

Research Article



CrossMark

Open Access

사과 과수원에서 농약살포시 살균제 Dithianon의 농작업자 위해성 평가

조일규^{1*}, 김수진², 김지명¹, 오영곤¹, 설재웅¹, 이지호³, 김정환³

¹(제) 전남생물산업진흥원 생물방제연구센터, ²(주)한국생물안전성연구소, ³서울대학교 농생명공학부

Risk Assessment of Operator Exposure During Treatment of Fungicide Dithianon on Apple Orchard

Il Kyu Cho^{1*}, Su Jin Kim², Ji Myung Kim¹, Young Goun Oh¹, Jae Ung Seol¹, Ji Ho Lee³ and Jeong Han Kim³
(¹Biocontrol Research Center, Jeonnam Bioindustry Foundation, Gokseong 57510, Korea, ²Korea Bio-Safety Institute, Eumseong 369-851, Korea, ³Department of Agricultural Biotechnology, Seoul National University, Seoul 08826, Korea)

Received: 15 October 2018/ Revised: 7 November 2018/ Accepted: 14 November 2018

Copyright © 2018 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: Dithianon (75%) formulation were mixed and sprayed as closely as possible by normal practice on the ten farms located in the Mungeong of South Korea. Patches, cotton gloves, socks, masks, and XAD-2 resin were used for measurement of the potential exposure of dithianon on the applicators wearing standardized whole-body outer and inner dosimeter (WBD). This study has been carried out to determine the dermal and inhalation exposure to dithianon during preparation of spray suspension and application with a power sprayer on a apple orchard.

METHODS AND RESULTS: A personal air monitor equipped with an air pump, IOM sampler and cassette, and glass fiber filter was used for inhalation exposure. The field studies were carried out in a apple 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 85.1% and 99.1% in the level of 100 LOQ (limit of quantification), while the LOQ for dithianon was 0.05 µg/mL using HPLC-DAD. The exposure to dithianon on arms of the mixer/loader (0.0794 mg) was higher than other

body parts (head, hands, upper body, or legs). The exposure to dithianon on the applicator's legs (3.78 mg) was highest in the body parts. The dermal exposures for mixer/loader and applicator were 10 and 8.10 mg, respectively, from a grape orchard. The inhalation exposure during application was estimated as 0.151 mg, and the ratio of inhalation exposure was 11.2% of the dermal exposure (inner clothes). **CONCLUSION:** The dermal and inhalation exposure on the applicator appeared to be 4.203 mg - 25.064 mg and 0.529 µg - 116.241 µg, respectively. The total exposures on the agricultural applicators were at the level of 2.596 mg - 25.069 mg to dithianon during treatment for apple orchard. The TER showed 3.421 (>1) when AOEL of dithianon was used as a reference dose for the purpose of risk assessment of the mixing/loading and application.

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

서론

Dithianon(디티아논)은 비침투성 살균제로 델란이라는 상품명으로 알려져 있고, 국내에서는 디치라는 품목으로 75% 수화제가 고시되어 있다.

유기용매에는 종류에 따라 용해도의 차가 심하나 물에는 실온에서 약 0.05 ppm 농도로 용해되며 인축에 대한 독성은 비교적 낮아 쥐에 대한 급성경구독성 LD₅₀은 638 mg/kg이

*Corresponding author: Il Kyu Cho

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

E-mail: ilkyucho@naver.com

다. 주로 사과(梨果)작물에 많이 사용되는 약제로 발병직전 또는 발병 초에 사용하며, 국내에선 사과 탄저병, 감귤의 더덩이병, 배의 검은무늬병 및 검은별무늬병, 사과의 탄저병 등의 방제약제로 등록되어 사용하고 있다(Baker and Clarke 1984; Verma *et al.*, 1999; Tomlin, 2015). 본 실험에 사용된 사과는 국민들의 꾸준한 사랑을 받는 식품 중 하나로 다른 과수에 비해 상대적으로 소득이 안정적이고 판로가 용이하여 매년 생산이 증가하는 추세이다. 2015년 사과 재배면적은 31,620 ha로 전년대비 918 ha(3.0%)의 증가 추세이며 사과 재배면적은 경북(19,247 ha), 충북(3,984 ha), 경남(3,444 ha), 전북(2,223 ha)순으로 이들 상위 4개 시도의 면적이 전국의 91.4%를 차지한다(통계청, 2015; 농촌경제연구원, 2015). 이와 같은 사과 재배는 병해충 및 잡초와의 전쟁이라고 할 만큼 약제방제를 통한 예방이 사과농사의 성패를 좌우한다. 이에 사과는 병해충에 대한 예방이 중요한 작물로 적게는 년 9 회 정도에서 많게는 15~16회의 농약을 살포하고 있어 사과 재배지에서 작업하는 농작업자의 농약에 대한 노출 위험성이 높다. 이에 농약을 살포하고, 살포된 포장에서 다양한 작업을 수행하는 농작업자들의 실제 작업환경에서 발생하는 농약 노출측정과 인체에 대한 위해성 평가 연구는 농약을 안전하고 합리적으로 사용하도록 하기 위한 중요한 분야라 할 수 있다.

농작업자는 살포기를 이용하여 살포액을 조제하고 살포하며 살포 후 살포기 세척 등 농약을 다루는 활동과 관련이 있는 사람으로 전문적인 작업자 뿐만 아니라 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; Tannahill *et al.*, 1996; Fenske *et al.*, 1998; Kang *et al.*, 2004; Franklin and Worgan, 2005; Kim *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2012; Choi *et al.*, 2013; Gao *et al.*, 2014; Kim *et al.*, 2015).

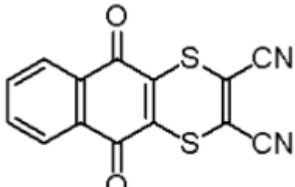
본 연구에서는 농작업자의 농약 노출량 측정에 있어서 WBD(Whole Body Dosimetry)법을 확립하여 피부노출량 측정에 활용하였고 농작업자의 호흡노출 측정에서는 유리섬유여과지(glass fiber filter)를 장착하는 IOM(The Institute of Occupational Medicine) sampler를 사용하였다(Jagt *et al.*, 2004; Grobkopf *et al.*, 2013; Choi and Kim, 2014). 경북 문경시에 위치한 10개 사과 과수원을 시험포장으로 선정하여 dithianon 약제의 살포액 조제 시 농작업자의 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 dithianon(99.8%) 표준품은 Sigma-Aldrich(MO, USA)에서 구입하여 사용하였으며, 살포를 위해 사용한 농약은 75% 디티아논 수화제인 델란(한

Table 1. Physico-chemical properties of dithianon

Common name	Dithianon
Molecular formula	C ₁₄ H ₄ N ₂ O ₂ S ₂
Molecular weight	296.3
Form	Dark brown crystals
Vapor pressure	2.7 × 10 ⁻⁶ mPa (25°C)
Log Pow	3.2
Structure	 <p>5,10-dihydro-5,10-dioxonaphtho(2,3-b)(1,4)dithiazine-2,3-dicarbonitrile</p>

국삼공)을 구입하여 사용하였다. 시험농약의 화학구조식과 이화학적 특성은 Table 1에 나타내었다. 추출 및 정제를 위해 HPLC급의 acetonitrile(Fisher Scientific, MA, USA), acetic acid(Merck, Germany), GR급의 sodium chloride(Junsei chemical, Tokyo, Japan)를 사용하였으며, syringe filter(Satorius, Germany)는 0.45 μm 사이즈에 PFTE재질의 제품을 사용하였다. Nitrile 장갑과 손 세척액으로 0.01% 에어졸(5T-75) 수용액을 사용하였다.

노출측정용 재료

피부노출 측정용 재료로는 65% Polyester/35% Cotton 재질의 작업복(Uniseven, Korea), 100% Cotton 재질의 내복(TRY, Korea), 가위 Sansei, Korea), 10 × 10 cm 사이즈의 거즈(국제사, Korea), nitrile장갑 (Sol-vex®237-676, Ansell, Malaysia), 손과 장갑 노출 측정용 세척액은 Aerosol OT-75 세제(재규화학사, Korea)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, 거즈의 추출 용기로는 시료에 따라 2000, 1000, 125 mL bottle (Nalgene, USA)의 을 사용하였으며 glass fiber filter 추출용으로 50 mL tube(Falcon, USA)를 사용하였다. 진탕추출은 Shaker(SR-2w, Taitech, Japan)를 이용하였으며 노출시험에 사용된 기상 측정기는 Kestrel® 4500(Nielsen-kellerman, PA, USA)을 사용하였다.

공시작물 및 포장시험

시험작물은 사과로 선정하였으며 경북 문경시의 호계면, 마성면, 문경읍에 소재한 10개 과수원 농작업자 10명의 포장(A~J, 10반복)을 시험포장으로 선정하여 2014년 05월 27일

Table 2. Application information

Application	Grape orchard									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Type of spray application	SS	SS	SS	SS	SS	SS	SS	SS	SS	SS
Nozzle pressure (rpm)	1500	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2300
Applied active ingredient (g/L)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Application time (min)	144	119	131	71	154	89	100	124	124	99
Application area (m ²)	6600	6600	6600	6600	6600	6600	6600	6600	6600	6600
Application liquid volume (L)	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000
Application dosage (g)	2250	2250	2250	2250	2250	2250	2250	2250	2250	2250

Table 3. Analytical condition for dithianon using HPLC-DAD

Instrument	HPLC (Varian Prostar 212 LC, Varian, USA)		
Column	Phenomenex NX C18 (250 × 4.60 mm), (5 μm)		
Detector	Diode Array Detector (DAD) 254 nm		
	Analysis time (min)	Solvent (v/v)	
Mobile phase	Outer clothes	30	65:35
	Inner clothes	20	70:30
	Gloves, Hand	20	70:30
	Face	20	70:30
	Breath filter	20	70:30
Flow rate	1 mL/min		
Injection volume	30 μL		

부터 06월 20일까지 시험을 수행하였으며 이 기간 중 기온은 17.3~31.6°C, 상대습도는 22.9~86.2%, 풍속은 0.0~1.0 m/s 시험포장에 사용된 살포액은 10반복 모두 한 명의 연구원이 각 농가에서 조제하는 방법으로 수행하였으며 살포액 조제 물량은 500 L의 지하수에 디티아논 수화제 500 g을 희석하여 살포액을 조제 하였다. 조제 시, 기상조건 측정 및 시간 측정을 하였으며, 특이사항은 기입하였고, 조제는 살포자가 아닌 연구진이 수행하되, 각 농가에서 원래 살포하는 방식과 동일하게 SS기(Speed Sprayer)를 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 세제액 1 L(0.5 L 씩 2회)로 장갑을 세척하여 수거하였다. 장갑을 착용했던 손 역시 장갑과 동일한 방법으로 세척하였다. 세제액은 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 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 운송, 이동하였으므로, 냉동보관 된 시료 용기에 거즈 100 mL, 필터 10 mL acetonitrile을 첨가하여 300 rpm으로 1시간 진탕 추출 하였다. 장갑과 손 세척액은 각각의 세척액 20 mL와 acetonitrile 20 mL를 50 mL tube에 담고 NaCl 5 g을 첨가한 후 진탕하여 정치시킨 뒤 상층액만 분석에 사용하였다. 추출이 끝난 시료는 syringe filter(0.45 μm, PFTE)로 여과하여 분석하였다. 시료 중 dithianon의 분석은 DAD(Diode Array Detector)가 장착된 HPLC(Varian Prostar 212 LC system, USA)를 사용하였으며 검출파장은 254 nm로 하였다. 또한 부위별 matrix 영향에 따라 조건을 다르게 설정하여 분석하였다(Table 3).

표준검량선 작성 및 검출한계 및 정량한계

Dithianon 표준품(99.8%) 0.050 g를 정확하게 칭량하여 1,000 μg/mL가 되도록 acetonitrile 50 mL에 용해하여 stock solution을 조제하였다. 조제된 stock solution을 acetonitrile로 단계적으로 희석하여 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 μg/mL의 표준용액을 조제하였다. 조제한 표준 용액을 HPLC에 30 μL씩 주입하여 검량선의 직선성을 확인하였다. 검출한계와 정량한계는 조제한 표준용액을 30 μL씩 HPLC에 주입하여 크로마토그램상의 signal과 noise의 비율(S/N)을 구하여 3~5인 농도를 검출한계로 정하였고 일반적으로 검

출한계의 3~5배 수준으로 정량한계를 설정하는데, 본 실험에서는 검출한계의 5배 수준으로 설정하였다.

분석의 재현성

모든 시료에서 두 수준의 dithianon 표준용액(1LOQ, 10LOQ)을 HPLC에 20 µL씩 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(0.05 µg/mL), 10LOQ(0.5 µg/mL), 100LOQ(5 µg/mL) 수준이 되도록 각각 처리하고 acetonitrile을 첨가하여 300 rpm으로 1시간 진탕 추출하여 syringe filter(0.45 µm, PFTE)로 필터하였다. 또한 장갑 세척액, 손 세척액, 거즈(세제액 4 mL 첨가), Glass fiber filter의 경우에도 각각 표준용액을 1LOQ, 10LOQ, 100LOQ 수준이 되도록 각각 처리하였으며 장갑 및 손 세척액은 각각의 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(세제액 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 µL씩 주입하여 분석하였으며 모든 회수율 시험은 3반복으로 수행하였다.

포장회수율 시험

포장회수율은 위 회수율 과정과 동일하게 하되, 100 LOQ 수준으로 표준용액을 처리한 후 작업복 및 장갑은 그대로, 내복은 같은 크기의 작업복으로 위를 덮고 포장 조건에서 노출 시험과 동일한 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(세제액 4 mL 첨가)는 방치 시간 없이 회수율 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 1270 L/hr이기 때문에 기기 상으로 산출된 노출량을 공기 펌프의 유속으로 나누어 단위시간당 호흡 노출 강도를 산출한 뒤, 작업별 호흡속도를 곱하여 실제 호흡노출량을 구하였다.

Dithianon의 사과 과수원에서 농작업자 노출 위해성 평가

농약의 살포 및 조제의 상황 중, 위해도가 높은 살포 상황 10건을 선정하여 살포시 농작업자의 몸의 각 부위 노출량과 호흡 노출량을 측정된 결과를 사용하였다. 각 10반복의 노출량은 75 percentile 값으로 환산하였고, 평균 체중은 70 kg으로 설정하였다. 피부 노출량은 의복투과율을 고려하여 내복 노출량으로 ADE(Actual dermal exposure)을 설정하였고, 피부흡수율은 10%로 설정하였다(Hong *et al.*, 2013).

위해성 평가는 TER(Toxicology/Exposure Ratio) 단위를 사용하였으며 계산식은 다음과 같다.

$$\{(ADE \times AF) + AIE\} \div (AOEL \times BW)$$

[AOEL: acceptable operator exposure level (mg/kg/bw/day), AF: skin absorption factor (default 10%), AIE: actual inhalation exposure (mg/day). BW: body weight (70 kg).]

결과 및 고찰

표준검량선 작성 및 검출한계 및 정량한계

HPLC 분석 시 따로 matrix matched를 하지 않으므로 무처리 시료의 불순물을 작업복, 내복을 부위별로 분석 해본 결과 dithianon 표준품과 겹치는 상황이 없었고 모든 시료에서 다른 머무름 시간의 불순물은 나타났으나 분석에는 문제가 없어서 검량선은 작업복(살포, 조제 각각), 내복(살포, 조제 각각), 호흡, 거즈, 손, 장갑으로 총 6개로 설정하였다. 시료 분석 시 사용되는 농약 표준용액을 분석하여 검량선의 직선성을 검사한 결과 $R^2 > 0.99$ 이상의 결과로 분석 결과의 신뢰성을 보증하였다. 본 실험에서의 검출한계는 S/N 4.0인 0.01 µg/mL로 설정하였고 정량한계는 이의 5배인 0.05 µg/mL로 설정하였다(Table 4).

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 ±10% 이하의 결과를 나타내 분석의 재현성과 안정성을 확보하여 기기가 안정적이고 재현성 있는 분석을 수행할 수 있음을 확인하였다.

회수율 시험

총 6가지의 노출 시료 즉 내복(살포, 조제 각각), 호흡, 거즈, 손(세척액), 장갑(세척액)에 1 LOQ(0.05 µg/mL), 10 LOQ(0.5 µg/mL), 100 LOQ(5 µg/mL) 수준으로 회수율 시험한 결과, 평균 72.8~110.1%의 회수율 및 CV 10% 이하로 각 시료채취 매체에서의 농약 추출 효율은 대체로 좋은 결과를 보였다(Table 5).

포장회수율 시험

사과과수원에서 dithianon 표준용액을 100 LOQ(5 µg/mL)로 설정하였다.

Table 4. Linearity of the calibration curve and limit of quantitation (LOQ)

Matrices	Linear range ($\mu\text{g/mL}$)	Calibration curve	Linearity (R^2)	LOQ (mg/kg)
Outerclothes	0.05-10	$y = 33244.9897x - 3982.3691$	0.9993	0.05
Inner clothes	0.05-10	$y = 33224.0892x + 18956.7848$	0.9998	
Gloves	0.05-10	$y = 33419.5313x + 3391.4527$	1.0000	
Hands	0.05-10	$y = 33419.5313x + 3391.4527$	1.0000	
Gauze	0.05-10	$y = 33831.5434x + 245.3930$	1.0000	
Filter	0.05-10	$y = 33831.5434x + 245.3930$	1.0000	

Table 5. Recovery of dithianon from exposure matrices

Matrices	Fortification	1 replicate	2 replicate	3 replicate	Average (%)	C.V. (%)*
Outer clothes	1LOQ	103.9	99.3	89.1	97.4	7.7
	10LOQ	90.4	96.7	94.7	103.0	3.6
	100LOQ	99.4	98.7	93.1	96.2	1.4
Inner clothes	1LOQ	81.8	89.0	87.3	86.0	4.4
	10LOQ	79.6	81.9	79.2	80.2	1.9
	100LOQ	88.7	89.5	86.8	88.3	1.6
Gloves	1LOQ	100.3	100.2	102.8	101.1	1.4
	10LOQ	110.1	102.6	109.5	107.4	3.8
	100LOQ	108.4	109.7	108.0	108.7	0.8
Hands	1LOQ	73.2	76.9	77.4	75.9	3.0
	10LOQ	95.5	93.9	95.4	95.0	1.0
	100LOQ	94.1	92.6	91.3	92.7	1.5
Gauze	1LOQ	91.6	87.1	80.6	86.4	6.4
	10LOQ	96.7	95.5	95.2	95.8	0.8
	100LOQ	96.5	95.6	96.8	96.3	0.7
Filter	1LOQ	83.5	83.3	72.8	79.8	7.7
	10LOQ	88.9	86.5	86.4	87.3	1.6
	100LOQ	95.8	94.5	93.4	94.5	1.3

g/mL)가 되도록 각 시료에 처리하고 시험포장 상황에 방치한 다음 추출 및 분석을 하였다. 손 세척액, 장갑 세척액, 거즈는 포장조건에서 방치하지 않고 시료 수거 즉시 냉장 보관하여 추출·정제하여 분석하였다. 포장회수율 분석 결과 평균 85.1~99.1%의 포장회수율 및 CV(Coefficient of Variation, %)는 2.2%이하로 포장시험이 진행 및 실험실까지의 이동과정 중 소실 우려는 없는 것으로 판단되었다.

조제 시 노출량 측정 결과

Dithianon(75%, 델란)를 조제할 때 작업복 부위별 노출량(μg)은 Table 6과 Fig. 1에 나와 있는 것과 같이 부위별 농도값에 추출용매량을 곱하여 산출하였다. dithianon의 노출량 분포는 다리(39.9%), 몸통(27.1%), 팔(19.8%), 손(13.1%) 순으로 나타났다. 10개 시험 과수원에서 농작업자의 피부 노출 총량은 0.472 mg ~ 4.080 mg 수준이었다(Table 5). 이 결과는 약액 조제 시 병을 행구는 과정에서 주로 허벅과 장갑

뿐 아니라, 정강이 부분에도 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(1,270L/h)을 곱한 후 필터 10 반복 펌프 유속(120 L/hr)으로 나누어 최종 호흡 노출량(μg) 산출하였다(예: 노출량(μg) = 10, 펌프유속 = 120 L/h, 호흡률 = 1,270L/h 계산식 = $10 \times 1,270 / 120 = 105.8 \mu\text{g}$). 10개 시험 과수원에서 농작업자의 호흡 노출량은 2.646~110.317 μg 수준이었고, 피부노출량과 호흡노출량을 합한 총 노출량은 0.477 mg ~ 40.837 mg수준이었다.

살포 시 노출량 측정 결과

Dithianon(75%, 델란)를 살포 할 때 작업복 부위별 노출량(μg)은 Table 6과 Fig. 2에 나와 있는 것과 같이 부위별 농도값에 추출용매량을 곱하여 산출하였다. 얼굴과 목부위의 10개 과수원에서 농작업자의 노출량 산출은 일괄적으로 노출량

Table 6. Exposure of dithianon for mixer/loader (μg) during tank mixing

Matrices	Operator									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Fore arm (L)	1,535.8	2,343.9	3,972.8	2,562.8	565.3	1,061.5	663.1	2,796.2	633.3	633.3
Fore arm (R)	2,463.1	468.7	1,371.1	130.2	133.7	1,035.8	219.2	1,442.9	238.0	238.0
Upper arm (L)	181.3	452.6	273.5	356.8	668.9	822.3	418.1	1,039.0	148.1	148.1
Upper arm (R)	132.5	580.9	625.5	72.7	230.2	346.2	258.6	704.8	306.6	307.2
Chest	1,064.5	9,190.5	8,330.1	1,828.0	543.6	3,201.3	1,002.6	2,007.1	1,060.8	1,352.6
Outer clothes	238.3	913.9	549.6	186.9	1,078.8	1,961.7	1,033.9	2,796.0	772.3	1,736.5
Shin (L)	1,179.7	9,746.3	14,251.6	86.0	635.5	1,020.8	3,564.9	681.1	143.6	143.6
Shin (R)	1,296.4	5,958.4	8,557.0	94.5	2,808.0	1,410.2	4,311.0	1,733.3	139.5	138.1
Thigh (L)	684.3	262.4	362.3	688.1	188.1	362.0	333.6	752.1	133.6	133.7
Thigh (R)	377.7	754.9	893.6	33.4	125.1	530.6	255.7	942.3	43.0	43.0
Hip	25.0	939.9	553.7	112.0	25.0	439.3	601.9	488.6	25.0	582.2
Total	9,178.6	31,612.4	39,740.8	6,151.4	7,002.2	12,191.7	12,662.6	15,383.4	3,643.8	5,456.3
Fore arm (L)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	17.2
Fore arm (R)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	42.4
Upper arm (L)	7.5	0.5	7.5	7.5	7.5	7.5	31.2	7.5	7.5	7.5
Upper arm (R)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
Chest	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Inner clothes	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Shin (L)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	23.9	7.5	16.3	7.5
Shin (R)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	65.4	7.5	7.5	7.5
Thigh (L)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
Thigh (R)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
Hip	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Total	135.0	128.0	135.0	135.0	135.0	135.0	233.0	135.0	143.8	179.6
Gloves	7,699.1	892.3	897.6	532.5	390.4	1,957.7	688.8	6,084.0	901.5	1,579.8
Hands	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	68.0	25.0	25.0	25.0
Head (Face/Neck)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	31.7	5.0	17.7	5.0	5.0
Total of dermal exposure	17,042.7	32,662.7	40,803.4	6,848.9	7,557.6	14,341.0	13,657.4	21,645.1	4,719.1	7,245.7
Inhalation	34.0	2.6	34.0	17.3	18.8	15.3	16.3	15.3	49.4	110.3
Total (Dermal + Inhalation)	17,076.7	32,665.3	40,837.4	6,866.2	7,576.4	14,356.4	13,673.7	21,660.4	4,768.5	7,356.0

에 2을 곱하여 최종 노출량(μg)으로 하였다. 다리 부위에 dithianon의 노출량 분포는 몸통(40%), 팔(31.7%), 다리 (25.6%), 손(2.5%) 순으로 나타났다. 10개 시험 과수원에서 농작업자의 피부 노출 총량은 35.613 mg ~ 229.720 mg 수준이었다. 10개 시험 과수원에서 농작업자의 호흡 노출량은 9.4 μg ~ 984.8 μg 수준이었다. 10개 시험 과수원에서 농작업자의 피부노출량과 호흡노출량을 합한 총 노출량은 35.640 mg ~ 229.886 mg수준이었다(Table 6).

Dithianon의 사과 과원에서 농작업자 노출 위해성 평가
경북 문경시에 위치한 10개 사과 과수원에서 dithianon

약제의 살포시 농작업자의 몸의 각 부위 노출과 호흡 노출을 측정된 결과 dithianon의 호흡 노출량은 75 percentile 결과 0.151 mg으로 이는 피부 노출량(1.354 mg)의 11% 수준이었다.

Dithianon의 일일섭취허용기준(Acceptable Daily Intake, ADI)은 0.01 mg/kg bw/day이고 농작업자노출허용기준(Acceptable Operator Exposure Level, AOEL)이 0.014 mg/kg bw/day (식품의약품안전처)이므로 TER(Toxicology/Exposure Ratio) 값을 산출하면 3.421355(>1)로 위해성이 적은 것으로 판단할 수 있다. 이 결과는 해당 농약을 살포할 때 마스크 및 장갑을 착용하고 SS기(Speed Sprayer) 사용할

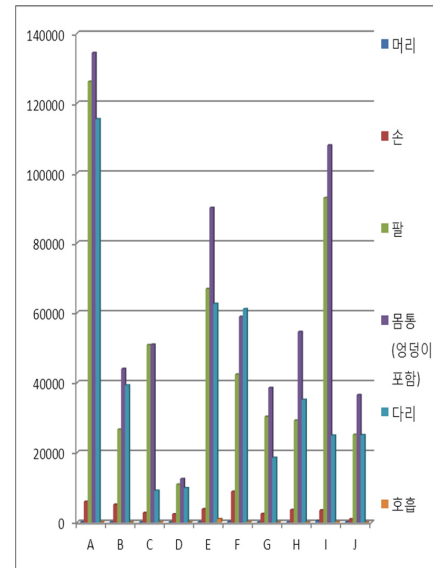
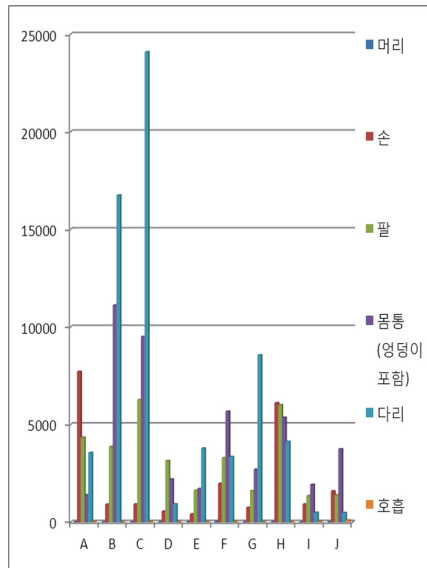


Fig. 1. Dermal and inhalation exposure on body parts during preparation of spray suspension.

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

Table 7. Exposure of dithianon for applicator (μ g) during application.

Matrices	Operator									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Fore arm (L)	26,475.6	6,043.4	15,304.0	2,767.8	15,716.4	10,892.0	6,053.8	8,225.2	14,170.8	8,673.8
Fore arm (R)	23,967.5	6,482.7	5,627.8	1,033.0	16,493.7	13,653.1	4,431.1	5,079.7	16,385.0	3,807.1
Upper arm (L)	40,858.8	3,945.0	22,165.0	5,495.8	18,054.6	17,227.1	13,260.4	6,200.4	23,995.5	10,589.5
Upper arm (R)	33,232.5	10,104.3	7,690.2	1,557.7	16,434.5	370.2	6,528.1	9,524.2	32,003.2	1,914.9
Chest	32,027.0	11,854.6	22,346.1	5,340.7	51,258.6	29,660.4	10,832.4	11,837.3	46,125.1	13,339.7
Outer clothes	66,994.7	27,248.5	25,899.4	6,351.7	24,717.0	19,995.5	19,905.8	24,401.5	44,123.3	17,147.2
Shin (L)	34,583.9	14,527.1	878.2	1,963.4	7,201.2	20,132.8	5,583.8	11,642.9	3,513.2	3,551.7
Shin (R)	47,622.5	11,989.8	968.6	2,934.3	9,653.0	12,423.9	4,310.9	8,013.2	2,945.3	2,961.0
Thigh (L)	4,358.5	6,539.2	6,901.4	4,641.0	24,443.0	14,432.1	4,935.5	8,176.3	10,746.8	10,775.5
Thigh (R)	28,024.0	6,201.4	335.3	275.8	20,654.0	13,824.7	3,687.0	7,215.9	7,108.7	7,118.1
Hip	33,953.7	4,773.4	2,612.4	697.3	13,446.0	7,795.7	7,718.1	18,164.4	14,349.9	5,797.0
Total	372,098.7	109,709.4	110,728.4	33,058.5	218,072	160,407.5	87,246.9	118,481.0	215,466.8	85,675.5
Fore arm (L)	261.6	24.1	7.5	7.5	50.7	20.8	7.5	56.8	381.0	23.8
Fore arm (R)	7.5	7.5	7.5	7.5	25.8	118.7	7.5	86.2	2,141.9	43.2
Upper arm (L)	1,260.4	0.5	7.5	7.5	35.8	24.8	7.5	25.9	867.2	84.0
Upper arm (R)	95.8	7.5	7.5	7.5	57.9	89.3	7.5	7.5	2,954.1	7.5
Chest	254.8	25.0	25.0	25.0	600.4	307.5	25.0	57.6	323.0	106.6
Inner clothes	219.2	51.4	25.0	25.0	25.0	569.7	25.0	63.8	2,999.6	93.6
Shin (L)	412.1	7.5	7.5	7.5	67.3	32.9	7.5	24.4	20.4	7.5
Shin (R)	61.2	7.5	7.5	7.5	25.0	44.1	7.5	56.8	245.3	7.5
Thigh (L)	172.4	7.5	7.5	7.5	458.6	129.5	7.5	7.5	163.1	23.7
Thigh (R)	213.1	7.5	7.5	7.5	91.2	74.5	7.5	19.1	167.3	559.7
Hip	949.5	25.0	25.0	25.0	25.0	563.1	25.0	25.0	25.0	25.0
Total	3,907.6	171.0	135.0	135.0	1,462.7	1,974.9	135.0	430.6	10,287.9	982.1
Gloves	5,936.8	5,116.1	2,738.0	2,360.2	3,808.2	8,828.5	2,435.3	3,614.2	3,470.1	932.0
Hands	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Head (Face/Neck)	70.0	1011.0	27.5	35.2	156.5	228.7	12.5	55.1	470.3	132.6
Total of dermal exposure	38,2038.0	115,131.4	113,653.8	35,613.8	223,524.3	171,464.6	89,854.7	122,605.9	229,720.1	87,747.2
Inhalation	104.3	37.2	107.3	26.0	984.8	172.1	9.4	59.3	165.6	21.6
Total (Dermal + Inhalation)	382,142.3	115,168.6	113,761.1	35,639.8	224,509.1	171,636.7	89,864.1	122,665.2	229,885.7	87,768.8

경우에 농작업자에게 안전하다는 것을 입증한 것이다. 이론적인 농작업자 농약노출량 평가시 UK-POEM(Predictive Operator Exposure Model)(Hong et al., 2013)과 동일한

KO-POEM를 이용하여 위해성을 평가한다. 위 실험에서 이러한 농작업자 노출량의 결과는 Table 8에 나와 있는 KO-POEM 에 따르면 Dithianon WP의 살포자의 이론적인 노

Table 8. Predictive Operator Exposure Model (POEM)

Application method	Moter sprayer-high level target		
Product	Dithianon WP		
Formulation	Water-based		
Dermal adsorption from product	10%		
Container	1 litre any dosure		
PPE during mix/loading	Gloves		
Dose	1.875 L/ha		
Application	2000 L/ha		
Active substance as concentration	200 mg/mL		
Dermal absorption from spray	10%		
PPE during application	Golves		
Work rate/day	1 ha		
Duration of spraying	6 h		
Exposure During Mixing/Loading			
Container size	1 L		
Hand contamination/operation	0.01 mL		
Application dose	1.875 L product/ha		
Work rate	1 ha/day		
Number of operations	4 /day		
Hand contamination	0.04 mL/day		
Protective clothing	Gloves		
Transmission to skin	5%		
Dermal exposure to formulation	0.002 mL/day		
Dermal Exposure During Spray Application			
Application technique	Moter sprayer-high level target		
Application volume	2000 spray/ha		
Volume of surface contamination	50 mL/h		
Distribution	Hands	Trunk	Legs
Clothing	10%	65%	25%
Penetration	Gloves	Permeable	Permeable
Dermal exposure	10%	15%	20%
	0.5 mL/h	4.9 mL/h	2.5 mL/h
Duration of exposure	6 h		
Total dermal exposure to spray	47.25 mL/day		
Absorbed Dermal Dose	Mix/load	Application	
Dermal exposure	0.002 mL/day	47.25 mL/day	
Concen. of a.s. product or spray	200 mg/mL	0.1875 mg/mL	
Dermal exposure to a.s.	0.4 mg/day	8.859375 mg/day	
Percent absorbed	10 %	10 %	
Absorbed dose	0.04 mg/day	0.8859375 mg/day	
Inhalation Exposure During Spraying			
Inhalation exposure	0.01 mL/h		
Duration of exposure	6 h		
Concentration of a.s. in spray	0.1875 mg/mL		
Inhalation exposure to a.s.	0.01125 mg/day		
Percent absorbed	100 %		
Absorbed dose	0.01125 mg/day		
Predicted Exposure			
Total absorbed dose	0.9371875 mg/day		
Operator body weight	70 kg		
Operator exposure	0.013388393 mg/kg bw/day		

출량인 0.01338893 mg/kg bw/day을 Dithianon WP의 농작업자 노출 허용량(AOEL), 0.014 mg/kg bw/day(식품의약품안전처)과 비교하여 TER(Toxicology/Exposure Ratio) 값

을 산출하면 $TER(0.014 \div 0.01338893)$ 은 1.04563994(>1)으로 1 이 되어 위해성이 적다고 판단되는 이론적 농작업자 노출 위해성 평가와 일치하는 것이었다. 전신복장 노출량 측정 방

법을 통해 산출된 TER 값과 KO-POEM을 통해 산출된 TER 값을 비교해보면 전신복장 노출량 측정 시, 위해도가 약 3.2배 낮은 것을 확인 할 수 있었다.

본 연구에서는 전신복장 피부 노출량 측정 방법(Whole body dosimeter, WBD)을 확립하여 농약노출 평가를 합리 화하고자 하였다. 현재 농약등록 시험법에 고시되어 있는 피부 노출평가 방법의 재료인 patch의 작은 표면적은 신체 표면적으로 외삽을 해야 하기 때문에 상황에 따라 과대평가 혹은 과소평가의 우려가 있으므로 patch법을 사용하는 국내의 농약노출 평가도 국제 추세에 맞게 WBD법을 적용하여 피부 노출량 측정 방법을 정립하여 농약노출 평가 방법의 국제화 및 표준화를 확립해야 할 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 72.8 ~ 110.1%의 회수율을 보였으며, 사과 과수원에서 회수율 분석 결과 평균 85.1 ~ 99.1%의 포장회수율을 나타냈다. Dithianon의 10개 시험 과수원에서 조제시 농작업자의 피부 노출 총량은 0.472 mg ~ 4.080 mg 수준이었으며, 호흡 노출량은 2.646~110.317 µg 수준이었다. 살포시 10개 과수원에서 농작업자의 피부 노출 총량은 35.613 mg ~ 229.720 mg 수준이었고, 호흡 노출량은 9.4 µg ~ 984.8 µg 수준 이었다. 그리고 살포시 dithianon의 호흡 노출량은 75 percentile 값 이 0.151 mg으로 이는 피부 노출량(내복)의 11.2% 수준이었다. 사과 과수원에서 dithianon을 살포할 때에 농작업자의 위해성 평가는 TER 3.421(>1)으로 안전한 것으로 판단되었다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

The project was supported by the "Research Program for Agricultural Science & Technology Development (PJ009948)" RDA, Republic of Korea.

References

Baker, P. G., & Clarke, P. G. (1984). Determination of residues of dithianon in apples by high-performance liquid chromatography. *Analyst*, 109(1), 81-83.

Choi, H., & Kim, J. H. (2014). Risk assessment of agricultural workers exposure to fungicide thiophanate-methyl during treatment in green pepper, cucumber and apple fields. *Journal of Applied Biological Chemistry*, 57(1), 73-81.

Choi, H., Moon, J. K., & Kim, J. H. (2013). Assessment of the

exposure of workers to the insecticide imidacloprid during application on various field crops by a hand-held power sprayer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(45), 10642-10648.

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.

Fenske, R. A., Schuller, C., Lu, C., & Allen, E. H. (1998). Incomplete removal of the pesticide captan from skin by standard handwash exposure assessment procedures. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 61(2), 194-201.

Franklin, C. A., & Worgan, J. P. (2005). Occupational and residential exposure assessment for pesticides. pp. 317-340, John Wiley & Sons, USA. Ltd ISBN: 0- 471-48989-1.

Gao, B. B., Tao, C. J., Ye, J. M., Ning, J., Mei, X. D., Jiang, Z. F., Chen, S., & She, 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., & Salazar, J. D. (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.

Hong, S. S., You, A. S., Jeong, M. H., Park, K. H., Park, J. Y., & Lee, Y. J. (2013). Risk assessment of pesticide operator using modified UK-POEM in Korean orchard. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 17(1), 50-59.

Jagt, K. V. D., 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 Occupational and Environmental Hygiene*, 1(6), 355-362.

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, 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., Choi, H., Moon, J. K., Hong, S. S., Jeong, M. H., Park, K. H., Lee, H. M., & Kim, J. H.

- (2011). Methodology for quantitative monitoring of agricultural worker exposure to pesticides. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 15(4), 507-528.
- 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.
- Tannahill, S. N., Robertson, A., Cherrie, B., Donnan, P. T., MacConnell, E. L. A., & Macleod, G. J. (1996). A comparison of two different methods for assessment of dermal exposure to non-agricultural pesticides in three sectors. Institute of Occupational Medicine. Research Report TM/96/07.
- Tomlin, C. D. S. (2000). *The pesticide manual: A world compendium*, p. 828, 12th ed. British Crop Production Council Farnham, UK.
- Verma, B. C., Thakur, H. K., Singh, J., & Sharma, D. K. (1999). A new spectrophotometric method for the determination of dithianon in commercial formulations and its residues in foodstuffs. *Journal-AOAC International*, 82(6), 1298-1302.