



전신복장법을 이용한 농약 조제 및 살포 과정 중 살충제 Imidacloprid에 대한 사과 과수원 농작업자의 노출 평가

이재윤 · 노현호 · 박효경 · 정혜림 · 진미지 · 박경훈¹ · 김정환² · 경기성*

충북대학교 농업생명환경대학 환경생명화학과, ¹국립농업과학원 농산물안전성부, ²서울대학교 농생명공학부

Exposure Assessment of Apple Orchard Workers to the Insecticide Imidacloprid Using Whole Body Dosimetry During Mixing/Loading and Application

Jae Yun Lee, Hyun Ho Noh, Hyo Kyoung Park, Hye Rim Jeong, Me Jee Jin, Kyung-Hun Park¹, Jeong-Han Kim² and Kee Sung Kyung*

Department of Environmental and Biological Chemistry, College of Agriculture, Life and Environment Sciences, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea

¹Department of Agro-Food Safety, National Academy of Agricultural Science, Wanju 55365, Korea

²Department of Agricultural Biotechnology, Seoul National University, Seoul 08826, Korea

(Received on September 28, 2016. Revised on September 30, 2016. Accepted on September 30, 2016)

Abstract To evaluate exposure characteristics of the insecticide imidacloprid to apple orchard workers during treatment on orchard fields and evaluate its potential risk using a whole body dosimetry (WBD) method, 1,000-time diluted acephate+imidacloprid 25(20+5)% solutions were sprayed on 10 apple orchard fields in Cheongju with a speed sprayer at a rate of 3,000 L/ha/person, after put on clothes such as inner/outer clothes, personal air pump with a IOM sampler, nitrile glove and mask. Exposure test included mixing, loading and application steps. The test pesticide imidacloprid residues in the collected samples were analyzed with a HPLC-DAD. Recoveries ranged from 81.5 to 108.6% for analytical method validation and from 73.8 to 86.7% for field recovery. Total exposed amounts to mixer/loader and applicator were found to be 0.0014-0.0279% of total applied active ingredient of imidacloprid. Glove exposure of both mixer/loader and applicator was higher than the other parts. Margins of safety of mixer/loader and applicator were calculated to be 97-355 and 46-196, respectively, indicating that exposure risk of imidacloprid to apple orchard workers by spraying with a speed sprayer was very low.

Key words Apple orchard, imidacloprid, MOS, pesticide exposure, WBD.

서 론

농약은 병해충으로부터 작물을 보호하고 생장을 조절하는 등 농산물의 수량 증대와 더불어 노동력 절감에 필수 농자재이다. 농산물의 생산량을 증가시키는 요인으로는 토양과 물의 관리, 종자 개량, 비료의 보급 및 시비법 개선, 농업 환경의 발전 및 영농 지도 등 많은 요인이 존재하지만 유기합

성농약의 사용 또한 중요한 요인 중의 하나이다(Berenstein et al., 2014). 그러나 농약은 독성을 가진 화합물이기 때문에 농약의 사용에 따른 농산물 중 잔류 농약이나 농작업자에 대한 농약의 노출과 같은 부작용도 나타날 수 있으므로 취급과 사용에 엄격한 관리가 필요하다(Hong et al., 2007).

농산물 중 잔류 농약은 해당 농약의 잔류허용기준(maximum residue limit, MRL)을 설정하여 식품을 통하여 섭취되는 개별 농약의 총량을 일일섭취허용량 미만으로 제한하고 있으며, 지속적인 농산물 중 잔류농약 모니터링을 통해 잔류허용기준을 초과하는 부적합 농산물의 유통 금지 등 행

*Corresponding author

E-mail: kskyung@chungbuk.ac.kr

정 제제를 하고 있다. 농작업자에 대한 노출 평가의 경우에는 농약의 독성평가 자료를 토대로 농작업자노출허용량(acceptable operator exposure level, AOEL)을 설정한 후 농작업자의 농약 노출시험 결과와 비교하여 농약 등록의 적합성을 검토함으로써 농작업자의 농약 사용에 따른 위해 평가를 수행하고 있다(You et al., 2014).

농작업자의 노출평가는 직접측정법과 간접측정법으로 나눌 수 있는데 각각 수동적 평가기법과 생물학적 평가기법으로 표현하기도 한다(Kim et al., 2011). 생물학적 노출 측정 방법은 농약 살포액 조제와 살포 후 농작업자의 혈액, 땀 및 소변 등의 시료를 수집하여 농작업자의 체내 노출량을 측정하는 방법으로 인체 내부 노출 정도를 측정할 수 있다(Kim et al., 2011; OECD, 1997). Blanco-Muñoz et al. (2016)은 생물학적 모니터링 방법을 이용하여 화해노동자의 혈중 갑상선 호르몬의 농도와 DDT 대사체의 관계를 연구하였다. 수동적 평가기법은 대표적으로 패치 또는 패드를 사용하는 방법과 전신복장법(whole body dosimetry, WBD)이 있으며, 패치법은 신체 대표 부위에 α -cellulose 재질의 패치를 부착하고 농약을 살포한 후 각 부위별 패치의 잔류농약을 분석하여 이를 신체 체표면적으로 환산하는 방법이다. 이 방법은 농작업이 이루어지는 시간 동안 노출시킨 후 이를 수거하여 분석하는 비교적 간단한 노출평가기법으로 경제성과 시험의 편리성에 장점이 있지만, 작은 면적의 패치(10×10 cm)에 포집된 농약의 양을 체표면적으로 환산함에 따라 전체 면적의 균일한 노출이 보장되지 않으므로 오차가 발생할 여지가 있다는 한계를 지니고 있다(OECD, 1997). 이 연구에서 사용된 WBD법은 시험 방법이 복잡하고 분석시료의 양이 많다는 단점이 있지만 패치법의 단점인 좁은 측정 면적을 넓은 신체면적으로 환산하는 과정에서 발생할 수 있는 균일한 노출에 대한 우려 및 추정이 불필요하므로 비교적 정확한 노출결과를 얻을 수 있다는 장점이 있다(Fenske, 1993).

미국 EPA에서는 WBD를 사용하는 노출측정법이 외부로부터의 피부 노출을 측정할 수 있는 좋은 방법이 될 수 있으며, 인체 내부의 노출량을 측정하는 생물학적 측정법과 결합하여 노출 시험을 수행하게 될 경우 상호 한계점을 보완할 수 있을 것이라 보고하였다(Geer et al., 2004). Fustinoni et al. (2014)은 포도 과수원 농작업자를 대상으로 소변을 채취하여 tebuconazole의 대사체를 분석하였고 전신복장법을 이용하여 피부노출특성을 조사하여 보고하였으며, Ross et al. (2008)은 수동적 농약노출측정법과 생물학적 노출측정법을 비교 수행한 후 각각의 결과가 서로 유사하였으며 분석결과를 상호 검증할 수 있다고 보고하였다.

따라서 이 연구는 WBD법을 이용하여 살충제 imidacloprid의 사과 과수원 농작업자에 대한 농약 살포액 조제 및 살포 과정에서 노출 특성을 분석한 후 위해성을 평가하였다.

재료 및 방법

시험농약 및 재료

포장시험에 사용된 시험농약 제품은 포장시험을 수행하는 농가 10개소에서 공통적으로 사용하는 acephate+imidacloprid 25(20+5)% 수화제(아나콘다, (주)한얼사이언스)를 선정하였으며, 분석에 사용한 imidacloprid 표준품(99.50%)은 Sigma-aldrich사(독일)의 제품을 구매하여 사용하였다. 노출량을 측정하기 위하여 착용한 작업복과 내복은 각각 35% polyester와 65% 면이 혼합된 제품((주)유니세븐, 한국)과 100% 면 소재의 제품((주)쌍방울, 한국)으로 사용하였으며, nitrile 장갑은 Sol-vex® 237-676 (Ansell사, 미국)을 사용하였다. 또한 호흡노출량 측정에 사용된 개인용 호흡펌프는 GilAir 3RC (Sensidyne사, 미국)를, 포집기는 유리섬유필터(25 mm)가 장착된 IOM 포집기(225-70A, SKC사, 미국)를 사용하였다. 장갑과 손 및 얼굴에 노출된 농약을 수거하기 위한 세척액은 Aerosol OT-75 (Cytec Solvay Group사, 미국)를 증류수에 희석하여 사용하였다. 분석용 시료 조제에 사용된 acetone과 acetonitrile은 각각 PR급(SK Chemicals, 한국)과 HPLC급(Merck, 독일)을 사용하였다.

농약 살포

사과 과수원 농작업자의 농약 살포액 조제 또는 살포 작업에 따른 노출양상을 측정하기 위하여 충북 청주 인근의 사과 과수원 10개소(평균 0.73 ha)를 선정하여 시험하였다. 살포액의 조제 및 살포는 speed sprayer를 이용한 포장주의 관행적인 방법에 준하여 acephate+imidacloprid 25(20+5)% 수화제를 1,000배 희석한 후 농약 희석액 500 L을 6회 살포하여 궁극적으로 살포자 1인당 3,000 L/ha 비율로 살포하였으며, 농작업자 노출량 측정시험을 진행하는 과수의 수고 및 재식간격 등 포장의 여러 환경과 시험약제의 조제 및 살포 시 기상 요인을 측정하고 기록하였다(Table 1).

노출량 측정

노출량 측정은 농약 살포액의 조제자와 살포자로 구분하여 수행하였으며, 작업자는 내복과 작업복을 순차적으로 착용한 후 유리섬유필터가 결합된 IOM 포집기와 개인용 호흡펌프를 실리콘 튜브로 연결하여 착용하였다. 또한 장갑 및 손 노출 측정을 위하여 nitrile 장갑을 착용하였으며, 개인 보호 장비인 모자, 고글, 마스크 및 장화를 개별 착용하였다.

조제자 또는 살포자 각각의 모든 작업이 종료된 후 포장과 격리된 공간으로 이동한 후 작업자의 호흡노출 측정 장비를 제거하여 IOM 포집기의 유리섬유필터를 수거하고 안면부와 목을 4 mL의 0.01% Aerosol OT-75를 적신 거즈로 2회 반복하여 닦아내어 얼굴과 목의 노출 시료로 사용하였으며, 장갑과 손은 순차적으로 500 mL의 0.01% Aerosol

Table 1. Field and weather conditions of apple orchard during exposure studies

Field identification	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Height of crop (cm)	280	310	350	330	300	270	280	320	330	270
Intra-row spacing (cm)	360	330	350	300	400	250	220	310	250	250
Inter-row spacing (cm)	140	150	300	250	280	250	300	270	300	280
Temperature (°C)	14.3	14.6	15.9	16.5	20.2	16.9	18.7	19.1	19.1	16.4
Relative humidity (%)	67.6	74.3	64.0	77.4	54.2	72.1	61.3	58.4	55.5	73.8
Wind velocity during mix and load (m/s)	0.0-0.5	0.0-0.0	0.0-1.5	0.0-0.5	0.0-0.0	0.6-1.7	0.0-0.7	0.0-0.9	0.0-0.4	0.0-0.0
Wind velocity during application (m/s)	0.0-0.6	0.0-0.0	0.0-2.0	0.0-0.5	0.0-0.0	0.7-2.3	0.0-0.5	0.5-1.9	0.0-0.8	0.0-0.0

Table 2. Preparation of sample for the analysis of imidacloprid

Sample	Solvent volume (mL)	Extraction method	Extraction solvent	Redissolve solvent
WBD cloth	Chest	Shaking	Acetone	Acetonitile
	Back			
	Outer Hip			
	Thigh			
	Other			
	Chest			
	Inner Back			
	Hip			
	Other			
	Washing solvent			
Hand	1,000			
Gauze		200		
Glass fiber filter			10	

OT-75를 이용하여 손을 씻듯이 닦아내는 방법으로 2회 반복 수거하였다. 작업자로부터 작업복과 내복을 순차적으로 수거한 후 작업복 상의는 상박과 하박으로 나누어 왼팔과 오른팔로 구분하여 절단하고 상체의 가슴과 등 부분으로 절단하여 수거하였으며, 작업복 하의의 경우 정강이와 허벅지 및 엉덩이로 구분하여 절단 후 수거하였다. 내복의 경우도 작업복과 동일한 방법으로 절단 및 수거하였으며, 각 부위별 시료는 알루미늄 호일로 감싼 후 polyethylene 재질의 봉투에 담아 아이스박스에 보관 및 이송하였다.

분석법검증 및 포장회수율 측정

분석법의 검출한계(limit of detection, LOD)는 noise 대비 signal의 peak 면적이 3배 이상이면서 분석기기가 검출할 수 있는 최저 농도로 설정하였으며, 정량한계(limit of quantitation, LOQ)는 LOD의 5배 농도로 설정하였다. 표준용액의 기기분석 상의 재현성을 확인하기 위하여 LOQ의 10배와 200배의 농도를 6회 반복하여 기기분석한 후 피크 면적의 평균과 표준편차 및 변이계수를 산출하였다. 시험농약의 회수율 시험은 작업복 및 내복(30 cm×30 cm), 거즈(세척액 4 mL 첨가), 유리섬유필터 및 세척액(0.01% Aerosol OT-75)에 대

하여 수행하였으며, 각 분석 대상시료 별 imidacloprid 표준 용액을 LOQ, 10×LOQ 및 100×LOQ 수준으로 처리한 후 시료분석 방법과 동일하게 분석하였다. 포장회수율의 경우 실제 포장시험이 진행되는 환경에서 시험농약의 안정성을 확인하기 위하여 수행하였으며, 장갑과 작업복은 200×LOQ와 2,000×LOQ 수준으로 시험농약을 처리하여 포장시험이 진행되는 동안 동일한 조건으로 노출시켰다. 또한 유리섬유 필터, 거즈, 세척액 및 내복의 경우 10×LOQ와 200×LOQ 수준으로 시험농약을 처리하여 포장회수율 시험을 수행하였다.

시료 분석 및 노출량 산출

수거한 시료는 Table 2에 나타낸 바와 같이 각 분석 대상 별 추출 용매량을 다르게 하여 진탕 추출하였으며, HPLC-DAD를 이용하여 기기분석하였다(Table 3). 노출량(μg)은 시료 별 검출농도에 추출 용매량을 곱하여 각 부위별로 산출하였으며, 노출량과 실제 작업시간을 고려하여 시간 당 노출 부피(mL/h)를 산출하고 살포액의 농도와 일일 작업가능 시간(6시간)을 적용하여(Hong et al., 2007) 실제 피부 노출량(actual dermal exposure, ADE)를 산출한 후 농작업자의 위해성 평가에 사용하였다.

Table 3. Analytical conditions for the analysis of imidacloprid

Instrument	1200 series HPLC, Agilent Technologies, USA
Detector	Diode array detector
Column	Supelcosil LC-18-DB, 250 mm L.×4.6 mm I.D.
Wavelength	270 nm
Mobile phase	Acetonitrile:water (30:70, v/v)
Flow rate	1 mL/min
Injection vol.	30 uL

위해성 평가

농작업자의 피부 및 호흡 노출량을 바탕으로 ADE와 잠재적 호흡 노출량(potential inhalation exposure, PIE)를 산출하고 이를 노출 허용치(acceptable exposure, AE)와 비교하는 방법으로 Severn (1984)의 MOS (margin of safety) 수식을 변형하여 산출하였다(Kim et al., 2012a; Kim et al., 2014; Machado-Neto, 2015).

$$\text{MOS} = \frac{\text{AE}}{\text{ADE} \times \text{AF} + \text{PIE}} \times \text{SF}$$

일반적으로 MOS를 산출할 때 잠재적 피부 노출량(potential dermal exposure, PDE)을 계산한 후 이를 의복투과율을 적용하여 ADE로 사용한다. 하지만 WBD를 사용하여 노출시험을 수행할 경우 작업복 안에 내복을 착용하므로 이 연구에서는 내복의 노출량을 ADE로 사용하였으며, 흡수계수(absorption factor; AF)는 피부 침투율 10%로 적용하였다(Machado-Neto, 2001; Kim et al., 2014). PIE는 호흡 노출량의 특성상 호흡기로 직접 노출이 되기 때문에 노출량 100%를 PIE로 적용하였다(Oliveira and Machado-Neto, 2003; Kim et al., 2012b; Choi and Kim, 2014). AE는 imidacloprid의 AOEL인 0.14 mg/kg·bw/day (국립농업과학

원 농약안전정보서비스)에 성인남성 평균 체중 70 kg (Choi and Kim, 2014)을 곱하여 산출하였으며, 노출허용치를 최대 무작용량(no observed adverse effect level, NOAEL)으로 사용할 경우 중간 다양성과 종내 감수성의 차이로 인하여 안전계수(safety factor; SF)를 적용하지만(Hughes et al., 2006) 이 연구에서는 이미 안전계수가 적용되어 설정된 독성허용치인 AOEL을 사용하였으므로 안전계수는 1을 적용하였다(Ramos et al., 2010). 또한 작업자 각각의 내복, 손, 호흡 및 얼굴에 노출된 총량을 이용하여 MOS를 산출하였으며, MOS가 1 이상이면 안전(MOS≥1, 안전)한 것으로, 1보다 작으면 안전하지 않은 것(MOS<1, 불안전)으로 판단하였다(Hughes et al., 2006; Machado-Neto, 2015).

결과 및 고찰

분석법 검증

검출한계, 정량한계 및 기기분석 재현성 측정

분석법의 LOD는 0.01 mg/L이었으며, LOQ는 0.05 mg/L이었다. 기기분석의 재현성을 확인하기 위하여 LOQ 10배와 200배 수준의 표준용액을 6회 반복하여 피크 면적으로 평균, 표준편차 및 변이계수를 산출하였으며, 이를 Table 4에 나타내었다. LOQ 10배와 200배 표준용액 분석 결과 변이계수는 각각 0.23과 0.24%로 분석기기의 재현성은 매우 양호한 것으로 판단되었다.

회수율시험 및 포장회수율 측정

분석법 검증을 위한 각 분석 대상별 평균 회수율은 Table 5에 제시한 바와 같이 81.5-108.6%의 범위이었다. Kim et al. (2014)은 WBD를 사용한 acetamiprid의 농작업자 노출 시험에서 각 분석시료의 회수율은 70-119% 범위이었다고

Table 4. Limit of detection, limit of quantitation and reproducibility of analysis for imidacloprid

Concentration (mg/kg)	Peak area	Mean area ± SD ^{a)}	CV ^{b)} (%)	LOD ^{c)} (mg/kg)	LOQ ^{d)} (mg/kg)
0.5 (10×LOQ)	79.16	79.08 ± 0.19	0.23	0.01	0.05
	79.20				
	78.82				
	78.90				
	79.09				
	79.30				
10.0 (200×LOQ)	1533.34	1530.41 ± 3.62	0.24	0.01	0.05
	1524.51				
	1529.60				
	1528.83				
	1534.64				
	1531.51				

^{a)}Standard deviation. ^{b)}Coefficient of variation. ^{c)}Limit of detection. ^{d)}Limit of quantitation.

Table 5. Mean recoveries of the imidacloprid for glass fiber filter, gauze, washing solvent and WBD clothes

Matrix	Mean recovery ± SD (%)		
	Fortification level (mg/kg)		
	0.05	0.5	5.0
Glass fiber filter	97.6 ± 2.6	96.0 ± 4.3	93.7 ± 4.4
Gauze	91.4 ± 5.7	93.3 ± 6.5	86.4 ± 5.4
Washing solvent	101.3 ± 9.8	98.8 ± 4.9	88.3 ± 3.2
Inner cloth	88.2 ± 1.3	96.8 ± 1.1	92.4 ± 0.9
Outer cloth	108.6 ± 5.4	81.5 ± 0.1	93.5 ± 0.5

Table 6. Mean field recoveries of the imidacloprid for glass fiber filter, gauze, washing solvent, glove and WBD clothes

Matrix	Mean recovery±SD (%)		
	Fortification level (mg/kg)		
	0.5	10.0	100.0
Glass fiber filter	82.2 ± 2.3	82.4 ± 2.5	- ^{a)}
Gauze	83.9 ± 0.9	83.7 ± 5.3	-
Washing solvent	84.5 ± 0.5	73.8 ± 3.3	-
Inner cloth	86.7 ± 0.9	77.2 ± 4.8	-
Glove	- ^{a)}	80.8 ± 3.2	83.1 ± 3.6
Outer cloth	-	74.2 ± 3.1	78.7 ± 1.0

^{a)}Field recovery tests were carried out at two concentration levels depending on matrices

보고하였다.

농작업자 노출시험을 진행하는 동안 포장의 조건과 이송 조건에서 시험농약의 안정성을 확인하기 위하여 수행한 각 분석 시료 별 평균 포장회수율은 73.8-86.7%로서 포장시험 환경 및 이송과정 중 포장회수율은 적합한 수준인 것으로 판단되었다(Table 6). Choi et al. (2014)은 고추, 오이 및 사과 포장 농작업자의 thiophanate-methyl 노출 시험에서 패치, 장갑, 양말 및 마스크의 포장회수율은 88-127%의 범위이었다고 보고하였다.

농작업자 농약 노출 특성

사과 과수원의 살포액 조제 및 약제 살포 작업에 따른 농약 노출 특성은 Table 7에 나타난 바와 같이 총량 대비 0.03% 미만이었으며, 주요 노출부위는 조제자는 장갑, 살포

자의 경우 장갑과 몸통 부분이었다(Table 8과 9). 조제자와 살포자 모두에서 가장 많은 검출량을 보인 장갑의 경우 살포액의 조제 또는 약제 살포 시 농약을 직접 다루는 부위로 조제자는 수화제 가루에 의한 노출, 살포자는 살포액의 1차 노출이 주요 노출 원인으로 판단되었다. Flores et al. (2011)는 아르헨티나의 화훼시설에서 WBD를 이용한 endosulfan과 procymidone의 농작업자 노출연구에서 조제자의 주요 노출부위는 손과 팔 및 몸통이었다는 보고와 유사하였다. 이 연구에서 농작업자의 평균 호흡노출은 조제자와 살포자 각각 전체 총량 대비 8.84×10⁻⁶과 6.30×10⁻⁶%, 총검출량 대비 분포도는 0.11과 0.07%로서 호흡노출은 피부를 통한 노출의 1% 또는 그 미만이라는 Machado-Neto (2001)의 보고와 유사하였다.

살포액 조제에 따른 조제자 노출 특성

살포액 조제 시 농작업자의 노출량은 Table 7에 제시한 바와 같이 총량 대비 0.0013-0.0279%의 범위이었으며, 평균 0.0089%이었다. 그 중 주요 노출 부위는 장갑으로 분포율은 평균 88.19%이었으며, 앞몸통과 골반을 포함한 엉덩이 부위에서 각각 2.64와 1.58% 분포하였다(Table 8). 가장 많은 노출량을 나타낸 장갑의 경우 살포액을 조제하는 과정에서 제품 농약과 직접 접촉하는 부위로 시험약제의 포장을 제거하는 과정에서 수화제 가루가 묻을 확률이 높고 약제를 물탱크에 투여하는 과정에서도 약제에 직접 노출될 가능성이 높기 때문인 것으로 판단되었다. 앞몸통과 골반을 포함한 엉덩이 부위 역시 물탱크의 높이에 위치하는 신체적 특징으로 인하여 약제 투여 시 비산에 의한 노출 가능성이 있을 것으로 판단된다. 특히 조제자의 앞몸통의 경우 수차례 살포한 살포기에 이미 농약이 다량 묻어 있는 상황에서 재차 농약을 제조하면서 농약에 노출되었을 가능성이 높은 것으로 판단되었다. 조제자 F, G 및 H의 경우 전체적으로 농약의 노출량이 높는데, 이는 조제 당시 기상자료를 Table 1에 제시한 바와 같이 바람에 의한 수화제의 비산이 주요 원인인 것으로 판단되었다. 또한 조제자 J의 경우 장갑에 노출된 농약의 양이 가장 많았는데 이는 물탱크 내부를 교반하기 위해 긴 막대를 이용하여 물탱크의 하부까지 섞는 과정에서 살포액 조제 시 발생한 거품(emulsion)을 통해 농약이 장갑에 직접 노출된 것으로 판단되었다.

Table 7. Rate of the detected amount to total pesticide used during mixing/loading and application on apple orchard

Worker	Detection rate ^{a)} (%)										
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	Mean
Mixer/loader	0.0062	0.0014	0.0026	0.0050	0.0041	0.0198	0.0147	0.0055	0.0019	0.0279	0.0089
Applicator	0.0095	0.0021	0.0160	0.0048	0.0038	0.0105	0.0150	0.0164	0.0077	0.0096	0.0096

^{a)}Detection rate = (amount of pesticide detected / total amount of pesticide applied) × 100.

Table 8. Distribution rate of exposure dose for mixer/loader

Body part			Mixer/loader (%)											
			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	Mean	
Outer	Left	Upper arm	0.13	0.61	0.32	0.11	0.14	0.78	0.06	0.10	0.43	0.03	0.27	
		Forearm	0.13	0.61	0.32	0.46	0.14	1.75	1.34	0.39	2.13	0.17	0.74	
	Right	Upper arm	0.13	0.61	0.32	0.11	0.14	0.37	0.06	1.26	0.43	0.03	0.35	
		Forearm	0.38	0.61	0.32	0.34	0.14	1.01	0.31	0.33	1.32	0.03	0.48	
	Chest and stomach		1.24	6.76	2.91	2.25	0.27	4.75	1.70	0.65	4.75	1.08	2.64	
	Back		0.27	1.22	0.64	0.22	0.27	1.11	0.83	0.57	0.86	0.06	0.61	
	Hip		0.27	1.22	0.64	1.59	2.68	1.36	0.71	0.96	5.66	0.74	1.58	
	Left	Thigh	0.13	0.61	0.32	0.28	0.62	0.04	0.30	0.21	0.43	0.10	0.30	
		Shin	0.27	1.22	0.64	0.22	0.27	0.08	0.11	0.20	0.86	0.06	0.39	
	Right	Thigh	0.13	0.61	0.32	0.11	0.55	0.12	0.06	0.79	0.43	0.03	0.31	
		Shin	0.27	1.22	0.64	0.22	0.27	0.08	0.11	0.20	0.86	0.06	0.39	
	Inner	Left	Upper arm	0.13	0.61	0.32	0.11	0.14	0.04	0.06	0.10	0.43	0.03	0.20
			Forearm	0.13	0.61	0.32	0.11	0.14	0.04	0.06	0.10	0.43	0.03	0.20
		Right	Upper arm	0.13	0.61	0.32	0.11	0.14	0.04	0.06	0.10	0.43	0.03	0.20
Forearm			0.13	0.61	0.32	0.11	0.14	0.04	0.06	0.10	0.43	0.03	0.20	
Chest and stomach		0.27	1.22	0.64	0.22	0.27	0.08	0.11	0.20	0.86	0.06	0.39		
Back		0.27	1.22	0.64	0.22	0.27	0.08	0.11	0.20	0.86	0.06	0.39		
Hip		0.27	1.22	0.64	0.22	0.27	0.08	0.11	0.20	0.86	0.06	0.39		
Left		Thigh	0.13	0.61	0.32	0.11	0.14	0.04	0.06	0.10	0.43	0.03	0.20	
		Shin	0.13	0.61	0.32	0.11	0.14	0.04	0.06	0.10	0.43	0.03	0.20	
Right		Thigh	0.13	0.61	0.32	0.11	0.14	0.04	0.06	0.10	0.43	0.03	0.20	
		Shin	0.13	0.61	0.32	0.11	0.14	0.04	0.06	0.10	0.43	0.03	0.20	
Head and face			0.11	0.49	0.26	0.09	0.11	0.09	0.05	0.08	0.34	0.02	0.16	
Glove			94.35	74.37	87.11	92.17	92.20	86.58	91.92	91.76	74.29	97.10	88.19	
Hand			0.27	1.22	0.64	0.22	0.27	1.05	1.53	0.95	0.86	0.06	0.71	
Glass fiber filter			0.03	0.13	0.07	0.02	0.03	0.23	0.13	0.14	0.32	0.01	0.11	

약제 살포에 따른 살포자 노출 특성

약제 살포 시 농작업자의 노출량은 살포 총량 대비 0.0021-0.0164%의 범위로 평균 0.0096%이었다(Table 7). 부위별 노출은 장갑, 등 및 가슴의 순서로 높았으며, 분포율은 각각 36.52, 9.39 및 8.44%이었다(Table 9). 살포자의 장갑 역시 모든 작업자에서 가장 많은 노출을 보였는데 이는 이미 살포액에 오염된 speed sprayer를 조작하면서 노출되었으며, speed sprayer의 진입이 어려운 일부 구간은 핸디형 살포기로 살포하면서 다량 노출된 것으로 판단되었다. 또한 등 부위 노출의 경우 speed sprayer의 구조상 운전석 뒤편으로 노출이 장착되어 있기 때문에 약액이 살포되면서 일부 노출이 발생한 것으로 판단되었다. 그 외 나머지 작업복 부위의 경우 시험농약의 노출량은 3.76-5.05%의 범위로 검출되었으며, 호흡노출량을 측정하기 위한 유리섬유필터에서는 0.07%의 분포율을 보였다.

시험농약의 의복 투과율

패치를 사용하는 노출시험 방법의 경우 외부에 부착된 패치에 포집된 농약을 분석하며, 농작업자 위해평가를 위해 의복투과율을 일반적으로 10%를 기준으로 계산하였다(POEM, 1992; Choi et al., 2006). 하지만 WBD를 사용하는 노출시험법의 경우 겉 작업복 안에 내복을 착용하여 노출 측정을 진행하므로 이론적 의복 투과율을 계산하지 않고 내복의 노출량을 대상으로 농작업자 위해평가를 수행한다. 이 연구에서는 살포자의 작업복과 내복의 농약 노출량을 바탕으로 의복 투과율을 산출하였으며, 그 결과를 Table 10에 제시하였다. WBD를 사용한 농작업자 노출시험에서의 노출된 농약의 의복투과율은 1.56-6.09%의 범위를 보였으며, 평균 의복 투과율은 2.78%로 나타났다. 조제자의 경우 겉 작업복의 노출량이 대부분 LOQ 미만이었으므로 의복투과율 산출에서 제외하였다.

Table 9. Distribution rate of exposure does for applicator

Body part			Applicator (%)											
			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	Mean	
Outer	Left	Upper arm	5.28	1.29	4.49	3.35	5.67	4.10	4.43	3.81	3.07	2.84	3.83	
		Forearm	4.60	1.13	5.91	3.00	4.57	7.66	5.38	10.03	5.75	2.50	5.05	
	Right	Upper arm	0.92	11.13	8.74	5.13	3.62	7.33	3.40	3.97	1.95	3.97	5.02	
		Forearm	1.67	5.16	5.57	4.22	6.59	2.99	3.90	5.34	4.41	5.15	4.50	
	Chest and stomach		12.24	5.11	11.17	5.53	7.68	11.12	7.10	11.44	4.81	8.16	8.44	
	Back		8.58	6.88	6.35	10.41	9.90	4.63	16.72	10.57	7.88	12.02	9.39	
	Hip		5.28	0.80	5.98	3.55	10.74	5.70	4.60	6.18	3.49	3.79	5.01	
	Left	Thigh	6.50	1.56	7.67	5.80	2.52	6.92	2.87	2.69	3.55	1.90	4.20	
		Shin	6.09	0.80	5.71	3.32	2.44	6.27	4.36	10.18	3.31	4.50	4.70	
	Right	Thigh	8.34	2.98	5.81	5.05	3.20	7.70	4.24	4.23	4.00	3.46	4.90	
		Shin	2.33	0.80	3.12	1.67	3.96	4.93	3.41	6.56	3.29	7.51	3.76	
	Inner	Left	Upper arm	0.43	0.40	0.05	0.12	0.14	0.08	0.06	0.03	0.11	0.09	0.15
			Forearm	0.69	0.40	0.15	0.12	0.14	0.08	0.06	1.05	0.11	0.09	0.29
		Right	Upper arm	0.09	0.40	0.15	0.12	0.14	0.18	0.06	0.03	0.11	0.88	0.22
Forearm			0.09	0.40	0.16	0.12	0.14	0.08	0.06	0.03	0.11	0.66	0.18	
Chest and stomach		0.18	0.80	0.10	0.23	0.29	0.16	0.11	0.07	0.22	0.35	0.25		
Back		0.18	0.80	0.10	0.23	0.29	0.16	0.11	0.07	0.22	0.17	0.23		
Hip		0.18	0.80	0.10	0.23	0.29	0.16	0.11	0.07	0.22	0.17	0.23		
Left		Thigh	0.09	0.40	0.40	0.12	0.14	0.08	0.06	0.07	0.11	0.09	0.16	
		Shin	0.09	0.40	0.24	0.12	0.14	0.08	0.06	0.09	0.11	0.09	0.14	
Right		Thigh	0.23	0.40	0.05	0.12	0.14	0.08	0.06	0.07	0.11	0.09	0.13	
		Shin	0.09	0.40	0.05	0.12	0.14	0.40	0.06	0.10	0.11	0.33	0.18	
Head and face		0.07	0.32	0.04	0.09	0.12	0.06	0.12	0.03	0.09	0.07	0.10		
Glove		34.70	48.70	27.07	46.62	36.02	27.44	34.66	17.76	51.96	40.30	36.52		
Hand		0.85	7.64	0.74	0.62	0.85	1.59	4.02	5.46	0.92	0.82	2.35		
Glass fiber filter		0.24	0.08	0.06	0.02	0.12	0.04	0.02	0.07	0.02	0.02	0.07		

Table 10. Penetration ratio of WBD clothes for exposure measurement of applicator

Body part		Applicator		
		Outer (ug)	Inner (ug)	Penetration ratio (%)
Left	Upper arm	653.86	17.39	2.66
	Forearm	998.34	60.80	6.09
Right	Upper arm	763.58	27.88	3.65
	Forearm	733.87	23.44	3.19
Chest and stomach		1,516.07	27.52	1.82
Back		1,599.29	25.00	1.56
Hip		869.81	25.00	2.87
Left	Thigh	707.93	22.35	3.16
	Shin	960.03	18.85	1.96
Right	Thigh	819.29	15.79	1.93
	Shin	706.31	23.56	3.34
Total		10,328.39	287.57	2.78

Table 11. MOSs (margins of safety) for risk assessment of workers on apple orchard

Worker	Margin of safety										Mean
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
Mixer/loader	125	103	97	151	169	355	145	218	133	130	163
Applicator	196	59	111	128	160	71	46	70	76	56	97

농작업자 농약 노출 위해평가

농작업자 위해평가를 위하여 조제자와 살포자의 농약 노출량을 바탕으로 MOS를 산출한 결과는 Table 11과 같이 각각 97-355 (평균 163)와 46-196 (평균 97)로 사과 과수원에서 imidacloprid 수화제 사용에 따른 위해도는 조제자와 살포자 모두 낮은 것으로 판단되었다. Choi et al. (2013)은 imidacloprid의 농작업자 위해평가를 수행한 결과 조제자와 살포자의 MOS는 각각 사과 포장에서 641과 32이었으며, 오이 포장 382과 25, 고추 포장 622과 15, 논 2294과 70이었다고 보고하였다. 또한 Cao et al. (2014)은 밀 재배 포장에서 배부식 전동 분무기를 이용하여 imidacloprid를 살포하는 농작업자의 피부 및 호흡 노출량을 측정하고 MOS와 유사개념인 margin of exposure를 산출하여 위해성 평가를 수행한 결과 1 이상으로 안전한 수준이었다고 보고하였다.

농작업자의 위해평가는 농작업자의 작업방법, 시간, 경력, 살포장비, 개인 보호 장비, 작물의 종류 및 특성 그리고 포장 환경 등 여러 요인에 영향을 받게 되며 실제 안전하지 않은 평가 결과가 도출되기도 한다. An et al. (2015)은 오이 시설재배지에서 chlorothalonil과 chlorpyrifos에 대한 노출 시험을 수행하여 MOS를 산출한 결과 각각 0.1과 0.2이었으며, 약간의 위해가능성이 있다고 보고하였다. MOS를 산출한 결과가 1 이하일 경우 ECN (exposure control need)와 SWT (safe work time) 등의 수치를 산출하여 농작업 시간을 제한하는 등 실제 농작업의 농약사용에 대한 위해를 감소시킬 수 있는 방안도 보고된 바 있다(Machado-Neto, 2001; Choi et al., 2006). 따라서 이 실험의 조건으로 시험 농약을 살포했을 경우 MOS가 1 이상이므로 조제자와 살포자 모두 안전한 것으로 평가되었다.

감사의 글

이 논문은 2014년도 농촌진흥청 농업과학기술개발사업 (과제번호: PJ00994803)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

Literature Cited

An, X., X. Ji, J. Jiang, Y. Wang, C. Wu and X. Zhao (2015) Potential dermal exposure and risk assessment for applicators of chlorothalonil and chlorpyrifos in cucumber

- greenhouses in China, *Human and Ecological Risk Assessment*, Hum. Ecol. Risk Assess. 21(4):972-985.
- Berenstein, G. A., E. A. Hughes, H. March, G. Rojic, A. Zalts and J. M. Montserrat (2014) Pesticide potential dermal exposure during the manipulation of concentrated mixtures at small horticultural and floricultural production units in Argentina: The formulation effect, *Science of the Total Environment Sci. Total Environ.* 472:509-516.
- Blanco-Muñoz, J., M. Lacasaña, L. López-Flores, M. Rodríguez-Barranco, B. González-Alzaga, S. Bassol and C. Aguilar-Garduño (2016) Association between organochlorine pesticide exposure and thyroid hormones in floriculture workers, *Environ. Research* 150:357-363.
- Cao, L., B. Chen, L. Zheng, D. Wang, F. Liu and Q. Huang (2014) Assessment of potential dermal and inhalation exposure of workers to the insecticide imidacloprid using whole-body dosimetry in China, *J. Environ. Sci.* 27:139-146.
- Choi, H. and J. H. Kim (2014) Risk assessment of agricultural worker's exposure to fungicide thiophanate-methyl during treatment in green pepper, cucumber and apple fields, *J. Appl. Biol. Chem.* 57(1):73-81.
- Choi, H., J. K. Moon and J. H. Kim (2013) Assessment of the exposure of workers to the insecticide imidacloprid during application on various field crops by a hand-held power sprayer, *J. Agric. Food Chem.* 61:10642-10648.
- Choi, H., J. K. Moon, K. H. Liu, H. W. Park, Y. B. Ihm, B. S. Park and J. H. Kim (2006) Risk assessment of human exposure to cypermethrin during treatment of mandarin fields, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 50:437-442.
- Fenske, R. A. (1993) Dermal exposure assessment techniques, *Ann. Occup. Hyg.* 37(6):687-706.
- Flores, A. P., G. A. Berenstein, E. A. Hughes, A. Zalts and J. M. Montserrat (2011) Pesticide risk assessment in flower greenhouses in Argentina: The importance of manipulating concentrated products, *J. Hazard. Mater.* 189(1):222-228.
- Fustinoni, S., R. Mercadante, E. Polledri, F. M. Rubino, S. Mandic-Rajcevic, G. Vianello and A. Moretto (2014) Biological monitoring of exposure to tebuconazole in winegrowers, *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 24(6):643-649.
- Geer, L. A., N. Cardello, M. J. Dellarco, T. J. Leighton, R. P. Zendzian, J. D. Roberts and T. J. Buckley (2004) Comparative analysis of passive dosimetry and biomonitoring for assessing chlorpyrifos exposure in pesticide workers, *Ann. Occup. Hyg.* 48(8):683-685.

Hughes, E. A., A. Zalts, J. J. Ojeda, A. P. Flores, R. C. Glass and J. M. Montserrat (2006) Analytical method for assessing potential dermal exposure to captan, using whole body dosimetry, in small vegetable production units in Argentina. *Pest. Manag. Sci.* 62:811-818.

Hong, S. S., J. B. Lee, Y. K. Park, J. S. Shin, G. J. Im and G. H. Ryu (2007) The proposal for pesticide exposure estimation of Korean orchard farmer, *Kor. J. Pestic. Sci.* 11(4):281-288.

Kim, E. H., H. R. Lee, H. Choi, J. K. Moon, S. S. Hong, M. H. Jeong, K. H. Park, H. M. Lee and J. H. Kim (2011) Methodology for quantitative monitoring of agricultural worker exposure to pesticides, *Kor. J. Pestic. Sci.* 15(4):507-528.

Kim, E. H., J. K. Moon, H. Choi, S. M. Hong, D. H. Lee, H. M. Lee and J. H. Kim (2012a) Exposure and risk assessment of insecticide methomyl for applicator during treatment on apple orchard, *J. Korean Soc. Biol. Chem.* 55:95-100.

Kim, E. H., Y. J. Hwang, S. H. Kim, H. R. Lee, S. S. Hong, K. H. Park and J. H. Kim (2012b) Operator exposure to indoxacarb wettable powder and water dispersible granule during mixing/loading and risk assessment, *Kor. J. Pestic. Sci.* 16(4):343-349.

Kim, E. H., J. H. Lee, J. H. Sung., J. H. Lee, Y. H. Shin and J. H. Kim (2014) Exposure and risk assessment for operator exposure to insecticide acetamiprid during water melon cultivation in greenhouse using whole body dosimetry, *Kor. J. Pestic. Sci.* 18(4):247-257.

Machado-Neto, J. G. (2001) Determination of safe work time and exposure control need for pesticide applicators. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 67:20-26.

Machado-Neto, J. G. (2015). Safety Measures for handlers/workers against herbicide intoxication risk, *Herbicides, physiology of action, and safety*, Dr. Andrew P. Eds; InTech, pp.299-322.

National Institute of Agricultural Sciences, Pesticide Safety Information Service, <http://www.naas.go.kr/pesticide/index.do>

OECD (1997) Guidance document for the conduct of studies of occupational exposure to pesticides during agricultural application, OECD environmental health and safety publications, Series on Testing and Assessment No. 9 : OECD/GD(97) Paris.

Oliveira, M. L. and J. G. Machado-Neto (2003), Use of manganese as tracer in the determination of respiratory exposure and relative importance of exposure routes in the safety of pesticide applicators in citrus orchards, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 70(3):415-421.

Predictive Operator Exposure Model (POEM) (1992) A user guide, Pesticide Safety Directorate, UK.

Ramos, L. M., G. A. Quererjeta, A. P. Flores, E. A. Hughes, A. Zalts and J. M. Mentserrat (2010) Potential dermal exposure in greenhouses for manual sprayers: Analysis of the mix/load, application and re-entry stages, *Sci. Total Environ.* 408(19):4062-4068.

Ross, J., G. Chester, J. Driver, C. Lunchick, L. Holden, L. Rosenheck and D. Barnekow (2008) Comparative evaluation of absorbed dose estimates derived from passive dosimetry measurements to those derived from biological monitoring: Validation of exposure monitoring methodologies, *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 18:211-230.

Severn, D. J. (1984) Use of exposure data for risk assessment, *Determination and assessment of pesticide exposure*, Siewierski, M. Eds; Elsevier: New York, pp.13-19.

You, A. S., S. S. Hong, J. B. Lee, S. D. Lee and Y. B. Ihm (2014) Application of oral absorption in establishment of AOEL for pesticides and occupational risk assessment for farm worker, *Kor. J. Pestic. Sci.* 18(4):342-349.

● ●

전신복장법을 이용한 농약 조제 및 살포 과정 중 살충제 Imidacloprid에 대한 사과 과수원 농작업자의 노출 평가

이재윤 · 노현호 · 박효경 · 정혜림 · 진미지 · 박경훈¹ · 김정환² · 경기성*

충북대학교 농업생명환경대학 환경생명화학과, ¹국립농업과학원 농산물안전성부, ²서울대학교 농생명공학부

요약 전신복장법(whole body dosimetry, WBD)을 이용한 사과 과수원 농약 살포자의 살포농약 조제 및 살포 과정 중 imidacloprid 수화제 사용에 의한 노출 특성 및 위해성을 평가하기 위하여 농약 살포 전 방제복, 장갑, 마스크, 호흡 노출량 측정 장치를 착용한 후 speed sprayer를 이용하여 acephate+imidacloprid 25(20+5)% 1,000배 희석액을 3,000 L/ha/살포자의 비율로 청주 인근의 10개 사과 과수원에 살포하였다. 노출시험은 조제자와 살포자에 대하여 각각 나누어 수행하였다. 시험농약은 HPLC-DAD를 이용하여 분석하였으며, 부위별 평균 회수율은 81.5-108.6%, 평균 포장회수율은 73.8-86.7%로서 모두 적합하였다. 조제자 및 살포자의 노출량은 imidacloprid 총량 대비 0.0014-0.0279%이었으며, 조제자와 살포자 모두 장갑의 노출량이 가장 높았다. 또한 농약 살포자의 농약 사용에 대한 위해성을 측정하기 위한 안전한계(margin of safety, MOS)는 조제자와 살포자 각각 97-355, 46-196으로서 speed sprayer를 이용한 imidacloprid 살포 시 사과 과수원 농약 살포자에 대한 위해도는 매우 낮았다.

색인어 사과 과수원, imidacloprid, 안전한계, 농약 노출, 전신복장법

