

유기물함량이 다른 감귤원 토양에서 8개 농약의 흡착상수

오상실 · 현해남¹⁾ · 문두길¹⁾

제주도보건환경연구원, ¹⁾제주대학교 농과대학 원예생명과학부

Adsorption Coefficients of Eight Pesticides for Citrus Orchard Soils with Different Soil Organic Matter

Sang-Sil Oh, Hae-Nam Hyun¹⁾, and Doo-Khil Moon¹⁾(*Cheju Provincial Institute of Health and Environment, Cheju, Korea, 690-171, ¹⁾Faculty of Horticultural Life Science, College of Agriculture, Cheju National University, Cheju, Korea 690-756, Tel (064) 754-3345, FAX (064) 756-3351, e-mail: hnhyun@cheju.cheju.ac.kr*)

ABSTRACT : This study was carried out to determine the adsorption characteristics of eight pesticides on thirty citrus orchard soil so soil samples were taken from nineteen soil series containing different fractions of organic carbon(Foc). The adsorption characteristics for eight pesticides fitted to Freundlich isotherms. The adsorption isotherms showed C-type for alachlor and chlorpyrifos, L-type for linuron and diniconazole, and S, C, and L-types for metribuzin, metolachlor, and alachlor with increasing Foc, respectively. In particular, the adsorption of chlorothalonil showed S, C, L, and H-types with increasing Foc. Distribution coefficient(Kd) values of metribuzin, metolachlor, and alachlor were below 10 Lkg⁻¹ and increased linearly with Foc. Kd values of linuron, diuron and chlorothalonil increased exponentially to 60, 200, and 400 Lkg⁻¹, respectively and those of diniconazole and chlorpyrifos increased logarithmically. Kf value, Freundlich adsorption coefficient, increased with Kd in the same manner with Kd. Furthermore, the linearity of Kf value was larger than that of Kd value.

Key words: Pesticide, Soil organic carbon, distribution coefficient, Freundlich constant

서 론

제주도 감귤원에는 매년 5,000톤 이상의 농약을 사용되고 있으며, 평균 연강수량 1,800mm중 44%가 지하수로 유입되는 기상학적 및 지질학적 특성을 갖고 있어서¹⁾ 농약에 의한 지하수 오염의 위험성이 상존하고 있는 지역이다. 특히, 용수의 대부분을 지하수에 의존하고 있어서 농약에 의한 지하수 오염은 사회적으로 큰 문제를 야기시킬 수 있다.

농약에 의한 지하수 오염 위험성은 농약의 토양내 이동특성에 의해 영향을 받으며, 농약의 흡착특성은 이동특성에 중요한 인자로 작용한다. 또한, 농약의 흡착은 농약의 용해도, 이온성 등 농약 자체의 특성과 토양의 물리·화학적 특성에 의해 영향을 받는다. 따라서, 농약과 토양의 흡착과 관련된 상수인 분배계수(Kd), 유기탄소 흡착계수(Koc), Freundlich 상수(Kf) 등은 농약의 지하수로의 이동을 예측하는 중요한 인자로 사용된다^{2,3)}. 토양의 특성 중에서 토양 pH, 점토함량 및 유기물함량은 농약의 흡착에 가장 크게 영향을 미치는 토양인자인데, 토양 pH 및 점토함량은 이온성 농약의 흡착에 관여하며 유기물함량은 주로 비이온성 농약의 흡착에 관여한다⁴⁻¹⁰⁾.

제주도에서 바다모래의 영향을 받는 동북부지역의 감귤원을 제외한 감귤원 토양의 85% 이상이 pH 5.5 이하의 산성토양에 속하며¹¹⁾, 토성은 90% 이상이 미사질식양토로 분류되어¹²⁾ 감귤원 토양간 차이가 크지 않다. 따라서, 토양 pH와 점토함량에 따라 감귤원 토양에 의한 농약 흡착 특성의 차이와 이동성은 크지 않으리라고 예상된다. 반면, 유기물함량은 20 g kg⁻¹ 이하인 감귤원과 30 g kg⁻¹ 이상인 감귤원이 산재되어 있다¹¹⁾. 제주도 농경지 토양은 토양색에 따라 크게 3개의 토양군으로 나누는데¹³⁾, 토양색은 주로 토양 유기물함량에 의해 결정되므로 유기물함량은 토양군을 분류하는데 주요한 인자로 사용된다. 따라서, 감귤원에서 많이 사용하는 농약의 토양 흡착 특성과 토양 유기물함량의 관계를 밝히는 것은 전체 감귤원 토양에서 농약의 흡착특성을 파악하고 지하수 오염위험성을 평가하는데 기초자료로 유용하게 이용될 수 있다.

본 연구는 제주도 감귤원에 많이 사용하는 triazine계 토양처리형 제초제인 metribuzin, acetanilide계 비이온성 제초제인 alachlor와 metolachlor, urea계 제초제인 diuron과 linuron, 용해도가 비교적 낮은 triazole계의 살균제인 diniconazole, 용해도가 극히 낮은 살균제 chlorothalonil와 살충제 chlorpyrifos의 흡착형태,

분배계수, Freundlich 상수를 구하고 토양 유기물함량과의 관계를 밝히기 위해 수행되었다.

재료 및 방법

토양시료 채취 및 유기물함량

토양시료는 토양정밀도¹³⁾를 참고하여 감귤원이 분포되어 있는 19개 토양통에서 유기물함량이 다른 감귤원에서 30개의 토양을 채취하였다. 이중 유기물함량이 낮은 암갈색 비화산회토는 7개 토양통에서 10점, 유기물함량이 높은 농암갈색 및 흑색 화산회토의 12개 토양통에서 각각 12점 및 8점의 시료를 채취하였다. 유기물함량은 비화산회토의 경우는 분석시료의 양을 0.5 ~ 1.0g, 화산회토양은 0.2g 내외를 취하여 Walkley-Black법으로 측정하였다.

흡착시험

흡착시험은 실제 농약 살포량의 2 배를 살포한 후 토양 표면 3 cm 내에 끌고루 분포한다고 가정했을 때의 농도를 최고농도로 하고 5 단계로 농도를 낮추어서 초기농도로 정하였다(Table 1). 흡착실험은 용액의 일정량을 단계별로 취하여 500 mL 용량 플라스크에 넣고 1M CaCl₂ 5mL를 가하여 0.01M이 되도록 조절된 조건에서 수행하였다. 농약이 용기 표면에 흡착되는 것을 방지하고 용해도가 낮은 농약의 용해도를 높이기 위해 각 단계에서 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 및 1.0%의 methanol이 함유되도록 처리하였다. 흡착 실험 과정은 토양 5g과 용액 25 mL를 원심분리용 튜브에 넣고 실온에서 20 시간 동안 250rpm으로 진탕시키고 진탕 후 3000 rpm으로 20분간 원심분리하였다. 상정액은 hexane과 ethyl acetate를 1:1의 비율로 혼합한 용매를 사용하여 분배하여 Gas Chromatograph (Hewlet Packard 5890)의 electron capture detector를 사용하여 Rtx-5 또는 Ultra 2 capillary column (Crosslinked 5% phenyl methyl silicone, 25 m x 0.32 mm ID x 0.52 μm)으로 정량하였다.

Table 1. Initial concentrations of pesticides for the adsorption experiments

Pesticides	Initial treatment concentration (μM L ⁻¹)				
	1st	2nd	3rd	4th	5th
Metribuzin	5.69	11.3	17.0	28.4	56.9
Metolachlor	9.91	19.8	29.7	39.6	49.5
Alachlor	4.71	9.41	14.1	23.5	47.1
Linuron	8.33	16.7	25.0	33.3	41.7
Diuron	8.77	17.5	26.3	35.1	44.7
Diniconazole	2.03	6.10	10.2	14.2	18.3
Chlorothalonil	5.80	11.6	17.4	23.2	29.0
Chlorpyrifos	5.90	11.8	17.7	23.6	29.5

흡착등온식

Linear식과 Freundlich식은 토양에 흡착된 농도(S)와 토양용액중의 농도(C)로부터 식 1 및 식 2에 준하여 구하였으며, 등온흡착식의 적용은 곡선식의 결정계수를 단순 비교하여 적합성을 판별하였다. 분배계수(Kd) 값은 Linear식의 5개 점에 대한 흡착량을 평형농도로 나누어서 평균하여 구하였다¹⁴⁾.

$$S = K_d \cdot C \text{ -----(식1)}$$

$$S = K_f \cdot C^{1/n} \text{ ----- (식2)}$$

결과 및 고찰

등온흡착식

시험에 사용한 토양의 유기탄소함량은 13 g kg⁻¹ ~ 157 g kg⁻¹ 범위에 있었으며, 유기물함량으로 환산했을 때 22.4 ~ 270.7 g kg⁻¹로서 제주도 감귤원 토양이 함유하고 있는 유기물함량 범위를 대부분 포함하고 있었다. 5%의 유의수준에서는 Linear식과 Freundlich식을 모두 적용할 수 있었으며, 대부분의 토양에서 Freundlich 등온흡착식의 결정계수 값이 높은 것으로 나타났다.

흡착형태

Freundlich 식의 1/n은 각 토양의 흡착등온식 곡선형태를 나타내는 것으로서 1/n이 0.5 이하는 H형으로 낮은 농도에서 강하게 흡착되며, 0.9 이하는 L형으로 H형 보다 약하나 비교적 흡착이 강하게 일어남을 의미한다. 또한, 1/n 값이 1 부근에 분포하는 경우에는 C형으로 직선형 또는 분배형이며, 1.0 이상인 S형은 낮은 농도에서는 약하게 흡착되지만 농도가 높아짐에 따라 강하게 흡착이 일어나는 것으로 해석한다¹⁵⁻¹⁸⁾. alachlor와 chlorpyrifos는 유기탄소 함량과 무관하게 1에 가까운 분포를 보여 C형의 흡착형태를 보였으며, diuron과 diniconazole은 1보다 약간 낮아 대부분의 토양에서 L형의 등온흡착 형태를 나타냈다. metribuzin, metolachlor 및 linuron은 유기탄소의 함량인 낮은 토양에서는 S형, 유기탄소 함량이 증가함에 따라 C형 및 L형으로 변화하였다. chlorothalonil은 유기탄소 함량에 따라 흡착형태가 크게 변하여 S형, C형, L형, H형이 모두 나타나 유기탄소 함량에 따라 다양한 요인에 의해 흡착이 일어나고 있는 것으로 보인다. actoanilides계 농약이 유기물에 흡착될 때 L형을 나타내고 Ca-Montmorillonite와는 S형 흡착을 나타내며, 유기물과 점토가 복합적으로 작용할 때, C형 흡착등온선을 나타내는 것으로 보고되었다¹⁷⁾. 본 연구에서 metribuzin, metolachlor, linuron 및 chlorothalonil이 유기탄소의 함량이 낮은 토양에서는 S형의 흡착, 함량이 증가함에 따라서 C형, L형으로 변하는 것으로 보아, 유기탄소함량이 낮은 토양에서는 점토 등 유기물 이외의 성분이 흡착에 관여하며, 유기물함량이 증가함에 따라 유기물이 흡착의 주가 되는 것으로 생각된다. diniconazole과 diuron은 유기물의 증가에 관계없이 L형을 유지하는 것으로 보아 유기물함량이 흡착의 주요인으로 작용하는 것으로 보인다.

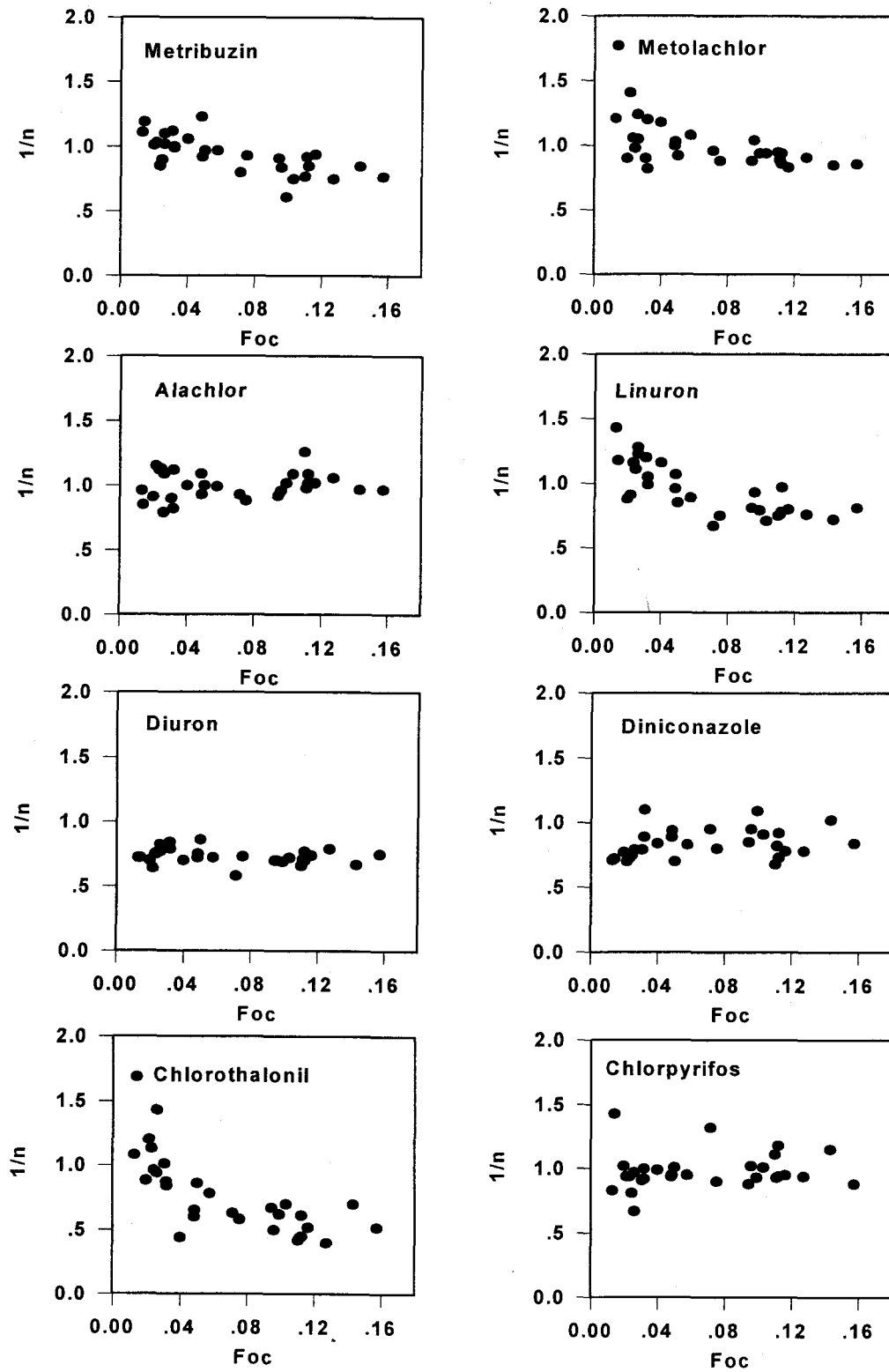


Fig. 1. Distribution of nonlinearity constants($1/n$) of Freundlich for adsorption of pesticides with fraction of soil organic carbon.

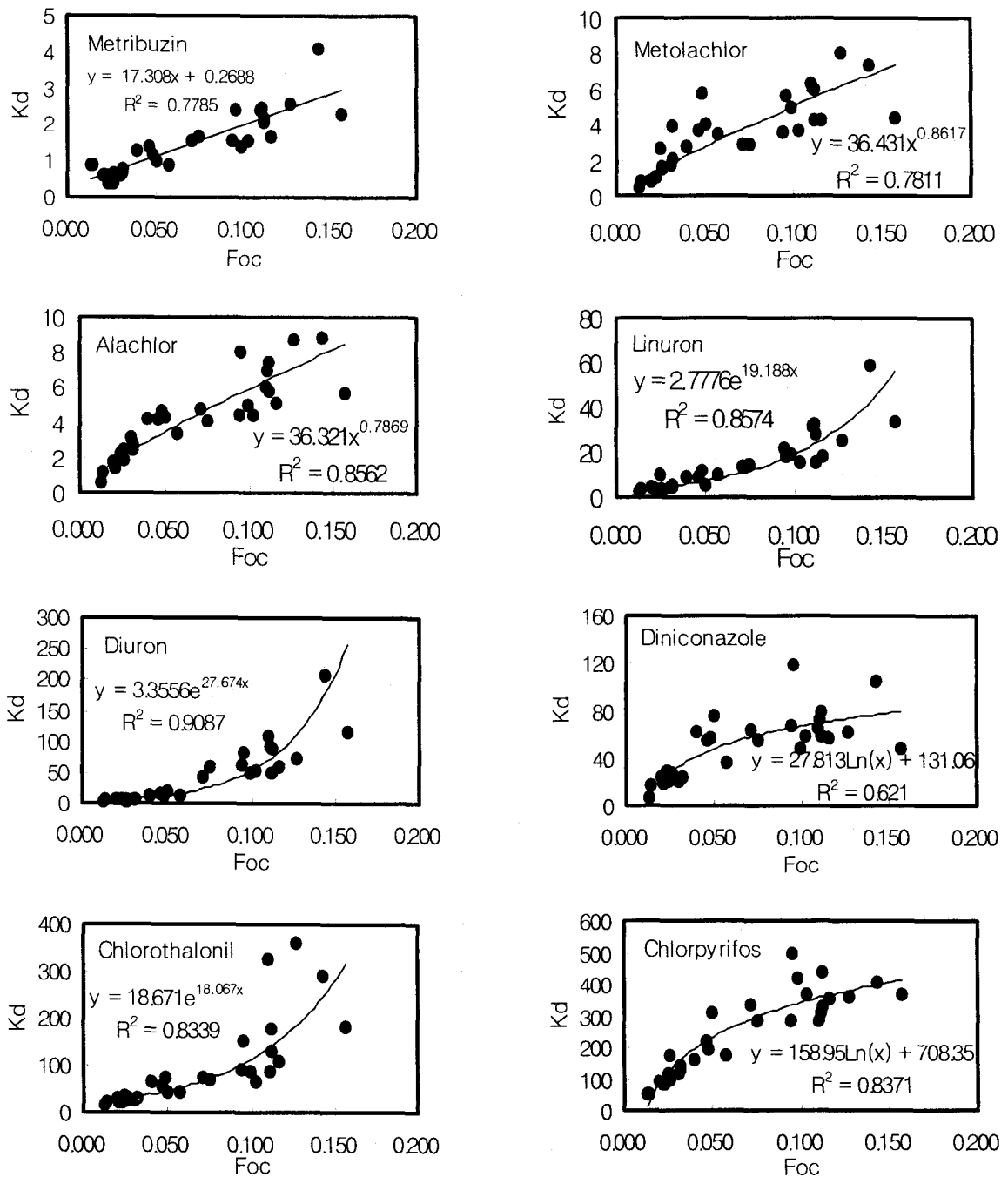


Fig. 2. Relationship between distribution coefficients and fraction of soil organic carbon(Foc) by the pesticides

유기탄소 함량과 분배계수 값과의 관계

흡착후 평형농도와 토양 흡착량과의 비인 분배계수 값이 클수록 토양에 많이 흡착되는 것을 의미하는데, 농약의 용해도 범위 내에서 한 점(10 mg L⁻¹ 또는 10 uM L⁻¹)을 이용하여 구하는 것이 일반적이다. 그러나, 초기농도에 따라 분배계수 값이 변할 수 있으므로 최대 평형농도를 기준으로 계산하거나¹³⁾ Freundlich식을 직선화하여 분배계수 값을 계산하는 방법²⁰⁾이 사

용되고 있다. 제주도 토양에서는 유기탄소 함량이 다양하게 분포되어 있고 흡착 특성이 Freundlich 등온흡착식에 따르며 농약별 용해도의 차가 큰 것을 고려하여 분배계수 값은 Johnson과 Sims¹⁴⁾, Senesi 등²¹⁾이 제안한 방법으로 각 평형농도와 흡착량으로부터 분배계수 값을 평균하여 구하였다. metribuzin, metolachlor 및 alachlor의 분배계수 값은 전 토양에서 10 L kg⁻¹ 이하였으며, 유기탄소 함량이 많아질수록 거의 직선의 형태로 증

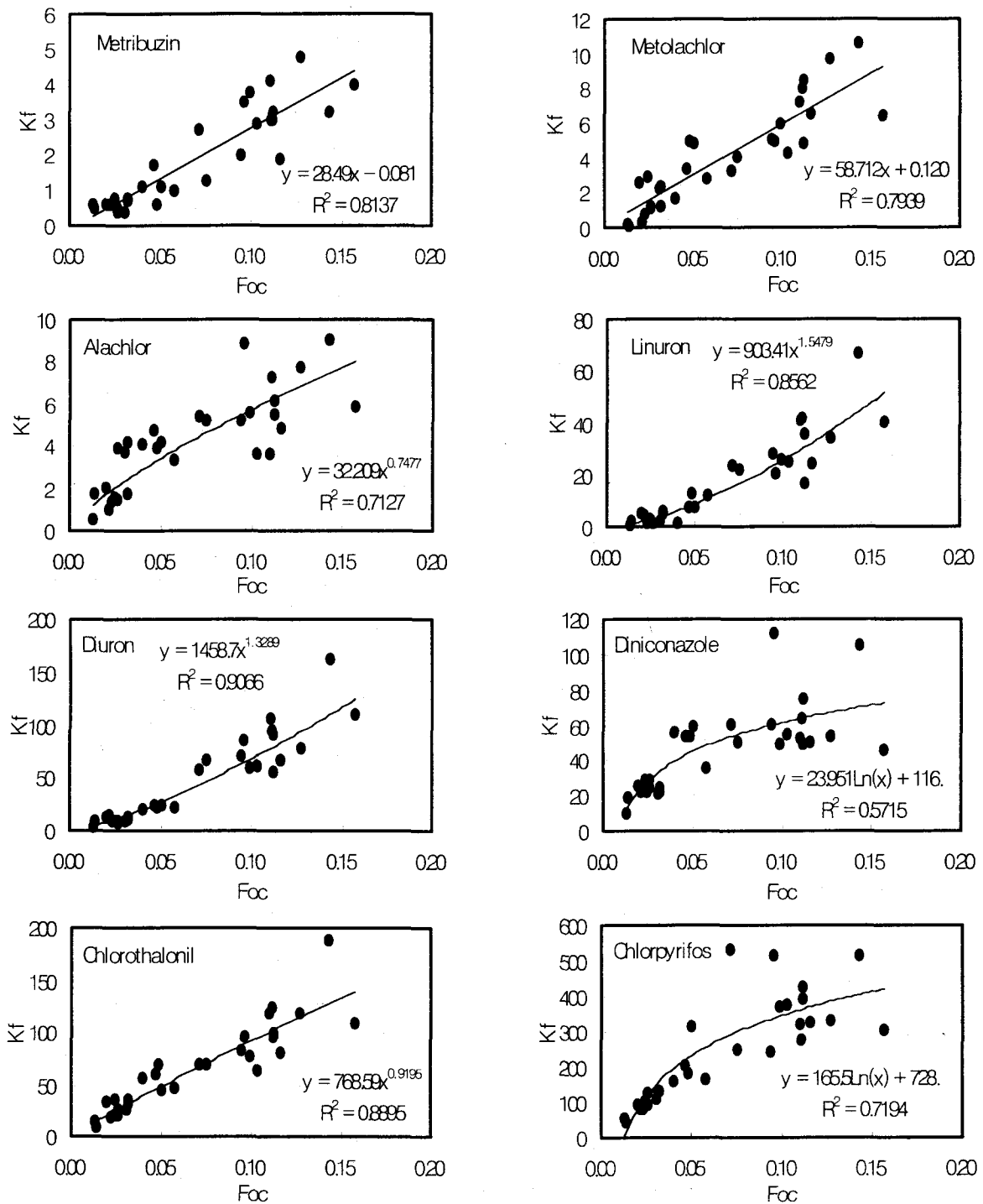


Fig. 3. Relationship between fraction of soil organic carbon and Freundlich coefficients, Kf.

가하였다. 반면, linuron, diuron 및 chlorothalonil은 지수형태로, diniconazole 및 chlorpyrifos는 로그형태로 증가하였다. 특히, metolachlor와 alachlor는 다른 농약과는 달리 유기탄소 함량이 낮은 비화산회토에서는 분산되지 않은 형태로 직선의 관계를 보였으나 유기탄소 함량이 많은 토양에서는 분배계수 값이 증가되는 정도가 적어지고 분산된 형태를 나타내었다.

유기탄소 함량과 Freundlich 식의 Kf 값과의 관계

Freundlich 식의 Kf 값은 평형농도 $1 \mu\text{M L}^{-1}$ 에서의 흡착량을 나타내는 것으로서 토양 유기탄소 함량이 증가함에 따라 diniconazole과 chlorpyrifos 값은 지수함수 형태로 증가하였으며, 그 외의 농약은 거의 직선의 형태로 증가하였다. 용해도가 큰 metribuzin, metolachlor, alachlor 및 linuron의 Kf 값은 diuron,

diniconazole, chlorothalonil 및 chlorpyrifos에 비해 현저히 낮았다. 동일한 유기탄소 함량을 적용했을 때 Kf 값은 linuron은 한 등⁵⁾의 보고에 비해 높은 편이었으며, diniconazole과 metolachlor는 Weber와 Swain¹⁷⁾이 보고한 결과와, alachlor는 임과 봉⁷⁾, 임 등⁸⁾의 보고와 유사한 경향이였다. 또한, Kf 값은 분배계수 값에 비해 직선의 형태를 보이는 것으로 보아 유기탄소 함량이 다양한 제주도 토양에는 분배계수 값보다 Kf 값을 적용하는 것이 적절할 것으로 생각된다.

이상의 결과를 종합해 보면, 유기탄소 함량이 증가함에 따라 흡착형태가 L, S, C 및 H형으로 다양하게 나타났으며, 분배계수 및 Freundlich 식의 Kf 값이 농약의 종류에 따라 직선, 지수함수 또는 로그함수 형태로 증가하였다. 또한, 제주도 감귤원 토양의 유기탄소 함량이 다양하여 기존에 보고된 여러 연구자의 분배계수 값 및 Freundlich 식의 Kf 값을 포함하고 있었으며, 토양별 차이가 큰 것으로 보아 지하수 오염에 미치는 영향도 다르게 나타날 것으로 예상된다.

사 사

본 논문은 교육부 농학계 거점연구소 지원연구비(환경보전형 감귤원 관리기술 개발)의 일부로 수행되었습니다.

요 약

토양 유기물함량이 다른 감귤원 토양 19개 토양통에서 30개의 토양시료를 채취하여 8개 농약에 대한 흡착특성을 분석하였다. 흡착형태는 alachlor와 chlorpyrifos는 C형, diuron과 diniconazole은 L형, metribuzin, metolachlor 및 linuron은 유기탄소 함량이 증가함에 따라 S, C 및 L형이 복합적으로 나타났으며, chlorothalonil은 유기탄소 함량에 따라 C, S, L 및 H형이 모두 나타났다. metribuzin, metolachlor 및 alachlor의 분배계수 값은 10 L kg⁻¹ 이하로서 유기탄소 함량이 증가함에 따라 직선적인 형태로 높아졌다. linuron, diuron 및 chlorothalonil의 분배계수 값은 60, 200 및 400 L kg⁻¹ 이하에서 지수 형태로 증가했으며, diniconazole과 chlorpyrifos는 로그 형태로 증가하였다. Freundlich 식의 Kf 값도 유기탄소 함량이 많아짐에 따라 분배계수 값과 거의 유사한 형태로 증가되었으나 분배계수 값에 비해 직선성이 컸다.

참 고 문 헌

1. 건설부, 제주도, 한국수자원공사 (1993) 제주도 수자원 종합개발계획 수립 보고서, p.VII-1~VII-33
2. Cohen. S.Z., S.M. Creeger, R.F. Carsel, and C.G. Enfield (1984) Potential for pesticide contamination of groundwater resulting from agricultural uses. ACS symposium series

- No. 259
3. Kim, K. and Y.H. Kim (1990) Adsorption of butachlor on soils, Korean J. Environ. Agric. 9:105-111.
4. Clay, S.A., and W.C. Koskinen (1990) Characterization of alachlor and atrazine desorption from soils, Weed Sci, 38:74-78.
5. Han, D.S., J.J. Kim, and Y. O. Shin (1984) Pollution of agricultural environment, I. Adsorption of several herbicides on soils and theoretical evaluation. Kor. J. Environ. Agric. 3:22-28
6. Murphy, E.M., J.M. Zachara, and S.C. Smith (1990) Influence of mineral-bound humic substance on the sorption of hydrophobic organic compounds, Environ. Sci. Technol. 24:1507-1516.
7. Lim, S.K and W.A. Bong (1992) studies on the several soil factors affecting on alachlor and paraquat adsorption by soils. Korean J. Environ. Agric. 11:101-108
8. Lim, S.K., J.K. Lee and K.H. Han (1977) studies on the behaviors of some pesticides in soils(part I), On the adsorption of herbicides atrazine and alachlor. J. Korean Agric. Chem. Soc. 20:310-316
9. Singh, G., W.F. Spencer, M.M. Cliath, and van Genuchten, M.Th. (1990) Sorption behavior of s-triazine and thiocarbamate herbicides on soils, J. Environ. Qual. 19:520-525.
10. Leonard, R.A. (1988) Herbicides in surface waters. in Environmental Chemistry of Herbicides Vol. 1. R. Grover. Eds. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida. chap. 2.
11. 농촌진흥원 (1998) 감귤원토양의 화학적 특성과 시비추천, 제주농업, 30:1-7
12. 농업기술연구소 (1992) 한국토양총설. pp.545
13. 농촌진흥청 농업기술연구소 (1976) 제주도토양정밀도. 광명인쇄사.
14. Johnson, R.M. and J.T. Sims (1993) Influence of surface and subsoil properties on herbicide sorption by atlantic coastal plain soils, Soil Sci. 155:339-348.
15. Giles, C.H., T.H. MacEwen, S.N. Nakhwa, and D. Smith (1960) studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, J. Chem. Soc. (Lond.), pp. 3973-3993
16. Sanchez-Martin, M.J., and M. Sanchez-Camazano (1991) Relationship between the structure of organophosphorus pesticides and adsorption by soil components, Soil Sci. 152(4):283-288.

17. Weber, J.B. and L.R. Swain (1993) Sorption of Diniconazole and metolachlor by four soils, Calcium-organic matter and Calcium-montmorillonite, *Soil Sci.* 156(3):171-177.
18. Weber, J.B., and C.J. Peter (1982) Adsorption, Bioactivity, and Evaluation of soil Tests for Alachlor, Acetochlor, and metolachlor, *Weed Sci.* 30:14-20.
19. Peter, C.J., and J.B. Weber (1985) Adsorption, Mobility and Efficacy of Alachlor and Metolachlor as influenced by Soil Properties, *Weed Sci.* 33:874-881.
20. Maraga, M.A.X. Zhao, R.B. Wallace, and T.C. Voice (1998) Retardation Coefficients of Non-ionic organic compounds determined by batch and column techniques, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62:142-152
21. Senesi, N., G. Brunetti, P. La Cava, and T.M. Miano (1994) Adsorption of alachlor by humic acid from sewage sludge and amended and non-amended soils, *Soil Sci.* 157:176-184