

유기염소계 살충제의 대기-토양간 분배

최민규¹, 천만영*

¹국립수산과학원 환경연구팀, 환경대학교 환경공학과

Distribution between Air-Soil Concentration of Organochlorine Pesticides

Min-Kyu Choi¹ and Man-Young Chun*

¹Marine Environment Research Team, National Fisheries Research &
Development Institute, Busan, Korea
Department of Environmental Engineering, National Hankyung University,
Anseong, Gyeonggido, Korea

ABSTRACT

This paper was studied to investigate the equilibrium state between organochlorine pesticides (OCPs) concentration of air and soil, and to know whether soil is a secondary pollution source of OCPs in air or not. The OCPs concentration of air (C_{air}) and soil (C_{soil}) is not related to molecular weight, vapor pressure (P_L) and octanol-air partition coefficient (K_{oa}). The slope of the regression line between soil-air partition coefficient (K_{sa}) and scavenging coefficient (C_{soil}/C_{air}) was 0.2952, which the OCPs concentration between air and soil did not reached to the equilibrium state. The soil/air fugacity quotients (f_{soil}/f_{air}) of *p, p'*-DDT/DDD/DDE and β -HCH (0.30 ~ 0.67), which is smaller than 1, means the deposit of OCPs from air to soil. However, f_{soil}/f_{air} of heptachlor, heptachlor epoxide, α/γ -chlordane, trans-nonachlor, endosulfan sulfate and α/γ -HCH (1.90 ~ 73.25), which is greater than 1, means that soil is secondary pollution source of OCPs in air.

Key words : organochlorine pesticides (OCPs), equilibrium, soil-air partition coefficient (K_{sa}), scavenging coefficient (C_{soil}/C_{air}), soil/air fugacity quotients (f_{soil}/f_{air})

서론

유기염소계 살충제 (organochlorine pesticides, OCPs)는 환경 중에서 잔류성이 큰 지속성 유기화합물 (persistent organic compounds, POPs)이므로 우리나라를 비롯한 대부분의 구미 각국에서는 이미 30여년 전에 제조와 사용이 금지되었으나 현재

까지 대기, 토양, 퇴적물 및 수계 등 환경매체에서 상당량이 검출되고 있다(한기학, 1996; Kim *et al.*, 2001; 정예표 등, 2001; 최민규 등, 2002a, b, c, d, 2007a, b).

POPs는 반(준)휘발성 유기화합물 (semivolatile organic compounds, SOCs)이므로 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 POPs는 기온이 높을 때

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

는 다시 대기로 재취발되며 대기로 재취발된 POPs는 건식 및 습식 침착에 의하여 다시 환경매체로 침착되는 과정을 반복한다. 특히 토양은 많은 유기물을 함유하고 있어 친유성(lipophilic)인 POPs는 토양 중 유기물에 결합되므로 토양은 대기 중 POPs의 저장고 역할을 하며, 대기의 잠재적인 오염원으로 작용할 수 있다(Bidleman, 1988; Duarte-Davison *et al.*, 1997; Harrad *et al.*, 1999; Lee *et al.*, 2000).

Fugacity model은 대기-물, 대기-토양, 물-퇴적층 등 각 환경매체 간 POPs의 이동과 평형을 설명하는데 이용되고 있으며, POPs는 fugacity가 큰 환경매체에서 작은 환경매체로 이동된다(McConnell *et al.*, 1996; Duarte-Davidson *et al.*, 1997; McLachlan, 1997; Cousins and Jones, 1998). Cousins and Jones (1998)은 chamber와 field에서 PCBs, PCDD/Fs 및 PAHs의 토양-대기 중 fugacity를 측정하고 토양-대기 간 POPs의 이동을 예측하였으며, Wendy *et al.* (1998)과 Yeo *et al.* (2003)도 PCBs의 토양-대기 간 fugacity에 의한 이동을 예측하였다. 그러나 상기의 POPs에 비하여 OCPs에 대한 연구는 국내에서 부족한 편이다.

이 연구는 농촌지역으로 OCPs의 사용이 많았던 경기도 안성에서 토양과 대기 중 OCPs 농도를 측정하고 fugacity model을 이용하여 토양과 대기 간 OCPs의 평형과 이동에 대한 해석을 통하여 토양이 대기 중 OCPs의 잠재적인 오염원인지에 대하여 알아 본 것이다.

재료 및 방법

1. 재료

실험에 사용된 모든 용매는 잔류농약 분석용을 사용하였고, OCPs 표준용액과 recovery surrogate standard (4, 4-dibromo-octafluoro-biphenyl)는 Supelco에서, internal surrogate standard (lindane-¹³C₁₂, DDT-¹³C₁₂, dieldrin-¹³C₄)는 Cambridge Isotope Laboratories, Inc.에서 구매하여 사용하였다. 또 모든 초사기구는 초순수로 세척하여 건조시킨 후 acetone, hexane 및 DCM으로 각각 3회 세척한 다음 사용하였다.

2. 방법

1) 토양시료 채취

토양시료는 2002년 4월 경기도 남부 안성지역의 직경 약 15 km 내에서 논(6 지점), 밭(3 지점), 산(1 지점) 및 운동장(1 지점)에서 채취하였으며, 각 지점당 4~6곳의 표토 5 cm 정도의 토양을 채취하여 같은 무게로 혼합하였다. 이때 채취한 시료는 steel mesh (≒2 mm grid size)로 체질한 후 용매로 세척된 유리병에 넣어 알루미늄 호일과 두껍으로 밀봉하고 아이스박스에 넣어 실험실까지 운반한 다음 -20°C 냉동고에서 분석 전까지 보관하였다.

2) 대기시료 채취

대기 시료는 안성에 위치한 환경대학교 캠퍼스 내 공과대학 4층 건물 옥상에서 토양시료 채취와 비슷한 시기(2002. 3~5)에 PUF high volume air sampler (General Metal Works Inc.)를 이용하여 약 48시간 동안 채취하였으며, 시료 채취 유량은 약 600~700 m³이었고 총 12회 채취하였다. Glass fiber filter (GFF)는 잔류하는 유기물을 제거하기 위해 450°C에서 12시간 이상 구운 후 사용하였으며, polyurethane foam (PUF)은 soxhlet에서 dichloromethane (DCM)으로 24시간 추출한 다음 진공건조기에서 완전히 건조시켜 유리병에 넣고 hexane으로 씻은 알루미늄 호일로 막고 마개로 밀봉하여 사용할 때까지 암실에 보관하였다. 채취한 시료는 다시 유리병에 넣어 밀봉하고 아이스박스에 넣은 후 실험실로 옮겨 -20°C 냉동고에 분석 시까지 보관하였다. 기온 자료는 환경대학교 캠퍼스 내에 설치되어 있는 기상청 자료(auto weather system, AWS)를 이용하였다.

3) 토양 중 수분 및 유기물 함량 측정

토양 중 수분함량은 105°C 전기오븐에서 12시간 건조한 다음 데시케이터에서 방냉하여 건조 전후의 무게차로 계산하였다. 토양 중 유기물의 함량은 수분함량을 측정한 시료를 450°C furnace에서 12시간 baking한 다음 데시케이터에서 방냉하고 baking 전후의 무게차를 이용하여 계산하였다.

4) 추출 및 전처리

(1) 토양시료

습토양시료 15 g을 분취하여 비이커에 넣고 여기

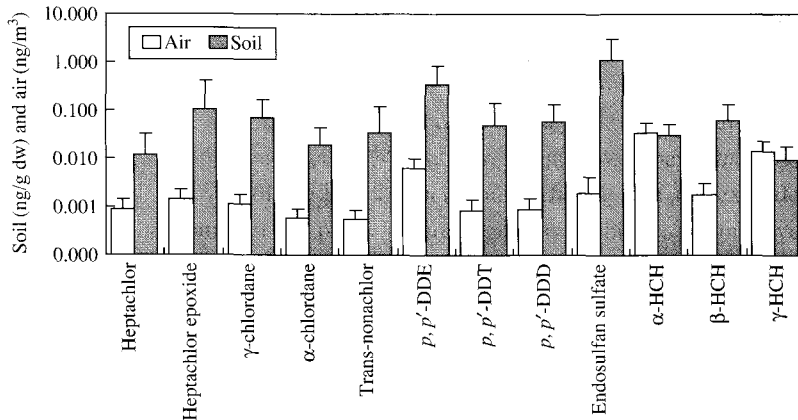


Fig. 1. OCPs concentration in air and soil in Anseong area.

에 internal surrogate standard를 spiking한 후 수분 제거를 위하여 무수황산나트륨(anhydrous sodium sulfate) 30 g을 넣고 완전히 혼합하였다. 시료를 glass timple에 옮기고 DCM으로 soxhlet에서 24시간 추출하였다. 추출액을 실리카겔 컬럼(직경 10 mm, 길이 300 mm)과 GPC 컬럼(내경 20 mm, 길이 300 mm)으로 정제한 후 vial로 옮겨 keeper로서 도데칸(dodecane)과 recovery surrogate standard를 spiking하고 질소로 농축하여 최종부피를 50 μL로 하여 HRGC/HRMS로 분석하였다.

(2) 대기시료

PUF는 soxhlet 추출장치에서 hexane-DCM (9:1)으로 24시간 추출하였고 GFF는 초음파 추출기(JAC 4020, Jinwoo사)에서 30분 추출 후 추출액을 플라스크에 옮기고 같은 방법으로 2회 더 추출하여 추출액을 합하여 시료로 사용하였다. 농축액은 토양시료와 동일한 방법으로 실리카겔 컬럼과 GPC 컬럼으로 정제하여 시료로 사용하였다.

5) 분석

시료는 HRGC/HRMS (Jeol JMS-700, Japan)로 분석하였으며 상세한 분석 조건은 기 발표된 논문에 상세하게 소개하였다(최민규 등, 2007a).

6) QA/QC

OCPs에 대한 HRGC/HRMS의 검출한계는 0.2~1.3 pg/μL이었으며 대기시료의 internal surrogate standard의 평균 회수율은 83.8% (75~102%, SD±

8.2%), 토양시료의 평균 회수율은 89.8% (66~116, SD±11.4%)로 양호한 값을 보였다. 토양시료는 각 측정지점마다 두 개의 시료(duplicate)를 만들어 분석을 하였는데 두 시료의 변이계수(coefficient of variance)는 15.2% (3.5~25.4%)였다. 정량에 포함 한 피크 크기는 노이즈 피크의 3배 이상인 것에 한하였다.

결과 및 고찰

1. 대기 및 토양 중 OCPs 농도

Fig. 1은 안성지역 대기와 토양 중 OCPs 평균농도를 나타낸 것이고 Table 1은 OCPs의 물리·화학적 특성을 나타낸 것이다. 대기 중 OCPs 평균농도는 0.0006~0.134 (ng/m³)이었고 토양 중 OCPs 평균농도는 0.01~1.46 (ng/g dry soil)이었으며 각 지역의 대기와 토양 중 OCPs 농도는 octanol-air partition coefficient (K_{oa}), 분자량 및 토양 중 유기물 농도(f_{oc})와 상관성을 보이지 않았다.

Yeo et al. (2003)은 이번 연구와 동일한 시기와 지역에서 PCBs에 대한 실험을 행하였는데 저염소화 congener일수록(분자량이 적을수록) K_{oa} 가 적고 휘발성이 강하여 토양보다 대기 중에서의 농도가 높았고, 고염소화 congener일수록(분자량이 클수록) K_{oa} 가 크고 휘발성은 적어 대기보다 토양 중에서 농도가 높았으며, 총 PCBs 농도는 토양 중 유기

Table 1. Physicochemical properties of the OCPs (Mackay, 1997)

Name	Molecular weight	Vapor pressure (Pa)	logK _{ow}	logK _{oa} ^a
Heptachlor epoxide	389.4	—	5.0	8.29 ^b
γ-chlordane	409.8	3.15 × 10 ⁻³	6.0	8.87
α-chlordane	409.8	2.65 × 10 ⁻³	6.0	8.92
p, p'-DDE	319	3.72 × 10 ⁻³	5.7	9.68
p, p'-DDT	354.5	1.35 × 10 ⁻⁴	6.19	9.82
p, p'-DDD	320	6.93 × 10 ⁻⁴	5.5	10.1
α-HCH	290.8	7.30 × 10 ⁻²	3.81	7.61
β-HCH	290.8	2.64 × 10 ⁻²	3.8	8.88
γ-HCH	290.8	2.74 × 10 ⁻²	3.7	7.85

^aShoeb and Harner (2002), ^bFinizio *et al.* (1998)

물 농도와 큰 상관성을 보인다고 하였다. 이것은 치환된 염소수가 증가하면 (분자량이 커지면) K_{oa}와 증기압(P_L) 등의 물리·화학적 특성도 규칙적으로 변하기 때문으로 생각된다. 그러나 OCPs의 경우 각 농경지마다 살포된 OCPs의 종류와 양도 다를 뿐만 아니라 Table 1에서 보듯이 각 성분의 분자량, K_{oa} 및 증기압 사이에 상관성이 없기 때문으로 생각된다.

2. 대기-토양 간 분배

Mackay (1991)는 토양-대기 간 분배계수(soil-air partition coefficient) K_{sa}를 식(1)을 사용하여 계산하였다.

$$K_{sa} = 0.411 \frac{f_{oc}}{\rho_s} \frac{K_{ow}}{H} \quad (1)$$

여기서 f_{oc}는 토양 중 유기물의 분율, ρ_s는 토양의 밀도(g/cm³), K_{ow}는 옥탄올-물 간 분배계수(octanol-water partition coefficient), H는 헨리상수(Henry's law constant, Pa·m³/mol)이다.

대기 중 OCPs의 농도(C_{air}, pg/m³)와 토양 중 OCPs의 농도(C_{soil}, pg/g dry soil)를 이용하여 토양 1 g당 교환할 수 있는 공기량, 즉 scavenging coefficient (C_{soil}/C_{air})를 계산할 수 있다. Fig. 2는 K_{sa}와 scavenging coefficient (C_{soil}/C_{air})와의 관계를 나타낸 것으로 ρ_s는 1.5 g/cm³로 가정하였다. Fig. 3에서 회귀식의 기울기가 1이면 대기-토양 간 OCPs 농도가 평형을 이루고 있다는 것을 의미하는데 본 연

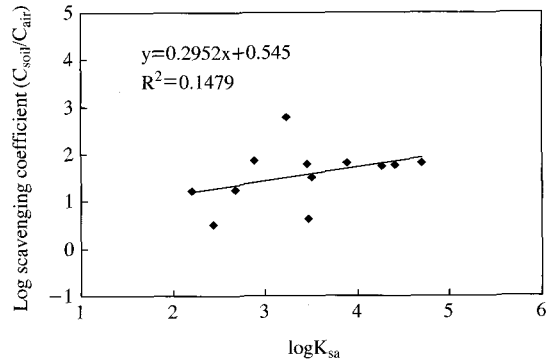


Fig. 2. Scavenging coefficient [$\log(C_{soil}/C_{air})$] against soil-air partition coefficient [$\log K_{sa}$].

구에서 회귀식의 기울기는 0.2952로 평형에 도달하지 못하였음을 알 수 있었다. Hyungu *et al.* (2003)이 동일한 시기와 장소에서 행한 PCBs에 대한 연구에서는 회귀식의 기울기가 1.0496로 거의 평형에 도달하였다고 보고하였다. 그러나 평형에 도달하였다는 의미는 모든 PCBs congener에 대한 데이터를 통계적으로 계산하였을 때 회귀직선의 기울기가 1에 가까웠다는 의미이며 각각의 PCBs congener가 모두 평형에 도달하였다는 의미는 아니다.

3. 대기 및 토양 중 OCPs의 fugacity

Fugacity는 대기-물, 대기-토양, 물-퇴적층 등 두 환경매체 간의 평형이동을 설명하기 위하여 이용된다(McConnell *et al.*, 1996; McLachlan, 1996; Duarte-Davidson *et al.*, 1997). 두 환경매체에 포함된 각 OCPs의 fugacity가 같으면 두 환경매체 간 OCPs는 평형에 도달하였음을 의미하지만 그렇지 않을 경우에는 OCPs의 fugacity가 높은 환경매체에서 낮은 환경매체로 평형이 이동한다(Mackay, 1991; Cousins and Jones, 1998).

환경매체에서 각 성분의 fugacity는 다음 식(2)와 같다(Cousins and Jones, 1998).

$$f = \frac{C}{zM} \quad (2)$$

여기서 C는 환경매체에서의 농도(g/m³ 또는 g/g), M은 분자량(g/mol), z는 각 성분에 대한 환경매체의 fugacity 용량(mol/m³-Pa)이다. 대기에 대한

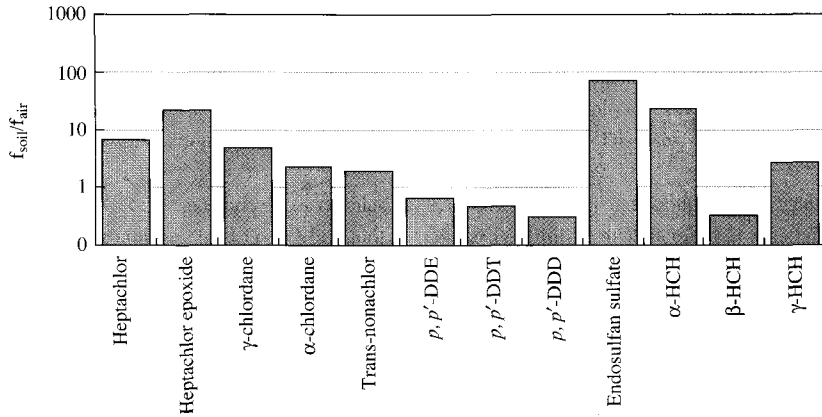


Fig. 3. Calculated soil/air fugacity quotients (f_{soil}/f_{air}) for OCPs.

fugacity 용량은 다음 식 (3)과 같다.

$$z_a = \frac{1}{RT} \quad (3)$$

여기서 R은 기체상수(8.314 J/mol-K), T는 절대 온도(K)이다.

토양에 대한 fugacity 용량은 다음 식 (4)와 같다.

$$z_s = f_{oc} \rho_s K_{oc} z_w \quad (4)$$

여기서 ρ_s는 토양의 밀도(1.5 g/cm³), K_{oc}는 토양 중 유기물-물 간의 분배계수(soil organic carbon-water partition coefficient)로 K_{oc}=0.41K_{ow}이다(Karickhoff, 1981; Mackay *et al.*, 1997). 그리고 z_w는 물에 대한 fugacity 용량으로 z_w=1/H이다.

식(5)를 이용하여 토양과 대기에 대한 각 OCPs의 fugacity 비(f_{soil}/f_{air})를 정리하면 다음 식(6)과 같다(Shoeb and Harner, 2002).

$$\frac{K_{ow}}{H} = \frac{K_{oa}}{RT} \quad (5)$$

$$\frac{f_{soil}}{f_{air}} = \left(\frac{C_{soil}}{C_{air}} \right) \left(\frac{1}{0.41 \rho_s f_{oc} K_{oa}} \right) \quad (6)$$

식(6)으로 계산한 각 OCPs의 f_{soil}/f_{air}값을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 p,p'-DDT/DDD/DDE와 β-HCH는 f_{soil}/f_{air}값이 0.30~0.67로 1보다 작아 대기에서 토양 중으로 OCPs가 침착되지만 나머지 OCPs (heptachlor, heptachlor epoxide, α/γ-chlordane, trans-nonachlor, endosulfan sulfate, α/γ-HCH)는

1.90~73.25로 모두 1보다 더 커서 토양에서 대기로 OCPs가 휘발되며, 토양은 대기의 잠재적인 OCPs의 발생원임을 알 수 있었다. 그러나 Table 1에서 보듯이 f_{soil}/f_{air}값은 분자량이나 K_{oa}의 크기와는 상관성을 보이지 않았다.

Yeo *et al.* (2003)은 동일한 시기와 장소에서 PCBs에 대한 f_{soil}/f_{air}값을 계산하였는데 증기압이 큰 tetra-CBs는 0.1 이하였고 증기압이 중간 정도인 penta-CBs는 약 1이었으며, 증기압이 적은 hexa-CBs~deca-CBs는 2.3~56.5 범위로 tetra-CBs는 대기에서 토양으로, penta-CBs는 평형을 이루고 있으며, hexa-CBs~deca-CBs는 토양에서 대기로 이동한다고 하였다.

이상에서 살펴 본 바와 같이 PCBs는 치환된 염소수가 증가함에 따라(분자량이 커짐에 따라) K_{oa} 및 증기압이 규칙적으로 변하기 때문에 분자량에 따라 대기-토양 간 농도분포와 평형, f_{soil}/f_{air}값에 규칙성이 나타났다. 그러나 OCPs는 분자량과 K_{oa} 및 증기압 간에 상관성이 없어 토양-대기 간 농도 분포에도 규칙성이 나타나지 않았고 평형도 이루어지지 않았으며 f_{soil}/f_{air}값과 OCPs의 분자량 간에도 상관성이 나타나지 않았다.

결론

토양-대기 간 OCPs 농도의 평형여부와 토양이 대기 중 OCPs의 잠재적인 오염원으로 작용하는지의 여부를 알아보았다.

대기와 토양 중 OCPs 농도는 OCPs의 분자량, K_{oa} 및 증기압과 상관성을 보이지 않았다. K_{sa} 와 scavenging coefficient (C_{soil}/C_{air}) 간 회귀직선의 기울기는 0.2952로 토양-대기 간 OCPs 농도는 평형에 도달하지 못하였다. 또 토양과 대기 중 OCPs의 fugacity 비 (f_{soil}/f_{air})를 이용하여 토양이 대기 중 OCPs의 잠재적인 오염원인지를 파악한 결과 p, p' -DDT/DDD/DDE와 β -HCH는 f_{soil}/f_{air} 값이 1보다 작아 (0.30~0.67) 대기에서 토양 중으로 OCPs가 이동하지만 heptachlor, heptachlor epoxide, α/γ -chlordane, trans-nonachlor, endosulfan sulfate, α/γ -HCH 등은 f_{soil}/f_{air} 값이 1보다 커 (1.90~73.25) 토양이 대기의 잠재적인 OCPs의 오염원임을 알 수 있었다.

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 온도의존성, 한국대기환경학회지 2002a; 18(3): 183-192.
- 최민규, 여현구, 천만영, 김태욱, 선우영. 교외지역에서 대기 중 유기염소계 살충제의 농도분포, 대한환경공학회지 2002c; 24(6): 1091-1103.
- 최민규, 여현구, 천만영, 선우영. 도시 대기 중 유기염소계 살충제의 농도수준 및 배출 특성, 한국대기환경학회지 2002b; 18(4): 275-284.
- 최민규, 천만영. 대기 중에서 가스상 유기염소계 농약의 농도변화 패턴, 한국환경독성학회지 2007a; 22(2): 111-118.
- 최민규, 천만영. 대기 중에서 가스상 유기염소계 살충제의 반감기, 한국환경독성학회지 2007b; 22(2): 177-184.
- 한기학, 박창규, 김복영, 김재정, 이규승, 이영환, 신제성, 엄기태, 정영상, 허중수. 농업환경화학, 동화기술 1996; 216-282.
- Bidleman TF and Leone AD. Soil-air exchange of organochlorine pesticides in the Southern United States, Environmental Pollution 2004; 128: 49-57.
- Cousins I and Jones KC. Air-soil exchange of semi-volatile organic compounds (SOCs) in the UK, Environmental Pollution 1998; 102: 105-118.
- Duarte-Davidson R, Sewart A, Alcock RE, Cousins IT and Jones KC. Exploring the balance between sources, deposition, and the environmental Burden of PCDD/Fs in the U.K., terrestrial environment: an aid to identifying uncertainties and research needs, Environ Sci Technol 1997; 31: 1-11.
- Finizio A, Bidleman TF and Szeto SY. Emission of chiral pesticides from an agricultural soil in the fraser valley, British Columbia, Chemosphere 1998; 36(2): 345-355.
- Harner T, Wideman JL, Jantuen LMM, Bidleman TF and Parkhurst WJ. Residues of organochlorine pesticides in Alabama soils, Environmental Pollution 1999; 106: 323-332.
- Harrad SJ, Sewart A, Alcock RE, Boumphrey R, Burnett V, Duarte-Davidson R, Halsall C, Sanders G, Waterhouse K, Wild SR and Jones KC. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the british environment: sinks, sources and temporal trends, Environmental Pollution 1994; 85: 131-146.
- Hyungu Y, Minkyu C, Manyong C and Young SW. Air-soil partitioning of PCBs in rural area, J of Korean Society for Atmospheric Environment 2003; 19(E1): 1-9.
- Karickhoff SW. Semi-permeable estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils, Chemosphere 1981; 10: 833-849.
- Kim JH and Alistair S. Distribution of organochlorine pesticides in soils from South Korea, Chemosphere 2001; 43: 137-140.
- Lee GM, Robert, BV, 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. Multi-media environmental models: the fugacity approach, Lewis Publishers, 1991; Chelsea.
- Mackay D, Shiu WY and Ma KC. Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, Volume V, Lewis publishers 1997.
- McConnell LL, Kucklick JR, Bidleman TF, Ivanov GP and Chernyak SM. Air-water gas exchange of organochlorine compounds in Lake Baikal, Russia, Environ Sci Technol 1996; 30: 2975-2983.
- McLachlan MS. Bioaccumulation of hydrophobic chemicals in agricultural food chains, Environ Sci Technol 1996; 30: 252-259.
- McLachlan MS. A simple model to predict the accumulation of PCDD/Fs in an agricultural food chain, Chemosphere 1997; 34: 1263-1276.
- Shoeb M and Harner T. Using measured octanol-air partition coefficients to explain environmental partitioning of organochlorine pesticides, Environmental Toxicology and Chemistry 2002; 21(5): 984-990.