

유기인계 살충제 Chlorpyrifos 유제 살포액 조제 시 농작업자의 손 노출량 측정 및 위해성 평가

김은혜 · 이혜리 · 정미혜¹ · 홍순성¹ · 김정한*

서울대학교 농생명공학부, ¹농촌진흥청 국립농업과학원

(Received on November 14, 2012. Revised on November 28, 2012. Accepted on December 16, 2012)

Hand Exposure of Operator to Chlorpyrifos during Mixing/loading and Risk Assessment

Eunhye Kim, Hyeri Lee, Mihye Jeong¹, Soonsung Hong¹ and Jeong-Han Kim*

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

¹National Institute of Agricultural Science and Technology, Suwon 441-857, Korea

Abstract Exposure and risk assessment during mixing/loading of chlorpyrifos emulsifiable concentrate (EC, 20%) were carried out. Limit of detection and limit of quantitation were 0.02 and 0.1 ng, respectively. Calibration curve linearity and reproducibility were excellent. Recovery of chlorpyrifos from gloves was 72.3-103.4%. During mixing/loading procedure, average hand exposure amount of chlorpyrifos was 3.9 mg which is corresponding to 0.004% of total active ingredient in the prepared spray mixture. In calculation of MOS (Margin of Safety) for risk assessment, male Korean average body weight and AOEL (Acceptable Operator Exposure Level) were used. Nine events of mixing/loading procedure were assumed per day. And 75 percentile of 30 repetition (4.6 mg) was used as for the worst case. MOS was more than 1 for total repetition, indicating mixing/loading work was of least risk. However, MOS of individual repetition was examined, two cases were less than 1 suggesting careful work habit is essential in mixing/loading procedure.

Key words Chlorpyrifos, Hand exposure, Margin of safety, Mixing/loading, Risk assessment

서 론

Chlorpyrifos는 우리나라에서 사과, 감귤, 배에 잎말이나 방, 가루깍지벌레, 복숭아명나방 방제에 비교적 많이 사용되는 널리 사용되고 있는 유기인계 살충제로 피부를 통한 흡수가 용이한 살충제로 알려져 있다(Jung 등, 2002). 농작물 재배 중에 농약을 사용하는 농작업자의 농약에 대한 노출은 농약 조제, 살포 시, 농약 살포 후 포장 재출입, 작물 수확 등 다양한 경로를 통하여 이루어지며, 주로 피부 혹은 호흡을 통하여 노출된다(Kim 등, 2012; Kang, 1999). Kim 등 (2012)의 methomyl 액제의 조제 시 노출 연구에 의하면 손 노출이 92.5-99.9%로 다른 신체부위 보다 훨씬 많은 것을

확인할 수 있었다. 본 연구는 chlorpyrifos 유제 조제 시 농작업자의 손 노출량 및 위해성평가를 위하여 수행되었다. 분석법 및 시험법을 검증하고, 검증된 방법을 이용하여 조제 시 농작업자의 손 노출량과 노출 양상을 파악하였으며, 위해성 평가를 통하여 조제 작업의 안전성을 확인하였다.

재료 및 방법

시약 및 재료

Chlorpyrifos 표준품(99.9%)은 Sigma Aldrich에서 구입하였고(Table 1), acetone은 HPLC급을 사용하였다. 또한 조제 시 사용한 chlorpyrifos 유제(명사수, 20%, 아그로텍)는 농약상에서 구입하여 사용하였다. 손 노출 측정을 위한 면장갑은 시중에서 구입하였고, 진탕추출기(Recipro shaker SR-2w)를 이용하여 추출하였다. 시료 분석은 electron capture

*Corresponding author

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

E-mail: kjh2404@snu.ac.kr

detector (ECD)가 장착된 Agilent 6890 series GC (Agilent, USA)를 사용하였다.

분석법 검증

본 연구에서 수행한 분석법 검증 시험법은 Kim 등(2011)의 언급된 방법에 따라 수행하였다. Chlorpyrifos의 여러 수준의 농약표준용액을 분석한 후 분석기기상의 limit of detection(LOD), limit of quantitation(LOQ)을 결정하였다. 분석의 재현성을 시험하기 위해 LOQ, 10LOQ, 100LOQ 수준의 표준용액을 7번 반복 분석한 결과 coefficient of variation(C.V)로 재현성을 확인하였다. 농약 표준용액 조제 당일뿐 만 아니라 1일, 3일 동안 분석하여 정밀 분석을 수행 여부를 확인하였다.

회수율 시험을 위해 장갑을 추출 용기(500 mL)에 각각 담고 chlorpyrifos 표준용액을 LOQ, 10LOQ, 100LOQ가 되도록 처리한 다음 300 mL의 acetone을 첨가하여 1시간 진탕 추출하여 분석하였다.

손 노출량 측정 시험 및 위해성 평가

조제 시 손 노출량 측정 시험 전에 손을 세척하여 오염에 의한 영향을 최소화 하였다. 농작업자가 면 장갑을 착용 후 SS기에 물 500 L를 채우고 chlorpyrifos 유제 500 mL를 희석하여 살포액을 조제 하였으며 조제 시간은 약 3분이 걸렸다. 반복은 500 L 살포액 2번 조제를 1반복으로 하였으며, 3명의 조제자가 10반복씩 총 60번의 조제를 수행하였다. 조제 후 장갑은 각각 다른 지퍼백에 넣어 아이스백에 옮겨 담아 실험실로 이동 후 즉시 추출하여 분석하였다. 노출량 계산은 GC로 정량한 분석량과 추출용매량을 곱하여 산출하였다.

조제 시 노출 측정 결과에 따른 위해성 평가는 Kim 등(2012)의 margin of safety(MOS) 수식을 이용하여 산출하였다. 위해성 평가에 사용된 체중은 Jang 등(2007)에서 제안한 국내성인 남성 평균 체중 69.2 kg, 농작업자노출허용량(AOEL, acceptable operator exposure level)은 0.01 mg/kg/day(rat)이었다(PPDB, 2005). 안전계수(safe factor)는 AOEL을 사용하였으므로 1로 설정하였다(Hughes 등, 2008). 조제 시 노출 측정 결과에 따른 위해성 평가에 사용한 손 노출량은 최악의 경우를 고려하여 30반복의 75 percentile(4.6 mg)을 사용하였고, 하루에 8번 조제하는 것으로 가정하여 PDE(potential dermal exposure)를 산출하였다. 또한 장갑 투과율 10%, 피부 투과율 10%를 가정하여 IDE(internal dermal exposure)를 산출하고 이를 토대로 MOS를 산출하였다.

결과 및 고찰

분석법 검증

Chlorpyrifos의 분석법 검증 시험 결과 LOD는 0.02 ng, LOQ 0.1 ng으로 결정하였고, 분석의 재현성을 시험하기 위해 LOQ, 10LOQ, 100LOQ 수준의 표준용액을 7번 반복 분석한 결과 coefficient of variation(C.V)가 LOQ 수준에서 10%, 10LOQ 수준에서 5.7% 및 100LOQ 수준에서 2.3%로 높은 재현성을 확인하였다.

검량선(0.05~2.5 mg/kg, 5수준)의 직선성은 R²이 0.999 이상으로 매우 우수하여 안정적이고 정밀한 분석을 수행할 수 있음을 증명하였다(Table 1).

회수율 시험을 위해 장갑을 추출 용기(500 mL)에 각각 담고 chlorpyrifos 표준용액을 LOQ, 10LOQ, 100LOQ가 되도록 처리한 다음 300 mL의 acetone을 첨가하여 1시간 진탕 추출하여 분석한 결과, 회수율은 72.3-103.4%이었고, C.V는 20% 이하로 장갑에서의 농약 추출효율은 대체로 양호한 결과를 보여 노출 측정 사용에 문제가 없음을 확인하였다(Fig. 1).

손 노출량 및 위해성 평가

손 노출량(mg)을 계산한 결과, 최소 0.4 mg, 최대 24.2 mg으로 60배 이상 차이가 나는 것을 확인하였다(Table 2). 30반복 평균 손 노출량은 3.9 mg이었으며, 살포약량 대비 0.004%이었다.

전체적인 30반복 시험의 MOS(Table 3)의 75 percentile값

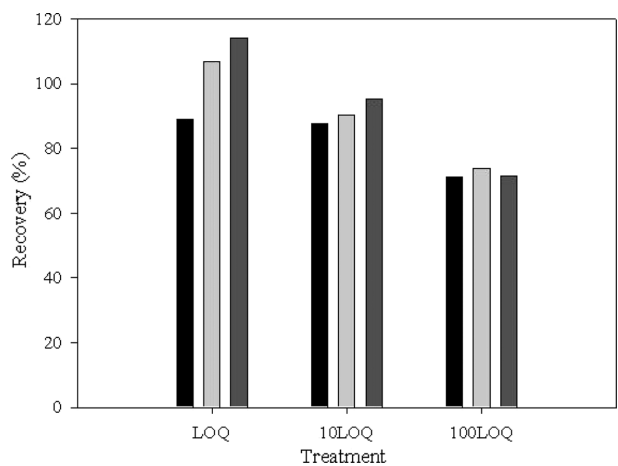


Fig. 1. Extraction efficiency of chlorpyrifos from cotton gloves.

Table 1. Linearity of calibration curve for chlorpyrifos

Day of preparation	After 1 day	After 3 day
$y = 2183.38x + 26.09$	$y = 3890.96x - 9.78$	$y = 1927.21x + 26.41$
$R^2 = 0.9999$	$R^2 = 0.9998$	$R^2 = 0.9993$

Table 2. Amount of hand exposure during mixing/loading.

Trial	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Exposure(mg)	0.9	2.6	0.7	0.4	2.8	3.2	1.8	0.5	1.7	1.6
Trial	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Exposure(mg)	3.3	7.0	1.4	1.9	4.9	2.2	24.2	2.6	1.5	1.8
Trial	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Exposure(mg)	6.6	1.6	0.9	3.6	6.5	8.0	10.3	5.1	2.9	2.6
Minimum					0.4 mg					
Maximum					24.2 mg					
Average					3.9 mg					
75 percentile					4.6 mg					

Table 3. Calculation of MOS for mixing/loading of chlorpyrifos

PDE ^{a)} (mg/day)	IDE ^{b)} (mg/day)	MOS ^{c)}
39.2	0.4	5.4

^{a)}Potential dermal exposure.

^{b)}Internal dermal exposure.

^{c)}Margin of safety.

을 확인한 결과, 1이상으로 농약 조제자의 위해성은 예상되지 않았으나, 30반복 각각의 MOS를 계산하였을 때 2회는 MOS가 1이하로 조제 과정에서 위해가 예상되었다. 이러한 경우는 농약병을 다루는 과정 특히, 뚜껑을 열어 속지를 뜯는 과정 혹은 정량을 넣기 위하여 양을 재는 과정 또는 병속에 남아있는 농약을 물로 헹궈 넣는 과정에서 손에 직접적인 노출이 발생된 상황이었다. 따라서 농약 살포액 조제 시 농작업자는 항상 주의를 기울여야 할 것이며, 비 침투성 장갑을 비롯한 보호구를 철저히 착용하고 노출빈도를 최소화하도록 노력해야 할 것이다.

감사의 글

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

Literature Cited

- 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.
- Kang, T. S. (1999) A study on orchard farmer's exposure to chlorpyrifos. MS Thesis, Seoul National University, Seoul, Korea.
- Kim, E. H., H. R. Lee, H. Choi, J. -K. Moon, S. S. Hong, M. H. Jeong, K.-H. Park, H. M. Lee, X. H. An and J.-H. Kim (2011) Method validation for monitoring of agricultural worker exposure to insecticide fenthion. *The Korean Society of Pesticide Science*. 15(4):362~370.
- 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. *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*. 55:95~100.
- Jang, J. Y., S. N. Jo, S. Kim, S. J. Kim, H. K. Cheong (2007) *Korean exposure factors handbook*, Ministry of Environment, Seoul, Korea.
- Jung, K. M., H. M. Lee, E. H. Lee, S. H. Lee, J. H. Kim, Y. Y. Sim, J. T. Hong and Y. W. Lee (2002) Human dermal riskassessment on chlorpyrifos of Korean farmers. *Environmental Mutagens and Carcinogens*. 22(3):187~198.
- PPDB (2005) <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/Reports/154.htm>.

유기인계 살충제 Chlorpyrifos 유제 살포액 조제 시 농작업자의 손 노출량 측정 및 위해성 평가

김은혜 · 이혜리 · 정미혜¹ · 홍순성¹ · 김정한*

서울대학교 농생명공학부, ¹농촌진흥청 국립농업과학원

요 약 Chlorpyrifos 유제 살포액 조제 시 작업자의 손 노출량 측정하였으며, 위해성 평가를 실시하였다. 분석기기 상의 검출한계는 0.25 ng, 정량한계는 1 ng로 설정하였고, 표준 검량선의 직선성과 분석재현성은 우수하였다. 장갑의 회수율은 72.3-103.4% 이었다. 살포액 조제 시 평균 손 노출은 3.9 mg이었으며, 조제 약량 대비 0.004%이었다. 위해성평가를 하기 위하여 한국 평균 남자 체중, 농작업자노출허용량(AOEL, acceptable operator exposure level) 손 노출량을 비교하였다. 또한 하루 조제 횟수는 8회로 가정하였고, 가장 많이 노출되는 최악의 경우를 확인하기 위하여 30 반복 손 노출량의 75 percentile에 해당하는 노출량(4.6 mg)을 이용하여 위해성 평가 결과 위해성이 낮은 것으로 판단되었으나, 30반복 각각의 위해성 평가 결과 2회는 노출량보다 허용량보다 많아서 위해성이 예상되었다.

색인어 Chlorpyrifos, 농약 조제, 손 노출, 위해성평가