

## 제초제 Butachlor의 토양흡착

김 균\* · 김용화\*

### Adsorption of Butachlor on Soils

Kyun Kim\* and Yong-Hwa Kim\*

#### Abstract

The soil adsorption coefficient of butachlor was measured mainly following the guidelines of U. S. EPA and OECD.

The soil adsorption coefficient, Koc, of butachlor agreed well with the values in the literature. It was observed that soil adsorption differed about 5% with an increase or decrease by 15°C, implying that temperature does affect soil adsorption.

The estimated value of the soil adsorption coefficient using water solubility and molecular structure deviated by factors of 2 and 20, respectively.

The soil adsorption coefficient, Koc, of butachlor was 543 so this value means that butachlor is tightly bound to organic matter in soil and is considered immobile.

A novel trial estimating the soil adsorption coefficient by molecular structure might be utilized to design efficient and/or non-polluting agrochemicals by organic chemists.

#### 서 론

화학물질이 토양이나 토양침전물에 흡착하는 현상은 환경에서 화학물질의 동태를 결정하는 중요한 요인 중의 하나이다. 만일 화학물질이 토양입자에 흡착된다면 이 물질은 토양표면에 계속 존재할 것이며 지하수면으로 도달하지 못하게 될 것이다. 그러나 화학물질이 흡착되지 않으면 이것은 토양단층을 통하여 용해되어 지하수면에 도달한 뒤 최종적으로 표면수에 도달하게 된다. 토양침전물에서도 유사하게 화학물질이 침전물에 흡착된다면 화학물질은 침전물에 축적되어 수계에 영향을 주게 되며 흡착이 안된다면 수계의 water column에 축적된다. 이와 같은 흡착에 대한 정보는 어떤 특정한 주위

환경하에서 환경내로의 화학물질의 이동을 예측하는데 있어 매우 중요한 것이다. 따라서 농경하에서 다량 사용되는 농약의 토양흡착에 관한 특성을 파악하는 일은 미국과 유럽에서는 합리적인 농약판리에 있어서 필수적인 항목으로 포함되고 있다<sup>1)</sup>.

농약의 토양흡착에 대한 실험에 관해서는 최근에 수행된 Sato 등<sup>2)</sup>의 실험에서 제초제 butachlor의 토양흡착이 butachlor의 농도와 유기물함량, 그리고 온도가 높아질수록 증가한다고 보고하였으며, Felsot 등<sup>3)</sup>은 유기인계와 카바메이트계 살충제로 흡착실험을 수행한 결과 토양의 유기물 함량에 따라 흡착량이 변한다고 하였다. Saltzman 등<sup>4)</sup>의 보고에서도 유기물 함량이 흡착에 관여하는 것은 유기물 함량 뿐만 아니라 점토의 함량, CEC, pH, 온도, chemical의

\* 한국화학연구소 안전성 연구센터(Toxicology Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon, Chungnam).

특성등 여러인자가 관여하는 것으로 보고되고 있다<sup>6,7)</sup>.

국내에서도 농약의 토양흡착에 관한 연구가 소수의 연구자에 의하여 단편적으로 보고되고 있으나<sup>8)</sup>, 평형상태에 도달하는 시간의 결정, 즉 진탕시간의 결정에 관한 시험이 결여되어 있다. 또한 화합물의 흡착은 토양중의 유기탄소의 비율과 매우 높은 상관관계가 있으므로 화합물의 토양 중 흡착은 Kd (분배계수) 치보다 Koc에 의한 계산이 토양들 중에서 좀 더 일정한 수치를 보이게 되며<sup>9)</sup>, 따라서 유기탄소나 유기물함량이 고려된 흡착상수인 Koc 혹은 Kom이 일반적으로 사용되고 있으나 이에 대한 고려가 미흡한 상황이다.

따라서 본 실험에서는 비교적 수용해도가 낮고 국내의 연구결과가 있는 제초제 butachlor를 선택하여, 농약의 특성을 파악하는 실험 방법에 있어서 미국내 학자간의 공통적인 의견이 집약되어 추천되고, 행정면에서 권장되고 있는 U. S. EPA 지침서에서 제시한 시험 방법으로 유기물 함량과 입자크기에 따른 평형상태 도달시간의 차이와 유기물 함량의 차이에 따른 토양에서의 흡착양상과 온도 변화에 따른 흡착양상이 상이한가를 검토하였고, 유기탄소에 의한 흡착상수 Koc를 계산하여 국내의 기존 문헌치와 비교하고자 하였다.

또한 butachlor의 구조식만으로 화학물질의 물리화학적 성질을 예측할 수 있는 미국 General Science Co.가 U. S. EPA 와의 계약에 의하여 개발한 computer program<sup>10)</sup>에 입력하여 butachlor의 토양흡착계수를 비교하여 보았다. 이 program은 화학물질의 구조식만으로 여러 물리화학적 성질을 예측하는 program인데 아직까지는 많은 보완이 필요하다고 생각되며, 이러한 program을 활용하여 직접 실험을 수행하기 전에 화학물질의 구조식만으로 화학물질의 제 성질을 예측하여 환경에 어떤 영향을 미칠 것인가를 사전에 스크리닝 할 수 있을 것이다. 이러한 시도는 화학연구소를 비롯한 산업체 연구실에서 개발되는 다수의 화학물질을 평가하는 여러 단계에서 환경독성학적인 특성의 화학구조를 디자인하는 초기단계에서 고려될 수 있는 가능성을 타진하고자 하였다.

### 재료 및 방법

#### 1. 시 약

토양흡착 실험에 사용한 제초제 butachlor는 technical로 정제없이 그대로 사용하였다. 명시된 순도는 88.5%였다. 토양흡착 실험시 사용한 증류수는 1차 증류수를 NANO pure 여과기(SYBRON/Barnstead, 0.2 μm filter 부착)를 통과시켜 미생물에 의한 영향을 가능한 한 배제시켰다.

추출시 사용한 용매 헥산은 1급 시약을 초자로 된 증류장치에서 증류하여 사용하였다.

#### 2. 기기 및 조건

Butachlor의 분석에 사용한 가스 크로마토 그래프는 Varian사 모델 3700을 사용하였으며 분석조건은 다음과 같았다.

- 검출기 : ECD
- 칼럼 : 12 m BP-1 fused silica capillary (0.25 mm I. D.)
- 온도 : 칼 럼 : 220°C
- 주입구 : 250°C
- 검출구 : 250°C
- 담체가스 : 질소 ; 30 ml/min
- Split ratio : 1 : 18

#### 3. 실험방법

##### 1) 공시토양의 전처리

토양흡착실험을 위해 충남지역의 대표적인 논토양을 충남 농촌진흥원 시험포장에서 채취하여 풍건한 후 100 mesh 체로 사별한 다음 미생물의 영향을 없애기 위하여 감압멸균하여 공시토양으로 사용하였다. 이때 멸균 조건은 121°C, 1.2 kg/cm의 압력으로 15분간 살균하였다. 실험을 하기 전 모든 용기는 살균하여 사용하였으며 실험에 필요한 용액과 토양은 냉장고에 보관하였다. 이후의 실험과정은 U. S. EPA 지침서<sup>11)</sup>에 준하여 수행하였고, OECD 지침서<sup>12)</sup>를 참고하여 실험을 수행하였다.

공시토양의 물리화학적 성질은 Table 1과 같았다.

##### 2) 평형상태 도달시간의 결정

시간에 따른 butachlor의 토양흡착량을 알아보기 위하여 유기물 함량이 다른 세가지 토양을 선정하여 진탕시간별로 시료를 채취하여 흡착되는 양을 분석하였다. 먼저 각각의 토양 1 g을 15 ml 용량의 마개달린 시험관에 취한뒤 5 ppm butachlor 용액 10 ml을 넣고 vortex mixer로 2분간 격렬하게 흔들고

Table 1. Physical and chemical properties of the soil used<sup>(13)</sup>.

Soil	Soil texture	pH	Organic matter(%)	Cation exchange capacity (meq/100g)
I	Clay loam	5.0	3.1	9.0
II	Clay loam	5.1	3.0	9.3
III	Clay loam	5.2	2.3	7.9

회전식 진탕기를 사용하여 200 rpm으로 진탕하였다. 이때 실험을 수행한 온도는 25°C였다.

시료채취는 각각 1, 2, 4, 7, 15, 24, 48, 72, 96시간에 하였으며, 시료채취후 2,000 rpm으로 30분간 원심 분리하여 상정액 5 ml를 취하여 헥산 10 ml로 추출하였다. 이 추출액을 10 g의 무수황산소다가 채워진 깔대기를 통하여 감압농축용 플라스크에 받았다. 이 과정을 3회 반복후 무수황산소다가 채워진 깔대기를 세척한 뒤 추출액을 모아 5 ml 이하로 감압농축하고 20 ml 용량병에 채워 질소개스로 완전히 날려 보내고 헥산 1 ml로 채워 GC 분석용 시료로 하였다. GC용 표준용액은 헥산에 녹인 100 ppm 용액을 헥산으로 희석하여 1, 2, 5, 7.5, 10 ppm으로 만들었다.

3) Soil adsorption isotherm

토양 흡착방정식을 구하기 위하여 각기 농도가 다른 butachlor용액 6개를 준비하였다. 이 때 각각의 농도는 2, 4, 6, 8, 10, 12 ppm이었다. 흡착시간 결정실험과 같은 방법으로 실험을 수행하였으며 진탕시간은 4시간이었고 온도에 따른 흡착량의 차이를 보기 위하여 각각 10°C, 25°C, 40°C에서 실험을 수행하였다.

4) 토양흡착계수의 추정치

Computer program을 이용하여 토양흡착계수를 추정하였다. 이 program에 입력하는 화학물질의 구조식은 "Smiles notation"으로 하는데 butachlor는 CCCOC(C(=O)(CC1)Nc1c(CC)cccc(CC)1)와 같

이 표시된다. 이 식으로 먼저 butachlor의 옥타놀/물 분배계수를 구한 뒤 토양흡착계수를 구하였다.

4. 계산 방법

Butachlor의 흡착량의 계산은 실험식에 많이 사용되고 흡착량의 제한이 없는 Freundlich 식을 사용하였다. Freundlich 방정식은 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$A = x/m = KC$$

$$\log A = 1/n \log C + \log K$$

A: 단위 토양무게 당 흡착된 양

x: 토양에 흡착된 양

m: 토양의 무게

K, n: Freundlich 상수

C: 평형용액의 농도

이 식으로 log C에 대한 log A의 좌표를 그려서 K값과 1/n 값을 구할 수 있다.

결과 및 고찰

1. 회수율

토양흡착 실험을 위한 butachlor의 회수율 시험 결과는 Table 2와 같으며 회수율은 101.4±5.3%였다. 대표적인 butachlor의 가스 크로마토그램은 Fig. 1과 같다.

2. 토양 흡착 실험

Table 2. Recovery of butchlor.

Chemical	Spiked level	% Recovery*	Method of analysis
Butachlor	5 ppm	101.4±5.3	GC-ECD

\* average and one standard deviation of triplicate determination.

1) 평형상태 도달시간 결정

토양흡착 시간을 결정하기 위하여 진탕시간에 따른 흡착량을 알아본 결과는 Fig. 2와 같았다. 그림에서 보면 전체적으로 흡착되는 양이 큰 차이가 없는 것을 볼 수 있었는데 대체적으로 4시간 이후에는 일정한 양이 흡착되므로 진탕시간은 4시간으로 정하였다.

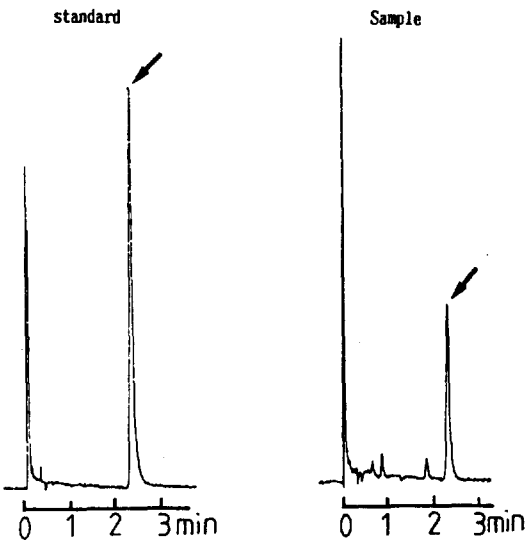


Fig. 1. Typical gas chromatogram of butachlor.

진탕시간에 관해서 Sato 등<sup>2)</sup>은 butachlor 흡착실험시 진탕시간을 17시간으로 하였다. 이들의 실험과 차이가 나는 이유로는 토양의 성질, 유기물 함량, 토양입자의 크기 등이 서로 다르기 때문에 차이가 났을 것으로 사료되었다. 일반적으로 진탕시간에 대한 일정한 기준은 없으나 U. S. EPA 지침서의 경우 24시간 사이에 평형농도를 비교하여 5% 이하의 차이를 나타내면 가장 빠른 시간을 평형에 도달한 시간으로 정하여 그에 따라 진탕시간을 결정하고 있다.

Felsot 등<sup>3)</sup>이 유기인계 및 카바메이트계 살충제로 실험한 결과를 보면 평형상태에 도달하는 시간이 진탕 후 2시간이라고 보고하였다. 국내에서 수행한 butachlor 실험에서는 24시간을 진탕하였다고 한다<sup>4)</sup>. 그러나 그 시간의 선정 근거는 불명확하다.

또한 실험결과 유기물 함량이 각각 다른 세 토양에 있어 흡착되는 butachlor의 양이 큰 차이가 없음을 볼 수 있었는데 각각의 유기물 함량은 2.5%, 3.0%, 3.1%였다. 또한 토양 입자의 크기에 따른 흡착량의 차이는 크지 않았다. 따라서 흡착실험은 1번 토양을 사용하여 실시하였다.

2) Adsorption isotherm

Butachlor의 흡착등온곡선은 Fig. 3과 같으며 본 실험을 수행한 농도에서는 흡착의 최대치에 도달하여 plateau를 형성하는 곳을 볼 수 없었다.

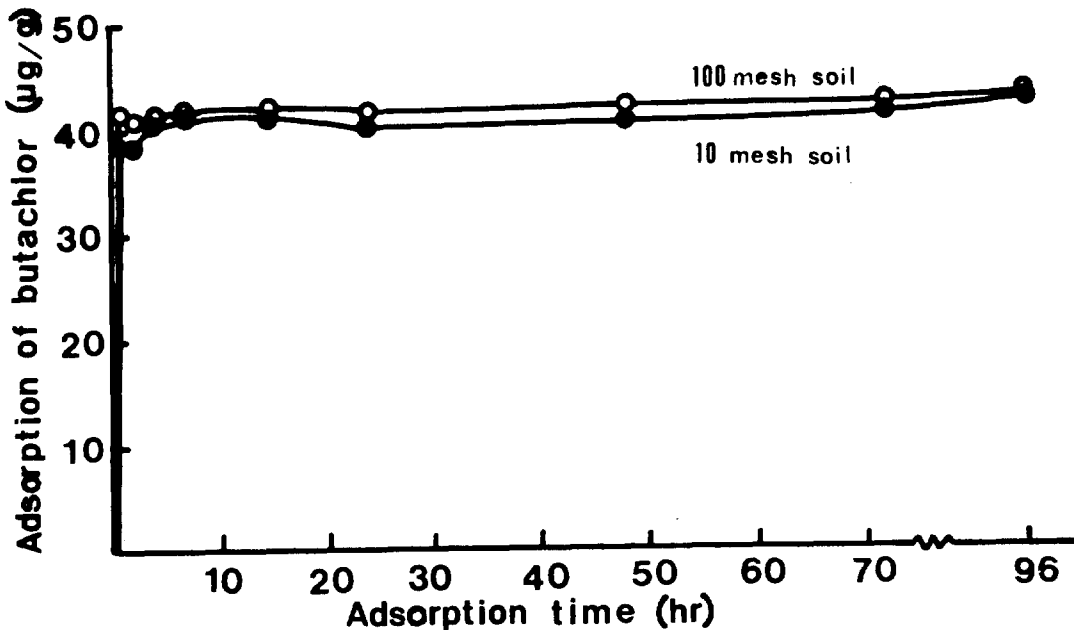


Fig. 2. Adsorption rate of butachlor on soil 1.

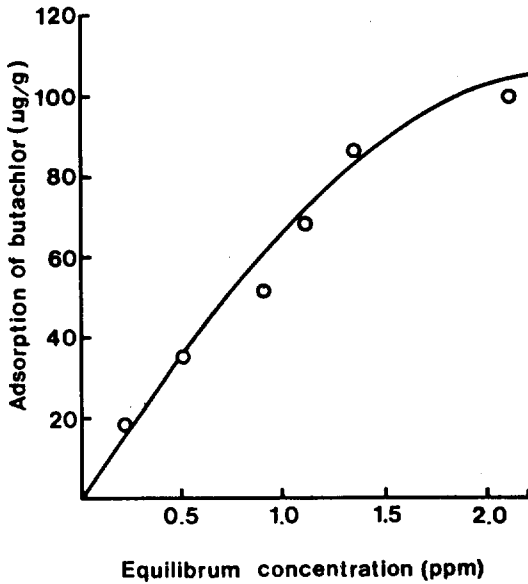


Fig. 3. Adsorption isotherm for butachlor after 4 hr at 25°C

Freundlich plot은 Fig. 4와 같다. Freundlich plot의 경우 상관계수(correlation coefficient)의 값은 0.992였으며 흡착상수 K와 1/n 값은 각각 9.78과 0.79였다(Table 3). 이것은 Sato 등<sup>2)</sup>의 실험과 비교해 볼 때 Table 4에서와 같이 Koc 값으로 비교해 보면 큰 차이가 없는 것을 볼 수 있으며, 한 등<sup>8)</sup>의 결과와도 유사한 것을 알 수 있었다. 이들과의 차이는

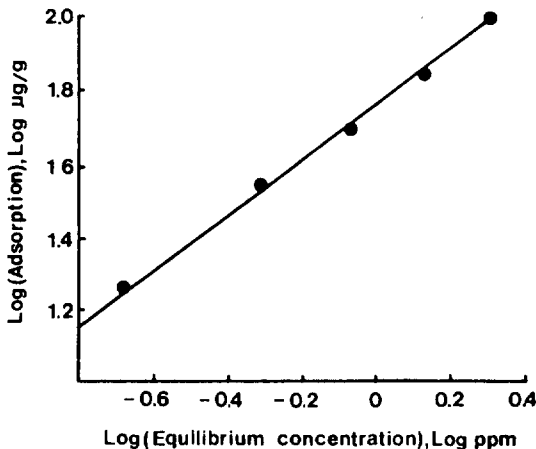


Fig. 4. Freundlich plot for butachlor adsorption.

대략 2배 이내로 이와 같은 차이는 토양의 성질이나 토양입자의 크기등에 기인한 것으로 생각된다. 그러나 Kenaga<sup>14)</sup>에 의하면 2배 정도 차이는 유사한

Table 3. Freundlich constant and correlation coefficient for butachlor.

Soil	r	K	1/n
I	0.992	9.78	0.79

Table 4. Soil adsorption coefficient of butachlor in the nature

Authors	Organic carbon	K	Koc
T. Sato <sup>(2)</sup>	1.17	14.8	1264
	2.92	23.4	801
	5.86	25.2	430
	6.19	38.9	628
Han et al. <sup>(8)</sup>	0.49	3.73	761
	0.85	9.30	1094
	1.73	11.02	637
	2.42	18.98	784
	2.93	29.28	999
This study	3.51	36.85	1050
	5.52	67.62	1225
	1.80	9.78	543
Kenaga <sup>(14)</sup>			840
Computer program <sup>(10)</sup>			10000

흡착량이라 할 수 있다. Table 4에서 구한 Koc 값은

$$Koc = K / \% \text{ organic carbon} \times 100$$

이란 식으로 구하였으며, 유기탄소와 유기물 함량의 관계는 유기물 함량을 1.724로 나누어 유기탄소의 양을 결정하였다<sup>15,16)</sup>.

3) 온도의 영향

온도에 따른 흡착량의 차이를 보면 온도가 증가할수록 흡착량도 증가하는 것을 볼 수 있었는데 이와 같은 결과는 Sato 등<sup>2)</sup>의 실험결과와 일치하였으나 흡착되는 양은 다소간의 차이가 있었다. Sato 등의

실험결과 butachlor는 온도 10°C 증가에 흡착량은 약 20% 정도 증가하였으나 본 실험결과 15°C 온도 증가에 흡착량은 약 5% 정도 증가하였다(Fig. 5).

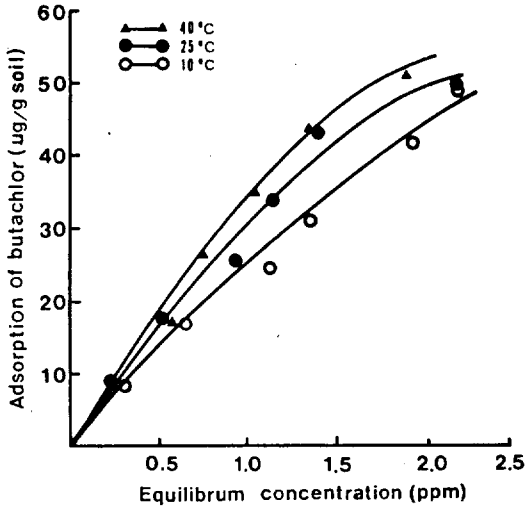


Fig. 5. Soil adsorption of butachlor at 10, 25, 40°C

일반적으로 수용액에서 토양으로 흡착되는 제초제의 양은 온도가 증가할수록 그 양은 감소한다고 하는데 그 이유는 온도가 증가할수록 대부분의 제초제의 수용해도가 증가하기 때문이라고 한다. 그러나 butachlor의 경우 온도가 증가할수록 흡착량도 증가하는데 그 이유는 Sato 등<sup>2)</sup>에 의하면 butachlor의 흡착은 endothermic 반응이기 때문이라 하였고, 흡착열은 5~7 kcal/mol이라고 보고하였다.

4) 토양흡착계수의 추정치

Computer program을 이용하여 구한 토양흡착계수 Koc는 10,000이었으며 본 실험의 결과 K 값이 9.78이었고 유기탄소의 양은 1.8%였으므로 Koc=543 이란 수치를 얻었다. 이 두 수치를 비교해 보면 약 20배 정도의 차이가 있음을 알 수 있었다. Kenaga<sup>14)</sup>의 경우는 수용해도를 이용하여 토양흡착계수를 추정하는데 구하는 식은 다음과 같다.

log Koc=3.64-0.55(log WS)± 1.23 OM

WS : 수용성 (ppm)

OM : 유기물함량(%)

이 식에서 구한 butachlor의 Koc 값은 840 이었

으며, 이 수치는 본 실험과 거의 유사함을 알 수 있었다.

이와같이 computer program에 의한 추정치와 실험치, 그리고 실험식에 의한 추정치 간에 Koc 값이 서로 다르나, computer program의 경우 분배계수 (Kow)치를 이용한 계산식으로 Kow 값에 따른 편차가 큰 것으로 사료된다. 즉 butachlor의 경우 computer program으로 추정한 log Kow 값이 5.42로서 이 수치에 의해 계산된 Koc는 10,000이 되나 본 실험실에서 측정된 분배계수<sup>17)</sup> 4.60을 입력하여 계산한 Koc는 1,000으로 실험치와 유사함을 알 수 있었다. 따라서 이 프로그램의 분배계수 추정치가 실험치와 유사할수록 비교적 실험치와 유사한 Koc 값을 계산할 수 있으리라 생각된다.

본 실험에서는 Koc 수치의 의미는 Kenaga<sup>14)</sup>에 의하면 Koc 치가 100이하면 비교적 이동성이 큰 물질로 토양흡착이 잘 안되는 화합물로 예측되며, Koc 치가 1,000 정도면 토양 중의 유기물에 강하게 흡착되어 거의 이동성이 없는 물질로 예상된다. 따라서 butachlor의 경우는 비교적 토양 중에서 흡착이 잘 되는 화합물로 판정할 수 있었다. 이와같이 Koc치는 토양에서의 화합물의 용출 가능성의 지표로 사용될 수 있으며, 또한 토양에 처리한 화합물이 용액상태나 혹은 침식되어 고체 형태로 유출되어 수계로 유입될 것인가를 예측할 수 있다. 따라서 앞으로의 흡착시험은 Kd치에 의한 흡착정도를 계산하는 것보다 Koc 치에 의한 흡착 정도의 예상과 환경 중에서의 오염 가능성을 다른 요소, 즉 생물 농축성과 미생물 분해성 등과 연관하여 종합적으로 평가할 수 있을 것으로 생각된다.

요 약

제초제 butachlor의 토양흡착 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Freundlich 방정식으로 구한 butachlor의 흡착상수 K 값은 9.78이었고 1/n값은 0.79였다. 이 때 correlation coefficient는 0.992였다. K값으로부터 유기물 함량을 감안하여 계산된 Koc값은 543이었다. 이 수치는 기존 문헌치와 거의 일치하였다.
2. 온도변화에 따른 흡착량은 온도가 증가할수록 흡착량도 증가하는 경향을 보였으며 15°C 온도

변화에 대한 흡착량의 변화는 5% 정도였다.

3. Computer program을 이용하여 토양 흡착계수를 추정할 결과 실험치와 20배 정도의 차이를 보이거나 실험을 수행하기전 토양흡착계수를 예측하는데 있어서는 활용 가능성이 있음을 확인하였다.
4. Butachlor는 비교적 토양에 흡착이 잘되는 화합물로 판정되었다.

### 참고문헌

1. 김용화(1989) : 화학물질의 환경화학적 시험 방법과 환경독성학적 평가, 한국환경 농학회지, 8(2), 148.
2. Sato, T., Kohnosu, S. and Hartwig, J. F. (1987) : Adsorption of Butachlor to Soils, *J. Agric. Food Chem.*, 35, 397.
3. Felsot, A. and Dahm, P. A. (1979) : Sorption of Organophosphorus and Carbamate Insecticides by Soil, *J. Agric. Food Chem.*, 27(3), 557.
4. Saltzman, S., Lilian, K. and Yaron, B. (1972) : Adsorption-Desorption of Parathion as Affected by Soil Organic Matter, *J. Agric. Food Chem.*, 20, 1224.
5. Mersie, A. and Foy, C. L.(1986) : Adsorption, Desorption, and Mobility of Chlorsulfuron in Soils, *J. Agric. Food Chem.*, 34, 89.
6. Murray, D. S., Santelmann, P. W. and Davidson, J. M.(1975) : Comparative Adsorption, Desorption, and Mobility of Dipropetryn and Prometryn in Soil, *J. Agric. Food Chem.*, 23, 578.
7. Aharonson, N. and Kafkafi, U.(1975) : Adsorption, Mobility, and Persistence of Thiabendazole and Methyl 2-Benzimidazolecarbamate in Soils, *J. Agric. Food Chem.*, 23, 720.
8. 한대성, 김정제, 신영오(1984) : 농업환경의 오염과 그 대책, 한국환경농학회지, 3, 22.
9. Tinsley, I. J.(1979) : *Chemical Concepts in Pollutant Behavior*, John Wiley and Sons, New York, p. 14.
10. Chen, J.(1986) : *Automated procedures for physicochemical property estimation*, U. S. EPA Contract No. 68-02-3970, General Science Corporation, Laurel.
11. U. S. EPA(1985) : *Federal Register*, 50(188), 40 CFR part 796.
12. OECD(1981) : OECD guideline for testing of chemicals, Paris.
13. 충남 농촌진흥원 시험보고서(1987).
14. Kenaga, E. E.(1980) : Predicted Bioconcentration Factors and Soil Sorption Coefficients of Pesticides and Other Chemicals, *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 4, 26.
15. Allison, L. E.(1965) : "Methods of Soil Analysis", Part 2, Black, C. A., Ed., American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 1367.
16. Lyman, W. J., Reehl, W. F., and Rosenblatt, D. H.(1982) : *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*, McGraw-Hill Book Co., New York.
17. 김용화, 이성규, 김균, 오혜선(1990) : 화학물질의 환경독성 평가 방법 개발(IV), 한국화학연구원, 과학기술처 특정연구 개발사업 보고서.