzene}(10^{-9} \text{ mole}) = -8.129 + 0.123 \log \text{ styrene-in}(10^{-9} \text{ mole}) + 4.822 \text{ UV\&NO}_2 + 0.474 \text{ time(hr)}$$

$$\log \text{ styrene}(10^{-9} \text{ mole}) = -0.474 + 1.257 \log \text{ styrene-in}(10^{-9} \text{ mole}) - 3.157 \text{ UV\&NO}_2 - 0.464 \text{ time(hr)}$$

$$\log \text{ benzaldehyde}(10^{-9} \text{ mole}) = -8.488 + 0.366 \log \text{ styrene-in}(10^{-9} \text{ mole}) + 9.588 \text{ UV\&NO}_2 - 0.207 \text{ time(hr)}$$

第五章 討論

目前在國內外的採樣分析方法相關文獻中，並未建立空氣中苯乙烯氧化物(styrene oxide)的採樣分析方法。因此在建立空氣中苯乙烯氧化物的採樣分析方法方面，本研究使用 Charcoal tube 採集空氣樣本之後，利用溶劑 CS₂ 脫附並以 GC/FID 來分析的方法，以及使用 Carbopack B 吸附劑填充的採樣管採集空氣中的 benzene、styrene、benzaldehyde 及 styrene oxide 等樣本之後利用自動熱脫附 GC/MS 分析，來建立本研究的採樣分析方法。

以活性碳管(Charcoal tube)採樣並以溶劑脫附的方法其 styrene oxide 貯存穩定性時間可長達 14 天，優於 Carbopack B 吸附劑的分析方法。但使用 CS₂ 當溶劑毒性非常高，配製時需在排煙櫃中進行。以 Carbopack B 採集 benzene、styrene、benzaldehyde 及 styrene oxide 並用熱脫附 GC/MS 分析的方法，皆符合 NIOSH 空氣樣本採樣分析規範標準，惟 styrene oxide 的貯存穩定性較差，其他有機物 benzene、styrene、benzaldehyde 皆可做為採樣分析方法的參考依據。在採樣分析方面如果考量實驗分析的安全性及脫附效率高的要求，待分析的空氣樣本如能在一星期之內分析完成，則可以使用 Carbopack- B 當吸附劑並以自動熱脫附 GC/MS 的分析方法來分析樣本。

在人體中將杏仁酸代謝成苯乙醇(benzyl alcohol)的能力較差，因此作業現場勞工的苯乙烯暴露量小於 100 ppm 時，其尿中代謝物只有杏仁酸及苯基乙醛酸的量會增加(Stewart R, 1968)⁽⁵⁰⁾。本研究中，在尿中代謝物方面，暴露組杏仁酸(MA)及苯基乙醛酸(PGA)的代謝濃度都呈現劑量效應，但 MA 的濃度變化較少、PGA 的濃度變化較大。根據 ANOVA 及複迴歸的分析，苯乙烯高暴露組其尿中代謝物苯基乙醛酸(PGA)比對照組的尿中代謝物 PGA 為高。由於不同的工作負荷量對呼吸速率的影響、某些止痛藥 (analgesic drug) 或肌肉鬆弛劑 (spasmolytic-drug) 因含有杏仁酸的衍生物而造成杏仁酸及苯基乙醛酸

代謝量的影響、共同暴露於其他有機溶劑或是喝酒等因素，都有可能影響尿中杏仁酸及苯基乙醛酸的代謝濃度(Pezzagno G, 1988)⁽⁵¹⁾，因而影響苯乙烯暴露與尿中代謝物杏仁酸(MA)的檢定結果。

文獻上現有的苯乙烯生物偵測分析方法,1970年池田正之利用分光光度法(spectrophotometry)分析尿液檢體，然此方法在樣品前處理時，必須以乙醚萃取濃縮外，尚需加入硫酸福馬林發色劑以提高方法的靈敏度，樣品前處理步驟控制困難，且硫酸福馬林容易危害分析人員的健康(池田正之, 1970)⁽⁵²⁾。1973年 Slob. A是以乙酸乙酯萃取濃縮，並以濾紙層析法處理尿液樣品，再與 N,O-bis (trimethyl silyl) acetamide 形成衍生物後，以氣相層析儀分析此衍生物。但此方法的缺點是樣品前處理手續繁瑣，且衍生物反應時間較長，實驗技巧需要相當熟練，才能得到良好的分析結果(Slob A, 1973)⁽⁵³⁾。1991年 Sollenberg 利用 Isotachophoresis(ITP)方法前處理尿液樣品，結果發現其偵測極限較高，只能應用於高暴露群體(Sollenberg J, 1991)⁽⁵⁴⁾。Gori-GP 則以氣相層析法分析苯乙烯的代謝物，分析前苯基乙醛酸須先經過衍生化反應，以增加其穩定性，因此本方法的缺點也是衍生化反應手續繁瑣(Gori GP)⁽⁵⁵⁾。

基於前述現有苯乙烯生物偵測技術有各種不同的缺失，本篇研究所引用的苯乙烯生物偵測分析方法其前處理操作流程相當簡單快速，再以高效率液相層析儀及紫外光 可見光光譜儀(HPLC/UV)同時定量分析杏仁酸、苯基乙醛酸及肌酸酐。

苯乙烯氧化物是苯乙烯經由 hepatic cytochrome P-450 isozymes 代謝產生(Nakajima T)⁽⁵⁶⁾，但近來的研究指出苯乙烯氧化物(styrene oxide)經由苯乙烯所代謝的量很少(Csanady, 1994; Filser, 1993; Korn, 1994; Mendrala, 1993)^(57,58,59,60)，另外更有文獻指出苯乙烯氧化物有 71 %是經由吸入途徑所產生(Rappaport SM, 1994)⁽⁶¹⁾，因此為了確認空氣中是否會產生苯乙烯氧化物，本研究在苯乙烯的光化學實驗上，使用熱脫附-GC/MS 分析的方法來做進一步的物質鑑定。

本研究中苯乙烯作業工廠的空氣採樣結果有少量的苯乙烯氧化

物，在一項苯乙烯與苯乙烯氧化物的研究文獻(Nylander LA, 1999)⁽⁶²⁾中認為苯乙烯氧化物可能是經由下列方式產生:(1)苯乙烯和氧氣聚合時產生聚苯乙烯過氧基的片段。(2)強化塑膠工廠中 volatile organic peroxides 與苯乙烯反應所產生(3)苯乙烯與 O₃或其他高氧化性物質所產生。因此在苯乙烯的光化學反應分析中，本研究將不同苯乙烯濃度經 UV 照射、暴露 NO₂、UV 照射及暴露 NO₂等實驗條件，以探討苯乙烯經光化學反應後之反應生成物及其濃度關係，未來計畫將苯乙烯暴露 O₃之條件能加以研究分析。

三組低、中、高濃度的苯乙烯經光化學反應之後，會隨著光化學反應的時間增加而減少，並受到 UV 照射、暴露 NO₂、UV 照射及暴露 NO₂三種不同條件的影響，而有其不同的消滅程度，其反應機制仍待進一步探討。

在苯乙烯經 UV 的照射實驗中，苯乙烯可能是經過 UV 的照射產生光化學反應之後將-CH₂CH₂與苯環的鍵結打斷而生成 benzene。而 aromatic ring 和-CHO group 的反應是產生 Benzaldehyde 的重要因素 (Atkinson,1989,1991)^(63,64)。經過 GC/MS 的進一步確認之後仍然發現有部分的樣本含有少量的苯乙烯氧化物(styrene oxide)及苯的長鏈聚合物(benzene,octyl-)，苯乙烯氧化物的量很少且低於檢量下線，而 benzene,octyl-產生的訊號值比較大，但沒有標準品因此無法確認及定量。因此評估空氣中還是有可能會因為光化學反應及氧氣所提供的氧原子與苯乙烯鍵結而產生 styrene oxide，不過仍需進一步確認。

在部分苯乙烯經暴露 NO₂的樣本中，發現有少量苯的長鏈聚合物(benzene,octyl-)，但並沒有發現苯乙烯氧化物。苯乙烯和 OH radicals、NO₃ radicals 及 O₃反應(Atkinson, 1994)⁽⁶⁵⁾，會將 >C=C<的雙鍵打斷變成含有長鏈的苯聚合物，之後反應生成醛類物質，與本研究結果相似。

苯乙烯經 UV 照射或 NO₂暴露之反應，由迴歸方程式分別探討其反應產物及實驗變項之相關情形。實驗中添加的三組低、中、高不同濃度的苯乙烯及其反應產物 benzene、styrene、benzaldehyde 的濃度值

經過 log 轉換，苯乙烯的暴露條件 UV 照射、NO₂ 暴露、及同時有 UV 照射與 NO₂ 暴露，三個類別變項經過虛擬變項的轉換之後，自變項為 log styrene-in(10⁻⁹ mole)、UV 照射、NO₂ 暴露、UV+NO₂、暴露時間 time(hr)，依變項分別為反應產物 log benzene(10⁻⁹ mole)、log styrene (10⁻⁹ mole)、log benzaldehyde(10⁻⁹ mole)。

反應產物 benzene 的影響因素為暴露條件 UV(P=0.0001)、NO₂(P=0.0001)、UV+NO₂(P=0.0001)及暴露時間 time(P=0.0001)，苯乙烯的不同添加濃度未達統計上顯著意義(P=0.54)，模式的解釋力 R² =0.545，P=0.0001。其反應方程式如下：

$$\log \text{benzene}(10^{-9} \text{ mole}) = -8.129 + 0.123 \log \text{styrene-in}(10^{-9} \text{ mole}) + 5.712 \text{UV} + 2.093 \text{NO}_2 + 4.822 \text{UV} \& \text{NO}_2 + 0.5454 \text{time}(\text{hr})$$

反應產物 styrene 的影響因素為苯乙烯的不同添加濃度 (P=0.0001)、暴露條件 UV(P=0.0001)、NO₂(P=0.0001)、UV+NO₂ (P=0.0001)及暴露時間 time(P=0.0001)，模式的解釋力 R² =0.754，P=0.0001。其反應方程式如下：

$$\log \text{styrene}(10^{-9} \text{ mole}) = -0.474 + 1.257 \log \text{styrene-in}(10^{-9} \text{ mole}) - 2.461 \text{UV} - 10.477 \text{NO}_2 - 3.157 \text{UV} \& \text{NO}_2 - 0.464 \text{time}(\text{hr})$$

反應產物 benzaldehyde 的影響因素為苯乙烯的不同添加濃度 (P=0.0074)、暴露條件 UV(P=0.0001)、NO₂(P=0.0001)、UV+NO₂ (P=0.0001)及暴露時間 time(P=0.005)，模式的解釋力 R² =0.887，P=0.0001。其反應方程式如下：

$$\log \text{benzaldehyde}(10^{-9} \text{ mole}) = -8.488 + 0.366 \log \text{styrene-in}(10^{-9} \text{ mole}) + 9.003 \text{UV} + 9.322 \text{NO}_2 + 9.588 \text{UV} \& \text{NO}_2 - 0.207 \text{time}(\text{hr})$$

第七章 結論與建議

一. 結論

1. 空氣中苯乙烯氧化物(styrene oxide)以活性碳吸附，使用溶劑 CS₂ 脫附再用 GC/FID 分析是一可參考的採樣分析方法。
2. 作業環境空氣中 styrene oxide 的濃度不易採得，可能是因為 styrene oxide 繼續反應生成其他物質或是空氣中苯乙烯的濃度過低所致。
3. 苯乙烯的暴露會使尿中代謝物 PGA 增加，其代謝之迴歸方程式為 $PGA(\mu g/g \text{ creatine}) = 5.847 + 1.332 \text{ styrene} + 7.234 \text{ drug}$
4. 吸附劑 Carboxen 1000 採集 benzene、styrene、benzaldehyde 及 styrene oxide 再利用自動熱脫附 GC/MS 分析的採樣分析方法符合 NIOSH 採樣分析方法之規範標準，不過仍需其他實驗室加以驗證。
5. 不同的苯乙烯濃度經 UV 照射之光化學反應後，會產生苯 (benzene)及苯甲醛(benzaldehyde)，隨著 UV 照射時間的增加，benzene 產生的量也有增加的趨勢。
6. 苯乙烯與 UV 或 NO₂ 會反應生成 benzaldehyde，其反應生成機制仍需進一步探討。
7. 苯乙烯經 UV 照射或 NO₂ 暴露之反應產物為 benzene、styrene、benzaldehyde，其反應之迴歸方程式如下：
$$\log \text{ benzene}(10^{-9} \text{ mole}) = -8.129 + 0.123 \log \text{ styrene-in}(10^{-9} \text{ mole}) + 5.712 \text{ UV} + 2.093 \text{ NO}_2 + 4.822 \text{ UV} \& \text{ NO}_2 + 0.5454 \text{ time}(\text{hr})$$
$$\log \text{ styrene}(10^{-9} \text{ mole}) = -0.474 + 1.257 \log \text{ styrene-in}(10^{-9} \text{ mole}) - 2.461 \text{ UV} - 10.477 \text{ NO}_2 - 3.157 \text{ UV} \& \text{ NO}_2 - 0.464 \text{ time}(\text{hr})$$

$$\log \text{ benzaldehyde}(10^{-9} \text{ mole}) = -8.488 + 0.366 \log \text{ styrene-in } (10^{-9} \text{ mole}) \\ + 9.003 \text{ UV} + 9.322 \text{ NO}_2 + 9.588 \text{ UV\&NO}_2 - 0.207 \text{ time(hr)}$$

二. 建議

1. 作業環境空氣中苯乙烯與苯乙烯氧化物的採樣分析應可再分析苯乙烯暴露濃度較高的作業環境或採集更多的樣本數，讓資料分析能更加的完整。
2. 在光化學實驗上，應使用波長測定儀器，針對實驗全程對紫外光的波長及強度做連續性的監測，使反應條件的控制更精密以求得更完整的反應方程式。
3. 苯乙烯暴露於 NO_2 的反應實驗中，可以再降低並分別研究其不同的 NO_2 暴露濃度，探討 NO_2 對苯乙烯的影響。
4. 由於苯乙烯會和高氧化性物質反應，因此可以再繼續探討臭氧對苯乙烯的反應機制。

附錄 A

表一 活性碳管採集苯乙烯之貯存穩定性分析(GC/FID)

貯存條件	0.291mg/ml (N=3)	2.909mg/ml (N=3)	平均回收率(%)	C.V 值(%)
- 20				
第 0 天	100	100	100	2.34
第 1 天	98.4	98.7	98.6	1.38
第 3 天	99.4	98.1	98.7	1.97
第 7 天	96.4	97.4	96.9	1.59
第 14 天	95.3	94.7	95.0	2.99
4				
第 0 天	100	100	100	1.68
第 1 天	98.5	99.4	99.0	1.13
第 3 天	97.8	98.7	98.2	1.87
第 7 天	98.3	98.4	98.4	3.58
第 14 天	94.8	95.4	95.1	2.86
21				
第 0 天	100	100	100	2.45
第 1 天	99.8	99.3	99.6	2.94
第 3 天	97.3	98.1	97.7	1.61
第 7 天	96.8	97.4	97.1	1.30
第 14 天	93.8	95.4	94.6	2.17

表二 活性碳管採集苯乙烯氧化物之貯存穩定性分析

貯存條件	0.337mg/ml (N=3)	3.373mg/ml (N=3)	平均回收率(%)	C.V 值(%)
- 20				
第 0 天	100	100	100	4.35
第 1 天	95.8	110.1	102.9	0.67
第 3 天	105.9	109.3	107.6	3.37
第 7 天	95.0	103.9	99.5	1.28
第 14 天	93.1	102.5	97.8	2.46
4				
第 0 天	100	100	100	3.47
第 1 天	102.1	112.0	107.1	2.63
第 3 天	106.8	111.4	109.1	4.39
第 7 天	96.1	105.4	100.8	1.22
第 14 天	91.9	101.9	96.9	2.68
21				
第 0 天	100	100	100	4.12
第 1 天	99.8	113.5	106.6	1.16
第 3 天	101.9	105.3	103.6	2.18
第 7 天	98.9	105.3	101.7	3.23
第 14 天	89.7	100.4	95.0	2.89

表三 尿中杏仁酸(MA)以 HPLC 分析之儲存穩定性

貯存條件	12.08 μ g/ml (N=3)	48.32 μ g/ml (N=3)	平均回收率(%)	C.V 值(%)
- 20				
第 0 天	100	100	100	2.63
第 1 天	101.1	100.2	100.7	2.96
第 3 天	105.4	100.9	103.2	2.56
第 7 天	95.4	97.0	96.2	3.48
第 14 天	99.9	102.7	101.3	3.24

表四 尿中苯基乙醛酸(PGA)以 HPLC 分析之儲存穩定性

貯存條件	12.08 μ g/ml (N=3)	48.32 μ g/ml (N=3)	平均回收率(%)	C.V 值(%)
- 20				
第 0 天	100	100	100	3.51
第 1 天	96.7	102.4	99.6	2.06
第 3 天	108.0	100.2	104.1	4.07
第 7 天	86.8	106.4	96.6	4.15
第 14 天	98.5	97.9	98.2	3.57

表五 GC/FID 儀器偵測極限(N=7)

化 合 物	偵測極限(ng)	C.V 值(%)
Styrene	1.864	3.44
Styrene oxide	1.625	1.21

表六 HPLC 分析方法之偵測極限(N=7)

化合物	偵測極限(μ g)	C.V 值(%)
Mandelic acid	4.3	5.11
Phenylglyoxylic acid	2.07	3.02

表七 活性碳管(Charcoal tube)之脫附效率分析(N=3)

化學物質	添加量(mg)	脫附效率(%)
Styrene	0.5 PEL (0.5)	86.36
	1 PEL(1.0)	86.3
	2 PEL(2.0)	87.52
	Mean \pm S.D	86.73 \pm 1.91
Styrene-oxide	0.5 PEL(0.264)	88.28
	1 PEL(0.527)	87.14
	2 PEL(1.054)	89.03
	Mean \pm S.D	88.15 \pm 1.84

表八 杏仁酸(MA)及苯基乙醛酸(PGA)的回收率(N=3)

化合物	濃度(μ g/ml)	回收率(%)
Mandelic acid	12.04	103.25
	48.16	99.68
	60.40	100.19
	241.6	101.14
	Mean ± S.D	101.1 ± 1.58
Phenylglyoxylic acid	12.08	92.5
	48.32	103.6
	60.4	103.71
	241.6	99.22
	Mean ± S.D	99.8 ± 5.27

表九 GC/FID 儀器再現性分析(N=7)

濃度	styrene			styrene oxide		
(mg/ml)	0.569	1.137	2.273	0.494	0.988	1.976
Area	0.5 ^a	0.5	1.6	0.4	0.8	0.8
R.T ^b	0.9	1.8	4.2	1.1	2.6	5.7

a : C.V 值(%)

b : R.T 滯留時間

表十 HPLC 儀器再現性分析(N=7)

濃度	Mandelic acid			Phenylglyoxylic acid		
(\hat{i} g/ml)	12.04	24.08	48.16	12.08	24.16	48.32
Area	3.32 ^a	2.35	3.61	5.46	2.57	3.84
R.T ^b	0.01	1.23	2.64	0.01	1.56	1.13

a : C.V 值(%)

b : R.T 滯留時間

表十一 熱脫附儀(ATD 400)分析條件

熱脫附儀分析條件	分析參數
Program parameter	Default value
Oven temp.	300
Desorb time	5 min
Desorb flow	20 ml/min(須在 10 ml/min 以上)
Valve temp.	200
Inj / tube	1
Trap fast	Yes
Cycle time	20 min
Trap low	5
Trap high	300
Trap hold	8 min
In split	Yes
In split flow	20 ml/min
Out split	Yes
Out split flow	30 ml/min
Recycle	No
Line temp.	220
Min PSI	25 PSI
STD inj	0

表十二 Carbopack B 採集 benzene 之儲存穩定性分析

貯存條件	3.296 ìg (N=3)	13.185 ug (N=3)	平均回收率(%)	C.V 值(%)
4				
第 0 天	100	100	100	2.45
第 1 天	99.1	99.3	99.2	2.10
第 3 天	98.9	97.7	98.3	3.15
第 7 天	95.5	96.3	95.9	4.26
第 14 天	93.1	91.9	92.5	5.43
21				
第 0 天	100	100	100	3.15
第 1 天	98.2	99.1	98.7	2.06
第 3 天	97.5	97.3	97.4	3.26
第 7 天	95.6	95.0	95.3	2.68
第 14 天	92.3	90.6	91.5	5.79

表十三 Carbopack B 採集 styrene 之貯存穩定性分析

貯存條件	6.818 ìg (N=3)	27.27 ug (N=3)	平均回收率(%)	C.V 值(%)
4				
第 0 天	100	100	100	3.65
第 1 天	98.7	98.3	98.5	3.11
第 3 天	97.2	96.4	96.8	4.19
第 7 天	95.9	94.1	95.0	2.43
第 14 天	91.3	92.5	91.9	4.22
21				
第 0 天	100	100	100	2.65
第 1 天	98.1	97.6	97.9	1.22
第 3 天	97.1	95.3	96.2	4.56
第 7 天	94.0	92.6	93.3	3.28
第 14 天	89.6	91.8	90.7	2.65

表十四 Carbopack B 採集 benzaldehyde 之貯存穩定性分析

貯存條件	3.9 ìg (N=3)	15.6 ug (N=3)	平均回收率(%)	C.V 值(%)
4				
第 0 天	100	100	100	2.63
第 1 天	98.2	99.4	98.8	1.25
第 3 天	97.8	95.2	96.5	2.67
第 7 天	98.5	97.1	97.8	4.16
第 14 天	95.3	93.4	94.4	5.62
21				
第 0 天	100	100	100	4.61
第 1 天	98.6	98.1	98.4	2.44
第 3 天	96.2	97.3	96.8	1.37
第 7 天	94.6	96.5	95.6	2.45
第 14 天	93.6	95.7	94.7	6.27

表十五 Carbopack B 採集 styrene oxide 之貯存穩定性分析

貯存條件	3.953 ìg (N=3)	15.81 ug (N=3)	平均回收率(%)	C.V 值(%)
4				
第 0 天	100	100	100	3.67
第 1 天	99.4	98.5	99.0	2.59
第 3 天	97.4	98.6	98.0	3.66
第 7 天	92.6	91.9	92.3	1.68
第 14 天	88.7	89.4	89.1	4.72
21				
第 0 天	100	100	100	2.38
第 1 天	98.3	98.8	98.6	1.86
第 3 天	96.8	97.5	97.2	3.37
第 7 天	95.4	90.5	93.0	4.58
第 14 天	90.7	85.3	88.0	3.51

表十六 GC/MS 儀器偵測極限(N=7)

化合物	偵測極限(ng)	C.V 值(%)
Benzene	0.199	4.58
Styrene	0.206	3.24
Benzaldehyde	0.184	3.69
Styrene oxide	1.147	5.61

表十七 ATD-400 熱脫附儀脫附效率分析(N=3)

化合物	添加量($\hat{1}$ g)	脫附效率(%)
Benzene	3.296	99.98
	6.593	99.95
	13.185	99.91
	Mean \pm S.D	99.95 \pm 0.04
Styrene	6.818	99.97
	13.635	99.95
	27.27	99.96
	Mean \pm S.D	99.96 \pm 0.01
Benzaldehyde	3.90	99.98
	7.80	99.98
	15.6	99.95
	Mean \pm S.D	99.97 \pm 0.02
Styrene oxide	3.953	99.92
	7.905	98.82
	15.81	99.13
	Mean \pm S.D	99.29 \pm 0.57

表十八 GC/MS 儀器再現性分析(N=7)

濃度	benzene			Styrene		
(μ g)	3.296	6.593	13.185	6.818	13.635	27.27
Area	3.5 ^a	4.2	3.3	3.4	3.7	4.8
R.T ^b	1.2	0.8	2.2	1.1	1.6	2.7

濃度	benzaldehyde			Styrene oxide		
(μ g)	3.9	7.8	15.6	3.953	7.905	15.81
Area	2.5	4.3	3.6	5.4	3.8	4.9
R.T ^b	0.9	1.1	1.5	1.5	2.6	2.1

a : C.V 值(%)

b : R.T 滯留時間

表十九 苯乙烯工廠作業勞工基本資料之比較(N=41)

變項	對照組 N=11(%)	低暴露組 N=16(%)	高暴露組 N=14(%)	P 值
性別				
男	7(63.64)	9(56.25)	5(35.71)	0.335
女	4(36.36)	7(43.75)	9(64.29)	
教育程度				
小學	0(0)	1(6.25)	3(21.43)	0.649
中學	1(9.09)	3(18.75)	2(14.29)	
高中	3(27.27)	4(25)	3(21.43)	
大專	7(63.64)	7(43.75)	6(42.86)	
研究所	0(0)	1(6.25)	0(0)	
年齡	11(31.6±5.2) ^a	16(36.1±11.7)	14(32.7±10.8)	0.464
工作年資	11(2.5±2.1)	16(3.0±2.3)	14(3.1±2.7)	0.832

a : Mean ± S.D

表二十 苯乙烯工廠個人採樣與區域採樣之濃度比較

	Styrene(ppm)	Styrene-oxide(ppb)
個人採樣(N)		
對照組(12)	0.626 ± 0.84	ND
低暴露(16)	2.7 ± 1.29	ND
高暴露(16)	9.13 ± 5.65	2 ± 10
區域採樣(N)		
對照組(3)	ND	ND
低暴露(7)	1.46 ± 1.04	ND
高暴露(9)	4.72 ± 3.23	1 ± 3

表二十一 苯乙烯及其氧化物個人採樣與尿中代謝物 MA、PGA 濃度之相關分析(N=44)

Correlation analysis	styrene	Styrene-oxide	MA	PGA
Styrene	1	0.276*	0.079	0.587*
Styrene-oxide		1	0.252*	0.118
MA			1	0.231*
PGA				1

*P < 0.05

表二十二 苯乙烯作業個人偵測及生物偵測之比較

	Styrene (ppm)	Styrene-oxide (ppb)	MA (mg/g creat)	PGA (mg/g creat)
上午(N=44)				
對照組(12)	0.52 ± 0.79	ND	2.71 ± 4.25	5.41 ± 6.33
低暴露(16)	3.0 ± 1.19	ND	2.14 ± 2.51	6.97 ± 5.39
高暴露(16)	11.26 ± 4.36	2 ± 10	5.33 ± 5.23	16.41 ± 9.12*
下午(N=44)				
對照組(12)	0.73 ± 0.91	ND	5.91 ± 6.34	9.23 ± 6.97
低暴露(16)	2.4 ± 1.36	ND	6.06 ± 8.98	10.35 ± 4.97
高暴露(16)	6.99 ± 6.09	1 ± 10	9.75 ± 9.42	22.66 ± 13.55*

*P-value < 0.05, 經 Tukey 事後檢定, 苯乙烯代謝物 PGA 高暴露組和對照組達統計上顯著意義。

表二十三 影響苯乙烯經 UV 照射或 NO₂ 暴露反應
產物濃度之複迴歸分析

Substances	Benzene ^b	Styrene ^b	Benzaldehyde ^b
Intercept	-8.129(1.041) _a *	-0.474(1.126)	-8.488(0.702)*
Styrene(Conc.) ^b	0.123(0.201)	1.257(0.217)*	0.366(0.135)*
UV ^c (control=0)	5.712(0.419)*	-2.461(0.454)*	9.003(0.283)*
NO ₂ ^c (control=0)	2.093(0.419)*	-10.477(0.454)*	9.322(0.283)*
UV&NO ₂ ^c (control=0)	4.822(0.419)*	-3.157(0.454)*	9.588(0.283)*
Time ^d (hr)	0.474(0.108)*	-0.464(0.117)*	-0.207(0.073)*
R ²	0.5454	0.7537	0.8868
P-value	0.0001	0.0001	0.0001

a : (SE)

b : 苯乙烯(styrene)添加濃度及反應產物(benzene, styrene, benzaldehyde)
之濃度皆經 log 轉換

c : dummy variable

d : time 暴露時間單位為小時

* P < 0.01

附表一 紫外線波段分類及特性

	UV-A	UV-B	UV-C
物理特性	波長最長： 400 315nm	波長次之： 315 280nm	波長最短： 280 230nm
到達地表的輻射量	最多：佔 UV 的 98.9 %	次之：佔 UV 的 1.1 %	幾乎零：
與臭氧層的關係	可穿透臭氧層	多數為平流層臭氧所吸收，但因臭氧層破壞而增加	為高空臭氧所吸收
備註	穿透玻璃進入室內、車內，太陽燈與美容沙龍紫外線燈均有 UVA	對人體健康影響較為顯著	

附錄 B

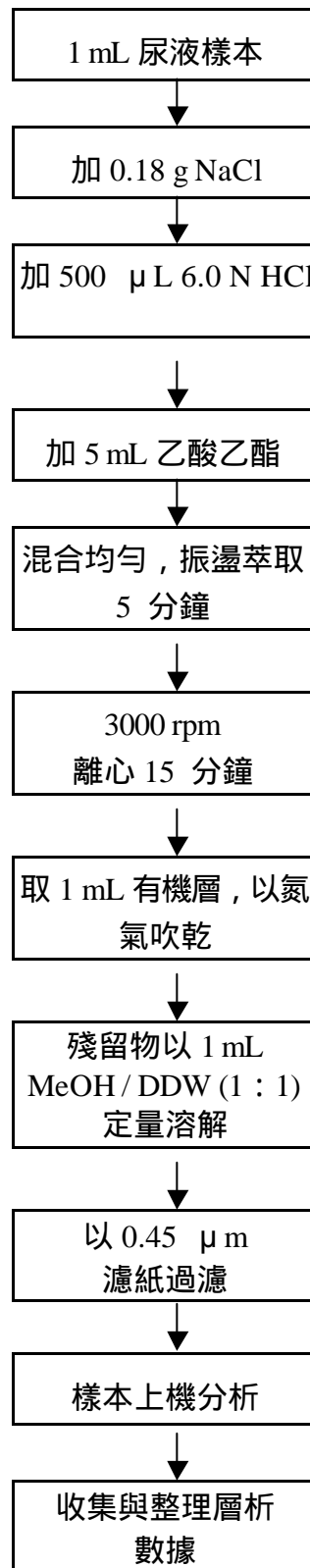
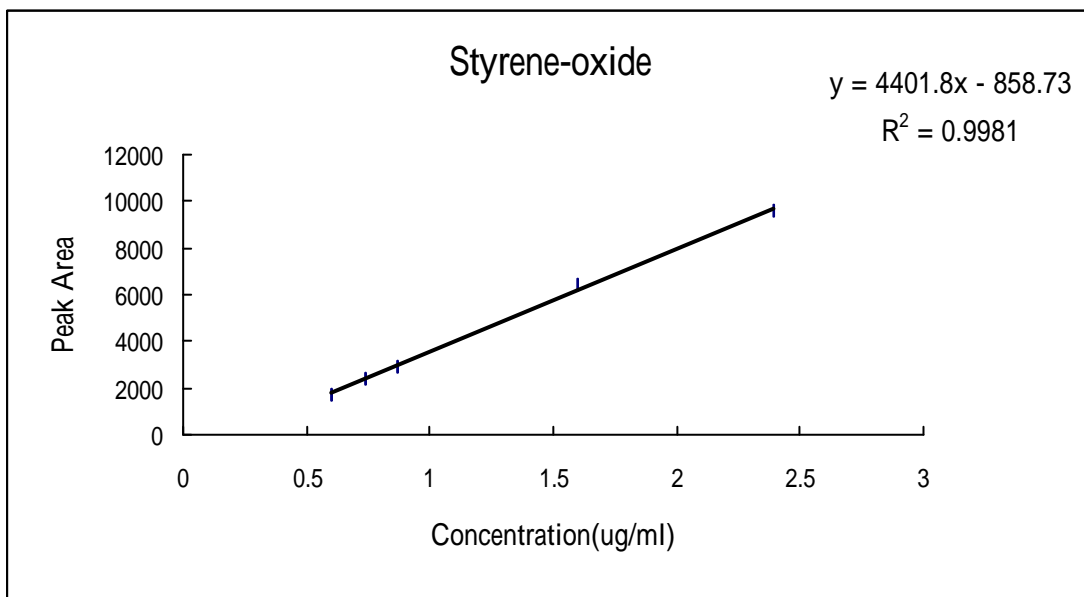
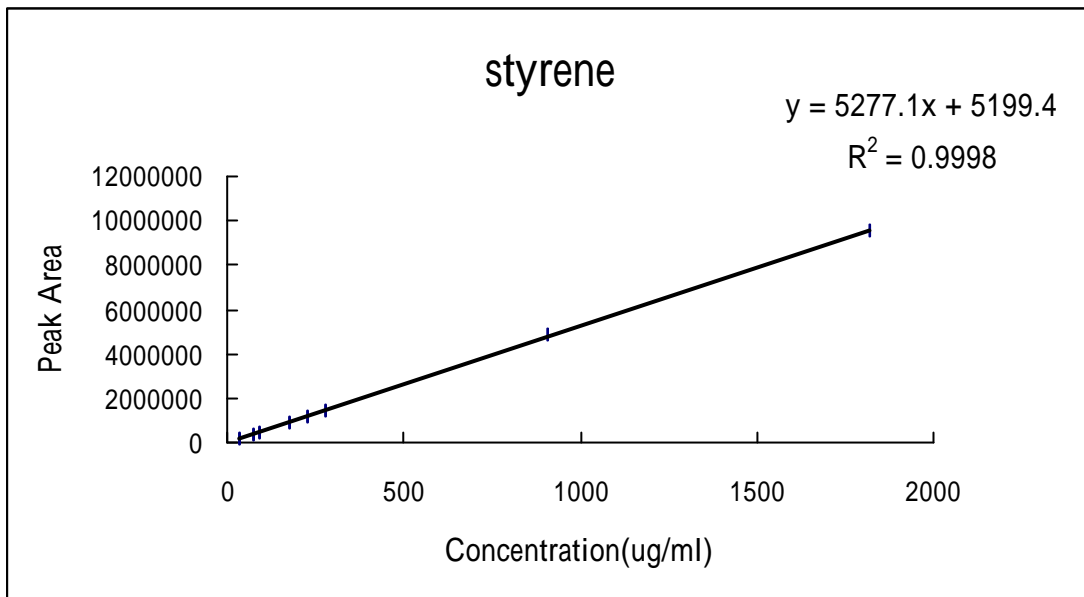
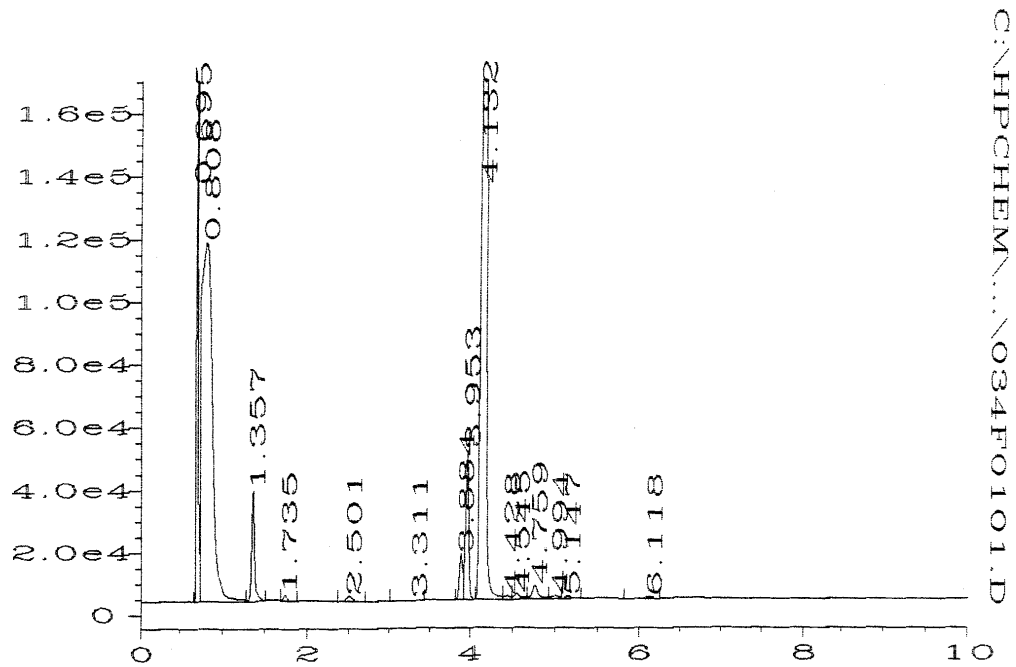
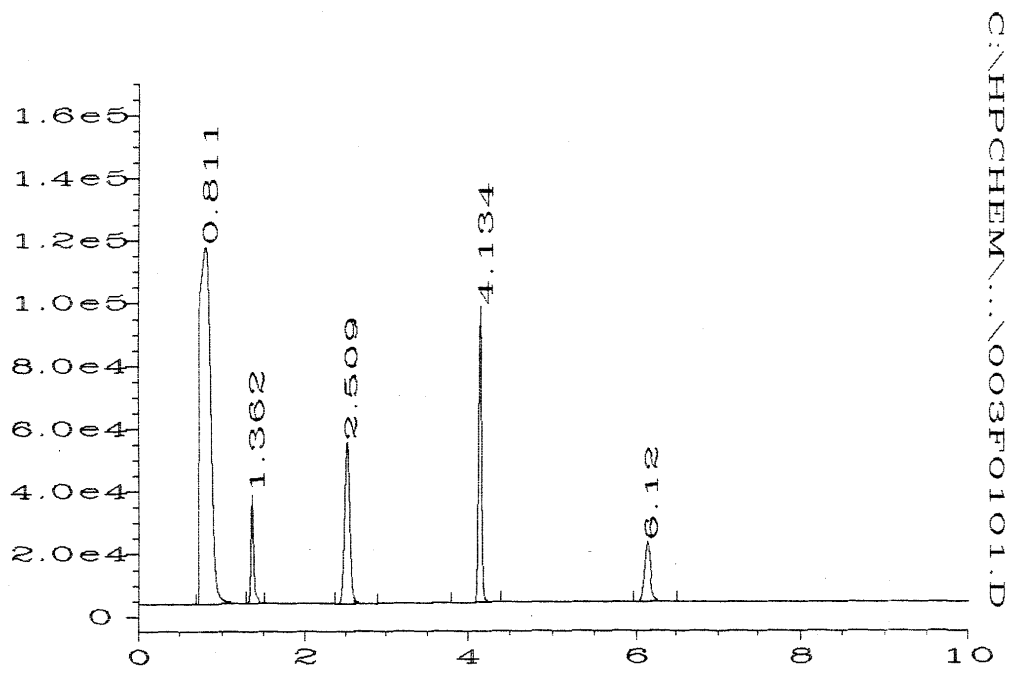


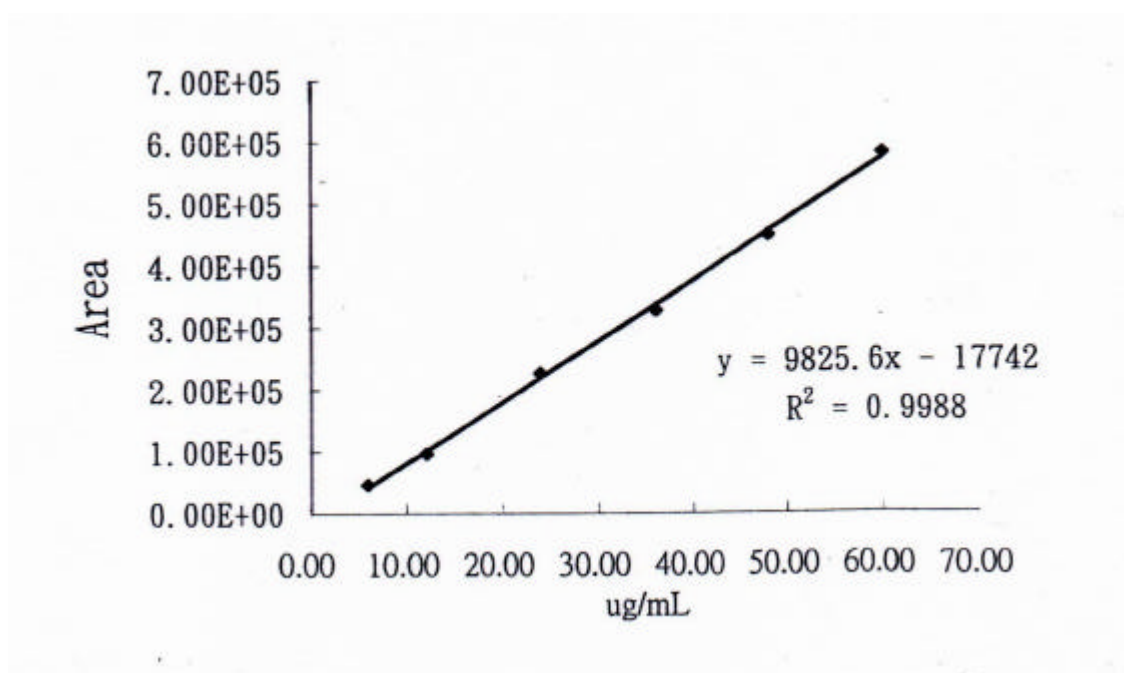
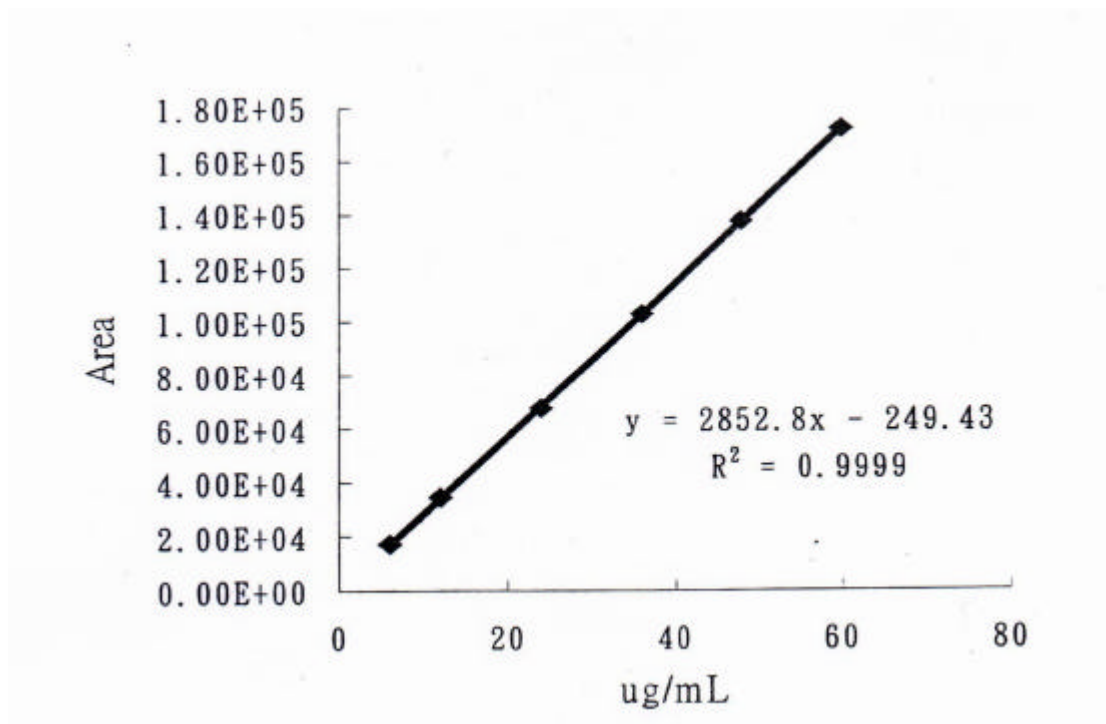
圖 一 尿液樣本前處理流程圖



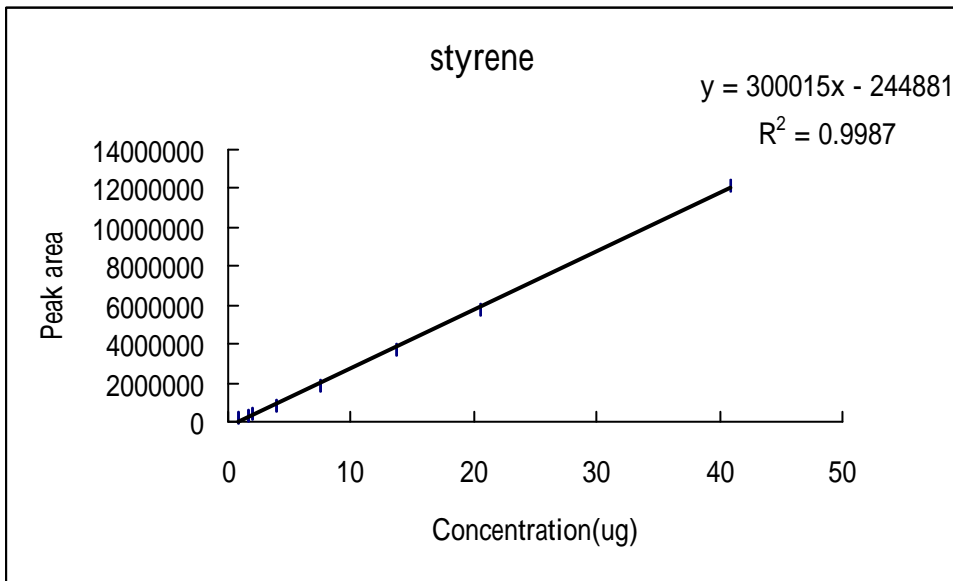
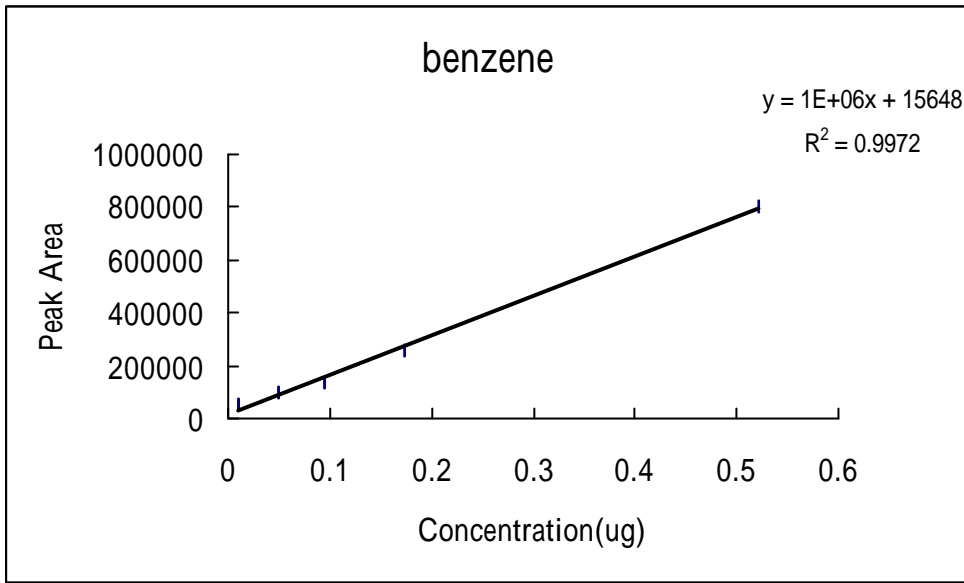
圖二 空氣中苯乙烯及苯乙烯氧化物檢量線(GC/FID)



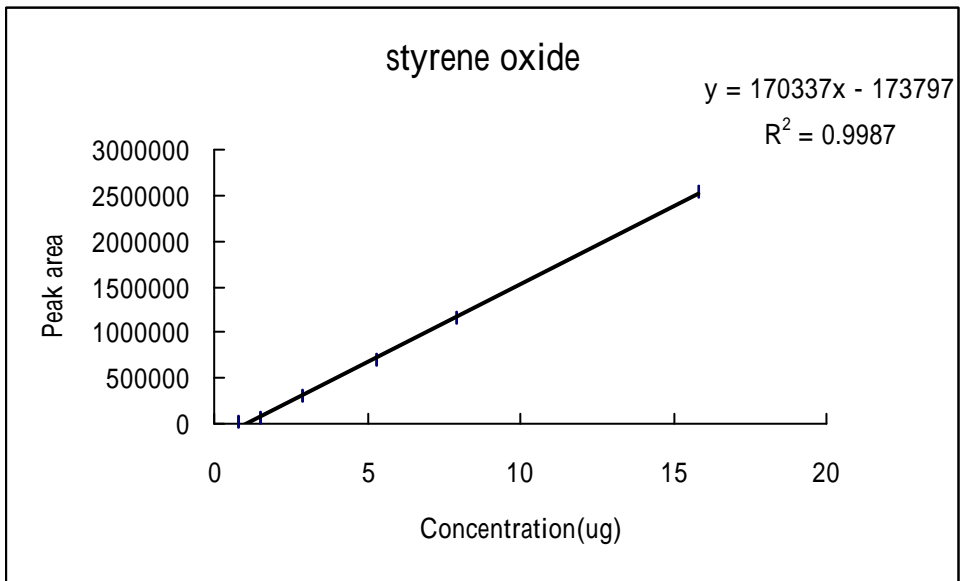
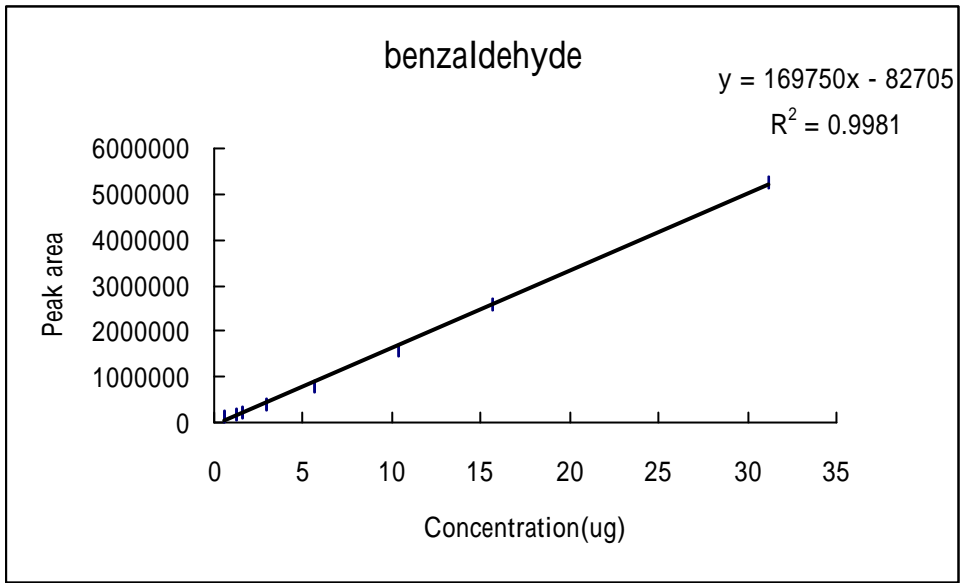
圖三 標準品及空氣樣本之圖譜比較(GC/FID)



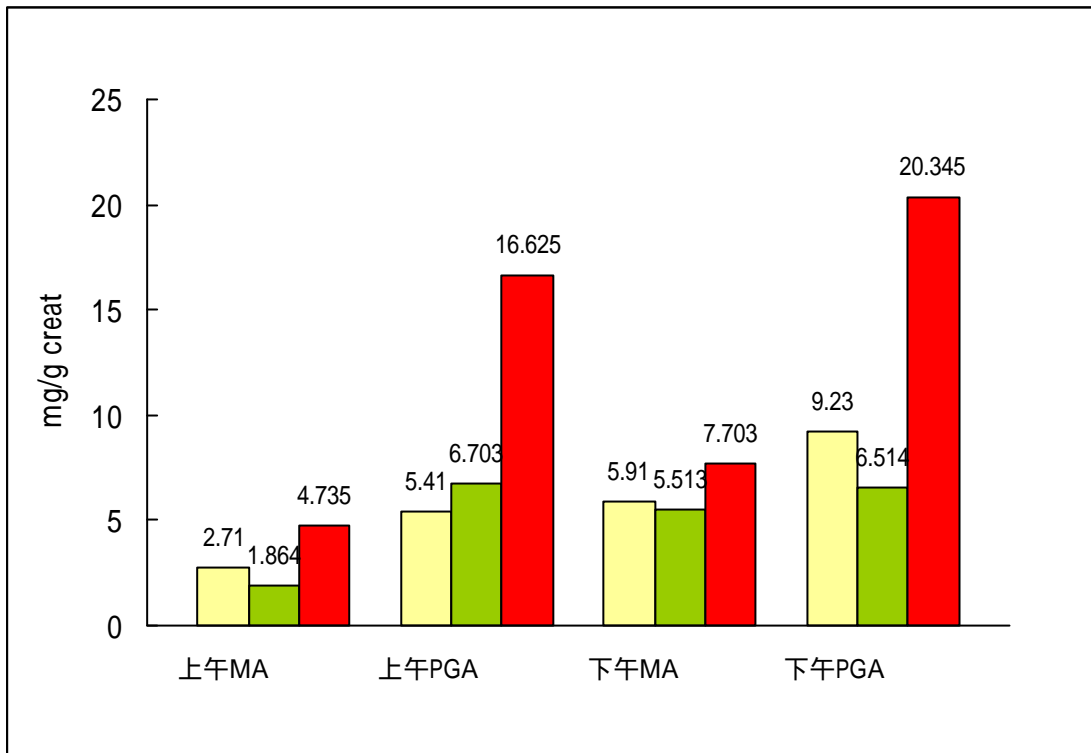
圖四 杏仁酸(MA)及苯基乙醛酸(PGA)檢量線(HPLC)



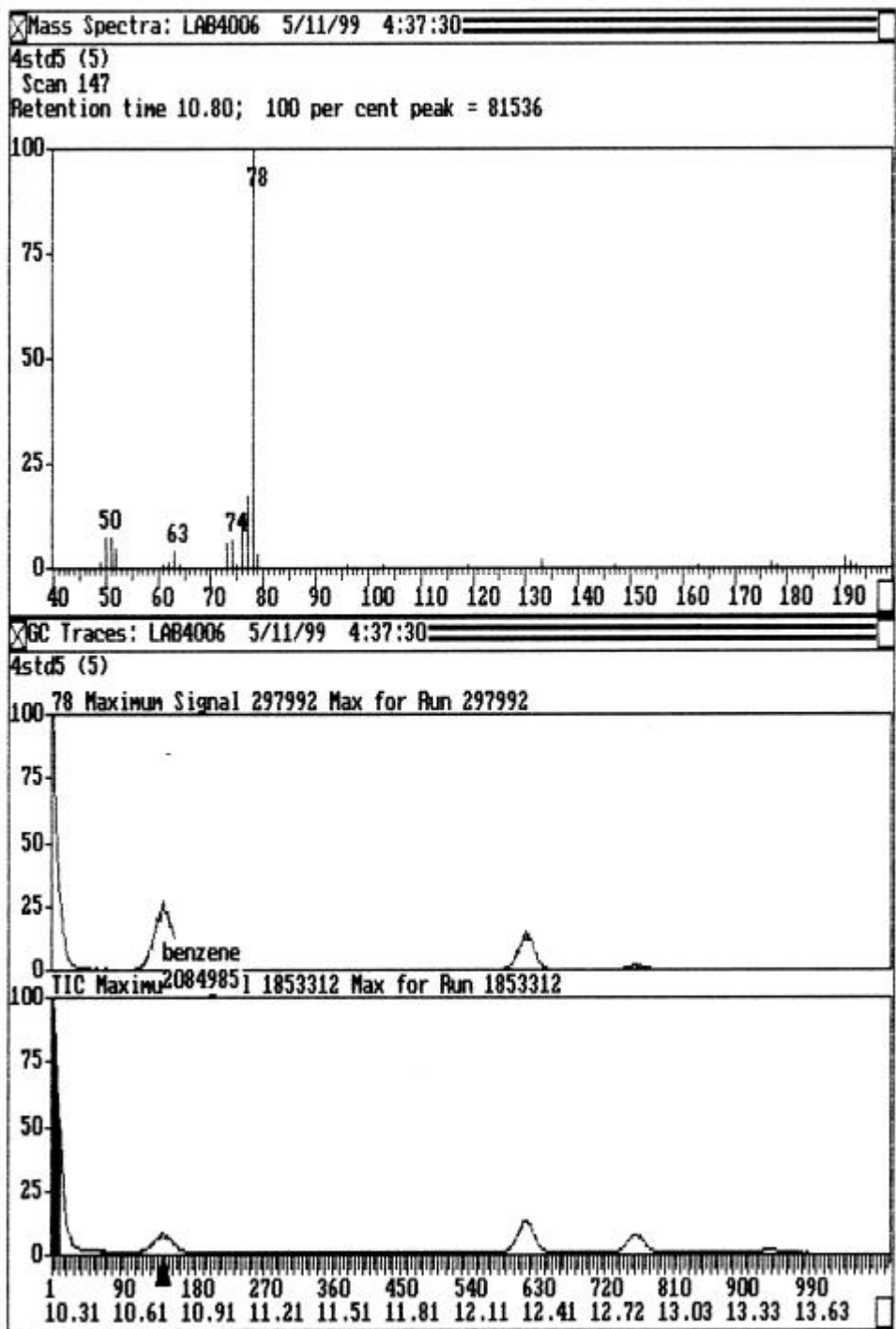
圖五 GC/MS 分析檢量線



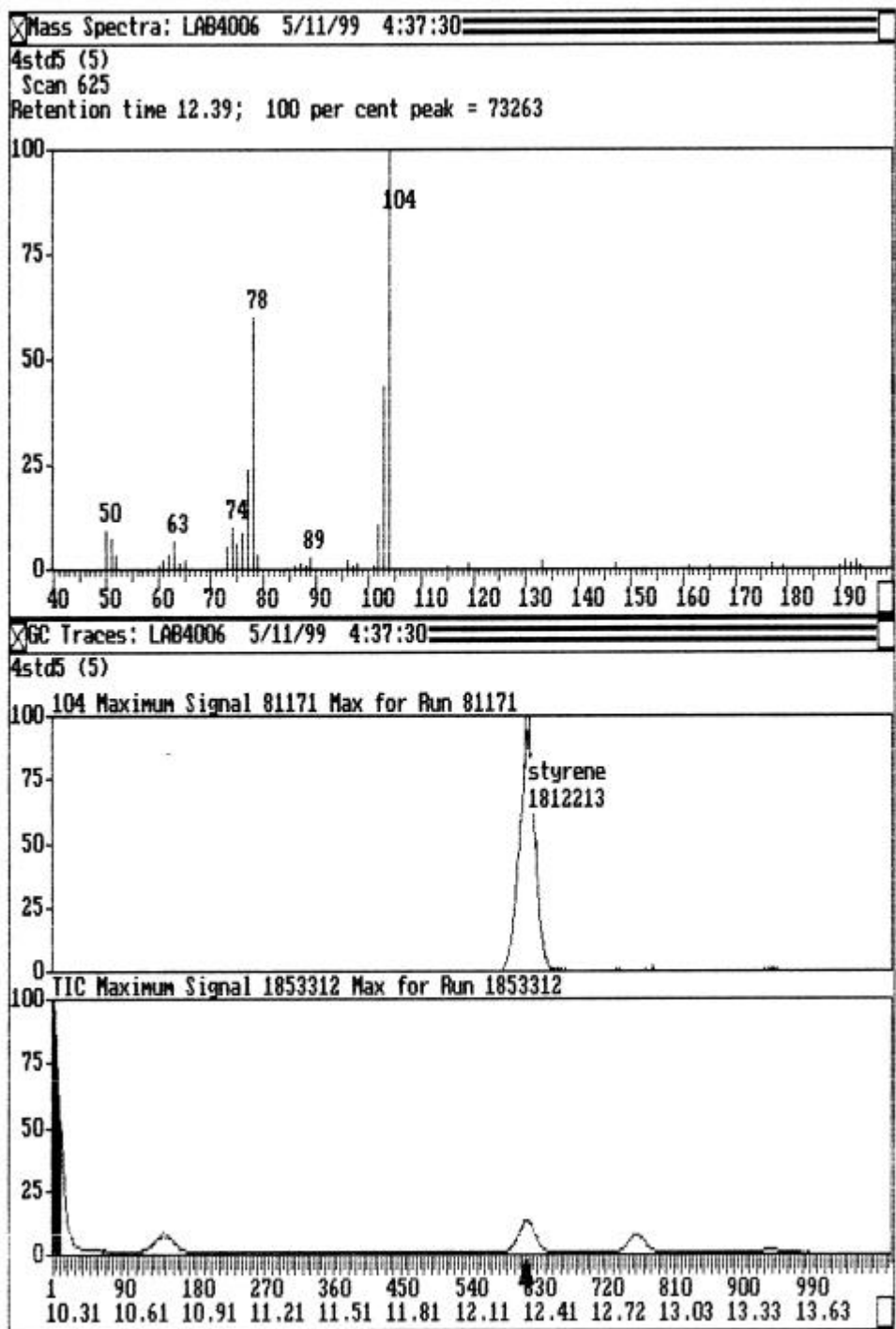
圖六 GC/MS 分析檢量線



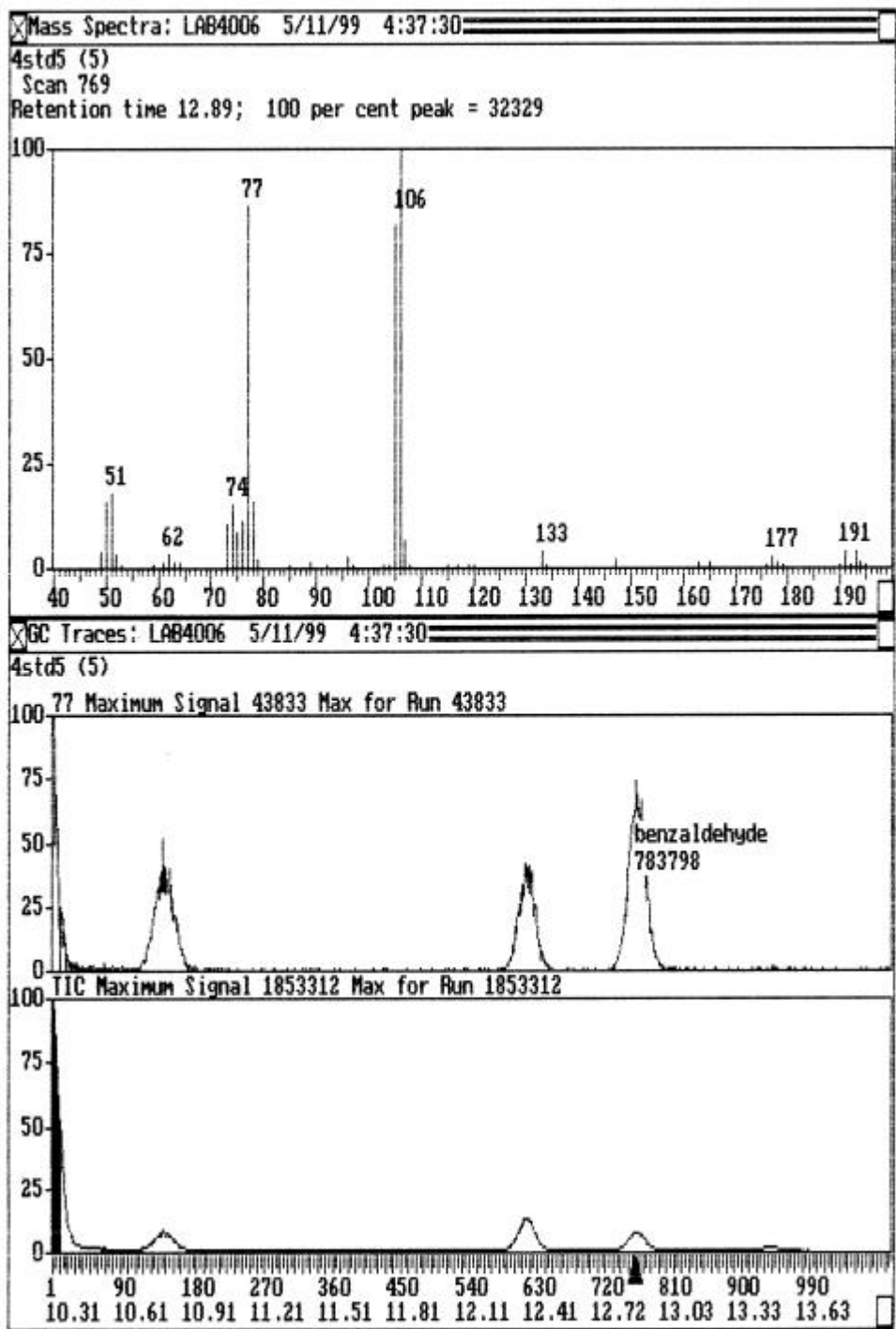
圖七 複迴歸分析苯乙烯暴露與尿中代謝物 MA、PGA 的關係



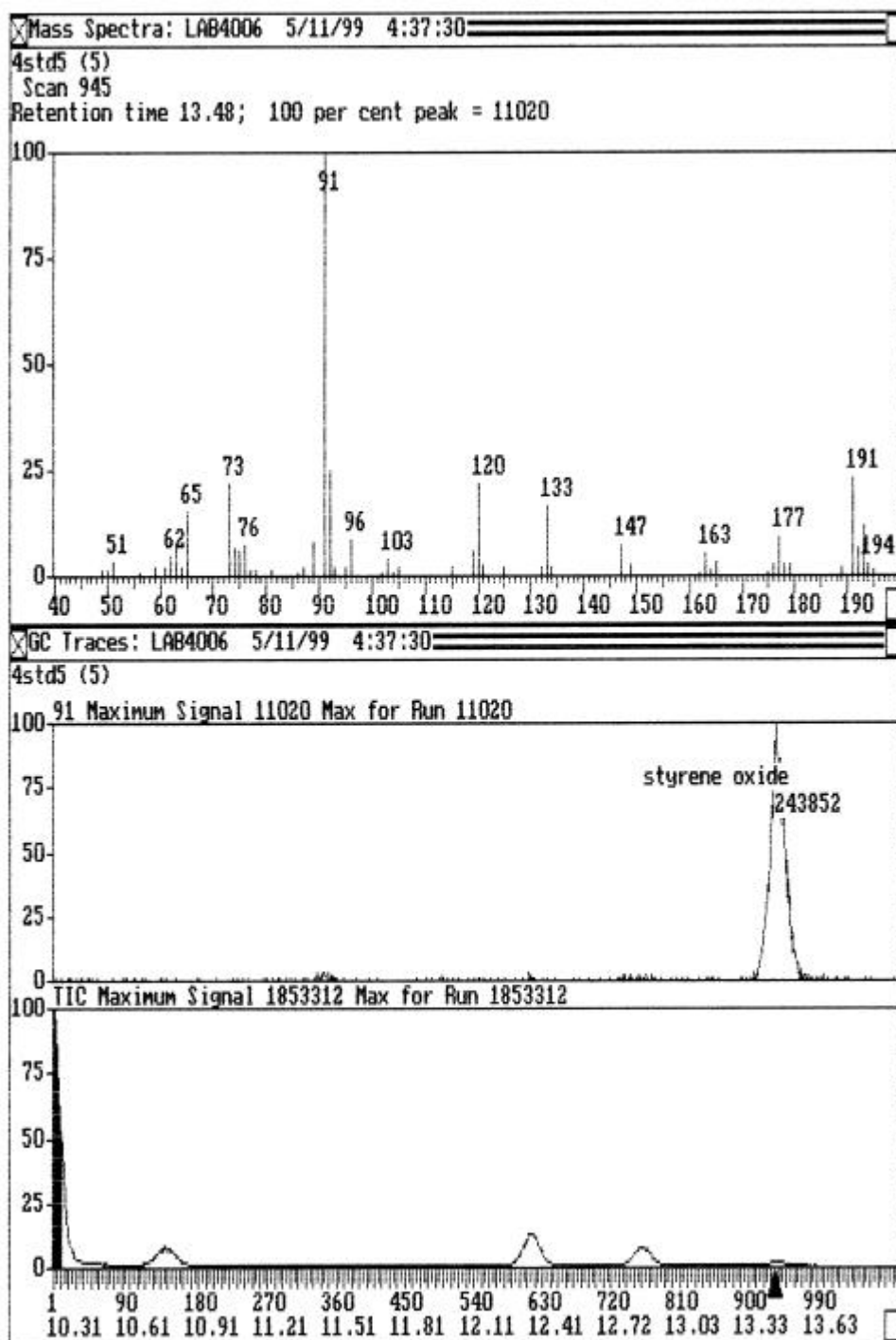
圖八 benzene 標準品質荷比圖譜



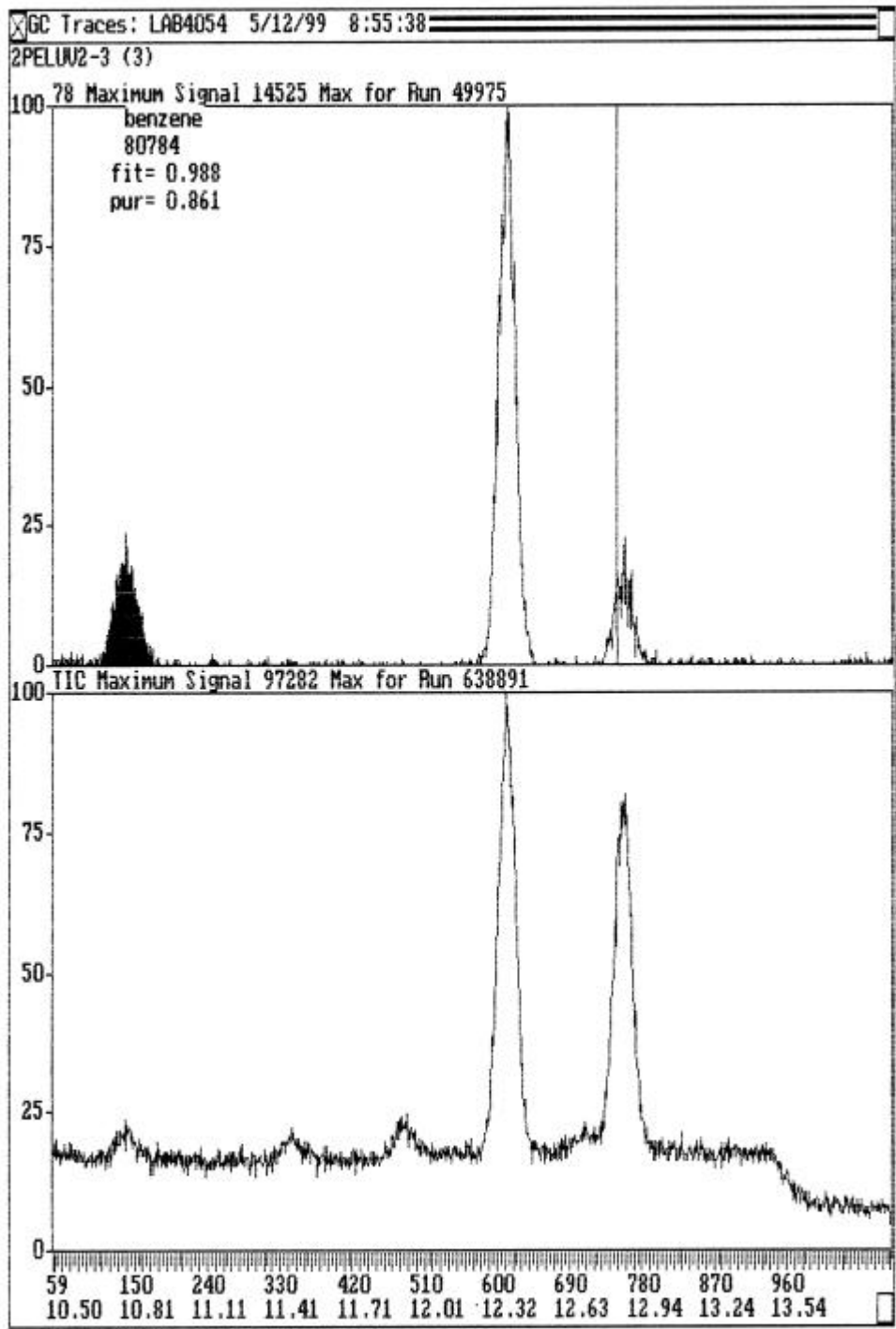
圖九 styrene 標準品質荷比圖譜



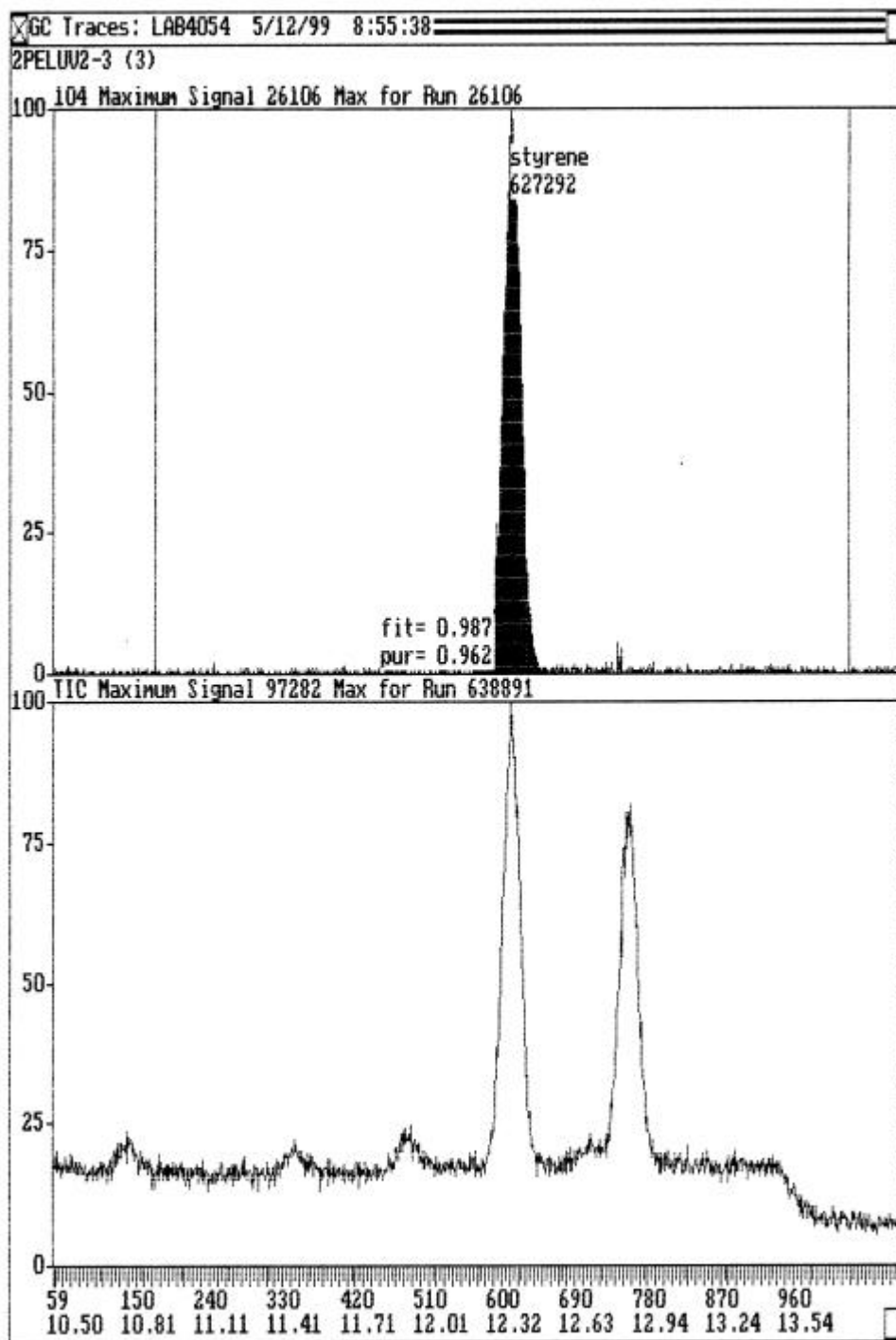
圖十 benzaldehyde 標準品質荷比圖譜



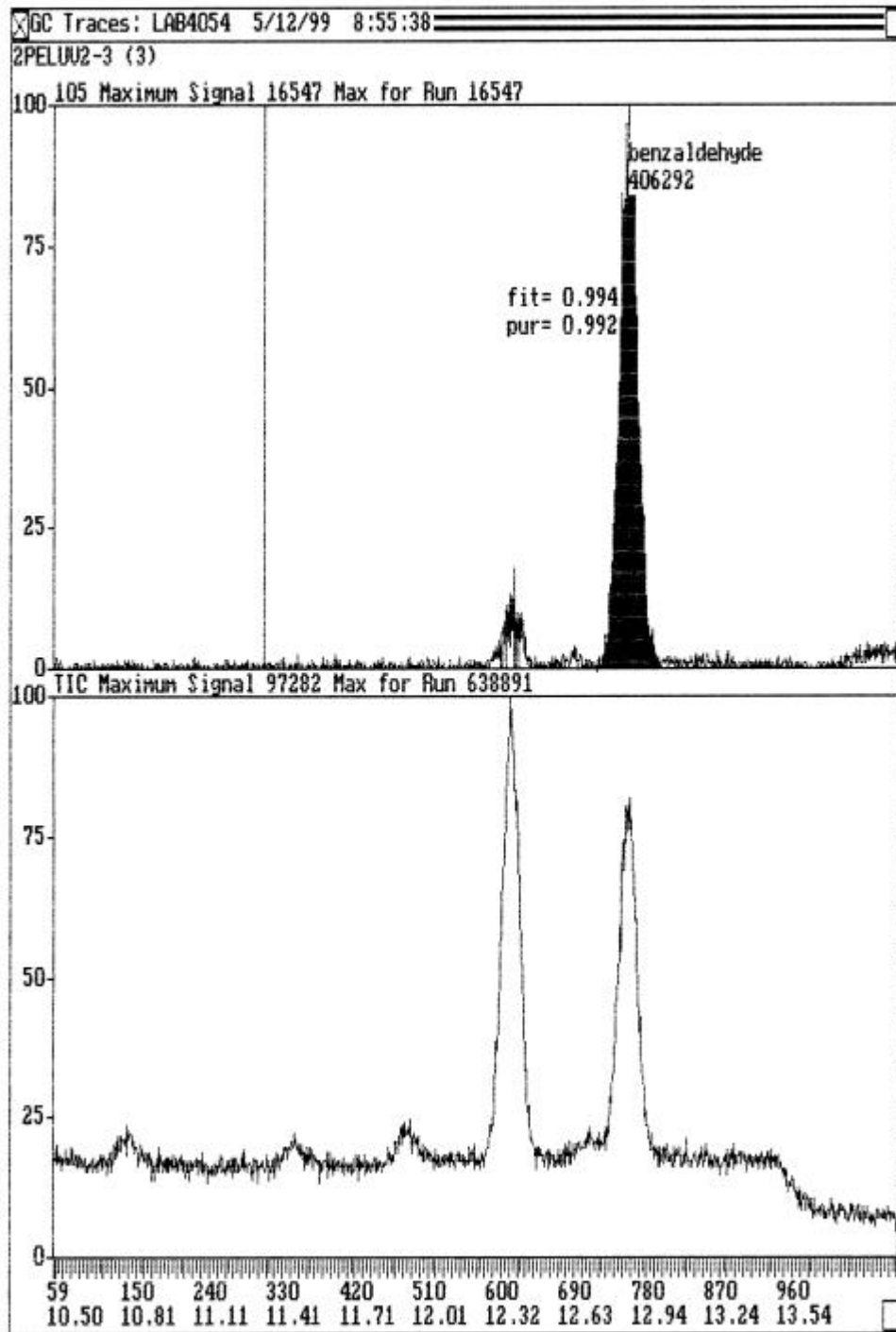
圖十一 styrene oxide 標準品質荷比圖譜



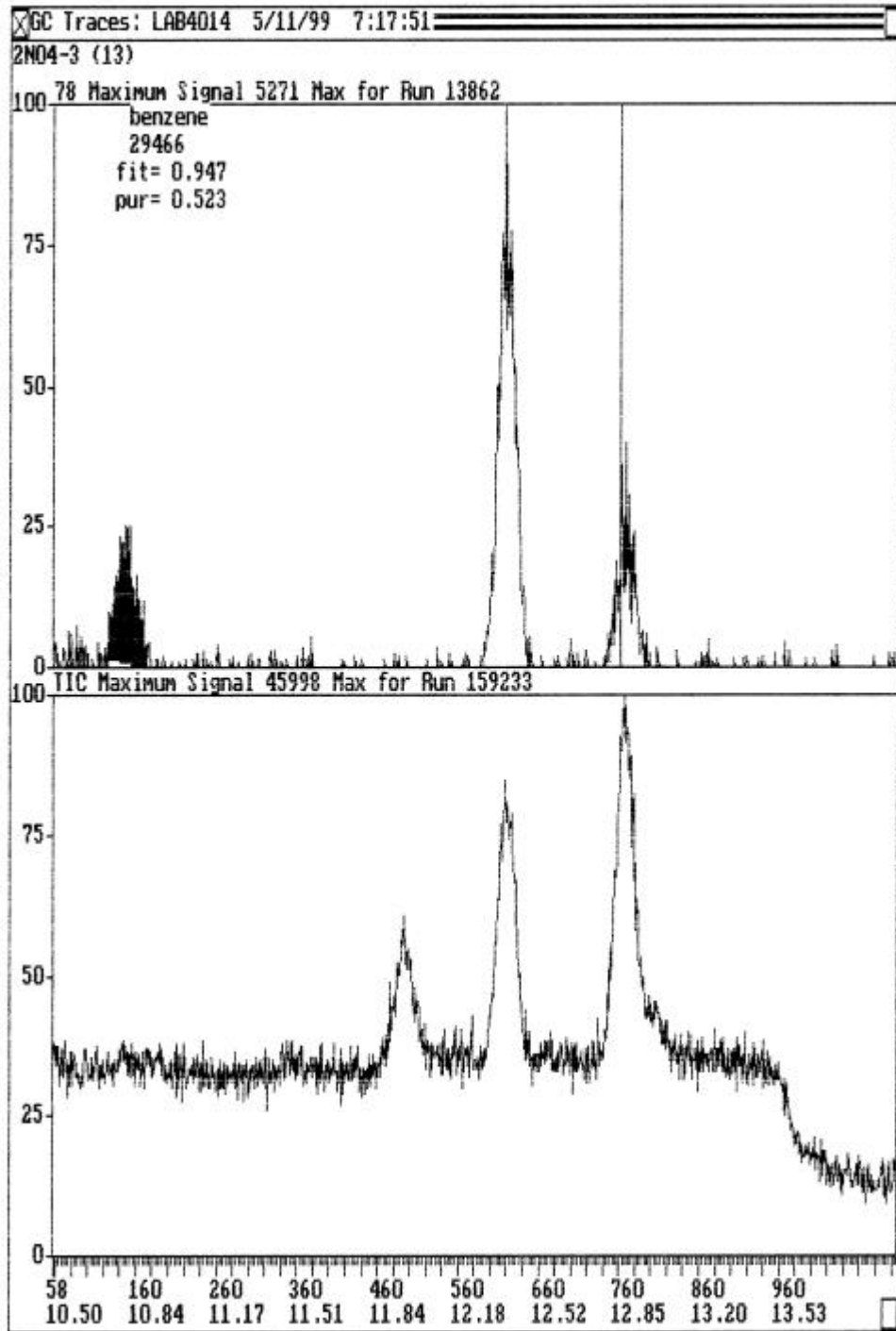
圖十二 苯乙烯經 UV 照射後產生 benzene 之質譜分析



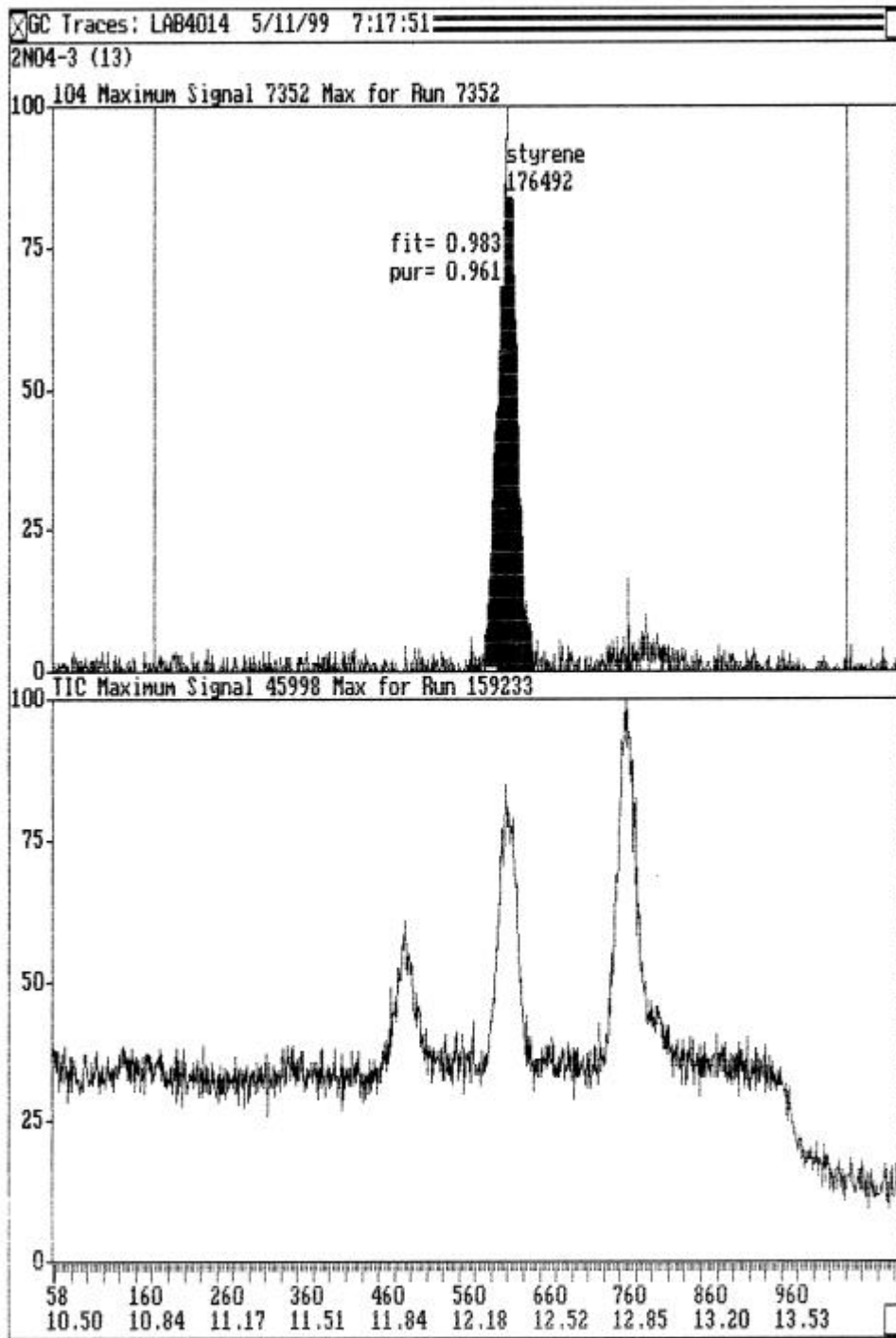
圖十三 苯乙烯經 UV 照射後之質譜分析



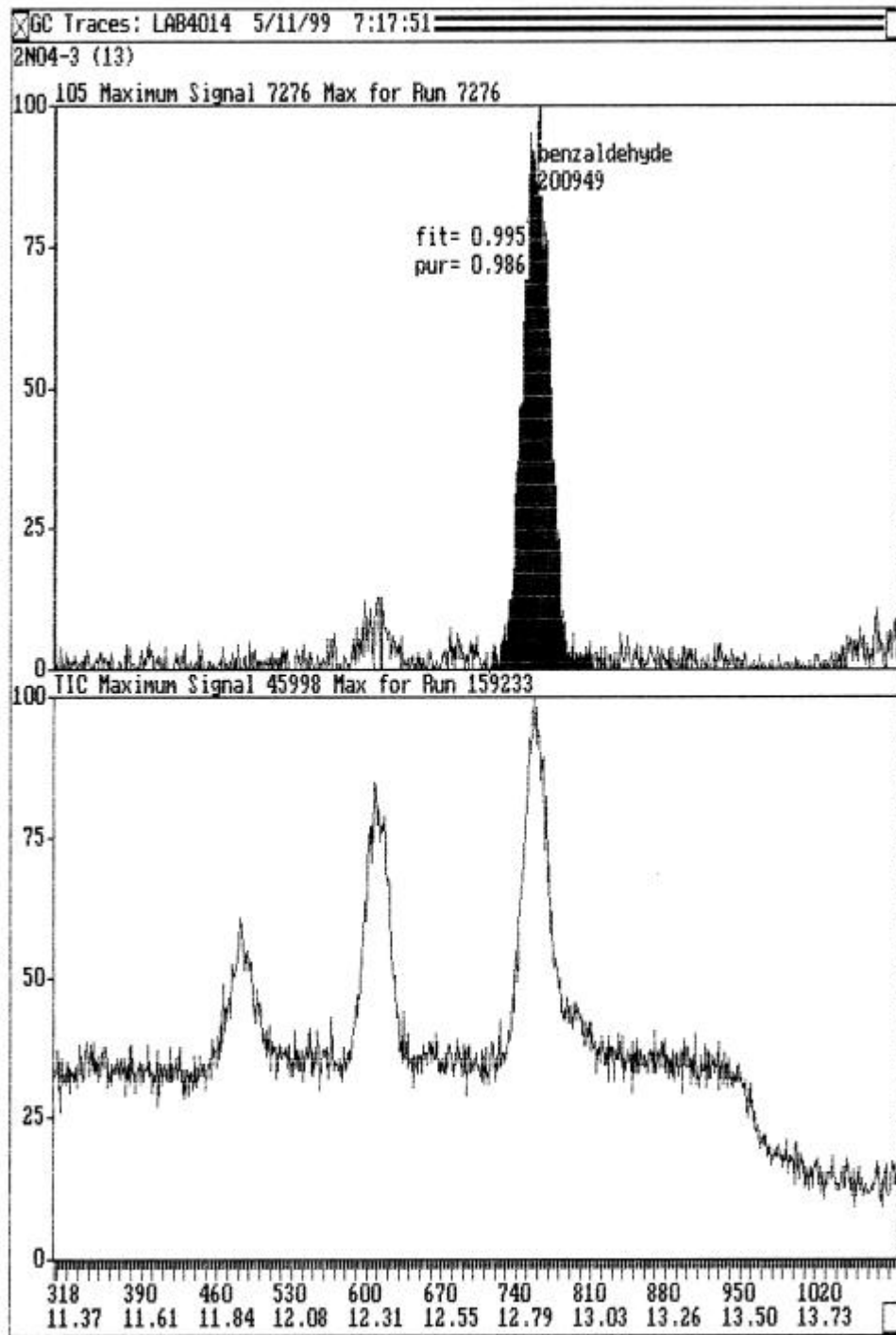
圖十四 苯乙烯經 UV 照射後產生 benzaldehyde 之質譜分析



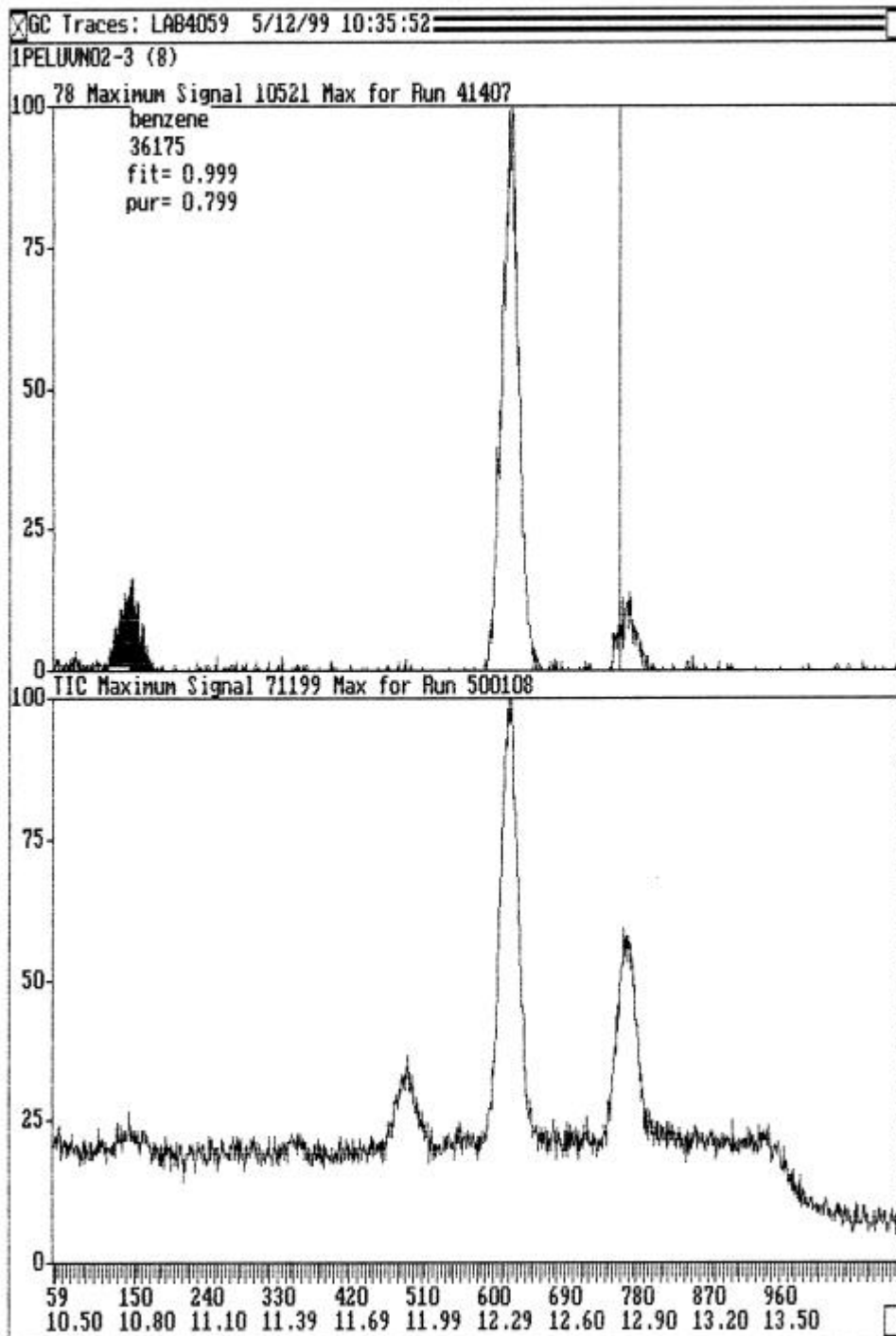
圖十五 苯乙烯添加 NO₂ 後產生 benzene 之質譜分析



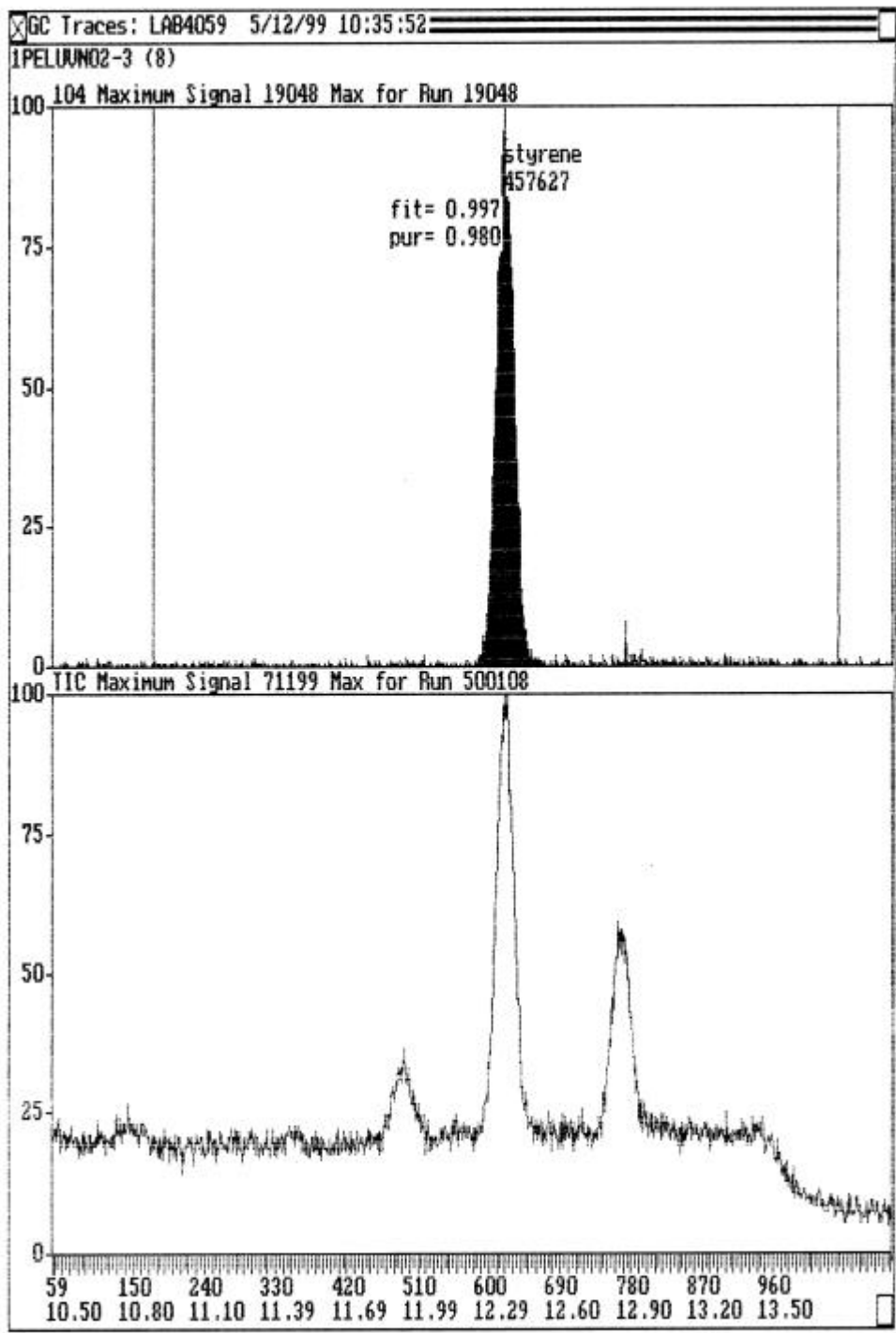
圖十六 苯乙烯添加 NO₂ 之後產生之圖譜分析



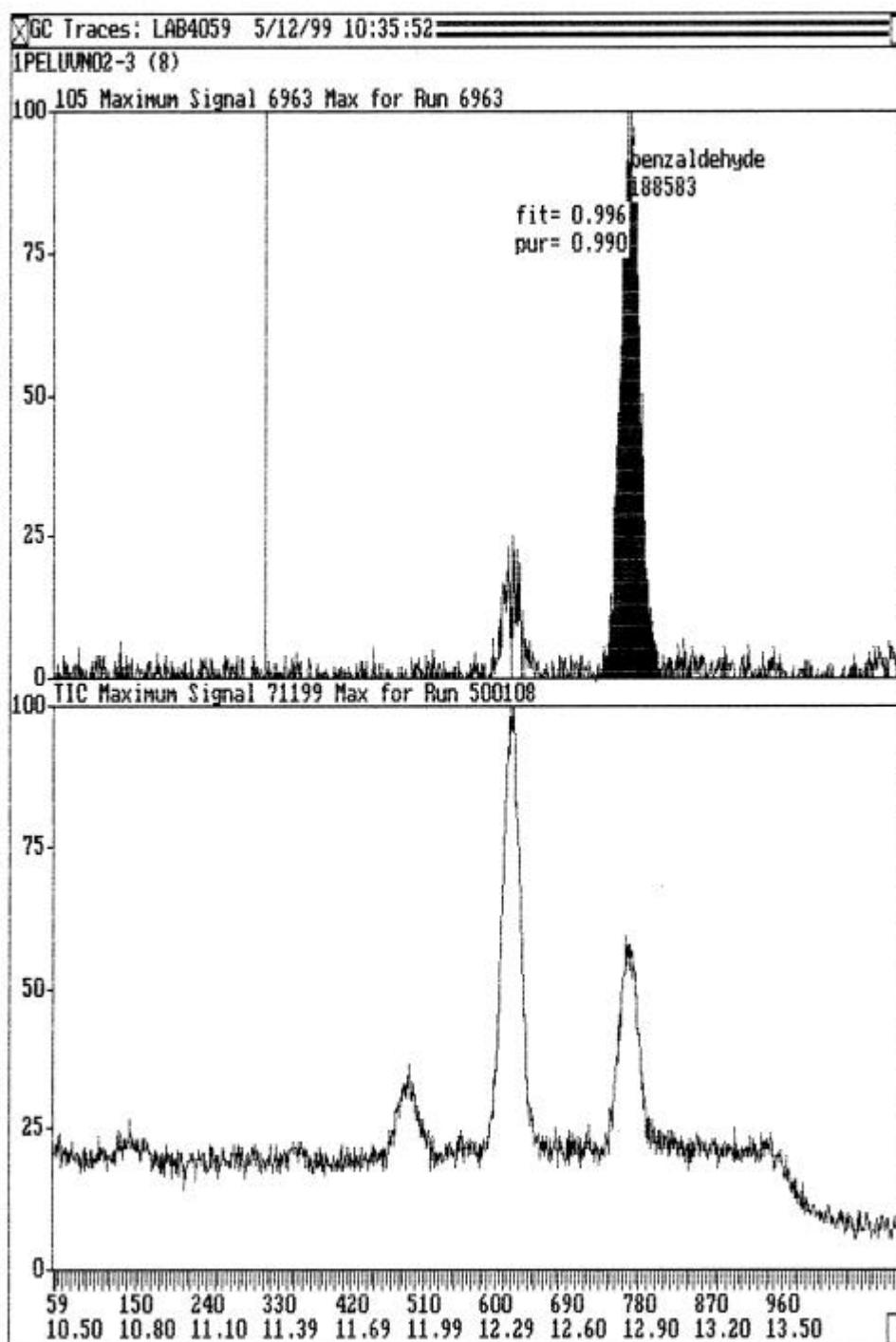
圖十七 苯乙烯添加 NO_2 產生 benzaldehyde 之質譜分析



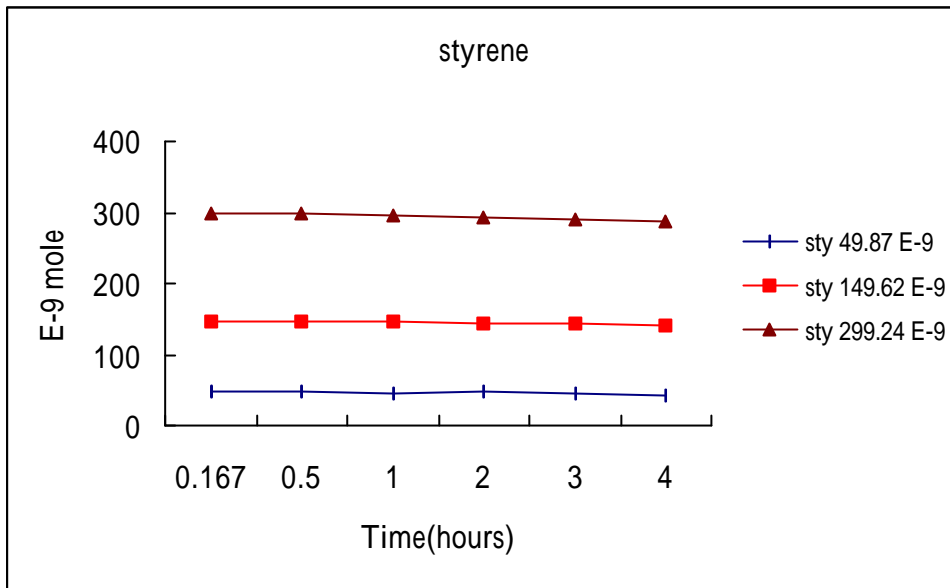
圖十八 苯乙烯添加 NO_2 及照射 UV 反應後產生 benzene 之質譜分析



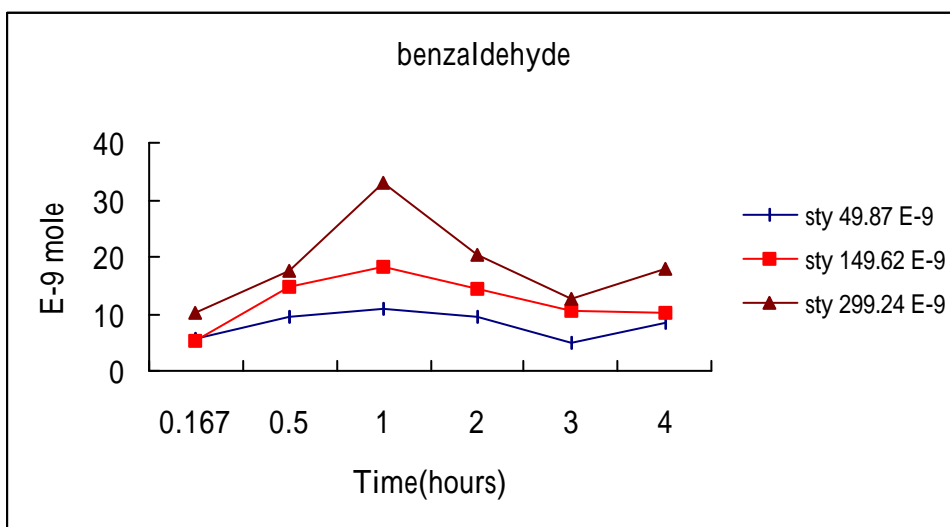
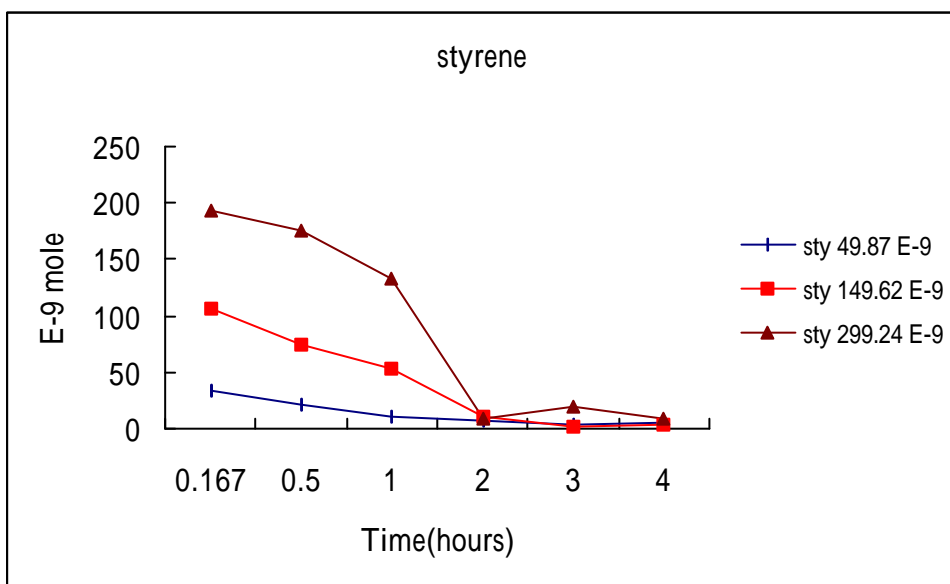
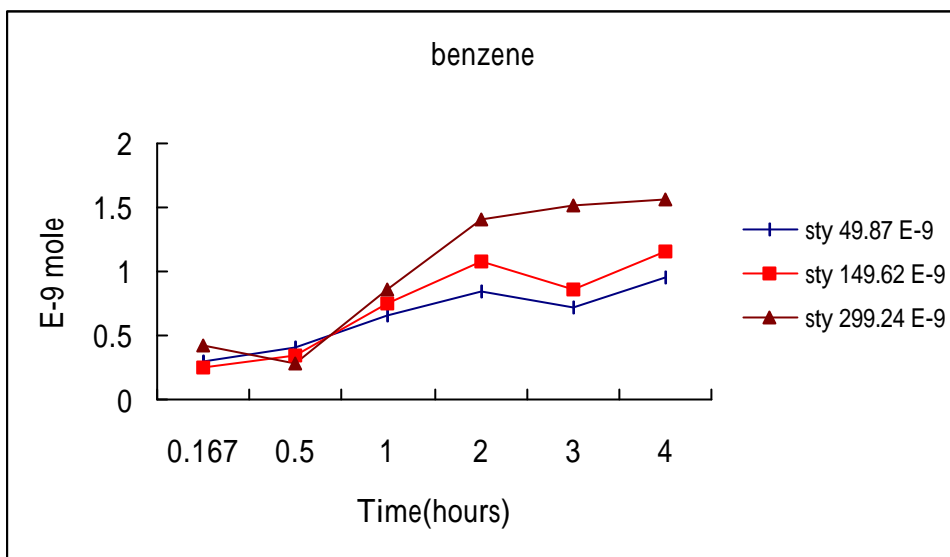
圖十九 苯乙烯添加 NO₂ 及 UV 照射反應後之圖譜分析



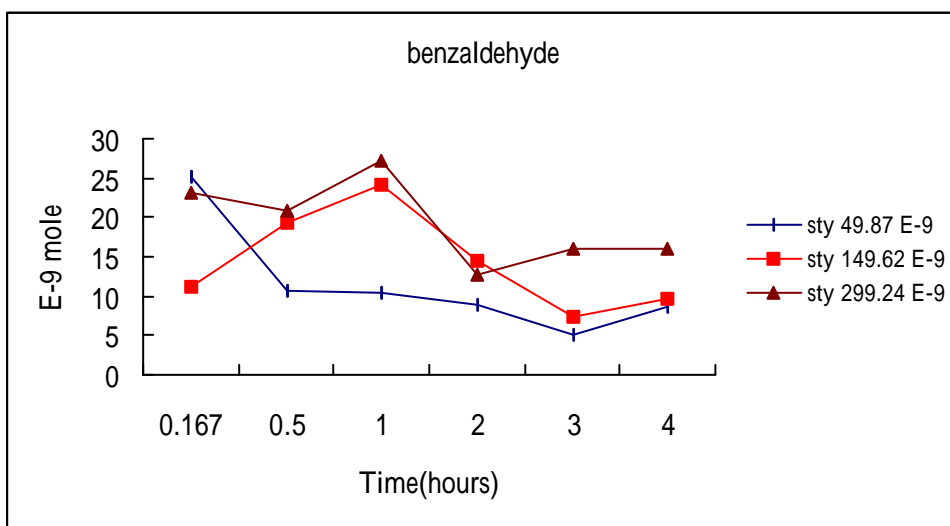
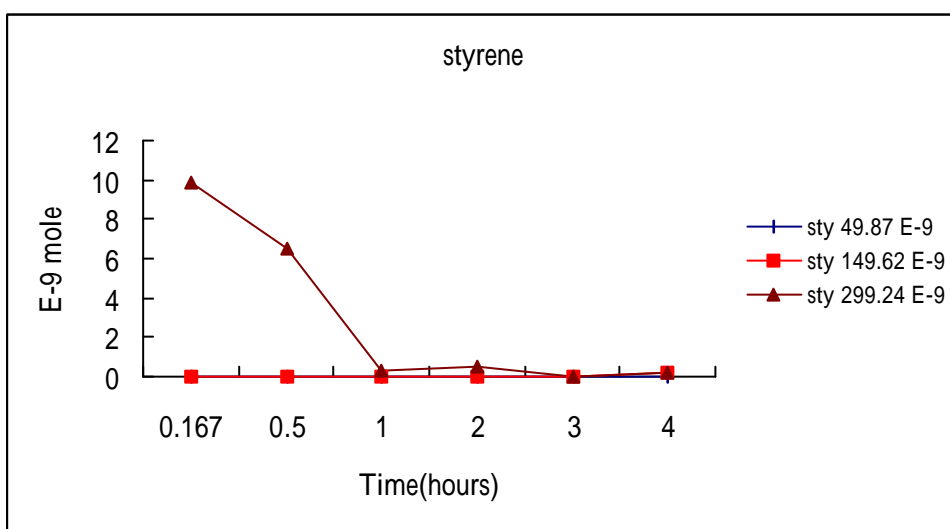
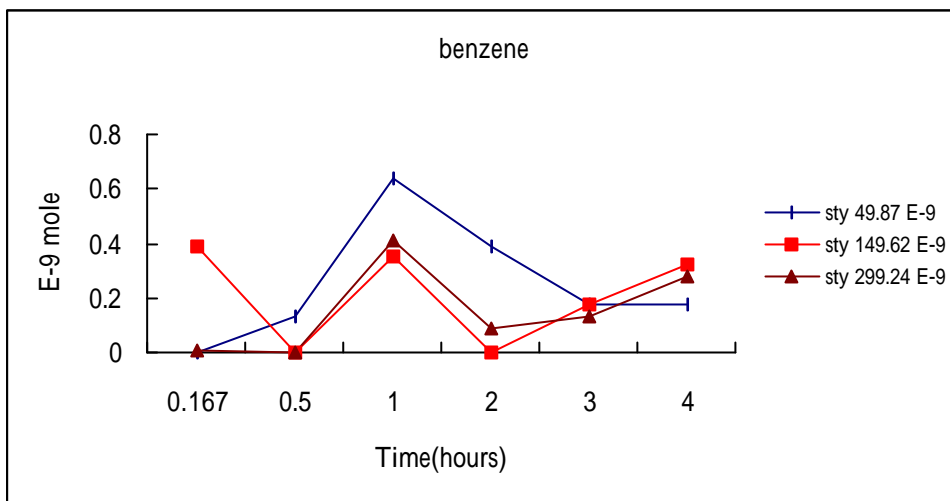
圖二十 苯乙烯添加 NO_2 及 UV 照射反應後產生 benzaldehyde 之圖譜分析



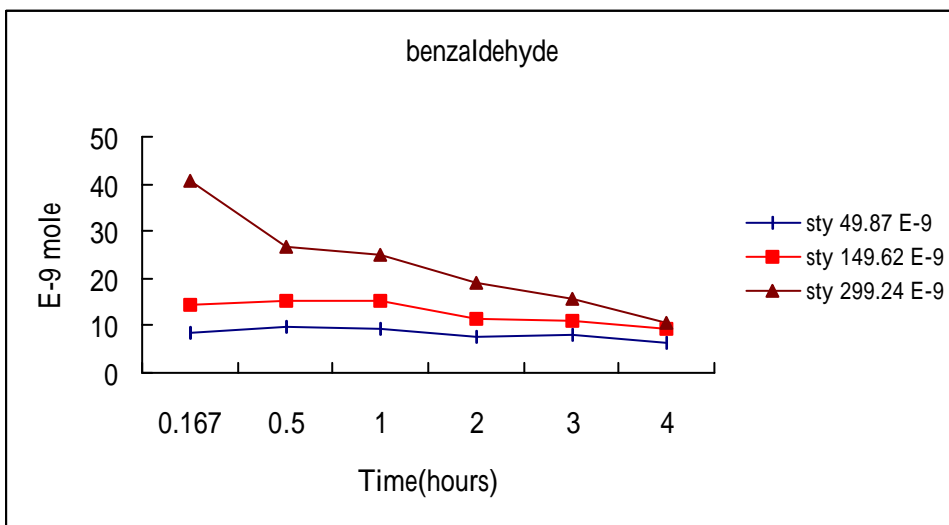
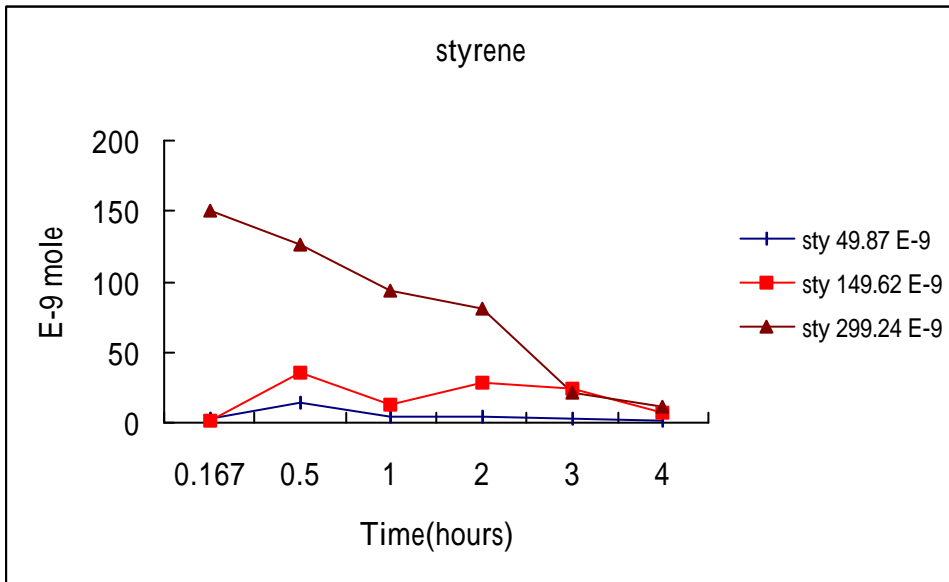
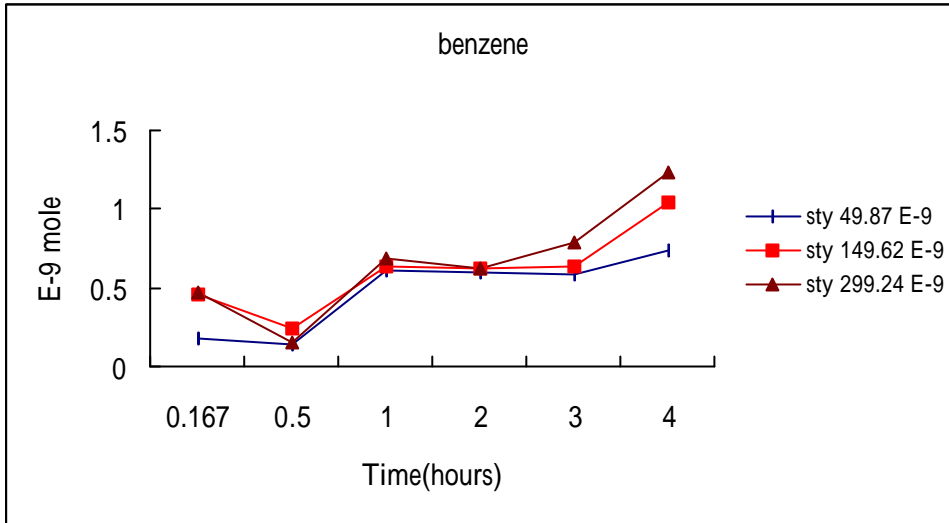
圖二十一 苯乙烯標準品(對照組)濃度分析



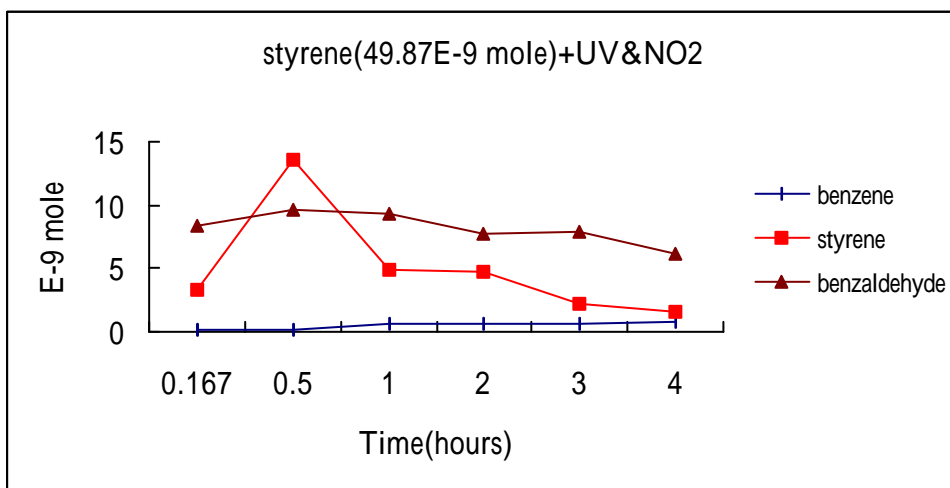
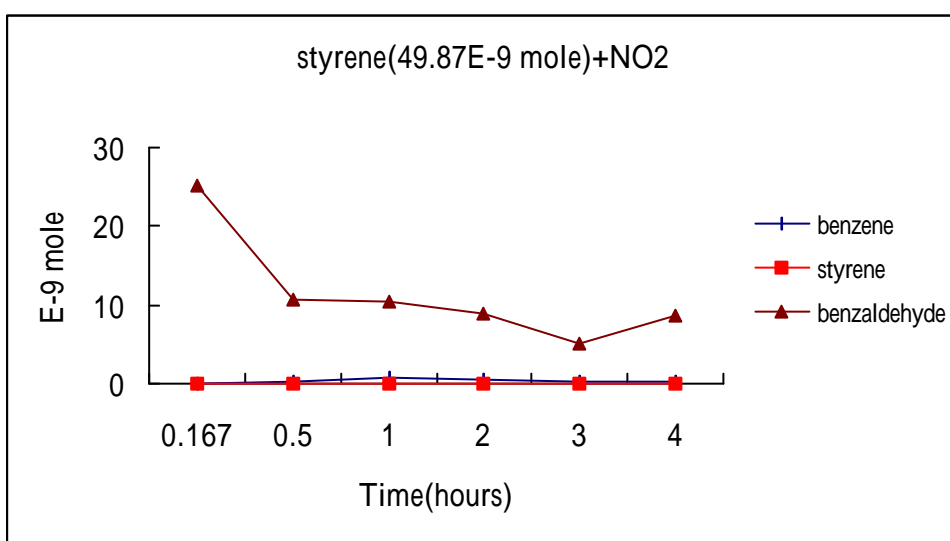
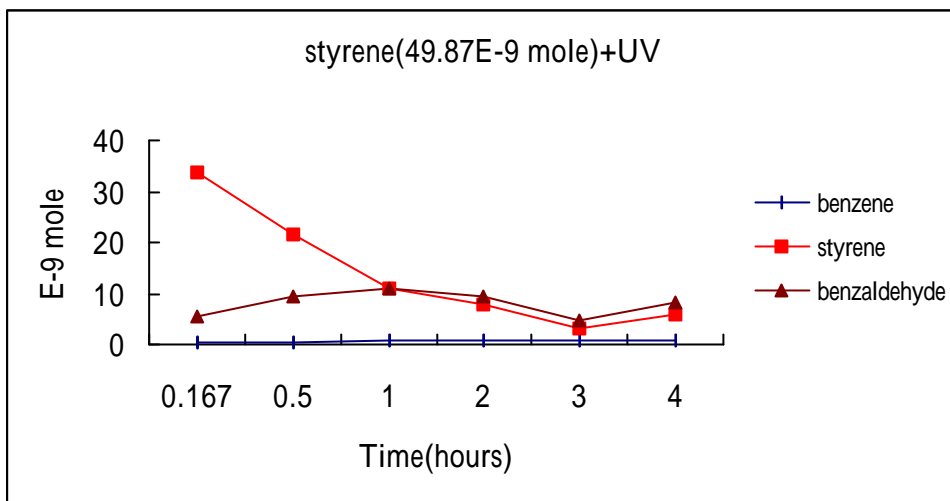
圖二十二 苯乙烯經 UV 照射後產生化合物之濃度分析



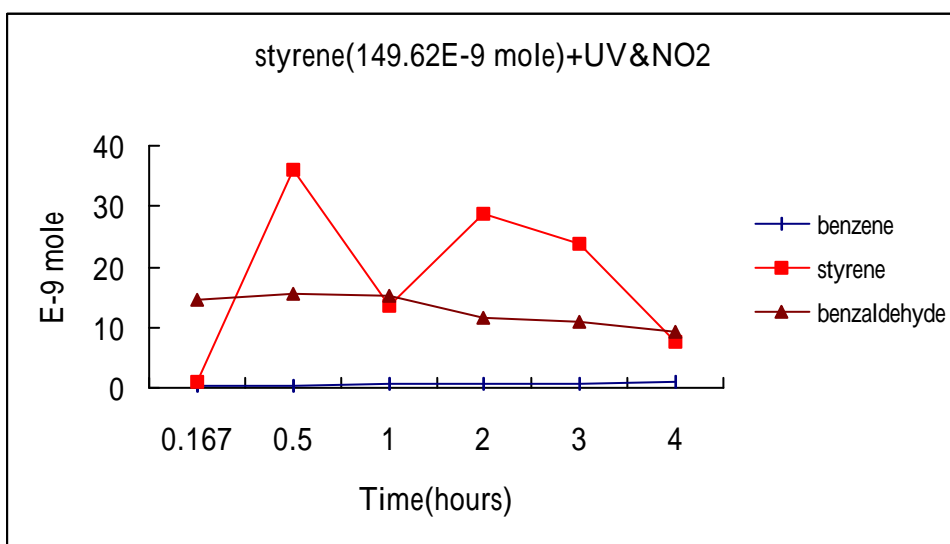
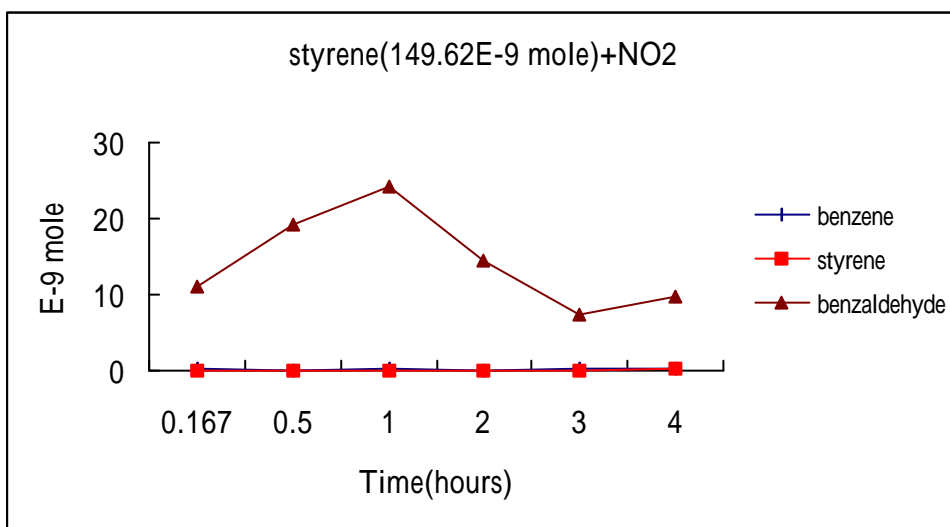
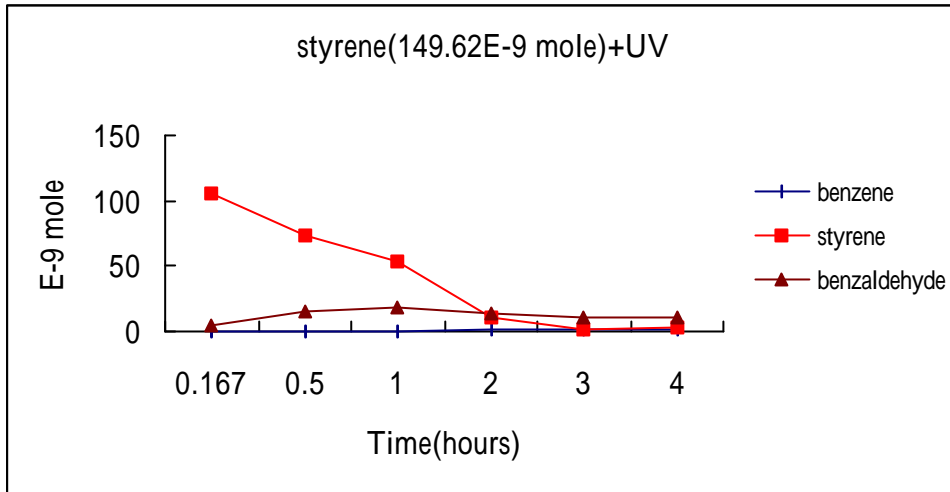
圖二十三 苯乙烯暴露 NO₂ 後產生化合物之濃度分析



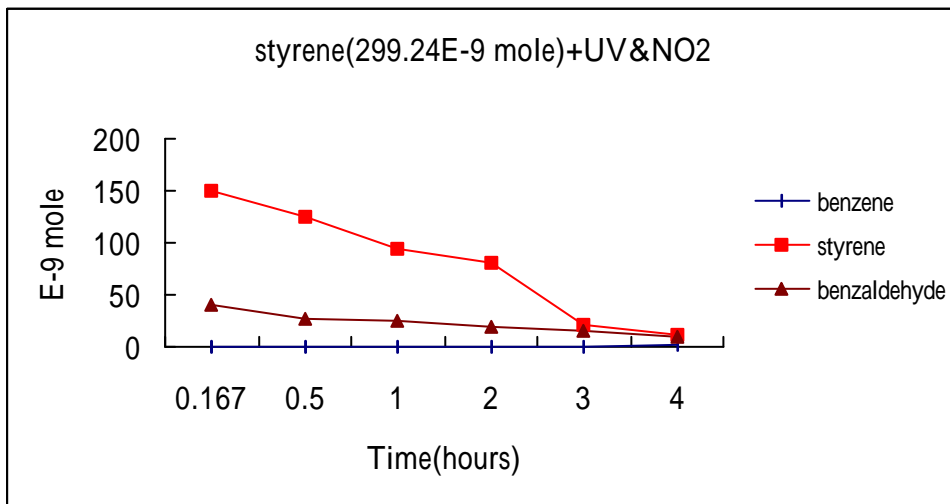
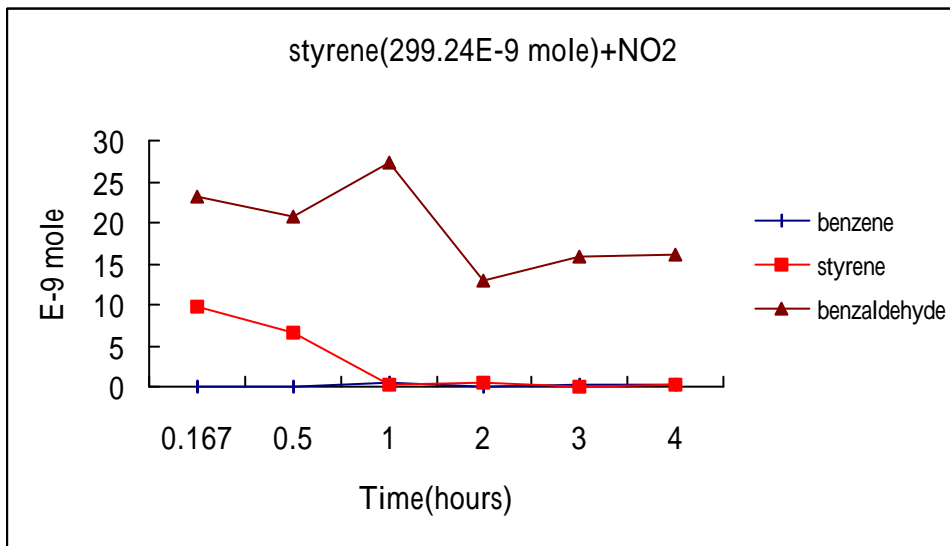
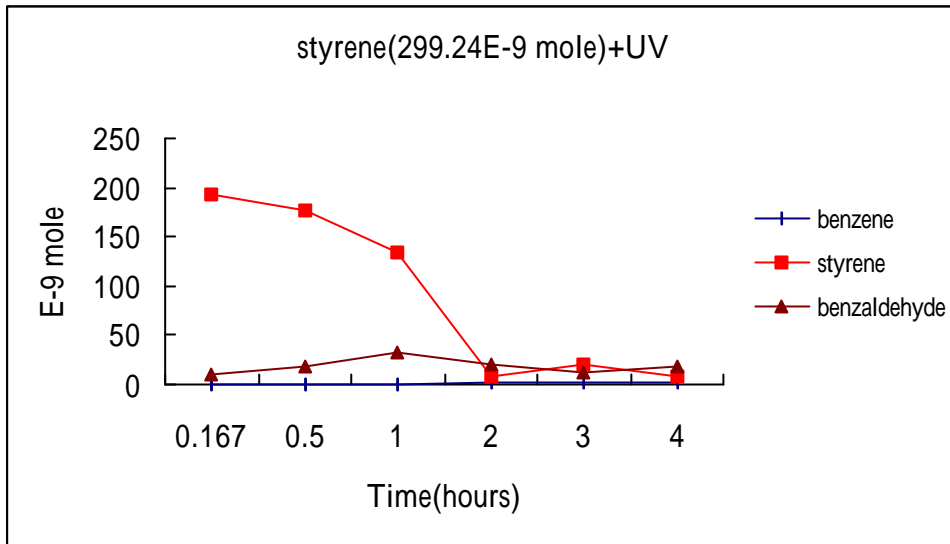
圖二十四 苯乙烯暴露 NO_2 及照射 UV 產生化合物之濃度



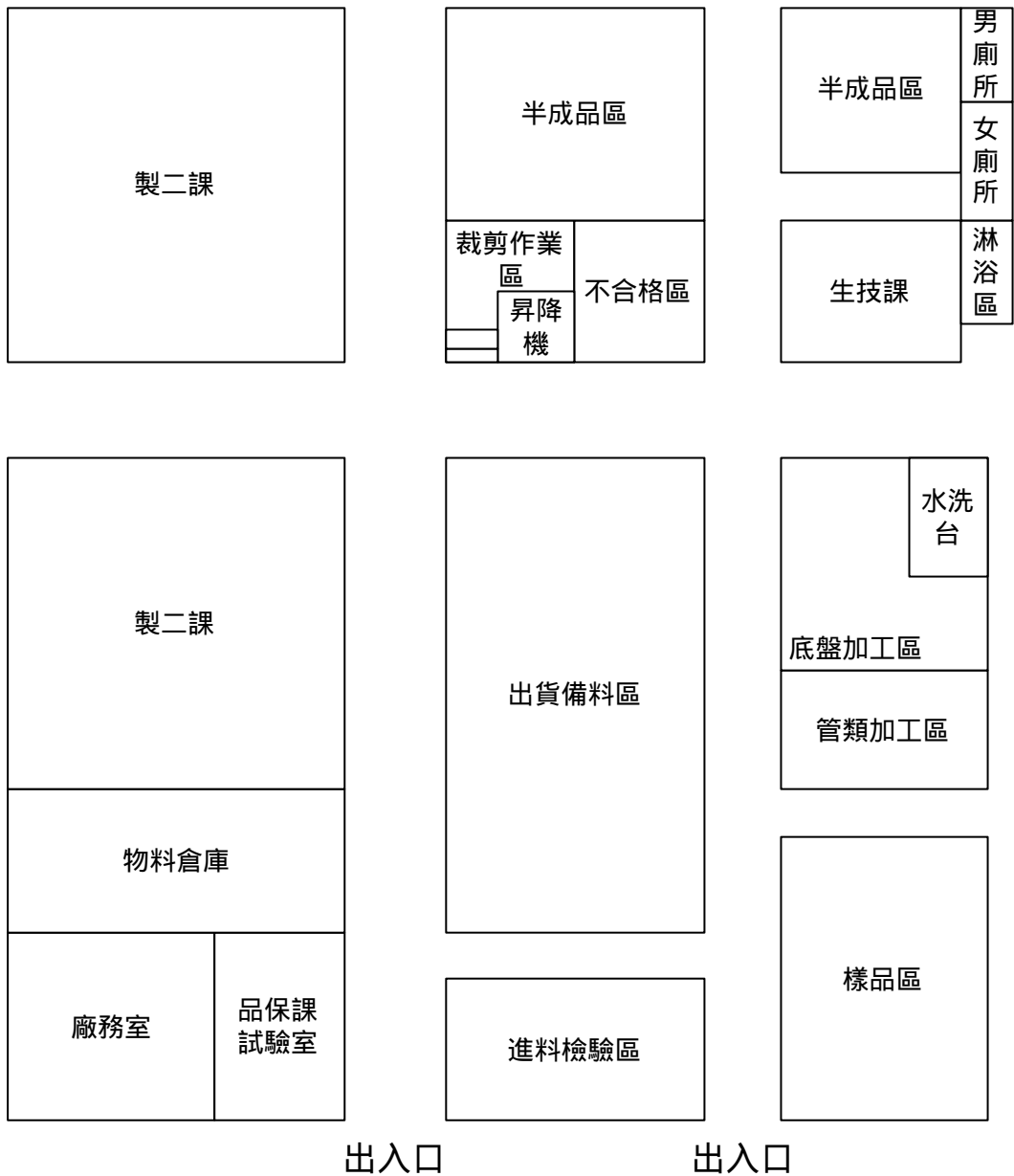
圖二十五 低濃度苯乙烯(2.07ppm)在不同條件下產生之化合物濃度分析



圖二十六 中濃度苯乙烯(6.22ppm)在不同條件下產生之化合物濃度分析

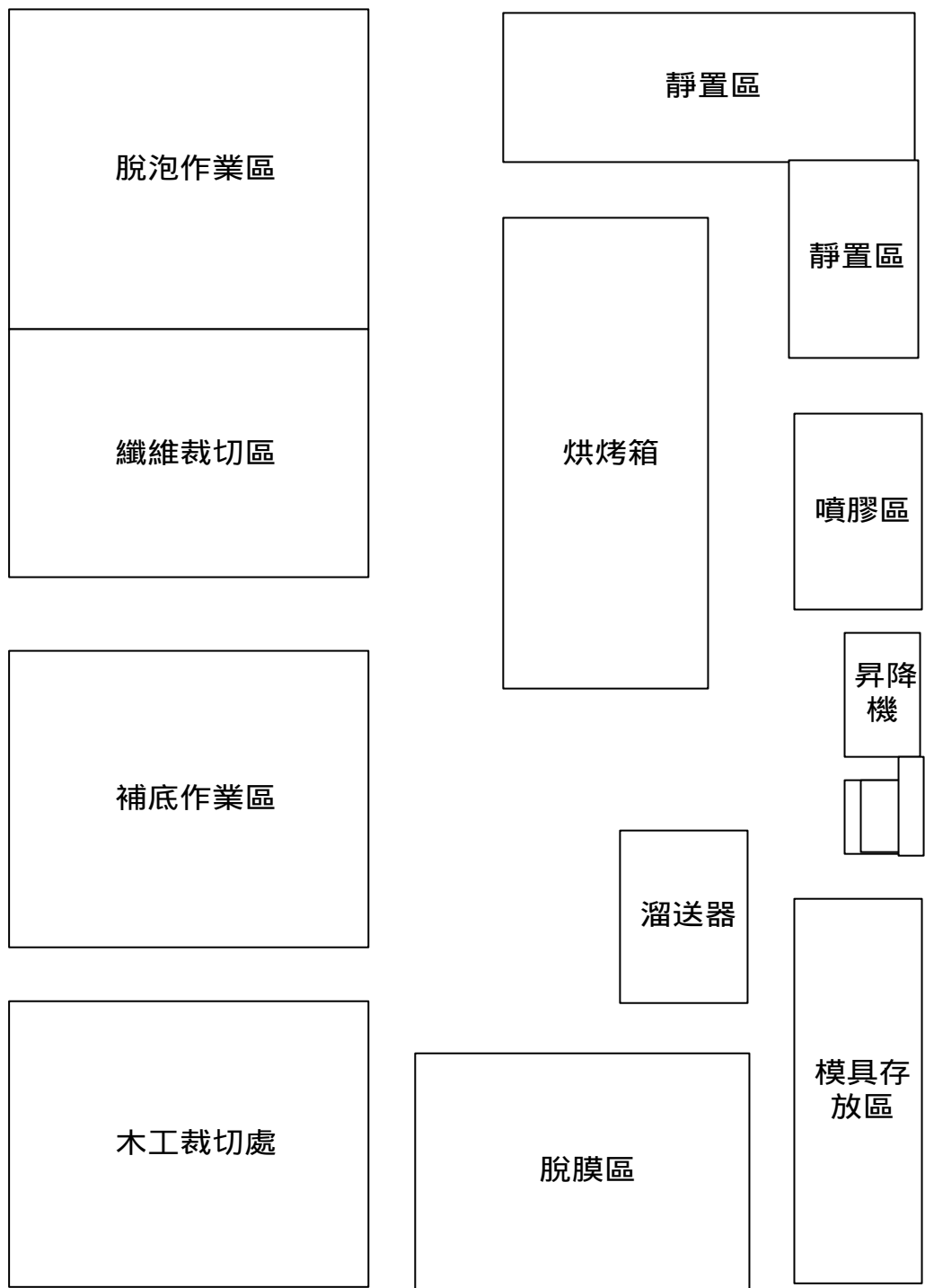


圖二十七 高濃度苯乙烯(12.44ppm)在不同條件下產生之化合物濃度分析



一樓作業
區

附圖一 苯乙烯作業工廠一樓廠區平面配製圖



二樓作業區

附圖二 苯乙烯作業工廠二樓廠區平面配製圖

附錄 C

參考文獻

-
1. 經濟部統計處(1979~1984).中華民國台灣工業生產統計月報.
 2. 國貿局海關總稅務司署(1979~1984).進出口貨品統計月報.
 3. NIOSH.Criteria for a recommended standard "Occupational Exposure to Styrene". September 1983.
 4. Hannu.H. Styrene its experimental and clinical toxicology. Scand J Work Environ & Health, 2 : 104-113(1978).
 5. Zdenk.B. Styrene its metabolism and the evaluation of hazard in industry. Scand J Work Environ & Health, 2 : 95-103(1978).
 6. Baker.R.A. Threshold odor of organic.J Am Water Workers Assoc, 55 : 913-916(1963).
 7. Michael.S.C. Extent of exposure to styrene in the reinforced plastic boat making industry. NIOSH March(1982).
 8. Leibman.K.C. Metabolism and toxicity of styrene.Environ Health Perspect, 11 : 115-119(1975).
 9. Fernandez.J.G, Caperos.J.R. Exposition and styrene experiment absorption excretion pulmonia of human. Int Arch Occup Environ Health, 40 : 1-12(1977).
 10. Withey.J.R, et al. The distribution and pharmacokinetics of styrene monomer in rats by the pulmonary route. J.Environ.Pathol&Toxicol, 2:1329-1342(1979).
 11. 邱詩韻(1999).苯乙烯作業勞工健康影響評估,中國醫藥學院碩士論文。
 12. Keith.L.H,Walters.D.B (Eds.). Compendium of Safety Data Sheets for Research and IndustrialChemicals, Part VI; VCH Publishers, Deerfield Beach, 3178-3179(1987).
 13. Budavari.S, O'Neil.M.J, Smith.A, Heckelman.P.E (Eds.). The Merck

-
- Index, 11th ed. Merck & Co., Inc., Rahway, NJ, p. 1397(1989).
14. Howard.P.H. Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals, Vol I : 490-498(1989).
 15. Agency for Toxic Substance and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Styrene,U.S. Public Health service 7-75 (1990).
 16. 藍福良(1986).勞工苯乙烯暴露危害之研究--以遊艇工業作業環境為調查對象.
 17. 郭錦堂,石東生,周瑞淑,黃灶生,戴如淳(1994).職業性苯乙烯暴露勞工尿檢體之生物偵測技術研發.
 18. 勞工安全衛生研究所(1996).表面塗裝業混存有害物質-甲苯、二甲苯、苯乙烯、醋酸丁酯之熱脫附/氣相層析分析方法研究.
 19. 勞工安全衛生研究所(1996).ABS 熱脫附同步採樣分析方法研究.
 20. 勞工安全衛生研究所(1997).丙烯腈與苯乙烯單體運儲熱危害防制對策之探討.
 21. National Institute for Occupational Safety and Health. Criteria for a Recommended Standard-Occupational Exposure to Styrene. DHHS (NIOSH) Pub. NO. 83-119; NTIS Pub. No. PB-84-148-295. National Technical Information Service, Springfield, VA (1983).
 22. Ikeda.M, Koizumi.A, Miyasaka.M et al. Styrene Exposure and Biologic Monitoring in FRP Production Plants. Int Arch Occup Environ Health, 49: 325-339 (1982).
 23. U.S. Environmental Protection Agency. Health and Environmental Effects Profile for Styrene. Office of Research and Development, U.S. EPA, Washington, D.C. ECAO-CIN-P103(1984).
 24. Seppalainen.A, Harkonen.H. Neurophysiological finding among workers Occupation exposure to styrene.Scand J Work Environ Health, 3 : 140-146(1976).

-
25. Milvy.P, Garro.A.J. Mutagenic activity of styrene oxide a presumed styrene metabolite. *Mut Res*, 40 : 15-18(1976).
 26. Andersson.H.C. et al. Chromosomal aberration and sister chromatid exchanges in lymphocytes of man occupationally exposed to styrene in a plastic boat factory. *Mut Res*, 73 : 387-401(1980).
 27. Hemmink.K. et al. Spontaneous abortions among female chemical workers in Finland. *Int Arch Occup Environ Health*, 45 : 123-26 (1980).
 28. Kankaanpae et al. The effect of maternally inhaled styrene on embryonal and fetal development in mice and Chinese Hamsters. *Acta Pharmacol Toxicol*, 47 : 127-29(1980).
 29. Agency for Toxic Substances and Disease Registry(ATSDR). Toxicological Profile for Styrene. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA, 140 pp(1992).
 30. Mutti.A, Mazzucchi.A, Rustichelli.P, Frigeri.G, Arfini.G, Franchini. I. Exposure-effect and exposure-response relationships between occupational exposure to styrene and neuropsychological functions. *Am J Ind Med*, 5(4) : 275-86(1984).
 31. Odkvist.L.M, Larsby.B, Tham.R, Ahlfeldt.H, Andersson.B, Eriksson. B, Liedgren.S.R. Vestibulo-oculomotor disturbances in humans exposed to styrene. *Acta Oto-Laryngologica*, 94 : 487-493(1982).
 32. Lauwery.R.R, Hoet.P. Industrial chemical exposure : Guidelines for biological monitoring. Second edition(1993).
 33. Muijser.H, Hoogendijk.E.M, Hooisma.J. The effects of occupational exposure to styrene on highfrequency hearing thresholds. *Toxicology*, 49(2-3) : 331-40(1988).
 34. Bergamaschi.E, Smargiassi.A, et al. Immunological changes among workers occupationally exposed to styrene. *Int Arch Occup Environ*

-
- Health, 67(3): 165-71(1995).
35. Hallier.E, Goergen.H.W, et al. Intervention study on the influence of reduction of occupational exposure to styrene on sister chromatid exchanges in lymphocytes. *Int Arch Occup Environ Health*, 66(3): 167-72(1994).
 36. Lemasters.G.K,Carson.A,Samuels.S.J. Occupational styrene exposure for twelve product categories in the reinforced-plastics industry. *Am Ind Hyg Assoc J*,46(8):434-441 (1985).
 37. Lemasters.G.K, Samuels.S.J, Morrison.J.A,Brooks.S.M.Reproductive outcomes of pregnant workers employed at 36 reinforced plastics companies.II. Lowered birth weight. *J Occup Med*, 31(2): 115- 20 (1989) .
 38. Yager.J.W,Paradis.W.M,Rappaport.S.M. Sister-chromatid exchanges in lymphocytes are increased in relation to longitudinally measured occupational exposure to low concentrations of styrene. *Mutat Res*, 319(3):155-165(1993).
 39. Lof.A, Lundgren.E, Nordqvist.M.B. Kinetics of styrene in workers from a plastics industry after controlled exposure: a comparison with subjects not previously exposed. *Brit J Ind Med*, 43(8) : 537-43 (1986).
 40. Sedivec.V, Flek.J, Mraz.M. Urinary excretion of mandelic and phenylglyoxylic acids after human exposure to styrene vapour. *Journal of Hygiene, Epidemiol Microbio Immunol*.28(3): 241- 55 (1984).
 41. Scandinavian Expert group on limit value documentation -Styrene. *Arbete Och Halsa*,14 : 36(1979).
 42. 行政院勞工委員會(1995).勞工作業環境空氣中有害物質容許濃度標準.

-
43. 陳雲龍. 揭開紫外線的奧秘,台灣地球日出版社.
 44. Manahan.S.E. Environmental Chemistry, sixth edition. Lewis Publishers(1994).
 45. Hester.R.E, Harrison.R.M. Volatile organic compounds in the atmosphere .Issue in Environmental Science and Technology.
 41. P.W.J.M Boumans. Inuctively coupled plasma emission spectroscopy, John Wiley & Sons(1985).
 47. Keith.L.H, et al. Principles of environmental analysis. Anal Chem, 55: 2210(1983).
 48. 國科會精儀中心(1992).質譜分析術專輯.
 49. Eller.P.M, Cassinelli.M.E. NIOSH Manual of Analytical Methods, U.S.Dept.of Health and Human Services(1994).
 50. Stewart.R, Dodd.H, Baretta.E, Schaffeer.A. Human exposure to styrene vapor. Arch Environ Health,16:656(1968).
 51. Pezzagno.G, Imbriani.M, et al. Urinary concentration,enviromental concentration, and respiratory uptake of some solvents : Effect of the work load. Am Ind Hyg Assoc J, 49(11): 546-552(1988).
 52. 池田正之(1970). 曝露指標用尿中代謝物定量法, 勞動衛生 11(7):45-52.
 53. Slob. A. A new method for determination of mandelic acid excretion at low level styrene exposure. Br.J.Ind.Med, 30:390-393 (1973).
 54. Sollenberg.J. Analytical isotachopheresis in biological monitoring of exposure to industrial chemicals. J.chromatog, 545:369-374(1991).
 55. Gori-GP,et al. Gas chromatographic determination of urinary styrene metabolites using a protective derivatization for phenylglyoxylic acid. Biological monitoring of exposure to chemicals. Organic Compounds, M.H. Ho and H.K. Dillon, New York, John Wiley and Sons, :169-374.
 56. Nakajima.T, Elovaara.E,Gonzales.F.J,Gelboin.F.J,Vainio.H,Aoyama.T.

-
- Characterization of the human cytochrome P450 isozymes responsible for styrene metabolism. In Butadiene and Styrene: Assessment of Health Hazards, IARC Scientific Publication No.127(Edited by Sorsa M,et al.),pp.101-108.International Agency for Research on Cancer,Lyon.
57. Csanady.G.A, Mendrala.A.L, Nolan.R.J, Filser.J.G. A physiologic pharmacokinetic model for styrene and styrene-7,8-oxide in mouse, rat and man. *Arch Toxicol*,68:143-157(1994).
 58. Filser.J.G, Schwegler.U, Csanady.G.A, Greim.H, Kessler W. Species-specific pharmacokinetics of styrene in rat and mouse. *Arch Toxicol*,67:517-530(1993).
 59. Korn.M, Gfrorer.W, Filser.J.G, Kessler.W. Styrene-7,8-oxide in blood of workers exposed to styrene. *Arch Toxicol*,68:524-527(1994).
 60. Mendrala.A.L, Langvardt.P.W, Nitschke.K.D, Quast.J.F, Nolan.R.J. In vitro kinetics of styrene and styrene oxide metabolism in rat, mouse and human. *Arch Toxicol*,67:18-27(1993).
 61. Rappaport.S.M, Yeowell.C.K, Bodell.W, Yager.J.W, Symanski.E. An investigation of multiple biomarkers among workers exposed to styrene and styrene-7,8-oxide. *Cancer Res*, 56: 5410-5416(1994).
 62. Nylander.L.A, Kupper.L.L, Rappaport.S.M. An investigation of factors contributing to styrene and styrene-7,8-oxide exposures in the reinforced-plastics industry. *Ann Occup Hyg*, 43(2):99-109(1999).
 63. Atkinson.R. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds. *J Physi Chem Ref Data*, Monograph 1:1-246(1989).
 64. Atkinson.R. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the NO₃ radical with organic compounds. *J Physi Chem Ref Data*, 20:459-507(1991).

-
65. Atkinson.R, Aschmann.S.M. Products of the gas-phase reactions of aromatic hydrocarbons :effect of NO₂ concentration. Int J Chem Kinet, 26:929-944(1994).