

Research Article



CrossMark

Open Access

포도 과수원에서 살균제 Difenoconazole의 농작업자 노출량 측정

조일규^{1,2*}, 박준성¹, 박소현², 김수진², 김백종², 나태웅¹, 남효송¹, 박경훈³, 이지호⁴, 김정한⁴

¹(제)전남생물산업진흥원 생물방제연구센터, ²(주)한국생물안전성연구소, ³농청진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부 화학물질안전과, ⁴서울대학교 농업생명과학대학 응용생물화학부

Measurement of Operator Exposure During Treatment of Fungicide Difenoconazole on Grape Orchard

Il Kyu Cho^{1,2*}, Joon Seong Park¹, So Hyun Park², Su Jin Kim², Back Jong Kim², Tae Wong Na¹, Hyo Song Nam¹, Kyung Hun Park³, Jiho Lee⁴ and Jeong-Han Kim⁴ (¹Bio Control Research Center, Jeonnam Bioindustry Foundation, Gokseong 57510, Korea, ²Korea Bio-Safety Institute Co. Ltd, Eumseong 27600, Korea, ³Chemical Safety Division, Agro-Food Safety and Crop Protection Department, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Wanju 55365, Korea, ⁴Department 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

Il Kyu Cho

<http://orcid.org/0000-0002-4177-5588>

Abstract

BACKGROUND: 18% of difenoconazole+iminocadin triacetate microemulsion (3%+15%) formulation were mixed and sprayed as closely as possible to normal practice on the ten of farms located in the Youngju of South Korea. Patches, cotton gloves, socks, masks and XAD-2 resin were used to measure the potential exposure for applicators wearing standardized whole-body outer and inner dosimeter (WBD). This study has been carried out to determine the dermal and inhalation exposure to difenoconazole during preparation of spray suspension and application with a power sprayer on a grape orchard.

METHODS AND RESULTS: A personal air monitor equipped with an air pump IOM sampler and cassette and glass fiber filter were used for inhalation exposure.

The field studies were carried out in a grape orchard. The temperature and relative humidity were monitored with a thermometer and a hygrometer. Wind speed was measured

using a pocket weather meter. All mean field fortification recoveries were between 97.3% and 119.6% in the level of 100 LOQ (limit of quantification) while the LOQ for difenoconazole was 0.025 µg/mL using HPLC-UVD. The arms exposure to difenoconazole for the mixer/loader (0.0794 mg) was higher than other body parts (head, hands, upper body, legs). The exposure to difenoconazole in the legs for applicator (3.78 mg) was highest in the parts of body. The dermal exposure for mixer/loader and applicator were 0.02 and 2.28 mg on a grape orchard, respectively. The inhalation exposure during application was estimated as 0.02 mg. The ratio of inhalation exposure to dermal exposure was equivalent to 0.9% of the dermal exposure.

CONCLUSION: The inhalation exposure for applicator indicated 18.8×10^{-3} mg, which was level of 0.9% of the dermal exposure (2.28 mg). Operator exposure (0.004 mg/kg bw/day) to difenoconazole during treatment for grape is calculated as 2.5% of the established AOEL (0.16 mg/kg bw/day).

Key words: Applicator, Dermal exposure, Difenoconazole, Inhalation exposure, Mixer/loader, Whole body dosimeter

*Corresponding author: Il Kyu Cho

Phone: +82-61-362-0630; Fax: +82-61-362-0631;

E-mail: ilkyucho@naver.com

서론

Difenoconazole은 triazole계의 살균제로써 식물의 생장 점으로부터 흡수되어 신속하게 이행되는 침투이행적인 약제이며 세포막 성분인 에르고스테롤(ergosterol)의 생합성을 저해하여 살균작용을 나타낸다. 그리고 작물에 대한 약해는 없어 여러 종류의 과수에 대한 보호 및 치료효과를 겸비하고 있으며 이미 발병된 경우에도 치료 효과가 크고, 생산량을 높이는 데 매우 효과적인 것으로 알려져 있다(Tomlin, 2009).

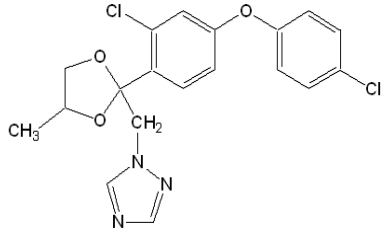
국내의 경우 difenoconazole은 포도, 단감, 배, 사과 등의 다양한 과채류에 발생하는 병인 갈색무늬병, 검은무늬병, 흰가루병 등의 방제제로 등록되어 있다. 이러한 difenoconazole은 살균제로 포도 재배 시 피해가 많이 발생하는 탄저병, 갈색무늬병, 흰가루병 등을 방제하기 위해 널리 사용되고 있다(KCPA, 2016). 포도는 국민들의 건강식과 기호식에 대한 관심도가 높아짐에 따라 수요가 증대되어 지난 50년 동안 포도 농가수가 약 10배 정도 증가하였으며 아울러 재배면적이 약 16배 가량 확대되었다(Lee, 2011; 통계청, 2010). 이와 같이 포도 재배가 증가하면서 포도 재배지에서 작업하는 농작업자의 농약에 대한 노출 위험성이 증가하고 있다. 또한 포도는 농약 사용에 있어서 까다로운 작물 중 하나로 최대 15회 농약처리를 할 수 있으며(Hocking *et al.*, 2007), 덩굴식으로 자라는 작물 형태와 포도 가지사이를 움직이며 살포하는 방법 등에 의해 농작업자에 대하여 농약이 노출될 가능성이 타 작물에 비해 높다. 이에 농작업자에 대한 효율적이고 안전한 보호 대책이 요구되며 이를 위하여 농작업자 대한 농약 노출 위해성 측정 및 평가가 강조되고 있다(Kim *et al.*, 2012).

Difenoconazole의 일일섭취허용량(Acceptable Daily Intake, ADI)은 0.01 mg/kg bw/day (Ministry of Food and Drug Safety, 2007)이고 포도(머루 포함)에서 잔류허용기준 (MRL)은 1.0 mg/kg이며 농작업자노출허용기준 (Acceptable Operator Exposure Level, AOEL)은 0.16 mg/kg bw/day (Korea, EU)(EFSA, 2011)이다.

농작업자는 살포기를 이용하여 살포액을 조제하고 살포하며 살포 후 살포기 세척 등 농약을 다루는 활동과 관련이 있는 사람으로 전문적인 작업자 뿐 만아니라 비전문적인 사용자도 이에 포함된다(Gao *et al.*, 2014). 농작업자는 살포액을 조제하고 살포하며 호흡, 피부, 경구 등의 모든 신체부위를 통하여 농약에 노출될 수 있으며 농약의 조제방법, 살포방법, 사용약제의 특성, 재배환경 등의 차이로 농작업자의 노출량에 차이가 발생한다(Durham and Wolf, 1962; Franklin and Worgan, 2005; Kim *et al.*, 2012-a/b; Gao *et al.*, 2014).

본 연구에서는 농작업자의 농약 노출량 측정에 있어서 WBD법을 확립하여 피부노출량 측정에 활용하였고 농작업자의 호흡노출 측정에서는 유리섬유여과지(glass fiber filter)를 장착하는 IOM (Insitute of Occupational Medicine) sampler를 사용하였다(Katinka *et al.*, 2004; Grobkopf *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2015). 경북 영주의 10개 포도 과원을 시험포장으로 선정하여 difenoconazole 약제의 살포액 조제 시 농작업

Table 1. Physico-chemical properties of difenoconazole

Common name	Difenoconazole
Molecular formula	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃
Molecular weight	406.3
Form	White to light beige crystals
Vapor pressure	3.3 × 10 ⁻⁵ mPa (25°C)
Log Pow	4.4 (25°C)
Structure	 <p>3-chloro-4-[(2RS,4RS2RS,4SR)-4-methyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1,3-dioxolan-2-yl]phenyl 4-chlorophenyl ether</p>

자의 손 노출과 호흡 노출을 측정하였으며, 살포 시에는 몸의 각 부위 노출과 손, 호흡 노출을 측정하여 농작업자 노출 위해성 평가 연구에 대한 기초자료로 활용하고자 하였다.

재료 및 방법

시험농약 및 시약

본 연구에 사용된 시험농약인 difenoconazole (97.2%) 표준품은 Sigma-Aldrich (MO, USA)에서 구입하여 사용하였으며, 살포를 위해 사용한 농약은 difenoconazole (3%)과 iminocetadine triacetate (15%)가 포함된 (주)경농의 삼진왕 미탁제를 구입하여 사용하였다. 시험농약의 화학구조식과 이화학적 특성은 Table 1에 나타내었다. 추출 및 정제를 위해 HPLC급의 acetonitrile (Fisher Scientific, MA, USA), GR급의 sodium chloride (Junsei chemical, Tokyo, Japan)를 사용하였으며, syringe filter (Agilent technologies, CA, USA)는 0.45 µm 사이즈에 PFTE재질인 제품을 사용하였다.

노출측정용 재료

피부노출 측정용 재료로는 65% polyester/35% cotton 재질의 작업복(Uniseven), 100% cotton 재질의 내복(TRY), 가위(Sansei), 10×10 cm 사이즈의 거즈(국제사), nitrile 장갑(Sol-vex®237-676, Ansell, Malaysia), 손과 장갑 노출 측정용 세제액은 Aerosol OT-75(재규화학사)를 사용하였으며 호흡노출 측정용으로 personal air monitor air pump (Gillian Model 224-PCXR7, MSA, Dong Ha Trading Co. Ltd., Seoul, Korea), IOM sampler and cassette (225.70 A, Eighty Four, PA, USA), glass fiber filter (25 mm, SKC, Eighty Four, PA, USA), 보호용 마스크(3M-P/N 9322K, MI, USA)를 사용하였다. 작업복 및 내복,

Table 2. Application information

Application	Grape orchard									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Type of spray application	PS	PS	PS	PS	PS	PS	PS	PS	PS	PS
Nozzle pressure (rpm)	750	700	700	750	750	750	750	750	700	750
Number of nozzles	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Applied active ingredient (g/L)	0.045	0.045	0.030	0.045	0.045	0.030	0.045	0.045	0.030	0.045
Application time (min)	164	190	121	196	107	83	95	102	125	160
Application area (m ²)	9,900	9,900	6,600	9,900	9,900	9,900	9,900	8,250	8,000	9,900
Application liquid volume (L)	1,500	1,500	1,000	1,500	1,500	1,000	1,500	1,500	1,000	1,500

거즈의 추출 용기로는 시료에 따라 2,000, 1,000, 125 mL bottle (Nalgene, USA)을 사용하였으며 glass fiber filter 추출용으로 50 mL tube (Falcon, USA)를 사용하였다. 진탕 추출은 Shaker (SR-2w, Taitech, Japan)를 이용하였으며 노출시험에 사용된 기상 측정기는 Kestrel® 4500 (Nielsen-kellerman, PA, USA)을 사용하였다.

공시작물 및 포장시험

시험작물은 포도로 선정하였으며 경상북도 영주시 단산면 포도작목반에 속한 농작업자 10명(A~J)의 포장을 시험포장으로 선정하여 2015년 07월 02일부터 07월 29일 시험을 수행하였으며 기간 중 온도는 18.2~32.5 °C 이었고 상대습도는 49~89%이었다. 풍속은 0.0~1.5 m/s이었다. 시험포장에 사용된 살포액 조제는 지하수 500 L 당 삼진왕 미탁제 500 mL 1 통을 희석하여 조제하였다. E, F, G의 경우 PS기 대신 SS기를 보유하고 있어 SS기에 직접 조제한 후 호스를 연결하여 손으로 살포하였으며 SS기 탱크 용량은 모두 500 L이었다. 조제 시 기상조건 측정 및 시간 측정을 하였고 특이사항을 기록하면서 관찰하였다. 조제자는 살포자가 아닌 1명이 농가에서 조제하는 방법으로 수행하였으며 각 농가에서 원래 살포하는 방식과 동일하게 PS (Power Sprayer)기를 사용하여 직접 살포하였다. 이러한 농약살포정보는 Table 2에 나타내었다.

조제 및 살포 시 피부 및 호흡 노출 측정

농약 조제 및 살포시 작업복, 내복, nitrile 장갑을 착용하였으며 작업 후 작업복 및 내복은 부위별(몸 앞/뒤, 엉덩이, 상박 좌/우, 하박 좌/우, 허벅지 좌/우, 정강이 좌/우)로 절단하였다. 노출 측정을 위하여 nitrile 장갑을 끼고 작업을 진행하였으며, 작업 종료 후 세척액 1 L (0.5 L 씩 2회)로 장갑을 세척하여 수거하였다. 장갑을 착용했던 손 역시 장갑과 동일한 방법으로 세척하였다. 세척액은 세제를 물에 희석하여 0.01%가 되도록 만들어 사용하였다. 얼굴과 목은 세척액을 묻힌 거즈로 2회 닦아 호일에 싸서 수거하였다. 세척액을 제외한 모든 시료는 호일에 감싸 각각 지퍼백에 담아 냉동상태로 실험실로 운반하여 영하 20°C로 보관하였다. 호흡 노출 측정을 위해서는 공기 펌프를 농약의 조제 및 살포시 허리에 장착하고, 필터는 호흡기에 가깝게 고정시킨 후 펌프를 작동시켜 공기 중 농약을 포집하였다. 유속은 2 L/min으로 보정

Table 3. Analytical condition for difenoconazole using HPLC-UVD

Instrument	HPLC prominence, Shimadzu, Japan		
Column	Phenomenex Gemini-NX C18 (250×4.60 mm, 5 µm)		
Detector	UVD 240 nm		
	<Outer clothes, Inner clothes>		
	Time (min)	Acetonitrile (%)	Water (%)
	0	30	70
	8	30	70
	10	10	90
	12	10	90
	14	30	70
	20	30	70
Mobile phase	<Gloves, Hand, Gauze, Glass fiber filter>		
	Time (min)	Acetonitrile (%)	Water (%)
	0	20	80
	8	20	80
	10	5	95
	12	5	95
	14	20	80
	20	20	80
Flow rate	1 mL/min		
Injection volume	30 µL		

후 작업하였으며 작업 종료 후 필터는 준비한 용기에 담아 냉동상태로 실험실로 운반하여 영하 20°C로 보관하였다.

시료 전처리 및 기기분석

작업복과 내복은 각 부위별로 시료를 감싸고 있던 호일과 함께 잘게 잘라 추출 용기에 넣고 몸통과 엉덩이는 1000 mL, 그 외는 300 mL의 acetonitrile을 첨가하여 300 rpm으로 1시간 진탕 추출하였다. 거즈 및 필터는 포장 실험 후 해당용기에 바로 넣어 운송하였다. 냉동보관 된 시료 용기에 거즈 100 mL, 필터 10 mL acetonitrile을 첨가하여 300 rpm으로 1시간 진탕 추출 하였다. 장갑과 손 세척액은 세척액 20 mL와 acetonitrile 20 mL를 50 mL tube에 담고 NaCl 5 g을 첨가한 후 진탕하여 정치시킨 뒤 상층액만 분석에 사

용하였다. 추출이 끝난 시료는 syringe filter (0.45 μm , PFTE)로 필터하여 분석하였다. 시료 중 difenoconazole의 분석은 ultraviolet detector (UVD)가 장착된 HPLC (Shimadzu HPLC prominence, Japan)를 사용하였으며 검출파장은 240 nm로 하였다. 또한 부위별 matrix 영향에 따라 조건을 다르게 설정하여 분석하였다(Table 3).

표준검량선 작성 및 검출한계 및 정량한계

Difenoconazole (97.2%) 50.0 mg를 정확하게 칭량하여 1,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 가 되도록 acetonitrile 10 mL에 용해하여 stock solution을 조제하였다. 조제된 stock solution을 acetonitrile로 희석하여 0.005, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 표준용액을 조제하여 각각의 표준 용액을 HPLC에 30 μL 씩 주입하여 검량선의 직선성을 확인하였다. 검출한계와 정량한계는 조제한 표준용액을 30 μL 씩 HPLC에 주입하여 크로마토그램상의 signal과 noise의 비율(S/N)을 구하여 3~5인 농도를 검출한계로 정하였고 일반적으로 검출한계의 3~5배 수준으로 정량한계를 설정하는데, 본 실험에서는 검출한계의 5배 수준으로 설정하였다.

분석의 재현성

모든 시료에서 두 수준의 difenoconazole 표준용액 (1LOQ, 10LOQ)을 HPLC에 30 μL 씩 연속적으로 3번씩 주입하여 분석한 다음 크로마토그램 상의 머무름 시간(t_r), 피크의 면적 값을 비교, 검토하였다.

회수율 시험

작업복 및 내복의 경우에는 각각 30×30 cm 크기로 자른 후 표준용액을 1LOQ (0.025 $\mu\text{g}/\text{mL}$), 10LOQ (0.25

$\mu\text{g}/\text{mL}$), 100LOQ (2.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 수준이 되도록 각각 처리하고 acetonitrile를 첨가하여 300 rpm으로 1시간 진탕 추출하여 syringe filter (0.45 μm , PFTE)로 필터하였다. 또한 장갑 세척액, 손 세척액, 거즈(세척액 4 mL 첨가), Glass fiber filter의 경우에도 각각 표준용액을 1LOQ, 10LOQ, 100LOQ 수준이 되도록 각각 처리하였으며 장갑 및 손 세척액은 세척액 20 mL를 취한 후 acetonitrile 20 mL를 50 mL tube에 담고 NaCl 5 g을 첨가한 후 진탕하여 정치시킨 뒤 상층액을 취하여 syringe filter로 필터하였고 거즈(세척액 4 mL 첨가)와 유리섬유필터는 각각 acetonitrile 100 mL와 10 mL를 첨가하여 진탕추출 한 후 syringe filter (0.45 μm , PFTE)로 필터하였다. 이러한 회수율을 위한 추출액은 HPLC에 30 μL 씩 주입하여 분석하였으며 모든 회수율 시험은 3반복으로 수행하였다.

포장회수율 시험

포장회수율은 위 회수율 과정과 동일하게 하였다. 100LOQ 수준으로 표준용액을 처리한 후 작업복 및 장갑은 그대로, 내복은 같은 크기의 작업복으로 위를 덮고 포장 조건에서 노출

Table 4. Instrumental repeatability and linearity of the calibration curve

Levels	Instrumental repeatability		Linearity (R^2)	LOQ (mg/kg)
	Average (area)	CV* (%)		
1LOQ	327.7	14.1		
10LOQ	32696.7	0.9	1.0000	0.025
100LOQ	317253.5	0.6		

*CV (coefficient of variation, %) = standard deviation / average \times 100

Table 5. Recovery of difenoconazole from exposure matrices

Matrices	Fortification	1 replicate	2 replicate	3 replicate	Average (%)	C.V (%)
Outer clothes	1LOQ	105.1	109.7	112.3	109.0	3.3
	10LOQ	99.8	99.7	99.5	99.7	0.2
	100LOQ	104.3	104.3	104.2	104.3	0.1
Inner clothes	1LOQ	71.1	70.7	72.7	71.5	1.5
	10LOQ	101.7	102.4	102.4	102.2	0.4
	100LOQ	107.2	107.0	106.9	107.0	0.1
Gloves	1LOQ	78.6	75.8	73.1	75.8	3.6
	10LOQ	113.0	113.6	113.4	113.3	0.3
	100LOQ	117.3	119.0	116.3	117.5	1.2
Hands	1LOQ	81.1	77.2	70.5	76.3	7.0
	10LOQ	115.6	116.7	116.9	116.4	0.6
	100LOQ	119.8	118.1	119.7	119.2	0.8
Gauze	1LOQ	70.1	71.9	73.6	71.9	2.4
	10LOQ	88.1	88.2	88.5	88.3	0.2
	100LOQ	99.2	99.5	99.5	99.4	0.2
Filter	1LOQ	73.9	71.3	71.4	72.2	2.0
	10LOQ	93.9	93.3	93.6	93.6	0.3
	100LOQ	103.8	104.2	104.2	104.1	0.2

시험 시간 동안 방치하였다. 장갑은 방치 후 세척하여 세척액을 만들어 사용하였다. Glass fiber filter는 air pump와 연결하여 포장조건과 동일하게 작동시킨 후 수거하였다. 그리고 손 세척액, 거즈(세척액 4 mL 첨가)는 방치 시간 없이 회수를 시험과 동일하게 진행하였다. 모든 포장회수율 시료는 분석하기 전까지 냉동보관(-20°C) 후 위와 같은 방법으로 추출 및 분석하였으며 모든 포장회수율 시험은 3반복으로 수행하였다.

노출량 계산

노출량은 분석 농도와 각각의 시료별 추출용매량을 곱하여 산출하였다. 머리 노출량은 얼굴과 목을 닦는 방법을 사용했기 때문에 최종 산출된 노출량에 2를 곱하여 산출하였다. 호흡 노출의 경우 공기 펌프의 유속이 2 mL/min, 작업별

호흡속도가 1,270 L/hr이기 때문에 기기 상으로 산출된 노출량을 공기 펌프의 유속으로 나누어 단위시간당 호흡 노출 강도를 산출한 다음 작업별 호흡속도를 곱하여 실제 호흡노출량을 구하였다.

결과 및 고찰

표준검량선 작성 및 검출한계 및 정량한계

작업복, 내복의 무처리 시료를 분석 해본 결과 difenoconazole standard와 겹치는 상황이 없었고, 모든 시료에서 다른 머무름 시간의 불순물은 나타났으나 분석에는 문제가 없어 검량선은 작업복(살포, 조제 각각), 내복(살포, 조제 각각), 호흡, 거즈, 손, 장갑으로 총 6개로 설정하였다.

Table 6. Exposure of difenoconazole for mixer/loader (μg)

Matrices	Operator									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Fore arm (L)	0.75	4.06	92.95	0.75	21.18	0.75	0.75	323.40	0.75	25.17
Fore arm (R)	25.29	30.69	0.75	0.75	32.81	62.70	0.75	0.75	0.75	1282.85
Upper arm (L)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	47.89
Upper arm (R)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Chest	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
Outer clothes										
Back	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
Shin (L)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	316.96	0.75	0.75	0.75
Shin (R)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	915.72	0.75	0.75	0.75
Thigh (L)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Thigh (R)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Hip	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
Total	35.54	44.25	103.2	11	63.49	72.95	1,242.18	333.65	11	1,364.66
Fore arm (L)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Fore arm (R)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Upper arm (L)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Upper arm (R)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Chest	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Inner clothes										
Back	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Shin (L)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Shin (R)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Thigh (L)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Thigh (R)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Hip	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Total	46.54	55.25	114.2	22	74.49	83.95	1,253.18	344.65	22	1,375.66
Gloves	69.4	462.2	89.1	80.6	179.3	1350.8	274.8	422.6	108.4	97.4
Hands	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Head (Face/Neck)	0.5	1.9	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Total of dermal exposure	123.9	526.9	211.3	110.6	261.8	1442.8	1536.0	775.3	138.4	1481.1
Inhalation	0.529	0.529	0.529	0.529	0.529	0.529	0.529	0.529	0.529	0.529
Total (Dermal+Inhalation)	124.5	527.4	211.8	111.1	262.3	1,443.3	1,536.5	775.8	138.9	1,481.6

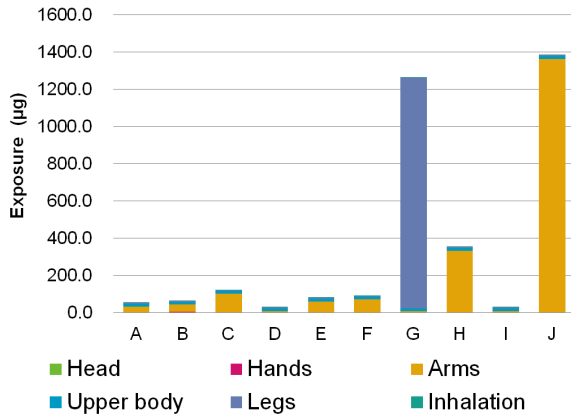


Fig. 1. Dermal and inhalation exposure on body parts during preparation of spray suspension.

시료 분석 시 사용되는 농약 표준용액을 분석하여 검량선의 직선성을 검사한 결과 모두 $R^2=1.0000$ 으로 분석 결과의 신뢰성을 보증하였다(Table 4). 본 실험에서의 검출한계는 S/N 4.0인 $0.005 \mu\text{g/mL}$ 로 설정하였고 정량한계는 이의 5배인 $0.025 \mu\text{g/mL}$ 로 설정하였다.

분석의 재현성

표준용액과 각 시료별 무처리 시료 중 두 수준(1LOQ, 10LOQ)을 선택하고 3반복 씩 2회 분석하여 정확도 및 정밀도를 계산한 결과 intra, inter에서 모두 $\pm 10\%$ 이하의 결과를 보였다. 이것으로 분석의 재현성과 안정성을 확보하여 기기가 안정적이고 재현성 있는 분석을 수행할 수 있음을 확인하였다(Table 4).

회수율 시험

총 6가지의 노출 시료 즉 내복(살포, 조제 각각), 호흡, 거즈, 손(세척액), 장갑(세척액)에 1LOQ ($0.025 \mu\text{g/mL}$), 10LOQ ($0.25 \mu\text{g/mL}$), 100LOQ ($2.5 \mu\text{g/mL}$) 수준으로 회수율 시험한 결과, 평균 $70.1\sim 119.8\%$ 의 회수율 및 CV 7.0% 이하로 각 시료채취 매체에서의 농약 추출 효율은 대체로 좋은 결과를 보였다(Table 5).

포장회수율 시험

포도과수원에서 difenoconazole 표준용액을 100LOQ ($2.5 \mu\text{g/mL}$)가 되도록 각 시료에 처리하고 시험포장 상황에 방치한 다음 추출, 분석하였다. 손 세척액, 장갑 세척액, 거즈는 포장조건에서 방치하지 않고 시료 수거 즉시 냉장 보관하여 추출, 분석하였다. 포장회수율 분석 결과 평균 $97.3\sim 119.6\%$ 의 포장회수율 및 CV는 2.2% 이하로 포장시험이 진행 및 실험실까지의 이동과정 중 소실 우려는 없는 것으로 판단되었다.

조제 시 노출량 측정 결과

Difenoconazole + Iminoctadine triacetate (3+15%,

삼진왕 미탁제)를 조제 할 때 작업복 부위별 노출량(μg)은 Table 6과 Fig. 1에 나와 있는 것과 같이 부위별 농도값에 추출용매량을 곱하여 산출하였다. 팔 부위에 difenoconazole의 노출량이 0.0794 mg 으로 다른 부위 즉 머리(head), 손(hands), 앞 몸통(chest, back, pelvis), 다리(legs)보다 높게 나타났다. 10개 시험 과수원에서 농작업자의 피부 노출 총량은 $0.1106\sim 1.5360 \text{ mg}$ 수준이었다(Table 6). 이 결과는 약액 조제 시 병을 행구는 과정에서 주로 하박과 장갑에 노출이 집중되었고, 작업자 G의 경우 SS기에 옮기는 과정 중 약액이 밖으로 흘러 정강이에 노출이 많이 된 것으로 판단되었다.

호흡 노출량은 필터 10 반복 노출량(μg)(산출식: 부위별 농도값 \times 추출용매량)에 10 반복 호흡률($1,270 \text{ L/h}$)을 곱한 후 필터 10 반복 펌프 유속(120 L/hr)으로 나누어 최종 호흡 노출량(μg) 산출하였다. 10개 시험 과수원에서 농작업자의 호흡 노출량은 모두 기기상의 검출한계 미만이었기 때문에 일괄적으로 검출한계 값의 $1/2$ 인 $0.529 \mu\text{g}$ 을 적용하였다. 피부 노출량과 호흡노출량을 합한 총 노출량은 $0.1111\sim 1.5365 \text{ mg}$ 수준이었다.

살포 시 노출량 측정 결과

Difenoconazole + Iminoctadine triacetate (3+15%, 삼진왕 미탁제)를 살포 할 때 작업복 부위별 노출량(μg)은 Table 7과 Fig. 2에 나와 있는 것과 같이 부위별 농도값에 추출용매량을 곱하여 산출하였다. 얼굴과 목부위의 10개 과수원에서 농작업자의 노출량 산출은 face/neck wiping 방법을 이용하여 전체 얼굴 면적의 $1/2$ 에 해당하는 부분(얼굴 및 목, 머리카락이 있는 부분은 제외)만을 측정하였기 때문에, 일괄적으로 노출량에 2을 곱하여 최종 노출량(μg)으로 하였다. 다리 부위에 difenoconazole의 노출량이 3.774 mg 으로 다른 부위(머리, 손, 앞 몸통, 다리)보다 가장 높게 나타났다. 10개 시험 과수원에서 농작업자의 피부 노출 총량은 $4.2032\sim 25.0635 \text{ mg}$ 수준이었다. 10개 시험 과수원에서 농작업자의 호흡 노출량은 $0.529\sim 116.241 \mu\text{g}$ 수준 이었다(Table 7). 10개 시험 과수원에서 농작업자의 피부노출량과 호흡노출량을 합한 총 노출량은 $2.5961\sim 25.0687 \text{ mg}$ 수준이었다.

Difenoconazole의 포도 과원에서 농작업자 노출량 평가

포도 과수원에서 difenoconazole 살포할 때 농작업자 노출량을 평가하기 위해 경북 영주의 10개 포도 과원에서 difenoconazole 약제의 살포액 조제 및 살포시 농작업자의 몸의 각 부위 노출과 호흡 노출을 측정된 결과 중 내복(살포/조제), 머리(얼굴/목) 거즈, 손(세척액)에서 difenoconazole의 잔류량을 평균한 값을 노출량의 기준값으로 하였다. 즉 조제 할 때 피부 노출량은 0.02 mg (호흡 노출량 $0.529 \mu\text{g}$ 포함)이었으며 살포할 때 피부 노출량은 2.28 mg (호흡 노출량 $18.848 \mu\text{g}$ 포함)이었다. 그리고 살포시 difenoconazole의 호흡 노출량은 0.02 mg 으로 이는 피부 노출량의 0.9% 수준 이었고 조제 시 노출량과 살포 시 노출량을 합한 총 피부 노출량은 2.30 mg 이었다.

Table 7. Exposure of difenoconazole for applicator (μg)

Matrices	Operator											
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J		
Outer clothes	Fore arm (L)	861.99	1336.00	331.02	327.35	57.58	62.38	55.66	819.30	456.95	562.10	
	Fore arm (R)	993.74	887.99	377.81	166.25	177.43	58.28	491.36	833.76	452.74	39.93	
	Upper arm (L)	1712.78	1016.42	340.63	205.68	91.00	28.51	23.06	594.31	686.57	969.40	
	Upper arm (R)	951.26	588.26	229.11	63.97	117.73	24.86	26.99	512.71	542.34	504.29	
	Chest	4676.91	2182.57	1187.00	217.76	168.51	160.22	387.15	2321.51	2317.10	3295.71	
	Back	1941.75	1852.83	672.76	727.00	578.79	110.72	164.02	1318.11	1251.90	1469.52	
	Shin (L)	3389.45	4147.17	1017.92	936.77	803.05	628.86	915.56	1677.99	2335.98	2623.64	
	Shin (R)	2875.90	3490.93	950.92	866.95	378.64	668.01	734.99	1676.98	1729.11	2277.89	
	Thigh (L)	1866.71	2595.60	555.21	262.20	171.80	63.57	84.73	1326.05	603.20	1062.60	
	Thigh (R)	1560.90	2252.78	470.87	286.35	153.80	43.63	242.22	1174.41	620.66	1046.62	
	Hip	1751.64	1557.13	452.64	57.94	161.96	100.33	456.36	1588.98	400.24	737.10	
	Total	20,831.39	20,350.55	6,133.25	4,060.28	2,698.33	1,849.04	3,125.74	12,255.13	10,996.55	13,851.7	
	Inner clothes	Fore arm (L)	49.34	13.06	3.24	34.21	2.70	4.91	3.52	30.84	21.60	39.08
		Fore arm (R)	27.26	5.18	9.32	27.61	6.86	3.51	3.61	25.98	22.17	147.44
Upper arm (L)		170.18	35.82	19.38	31.11	3.85	0.75	3.40	6.83	21.02	100.59	
Upper arm (R)		40.48	2.60	0.75	33.40	0.75	0.75	0.75	8.11	8.39	0.75	
Chest		295.02	306.78	135.14	379.64	177.37	239.06	259.81	233.35	367.44	88.64	
Back		263.09	273.24	432.26	342.30	364.82	204.53	284.22	373.75	169.23	576.01	
Shin (L)		124.76	334.74	8.60	49.29	8.10	7.96	6.25	82.99	6.35	191.44	
Shin (R)		44.10	226.08	5.63	68.37	8.74	11.13	6.17	18.21	17.52	19.87	
Thigh (L)		534.47	455.10	30.14	14.18	0.75	0.75	0.75	305.00	44.80	424.41	
Thigh (R)		347.09	262.29	15.78	38.27	0.75	0.75	0.75	254.50	20.48	159.27	
Hip		133.98	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	202.29	2.50	2.50	
Total		22,727.18	22,265.44	6,793.49	5,078.66	3,273.02	2,323.14	3,694.97	13,594.69	11,695.55	15,599.2	
Gloves		427.5	327.6	199.1	24.2	44.6	148.2	46.4	112.3	247.3	217.6	
Hands		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
Head (face/neck)	20.72	3.21	1.79	0.91	0.5	0.5	0.5	13.8	7.58	6.07		
Total of dermal exposure	25063.5	24158.4	7452.0	5166.7	3485.1	2577.2	4203.2	15514.6	12355.7	16565.0		
Inhalation	5.195	4.103	2.074	21.475	0.529	18.887	0.529	15.653	3.795	116.241		
Total (dermal+inhalation)	25068.7	24162.5	7454.1	5188.2	3485.6	2596.1	4203.8	15530.2	12359.5	16681.2		

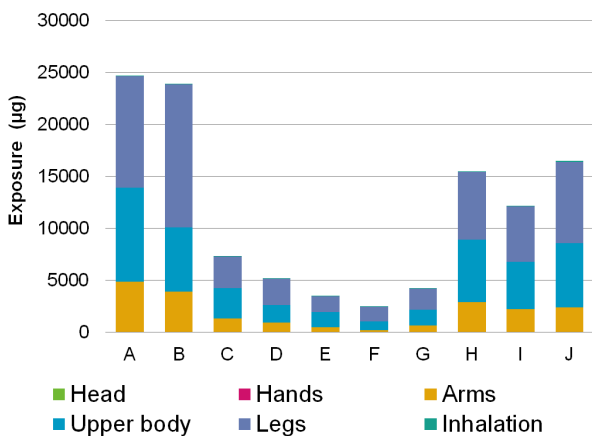


Fig. 2. Dermal and inhalation exposure on body parts during application of spray suspension.

포도 과원에서 difenoconazole을 사용할 때 농작업자의 피부 노출량은 0.04 mg/kg bw/day(평균 체중 : 60 kg)이다. 이 피부 노출량의 10%를 피부 흡수율로 계산하면 피부 흡수율은 0.004 mg/kg bw/day이다(농촌진흥청 고시, 12-1-18. 농약 살포자 노출량 측정시험). 이 피부 흡수율은 농작업자노출허용량(0.16 mg/kg bw/day)(한국, EU)(EFSA, 2011)의 2.5% 수준이었다. 이 결과는 약제 조제할 때 장갑을 착용하고 살포할 때 마스크 착용하여 동력분무기(PS) 사용할 경우에 농작업자에게 안전하다는 것을 보여준 것이다.

본 연구에서는 전신복장 피부 노출량 측정 방법(Whole Body Dosimeter, WBD)을 확립하여 농약노출 평가의 합리화하고자 하였다. 현재 농약등록 시험법에 고시되어 있는 피부 노출평가 재료로서 patch의 작은 표면적은 신체 표면적으로 외삽을 해야 하기 때문에 상황에 따라 과대평가 혹은 과소평가의 우려가 있으므로 patch법을 사용하는 국내의 농약노

출 평가도 국제 추세에 맞게 WBD를 사용하여 피부 노출량 측정 방법을 정립하여 농약노출 평가 방법의 국제화 및 표준화를 확립해야 필요가 있다고 판단된다.

요 약

총 6가지의 노출 시료 즉 내복(살포, 조제 각각), 호흡, 거즈, 손(세척액), 장갑(세척액)에 회수율 시험한 결과, 평균 70.1~119.8%의 회수율을 보였으며, 포도과수원에서 회수율 분석 결과 평균 97.3~119.6%의 포장회수율을 나타냈다. Difenoconazole의 10개 시험 과수원에서 농작업자의 피부 노출 총량은 0.1106~1.5360 mg 수준이었으며, 호흡 노출량은 0.529 µg 이었고 피부노출량과 호흡노출량을 합한 총 노출량은 0.1111~1.5365 mg 수준이었다. 살포 할 때 10개 과수원에서 농작업자의 피부 노출 총량은 4.2032~25.0635 mg 수준이었고 호흡 노출량은 0.529~116.241 µg 수준 이었다. 10개 시험 과수원에서 농작업자의 피부노출량과 호흡노출량을 합한 총 노출량은 2.5961~25.0687 mg 수준이었다. Difenoconazole의 농작업자 노출량을 평가하기 위해 경북 영주의 10개 포도 과원에서 difenoconazole 약제의 살포액 조제 및 살포시 농작업자의 피부노출량의 평균을 기본값으로 한 결과 조제할 때는 0.02 mg이 검출되었으며 살포할 때는 2.28 mg이 검출되었다. 그리고 살포시 difenoconazole의 호흡 노출량은 0.02 mg으로 이는 피부 노출량의 0.9% 수준이었다. Difenoconazole의 농작업자의 총 피부 노출량을 피부흡수율로 제한 값인 0.004 mg/kg bw/day(평균 체중 : 60 kg)은 설정된 difenoconazole의 농작업자노출량인 0.16 mg/kg bw/day의 2.5% 수준으로 이었다.

Acknowledgement

The project was supported by the “Research Program for Agricultural Science & Technology Development (PJ009948)”, Rural Development Administration, Republic of Korea

References

- Choi, H., & Kim, J. H. (2014). Risk assessment of agricultural worker's exposure to fungicide thiophanate-methyl during treatment in green pepper, cucumber and apple fields. *Journal of Applied Biological Chemistry*, 57(1), 73-81.
- Durham, W. F., & Wolfe, H. R. (1962). Measurement of the exposure of workers to pesticides. *Bulletin of the World Health Organization*, 26(1), 75-91.
- EFSA (2011). European Food Safety Authority (EFSA), pp. 71, 9, 1.
- Franklin, C., & Worgan, J. (2005). Occupational and residential exposure assessment for pesticides (Vol. 9). John Wiley & Sons, Ltd ISBN, 0-471-48989-1.
- Gao, B. B., Tao, C. J., Ye, J. M., Ning, J., Mei, X. D., Jiang, Z. F., Chena, S., & Shea D. M. (2014). Measurement of operator exposure to chlorpyrifos. *Pest Management Science*, 70(4), 636-641.
- Grobkopf, C., Mielke, H., Westphal, D., Erdtmann-Vourliotis, M., Hamey, P., Bouneb, F., Rautmann, D., Stauber, F., Wicke, H., Maasfeld, W., Salazar, J. D., Chester, G., & Martin, S. (2013). A new model for the prediction of agricultural operator exposure during professional application of plant protection products in outdoor crops. *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit*, 8(3), 143-153.
- Hocking, A. D., Su-lin, L. L., Kazi, B. A., Emmett, R. W., & Scott, E. S. (2007). Fungi and mycotoxins in vineyards and grape products. *International Journal of Food Microbiology*, 119(1), 84-88.
- Katinka, V. D. J., Tielemans, E., Links, I., Brouwer, D., & Hemmen, J. V. (2004). Effectiveness of personal protective equipment: Relevance of dermal and inhalation exposure to chlorpyrifos among pest control operators. *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene*, 1, 355-362.
- Kim, E. H., Hwang, Y. J., Kim, S. H., Lee, H. R., Hong, S. S., Park, K. H., & Kim, J. H. (2012). Operator exposure to indoxacarb wettable powder and water dispersible granule during mixing/loading and risk assessment. *Korean Journal of Pesticide Science* 16(4), 343-349.
- Kim, E. H., Lee, H. R., Jeong, M. H., Hong, S. S., & Kim, J. H. (2012). Hand exposure of operator to chlorpyrifos during mixing/loading and risk assessment. *Korean Journal of Pesticide Science*, 16(4), 391-394.
- Kim, E. H., Moon, J. K., Choi, H., & Kim, J. H. (2015). Probabilistic exposure assessment for applicators during treatment of the fungicide kresoxim-methyl on an apple orchard by a speed sprayer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(48), 10366-10371.
- Lee, C. R., Hong, J. H., Lim, J. S., & Lee, K. S. (2011). Residue Patterns of Azoxystrobin and Cyenopyrafen In Grape between Rainshield and Plastic House Conditions. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 15(2), 97-103.
- Tomlin, C. D. S. (2009). *The Pesticide Manual*, pp. 354-355, 15th, British Crop Production Council, UK.