

論文

醬菜醃漬槽揮發性氣體監測—實驗室醃漬模擬

賴全裕¹ 吳宗哲^{1**} 湯豐誠² 顏有利³ 蔡詩偉⁴ 湯大同⁵ 吳幸娟⁵

¹中山醫學大學職業安全衛生學系

²彰化基督教醫院職業醫學科

³聯合大學環境與安全衛生工程學系

⁴台灣大學環境衛生研究所

⁵行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所

摘要

本研究於醬菜醃漬過程進行槽內氣體採樣及分析，瞭解可能產生之氣體成份及濃度，推測導致過去醬菜槽作業勞工死傷的關鍵有害氣體及原因，提供政府未來改善、輔導產業之策略方針，以降低危害事故發生。

研究以實驗室模擬蔬菜醃製過程，配合使用直讀式儀器--可攜式紅外光吸收光譜儀 (Mini InfraRed Analyzer, MIRAN-IR) 針對不同醃製天數及攪拌流程中槽體內的氧氣、甲烷、二氧化碳、硫化氫及氨氣或其餘相關氣體進行測定為主，並以鐵氟龍捕集袋捕集揮發性氣體，再以氣相層析儀分析為輔。醃製槽體選擇防酸蝕為主，其槽體大小約為高1.32公尺，長0.8公尺，寬0.58公尺之矩形桶。醃製主要以白蘿蔔進行，醃製方法參考醃製廠商傳統作法進行。

交叉比對MIRAN-IR、多氣體攜帶型檢測儀器 (Portable Multi Gas Monitor, Q-RAE)、檢知管與氣體層析質譜儀之分析結果，約有十種氣體：一氧化碳 (Carbon Monoxide, CO)、二氧化碳 (Carbon Dioxide, CO₂)、羧酸硫化物 (Carboxylic Sulfide, COS)、二氧化硫 (Sulfur Dioxide, SO₂)、二硫化二甲基 (Dimethyl Disulfide, DMDS)、三硫化二甲基 (Dimethyl Trisulfide, DMTS)、乙醛 (Ethylaldehyde)、乙醇 (Ethanol)、苯 (Benzene)、甲苯 (Toluene) 會在醃漬過程產生。另外，滷水之攪動也會增加這些氣體之逸散。

結論建議在換缸或取出醃漬半成品時，應加強進行強風吹入醃漬槽之機械稀釋換氣，稀釋槽底累積之有害性氣體。

關鍵字：醃漬、揮發性氣體、直讀式、監測、危害

民國96年4月30日收稿，96年6月20日修稿，96年8月24日接受。

通訊作者：賴全裕，中山醫學大學職業安全衛生學系，402台中市南區建國北路一段110號學人樓511室，聯絡電話：04-24730022 ext 11823，傳真：04-24718498，e-mail: cylai@csmu.edu.tw。

**現就讀於高雄醫學大學職業安全衛生研究所

前言

醃漬是自古以來人類典型保存食物的方法，醃漬食品仍為現代生活中的食品來源之一。醃漬過程中仍存在某種程度的危機，尤其是對工廠中的勞工而言，受到醬菜儲存槽中有害、窒息性的揮發性氣體威脅，可能會導致他們中毒抑或缺氧而造成危害。

本研究於醬菜醃漬過程進行槽內氣體採樣及分析，瞭解可能產生之氣體成份及濃度，推測導致過去醬菜槽作業勞工死傷的關鍵有害氣體及原因，提供政府未來改善、輔導產業之策略方針，以降低危害事故發生。

1. 蔬菜醃漬業介紹

醃菜乃是蔬菜經食鹽浸漬處理後產生蔬菜內外部汁液滲透壓變化，造成蔬菜組織細胞的破壞而軟化肉質，並藉用微生物所生成之酵素的作用，或另加各式調味原料，以製成各種適口風味及兼具久貯效用之醃菜[1]。

醃菜過程繁殖之微生物，主要是細菌類，此外尚包含部分酵母菌類和黴菌類。細菌類中以乳酸菌為主，包含*Lactobacillus Cucumeris*, *Lactobacillus Plantarum*, *Lactobacillus Brevis*等，在酸味強之蔬菜醃製品中常可發現[2]。合適的醃酵條件，依乳酸菌菌種不同而異，一般而言在48~50°C缺氧的環境下，乳酸菌繁殖情況較佳。乳酸菌醃酵作用在正常情況下可產生乳酸，乙醇(Ethanol)及二氧化碳(Carbon Dioxide, CO₂)。但若由混雜的乳酸菌群醃酵時，則除生成乳酸，乙醇及二氧化碳外，尚會副生成醋酸、琥珀酸、氫氣等[3]。

根據文獻中指出，在蘿蔔醃漬過程中，

蘿蔔主要產生之辛辣成分為4-甲基硫-3-丁烯基-異硫氰酸鹽(4-methylthio-3-butenyl-isothiocyanate)，此成分乃是在蘿蔔碎裂之組織中，一種非揮發性之硫配醣體(Glucosinolate)經由硫配醣體酵素(Myrosinases)之作用而產生的，伴隨生成的有亞硝酸鹽(Nitriles)[4]。蘿蔔打碎時有異硫氰酸鹽(Isothiocyanates)及亞硝酸鹽，但是如不迅速將酵素抑制，此等成分將顯著減少，並伴隨有揮發性之硫醇(Thiols)產生。當蘿蔔被打碎時，硫配醣體被水解成不穩定之大豆異黃酮(去醣基)(Aglycones, thiohydroxamic-o-sulphonates)，此化合物再重新組合成異硫氰酸鹽及亞硝酸鹽，在反應過程中，硫烯基甲醚(Methylthioalkenyl Ether)可再轉變成甲硫醇(Methanethiol)、及二硫化二甲基(Dimethyl Disulfide, DMDS)。甲硫醇在空氣中部分也會轉換成二硫化二甲基[5]；而異硫氰酸鹽之官能基則被水解成羧酸硫化物(Carboxylic Sulfide, COS)[6]。

2. 蔬菜醃漬業之人體危害

蔬菜醃漬的過程所使用的原料或產生的物質對醃漬工人健康危害的研究相當少。這些研究中主要是探討蔬菜醃漬工人肺部健康的情形[7,8]。Zuskin首先在1993年針對克羅埃西亞的醃漬工人進行呼吸道症狀調查及肺功能的評估，並於2年後進行追蹤研究。在其1993年的研究中指出，醃漬工人的呼吸道症狀明顯高於非曝露的控制組，並且顯示醃漬過程會造成醃漬工人肺功能的危害。在後續的追蹤研究中，更進一步顯示醃漬工人肺功能會加速惡化。總和其研究，醃漬工人肺健康的危害應可被確認，而這可能與工人吸入醃製過程中所產生的酸性氣體與

氣膠有關。至於其他器官危害的研究，包含食入醃漬製程中所存在物質，如醋或乙酸，所造成的過敏反應。但這些研究並非針對醃菜工人而是以臨床病人為主要研究對象[9,10]。

3. 醬菜鹽漬作業之局限空間危害

國內最近發生數起蔬菜醃漬作業的工安事故，造成勞工死傷的慘劇。根據現場醃漬槽內空氣成份探勘測定，發現醬菜槽內存在較一般大氣環境百分比高的氨氣 (Ammonia, NH_3)、二氧化碳及含硫氣體等，經數次翻攪後接近槽內液面附近測得的二氧化碳濃度高達4%。顯見在醃製過程中無論是攪拌動作或浸泡液面，皆會產生揮發性有毒氣體或窒息性氣體。而此次事件調查中也發現，雖然槽底二氧化碳已達到可影響人體之濃度(4%)，但測定過程中槽坑內氧氣含量仍維持在19.5-20.5 %之間。所以，入槽作業前如果僅測定氧氣含量檢視是否為缺氧場所，並不能避免其他有害氣體造成的工安意外。根本防治之道，還是建議先吹送新鮮空氣置換槽內空氣，並持續供應新鮮空氣，確保工作安全。但需注意電扇產生之風壓不一定能達到較深之槽底，應使用有八吋以上大口徑送風管之工業用送風機，風管也應有足夠長度以達到勞工工作深度[13]。

研究方法

本研究主要以實驗室模擬蘿蔔醃漬為主，配合使用直讀式儀器—可攜式紅外光吸收光譜儀 (Mini InfraRed Analyzer, MIRAN-IR 205B Series SapphIRe, Thermo Electron Corp., MA, USA.)、主動式直讀式儀器 (Q-RAE PGM-2000, RAE systems Inc., CA, USA.)、

被動式直讀式儀器 (Q-RAE PGM-2020, RAE systems Inc., CA, USA.)、氣相層析 (Gas Chromatography, GC) 及氣相層析質譜儀 (Gas Chromatography/ Mass Spectrometer, GC/MS) 針對不同醃漬天數及攪拌流程中槽體內的氧氣、甲烷、一氧化碳、二氧化碳、硫化氫及氨氣或其餘相關氣體進行測定，再作交互比對，找出真正導致勞工死傷的關鍵氣體。

實驗室模擬方法

醃漬槽體選擇防酸蝕性的塑膠桶，其槽體大小為長0.8公尺、寬0.58公尺、高1.32公尺，採樣系統圖1所示。醃漬蔬菜選擇白蘿蔔進行，每次醃漬200公斤白蘿蔔，醃漬方法比照彰化縣醃漬廠商作法，醃漬用鹽亦比照廠商使用台鹽粗鹽進行醃漬。主要作業流程如圖2所示，圖中「換缸」指移至另一個同大小漬槽；「取出」，指兩次取出過程前數個小時，即先抽出槽內漬液，幫助換缸時人員容易進入施行及曝曬時節省曝曬時間。本實驗模擬包含本土蘿蔔及進口蘿蔔醃漬，研究方法及步驟分述如下。

(1) 本土蘿蔔模擬醃漬實驗

本土蘿蔔模擬醃漬實驗，醃漬200公斤本土白蘿蔔，採樣儀器使用主動式直讀式儀器 (MIRAN-IR) 及被動式直讀式儀器 (Q-RAE PGM-2020)，MIRAN-IR採樣探針及被動式 Q-RAE 擺放於槽體中心進行偵測，為避免 MIRAN-IR採樣流量過大，造成醃漬槽內之空氣逐漸被抽出，因此將MIRAN-IR採樣儀器之排氣口回流導入原醃漬槽且可使槽內空氣均勻混合，採樣系統如圖1所示。MIRAN-IR或主動式採樣儀器之排氣口回流導入原醃漬槽之做法可行，且不影響整體濃度監測，是一大監測優

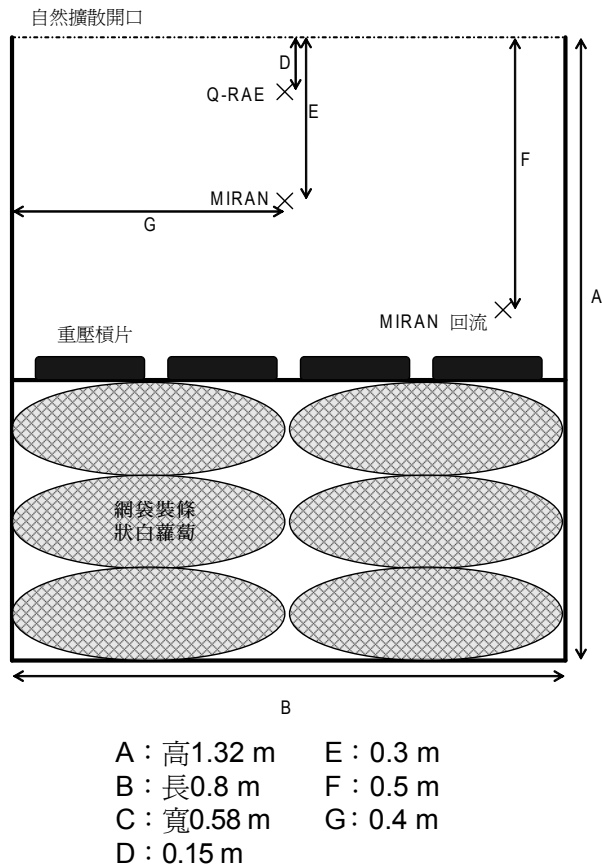


圖1 模擬醃漬之採樣系統圖

點。但是回流之後將形成模擬醃漬槽內空氣持續混合，所以採樣點無法分層次、高度別進行採樣，只能取一點進行採樣。

被動式Q-RAE儀器針對醃漬槽中 O_2 、 CO 、 H_2S 氣體濃度進行測定。主動式MIRAN-IR部分，一天分為六個時間點進行測定，各點間隔三小時，分別為AM 7:00、AM 10:00、PM 1:00、PM 4:00、PM 7:00、PM 10:00，針對醃漬槽中 CO 、 CO_2 、 SO_2 、 NH_3 、甲烷(CH_4)、三氯甲烷(Chloroform, $CHCl_3$)、硫化二甲基(Dimethyl Sulfide, DMS)、硫酸甲酯(Dimethyl Sulfate)、乙醇(Ethanol)九種氣體濃度進行測定。直讀式儀器在使用前需進行零點校正，每量測完一種氣體，進行他種氣體量測前，必須再進行零點校

大城鄉醃漬蘿蔔流程

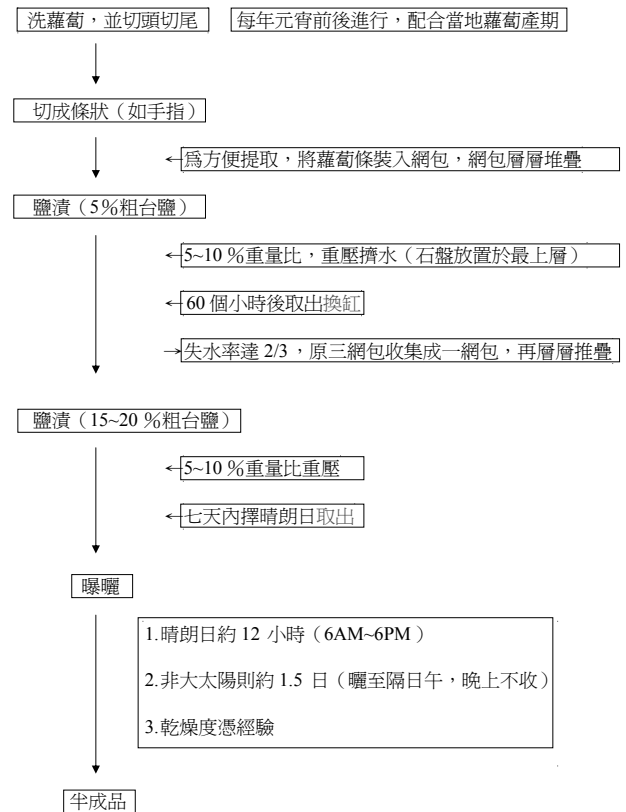


圖2 蘿蔔醃漬流程圖(彰化縣醃漬工廠一般作業程序)

正。而在濕度的影響方面，由於MIRAN-IR可以進行濕度之校正補償，所以在測量前必須依照操作手冊進行儀器之濕度補償校正。

模擬醃漬與實際工廠採樣最大的差異在於醃漬總量不同，於揮發氣體之濃度表示方面，應換算成單位蘿蔔重量之氣體產生量較為合理，並推算氣體所散佈於醃漬槽之總體積為宜。且依工廠發生危害之階段進行模擬採樣，所以將實驗過程分為三階段，第一階段為開始醃漬至換缸前，其醃漬槽中含有滷水，第二階段為換缸後至醃漬槽中滷水抽出前，其醃漬槽中亦含有滷水，第三階段為醃漬槽中滷水抽出，並將重壓物取出，只剩餘白蘿蔔在醃漬槽中持續發酵，醃

漬槽中不含滷水，也是模擬工廠發生危害之階段進行醃漬並採樣。

使用之MIRAN-IR原理是藉由空氣組成分子中，能吸收紅外線能量的特別頻率分子，其對紅外線吸收程度的不同，而偵測出此分子類型，因此共振是紅外線分析的關鍵。不同的氣體分子在不同的頻率振動，就會有不同的紅外線波長與之對應。這種方法是透過不同的紅外線波長分析而來的[15]

主動式直讀式儀器(Q-RAE PGM-2000)、被動式直讀式儀器(Q-RAE PGM-2020)為電化學式直讀式儀器，可於溫度-20 °C~45 °C、濕度0 %~95 %間進行偵測，其可同時測定O₂、CO、H₂S、爆炸性氣體與蒸汽(Combustible Gases & Vapors, LEL)之濃度並紀錄。

此外，亦利用真空不鏽鋼瓶(Canister)採集空氣樣本進行GC/MS分析，為了避免瞬間將醃漬槽內之揮發性氣體全部抽完，影響直讀式儀器之連續偵測，所以真空不鏽鋼瓶每次採集之氣體為每一醃漬階段末期，在直讀式儀器偵測完後，立即採樣。

在滷水分析部分，抽取第一、二階段醃漬槽中之滷水進行分析，分析方法為簡易水中揮發性分析方法，將滷水先稀釋10倍，再取5 mL放入曝氣捕捉裝置中(以氮氣曝氣200 c.c.)，其出口連接到ENTECH 7100之濃縮裝置，然後進行GC/MS分析，其分析條件和氣體分析完全相同。

在氣體、滷水之分析確認部分，因為初步實驗分析採固相微萃取方法，並配合GC之分析，然則此種組合之分析不若GC/MS精確，故最後轉為以GC/MS進行定性偵測。本研究選擇以75 μm Carboxen-PDMS纖維進行空氣樣

本之定性分析，經插入空氣採樣裝置、同時伸出纖維暴露空氣30 min後，直接以GC/MS採行環保署標準檢測方法(NIEA A715.12B)[16]，進行定性偵測(TIC mode)。氣相層析質譜儀之條件為：氣相層析質譜儀為PE-AutoSystem XL/ TurboMass，分離管柱為DB-WAX (30m × 0.25mm SUPELCO)，管柱溫度設定為40 °C下維持20 min，之後以5 °C /min升至160 °C，並維持16 min(總分析時間：60 min)，注射口溫度維持250 °C，載流氣體(氮氣)流量為1.25 mL/min，分流比為5:1，脫附時間10 min。由於本次研究之GC/MS之分析技術限制，預計將無法檢出CO、CO₂氣體，是以這兩種氣體之檢測將主要以MIRAN，輔以QRAE及檢知管進行採樣分析。

(2) 進口蘿蔔模擬醃漬實驗

進口蘿蔔模擬醃漬實驗為醃漬200公斤進口白蘿蔔，實驗方法與步驟比照本土蘿蔔模擬醃漬。

結果與討論

(1) 本土蘿蔔模擬醃漬實驗

a. 醃漬過程之溫度、鹽度、pH值變化結果

醃漬過程其醃漬槽內溫度、鹽度、pH值之條件如圖3所示，第一階段溫度平均26.3 °C、鹽度平均2.3%、pH值平均4.73，第二階段溫度平均26.5 °C、鹽度平均20 %、pH值平均4.57，第三階段溫度平均25 °C。

b. 主動式MIRAN-IR監測結果

由於在實驗室的模擬實驗，其醃漬槽體約為一般坊間醃漬工廠的150~200分之一，醃漬重量約為一般坊間醃漬工廠的200~250分之

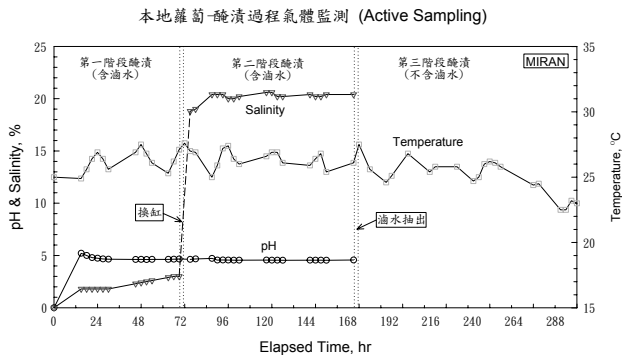


圖3 本土蘿蔔模擬醃漬實驗--醃漬槽內之溫度、鹽度、pH值變化趨勢

一。是以在本實驗中，由MIRAN等直讀式儀器所測得之濃度，皆將其換算為每公斤蘿蔔醃漬的平均揮發性氣體之重量產量，則比較容易推測在一般坊間醃漬工廠醃漬進行時，在約40~50公噸的醃漬蘿蔔重量中，若揮發性氣體產生時，在約90~125立方公尺醃漬槽體分佈時的濃度。另外，在三階段的醃漬過程中，第一階段的初步醃漬，由於蘿蔔體積仍然龐大，扣除被滷水覆蓋的部分，剩餘醃漬槽體的體積平均約為0.31 m³；第二階段醃漬的蘿蔔體積縮小，剩餘醃漬槽體的體積平均約為0.40 m³；第三階段醃漬時，滷水已經取出，剩餘醃漬槽體的體積平均約為0.43 m³，體積的變化，將使得揮發性氣體產生時，在槽體分佈的濃度也相對產生變化，因此也需要推算單位蘿蔔重量的揮發性氣體產生量，其換算公式如下所示：

$$C(\text{mg}/\text{m}^3) = C(\text{ppm}) \times \frac{M(\text{g}/\text{mole})}{24.45(\text{L}/\text{mole})} \quad (1)$$

其中，M為該有害物之分子量，24.45 L/mole則是常溫常壓（25 °C，1 atm）時一莫耳（mole）氣狀有害物所佔之體積（L）。在推算出重量產量之後，再除以醃漬蘿蔔之重量，即可推

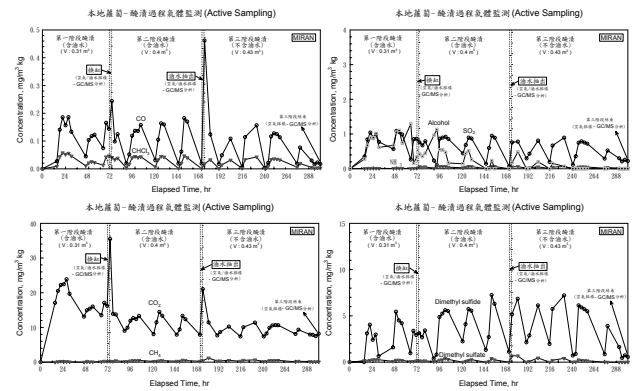


圖4 本土蘿蔔模擬醃漬實驗--MIRAN監測結果（CO、CO₂、SO₂、NH₃、CH₄、CHCl₃、Dimethyl sulfide、Dimethyl sulfate、Ethanol於換缸前後及不含滷水時濃度變化趨勢。V為醃漬槽內氣體分佈體積）

估單位蘿蔔重量的揮發性氣體產生量。

研究結果如圖4所示，由圖可發現CO、CO₂、NH₃、Dimethyl sulfide濃度於換缸及滷水抽出後有明顯之上升，其最高產量分別約達0.4617 (34.42)、35.4920 (1574.00)、0.1033 (11.86)、7.2488 (228.14) mg/m³ kg (ppm)；SO₂、Dimethyl sulfate濃度於滷水抽出後有明顯之上升，其最高產量分別約達1.0878 (25.45)、0.6773 (11.22) mg/m³ kg (ppm)；而醃漬第三階段之後，雖然滷水已經抽出，但槽內持續發酵過程的確影響勞工暴露，尤以Dimethyl sulfide及Dimethyl sulfate之濃度仍有偏高趨勢。CO₂與Ethanol在第一階段醃漬之平均產生濃度略高於二、三階段，Ethanol最高產量約達1.2901 (42.00) mg/m³ kg (ppm)；CHCl₃、CH₄雖也有產出，但其濃度變化曲線較為規律平穩，其最高產量分別約達0.0579 (0.728)、1.1847 (154.56) mg/m³ kg (ppm)。若以此推估一般坊間醃漬工廠所可能的醃漬揮發性氣體產生量，因為其醃

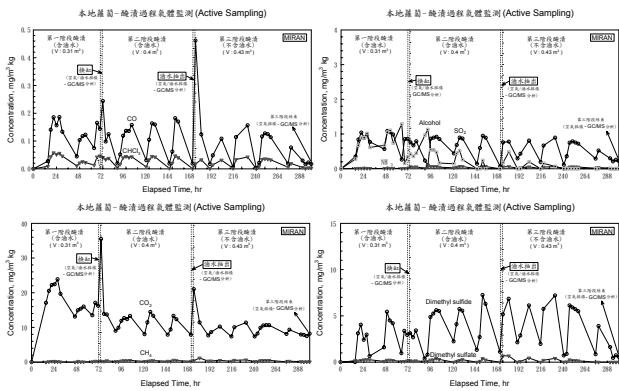


圖5 本土蘿蔔模擬醃漬實驗--被動式Q-RAE直讀式儀器監測結果 (O₂/CO/H₂S於換缸前後及不含滷水時濃度變化趨勢。V為醃漬槽內氣體分佈體積)

漬重量約為本實驗之200~250倍,所以很容易即可產生達到危害人體健康,甚至造成災害的濃度。

c. 被動式Q-RAE監測結果

結果如圖5所示,醃漬槽內O₂濃度大多維持在20.9%,有數筆資料往下降低,但仍於安全範圍內;由圖可發現H₂S濃度相當低且穩定,只於換缸及抽出滷水後有明顯上升之變化,推測應該是攪動滷水所逸散產生,最高達0.0749 mg/m³ kg (4.3 ppm);CO濃度於第一階段至第二階段有上升累積之趨勢,且換缸及滷水抽出後濃度明顯上升,第三階段之後濃度漸漸下降趨於平穩,濃度最高達0.2012 mg/m³ kg (15 ppm),

Q-RAE對CO的偵測結果也證實MIRAN對CO的測定。

d. CO檢知管採樣結果

由於滷水抽出過程會擾動醃漬槽內之滷水,底層氣體會不斷揮發出來,故使用CO檢知管採樣再進一步確認CO之存在,於滷水抽出後使用CO檢知管進行測量,CO濃度達0.0533 mg/m³ kg (3.97 ppm)。CO為什麼會在醃漬過程產生,目前並不曉得其真正的原因,需要再進一步的研究。

e. 空氣樣本之GC/MS檢測結果

結果如表1所示,醃漬槽中含有COS、乙醛 (Ethylaldehyde)、Ethanol、Benzene、DMDS、甲苯 (Toluene)、三硫化二甲基 (Dimethyl Trisulfide, DMTS)。在氣體濃度定量方面,由於目前本研究未取得相關物種之標準品,此為本研究的限制,因而於定量上是以可取得之前後物種標準品之檢量線平均進行計算,雖然其準確度較差,但一般誤差應小於MS之要求,即小於30%以下。另外,由GC/MS的空氣濃度分析中,其濃度均比MIRAN所測得之濃度低。其主要原因為:由於以真空採樣瓶收集揮發性氣體時,需要將醃漬槽體的上蓋(原擴散開口)移除,且無法如同MIRAN一樣進行長期監測,僅能採集每階段末期之氣體(避免干擾MIRAN和

表1 模擬醃漬實驗空氣樣本採樣GC/MS檢測結果

	醃漬過程空氣樣本採樣						
	本土蘿蔔			進口蘿蔔			
	第一階段末	第二階段末	第三階段末	第一階段末	第二階段末	第三階段中	第三階段末
COS	204.04	0.40	0.94	1178.07	139.91	15.09	89.06
Ethanol	1777.05	1763.08	1285.91	1267.91	3176.04	2924.22	2848.16
DMDS	159.43	488.08	51.72	83.61	247.35	73.70	16.22
DMTS	2.02	0.66	0.59	N.D.	N.D.	0.65	N.D.
Ethylaldehyde	94.84	13.22	4.81	8.14	147.13	63.44	25.61
Toluene	36.63	28.38	26.23	N.D.	3.64	39.90	3.52
Benzene	1.74	N.D.	6.21	N.D.	N.D.	1.42	N.D.

註:1. 單位 ppb。 2. 偵測下限: 0.2 ppb。



表2 模擬醃漬實驗滷水採樣及蘿蔔汁成分GC/MS檢測結果

	醃漬過程滷水採樣				蘿蔔汁成分分析	
	本土蘿蔔		進口蘿蔔		本土蘿蔔	進口蘿蔔
	第一階段末	第二階段末	第一階段末	第二階段末		
COS	338.69	187.17	0.75	0.67	229.82	236.51
Ethanol	474.74	55.23	333.33	349.53	1.41	131.23
DMDS	477.08	781.79	339.19	537.89	451.13	407.93
DMTS	570.69	818.00	260.39	268.38	197.39	200.86
CH ₃ SH	48.41	3.01	1331.45	526.98	633.47	1854.38
CS ₂	353.89	371.17	268.22	259.04	143.00	96.26
DMS	9.46	42.91	9.26	14.11	5.04	N.D.

註:

1. 單位 ppb。
2. 原液稀釋十倍後取5 c.c.曝氣入GC/MS。
3. 偵測下限: 0.2 ppb。

其他直讀式儀器之監測), 所以GC/MS之濃度相較上較難以定量準確, 故本研究主要以GC/MS之分析結果, 參考蘿蔔可能之組成成分與其衍生物進行物種定性, 並與MIRAN監測種類進行比對。

f. 滷水、蘿蔔汁成分之GC/MS檢測結果

結果如表2所示, 含有COS、甲基硫醇 (Methyl Mercaptan, CH₃SH)、二硫化碳 (Carbon Disulfide, CS₂)、DMS、Ethanol、DMDS、DMTS。由於蘿蔔被打碎時, 硫配醣體被水解成不穩定之大豆異黃酮 (去醣基), 此化合物再重新組合成異硫氨酸鹽及亞硝酸鹽, 在反應過程中, methylthioalkenyl ether可再轉變成甲硫醇、及二硫化二甲基。甲硫醇在空氣中部分也會轉換成二硫化二甲基; 而異硫氨酸鹽之官能基則被水解成羧酸硫化物, 加上雜菌醱酵之原因, 可能是造成檢測出成分繁雜之結果。儘管如此, 這些檢出之氣體對人體皆有不良之影響, 其相關氣體暴露法規規定值如表3所示。

(2) 進口蘿蔔模擬醃漬實驗

a. 醃漬過程之溫度、鹽度、pH值變化結果

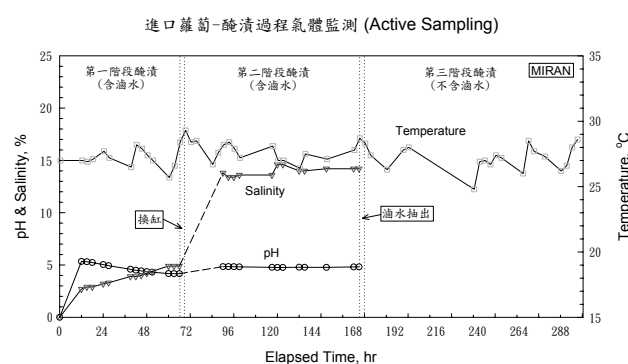


圖6 進口蘿蔔模擬醃漬實驗--醃漬槽內之溫度、鹽度、pH值變化趨勢

醃漬過程其醃漬槽內溫度、鹽度、pH值之條件如圖6所示, 第一階段溫度平均27.2 °C、鹽度平均3.9 %、pH值4.66, 第二階段溫度平均27.8 °C、鹽度平均14 %、pH值4.8, 第三階段溫度平均27.2 °C。

b. 主動式MIRAN-IR監測結果

結果如圖7所示, CO、CO₂、SO₂、NH₃、CH₄、CHC₁₃、Dimethyl sulfide、Dimethyl sulfate、Ethanol濃度於滷水抽出後皆有明顯之上升。CO、CO₂、SO₂、Dimethyl sulfide於第一、三階段濃度皆較高, 其最高濃度分別達0.3784 (20.24)、27.3720 (931.60)、0.9444 (18.75)、

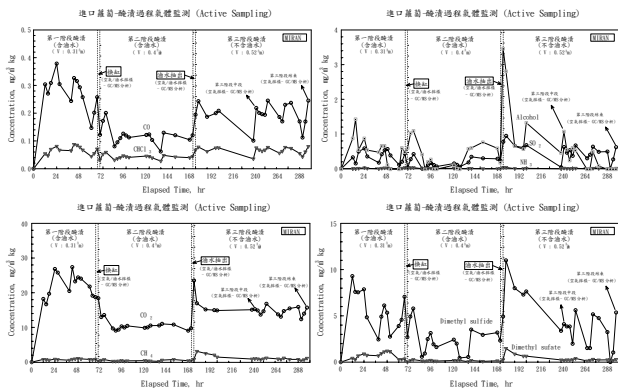


圖7 進口蘿蔔模擬醃漬實驗--MIRAN監測結果 (CO、CO₂、SO₂、NH₃、CH₄、CHCl₃、Dimethyl sulfide、Dimethyl sulfate、Ethanol於換缸前後及不含滷水時濃度變化趨勢。V為醃漬槽內氣體分佈體積)。

10.9900 (225.22) mg/m³kg (ppm) ; NH₃、CHCl₃、CH₄濃度曲線變化較為規律平穩,其最高濃度分別達0.0345 (2.58)、0.0876 (1.10)、3.1146 (247.34) mg/m³ kg (ppm)。

c. 被動式Q-RAE監測結果

結果如圖8所示,醃漬槽內O₂濃度大多維持在20.9%,有數筆資料往下降低,但仍於安全範圍內;由圖可發現H₂S濃度於換缸及抽出滷水後有明顯上升之變化,其最高濃度達0.2462 (9.20) mg/m³ kg (ppm);CO濃度於第一、二階段起伏變化大,且換缸及滷水抽出後濃度明顯上升,第三階段之後濃度漸漸下降,其最高達0.4606 (20.90) mg/m³ kg (ppm)。

d. 空氣樣本之GC/MS檢測結果

結果如表1所示,醃漬槽中含有COS、Ethylaldehyde、Ethanol、Benzene、DMDS、Toluene、DMTS。

e. 滷水、蘿蔔汁成分之GC/MS檢測結果

進口蘿蔔之醃漬滷水分析結果如表2所

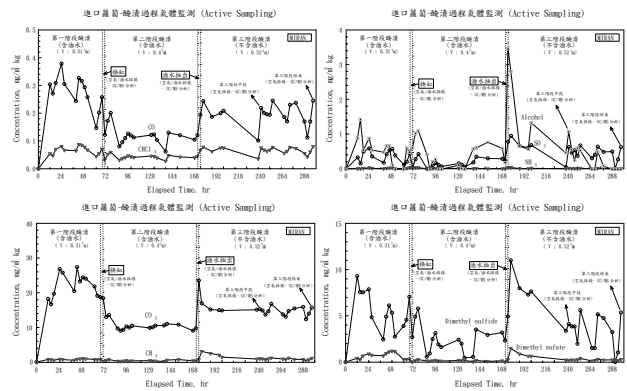


圖8 進口蘿蔔模擬醃漬實驗--被動式Q-RAE直讀式儀器監測結果 (O₂/CO/H₂S於換缸前後及不含滷水時濃度變化趨勢。V為醃漬槽內氣體分佈體積)

示,含有COS、CH₃SH、CS₂、DMS、Ethanol、DMDS、DMTS等種類。

進口蘿蔔汁成分則含有COS、CH₃SH、CS₂、Ethanol、DMDS、DMTS等種類。

(3) 本土蘿蔔與進口蘿蔔醃漬實驗結果比較

a. 主動式MIRAN-IR監測結果之比較

本土蘿蔔醃漬之CO、CO₂濃度趨勢變化規律,換缸及滷水抽出後濃度明顯上升,而進口蘿蔔於換缸及滷水抽出後,濃度亦有上升現象,但較不本土蘿蔔醃漬時顯著;在SO₂濃度變化方面,本土蘿蔔高於進口蘿蔔,本土蘿蔔濃度起伏變化大,進口蘿蔔第三階段濃度略高於前兩階段;在Dimethyl sulfide濃度變化方面,本土蘿蔔變化較為規律且有累積之趨勢,而進口蘿蔔於第三階段濃度亦較高;在Dimethyl sulfate濃度變化方面,進口蘿蔔略高於本土蘿蔔;在Ethanol濃度變化方面,進口蘿蔔高於本土蘿蔔,且進口蘿蔔於換缸及滷水抽出後濃度明顯上升;在CHCl₃濃度變化方面,進口蘿蔔略高於本土蘿

表3 相關氣體法規規定值

法規	ACGIH標準		OSHA標準		NIOSH標準		勞工作業環境空氣中 有害物容許濃度標準	
	TLV-TWA ¹	TLV-STEL ²	PEL-TWA ³	REL-TWA ⁴	REL-STEL ⁵	IDLH ⁶	八小時日時量 平均容許濃度 ⁷	短時間時量平 均容許濃度 ⁸
CO	25 ppm	—	55 ppm	35 ppm	200 ppm; C ¹¹	1200 ppm	35 ppm	52.5 ppm
CO ₂	5000 ppm	30000 ppm	5000 ppm	5000 ppm	30000 ppm	40000 ppm	5000 ppm	5000 ppm
CH ₄	1000 ppm	—	—	—	—	—	—	—
CHCl ₃	10 ppm; A3 ⁹	—	50 ppm; C ¹⁰	—	2 ppm	500 ppm ¹²	10 ppm ¹³	15 ppm
SO ₂	2 ppm	5 ppm	5 ppm	2 ppm	5 ppm	100 ppm	2 ppm	4 ppm
H ₂ S	10 ppm	15 ppm	20 ppm; C ¹⁰	—	10 ppm; C ¹¹	100 ppm	10 ppm ¹³	15 ppm
NH ₃	25 ppm	35 ppm	50 ppm	25 ppm	35 ppm	300 ppm	50 ppm	75 ppm
Dimethyl Sulfide	10 ppm	—	—	—	—	—	—	—
Dimethyl Sulfate	0.1 ppm; A3 ⁹	—	1 ppm	0.1 ppm	—	7 ppm ¹²	0.1 ppm	0.3 ppm
Ethanol	1000 ppm	—	1000 ppm	1000 ppm	—	3300 ppm	1000 ppm	1000 ppm

註。

1. TLV-TWA (Threshold Limit Value - Time Weighted Average)：時量平均濃度界限值，引用ACGIH標準(2005)。
2. TLV-STEL (Threshold Limit Value - Short Term Exposure Limit)：短期暴露界限值，引用ACGIH標準(2005)。
3. PEL-TWA (Permissible Exposure Level - Time Weighted Average)：時量平均容許暴露濃度值，引用OSHA標準(2004)。
4. REL-TWA (Recommended Exposure Limit -Time Weighted Average)：時量平均建議暴露容許值，引用NIOSH標準(2004)。
5. REL-STEL (Recommended Exposure Limit - Short Term Exposure Limit)：短期暴露建議容許值，引用NIOSH標準(2004)。
6. IDLH (Immediately Dangerous to Life or Health)：立即危害生命或健康，引用NIOSH標準(2004)。
7. 八小時日時量平均容許濃度，引用國內「勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準」(2004)。
8. 短時間(十五分)時量平均容許濃度，引用國內「勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準」(2004)。
9. A3：導致實驗動物致癌。
10. C (Ceiling value)：最高容許濃度，引用OSHA標準(2004)。
11. C (Ceiling value)：最高容許濃度，引用NIOSH標準(2004)。
12. 潛在職業性致癌物質。
13. 最高容許濃度，引用國內「勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準」(2004)。

葡；而在CH₄、NH₃之濃度變化趨勢皆不大，且濃度亦不高。

b. 被動式Q-RAE監測結果之比較

本土蘿蔔與進口蘿蔔濃度變化趨勢很相近，醃漬槽內O₂濃度大部份皆位於20.9 %之安全範圍內；H₂S濃度皆相當低且穩定，只於換缸及抽出滷水後有明顯上升之變化，可能是因為攪動滷水之故；本土蘿蔔醃漬時產生之CO濃度高於進口蘿蔔，兩者於換缸及滷水抽出後濃度皆明顯上升。

c. 空氣樣本、滷水之GC/MS檢測結果之比較

發現兩種蘿蔔醃漬產生之滷水及空氣中皆含有COS、DMDS、DMTS、Ethanol。除了上述之化合物外，空氣採樣分析中，亦發現有

Ethylaldehyde、Benzene、Toluene；滷水採樣分析中，亦發現有CH₃SH、CS₂、DMS。本土蘿蔔醃漬時產生之DMS、DMDS、DMTS濃度高於進口蘿蔔，從GC/MS檢測空氣、滷水樣本中可以證明；但在進口蘿蔔醃漬之滷水中CH₃SH含量遠高於本土蘿蔔，可能為含CH₃SH成分較高之進口蘿蔔(由成分分析得知)，其醃漬過後主要仍滯留於滷水中，較少揮發於空氣中，因此較少轉換成DMDS；且進口蘿蔔之異硫氫酸鹽之官能基成分，被水解成COS的比例也不高，是以COS的產出濃度也比較少。

結論與建議

1. 以GC/MS、MIRAN-IR、QRAE電化學式

偵測器，搭配檢知管之重複交集確認，無論是進口蘿蔔或本地蘿蔔在醃漬過程中，主要可能產生之有毒氣體包含：CO、CO₂、COS、SO₂、DMDS、DMTS、Ethylaldehyde、Ethanol、Benzene、Toluene；滷水內則主要含有COS、CH₃SH、CS₂、Dimethyl Sulfide、DMDS、DMTS、Ethanol等。

2. 蘿蔔成分主要含有COS、CH₃SH、CS₂、Dimethyl Sulfide、DMDS、DMTS、Ethanol等，故推究醃漬氣體產生原因，可能是雜菌醱酵過程中，將蘿蔔原有成分分解並轉化產生，此外，粗鹽內亦有0.1~0.2%之SO₄²⁻。
3. 一般坊間醬菜醃漬槽深度多在3公尺以上，若以此推估一般坊間醃漬工廠所可能的醃漬揮發性氣體產生量，因為其醃漬重量約為本實驗之200~250倍，所以很容易即可產生達到危害人體健康，甚至造成災害的濃度。依據本研究分析顯示，底層所檢出之氣體皆比空氣重，若屬於窒息性氣體，累積在槽底會將空氣中的氧驅離，造成含氧量偏低而引起工作人員窒息死亡，其中含硫氣體、一氧化碳...等，可能形成化學性窒息劑；而二氧化碳、酒精...等可能形成單純窒息劑。若屬於高濃度毒性氣體，則易造成人體組織缺氧、或抑制人體細胞氧化酵素影響細胞呼吸，而造成死亡或嚴重的後遺症。
4. 依據本研究結果顯示，無論是醃漬第一階段、至無滷水之第三階段後續醱酵過程，皆會產生有毒氣體，所以業者不可輕忽任一階段之通風措施。
5. 滷水之攪動會加速氣體逸散，建議在換缸或取出醃漬半成品時，應加強進行強風吹入醃漬槽之機械稀釋換氣，稀釋槽底累積之有害

性氣體。

誌謝

本研究感謝勞委會勞工安全衛生研究所IOSH94-A307之研究計畫經費協助。並感謝中山醫學大學及彰化基督教醫院，在研究採樣、分析上之支援及協助。

參考文獻

- [1] 續光清，食品工業，台北縣，財團法人徐氏文教基金會。民國91年。
- [2] 周秀堅，食品加工，台南市，復文書局。民國90年。
- [3] 林耕年，國產加工，台南市，復文書局。民國84年。
- [4] 傳統抗癌物質資料庫，<http://rcocc.csmu.edu.tw/database/b-33.PDF>。
- [5] <http://www.niea.gov.tw/niea/AIR/A70110T.htm>。
- [6] Tressl R, Holzer M, Apetz M. "Biogenesis of volatiles in fruit and vegetables" In "Aroma research, proceedings of the international symposium on aroma research"(Maarse, H. and Groenen, P.J., eds), Centre for Agricultural Publishing and Documentation, Wageningen; 1975b: 55-56.
- [7] Zuskin E, Mustajbegovic J, Schachter EN, Pavicic D, Budak A. A follow-up study of respiratory function in workers exposed to acid aerosols in a food-processing industry. *Int Arch Occup Environ Health* 1997; 70:41, 3-8.



- [8] Zuskin E, Mustajbegovic J, Schachter EN, Rienzi N. Respiratory symptoms and ventilatory capacity in workers in a vegetable pickling and mustard production facility. *Int Arch Occup Environ Health* 1993; 64: 57-61.
- [9] Speer F. Multiple food allergy. *Ann Allergy* 1975; 34: 1-6.
- [10] Przybilla B, Ring J. Anaphylaxis to Ethanol and sensitization to acetic acid. *Lancet* 1983; 483.
- [11] 蘇春泰，局限空間氣體危害警報系統研製--以電信人孔為例，朝陽科技大學工業工程與管理系碩士論文。民國91年。
- [12] 賈台寶，陳瀛州，局限空間安全工作計畫指引，勞工安全衛生技術叢書IOSH90-T-038，行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所。民國90年。
- [13] 勞工安全衛生研究所新聞稿，“進入醃酵槽、醬菜槽工作，先強制通風”。民國93年。
- [14] 毛文秉，職業病防治，台北，茂昌圖書出版社。民國80年。
- [15] User manual of MIRAN-IR (Thermo Electron Corp., MA, USA.)。
- [16] 空氣中揮發性有機化合物檢測方法－不銹鋼採樣筒／氣相層析質譜儀法 (NIEA A715.12B)，環保署。民國94年。

Monitoring the Evolution of Volatile Gases from Pickle Tanks—laboratory pickling simulations

Tzong-Jer Wu^{1**}, Fengcheng Tang², Yeou-Lih Yan³, Shih-Wei Tsai⁴, Da-Toung Tang⁵, Hsing-Chuan Wu⁵, Chane-Yu Lai¹

¹ Department of Occupational Safety and Health, Chang Shan Medical University

² Department of Occupational Medicine, Changhua Christian Hospital

³ Department of Safety, Health and Environmental Engineering, National United University

⁴ Institute of Environmental Health, National Taiwan University

⁵ Institute of Occupational Safety and Health, Council of Labor Affairs, Executive Yuan, Taiwan

Abstract

This study aims to determine the hazardous gases present in the pickling process and to formulate suitable guidelines for reducing potential accidents. A rectangular plastic tank with dimensions 0.8 m × 0.58 m × 1.32 m was used in laboratory simulations of radish pickling. The real-time Mini InfraRed Analyzer (MIRAN-IR) was used to monitor the release of volatile gases from pickle fermentation. These gases were collected with teflon sampling bags and canisters. A GC/MS was subsequently used for confirmation and to perform quantitative analysis of the volatile gases. The traditional process of pickle fermentation was used in this study. Vegetable-pickling factories were recruited for the field part of the study.

CO, CO₂, COS, SO₂, DMDS, DMTS, ethylaldehyde, alcohol, benzene, and toluene were found both in the field and in laboratory simulations. The MIRAN-IR, QRAE, detector tube, and GC/MS confirmed that the sprayed brine released these volatile gases. To avoid exposure to hazardous gases from pickle tanks, proper ventilation needs to be performed before employees enter the tanks

Key words: Pickling, Volatile gas, Real-time, Monitoring, Hazard

Accepted 24 Aug, 2007

*Correspondence to: Chane-Yu Lai, Department of Occupational Safety & Health, College of Health Care & Management, Chung Shan Medical University, No. 110, Section 1, Chien-Kuo North Rd., Room 511, Taichung 402, Taiwan. e-mail: cylai@csmu.edu.tw

**Graduate institute of Occupational Safety and Health, Kaohsiung Medical University

