

노지고추 및 배 재배 농업인의 방제작업 중 Chlorpyrifos, Chlorothalonil 노출에 관한 연구

강태선^{1)*}, 김길중²⁾, 최인자³⁾, 권영준⁴⁾, 김경란¹⁾, 이경숙¹⁾
농촌진흥청 농촌자원개발연구소¹⁾, 용진농민한의원²⁾, 노동환경건강연구소³⁾
한림대학교 의과대학⁴⁾

Exposure Assessment of Korean Farmers While Applying Chlorpyrifos and Chlorothalonil on Pear and Red Pepper

Tae-Sun Kang^{1)*}, Gil-Joong Kim²⁾, In-Ja Choi³⁾, Young-Jun Kwon⁴⁾,
Kyung-Ran Kim¹⁾, Kyung-Sook Lee¹⁾
*Rural Resources Development Institute¹⁾, Yong-Jin Farmers' Oriental Medicine²⁾, Wonjin Institute
for Occupational & Environmental Health³⁾, College of Medicine Hallym University⁴⁾*

= ABSTRACT =

Objectives: The objectives of the present study were to establish the exposure monitoring method of chlorpyrifos and chlorothalonil application to pear and field red pepper by vehicle-mounted sprayer, hand-held sprayer and to assess the risk.

Methods and Results: Chlorpyrifos met all of requirements of sampling and analysis method(U.S. EPA), but chlorothalonil met only dermal patch method. Potential dermal and inhalation exposure was evaluated in 42 farmers. Compared with the hand-held sprayer application, vehicle mounted sprayer demonstrated producing relatively lower dermal exposure levels with statistical significance. In dermal exposure during hand-held application, there is no significant difference between pear and red pepper.

Conclusions: This results show that application method is the main factor of dermal exposure. There was no statistically significant difference between each group of respiratory exposure level. The margin of safety(MOS) was calculated to assess the risk of pesticide exposure. All Chlorpyrifos MOS values are lower than 0.2, which mean working conditions are unsafe. In order to protect farmers, big efforts to control exposure are needed.

KEY WORDS: Chlorpyrifos, Chlorothalonil, Application, Dermal exposure, Inhalation exposure

* 교신저자: 경기도 수원시 권선구 서둔동 88-2, 전화: 031-299-0473

서 론

일반적으로 농약은 '수목 및 농림산물을 포함한 모든 농작물을 해하는 균, 곤충, 응애, 선충, 바이러스, 기타 동식물의 방제에 사용되는 살균제, 살충제, 제초제와 농작물의 생리기능을 증진 또는 억제하는데 사용되는 생장조절제 및 약효를 증진시키는 성분'을 가리킨다. 전세계적으로 1,500 종류 이상의 화학물질이 농약으로 등록되어 있고 매년 대략 250 만 톤이 살포되고 있다. 농약의 조성은 복잡하여 한 두 가지의 유효성분 외에도 유기용제, 계면활성제, 유화제, 보존제 등의 보조제가 함유되어 있다. 농약은 화학구조 또는 용도에 따라 몇 가지 종류로 분류할 수 있으며 이들의 화학적 특성은 곧 건강영향의 특성과 관련되어 있다 [1].

농약에 대한 노출은 직업적 노출과 비직업적 노출로 나누어 볼 수 있으나 노출되는 절대량은 직업적 노출이 압도적으로 높다. 직업별로는 농업인이 가장 높으며 농약제조 노동자, 정원이나 골프장 방제사, 기타 농약첨가 원료를 가지고 작업하는 사람 순서이며, 비직업적 노출군으로는 항공방제지역 거주인, 농약이 오염된 식수 음용 인구집단, 그리고 농약 잔류 식품 섭취군 등의 순으로 노출량이 높다. 1999년 국제노동기구(ILO)의 추정에 따르면 2백에서 5백만 명이 매년 직업적으로 중독되고 있고 이 중 4만여명이 사망하는 것으로 나타나고 있어 농약에 의한 중독은 전 세계적으로 주요한 사망원인의 하나라고 할 수 있다. 이러한 데이터는 보고체계가 제대로 갖춰지지 않은 상태에서 조사된 것으로 과소평가를 전제로 하고 있다. 또한 만성적인 영향은 포함되지 않은 것이라 문제의 규모는 훨씬 더 클 것이라는 것이 일반적인 견해이다. 만성영향의 결과는 사람에게 기능장애나 암과 같이 회복이 불가능한 만성질환으로 나타날 수 있다는 측면에서 중요성이 있다[1].

우리나라에서는 1960년대 이후 농업에 화학비료의 함께 농약이 본격적으로 투입되기 시작하면서 지속적으로 사용량이 증가하였다. 농업규모가 축소되었음에도 불구하고 90년대 후반까지 증가일로에 있던 농약 사용량이 둔화되기 시작한 것은 불과 최근의 일이다. 하지만 농업인 1 인당 농약사용량을 보면 85년에 비해 무려 6배나 증가했다. 이는 농업인 개인별 농약 취급량과 노출량이 증가하였음을 시사한다[2].

때늦은 감이 있으나 우리나라에서도 90년대 후반 이후 농약 취급중 농업인의 농약노출에 관한 연구가 시작되었다. 농약 살포후 시설하우스 재출입시간 설정을 위한 노출평가를 필두로 시작된 관련연구는 현재까지 과수 및 시설채소 일부 작목에 대하여 몇 가지 농약의 살포 및 살포후 노출량 평가로 진행되어왔다. 지금까지 연구는 일부 연구기관에서 단발적으로 진행되어 왔는 바, 실질적으로 농업인을 보호할 수 있는 농약위험 예측모델을 만들기 위해서는 농약노출에 대해서 지속적으로 연구가 진행되어 일정한 데이터베이스로 만들어질 필요가 있다. 북미의 PHED(Pesticide Handlers Exposure Database), 유럽의 POEM(Predictive Operator Exposure Model)은 그 좋은 사례가 할 수 있다[3-4].

농약은 호흡기 흡입, 피부투과, 경구 등을 통하여 체내로 들어올 수 있다. 농업인은 농작업과정에서 주로 피부와 호흡기 흡입을 통하여 농약에 노출된다. 이러한 노출량을 평가함에 있어서 생물학적 모니터링은 인체 모든 경로를 통한 노출을 평가할 수 있는 장점이 있는 반면 개인차와 시간에 따른 변이가 크고 시료채취상의 어려움이 있다. 피부패치와 공기펌프를 통하여 흡입되는 농약을 포집하는 간접적인 농약 노출 측정법이 있는데, 이 때 측정되는 농약량 선체가 모두 인체로 흡수된다고 볼 수는 없지만 합리적인 정량이 가능한 유일한 방법으로써 현재로는 가장 유효한 방

법으로 받아들여지고 있기 때문이다[5-7].

본 연구는 피부패치와 공기펌프를 이용한 피부노출 및 호흡기노출 측정방법으로 배 재배 농업인과 노지고추 재배 농업인을 대상으로 다음과 같은 목적을 위하여 실시되었다.

1. 노지고추와 배를 재배하는 농업인의 방제 작업 중 chlorpyrifos, chlorothalonil 노출을 노출 경로별, 작업종류별, 살포기기별로 평가하여 그 노출특성을 규명한다.

2. 노지고추와 배를 재배하는 농업인의 방제 작업 중 chlorpyrifos, chlorothalonil 노출의 위험도를 평가한다.

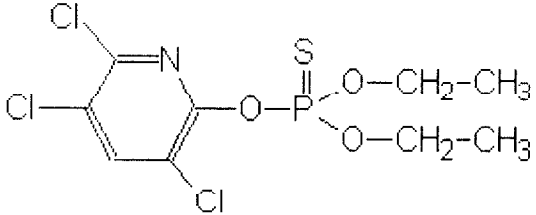
대상 및 방법

본 연구는 2001년 봄부터 2002년 여름까지 경기도 남양주, 안성, 가평과 전북 완주 일대의 배 재배, 노지고추재배 농가를 대상으로 실시되었다. Chlorpyrifos는 인축독성이 강한 유기인계 살충제의 일종으로 가장 많이 사용하는 살충제의 하나이며 Chlorothalonil은 유기염소계 살충제의 일종으로 동종의 다른 농약들은 환경잔류성과 인축독성으로 인해 속속 사용금지 목록에 오르고 있기 때문에 본 연구 모니터링 대상으로 잡았다. 각 농약의 물리화학적 특성은 Table 1, 2 와 같다.

피부 및 호흡기노출을 평가하는데 미국 EPA(Environmental Protection Agency)

Table 1. Properties of chlorpyrifos

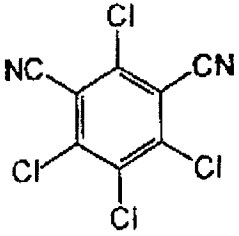
Properties	
IUPAC Name	O,O-diethyl-O-(3,5,6-trichloro-2-pyridinyl)ester
Chemical Class	Organophosphate (Insecticide)
Molecular Weight	350.62
Melting Point	41.5 - 44°C
Vapor Pressure	2.5 mPa(at 25°C)
PEL	0.2 mg/m ³ (8hr)
Application Metho	Spray diluted liquid
Trade Name in Korea	더스반, 그로포 등



<Chemical structure>

Table 2. Properties of chlorthalonil

Properties	
IUPAC Name	tetrachloroisophthalonitrile
Chemical Class	Organochlorine, Fungicide
Molecular Weight	265.92
Melting Point	250 - 251°C
Vapor Pressure	1.3 mPa (at 40°C)
PEL	Not available
Application Metho	Spray diluted liquid
Trade Name	다코닐, 타로닐, 양, 아라리 등



<Chemical structure>

4 노지고추 및 배 재배 농업인의 방제작업 중 Chlorpyrifos, Chlorothalonil 노출에 관한 연구

OPPTS (Office of Prevention, Pesticides, and Toxic Substances) Guideline 875 series의 방법을 이용하였다. 이 Guideline은 현장 노출량 측정에 앞서 측정방법의 타당성을 확인하도록 권고하고 있다[8].

1. 호흡기노출 측정 및 분석

호흡기를 통한 농약노출 측정에는 XAD-2 흡착튜브(SKC Inc., USA)를 타이건 튜브(Tygon tube)를 통해 공기펌프에 연결한 장치를 이용하였다. 공기 중 시료채취기는 저유량 펌프(Gillian Model HFS 134, USA)를 사용하였으며 펌프의 유량은 0.05 Lpm(Liter per min)으로 채취했다. 시료채취 전후에 각각 유량을 보정했으며 노출농도 계산에는 채취 전후의 평균 유량을 반영했다. 농약봉지를 뜯고 탱크에 희석하는 작업(mixing and loading job)과 과수에 농약 희석액을 살포하는 작업(application job)을 분리하지 않고 하나의 작업 단위로 측정하였다[9-10].

시료를 분석할 때는 1 ml 에틸아세테이트(Ethylacetate, Fisher)로 탈착하여 1 ml GC-Autosampler vial(Hewlett Packard)에 옮겼다. 농약의 분석에는 전자포획검출기(ECD: Electron Capture Detector)를 장착한 가스크로마토그래프(Gas Chromatograph: Hewlett Packard 6890, USA)를 이용하였다. GC 이동상 컬럼은 Capillary column(Hewlett Packard, Ultra-5)을 사용하였고 주입구 온도는 240°C, 오븐 및 검출기 온도는 240°C로 고정하였다.

2. 피부노출 측정 및 분석

Chlorpyrifos는 피부 침투율이 높아 일반적으로 노출조사에서 피부노출을 반드시 고려하도록 하고 있다. 피부노출 측정에는 보통 patch를 이용한 방법과 측정용 보호의(Whole-body garment)를 사용하는 방법이 있다. 측정용 보호의는 전신에 걸친 노출을 외삽(extrapolation) 없이 측정할 수 있는 장점이 있으나 착용상의 불편함과 분석과정에서 어려움이 있기 때문에 본 연구에서는 patch를 이용했다. 즉 EPA 방법(EPA: Occupational and Residential Exposure Test Guidelines, 1996)을 이용하여 보호구 또는 작업복 위에 dermal patch를 붙여 피부에 대한 잠재적인 노출을 측정했다. 이 방법은 Durham과 Wolfe(1962)가 처음으로 도입하였으며 신체의 각 부분에 gauze patch를 붙여 작업자의 피부와 옷에 대한 잠재적인 노출을 측정하는 것이다. 이 patch는 일종의 수동식 시료채취기로서 그 위에 침착되는 농약을 채취하는 것이다.

본 연구에서는 잠재적 피부노출을 측정하기 위해 셀룰로오즈(cellulose) 재질의 TLC(Thin-layer chromatography) paper를 사용했다. 은박으로 둘러싸인 정방형 patch에 8 cm의 시름을 갖는 원형의 노출면적을 두어 농약이 침착하도록 하였다. 작업이 시작되기 전에 붙이고 작업이 끝나거나 혹은 파과(breakthrough)가 일어나지 않을 만큼의 수준에서 시료 채취시간을 정했다.

현장에서 채취한 시료는 냉장운반하였으며 분석 전까지 냉장보관하였다. Patch는 신체 13 부위(Head, Chest, Back, Shoulders, Upper arms, Forearms, Thighs, Lower legs)에 붙이는데

Table 3. Material and method of dermal exposure

	Sampler	Material	Sampling area	Sampling method
Body	TLC paper(Patch)	Cellulose	50.3cm ² × 13EA = 650cm ²	Passive dermal patch monitoring
Hands	Glove	Cotton	820cm ²	
Feet	Socks	Cotton	1310cm ²	

EPA 방법에 의거하여 실시하였다(Table 4). 호흡기 노출이 측정과 마찬가지로 작업을 구분하여 피부노출을 측정했다. 시료는 운반과정에서의 증기화로 인한 손실을 최소화하기 위해 밀봉하여 냉장보관하였다. 테플론으로 뚜껑이 처리된 유리병에 채취된 시료를 넣고 에틸아세테이트로 탈착하였다. 탈착효율을 높이기 위해서 초음파를 이용하였고 다시 Shaker로 1시간 이상 흔들어 주었다. 분석은 호흡기 측정시료와 같은 방법으로 GC-ECD로 분석하였으며 분석결과는 다음 식에 의거하여 노출량을 계산하였다 식 (1)과 같이 단위 시간동안 보호의 위 채취기에 침착된 농약의 양을 채취된 면적으로 나눈 피부침착밀도(Dermal deposition density)를 피부노출의 기본 단위($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{hr}$)로 하였다.

전신노출에 대한 계산은 patch에 채취한 신체 각 부위의 침착 밀도가 그 부위의 노출을 대표한다는 가정 하에 식 (2)와 같은 계산식으로 평가했다. Table 4는 전체 피부침착량을

추정하기 위해 인체의 부위별 표면적을 나타낸 것이다. 본 연구에서는 EPA의 방법을 이용하였다[8].

3. 시험분석법 검증 및 정량

EPA에서는 농약 노출평가지 피부 및 호흡기노출에 측정방법에 대한 타당도를 먼저 시험하도록 하고 있다. 측정 및 분석법의 타당도를 아래 ①②의 항목에 걸쳐 시험하였다.

① 검출한계 및 정량한계 LOD(Limit of detection) & LOQ (Limit of quantification) : 최저농도 시료 7회 반복하여 분석한 결과의 SD 값을 3.14 배하여 LOD를 구했으며 이 LOD의 3.3배를 LOQ로 결정하였다. chlorothalonil LOD 3.3ng, LOQ10.7ng, chlorpyrifos LOD 0.9ng, LOQ 2.9ng 이었다.

② 분석의 재현도 (Reproducibility of analysis) : 시료분석 동안 표준시료 일부를 0.11ppm, 1.1 ppm을 반복하여 6회 측정하여 변이계수(CV, %)값을 구했다. 변이계수는 각각

$$\text{피부침착밀도}(\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{hr}) \text{ (Dermal deposition density)} = \frac{\text{측정된 농약 유효성분의 양}}{\text{채취기면적} \times \text{채취시간}} \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{잠재적피부노출}(\text{mg}/\text{hr}) \text{ (Potential dermal exposure)} = \sum_i \text{부위별피부침착밀도}_i \times \text{부위표면적}_i \dots\dots\dots(2)$$

Table 4. Body surface areas for calculation of adult dermal exposure

Region of the body	Surface area of region(cm^2)
Head (Includes face)	1,300
Face	650
Back of Neck	110
Front of Neck	150
Chest	3,550
Back	3,550
Upper arms	2,910
Forearms	1,210
Hands	820
Thighs	3,820
Lower legs	2,380
Feet	1,310

6 노지고추 및 배 제배 농업인의 방제작업 중 Chlorpyrifos, Chlorothalonil 노출에 관한 연구

chlorothalonil 1.9%, chlorpyrifos 1.1%로 나타나 세연도가 우수하였다.

③ 회수율 (Matrix extraction efficiency) : 각 채취용 media에 기지농도(LOQ 수준 및 10배, 100배, 1000 배)의 시료를 제작하고 이를 하루 동안 상온 보관한 후 탈착하여 분석하였다 (Table 5, 6).

피부노출측정용 매체인 Patch, Glove, Socks 등은 각 농도수준별 회수율, 변이계수 우수한 것으로 나타났다. 호흡기노출 측정용 매체는 입자 채집 및 전여각(pre-filtering) 용도로 유리섬유필터(Glass fiber filter)를 사용하였고 뒤에 가스상 채집용인 XAD-2 흡착관(sorbent tube)를 이용하였다. 이 두 가지 media에 대한 회수율에 있어서 Chlorpyrifos에 대해서는 적절한 것으로 나타났으나 Chlorothalonil에 대해서는 적절하지 않은 것으로 나타났다(Table

6). 따라서 호흡기노출 농도는 Chlorpyrifos에 대해서만 결과기 도출되었다.

④ 저장 안정성 및 포장 회수율 (Storage stability test) : 각 채취용 media에 기지농도(LOQ 수준의 10배, 100배 사이 농도) 주입하여 일정기간(1, 5, 45, 90 일간) 냉장 및 상온보관(1, 5 일)하고 냉동 보관(45일, 90일)하여 저장중의 분해안정성을 시험하였다(Table 7, 11). 피부노출측정용 매체인 Patch, Glove, Socks 등은 저장안정 우수하며 변이도 크지 않아 두 가지 농약에 대한 피부노출측정용 매체로써 합당한 것으로 나타났다(Table 7, 9). 호흡노출 측정용 매체인 Glassfiber filter, XAD-2는 탈착효율을 시험하였는 바, Chlorpyrifos는 저온에서 한 달간 안정적이었으나 Chlorothalonil은 두 가지 Media에 대한 안정성에서 적합하지 않은 것으로 판명되었다(Table 10, 11).

Table 5. Recovery of dermal sampling media

Dermal Equipment	Patches		Gloves		Socks		
	Fortified Level × I.O.Q	Recovery (%)	CV (%)	Recovery (%)	CV (%)	Recovery (%)	CV (%)
Chlorpyrifos	1~10	110.4	0.35	114.5	1.86	105.8	12.0
	10~100	102.9	0.53	105.6	0.29	104.5	3.6
	100~1,000	104.7	0.63	104.7	0.94	94.3	11.6
Chlorothalonil	1~10	41.1	8.2	94.4	6.04	109.6	10.3
	10~100	84.0	11.19	99.9	3.83	104.7	5.2
	100~1,000	101.3	2.43	104.4	0.71	105.0	0.7

Table 6. Recovery of inhalation sampling media

	Glass fiber		XAD-2		
	Fortified Level × LOQ	Recovery (%)	CV (%)	Recovery (%)	CV (%)
Chlorpyrifos	10~100	89.3	1.7	102.3	2.9
	100~1,000	98.2	2.6	98.9	2.3
Chlorothalonil	10~100	50.0	5.9	89.5	5.2
	100~1,000	89.1	4.5	91.2	4.2

⑤ 포집효율 및 파과시험 (Trapping efficiency and Breakthrough test) : Sorbent tube는 가스상으로 휘발되는 농약을 잡는 것으로 포집효율을 시험해야한다. 회수율 및 저장 안정성 시험을 통과한 Chlorpyrifos

에 대한 시험을 시행하였다. Chlorpyrifos는 포집효율 시험에서 XAD-2 tube가 적절한 것으로 나타났다(Table 12).

Table 7. Storage stability test(field recovery of dermal sampling media including long-term-patches)

Dermal Equipment	Patches								
	Storage period	1 day		5 day		45 day		90 day	
	Fortified Level × LOQ	Recovery (%)	CV (%)	Recovery (%)	CV (%)	Recovery (%)	CV (%)	Recovery (%)	CV (%)
Chlorpyrifos	10 - 100	110.4	0.35	104.1	0.27	93.2	3.5	47.2	6.5
	100 ~ 1,000	102.9	0.53	105.6	0.46	97.8	5.2	89.2	1.7
Chlorothalonil	10 ~ 100	84.0	11.19	73.6	11.2	89.4	1.4	46.3	6.9
	100 ~ 1,000	101.3	2.43	94.4	0.21	89.7	2.7	62.8	2.0

Table 8. Storage stability test(field recovery of dermal sampling media including long-term-gloves)

Dermal Equipment	Gloves								
	Storage period	1 day		5 day		45 day		90 day	
	Fortified Level × LOQ	Recovery (%)	CV (%)	Recovery (%)	CV (%)	Recovery (%)	CV (%)	Recovery (%)	CV (%)
Chlorpyrifos	10 ~ 100	105.6	0.29	104.5	3.6	97.8	1.0	90.0	3.0
	100 - 1,000	104.7	0.94	94.3	11.5	97.2	1.6	90.3	1.2
Chlorothalonil	10 ~ 100	99.9	3.83	104.7	5.17	99.3	1.6	91.8	3.4
	100 ~ 1,000	104.4	0.71	105.0	0.70	85.6	1.9	80.1	1.5

Table 9. Storage stability test(field recovery of dermal sampling media including long-term-Socks)

Dermal Equipment	Socks								
	Storage period	1 day		5 day		45 day		90 day	
	Fortified Level × LOQ	Recovery (%)	CV (%)	Recovery (%)	CV (%)	Recovery (%)	CV (%)	Recovery (%)	CV (%)
Chlorpyrifos	10 ~ 100	104.5	3.6	101.5	3.8	96.4	1.5	75.2	0.7
	100 ~ 1,000	94.3	11.6	93.3	9.5	92.6	0.2	90.8	1.9
Chlorothalonil	10 ~ 100	104.7	5.2	94.7	4.3	99.3	3.5	82.1	0.9
	100 ~ 1,000	105.0	0.7	95.0	1.2	76.8	0.1	75.5	1.9

8 노지고추 및 배 재배 농업인의 방제작업 중 Chlorpyrifos, Chlorothalonil 노출에 관한 연구

Table 10. Storage stability test(field recovery of inhalation sampling media including long-term-glass fiber)

Respirable Equipment	Glass fiber filter						
	Storage period	1 day		5 day		30 day	
	Fortified Level × LOQ	Recovery (%)	CV (%)	Recovery (%)	CV (%)	Recovery (%)	CV (%)
Chlorpyrifos	10~100	89.3	1.7	88.9	3.7	90.1	4.6
	100~1,000	98.2	2.6	89.2	4.6	95.5	2.3
Chlorothalonil	10~100	50.0	5.9	40.3	2.5	25.6	1.4
	100~1,000	89.1	4.5	88.9	1.5	19.3	4.7

Table 11. Storage stability test(field recovery of inhalation sampling media including long-term-XAD-2 sorbent)

Respirable Equipment	XAD-2 sorbent						
	Storage period	1 day		5 day		30 day	
	Fortified Level × LOQ	Recovery (%)	CV (%)	Recovery (%)	CV (%)	Recovery (%)	CV (%)
Chlorpyrifos	10~100	102.3	2.9	101.5	2.7	88.1	3.6
	100~1,000	98.9	2.3	89.2	3.6	91.5	3.5
Chlorothalonil	10~100	89.5	5.2	82.3	8.5	66.6	10.4
	100~1,000	91.2	4.2	89.9	12.5	52.3	20.7

Table 12. Trapping efficiency and Breakthrough test of XAD-2 sorbent

Pesticide	Spiked	Recovery (%)		CV (%)
		Front*	Back*	
Chlorpyrifos	100 LOQ	91.8	0	13.2

* Front/Back : XAD sorbent tube는 두 개의 층으로 구분되어 있다. 두 번째 층(Back)에 흡착된 양이 첫 번째 층(Front) 흡착량의 20%를 넘어서는 안된다. <적정>

4. 현장 노출평가 방법

현장 노출평가에 앞서서 시험분석 방법을 확립하는 동시에 현장 조사를 통한 측정전략을 수립하였다. 과수 및 노지고추 방제작업에 관한 설문조사와 현장 관찰하여 방제기기 사용과 관련된 요인들(기기, 작업의 특성 등), 날씨와 같이 농약 노출과 관련된 요인들에 대하여 살펴보고 조사대상을 구체화하였다 (Table 13). 측정을 위한 예비조사는 설문조사

를 통해 이루어졌다. 이러한 조사를 통하여 연구대상을 구체화하였다. 측정대상 작목은 과수 중 배 재배 그리고 노지고추로 선정하였고 방제방법은 배 방제작업의 경우 농가별로 고속승용식방제기(Speed Sprayer; 아래 그림 참조 통상 SS기)와 분무기를 살포자가 손으로 들고 살포하는 동력분무기(Hand-held sprayer)를 이용하였다. 방제작업은 SS기의 경우 혼자서 희석작업과 살포작업을 수행하였고 동력분

Table 13. Pre-survey of application pattern before exposure monitoring (by questionnaire)

Subject	Pear farmer(n=123)		Red pepper(n=73)
Main application equipment(%)	Hand held (33%)	Speed sprayer (67%)	Hand held (84%)
Application frequency	14 times /year	18 times/year	12 times/year
Application pressure	Low	High, 20kg/cm ²	Low
	Applicator & supporter	Applicator only	Applicator & supporter

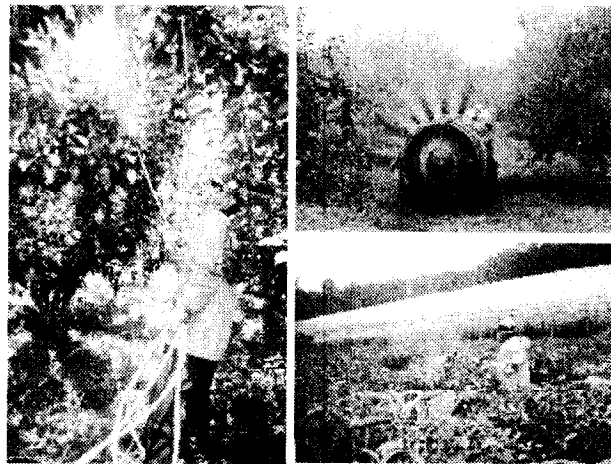


Figure 1. Pear Hand-held(left), Pear Speed sprayer(right upper), Red pepper(right-lower).

무기는 통상 2인이 함께 작업을 하는데 한 사람은 직접 분무기를 들고 농약을 살포하고 다른 사람은 농약호스를 끌거나 당기면서 보조하였다. 본 연구에서는 이러한 작목별 그리고 작업방법별로 두 가지 농약의 노출량을 비교 평가하였다(Table 13). 농약의 인제함유량, 희석비, 습도, 온도, 바람 등의 요인이 또한 노출과 관련된 중요한 요인이 되기 때문에 이를 Table 13과 같이 작업환경측정표를 만들어 기록하였다.

경기도 일원에서 가장 일반적인 방식으로 배와 노지고추를 재배하는 농가를 대상으로 두가지 농약을 혼합하여 살포할 때의 농약노출을 측정하였다. 노지고추의 방제작업은 동력분무기를 이용하며 부부가 한 조가 되어 한

사람은 직접 살포를 하고 다른 한 사람은 방제작업이 원활이 이루어질 수 있도록 농약 공급줄을 조정하는 역할을 한다. 일반적으로 남자가 살포를 담당하고 여자는 공급줄을 조정하였다. 동력분무기를 이용한 배 방제작업도 역시 부부기 한 조로 하거나 혹은 혼자서 작업했다. 농약혼합액의 농도는 일반적인 사용 농도로써 chlorothalonil(75%), chlorpyrifos(25%) 500g 들이 수화제를 500L 들이 탱크에 희석하여 살포하도록 하였다. 분무기의 압력은 같도록 조절하였으며 작업 중 바람은 거의 느껴지지 않았다(< 0.5m/sec). 측정은 주로 7월에 집중하였는 바, 직물(고추, 배)의 심장 및 발육 정도는 가장 무성한 때였다.

10 노지고추 및 배 재배 농업인의 방제작업 중 Chlorpyrifos, Chlorothalonil 노출에 관한 연구

Table 14. Equipment, work practices used in the orchards

Crop	Equipment (Sprayer)	Job	No.	Dilution	Application Pressure	Wind
Pear	Speed sprayer	Application	10	Chlorpyrifos	High	< 0.5 m/sec
Pear	Hand-held	Application	10	: 0.25 g/L	Low	< 0.5 m/sec
Red pepper	Hand-held	Application	13	Chlorothalonil	Low	< 0.5 m/sec
Red pepper	Hand-held	Supporting	9	: 0.75 g/L	-	< 0.5 m/sec

Table 15. Sampling sheet for pesticide exposure monitoring

Subject	Sampler/ Sample No	Sampling Time		Job				
		From	To					
Application area	Application Equip.		Active Ingredient			Climate		
	Name	Pressure	Formation	A.I%	Dilute	Temp.	Wet	Wind

□ Description

결 과

1. 피부 노출측정 결과

노지고추 동력분무기 살포작업 13차례, 노지 고추 보조작업 9차례, 배 동력분무기 살포작업 10차례, 배 SS기살포작업 10차례에 걸쳐 피부

노출을 측정하였다. Table 16에서 보는 바와 같이 Chlorpyrifos 평균 피부노출량은 배를 동력분무기로 방제하는 경우 138.8mg/hr, SS기를 사용하는 경우 47.5mg/hr로 측정되었고 노지 고추 동력분무기 살포시 105.1 mg/hr로 나타났다. 방제 보조작업은 노지고추에 한하여 실

Table 16. Chlorpyrifos dermal exposure during application with each equipment

Potential Dermal Exposure, Chlorpyrifos	Pear application		Red pepper application	
	Hand-held n=10	Speed sprayer n=10	Hand-held n=13	Speed sprayer n=9
GM ¹⁾ (mg/hr)	138.8	47.5	105.1	11.3
Range (mg/hr)	83.1~425.2	9.3~211.7	16.4~320.5	3.2~22.8
GSD ²⁾	1.7	2.6	2.2	2.0

1) GM : Geometric mean (기하평균), 2) GSD : Geometric standard deviation (기하표준편차)

*노출량 순위 : 배 동력분무기, 노지고추 동력분무기 > 배 SS기 > 동력분무기 보조

배 동력분무기 > 배 SS기 유의함 (p < 0.05)
 노지고추 동력분무기 > 과수 SS기 유의함 (p < 0.05)
 배 동력분무기 > 노지고추 동력분무기 유의하지 않음 (p=0.65)
 배 SS기 > 동력분무기 보조 (p<0.05) *Mann-Whitney Test*

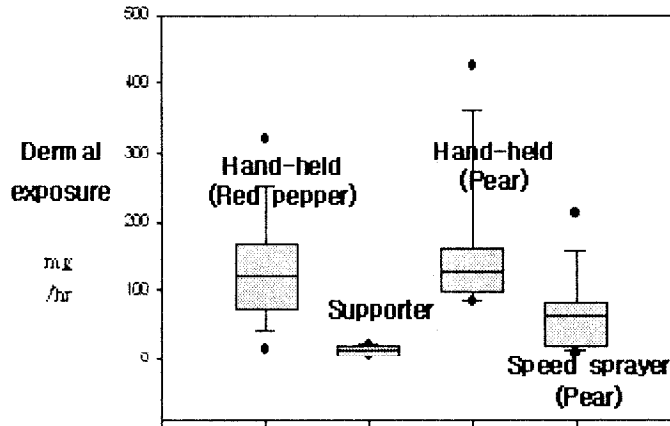


Figure 2. Chlorpyrifos dermal exposure during application.

시하였는데 11.3 mg/hr로 나타났다. 비모수통계방법(Mann-Whitney Test)을 이용하여 분석해본 결과 동력분무기 살포시 가장 노출량이 높았으며 배 방제시 상대적으로 노출량이 높게 나타났지만 노지고추 보다 유의하게 높다고 볼 수는 없었다. 두 가지 작목에 대한 동력분무기 살포작업에 비하여 SS기를 이용한 배 작목 방제시 유의하게 낮은 노출농도로 나타났다. 동력분무기를 이용한 노지고추 방제 보조작업의 경우 가장 낮은 노출을 보였다.

Chlorothalonil 평균 피부노출량은 chlorpyrifos와 노출량은 다르지만 그 양상은 거의 동일하게 나타났다. Table 17에서 보는 바와 같이 배를 동력분무기로 방제하는 경우 470.2 mg/hr, SS기를 사용하는 경우 102.2 mg/hr로 측정되었고 노지고추 동력분무기 살포시 336.3 mg/hr로 나타났다. 방제 보조작업은 노지고추에 한하여 실시하였는데 40.2 mg/hr로 나타났다. 비모수통계방법(Mann-Whitney Test)을 이용하여 분석해본 결과 동력분무기 살포시 가장 노출량이 높았으며 배 방제시 상대적으

Table 17. Chlorothalonil dermal exposure during application with each equipment

Potential Dermal Exposure, Chlorpyrifos	Pear application		Red pepper application	
	Hand-held n = 10	Speed sprayer n = 10	Hand-held n = 13	Speed sprayer n = 9
GM (mg/hr)	470.2	102.2	336.3	40.2
Range (mg/hr)	290.5~1069.8	28.1~663.8	77.8~1616.8	9.7~92.9
GSD	1.7	3.1	2.6	2.2

※노출량 순위 : 과수 동력분무기, 노지고추 동력분무기 > 과수 SS기 > 동력분무기 보조

과수 동력분무기 > 과수 SS기 유의함 (p<0.05)
 노지고추 동력분무기 > 과수 SS기 유의함 (p<0.05)
 과수 동력분무기 > 노지고추 동력분무기 유의하지 않음 (p=0.38)
 과수 SS기 > 동력분무기 보조 (p<0.05) Mann-Whitney Test

12 노지고추 및 배 재배 농업인의 방제작업 중 Chlorpyrifos, Chlorothalonil 노출에 관한 연구

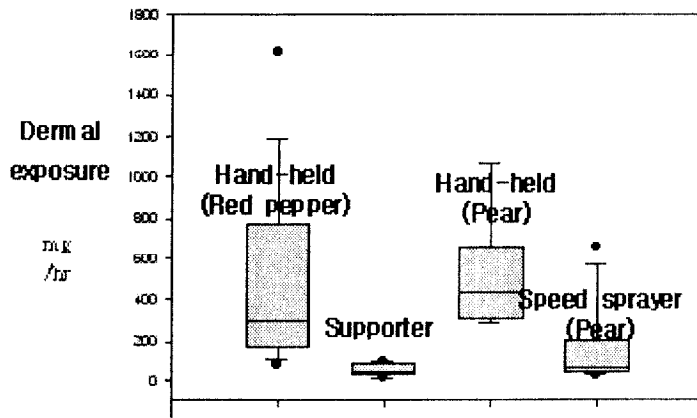


Figure 3. Chlorothalonil dermal exposure during application.

Table 18. Average percent(%) of total chlorpyrifos dermal exposure contributed by each portion of the body

Body part	Pear		Red pepper	
	Hand-held	Speed sprayer	Hand-held	Supporter
Head	5.8	4.0	0.5	0.6
Face	2.2	2.7	1.3	0.6
Neck	0.8	0.9	0.3	0.2
Upper arms	25.2	20.5	8.7	3.1
Forearms	7.6	10.6	6.0	1.5
Chest	11.9	14.7	7.9	3.3
Back	10.0	9.6	1.9	2.5
Thighs	13.2	18.7	43.4	17.0
Lower legs	12.4	11.0	11.6	4.1
Foot	0.6	1.0	1.2	1.1
Hands	10.3	6.4	17.2	66

로 노출량이 높게 나타났지만 노지고추 보다 유의하게 높다고 볼 수는 없었다. 두 가지 작목에 대한 동력분무기 살포작업에 미하여 SS기를 이용한 배 작목 방제시 유의하게 낮은 노출농도로 나타났다. 동력분무기를 이용한 노지고추 방제 보조작업의 경우 가장 낮은 노출을 보였다. 한편 전체 피부노출량에서 부위별 기여비율을 표 18과 같이 계산한 결과 작목에 따라 그리고 작업에 따라 차이가 나타났다. 보조작업의 경우 특성적으로 손에 대한 노출비율이 높았다.

2. 호흡기 노출측정 결과

호흡기노출 시험분석법 검증결과 본 연구에서 사용한 호흡기노출 샘플링어재 XAD-2는 Chlorothalonil의 샘플링에는 적정하지 않은 것으로 나타났다. 따라서 호흡기에 대한 노출측정 및 평가는 Chlorpyrifos에 대하여 실시하였다. 노지고추 동력분무기 살포작업 9차례, 노지고추 보조작업 5 차례, 배 동력분무기 살포작업 10차례, 배 SS기살포작업 10 차례에 걸쳐 호흡기노출을 측정하였다. Table 19에서 보는 바와 같이 배를 동력분무기로 방제하는 경우 0.86 µg/m³, SS기를 사용하는 경우 0.08 µg/

Table 19. Chlorpyrifos inhalation exposure during application

Respiratory Exposure	Pear application		Red pepper application	
	Hand-held n=10	Speed sprayer n=10	Hand-held applicator n=9	Hand-held supporter, n=5
GM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.86	0.08	0.12	- **
Range ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.01*~20.70	0.01*~35.0	0.01*~6.90	-
GSD*	30.0	30.5	16.9	-

검출한계 미만인 시료가 33-70 %이며 통계분석결과 각각의 경우 노출량이 다르지 않음

SS vs 고추동력, 노출량이 서로 다르지 않음, (p = 0.661)

SS vs 과수동력, 노출량이 서로 다르지 않음, (p = 0.211)

고추동력 vs 과수동력, 노출량이 서로 다르지 않음, (p = 0.190)

* 0.01 : 호흡기노출 시료는 상당수가 검출한계(LOD) 미만으로 나타났다. 검출한계 미만은 관련 연구의 방법에 의거 검출한계의 1/2을 적용하여 평균 및 편차를 산정하는데 활용하였다[11].

(시료중 검출한계 미만 비율 : 과수 동력분무기 33 %, 과수 SS기 70 %, 노지고추 동력분무기 44 %)

** 모두 검출한계 미만이었다.

m³로 측정되었고 노지고추 동력분무기 살포시 0.12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 배 동력분무기 방제중 호흡기 노출량은 노지고추 동력분무기 방제시 보다 높게 나타났으나 통계적인 유의성은 없었다. Table 19 에서 보는 바와 같이 각 방제법 별로 3370 % 의 시료가 검출한계 미만으로 나타났다. 또한 노지에서 농약살포중 공기중 농약노출치는 상당히 변이가 큰 값으로 알려져 있는데 표에서 보는 바와 같이 본 결과에서도 그 변이가 상당히 크다(GSD 16.9-30.5). 따라서 방법별 노출농도에 대한 더 구체적인 비교를 위해서는 더욱 많은 현장 시료측정이 필요할 것으로 판단된다.

고 활

1. 농약노출의 특성

본 연구에서는 배와 노지고추 방제작업에 대하여 살포액의 농도는 고정하였고 날씨 등과 같은 요인들을 최소화 하는 가운데 살포기 및 작목 그리고 작업을 주요한 변수로 고려하여 노출평가를 실시하였다. 호흡기 노출을 통해서는 잘 드러나지 않았지만 피부노출에서는 각 변수별 차이가 드러났다. 먼저 극명

하게 드러난 것은 살포기기별 차이이다. 동력분무기와 SS기의 차이는 작목을 배로 고정하였을 때도 분명히 나타났다. 이것은 사과작목에 대해서 동일하게 비교 평가했던 다른 연구와도 일치하는 것이다[3]. 더불어 새롭게 추가 실시한 노지고추에 대한 동력분무기 방제 작업간 농약노출이 역시 SS기 살포보다 훨씬 높게 나타남으로써 농약의 피부노출에 있어서 살포기기 요인이 매우 중요한 것임을 증명했다. 두 가지 농약 모두 거의 휘발성이 없기 때문에 농약 종류는 피부노출을 결정하는 변수가 되지 못하였다. 연구에 이용된 농약의 유효성분이 각각 25% (chlorpyrifos), 75% (chlorothalonil)로 피부노출량의 차이는 바로 이 유효성분비(1.3)를 그대로 반영한 것인데, 이것은 유효성분의 차이가 피부노출량의 차이를 낳는 변수가 되지 못함을 반증한다. 이에 비해 호흡기노출 측정은 섞기와 따르기 작업을 제외하고 살포작업만 측정하였는 바, 작목별 살포기기별 차이를 보이지는 않았다.

한편 주요 노출부위에 있어서는 작목 변수가 중요하게 작용하는 것으로 판단되었다. Table 18를 보면 같은 동력분무기 살포방식에 있어서 배와 노지고추 방제작업간 주요노출부

위가 현저히 다름을 보여주고 있다. 배는 주로 잎이 사람의 허리 높이 이상에 분포하고 있어 방제작업시 주로 분무기 노즐을 위로 향하며 노지고추는 주로 가슴이하로 잎이 분포하기 때문에 노즐을 하방으로 향한다. 따라서 결과에서도 이러한 양상을 그대로 보여 주었는데 배 방제작업의 경우 주로 상박부에 노지고추의 경우는 대퇴부에 농약이 많이 묻었다. 보조작업자는 주로 농약호스를 손으로 다루는 작업인 만큼 전체 피부노출의 66%가 손에 묻는 양인 것으로 밝혀졌다[12-13].

2. 위험도 평가

우리나라 노동부의 사업장의 공기중 노출기준 고시에 보면 본 연구대상 농약의 하나인 chlorpyrifos에 대한 기준이 제시되어 있다. 200 µg/m³ 으로 설정되어 있는데 공기중으로 날리는 농약먼지에 대한 노출기준이다. 따라서 피부노출량이 많은 농약방제 작업간 노출을 평가하는데는 부적절하다[14-15].

본 연구에서는 호흡기노출에 한정하지 않는 피부노출을 포함한 위험도평가를 위하여 최근 흔히 이용되는 MOS(Margin of Safety)를 적용하였다. 아래 식 (3)에 의한 계산결과 MOS < 1 이하일 경우 위험도가 있을 수 있음을 말한다[16].

위 방법으로 위험도를 평가한 결과 chlorpyrifos 살포는 모든 경우에서 MOS < 0.2로 나타나 위험한 것으로 평가되었다. chlorothalonil은 MOS > 2로 나타나 chlorpyrifos 보다는 덜 위험한 것으로 평가되었다. 이는 chlorpyrifos 살포의 경우 현재보다

노출량을 최소 1/5 이하로 감소시켜야 한다는 것을 의미한다. Chlorothalonil도 민성독성에 관한 독성평가를 통해 기존의 NOEL이 더 낮아지고 있는 경향을 볼 때 앞으로 더 노출량을 줄일 필요가 있다. 더불어 NOEL 값이 위험도를 결정하는 주된 변수가 되기 때문에 앞으로 우리나라에서도 현장 노출데이터가 더 많이 쌓인다면 독성학 자료를 통한 위험도 예측도 가능함을 알 수 있다.

요 약

본 연구에서 시험한 두 가지 농약에 대한 피부노출 측정 및 분석방법을 시험하였고 두 가지 농약에 대한 측정 및 분석방법으로써 모두 적정함을 확인하였다. 두 가지 농약에 대하여 호흡노출의 측정 및 분석법에 관한 타당도를 시험한 결과 본 연구방법으로 chlorpyrifos는 만족하였고 chlorothalonil의 경우 피부노출 측정 및 분석법만 타당하였다.

이와 같이 확정된 노출 측정방법으로 배 방제작업과 노지고추 방제작업시 농약노출량을 측정하였고 여러 가지 요인별로 비교하였다. 두 가지 농약에 대하여 각 작목, 살포기기, 노출경로(피부,호흡기)와 작업을 변수로하여 노출평가를 실시하였다. 피부노출량은 과수 동력분무기, 노지고추 동력분무기 > 과수 SS기 > 동력분무기 보조 의 순서로 나타났다. 과수 동력분무기와 노지고추 동력분무기 살포간 노출량의 차이는 유의하지 않았다. 과수나 노지고추의 방제만을 볼 때 다른 요인보다는 살포기기가 피부노출에 영향을 주는 주된 요인인

$$MOS = (NOEL \times 60^*) / (AQE \times 10^{**}) \dots\dots\dots(3)$$

NOEL ; No Observed Effects Level, 0.03 mg/kg/day (chlorpyrifos Ch-Inhibitor),
3 mg/kg/day (chlorothalonil, sub-chronic)

AQE ; Absorbable Quantity of Exposure(4hr/day 작업 가정)

* 60 ; 어른 몸무게 (60 kg)

** 10 ; 안전계수

것으로 파악된다. 피부노출에서 작목은 주로 노출부위에 영향을 주는 것으로 평가되었다. 보조작업의 경우 손노출이 66 % 로 가장 높게 나타났다. 호흡기노출량은 각각의 노출이 서로 다르다고 할 수 없었다. 위험도 평가결과 chlorpyrifos 살포작업은 위험한 것으로 나타났으며 노출농도를 약 1/5 이하로 감소시킬 필요가 있는 것으로 밝혀졌다.

참고문헌

1. International Laborur Organization. Safety and health in agriculture - 6th item on the agenda. Geneva; 2000
2. Agricultural Chemicals Industrial Association. Agrochemical Year Book. Seoul; 2000
3. Kang TS, Paik NW. Exposure Assessment of Korean Orchard Farmers to Chlorpyrifos under Consideration of Exposure Routes and Sources. *Korean Journal of Environmental Health* 1999; 25(4): 5968(Korea)
4. Kim JH. Pesticide Exposure and Re-entry. The Korea Society of Agricultural Chemistry and Biotechnology. The Korea Society of Environmental Agriculture. 1998; 10
5. Durham WF, Wolfe HR. Measurement of the Exposure of Workers to Pesticides. *Bull WHO* 1962; 26: 75-91
6. Chester G. Evaluation of Agricultural Worker Exposure to, and Absorption of Pesticides. *Ann Occp Hyg* 1993; 337: 509-523
7. Fenske RA. Dermal Exposure Assessment Techniques. *Ann Occup Hyg* 1993; 37(6): 687-706
8. Environmental Protection Agency (EPA). Occupational and Residential Exposure Test Guidelines OPPTS 875.1000 Background for Application Exposure monitoring Test Guidelines. Prevention, Pesticides and Toxic Substances. EPA 712-C-96-261 Feb; 1996
9. National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH): Method 5600, Organophosphorous Pesticides. In: Manual of Analytical Method, 4th ed. NIOSH Cincinnati. OH; 1994
10. Kennedy ER, Abell MT, Reynolds J, Wickman D. A Sampling and Analytical Method for the Simultaneous Determination of Multiple Organophosphorus Pesticides in Air. *Am Ind Hyg Assoc J* 1994; 55: 1172-1177
11. Hornung RW, Reed LD. Estimation of Average Concentration in the Presence of Nondetectable Values. *Appl Occup Environ Hyg* 1990; 5(1): 46-51
12. Krieger RI, Ross JH. Risk Assessments in the Pesticide Regulatory Process. *Ann Occup Hyg*. 1993; 37: 565-578
13. Krieger RI. Pesticide Exposure Assessment. *Toxicology Letters* 1995; 82/83: 65-72
14. Documentation of the Occupational Exposure Limits. Ministry of Labor, Republic of Korea; 2002.
15. ACGIH Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices. American Conference of Governmental Industrial Hygienists. Cincinnati OH; 1998
16. Severn DJ. Use of exposure data for risk assessment. In: Siewierski M (ed) Determination and assessment of pesticide exposure. New York: Elsevier; 1984