

도시 대기 중 유기염소계 살충제의 농도수준 및 배출 특성

Atmospheric Concentrations and Temperature-Dependent Air-Surface Exchange of Organochlorine Pesticides in Seoul

최민규* · 여현구 · 천만영¹⁾ · 선우영
건국대학교 환경공학과, ¹⁾한경대학교 환경공학과
(2002년 4월 16일 접수, 2002년 6월 20일 채택)

Minkyu Choi*, Hyun-Gu Yeo, Man-Young Chun¹⁾ and Young Sunwoo
Department of Environmental Engineering, Konkuk University
¹⁾*Department of Environmental Engineering, National Hankyong University*
(Received 16 April 2002, accepted 20 June 2002)

Abstract

Atmospheric concentrations of organochlorine pesticides (OCPs) in Seoul, South Korea between July 1999 and May 2000 were determined to investigate concentration distribution in air, relationship between concentrations and meteorological conditions, and apportionment of sources e.g. local sources (air-surface exchange) and long range transport. Endosulfan and α -HCH were the highest concentrations in atmosphere with values typically ranging from 10s to 100s of pg/m^3 . These high concentrations may be attributed to their usage, period and chemical property (Koa). All OCPs also showed elevated levels during the summer and were positively correlated with temperature. This would suggest that a seasonal enhancement was due to (re)volatilization from secondary sources and application during the warmer months.

The temperature dependence of atmospheric concentrations of OCPs were investigated using plots of the natural logarithm of partial pressure ($\ln P$) vs reciprocal mean temperatures ($1/T$), and environmental phase-transition energies were calculated for each of the pesticides. For OCPs, temperature dependence was statistically significant (at the 99.99% confidence level) and temperature accounted for 35~95% of the variability in concentrations. The relatively higher slopes and phase-transition energies for α -, γ -chlordane, endosulfan and endosulfan sulfate suggested that volatilization from local sources influenced their concentrations. The relatively lower those for α -, γ -HCH, p, p'-DDE and heptachlor epoxide also suggested that volatilization from local sources and long range transport influenced their concentrations.

Key words : atmosphere, organochlorine pesticides (OCPs), volatilization, temperature dependence

1. 서 론

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

최근 많은 종류의 농약들이 개발되었으며, 이들은

경작지역 (agricultural area) 뿐만 아니라 골프장, 공원 및 정원에 널리 사용해 왔다. 이들 농약들은 인체 및 동물들에 유해한 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며, 더욱이 농약이 살포된 지역주변의 수질 및 대기오염은 사회적 문제로 부각되고 있다. 따라서 환경중 농약들의 농도를 측정하여 그들의 거동을 연구하는 것은 매우 중요하다 (Haraguchi *et al.*, 1994). 여러 가지 농약 중 DDT, hexachlorocyclohexane (HCH), heptachlor와 같은 유기염소계 살충제들 (organochlorine pesticides; OCPs)이 세계적으로 최근 많은 관심을 끌고 있다. 이들은 평균으로부터 작물 보호, 농산물의 수확 증대 및 시민의 안전을 위해 전세계적으로 1950년대부터 1970년대까지 많은 양이 사용되었지만, 이들이 야기하는 문제점들로 인해 현재 대부분의 나라에서 사용을 금지하고 있다. 이런 OCPs는 낮은 용해도(solubility)와 반응성(reactivity)으로 환경중 반감기가 수 십년이나 되며, 친지질성(lipophilicity)으로 식물과 동물의 지방에 축적되기 쉽고, 내분비계에 악영향을 주는 환경호르몬으로도 분류되어 있다. 또한 중간 정도의 증기압(moderate vapor pressure)을 갖기 때문에 대기 중에 널리 분포한다. 이러한 특성들로 인해, 첫째로 자연계의 평형에 혼란을 가져왔으며, 둘째는 성분자체의 급·만성 독성에 따른 인축 및 작물에의 피해를 야기시켰으며, 셋째로는 농약의 잔류독성으로 인하여 토양을 비롯한 환경오염의 유발과 먹이사슬을 통한 농작물과 가공식품의 오염 등의 문제들이 지적되었다(한기학 등, 1996). 또한 여러 가지 문제들 때문에 1995년 미국의 워싱턴에서 개최된 유엔의 108개국 환경장관회의에서는 OCPs와 같은 POPs (persistent organic pollutants)의 제조와 사용을 제한하는 신조약의 체결을 촉구하였다. 그리고 1997년 2월 United Nations Environmental Programme Governing Council Decision에서는 인간의 건강과 환경을 보호하기 위해 OCPs가 포함된 12개의 POPs를 지정하여 발표하였다(Zimmerman *et al.*, 2000; 윤승모 등, 1993).

OCPs는 1970년대부터 1980년대 사이에 사용이 금지되었지만, 이전에 오염된 토양에서의 휘발과 현재 사용하는 다른 나라로부터 장거리 이동 및 침착에 의해 여러 지역에서 검출되고 있으며, 심지어는 지구 상에서 가장 청정지역으로 알려진 북극과 남극에서도 검출되고 있다(Halsall *et al.*, 1998). 한편,

Table 1. Amount (metric tonnes) and type of organochlorine pesticides used in South Korea.

Period	DDT	HCH	Heptachlor	Drin	Endosulfan
1946~1955	243.5	41.3	-	-	-
1956~1960	166.9	154.3	-	0.3	-
1961~1965	150.6	181.2	57.9	25.1	-
1965~1970	286.4	441.0	193.8	117.9	-
1971~1975	93.4	545.1	173.4	13.3	704.3
1976~1980	-	544.8	131.4	-	774.8
1981~1985	-	-	-	-	852.9
1986~1990	-	-	-	-	834.1
1991~1995	-	-	-	-	1057.8
1996~1999	-	-	-	-	994.1
Total	941.2	1907.7	556.6	156.6	5218.1

DDT : banned in 1973, HCH : banned in 1979, Heptachlor : banned in 1979, Drin : includes aldrin, dieldrin and endrin. Drin is banned in 1971, Endosulfan : uses since 1971

세계적으로 대도시는 심각한 대기오염에 시달리고 있으며, 인구 밀도가 높은 도시지역에서 대기 중 존재하는 오염물질들은 많은 인구의 연속적인 노출로 인한 장기간 인체 영향을 주기 때문에 특히 중요하다. 따라서 도시 대기 중에 OCPs의 농도수준을 파악하는 것은 매우 중요한 연구로 생각된다. 우리나라는 빠른 도시화로 수년 전까지만해도 도시 주변에 많은 경작활동을 하였으며, 또한 아직도 주변 외곽지역에는 경작활동을 하고 있을 뿐만 아니라 도심내 크고 작은 공원들이 많이 존재하여 과거에 많은 양의 OCPs가 사용되었을 것으로 추측된다. 또한 이들 성분들의 오염된 환경매체에서의 휘발 및 유입으로 OCPs는 도시 대기 중에 많이 존재할 것으로 기대된다. 표 1은 우리나라에서의 OCPs의 사용량을 나타낸 것이다(한기학 등, 1996).

본 연구에서는 대도시인 서울에서 대기 중 OCPs를 측정하였으며, 대기 중 농도 분포, 기상과의 관계 특히 온도와와의 관계를 기초로 하여 OCPs의 배출원에 대해 조사하였다.

2. 실험방법 및 자료

2.1 시료 채취 및 장소

시료는 서울특별시 광진구에 소재한 건국대학교 공과대학 옥상(지상 15 m)에서 1999년 7월부터 2000년 5월까지 2주 간격으로 모두 19회 채취하였

다. 시료채취는 glass fiber filter (GFF, Φ47 mm, Whatman)와 두 개의 polyurethane foam (PUF) plugs를 연결한 샘플러로 하였으며, 시료 채취 유량은 약 35 l/min, 2주일 동안 약 600 m³ 정도를 채취하였다. GFF는 사용전 450°C에서 12시간 이상 구워 오염 물질을 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 시료추출 및 정제

시료의 추출은 GFF와 PUF를 동시에 Soxhlet에 넣고 헥산-디클로로메탄 (9: 1) 250 ml로 24시간 추출하였다. 시료의 회수율과 농도계산을 위하여 시료 채취 전 PUF에 γ-HCH isotope (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.)을 spiking 하였으며 추출된 시료는 회전증발농축기에서 약 2 ml까지 농축한 후 실리카 칼럼 (silica column, 내경 9 mm)을 사용하여 방해물질을 제거하였다. 또한 Bio-bead (S-X3, 40~80 μm, Bio Rad사)를 충전한 GPC (Gel Permeation Chromatography) 칼럼 (내경 26 mm, 길이 460 mm)을 사용하여 시료를 정제하였다. 이 용출액을 회전증발농축기를 이용하여 2~3 ml까지 농축한 다음 정량적으로 10 ml vial로 옮기고 여기에 keeper로서 도

데칸 (dodecane) 50 μl, internal standard로서 4, 4'-dibromooctafluorobiphenyl (4, 4'-DBOB)를 spike한 다음 hot plate 위에서 질소로 용매를 최종부피를 50 μl까지 농축시킨 후 gas chromatography-mass selective detector (GC/MSD)를 이용하여 분석하였다.

OCPs는 각각 Hewlett-Packard사의 gas chromatography-electron impact mass spectrometry (GC-EIMS) 및 Shimadzu사의 gas chromatography-negative ion mass spectrometry를 이용하여 분석하였으며, 분석조건은 표 2에 나타내었다. 또한 실험에 사용한 모든 용매는 HPLC grade를 재증류하여 사용하였다.

2. 3 정도관리 (QA/QC)

시료의 추출과 전처리 과정에 대한 회수율을 조사하기 위해서 세척된 PUF와 GFF에 OCPs 표준용액 4 ng/μl을 주입하여 모든 전처리 과정을 거친 후 회수율을 계산하였다. 표 3에서 보듯이, OCPs의 각 성분별 평균 회수율은 약 73% (57~111%)이었다. 또 기기의 검출한계 (Limit of Detection, LOD)는 각 성분들의 분석 가능한 최저 농도를 5회 분석하여 평균한 값과 이 평균값의 표준편차에 3배한 값을 더하여 (LOD = 평균 + 3 표준편차) 검출한계 농도를 산출하였으며, 이들 농도에 상응하는 대기 중 농도로 환산된 값들을 계산하였는데 대체로 낮은 값 (0.17~6.16 pg/m³)을 보였다.

Table 2. The analytical conditions of GC/MSD.

GC/MSD	HP6980-MSD5973	Shimadzu QP5050A
Column	HP-5MS capillary column 5% diphenyl & 95% dimethylpolysiloxane 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm	DB-5MS capillary column 5% diphenyl & 95% dimethylpolysiloxane 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm
Injection volume	1 μl (Split 10: 1)	2 μl (Split 10: 1)
Carrier gas	Helium 1.0 ml/min	Helium 1.0 ml/min/Methane (reagent gas)
Aux temp.	300°C	300°C
Injector temp.	250°C	250°C
Temp. program	150°C for 2 min., 30°C/min to 170°C, 4°C/min to 200°C (for 5.5 min), 4°C/min to 237°C, 70°C/min to 320°C, 320°C for 4.09 min	150°C for 2 min., 30°C/min to 170°C, 4°C/min to 200°C (for 5.5 min), 4°C/min to 237°C, 70°C/min to 320°C, 320°C for 4.09 min
Ion source temp./ Quadrupole temp.	230°C/150°C	-
Detection	selective ion monitoring	selective ion monitoring

Table 3. The recovery of spiked OCPs in filter and PUFs and limit of detection of OCPs.

	% Recovery (N=6)	Limit of detection (pg/m ³)
Heptachlor	86±7	1.20
Heptachlor epoxide	64±3	0.71
γ-Chlordane	57±8	1.41
α-Chlordane	59±8	0.91
Endosulfan	70±8	4.19
Endosulfan sulfate	111±13	0.25
p, p'-DDE	65±4	1.56
p, p'-DDD	73±3	6.16
p, p'-DDT	86±7	1.01
α-HCH	73±6	0.19
γ-HCH	62±4	0.17

3. 결과 및 고찰

3.1 OCPs의 농도분포

표 4는 1999년 7월부터 2000년 5월까지 각 OCPs의 성분별 농도를 나타낸 것이다. Heptachlor, p, p'-DDD 및 p, p'-DDT를 제외한 대부분의 OCPs는 거의 모든 시료에서 검출되었다. OCPs는 1980년대 초까지 토양훈증제 (soil fumigant), 농업 및 가정용 살충제로서 널리 사용되어 왔지만 1970년대 말과 1980년대 초에 대부분 사용이 금지되었다. 그렇지만 대부분 OCPs가 난분해성 (persistence)으로 환경 중에서의 잔류성이 높기 때문에 아직도 물, 토양, 퇴적물, 식물 등 여러 환경 매체 중에 OCPs가 잔류하고 있음이 우리 나라에서도 보고되고 있는데, 본 연구에서도 이를 확인할 수 있었다. 특히, heptachlor 및 p, p'-DDT와 같은 본래 살충제들 (parent pesticides)보다 그들의 대사물질 (metabolite)인 heptachlor epoxide 및 p, p'-DDE가 훨씬 높은 검출빈도를 보였다. 아프리카, 남미, 아시아 국가 등과 같이 최근까지도 OCPs를 사용하였던 지역의 연구에서는 대사물질보다 본래 살충제들의 검출빈도 및 농도가 높은 반면, 이들 국가를 제외한 대부분의 국가에서는 본 연구와 같이 대사물질의 검출빈도 및 농도가 더 높았다 (Alegria *et al.*, 2000; Halsall *et al.*, 1998; Monosmith *et al.*, 1996; Calamari *et al.*, 1994; Trenolada *et al.*, 1993; Hoff *et al.*, 1992; Ramesh *et al.*, 1989). 또한 이들 대사물질도 본래 살충제만큼 유해한 성분으로 알려져 있다. Heptachlor는 쥐에

대한 경구독성 LD₅₀ 40 mg/kg인 반면, 대사물질인 heptachlor epoxide는 LD₅₀ 15 mg/kg으로 더욱 독성이 강하며 (Milne, 1995), p, p'-DDT의 대사물질인 p, p'-DDE도 역시 자연계에서 매우 독성이 강하고 발암성을 갖는 물질로 알려져 있다 (Vinod and Imran, 2001). 따라서 이들 OCPs가 환경중에서 서서히 분해되어 농도수준이 감소하지만, 상당량이 역시 잔류성이 높은 대사물질로 전환되어 인간에게 수 십년 동안 피해를 줄 수 있다.

대부분의 OCPs의 평균 농도는 수~수십 pg/m³를 보이는 반면, endosulfan과 α-HCH는 수백 pg/m³으로 매우 높은 농도수준을 보였다. 이것은 표 1에서 보듯이, endosulfan은 환경 중 낮은 잔류성 때문에 아직도 규제하에 많은 양이 사용되고 있다. 그리고 환경중 잔류성이 높은 HCHs는 사용이 금지된 OCPs 중 가장 많은 양이 사용되었으며, technical HCH 중 α-HCH (55~80%)가 γ-HCH (8~15%)보다 훨씬 많이 존재하기 때문에 사료된다 (Breivik *et al.*, 1999). Hasall *et al.* (1998)은 북극에서 채취한 시료 중 90% 이상에서 endosulfan이 검출되었으며 상당히 높은 농도를 보였는데, 이것은 endosulfan이 환경중에 잔류성은 낮지만 아직 많은 나라에서 사용하고 있어 이들이 수송되어 이러한 결과를 초래한 것으로 보고하였다. 또한 그림 1에서 보듯이, 이들의 Koa (octanol-air partition coefficient)는 다른 성분에 비해 낮아 환경매체에서 대기로의 배출이 용이하다

Table 4. The summary of air concentrations (pg/m³) of organochlorine pesticides in Seoul.

	Mean	Median	SD ¹⁾	Max	No.	
					Min	>LOD ²⁾ (of 19)
Heptachlor	1.2	ND ³⁾	3.9	16.8	ND	4
Heptachlor epoxide	2.6	1.1	3.9	17.0	<LOD ⁴⁾	16
γ-Chlordane	19.2	7.0	33.6	147.5	1.7	19
α-Chlordane	23.3	7.5	38.1	155.0	0.9	19
Endosulfan	329.4	142.2	383.2	1086.2	8.9	19
Endosulfan sulfate	60.6	6.0	109.1	315.6	ND	18
p, p'-DDE	8.6	7.8	6.7	29.0	ND	18
p, p'-DDD	5.7	ND	12.9	44.2	ND	4
p, p'-DDT	24.5	ND	70.3	307.7	ND	7
α-HCH	232.9	92.9	464.8	1977.3	34.4	19
γ-HCH	38.7	11.5	72.7	312.6	5.1	19

¹⁾ standard deviation,

²⁾ the number of samples more than LOD (limit of detection)

³⁾ Non Detection, ⁴⁾ less than LOD

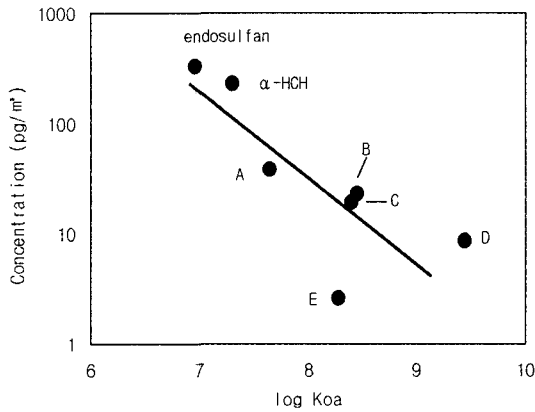


Fig. 1. The relationship of mean concentrations of OCPs in air and log Koa (octanol-air partition coefficient). (A : γ -HCH, B : α -chlordane, C : γ -chlordane, D : p, p'-DDE, E : heptachlor epoxide)

로 대기 중에서 농도가 높은 것으로 생각된다. 이렇듯이, OCPs의 사용량, 사용기간 및 물리화학적 특성들이 대기 중 농도수준에 영향을 주는 것으로 사료된다.

표 5는 외국의 여러 지역에서 OCPs의 농도들과 본 연구의 결과를 비교한 것이다. OCPs의 농도는

시료간 큰 농도차이를 보이므로, 다른 자료와 비교 시에는 많은 시료수와 여러 계절이 포함된 자료가 적절할 것이다. 표 5에서의 자료는 많은 시료수와 두 계절 이상 또는 수 년간에 걸쳐 측정된 자료를 선별하여 제시한 것이다. 극지방은 OCPs의 직접 살포는 없었고 오염된 공기의 장거리 이동에 의하여 영향을 받기 때문에 모든 OCPs 농도가 본 연구 결과보다 매우 낮았다. 그렇지만, 북극에서 HCHs의 농도는 상당히 높은 수준을 보였는데, α -HCH 및 γ -HCH는 본 연구의 각각 17~33% 그리고 26~41% 수준을 보여 이들 성분의 background 수준이 높음을 알 수 있다. Breivik *et al.* (1999)의 보고에 따르면, 1943년부터 1996년까지 HCH의 전지구적으로 사용한 예측량은 무려 약 6백만톤으로 엄청난 양이 사용되었다. 또한 유럽과 북미 지역에서는 technical HCH는 초창기에 많이 사용하였지만, γ -HCH가 주 성분인 lindane을 1990년대까지 사용하였기 때문에 이들 지역에서 γ -HCH의 농도는 α -HCH보다 높은 경향을 보인다. 본 연구의 α -HCH 수준은 유럽이나 북미 도시지역보다 높거나 유사한 수준을 보이지만, 우리나라에서는 lindane의 사용이 많이 보고되지 않아 γ -HCH는 다른 나라의 수준에 크게 못미치는 것을 알 수 있다. 한편, India는 지구적으로 불

Table 5. Atmospheric concentration of organochlorine pesticides in various countries (pg/m³).

Location	Year	α -HCH	γ -HCH	Σ CHLs	p, p'-DDE	Endosulfan	Reference
This study	1999~2000	233	39	46	9	329 (79*)	
Arctic (remote)	1994	40~78	10~16	1.6~3.5	0.3~0.7	3.0~8.3	Halsall (1998)
Eastern France	1993~1994						Sanusi (1999)
Aubure (remote)		170	599				
Colmar (rural)		218	1034				
Strasbourg (urban)		287	1533				
U.S.							
Denver (urban)	1985~1986			58 [#]	15		Foreman (1990)
Chicago (urban)	1995	110	150	150 [#]			Sofuoglu (2001)
Galveston Bay (shore)	1995~1996	79	136	112	12		Park (2001)
Southern Ontario	1988~1989	145	60	50	53	350*	Hoff (1992)
Canada, Alabama (rural)	1996~1997	92	50	82	22		Jantunen (2000)
Central America							Alegria (2000)
Belize city (urban)	1995~1996	-	53	59	339		
South India							
Porto Novo (rural)	1987~1989	15,000 [§]					Ramesh (1989)

Σ CHLs : the sum of heptachlor, heptachlor epoxide, α - and γ -Chlordane, endosulfan : the sum of endosulfan I and II
[#] the sum of α - and γ -Chlordane, * only endosulfane II, - : Due to the high breakthrough values, not reported
[§] the sum of α , β , γ , δ -HCH

때 HCHs의 점오염원이며 1989년과 1990년에 약 47,000톤을 사용한 것으로 보고되는데, 이 지역에서 HCH의 농도수준이 ng/m³수준으로 매우 높은 수준이었다(Ramesh *et al.*, 1989). Chlordane 화합물들의 농도에서는 다른 지역들이 높은 수준을 보이는데, 이것은 이들 지역이 chlordane 화합물을 집안, 발전소 등에서 개미 제거용으로 1980년대 말까지 사용하였으므로 아직도 높은 수준을 나타낸 것으로 추측된다. Central America는 OCPs의 잠재적인 배출원으로 알려져 있지만, 몇몇 주변국가에서 아직도 사용하는 DDT 화합물(p, p'-DDE 포함)이 매우 높은 수준으로 본 연구결과의 약 40배 수준이었다. Southern Ontario에서는 본 연구에서와 마찬가지로 현재도 사용중인 endosulfan이 가장 높은 농도를 보였으며, 본 연구보다 훨씬 높은 농도를 보였다. 그렇지만 북극에서 endosulfan의 수준은 본 연구의 1~3% 수준을 보여서 사용하는 지역에서만 매우 높은 수준을 보이는 것을 알 수 있다.

요약하면, 본 연구에서의 농도수준은 청정지역인 북극보다는 약 3~110배 정도의 높은 수준이었다. 특히 α-HCH는 전세계적으로 비슷한 시기에 사용이 금지되었고 대기 중에서의 lifetime이 길기 때문에 지역적으로 비교적 큰 농도 차이를 보이지 않은 반면, γ-HCH는 대부분의 유럽과 북미 지역에서 최근까지 사용하였기 때문에 이번 연구 결과보다 상당히 높은 수준을 보였다. Endosulfan은 잔류성이 낮아 사용 지역에서는 농도가 매우 높은 반면 배경 지역에서는 농도가 매우 낮아 지역적으로 큰 편차

를 보였다. p, p'-DDE는 아직도 DDT를 사용하는 몇몇 개발도상국을 제외한 지역에서는 유사한 농도 수준을 보였다.

3.2 OCPs의 농도변화

대기 중 OCPs 농도는 우리 주변의 여러 환경매체들(물, 토양, 퇴적물, 식물 등)에 침착되어 있는 성분들의 재휘발 또는 다른 지역에서의 유입에 의해서 증가할 수 있다. 이들의 농도변화는 특히 기상과 밀접한 관련이 있을 수 있는데, 그 중에서 기온이 상승하면 환경매체로 부터 OCPs가 휘발되므로 대기 중 농도가 높아진다(Lee *et al.*, 2000; Halsall *et al.*, 1998; Monosmith *et al.*, 1996; Hoff *et al.*, 1992; Ramesh *et al.*, 1989). 또한 풍속은 몇몇 지역들에서 OCPs와 같은 SOCs(semivolatile organic compounds) 농도에 유의한 영향을 주는 파라미터이지만, 다른 지역들에서 유의하지 않아 지역마다 다르게 보고되고 있다(Sofuoglu *et al.*, 2001; Currado and Harraad, 2000; Simcik *et al.*, 1999). 그리고 다른 OCPs와 달리 endosulfan은 식물의 성장기간 동안 사용에 따른 배출이 농도에 영향을 줄 수 있다. 그림 2(a) 및 (b)에서는 총 OCPs와 각 OCPs의 농도들은 여름인 7월과 8월에 높은 농도를 보인 반면, 12월과 1월에 매우 낮은 농도를 보였다. 특히 ΣENDs(endosulfan + endosulfan sulfate)는 9월까지 높은 농도를 보이다가 그 이후에는 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 ΣENDs의 월최대농도/월최소농도의 비는 95로 매우 커서 현재도 사용하고 있으며 환경 중 잔

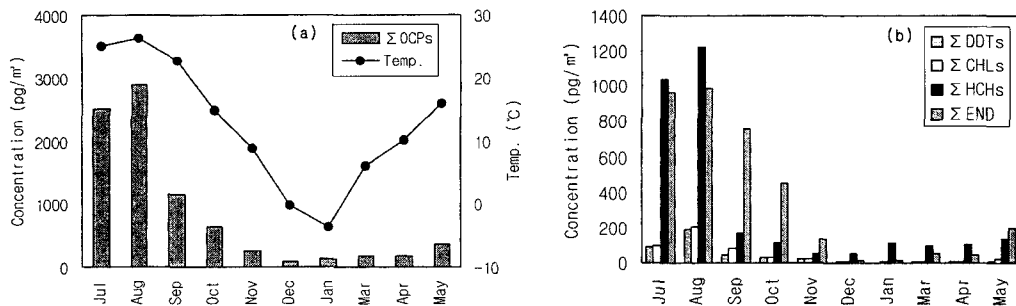


Fig. 2. Organochlorine pesticides vs time : (a) sum of organochlorine pesticides and temperature, (b) ΣDDTs (p, p'-DDT, DDE, DDD), ΣCHLs (α-, γ-chlordane, heptachlor, heptachlor epoxide), ΣHCHs (α-, γ-HCH), ΣEND (endosulfan, endosulfan sulfate).

류성도 짧은 것을 알 수 있다.

Σ HCHs 농도는 7월과 8월에 피크를 보이다가 9월에 급격히 감소한 후 계속해서 일정한 농도 수준을 유지하는 것을 볼 수 있으며, 월최대농도/월최소농도의 비가 22로 다른 성분들에 비해 가장 안정된 수준을 보였다. 그림 2(a)에서 보듯이, OCPs는 온도 변화와 유사한 패턴을 보이는데, OCPs는 온도와 상관관계에서 0.69 ($p < 0.05$)로 통계적으로 유의하였으며, 각 OCPs도 온도와 0.45~0.88의 상관계수를 보여 온도의 영향이 큼을 알 수 있었다. 그렇지만 풍속과의 상관계수는 -0.06~-0.37이었으며, 통계적으로 유의하지 않았다. 이것은 본연구의 상대적으로 긴 측정기간과 상대적으로 짧은 주기로 변하는 풍속으로 인해 농도가 풍속의 특성을 반영하지 못했기 때문으로 사료된다. 요약하면, OCPs는 월별 농도 변화를 보였는데, 여기에는 현재 사용에 따른 영향과 온도에 의한 영향이 상당히 기여하였기 때문으로 추측된다.

3.3 온도의존성을 이용한 배출원 추정

본 연구의 결과에서 대기 중 농도와 기온은 통계적으로 유의한 상관관계를 보인다. 대기 중 OCPs의 농도는 대부분 과거 살포되었던 농약들이 기온이 상승할 때 지표면으로부터 휘발하는 것으로 알려져 있다. 이런 OCPs의 대기 중 그리고 대기 중 부터 침적 및 재비산은 "grasshopper effect"로 비유되어진다. Grasshopper effect는 OCPs와 같은 SOCs가 기온이 높을 때는 각종 환경매체에서 대기 중 휘발하고 기온이 낮아지면 대기 중 SOCs가 환경매체로 침착(응축)되는 현상으로 SOCs는 기온(계절)에 따라 이러한 휘발과 침착을 반복한다. 결국 SOCs가 침적할 때까지 여러 계절동안 수차례 반복하면서 이동하는 것을 일컫는다.

SOCs의 대기 중 농도에 온도가 미치는 영향을 해석하기 위해 많은 연구자들이 Clausius-Clapeyron(CC)식을 이용해 왔으며, 좀더 상세한 원리들은 많은 문헌에서 설명하였다(Sofuoglu *et al.*, 2001; Simcik *et al.*, 1999; Halsall *et al.*, 1998; Hoff *et al.*, 1998). SOCs의 농도는 분압(partial pressure, P)으로 사용되며, 절대온도(K)의 역수에 대하여 회귀선을 그린다. 또한 회귀식의 결과로부터 상전이에너지(phase transition energy, ΔH)는 계산될 수 있다. 이때

상전이에너지는 토양, 물 또는 식물 표면에서 대기로 상전이하는데 필요한 에너지이다. 기온기와 상전이 에너지는 각 SOCs에 대해 여러 온도 범위에서 subcooled liquid vapor pressure (P^o_L) 및 K_{oa} 를 계산하기 위한 실험실 연구의 결과들과 비교될 수 있다. 만약 SOCs가 대기-표면간에 평형이거나 평형에 가까운 상태이면, 측정된 기온기는 단지 온도의 영향을 갖는 실험실 조건하에서 측정된 P^o_L 또는 K_{oa} 의 기온기와 비슷할 것이다. 따라서 대기 중 SOCs 농도변화에 온도가 얼마나 지배적인 영향을 주는지와 다른 인자들의 상대적인 영향을 기온기와 상전이 에너지를 이용해 추측할 수 있다. 일반적으로 기온기(m)와 결정계수(r^2)가 클수록, 대기 중 농도는 온도가 지배하는 대기-표면 순환에 의한 결과이며, 낮은 기온기와 결정계수는 다른 인자들 즉, 이류(advection)에 의해 농도가 영향을 받은 것으로 해석할 수 있다.

표 6은 CC식을 이용하여 계산한 OCPs의 기온기, 결정계수 및 상전이에너지(kJ/mol)를 나타낸 것이다. 이때 검출빈도가 낮은 OCPs (heptachlor, p, p'-DDD 및 p, p'-DDT)은 제외하였다. 이 회귀식에서 기온기는 모두 음의 값을 보였는데, 이것은 온도가 증가함에 따라 대기 중 농도가 증가함을 의미하는 것이다. 온도와의 의존성에서 α -HCH의 농도는 p-value가 0.007, 그의 성분들은 모두 p-value가 0.001 이하로 매우 유의한 관계를 보였다. OCPs의 기온기(m)의 범위는 -4,918(α -HCH)~-13,928(endosulfan sulfate)를 보였다. 또한 온도는 OCPs 농도 변화의 35.1(α -HCH)~93.5%(endosulfan)를 설명하였다.

표 6에는 또한 몇몇 성분들에 대해 온도 함수로서 실험적으로 유도된 P^o_L 또는 K_{oa} 의 기온기 및 상전이 에너지를 제시하였다. P^o_L 와 K_{oa} 의 기온기 및 상전이 에너지는 성분간에 비슷한 수준이었으며, 이들의 기온기의 범위는 -8233~-10488이었다. P^o_L 또는 K_{oa} 의 기온기 및 ΔH 에 대한 측정지점에서의 기여율은 49.3~135.3%를 나타내었다. 특히 γ -, α -chlordane, endosulfan 및 endosulfan sulfate의 기여율은 90% 이상으로 다른 지역으로부터 이류에 의한 것보다 대부분이 국부배출원에서의 휘발에 따른 결과로 추측할 수 있다.

또한 Hoff *et al.* (1998)은 대기 중 SOCs의 농도가

Table 6. Results of the Clausius-Clapeyron plots showing slopes (m, Section A) and ΔH (kJ/mol, Section B) values for organochlorine pesticides.

Section A					
Pesticides	m	SE ^a	p-value	r ²	P ^o _L m ^b Koa m ^c
Heptachlor epoxide	-7267	1061	<0.001	0.734	
γ-Chlordane	-8886	1058	<0.001	0.806	-9709
α-Chlordane	-9931	1111	<0.001	0.825	-9866
Endosulfan	-12643	809	<0.001	0.935	-9917
Endosulfan sulfate	-13928	1949	<0.001	0.773	-10294
p,p'-DDE	-5167	806	<0.001	0.720	-10488
α-HCH	-4918	1621	0.007	0.351	-8233 -8537
γ-HCH	-5973	1522	<0.001	0.475	-8475 -8362

Section B				
Pesticides	ΔH	SE	P ^o _L ΔH ^a	Koa H ^b
Heptachlor epoxide	60.4	8.8		
γ-Chlordane	73.9	8.8	81	
α-Chlordane	82.6	9.2	82	
Endosulfan	105.1	6.7	82	
Endosulfan sulfate	115.8	16.2	86	
p,p'-DDE	43.0	6.7	87	
α-HCH	40.9	13.5	69	71
γ-HCH	49.7	12.7	71	70

^a Standard error, ^b Hinckley *et al.* (1990), ^c Lee *et al.* (2000)

국부배출원 즉, 대기-표면의 순환(토양, 물, 식물잎으로의 침착과 재회발), 그리고 장거리 이동에 의존한다고 가정하고 계산한 모델의 결과, 대기 중 SOCs의 농도가 장거리 이동에 의하여 큰 영향을 받을 경우 $m = -640$ ($r^2 = 0.38$), $\Delta H = 5$ kJ/mol, 장거리 이동 및 국부배출원에 영향을 각각 중간정도 받은 경우 $m = -3520$ ($r^2 = 0.77$), $\Delta H = 29$ kJ/mol, 그리고 장거리 이동의 영향은 거의 받지 않고 국부배출원에만 의존할 경우 $m = -9063$ ($r^2 = 0.97$), $\Delta H = 75$ kJ/mol라고 보고하였다. 여기서 국부배출원에만 의존할 경우의 기울기는 P^o_L와 Koa의 평균 기울기 -9569 ± 874 와 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 본 연구의 결과와 비교하면, heptachlor epoxide, α-chlordane, γ-chlordane, endosulfan 및 endosulfan sulfate의 기울기와 ΔH는 대부분이 국부배출원에만 의존하였으며, 특히 매우 높은 값들을 보인 endosulfan 및 endosulfan sulfate는 대기-표면의 순환 뿐만 아니라 현재 식물 성장 기간에 사용으로 인해 국부배출원의 영향을 크게 받아서 그런 것으로 사료된다. 또한 p,p'-DDE, α-HCH 및 γ-HCH는 다른

지역으로부터 이류 및 국부배출원의 영향을 동시에 받은 것으로 사료된다. 또한 α-HCH, γ-HCH 및 p,p'-DDE는 Beyer *et al.* (2000)이 분해반응 및 다른 환경매체들로의 손실을 고려한 모델을 이용해 장거리 이동 능력(long range transport potential)를 평가했던 결과에서도 이들 성분은 대기 중 2,000 km 이상 이동이 가능하며, 북극에서도 자주 검출되며 그리고 이미 관심이 집중되고 있는 POPs로 구분된 성분들로 분류하여 이 성분들의 장거리 이동의 가능성을 뒷받침해준다.

4. 결 론

본 연구에서는 우리 나라의 대표적인 대도시인 서울 대기 중 OCPs(chlordane화합물, endosulfan, DDT화합물 및 HCHs)를 측정하여 농도분포, 기상과의 관계 및 이들 성분들의 배출원에 대해서 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

비록 이들 성분들이 대부분 1970년대 후반에 제조 및 시판이 금지되었지만, 모든 heptachlor, p,p'-DDD 및 p,p'-DDT를 제외한 대부분의 성분들이 환경 중 높은 잔류성으로 아직도 도시 대기 중에 상당량이 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 몇몇 성분들은 본래 살충제만큼 유해한 대사물질로 전환되어 존재하였다. OCPs 중 endosulfan과 α-HCH가 다른 성분보다 수십 배 높은 농도로 존재하였는데, 이것은 이들 성분이 다른 성분들에 비해 많은 사용량, 오랜 사용기간 및 대기에 배출이 용이한 물리화학적 특성들을 갖고 있기 때문인 것으로 조사되었다.

OCPs는 대부분 여름기간에는 높고 겨울기간에는 낮은 농도를 보였는데, 본 연구에서는 사용기간과 온도에 의한 영향이 가장 컸다.

OCPs의 환경 중 순환에 중요한 인자인 온도와의 관계를 기초한 Clausius-Clapeyron식을 이용하여 국부 배출원(대기-표면간의 순환) 및 이류의 영향을 구분한 결과, chlordane화합물과 endosulfan은 대부분이 국부배출원의 영향을 크게 받았으며, HCHs와 p,p'-DDE는 다른 지역으로부터의 이류와 국부배출원의 영향을 동시에 받은 것으로 조사되었다.

참고 문헌

- 윤승모, 이길철, 최성수, 김삼권, 김기영, 김상대, 이광수 (1993) 환경잔류성 화학물질의 검색 및 관리체계 개발 (I) - 유기염소계 화학물질의 분석방법 및 제어기술 개발, 국립환경연구원보, 15, 287-301.
- 한기학, 박창규, 김복영, 김재정, 이규승, 이영환, 신제성, 엄기태, 정영삼, 허중수 (1996) 농업환경화학, 동화기술, 216-282.
- 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.
- Beyer Andreas, Donald Mackay, Michael Matthies, Frank Wania, and Eva Webster (2000) Assessing Long-Range Transport Potential of Persistent Organic Pollutants, Environ. Sci. Technol., 34 (4), 699-703.
- 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.
- Calamari Davide, Paolo Tremolada, Antonio Di Guardo, and Marco Vighi (1994) Chlorinated Hydrocarbons in Pine Needles in Europe : Fingerprint for the Past and Recent Use, Environ. Sci. Technol., 28, 429-434.
- Foreman, W.T. and T.F. Bidleman (1990) SOCs in the ambient air of Denver, Colorado, Atmos. Environ., 24A (9), 2405-2416.
- 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.
- Harabuchi, K., E. Kitamura, T. Yamashita, and A. Kido (1994) Simultaneous Determination of Trace Pesticides in Urban Air, Atmos. Environ., 28 (7), 1319-1325.
- Hinckley, D.A., T.F. Bidleman, and W.T. Foreman (1990) Determination of vapor pressures for Nonpolar and Semipolar Organic Compounds from Gas Chromatographic Retention Data, J. Chem. Eng. Data, 35, 232-237.
- 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.
- Jantunen Liisa, M.M., T.F. Bidleman, Tom Harner, and William J. Parkhurst (2000) Toxaphene, Chlordane, and other Organochlorine Pesticides in Alabama Air, Environ. Sci. Technol., 34, 5097-5105.
- Lee, G.M. Robert, Burnett Victoria, Harner Tom, and Jones C. Kevin (2000) Short-Term Temperature-Dependent Air-Surface Exchange and Atmospheric Concentrations of Polychlorinated Naphthalenes and Organochlorine Pesticides, Environ. Sci. Technol., 34, 393-398.
- Milne, G.W.A. (1995) CRC Handbook of Pesticides, CRC press.
- 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.
- Park, J.S., T.L. Wade, and S. Sweet (2001) Atmospheric deposition of organochlorine contaminants to Galveston Bay, Texas, Atmos. Environ. 35, 3315-3324.
- Ramesh, A., S. Tanabe, and R. Tatsukawa (1989) Seasonal Variations of Organochlorine Insecticide Residues in Air from Porto Novo, South India, Environmental Pollution, 62, 213-222.
- Sanusi Astrid'e Millet Mauric, Mirabel Philippe, Wortham Henri (1999) Gas-particle partitioning of pesticides in atmospheric samples, Atmos. Environ., 33, 4941-4951.
- Simcik, M.F., I. Basu, W.S. Clyde, and R.A. Hites (1999) Temporal Dependence and Temporal Trends of PCBs in the Great Lakes Atmosphere, Environ., Sci. Technol., 33, 1991-1995.
- Sofuoglu Aysun, Mustafa Odabasi, Yucel Tasdemir, Nasrin R. Khalili, and Thomas M. Hosen (2001) Temperature dependence of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon and organochlorine pesticide concentrations in Chicago air, Atmos. Environ., 35 (12), 6503-6510.

- Trenolada, P., D. Calamari, C. Gaggi, and E. Bacci (1993) Fingerprints of Some Chlorinated Hydrocarbons in Plant Foliage from Africa, *Chemosphere*, 27 (11), 2235-2252.
- Vinod, K. Gupta and Imran Ali (2001) Removal of DDD and DDE from wastewater using bagasse fly ash, A sugar industry waste, *Wat. Res.*, 35 (1), 33-40.
- Zimmerman, L.R., E.M. Thurman, and K.C. Bastian, Detection of persistent organic pollutants in the Mississippi Delta using semipermeable membrane devices, *The Science of the Total Environment*, 248 169-179.