

Butachlor, ethoprophos, iprobenfos, isoprothiolane 및 procymidone의 토양흡착성에 따른 용탈 잠재성 평가

김찬섭* · 이병무 · 임양빈 · 최주현

농업과학기술원 작물보호부 농약안전성과

요약 : 주요 농약 5종의 토양에 대한 흡착계수를 구하여 이동성을 구분하고, 흡착계수와 토양 반감기를 이용하여 토양 중에서의 농약의 용탈 잠재성을 평가하고자 하였다. 국내에서 사용하고 있는 비이온성 농약인 토양살충제 ethoprophos, 원예용 살균제 procymidone, 도열병약 iprobenfos와 isoprothiolane 및 수도용 제초제 butachlor를 대상농약으로 선정하였고 토지이용 형태에 따라 논, 밭 및 산림토양으로 구분, 3종의 토양을 대상으로 흡착실험을 수행하였다. 각 토양에 대한 Freundlich 흡착계수(K)는 ethoprophos 0.35~0.95, iprobenfos 0.98~2.2, procymidone 1.2~4.3, isoprothiolane 1.5~3.5, butachlor 7.9~19 범위이었고, Koc에 의한 이동성 분류체계에 의하면 ethoprophos는 mobile, iprobenfos, isoprothiolane 및 procymidone은 moderately mobile, 그리고 butachlor는 slightly mobile 등급에 속하였다. 또한 유기물에 대한 흡착계수(Koc)와 토양 중에서의 반감기를 기준으로 지수화된 Groundwater Ubiquity Score (GUS) index 방법과 Koc와 분해상수 및 토양환경조건의 영향을 고려하는 흡착/분해 표준지수 방법을 이용하여 용탈잠재성을 평가하였다. 두 평가방법에 의하여 isoprothiolane과 iprobenfos은 중간 정도의 용탈 가능성이 있고 ethoprophos가 약간의 용탈 가능성이 있는 것으로 나타났으며 butachlor와 procymidone은 용탈 가능성이 매우 낮은 것으로 평가되었다. 상대적으로 유기물 함량이 높은 양토에서는 유기물 함량이 낮은 식양토에 비하여 농약의 용탈잠재성이 낮은 것으로 나타나 농약의 흡착에 직접적인 영향을 미치는 토양 유기물이 용탈 잠재성을 결정짓는 중요한 요인으로 작용하였다.(2002년 11월 10일 접수, 2002년 12월 13일 수리)

Key Words : pesticide, adsorption, leaching, half-life, Groundwater Ubiquity Score (GUS).

서 론

지하수 오염에 대한 관심이 높아짐에 따라 오염물질의 이동과 분해·대사와 더불어 오염 가능성 여부를 합리적으로 평가하여야 할 필요성이 크게 대두되었으며 이에 따라 오염물질의 환경 중 동태 예측에 관한 모형연구가 특히 80년대 이후 집중적으로 수행되어 왔다. 지하수의 오염은 토양에 투입된 화합물들의 이동성에 따라 지배되므로 이러한 연구를 수행하기 위해서는 토양에서 오염물질과 토양입자 사이에 일어나는 다양한 물리, 화학 및 생물학적 과정에 대한 이해가 필수적이다. 그 과정 중에서도 화합물의 흡착특성은 오염물질의 이동과 분해·대사를 결정하는 매우 중요한 인자중 하나이다.

흡착현상을 기술하는 많은 접근법들이 발표되어 있으나 일반적으로 사용되는 모형은 순수한 실험적인 Freundlich 등온흡착식이다.

$$x/m = KCeq^{1/n}$$

여기서 x/m 는 흡착평형에 도달하였을 때의 오염물질의 토양질량 당 흡착량 즉 토양 중 농도, Ceq 는 평형상태에서의 오염물질의 용액 중 농도, K 는 평형상수이며 $1/n$ 은 흡착반응의 선형정도를 나타내는 지수로 보통은 1보다 작다.

또한 두 상(相)간의 분포를 나타내는 식으로 단순 비례식도 많이 사용되고 있다.

$$x/m = Kd \cdot Ceq$$

여기에서 Kd 는 분배계수이다.

본 연구는 농약의 흡착계수를 실험적으로 구하고 토양 중 반감기 특성과 연계, 토양 중에서의 농약의 이동성을 예측하고자 하였다. 국내의 토지이용 형태

*연락처자

Table 1. Physicochemical properties of soils used

Designation	pH (1:5,H ₂ O)	Organic carbon (%)	CEC (cmol/kg)	Particle size distribution ^{a)} (%)			Texture ^{a)}
				Sand	Silt	Clay	
Suwon 1	5.2	0.59	8.8	66.8	21.8	11.4	Sandy loam
Suwon 2	5.8	1.30	11.2	48.7	30.0	21.3	Loam
Suwon 3	4.5	0.51	13.8	38.6	27.9	33.5	Clay loam

^{a)}USDA classification.

를 감안하여 논, 밭 및 산림토양으로 구분한 3종의 토양을 대상으로 흡착실험을 수행하였으며 실험농약으로는 ethoprophos 등 5종의 농약을 선정하였다. 정밀한 흡착계수를 구하기 위하여 흡착실험시 고려하여야 할 사항인 토양 대 용액비, 흡착반응 시간 및 온도의 영향 등에 대하여 집중적인 검토를 하였으며, 확립된 실험방법에 의하여 농약-토양 조합별 흡착계수를 구하고 그 흡착계수와 문헌에 보고된 토양반감기 자료를 이용하여 각 농약의 이동성을 구분하였다. 지하수에서 농약이 검출될 가능성을 유기물에 대한 흡착계수(Koc)와 토양 중에서의 반감기를 이용하여 지수화한 Groundwater Ubiquity Score (GUS) index와 Koc와 분해상수 및 토양환경조건의 영향을 고려하는 흡착/분해 표준지수를 이용하여 용탈잠재성을 평가하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

공시토양으로는 경기도 수원시 서둔동 소재 서울대학교 농업생명과학대학 부속농장 및 구내 솔밭, 농업과학기술원 관개시험 포장(밭)에서 토양 깊이 20 cm 까지의 표토를 채취하여 음건 후 2 mm 체를 통과시킨 토양을 토양흡착 및 이동성 실험에 사용하였다. 실험토양의 물리화학적 특성은 표 1과 같다. 토양의 pH는 초자전극법, 유기탄소함량은 Walkley-Black법,

양이온치환용량은 1 N ammonium acetate (pH 7.0) 포화법으로 측정하였다(Page, 1982). 입경분석은 pipette 법으로 하였으며 미국 농무성 분류법에 따라 토성을 결정하였다(Klute, 1986). 흡착실험 방법의 설정단계에서는 ethoprophos와 procymidone을 대상농약으로 하였는데, 두 농약은 농업과학기술원에서 수행한 시설재배지 토양 중 농약잔류량 조사(최 등, 1991) 결과 procymidone은 대상농약 중 검출빈도가 가장 높았고, ethoprophos는 다른 분석대상 농약에 비하여 잔류농도가 상대적으로 높았다. 또한 수도용 농약으로 사용량이 많은 농약성분 중 흡착성에 크게 영향을 미치는 성질인 물에 대한 용해도를 고려하여 도열병약인 ipro-benfos와 isoprothiolane 및 제초제 butachlor을 실험용 농약으로 선정하였다. 농약의 토양 흡착성에 영향을 미치는 것으로 알려진 성질인 수용해도와 흡착성질과 밀접한 관계가 있는 옥탄올/물 분배계수와 농약의 개발과정에서 보고된 흡착분배계수(Tomlin, 1997) 및 토양 반감기(농업과학기술원 자료)를 표 2에 나타내었다. 본 연구에 사용한 유기용매 중 acetone, benzene, hexane, methylene chloride, toluene은 미국 J. T. Baker사의 잔류분석용을 사용하였으며, isopropyl alcohol은 동양화학 특급을 사용하였고, calcium chloride 등 무기시약은 주로 일본 Junsei사의 특급을 사용하였다.

흡착실험

흡착실험 최적조건을 확립하고자 양토를 사용하여

Table 2. Water solubilities, distribution properties and half-lives of pesticides used

Pesticide	Water solubility (mg/L)	Kow ^{a)}	Kom or (Koc)	Half-life (day)
Butachlor	20	-	-	7~27
Ethoprophos	700	3890	63, 108	4~17
Iprobenfos	430	1620	(530)	20~75
Isoprothiolane	48	1995	-	27~160
Procymidone	4.5	1380	-	11~26

^{a)}n-Octanol/water partition coefficient.

미국 EPA (1994) 및 OECD (1993)의 Guideline 및 OECD 변형방법 (von Oepen 등, 1991)을 참고로 하여 흡착에 영향을 미칠 수 있는 몇 가지 요인을 검토하였다. 흡착반응의 적절한 토양 대 용액비를 결정하고자 토양 2, 4, 10, 20 g을 흡착반응용기에 취한 후 ethoprophos 및 procymidone 농도가 각각 1 mg/L인 0.01 M calcium chloride 용액 20 mL를 가하여 25±1°C로 유지되는 수욕조 (GCA Precision shaking water bath, 미국)에서 분당 100회의 속도로 24시간동안 왕복 진탕하였다. 반응 후 토양용액을 원심분리기 (IEC Centra-7, 미국)를 사용, 분리하고 상징액을 취하여 ethoprophos는 benzene으로, procymidone은 hexane으로 분배하여 추출하였다. 추출액을 gas chromatograph에 주입, 해당농약의 잔류분석을 실시하여 각 처리별 흡착분배계수를 계산하였다.

흡착 반응속도를 결정하고자 양토 2 g을 흡착반응용기에 취한 후 앞의 실험과 동일하게 처리하여 10, 20, 40분, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20 및 24시간 동안 진탕하였다. 앞의 실험과 동일한 절차를 거쳐 얻어진 분석결과로 진탕시간별 토양용액중 농도 변화량을 계산 비교하였다.

토성별 흡착계수와 반응온도별 흡착성의 변화 양상을 살펴보기 위하여 사양토, 양토 및 식양토 20 g에 ethoprophos와 procymidone의 농도가 각각 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 mg/L인 0.01 M calcium chloride 용액 20 mL를 가하고, 15 및 25°C 조건에서 반응시간을 12시간으로 하여 흡착실험을 3반복으로 수행하였다. Ethoprophos 25°C 조건의 경우에는 10, 20, 50 및 100 mg/L 수준의 흡착실험을 추가로 실시하였다.

앞의 두 농약의 흡착실험에서 결정된 실험방법에 따라 사양토, 양토 및 식양토 시료 20 g에 butachlor와 isoprothiolane은 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 및 20 mg/L의 8수준으로 처리하고, iprobenfos는 위의 농도 외에 50 및 100 mg/L을 추가하여 10수준으로 처리하여 3반복으로 흡착실험을 수행하였다.

시료 분석

원심분리 상징액은 전처리조작의 편의성을 위하여 16mL cap-tube를 이용 상징액과 유기용매를 혼합한 후 마개를 막고 2분간 격렬하게 진탕 추출하고 층 분리가 충분히 된 후 유기용매층을 직접 gas chromatograph (GC)로 분석하였다. 그러나 회수율이 낮은 경우

에는 분액여두를 이용, dichloromethane으로 2회 분배 추출하였고, 상징액 중 농도가 낮은 경우에도 몇 개의 분획을 합하여 분액여두를 이용, dichloromethane으로 분배추출하고 감압농축 후 hexane으로 재용해하여 기기분석하였다. 간편 추출법의 경우 농약 농도별 용액 대 유기용매 비율이 추출효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 ethoprophos 및 procymidone을 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10mg/L 농도가 되도록 0.01 M calcium chloride 용액에 조제하고 유기용매 부피에 대하여 10/1, 10/2, 5/5, 2/10, 1/10 비율이 되도록 하여 회수율 실험을 실시하였다. 흡착실험의 원심분리 후 토양 중 농약 잔류량은 acetone 추출, dichloromethane 분배 후 감압농축하여 hexane으로 재용해하여 기기분석을 수행하였다.

Ethoprophos와 iprobenfos는 염광광도검출기가 장착된 일본 Hitachi사의 모델 G3000 GC를 사용하였고 butachlor, isoprothiolane 및 procymidone은 전자포획검출기를 장착한 미국 Varian사의 모델 Vista 6000 GC 또는 HP사의 모델 HP 5890 series II GC를 사용하여 분석하였다.

이동성 평가

농약의 토양중 반감기와 유기탄소기준 흡착분배계수를 이용하는 지하수 오염 가능성에 대한 간단한 평가 기준인 GUS (Groundwater Ubiquity Score) index (Bewick, 1994; Roberts, 1996; Bottani 등, 1996)를 적용하여 농약-토양조합 각각에 대하여 상대적 용탈 가능성을 평가하였다.

$$GUS = (\log DT_{50}) (4 - \log K_{oc})$$

여기서 $\log DT_{50}$ 은 반감기 (일)

또한 Jury 등 (1987)은 정류상 수분이동, 선형 평형 흡착, 토심에 따라 감소하는 1차 생물분해반응을 가정하여, Koc와 분해상수 및 토양환경조건의 영향을 고려한 화학물질의 지하수계 도달시간 및 잔류량을 간편하게 예측할 수 있는 위해 잠재성 평가 모형을 도입하였다. 즉 토양 및 환경조건에 대한 두 수준의 오염 가능성 시나리오를 설정하여 위해 잠재성(risk potential)을 세 영역으로 구분하였다.

$$K_{oc} > a DT_{50} - b$$

$$a = J_w \ln(1/\beta) / [(L + 1/\gamma) \rho_b f_{oc} \ln 2],$$

$$b = \theta / \rho_b f_{oc}$$

Table 3. Recoveries of ethoprophos and procymidone with solution/solvent ratio by direct extraction method

Pesticide	Concentration ($\mu\text{g/L}$) ^{a)}	Solution/Solvent (v/v)	Recovery (%)	Mean (%)
Ethoprophos	0.1	10/1	97.7 \pm 2.7	95.1 \pm 2.0
	0.2	10/2	93.8 \pm 0.7	
	1	5/5	95.5 \pm 2.3	
	5	2/10	94.3 \pm 1.6	
	10	1/10	94.3 \pm 1.3	
Procymidone	0.1	10/1	85.9 \pm 2.5	86.5 \pm 1.7
	0.2	10/2	86.4 \pm 2.1	
	1	5/5	87.2 \pm 1.1	
	5	2/10	75.0 \pm 14.1	
	10	1/10	61.3 \pm 1.1	

^{a)}In solution.

여기서 β 는 투하 농약의 회망 감소율로 안전계수의 역할을 하며 10^4 로 설정, γ 는 토심증가에 따른 생물분해율 감소와 관련된 깊이상수로 3m^{-1} 로 설정, 토심이 깊어짐에 따라 생화학적 분해속도가 지수식으로 감소하는 영역은 L 과 H (각각 lower vadose zone 의 상한과 하한)을 나타낸다. 실험에 사용된 농약을 Jury 등 (1987)의 시나리오에 따른 Koc-반감기 평면에 도시하여 위해 잠재성을 분류하였고, 또한 Jury 등 (1987)의 방법을 변형한 Kd-반감기 평면을 이용하여 각 농약의 위해 잠재성 평가를 추가하였다.

결과 및 고찰

흡착실험 조건의 최적화

◆직접 추출법 : 흡착반응의 원심분리 상정액 중의 농약을 간단하게 추출하는 방법을 확립하고자 ethoprophos와 procymidone의 농도별 용액대 유기용매의 비율을 달리하여 농약을 직접 추출하여 얻은 회수율은 표 3과 같다. Ethoprophos의 경우 유기용매의 양이 1 mL

에 불과하였던 용액농도 0.1 mg/L의 경우를 예외로 하면 나머지 4조합에서는 차이가 없는 것으로 나타났으며, procymidone의 경우도 용액농도가 수용해도 범위를 초과하는 고농도 두 조합을 제외하면 차이가 없는 것으로 나타났다. 따라서 신속한 분석을 위하여 용액 대 용매비율 10:1에서 1:10까지의 범위에서 직접 추출하는 것이 가능하다고 판단되었다.

◆토양 대 용액비 : Ethoprophos와 procymidone의 토양 대 용액의 비율을 달리하여 얻은 양토에 대한 흡착분배계수는 표 4와 같다. 토양대 용액비가 커질수록 흡착분배계수 값은 두 약제 모두 낮아지는 경향을 보였으나, 흡착분배계수 값은 토양 대 용액비 1:1 과 1:2처리 사이에는 차이가 거의 없는 것으로 나타났다. 토양 대 용액비 1:5처리의 경우에는 1:1 또는 1:2처리와 비교할 때 흡착분배계수가 약간 높게 나타났다. 1:10처리의 경우에는 나머지 세 처리에 비하여 ethoprophos의 경우 50% 정도, pocymidone의 경우 15% 정도 높은 수치를 보였다.

이러한 경향은 농도별 흡착실험에서 얻어진 Freund-

Table 4. Distribution coefficients of ethoprophos and procymidone in loam soil with different soil/solution ratio

Pesticide	Soil/Solution (w/v)	Concentration		Kd
		Cl, (mg/L)	Cs, (mg/kg)	
Ethoprophos	2g / 20ml	0.831 \pm 0.002	1.69 \pm 0.02	2.03 \pm 0.03
	4g / 20ml	0.763 \pm 0.020	1.19 \pm 0.10	1.56 \pm 0.18
	10g / 20ml	0.597 \pm 0.009	0.807 \pm 0.019	1.35 \pm 0.05
	20g / 20ml	0.428 \pm 0.004	0.572 \pm 0.004	1.34 \pm 0.02
Procymidone	2/20	0.642 \pm 0.009	3.58 \pm 0.09	5.59 \pm 0.21
	4/20	0.502 \pm 0.012	2.49 \pm 0.06	4.97 \pm 0.22
	10/20	0.296 \pm 0.009	1.41 \pm 0.02	4.77 \pm 0.20
	20/20	0.170 \pm 0.003	0.830 \pm 0.003	4.88 \pm 0.09

lich 등온흡착식의 $1/n$ 이 두 약제 모두 1보다 작은 값을 나타내므로 용액중의 농도가 높아질수록 흡착분배 계수가 적어진다는 점을 고려하면 그 차이는 더욱 커진다고 생각할 수 있다. Ethoprophos의 경우를 살펴보면 양토에 대한 토양 대 용액비 1:1 흡착실험에 의하여 얻어진 K 와 $1/n$ 은 각각 0.95와 0.86이었다. 토양용액 중 농도 0.831 mg/L를 가정하여 흡착농도를 계산하면 0.810 mg/kg이 되며, 이 때의 흡착분배계수는 0.975가 되어 이 값을 동일한 조건에서 토양 대 용액비 1:10의 흡착분배계수 2.03과 비교하게 되면 100% 이상 차이가 나며, 같은 방식으로 procymidone의 경우를 비교하면 흡착분배계수의 차이는 25% 정도가 된다. 따라서 토양대 용액비는 토양에서의 실제조건에 가까운 1:1 또는 1:2가 적당하다고 판단되었다.

흡착실험에서 사용되는 토양대 용액비는 humic acid의 흡착실험에서 사용된 1:250 (Kalouskova, 1989)의 매우 낮은 비율부터 1:100 (한 등, 1984; Gerstl과 Klinger, 1990), 1:50 (한 등, 1984; Cox 등, 1995), 1:25 (Piccolo 등, 1994), 1:20 (Gerstl과 Klinger, 1990), 1:10 (Moreale과 van Bladel, 1976; 임과 봉, 1992; 문 등, 1993; 강, 1996), 1:5 (Somasingh 등, 1993; 현 등, 1995), 1:2 (Clay 등, 1988; Dowling 등, 1994), 1:1 (Alva와 Singh, 1991; Dowling 등, 1994)이 있으며, Boesten (1990)은 흡착실험에서 발생하는 오차에 대한 고상 대 액상비의 영향에 대한 이론적 분석에서, 용액농도의 감소를 측정하여 흡착계수를 간접 계산하는 방법의 경우에는 평형농도가 지나치게 낮게 되어 측정의 정확성이 떨어지지 않는 한도 내에서는 고상 대 액상비를 가능한 한 크게 하여야 실험오차를 최소화할 수 있다고 하였다. 흡착실험에 사용하는 토양량을 증가시키면 반복간의 오차를 감소시킬 수 있고 저농도 처리의 경우 기기분석의 검출한계를 높힐 수 있다 (Worrall 등, 1996). 그리고 토양 대 용액비를 크게 하는 경우에는 토양대 용액비가 낮은 경우에 비하여 토양용액중의 평형농도가 낮게 되므로, 흡착실험에서 일반적으로 사용되는 토양량에 비하여 4-10배 정도의 토양을 사용하였다.

◆흡착반응 속도 : Ethoprophos와 procymidone의 양토에 대한 흡착반응 평형시간을 정하기 위하여 반응시간별 토양용액 중 농도를 측정한 결과는 그림 1과 같다. 반응초기 2시간까지는 용액 중의 농도가 급격하게 줄어들었으나 그 후로는 감소 정도가 매우 완만

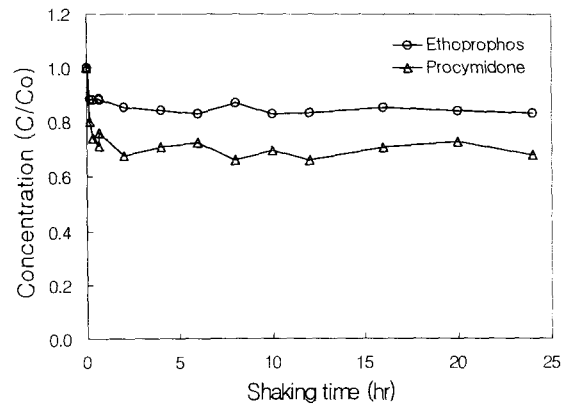


Fig. 1. Equilibration of adsorption for ethoprophos and procymidone in loam soil.

한 것으로 나타났으며, 반응 12시간 후부터는 반응시간별 용액 중의 농도차이가 거의 없어 이후의 흡착반응 시간은 12시간으로 설정하였다. 흡착반응의 평형 도달시간에 대하여 농약별로 살펴보면 paraquat 30분 이내 (임과 봉, 1992), atrazine과 alachlor (임 등, 1977) 및 imazapyr (권과 이, 1997) 3시간 이내, alachlor (임과 봉, 1992) 4시간, aniline과 p-chloroaniline 10시간 이하 (Moreale과 van Bladel, 1976), metolachlor (Obrigawitch, 1981) 및 endosulfan (강, 1996) 24시간, terbutylazine과 atrazine에 대하여 48시간 (Dousset 등, 1994)이었다는 보고의 중간 정도를 나타내었다. 흡착반응 중 농약의 분해 정도를 파악하기 위하여 토양용액을 전량 분석하여 처리 직후와 흡착반응 후의 회수율을 비교한 결과 유의한 차이가 없는 것으로 나타났다. 이후 다른 농약의 흡착실험에서도 토양-농약 조합이 바뀔 때마다 용액 중 처리농도 1 mg/L 수준으로 분해성을 확인하였으며, 얻어진 회수율에 의하여 측정농도를 보정하였다.

◆반응온도별 흡착 : 흡착에 대한 온도의 영향을 파악하기 위하여 잠정적으로 결정된 조건으로 사양토, 양토 및 식양토에 대한 ethoprophos와 procymidone의 15°C 및 25°C에서 흡착실험을 수행한 결과 두 약제 모두 온도에 의한 영향을 거의 받지 않는 것으로 나타나 이후의 흡착실험에서는 온도수준별 실험은 수행하지 않고, 온도조건을 25°C로 고정하여 흡착실험을 수행하였다.

Sato 등 (1987)의 보고에 의하면 butachlor의 경우는 반응온도가 높아짐에 따라 흡착량이 증가하며, 흡착열은 21-29 kJ/mol로서 흡착이 물리적 과정임을 나타

낸다고 하였고, Worrall 등 (1996)은 isoproturon도 흡열 반응을 하며 흡착열은 6.06 kJ/mol이었다고 보고하였다. 이상과 같이 온도의 변화가 흡착에 크게 영향을 미치지 않았다는 보고들과는 달리 Bruecher와 Bergstroem (1997)은 linuron의 토양흡착에 대한 온도의 영향은 낮은 농도수준에서 크게 나타나며, 반응온도가 19°C 증가함에 따라 흡착량은 10-15배 정도 증가하였다고 보고한 바 있어 일정한 실험온도를 유지하는 것이 필요하다고 판단된다.

◆이온 강도 : 앞에서 언급된 것들 외에 흡착에 영향을 미칠 수 있는 요인으로는 이온강도를 들 수 있다. Alva와 Singh (1991)에 의하면 bromacil, simazine, norflurazon 및 diuron의 경우 0.01 M calcium chloride 용액에 비하여 1.0 M 용액을 사용하였을 때 흡착율이 각각 33, 32, 14 및 17% 증가하였다고 보고하였다. 이러한 흡착성의 증가를 Swanson과 Dutt (1973)는 atrazine의 경우 이온강도의 증가에 따른 용해도의 감소에 의한 결과라고 하였다.

그리고 강 (1996)은 산성비의 pH가 낮아질수록 평형용액중의 endosulfan의 농도가 감소하였는데 이는 이온강도의 증가에 따른 endosulfan의 용해도 감소에 의한 것으로 추정하였다. 따라서 평형용액의 이온강도 변화를 최소화하기 위하여 미국 EPA나 OECD Guideline의 0.01 M calcium chloride 용액을 사용하는 것이 타당하다고 생각되었다.

농약별 토양에 대한 흡착특성

등온흡착실험 결과 대부분의 농약이 초기농도가 수 용해도에 근접하는 경우에도 세 토양 모두에서 Freundlich 등온흡착식에 잘 부합되는 것으로 나타났다. 이러한 경향은 isoprothiolane과 butachlor에서 뚜렷하게 드러났으나, iprobenfos의 경우에는 처리 용액농도 50 mg/L과 100 mg/L에서는 양쪽 대수를 취했을 때 기울기가 줄어드는 것으로 보아 고농도 수준에서는 어느 정도 흡착에 대한 장애가 일어나는 것으로 생각되었다(Hamaker와 Thompson, 1972; Weber와 Miller, 1989).

Ethoprophos와 procymidone의 세 토양에 대한 Freundlich 흡착계수 K와 1/n 및 용액 중 농도 0.01 mg/L와 수용해도 값에서의 흡착분배계수를 표 5로 나타내었다. 각 농약의 토양별 흡착결과를 살펴보면, ethoprophos와 procymidone의 Freundlich 흡착계수 K는 각각 0.35-0.95와 1.2-4.3으로 나타났다. 평형용액 중 농도를 1 mg/L로 가정하였을 때의 유기탄소 기준 흡착분배계수 Koc는 ethoprophos의 경우 사양토, 양토 및 식양토 각각 90, 73 및 69으로 나타났다. 이러한 수치는 Dowling 등 (1994)이 보고한 Koc 77과 117과 비슷한 값이었으며, Jury 등 (1987)의 120, pesticide manual (1997)의 109 및 186에 비하면 50내지 80% 수준으로 약간 낮은 값을 나타냈으나, 문 등 (1993)이 보고한 21에 비하여는 4배 정도 높은 값을 보였다. 이러한 Koc값은 영국 SSLRC (Soil Survey and Land

Table 5. Distribution coefficients(Kd) of butachlor, ethoprophos, iprobenfos, isoprothiolane and procymidone calculated by Freundlich coefficients from the concentration in soil solution in three soils

Soil	Pesticide	Freundlich coefficient		Calculated Kd	
		K	1/n	C _L (mg/L)	Kd
SL	Butachlor	11	0.96	0.01 ~ 20	13 ~ 9.9
	Ethoprophos	0.53	0.92	0.01 ~ 700	0.77 ~ 0.31
	Iprobenfos	1.6	0.87	0.01 ~ 430	2.9 ~ 0.72
	Isoprothiolane	2.5	0.94	0.01 ~ 48	3.2 ~ 1.9
	Procymidone	2.2	0.95	0.01 ~ 4.5	2.8 ~ 2.1
L	Butachlor	19	0.95	0.01 ~ 20	24 ~ 17
	Ethoprophos	0.95	0.86	0.01 ~ 700	1.8 ~ 0.38
	Iprobenfos	2.2	0.87	0.01 ~ 430	3.9 ~ 0.98
	Isoprothiolane	3.5	0.95	0.01 ~ 48	4.4 ~ 2.9
	Procymidone	4.3	0.93	0.01 ~ 4.5	6.0 ~ 3.9
CL	Butachlor	7.9	1.01	0.01 ~ 20	7.5 ~ 8.1
	Ethoprophos	0.35	0.97	0.01 ~ 700	0.40 ~ 0.29
	Iprobenfos	0.98	0.94	0.01 ~ 430	1.3 ~ 0.68
	Isoprothiolane	1.5	0.99	0.01 ~ 48	1.5 ~ 1.4
	Procymidone	1.2	0.91	0.01 ~ 4.5	1.8 ~ 1.0

Research Centre)의 이동성 분류기준 (Roberts, 1996)에 의하면 mobile과 moderately mobile의 경계에 해당한다.

Procymidone의 Koc도 사양토, 양토 및 식양토 각각 370, 330, 240의 순으로 나타나 유기물 함량을 이용한 흡착분배계수의 추정이 가능할 것으로 판단되었고, SSLRC 이동성 기준 (Roberts, 1996)에 의하면 moderately mobile에 해당된다. 흡착반응의 직선성을 나타내는 1/n 값은 모두 1 이하로 나타나 흡착분배계수는 용액중의 농약농도에 의하여 영향을 받는 것으로 나타났다. 용액 중 농도 0.01 mg/L에서 수용해도까지의 농도별 흡착분배계수 계산치는 용액 중 농도가 증가함에 따라 각 조합별로 30%내지 75%까지 감소하였다.

Iprobenfos, isoprothiolane 및 butachlor의 Freundlich 흡착계수 K는 각각 0.98-2.2, 1.5-3.5 및 7.9-19로 나타났다. 평형용액중 농도 1 mg/L에서의 토양별 유기탄소 기준 흡착분배계수는 사양토, 양토 및 식양토의 순으로 iprobenfos의 경우 각각 270, 170 및 190으로 pesticide manual (1997)에 제시된 503에 비하여 1/2 이하의 값을 나타냈다. Isoprothiolane의 경우 420, 270 및 290으로 임(1998)이 보고한 350-980수준에 비하면 전반적으로 낮은 수준이었다. Butachlor의 경우 김과 김 (1990)이 보고한 실측치 543에 비하면 3내지 4배 수준, 한 등 (1984)이 보고한 640-1230 및 Sato 등 (1987)이 보고한 430-1260에 비하면 평균 2배 수준인 1900, 1500 및 1500으로 큰 차이가 없었다. 따라서 앞의 ethoprophos 및 procymidone의 경우와 마찬가지로 유기물 함량을 이용한 흡착분배계수의 추정이 가능할 것으로 생각되었다.

SSLRC의 이동성 분류 (Roberts, 1996)에 따르면 iprobenfos와 isoprothiolane는 moderately mobile, 그리고 butachlor는 slightly mobile 등급에 해당된다. 용액 중 평형농도별 흡착분배계수 계산치는 iprobenfos의 경우 용액중 농도가 0.01 mg/L에서 430 mg/L로 증가함에 따라 사양토와 양토에서는 1/4 정도로, 식양토에서는 1/2로 줄어드는 것으로 나타났다. Sanchez-Martin과 Sanchez-Camazano (1991)는 유기인계농약 중 phosphate계는 thiophosphate계 등 다른 구조와 비교할 때 특이하게 점토의 함량에 의하여 흡착량이 영향을 받는다고 보고하였으나, 실험에 사용된 농약 중 유일한 phosphate계인 iprobenfos의 경우 흡착에 대한 점토의 직접적인 영향은 관찰되지 않았다. Isoprothiolane과 butachlor의 경우에는 세 토양 모두에서 용액중 농도의 증가에 따른 흡착분배계수 감소 정도가 1/2 이하로 나타났으며, 특히 식양토의 경우는 용액농도 증가에 따른 흡착분배계수의 변화는 거의 없었다.

농약별 용탈 잠재성 평가

◆ Koc 값 : McCall 등 (1980)은 농약의 역상 HPLC retention time과 Koc의 대수값, 그리고 토양에서의 용탈거리와 흡착분배계수 (Kd)의 역수가 직선적 상관관계를 나타내는 점을 이용하여 Koc값에 의하여 이동가능성을 분류하였다. 유사한 평가방법으로는 영국 SSLRC의 Koc에 의한 이동가능성 및 반감기에 의한 잔류성 분류기준 (Roberts, 1996)이 있다. Koc를 이용하는 앞의 두 가지 기준에 의하여 실험에 사용된 농약 토양 조합별 이동가능성을 분류하여 표 6에 나타내었다.

두 가지 방법은 모두 유기탄소기준 흡착분배계수를

Table 6. Classification of mobility potential of pesticides by Koc values in three different soils

Pesticide	McCall's ^{a)}			SSLRC ^{b)}		
	SL	L	CL	SL	L	CL
Butachlor	L	L	L	SM	SM	SM
Ethoprophos	H	H	H	MM	M	M
Iprobenfos	M	M	M	MM	MM	MM
Isoprothiolane	M	M	M	MM	MM	MM
Procymidone	M	M	M	MM	MM	MM

^{a)}McCall's classification : VH (very high): 0-50, H (high): 50-150, M (medium): 150-500, L (low): 500-2000, S (slight): 2000-5000, I (immobile): > 5000.

^{b)}SSLRC classification : VM (very mobile): < 15, M (mobile): 74-15, MM (moderately mobile): 499-75, SM (slightly mobile): 4000-500, NM (non-mobile): > 4000.

Table 7. GUS values of pesticides calculated with Koc in each soil and two degradation rates

Pesticide	SL		L		CL	
	DT ₅₀ (S)	DT ₅₀ (F)	DT ₅₀ (S)	DT ₅₀ (F)	DT ₅₀ (S)	DT ₅₀ (F)
Butachlor	1.0	0.6	1.2	0.7	1.2	0.7
Ethoprophos	2.5	1.2	2.6	1.3	2.7	1.3
Iprobenfos	2.9	2.0	3.3	2.3	3.2	2.2
Isoprothiolane	3.0	2.0	3.5	2.2	3.4	2.2
Procymidone	2.0	1.5	2.1	1.5	2.3	1.7

사용하므로 농약의 토양에 대한 일반적인 이동성을 파악하는데는 도움이 되지만 토양의 특성은 전혀 반영되지 않고 있다. 그리고 McCall 등 (1980)의 방법은 상대적인 이동속도만을 평가할 뿐 이동되는 잔류량에 대한 평가 수단을 제공하지 못하고 있다. 한편 SSLRC 방법은 잔류성에 대한 기준을 나타내고 있기는 하지만 두 가지 특성을 각각 평가할 뿐 종합적인 판단 근거를 제시하지 못하고 있다.

◆ **GUS index** : GUS 지수의 용탈성은 1.8 미만은 improbable leacher, 2.8 초과는 probable leacher 및 중간영역으로 분류된다 (Bewick, 1994 ; Roberts, 1996 ; Bottani 등, 1996). 각 토양의 Koc와 두 단계의 분해 반감기를 사용하여 계산한 GUS 지수를 표 7에 나타내었다. 사양토, 양토 및 식양토 모두 느린 반감기를 적용하면 용탈 가능성영역에 속하는 농약의 용탈 가능성은 isoprothiolane>iprobenfos의 순서로 나타났으며, 중간영역에 해당하는 농약의 용탈 가능성은 ethoprophos>procymidone의 순서였다. 빠른 반감기를 적용하면 용탈 가능성영역에 속하는 농약은 없었으며, 용

탈 가능성이 중간영역에 해당하는 농약은 iprobenfos ≥ isoprothiolane의 순서였다. 따라서 iprobenfos와 isoprothiolane이 용탈 가능성이 있으며, 조건에 따라 ethoprophos도 용탈 가능성이 있는 것으로 판단되었다. 그러나 유기탄소기준 흡착분배계수와 화합물의 반감기를 이용하는 GUS 지수는 일반화된 용탈 가능성의 평가 기준으로는 유용하지만 각개 토양조건을 반영하지는 못한다.

◆ **흡착/분해 표준지수** : Jury 등 (1987)의 시나리오에 따라 실험에 사용된 농약의 위해 잠재성을 토양별로 그림 2로 나타내었다. Jury 등 (1987)의 방법을 변형하여 Koc를 대신하여 각 토양의 특성이 드러나는 흡착분배계수(Kd)를 사용하게 되면 좀 더 정확한 평가가 될 것으로 판단하여, 각 농약을 Kd-반감기 평면에 대하여 도기한 결과는 그림 3과 같다.

각 토양의 Koc와 두 수준의 반감기성적을 사용하여 도기한 Koc-반감기평면에서의 각 농약의 위치를 살펴보면 사양토의 경우 빠른 반감기 성적을 적용하면 전 농약이 저위해 영역 (low risk region)에 속하나,

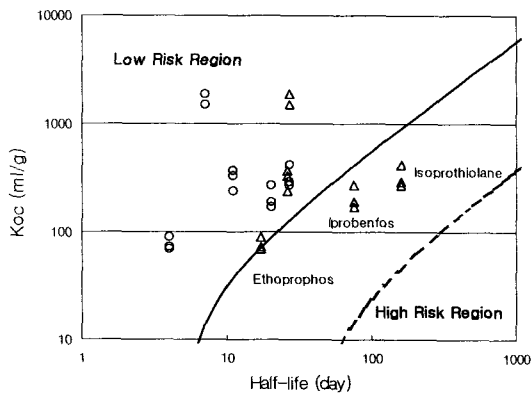


Fig. 2. Plots of (Koc, DT₅₀) for five pesticides, together with the criterion for the high pollution potential (solid line) and low pollution potential(dashed line) in three soils; △ slow degradation, ○ fast degradation.

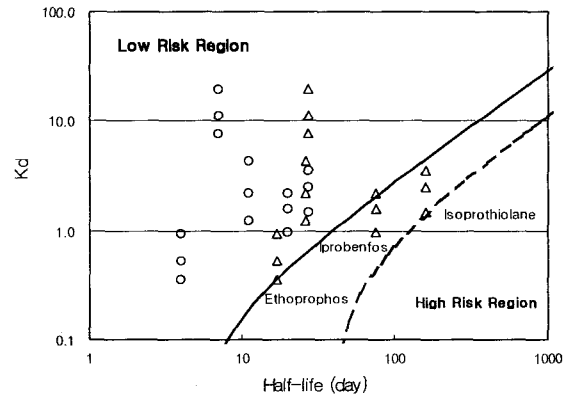


Fig. 3. Plots of (Kd, DT₅₀) for five pesticides, together with the criterion for the high pollution potential (solid line) and low pollution potential(dashed line) in three soils; △ slow degradation, ○ fast degradation

느린 반감기 성적을 적용하면 iprobenfos 및 isoprothiolane이 중간 영역 (transient region)에 위치하게 되어 위해 잠재성이 증가하는 것으로 나타났다. Kd에 대하여 도시한 결과에서도 위의 두 농약은 중간 영역에 위치하였다. 양토의 경우를 살펴보면 빠른 반감기 성적을 적용할 경우에 전 농약이 저위해 영역에 속하나, 느린 반감기를 적용할 경우에는 iprobenfos와 isoprothiolane이 중간 영역에 속하며, ethoprophos는 저위해 영역과 중간 영역의 경계선상에 해당하는 것으로 나타났다. 그러나 Kd-반감기 평면에서 iprobenfos의 위해성은 약하게 나타나 중간영역에는 isoprothiolane만이 속하였다. 식양토의 경우 Koc-반감기 평면상의 도시 결과는 양토의 결과와 유사하였다. 그러나 Kd-반감기 평면상의 결과는 Koc를 사용한 성적에 비하여 isoprothiolane이 고위해 영역의 경계선상에 위치하는 등 전반적으로 위해 잠재성이 강하게 평가되었다. 이상을 종합적으로 살펴보면 분해속도가 느린 isoprothiolane의 용탈 잠재성이 대상농약 중에서 가장 높게 나타났다.

인용문헌

- Alva, A. K., and M. Singh (1991) Sorption-desorption of herbicides in soil as influenced by electrolyte cations and ionic strength. *J. Environ. Sci. Health B26*:147~163.
- Bewick, D. W. (1994) The mobility of pesticides in soil-studies to prevent groundwater contamination. pp.57~86, *In* H. Boerner(ed.) *Pesticides in ground and surface water*. Springer-Verlag, Berlin.
- Boesten, J. J. T. I. (1990) Influence of solid/liquid ratio on the experimental error of sorption coefficients in pesticide/soil systems. *Pestic. Sci.* 30:31~41.
- Bottani, P., J. Keizer, and E. Funari (1996) Leaching indices of some major triazine metabolites. *Chemosphere* 32:1401~1411.
- Bruecher, J., and L. Bergstroem (1997) Temperature dependence of linuron sorption to three different agricultural soils. *J. Environ. Qual.* 26:1327~1335.
- Clay, S. A., W. C. Koskinen, R. R. Allmaras, and R. H. Dowdy (1988) Differences in herbicide adsorption on soil using several soil pH modification techniques. *J. Environ. Sci. Health B23*:559~573.
- Cox, L., M. C. Hermosin, and J. Cornejo (1995) Adsorption mechanisms of thiazafurion in mineral soil clay components. *Euro. J. Soil Sci.* 46:431~438.
- Dousset, S., C. Mouvet, and M. Schiavon (1994) Sorption of terbuthylazine and atrazine in relation to the physico-chemical properties of three soils. *Chemosphere* 28:467~476.
- Dowling, K. C., R. G. Costella, and A. T. Lemley (1994) Behaviour of the insecticides ethoprophos and carbofuran during soil-water transport. *Pestic. Sci.* 41:27~33.
- Gerstl, Z., and L. Klinger (1990) Fractionation of the organic matter in soils and sediments and their contribution to the sorption of pesticides. *J. Environ. Sci. Health B25*:729~741.
- Hamaker, J. W., and J. M. Thompson (1972) Adsorption. pp.49~143, *In* *Organic chemicals in the soil environment* (ed. Goring, C. A. I., and J. W. Hamaker), Marcel Dekker, U.S.A.
- Jury, W. A., D. D. Focht, and W. J. Farmer (1987) Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation. *J. Environ. Qual.* 16:422~428.
- Kalouskova, N. (1989) Adsorption of atrazine on humic acids. *J. Environ. Sci. Health B24*:599~617
- Klute, A. (1986) Method of soil analysis. Part 1 - Physical and mineralogical methods. 2nd ed. American Society of America and Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin.
- McCall, P. J., R. L. Swann, D. A. Laskowski, S. M. Unger, S. A. Vrona, and H. J. Dishburger (1980) Estimation of chemical mobility in soil from liquid chromatographic retention times. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 24:190~195.
- Moreal, A., and R. van Bladel (1976) Influence of soil properties on adsorption of pesticide-derived aniline and *p*-chloroaniline. *J. Soil Sci.* 27:48~57.
- Obrigawitch, T., F. M. Hons, J. R. Abernathy, and J. R. Gipson (1981) Adsorption, desorption, and mobility of metolachlor in soils. *Weed Science.* 29:332~336.
- OECD. (1993) 106. Adsorption/Desorption. *In* OECD

- guidelines for testing of chemicals.
- Page, A. L. (1982) Method of soil analysis. Part 2 - Chemical and microbiological properties. 2nd ed. American Society of America and Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin.
- Piccolo, A., G. Celano, M. Arienzo, and A. Mirabella (1994) Adsorption and desorption of glyphosate in some European soils. *J. Environ. Sci. Health* B29:1105~1115.
- Roberts, T. R. (1996) Assessing the environmental fate of agrochemicals. *J. Environ. Sci. Health* B31:325~335.
- Sanchez-Martin, M. J. and M. Sanchez-Camazano (1991) Relationship between the structure of organophosphorus pesticides and adsorption by soil components. *Soil Sci.* 152:283~288.
- Sato, T., S. Kohnosu, and J. F. Hartwig. (1987) Adsorption of butachlor to soils. *J. Agric. Food Chem.* 35:397-402.
- Somasundaram, L., K. Jayachandran, E. L. Kruger, K. D. Racke, T. B. Moorman, T. Dvorak, and J. R. Coats (1993) Degradation of isazofos in the soil environment. *J. Agric. Food Chem.* 41:313~318.
- Swanson, R. A., and G. R. Dutt (1973) Chemical and physical processes that affect atrazine and distribution in soil systems. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37:872~876.
- Tomlin, C.(ed.). (1997) The pesticide manual (11th ed.). British Crop Protection Council. UK.
- US EPA. (1994) Sediment and soil adsorption isotherm. pp.157~161. *In* EPA guideline-code of federal regulation 40, part 790 to end.
- von Oepen, B., W. Koerdel, and W. Klein (1991) Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-guideline 106. *Chemosphere* 22:285~304.
- Weber, J. B., and C. T. Miller (1989) Organic Chemical Movement over and through soil. pp.305~334, *In* Reactions and movement of organic chemicals in soils (ed Sawhney, B. L., and K. Brown), SSSA Inc., U.S.A.
- Worrall, F., A. Parker, J. E. Rae, and A. C. Johnson (1996) Equilibrium adsorption of isoproturon on soil and pure clays. *Euro. J. Soil Sci.* 47:265~272.
- 강종국 (1996) 토양중 살충제 endosulfan의 흡탈착 특성에 관한 연구. 전남대학교 박사학위논문
- 권정옥, 이재구 (1997) ¹⁴C 표지 imazapyr의 토양 중 무기화와 흡착. *한국환경농학회지* 16:320~326.
- 김균, 김용화 (1990) 제초제 butachlor의 토양흡착. *한국환경농학회지* 9:105~111.
- 문영희, 김윤태, 김영석, 한수곤 (1993) 토양중 살충제 ethoprophos의 분해성 및 이동성의 측정과 예측에 관한 모델 연구. *한국환경농학회지* 12:209~218.
- 임건재. (1998) 살균제 isoprothiolane의 수도생태계내 행적. 전남대학교 박사학위논문.
- 임선옥, 이증길, 한기학 (1977) 토양중에서 농약의 동태에 관한 연구 (제1보) 제초제 atrazine과 alachlor의 흡착에 대하여. *한국농화학회지* 20:310~316.
- 임수길, 봉원애 (1992) Alachlor와 paraquat의 토양흡착에 관여하는 토양인자에 대한 연구. *한국환경농학회지* 11:101~108
- 최주현, 김찬섭, 정영호 (1991) 시설재배지 토양 중 농약잔류량 조사. *농약연구소 시험연구보고서*.
- 한대성, 김정제, 신영오 (1984) 농업환경의 오염과 그 대책: 제1보 몇가지 제초제에 의한 토양 흡착의 이론적 분석. *한국환경농학회지* 3:22~29.
- 현해남, 오상실, 류순호 (1995) 제주도 대표 토양에서 alachlor와 chlorothalonil의 흡착과 이동 연구. *한국환경농학회지* 14:135~143.

Leaching potential of butachlor, ethoprophos, iprobenfos, isoprothiolane and procymidone in soils as affected by adsorption characteristics

Chan-Sub Kim*, Byung-Moo Lee, Yang-Bin Ihm and Ju-Hyeon Choi(*National Institute of Agriculture Science and Technology, Suwon, 441-707, Korea.*)

Abstract : Soil adsorption study was carried out to define the mobility of pesticides or to evaluate leaching potential in soils. Five pesticides including ethoprophos, procymidone, iprobenfos, isoprothiolane, and butachlor were subjected to optimized adsorption experiment protocol for three types of cultivation soils. Freundlich adsorption coefficients (K) were ranged 0.35~0.95 for ethoprophos, 0.98~2.2 for iprobenfos, 1.2~4.3 for procymidone, 1.5~3.5 for isoprothiolane and 7.9~19 for butachlor in three soils. Based on Koc values, ethoprophos was classified as mobile, iprobenfos, isoprothiolane and procymidone as moderately mobile and butachlor as slightly mobile. Two evaluation methods, Groundwater Ubiquity Score (GUS) index and standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation, were used for the estimation of pesticide leaching potential. Leachability of isoprothiolane and iprobenfos were evaluated as moderate, ethoprophos as a little potential, while butachlor and procymidone showed very low leaching potential. The leaching potential of pesticides was essentially determined on the basis of intrinsic properties of the pesticides and environmental properties. Among the soil properties, organic matter gave a great influence on the leachability of soils. Therefore, leachabilities of pesticides were expected less in loam with relatively higher organic matter than clay loam with lower organic matter.

*Corresponding author (Fax : +82-31-290-0521, E-mail : chskim@rda.go.kr)