

수출입 식물검역업체 근로자의 공기 중 Methyl Bromide 노출에 관한 연구

이현석 · 신용철[†]

인제대학교 보건안전공학과

Workers' Exposure to Airborne Methyl Bromide in the Exporting/Importing Plants and Products Quarantine Company

Hyun Seok Lee · Yong Chul Shin[†]

Department of Occupational Health and Safety Engineering, Inje University

Methyl bromide has been used as a representative fumigant for quarantine, and several poisoning cases have occurred recently by this chemical in Korea. The purpose of this study is to evaluate workers' exposures to airborne methyl bromide in the importing and exporting plant products quarantine companies.

Air samples were collected 400/200 mg Anasorb 747TM and were analyzed by gas chromatograph /flame ionization detector according to the Occupational Safety and Health Agency (OSHA) Method PV2040.

Geometric mean (GM) and arithmetic mean (AM) of total 27 workers' exposure concentrations to airborne methyl bromide were 1.12 ppm and 0.24 ppm, respectively. Two exposures(12.1 ppm and 12 ppm as 8hr-TWA) of total 27 workers' exposures exceeded the Korean standard (5 ppm) of Ministry Labor, while 4 exposures (15%) exceeded the Threshold Limit Value (TLV) (1 ppm) of American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Seven samples (11%) of total 63 short-term air samples exceeded the OSHA Permissible Exposure Limit (PEL) 20 ppm (Ceiling). The opening (management) task

in wood fumigation by tent showed the highest short-term exposure concentrations (AM: 18.6 ppm, GM: 0.58 ppm, maximum: 340.7 ppm). The maximum level in treatment task of the same process was 2.01 ppm. Methyl bromide concentrations in opening operation was significantly higher than that in treatment operation ($p < 0.05$).

In conclusion, the GM of workers' 8hr-TWA exposures to airborne methyl chloride in the importing/exporting plant quarantine industry was estimated below the ACGIH TLV (1 ppm). However, opening task in the fumigation of wood being covered with tent or fumigation of pant products in container showed the levels exceeding ACGIH TLV (1 ppm), and opening task in the fumigation of wood being covered with tent showed the level exceeding the Korean standard of Ministry of Labor (5 ppm).

Key Words : methyl bromide, importing/exporting plant product quarantine, fumigation, 8hr-TWA, short-term exposure level

접수일 : 2007년 11월 16일, 채택일 : 2008년 3월 17일

† 교신저자 : 신용철 (경남 김해시 어방동 607번지 인제대학교 보건안전공학과,

Tel : 055-320-3676, Fax : 055-325-2471, E-mail : ycshin@inje.ac.kr)

I. 서론

훈증(fumigation)이란 밀폐된 장소에 가스 또는 증기 상태의 유효성분을 채워 병해충이 호흡할 때 기공을 통해 체내에 흡입시켜 치사하게 하는 병해충 방제의 한 영역으로 이때 사용되는 유효성분을 훈증제(fumigant)라고 하며, 훈증제는 증기압, 휘발성, 확산성, 침투성, 흡착성이 높고 잔류성이 낮은 약제의 조건을 갖추고 있어야 한다(이경우, 1998).

훈증에 의한 방제법은 적용대상을 기준으로 볼 때 수출입 식물의 검역과 방제를 목적으로 하는 경우와 인간에게 직접적인 해를 끼치는 세균 등과 해충 및 식품 등의 보존과 방부를 목적으로 하는 경우로 구별될 수 있으며, 메틸브로마이드(methyl bromide)는 전자의 원목, 쌀, 목재, 과일, 종자 및 곡류 등 수입 농산물에 대한 검역과정에서 해충, 곰팡이 및 선충류 등을 구제하기 위해 사용되는 가장 대표적인 농약이다(정규철, 1995). 무색·투명한 휘발성 액체로서 상온·상압에서는 가스 상으로 존재한다. 저 농도에서는 냄새가 없지만, 노출기준의 100배인 500 ppm 정도의 고농도에서는 클로로포름(chloroform)과 비슷한 냄새가 난다(Van den oever 등, 1982).

Methyl bromide는 1900년대 초반부터 사용되기 시작하였으며, 끓는점이 매우 낮은(3.56 °C) 물리적 특성으로 인해 2차 세계대전 당시에는 잠수함이나 항공기의 소화제, 냉매(refrigerant)로 사용되기도 하였으나, 치명적인 중독사고가 빈발하여 사용이 중지되었다(NIOSH, 1984). 최근에는 오존층 파괴물질로 알려져 검역, 선적 전처리 등의 필수 용도를 제외하고는 전 세계적으로 methyl bromide의 사용량을 감축하고 있다(외무부, 1997).

국내 수출입 식물방역업체에서 곡물류, 과일류, 목재 등의 훈증에 널리 사용되고 있는 methyl bromide는 쉽게 증발하여 공기 중으로 날아가고, 피부흡수가 잘되고 냄새가 없는 물리적 특성으로 인해 경고 증상(warning sign)이 없어 근로자가 단시간 고농도에 노출되기 쉬우며, 고농도에 노출되어도 증상이 바로 나타나기 보다는 48시간 이후 나타나기 때문에 세심한 관찰이 필요하다(Herzstein 등, 1990).

인체에 흡수된 methyl bromide는 생체내에서 알킬화 작용과 효소억제작용 등을 통해 급성 폐손상, 신세뇨관 손상, 신경계장해(Bauer, 1982; 정규철, 1995; LaDou, 1997), 피부의 세포독성(Yamamoto 등, 2000) 및 유전독성(Garrier 등, 1996; NTP, 1992)등 여러가지 독성효과를 일으키며, 중독에 대한 특별한 경고 사인이 없이 중독증상이 나타나는 것이 특징이고, 노출 후 즉시 증상이 나타나기 보다는 시간이 경과한 후 나타나며, 치명률이 매우 높은 것으로 알려져 있다(Torkelson 등, 1981).

이와 같은 강한 독성 때문에 조달청, 국립농수산물검사소, 국립식물검역소, 담배인삼공사, 농협 및 수출입식물방제업

자 등 극히 제한적으로 정부기관의 허가과 책임 지도 하에 사용할 수 있도록 하고 있으며(한국작물보호협회, 2006), 산업안전보건기준에 관한 규칙에서도 관리대상유해물질로 분류하여 관리하고 있다(노동부, 2003).

1998년에 노동부에서는 methyl bromide에 대한 직업적 노출기준을 8시간 시간가중평균치(TWA) 5 ppm(20 mg/m³)(피부)으로 제정하였다(노동부, 1998). American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH)에서는 1981년에 이 물질의 Threshold Limit Value(8hr-TWA)를 5 ppm(20mg/m³)(Skin)으로 설정했으나 1997년도에는 1 ppm(3.89 mg/m³)으로 개정하였다(ACGIH, 2005). 이러한 노출기준의 변화는 전신중독을 일으키는 농도수준 보다 더 낮은 농도에서도 나타날 수 있는 폐 자극, 눈 및 피부 자극성을 예방할 목적으로 더 강화되었다. 미국 Occupational Safety and Health Agency(OSHA)에서는 20 ppm(Ceiling)을 기준으로 설정하고 있으며, National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH)에서는 잠재적인 발암물질로 규정하여 가능한 한 노출을 최소화할 것을 권고하고 있다(NIOSH, 1996).

훈증의 효과에 영향을 미치는 투약시간, 투약량, 훈증시간, 잔류농도 등은 훈증 대상, 훈증방법, 훈증조건에 따라 다르게 설정되어 있으며, 우리나라의 경우 식물검역소독처리 기준에 따라 실시되고 있다(국립식물검역소, 2001). 다양한 작업이 이뤄지고 있으나 methyl bromide 취급근로자의 공기 중 노출 평가 자료가 거의 없고, 실제 작업 과정에서 근로자가 어떻게 노출되고 있는지 조차 파악하기 어려운 실정이다.

우리나라에서 methyl bromide 중독이 공식적으로 보고되기 시작한 것은 최근의 일로 부산지역에서 발생한 수출입 식물 컨테이너 검역작업을 하였던 근로자의 중독 사건이 계기가 되었다(박태혁 등, 2000). 그 동안 화학물질로 인한 직업병 역학조사 등 특정 화학물질에 대한 노출실태 파악은 부분적으로 이루어져 왔으나 methyl bromide에 대한 공정·업무별 노출실태 등에 대한 평가는 이루어지지 않았다. 아울러 직업병 역학조사 조차 국소적으로 이뤄져 화학물질에 대한 근로자의 노출정도, 사용공정과 작업방법 등 정확한 실태 파악도 이뤄지지 않고 있다.

방역업종은 국내 methyl bromide 사용량의 대부분을 차지하고 있으며, 최근에도 중독사고 및 직업관련성 질환이 발생(최광동 등, 2002; 조광덕 등, 2003; 조광덕 등, 2005)된 바 있으나 이들 업체에서의 methyl bromide 노출에 관한 자료는 부족하다. 따라서 본 연구의 목적은 수출입 식물 방제업체를 대상으로 각 공정·업무별로 공기 중 methyl bromide 노출양상과 농도를 파악함으로써 이물질에 의한 건강장해를 예방하기 위한 기초 자료를 제공하는데 있다.

II. 연구대상 및 방법

1. 연구대상

2005년 10월 기준으로 국립식물검역소에 등록되어 있는 수출입식물방제(methyl bromide)업체 35개소(국립식물검역소, 2006) 중 협조가 가능하고 지역적으로 접근이 용이한 부산, 포항 및 울산에 위치한 4개 업체에 근무하는 27명을 대상으로 개인시료채취기를 이용하여 53개의 개인시료와 함께 46개의 지역시료를 채취하였다(Table 1 참고).

2. 연구방법

수출입 식물방역의 경우 훈증대상, 작업장소 및 작업방법에 따라 다양한 훈증공정이 있지만, 이번 연구에서는 훈증이 용물(컨테이너, 천막)에 따라 2가지 훈증공정으로 분류하였다.

첫째로는 컨테이너에 직접 방역을 실시하는 컨테이너 훈증공정, 둘째로는 부피가 큰 원목 등을 하역이 이뤄진 야적장이나 부두에서 천막으로 밀폐한 후 방역하는 목재천막훈증공정으로 분류하여 측정 및 평가를 실시하였다.

1) 연구대상 공정 분류

목재, 건조, 과일, 화훼 등 수출입식물의 선적전처리(preshipment) 및 검역(quarantine)을 목적으로 사용되는 methyl bromide 훈증 작업은 여러 시설물을 이용해서 이루어진다. 예를 들어 배에 싣고 온 곡물류는 선창에서 훈증이 이루어지고, 컨테이너의 경우에는 부두에서, 부피가 큰 원목은 하역이 이루어진 야적장에서 천막을 씌워 훈증을 하거나 목재소로 운반되어 훈증작업이 이루어진다.

먼저 훈증 및 검역작업을 장소에 따라 구별하면 주로 야적장 등에서 이뤄지는 천막훈증공정과 부둣가의 개방된 공간에서 이뤄지는 수입 컨테이너 훈증공정, 정차된 운반차량에서 컨테이너에 호스를 연결하여 훈증을 실시하는 수출 컨테이너 훈증공정 및 선창 등 선박 내에서 직접 작업이 이뤄지는 본선 훈증공정으로 분류할 수 있으나 본 연구에서는 본선 훈증공정은 제외하였다.

장소에 따라 분류한 후 훈증대상에 따라 구체적인 공정으로 분류하면, 천막훈증, 컨테이너 훈증으로 분류할 수 있다.

또한, 각 훈증공정을 세부적인 업무로 분류하면, 경고표지 부착, 투약(투입), 훈증단계, 확인 및 정리단계 등으로 구별(California EPA, 1996)할 수 있으나, 이번 연구에서는 훈증이 용물(천막, 컨테이너), 작업방법(개인, 지역, 단시간) 및 업무별(투약, 정리)로 노출특성을 파악하였다.

가. 수출입 컨테이너 훈증

수출입 컨테이너 훈증 작업조건은 훈증대상에 따라 투약

량이 다르고 작업방법에 있어서 약간 차이가 있으나 다음과 같은 6단계 세부작업으로 이루어진다(Fig. 1 참고).

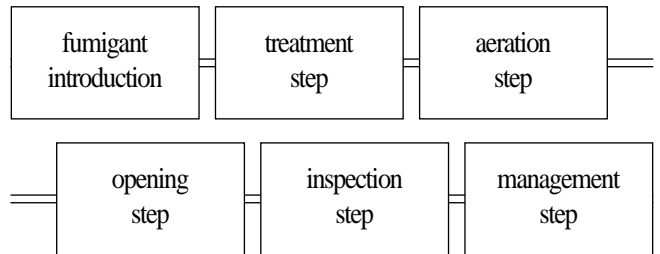


Fig. 1. Fumigation procedures of imported plant product in containers by methyl bromide.

준비단계(fumigant introduction)에서는 경고표지 부착, 이후 투여될 methyl bromide가 새지 않도록 밀봉 테이프로 컨테이너를 봉하는 작업, 가스 실린더와 연결된 에어라인을 컨테이너 내부에 설치하는 작업과 컨테이너 내부에서 methyl bromide가 잘 혼합될 수 있도록 송풍기(fan)를 설치하는 작업 등으로 컨테이너당 약 20~30분이 소요된다.

투약단계(treatment step)에서는 가스 실린더의 밸브를 통해 나간 methyl bromide가 증기화(vaporization)가 잘 되도록 예열 과정을 거쳐 에어라인을 따라 컨테이너 내부에 유입되며, 혼합이 잘 되도록 송풍기를 가동한다. 투약시간은 대상물체의 투약량에 따라 다르며, 약 5~15분 정도 소요된다.

훈증기간(aeration step)에는 투약된 methyl bromide에 의해 살충효과가 잘 나타나도록 일정 시간 동안 방치하는 단계로 순환용 송풍기(circulation fan)를 가동하여 컨테이너 내부의 온도를 조절한다. 약 2시간 정도 경과한 후 식물검역소 직원 입회하에 야날로그식 직독식 기기로 잔류농도를 측정하여 잔류농도 기준에 만족하면 훈증이 성공적으로 이루어진 것으로 간주한다.

개방단계(opening step)는 잔류농도 검사에 합격한 경우 컨테이너 내부에 있는 methyl bromide의 농도를 낮추기 위해 컨테이너 뒤쪽에 있는 배기구를 열고, 문을 열어 놓는 단계로 약 1시간 30분 정도 개방한다. 물론 투약량 또는 작업조건에 따라 단축되기도 한다. 이때 컨테이너 내부에 있던 송풍기, 에어라인 등도 제거한다.

확인단계(inspection step)에서는 살충효과가 제대로 나타났는지 확인하기 위해 검역소 직원이 무작위로 표본을 추출하여 육안으로 확인한다(일부는 실험실에서 정밀검사를 하기 위해 가져감). 또한, 검사 완료 후 다시 샘플 상자를 컨테이너 내부에 옮기는 작업이 있다. 그러나 훈증대상에 따라 확인단계가 생략되기도 한다.

마지막으로 정리단계(management step)는 일정시간 개방 후 다시 컨테이너를 밀폐하는 단계로 순환용 송풍기

(circulation fan)를 이용하여 컨테이너 내부의 적정온도를 맞춘다.

나. 천막을 이용한 훈증

천막을 이용한 훈증의 경우에도 방역작업의 순서는 수출입 컨테이너 훈증공정과 비슷하다(Fig. 2 참고).

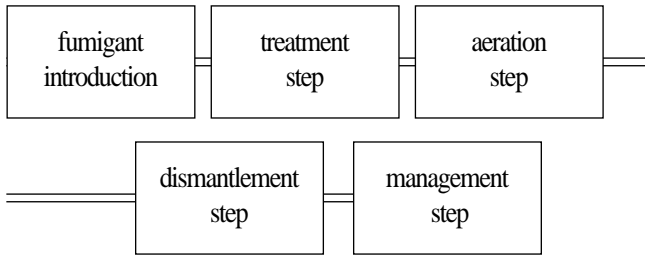


Fig. 2. Fumigation procedures of imported wood covered with tent by methyl bromide.

준비단계(fumigant introduction)에서는 적재된 원목을 천막으로 완전히 덮고 천막이 날아가지 않도록 못이나 끈으로 고정시키는 일, 천막 연결부위나 누출부위에 대한 밀봉 테이프를 붙이는 일, methyl bromide 주입 및 농도 확인을 위한 에어라인 설치, 경고표지를 붙이는 일이 포함된다.

투약단계(treatment step)에서는 가스 실린더의 밸브와 에어라인을 연결한 후 밸브를 열어 methyl bromide가 천막으로 유입되도록 한다. 투약시간은 원목 더미당 약 2~5분 정도 소요된다. 훈증기간(aeration step)은 보통 16~24시간 지속되며, 잔류농도를 측정하여 잔류농도 기준을 만족하면 훈증이 성공적으로 이루어진 것으로 간주한다.

천막을 해체하는 작업은 천막을 고정하고 있는 못이나 끈, 천막연결 부위 테이프를 제거한 후 천막을 걷어 내는 작업을 말한다. 경우에 따라서는 천막을 바로 걷지 않고 어느 정도 방치한 후 남아있는 methyl bromide 가스가 날아간 후 천막을 걷기도 한다. 천막을 걷는데 소요되는 시간은 더미의 크기, 더미 수에 따라 다르다.

2) 공기시료채취 및 분석방법

Methyl bromide 방역업체 4곳에서 공기 중 methyl bromide 농도를 평가하기 위하여 OSHA Method No. PV2040을 이용하여 측정하였다(OSHA, 2001).

개인시료채취펌프(MSA, USA)를 사용하여 400/200mg Anasorb 747TM(SKC Inc, USA) 흡착튜브에 사용하여, 0.1~1.0 l/min의 유량으로 공기시료를 채취하였다. 공기시료는 채취 즉시 캡으로 밀봉하고 냉장상태로 운반하였고, 냉동 저장

Table 1. Number of personal and area samples taken four exporting/importing plant quarantine companies

Company	Site	No. of workers (No. of samples)	No. of area samples
I	A	9(10)	—
	B	1(2)	2
	C	4(5)	—
II	D	5(7)	—
III	E	1(1)	1
IV	F	3(12)	15
	G	2(6)	14
	H	2(10)	14
Total		27(53)	46

Table 2. Analytical condition of gas chromatograph

Parameter	Condition
Column	HP-5 (30m × 0.32mm ID)
Carrier Gas	Nitrogen
Column flow	0.8 mL/min
Oven Temp.	50 °C (5min) → 10 °C/min → 80 °C (2min)
Injector Temp.	200 °C
Detector Temp.	230 °C

하였다. 시료는 시료채취 후 1주일 이내에 분석하였다.

탈착 과정에서 시료의 증발을 막기 위해 바이얼을 꽂아 두는 tray를 냉동시켜 사용하였다. 2ml 이황화탄소(CS₂, Sigma & Aldrich Corp.)로 탈착시켜 30분 정도 시료를 흔든 다음 가스 크로마토그래프 불꽃이온화검출기(GC-FID, Agilent Technologies, 6890N)를 이용하여 위 Table 2의 조건에서 시료를 분석하였다.

3) 노출평가

Methyl bromide 방역업체 4곳의 7개 공정을 대상으로 개인 시료 53개, 지역시료 46개(총 99개 시료 중 단시간 시료 63개)의 시료를 채취하였다.

가. 근로자의 8시간 시간가중 평균농도(8hr-TWA)

Methyl bromide 방역업체 근로자 27명을 대상으로 각 작업을 수행하는 시간별로 총 53개의 시료(단시간 측정시료 38개 포함)를 시간가중 평균치로 합산하여 작업환경측정 및 평가를 실시하고, 근로자의 노출수준을 노동부 노출기준, ACGIH의 TLV 및 OSHA의 Permissible Exposure Limits(PEL)와 비교하여 초과여부를 파악하였다.

나. 작업공정에 따른 8hr-TWA 농도 비교

목재천막 및 컨테이너 훈증 공정에서 공기 중 methyl bromide를 개인(53개) 및 지역시료(46개)를 채취하여, 공정에 따른 노출농도에 차이가 있는지 알아보았다. 또한 각 공정에서의 노출수준을 비교하였다.

다. 업무(task)별 노출수준

목재천막훈증 및 컨테이너 훈증공정에서 세부적으로 분류한 5개 업무 중에서 공통적으로 이뤄지고 있으며, 업무 중 methyl bromide에 노출될 가능성이 비교적 높은 투약 작업과 개방(해체)작업을 대상으로 공기 중 시료를 채취하였다. 각각의 업무를 수행하는 근로자 및 지역에서의 공기 중 methyl bromide 농도를 파악하여, 각 업무에서의 노출수준을 비교하였다. 또한 목재천막훈증공정의 특성상 1시간 이내의 단시간(short-term)시료 63개 자료를 따로 통계 처리하여 이를 OSHA PEL(Ceiling 20)기준과 비교해 보았다.

4) 자료분석 및 통계

본 연구에서의 기술통계, t-test, Independent Samples 등 모든 통계적 처리는 SPSS for windows, Release 12.0(SPSS Inc.) 통계 프로그램을 이용하였으며, 도표의 작성은 Sigma Plot 10.0을 이용하였다.

III. 연구결과

1. 전체 근로자의 methyl bromide 노출농도 분포 및 평가

목재천막 및 컨테이너 훈증공정의 근로자 27명의 methyl bromide에 대한 8hr-TWA의 산술평균±표준편차는 1.12±3.18 ppm이고 기하평균(기하표준편차)은 0.24(4.46)ppm이었다.

또한 근로자의 업무별 농도는 목재천막공정의 개방작업의 근로자 산술평균은 2.55 ppm으로 가장 높았고, 컨테이너 훈증의 개방작업의 산술평균은 0.92 ppm, 목재천막공정의 투약작업의 산술평균은 0.12 ppm, 컨테이너 훈증의 투약작업에서 산술평균 0.09 ppm 순으로 나타났다. 또한 각 업무별 methyl bromide 공기 중 농도를 분석한 결과 통계적으로 유의하지 않았다(p>0.05).

노동부 노출기준 5 ppm을 초과하는 근로자수는 전체 27명 중 2명(7.5%)이고, ACGIH TLVs 1 ppm을 초과하는 근로자는 4명(15%)이었다(Fig. 3 참고).

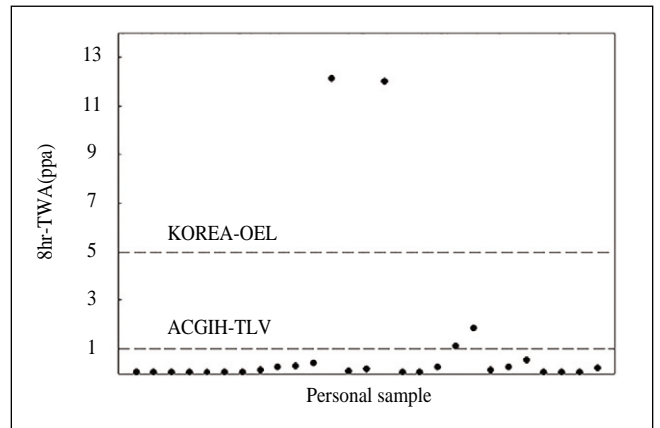


Fig. 3. Comparison of worker exposure level with the Korean standard and ACGIH TLV.

2. 공정별 methyl bromide 농도 비교

Table 3은 컨테이너훈증 및 천막훈증 공정에서의 공기 중 methyl bromide 개인시료, 지역시료, 평균값 및 기하평균(기하표준편차)을 나타낸 것이다.

그 결과 컨테이너훈증 공정의 개인시료의 산술평균±표준편차는 0.32±0.54 ppm이었고, 목재천막훈증 공정의 산술평균±표준편차는 1.98±4.47 ppm이었다. 또한 컨테이너훈증공정과 천막훈증공정의 평균값을 t-test로 분석한 결과 통계적으로 유의하지 않았다(p>0.05)

3. 업무(직업)별 methyl bromide 농도 분포 비교

컨테이너공정 투약작업의 산술평균±표준편차는 0.09±0.16 ppm이고, 개방(해체)작업의 산술평균±표준편차는 0.92

± 0.73 ppm이었다.

목재천막훈증 공정 투약작업의 산술평균 \pm 표준편차는 0.12 ± 0.12 ppm이고, 개방(해체)작업의 산술평균 \pm 표준편차는 2.55 ± 5.28 ppm이었다. 각 업무별 methyl bromide 공기 중 평균농도는 천막공정의 개방(해체)작업에서 가장 높았고, 다음은 컨테이너훈증공정의 개방(해체)작업, 천막훈증공정의 투약작업, 컨테이너훈증공정의 투약의 순서로 나타났으나 통계적으로 유의하지는 않았다(Table 4 참고).

목재천막 공정의 투약 및 해체작업에서 측정된 단시간(1시간 이내)시료 63개를 분석한 결과 투약 작업의 산술평균 \pm 표준편차는 0.79 ± 1.06 ppm, 기하평균(기하표준편차)은 0.37(4.82)이었고, 해체작업의 산술평균 \pm 표준편차는 18.6 ± 58.7 ppm, 기하평균(기하표준편차)은 0.58(20.0)이었다. 해체작업에서 단시간 시료 60개 중 7개(12%)가 OSHA PEL(Ceiling 20ppm)을 초과하였다(Table 5 참고).

Table 3. Workers' exposure concentrations to methyl bromide by process

Process	Personal sample(ppm)				Area sample(ppm)			
	N*	Mean \pm SD	GM(GSD)	Range	N*	Mean \pm SD	GM(GSD)	Range
C [†]	14	0.32 ± 0.54	0.09(5.03)	ND-1.86	2	-	-	
W [†]	13	1.98 ± 4.47	0.23(6.68)	ND-12.1	44	0.2 ± 0.38	0.06(3.8)	ND-1.6
Total	27	1.12 ± 3.18	0.14(6.02)	ND-12.1	46	0.19 ± 0.37	0.06(3.73)	ND-1.6

* : Number of samples

† : Fumigation in container

‡ : Wood fumigation, covered with tent

SD : standard deviation

GM : geometric mean

GSD : geometric standard deviation

ND : not detected

Table 4. Airborne methyl bromide concentrations by task

Process/Task	Personal sample(ppm)				Area sample(ppm)			
	N*	Mean \pm SD	GM(GSD)	Range	N*	Mean \pm SD	GM(GSD)	Range
C [†] /Treatment	10	0.09 ± 0.16	0.05(3.0)	ND-0.54	2	-	-	
C [†] /Opening	4	0.92 ± 0.73	0.7(2.42)	0.27-1.86	-	-	-	
W [†] /Treatment	5	0.12 ± 0.12	0.07(3.08)	ND-0.25	-	-	-	
W [†] /Opening	8	2.55 ± 5.28	0.41(6.85)	ND-12.1	44	6.28 ± 17.4	0.23(15.7)	ND-1.6
Total	27	1.12 ± 3.18	0.24(4.46)	ND-12.1	46	6.01 ± 17.0	0.21(15.3)	ND-1.6

*: Number of samples

† : Fumigation in container

‡ : Wood fumigation covered with tent

SD : standard deviation

GM : geometric mean

GSD : geometric standard deviation

ND : not detected

Table 5. Short term exposure levels of methyl bromide in wood fumigation operation

Task	Methyl bromide conc.(ppm)				No. of samples over ceiling(%)
	N*	Mean \pm SD	GM(GSD)	Range	
Treatment	3	0.79 ± 1.06	0.37(4.82)	0.09-2.01	-
Opening	60	18.6 ± 58.7	0.58(20.0)	ND-340.7	7(12%)
Total	63	17.7 ± 57.4	0.57(18.8)	ND-340.7	7(11%)

* : Number of samples

SD : standard deviation

GM : geometric mean

GSD : geometric standard deviation

ND : not detected

IV. 고찰

본 연구에서는 목재천막공정(1.98 ± 4.47 ppm)이 컨테이너 공정(0.32 ± 0.54 ppm)에 비해 약 6배 높은 농도로 나타났지만 통계적으로 차이가 나지 않았다($p > 0.05$). 이는 공정(천막, 컨테이너)보다는 업무(투약, 개방)가 methyl bromide 노출수준에 더 많은 영향을 미쳤을 것으로 판단된다. 또한 컨테이너 혼증의 경우에는 규격(부피)이 일정부분 고정된 컨테이너에서 작업하므로, 농도 값은 어느 정도 예측가능하며, 아울러 배출구가 사방으로 개방된 것이 아니라 컨테이너 앞과 뒤를 열고 이동식 송풍기를 가동하여 개방하므로 조금만 주의를 기울이면 근로자가 노출될 가능성은 낮다. 그러나 목재천막 공정에서는 작업방법에 따라 많은 차이가 있을 수 있으며, 특히 목재더미의 면적이 크거나 높은 경우에는 매우 고농도의 methyl bromide에 근로자가 노출될 수 있으며 본 연구에서와 같이 검출한계미만(ND)의 저농도에서 노출기준을 초과하는 고농도(340 ppm)에 이르는 농도분포를 나타내었다.

이는 Tanaka 등(1991)이 방역공정의 업무 중 투약 및 개방(해체)작업에서의 methyl bromide 노출수준은 작업 장소 및 방법에 따라 개방작업이 투약 작업에 비해 약 6배-20배 높다고 보고하였다. 이번 연구에서도 전체적으로 투약보다는 개방(해체)작업에서 고농도의 methyl bromide에 노출되는 경향이 있었다.

방역업체의 업무는 일반제조업과는 달리 일정한 작업계획이 없으며, 일반적으로 식물검역소 등을 통해 작업의뢰가 들어오면 혼증작업을 실시하므로, 작업현장을 규칙적으로 모니터링 하기가 어려우나 연구대상 중 1개 업체에서는 수출용 컨테이너에 적재되어 있는 목재 파렛트를 대상으로 methyl bromide 혼증 투약 작업을 정기적으로 수행하고 있었다. 정기적인 투약작업을 수행하는 2명의 근로자를 대상으로 노출량을 측정할 결과 검출한계(ND)미만의 수준으로 나타났다. 이는 하루 8시간-10시간동안 작업을 수행하지만 작업빈도(1일 10-20회)가 낮고 비교적 1회 투약량이 적으며, 컨테이너 문을 개방하지 않은 상태에서 금속소재의 투입봉만을 컨테이너 하부에 삽입하여 투약하므로 근로자가 methyl bromide에 노출될 가능성은 낮은 것으로 판단된다.

전체 27명의 근로자를 대상으로 노출농도를 측정할 결과 우리나라 노출기준 5 ppm을 초과하는 근로자는 두 명으로 나타났다. 이들은 모두 F 지역의 목재천막혼증의 개방(해체)작업을 시행하고 있었다. 두 명의 8hr-TWA는 각각 12.1 ppm, 12 ppm이었다. 또한 동일한 지역에서 실시한 단시간(개인, 15분)농도를 측정할 결과 최고 340 ppm까지 검출되었다. 동일한 업체에서 같은 방법으로 목재천막혼증 개방(해체)작업을 실시한 G 지역에서는 최고 99 ppm(지역, 6분 측정), H 지역에

서는 3.46 ppm(개인, 15분 측정)으로 나타났으며, F 지역에 비해 낮은 수준의 농도가 검출되었다. 이러한 차이는 투약량, 목재더미 면적, 작업내용 및 환경조건 등에 따라 공기 중 methyl bromide 농도가 달라질 수 있다는 것을 보여준다.

간헐적으로 이뤄지는 대규모 혼증작업(면적이 큰 더미)에는 methyl bromide의 경우 투입량이 많고, 이로 인한 투약 또는 개방(해체)작업시에는 고농도에 노출될 수 있다. 천막의 더미가 많은 경우에는 근로자의 개인노출 농도는 노출기준 5 ppm을 초과할 가능성이 존재한다는 것을 암시한다. 이에 대한 연구조사는 추후에 보강할 필요가 있을 것으로 판단된다. 아울러 methyl bromide를 이용한 혼증공정은 주로 야외에서 이뤄지므로, 외부환경의 영향을 많이 받을 것으로 판단된다. 특히 개방(해체)작업에서의 methyl bromide 노출수준 변화에 영향을 미치는 여러 변수(기류, 풍향 등)들을 고려하여 노출평가를 추가적으로 실시하는 것도 필요할 것으로 판단된다.

이번 연구에서는 methyl bromide 혼증의 특성상 작업시간이 짧고, 비교적 환기가 잘되는 외부에서 실시되므로 실제 작업이 이루어지는 단시간 동안 발생할 수 있는 고농도 측정을 목적으로 목재천막혼증 공정에서 단시간(1시간 이내)시료 63개를 측정하였다. 이 중 7개(약 11%)의 시료는 U.S. OSHA PEL(C 20ppm)을 초과하였으며, 또한 이들의 산술평균은 17.7 ppm으로 OSHA PEL(C 20ppm)에 근접하는 농도로 나타났다. 근로자의 8시간 시간가중평균농도는 낮게 나타나지만 작업방법의 특성상 단시간 고농도에 노출될 가능성이 존재한다. 하지만 대부분의 근로자는 직결식 방독마스크를 사용하고 있었다. 우리나라 보호구 성능검정 규정에 의하면 직결식 또는 격리식 방독마스크를 사용하도록 권장하고 있으며, 종류에 따라 사용범위가 다르지만 대기중 농도가 2%를 초과하는 곳에서는 사용을 금지하고 있다(노동부, 2000). 반면에 미국 NIOSH에서는 methyl bromide를 잠재적 발암성 물질(potential human carcinogen)로 규정하여 가능한 노출을 줄일 것을 권고하고 있으며 혼증작업시 공기 공급식 호흡보호구 착용을 권장하고 있다(NIOSH, 1994, 1996). 따라서 근로자의 안전을 충분히 고려한다면 고농도에 노출될 우려가 있는 목재천막혼증 및 컨테이너 공정의 개방(해체)작업시에는 직결식 전면형 방독마스크보다는 공기 공급식 호흡보호구를 착용하는 것이 더욱 바람직 할 것으로 판단된다.

Methyl bromide를 이용한 혼증작업시 업무 및 작업환경조건에 의해 노출수준이 변할 수 있으며 특히, 개방(해체)작업시 단시간 고농도 노출 가능성이 있으므로 이에 대한 관리가 필요하며 예상하지 못한 사고(누출 등)에 대비하여 개인보호구 착용 및 근로자 교육에도 각별한 주의가 필요할 것으로 판단된다.

V. 결론

수출입 식물검역업체에서 사용되는 methyl bromide를 사용하여 방역작업을 실시하고 있는 4개 업체를 대상으로 작업 환경측정을 실시하여 공정 및 업무별로 노출특성을 파악하고 이를 평가하였다.

1. 근로자 27명을 대상으로 methyl bromide 노출평가를 실시한 결과 우리나라 노동부 노출기준(5ppm)을 초과하는 근로자는 2명(7.5%)이며, 미국 ACGIH TLV(1 ppm)를 초과하는 근로자는 4명(약 15%)으로 나타났다.

2. 목재천막공정의 methyl bromide 개인노출 산술평균(기하평균)농도는 1.98(0.23) ppm으로 컨테이너공정의 산술평균(기하평균) 0.32(0.09) ppm보다 약 6배 높은 수준으로 평가되었으나 통계적으로 유의한 수준은 아니었다($p>0.05$).

3. 전체 업무별 노출농도의 산술평균(기하평균)은 천막훈증공정 개방작업에서 2.55(0.41) ppm으로 가장 높았고, 컨테이너훈증 공정의 개방작업 0.92(0.7) ppm, 천막훈증공정의 투약작업 0.12(0.07) ppm, 컨테이너훈증공정의 투약작업 0.09(0.05) ppm의 순서로 나타났으나 통계적으로 유의하지는 않았다($p>0.05$).

4. 목재천막훈증의 단시간 노출농도는 총 63개의 시료 중 OSHA PEL(Ceiling) 20 ppm을 초과하는 시료는 7개(약 11%)로 나타났으며, 개방작업의 산술평균(18.6 ppm)은 OSHA PEL 기준의 93% 수준으로 나타났다.

이상의 결과로 보아 수출입 식물검역업체의 근로자의 methyl bromide에 평균노출농도(8hr-TWA)는 ACGIH TLV(1 ppm)미만으로 추정된다. 그러나 목재훈증공정 개방(해체)작업에서는 최고 12.1 ppm 및 12 ppm으로 노동부 노출기준을 초과하며, 컨테이너 훈증 개방작업에서는 1.86 ppm 및 1.12 ppm으로 ACGIH TLV(1 ppm)을 초과하였다. 또한 목재훈증공정의 개방작업의 산술평균 농도는 18.6 ppm으로 OSHA PEL(Ceiling 20ppm)의 93% 수준의 농도임을 알 수 있었다. 이와 같이 공정 및 업무(작업)에 따라 고농도의 methyl bromide에 노출되는 것으로 나타났다.

REFERENCES

국립식물검역소. 수출입식물검역소독처리규정-식물검역소독처리기준, 고시 제2000-6호; 2001.

국립식물검역소. 수출입방제(MB 훈증)업체 현황. [Cited 2006 December 1] Available from :http://www.npqs.go.kr/homepage/plant_info/plant_info_042.asp

노동부. 산업안전보건법 산업보건기준에 관한규칙 노동부

령 제195호; 2003.

노동부. 보호구 성능검정 규정 (방독마스크), 고시 제2000-15호; 2000.

노동부. 화학물질 및 물리적 인자의 노출기준, 고시 제97-65호; 1998.

대한산업보건협회. 중독발생사례/브롬화메틸. 창고 훈증작업 중 발생한 브롬화메틸 중독. 대한산업보건협회 1995.

박태혁, 김정일, 손지연, 김종국, 김형수, 정갑열, 김준연. 농산물 소독과정에서 브롬화메틸에 노출된 근로자에게 발생한 신경병 2례. 대한산업의학회지, 2000; 12(4): 547-553

(사)유독물관리협회. 유해물질방제요령;1992.(114쪽.)

조광덕, 송선홍, 이난영, 최은진, 임수빈, 이순금, 김광국. 급성 methyl bromide 중독 환자에서 보인 전기생리학적 이상 소견. 대한신경과학회지 2005;23(1):138-141

조광덕, 임수빈, 이순금, 최성훈, 김태훈, 한군희, 송경일. 발작과 의식저하를 동반한 급성 methyl bromide 중독 2예. 대한간질학회지 2003;7(2):125-129

외무부 국제경제국. 몬트리올 의정서 제9차 당사국총회 결과보고서(1997. 9.9-17, 캐나다 몬트리올). 행정간행물등록번호 17000-25281-57-9753: 1997

이경우. 훈증방제에 관한연구. 휴미캡, 1998.

이종성, 이용학, 신재훈, 최정근, 오차재, 정호근. 방역작업자의 브롬화메틸 노출수준과 생물학적 모니터링. 한국산업위생학회지 2001;11(3):212-218

조숙자, 이광용, 정지연, 김성진, 박정선, 정호근. 수출입식물훈증작업에서 근로자의 메틸브로마이드 노출평가(I). 작업관련 건강유해도평가보고서. DHHR-RHE-01-06. 한국산업안전공단 산업안전보건연구원, 2001.

정규철. 산업중독학편람. 신광출판사, 1995.(584-587쪽.)

최광동, 신진홍, 김대성, 정대수, 박규현, 오차재, 조병만, 오차재. 만성 메틸브로마이드 중독에 의한 다발성 신경장애. 대한신경과학회지 2002;20(3):307-310

한국작물보호협회. 농약사용지침서-영일케미컬. [Cited 2006 December 1] Available from :http://koreacpa.org/index3/guide/up_file/guide/5702368.PDF

American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH). 2005 TLVs and BEIs. ACGIH, 2004.

ACGIH, Documentation of the TLVs® and BEIs® with other Worldwide Occupational Exposure Values. CD-ROM 2005, ACGIH, Cincinnati, OH, 2005.

Bauer JD. Clinical laboratory methods 9th ed; clinical chemistry. C.V. Mosby; 1982.

- California Environmental Protection Agency. Review of Restriction on the Use of Methyl Bromide. Sacramento, California, California EPA DPR; November 1996.
- Garrier, R Rambourg-Schepense MO, Mullerr A, Hallier E. Glutathion transferase activity and formation of macromolecular adducts in tve cases of acute methyl bromide poisoning, *Occup. Environ. Med.* 1996; 53: 211-215
- Herzstein, J. and Mark R. Cullen. Methyl Bromide Intoxication in Four Field-Workers During Removal of Soil Fumigation Sheets. *American Journal of Industrial Medicine*, 1990; 17: 321-326
- Hornung, R.W. and L.D. Reed: Estimation of average concentration in the presence of nondetectable values. *Appt. Occup. Env. Hyg.* 1990; 5: 46-51
- LaDou J ed. *Occupational & Environmental Medicine*. 2nd Edition. 1997. Stamford: Appleton and Lange. P. 531-570.
- OSHA(Occupational Safety and Health Agency). Sample and Analytical Methods.
[Cited 2006 September 1] Available from : <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/pv2040/2040.html>
- NIOSH.(National Institute for Occupational Safety and Health, 1994) Documentation for Immediately Dangerous to Life or Health Concentration.[Cited 2006 October 1]; Available from: <http://www.cdc.gov/niosh/idlh/idlhintr.html>.
- NIOSH. Methyl Bromide(updated 1996). [Cited 2006 October 1]; Available from :
<http://www.cdc.gov/niosh/idlh/74839.html>.
- NIOSH. MONOHALOMETHANES. Cincinnati, DHHS (NIOSH) Pub. No. 84-117; September 27, 1984.
- Tanaka S, Abuku S, Seki Y, Imamiya S. Evaluation of methyl bromide exposure on the plant quarantine fumigators by envirmmental and biological monitoring. *Ind Health* 1991; 29(1) :11-21
- Torkelson, T.R. and V.K. Rowe. Methyl bromide. In: Clayton GD, Clayton FE, eds. *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology*, 3rd ed., New York: John Wiley and Sons, 1981. P. 3442-3446.
- U.S EPA. Methyl Bromide Phase Out Web Site.(Cited 2006 December 12): Available from : <http://www.epa.gov/ozone/mbr>
- U.S. National Toxicology Program: Toxicology and Carcinogenesis Studies of methyl bromide (CAS No. 74-83-9) In B6C3F1 Mice (Inhalation Studies). NTP Technical Report Series No. 385, DHHS (NIH) Pub. No.92-2840. U.S. National Institutes of Health, NTP, Research Triangle Park, NC, 1992.
- Van den oever, R., D. Roosels, and D. Lahaye. Actual hazard of methyl bromide fumigation in soil disinfection. *British Journal of Industrial Medicine*, 1982; 39: 140-144
- Yamamoto O, Hori H, Tanaka I, Asahi M, Koga M. : Experimental exposure of rat skin to methyl bromide: a toxicokinetic and histopathological study. *Arch Toxicol.* 2000 Feb; 73(12): 641-648