

유기인계 및 카바메이트계 농약의 토주용탈과 대류이동성 모형에 의한 이동성 예측

김찬섭* · 임양빈 · 이희동 · 오병렬

농업과학기술원

(2005년 11월 7일 접수, 2005년 12월 23일 수리)

Leaching of Organophosphorus and Carbamate Pesticides in Soil Column and Prediction of Their Mobility Using the Convective Mobility Test Model in Soils

Chan-Sub Kim*, Yang-Bin Ihm, Hee-Dong Lee, and Byung-Youl Oh (National Institute of Agriculture Science and Technology, Suwon, 441-707, Korea)

ABSTRACT: This study was conducted to investigate the downward mobility of pesticides using soil columns and to compare the experimental results with values predicted from Convective mobility test model. Nine pesticides such as metolcarb, molinate, fenobucarb, isazofos, diazinon, fenitrothion, dimepiperate, parathion and chlorpyrifos-methyl were used for leaching test in soil column for four soils; Jungdong (upland soil), Gangseo (paddy soil), Yesan (forest soil), and Sineom(upland, volcanic ash-derived soil) series. The peak concentrations leached from 10 cm-columns of three soils except Sineom series ranged 6.5 to 12.6 mg/L for metolcarb, 2.6 to 5.0 mg/L for molinate, 4.5 to 7.8 mg/L for fenobucarb, 0.39 to 1.36 mg/L for dimepiperate, 1.1 to 4.6 mg/L for isazofos, 0.01 to 0.14 mg/L for diazinon, lower than 0.01 to 0.70 mg/L for fenitrothion and lower than 0.01 to 0.44 mg/L for parathion. But chlorpyrifos-methyl was not leached from any soil columns. Elution volumes to reach the peak of metolcarb, molinate, fenobucarb, isazofos, diazinon, and dimepiperate in the leachate ranged 1.1 to 2.1 pore volume (PV), 1.6 to 3.3 PV, 1.6 to 3.3 PV, 2.1 to 4.4 PV, 6 to 15 PV, and 8 to 21 PV, respectively. On the same water flux conditions, convection times estimated by Convective mobility test model were coincided with results from soil column test in most of the soil-pesticide combinations applied. Based on convection times estimated by the model at standard conditions (water flux 1 cm/day), metolcarb was classified as most mobile, molinate, fenobucarb and isazofos as mobile or most mobile, dimepiperate as moderately mobile or mobile, diazinon as mobile, fenitrothion and parathion as slightly mobile or mobile and chlorpyrifos-methyl as immobile or slightly mobile.

Key Words: pesticide, leaching, soil column, adsorption, convection time

서 론

충전 토주(soil column)를 이용하는 용탈실험은 물질의 수직이동 현상을 토양에 대한 흡착현상과 결부하여 쉽게 파악할 수 있는 장점을 갖고 있다. 따라서 지하수 오염 가능성에 대한 평가¹⁻²⁾와 오염물질의 환경 중 동태 예측에 관한 모형연구³⁻⁶⁾의 기본 자료로 활용되어 왔다. 한편, 국내에서의 환경 중 농약의 행적과 관련된 연구로는 토양흡착 실험⁷⁻⁹⁾, 토주를 이용한 실내에서의 이동성 실험¹⁰⁻¹²⁾ 및 lysimeter¹³⁻¹⁵⁾

를 이용한 연구 등이 주를 이루고 있으며, 실험으로 얻어진 자료를 이용하는 예측연구¹⁶⁻¹⁸⁾도 일부 시도되고 있다.

Jury 등은 토양에 투하된 농약의 이동과 소실을 나타내는 수학적 화학물질 선발 모형을 개발하였는데 대류 이동성 모형은 그 모형체계의 일부분이다. 그의 모형은 중기, 액상 그리고 흡착된 상간의 선형 평형분배, 일차 분해반응 및 휘발에 의한 대기로의 이동을 가정하고 있다¹⁹⁾. 후속 연구결과 Jury 등은 자신들의 모형에 의한 화합물의 이동성 분류체계를 제시하였으며²⁰⁾. 35종 화합물에 대한 대류이동성, 확산이동성, 잔류성을 결정하는 적용시험을 수행하였고²¹⁾, 모형의 적합성을 비교 검토하였다²²⁾.

본 연구에서는 카바메이트계와 유기인계 농약의 토주용탈 실험을 수행하여 얻은 결과와 대류이동성 모델(Convective

*연락처:

Tel: +82-31-290-0581 Fax: +82-31-290-0508
E-mail: chskim@rda.go.kr

mobility test model)에 의한 예측결과를 비교 평가하고 Jury 등의 분류체계²⁰⁾에 따라 이동성을 구분하고자 하였다.

재료 및 방법

실험자료

공시토양으로는 경기도 수원시 서둔동 소재 서울대학교 농업생명과학대학 구내 솔밭(산림토, 예산통, Coarse loamy, mixed, mesic family of Typic Dystrudepts)과 부속농장(논, 강서통, Coarse loamy, mixed, nonacid, mesic family of Fluvaquentic Eutrudepts), 농업과학기술원 관개시험포장(밭, 중동통, Coarse loamy, mixed, mesic family of Typic Udifluvents) 및 북제주군 구좌읍 송당리 소재 제주도농업기술원 전작포장(화산회토, 신암통, Ashy, thermic family of Typic Melanudands)에서 토양 깊이 20 cm까지의 표토를 채취하여 풍건 후 2 mm 체를 통과시킨 토양을 이동성 실험에 사용하였다. 실험토양의 물리화학적 특성은 Table 1과 같다. 토양의 pH는 초자전극법, 유기탄소함량은 Walkley-Black법, 양이온치환용량은 1 N ammonium acetate (pH 7.0) 포화법으로 측정하였다²³⁾. 입경분석은 pipette법으로 하였으며, 미국 농무성 분류법에 따라 토성을 결정하였다²⁴⁾.

실험대상농약으로는 흡착성, 잔류성 및 분석의 용이성 등에 관한 예비실험에서 얻은 성격에 근거하여 화학적으로 유사한 계통이면서 넓은 범위의 수용해도를 갖는 농약군인 유기인계

와 카바메이트계 농약 9종을 선정하였다. 카바메이트계 농약으로는 metolcarb, molinate, fenobucarb 및 dimepiperate 와 유기인계 농약으로는 isazofos, diazinon, fenitrothion, parathion 및 chlorpyrifos-methyl을 사용하였다. 농약의 물에 대한 용해도²⁵⁾와 흡착실험에 의하여 얻은 흡착계수²⁶⁾를 Table 2에 나타내었다.

본 연구에 사용한 유기용매 중 acetone, benzene, hexane, methylene chloride, toluene은 J. T. Baker Chemical Co. (Phillipsburg, USA)의 잔류분석용을 사용하였으며, isopropyl alcohol은 동양화학(인천, 한국) 특급을 사용하였고, calcium chloride 등 무기시약은 주로 Junsei Chemical Co.(Tokyo, Japan)의 특급을 사용하였다.

토주용탈실험

토주를 사용한 용탈실험에서는 내경 5 cm × 길이 20 cm Pyrex 초자관의 아래 부분에 시약용 glass wool을 깔고, 산으로 처리한 시약용 sea sand 40 g을 채운 다음, 풍건토양을 원래의 용적밀도에 맞추어 10 cm 높이가 되도록 충전하고 토주의 하부로부터 모세관 현상에 의하여 물이 올라가도록 하면서 토양을 포화시켰다²⁷⁾. 토주 상단까지 물이 스며나오게 한 후 토주의 안정화 및 유속 범위를 파악하기 위하여 상부로부터 0.01 M CaCl₂ 용액 2 L를 자연용출조건으로 흘렸다. 토양 25 g에 9종의 농약을 acetone에 용해하여 조제한 1000 mg/L 용액 1 mL를 처리하여 유기용매를 날려 보

Table 1. Physicochemical properties of the soils used

| Soil series | pH (1:5,H ₂ O) | Organic carbon (%) | CEC cmol/kg | Particle size distribution ^{a)} (%) | | | Texture ^{a)} |
|-------------|------------------------------|-----------------------|----------------|--|------|------|-----------------------|
| | | | | Sand | Silt | Clay | |
| Jungdong | 5.2 | 0.59 | 8.8 | 66.8 | 21.8 | 11.4 | Sandy loam |
| Gangseo | 5.8 | 1.30 | 11.2 | 48.7 | 30.0 | 21.3 | Loam |
| Yesan | 4.5 | 0.51 | 13.8 | 38.6 | 27.9 | 33.5 | Clay loam |
| Sineom | 5.2 | 14.0 | 58.8 | 3.3 | 65.1 | 31.6 | Silty clay loam |

^{a)} USDA classification.

Table 2. Water solubilities and Freundlich coefficients of the pesticides used

| Class | Pesticide | Water solubility (mg/L) | Freundlich coefficient | | | | | | | |
|-------------------|---------------------|-------------------------------|------------------------|------|---------|------|-------|------|--------|------|
| | | | Jungdong | | Gangseo | | Yesan | | Sineom | |
| Carbamate | Metolcarb | 2600 | 0.26 | 0.72 | 0.35 | 0.77 | 0.086 | 0.59 | 4.7 | 0.76 |
| | Molinate | 880 | 0.39 | 0.89 | 0.83 | 1.06 | 0.24 | 0.92 | 5.8 | 0.88 |
| | Fenobucarb | 660 | 0.44 | 0.94 | 0.58 | 0.90 | 0.10 | 0.93 | 2.2 | 0.90 |
| | Dimepiperate | 20 | 4.1 | 0.97 | 6.8 | 0.96 | 2.7 | 1.01 | 19 | 0.93 |
| Organo-phosphorus | Isazofos | 168 | 1.1 | 1.00 | 1.2 | 0.93 | 0.46 | 0.96 | 5.0 | 1.00 |
| | Diazinon | 60 | 2.7 | 0.93 | 4.3 | 0.94 | 2.9 | 0.97 | 15 | 0.91 |
| | Fenitrothion | 21 | 7.3 | 0.93 | 9.4 | 0.87 | 3.4 | 0.96 | 47 | 0.90 |
| | Parathion | 11 | 9.4 | 0.93 | 16 | 0.94 | 6.5 | 0.99 | 47 | 0.87 |
| | Chlorpyrifos-methyl | 4 | 14 | 0.85 | 31 | 0.93 | 11 | 0.96 | 124 | 0.93 |

낸 후 그 토양을 토주 위에 추가 충전하고, 다시 그 위에 표면수로의 농약의 이동을 방지하기 위하여 토양 25 g과 sea sand 25 g을 채웠다.

용출액으로는 0.01 M calcium chloride 용액을 수위가 일정하게 유지되도록 공급하면서 연동펌프를 토주의 하부에 연결하여 일당 약 24-25 mL의 일정한 유속으로 용탈실험을 수행하였다. 용탈수를 40-60 mL씩 36분획을 받아 추출, 분석하여 용탈수중 농약의 농도를 측정하였다. 용탈실험이 끝난 후 토양 중 농약의 분포양상을 알아보기 위하여 토양을 1 cm 간격으로 채취 토심분획별 농약 잔량을 분석하였다.

시료 분석

전처리조작의 편의성을 위하여 마개달린 16 mL 시험관을 이용하여 용탈수와 유기용매를 혼합한 후 마개를 막고 2분간 격렬하게 진탕 추출하고 층 분리가 충분히 된 후 유기용매층을 gas chromatograph(GC)로 분석하였다. 그러나 회수율이 낮은 농약의 경우에는 분액여두를 이용하여 dichloromethane으로 2회 분배하여 추출하였고, 용탈수 중 농약의 잔류농도가 낮은 경우에는 다량의 용탈수를 취하여 분액여두를 이용, dichloromethane으로 분배추출하고 감압농축 후 hexane으로 재용해하여 정량하였다. 용탈실험 후 토양 중 잔류농약은 acetone으로 추출하여, dichloromethane으로 분배한 후 농축하여 hexane으로 재용해하여 기기분석을 실시하였다. 필요할 경우에는 추가로 Florisil을 사용하여 chromatography 정제를 실시하였다. 분석기기로는 염광광도검출기(FPD)와 질소인검출기(NPD)가 장착된 미국 Hewlett Packard HP5890 series II GC(Willington, USA)를 사용하였다. 분석기기의 작동 온도조건은 시료주입구 230°C, 검출기 250°C 및 컬럼 오븐 150~230°C 이었고 분리관은 Hewlett Packard HP-5 capillary column(0.53 mm i.d. × 15 m, film thickness 1.5 μm)을 사용하였다.

대류이동성 모형에 의한 이동성 평가

Jury 등¹⁹⁻²¹⁾이 제안한 화합물의 이동성 평가방법인 대류이동성 모형은 토양의 전용적밀도(ρ_b)와 유기탄소함량(f_{oc})이 매개변수로 도입되어 토양 특성을 반영하며, 화합물의 이동성을 토양 중 이동거리(l)와 water flux(J_w)에 따른 이동소요시간(t_c)으로 나타낼 수 있다.

$$t_c = (\rho_b f_{oc} K_{oc} + \theta_v + a K_H) l / J_w$$

여기서 K_{oc} 는 유기탄소기준흡착계수, θ_v 는 수분함량 a 는 토양의 용적기준 공기 함량, K_H 는 Henry 상수이다.

토주실험 조건 및 Jury 등²¹⁾의 표준조건에서의 대류 이동성 모형에 의한 이동소요시간을 구하고, 토주실험에서 공극 용적 단위로 얻어진 이동속도를 시간으로 환산하여 예측의

정확도를 비교하였다.

결과 및 고찰

토주 용탈

중동통, 강서통, 예산통 및 신엄통 토양으로 충전된 토심 10 cm 토주를 71일 동안 1724~1741 mL(강수량 기준으로 865 mm 수준에 해당)로 용탈시켜 얻은 유기인계 및 카바메이트계 농약의 출현곡선을 Fig. 1로 나타내었다.

출현곡선에 나타난 이동속도의 순서는 네 토양 전체로 보면 metolcarb, fenobucarb, molinate, isazofos, diazinon, dimepiperate, fenitrothion, parathion, chlorpyrifos-methyl의 순서로 출현하였으며, 토양 각각에 대하여 살펴보면, 중동통의 경우 산성조건에서 빨리 분해되는 diazinon과 이동속도가 그리고 분해속도는 빠른 fenitrothion, parathion 및 chlorpyrifos-methyl은 출현곡선으로는 확인할 수 없는 수준이었다. 강서통의 경우는 각 농약의 용탈순서는 중동통과 동일하였으나, 전 농약이 중동통에 비하여 느리게 이동하는 것으로 나타났으며, diazinon의 용탈도 감지되었다. 예산통의 경우를 살펴보면 용탈순서는 중동통 및 강서통과 같았고 diazinon은 검출되지 않았으나, 중동통과 강서통의 용탈수에서는 검출이 확인되지 않았던 fenitrothion과 parathion이 정량이 가능한 수준으로 검출되었다. 신엄통의 경우는 fenobucarb, isazofos 및 molinate 만이 확인되었으며, 다른 토양들과는 달리 isazofos와 molinate의 용탈순서가 바뀐 것으로 나타났다.

이동속도와 용탈 및 토주내 잔류농도

각 토주별 용적밀도, 공극율, 공극부피 및 용탈수량에 따른 공극용적수(No. of pore volume)를 Table 3에 나타내었고, 용탈 peak 농도, 누적용탈량 및 실험종료 후 토심 분석 결과를 Table 4에 나타내었다.

중동통 토주에서의 이동속도는 metolcarb, fenobucarb, molinate, isazofos, diazinon, dimepiperate의 순으로 나타났으며, 용탈수 중 최고농도는 metolcarb 12.2 mg/L, fenobucarb 7.39 mg/L, molinate 4.04 mg/L, isazofos 3.04 mg/L, dimepiperate 0.61 mg/L이었다. Diazinon의 경우는 용탈수에서 0.1 mg/L 정도로 검출되어 그림으로는 나타내지 않았다. 용탈실험 종료 후 토심별 분석결과를 보면 fenitrothion과 parathion, chlorpyrifos-methyl은 처리량대비 1% 내외의 수준으로 주로 표층 부근에 잔류하는 것으로 보아 낮은 이동성과 분해의 용이성 때문에 용탈수에서 검출되지 않은 것으로 생각된다.

강서통의 경우 metolcarb, fenobucarb, molinate, isazofos, diazinon, dimepiperate의 이동속도와 용탈수중 농약의 최고농도 순서는 중동통과 유사한 경향이었다. Diazinon의 경우는 다른 토양에 비하여 토양의 산도가 높은 편인 강서통에

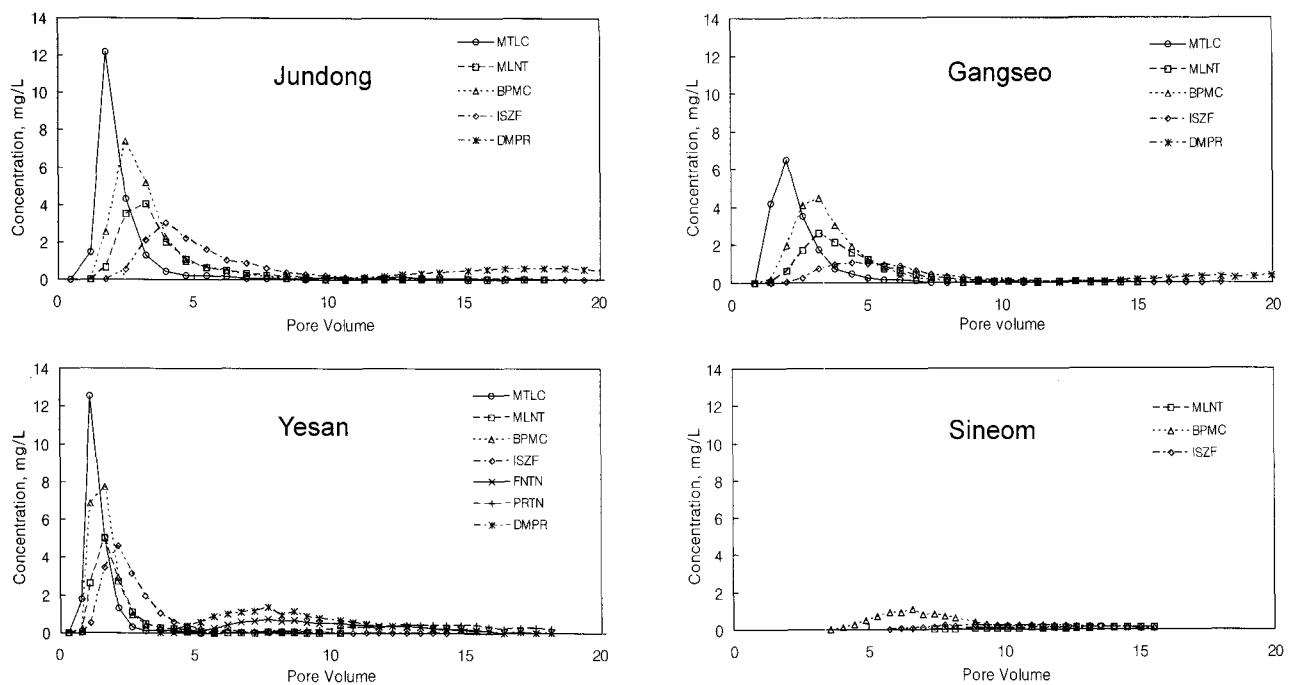


Fig. 1. Breakthrough curves of nine pesticides with pore volume in four soil columns: MTLC; metolcarb, MLNT; molinate, BPMC; fenobucarb, DMPR; dimepiperate, ISZF; isazofos, FNTN; fenitrothion, PRTN; parathion.

Table 3. Soil bulk densities and porosities in soil column and total leachate volume during soil column experiment of 71 days

| Soil | Bulk density (g/mL) | Porosity (%) | Pore volume (mL) | Total leachate ^{a)} | |
|----------|------------------------|-----------------|---------------------|------------------------------|---------------------------|
| | | | | Volume (mL) | No. of P.V. ^{b)} |
| Jungdong | 1.45 | 32.5 | 65 | 1736 | 26.5 |
| Gangseo | 1.35 | 40.5 | 81 | 1741 | 21.3 |
| Yesan | 1.20 | 47.5 | 95 | 1738 | 18.1 |
| Sineom | 0.83 | 55.0 | 110 | 1724 | 15.5 |

^{a)} Total 36 leachate fractions, each fraction volume is approximately 50 mL.

^{b)} No. of P.V. = [leachate-14 mL (volume attributed by bottom sea sand)]/pore volume.

서는 용탈수와 토심 내에서 각각 6%씩 회수되었다.

토양의 산도가 다른 토양에 비하여 낮은 예산통의 경우에는 fenitrothion, parathion 및 chlorpyrifos-methyl의 분해가 지연되었으며, metolcarb, fenobucarb, molinate, isazofos, dimepiperate, fenitrothion, parathion의 peak농도 출현 까지의 용탈수량은 각각 1.1, 1.6, 1.6, 2.1, 7.7, 8.6, 13 PV 순으로 나타났고, 용탈 peak농도는 각각 12.6, 7.75, 5.00, 4.61, 1.36, 0.70, 0.44 mg/L이었다. 용탈수에서 검출되지 않은 chlorpyrifos-methyl는 토심 5 cm 분획에서 잔류농도 1.6 mg/kg으로 최고치를 나타내었다. 유기인계 농약 중 특이하게 산성조건에서 분해가 빠른 diazinon은 용탈수 및 토양 중 전체 회수율이 0.1%에 불과하였다.

흡착능력이 큰 신염통에서는 용탈수에서 0.01 mg/L 수

준으로 검출된 metolcarb를 제외하면 fenobucarb, isazofos, molinate가 각각 6.6, 11, 13 PV의 순서로 이동되었으며, 용탈 최고농도는 각각 1.07, 0.21, 0.12 mg/L 수준이었다. 토심분획 중 잔류분포 양상을 살펴보면 앞의 세 농약이 9 cm, metolcarb 7 cm, dimepiperate 4 cm, diazinon 3 cm, fenitrothion, parathion, chlorpyrifos-methyl이 1 cm 토심분획에서 최고농도로 검출되었으며 대체적으로 다른 세 토양에 비하여 토양 내 잔류율이 높은 것으로 나타났다. 그 원인으로는 유기물이 많기 때문에 이동성이 작아서 용탈이 적게 되었다는 것 외에 토양에 흡착된 농도에 비하여 용액 중에 유리상태로 존재하는 농도가 낮기 때문에 미생물 등에 의한 분해반응에 노출될 기회가 적은 것도 생각해 볼 수 있을 것이다.

Table 4. Maximum concentrations and recoveries of nine pesticides measured in leachates and soil fractions with depth of four soil columns

| Soil | Pesticide | Leachate | | | Soil fraction with depth | | | Total (M/M ₀) | |
|----------|---------------------|-----------------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------|---------------|-------|------------------------------|--|
| | | At peak | | Total (M/M ₀) | At maximum | | | | |
| | | Conc. (mg/L) | P.V. (V/V ₀) | | Conc. (mg/kg) | Depth (cm) | | | |
| Jungdong | Metolcarb | 12.2 | 1.7 | 0.845 | - | - | 0.004 | 0.849 | |
| | Molinate | 4.04 | 3.2 | 0.643 | - | - | 0.007 | 0.650 | |
| | Fenobucarb | 7.39 | 2.5 | 0.930 | - | - | 0.002 | 0.932 | |
| | Dimepiperate | 0.61 | 18.7 | 0.409 | 1.54 | 10 | 0.265 | 0.674 | |
| | Isazofos | 3.04 | 4.0 | 0.654 | - | - | 0.002 | 0.656 | |
| | Diazinon | 0.14 | 12.7 | 0.046 | 0.06 | 10 | 0.015 | 0.061 | |
| | Fenitrothion | - | - | - | 0.08 | 1 | 0.005 | 0.005 | |
| | Parathion | - | - | - | 0.18 | 1 | 0.011 | 0.011 | |
| | Chlorpyrifos-methyl | - | - | - | 0.27 | 1 | 0.013 | 0.013 | |
| Gangseo | Metolcarb | 6.47 | 2.1 | 0.861 | - | - | 0.010 | 0.871 | |
| | Molinate | 2.60 | 3.3 | 0.621 | - | - | 0.013 | 0.634 | |
| | Fenobucarb | 4.49 | 3.3 | 0.913 | - | - | 0.006 | 0.919 | |
| | Dimepiperate | ≥0.39 | ≥21.3 | 0.173 | 2.74 | 9 | 0.608 | 0.781 | |
| | Isazofos | 1.05 | 4.4 | 0.402 | - | - | 0.008 | 0.410 | |
| | Diazinon | 0.11 | 15.0 | 0.062 | 0.26 | 10 | 0.063 | 0.125 | |
| | Fenitrothion | - | - | - | 0.12 | 1 | 0.012 | 0.012 | |
| | Parathion | - | - | - | 0.35 | 1 | 0.034 | 0.034 | |
| | Chlorpyrifos-methyl | - | - | - | 0.21 | 1 | 0.013 | 0.013 | |
| Yesan | Metolcarb | 12.6 | 1.1 | 0.831 | - | - | 0.001 | 0.832 | |
| | Molinate | 5.00 | 1.6 | 0.580 | - | - | 0.001 | 0.581 | |
| | Fenobucarb | 7.75 | 1.6 | 0.841 | - | - | - | 0.841 | |
| | Dimepiperate | 1.36 | 7.7 | 0.681 | 0.27 | 10 | 0.053 | 0.734 | |
| | Isazofos | 4.61 | 2.1 | 0.789 | - | - | - | 0.789 | |
| | Diazinon | 0.01 | 5.6 | 0.001 | - | - | - | 0.001 | |
| | Fenitrothion | 0.70 | 8.6 | 0.434 | 0.41 | 9 | 0.074 | 0.508 | |
| | Parathion | 0.44 | 13.3 | 0.292 | 1.90 | 9 | 0.386 | 0.678 | |
| | Chlorpyrifos-methyl | - | - | - | 1.59 | 5 | 0.308 | 0.308 | |
| Sineom | Metolcarb | 0.01 | 11.8 | - | 1.55 | 7 | 0.295 | 0.295 | |
| | Molinate | 0.12 | 12.6 | 0.077 | 1.59 | 9 | 0.288 | 0.365 | |
| | Fenobucarb | 1.07 | 6.6 | 0.426 | 0.48 | 9 | 0.064 | 0.490 | |
| | Dimepiperate | - | - | - | 5.20 | 4 | 0.677 | 0.677 | |
| | Isazofos | 0.21 | 10.5 | 0.160 | 0.91 | 9 | 0.148 | 0.308 | |
| | Diazinon | - | - | - | 0.55 | 3 | 0.082 | 0.082 | |
| | Fenitrothion | - | - | - | 1.41 | 1 | 0.060 | 0.060 | |
| | Parathion | - | - | - | 5.33 | 1 | 0.326 | 0.326 | |
| | Chlorpyrifos-methyl | - | - | - | 0.81 | 1 | 0.029 | 0.029 | |

대류이동성 모형 예측 결과와의 비교 평가

Jury 등은 이동성 평가에 있어 화합물과 토양의 특성을 반영하는 모형을 대류, 확산에 의한 이동성, 휘발 및 잔류성 각각에 대하여 제시하였다²⁰⁾. 그 중 농약의 토양 중 이동성과 가장 관계가 깊은 대류 이동성 모형은 표준화된 이동거리와 water flux 조건에서의 대류이동시간의 비교로 화합물간 이

동성의 상대적 비교가 가능하다. Jury 등²¹⁾이 사용한 표준조건의 실험에서 사용된 토양-농약별 대류이동시간을 Table 5에 나타내고, Jury 등²¹⁾이 제안한 기준에 따라 이동성을 분류하였다.

대류이동성 모형에 의한 예측결과는 토양의 특성이 반영됨에 따라 대부분 농약의 용탈 가능성에 대한 토양별 순서가

토주실험 결과와 같은 경향으로 나타났다. 유기물 함량이 가장 적은 예산통의 경우가 가장 이동성이 커서 이동소요시간이 가장 적고, 유기물 함량이 다른 토양에 비하여 10배가 넘는 신암통의 이동성이 가장 작아서 이동소요시간이 큰 것으로 나타났다. 이동거리 10 cm, 하루당 물흐름 1 cm를 가정하는 표준조건에서의 이동소요시간은 metolcarb 6~15일, molinate 8~53일, fenobucarb 6~24일, isazofos 10~47일, diazinon 40~133일, fenitrothion 46~401일, dimepiperate 29~168일, parathion 84~401일 및 chlorpyrifos-methyl 139~1040일로 나타나 대류 이동성 모형 분류에 따르면 metolcarb는 most mobile, molinate와 fenobucarb, isazofos는 mobile^{a)}나 most mobile, dimepiperate는 moderately mobile^{a)}나 mobile, diazinon은 mobile, fenitrothion과 parathion은 slightly mobile 또는 mobile, chlorpyrifos-methyl은 immobile^{a)}나 slightly mobile 등급에 속하는 것으로 나

타났다.

실제 토주 용탈실험에 적용된 조건에 따른 이동소요시간은 Table 6으로 나타내었다. 실험에 사용된 전 농약의 이동소요시간은 표준조건을 적용하였을 때와 경향은 동일하였으나, 이동소요시간은 water flux의 증가에 따라 반비례의 관계를 나타내는 대류이동성 모형의 단순성에 따라 동일한 양상으로 줄어들었다. Metolcarb 등 9종 농약의 10 cm 토주용탈실험에 의한 이동소요시간과 대류이동성 모형에 의한 예측결과를 토양별로 비교하면, 중동통의 경우 metolcarb, molinate, fenobucarb, isazofos, diazinon, dimepiperate의 이동소요시간 예측치는 각각 5.8, 7.4, 8.0, 16, 35, 51일로 실측치 각각 4.6, 8.6, 6.7, 11, 34, 50일에 비하여 대체적으로 대류 이동성 모형에 의한 이동소요시간은 느리게 예측되었다.

강서통의 경우 metolcarb, molinate, fenobucarb, isazofos, diazinon, dimepiperate의 이동소요시간 실측치는 각각 7.0,

Table 5. Convection time(t_c) and mobility class of pesticides calculated from Koc, organic carbon content, bulk density, and water content in soils at standard conditions^{a)}

| Pesticide | Jungdong | | Gangseo | | Yesan | | Sineom | |
|---------------------|----------------|---------------------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|
| | t_c (day) | Class ^{b)} | t_c (day) | Class | t_c (day) | Class | t_c (day) | Class |
| Metolcarb | 7 | 5 | 9 | 5 | 6 | 5 | 45 | 3 |
| Molinate | 9 | 5 | 15 | 4 | 8 | 5 | 53 | 3 |
| Fenobucarb | 10 | 5 | 12 | 4 or 5 | 6 | 5 | 24 | 4 |
| Dimepiperate | 62 | 3 | 95 | 2 or 3 | 29 | 3 or 4 | 168 | 2 |
| Isazofos | 20 | 4 | 20 | 4 | 10 | 5 | 47 | 3 |
| Diazinon | 43 | 3 | 62 | 3 | 40 | 3 | 133 | 2 or 3 |
| Fenitrothion | 106 | 2 or 3 | 130 | 2 or 3 | 46 | 3 | 401 | 1 or 2 |
| Parathion | 140 | 2 or 3 | 215 | 2 | 84 | 2 or 3 | 401 | 1 or 2 |
| Chlorpyrifos-methyl | 209 | 2 | 425 | 1 or 2 | 139 | 2 or 3 | 1040 | 1 |

^{a)} Standard conditions: moving distance 10 cm, water flux 1 cm/day.

^{b)} Classification : 1 (immobile), 2 (slightly mobile), 3 (moderately mobile), 4 (mobile), 5 (most mobile).

Table 6. Comparison of convection times (day) of nine pesticides measured and predicted by the convective mobility test model at same conditions used in soil column test

| Pesticide | Jungdong | | Gangseo | | Yesan | | Sineom | |
|---------------------|---------------------|--------------------------|---------|------------|-------|------------|--------|------------|
| | Meas. ^{a)} | $P_{(CM)}$ ^{b)} | Meas. | $P_{(CM)}$ | Meas. | $P_{(CM)}$ | Meas. | $P_{(CM)}$ |
| Metolcarb | 4.6 | 5.8 | 7.0 | 7.2 | 4.3 | 4.8 | 54 | 38 |
| Molinate | 8.6 | 7.4 | 11 | 13 | 6.3 | 6.3 | 58 | 44 |
| Fenobucarb | 6.7 | 8.0 | 11 | 10 | 6.3 | 4.9 | 30 | 20 |
| Dimepiperate | 50 | 51 | ≥71 | 78 | 30 | 24 | | 140 |
| Isazofos | 11 | 16 | 15 | 17 | 8.2 | 8.5 | 48 | 39 |
| Diazinon | 34 | 35 | 50 | 51 | 22 | 33 | | 111 |
| Fenitrothion | | 88 | | 107 | 34 | 38 | | 334 |
| Parathion | | 116 | | 176 | 52 | 70 | | 334 |
| Chlorpyrifos-methyl | | 172 | | 349 | | 115 | | 866 |

^{a)} Convection time measured in soil column test.

^{b)} Convection time predicted by the convective mobility test model.

11, 11, 15, 50, 71(또는 71일 이상)일이었고 예측치는 각각 7.2, 13, 10, 17, 51, 78일로 나타나 대부분의 농약의 이동속도가 잘 예측되었다.

예산통의 경우 metolcarb, molinate, fenobucarb, isazofos, diazinon, dimepiperate, fenitrothion, parathion의 이동소요시간 실측치는 각각 4.3, 6.3, 6.3, 8.2, 22, 30, 34, 52일이었고 예측치는 각각 4.8, 6.3, 4.9, 8.5, 33, 24, 38, 70일로 나타났다.

신엄통의 경우 metolcarb, molinate, fenobucarb, isazofos의 이동소요시간 실측치는 각각 54, 58, 30, 48일이었고 예측치는 각각 38, 44, 20, 39일로 나타나 실측치에 비하여 빠르게 이동하는 것으로 예측되어 정확도가 다른 토양에 비하여 낮은 편이었다. 그 이유를 살펴보면 metolcarb와 molinate의 누적 용탈율이 매우 낮은 수준이어서 실측치의 부정확성 때문이라고 생각할 수도 있을 것이다.

이동소요시간 예측 결과와 실측치와 비교할 때 대류이동성 모형은 이동속도에 대한 간이예측 수단으로는 적절하다고 판단된다. 그러나 대류이동성 모형은 이동거리 및 경과 시간에 따른 화합물의 농도변화에 대한 예측 수단은 제공하지 못하고 있어 농도변화를 예측할 수 있는 간편 모형이 필요할 것으로 생각된다.

요 약

농약별 수직이동 양상을 파악하고, 흡착계수와 토양관련 매개변수를 이용하여 대류이동성 모형(Convective mobility test model)으로 예측한 용탈 속도와 비교 평가하기 위하여 강서통(논), 중동통(밭), 예산통(산림토양) 및 신엄통(화산회토)을 사용하여 카바메이트계 농약 metolcarb, molinate, fenobucarb 및 dimepiperate와 유기인계 농약 isazofos, diazinon, fenitrothion, parathion 및 chlorpyrifos-methyl의 토주용탈실험을 수행하였다. 각 농약을 50 µg/cm² 수준으로 토주 상단에 처리하였을 때 토심 10 cm 이동 후 용탈되는 농약별 최대용탈(peak) 농도는 화산회토를 제외한 3종 토양의 경우 metolcarb 6.5~12.6 mg/L, molinate 2.6~5.0 mg/L, fenobucarb 4.5~7.8 mg/L, dimepiperate 0.39~1.36 mg/L isazofos 1.1~4.6 mg/L, diazinon 0.01~0.14 mg/L, fenitrothion 0.01 mg/L 미만~0.70 mg/L 및 parathion 0.01 mg/L 미만~0.44 mg/L 수준이었고 chlorpyrifos-methyl은 네 토양 모두에서 용탈되지 않았다. Peak 농도 출현까지 소요된 용탈수량은 metolcarb 1.1~2.1 pore volume(PV), molinate 1.6~3.3 PV, fenobucarb 1.6~3.3 PV, isazofos 2.1~4.4 PV, diazinon 6~15 PV 및 dimepiperate 8~21 PV 수준이었다. 대류이동성 모형에 의한 예측결과는 대부분의 토양-농약 조합에서 토주용탈 양상과 일치하였고 표준조건(water flux 1 cm/일)에서 예측된 이동소요시간에 따라 metolcarb는 most mobile, molinate

와 fenobucarb, isazofos는 mobile내지 most mobile, dimepiperate는 moderately mobile이나 mobile, diazinon은 mobile, fenitrothion과 parathion은 slightly mobile 또는 mobile, chlorpyrifos-methyl은 immobile이나 slightly mobile 등급에 속하는 것으로 나타났다.

참고문헌

- Jury, W. A., Focht, D. D., and Farmer, W. J. (1987) Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation. *J. Environ. Qual.* 16, 422-428.
- Koerdel, W., Herrchen, M., and Klein, W. (1991) Experimental assessment of pesticide leaching using undisturbed lysimeters. *Pestic. Sci.* 31, 337-348.
- Barry, D. A. and Sposito, G. (1988) Application of the convection-dispersion model to solute transport in finite soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 3-9.
- Boesten, J. J. T. I. and van der Linden, A. M. A. (1991) Modeling the influence of sorption and transformation on pesticide leaching and persistence. *J. Environ. Qual.* 20, 425-435.
- Roth, K. and Jury, W. A. (1993) Modeling the transport of solutes to groundwater using transfer functions. *J. Environ. Qual.* 22, 487-493.
- Bergstroem, L. (1996) Model predictions and field measurements of chlorsulfuron leaching under non-steady-state flow conditions. *Pestic. Sci.* 48, 37-45.
- Kim, K. and Kim, Y. H. (1990) Adsorption of butachlor on soils. *Korean J. Environ. Agric.* 9(2), 105-111.
- Kim, H. K., Park, I. J., Shim, J. H., and Shu, Y. T. (1996) Soil adsorption of herbicide quizalofop-ethyl. *Korean J. Environ. Agric.* 15(4), 442-447.
- Lee, S. J., Kim, B. H., and Kim, J. E. (1998) Characteristics of adsorption-desorption of herbicide paraquat in soils. *Korean J. Pestic. Sci.* 2(1), 70-78.
- Hwang, I. T., Koo, S. J., Hong, K. S., and Cho, K. Y. (1990) Evaluation of vertical migration of herbicide in soil. *Korean J. Weed. Sci.* 10(1), 30-36.
- Hyun, H. N., Oh, S. S., and Yoo, S. H. (1995) Adsorption and movement of alachlor and chlorothalonil in the representative soil of Cheju island. *Korean J. Environ. Agric.* 14(2), 135-143.
- Lee, J. K. and Oh, K. S. (1993) Leaching behaviour of the residues of carbofuran, bentazon and TCAB

- in soil. *Korean J. Environ. Agric.* 12(1), 9-17.
13. Lee, J. K., Fuehr, F., and Kyung, K. S. (1994) Behaviour of carbofuran in rice plant-grown lysimeter throughout four growing seasons. *Chemosphere* 29, 747-758.
14. Lee, J. K., Fuehr, F., and Kyung, K. S. (1996) Fate of the herbicide bentazone in rice plant-grown lysimeters over four consecutive cultivation years. *J. Environ. Sci. Health* B31, 179-201.
15. Kyung, K. S., Suh, Y. T., and Lee, J. K. (1997) Behaviour of the herbicide quinclorac in rice plant-grown lysimeter. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 68, 187-198.
16. Moon, Y. H., Kim, Y. T., Kim, Y. S., and Han, S. K. (1993) Simulation and measurement of degradation and movement of insecticide ethoprophos in soil. *Korean J. Environ. Agric.* 12(3), 209-218.
17. Kim, J. H. (1996) Leaching of trifluralin in the commerce clay loam soil. *Korean J. Environ. Agric.* 15(4), 464-471.
18. Kim, C. S., Park, K. H., Kim, J. B., and Choi, J. H. (2002) Leaching and mobility prediction of butachlor, ethoprophos, iprobenfos, isoprothiolane and procymidone in soils. *Korean J. Pestic. Sci.* 6(4), 300-308.
19. Jury, W. A., W. F. Spencer, and W. J. Farmer (1983) Behavior assessment model for trace organics in soil: I. Model description. *J. Environ. Qual.* 12, 558-564.
20. Jury, W. A., W. J. Farmer, and W. F. Spencer (1984) Behavior assessment model for trace organics in soil: II. Chemical classification and parameter sensitivity. *J. Environ. Qual.* 13, 567-572.
21. Jury, W. A., W. F. Spencer, and W. J. Farmer (1984) Behavior assessment model for trace organics in soil: III. Application of screening model. *J. Environ. Qual.* 13, 573-579.
22. Jury, W. A., W. F. Spencer, and W. J. Farmer (1984) Behavior assessment model for trace organics in soil: IV. Review of experimental evidence. *J. Environ. Qual.* 13, 580-586.
23. Page, A. L. (1982) Method of soil analysis. Part 2 - Chemical and microbiological properties. 2nd ed. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin.
24. Klute, A. (1986) Method of soil analysis. Part 1 - Physical and mineralogical methods. 2nd ed. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin.
25. Tomlin, C.(ed.) (1997) The pesticide manual (11th ed.). British Crop Protection Council. UK.
26. Kim, C. S., Lee, J. K., and Choi, J. H. (1996) Mobility of pesticides in soils affected by adsorption characteristics Res. Report of NIAST (Dept of Crop Protect.) 992-1016.
27. Sanchez-Martin, M. J., T. Crisanto, L. F. Lorenzo, M. Arrienz, and M. Sanchez-Camazano (1995) Influence of leaching rates on ¹⁴C-metolachlor mobility. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 54, 562-569.