

氫氧化四甲銨(TMAH)暴露之現場

急救處理評估

王沁鎮¹、陳永煌²

摘要

2004 年及 2007 年分別發生兩起重大的有機溶劑氫氧化四甲銨(簡稱 TMAH)接觸職災事故，總計造成三人死亡。此三人固然未於作業環境穿著 C 級個人防護裝備，但是 TMAH 暴露後，確實依照各廠化學品暴露緊急處理流程至少沖淋 15~30 分鐘，在事故發生的半小時以後消防隊 EMT 抵達現場，病患呈現昏迷狀態，GCS 昏迷指數為六分，瞳孔縮小，脈搏約每分鐘八至十次。送醫途中病患不幸失去心跳及呼吸，隨車醫護人員並施行心肺復甦術，送至急診時已無呼吸及脈搏，心電圖顯示為無心率，GCS 昏迷指數為三分，兩眼瞳孔縮小且對光線無反應⁽¹⁾⁽²⁾。這著實喚起過去國內石化及電子業，化學品暴露風險重新評估，及工廠現場化學品暴露及接觸緊急處理流程醒思與改進。

TMAH 目前廣泛應用在半導體，液晶面板廠產業和熱化學實驗室，作為光電顯影劑和晶片清潔劑，另外研究病毒的聚合酶連鎖反應也會使用，但無論國內外 TMAH 的物質安全資料表之化學危害，急救措施，人體及環境的毒性資料，呈現眾說紛紜，莫衷一是的現象，而且符合全球化學品的協調和制度法規(簡稱 GHS)要求的毒理資訊亦付之闕如，因此不管毒災病患到院醫療或職災治療表上均無治療準則及對應之解毒劑⁽³⁾。

實際上在化學工廠裏從事保養維修拆卸管路、閥體、泵浦等機械設備的工作人員，接觸酸、鹼、有機溶劑等化學溶劑機會甚多，恐被臨時異常洩漏之危險物或有害物等化學溶劑噴濺傷害，如能夠於第一時間內，予以適當的緊急處置可以減少傷害程度及避免後遺症發生⁽⁴⁾。

關鍵詞：氫氧化四甲銨

通訊作者：陳永煌

1. 永百實業股份有限公司技術部 2. 三軍總醫院職業病醫學科
民國 96 年 06 月 12 日受理；民國 96 年 07 月 30 日受理刊登

前言

2004 年及 2007 年分別發生兩起重大的有機溶劑氫氧化四甲銨(簡稱 TMAH)接觸職災事故，總計造成三人死亡。此三人固然未於作業環境穿著 C 級個人防護裝備，但是 TMAH 暴露後，確實依照各廠化學品暴露緊急處理流程至少沖淋 15~30 分鐘，在事故發生的半小時以後消防隊 EMT 抵達現場，病患呈現昏迷狀態，GCS 昏迷指數為六分，瞳孔縮小，脈搏約每分鐘八至十次。送醫途中病患不幸失去心跳及呼吸，隨車醫護人員並施行心肺復甦術，送至急診時已無呼吸及脈搏，心電圖顯示為無心率，GCS 昏迷指數為三分，兩眼瞳孔縮小且對光線無反應⁽¹⁾⁽²⁾。這著實喚起過去國內石化及電子業，化學品暴露風險重新評估，及工廠現場化學品暴露及接觸緊急處理流程醒思與改進。

TMAH 目前廣泛應用在半導體，液晶面板廠產業和熱化學實驗室，作為光電顯影劑和晶片清潔劑，另外研究病毒的聚合酶連鎖反應也會使用，但無論國內外 TMAH 的物質安全資料表之化學危害，急救措施，人體及環境的毒性資料，呈現眾說紛紜，莫衷一是的現象，而且符合全球化學品的協調和制度法規(簡稱 GHS)要求的毒理資訊亦付之闕如，因此不管毒災病患到院醫療或職災治療表上均無治療準則及對應之解毒劑⁽³⁾。

實際上在化學工廠裏從事保養維修拆卸管路、閥體、泵浦等機械設備的工作人員，接觸酸、鹼、有機溶劑等化學溶劑機會甚多，恐被臨時異常洩漏之危險物或有害物等化學溶劑噴濺傷害，如能夠於第一時間內，予以適當的緊急處置可以減少傷害程度及避免後遺症發生⁽⁴⁾。

目前工廠廠內作業或化學品運輸業的化學品暴露的現場緊急沖淋處理標準程序，勞委會、環保署乃至衛生署皆建議須以供應商的物質安全資料表(簡稱 MSDS)為重要參考依據。

我們蒐集並整理國內外重要的四家氫氧化四甲銨供應商的物質安全資料表，加以比較及分析如下⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾：

供應商	A)長春石化(股)公司	B)多聯科技(股)公司	C)三福化工(股)公司	D) Sachem, Inc. USA
健康危害 資訊	1、蒸氣會造成眼睛、鼻子刺激感 2、與皮膚接觸會造成紅腫，嚴重會造成潰爛	1、皮膚接觸吸收造成皮膚灼傷及體內神經系統傷害，接觸面積過半可能導致死亡 2、眼睛接觸會造成嚴重灼傷，失明	1、吸入食入或皮膚大面積接觸 15~30 分鐘，急性中毒、呼吸停止死亡，台灣及日本皆有案例 2、人類口服可能致死劑量 :25%TMAH 0.8ml~4ml	Is potentially fatal following eye and dermal exposure. The effect of local dermal exposure may consist of multiple areas superficial destruction of the skin of the primary irritant dermatitis. The severity and extent damage increases with the length of contact time.
皮膚接觸 急救措施	立即以大量清水沖洗，立即送醫	用水及肥皂沖洗患部 15 分鐘以上，立即送醫	立即以大量清水沖洗 20 分鐘以上，若有大面積接觸立即送醫塗抹少量 PEG400	Immediately flush skin with sufficient volume of water until there is no evidence of the chemical on the affected area. Seek medical attention at once.
眼睛接觸 急救措施	立即以大量清水沖洗並不時地撐開眼皮，立即送醫	立即以大量清水沖洗 15 分鐘以上，立即送醫	將眼瞼充分打開，立即以大量清水沖洗 20 分鐘以上立即送醫急救，並通知眼科醫師	Immediately flush water until there is no evidence of the chemical remains(at least 15~20 minutes)
pH	11~13	12.5	13	13

毒性資料	LD50:50mg/kg LC50:90mg/kg	LD50:20mg/kg 小白鼠皮下注射	LD50:25mg/kg 兔子靜脈注射注射 LDLo:19mg/kg 老鼠皮下注射,最低致死劑量 LC50:90mg/kg 老鼠經皮吸收於一個多小時死亡	LDLo:19mg/kg Subcutaneous-mouse LDLo:1mg/kg Intravenous-rabbit LD50:25mg/kg Skin guinea pig LDLo:5mg/kg Parenteral frog TMAH > 0.25% cause dermal irritation in animal experiment
生態資料	在中和之環境下可藉生化分解之	LC50(魚類): 10~100mg/kg 經測試抗生物分解	無可用之生態影響數據	The information may affect the ecology is unavailable.
毒性症狀		嚴重灼傷、咳嗽、刺激感、胃痛、窒息、呼吸困難、嘔吐、噁心、,腹痛,痙攣。	視力模糊或複視、瞳孔縮小、心跳率或血壓變化、腹絞痛噁心和嘔吐,腹瀉、唾液/汗或支氣管過度分泌、小便失禁、肌肉痙攣、震顫、抑制不隨意肌及鉀鈉通道	Depending on the level and duration of exposure, signs and symptom may include blurred or double vision; pinpoint pupils; changes in heart rates and blood pressure, abdominal cramping, nausea and vomiting; diarrhea, excessive salivation/ sweating or bronchial secretions; urinary incontinence; muscle twitching, tremors or convulsions.

固然我們可以輕易在坊間找到 TMAH 的許多不同版本的物質安全資料表,但是一旦發生與 TMAH 的接觸,卻不易找關於下列疑惑的正確解答:

1. 究竟要用水沖洗多久?(是 B 廠的 15 分鐘還是 C 廠的 20 分鐘?)當暴露面積過大,沖淋面積過大,會不會有失溫的問題?如果因沖水而衍生的放熱或放大污染面積的風險,該如何克服?
2. 以清水沖淋後,是否需要塗抹 PEG400(聚乙二醇, C 廠建議)?或是葡萄酸鈣?
3. B 廠商顯示 TMAH 有可能致死的最小暴露面積(TBSA)是 50%,但 2003 年 TMAH 的死亡案例死者的 TBSA 僅 29%,毒理資訊明顯不準確.動物(豬)的皮膚半數致死量 LD50 究竟是 A 的 50mg/kg,B 的 20mg/kg 還是 C 及 D 的 25mg/kg

比對上述四家供應商物質安全資料表資訊,明顯可看出第四家美商所提供的 TMAH 之物質安全資料表較完整且較明確,但關於皮膚接觸的急救措施仍有難以配合執行的地方;我們實在無法沖水沖到證明 TMAH 確實不存在,因為第一、我們不易取得可快速偵檢 TMAH 的儀器或設備,第二、這需要很多水量及時間,下面的實驗可以具體說明這些難度。

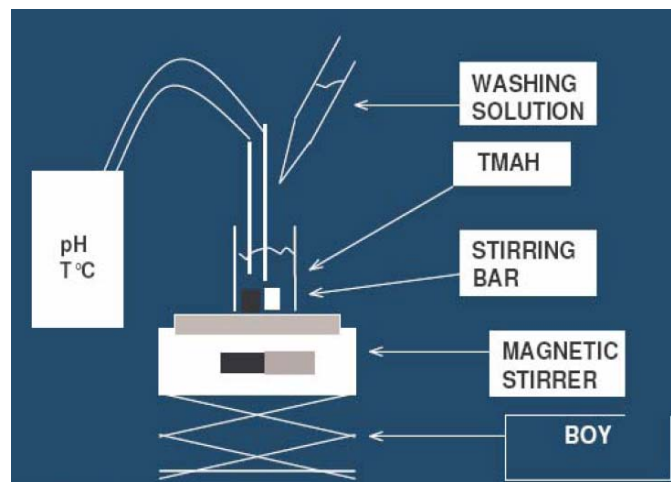
實驗步驟

長庚麥寮醫務室林旭華醫師於 2006 年論文，曾分享其在某石化業於 2004 年至 2005 年之間，使用新式化學灼傷除污劑敵腐靈(Diphoterine®)十三個實際案例的成功經驗⁽⁴⁾。因此我們嘗試委託法國以活體外試驗試驗(In vitro)方式來評估其對 25%TMAH 的工廠廠內現場緊急沖淋處理的功效。

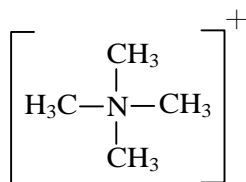
敵腐靈(Diphoterine®)是一種在法國開發具高逆滲透的、多價位的兩性化合物，它是一種眼睛及皮膚化學濺觸的水性除污劑，由活體外試驗試驗(In vitro)及動物活體試驗(In vivo)，它可以有效除污 600 種化學物質，包括酸、鹼、氧化劑及還原劑、刺激物、催淚瓦斯、溶劑、烷基化合物⁽⁹⁾。目前廣泛被用於半導體廠，液晶面板廠，石化業及太陽能等新興廠業降低化學品使用風險的標準類製程周邊器材。

法國 Prevor 毒理研究實驗室所開發的 NEP 活體外試驗(In vitro)⁽¹⁰⁾進行 25%TMAH 暴露後以水及新式處化學除污劑-敵腐靈的化學性質效率比較與評估。使用如圖一所示的化學實驗儀器及器材，以精密小數點第三位的 pH 計，並使用能進行溫度自動補償的複合酸鹼電極進行 pH 監控。我們利用電磁攪拌器以縮短清水或敵腐靈中和沖洗 25%TMAH 的過程。

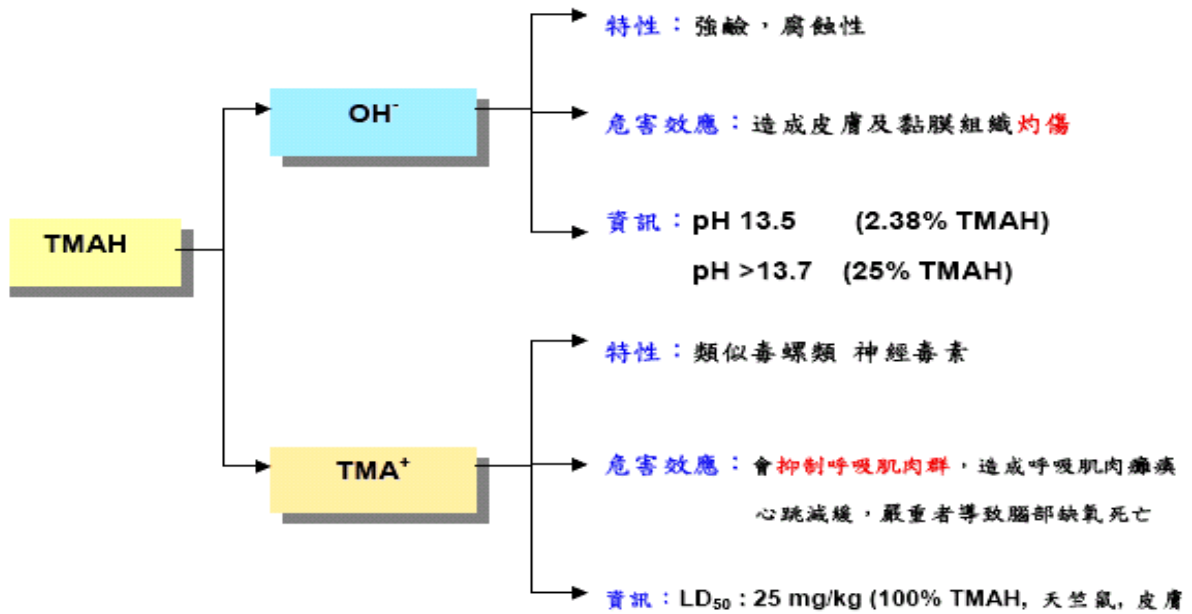
於小燒杯加入 1ml 的 25%TMAH，此時 pH>13.5，然後我們依序加入清水及敵腐靈(Diphoterine®)總量 1000ml，並連續記錄此兩組數據，作成兩條取曲線，藉由此模式，得以評估出兩種緊急沖洗方法的有效劑量及時效，兩組比對數據最先降至對人體組織無害的 pH=9 時，即顯示擁有中和清洗的效果較佳。由此，我們配合其他活體內(In vivo)動物試驗，得以找出 25%TMAH 接觸的最佳除污清洗緊急處理。



圖一 TMAH 活體外試驗方法簡圖



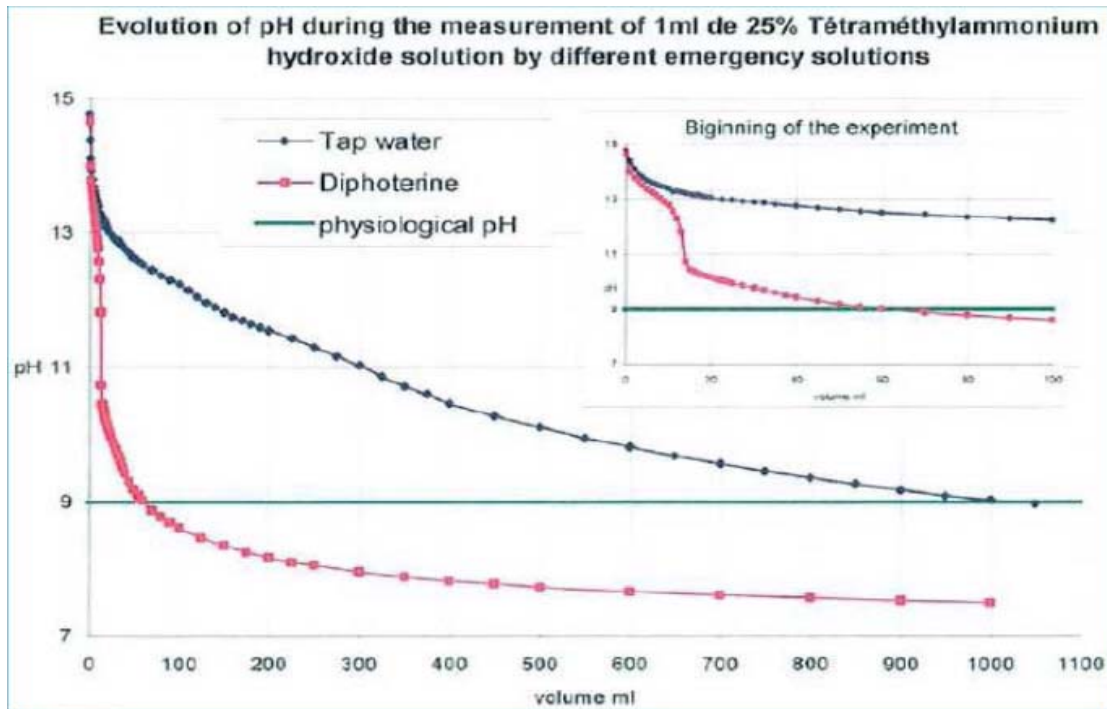
TMAH 化學結構式



圖三 氫氧化四甲銨毒理特性(11)

由圖三 TMAH 陰陽離子毒理特性，因此當我們能有效地控制鹼度(OH⁻)即能避免表皮組織的灼傷，即可斷絕四甲銨陽離子(TMA⁺) 進入體內，造成其他系統的受損，因為截至今日尚無證據顯示會對人體直接造成毒害⁽¹⁾。

結果與討論



圖四 分別以水及敵腐靈緊急沖洗 1ml25%TMAH 暴露的化學模擬試驗結果

由此 TMAH 暴露緊急沖洗活體外化學模擬試驗(In vitro)，可以得知 1ml 25%TMAH 的暴露至少需要以清水清洗 1000ml 以上，才能將 TMAH 中和至對人體組織的 $\text{pH} \leq 9$ 狀態，而另一對照組數據顯示敵腐靈(Diphoterine®)只用到 60ml 的量時，即可迅速達到對人體無害的 $\text{pH} \leq 9$ 的狀態，所以敵腐靈(Diphoterine®)用於 25% TMAH 暴露緊急沖洗的效能是傳統自來水沖身洗眼器 17 倍以上。由上述如將 25%TMAH 活體外試驗轉換為人體毒理數據，不難看出傳統沖身洗眼器對高毒性官能化學品，有下列不充足的地方：

1. 任何一個 25%TMAH 化學暴露，如果皮膚接觸到超過 15 毫升的量(以 $\text{LD}_{50}=25\text{mg}/\text{kg}$ 於 60 公斤的人體)，即有致死的風險

2. 15 毫升的 25%TMAH 至少須使用超過 15 公升的水才能避免造成強鹼灼傷及四甲銨基鹽類毒神經毒的系統毒害，這在實際狀況會衍生失溫及污染或傷害面積放大的棘手問題。

結 論

圖三所示敵腐靈(Diphoterine®)在工廠現場是緊急沖淋除污器材⁽¹²⁾，在工廠醫務室、診所及送醫的救護車上使用是急救器材，對毒化、核生化災防救體系，它屬於除污應變器材，而歐洲醫院敵腐靈則為醫療器材。目前台灣將此產品定位為工廠現場高風險化學濺觸緊急除污及到院前的急救器材及核生化緊急應變措施的除污劑。自前 2000 年以來敵腐靈(Diphoterine®)確實成功扮演面板光電業及半導體廠廠內 TMAH 暴露守護神角色，已經有效預防數起 25%TMAH 可能造成的傷亡，不過，大部份科技廠仍視敵腐靈(Diphoterine®)的使用經驗為各廠的 know how，完整的臨床經驗不易取得及公開。

現今高科技廠業的日新月異，愈來愈多的官能性化學品推陳出新，其對相關電子材料的蝕刻清洗、曝光、顯影、電鍍、剝離等功能固然一日千里，但是新興化學品的人體暴露確實會更加棘手，因此如能不斷地思考如何有效杜絕化工相關製程現場第一時間化學品之於的人體組織的接觸、滲透及反應破壞，似乎是預防化學品暴露職業傷害和職業病的重要方向。以 TMAH 為例，由於其關於人體健康及水中毒性等毒理資訊尚不完整，更遑論標準的療程，合適的解毒劑及相關的醫療器材，我們確信高雄醫學院、奇美醫院及成大醫院的專業研究團隊能在短期建立 TMAH 標準醫院療程，但是似乎相關的勞工安全及職業安全衛生單位，亦應與時俱進地追求新興化學品作業現場的化學品暴露預防的嶄新作為與方案，以因應日益嚴苛與複雜的新興化學品暴露挑戰。



圖五 敵腐靈(Diphoterine®)器材組

參考文獻

1. 蘇世斌，2007:氫氧化四甲基銨危害與預防，奇美醫院附設台南科學園區聯合診所
2. 吳政龍等，2003:氫氧化四甲基銨暴露致死個案報告與相關文獻回顧，奇美醫院研究報告。
3. 吳政龍，何啓功，許淑惠:高科技化學劑害死 3 人,蘋果日報,2007.7.27
4. 林旭華，劉麗美，邱德發:灼傷緊急除污劑—敵腐靈的使用經驗,中華職業醫學雜誌,第十三卷,第三期 p135~p141,2006.7.25。
5. 三福化工股份有限公司，物質安全資料表。
6. 長春石油化學股份有限公司，物質安全資料表。
7. 多聯科技股份有限公司，物質安全資料表。
8. **Sachem Inc., Material Safety Data Sheet**。
9. Hall AH, Blomet J, Mathieu L. Diphoterine for emergent sys/skin chemical splash decontamination:a review. *Vet Hum Toxicol.* 2002 Aug;44(4):228-31.
10. Mathieu,L, Blomet J, Girard M, Uellner H, Nehles J. A Review about Diphoterine the solution for emergency decontamination of chemical splashes. Presented at the Occupational Hygiene 2000, Manchester, UK,11-13 April 2000
11. 林鳳珠，氫氧化四甲基銨可能之危害與預防，新竹科學園區管理局簡報，2007.10.16
12. 勞委會：勞工安全衛生簡訊 66 期—緊急沖淋裝置附設急救用品介紹。