

우리 나라 과수원 토양의 paraquat 잔류와 흡착능

전재철* · 김성은 · 박남일 · 임성진

전북대학교 응용생물공학부

요약 : Paraquat 토양 잔류량을 사과원, 배원, 포도원 및 복숭아원을 대상으로 조사하였다. 대상 과수원은 각 과수별 주산 단지에서 15개소씩을 선정하였다. 한편 과수원별 토양의 paraquat 흡착능을 밀 뿌리 생육 50%를 저해하는 농도(Strong adsorption capacity measured using wheat bioassay, SAC-WB)로 산출하고, 총 SAC-WB (SAC-WB 값+paraquat 잔류량)에 대한 paraquat 잔류 수준을 조사하였다. 우리나라 과수원 토양 60개소의 paraquat 결합성 잔류량은 평균 6.9 ppm이었다. 잔류량이 가장 높았던 토양은 사과원 토양의 20.2 ppm이었으며, 사과원 토양의 paraquat 평균 잔류량은 다른 과원 토양의 거의 두 배 정도의 높은 경향을 보였다. 잔류량이 높았던 상위 5개소 토양에 대한 치환성 잔류량은 0.5 ppm 검출한계 미만이었다. SAC-WB 값은 평균 276.1 ppm이었으며, SAC-WB 값과 점토 함량, 유기물 함량 및 양이온 치환 용량 간에는 상관관계를 인정할 수 없었다. 한편 우리나라 과수원 토양의 총 SAC-WB 값 대비 paraquat 잔류 수준은 평균 2.43%이었다.(1998년 7월 23일 접수, 1998년 12월 1일 수리)

Key words : paraquat residue, strong adsorption capacity, orchard soil.

서언

Paraquat가 비선택 살초 특성이 있음이 알려진 이래, 우리나라에는 1970년에 소개되어 과원, 뽕나무, 조림지를 비롯한 비농경지 등에서 일년생 및 다년생 잡초 방제를 위하여 광범위하게 사용되어 왔다(농약 공업협회, 1997a). 우리나라에서 paraquat은 1992년부터 1995년까지는 년간 약 300~350톤(성분량) 정도가 소비되었으며, 1996년에는 약 428톤이 사용되었다고 보고된 바 있다(농약공업협회, 1997b). Paraquat은 약제 특성 때문에 식물체의 지상부 경엽에 직접 처리되어 접촉되어야만 약효를 나타낼 수 있는데, 비록 식물체를 대상으로 약제를 처리한다 하더라도 실제로는 처리된 대부분의 약제가 토양으로 낙하하게 된다. 또한 paraquat 처리로 고살된 식물체일지라도 결국에는 토양에 잔존되기 때문에 지금까지 사용된 모든 paraquat은 최종적으로 토양에 도달된다고 할 수 있다.

Bipyridilium quaternary와 같은 이온성 하전을 띠고

있는 농약은 일반적으로 높은 수용해도를 가지며, 수용액 상에서 해리될 때 양이온을 생성한다. 따라서 2가의 양이온인 paraquat가 토양에 도달되면 토양 중 이온성 구성 성분에 쉽게 흡착될 수 있다. Paraquat가 흡착되는 토양 구성분으로는 유기물과 점토광물 등을 들 수 있다(Best 등, 1972; Burns 등, 1973a, 1973b). Peat에서의 paraquat 흡착은 L-형 등온선으로 나타나며, 낮은 처리 농도 수준에서는 완전한 흡착이 이루어진다고 하였다(Kahn, 1980). Muck 토양에서의 paraquat 흡착을 Tucker 등(1967)은 헐겁게 결합된 상태(loosely bound)와 단단하게 결합된 상태(tightly bound)로 나누었는데, 전자의 경우는 포화 염화암모니아로 탈착시킬 수 있고 또 이들은 식물에 흡수될 수도 있다. 반면에 후자의 경우에는 농황산으로 장시간 환류시켜야 탈착이 가능하기 때문에 이들은 식물체에 의해서 흡수되지 못한다. 한편 paraquat은 양이온 포화 kaolinaite나 montmorillonite 점토광물들에 약 44~73% 까지 흡착된다(김 등, 1998). X-선 회절 분석 결과는 paraquat가 montmorillonite 점토광물의 2:1판상 공간에 흡착되어 있음을 보여 주었다(Weber 등, 1965;

*연락처자

Knight와 Tomlinson, 1967).

토양에 유입된 paraquat는 토양 중에 잔류되어 있으면서 점차 소실되어 간다. Paraquat은 유기물 함량이 70%인 토양에 처리된 paraquat가 4개월 후에 최초 처리량의 83~86%가 남아 있으며, 처리 15개월 후에도 약 50%가 남아 있다 (Kahn, 1980). Funderburk와 Bozarth (1967)에 의하면 paraquat는 토양 bacteria에 의하여 먼저 탈메칠화된 후 계속해서 환 개열되어 N-methylpyridinium ion이 된다고 하였다. 이것은 그 후 *Achromobacter* 등에 의해서 methylamine을 생성하고 탈카복실화를 거쳐 CO₂로 되며, 나머지 C₅는 최종적으로 succinate와 formate로 된다고 하였다 (Wright와 Cain, 1972). Paraquat를 분해하는 토양 미생물로는 *Corynebacterium fascians*, *Clostridium pasteurianum* 등을 분리 동정하였고, 특히 효모인 *Lipomyces starkeyi*는 paraquat을 질소원으로 이용한다는 사실도 밝혀진 바 있다 (Kahn, 1980). 이와 같이 토양에 처리된 paraquat는 토양 구성분에 쉽게 흡착되고, 그 후 토양 미생물에 의해서 분해 소실되어 가지만, 그 속도는 매우 완만한 것으로 나타나고 있다.

지금까지 우리 나라에서 paraquat는 과수원 등에서 장기간에 거쳐 많은 양이 사용되어 왔다. 이러한 처리 과정 중에 토양에 직접 낙하된 paraquat 또는 식물체에 처리되어 남아있던 paraquat 등이 토양으로 유입 잔류되어 토양 구성분에 흡착된 상태로 남아 있거나 또는 미생물에 의해서 분해 소설이 반복되어 왔을 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 우리나라 과수원 토양의 paraquat 잔류량을 조사하고, 이를 토양의 paraquat 흡착능을 검토하여, 그 결과를 바탕으로 현재의 paraquat 잔류 수준을 파악하고자 하였다.

재료 및 방법

토양 시료 채취

분석 시료 채취 토양은 사과원, 배원, 복숭아원 및 포도원 주산지에서 paraquat를 사용한 경력이 있는 포장을 대상으로 각 과수별로 15개소를 무작위 선정하여 각각의 과수가 지역별로는 5개소가 되도록 하여 총 60개소로 하였다. 지역별로는 경기지역에서 4종 과수원의 20개소, 충청지역은 사과원, 배원과 포도원

의 15개소, 영남지역은 사과원, 복숭아원과 포도원의 15개소 그리고 호남지역에서는 배원과 복숭아원에서 10개소를 선정하였다.

분석 토양의 채취 지점은 대상 과수원 전체 면적을 육안으로 4등분하고, 각 분할구로부터 한 주의 과수를 선택한 다음 그 과수를 중심으로 인접 과수와의 사이에서 4개 지점과 과수 밑에서 1개 지점을 선정하여 1개 과수원 당 총 20개 지점에서 토양을 채취하였다. 토양의 채취는 직경 2.5 cm, 길이 15 cm의 원통 컬럼이 달린 토양 채취기를 토양 표면으로부터 수직으로 삽입한 후 채취기를 꺼내어 지표하 10 cm 층위 까지의 토양을 수집하였다. 이들 20개 지점의 토양을 채취 직후 한 곳에 모아 실험실로 운반하여 1일간 음건한 후 잘 섞고 40 mesh 토양체에 통과시켜서 paraquat 잔류 분석, 흡착능 및 토양 성분 분석에 이용하였다.

Paraquat 잔류 분석

Paraquat의 토양 흡착성 잔류량 (bound residue) 분석은 시료 25 g을 500 ml 용 환저후라스크에 담고 60 ml 증류수와 농황산 30 ml를 첨가하였다. 그 후 후라스크에 1 ml octan-2-ol 과 glass bead를 넣고 환류냉각관을 연결하고 5시간 동안 가열하였다. 이를 12시간 동안 방치한 뒤 후라스크와 환류 냉각기를 증류수로 씻어 여과하고, 여액을 500 ml로 맞추었다. 한편 양이 온 교환수지 (Dowex 50W × 8, 400mesh) 6 g을 컬럼에 채운 후 증류수 80 ml로 씻고 이어서 포화 NaCl 80 ml와 계속해서 100 ml의 증류수를 5 ml/min 속도로 용출시켰다. 이 컬럼에 여액을 5~10 ml/min 속도로 흘려 보내고 이어서 30 ml의 증류수를 흘려보냈다. 이 후 2M HCl 100 ml, 증류수 35 ml, 2.5% NH₄Cl 100 ml, 증류수 30 ml를 순차적으로 3~5 ml/min의 속도로 용출시켰다. 마지막으로 포화 NH₄Cl 50 ml를 1 ml/min 속도로 용출시킨 것을 받아 분석에 이용하였다.

Paraquat 정량은 최종 용출액 10 ml에 환원 시약 (0.3M sodium hydroxide 용액에 녹인 0.2% sodium dithionite) 2 ml를 가하고 조심스럽게 혼합시킨 후 분광광도계 (Unicam UV4)로 흡광도를 측정하였다. 이상의 분석 방법에 따라 사질식토와 사질식양토에

paraquat 5 ppm 및 10 ppm를 첨가하여 얻은 회수율은 $93.3 \pm 1.8\%$, 검출한계 0.5 ppm이었고, 최소검출 농도는 0.25 mg/L이었다.

치환성 잔류량은 토양 시료 25 g에 0.01 M ammonium chloride 50 ml를 가하고 90분간 교반 진탕한 후 3000 rpm에서 15분간 원심분리 하였다. 이 후 ammonium chloride를 회수하고 앞서의 조작을 반복하고 또한 토양 중에 남아 있는 ammonium chloride도 감압 여과하여 이를 모두 합하였다. 이후 정제 및 정량은 앞서의 방법에 따라 행하였다.

Paraquat의 토양 흡착능

Paraquat의 토양 흡착능을 나타내는 Strong Adsorption Capacity (SAC)를 밀 (품종:Mercia)의 뿌리에 대한 저해 정도로 나타내는 SAC-WB를 조사하였다. 풍건 토양 10 g을 250 ml 원심분리용 Poly Propylene 병에 넣고 6수준의 paraquat 농도를 달리한 표준 용액을 첨가한 다음 증류수로 200 ml가 되도록 병을 채웠다. 이것을 300 rpm에서 16시간 동안 진탕한 후 4000 g에서 12분간 원심분리 하였다. 그 후 상동액 150 ml를 풋트에 넣고 액의 상부에 나이론 망이 달도록 설치하고 5분 동안 초음파 진동으로 혼화시켰다. 한편 생물검정 할 밀 종자는 8시간 동안 28°C에서 침종하고, 다시 약 30시간 동안 흡습지 상에서 뿌리가 5 mm가 되도록 죄아시켰다. 죄아된 종자 6개체를 풋트의 나이론 망 위에 올려 놓고 암상태 다습 조건에서 12시간 동안 뿌리가 용액을 향하여 자라도록 하였다. 이들을 광도 30E·m⁻²·s⁻¹, 주야 16/8시간, 28~32°C/18~22°C 조건에서 풋트의 수분을 증류수로 보충하면서 14일 동안 생육시켰다. 그 후 밀을 채취하여 균장을 측정하고 이로부터 회귀분석을 이용하여 각 토양시료 별로 밀 뿌리 생육을 50% 억제시키는

paraquat 농도인 SAC-WB 값을 얻었다.

토양 성분 분석

토양 시료에 대해서는 토양 pH (1:5 H₂O), 입도분석 (Gee와 Bauder, 1979), 유기물 함량 (Tyurin, 1931) 및 양이온 치환 용량 (Rhoades와 Krueger, 1968) 등을 측정하였다.

결과 및 고찰

과수원 토양의 paraquat 잔류

우리 나라의 과수원 잡초 방제는 주로 비선택성 제초제 처리로 행하여진다. 제초제에 의한 화학 방제 체계에서는 일반적으로 5월 중에 1차 처리하는 것을 비롯하여 년간 2~3회에 걸쳐 제초제를 살포한다. 따라서 동일 제초제를 계속해서 사용하는 경우에는 잔류량이 증대되는 결과를 가져올 수도 있다. 본 연구의 토양 잔류 조사 대상 과수원 60개소에서 결합성 paraquat가 검출된 빈도는 98% 이상을 나타내었고, 평균 잔류량이 6.9 ppm이었다 (표 1). 또한 잔류량이 가장 높았던 토양은 사과원 토양의 20.2 ppm이었는데, 사과원 토양의 paraquat 평균 잔류량은 다른 과원 토양의 거의 두 배 정도가 높은 경향을 보였다.

한편 paraquat를 사용하지 않은 배원 1개소를 제외하고는, 대부분의 과원에서 오랫동안 paraquat를 처리해 온 것으로 나타났다. 검출된 토양 중 최저 수준이 2.6 ppm으로 나타났으나, 이 잔류량은 만일 추천 시용 농도 수준으로 paraquat가 처리되었을 경우 표층 10 cm 토양에 약 0.074 ppm 정도가 잔류 될 것을 고려하면 약 35배나 높은 잔류량 수준이 된다. 또한 4종의 과수원 중 사과원에서의 paraquat 사용은 다른 과원에 비하여 높은 것으로 나타났는데, 평균 잔류량이

Table 1. Bound residue level of paraquat in orchard soils collected throughout the country

Orchard	Number of samples	Detection frequency (%)	Residue level (ppm)		
			Minimum	Maximum	Average
Apple	15	100	3.6	20.2	10.74.6
Pear	15	93.3	<0.5	11.2	5.63.5
Grape	15	100	2.6	10.4	5.42.3
Peach	15	100	2.9	9.7	6.32.4
Total	60	98.3	<0.5	20.2	6.93.9

다른 과원 보다 높을 뿐 만 아니라 잔류량이 높은 상위 5개소 (범위 20.2~10.9 ppm) 중 상위 4위까지가 모두 사과원 토양 (자료제시 생략)에서 나타났다.

결합성 잔류 paraquat는 토양 구성 성분 특히 유기물이나 점토광물에 흡착된 상태로 잔류하기 때문에 진한 황산에 의한 장시간의 환류 방식으로 탈착이 가능하지만, 자연 상태하에서는 탈착되기 어렵기 때문에 식물체에 의해서 흡수되거나 또는 토양으로부터도 용탈되지 않는다. 그러나 paraquat가 치환성 상태로 결합된 경우에는 쉽게 양이온으로 치환이 가능하다. Paraquat 결합성 잔류량이 높게 나타났던 상위 5개소 토양의 치환성 paraquat를 ammonium chloride로 추출하여 조사한 결과, paraquat 잔류는 5개소 전 토양에서 검출한계 0.5 ppm 미만을 나타내었다 (자료제시 생략). 이상의 결과를 보면 비록 결합성 잔류량이 약 20 ppm을 나타내는 토양이라 할지라도 탈착되는 paraquat는 거의 없다는 것을 나타낸다.

과수원 토양의 Paraquat 흡착능

과수원 토양의 paraquat 흡착능을 밀 뿌리 생육 50% 저해 농도로서 나타내는 생물검정법 (SAC-WB)으로 확인하였다. 우리 나라 과수원 60개소에서 채취한 토양의 SAC-WB 값 중 최저 수준은 37.9 ppm, 최고는 699.2 ppm이었으며, 평균 276.1 ± 154.7 ppm으로 나타났다. 한편 전체 60개소 토양 중 약 72%가 SAC-WB 값이 101~400 ppm 범위에 포함되는 토양이었다 (표 2).

Table 2. Level of SAC-WB values measured on the orchard soils employed

SAC-WB ^{a)} Range (ppm)	Number of samples
35~100	7
101~200	13
201~300	16
301~400	14
401~500	6
501~600	1
601~700	3

^{a)}Strong adsorption capacity determined using wheat bioassay

과수원별로 본 평균 SAC-WB 값은 사과원 토양에서 262.7 ppm으로 최저를 나타내었고, 포도원 토양에서는 298.3 ppm으로 최고를 나타내었지만, 그 차이는 크지 않았는데, 이것은 우리나라에서 과수원으로 조성된 토양의 특성이 SAC-WB 값에 영향을 끼칠 만큼 큰 차이가 나지 않음을 나타낸 것으로 생각된다. 한편 지역별로는 경기지역 토양에서 223.1 ppm, 충청지역 토양에서 262.4 ppm, 호남지역 토양에서 331.7 ppm, 그리고 영남지역 토양에서 323.5 ppm으로 중부와 남부에서 차이가 나서 SAC-WB 값을 좌우하는 토양 특성이 다름을 나타내었다. 이와 함께 60개소 토양의 SAC-WB 값을 토성별로 보면 대체적으로 식질계통의 토양이 양질사토나 사질계통의 토양에 비하여 SAC-WB 값이 높은 것으로 나타났다 (표 3).

Table 3. Average SAC-WB values as affected by the orchard soil types employed

Soil types	Number of samples	Average SAC-WB (ppm)
Sandy clay loam	25	299.8 ± 132.0
Sandy loam	14	169.8 ± 115.3
Clay loam	11	295.0 ± 124.3
Clay	4	466.1 ± 155.6
Silty clay loam	3	446.4 ± 177.6
Loam sandy	2	40.4 ± 3.6
Loam	1	165.5

토양 특성 특히 점토광물 또는 유기물 함량과 제초제 흡착과의 사이에는 일반적으로 정의 상관관계가 있음이 잘 알려져 있다. Paraquat의 토양 흡착도 이들 특성과 밀접한 관계가 있기 때문에 60개소 토양의 주요 토양 특성과 SAC-WB 값 사이의 상관관계를 검토하였다. 그러나 60개소 과수원 토양의 SAC-WB 값과 점토 함량, 유기물 함량 및 양이온 치환 용량 등과의 사이에서는 특별한 상관성을 찾을 수 없었다 (표 4). 이와 같이 본 연구에서 paraquat 흡착 특성으로부터 예상되는 결과와는 달리 두 인자 간에 상관성이 나타나지 않았던 것은 paraquat의 SAC-WB 값이 토양 특성에 따라 영향을 받기 보다는 오히려 그 과수원 토양에서 사용되었던 paraquat의 사용 전력의 결과가

SAC-WB 값을 결정하기 때문으로 생각된다.

Table 4. Correlation coefficients between SAC-WB values of the orchard soils and the soil properties.

	Clay mineral content	Organic matter content	Cation exchange capacity
SAC-WB value	0.068	-0.054	-0.012

우리 나라 과수원 토양의 SAC-WB 값 대비 paraquat 잔류 수준은 평균 2.43%로, 사과원에서 가장 높은 3.76%가 그리고 포도원에서 가장 낮은 1.77%를 나타내었다 (표 5). 한편 60개소 과원 토양 중 paraquat 잔류 수준이 가장 높았던 토양은 13.8%를 나타내었는데, 이 복숭아원의 토양 특성은 모래가 79.9%가 함유된 양질사토이었다.

이상의 결과는 현재 우리 나라 과수원 토양의 paraquat 잔류 수준이 총 SAC-WB 값을 기준으로 할 때 매우 낮은 수준에 머물러 있다는 사실을 나타내 준 것이었다. 또한 전체 조사 대상 60개소 토양 중 가장 높은 잔류 수준의 과원을 고려해 보아도 크게 높은 수준이 아닌 것으로 생각되었다. 더욱이 조사 대상 과원의 대부분이 각 과수별 주산 단지에서 대표적 과원이었고, 또한 과원의 지리적 분포도 전국을 망라하여 선정되었음을 고려하면 본 연구에서 얻어진 자료가 우리 나라 과원의 paraquat 잔류 실태를 대표 할 수 있는 근거로 생각되어, 최근의 paraquat 과원 토양 잔류 정도가 우려할 수준은 아닌 것으로 결론지을 수 있었다.

인용문헌

- Best, J. A., J. B. Weber and S. B. Weed (1972) Competition adsorption of diquat²⁺, paraquat²⁺, and Ca²⁺ on organic matter and exchange resin. *Soil Sci.* 114:444~450.
- Burns, I. G., M. H. B. Hayes and M. Stacey (1973a) Some physico-chemical interactions of paraquat with soil organic materials and model compounds. I. Effects of temperature, time and adsorbate degrading on paraquat adsorption. *Weed Res.* 13:67~78.
- Burns, I. G., M. H. B. Hayes and M. Stacey (1973b) Some physico-chemical interactions of paraquat with soil organic materials and model compounds. II. Adsorption and desorption equilibria in aqueous suspension. *Weed Res.* 13:79~90.
- Funderburk, H. H. and G. A. Bozarth (1967) Review of the metabolism and decomposition of diquat and paraquat. *J. Agric. Food Chem.* 15:563~567.
- Gee, G. W. and J. W. Bauder (1979) Particle size analysis by hydrometer: a simplified method for routine textural analysis and a sensitivity test of measurement parameters. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43:1004~1007.
- Kahn, S. U. (1980) Pesticides in the soil environment. Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam. p.240.
- Knight, B. A. G. and T. E. Tomlinson (1967) The interaction of paraquat (1,1-dimethyl-4,4-dipyridinium dichloride) with mineral soil. *J. Soil Sci.* 18:233~243.
- Rhoades, J. D. and D. B. Krueger (1968) Extraction of cations from silicate minerals during the determination

Table 5. Paraquat residue level against total SAC-WB values of the orchard soils

Orchard	Paraquat residue (ppm)	SAC-WB (ppm)	Total SAC-WB (ppm)	Residue level of paraquat ^{a)} (%)
Apple	10.3	262.6	272.9	3.76
Pear	5.6	267.1	272.6	2.05
Grape	5.4	298.3	303.6	1.77
Peach	6.3	276.6	282.8	2.22
Average	6.9	276.1	283.0	2.43

^{a)}Residue level of paraquat against total SAC-WB values (Paraquat residue + SAC-WB) of the orchard soils.

- of exchangeable cations in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 32:488~492.
- Tucker, B. V., D. E. Pack and J. N. Ospenson (1967) Adsorption of bipyridinium herbicides in soil. *J. Agric. Food Chem.* 15:1005~1008.
- Tyurin, I. V. (1931) A new modification of the volumetric method of determining soil organic matter by means of chromic acid. *Pochvovedenie* 26:36~47.
- Weber, J. B. P. W. Perry and R. P. Upchurch (1965) The influence of temperature and time on the adsorption of paraquat, 2,4-D and prometone by clays, charcoal, and an anion-exchange resin. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 29:678~687.
- Wright, K. A. and R. B. Cain (1972) Microbial metabolism of pyridinium compounds. *Biochem. J.* 128:543~599.
- 농약공업협회 (1997a) 농약사용지침서. p.791
- 농약공업협회 (1997b) 농약년보. p.621
- 이석준, 김병하,김장억 (1998) 제초제 paraquat의 토양 중 흡·탈착 특성. *한국농약과학회지* 2:70~78.

Residue and adsorptive capacity of paraquat in orchard soils

Jae Chul Chun*, Sung Eun Kim, Nam Il Park and Sung Jin Lim(*Division of Applied Biotechnology, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea*)

Abstract : Soil residues of paraquat (1,1-dimethyl-4,4-dipyridinium dichloride) were determined in apple, pear, grape, and peach orchards for which 15 sites each were selected randomly from the corresponding large-scale production area throughout the country. Strong adsorption capacity measured using wheat bioassay (paraquat concentration required to reduce 50% root growth of wheat, SAC-WB) was also investigated on the orchard soils and the paraquat residue level was calculated against total SAC-WB values (SAC-WB value + paraquat residue). Average bound residue of paraquat on the 60 sites was 6.9 ppm, while paraquat residue in apple orchard reached 20.2 ppm which was the highest among the orchards and was almost double as compared with those in the other three orchards. Loosely bound residue of paraquat determined on the bound residue high top five soils occurred less than 0.5 ppm detection limit. Average SAC-WB value was 276.1 ppm and there were no any correlations between the SAC-WB value and clay content, organic matter content, and cation exchange capacity of the orchard soils. Paraquat residue level of the orchard soils against total SAC-WB recorded 2.43%.

*Corresponding author (Fax : +82-652-270-2550, E-mail : jcchun@moak.chonbuk.ac.kr)