

살충제 Fenthion에 대한 농작업자 노출 측정을 위한 분석/시험방법 검증

김은혜 · 이혜리 · 최 훈¹ · 문준관² · 홍순성³ · 정미혜³ · 박경훈³ · 이효민⁴ · 安雪花⁵ · 김정한*

서울대학교 농생명공학부, ¹식품의약품안전청 식품의약품평가원, ²한경대학교 식물생명환경과학부,
³농촌진흥청 농업과학기술원, ⁴식품의약품안전청 위해예방정책국, ⁵浙江省農科院, 中國

(2011년 9월 27일 접수, 2011년 10월 23일 수리)

Method Validation for Monitoring of Agricultural Worker Exposure to Insecticide Fenthion

Eunhye Kim, Hyeri Lee, Hoon Choi¹, Joon-Kwan Moon², Soonsung Hong³, Mihye Jeong³, Kyung-Hun Park³, Hyomin Lee⁴, An Xue Hua⁵ and Jeong-Han Kim*

Department of Agricultural Biotechnology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

¹National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Cheongwon-gun 363-951, Korea

²School of Plant, Life and Environmental Sciences, Hankyong National University, Ansong 456-749, Korea

³National Institute of Agricultural Science and Technology, Suwon 441-857, Korea

⁴Risk Information Division, Risk Prevention Policy Bureau, Korea Food and Drug Administration, Cheongwon-gun 363-951, Korea

⁵Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, China

Abstract

Exposure measurement of agricultural worker to pesticide is one of important part of health risk assessment of pesticide. Therefore exposure matrices, apparatus, instruments and methods must be validated in advance to field experiment. In this study, method validation with an organophosphorus insecticide fenthion was carried out for exposure monitoring of agricultural worker. LOD and LOQ were 0.01 and 0.05 ng, respectively. Calibration curve linearity ($R^2 > 0.999$) and reproducibility (C.V. < 3%) were also excellent. Recovery at LOQ, 10LOQ and 100LOQ levels from gloves, socks, mask, patch, solid sorbent, glass fiber filter was 76~113% (C.V. < 3%). Trapping efficiency was 95~105% while no breakthrough was observed. Method validation for the exposure monitoring was established successfully through several experiments. Such method validation can be usually performed in laboratory and not much different for each pesticide so that, this techniques will be applied widely in research for pesticide exposure monitoring by combination with body surface area and respiration rates.

Key words Fenthion, exposure, method validation

서론

농약은 작물의 해충, 병, 잡초 및 기타 작물 생산에 저해가 되는 생물학적 요인의 방제를 통해서 수확량의 증가, 농산물

의 품질 향상, 노동력 절감 및 생산비 인하의 효과를 갖고 있어서 농약을 사용하지 않고는 현대 농업이 불가능하다. 따라서 직접 영농활동을 하는 농작업자는 농약 사용 중에 농약에 노출(Crosby, 1998) 되는데, 농약 살포액의 조제, 살포, 사용 후 포장 재출입, 농작물의 수확, 농약의 저장, 보관 및 폐기와 같은 다양한 상황에서 피부접촉 및 흡입에 의해 주로 노출이

*연락처 : Tel. +82-2-880-4644, Fax. +82-2-873-4415

E-mail: kjh2404@snu.ac.kr

이루어지며(Byoun 등, 2005; Choi 등, 2006; Liu 등, 2003), 이 때 농약에 대한 노출의 위해성은 농약의 독성과 노출량에 달려있다(Turnbull, 1985). 농약의 독성과 노출량을 이용한 위해성 평가(Calumpang, 1996)에 있어서 농약 자체의 독성은 국제적으로 표준화된 수치와 자료를 이용할 수 있으나 노출량은 나라나 지역, 기후 조건에 따라서 영농상황 및 양상이 매우 상이하고 다양하기 때문에(Fenske와 Day, 2005; Machado-Neto, 2001; Vercruyssen 등, 1999), 해당 영농 및 농약 노출 상황에서 농작업자에 대해 측정할 자료를 사용해야만 한다. 따라서 농약 사용 시 농작업자에 대한 농약 노출을 정량적으로 측정하기 위한 많은 방법(김 등, 2011)들이 연구되었는데, 최초의 농약 노출 연구(Griffiths 등, 1951)를 포함하여 초기의 노출 평가 방법의 개발(Durham과 Wolfe, 1962; Wolfe, 1976 및 Davis, 1980)이 진행되면서 노출 측정법의 가장 대표적인 방법을 제시한 Durham and Wolfe (1962)의 방법을 바탕으로 다양한 연구가 수행되어 많은 발전을 이루었다. 이와 같은 농약노출평가/연구의 국제적 추세에 발맞추어 우리나라는 농촌진흥청에서 농약 살포자 노출량 측정시험 지침(농촌진흥청, 2010)을 마련하여 농약 노출 평가의 표준화를 확립하고 시험에 적용하고 있다. 농약 노출량의 측정방법은 크게 수동적 측정법, 생물학적인 측정법으로 구분한다. 생물학적인 측정법은 농작업자의 소변, 혈액, 타액, 땀 등에 포함된 농약량을 직접 측정하는 것으로 농약의 인체 내부 노출 정도를 측정할 수 있기 때문에 아주 중요하지만, 피부와 호흡을 통한 노출을 구분할 수 없고, 농약의 인체 내 대사/배설의 약동력학적 양상을 모르면 실질적 외적/내적노출량을 알아내기 힘들다. 따라서 수동적 측정법을 보편적으로 사용하며, 이 방법은 피부노출 및 호흡노출을 따로 측정할 수 있고 표준피부 면적 및 호흡률 등을 적용하여 전체적 노출량을

측정할 수 있다. 관련되어 사용해온 다양한 방법 중에서 피부 노출 측정은 주로 패치(patch), 장갑, 양말, 마스크 등을 사용하고 호흡 노출은 주로 고체 흡착제와 공기펌프로 구성된 Personal Air Monitor(PAM)를 사용한다. 이와 같이 노출 측정에 사용되는 재료와 기기/기구들은 정량적이고 신뢰성 있는 노출량의 측정을 위해서 포장 노출 시험 전에 미리 분석 및 시험 방법을 검증해야 한다. 하지만 아직 국내적으로나 국제적으로나 전반적이면서도 신뢰성 있는 분석법 검증에 대한 상세한 보고나 논문을 찾기 어려운 실정이다. 따라서 본 연구는 유기인계 농약 중에서 살충제 fenthion을 대상으로, 농작업자 노출 측정을 위한 분석/시험법의 검증을 위한 다양한 항목의 실험을 통하여 노출 평가 시 사용되는 시험/방법의 유효성을 확인/검증하고, 농약 살포자 노출량 측정시험 지침(농촌진흥청, 2010)의 효과적인 활용에 도움이 되고자 하였다.

재료 및 방법

시약 및 재료

Fenthion 표준품(98.3%)은 Sigma Aldrich에서 구입하였고(Table 1), acetone은 HPLC급을 사용하였다. 피부노출 측정용 패치(Dermal patch)인 α -cellulose 종이(Whatman 17CHR, 46×57 cm, Cat. No. 3017-915), 알루미늄 종이 패치 포켓 및 포집효율 측정용 U-자관은 주문 제작하였다. 유리섬유필터(37 mm, PALL Life sciences, P/N 61652), 고체흡착제(ORBO™ 609 Amberlite XAD-2 400/200 mg, Supelco), 유리섬유필터카세트(3piece, P/N 16599, Supeco)는 Supelco에서 구입하였으며 얼굴용 마스크, 면양말, 면장갑은 일정 규격의 상품을 시중에서 구매하여 사용하였다.

Table 1. Use and physico-chemical properties of fenthion (Tomlin, 2006)

Common name	Fenthion (insecticide)	
Uses	Control of fruit flies, leaf hoppers, leaf miners, and other insect pests in apple, rice, etc.	
Physico-chemical Properties	Molecular weight : 278.3	K_{ow} logP : 4.84
	Water solubility (20°C) : 4.2 mg/L	Vapor pressure (20°C) : 0.74 mPa
Toxicology	LD ₅₀ for rats : 250 mg/kg	LC ₅₀ for rainbow trout : 0.83 mg/L (96 hr)
Residue	DT ₅₀ in soil ≤ 1.5 days	MRLs : 0.01-5.0 ppm

Structure

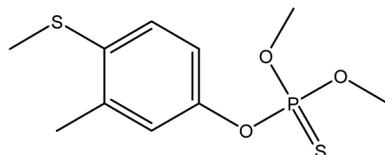


Table 2. GC condition for the analysis of the fenthion

Instrument	HP 6890 Series II, Hewlett Packard, U.S.A
Column	DB-5, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm
Detector	Nitrogen-phosphorous detector, NPD
Temperature	Oven : 150°C (1 min holding) → 10°C min ⁻¹ → 210°C (2 min holding) → 20°C min ⁻¹ → 300°C Injector : 260°C Detector : 320°C
Flow rate (mL min ⁻¹)	Air: 120, H ₂ : 3, make-up gas (N ₂): 5, Column: 1
Injection volume	1 μL

기구 및 분석기기

호흡노출측정은 Gillian사의 공기펌프(Gillian Model 224-PCXR7, USA)를 구매하여 사용하였다. 노출시료는 진탕추출기(Recipro shaker SR-2w)를 이용하여 추출하였고, 감압농축기(R-114, Büchi, Switzerland)로 농축하였다. 노출시료 중 fenthion의 분석은 Nitrogen-Phosphorous detector(NPD)가 장착된 HP 6890 Series(Agilent, U.S.A)를 사용하였다 (Table 2).

검출한계(LOD; Limit of Detection) 및 정량한계(LOQ; Limit of Quantitation) 측정(농촌진흥청, 2010)

분석기기 상의 LOD 및 LOQ는 fenthion 표준용액 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5 ppm을 1 μL씩 GC-NPD에 주입하여 크로마토그램상의 signal과 noise의 비율(S/N)을 구하여 계산하였다.

표준검량선의 직선성(Linearity) 검증

Fenthion 표준용액 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5 ppm을 1 μL씩 GC-NPD에 주입, 분석하여 검량선의 직선성을 0, 1, 3일에 측정하였다.

분석의 재현성(Reproducibility) 측정(농촌진흥청, 2010)

Fenthion 표준용액 10LOQ(0.5 ppm), 100LOQ(5 ppm)를 GC-NPD에 1 μL씩 연속적으로 6번 주입하여 분석한 다음 크로마토그램상의 머무름 시간(t_r), peak의 면적 값, peak의 높이값을 비교 검토하였다.

피부 노출 측정용 패치, 마스크, 장갑, 양말의 회수율(Recovery) 측정(농촌진흥청, 2010)

장갑, 양말, 마스크를 추출 용기(500 mL)에 각각 담고

fenthion 표준용액을 LOQ(0.05 ppm), 10LOQ(0.5 ppm), 100LOQ(5 ppm)가 되도록 처리한 다음 300 mL의 acetone을 첨가하여 1시간 진탕 추출 하였다. 또한 패치는 100 ml 추출 용기에 담고 위와 동일한 수준으로 fenthion 표준용액을 처리한 다음 50 mL의 acetone을 첨가하여 1시간 진탕 추출 하였다. 진탕이 끝난 시료는 PTFE재질의 syringe filter를 통하여 이물질을 걸러낸 후 1 μL를 GC-NPD에 주입하여 분석하였다.

호흡 노출 측정용 고체 흡착제 및 유리섬유필터의 회수율 측정(농촌진흥청, 2010)

고체흡착제(XAD-2 resin) 유리관은 양쪽을 절단한 후 고체흡착제 알갱이를 20 mL 추출 용기에 담고 LOQ, 10LOQ, 100LOQ수준이 되도록 fenthion 표준용액을 처리하고 10 mL의 acetone을 첨가하여 1시간 진탕 추출하였다. 진탕이 끝난 시료는 PTFE재질의 syringe filter를 통하여 이물질을 걸러낸 후 1 μL를 GC-NPD에 주입하여 분석하였다. 유리섬유 필터의 회수율 측정은 유리섬유필터를 20 mL vial에 담고 LOQ, 10LOQ, 100LOQ수준이 되도록 fenthion 표준용액을 처리하고 고체흡착제와 동일한 방법으로 처리/분석하였다.

호흡 노출 측정용 고체흡착제의 포집 효율(Trapping efficiency) 측정(농촌진흥청, 2010)

포집 효율 측정에 사용하는 U-자관 바닥에 10LOQ, 100LOQ 수준이 되도록 fenthion 표준용액을 처리하고 고체흡착제 유리관을 U-자관에 연결하였다. 미리 유량을 보정한 공기펌프를 연결하여 1 L/min의 유량으로 4시간 동안 공기를 흡입한 다음 고체흡착제의 회수율 측정과 동일한 방법으로 추출/분석 하였다. 이때 농약의 휘발을 돕기 위해 U-자관을 약 70°C로 가열하였다

호흡 노출 측정용 고체 흡착제의 파과율(Breakthrough) 측정(농촌진흥청, 2010)

고체흡착제 유리관의 양쪽을 절단한 후 1차 고체 흡착제에 10LOQ, 100LOQ수준이 되도록 fenthion 표준용액을 처리하였다. 미리 유량을 보정한 공기펌프를 장착한 뒤 1 L/min 유량으로 4시간 동안 공기를 흡입한 다음 고체흡착제의 회수율 측정과 동일한 방법으로 추출/분석 하였다.

결과 및 고찰

분석법 검증 항목 및 내용

분석법 검증은 노출 측정 시험에 사용되는 분석법 및 실험 방법을 포장에서의 실제 노출 시험에 앞서서 미리 검증하는 과정으로서 노출 측정 결과의 신뢰성을 보증할 수 있도록 수행되어야 한다. 따라서 크게 분석 기기관련 부분, 회수율 부분 및 고체흡착제의 효율성 부분의 3가지 부분 약 7개 항목으로 구분하여 수행하는데, 첫째 검증 항목은 분석기기의 감도 및 안정성 부분으로서 분석 기기의 LOD, LOQ, 분석의 재현성, 표준 검량선의 직선성이고, 둘째 항목은 노출 측정 재료에서 해당 농약의 회수율 시험으로서 피부 노출 측정용 패치, 마스크, 장갑, 양말과 호흡노출 측정용 고체흡착제 및 유리섬유필터의 회수율 측정 부분이다. 마지막 셋째 항목은 호흡노출 측정용 고체흡착제의 해당 농약에 대한 포집 효율 및 파과 양상을 측정하는 항목으로서 호흡 노출 결과를 신뢰할 수 있는 중요한 부분이다. 이와 같은 검증 항목의 성공적인 수행을 통해서 노출 측정 결과의 신뢰성을 확보 할 수 있다. 하지만 이상과 같이 전반적으로 설득력 있는 분석법 검증 사례는 그리 많지 않았으며, Machera 등(2003; 2009), Hughes 등(2006),

Ramos 등(2010)이 직선성, LOD, LOQ, 회수율을 수행한 정도이다.

분석법 검증 대상 농약

노출 측정 결과의 신뢰성을 확보할 수 있는 충분한 검증 항목의 종류 및 내용이 중요하고 시험 농약의 종류는 상관없이 시험 대상 포장 및 작물에 따라 결정된다. 본 연구에서는 상대적으로 기기에서 검출이 쉽고, 휘발성이 있어서 호흡 관련 고체흡착제의 효율성에 대한 검증 효과를 잘 나타낼 수 있는 유기인계 살충제인 fenthion을 선택하여 검증을 수행하였다.

분석기기의 LOD, LOQ, 검량선의 직선성 및 분석의 재현성

LOD 및 LOQ(이 등, 2009)는 분석기기의 감도를 검증할 수 있다(Fong 등, 1999; Miller, 2005). LOD는 S/N가 4인 0.01 ng, LOQ는 LOD의 5배 수준인 0.05 ng (Fig. 1, A)으로 결정하여 농약 노출 측정 시험을 수행하기에 충분한 감도를 보였다. Machera 등(2003)은 malathion의 경우 LOD를 3.3(Sy/x)/m으로 하였으며 LOQ는 10(Sy/x)/m으로 계산한 결과 각각 3.61 pg, 10.9 pg이었다. Hughes 등(2006)의 captan의 경우, LOD는 낮은 농도 0.5 mg/L를 10번 반복하여 standard deviation을 계산하였고, LOQ는 LOD의 3배로 한 결과 각각 0.38 ng, 1.15 ng으로 설정하였다. Choi 등(2006)은 LOQ는 LOD의 5배로 하였으며, LOD는 0.05 ng, LOQ는 0.25 ng으로 결정하였다. 살균제 mancozeb의 경우(Liu 등, 2003)는 LOD 5 μ g로서 다른 농약에 비해 높은 경향이였다.

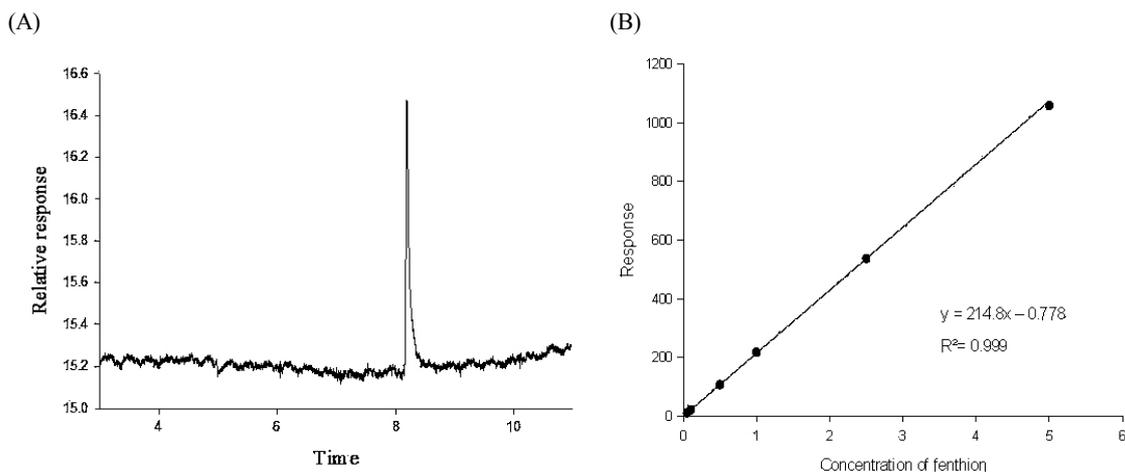


Fig. 1. Chromatograms of instrumental LOQ of fenthion (A) and the calibration curve of fenthion (B).

Table 3. Standard calibration curve linearity through 3 days

Equation of calibration curve and R ²		
Day of preparation	After 1 day	After 3 day
y= 211.9x + 1.3 R ² = 0.999	y= 165.8x - 11.3 R ² = 0.999	y= 181.8x - 13.5 R ² = 0.999

Table 4. Reproducibility of analysis

Concentration		Average	C.V. ^{a)} (%)
10LOQ	t _r (min)	8.18	0.01
	Area	50.50	2.34
	Height	16.70	2.65
100LOQ	t _r (min)	8.17	0.00
	Area	983.53	1.32
	Height	445.53	2.54

^{a)}C.V. (Coefficient of variation, %) = Standard deviation / Average x 100

표준 검량선의 직선성은 정밀한 정량분석의 근본이 되는 요소로서 살충제 malathion(Machera 등, 2003)의 직선성을 5수준의 농도로 검량선을 작성하고 R²= 1.000을 얻었으며, Ramos 등(2010)은 deltamethrin, procymidone의 경우 R² > 0.998, Hughes 등(2006)은 captan의 경우 R² > 0.999이었다. 본 실험은 5수준의 농도로 실시하였고, 조제 직후 뿐 아니라 조제 후 1일, 3일에 걸쳐 직선성이 매우 우수(R² > 0.999; Fig. 1, B)하여 안정적이고 정밀한 분석을 수행할 수 있음을 증명하였다(Table 3).

분석의 재현성 시험은 분석기기의 안정성을 알아보기 위해 수행하며, 일정한 양의 농약을 여러번 반복 분석하여 머무름 시간(t_r), peak의 면적의 오차를 조사한다(Likas 등, 2007; 이 등, 2009). 살균제 captan의 경우(Hughes 등, 2006) 두 명의 분석자가 3가지 농도의 표준용액을 6일 동안 하루에 3번씩 주입하여 재현성을 확인하였고, Ramos 등(2010)은 6일 동안 검량선을 측정하여 변이계수 26%로 확인하였다. 본 연구에서는 10LOQ 및 100LOQ 두 수준을 6번 반복 분석한 결과 머무름 시간(t_r), peak의 면적 값, peak의 높이 값의 C.V.가 3% 미만으로 기기가 안정적이고 재현성 있는 분석을 수행할 수 있음을 확인하였다(Table 4).

피부 노출 측정용 패치, 마스크, 장갑, 양말의 회수율

피부 노출 측정용 패치 포켓은 Fig. 2와 같이 알루미늄 종이 이용하여 가로 10 cm 세로 10 cm 및 가운데 빈 공간이 50 cm²가 되도록 제작하고 여기에 삽입하는 α-cellulose 종

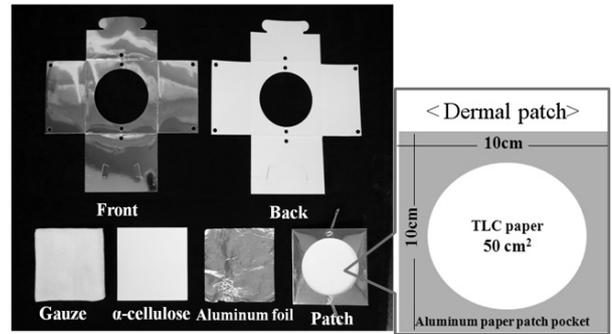


Fig. 2. Patch pocket, gauze, α-cellulose paper, aluminum foil and dermal patch for dermal exposure monitoring.



Fig. 3. Gloves, mask and socks for dermal exposure monitoring.

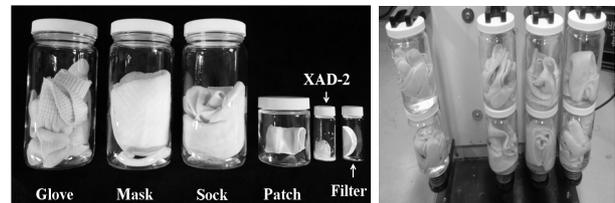


Fig. 4. Extraction vessels and shaker for exposure samples.

이 패치(Byoun 등, 2005; Choi 등, 2006; Liu 등, 2003)도 10 × 10 cm로 잘라서 사용하였다(OECD, 1997; Hughson, 2004; Rajan-Sithamparanadarajah, 2004). 특히 장갑(Fig. 3)은 예비 용매 추출 시 불순물이 많이 발견되었기 때문에 acetone으로 세척한 후 사용하였다. 회수율 시험은 노출 측정 시료에 흡착된 농약이 추출 용매에 의해 제대로 추출이 되어 회수되는지를 검정하는 시험으로서 α-cellulose 종이, 장갑, 마스크, 양말에 농약을 첨가한 다음 용매로 추출하여 분석한다.

따라서 노출 측정용 시료(장갑, 양말, 패치, 마스크) 회수율 시험은 fenthion 표준용액을 첨가한 후 추출, 분석하였는데, 추출 시 일반적인 잔류분석에 사용하는 분액여두는 사용할 수 없어서 해당 시료의 크기에 적당한 원통형 유리병과 teflon liner를 장착한 뚜껑을 구매하여 추출 용기로 사용하였다(Fig. 4). 관련 연구를 보면 whole body법으로 피부노출

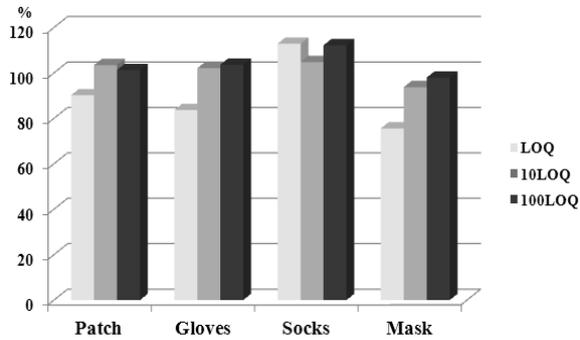


Fig. 5. Extraction efficiency of fenthion from patch, gloves, socks and mask.

(Machera 등, 2009)을 시험하였고 면 재질 의복에 표준용액을 처리하여 회수율 시험 결과 74%의 회수율을 보였으며 포장회수율 또한 89%로 나타났다. Hughes 등(2006)도 면 재질 의복에 두 가지 농도의 표준용액을 처리하여 83.7~107.6%의 회수율을 얻었다. 장갑의 경우(Machera 등, 2003)은 회수율 시험 결과 68.0~83.7%의 회수율을 보였다. Liu 등(2003)은 mancozeb의 경우 90.4~98.2%의 회수율을 얻었다. 본 연구에서는 LOQ, 10LOQ 및 100LOQ 수준의 농약을 처리하였고, 시험 결과 76~113%의 회수율 및 C.V. < 3%를 나타내어 각종 시료채취 매체에서의 농약 추출효율은 대체로 좋은 결과를 보여 노출 측정 사용에 문제없음을 확인하였다(Fig. 5).

호흡 노출 측정용 고체흡착제 및 유리섬유필터의 회수율

호흡노출 측정에 사용하는 PAM은 공기 흡입능력이 최소한 2 L/min이 되어야 하고 4시간 동안은 재충전 없이 작동이 가능한 것을 추천하고 있다(USEPA, 1996). 이와 같은 PAM (Byoun 등, 2005; Calumpang 등, 1996; Choi 등, 2006; Grover, 1985; Machera 등, 2003; Farahat 등, 2010; Tsakirakis, 2011)에 사용되는 tube 속의 XAD-2 resin 고체흡착제(Byoun 등, 2005; Choi 등, 2006; Machera 등, 2003; Tsakirakis, 2011) (Fig. 6)도 포집된 농약의 정량적 분석을 위해 회수율 측정이 필요하다. 본 실험에서는 고체 흡착제에 LOQ, 10LOQ, 100LOQ 수준이 되도록 fenthion 표준용액을 처리하고 acetone으로 추출(Fig. 4)/분석한 결과, 81~104%를 보여 좋은 회수율 결과를 얻었다(Table 5). Machera 등(2003)도 malathion의 XAD-2 resin의 회수율 시험 결과 91.7%의 회수율을 보고하였다.

유리섬유필터는 고체흡착제관의 앞 쪽에 연결하여 주로 분

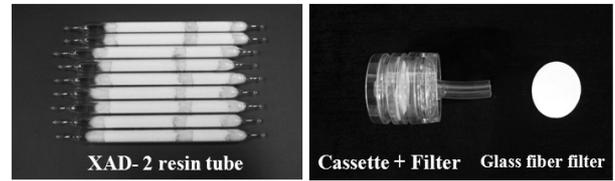


Fig. 6. XAD-2 resin tube, glass fiber filter and housing cassette holder.

Table 5. Extraction efficiency of fenthion from XAD-2 resin and glass fiber filter

Materials	Treated level	Recovery (%)	C.V. (%)
XAD-2 resin	LOQ	97.5	2.4
	10LOQ	81.1	1.2
	100LOQ	104.0	5.2
Glass fiber filter	LOQ	102.6	3.1
	10LOQ	86.4	1.3
	100LOQ	108.2	2.5

진 등을 걸러서 고체흡착제관이 막히지 않도록 하며(USEPA, 1996), 또한 lindane 분제의 경우와 같이 유리섬유필터가 농약 흡착제로 이용되어 노출 측정에 직접 사용(Fenske 등, 1990)되기도 하기 때문에 유리섬유필터의 회수율 측정을 실시하였다. 본 연구에서는 유리섬유필터에 LOQ, 10LOQ, 100LOQ 수준이 되도록 fenthion 표준용액을 처리하고 acetone으로 추출/분석 하였으며, 86~108%의 회수율을 보였다(Table 5).

호흡 노출 측정용 고체흡착제 포집 효율

PAM에 사용되는 고체흡착제는 포집효율성을 검증해야한다(USEPA, 1987; USEPA, 1996). 포집효율성이란 고체 흡착제가 기체상의 농약을 얼마나 효율적으로 흡착하는가를 말한다. 즉, 일정량의 농약을 휘발시켜 고체 흡착제에 흡착을 시킨 후 휘발된 양과 흡착된 양, 휘발 후 남은 양 등을 비교 검토하여 고체 흡착제의 흡착효율성을 계산한다(Byoun 등, 2005; Choi 등, 2006). 본 연구에서는 10LOQ, 100LOQ 수준의 농약을 U-자관(Fig. 7) 바닥에 첨가하고 실험한 결과, 잔류량과 휘발량의 합산량이 약 95~105%로서 고체흡착제인 XAD-2 resin의 흡착능력이 우수함을 입증하였다(Table 6). Choi 등(2006)의 포집효율 시험 결과 cypermethrin의 낮은 휘발성으로 인하여 U-자관에 82.3%, 고체흡착제에는 3.6%의 회수율을 보였다.

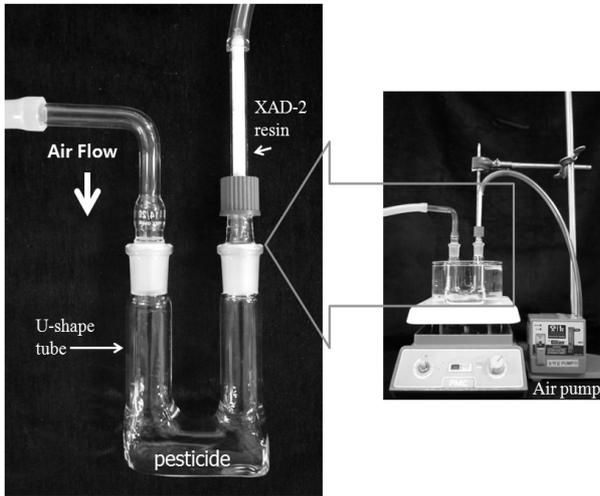


Fig. 7. Trapping efficiency test.

Table 6. Trapping efficiency of XAD-2 resin

Treated level	Residue (%)	Trapped amount (C.V.) (%)	Total (%)
10LOQ	0	104.8 (0.3)	104.8
100LOQ	3.9	91.2 (1.3)	95.1

호흡 노출 측정용 고체흡착제의 파과율

PAM에 사용되는 고체흡착제는 또한 파과율을 검증해야 한다(USEPA, 1987; USEPA, 1996). 파과율 실험은 농약에 대한 고체 흡착제의 흡착보유능력을 측정하는 실험이다(Byoun 등, 2005; Choi 등, 2006). 고체흡착제는 일반적으로 1차 고체흡착제와 2차 고체흡착제로 나누어져 있어서(Fig. 8), 1차 고체흡착제에 농약이 포화되어 흡착할 수 없게 되면 2차 고체 흡착제로 휘발되어 흡착되는데 만약 2차 고체흡착제에 흡착된 농약의 수준이 1차 고체흡착제에 흡착된 양의 20%를 초과하면 고체흡착제에 포집된 농약의 양의 신뢰성을 인정하지 않는다(ACGIH, 1983; NIOSH, 1980). 본 연구에서는 1차 고체흡착제에 10LOQ, 100LOQ 수준의 농약을 첨가하고 파과율 실험 결과(Fig. 9) 2차 흡착제로 휘발되지 않았다(Table 7). Choi 등(2006)의 cypermethrin 파과율 시험 결과 역시 1차 고체흡착제에 83.3%의 회수율을 보이며, 2차 흡착제로는 휘발되지 않았다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 공동연구사업(과제번호: PJ007411)의 지원에 의해 이루어진 것이며, 이에 감사드립니다.

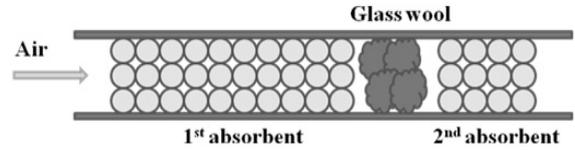


Fig. 8. 1st and 2nd solid sorbent in XAD-2 resin tube.

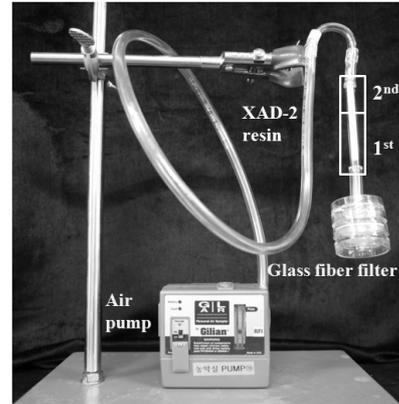


Fig. 9. Breakthrough test.

Table 7. Breakthrough results of XAD-2 resin

Treated level	Recovery (C.V.) (%)	
	1 ^o -resin	2 ^o -resin
10LOQ	72.8 (3.5)	0
100LOQ	103.5 (1.9)	0

>> 인 / 용 / 문 / 헌

ACGIH. (1983) Air sampling instruments, 6th edition. American Conference of Governmental Industrial Hygienists. Cincinnati, OH, p. A-7.

Byoun J. Y., H. Choi, J. K. Moon, H. W. Park, K. H. Liu, Y. B. Ihm, B. S. Park, J. H. Kim (2005) Risk Assessment of Human Exposure to Methidathion during Harvest of Cucumber in Green House Journal of Korean Society of Toxicology 21:297~301.

Calumpang S. M. F., M. J. B. Medina (1996) Applicator Exposure to Imidacloprid while Spraying Mangoes. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 57:697~704.

Choi H., J. K. Moon, K. H. Liu, H. W. Park, Y. B. Ihm, B. S. Park, J. H. Kim (2006) Risk assessment of human exposure to cypermethrin during treatment of mandarin fields. Archives of environmental contamination and toxicology 50:437~442.

- Crosby D. G. (1998) Environmental toxicology and chemistry. Chapter 10 exposure and risk. 185-204.
- Davis J. E. (1980) Minimizing occupational exposure to pesticides: personnel monitoring. Residue Reviews 75:33~50.
- Durham W. F., H. R. Wolfe (1962) Measurement of Exposure of Workers to Pesticides. Bulletin of the World Health Organization 26:75~91.
- Farahat F. M., R. A. Fenske, J. R. Olson, K. Galvin, M. R. Bonner, D. S. Rohlman, T. M. Farahat, P. J. Lein, W. K. Anger (2010) Chlorpyrifos exposures in Egyptian cotton field workers. Neurotoxicology 31:297~304.
- Fenske R. A., A. M. Blacker, S. J. Hamburger, G. S. Simon (1990) Worker exposure and protective clothing performance during manual seed treatment with lindane. Archives of environmental contamination and toxicology 19:190~196.
- Fenske, R. A., E. W. Day (2005) Assessment of Exposure for Pesticide Handlers in Agricultural, Residential and Institutional Environments. John Wiley & Sons, Ltd.
- Fong W. G., H. A. Moye, J. N. Seiber, J. P. Toth (1999) Pesticide Residues in food: Methods, Technologies, and Regulations. Wiley Interscience. pp.3-4, 40~44, Canada.
- Griffiths J. T., C. R. Stearns, W. L. Thompson (1951) Parathion Hazards Encountered Spraying Citrus in Florida. Journal of Economic Entomology 44:160~163.
- Grover R., A. J. Cessna, L. A. Kerr (1985) Procedure for the determination of 2,4-D and dicamba in inhalation, dermal, hand-wash, and urine samples from spray applicators. Journal of Environmental Science and Health, Part B 20:113~128.
- Hughes E. A., A. Zalts, J. J. Ojeda, A. P. Flores, R. C. Glass, 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.
- Hughson G. W., R. J. Aitken (2004) Determination of dermal exposures during mixing, spraying and wiping activities. Ann Occup Hyg 48:245~55.
- Likas D. T., N. G. Tsiropoulos, G. E. Miliadis (2007) Rapid gas chromatographic method for the determination of famoxadone, trifloxystrobin and fenhexamid residues in tomato, grape and wine samples. Journal of Chromatography A 1150: 208~214.
- Liu K. H., C. S. Kim, J. H. Kim (2003) Human exposure assessment to mancozeb during treatment of mandarin fields. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 70:336~342.
- Machado-Neto J. G. (2001) Determination of safe work time and exposure control need for pesticide applicators. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 67:20~26.
- Machera K., M. Goumenou, E. Kapetanakis, A. Kalamarakis, C. R. Glass (2003) Determination of Potential Dermal and Inhalation Operator Exposure to Malathion in Greenhouses with the Whole Body Dosimetry Method. Ann Occup Hyg 47:61~70.
- Machera K., A. Tsakirakis, A. Charistou, P. Anastasiadou, C. R. Glass (2009) Dermal Exposure of Pesticide Applicators as a Measure of Overall Performance Under Field Conditions. Ann Occup Hyg 53(6):573~584.
- Miller, J. M. (2005) Chromatography : concepts and contrasts (2nd), Wiley Interscience, pp.286~287, U.S.A.
- NIOSH (1980) Development and validation of methods for sampling and analysis of workplace toxic substances, Research Report. U. S. Department of Health and Human Services, Publ. 80~133.
- 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 Paris: Environmental Directorate OECD/GD(97)148.
- Rajan-Sithamparamanadarajah R., M. Roff, P. Delgado, K. Eriksson, W. Fransman, J. H. Gijbbers, G. Hughson, M. Makinen, J. J. van Hemmen (2004) Patterns of dermal exposure to hazardous substances in European union workplaces. Ann Occup Hyg 48:285~97.
- Tomlin, C. D. S. (2006) The Pesticide Manual (14th), pp.423-424, British Crop Production Council, UK.
- Tsakirakis A., K. M. Kasiotis, N. Arapaki, A. Charistou, A. Tsatsakis, C. R. Glass, K. Machera (2011) Determination of operator exposure levels to insecticide during bait applications in olive trees: Study of overall performance and duration of application. International Journal of Hygiene and Environmental Health 214:71~78.
- Turnbull, G.L. (1985). Current trends and future needs. In: Turnbull GL (ed) Occupational hazards of pesticide use. Taylor & Francis, London. pp.99~116.
- U.S. Environmental Protection Agency (1987) Pesticide assessment guidelines, subdivision U, Applicator exposure monitoring, report No. 540/9-87-127, Office of prevention, pesticides and toxic substances, Washington, DC, USA
- U.S. Environmental Protection Agency (1996) "Occupational and residential exposure test guidelines, OPPTS 875.1000, EPA 712-C-96-261," U.S. EPA, Washinton, DC.
- Vercruysee F., S. Drieghe, W. Steurbaut, W. Dejonckheere (1999) Exposure assessment of professional pesticide users during treatment of potato fields. Pesticide Science 55: 467~473.
- Wolfe, H.R., Field exposure to airborne pesticides. Pg. 137-161 in Pollution from Pesticides and Agricultural Processes. R.E. Lee, Jr., ed. CRC Press, Cleveland, OH (1976).
- 김은혜, 이혜리, 최훈, 문준관, 홍순성, 정미혜, 박경훈, 이효민, 김정환 (2011) 농작업자에 대한 농약 노출의 정량적 측정 방법. 농약과학회지 15(4) 507~528.
- 농촌진흥청 (2010) 농약의 등록기준 농촌진흥청 고시, 농약 살포자 노출량 측정시험 166~172.
- 이혜리, 류명주, 박희원, 나예림, 송혁환, 금영수, Yongzhe Zhu, 김정환 (2009) HPLC를 이용한 배추, 사과, 감귤, 고추 중 살균제 Fenhexamid의 정밀 분석법 확립. 농약과학회지 13(4) 223~231.

살충제 Fenthion에 대한 농작업자 노출 측정을 위한 분석/시험방법 검증

김은혜 · 이혜리 · 최 훈¹ · 문준관² · 홍순성³ · 정미혜³ · 박경훈³ · 이효민⁴ · 安雪花⁵ · 김정한*

서울대학교 농생명공학부, ¹식품의약품안전청 식품의약품평가원, ²한경대학교 식물생명환경과학부,
³농촌진흥청 농업과학기술원, ⁴식품의약품안전청 위해예방정책국, ⁵浙江省農科院, 中國

요 약 농약을 살포하는 농작업자의 농약 노출 측정은 농약의 건강 위해성 평가에서 중요한 부분을 차지하기 때문에 정량적이고 신뢰성 있는 노출량의 측정을 위해서 노출 측정에 사용되는 재료와 기기/기구 및 방법은 포장 노출 시험 전에 미리 검증해야 한다. 본 연구는 유기인계 농약 중에서 살충제 fenthion을 대상으로 농작업자의 노출량 측정을 위한 분석/시험방법의 검증을 수행하였다. LOD는 0.01 ng, LOQ는 0.05 ng로 설정하였고, 표준 검량선의 직선성($R^2 > 0.999$)과 분석재현성(C.V. < 3%)은 매우 우수하였다. 또한 3수준(LOQ, 10LOQ, 100LOQ)으로 수행한 노출 시료(장갑, 양말, 마스크, 패치, 고체흡착제, 유리섬유필터) 중 fenthion의 회수율은 76~113%(C.V. < 3%)이었고, 호흡 노출 실험의 검증 중에서 포집효율은 95~105%이었다. 파과실험 결과 fenthion은 1차 고체흡착제 부분에만 존재하였다. 이와 같은 분석/시험법의 검증을 통하여 실제 포장 실험에서 유래한 노출 시료들을 신뢰성 있게 분석할 수 있는 방법을 확인/검증/확립하였다. 이러한 분석/시험법 검증은 실험실 수준에서 수행할 수 있고, 농약의 종류에 따라서도 크게 다르지 않기 때문에 신체 부위별 평균 체표면적이나, 평균 호흡량과의 조합을 통해서 농약 노출 연구에 적극적으로 활용될 것으로 판단한다.

색인어 Fenthion, 노출, 분석/시험법검증