

교외지역에서 대기 중 Hexachlorocyclohexane의 농도분포 및 온도 의존성

The Concentration Distribution and Temperature Dependence of Hexachlorocyclohexane in Rural Atmosphere

최민규* · 여현구 · 김태욱¹⁾ · 천만영¹⁾ · 선우영
건국대학교 환경공학과, ¹⁾한경대학교 환경공학과
(2002년 1월 24일 접수, 2002년 5월 29일 채택)

Minkyu Choi, Hyungu Yeo, Teawook Kim¹⁾, Manyoung Chun¹⁾ and Young Sunwoo
Department of Environmental Engineering, Konkuk University
¹⁾*Department of Environmental Engineering, National Hankyong University*
(Received 24 January 2002, accepted 29 May 2002)

Abstract

Concentrations of α - and γ -hexachlorocyclohexane (HCH) were measured in ambient air samples at a two week intervals between July 1999 and February 2000 at Ansung, Kyonggi province. Their concentration levels averaged at 78 (α -HCH) and 18 pg/m³ (γ -HCH).

Although the use of HCHs was ceased in South Korea since 1979, their residues are still present in air even after nearly 20 years. Given the composition of the two main HCH pesticide formulation (technical HCH and lindane), the α/γ -HCH ratio in air is a useful indicator on the regional scale. The moderately low α/γ -HCH ratio in this study indicates previous usage of both technical HCH and lindane. The relationship of temperature with gas-phase partial pressures was also examined using the Clausius-Clapeyron equation. Slopes generated by linear regression analysis between partial pressure (ln P) and 1/T were considerably steep for HCHs. It is thus suggested that their concentrations are controlled by re-volatilization processes from surfaces in the local surroundings of the sampling site.

Key words : hexachlorocyclohexane, α/γ -HCH, air, temperature, re-volatilization

1. 서 론

Hexachlorocyclohexane (HCH, benzene hexachloride (BHC)라고도 부름)은 1940년대부터 살충제로

사용되어 왔지만 강한 독성과 환경 중에서의 잔류성 때문에 1970년대 이후에는 미국을 비롯한 대부분의 OECD 국가에서는 사용이 중지되었다. 대부분의 국가에서 사용이 중지된 현재에도 환경 중에서의 난분해성 (persistence) 때문에 대기, 토양, 물 및 퇴적물 등 모든 환경매체 중에 널리 분포되어 있을 뿐만 아니라 장거리 이동으로 북극과 남극에서도 다

* Corresponding author
Tel : 02-453-2706, E-mail : mkchoi@kkucc.konkuk.ac.kr

량 검출되고 있다. 또 HCH는 친지질성(lipophilicity)으로 먹이사슬을 통하여 야생 동물, 가축 및 각종 어패류에 고농도로 농축되어 최종적으로 인간에게 섭취되어 각종 문제를 일으킨다(Breivik *et al.*, 1999; Walker *et al.*, 1999; Halsall *et al.*, 1998; Haugen *et al.*, 1998; Willett *et al.*, 1998; Li *et al.*, 1996).

HCH는 생산이 시작된 이후 오랫동안 technical mixture (α -, β -, γ -, δ - 및 ϵ - 이성질체의 혼합물)로 생산이 되었으나, γ -HCH만이 살충효과가 있다는 것이 알려진 뒤로는 주로 γ -HCH가 주성분인 lindane이라는 이름으로 생산되었다.

HCH의 이성질체중 γ -HCH만이 살충효과를 가지지만 다른 이성질체들도 포유류에는 유독한 성분들이며 만성 노출시에는 인간에게 면역학적, 신경학적인 문제들을 포함하여 건강에 악영향을 미치며 동물실험에서는 쥐에게 간암을 일으키는 것으로 알려져 있다. HCH의 이성질체 중 α -HCH가 가장 발암성이 강하여 U.S EPA에 의하여 group B2 (probable human carcinogen)로 분류되었으며 β -HCH 및 γ -HCH는 생식계와 내분비계를 교란하는 물질로 알려져 있다(Walker *et al.*, 1999).

이러한 이유로 technical HCH는 미국, 캐나다에서는 1970년대에 사용이 금지되었고 멕시코는 1993년까지 계속 사용되었지만 lindane은 세 나라에서 아직도 사용되고 있다(Walker *et al.*, 1999). 서유럽에서도 technical mixture는 1970년대에 사용이 금지되었으나 lindane은 1990년대에 와서야 금지되었다(Breivik *et al.*, 1999). 중국, 인도와 구소련은 1980년대 초에 technical mixture를 많이 생산하였고 사용한 국가이다. 중국은 1983년 생산을 금지할 때까지 약 450만 톤을 생산하였고 1985년까지 사용한 것으로 알려져 있다. 또한 구소련은 1990년에 technical mixture의 생산을 금지하였으나 현재도 제한적으로 사용되고 있다(Li *et al.*, 1996). 우리나라에서는 1945년에 Gammexane이란 이름으로 소개되어 1953년부터 본격적으로 사용되었으며, 1979년부터 생산 및 시판이 금지되었는데 그 동안 약 1,900 톤이 사용된 것으로 추정되고 있다(Kim and Smith, 2001; 윤채혁, 1996).

HCH는 Dioxin/furans, PCBs, PAHs, Organochlorine pesticides 등 다른 대부분의 난분해성 유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs)과 마찬가지로

로 반휘발성 유기화합물(semivolatile organic compounds, SOCs)로서 기온과 대기 중의 농도에 따라 대기 중에서 토양이나 수중으로 흡수되기도 하고 역으로 방출되기도 하는 등 환경 중에서 순환되고 있다. HCH를 포함한 SOCs는 대기, 토양, 물 중 어떤 환경 매체에 존재하느냐에 따라 분해 기전이 서로 달라 환경 중에서의 잔류 시간에 차이가 있으며, 대기는 HCH가 확산에 의하여 장거리 이동을 하는데 중요한 매개체 역할을 하므로 대기 중 HCH의 농도와 특성을 아는 것은 환경 중에서 HCH의 순환 과정과 잔류 시간 등 HCH의 환경 중에서의 거동을 연구하는데 대단히 중요하다. 이러한 이유로 외국에서는 이미 대기, 토양과 물 등 환경 중에서 HCH의 농도 및 거동에 대하여 많은 연구가 행해지고 있다(Peter *et al.*, 2000; Politov *et al.*, 2000; Sanusi *et al.*, 1999; Cortes *et al.*, 1998; Halsall *et al.*, 1998; Haugen *et al.*, 1998; Mcconnell *et al.*, 1996; Monosmith and Hermanson, 1996; Oehme *et al.*, 1996; Poissant and Koprovnjak, 1996; Hoff *et al.*, 1992; Lane *et al.*, 1992; Ballschmiter and Wittlinger, 1991; Ramesh *et al.*, 1989). 그러나 우리나라에서는 농산물 중 HCH의 분석방법 및 농산물과 토양 중 잔류 농도에 대한 연구는 많이 있었지만(Kim and Smith, 2001; 정옥경 등, 1999; 이동우 등, 1998), 대기 중 HCH의 농도와 거동에 대한 연구는 전무한 실정이다.

본 연구는 HCH의 대기 중 특성을 파악하기 위하여 도시농촌 복합지역인 경기도 안성에서 HCHs, α -HCH 및 γ -HCH의 대기 중 계절별 농도 변화 및 온도 의존성에 대한 특성을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 시료 채취 및 장소

시료는 경기도 안성시 한경대학교 캠퍼스 내에서 1999년 7월부터 2000년 2월까지 2주 간격으로 8개월간 채취하였다. 안성시는 경기도 최남단(동경 127° 06' 북위 36° 54')에 위치하고 있는 도농 복합지역으로 면적 554.36 km²이며 면적의 33%가 농경지이며, 인구는 약 13만이며, 전체 인구 중 30%가 농업에 종사하고 있는 소도시이다(그림 1).

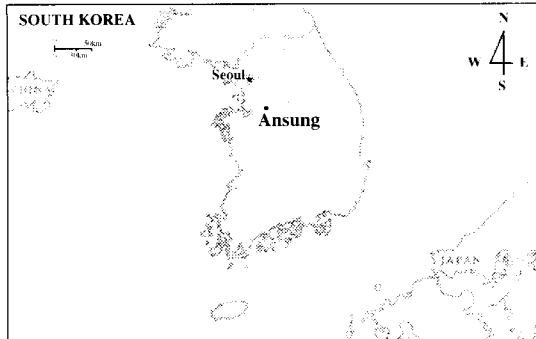


Fig. 1. Air sampling location in Ansung Kyonggi Province.

시료채취는 glass fiber filter (GFF, 47 mm diameter Whatman)과 두 개의 polyurethane foam (PUF) plugs를 연결한 샘플러를 통해 지상 50 cm 지점에서 채취되었다. 시료 채취 유량은 약 35 l/min, 2주일 동안 총 약 600 m³ 정도를 채취하였다. GFF는 사용전 450°C에서 12시간 이상 구워 오염물질을 제거하였으며 PUF는 디클로로메탄 (DCM) 250 ml로 24시간 Soxhlet 추출한 후 진공건조기에서 용매를 완전히 제거하여 유리병에 밀봉하여 보관한 후 사용하였다. 채취한 시료는 다시 유리병에 넣어 밀봉한 후 아이스박스에 넣어 실험실까지 옮긴 후 -20°C 냉동고에 분석 전까지 보관하였다.

2.2 시료전처리 및 분석

시료의 추출은 GFF와 PUF를 동시에 Soxhlet에 넣고 헥산-디클로로메탄 (9 : 1) 250 ml로 24시간 추출하였다. 각 시료의 회수율 및 농도보정을 위해 시료채취 전 PUF에 surrogate로 γ -HCH isotope (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.)을 30 ng spiking하였으며 추출된 시료는 회전증발농축기에서 약 2 ml까지 농축한 후 실리카 칼럼 (silica column, 내경 9 mm)을 사용하여 방해물질을 제거하였다. 이 때 사용한 silica (SiO₂, 70~230 mesh ASTM, Merck사)는 350°C에서 24시간 구운 3g을 사용하였으며 시료중 수분을 제거하기 위하여 450°C에서 24시간 구운 Na₂SO₄ (anhydrous, Shinyo pure chemical사) 약간을 silica 상부에 넣었다. 실리카 칼럼에 시료를 넣기 전에 디클로로메탄과 헥산 각각 30 ml로 칼럼을 세척

Table 1. The analytical conditions of GC-NIMS.

GC-NIMS	Shimadzu QP5050A
Column	DB-5MS capillary column (J & W Scientific Co.) (5% diphenyl & 95% dimethylpolysiloxane) Length 30 m × 0.25 mm, Film thickness 0.25 μ m
Injection volume	2 μ l (Split 10 : 1)
Carrier gas	Helium 1.0 ml/min
Gas reagent	Methane
Aux temp.	300°C
Injector temp.	250°C
Temp. program	150°C for 2 min., 30°C/min to 170°C 4°C/min to 200°C. 4°C/min to 237°C 70°C/min to 320°C, 320°C for 4.09 min
Total run time	30.20 min.
Detector	selective ion mode (SIM)

하였으며 헥산 (HPLC grade, 덕산약품) 15 ml, 헥산-디클로로메탄 (1 : 1) 11 ml 그리고 디클로로메탄 15 ml로 HCHs를 용출하였다. 이 용출액을 합하여 회전증발농축기에서 약 1 ml까지 농축한 후 다시 Bio-bead (S-X3, 40~80 μ m Bio Rad사)를 충전한 GPC (Gel Permeation Chromatography) 칼럼 (내경 26 mm, 길이 460 mm)을 사용하여 시료를 정제하였다. GPC 칼럼은 헥산-디클로로메탄 (1 : 1)으로 용출하였는데 처음 200 ml는 방해물질이 들어 있으므로 버리고 HCHs 분석을 위하여 나중 220 ml의 용출액을 시료로 사용하였다. 이 용출액을 회전증발농축기를 이용하여 2~3 ml까지 농축한 다음 정량적으로 10 ml vial로 옮기고 여기에 keeper로서 도데칸 (dodecane) 50 μ l, internal standard로서 4, 4'-dibromooctylfluorobiphenyl (4, 4'-DBOB) 50 μ l를 spike한 다음 Hot plate 위에서 질소로 용매를 최종부피를 50 μ l까지 증발시킨 후 gas chromatography-negative ion mass spectrometry (GC-NIMS)로 분석하였는데 분석조건은 표 1과 같다. 실험에 사용한 모든 용매는 HPLC grade이며 증류장치를 이용하여 증류하여 사용하였다.

2.3 정도관리 (QA/QC)

시료의 추출과 전처리 과정에 대한 회수율을 조사하기 위해서 세척된 PUF에 α , β , γ 및 δ -HCH 표준용액 4 ng/ μ l을 주입하여 모든 전처리 과정을 거친 후 분석하였다. 각 이성질체들의 회수율 계산 결과 (n=6), α -HCH 73 ± 6%, β -HCH 76 ± 8%, γ -HCH

62±4% 및 δ-HCH 78±6%의 회수율을 얻었다. 회수율은 다소 낮은 경향이 있지만, 편차는 모두 10% 이하로 재현성이 매우 좋았다. 기기의 검출한계 (Limit of Detection, LOD)는 각성분들의 분석가능한 최저농도를 5회 분석하여 평균한 값과 이 평균값의 표준편차에 3배 한 값을 더하여 산출하였으며 (평균+3×표준편차), 이들 농도에 상응하는 대기 중 농도로 환산한 값은 α-HCH 0.19 pg/m³, β-HCH 2.88 pg/m³, γ-HCH 0.17 pg/m³ 및 δ-HCH 0.53 pg/m³으로 β-HCH만을 제외하고 모두 1 pg/m³ 이하의 매우 좋은 감도를 보였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 대기 중 농도

α-HCH와 γ-HCH의 대기 중 계절별 농도(n=17) 분포를 표 2에 나타내었다. 가장 일반적으로 환경중에 발견되는 HCH 이성질체들은 α, β 및 γ이며, 그 중에서도 α와 γ이성질체가 대기 중에서 가장 많이 존재한다. 본 연구에서도 모든 이성질체들에 대해서

분석하였지만 분석 가능한 이성질체는 α와 γ이성질체 뿐이었다. α-HCH의 농도는 20.6~829.7 pg/m³, γ-HCH는 4.8~325.9 pg/m³의 범위로 매우 큰 농도변화를 보였으며 두 이성질체 모두 여름에 최대농도를 보였다. α-HCH 농도는 산술평균(arithmetic mean) 169.3 pg/m³과 기하평균(geometric mean) 78.4 pg/m³이었으며, γ-HCH 농도는 산술평균 50.5 pg/m³과 기하평균 18.2 pg/m³로 α-HCH의 농도가 γ-HCH 농도에 비하여 높은 값을 보였다. HCHs의 산술평균 농도와 기하평균 농도간에는 상당한 차이를 보이는 데, 산술평균은 기하평균에 비하여 이상치의 영향을 많이 받으므로 산술평균보다는 기하평균을 사용하는 것이 실제 대기 중의 HCH 농도를 나타내는데 더 합리적이라고 생각한다(Haugen *et al.*, 1998).

표 3은 본 연구 결과와 외국에서 연구한 HCHs의 농도를 비교한 것이다. 대체로 극지방과 극지방에 가까운 곳은 HCHs의 직접 살포는 없었고 오염된 공기의 장거리 이동에 의하여 영향을 받기 때문에 HCHs 농도가 본 연구 결과보다 낮았다. 그러나 대부분의 유럽지역과 북미 지역에서는 본 연구 결과보다 농도가 훨씬 높았는데 이것은 북미지역과 유럽지역이 tech-

Table 2. α-HCH and γ-HCH concentration (pg/m³) during July 1999–February 2000.

collection dates	α-HCH	γ-HCH	ΣHCH	α/γ-HCH	Temp. (°C)
July 6~July 20	732.6	197.5	930.1	3.7	25.1
July 20~Aug. 4	318.2	87.0	405.2	3.7	26.6
Aug. 4~Aug. 17	335.6	74.2	409.8	4.5	28.5
Aug. 17~Aug. 31	829.7	325.9	1,155.5	2.5	24.4
Aug. 31~Sep. 14	137.0	58.2	195.1	2.4	25.1
Sep. 14~Sep. 28	75.3	22.5	97.8	3.3	20.5
Sep. 28~Oct. 12	77.8	22.9	100.7	3.4	17.0
Oct. 12~Oct. 26	48.4	10.7	59.1	4.5	12.5
Oct. 26~Nov. 9	56.1	8.4	64.5	6.7	9.6
Nov. 9~Nov. 23	30.9	8.4	39.2	3.7	8.0
Nov. 23~Dec. 7	20.6	4.8	25.4	4.3	2.4
Dec. 7~Dec. 21	25.3	6.0	31.4	4.2	-1.1
Dec. 21~Jan. 4	29.6	5.3	34.9	5.6	-1.8
Jan. 4~Jan. 18	26.9	5.0	31.9	5.4	-1.6
Jan. 18~Feb. 1	42.9	6.4	49.3	6.7	-5.5
Feb. 1~Feb. 15	40.2	7.1	47.2	5.7	-3.4
Feb. 15~Feb. 28	51.6	8.5	60.2	6.0	-2.7
Geomean ¹⁾	78.4	18.2	97.4	4.3	
average ²⁾	169.3	50.5	219.8	4.5	10.8
S.D. ³⁾	249.7	86.5	334.5	1.3	12.4
Max	829.7	325.9	1155.5	6.7	28.5
Min	20.6	4.8	25.4	2.4	-5.5

¹⁾geometric mean, ²⁾arithmetic mean, ³⁾standard deviation

Table 3. Atmospheric concentration of HCHs in various countries (pg/m³).

Location	Year	α -HCH	γ -HCH	Reference
This study	1999 ~ 2000	78 ¹⁾ 169 ²⁾	18 ¹⁾ 51 ²⁾	
Arctic (<i>remote</i>)	1994			Halsall (1998)
Alert		61 ²⁾	12 ²⁾	
Tagish		78 ²⁾	13 ²⁾	
Dunai		40 ²⁾	10 ²⁾	
Ny Alesund		62 ²⁾	16 ²⁾	
Lista, Norway (<i>rural coastal</i>)	1991 ~ 1995	47 ~ 84 ¹⁾	37 ~ 60 ¹⁾	Haugen (1998)
Eastern France	1993 ~ 1994			Sanusi (1999)
Aubure (<i>remote</i>)		170 ²⁾	599 ²⁾	
Colmar (<i>rural</i>)		218 ²⁾	1034 ²⁾	
Strasbourg (<i>urban</i>)		287 ²⁾	1533 ²⁾	
Quebec, Canada (<i>grassy rural</i>)	1992	26.2 ¹⁾	14.8 ¹⁾	Poissant (1996)
Lake Ontario, Canada	1993	106 ²⁾	50 ²⁾	Ridal (1996)
Lake Baikal, Russia	1991	489 ²⁾	105 ²⁾	Mcconnell (1996)
Central America				Alegria (2000)
Belize city (<i>urban</i>)	1995 ~ 1996		33 ¹⁾	
Belmopan (<i>rural</i>)			51 ¹⁾	

¹⁾geometric mean, ²⁾arithmetic mean

Table 4. Relative contribution of different isomers in technical HCH (%).

α	β	γ	δ	ϵ	α/γ	Reference
55 ~ 80	5 ~ 14	8 ~ 15	2 ~ 16	3 ~ 5	3.7 ~ 10	Hoff (1992), Li (1996)
65 ~ 70	7 ~ 10	14 ~ 15	6 ~ 10	-	4.3 ~ 5.0	Haugen (1998)
60 ~ 70	5 ~ 12	10 ~ 15	6 ~ 10	3 ~ 4	4.0 ~ 7.0	Walker (1999)
65 ~ 70		12 ~ 16			4.1 ~ 5.8	Ballschmiter (1991)
80 ~ 85		10 ~ 15			5.3 ~ 8.5	Oehme (1996)

nical mixture의 사용은 1970년대와 1980년대 사이에 중지되었지만 lindane은 1990년 후반까지 사용이 되었고 우리나라에서는 1979년에 사용이 중지되었기 때문으로 생각된다.

HCH는 생산 초기에는 technical mixture (α -, β -, γ -, δ - 및 ϵ -이성질체의 혼합물)로 생산이 되었으나 HCHs중 γ -HCH만이 살충효과가 있다는 것이 입증되고 난 후부터는 γ -HCH가 주성분인 lindane이라는 이름으로 생산되었기 때문에 대기 중에서 α/γ -HCH 농도비는 technical HCH와 lindane의 사용여부를 평가할 수 있는 지표 즉, technical mixture를 최근까지 사용하였는지 여부를 알 수 있는 지표로 이용된다 (Walker *et al.*, 1999; Cortes *et al.*, 1998; Halsall *et al.*, 1998; Haugen *et al.*, 1998; Willett *et al.*,

1998; Li *et al.*, 1996; Oehme *et al.*, 1996; Paissant *et al.*, 1996; Hoff *et al.*, 1992). 외국에서는 lindane을 더 최근까지 사용하였지만, 우리 나라에서는 lindane의 사용기간 그리고 사용량에 대한 통계자료는 거의 없는 실정이기 때문에 이 비율로 lindane의 사용정도를 평가할 수 있다. 표 4에 나타내었듯이 technical mixture의 α/γ -HCH 농도비는 3.7 ~ 10이며 lindane은 주성분이 γ -HCH이므로 α/γ -HCH 농도비가 1이나 그 보다 작다. 따라서 HCHs가 생산 초기에는 technical mixture로 생산이 되었고 나중에는 γ -HCH만이 생산되어 사용되었기 때문에 대기 중에서 α/γ -HCH 농도비는 3.7보다 더 낮아야 한다. 그런데 본 연구에서는 α/γ -HCH의 농도비가 기하평균으로 4.3이었다.

Brubaker and Hites (1998)는 298 K에서 α -HCH, γ -HCH와 OH radical간의 반응속도상수를 계산하여 각각 $1.4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$ 와 $1.9 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$ 를 얻었다. α -HCH와 γ -HCH가 대기 중에서 OH radical에 의해서만 분해가 된다고 가정하고 이 반응속도상수로 계산한 대기 중에서의 α -HCH와 γ -HCH의 lifetime은 각각 120일과 96일이다. α -HCH는 γ -HCH보다 대기 중에서 lifetime이 약 25% 정도 더 길어 technical mixture는 사용후 시간이 지날수록 α/γ -HCH 농도비가 증가하게 되며 우리나라처럼 오래 전인 1979년에 HCHs의 사용이 중지되었다면 대기 중에서 α/γ -HCH 농도비는 3.7보다 훨씬 더 커야 한다. 그런데 α/γ -HCH 농도비가 4.3이라는 것은 우리나라에서도 technical mixture만을 사용한 것은 아니며 lindane도 사용했다고 추측할 수 있다. 우리나라는 농약 사용에 대한 자료 관리의 소홀과 미비로 technical mixture와 lindane의 사용량과 사용시기를 정확히 알 수는 없지만 1955~1957년 사이에 lindane 약 40톤을 사용하였다는 것이 문헌적으로 확인되므로 그 이후로도 계속 Lindane이 사용된 것으로 유추해 볼 수 있으며 α/γ -HCH 농도비 4.3은 이 사실을 증명해 주고 있다(농약공업협회, 1993).

계절별 α/γ -HCH 농도비는 여름이 3.6, 가을이 4.0 그리고 겨울이 5.4로 여름에 가장 낮았고 겨울에 가장 높았다. 그리고 α/γ -HCH 농도비와 온도 간의 상관계수는 $-0.73 (p < 0.01)$ 으로 α/γ -HCH 농도비와 온도 간에는 매우 유의한 역상관관계를 보였다. 20°C 에서 α -HCH의 포화증기압은 0.0073 Pa , γ -HCH의 포화증기압은 0.0190 Pa 로 γ -HCH가 α -HCH보다 증기압이 더 높기 때문에 기온이 높은 여름에 토양, 물 및 식물잎에 침착된 γ -HCH가 α -HCH보다 재취발이 더 잘되어 대기 중 γ -HCH 농도가 높아지기 때문으로 생각된다(Ramesh *et al.*, 1989).

표 5는 세계 여러 곳에서 채취한 대기 시료들 중 α/γ -HCH 농도비를 나타낸 것이다. 일본해와 오호츠크해에서의 α/γ -HCH 농도비는 거의 1에 가까운 값을 보였는데 이것은 최근까지도 주변지역에서 lindane을 사용했음을 의미한다. Ontario의 Egbert에서는 역으로 겨울에 높은 농도비를 나타내었고 여름에는 농도비가 낮았는데 이것은 아직 하절기에는 북미지역에서 lindane을 사용하며 이것이 장거리 이동했기 때문으로 사료된다. Norway의 Lista에서

Table 5. Atmospheric α/γ -HCH ratio in various countries.

Location	Ratio	Year	Reference
Korea	2.4~6.7	Jul. 1999~Feb. 2000	This study
Sea of Japan	1.01~1.02	summer 1988	Willett (1998)
Okhotsk Sea	1.05~1.06	summer 1988	Willett (1998)
Egbert, Ontario	~7	winter 1988~1989	Hoff (1992)
Egbert, Ontario	<4	summer 1988~1989	Hoff (1992)
Great Lakes	6.0	1989	Walker (1999)
Ny-Alesund, Norway	5.8	1993	Oehme (1996)
Lista, southern Norway	~1	summer 1991~1995	Haugen (1998)
Lista, southern Norway	~3	winter 1991~1995	Haugen (1998)
Actic	~6	1993~1994	Halsall (1998)
eastern Arctic Ocean	0.9~4.7	1996	Walker (1999)

1991부터 1995년까지 연구한 결과에 의하면 기온이 낮은 10월부터 3월까지의 높은 α/γ -HCH 농도비 (>2)를 보인 반면, 비교적 기온이 높은 4월부터 9월까지의 낮은 농도비를 보였다. 이것은 유럽 대륙에서 lindane으로 오염된 공기가 장거리 이동되어 온 결과이며, Halsall *et al.* (1998)이 연구한 북극해의 대기 시료에서도 같은 결과를 보여 HCH로 오염된 공기의 장거리 이동이 α/γ -HCH 농도비에 큰 영향을 보이고 있음을 알 수 있다. 이번 연구에서는 대기의 장거리 이동이 α/γ -HCH 농도비에 어떤 영향을 미쳤는지에 대해서는 고찰할 수가 없었지만 중국, 일본 및 동남아 지역의 대기가 장거리 이동으로 우리나라의 대기질에 영향을 미칠 수 있으므로 앞으로 여기에 대한 연구도 필요하다고 사료된다.

3.2 농도의 계절변화 및 온도 의존성

그림 2는 α -HCH와 γ -HCH의 월별 평균농도를 나타낸 것이다. 두 이성질체 모두 여름인 8월에 가장 높은 농도를 보였으며 겨울인 12월에 가장 낮은 농도를 보였다. 이러한 계절별 농도변화는 농약의 사용시기와 토양, 물 및 식물잎에 침착된 농약의 재취발과 침착으로 설명될 수 있다.

Hoff *et al.* (1992)은 대기 중 배출강도인 A_M (월최대평균농도/월최소평균농도)을 이용하여 현재 HCHs의 사용여부를 확인할 수 있는 방법을 제시하였는데, A_M 이 100 이상의 값을 나타내면 이 성분들은 현재도 사용중인 것을 의미한다. 이번 연구에서 ΣHCH

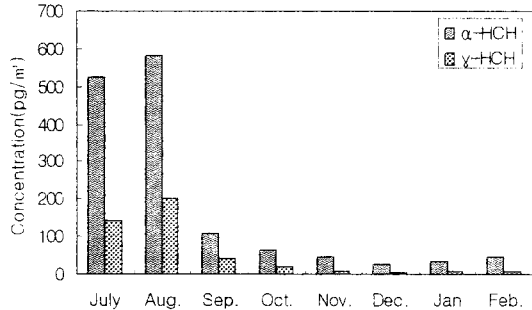


Fig. 2. The monthly concentrations of α-HCH and γ-HCH in air.

의 A_M 은 26, α-HCH는 23, 그리고 γ-HCH는 37로 측정지역 부근에서는 HCH가 사용되지 않고 있다는 것을 알 수 있었다. 그러므로 대기 중 HCH는 토양, 물, 또는 식물잎에 침착된 농약이 재휘발하였거나 오염된 공기의 장거리 이동 때문으로 생각된다.

대기 중 HCHs가 오염된 공기의 장거리 이동에 의한 것이 아니고 단지 기온이 높을 때는 토양, 물 및 식물잎에서 재휘발되고, 기온이 낮을 때는 역으로 대기 중 HCH가 토양, 물 및 식물잎에 침착된다면 대기 중 HCH 농도는 기온에만 의존한다. 그러므로 대기 중 HCH 농도의 온도 의존성을 알면 오염물질이 토양, 물 및 식물잎에서 높은 기온 때문에 재휘발된 것인지 아니면 오염된 공기의 장거리 이동에 의한 것인지를 평가할 수 있다.

계(system)가 평형일 때 상전이(phase transition, 즉, 표면에서 대기로 휘발)의 온도 의존성은 Clausius-Clapeyron 식(1)에 의해 설명될 수 있다.

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + C$$

$$= -\frac{a}{T} + C \quad (1)$$

여기서, P는 대기 중 가스상 오염물질의 분압(Pa), H는 상전이 에너지(kJ/mol), R은 기체상수, T는 온도(K)이다.

본 연구에서의 농도는 입자상을 채취한 filter와 가스상을 채취한 PUF를 동시에 추출하여 계산한 농도이기 때문에 가스상 분압(Pa)과는 약간의 차이

Table 6. Particle/Gas-Phase distribution Φ according to the Junge equation.

p^0 (Pa)	Φ (%)		
	θ_1^a (clean)	θ_2^b (rural)	θ_3^c (urban)
10^{-2}	0.001	0.01	0.1
10^{-3}	0.01	0.1	1
10^{-4}	0.1	1	9
10^{-5}	1	9	50
10^{-6}	9	50	100
10^{-7}	50	100	100

a. surface of clean air aerosol 10^{-7} cm²/cm³, b. surface of rural air aerosol 10^{-6} cm²/cm³, c. surface of urban air aerosol 10^{-5} cm²/cm³

가 존재할 수 있다. 입자상과 가스상 분율을 조사하지 못하였지만, 입자상에 흡착된 입자-가스 교환 가능한 성분의 분율을 설명하는 Junge's model (식(2))을 이용하여 가스상 농도를 예측할 수 있다.

$$\Phi = \frac{p}{(p+v)} \approx \frac{c\theta}{(p'+c\theta)} \quad (2)$$

여기서, Φ 은 특정온도에서 입자상에 흡착된 α-HCH와 γ-HCH의 분율, θ 는 입자상 물질의 총 표면적(cm²/cm³), p' 은 특정온도에서 성분의 포화증기압(Pa), c는 상수(17.2 Pa-cm)이며 Φ 및 θ 값은 표 6에 정리하였다(Ballschmiter and Wittlinger, 1991).

20°C에서 α-HCH의 포화증기압은 0.0073 Pa이고 γ-HCH는 0.019 Pa이다. 따라서 이번 연구에서 HCHs의 Φ 는 0.01 ~ 1의 범위 즉, HCHs의 농도중 입자상 분율은 0.01 ~ 1%이며 HCHs는 대기 중에서 대부분이 가스상으로 존재함을 알 수 있었다. Haugen *et al.* (1998)과 Poissant *et al.* (1996)도 가스상과 입자상 물질 중 HCHs 농도를 분리 채취하여 분석하였는데 입자상 물질중 HCH의 농도는 1% 이내였고 대부분이 가스상으로 존재하였음을 확인하였다.

대기 중 α-HCH와 γ-HCH 농도와 기온과의 관계(식 1)를 그림 3에 나타내었다. 기울기(a)와 결정계수(R²)의 값이 γ-HCH(a = -8.106, R² = 0.7836)가 α-HCH(a = -6.629, R² = 0.7039)보다 더 큰데 이것은 γ-HCH가 α-HCH보다 휘발성이 더 커서 온도 의존성이 더 크기 때문으로 생각된다.

식(1)의 기울기(a)와 결정계수(R²)는 HCH가 오염된 공기의 장거리 이동으로 유입되었는지 국지적인 오염원 즉, 토양, 물 및 식물잎에서 대기 중으로 재휘발된 것인지를 평가할 수 있는 지표가 된다.

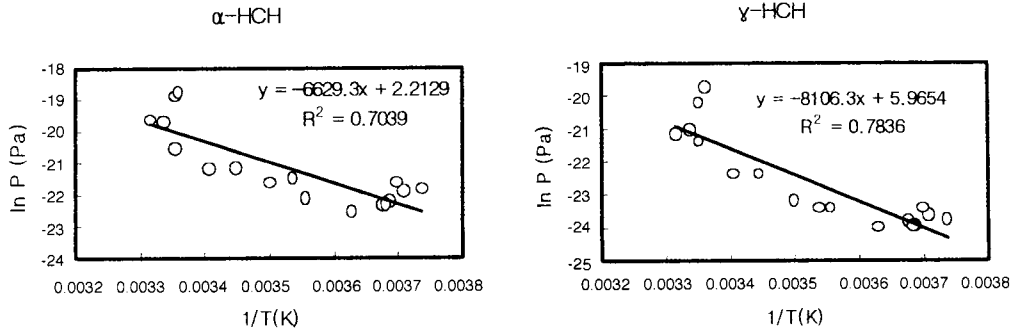


Fig. 3. Temperature dependence of α -HCH and γ -HCH.

Hoff *et al.* (1998)은 그림 4에 보인 것과 같이, 외부에서 오염된 공기의 유입이 없고, 기온이 높을 때는 토양, 물 및 식물잎 등 국지적인 오염원에서 대기 중으로 SOC가 재취발되고 기온이 낮을 때는 대기 중에서 토양, 물 및 식물잎으로 SOC가 침착된다 보고하였다. 즉, 대기 중 SOC의 재취발과 침착이 온도에만 의존한다면 식 (1)의 기울기와 결정계수는 크며, 만약 SOC로 오염된 공기가 외부에서 유입된다면 식 (1)의 기울기와 결정계수는 온도에 의존하지 않기 때문에 작아진다. 또한 대기 중 SOC의 농도가 다양한 발생원들(토양, 수계, 식물 및 장거리수송)의 결합에 의한 농도라고 가정을 기초한 모델의 결과, 장거리수송이 큰 영향을 미칠 경우, $a = -640$ 및 $R^2 = 0.38$, 중간정도의 영향일 경우, $a = -3,520$ 및 $R^2 = 0.77$ 그리고 거의 영향이 없을 경우, $a = -9,063$ 및 $R^2 = 0.97$ 의 값들을 보고하였다.

본 연구에서는 α -HCH와 γ -HCH 모두 기울기와 결정계수 값이 커서 대기 중 HCH는 오염된 공기의 장거리 이동이 아닌 토양, 물 및 식물잎 등 국지적인 오염원에서 기온이 높을 때는 재취발되고 기온이 낮을 때는 침착된 결과라 생각된다. Poissant and Koprivnjak (1996)의 보고에 따르면, Canada의 Quebec에서 α -HCH와 γ -HCH의 기울기는 각각 -69 ($R^2 = 0$)과 $-3,479$ ($R^2 = 0.49$)로 α -HCH는 장거리 수송에 의해 지배된 반면, γ -HCH는 국부 배출에 의해 대기 중 농도가 지배받았다고 한다. 또한 Haugen *et al.* (1998)은 Southern Norway의 해안지역에서 HCHs를 조사하였는데, α -HCH의 기울기는 $-2,290$ ($R^2 = 0.10$, $p < 0.001$)이며, γ -HCH는 $-5,493$

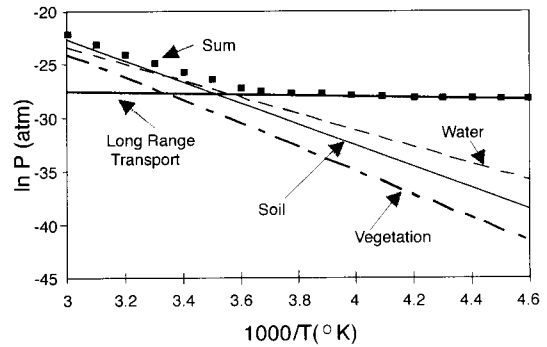


Fig. 4. Conceptual Clausius-Clapeyron plot for components leading to the partial pressure of a semi-volatile organic compound in air : air/soil, air/water, and air/vegetation exchange and transport (Hoff *et al.*, 1998).

($R^2 = 0.21$, $p < 0.001$)이었다. α -HCH는 온도의존성이 매우 유의한 반면 다소 약한 상관성을 보였는데, 이것은 현재와 과거에 technical HCH를 사용했던 지역으로부터 상대적으로 멀리 떨어져서 측정지점의 재취발이 적은 편이었다. 한편 γ -HCH의 온도의존성은 α -HCH와 유사하지만, 이것의 사용지역은 가까워서 상대적으로 단거리 수송에 의한 것으로 보고하였다.

4. 결 론

경기도 안성시에서 1999년 7월부터 2000년 2월 까지 대기 중 HCHs 농도 및 거동에 대하여 연구한

결과, HCHs가 1979년 잔류성 농약으로 지정되어 사용이 금지되었지만 아직도 대기 중에는 상당량이 존재하고 있으며 특히 α -HCH가 γ -HCH보다 훨씬 고농도로 존재하고 있음을 알았다. 대기 중 α/γ -HCH 비율은 4.3(2.4~6.7)으로 우리나라에서도 technical mixture와 동시에 lindane이 상당량 사용되었다는 것을 알 수 있었다. HCHs 농도는 극지방보다는 높았지만 북미, 유럽 및 러시아보다는 낮았다. 대기 중 HCHs 농도는 여름에 최대, 겨울에 최소를 나타내어 강한 온도 의존성을 보였으며, Claysius-Clapeyron 식을 이용한 결과, 대기 중 존재하는 HCHs는 다른 지역에서 장거리 수송되었다기 보다는 우리나라에서 과거의 다량 사용에 따른 환경중 잔류량이 온도에 따라 국지적인 오염원인 토양, 물 및 식물잎 간 재회탈의 결과로 추정되었다.

참 고 문 헌

- 이동우, 윤재홍, 장기봉 (1998) 농산물 중 유기염소계 농약의 잔류수준, 한국환경농학회지, 17(3), 205-210.
- 천옥경, 이강문 (1999) 식품 중의 유기인계, 유기염소계, 카바메이트계 농약의 다성분 분석법 비교, 한국환경농학회지, 18(2), 154-163.
- 윤재혁 (1996), 농약총람, 도서출판 한림.
- 농약공업협회, 농약공업협회 20년사, 1993.
- Alegria Henry A., Bidleman Terry F., and Shaw Timothy J. (2000) Organochlorine Pesticides in Ambient Air of Belize, Central America, Environ. Sci. Technol. 34(10), 1953-1958.
- Ballschmitter Karlheinz and Wittlinger Rolf (1991) Inter-hemisphere Exchange of Hexachlorohexanes, Hexachlorobenzene, Polychlorobiphenyls, and 1, 1, 1-Trichloro-2, 2-bis (p-chlorophenyl)ethane in the Lower Troposphere, Environ. Sci. Technol. 25(6), 1103-1111.
- Brevik Knut, Pacyna Jozef M. and Munch Jorg (1999) Use of α -, β - and γ -hexachlorocyclohexane in Europe, 1970-1996. The Science of the Total Environment 239, 151-163.
- Brubaker W. Wayne and Hites Ronald A (1998) OH Radical Kinetics of Gas-Phase α - and γ -Hexachlorocyclohexane and Hexachlorobenzene, Environ. Sci. Technol. 32(6), 766-769.
- Cortes Donald R., Basu Ilora, Sweet Clyde W., Brice Kenneth A. Hoff Raymond M. and Hites Ronald A (1998) Temporal Trends in Gas-Phase Concentrations of Chlorinated Pesticides Measured at the Shores of the Great Lakes, Environ. Sci. Technol. 32(13), 1920-1927.
- Halsall, C.J., R. Bailey, G.A. Stern, L.A. Barrie, P. Fellin, D.C.G. Muir, B. Rosenberg, F.Ya. Rovinsky, E.Ya. Kononov, and B. Pastukhov (1998) Multi-year observations of organohalogen pesticides in the Arctic atmosphere, Environmental Pollution 102, 51-62.
- Haugen John-eric, Wania Frank, Fitter Nathalie and Martin Schlabach (1998) Hexachlorocyclohexanes in Air in Southern Norway. Temporal Variation, Source Allocation, and Temperature dependence, Environ. Sci. Technol. 32(2), 217-224.
- Hoff, R.M., Muir Derek C.G. and Grift Norbert P. (1992) Annual Cycle of Polychlorinated biphenyls and Organohalogen Pesticides in Air in Southern Ontario. 1. Air Concentration Data, Environ. Sci. Technol. 26(2), 266-275.
- Hoff, R.M., K.A. Brice, and C.J. Halsall (1998) Nonlinearity in the Slopes of Clausius-Clapeyron Plots for SVOCs, Environ. Sci. Technol. 32(12), 1793-1798.
- Kim Jong-Hun and Smith Alistair (2001) Distribution of Organochlorine Pesticides in Soils from South Korea, Chemosphere 43, 137-140.
- Lane Douglas A., Johnson N. Douglas, Hanley Mary-Jane J., Schroeder William H., and Ord David T (1992) Gas- and Particle-Phase Concentrations of α -Hexachlorocyclohexane, γ -Hexachlorocyclohexane, and Hexachlorobenzene in Ontario Air, Environ. Sci. Technol. 26(1), 126-133.
- Li Yi-Fan, Mcmillan Ann. and Scholtz M. Trevor (1996), Global HCH Usage with $1^\circ \times 1^\circ$ Longitude/Latitude Resolution, Environ. Sci. Technol. 30(12), 3525-3533.
- McConnell Laura L., Kucklick John R., Bidleman Terry F., Ivanov Genadi P. and Chernyak Sergey M. (1996) Air-water Gas Exchange of Organochlorine Compounds in Lake Baikal, Russia, Environ. Sci. Technol. 30(10), 2975-2983.
- Monosmith Carrie L. and Hermanson Mark H. (1996) Spatial and Temporal Trends of Atmospheric Organochlorine Vapors in the Central and Upper Great Lakes, Environ. Sci. Technol. 30(12), 3464-3472.

- Oehme Michael, Haugen John-erik and Schlabach Martin (1996) Seasonal Changes and Relations between Levels of Organochlorines in Arctic Ambient Air: First Results of an All-Year-Round Monitoring Program at Ny-Alesund, Svalbard, Norway, *Environ. Sci. Technol.* 30 (7), 2294-2304.
- Peter Popp, Lutz Bruggemann, Petra Keil, Uwe Thuß, Holger Weiß (2000) Chlorobenzens and hexachlorocyclohexanes (HCHs) in the atmosphere of Bitterfeld and Leipzig (Germany), *Chemosphere* 41, 849-855.
- Poissant Laurier and Koprivnjak Jean-Francois (1996) Fate and Atmospheric Concentrations of α - and γ -Hexachlorocyclohexane in Quebec, Canada, *Environ. Sci. Technol.* 30 (3), 845-851.
- Politov, S.V. Anokhin Yu.A., and Surnina N.N. (2000) Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in the environment of the Baikal region, *Aquatic Ecosystem Health and Management* 3, 235-238.
- Ramesh, A. Tanabe, S. and Tatsukawa, R. (1989) Seasonal Variations of Organochlorine Insecticide Residues in Air from Porto Novo, South India, *Environmental Pollution* 62, 213-222.
- Ridal Jeffrey J. Kerman Bryan, Durham Louise and Fox Michael E. (1996) Seasonality of Air-Water Fluxes of Hexachlorocyclohexanes in Lake Ontario, *Environ. Sci. Technol.* 30 (3), 852-858.
- Sanusi Astrid'e Millet Mauric, Mirabel Philippe, AND Wortham Henri (1999) Gas-particle partitioning of pesticides in atmospheric samples, *Atmos. Environ.* 33, 4941-4951.
- Walker Kathleen, Vallero Daniel A. and Lewis Robert G. (1999) Factors Influencing the Distribution of Lindane and Other Hexachlorocyclohexanes in the Environment, *Environ. Sci. Technol.* 33 (24), 4373-4378.
- Willett Kristine L., Ulrich Elin M. and Hites Ronald A. (1998) Differential Toxicity and Environmental Fates of Hexachlorocyclohexane Isomers, *Environ. Sci. Technol.* 32 (15), 2197-2207.