

생물학적 모니터링을 이용한 고랭지 배추 농작업의 피레스로이드계 살충제 노출평가

김하경¹ · 송재석^{2*} · 최홍순² · 유호영²

¹가톨릭 관동대학교 대학원, ²가톨릭 관동대학교 의과대학 예방의학교실

Evaluation of Exposure to Pyrethroid Pesticides in Highland Cabbage Farmers by Using Biological Monitoring

Ha Kyoung Km¹, Jae Seok Song^{2*}, Hong Soon Choi² and Ho Young Yu²

¹Department of Preventive Medicine, Graduate School of Catholic Kwandong University, Kangnung 210-702, South Korea

²Department of Preventive Medicine and Institute of Catholic Kwandong University, Kangnung 210-702, South Korea

(Received on November 26, 2015. Revised on March 24, 2015. Accepted on March 25, 2015)

Abstract This study was conducted to evaluate the use of biological monitoring to determine the factors that influence the effects of exposure to pyrethroid pesticides among highland cabbage farmers. Urine was collected from farmers who was cultivating Chinese cabbage in the relatively highground in Gangwon-do the morning following pesticide application and was analyzed for cis- and trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropane carboxylic acid (DCCA) and 3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-dimethyl cyclopropane carboxylic acid (DBCA). Factors affecting exposure to pesticides, such as wind speed, spraying location, and the use of protective gear, were also investigated. Statistical analysis was performed by the Kruskal-Wallis test. Our analysis indicated that highland cabbage farmers were exposed to a higher level of pesticides than the general public or other types of farmers. When the wind speed was low, workers who sprayed pesticides were exposed to a higher level of pesticides compared to the exposure level in an assistant. However, there was no difference in exposure between the two when wind speed was high.

Key words biological monitoring, highland cabbage farmer, pyrethroid pesticide

서 론

농약의 사용은 농작물의 생산량 증가를 가져왔지만 반면 농약으로 인한 건강장해에 대한 관심도 증가시켰다. 더욱이 지구온난화는 곤충매개성 질환의 증가와 함께 농약 사용량의 증가가 이루어질 것이라고 예상되어지면서 농약의 건강장해에 대한 관심은 더욱 커지고 있다.

농약의 만성 중독에 대해서는 아직 많은 논란이 있다. 농약의 만성 중독에 관한 역학적 연구를 진행하기 위해서는 농약의 노출 평가가 매우 중요한 역할을 한다. 농약의 노출

을 평가하기 위해서는 농약의 노출 특성을 파악해야 한다. 농약의 노출 특성은 다음과 같은 것을 생각할 수 있다. 첫째, 농약 노출은 매우 다양한 경로로 이루어진다. 특히, 증기압이 낮고 피부 흡수가 가능하다는 농약의 화학적 특징 때문에 가스상 포집만으로는 농약의 노출을 정확히 평가하기 어렵다. 둘째, 농약은 농약 살포작업 이외에도 노출이 가능하다. 즉, 농약 살포 이후 후속 작업 등에서도 충분히 건조되지 않은 농약에 의한 의한 피부 노출이 가능하다. 셋째, 다양한 노출 경로가 있기 때문에 농약 노출에 영향을 미칠 수 있는 매우 다양한 요인이 존재한다(Jung, 2004).

농약의 노출을 평가하기 위한 방법은 다양하지만, 대표적으로 간접적인 방법을 이용하는 것과 직접적인 방법을 이용하는 것이 있으며, 직접적인 평가방법으로는 외적노출량을

*Corresponding author

Tel: +82-33-649-7469, Fax: +82-33-641-1074

E-mail: songjs@cku.ac.kr

평가하는 방법과 내적 노출량을 평가하는 방법을 생각할 수 있다.

외적 노출량을 평가하기 위한 방법으로는 OVS II를 이용한 기증노출 평가가 있으나 이는 가스상의 농약을 측정하는 것이기 때문에 농약의 낮은 증기압을 감안하면 과소추계되는 문제가 있다. 또 하나는 패치를 이용하여 피부 노출량을 측정하는 방법이 있다. 이 방법은 피부 노출량을 정확하게 파악할 수는 있으나 직접 농작업자를 대상으로 하여 실제 농약 살포 작업시의 노출량을 측정하는 방식으로서 시간과 비용이 많이 소요되어 통계적 검정력을 요구하는 역학연구에서 많은 사람을 대상으로 수행하기에는 어려움이 있다. 반면, 내적 노출량을 평가하기 위해서는 생물학적 모니터링 기법을 이용한다.

농약의 간접노출 측정은 많은 대상자를 대상으로 자료를 얻을 수 있어 역학연구에서 통계적 검정력을 높일 수 있다는 장점이 있다. 현재 가장 많이 사용하는 방법은 미국의 AHS (Agricultural Health Study)에서 사용하는 조사표를 이용하는 것으로 농약살포시간, 단계별시간, 보호구 착용 등을 이용하여 농약 노출량을 산출한다. 그러나 미국의 농약 살포는 우리나라와는 많이 다르기 때문에 우리나라 현실에 맞는 농약노출 평가 방법이 필요하다고 할 수 있다.

피레스로이드계 살충제는 체내에서 3-Phenoxybenzoic acid (3-PBA)로 공통 대사되며 deltamethrin은 3-PBA 이외에 cis-3-(2,2-Dibromovinyl)-2,2-dimethyl cyclopropane carboxylic acid (cis-DBCA), cypermethrin, permethrin은 cis-and trans-3-(2,2-Dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropane carboxylic acid (cis-and trans-DCCA)로 대사된다(Angerer et al., 1997). 살충제의 생물학적 모니터링은 위의 대사산물을 소변시료를 이용하여 노출을 평가한다.

피레스로이드계 살충제는 반감기가 짧다. 피레스로이드계 살충제에 노출된 작업자의 소변을 분석한 결과 대사물질의 반감기는 1.8일 정도이며 체내에서 완전히 배설되는데 걸리는 시간은 4일 이내로(Aprea, 1997) 인체 내 잔류성은 낮지만 반복적으로 노출되는 작업자들에 대한 만성독성은 많은 연구가 이루어지지 않았다.

피레스로이드계 농약을 대상으로 생물학적 모니터링 연구를 살펴보면 deltamethrin을 대상으로 살포자 15명을 대상으로 소변 분석한 결과 소변중 3-PBA $467 \pm 2.4 \mu\text{g/g creatinine}$ 이었다(Seo, 2007). 그러나 기존의 연구에서는 생물학적 모니터링은 노출정도나 수준을 평가하기 위해서 사용되었고, 노출에 영향을 미치는 요인에 대한 평가는 없었다. 농약 살포작업은 지역적, 농산물별로 매우 다양한 특성을 가지고 있으며 동일한 살포작업에서도 풍속이나 역할 등에 따라 노출 정도의 차이를 볼 수 있다.

본 연구는 상대적으로 농약을 많이 살포하는 고랭지 배추 농작업자를 대상으로 하여 피레스로이드계 살충제의 노출에



Fig. 1. The pesticide spraying work.

영향을 미치는 요인을 생물학적 모니터링을 이용하여 평가하기 위하여 수행되었다.

재료 및 방법

실험 재료

피레스로이드계 대사물질인 cis-and trans-3-(2,2-Dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropane carboxylic acid (cis-and trans-DCCA; 99%, Cambridge isotope), cis-3-(2,2-Dibromovinyl)-2,2-dimethyl cyclopropane carboxylic acid (cis-DBCA; 99%, Dr. Ehrenstorfer)를 사용하였다. 기타 유도체 시약인 MTBSTFA (98%, TCI)를 사용하였다.

실험 방법

소변시료채취

소변시료는 강원도 태백시에 위치한 원동 마을 11가구가 고랭지 배추를 경작하고 있었는데 이중 4가구는 농약살포작업을 전문적으로 하는 사람들에게 용역을 주어 살포하는 경작자이므로 대상에서 제외하기로 하였고, 3가구는 타 지역에 경작지가 있어서 샘플링에서 제외 시켰다. 따라서 배추 농작업자 노출평가는 4가구 11명을 대상으로 평가 하였다.

농약은 시료채취에 앞서 해당 농가에서 사용하고 있는 농약의 종류, 살포방법 그리고 살포시간 등을 사전에 조사하였다. 농약의 평가는 살포자, 보조자1, 보조자2, 상황에 따라 보조자 3명을 대상으로 실시하였으며, 시료 채취는 살포 당일 농가에 방문하여 살충제 농약성분을 확인한 후 피레스로이드계 성분을 함유한 대상자에게만 소변 컵을 제공하여 살포 다음날 아침 첫 소변을 받아 분석에 사용하였다.

피레스로이드계 대사물질의 전처리 방법

피레스로이드계 대사물질 분석방법은 Schettgen 방법을 그대로 사용하였다(Schettgen et al., 2002). 전처리 방법은 소변 시료 10.0 mL를 screw cap tube에 취한 다음 HCl (37%) 1 mL, 내부표준물질 2-PBA (1 mg/l) 100 μl 를 첨가하여 water bath에서 90°C, 1시간 동안 가수분해한 후 상온

에 식혔다. 추출용매 n-hexane 5 mL를 넣고, 10분 동안 흔든 후 원심분리(1500 g × 5 min)하여 상층액을 다른 시험관에 옮겼다. 다시 n-hexane 5 mL를 넣고 재추출하여 상층액을 취하였다. 두 번의 추출과정에서 얻은 유기용매층을 시험관에 담아 N₂ 가스로 완전히 건조하였다. 다시 toluene 50 µl, MTBSTFA 10 µl를 첨가한 후 증탕에서 70°C, 45분 동안 유도체 시킨 후 상온에서 식혔다. 반응액 중 2 µl를 GC/MSD로 분석하였다.

실험기기 및 분석조건

본 실험에 이용된 분석기기는 Hewlett-Packard 5890 Gas Chromatograph (GC)에 direct interface로 연결된 HP 5973 Mass Spectrometer이고, 시료주입은 HP 7673A Autosampler를 사용하였다. 전처리 장비는 유도체화 과정에 사용된 water bath는 Mono-Tech MSB-30R을 사용하였고, 시료를 농축시키기 위해 EYELA사의 MGS-2200를 사용하였다. 본 연구에 사용되었던 전반적인 GC/MSD의 분석조건은 Table 1, 2와 같다.

GC-MSD에서 ion mass중 밀집된 ion이 가장 큰 abundance를 나타내고 있지만 정성 분석시 크로마토그램의 최적의 분

Table 1. Retention time and fragment ions of pyrethroid metabolites

No	tert-Butyl-dimethylsilyl derivatives of	Retention time (min)	Detected masses (m/z)
1	cis-Cl ₂ CA	12.23	<u>265</u> , 225, 128
2	trans-Cl ₂ CA	12.43	<u>265</u> , 225, 128
3	Br ₂ CA	14.20	<u>355</u> , 115, 253
4	2-PBA	16.76	<u>271</u> , 211, 197

Table 2. The operating conditions of GC/MSD for pyrethroid pesticides

Description		Conditions
Detector Temp		280°C
Injector Temp		250°C
Injection volume		2 µl
Column		Rtx 65 (30 m × 0.25 × 0.25 µm)
Gas flow rate		1 ml/min
Oven Temp		80°C, 1 min, 10°C/min to 150°C, 1 min and 15°C min to 300°C for 6 min
Scan		1.2 scan/sec
Electron Impact		70 ev
MS range		50-500
Solvent delay		5 min
Split ratio		splitless
Group	Start Time (min)	Selected Ion (m/z)
1	12.00	265
2	14.00	355
3	16.00	271, 211

리도를 위해 선택적으로 이온을 설정하여 분석하였다.

통계분석방법

본 연구의 대상자수는 11명으로 모수적인 통계 방법을 사용하기는 어렵다. 그래서 비모수분석 방법인 Kruskal Wallis 분석을 이용하였다. 통계처리는 SAS ver 9.3을 이용하였다.

결과 및 고찰

피레스로이드계 Chromatogram

실험 재료 및 방법에서 제시한 분석조건에 따라 추출한 후 GC/MSD로 분석한 결과 각각의 머무름시간과 크로마토그램은 Fig 2와 같다. 피레스로이드계 대사물질인 cis-DCCA, trans-DCCA, DBCA는 각각 12.16, 12.37, 14.13 분에 검출되었다.

생체시료 분석결과

생체시료 분석결과 생물학적 모니터링은 노출 평가에서 내적 노출을 평가하기 위하여 많이 사용되고 있다. 농약에 대한 국민적 관심은 높아지고 있지만 농약에 의한 만성 건강장애에 관한 연구는 많지 않다. 농약의 만성 건강장애에 대한 연구를 시행하기 위해서는 노출 평가가 매우 중요하다. 그러나 농약의 노출 평가는 농약의 노출 경로가 매우 다양하기 때문에 정확한 평가가 매우 어렵다.

농약과 같이 피부흡수가 많은 유해인자의 경우, 전체 노출량을 평가하기 위해서는 생물학적 모니터링이 매우 중요한 역할을 한다. 그러나 현재 농약의 노출 평가를 위한 생물학적 모니터링에 대한 연구는 국내외에서 많지 않은 형편이

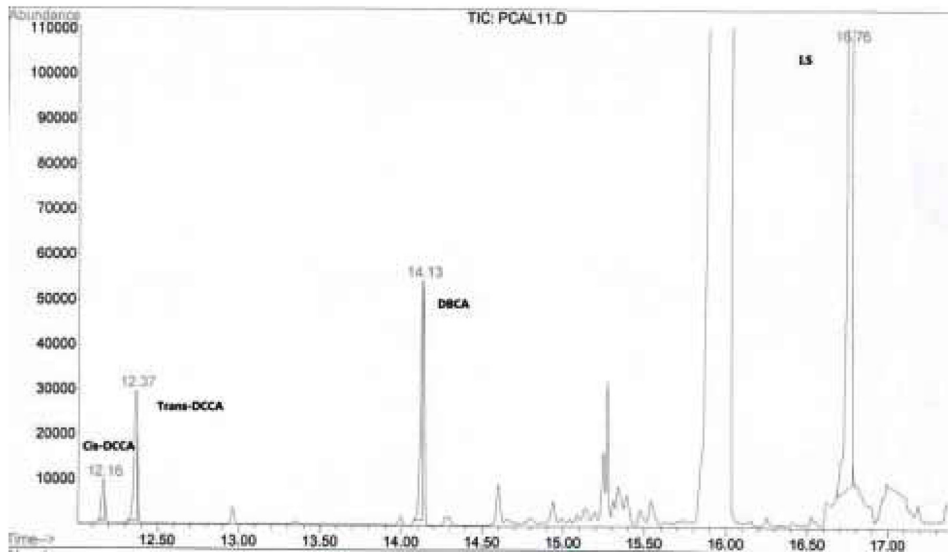


Fig. 2. The chromatogram of pyrethroid pesticide metabolite.

다. 농약은 살포방법에 따라 노출량이 다르다. 본 연구에서는 우리나라에서 현재 가장 많이 사용하고 있는 동력형 분무기를 사용하는 농작업자를 대상으로 진행하였다. 동력형 분무기를 이용한 농약 살포작업은 살포자와 2-3인의 보조작업자로 구성된다. 농약 살포작업의 경우, 농약이 피부로 흡수가 많이 되기 때문에 보조자가 살포자보다 노출이 많을 것이라고 생각되지만 아직 실증적인 연구는 없는 형편이다.

본 연구는 피레스로이드계 살충제의 노출특성에 관련된 요인을 보기 위하여 강원도 고랭지 지역의 1개 마을에서 농약노출과 관련된 요인과 이에 의한 노출량을 생물학적 모니터링을 이용하여 평가하였다.

피레스로이드계 살충제는 카르복실산과 페녹시벤조익산의 에스터 결합으로 이루어져 있으며, 체내에서 esterase에 의하여 에스터 결합이 끊어져서 카르복실산은 살충제의 종류에 따라 cis-, trans- DCCA, DBCA 로 대사되며 페녹시벤조익산의 경우에는 3-PBA와 F-PBA로 각각 대사된다. 본 연구의 대상마을에서는 다양한 피레스로이드계 살충제가 사용되었기 때문에 본 연구에서는 카르복실산의 대사체인 cis-, trans- DCCA, DBCA를 모두 합하여 전체 피레스로이드계 살충제의 대사물질로 계산하였다.

본 연구에서는 강원도 태백시에 소재한 원동마을을 대상으로 고랭지 배추작물 재배시 피레스로이드계 농약을 대상으로 소변내 각각의 대사물질을 분석하여 고랭지 배추 작업자들의 농약노출평가를 실시하였다.

배추 작물은 모두 동력형 핸드스프레이 살포방식으로 농약을 살포하고 있었다. 농약 종류는 살충제, 살균제를 포함하여 10가지 이상을 혼용하여 사용하고 있었다. 강원도에서 발간한 고랭지 밭 농업인 설문조사 결과 보고서에 따르면 배추 작업시 농약 혼용률은 전체 응답자중 2종류 혼합이

14.8%, 4종류 혼합이 22.2% 그리고 5종류 이상 혼용한다고 답한 경우가 44.4%로 조사되었다(Kang Won, 2006). 또 다른 연구에서는 많은 응답자들이 동일 농약을 3년 이상 (39.2%) 사용하고 있으며, 45.6%가 기준량 이상의 농약을 살포하고 있다고 응답하였다(Kim et al., 2002). 그러나 실제 원동 마을 11가구를 대상으로 전수 조사시 5종류 이상 혼용해 사용하는 경우가 대부분 이었고, 동일 농약을 해마다 반복적으로 사용되고 있었다.

분석결과, 고랭지 배추 작업에서 노출되는 피레스로이드계 살충제의 대사체량은 평균 70.09 $\mu\text{g/g creatinine}$ 으로 일반 농작업자에서 검출되는 대사체 양인 35.48 $\mu\text{g/g creatinine}$ 보다 높았다. 또한 일반인 4.59 $\mu\text{g/g creatinine}$ 와 비교하면 14배 이상 많이 노출되는 양상을 보였다(Table 3).

농약은 농작물이나 지역적으로 매우 다양한 노출 특성을 가지고 있다. 그러므로 본 연구는 유사한 농약 사용 특성을 보이는 1개 지역을 대상으로 진행하였다. 이에 따라 대상자 수는 작지만 통제해야 할 다른 변수를 줄였기 때문에 연구의 정밀성은 더 높다고 할 수 있다.

조사자의 역할과 풍속에 따른 소변중 피레스로이드계 살충제의 대사물질을 분석한 결과 풍속이 1 m/sec로 부는 경우에는 살포자가 가장 많이 노출되었으나 풍속이 3 m/sec의 경우에는 살포자와 보조자의 차이가 없었다(Fig. 3). 이는 바람이 적게 부는 경우에는 직접 농약을 살포하는 살포자가 보조자 보다 더 많이 농약에 노출되지만, 바람이 많이 부는 경우에는 살포되는 농약이 바람에 날려서 보조자도 농약에 많이 노출된다고 해석할 수 있다. 그러나 이 결과는 통계적 유의성은 없었는데, 이는 연구대상자수가 작아서 통계적 검정력이 떨어져서 발생하는 것으로 추후 더 많은 농약살포자를 대상으로 하는 연구가 필요하다고 할 수 있다.

Table 3. The results of biological monitoring of pyrethroid pesticide & related factors

id	Metabolite (µg/g creatinine)	Spray time (min)	Insecticide volume (ml)	Wind speed (m/sec)	Role (1=worker, 2,3,4=assistant)	Cap	Mask	Glove	Rubber glove	Boots	Apron	Water proof pants
1	82.16	120	700	1	1	0	1	0	0	1	0	1
2	57.95	120	700	1	2	1	1	0	1	1	0	1
3	23.97	120	700	1	3	1	1	1	0	1	0	1
4	25.32	120	700	1	4	1	0	0	0	1	0	1
5	16.55	60	1500	3	1	1	0	0	0	1	0	0
6	8.27	60	1500	3	2	1	0	1	0	1	1	0
7	26.49	60	1500	3	3	1	0	0	1	0	0	1
8	24.55	60	1500	3	4	0	0	0	0	0	0	0
9	533.10	90	3000	1	1	0	0	0	0	1	0	1
10	8.05	120	1000	3	1	1	0	1	0	1	0	0
11	5.91	120	1000	3	2	1	1	0	1	1	1	1

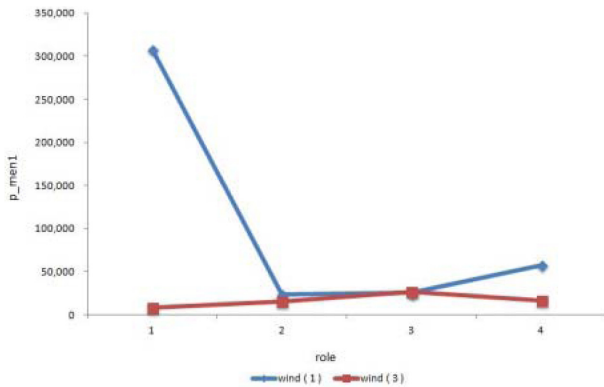


Fig. 3. The urine concentration of pyrethroid pesticide according to wind speed and role (1 : worker, 2, 3, 4 : assistant).

결론

본 연구는 대상자 수가 적어서 통계적 유의성을 나타내지 못했다고 하는 제한점을 가지고 있다. 연구결과에서 제시하지는 않았지만 보호장비의 착용갯수와도 음의 상관성을 보였지만(스피어만 상관분석, $r = -0.2203$) 통계적 유의성은 보이지 않았으며 보호구와 살포자 역할, 풍속 등을 통제하면 살충제 사용량과 양의 상관성을 보였으나 역시 통계적 유의성은 없었다. 그러나 전술한 바와 같이, 대상을 확대하게 되면 지역이나 농약 사용에 대한 다른 변수에 의한 영향을 배제할 수 없기 때문에 연구의 정밀성을 확보하기 위하여 연구대상을 한정하는 것이 중요할 수도 있다.

본 연구는 생물학적 모니터링을 이용하여 농약의 노출 패턴과 이에 영향을 미치는 요인을 분석하였다. 이러한 연구는 국내뿐만이 아니라 세계적으로도 처음 시도되었다고 하는 점에서 그 가치가 크다고 할 수 있다. 추후 좀 더 다양한 요인을 분석하기 위한 대규모 연구가 필요하다.

감사의 글

본성과물은 농촌진흥청 연구사업(세부과제번호: PJ01000 92015)의 지원에 의해 이루어진 것임

Literature cited

Angerer, J. and R. Ritter (1997) Dermination of metabolites of pyrethroids in humanurine using slid phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 695:217-226.

Aprea, C., Andrea Stridori and Gianfranco Sciarra (1997) Analytical method for the determination of urinary 3-phenoxybenzoic acid in subjects occupationally exposed to pyrethroid insecticides. *Journal of Chromatography B*, 695 227-236.

Chung Y. H. (2004) *Latest Pesticide Studies*. Seoul: Sigma press.

Gang Won Do (2006). Survey result report on highland farmers.

Kim S. M. (2002) Pesticide usage status of highland cabbage farmers in Gangwon-do. *Pesticide Science Journal*, 12:250-256.

Suh, J. C. (2007). Microanalysis of 3-phenoxybenzoic acid in urine and exposure analysis of pyrethroid-line pesticide spraying workers. *Pesticide Science Journal* 11:2.

Schettgen, T., H. M. Koch, H. Drexler and J Angerer (2002) New gas cheomatographic mass spectrometric method for the determination of urinary pyrethroid metabolites in environmental medicine. *Journal of Chromatography B* 778:121-130.

생물학적 모니터링을 이용한 고랭지 배추 농작업의 피레스로이드계 살충제 노출평가

김하경¹ · 송재석^{2*} · 최홍순² · 유호영²

¹가톨릭 관동대학교 대학원, ²가톨릭 관동대학교 의과대학 예방의학교실

요 약 본 연구는 상대적으로 농약을 많이 살포하는 고랭지 배추 농작업자를 대상으로 피레스로이드계 살충제의 노출에 영향을 미치는 요인을 생물학적 모니터링을 이용하여 평가하기 위하여 수행되었다. 강원도 고랭지 배추 작업을 하는 농업인을 대상으로 하여 농약 살포 다음날 아침 첫 소변을 받아서 요중 cis-, trans- DCCA, DBCA를 분석하였다. 농약 노출에 영향을 미칠 수 있는 요인으로는 풍속, 살포 위치, 보호구 착용 등을 조사하였다. 통계분석은 Kruskal Wallis로 시행하였다. 분석 결과, 고랭지 배추 작업자는 일반인보다 농약에 대한 노출이 많았으며, 풍속이 낮은 경우에는 살포자가 더 많이 노출되지만, 풍속이 높은 경우에는 살포자와 보조자간의 차이가 없었다.

색인어 고랭지 배추재배, 생물학적 모니터링, 피레스로이드 살충제