

Research Article



CrossMark

Open Access

방제복에 대한 농약의 체류성, 발수성 및 침투성 측정

김종환¹, 조유진¹, 송종욱¹, 김정한², 서종수^{1*}

¹안전성평가연구소 경남환경독성본부 환경독성연구센터, ²서울대학교 농업생명과학대학 응용생물화학부

Measurement of Retention, Repellency and Penetration of Pesticide for Protective Clothing

Jong-Hwan Kim¹, Yu-Jin Cho¹, Jong-Wook Song¹, Jeong-Han Kim², and Jong-Su Seo^{1*} (¹Environmental Toxicology Research Center, Gyeongnam Department of Environmental Toxicology and Chemistry, Korea Institute of Toxicology, Jinju 52834, Korea, ²Department of Applied Biology and Chemistry, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul 08826, Korea)

Received: 21 October 2016 / Revised: 3 November 2016 / Accepted: 11 November 2016

Copyright © 2016 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ORCID

Jong-Hwan Kim

<http://orcid.org/0000-0003-4966-154X>

Jong-Su Seo

<http://orcid.org/0000-0003-1595-1338>

Abstract

BACKGROUND: The personal protective equipments (PPEs) is the most important factor for reducing the pesticide exposure during the preparation and spraying of pesticides. This study was to investigate the retention, repellence and penetration of protective clothing of PPEs according to the ISO 22608 'Liquid penetration resistance-pipette test. Protective clothing for agriculture worker is very important for their health. However, test method for measurement of protective clothing is not presented in Korea.

METHODS AND RESULTS: In order to measure the retention, repellence and penetration of protective clothing, a apparatus for pipette method in accordance with the ISO Guideline was prepared. The test was conducted at 25±5°C, 60±10% of relative humidity and pipette applied to a apparatus was validated to take exact amount(0.2 mL). The retention, repellence and penetration of five types of protective clothing and one type of shirt were analyzed by GC/MS. Pendimethalin(5% a.i, emulsion) was used as a test

pesticide to measure above factors. The retention were less than 11.0% with the exclusion of two types(F4 and shirt) and the repellency was more than 67.0% with the exclusion of shirt material. The penetration was less than 5.4%, however, that of shirt was 66.7%.

CONCLUSION: This results indicated that all protective clothing were suitable to use as PPEs according to the criteria specified by ISO Guide 22608. However, shirt was not suitable due to high penetration. This test method established for measurement the retention, repellence and penetration of protective clothing will help to establish the test notice of pipette method.

Key words: Penetration, Pipette method, Protective clothing, Repellence, Retention

서론

농약은 농작물의 수급을 지속가능하기 위해 사용 될 수밖에 없는 화합물로서 전 세계적으로 매년 수백만 톤이 사용되고 있다. 농약의 사용은 병해충의 방제를 목적으로 사용하고 있지만, 농약에 장기간 노출되는 살포자에게는 매우 심각한 질환이나 사고의 위험성을 일으킬 수 있는 물질이기도 하다 (You, 2004).

농작업자에게 농약의 노출을 최소화시키기 위한 방제복 관

*Corresponding author: Jong-Su Seo

Phone: +82-55-750-3750; Fax: +82-55-750-3768;

E-mail: jsseo@kitox.re.kr

Table 1. Information of test pesticide

Product (Manufacture)	Formulation	Active ingredient (a.i %)	Viscosity (mPa · s)	Surface tension (dynes/cm)
Stomp (Hankooksamgong)	Emulsion	Pendimethalin (31.7%)	1.83	31.50

련연구는 농촌진흥청의 지원에 의해 수차례 진행되어 왔었다. 노지 고추 및 배 재배 농업인의 방제작업 중 chlorpyrifos, chlorothalonil 노출에 관한 연구(Kang *et al.*, 2004), 절화 장미 시설하우스에서 방제 작업시 농약의 피부노출 특성(Kim *et al.*, 2007), 기능성 농약방제복 개발을 위한 소재 및 성능에 관한 연구(Hwang *et al.*, 2007), 개발 과수용 농약방제복의 반복세탁에 따른 부위별 농약 방호성능의 변화(Shin *et al.*, 2011) 등이 있었다. 하지만, 이와 관련된 법규는 '농약 살포용 방제복 및 호흡보호구 규정(농림수산부 공고 제 87-7 호, 1987)'에 따라 방제복 및 개량마스크의 규격을 발표하였지만 현재는 사문화된 실정이다. 국외에서도 농약 방제복에 대한 연구와 방제복의 착용현황 그리고 방제복 착용의 필요성 및 착용률을 증진시키기 위한 연구가 진행되어 왔다(Besler and Stallones, 2003; Bhanti *et al.*, 2004). 이러한 다양한 방제복의 착용 및 농업인의 건강증진을 위한 연구가 진행되었음에도 불구하고 현실적으로 농작업자는 농약의 노출에 대한 심각성을 인지하고 있지 못하고 있는 실정이다. 농약의 노출은 급성농약중독 및 장기간의 직업적 노출로 인한 다양한 만성건강의 영향, 즉 악성종양, 신경정신과적 질환, 호흡기 질환, 생식기계 질환을 유발하고 있다(Lee, 2011). 최근에는 carbofuran이라는 카바메이트 살충제는 비호즈킨림프종, 뇌종양, 폐암을 발생시키고 alachlor라는 아세트 아닐라이드 제조제는 백혈병 발생 증가와 연관된 것으로 보고되고 있으며(Lee, 2010), Triazine 제조제 중 atrazine, simazine, propazine, terbutylazine, cyanazine 등의 농약들은 주로 전립샘암과 난소암 등과의 관련성이 있는 것으로 보고된 바 있다(Infante-Rivard *et al.*, 2007).

이러한 다양한 질환성 유발을 막기 위해서는 방제복의 착용이 필수적으로 이루어져야 한다. 농약의 침투경로 중 피부를 통한 인체침투가 전체 농약침투량의 87%를 차지하며(DeJonge *et al.*, 1985; Hwang *et al.*, 2008), 적절한 개인 보호장비의 착용은 농약의 혼합, 살포 및 취급 시에 농약의 침투를 방해하여 피부의 노출을 감소시킬 수 있으며, 다양한 질환들을 예방할 수도 있다(Shaw *et al.*, 2001). 미국의 EPA(Environmental Protective Agency)에서는 '작업자 보호기준(Worker Protection Standard: WPS)을 공포하여 농약보호 소재가 라미네이트, PVC, 고무 등으로 농약침투를 방어하도록 하여야 하고, 면이나 가죽소재는 사용하지 말 것을 명시하고 있으며(Baker *et al.*, 1996; Woodrow *et al.*, 1997), U.S. Department of Labor에서는 화학적 개인보호 의복으로 보호성능, 소재의 물리적 성능들(강도, 찢김, 뚫임, 잘림, 마찰, 세탁, 물리적 힘에 대한 저항, 극한 환경조건에서의 내구성, 유연성, 방염성 등)과 오염제거 용이성 등을 고려

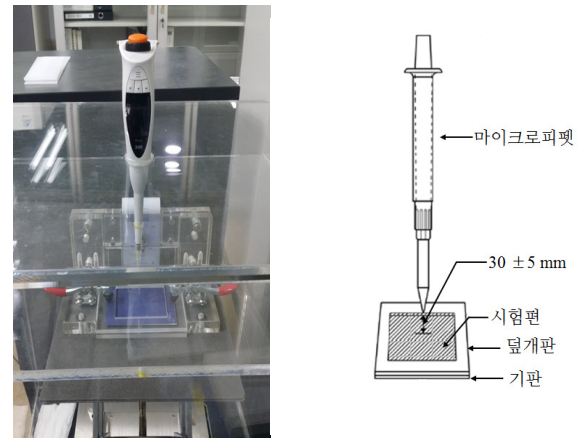


Fig. 1. Pipette test apparatus.

하여 보호복의 조건으로 제시하여 작업자의 보호의무를 규정하고 있다(Hwang *et al.*, 2008). 하지만, 농약 살포용 방제복은 농작업자 노출을 감소시키는 가장 중요한 요인이나 국내의 경우에는 현재 법규상으로 농약 방제복에 대한 규정을 공고하고 규제하고 있지 않으며 또한, 방제복에 대한 농약노출의 투과/침투 연구는 거의 전무한 실정이다.

따라서, 본 시험에서는 ISO 22608 'Liquid penetration resistance-Pipette test'에서 요구하는 피펫 시험법의 시험장치를 준비하고 국내 시판중인 5종의 방제복에 대해서 농약 살포자의 피부노출 가능성을 확인하는 농약에 대한 방제복의 체류성, 발수성 그리고 침투성을 측정하여 국제적인 지침서에서 요구하는 기준에 적합한지 확인하였으며, 또한 방제복을 착용하지 않을 경우를 대비하여 일반 shirt 재질에 대한 침투성 등을 확인하고 평가하였다.

재료 및 방법

시험농약 및 시약

방제복의 침투율 측정에 사용된 시험농약은 ISO/DIS 27065.2 Guideline(2015)에 따라 펜디메탈린 유제(Pendimethalin emulsion)를 구입하여 사용하였으며, 시험용액은 펜디메탈린 유제를 증류수로 5% a.i가 되도록 희석하여 사용하였다(Table 1). 분석에 사용된 농약표준품은 HPC Standards GmbH (Germany)로부터 구입하였으며, 시험에 사용된 acetone 및 water는 HPLC grade(Burdick & Jackson, Korea) 제품을 사용하였다. 분석장비는 Gas Chromatography-Mass Spectrometry (SCION SQ, Bruker, USA)을 사용하여 방제복의 침투성, 발수성 및 체류성을 측정하였다.

Table 2. Analytical method for pendimethalin

Instrument	Bruker, SCION SQ, USA (Software: MS workstation version 8.0)
Column	Bruker BP-5 ms, FS 30 m, 0.25 mm ID, 0.25 μ m
Injector temp.	250°C
Injection volume	1 μ L
Oven	170°C(2 min) \rightarrow 15°C/min \rightarrow 260°C(5 min)
Carrier gas	Helium(1.0 mL/min)
Ion mode	EI mode
Scan type	SIM
Quantitation ion	252.0 m/z
Transfer-line temp.	250°C
Source temp.	200°C

Table 3. Information of test material

Code No.	Quality of the material	Texture
F1 ^{a)}	Outshell-Nylon 100% Lining-Polyester 100%	Plain weave
F2	Polypropylene	Not applicable
F3	Outshell-Nylon 100% Lining-Polyester 100%	Plain weave
F4	Polyester 100%	Plain weave
F5	3 layer-non woven fabrics	Not applicable
Shirt	Polyester 65%+cotton 35%	Plain weave

^{a)} F means the abbreviation of Fabric

시험장치 및 시험조건

침투성 시험에 사용된 장치는 Fig. 1과 같으며, 피펫(Picus 300, Satorius, Germany)은 0.2 mL의 증류수와 시험용액을 각각 10반복 채취한 후 무게를 측정하였으며 허용오차가 2% 이내임을 확인하였다. 피펫 팁과 시험편의 차이가 30 \pm 5 mm가 되도록 하였으며, 시험장치 내의 시험온도는 25 \pm 5°C, 상대습도는 60 \pm 10%가 유지되도록 하였다.

분석법의 확립

농약표준품을 acetone으로 용해하여 1,000 μ g/mL의 stock solution을 만든 후, acetone을 사용하여 0.005, 0.01, 0.1, 0.5, 1.0 그리고 5.0 μ g/mL이 되도록 조제하였다. 조제된 혼합용액으로부터 일정량을 취하여 GC/MS에 주입하여 펜디메탈린에 대한 검량선을 작성하였으며, 분석방법은 Table 2와 같았다. 회수율 시험은 시험편(방제복 및 셔츠)과 흡습지(Benchkote[®] Plus, USA)를 8 \times 8 cm 크기로 각각 3장씩 준비하고 시험용액을 0.2 mL 처리한 후, 250 mL 삼각플라스크에 넣고 50 mL acetone을 가하여 210 rpm에서 30분간 진탕 추출하였다. 이 과정을 2반복 수행하였으며 각 유기용매를 합하여 acetone으로 100배 희석한 후, 일정량을 취하여 GC/MS로 분석하였다.

시험편의 선정

국내에 시판되고 있는 방제복 중 대표적으로 5종의 방제복과 일반셔츠 1종을 선정하여 농약의 발수성, 체류성 및 침투성을 확인하였다(Table 3).

체류성, 발수성 및 침투성 측정방법

시험편의 일부분을 무작위로(randomly) 8 \times 8 cm의 크기로 재단하고 흡습지 또한 8 \times 8 cm의 크기로 재단하여 시험 전 24시간 동안 시험조건(온도 25 \pm 5°C, 상대습도 60 \pm 10%)에서 conditioning 하였다. 시험용액(5% a.i)을 교반기로 잘 혼합한 후, 피펫으로 시험용액 0.2 mL을 취한 후 시험장치에 고정시켰다. 시험장치의 시험편 기관에 흡습지(침투성 확인용)과 그 위에 시험편이 오도록 한 다음 덮개판을 씌우고 피펫 팁 아래 중앙에 높은 후, 피펫 팁과 시험편의 거리가 30 \pm 5 mm가 되도록 조절하였다. 시험용액을 시험편에 5초 이내에 처리하고 시험용액이 닿지 않도록 시험편 입구를 100 \times 100 mm 투명필름으로 덮고 10분간 방치하였다. 10분 후 투명필름과 덮개판을 열고 핀셋을 이용하여 시험편 표면에 흡습지(발수성 측정용)를 올려둔 다음 덮개판을 덮었다. 2분 후, 덮개판을 열고 핀셋을 사용하여 3점의 층(흡습지(발수성 측정)-시험편(체류성 측정)-흡습지(침투성 측정))를 분리하였다. 각

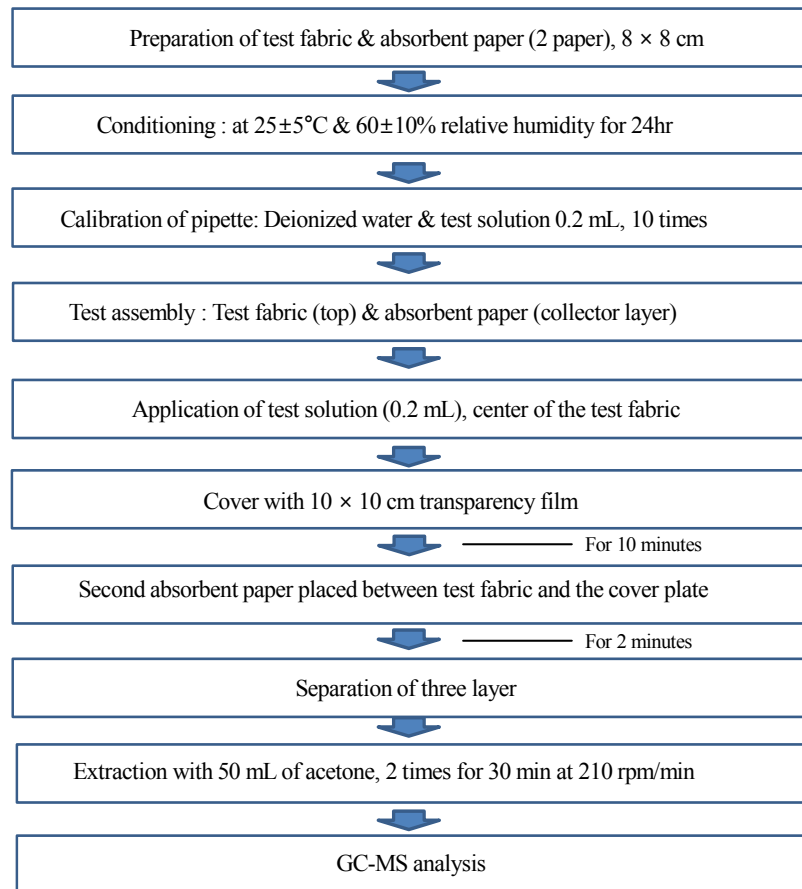


Fig. 2. Procedure of pipette method.

Table 4. The recovery results of pendimethalin for protective clothing and shirt by GC/MS

Code No.	Recovery (%) ^{b)}	SD ^{c)}	RSD (%) ^{d)}
F1 ^{a)}	104.6	2.6	2.5
F2	107.2	3.9	3.6
F3	101.9	3.0	2.9
F4	101.2	2.9	2.9
F5	104.0	8.2	7.9
Shirt	101.2	2.7	2.7

^{a)} F means the abbreviation of Fabric, ^{b)} Average of 3 replication, ^{c)} Standard deviation, ^{d)} Relative standard deviation(=SD/Average of 3 replication)

층을 절단하여 각각 250 mL 삼각플라스크에 넣고 50 mL acetone으로 210 rpm에서 30분 동안 진탕추출 하였다(2회 추출). 추출액을 합한 후, 부피를 측정하고 GC/MS를 이용하여 분석하였으며 이 때, 발수성 측정용 흡습지와 체류성 측정용 시험편은 acetone으로 100배 희석하여 분석하였다 (Fig. 2).

체류성, 발수성 및 침투성 계산방법

GC/MS 분석결과에 따라 추출효율, 발수성, 체류성 및

침투성은 다음의 공식에 따라 계산하였다.

- 추출효율(%) = $(m_{ap} + m_{pc} + m_{cl}) / m_t \times 100$
- 발수성(%) = $(m_{ap} / m_t) \times 100$
- 체류성(%) = $(m_{pc} / m_t) \times 100$
- 침투성(%) = $(m_{cl} / m_t) \times 100$

m_{ap} : 발수성 확인용 흡습지 내의 유효성분량(mg)

m_{pc} : 시험편 내의 유효성분량(mg)

m_{cl} : 침투성 확인용 흡습지 내의 유효성분량(mg)

m_t : 처리된 유효성분량(mg)

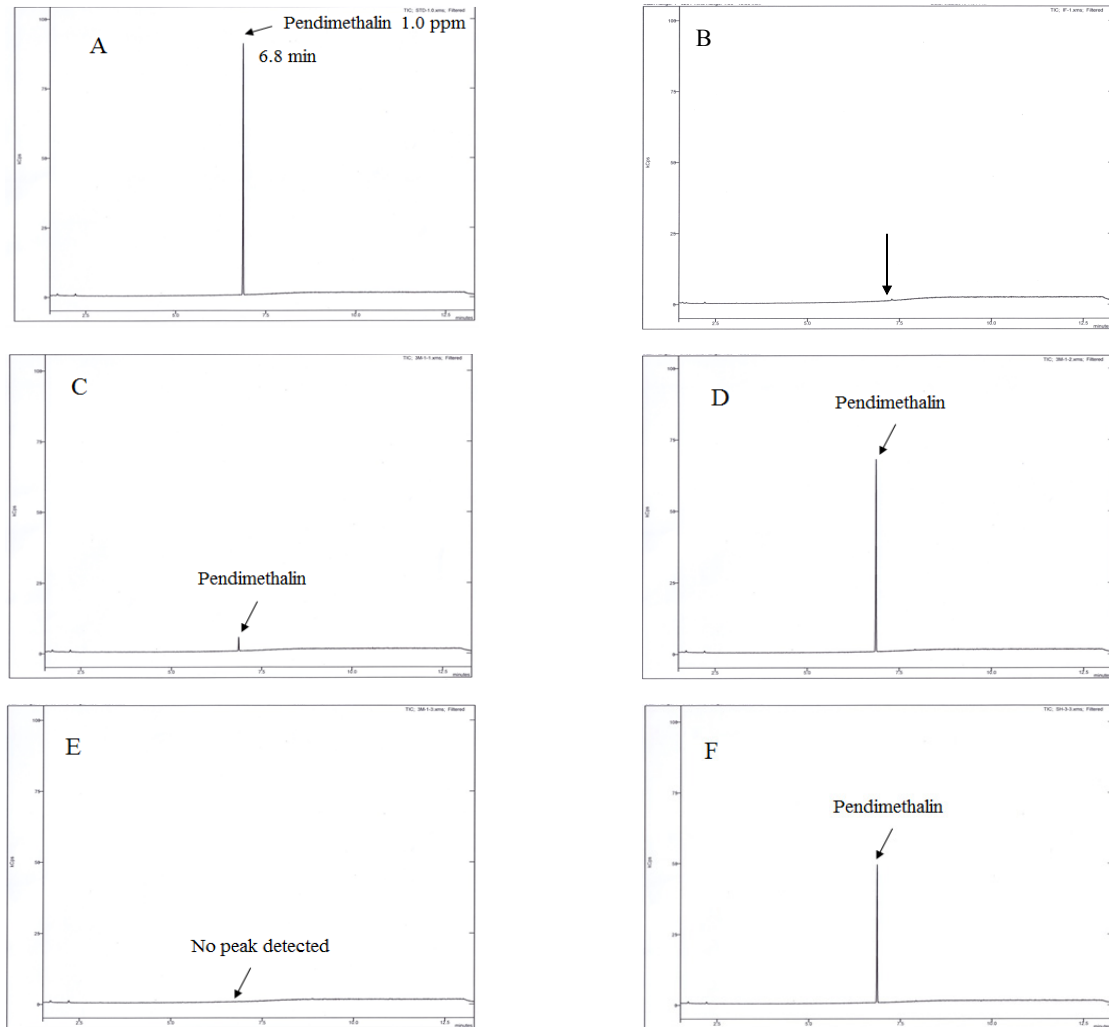


Fig. 3. Representative chromatograms of GC/MS.

(A: 1.0 mg/L of pendimethalin, B: Control of F2, C: Protective clothing of F2, D: Repellence of F2, E: Penetration of F2, F: Penetration of shirt)

결 과

Pendimethalin의 분석법 확립

GC/MS 분석 시 6농도에 대한 검량선의 회귀선식(r^2)은 0.999 이상으로 우수하였으며 시험물질의 머무름 시간 (retention time)에 불순물의 간섭은 확인되지 않았다 (Fig. 3). 분석장비에 대한 시험물질의 검출한계(S/N>3)는 0.002 mg/L이며, 정량한계(S/N>10)는 0.005 mg/L였으며, 3반복으로 수행한 6종 시험편의 회수율 시험은 101.2~107.2%의 범위로 ISO Guide 22608에서 요구하는 95% 이상의 범위에 만족하여 시험편의 체류성, 발수성 및 침투성을 측정하는데 적합한 분석법인 것으로 확인하였다(Table 4).

체류성, 발수성, 침투성의 측정결과

GC/MS 분석에 의한 시험결과를 Table 5와 같았다. 추출효율은 96.7~103.0%로 처리된 시험용액의 양은 대부분이 회수되었으며, 체류성(retention)은 F4와 shirt를 제외하고

모든 재질이 11.0% 이하의 낮은 비율을 보였고, 발수성(repellency) 또한 F4와 shirt를 제외하고 모든 재질이 86.7% 이상의 높은 비율을 나타내었다. 침투성은 shirt에서 62.0%였으며, 그 외 모든 재질은 5.4% 미만으로 낮은 침투성을 나타내었다(Table 5). 낮은 침투성과 높은 발수성은 비다공성 보호막(nonporous film)으로 구성된 방제복의 특수성에 따른 영향인 것으로 판단되며, 방제복이 아닌 일반재질로 구성된 shirt는 통풍이 상대적으로 높은 다공성 재질(porous material)로 구성된 조직이기 때문에 침투성이 높고 발수성이 낮은 것으로 사료된다(Shaw *et al.*, 2001).

결 론

ISO Guide 22608에서 제시하는 피펫 시험법을 적용하여 국내에 시판 중인 방제복들과 일반 shirt를 대상으로 체류성, 발수성, 침투성에 대한 시험을 한 결과, 대부분의 방제복들은 침투성이 0.0~5.4%로 매우 낮은 침투성을 보였으며 이 결과

Table 5. Measurement of retention, repellency, penetration and extraction efficiency by GC/MS

Code No.	Retention (%) ^{a)}	Repellency (%) ^{b)}	Penetration (%) ^{c)}	Extraction efficiency (%)
F1	11.0±2.6 ^{d)}	86.7±4.4	0.0±0.0	97.7
F2	4.9±2.2	98.1±3.3	0.0±0.0	103.0
F3	7.3±0.6	87.6±2.2	5.4±1.0	100.3
F4	32.6±12.0	67.0±11.5	0.1±0.0	99.7
F5	5.4±1.5	93.5±6.5	0.1±0.0	99.0
Shirt	34.2±8.2	0.5±0.2	62.0±9.2	96.7

^{a)} The act of keeping extra liquid, ^{b)} Resist the absorption or passage of water or other liquid, ^{c)} Process by which a pesticide moves through porous materials, ^{d)} Average of 3 replication and standard deviation

는 ISO Guide 22608에서 요구하는 침투성 허용기준에 적합하였으나(level 1:40% 미만), 일반 소재인 shirt는 매우 높은 침투성을 나타내어 농약살포 시 착용하였을 경우에 인체에 직접적으로 영향을 줄 수 있을 것으로 보이며, 침투성과 발수성의 일반재질과 다른 방제복의 차이는 보호필름의 코팅과 fabric의 비다공성/다공성 재질의 차이에 따라서 발생하는 것으로 판단되었다. 본 시험을 통해서 국내에 시판 중인 방제복의 침투성은 농약살포에 착용하기에는 적합한 것으로 확인되었지만, 방제복의 액체 침투성저항성 측정에는 소량의 농약으로 방제복 재질의 체류성, 발수성, 침투성을 측정하는 피펫법 외에 포장에서와 유사한 세기의 농약을 살포하여 측정하는 분무법(atomizer method, EN14786 method)이 있기 때문에 추가적으로 atomizer method에 따른 각 방제복의 침투성을 측정하고 시험방법에 따른 방제복의 침투성 결과를 비교 분석하여 국내 농약 방제복에 대한 적합성 유무를 판단할 필요가 있을 것으로 판단된다. 따라서, 본 시험은 국내기준에 적합한 농약 방제복에 대한 침투 저항성 최소성능한계 측정법의 고시제정에 필요한 기반을 마련하는데 도움을 줄 수 있을 것으로 사료된다.

요약

본 연구에서는 방제복의 액체침투저항성을 측정하는 방법 중 피펫법을 적용하여 국내 시판중인 5종의 방제복과 일반 shirt에 대해서 체류성, 발수성 그리고 침투성을 측정하였다. ISO 22608 Guideline 'Liquid penetration resistance-Pipette test'에서 요구하는 장치를 사용하였고 시험농약으로는 pendimethalin을 처리하여 GC/MS로 분석하였다. 5종의 방제복은 침투성이 0.0~5.4%로 매우 낮은 침투성을 보였으며 발수성은 67.0~98.1%로 농약이 쉽게 투과되지 않고 물 또는 액체에 의해서 제거될 수 있을 것으로 보였지만, 일반 shirt는 높은 침투성과 낮은 발수성이 확인되어 농약살포 시 손쉽게 피부에 노출될 수 있을 것으로 확인되었다. 현재 국내에서는 방제복에 대한 침투저항성 측정법과 기준이 마련되어 있지 않기 때문에, 본 연구는 방제복의 성능측정의 기준시험법 마련에 도움을 줄 수 있을 것으로 사료된다.

Acknowledgment

This study was carried out with the support of Rural Development Administration (Project No. PJ009948052016), Republic of Korea.

References

- Baker, L. W., Fitzell, D. L., Seiber, J. N., Parker, T. R., Shibamoto, T., Poore, M. W., Longly, K. E., Tomlin, L. P., Propper, R., & Duncan, D. W. (1996). Ambient air concentrations of pesticides in California. *Environmental Science & Technology*, 30(4), 1365-1368.
- Besler, C., & Stallones, L. (2003). Safety practices, neurological symptoms, and pesticide poisoning. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*. 45(10), 1079-1086.
- Bhanti, M., Shukla, G., & Taneja, A. (2004). Contamination levels of organochlorine pesticides and farmers' knowledge, perception, practices in rural India: a case study. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 73(5), 787-793.
- Dejonge, J. O., Ayers, G., & Branson, D. (1985). Pesticide deposition patterns on garments during air blast field spraying. *Home Economics Research Journal*, 14(2), 262-268.
- Hwang, K. S., Kim, K. R., Lee, K. S., Kim, H. C., Kim, K. S., & Baek, Y. J. (2007). The textiles and the performance level in developing the pesticide proof clothing. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 31(11), 1611-1620.
- Hwang, K. S., Kim, K. R., Lee, K. S., Kim, H. C., & Baek, Y. J. (2008). An experimental study on the thermal physiological response in the pesticide proof clothing textile materials for a fruit-grower. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 32(11), 1792-1801.

- Kang, T. S., Kim, G. J., Choe, I. J., Kwon, Y. J., Kim, K. R., & Lee, K. S. (2004). Exposure assessment of Korean farmers while applying chlorpyrifos, and chlorothalonil on pear and red pepper. *Journal of Agricultural Medicine and Community Health*, 29(2), 249-263.
- Kim, H. Cr., Kim, K. R., Lee, K. S., Kim, K. S., & Kyun, A. C. (2007). Characteristics of farmer's dermal exposure during pesticide spraying and dilution in cut rose greenhouse. *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene*. 17(3), 203-211.
- Lee, S. J. (2010). The occupational diseases of agricultural workers. *Hanyang Medical Reviews*, 30(4), 305-312.
- Lee, W. J. (2011). Pesticide exposure and health. *Journal of Environmental Health Sciences*. 37(2), 81-93.
- Infante-Rivard, C., & Weichenthal, S. (2007). Pesticides and childhood cancer: an update of Zahm and Ward's 1998 review. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 10(1-2), 81-99.
- Shaw, A., Cohen, E., Hinz, T., & Herzig, B. (2001). Laboratory test methods to measure repellency, retention, and penetration of liquid pesticides through protective clothing. Part I: Comparison of Three Test Methods. *Textile Research Journal*, 71(10), 879-884.
- Shin, J. H., Hwang, K. S., & Lee, H. H. (2011). Change of the protection efficiency in each part of developed pesticide-proof clothes by repeated washings. *The Korean Journal of Community Living Science*, 22(4), 615-621.
- Woodrow, J. E., Seiber, J. N., & Baker, L. W. (1997). Correlation techniques for estimating pesticide volatilization flux and downwind concentrations. *Environmental Science & Technology*, 31(2), 523-529.
- You, K. S. (2004). A survey on the reason for low acceptability and proposal for its improvement for protective clothing in pesticide applicators. *Korean Journal of Human Ecology*, 13(5), 777-785.