

대기 중 유기염소계 살충제의 식물(부추)에 대한 침착 특성

최민규* · 천만영†

*국립수산과학원 환경연구팀, 환경대학교 환경공학과

Deposition Characteristics of Atmospheric Organochlorine Pesticides on Plant(*Allum tuberosum*)

Minkyu Choi* and Man-Young Chun†

*Marine Environment Research Team, National Fisheries Research & Development Institute,
408-1 Sirangri, Gijang-eup, Gijang-gun, Busan, 619-902, Korea
Department of Environmental Engineering, National Hankyong University,
67-1 Suckjungdong, Anseong, Kyougido, 456-749, Korea

It was studied in this paper to investigate the deposition characteristics of atmospheric organochlorine pesticides(OCPs, heptachlor-epoxide, α/γ -chlordane, α/γ -hexachlorocyclohexane, p,p' -DDT and p,p' -DDE) on plant(*Allum tuberosum*). OCPs concentrations in ambient air and plant were measured every two weeks from July to October. It was observed that the ambient air concentrations of OCPs were increased with increasing temperature and vapor pressure of OCPs, with decreasing LogKoa of chemicals. But the deposited plant concentrations of OCPs were increased with decreasing temperature, with increasing LogKoa of compounds. OCPs was deposited in plant from air since the plant-air fugacity quotients (f_{plant}/f_{air}) of OCPs is lower than 1 in summer. However, it was known that plant is a secondary pollution source of OCPs in air since f_{plant}/f_{air} of OCPs is greater than 1 in fall. Generally the trend of f_{plant}/f_{air} were decreased with increasing LogKoa of compounds. The slope and determination coefficient (R^2) of regression line between plant-air concentration ratio[$\text{Log}(C_p/C_a)$] and $\text{Log}(Koa)$ in fall were greater than those in summer. In this study, it was revealed that the relationship between plant-air fugacity quotients (f_{plant}/f_{air}) and $\text{Log}(Koa)$, and between plant-air concentration ratio[$\text{Log}(C_p/C_a)$] and $\text{Log}(Koa)$ of OCPs was smaller than those of PCDD/Fs and PCBs which are homologue compounds.

Key words : organochlorine pesticides(OCPs), deposition, $\text{Log}(Koa)$, plant-air fugacity quotients (f_{plant}/f_{air}), plant-air concentration ratio[$\text{Log}(C_p/C_a)$]

1. 서 론

농약, 특히 유기염소계 살충제(organochlorine pesticides, OCPs)는 해충과 질병을 예방하는데 가장 효과적인 수단이므로 농산물의 생산량을 늘리기 위하여 우리나라에서도 많은 양이 사용되었다¹⁾. 그러나 OCPs는 동물과 인간에게 최기형성, 돌연변이, 암 및 생식장애 등의 질병을 야기시키므로 우리나라를 비롯한 대부분의 구미 각국에서는 60년 대 말과 70년대 초에 제조와 사용이 금지 되었지만 환경 중에서 잔류성이 크기 때문

에 아직까지 대기, 토양, 퇴적물 및 수계 등 환경매체에서 상당량이 검출되고 있다²⁻⁹⁾.

OCPs는 반휘발성 유기화합물(semivolatile organic compounds: SOCs)로 대기 중에서는 가스상과 입자상으로 존재하며 습식(rain out과 wash out) 및 건식 침착에 의하여 대기에서 토양, 식물, 수계 등의 환경매체로 침착되고, 기온이 높아지면 다시 휘발되어 대기로 유입되는 순환과정을 반복한다^{10,11)}. 특히 대기 중 OCPs를 포함한 잔류성 유기화합물(persistent organic compounds, POPs)는 친유성(lipophilic)으로 식물잎 표

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mychun@hknu.ac.kr

면에 분포하고 있는 지질(lipid)에 침착되므로 대기 중 POPs는 먹이사슬을 통하여 인체에 유입되어 축적된다. 또 이러한 특성을 이용하여 나뭇잎을 비롯한 식물은 각 지역의 대기 중 POPs 농도를 측정하는 바이오 모니터로도 이용이 가능하다. 대기 중 POPs의 인체유입 메카니즘과 바이오 모니터링에 식물을 이용하기 위해서는 대기-식물 간 침착 메카니즘을 이해하는 것이 매우 중요하므로 많은 연구자들에 의하여 이 분야의 연구가 수행되어 왔다. 그러나 대부분의 연구는 POPs 중에서도 PCDD/Fs(polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin/furans)와 PCBs(polychlorinated biphenyls)에 집중되어 있다¹²⁻²⁴⁾. 그런데 PCDD/Fs와 PCBs는 POPs 중에서도 동족체(homologue) 화합물로서 증기압(Pa)과 octanol-air partition coefficient(K_{oa}) 등 물리·화학적 특성이 분자량에 따라 거의 일정하게 변화하지만 OCPs는 동족체 화합물이 아니기 때문에 그러한 특성이 잘 나타나지 않는다^{15-17,20,25-27)}.

이 연구는 대기 중 OCPs의 먹이사슬을 통한 인체유입 메카니즘 이해와 바이오 모니터링에 활용할 목적으로 식물의 생장기간인 7월부터 10월까지 부추(*Allium tuberosum*)를 이용하여 대기-식물 간 OCPs 침착특성에 관하여 규명한 것이다.

2. 실험 및 방법

2.1. 시료 채취

본 연구에 사용된 대기 및 식물 시료는 도농복합 지역으로 과거에 OCPs 사용이 많았을 것으로 추측되는 경기도 안성시에 소재한 국립환경대학교에서 식물생장기간인 1999년 7월 20일부터 10월 26일까지 2주 간격으로 동시에 채취하였다.

대기시료는 직접 제작한 low volume PUF(polyurethane foam) plug air sampler를 이용하여 35 L/min으로 2주간 연속 채취하여 총 유량이 약 600 m³로 하였으며, 입자상(Whatman Φ47 mm glass fiber filter, GFF)과 가스상(PUF, Klaus Ziemer GmbH사, 546.5 cm)를 동시에 채취하였다. 시료 채취 후 GFF와 PUF는 같은 유리병에 넣고 알루미늄 호일로 막아 병마개로 밀봉하였으며 분석 시까지 -26°C의 냉동고에 보관하였다. OCPs의 입자상 및 가스상 농도 분율을 측정하기 위한 시료는 high volume PUF plug air sampler (General Metal Works Inc., Ohio)를 이용하여 약 48 시간 동안 채취하였으며, 시료 채취 유량은 약

600~700 m³였다.

식물시료인 부추(*Allium tuberosum*) 역시 대기 시료와 동일하게 2주 간격으로 채취하였다. 부추는 약 1 m² 나무상자를 제작하고 씨를 파종하여 재배하였으며 2주 간격으로 잘라서 시료로 사용하였다. 채취한 부추는 알루미늄 호일로 싸 후 PE 백에 넣고 밀봉한 다음 아이스박스로 실험실까지 운반하였으며, 분석 시까지 -26°C의 냉동고에 보관하였다.

본 연구에 이용된 기온자료는 국립환경대학교에 설치되어 있는 기상청의 AWS(auto weather system, <http://www.kma.go.kr/intro.html>) 자료를 이용하였다.

2.2. 전처리 및 분석방법

대기시료는 GFF와 PUF를 동시에 Soxhlet에 넣고 용매(hexane:DCM=9:1) 250 mL로 24시간 추출하였으며, 추출된 시료는 회전증발농축기를 이용하여 2~3 mL까지 농축하고 실리카 컬럼과 GPC 컬럼을 이용하여 시료 정제 및 분류(fractionation)한 후 분석하였다.

식물시료는 부추 약 10 g을 5 cm 길이로 잘라서 250 mL 갈색병에 넣고 용매(hexane:acetone=4:1) 100 mL로 초음파 추출기에서 2시간 연속 추출한 다음 깔때기에서 무수황산나트륨(anhydrous sodium sulfate, Pure Chemical Co., GR grade)으로 수분을 제거하고 플라스크로 옮겼다. 그리고 다시 용매 100 mL로 1시간 더 추출하여 추출 용매를 합한 후 회전증발농축기에서 2~3 mL까지 농축하고 산성실리카 컬럼과 GPC 컬럼을 이용하여 시료를 정제하였다.

산성실리카 컬럼(Φ 11 mm, 길이 300 mm)은 하단으로부터 산성 실리카(acidified silica, 30% w/w) 3 g, 활성 실리카(activated silica: Merck사, 70~230 mesh ASTM) 1.5 g 및 Na₂SO₄를 일정량 넣은 다음 hexane 30 mL로 충전 물질을 세척한 후 시료를 넣고 헥산 15 mL, hexane:DCM(1:1) 10 mL, DCM 35 mL로 시료를 용출시켜 회전증발농축기에서 약 1 mL까지 농축하였다.

실리카 컬럼 통과 후에도 제거되지 않은 시료 중의 방해물질을 분리하기 위하여 GPC(gel permeation chromatography) 컬럼(Φ 20 mm, 길이 300 mm)으로 다시 정제하였다. GPC 컬럼에는 Bio-Bead(S-X3, 40~80 μm, Bio-Rad사) 12 g을 충전하였으며 hexane:DCM(1:1) 140 mL를 사용하여 시료를 용출시켰는데, 처음 34 mL는 지질 등 방해물질이 포함되어 있으므로 버리고 나머지 용출액을 시료로 사용하였으며 회전증

발농축기에서 2~3 mL까지 농축하였다. 농축액을 정량적으로 micro-vial로 옮기고 keeper로서 dodecane (Sigma)을 주입하고 질소로 농축하여 최종 부피를 50 μ L로 하여 GC/MSD로 분석하였다. Table 1은 OCPs의 분석조건을 나타낸 것이다.

부추의 수분함량은 시료 약 10 g을 95°C 전기건조기에서 12시간 건조 후 무게차로 구하였으며, 유기탄소(organic carbon)의 양은 건조한 시료를 450°C 전기로에서 약 12시간 강열한 다음 전후의 무게차로 구하였다.

OCPs 표준용액은 Supelco사에서 구매한 TCL Pesticides Mix(Cat. No. 48913), α -chlordane(Cat. No. 48192), γ -chlordane(Cat. No. 48193) 및 trans-nonachlor(Cat. No. 48137)를 혼합하여 사용하였으며 internal surrogate standard는 $^{13}\text{C}_{12}$ -lindane, $^{13}\text{C}_{12}$ -DDT, $^{13}\text{C}_4$ -dieldrin, d_4 -endosulfan II(Cambridge Isotope Laboratories, Inc.)를, recovery surrogate standard는 4,4-dibromo-octafluoro-biphenyl(Supelco)를 사용하였다. 또 모든 유리기구에는 초순수로 세척하여 건조시킨 후 acetone, hexane 및 DCM으로 각각 3회 세척한 다음 사용하였다. 알루미늄 호일은 hexane으로 세척한 후 사용하였으며 PUF는 속슬렛 추출장치에서 DCM으로 24시간 세척하고 진공건조기에서 건조한 다음 유리병에 넣어 알루미늄 호일로 막고 병마개로 밀봉하여 차광된 실온에서 사용할 때까지 보관하였다. GFF는 450°C의 전기로에서 12시간 이상 강열한 다음 데시케이터에서 냉각시킨 후 알루미늄 호일로 싸서 polyethylene(PE) 백에 넣고 밀봉하여 보관하였다.

2.3. QA/QC

OCPs에 대한 GC/MSD의 검출한계는 1.1~34.5 pg/ μ L이었으며 OCPs의 calibration standard 일정량을 사용하여 전처리 과정을 거친 후 OCPs의 평균 회수율(n=6)은 68.6 ± 6.3 %(57~86%)이었다. 식물 시료는 duplicate analysis를 수행하였으며, 이때 각 성분 농도의 변위계수(coefficient of variance)는 19.5 ± 12.8 %(7.5~52.1%)이었다. 또 정량에 포함된 피크 크기는 노이즈 피크의 3배 이상인 것만 포함시켰다.

3. 결과 및 고찰

Table 2에 시료 채취기간 별로 대기 및 식물(부추) 중 OCPs 농도, 기온 및 OCPs 각 성분의 증기압(P_L), Koa(octanol-air partition coefficient) 및 분자량 등을 나타내었다.

3.1. 대기 중 OCPs의 농도

Table 2를 보면 대기 중 OCPs 농도는 기온이 높은 여름(평균 $26.1 \pm 3.3^\circ\text{C}$)이 $4.8 \sim 216.5(\text{pg}/\text{m}^3)$, 기온이 낮은 가을(평균 $18.7 \pm 3.2^\circ\text{C}$)이 $0.7 \sim 63.1(\text{pg}/\text{m}^3)$ 로 여름의 농도가 가을보다 평균 3.4배(1.7~7.1배) 더 높았다. Fig. 1(a)는 OCPs의 대기 중 농도(pg/m^3)와 증기압(Pa) 사이의 회귀직선을 나타낸 것으로 두 인자 사이에 큰 정(+)의 상관관계를 보였으며 기온이 높을수록 상관성이 크게 나타났다. Fig. 2(a)는 대기 중 OCPs 농도와 LogKoa와의 관계를 나타낸 것으로 LogKoa 값이 클수록 대기 중에서의 농도는 낮아지는 경향을 보였는데 기온이 높을수록 이러한 현상이 더 강하게 나

Table 1. GC/MSD operating parameters for OCPs analysis

GC/MSD	Shimadzu QP5050A
Column	DB-5MS capillary column 5% diphenyl & 95% dimethylpolysiloxane, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m
Injection volume	2 μ L (Split 10: 1)
Carrier gas	Helium 1.0 /min, Methane(reagent gas)
Aux temp.	250°C
Injector temp.	250°C
Temp. program	150°C for 2 min, 30°C/min to 170°C, 4°C/min to 200°C (for 5.5 min), 4°C/min to 237°C, 70°C/min to 320°C, 320°C for 4.09 min
Ionization	NCI(Negative chemical ionization)
Ion Source temp./Quadrupole temp.	250°C
Detection	SIM

타났다. 이것은 기온이 높으면 토양, 수계 및 식물잎 등 환경매체에 침착되어 있던 OCPs가 대기 중으로 휘발되기 때문이며, Koa가 커질수록 환경매체 중 유기물과 OCPs의 결합력이 커져 휘발이 어렵기 때문으로 생각된다^{10,11}).

3.2. 식물 중 OCPs의 농도

Table 2를 보면 식물(부추)에 침착된 OCPs 농도는 가을에는 274.2~3,585.8(pg/g d.w.), 여름에는 53.7~404.9(pg/g d.w.)로 가을이 여름보다 평균 9배(3.9~

31.4배) 더 높았다.

Fig. 1(b)는 OCPs의 식물 중 농도(pg/g d.w.)와 증기압(Pa) 사이의 회귀직선을 나타낸 것으로 두 인자 사이에 상관성은 나타나지 않았다. Fig. 2(b)는 식물에 침착된 OCPs 농도와 LogKoa 사이의 관계를 나타낸 것으로 여름에는 두 인자 사이에 상관성이 전혀 나타나지 않았으나 가을에는 상관성은 약하지만 LogKoa가 증가할수록 부추 중 OCPs 농도도 증가하는 경향을 보였다. 이것은 OCPs는 기온이 낮을수록 Koa 값이 커지고 증기압은 낮아져 대기 중 OCPs가 식물에 더 많은 양

Table 2. COPs concentration in ambient air and on plant.

		Air								(pg/m ³)
	Sampling date	Temp (°C)	α-HCH	γ-HCH	HEPX	γ-CHL	α-CHL	p,p'-DDE	p,p'-DDT	
Summer	20/Jul-04/Aug	26.5	318.2	87.0	33.0	6.5	4.1	55.3	33.4	
	04/Aug-17/Aug	28.4	335.6	74.2	17.0	2.4	1.8	25.9	12.1	
	31/Aug-14/Sep	24.3	137.0	58.2	51.2	14.8	12.6	71.7	58.4	
	14/Sep-28/Sep	25.0	75.3	22.5	10.8	1.2	0.6	20.4	22.0	
	Average	26.1	216.5	60.5	28.0	6.2	4.8	43.3	31.5	
	S.D	3.3	130.1	27.9	18.1	6.1	5.4	24.4	19.9	
Fall	28/Sep-12/Oct	20.4	77.8	22.9	19.5	2.3	1.0	34.2	17.2	
	12/Oct-26/Oct	16.9	48.4	10.7	8.1	0.9	0.4	15.7	12.9	
	Average	18.7	63.1	16.8	13.8	1.6	0.7	24.9	15.0	
	S.D	3.2	20.7	8.7	8.1	1.0	0.4	13.1	3.0	
Total	Average	23.6	246.4	67.6	31.8	6.6	4.8	50.7	33.7	
	S.D	4.2	244.4	64.1	26.9	7.1	5.7	40.9	26.0	

		Plant(<i>Allum tuberosum</i>)								(pg/g d.w.)
	Sampling date	Temp (°C)	α-HCH	γ-HCH	HEPX	γ-CHL	α-CHL	p,p'-DDE	p,p'-DDT	
Summer	20/Jul-04/Aug	26.5	95.9	N.D	105.3	85.3	51.6	179.1	29.1	
	04/Aug-17/Aug	28.4	178.3	N.D	229.1	121.9	91.9	366.6	20.4	
	31/Aug-14/Sep	24.3	382.2	214.9	267.8	186.1	95.7	469.3	20.4	
	14/Sep-28/Sep	25.0	354.1	N.D	233.0	174.4	79.9	604.5	387.5	
	Average	26.1	252.6	53.7	208.8	141.9	79.8	404.9	114.4	
	S.D	3.3	138.0	107.5	71.2	47.0	19.9	179.3	182.2	
Fall	28/Sep-12/Oct	20.4	1,024.2	N.D	1,162.7	723.1	387.4	3,658.4	4,147.2	
	12/Oct-26/Oct	16.9	955.1	548.4	1,028.8	676.1	240.3	3,289.9	3,024.4	
	Average	18.7	989.7	274.2	1,095.7	699.6	313.9	3,474.2	3,585.8	
	S.D	3.2	48.9	387.8	94.7	33.3	104.0	260.6	794.0	
Total	Average	23.6	498.3	127.2	504.4	327.8	157.8	1,428.0	1,271.5	
	S.D	4.2	395.9	223.5	463.3	290.6	130.4	1,595.3	1,832.9	
	Molecular weight ²⁵⁾		290.9	290.9	389.2	409.8	409.8	319.0	354.5	
	LogKoa ³¹⁾		7.61	7.85	8.29	8.87	8.92	9.68	9.82	
	vapor pressure(Pa) ²⁵⁾		0.073	0.0274	0.000347	0.00315	0.00265	0.00372	0.000135	

HEXP: Heptachlor epoxide, CHL: Chlordane, S.D: Standard Deviation, HCH: Hexachlorocyclohexane, N.D: Not Detected.

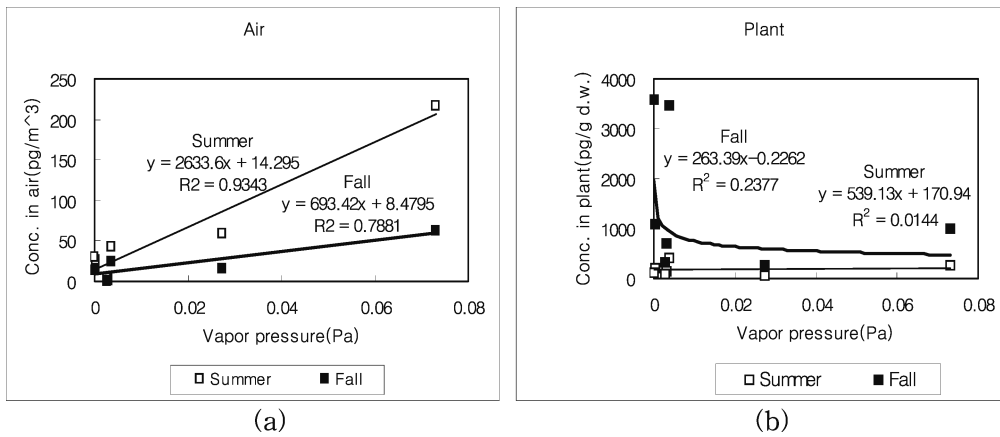


Fig. 1. Regression line between concentration in air (a) and plant (b), and vapor pressure for OCPs.

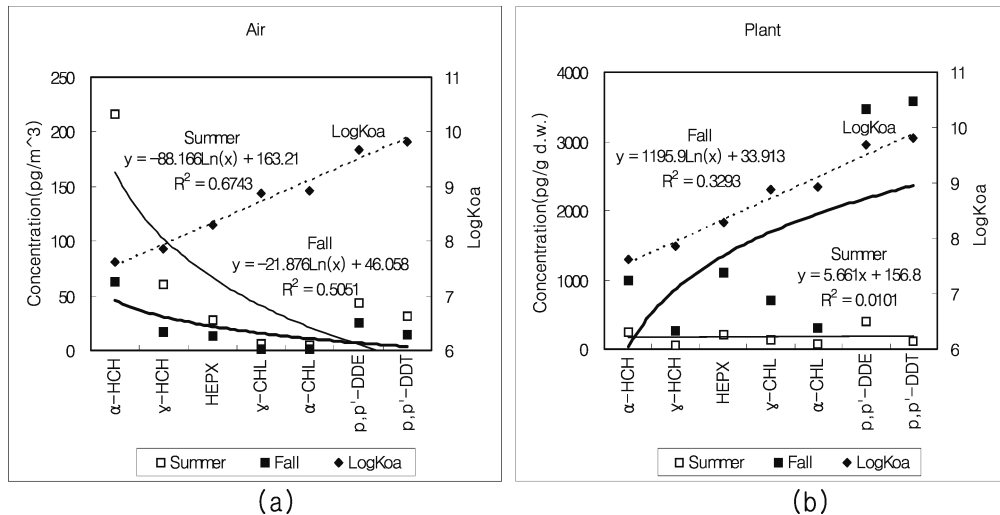


Fig. 2. OCPs seasonal concentration in ambient air (a) and on plant (b) versus LogKoa.

이 침착되기 때문으로 생각된다^{16,25}).

3.3. 대기과 식물 중 OCPs의 fugacity

Fugacity는 대기-식물, 대기-물, 대기-토양, 물-퇴적층 등 두 환경매체(matrix) 간의 평형이동을 설명하기 위하여 이용된다. 두 환경매체에 포함된 각 OCPs의 fugacity가 같으면 두 환경매체 간 OCPs는 평형에 도달하였음을 의미하지만 그렇지 않을 경우에는 fugacity가 높은 환경매체에서 낮은 환경매체로 평형이 이동된다²⁸⁻³². 환경매체에서 각 성분의 fugacity는 다음 식 (1)으로 구할 수 있다^{31,32}.

$$f = \frac{C}{zM} \quad (1)$$

여기서 C 는 환경매체에서의 OCPs 농도(g/m^3 또는 g/g), M 은 분자량(g/mol), z 는 각 성분에 대한 환경매체의 fugacity 용량($\text{mol}/\text{m}^3\text{-Pa}$)이다. 대기에 대한 fugacity 용량은 다음 식 (2)와 같다.

$$z_a = \frac{1}{RT} \quad (2)$$

여기서 R 은 기체상수($8.314 \text{ J}/\text{mol}\cdot\text{K}$), T 는 절대온도(K)이다.

식물에 대한 fugacity 용량은 식 (3)과 같다.

$$z_p = f_{oc}\rho_p K_{oc}z_w \quad (3)$$

여기서 ρ_p 는 식물의 밀도($1.0 \text{ g}/\text{cm}^3$)(여현구 등, 2002), K_{oc} 는 식물 중 유기물-물 간의 분배계수(plant organic

carbon-water partition coefficient)로 $K_{oc} = 0.51K_{ow}$, 그리고 z_w 는 물에 대한 fugacity 용량으로 $z_w = 1/H$ 이다^{25,33}).

식 (4)를 이용하여 식물과 대기에 대한 각 OCPs의 fugacity 지수(plant-air fugacity quotients, f_{plant}/f_{air})를 정리하면 다음 식 (5)와 같다²⁸).

$$\frac{K_{ow}}{H} = \frac{K_{oa}}{RT} \quad (4)$$

$$\frac{f_{plant}}{f_{air}} = \left(\frac{C_{plant}}{C_{air}} \right) \left(\frac{1}{0.41\rho_{poc}K_{oa}} \right) \quad (5)$$

식 (5)로 계산한 각 OCPs의 f_{plant}/f_{air} 값을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 기온이 높은 여름에는 모든 OCPs 성분의 f_{plant}/f_{air} 값이 1보다 작아(0.01~0.86) 대기에서 식물로 OCPs가 침착되고 기온이 낮은 가을에는 *p,p'*-DDT 및 *p,p'*-DDE를 제외한 성분의 f_{plant}/f_{air} 값이 1보다 크기 때문에(4.19~10.71) 식물에 침착된 OCPs가 대기 중 OCPs의 2차 오염원임을 알 수 있었

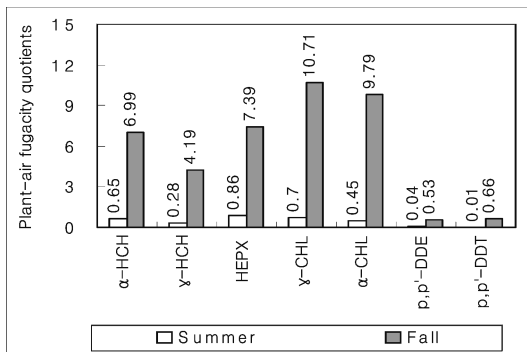


Fig. 3. Plant-air fugacity quotients for OCPs.

다. 그러나 다른 OCPs 성분과는 달리 가을에도 *p,p'*-DDE와 *p,p'*-DDT의 f_{plant}/f_{air} 값은 각각 0.53과 0.66으로 1보다 작았다. Fig. 4는 high volume PUF plug air sampler로 채취한 대기 중 OCPs의 입자상과 가스상 농도 분율을 나타낸 것으로 *p,p'*-DDE와 *p,p'*-DDT는 입자상 분율이 상당히 높았지만 나머지 성분은 대부분이 가스상으로 존재하였다. 대기 중 POPs의 식물로의 주된 침착 경로는 건식 가스상 침착이다¹²). 그러나 이 번 연구에서는 low volume(35 L/min)으로 2주간 연속 시료를 채취하였기 때문에 모델에 대입한 대기 중 OCPs 농도는 입자상과 가스상 농도를 합한 총 농도를 사용하였다. 이것에 의한 오차 때문에 가을에도 *p,p'*-DDE와 *p,p'*-DDT의 f_{plant}/f_{air} 값이 1보다 작았다고 생각된다¹³).

Fig. 5는 각 OCPs 성분의 LogKoa와 f_{plant}/f_{air} 간의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 LogKoa 값이

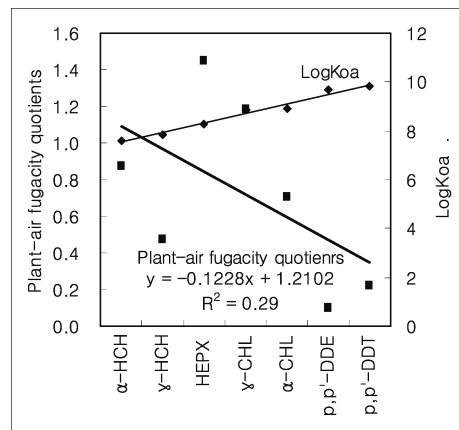


Fig. 5. Plant-air fugacity quotients vs LogKoa.

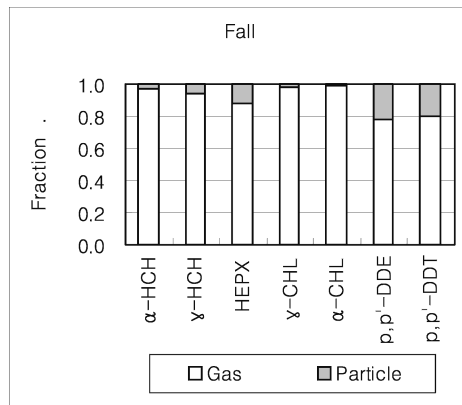
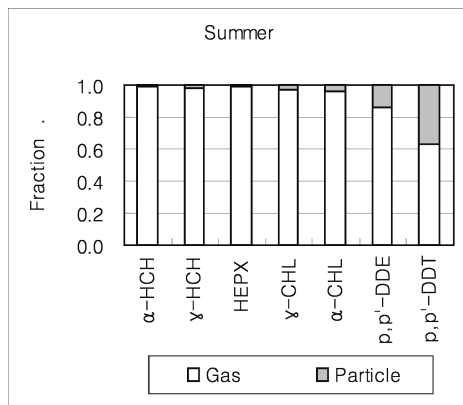


Fig. 4. Gas-particle fraction of OCPs in ambient air.

McLachlan(1996)¹³⁾이 fugacity meter를 이용하여 구한 Hexachlorobenzene, PCBs 및 PCDD/Fs에서도 같은 결론을 얻었다. 그러나 Hexachlorobenzene, PCBs 및 PCDD/Fs의 경우는 LogKoa 와 $f_{\text{plant}}/f_{\text{air}}$ 값 사이에 큰 상관성을 보였으나 OCPs 경우는 회귀직선의 결정계수가 0.29로 낮았다.

3.4. $\text{Log}(C_p/C_a)$ - LogKoa

Fig. 6은 식물 중 OCPs 농도(C_p , pg/g d. w.)로 대기 중 OCPs 농도(C_a , pg/m³)를 나눈 값[plant-air concentration ratio, $\text{Log}(C_p/C_a)$]과 LogKoa 간의 관계를 나타낸 것이다. 식물에 존재하는 지질이 octanol로 모사가 가능하고 대기와 식물 중 OCPs가 평형에 도달하였을 경우 $\text{Log}(C_p/C_a)$ 와 LogKoa 간에는 선형관계가 성립하고 회귀직선의 기울기도 1에 가까워진다^{16,17,23)}. 그러나 이 번 연구에서 여름에는 $\text{Log}(C_p/C_a)$ 와 LogKoa 간 회귀직선의 기울기가 0.3644, 가을에는 0.5508로 가을이 여름보다 기울기가 더 컸지만 1과는 차이를 보였다. 기울기가 1에 도달하지 못한 이유는 첫째, octanol이 부추의 지질과 물리·화학적 특성이 서로 달라 부추의 지질을 잘 모사하지 못하기 때문일 가능성이 있고 둘째, 대기-식물 분배는 지질 이외에 다른 인자들의 영향을 받기 때문일 수도 있으며 셋째, 식물이 대기에 노출되는 시간이 짧아서 평형에 도달할 시간이 부족했기 때문일 수도 있다. Peter *et al.*(1997)¹⁶⁾은 fugacity meter로 5 종류의 식물에 대한 $\text{Log}(C_p/C_a)$ 와 LogKoa 간의 관계에 대하여 연구하였는데 식물의 종류에 따라 기울기는 0.57~1.15였다. 이것은 식물의 종류에 따라 지질의 물리·화학적 특성이 서로 달라 octanol로 모사를 할 수 없거나 대기-식물 분배에 지질 이외의 인자가 영향을 미치고 있기 때문으로 생각된다. Gareth *et al.*(1998)¹⁸⁾이 PCBs의 $\text{Log}(C_p/C_a)$ 와 LogKoa 간의 관계에 대하여 연구하고 식물이 대기 중에 6일 이상 노출되면 $\text{Log}(C_p/C_a)$ 와 LogKoa 간 회귀직선의 기울기는 거의 일정하여 평형에 도달한다고 보고하였다. 본 연구에서는 대기와 식물의 접촉시간이 14일이었으므로 식물이 대기 중에 노출되는 시간이 부족하여 평형에 도달하지 못한 것은 아닌 것으로 생각되며, 부추 중 지질을 octanol로 충분히 모사할 수 없거나 대기-식물 분배에 지질 이외에 다른 인자들이 영향을 미쳤을 가능성이 더 큰 것으로 판단된다. Peter *et al.*¹⁶⁾은 기온이 올라 갈수록 C_a 는 증가하지만 C_p 와 Koa 값은 작아지므로 $\text{Log}(C_p/C_a)$ 와 LogKoa 사이의 회

귀직선의 기울기는 작아진다는 결과를 얻었다. 이 번 연구에서도 가을의 회귀직선의 기울기(0.5508)가 여름의 기울기(0.3644)보다 더 커서 Peter *et al.*¹⁶⁾과 동일한 결과를 얻었다.

Fig. 6에서 $\text{Log}(C_p/C_a)$ 와 LogKoa 간 회귀직선의 결정계수(R^2)는 여름이 0.3236, 가을이 0.5759로 가을이 여름보다 더 강한 선형성을 보였다. Peter *et al.*¹⁶⁾과 Gareth *et al.*¹⁷⁾은 대기-식물 분배에 대한 PCDD/Fs와 PCBs에 대하여 연구하였는데, 가을에는 $\text{Log}(C_p/C_a)$ 와 LogKoa 간 회귀직선의 결정계수가 각각 0.9 이상으로 선형성이 양호하였다. OCPs의 결정계수가 PCDD/Fs나 PCBs보다 낮은 것은 PCDD/Fs와 PCBs는 동족체(homologue) 화합물로 분자량이 증가함에 따라 증기압과 Koa를 비롯한 물리·화학적 특성이 거의 일정하게 변하지만 OCPs는 동족체 화합물이 아니기 때문에 각 성분의 물리·화학적 특성이 규칙성을 나타내지 않기 때문일 가능성이 크다.^{15,19,20,25,26,36)} 또 하나의 이유는 대기 중 POPs가 식물에 침착될 때의 주경로는 건식 가스상 침착이다¹²⁾. 그런데 대기 중 PCBs는 거의 가스상으로 존재하며^{17,34)}, Peter *et al.*¹⁶⁾의 대기-식물 분배에 대한 연구에서는 PCDD/Fs의 가스상 농도만을 계산에 이용하였다. 그러나 이 번 연구에서는 Fig. 4에 나타낸 것처럼 *p,p'*-DDE와 *p,p'*-DDT는 입상 분율이 상당히 큼에도 불구하고 대기 중 OCPs 농도에 가스상과 입상 농도를 합한 총농도가 사용되었기 때문에 발생하는 오차 때문일 가능성이 크다^{17,35)}. 특히 여름이 가을보다 결정계수가 더 낮은 것은 Fig. 2(b)에서 보듯이 식물에 침착된 OCPs 농도와 LogKoa 간 상관성이

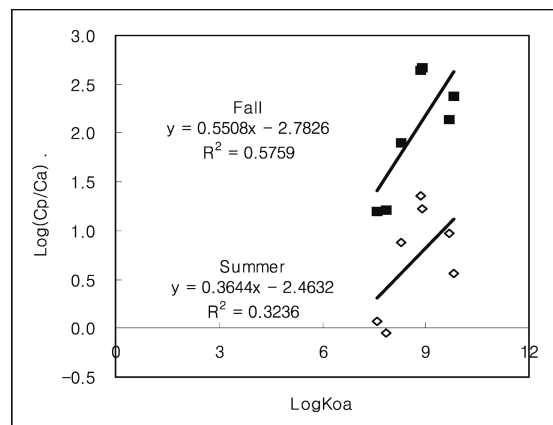


Fig. 6. Log plant-air concentration ratios [$\text{Log}(C_p/C_a)$] against Log octanol-air partition coefficients (LogKoa).

가을보다 여름에 더 낮기 때문으로 생각된다. Gareth *et al.*¹⁷⁾도 PCBs에 대한 실험에서 여름(0.6631)이 가을(0.9065)이나 겨울(0.9572)보다 결정계수 값이 더 낮다고 보고하였다.

4. 결 론

대기와 식물(부추, *Allium tuberosum*)에 침착된 유기염소계 살충제[organochlorine pesticides, OCPs (α/γ -hexachlorocyclohexane, heptachlor-epoxide, α/γ -chlordane, *p,p'*-DDT 및 *p,p'*-DDE)]의 농도를 2주 간격으로 동시에 측정·분석하여 대기 중 OCPs의 식물의 침착특성에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 사실을 알았다.

1) 대기 중 OCPs 농도는 증기압과 기온이 높을수록 농도가 높았고, LogKoa 값이 커질수록 농도가 낮았다. 그러나 식물에 침착된 OCPs 농도는 기온이 낮을수록, LogKoa가 증가할수록 농도가 높았다.

2) 기온이 높은 여름에는 plant-air fugacity quotients (f_{plant}/f_{air})가 1보다 작아 대기의 OCPs가 식물로 침착되고, 기온이 낮은 가을에는 f_{plant}/f_{air} 가 1보다 커 식물에 침착된 OCPs가 대기 중 OCPs의 2차 오염원이었으며, f_{plant}/f_{air} 는 LogKoa 값이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다.

3) Plant-air concentration ratio[$\text{Log}(C_p/C_a)$]와 LogKoa 간의 관계에서는 기온이 낮을수록 회귀직선의 기울기와 결정계수가 더 컸다.

4) OCPs는 동족체 화합물인 PCDD/Fs와 PCBs에 비하여 f_{plant}/f_{air} - LogKoa, $\text{Log}(C_p/C_a)$ - LogKoa 간의 상관성이 더 낮게 나타났다.

참고문헌

1. 한기학, 박창규, 김복영, 김재정, 이규승, 이영환, 신제성, 엄기태, 정영상, 허중수, *농업환경화학*, **1996**, 216-282, 동화기술.
2. T. Colborn, F. S. V. Saal, and A. M. Soto, *Environ. Health Perspect*, **1993**, 101(5), 378-384.
3. M.S. Wolff, P. G. Toniolo, E. W. Lee, M. Rivera and N. Dublin, *J. Nat. Cancer Inst.* **1993**, 85, 648-652.
4. T. F. Bidleman and A. D. Leone, *Environmental Pollution*, **2004**, 128, 49-57.
5. H. Nakata, Y. Hirakawa, M. Kawazoe, T. Nakabo, K. Arizono, S. L. Abe, T. Kitano, H. Shimada, I. Watanabe, W. Li and X. Ding, *Environ. Pollut.*, **2005**, 133, 415-429.
6. S. R. Rissato, M. S. Galhiane, V. F. Ximenes, R. M. B. Andrade, J. L. B. Talamoni, M. Libanio, M. V. A. Almeida, B. M. Apon and A. A. Cavalari, *Chemosphere*, **2006**, 65, 1949-1958.
7. H. B. Zhang, Y. M. Luo, Q. C. Zhao, M. H. Wong and G. L. Zhang, *Chemosphere*, **2006**, 63, 633-641.
8. 최민규, 천만영, 김태욱, 선우영, *대한환경공학회지*, **2002**, 24(6), 1091-1103.
9. 최민규, 천만영, *환경독성학회지*, **2007**, 22(2), 111-118.
10. B. Andreas, D. Mackay, M. Matthies, F. Wania and E. Webster, *Eviron. Sci. Technol.*, **2000**, 34(4), 699-703.
11. C. J. Halsall, R. Bailey, G. A. Stern, L. A. Barrie, P. Fellin, D. C. G. Muir, B. Rosenberg, F. Y. Rovinsky, E. Y. Kononov and B. Pastukhov, *Environmental Pollution*, **1998**, 102, 51-62.
12. K. Welsch-Pausch, M. S. McLachlan and G. Umlauf, *Eviron. Sci. Technol.*, **1995**, 29(4), 1090-1098.
13. M. S. McLachlan, *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, 30, 252-259.
14. M. S. McLachlan, *Chemosphere*, **1997**, 34, 1263-1276.
15. P. Komp and M. S. McLachlan, *Eviron. Sci. Technol.*, **1997**, 31(3), 886-890.
16. P. Komp and M. S. McLachlan, *Eviron. Sci. Technol.*, **1997**, 31(10), 2944-2948.
17. G. Thomas, A. J. Sweetman, W. A. Ockenden, D. Mackay and K. C. Jones, *Eviron. Sci. Technol.*, **1998**, 32(7), 936-942.
18. G. O. Thomas, K. E. C. Smith, A. J. Sweetman and K. C. Jones, *Environmental Pollution*, **1998**, 102, 119-128.
19. F. Bohme, K. Welsch-Pausch and M. S. McLachlan, *Eviron. Sci. Technol.*, **1999**, 33(11), 1805-1813.
20. G. O. Thomas, J. L. Jones and K. C. Jones, *Eviron. Sci. Technol.*, **2002**, 36(11), 2372-2378.
21. 천만영, *대한환경공학회지*, **1998**, 20(10), 1377-1383.
22. 유시균, 김태욱, 천만영, *한국환경농학회지*, **1999**, 18(2), 116-121.
23. 여현구, 최민규, 천만영, 김태욱, 선우영, *한국대기환경학회지*, **2001**, 17(5), 415-424.
24. 여현구, 최민규, 천만영, 김태욱, 선우영, *한국대기환경학회지*, **2002**, 18(4), 265-274.
25. D. Mackay, W. Y. Shiu and K. C. Ma, "Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals", Volume I, II, V, **1997**, Lewis publishers.
26. M. Shoeib and T. Harner, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **2002**, 21(5): 984-990.

27. 최민규, 천만영, *환경독성학회지*, **2007**, 22(4), 1-8.
28. I. L. McConnell, J. R. Kucklick, T. F. Bidleman, G. P. Ivanov and S. M. Chernyak, *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, 30, 2975-2983.
29. R. Duarte-Davidson, A. Sewart, R. E. Alcock, I. T. Cousins and K. C. Jones, *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, 31, 1-11.
30. M. S. McLachlan, *Chemosphere*, **1997**, 34, 1263-1276.
31. I. Cousins and K. C. Jones, *Environmental Pollution*, **1998**, 102, 105-118.
32. D. Mackay, *Multi-media Environmental Models : The Fugacity Approach*, **1991**, Lewis Publishers, Chelsea.
33. S. W. Karickhoff, *Chemosphere*, **1981**, 10, 833-849.
34. 여현구, 최민규, 천만영, 김태욱, 선우영, *한국대기환경학회지*, **2002**, 18(3), 193-204.
35. 최민규, 천만영, *한국대기환경학회지*, **2007**, 23(4), 457-465.
36. H. Xiao and F. Wania, *Atmospheric Environment*, **2003**, 37, 2867-2878.