

ORIGINAL ARTICLE

제주도 토양 중 이온계 농약의 흡착 및 용탈 특성

전시범 · 현익현¹⁾ · 감상규^{2)*}

제주대학교 생명과학기술혁신센터, ¹⁾제주특별자치도 보건환경연구원, ²⁾제주대학교 환경공학과

Adsorption and Leaching Characteristics of Ionic Pesticides in the Soils of Jeju Island, Korea

Si-Bum Chun, Ik-Hyun Hyun¹⁾, Sang-Kyu Kam^{2)*}

Jeju National University Biotechnology Regional Innovation Center, Jeju 63243, Korea

¹⁾Research Institute of Health & Environment, Jeju Special-Governing Province, Jeju 63142, Korea

²⁾Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea

Abstract

The adsorption and leaching characteristics of five ionic pesticides including four acidic pesticides (2,4-D, dicamba, MCPA, and MCPP) and one amphoteric pesticide (imazaquin) in agricultural soils were investigated. Soils around spring waters that were heavily affected by pesticide run-off and soils around wells considering the regional characteristics in Jeju Island were collected at 24 stations. The Freundlich constant, K_F value, which is a measure of the adsorption capacity, decreased in the order of 2,4-D > MCPA > MCPP > dicamba > imazaquin. The adsorption capacity of these ionic pesticides decreased with increasing pH owing to the effects of ionization of pesticides and different ionizable functional groups of soils. The leaching of ionic pesticides in the soil column showed a reverse relationship with their adsorption in soils, namely, the ionic pesticides were leached more quickly for the pesticides with lower adsorption capacity. The groundwater contamination potential of the ionic pesticides was evaluated in the order of imazaquin > MCPA > MCPP > dicamba > 2,4-D according to the groundwater ubiquity score based on soil Koc and the half-life of the pesticide.

Key words : Adsorption, Leaching, Ionic pesticides, Soils of Jeju Island, Freundlich constant (K_F), Groundwater ubiquity score

1. 서론

농산물 증대를 위해 농경지 등에 살포되는 농약은 살포형태에 따라 차이는 있지만 작물체에 부착되는 양은 적고 대부분 토양에 유입된다(Leonard, 1990). 토양 중에 농약이 유입되면 농약은 토양 고상 중에 흡착되는데, 이는 농약의 휘발성, 생물이용률 및 용탈에 크게 영향을

미치며, 흡착 및 용탈은 토양의 물리화학적 성질(토양 pH, 유기물 함량, 양이온교환용량(CEC), 토성) 및 농약의 성질 등의 요인에 의해 크게 달라진다(Kah and Brown, 2006; Chun et al., 2018).

제주도 토양은 크게 흑색 화산회토, 농암갈색 화산회토, 암갈색 비화산회토 및 갈색토 등 토양색에 의해 4개의 토양군으로 구분되며, 63개 토양통이 분포하고 있는

Received 18 June, 2019; Revised 12 July, 2019;

Accepted 24 July, 2019

*Corresponding author: Sang-Kyu Kam, Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea

Phone : +82-64-754-3444

E-mail : sakyukam@jejunu.ac.kr

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

등(Chun et al., 2018) 육상에 비해서 매우 다양한 물리 화학적 특성을 갖고 있어 제주도 토양에서 농약의 거동은 크게 다를 것이다. 또한 제주도 토양은 표토층이 얇고 투수성이 매우 양호한 지질학적 특성을 갖고 있어 토양으로 유입된 오염물질은 용탈되어 지하수까지 이동할 가능성이 매우 높다(Hyun et al., 2007). 농약의 지하수 오염 잠재성을 평가하는 기준으로 여러 가지 방법이 사용되고 있으나 Gustafson (1989)이 제시한 Groundwater Ubiquity Score (GUS)식이 광범위하게 적용되고 있다.

토양 중의 농약의 거동(흡착, 용탈) 등에 많은 연구가 수행되었지만 이들 연구는 주로 비이온성 농약에 관한 연구이고 이들 농약의 흡착은 소수성 결합에 의해 일어나며 따라서 토양 유기물 함량이 이들 농약의 흡착에 가장 중요한 요인으로 작용한다고 보고하였다(Harper, 1994; Wauchope et al., 2002). 즉, 비이온성 농약은 대부분 강한 소수성으로 인해 토양입자 특히 유기물에 강하게 흡착되어 거의 이동하지 않는다. 그러나 이온계 농약에 대해서는 최근에 연구가 수행되고 있고 이들 농약은 토양 중에 비이온성 농약과 다른 거동을 보이고 있으며, 지하수 및 지표수에 자주 검출되는 것으로 보고되고 있다. 이온계 농약은 유럽연합(EU)에 의해 현재 사용되고 있는 농약 중 재등록을 위해 검토되고 있는 농약의 25%로 추정되고 있으며, 농약사용등록을 위해 제출된 농약 중 이온계 농약이 상당히 증가하고 있는 실정이다(EU, 2002). 특히 이온계 제초제가 토양에 살포되고 있는 제초제의 대부분을 차지하고 있으며(Harper, 1994), 이들 농약은 전세계적으로 지하수 및 지표수 중에 자주 검출되고 있다. 프랑스의 지하수 및 지표수에 검출된 15개 농약 중 8개가 이온계 농약이며(IFEN, 2002), 헝가리의 지표수와 먹는물에서 검출된 농약의 1/2을 차지하고 있으며(Environment Agency, 2003), 1998-2003년 영국 지표수에서 자주 0.1 ppb를 초과하는 9개의 농약 중 6개가 이온계 농약이며, 2003년도에 영국 지하수에서 역치농도를 초과하는 10개 농약 중 7개가 이온계 농약(Gyórfi et al., 1988)으로 보고되고 있다.

이온계 농약은 paraquat와 diquat와 같이 자체적으로 이온을 띠고 있어 토양환경의 pH에 거의 영향을 받지 않은 것도 있지만 대부분의 이온계 농약은 약산 또는 양성의 기능을 가지고 있어 토양환경의 pH에 따라 부분적으로 이온화되고 이것이 토양과의 반응성에 크게 영향을

미치므로 비이온성 농약의 토양과의 소수성 결합 외에 많은 다른 부가적인 메카니즘이 제시되고 있다(Kah and Brown, 2006). 따라서 이온계 농약의 토양 중의 거동을 파악하기 위해서는 이들 농약의 자체적인 성질과 함께 비이온성 농약의 토양 흡착에 거의 영향을 미치지 않지만 이온계 농약의 흡착에 중요할 것으로 사료되는 토양 인자인 pH 등의 영향을 파악하는 것도 필요하다. 또한 이들 농약은 이온화에 의해 친수성이 증가하여 물에 대한 용해도가 크므로 토양 중에 이동이 용이하여 하부로 용탈되어 지하수 중에 검출될 가능성이 클 것으로 사료된다.

저자들은 전보(Chun et al., 2018)에서 제주도 토양 중 비이온계 농약(diazinon, fenitrothion, alachlor 및 metalaxyl)의 흡착 및 용탈 특성을 검토하였고, 본 연구에서는 농경지 등에 많이 살포되고 있는 약산성 농약인 2,4-D, dicamba, MCPA, mecoprop (MCP) 및 양성 농약인 imazaquin 등 5개 이온계 농약에 대해 흡착 및 용탈 특성을 검토하였고, 또한 토양 중 농약의 용탈로 초래되는 지하수 오염가능성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 토양시료 및 농약

본 연구에 사용한 토양시료는 농약의 유출에 대해 영향이 크게 나타나는 용천수가 위치하고 있는 주변 농경지 14개 지점과 주변에 지하수 관정이 있는 농경지 10개 지점 등 24개 지점에서 채취한 시료를 사용하였으며, 토양시료의 채취지점과 이들 시료의 물리화학적 특성은 전보(Chun et al., 2018)에 자세히 기술되어 있으며, 이 중 농약의 흡착에 관련되는 pH(H₂O), 유기물 함량, CEC 및 토성을 Table 1에 나타내었다.

본 시험에 사용된 이온계 농약은 현재 감귤원 등의 농경지에 많이 살포되고 있는 약산성 음이온 농약인 2,4-D, dicamba, MCPA, mecoprop (MCP) 등 4종과 양성 농약인 imazaquin 등 5종을 공시농약으로 선정하였으며 이들 농약은 Supelco사(USA)에서 생산된 99.5%의 농약을 구입하여 사용하였다. 이들 농약의 성질을 Table 2에 제시하였다. 이들 각 농약 일정량을 취하여 잔류농약 분석용 acetone에 녹여 1000 µg/mL 되도록 stock solution을 제조하였다. 흡착시험에 사용된 용액의 농도는

Table 1. Physicochemical properties of the soils used in this study (Chun et al., 2018)

Soil no.	pH(H ₂ O)	Organic matter (%)	CEC (meq/100 g)	Soil texture
1	5.03	6.7	29.7	Loam
2	4.69	7.4	26.1	Clay loam
3	5.15	7.5	21.9	Light clay
4	5.49	3.8	19.6	Loam
5	6.70	4.6	16.1	Clay loam
6	5.29	4.3	30.3	Light clay
7	8.30	4.2	13.8	Sandy clay loam
8	8.07	3.0	17.6	Clay loam
9	6.87	2.5	16.7	Silty loam
10	6.11	10.7	31.7	Light clay
11	6.56	3.6	16.1	Sandy loam
12	4.92	0.9	12.7	Sandy loam
13	8.22	4.0	13.3	Clay loam
14	5.00	3.1	16	Clay loam
15	5.72	2.7	15.7	Sandy loam
16	6.82	1.2	16.1	Clay loam
17	5.47	1.4	25	Sandy clay loam
18	7.97	1.2	21.2	Light clay
19	8.02	0.9	14.8	Clay loam
20	4.93	4.1	18.2	Sandy clay loam
21	5.15	11.7	25.4	Sandy clay
22	6.33	10.3	26.2	Clay loam
23	4.64	7.5	23.6	Sandy clay loam
24	4.76	13.1	31.5	Silty clay

Table 2. Properties of ionic pesticides used in this study (IUPAC, 2019)

Pesticide	Molecular weight	Water solubility (mg/L, 20°C)	pKa	Vapor pressure (mPa, 25°C)	Soil half-life (day)
2,4-D	221.04	23,180	2.97	0.0187	4.4
Dicamba	221.04	250,000	-	1.67	4.0
MCPA	200.62	29,390	3.73	0.4	24
MCPP	214.65	250,000	3.11	1.6	8.2
Imazaquin	311.33	102,000	3.8	7.0 × 10 ⁻¹⁰	60

농약의 물에 대한 용해도를 고려하여 0.5 ~ 10 µg/mL의 범위에서 단계적으로 5개 농도가 되도록 1000 mL 용량 플라스크에 stock solution의 일정량을 취하여 놓고, 용액의 전해질 농도를 일정하게 유지시키기 위하여 1 M

CaCl₂ 10 mL를 가하여 0.01 M이 되게 하였다.

2.2. 실험 방법

토양 중 상기 5종의 농약 흡착실험은 표준 batch equilibrium technique에 의해 수행하였다. 채취한 토양

Table 3. Physical properties of the soil column (5 cm × 20 cm) for leaching experiment (Chun et al., 2018)

Soil no.	Added amount (g)	Bulk density (g/cm ³)	Particle density (g/cm ³)	Pore volume (PV, mL)	Porosity (%)
3	376	0.9	2.06	221	56.3
16	413	1.0	2.07	203	51.6
24	313	0.7	2.01	256	65.2

2 g과 위에서 조제한 농약 시험용액 20 mL을 40 mL borosilicate glass vial에 취하고 screw cap으로 막은 후, 20℃로 유지한 항온수조에서 0.5~36시간 동안 일정 시간 간격으로 변화시키면서 수평진폭 180 rpm으로 진탕시키고, 4000 rpm으로 60분간 원심분리한 후 상정액 10 mL을 2.7 μm 유리섬유여지 및 0.45 μm 멤브레인 필터로 감압여과하였다. 이를 conditioning한 47 mm C₁₈ SPEC 디스크에 흘려주어 흡착시킨 후 ethyl acetate : methylene chloride = 1:1 혼합액 5 mL와 5 mL methylene chloride를 이용하여 유출시키고 무수 황산 나트륨(5-7 g)을 이용하여 수분을 제거하고 30℃에서 N₂ 가스로 purging 하여 용매를 완전히 날려 보내고 MeOH 1 mL를 넣어 녹인 후 2 mL vial에 넣어 LC/MS/MS (Thermo Fisher Scientific Inc. USA)로 분석하였다.

토양 pH에 따른 이온계 농약의 흡착특성을 파악하기 위하여 유기물 농도가 매우 높은 토양(24), 중간 농도의 토양(3) 및 낮은 토양(16) 등 3가지의 토양에 대해 0.1 N NaOH과 0.1 N HCl을 가하여 pH 4 ~ 9로 단계적으로 조제한 이온계 농약 10 μg/mL 20 mL와 토양 2 g을 40 mL borosilicate glass vial에 가하고 상기의 농약 흡착 특성실험과 따라 수행하였다. 흡착량 계산은 상정액 중 잔류량 외에는 흡착된 것으로 간주하여 계산하였으며, 토양을 가하지 않은 공시험에 대해서도 시료에 동일한 방법으로 시험하여 검량선으로 사용하였다.

토양 중 농약의 용탈특성은 전보와 동일하게 유기물 농도가 매우 높은 토양(24), 매우 낮은 토양(16) 및 중간 정도(3)의 3종류의 토양을 선정하여 PTFE 재질 stopcock가 부착된 내경 5 cm, 길이 30 cm인 glass column에서 20 cm (392.5 cm²) 까지 충전하여 수행하였으며, 칼럼내 충전된 각 토양의 물리화학적 성질은 Table 3과 같다.

각 토양칼럼을 증류수로 포화시킨 후 1000 μg/mL 4

mL를 각각 토주 표면에 끌고루 spiking 하고, 용탈액은 0.01 M CaCl₂ 용액을 사용하여 20일 동안 수행하였다. 유출속도는 3번 토양의 경우 10.6± 4.8 mL/hr, 16번 토양의 경우 13.4± 5.1 mL/hr, 24번 토양의 경우 5.0± 0.8 mL/hr 이며, 용탈수는 50 mL 액량계를 사용하여 20-40 mL 단위로 수집하여 흡착시험에서와 동일한 방법으로 농약의 용탈정도를 측정하였다.

농경지에 살포된 농약은 용탈되어 지하수로의 오염잠재성을 초래할 수 있고, 이를 평가하는 방법으로 여러 가지 방법이 제안되고 있으나 본 연구에서는 가장 광범위하게 적용하고 있는 Gustafson (1989)이 제시한 농약의 유기물에 대한 흡착상수 값과 반감기를 고려한 Groundwater Ubiquity Score (GUS)를 이용하여 평가하였으며, 이는 식 (1)과 같이 표현된다.

$$GUS = \log_{10} T_{1/2} \times (4 - \log_{10} Koc) \quad (1)$$

여기서 log₁₀ T_{1/2}은 농약의 반감기(일), Koc는 농약의 흡착상수를 토양의 유기탄소 함량으로 나눈 값이다.

전처리 후 용액 중의 이온성 농약은 LC/MS/MS (Thermo Fisher Scientific Inc. USA)로 분석하였으며, 분석조건은 Table 4 및 Table 5와 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양 중 이온계 농약의 흡착 특성

3.1.1. 흡착평형 도달시간

토양 중 이온계 농약의 흡착평형에는 여러 가지 요인의 토양의 물리화학적 성질이 관여하지만 비이온계 농약과 마찬가지로 유기물 함량이 가장 중요한 인자로 알려져 있어(Kah and Brown, 2006) 토양 중 유기물 농도가 가장 낮은 토양(16), 가장 높은 토양(24) 및 토양을 사용하지 않은 대조군을 사용하여 0.01 M CaCl₂를 함유하는

Table 4. Analytical conditions of ionic pesticides (2,4-D, dicamba, MCPA, MCPP, and imazaquin) by LC/MS/MS

Instrument	HPLC : Surveyor Plus HPLC System					
	MS/MS : TSQ Quantum triple quadrupole system					
Ionization	Negative ion electrospray					
Acquisition	SRM mode					
Column	100 × 2.1 mm 5 μm Hypersil GOLD column					
Mobile phase	A : water (0.1% formic acid)					
	B : methanol					
Gradient	Time (min)	0	1.0	20.0	29.0	34.0
	Solvent B (%)	2	2	100	100	2 2
Column temperature	30 °C					
Injection volume	2 uL					
Flow rate	0.2 mL/min					
Run time	34 min					

Table 5. The conditions of LC/MS/MS for the analysis of ionic pesticides (2,4-D, dicamba, MCPA, MCPP, and imazaquin) by SRM

Pesticide	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision Energy (eV)	T Lens
2,4-D	218.86	160.94	15	34
Dicamba	218.80	174.80	10	21
MCPA	198.84	141.04	17	40
MCPP	212.92	141.02	17	34
Imazaquin	313.90	251.63	22	78

상기 농약(atrazine, 2,4-D, dicamba, MCPA, MCPP 및 imazaquin) 10 μg/mL 20 mL를 40 mL borosilicate vial에 취하고 30분부터 36시간까지 변화시키면서 20 °C의 항온수조에서 진탕시켜 상징액 중의 각 농약의 농도를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 보여지는 바와 같이 상기 토양에 적용한 농약에 대해서 24시간은 흡착평형에 도달하기에 충분한 시간임을 알 수 있었다. 농약 및 토양의 종류에 따라 약간의 차이는 있지만 대체적으로 18시간 이내에 평형에 도달하였으며, 그 후 18시간 동안 흡착평형농도에는 변화가 없었다. 공시험액은 비이온성 농약에서와 마찬가지로 유리용기에 흡착 또는 휘발성에 의한 농약의 손실이 없었다. 따라서 24시간 흡착평형 후 농약의 농도변화는 흡착된 것으로 계산하였다. 따라서 24시간 흡착평형 후 농약의 농도변화는 흡착된 것으로 계산하였으며, 이는 제

주도 토양에서 유기인계 농약의 흡착에서 24시간을 적용하여 검토한 결과와 동일하였다(Kam et al., 1999; Kim and Kam, 2000).

3.1.2. 이온계 농약의 흡착특성

본 연구에서 채취한 24개 토양 중 이온계 농약의 흡착 특성을 검토하기 위하여 각 토양시료 2.0 g을 농약의 물에 대한 용해도를 고려하여 0.5, 1, 2, 5, 10 μg/mL의 농도를 함유하는 0.01 M CaCl₂ 20 mL에 가하여 2.2의 농약의 흡착실험 방법에 따라 수행하였다. 흡착평형 후 그 결과를 전보와 동일하게 농약 흡착 연구에 광범위하게 적용되고 있는 Freundlich 흡착등온식에 적용하였으며, 이는 식 (2)와 같이 표현된다.

$$\log(x/m) = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

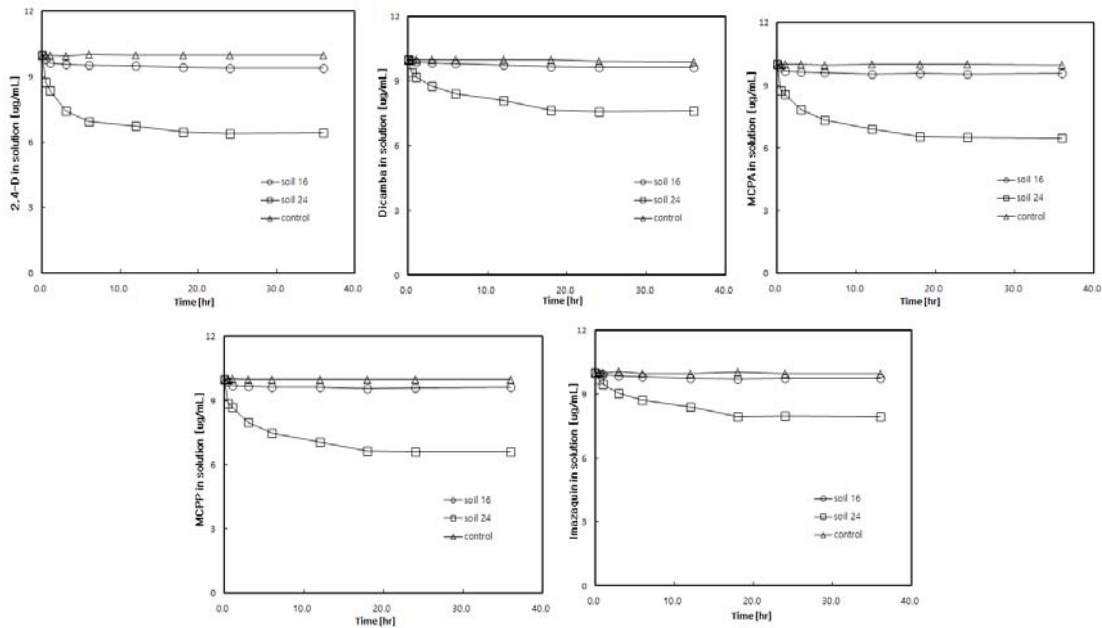


Fig. 1. The adsorption kinetics of ionic pesticides (2,4-D, dicamba, MCPA, MCPP, and imazaquin) in the soils.

여기서 x/m 는 단위 토양 무게당 흡착된 농약의 양($\mu\text{g/g}$), C_e 는 흡착평형 후 용액 중의 농약의 농도($\mu\text{g/mL}$), K_F 와 $1/n$ 는 Freundlich 상수이다. K_F 는 각 토양에 대한 농약의 상대적 흡착용량을 나타내는 지표이고, $1/n$ 는 용액 중 평형농도와 흡착량 사이의 상대적 직선성 정도를 나타내는 흡착강도의 지표이다. x/m 는 식 (3)에 의해 구할 수 있다.

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (3)$$

여기서 C_0 는 초기 농약의 농도, V 는 용액의 부피 (mL), M 는 토양의 양(g)이다.

상기 5개 농약에 대한 Freundlich 흡착등온식 중 유기물 농도가 매우 높은 토양(24), 중간 농도의 토양(3), 낮은 농도의 토양(8) 및 매우 낮은 농도의 토양(16)에 대한 결과를 Fig. 2에 나타내었고, 5종의 농약에 대해 Freundlich 흡착등온식으로부터 구한 흡착 파라미터 및 결정계수를 Table 6에 나타내었다.

Fig. 2 및 Table 6에서 보여지는 바와 같이 결정계수

(r^2)는 0.93 이상으로 이는 모든 흡착 데이터가 Freundlich 흡착등온식에 잘 부합된다는 것을 보여주고 있다(Kam et al., 1999; Chun et al., 2018).

토양에 따른 K_F 는 2,4-D의 경우 0.61~9.09, dicamba의 경우 0.21~5.48, MCPA의 경우 0.53~8.90, MCPP의 경우 0.37~8.08, imazaquin의 경우 0.28~4.71으로 농약의 종류사이에서는 2,4-D > MCPA > MCPP > dicamba > imazaquin의 순으로 흡착능을 보였으며, 이들 농약 중 가장 높은 흡착능을 보이는 2,4-D의 K_F 는 전보의 비이온계 농약 중 가장 낮은 흡착능을 보이는 metalaxyl의 K_F 1.7~10.3 (Chun et al., 2018)보다 낮은 값을 보여 이온계 농약은 비이온계 농약보다 쉽게 용탈됨을 알 수 있었다. 토양에 따라서는 다소 차이는 있지만 대체적으로 soil 24 > soil 21 > soil 23 > soil 22 > soil 10 > soil 3 > soil 1 > soil 6 > soil 20 > soil 2 > soil 17 > soil 4 > soil 5 > soil 18 > soil 14 > soil 11 > soil 15 > soil 8 > soil 9 > soil 12 > soil 16 > soil 13 > soil 19, soil 7의 순서를 보였다. 토양에 따른 농약의 흡착능은 농약의 흡착에 중요한 역할을 하는 유기물 농도 외에 토양의 pH에 따른 농약의 이온성, 토양 중 함유되어 있는

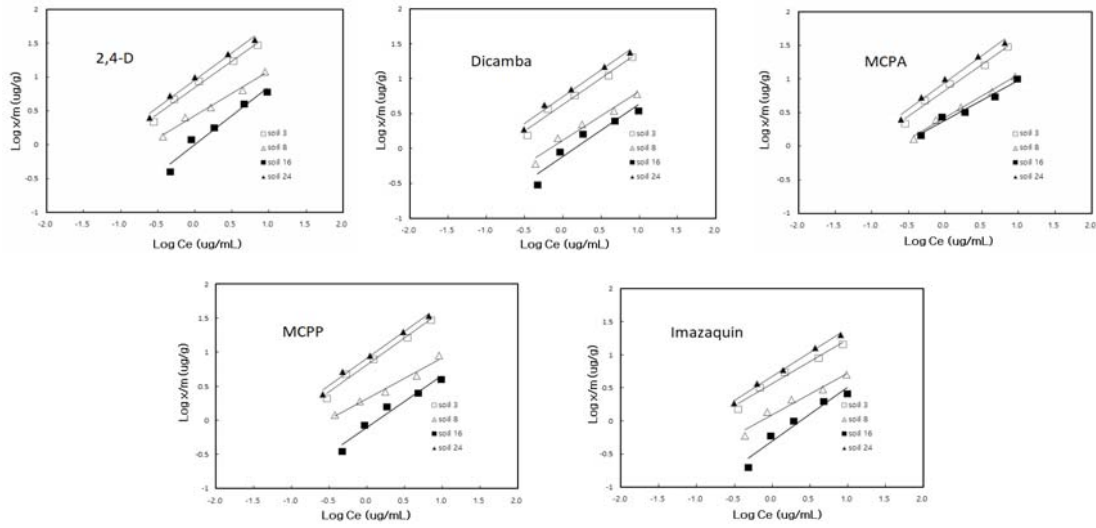


Fig. 2. Freundlich adsorption isotherms of ionic pesticides (2,4-D, dicamba, MCPA, MCPP, and imazaquin) for soils 3, 8, 16, and 24.

양이온을 띠는 광물의 조성, 화학적 조성의 복합적인 작용에 기인하는 것으로 사료된다(Kah and Brown, 2006). 농약에 따른 흡착능은 물에 대한 용해도, 토양 pH에 대한 농약의 이온성이 크게 영향을 미치는 것으로 사료된다(Barriuso and Calvet, 1992).

흡착강도를 나타내는 $1/n$ 값은 2,4-D의 경우 0.57~0.99, dicamba의 경우 0.67~0.78, MCPA의 경우 0.59~0.98, MCPP의 경우 0.56~0.81, imazaquin의 경우 0.63~0.85 으로 대부분의 경우 0.5~0.9 범위의 L형 흡착을 보였는데, 이는 가장 일반적인 흡착형태로 초기 단계에서는 토양이 농약에 대한 친화성을 가지고 있는 것을 나타내며(Weber and Peter, 1982), 흡착이 진행될수록 흡착면적이 감소하여 흡착이 점점 어렵게 되는 것을 의미한다(Giles et al., 1960).

토양 pH에 따른 이온계 농약의 흡착특성을 파악하기 위하여 유기물 농도가 매우 높은 토양(24), 중간 농도의 토양(3) 및 매우 낮은 토양(16) 등 3가지의 토양에 대해 0.1 N NaOH과 0.1 N HCl을 가하여 pH 4~9로 단계적으로 조제한 이온계 농약 10 ng/mL 20 mL와 토양 2 g을 40 mL borosilicate glass vial에 가하고 상기의 농약 흡착특성실험과 따라 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

그림에서 보여지는 바와 같이 모든 이온계 농약은 pH가 증가함에 따라 토양의 농약 흡착량이 감소하는 경향을 보이는데, 이러한 결과는 토양 중 산성농약(2,4-D, dicamba 및 MCPA)의 흡착능은 토양 pH와 역의 관계를 보인다는 보고(Barriuso and Calvet, 1992; Carrizosa et al., 2001; Thorstensen et al., 2001) 및 토양 pH 3~8의 범위에서 imazaquin을 포함한 양성 농약은 다른 이온화할 수 있는 기능기의 이온화에 따른 영향으로 토양 pH가 감소함에 따라 흡착능이 증가하였다는 보고(Stougaard et al., 1990) 및 자연적인 토양 pH 값인 4.2~8.3의 범위를 가지고 있는 22개의 토양 및 6개의 퇴적물 시료에서 imazaquin의 흡착능은 유기탄소와 양의 상관성을 토양 pH와는 음의 상관성을 보였다는 보고(Loux et al., 1989)와 일치하고 있다. 이는 Table 2의 pKa가 매우 낮아 본 연구의 pH 범위에서 pH 증가에 따라 농약의 음이온성이 증가하고 토양 또한 농약의 흡착에 중요한 역할을 하는 휴믹질의 카르복실기, 페놀성 및 알코올성 OH의 음이온성이 증가하여 정전기적 반발력에 의한 것으로 사료된다.

3.2. 토양 중 이온계 농약의 용탈특성

토양 중 이온계 농약의 용탈특성은 일반적으로 농약의 흡착에 크게 기여하는 유기물 농도를 기준으로 유기물

Table 6. Freundlich parameters for the adsorption of atrazine, simazine, 2,4-D, dicamba, MCPA, and MCPP in the soils

Soil No	2,4-D			Dicamba			MCPA			MCPP			Imazaquin		
	K _F	1/n	r ²	K _F	1/n	r ²	K _F	1/n	r ²	K _F	1/n	r ²	K _F	1/n	r ²
1	6.72	0.77	0.99	4.17	0.77	0.97	6.56	0.77	0.98	6.31	0.77	0.98	3.61	0.67	0.97
2	4.68	0.72	0.99	3.11	0.76	0.96	4.34	0.68	0.98	4.13	0.70	0.99	2.68	0.70	0.94
3	7.04	0.77	0.99	4.24	0.76	0.97	6.80	0.76	0.98	6.57	0.79	0.98	3.65	0.67	0.97
4	3.93	0.67	0.99	2.83	0.77	0.97	3.72	0.64	0.97	3.33	0.65	0.99	2.57	0.72	0.93
5	3.68	0.67	0.98	2.60	0.77	0.96	3.48	0.67	0.98	2.96	0.65	0.98	2.42	0.73	0.94
6	6.34	0.77	0.98	3.74	0.77	0.96	6.17	0.76	0.98	5.66	0.77	0.97	3.47	0.68	0.96
7	0.61	0.74	0.98	0.29	0.75	0.98	0.53	0.75	0.97	0.43	0.74	0.96	0.28	0.70	0.98
8	2.69	0.66	0.99	1.29	0.70	0.96	2.66	0.64	0.98	2.06	0.60	0.97	1.24	0.63	0.96
9	2.50	0.66	0.98	1.15	0.71	0.95	2.46	0.62	0.98	1.84	0.64	0.99	1.05	0.71	0.94
10	7.24	0.81	0.98	4.44	0.71	0.98	7.01	0.76	0.98	6.71	0.78	0.98	3.85	0.68	0.97
11	3.11	0.62	0.98	1.68	0.76	0.96	2.90	0.59	0.96	2.63	0.64	0.97	1.55	0.74	0.94
12	1.75	0.72	0.99	0.91	0.76	0.95	1.56	0.67	0.99	1.46	0.78	0.98	0.88	0.83	0.94
13	0.85	0.84	0.98	0.63	0.67	0.95	0.76	0.76	0.99	0.51	0.68	0.96	0.48	0.68	0.94
14	3.31	0.65	0.98	1.86	0.77	0.97	3.13	0.63	0.97	2.83	0.66	0.98	1.73	0.72	0.95
15	2.85	0.57	0.97	1.43	0.75	0.93	2.70	0.55	0.96	2.36	0.56	0.98	1.34	0.80	0.94
16	1.11	0.86	0.96	0.76	0.76	0.93	0.80	0.82	0.96	0.79	0.77	0.96	0.50	0.82	0.94
17	4.17	0.70	0.99	3.03	0.77	0.97	3.82	0.67	0.98	3.68	0.64	0.99	2.63	0.71	0.94
18	3.39	0.67	0.98	2.44	0.71	0.93	3.26	0.65	0.97	2.67	0.67	0.99	2.15	0.82	0.99
19	0.66	0.99	0.97	0.21	0.74	0.94	0.55	0.98	0.99	0.37	0.81	0.95	0.16	0.85	0.95
20	5.08	0.77	0.99	3.28	0.78	0.97	4.84	0.73	0.99	4.63	0.73	0.99	2.77	0.70	0.95
21	8.48	0.83	0.98	5.11	0.75	0.98	8.38	0.82	0.98	7.67	0.79	0.98	4.52	0.70	0.99
22	7.77	0.82	0.98	4.71	0.75	0.97	7.40	0.79	0.99	7.01	0.78	0.98	4.13	0.68	0.98
23	8.07	0.86	0.98	5.00	0.74	0.98	7.89	0.85	0.98	7.56	0.79	0.98	4.41	0.69	0.98
24	9.09	0.80	0.98	5.48	0.76	0.98	8.90	0.80	0.98	8.08	0.79	0.98	4.71	0.72	0.99

농도가 매우 높은 토양(24), 매우 낮은 토양(16), 중간 정도(3)의 토양(3) 등 3종류의 토양을 선정하여 2.2의 용탈 시험에 따라 수행하여 각 농약에 대해 토양별 Pore Volume (PV)과 농약의 누적용탈량과의 관계를 각각 Fig. 4에 나타내었다.

그림에서 보여지는 바와 같이 모든 농약에 대해 용탈이 가장 먼저 이루어지는 토양은 16번 토양이고 3번 토양, 24번 토양의 순으로, 토양의 유기물 함량과 역의 관계를 보임을 알 수 있었으며, 이러한 결과는 전보와 같이 비이온계 농약의 용탈특성 검토와 동일한 결과이다. 또한 24번 토양의 경우 유기물 농도 및 점토 성분이 높아 다른 토양(3번 및 16번 토양의 경우 농약에 따라 20 PV

까지 유출)에 비해 유출속도가 매우 느려 약 4 PV까지 유출하였다.

양성 농약인 imazaquin은 토양의 종류에 따라 용탈되는 시기는 다소 차이점이 있지만 정점을 이루는 PV는 약 2.0 PV이었으며, 농약 유입량 대비 용탈되는 비율은 3번 토양, 16번 토양, 24번 토양에 대해 각각 64%, 63%, 66%로 토양의 종류에 관계없이 비슷한 용탈율을 보였는데, 이는 imazaquin이 토양에의 흡착능이 매우 약함을 나타내고 있다. Dicamba는 imazaquin과 마찬가지로 매우 빠르게 용탈되어 최대 누적용탈량을 이루고 있음을 알 수 있었다. MCPP, MCPA, 2,4-D는 24번 토양에서는 용탈이 일어나지 않았으며, 3번 토양, 16번 토양에

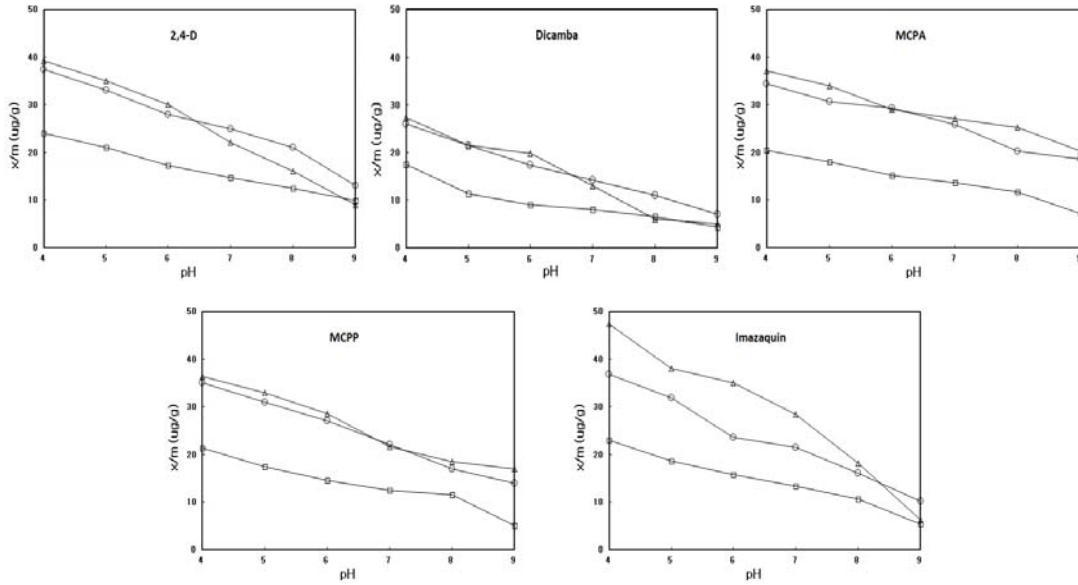


Fig. 3. Effect of soil pH on the adsorption of ionic pesticides (2,4-D, dicamba, MCPA, MCPP, and imazaquin) for soils 3 (○), 16(□), and 24(△).

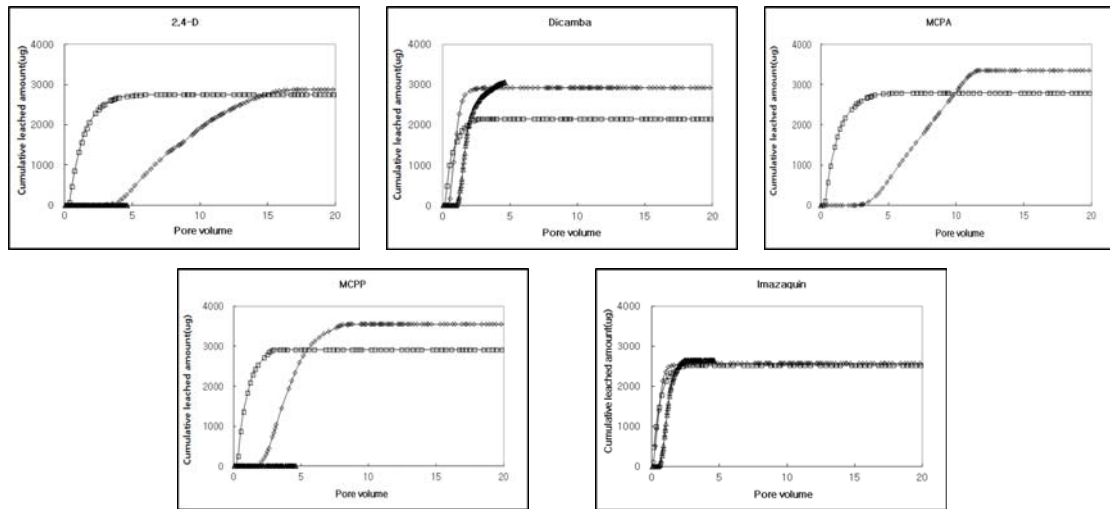


Fig. 4. Relationships between pore volume of soil column (3(◇), 16(□) and 24(△)) and cumulative leached amount of pesticide for each ionic pesticide (2,4-D, dicamba, MCPA, MCPP, and imazaquin).

대해 MCPP는 8 PV, 3 PV에서 최대 누적용탈량을 보였으며, 용탈 비율은 각각 89%, 73%이었고, MCPA는 각각 12 PV, 4 PV에서 최대 누적용탈량을 이루고 있으며, 용탈되는 비율은 각각 89%, 70%이었다. 2,4-D의 경우,

각각 17 PV, 5 PV에서 최대 누적용탈량을 보이고 있으며, 용탈되는 비율은 각각 72%, 69%로 나타났다. MCPP, MCPA 및 2,4-D의 경우 전보에서 검토한 바와 같이 비이온계 농약에 비해 흡착능이 떨어지지만 24번

Table 7. GUS values of ionic pesticides used in this study

Soil no.	2,4-D		Dicamba		MCPA		MCPP		Imazaquin	
	Koc	GUS	Koc	GUS	Koc	GUS	Koc	GUS	Koc	GUS
1	157	1.16	97	1.21	153	2.51	147	1.67	84	3.69
2	202	1.09	134	1.13	187	2.39	178	1.60	116	3.44
3	162	1.15	97	1.21	156	2.49	151	1.66	84	3.69
4	178	1.13	128	1.14	169	2.45	151	1.66	117	3.44
5	148	1.18	104	1.19	140	2.56	119	1.76	97	3.58
6	163	1.15	96	1.21	159	2.48	146	1.68	89	3.64
7	117	1.24	56	1.36	102	2.75	82	1.90	54	4.04
8	155	1.17	74	1.28	153	2.51	118	1.76	71	3.82
9	172	1.13	79	1.26	170	2.44	127	1.73	72	3.81
10	121	1.23	74	1.28	117	2.66	112	1.78	64	3.90
11	149	1.18	80	1.26	139	2.56	126	1.74	74	3.79
12	216	1.07	112	1.17	192	2.37	180	1.59	108	3.49
13	122	1.23	91	1.23	109	2.71	73	1.95	69	3.84
14	184	1.12	103	1.20	174	2.43	157	1.65	96	3.59
15	182	1.12	91	1.23	172	2.43	151	1.66	86	3.68
16	159	1.16	109	1.18	115	2.68	114	1.78	72	3.81
17	171	1.14	124	1.15	157	2.49	151	1.66	108	3.50
18	127	1.22	91	1.23	122	2.64	100	1.83	81	3.72
19	284	0.99	91	1.23	237	2.24	159	1.64	69	3.84
20	214	1.07	138	1.12	204	2.33	195	1.56	116	3.44
21	125	1.22	75	1.28	123	2.63	113	1.78	67	3.87
22	125	1.22	76	1.28	119	2.65	113	1.78	67	3.87
23	121	1.23	75	1.28	118	2.66	113	1.78	66	3.88
24	120	1.24	72	1.29	117	2.67	106	1.80	62	3.93
최소	121	0.99	56	1.12	102	2.24	73	1.56	54	4.04
최대	284	1.24	138	1.36	237	2.75	195	1.95	117	3.44
평균	161	1.16	94	1.22	150	2.53	133	1.73	83	3.72

토양에 대해 농약의 용탈이 되지 않은 것은 농약의 용탈 속도가 비이온계에 비해 약 1/2로 감소하고 농약의 안정성(즉, 반감기가 매우 짧음)이 떨어지지 때문인 것으로 사료된다.

이상의 결과로부터 토양칼럼에서의 이온계 농약의 용탈특성은 농약의 흡착특성에서 검토한 결과와 역의 관계를 보였는데, 즉, 토양사이에서는 진보와 같이 비이온계 농약과 마찬가지로 유기물 함량 등이 낮은 토양에서 농약의 종류에 관계없이 가장 먼저 용탈되었으며, 농약사이에서는 imazaquin > dicamab > MCPP > MCPA >

2,4-D의 순으로 토양에 대한 농약의 흡착능이 적을수록 빨리 용탈됨을 알 수 있었다.

3.3. 이온계 농약의 지하수 잠재 위험성 평가

토양 중에 농약을 살포하게 되면 농약의 용탈특성에서 검토한 바와 같이 토양에 대한 농약의 흡착능이 낮은 토양은 쉽게 용탈되어 지하수 오염을 초래할 수 있다. 농약의 지하수로의 잠재위험성을 평가하는 방법으로 여러 가지 방법이 있으나 가장 광범위하게 적용하고 있는 Gustafson(1989)의 Groundwater Ubiquity Score (GUS)

식을 이용하여 평가하였으며, GUS 식은 2.2. 실험방법의 식 (1)과 같이 표현된다. 즉, GUS는 지하수에서 검출된 농약의 특성을 분석하여 경험적으로 만든 지하수 중 농약 검출지수이며 각 농약의 유기탄소에 대한 흡착특성 값 Koc 값과 농약의 반감기(T1/2)를 이용하여 산출한다. Koc값은 식 (4)와 같이 표현되며(Wood et al., 1987), 각 농약의 토양에 대한 반감기는 Table 2의 자료를 이용하여 계산하였다.

$$Koc = (K_F / \% \text{ organic carbon}) \times 100 \quad (4)$$

여기서 K_F는 흡착용량을 나타내는 Freundlich 상수로 Table 7의 자료를, % organic carbon는 Table 1의 각 토양의 유기물 함량 × (58/100) (Walkley and Black, 1934)을 이용하여 계산하였다.

GUS별 농약의 잠재위험성에 대한 상대적인 척도로는 Gustafson이 제안한 분류를 적용하였다. 즉, GUS 지수의 용탈성은 1.8 미만은 improbable leacher, 2.8초과는 probable leacher 및 중간영역으로 분류된다 (Roberts, 1996).

각 농약의 토양별 Koc와 GUS값을 Table 7에 나타냈다. 2,4-D, dicamba, MCPA, MCPP 및 imazaquin의 GUS는 각각 0.99~1.24(평균 1.16), 1.12~1.36(평균 1.22), 2.24~2.75(평균 2.53), 1.56~1.95(평균 1.73), 3.44~4.04(평균 3.72) 으로, 이들 값은 IUPAC(2019)에서 보고되고 있는 GUS 값(2,4-D 1.69, dicamba 1.75, MCPA 2.94, MCPP 2.29 및 imazaquin 5.42)보다 다소 낮은 값을 보이고 있는데, 이는 본 연구에 사용된 각 농약에 대한 토양의 Koc값이 IUPAC (2019)에서 제공하고 있는 Koc값 보다 높은 값을 보이기 때문이다.

GUS값으로 평가하였을 때 지하수의 잠재위험성이 큰 순서로는 imazaquin > MCPA > MCPP > dicamba > 2,4-D 순이었다. 모든 토양에서 GUS가 2.8를 초과하여 용탈 가능성이 가장 높은 농약으로는 imazaquin 이었으며, 그 다음으로 용탈가능성이 중간 정도(GUS 값 1.8~2.8)로 용탈가능성이 있는 농약들은 MCPA 였으며, MCPP, dicamba, 2,4-D는 1.8 이하로 용탈 가능성이 낮은 농약으로 분류되었다. 본 연구에 사용된 농약 중 낮은 흡착능 및 높은 용탈능을 보이는 dicamba는 평균 GUS 값이 1.22로 매우 낮은 값을 보였는데 이는 농약의 반감

기가 4.0일로 매우 짧기 때문이며, 2,4-D는 높은 농약 흡착능 및 매우 짧은 반감기(4.4일)로 본 연구대상의 농약 중 가장 낮은 GUS값(1.16)을 보였다. 또한 모든 토양에 대해 MCPA는 MCPP보다 높은 흡착능을 보였으나 GUS값은 높은 값을 보였는데 이는 이들 두가지 농약의 반감기 차이(MCPA는 24일, MCPP는 8.2일) 때문이다.

4. 결론

전보에서 검토한 24개 지점의 농경지 토양에 대해 농경지 등에 많이 살포되고 있는 4종의 약산성 농약(2,4-D, dicamba, MCPA, MCPP)과 양성농약인 imazaquin 등 5개 이온계 농약에 대해 흡착 및 용탈 특성을 검토하였고, 또한 토양 중 농약의 용탈로 초래되는 지하수 오염가능성을 평가하였다.

농약 사이의 흡착능을 Freundlich 흡착등온식의 K_F로 평가한 결과, 2,4-D > MCPA > MCPP > dicamba > imazaquin의 순이었으며, 이들 농약의 토양 pH에 따른 흡착능은 토양 pH의 증가에 따라 농약 및 토양 중의 흡착능에 관계하는 기능기의 이온화 증가로 감소하였다.

토양칼럼에서의 이온계 농약의 용탈특성은 농약의 흡착특성에서 검토한 결과와 역의 관계를 보였는데, 즉, imazaquin > dicamba > MCPP > MCPA > 2,4-D 의 순으로 토양에 대한 농약의 흡착능이 적을수록 빨리 용탈됨을 알 수 있었다.

농약의 지하수로의 잠재위험성을 평가하는 방법으로 Gustafson (1989)의 GUS 식을 이용하여 평가한 결과 토양의 농약 흡착능과 농약의 반감기에 기인하여 잠재위험성이 큰 순서로는 imazaquin > MCPA > MCPP > dicamba > 2,4-D 순이었다.

감사의 글

이 논문은 2018학년도 제주대학교 학술진흥연구비 지원사업에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

Barriuso, E., Calvet, R., 1992, Soil type and herbicide adsorption, *Int. J. Anal. Chem.*, 46, 117-128.
Carrizosa, M. J., Koskinen, W. C., Hermosin, M. C.,

- Cornejo, J., 2001, Dicamba adsorption-desorption on organoclays, *Applied Clay Sci.*, 18, 223-231.
- Chun, S. B., Hyun, I. H., Lee, M. G., Kam, S. K., 2018, Adsorption and leaching characteristics of nonionic pesticides in soils of Jeju Island, Korea, *J. Environ. Sci. Int.*, 27(7), 561-575.
- Environment Agency, 2003, Pesticide detection results for 2003, <http://www.environment-agency.gov.uk>.
- EU (European Union), 2002, Existing active substances decisions and review reports, http://europa.eu.int/comm/food/fs/ph_ps/pro/eva/existing/index_en.htm.
- Giles, C. H., MacEwen, T. H., Nakhwa, S. N., Smith, D., 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.*, 3, 3973-3993.
- Gustafson, D. I., 1989, Groundwater ubiquity score: A Simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxicol. Chem.* 8, 339-357.
- Györfi, L., Kárpáti, Z., Csanády, M., 1998, Monitoring system of pollutants in Hungary, In: Conference on Pesticide Residue in Water, IV 129, 09-10 07, 1998, Vienna, Austria.
- Harper, S. S., 1994, Sorption-desorption and herbicide behavior in soil, *Rev. Weed Sci.*, 6, 207-225.
- Hyun, H. N., Jang, G. M., Oh, S. S., Chung, J. B., 2007, Evaluation of groundwater contamination potential of pesticides using groundwater ubiquity score in Jeju Island soils, *Korean J. Pesti. Sci.*, 11, 144-153.
- IFEN, 2002, Pesticides in water, No. 42, Sixth annual report, IFEN, Orleans.
- IUPAC, 2019, <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/4.htm>.
- Kah, M., Brown, C. D., 2006, Adsorption of ionisable pesticides in soils, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 188, 149-217.
- Kam, S. K., Ko, B. C., Oh, Y. K., Lee, Y. D., Kim, J. H., 1999, Adsorption and leaching of organophosphorus pesticides, *J. Korean Environ. Sci. Soc.*, 8, 379-386.
- Kim, J. H., Kam, S. K., 2000, Adsorption and residues of EPN in the soil of Cheju Island, *Korean J. Pesti. Sci.*, 4, 19-25.
- Leonard, R. A., 1990, Movement of pesticides into surface waters, in: Cheng, H. (Ed.), *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling*, Soil Science Society of America, Madison, WI. 303-349.
- Loux, M. M., Liebl, R. A., Slife, F. W., 1989, Adsorption of imazaquin and imazethapyr on soils, sediments, and selected adsorbents, *Weed Sci.*, 37, 712-718.
- Roberts, T. R., 1996, Assessing the environmental fate of agrochemicals, *J. Environ. Sci. Health*, 31, 325-335.
- Stougaard, R. N., Shea, P. J., Martin, A. R., 1990, Effect of soil type and pH on adsorption, mobility and efficacy of imazaquin and imazethapyr, *Weed Sci.*, 38, 67-73.
- Thorstensen, C. W., Olav, L., Ole, M. E., Agnethe, C., 2001, Sorption of bentazone, dichlorprop, MCPA, and propiconazole in reference soils from Norway, *J. Environ. Qual.*, 30, 2046-2052.
- Walkley, A., Black, I. A., 1934, An Examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method, *Soil Sci.*, 37, 29-38.
- Wauchope, R. D., Yeh, S., Linders, J. B. H. J., Kloskowski, R., Tanaka, K., Rubin, B., Katayama, A., Kordel, W., Gerstl, Z., Lane, M., Unsworth, J. B., 2002, Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability, *Pestic. Manag. Sci.*, 58, 419-445.
- Weber, J. B., Peter, C. J., 1982, Adsorption, bioactivity, and evaluation of soil tests for alachlor, acetochlor, and metolachlor, *Weed Sci.*, 30, 14-20.
- Wood, L. S., Scott, H. D., Marx, D. B., Lavy, T. L., 1987, Variability in sorption coefficients of metolachlor on a captina silt loam, *J. Environ. Qual.*, 16, 251-256.

-
- 전시범, 제주대학교 생명과학기술혁신센터 연구원
killerjun@nate.com
 - 현익현, 제주특별자치도 보건환경연구원 연구사
hih5823@hanmail.net
 - 감상규, 제주대학교 환경공학과 교수
sakyukam@jejunu.ac.kr