

## 담수토양중 부식물질에 대한 diazinon의 흡착

송재영\* · 이규승

### Adsorption of Diazinon on Humic Substances in Submerged Soil

Jae-Young Song\* and Kyu-Seung Lee

#### Abstract

In order to find the effect of humic substances affecting to the behavior of diazinon in submerged soil, the adsorption rate of diazinon was investigated with different soil humic substances like as humin, humic acid and fulvic acid.

The adsorption rate of diazinon(1.8 ppm) was 12.4% in humin, 11.9% in fulvic acid and 10.4% in humic acid at 1% concentration of humic substances, also were not much differences at 0.1 and 0.5%. But it showed much similar level (10.2~10.6%) at 1.0% concentration in 5ppm diazinon treatment.

As a result, because adsorption rate of diazinon on humic substances were about 10~12%, disappearance of diazinon in submerged soil may be affected by the other factors such as soil microorganism.

#### I. 서론

토양내에서 농약의 흡착(Adsorption)은 토양내 고체상(Solid phase)과 농약간의 상호작용에 미치는 중요한 물리화학적 과정인데, 토양내 고체상으로는 점토광물, 유기물 및 Al과 Si의 산화환원물 등이 주요한 성분이다.<sup>1)</sup> 농약이 토양내 고체상에 흡착되는 메카니즘은

근접원자간의 음전하와 양전하가 상호작용하는 Van der Waals 힘, 비극성인 농약이 토양내 유기물의 소수성 부분에 결합하여 흡착되는 소수성결합(Hydrophobic bonding), 쌍극자간에 작용하는 것으로 수소원자가 공유결합과 정전기력에 의해 유지되고 있는 수소결합(Hydrogen bonding), 양이온을 갖고 있거나 양성자 첨가로 양이온성을 띌수 있는 농약에서 일어나는 이온교환(Ion

---

충남대학교 농과대학 농화학과

Department Agricultural Chemistry, Chungnam National University

\* (주)한농 중앙연구소

Central Research Institute, Han-Nong Corporation

exchange), 그리고 토양내에 있는 흡착제 분자에 의해 하나 이상의 배위자 교환을 통해 이루어지는 배위자교환(Ligand exchange) 등이 있는데, 농약과 토양표면의 성질에 따라 두가지 이상의 메카니즘이 동시에 일어나는 수도 있다.<sup>1)</sup>

이러한 토양내 유기물과 같은 고체상에 흡착되어 있는 농약중 특히 강하게 흡착되어 있어 비극성 또는 극성 용매로 추출한 후에도 토양내 고체상에 잔존해 있기 때문에 추출할수 없거나 화학적으로 확인할수 없는 잔류농약을 결합성 잔류농약이라 하는데,<sup>2)</sup> 농약의 토양중 결합 잔류량은 전체사용량의 7~90%로 매우 다양한 것으로 알려져 있다.<sup>3)</sup> 이와 같은 결합성 잔류농약은 시간이 경과함에 따라 약간씩 유리되어 토양미생물의 에너지원으로 이용되고 있기 때문에 농약의 흡착량 조사는 그 약제의 토양중 거동을 예측하는데 있어서 우선되어야 한다. 그러므로 농약의 토양중 거동을 예측하기 위해 그 약제와 토양내 유기물간의 흡착량에 관한 연구가 많이 이루어져 왔지만,<sup>4,5,6,7)</sup> 토양유기물 분획에 따른 농약의 결합 잔류량 조사는 미비한 실정이다.

따라서 본 실험은 담수토양에 토양유기물 분획인 humin, humic acid, fulvic acid를 각각 0.1%, 0.5%, 1.0% 농도별로 처리하여 토양중 잔류기간이 짧아 약효발휘 측면에 문제가 있는 유기인계 농약으로 diazinon제를 선택하여 부식물질에 대한 흡착량을 조사함으로써 토양중 diazinon의 거동에 미치는 부식물질의 영향을 알아보는데 기초자료로 이용하고자 수행하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 재료

#### (가) 공시토양 및 살충제 diazinon

대전시 유성구 궁동 토양으로 1991년 4월에 채취하여 풍건후 2mm 체로 통과시켜 시료로 사용하였으며, pH가 중성인 사양토로서 유기물함량은 0.6%, humic acid는 0.03%의 특징을 지닌 토양이었다.

#### (나) 사용기기 및 시약

Diazinon은 97.4%의 표준품을 사용하였으며, Instrumental Analysis Co, Model 92 GC (FPD; P mode, 524 nm)를 이용하여, OV<sub>17</sub>:OV<sub>101</sub>/1:1 혼합 column으로 정량하였다. 분석시약으로 유기용매는 Baker사의 HPLC 용을 사용하였다. 부식물질인 humin, humic acid, fulvic acid는 전보<sup>8)</sup>와 동일하게 peat에서 분획조제하여 사용하였다.

## 2. 실험방법

#### (가) 흡착실험

300ml 공전 삼각 flask에 공시토양 40g, 증류수 60ml를 넣어 담수상태로 한후 1000ppm diazinon(in acetone)을 각각 200 $\mu$ l, 72 $\mu$ l 첨가하고, 토양유기물 분획인 humin, humic acid, fulvic acid를 각각 처리구별로 0.1%, 0.5%, 1.0% 농도가 되게 처리한후 진탕시키면서 0, 15, 30, 60, 120, 240분에 각각 시료를 3반복으로 채취하여 diazinon을 추출 분석하여 부식물질에 대한 흡착량을 조사하였다.

#### (나) Diazinon 추출 및 분석

MacRae(1967)<sup>9)</sup>의 방법에 준하여 실시하였다. 즉, 시료에 acetone 50ml를 가하여 2시간동안 진탕시킨 후 추출액을 감압 여과하고, 잔사를 20ml의 acetone으로 다시 씻어 여과한 뒤 여액을 500ml 분액여두에 옮겨 증류수 100ml, NaCl 포화액 30ml를 가하고 n-Hexane 50ml, 30ml, 20ml로 3회 추출하였다. 추출액을 감압 농축기에서 농축하고 질소가스로 건조시킨후 n-Hexane

Table 1. Some properties of soil used.

Soil texture	Soil separate			pH (1:5)	O.M. (%)	C.E.C. (me/100g)	H.A. (%)
	Sand(%)	Silt(%)	Clay(%)				
SL	54	31	15	6.3	0.6	9.46	0.03

2ml를 정확히 가하여 G.L.C. 공시액으로 하였다. 이때의 diazinon 회수율을 5반복 평균 94.7% 이었다. Table 2는 본 실험에서 사용한 Gas chromatograph의 조작조건을 나타낸 것이다.

Table 2. Conditions for gas-liquid chromatograph.

GLC model	: Instrumental Analysis Model 92 GC
Detector	: Flame Photometric Detector (P-mode 528nm)
Column	: 3% OV 17+3% OV <sub>101</sub> (1:1) on Chromosorb WHP (100/120), 2mm (i.d.)×1.2m stainless steel
Temperature	: Injector 180°C Detector 200°C Column 165°C
Gas flow rate	: Carrier, N <sub>2</sub> : 30ml/min Fuel, H <sub>2</sub> : 120ml/min Top Air : 160ml/min Bottom Air: 20ml/min
Attenuation	: 32 × 10 <sup>-2</sup>
Chart speed	: 0.25 cm/min
Injection volume	: 3μl

### III. 결과 및 고찰

농약의 토양중 거동을 밝히는데 있어서 토양내 고체상 성분중 가장 중요한 유기물에 대한 농약의 흡착량을 조사하는 것은 선결되어야 할 조건이다.

따라서 Fig. 1은 담수토양에서 1.8ppm diazinon의 humin 농도에 따른 흡착량을 확인하고자 1.8ppm diazinon을 처리한 담수토양에 humin을 각각 0.1%, 0.5%, 1.0%로 첨가한후 진탕시키면서 시간에 따라 주성분 감소량을 조사하여 흡착량으로 한것이며, humin 무첨가시의 감소량을 보정해 주었다. 0.1%, 0.5% 그리고 1.0% humin 첨가구 모두 같은 경향으로 시간이 지남에 따라 흡착량이 계속 증가하였으며, humin 첨가농도가 높을수록 흡착량도 많았다. 4시간후에 흡착량은 0.1% humin 첨가구에서 8.34%, 0.5% humin 첨가구에서 10.72%, 1.0% humin 첨가구에서 12.4%를 나타내었으나, 그 이후에도 계속 증가하는 경향이였다.

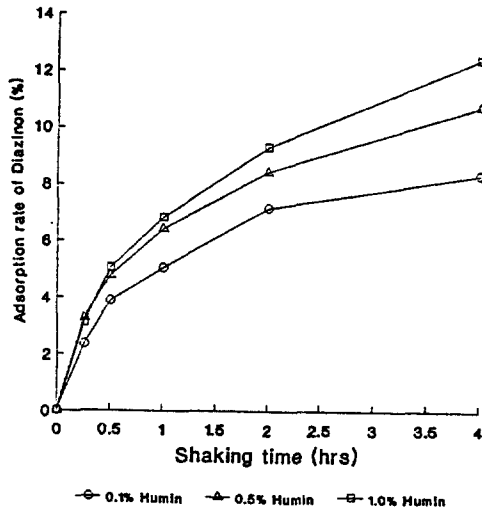


Fig 1. Changes of diazinon(1.8 ppm) adsorption affected by different humin concentrations in submerged soils.

Fig. 2는 HA 농도에 따른 1.8ppm diazinon의 흡착량을 시간에 따라 나타낸 것이다. 0.1% HA 첨가구에서는 30분까지 급속히 증가하는 경향을 보이다가 이후에는 거의 변화하지 않았으며, 4시간에서 최대흡착량으로 8.94% 이었다. 0.5%와 1.0% HA 첨가구에서는 비슷한 경향을 나타냈는데, 1시간까지 흡착량이 급속히 증가

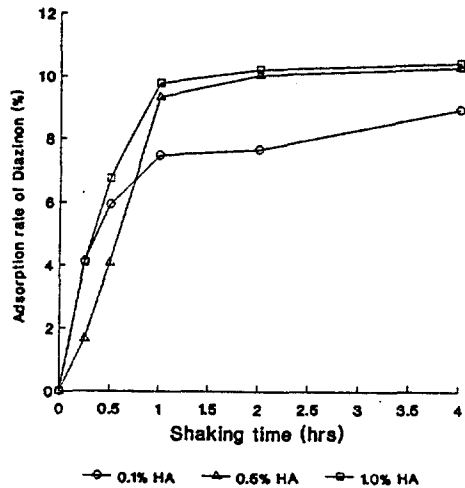


Fig 2. Changes of diazinon(1.8 ppm) adsorption affected by different humic acid concentrations in submerged soils.

하였고, 그 이후 거의 변화하지 않았으며, 4시간에 각각 10.3%, 10.44%로 최대값을 나타내었다. 이러한 결과는 Giles 등(1960)<sup>10)</sup>의 흡착등온식과 일치하는 경향이었으며, HA는 0.5% 첨가구에서 최대로 흡착되었다는 것을 보여주고 있다.

Fig. 3은 FA 농도에 따른 1.8ppm diazinon의 흡착량을 시간에 따라 조사한 결과이다. 0.1% FA 첨가구에서의 흡착량은 1시간까지 급속히 증가하다가 그 이후 약간씩 증가하여 4시간후에 9.1%로 최대값이었다. 0.5%와 1.0% FA 첨가구에서는 1시간까지 급속히 증가한 이후 거의 변화가 없었으며, 최대흡착량은 각각 9.5%, 11.86%이었다. 즉 diazinon(1.8 ppm)의 흡착량은 humin > FA > HA의 순으로 높았는데, 이것은 humin이 소수성물질이고, humic acid는 pyrone과 peptide 잔기를 그리고 fulvic acid는 phenolic 잔기를 가진 물질이라는<sup>11)</sup> 것과 diazinon의 옥탄올/물 분배계수(log K<sub>ow</sub>=3.02)<sup>12)</sup>를 고려해 볼때 소수성이 보다 강한 humin이 diazinon을 더 많이 흡착할 수 있다는 예상을 뒷받침 해주는 결과라고 할수 있다. 또한 농약 또는 그 대사산물이 토양유기물의 분획에 결합하는 비율이 humin(57%) > fulvic acid(26%) > humic acid(11%)의 순으로 높다고 보고한 Khan (1982)<sup>13)</sup>의 결과와 비슷하며, humin은 4시간 후에도

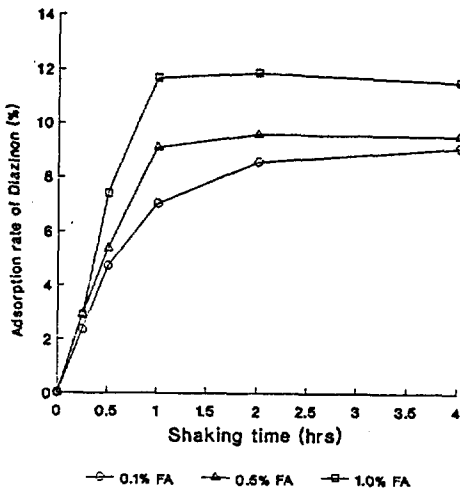


Fig. 3. Changes of diazinon(1.8 ppm) adsorption affected by different fulvic acid concentrations in submerged soils.

최대흡착량을 나타내지 않고 계속 증가한 반면, HA와 FA는 1시간내에 거의 최대흡착량에 도달하는 것으로 나타났다. 또한, 각 부식물질의 농도에 따른 흡착량의 차이는 그다지 크지 않았다.

Fig. 4는 diazinon 농도를 5ppm으로 담수토양에 처리하여 3가지 농도별 humin에 대한 흡착량을 진행하면서 시간에 따라 조사한 결과를 나타낸 것이다. 0.1%와 0.5% humin 첨가구에서는 시간이 경과함에 따라 흡착량도 계속 증가하여 4시간 후에는 각각 흡착량이 4.82%, 6.49%이었다. 1.0% humin 첨가구는 15분까지 약간 증가하다가 그 이후부터 급속히 증가하여 4시간 후에는 흡착량이 10.21%로 humin 첨가농도가 높을수록 흡착량도 많았다.

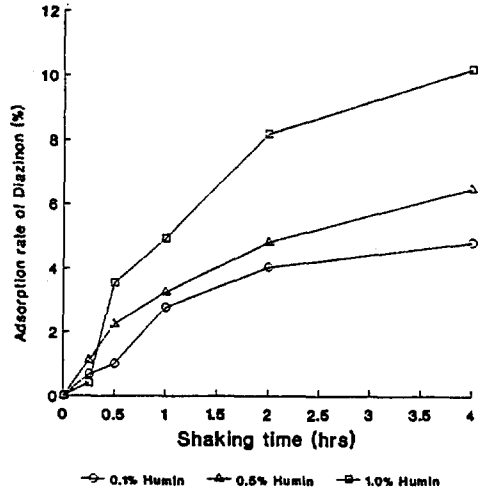


Fig. 4. Changes of diazinon(5.0 ppm) adsorption affected by different humin concentrations in submerged soils.

Fig. 5는 HA 농도를 달리 첨가했을때 5ppm diazinon의 흡착량을 시간에 따라 나타낸 그림이다. 0.1%, 0.5%, 1.0% HA 첨가구 공히 1시간까지 급속히 증가하여 거의 최대값에 도달하는 경향을 보였으며, 0.1%, 0.5%, 1.0% HA에서 최대흡착량은 각각 3.39%, 7.93%, 10.4%로 HA 첨가농도가 높을수록 흡착량이 많은 것으로 나타났다.

Fig. 6은 FA 첨가농도별 5ppm diazinon의 흡착량을 시간에 따라 조사한 결과이다. 0.1% FA 첨가구는 1시간까지 증가하다가 그 이후에는 거의 증가하지 않았으

며, 최대 흡착량은 5.73%이었다. 0.5%와 1.0% FA 첨가 구에서는 1시간까지 급속히 증가한후 그 이후부터는 완만한 증가를 나타내었으며, 최대흡착량은 각각 7.27%, 10.64%로 FA 첨가농도가 높을수록 흡착량도 많았다.

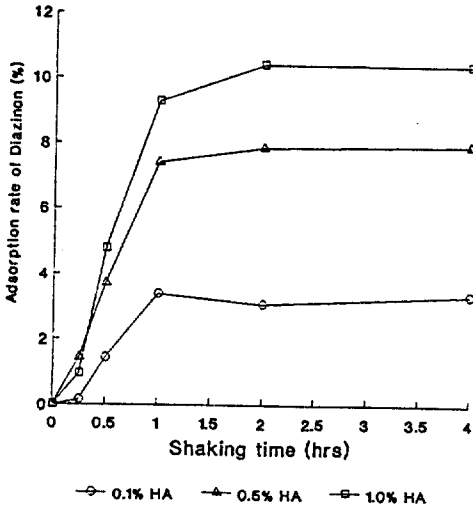


Fig 5.Changes of diazinon(5.0 ppm) adsorption affected by different humic acid concentrations in submerged soils.

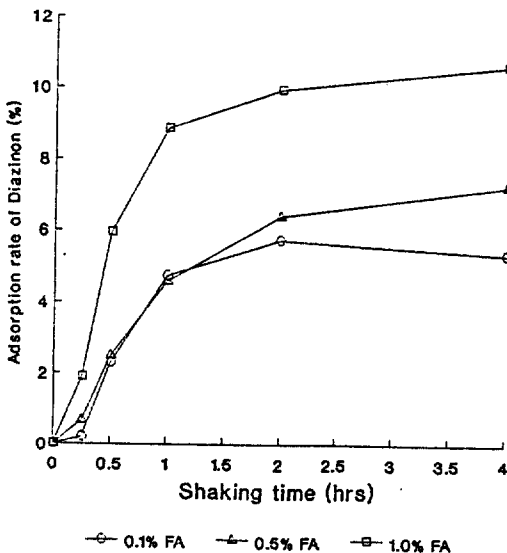


Fig 6.Changes of diazinon(5.0 ppm) adsorption affected by different fulvic acid concentrations in submerged soils.

이런 결과로 볼때 농도가 보다 높은 5ppm diazinon의 부식물질에 대한 흡착량은 부식물질의 종류에 따라 별 차이가 없이 모두 비슷한 수준이었으며, 각 부식물질의 첨가농도에 따른 흡착량은 첨가농도가 높을수록 많았다. 또한, diazinon 처리농도가 낮은 1.8ppm의 흡착률이 5 ppm에서 보다 대체로 높았으나, 각 부식물질의 첨가농도가 1.0%인 때는 거의 차이가 없었다.

결론적으로, 논토양중에 살포된 diazinon은 논토양에서 토양 유기물의 조성이 동일하다고 가정하였을때 humin, humic acid 그리고 fulvic acid 모두에서 약 30% 정도 라고 할수 있으나, 이것은 토양중에 부식물질이 충분히 들어 있을때의 최대흡착량이므로 본 실험에서 최소농도인 0.1%와 기존 논토양 humic acid 함량 0.03%(Table 1)를 고려하면 30%의 1/3 수준인 10% 정도가 흡착된다고 할 수 있다. 또한 논토양에서 diazinon이 미생물에 의하여 약 40%가 분해 된다는 최등<sup>14)</sup>의 결과에 비추어 볼때 논토양에서 diazinon의 행적은 흡착 10%, 생물학적인 분해 40% 그리고 휘발, 휘산 등의 기타 요인에 의하여 50%가 관여 한다고 볼수 있다. 따라서 diazinon이 논토양중에서 약효를 충분히 발휘하기 위해서는 제제화 과정에서 diazinon의 물리화학적인 성질을 보완해 주는 것이 필요하나, 이미 이분야의 연구는 개발단계에서 충분히 검토가 되었다고 판단된다. 따라서 미생물에 의한 분해정도 특히 연용에 따른 토양미생물의 분해능 발달<sup>15,16)</sup>을 저지하는 방향으로 연구가 진행되어야 할 것으로 본다. 한편, 흡착이 잘될 것이라고 생각되는 농약의 토양중에서의 행적 특히 흡착정도를 예측하기 위해서는 기존의 토양중 유기물함량 보다도 세부적인 humin, humic acid, fulvic acid의 정확한 함량 측정이 선행되어야 하며, 아직까지 이들 분획의 정량적인 측정방법이 확립되지 않았다는 점에 관심을 가져야 할 것이라고 본다.

## 적 요

담수토양중 diazinon의 거동에 미치는 토양유기물의 영향을 알아보기 위하여 담수토양에 토양유기물분획인

humic acid, fulvic acid 와 diazinon을 처리하여 각 부식물질의 농도별 (0.1%, 0.5%, 1.0%) diazinon 1.8 ppm과 5.0ppm의 흡착률을 조사한 주요결과는 다음과 같다.

1. 1.8ppm diazinon의 흡착률은 humin > FA > HA의 순으로 많았고, 최대흡착률은 1.0% humin 첨가구에서 12.4%, 1.0% HA 첨가구에서 10.44%, 1.0% FA 첨가구에서 11.86% 이었다.
2. 5ppm diazinon의 흡착률은 1.0% humin 첨가구에서 10.21%, 1.0% HA 첨가구에서 10.4%, 1.0% FA 첨가구에서 10.64%를 보였다. 즉, diazinon의 첨가량 증가는 흡착률에 영향을 미치지 못하였다.
3. 부식물질별 diazinon의 흡착경향은 humic acid와 fulvic acid에서는 4시간 이내에 최대흡착률을 보였으나, humin에서는 4시간 이후에도 계속 흡착이 이루어 졌다.
4. 부식물질의 농도가 증가함에 따라 diazinon의 흡착률도 증가하였으며, humin 처리구에서 그 경향이 가장 뚜렷하였다.

### 참고문헌

1. Ebing, W. K. (1986) : *Fate of pesticides in soil*, Greenhalgh, R. ed., pesticide science and biotechnology., p411~416.
2. Worobey, B. L. and Webster, G. B. (1982) : Pyrolytic release of tightly complexed 4-chloroaniline from soils and soil humic acids., *J. Agric. Food Chem.*, 30, 164.
3. Anonymous, N. Y. (1975) : Registration of pesticides in the United States Proposed Guidelines., *Fed. Reg.*, 40, 123.
4. Leenheer, J. A. and Ahlrichs, J. L. (1971) : A kinetic and equilibrium study of the adsorption of Carbaryl and Parathion upon soil organic matter surfaces., *Soil Sci. Soc. Am Proc.*, 35, 700.
5. Nearpass, D. C. (1976) : Adsorption of Picloram by humic acids and humin., *Soil Sci.*, 121, 272.
6. Schnitzer, M. and Khan, S. U. (1972) : *Humic substances in the environment*, Dekker, 327, New York.
7. Aharonson, N. and Kafkafi, U. (1975) : Adsorption, mobility and persistence of Thiobendazole and Methyl 2-benzimidazole carbamate in soils., *J. Agric. Food Chem.*, 23, 720.
8. Song, J. Y. and Lee, K. S. (1992) : Affinity of diazinon and humic substances as a substrate of microorganisms in paddy soil, *Kor. J. Environ. Agric.*, 11, 2, 109.
9. MacRae, I. C. et al (1967) : Persistence and biodegradation of four common isomers of Benzene Hexachloride in submerged soils., *J. Agric. Food Chem.*, 15, 911.
10. Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N. and Smith, D. (1960) : *J. Chem. Soc.*, 3973.
11. Tinsley, I. J. (1979) : *Chemical concepts in pollutant behavior*, John Wiley & Sons, 22, New York.
12. Roh, J. K. (1990) : *A Study on the Toxicological Research for Chemical Compound(VIII)*, MOST, 186, Seoul.
13. Khan, S. U. (1982) : Distribution and characteristics of bound residues of Prometryn in an organic soil., *J. Agric. Food Chem.*, 30, 175.
14. Choi, J. W., Rhee, Y. H. and Lee, K. S. (1990) : Effect of activities of monooxygenase,  $\alpha,\beta$ -esterase on the degradation of diazinon and dursban in submerged soil, *Kor. J. Environ. Agric.*, 9, 2, 97.
15. Lee, H. K. (1981) : Effect of rice straw amendment and repeated application of diazinon on the persistence of diazinon in submerged soils. *J. Kor. Agric. Chem. Soci.*, 24, 1.
16. Sethunathan, N. and Pathak, M. D. (1970) : Development of diazinon degrading bacterium in paddy water after repeated applications of diazinon, *Can. J. Microbiol.*, 17, 699.