

## 클로르피리포스 제조업장의 기중 농도와 작업자의 적혈구 콜린에스테라제 활성도

### Airborne Chlorpyrifos Concentrations and RBC Cholinesterase Activity of Workers in Its Formulation Workplace

한돈희

Don-Hee Han

인제대학교 보건안전공학과

Department of Occupational Health and Safety Engineering, Inje University

#### ABSTRACT

Airborne chlorpyrifos concentrations in formulation workplaces have not been determined in Korea. The aim of the study was to evaluate chlorpyrifos concentrations of air in a formulation workplace and recognize the RBC cholinesterase activities for the formulation workers. 30 air samples (personal or area sampling) were collected and blood samples from 10 workers were collected for RBC cholinesterase (RBC AChE) activity in a factory on May 2008. Air samples were collected by the National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) method and were analyzed by GC-MS. Airborne chlorpyrifos concentrations ranged from 0.003 to 12.90 mg/m<sup>3</sup> and geometric mean (GM) was 0.15 mg/m<sup>3</sup>. Compared to Korean Occupational Exposure Limit (KOEL) of 0.1 (2011) or 0.2 mg/m<sup>3</sup> (2008), at 95% confidence, airborne concentrations exceeded the KOEL 69.7% or 56.1% of the time or less, indicating that this concentration level was unacceptable according to exposure assessment using a LogNorm2<sup>®</sup>. Since the workers were continually at work on the organophosphate or carbamate pesticides formulation, individual baseline for RBC AChE activity was not determined. As the results of comparison with reference average value of RBC AChE activity, it was found that a worker was below 70% RBC AChE activity and five workers were abnormal.

**Key words** : Chlorpyrifos, RBC cholinesterase activity (RBC AChE), formulation worker, Korean Occupational Exposure Limit (KOEL)

## I. 서 론

클로르피리포스(Chlorpyrifos, Dursban, Lorsban)는 1965년 미국의 Dow Chemical사에서 개발한 유기인계 살충제로서 적용범위가 넓어 벼, 과수 및 채소의 각종 해충방제에 효과적이다. 우리나라에는 1976년 chlo-pho (Dursban)로 등록되어 시판 사용되고 있다(양환승 등, 1998). 현재 각 농약회사에서는 주로 “그로포<sup>®</sup>”, “크로르피리포스<sup>®</sup>”, “더스반<sup>®</sup>”, “그로포<sup>®</sup>” 등의 이름으로 생산·판매된다(한국작물보호협회, 2007).

우리나라에서는 주로 농업용으로 사용되고 있으며

각종 과일의 응애, 진딧물류, 나방류, 깍지벌레 제거와 각종 채소류의 고자리 파리, 나방류를 제거하는 살충제로 사용되고 있다(한국작물보호협회, 2007). 미국에서는 농업용보다도 비농업용으로 사용되는 경우가 많다. 1990년대부터 가정, 사무실, 학교, 호텔 및 식당에서 사용량이 급격히 증가하였으며 최근에는 바퀴벌레, 벼룩, 개미 제거를 위해 카펫이나 건물의 틈새에 뿌리면서 마루, 카펫, 장난감, 옷, 가구류에 잔류하게 되어 어른보다는 어린이들에게 노출 가능성이 높아졌다. 그래서 미국에서는 1998년부터는 실내와 애완동물에서 스프레이나 연무(fogger) 형태로

\*Corresponding author: Don-Hee Han      경상남도 김해시 어방동 607 인제대학교 보건안전공학과, Tel: 055-320-3285, Fax: 055-325-2471, E-mail: dhan@inje.ac.kr, Received: 2011. 7. 15., Revised: 2012. 1. 3., Accepted: 2012. 3. 28.

클로르피리포스를 사용하지 못하도록 규제하고 있다 (Gandhi와 Snedeker, 1999).

클로르피리포스는 유기인계 살충제로서 유기인계 살충제가 가지고 있는 전형적인 건강장애를 유발한다. 즉, 급성 콜린성 장애로서 아세틸콜린에스테라스 (AChE) 효소의 활성도를 떨어뜨리며 동공의 수축으로 시력저하를 유발한다(WHO, 1986). 비루(鼻漏)와 기관지루(漏: bronchorrhea)는 유기인계농약의 대표적인 중독증상으로서 기관지를 수축하여 호흡기능을 저하시킨다(Marrs, 2001). 또 소화기계 영향으로는 소화기관의 운동성 증가, 위경련, 불수의적인 배변이 있다(Wedin, 1992).

일반적으로 국내 농약제조업체에서 농약을 생산한다 함은 농약의 제형(formulation)을 말하는 것으로 유효성분을 생산한다는 것이 아니라 유효성분을 수입하여 조제한다는 의미이다. 다시 말해, 농약의 유효성분(原藥: active ingredient)에 각종 용제·증량제 등의 보조제 혹은 운반제를 조합시켜서 살포 혹은 살충이 용이하게 알맞게 조제하는 것을 말한다(양환승 등, 1998). 유효성분을 액체·분말·과립 등의 보조제와 혼합하는 과정은 주로 장치시설에서 자동적으로 이루어지기 때문에 작업자가 유해인자에 노출될 가능성은 적으나 혼합이 잘 이루어졌는지 샘플링하는 과정에서는 노출될 가능성이 있다. 혼합과 가열과정을 거친 후 혼합물은 장치시설에서 이동하여 호퍼에 저장되며 상품으로 출고하기 위해서 포장하게 되는데 이때 채우기, 탈기(deaeration), 증량측정, 재포장을 거치게 된다. 포장라인이 자동라인이면 작업자는 유해인자에 노출될 가능성이 적으나 만약 반자동 혹은 수동이면 작업자는 많은 유해인자에 노출되게 된다(IFC, 2007; Secrest, 2011). 국내 농약제조업체의 제형시설들은 포장라인이 자동, 반자동, 수동의 차이가 있을 뿐 공정의 시설들은 거의 대동소이하다. 또 농약제형의 다른 특징은 일 년 내내 같은 농약을 생산하는 것이 아니라 주문량에 따라 수 일 내지 수 주 동안 생산하고 한 품목의 생산이 끝나면 동일한 생산라인을 그대로 혹은 약간 변동시켜 세척한 후 다른 품목을 생산한다.

지금까지 클로르피리포스와 관련한 환경 및 산업 보건연구로는 살충제를 살포하는 사람들에게 대한 피부 및 흡입 노출 가능성(Cattani 등, 2001; Hines와 Deddens; 2001), 노출된 주민들에 대한 생물학적 모니터링

(Kriege 등, 2001) 그리고 살충제를 살포하는 농부들과 일반 주민 간의 요 중 농도비교(Curwin 등, 2007) 등이다. 이상에서 보았듯이 클로르피리포스에 대한 노출평가는 살포자, 농민, 주민들에 대한 것은 많았으나 클로르피리포스를 직접 생산하는 생산 근로자에 대한 연구는 거의 찾아보기 힘들어 이들에 대한 연구가 필요하게 되었다.

본 연구는 클로르피리포스를 생산하는 작업자들에 대한 노출평가로 생산 작업장의 작업환경 실태를 파악하고 공기 중 농도를 측정한 다음 작업자들의 생체지표(biomarker)인 적혈구 콜린에스테라제의 활성도 저하정도를 평가하기 위함이다.

## II. 연구방법

### 1. 연구대상 사업장의 선정과 일반적인 특성

2007년 조사당시 클로르피리포스를 제조한다고 등록된 업체는 20개 업체였으나 실제 제조하는 업체는 3개였다(한국작물보호협회, 2007). 3개 업체의 생산 시설은 대동소이하였으며 이 중에서 생산 일정이 가장 길며 작업자 수가 가장 많은 한 개 업체를 선정하였다.

연구 대상 업체는 대전에 소재하고 있으며 유해인자에 노출 가능한 작업자는 포장 21명, 혼합 3명, 분쇄 3명, 모두 27명이었다. 클로르피리포스 제조기간은 매년 3-5주였으며 제조 품목은 120여 종이였다.

### 2. 시료채취방법

작업장 공기시료의 채취는 개인시료 채취를 원칙으로 하였으나 지역시료 채취가 유용할 것으로 판단되는 경우, 예를 들어, 공기 중 background 농도를 확인하여 감시할 필요가 있는 경우에는 지역시료로 채취하였다(Boss와 Day, 2001). 따라서 채우기, 증량측정, 탈기작업 공정에서는 작업자가 오염물질에 직접 노출되기 때문에 개인시료로 채취하였으며 클로르피리포스 유효성분을 투입하여 혼합하는 공정에서는 지역시료로 채취하였다. 클로르피리포스의 노출이 적을 것으로 예상되는 적재나 운전 공정에서는 시료를 채취하지 않았다. 2007년 5월 한 달 동안 동일한 작업자와 동일한 지역에 대해서 1회에 시료 10개씩 1주일 간격으로 3회 반복하여 총 30개 시료를 채취하였다.

개인시료 방법은 NIOSH method 5600(NIOSH, 1998)을 따랐다. 고체 흡착관(OVS-2 tube: 13-mm quartz filter; XAD-2, 270 mg/140 mg, SKC, Inc., USA)을 작업자의 호흡영역에 부착하고 휴대용 공기펌프를 이용하여 유량 0.5 L/min으로 360-400 분 동안 시료를 채취하였으며 시료채취 전과 후에 유량보정계 (Gilibra-tor™ flowmeter: Sensidyne, Inc., USA)로 유량을 보정하였다. 공시료는 현장에서 시료채취와 동일한 방법으로 실시하였으며 다만 공기를 채취하지 않았다. 지역시료는 작업자가 호흡하는 공기와 가능한 한 가장 가까운 곳에 채취기를 위치시킨 다음 개인시료와 거의 동일한 방법으로 공기를 채취하였다. 시료는 4°C 이하의 아이스박스에 담아 운반하였으며 분석 전까지 냉동 보관하였다. 시료는 채취 후 10일 이내에 분석을 마쳤다.

채혈은 2차 공기 중 시료를 채취할 때 수행하였으며 8시간 작업이 끝난 후 10명의 작업자에게서 1회에 한하여 이루어졌다. 채혈은 5 mL의 채혈용 바이알에 담아 온도 4°C 이하로 보관하였다. 아세틸콜린 활성도는 채혈 후 48시간 안에 분석하였다.

### 3. 분석방법

공기 중 클로르피리포스의 분석은 NIOSH method 5600에 따라 이루어졌다(NIOSH, 1998). 시료를 2 mL의 90% 톨루엔/10% 아세톤 용액으로 추출하고 mass spectrometer(MS)(Agilent 5973N)를 부착한 gas chromatograph(GC)(Agilent 6890, Wilmington, USA)를 이용하여 single ion monitoring mode (GC-MS-EI-SIM)에서 분석하였다. GC에는 HP-5MS (cross-linked 5% phenylmethylsilicon, 20 m × 0.2 mm ID, 0.25 µm) 칼럼을 부착하여 사용하였다. Table 1은 본 연구에서 사용했던 클로르피리포스의 분석조건이다. 이 조건에서 추정되는 검출한계(LOD)는 0.002 µg/sample (1 L/min으로 8시간 시료를 채취했을 때 0.004 µg/m³)이었다.

**Table 1.** Analytical conditions of chlorpyrifos by GC-MS

Parameter	Condition
Carrier	He at 1 mL/min
Oven temperature	150°C (1 min), ramped at 15°C/min to 235°C, post run 300°C (5 min)
Injector type	Split mode (1:10)
Injector temperature	280°C
Selected ion, m/z	197, 258, 314

적혈구에 대한 콜린에스테라제 활성도는 전혈용 혈물(whole blood hemolysate)을 준비하여 분석하였으며 분석방법으로는 효소법을 사용하였다. 시험관에 증류수 1.8 mL를 넣고 잘 혼합된 혈액 0.2 mL를 넣어 용혈이 완료될 때까지 섞었으며 여기에 분석시약 (CHE, Roche, Switzerland)을 넣고 분석기기(Hitachi 7180, Hitachi, Japan)로 분석하였다. 적혈구 콜린에스테라제는 분석전문기관에 의뢰하여 분석하였다.

### 4. 클로르피리포스 분석의 정밀도

동일 농도의 클로르피리포스 5개를 만들어 각각 toluene/acetone(9/1, v/v)에 첨가하여 앞에서 설명한 방법대로 전처리하여 분석한 결과 아래 Table 2와 같았다. 정밀도는 약 6%이었으며 정밀·정확도는 20% 이내이었다.

### 5. 통계분석

공기 중 클로르피리포스 분포에 대한 적합도 검증과 노출평가는 노출평가 전문 소프트웨어인 LogNorm2® (InTech Software Corp., Tulsa, USA)를 사용하였다. 공기 중 클로르피리포스는 산술평균과 산술평준편차, 기하평균과 기하표준편차, 범위를 계산하였으며 적혈구 콜린에스테라제 활성도는 산술평균과 범위를 계산하였다. 또 적혈구 콜린에스테라제 활성도의 남녀 간 차이, 작업 년 수와 적혈구 콜린에스테라제 활성도 및 작업장 농도와 적혈구 콜린에스테라제의 상관성은 SPSS (IBM SPSS statistics 19)를 이용하여 분석하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 작업환경실태

유효성분의 투입, 분쇄 및 혼합공정은 장치시설에 의해 거의 자동적으로 이루어지기 때문에 클로르피리포스의 노출 가능성은 크지 않았다. 그러나 최종 상

**Table 2.** Precision for analysis method of chlorpyrifos concentration (n=5)

Compound	Amount spiked (µg/mL)	Detected Concentration Mean ± SD(RSD%)
Chlorpyrifos	0.25	0.26 ± 0.02 (5.94%)
	2.50	2.51 ± 0.08 (3.22%)

SD: Standard Deviation, RSD: Relative Standard Deviation

품(그로포®)을 만들고 포대에 채우는 공정은 일부만 자동화되고 나머지는 수동공정이기 때문에 클로르피리포스의 노출 가능성이 높았다. 플라스틱 봉지를 저장호퍼에 갖다 대면 일정량의 농약이 담기지게 되는데 이때 많은 양의 농약분말(수화제)이 비산될 것으로 예상되었으며 국소배기장치가 설치되어 있으나 환기효과가 의심되었다(Figure 1). 또 중량확인 작업도 수동으로 하고 있어서 이 과정에서도 많은 양의 분말 농약이 비산될 수 있었다(Figure 2). 중량확인 작업이 끝나면 열압착 공정을 통하여 봉지가 밀봉되는데 압착하는 과정에서 탈기가 이루어지기 때문에 이 과정에서도 많은 양의 농약분말이 비산될 것으로 예상되었다. 포장과정에는 많은 여성 작업자들(약 20여명)이 참여하고 있었다. 작업자들은 1회용 마스크를 착용하고 있었으나 많은 양의 농약분말이 비산되고 있어 1회용 마스크로는 충분한 보호가 이루어지지 않을



Figure 1. Filling process



Figure 2. Scaling process

것으로 판단되었다.

## 2. 공기 중 클로르피리포스 농도

Table 3은 작업장 공기 중 클로르피리포스의 농도를 나타낸 것이며 3차례에 걸쳐 측정된 30개의 값을 그래프로 그린 것이 Figure 3이다.

전체 30개 측정값의 범위를 보면 0.003-12.90 mg/m<sup>3</sup>이며 기하평균치는 0.15 mg/m<sup>3</sup>이었다. 본 연구 결과는 이전 연구자들의 값에 비해 일반적으로 높은 것으로 나타났다. 1977년에서 1985년 사이 영국에서 클로르피리포스 생산에 관여하였던 175명의 근로자들에게 노출된 클로르피리포스의 공기 중 농도 범위는 0.01-0.37 mg/m<sup>3</sup>이었다(Brenner 등, 1989). 1987-1994년 추가 조사에서도 평균 공기 중 농도가 0.2 mg/m<sup>3</sup>이상이면 고농도로 취급하였다(Burns 등, 1998). 1999년과 2000년의 또 다른 연구에서는 제조업장에서 평균 매일 노출되는 양은 대략 0.027 mg/m<sup>3</sup>로 추정하였다(Albers 등, 2002).

클로르피리포스 살포자에 대한 공기 중 농도와 직접적으로 비교할 수는 없지만 이전 연구들과 비교할 때 금번 클로르피리포스 제조업장 공기 중 농도는 전반적으로 높았다. 호주에서 건물의 방역작업으로 살포한 클로르피리포스의 공기 중 시간가중평균치 농도는 5.7 µg/m<sup>3</sup>, 범위는 0.7-219 µg/m<sup>3</sup>이었다(Cattani 등, 2001). 미국에서 흰개미살충제로 살포한 클로르피리포스의 공기 중 농도는 기하표준편차가 10 µg/m<sup>3</sup>이었고 범위는 <0.048-110 µg/m<sup>3</sup>이었다(Hines 와 Deddens, 2001). 이 같은 결과는 클로르피리포스를 제조하는 작업자들이 살포하는 작업자들보다 더 높은 공기 중 농도에 노출될 수 있음을 보여 주었다.

기하표준편차(GSD)가 1차 9.250, 2차 5.043, 3차 5.256, 전체 6.765로 측정치의 분포가 매우 광범위하였으며 1차의 경우는 최대값이 최소값의 3000배도 넘었다. 전체의 산술평균은 0.97 mg/m<sup>3</sup>, 기하평균은 0.15 mg/m<sup>3</sup>로 6.5배 차이가 났으며 중간값(0.13 mg/m<sup>3</sup>)이 기하평균과 유사한 값으로 나타났다. 이렇게 광범위하게 분포가 퍼져있는 경우는 산술평균의 의미는 거의 없으며 기하평균(GM)이나 중간값이 의미가 있다. 이와 같은 결과로 볼 때 우선적으로 적합도 검증(fit of goodness)을 통하여 측정값들이 어떤 분포를 하는지를 결정한 다음 대표치의 통계량으로 무엇을 사용할 것인지를 결정해야 할 것이다.

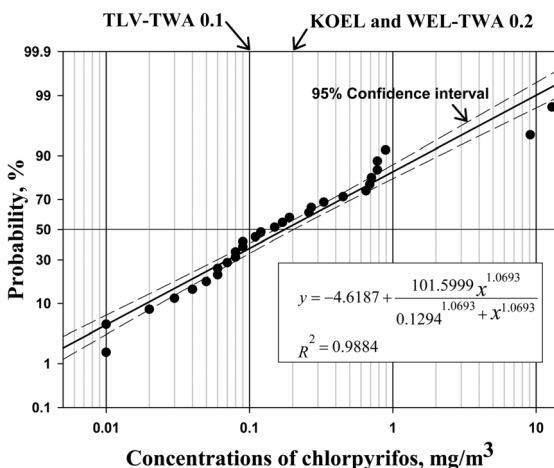
**Table 3.** Chlorpyrifos concentrations in the air of manufacturing company

1st Measurement			2nd Measurement			3rd Measurement		
Sampling Type	Concen-tration (µg/m³)	Job Type	Sampling Type	Concen-tration (µg/m³)	Job Type	Sampling Type	Concen-tration (µg/m³)	Job Type
Personal	9085.8	Filling	Personal	12903.7	Filling	Area	20.2	Inserting
Personal	266.2	Common	Personal	152.9	Pulveri-zation	Area	7.6	Hammer Mill
Personal	325.7	Common	Personal	115.4	Pulveri-zation	Area	10.7	Pill Mill
Area	62.8	Inserting	Personal	780.8	Blending	Personal	652.9	Blending
Area	188.5	Sampling	Personal	694.0	Blending	Personal	713.7	Blending
Area	113.2	Hammer Mill	Personal	887.3	Blending	Personal	445.0	Blending
Area	260.3	First Mixing	Personal	95.3	Filling	Personal	66.8	Filling
Area	5.8	Second Mixing	Personal	81.7	Scaling	Personal	43.1	Scaling
Area	3.0	Z-Mill	Personal	783.3	Scaling	Personal	168.2	Scaling
Area	92.4	Packing	Personal	78.4	Heat Sealing	Personal	51.3	Heat Sealing
Sub-total	AM*: 1040.3 µg/m³		AM: 1657.3 µg/m³			AM: 218.0 µg/m³		
	ASD*: 2829.0 µg/m³		ASD: 3966.4 µg/m³			ASD: 278.2 µg/m³		
	GM*: 115.8 µg/m³		GM: 373.2 µg/m³			GM: 78.1 µg/m³		
	GSD*: 9.250		GSD: 5.043			GSD: 5.256		
	Median: 150.8 µg/m³		Median: 423.5 µg/m³			Median: 59.1 µg/m³		
Range: 3.0-9085.8 µg/m³			Range: 78.4-12903.7 µg/m³			Range: 7.6-713.7 µg/m³		
Total	AM: 971.9 µg/m³		GM: 150.1 µg/m³					
	ASD: 2783.9 µg/m³		GSD: 6.765					
	Range: 3.0-12903.7 µg/m³		Median: 134.2 µg/m³					

\*AM: Arithmetic Mean, ASD: Arithmetic Standard Deviation, GM: Geometric Mean

GSD: Geometric Standard Deviation

\*Standard: Korea OEL-TWA (2008) 0.2  $\text{mg}/\text{m}^3$ , US ACGIH TLV-TWA (2008) 0.2  $\text{mg}/\text{m}^3$ , UK WEL-TWA (2005) 0.2  $\text{mg}/\text{m}^3$



**Figure 3.** Lognormal probability plots on chlorpyrifos concentrations for all samples triplicated. Standard values were as of 2008 for Korean OEL (KOEL), 2008 for US ACGIH TLV and 2007 for UK WEL.

Figure 3에서 보는 바와 같이 총 30개의 측정치를 대수 확률지에 의해 plotting한 결과 거의 일직선으로 나타나 환경 혹은 산업위생의 유해인자 측정값들이 대

수정규분포를 하고 있음이 다시 한 번 증명되었다 (Rock, 2001). 또 전문 노출평가 소프트웨어인 Log-Norm2<sup>®</sup>로 Shapiro-Wilk W test를 실시한 결과 대수정규분포를 하는 것으로 나타났다.

2008년 당시 노동부의 노출기준(TWA)과 2005년 영국의 WEL(TWA) 0.2  $\text{mg}/\text{m}^3$ 을 넘은 측정치는 12개였다. 만약 2011년 고용노동부의 노출기준과 ACGIH TLV(TWA) 0.1  $\text{mg}/\text{m}^3$ 를 적용하면 1차 6개, 2차 7개, 3차 4개, 총 17개였다.

가장 높은 값은 1차에서 채우기 공정의 9.1  $\text{mg}/\text{m}^3$  (노출기준의 45.5배), 2차에서 역시 채우기 공정의 12.9  $\text{mg}/\text{m}^3$  (노출기준의 64.5배)로 나타났다. 예상했던 대로 채우기 공정은 매우 높은 양의 클로르피리포스가 검출되었기 때문에 자동화나 적합한 국소배기장치의 설치가 시급하였다. 그리고 3차는 혼합 공정의 0.7  $\text{mg}/\text{m}^3$  (노출기준의 3.5배)로 나타났는데 이 공정은 자동화 장치 공정이므로 노출이 심하지 않을 것으로 예상되었는데 적지 않은 양이 검출되어 자동화된 장치 공정이라도 반드시 개인시료포집이 필요함을 보여 주고 있다.

공기 중 노출평가를 LogNorm2<sup>®</sup>를 이용하여 실시한 결과 측정치들은 대수정규분포를 하였고 측정 당시와 같이 2008년 노동부의 노출기준 0.2 mg/m<sup>3</sup>를 적용하였을 경우에는 95% 신뢰수준으로 이 작업장은 작업 시간의 56.1%가 기준을 초과하는 것으로 나타났으며 2011년 노출기준 0.1 mg/m<sup>3</sup>를 적용하였을 경우에는 작업 시간의 69.7%가 초과하는 것으로 나타나 이 작업장은 받아들일 수 없는(unacceptable) 수준임으로 환경개선이 시급하다(take corrective action)고 밝혀졌다(Vos와 Christie, 1997). 따라서 이 작업장은 단순히 공기 중 클로르피리포스 농도만을 가지고 평가했을 때에도 어떤 기준을 적용하더라도 시급히 작업환경을 개선해야만 한다고 판단된다. 만약 클로르피리포스의 피부 침투까지 고려하였다면 문제는 더 심각했을 것이다.

저자가 한 눈에 보아도 시설의 노후화, 미흡한 자동화 시설 등으로 작업환경이 열악하였다. 국소배기 장치가 있으나 Figure 1,2에서 보듯이 환기효과는 거의 없는 것처럼 보였다. 즉, Figure 1,2의 후드는 모양 및 설치부터 잘못되어 있고 발생원으로부터 너무 멀리 떨어져 있어 미세한 농약입자(44µm 이하)가 후드로 거의 흡입하지 않을 것으로 판단되었다. Figure 1의 채우기 공정은 반드시 자동화 시설을 하여야 하며 (실제 이웃한 규모가 작은 업체도 이 공정은 자동화되어 있었음), Figure 2의 중량 측정 공정도 가장 좋은 것은 자동화이겠지만 그렇지 못할 경우에는 국소배기장치를 다른 형태로 바꾸어야 한다.

### 3. 작업자 적혈구 콜린에스테라제(RBC AChE) 활성도

Table 4는 작업자들의 적혈구 콜린에스테라제 활성도를 측정한 값이다. 10명(남자 5, 여자 5) 작업자의 적혈구 콜린에스테라제 활성도의 범위는 참고치 평균값의 67.1-90.9%이었으며 평균 81.4%이었다. ACGIH의 기준치 70%와 비교하여 이보다 작은 값은 67.1%인 Sample No. 2 한명이었으며(10%) 나머지는 활성도가 70%를 넘었다. 콜린에스테라제 활성도와 성별(p-value = 0.637), 작업 년 수(p-value = 0.242), 작업장의 농도 (p-value = 0.226) 간에는 통계적으로 유의하지 않았다. 적혈구 콜린에스테라제가 성별과 상관성이 적다는 것은 이미 앞선 연구에서 알려졌다(Lee 등, 2000) 작업 년 수, 작업장 공기 중 농도와 유의성 여부를 알기 위해서 더 연구가 필요하다. 또 샘플 수가 적은 것도 상관성 여부를 평가하는데 영향을

미쳤을 것이다.

비정상치는 5명, 즉 50%이었다. 신동천 등(1994)의 연구에 의하면 혈청 콜린에스테라제 참고치의 낮은 값(1190 U/L)미만을 농약 중독자로 분류했을 때 농약 살포 전 2.3%이었던 것이 농약 살포 후에는 22.8%로 증가하였다고 하였다. 샘플수가 적어 결론을 도출하는데 한계는 있으나 농약 제조 작업자들의 적혈구 콜린에스테라제 활성도 방해가 농약 살포자보다 더 심할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

유기인계 농약의 주요 독성은 신경전달물질인 아세틸콜린이 acetate와 choline으로 가수분해되지 않고 과도하게 남음으로 콜린성 증상으로 나타난다. 아세틸콜린을 분해하는 효소는 신경과 적혈구에 존재하는 아세틸콜린에스테라제이며 이 효소가 방해를 받으면 신경의 시냅스에 아세틸콜린이 축적되어 흥분이 지나치게 되나 나중에는 시냅스의 전달이 방해 받게 된다. 적혈구에 존재하는 아세틸콜린에스테라제를 적혈구 콜린에스테라제 즉, RBC AChE라고 하며 콜린에스테라제의 감소를 직접 측정하기 어렵기 때문에 콜린에스테라제의 활성도(activity), 즉, 가수분해 능력을 측정하여 방해정도를 판단하게 된다(Marrs, 2001).

콜린에스테라제는 적혈구 콜린에스테라제(true cholinesterase)와 혈장 또는 혈청 콜린에스테라제(pseudo cholinesterase 혹은 butyryl cholinesterase)로 나뉘는데 적혈구 콜린에스테라제는 혈장 콜린에스테라제와는 달리 성, 연령, 키, 몸무게 등 인구학적인 변수와 상관성이 없는 것으로 밝혀졌으며(Lee 등, 2000) 실제 ACGIH에서도 유기인계 농약인 파라티온에 대한 BEI (biological exposure index)로 적혈구 콜린에스테라제 활성도를 측정하도록 하고 있다(ACGIH, 2008, 2011). ACGIH에서는 특별히 클로르피리포스에 대한 BEI로 적혈구 콜린에스테라제의 활성도의 기준치를 정해 놓지는 않았으나 콜린에스테라제 저해물질이라는 의미로 BEI<sub>A</sub>로 표시하였다(ACGIH, 2008, 2011). 유기인계농약의 대표격인 파라티온에 대한 BEI 값으로 적혈구의 콜린에스테라제의 활성도는 개인 baseline의 70%로 정해 놓았다. 각 개인의 평균 baseline 활성도는 노출 전에 측정하거나 노출된 후에는 노출이 없는 상태에서 적어도 30일이 경과한 뒤 3일 간격을 두고 2-3회 측정해야 한다. 측정치들은 적어도 20%이하의 차이 안에 있어야 한다. 콜린에스테라제 활성도가 70%라고 하는 것은 개인 baseline 값의

**Table 4.** RBC AChE activity for workers

Sample No.	Subjects			RBC AChE activity (U/L)	Proportion to reference average(%)*	Proportion to reference minimum(%)*	Airborne Concentration (mg/m <sup>3</sup> )
	Sex	Years worked	Job type				
1	F	3.0	Filling	12559	90.0	112.2	12.90
2	M	3.0	Pulverization	9359	67.1	83.7	0.15
3	M	6.0	Pulverization	10999	78.9	98.3	0.12
4	M	3.0	Blending	10745	77.1	96.0	0.78
5	M	2.0	Blending	11693	83.9	104.5	0.69
6	M	1.0	Blending	12645	90.7	113.0	0.89
7	F	2.0	Filling	10528	77.6	94.1	0.10
8	F	0.5	Scaling	12669	90.9	113.2	0.08
9	F	2.0	Scaling	10699	76.7	95.6	0.78
10	F	3.0	Heat Sealing	11269	80.8	100.7	0.08
Arithmetic Mean		2.55		11317	81.4	101.1	0.37(GM*)
Range		0.5-6.0	-	9359-12669	67.1-90.9	83.7-113.0	0.08-12.90

\*Reference average (13943 U/L) was calculated for the median of minimum (11188 U/L) and maximum (16698 U/L).

\*GM: Geometric mean

30%가 방해받았다는 것을 의미한다(ACGIH, 2005).

본 연구에서는 각 개인의 baseline 활성도를 산출할 수가 없었다. 채혈을 하기 전에 이미 작업자들은 오래 전부터 계속해서 유기인계 혹은 카바메이트계(이것도 콜린에스테라제의 활성도를 떨어뜨림) 농약을 제조하여 왔기 때문에 baseline값 산출을 위한 시료 채취가 불가능하였고 채혈이 끝난 이후에도 계속하여 동일한 작업을 수행하였기 때문에 역시 노출 후 baseline값 산출을 위한 시료 채취가 물리적으로 불가능 하였다. 따라서 본 연구에서 콜린에스테라제의 활성도는 각 개인별 baseline값 산출이 불가능하여 참고값(reference)과 비교 할 수밖에 없었다. 채혈은 2차 시료채취 시 8시간 작업이 끝난 후 이루어졌다.

한편, 콜린에스테라제 활성도는 측정하는 방법, 측정 시 사용하는 시약 및 기기에 따라 측정기관마다 참고치(reference)가 다르게 나타나는데(이상진 등, 2004) 본 연구를 수탁한 분석전문기관에서 제시한 적혈구 콜린에스테라제 참고치는 11188-16698 U/L 이었다. 참고치의 범위가 크기 때문에 평균값을 참고치의 대표치로 정하였으며 콜린에스테라제 활성도의 저하는 각 개인의 baseline값과 비교해야 하나 만약 개인의 baseline값이 없다면 비교할 수 있는 방법은 이 방법밖에 없었을 것이다.

## IV. 결 론

국내 클로르피리포스 제조업체 한 곳을 선정하여 작업장 공기 중 클로르피리포스 농도와 작업자의 적혈구 콜린에스테라제 활성도를 측정하였다. 공기 중 농도는 1회에 10개씩 3회에 걸쳐 30개를 개인 및 지역시료로 채취하였으며 작업자에게서 2회 때 한 번 10명의 혈액을 채취하였다. 공기 중 클로르피리포스 농도 범위는 0.003-12.90 mg/m<sup>3</sup>이며 기하평균은 0.15 mg/m<sup>3</sup>이었다. 공기 중 농도 값만을 가지고 노출기준 0.1 혹은 0.2 mg/m<sup>3</sup>를 기준으로 노출평가를 하였을 때 이 작업장은 받아들일 수 없는 수준이었다. 적혈구 콜린에스테라제의 활성도는 baseline 값을 산출할 수 없어 분석기관의 참고치와 비교하였을 때 참고치 평균의 70% 미만인 사람은 한 명(10%)이었으며 비정상치라고 판단되는 사람은 5명(50%)이었다.

## 감사의 글

본 연구의 GC-MS 분석을 맡아 주신 공주대학교 사범대학 환경교육과의 신호상 교수께 심심한 감사를 드립니다.

## 참고문헌

- 고용노동부. 화학물질 및 물리적 인자의 노출기준(고시 2011-13호). 노동부, 2011
- 노동부. 화학물질 및 물리적 인자의 노출기준(고시 2008-26호). 노동부, 2008
- 신동천, 이순영, 정상혁, 원종욱. 농약살포자 혈중 콜린 에스테라제 활성도의 변화와 농약성분. 대한산업 의학회지 1994; 6 (2): 402-10
- 양환승, 이두행, 이병환. 삼정 신농약. 향문사; 1998 p. 31-286
- 이상진, 정진희, 정구영. 혈청 콜린에스테라제 활성도를 이용하여 유기인계 농약 음독환자의 중증도를 예측할 수 있는가? 대한임상독성학회지 2004; 2 (2): 72-6
- 한국작물보호협회. 2006 농약사용지침서. 한국작물보호협회; 2007 p. 512-515
- Albers JW, Berent S, Garabrant R. The effects of chlorpyrifos on human behaviour and the nervous system. Ann Arbor MI, USA, University of Michigan, study ID: UM 7016, unpublished report (by courtesy of Dow AgroSciences, Abingdon, England); 2002
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices, 5th ed. Cincinnati: ACGIH; 1986
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Documentation of the Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices, CD-ROM. Cincinnati: ACGIH; 2005
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). TLVs<sup>®</sup> and BEIs<sup>®</sup> based on the documentation of the Threshold Limit Values for chemical substances and physical agents & Biological Exposure Indices. Cincinnati: ACGIH; 2008, 2011
- Boss MJ, Day DW. Air Sampling and Industrial Hygiene Engineering. Florida: CRC Press LLC; 2001. p. 221-2
- Brenner FE, Bond GG, McLaren EA. Morbidity among employees engaged in the manufacture or formulation of chlorpyrifos. Br J Ind Med 1989; 46: 133-137
- Burns CJ, Cartmill JB, Powers BS, Lee MK. Update of the morbidity experience of employees potentially exposed to chlorpyrifos. Occup Environ Med 1998; 55: 65-70
- Cattani M, Cena K, Edwards J, Pisaniello D. Potential dermal and inhalation exposure to chlorpyrifos in Australian pesticide workers. Ann Occup Hyg 2001; 45 (4): 299-308.
- Curwin BD, Hein MJ, Sanderson WT, Striley C, Heederik D et al. Urinary pesticide concentrations among children, mothers and fathers living in farm and non-farm households in Iowa. Ann Occup Hyg 2007; 51 (1): 53-65.
- Gandhi R, Snedeker SM. Pesticides and breast cancer risk -an evaluation of chlorpyrifos. Cornell University Program on Breast Cancer and Environmental Risk Factors in New York State (BCERF) 1999 March Fact Sheet #26[cited 2011 July 1]. Available from: URL: <http://envirocancer.cornell.edu/FactSheet/Pesticide/fs26.chlorpyrifos.pdf>
- Health and Safety Executive (HSE). List of approved workplace exposure limits (as consolidated with amendments October 2007). [cited 2011 Feb. 22] Available from: URL: <http://www.hse.gov.uk/coshh/table1.pdf>
- Hines CJ, Daddens JA. Determinants of chlorpyrifos exposures and urinary 3,5,6-trichloro-2- pyridinol levels among termiticide applicators. Ann Occup Hyg 2001; 45 (4): 309-21.
- International Finance Cooperation (IFC). Environmental, Health, and Safety Guidelines-pesticide manufacturing, formulation and packing 2007 [cited 2011 Feb. 22]. Available from: URL: [http://www.ifc.org/ifcext/enviro.nsf/attachmentsbytitle/gui\\_ehsguidelines2007\\_pesticides.pdf](http://www.ifc.org/ifcext/enviro.nsf/attachmentsbytitle/gui_ehsguidelines2007_pesticides.pdf)
- Kriege RI, Bernard CE, Dinoff TM, Ross JH, Williams R. Biomonitoring of persons exposed to insecticides used in residences. Ann Occup Hyg 2001; 45 (1001): S143-53.
- Lee WJ, Kim CS, Kim JS, Chang SH. Erythrocyte cholinesterase activity and demographic factor in healthy human. Korean J of Rural Med 2000; 25 (1): 23-7.
- Marrs TC. Organophosphates: history, chemistry, pharmacology. In: Karalliedde L, Feldman S, Henry J, Marrs TC editors, Organophosphates and Health. London: Imperial College Press; 2001. p.10-29.
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). NIOSH Manual of Analytical Methods (Methods 5600), DHHS (NIOSH) Pub. No. 94-113. 4th ed. Washington: NIOSH; 1998.
- Rock JC. Occupational air sampling strategies. In: Cohen BS, McCammon CS, Jr. editors. Air Sampling Instruments for Evaluation of Atmospheric Contaminants. 9th ed. Ohio: ACGIH; 2001. p.20-50.



Secrest R. Pesticide-how products are made 2011 [cited 2011 Feb. 22]. Available from: URL: <http://www.madehow.com/Volume-1/index.html>.

Vos GA, Christie JD. LogNorm2TM-Statistics for Exposure Assessment. Tulsa: InTech Software Corp; 1997.

Wedin GP. Nephrotoxicity of antiChEs. In: Ballantyn B,

Marr TC editors. Clinical and Experimental Toxicology of Organophosphates and Carbamates. Oxford: Butterworth-Heinemann; 1992. p.195-202.

World Health Organization (WHO). Environmental Health Criteria No 63. Organophosphorus insecticides: General introduction. Geneva: WHO; 1986.