

해충제어프로그램에서 사용되는 PVC장갑의 평가방법 개발

이수길[†] · 이내우^{*}

호주)아델라이드 대학교 공중보건학과 · *부경대학교 안전공학부
(2006. 4. 10. 접수 / 2006. 6. 13. 채택)

A Development on Assessment Method of PVC Gloves Used in Pest Control Program

Su-Gil Lee[†] · Nae-Woo Lee^{*}

Department of Public Health, University of Adelaide, South Australia

^{*}Division of Safety Engineering, Pukyong National University, Korea

(Received April 10, 2006 / Accepted June 13, 2006)

Abstract : Following a Mediterranean fruit fly outbreak in South Australia, a bait spray program involving the pesticides like malathion(MAL) was carried out. During the application, dermal exposure was considered for the pest controllers wearing PVC gloves. However there is a lack of information about PVC glove performance like breakthrough times and permeation rates with MAL, therefore, a new analytical method for HPLC-UV was developed. A standard permeation test cell was used in this study.

From the results of this study, more than 96% solubility of MAL was provided at 30% isopropyl alcohol in distilled water as a collecting media. However, there was significant decomposition of MAL when the solutions were kept at over 50°C for 2-3 hours. As a mobile phase, 50% acetonitrile water solution (pH 6.0) gave the greater sensitivity compared with other compositions of acetonitrile solution. The arm section of the gloves had shorter breakthrough times and higher permeation rates compared with the palm. There was no malathion solution breakthrough up to 24 hours using the 1% MAL working strength solution. When the temperature was changed from 22±1°C to 37±1°C, the breakthrough times were decreased by 14.5% on palm and 37.5% on arm, and permeation rates were increased significantly.

The findings of this study indicate that further investigations on used gloves, periods of use and varying working conditions like tasks and seasons should be carried out to assess potential worst case scenarios.

Key Words : breakthrough time, fruit fly, glove performance, malathion, permeation rate, PVC glove

1. 서 론

수확직전의 과일이나 부패되고 있는 야채들 속에서 발견되고 있는 해충의 한 종류인 지중해과파리(Mediterranean fruit fly)는 호주에서 약 50년 전부터 발견되어 농업경제에 큰 악영향을 미치고 있으므로 이들을 제어하기 위하여 발생지역을 엄격히 통제하고 있으며 특히 유기인산염계 농약인 MAL (Organophosphorus insecticides; i.e. Malathion)을 살포하고 있다¹⁾.

MAL은 주로 유기인산염계 농약 중에서 널리 이용되는 살충제이며, 호흡기관이나 소화기관 뿐만 아니라 피부를 통해 체내로 흡수된 후, 혈관 속에 존재하는 acetylcholinesterase(AChE)의 생성을 지연시켜, zAcetylcholine(ACh)의 숫자가 급증하게 될 뿐만 아니라 중추신경을 마비시키게 된다²⁾. 이러한 MAL의 인체에 대한 경피흡수율은 10% 정도이며, TLV-TWA는 10mg/m³으로 알려져 있다^{3,4)}.

살충제를 살포하기 위하여는 경험이 풍부하고 MAL의 독성에 관한 교육을 받은 살포자들이 고용되고, 이들은 1% MAL 수용액을 나무나 과일 등에 살포하게 된다. 특히 화학물질에 대한 피부의 노출방지

[†] To whom correspondence should be addressed.
su.lee@adelaide.edu.au

를 위하여 대부분의 살포자들이 보호용 장갑에 의존하고 있는 실정이다. 이러한 살포작업을 위하여 사업주들은 보호장갑의 선택과 사용/관리방법을 중요시해야 하고, 시중에서 유통되고 있는 장갑들은 그 보호능력에 관한 평가를 우선적으로 실시한 후, 그 결과를 제품과 함께 사용자에게 제공해야 할 의무가 있다.

그러나, MAL의 적용과정에서 피부에 대한 노출 위험성은 개인보호장구의 사용여부와 살포자들의 개인적 행동특성에 의해 좌우되는 경우가 많이 있으며, 비록 살포자들이 살포과정에 PVC장갑을 착용했음에도 불구하고 피부노출이 손과 연관성이 있음이 밝혀졌다⁵⁻⁷⁾. 특히 *Simple*⁸⁾은 피부를 통한 화학물질의 흡수과정을 지적하였고, 경피노출의 정도를 파악하기 위한 정량적이고 정성적인 여러가지 평가방법들을 정리하여 소개하였다. 그리고 장갑의 보호능력에 관한 평가/연구를 위하여는 ASTM Test Method F 739-95 and F 1383-92^{9,11)}, 들이 많이 이용되고 있으며, 호주에서는 European standard EN 374-3:1994를 배경으로 한 개선된 방법(AS/NZS 2161. 10.3, 2002)을 이용하고 있다¹²⁾.

장갑의 보호정도를 파악하기 위해서는 내·외적인 많은 변수들이 존재하고 있음에도 불구하고, 보고된 연구결과들에 의하면 단지 정량적 피부의 노출 정도만 보고되고 있다^{9,10,13,14)}. 이러한 상황에도 불구하고, 살충제에 대한 장갑의 보호능력 시험방법이 규정화 되어 있지 않고, 장갑의 보호성에 대한 적합성에 관한 정보가 결여되어 있다. 특히 본 연구에서는 malathion에 대한 PVC장갑의 보호능력을 평가하고자 하였습니다. 실제로 온도 변화에 따른 평가가 이루어져 그 결과가 소개되기는 하였으나, 현장에서 일정기간동안 사용된 장갑의 보호능력과 여러가지 종류의 재질을 대상으로 하는 연구는 계속적으로 필요한 과제이다.

따라서, malation 살충제를 취급하는 과정 중에 사용되고 있는 PVC장갑의 보호능력을 조사하기 위하여, 새로운 보호능력 평가방법을 제시하고, 사용되는 화학물질에 대한 장갑의 수명을 조사하여 작업환경과 보건, 위생에 관한 지식이나 교육이 부족한 비전문가들에게 중요한 정보를 제공하고자 함에 있다.

2. 실험

2.1. 실험대상 및 물질

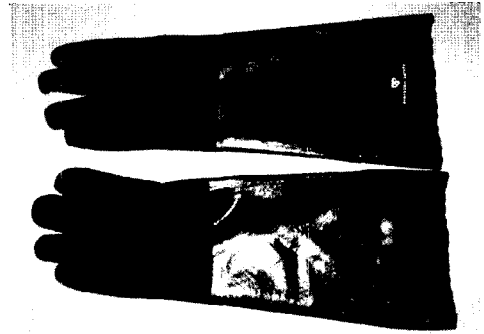


Fig. 1. PVC Protector Safety Gloves used for the fruit fly eradication program.

본 실험을 수행하기 위해 살포자들에 의해 사용된 PVC장갑은 Fig. 1과 같이 팔꿈치 길이만큼 긴 장갑(PVC Protector Safety, Double Dipped Chemical and Oil Resistance, 35cm, Long, Part# IDD14)이 선정되었다. 작업도중에 화학물질과 접할 가능성이 가장 높은 손바닥 부분과 팔뚝부분에서 시료가 채취되었다. 실험 대상물질로서 순수 분석용 MAL(순도 99%), 공업용 MAL(농도 58% MAL; diethyl(dimethoxythiophosphorylthio)succinate; CAS No. 121-75-5)과 실제 적용되고 있는 공업용 MAL 수용액(1% technical grade MAL를 2% vegetable protein extract와 함께 100mL의 물에 용해시킨 것)을 이용하였다.

2.2. 실험장치

장갑의 보호능력에 대한 실험을 수행하기 위해 AS/NZS 2161.10.3:2002(Occupational protective gloves Part 10.3: Protective gloves against chemicals and micro-organisms-Determination of resistance to permeation by chemicals)의 방법에 따라, 2인치 크기의 ASTM 실험장치 Standard test cells(Pesce Lab Sales, US)이 사용되었다. 이 장치는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 크게 두 부분으로 나누어지며, 한 부분은 액체나 가스상의 물질을 공급하는 part A이고, 다른 부분은 대상물질이 장갑시료를 통과한 후 그 물질을 검출하기 위한 검출용매(collecting media)가 채워진 part B이고 이 Part B의 체적은 86.2mL이다. 이 장치는 장갑시료를 거치할 수 있는 두개의 polytetra-fluoroethylene (PTFE) 가스켓이 알루미늄 틀 사이에 위치하고 있다. 장갑의 바깥부분은 실험대상물질과 접할 수 있게 놓여져야 한다. Part B에는 물질이 잘 용해되고 섞일 수 있도록 모터에 연결된 교반기가 장치되어 있다. Fig. 3은 이 실험을 위한 전체적인 실험장치들

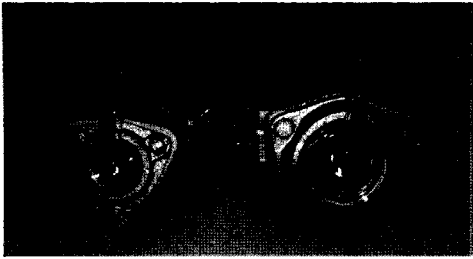


Fig. 2. Standard test cells.

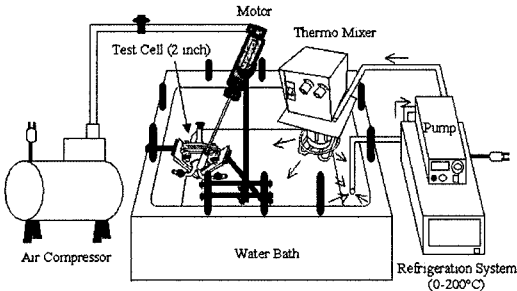


Fig. 3. Set up of equipment for glove permeation test.

보여주고 있으며, 온도변화에 따른 실험을 할 수 있도록 설치되었다. 온도변화는 refrigeration system에 의해 통제되고, 수욕조(water bath)내의 온도유지를 위해서 thermo mixer가 욕조내의 물을 순화시키게 된다.

이 실험장치를 이용해서 대상물질의 과과시간(break-through times: BTs)과 투과율(permeation rates: PRs)을 측정하게 된다.

2.3. 검출용매(collecting media) 선정을 위한 수용성 실험

유기염소계 살충제는 수용액속에서 그 안정성이 0°C에서는 30일 정도이고, 25°C에서는 10일 정도이다^{15,16}. 그러나 HPLC(highperformance liquid chromatography)의 분석을 위해서, isopropyl alcohol이 선정되었다. 선정된 isopropyl alcohol은 PVC장갑과는 어떠한 반응도 일으키지 않았으며, HPLC분석에서 물과는 달리 검출되지 않았다. 이 때 검출용매의 선정을 위한 MAL의 실험이 23, 37, 50°C에서 여러 가지 종류의 검출용매(isopropyl alcohol과 물의 혼합비율을 100 : 0, 15 : 75, 30 : 70, 50 : 50로 조정된 4가지)와 함께 이루어졌다. 이때 430µg/mL 공업용 MAL이 이용되었다.

2.4. HPLC 이동상(mobile phase)

HPLC분석을 위한 적절한 이동상(mobile phase)의 선정이 고려됨에 따라, 순수 분석용 MAL을 물에 용해시켜, 다양한 농도(0.46µg/mL-4.57mg/mL)의 MAL 용액을 각기 다른 농도의 이동상(63% acetonitrile 수용액-pH 6.0, 50% acetonitrile-pH 6.0, 50% acetonitrile-pH 4.0)에 대하여 비교하였다.

2.5. 실험방법 및 분석장치

장갑시료(직경 7cm)가 준비된 직후, Micrometer (Digital 0-1", 97231-61, Cole Palmer Instruments)를 이용하여 두께를 측정하였다. 준비된 각각의 장갑 시료는 외부로부터의 물리적인 자극이나 변화를 가하지 않고, 잘 세척되고 오염되지 않은 각각의 유리 병 안에 넣은 다음, 분석 직전까지 냉동고(-20°C)안에 보관되었다. 온도 변화에 따른 실험을 수행하기 위해, 실험은 약 10-15분 정도 미리 incubator속에서 정지시켜 두었다가 Fig. 3에 나타난 바와 같은 장치에 놓여졌다. 일정시간이 지난 후에 매 10분 간격으로 200µL의 검출용매가 채워지고, 그 채워진 양만큼의 순수 검출용매가 다시 채워졌다. 각각의 장갑 시료로부터 BTs와 PRs의 결정을 위해 세 번의 측정이 이루어 졌다.

일정한 시간간격으로 채워진 검출용매는 HPLC (ICITM Australia Operations Pty. Ltd., LC 1500 HPLC Pump, TC 1900 HPLC Temperature Controller, DP 800 Data Interface, Column:S/No 400741, Size 250×4.6mm 5µ, Spherclone ODS2, Pre-Column: KJO-4282 SecurityGuard™ Pheno-menex Inc., UV : KORTEC K95 Variable Wave- length, 25cm×46mm Spherisorb ODS2 at 30°C, 1.0mL/minute flow rate, helium sparging, UV-220nm)에 의해 정량적으로 분석 되었다. MAL의 검출시간은 14.5분이었으며, 검출 한계치는 0.13µg/mL이다.

투과율(PR: µg/cm²/minute)은 다음의 공식을 이용해서 계산되어 졌다¹².

여기서,

$$P = \frac{(C_i - C_{i-1})(V_i - [i-1]V_s)}{(T_i - T_{i-1})A}$$

P = 투과율(PR), (µg/cm²/minute)

A = 실험대상물질과 접하고 있는 장갑시료의 면적(cm²)

i = 각각의 시료에 대한 실험횟수

(예, 첫번째 시료의 경우 i = 1)

T_i = 각각의 시료 i 가 채취된 시간(minutes)
 C_i = T_i 에서 채취한 검출용매속의 대상물질 농도 ($\mu\text{g/L}$)
 V_i = 총 검출용매의 부피(L)
 V_s = 채취된 검출용매의 양(L)

3. 실험결과

3.1. HPLC분석용 최적화 실험

3.1.1. 검출용매(collecting media)

검출용매의 선정을 위해 증류수와 0, 15, 30, 50% isopropyl alcohol로 된 다양한 혼합용액을 준비하였고, 각각의 검출용매에 대한 MAL의 용해성을 조사하기 위하여 온도를 23, 30, 50°C로 변화시켜 조사하였다. Table 1은 온도변화에 따라 MAL을 검출할 수 있는 isopropyl alcohol의 효과에 대해 나타내고 있다. 이 실험결과에 의하면, 30% isopropyl alcohol이 MAL을 용해시킬 수 있는 가장 효율성이 높은 검출용매로 나타났다.

여기에서 30% isopropyl alcohol을 다른 조성의 isopropyl alcohol과 비교해 보면, 온도변화에서도 안정되었음을 알 수 있었고, MAL의 회복율도 96%이상으로 나타났다. 그러나, 50°C에서는 2-3시간이 경과한 다음부터 MAL의 분해도가 급격히 증가되어 장갑을 투과한 다음의 실제 MAL 농도치를 측정하기 어렵다는 것을 이 실험으로부터 알 수 있었다.

3.1.2. HPLC 이동상(mobile phase)

HPLC분석법을 개발하기 위한 적절한 이동상이

요구됨에 따라, MAL의 용해도와 다른 이동상들의 관계를 측정하고, 검출의 한계치를 조사하였다. Table 2는 이러한 측정치들과 검출한계에 대한 결과를 나타내고 있다. Table 2의 실험결과에 의하면, MP2(50% acetonitrile과 50% 증류수의 혼합용액, pH 6.0)로부터 99% 이상의 높은 분석율과 MAL에 대한 회복율(R^2 : 0.999, LOD: 0.125 $\mu\text{g/mL}$)을 얻을 수 있었다.

Table 1. Efficiency of isopropyl alcohol in distilled water at various temperatures

Temp(°C)	Amount of isopropyl alcohol in distilled water ($\mu\text{g/mL}$)			
	0%	15%	30%	50%
23	137	274	419	404
30	160	361	419	390
50	99.8	376	413	350

Table 2. Comparison of different mobile phases to detect malathion by HPLC

Malathion conc.($\mu\text{g/mL}$)	Detected Area		
	MP1 ¹⁾	MP2 ²⁾	MP3 ³⁾
0.4570	0	3050	0
4.5700	12500	29400	22200
9.1400	43000	82600	93800
45.700	385000	407700	222200
457.00	2914000	3271000	1865000
4570.0	18937000	29376000	22259000
R^2 ⁴⁾	0.9971	0.9999	0.9997
Approx. LOD($\mu\text{g/mL}$)	1.49	0.125	1.28

¹⁾ 63% acetonitrile, 37% distilled water, pH 6.0, ²⁾ 50% acetonitrile, 50% distilled water, pH 6.0, ³⁾ 50% acetonitrile, 50% distilled water, pH 4.0, ⁴⁾ From linear regression
 *LOD: Limit of detection

Table 3. New gloves' breakthrough times and permeation rates with technical grade and working strength malathion at different temperatures

Temp(°C)	Col. Media ¹⁾	Test Chemical ²⁾	Palm (AM \pm SD)		Arm (AM \pm SD)	
			B.T ³⁾ (min)	P.R ³⁾ ($\mu\text{g/cm}^2/\text{min}$)	B.T ³⁾ (min)	P.R ³⁾ ($\mu\text{g/cm}^2/\text{min}$)
22 \pm 1	Distilled Water	Tech. Grade ⁶⁾	1337 \pm 4	0.01 \pm 0.001	1308.0 \pm 3	0.01 \pm 0.003
		1% of T.G ⁷⁾	> 1440	N.D.*	> 1440	N.D.*
	30% I.A ⁵⁾	Tech. Grade	1008 \pm 5	0.03 \pm 0.005	808 \pm 5	0.03 \pm 0.004
		1% of T.G	> 1440	N.D.*	> 1440	N.D.*
37 \pm 1	Distilled Water	Tech. Grade	1064 \pm 3	1.68 \pm 0.15	923 \pm 8	1.88 \pm 0.3
		1% of T.G	1431 \pm 4	1.23 \pm 0.04	1384 \pm 3	1.34 \pm 0.02
	30% I.A ⁵⁾	Tech. Grade	862 \pm 3	46.0 \pm 3.02	505 \pm 4	53.0 \pm 4.7
		1% of T.G	1154 \pm 4	5.30 \pm 0.26	567 \pm 2	7.68 \pm 0.2

¹⁾ Collecting media in the collecting cell, ²⁾ Applied chemical to pass through the glove material, ³⁾ Breakthrough time of malathion, ⁴⁾ Permeation rate, ⁵⁾ 30% of Isopropyl Alcohol in distilled water, ⁶⁾ Pure Technical Grade malathion used in the field(58% of malathion purity), ⁷⁾ 1% technical grade malathion in 100mL pure water as working strength in the field(0.58% malathion)

*Not detected within 24 hours

3.2. 장갑의 보호능력 시험

실제 장갑의 효율성을 조사하기 위해, 손바닥과 팔뚝부분의 장갑시료들을 각각 다른 온도와 Mal의 농도에 따라 실험한 결과를 Table 3에 나타내었다. 이 실험에서 30% isopropyl alcohol의 용해율이 순수 증류수보다 훨씬 뛰어난 용해율을 보여주고 있다. 온도변화와 장갑의 두께(손바닥: 1.31 ± 0.02 , 팔뚝: 1.05 ± 0.07 ; AM \pm SD)는 BTs와 PRs에 연관성이 있음이 밝혀졌다. 온도가 $22 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 달라졌을 때, BTs는 손바닥 14.5%, 팔뚝 37.5% 감소되었다. 같은 조건하에서 PRs는 급격히 증가하였다.

그리고, 손바닥과 팔뚝치의 두 종류에 대한 시료를 비교한 결과, 손바닥 부분의 시료가 조금 더 긴 BTs와 낮은 PRs를 나타내었다. 이는 손바닥 부분의 두께가 더 두껍기 때문이다. Mal의 농도가 낮으면, 낮은 BTs와 낮은 PRs를 나타내었다. 실험이 24시간 동안 지속되었음에도 불구하고, 실제 사용된 농업용 MAL용액(1% MAL)은 실온(22°C)에서 검출되지 않았음을 알 수 있었다.

4. 결론

지중해광대과리를 제어하기 위하여 MAL을 살포하는 과정에서 살포자들이 MAL의 경피흡수 과정을 피하기 위한 목적으로 PVC장갑을 착용하고 있으나, MAL의 장갑에 대한 투과로 인해 여전히 피부 노출이 우려되고 있다. 따라서 이러한 장갑 착용이 MAL에 대한 노출 위험성으로부터 손을 보호하지 못하는 가운데 장갑의 보호능력에 대한 평가의 필요성이 제기되었다. 특히 이러한 장갑에 대한 평가방법이 설정되어 있지 않기 때문에 본 연구를 통하여 장갑의 보호기능평가를 위한 방법을 제시하고자 하였고, 이에 따른 결론은 다음과 같이 나타났다.

1) 검출용매로써 30% isopropyl alcohol 수용액의 MAL에 대한 용해율이 96%이상으로서 순수 증류수보다 뛰어났으므로 그 적합성이 드러났다. 그러나 온도가 50°C 이상일 때는 MAL이 검출 용매속에서 급격히 분해됨을 알 수 있었다.

2) HPLC이동상으로는 50% acetonitrile(pH 6.0) 수용액이 MAL의 검출을 99% 이상을 나타내어 가장 적절한 이동상으로 나타났다.

3) PVC 장갑의 보호능력은 온도와 두께에 연관이 있었으며, 온도가 증가함에 따라 장갑을 통한 MAL

의 파과시간(BTs)이 짧아지며, 그 투과율 (PRs)은 높아졌다. 제조된 두께가 더 두꺼운 손바닥부분은 팔꿈치부분보다 긴 BT와 낮은 PR를 보여주었다. 그러나 실제 사용되고 있는 회석된 농업용 MAL(1%)은 24시간 동안 아무런 투과를 보이지 않았다.

본 실험으로부터 시중의 PVC장갑을 실제 사용할 때는 보호능력을 가지고 있음을 나타내고 있으나, 공급 측면에서는 사용된 장갑의 다양한 실험결과 즉, 사용기간의 변화와 작업수행과제나 계절과 같은 다양한 작업 조건들을 고려해서 PVC장갑에 대한 보호능력을 구체적으로 측정해야 할 것이다. 그리고, 본 연구로부터 MAL의 피부흡수과정을 최대한으로 제한하고, 살충제에 대한 장갑의 보호능력을 실험하는 방법에 대한 기초가 제공될 것이다. 그러나, 보다 효율적인 피부의 보호를 위해 Neoprene이나 Nitrile 등을 포함한 다양한 재질의 장갑에 대한 평가가 요구된다.

참고문헌

- 1) PIRSA, "South Australia's Fruit Fly Control and Eradication Program", Primary Industry and Resources SA, Agriculture, Government of South Australia, 2001.
- 2) EPA, "Office of Pesticide Programs-Overview of Malathion Risk Assessment", U.S. Environmental protection Agency, 2002.
- 3) NOHSC, Adopted National Exposure Standards for Atmospheric Contaminants in the Occupational Environment", [NOHSC:1003(1995)], National Occupational Health and Safety Commission, Worksafe Australia, AGPS Canberra, 1995.
- 4) ATSDR, "Malathion: Chemical Technical Summary for public Health and Public Safety Professionals", Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia, November, 2000.
- 5) J.T. Purdham, B.J. Menard, P.R. Bozek and A.M. Sass-Kortsak, "MCPA permeation through protective gloves", Appl. Occup. Environ. Hyg., Vol. 16, No. 10, pp. 961~966, 2001.
- 6) G.W. Hughson and R.J. Aitken, "Determination of dermal exposures during mixing, spraying and wiping activities", Ann. Occup. Hyg., Vol. 48, pp. 245~255, 2004.

- 7) S.G. Lee, "Dermal and ocular exposure during the spray application of selected industrial chemicals", PhD Thesis, The University of Adelaide, Department of Public Health(Unpublished), 2005.
- 8) S. Semple, "Dermal exposure to chemicals in the workplace: Just how important is skin absorption?", *Occup. Environ. Med.*, Vol. 61, pp. 376~382, 2004.
- 9) K.S. Creely and J.W. Cherrie, "A novel method of assessing the effectiveness of protective gloves results from a pilot study", *Ann. Occup. Hyg.*, Vol. 45, No. 2, pp. 137~143, 2001.
- 10) T.D. Klingner and M.F. Boeniger, "A critique of assumptions about selecting chemical-resistant gloves: A case for workplace evaluation of glove efficacy", *Appl. Occup. Environ. Hyg.*, Vol. 17, No. 5, pp. 360~367, 2002.
- 11) J.O. Stull, R.W. Thomas and L.E. "A comparative analysis of glove permeation resistance to paint stripping formulations", *AIHA. J.*, Vol. 63, No. 1, pp. 62~71, 2002.
- 12) Australian/New Zealand Standard, "Occupational protective Gloves Part 10.3: Protective Gloves Against Chemicals and Micro-Organisms-Determination of Resistance to Permeation by Chemicals", Standards Australia, 2002.
- 13) W. Pependorf, M. Selim and M.Q. Lewis, "Exposure while applying industrial antimicrobial pesticides", *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, Vol. 56, pp. 993~1001, 1995.
- 14) B.V. Rawson, J. Cocker, P.G. Evans, J.P. Wheeler and P.M. Akkrill, "Internal contamination of gloves: Routes and consequences", *Ann. Occup. Hyg.*, Vol. 49, pp. 535~541, 2005.
- 15) NIOSH, "Organophosphorus Pesticides, NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM)", 4th Edition, National Institute for Occupational Safety and Health, 1994.
- 16) R. Bhushan, S. Thapar and R.P. Mathur, "Accumulation pattern of pesticides in tropical fresh waters", *Biomed. Chromatogr.*, Vol. 11, No. 3, pp. 143~150, 1997.