

## 방수 스프레이 흡입 노출로 인한 급성 호흡기 중독 사례 및 원인 고찰

박동욱<sup>†</sup> · 최예용<sup>\*\*\*</sup>

한국방송통신대학교 환경보건학과, \*환경보건시민센터, \*\*서울대학교보건대학원 직업환경건강연구소

### Comprehensive Review of Acute Respiratory Failure Following Inhalation Exposure to Waterproofing Agents

Donguk, Park<sup>†</sup> and Yeyong Choi<sup>\*\*\*</sup>

*Department of Environmental Health, Korea National Open University*

*\*Citizen's Center for Environment and Health*

*\*\*Department of Occupational and Environment Health, School of Public Health, Seoul National University*

#### ABSTRACT

**Background:** In Korea, a healthy 36-year-old man developed acute interstitial pneumonitis soon after inhaling a waterproofing spray which he had applied at home to his outdoor jacket.

**Objectives:** The objectives of this study were to review cases of varying degrees of respiratory toxicity and poisoning in connection with the use of waterproofing spray and summarize major reasons for cases of poisoning.

**Methods:** We searched articles reporting on a combination of a waterproofing agent and/or respiratory symptoms, including acute respiratory syndrome, lung injury, pneumonia, pulmonary toxicity, and respiratory disease.

**Results:** We reviewed a number of cases of varying degrees of respiratory toxicity and poisoning resulting from inhalation of waterproofing spray containing fluorocarbon co-polymer, solvents and propellants reported in a variety of countries. The literature searches concluded that among the ingredients of waterproofing agents, fluorinated polymer may cause acute respiratory health effects.

**Conclusion:** Environmental policy should be implemented in order to prevent consumers from using household and industrial products including waterproofing agents. In addition, a national surveillance system should be created to collect cases of poisoning caused by the use of consumer products

**Keywords:** waterproofing spray, interstitial pneumonitis, fluorocarbon polymer

#### I. 서 론

최근(2012년 1월) 성인 남자가 방수(water-proofing) 스프레이를 옷에 뿌린 후 급성 간질성 폐렴(acute interstitial pneumoconiosis)으로 입원한 사례가 시민

단체에 접수되었고 언론을 통해 보도되었다. 우리나라에서 방수 스프레이에 노출되어 발생된 급성 호흡기질환 첫 보고사례로 판단된다. 물질안전보건자료(MSDS)에 따르면 이 피해자가 사용한 방수 스프레이 제품에는 불소공중합체(fluorinated copolymer),

<sup>†</sup>Corresponding author: Department of Environmental Health, Korea National Open University. Tel 82-2-3668-4707, Fax: 82-2-741-4701, E-mail:pdw545@gmail.com

Received: 6 November 2012, Revised: 12 November 2012, Accepted: 14 November 2012

유기용제 그리고 LPG가 함유된 것으로 나타났는데 불소공중합체의 함량과 CAS 번호는 기록되어 있지 않았다. 일반적으로 방수 스프레이는 신발, 텐트와 유사한 섬유 제품, 가구, 실외 활동용 섬유 옷 등에 광범위하게 사용된다. 또 산업용으로는 응축, 냉각 등을 방지하기 위해 건물 벽, 타일 등에 광범위하게 쓰인다.

유럽, 미국, 일본 등 외국에서는 불소공중합체 스프레이나 불소공중합체 연소로 발생된 분해산물인 흡에 흡입되어 발생한 급성 호흡기질환 사례는 많이 보고되어 있다(Table 2 and Table 3).

본 연구에서는 방수 스프레이 흡입으로 발생한 급성 호흡기 중독 사례를 정리하고 현재까지 알려진 독성 원인을 고찰했다. 이번 고찰은 우리나라에서 불소공중합체가 들어 있는 방수제의 위험을 경고하고 이로 인한 호흡기 중독 등이 다시 발생하지 않도록 예방 대책을 마련하는 계기가 될 것으로 생각한다.

## II. 방 법

본 연구에서는 국외에서 보고된 섬유와 가죽 방수제와 보호제(leather protector) 스프레이와 불소공중합체 연소물 흡입 노출로 인해 보고된 급성 호흡기 질환 사례를 사례와 원인을 고찰하였다. 급성 호흡기 독성 사례를 방수 스프레이와 중합체 열 분해산물 흡입노출로 구분하여 정리했고, 일반환경과 직업적 노출로 인해 보고된 사례를 모두 포함하고 있다. Water-proofing agent, 또는 waterproofing agent and respiratory disease를 키워드로 넣어 검색하여 사례, 원인, 사용환경, 독성기전 등을 정리하면서 중복되지 않은 범위에서 우리나라와 비슷한 여러 나라 사례를 종합했다. 우리나라 사례에서는 피해자를 진단하고 치료한 병원에서 얻은 CT사진자료와 피해현장조사 및 가족인터뷰를 근거로 삼았고, MSDS 자료는 방수제를 생산한 업체에서 구했다.

## III. 결 과

### 1. 우리나라 사례

2012년 1월 섬유방수제품(제품명 섬유발수제 WP-30, 제조회사 남방 CAN(주), Korea)을 사용한 성인(1977년생, 남)이 사용한 지 약 2시간여 만에 심한



**Fig. 1.** A lung CT film of a patient of acute interstitial pneumoconiosis who was hospitalized over 10 days only after 2 hours of exposure to a water proof agents (WP-30) in 2012 January, in Korea.

**Table 1.** Summary of Material Safety and Data Sheets of water-proofing products (WP-30) causing acute respiratory failure in Korea

Components	CAS #	Ingredient, %
Fluoro copolymer	No information	<3
n-Heptane	142-82-5	5-15
iso-Heptane	31394-54-4	20-30
Methylcyclohexane	108-87-2	15-25
LPG	68476-85-7	30-40

구토와 호흡곤란을 일으켜 서울지역의 한 종합병원에 입원했다. 진단명은 간질성폐렴이었다. 중환자실 입원 당시 산소호흡기를 떼면 맥박수가 1분당 50~60 회에 불과했고 병원에서 '매우 심각한 상황' 이라고 환자 가족에게 말했다. 이후 환자는 한 대학병원으로 옮겨져 10여 일간 병원치료를 받고 퇴원했다. 환자는 실내 거실에서 등산복, 등산화, 등산모 등에 360 mL 스프레이식 섬유방수제품 한 통의 절반 정도를 사용했다. 거실은 환기를 하지 않은 상태였고, 사용 당시 집안에 2명의 가족(30대 후반 여성, 60~70대 남성)이 있었는데 이들도 호흡곤란 증상을 보였다. 가족 1명(여성)은 병원에서 입원치료를 받으라는 권고를 받았고, 다른 가족 1명(남성)은 다리에 힘이 없고 숨이 찬 증세를 보였지만 병원치료를 받지 않았다. 병원에 입원한 환자의 폐 컴퓨터단층촬영(CT) 사진을 보고 서울대학교 백도명 교수(직업 및 환경의학 전문의)는 폐 간질부위가 간유리양 모양을 보이고 신체 부위에 따라 이동되는 양상을 보여 간

**Table 2.** Summary for acute lung injury after inhalation of water-proofing spray

Authors	Country	Type of respiratory disease	Location	Agent suspected
Muller-Esch <i>et al</i> (1982) <sup>1)</sup>	Germany	Alveolitis or toxic lung oedema	Indoor	Leather-impregnation spray
Okonek <i>et al</i> (1983) <sup>2)</sup>	Germany	Respiratory distress syndrome	Indoor	Leather-impregnation spray
Bonte <i>et al</i> (2003) <sup>3)</sup>	Germany	Pulmonary fibrosis	Unventilated room	Waterproofing spray
Heinzer <i>et al</i> (2004) <sup>5)</sup>	Switzerland	Acute respiratory failure		Waterproofing spray
Heinzer <i>et al</i> (2004) <sup>8)</sup>	UK	Acute respiratory defects	No information	Waterproofing spray
Testud <i>et al</i> (1998) <sup>10)</sup>	France	Acute alveolitis		Waterproofing spray
Daubert <i>et al</i> (2009) <sup>11)</sup>	US	Pulmonary toxicity	Home(80%)	Waterproofing-grout sealer
Jinn <i>et al</i> (1998) <sup>12)</sup>	Japan	Arterial hypoxemia/ground-glass opacities	No information	Waterproofing spray
Hashimoto <i>et al</i> (2009) <sup>14)</sup>	Japan	Diffuse ground glass opacities in bilateral lungs	No information	Waterproofing spray and by-products of thermal degradation
Tagawa <i>et al</i> (2003) <sup>15)</sup>	Japan	Diffuse ground glass opacities, alveolitis and marked eosinophil migration	Outdoor	Waterproofing spray

질성 폐렴에 부합되는 소견이라고 진단했다(Fig. 1). 급성 호흡기 질환을 초래한 원인물질로 의심되는 방수제의 MSDS의 성분은 불소공중합체, 3가지 유기용제, LPG였고, 불소공중합체의 CAS번호와 함량은 표시되어 있지 않았다(Table 1). 게다가 구체적인 건강위험도 표시되어 있지 않았다.

## 2. 독일

1980년대부터 독일에서 보고된 방수 스프레이 흡입 노출로 인한 급성 호흡기 질환 사례를 Table 2에 정리했다. 1980년대 초반 독일에서 가죽 침투 방수 스프레이(leather-impregnation spray)를 사용하여 발생한 급성 호흡기 중독 사례가 여러 번 보고되었다. 평소 건강했던 성인이 밀폐된 공간에서 방수 스프레이 에어로졸에 노출된 후에 기침, 호흡곤란 등을 호소한 사례들로 이들은 간질성 폐기종(interstitial pulmonary edema), 폐포염(alveolitis), 폐 독성 기종(toxic lung edema)으로 진단되었다.<sup>1,2)</sup>

Okonek 등(1983)은 독일에서 방수 스프레이의 사용으로 발생한 급성 호흡기 중독사례가 매년 100~200여 건 된다고 했다. 독성 수준은 60%가 보통 정도로 심하고(moderately severe) 18%는 매우 심각한 것으로 분류했다. 방수 스프레이에 들어 있는 7~11개 성분 중에서 특정 물질을 중독의 원인으로 한정

하지 않았다.<sup>2)</sup>

Bonte 등(2003)은 방수 스프레이 흡입으로 발생한 급성 호흡기 독성 사례 5건을 보고했는데, 환기가 잘 되지 않은 방에서 방수 스프레이를 사용한 후에 호흡곤란이 일어난 사례였다. 독일에서 보고된 급성 호흡기 증상에 대해 방수 스프레이의 흡입이 원인인 것으로 추정했으나 구체적인 원인기전을 설명하지 않았다. 환자에게 Corticosteroids를 흡입하게 하고 이를 정맥주사로 처방한 후 몇 시간 내에서 급성 증상이 호전되었다.<sup>1,3)</sup>

## 3. 스위스

스위스 중독센터는 섬유와 가죽용 방수 스프레이 사용으로 인한 호흡기 중독 증상사례를 2002년에 총 45건, 2003년 처음 3개월 동안 108건으로 보고했다. 주요 증상은 기침, 호흡곤란, 흡연 어려움 그리고 빈맥(tachycardia)이었다.<sup>4)</sup> 폐 독성 효과(pneumotoxic effects)에는 방수 스프레이 미스트 입자 크기, 불소공중합체, 유기용제 등이 부분적으로 기여한 것으로 의심되었다.

Heinzer 등(2004)은 2003년 1월부터 3월까지 옷과 가죽에 방수 스프레이를 사용한 후 급성 호흡기 독성으로 입원한 3건의 사례를 보고했다. 환자들은 흡입노출 몇 시간 후에 마른 기침, 급성 호흡곤란 등

을 호소했다. 임상 결과, 심각한 저산소증(hypoxemia), 백혈구 증가, C-반응성단백질 증가 그리고 일산화탄소 전이인자 감소(carbon monoxide transfer factor (TLCO)가 나타났다.<sup>5)</sup>

방수 스프레이의 직업적 노출로 인한 급성 호흡기 중독 사례도 보고되었다. Lazor-Blanchet 등(2004)은 근로자 3명이 건물 바닥에 방수 스프레이를 뿌린 후 흡입해서 발생한 독성 사례 3건을 보고했다. 타일 벽과 바닥(stone-tiled walls and floors)에 오염물질이 들어 붙는 것을 방지하는 수지(stain-repellent resin, 일종의 중합체)를 사용한 후에 일어난 사례였다.<sup>6)</sup> 사용한 방수제 구성 주성분은 불소 아크릴레이트 공중합체(acrylate fluoropolymer)였다. 이들은 사용한 후 1~2시간 이내에 급성으로 호흡 곤란을 호소했고, 2명은 저산소증과 감기 증상을 나타냈다. 저자들이 의심한 원인인자는 불소공중합체인 acrylate fluoropolymer였다. 3건의 노출상황은 이전 연구에서 보고되었다.<sup>7)</sup>

#### 4. 영국

2003년 영국 중독감시체계(National Poisons Information Service, NPIS <http://www.npis.org>)에서 방수 스프레이 호흡기 중독 사례를 33건 보고했다. 이 중 31명이 성인이었고 2명은 어린이였다. 집에서 발생한 경우가 27건(82%), 사업장에서 4건(12%) 그리고 차에서 2건(6%)이었다. 건강영향은 가벼운 증상이 22건(67%), 중증증상이 10건(30%) 그리고 1명은 죽음에 이른 매우 심각한 증상이었다. 2000~2003년 동안 NPIS에 보고된 방수 스프레이 노출로 발생한 급성 호흡기 독성 사례는 2000년에 18건에서 2003년에 43건으로 해마다 증가했다. NPIS는 방수제 브랜드나 제품이 14개라고 파악했지만 제품의 정확한 성분은 알려지지 않았다고 했다. 영국에서도 이러한 사례의 원인인자로 불소탄소 화합물을 의심했지만 분명한 원인을 규명하지는 못했다. 호흡기 질환을 초래한 정확한 원인은 평가하기가 어렵지만 방수제 제품에 들어 있는 여러 성분의 혼합 작용 때문으로 추정했다.<sup>8)</sup>

#### 5. 덴마크

덴마크 환경부는 2008년에 방수 스프레이의 사용에 따른 건강 위험을 고찰한 보고서에서 1991년부터 2007년까지 섬유 방수제의 사용으로 인한 호흡기 중독 사례를 84건으로 보고했다.<sup>9)</sup>

#### 6. 프랑스

Testud 등(1998)은 프랑스에서 호흡기 질환력이 없었던 2명이 가죽 옷에 방수 스프레이를 사용한 후에 급성 폐포염이 발생한 사례를 보고했다. 임상적인 특징으로 전형적인 열, 오한 등과 같은 감기 증상이었고 호흡곤란도 있었다. 엑스레이 소견에서 병소(또는 병변)의 부종(edema)을 보였다. 저자들은 그때 당시 새로운 제품에 들어 있었던 불소공중합체를 원인인자로 의심했다.<sup>10)</sup>

#### 7. 미국

Daubert 등(2009)은 2005년에 미국 6개 주(Michigan, Kentucky, Utah, Maine, Arizona, and Nebraska) 중독 관리 센터(poison control center, PCC)로 보고된 방수 스프레이 폐 독성사례를 분석했다. 사례의 80%가 가정에서 방수 스프레이를 사용한 후 발생했고, 환자의 절반 이상이 노출 3시간 후에 급성 폐 독성을 나타냈다. 가장 일반적인 증상은 호흡곤란(63%), 기침(60%), 가슴통증(44%). 천명(33%) 등이었다. 급성 폐렴이 38%, 산소과포화가 89.5%로 진단되었다. 이 연구에서도 방수 스프레이의 사용이 급성 폐 독성 원인이라고 보았다.<sup>11)</sup>

#### 8. 일본

1998년부터 방수 스프레이 흡입 노출로 발생한 급성 호흡기 독성 사례가 지속적으로 보고되었다. 1998년에는 스키복에 방수 스프레이를 뿌리고 동시에 담배를 피운 후 바로 급성 폐 손상을 호소한 사례가 발생했다. 처음에는 동맥혈 저산소증(arterial hypoxemia, (PaO<sub>2</sub> = 59 mm Hg)을 보였고 CT에서 간유리음영(ground-glass opacities)을 보였다. 방수 스프레이에는 1,1,1-trichloroethane, LPG, 불소수지(fluoride resin)가 포함되어 있었다. 당시에는 방수제 성분들이 폐 독성을 초래한다는 사례가 없어 구체적으로 원인인자를 제기하지 않았다. 스프레이 성분의 높은 농도나 불소수지의 열 분해산물의 흡입이 원인일 것이라고 의심했다.<sup>12)</sup> 이들은 방수 스프레이 흡입 후 5시간 후에 마른 기침, 미열 그리고 심한 호흡곤란을 호소했는데, 실내외<sup>12)</sup> 실외에서<sup>13)</sup> 방수 스프레이를 사용했고 스프레이 입자가 묻은 손으로 담배를 피웠다고 한다. CT 소견에서 양쪽 폐에서 확산성 침윤(diffuse infiltration)을 보였다. 폐 조직검사에서 부

**Table 3.** Summary for acute lung injury after inhalation of fumes generated from pyrolysis of PTFE

Authors	Country	Type of respiratory disease	Location	Causes agent suspected
Tanino <i>et al</i> (1999) <sup>13)</sup>	Japan	Diffuse infiltration in both lungs	Indoor	Waterproofing spray and by-products of thermal Degradation
Hashimoto <i>et al</i> (2009) <sup>14)</sup>	Japan	diffuse ground glass opacities in bilateral lungs	No information	Waterproofing spray and by-products of thermal degradation
Toyama <i>et al</i> (2006) <sup>22)</sup>	Japan	Lung edema	Indoor	Thermal degradation of PTFE(teflon)
Son <i>et al</i> (2006) <sup>23)</sup>	Japan	Interstitial pneumonia	Indoor	Thermal degradation of PTFE(teflon)

중으로 특징된 폐포염도 확인되었다. 산소 치료와 메틸프레드니솔론(methylprednisolone) 1 g/day 투여로 완전히 회복했다. 저자들은 폐 질환 사례의 원인으로 방수 스프레이와 스프레이 성분의 연소물을 추정했다 (Table 2).<sup>12-15)</sup>

#### IV. 고 찰

여러 종류의 방수 제품이 생활용품 및 산업용품으로 판매되고 있다. 방수제에는 물이나 먼지를 반발하는 기능을 갖는 화학물질이 들어 있어 가죽, 섬유, 건물 등에 다양하게 활용된다. 외국에서 보고되었던 방수 스프레이 사용 후 발생한 급성 호흡기 독성 사례들은 우리나라 사례 발생 정황과 정확히 일치한다. 불소공중합체가 들어 있는 방수 스프레이나 이들의 열 분해산물의 호흡기 노출은 간질성 폐렴, 기침, 호흡곤란, 가슴 통증, 폐 기능 저하, 폐 조직의 형태적 변화, 폐 기종, 무 산소증 등 다양한 형태의 급성 호흡기 중독 사례를 고찰할 수 있었다.

1980년대부터 최근까지 유럽, 미국, 캐나다, 일본 등에서 수많은 급성 호흡기 독성 사례가 가죽, 섬유 방수 스프레이를 사용한 후 발생한 것으로 보고되었다.<sup>2,5,16-19)</sup> 이 사례들에서 보고된 급성 호흡기 증상으로는 호흡곤란, 가슴 통증, 두통, 열 그리고 어떤 경우에는 폐기종, 폐 염증 그리고 폐포 산소 섭취량 감소 등이 있었다.<sup>20)</sup>

우리나라에서는 방수 스프레이의 사용으로 발생한 급성 호흡기 중독 사례보고가 이번이 처음이다. 그동안 우리나라에서 방수 스프레이가 생활환경 및 산

업환경에서 광범위하게 사용되었고, 외국에서 보고된 많은 중독 사례를 고려하면 보고되지 않은 사례가 많았을 것으로 의심된다. 우리나라에서 사용되고 있는 방수 제품의 종류, 사용 양, 성분 등은 보고된 적이 없다. 방수 스프레이에 들어 있는 화학물질 성분은 제품마다 다르지만 크게 3그룹 물질(불소공중합체, 몇 종류의 유기용제, LPG)로 구분할 수 있다. 유기용제에 녹아 있는 중합체를 LPG 등 액화된 가스 압력 분무에 의해서 스프레이로 옷, 가죽 등에 뿌리는 것이다. 실제 방수 역할을 하는 것은 불소공중합체이다. 공중합체는 서로 다른 성분의 단량체(isomer)끼리 결합한 고분자 고체물질이고, 불소공중합체는 불소 원소가 단량체로 결합된 중합체를 말한다.<sup>7)</sup> 덴마크에서는 2008년 당시 방수 스프레이 제품 16개 중 13개에서 불소 중합체가 들어 있는 것으로 보고했다.<sup>9)</sup> 방수제 MSDS에서는 불소 공중합체의 함량과 CAS 번호는 기업비밀이라는 이유로 나타내지 않는 것이 일반적이다. 본 연구의 국내외 인터넷 검색에서 방수 스프레이 MSDS에서 공중합체의 CAS 번호나 함량이 표시된 제품은 발견하지 못했다. 본 연구에서는 물질 그룹별(유기용제, 중합체, 분출제) 성분에 대해 덴마크 환경부가 호흡기 독성 사례를 고찰하여 정리한 표를 발췌하여 정리했다(Table 4). 그 동안 오존층을 파괴하는 유기용제의 사용 금지에 따라 유기용제의 조성은 자주 바뀌었다. 그러나 불소공중합체의 입자 크기는 변경되었을지라도 그 자체의 물질은 변하지 않았다. 즉 여전히 불소공중합체가 방수제 핵심성분으로 들어 있다는 것이다. LPG가 유기용제에 녹아 있는 불소 중합체를 공기 중으

**Table 4.** Major components of water proofing agents summarized from literature review

Water proofing agent	Solvent	Propellant	Reference
Fluorocarbons, silicone compounds, urethanes, esters/wax, phthalics	Aliphatic hydrocarbons (heptane, methylhexane) -also cyclohexane. Possibly e.g. butylacetate	Propane, butane and/or isobutane	Miller-Esch G, <i>et al.</i> (1982) <sup>11</sup>
Fluorocarbon component(fluoropolymer)	No information	No information	Lalibert M, <i>et al.</i> (1995) <sup>17</sup>
Acrylate-fluoropolymer	C9 - C12- isoalkanes	Atomised withpumping device	Vernez D, <i>et al.</i> (2006) <sup>19</sup>
Fluorine resin and silicone		Liquid petroleum gas(LPG)	Yamashita M, <i>et al.</i> (1997) <sup>21</sup>
Fluoropolymer resin and a co polymer, 1% silicone resin and 1% polymerised C10-alkenes	95% Soltrol-10, consisting of 70% 2,2,4-trimethylpentane and 30% C7- and other C8- isoparaffines	Pump spray	Wallace <i>et al.</i> (2006) <sup>26</sup>
Fluororesin (Fluorocarbon resins)	Petroleumhydrocarbons	Butane/propane	Ebbecke M, <i>et al.</i> (2007) <sup>27</sup>

로 분출시키는 기능이 미세( $<1 \mu\text{m}$ ) 혹은 초미세( $<100 \text{ nm}$ ) 입자의 상당한 노출을 초래한다고 했다.<sup>9)</sup> 덴마크 환경부의 방수 스프레이 종합 건강영향 평가 보고서에 따르면 급성 호흡기 독성은 방수 스프레이의 화학성분과 입자 크기에 영향을 받는다고 한다. 펌프 스프레이 원리의 제품은 대략  $100 \mu\text{m}$  그리고 추진제 스프레이는  $10 \mu\text{m}$  이하의 크기로 발생된다고 하였다. 초미세입자 크기( $< 100 \text{ nm}$ )는 극단적으로 작은 크기 때문에 특별한 건강상의 장해를 초래한다.<sup>9)</sup>

작은 입자는 호흡기 폐포 깊숙이 들어가서 침착하기 때문에 입자 크기가 노출과 생물학적 접근성(bio-accessibility)에 영향을 미친다는 것은 잘 알려져 있다.

최근에 나노 기술로 만든 방수제가 시장에 나왔다고 했지만 제품에서 화학적 성분이나 제품의 나노 특성은 구체적으로 알려져 있지 않다.<sup>9)</sup>

방수 스프레이 흡입에 따른 급성 호흡기 증독의 명확한 독성기전을 규명하기 위한 동물실험이 진행되었다. Yamashita 등은 12개 방수 스프레이 제품을 독성(4개)과 비독성(8개)으로 구분하여 실험한 결과, 독성제품에서 심한 폐 독성을 관찰했다. 또한 독성 제품 스프레이에서 측정된 크기  $10 \mu\text{m}$  이하 입자의 비율이 비독성 제품에 비해 유의하게 높았음을 들어 입자 크기의 영향도 있었을 것으로 추정했다.<sup>25)</sup> 유력하게 제기되고 있는 구체적인 원인물질은 방수제에 들어 있는 불소공 중합체 입자이다. 중합체 입자의 방수 효과가 호흡기 폐포 표면에서 동일하게 일

어난다는 것이다. 즉 폐포 표면 장력(tension)을 증가시켜 계면활성 효과를 억제해서 궁극적으로 폐포 와해(collapse)와 가스교환부위 손상을 초래한다는 가설이다.<sup>21)</sup>

Vernez 등(2004)이 타일 표면에 방수 스프레이를 사용하는 실험실 시뮬레이션을 통해서 공기 중으로 발생된 중합체 입자와 유기용제 증기의 흡입 노출 평가 결과에서 비슷한 주장을 했다.<sup>7)</sup>  $10 \mu\text{m}$  이하 크기의 입자 방출률은 구제품에서  $0.66 \text{ mg/sec}$ (SD 0.10)이었고 신제품에서는  $0.37 \text{ mg/sec}$ (SD 0.04)로 차이가 있었다. 반면, 중합체에 코팅된 유기용제 방출율은 스프레이 바로 후에 측정한 결과 두 제품에서 모두  $18\sim 20 \text{ mg/sec} \cdot \text{m}^2$ 로 차이가 없었다. 신제품에서 유기용제 노출은 상당히 떨어졌으나 중합체 입자 노출은 별로 변화가 없었다. 또한 폐포에 도달하는 입자가 본래 비휘발성물질로 되어 있기 때문에 독성의 원인으로서 유기용제만의 영향은 배제될 수 있다.<sup>19,24)</sup> 이러한 결과들은 방수 스프레이의 급성 호흡기 증독이 불소공중합체 자체의 독성과 연관이 있다는 것을 강하게 나타낸 것이다. 방수 스프레이의 핵심인 불소공중합체의 변경이나 대체 없이 유기용제 함량이나 변경이 급성 호흡기 독성을 근본적으로 예방하기 못한다는 것이다. 호흡기 영역에서 상당한 양의 에어로졸과 유기용제 농도가 방수 스프레이 사용 때 발생했을 수 있다. 유기용제, 흡연 등과 같은 다른 요인이 원인 또는 영향을 미칠 수도 있다.

이러한 작용의 예는 테플론(poly tetra fluorine ethylene, PTFE) 연소물 노출로 인한 호흡기 중독이다. PTFE도 방수 스프레이 중합체와 같이 불소공중합체로서 이들의 열 분해로 생긴 흡을 흡입해서 발생한 급성 호흡기 중독 사례도 많이 보고되었다(Table 4). PTFE가 가열되었을 때 발생된 흡은 중합체 흡열(polymer fume fever)과 같이 감기를 초래하거나 또는 폐기종, 폐렴, 사망 등과 같은 심각한 독성 영향을 초래할 수 있다. 중독자들은 입원 후 산소흡입과 이뇨제(oxygen inhalation and diuretics) 처방으로 빠른 회복을 보였다.<sup>23)</sup> 유럽과 미국에서 테플론 흡을 흡입한 사례는 “중합체 흡 열(polymer fume fever)”로 진단한다.

덴마크 환경부의 방수 스프레이로 인한 건강영향 평가의 결론을 보면, 호흡기 증상은 방수 스프레이에 들어 있는 불용성 물질인 불소공중합체가 호흡기도 표면에 침착하여 폐 표면 상태와 폐 기능에 영향을 미치고 결과적으로 폐포 전반에 산소 전달을 제한할 수 있다는 것이다.<sup>9)</sup>

방수 스프레이와 PTFE 공중합체 흡의 흡입으로 발생한 급성 호흡기 중독 사례에서 고찰한 바와 같이 불소가 포함된 경우도 공중합체가 호흡기 중독의 직접적인 원인인자로 가장 설득력이 있다. 불소공중합체는 표면코팅제(coating surface applications)와 같은 낮은 표면에너지가 필요한 수 많은 기술에서 광범위하게 사용된다. 불소의 높은 전기 음성도는 표면장력을 감소시키고 열화학적 안정성을 증가시킨다. 높은 안정성과 내구성을 가진 Fluoro-acrylate 중합체(polymers)가 코팅에 많이 사용되고 있다. 중합체는 낮은 극성의 유기용제에 녹아 액체상태나 스프레이로 다양한 표면을 코팅하는 데 사용된다. 조사된 스프레이 상황이 다양했기 때문에 간단한 노출환경이 독성 발생을 예방할 수 있을지는 확실하지 않다. 환기가 잘 되는 곳에서 사용하게 하는 기본 안전 조치 이행을 강제하는 것만으로는 충분하지 않았다.<sup>19)</sup> 실외 사용에서도 급성독성사례가 나타났기 때문이다. 현재까지 호흡기 중독을 초래할 것으로 의심되는 중합체 등 방수 스프레이 성분에 대한 노출수준을 정량적으로 보고한 논문은 없었다. 호흡기 중독을 초래한 노출 수준이나 양-반응관계 등은 규명되지 않았다.

결론적으로 방수 스프레이 독성의 새로운 발생은

불소 수지, 촉진인자(triggering factors)인 유기용제, 분무시스템이 특정 조합하는 제품에서 일어날 수 있다는 주장이다. 덴마크에서도 방수 스프레이에 들어 있는 불소 중합체의 정확한 화학성분을 알아내는 것은 어렵기 때문에 스프레이 제품의 최종 건강영향 평가를 수행하는 것은 가능하지 않다는 어려움을 보고했다. 대신 새로운 방수용품은 시장에서 판매될 형태의 최종 혼합체를 대상으로 먼저 검사를 해야 한다고 했다. 즉 개별 성분의 독성실험이 아닌 복합체의 실험을 말하는 것이다.<sup>9)</sup>

가정에서 사용하는 생활용품으로 개발된 제품은 보호구를 착용하지 않은 상태에서 사용할 수 있을 정도로 안전해야 한다. 최근 우리나라에서 방수 스프레이를 포함해서 가슴기 살균제 등 생활용품 중에 들어 있는 화학물질의 노출로 인한 건강 피해 사례가 나타나고 있다. 방수스프레이가 우리 생활 주변에서 광범위하게 쓰이고 있고 외국에서 보고된 호흡기 중독 사례에 비추어 보면 보고되지 않은 사고 및 중독 사례도 많을 것으로 짐작된다. 방수스프레이를 포함한 생활용품의 화학물질의 노출을 근본적으로 예방하기 위한 정책뿐만 아니라 외국에서의 중독 관리 센터와 같이 중독 및 사고 사례를 수집·대처할 수 있는 체계적인 감시 시스템을 마련해야 한다.

## V. 결 론

불소공중합체가 포함된 중합체가 들어 있는 생활용품, 산업용품 등을 사용할 때 발생한 급성 호흡기 중독 사례를 고찰한 결과, 중독의 직접적인 원인은 불소공중합체 자체와 이들이 열 분해될 때 발생하는 분해산물의 흡입이었다. 방수제의 유기용제도 독성에 촉진제(triggering agents) 역할을 한 것으로 고찰했다. 방수 스프레이와 호흡기 독성 원인의 영향관계가 명확하게 밝혀지지 않았기 때문에 생활환경이나 산업장 환경을 개선한다고 해서 방수 스프레이의 사용에 따른 건강위험을 완전히 예방할 수 없다. 따라서 불소공중합체가 들어 있는 방수 스프레이, PTFE, 기타 제품 등을 생활환경이나 산업장에서 사용할 때 조심해야 한다. 생활용품 중에 들어 있는 화학물질의 노출로 인한 건강 피해사례가 끊이지 않고 있다. 정부는 방수 스프레이를 포함해서 생활용품의 안전한 사용을 위한 정책을 만들고, 외국에서

의 중독 관리 센터와 같이 중독 및 사고 사례를 수집·대처할 수 있는 체계적인 감시 시스템을 마련해야 한다.

### 참고문헌

- Muller-Esch G, Brunk E, Djonlagic H, Hoffmann J, Wiessmann KJ. Pulmonary effect of inhaling leather-impregnation sprays(author's transl). *Deutsche Medizinische Wochenschrift*. 1982; 107: 692-695(abstract in Germany).
- Okonek S, Reinecke H, Fabricius W, Preussner K. Poisoning with leather-impregnation sprays. A retrospective analysis of 224 cases of poisoning. *Dtsch. Med. Wochenschr*. 1983; 108: 1863-1867 (abstract in Germany).
- Bonte F, Rudolphus A, Tan KY, Aerts JG. Severe respiratory symptoms following the use of waterproofing sprays. *Nederlands Tijdschrift Voor Geneeskunde*. 2003; 147: 1185-1188. (abstract in Germany).
- Kupferschmidt H. Epidemy of acute respiratory illness linked to use of waterproofing textile and leather spray. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*. 2003; 41: 665-666.
- Heinzer R, Ribordy V, Kuzoe B, Lazor R, Fitting J. Recurrence of acute respiratory failure following use of waterproofing sprays. *Thorax*. 2004; 59: 541-542.
- Lazor-Blanchet C, Rusca S, Vernez D, Berry R, Albrecht E, Droz PO, et al. Acute pulmonary toxicity following occupational exposure to a floor stain protector in the building industry in Switzerland. *International Archives of Occupational and Environmental Health*. 2004; 77: 244-248.
- Vernez DS, Droz PO, Lazor-Blanchet C, Jaques S. Characterizing emission and breathing-zone concentrations following exposure cases to fluororesin-based waterproofing spray mists. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*. 2004; 1: 582-592.
- Heinzer R, Ribordy V, Kuzoe B, Lazor R, Fitting J. Acute respiratory effects following use of waterproofing sprays: some UK experience. *Thorax*. 2004; 59: 541-542.
- Feilberg A, Tønning K, Jacobsen E, Hemmersam AG, Søborg I, Cohr KH. Survey and health assessment of possible health hazardous compounds in proofing sprays No. 98, 2008.
- Testud F, Gabrielle L, Paquin M, Descotes J. Alvéolite aiguë après utilisation D'Un aérosol imperméabilisant: À propos de deux observations. *La Revue De Médecine Interne*. 1998; 19: 262-264 (abstract in France).
- Daubert GP, Spiller HA, Crouch BI, Seiferta SA, Simone KE, Smolinske SC. Pulmonary toxicity following exposure to waterproofing grout sealer. *Journal of Medical Toxicology*. 2009; 5: 125-129.
- Jinn Y, Akizuki N, Ohkouchi M, Inase N, Ichioka M, Marumo F. Acute lung injury after inhalation of water-proofing spray while smoking a cigarette. *Respiration*. 1998; 65: 486-488.
- Tanino M, Kamishima K, Miyamoto H, Miyamoto K, Kawakami Y. Acute respiratory failure caused by inhalation of waterproofing spray fumes. *Journal of the Japanese Respiratory Society*. 1999; 37: 983-986(abstract in Japan).
- Hashimoto K, Arita K, Kajihara T, Nitta T, Mito A, Awaya H, et al. Two cases of lung injury due to inhalation of waterproofing spray--with special reference to pulmonary function disorder. *Journal of the Japanese Respiratory Society*. 2009; 47: 367-371(abstract in Japan).
- Tagawa A, Ikehara K, Tsuburai T, Nishiyama H, Miyazawa N, Hashiba T, et al. Acute lung injury caused by inhalation of waterproofing spray. *Journal of the Japanese Respiratory Society*. 2003; 41: 123-126(abstract in Japan).
- Burkhart KK, Britt A, Petrini G, O'Donnell S, Ward J. Pulmonary toxicity following exposure to an aerosolized leather protector. *Clinical Toxicology*. 1996; 34: 21-24.
- Laliberté M, Sanfaçon G, Blais R. Acute pulmonary toxicity linked to use of a leather protector. *Annals of Emergency Medicine*. 1995; 25: 841-844.
- Lazor-Blanchet C, Rusca S, Vernez D, Berry R, Albrecht E, Droz PO, et al. Acute pulmonary toxicity following occupational exposure to a floor stain protector in the building industry in Switzerland. *International Archives of Occupational and Environmental Health*. 2004; 77: 244-248.
- Vernez D, Bruzzi R, Kupferschmidt H, De-Batz A, Droz P, Lazor R. Acute respiratory syndrome after inhalation of waterproofing sprays: A posteriori exposure-response assessment in 102 cases. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*. 2006; 3: 250-261.
- Nørgaard AW, Larsen ST, Hammer M, Poulsen SS, Jensen KA, Nielsen GD, et al. Lung damage in mice after inhalation of nanofilm spray products: The role of perfluorination and free hydroxyl



- groups. *Toxicological Sciences*. 2010; 116: 216-224.
21. Yamashita M, Tanaka J. Pulmonary collapse and pneumonia due to inhalation of a waterproofing aerosol in female CD-1 Mice. *Clinical Toxicology*. 1995; 33: 631-637.
  22. Toyama K, Kimura K, Miyashita M, Yanagisawa R, Nakata K. Case of lung edema occurring as a result of inhalation of fumes from a teflon-coated flying pan overheated for 4 Hours. *Journal of the Japanese Respiratory Society*. 2006; 44: 727-731 (abstract in Japan).
  23. Son M, Maruyama E, Shindo Y, Suganuma N, Sato S, Ogawa M. [Case of polymer fume fever with interstitial pneumonia caused by inhalation of polytetrafluoroethylene (Teflon)]. *Japanese Journal of Toxicology*. 2006; 19: 279(abstract in Japan).
  24. Nørgaard AW, Wolkoff P, Lauritsen FR. Characterization of nanofilm spray products by mass spectrometry. *Chemosphere*. 2010; 80: 1377-1386.
  25. Yamashita M, Tanaka J, Yamashita M, Hirai H, Suzuki M, Kajigaya H. Mist particle diameters are related to the toxicity of waterproofing sprays: Comparison between toxic and non-toxic products. *Veterinary and Human Toxicology*. 1997; 39: 71-74.
  26. Wallace G MF, Brown PH. Horse rug lung: toxic pneumonitis due to fluorocarbon inhalation. *Occup Environ Med* 2005; 62: 414-16.
  27. Ebbecke M, Schaper A, Kotseronis N, Desel H. Toxicovigilance of German poisons Centers. An epidemic of serious intoxications caused by new sealing sprays based on nanotechnology. *Clin Toxicol* 2007; 45: 337-8 (abstract).