

## Atmospheric distributions of HCHs and DDTs at background sites in South Korea

Myungsup Lee<sup>1</sup>, Jin-Yeo Byun<sup>1</sup>, Minjung Cho<sup>1</sup>, Seok Min Yu<sup>1</sup>, Yu-Ra Jang<sup>1</sup>, Wookhee Choi<sup>1</sup>,  
Jung Kwan Seo<sup>1</sup>, Sunkyoung Shin<sup>2</sup>, and In-Young Chung<sup>1</sup>, ★

<sup>1</sup>Environmental Risk Research Division, Environmental Health Research Department, National Institute  
of Environmental Research, 42, Hwangyeong-ro, Seo-gu, Incheon, 22689, Korea

<sup>2</sup>Environmental Health Research Department, National Institute of Environmental Research, 42, Hwangyeong-ro,  
Seo-gu, Incheon 22689, Korea

(Received March 12, 2025; Revised April 14, 2025; Accepted April 15, 2025)

## 국내 배경지역의 환경대기 중 HCHs 및 DDTs의 분포 특성

이명섭<sup>1</sup> · 변진여<sup>1</sup> · 조민정<sup>1</sup> · 유석민<sup>1</sup> · 장유라<sup>1</sup> · 최욱희<sup>1</sup> · 서정관<sup>1</sup> · 신선경<sup>2</sup> · 정인영<sup>1</sup>, ★

<sup>1</sup>환경위해성연구과 국립환경과학원, <sup>2</sup>환경건강연구부 국립환경과학원  
(2025. 3. 12. 접수, 2025. 4. 14. 수정, 2025. 4. 15. 승인)

**Abstract:** Hexachlorocyclohexane (HCH) and dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) in ambient air are measured monthly in two representative background sites which are less affected by direct pollution in South Korea from January 2021 to June 2023. Mean concentrations of  $\Sigma$ HCHs in ambient air were  $6.3 \pm 13.9 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$  in Jeju and  $13.9 \pm 12.5 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$  in Baengnyeong respectively and mean concentrations of  $\Sigma$ DDTs in ambient air were  $1.8 \pm 1.7 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$  in Jeju and  $3.9 \pm 3.5 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$  in Baengnyeong respectively. Even though these levels were comparable to or much lower than the values reported in background sites of many foreign countries, mean concentrations in Baengnyeong were higher than those in Jeju. The isomeric ratios of HCH and DDT in the background sites indicated that the dominant sources of the contaminants were attributed to technical HCH and technical DDT used in the past. Seasonal variations in both sites were featured by higher concentrations in summer and, in contrast, lower concentrations in winter. In addition, backward air trajectories cluster analysis was performed at two sites during the summer season, when the mean concentrations of  $\Sigma$ HCH and  $\Sigma$ DDT were the highest, to estimate the potential emissions and their potential long-range air transport.

**요약:** 헥사클로로사이클로헥세인(HCH)과 디디티(DDT)의 환경대기 중 분포 특성은 직접적인 오염원의 영향이 적은 국내의 대표적인 두 배경지점(제주 및 백령)에서 2021년 1월부터 2023년 6월까지 매월 측정되었다. 제주와 백령의 환경대기 중  $\Sigma$ HCHs 평균 농도는 각각  $6.3 \pm 13.9 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 와  $13.9 \pm 12.5 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $\Sigma$ DDTs 평균 농도는 제주  $1.8 \pm 1.7 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 와 백령  $3.9 \pm 3.5 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 로 나타났다. 이는 국외 여러 국가의 배경지점에서 보고된 값과 유사하거나 훨씬 낮은 수준으로 확인되었으나 두 지점 중에서는 백령에서

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-8498 Fax : +82-(0)32-568-2037

E-mail : ciycandy@korea.kr

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

의 농도가 더 높은 것으로 조사되었다. 배경지역에서의 HCH 및 DDT의 이성질체 조성비 분석결과 주 오염원이 과거에 사용된 상업용 HCH와 상업용 DDT에 기인한 것으로 추정된다. HCH와 DDT는 여름철에 높은 농도 분포를 보였고, 겨울철에는 낮은 농도 분포로 계절 변화에 대한 특징을 보였다. 또한,  $\Sigma$ HCHs와  $\Sigma$ DDTs의 평균 농도가 가장 높았던 여름철 시기에 두 지점에서 역궤적 기류 클러스터 분석을 수행하여 잠재적 오염원의 배출과 장거리 이동에 대한 가능성을 평가하였다.

**Key words:** hexachlorocyclohexane (HCH), dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT), spatial and seasonal distribution, atmospheric concentration, long-range atmospheric transport

## 1. 서 론

헥사클로로사이클로헥세인(hexachlorocyclohexane, HCH)은 유기염소계 살충제 중 하나로 1940년대 말부터 과일, 야채, 논, 나무 방제 등 다양한 분야에 걸쳐 광범위하게 사용되었으며, 이 외에도 기생충 제거를 위한 국소 치료제로서 처방되기도 했다.<sup>1</sup> HCH는 염소 원자들의 공간적 배열에 따라 총 8종의 입체 이성질체로 구분되는데, 주로 이성질체 혼합물( $\alpha$ -HCH: 60–70%,  $\beta$ -HCH: 5–12%,  $\gamma$ -HCH: 10–12%,  $\delta$ -HCH: 6–10%)의 형태인 technical HCH와 순수한  $\gamma$ -HCH (> 99%)인 린데인(lindane)이 뛰어난 살충 효과로 인해 대표적인 상업용 살충제로서 사용되었다. Technical HCH는 1940년대 말부터 1950년대 초까지 전세계적으로 사용되었으나, 일부 이성질체의 관능적 특성이 섭취가 불가능한 작물 재배를 야기하는 것으로 보고되었다. 이에 따라, 많은 국가에서 technical HCH의 사용이 중단되었고, 점차 여러 이성질체 중 살충 효과의 특성을 가진  $\gamma$ -HCH만을 추출한 린데인으로 대체되어 1990년대까지 사용되었다.<sup>2,3</sup> 그러나, 린데인 또한 잔류성, 생물농축성, 내분비계 장애 등 환경과 인체에 대한 피해가 입증되었고, 결과적으로 2009년에 두 형태의 이성질체( $\alpha$ -HCH 및  $\beta$ -HCH)와 함께 스톡홀름 협약 부속서 A에 등재되었다. 당시, 린데인은 머릿니, 옴 치료제로서 특정면제 되었는데 2010년대까지 캐나다, 중국, 나이지리아, 스리랑카에서 사용된 이력이 있는 것으로 보고되었다.<sup>4</sup>

세가지 주요 HCH 이성질체( $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH)는 물리적 화학적 및 독성학적 특성이 다른데  $\alpha$ -HCH는 대기중에서 장거리로 이동할 수 있는 반면,  $\beta$ -HCH는 환경적 분해와 가수분해가 더 잘되는 것으로 보고되고 있다.<sup>5</sup> 그러나  $\beta$ -HCH는 HCH 이성질체 중 가장 위험하며 비유전독성과 간접적인 유전독성 메커니즘을 통해 발암 가능성을 나타내는 것으로 조사되었다.<sup>6</sup>

한편, 디디티(dichlorodiphenyltrichloroethane, DDT)는 가장 대표적인 유기염소계 살충제로 1940년대부터 1980년대 중반까지 주로 작물의 병충해와 더불어 말라리아 및 장티푸스와 같은 곤충 매개 질병의 확산 방지를 위한 목적으로 사용되었다.<sup>7</sup> Technical DDT는 주로 4종의 이성질체 혼합물( $p,p'$ -DDT: 65–85%,  $o,p'$ -DDT: 15–21%,  $p,p'$ -DDE: ~5%,  $p,p'$ -DDD: < 5%)로 구성되어 있으며, 이 중에서도  $p,p'$ -DDT가 뛰어난 살충력을 가진 물질인 것으로 보고되었다.<sup>8</sup> 이처럼, technical DDT는 농업 및 의약 분야에서 강력한 영향력을 보였으나, 앞서 언급한 HCH와 마찬가지로 사람과 환경에 대한 심각한 독성이 제기되었고, 이에 전세계적으로 사용이 금지됨에 따라 2004년에 최초의 스톡홀름협약 일원으로써 부속서 B에 등재되었다. Technical DDT는 특정면제 조건하에 중국과 인도에서 디코폴(dicofol) 생산 공정의 중간체로 2009년까지 생산 및 사용되었으며, 현재는 만료되어 공식적으로 사용되지 않은 것으로 보고되었다.<sup>9</sup>

지난 수십 년간, 국내에서는 농작물의 생산성을 향상시키고 산림 자원의 지속 가능한 이용과 보전을 위해 가장 대표적인 화학물질로서 유기염소계 농약류(organochlorine pesticides, OCPs)가 사용되었다. OCPs는 대체적으로 1970년대부터 국내에서 사용이 금지되기 시작했으며, 이 때까지 사용된 HCH와 DDT는 각각 약 6,000톤 및 약 2,000톤에 달하는 양이 소비된 것으로 추정된다.<sup>10</sup> 대한민국 정부는 스톡홀름협약을 이행하기 위해 2007년부터 비준하여 오늘날에 이르기까지 HCH와 DDT의 근절을 위해 공식적으로 이들의 사용을 엄격하게 금지하고 지속적으로 관리해왔다. 하지만, 이러한 노력에도 불구하고 여전히 HCH와 DDT는 환경매체 및 수생태계에서 빈번하게 검출되고 있기 때문에 장기간의 모니터링, 농도 수준, 거동 특성 등 다양한 측면의 관련 연구들이 지속적으로 요구되고 있다.<sup>11–13</sup>

본 연구에서는 최근 3년간 (2021. 1 – 2023. 6) 국내 대표적인 배경지역의 환경대기를 대상으로 HCH와 DDT의 농도를 측정하고 이로부터 이들의 오염 수준과 분포 특성을 평가하여 향후 국내 적정 관리방안을 위한 기반자료로 활용하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 조사 대상 물질 및 지점 선정

본 연구에서는 4종의 HCH 이성질체( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -HCH) 및 6종의 DDT 이성질체( $o,p'$ -,  $p,p'$ -DDE,  $o,p'$ -,  $p,p'$ -DDD,  $o,p'$ -,  $p,p'$ -DDT)를 조사대상 물질로 선정함으로써, 총 10종의 대기 중 잔류성유기오염물질을 분석하였다. 조사지점에 대해서는 제주는 스톡홀름 협약에서 잔류성유기오염물질의 장거리 이동과 협약의 효과성평가를 위해 선정된 동아시아 POPs 모니터링 대표지점이며 백령은 중국 북동부와 인접한 서해 최북단 지역으로 두 지역 모두 조사대상 물질의 직접적인 오염원 영향이 적어 국내 대표 배경지역으로 선정하였다.

### 2.2. 시약 및 기구

HCH 및 DDT의 표준용액은 Cambridge Isotope Laboratories (Tewksbury, Massachusetts, USA)에서 구입하였으며, 검정곡선 표준용액의 경우에는 직접 필요한 농도로 희석 조제하여 사용하였다.

실험에 사용된 아세톤, 헥세인, 다이클로로메테인, 톨루엔은 잔류농약 분석급으로 Wako Pure Chemical Industries (Osaka, Japan)에서 구입하였고, 노네인은 Merck (Darmstadt, Germany)에서 구입하여 사용하였다. 시료 전처리에 사용된 중성 실리카겔(0.063 – 0.200 mm, 70 – 230 mesh ASTM)과 플로리실(60 – 100 mesh)은 각각 Merck (Darmstadt, Germany) 및 Thermo Fisher Scientific (Waltham, Massachusetts, USA)에서 구입하여 130 °C에서 18시간 동안 활성화하여 사용하였으며, 무수황산나트륨은 Kanto Chemical (Tokyo, Japan)에서 구입하여 200 °C에서 24시간 동안 수분을 제거하고 사용하였다.

환경대기 시료채취에 사용된 폴리우레탄폼(polyurethane foam, PUF, 84 mm diameter × 50 mm height)과 활성탄 수지 펠트(activated carbon felt, ACF, 84 mm)는 Sibata Scientific Technology (Saitama, Japan)에서 구입하였고, 석영 섬유필터(quartz fiber filter, QFF, 203 × 254 mm)는 Whatman (Buckinghamshire, UK)에서 구입

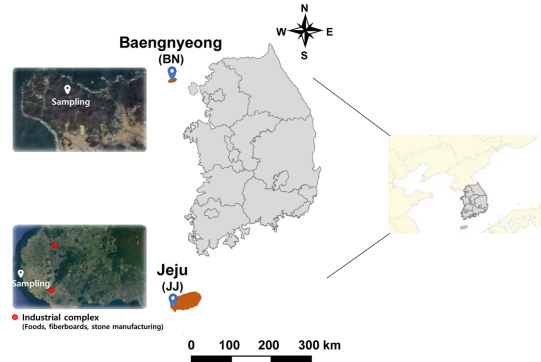


Fig. 1. Geographic map of the sampling sites. Red circles indicate representative industrial areas around the sites.

하여 사용하였다.

### 2.3. 실험 방법

#### 2.3.1. 시료채취

시료채취에 앞서 PUF와 ACF는 속슬레 추출장치를 이용하여 아세톤/헥세인(1:1, v/v) 혼합용액으로 16시간 이상 세척한 후에 감압 건조하여 사용하였으며, QFF는 600 °C에서 5시간 가열하여 잔류 유기물을 제거한 후 사용하였다.

국내 배경지역의 환경대기 중 HCH 및 DDT의 농도 수준 측정과 오염원 추정을 위해 Fig. 1과 같이 제주 (고산 동아시아 POPs 모니터링 슈퍼사이트) 및 백령 (중국 북동부와 인접한 서해 최북단 지역)의 2지점을 선정하여 모니터링을 수행하였다. 시료채취는 잔류성 유기오염물질 공정시험기준(ES 10100.a, 2018)에 준하여 수행되었으며, 고용량 대기시료채취기(high volume air sampler, HV-1000F, Sibata Scientific Technology, (Saitama, Japan))를 700 L/min의 유속으로 24시간 연속으로 운용하여 3일간 채취하였다.

#### 2.3.2. 시료추출

시료의 전처리와 분석절차를 포함한 전반적인 과정은 잔류성유기오염물질 공정시험기준(ES 10900.1a, ES10900.1b)에 준하여 수행되었다. 채집된 시료(PUF, ACF, QFF)를 속슬레 추출관에 넣고 다이클로로메테인 500 mL 하에 16시간 이상 추출한 후, 무수황산나트륨으로 탈수하여 수분을 제거하였다. 추출액은 회전증발 농축기(N-1300, EYELA, Tokyo, Japan)와 질소농축기(N-EVAP 112, Organomation, Berlin, Connecticut, USA)로 농축하여 헥세인으로 용매전환하였다.

Table 1. Operating conditions and parameters for GC-HRMS

| Instrument | Parameter                      | Conditions  |
|------------|--------------------------------|---|
| GC         | Capillary column               | DB-5MS<br>60 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 μm                             |
|            | Oven temperature               | 100 °C (1 min) → 180 °C (20 °C/min)<br>→ 280 °C (2.5 °C/min, 1 min) |
|            | Carrier gas                    | Helium (99.9999%)   |
|            | Column flow                    | 1.0 mL/min  |
|            | Inlet temperature              | 260 °C  |
|            | Injection mode                 | Splitless (1 μL)  |
| HRMS       | Ionization mode                | Electron ionization (EI)  |
|            | Detection mode                 | Selected ion monitoring (SIM)                                       |
|            | Transfer line temperature      | 260 °C  |
|            | Ion source temperature         | 260 °C  |
|            | Ionization voltage and current | 35 eV, 500 μA   |
|            | Accelerating voltage           | 10 kV   |
| Resolution | > 10,000 (10 % valley)         |   |

### 2.3.3. 시료정제 및 기기분석

유리 컬럼에 무수황산나트륨(2 g), 플로리실(5 g), 중성 실리카겔(5 g), 무수황산나트륨 (2 g)을 차례대로 충전하여 컬럼을 제작하고, 헥세인 100 mL를 가하여 컬럼 내 충전제들을 활성화시켰다. 정제용 표준물질이 첨가된 추출액 1 mL를 컬럼에 주입한 후, 1분획으로 헥세인 100 mL로 용출하고 이어서 2분획으로 50 % 다이클로로메테인/헥세인(1:1, v/v) 혼합용액 120 mL로 용출하였다.<sup>14</sup> 용출액을 회전증발농축기와 질소농축기로 90 μL까지 농축하고, 실린지 표준물질을 10 μL 주입하여 최종 100 μL의 부피가 되도록 하였다. 최종 시료는 GC (gas chromatograph, 7890B, Agilent technologies, Santa Clara, California, USA)-HRMS (high resolution mass spectrometer, JMS-800D, Jeol, Tokyo, Japan)로 분석되었으며, 이에 대한 세부적인 분석 조건을 Table 1에 정리하였다.

### 2.3.4. 정도관리(QA/QC)

전반적인 실험과정을 점검하기 위해 현장 바탕시료 (field blank), 방법 바탕시료(method blank), 용매 바탕시료(solvent blank)는 시료와 동일한 절차를 거쳐 수행되었으며, 모든 바탕시료에서의 조사 대상 물질은 검출되지 않거나 무시할 만한 농도 수준을 보였다. 방법 검출한계(method detection limit, MDL)는 조사 대상 물질이 주입된 7개 바탕시료 분석 값의 표준편차에 student's *t*-value인 3.14를 곱하여 계산되었다. 조사 대상 물질의 MDL은 0.022 – 0.343 pg·m<sup>-3</sup>였으며, <sup>13</sup>C로 치

환된 조사 대상 물질의 평균 회수율은 90.5 ± 16.7%로 확인되었다. 모든 시료의 경우, MDL 이하의 값을 가지거나 신호대잡음 비(signal to noise, S/N)가 2.5 이하에 대해서는 N.D. (not detected)로 처리하여 계산하였다.

### 2.3.5. 역궤적 기류 클러스터 분석(Cluster analysis of backward air trajectories)

역궤적 기류 클러스터 분석은 RStudio openair package (v.4.4.3, Auckland Univ., Auckland, Newzealand)를 이용하여 2021년부터 2023년까지의 조사 기간 중 고농도 분포 특성이 확인된 여름철 (6월 – 8월)의 기류에 대해 수행하였다. 이로부터, 특정 시점에서의 주 기류에 대한 이동 경로를 역으로 추적하여 조사 대상 물질의 잠재적인 오염원과 장거리 이동에 의한 유입 영향을 추정할 수 있다. 각 기류에 대한 궤적들은 시료채취 지점의 지상 100 m 고도에서 3일간 3시간 간격으로 수행되었다.

### 2.3.6. 통계분석

조사 대상 물질의 지역 및 계절별 농도 분포와 관련된 도표는 Sigma Plot (v.12.0, Systat Software Inc., California, USA)를 이용하여 도식화되었다. 조사 대상 물질의 농도 수준과 계절 요인(기온) 간의 피어슨 상관관계(Pearson correlation) 및 조사 대상 물질 간의 상관관계 분석은 SPSS (v.20.0, IBM, New York, USA)를 이용하여 분석되었다.

3. 결과 및 토의

3.1. HCH 및 DDT의 농도 수준과 분포 특성

국내 배경지점의 환경대기 중 HCHs와 DDTs의 농도 수준을 측정된 자료의 평균 값으로 요약하여 정리하

였다(Table 2). 환경대기 중  $\Sigma$ HCHs의 평균 농도는 백령과 제주에서 각각  $13.9 \pm 12.5 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$  ( $2.6 - 43.9 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ )와  $6.3 \pm 3.7 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$  ( $2.6 - 19.9 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ )였으며,  $\Sigma$ DDTs의 평균 농도는 백령과 제주에서 각각  $3.9 \pm 3.5 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$  ( $0.6 - 15.6 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ )와  $1.8 \pm 1.7 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$  ( $0.5 - 9.2 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ )로

Table 2. Atmospheric concentrations ( $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) of HCHs and DDTs at background sites in South Korea (2021.1– 2023.6)

|                            | Jeju              |                   |       |      |      | Baengnyeong |      |       |      |       |
|----------------------------|-------------------|-------------------|-------|------|------|-------------|------|-------|------|-------|
|                            | Mean              | Min               | Max   | Med  | SD   | Mean        | Min  | Max   | Med  | SD    |
| $\alpha$ -HCH              | 4.76              | 1.75              | 14.65 | 4.00 | 2.82 | 10.35       | 1.99 | 32.10 | 5.66 | 9.18  |
| $\beta$ -HCH               | 0.50              | N.D. <sup>a</sup> | 1.78  | 0.47 | 0.34 | 1.19        | N.D. | 3.47  | 0.88 | 0.90  |
| $\gamma$ -HCH              | 1.05              | 0.34              | 3.41  | 0.86 | 0.64 | 2.24        | 0.19 | 8.67  | 1.24 | 2.33  |
| $\delta$ -HCH              | N.A. <sup>b</sup> | N.D.              | 0.02  | N.A. | N.A. | 0.11        | N.D. | 0.85  | N.A. | 0.25  |
| $\Sigma$ HCHs <sup>c</sup> | 6.32              | 2.64              | 19.84 | 5.53 | 3.67 | 13.89       | 2.58 | 43.88 | 7.75 | 12.50 |
| <i>o,p'</i> -DDE           | 0.10              | N.D.              | 0.36  | 0.09 | 0.09 | 0.21        | N.D. | 0.79  | 0.19 | 0.19  |
| <i>p,p'</i> -DDE           | 1.35              | 0.45              | 6.88  | 0.88 | 1.26 | 1.99        | 0.52 | 7.68  | 1.30 | 1.74  |
| <i>o,p'</i> -DDD           | 0.02              | N.D.              | 0.14  | N.A. | 0.04 | 0.12        | N.D. | 0.57  | 0.08 | 0.15  |
| <i>p,p'</i> -DDD           | 0.02              | N.D.              | 0.36  | N.A. | 0.08 | 0.12        | N.D. | 0.55  | 0.01 | 0.18  |
| <i>o,p'</i> -DDT           | 0.13              | N.D.              | 0.73  | N.A. | 0.20 | 0.56        | N.D. | 2.44  | 0.44 | 0.58  |
| <i>p,p'</i> -DDT           | 0.16              | N.D.              | 1.11  | N.A. | 0.28 | 0.87        | N.D. | 3.55  | 0.61 | 0.88  |
| $\Sigma$ DDTs <sup>d</sup> | 1.78              | 0.46              | 9.21  | 1.12 | 1.71 | 3.88        | 0.64 | 15.55 | 2.60 | 3.49  |

<sup>a</sup>N.D.: Not detected

<sup>b</sup>N.A.: Not available

<sup>c</sup> $\Sigma$ HCHs: Sum of  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH, and  $\delta$ -HCH

<sup>d</sup> $\Sigma$ DDTs: Sum of *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDT, and *p,p'*-DDT

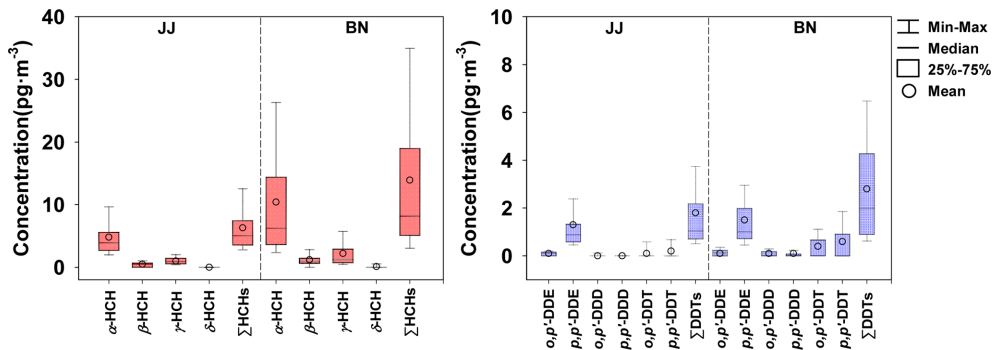


Fig. 2. Box plots for atmospheric concentrations of HCH (left) and DDT (right) at background sites in South Korea.

Table 3. Comparison of mean concentrations of HCH and DDT ( $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) in atmosphere around the world

| Location                                 | Year        | Classification | $\Sigma$ HCHs | $\Sigma$ DDTs |
|--|-------------|----------------|---------------|---------------|
| Manizales, Colombia <sup>15</sup>        | 2014 – 2015 | Background     | 12.0          | 12.2          |
| Jinsha, China <sup>16</sup>              | 2018 – 2019 | Background     | 13.1          | -             |
| Abdali, Kuwait <sup>17</sup>             | 2013 – 2014 | Remote         | 8.4           | 76.5          |
| Northern Hovsgol, Mongolia <sup>18</sup> | 2015        | Background     | 15.0          | 13.0          |
| Island of Crete, Greece <sup>19</sup>    | 2013 – 2015 | Semi-rural     | 11.3          | 32.7          |
| Jeju, South Korea (this study)           | 2021 – 2023 | Background     | 6.3           | 1.8           |
| Baengnyeong, South Korea (this study)    | 2021 – 2023 | Background     | 13.9          | 3.9           |

백령에서 제주에 비해 약 2배의 상대적인 고농도 분포 특성이 확인되었다(Fig. 2). 이러한 결과는 국외 여러 국가 배경지역에서 보고된 결과들에 비해 유사하거나 훨씬 낮은 수준이었다(Table 3). 이처럼, 국내에서는 2008년 이후로 HCH 및 DDT의 사용과 생산이 완전히 금지되었음에도 불구하고 여전히 배경지역의 환경대기 중에서 빈번하게 검출되고 있다.

### 3.2. HCH 및 DDT의 조성

국내 배경지역의 환경대기 중 HCH와 DDT 이성질체의 분포에 대해 조사하였다. HCH 이성질체인  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH,  $\delta$ -HCH의 상대적인 비율은 각각 ~75.4%, ~8.6%, ~16.6%, ~0.8%로 관측되었다(Fig. 3(a)). 이러한 결과는 전형적인 technical HCH와 유사한 특성을 보였는데, 이와 같이 이성질체 중에서도 상대적으로 높은  $\alpha$ -HCH의 비율은 환경대기 중 HCH의 확산과 장거리 이동성을 간접적으로 시사한다.<sup>20</sup> 일반적으로, technical HCH 중 두 이성질체의 비( $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH)는 4.0–7.0으로 안정한 특성을 보이므로 이를 이용하여 HCH의 사용과 오염원에 대해 예측할 수 있다.<sup>21</sup> 본 연구에서의  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH는  $4.7 \pm 1.2$  (2.6–9.3)로 두 배경지역(백령:  $4.9 \pm 1.2$  (2.6–9.3), 제주:  $4.5 \pm 1.2$  (2.6–8.5))에서 상당히 유사한 결과를 보였으며, 이러한 결과로부터 오늘날 국내 배경지역의 환경대기 중 HCH의 주 오염원은  $\gamma$ -HCH(린데인)보다는 technical HCH에 의한 영향이 주된 것으로 분석된다.

DDT 이성질체인  $o,p'$ -DDE,  $p,p'$ -DDE,  $o,p'$ -DDD,  $p,p'$ -DDD,  $o,p'$ -DDT,  $p,p'$ -DDT의 상대적인 비율은 각각 ~5.8%, ~75.6%, ~2.8%, ~3.4%, ~13.7%, ~22.0%로 관측되었다(Fig. 3(b)). DDT는 호기성 및 혐기성 조건에서 각각 분해산물인 DDE와 DDD로 쉽게 생분해되는 특성을 가지고 있다. 따라서, DDT와 분해산물의 상대적인 농도 비율(DDT/(DDE + DDD))을 계산하여 오염원을 추정할 수 있다.<sup>22</sup> 본 연구에서의 DDT/(DDE +

DDD)는  $0.4 \pm 1.0$  (0.0–12.3)로 측정 지표 값인 1보다 훨씬 낮게 측정되어 과거에 사용된 technical DDT가 주 오염원인 것으로 분석되며,<sup>23</sup> 이러한 경향은 두 배경지역(백령:  $0.6 \pm 1.4$  (0.0–12.3), 제주:  $0.1 \pm 0.3$  (0.0–2.5))에서 동일하게 나타나는 것으로 확인되었다. 일반적으로, technical DDT와 technical dicofol(dicofol type DDT) 모두  $o,p'$ -DDT와  $p,p'$ -DDT를 구성성분으로 포함하고 있으나,  $o,p'$ -dicofol의 함량 차이로 인해 일반적으로 상반되는 DDT 혼합물의 패턴을 보이는 것으로 보고되었다. 따라서, 두 DDT 이성질체의 농도 비율( $o,p'$ -DDT/ $p,p'$ -DDT)을 통해 technical DDT와 technical dicofol에 의한 오염원을 예측할 수 있다(technical DDT:  $< 0.25$ , technical dicofol: 1.3–9.3).<sup>24</sup> 본 연구에서 조사된  $o,p'$ -DDT/ $p,p'$ -DDT는  $0.6 \pm 0.4$  (0.0–1.5)로 두 배경지역 모두 technical DDT와 technical dicofol의 복합 오염원에 의한 영향이 확인되었으나, 주로 technical DDT에 의한 영향이 작용하는 것으로 관측되었다(백령:  $0.6 \pm 0.4$  (0.0–1.5), 제주:  $0.7 \pm 0.5$  (0.0–1.4)).

### 3.3. 계절적 요인에 따른 HCH 및 DDT의 분포 특성

국내 배경지역의 환경대기 중 계절적 요인(기온) 변화에 대한 HCH와 DDT의 농도 분포 특성을 조사하였다(Table 4, Table 5, Fig. 4). 여름철(6–8월)  $\Sigma$ HCHs의 평균 농도 수준은 겨울철(12–2월)에 비해 크게 증가하는 경향을 보였다. 제주의 여름철  $\Sigma$ HCHs는  $9.6 \pm 5.0$  (4.8–19.8)  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 였으며, 겨울철  $\Sigma$ HCHs는  $3.3 \pm 0.6$  (2.6–4.2)  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 로 나타났다. 한편, 백령의 여름철  $\Sigma$ HCHs는  $28.9 \pm 11.4$  (6.6–39.5)  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 였으며, 겨울철  $\Sigma$ HCHs는  $3.9 \pm 1.2$  (2.6–6.2)  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 로 나타났다. 이와 마찬가지로  $\Sigma$ DDTs의 평균 농도 수준도 겨울철(12–2월)에 비해 여름철(6–8월)에 크게 증가하는 것으로 확인되었다. 제주의 여름철  $\Sigma$ DDTs는  $2.7 \pm 1.0$  (0.6–3.5)  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 였으며, 겨울철  $\Sigma$ DDTs는  $0.9 \pm 0.3$  (0.5–1.4)  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 로 나타났다. 한편, 백령의

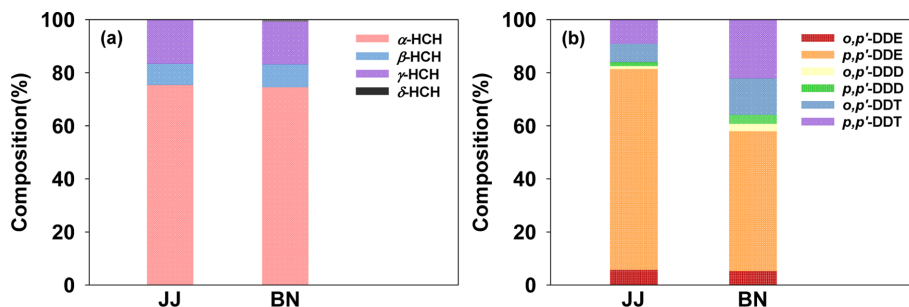


Fig. 3. Compositions of (a) HCH and (b) DDT at background sites in South Korea atmosphere.

Table 4. Distributional concentrations of  $\Sigma$ HCHs ( $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) on seasonal variations at background sites of South Korea atmosphere.

| Season                        | Jeju                       | Baengnyeong                  |
|-------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| Spring (March - May)          | $6.3 \pm 3.0$ (3.2 - 11.6) | $11.2 \pm 5.0$ (5.1 - 19.5)  |
| Summer (June - August)        | $9.6 \pm 5.0$ (4.8 - 19.8) | $28.9 \pm 11.4$ (6.6 - 39.5) |
| Autumn (September - November) | $6.6 \pm 1.7$ (4.2 - 9.5)  | $13.7 \pm 14.9$ (6.6 - 43.9) |
| Winter (December - February)  | $3.3 \pm 0.6$ (2.6 - 4.2)  | $3.9 \pm 1.2$ (2.6 - 6.2)    |

<sup>a</sup>Concentrations: Ave  $\pm$  SD (min - max)

Table 5. Distributional concentrations of  $\Sigma$ DDTs ( $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) on seasonal variations at background sites of South Korea atmosphere.

| Season                        | Jeju                      | Baengnyeong                |
|-------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| Spring (March - May)          | $1.5 \pm 1.0$ (0.7 - 3.7) | $3.7 \pm 2.0$ (0.9 - 7.9)  |
| Summer (June - August)        | $2.7 \pm 1.0$ (0.6 - 3.5) | $7.7 \pm 4.9$ (0.7 - 15.6) |
| Autumn (September - November) | $2.4 \pm 3.4$ (0.7 - 9.2) | $2.9 \pm 2.0$ (1.0 - 6.6)  |
| Winter (December - February)  | $0.9 \pm 0.3$ (0.5 - 1.4) | $1.5 \pm 0.7$ (0.6 - 2.5)  |

<sup>a</sup>Concentrations: Ave  $\pm$  SD (min - max)

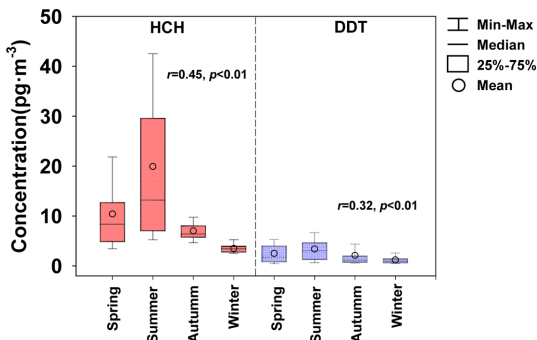


Fig. 4. Seasonal variations of HCH (left) and DDT (right) at background sites in South Korea atmosphere.

여름철  $\Sigma$ DDTs는  $7.7 \pm 4.9$  ( $0.7 - 15.6$ )  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 였으며, 겨울철  $\Sigma$ DDTs는  $1.5 \pm 0.7$  ( $0.6 - 2.5$ )  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 로 나타났다.

이를 바탕으로 월별로 3일간 측정된 모든 측정자료를 이용하여 HCH 및 DDT의 농도 수준과 계절적 요인에 대한 유의성을 확인하기 위해 Pearson 상관분석을 수행하였다. 그 결과, HCH와 DDT는 기온 변화에 대한 밀접한 상관관계가 있는 것으로 확인되었다(HCH:  $r=0.45$ ,  $p<0.01$ , DDT:  $r=0.32$ ,  $p<0.01$ ). 이러한 결과는 기온이 증가함에 따라 과거 또는 최근에 사용된 물질이 기타 환경 매체나 오염 지역으로부터 휘발되어 대기로 유입되는 현상에 의한 것으로 추정된다.<sup>25,26</sup>

HCH와 DDT의 장거리 이동을 통한 오염원의 유입 경로를 조사하기 위해 평균적으로 고농도 분포를 보인 여름철 시기를 선정하여 두 배경지역에 대한 역궤적 기류 클러스트 분석 결과를 나타내었다(Fig. 5). 역궤적 기류 분석은 농도가 포함되지 않은 바람의 방향을

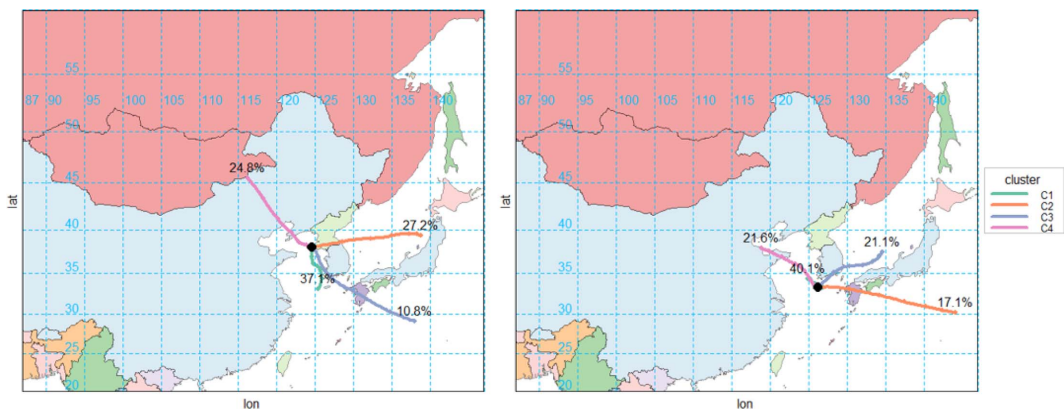


Fig. 5. Backward air trajectories cluster analysis results in summer at background sites (left : Baengnyeong, right : Jeju) in South Korea (2021 - 2023).

Table 6. Correlations between individual HCH and DDT at background sites of South Korea atmosphere

|                  | $\alpha$ -HCH  | $\beta$ -HCH   | $\gamma$ -HCH  | $\delta$ -HCH  | <i>o,p'</i> -DDE | <i>p,p'</i> -DDE | <i>o,p'</i> -DDD | <i>p,p'</i> -DDD | <i>o,p'</i> -DDT | <i>p,p'</i> -DDT | $\Sigma$ HCHs  | $\Sigma$ DDTs |
|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|---------------|
| $\alpha$ -HCH    | 1.000          |                |                |                |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                |               |
| $\beta$ -HCH     | <b>0.856**</b> | 1.000          |                |                |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                |               |
| $\gamma$ -HCH    | <b>0.965**</b> | <b>0.831**</b> | 1.000          |                |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                |               |
| $\delta$ -HCH    | <b>0.789**</b> | <b>0.670**</b> | <b>0.861**</b> | 1.000          |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                |               |
| <i>o,p'</i> -DDE | <b>0.997**</b> | <b>0.875**</b> | <b>0.978**</b> | <b>0.813**</b> | 1.000            |                  |                  |                  |                  |                  |                |               |
| <i>p,p'</i> -DDE | <b>0.347**</b> | <b>0.427**</b> | <b>0.314**</b> | 0.131          | <b>0.349**</b>   | 1.000            |                  |                  |                  |                  |                |               |
| <i>o,p'</i> -DDD | <b>0.332**</b> | <b>0.347**</b> | <b>0.315**</b> | <b>0.226**</b> | <b>0.334**</b>   | <b>0.679**</b>   | 1.000            |                  |                  |                  |                |               |
| <i>p,p'</i> -DDD | <b>0.323**</b> | <b>0.360**</b> | <b>0.313**</b> | <b>0.269**</b> | <b>0.329**</b>   | <b>0.218**</b>   | <b>0.249**</b>   | 1.000            |                  |                  |                |               |
| <i>o,p'</i> -DDT | <b>0.172*</b>  | <b>0.134</b>   | 0.113          | <b>0.168*</b>  | <b>0.162*</b>    | 0.052            | 0.114            | <b>0.368**</b>   | 1.000            |                  |                |               |
| <i>p,p'</i> -DDT | <b>0.437**</b> | <b>0.476**</b> | <b>0.357**</b> | <b>0.159*</b>  | <b>0.428**</b>   | <b>0.545**</b>   | <b>0.463**</b>   | <b>0.338**</b>   | <b>0.152*</b>    | 1.000            |                |               |
| $\Sigma$ HCHs    | <b>0.376**</b> | <b>0.447**</b> | <b>0.327**</b> | <b>0.201**</b> | <b>0.377**</b>   | <b>0.466**</b>   | <b>0.369**</b>   | <b>0.382**</b>   | <b>0.228**</b>   | <b>0.790**</b>   | 1.000          |               |
| $\Sigma$ DDTs    | <b>0.441**</b> | <b>0.487**</b> | <b>0.392**</b> | <b>0.256**</b> | <b>0.440**</b>   | <b>0.732**</b>   | <b>0.878**</b>   | <b>0.423**</b>   | <b>0.288**</b>   | <b>0.768**</b>   | <b>0.743**</b> | 1.000         |

\*Significant at the 0.05 level

\*\*Significant at the 0.01 level

나타내며 측정기간에 주풍향의 영향을 알 수 있다. 백령 지점의 경우 총계적 416개 중 중국북부에서 24.8%, 국내서부 영향을 37.1% 받는 것으로 나타나 주로 북서풍과 남풍의 영향을 받는 것으로 분석되었다. 제주 지점의 경우는 총계적 416개 중 중국 동북부가 21.6%, 국내 서해안 40.1%로 주로 북서풍의 영향을 받는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 국내 배경지역에서 특징 시기인 여름철의 고농도 오염 수준이 주로 오염지대로부터의 장거리 이동에 의한 영향에 기인하며, 특히 환경대기 중에서 HCH와 DDT가 지형학적 조건에 의해 특징적으로 거동할 수 있음을 의미한다.<sup>27</sup>

### 3.4. HCH 및 DDT의 상관성 분석

HCH와 DDT의 상관성을 확인하고 이로부터 오염원에 대한 정보를 평가하기 위해 각 구성성분들에 대한 상관관계 분석을 수행하였다(Table 6). 본 연구에서 측정된 환경대기 중 HCHs와 DDTs는 서로 상이한 농도 수준을 보였음에도 불구하고 HCHs와 DDTs 사이에는 서로 강한 상관성이 있는 것으로 확인되었다( $r=0.74$ ,  $p<0.01$ ). 이처럼, HCHs와 DDTs 간의 밀접한 상관관계는 국내 배경지역의 환경대기 중에서 HCHs와 DDTs가 유사한 오염원으로부터 기원하여 거동하고 있음을 시사한다.<sup>28,29</sup>

## 4. 결 론

국내 주요 배경지역인 제주와 백령의 환경대기 중 HCH 및 DDT의 오염 수준과 이와 관련된 분포 특성에 대해 조사하였다. HCH와 DDT는 국내에서 사용된

주요 유기염소계 농약류의 일종으로 국내에서 사용 및 생산이 금지되어 엄격하게 관리되고 있음에도 불구하고 여전히 환경대기 중에서 검출되고 있다. 국내 배경지역의 환경대기 중 HCH는 DDT에 비해 약 4배의 고농도 분포 특성을 보였는데, 이는 국외 여러 국가의 배경지역과 유사한 수준이었으며, 이와 달리 DDT는 상대적으로 훨씬 낮은 농도 수준으로 확인되었다. HCH 및 DDT의 이성질체의 분포 패턴을 조사한 결과, 주 오염원은 과거에 사용된 technical HCH와 technical DDT에 의한 영향으로 추정되며 이러한 결과는 제주와 백령 모두에서 동일하게 관측되었다.

이 외에도, HCH 및 DDT는 계절적 요인에 따라 여름철에 높고 겨울철에 낮은 농도 분포를 나타내어 두 오염물질의 농도 수준과 기온과의 상관관계를 분석한 결과 온도와 농도분포가 상당히 밀접하게 상관성을 나타내었다. 또한, 고농도 분포를 보인 여름철에 제주와 백령에서의 역계적 기류 클러스터 분석을 수행한 결과 국외 지역에서 발생한 기류의 영향이 확인되었다. 이러한 결과로부터 HCH와 DDT는 기온이 높은 여름철에 기타 환경매체 또는 오염지대로부터 휘발되어 장거리 이동 후 대기 중 유입될 수 있는 가능성을 보여주며, 이와 더불어 HCH와 DDT의 구성성분에 대한 상관분석 결과는 두 오염물질에 대한 기원과 거동 특성에 대한 유사성이 있음을 시사한다.

본 연구는 특정 지역을 대상으로 하여 제한된 범위 내에서 수행되었기에 국내의 모든 배경지역을 대표할 수 없으나, 국내의 주요 배경지역을 선정함으로써 두 오염물질이 나타내는 전반적인 거동 특성을 확인하고자 하였다. 이번 연구결과는 국가적 차원의 모니터링 데

이더로 향후 관련 연구의 기반자료 및 이와 같은 잔류성유기오염물질에 대한 관리에 이용될 수 있을 것으로 기대한다.

### 감사의 글

본 논문은 환경부의 재원으로 국립환경과학원의 지원을 받아 수행하였습니다(NIER-2023-01-01-101).

### References

1. Z. M. Gong, F. L. Xu, R. Dawson, J. Cao, W. X. Liu, B. G. Li, W. R. Shen, W. J. Zhang, B. P. Qin, R. Sun, and S. Tao, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **46**, 432-437 (2004). <https://doi.org/10.1007/s00244-003-2301-9>
2. B. Fabre, E. Roth, and O. Kergaravat, *Environ. Chem. Lett.*, **3**, 122-126 (2005). <https://doi.org/10.1007/s10311-005-0014-1>
3. J. Vijgen, P. C. Abhilash, Y. F. Li, R. Lal, M. Forter, J. Torres, N. Singh, M. Yunus, C. Tian, A. Schaffer, and R. Weber, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **18**, 152-162 (2011). <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0417-9>
4. The united nations environment programme (UNEP), <https://chm.pops.int/Implementation/Exemption/SpecificExemptions/LindaneRoSE/tabid/5036/Default.aspx>, May 2009.
5. M. F. Sari and F. Esen, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **29**, 32082-32092 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17987-1>
6. E. Rubini, M. Minacori, G. Paglia, F. Altieri, S. Chichiarelli, D. Romaniello, and M. Eufemi, *Int. J. Mol. Sci.*, **22**, 5834 (2021). <https://doi.org/10.3390/ijms22115834>
7. C. Galban-Malagon, V. A. Gomez-Aburto, A. Hirnas-Olivares, T. Luarte, N. Berrojalbiz, and J. Dachs, *Mar. Pollut. Bull.*, **197**, 115699 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115699>
8. J. Munoz-Amanz and B. Jimenez, *Environ. Pollut.*, **159**, 3640-3646 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.07.027>
9. The united nations environment programme (UNEP), <https://chm.pops.int/Implementation/Exemption/SpecificExemptions/ChemicalslistedinAnnexBRoSE/AnnexB-chemicalsexpiredin2009/tabid/5048/Default.aspx>, May 2009.
10. S. H. Hong, U. H. Yum, W. J. Shim, D. H. Li, and J. R. Oh, *Chemosphere*, **64**, 1479-1488 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.12.056>
11. S. N. Khuman, M. Park, H. Kim, S. Hwang, C. Lee, and S. Choi, *Sci. Total Environ.*, **877**, 162927 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162927>
12. S. Yun, J. Yoon, J. Kim, I. J. Kim, H. Kim, H. Kim, H. Chung, D. Kim, and H. Noh, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **29**, 46003-46017 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11356-022-18858-z>
13. W. Sim, A. Nam, M. Lee, and J. Oh, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **30**, 94371-94385 (2023). <https://doi.org/s11356-023-28973-0>
14. M. Lee, M. Cho, S. Lee, J. Byun, S. M. Yu, In. Chung, S. Lee, S. Noh, H. Kim, K. Park, S. Shin, and Y. M. Park, *Environ. Anal. Health Toxicol.*, **26**, 156-171 (2023). <https://doi.org/10.36278/jeaht.26.4.156>
15. C. Rauert, T. Harner, J. K. Schuster, A. Eng, G. Fillmann, L. E. Castillo, O. Fentanes, M. V. Ibarra, K. S. B. Miglioranza, I. M. Rivadeneira, K. Pozo, and B. H. A. Zuluaga, *Environ. Pollut.*, **243**, 1252-1262 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.048>
16. L. Zhan, H. Cheng, G. Zhong, Y. Sun, H. Jiang, S. Zhao, G. Zhang, and Z. Wang, *Sci. Total Environ.*, **775**, 145802 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145802>
17. B. Gevao, M. Porcelli, S. Rajagopalan, D. Krishnan, K. Martinez-Guijarro, H. Alshemmari, M. Bahloul, and J. Zafar, *Sci. Total Environ.*, **622-623**, 1621-1629 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.036>
18. E. A. Mamontova, E. N. Tarasova, A. A. Mamontov, A. V. Goreglyad, and L. L. Tkachenko, *Russ. Meteorol. Hydrol.*, **44**, 78-85 (2019). <https://doi.org/10.1013/s1068373919010096>
19. M. Iakovides, M. Apostolaki, and E. G. Stephanou, *Atmos. Environ.*, **244**, 11931 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117931>
20. W. Hu, T. Wang, J. S. Khim, W. Luo, W. Jiao, Y. Lu, Jn E. Naile, C. Chen, X. Zhang, and J. P. Giesy, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **59**, 71-79 (2010). <https://doi.org/10.1007/s00244-009-9455-z>
21. D. Tang, X. Liu, H. He, Z. Cui, H. Gan, and Z. Xia, *Mar. Pollut. Bull.*, **152**, 110942 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.110942>
22. S. Chattopadhyay and D. Chattopadhyay, *Curr. Pollu-*

- tion Rep.*, **1**, 248-264 (2015). <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0023-z>
23. H. Huang, Y. Zhang, W. Chen, W. Chen, D. A. Yuen, Y. Ding, Y. Chen, Y. Mao, and S. Qi, *Environ. Pollut.*, **235**, 560-570 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.071>
24. C. Bosch, J. O. Grimalt, and P. Fernandez, *Chemosphere*, **138**, 40-46 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.047>
25. S. Adu-Kumi, R. Kares, J. Literak, J. Boruvkova, P. O. Yeboah, D. Carboo, O. Akoto, G. Darko, S. Osae, and J. Klanova, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **19**, 1963-1970 (2012). <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1013-y>
26. M. F. Silva-Barni, M. Gonzalez, F. Wania, Y. D. Lei, and K. S. B. Miglioranza, *Atmos. Pollut.*, **9**, 238-248 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.apr.2017.09.008>
27. S. Ozcan and M. E. Aydin, *Clean.*, **37**, 343-348 (2009). <https://doi.org/10.1002/clen.200900020>
28. X. Li, Y. Zhu, X. Liu, S. Fu, X. Xu, and H. Cheng, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **51**, 329-336 (2006). <https://doi.org/10.1007/s00244-005-0016-9>
29. P. Chakraborty, G. Zhang, J. Li, P. Sampathkumar, T. Balasubramanian, K. Kathiresan, S. Takahashi, A. Subramanian, S. Tanabe, and K. C. Jones, *Sci. Total Environ.*, **649**, 1653-1660 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17987-1>