

제초제 paraquat의 토양중 흡·탈착 특성

이석준 · 김병하 · 김장억*

경북대학교 농과대학 농화학과

요약 : 토양에 살포된 양이온성 농약인 paraquat가 점토광물, 유기물 및 토양 시료에서의 흡착량, 흡착 특성, 흡착 형태 및 탈착간의 상호관계에 관하여 조사하였다. 점토광물에 의한 paraquat의 흡착 시간은 유기물 및 토양 시료에 비하여 빠르게 나타났다. 팽창형 점토광물인 montmorillonite에 의한 흡착은 총흡착량 뿐만 아니라 CEC에 대한 흡착 비율에서도 다른 흡착제에 비하여 높게 나타났다. Humic acid와 fulvic acid는 점토광물인 kaolinite와 토양 시료보다도 많은 양의 paraquat을 흡착하였다. 토양 시료에 의한 흡착은 CEC의 약 21% 정도로 점토광물에 비하여 25-50% 수준인 것으로 나타났다. Paraquat의 흡착 형태별 분포 시험에서 점토광물 및 토양 시료에서는 tightly bound type의 비율이 가장 높았으나, humic acid 및 fulvic acid에서는 loosely bound type의 비율이 높게 나타났다. 유기물을 제거한 토양 시료의 paraquat 흡착량은 유기물을 제거하지 않은 토양의 85.1-95.5% 정도이며, unbound 및 loosely bound type의 비율이 감소한 반면 tightly bound type의 비율이 증가하였다. 용액중에 경쟁 양이온이 공존하는 경우, paraquat의 흡착은 유기물에서 약 35% 정도 감소하였으나 montmorillonite에서는 감소 효과가 나타나지 않았으며, 경쟁 양이온의 종류에 따른 차이는 나타나지 않았다. 흡착제가 양이온으로 포화되어 있는 경우 paraquat의 흡착은 유기물에서 75% 정도, 토양 시료에서 65% 정도 감소하였으나 montmorillonite에서는 약 30% 정도만이 감소하였다. 흡착 형태에 따른 paraquat의 탈착시험에서 tightly bound type은 흡착제의 종류에 관계없이 pH 조절, 초음파처리, 양이온의 침가에 의하여서는 탈착되지 않았다. Loosely bound type의 paraquat는 흡착제의 종류 및 탈착방법에 따라 탈착율이 다르게 나타났으나, 양이온 침가나 pH 조절과 같은 화학적 변화 또는 초음파처리와 같은 물리적 충격에 의하여 탈착될 수 있는 것으로 나타났다. (1997년 11월 22일 접수, 1998년 2월 28일 수리)

Key words : paraquat, humic acid, fulvic acid, clay mineral, adsorption, desorption, loosely bound, tightly bound.

서 론

Paraquat ($1,1'$ -dimethyl- $4,4'$ -bipyridinium dichloride)는 bipyridinium계의 화합물로써 1958년 영국의 Brian 등 (1958)에 의하여 살초효과가 최초로 보고 되었으며, 신속하고도 탁월한 제초효과로 인하여 수생 및 지상잡초의 방제용으로 세계적으로 널리 사용되고 있는 비선택성 제초제이다. Paraquat은 제초제로서 개발된 이래 지금까지 약 40년간 전 세계적으로 광범위하게 사용되어 왔고 우리나라에서도 70년대 초반에 도입된 이래 상당한 양이 사용되어 왔다. 비록 살포된 paraquat가 토양과의 강한 결합으로 인하여 불활성화되어 있다고는 하지만 토양으로부터 탈착 가능성이 보고된 바 있고 또한 고농도로 paraquat를 처리한 토양에서 약해가 유발된다는 결과가 보고되어 있으므로 계속적으로 사용하였을 경우 언젠가는 환경 오염

문제를 유발할 잠재적 가능성을 지니고 있다고 볼 수 있다 (Kanazawa, 1990).

Paraquat은 토양 환경중에서 특이한 동태로 인하여 많은 연구자들의 관심을 받아온 농약 중의 하나로서, 분자구조내에 2가의 양전하를 가지고 있고 수용액중에서 양이온 상태로 존재하기 때문에 토양에 살포된 즉시 토양의 음전하부분에 강하게 흡착되어 불활성화되는 것으로 보고되어 있다 (Harries와 Warren, 1964; Burns 등, 1973a). Paraquat과 토양과의 강한 흡착력은 주로 점토광물과의 전하전이에 의한 것으로 알려져 있으며 (Khan, 1973), x-ray 회절 분석과 시차열 분석을 통해서 팽창형 점토광물의 결정격자 내에 paraquat가 흡착되어 있음이 확인되었다 (Weber 등, 1965; Knight와 Tomlinson, 1967). 이러한 토양과의 강한 흡착으로 인하여 흡착된 paraquat는 식물체에 의한 흡수가 불가능하며 (Akhavein과 Linscot, 1966; Calderbank, 1968), 미생물에 의한 분해에 저항성이 강하며, 온도 및 증기압과 같은 환경적 요인들의 변화에도 물리

* 연락저자

화학적으로 상당히 안정하여 (Hance, 1987), 토양 환경중에서의 분해 반감기가 약 7년에서 10년 정도로 추정될 정도로 잔류성이 긴 농약이다 (Constenla 등, 1990).

토양 환경중에서 paraquat의 존재 형태는 unbound type, loosely bound type 및 tightly bound type의 세 가지 형태로 구분할 수 있다. Unbound type의 paraquat는 물에 의하여 용출될 수 있는 형태, loosely bound type은 NH₄Cl 포화용액에 의하여 용출될 수 있는 형태, tightly bound type은 황산으로 환류하였을 경우에만 용출되는 형태를 의미한다 (Tuker 등, 1987). 토양 중에서 paraquat의 흡착은 점토광물의 종류에 의하여 크게 좌우되고, 유기물 함량, 온도, 반응시간, pH 등의 환경적 요인들에 의하여서도 영향을 받으며, 토양의 paraquat 흡착 능력은 양이온 치환 용량 (CEC)의 약 10-30% 정도인 것으로 보고되어 있다(Damanakis 등, 1970; Tuker 등, 1987).

Fryer 등(1975)은 6년간에 걸친 나지 및 경작지를 대상으로 실시한 paraquat 연용살포 시험에서 살포 즉시 경운하였을 경우 살포된 paraquat의 거의 전부가 토양중에 축적되어 있는 것으로 나타나, 토양에 살포된 paraquat는 광에 의하여 분해되거나, 식물체에 흡수되거나 또는 미생물에 의하여서도 분해되지 않는 것으로 보고하였다. 그러나 Hance 등(1980)은 Fryer 등(1975)과 동일한 시험 포장에서 실시한 12년간의 paraquat 연용살포 시험에서 살포 8년차부터 토양중에서 paraquat의 농도증가 현상이 나타나지 않는다고 보고하였으며, Kanazawa(1990)는 십 수년간 paraquat 연용살포 후 살포를 중단하였을 경우 토양중의 paraquat 농도가 감소한다고 보고하였다. 이러한 장기간에 걸친 연용살포 시험 결과는 흡착된 paraquat의 미생물에 의한 분해 가능성 및 탈착 가능성을 시사하고 있으며, Lee 등(1995)은 식물 유체에 흡수 또는 흡착된 형태의 paraquat가 식물 유체에 자연적으로 존재하는 부생미생물(saprophytes)에 의하여 분해됨을 보고하여 토양 환경중에서도 유기물에 흡착된 paraquat는 미생물의 활동에 의하여 분해될 가능성이 있음을 시사하였다. 이와 같은 결과들은 토양에 살포된 paraquat가 토양의 구성 성분중 어떠한 부분과 흡착을 하고 있으며, 또한 구성 성분과의 흡착 강도가 어느 정도인가에 따라서 토양중에서의 행동에 중요한 영향을 끼치고 있음을 의미하고 있으나 paraquat의 흡착 위치, 흡착 형태 및 탈착간의 상호관계에 대하여서는 많이 연구되어 있지 않은 실정이다.

본 연구에서는 토양에 살포된 양이온성 농약인 paraquat 가 흡착될 가능성이 높은 토양의 구성 성분으로서 음하전

을 띠고 있는 점토광물 및 유기물을 상정하고, 토양 시료 및 그 구성 성분에서 paraquat의 흡착량, 흡착 특성, 흡착 형태 및 탈착간의 상호 연관성에 관하여 조사하였다.

재료 및 방법

공시 약제

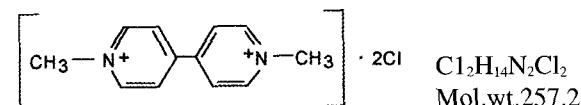
Paraquat 표준 용액 (51.5%)을 동부한농화학(주)로부터 분양받아, 폴리에틸렌 병에 담아 -20°C의 냉동고에 보관하면서 중류수를 용매로 stock solution을 조제한 후 필요한 농도로 희석하여 사용하였으며, 이 약제의 물리화학적 특성은 표 1과 같다. 표지 화합물 methyl-¹⁴C-paraquat (specific activity; 15.9 mCi/mmol/mL-CH₃OH, purity; 99%)를 Asahi Chemical Industry Co. Ltd로부터 분양받았으며, 중류수로 희석한 후 비표지 화합물과 적절히 혼합하여 사용하였다.

흡착제

토양 시료는 경북대학교 농과대학 실험 포장인 복현지역의 밸토양(이하 토양 I)과 경상북도 안심지역의 토양(이하 토양 II)을 채취하여 음지에서 풍건한 다음 2 mm체를 통과시켜 공시 토양으로 사용하였으며, 공시 토양의 물리화학적 특성은 표 2와 같다. 토양 시료에서 유기물이 차지하는 paraquat의 흡착량을 조사하고자 다음과 같은 두 가지 방법으로 토양 시료에서 유기물을 제거한 후 흡착시험을

Table 1. Physico-chemical properties of paraquat

Chemical structure :



Chemical name : 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium
Solubility : In water ; c. 700 g/l

Practically insoluble in most other organic solvents.

Uses : Broad-spectrum control of broad-leaf weeds and grasses in fruit orchards, plantation crops, etc. Also uses for general weed control on non-crop land.

Toxicology : Acute oral LD₅₀ for rats ; 157 mg/kg.
Lethal dose for man is c. 30 mg/kg

Table 2. Physico-chemical properties of soils

Soil	Texture	Particle size dist. (%)			pH ^{a)} (1:5)	O.M. (%)	CEC (cmol/kg)
		Clay	Silt	Sand			
Soil I	Clay loam	24.2	43.1	32.7	5.1	2.6	17.0
Soil II	Light clay	27.2	43.8	28.9	7.3	4.7	18.1

^{a)} soil-water (w/v).

행하였다. 토양 유기물은 공시 토양 일정량에 6% H₂O₂ 용액을 첨가하여 가열하는 습식분해법과 420°C의 화학로에서 24시간 연소시키는 건식분해법으로 분해되었으며, 분해 생성물이 paraquat의 흡착에 미치는 영향을 고려하여 methanol과 증류수로 5회 세척하여 풍건한 후 시료로 사용하였다. 점토광물로서는 2:1 팽창형 점토광물인 montmorillonite 및 비팽창형 점토광물인 kaolinite를 사용하였으며 이들의 CEC (cmol/kg)는 각각 83.1 및 15.5로 조사되었다. 유기 물질은 humic acid 및 fulvic acid를 Tan (1977)의 방법에 준하여 토양 II로부터 분리하여 사용하였다. 모든 흡착제는 110°C에서 24시간 건조한 후 dessicator에 보관하면서 시험에 사용하였다.

흡착 시험

점토광물, 유기물 또는 토양 시료 100 mg을 30 mL 원심분리관에 넣고 paraquat 표준 용액 10 mL (montmorillonite, 1,030 ppm; kaolinite, 154.5 ppm; humic acid and fulvic acid, 515.0 ppm; Soil I and soil II, 77.5 ppm) 및 표지화합물 200 μ L를 각각 첨가하여 28±2 °C의 암실에서 48시간 왕복진탕하면서 흡착평형시간 및 최대흡착량을 구하였다. 일정 시간 왕복진탕한 시료는 15,000g에서 10분간 원심분리하여 상징액중의 방사능을 Liquid Scintillation Counter (Berkman LSC 6000A)를 사용하여 측정하였다. Paraquat의 흡착량은 Takenaka 등 (1991)의 방법에 준하여 상징액중의 방사능을 정량하여 침가량과의 차이를 계산하여 흡착량으로 정하였다.

흡착 형태 시험

토양 시료 및 그 구성 성분에 흡착된 paraquat의 흡착 형태 시험은 Tuker 등(1987)의 방법을 변형하여 실시하였다. 각각의 흡착제 100 mg에 최대흡착량의 2배에 해당하는 paraquat 표준 용액 10 mL 및 표지 화합물 200 μ L를 각각 첨가하고 흡착평형시간 동안 왕복진탕하여 paraquat를 최대흡착시킨 후 15,000 g에서 10분간 원심분리하여 상징액

을 제거하였다. 침전물에 H₂O 10 mL를 첨가하여 2시간 왕복진탕한 후 원심분리하여 얻어진 상징액중의 paraquat를 unbound type으로 하였다. Unbound type을 제거한 침전물에 NH₄Cl 포화용액 10 mL를 첨가하여 2 시간 왕복진탕한 후 원심분리하여 얻어진 상징액중의 paraquat는 loosely bound type으로 하였다. 총흡착량에서 unbound type 및 loosely bound type을 제외한 나머지를 tightly bound type으로 하였다.

공존 양이온의 영향

용액중에 공존하는 양이온이 paraquat의 흡착에 미치는 영향을 조사하기 위하여 각각의 흡착제 100 mg에 paraquat 표준 용액 5 mL 및 표지 화합물 200 μ L를 첨가하고, Na⁺, NH₄⁺, Ca²⁺ 또는 Mg²⁺이온을 각각 NaCl, NH₄Cl, CaCl₂, MgCl₂용액 (5 mL)의 형태로 paraquat²⁺과 동일 몰비로 첨가하여 흡착평형시간 동안 왕복진탕한 후 상기에서와 같은 방법으로 흡착 시험을 행하여 흡착된 paraquat의 양을 정량하였다. 대조구로서는 경쟁 양이온 무첨가구를 사용하였다.

양이온 포화 흡착제에 의한 흡착 시험

양이온으로 포화된 흡착제에 대한 paraquat의 흡착 능력을 조사하기 위한 시험은 Burns 등 (1973b)의 방법을 변형하여 실시하였다. 각각의 흡착제에 대하여 CEC의 2배에 해당하는 NaCl, NH₄Cl, CaCl₂, MgCl₂ 용액 10 mL를 첨가하여 12시간 왕복진탕하여 흡착제를 Na⁺, NH₄⁺, Ca²⁺ 또는 Mg²⁺이온으로 포화시킨 후 원심분리하여 상징액을 제거하였다. 침전물에 흡착 시험시와 동일량의 paraquat 용액 10 mL 및 표지 화합물 200 μ L를 첨가하여 흡착평형시간 동안 왕복진탕한 후 흡착된 paraquat의 양을 정량하였으며, 양이온으로 포화되지 않은 흡착제를 대조구로 사용하였다.

Paraquat 탈착 시험

흡착된 paraquat의 탈착 가능성을 조사하기 위하여 각각

의 흡착제에 paraquat를 loosely 또는 tightly bound type으로 흡착시킨 후 다음과 같은 시험을 행하였다; 1) pH 2.0으로 조절된 Clack와 Lubs buffer 용액 10 mL를 첨가하여 2시간 왕복진탕하는 방법, 2) H₂O 10 mL를 첨가하여 5분간 초음파를 처리하는 방법, 3) 흡착된 paraquat의 2배(몰비)에 해당하는 Na⁺ 또는 Ca²⁺ 이온을 첨가하여 2시간 왕복진탕하는 방법 등의 3가지 탈착 시험을 행하여 흡착 형태 및 탈착 방법의 차이에 따른 paraquat의 탈착 정도를 조사하였다.

결과 및 고찰

흡착평형시간 및 최대흡착량

Slurry 방법에 의한 흡착 시험에서 진탕시간은 흡착량에 많은 영향을 끼치기 때문에 흡착 평형에 도달하는 진탕시간 및 최대흡착량을 조사한 결과는 그림 1과 같다.

양이온성인 paraquat가 토양의 주요 구성 성분과 흡착평형에 도달하는데는 점토광물인 montmorillonite와 kaolinite에서 1시간, 토양에서 추출된 humic acid, fulvic acid와 토양 시료의 경우에는 2시간의 진탕시간을 필요로 하였다. 이는 비이온성의 fluazinam (Hu 등, 1997) 및 N-methylcarbamate계 (Kim과 Hong, 1985) 농약들에 비하여 상당히 빠르게 흡착되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 비이온성의 농약들이 주로 van der Waals 힘 및 토양

입자의 물리화학적 성질에 의하여 흡착이 결정되는데 비하여 양이온성의 농약인 paraquat은 점토광물 및 유기물이 갖는 음전하와의 이온결합과 같은 화학적 결합을 통하여 흡착이 이루어지므로 이와 같은 흡착 메커니즘의 차이에 기인하여 비이온성의 농약에 비하여 빠르게 흡착되는 것으로 생각된다. 그러나 토양과 농약의 흡착은 토양의 구성 성분과 농약 분자간의 상호작용으로 인하여 발생하는 현상이므로, 농약의 화학 구조 및 원자배향, 산도 및 알카리도, 용해도, 전하의 분포, 극성의 정도 등 농약 자체의 물리화학적 성질 (Khan, 1974) 및 CEC, pH, 유기물 및 점토광물의 함량, 미생물의 biomass 등과 같은 토양 내의 여러 가지 환경 요인들(Senesi와 Testini, 1980)도 영향을 미칠 것으로 추정된다.

또한 paraquat와 점토광물과의 흡착평형 도달시간이 유기물 및 토양 시료에 비하여 빠르게 나타난 것은 점토광물이 단일성분으로 구성되어 있는데 비하여 유기물 및 토양 시료는 여러 가지 물질들이 혼재되어 있는 복합 시료로서 구성 성분들이 점토광물보다는 복잡하기 때문일 것으로 생각되며 (Burns 등, 1973a, 1973b) 점토광물과 paraquat간의 빠른 흡착은 Webe와 Weeds (1968)에 의하여 이미 보고된 바 있다.

Montmorillonite는 paraquat에 대한 최대흡착량 (8,603 µg/100mg) 뿐만 아니라 CEC에 대한 비율 (80.5%)에서도 Kaolinite (898 µg, 45.1%), humic acid (4,338 µg), fulvic acid (3,728 µg) 및 토양 시료 (Soil I : 497 µg, 21.4%; Soil II : 459 µg, 21.0%)에 비하여 현저히 높은 것으로 나타났다. 이는 팽창형 점토광물의 구조적특성에 기인하는 것으로 paraquat이 montmorillonite의 결정격자 내에 흡착되기 때문일 것으로 생각된다 (Weber 등, 1965; Knight와 Tomlinson, 1967). 유기물의 CEC는 구성 성분의 종류에 따라 달라질 수 있으나 金(1992)에 의하면 200-400 cmol/kg 정도인 것으로 보고되어 있으며, 유기물의 paraquat 최대흡착력이 kaolinite 및 토양 시료에 비하여 높은 것은 이와 같은 CEC의 차이에서 기인하는 것으로 생각된다. 한편 유기물의 CEC에 대한 paraquat 흡착 비율은 가장 낮은 것으로 추정되는데, CEC에 대한 유기물의 낮은 흡착 비율은 이미 보고된 바 있다 (Knight와 Tomlinson, 1967; Damanakis 등, 1970). 토양 시료의 CEC에 대한 낮은 흡착 비율은 토양의 CEC가 주로 점토광물 및 유기물 함량에 의하여 결정되어지고 토양의 구성 성분 중 점토광물의 함량이 유기물의 함량 보다 높다는 사실을 고려한다면 (표 2 참조) 다소 많은 차이가 나는 것으로 생각되어 지나

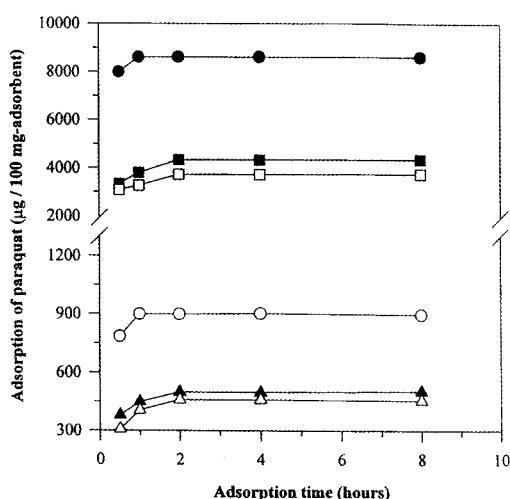


Fig. 1. Time course for adsorption of paraquat.

- : Montmorillonite, ○ : Kaolinite,
- : Humic acid, □ : Fulvic acid,
- ▲ : Soil I , △ : Soil II .

이는 점토광물에 대한 paraquat의 특이한 흡착 특성과 유기물 및 다른 이물질에 의한 점토광물의 피복효과와 같은 토양 시료의 구조적 복잡성에 기인하는 것으로 생각된다.

흡착 형태

점토광물, 유기물 및 토양 시료에 흡착된 paraquat의 흡착 형태별 분포는 그림 2와 같다. H_2O 에 의해 용출될 수 있는 unbound type의 비율은 점토광물에서는 낮게, 유기물에서는 높게, 그리고 토양 시료에서는 중간 정도인 것으로 나타났다. Tightly bound type의 경우 montmorillonite (82.1%) 및 kaolinite (69.2%)에서 유기물 및 토양 시료에 비하여 상당히 높게 나타났는데 이는 점토광물이 다른 흡착체들에 비하여 paraquat과 강하게 흡착하고 있음을 나타낸다. Humic acid 및 fulvic acid는 점토광물에 비하여 loosely bound type의 비율이 높게 나타났는데 이는 유기물과 paraquat의 흡착이 점토광물에 비하여 상대적으로 약하게 결합하고 있음을 나타낸다. 즉 2가의 양하전을 띠고 있는 paraquat가 토양 유기물과 결합할 수 있는 부분은 두 개의 COO^- 이온이나, 하나의 COO^- 이온과 하나의 phenolate 이온, 그리고 하나의 COO^- 또는 phenolate 이온과 free radical site에 결합할 수 있기 때문이다 (Stevenson, 1994). 유기물 함량이 서로 다른 두 종류의 토양 시료에서 paraquat의 흡착 형태별 분포는 크게 차이를 나타내지 않았으나, 세 종류의 결합 형태에 있어서 점토광물과 유기물의 중간 정도 수준으로 나타났다. 이는 CEC에 대한 흡착 비율의 결과와 잘 일치하고 있으며, 토양 시료에서 paraquat의 흡착은 점토광물과 유기물이 함께 영향을 미치고 있음을 나타낸다. 따라서 실제 토양에서 paraquat의 흡착은 점토광물의 함량 및 조성 뿐만 아니라 유기물의 함량 및 조성도 영향을 미칠 것으로 생각되며, 유

기물에 흡착된 paraquat는 미생물에 의하여 분해될 가능성 이 높다는 점에서 살포된 paraquat의 잔류량에 중요한 영향을 끼칠 것으로 생각된다.

유기물의 영향

토양 시료에서 paraquat의 흡착에 미치는 유기물의 영향을 조사하기 위하여 유기물을 분해한 토양 시료에서 paraquat의 흡착량 및 흡착 형태를 조사한 결과는 표 3과 같다. 유기물을 제거한 토양 시료의 paraquat 흡착량은 유기물을 제거하지 않은 토양을 100%로 보았을 때 85.1%에서 95.5% 수준으로 나타났다.

Soil I 및 Soil II에서 유기물 함량의 차이에 따른 흡착량의 차이는 크게 나타나지 않았으나, 유기물의 분해 방법

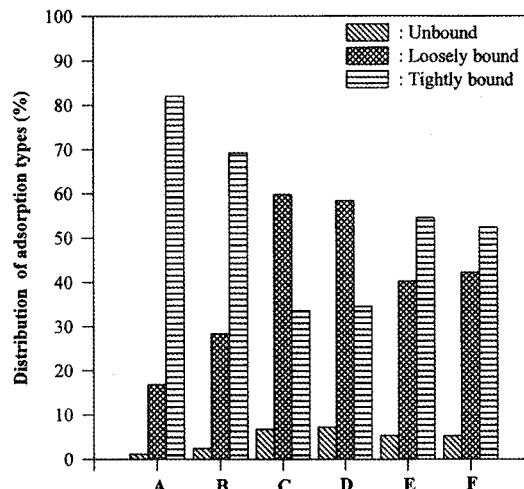


Fig. 2. Distribution of adsorption types of paraquat.
A : Montmorillonite, B : Kaolinite, C : Humic acid, D : Fulvic acid, E : Soil I , F : Soil II .

Table 3. Adsorption of paraquat on oxidized soils

Soil	Conditions	Adsorption amount(%)	Distribution of adsorption types (%)		
			Unbound	Loosely bound	Tightly bound
Soil I	Not oxidized	100	5.4	40.2	54.4
	Oxidized with H_2O_2	95.5	1.3	27.8	70.9
	Oxidized with combustion	89.2	1.2	27.4	71.4
Soil II	Not oxidized	100	5.3	42.1	52.6
	Oxidized with H_2O_2	93.6	3.5	26.7	69.8
	Oxidized with combustion	85.1	2.2	25.9	71.9

에 따른 차이는 두 종류의 토양에서 공히 전식 분해 시킨 시료가 과산화수소수로 산화시킨 시료에 비하여 적은 양의 paraquat이 흡착되었다. 이러한 결과는 유기물을 분해한 사질 토양에서 30% 이상의 흡착율 감소를 보고한 Knight와 Tomlinson (1967)의 결과와 약간의 차이를 보이고 있으나, 이는 점토광물 및 유기물 함량의 차이에서 기인하는 것으로 생각된다. 그러나 유기물을 제거함으로써 흡착 형태별 분포의 변화는 뚜렷이 나타났는데 unbound 및 loosely bound type 감소한 반면 tightly bound type의 분포는 증가하였다. 이는 유기물을 제거함으로서 유기물에 의한 점토광물의 괴복효과가 감소되어 paraquat과 점토광물과의 흡착 기회가 증가되었기 때문일 것으로 추정되나, 유기물을 제거하는 과정에서 점토광물의 성질이 다소 변화될 수 있으며(Hu 등, 1997), 토양 중에서 유기물의 역할이 완전히 규명되어 있지 않으므로 이에 관하여서는 좀 더 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다.

경쟁 양이온의 영향

용액중에서 paraquat이 다른 양이온들과 공존하는 조건에서 각각의 흡착제에 대한 paraquat의 흡착량을 조사한 결과는 표 4와 같다. 각각의 흡착제에서 paraquat의 흡착에 미치는 경쟁 양이온의 영향은 유기물 > 토양 시료 > 점토광물의 순으로 나타났으며, 동일한 흡착제에서 경쟁 양이온의 종류에 따른 차이는 나타나지 않았다. Kaolinite 및 montmorillonite의 경우 경쟁 양이온이 공존하는 조건에서도 대조구에 비하여 각각 87.3~89.2% 및 98.7~99.5%의 높은 흡착율을 나타내어, 무기 양이온들에 비하여 paraquat의 높은 친화성을 보여주었다. 이는 점토광물에

의한 양이온의 흡착에 있어서 van der Waals 힘의 supplemental effect에 의하여 무기 양이온 보다는 paraquat과 같은 유기 양이온의 친화성이 높기 때문일 것으로 추정되며 (Handricks, 1941), 이와 유사한 결과가 Calderbank (1968)에 의하여 보고된 바 있다. 유기물의 경우 경쟁 양이온이 존재하는 경우 흡착율은 대조구의 65~67% 수준으로 점토광물에 비하여 크게 감소하였다. 이와 같은 차이는 점토광물의 CEC가 한 종류의 음이온 작용기로 이루어지는데 비하여 유기물은 carboxyl group, phenolic hydroxyl group, nitrogen group 등 다양한 종류의 음이온 작용기를 가지기 때문일 것으로 추정된다 (Best 등, 1972). 또한 유기물에 의한 양이온의 흡착은 기본적으로 흡착제의 전하밀도에 의하여 결정되므로 경쟁 양이온이 공존하는 조건에서 유기물의 전하밀도가 감소하는 것에 기인하는 것으로 생각된다 (Burns 등, 1973a, 1973b). 토양 시료에 대한 경쟁 양이온의 영향이 유기물과 점토광물의 중간 정도로 나타난 것은 토양 시료에 의한 paraquat의 흡착이 점토광물과 유기물의 영향을 함께 받고 있기 때문일 것으로 추정된다.

양이온 포화 흡착제에 의한 paraquat 흡착

양이온으로 포화되어 있는 흡착제에 대한 paraquat의 흡착 시험 결과는 표 5와 같다. Paraquat의 흡착 정도는 흡착제의 종류에 따라 다르나 모든 흡착제에서 대조구에 비하여 감소하는 경향을 나타내었으며, 동일한 흡착제에 있어서 포화된 양이온의 종류에 따른 흡착량의 차이는 나타나지 않았다. 점토광물은 양이온으로 포화된 경우에도 유기물이나 토양 시료에 비하여 높은 흡착율을 보여 주었으며, 특히 montmorillonite는 흡착된 양이온의 70% 이상이 paraquat

Table 4. Adsorption of paraquat on oxidized soils

Adsorbents	Paraquat amount added (μmol)	Cation amount added (μmol)	Adsorption ratio of paraquat (%)			
			Competitive cations			
			Control ^{a)}	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺
Montmorillonite	40	40	100	99.1	99.3	99.5
Kaolinite	6	6	100	88.7	87.3	89.2
Humic acid	20	20	100	N.D. ^{b)}	65.2	N.D.
Fulvic acid	20	20	100	N.D.	66.4	N.D.
Soil I	3	3	100	75.6	76.8	75.4
Soil II	3	3	100	79.0	76.7	80.1

^{a)}Added paraquat only, ^{b)}Not determined.

로 치환될 수 있는 것으로 나타나 paraquat과 montmorillonite의 높은 친화성을 나타내었다. 이는 paraquat에 대한 점토광물의 강한 흡착 특이성에 기인하는 것으로 생각된다 (Weber 등, 1965; Knight와 Tomlinson, 1967). 유기물이 양이온으로 포화되어 있는 경우 paraquat의 흡착율은 대조구의 22.8-25.8% 정도로 나타났는데 이는 피흡착제의 확산효과에 의한 것으로 생각된다 (Best 등, 1972; Burns 등, 1973a, 1973b). 또한 토양 시료 및 유기물이 양이온으로 포화된 경우 paraquat의 흡착율이 낮게 나타난 것은, 유기물이 풍부한 토양에 살포된 paraquat은 유리된 상태로 존재할 가능성이 있을 것으로 생각된다.

Table 5. Adsorption of paraquat on cation-saturated adsorbents

Adsorbents	Adsorption ratio of paraquat (%)				
	Saturated cations				
	Control ^{a)}	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Montmorillonite	100	72.1	71.3	73.0	71.4
Kaolinite	100	45.1	44.7	43.2	43.9
Humic acid	100	N.D. ^{b)}	25.0	N.D.	23.9
Fulvic acid	100	N.D.	22.8	N.D.	25.8
Soil I	100	36.7	37.7	39.6	34.7
Soil II	100	34.6	31.2	33.5	30.4

^{a)}Not saturated with cation, ^{b)}Not determined.

Paraquat의 탈착

Paraquat이 loosely 또는 tightly bound type으로 흡착되어 있는 흡착제에서 paraquat의 탈착 시험 결과는 표 6과 같다. 흡착제의 종류에 관계없이 tightly bound type의 paraquat은 pH 조절, 초음파처리, 또는 양이온의 첨가에 의하여 탈착되지 않았으며 이는 강하게 흡착된 형태의 paraquat은 황산으로 환류하여야만 탈착시킬 수 있다는 Tuker 등 (1987)의 보고와 일치하였다. 한편 loosely bound type의 paraquat은 흡착제의 종류 및 탈착 방법에 따라서 탈착의 정도가 다르게 나타났다. 유기물에 흡착된 loosely bound type의 paraquat은 양이온의 첨가에 의하여 39.0-42.2%, pH 조절 (pH 2.0)에 의하여 24.0-26.8% 정도가 탈착되었으며, 토양 시료에서는 양이온의 첨가에 의하여 30.4-32.5%, pH 조절에 의하여 15.2-15.7% 정도가 탈착되었으나, 점토광물에 흡착된 경우는 유기물 및 토양 시료에 비하여 적은 양의 paraquat만이 탈착되었다.

또한 초음파처리와 같은 물리적 충격에 의하여서도 약 10-20%정도의 loosely bound type이 유기물 및 토양 시료에서 탈착되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 loosely bound type의 paraquat이라 할지라도 흡착제의 종류에 따라 흡착 강도가 다양함을 시사하고 있으며, 비록 tightly bound type의 paraquat은 탈착되지 않으나 loosely bound type은 경운과 같은 물리적 충격이나 화학비료의 사용과 같은 토양 조성의 화학적 변화에 의하여 탈착되어 미생물에 의한 분해가 진행될 수 있는 가능성을 가지는 것으로 생각된다.

Table 6. Desorption of paraquat on the adsorption types from various desorption methods

Adsorbents	Desorption ratio of paraquat (%)							
	pH 2.0		Sonication		Na ⁺ addition		Ca ²⁺ addition	
	Type A ^{a)}	Type B ^{b)}	Type A	Type B	Type A	Type B	Type A	Type B
Montmorillonite	7.3	<0.1	5.4	<0.1	10.1	<0.1	12.1	<0.1
Kaolinite	10.5	<0.1	8.7	<0.1	20.1	<0.1	21.8	<0.1
Humic acid	24.6	<0.1	19.7	<0.1	40.5	<0.1	42.2	<0.1
Fulvic acid	26.8	<0.1	20.2	<0.1	39.7	<0.1	39.0	<0.1
Soil I	15.7	<0.1	10.2	<0.1	31.9	<0.1	32.5	<0.1
Soil II	15.2	<0.1	10.6	<0.1	30.4	<0.1	31.1	<0.1

^{a)}Loosely bound type, ^{b)}Tightly bound type.

감사의 글

본 논문은 한국 학술진흥재단의 1996년도 자유공모과제 연구비 지원에 의하여 수행된 연구 결과의 일부이며 연구비 지원에 감사드립니다.

인용문헌

- Akhavein, A. A. and D. L. Linscot (1966) The dipyridinium herbicides, paraquat and diquat, Residue Rev. 23:97~145.
- Best, J. A., J. B. Weber and S. B. Weed (1972) Competition adsorption of diquat²⁺, paraquat²⁺, and Ca²⁺ on organic matter and exchange resins, Soil Science 114:444~450.
- Brian, R. C., R. F. Hormer, J. Stubbs and R. L. Jones (1958) A new herbicide, Nature 181:446~447.
- 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 suspensions, Weed Res. 13:79~90.
- Calderbank, A. (1968) The bipyridinium herbicides, Adv. Pest. Control Res. 9:127~235.
- Constenla, M. A., D. Rilet, S. H. Kennedy, C. E. Rojas, L. E. Mora and J. E. B. Stevens (1990) Paraquat behavior in Costa Rican soils and residues in coffee, J. Agric. Food Chem. 38:1985~1988.
- Damanakis, M., D. S. H. Drennan, J. D. Fryer and K. Holly (1970) The adsorption and mobility of paraquat on different soils and soil constituents, Weed Res. 10:264~277.
- Fryer, J. D., J. R. Hance and J. W. Ludwig (1975) Long-term persistence of paraquat in a sandy loam soil, Weed Res. 15:189~194.
- Hance, R. J. (1987) Decomposition of herbicides in the soil by non-biological chemical processes, J. Sci. Food Agr. 18:544~547.
- Hance, R. J., T. H. Byast and P. D. Smith (1980) Apparent decomposition of paraquat in soil, Soil Biol. Biochem. 12:447~448.
- Harris, C. I. and G. E. Warren (1964) Adsorption and desorption of herbicides by soil, Weeds 12:120~127.
- Hendricks, S. B. (1941) Base exchange of the clay minerals montmorillonite for organic cations and its dependence upon adsorption due to van der Waals force, J. Phys. Chem. 45:65~81.
- Hu, Won, Seog June Lee and Jang-Eok Kim (1997) Adsorption-desorption, leaching, and degradation pattern of fungicide fluazinam in the soil environment, Agric. Chem & Biotech. 40:128~133.
- Kanazawa, J. (1990) Behavior of herbicides with long-term application to soils, Shokuchō 24:338.
- Khan, S. U. (1973) Interaction of bipyridinium herbicides with organo-clay complex, Journal of Soil Science 24:244~248.
- Khan, S. U. (1974) Adsorption of bipyridinium herbicides by humic acid, J. Environ. Qual. 3:202~206.
- Kim, Jang-Eok and Jong-Uck Hong (1985) The adsorption of N-methylcarbamate insecticides on soils, J. Korean Agric. Chem. Soc. 28:124~130
- Knight, B. A. G. and T. E. Tomlinson (1967) The interaction of paraquat (1,1' -dimethyl-4,4' -dipyridinium dichloride) with mineral soil, Journal of Soil Science 18:233~243.
- 金澤純 (1992) 農薬の環境科學, 合同出版社, 東京, p.108.
- Lee, S. J., A. Katayama and M. Kimura (1995) Microbial degradation of paraquat sorbed to plant residues, J. Agr. Food Chem. 43:1343~1347.
- Senesi, N. and C. Testini (1980) Adsorption of some nitrogenated herbicides by soil humic acid, Soil Sci. 130:314~320.
- Stevenson, F. J. (1994) Humus Chemistry : Genesis, Composition, Reactions (2nd ed) pp.462~463, John Wiley & Sons, Inc.
- Takenaka, M., S. Sakai, H. Nishida, S. Kimura, and H. Hase (1991) Degradation and adsorption of a seed fungicide pefurazoate in paddy soil, J. Pesticide Sci.

- 16:631~639.
- Tan, K. H. (1977) Infrared spectra of humic acids and fulvic acids, containing silica, metal ions and hydroscopic moisture, *Soil Sci.* 123:235~240.
- Tucker, B. V., D. E. Pack and J. N. Ospenson (1987) Adsorption of bipyridinium herbicides in soil, *J. Agr. Food. Chem.* 6:1005~1008.
- Weber, J. B., P. W. Perry and R. P. Upchurch (1965) The influence of temperature and time on the adsorption of paraquat, diquat, 2,4-D and prometone by clays, charcoal, and an anion-exchange resin, *Soil Science Society proceedings* 29:678~687.
- Weber, J. B. and S. B. Weeds (1968) Adsorption and desorption of diquat, paraquat and prometone by montmorillonite and kaolinite clay minerals, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 32:485~493.

Characteristics of adsorption-desorption of herbicide paraquat in soils

Seog June Lee, Byung-Ha Kim and Jang-Eok Kim*

(*Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea*)

Abstract : This study was conducted to investigate the adsorption-desorption characteristics of herbicide paraquat on clay minerals, humic materials, and soils under the laboratory conditions. Adsorption time of paraquat on clay minerals was faster than organic materials and soils. Adsorption amount on montmorillonite, 2:1 expanding-lattice clay mineral, was largest among the adsorbents tested. The adsorption capacity of paraquat was approximately 21% of cation exchange capacity in soils, 45.1% in kaolinite, and 80.6% in montmorillonite. Humic materials, humic acid and fulvic acid isolated from soil Ⅱ, adsorbed larger amount of paraquat than kaolinite and soils. Distribution of tightly bound type of paraquat was larger in clay mineral and soils but loosely bound type was larger in humic acid and fulvic acid. In oxidized soil, the adsorption amount of paraquat was decreased to 85.1-95.5% of original soils. Distribution of unbound and loosely bound type of paraquat was decreased in oxidized soil but tightly bound type was increased. The competition cations decreased paraquat adsorption on humic materials and soils but not affected on montmorillonite. No difference was observed as the kinds of cations. In cation-saturated adsorbents, the adsorption amount was decreased largely in humic materials and soils but decreased a little in montmorillonite. The tightly bound type of paraquat in all adsorbents was not desorbed by pH variation, sonication, and cation application but loosely bound type was desorbed. However, the desorption amount was different as a kinds of adsorbents and desorption methods.

* Corresponding author