

Jung-Ho Kim, Sang-Kyu Kam¹,

Moon-Ki Park, and Yung-Soo Moon

Faculty of Environmental Science and Engineering, Kyungsan University

and ¹Dept. of Environmental Engineering, Cheju National University

Abstract : The adsorption and leaching of organophosphorus pesticide, EPN are investigated in Namwon soil(black volcanic soil), Aewol soil(very dark brown volcanic soil) and Mureung soil(dark brown nonvolcanic soil) sampled in Cheju Island. The organic matter of Namwon soil, Aewol soil and Mureung soil is 19.8%, 6.2%, 2.4%, respectively. The cation exchange capacity of Namwon soil, Aewol soil and Mureung soil is 24.8 meq/100g, 13.0 meq/100g, 9.5 meq/100g, respectively. The Freundlich constant, K value, is 89.4, 26.9 and 9.25 for Namwon soil, Aewol soil and Mureung soil, respectively. The K value of Namwon soil with very high organic matter content and cation exchange capacity was the highest for Aewol soil and Mureung soil. The Freundlich constant, $1/n$, show a high correlation with organic matter content, i.e., it is less than unity for organic matter rich soil of Namwon soil and greater than unity for organic matter poor soil of Mureung soil. The leaching of EPN is slower for Namwon soil with high K values, and faster for Mureung soil with low K values. The results of the study is demonstrated the potential of pollution for EPN have little leached into soil environment.

1. 서 론

EPN[O-ethyl-O-4-nitrophenyl phenylphosphonothioate] 은 과수의 잎말이나방류, 십식충류, 방패벌레, 매미충류, 각지벌레류, 진딧물류, 응애류, 사과면충등에 사용되는 유기인계 살충제이다. 우리나라에서는 EPN이란 이름으로 45% 유제가 생산되고 있으며, 특히 제주도에서는 감귤의 루비각지벌레, 진딧물 방제를 위해 사용되고 있다(Tomlin, 1994).

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.

따라서 본 연구에서는 제주도 토양에 대한 유기인계 농약 EPN의 이동성을 예측하고자, 제주도의 토양 중 흑색 화산회토, 농암갈색 화산회토 및 암갈색 비화산회토에서의 흡

착능과 토양칼럼에서의 용탈을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

1) 재료

본 실험에 사용된 토양 시료는 제주도 연안환경에 인접하여 있는 감귤원에서 남원지역의 흑색 화산회토, 애월지역의 농암갈색 화산회토, 무릉지역의 암갈색 비화산회토를 채취하였다.

공시약제는 sigma사제(USA)의 EPN(순도 98%)을 acetone에 녹여 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 로 모액을 조제하였고, 이를 증류수로 희석하여 사용하였다.

2) 흡착실험

흡착실험(김정호, 1996)은 3 g의 토양과 30 mL의 공시농약(1~20 ng/mL)을 50 mL의 원심분리관에 넣고, 30°C에서 135 회/분 속도로 24 시간 항온 진탕하였다. 이 시간은 예비 실험에서 평형에 도달하기 위하여 충분한 시간이었다. 4000 rpm에서 20 분 동안 원심분리한 후, 상등액 20 mL를 분석시료로 사용하였다. 따로 공시험을 하여 상등액 중의 농약 양의 차이를 흡착된 양으로 계산하였다.

3) 용탈실험

토양칼럼(김정호, 1996)은 내경 5 cm, 길이 60 cm인 아크릴로 제작하였으며, 각 5 cm로 분절된 각 부분을 실리콘 접착제로 조합하고, 토양을 30 cm (588.8 cm^3)까지 충전하였다.

용탈실험은 토양칼럼을 증류수로 포화시킨 후, EPN 100 mg을 함유한 용액을 토양의 상부 표면에 가하고, 1과 3 pore volume으로 용출시켜 행하였다. 유출속도는 남원토양, 애월토양, 무릉토양에서 각각 12.43 ± 1.72 mL/hr, 9.14 ± 1.21 mL/hr, 8.52 ± 0.95 mL/hr였다. 용출 후 용출액과, 토양 깊이별 즉 0~5 cm, 5~10 cm, 10~15 cm, 15~20 cm, 20~25 cm, 25~30 cm의 깊이로 구분한 후, 토양 중 농약농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

1) 농약분석

GC-FPD에 의한 EPN의 검출한계는 수용액 중에서 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 였으며, 토양에서는 0.2 $\mu\text{g}/\text{g}$ 였다. 회수율은 0.1-5.0 ppm농도범위에서, 수용액 중에서는 각각 92-95% 범위였고, 토양 중에서는 84-88% 범위로 비교적 양호한 회수율을 보였다.

2) 토양에 의한 흡착

토양중 농약 흡착능은 Linear 흡착 등온식과, Freundlich 흡착 등온식에 적용하였다.

여기서 Linear 흡착등온식은 x/m 과 C 관계의 흡착등온식에서 직선적 관계가 성립되는 농도범위에서 적용되며, 다음의 식으로 표현할 수 있다.

$$x/m = K_d \cdot C \quad (1)$$

여기서 x 는 토양에 흡착된 EPN량, m 은 흡착제 토양의 량, x/m 은 단위 토양 무게당 흡착된 EPN의 양($\mu\text{g/g}$), C 는 흡착평형 후의 용액중의 농약의 농도($\mu\text{g/mL}$)이다. 이 흡착 등온식으로부터 기울기에 해당되는 분배계수(distribution coefficient, K_d)를 구할 수 있다. 이는 1 ppm의 평형농도에서 토양 1 g당 흡착되는 농약의 흡착량(μg)으로, 토양과 물에서 농약의 분배정도를 나타내는 지표이다. 농약의 분배계수인 K_d 를 살펴보면, 남원토양, 애월토양, 무릉토양에서 각각 76.9, 28.5, 10.4로 남원토양>애월토양>무릉토양의 순으로 감소하였다.

한편 Freundlich 흡착 등온식은 다음과 같다.

$$x/m = KC^{1/n} \quad (2)$$

K 와 $1/n$ 은 Freundlich상수이다. K 는 각 토양에 대한 농약의 상대적 흡착 용량을 나타내는 지표이고, $1/n$ 은 용액 중 평형농도와 흡착량 사이의 직선성 정도를 나타낸다. 이것을 선형화하면 다음과 같다.

$$\text{Log } x/m = \text{Log } K + (1/n) \text{Log } C \quad (3)$$

각 토양에 대해 농약의 흡착용량을 나타내는 Freundlich 상수인 토성별 K 는 남원토양, 애월토양, 무릉토양에 대해 각각 89.4, 26.9, 9.2로 남원토양>애월토양>무릉토양의 순으로 감소하였다. 이는 남원 토양, 애월토양, 무릉토양의 양이온 치환용량이 24.8 meq/100g > 13.0 meq/100g > 9.5 meq/100g와 같은 경향이였다. 역시 남원토양, 애월토양, 무릉토양의 유기물함량인 19.8% > 6.2% > 2.4%과 같은 경향이였다.

3) 토양칼럼에서 용탈

침출전, 1, 3 pore volume(PV)로 용출하였을 경우, 남원토양에서 토양칼럼과 유출액을 합한 총회수율을 살펴보면, 침출전, 1 PV, 3 PV로 침출할 경우 각각 86.5%, 86.3% 및 84.2%로, 침출이 진행됨에 따른 회수율은 큰 차이를 보이지 않았다. 이와 같은 경향은 애월과 무릉토양에서도 같았다.

토양 깊이별 농도분포는 용탈이 진행됨에 따라 상부 토양층에 흡착된 농약이 물에 의해 하부 층으로 매우 적은량 용출되었다. 1 PV에서 3 PV로 용출량을 증가시켜도 EPN의 용탈은 소량 이루어짐을 확인할 수 있었다.

이를 토성별로 비교하여 보면, 남원토양에서는 용탈이 적게되었고, 무릉토양에서는 상대적으로 용탈이 더 많이 진행되었다. 따라서 흡착실험의 결과가 용탈실험으로 확인될 수 있었다.