

Risk Assessment of Agricultural Worker's Exposure to Fungicide Thiophanate-methyl during Treatment in Green Pepper, Cucumber and Apple Fields

Hoon Choi · Jeong-Han Kim*

고추, 오이 및 사과 재배 중 살균제 Thiophanate-methyl 살포 시 농작업자의 노출 및 위해 평가

최 훈 · 김정한*

Received: 18 July 2013 / Accepted: 30 September 2013 / Published Online: 31 March 2014
© The Korean Society for Applied Biological Chemistry 2014

Abstract The present study was carried out to assess exposure and risk to thiophanate-methyl wettable powder for agricultural worker during mixing/loading and application with power sprayer in green pepper, cucumber and apple fields. Dermal exposure was measured with patches, gloves, socks and masks, while inhalation exposure was evaluated with personal air pump and solid sorbent. Those methods were full validated before experiment. During mixing/loading, dermal exposure amount in green pepper, cucumber and apple fields was 24.0 ± 6.7 , 4.5 ± 1.5 and 18.5 ± 0.6 mg, corresponding to mean 0.007, 0.001 and 0.005% of prepared active ingredient, respectively. The major exposed part for mixer/loader was hands (78–92%). Dermal exposure amount for applicator in green pepper, cucumber and apple fields was 84.9 ± 14.0 , 34.0 ± 20.8 and 30.7 ± 9.1 mg, corresponding to mean 0.024, 0.016 and 0.013% of applied active ingredient, respectively. The main body parts of exposure in apple field were hands, while thighs and shins in other fields. Inhalation exposure amount in green pepper, cucumber and apple fields was 1.5 ± 2.2 , 52.7 ± 48.9 and 4.0 ± 4.9 μg during mixing/loading and 0.2 ± 0.1 , 23.2 ± 12.4 and 0.4 ± 0.6 μg for applicator, respectively. These results were

suggested that main factors affecting dermal exposure were contact frequency to the plants, foliage density, hygienic behavior, work type, and working environment, while inhalation exposure was affected mainly by working environment, especially wind. In risk assessment, margin of safety for thiophanate-methyl in all cases was over 1. However, during application in green pepper field, margin of safety was close to 1.

Keywords agricultural worker · apple · cucumber · exposure · green pepper · thiophanate-methyl

서 론

농약(작물보호제)은 작물의 병해충 및 잡초의 방제를 통한 작물 생산성 및 품질 향상, 노동력 절감을 위해 농업에서 절대적으로 필요한 물질이지만, 근본적으로 생물 방제를 목적으로 하기 때문에 생물적 독성을 갖고 있다. 따라서 농약을 살포하거나, 농약이 살포된 포장과 시설에서 수확 등의 작업하는 농작업자들은 농약 살포 중 단시간 집중적인 노출로 인한 급성독성과, 다년간 농약 살포를 통한 장기간 반복 노출에 의한 만성독성이 나타날 가능성도 배제할 수 없다. 농민에게서 보고되고 있는 농부중이나, 하우스와 같은 밀폐된 공간에서 작업하는 시설재배 종사자에게서 나타나는 하우스병은 말초신경 질환이나, 피부병, 두통, 호흡곤란, 구토증 등이 나타나는 병증으로 이를 유발하는 요인 중의 한 가지가 농약중독이라고 알려져 있다(Lee 등, 2000). 이와 같은 농작업자의 농약노출은 주로 피부와 호흡을 통해 이루어 지며(Choi 등, 2006) 지속적인 시설재배 면적 및

H. Choi
Present address: Food Contaminants Divisions, Food Safety Evaluation Department, Ministry of Food and Drug Safety, Cheongwon-gun 363-951, Republic of Korea

H. Choi · J.-H. Kim
Department of Agricultural Biotechnology, Seoul National University, Seoul 151-742, Republic of Korea

*Corresponding author (J.-H. Kim: kjh2404@snu.ac.kr)

작목의 증가는 시설 내 폐쇄된 공간에서 농약 노출 위험성을 높이고 있다(KCPA, 2012). 따라서 농약을 살포하고, 살포된 포장에서 다양한 작업을 수행하는 농작업자들의 실제 작업환경에서 발생하는 농약 노출 및 인체 건강에 대한 위험성 평가 연구는 농약을 보다 안전하고 합리적으로 사용하도록 하기 위한 중요한 분야라 할 수 있다.

농작업자에 대한 농약의 노출측정은 수동적 측정법이 주로 사용되고 있다(Kim 등, 2011). 피부노출 측정을 위한 수동적 측정법으로는 패치(patch)법, whole body dosimeter 등이 있으며(Krieger 등, 1992; US EPA, 1996; OECD, 1997; Choi 등, 2006; Kim 등, 2012b; Kim 등, 2013; Moon 등, 2013), 호흡노출 측정법은 personal air monitor를 사용하는 방법이 대표적이고 공기 중 농약 포집 방법으로 초기에는 흡착수를 연결해서 사용하였지만(Linch, 1974; Lewis, 1976), 현재는 고체 흡착제가 많이 사용되고 있다(US EPA, 1996; Kim 등, 2012b; Kim 등, 2013; Moon 등, 2013).

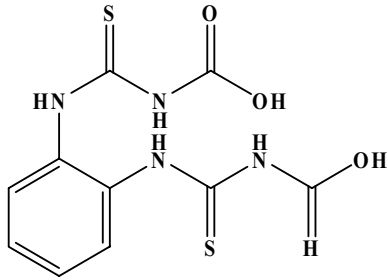
농작업자에 대한 농약노출연구는 지속적으로 이루어지고 있는데, 감귤포장에 살충제 cypermethrin이나 살균제 mancozeb를 살포할 때 작업자의 성별에 따른 노출양상을 비교하거나(Liu 등, 2003; Choi 등, 2006), 사과, 망고, 올리브 등 여러 과수포장에서 살충제 methomyl, fenvalerate, imidacloprid를 살포하는 경우 살포방법이나 제제형태에 따른 농작업자의 노출비교 연구가 수행된 바 있다(Calumpang과 Medina, 1996; Tsakirakis 등, 2011; Kim 등, 2012b; Moon 등, 2013). 또한 과수포장 이외에 하우스처럼 밀폐된 공간에서 농약 살포나 수확작업 시 나타날 수 있는 농작업자의 노출 및 위험성 연구도 진행되었으며(Capri 등, 1999; Machera 등, 2003; Byoun 등, 2005; Ramos 등, 2010), 벼 포장 농작업자의 노출연구는 아시아 지역을 중심으로 이루어지고 있다(Baharuddin 등, 2011; Kim 등, 2012a). 하지만, 한가지 농약 및 제형을 이용하여 다양한 포장 및 작물에서 노출 양상을 동시에 비교 연구한 사례는 찾아볼 수 없다.

따라서, 본 연구에서는 채소, 과수, 시설재배 등에 널리 사용되고 있는 살균제 thiophanate-methyl 수화제를 이용하여 고추(밭), 오이(시설) 및 사과(과수원) 포장에서 살포액을 조제하는 경우 및 농약을 살포할 경우 농작업자에게 발생하는 노출량을 측정하여 포장에 따른 농약노출 양상을 비교 평가하였으며, 주요 노출부위를 확인하고, 농약노출에 의해서 농작업자에게 발생될 수 있는 위해 가능성을 평가하였다. 피부노출 측정은 비교적 간단하고 경제적인 패치법을 사용하였고, 호흡노출 측정은 공기펌프와 고체흡착관을 사용하였다.

재료 및 방법

시험 농약, 대상 작물 및 시약. 시험 농약인 thiophanate-methyl (Table 1)은 carbamate계 살균제 중 benzimidazole계통으로, 식물체 내에 들어가 carbendazim형태로 변형된 후 포자의 발아, 발아관의 신장, 부착기 형성, 균사의 형성 등을 저해함으로써 사과 등 과수에 발생하는 광범위한 곰팡이 방제에 사용된다. 비수용성이며 햇빛에 안정적이고, 급성독성으로 LD₅₀ (rat)가 10,000 mg/kg b.w. 이상이다. 일일 섭취허용량은 0.08 mg/kg b.w.이며(Tomlin, 2009), 일일 농작업자노출허용량(acceptable operator exposure level, AOEL)은 일일 섭취허용량과 동일하게 0.08 mg/kg b.w.이다(EC, 2005). 시험 농약 제품으로서 thiophanate-

Table 1 Physicochemical properties of thiophanate-methyl

Class	Benzimidazole
Structure	
IUPAC Name	Dimethyl 4,4'-(o-phenylene)bis(3-thioallophanate)
MW	342.4
Me.p.	172
V.p.	0.0095 mPa (25)
K _{ow}	LogP=1.50
AOEL ¹⁾	0.08 mg/kg/day
Formulation	Wettable powder

¹⁾Acceptable operator exposure level.

methyl 유효성분이 70%인 톱신엠 수화제(Topsin M, Kyungnong Co., Ltd., Korea)를 농약상에서 구매하여 사용하였으며, 분석을 위한 표준품(98%)은 농촌진흥청으로부터 분양 받았다. 연구 대상 작물은 농작물 종류(채소, 과수), 특성(높은 키, 낮은 키), 포장형태(시설, 밭, 과수원)를 고려하여 시설 재배의 대표적 작물인 오이, 노지 포장 밭 작물로서 고추, 과수작물의 대표인 사과를 선정하였다. 분석에 사용된 용매인 아세톤, 물, 아세토니트릴, 메탄올은 모두 high-performance liquid chromatography (HPLC)급(Fisher Scientific Korea Ltd, Korea)이었다.

포장, 살포액 조제 및 살포. 사과 포장 노출 시험은 2003년 6월 경북 군위군에 소재한 국립원예특작과학원 사과시험장, 고추 포장 노출 시험은 2002년 8월 경기도 수원시 국립원예특작과학원 본원, 오이 포장 노출 시험은 2003년 5월 경기도 평택의 오이 시설재배 농가에서 수행하였다. 노출 시험 전에 작업자의 신체 조건 및 포장의 크기, 작물의 생육상태, 크기 등을 조사하였으며, 노출 시험 시작과 종료 시점에 기온, 습도를 습·온도계로 측정하였고, 풍속은 기상청으로부터 제공받았다(Table 2). 살포액 조제 및 살포 시 농작업자는 보호복(SP protective, KleenGuard, Yuhan-Kimberly, Korea)을 착용하였으며, 모든 노출시험은 2반복으로 수행되었다. 살포액은 물 500 L에 수화제 1봉지(500 g)를 넣고 막대로 저어주면서 약 5분 동안 조제하였다. 농약살포는 동력살포기를 이용하여 작업자가 뒷걸음으로 진행하면서 살포하였고, 1시간 동안 진행되었다.

분석법 검증. 0.001–1 ppm 표준용액을 HPLC로 분석하면서 검출한계(Limit of detection, LOD)를 측정하였으며 이에 따라 정량한계(Limit of quantitation, LOQ)를 결정하였다. LOD는 S/N(signal to noise ratio)가 3–5배, LOQ는 LOD의 3–10배 수준으로 결정하였다.

표준용액 두 수준(0.1, 1 ppm)을 5반복 분석하여 결과의 반복성을 시험하였다. 검량선은 LOD–10 ppm 범위의 표준용액을 분석하여 검량선의 직선성을 확인하였으며, 표준용액 제조 1일 후, 3일 후에 추가로 검량선을 작성하여 검량선 직선성의 안정성을 확인하였다.

Table 2 Conditions of fields and application

Plants	Apple	Green pepper	Cucumber
Applicator			
Sex	Male	Male	Male
Height (cm)	168	168	168
Weight (kg)	70	70	70
Field			
Area (m ²)	1600	742.5	630
Crop age (years)	6	-	-
Crop growth stage		Fruiting stage	
Crop density	Dense	Very dense	Dense
Crop height (cm)	300	100–120	150
Inner row crop distance (cm)	70	40	25
Row distance (cm)	390	100	150
Application			
Type of spray application		power sprayer	
Lance length (m)	1.8	1.0	1.0
Boom length (m)	7	1	1
Mix/loading time (min)	4–5	3	5
Application time (min)	60	64–66	60
Climate			
Temperature (°C)	26	26–27	24–27
Relative humidity (%)	62–64	57	51–57
Wind speed (m/sec)	1.0–1.9	1.6–3.3	-

노출시료에서의 농약 추출효율(Recovery)을 확인하기 위해 농약 표준용액을 노출시료(패치, 장갑, 양말, 마스크)에 3 수준(LOQ, 5LOQ, 10LOQ)으로 첨가하고 용매를 건조한 다음, 추출 용기에 담고 각각 아세톤 60, 300, 300, 300 mL을 넣은 다음 200 rpm 속도로 1시간 동안 진탕기(US-RRS, Wooju Scientific, Korea)로 추출하였다. 흡착관 속의 XAD-2 고체흡착제에 3 수준(LOQ, 5LOQ, 10LOQ)으로 표준용액을 첨가하고 용매를 건조한 다음, 추출 용기에 넣고 아세톤 10 mL를 사용하여 농약을 진탕 추출하였다. 이상의 아세톤 추출액은 질소농축기(PIERCE, Rockford, USA)를 이용하여 용매를 제거하고 메탄올로 재용해 한 후 HPLC로 분석하였다.

포장 회수율(Field recovery) 확인을 위해 노출 시험 포장에서 농약 표준용액을 노출시료에 5LOQ 수준으로 첨가한 후, 포장 실험의 모든 과정을 완료한 다음 실험실로 운반하여 앞서 ‘노출시료에서의 농약 추출효율’ 실험방법에 따라 추출/분석하였다.

U자형 유리관(Daejung Chemical, Korea) 바닥에 10LOQ수준의 표준용액을 첨가한 후, 공기펌프와 XAD-2 고체흡착관을 연결하고 2 L/min 유속으로 4시간 동안 포집하여 포집 효율(Trapping efficiency)을 확인하였다. 이때 농약의 휘발성을 돕기 위하여 약 70로 유리관을 가운 하였다. XAD-2 고체흡착제는 앞서 ‘노출시료에서의 농약 추출효율’ 실험방법에 따라 추출/분석하였다.

휘발성 파괴(Breakthrough) 실험은 흡착관의 XAD-2 1차 고체 흡착제에 10LOQ수준의 표준용액을 처리한 후, 공기펌프에 연결해서 유량 2 L/min으로 4시간 동안 공기를 흘려준 후 1차 및 2차 고체흡착제를 각각 ‘노출시료에서의 농약 추출효율’ 실험방법에 따라 추출/분석하여 2차 고체 흡착제로 휘발, 전이된

양을 측정하였다. 이상의 노출시료에서의 농약 추출효율, 포장 회수율, 포집 효율 및 휘발성 파괴 실험을 3반복 수행하였다.

농약의 조제 및 살포 작업 시 피부 및 호흡 노출 측정. 피부노출을 측정하기 위하여 피부노출 측정용 패치(Choi 등, 2006; Kim 등, 2012b)를 작업자의 머리, 앞 목, 목덜미, 가슴, 등, 상박, 하박, 허벅지, 정강이 부위에 옷핀을 사용하여 부착하였다(Kim 등, 1998). 패치는 가로, 세로 약 10 cm의 cellulose 재질의 종이(17CHR, Whatman International Ltd., UK)를 은박지로 만든 패치주머니에 넣고 중앙에 8 cm 지름의 원형 노출부분(50 cm²)을 두어 농약이 침착하도록 제작하였다. 손과 발의 노출측정은 면 장갑과 면 양말을 사용하였고, 얼굴의 노출측정은 면 마스크(200 cm²)를 사용하였다(Choi 등, 2006). 작업 후, 패치, 장갑, 양말, 마스크를 ‘노출시료에서의 농약 추출효율’ 실험방법에 따라 추출/분석하였다.

호흡노출을 측정하기 위하여 공기펌프(GilAir-3, Sensidyne, USA)를 농작업자의 허리에 장착하고, 유리섬유필터(Type AE, SKC, USA)에 연결된 고체흡착관(ORBO™ 609 Amberlite XAD-2 400/200mg, Supelco, USA)을 어깨 위에 고정하여 조제 및 살포 작업시간 동안 공기를 흡입하여(2 L/min) 공기 중 농약을 포집하였다. 작업 후 흡착관 속의 XAD-2 고체흡착제를 ‘노출시료에서의 농약 추출효율’ 실험방법에 따라 추출/분석하였다.

노출 시료 중 농약의 HPLC 분석 기기조건. 노출 시료의 추출 용액 중 thiophanate-methyl의 분석은 Luna C18 칼럼(4.6×250 mm, 5 μ, Phenomenex, USA)과 가변과장검출기를 장착한 HP1100 series HPLC(Hewlett Packard, USA)를 사용하였다. 시료 주입량은 10 μL이었고 이동상은 아세토니트릴:물=45:55 (v/v)로 유지시켰으며 유속은 1 mL/min이었다. 검출기의 파장은 270 nm이었고, 크로마토그램상 thiophanate-methyl 피크의 머무름 시간은 7.9±0.2분이었다.

농약노출강도, 노출속도와 노출량 계산. 피부 노출측정용 시료에서 측정된 농약 양(μg)을 노출측정용 시료 표면적(cm²)으로 나누어 피부노출강도(μg/cm²)를 산출하였고, 피부노출강도(μg/cm²)와 한국인의 신체부위별 체표면적값(cm²)을 곱함으로써 신체부위별 피부노출량(μg)을 계산하였다(Kim 등, 2011). 환산된 신체부위별 피부 노출량을 실제 작업시간으로 나누어 시간 당 피부노출속도(μg/h)를 계산하였다. 호흡 노출량(ng)은 XAD-2 고체흡착제에서 검출된 양(ng)에 공기펌프유속(120 L/h) 대비 한국인의 호흡률(1270 L/h) 비율을 곱해서 산출하였다(Kim 등, 2011). 환산된 호흡 노출량을 실제 작업시간으로 나누어 시간 당 호흡노출속도(μg/h)를 계산하였다.

농약 노출 평가 및 위해 평가. 일일 동안 최대 가능한 잠재적 피부노출량(potential dermal exposure, PDE) 및 호흡노출량(potential inhalation exposure, PIE)은 포장실험에서 1회 살포액 조제 또는 1회 살포 시 발생하는 피부 및 호흡 노출량(mg)에 1일 동안 조제 또는 살포 가능한 횟수를 곱하여 산출하였다(Moon 등, 2013). 농약 살포 시 작업복에 오염된 농약은 작업복을 통과하고 다시 피부를 통과하여 사람 내부로 침투되기 때문에 농약 살포시 PDE에 의복 침투율 10%(Choi 등, 2006; Kim 등, 2011)를 곱하여 외적 피부노출량(external dermal exposure, EDE)을 산출한 다음, 피부 침투율 10%(EC, 2005)를 곱하여 내적 피부노출량(internal dermal exposure, IDE)을 계산하였다(Choi 등, 2006; Kim 등, 2011). 살포액 조제의 경우 EDE는 본 연구에 사용된 제제가 분말 형태인 수화제이므로 의복 침투율 1%를 가정하여 산출하였다(Kim et al., 2011). 한편, 호흡노

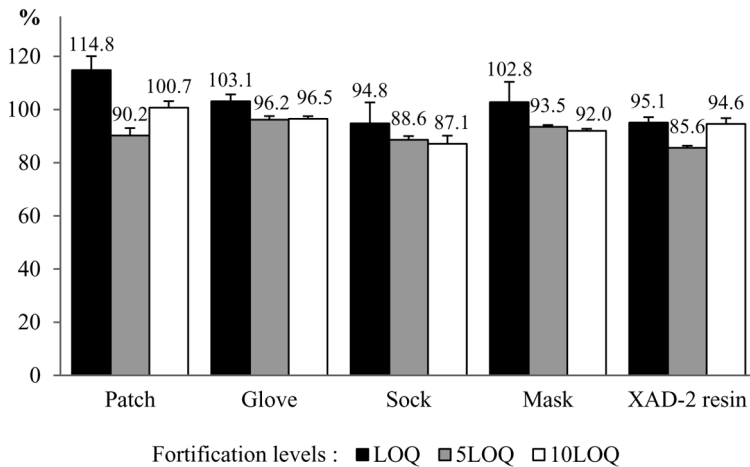


Fig. 1 Recovery of thiophanate-methyl from various exposure matrices. Mean of three repeated tests is reported with the standard deviation. LOQ Limit of quantitation.

출은 노출량 100%가 폐를 통해 직접 인체 내부로 침투되는 것으로 가정(Oliveira과 Machado-Neto, 2003; Fenske과 Day Jr, 2005; Kim 등, 2012b)하기 때문에 PIE를 그대로 사용하였다. 따라서 IDE와 PIE의 합으로써 농작업자의 신체내부 흡수노출량(absorbable quantity of exposure, AQE)을 산출하였다.

농작업자 위해성은 안전역(margin of safety, MOS)으로 평가하였고 계산식($MOS=AE/AQE \times SF$)을 이용하였다. Acceptable exposure (AE)는 AOEL에 우리나라 성인 남성의 평균체중을 곱하여 산출하였으며, safety factor(SF)는 1을 사용하였다(Kim 등, 2013). 농약 살포가 가능한 우리나라 20세 이상 성인 남성의 평균체중은 보건복지부에서 발간한 국민건강 영양조사 2008–2010년 자료(MHW, 2009; 2010; 2011)를 SAS(ver 9.1.3 Service pack 4, SAS Institute Inc., USA)로 통계 분석하여 산출한 결과 70 kg이었다.

결과 및 고찰

분석법 검증. 정확한 노출량의 측정은 신뢰성 있는 분석법에 의해서만 보증되기 때문에 노출 시험 시작 전에 분석법의 타당성을 검증해야 한다. LOD 및 LOQ는 분석 기기의 감도 및 분석 능력을 표시하는데 thiophanate-methyl의 LOD는 S/N이 >3인 수준에서 0.5 ng으로 측정되었으며, LOQ는 LOD의 5배 수준인 2.5 ng으로 결정하였다. 이는 노출측정용 시료에 포집된 극미량의 농약도 측정할 수 있는 만큼의 낮은 수준이었다. 분석의 반복성은 CV(coefficient of variation)값이 1%미만으로 다수의 시료 분석을 위한 기기의 안정성이 매우 뛰어났으며 검량선 직선성은 조제당일부터 3일 동안 $R^2 > 0.9999$ 으로 우수하였다.

노출측정용 시료로부터 농약의 추출효율은 86–115%으로 만족할만한 결과를 얻었으며 CV가 10% 미만으로 추출의 변이성이 낮게 관찰되었다(Fig. 1). 실험이 진행되는 전 과정 동안 노출 시료에 포집된 농약 안정성을 조사하기 위해 포장 회수율을 측정하였다. 포장 회수율 실험 결과 88–127%로 포장에서 노출 시험 동안이나 실험실까지 운반하는 과정에서 농약의 분해나 손실이 없었음을 확인하였다. 농약에 대한 XAD-2 고체흡착제의 포집 효율을 측정하기 위한 포집 효율성 실험에서 mass balance 계산 결과, $98.27 \pm 2.31\%$ 로 우수하였으며, 1차 XAD-고체흡착제에 흡착된 농약이 공기를 흡입하는 동안 휘발되어 2차 고체흡

Table 3 Trapping efficiency and breakthrough of pesticide in XAD-2 resin

Tests ¹⁾	Residue ²⁾	Recovery (%)
Trapping efficiency	XAD resin ³⁾	98.27±2.31
	XAD resin ³⁾	0.01±0.00
Breakthrough	1°-XAD resin ⁴⁾	85.83±3.59
	2°-XAD resin ⁵⁾	0.03±0.05

¹⁾Fortification levels of trapping efficiency and breakthrough were 100LOQ and 10LOQ, respectively.

²⁾Amount left on the bottom of U-shaped tube.

³⁾Amount trapped in solid sorbent.

⁴⁾Amount retained in first part of solid sorbent.

⁵⁾Amount escaped to second part of solid sorbent.

*Mean ± SD (n=3).

착제로 이탈되는 정도를 알기 위해 실시한 휘발성 과과 실험(Kim 등, 2012b) 결과 2차 고체흡착제로 0.03±0.05%만이 전이됨을 확인하였다(Table 3). 이상의 분석법 및 시험법 검증 과정을 거쳐 실험결과와 신뢰성을 확보하였다.

살포액 조제 시 농약의 피부노출 양상. 농약 살포액 조제 시, 피부 총노출량은 4.5±1.5 mg (오이), 18.5±0.6 mg (사과) 및 24.0±6.7 mg (고추), 살포액 농약 유효함량 대비 평균 피부 노출율은 0.001% (오이), 0.005% (사과) 및 0.007% (고추)로서, 고추포장에서 가장 높은 노출량을 보였으며 실내인 오이 포장에서 가장 낮은 노출량을 보였다. 세 포장에서 평균 손 노출량이 피부 전체노출량의 78–92%를 차지하여[3.9±1.0 mg (오이), 17.1±0.6 mg (사과) 및 18.7±8.6 mg (고추)] 살포액 조제 시 주요 노출 부위는 손으로 확인 되었다(Fig. 2). 이 결과는 기존의 노출 연구(Franklin, 1985; Krieger, 1995; Ross 등, 2001; Kim 등, 2012b; Moon 등, 2013)와 마찬가지로 작업자가 살포액 조제를 위해 농약제품 봉지를 찢고 조제용 용기에 원제를 넣는 작업과정 중 농약원제가 장갑에 직접 오염되었기 때문으로 판단된다. 특히 고추포장에서는 가슴부위의 평균 노출이 전체 노출의 14.7%에 해당하였는데, 원인은 조제할 때 풍속이 타 포장보다 빨라서(Table 2) 수화제 분말의 비산 발생량이 높았기 때문으로 사료된다. 사과 과수원의 경우 유제 및 액제를 사용한 타 연구에서 살포액 중 농약 유효성분 함량 대비 피부 노출율이 0.0007–0.59%로 큰 편차를 보였으며(Kim 등, 2012b; Moon 등,

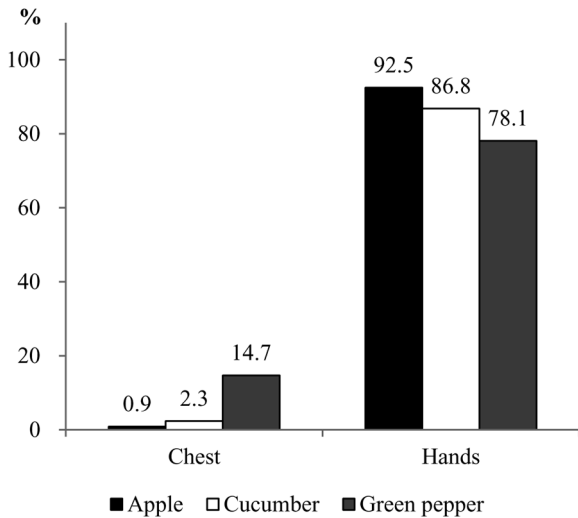


Fig. 2 Distribution of dermal exposure on chest and hands during mixing/loading. Ratio of mean exposure amount ($n=2$) on body part to mean total exposure amount is reported.

2013), 본 연구에서는 0.005%이었다. 일반적으로 조제작업 시 피부노출은 살포 전이기 때문에 작목간 차이가 아닌 실내 또는 야외 상황에 의해 결정되며 주로 손에서 발생하므로 작업 시 보호장갑을 반드시 착용하고, 야외 포장에서 노출에 의한 오염을 예방하기 위해서는 조제 시에 바람을 등지고 조제해야 할 것이다.

농약살포 시 농약의 피부노출 양상. 농약살포 시 살포자 피부노출량은 30.7±9.1 mg (사과), 34.0±20.8 mg (오이) 및 84.9±14.0 mg (고추)로 고추포장에서 가장 높았으며, 살포된 유효성분 함량 대비 평균 노출비율은 0.013%(사과), 0.016%(오이) 및 0.024%(고추)로 역시 고추포장에서 가장 높은 노출비율을 보였다(Table 4). 과수원의 경우 수화제, 액제, 유제를 살포한 타 연구의 경우도 살포 유효성분 함량 대비 피부 노출비율이 0.015–

0.054%의 노출비율을 보였으며(Kim 등, 2012b; Kim 등, 2013; Moon 등, 2013), 전반적으로 농약 제제형태가 농약 살포시 피부노출 경향에 미치는 영향이 미미하였다(Vidal 등, 2002).

작물의 밀식 정도 및 잎 밀도가 높아서(Table 2) 작물과 작업자간의 접촉이 빈번한 고추포장과 오이포장 중에서 피부노출 양상(Table 4)을 보면 노출패턴은 매우 유사하였으며(Fig. 3), 다리부위(허벅지 및 정강이)의 평균 노출이 전체 노출의 52%(오이), 65%(고추)를 차지하였다. 다리 부위의 평균 노출속도(노출강도)도 고추포장에서 51.2 mg/h (22.1 µg/cm²)으로 오이포장의 17.8 mg/h (7.5 µg/cm²)보다 약 3배 높았으며, 원인은 오이포장보다 고추포장의 작물 밀식 정도와 잎 밀도가 높아(Table 2) 작업자와 작물간의 접촉빈도가 훨씬 높았기 때문이다. 또한 오이포장에선 다리부위 중 정강이에서 전체 노출의 평균 34%가 발생한 반면 고추포장에선 허벅지에서 전체 노출의 평균 40%가 발생하여 작목에 따라서 노출 양상이 달랐다.

사과과수원의 경우 오이 및 고추포장과는 상이하게 주요 노출부위가 살포자 손으로 전체 노출의 평균 49%를 차지하였고(Fig. 3), 노출속도(노출강도)는 15.0±14.2 mg/h (16.1±15.1 µg/cm²)으로 오이포장 및 고추포장의 살포자보다 약 2–5배 높았다. 사과는 오이와 고추에 비해 작물 키가 가장 커서(Table 2) 살포자는 머리 위로도 상향 살포해야 하며 따라서, 상향 살포 시 노출에서 흘러내려오는 살포액이 손에 닿음으로써 다른 포장의 살포시 보다 손에서 노출이 높게 발생하였다. 이러한 살포형태로 인해 상대적으로 신체 표면적이 작은 머리와 얼굴의 평균 노출 기여율이 오이와 고추포장에선 0.5–2.4%이었으나 사과포장에선 5.0%으로 높았고(Fig. 3), 머리의 노출강도가 2.7±0.6 µg/cm²으로 오이포장의 1.0±1.4 µg/cm²과 고추포장의 0.3±0.1 µg/cm²보다 약 3–9배 높았다(Table 4). 따라서, 작물 높이와 같은 생육상태로 인해 나타나는 살포작업 특성 또한 작업자의 주요 피부노출 양상을 결정하는 요인임을 확인하였다. 한편, 사과포장에선 과수간 간격이 오이 및 고추포장보다 넓기 때문에 작물과의 직접적인 접촉으로 인한 피부노출 발생률이 낮았으며, 오이 및 고추포장에서 주요 노출부위이었던 다리부위에선 전체 노출의 약 19%가 발생하였다(Fig. 3).

Table 4 Dermal exposure during application

Body parts	Apple			Cucumber			Green pepper		
	Amount (mg)	Rate (mg/h)	Intensity (µg/cm ²)	Amount (mg)	Rate (mg/h)	Intensity (µg/cm ²)	Amount (mg)	Rate (mg/h)	Intensity (µg/cm ²)
Head	1.3±0.3	1.3±0.3	2.7±0.6	0.5±0.7	0.5±0.7	1.0±1.4	0.1±0.0	0.1±0.0	0.3±0.1
Face	0.3±0.2	0.3±0.2	0.5±0.3	0.4±0.1	0.4±0.1	0.7±0.2	0.3±0.1	0.3±0.1	0.7±0.3
Front of neck	0.2±0.2	0.2±0.2	0.8±0.6	0.2±0.2	0.2±0.2	0.8±0.8	0.1±0.0	0.1±0.0	0.3±0.0
Back of neck	0.2±0.1	0.2±0.1	0.9±0.3	0.1±0.1	0.1±0.1	0.4±0.3	0.1±0.0	0.1±0.0	0.3±0.2
Chest	3.5±1.4	3.5±1.4	1.1±0.4	7.5±9.1	7.5±9.1	2.4±2.7	11.0±0.8	10.2±0.5	3.3±0.2
Back	1.1±0.8	1.1±0.8	0.3±0.2	0.6±0.0	0.6±0.0	0.2±0.0	3.8±4.2	3.5±3.8	1.1±1.3
Upper arms	2.4±2.2	2.4±2.2	1.6±1.4	2.3±0.2	2.3±0.2	1.5±0.1	1.7±0.7	1.6±0.7	1.1±0.5
Forearms	0.6±0.6	0.6±0.6	0.6±0.5	1.1±0.6	1.1±0.6	1.0±0.5	4.6±0.3	4.2±0.2	4.1±0.3
Thighs	2.1±1.2	2.1±1.2	0.8±0.4	6.4±5.2	6.4±5.2	2.3±1.9	33.8±4.5	31.2±3.5	12.2±1.6
Shins	3.6±0.6	3.6±0.6	1.7±0.3	11.4±2.7	11.4±2.7	5.2±1.2	21.7±2.6	20.0±2.0	9.9±1.2
Hands	15.0±14.2	15.0±14.2	16.1±15.1	2.9±2.4	2.9±2.4	3.1±2.6	7.0±2.5	6.5±2.2	7.5±2.7
Foot	0.3±0.1	0.3±0.1	0.3±0.1	0.7±0.1	0.7±0.1	0.6±0.1	0.5±0.4	0.5±0.4	0.4±0.3
Total	30.7±9.1	30.7±9.1	-	34.0±20.8	34.0±20.8	-	84.9±14.0	78.3±11.2	-
Ratio to applied a.i. (%)	0.013±0.004	-	-	0.016±0.010	-	-	0.024±0.004	-	-

*Mean ± SD ($n=2$).

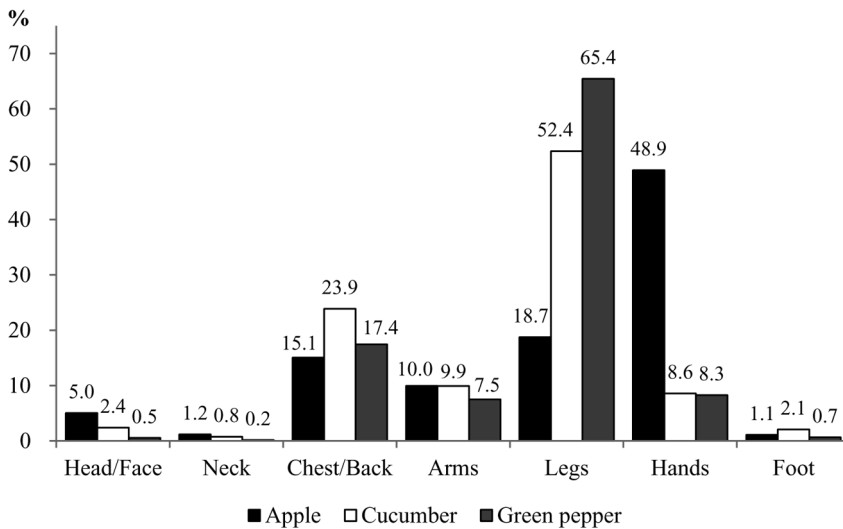


Fig. 3 Distribution of dermal exposure on major body parts during application. Ratio of mean exposure amount ($n=2$) on body part to mean total exposure amount is reported.

따라서, 농약 살포 시 작업자의 노출 양상의 주요 결정인자는 살포작업 특성 및 작물 생육상태(키, 잎 밀도, 형태)에 따른 작물과의 접촉빈도이었으며, 이와 같은 결과는 그 동안 보고된 여러 연구결과와 일치하였다(Stamper 등, 1988; Garrod 등, 1998; Machera 등, 2002; Vidal 등, 2002; Liu 등, 2003; Choi 등, 2006).

농약의 호흡노출 양상. 살포액 조제 시 호흡노출량은 $4.0 \pm 4.9 \mu\text{g}$ (사과), $52.7 \pm 48.9 \mu\text{g}$ (오이) 및 $1.5 \pm 2.2 \mu\text{g}$ (고추)이었고 호흡노출속도는 $59.5 \pm 74.4 \mu\text{g/h}$ (사과), $632.5 \pm 587.2 \mu\text{g/h}$ (오이) 및 $30.8 \pm 43.5 \mu\text{g/h}$ (고추)으로, 시설재배인 오이포장에서 가장 높은 평균 호흡노출량 및 노출속도를 보여서(Table 5). 외부의 환경요인 영향이 적은 폐쇄 공간인 오이 시설포장에서 예상대로 호흡노출이 상대적으로 높게 관찰되었다.

농약 살포 시 호흡노출량은 $0.4 \pm 0.6 \mu\text{g}$ (사과), $23.2 \pm 12.4 \mu\text{g}$ (오이) 및 $0.2 \pm 0.1 \mu\text{g}$ (고추)으로 오이포장에서의 호흡노출은 타 포장에서의 호흡노출보다 약 60–120배 가량 높게 발생하였으며, 나머지 포장간에는 유사한 수준이었다(Table 5). 즉, 살포액 조제 시 호흡노출 결과와 마찬가지로, 실내 포장에서는 바람과 같은 환경요인으로 인한 살포입자의 확산에 미치는 영향 정도가 적고 살포입자가 공기 중에 오랫동안 존재할 수 있기 때문에 오이 시설과 같은 밀폐된 공간에서 호흡노출이 높게 관찰되었으며 피부노출에 대한 호흡노출의 비율도 타 포장에 비해 월등히 컸다(Fig. 4). 따라서, 농약 살포 시 호흡노출 양상은 피부노출의 경우와 다르게 살포작업 특성, 작물의 생육상태에 의한 영향이 미비하며 작업환경에 의해 결정됨을 확인하였다.

한편, methomyl의 사과포장에서 피부노출 대비 호흡노출 비율이 살포액 조제 시 0.007–0.031%로 본 연구결과와 유사하였

지만, 농약 살포 시는 1.7×10^{-6} – 1.4×10^{-5} %로 본 연구결과보다 매우 낮았다(Kim 등, 2012b). 일반적으로 야외 포장의 경우 농약 살포시 호흡노출은 피부노출의 약 1%내로 발생한다고 가정하고 있으나(Wolfe 등, 1967; Machado-Neto, 2001; Choi 등, 2006; Kim 등, 2012b) 본 연구결과에서는 모든 야외 포장에서 0.1%내에서 발생하였다(Fig. 4).

농약 노출의 노출 및 위해 평가. 노출 및 위해성은 1일 단위로 평가하며, 기기분석으로 측정 가능한 농약량이 충분히 포집될 수 있는 정도의 시간 동안만 살포하여 노출을 측정하고(Kim 등, 2011) 이 결과를 1일 동안 조제 및 살포하는 시간 또는 횟수로 환산하여 잠재적 1일 노출량인 PDE 및 PIE를 산출한다. 본 연구를 진행하면서 실제로 측정한 작업조건을 근거로 보면, 살포액 500 L를 살포하는데 동력분무기는 약 1시간이 소요되고, 살포액 조제는 농약원제의 희석 시간 약 5분 및 이동 시간을 포함하여 약 20분이 소요되었다. 따라서 1일 농약처리 작업 시간을 약 6시간으로 가정하였을 때, 동력분무기를 이용한 살포작업은 1일에 최대 5회, 살포액 조제도 최대 5회 가능하였다. 따라서 PDE와 PIE는 포장에 따라 1회 조제 또는 1회 살포 작업 시 발생하는 피부 및 호흡 노출량과 1일 최대 조제 및 살포 작업횟수를 고려하여 산출하였다(Table 6).

살포액 조제의 경우 PDE는 $92.7 \pm 2.9 \text{ mg/day}$ (사과), $22.5 \pm 7.5 \text{ mg/day}$ (오이) 및 $119.9 \pm 33.3 \text{ mg/day}$ (고추)로 실내인 오이포장에서 가장 낮았고 PIE의 경우 $0.02 \pm 0.02 \text{ mg/day}$ (사과), $0.26 \pm 0.24 \text{ mg/day}$ (오이) 및 $0.01 \pm 0.01 \text{ mg/day}$ (고추)로 오이포장에서 가장 높았다. 살포의 경우, PDE는 $219.4 \pm 65.3 \text{ mg/day}$ (사과), $283.6 \pm 173.5 \text{ mg/day}$ (오이) 및 $424.6 \pm 70.1 \text{ mg/day}$ (고추)로 고추포장에서 타 포장보다 약 2배 높았으며(Table 6), 살포자의

Table 5 Inhalation exposure during mixing/loading and application

Fields	Inhalation exposure amount (μg)		Inhalation exposure rate ($\mu\text{g/h}$)	
	Mixing/loading	Application	Mixing/loading	Application
Apple	4.0 ± 4.9	0.4 ± 0.6	59.5 ± 74.4	0.4 ± 0.6
Cucumber	52.7 ± 48.9	23.2 ± 12.4	632.5 ± 587.2	23.2 ± 12.4
Green pepper	1.5 ± 2.2	0.2 ± 0.1	30.8 ± 43.5	0.2 ± 0.1

*Mean \pm SD ($n=2$).

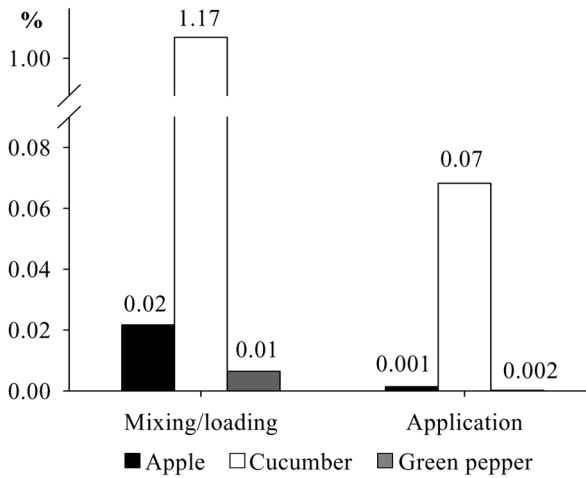


Fig. 4 Ratio of inhalation exposure to dermal exposure during mixing/loading and application.

PIE는 0.003 ± 0.004 mg/day (사과), 0.19 ± 0.10 mg/day (오이) 및 0.001 ± 0.000 mg/day (고추)로 살포액 조제의 경우처럼 오이 시설포장에서 가장 높았다.

PDE에 대해 의복 및 피부 침투율을 고려하여 계산한 IDE 및 PIE를 합하여 AQE을 계산하여 농작업자의 thiophanate-methyl 위해성을 평가하였다(Table 6). 살포액 조제 시, AQE는 0.1 ± 0.0 mg/day (사과), 0.3 ± 0.3 mg/day (오이) 및 0.1 ± 0.0 mg/day (고추)로써 PDE 또는 IDE 경우와는 상이하게 오이 시설포장에서 타 포장보다 약 3배 높은 AQE를 보였다. 그 이유는 PIE 때문인데, 사과 및 고추포장에서 조제작업자의 IDE가 오이 시설포장보다 약 4–5배 높았지만, 오이 시설포장의 PIE가 타 포장의 PIE보다 13–26배 높게 산출됨에 따라 오이포장 작업자의 AQE값이 가장 높게 되었다. 따라서 조제 작업자의 PIE가 AQE의 90% 이상을 차지하여 실내 하우스의 경우 조제 시 흡입에 의한 노출이 중요한 노출 경로임이 확인 되었다(Fig. 5). 위해 평가에서 조제 작업 시 모든 포장 작업자의 MOS값이 1보다 크게 관찰되어 위해영향 가능성은 낮았다. 하지만, 조제

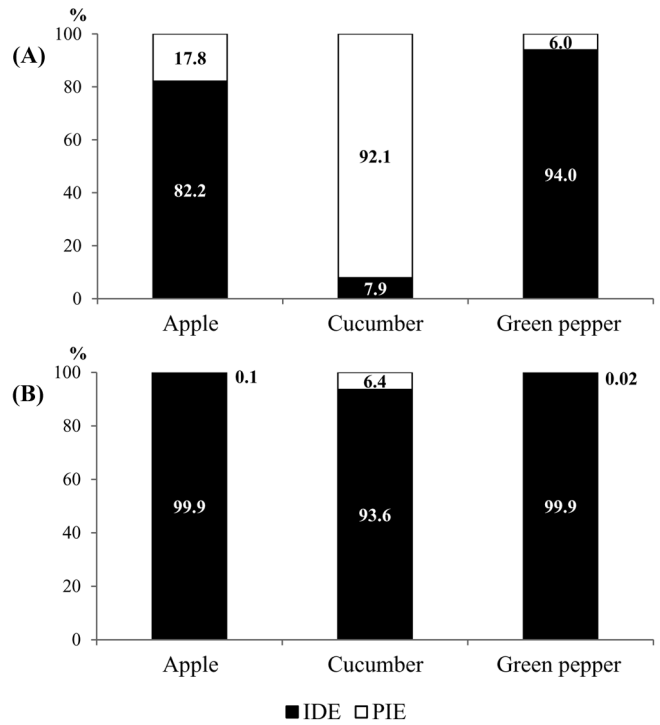


Fig. 5 Contribution of IDE and PIE to AQE during mixing/loading (A) and application (B). IDE Internal potential dermal exposure, PIE potential inhalation exposure, AQE absorbable quantity of exposure.

작업 시 피부노출은 우발적으로 작업자의 손을 통해 발생하므로 작업 시 반드시 보호장갑을 착용하고 농약원제 또는 조제액이 오염되지 않도록 작업자가 주의해야 하며, 오이 하우스의 경우 마스크를 비롯한 호흡보호장비가 절대적으로 필요할 것으로 사료된다.

농약을 살포할 경우, AQE는 2.2 ± 0.7 mg/day (사과), 3.0 ± 1.8 mg/day (오이) 및 4.2 ± 0.7 mg/day (고추)이었으며 고추포장에서 가장 높은 노출을 보였고 MOS값이 1.3 ± 0.2 로 위해 가능 수준인 MOS값 1에 근접하였다. 나머지 포장에서 농약을 살포할 경

Table 6 AQE and MOS during mixing/loading and application

Operator	PDE ¹⁾ (mg/day)	EDE ²⁾ (mg/day)	IDE ³⁾ (mg/day)	PIE ⁴⁾ (mg/day)	AQE ⁵⁾ (mg/day)	MOS ⁶⁾
Mixer/loader						
Apple	92.7±2.9	0.9±0.0	0.1±0.0	0.02±0.02	0.1±0.0	51.2±12.4
Cucumber	22.5±7.5	0.2±0.1	0.02±0.01	0.26±0.24	0.3±0.3	32.0±28.2
Green pepper	119.9±33.3	1.2±0.3	0.1±0.0	0.01±0.01	0.1±0.0	44.6±7.8
Applicator						
Apple	219.4±65.3	21.9±6.5	2.2±0.7	0.003±0.004	2.2±0.7	2.7±0.8
Cucumber	283.6±173.5	28.4±17.4	2.8±1.7	0.19±0.10	3.0±1.8	2.3±1.4
Green pepper	424.6±70.1	42.5±7.0	4.2±0.7	0.001±0.000	4.2±0.7	1.3±0.2

¹⁾Potential dermal exposure, on assumption of working number: mixing/loading and application are conducted 5 times a day with power sprayer.
²⁾External potential dermal exposure, on assumption of 1% (mixing/loading) or 10% (application) cloth penetration rate.
³⁾Internal potential dermal exposure, on assumption of 10% skin absorption rate.
⁴⁾Potential inhalation exposure, on assumption of working number: mixing/loading and application are conducted 5 times a day with power sprayer.
⁵⁾Absorbable quantity of exposure, calculated as AQE = IDE + PIE.
⁶⁾Margin of safety, calculated as MOS = $0.08 \text{ mg/kg/day} \times 70 \text{ kg} / \text{AQE} \times 1$.
 *Mean ± SD (n = 2).

우는 MOS값이 약 2로서 고추포장 작업자보다는 위해 영향 가능성이 낮았다. 농약 살포 시 PIE는 시설재배인 오이포장의 경우 예상대로 상당히 증가하여 AQE의 6.4%에 달하였고, 사과 및 고추 포장과 같은 야외 포장에 비해 약 60–200배에 해당하여 실내의 경우 호흡노출의 중요성을 다시 확인하였다(Fig. 5). 따라서, 포장의 특성에 따라서 중요한 노출 경로가 확인되었으며, 농약 살포액을 조제하거나 농약을 살포할 경우에는 마스크를 비롯한 호흡보호장비, 불투과성 보호장갑 및 보호복을 반드시 착용하여 피부노출과 호흡노출 가능성을 줄이는 안전조치가 필요하다. 특히 안전역이 위해 가능 수준인 MOS값 1에 근접한 고추포장은 위해 가능성의 감소를 위해 1일 5회 작업대신 4회 정도 작업(MOS=1.7±0.3)을 추천한다.

초 록

본 연구에서는 고추, 오이 및 사과 포장에서 thiophanate-methyl 수화제 살포액 조제 시와 동력분무기를 통한 농약 살포 시 농작업자의 노출 및 위해 평가를 수행하였다. 폐치, 장갑, 양말, 마스크를 통한 피부노출 측정법과 공기펌프와 고체흡착관을 이용한 호흡노출 측정법을 사용하였으며, 시험 전에 유효성을 모두 검증하였다. 살포액 조제 시, 피부 노출량은 24.0±6.7 mg (고추), 4.5±1.5 mg (오이) 및 18.5±0.6 mg (사과)이었으며, 조제액 농약 유효함량 대비 평균 피부 노출수준은 0.007% (고추), 0.001% (오이) 및 0.005% (사과)수준이었다. 조제 시 주요 노출부위는 손으로 전체노출의 78–92%이었다. 농약살포 시, 작업자의 노출량은 84.9±14.0 mg (고추), 34.0±20.8 mg (오이) 및 30.7±9.1 mg (사과)으로, 살포된 유효성분 함량 대비 평균 노출 비율은 0.024% (고추), 0.016% (오이) 및 0.013% (사과)이었다. 사과포장에서 작업자의 주요 노출부위는 손이었지만 나머지 포장의 경우 주로 허벅지와 정강이에서 노출이 발생하였다. 호흡노출량은 살포액 조제 시 1.5±2.2 µg (고추), 52.7±48.9 µg (오이) 및 4.0±4.9 µg (사과)이었던 반면, 농약살포 시 0.2±0.1 µg (고추), 23.2±12.4 µg (오이) 및 0.4±0.6 µg (사과)이었다. 피부노출을 결정하는 주요 요인이 작물과의 접촉빈도, 잎 밀도, 살포 습관, 작업 형태, 작업 환경인 반면, 호흡노출의 경우 작업 환경, 특히 바람으로 판단되었다. 위해 평가 결과, 모든 경우에서 안전역이 1이상으로 위해 가능성은 낮았지만, 고추포장에서 농약을 살포할 경우 안전역이 1에 근접하였다.

Keywords 고추 · 노출 · 농작업자 · 사과 · 오이 · thiophanate-methyl

감사의 글 본 논문은 농촌진흥청 공동연구사업(과제번호: PJ905004)의 지원 및 Brain Korea 21 사업지원에 의해 이루어진 것임.

References

- Baharuddin MRB, Sahid IB, Noor MABA, Sulaiman N, and Othman F (2011) Pesticide risk assessment: A study on inhalation and dermal exposure to 2,4-D and paraquat among Malaysian paddy farmers. *J Environ Sci Health Part B* **46**, 600–7.
- Byoun JY, Choi H, Moon JK, Park HW, Liu KH, Ihm YB et al. (2005) Risk assessment of human exposure to methidathion during harvest of cucumber in green house. *J Toxicol Pub Health* **21**, 297–301.
- Calumpang SMF and Medina MJB (1996) Applicator exposure to imidacloprid while spraying mangoes. *Bull Environ Contam Toxicol* **57**, 697–704.
- Capri E, Alberici R, Glass CR, Minuto G, and Trevisan M (1999) Potential operator exposure to procymidone in greenhouses. *J Agri Food Chem* **47**, 4443–9.
- Choi H, Moon JK, Liu KH, Park HW, Ihm YB, Park BS et al. (2006) Risk assessment of human exposure to cypermethrin during treatment of mandarin fields. *Arch Environ Contam Toxicol* **50**, 437–42.
- EC (2005) Review report for the active substance thiophanate-methyl finalized in the standing committee on the food chain and animal health at its meeting on 15 February 2005 in view of the inclusion of thiophanate-methyl in Annex I of directive 91/414/EEC. European Commission, Belgium.
- Fenske RA and Day Jr EW (2005) Assessment of exposure for pesticide handlers in agricultural, residential and institutional environments. In *Occupational and residential exposure assessment for pesticides*, Franklin CA and Worgan JP (eds), John Wiley & Sons, Inc., 11–43, Westsussex, UK.
- Franklin CA (1985) Occupational exposure to pesticides and its role in risk assessment procedures used in Canada. In *Dermal exposure related to pesticide use*, Honeycutt RC, Zweig G, and Ragsdale NN (eds), American Chemistry Society **273**, 429–44, USA.
- Garrod ANI, Rimmer DA, Robertshaw L, and Jones T (1998) Occupational exposure through spraying remedial pesticides. *Ann Occup Hyg* **42**, 159–65.
- KCPA (2012) Agrochemical year book. Korea Crop Protection Association, Korea.
- Kim E, Lee H, Choi H, Moon JK, Hong S, Jeong M et al. (2011) Methodology for quantitative monitoring of agricultural worker exposure to pesticides. *Korean J Pest Sci* **15**, 507–28.
- Kim E, Lee H, Hong S, Park KH, An X, and Kim JH (2012a) Comparative exposure of operators to fenthion during treatment in paddy field. *J Korean Soc Appl Biol Chem* **55**, 827–30.
- Kim E, Moon JK, Choi H, Hong SM, Lee DH, Lee H et al. (2012b) Exposure and risk assessment of insecticide methomyl for applicator during treatment on apple orchard. *J Korean Soc Appl Biol Chem* **55**, 95–100.
- Kim E, Moon JK, Lee H, Kim S, Hwang YJ, Kim BJ et al. (2013) Exposure and risk assessment of operators to insecticide acetamiprid during treatment on apple orchard. *Kor J Hort Sci Technol* **31**, 239–45.
- Kim JH, Kim K, and Lee HG (1998) Measurement of human exposure to pesticide. *AgroBiotech* **5**, 72–6.
- Krieger RI (1995) Pesticide exposure assessment. *Toxicol Lett* **82**, 65–72.
- Krieger RI, Ross JH, and Thingsinthusak T (1992) Assessing human exposure to pesticides. *Rev Environ Contam Toxicol* **128**, 1–15.
- Lee KM, Min SY, and Chung MH (2000) A study on the health effects of pesticide exposure among farmers. *Korean J Rural Med* **25**, 245–63.
- Lewis RG (1976) Sampling and analysis of airborne pesticides. In *Air pollution from pesticides and agricultural processes*, Lee Jr RE (ed.), pp. 51–94. CRC Press, USA.
- Linch AL (1974) In *Evaluation of ambient air quality by personnel monitoring*. CRC Press, USA.
- Liu KH, Kim CS, and Kim JH (2003) Human exposure assessment to mancozeb during treatment of mandarin fields. *Bull Environ Contam Toxicol* **70**, 336–42.
- Machado-Neto JG (2001) Determination of safe work time and exposure control need for pesticide applicators. *Bull Environ Contam Toxicol* **67**, 20–6.
- Machera K, Goumenou M, Kapetanakis E, Kalamarakis A, and Glass CR (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, Kapetanakis E, Charistou A, Goumenaki E, and Glass RC (2002) Evaluation of potential dermal exposure of pesticide spray operators in greenhouses by use of visible tracers. *J Environ Sci Health B* **37**, 113–21.
- MHW (2009) Korea health statistics 2008: Korea national health and nutrition examination survey (KNHANES IV-2). Ministry of Health and Welfare, Korea.

- MHW (2010) Korea health statistics 2009: Korea national health and nutrition examination survey (KNHANES IV-3). Ministry of Health and Welfare, Korea.
- MHW (2011) Korea health statistics 2010: Korea national health and nutrition examination survey (KNHANES V-1). Ministry of Health and Welfare, Korea.
- Moon JK, Park S, Kim E, Lee H, and Kim JH (2013) Risk assessment of the exposure of insecticide operators to fenvalerate during treatment in apple orchards. *J Agri Food Chem* **61**, 307–11.
- OECD (1997) Guidance document for the conduct of studies of occupational exposure to pesticides during agricultural application (Series on testing and assessment No. 9). Organization for Economic Cooperation and Development, France.
- Oliveira ML and Machado-Neto JG (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**, 415–21.
- Ramos LM, Querejeta GA, Flores AP, Hughes EA, Zalts A, and Montserrat JM (2010) Potential dermal exposure in greenhouses for manual sprayers: analysis of the mix/load, application and re-entry stages. *Sci Total Environ* **408**, 4062–8.
- Ross JH, Driver JH, Cochran RC, Thongsinthusak T, and Krieger RI (2001) Could pesticide toxicology studies be more relevant to occupational risk assessment? *J Occup Hyg* **45**, S5–17.
- Stamper JH, Nigg HN, Mahon WD, and Nielsen AP (1988) Pesticide exposure to greenhouse foggers. *Chemosphere* **17**, 1007–23.
- Tomlin C (2009) In *The pesticide manual* (15th ed). British Crop Protection Council, UK.
- Tsakirakis A, Kasiotis KM, Arapaki N, Charistou A, Tsatsakis A, Glass CR et al. (2011) Determination of operator exposure levels to insecticide during bait applications in olive trees: Study of coverall performance and duration of application. *Int J Hyg Environ Health* **214**, 71–8.
- US EPA (1996) Occupational and residential exposure test guidelines (OPPTS 875. 1000, EPA 712-C-96-261), US Environmental Protection Agency, USA.
- Vidal JLM, Gonzalez FJE, Frenich AG, Galera MM, Aguilera PA, and Carrique EL (2002) Assessment of relevant factors and relationships concerning human dermal exposure to pesticides in greenhouse applications. *Pest Manag Sci* **58**, 784–90.
- Wolfè HR, Durham WF, and Armstrong JF (1967) Exposures of workers to pesticides. *Arch Environ Health* **14**, 622–33.