

신규 잔류성 유기오염물질(Emerging Persistent Organic Pollutants E-POPs) 헥사클로로시클로헥산(HCH)의 대기-토양-물-저질에서의 잔류특성

황성민 · 이석형 · 박노진 · 옥 곤*

부경대학교 환경대기과학과 지구환경공학 대학원 다이옥신연구센터
(2010년 7월 15일 접수; 2010년 10월 13일 수정; 2010년 10월 27일 채택)

Characteristics of Persistent of Hexachlorocyclohexane(HCH) in Ambient Air-Soil-Water-Sediment for a Emerging Persistent Organic Pollutants(POPs)

Sung-Min Hwang, Seok-Hyung Lee, No-Jin Park, Gon Ok*

Department of Environment Atmospheric Science, Graduate School of Earth Environmental Engineering, Dioxin Research Center, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

(Manuscript received 15 July, 2010; revised 13 October, 2010; accepted 27 October, 2010)

Abstract

The purpose of the study was to analyze the persistence of HCH in atmosphere, soil, sediment and water of the western and southern regions of Korea. The samples from the western region were collected from Anmyeon Island, and the samples from the southern region were collected from Kimhae and Busan. The concentration of HCH isomers in atmosphere showed the pattern of α -HCH > γ -HCH > β -HCH. The regions with high HCH concentration in the atmosphere are the regions that have been highly exposed to HCH used in the past, and the areas that have been influenced by the long range transport.

The HCH that persists in the soil, water and sediment evaporates into the atmosphere, showing the characteristics of Air-Surface exchange. When the regional concentration distributions are compared, the concentration of HCH was higher in the atmosphere of a plain and the cities near the plain, than the urban areas.

In this study, the ratio of α/γ -HCH was used as an indicator for estimating the source of Technical HCH and Lindane. According to the result, the contribution of Lindane was high in Kimhae plain and Kimhae urban areas. However, in Busan, the contribution of Technical HCH was higher than Lindane. In case of Anmyeon Island, the western region of Korea had high contribution from Technical HCH. In soil and sediment, β -HCH was dominant. In water, γ -HCH was dominant among other isomers. Such results are due to γ -HCH in Lindane. Furthermore, the source of γ -HCH in urban areas is assumed to be the use of medicine, medical supplies and other living supplies.

Based on the results of this study, the management of HCH, a newly list up emerging POPs, should be strengthened by further research on sources, fate, persistency, accumulation and exposures and etc. to the risk assessments.

Key Words : HCH, POPs, Technical HCH, Lindane, α/γ -HCH ratio, Air-Surface exchange

*Corresponding author : Gon Ok, Department of Environment Atmospheric Science, Graduate School of Earth Environmental Engineering, Dioxin Research Center, Pukyong National

University, Busan 608-737, Korea
Phone: 051-629-6641
E-mail: gonok@pknu.ac.kr

1. 서 론

잔류성 유기오염 물질(POPs; Persistent organic pollutants)은 독성, 생물 농축성, 잔류성 및 장거리 이동성(long range transport)의 특성 때문에 POPs는 전 지구적인 대응이 요구되고 있는 잔류 독성 화학 중(Persistent Toxic Substances; PTS)들로서 주목 받고 있다.

UNEP를 중심으로 관리대상이 되고 있는 POPs물질은 2004년 스톡홀름 협약에 의해서 발효된 PCDDs, PCDFs, PCBs, HCB, Aldrin, dieldrin, endrin, mirex, Heptachlor, Chlordane, DDT, Toxaphene 등의 12화합물질을 있었다. 하지만, 2009년 스위스 제노바에서 열린 제 5차 스톡홀름 협약 당국자 회의에서 추가된 신규 POPs는 알파 헥사클로로사이클로헥산(α -HCH), 베타 헥사클로로사이클로헥산(β -HCH), 헥사브로모 비페닐 (HBB), 클로로데콘(Chlordecone), 펜타클로로벤젠(PeCB), 린단(Lindane), 테트라브로모디페닐 에테르(Tetra-BDE) 및 펜타브로모디페닐 에테르(Penta-BDE), 헥사브로모 디페닐 에테르(Hexa-BDE) 및 헵타브로모디페닐 에테르(Hepta-BDE), 퍼플루오로옥탄실 폰산(PFOS)의 9화합물질을 추가되어 21화합물질로 확대되었다.

특히 유기염소계 농약류는 지난 수십년간 저렴한 가격과 우수한 살충효과 때문에 전 세계에서 광범위하게 사용되어 왔다(Volder와 Li, 1995). 유기 염소계 농약은 선진국을 중심으로 1970년대부터 규제되기 시작했고, 그 중 HCH는 우리나라를 비롯하여 전 세계적으로 사용이 금지되었다. 그 사용량의 감소에 따라 환경 내 농도도 감소하는 추세에 있다(Picer와 Picer, 1995; Lauenstein과 Daskalakis, 1998; Li, 1999).

그러나 유기 염소계 농약류도 독성, 잔류성, 생물 농축성 및 대기 등을 통한 장거리 이동의 특징을 가지고 있기 때문에 이미 사용된 농약류 등이 대기, 물, 퇴적물, 생물 등의 환경매체에 재분배되어 검출되고 있다. 특히, 헥사클로로사이클로헥산(HCH)은 증기압이 높고, 옥탄올-공기분배계수(Octanol-Air partition coefficient; Koa)가 낮으며, 대기-물 분배계수(air-water partition coefficient)로 나타내는 헨리상수(Henry's Law constants)가 낮은 물리화학적 특성을 가지고 있다. 또한, 토양으

로부터 쉽게 휘발되어 대기수송의 잠재력이 높은 것으로 알려져 있으며, OH-Radical 반응에 의하여 α -HCH 및 γ -HCH의 대기 중 반감기는 120일 및 96일로 추산되고 있다(Brubaker와 Hites, 1998; Kucklick 등, 1991).

HCH의 오염은 지구적 규모를 나타내고 있으며, 육수계에서 가장 높은 농도수준을 나타내고 있는 지역은 인디아와 남동아시아 및 남태평양지역으로 보고되고 있다(UNEP2002a, UNEP 2002b). 또한, 북극지방의 물과 대기에서도 널리 검출되고 있는 유기염소계 농약류 중의 하나로서 장거리 수송의 결과로 지적되고 있다.(Macdonald 등, 2000)

최근, UNEP에서 새롭게 추가된 헥사클로로사이클로헥산(Hexachlorocyclohexane; HCH)은 살충제로서 Technical HCH와 Lindane(γ -HCH)으로 나누어지는데, Technical HCH는 다섯 개의 isomer(α -HCH: 60-70%, β -:5-12%, γ -:10-12%, δ -:6-10%, ϵ -:3-4%)로 이루어져있으며, Lindane은 99%정도가 γ -HCH로 이루어져 있다(Iwata 등, 1993; Li 등, 2000).

그러나 우리나라에서 Lindane은 농약으로서의 사용은 금지 되었지만, 의약품으로 판매되어 사용되고 있으며, 그 사용량은 8개 회사 11개 제품이 허가되어 있으며, 2005년 중 총 생산(수입)실적은 약 18억원에 이르고 있다(Korea Food and Drug Administration., 2009).

하지만, 국내의 경우 HCHs에 대한 대기-토양-물-저질의 환경매체간 잔류특성 및 현황이 명확히 검토되어 있지 못하며, 국제적 동향에 대한 대응에 필요한 기초자료가 전무한 실정에 있다. 따라서, 본 연구는 우리나라의 대기, 토양, 수질, 저질에서 환경매체간 HCH의 잔류특성 및 현황을 평가하여 제시하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료 채취 방법

대기시료 채취는 Poly Urethane Foam(PUF)가 장착된 High Volume Air sampler(HVAS)를 사용하였으며, 그 구성은 GF(Glass Filter), PUF(Poly Urethane Foam), ACF(Activated Carbon Filter) PUF순으로 장

착하는 방법으로 시료를 채취하였다(Ok 등, 2007). 시료채취 시 PUF 상부에 Surrogate(¹³C Labeled POPs 12종 함유, 각 성분 농도 100 ng/ml) 용액을 0.1 mL (절대량 10 ng) 을 첨가하여 시료채취의 효율을 확인하였다. 공기시료의 채취 유속은 500 L/min으로 하여 24시간 동안 대기시료를 포집하고, 대기시료채취와 동시에 기상관측장비(AWS; MK-III, Rainwise, USA) 를 동일지점에 설치하여 온도 및 기압 등의 기상요소를 측정하였다.

토양시료는 채취지점에서 가로 30 cm, 세로 30 cm, 깊이 5 cm의 시료를 채취하였으며, 저질시료는 그랩을 이용하여 채취하였다. 토양 및 저질 시료는 표면의 잡초나 유기물 등 이물질 층을 제거한 후 테프론 마개

가 달린 1L 용량의 유리병에 넣어 냉장 보관하였다. 물 시료는 시료 채취 구역의 잡초나 유기물 등 부유물질 층을 제거한 후 테프론 마개가 달린 4 L 용량의 갈색 유리병을 사용하였으며 냉장 보관하여 분석용 시료로 사용하였다. 본 연구에서 대기-토양-물-저질의 매체간 환경오염의 잔류수준의 현황 및 환경매체에서의 잔류특성의 분포의 연계성을 평가하기 위하여 각 매체시료의 채취는 동일한 시기 및 동일장소 영역에서 채취하였으며, Table 1 및 Fig.1에 시료 채취에 대한 정보를 나타내었다.

Table 1. Sampling site information

Monitoring area	Sampling site	Latitude	Longitude	
Anmyeon island	Seungeon-ri	A-1	36°32'37.84"	126°20'9.88"
	Sinon-ri	A-2	36°38'24.62"	126°18'9.88"
	Jipo reservoir	A-3	36°27'56.21"	126°22'6.42"
	Anmyeon-eup	A-4	36°31'53.78"	126°20'51.24"
	Gonam-myeon	A-5	36°25'11.49"	126°24'19.44"
	Pado-ri	A-6	36°43'29.78"	126°8'10.02"
Busan	Imrang-ri	BC-1	35°15'37.78"	129°13'42.00"
	Suyeong-river	BC-2	35°15'50.52"	129°6'31.96"
	Oncheon-cheon	BC-3	35°15'29.33"	129°5'14.24"
	Yongho-dong	BC-4	35°6'48.67"	129°6'42.4"
	Seo-myeon	BC-5	35°9'44.4"	129°6'42.4"
Gimhae urban	Haeban-cheon	KC-1	35°16'24.89"	128°51'30.79"
	Cheongok-cheon	KC-2	35°13'32.8"	128°48'14.35"
	Dukam-cheon	KC-3	35°5'52.16"	128°57'8.89"
	Shineo-cheon	KC-4	35°14'21.32"	128°55'15.53"
	Andong industrial zone	KC-5	35°14'21.32"	128°55'15.53"
	Inje unversity	KC-6	35°15'6.32"	128°54'27.89"
	Gimhae city hall	KC-7	35°17'50.26"	128°52'38.71"
	Sachon-cheon	KC-8	35°12'53.37"	128°48'5.6"
Gimhae plain	East Nakdong-river	Kp-1	35°5'52.16"	128°57'8.89"
	West Nakdong-river	Kp-2	35°6'15.92"	128°50'0.81"
	Janglim	Kp-3	35°5'21.01"	128°57'39.86"
	Pyeong gang-cheon	Kp-4	35°7'53.29"	128°55'9.06"
	Maekdo-river	Kp-5	35°7'30.65"	128°55'50.61"
	Joman-river	Kp-6	35°9'31.99"	128°53'19.35"
	Ma-cheon	Kp-7	35°6'15.92"	128°50'0.81"
	Gimhae plain lane 1	Kp-8	35°11'14.89"	128°57'21.02"
	Gimhae plain lane 2	Kp-9	35°11'0.31"	128°51'35.74"
	Gimhae plain lane 3	Kp-10	35°5'4.52"	128°52'22.13"

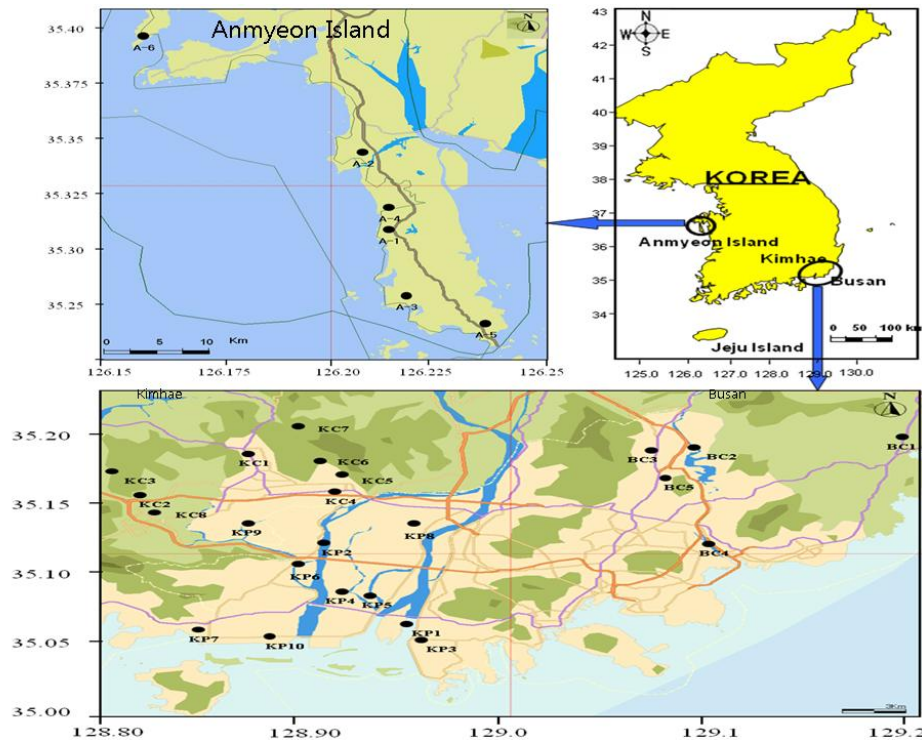


Fig. 1. Map of the sampling site.

2.2. 추출

대기 시료의 경우, Glass Filter 및 PUF는 Soxhlet을 사용하여 16시간 이상 추출을 하였으며, 추출 용매는 Toluene을 사용하였다. ACF의 경우도 Soxhlet 추출을 하였으며, 1차로 Acetone으로 3시간 추출 후 다시 Toluene을 사용하여 추출하였다. GF와 PUF ACF의 모든 추출 액을 합하여 약 5 mL까지 농축한 후 n-hexane으로 용매 전환하였다. 물 시료의 추출법은 시료 수 500 mL를 취하여 Surrogate STD(^{13}C -POPs) 1 ug/mL 10 uL를 첨가한 후 염화나트륨 30 g을 넣어 녹였다. n-Hexane 50 mL을 넣고 액-액 추출을 2회 실시하고, 추출액은 무수황산나트륨을 첨가하여 수분을 제거한 후 10 mL로 농축하여 정제용 시료로 하였다. 토양 및 저질 시료의 경우, 암실에서 풍건하여 시료를 마개 달린 원심관에 넣고 시료 10 g당 무수황산나트륨 10 g으로 충분히 혼합한 후 1시간 방치하여 수분을 완전히 제거하였다. 수분이 제거된 토양 및 저질 시료는 Acetone 25 mL를 넣고 surrogate STD(^{13}C -POPs)

1 ug/mL 10 uL를 넣은 후 10분간 진탕 추출한 후 10분간 초음파로 추출한 다음 5,000 rpm에서 10분간 원심분리하고 상등 액을 취하였다. 추출 분리조작을 3회 반복하고, 추출 액을 합하여 5% 염화나트륨 수용액 250 mL를 넣어둔 500 mL의 분액깔때기에 옮겼다. n-Hexane 50 mL를 넣고 5분간 진탕 추출하는 과정을 2회 반복한 다음 n-hexane층을 합하여 무수황산나트륨으로 탈수하고 회전식감압농축기를 사용하여 약 5 mL로 농축하여 정제용 시료로 하였다(Ok 등, 2007).

2.3. 정제

정제용 Florisil Column(15mm(ϕ) \times 300mm(L))은 하부에 소량의 Quartz wool, 2 g 무수황산나트륨(Anhyd. Na_2O_4), 10 g activated Florisil(200 $^\circ\text{C}$ 에서 18시간 활성화), 2 g 무수황산나트륨 순으로 충전한다. Florisil은 습식으로 칼럼에 주입하고, 5% diethylether/n-hexane(5:95) 100 mL로 예비 세정을 한 후, 추출용액 시료를 컬럼 상부 표면에 조심스럽게 주입 처리한

다. 시료 주입 후 다시 5 % diethylether/n-hexane(5:95) 100 mL로 용매를 용출한 후 20 % diethylether/n-hexane (5:95) 100 mL용매를 용출하여 총 200 mL의 정제 용출 액을 약 5 mL까지 농축한다(Ok 등, 2007).

2.4. 기기분석

본 연구에 사용한 고분해능가스크로마토그래피(High Resolution Gas Chromatography HRGC, Agilent 6890)와 결합된 고분해능질량분석기(High Resolution Mass Spectrometry;HRMS, JEOL IMS-700D)를 사용하여 선택적 이온모니터링(Selected Ion Monitoring; SIM)법으로 정성/정량 분석하였다. 표준물질과 정성 및 정량을 하기 위한 내부표준물질로 ¹³C labeled surrogate 및 시린지 첨가용 표준물질(¹³C-PCB) 5종 혼합물질에 대한 각 화합물의 머무름 시간(RT, Retention Time)을 확인하였다. HRGC/HRMS의 기기 분석조건을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Instrumental analysis condition of HRGC/HRMS

		Conditions
GC	Column	Ultra-2(Cross-linked 5 % Phenylmethylsilicon,50×0.2 mmI.D ×0.33 μ m, film thickness
	Career gas	He(99.9999%) at 0.8 mL/min
	Injection temp	260 °C
	Injection mode	Splitless(purge on at 0.5 min)
	oven temp	50 °C3min)→20 °Cmin)→00 °C→2.5 °Cmin)→80 °C2.2min)
MS	Interface temp.	300 °C
	Ion source temp	300 °C
	Electron energy	35eV
	Ionizing current	500 μ A
	Accel. voltage	10kV
	Ionization mode	Electron Impact (EI), positive
	Detection mode	SIM mode
	Mass Resolution	> 10,000(10% valley)

3. 결과 및 고찰

3.1. 대기

Table 3에 본 연구에서의 지역별 HCH모니터링 농도결과와 외국의 자료를 비교하여 나타내었다. 본 연

구결과 대기에서 HCH의 검출 경향을 보면, 3개의 HCH이성체 중 α -HCH와 γ -HCH가 주로 검출되었으며, α -HCH가 0.68-19.49 pg/m³으로 가장 높은 수준을 나타내어 3개의 이성체 중에서 지배적인 것으로 나타났다

또한, 지역적인 농도수준을 보면, 서부지방의 안면도에서는 6.92-16.24 pg/m³, 남부지방의 김해평야의 대기 중의 α -HCH의 농도는 1.65-19.49 pg/m³의 범위를 나타내었으며, 남부지역의 김해평야 부근의 도시지역에서는0.68-13.10 pg/m³, 부산시내의 대기 중의 농도는 0.77-6.81 pg/m³으로 나타났다.

이들 지역의 대기 중 평균농도를 비교해 보면, 서부지역의 안면도> 남부지역의 김해평야> 남부지역 김해평야 부근 도시> 부산시내지역의 순으로 나타났으며, 도시지역보다 농촌 근교지역에서 α -HCH가 높은 결과를 나타내었다. 특히, 남부지역보다 서부지역의 안면도지역에서 HCH의 총 농도수준이 다른 지역에 비교하여 높은 결과를 나타내었다.

지역별에 따른 농도수준의 특성을 보면, 대기 중 HCH의 농도편차는 지역적인 차이를 나타내었다. Fig. 2 에서 알 수 있듯이 부산지역에 비교하여 김해평야와 그 주변의 김해 도시에서 농도의 편차는 다른 지역에 비교하여 크게 나타났으며 안면도 지역의 농도 편차는 크지 않았다.

안면도지역에서의 대기 중 농도의 지역적 특성은 HCH의 중국 등 외부 발생원의 대기유입의 영향을 무시할 수 없을 것으로 판단되며, 이에 대한 향후 상세한 검토가 필요할 것으로 사료된다.

본 연구에서의 대기 중 HCH의 농도수준을 외국과 비교해 보면, 미국 Alabama 대기 중 농도와 스웨덴에 Kattegat 해협의 대기 중 농도수준과 유사한 것으로 평가되었다(Bidleman 등, 2004). 그러나 중국 Qingdao에서의 평균 168 pg/m³의 농도 보다 1/10정도 낮은 수준을 나타내었으며, 일본 Nittaga ,Maki, Ysubame, Jouzo, Yaihko에서의 농도보다는 대기 중 농도수준이 낮은 것으로 확인되었다(Murayama 등, 2003).

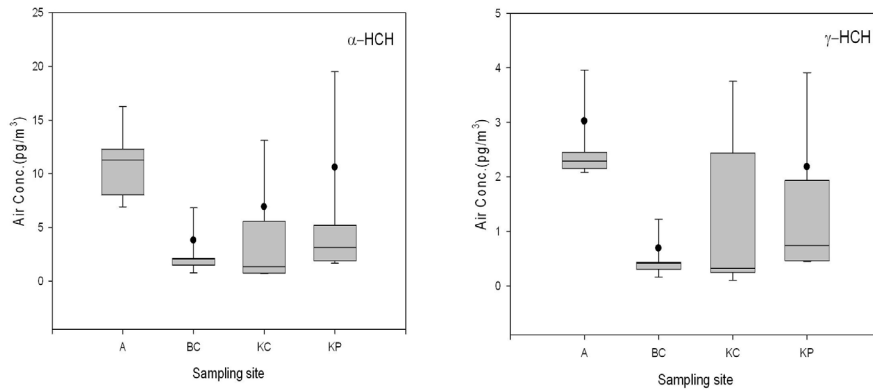


Fig. 2. Box-and whisker plots of HCH concentrations in each air sampling site(A: Anmyeon island, BC: Busan city, KC: Gimhae urban, KP: Gimhae plain).

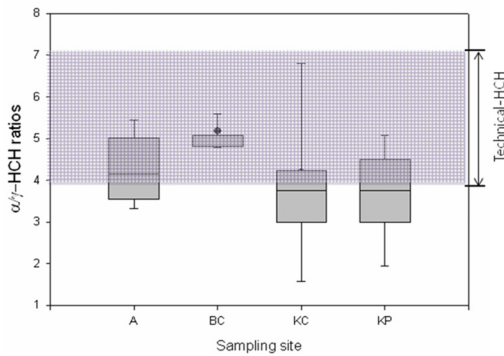


Fig. 3. Ratios of α/γ -HCH ratio for Technical HCH sources indication of ambient air at each sampling site(A:Anmyeon island, BC: Busan city, KC: Gimhae urban, KP: Gimhae plain).

한편, γ -HCH의 대기 중 농도수준은 n.d~3.96 pg/m^3 으로 확인되었으며, 서부지역의 안면도 지역에서 2.08-3.96 pg/m^3 , 남부지역의 김해평야에서는 0.45-3.91 pg/m^3 , 남부의 부산도시 지역에서는 0.16-1.22 pg/m^3 , 남부지역의 김해평야 부근의 도심지에서 n.d-3.75 pg/m^3 으로 검출되었다.

이와 같은 결과는 미국 Alabama의 농도수준의 6~18 pg/m^3 보다 1/3정도 낮은 수치를 나타내고 있으며, 스웨덴 Kattegat 해협의 농도 3.5~110 pg/m^3 와 중국 Qingdao의 농도 평균 86 pg/m^3 비해서는 아주 낮은 농도수준으로 확인되었다(Lammelet 등, 2007). 하지만, β -HCH는 일부에서 극미량 또는 검출되지 않았

으며, 극지방 대기와 유사한 경향을 나타내었다(Willett 등, 1998). 또한, HCH이성체의 대기 중 잔류특성에 대하여 α -HCH가 유기염소계 농약류 중 대기 중에서 가장 탁월하게 검출되는 것으로 보고되고 있다(Macdonald, 등, 2000). 극지방 대기 중 에서의 특성은 휘발성이 강한 α -HCH, γ -HCH 보다 β -HCH의 농도가 낮으며, α -HCH가 지배적인 isomer로 지적되고 있다(Willett 등, 1998). 특히, α -HCH는 대기 중에서 쉽게 수송되어 지구적 규모의 대기 중 농도는 상당히 균일한 것으로 지적되고 있다(Wania와 Mackay, 1995 Lakaschus 등, 2002 Barber 등, 2005 Beyer 등, 2000). 대기 중 HCH의 잔류특성은 용도에 따른 HCH이성체의 혼재비율과의 관계가 있는 것으로 지적되고 있으며, 1990년대까지 일반적인 Technical HCH 이성체의 혼재비율은 α -isomer가 60~70%로서 지배적이며, β -isomer는 5~12%, γ -isomer는 10~12%, δ -isomer의 경우는 6~10%, ϵ -isomer는 3~4%로 존재하고 있는 것으로 알려지고 있다(Iwata 등, 1993; Li 등, 2000). 이들의 잔류특성의 평가에 있어 일반적으로 α/γ -HCH의 비율이 4이상인 경우를 Technical HCH에 대한 지표로 활용되고 있다.(Kalantzi 등, 2001).

본 연구의 결과에서 대기 중 α/γ -HCH의 잔류비율을 Fig. 3에 나타내었다. 이들 결과를 살펴보면, 서부의 안면도 지역은 해안에 근접한 농경지역으로서 Technical HCH의 발생원 기여가 낮을 것으로 예상되었지만, α/γ -HCH의 비율이 4이상으로 나타났으며

Technical 과 Lindane이 혼합된 결과를 나타내었다. 그러나, 남부지역의 김해평야 및 김해주변 도시지역의 경우는 전반적으로 Technical HCH 보다 Lindane의 기여가 크게 나타나지만, Technical과Lindane이 혼합된 결과로 평가되어 발생원 별 기여의 상세한 규명이 향후 필요할 것으로 판단되었다.

이상의 결과에서 보면, 안면도의 경우, 중국 등 외부 발생원 유입의 가능성이 높은 것을 시사하고 있다. 이러한 원인을 확인하기 위하여 각 지역별 시료채취기간 동안에 대한 기괴(air mass)의 이동경로(backward trajectory)를 검토하였다. 본 연구에서, back trajectory는 Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model (HYSPPLIT 4) (http://ready.arl.noaa.gov/HYSPPLIT_traj.php)을 이용하였다. 시작 고도는 500m로 하여 공기 발생 후 6일의 시간 후에 안면도,

부산, 김해 지역에 도착하는 것으로 설정하여 유입 공기 기원에 대한 back trajectory 결과를 Fig. 4 에 나타내었다.

기괴의 이동결과를 보면, 안면도의 경우는 유럽에서 시작하여 고비 사막을 지나서 중국대륙을 통하여 안면도 지역으로 들어오는 것을 확인 할 수 있었다. 김해지역의 시료 채취 기간 중에는 고비 사막에서 시작해서 북 중국지역을 통과하여 김해지역으로 들어오는 것 알 수 있다. 하지만, 부산지역에서 시료 채취 일의 경우는 서남해안에서 서해를 거쳐 부산으로 들어오는 기괴가 영향을 주고 있는 것을 알 수 있다.

대기 중 에서 검출된 α 및 γ -HCH의 농도검출 빈도를 지역적으로 비교하여 Fig. 5 에 나타내었다. 전반적으로 대기 중 농도의 수준차이는 크며, 이산형 분포의 패턴을 보이고 있다. 지역적으로는 김해, 부산지역의

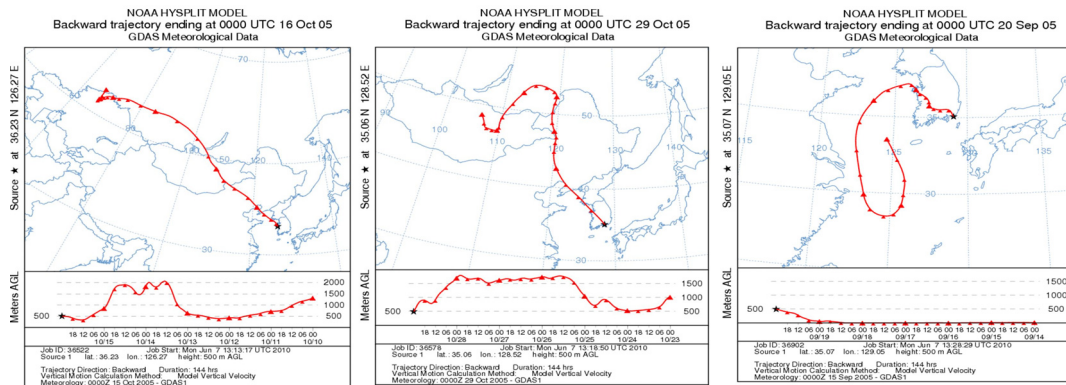


Fig. 4. Air mass back trajectory in each sampling site and time.

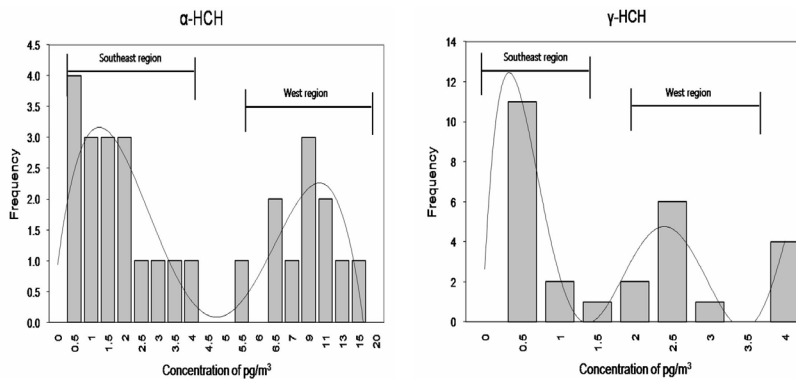


Fig. 5. Histogram for frequency of concentration level in ambient air.

남동지역과 안면도가 위치한 서해안의 두 가지 지역으로 나누어지는 특성을 나타내었다. 특히 서해안 지역은 남동부 지역에 비교하여 고농도 쪽의 정규분포의 양상을 보이는 특성을 나타내었으며, 서해안지역이 장거리수송에 의한 유입의 영향에 의한 잔류가 큰 것으로 나타났다.

3.2. 토양

본 연구결과 토양에서 도심지역 13지점 중 4지점이 검출되었으며, 농촌지역 16지점 중 10지점에서 검출되었다. 특히, 토양에서 검출된 HCH 중 α -HCH 및 γ -HCH가 검출된 농도수준은 유사하였으며, HCH 이성체 중에서 β -HCH가 지배적인 이성체로 확인되었으며, 최고 농도는 부산지역에서 0.17 ng/g을 나타내었다.

토양에서의 HCH에 대한 각 이성체 및 지역별 농도수준을 외국의 연구결과와 비교하여 Table 3에 나타내었다. 이들 결과와 비교하여보면, 본 연구결과와 농도수준은 중국 주장강 삼각주에서의 Crop, Paddy, Natural soil보다 낮은 농도수준을 나타내는 것으로 확인되었다(Li 등, 2006).

이와 같은 농도의 특성은 HCH에 대한 Lindane농약 중의 함유율이 α -HCH(60-70%), β -HCH(5-12%), γ -HCH(10-15%) 및 δ -HCH(6-10%)를 차지하고 있는 것과 이들 화합물의 분해속도가 α -HCH > γ -HCH > δ -HCH > β -HCH의 순으로 확인되고 있는 결과에 따른 것으로 판단되며, 특히, 토양과 저질에서는 이성질체들 중의 반응성에 대하여 β -HCH가 더욱 안정하기 때문으로 설명되고 있다(Wu 등, 1999; Willett 등, 1998; Manz 등, 2001).

Li 등(2006)에 의한 중국 텐진의 표층 토양 중의 연구결과를 보면, α -HCH의 농도는 0.25-296.26 ng/g,dw(평균, 6.96 ng/g,dw), β -HCH는 0.33-1043.26 ng/g,dw(평균, 24.01 ng/g,dw), γ -HCH는 0.00-268.80 ng/g,dw(평균, 5.52 ng/g,dw)으로 나타나 β -HCH가 지배적인 결과를 나타내고 있다.

한편, Li 등(2008)에 의한 중국베이징의 도심공원 토양에서의 HCH의 농도수준을 보면, α -HCH의 농도는 0.022-3.82 ng/g,dw(평균, 0.364 ng/g,dw), β -HCH는 0.038-188.1 ng/g,dw(평균, 9.421 ng/g,dw), γ -HCH

는 0.050-3.22 ng/g,dw(평균, 0.533 ng/g,dw)의 수준으로 이들 이성체 중에서 β -HCH가 점유하는 농도는 26.41-95.68%을 차지하는 것으로 보고하고 있으며, 발생원으로서의 Lindane과 Technical HCH의 혼합발생원의 영향의 가능성을 지적하고 있다.

또한, 중국의 오염토양 중에서 Yang 등(2009)의 연구결과를 보면, 토양에서의 HCH 중 β -HCH가 차지하는 비율이 높은 것으로 보고되었으며, 표층토양에서의 농도수준은 α -HCH가 0.02-957 μ g/g,dw,(평균, 43.97 μ g/g,dw) β -HCH가 0.32-948.32 μ g/g,dw(평균, 93.21 μ g/g,dw), γ -HCH의 경우는 0.03-83.52 μ g/g,dw(평균, 0.07 μ g/g,dw)의 농도수준으로 보고되었다. 본 연구결과는 이에 비교하여 월등히 낮은 수준으로 나타났다.

한편, Wenzel 등(2002)에 의한 독일의 수립 중의 표층토에서 α -HCH의 농도는 0.27-27.5 ng/g,dw, β -HCH는 0.26-20.8 ng/g,dw, γ -HCH는 2.38-12.3 ng/g,dw으로 보고된 결과에 비교하여도 월등히 낮은 수준으로 확인되었다.

3.3. 수질

수질 중 HCH의 결과를 Table 3에서 알 수 있듯이 이성체 중 γ -HCH가 지배적인 것으로 확인되었으며, 농도수준은 n.d-11.04 ng/L로 나타났다. γ -HCH를 제외한 다른 이성체의 경우는 수질에서 KC-2, KC-6, KP-5, KP-10을 제외하고는 검출한계 이하의 수준으로 확인되었다.

본 연구결과에 대하여 지역적으로 비교해 보면, 부산지역에서 11.04 ng/L 가장 높은 농도가 검출되었다. 전반적으로 부산지역, 김해평야 주변 도시지역 및 김해 평야지역에서 γ -HCH가 검출되는 빈도 및 농도가 안면도 지역의 수질에 비교하여 높은 경향을 나타내었다. 수질에서의 γ -HCH의 농도수준은 중국 첸탕강의 0.89-77.56 ng/L에 비교하여 낮은 결과를 나타내고 있다(Zhou 등, 2006).

3.4. 저질

본 연구결과 저질 중의 HCH의 경우도 토양과 마찬가지로 β -HCH가 주로 검출되었으며, A-4, BC-4, KC-5, KC-6를 제외한 다른 지역에서는 검출되지 않

았다. 또한 전반적으로 다른 이성체들은 검출한계 이하를 나타내었으며, β-HCH 의 농도 수준은 n.d-0.21 ng/g으로 나타났다.

본 연구결과와 마찬가지로 중국 민장강의 저질에서도 HCH 이성체 중 β-HCH 가 지배적인 것으로 보고되었으며, Table 3에서 알 수 있듯이 민장강의 농도 수준에 비교하여 낮은 결과를 나타내었다(Zhang 등, 2003).

한편 Hoai 등(2009)에 의한 최근의 베트남 하노이의 연구결과를 보면, 본 연구결과와 마찬가지로 22시

료 중에서 5시료에서 HCH 이성체중 β-HCH 만이 검출되고 있으며, β-HCH의 농도수준은 <0.2.36 ng/g, 평균, 3.8 ng/g,dw 로 보고되어있다.

이와 같은 결과는 HCH의 사용에 따른 시간의 경과와 환경에서의 α-HCH의 β-HCH으로의 변환의 가능성(Wu 등, 1997)이 지적되고 있으며, 물에 대한 낮은 용해성, 낮은 증기압, 화학적인 안정성을 비롯하여 다른 이성체에 비교하여 β-HCH의 미생물에 의한 변환이 어려운 특성을 가지고 있기 때문에 지적되고 있다(Ramesh 등, 1991).

Table 3. Concentration of HCH in environmental media

Sample	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	α/γ	Reference
Air(pg/m³)					
	Range(mean)	Range(mean)	Range(mean)	Range(mean)	
Anmyeon island(n=6)	6.92-16.24(10.88)	<0.01	2.08-3.96(2.54)	3.33-5.44(4.27)	This study
Busan city(n=5)	0.77-6.81(2.65)	<0.01	0.16-1.22(0.51)	4.79-5.58(5.01)	This study
Kimhea urban(n=8)	0.68-13.10(4.01)	<0.01-0.41(0.05)	0.10-3.75(1.24)	1.58-6.80(3.79)	This study
Kimhea plain(n=10)	1.65-19.45(5.22)	<0.01-0.72(0.10)	0.45-3.91(1.49)	1.95-5.08(3.69)	This study
Alabama, America(Rural)	5~24		6~18		Bidleman et al., 2004
Kattergat, Sweden(Rural)	5.2~34		3.5~110		Sundqvist et al 2004
Qingdao, China(Rural)	168	85	86		Lammel et al.,2007
Niitaga, Japan(Rural)	2-387	2-60	2-125		Murayama et al.,2003
Maki, Japan(Rural)	180-401	31-121	40-102		Murayama et al.,2003
Ysubame, Japan(Rural)	188-417	43-182	44-100		Murayama et al.,2003
Jouzo, Japan(Rural)	24-402	2-44	10-91		Murayama et al.,2003
Yaihko, Japan(Rural)	25-211	2-9	10-96		Murayama et al.,2003
Soil(ng/g)					
Anmyeon island (n=6)	<0.01	<0.01-0.13(0.03)	<0.01	<0.01	This study
Busan city(n=5)	<0.01-0.05(0.02)	<0.01-0.17(0.07)	<0.01-0.05(0.02)	<0.01-1.25(0.37)	This study
Kimhea urban (n=8)	<0.01	<0.01-0.07(0.01)	<0.01-0.06(0.01)	<0.01-1.00(0.13)	This study
Kimhea plain (n=10)	<0.01-0.06(0.01)	0.04-0.14(0.09)	<0.01-0.06(0.02)	<0.01-1.00(0.15)	This study
Crop soil of Rearl river delta in china	<ND-3.48	0.05-16.0	<ND-4.43		Li et al., 2006
Paddy soil of Rearl river delta in china	<ND-2.76	<ND-7.01	<ND-2.03		Li et al., 2006
Natural soil of Rearl river delta in china	<ND-1.46	<ND-1.11	<ND-0.70		Li et al., 2006
Water(ng/L)					
Anmyeon island (n=6)	<0.01	<0.01	<0.01-0.38(0.07)	<0.01	This study
Busan city(n=5)	<0.01	<0.01	0.18-11.04(3.00)	<0.01	This study
Kimhea urban (n=8)	<0.01	<0.01-0.81(0.19)	<0.01-3.69(1.22)	<0.01	This study
Kimhea plain(n=10)	<0.01	<0.01-0.71(0.12)	0.24-5.50(1.92)	<0.01-0.75(0.15)	This study
Qiantang River	0.80-22.87(4.13)	0.49-15.36(4.00)	0.89-77.6(20.6)		Zhou et al.,2006
Sediment(ng/g)					
Anmyeon island (n=6)	<0.01	<0.01-0.06(0.01)	<0.01		This study
Busan city(n=5)	<0.01	<0.01-0.11(0.02)	<0.01		This study
Kimhea urban(n=8)	<0.01	<0.01-0.10(0.03)	<0.01		This study
Kimhea plain (n=10)	<0.01	<0.01-0.04(0.01)	<0.01		This study
Minjiang River in China	0.064-3.32	1.4-7.51	0.4-4.01		Zhang et al., 2003

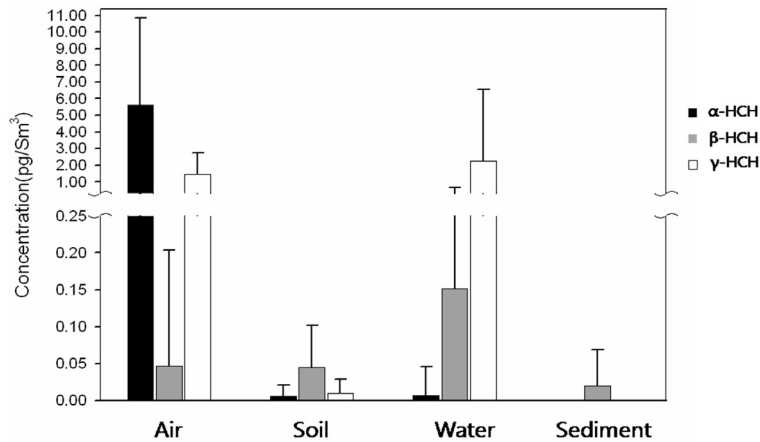


Fig. 6. Contribution of HCH in environmental media.

4. 결론

대기에서 HCH 이성체의 농도수준의 패턴은 α -HCH > γ -HCH > β -HCH의 순으로 나타났다. 이와 같은 결과는 β -HCH가 다른 이성체 보다 헨리상수가 낮아서 대기 중으로 휘발되는 양이 적은 특성에 기인하고 있다. 1971년 이후 HCH의 사용은 금지 되었지만, 과거의 사용에 의한 환경매체에 대한 노출 및 축적의 결과와 외부유입의 영향에 의하여 한국의 서부 지역에서의 대기 중 농도는 다른 지역에 비교하여 높은 결과를 나타내었다. 또한, 환경 매체에 잔류한 HCH가 휘발되어 대기 중으로 재 유입되는 Air-Surface exchange 현상의 결과를 나타내었다.

도심지역보다 평야 지역 및 평야 주위의 도시에서 대기 중 HCH의 농도는 높게 나타났다. 특히 김해 도시 지역 중 골프장 주위의 대기 중에서 다른 지역의 대기 중 농도보다 높은 것으로 나타났다.

안면도 지역에서는 주위의 오염원이 없는 상황에서 국내의 비교지역보다 상당히 높은 농도를 나타내고 있었으며, 이 원인은 중국 등 주변으로부터의 장거리 수송의 외부영향이 큰 것으로 판단되었으며, 장기 모니터링을 통한 장거리수송에 의한 유입부하의 장기적 관리대책의 검토가 필요하다고 판단된다.

Technical HCH와 Lindane에 대한 α/γ -HCH의 ratio의 지표(indicator) 평가결과, 김해평야와 김해도시 지역은 Lindane의 기여가 크지만, Technical HCH

와 Lindane의 혼합의 발생원 기여를 가지고 있었다. 부산지역의 경우는 전반적으로 Technical HCH의 기여로 확인되었다. 한편, 서부지역의 안면도의 경우는 Technical HCH와 Lindane의 혼합의 발생원 기여를 가지고 있지만, Technical HCH의 기여가 더 크며, 장거리 수송에 의한 외부유입의 영향을 시사하였다.

토양과 저질에서의 HCH의 잔류농도 수준은 아주 낮았으며, β -HCH가 지배적인 결과를 나타내었다. 이는 대기에서 설명한 것과 마찬가지로 HCH의 물리화학적 특성 파라미터 중의 하나인 헨리상수가 다른 이성체 보다 β -HCH가 높은 것에 기인하는 것으로 판단되었다.

수질의 경우 HCH 중 γ -HCH가 다른 이성체에 비교하여 지배적으로 나타났으며, 지역적 분포에서 안면도에 비교하여 도시지역 및 주변지역에서 높은 농도를 나타내었다. 그 원인 중의 하나는 수질 중 γ -HCH의 발생원으로서 Lindane이 농약으로의 사용은 금지되었지만, 의약품으로서는 사용되고 있기 때문으로 판단된다.

본 연구를 통하여 신규POPs로 채택된 HCH의 관리를 위하여 발생원, 환경거동운명, 폭로 및 축적 등의 총합적인 모니터링 연구결과의 축적을 통한 유해성평가의 접근이 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 연구는 부경대학교 연구년 교수 지원사업 (ps-2006-031)에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

Barber, J. L., Sweetman, A. J., Van Wijk, D., Jones, K. C., 2005, Hexachlorobenzene in the global environment: Emissions, levels, distribution, trends and processes, *Science of the Total Environment*, 349, 1-44.

Bidleman, T. F., Leone, A. D., 2004, Soil-air exchange of organochlorine pesticides in the Southern United States, *Environmental Pollution*, 128, 49-57.

Brubaker, W. W. J., Hites, R. A., 1998, OH Reaction Kinetics of Gas-Phase α - and γ -Hexachlorocyclohexane and Hexachlorobenzene, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 766-769.

Hoai, P. M., Ngoc, N. T., Minh, N. H., Viet, P. H., Berg, M., Alder, A. C., Giger, W., 2010, Recent levels of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments of the sewer system in Hanoi, Vietnam, *Environmental Pollution*, 158, 913-920.

Iwata, H., Tanabe, S., Sakai, N., Tatsukawa, R., 1993, Distribution of persistent organochlorines in oceanic air and surface seawater and role of ocean on their global transport and fate, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1080-1098.

Kalantzi, O. I., Alcock, R. E., Johnston, P. A., Santillo, D., Stringer, R. L., Thomas, G. O., Jones, K. C., 2001, The global distribution of PCBs and organochlorine pesticides in butter, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1013-1018.

Korea Food and Drug Administration, 2009, Information on adverse drug reactions, 44, 120-121.

Kucklick, J. R., Hinckley, D. A., Bidleman, T. F., 1991, Determination of Henry's law constants for hexachlorocyclohexanes in distilled water and artificial seawater as a function of temperature, *Marine Chem.*, 34, 197-209.

Lakaschus, S., Weber, K., Wania, F., Bruhn, R., Schrems, O., 2002, The air-sea equilibrium and time trend of hexachlorocyclohexanes in the

Atlantic Ocean between the Arctic and Antarctica, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 138-145.

Lammel, G., Ghim, Y. S., Grados, A., Gao, H., Huhnerfuss, H., Lohmann, R., 2007, Levels of persistent organic pollutants in air in China and over the Yellow Sea. *Atmospheric Environment*, 41, 452-464.

Lauenstein, G. G., Daskalakis, K. D., 1998, U.S. long-term coastal contaminant temporal trends determined from mollusk monitoring programs, *Mar. Pollut. Bull.*, 37, 6-13.

Li, B. G., Cao, J., Liu, W. X., Shen, W. R., Wang, X. J., Tao, S., 2006, Geostatistical analysis and kriging of Hexachlorocyclohexane residues in topsoil from Tianjin, China, *Environmental Pollution*, 142, 567-575.

Li, J., Zhang, G., Qi, S., Li, X., Peng, X., 2006, Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, South China, *Science of the Total Environment*, 372, 215-224.

Li, Y. F., 1999, Global technical hexachlorocyclohexane usage and its contamination consequences in the environment: From 1948 to 1997, *Sci. of the Total Environment*, 232, 121-158.

Li, Y. F., Scholtz, M. T., van Heyst, B. J. J., 2000, Global gridded emission inventories of α -hexachlorocyclohexane, *Geophys. Res.*, 105, 6621-6632.

Li, X. H., Wang, W., Wang, J., Cao, X. L., Wang, X. F., Liu, J. C., Liu, X. F., Xu, X. B., Jiang, X. N., 2008, Contamination of soils with organochlorine pesticides in urban parks in Beijing, China, *Chemosphere*, 70, 1660-1668.

Macdonald, R. W., Barrie, L. A., Bidleman, T. F., Diamond, M. L., Gregor, D. J., Semkin, R. G., Strachan, W. M. J., Li, Y. F., Wania, F., Alae, M., Backus, S., Bewers, M., Gobeil, C., Halsall, C., Hoff, J., Lockhart, L., Mackay, D., Muir, D., Pudykiewicz, J., Reimer, K., Smith, J., Stern, G., Schroeder, W., Wagemann, R., Yunker, M., 2000, Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways, *Science of the Total Environment*, 254, 93-234.

- Murayama, H., Takase, Y., Mitobe, H., Mukai H., Ohzeki, T., Shimzu, K. I., Kitayama, Y., 2003, Seasonal change of persistent organic pollutant concentrations in air at Niigata area, Japan, *Chemosphere*, 52, 683-694.
- Ok, G., Jung, B., Kim, C., Lee, S., Hwang, S., Park, N., 2007, Monitoring of HCHs (HEXACHLOROCYCLO-HEXANE ISOMERS; α -, β -, γ - HCH) of Ambient air, soil, fresh water and river sediment KOREA, *Organic halogen compounds*, 69, 1444-1447.
- Picer, M., Picer, N., 1995, Levels and long-term trends of polychlorinated biphenyls and DDTs in bivalves collected from the south Adriatic coastal waters, *Chemosphere*, 30,1, 31-38.
- Ramesh, A., Tanabe, S., Murase, H., Subramanian, A. N., Tatsukawa, R., 1991, Distribution and behaviour of persistent organochlorine insecticides in paddy soil and sediments in the tropical environment: a case study in South India, *Environmental Pollution*, 74, 293-307.
- Sundqvista, K. L., Wingfors, H., Brorstrom-Lundenb, E., Wiberga, K., 2004, Air-sea gas exchange of HCHs and PCBs and enantiomers of α -HCH in the Kattegat Sea region, *Environmental Pollution*, 128, 73-83.
- UNEP 2002a, Indian Ocean Report, Regional Report, Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances.
- UNEP 2002b, Central and Northeast Asia Regional Report, Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances.
- Voldner, E. C., Li, Y., Li, F., 1995, Global usage of selected persistent organochlorines, *Sci. of the Total Environment*, 160/161, 201-210.
- Wania, F., Mackay, D., 1995, A global distribution model for persistent organic pollutants. *Sci. of the Total Environment*, 160/161, 211-232.
- Wenzel, K. D., Manz, M., Hubert, A., Schuurmann, G., 2002, Fate of POPs(DDX, HCHs, PCBs) in upper soil layers of pine forests, *Science of the Total Environment*, 286, 143-154.
- Willett, K. L., Ulrich, E. M., Hites, R. A., 1998, Differential Toxicity and Environmental Fates of Hexachlorocyclohexane Isomers, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 15, 2197-2207.
- Wu, W. Z., Xu, Y., Schramm, K. W., Kettrup, A., 1997, Study of sorption biodegradation and isomerization of HCH in stimulated sediment/water system, *Chemosphere*, 35, 1887-1894.
- Yang, W., Wang, R., Zhou, C., Li, F., 2009, Distribution and health risk assessment of organochlorine pesticides (OCPs) in industrial site soils: A case study of urban renewal in Beijing, China, *Journal of Environmental Sciences*, 21, 366-372.
- Zhang, Z. L., Hong, H. S., Zhou, J. L., Huang, J., Yu, G., 2003, Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary, Southeast China, *Chemosphere*, 52, 1423-1430.
- Zhou, R., Zhu, L., Yang, K., Chen, Y., 2006, Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Qiantang River, East China, *Journal of Hazardous Materials*, A137, 68-75.