

에폭시 수지 제조공정 근로자에서 Epichlorohydrin과 tris-DMP에 의해 발생한 알레르기 접촉피부염

인제대학교 부산백병원 산업의학과 & 환경산업의학연구소¹⁾,
인제대학교 부산백병원 피부과²⁾, 한국산업안전공단 경남동부산업안전보건센터³⁾

김 민¹⁾ · 김대환¹⁾ · 황선욱²⁾ · 박주홍³⁾ · 서춘희¹⁾ · 신성환¹⁾ · 안진홍¹⁾ · 이종태¹⁾

— Abstract —

A Case of Allergic Contact Dermatitis Caused by Epichlorohydrin and tris-DMP in an Epoxy Resin Worker

Min Kim¹⁾, Daehwan Kim¹⁾, Seonwook Hwang²⁾, Juhong Park³⁾,
Chunhui Seo¹⁾, Seunghwan Shin¹⁾, Jinhong Ahn¹⁾, Jongtae Lee¹⁾

Department of Occupational and Environmental Medicine & Institute of Environmental & Occupational Medicine, Pusan Paik Hospital, Inje University¹⁾, Department of Dermatology, Pusan Paik Hospital, Inje University²⁾, Korea Occupational Safety & Health Agency, Kyeong-Nam Dong Bu Center³⁾

Background: Epoxy resin compounds are one of the common causes of occupational allergic contact dermatitis. In Korea, most cases of allergic contact dermatitis from epoxy resin compounds have been caused by the epoxy resin itself. We report a rare case of allergic contact dermatitis which was caused by epichlorohydrin, an ingredient of epoxy resin and 2,4,6-tris-(dimethylaminomethyl)phenol (tris-DMP), a kind of hardeners.

Case report: A 43-year-old man, who had worked at the epoxy resin glue manufacturing factory since 1999, presented with mild and intermittent erythematous papules and rashes on his face, neck, trunk, and both arms. He was dealing with epoxy resin, epichlorohydrin, bisphenol A and hardeners. After a new hardener was added in August 2008, his skin lesions worsened from what he had experienced in the past. A skin patch test was performed to identify the causative chemicals of the skin lesion. Epichlorohydrin and tris-DMP elicited positive reactions after 48 hours and increased after 96 hours.

Conclusion: This case confirmed occupational allergic contact dermatitis caused by epichlorohydrin and tris-DMP, an ingredient of epoxy resin and a hardener, respectively.

Key Words: Allergic contact dermatitis, Epoxy resin, Epichlorohydrin, 2,4,6-tris-(dimethylaminomethyl)phenol, tris-DMP, Skin patch test

서 론

직업성 피부질환은 직업적 노출이 직접적으로 또는 기여요인으로 작용하여 발생한 피부질환으로 산업현장에서

생산성감소와 결근의 주요 원인이 되고 있다¹⁾. 미국에서 직업성 피부질환은 전체 업무 관련성 질환 중 35%이상을 차지하며, 대부분 접촉피부염이다. 그 중 약 80%가 자극 접촉피부염이고, 나머지 20%정도는 알레르기 접촉피부염

〈접수일: 2009년 6월 1일, 1차수정일: 2009년 6월 24일, 2차수정일: 2009년 7월 10일, 채택일: 2009년 7월 10일〉

교신저자: 김 대 환 (Tel: 051-890-6160) E-mail: dhjw92@naver.com

* 본 논문은 2008년도 인제대학교 학술연구조성비 보조에 의한 것임.

으로 알려져 있다^{2,3)}. 우리나라의 경우 산업재해원인조사 재해보고서에 따르면 최근 5년간 직업성 피부질환은 2003년 39건, 2004년 25건, 2005년 13건, 2006년 29건, 2007년 19건으로 최근에 산업의학 분야에서 관심이 증대되고 있다⁴⁾. 직업성 피부질환은 대부분 생명을 위협할 정도의 심각성을 나타내지 않으므로 실제로 발생하는 비율은 보고 되는 건수보다 훨씬 많을 것으로 추정하고 있다³⁾.

에폭시 수지화합물은 화학적, 전기적 저항성, 뛰어난 접착력, 적은 반응수축성, 다양한 온도에서 경화의 속도를 조절할 수 있는 특성 때문에 접착제, 전기 절연체, 표면 코팅제, 페인트와 잉크, 제품 마감재 등으로 광범위하게 사용 된다⁵⁾. 또한 에폭시 수지는 제조과정에서 경화제, 반응성 희석제 등 많은 화합물을 포함하고 있다^{6,7)}. 에폭시 수지가 피부에 감작을 일으킬 수 있는 상태는 경화되기 전 상태이며, 경화 과정에서 노출될 수 있는 epichlorohydrin과 경화제 또한 알레르기접촉피부염 유발물질로 작용할 수 있다⁸⁻¹¹⁾.

지금까지 국내에서 보고 된 에폭시 수지에 의한 접촉피부염의 증례보고들은 에폭시 수지가 포함된 염료를 유리에 칠하여 장식 유리창을 만드는 공정에 근무한 여성 근로자들의 알레르기접촉피부염 2례¹²⁾, 자동차 공장 주형공이 에폭시 수지를 이용한 작업 중 발생한 알레르기접촉피부염 1례¹³⁾, 도로 미끄럼 방지 텍 설치 작업에서 에폭시 수지에 경화제를 혼합하는 근로자에게서 발생한 알레르기접촉피부염 1례¹⁴⁾ 등이 있었으며, 이들은 모두 에폭시 수지 자체에 의한 알레르기접촉피부염이었다. 그러나 에폭시 수지 자체에는 감작되지 않고, 에폭시 수지 제조 과정에서 노출될 수 있는 epichlorohydrin과 경화제로 첨가되는 2,4,6-tris-(dimethylaminomethyl)phenol (tris-DMP)에 의해 감작되어 발생한 알레르기접촉피부염의 증례보고는 아직 없는 실정이다.

따라서 저자들은 bisphenol A형 에폭시 수지 제조공장의 원료 배합 공정에서 근무하던 근로자에게서

epichlorohydrin과 경화제인 tris-DMP에 의해 발생한 알레르기접촉피부염 1례를 경험하였기에 문헌고찰과 함께 보고하고자 한다.

증례

환자: 김OO, 43세 남자

주소: 얼굴, 목, 몸통, 양하지, 양팔에 소양감을 동반한 구진홍반과 판

현병력: 근로자는 1999년부터 에폭시 수지 제조의 원료배합 공정에서 근무하였다. 근무 약 3개월 후부터 얼굴, 목, 몸통, 양하지, 양팔 등에 홍반성 피부병변이 발생하였다. 피부 병변은 개인의원에서 치료받으면 일시에 호전 되었다가 다시 재발되는 것이 반복되었으며, 회복된 부위에는 색소 침착이 나타났다. 2008년 8월경에 경화제 중 한 물질을 tris-DMP로 변경하여 사용한지 약 4주 후부터 기존의 홍반성 피부병변이 확대되었으며, 소양감도 심해졌다. 2008년 10월 7일 I대학병원 피부과에서는 근로자의 피부 병변을 화학물질에 의한 직업성 피부질환으로 의심하여 산업의학과로 의뢰하였다.

신체검사 소견: 내원당시 근로자의 얼굴, 목, 몸통, 양팔 등에 구진 홍반과 발진이 관찰되었으며(Fig. 1A), 회복된 부위에는 색소 침착이 관찰되었다(Fig. 1B).

사회력 및 과거력: 1997년 10월 운전기사로 입사하여, 1999년부터 현재까지 10년간 에폭시 수지 제조 과정 중 중간원료를 배합하는 일에 종사하였다. 아토피 피부염이나 천식 등의 알레르기 질환의 과거력은 없었으며, 피부과 외래진료 외에 특별한 질병도 없었다. 음주와 흡연은 하지 않았다. 가족력에서 특이사항은 없었다.

취미 및 여가 활동: 알레르기접촉피부염을 일으킬 만한 화학물질을 다루는 여가 활동 및 취미생활을 하지 않았고, 동물을 사육하지도 않았다.

작업환경조사: 근로자가 근무하고 있는 사업장은 온돌마루용 에폭시 수지 접착제를 제조하는 업체였다. 현장에

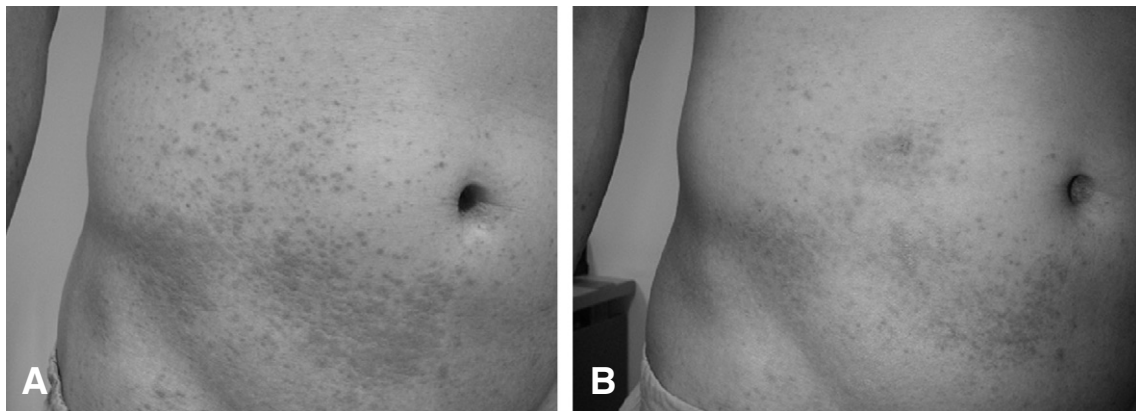


Fig. 1. Erythematous skin lesion (A) Skin lesion at first visit (B) Skin lesion in a week after ceased exposure

는 12명의 근로자가 일하고 있었다. 작업장은 2층으로 구성되어 있었고, 근로자가 수행한 작업은 1층에서 이루어졌다.

전체적인 작업과정은 원료 투입, 교반, 포장의 순서로 진행되었다. 중간원료들의 상태는 모두 액상이었으며, 근로자는 혼자서 에폭시 수지 중간 원료인 epichlorohydrin과 bisphenol A, 경화제인 tris-DMP 등을 양동이를 이용하여 원료 통에서 가져와 교반기에 투입하는 일을 하였다. 현장 조사결과 원료가 담긴 드럼통은 약 70 cm 높이의 거치대 위에 놓여져 있었으며(Fig. 2A), 드럼통에서 원료를 빼내는 밸브의 높이는 약 80 cm 높이었다. 근로자는 드럼통의 밸브를 열어 양동이에 원료를 받아 교반기로 운반하였다. 교반기는 원료 드럼통에서 약 1 m 정도 떨어져 있었으며 교반기의 높이는 120 cm 정도 되었다(Fig. 2B). 근로자의 신장은 173 cm으로 교반기의 높이가 근로자의 가슴정도에 위치했으며, 이 때문에 근로자가 원료를 교반기에 부을 때 원료가 피부에 튈 수 있었다. 교반기는 수동으로 반 정도를 개폐할 수 있었고(Fig. 2B), 원료 투입 후 교반기의 뚜껑을 닫았다. 각각의 원료 드럼통에서 원료를 받아서 교반기에 붓는 이 과정은 1회 작업 시 약 30분이 소요되었다. 근로자는 하루 12~13회 정도 이 작업을 수행하였다. 총 작업시간은 일일 평균 8시간이었고 잔업을 평균 4.5시간 정도 했다고 하였다. 특히 여름에 작업량이 많아 잔업은 주로 여름에 이루어졌으며 겨울에는 거의 잔업이 없었다. 환기시설은 교반기 위에 설치된 배기장치가 있었으며, 교반기 옆의 선풍기와 창문의 팬이 있었다.

2008년 3월 14일에 실시한 작업 환경측정결과에 의하면 작업장 기온은 18℃, 습도는 32%였다. 측정대상 유해인자의 결과는 N-heptane 4.7949 ppm(TWA), isopropylalcohol 6.5289 ppm(TWA), 기타광물성 분진 0.09679 mg/m³(TWA)으로 모두 기준치 미만이었다. 작업환경 측정 자료와 회사 측이 제공한 물질안전보

건자료(MSDS)에 의한 원료의 사용량과 각 원료의 함량 비율은 다음과 같다. epichlorohydrin의 사용량은 월 10톤, bisphenol A의 사용량은 월 7톤 이었으며, 원료인 epichlorohydrin과 bisphenol A의 함량은 각각 99.99%이었다. 주제에서의 함량은 epoxy resin 40~43%, calcium carbonate 52~60%이었고, 경화제 중의 함량은 triethylenetetramine 25%미만, tris-DMP 100%였다. 근로자는 작업시 호흡기 보호구를 착용하지 않았으며, 양팔에 토시를 착용하고, 양손에 면장갑 두 켤레와 반코팅 면장갑 한 켤레를 착용하였다. 작업이 끝난 후에 근로자는 회사 내에서 일반비누를 사용하여 샤워하였다.

동료근로자: 근로자는 공장에서 혼자서 원료배합 작업을 수행하고 있으며, 1년 전 정도에 동일 작업장 내의 인 근에서 일하는 동료 근로자 1명에서도 비슷한 피부질환이 발생하여 치료 받은 적이 있었다고 하였다.

임상경과: 근로자는 에폭시 수지 제조과정의 중간물질에 장기간 노출에 의한 직업성 피부질환을 의심하여 일주일간 작업 중지를 요구하였고, 노출 중단 일주일 뒤 내원한 근로자의 피부병변은 현저하게 호전된 것을 관찰할 수 있었다(Fig. 1B). 피부과 외래에서 피부 병변 치료를 계속하였고, 그 후 근로자의 작업부서는 에폭시 수지에 노출되지 않는 포장부서로 작업 전환이 이루어졌다.

피부검사

피부 철폐검사

직업성 피부질환의 확진을 위하여 실시한 피부 철폐검사는 피부에 자극 반응이 일어나지 않을 정도의 여러 적절한 농도로 피부에 부착하여 피부반응을 보는 검사이다¹⁵⁾. 본 증례의 피부병변의 원인 규명을 위해 Korean standard series 23종과 근로자가 다루었던 에폭시수지, epichlorohydrin, bisphenol A, 경화제 tris-DMP 등을 petro-

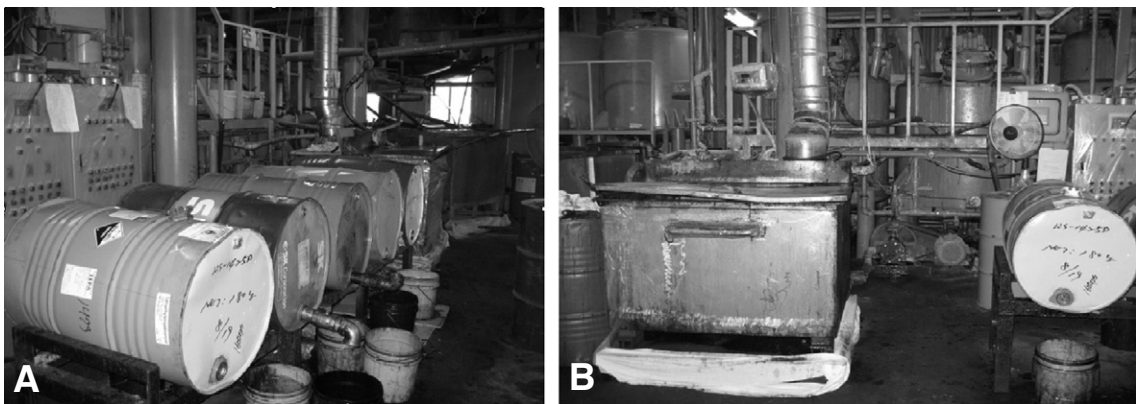


Fig. 2. Working environment of epoxy resin manufacturing factory (A) Drums containing raw materials, (B) Mixer of raw materials.

tum에 희석하여 각각의 시료가 1% 농도를^{7,10,11,16)}, triethylenetetramine은 0.5%의 농도를¹⁷⁾ 가지게 하여 검사를 시행하였다. Epichlorohydrin은 0.1%의 농도도 추가하여 검사하였다⁶⁾. 첩포검사 방법은 Finn chamber[®] (Epitest, Finland)와 Scanpor tape[®] (Alpharam, Norway)을 사용하여 근로자의 등에 항원을 붙인 후 밀폐 48시간 후에 제거하고, 제거 30분 후에 첫 판독을 하였으며, 96시간 후에 두 번째 판독을 하였다. 판독은 International Contact Dermatitis Research Group (ICDRG)에서 추천한 방법에 준하였다^{16,18)}. 정확한 검사를 위하여 근로자가 복용 중이던 스테로이드 제제와 스테로이드 함유 연고의 사용을 8일간 중단시킨 후 검사를 시행하였다. 첩포검사 결과 48시간 후 Korean standard series 23종은 모두 음성으로 나왔으며, 에폭시수지, bisphenol-A, triethylenetetramine은 음성, 1% epichlorohydrin은 +2, 0.1% epichlorohydrin은 +2, tris-DMP는 +1로 양성반응이 나왔으며, 96시간 후 Korean standard series 23종, 에폭시수지, triethylenetetramine은 음성, 1% epichlorohydrin은 +3, 0.1% epichlorohydrin은 +3, tris-DMP는 +2로 반응성이 증가되었다(Table 1).

고찰

알레르기 접촉피부염은 피부에 다양한 화학물질이 접촉되어 체내 면역반응의 결과로 염증성 피부병변을 유발하는 것이다. 이 면역반응은 지연형 과민반응의 일종이며, 접촉성 과민반응을 유발하는 물질인 hapten은 보통 저분자량의 지용성 물질이며 표피를 투과할 수 있는 물질로써, 그 종류는 매우 다양하다¹⁹⁾.

알레르기 접촉피부염은 알레르겐에 노출 즉시 증상이 발현되지 않으며 적어도 4일 이상의 잠복기간이 필요하다. 실제 작업현장에서 감각이 일어나기까지는 알레르겐에 반복적으로 노출 후 수개월에서 수년이 걸리기도 한다. 일단 원인물질에 감각이 일어나면 피부염은 알레르겐 접촉 후 24~48시간 후 시작된다. 잠복기간의 존재는 원인물

질 노출 후 즉시 증상이 나타나는 자극접촉피부염과의 차이점이기도 하다^{2,20)}. 본 증례에서 근로자는 최초 알레르겐 노출 3개월 후 피부병변이 발생하였으며, 경화제 중 하나를 tris-DMP로 교체 후 4주 뒤에 피부병변이 악화되어 알레르기 접촉피부염을 의심할 수 있었다.

에폭시 수지화합물은 1940년대 처음으로 소개된 이후로 전 세계적으로 연간 생산량은 약 50 만 톤에 이르며²¹⁾ 직업성 알레르기 접촉피부염의 가장 흔한 원인중의 하나로 알려져 있다^{8,22)}.

Guinea pig를 이용한 동물 실험에 의하면 bisphenol A형 에폭시 수지에 감각을 유발 할 수 있는 것은 분자량 340인 수지로 이는 100%의 감각을 보였으며, 분자량이 900인 수지에서는 55%에서만 감각을 보였다. 원래 분자량 900인 bisphenol A형 에폭시 수지는 그 특성 상 감각을 일으키지는 않지만 이런 큰 분자량의 수지에도 분자량 340인 수지가 소량 포함되어 있어 이들이 알레르겐으로 작용 했을 것으로 생각된다¹⁰⁾. 동물실험과 마찬가지로 분자량 340인 bisphenol A형 에폭시 수지는 인체에도 강력한 알레르겐으로 작용하여 bisphenol A형 에폭시 수지에 의한 알레르기 접촉피부염의 주요 원인이 된다^{8,23)}.

본 증례의 근로자가 다루던 bisphenol A형 에폭시 수지는 피부 첩포검사에서 48시간 후 와 96시간 후 모두 음성 반응이 나왔다. 근로자가 가져온 bisphenol A형 에폭시 수지는 점성이 높은 유동체 상태로서 분자량을 확인 하지는 못했으나, 근로자가 다루던 에폭시 수지는 피부 첩포검사 결과를 통해 보면 알레르겐을 유발하기에는 분자량이 컸을 가능성도 있다.

Jolanki 등의 연구에 의하면 3,731명의 환자에 대한 조사에서 직업성 피부질환은 1,844명(49.4%)이었고, 그 중 142명(7.7%)이 에폭시 수지 화합물에 의한 접촉피부염이었다고 보고하였다. 그 중 135명(95%)이 알레르기 접촉피부염으로 나타나 에폭시 수지 화합물이 알레르기 접촉피부염의 주요 원인이며, 에폭시 수지제조과정에 사용되는 폴리아민계 경화제 등이 두 번째로 흔한 원인임을 밝혔다. 특히 본 증례에서 피부 첩포검사를 통해 근로자의 피부염의 원인 물질중 하나인 tris-DMP는 폴리아민계 경화제에 포함된다⁸⁾.

본 증례에서 폴리아민계 경화제인 tris-DMP와 함께 피부 첩포검사에서 양성반응을 보인 epichlorohydrin (CAS No.106-89-8)은 분자량 92.53이며, 상온에서 무색인 액체로, 천천히 가수분해 되지만, 열을 가하면 촉진되는 특성을 가진다. Epichlorohydrin은 물에는 잘 녹지 않고 에탄올이나 클로로포름 등과 잘 섞이는 성질을 가지며, 주로 에폭시 수지 제조와 합성 글리세린 제조에 사용되고 있다²⁴⁾. Bisphenol A형 에폭시 수지제조에 epichlorohydrin은 bisphenol A와 중합되는 과정에서

Table 1. Patch test results

Allergen	After 48 hours	After 96 hours
Korean standard series	All negative	All negative
Epoxy resin(1%)	Negative	Negative
Epichlorohydrin(1%)	+2	+3
Epichlorohydrin(0.1%)	+2	+3
Bisphenol A(1%)	Negative	Negative
tris-DMP*(1%)	+1	+2
Triethylenetetramine(0.5%)	Negative	Negative

* tris-DMP: 2,4,6-tris-(dimethylaminomethyl) phenol.

소량 잔류하고, 반응성 희석제, 솔벤트, 반응과정의 고열과 수산화나트륨 등에 의해 거의 완전히 가수분해 된다. 따라서 완성된 에폭시 수지에는 잔류 epichlorohydrin이 1 ppm이하이며, 대부분의 경우 10 ppm이하의 저 농도로 남게 된다. 공장의 제조공정이 밀폐되어있고 장갑과 보호의류 등을 착용하면 이런 제조과정의 물질들에 접촉될 위험에서 보호될 수 있지만, 실제적으로 작업 중 이런 알레르기 유발물질로부터 근로자가 완전히 보호되기는 어렵다. 이것은 점성이 높은 에폭시 수지의 특성 때문으로 에폭시 수지가 공장의 기계와 도구 등에 묻기 때문이다¹⁰.

Epichlorohydrin의 감각특성은 Guinea pig를 이용한 동물실험에서는 입증되었으나, 인간에서의 감각에 관한 보고는 적었다. 에폭시 수지에 1 ppm이내의 저농도로 함유되어 있는 epichlorohydrin이 감각을 일으킬 수 있는 경우는 첫째, 액상수지에 소량 함유되어 있는 epichlorohydrin에 1차 감각될 가능성이 있고, 둘째, 경화 과정에서 epichlorohydrin에 직접 접촉될 가능성이 있으며, 셋째, 휘발성이 강한 epichlorohydrin의 특성상 공기매개로 감각될 가능성 등을 생각해 볼 수 있다¹⁰.

Joost 등의 연구에서는 epichlorohydrin에 감각된 6명의 환자를 조사했는데 이들 중 5명이 에폭시 수지 제조공장에 근무했고 나머지 한명은 자동차 도장공이었다¹¹. 이 연구에서는 에폭시 수지 제조공장에서 epichlorohydrin에 의한 접촉피부염을 직업성 질환으로 인식해야 하며, 감각된 근로자의 작업공정전환이 필요하다고 지적했다^{9,11}. Epichlorohydrin의 알레르기접촉피부염 유발에 관한 연구에서 Prens 등은 에폭시 수지 제조공장에서 직업성 피부질환의 가능성이 있는 사례가 228명중 26명이었고 이들의 작업공정은 모두 제품의 시료 채취, 필터 청소와 교환, 장비 유지 등에 종사하는 사람들로써 이런 작업들이 잠재적으로 노출가능성이 있음을 밝혔다¹⁰.

tris-DMP(CAS90-72-2)는 분자량이 264.45로 에폭시 수지 제조 공정에서 폴리아민계 경화제중 제 3 아민류의 하나이며, 촉매형의 경화제로서 에폭시 수지의 단일 중합화(homopolymerization)에 사용된다. 공업적으로 항산화제, 산의 중화제, 안정제 등으로 사용되며, 특히 에폭시 수지와 폴리우레탄(polyurethane)수지의 경화속도를 촉진 시키는 용도로 빈번히 사용되고 있다⁷.

Jolanki 등에 의하면 에폭시 수지 제조 과정에서의 반응성 희석제와 경화제 등이 알레르기접촉피부염을 일으키는 원인으로 공기매개성의 가능성이 가장 높음을 언급했다. 이는 이러한 물질들이 휘발성이 큰 물질이기 때문이며^{6,25}, 폴리아민계 경화제인 tris-DMP도 bisphenol A형 에폭시 수지에 비해 휘발성이 큰 화합물이다⁵. 또한 bisphenol A형 에폭시 수지가 경화제에 의해 경화되는 과정이 발열과정이기 때문에 경화과정의 높은 온도로 인

해 이러한 휘발성은 촉진 될 수 있다⁵. 이 과정에서 epichlorohydrin과 경화제 등에 의한 보호 의류의 투과 정도는 그 물질의 휘발성이 클수록 증가하게 되는데, tris-DMP는 bisphenol A형 에폭시 수지보다 휘발성이 더 크므로 노출이 더 빈번하여 결과적으로 더 잘 감각된다²⁵. tris-DMP에 의한 알레르기접촉피부염의 증례보고는 Brooke 등에 의한 에폭시 수지를 이용하여 창문틀을 수리하는 근로자 1례²⁶, 에폭시 수지와 폼알데히드 수지 제조 공장에서 일하는 근로자에서의 알레르기접촉피부염 3례²⁵와 Kanerva 등에 의한 에폭시 페인트를 이용한 여성 도장공에서의 알레르기접촉피부염 1례⁷, Rømyhr 등이 에폭시 수지를 사용하는 도장공에서의 알레르기접촉피부염 7례²⁷ 등이 있었다.

공기매개 알레르기접촉피부염이 주로 발생하는 부위는 노출부인 얼굴, 목, 가슴 상부와 손 등이며, 피부병변이 양측성으로 나타나, 휘발성 물질이나 분진 입자가 침착될 수 있는 생식기 부위 등 에서도 발생할 수 있다^{6,28,29}. 본 증례의 근로자는 피부 증상의 발현부위가 공기매개성 알레르기접촉피부염의 피부염 발생부위와 유사하여 epichlorohydrin과 tris-DMP에 의한 공기매개 접촉피부염의 가능성이 클 것으로 생각된다. 이는 앞서 언급한 Prens 등이 epichlorohydrin의 감각 원인경로로 제시한 가설 중 공기매개로 감각될 가능성과도 일치한다^{10,14}. 그러나 본 증례의 근로자의 작업환경을 살펴보면 에폭시 수지 제조공정 자체가 밀폐 되어있지 않았고, 경화제와 주제인 epichlorohydrin과 bisphenol A 등을 액상으로 근로자가 직접 다루어 알레르기 유발물질에 접촉될 가능성도 있으므로 원인물질에 1차 감각되거나 직접 접촉에 의해 감각될 가능성도 있다. 본 증례와 같은 피부질환의 재발을 막고 작업 환경 개선을 위해서는 감각의 원인경로를 밝히는 것이 매우 중요하다고 생각된다. 또한 이러한 원인경로의 규명은 근로자의 적절한 개인 보호구 선택에도 영향을 미칠 수 있으며, 본 증례에서는 액상의 물질이 피부에 접촉되어 발생하므로 올바른 장갑을 착용하는 것이 중요하다. 보호장갑을 선택할 때에는 노출되는 화학물질의 특성을 고려하여야 하는데, 본 증례의 개인 보호구로 사용한 면장갑과 토시는 epichlorohydrin와 tris-DMP의 직접 접촉에 의한 감각을 막기는 부적절하며, 본 공정에서의 보호 장갑의 소재로는 nitrile rubber, polyvinyl alcohol, Viton등이 적절할 것으로 생각된다³⁰.

에폭시 수지 제조에는 그 용도에 따라 tris-DMP를 포함한 다양한 경화제가 사용되며, 이는 에폭시 수지 제조 과정에서 근로자가 매우 다양한 항원에 노출될 수 있음을 뜻한다. 또한 그 기전은 불분명하지만 원인 물질간의 상호작용으로 피부 자극을 증가시킨다는 보고가 있으므로 직업성 피부질환의 예방과 관리를 위해 이러한 점을 고려

할 필요가 있다³¹⁾.

Kanerva 와 Jolanki 등이 지적한 대로 특정 한 가지 종류의 화학물질로써 에폭시 수지 제조과정에서 사용되는 다양한 화학물질 각각에 대한 감각 여부를 선별 검사하기는 어려우며, 각각의 화학 물질들에 대한 피부 첩포검사로 원인 항원을 밝히는 것이 중요하다^{7,8)}.

Mathias는 피부질환의 작업관련성을 밝히기 위해 7가지의 기준을 개발했는데 이중에 적어도 4가지 이상을 만족해야 직업적인 연관성이 있다고 결론을 내릴 수 있다³²⁾. 7가지 기준을 통해 본 증례의 근로자를 살펴보면, ① 임상양상이 직업성 피부질환의 양상과 일치하고 있다. ② 작업장에서 피부질환을 일으킬 수 있는 물질인 epichlorohydrin과 tris-DMP에 노출되었다. ③ 피부증상의 부위가 작업장에서의 노출부위와 일치하고 있다. ④ 최초 피부증상의 발현시점이 작업을 시작한 후 3개월이 지나서 나타났고, tris-DMP로 물질을 교체한 후 4주 뒤에 피부질환이 악화되어 노출 후 증상이 발현되었다. ⑤ 알레르기 피부질환을 유발할 수 있는 애완동물사육이나 취미생활 등은 없었다. ⑥ 일주일간의 작업 중지를 통해 피부질환이 호전되었다. ⑦ 피부 첩포검사를 통해 epichlorohydrin과 tris-DMP가 원인물질임을 밝혔다. 따라서 본 증례의 경우 일곱 가지 기준을 모두 만족하여 직업 관련성이 높다고 결론 내릴 수 있다.

본 알레르기 접촉피부염 증례를 통해 에폭시 수지 자체 뿐 만 아니라, 제조 과정 중에 노출 될 수 있는 epichlorohydrin과 각종 경화제에 대한 주의가 필요하며, 경화제와 반응성 희석제에 포함되는 화학물질의 종류가 다양하므로 각 물질의 특성에 따른 인체 영향을 고려한 작업환경관리를 하여야 재발을 방지할 수 있다고 생각된다.

요 약

배경: 에폭시 수지 화합물은 그 물리 화학적 특성으로 도료, 전기절연체, 접착제, 건설업 등에 광범위하게 사용되고 있다. 에폭시 수지 화합물에는 epichlorohydrin과 bisphenol A뿐 만 아니라 경화제, 반응성 희석제 등 많은 화합물을 포함하고 있다. 이들 에폭시 수지 화합물들은 대표적인 알레르기 유발 물질들로 작용할 수 있다. 에폭시 수지는 산업현장에서 흔히 쓰이는 물질로서 이들과 관련한 알레르기 접촉피부염이 빈발 할 것으로 생각되지만 피부 질환의 특성상 국내의 증례보고는 많지 않은 편이다. 본 증례는 에폭시 수지 제조과정에서 노출될 수 있는 epichlorohydrin과 폴리아민계 경화제인 tris-DMP에 의한 알레르기 접촉피부염의 증례이다.

증례: 근로자는 에폭시 수지 제조공장의 원료 배합 공

정에 혼자서 10년간 근무하여 에폭시 수지 자체 뿐 아니라 에폭시 수지의 중간 원료인 epichlorohydrin과 그 외 각종 경화제, 반응성 희석제 등에 직접 노출되어 왔다. 작업 시 손에 장갑과 팔에 토시 이외에는 별다른 보호구 없이 작업을 수행하였다. 원료배합 공정에 근무하고 3개월 뒤부터 나타난 홍반성 피부질환은 호전과 악화가 반복되었다. 2008년 8월 경화제중 하나가 tris-DMP로 바뀌었고 4주 뒤부터 소양감과 함께 구진 홍반과 발진을 동반한 피부증상은 더 심해지고 그 발생 범위가 확대 되었다. 이에 근로자는 피부질환의 정확한 원인파악과 치료를 위해 I대학병원 피부과를 통해 산업의학과를 방문하였다. 근로자는 내원 후 화학물질에 의한 피부질환을 의심하여 일주일간 작업 중단을 요구하였고 노출 중단 후 근로자의 피부증상은 현저히 호전되었다. 이후 피부염의 원인물질을 찾기 위해 Korean Standard series 23종과 근로자가 다루던 에폭시 수지와 epichlorohydrin, bisphenol A, 폴리아민계 경화제 tris-DMP과 triethylenetetramine 등으로 피부 첩포검사를 실시하였다. 검사 결과 epichlorohydrin과 tris-DMP에서 48시간 후 각각 +2, +1로 양성반응이 나왔으며, 96시간 후 각각 +3, +2로 둘 다 반응성이 증가하였다.

결론: 본 증례는 에폭시 수지의 원료인 epichlorohydrin과 폴리아민계 경화제 tris-DMP에 의한 알레르기 접촉피부염으로 진단하였다. 따라서 에폭시 수지 자체 뿐 만 아니라, 제조 과정상에 노출 될 수 있는 epichlorohydrin과 각종 경화제에 대한 주의와 예방을 위한 근로자교육이 필요하다.

참 고 문 헌

- 1) Cho SH. Skin Disorders. In: The Korean Society of Occupational and Environmental Medicine (eds) Textbook of Occupational Medicine Practice. Gye Chuk Mun Wha Sa. Seoul. 2002. p 117. (Korean)
- 2) Chowdhury M, Maibach HI. Occupational Skin Disorders. In: LaDou J (eds) Current Occupational & Environmental Medicine. 4th ed. McGraw-Hill. New York. 2007. pp 280-5.
- 3) Cohen DE, Moore MM. Occupational Skin Disease. In: Rom WN(eds) Environmental and Occupational Medicine. 4th ed. Lippincott Williams & Wilkins. Philadelphia. 2007. pp 619-22.
- 4) Korea Occupational Safety & Health Agency. Annual Report: The Survey for the Cause of the Korean Industrial Disaster (translated by Kim M). Available :<http://www.kosha.net> [cited 16 March 2009]. (Korean)
- 5) Marks JG, Elsner P, Deleo VA. Contact & Occupational Dermatology. 3rd ed. Mosby. Missouri. 2002. pp 84-7.
- 6) Jolanki R, Kanerva L, Estlander T, Tarvainen K, Keskinen

- H, Henriks-Eckerman ML. Occupational dermatoses from epoxy resin compounds. *Contact Dermatitis* 1990 ;23(3):172-83.
- 7) Kanerva L, Estlander T, Jolanki R. Occupational allergic contact dermatitis caused by 2,4,6-tris-(dimethylaminomethyl)phenol and review of sensitizing epoxy resin hardeners. *Int J Dermatol* 1996;35(12):852-6.
 - 8) Jolanki R. Occupational skin diseases from epoxy compounds. Epoxy resin compounds, epoxy acrylates and 2,3-epoxypropyl trimethyl ammonium chloride. *Acta Derm Venereol Suppl* 1991;159:1-80.
 - 9) Van Joost T. Occupational sensitization to epichlorohydrin and epoxy resin. *Contact Dermatitis* 1988;19(4):278-80.
 - 10) Prens EP, De Jong G, Van Joost T. Sensitization to epichlorohydrin and epoxy system components. *Contact Dermatitis* 1986;15(2):85-90.
 - 11) Van Joost T, Roesyanto ID, Satyawan I. Occupational sensitization to epichlorohydrin (ECH) and bisphenol-A during the manufacture of epoxy resin. *Contact Dermatitis* 1990;22(2):125-6.
 - 12) Eun HC, Youn TY, Yang JM, Lee YS. Epoxy resin contact dermatitis. *Korean J Dermatol* 1984;22(2):245-8. (Korean)
 - 13) Kang SY, Min KU. Two cases of epoxy resin-induced occupational allergic contact dermatosis. *Allergy* 1985;5(1):53-6. (Korean)
 - 14) Choi SW, Lee EK, Yoon DH, Lee JY, Kim HO, Kim CW. A case of epoxy resin-induced airborne allergic contact dermatitis. *Korean J Dermatol* 1998;36(1):143-7. (Korean)
 - 15) Kim HO, Lee JY. Occupational Skin Disorders. In: *Textbook of Dermatology Compilation Committee* (eds) *Dermatology* (translated by Kim M). 4th ed. Ryo Moon Gak. Seoul. 2001. pp 190-1. (Korean)
 - 16) Jeon SH, Lee KM, Yoon KW, Paek DM, Yoo JY, Eun HC. Investigation of occupational dermatological problem with additives in polypropylene manufacturing process. *Korean J Occup Environ* 2003;15(3):252-60. (Korean)
 - 17) Jensen CD, Andersen KE. Two cases of occupational allergic contact dermatitis from a cycloaliphatic epoxy resin in a neat oil: case report. *Environ Health* 2003;26:2-3.
 - 18) Fregert S. *Manual of Contact Dermatitis*. Munksgaard. Copenhagen. 1974. pp 71-81.
 - 19) Watsky KL, Herrick CA, Sherertz EF, Storrs FJ. Contact Dermatitis. In: Rosenstock L, Cullen MR, Brodtkin CA, Redlich CA (eds) *Textbook of Clinical Occupational and Environmental Medicine*. 2nd ed. Elsevier Saunders. Philadelphia. 2005. p 706.
 - 20) Korea Occupational Safety & Health Agency. A Guide for Assessment of Work-related Contact Dermatitis: KOSHA CODE H-18-1999 (translated by Kim M). Available: <http://www.kosha.net> [cited 16 March 2009]. (Korean)
 - 21) Rademaker M. Occupational epoxy resin allergic contact dermatitis. *Australas J Dermatol* 2000;41(4):222-4.
 - 22) Chu CY, Pontén A, Sun CC, Jee SH. Concomitant contact allergy to the resins, reactive diluents and hardener of a bisphenol A/F-based epoxy resin in subway construction workers. *Contact Dermatitis* 2006;54(3):131-9.
 - 23) Amado A, Taylor JS. Contact allergy to epoxy resins. *Contact Dermatitis* 2008 ;58(3):186-7.
 - 24) National Toxicology Program. 11th Report on Carcinogens. Available: <http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/eleventh/profiles/s082epic.pdf> [cited 17 March 2009].
 - 25) Brooke R, Beck MH. Contact allergy to 2,4,6-tris (dimethylaminomethyl)phenol. *Contact Dermatitis* 1998;38(5):284-5.
 - 26) Brooke RC, Beck MH. Occupational allergic contact dermatitis from epoxy resin used to restore window frames. *Contact Dermatitis* 1999;41(4):227-8.
 - 27) Rømyhr O, Nyfors A, Leira HL, Smedbold HT. Allergic contact dermatitis caused by epoxy resin systems in industrial painters. *Contact Dermatitis* 2006;55(3):167-72.
 - 28) Doms-Goossens AE, Deleu H. Airborne contact dermatitis: an update. *Contact Dermatitis* 1991;25(4):211-7.
 - 29) Doms-Goossens AE, Debusschere KM, Gevers DM, Dupré KM, Degreef HJ, Loncke JP, Snauwaert JE. Contact dermatitis caused by airborne agents. A review and case reports. *J Am Acad Dermatol* 1986;15(1):1-10.
 - 30) Marks JG, Elsner P, Deleo VA. *Contact & Occupational Dermatology*. 3rd ed. Mosby. Missouri. 2002. pp 328-329.
 - 31) Kartono F, Maibach HI. Irritants in combination with a synergistic or addictive effect on the skin response: an overview of tandem irritation studies. *Contact Dermatitis* 2006;54(6):303-12.
 - 32) Mathias CGT. Contact Dermatitis from Use and Misuse of Soaps, Detergents and Cleaners in the Workplace, *Occupational Medicine-state of art reviews*, vol 1. Hanely and Belfus. Philadelphia. 1986. pp 205-18.