

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

聚月尿樹酯作業勞工暴露異氰酸鹽之調查研究

計畫類別：個別型計畫

整合型計畫

計畫編號：90-IS-10

執行期間：90年1月1日至90年12月31日

計畫主持人：陳連輝

共同主持人：

計畫參與人員：葉慧容

執行單位：工業安全衛生系

中華民國九十一年一月 日

聚脲樹酯作業勞工暴露異氰酸鹽之調查研究

計畫編號：90-IS-10

執行期間：90年1月1日至90年12月30日

主持人：陳連輝

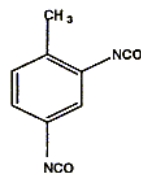
計畫參與人員：葉慧容

一、中文摘要

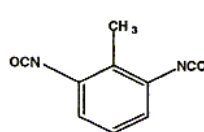
二異氰酸甲苯 (toluene diisocyanate, TDI) 在工業上主要作為製造聚氨基甲酸乙酯 (polyurethane, PU) 類產品製造。文獻上指出 TDI 可引發職業性氣喘及過敏性肺炎等。氣膠 TDI 之粒徑大小與健康效應有關，目前我國勞委會所公佈採樣分析建議方法—全塵量採樣方法，可能無法評估勞工外在暴露量。本研究選定 PU 樹脂、泡綿三家工廠中 TDI 高暴露區，根據 OSHA 42 方法以 37 mm filter cassette、IOM sampler 及 cyclone 實施區域採樣及分析，評估氣膠 TDI 之可吸入性 (inhalable) 及可呼吸性 (respirable) 等特定粒徑氣膠 (size-selection aerosol) 濃度分佈。結果顯示 37 mm cassette /IOM 濃度值的比值 (ratio) 不一致，且 cyclone /IOM 濃度比值大於 1，不符合學理，需進一步探討影響因素。

二、計畫緣由與目的

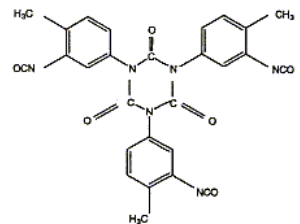
二異氰酸鹽類 (diisocyanate) 主要為兩大類，一為脂肪族異氰酸鹽 (aliphatic diisocyanate)，一為芳香族異氰酸鹽 (aromatic diisocyanate)。芳香族異氰酸鹽比脂肪族異氰酸容易反應，在工業上使用最多的芳香族異氰酸鹽為 TDI。TDI 化性非常活潑，主要原因為含有兩個異氰酸鹽根 (-NCO)，異氰酸鹽根之電子構造是由“共振混成 (resonance hybride)”組成，TDI 化學結構如圖：



2,4-TDI (monomer)



2,6-TDI(monomer)



Polyisocyanate

TDI 因二個異氰酸鍵結位置不同，可以分為 2,4-與 2,6-TDI，作業環境中很少有 100%之 2,4-TDI 存在，一般工業界所使用的是 TDI-80 (80%2,4-TDI、20%2,6-TDI) 或 TDI-65 (65%2,4-TDI、35%2,6-TDI) [1]。TDI 在室溫下是液態且易揮發，熔點是 19.5~21.5°C，沸點是 251°C，比重 1.22 (25°C)，蒸氣壓在 20°C 時約 0.01mmHg，log k_{ow} 為 0~1，顏色為無色到淡黃色，略帶刺鼻的水果香甜味，平時安定性佳，但遇水、醇類、酸、鹼，會有極劇烈的揮發放熱反應[1]。TDI 用途十分廣泛，主要作為聚氨基甲酸乙酯 (polyurethane, PU) 之製造，其產品的種類眾多，包括：泡綿、塗料、樹脂、合成皮、黏著劑、抗腐蝕劑等。

TDI 於特定化學物質危害預防標準屬丙類第一種物質。在動物實驗中 TDI 為致

腫瘤物，但尚未顯示二異氰酸甲苯之職業暴露與癌症有關[2]，國際癌症中心（International Agency for Research on Cancer, IARC）將 TDI 分類為 2B group。對人體健康的主要危害為造成職業性氣喘、嚴重肺部刺激、阻塞及致敏性肺炎（Hypersensitivity pneumonitis, HP）等。

為保障有害物作業勞工健康，現今二異氰酸甲苯（2,4-TDI）的容許濃度在美國職業安全衛生署（Occupational Safety and Health Administration, OSHA）所訂之最高容許濃度為 0.02ppm，我國勞工委員會則為最高容許濃度 0.005ppm。美國政府工業衛生技師協會（American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH）規定 2,4-TDI、2,6-TDI 或 2,4-及 2,6-TDI 混合物的 TLV-TWA 是 0.005ppm，STEL-TLV 是 0.02ppm。

氣膠（aerosol）對呼吸道所造成危害，除與濃度、化學組成成分有關外，亦與氣膠之穿透力（penetration）及最終沉積（deposition）位置有關，穿透力及沉積處依粒徑大小而定。粒徑大者在呼吸道表面沉積機制可能以慣性衝擊，而對粒徑小於 0.5 μ m 而言，擴散為最主要的沉積機制。鑒於此，目前 ACGIH 建議粉塵微粒的暴露標準（TLV），不應根據總粉塵量，而應以與人體健康危害有關的粒徑大小的量來決定，分為可吸入性粉塵（Inhalable Particulate Mass, IPM）、入胸性粉塵（Thoracic Particulate Mass, TPM）及可呼吸性粉塵（Respirable Particulate Mass, RPM）三種 TLV 值

目前並無文獻指 TDI 之暴露劑量與效應關係，此可能與目前採樣方法無法有效區別粒徑大小有關。而於 OSHA42 及陳氏[3]之建議採樣分析方法中，使用的採樣器為傳統式 37 mm cassette，此方法無法了解與人體間康相關粒徑濃度，又經研究指出這種採樣器採樣結果不能代表全塵量（total dust），其原因為濾紙匣的入口對於較大微粒（30-100 μ m）無法容許如人類的鼻子和口由空中吸進一樣，而低估大微粒的粉塵，且較大粒徑 aerosol 通常會附著在濾紙匣的內壁，故建議異氰酸鹽的採樣宜使用 IOM 可吸入性氣膠採樣器（Inhalable aerosol sampler）[4]，且可在 IOM 採樣器內加裝泡綿分粒裝置以瞭解 inhalable aerosol 與 respirable dust 的比例[5]。

本研究的目的為根據 TDI 在作業環境空氣中之自然存在形態(如粒徑大小等)，在呼吸生理(如 Inhalability, deposition allocation 等)的考量下，了解不同製程下 vapor/aerosol 比例暨建立與合乎人體呼吸生理特定粒徑（size-selective）之 TDI 氣膠採樣方法。

三、結果與討論

以三種氣膠採樣器針對一家生產泡綿、二家工廠生產 PU 樹脂，總計三家工廠，實施作業環境測定，以區域採樣為原則。結果顯示 37 mm cassette /IOM 濃度值的比值（ratio）不一致（表 1~4），且使用 cyclone /IOM 濃度比值大於 1（表 3~4），不符合學理可能因素為：(1)樣品採樣時間過長，超過濾紙負載；(2)因-NCO 為一化性活潑不穩定物質，採樣時必須使之安定化，IOM sampler 使用直徑 25mm 濾紙，而 cyclone 則為 37mm 濾紙，兩者濾紙上塗敷可供安定化衍生劑雖然皆為 1mg，但因濾紙面積不同，故可供 TDI 反應之面積亦不同；(3)分析問題：無分析

IOM sampler 內壁。(4)其他因素：共存物干擾、與污染源距離、溼度及樣本污染等。

因測定結果不合理及樣本數太少，無法比較採樣器之測定結果。在未來採樣分析擬以短時間多樣本採樣、克服 IOM sampler 內壁塗敷衍生劑問題並能分析 IOM sampler 內壁。

Table1. TDI concentration by area sampling(ppb) (Plant 1-PU Foam)

	2,4-TDI			2,6-TDI		
	37mm cassette	IOM	Ratio (37mm/IOM)	37mm cassette	IOM	Ratio (37mm/IOM)
1	3.2	5.3	0.6	3.4	5.8	0.6
2	1.0	1.4	0.7	1.1	2.1	0.5
3	4.9	6.3	0.8	5.8	7.5	0.8
4	0.6	1.0	0.6	0.8	1.2	0.7
5	1.1	3.5	0.3	1.4	3.9	0.4
6	1.1	1.1	1.0	1.2	1.2	1.0
Mean±SD	1.9±1.7	3.1±2.3	0.7±0.2	2.3±2.0	3.6±2.6	0.7±0.2
GM±GSD	1.5±3.4	2.4±3.6	0.6±1.7	1.8±3.3	2.8±3.4	0.6±1.5

Table2. TDI concentration by area sampling(ppb) (Plant 2-PU resin)

	2,4-TDI			2,6-TDI		
	37mm cassette	IOM	Ratio (37mm/IOM)	37mm cassette	IOM	Ratio (37mm/IOM)
1	38.8	36.3	1.1	26.2	26.3	1.0
2	2.2	4.1	0.5	0.8	1.0	0.8
3	0.3	0.1	2.9	0.3	0.1	3.2
4	1.1	0.1	8.6	0.1	0.1	0.9
5	0.1	0.1	1.4	0.04	0.1	0.8
Mean±SD	8.5±16.9	8.1±15.9	2.9±3.3	5.5±11.6	5.5±11.6	1.4±1.1
GM±GSD	1.3±9.4	0.7±11.6	1.8±4.6	0.4±11.1	0.4±11.4	1.1±2.6

Table3. 2,4-TDI concentration by area sampling(ppb) (Plant 3-PU resin)

	37mm cassette	IOM	Cyclone	Ratio (37mm/IOM)	Ratio (37mm/cyclone)	Ratio (IOM/cyclone)
1	--*	2.7	1.9	--*	--*	1.4
2	0.3	0.1	0.4	3.6	0.9	0.3
3	1.4	0.4	0.5	3.8	3.0	0.8
4	1.4	0.5	--*	2.8	--*	--*
5	4.0	1.6	2.7	2.5	1.5	0.6
Mean±SD	1.8±1.6	1.1±1.1	1.4±1.1	3.2±0.6	1.8±1.1	0.8±0.5
GM±GSD	1.3±4.5	0.6±5.8	1.0.96±4.3	3.1±0.8	1.6±2.6	0.6±0.4

* 無效樣本

Table 4. 2,6-TDI concentration by area sampling(ppb) (Plant 3-PU resin2)

	37mm cassette	IOM	Cyclone	Ratio (37 mm/IOM)	Ratio (37 mm/cyclone)	Ratio (IOM/cyclone)
1	--*	1.3	1.37	--*	--*	0.9
2	0.2	0.1	0.24	2.88	0.96	0.4
3	1.1	0.2	0.37	5.43	3.08	0.5
4	1.0	0.5	--*	2.19	--*	--*
5	2.2	0.9	1.85	2.52	1.17	0.5
Mean±SD	1.1±0.8	0.6±0.5	1.0±0.8	3.3±1.5	1.7±1.2	0.6±0.2
GM±GSD	0.8±4.1	0.4±4.8	0.7±4.3	3.1±1.7	1.5±2.6	0.6±3.8

* 無效樣本

四、參考文獻

1. Walters K, et al. The National Toxicology Program's. Lewis Publishers. 1992.
2. NIOSH ALERT : Asthma and Death from diisocyanate exposure. DHHS(NIOSH) Publication 1996; No.96-111.
3. 陳美蓮、毛義方、汪禧年：二異氰酸甲苯採樣分析技術研究。行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所，1998。
4. Health and Safety Executive [1994].MDHS 25/2,methods for the determination of hazardous substances: organic isocyanate in air. Sheffield, U.K.: Occupational Medicine and Hygiene Laboratory, Health and safety Executive.
5. Rudzinski WE, et al. A comparison of solid sampler methods for the determination of Hexamethylene based. Am Ind Hyg Assoc J 2001, 62: 246-50.