

Research Article

Open Access

## 대기 환경 중 키랄 유기염소계 농약의 분포 특성

최종우,<sup>1</sup> 김금희,<sup>1</sup> 황승률,<sup>2</sup> 이규승<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>국립환경과학원 환경측정분석센터, <sup>2</sup>국립환경과학원 화학물질연구과, <sup>3</sup>충남대학교 생물환경화학과

### Distribution Profile of Chiral Organochlorine Pesticides in Ambient Air

Jong-Woo Choi,<sup>1</sup> Kum-Hee Kim,<sup>1</sup> Seung-Ryul Hwang<sup>2</sup> and Kyu-Seung Lee<sup>3\*</sup> (<sup>1</sup>Environmental Measurement & Analysis Center, National Institute of Environmental research, Environmental Research Complex, Kyungseo-dong, Seo-gu, Incheon, 404-708, Republic of Korea, <sup>2</sup>Chemicals Research division, Environmental Health Research Department, National Institute of Environmental research, Environmental Research Complex, Kyungseo-dong, Seo-gu, Incheon, 404-708, Republic of Korea, <sup>3</sup>Department of Bio-Environmental Chemistry Chungnam National University, Daejeon, 305-764, Republic of Korea)

Received: 3 September 2012 / Accepted: 18 September 2012  
© 2012 The Korean Society of Environmental Agriculture

#### Abstract

**BACKGROUND:** The analysis for the concentration and enantiomeric ratio of OCPs have been performed to confirm the distribution and to demonstrate the pollution characteristics of chiral OCPs in ambient air.

**METHODS AND RESULTS:** In ambient air at coastal and inland sites, concentrations and enantiomer fractions (EFs) of heptachlor (HEPT), eptachlor epoxide (HEPX), trans-chlordane (TC), cis-chlordane (CC), ychlordane (OXY), 2,4'-DDT, 2,4'-DDD with HRGC/HRMS were investigated to understand source and distribution of chiral organochlorine pesticides (OCPs) in ambient air. The mean concentrations of OCPs in ambient air were at the range of 0.027(heptachlor)~1.279 (4,4'-DDT) pg/m<sup>3</sup> and 0.0005 (heptachlor)~0.1043 ng/g d.w. (TC), respectively. The mean EFs of OCPs in ambient air were at the range of 0.73 (HEPX)~0.45 (CC). Both preferential depletions of (+) and (-) enantiomer were observed for CC, indicated by EFs either <0.5 or >0.5, while preferential depletions of (-) enantiomer which mean EFs <0.5 were observed for chiral OCPs except TC and MC-5.

**CONCLUSION:** OCPs in ambient air have been distributed from soil, but some of them such as chlordane, DDT etc. might have been introduced by long-range atmospheric transport, considering EFs by chiral analysis and trajectory analysis.

**Key Words:** Ambient air, EFs, Enantiomer, OCPs

#### 서 론

유기염소계 농약 (organochlorine pesticides, OCPs)은 1940년대부터 사용되기 시작한 살충제로서 식량생산에 크게 기여하였으나, 환경 중 잔류성에 의한 잠재적 위해성과 과거 수십 년 동안 사용되었기 때문에 현재도 많은 관심을 가지고 있어 스톡홀름 협약에서도 15종을 지정하고 있다. OCPs 환경오염에 효과적으로 대응하기 위해서는 오염원에서 대기의 장거리 이동에 의하여 유입되는 것인지, 아니면 과거의 사용에 의한 잔류인지 등에 대한 환경 중 이동 특성에 대한 연구 (Tiruponitiura *et al.*, 2003), 특히, 과거에 사용한 OCPs가 농경지 토양으로부터 재취발에 의한 지역 대기로의 유입과 아직도 OCPs를 사용하고 있는 일부 국가로부터 장거리이동에 의한 유입을 구별할 수 있는 연구가 필요하다(Kurt-Karakus *et al.*, 2005). 환경 중 오염물질의 동태를 해석할 수 있는 다양한 방법이 있으나, 키랄분석법은 키랄 화합물의 거울상이성질체 비율(enantiomer fractions, EFs)을 이용하여 발생원 및 경로를 확인할 수 있는 매우 효과적인 방법으로 알려져 있

\*교신저자(Corresponding author),  
Phone: +82-42-821-6735; Fax:+82-42-822-5781;  
E-mail: kslee@cnu.ac.kr

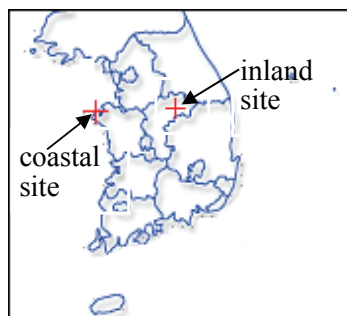
다(Vetter and Schurig, 1997; Wiberg *et al.*, 2001). 스톡홀름 협약에서 채택된 POPs 중 OCPs 4종 DDT, chlordane, heptachlor(HEPT), toxaphene과 분해산물 3종 1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)-ethane (DDD), oxychlordane (OXY), heptachlor epoxide (HEPX) 등이 키랄 화합물이므로 키랄분석법은 이들의 환경 매체간 이동과 오염원 추적 연구에 유용하게 활용될 수 있다.

현재 국내 대기 환경 중의 OCPs 잔류농도는 많은 논문에서 보고되었으나(Lee, 1982; Haglund *et al.*, 1996; Choi *et al.*, 1987; Jung *et al.*, 2001; Yeo *et al.*, 2004) 키랄 OCPs의 EFs를 측정하는 연구는 찾아보기 어려우며, 세계적으로도 매우 제한적인 연구가 이루어져 왔다.(Finizio *et al.*, 1998; Wiberg *et al.*, 2001).

본 연구에서는 환경 중에 극미량이 잔류하여 농도 및 EFs 측정이 어려운 POPs 중 키랄 OCPs인 *o,p'*-DDT, *cis*-chlordane (CC), *trans*-chlordane (TC), MC-5 및 HEPT와 *o,p'*-DDT, CC와 TC 및 HEPT의 키랄 분해산물인 *o,p'*-DDD, OXY, HEPX의 우리나라 대기환경 중 분포현황을 파악하기 위하여 잔류 농도와 EFs를 1 pg 이하의 감도를 가진 키랄컬럼을 장착한 고분해능기체크로마토그래프 (high resolution gas chromatograph, HRGC)/고분해능질량분석기 (high resolution mass spectrometer, HRMS)로 측정하였다.

## 재료 및 방법

### 표준물질



Coastal site

-Latitude : N 36 44 03.661  
-Longitude : E 126 08 05.381  
-Sea level : 12

Inland site

-Latitude : N 36 43 41.407  
-Longitude : E 127 48 35.066  
-Sea level : 172m

Fig. 1. Location of air sampling site.

키랄 POPs의 정량분석 및 EFs 측정을 위하여 사용한 키랄 POPs 검정곡선용 표준물질 (calibration standards)과 정제용 표준물질 (clean-up spike standards)은 Cambridge Isotope Laboratories에서 제조한 CIL-ES-5341과 CIL-ES-5342를 구입하여 사용하였다. 실린지침가용 표준물질은 Cambridge Isotope Laboratories에서 제조한  $^{13}\text{C}$ 로 치환된 3 가지 PCB 동질체인  $^{13}\text{C}$ -2,4,4'-trichlorobiphenyl (PCB 28),  $^{13}\text{C}$ -2,3,3',5,5'-pentachloro-biphenyl (PCB 111),  $^{13}\text{C}$ -2,2',3,3',5,5',6-heptachloro-biphenyl (PCB 178)를 구입하여 혼합용액을 제조하여 사용하였다.

### 대기시료 채취

국내 대기 중 OCPs의 잔류농도와 EFs를 측정하고 중국으로부터의 장거리 대기 이동에 의한 영향을 파악하고자 서해안 지역 1개 지점과 중부내륙 지역 1개 지점을 시료채취 지점으로 선정하였다(Table 1, Fig. 1).

Table 1. Sampling sites and volumes of ambient air

Sampling site	Sampling date	Sampling volumes ( $\text{m}^3$ )	
Coastal site	A-P-1	2007. 03. 27	1000
	A-P-2	2007. 03. 28	1000
	A-P-3	2007. 03. 29	1000
	A-P-4	2007. 03. 30	1000
Inland site	A-G-1	2007. 03. 15	1000
	A-G-2	2007. 03. 16	1000
	A-G-3	2007. 03. 17	1000

대기시료 채취는 환경부 잔류성유기오염물질공정시험기준 (ES 10900.1b, 2011)에 따라 하이볼륨에어샘플러 (Sibata Ltd. model 700F)를 사용하여 해안지점과 내륙지점에서 각각 24시간 씩 4회 (4일), 3회 (3일) 시료를 채취하였다. 회수율을 측정하기 위하여, 시료채취 전에 분석대상 물질이 2~4 ng 첨가되도록 정제용 표준물질인  $^{13}\text{C}$ -OCPs(CIL, ES-5342)를 첨가하였다.

### 전처리 및 정제

대기시료에 대한 추출, 정제, 농축 등 전처리는 환경부 잔류성유기오염물질공정시험기준(ES 10900.1b, 2011)에 따라 회수율을 구하기 위하여  $^{13}\text{C}$ 으로 치환된 정제용 표준물질 (clean-up spike standards, CIL-ES-5342) 200  $\mu\text{L}$ 를 QFF에 첨가한 다음 속슬렛으로 16-24시간 추출하였고, 농축 후 플로리실 컬럼과 알루미늄 컬럼으로 정제하였다.

### 기기분석

대기 중 키랄 OCPs의 잔류 농도를 측정하기 위하여 속슬렛 추출 후 플로리실, 알루미늄 컬럼으로 정제한 시료는 HRGC (HP6890)/HRMS (Autospec Ultima Premier)를 사용하

여 정량분석 하였다. 환경매질 중 잔류농도를 측정하기 위하여 OCPs인 HEPT, CC, TC, o,p'-DDT, p,p'-DDT와 분해 산물인 HEPX, OXY, o,p'-DDD, p,p'-DDD를 정량분석하였으며, bleeding이 작은 DB5-MS 컬럼 (30m × 0.25mm I.D. × 0.25µm film)을 사용한 기기분석 조건은 Table 2와 같다.

동위원소희석법으로 정량하기 위하여 검정곡선용 표준물질 (native)과 <sup>13</sup>C 동위원소 표지 정제용 표준물질의 정량 및 확인 (confirmation)을 위한 선택이온질량은 Table 3, 4와 같다.

**Table 2. Condition of quantitative analysis of OCPs using HRGC/HRMS**

GC condition		MS condition	
▷ Injector temp.	260°C	SIM(4 function)	
▷ Injector mode	splitless	▷ MS mode	Magnet Switching)
▷ Flow rate	1.2 mL/min (He 99.999%)	▷ Resolution	>10,000
▷ Column (DB5-MS)	30m × 0.25mm I.D. × 0.25µm film	▷ Interface	260°C
▷ Oven Temp	80°C (5 min) → 20°C/min → 180°C → 2.5°C/min → 280°C (5 min)	▷ Ion source	280°C
		▷ Ion energy	36 eV
		▷ Accelerating voltage	8 kV

**Table 3. Quantitation/confirmation <sup>13</sup>C labelled ions monitored by HRMS**

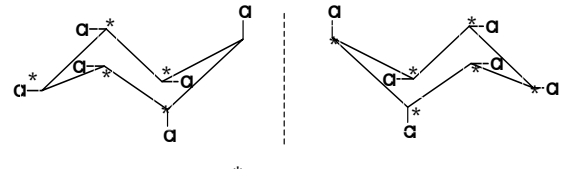
POPs(native)	Quantitation ion	Confirmation ion	Ratio
HEPT	276.8269	278.8240	100:80
HEPX	362.8778	364.8748	126:100
OXY	396.8388	398.8358	103:100
TC, CC	382.8595	384.8566	100:96.3
o,p'-DDD, o,p'-DDT	247.0484	249.0454	157:100, 100:65

**Table 4. Quantitation/confirmation native ions monitored by HRMS**

POPs(native)	Quantitation ion	Confirmation ion	Ratio
HEPT	271.8102	273.8072	100:80
HEPX	352.8442	354.8413	126:100
OXY	386.8052	388.8023	103:100
TC, CC	372.8260	374.8230	100:96.3
o,p'-DDD, o,p'-DDT	235.0081	237.0058	157:100, 100:65

**키랄 OCPs 분석**

탄소에 모두 다른 4개의 치환기가 결합되어 있을 때 비대칭탄소 또는 키랄중심 (chiral center)이라 하고, 분자에 비대칭탄소가 있으며 거울상이성질체가 존재하는 화합물을 키랄성 (chiral) 화합물(Fig. 2)이라 하는데, 본 연구에서는 대기 중 7개 키랄 OCPs 및 대사산물의 (+), (-) 거울상이성질체를 분리하기 위하여 CSP(chiral stationary phase)을 가지고 있는 BGB-172 GC 컬럼과 β-DEX 120을 사용하였으며 분석조건은 table 5와 같다.



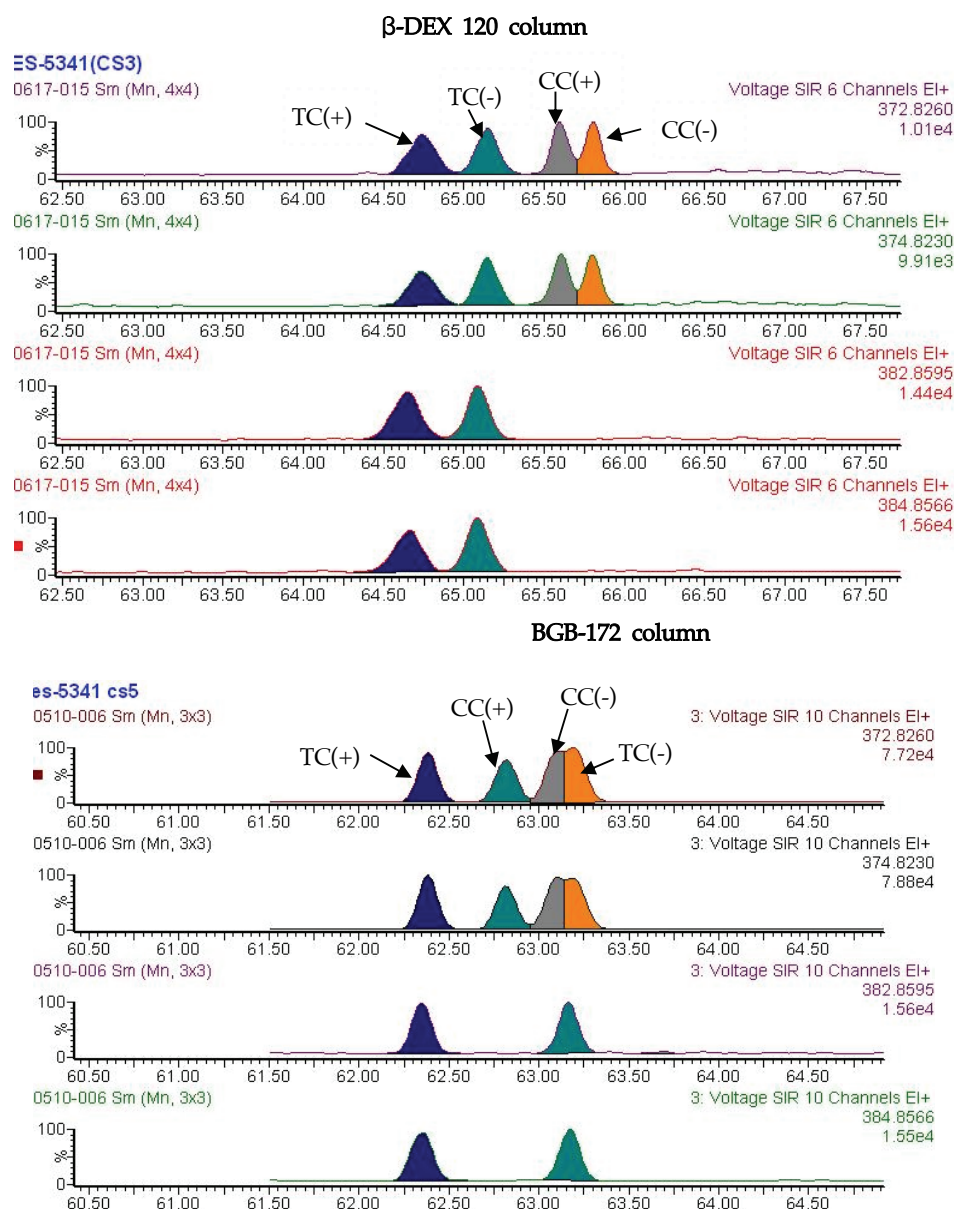
chiral ( \* : chiral center)  
 (+) enantiomers of α-HCH (-) enantiomers of α-HCH  
C6H6Cl6 C6H6Cl6

**Fig. 2. Chemical structures of some hexachlorocyclohexane isomers.**

BGB-172 컬럼 (BGB Analytik AG, Lettenstrasse 97, CH8134 Adliswil, Switzerland)은 20% tert-butyl-dimethylsilyl-β-cyclodextrin을 BGB-15 (15% phenyl/85% methylpolysiloxane) 고정상에 녹여서 제조하며, 키랄 OCPs 중 o,p'-DDT, o,p'-DDD, HEPT, OXY, HEPX 5개 항목의 거울상이성질체를 완전히 분리하였다. TC과 CC은 BGB-172 컬럼을 사용시 (+)TC > (+)CC > (-)CC > (-)TC 순서로 용리(elution)되나 (-)CC와 (-)TC를 완전히 분리할 수 없었기 때문에 20% permethylated β-cyclodextrin이 35% phenyl/65% dimethyl siloxane (Supelco)이 혼합되어 있는 CSP를 사용하는 β-DEX 120 컬럼(Supelco)으로 CC, TC 및 MC-5를 Fig. 3과 같이 재분리 하였다(Andi *et al.*, 2000; Leone *et al.*, 2001; Wiberg *et al.*, 2001; Kurt-Karakus *et al.*, 2005). 두 종류의 키랄 컬럼을 사용하여 키랄 OCPs의 거울상이성질체를 완전히 분리한 다음 GC 크로마토그램 상에서 (+)와 (-) 거울상이성질체의 면적을 구하여 개별 키랄 OCPs의 EFs를 구하였다.

Table 5. Condition of chiral compounds analysis of OCPs using HRGC/HRMS

GC condition		MS condition	
▷ Injektor temp.	250°C	▷ MS mode	SIM (4 function Magnet Switching)
▷ Injektor mode	splitless	▷ Resolution	>10,000
▷ Flow rate	1.2 mL/min(He 99.999%)	▷ Interface	240°C
▷ Column (BGB-172 and $\beta$ -DEX 120)	30m $\times$ 0.25mm I.D. $\times$ 0.25 $\mu$ m film	▷ Ion source	250°C
▷ Oven Temp		▷ Ion energy	36 eV
• BGB-172	90°C(1 min) $\rightarrow$ 20°C/min $\rightarrow$ 160°C $\rightarrow$ 2°C/min $\rightarrow$ 180°C(41 min) $\rightarrow$ 25°C/min $\rightarrow$ 225°C(23min)	▷ Accelerating voltage	8 kV
• $\beta$ -DEX 120	90°C(1min) $\rightarrow$ 15°C/min $\rightarrow$ 140°C $\rightarrow$ 1°C/min $\rightarrow$ 190°C(10min) $\rightarrow$ 20°C/min $\rightarrow$ 230°C(10min)		

Fig. 3. Chromatogram of trans-chlordane and cis-chlordane by chiral column (up :  $\beta$ -DEX 120, down : BGB-172).

QA/QC

환경부 잔류성유기오염물질공정시험기준(ES 10900.1b, 2011)에 따라 정량 분석 결과의 QA/QC는 회수율 40~120%, 동위원소 존재의 비율이 이론값의 ±15% 범위 내 있는 값만 허용하였다.

키랄 OCPs의 거울상이성질체를 키랄 GC 모세관컬럼으로 분리하여 정확도와 정밀도가 높은 EFs를 측정하기 위하여 가장 중요한 사항은 피크의 확인과 피크 면적 측정이다. EFs 값 측정의 QA (quality assurance)/QC (quality control)를 위하여 두 종류의 컬럼 BGB-172와 β-DEX 120으로 각각 7가지 키랄 OCPs 및 분해산물과 TC과 CC의 라세미 표준물질을 7번 측정하였다.

결과 및 고찰

유기염소계 농약의 잔류농도

우리나라 대기 중에 잔류하는 OCPs의 분포현황과 특성을 조사하고 장거리 대기 이동에 의한 영향을 살펴보기 위하여 해안지점과 농업지역인 내륙지점에서 각각 4일, 3일 동안 키랄 OCPs 및 분해산물의 잔류농도를 HRGC/HRMS로 조사한 결과는 Table 6, 7과 같았다.

해안지점의 검출 농도는 0.044 (HEPT)~2.460 (p,p'-DDT) pg/m<sup>3</sup> 범위였으며, 내륙지점의 검출 농도는 0.014 (HEPT)~1.666 (TC) pg/m<sup>3</sup> 범위였다. 이는 1999~2000년도 대기 중 OCPs의 잔류농도 측정 결과가 도심지역 서울은 1.2 (HEPT)~39 (DDT류) pg/m<sup>3</sup>, 농경지역 안성은 3.7 (CC)~62.0 (DDT류) pg/m<sup>3</sup> 범위로 보고된 것(Lee *et al.*, 2001; Yeo *et al.*, 2004)과 비교하면 매우 낮은 수준임을 알 수 있다.

해안지점의 3일 농도 평균은 0.052 (HEPT)~1.279 (p,p'-DDT) pg/m<sup>3</sup> 이었으며, 내륙지점의 4일 농도 평균은 0.027 (HEPT)~1.055 (TC) pg/m<sup>3</sup> 이었다. 조사대상 해안지점과 내륙지점에서 모두 HEPT가 가장 저농도로 검출되었으며, 해안지점에서는 p,p'-DDT, 내륙지점에서는 TC가 가장 고농도로 검출되었다.

Table 6. Concentrations of chiral OCPs in ambient air of coastal site

Sample*	HEPT	HEPX	TC	CC	OXY	o,p'-DDT	o,p'-DDD	p,p'-DDT	p,p'-DDD
(pg/m <sup>3</sup> )									
A-P-1	0.044	0.176	0.502	0.367	0.110	0.792	0.223	0.953	0.282
A-P-2**	0.062	0.317	0.906	0.593	0.257	1.150	0.358	0.935	0.347
Coastal area A-P-3	0.053	0.730	0.946	1.362	0.366	1.082	0.281	0.768	0.282
A-P-4	0.050	0.253	0.623	0.657	0.153	1.354	0.392	2.460	0.610
Average	0.052	0.369	0.744	0.745	0.222	1.095	0.314	1.279	0.380
RSD(%)	14.4	67.1	29.1	57.7	51.6	21.2	24.3	61.9	41.1

\* Sampling method : Japanese method (reference 58)  
 \*\* This sample was affected yellow sand  
 \*\*\* AVE : average, RSD : relative standard deviation

Table 7. Concentrations of chiral OCPs in ambient air of inland site

Sample*	HEPT	HEPX	TC	CC	OXY	o,p'-DDT	o,p'-DDD	p,p'-DDT	p,p'-DDD
(pg/m <sup>3</sup> )									
A-G-1	0.014	0.273	0.732	0.471	0.065	0.235	0.047	0.367	0.081
A-G-2	0.030	0.587	1.666	0.861	1.274	0.473	0.113	0.493	0.135
Inland A-G-3	0.038	0.481	0.767	0.782	0.377	0.404	0.096	0.462	0.085
AVE	0.027	0.447	1.055	0.705	0.572	0.371	0.085	0.441	0.100
RSD(%)	44.7	35.7	50.2	29.3	109.7	33.0	40.2	14.9	30.0

\* Sampling method : Japanese method (reference 58)  
 \*\* AVE : average, RSD : relative standard deviation

해안지점에서는 p,p'-DDT, o,p'-DDT, CC, TC의 순서로 높게 검출되었으며, 내륙지점에서는 TC, CC, OXY, HEPX의 순서로 높게 검출되었다. 특히 o,p'-DDT, o,p'-DDD, p,p'-DDT, p,p'-DDD는 전부 해안지점에서 내륙지점보다 평균 2.9~3.8배 높게 검출되었으며, OXY, TC, HEPX는 내륙지점에서 해안지점보다 평균 1.2~2.6배 높게 검출되었다(Fig. 4). 해안지점과 농업지역인 내륙지점의 대기 중 평균 잔류농도를 비교하면 OXY, TC, HEPX의 농도가 농업지역인 내륙지점에서 높게 검출된 것은 예측 가능한 결과이다. 그러나, DDT류의 농도가 농경지역인 내륙지점보다 해안지점에서 훨씬 높게 나타난 것은 예상과 다른 결과이며 이는 해안지점이 서해안에 위치하고 있어서 계절 분석 결과 중국의 대기가 우리나라 서해로 이동해 오는 사실과 관련하여 현재에도 DDT로 오염되어 있는 디코폴 타입 DDT를 사용하는 중국의 영향 때문으로 판단할 수 있다(Qiu *et al.*, 2005; Jun *et al.*, 2006).

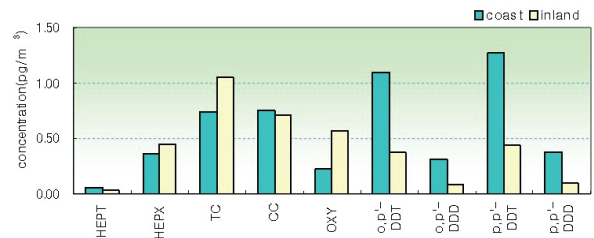


Fig. 4. Concentration of ambient air of coastal and inland sites.

대기 중에 잔류하는 OCPs의 오염원을 파악하기 위하여 조사대상 OCPs과 분해산물의 평균 검출농도를 비교하면(Yeo *et al.*, 2004; Shen *et al.*, 2005) HEPT와 HEPX의 경우, HEPT의 농도는 해안지점에서 0.052 pg/m<sup>3</sup>, 내륙지점에서 0.027 pg/m<sup>3</sup>으로 내륙보다 해안지점에서 높게 조사된 반면, HEPX는 해안지점에서 0.369 pg/m<sup>3</sup>, 내륙지점에서 0.447 pg/m<sup>3</sup>으로 내륙지점에서 높게 조사되었다. 해안지점에서 HEPX의 농도는 HEPT보다 7.1배 높게 검출되었으며 HEPT의 %RSD는 14.4%, HEPX의 %RSD는 67.1%로 HEPX의 농도 변화가 크게 나타났다. 내륙지점에서 HEPX의 농도는 HEPT의 16.5배 높게 검출되었으며 HEPT의 %RSD는 44.7%, HEPX의 %RSD 35.7%로 두 항목 모두 농도 변화

에 큰 차이가 없었다. HEPT는 광분해와 같은 비키랄 과정이나 미생물에 의한 키랄 과정을 거쳐 더 안정한 HEPX로 빠르게 분해되어 환경 중에 오랫동안 잔류하는 것으로 알려져 있다(Harner *et al.*, 1999; Wiberg, 2001; Shen *et al.*, 2005). HEPT와 HEPX의 대기 중 농도가 해안가에서는 HEPT가 내륙에서는 분해산물인 HEPX가 더 높게 나타났는데, 이는 내륙 토양 중의 HEPX가 휘발이나 대기에 영향을 주고 있다는 것을 시사하고 있다(Harner *et al.*, 1999; Shen *et al.*, 2005). 그러나, 보다 명확한 판단을 위해서는 HEPX 자체가 장거리 이동되어 국지적으로 대기의 잔류농도에 영향을 줄 수도 있기 때문에 대기와 토양 간의 플러그시뮬 분율을 계산하는 연구 등의 추가 연구가 필요하다고 본다. TC, CC, OXY의 검출농도 평균을 살펴보면 CC과 TC의 농도는 해안지점에서 각각 0.745 pg/m<sup>3</sup>, 0.744 pg/m<sup>3</sup>, 내륙지점에서 각각 0.705 pg/m<sup>3</sup>, 1.055 pg/m<sup>3</sup> 으로 TC만 내륙지점에서 높게 조사되었으며, OXY은 해안지점에서 0.222 pg/m<sup>3</sup>, 내륙지점에서 0.572 pg/m<sup>3</sup>으로 내륙지점에서 높게 조사되었다. 해안지점에서 CC과 TC의 %RSD는 각각 57.7%, 29.1% 이었으며, OXY의 %RSD는 51.6% 이었다. 내륙지점의 CC과 TC의 %RSD는 각각 29.3%, 50.2% 이었으며, OXY의 %RSD는 109.7% 이었다. CC과 TC은 모두 잔류성 분해산물인 OXY으로 분해된다(Wiberg, 2001). 해안지점과 내륙지점에서 모두 모화합물인 CC과 TC의 평균 농도합이 OXY에 비하여 6.7배, 3.1배로 높게 검출되었다. 이는 우리나라 대기 중 CC과 TC 그리고 OXY은 과거 오염에 의하여 오염된 토양에서 휘발되어 대기로 부하되는 양보다는 현재 사용에 의한 오염이 영향을 주고 있음을 나타내고 있다. DDT는 독성이 더 크고 안정한 DDD로 미생물에 의하여 분해된다(Harner *et al.*, 1999). 우리나라 대기 중 모화합물인 DDT와 분해산물인 DDD의 농도를 비교해보면 해안지점과 내륙 지점에서 모두 모화합물의 농도가 높은 것으로 나타나 우리나라 대기 중에 잔류하는 DDT류의 오염원 또한 최근에 사용된 DDT에 의한 것임을 암시하고 있다.

**키랄 유기염소계 농약의 거울상이성질체 비율**

대기 중 키랄 OCPs의 EFs 및 분포 현황을 파악하기 위하여 조사대상인 해안지점(4일)과 내륙지점(3일)의 대기 중 HEPT 등 8종의 키랄 OCPs 및 분해 산물에 대한 EFs를 측정하였으며 그 결과는 Table 8, 9와 같다. 기존의 연구결과에 따르면, 생물학적 과정의 영향을 받지 않은 키랄 오염물질은 라세미 혼합물로 존재하며 EFs는 0.5에 근접하지만, 미생물 분해와 같은 생물학적 과정에 노출되면 키랄 오염물질은 선택적 분해가 진행된다. (-) 거울상이성질체가 선택적으로 제거되면 (+) 거울상이성질체가 축적되어 EFs > 0.5를 나타내며, (+) 거울상이성질체가 선택적으로 제거되어 (-) 거울상이성질체가 축적되면 EFs < 0.5를 나타내는 것으로 알려져 있다(Finizio *et al.*, 1998; Harner *et al.*, 2000; Bidleman *et al.*, 1999; Hung *et al.*, 2002). 해안지점의 대기 중 항목별 평균 EFs는 TC, CC, MC-5의 3가지 키랄 클로르단류는 0.5

이하, HEPX, OXY은 0.5 이상으로 나타났다. 내륙지점의 경우 항목별 평균 EFs는 TC, CC, MC-5의 3가지 키랄 클로르단류는 0.5 이하, HEPX, OXY은 0.5 이상으로 해안 지점과 유사하였으나, o,p'-DDT와 o,p'-DDD는 각각 해안지점은 0.50, 0.51, 내륙지방은 0.53, 0.62로 나타나 o,p'-DDD는 지점 간에 큰 차이가 있었으며, 해안지점의 EFs가 훨씬 낮게 나타나 이는 두 지점의 오염원이 서로 상이함을 나타내며 시료 채취기간 동안 발생한 황사의 영향으로 추정된다.

미국, 북극 등 다른 지역의 대기 중 키랄 OCPs의 EFs는 지역에 따라 큰 차이가 있으나 일반적으로 HEPX의 경우 EFs가 0.5 보다 크고 키랄 OCPs이나 분해산물 중 가장 큰 값을 나타내며(Aigner *et al.*, 1998; Hites, 1998; Bidleman *et al.*, 2002; Shen *et al.*, 2005), TC은 0.5 보다 작으며, CC은 0.5 보다 큰 값으로 보고되고 있다. 따라서, 우리나라 대기 중 EFs 값도 유사한 경향을 보이고 있으나 CC은 0.5보다 낮은 값으로 다른 경향을 보여 주었다. 이러한 결과는 OCPs은 주로 장거리 대기 이동이나 오염된 토양에서 거울상 선택적으로 분해된 다음 휘발되어 대기로 유입되기 때문에 지역적 차이를 반영하는 것으로 판단된다.

대기 중 OCPs의 잔류 농도 분석결과 Table 8, 9에서 보는 바와 같이 HEPT의 잔류농도가 0.014~0.062 pg/m<sup>3</sup>로 매우 낮아서 (+), (-) 거울상이성질체를 분리 할 수 없었기에 EF 값을 구할 수 없었다.

**Table 8. EF of chiral OCPs in ambient air of coastal site**

Sample	HEPT	HEPX	TC	CC	MC-5	OXY	o,p'-DDT	o,p'-DDD
A-P-1	-	0.74	0.50	0.46	0.48	0.50	0.51	0.51
A-P-2*	-	0.69	0.48	0.48	0.49	0.58	0.50	0.51
A-P-3	-	0.71	0.47	0.40	0.52	0.55	0.50	0.50
A-P-4	-	0.70	0.49	0.46	0.46	0.54	-	0.51
AVE	-	0.71	0.48	0.45	0.49	0.54	0.50	0.51
SD	-	0.02	0.01	0.04	0.02	0.03	0.01	0.00

\* This Sample was affected by yellow sand AVE : average, SD : standard deviation

**Table 9. EF of chiral OCPs in ambient air of inland site**

Sample	HEPT	HEPX	TC	CC	MC-5	OXY	o,p'-DDT	o,p'-DDD
A-G-1	-	-	0.50	0.49	0.48	-	-	-
A-G-2	-	0.74	0.48	0.46	0.50	0.63	0.57	0.62
A-G-3	-	0.71	0.46	0.49	0.49	0.56	0.50	-
AVE	-	0.73	0.48	0.48	0.49	0.60	0.53	0.62
SD	-	0.02	0.02	0.02	0.01	0.05	0.05	

\* AVE : average, SD : standard deviation

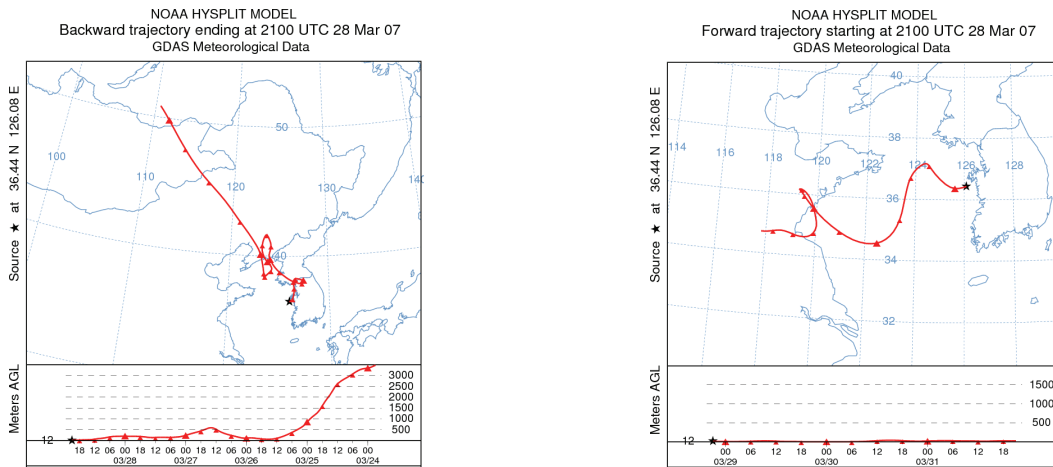
이는 대기 중 HEPT는 빠르게 광분해되어(Aigner *et al.*, 1998; Shen *et al.*, 2005) 주된 광분해 산물은 포토헤타클로

르를 생성하며 일부 HEPT로 분해된다(Wiberg, 2001). 그러므로, 대기 중 HEPX의 EFs가 0.5 보다 큰 것은 대기 중 HEPX는 HEPT의 광분해가 아닌 토양이나 수질 중의 HEPX가 미생물에 의하여 거울상선택적으로 분해된 다음 대기 중으로 휘발되어 유입되는 것으로 볼 수 있다(Aigner *et al.*, 1998; Shen *et al.*, 2005).

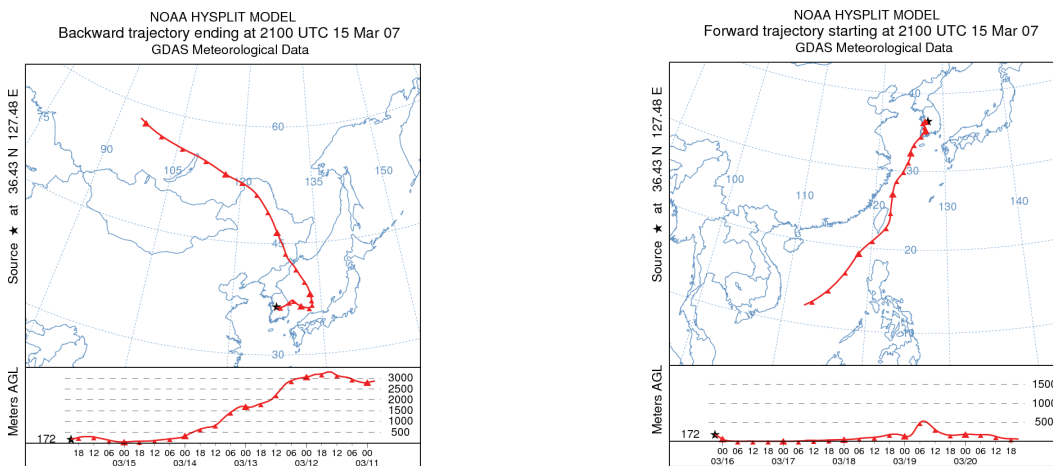
**황사 발생시 Air Mass의 궤적 분석**

동아시아 9개국이 참여하는 POPs 모니터링 사업에서 POPs의 장거리 이동 경로를 추적하고자 METEX 프로그램 중 3D-wind model과 NCEP 재분석 데이터를 이용하여 시료채취 시기의 대기에 영향을 준 기단 (air mass)의 이동 궤적(trajectory)을 분석한 결과 Fig. 5, 6과 같이 해안지점과 내륙지점의 시료채취 시기에 우리나라는 대부분 중국 지역에서 이동해온 기단의 영향을 받고 있다. 해안지점의 시료 채취 시기에는 Fig. 5와 같이 중국과 몽고의 사막 지역에서부터 발

원한 Air Mass와 함께 황사가 이동해왔으며, 내륙지점의 시료채취 시기에는 Fig. 6과 같이 중국과 몽고를 거쳐 동해 상공을 통과하는 궤적을 보여 주고 있다. 즉, 시료채취 일자에 따라 우리나라에 영향을 준 발생원이 다르지만 우리나라는 중국, 몽고, 북한과 같이 최근에도 OCPs를 사용할 가능성이 있는 국가들의 상공을 거쳐 장거리 이동한 대기의 영향을 받고 있는 것으로 나타났다. HEPT는 사용이 중단되었고, 클로르단은 중국 일부지역에서 흰개미 방제를 위하여 불법으로 아직도 사용되고 있으며 DDT는 dicofol 타입으로 계속 사용하고 있다.(Qiu *et al.*, 2005; Jun *et al.*, 2006). 따라서, 우리나라에서 DDT류는 과거사용에 따른 토양의 잔류 농도는 사용 금지된 기간이 30년 이상 지났기 때문에 ppb 이하의 극미량이 잔류하고 있는데 비하여, 대기 중 잔류 농도가 해안가 지점에서 최고 2.5 pg/m<sup>3</sup>수준까지 검출되는 것은 현재 사용하고 있는 지역 대기가 장거리 이동함에 따라 직접적인 영향을 미친 것으로 추정된다.



Back trajectory mode : Simulation period (21 Mar. to 28 Mar.) Forward trajectory mode : Simulation period (28 Mar. to 4 Apr.)  
**Fig. 5. Trajectory analysis of ambient air collected at coastal site.**



Back trajectory mode : Simulation period (8 Mar. to 15 Mar.) Forward trajectory mode : Simulation period (15 Mar. to 22 Mar.)  
**Fig. 6. Trajectory analysis of ambient air collected at inland site.**

## 결론

국내 OCPs의 잔류농도 및 EFs의 분포 현황을 파악하기 위하여 해안지점과 내륙지점의 대기 중에 잔류하는 키랄 OCPs 및 분해산물인 HEPT, TC, CC, MC-5, o,p'-DDT, HEPX, OXY, o,p'-DDD 와 비키랄 OCPs p,p'-DDT, 4,4'-DDD의 잔류 농도 및 EFs을 비키랄 컬럼과 키랄 컬럼을 사용한 HRGC/HRMS (분해능>10,000)로 측정된 결과, 대기 중 OCPs의 잔류농도는 해안지점에서는 DDT류, 내륙지점에서는 HEPX와 클로르단류의 농도가 높았다. 대기 중 키랄 OCPs의 EFs는 2 지점 모두 HEPX의 평균 EFs이 가장 높은 것으로 조사되었으며 클로르단류를 제외하면 EFs이 전부 0.5 이상으로 (-) 거울상이성질체가 우선적으로 분해되는 것으로 나타났다. 우리나라 대기는 일반적으로 서쪽에 위치한 중국 대기의 영향을 받고 있는 것으로 나타난 궤적 분석 결과와 함께 대기 중 검출농도 및 EFs를 고려해 보면, 일부 OCPs는 주로 최근에 사용한 지역의 OCPs가 대기의 장거리 이동 과정을 거쳐 우리나라로 유입될 가능성을 배제할 수 없는 것으로 나타났다.

## 참고문헌

- Aigner, E.J., Leone, A.D., Falconer, R.L., 1998. Concentrations and Enantiomeric Ratios of Organochlorine Pesticides in Soils from the U.S. Corn Belt, *Environ. Sci. Technol.* 32, 1162-1168.
- Andi, D.L., Elin, M.U., Colleen, E.B., Renee, L.F., Ronald, A.H., 2000. Organochlorine pesticide concentrations and enantiomer fractions for chlordane in indoor air from the US cornbelt, *Atmos. Environ.* 34, 4131-4138.
- Bidleman, F.T., Falconer, R.L., 1999. Enantiomer ratios for apportioning two sources of chiral compounds, *Environ. Sci. Technol.* 33(13), 2299-2301.
- Bidleman, F.T., Jantunen, L.M.M., Helm, P.A., Brorstrom-Lunden, E., Junnto, S., 2002. Chlordane Enantiomers and Temporal Trends of Chlordane Isomers in Arctic Air, *Environ. Sci. Technol.* 36, 539-544.
- Bidleman, F.T., Leone, D.A., 2004. Soil-air exchange of organochlorine pesticides in the Southern United States, *Environ. Pollut.* 128, 49-57.
- Choi, J.W., Lee, K.S., Lee, J.K., No, K.B., 1987. Residue Levels of Organochlorine Pesticides on Paddy Field Soils in the Chungnam Area, *Korean J. environ. Agric.* 6, 12-21.
- Finizio, A., Bidleman, F.T., Szeto, S.Y., 1998. Emission of chiral pesticides from an agricultural soil in the Fraser Valley, british columbia, *Chemosphere* 36, 345-355.
- Haglund, P., Wiberg, K., 1996. Determination of the gas chromatographic elution sequences of the (+)-and (-)-enantiomers of stable atropisomeric PCBs on Chirasil-Dex, *J. High Resolut. Chromatogr.* 19, 373-376.
- Harner, T., Wiberg, K., Norstrom, R., 2000. Enantiomer fractions Are preferred to enantiomer ratios for describing chiral signatures in environmental Analysis, *Environ. Sci. Technol.*, 34(1), 218-220.
- Harner, T., Wideman, J.L., Jantunen, L.M.M., Bidleman, F.T., Parkhurst, W. J., 1999. Residues of organochlorine pesticides in Alabama soils, *Environ. Pollut.* 106, 323-332.
- Hites, R.A., 1998. Enantiomeric Ratios of Chlordane-Related Compounds in Air near the Great Lakes Ulrich, *Environ. Sci. Technol.* 32, 1870-1874.
- Hung, H., Halsall, C.J., Blanchard, P., Li, H.H., Fellin, P., Stern, G., Rosenberg, B., 2002. Temporal trends of organochlorine pesticides in the canadian arctic atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 36(5), 862-868.
- Jung, Y.P., Choi, M.K., Yeo, H.K., Chum, M.Y., 2001. Seasonal Variations in the Concentration of Persistent Organochlorine Pesticides in Atmosphere, *Korean J. environ. Agric.* 20, 79-85.
- Kurt-Karakus, P.B., Bidleman, T.F., Jones, K.C., 2005. Chiral Organochlorine Pesticide Signatures in Global Background Soils, *Environ. Sci. Technol.* 39, 8671-8677.
- Lee, K.T., Tanabe, S., Koh, C.H., 2001. Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Kyeonggi Bay and nearby areas, *Korea, Environ. Pollut.* 114, 207-213.
- Lee, S.R., 1982. Overall Assessment of Organochlorine Insecticide Residues in Korean Food, *Korea J. Food Sci. Technol.* 14, 82-93.
- Leone, A.D., Amato, S., Falconer, R.L., 2001. Emission of Chiral Organochlorine Pesticides from Agricultural Soils in the Cornbelt Region of the U.S., *Environ. Sci. Technol.* 35, 4592-4596.
- 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, *Sci. Total Environ.* 372, 215-224.
- Qiu, X., Zhu, T., Yao, B., Hu, J., Hu, S., 2005. Contribution of Dicofol to the Current DDT Pollution in China, *Environ. Sci. Technol.* 39, 4385-4390.
- Shen, L., Wania, F., Lei, Y.D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., Bidleman, T. F., 2005. Atmospheric Distribution and Long-Range Transport Behavior of Organochlorine Pesticides in North America, *Environ. Sci. Technol.* 39, 409-420.



- Terry F. B., Wong, F., Backe, C., Södergren, A., Brorstrom-Lunden, E., Paul A. H., and Gary A. S., 2004, Chiral signatures of chlordanes indicate changing sources to the atmosphere over the past 30 years, *Atmos. Environ.* 38, 5963-5970.
- Tiruponitiura, V.P., Rebecca, M.D., Hugh, D., 2003. Variations in  $\alpha$ -hexachlorocyclohexane enantiomer ratios in relation to microbial activity in a temperate estuary, *Environ. Sci. Technol.* 22, 1421-1427.
- Venier, M., Ronald, A.H., 2007. Chiral organochlorine pesticides in the atmosphere, *Atmospheric Environment* 41, 768-775.
- Vetter, W., Schurig, V., 1997. Enantioselective determination of chiral organochlorine compounds in biota by gas chromatography on modified cyclodextrins, *J. Chromatogr. A.* 774, 143-175.
- Wiberg, K., 2001, *Enantiospecific analysis and environmental behavior of chiral persistent organic pollutants*, Umea university, Sweden.
- Wiberg, K., Harner, T., Wideman, L.J., Bidleman, F.T., 2001. Chiral analysis of organochlorine pesticides in Alabama soils, *Chemosphere* 45, 843-848.
- Yeo, H.G., Choi, M.K., Sunwoo, Y., 2004. Seasonal variations in atmospheric concentrations of organochlorine pesticides in urban and rural areas of Korea, *Atmos. Environ.* 38, 4779-4788.