

1. 서 론

최근 농산물 증대를 위해 농약의 사용량이 크게 증가되어 왔다. 제주도의 경우 1996년도 농경지에 사용한 농약의 총량은 5,515톤으로써 약 95kg/ha 사용되었다¹⁾. 제주도의 감귤원 등의 농경지에서는 phenthoate [ethyl 2- dimethoxyphosphinothiolythio (phenyl) acetate], diazinon [O,O - diethyl - O - 2 - isopropyl - methylpyrimidin - 4 -yl phosphorothioate], methidathion [S - 2,3 - dihydro - 5 - methoxy - 2 - oxo - 1,3,4 - thiadiazol - 3 - ylmethyl O,O - dimethylphosphorodi - thioate)등의 유기인계 살충제가 사용되고 있다.

포장에 사용된 농약이 토양과 접촉하게 되면 토양중의 표면에 흡착되며, 이러한 흡착 과정은 용탈, 휘발성 및 지속성에 영향을 미칠 수 있으므로, 농약의 동태에 중요한 요인이 된다. 농약의 흡착은 주로 토양중 유기물 함량 및 양이온 치환용량에 영향을 받으며, 또한 농약의 물에 대한 용해도, 극성, 분자량에도 영향을 받는다.

토양에 흡착된 농약은 토양단면에서 물의 침출에 의해 아래로 용탈되며, 용탈의 정도는 농약의 이화학적성질에 의존한다²⁾. 일반적으로 토양입자에 강하게 흡착되고 물에 낮은 용해도를 가지고 있는 농약은 토양 중에서 비교적 용탈되기 어렵다.

한편 농약의 용탈 정도는 기후 및 토양에 크게 영향을 받는다^{3,4)}. 특히 우리나라에서의 제주도 토양은 육상에 비해서 매우 다양한 특성을 갖는다. 제주도 토양은 크게 흑색 화산회토, 농암갈색 화산회토, 암갈색 비화산회토 및 갈색토 등 토양색에 의해 4개의 토양군으로 구분되며, 농암갈색토 화산회토가 가장 많은 면적을 차지하고 있다.

화산회토의 분류기준으로 pH(NaF)가 이용되고 있는데, 8.0 이하는 비화산회토로서 암갈색토가 해당되며, 8.0 이상은 화산회토로 분류된다. 유기물과 양이온 치환용량은 암갈색 비화산회토의 경우 낮고 화산회토는 높으며 색깔이 진해질수록 높다.

제주도의 감귤원 등의 농업에서 사용된 농약은 토양, 지하수 오염 및 인근 해역으로 유입되어 해양 오염을 유발시켜 해양 생태계에 영향을 미칠 가능성이 있다⁵⁾. 이러한 농약의 거동이 제주도 토양에서는 토양의 특성에 크게 영향을 받게되므로 이에 대한 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 제주도 토양에 대한 유기인계 농약의 이동성을 예측하고자, 유기인계 농약 phenthoate, diazinon, methidathion의 제주도의 흑색 화산회토, 농암갈색 화산회토 및 암갈색 비화산회토에서의 흡착능과 토양칼럼에서의 용탈을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

본 실험에 사용된 토양 시료는 제주도 인근 연안환경에 인접하여 있는 감귤원에서

남원지역의 흑색 화산회토, 애월지역의 농암갈색 화산회토, 무릉지역의 암갈색 비화산회토를 채취하였다. 토양시료는 표토 30cm를 채취하여 풍건하고 2mm체를 통과하여 사용하였다. 토양의 물리적 성질을 파악하기 위해서는 100cm³의 stainless steel core 채취기로 채취하였다. 각 토양의 물리화학적 성질은 Table 1과 같다.

공시약제는 sigma사제(USA)의 phenthoate, diazinon, methidathion을 acetone에 녹여 1000µg/mL로 모액을 조제하였고, 이를 증류수로 희석하여 사용하였다.

흡착 실험은 3g의 토양과 30mL의 공시농약(1~20 ng/mL)을 50mL의 polyethylene 원심분리관에 넣고, 30℃에서 135회/분 속도로 24시간 항온 진탕하였다. 이 시간은 예비 실험에서 평형에 도달하기 위하여 충분한 시간이었다. 4000rpm에서 20분동안 원심분리하여 상등액 20mL를 분석시료로 사용하였다. 따로 공시험을 하여 이때 사용한 농약의 양과 상등액 중의 농약의 양의 차이를 흡착된 양으로 계산하였다.

용탈실험은 내경 5cm, 길이 60cm인 아크릴 칼럼에서 30cm(588.8cm³)까지 토양을 충전하여 수행하였다. 토양칼럼은 5cm으로 분절된 각 부분을 실리콘 접착제로 조합하여 만들었다. 자연조건에서의 토양과 유사한 조건을 만들기 위해 각 토양칼럼에 흑색화산회토인 남원토양 550g, 농암갈색 화산회토인 애월토양 680g, 암갈색 비화산회토인 무릉토양 780g을 넣고, 층위별로 같은 구조가 되도록 유리봉으로 잘 다지면서 충전하였다. 칼럼 내에 충전된 토양의 물리적 성질은 Table 2와 같다.

각 토양칼럼을 증류수로 포화시킨 후 각 농약이 100mg을 함유한 혼합용액을 토양의 상부표면에 가하고, 1, 3, 5, 7 및 10 pore volume(PV)으로 용출시켰다. 용출속도는 남원토양, 애월토양, 무릉토양에서 각각 12.43±1.72mL/hr, 9.14±1.21mL/hr, 8.52±0.95mL/hr였다. 용출후 용출액과, 토양 깊이별 즉 0~5cm, 5~10cm, 10~15cm, 15~20cm, 20~25cm, 25~30cm의 깊이로 구분한 후 토양중 농약의 농도를 측정하였다.

용액 중에서 농약의 추출은 시료 20mL에 n-Hexane 100mL, 포화 NaCl 용액 10mL을 가하고 2분간 강하게 진탕후 정지하였다. n-Hexane층을 무수 Na₂SO₄를 넣은 여지를 통과시켜서 수분을 제거하고, 이를 회전 증발 농축기(Büchi R-124)로 용매가 1mL정도 남을 때까지 농축하였다. 그리고 n-Hexane으로 5mL가 되게 하여 gas chromatograph로 분석하였다.

토양 중에서 농약의 추출은 풍건된 토양 30g에 100mL의 acetone-n-Hexane 혼합용액(1:1)를 가하고 자석교반기로 2시간 교반하여 추출하였다. 추출액을 분액여두에 옮기고 포화 NaCl 용액 20 mL 및 증류수 500 mL로 3회 세척하여 추출액 중 acetone을 제거하고 n-Hexane층을 취하였다. 그 이후는 용액 중에서 농약분석 방법으로 하였다.

Gas chromatograph(HP 5890 series II)는 검출기로 flame photometric detector(FPD)를, 컬럼은 HP-1 capillary column(10m×0.53mm×0.88µm film thickness, crosslinked methyl silicone)을 사용하였다. 주입구 온도는 220℃, 검출기온도는 250℃로 하였다. 오븐 온도는 승온분석 하기위해, initial temp. 150℃, initial time 2 min, ramp rate 20℃/min, final temp. 190℃, final time 1 min, ramp rate 2℃/min, bake-out temp. 230℃, bake-out time 5 min 조건으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 흡착능

본 연구에서 토양 중 농약 흡착능은 농약 흡착 연구에 광범위하게 사용되고 있는 Freundlich 흡착 등온식⁶⁻⁸⁾에 적용하였다.

각 토양에서 공시약제의 흡착등온식으로부터 구한 흡착 파라미터는 Table 3과 같았다. 농약종류별 K값을 비교하여보면, 남원토양의 경우 phenthoate, diazinon, methidathion에 대해 각각 52.4, 31.3, 27.7로 phenthoate>diazinon>methidathion의 순으로 흡착력이 감소하였다. Phenthoate, diazinon, methidathion의 물에 대한 용해도가 각각 11mg/L, 60mg/L, 200mg/L으로 용해도가 적을수록 K값이 크게 나타났다. 토양에서의 농약 흡착량은 phenthoate가 가장 높았고, methidathion은 상대적으로 낮았다. 이와같은 결과는 애월토양과 무릉토양에서도 같은 경향을 보였다.

토성별 K값을 비교하여보면, phenthoate 경우 남원토양, 애월토양, 무릉토양에 대해 각각 52.4, 15.9, 5.9로 남원토양>애월토양>무릉토양의 순으로 흡착력이 감소하였다. 이는 남원토양, 애월토양, 무릉토양의 유기물함량이 각각 19.8%, 6.2%, 2.4%이고, CEC가 각각 24.8meq/100g, 13.0meq/100g, 9.5meq/100g과 같은 경향이였다. 남원토양의 흡착능은 애월토양, 무릉토양에 각각 3.3배, 8.9배로 상대적으로 크게 나타났다. 이와 같은 결과는 diazinon과 methidathion에서도 같은 경향을 보였다.

한편 K를 유기탄소함량으로 나눈 것이 Koc로 표시되는 흡착상수이며, 이것은 토양의 유기탄소분율에 기인된 토양의 농약 흡착능을 나타내는 상수이다.

농약종류별 Koc값을 비교하여보면, 남원토양의 경우 phenthoate, diazinon, methidathion에 대해 각각 456, 272, 241로 phenthoate>diazinon>methidathion의 순으로 크게 감소하였다. 그러나 토성별 Koc값은 비교하여보면, phenthoate 경우 남원토양, 애월토양, 무릉토양에 대해 각각 456, 442, 421로 남원토양>애월토양>무릉토양의 순으로 감소하였으나, K값만큼 큰 차이는 보이지 않았다.

Freundlich 상수인 $1/n$ 은 토양 중에 흡착된 농약의 양과 수중 평형 농약농도사이의 직선성의 정도를 나타낸다. 본 실험에서 $1/n$ 은 유기물함량이 높은 남원토양은 0.84~0.88로 1보다 낮게 나타났고, 유기물함량이 낮은 무릉토양에서는 1.08~1.17로 1보다 높았다.

3.2 토양칼럼에서 용탈

용탈부피의 영향을 살펴보기 위해, 무릉토양에서 phenthoate를 1 PV, 3 PV, 5 PV, 7 PV, 10 PV 으로 용출부피를 증가시켜 용출하였을 때 용탈부피의 증가로 용탈이 진행됨에 따라 상부 토양층에 흡착된 농약이 하부층으로의 용탈이 증가되었다(Table 4). 이는 diazinon, methidathion에서도 유사하였다.

농약종류별 용탈정도를 비교 하여보면, phenthoate는 이동이 적었고 diazinon, methidathion은 상대적으로 이동이 많이되었다. phenthoate <diazinon <methidathion의 순으로 이동 많이 되었는데, 이는 흡착상수 K의 크기 phenthoate>diazinon>methidathion의 순서와는 역순이었다.

토성별 용탈정도를 비교 하여보면, 남원토양에서는 이동이 적었고 무릉토양에서는 상대적으로 이동이 많이 되었다. 남원토양 <애월토양 <무릉토양의 순으로 이동 많이 되었는데, 이는 흡착상수 K의 크기 남원토양>애월토양>무릉토양의 순서와 역순이었다. 따라서 흡착상수 K가 크면 토양 중 흡착력이 크며, 이와 같은 농약이나, 토양에서는 용탈이 잘 되지 않음을 토양칼럼실험에서 확인할 수 있었다.

토양칼럼에서 10 PV으로 용탈시 유출액에서 농약의 최초검출 PV 및 농도는 Table 5와 같다. Phenthoate 경우 남원토양에서는 검출되지 않았고 애월토양에서는 9 PV에서 0.15%, 0.02%로, 무릉토양에서는 각각 8 PV에서 0.1%로 처음 검출되었고, 이후 용탈이 진행됨에 따라 유출액중의 농약의 농도는 증가하였다. 남원토양, 애월토양, 무릉토양에 대해 diazinon은 각각 8 PV, 8 PV, 6 PV에서 0.03%, 0.11%, 0.3%로, methidathion은 각각 8 PV, 7 PV, 4 PV에서 0.24%, 0.25%, 0.06%로 처음 검출되었다.

농약 종류별로 상호 비교하여 보면, 농약의 흡착실험에서 흡착량이 가장 많은 phenthoate가 용탈이 적었으며, 상대적으로 흡착량이 적은 methidathion이 용탈이 많이 되었다. 한편 토양 종류별로 상호 비교하여 보면, 유기물 함량 및 양이온 치환용량이 매우 높아 농약의 흡착능이 큰 남원토양에서 용탈이 가장 느렸으며, 흡착능이 작은 무릉토양에서 가장 빠르게 일어났다.

4. 결 론

Freundlich 상수 K값은 phenthoate, diazinon, methidathion가 남원토양에서 52.4, 31.3, 7.7로 phenthoate>diazinon>methidathion의 순으로 감소하였다.

토성별 K값은 phenthoate 경우, 남원토양, 애월토양, 무릉토양에 대해 각각 52.4, 9.2, 5.9로 남원토양>애월토양>무릉토양의 순으로 감소하였다. 이는 남원토양, 애월토양, 무릉토양의 유기물함량과 CEC와 같은 경향이였다. 즉 유기물 함량 및 양이온 치환용량이 매우 높을수록 흡착능이 높았다.

토양에 따른 Freundlich 상수 $1/n$ 값은 유기물함량이 높은 남원토양에서 1보다 낮게 나타났으며, 유기물함량이 낮은 무릉토양에서 1보다 높았으므로, 유기물함량과 높은 상관성을 나타내었다.

토양칼럼에서 농약의 용탈시 용탈되는 경향을 농약 종류별로 상호 비교하여 보면, 농약의 흡착실험에서 흡착량이 가장 많은 phenthoate의 용탈이 적었으며, 상대적으로 흡착량이 적은 methidathion이 용탈이 많이 되었다. 토양 종류별로 상호 비교하여 보면, 유기물 함량 및 양이온 치환용량이 매우 높아 농약의 흡착능이 큰 남원토양에서 용탈이 가장 느렸으며, 흡착능이 작은 무릉토양에서 가장 빠르게 용탈되었다.

참고문헌

김복영 등, 농업환경화학, 동화기술, p. 215.

오상실, 고용구, 현해남, 1998, 제주도 토양의 농약흡착 및 용탈성, 제2회 한국토양환

경학회 제주지부 국제심포지엄, 1998. 3. 20, 제주대학교, pp. 141~156.

제주도, 1997, 환경백서, p. 96.

Farmer, W.J. and Y. Aochi, 1974, Picloram sorption by soils, Soil Sci. Soc. Am. J., 38, 418~423.

Grover, J. and A.E. Smith, 1974, Adsorption studies with acid and dimethylamine forms of 2,4-D and dicamba, Can. J. Soil Sci., 54, 179~186.

Himel, C.M., H. Loats and G.W. Baily, 1989, Pesticide Sources to the Soil and Principles of Spray Physics, In H.H. Cheng(ed.), Pesticide in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modelling, Soil Science Society of America, Inc., Wisconsin, pp. 7~50.

Leonard, R.A., 1989, Movement of Pesticide into Surface Water, In H.H. Cheng, Pesticide in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling, Soil Science Society of America, Inc., Wisconsin, pp. 303~349.

Murray, M. R. and J. K. Hall, 1989, Sorption-desorption of dicamba and 3,6-dichlorosalicylic acid in soils, J. Environ. Qual., 18, 51~57.

Table 1. Physical and chemical properties of the soils in Cheju Island

Site	Texture	Bulk density (g/cm ³)	Particle density (g/cm ³)	Porosity (%)	pH		Organic matter (%)	CEC ¹⁾ (meq/100g)
					(H ₂ O)	(NaF)		
Namwon	Clay	0.61	2.24	72.6	4.5	11.9	19.8	24.8
Aewol	Clay	0.92	2.45	62.4	4.1	9.6	6.2	13.0
Mureung	Sandy clay	1.11	2.62	57.6	5.4	7.9	2.4	9.5

¹⁾cation exchange capacity

Table 2. Physical properties of the soil column(5cm×30cm) for leaching experiment

Soil	1 Pore Volume(mL)	Bulk density (g/cm ³)	Particle density (g/cm ³)	Porosity(%)
Namwon soil	373	0.72	1.96	63.3
Aewol soil	329	1.03	2.33	55.8
Mureung soil	324	1.17	2.60	55.0

Table 3. The Freundlich parameters for the adsorption of the organophosphorus pesticides in soil

Soil	Phenthoate				Diazinon				Methidathion			
	K	1/n	Koc	R ²	K	1/n	Koc	R ²	K	1/n	Koc	R ²
Namwon soil	52.4	0.84	456	0.950	31.3	0.87	272	0.986	27.7	0.88	241	0.943
Aewol soil	15.9	0.97	442	0.987	9.2	0.98	256	0.972	7.7	1.01	214	0.994
Mureung soil	5.9	1.08	421	0.972	3.4	1.12	243	0.983	2.8	1.17	200	0.990

Table 4. The distribution of phenthoate in soil column and leachate after leaching of 1-10 pore volume

Soil		Distribution (% of application)							Leachate	Total
		Soil column(cm)								
		0~5	5~10	10~15	15~20	20~25	25~30			
Namwon soil	before leaching	86.05							86.05	
	after leaching									
	1 PV	83.40	2.58	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	85.98	
	3 PV	76.36	7.07	0.87	0.00	0.00	0.00	0.00	84.30	
	5 PV	68.54	11.44	1.86	0.36	0.00	0.00	0.00	82.20	
	7 PV	60.38	14.25	3.46	0.95	0.05	0.00	0.00	79.09	
10 PV	45.72	18.68	6.66	2.60	0.86	0.05	0.00	74.57		
Aewol soil	before leaching	85.23							85.23	
	after leaching									
	1 PV	82.78	1.94	0.31	0.00	0.00	0.00	0.00	85.03	
	3 PV	71.19	10.52	2.45	0.00	0.00	0.00	0.00	84.16	
	5 PV	59.80	15.96	4.85	0.62	0.00	0.00	0.00	81.23	
	7 PV	47.50	20.30	6.95	2.42	1.16	0.10	0.00	78.43	
10 PV	39.52	13.77	8.49	7.98	3.97	1.26	0.73	75.72		
Mureung soil	before leaching	84.90							84.90	
	after leaching									
	1 PV	80.69	3.25	0.76	0.00	0.00	0.00	0.00	84.70	
	3 PV	66.71	12.53	4.52	0.00	0.00	0.00	0.00	83.76	
	5 PV	54.54	14.02	9.49	2.24	0.15	0.00	0.00	80.44	
	7 PV	40.25	24.50	7.50	4.32	1.50	0.70	0.00	78.77	
10 PV	34.97	11.96	9.26	7.83	6.32	3.79	0.80	74.93		

Table 5. The distribution of organophosphorus pesticides in leachate after leaching of 10 pore volume

Soil	Pesticides	Concentration (% of application)									
		Leachate (pore volume)									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Namwon soil	Phenthoate	- ¹⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Diazinon	-	-	-	-	-	-	-	0.03	0.17	0.67
	Methidathion	-	-	-	-	-	-	-	0.24	0.58	1.91
Aewol soil	Phenthoate	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15	0.58
	Diazinon	-	-	-	-	-	-	-	0.11	0.42	1.85
	Methidathion	-	-	-	-	-	-	0.25	2.13	3.73	5.79
Mureung soil	Phenthoate	-	-	-	-	-	-	-	0.10	0.18	0.52
	Diazinon	-	-	-	-	-	0.30	1.20	2.41	3.18	5.64
	Methidathion	-	-	-	0.06	0.20	1.00	2.21	4.40	6.40	8.80

1) 0.00 %