

농약의 토양 표면유출에 관한 연구-III 실내에서 인공강우에 의한 농약의 유출특성

김 균* · 염동혁 · 김정한 · 이성규 · 김용화 · 박창규¹

한국화학연구소 안전성연구센터 환경독성연구팀, ¹서울대학교 농업생명과학대학 농화학과

초록 : 강우에 의한 농약의 토양표면 유출특성을 알아보고자 인공강우(20 mm/hr)에 의한 실내 유출실험을 7개 농약을 대상으로 수행한 결과, 유출율은 metolachlor 57.0%, alachlor 14.2%, chlorothalonil 13.2%, chlorpyrifos 7.9%, EPN 7.2%, phorate 7.1%, captafol 2.8%였고, 평균 유출농도는 각각 940, 399, 55, 7.0, 9.3, 151, 7.0 ppb였다. 유출율과 농약의 물리화학적 특성(수용성, 분배계수, 토양흡착계수)과의 상관관계를 보면 실내유출실험에서 수용성과의 상관성이 높았으며($r=0.923$), 그 이외의 실험조건에서도 수용성 보다 높지는 않았지만 상관성이 유사하였다. 이 결과를 바탕으로 실내 실험결과를 이용한 포장에서의 유출율 예측가능성을 확인하고자 유출율 예측식 [$Y=0.2812 \times 10 \exp(0.261 \log WS - 0.366) + 0.3594 \times 10 \exp(-0.545 \log Koc + 1.747) + 0.3594 \times 10 \exp(-0.362 \log Kow + 1.105)$]과 전환식을 도출하였다. 자연포장에서 수행한 captafol의 유출율과 유출율 예측식을 이용하여 계산한 결과를 비교해 보면 예측식에 의한 유출율은 실험치보다 약 6배 이상 높았으나 전환식을 사용시 유출율은 실험치와 유사하였다. 따라서 실내유출 실험을 통한 유출율과 대상농약의 수용성, 분배계수, 토양흡착계수를 사용하여 유도한 유출예측식과 전환식을 이용하여 포장에서 강우에 의한 이들 농약의 유출율 예측이 가능하였다.(1997년 5월 21일 접수, 1997년 6월 11일 수리)

서 론

농약의 환경중 이동과 분포과정 중에서 가장 중요한 부분의 하나가 토양으로부터의 유출이고 그 정도와 양상, 관련된 수질오염 및 위해성 문제를 해결하기 위해 두가지 기본적인 의문점으로부터 농약의 유출연구가 출발되었다. 첫째는 얼마나 많은 양의 농약이 강우에 의해 농경지로부터 유출되며, 둘째는 이와 같은 농약 유출농도를 최대한으로 단순한 방법을 이용하여 예측할 수 있는가에 대한 것이다.

1970년대부터 활발하게 수행되어온 유출연구는 자연강우를 이용하여 경작지 또는 비경작지에서 실시하여 왔는데¹⁻³⁾ 이와 같은 포장시험은 실제상황에서의 유출양과 농도 등을 측정할 수 있고, 문제점을 도출하며, 생태학적 영향을 연구하는데 중요하지만 과도한 비용과 강우시기 등의 기후변화에 의한 시험수행상 어려움이 있다. 이를 보완하기 위해 포장에 소형 시험구를 설치하고, 인공강우를 이용한 유출연구가 수행되었으며^{4,6)} 전보⁷⁾에서 보고한 바와 같이 이러한 체계는 강우의 시기나 세기를 조절할 수 있고 시험구를 준비하는 것이 비교적 용이하므로 약제의 살포량에 따른 유출특성의 차이, 강우의 시간과 세기에 의한 유출특성, 또는 경작형태에 따른 유출특성 연구 등에 활발하게 이용되어 다양한 결과를 보여주고 있다. 이러한 소형시험구는 시험구의 크기가 포장에 비해 너무 작고 또한 토양표면 조건에서의 공간변이성과 포장에서의 농작물 상태 등을 재현할 수 없는 점이 있어 실제적인 결과를 예측하기 어렵다는

문제점도 있기는 하지만 Wauchope와 Burgoa⁸⁾는 유출농도에 대한 보정식을 적용하여 시험구의 크기에 따라서 유출율이 큰 차이가 없는 것으로 보고하여 소형시험구를 사용한 유출실험이 포장에서의 농약 유출량을 예측하는데 유용하게 이용될 수 있는 가능성을 제시하였다.

비록 최근에 들어서는 농약의 유출에 대한 예측을 위하여 computer model이 개발되기 시작하였으나⁹⁻¹¹⁾ 유출에 관여하는 요인이 너무 다양하여 단편적인 자료만을 이용한 농약의 유출을 예측하기 어렵기 때문에 절대적인 농도나 여러 요인들을 비교하기 보다는 실험과 예측결과 간의 상대적인 비교를 위하여 이용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 가장 경제적이고도 효율적이며 표준화한 조건을 마련하고자 강우의 조절이 가능한 인공강우와 포장의 소형시험구보다 더 작은 소형시험구를 실내에 설치하여 포장에서의 다양한 변이성을 배제한 상태에서 농약의 유출실험을 수행하였다.

대상농약으로는 수계에 유출될 가능성이 높고 현재 국내에서 많이 사용되고 있는 농약중 우선순위 선정기법에 따라 7종의 농약(alachlor, captafol, chlorothalonil, chlorpyrifos, EPN, metolachlor, phorate)을 선정하여 유출율을 측정하고 농약의 물리화학적 성질과의 상관관계를 비교하였다. 또한 그 결과를 이용하여 유출예측식을 도출, 자연강우에 의한 포장 유출 실험결과를 비교하여 실내 모의실험으로 도출한 유출예측식의 포장 유출율에 대한 예측가능성을 알아보았다.

찾는말 : 농약, 유출율, 수용성, 분배계수, 토양흡착계수, 유출율 예측
*연락처

재료 및 방법

시약 및 농약

추출용매는 Burdick & Jackson (HPLC grade, USA)사 제품을 사용하였고, 무기시약은 Kanto(GR grade, 일본)사 제품을 사용하였다.

실험대상 농약의 선정은 국내에 품목고시된 280여개 농약의 물리화학적 특성 자료와 독성자료가 입력된 database 자료¹²⁾를 이용하였으며, 수계로 유출시 독성적으로 위험순위가 높은 농약을 우선순위 선정기법(priority setting methods)으로 선발하였다. 우선순위 선정기법은 네델란드에서 개발된 DRANC 방법¹³⁾을 사용하였는데, 노 등¹²⁾은 이 방법이 국내의 수질환경에 적용하기에 적합하다고 보고하였다.

따라서 먼저 농약의 물리화학적 성질과 환경생물에 대한 급성독성치(LC₅₀)를 고려하여 20개 농약을 선정하였고, 다음에 일일섭취허용량(ADI)을 사용하여 20개 농약을 추가로 선별하였다. 이들 농약중에서 위의 두 항목에 중복되고, 분석이 용이하며, 사용량이 많은 alachlor, captafol, chlorothalonil, chlorpyrifos, EPN, metolachlor, phorate 등 7종의 농약을 시험물질로 결정하였다.

Alachlor(99%), captafol(98%), chlorpyrifos(99.6%), EPN(99%), phorate(98%) 표준품은 US EPA에서, phorate sulfone(99%)과 phorate sulfoxide(99%) 표준품은 American Cyanamid에서 분양받아 사용하였고, chlorothalonil(98.6%)과 metolachlor(95.2%)는 technical grade를 사용하였다.

공시농약은 시중의 농약상에서 구입하였으며, alachlor(5%) 입제, captafol(80%) 수화제, chlorothalonil(75%) 수화제, chlorpyrifos(25%) 수화제, EPN(45%) 유제, metolachlor(4%) 입제, 그리고 phorate(5%) 입제를 사용하였다.

농약분석 기기조건

농약의 분석은 ECD와 TSD가 장착된 Varian model 3600, 3700 개스크로마토그래프를 사용하였다. Alachlor와 chlorpyrifos, EPN은 3% OV-17 칼럼(2 m)으로 분석하였고, chlorothalonil과 metolachlor는 DB-1 megabore 칼럼(15 m)으로, captafol과 phorate는 DB-1 capillary 칼럼(각각 10 m 및 30 m)으로 분석하였다. Captafol은 ECD로, 나머지 농약들은 TSD로 검출하였으며, oven(160~250°C)과 injector(250~270°C), detector(250~300°C) 온도는 대상농약이 잘 분리되도록 조절하였다.

인공강우 장치 및 조건

실내유출 실험시 사용한 spray nozzle은 DD4A(1 kg/f/cm², 대양정공사, 국산) nozzle로 분당 2.5 L를 3 m 높이에서 분무되도록 설치하였다.

시험구 설치

Table 1. Physicochemical properties of the test soil

Soil Texture	Clay (%)	Silt (%)	Sand (%)	pH	O.M. (%)
Loam	28	29	43	5.6	1.38

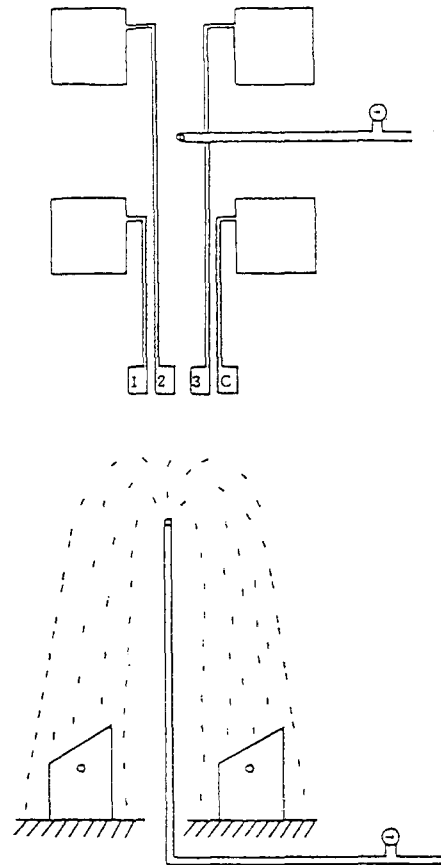


Fig. 1. Layout of the test plots and apparatus for the simulated runoff study in the laboratory(1,2,3, test plot; C, control plot).

공시토양은 한국화학연구소 시험포장에서 채취하여 풍건 시키고 2 mm체를 통과시킨 뒤 사용하였으며 토성은 양토였다(Table 1).

시험구의 조성은 문헌¹⁴⁻¹⁸⁾을 참고로 대조구 1개를 포함하여 4개를 설치하였으며(Fig. 1), 가로, 세로 30 cm, 높이 40 cm의 stainless steel box를 제작한 후, 하단부는 물과 공기가 자유로이 통과할 수 있도록 직경 5 mm의 구멍을 25~30개 만들었고, 그 위에 거즈를 깔아 토양이 구멍을 통하여 빠져나가지 못하도록 하였으며, 약 25 cm 높이까지 토양을 채워주었다. 골과 골 사이는 15 cm 간격으로, 경사도는 5°로 하였다. Stainless steel box 밑에 tray를 설치하고, 물을 채워 하단부부터 토양을 포화시켰으며, 4일간 완전히 포화시킨 후 실험을 수행하였다.

Stainless steel box의 20 cm 높이에 teflon 관(직경 10 mm)을 연결하여 유출시료를 채취할 수 있도록 장치하였고, 1개의 spray nozzle을 사용하여 4개의 시험구에 인공강우가 뿌려지도록 하였으며, 시험구의 위치는 spray nozzle을 통하여 공급되는 강우량을 측정하여 각 시험구간의 강우량이 일정하게 공급(20 mm/hr)될 수 있는 지점에 설치하였다.

유출시료의 채취 및 분석

유출실험을 수행하기 전 각 약제에 대한 회수율실험을 수행하였으며, alachlor와 chlorpyrifos, captafol은 김 등¹⁹⁾의 방법을, phorate와 phorate sulfone, phorate sulfoxide의 회수율 실험은 이와 홍,²⁰⁾ 및 홍과 이²¹⁾의 방법을 참고로 하였다.

각 약제의 처리는 농약사용 지침서²²⁾에 따랐으며, 약제처리량은 유효성분량으로 alachlor 22.5 mg, captafol 1.89 mg, chlorothalonil 2.87 mg, chlorpyrifos 0.75 mg, EPN 0.86 mg, metolachlor 13.8 mg, phorate 19.0 mg을 토양표면에 처리하였고 인공강우는 14시간 경과 후 실시하였다.

시료의 채취는 대조구 1개를 포함한 4개의 시험구에서 인공강우를 뿌리기 시작 후 최초로 물이 유출되는 시점부터 1 L 단위로 5시간 연속적으로 시료를 채취하였다. 채취된 시료의 추출은 먼저 glass fiber filter를 사용하여 유출시료를 물과 토양으로 분리한 후 유출수는 추출용매(헥산, methylene chloride) 100 ml와 sodium chloride 25 g을 넣고 진탕기로 5분간 추출하였다. 이 과정을 3회 반복하여 추출액을 모아 무수황산소다로 건조시킨 다음 농축하여 1 ml로 정용한 후 1 µl를 GC로 분석하였고, 여과한 유출토양은 glass fiber filter를 잘게 자른 후 250 ml 용량의 삼각플라스틱에 넣고 증류수 50 ml와 추출용매(헥산, methylene chloride) 100 ml를 첨가하여 20분간 진탕추출하였다. 이 과정을 3회 반복하여 추출액을 모아 무수황산소다로 건조시키고 농축한 다음 1 ml로 정용한 후 1 µl를 GC로 분석하였다.

토양흡착실험

유출율과 토양흡착계수와와의 상관관계를 알아보기 위하여 공시토양을 이용해서 7개 농약의 토양흡착실험을 수행하였고, OECD 방법²³⁾과 EPA 방법,²⁴⁾ 김과 김,²⁵⁾ 한 등²⁶⁾의 방법을 참고로 하였다.

Alachlor와 metolachlor, phorate는 0, 1, 2, 4, 8 ppm 농도의 수용액 각각 20 ml에, captafol과 chlorpyrifos는 0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.7 ppm, EPN은 0, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 ppm, chlorothalonil은 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5 ppm 농도의 수용액 각각 200 ml에 공시토양 1 g을 첨가하고 24시간 진탕기로 진탕 후 원심분리(5,000 rpm, 20 min)하여 상정액을 methylene chloride 10 ml(alachlor, metolachlor, phorate)과 100 ml(그 외 농약)를 사용하여 유출수에 대한 회수율 실험시와 동일한 방법으로 추출, 분석하였고, 수용액 중의 농도와 토양에 흡착된 양을 계산하여 토양흡착방정식을 구하였다.

결과 및 고찰

유출농도

7개 농약의 회수율은 90% 이상이었고 농도계산시 회수율을 고려한 보정은 하지 않았다. 또한 약제를 처리하지 않은 모든 대조구에서는 유출수와 유출토양 모두 농약이 검

Table 2. Average runoff concentration and rate of the selected pesticides

Pesticides	Runoff concentration (ug/L)			Runoff rate (%)
	Water	Soil	Total	
Alachlor	389±310	9.7±11	399±310	14.2
Captafol	3.1±2.9	3.9±4.0	7.0±4.2	2.8
Chlorothalonil	8.4±6.1	46±32	55±38	13.2
Chlorpyrifos	3.8±1.9	3.2±3.4	7.0±4.2	7.9
EPN	7.0±3.9	2.3±1.6	9.3±5.1	7.2
Metolachlor	901±1050	39±39	940±1080	57.0
Phorate	137±118	14±11	151±124	7.1
P. Sulfone	9.9±7.9	0.8±0.3	10.7±8.2	-
P. Sulfoxide	2.9±3.1	1.8±1.3	4.7±4.1	-

출되지 않았고, 용탈에 의하여 하단부로 이동된 물에서도 대상농약이 검출되지 않았다.

Alachlor의 유출농도는(Table 2) 유출수에서 3개의 시험구 모두 초기농도가 일정한 수준으로 930~1,030 ppb였고, 시간이 경과함에 따라 급격하게 감소하였으며, 최종시료에서의 농도는 초기농도의 1/10 수준이었다. 또한 유출수와 함께 이동된 토양(유출토양)에 대한 분석 결과 유출수에 비하여 1/43 수준으로 토양이동에 의한 유출농도는 매우 낮았다. 이때 alachlor의 유출율 14.2%와 유출농도 399 ppb는 Baker와 Johnson,³⁾ Wu 등²⁷⁾의 포장시험결과(유출율은 모두 1% 이하, 유출농도 1 ppb 이하 수준) 보다는 높은 수준이었으나, Isensee와 Sadeghi²⁸⁾는 비교적 높은 600~800 ppb 수준이라고 보고하였다. 모의포장 유출실험에서 Baker 등⁴⁾은 유출율 8%, 유출수 농도 2.6 ppm이었고, 유출토양은 이보다 높은 17.9 ppm이라 보고하였다. 또한 다른 연구자는 경작형태에 따라 alachlor의 유출율이 1.7%에서 8%까지 차이가 있다고 하였으며,⁵⁾ 이때의 유출농도는 유출수에서 5 ppm, 유출토양에서 22 ppm이었고, Baker 등²⁹⁾과 Martin 등,³⁰⁾ Sauer와 Daniel³¹⁾도 이들과 유사한 연구결과를 얻었다.

Captafol은 1시간 이내에 유출농도가 1/2 이하로 감소되었고 유출토양의 농도는 유출수의 농도와 유사한 경향을 보이며 감소하였고, 포장에서 수행한 김 등³²⁾의 결과와 비교해 보면 유출율은 실내실험의 경우 30배 이상 높았고, 유출농도는 포장실험에서 오히려 다소 높은 경향을 보였다. Chlorothalonil의 초기농도 16~24 ppb는 약 3시간 경과 후 5 ppb 농도로 감소하였다. 최종시료에서의 농도는 초기농도의 1/4 수준이었고, 유출토양에서의 농도는 유출수에 비하여 약 5배 정도 높았다.

Chlorpyrifos는 전체 처리량의 7.9%가 유출되었고, 유출토양에서는 유출수와 유사한 수준으로 검출되었다. 이는 Morioka와 Cho³³⁾의 포장실험 결과(유출 최고농도 약 3 ppb)나 모의포장 유출실험을 수행한 Sauer와 Daniel³¹⁾의 보고(유출율 0.2%, 유출수 농도 7 ppb, 유출토양 0.029~4.9 ppm)와 비교하면 유출율은 본 연구결과가 높았으나 유출농도는 낮았다.

EPN의 유출농도는 약 3시간 경과 후 8 ppb로 감소하였

고, 유출수 농도가 유출토양 농도보다 약 3배 정도 높았으며, metolachlor의 유출농도는 반복 시험구간에 농도 차이가 컸으나, 시간이 경과함에 따라 크게 감소하였고, 최종시료에서의 농도는 초기농도의 1/10 수준이었고 유출토양에서의 농도는 유출수에 비하여 1/40 수준이었다. Metolachlor의 실내유출실험 결과와 포장에서 유출실험을 수행한 Schreiber 등³⁴⁾과 Southwick³⁵⁾의 결과와 비교해 보면 Schreiber 등은 metolachlor의 유출율이 9%, 유출수의 농도는 46 ppb였으며, Southwick은 유출수에서의 농도가 250 ppb로 보고하여 본 실험의 결과와는 차이가 있었다.

Phorate는 그 대사물인 phorate sulfone이나 phorate sulfoxide로 전환되는 시간이 매우 짧았고, phorate와 동시에 분석이 가능하였으며 phorate의 유출농도는 유출수의 경우 초기농도가 280~543 ppb였고, phorate sulfoxide는 phorate의 1/100 이하였으나, phorate sulfone은 phorate의 1/10 수준으로 phorate sulfoxide 보다는 많은 양이 검출되었다. 유출토양에서 phorate의 농도는 유출수에 비하여 1/20 수준이었고, phorate sulfoxide와 sulfone은 전체 유출된 phorate의 양에 비하여 매우 낮은 수준이었다. 김 등⁷⁾이 수행한 phorate의 모의포장 실험결과 phorate의 유출농도가 10 ppb 정도로 실내실험보다 약 1/15로 감소하였으나 phorate의 분해산물인 phorate sulfone과 phorate sulfoxide의 농도가 매우 높았으며, 이들을 합한 총 유출농도는 166 ppb로 대사산물까지 감안한 실내실험과 포장실험간의 유출농도 차이는 크지 않았다.

이와 같은 결과로 볼 때 인공강우를 이용한 실내유출 실험에서 유출농도와 유출율 모두 높게 나타나거나 유출농도는 포장실험에서 더 높았으나, 유출율은 실내실험에서 다소 높게 나타났다. 그 이유는 시간당 강우의 세기와 강우량, 약 제처리량, 첫 번째 강우시기가 서로 달랐기 때문이라 생각된다. 예를들어 Sauer와 Daniel³¹⁾의 경우 약제처리 후 1일 이상이 경과한 시점에서 인공강우를 뿌려주었기 때문에 유출율이 낮았던 것으로 판단되고, 유출농도가 높은 이유로는 시간당 강우의 세기가 136 mm로 본 연구의 조건보다 약 6배 이상 높았기 때문으로 여겨진다. 그러나 동일한 실험조건을 부여한다면 실내유출 실험과 인공강우에 의한 포장유출 실험에서의 유출율, 유출농도의 차이는 자연강우에 의한 포장에서의 유출실험 결과보다 크지 않을 것으로 판단된다.

토양흡착계수(Koc)와 계산식

유출율과 토양흡착계수와의 상관관계를 알아보고 토양흡착계수를 이용해서 유출예측식을 도출하기 위해 7개 농약의 토양흡착계수를 측정하였다. 각 농약의 흡착방정식(Fig. 2)을 구하였고, 이 방정식에서 상관계수와 흡착상수 K, 1/n, Koc값을 구하였다(Table 3). 이 때 Koc값은

$$Koc = K / \% \text{ organic carbon} \times 100^{36)}$$

의 식으로 계산하였으며, 유기탄소 양(%)은 Lyman 등³⁶⁾과 Allison³⁷⁾이 제시한 방식에 따라 공시토양의 유기물 함량을 1.724로 나누어 구하였다.

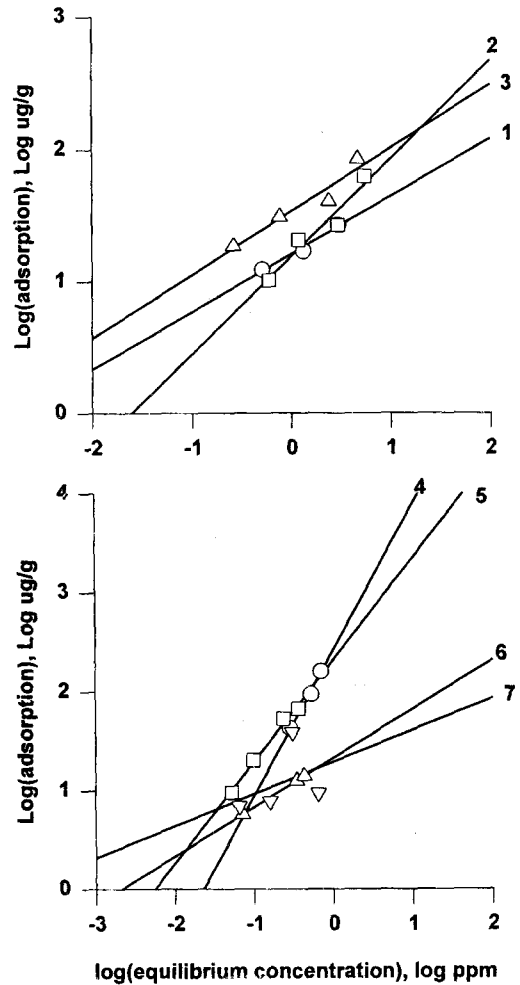


Fig. 2. Freundlich adsorption isotherms for pesticides. [1, Alachlor(r=0.987); 2, Metolachlor(r=0.967); 3, Phorate(r=0.962); 4, EPN(r=0.996); 5, Chlorpyrifos(r=0.994); 6, Chlorothalonil(r=1.000); 7, Captafol(r=0.849)]

실험을 통하여 측정된 토양흡착계수(Koc)와 문헌^{38,39)}에 명시된 수치는 차이가 있었으며 이는 토양의 성질이나 토양입자의 크기 등에 기인되기 때문이라 생각된다.

토양흡착계수(Koc) 측정결과와 유출율과의 관계를 보면 유출토양의 유출농도가 높을 것으로 예상되는 농약은 captafol, chlorpyrifos, EPN 등 3개의 농약이었고 유출실험 결과 유출토양의 농도가 높았던 농약은 captafol과 chlorpyrifos, chlorothalonil 등 3개 농약으로 토양흡착계수와 유출토양의 농도와는 상관성이 있음을 알 수 있었으며, 토양흡착계수가 높은 농약은 강우의 강도에 따른 토양침식과 관련되어 수계로 유출될 수 있는 농도가 매우 높아질 가능성이 큰 것으로 추정된다.

토양과 농약의 종류에 따라 토양흡착계수가 달라지므로 공시토양에 따른 각 농약의 토양흡착계수 실험을 일일이 수행해야 하는 어려움을 보완하기 위해 농약의 물리화학적 성질만을 사용하여 토양흡착계수를 계산할 수 있는 계산식이 handbook³⁶⁾에 제시되어 있어 참고로 하였다. Kenaga와 Goring⁴⁰⁾은 100여개의 농약과 유기화합물에 대한 토양흡착계수를 연구하여 수용성(WS)을 이용한 계산식 1(log Koc

Table 3. Adsorption constants of the selected pesticides

Pesticides	K	1/n	Koc	Adsorption equation
Alachlor	16.2	0.438	2024	$Y=0.438 \times +1.208(r=0.987)$
Captafol	94.9	1.049	11856	$Y=1.049 \times +1.977(r=0.849)$
Chlorothalonil	21.3	0.496	2661	$Y=0.496 \times +1.328(r=1.000)$
Chlorpyrifos	207.0	1.024	25860	$Y=1.024 \times +2.316(r=0.994)$
EPN	257.9	1.468	32219	$Y=1.468 \times +2.411(r=0.996)$
Metolachlor	15.6	0.741	1949	$Y=0.741 \times +1.192(r=0.967)$
Phorate	34.1	0.480	4260	$Y=0.480 \times +1.532(r=0.962)$

=-0.55 log WS+3.64)과 옥탄올/물 분배계수를 이용한 계산식 2(log Koc=0.544 log Kow+1.377)를 제안하였고, Rao와 Davidson⁴¹⁾은 옥탄올/물 분배계수를 이용하여 계산식 3(log Koc=1.029 log Kow-0.18)을 제안하였다. 본 실험에서 계산된 토양흡착계수와 공시농약들의 수용성, 옥탄올/물 분배계수를 근거로 이상 연구자들의 방법에 의해 계산식 4, 5(log Koc=-0.440 log WS+4.424, log Koc=0.664 log Kow+1.176)를 도출하였다. 이상 5개의 계산식에 의해 토양흡착계수를 계산하고 실측치와 비교했을 때 계산식 5(log Koc=0.664 log Kow+1.176)가 가장 실측치에 근접한 것으로 나타나 차후의 유출예측식 유도를 위해 사용하였다. 이때 사용한 공시농약의 수용성과 분배계수치는 Pesticide manual³⁸⁾이나 TOMES plus³⁹⁾ 자료를 이용하였고, 분배계수치 자료가 없는 경우는 PCHEM program⁴²⁾을 이용한 예측치를 사용하였다. PCHEM program에 의한 분배계수치의 예측은 이미 김과 김⁴³⁾이 실험치와의 상관성이 높음을 보고하였다.

유출율과 농약의 물리화학적 성질과의 상관관계

농약의 물리화학적 특성은 농약의 환경중에서의 움직임과 분포, 대사, 분해 등에 영향을 미치는 중요한 인자중의 하나이므로 실험에 사용한 농약의 물리화학적 특성중에서 수용성, 토양흡착계수, 옥탄올/물 분배계수와 유출율과의 상관관계를 알아보았다.

본 실내인공강우실험에 의한 유출율 이외의 인공강우에 의한 모의포장에서 유출율 자료는 문헌에 제시된 9개의 농약(Table 4)을 참고로 하였고, 자연강우에 의한 포장에서의 유출율 자료는 19개의 농약(Table 4)을 참고로 하였으

며, 단일조건이 아닌 강우의 세기나 지형, 토성 등 실험조건이 매우 다양한 상황에서 수행된 연구들이므로 유출율이 1개 농약에 대하여 다수의 결과가 있는 경우는 평균치를 계산하여 적용하였다.

유출율과 수용성(Water solubility)

농약의 수용성과 실내실험에서의 유출율과 상관관계를 비교해 보면 상관계수는 $r=0.923$ (Fig. 3)으로 유출율과 수용성과의 상관성이 높았다. 이는 수용성이 유출율을 결정하는데 더 많은 기여를 한다는 것을 의미한다. 그러나 문헌자료를 이용하여 계산한 인공강우에 의한 모의포장 유출실험 결과[log Y=0.386 log WS-0.503(r=0.595)]나 자연강우에 의한 포장유출실험 결과[log Y=0.261 log WS-0.366(r=0.575)]는 서로 큰 차이가 없이 수용성과는 상관관계가 실내실험보다 낮은 것으로 나타났다. 따라서 포장조건에서는 인공강우나 자연강우에 상관없이 수용성이 유출율에 미치는 영향은 차이가 없는 것으로 보이며, 실험조건의 조절이 가능한 실내유출 실험에서만 수용성과 유출율의 상관성이 높았다.

유출율과 옥탄올/물 분배계수(Kow)

농약의 옥탄올/물 분배계수치는 농약의 소수성과 친수성 층간의 분배율로 상관계수 $r=0.687$ (Fig. 3)로 수용성보다는 상관성이 낮았으나 토양흡착계수와는 유사하였고, 문헌자료에 의한 인공강우에 의한 모의포장 유출실험 결과[log Y=-0.457 log Kow+1.535(r=0.683)]와 자연강우에 의한 포장 유출실험결과[log Y=-0.362 log Kow+1.105(r=0.735)]를 보면 옥탄올/물 분배계수치는 실내실험이나 포장실험에 있어서 상관성이 크게 차이가 나지 않았다. 즉 분배계수치는 다른 환경적 요인에 의해 영향을 크게 받지 않으므로 실내와 포장에 있어 유출율에 미치는 영향이 유사할 것으로 여겨진다.

유출율과 토양흡착계수(Koc)

실측치로 도출한 계산식 5에 의한 농약의 토양흡착계수와 유출율과의 상관관계를 알아본 결과 상관계수가 $r=0.687$ (Fig. 3)이었고, 인공강우에 의한 모의포장에서의 유출율[log Y=-0.687 log Koc+2.343(r=0.684)]과 자연강우에

Table 4. Runoff rates of pesticides reported in simulated and natural field runoff experiments(literature values)

Simulated Field Data ^{4,5,12,44-47)}		Natural Field Data ^{1-3,6,28,31,48-57)}			
Pesticides	Runoff rate(%)	Pesticides	Runoff rate(%)	Pesticides	Runoff rate(%)
Alachlor	4.73	Alachlor	1.03	Fonofos	0.36
Atrazine	4.17	Atrazine	2.44	Hexazinone	0.53
2,4-D	0.25	2,4,5-T	2.06	Metolachlor	6.5
Carbofuran	6.0	Azinphosmethyl	0.32	Metribuzin	12.0
Cyanazine	11	Chlorpyrifos	0.2	Permethrin	0.01
Fonofos	1.8	Cyanazine	1.51	Picloram	3.2
Propachlor	1.9	Dicamba	4.25	Propazine	6.7
Terbutryn	0.3	Diphenamid	4.45	Simazine	2.83
Trifluralin	0.1	Fenvalerate	0.29	Trifluralin	0.3
		Fluometuron	1.0		

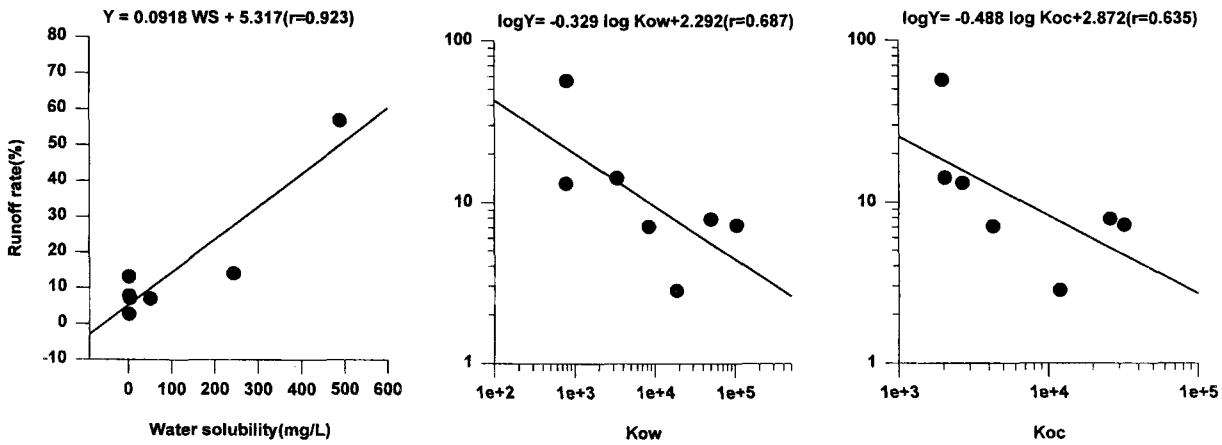


Fig. 3. Relationship of runoff rates and physicochemical properties(water solubility, octanol/water partition coefficient, soil adsorption coefficient) using laboratory runoff experiment data.

Table 5. Prediction and conversion equations for estimating runoff rates from the field by natural rain

Equations for runoff rate prediction	
예측식1 ^{a)}	$Y_1 = 0.402 \times (0.0918 WS + 5.317) + 0.299 \times 10 \exp(-0.495 \log Koc + 2.874) + 0.299 \times 10 \exp(-0.329 \log Kow + 2.292)$ $Y_2 = 0.2812 \times 10 \exp(0.261 \log WS - 0.366) + 0.3594 \times 10 \exp(-0.545 \log Koc + 1.747) + 0.3594 \times 10 \exp(-0.362 \log Kow + 1.105)$
예측식2 ^{b)}	$Y_3 = [\text{예측식 2} / \text{예측식 1}] \times R$
전환식 ^{c)}	Y_3 : 자연강우에 의한 포장에서의 유출율(%) R: 인공강우에 의한 실내에서의 유출율 실험치(%)

^{a)}인공강우에 의한 실내 유출실험시 유출율 예측식, ^{b)}자연강우에 의한 포장유출 실험시 유출율 예측식, ^{c)}실내 유출실험 결과를 이용한 자연포장에서의 유출율 예측 전환식.

의한 포장에서의 유출율[$\log Y = -0.545 \log Koc + 1.747 (r = 0.735)$]을 비교하면 자연포장에서의 유출율과 토양흡착계수는 실내실험보다는 상관성이 높았다.

이상과 같이 유출율과 농약의 물리화학적 성질과의 관계를 비교해 본 결과 실내유출실험에서 수용성과의 상관성이 매우 높았으며, 그 이외의 실험조건에서는 실내유출 실험시의 수용성과의 상관성만큼 높지는 않았으나 상관성이 유사하여 토양흡착계수와 수용성, 옥탄올/물 분배계수치 3개의 성질을 고려한 유출율 예측식과 전환식을 유도하였다.

유출율예측

유출율 예측을 위하여 유출율 예측식을 유도하였는데 먼저 토양흡착계수, 수용성, 분배계수와 유출율과의 상관계수를 합산하였고, 유출율을 도입하였는데 인공강우에 의한 실내유출율은 측정치를 이용하였고, 자연포장에서의 유출율은 문헌자료를 이용하였으며(Table 4) 실내실험시의 유출 예측식을 바탕으로 자연강우에 의한 포장실험시 유출율 예측식과 전환식을 유도하였다(Table 5).

자연강우에 의한 포장유출율을 예측하기 위해 유출율 예측식(2)를 이용하여 captafol의 자연포장 유출율을 계산한 결과 유출율은 0.59%로 김 등³⁹⁾이 보고한 최대 0.1% 보다 약 6배 높은 수치였다. 하지만 전환식으로 계산한 유출율은 0.17%로 실험치인 0.1%와 유사하여 전환식을 이용한 유출율 예측이 보다 정확한 것으로 판명되었다. 따라서 이 전환식을 이용하여 대상 농약들의 포장유출율을 계산한 결과 alachlor 0.78%, captafol 0.17%, chlorothalonil 0.81%,

chlorpyrifos 0.46%, EPN 0.50%, metolachlor 2.45%, phorate 0.49%로 예측되었으며, 실제 자연포장실험 결과(Table 4)와 비교해 보면 alachlor의 유출율은 1.03%, chlorpyrifos 0.2%, metolachlor 6.5%로 예측치와 큰 차이가 없었다. 즉 이와 같은 식을 사용하면 실험을 수행하지 않고 농약의 물리화학적 성질만을 이용하거나, 혹은 실내 유출실험을 통하여 포장에서의 유출율 예측이 가능할 것으로 판단되며, 수계환경에 영향을 미칠 가능성이 높은 농약의 우선순위를 결정하는데 참고자료로 활용될 수 있을 것으로 여겨진다.

참고 문헌

1. Triplett, G. B., Jr., B. J. Conner, and W. M. Edwards (1978) Transport of atrazine and simazine in runoff from conventional and no-tillage corn. *J. Environ. Qual.* **7**, 77-84.
2. Leonard, R. A., G. W. Langdale, and W. G. Fleming (1979) Herbicide runoff from upland piedmont watersheds-data and implications for modeling pesticide transport. *J. Environ. Qual.* **8**, 223-229.
3. Baker, J. L., and H. P. Johnson (1979) The effect of tillage systems on pesticides in runoff from small watersheds. *Trans. ASAE* **22**, 554-559.
4. Baker J. L., J. M. Laflen, and H. P. Johnson (1978) Effect of tillage systems on runoff losses of pesticides. A rainfall simulation study. *Trans ASAE* **21**, 886-892.

5. Baker J. L., and J. M. Laflen (1979) Runoff losses of surface applied herbicides as affected by wheel tracks and incorporation. *J. Environ. Qual.* **8**, 602-607.
6. Wiese, A. F., E. K. Savage, J. M. Chandler, L. C. Liu, L. S. Jeffrey, J. B. Weber, and K. S. LaFleur (1980) Loss of fluometuron in runoff water. *J. Environ. Qual.* **9**, 1-5.
7. 김 균, 염동혁, 김정환, 이성규, 김용화, 박창규 (1997) 농약의 토양표면 유출에 관한 연구-II; 포장에서 인공강우에 의한 phorate의 유출특성. 한국농화학회지 투고중
8. Wauchope, R. D., and B. Burgoa (1994) "Pesticide runoff studies: toward a new protocol", Agrochemical Environmental Fate Studies: State of the Art, M.L. Leng, E. M.K. Leovey, and P. L. Zubkoff, (Eds.), Lewis Publishers, Chelsea, MI, chap 27.
9. Zacharias, S., and C. D. Heatwole (1994) Evaluation of GLEAMS and PRZM for predicting pesticide leaching under field conditions, *Trans ASAE* **37**, 439-451.
10. Leonard, R. A., C. C. Truman, and W. G. Knisel (1992) Pesticide runoff simulations: Long-term annual means vs. event extremes, *Weed Technol.* **6**, 725-730.
11. Klein, M., and H. Kloppel (1993) Usefulness of models for the prediction of run-off events-comparison with experimental data, *The Science of the Total Environ.* 1421-1428.
12. 노정구 외 5인 (1994) 환경오염물질의 위험성 확인 및 독성 평가에 관한 연구(II). 한국화학연구소 연구보고서.
13. Visser, C. J. M., and C. Toet (1992) Manual of DRANC. A computer program for Dutch risk assessment of new chemical substances. Bithoven, The Netherlands: National Institute of Public Health and Environmental Protection, Bithoven, Netherlands, Project No. 679102.
14. Gaynor, J. D., and V. V. Volk (1981) Runoff losses of atrazine and terbutryn from unlimed and limed soil. *Environ. Sci. Technol.* **15**, 440-443.
15. Munn, J. R., and G. L. Huntington (1976) A portable rainfall simulator for erodibility and infiltration measurements on rugged terrain. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **40**, 622-624.
16. Sharpley, A. N., R. G. Menzel, S. J. Smith, E. D. Rhoades, and A. E. Olness (1981) The sorption of soluble phosphorus by soil material during transport in runoff from cropped and grassed watersheds. *J. Environ. Qual.* **10**, 211-215.
17. Ahuja, L. R., and O. R. Lehman (1983) The extent and nature of rainfall-soil interaction in the release of soluble chemicals to runoff. *J. Environ. Qual.* **12**, 34-40.
18. Sharpley, A. N., L. R. Ahuja, and R. G. Menzel (1981) The release of soil phosphorus to runoff in relation to the kinetics of desorption. *J. Environ. Qual.* **10**, 386-391.
19. 김용화 외 6인 (1992) 농약이 자연생태계 미치는 영향 조사 연구(II). 한국화학연구소 연구보고서.
20. 이해근, 홍종욱 (1983) 토양중 phorate의 분해와 대사. 한국농화학회지 **26**, 97-103.
21. 홍종욱, 이해근 (1983) 토양과 채소중 phorate와 그 대사산물들의 GLC 분석. 한국농화학회지 **26**, 104-108.
22. 농약공업협회 (1994) 농약사용지침서.
23. OECD (1993) OECD guidelines for testing of chemicals.
24. US EPA (1994) EPA guideline-Code of federal regulation 40, part 790 to end.
25. 김 균, 김용화 (1990) 제초제 butachlor의 토양흡착. 한국환경농학회지 **9**, 105-111.
26. 한대성, 김정제, 신영오 (1984) 농업환경의 오염과 그 대책-제1보 몇가지 제초제에 의한 토양흡착의 이론적 분석. 한국환경농학회지 **3**, 22-29.
27. Wu, T. L., D. L. Correll, and H. E. H. Remenapp (1983) Herbicide runoff from experimental watersheds. *J. Environ. Qual.* **12**, 330-336.
28. Isensee, A. R., and A. M. Sadeghi (1993) Impact of tillage practice on runoff and pesticide transport. *J. Soil Water Conserv.* **48**, 523-527.
29. Baker, J. L., J. M. Laflen, and R. O. Hartwig (1982) Effects of corn residue and herbicide placement on herbicide runoff losses. *Trans ASAE* **25**, 340-343.
30. Martin, C. D., J. L. Baker, D. C. Erbach, and H. P. Johnson (1978) Washoff of herbicides applied to corn residue. *Trans ASAE* **21**, 1164-1168.
31. Sauer, T. J., and T. C. Daniel (1987) Effect of tillage system on runoff losses of surface-applied pesticides. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **51**, 410-415.
32. 김 균, 김용화, 김정환, 박창규 (1996) 농약의 토양표면 유출에 관한 연구-I; 포장에서 자연강우에 의한 captafol의 유출특성. 한국농화학회지 **39**, 488-493.
33. Morioka, T., and H. S. Cho (1992) Rainfall runoff characteristics and risk assessment of agro-chemicals used in golf links. *Wat. Sci. Tech.* **25**, 77-84.
34. Schreiber, J. D., S. Smith, and R. F. Cullum (1993) Pesticides and nutrients in southern U.S. shallow groundwater and surface runoff. *Wat. Sci. Tech.* **28**, 583-588.
35. Southwick, L. M. (1990) Effect of subsurface drainage on runoff losses of atrazine and metolachlor in southern Louisiana. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **45**, 113-119.
36. Lyman, W. J., W. F. Reehl, and D. H. Rosenblatt (1982) *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*. McGraw-Hill Book Co., New York.
37. Allison, L. E. (1965) "Methods of soil analysis", Part 2, C. A. Black.(Ed.), American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 1367.
38. Tomlin, C.(Ed.) (1994) The pesticide manual (10th Ed.). British Crop Protection Council, Suffolk, U.K.
39. TOMES PLUS, Toxicology, Occupational Medicine & Environmental Series Database. Published by MICROMEDEX, INC.(Volume 5-Number 3, Aug/Sep/Oct, 1993).
40. Kenaga, E. E. and C. A. I. Goring (1978) Relationship between water solubility, soil sorption, octanol-water partitioning, and bioconcentration of chemicals in Biota. Third Aquatic Toxicology Symposium, New Orleans, LA.
41. Rao, P. S. C. and J. M. Davidson (1980) Estimation of pesticide retention and transformation parameters required in nonpoint source pollution models, in *Environmental Impact of Nonpoint Source Pollution*, M. R. Overcash and J. M. Davidson(Eds.), Ann Arbor Science

- Publishers, Inc., Ann Arbor, MI
42. Chen, J. (1986) Automated procedures for physicochemical property estimation. U.S. EPA Contract No. 68-02-3970, General Sciences Corporation, Laural
 43. 김 균, 김용화 (1993) Computer program을 이용한 화학물질의 환경동태 예측. 한국환경농학회지 **12**, 69-80.
 44. Rhode, W. A., L. E. Asmussen, E. W. Hauser, R. D. Wauchope, and H. D. Allison (1980) Trifluralin movement in runoff from a small agricultural watershed. *J. Environ. Qual.* **9**, 37-42.
 45. Kenimer, A. L., S. Mostaghimi, R. W. Young, T. A. Dillaha, and V. O. Shanholtz (1987) Effects of residue cover on pesticide losses from conventional and no-tillage systems. *Trans ASAE* **30**, 953-959.
 46. Felsot, A. S., J. K. Michell, and A. L. Kenimer (1990) Assessment of management practices for reducing pesticide runoff from sloping cropland in Illinois. *J. Environ. Qual.* **19**, 539-545.
 47. Wauchope, R. D. (1987) Tilted-bed simulation of erosion and chemical runoff from agricultural fields: II. Effects of formulation on atrazine runoff. *J. Environ. Qual.* **16**, 212-216.
 48. Johnsen, T. N., Jr. (1980) Picloram in water and soil from a semiarid pinyon-juniper watershed. *J. Environ. Qual.* **9**, 601-605.
 49. Edwards, W. M., C. G. Triplett, Jr., and R. M. Kramer (1980) A watershed study of glyphosate transport in runoff. *J. Environ. Qual.* **9**, 661-665.
 50. Carrol, B. R., G. H. Willis, and J. B. Graves (1981) Permethrin concentration on cotton plants, persistence in soil, and loss in runoff. *J. Environ. Qual.* **10**, 497-500.
 51. Nicholaichuk, W., and R. Grover (1983) Loss of fall applied 2,4-D in spring runoff from a small agricultural watershed. *J. Environ. Qual.* **12**, 412-414.
 52. Smith, S., T. E. Reagan, J. L. Flynn, and G. H. Willis (1983) Azinphos-methyl and fenvalerate runoff loss from a sugarcane saccharum-officinarum and insect integrated pest management system. *J. Environ. Qual.* **12**, 534-537.
 53. Hall, J. K., N. L. Hartwig, and L. D. Hoffman (1984) Cyanazine losses in runoff from no-tillage corn in "living" and dead mulches vs. unmulched conventional tillage (herbicide, *Zea mays*). *J. Environ. Qual.* **13**, 105-110.
 54. Schreiber, J. D., S. Smith, and R. F. Cullum (1993) Pesticides and nutrients in southern U.S. shallow groundwater and surface runoff. *Wat. Sci. Tech.* **28**, 583-588.
 55. Glotfelty, D. E., A. W. Taylor, A. R. Isensee, J. Jersey, and S. Glenn (1984) Atrazine and simazine movement to Wye river estuary. *J. Environ. Qual.* **13**, 115-121.
 56. Neary, D. G., P. B. Bush, and J. E. Douglass (1983) Off-site movement of hexazinone in stormflow and baseflow from forest watersheds. *Weed Sci.* **31**, 543-551.
 57. Keese, R. J., N. D. Camper, T. Whitwell, M. B. Riley, and P. C. Wilson (1994) Herbicide runoff from ornamental container nurseries. *J. Environ. Qual.* **23**, 320-324.

Study on Pesticide Runoff from Soil Surface-III

Runoff of Pesticides by Simulated Rainfall in the Laboratory

Kyun Kim*, Dong-Hyuk Yeom, Jeong-Han Kim, Sung Kyu Lee, Yong-Hwa Kim and Chang-Kyu Park¹
 (Toxicology Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology; ¹Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture and Life Science, Seoul National University), Suwon 441-744

Abstract : In the laboratory experiment, concentration and rate of runoff of 7 pesticides were measured under the simulated rainfall. Total runoff rate of metolachlor, alachlor, chlorothalonil, chlorpyrifos, EPN, phorate and captafol were 57.0, 14.2, 13.2, 7.9, 7.2, 7.1 and 2.8%, respectively, and the average runoff concentrations were 940, 399, 55, 7.0, 9.3, 151 and 7.0 ppb, respectively. Significant relationship was observed between the runoff rate and water solubility in the laboratory experiment ($r=0.923$). Even though not very high, relatively significant results were obtained in other experimental conditions. Based on the results, runoff rate prediction [$Y=0.2812 \times 10 \exp(0.261 \log WS - 0.366) + 0.3594 \times 10 \exp(-0.545 \log Koc + 1.747) + 0.3594 \times 10 \exp(-0.362 \log Kow + 1.105)$] and conversion equations were calculated to investigate the possibility of estimating runoff rate in the field by natural rain. Calculated runoff rate by conversion equation was similar to experimental result with captafol in the field while 6 times higher result was obtained by the prediction equation. Therefore, those prediction and conversion equations derived from the laboratory experiment data and physicochemical properties of the pesticides could be used for the prediction of field runoff rate of pesticides by natural rainfall.

Key words : pesticide, runoff rate, water solubility, partition coefficient, soil adsorption coefficient

*Corresponding author