

## 대기 중에서 가스상 유기염소계 살충제의 반감기

최민규<sup>1</sup>, 천만영<sup>\*</sup>

<sup>1</sup>국립수산과학원 환경연구팀, 환경대학교 환경공학과

## Half lives of Gaseous Organochlorine Pesticides in Atmosphere

Min-Kyu Choi<sup>1</sup> and Man-Young Chun<sup>\*</sup>

<sup>1</sup>Marine Environment Research Team, National Fisheries Research &  
Development Institute  
Department of Environmental Engineering, National Hankyung University

### ABSTRACT

Gaseous organochlorine pesticides (OCPs : heptachlor epoxide, *p, p'*-DDE,  $\gamma$ -HCH,  $\alpha$ -chlordane,  $\gamma$ -chlordane and trans-nonachlor) concentration was measured using PUF high volume sampler from June, 2000 to June, 2002 in the semi-rural atmosphere.

The OCPs concentration in atmosphere, which is estimated by the slope (*m*) of Clausius-Clapeyron equation and phase-transition energy ( $\Delta H$ ), was influenced by revolatilization from environmental matrix (soil, water and tree leaves) and a long range transportation of air mass. But the former affected OCPs concentration more than the latter.

The degradation rate constants (*k*) of OCPs calculated using multiple regression analysis and revised standard temperature method were in good agreement each other. The value of *k* of  $\gamma$ -HCH was very low as  $-0.0007$ , but the range of *k* of other components were  $-0.0018 \sim -0.0038$ .

The half-life ( $\tau$ ) which was calculated by *k* of  $\gamma$ -HCH was 2.6 years-the longest one, but that of heptachlor epoxide was in 0.5 year-the shortest one.  $\tau$  of  $\alpha$ -chlordane,  $\gamma$ -chlordane and trans-nonachlor in technical chlordane was 1.0, 1.1 and 0.7 year respectively.

**Key words :** Gaseous OCPs, Clausius-Clapeyron equation, phase-transition energy ( $\Delta H$ ), multiple regression analysis, revised standard temperature method, degradation rate constant (*k*), half-life ( $\tau$ ).

### 서 론

유기염소계 살충제 (organochlorine pesticides,

OCPs)는 환경 중에서 잔류성이 큰 지속성 유기화합물 (persistent organic compounds, POPs)이므로 우리나라를 비롯한 대부분의 구미 각국에서는 이미 30여 년 전에 제조와 사용이 금지 되었으나 아직 대기, 토양, 퇴적물 및 수계 등 환경매체에서 상당량이 검출되고 있다(정예표 등, 2001; 최민규 등, 2002a, b, c, 2007).

\* To whom correspondence should be addressed.  
Tel: +82-31-670-5172, Fax: +82-31-672-6073  
E-mail: mychun@hknu.ac.kr

OCPs는 반휘발성 유기화합물(semivolatile organic compounds, SOCs)이므로 대기 중에서 가스상과 입자상으로 존재하며 습식(rain out과 wash out) 및 전식 침착에 의하여 대기에서 식물잎, 토양, 수계 등의 환경매체로 침착된다. 습식 및 전식 침착으로 환경매체에 침착된 OCPs는 기온이 높을 때는 다시 대기로 재휘발되며 대기로 재휘발된 OCPs는 전식 및 습식 침착에 의하여 다시 환경매체로 침착되는 과정을 반복하면서 농도가 감소된다(Bidleman, 1988; Lee *et al.*, 2000). 대기 중 OCPs는 주로 OH radical에 의하여 분해되고 토양이나 수계 중 OCPs는 미생물에 의하여 제거된다(Hoff *et al.*, 1992a, b; Alegria *et al.*, 2000).

인체와 동물에 미치는 POPs의 위해성 때문에 환경매체 중의 POPs 농도와 분해속도를 아는 것은 POPs 관리 측면에서 대단히 중요하다. 그러므로 구미 각국에서는 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나 아직 우리나라에서는 상대적으로 POPs에 대한 연구가 미비한 편이며, 진행되고 있는 일부의 연구도 PCDD/Fs, PCBs 및 PAHs 등에 편중되어 있고 OCPs에 대한 연구는 거의 없는 편이다.

이 연구는 현재는 도농복합 지역이지만 과거에는 농촌지역으로 OCPs의 사용이 많았던 경기도 안성에서 2년간 대기 중 가스상 OCPs 농도를 측정하고 이 자료를 이용하여 대기 중에서 OCPs의 분해와 반감기에 대하여 연구한 것이다.

## 재료 및 방법

시료의 채취 및 분석방법에 대해서는 다른 논문에서 상세히 설명하였으므로 여기서는 간단히 정리하고자 한다(최민규 등, 2007).

시료채취는 도농복합(semi-rural) 지역인 경기도 안성에 위치한 한경대학교 캠퍼스내 공과대학 4층 건물 옥상에서 2000년 6월부터 2002년 6월까지 1~3주 간격으로 총 78회 채취하였다. 시료는 PUF high volume air sampler(General Metal Works Inc.)를 이용하여 약 48시간 동안 채취하였으며, 시료 채취 유량은 약 600~700 m<sup>3</sup>였다. Glass fiber filter (GFF)는 잔류하는 유기물을 제거하기 위해 450°C에서 12시간이상 구운 후 사용하였으며, polyurethane foam (PUF)은 Soxhlet에서 dichloromethane

(DCM)으로 24시간 추출한 다음 감압건조기에서 완전히 건조시켜 유리병에 넣고 hexane으로 씻은 알루미늄 호일로 막고 밀봉하여 암실에서 사용할 때까지 보관하였다. 채취한 시료는 다시 유리병에 넣어 밀봉하여 아이스박스에 넣은 후 실험실로 옮겨 -20°C 냉동고에 분석 시까지 보관하였다. 기온 자료는 한경대학교 캠퍼스 내에 설치되어 있는 기상청 자료(auto weather system, AWS)를 이용하였다.

실험에 사용된 모든 용매는 잔류농약 분석용을 사용하였고, OCPs 표준용액과 recovery surrogate standard (4,4-dibromo-octafluoro-biphenyl)는 Supelco에서, internal surrogate standard (lindane-<sup>13</sup>C<sub>12</sub>, DDT-<sup>13</sup>C<sub>12</sub>, dieldrin-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>)는 Cambridge Isotope Laboratories, Inc.에서, 구매하여 사용하였다. 또 모든 초자기구는 초순수로 세척하여 건조시킨 후 acetone, hexane 및 DCM으로 각각 3회 세척한 다음 사용하였다.

OCPs 추출은 PUF를 soxhlet에 넣고 internal surrogate standard를 spiking한 다음 hexane-DCM (9:1) 250 mL로 24시간 추출하였으며 추출용매를 회전증발 농축기 (Buchi사)에서 약 1 mL까지 농축하였다. 농축액을 실리카겔 컬럼(직경 10 mm, 길이 300 mm)과 GPC 컬럼(내경 20 mm, 길이 300 mm)으로 정제한 후 회전증발농축기에서 약 2 mL까지 농축한 다음 vial로 옮겨 keeper로서 도데칸(dodecane)과 recovery surrogate standard를 spiking하고 질소로 농축하여 최종부피를 50 μL로 하여 HRGC/HRMS로 분석하였다.

OCPs에 대한 HRGC/HRMS의 검출한계는 0.2~1.3 pg/μL이었으며 공시료 6개를 이용한 internal surrogate standard의 평균 회수율은 83.8% (75~102%, SD±8.2%)로 양호한 값을 보였다. 정량에 포함한 피크 크기는 노이즈 피크의 3배 이상인 것에 한하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 대기 중 OCPs 농도

대기 중 OCPs 평균 농도는 heptachlor epoxide 11.1, *p,p'*-DDE, 19.8 및 γ-HCH 23.5 (pg/m<sup>3</sup>)이었고 α-chlordane 3.7, γ-chlordane 2.5 그리고 trans-nona-

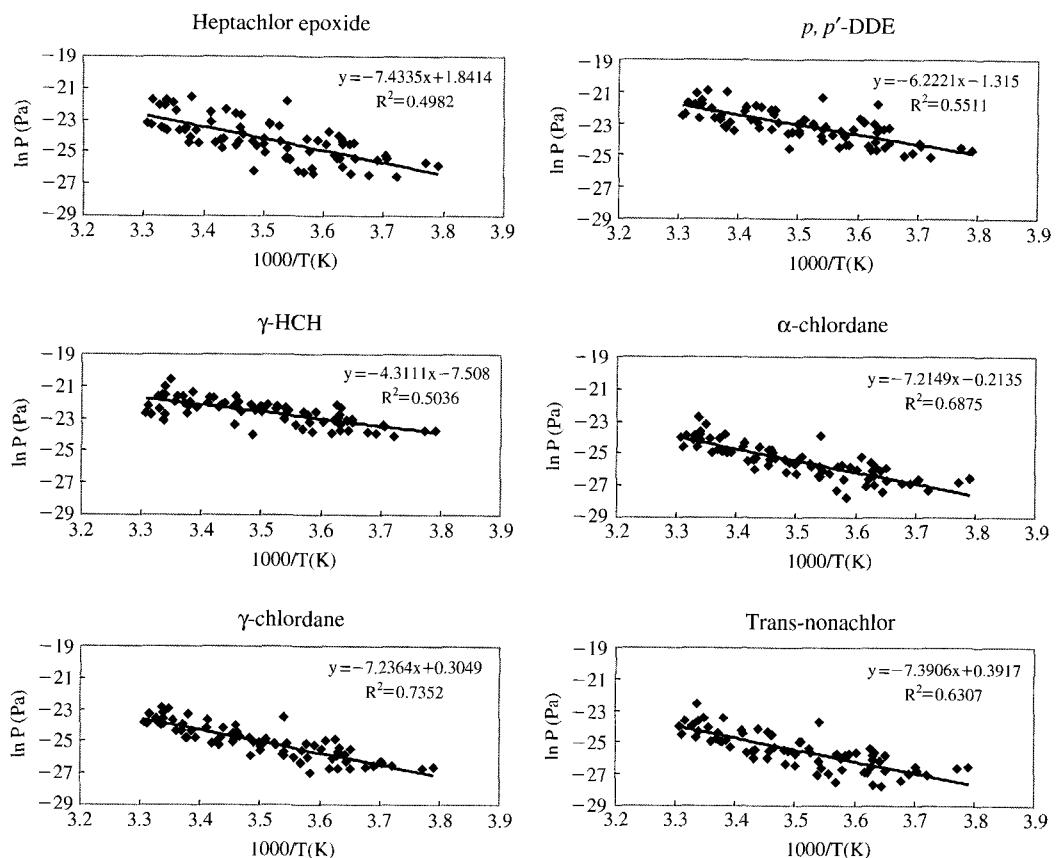


Fig. 1. Clausius-Clapeyron plot of OCPs.

chlor 2.7 ( $\text{pg}/\text{m}^3$ )로 heptachlor epoxide,  $p, p'$ -DDE 및  $\gamma$ -HCH는 농도가 어느 정도 높았으나  $\alpha$ -chlordane,  $\gamma$ -chlordane 및 trans-nonachlor는 농도가 낮았다. OCPs 농도는 기온이 높은 여름에 높고 기온이 낮은 겨울에 낮은 분포를 보였다.

## 2. 대기 중 OCPs 농도에 영향을 미치는 인자

식(1)은 대기 중 OCPs와 같은 SOCs의 농도와 기온과의 관계를 나타내는데 이용되고 있는 Clausius-Clapeyron이다(Hoff *et al.*, 1998).

$$\ln P(\%) = -\frac{\Delta H}{RT} + C = -\frac{m}{T} + C \quad (1)$$

여기서, P는 SOCs 각 성분의 분압(Pa),  $\Delta H$ 는 상전이에너지(phase-transition energy, kJ/mol), R은

기체상수, T는 절대온도(K)이며 C는 상수이다.

Fig. 1은 OCPs 각 성분의 대기 중 분압( $\ln P$ )과 온도( $1,000/T$ )와의 관계를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 모든 성분들은 음의 기울기를 보여 온도와 대기 중 분압(농도)는 비례함을 알 수 있었다. Heptachlor epoxide,  $\alpha$ -chlordane,  $\gamma$ -chlordane 및 trans-nonachlor의 기울기는 가팔라서 대기 중 분압은 온도에 크게 의존하였지만  $p, p'$ -DDE와  $\gamma$ -HCH는 기울기가 상대적으로 완만하여 다른 성분에 비하여 온도의 영향이 적었다.

특정지역의 대기 중 SOCs 농도는 기온이 높을 때 토양, 나뭇잎, 수계 등의 환경매체(국부 오염원)에서 재회발되거나 오염된 지역으로부터 장거리 이동에 의하여 유입되며, 기온이 낮아지면 다시 각종 환경매체로 침착되는 과정을 반복한다. 대기 중 SOCs 농도가 주로 기온에 의한 재회발/침착의 영

향을 받는지, 아니면 오염된 공기의 유입에 의존하는지는 Clausius-Clapeyron 식에서 회귀직선의 기울기로 판정이 가능하다. 만약 특정지역의 대기 중 SOCs 농도가 주로 기온에 의한 재휘발/침착의 영향만을 받는다면 Clausius-Clapeyron 식의 기울기 ( $m$ )가 가파르고 ( $m < -9.01$ ), 오염된 공기의 유입에만 의존한다면 기울기는 완만하며 ( $m > -0.64$ ) 기온과 장거리 이동의 영향을 동시에 받을 경우에는 중간 정도의 값 ( $m = -3.5$ )을 가진다 (Hoff *et al.*, 1998). Fig. 1에서 chlordane 화합물 (heptachlor epoxide,  $\alpha$ -chlordane,  $\gamma$ -chlordane 및 trans-nonachlor)의 기울기는 모두  $-0.72$  이하로 다소 컸지만  $p, p'$ -DDE 와  $\gamma$ -HCH의 기울기는  $-6.2$ 와  $-4.3$ 으로 상대적으로 적었다. Clausius-Clapeyron 식으로 구한 회귀직선의 기울기로부터 안성지역의 대기 중 OCPs 농도는 온도에 의한 영향과 외부유입에 의한 영양을 동시에 받고 있지만 온도에 의한 영양이 훨씬 더 큼을 알 수 있었다.

Surface exchange model은 대기 중의 상전이에너지  $\Delta H$ 를 이용하여 OCPs 분압의 온도의존성을 예측하는 데에 이용된다 (Wania *et al.*, 1998). 대기 중에서 측정한 OCPs의 분압 (Pa)과 기온 (T)를 식 (1)에 대입하여 구한  $\Delta H$  ( $\Delta H_{\text{meas}}$ )와 Hinckley *et al.* (1990)이 온도만의 영향을 고려하여 실험실 조건에서 계산한  $\Delta H$  ( $\Delta H_{\text{calc}}$ )를 Table 1에 나타내었다. 대기 중 OCPs 농도(분압)이 온도의 영향만을 받는다면  $\Delta H_{\text{calc}}$ 와  $\Delta H_{\text{meas}}$ 는 거의 유사한 값을 보이겠지만 온도 이 외의 인자가 영향을 미칠 경우에는 차이를 보일 것이다. 본 연구에서 각 OCPs의  $\Delta H_{\text{meas}}$ 는  $35 \sim 58 \text{ kJ/mol}$ 이었고  $\Delta H_{\text{calc}}$ 는  $71 \sim 87 \text{ kJ/mol}$ 이었다.  $\Delta H_{\text{calc}}/\Delta H_{\text{meas}}$  값은 chlordane 화합물은  $0.67 \sim 0.75$ 로 대기 중 농도의 온도 의존성이 비교적 컸고,  $p, p'$ -DDE와  $\gamma$ -HCH의  $\Delta H_{\text{calc}}/\Delta H_{\text{meas}}$  값은 각각  $0.58$ 과  $0.49$ 로 온도에 대한 의존성이 상대적으로 적은 것으로 나타났다.

Clausius-Clapeyron 식으로 계산한 기울기 ( $m$ )와  $\Delta H_{\text{calc}}/\Delta H_{\text{meas}}$  값에서 보듯이 대기 중 OCPs 농도는 재휘발/침착의 영향과 장거리 이동에 의한 영향을 동시에 받지만 chlordane 화합물의 농도는 기온에 의한 재휘발/침착의 영향이 장거리 이동에 의한 영향보다 훨씬 더 컸고  $p, p'$ -DDE와  $\gamma$ -HCH는 chlordane 화합물에 비하여 상대적으로 장거리 이동에 의한 영향을 더 많이 받았다. 이것은  $p, p'$ -DDE와

**Table 1.** Phase transition energies and atmospheric half-lives of OCPs determined from regression parameters

Components	$\Delta H_{\text{meas}}$ (kJ/mol)	$\Delta H_{\text{calc}}^{\text{a}}$ (kJ/mol)	$\Delta H_{\text{calc}}/\Delta H_{\text{meas}}$
Heptachlor epoxide	57	76 <sup>b</sup>	0.75
$p, p'$ -DDE	50	87	0.58
$\gamma$ -HCH	35	71	0.49
$\alpha$ -chlordane	57	82	0.70
$\gamma$ -chlordane	58	81	0.72
Trans-nonachlor	58	86	0.67

<sup>a</sup>Also shown are the experimentally derived  $\Delta H$  values as a function of temperature.

<sup>b</sup>The value is  $\Delta H$  of heptachlor due to no data for heptachlor epoxide

$\Delta H_{\text{meas}}$ : measured  $\Delta H$ ;  $\Delta H_{\text{calc}}$ : calculated  $\Delta H$

$\gamma$ -HCH는 chlordane 화합물보다 대기 중에서의 반감기가 길기 때문에 대기 중에서 농도 ( $19.8$  및  $23.5 \text{ pg/m}^3$ )도 chlordane 화합물 ( $2.5 \sim 11.1 \text{ pg/m}^3$ )에 비하여 높았고 수 천 km까지 장거리 이동이 가능하기 때문으로 생각된다 (Beyer *et al.*, 2000).

### 3. 대기 중에서 OCPs의 분해속도상수 및 반감기

OCPs는 이미 30여 년 전에 제조와 사용이 금지되었기 때문에 OCPs의 환경으로의 유입은 중단되었다. 그러므로 대기 중 OCPs 농도의 분해는 1차 반응속도 식 (2)와 같이 온도와 시간의 함수로 나타낼 수 있다.

$$\ln P = a_0 + a_1 \left( \frac{1}{T} \right) + a_2 t \quad (2)$$

여기서  $a_1$ 과  $a_2$ 는 디중선형 회귀분석으로 계산할 수 있는 파라미터들로  $a_1$ 은 Clausius-Clapeyron 식의  $-\Delta H/R$ 를,  $a_2$ 는 1차 분해속도상수  $k$ 를,  $t$ 는 시료 측정일수 (relative Julian days)를 의미한다. 디중선형 회귀분석에 의한 SOCs의 분해속도상수의 계산은 Great Lakes에서 대기 중 PCBs (polychlorinated biphenyls)와 OCPs에 이미 적용된 방법이다 (Hillary *et al.*, 1997; Cortes *et al.*, 1998). Hillary *et al.* (1997)은 풍속·풍향도 변수로 회귀분석에 포함시켜 계산하였지만 풍속·풍향은 데이터의 분산을 거의 설명하지 못하였으므로 본 연구에서는 풍속·풍향의 영향은 고려하지 않았다. 식 (2)의 파라

**Table 2.** Parameters determined by multiple linear regression and coefficient of determination ( $R^2$ )

Components	$a_0$	$a_1$	$a_2(-k)$	$R^2$
Heptachlor epoxide	1.370	-6922.18	-0.0038	0.902
p-value	0.306	<0.001	<0.001	
<i>p, p'</i> -DDE	-1.453	-5971.11	-0.0022	0.755
p-value	0.399	<0.001	<0.001	
$\gamma$ -HCH	-7.694	-4186.24	-0.0007	0.553
p-value	<0.001	<0.001	<0.01	
$\alpha$ -chlordane	-0.853	-6830.01	-0.0020	0.840
p-value	0.544	<0.001	<0.001	
$\gamma$ -chlordane	-0.202	-6917.58	-0.0018	0.857
p-value	0.876	<0.001	<0.001	
Trans-nonachlor	-0.286	-6936.78	-0.0026	0.865
p-value	0.837	<0.001	<0.001	

미터들은 window용 SPSS 11.0의 선형회귀 모델을 이용하여 계산하였다.

Table 2는 식 (2)의 파라미터들을 계산한 것이다. 모든 OCPs 성분에 대한 온도계수( $a_1$ )은  $p < 0.001$ 로 통계적으로 유의하였으며, 시간계수( $a_2$ )도  $\gamma$ -HCH의 유의수준이 0.01 이하였으나 나머지 성분들은 모두  $p < 0.001$ 로 통계적으로 유의하였다. 이들 두 변수  $a_1$ ,  $a_2$ 가 설명하는 정도( $R^2$ )는 55~90%로 상당히 높은 수준이었다. 식(2)의 시간계수  $a_2$ 는 모두 음의 값이었는데 이것은 OCPs가 시간이 지남에 따라 분해되고 있다는 것을 의미한다.

대기 중에서 OCPs의 분해율을 계산하기에 앞서 분해율에 영향을 미치지는 않지만 대기 중 농도에는 영향을 미치는 원인들을 제거할 필요가 있다. Fig. 1에서 보았듯이 대기 중 OCPs 농도는 기온이 높은 하절기에는 농도가 높고 기온이 낮은 동절기에는 농도가 낮았다. 만약 OCPs가 현재도 계속 사용되고 있다면 이러한 계절변동은 농작물 재배와 관련이 매우 클 것이다. 그러나 OCPs는 이미 30여년 전에 생산 및 사용이 금지되었기 때문에 대기 중 OCPs의 농도 변화에 가장 큰 영향을 주는 인자는 온도라고 할 수 있다. 그러므로 대기 중 OCPs의 분해율을 계산하기 위해서는 대기 중 OCPs 농도의 온도에 의한 영향을 보정해 줄 필요가 있다. 식(3)을 이용하여 실제 대기 중 OCPs 농도를 기준 온도인 288K에서의 농도로 환산할 수 있다. 288K로 환산한 OCPs 농도는 온도에 의한 대기 중 OCPs 농도변화를 보정하여주므로 시간 경과에 따른 실

제 대기 중 OCPs 농도의 분해율을 계산할 수 있다.

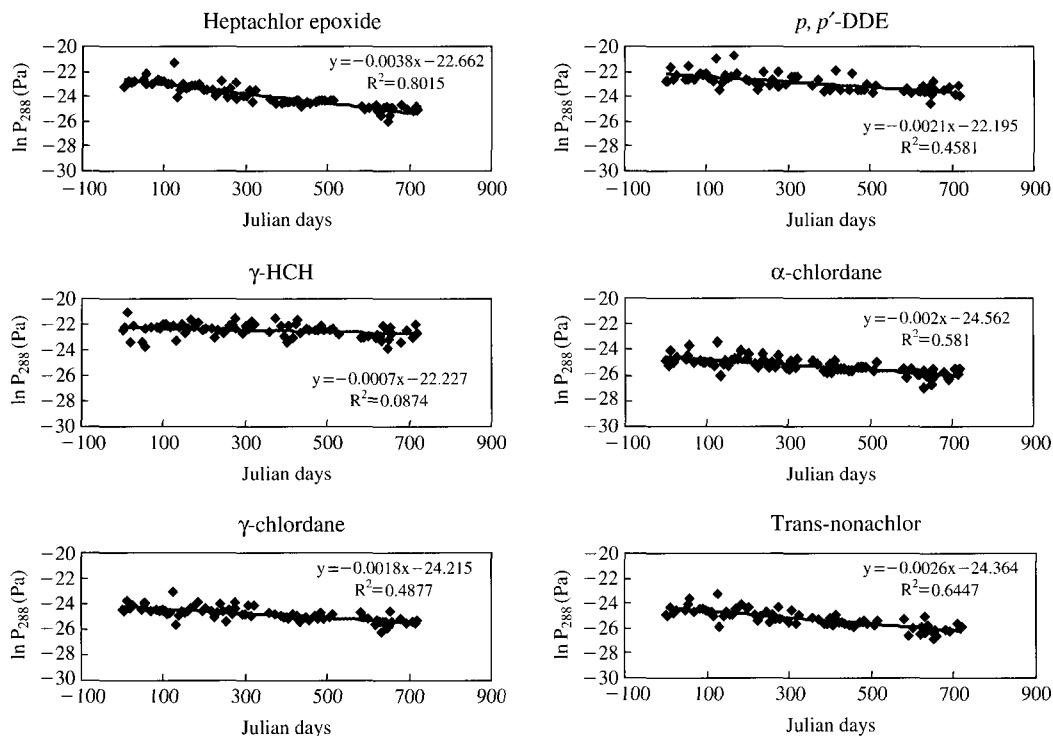
$$P_{288} = P_{\text{meas}} \exp \left[ -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{288} - \frac{1}{T_{\text{meas}}} \right) \right] \quad (3)$$

여기서  $P_{288}$ 은 기준 온도 288K로 보정한 OCPs의 분압,  $P_{\text{meas}}$ 는 측정된 OCPs 분압,  $T_{\text{meas}}$ 는 시료를 채취한 기간의 평균온도,  $\Delta H$ 는 상전이에너지이다. 식(3)으로 온도 보정한 OCPs의 분압을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 회귀직선의 기울기는 각 OCPs 성분의 대기 중에서의 분해속도상수(k)로서 식(2)의  $a_2$ 와 같은 의미를 가지는데 Table 2에 정리한  $a_2$ 값과 Fig. 2에서 구한 회귀직선의 기울기(m)은 잘 일치하였다. 1차 반응에서 반응물의 반감기는 식(4)를 이용하여 구할 수 있다.

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} \quad (4)$$

여기서  $\tau$ 는 대기 중 OCPs의 반감기이며  $k$ 는 분해속도상수이다. Table 2의  $a_2$ 와 Fig. 2의 회귀직선의 기울기(m)을 식(4)에 대입하여 계산한 각 OCPs의 대기 중에서의 반감기( $\tau$ )를 Table 3에 나타내었다. 대기 중 OCPs의 반감기는 0.5~2.6년으로 상당히 길었으며 각 성분간에는 큰 편차를 보였다. 대기 중 각 OCPs 성분의 감소추세는 heptachlor epoxide가 가장 뚜렷한( $\tau=0.5$ 년) 반면  $\gamma$ -HCH가 가장 완만하였다( $\tau=2.6$ 년). 그리고 technical chlordane에 포함된 성분들인  $\alpha$ -chlordane,  $\gamma$ -chlordane 및 trans-nonachlor는 비슷한 감소추세를 보이고 있지만, 반감기는  $\gamma$ -chlordane이 1.1년으로 조금 길고  $\alpha$ -chlordane, trans-nonachlor은 각각 1.0과 0.7년으로 나타났다.

Cortes et al. (1998)은 Great Lakes의 다섯 지역에서 3~5년간 대기 중 OCPs 농도를 측정하고 이 자료를 이용하여 반감기를 계산하였다. OCPs 각 성분의 반감기는  $\alpha$ -chlordane 4.1~6.1년,  $\gamma$ -chlordane 3.2~6.5년, trans-nonachlor 3.5년, *p, p'*-DDE 2.6년 그리고  $\gamma$ -HCH 2.6년이었다. 또한 Hung et al. (2002)은 캐나다의 북극대기에서 5년 동안 OCPs의 농도를 조사하였는데 OCPs의 반감기는  $\alpha$ -chlordane 4.8년,  $\gamma$ -chlordane 9.6년, trans-nonachlor 8.1년,  $\gamma$ -HCH 4.3년 그리고 *p, p'*-DDE는 오히려 농도가 증가하였다고 보고하였다. 대기 중 OCPs 반감기는 각 측정



**Fig. 2.** First-order decay of organochlorine pesticides. Partial pressures adjusted to a reference temperature of 288K.

**Table 3.** Half-lives ( $\tau$ ) of organochlorine pesticides in atmosphere determined from regression parameters

Components	$\tau$ (years)			Components	$\tau$ (years)		
	This study	Cortes <i>et al.</i>	Hung <i>et al.</i>		This study	Cortes <i>et al.</i>	Hung <i>et al.</i>
Heptachlor epoxide	0.5	—	—	<i>p,p'</i> -DDE	0.9	2.6	Increased
$\gamma$ -HCH	2.6	2.6	4.3	$\alpha$ -chlordane	1.0	4.1~6.1	4.8
$\gamma$ -chlordane	1.1	3.2~6.5	9.6	Trans-nonachlor	0.7	3.5	8.1

지역의 특성에 따라 달라지는데 Great Lakes와 캐나다 북극대기 중 OCPs 반감기가 본 연구결과보다 더 길었다.

OCPs는 SOCs이므로 대기 중에서 가스상과 입자상으로 존재하며 습식(rain out과 wash out) 및 건식 침착에 의하여 대기에서 식물잎, 토양, 수계 등의 환경매체로 침착된다. 습식 및 건식 침착으로 환경매체에 침착된 OCPs는 기온이 높을 때는 다시 대기로 재휘발되며 대기로 재휘발된 OCPs는 건식 및 습식 침착에 의하여 다시 환경매체로 침착되는 과정을 반복한다(Bidleman, 1988; Lee *et al.*,

2000). 또 대기 중 OCPs는 공기의 이동에 따라 장거리 이동을 하며, 장거리 이동 중에도 재휘발/침착의 과정을 반복하는데 이것을 “grasshopper” 효과라고 한다. 대기 중 OCPs는 주로 OH radical에 의하여 제거가 되고 토양이나 수계 중 OCPs는 미생물에 의하여 분해가 되어 제거된다(Hoff *et al.*, 1992a, b; Alegria *et al.*, 2000). 그러므로 대기 중 OCPs의 농도는 재휘발/침착, 장거리 이동에 의한 외부 유입 및 OH radical과 미생물에 의한 분해의 복합적인 영향을 받는다. Table 3에 보인 대기 중 OCPs의 반감기는 이러한 모든 요소를 포함하고

있다.

만약 저위도 지방, 즉 열대지방에서 OCPs를 계속 사용하거나 최근까지 사용하였다면 “grasshopper 효과”에 의하여 결국 OCPs는 고위도 지방으로 장거리 이동하게 된다. 이럴 경우 계속된 OCPs의 공급으로 고위도 지방의 대기 중 OCPs 농도의 반감기는 상당히 길어지게 된다. Alegria *et al.* (2000)은 최근까지 OCPs를 사용한 개발도상국들이 밀집되어 있는 중앙아메리카지역이 Great Lakes와 같은 미국과 캐나다지역에 잠재적인 배출원이라고 보고하였다. 또한 Hoff *et al.* (1992)는 Great Lakes에서 OCPs의 고농도 사례는 공기 이동경로가 미국의 캐리비안해안으로부터 미시시피계곡을 통과한 경우에 나타났다고 보고하였다. 이것이 Great Lakes와 캐나다 북국대기 중 OCPs 반감기가 이 번 연구에서 계산한 반감기보다 더 긴 원인으로 생각된다.

이 번 연구에서 강우가 대기 중 가스상 OCPs 농도와 반감기에 미치는 영향에 대해서는 체계적인 분석을 시도하지는 않았다. 그러나 OCPs의 육탄율 · 물 분배계수( $\log K_{ow}$ )는 3.6~6.0이기 때문에 강우가 대기 중 가스상 OCPs 농도와 반감기에 미치는 영향은 크지 않은 것으로 판단된다(Mackay, 1997).

## 결 론

2000년 6월부터 2002년 6월까지 약 2년 동안 PUF high volume sampler를 사용하여 대기 중 유기염소계 살충제(OCPs: heptachlor epoxide, *p*, *p'*-DDE,  $\gamma$ -HCH,  $\alpha$ -chlordane,  $\gamma$ -chlordane 및 trans-nonachlor)의 농도를 측정하였다.

Clausius-Clapeyron 식의 기울기와 상전이에너지( $\Delta H$ )에 의하여 대기 중 OCPs 농도는 장거리 이동에 의한 외부에서의 OCPs 유입보다 기온에 의한 환경매체(토양, 수계 및 나뭇잎)로부터의 재회발/침착의 영향이 더 컸다.

다중선형 회귀분석과 기준온도 보정법을 이용하여 대기 중 OCPs의 분해속도상수( $k$ )를 계산한 결과 두 방법에 의한  $k$ 는 정확히 일치하였으며,  $\gamma$ -HCH의  $k$ 가 -0.0007로 가장 분해율이 낮았고 나머지 성분은 -0.0018~-0.0038로 상대적으로 분해율이 높았다.

$k$ 를 이용하여 계산된 대기 중 OCPs의 반감기( $\tau$ )는  $\gamma$ -HCH가 2.6년으로 가장 길었고 heptachlor epoxide는 0.5로 가장 짧았으며, technical chlordane에 포함된 성분인  $\alpha$ -chlordane,  $\gamma$ -chlordane 및 trans-nonachlor는 각각 1.0, 1.1 및 0.7년이었다.

## 참 고 문 헌

- 정예표, 최민규, 여현구, 천만영. 대기중 난분해성 유기염소계 농약의 계절별 농도변화, 한국환경농학회지 2001; 20(2): 79-85.
- 최민규, 여현구, 김태욱, 천만영, 선우영. 교외지역에서 대기 중 Hexachlorocyclohexane의 농도분포 및 혼도의존성, 한국대기환경학회지 2002a; 18(3): 183-192.
- 최민규, 여현구, 천만영, 선우영. 도시 대기 중 유기염소계 살충제의 농도수준 및 배출 특성, 한국대기환경학회지 2002b; 18(4): 275-284.
- 최민규, 여현구, 천만영, 김태욱, 선우영. 교외지역에서 대기 중 유기염소계 살충제의 농도분포, 대한환경공학회지 2002c; 24(6): 1091-1103.
- 최민규, 천만영. 대기 중에서 가스상 유기염소계 농약의 농도변화 패턴, 한국환경독성학회지. 2007; 22(2): 111-118.
- Alegria HA, Bidleman TF and Shaw TJ. Organochlorine Pesticides in Ambient Air of Belize, Central America, Environ. Sci. Technol. 2000; 34(10): 1953-1958.
- Beyer A, Mackay D, Mattiheres M, Wania F and Webster E. Assessing Long-Range Transport Potential of Persistent Organic Pollutants, Environ. Sci. Technol. 2000; 34(4): 699-703.
- Bidleman TF. Atmospheric processes: Wet and dry deposition of organic particle partitioning, Environ. Sci. Technol. 1988; 22: 361-367.
- Cortes DR, Basu I, Sweet CW, Brice KA, Hoff RM and Hites RA. Temporal Trends in Gas-Phase Concentrations of Chlorinated Pesticides Measured at the Shores of the Great Lakes, Environ. Sci. Technol. 1998; 32: 1920-1927.
- Hillary BR, Basu I, Sweet CW and Hites RA. Temporal and Spatial trends in a long-term study of gas-phase PCBs concentrations near the Great Lakes, Environ. Sci. Technol. 1997; 31: 1811-1816.
- Hinckley DA, Bidleman TF and Foreman WT. Determination fo vapor pressures for Nonpolar and Semipolar Organic Compounds from Gas Chromatographic Retention Data, J. Chem. Eng. Data 1990; 35: 232-237.
- Hoff RM, Muir DCG and Grift NP. Annual cycle of poly-

- chlorinated biphenyls and organohalogen pesticides in air in Southern Ontario. 1. air concentration data, Environ. Sci. Technol. 1992a; 26(2): 266-275.
- Hoff RM, Muir DCG and Grift NP. Annual cycle of polychlorinated biphenyls and organohalogen pesticides in air in Southern Ontario. 1. atmospheric transport and sources, Environ. Sci. Technol. 1992b; 26(2): 276-283.
- Hoff RM, Brice KA and Halsall CJ. Nonlinearity in the Slopes of Clausius-Clapeyron Plots for SVOCs, Environ. Sci. Technol. 1998; 32(12): 1793-1798.
- Hung H, Halsall CJ, Blanchard P, Li HH, Fellin P, Stern G and Bosenberg B. Temporal Trends of Organochlorine Pesticides in the Canadian Arctic Atmosphere, Environ. Sci. Technol. 2002; 36: 862-868.
- Lee GMR, Burnett V, Harner T and Jones CK. Short-Term Temperature-Dependent Air-Surface Exchange and Atmospheric Concentrations of Polychlorinated Naphthalenes and Organochlorine Pesticides, Environ. Sci. Technol. 2000; 34: 393-398.
- Mackay D, Shiu WY and Ma KC. Illustrated Handbook of physical properties and Environmental Fate for Organic Chemical, V. Pesticide chemicals, Lewis Publishers, 1997.
- Wania F, Haugen J, Lei YD and Mackay D. Temperature Dependence of Atmospheric Concentration of SOCs, Environ. Sci. Technol. 1998; 32(8): 1013-1021.