

(methyl bromide)

†, , , , 1) ,

1)

Environmental and biological monitoring of workers exposed to methyl bromide through quarantine fumigation

Jong-Seong Lee[†] · Yong-Hag Lee · Jae-Hoon Shin · Jung-Keun Choi · Cha-Jae O¹⁾ · Ho-Keun Jung

Occupational Safety and Health Research Institute, Korea Occupational Safety and Health Agency,
Department of Preventive and Occupational Medicine, College of Medicine, Pusan National University¹⁾

This study was performed to estimate environmental and biological monitoring of workers exposed to methyl bromide through quarantine fumigation. Airborne methyl bromide and its metabolites were analyzed by gas chromatography and ion chromatography, respectively. The results are as followings; airborne concentration of methyl bromide(TWA) was 2.08 ± 1.56 ppm(N=8). Dispersion and setting/degas groups were 0.67 ± 0.12 ppm(N=2) and 2.54 ± 1.53 ppm(N=6), respectively. Bromide ion concentration in serum was 23.40 ± 14.91 mg/ (N=10) in the exposed workers and 4.74 ± 0.82 mg/ (N=21) in the non-exposed workers. Bromide ion concentration in urine was 35.56 ± 26.89 mg/ (N=11) in exposed group and 6.62 ± 2.31 mg/ (N=21) in non-exposed group. Good correlation

was observed between concentration of serum and urine ($r^2=0.890$ $p<0.01$). No significant correlations of other determinants were observed. Calculated from a regressive curve, the biological half lifes of serum and urine were 10.7 and 5.9 days.

In these results, biological monitoring of bromide ion of serum and urine provided useful information for evaluating exposure of workers to methyl bromide, so that an availability of bromide ion of biological samples was showed as biological monitoring indices for methyl bromide.

Key Words : Methyl bromide, Bromide ion, Bromomethane
Quarantine fumigator, Biological monitoring

I. , , , (LaDou, 1997; McGill , 1999).
(methyl bromide)
(, 1995).
가
(Bauer, 1982; , 1995; LaDou, 1997), (Yamamoto , 2000) (Garrier , 1996) 가 .

: 2001 11 24 , : 2001 12 14

† : (7-3

Tel : 055-269-0579, Fax : 055-269-0596, E-mail : ljs5075@hanmail.net)

회 및 수출입식물방제업자 등 극히 제한적으로 정부기관의 허가과 책임 지도 하에 사용할 수 있도록 하고 있으며(유독물관리협회, 1992; '94 농약사용지침서, 1994), 산업안전보건법에서도 특정화학물질(제2류물질)로 분류하여 물질을 관리하고 있다(노동부, 1991). 그러나 우리나라에서도 관리 소홀과 방역작업자의 취급부주의로 인하여 흡입에 의한 사망사고(박성우 등, 1994; 유재훈 등, 1998)가 있었으나 이에 대한 산업보건학적 노출평가 등이 이루어지지 않았다.

외국의 경우 혈액 및 소변의 브로마이드 이온은 헬로세인(halothane), 디브로모메탄(dibromomethane) 및 브롬화메틸(methyl bromide) 등과 같이 브로마이드를 포함한 화합물의 직업적 노출을 평가하기 위한 지표항목으로서 이용되어 왔다(Yamano 등, 1987; Tanaka 등, 1991; Koga 등, 1991; Müller 등, 1999). 그러나 우리나라의 경우 생체지표로서 브로마이드 이온의 활용은 주로 중독에 의한 사망사고의 규명에만 이용되었을 뿐(박성우 등, 1994; 유재훈 등, 1998), 직업적 노출평가를 위한 작업환경 중의 브롬화메틸 노출수준이나 생체 브로마이드 이온에 대한 보고는 없었다. 이에 대해 본 연구는 방역작업자에 대한 작업환경측정과 생체시료 중의 대사물질 분석을 통한 브롬화메틸 노출평가를 국내 처음으로 실시하게 되었다.

본 연구의 목적은 브롬화메틸 취급근로자에 대한 작업환경중 노출수준을 측정하고, 노출군 및 비노출군에 대한 생체 브로마이드 이온농도를 분석하여, 생체 브로마이드 이온 농도 측정이 브롬화메틸 노출평가를 위한 생체지표 항목으로서의 이용 가능성을 파악하고자 수행되었다.

II. 연구대상 및 방법

1. 연구대상

1) 연구대상

본 연구는 2개 방역회사에서 브롬화메

틸을 이용하여 수출입 농산물을 방역하는 11명의 남자 근로자를 대상으로 작업환경측정을 통한 브롬화메틸 노출수준을 평가하고 혈액과 소변을 채취하여 혈중과 소변중 브로마이드 이온농도를 측정하였다(표 1).

작업환경측정은 2개 사업장 총 근로자 11명중 8명에 대하여 개인시료 채취기를 이용하여 작업시간 동안 작업환경측정(TWA)을 실시하였다.

생체 브로마이드 이온농도를 측정하기 위해 혈액은 10명, 그리고 소변은 11명에 대하여 작업 종료시간에 채취하였다. 또한 6명에 대해서는 작업시작 전에 소변을 채취하여 작업 전 브로마이드 이온농도를 측정하였다. 비노출군은 브롬화메틸에 노출된 경험이 없고 약물복용이 없으며 시료채취가 가능하였던 42명의 남자 사무직 근로자를 대상으로 각각 21명씩 혈액과 소변을 채취한 후 혈중과 소변중 브로마이드를 분석하여 비교하였다.

노출군의 평균연령은 35.6세(29~45세)이었으며, 비노출군의 평균연령은 혈중과 소변중 브로마이드 이온에서 각각 35.7세(28~44세)와 36.3세(28~42세)이었다(표 2).

2) 방역작업 내용

이번 조사대상이었던 작업공정인 수입 오렌지 컨테이너에 대한 방역작업은 크게 준비, 투약, 훈증, 배기 및 해체 그리고 검역지원 업무 등으로 구분된다. 작업순서는 방역대상 물품이 들어 있는 컨테이너 안에 투약호스와 농약(브롬화메틸)을 확산시키기 위한 송풍기를 설치한 후 문을 닫고 테이프로 밀봉한다. 투약호스를 농약용기와 연결한 후 컨테이너 안의 물품 종류에 따라 32~96 mg/m³의 농도가 되도록 투약한 후 오렌지의 경우 약 2시간 훈증시켜 방역한다. 방역이 완료되면 잔류농도를 확인하여 방역완료 여부를 결정하고 컨테이너 문을 개방시켜 잔류 농약을 배기시키며 약 1시간 경과 후 배기가 완료되면 컨테이너 안에 설치된 송풍기와 투약호스를 제거한다. 마지막으로 검역을 실시하기 위한 표본물품의 하역업무를 지원하는 과정으로 이루어진다.

작업특성상 방역근로자는 크게 투약과 준비 및 배기 직종으로 구분할 수 있다. 각 직종별 브롬화메틸에 노출되는 경로는 투약작업자는 투약과정 중 호스 연결부에서 누출되는 가스에 의해 노출되며, 준비 및 배기 작업자는 투약 과정에서의 누출가스와 배기 혹은 검역지원 작업에서

Table 1. Number of workers to estimate airborne and biological monitoring for methyl bromide

Company	workers (N)	Airborne MB [†]	Biological bromide ion		
			Serum (EOS) [§]	Urine EOS	Prewrite
A	7	5	6	7	6
B	4	3	4	4	-
Total	11	8	10	11	6

† MB : methyl bromide

§ EOS : End of shift

Table 2. General properties of exposure and non-exposure groups.

Groups	Exposure	Non-exposure	
		Serum	Urine
Case	10(11) [†]	21	21
Age	35.6 ± 4.80 [§] (29~45)	35.7 ± 4.85 (28~44)	36.3 ± 5.18 (28~42)
		p>0.05	p>0.05

† Case of analyze to exposure group : Serum(Urine)

§ Arithmetic mean ± Standard deviation (Min ~ Max)

Table 3. Gas chromatographic conditions for analyzing methyl bromide

Parameter	Analytical conditions
Instrument	GC, HP-6890 Plus
Column	HP-WAX(60 m × 0.6 mm)
Temperature	
Oven	65~160 °C
Injector	180 °C
Detector	220 °C
Inject Volume	3 μ l
Carrier Gas	N ₂ 30 ml/min
Solvent	CS ₂ (Internal standard: Octane)

잔류가스에 의해 노출된다.

2. 연구방법

1) 작업환경 측정

작업환경 중 브롬화메틸 측정을 위한 시료채취와 분석은 미국 국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)의 공정시험법에 준하여 실시하였다(NIOSH, 1994). 휴대용 저유량 시료채취기(Gilian, USA)에 활성탄관(400 mg / 200 mg, SKC, USA)을 연결하여 0.2 l/min 이하의 유량으로 시료를 채취하였다. 채취된 시료는 2 ml vial에 넣고 내부표준물질로 옥탄이 포함된 CS₂ 1 ml를 넣은 후 즉시 마개를 닫고 30분간 진동을 주어 탈착시킨 후 불꽃이온화검출기(FID)가 부착된 가스크로마토그래피(Hewlett Packard HP-6890 Plus, USA)를 이용하여 표 3의 조건으로 분석하였다.

2) 혈청 및 소변중 브로마이드 이온 분석

혈액을 10분 동안 3000 rpm에서 원심 분리하여 얻은 혈청과 채취한 소변은 분석할 때까지 -70 °C로 냉동 보관하였다.

분석에 사용된 모든 실험기구는 탈이온수(Millipore사제 Milli-Q, USA)로 세척한 후 사용하였다. 브롬화메틸(TCI사제, 일본)과 브로마이드 표준액(DIONEX사제, 미국)을 제외한 아세트니트릴, 이황화탄소, 옥탄등 모든 시약은 특급제품을 사용하였다.

본 연구에서 혈청 중 브로마이드 이온 분석은 혈청 200 μ l에 아세트니트릴 200

μ l을 넣은 후 혼합하고 5000×g에서 10분 동안 원심 분리하였다. 상층액 100 μ l를 탈이온수 1 ml로 희석한 후 0.2 μ m filter로 여과한 여액 50 μ l를 이온크로마토그래피에 주입하여 분석하였다. 소변은 탈이온수로 25배 희석한 후 0.2 μ m filter로

Table 4. Ion chromatographic conditions for analyzing bromide ion

Parameter	Analytical conditions
Instrument	IC, Dionex DX-600
Detector	Conductivity detector
Column	IonPac AG4A-SC 4mm guard column IonPac AS4A-SC 4mm analytical column
Eluent	1.8 mM Na ₂ CO ₃ + 1.7 mM NaHCO ₃
Suppressor(ASRS)	50 μ S
Injection volume	50 μ l

여과한 여액 50 μ l를 이온크로마토그래피에 주입하여 표 4의 조건으로 분석하였다.

1/2수준이었고, 미국 국립산업위생전문가 협의회(ACGIH)의 노출기준인 1 ppm에 대해서는 약 2배 이상 초과하였다(표 5). 직종별 노출수준을 보면, 준비 및 배기 작업이 2.54 ppm으로 투약작업의 0.67 ppm보다 높은 경향을 보였으나 통계적으로 유의한 수준은 아니었다.

2. 비노출군 및 노출군의 생체시료 중 브로마이드 이온 배설량

혈청 중의 브로마이드 이온의 경우 노출군이 23.40 mg/l 인데 비해 비노출군은 4.74 mg/l로서 노출군이 비노출군에 비해 높았다(표 6). 소변중 브로마이드 이온 배설량의 경우는 노출군이 35.56 mg/l 인데

비해 비노출군은 6.62 mg/l로서 노출군이 비노출군에 비해 높았다(p=0.000).

혈청 중의 브로마이드 이온함량과 소변중 브로마이드 이온 배설량과는 상관관계가 높은 반면(R²=0.890, 그림 1), 당일 측정된 브롬화메틸 노출수준과는 역의 상관관계가 있었다(표 7). 또한 브롬화메틸 노출수준과 작업시작 전과 종료 후 소변중 브로마이드 이온 배설량과의 차이도 없었다.

III. 연구결과

1. 작업환경중 브롬화메틸 노출수준

브롬화메틸 훈증제를 이용한 방역작업에서의 평균 노출수준은 2.08 ppm으로서 노동부에서 정한 노출기준 5 ppm의 약

Table 5. Concentration of environmental methyl bromide(MB) gas through quarantine fumigation.

Groups	MB concentration(ppm)			p-value
	N [†]	Mean [§] ± SD	Range	
Dispersion	2	0.67 ± 0.12	0.60 ~ 0.76	0.154
Setting & degas	6	2.54 ± 1.53	0.32 ~ 4.60	
Total	8	2.08 ± 1.56	0.32 ~ 4.60	

† N: Number of workers examined

§ Mean ± SD: Arithmetic mean ± Standard deviation

Table 6. Concentration of serum and urinary bromide ion.

Groups	Bromide concentration(mg/ℓ)			p-value
	N [†]	Mean [§] ±SD	Range	
Serum bromide ion				
Exposed	10	23.40±14.91	7.89~54.39	0.000
Non-exposed	21	4.74 ± 0.82	3.60~ 7.02	
Urinary bromide ion [☆]				
Exposed	11	35.56±26.89	7.62~94.56	0.000
Non-exposed	21	6.62 ± 2.31	2.06~11.46	

[†] N : Number of workers examined

[§] Mean ± SD : Arithmetic mean ± Standard deviation

[☆] Urinary Bromide : Corrected concentration by urinary specific gravity(f=1.020)

Table 7. Correlation coefficients between environmental exposure and biological determinants.

Indices	MB	Urinary Br	ΔUrinary Br [†]	Serum Br
MB [†]	1.000			
Urinary Br	-0.324	1.000		
ΔUrinary Br [†]	-0.260	0.735	1.000	
Serum Br	-0.129	0.890 ^{**}	0.657	1.000

[†] ΔUrinary Br : Difference urinary bromide to pre-work with end of shift

[†] MB : Environmental methyl bromide(time weighted average-TWA)

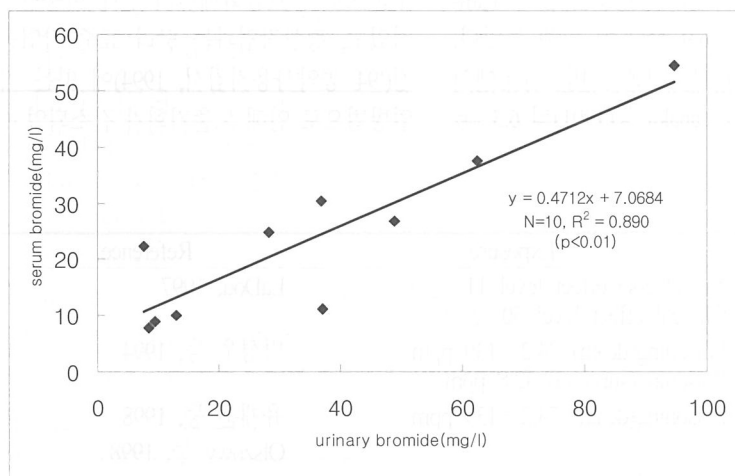
^{**} p<0.01


Fig 1. Correlation between concentration of serum and urinary bromide ion.

3. 작업중단 후 생체시료 중의 브로마이드 농도 변화

브롬화메틸 중독으로 모 대학병원에 입원한 근로자 1명에 대하여 작업 중단 후 20일이 경과한 시점부터 일주일 간격으로 혈액과 소변을 채취하여 생체 브로마이드 이온 농도를 분석하였다. 1차 시료에서는 혈중 브로마이드 이온 함유량과 소변중

브로마이드 이온 배설량은 각각 11.2 mg/ℓ와 37.1 mg/ℓ이었다. 이때부터 일주일 후의 2차 시료에서는 각각 7.1 mg/ℓ와 2.7 mg/ℓ, 그리고 3차 시료에서는 각각 4.2 mg/ℓ와 4.7 mg/ℓ로 감소하였다. 이 근로자의 경우 혈액과 소변의 브로마이드 이온의 반감기는 각각 10.7일과 5.9일이었다(그림 2).

IV. 고 찰

브롬화메틸은 해충, 곰팡이 및 선충류를 구제하기 위한 가장 중요한 농약 훈증제 중의 하나이다. 이 물질은 상온에서는 기체상태이며 공기보다 무거운 성질을 가지고 있는데 생체 내에서 알킬화 작용과 효소억제작용 등을 통해 폐 손상과 중추신경계 장애 등의 독성을 일으킨다(LaDou, 1997). 브롬화메틸의 직업적 노출수준에 대한 생물학적 모니터링방법으로는 생체시료 중의 유해물질과 대사물질을 주요 평가항목으로서 사용하였다. 생체 유해물질로는 혈액 중의 브롬화메틸(Michalodimitrakis 등, 1997)과 호기 중의 브롬화메틸(Tanaka 등, 1991)이며, 생체 대사물질로는 혈청 중의 브로마이드 이온(Müller 등, 1999; Yamano 등, 1987), 전혈 중의 브로마이드이온(박성우 등, 1994; 유재훈 등, 1997; Olszowy 등, 1998), 소변 중의 브로마이드 이온(Koga 등, 1991; Tanaka 등, 1991) 그리고 혈액 중의 브롬화메틸 부가체(Iwasaky, 1988; Iwasaky 등, 1989) 등이다.

생체시료 중의 브로마이드 이온을 분석하는 방법은 비색법(Bauer, 1982; Tietz, 1982; Raphael 등, 1983; Müller 등, 1999), 가스크로마토그래피법(Yamano 등, 1987; Koga 등, 1991), 이온크로마토그래피법(Koga 등, 1991; 박성우 등, 1994) 등이 있다. 이번 조사에서는 비교적 미량검출이 가능하고 전처리가 간단하며 분석시간이 짧은 박성우 등(1994)의 이온크로마토그래피(Ion chromatography)법을 변형하여 이용하였다. 이온크로마토그래피법을 이용하기 위해서는 혈청시료에서 단백질을 제거하여야 하는데, 단백질 제거방법으로는 삼염화초산(trichloroacetic acid), 황화아연(zinc sulfate), 투석막(dialysis membrane) 혹은 아세토니트릴(acetonitril)과 같은 유기용제가 사용된다(Tietz, 1982; Raphael, 1983; 박성우 등, 1994). 본 연구에서는 비용이 저렴하고 전처리시간이 짧으며 분석기기에 적용이 가능한 아세토니트릴을 이용하여 전처리 하였다. 이번 연구에서 메틸브롬화물 노출수준 평가를 위한 생물학

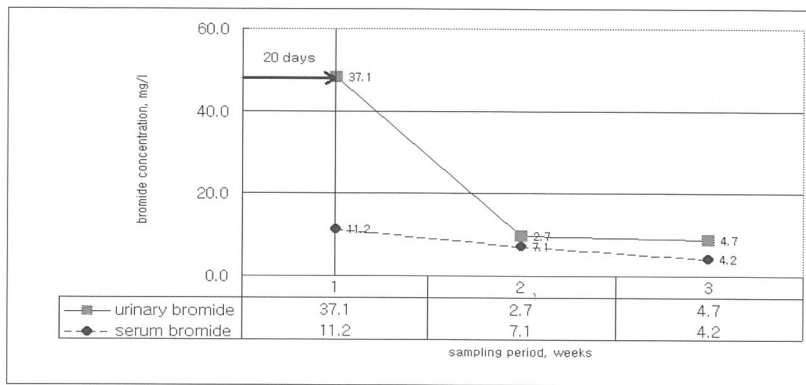


Figure 2. Variance of bromide concentrations by sampling period
($t^{1/2}$: urine 5.9days, serum 10.7 days)

적 모니터링 항목으로서 혈청 중의 브로마이드 이온과 소변중 브로마이드 이온을 동시에 조사하였는데, 두 항목 모두 노출군이 비노출군에 비해 높은 것으로 조사되었다($p=0.000$). 브롬화메틸에 노출되면 혈액을 비롯하여 폐, 심장, 간, 신장 그리고 비장 등 전신 조직에서 브로마이드 이온의 농도가 증가한다. 외국의 경우 브롬화메틸에 중독되어 사망한 사람의 혈중 브로마이드 이온 농도가 270~1700 mg/l 이었다고 보고하고 있으며, 국내의 경우에도 중독사망자 4명의 혈중 브로마이드

이온농도가 74.2~139 ppm이었다고 한다(표 7). 본 조사의 혈청중 브로마이드 이온은 비노출군에서 4.74 mg/l로서 박성우 등(1994)의 4.5~5.8 ug/g, 유재훈 등(1998)의 2.5~5.8 ppm, Müller 등(1999)의 4.13 mg/l 및 Yamano 등(1987)의 3.7 mg/l 와 거의 일치하였다. 노출군의 경우에는 23.40 mg/l로 조사되었는데 이러한 결과는 Müller 등(1999)의 15.33 mg/l와 Yamano 등(1987)의 6.9 mg/l에 비해 높았다. 소변중 브로마이드 이온은 비노출군에서 6.62 mg/l로서 Tanaka 등(1991)의 6.3 mg/l

와 Koga 등(1991)의 7.1 mg/l와 잘 일치하였다. 노출군의 경우에는 35.56 mg/l로 조사되었는데, 이러한 결과는 Koga 등(1991)의 13.3 mg/l에 비해 높은 결과를 보였다. 이와 같이 비노출군의 생체 브로마이드 이온농도는 다른 연구 결과들과 비교적 일치하는데 비해 노출군은 다른 연구자들의 결과와 차이가 나는 이유는 작업물량, 작업특성 및 보호구 착용 등으로 인한 노출수준 및 생체 흡수량의 차이로 설명될 수 있다.

지표물질간의 상관분석결과 상관성이 가장 높았던 항목은 소변중 브로마이드 이온 배설량과 혈청중 브로마이드 이온 함유량이었는데($R^2=0.890$, $p=0.000$), 이러한 결과는 생체 브로마이드의 반감기가 5.0~9.1일로 길기 때문으로 해석된다. 그러나 브롬화메틸 노출수준과 생체 브로마이드 이온과는 상관성이 없는 것으로 조사되었는데 이러한 이유는 조사당시 방역 대상 컨테이너의 수량이 평상시의 약 1/3 수준으로서 브롬화메틸의 절대 사용량이 적었고, 평상작업과는 달리 표준 작업과정(94 농약사용지침서, 1994)에 따른 작업방법으로 인해 노출기회가 감소되었고,

Table 7. Reference levels of biological bromide ion.

Groups	Non-exposure	Exposure	Reference
Blood	0.5~2 mg/l	No adverse effect level 11 mg/l Clinical effect level 50 mg/l	LaDou, 1997
	Whole blood 4.5~5.8 ug/g	Poisoning(death) 74.2~139 ppm Poisoning(survival) 32.8 ppm	박성우 등, 1994
	Whole blood 2.5~5.8 ppm	Poisoning(death) 74.2~139 ppm	유재훈 등, 1998
	Whole blood 5.3 ± 1.4 mg/l	-	Olszowy 등, 1998
	Serum 4.13 ± 1.05 mg/l	최초입원 270 mg/l 사망 후 29 mg/l	Horowitz 등, 1998
		Poisoning(death) - 신생아 1,700 mg/l - 부모 1,100~1,300 mg/l	Langard 등, 1996
		Serum 15.33 ± 1.90 mg/l Serum 13.3~30 mg/l	Müller 등, 1999 Acuna 등, 1997
	Plasma 3.7 ± 1.5 mg/l	Plasma 6.9 ± 4.9 mg/l	Yamano 등, 1987
	6.3 \pm 2.5 mg/l	9.0 \pm 1.61 mg/l	Tanaka 등, 1991
	7.1 \pm 2.1 mg/l	13.3 \pm 7.7 mg/l	Koga 등, 1991
Urine	Kidney 3.2 ppm(2.0~5.3) Spleen 3.5 ppm(1.5~5.2) Lung 2.7 ppm(1.5~4.0) Heart 1.8 ppm(1.0~3.6) Liver 2.2 ppm(1.0~3.0)	Kidney 155 ppm Spleen 124 ppm Lung 201 ppm Heart 76 ppm Liver 155 ppm	유재훈 등, 1998

평상시 방독마스크를 착용하지 않으나 조사당일에는 방독마스크를 착용하고 작업하였기 때문이라고 판단된다.

브롬화메틸 노출 중단 후 생체 브로마이드 이온농도 변화에 대한 조사에서 혈액과 소변중 브로마이드의 생물학적 반감기는 각각 10.7일과 5.9일이었다. 실험동물에서의 생물학적 반감기는 피부로 흡수될 경우는 5.0~6.5일인데 비해 호흡기를 통한 흡수의 경우에는 9.1일로서 피부 흡수에서 반감기가 빠르다고 보고하고 있다(Hyakudo 등 1994, Yamamoto 등, 2000). 한편, 브로마이드 화합물(sodium bromide)을 경구 복용시켰을 경우에는 반감기가 3.5일이라고 보고하고 있다(Rauws 등, 1975).

Tanaka 등(1991)은 방역작업에서의 브롬화메틸 노출량은 작업장소에 따라 배기작업이 투약작업에 비해 약 6~20배 높다고 보고하고 있으나, 이번 조사에서는 작업 특성상 준비 및 배기작업이 투약작업에 비해 고농도로 노출될 가능성이 높으나 통계적으로 차이가 나지 않았다. 이러한 이유는 투약작업자가 배기작업을 병행하였기 때문에 작업에 따른 노출량을 명확하게 구분하기 곤란하였고 투약작업에 대한 작업환경시료가 2개로 적었기 때문으로 판단된다.

이번 연구는 분석에 사용된 조사시료가 적었던 제한점이 있었지만, 방역작업자들에 있어 혈청 및 소변중 브로마이드 이온이 브롬화메틸 노출평가를 위한 생물학적모니터링 항목으로서의 유용성을 확인할 수 있었다. 더욱이 우리나라에서는 처음으로 방역작업에서의 브롬화메틸 노출수준과 대사물질을 통한 생물학적 모니터링을 하였다는데 의의가 있다. 국내에서는 극히 일부 연구에서 정상인에 대한 혈중 브로마이드 이온농도를 제시한 경우는 있었지만(박성우 등, 1994; 유재훈 등, 1998), 이번 연구에서는 작업으로 인한 노출평가와 함께 정상인에 대한 생체 브로마이드 이온농도를 제시함으로써 향후 연구에 참고치를 제시할 것으로 생각된다. 제한적이기는 하지만 작업중단 20일 경과 후의 혈청 및 소변중 브로마이드 이온 농

도가 각각 11.2 mg/l 과 37.1 mg/l 로서 비노출군에 비해 높았으며, 1주일 간격으로 생체시료를 채취하여 조사한 결과 반감기가 각각 10.7일과 5.9일로서 생체 브로마이드 이온의 반감기가 길다는 사실을 확인할 수 있었다. 이러한 사실은 시료 채취 시간에 관계없이 혈액 혹은 소변을 채취하여도 브롬화메틸의 노출평가가 가능하다는 것을 보여주고 있다. 또한 브롬화메틸의 노출평가에 있어 작업환경측정은 작업방법과 작업량에 많은 영향을 많이 받는데 비해 생체 브로마이드 이온은 수일 전의 노출수준까지 평가가 가능함을 보여주고 있다. 따라서 향후 연구는 다양한 평가항목의 선택, 정확하고 신뢰성 있는 평가방법의 도출과 함께 작업자에 대한 지속적인 산업보건학적 관리가 필요하다.

V. 결론

브롬화메틸 혼중제를 이용하여 방역작업을 수행하는 작업자에 대한 작업환경중의 브롬화메틸 노출수준과 생물학적모니터링을 평가하기 위해 방역회사 2개소 근로자 11명을 대상으로 본 연구를 실시하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 작업환경 중의 브롬화메틸 노출수준은 평균 2.08 ppm이었다. 작업종류별 노출수준은 준비 및 배기 작업이 2.54 ppm으로 투약작업의 0.67 ppm보다 높은 경향을 보였으나 통계적으로 유의한 수준은 아니었다($p=0.154$).
2. 혈청 중의 브로마이드 이온의 경우 노출군이 23.40 mg/l 인데 비해 비노출군은 4.74 mg/l 로서 노출군이 비노출군에 비해 높았다($p=0.000$).
3. 소변중 브로마이드 이온 배설량의 경우 노출군이 35.56 mg/l 인데 비해 비노출군은 6.62 mg/l 로서 노출군이 비노출군에 비해 높았다($p=0.000$).
4. 지표물질간의 상관분석결과 상관성이 가장 높았던 항목은 소변중 브로마이드 배설량과 혈청중 브로마이드 함유량이었다($R^2=0.890$, $p=0.000$). 그러나 브롬화메틸 노출수준과 생체시료중의 브로마이드

이온의 농도와는 상관성이 없었다.

5. 근로자 1명에 대하여 작업중단 20일 후부터 1주일 간격으로 3차에 걸친 조사에서 혈중 브로마이드 이온 함유량과 소변중 브로마이드 이온 배설량은 1차 조사에서 11.2 mg/l 와 37.1 mg/l, 2차 조사에서 7.1 mg/l 와 2.7 mg/l, 그리고 3차 조사에서 4.2 mg/l 와 4.7 mg/l 로 감소하였다. 이와 같은 결과에서 계산된 혈청과 소변중 브로마이드 이온의 반감기는 각각 10.7일과 5.9일 이었다.

이상의 결과에서 브롬화메틸 노출 작업자들의 혈청 및 소변중 브로마이드 이온의 농도가 비노출군에 비해 높았으며, 생물학적 반감기가 길어 생체시료 채취시간에 관계없이 노출평가가 가능하다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 브롬화메틸에 대한 노출 평가지표로서 생체 브로마이드 이온이 유용함을 알 수 있었다.

REFERENCES

- 노동부. 유해물질 허용농도. 노동부 고시 제 91-21호, 1991
- (사)유독물관리협회. 유해물질방제요령; 1992.(114쪽.)
- '94 농약사용지침서. 농약공업협회; 1994. (622-623쪽.)
- 박성우, 김영운, 유재훈, 김동환, 진광호. Ion chromatography에 의한 혈액중 음이온 및 양이온의 분석에 관하여. Annual report of N.I.S.I. 1994;26: 207-213
- 유재훈, 이상기, 진광호, 인상환. Methylbromide에 중독된 인체시료 중 브로마이드 이온의 함량. Analytical science & technology 1998;11(2):88-91
- 정규철. 산업중독학편람. 신광출판사; 1995. (584-587쪽.)
- ACGIH. Threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices. Cincinnati, 1997.
- Bauer JD. Clinical laboratory methods 9th ed; clinal chemistry. C.V. Mosby; 1982.

- p. 652
- Garrier R, Rambourg-Schepense MO, Müller A, Hallier E. Glutathion transferase activity and formation of macromolecular adducts in two cases of acute methyl bromide poisoning. *Occup Environ Med* 1996;53:211-215
- Iwasaki K: Determination of S-Methylcy-stein in mouse hemoglobin following exposure to methyl bromide. *Ind Health* 1988;26:187-190
- Iwasaki K, Ito I, Kagawa J. Biological Exposure monitoring of methyl bromide workers by determination of hemoglo- bin adducts. *Ind Health* 1989;27:181-183
- Koga M, Hara K, Hori H, Kodama Y, Okubo T. Determination of bromide ion con- centration in urine using a head-space gas chromatography and ion chromato- graphy-biological monitoring for methyl bromide exposure. *J UOEH* 1991;13(1): 19-24
- LaDou J. *Occup Environ Med* 2nd ed.; Occupational exposures; Gases & other inhalants. edited by Kuschner WG & Blanc PD. Appleton & Lange; 1997. p. 581
- Michalodimitrakis MN, Tsatsakis *AM, Christakis-Hampsas MG, Trikilis N, Christodoulou P. Death following intentional methyl bromide poisoning toxicological data and literature review. *Vet Hum Toxicol* 1997;39(1):30-34
- Müller M, Reinholder P, Lange M, Zeise M, Jürgens U et al. Photometric determi- nation of humane serum bromide levels- a convenient biomonitoring parameter for methyl bromide exposure. *Toxico- logy letters* 1999;107:155-159
- NIOSH. NIOSH manual of analytical methods(NMAM). 4th ed., Method 2520, Issue 2, US Cincinnati, OH, 1994
- Rauws AG, van Longten MJ. The influence of dietary chloride on bromide excretion in the rat. *Toxicology* 1975; 3: 29-32
- Raphael SS. *Lynch's medical laboratory technology* 4th edit. edited by Hyde, TA., Mellor, LD. W.B. Saunders company; 1983. p. 314
- Olszowy HA, Rossiter J, Hegarty J, Geoghegan P. Background levels of bromide in humane blood. *J Anal Toxicol* 1998;22:225-230
- Que Hee S. Biological monitoring an introduction. Van Nostrand Reinhold; 1993. p. 619-632
- Tanaka S, Abuku S, Seki Y, Imamiya S. Evaluation of methyl bromide exposure on the plant quarantine fumigators by environmental and biological monito- ring. *Ind Health* 1991;29(1):11-21
- Tietz NW. *Fundamentals of clinical chemistry; Analysis of drugs and toxic substances.* edited by Robert, V. & Blanke. W.B. Saunders company; 1982. p. 1128-1129
- Verberk MM, Rooyakkers-Beemster T, de Vlieger M, van Vlie AG. Bromine in blood, EEG and transaminases in methyl bromide workers. 1979;36(1): 59-62
- Yamamoto O, Hori H, Tanaka I, Asahi M, Koga M. Experimental exposure of skin to methyl bromide: a toxicokinetic and histopathological study. *Arch Toxicol* 2000;73(2):641-648
- Yamano Y, Ito I, Nagao N, Ishizu S. A simple determination method of bromide ion in plasma of methyl bromide workers by head space gas chromatography. *Jpn J Ind Health* 1987;29:196-201