한국환경농학회지 제20권 제2호(2001)
Korean Journal of Environmental Agriculture
Vol. 20, No. 2, pp. 79~85

대기중 난분해성 유기염소계 농약의 계절별 농도변화

정예표[1], 최민규*, 여현구, 천만영[2]
건국대학교 환경공학과, [1]한경대학교 식물자원과학과, [2]한경대학교 환경공학과

(2001년 3월 14일 접수, 2001년 5월 7일 수리)

Seasonal Variations in the Concentration of Persistent Organochlorine Pesticides in Atmosphere

Rye Pyo Chung[1], Min Kyu Choi*, Hyun Gu Yeo, Man Young Chun[2] ([1]Department of Plant Resources Science, Hankyong National University, [2]Department of Environmental Engineering, Hankyong National University, Department of Environmental Engineering, Konkuk University, Seoul, 143-701, e-mail: mkchoi@kkucc.konkuk.ac.kr)

Abstract : From July to November 1999, air samples were collected from Ansung, Korea, to identify the seasonal variation in organochlorine pesticides(OCPs). OCPs maximum(mean) concentrations were as follows: heptachlor, 14.0 pg/m³ (3.6 pg/m³); heptachlor epoxide, 28.7 pg/m³(11.7 pg/m³); DDE, 40.6 pg/m³(20.6 pg/m³); endosulfan sulfate, 98.9 pg/m³(36.6 pg/m³). The higher concentration of the locally and seasonally used pesticide endosulfan[1759.2 pg/m³(453.4 pg/m³)] was found. The concentrations of all OCPs were higher in summer than those in fall. This pattern suggests that the concentrations may be increased by evaporation from surfaces(soil, water, vegetation, *etc*) with increasing the temperature and by much usage in growing season, particularly in summer, for endosulfan.

Key words : organochlorine pesticide, heptachlor epoxide, endosulfan, atmospheric concentration

서 론

반휘발성 유기화합물(Semi-volatile Organic Compounds)는 중간정도의 증기압(moderate vapor pressure), 낮은 용해도(low solubility) 그리고 낮은 반응성(low reactivity)으로 대기중에 널리 분포한다. 특히 염소를 함유한 많은 유기화합물은 대기를 통해 장거리 수송되고 청정지역에 침착되는 것으로 알려져 있으며 최근에는 가장 청정한 지역으로 알려진 북극에서 조차도 검출되는 것으로 보고되고 있다[1,2].

이런 반휘발성 유기화합물중 유기염소계 살충제(Organochlorine Pesticides, OCPs)는 식물과 동물의 지방질에 축적되기 쉬운 친지질성(lipophilicity)을 가지며 환경중 반감기가 수십년이나 되는 난분해성(persistence)으로, 또한 내분비계에 악영향을 주는 환경호르몬(endocrine disrupter)으로 구분되어 여러 분야의 과학자들에게 연구의 대상이 되고 있다. 우리나라는 제2차 세계대전 후 DDT (dichlorodiphenyl trichloroethane)가 수입되고, 이어 HCHs (hexachloro cyclohexanes), drin제가 수입되어 농림해충방제에 큰 공헌을 하였다. OCPs는 과거의 어느 살충제보다도 살충력이 강하고 적용범위가 넓으며 싼값으로 대량생산이 가능한 것 등 여러 가지 장점을 가지고 있는 한편 저항성해충의 유발, 유용천적의 살해, 어류에 대한 독성, 인축에 대한 잔류독성 문제 등 많은 결점도 가지고 있다. 특히 농약잔류 면에서 심각한 사회문제로 대두되고 있다.

우리나라에서도 과거에 사용하였던 잔류성 농약인 DDT, HCH, drin제, heptachlor 등 문제된 살충제들은 1972~1979년 사이에 생산 및 사용이 금지되었고 이후에는 유기인계 살충제들로 대체되었다. 표 1은 우리나라에서의 OCPs의 연도별 사용량을 나타내었다[3,4]. 또한 외국에서도 농약잔류 문제 때문에 유기염소계의 사용을 제한하거나 사용금지령이 이미 발표되었다. 그래서 1970년 이후 OCPs의 사용량은 급격히 감소되어 가고 있을 뿐만 아니라 OCPs는 살충제로서의 가치가 점점 떨어져 가고 있는 실정이다. 그렇지만 OCPs의 난분해성과 열대 및 아열대 국가에서의 사용으로 세계 도처에서 검출되고 있다.

여러 연구에서 공간적 시간적 대기중 농도수준을 보고하였는데 대기중 전지구적인 분포[5], eastern과 southern Asia의 분포[6], 국부배출원으로 알려진 India와 Central America에서의 농도수준[7,8], 그 외에도 유럽, 북미의 Great Lakes, Ontario등에서 꾸준한 연구가 보고되었다[9-11]. 또한 대기중 OCPs의 체류시간(residence

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.

time)과 wet/dry deposition processes에 의한 대기중 제거를 좌우하는 vapor/particle 분포에 대한 연구도 꾸준히 보고되고 있다[12,13]. 그리고 대기중 OCPs의 농도를 측정하는 passive sampler뿐만 아니라 먹이사슬(food chain)에서의 중요성 때문에 식물중 농도수준 파악도 최근 부각되어 보고되고 있다[14-16]. 또한 아직도 잠재적인 발생원으로 알려진 강, 호수 등에서의 배출과 제거에 관한 연구에 대해서도 많이 이루어지고 있다[17,18].

이러한 OCPs는 외국에서 오랫동안 여러 분야에서 연구가 이루어지고 있고 또한 우리나라에서는 식품, 농산물 잔류에 대한 연구는 이루어지고 있으나[4,19,20], 대기중 농도에 관한 연구는 거의 없는 실정이다. 특히 우리나라에서는 endosulfan을 제외하고 모두 사용이 금지되었지만 현재 환경중 잔류수준을 알지 못하는 실정이다. 본 연구에서는 OCPs의 수송경로가 되는 대기중의 농도수준을 파악하고 계절별 농도변화를 조사하여 이 분야의 기초자료로서 제공하고자 한다.

실험방법 및 자료

시약

실험에 사용된 모든 용매는 HPLC급을 증류하여 사용하였고 크로마토그라피용 실리카(SiO_2, 70~230 mesh ASTM, Merck사)와 수분제거용으로 사용된 입자상 무수Na_2SO_4(Duksan Pure Chemical Co.)는 450℃에서 12시간 이상 구운 것을 사용하였다. 다른 유기물과 OCPs의 분리에 사용된 GPC(Gel Permeation Chromatography) 칼럼용 충진물질로는 Bio-bead(S-X3, 40~80 ㎛, BIO-RAD사)를 사용하였다.

OCPs 표준용액은 18가지의 TCL Pesticides Mix를 Supelco사(Cat. No. 48913)로부터 구매하여 사용하였다. 회수율과 농도계산에 사용된 internal standard는 Lindane-$^{13}C_6$ (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.)를 사용하였다. 또 모든 초자기구는 세척후 450℃에서 12시간 이상 구운 후 사용하거나 초순수, 아세톤, 헥산 및 디클로로메탄으로 각각 3회 세척 후 사용하였다.

시료채취

시료는 경기도 안성시 한경대학교 캠퍼스내에서 1999년 7월부터 11월까지 2주 간격으로 채취하였다. 시료들은 약 35 L/min (14 days)의 유량으로 glass fiber filter(GFF, 47 ㎜ diameter Whatman)와 두 개의 polyurethane foam(PUF) plugs을 연결한 샘플러를 통해 지상 50 ㎝지점에서 채취되었다. 채취지점의 주변에는 학생실습용 온실과 주택들이 위치하고 있으며 농약 살포가 가능한 농경지는 안성시 외곽으로 수 ㎞밖에 위치한다. 이때 사용한 GFF는 450℃에서 12시간 이상 구웠으며 PUF는 디클로로메탄 250 mL로 24시간이상 Soxhlet 추출한 후 vacuum drier에서 용매를 완전히 제거하여 사용하였다. 채취한 시료는 아이스박스에 넣어 실험실까지 옮긴 후 -20℃ 냉동고에 분석시까지 보관하였다.

시료분석

OCPs는 헥산-디클로로메탄(9:1) 250 mL로 24시간 정도 Soxhlet추출에 의해 GFF와 PUF plugs로부터 추출되었다. 시료의 회수율과 농도계산을 위해 시료채취 전 PUFs에 Lindane isotope을 30 ng을 spiking하였다. 추출된 시료는 회전증발농축기에서 2~3 mL까지 농축하였다. 시료중 방해물질를 제거하기 위하여 실리카칼럼을 사용하였는데 350℃에서 구운 활성실리카 3 g 그리고 Na_2SO_4 약간을 컬럼에 넣은 다음 칼럼을 헥산과 디클로로메탄 각각 25 mL로 씻은 후 시료를 주입하였다. 그 다음에 헥산 15 mL, 헥산-디클로로메탄(1:1) 12 mL 그리고 디클로로메탄 35 mL로 OCPs를 용출하였다. 이 용출액을 회전증발농축기에서 약 1 mL까지 농축하였으며 실리카칼럼 통과 후에도 제거되지 않고 시료중에 남아있는 방해물질을 제거하기 위하여 GPC(Gel Permeation Chromatography)칼럼으로 시료를 다시 정제하였다. GPC 칼럼은 헥산-디클로로메탄(1:1)을 사용하여 방해물질과 OCPs를 분리시켰다. 분석용 시료에 keeper로서 도데칸(dodecane) 50 ㎕와 surrogate로서 4,4'-dibromo octafluoro biphenyl 5 ng을 넣었으며, 질소로 용매를 증발시킨 후 최종부피를 50 ㎕로 하여 GC/MSD로 분석하였다. 이러한 시료의 전처리방법은 영국 Lancaster 대학의 PCB 분석방법을 기초로 하여 발전시킨 것이다[21]. GC/MSD의 OCPs 분석조건은 표 2에 나타내었다.

Table 2. The analytical conditions of OCPs by GC/MSD

GC/MSD	Hewlett-Packard GC 6890-MSD 5973
Column	HP-5MS capillary column (Length 30 m×0.25 ㎜, Film thickness 0.25 ㎛)
Injector	Split(10:1)
Injection volume	1 μL
Carrier gas	He 1.0 mL/min
Aux temp.	300℃
Temp. program	150℃ for 2 min. 30℃/min to 170℃ 4℃/min to 200℃ 4℃/min to 237℃ 70℃/min to 320℃ 320℃ for 4.09 min
Total run time	30.20 min.
Ion Source	230℃
Quadrupole	106℃
Detection	selective ion monitoring(SIM)

분석한 OCPs의 특성

Heptachlor는 미국 Velsicol사에서 chlordene을 제조할 때 부산물로서 발견된 유기염소계 살충제중 하나이다. 우리나라에서는 1962년부터 주로 토양해충 방제에 사용해 왔지만 잔류성 농약으로 취급되어 1979년부터 사용 및 판매가 금지되었다. 백색 결정으로서 융점(melting point)이 95~96℃이고 증기압이 3×10^{-4} mmHg(25℃)이고 Log*Pow*(logarithm of the octanol/water distribution coefficient)는 5.44이다[22,23]. 물에는 녹지 않지만 대부분의 유기용매에는 잘 녹는다. 열, 일광, 공기, 습기 등에 대하여 안정하며 산이나 알칼리에 대해서도 안정하다. 인축에 대한 급성독성이 비교적 강하고 쥐에 대한 급성경구독성 LD_{50}은 40 mg/kg으로서 극물에 속한다. 어독성이 강하다. 생물농축에 의한 생식기관에의 영향과 발암성의 의혹이 있는 것으로 보고되었다. Heptachlor는 곤충, 포유류, 식물, 토양 등에서 서서히 대사물질(metabolite)인 Heptachlor epoxide로 전환된다. 또한 포유류에서 Heptachlor epoxide는 주로 지방(fat)에 저장되고 heptachlor를 섭취한 소에서 얻어진 우유, 특히 유지방에서 검출되어진다. Heptachlor epoxide는 융점이 135℃이고 Log*Pow*는 5.4이고 곤충과 동물에 독성을 유발시킬 수 있으며 쥐에 대한 급성경구독성 LD_{50} 15 mg/kg으로 극물에 속한다[24].

DDT는 1874년 독일의 Zeidler에 의하여 합성되었고 그 후 1939년 스위스 Ciba-Geigy사의 Paul Muller 등에 의하여 살충력이 발견된 최초의 유기합성살충제이다. 현재 우리나라에서는 농작물의 잔류성 농약으로 지정되어 1973년부터 생산 및 판매가 금지되었다. 일본에서는 1991년에 전면 사용금지 되었으나 낮은 수준의 잔류가 계속되고 있다고 보고된다. 그리고 인도의 농업, 삼림지 및 가정에서는 아직도 종종 사용되어진다고 보고된다[7,12]. 몇 가지 이성체가 있는데 주요한 살충의 유효성분은 p,p'-DDT이다. 무색결정체로 융점이 108.5~109℃이고, 증기압이 1.9×10^{-7} mmHg(20℃)이고, Log*Pow*는 6.19(20℃)이다. 물에는 녹지 않지만 유기용매에 잘 녹으며, 알칼리에서 분해되기 쉽다. 쥐에 대한 급성경구독성 LD_{50}은 87 mg/kg(p,p'-DDT)이고 또한 만성독성의 염려가 크다[22]. DDE (dichlorodiphenyl dichloroethylene)는 technical DDT에 함유된 불순물이지만 DDD(dichlorodiphenyl dichloroethane)와 함께 DDT의 주요 대사물질이다. 이들은 특히 독성과 발암성도 가진다고 보고된다[25]. DDE는 Log*Pow*는 4.28이며, DDD는 융점이 112℃이고, 쥐에 대한 급성경구독성 LD_{50} 3400 mg/kg이다[26].

Methoxychlor는 과일과 음지식물(shade tree), 채소, 밭작물(field crop), 가정의 정원 및 가축에 많이 사용되는 OCPs이다[26]. 융점은 98℃, 증기압은 10^{-3} Pa(22℃)이고, Log*Pow* 4.30, 4.68이다[22].

Endosulfan(Malix · Thiodane)은 1956년 독일 Hoechst사에서 Thiodan이란 이름으로 시판된 유기염소계 살충제로서 처음에는 집파리를 비롯한 가정용 살충제로 사용되다가 그 후 농업용 살충제로 발전하게 되었다. 우리나라에서는 1971년에 thiolix(Malix)로 등록되었고, 1982년에 원제의 합성도 허가되었지만, 논에서의 사용은 금지되어 있다. 1991년에 출하량은 동결되었으며, 현재도 규제하에 사용되고 있다. 융점이 84~88℃이고, 물에는 거의 녹지 않지만 대부분의 유기용매에는 녹는다. 쥐에 대한 급성경구독성 LD_{50}은 18 mg/kg이며, 독물로 취급된다. 어독성이 비교적 강하고 외국에서는 수질오염성농약으로 제정되어 사용을 규제하고 있는 실정이다[23].

Technical endosulfan은 α-cis-isomer(endosulfan I, 융점 108℃)와 β-trans-isomer (endosulfan II, 융점 206℃)로 구성된다. 낮은 융점을 갖는 α-isomer는 높은 융점을 갖는 β-isomer보다 식물에서 더 빠르게 소멸되는 것으로 밝혀졌다. α-isomer는 높은 온도에서 더 안정한 β-isomer로 서서히 전환되며, 두 isomer들은 대기와 생물계에서 서서히 산화되고 peroxides 또는 permanganate에 의해 endosulfan sulfate(융점 181℃)로 빠르게 산화된다. Endosulfan sulfate는 technical endosulfan과 같이 쥐와 곤충에 대해 동일한 독성을 갖는 것으로 보고되었다[27].

결과 및 고찰

QA/QC

시료의 추출과 전처리 과정에 대한 회수율을 조사하기 위해서 세척한 PUFs에 Lindane isotope 30 ng을 spiking하여 모든 전처리과정을 거친 후 분석하였다. 그 결과 회수율은 88~119%(n=5)로 평균±표준편차는 99±14%이었다.

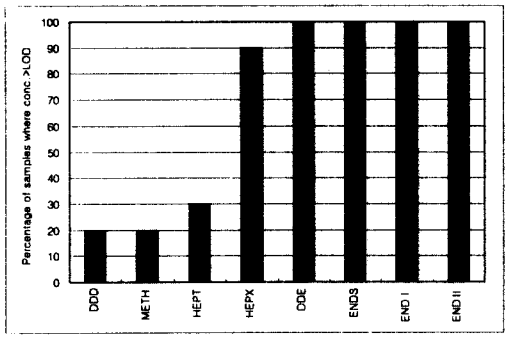

Fig. 1 Percentage occurrence of organochlorine pesticides (OCPs) in air samples where concentration exceeds limits of determination(LOD). Abbreviations : HEPT, heptachlor; HEPX, heptachlor epoxide; ENDS, endosulfan sulfate; END I, endosulfan I; END II, endosulfan II; METH, methoxychlor.

정량한계(LOD, limit of determination)는 검출 가능한 최저농도를 3회 분석하여 농도 계산 후 유량 600 ㎥으로 나누어 평균과 표준편차를 구하여 (평균+3×표준편차)로 계산하였다. 그 결과 각 성분별 LOD는 heptachlor 1.6 pg/㎥, heptachlor epoxide 1.6 pg/㎥, DDE 1.8 pg/㎥, DDD 2.4 pg/㎥, methoxychlor 2.1 pg/㎥, endosulfan I 8.4 pg/㎥, endosulfan II 12.4 pg/㎥ 및 endosulfan sulfate 7.1 pg/㎥으로 heptachlor, heptachlor epoxide, DDE, DDD 및 methoxychlor는 상대적으로 좋은 감도를 보였지만 endosufan I, II 및 -sulfate는 보다 낮은 감도를 보였다. 또한 Blank 농도는 모든 성분에 대해 LOD값 보다 훨씬 낮게 조사되었다. Fig. 1은 본 측정지점에서 OCPs 검출의 지표(indication of the occurrence)로서 각 성분에 대해 LOD보다 높은 값을 갖는 시료들의 퍼센트를 나타낸 것이다. DDE, endosulfan I (END I), endosulfan II (END II), endosulfan-sulfate (ENDS) 및 heptachlor-epoxide (HEPX)는 시료중 90% 이상이 검출된 반면 DDD, methoxychlor(METH) 및 heptachlor(HEPT)는 시료중 30%이하만이 검출되었다.

평균 농도

표 3은 1999년 7월부터 11월까지 OCPs의 농도들을 요약하여 나타낸 것이다. Heptachlor, heptachlor epoxide, DDE, DDD 및 methoxychlor의 농도범위는 수십 pg/㎥를 보이는 반면 endosulfan류는 수십~수천 pg/㎥의 농도수준을 보였다. 특히 endosulfan I 과 II의 평균농도는 각각 617.7 pg/㎥(18.4~1827.0)과 153.3 pg/㎥(22.0~569.7)으로 상당히 높은 농도수준을 보였는데, 이는 우리나라에서는 endosulfan이 논에서의 사용은 규제되고 있지만 현재에도 Thiolix로 시중에서 유통되고 있기 때문으로 사료된다. 표 1에서와 같이 우리나라에서 1998년과 1999년 endosulfan (I+II)의 출하량은 각각 245와 247톤으로 아직도 꾸준히 사용되고 있다. DDT는 매우 높은 LOD로 대기중에서 존재를 확인하지 못했지만, DDT가 환경중에서 서서히 분해되어 생성되는 대사물질(DDE와 DDD)중 DDE가 상당량 잔류함을 확인할 수 있었다.

Table 3. Collection dates and OCPs concentration (pg/㎥) during July - August 1999

Collection dates	Q(㎥)	HEPT	HEPX	DDE	DDD	ENDS	END I	END II	METH
July 6 - July 20	577	N.A.	11.9	22.9	N.A.	40.4	772.5	137.8	N.A.
July 20 - Aug. 4	717	9.6	21.9	38.4	N.A.	71.3	1002.4	213.8	N.A.
Aug. 4 - Aug. 17	635	<1.6*	10.5	19.0	N.A.	20.5	396.6	70.1	N.A.
Aug. 17 - Aug. 31	646	8.6	24.2	40.6	18.3	63.7	1827.0	569.7	22.3
Aug. 31 - Sep. 14	580	14.0	28.7	39.9	24.5	98.9	1494.8	264.4	28.1
Sep. 14 - Sep. 28	655	<1.6	4.6	10.1	N.A.	14.9	202.2	36.3	N.A.
Sep. 28 - Oct. 12	622	<1.6	8.6	16.7	N.A.	20.2	306.4	73.8	N.A.
Oct. 12 - Oct. 26	612	N.A.	2.9	7.7	N.A.	14.7	95.2	77.7	N.A.
Oct. 26 - Nov. 9	646	<1.6	2.8	7.4	N.A.	14.1	61.0	22.0	N.A.
Nov. 9 - Nov. 23	541	<1.6	<1.6	3.4	N.A.	7.3	18.4	67.8	N.A.
Mean		3.6	11.7	20.6	4.3	36.6	617.7	153.3	3.2
S.D.		5.1	9.9	14.4	9.1	31.1	638.1	165.6	1.9
Max		14.0	28.7	40.6	24.5	98.9	1827.0	569.7	28.1
Min		N.A.	<1.6	3.4	N.A.	7.3	18.4	22.0	N.A.

*Less than LOD(limit of determination).

N.A.(not analyzed) and < LOD replaced by 0.0 and (LOD/2) pg/㎥ respectively when calculating means.

또한 우리나라에서 1979년에 사용과 판매가 금지된 heptachlor는 독성이 더 강한 대사물질 hepachlor epoxide으로 상당량 전환되어 대기중에서는 더 낮은 농도를 보였다. 그렇지만 heptachlor는 아직도 환경중에 잔류함을 확인할 수 있었다. 특이하게 우리나라에서 판매나 사용이 공식적으로 보고되지 않은 methoxychlor가 검출되었는데, 이는 좀더 장기간동안에 연구하여 검증할 필요가 있을 것으로 사료된다.

본 측정지점에서의 OCPs의 농도수준을 조사하기 위해 보고된 Central America, Southern U.S., Southern Ontario, Lake Superior 및 Arctic에서의 농도들을 표 4에 요약하였다. Central America는 OCPs의 잠재적인 배출지역으로 제안되는 곳으로 1995~1996년에 측정하였는데, 사용 금지된 DDT와 대사물질인 DDE 및 DDD가 매우 높은 농도 수준을 보였지만, 역시 사용 금지된 heptachlor와 heptachlor epoxide는 오히려 본 연구에서보다 더 낮은 수준을 보였다.

Hoff 등은 PCBs와 OCPs의 장거리수송에 관한 현상을 규명하기 위해 Canada Southern Ontario의 전원지역에서 1988~1989년까지 모두 143회 가스상 OCPs를 측정하였다[28]. 이 지역에서도 현재 사용중인 endosulfanⅡ가 가장 높은 농도를 보였으며, 본 측정지점의 농도는 이 지역의 약 0.4배 수준이었다. 또한 대부분의 OCPs가 이 지역보다 낮은 농도 수준을 보였다. 청정지역인 Canadian Arctic과 Russian Arctic인, Alert, Tagish 및 Duani에서 1992년부터 매주 측정한 결과중 1994년의 평균농도를 보면 역시 여러 나라에서 사용중인 endosulfan이 가장 높은 농도를 보였지만, 본 연구의 농도보다는 훨씬 낮은 수준을 보였으며 그외 OCPs도 본 연구의 농도보다 훨씬 낮은 농도수준을 보였다.

본 연구에서의 농도수준은 청정지역인 Canandian Arctic과 Russian Arctic보다는 약 30 ~ 260배 훨씬 높았으며, Southern Ontario와 Southern U.S.와는 약간 낮거나 유사한 수준을 보였으며 잠재적인 배출지역인 Central America의 DDT와 대사물질의 농도수준보다는 매우 낮은 것을 알 수 있었다.

계절별 농도 변화

측정기간동안 평균온도는 여름에는 26.2℃(24.4~28.5)이고 가을에는 15.5℃(8.4~20.5)로 계절별 10℃이상의 온도차를 보였다. OCPs의 농도들의 계절별 변화를 조사하기 위해 표 5에 OCPs와 온도와의 상관관계를 요약하였다. LOD보다 높은 시료수가 30% 이하인 heptachlor, DDD 및 methoxychlor는 제외하였다. OCPs와 온도의 상관관계는 대체로 높은 양의 상관관계를 보였는데 이는 온도함수로서 토양, 물, 식물 등으로부터 배출과 같은 air-surface exchange와 관련되는 것으로 온도가 증가함에 따라 이들 matrix에서의 휘발에 따른 대기중 농도가 증가한 것으로 사료된다[2]. 특히 DDT의 대사물질 DDE가 가장 유의한 상관관계($p<0.01$)을 보였으며 endosufan류는 다른 OCPs보다는 약간 낮은 상관관계를 보였지만 endosulfanⅡ는 유의한 상관관계를 보이지 않았다. 현재도 사용중인 endosulfan는 병충해방제를 위해 주로 봄철과 여름철에 사용되고 상대적으로 사용량이 적은 가을에는 대기중 양이 감소하므로 주로 사용량이 농도변화를 주도하여 낮은 상관관계를 보였던 것으로 사료된다. 그리고 Technical endosulfan은 Ⅰ 64~67%, Ⅱ 29~32%로 구성되는데, 또한 융점이 더 높은 endosulfan Ⅱ보다 endosulfan Ⅰ은 식물에서 더 빠르게 소멸되어 그 구성비율은 환경중에서 변하게 된다. 대기중 endosulfan Ⅰ/Ⅱ의 비율을

Table 4. Comparison of OCPs levels in Ansung and other locations

	Period(No. of sample)	HEPT	HEPX	DDT	DDE	DDD	END Ⅱ	METH
This study	July 99 - Nov. 99(10)	3.6	11.7		20.6	4.3	153.3	5.0
Central America[1]								
Belize city	Dec. 95 -Jan. 96(3) July 96 - Aug. 96(7)	0.8	4.8	474.5	44.3	14.2		
Belmopan	Dec. 95 - Jan. 95(6) July 96 - Aug. 96(6)	1.8	3.5	510.0	338.8	48.0		
Southern U.S.[8]		19	16					
Southern Ontario[28]	July 88 - Sep. 89(143)	5.8	16	20	53	0.9	350	1.7
Arctic[2]								
Alert	1994	0.03	1.28	0.17	0.52		4.84#	0.27
Tagish	1994	0.05	1.47	0.22	0.71		8.33#	0.40
Dunai	1993	0.05	0.92	0.14	0.36		2.99#	0.41

concentration of endosulfan(Ⅰ+Ⅱ).

Table 5. The seasonal variations of OCPs in Ansung : Correlation with temperature

	HEPX	DDE	ENDS	END I	END II
r	0.738	0.773	0.638	0.671	0.460
p-value	< 0.05	< 0.01	< 0.05	< 0.05	> 0.05

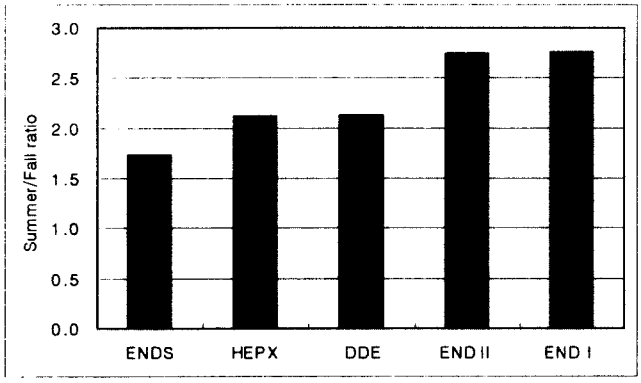

Fig. 2. Seasonal variation of OCPs in Ansung : ratio of summer mean/fall mean.

조사한 결과 endosulfan I 보다 II의 높은 잔류성으로 인해 7월 6일부터 10월 12일까지는 평균 4.9 (3.2~5.7)의 높은 비율을 보였지만, 10월 12일부터 11월 23일에는 평균 1.4 (0.3~2.3)로 비율이 매우 낮아진 것으로 사료된다. 이와 같이 다른 물리 · 화학적 특성 때문에 두 isomer가 온도와의 상관관계에 차이가 나타난 것으로 사료된다.

Fig. 2는 여름과 가을의 농도수준을 비교하기 위해 여름평균농도/가을평균농도 비를 나타낸 것이다. endosulfan I 과 II가 가을보다 여름이 2.5배 이상으로 가장 큰 차이를 보였는데, 배출강도의 차이가 큰 것으로도 현재 사용중이라는 것을 예측할 수 있다. 다른 OCPs인 heptachlor epoxide, DDE 및 endosulfan sulfate도 1.7~2.1배로 여름이 가을보다 상당히 높은 농도를 보임을 알 수 있다. 모든 OCPs가 가을에 비해 여름에 높은 농도를 보였다.

요 약

경기도 안성시 한경대학교에서 1999년 7월부터 11월까지 2주간격으로 대기중 OCPs를 측정하였다. 현재도 사용중인 것으로 보고된 endosulfan I 과 II의 농도가 오래 전에 사용 금지된 다른 OCPs와 대사물질의 농도보다 훨씬 높았다. 그리고 모화합물인 heptachlor보다는 대사물질인 heptachlor epoxide가 더 높은 농도를 보였다. 이것은 이 성분이 사용된 지 상당히 되었지만, 환경중에서 독성이 강한 대사물질로 전환되어 잔류함을 알 수 있었다. 그리고 모든 OCPs는 가을보다 여름에 높은 농도를 보였다. 온도가 높은 여름에 air-surface exchange과 관련된 휘발작용으로 농도가 높아지고 온도가 낮은 가을에 농도가 감소함을 알 수 있었다. 그렇지만 endosulfan I 과 II는 온도의 영향뿐만 아니라 사용량과 관련성이 있는 것으로 사료되었다.

사 사

이 논문은 한경대학교의 연구비 지원으로 작성되었으며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. Oehme M., Haugen J. E. and Schlabach M. (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, 2294-2304.
2. Halsall, C. J., Bailey, R., Stern, G. A., Barrie, L. A., Fellin, P., Muir, D. C. G., Rosenberg, B., Bovinsky, F. Y., Kononov, E. Y. and Pastukhov, B. (1998) Multi-year observations of organohalogen pesticides in the Arctic atmosphere, *Environmental Pollution.* 102, 51-62.
3. 농약공업협회, 농약연보, 1975 ~ 2000.
4. Kim, J. H. and Smith, A. (2001) Distribution of organochlorine pesticides in soils from Korea, *Chemosphere.* 43, 137-140.
5. Ballschmiter, K. and Wittlinger, R. (1991) Interhemisphere exchange of hexachloro - cyclohexanes, hexachlorobenzene, polychlorobiphenyls, and 1,1,1-trichloro-2,2-bis (p-chlorophenyl) ethane in the lower troposphere, *Environ. Sci. Technol.* 25, 1103-1111.
6. Iwata, H., Tanabe, S., Sakai, N., Nishimura, A. and Tatsukawa, R. (1994) Geographical distribution of persistent organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania, and their implications for global redistribution from lower latitudes, *Environmental Pollution.* 85, 15-33.
7. Ramesh, A., Tanabe, S. and Tatsukawa, T. (1989) Seasonal variations of organochlorine insecticide residues in air from Porto Novo, South India, *Environmental Pollution*, 62, 213-222.
8. Alegria, H. A., Bidleman, T. F. and. Shaw, T. J. (2000) Organochlorine pesticides in ambient air of Belize, Central America, *Environ. Sci. Technol.* 34, 1953-1958.
9. Monosmith, C. L. and Hermanson, M. H.(1996), Spatial and temporal trends of atmospheric organochlorne vapors in the Central and Upper Great Lakes, *Environ. Sci. Technol.* 30(12),

3464-3472.

10. Cortes, D. R., Basu, I., Sweet, C. W., Brice, K. A. and Hites, R. A. (1998) Temporal trends in gas-phase concentrations of chlorinated pesticides measured at the shores of the Great Lakes, *Environ. Sci. Technol.* 32, 1920-1927.
11. Popp, P., Bruggemann, L., Keil, P., Thuβ, U., Weiβ, H. (2000) Chlorobenzenes and hexachlorocyclohexanes(HCHs) in the atmosphere of Bitterfeld and Leipzig(Germany), *Chemosphere.* 41, 849-855.
12. Pankow, J. F., Storey, J. M. E. and Yamasaki, H. (1993) Effects of relative humidity on gas/particle partitioning of semivolatile organic compounds to urban particulate matter, *Environ. Sci. Technol.* 27, 2220-2226.
13. Sanus, A., Millet, M., Mirabel, P. and Wortham, H. (1999) Gas-particle partitioning of pesticides in atmospheric samples, *Atmospheric Environment.* 33, 4941-4951.
14. Simonich, S. L. and Hites R. A. (1995) Organic pollutant accumulation in vegetation, *Environ. Sci. Technol.* 29, 2905-2914.
15. Holoubek, I., Korinek, P., Seda, Z., Schneigerova, E., Holoubkova, I., Pacl, A., Trisk, J., Cudlin, P. and Caslavsky, J. (2000) The Use of mosses and pine needles to detect persistent organic pollutants at local and regional scales, *Environmental Pollution.* 109, 283-292.
16. Weiss, P., Lorbeer, G. and Scharf, S. (2000) Regional aspects and statistical characterization of the load with semivolatile organic compounds at remote Austrian forest sites, *Chemosphere.* 40, 1159-1171.
17. Bidleman, T. F., Falconer, R. L., Walla, M. D. (1995) Toxaphene and other organo-chlorine compounds in air and water at Resolute Bay, N.W.T., Canada, *The Science of the Total Environment.* 160/161, 55-63.
18. Lee, R. G. M., Burnett, V., Harner, T. and Jones, K. C. (2000) Short-term temperature dependent air-surface exchange and atmospheric concentrations of polychlorinated naphthalenes and organochlorine pesticides, *Environ. Sci. Technol.* 34, 393-398.
19. 이동우, 윤재홍, 장기봉 (1998) 농산물중 유기염소계 농약의 잔류수준, *한국환경농학회지* 17(3), 205-210.
20. 전옥경, 이강문. (1999) 식품중의 유기인계, 유기염소계, 카바메이트계 농약의 다성분 분석법 비교, *한국환경농학회지* 18(2), 154-163.
21. Environmental Science Department, Lancaster University, PCB QA/QC Protocol, Version 16th. November, 1995.
22. Verschueren, K. (1996) Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, Third edition, Van Nostrand Reinhold.
23. 윤채혁. (1996) 농약총람, 도서출판 한림.
24. Milne, G. W. A. (1995) CRC Handbook of Pesticides, CRC Press.
25. Gupta, V. K. and Ali, I. (2001) Removal of DDD and DDE from wastewater using bagasse fly ash, A sugar Industry Waste, *Wat. Res.* 35(1), 33-40.
26. Ware, G. W. (1994) The Pesticide Book, 4th edition, Thomson Publications 27. Stevens, R. W. (1971) Pesticides in the Environment, vol.1, part 1, Marcel Dekker, Inc., New york
28. Hoff, R. M., Muir, D. C. G. and Grift, N. P. (1992) Annual cycle of polychlorinated biphenyls and organohalogen pesticides in air in Southern Ontario. 1. air concentration data, *Envion. Sci. Technol.* 26, 266-275.