



벼 재배지 농작업자에 대한 clothianidin의 노출 및 위해성 평가

노현호 · 박효경 · 이정우 · 진미지 · 조승현 · 이재운¹ · 박경훈² · 경기성*

충북대학교 농업생명환경대학 환경생명화학학과, ¹(주)농협케미컬 연구소, ²국립농업과학원 농산물안전성부

Exposure and Risk Assessment of Clothianidin for Agricultural Worker during Spraying onto Rice-growing Paddy Field

Hyun Ho Noh, Hyo Kyoung Park, Jeong Woo Lee, Me Jee Jin, Jae Yun Lee¹,
Kyung-Hun Park² and Kee Sung Kyung*

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

¹Research Institute, Nonghyeop Chemical, Okcheon 29008, Korea

²Department of Agro-Food Safety, National Academy of Agricultural Science, Wanju 55365, Korea

(Received on September 5, 2017. Revised on September 26, 2017. Accepted on September 26, 2017)

Abstract This study was carried out to evaluate exposure characteristics of clothianidin for paddy field workers during spraying the pesticide onto rice plants and evaluate its potential risk using a whole body dosimetry. Commercial clothianidin+flubendiamide 6(2+4)% SC was diluted 2,000 times and then that was sprayed separately onto eleven rice-growing paddy fields (1 ha per field) at a rate of 1,000 L/ha with power sprayer by eleven workers. Pesticide residues in samples, such as outer/inner clothes, gauze, glass fiber filter and washing solution, were analyzed with an LC-MS/MS after collecting samples. Limit of quantitation of clothianidin was 0.002 ng and mean recoveries found to be 72.4-105.3% in all samples. Total exposure of the pesticide to sprayers were 1450.71-4429.38 µg and those were less than 0.03% of total pesticide sprayed in each field. The highest exposure in body parts found in legs (63.49% of the total application). The amount of exposure in trunk and hip, arm, hands, inhalation and head were 30.30, 5.66, 0.50, 0.33 and 0.01% of total application, respectively. Margin of safety of the test pesticide calculated using the amount of the pesticide exposed found to be 153-466, indicating that exposure risk of clothianidin to paddy field sprayer applied by a power sprayer was very low.

Key words Clothianidin, MOS, paddy field, pesticide exposure, WBD

서 론

현대 농업에서 농약의 사용은 필수적이지만 농산물 중 잔류농약, 환경 중 잔류농약 및 농작업자에 대한 위해성 등 다양한 부작용도 동반하고 있다. 농산물 및 환경 중 잔류농약은 농촌진흥청, 식품의약품안전처, 국립농산물품질관리원 등 많은 기관에서 관리와 연구가 진행되고 있지만 농약에 대한 농작업자의 농약 노출에 대한 위해성 연구는 다른 연구에 비해 상대적으로 저조한 실정이다. 포장에서

농약 살포액을 조제하고 살포하는 과정에서 농약이 피부와 호흡을 통해 접촉하는 것이 농작업자의 주요 노출 경로이다(Behroozy, 2013; Ramos et al., 2010). 또한 농작업자의 위해성은 농약의 노출량을 이용하여 평가하고 있으며, 농약의 노출량을 산출하는 방법은 패치법과 전신복장법(whole body dosimetry, WBD)이 대표적이다(Chester, 1993; Behroozy, 2013; Cao et al., 2015).

패치법은 작업복에 10 cm × 10 cm 크기의 cellulose 재질의 종이를 신체 주요 부위에 부착한 후 농약을 살포하고 이를 수거하여 분석하는 방법으로 노출량을 산출하고 이를 신체 표면적에 외삽하는 방식이다. 패치법은 Durham and

*Corresponding author
E-mail: kskyung@cbnu.ac.kr

Wolfe (1962)이 고안한 방법으로 초기 농약 노출량 산출 연구의 기틀을 확립하였으며, 이 방법을 이용하여 세계보건기구(World Health Organization, WHO)의 표준지침서가 마련되었다(WHO, 1975). 이 방법은 포장시험이 간단하고 분석 시료의 양이 적어 경제적이고 간편한 시험법으로 우리나라에서도 주로 사용되고 있지만(Kang et al., 2004; Choi et al., 2006; Moon et al., 2013) 노출량을 외삽하는 과정에서 과소 혹은 과대 평가될 수 있고(Cao et al., 2015) 패치 재질이 실제 농약 살포에 사용되는 작업복과 달라서 살포액이 흡착 및 흡수되는 양이 상이할 수 있다는 단점이 있다(Kim et al., 2014).

패치법의 단점을 보완하기 위하여 고안된 전신복장법은 패치법과 달리 작업복을 입고 농약을 조제 및 살포한 후 작업복을 신체 부위별로 구분하여 노출량을 산출하는 방법이다. 전신복장법은 WHO 표준지침서 개정판(WHO, 1982)에서 제안한 방법으로 약제살포, 시료채취, 분석시 과량의 용매 사용 등으로 패치법보다 비효율적이고 비경제적이지만 외삽 과정이 없기 때문에 보다 정확한 노출량을 측정할 수 있다는 장점이 있다(Grobkopf et al., 2013; Abukari, 2015).

호흡 노출량은 일반적으로 XAD-2 등의 고체 흡착제가 들어 있는 유리 컬럼에 personal air pump를 결속하여 이를 착용하고 농약을 살포한 후 고체 흡착제를 수거하여 분석하는 방식으로 측정하고 있다. 하지만 이 방법은 유리관으로 제작된 고체 흡착제 컬럼을 파쇄해서 분석해야하므로 분석자가 위험에 노출될 수 있다는 단점이 있다. 이를 보완하기 위하여 최근에는 IOM (The Institute of Occupational Medicine) 포집기에 유리섬유필터를 장착하여 호흡노출량을 산출하고 있으며, 이 방법은 이미 여러 연구(Katinka et al., 2004; Grobkopf et al., 2013; Kim et al., 2014)에서 검증된 방법이다.

쌀은 우리나라 국민의 주식으로 2015년 식량작물 경작

지 983,000 ha 중 799,000 ha가 쌀 생산지이며, 생산량은 4,327,000톤에 달한다(MAFRA, 2016). 또한 쌀 생산 과정에서 각종 병해충과 잡초를 방제하기 위하여 다양한 농약이 살포되고 있기 때문에 농작업자의 위해 평가를 통한 안전성 확보가 필수적이다. 따라서 이 연구는 전신복장법을 이용하여 벼에 농약을 살포하는 동안 살포자에 대한 농약 노출량을 측정하고 위해성을 평가하기 위하여 수행하였다.

재료 및 방법

시험농약 및 재료

시험농약은 벼 흑명나방과 이화명나방 방제에 사용하는 clothianidin+flubendiamide 6 (2+4)% 액상수화제(빅애니, 한국삼공(주))이었으며, 분석에 사용한 clothianidin 표준품(99.2%)은 Sigma-Aldrich사(독일)의 제품을 구매하여 사용하였다. 노출량을 측정하기 위하여 착용한 작업복과 내복은 각각 35% polyester와 65% 면이 혼합된 제품(㈜유니세븐, 한국)과 100% 면 소재의 제품(㈜쌍방울, 한국)을 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 acetonitrile은 HPLC급(Merck, 독일)을 사용하였다.

포장시험

시험포장은 청주시 청원구 오창읍 일대 11개의 벼 재배지에서 수행하였으며, 시험농약은 2,000배 희석하여 power sprayer로 1 ha 면적의 포장(재식밀도:70포기/3.3 m²)에 1,000 L

Table 1. Plant length, spraying time and whether conditions of paddy fields during exposure studies

Field	Plant length (cm) (n=10)	Spraying time (time)	Wind velocity (m/s)		Mean temp. (°C)	Relative humidity (%)
			Min.	Max.		
A	83.8	52	0.0	0.0	25.8	89.3
B	105.4	49	0.0	0.0	25.7	89.2
C	85.2	110	0.0	0.0	27.0	88.3
D	89.3	61	0.0	0.8	31.1	72.9
E	104.2	59	0.0	0.0	35.9	61.2
F	89.0	81	0.0	0.0	30.1	68.6
G	109.6	65	0.0	0.0	24.8	80.7
H	92.2	95	0.0	0.0	26.2	84.0
I	94.0	74	0.0	0.0	26.5	84.8
J	102.6	80	0.0	0.0	26.5	83.5
K	97.8	58	0.0	0.0	29.6	82.3

(0.01 kg ai/ha)씩 11개 포장에 11명의 살포자가 각각 살포하였다. 또한 벼의 초장 및 포장별 살포 시간을 측정하였으며, 휴대용 기상 측정기를 이용하여 농약을 살포하는 동안의 온도, 습도 및 풍속을 측정하였다(Table 1).

노출량 측정

살포자는 의복 투과율 측정을 위한 내복과 피부 노출량 측정을 위한 작업복을 순차적으로 착용한 후 호흡을 통한 노출량 측정을 위하여 유리섬유필터가 결합된 IOM 포집기와 개인용 호흡펌프를 실리콘 튜브로 연결하여 착용하였으며, 개인용 호흡펌프는 사용전 2 L/min의 유량으로 보정을 실시하였다. 또한 손 노출량을 측정하기 위하여 nitrile 장갑을 착용하였으며, 개인 보호 장비인 모자, 고글, 마스크 및 장화를 개별 착용하였다.

약제 살포가 종료된 후 포장과 격리된 공간으로 이동하여 살포자의 호흡노출 측정 장비를 제거하여 IOM 포집기의 유리섬유필터를 수거하고 안면부와 목을 4 mL의 세척액(0.01% Aerosol OT-75)을 적신 거즈로 2회 반복하여 닦아내어 얼굴과 목의 노출 시료로 사용하였으며, 장갑과 손은 순차적으로 500 mL의 세척액을 이용하여 손을 씻듯이 닦아내는 방법으로 2회 반복 수거하였다. 작업복과 내복은 좌우 상박과 하박, 가슴, 등, 좌우 허벅지와 정강이, 엉덩이로 구분하여 절단하여 수거하였으며, 각 부위별 시료는 알루미늄 호일로 포장하여 polyethylene 재질의 봉투에 담은 후 아이스박스에 넣어 실험실로 운송하였다.

검출한계, 정량한계, 분석기기 재현성 및 표준검량선 작성

분석법의 검출한계(limit of detection, LOD)는 S/N 비(noise 대비 signal의 피크 면적)가 3 이상인 농도로 설정하였으며, 정량한계(limit of quantitation, LOQ)는 LOD의 5배

농도로 설정하였다. 분석기기의 재현성을 검증하기 위하여 LOQ, LOQ의 10배 및 200배의 농도를 6회 반복하여 기기 분석한 후 피크 면적의 평균과 표준편차 및 변이계수를 산출하였다.

Clothianidin 표준품을 acetonitrile에 녹여 1,000 및 100 mg/kg의 stock solution을 조제 및 희석하고 이를 분석시료 조제 방법과 동일하게 전처리한 무처리 용액으로 희석하여 0.0002, 0.0005, 0.001, 0.005 및 0.01 mg/kg의 working solution을 조제하였다. 무처리 용액으로 조제한 working solution을 2 µL 씩 기기에 주입하여 얻은 크로마토그램 상의 피크 면적을 이용하여 표준 검량선을 작성하였다.

분석법 확립

분석시료(유리섬유필터, 거즈, 내복 및 작업복)는 Table 2에 제시한 양의 acetonitrile을 가하고 270 rpm에서 1시간 동안 진탕 추출하여 상정액 1 mL를 취하였으며, 이를 0.2 µm syringe filter로 여과한 후 Table 3의 방법으로 기기 분석하였다. 세척액의 경우 별도의 추출과정 없이 0.2 µm syringe filter를 이용하여 여과한 후 Table 3의 방법으로 기기 분석하였다.

회수율 시험

시험농약의 회수율 시험은 유리섬유필터, 거즈(세척액 4 mL 첨가), 내복 및 작업복(30 cm × 30 cm) 및 세척액에 대하여 수행하였으며, 각 분석 대상시료에 표준용액을 LOQ, 10 LOQ 및 100 LOQ 수준으로 처리한 후 시료분석 방법과 동일하게 분석하였다.

노출량 산출

노출량(µg)은 시료 별 검출농도에 추출 용매량을 곱하여

Table 2. Preparation of sample for the analysis of clothianidin

Body part		Acetonitrile for extraction (mL)	Extraction method	Redissolve solvent	
WBD cloth	Chest	1,000	Shaking for 1 hour at 270 rpm except for washing solution	Acetonitrile	
	Back	1,000			
	Outer	Hip			1,000
	Thigh	1,000			
	Others	500			
Inner	Chest	1,000			
	Back	1,000			
	Hip	1,000			
	Others	500			
Washing solution	Glove	1,000			
	Hand	1,000			
Gauze		200			
Glass fiber filter		10			

Table 3. Analytical conditions of an UHPLC-MS/MS for the analysis of clothianidin

Instrument	Acquity UHPLC H class system (Waters, USA)				
Data processing	MassLynx software (version 4.1)				
Detector	Triple-quadruple spectrometer (Xevo TQD, Waters, USA)				
Column	Acquity UHPLC BEH C18, 100 mm L. × 2.1 mm I.D., 1.7 μm				
	A : Acetonitrile				
	B : 0.1% Acetic acid in water				
	Time (min)	Flow (mL/min)	%A	%B	
	Initial	0.3	1.0	99.0	
Mobile phase	1.0	0.3	1.0	99.0	
	2.0	0.3	40.0	60.0	
	4.5	0.3	40.0	60.0	
	5.0	0.3	90.0	10.0	
	5.5	0.3	90.0	10.0	
	6.0	0.3	1.0	99.0	
	7.0	0.3	1.0	99.0	
Injection vol	2 μL				
Ionization source	Electrospray ionization (ESI)				
Polarity	Positive				
Source temperature	150°C				
Capillary voltage	2.60 kV				
Cone gas flow	100 L/hr				
Desolvation gas	Temperature 300°C, Flow 700 L/hr				
MRM method	Precursor ion	Product ion	CV (V)	CE (eV)	Dwell
	250.09	132.12	24	14	0.025
	250.09	169.11	24	14	0.025

각 부위별로 산출하였으며, 호흡에 의한 노출량의 경우 실제 사람의 호흡량은 1,270 L/hr이고 실험에 사용한 펌프의 유량은 2 L/min이므로 산출된 노출량에 10.58을 곱하여 산출하였다. 또한 LOQ 미만으로 검출된 경우는 1/2 LOQ를 적용하였다(Großkopf et al., 2013).

위해성 평가

시험농약의 안전한계(margin of safety, MOS)는 Severn (1984)의 식을 변형하여 농작업자의 피부 및 호흡 노출량을 바탕으로 실제 피부 노출량(actual dermal exposure, ADE)과 잠재적 호흡 노출량(potential inhalation exposure, PIE)을 산출하고 이를 노출 허용치(acceptable exposure, AE)와 비교하는 방법으로 다음의 식을 이용하여 산출하였다(Kim et al., 2012; Kim et al., 2014; Machado-Neto, 2015).

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

(AE: 노출 허용치; ADE: 실제 피부 노출량; AF: 흡수계수; PIE: 잠재적 호흡 노출량; SF: 안전계수)

피부와 호흡 노출량을 바탕으로 안전한계를 산출하여 살

포 농약에 대한 농작업자의 안전성을 평가하였으며, 안전한계가 1 이상이면 안전한 것으로, 1 미만이면 안전하지 않은 것으로 판단하였다(Hughes et al., 2006; Machado-Neto, 2015). 전신복장법을 이용한 노출시험은 내복 노출량을 실제 피부 노출량으로 사용하였으며, 흡수계수는 피부 침투율 10%로 적용하였다(Machado-Neto, 2001; Kim et al., 2014). 잠재적 호흡 노출량은 호흡 노출량의 특성상 호흡기로 직접 노출이 되기 때문에 노출량 전부를 적용하였다(Oliveira and Machado-Neto, 2003; Choi and Kim, 2014). 안전계수는 clothianidin의 농작업자 노출허용량인 0.1 mg/kg · bw/day에 성인남성 평균 체중 70 kg (Choi and Kim, 2014)을 곱하여 산출하였으며, 이 연구의 안전계수는 이미 적용되어 설정된 독성허용치인 농작업자노출허용량(acceptable operator exposure, AOEL)을 사용하였으므로 1을 적용하였다(Ramos et al., 2010).

결과 및 고찰

검출한계, 정량한계, 분석기기 재현성 및 표준 검량선

분석법의 검출한계(LOD)는 0.0002 mg/L (0.0004 ng)이었

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

Concentration (mg/kg)	Peak area	Mean area \pm SD ^{a)}	CV ^{b)} (%)	LOD ^{c)} (mg/kg)	LOQ ^{d)} (mg/kg)
0.001 (LOQ)	37.781	35.583 \pm 1.6	4.4		
	36.554				
	35.767				
	33.184				
	35.492				
34.717					
0.01 (10 LOQ)	338.324	336.557 \pm 9.4	2.8	0.0002	0.001
	338.848				
	345.201				
	324.552				
	325.912				
346.507					
0.2 (200 LOQ)	6543.881	6518.092 \pm 54.7	0.8		
	6533.712				
	6465.351				
	6439.060				
	6541.775				
6584.774					

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

Table 5. Calibration curve equations of each matrix matched clothianidin standard for quantitation

Matrix	Reression equation	R ²
Glass fiber filter	y=34,590x-1.4379	0.9999
Gauze	y=56,778x-3.7451	0.9997
Washing solution	y=43,922x-3.0142	0.9999
Outer cloth	y=41,303x-2.7490	0.9998
Inner cloth	y=38,261x-7.4562	0.9996

으며, 정량한계(LOQ)는 0.001 mg/L (0.002 ng)이었다. 분석 기기의 재현성을 확인하기 위하여 LOQ, LOQ의 10배 및 200배의 표준용액을 6회 반복 기기분석한 후 평균 피크 면적, 표준편차 및 변이계수를 산출하였으며, 이를 Table 4에 제시하였다. 표준용액 분석 결과 농도별 변이계수는 각각 4.4, 2.8 및 0.8%로 분석기기의 재현성은 매우 양호한 것으

로 판단되었으며, 정량분석에 사용하기 위한 표준 검량선의 직선성은 Table 5에 제시한 바와 같이 양호하였다.

회수율 시험

호흡필터와 거즈 중 clothianidin의 평균 회수율은 Table 6에 제시한 바와 같이 각각 91.1-105.3과 77.6-89.0%이었으며, 세척액의 경우 85.2-103.4%이었다. 또한 내복과 작업복 중 clothianidin의 회수율은 각각 78.7-84.9와 72.4-96.3%로 분석법은 적합한 것으로 판단되었다.

농작업자 농약 노출 특성

며 재배지의 clothianidin 살포에 따른 농약의 노출 특성은 Table 7에 제시한 바와 같이 총 노출량은 1450.71-4429.38 μ g이었으며, 11개 포장 모두 총 살포량 대비 0.03% 미만이 검출되었다. 또한 신체 부위별 노출량은 Table 8에

Table 6. Mean recoveries of clothianidin for glass fiber filter, gauze, washing solvent and WBD clothes

Matrix	Mean recovery \pm SD (%)		
	Fortification level (mg/kg)		
	0.001 (LOQ)	0.01 (10 LOQ)	0.1 (100 LOQ)
Glass fiber filter	91.1 \pm 7.9	98.5 \pm 1.1	105.3 \pm 7.3
Gauze	77.6 \pm 3.5	89.0 \pm 1.6	85.3 \pm 2.3
Washing solvent	103.4 \pm 9.5	94.1 \pm 3.7	85.2 \pm 2.0
Inner cloth	78.7 \pm 2.2	81.4 \pm 2.8	84.9 \pm 2.5
Outer cloth	96.3 \pm 1.7	72.4 \pm 0.9	76.5 \pm 0.6

Table 7. Pesticide exposure (μg) of clothianidin to sprayers during spray on paddy fields with power sprayer

Body part	Field											Mean		
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K			
Left	Upper arm	8.52	35.70	4.87	4.06	8.07	2.13	31.01	5.15	7.97	19.48	7.10	12.19	
	Forearm	11.17	101.11	4.36	7.93	79.98	7.29	74.20	19.32	39.24	56.04	22.13	38.43	
Right	Upper arm	4.26	43.74	4.07	2.88	5.38	2.46	35.34	3.84	16.88	11.88	5.69	12.40	
	Forearm	9.68	111.77	4.64	38.36	53.15	7.63	56.57	24.94	37.81	49.31	4.43	36.21	
Outer	Chest and stomach	18.93	165.82	82.09	97.35	256.77	162.28	160.22	128.68	201.78	112.06	110.46	136.04	
	Back	9.50	103.55	24.12	20.00	74.10	26.01	123.88	31.75	158.46	58.64	43.95	61.27	
	Hip	213.39	218.84	582.87	398.34	604.66	323.11	224.57	421.95	406.27	200.46	446.92	367.40	
	Left	Thigh	131.65	66.80	191.59	160.87	380.62	155.00	68.13	165.19	106.49	47.67	183.16	150.65
		Shin	200.74	105.90	264.34	313.96	413.07	172.11	110.59	181.36	138.85	95.58	192.42	198.99
	Right	Thigh	132.70	76.70	224.30	196.09	318.77	154.44	70.28	139.04	90.78	47.77	181.92	148.44
Shin		218.85	104.39	268.81	277.86	555.49	163.97	105.29	252.86	124.18	99.57	164.22	212.32	
Inner	Left	Upper arm	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	14.09	0.50	1.12	7.80	0.50	2.46
		Forearm	0.50	18.83	0.50	0.50	20.90	0.50	47.96	2.01	20.24	42.19	0.50	14.06
	Right	Upper arm	0.50	4.56	0.50	0.50	0.50	0.50	8.67	0.50	1.01	6.54	0.50	2.21
		Forearm	0.50	55.81	0.50	0.50	15.08	0.50	38.54	2.52	23.30	39.18	0.50	16.08
	Chest and stomach	Back	1.00	44.65	26.09	1.00	91.64	4.42	14.99	35.06	72.29	85.88	30.69	37.06
		Hip	1.00	19.98	7.58	1.00	27.72	1.00	3.95	15.97	47.39	18.14	6.73	13.68
	Left	Thigh	163.87	70.19	342.36	178.61	186.19	193.42	77.72	126.18	142.77	66.66	218.28	160.57
		Shin	232.46	151.23	405.36	304.12	458.69	273.39	150.93	212.14	196.43	107.18	229.64	247.42
	Right	Thigh	156.88	76.32	236.55	199.48	265.62	182.75	76.76	129.26	162.71	77.89	132.22	154.22
		Shin	241.85	142.14	255.52	267.07	454.38	253.93	145.37	239.90	196.72	103.17	234.88	230.45
Head and face		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.69	0.20	0.20	0.24	
Glove		5.80	6.50	8.30	4.20	17.90	10.30	10.60	11.70	17.00	8.20	9.20	9.97	
Hand		1.00	7.70	1.00	1.00	2.90	1.00	1.00	1.00	1.00	2.70	1.00	1.94	
Glass fiber filter		0.11	0.27	0.87	0.35	1.80	0.66	0.61	0.77	0.87	0.62	0.82	0.70	
Total exposure		1813.99	1734.45	3113.22	2565.21	4429.38	2199.93	1752.95	2275.18	2343.78	1450.71	2361.51	2367.30	

Table 8. Distributions of clothianidin on body parts including inhalation after spraying in rice-growing paddy fields

Body part	Mean exposure \pm SD (μg)	Distribution (%)
Head	0.24 \pm 0.15	0.01
Hand	11.91 \pm 4.52	0.50
Arm	134.04 \pm 124.29	5.66
Trunk+hip	717.36 \pm 247.30	30.30
Leg	1503.05 \pm 694.11	63.49
Inhalation	0.70 \pm 0.44	0.03
Total	2367.30 \pm 825.17	100.00

제시한 바와 같이 다리(63.49%)에 가장 많은 농약이 노출되었으며, 몸통과 엉덩이(30.30%), 팔(5.66%), 손(0.5%), 호흡(0.03%), 머리(0.01%) 순으로 노출량이 적었다. 이와 같은 노출량 순서를 보인 것은 농약을 허리 높이에서 아래를 향하여 살포했기 때문에 상체(팔, 손, 호흡 및 머리)보다 상대적으로 하체(다리, 몸통 및 엉덩이)에 노출량이 많은 것으로

판단되었다. 또한 노출 시험에서 작물의 생육정도가 노출량에 영향을 미친다는 보고(Atabila et al., 2017)와 같이 농약 살포 당시 벼의 초장이 83.8-109.6 cm이었기 때문에(Table 1) 살포자가 이동하면서 이미 살포된 농약에 지속적으로 노출되었기 때문이라고 판단되었다.

또한 Table 7에 제시한 바와 같이 하체 부위 내복의 노출량을 보면 포장간 차이는 있지만 작업복의 노출량과 큰 차이가 없었는데 이것은 작업자가 이동하면서 이미 벼에 살포된 농약이 하체에 지속적으로 노출되어 내복까지 농약이 쉽게 노출될 수 있었기 때문인 것으로 판단되었다. 이는 작물 잔류 시험의 경우 농약의 잔류 정도는 농약의 물리화학적 특성이 주요 요인이지만 농약 노출량 산출 연구에서는 농약의 살포 방법 및 시험 포장의 조건 등이 잔류량을 결정짓는 중요한 요인이라는 연구 결과(Hughes et al., 2008)와 유사하였다. 또한 Hughes et al. (2008)은 노출 시간이 잔류량에 영향을 미치는 주요 요인으로 보고하였지만 이 연구의 경우

Table 9. Margins of safety for risk assessment of workers to clothianidin during spraying in rice-growing paddy fields

Margin of safety by field											
A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	Mean ± SD
385	401	219	270	153	311	389	299	290	466	288	316 ± 89

노출 시간 차이에 따른 노출량 변화의 경향은 보이지 않았는데 이는 동일한 면적에 동일한 약량을 포장별 비슷한 시간(71.3 ± 18.9분)동안 살포하였기 때문인 것으로 판단되었다.

Cao et al. (2015)는 밀에 imidacloprid를 살포했을 때 전신복장법을 이용하여 살포자의 농약 노출량을 산출한 결과 4개 포장 모두 전체 노출량의 약 76-88%가 신체의 허부(허벅지와 종아리)에서 검출되었으며, 이는 농약 살포 방법, 작물 유형 및 살포기 등이 높은 검출량을 보인 요인이라고 보고하였다. 또한 Atabila et al. (2017)은 가나의 벼 재배지에서 전신복장법을 이용하여 chlorpyrifos의 농약 노출량을 산출한 결과 상체에 비하여 하체에서 많은 노출량을 보였다고 보고하였다.

신체 부위별 노출 특성 및 농작업자 위해평가

신체를 팔, 다리, 앞 몸통(가슴과 배), 등 및 엉덩이로 구분했을 때 가장 높은 노출량을 보인 부위는 다리(정강이와 허벅지의 합)로 평균 1503.05 µg의 노출량을 보였으며, 등 부위가 74.95 µg으로 가장 낮은 노출량을 보였다. 다리의 노출량이 높은 것은 농약을 살포하기 위해 이미 농약이 살포된 벼 사이를 이동하면서 지속적으로 노출된 결과라고 판단되었으며, 등의 경우 농약 살포 방향과 반대 부위이기 때문에 상대적으로 농약이 노출될 가능성이 낮았기 때문이라고 판단되었다. Atabila et al. (2017)은 농약이 살포된 이후에 이동하면서 농약이 묻은 작물과 살포자가 닿으면서 노출량이 높아질 수 있다는 보고와 유사하였다.

신체를 좌우로 나누어 보면 왼쪽과 오른쪽 팔의 평균 노출량은 각각 67.13과 66.90 µg이었으며, 왼쪽과 오른쪽 다리의 평균 노출량은 각각 757.63과 745.42 µg으로 큰 차이는 없었다. 하지만 팔을 상세히 구분하면 허벅지보다 높은 노출량을 보였으며, 다리의 경우 정강이가 허벅지보다 높은 노출량을 보였다. 팔과 다리 모두 작물과 가까운 부위에서 노출량이 많은 것으로 미루어 보아 살포된 이후 작물과 접촉이 노출량을 결정하는 주요 요인 중 하나인 것으로 판단되었다. 또한 정강이의 경우 담수 상태의 포장이기 때문에 무릎 위까지 올라오는 장화를 신고 농약을 살포하여 노출량이 적을 것으로 예상되었지만 오히려 많은 노출량을 보였는데 이는 작업자가 농약 살포를 위해 이동하는 과정에서 살포된 농약이 장화 안으로 유입된 결과라고 판단되었다.

손 노출량은 장갑과 손 세척액 중 농약 잔류량을 합하여

산출하였으며, Table 7에 제시한 바와 같이 5.2-20.8 µg 범위로 검출되어 전체 평균 노출량의 약 0.5%의 분포도를 보였다. 장갑에서는 모든 반복에서 농약이 검출되었지만 손의 경우 Table 7에 제시한 바와 같이 포장 B, E 및 J 작업자를 제외하고 모두 정량한계 미만으로 검출되었다. 따라서 nitrile 재질 장갑을 착용하고 농약을 살포할 경우 손에 직접적인 노출량은 현저히 줄어들 것이라고 판단되었다. Ren et al. (2017)은 장갑을 착용하고 농약을 살포하면 노출량의 약 80%가 감소하였으며, 내화학성 장갑인 방수재질의 장갑을 착용하면 농약의 손 노출량을 줄일 수 있다고 보고하였다. 또한 농약이 분사되는 약대를 손으로 잡고 농약을 살포하기 때문에 장갑에 노출량이 많을 것으로 예상되었지만 약 90 cm의 약대를 이용하여 정면을 향해 고압으로 분무하였기 때문에 손에 직접적으로 노출될 가능성은 매우 낮은 것으로 판단되었으며, 비산된 살포액에 의해 일부 노출된 것으로 판단되었다.

전체 평균 노출량의 약 0.03%의 분포도를 보인 호흡필터는 0.11-1.80 µg 범위로 매우 낮은 검출량 보였다. 이는 농약을 살포하는 동안 바람의 영향을 전혀 받지 않아 전방을 향해 살포한 농약이 비산되어 호흡기로 유입되는 양이 적었기 때문인 것으로 판단되었다. 피부 노출량은 농약을 살포하는 동안에 노출되는 양과 농약을 살포한 후 작물에 맺혀 있는 농약이 피부에 노출되는 경우 모두 가능하지만 호흡은 오로지 비산되는 살포액이 호흡기로 유입되는 경로 밖에 없기 때문에 노출량이 매우 낮은 것으로 판단되었다. Cattani et al. (2001)은 호흡 노출량은 살포 시기의 온도와 상관관계가 있었으며, 주요 노출 경로는 농약 사용 빈도와 비산이라고 보고하였다.

피부와 호흡 노출량을 이용하여 산출한 안전한계는 Table 9에 제시한 바와 같이 153-466으로 안전성 판단 기준인 1 이상이므로 벼에 시험농약을 살포했을 때 살포자의 안전성에는 문제가 없는 것으로 판단되었다.

감사의 글

이 논문은 2016년도 농촌진흥청 농업과학기술개발사업(과제번호: PJ00994803)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

Literature cited

- Abukari, W. (2015) Pesticides applicator exposure assessment: A comparison between modeling and actual measurement, *J. Environ. Earth Sci.* 5(11):101-115.
- Atabila, A., D. T. Phung, J. N. Hogrh, P. Osei-Fosu, R. Sadler, D. Connell and C. Chu (2017) Dermal exposure of applicators to chlorpyrifos on rice farms in Ghana, *Chemosphere* 178:305-358.
- Behroozy, A. (2013) On dermal exposure assessment, *Int. J. Occup. Environ. Med.* 4:113-127.
- Cao, L., B. Chen, L. Zheng, D. Wang, F. Liu and Q. Huang (2015) 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.
- Cattani, M., K. Cena, J. Edwards and D. Pisaniello (2001) Potential dermal and inhalation exposure to chlorpyrifos in Australian pesticide workers, *Ann. Occup. Hyg.* 45(4):299-308.
- Chester, G (1993) Evaluation of agricultural worker exposure to, and absorption of, pesticides, *Ann. Occup. Hyg.* 37:509-523.
- 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, 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(3):437-442.
- Durham, W. F., and H. R. Wolfe (1962) Measurement of exposure of workers to pesticides, *Bull. Wld. Hlth. Org.* 26(1):75-91.
- Grobkopf, C., H. Mielke, D. Westphal, M. E.-Vourliotis, P. Hamey, F. Bouneb, D. Rautmann, F. Stauber, H. Wiche, W. Maasfeld, J. D. Salazar, G. Chester and S. Martin (2013) A new model for the prediction of agricultural operator exposure during professional application of plant protection products in outdoor crops, *J. Verbr. Lebensm.* 8:143-153.
- Großkopf, C., H. Mielke, D. Wastphal, M. Erdtmann-Vourliotis, P. Hamey, F. Bouneb, D. Rautmann, F. Stauber, H. Wicke, W. Maafeld, J. D. Salazar, G. Chester, and S. Martin (2013) A new model for the prediction of agricultural operator exposure during professional application of plant protection products in outdoor crops, *J. Verbr. Lebensm.* 8:143-153.
- Hughes, E. A., A. P. Flores, L. M. Ramos, A. Zalts, C. R. Glass, and J. M. Montserrat (2008) Potential dermal exposure to deltamethrin and risk assessment for manual sprayers: Influence of crop type, *Science of The Total Environment* 391(1):34-40.
- 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.
- Kang, T. S., G. J. Kim, I. J. Choi, Y. J. Kwon, K. R. Kim and K. S. Lee (2004) Exposure assessment of Korean farmers while applying chlorpyrifos, and chlorothalonil on pear and red pepper, *J. Agric. Med. Community Health.* 29(2):249-263.
- Katinka, V. D. J., E. Tielemans, I. Links, D. Brouwer and J. V. Hemmen (2004) Effectiveness of personal protective equipment: Relevance of dermal and inhalation exposure to chlorpyrifos among pest control operators, *J. Occup. Environ. Hyg.* 1:355-362.
- 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.
- Kim, E. H., J. K. Moon, H. Choi, S. M. Hong, D. H. Lee, H. M. Lee and J. H. Kim (2012) Exposure and risk assessment of insecticide methomyl for applicator during treatment on apple orchard, *J. Korean Soc. Biol. Chem.* 55:95-100.
- 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.
- Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs (2016) Statistical report on agriculture, livestock and food, p.262.
- Moon, J. K., S. E. Park, E. H. Kim, H. R. Lee and J. H. Kim (2013) Risk assessment of the exposure of insecticide operators to fenvalerate during treatment in apple orchards, *J. Agric. Food Chem.* 61(2):307-311.
- 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.
- Ramos, L. M., G. A. Querejeta, A. P. Flores, E. A. Hughes, A. Zalts and J. M. Montserrat (2010) Potential dermal exposure in greenhouses for manual sprayers: Analysis of the mix/load, application and re-entry stages, *Sci. Total Environ.* 408:4062-4068.
- Ren, J. X., C. J. Tao, L. Y. Zhang, J. Ning, X. D. Mei and D. M. She (2017) Potential exposure to clothianidin and risk assessment of manual users of treated soil, *Pest. Manag. Sci.* 73:1798-1803.
- 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.

World Health Organization (1975) Survey of exposure to organophosphorus pesticides in agriculture. Standard

protocol, VBC/75.9. WHO, Geneva.

벼 재배지 농작업자에 대한 clothianidin의 노출 및 위해성 평가

노현호 · 박효경 · 이정우 · 진미지 · 조승현 · 이재윤¹ · 박경훈² · 경기성*

충북대학교 농업생명환경대학 환경생명화학과, ¹(주)농협케미컬 연구소, ²국립농업과학원 농산물안전성부

요 약 전신복장법을 이용하여 벼 재배지 농약 살포자의 농약 노출 특성을 구명하고 위해성을 평가하기 위하여 이 연구를 수행하였다. 시험농약은 clothianidin+flubendiamide 6 (2+4)% 액상수화제이였으며, 2,000배 희석액 1,000 L를 각 1 ha 면적의 11개 포장에 power sprayer를 이용하여 11명이 각각 살포한 후 신체 부위별 시료를 채취하여 LC-MS/MS로 잔류농약을 분석하였다. 시험농약의 정량한계는 0.002 ng이였으며, 회수율은 72.9-113.3%이였다. 잔류농약 분석 결과 총 노출량은 1450.71-4429.38 µg이였으며, 총 검출량은 11개 포장 모두 살포량 대비 0.03%이였다. 또한 다리(63.49%)에 가장 많은 농약이 노출되었으며, 몸통과 엉덩이(30.30%), 팔(5.66%), 손(0.5%), 호흡(0.03%), 머리(0.01%) 순으로 노출량이 적었다. 노출량을 바탕으로 산출한 clothianidin의 안전한계는 153-466으로 power sprayer를 이용하여 clothianidin를 벼에 살포할 경우 살포자에 대한 위해도는 매우 낮았다.

색인어 Clothianidin, 안전한계, 논, 농약 노출, 전신복장법