

증례

염화메틸렌 중독에 의한 사망 1례

동국대학교 의과대학 예방의학교실

정경숙 · 임현술

A Fatal Case of Methylene Chloride Poisoning

Kyoung Sook Jeong, M.D., Hyun-Sul Lim, M.D.

Department of Preventive Medicine, Dongguk University College of Medicine

A 52-year-old man was found dead in the driver's seat of his tank lorry. The tank lorry was used to transport industrial wastewater to a disposal plant; the material was transferred into a storage tank with the help of compressed air. The wastewater contained methylene chloride and 2-chloropyridine. No respiratory protective equipment was used while working under these conditions. The autopsy report showed extensive edema and congestion of the brain, lung, and intraperitoneal organs. The concentrations of methylene chloride in lung and brain were reported at 398 and 67 mg/kg, respectively.

Key Words: Dichloromethane, Methylene chloride, Poisoning

서론

염화메틸렌(methylene chloride; dichloromethane)은 무색의 약간 달콤한 냄새가 나는 액체로 쉽게 증발한다. 염화메틸렌은 페인트 제거제로 전체의 25%가량 사용되고, 에어로졸의 추진제로 25%, 약물, 제약 및 필름 코팅 제조과정에 20%, 금속 세척 및 마무리 유기용제로 10%, 전자제조에 10% 및 우레탄 거품발생제로 10% 가량 사용된다. 염화메틸렌은 환경에서 자연적으로는 발생하지 않고 메탄 가스나 목정(wood alcohol)에서 만들어 진다. 염화메틸렌은 다양한 산업에서 최종산물로 염화메틸렌을 사용하거나 가정에서 에어로졸과 페인트 제거제로 사용해 환경에 방출된다. 염화메틸렌은 대기 중에서 빨리 증발하기 때문에 호흡기를 통한 노출은 대부분 유해물 처리장, 가정, 작업장에서 발생한다. 염화메틸렌을 흡입하면 70%

이상이 혈액 속으로 들어가 급속히 전신에 퍼져 간, 신장, 뇌, 폐 및 지방 조직으로 이동한다¹⁾. 흡수된 염화메틸렌의 일부는 일산화탄소로 대사되고 이렇게 형성된 일산화탄소는 반감기가 13시간 정도로 흡입된 일산화탄소 반감기의 약 2.5배이다²⁾. 노출을 중단하면 혈액 내 염화메틸렌의 반 정도는 40분 내에 제거된다. 일부는 일산화탄소, 포름알데히드, 포름산으로 분해된다. 대부분 호흡기를 통해 배출되고 일부는 소변으로 배설된다^{1,3)}.

저자들이 고찰한 바에 의하면 지금까지 우리나라에서는 염화메틸렌 중독에 의한 사망사례는 한 건 있었고 이는 염화메틸렌을 직접 사용하는 사업장에서 발생한 것이었고, 대부분의 사망 사례는 페인트 제거제나 금속 세척제로 염화메틸렌을 직접 사용하는 사업장에서 발생한 것이었다. 이 사례는 제약회사의 산업폐수를 탱크로리로 운반 후 폐수를 집수조에 하차하는 작업을 하던 중 사망한 것으로 제약과정에 사용한 염화메틸렌에 의한 사망사고 이고, 염화메틸렌을 직접 사용하는 사업장이 아니라 이송 과정에서 중독이 발생하여 이 사례를 보고하는 바이다.

책임저자: 정 경 숙

경기도 고양시 일산동구 식사동 814

동국대학교 일산병원 산업의학과

Tel: 031) 961-7519, Fax: 031) 961-7039

E-mail: bandy0@yahoo.co.kr

중 제

52세 남자 근로자로 사고 6개월 전에 폐수운반 탱크로리 운전원으로 입사하였다. 이 근로자는 사고 당일 새벽 4시에 한 제약회사의 산업 폐수를 신고 폐수 처리장에 6시 20분경 도착하여 탱크로리의 폐수를 집수조로 옮기는 작업을 호흡보호구를 착용하지 않고 혼자 작업을 하다 30분 후 운전석에서 쓰러진 채로 발견되었다. 발견 당시 눈두덩이, 코 및 입 주변부 피부는 어두운 녹색으로 변색되어 있었다.

국립과학수사연구소의 분석결과에 의하면 재해 발생 당일 근로자가 운반한 폐수 차량에 있던 폐수에 염화메틸렌, 2-클로로피리딘 등의 화학물질이 함유되어 있는 것으로 나타났고, 당시 근로자가 입고 있던 외투와 상의에도 염화메틸렌이 검출되었다. 폐수 처리를 위탁한 사업장의 작업 공정에 연간 48,000 L의 염화메틸렌과 2-클로로피리딘을 사용하고 있었다. 폐수 처리를 위탁 받은 업체에서 실시한 폐수 분석 자료에 의하면 평소 이 사업장에서 위탁한 폐수의 화학적 산소요구량은 4,600~5,200 mg/L 정도였으나 재해 당일 근로자가 운반한 폐수의 화학적 산소요구량은 9,100 mg/L으로 평소보다 약 2배가 높은 것으로 확인되었다.

근로자의 사망원인을 규명하기 위한 부검에서 심장은 무게가 541 g(정상: 280~330)으로 비대했고 관상동맥 절개에서 약한 관상동맥 경화증이 관찰되었다. 심장을 혈류 방향을 따라 절개하니 이첨판의 변성, 융합 및 부분적인 혈전이 형성되어 있었다. 심장 근육층을 절단하니 미만성의 비후를 보였고, 심장 근육층의 현미경 검사상 심근세포의 비후 및 심간질의 부분적인 섬유화가 관찰되었다. 양쪽 폐 실질에서 고도의 울혈이 관찰되었고, 복강 내 실질 장기에서 울혈 외에 특기할 만한 소견은 없었다. 혈액 및 위 내용물에서 유기인제류, 유기염소제류, 카바메이트제류, 벤조디아제핀 유도체류, 페노치아진 유도체류, 살리실산 유도체류, 기타 알칼로이드제류 및 청산염이 검출되지 않았고, 혈중 일산화탄소혈색소(carboxyhemoglobin: COHb)는 2%이었고, 알코올 농도는 0.05% 미만이었다. 뇌실질에서 67 mg/kg, 폐실질에서 398 mg/kg의 염화메틸렌이 검출되었다.

고 찰

우리나라에서는 염화메틸렌의 직업적 노출에 대한 연구로 Kim 등⁹⁾의 항공기 부품의 페인트 제거 작업자에 대한 연구가 있는데, 여기에서 항공기 페인트 제거 작업자는 허

용기준을 초과하는 염화메틸렌의 농도에 노출될 가능성이 있다고 보고하고 있다.

우리나라에서 염화메틸렌에 의한 중독으로는 1996년 Kim 등⁵⁾이 철판 녹을 제거하기 위해 사용하는 염화메틸렌에 중독되어 사망한 사례를 처음으로 보고하였는데, 혈액 중 염화메틸렌은 252 mg/L, 폐 26 mg/kg, 뇌 75 mg/kg, 심장 30 mg/kg, 간 56 mg/kg이었고 혈중 COHb는 3%이었다. Yoo 등⁶⁾은 71세 남자가 염화메틸렌을 음료수로 착각하여 마신 후 발생한 호흡곤란, 토혈 및 반혼수 상태로 입원하여 노출 32시간 후 혈중 COHb는 6.3%이었고, 노출 44시간 후는 0.6%로 정상화 되었고 중독 4일 후부터 흉부방사선 소견상 폐부종 소견을 보이고 중독 5일째 급성호흡곤란증후군으로 진행한 후 폐포염, 폐섬유화, 폐확장증 등의 합병증이 발생하고 중독 76일째 호흡재활 치료 후 호흡기능이 회복되어 퇴원한 사례를 보고하였다. Ha 등⁷⁾은 염화메틸렌을 사용하여 세척한 반도체 부품을 검사, 포장하는 작업에 근무하는 27세 여자 근로자에서 발생한 독성간염을 보고하였고, Chang 등⁸⁾은 세척조 내에 채워진 염화메틸렌 속에 금속 제품을 반복해서 집어넣어 세척한 후 꺼내어 공기분사 방식으로 염화메틸렌을 분사하여 제품을 한 번 더 세척하는 작업을 하던 23세 남자 근로자가 혼수상태로 발견되었고 폐장염을 동반하여 기관삽관 치료 중 중독 2일째 의식이 회복된 사례를 보고하고 있다.

외국에서 염화메틸렌 흡입에 의한 사망 사례를 보면, Manno 등⁹⁾은 화학공장에서 나온 혼합유기용제와 고형 폐기물을 담은 통을 묶는 작업을 하던 중 2명이 사망한 사례를 보고하였는데, 부검에서 두 명 모두 뇌 부종과 울혈이 있었고 한 명은 관상동맥이 모양이 약간 울퉁불퉁하고 부분 폐쇄가 있었고 다른 사망자의 관상동맥은 딱딱하고 좁아져 있으며 꾸불꾸불했다. 폐는 미만성 부종이 있었다. 혈중 염화메틸렌 농도는 한 명은 571.6 mg/L, 다른 한 명은 600.9 mg/L이었고, 사망지점 대기에서 측정된 염화메틸렌 농도는 최대 582.5 ppm이었다. Guolle 등¹⁰⁾은 염화메틸렌 탱크가 저장되어 있는 페인트 제거제 공장에서 탱크에 남아 있는 염화메틸렌 양을 잘못 추정하여 탱크를 옮기는 도중 과도하게 노출되어 사망한 사례를 보고하였다. 이 근로자의 부검에서 염화메틸렌 농도는 혈액 150 mg/L, 뇌 122 mg/L, 폐 20 mg/L, 지방 99 mg/L이었다. Fechner 등¹¹⁾은 차 도장(car lacquering) 회사에서 염화메틸렌이 함유된 유기용제를 사용하여 도장 찌꺼기를 제거하던 작업을 하던 중 사망한 사례를 보고하였다. 부검에서 우심실이 확장되어 있었고 실질은 울혈이 관찰되었고 염화메틸렌 농도는 심장에서 5,420 mg/L, 폐 7,280 mg/L이었다.

고농도 염화메틸렌에 급성 노출된 경우 중추신경계에 작용하여 마취작용과 호흡을 억제하여 사망할 수도 있고¹⁹⁾, 심실 부정맥으로 사망할 수도 있다¹²⁾. 염화메틸렌은 900~1,000 ppm의 농도에서는 중추신경계 억제작용을 보여 어지럼증을 유발할 수 있고, 2,000 ppm 이상에서는 구역질, 두통 및 구토가 발생할 수 있다. 7,000 ppm에서는 팔과 다리의 무감각 및 저림이 발생하고 심박동수가 빨라진다. 9,000 ppm 이상에서는 의식을 잃고 사망할 수 있다¹³⁾.

위에서 고찰한 대부분의 사례는 페인트 제거제로 사용한 염화메틸렌에 의한 사망 사례이고 중독 사고도 급속 세척 작업 중 발생한 것인데, 이 사례에서는 약물제조 과정에서 사용한 염화메틸렌을 함유한 산업 폐수를 탱크로리로 운반하여 탱크로리에서 집수조로 옮기는 과정에서 사망 사고가 발생하였다. 염화메틸렌은 비중이 1.33으로 물보다 무겁기 때문에 폐수 속의 염화메틸렌이 운송과정에서 층이 분리되어 탱크로리 하부에 고농도로 가라앉아 있다가 강제로 방류하는 과정에서 폐수가 분출되어 근로자에게 노출되었을 것으로 추정되고, 근로자의 옷과 근로자가 운반한 폐수에서 염화메틸렌이 검출되었다. 부검 소견도 염화메틸렌 중독에 의한 사망 시 나타나는 장기 울혈을 보이고, 이는 앞에서 언급한 Manno 등⁹⁾, Gouille 등¹⁰⁾ 및 Fechner 등¹¹⁾의 사망사례에서 보이는 내부장기 울혈과 일치하고, 뇌와 폐 실질의 염화메틸렌 농도가 67 mg/kg, 398 mg/kg로 증가되어 있어 염화메틸렌 중독에 의한 사망으로 판단된다. 심장 이첨판의 변형과 혈전이 동반되어 있었지만 급성심근경색 소견은 아니었다. COHb의 농도는 2%로 아주 높지는 않은데 Kim 등⁵⁾이 보고한 염화메틸렌 중독에 의한 사망사례에서도 1%미만 이었고, Gouille 등¹⁰⁾의 사례에서도 3%로 높지 않았다. 염화메틸렌은 노출을 중단하면 혈액 내 염화메틸렌의 반 정도는 40분 내에 제거되고 일부는 일산화탄소, 포름알데히드, 포름산으로 분해 되고 이 일산화탄소가 혈색소와 결합하여 COHb을 형성하는데, 이 사례에서 근로자가 살아있는 모습을 마지막으로 본 시간과 사망한 상태로 발견된 시간 간격이 30분으로 염화메틸렌이 체내에서 대사되기 전에 이미 사망한 것으로 추정된다. 고농도 염화메틸렌을 흡입하게 되면 중추신경계에 작용하여 마취작용과 호흡억제에 의해 사망할 수 있다¹⁾.

이 근로자는 호흡 보호구도 착용하지 않고 폐수의 성분에 대한 안내도 받지 못하고 혼자 작업 하다 사고가 난 것으로, 이러한 급성 중독을 예방하기 위해 폐수 운반 탱크

로리에 폐수의 성분에 대해 표시하고 이 성분에 대한 물질 안전보건자료(material safety data sheet: MSDS)를 첨부하여 주의하도록 하고, 하차 작업 시에는 유기용제 증기를 흡착시킬 수 있는 전면 호흡보호구를 착용하도록 하는 교육이 필요하다.

참고문헌

1. ATSDR. Toxicological profile for methylene chloride. Atlanta: Agency for toxic substances and disease registry; 2000. p. 1-16, p. 170
2. Doull D, Klassen C, Amdur M. Casarett and Doull's toxicology. 2nd ed. New York: Macmillan Publishing; 1980. p. 470-2.
3. Levy LS. Aliphatic chemicals. In: Baxter PJ, Adams PH, Aw T-C, Cockcroft A, Harrington JM, editors. Hunter's diseases of occupations. 9th ed. London: Arnold; 2000. p. 227.
4. Kim SW, Lee CY, Min TH. A study on workers exposure to methylene chloride in aircraft paint stripping operation. Korean J Aerosp Environ Med 2001;11:20-3.
5. Kim NY, Park SW, Suh JK. Two fatal cases of dichloromethane or chloroform poisoning. J Forensic Sci 1996;41:527-9.
6. Yoo JH, Kim CW, Jung KY. A case of dichloromethane intoxication following ingestion. J Korean Soc Emerg Med 1999;10:128-32.
7. Ha BG, Kim JS, Yu JY, Woo KH, Ham JO, Yoon SY, et al. A case of toxic hepatitis in a worker exposed to a cleansing agent mainly composed of methylene chloride. Korean J Occup Environ Med 2004;16:210-9.
8. Chang KJ, Park JT, Kim EK, Kim BK, Kim HJ. Pneumonitis by methylene chloride. Korean J Occup Environ Med 2005;17:365-71.
9. Manno M, Ruge M, Cocheo V. Double fatal inhalation of dichloromethane. Hum Exp Toxicol 1992;11:540-5.
10. Gouille J, Lacroix C, Vaz E, Rouvier P, Proust B. Fatal case of dichloromethane poisoning. J Anal Toxicol 1999;13:380-3.
11. Fechner G, Ortman C, Du Chesne A, Kohler H. Fatal intoxication due to excessive dichloromethane inhalation. Forensic Sci Int 2001;122:69-72.
12. Winek CL, Collom WD, Esposito F. Accidental methylene chloride fatality. Forensic Sci Int 1981;18:165-8.
13. Temple AW. Methylene chloride. Dunedin: IPCS; 1997. Available from: <http://www.inchem.org/documents/pims/chemical/pim343.htm>.