

## PC9) 제주도 토양 중 유기염소계 농약의 흡착 및 용탈

강경호\*, 이민규<sup>1</sup>, 감상규

제주대학교 토목환경공학전공, <sup>1</sup>부경대학교 응용화학공학부

### 1. 서 론

최근 농산물 증대를 위해 농약의 사용량이 크게 증가되어 이로 인해 많은 문제점이 유발되고 있다. 즉 농약 자체의 급·만성 독성에 의한 인축 및 작물의 피해, 농약의 잔류독성 및 먹이 연쇄로 인하여 농작물 및 가공식품의 오염, 토양, 지하수 오염 및 인근 해역으로 유입되어 해양 오염을 유발시켜 해양 생태계에 커다란 위해를 끼칠 가능성이 있다. 농약이 토양과 접촉하게 되면 토양중의 표면에 흡착되고, 토양중에 농약의 흡착 과정은 침출, 휘발성 및 지속성에 영향을 미칠 수 있으므로, 농약의 거동의 중요한 요인이다.

제주도 토양은 크게 암갈색 비화산회토, 농암갈색 및 흑색 화산회토, 산악지 화산회토 등 4개의 토양군으로 나눌 수 있으며, soil taxonomy의 Andisol 분류법에 의하면 36개통의 화산회토와 27개통의 비화산회토로 분류되며 각토양의 물리화학적 특성이 상이하다.

제주도의 감귤원 등의 농경지에서는 chlorothalonil, captane 등의 유기 염소계 살균제, dicofol 등의 유기 염소계 살충제 등의 유기인계 살충제가 사용되고 있으나, 이들 농약의 잔류성 혹은 고독성으로 인하여 골프장에서는 사용금지되고 있다.

본 연구에서는 감귤원에서 흑색 화산회토, 농암갈색 화산회토 및 암갈색 비화산회토를 각각 채취하여 각 토양에 대해 골프장에서는 사용금지 농약이나 감귤원 등의 농경지에서 사용되고 있는 상기 유기염소계 농약의 흡착능과 토양칼럼에서의 각 농약의 용탈 정도를 평가하여, 자연조건하에서 각 토양에 대한 각 농약의 이동성을 예측하고자 한다.

### 2. 재료 및 방법

본 실험에 사용된 토양 시료는 제주도 인근 연안환경에 인접하여 있는 감귤원에서 토양을 채취하였으며, 채취 토양은 남원지역의 흑색 화산회토, 애월지역의 농암갈색 화산회토, 무릉지역의 암갈색 비화산회토이며, 토양단면의 상부 30cm를 채취하여 풍건하고 2mm체를 통과하여 사용하였고, 따로 조사지역에서 토양의 물리적 성질을 파악하기 위해 100cm<sup>3</sup>의 stainless steel core 채취기로 채취하였으며, 각 토양의 물리화학적 성질은 Table 1과 같다.

사용 농약은 sigma사제(USA) chlorothalonil(순도 99%), captan(순도 99.5%), dicofol(순도 98%)이며, 각각 20mg을 Fisher 사제(USA) acetone(HPLC grade) 200mL에 녹여 100 µg/mL로 조제하였고, 탈이온 증류수로 희석하여 사용하였다.

Table 1. Physical and chemical properties of the soils used in this study

Soil	Texture	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	Particle density (g/cm <sup>3</sup> )	Porosity (%)	pH		Organic matter (%)	CEC (meq/100g)
					(H <sub>2</sub> O)	(NaF)		
Namwon Soil	Clay	0.61	2.24	72.6	4.5	11.9	19.8	24.8
Aewol Soil	Clay	0.92	2.75	66.5	4.1	9.6	6.2	13.0
Mureung Soil	Sandy clay	1.11	2.62	57.6	5.4	7.9	2.4	9.5

흡착 등은 실험은 3g의 토양과 30mL의 농약(1~20 ng/mL)을 50mL의 borosilicate glass vial에 넣고 screw cap으로 막은 후 25°C에서 135회/분 의 속도로 24시간 항온 진탕하였다. 시료는 4000rpm에서 20분동안 원심분리하여 상등액을 농약 분석에 사용하였고, 따로 공시험을 하여 이때 사용한 농약의 양과 상등액 중의 농약의 양의 차이가 흡착된 양으로 계산하였다. 농약의 분배계수(Kd)는 농약의 흡착등온식을 얻기 위해 사용된 농약의 농도범위내에서 직선관계에 있는 10 µg/mL에 대해 계산되었다.

용탈실험은 내경 5cm, 길이 60cm인 아크릴 칼럼에서 30cm(588.8cm<sup>3</sup>)까지 토양을 충전하여 실내에서 수행하였다. 토양칼럼은 5cm으로 분절된 각 부분을 실리콘 접착제로 조합하여 만들어 졌고, 자연조건에서의 토양과 유사한 조건을 만들기 위해 각 토양칼럼에 흑색 화산회토인 남원토양 550g, 농암갈색 화산회토인 애월토양 680g, 암갈색 비화산회토인 무릉토양 780g을 넣고, 층위별로 같은 구조가 되도록 유리봉으로 잘 다지면서 충전하였으며, 칼럼내에 충전된 토양의 물리적 성질은 Table 2와 같다. 각 토양칼럼을 증류수로 포화시킨 후 각 농약이 10 mg을 함유하는 유기염소계의 혼합용액을 토양의 상부표면에 끌고루 가하고, 각 토양칼럼에서 1, 3, 5, 7 및 10 pore volume 까지 유출시키고, 각각의 경우에 유출액 중의 각 농약의 농도를 측정하였으며, 또한 각 토양층 즉 0~5cm(I), 5~10cm(II), 10~15cm(III), 15~20cm(IV), 20~25cm(V), 25~30cm(VI)의 토양을 풍건하여 각각 30g을 분취하여 농약의 농도를 측정하였다.

Table 2. Physical properties of each of the soils packed in acryl column

Soil	Amount (g)	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	Particle density (g/cm <sup>3</sup> )	Porosity (%)
Namwon soil	550	0.72	1.96	63.3
Aewol soil	680	1.03	2.33	55.8
Mureung soil	780	1.17	2.60	55.0

수중에서 농약의 추출은 수용액, n-Hexane 100mL 및 포화 NaCl 용액 10mL의 혼합용액을 2분간 강하게 진탕후 정치하였다. n-Hexane층 중의 수분은 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 넣은 여지를 통과시켜서 제거하였으며, 회전 증발 농축기(Büchi R-124)를 사용하여 용매가 1mL정도 남

을 때 까지 농축하고, n-Hexane으로 5mL의 일정액으로 만든후 GC-ECD를 사용하여 분석하였다.

토양중에서 농약의 추출은 풍건된 토양 30g에 100mL의 acetone-n-Hexane 혼합용액(1:1)를 가하고 자기교반기로 2시간 교반하여 추출하고 추출액을 분액여두에 옮기고 포화 NaCl 용액 20 mL 및 탈이온증류수 500 mL로 3회 세척하여 추출액중 acetone을 제거하였고, 수중에서 농약의 같은 방법으로 추출하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 농약의 분석

본 실험에 사용된 유기염소계농약인 chlorothalonil, captan 및 dicofol의 검출한계는 수중에서는 각각 0.0015  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 0.005  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 0.0045  $\mu\text{g}/\text{mL}$  이었으며, 토양중에서는 각각 0.02  $\mu\text{g}/\text{g}$ , 0.05  $\mu\text{g}/\text{g}$ , 0.05  $\mu\text{g}/\text{g}$  였다.

시료중 회수율은 수중에서 각각 93.6%, 90.7%, 93.6%이고, 토양중에서 각각 90.1%, 88.0%, 90.4% 로 비교적 양호한 추출율을 보였다.

#### 3.2. 제주도 토양 중 유기염소계 농약의 흡착능

본 실험에 사용된 농약의 흡착능은 농약 흡착연구에 광범위하게 이용되고 있는 Freundlich 흡착등온식( $q = KC_e^{1/n}$ )으로 계산하였다(Green과 Karickhoff, 1989).

여기서 q는 단위 토양 무게당 흡착된 농약의 양( $\mu\text{g}/\text{g}$ ),  $C_e$ 는 흡착평형 후의 용액중의 농약의 농도( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ), K와  $1/n$ 은 Freundlich상수이다. K는 각 토양에 대한 농약의 상대적 흡착 용량을 나타내는 지표이고,  $1/n$ 은 용액중 평형농도와 흡착량 사이의 직선성 정도를 나타낸다. 한편 K를 유기탄소함량으로 나눈 것이  $K_{oc}$ 이며, 토양의 유기탄소분율에 기인된 토양의 농약 흡착능을 나타내는 상수이다(Wood 등, 1987).

또한  $C_e$  와 q 관계의 흡착등온식에서 직선적 관계가 성립되는 범위에서 기울기에 해당되는 분배계수(distribution coefficient,  $K_d$ )를 구할 수 있는데, 이는 흡착되는 농약의 양과 용액에서 흡착평형농도의 비로서 토양과 물에서 농약의 분배정도를 나타내는 지표이다.

각 토양에 대해 농약의 흡착용량을 나타내는 Freundlich 상수인 K를 살펴 보면 흑색 화산회토인 남원토양, 농암갈색 화산회토인 애월토양, 암갈색 비화산회토인 무릉토양에 대해 chlorothalonil, captan, dicofol은 각각 35.5~83.2, 7.1~8.6, 2.2~5.5의 범위로 농약의 종류, 토양의 종류에 따라 다양한 차이를 보임을 알 수 있었다. 농약의 종류에 따라서는 dicofol이 K값이 가장 크며 dicofol>chlorothalonil>captan 의 순으로 감소하였다.

토양의 종류에 따른 각 농약의 K값을 비교하면 남원토양은 애월토양, 무릉토양에 대해 chlorothalonil의 경우 각각 5.8배, 18.1배, captan의 경우 각각 5.0배, 16.1배, dicofol의 경우 각각 9.7배, 15.1배로, 전체적으로 각각 5.0~9.7배, 12.8~18.1배로 남원토양이 다른 토양에 비해 많은 양의 농약이 흡착됨을 알 수 있었고, 무릉토양이 흡착능이 가장 낮음을 알 수 있었다. 대부분의 농약은 토양 유기물함량이 높을수록 증가하며, 양이온 치환용량이 높을수록 유기합성농약의 흡착량이 증가한다고 보고하고 있으며, 제주도 토양에서 양이온 치환용

량은 주로 유기물에 기인된다고 보고하였다(박 등, 1985). 본 연구에서도 유기물함량, 양이온 치환용량이 높은 흑색 화산회토인 남원토양에서 가장 높았으며, 이들 함량이 낮은 암갈색 비화산회토인 무릉토양에서 가장 낮았다. 따라서 토양에서의 농약의 흡착은 유기물함량과 양이온 치환용량에 기인되는 것으로 사료된다.

유기탄소 분율에 기인된 흡착상수인  $K_{oc}$ 를 살펴 보면 남원토양, 애월토양, 무릉토양에 대해 각각 309~723, 197~453, 201~395으로 농약의 종류, 토양의 종류에 따라 차이를 보이고 있으나  $K_{oc}$ 과 같은 경향을 나타내므로 농약의 흡착은 주로 유기물에 기인됨을 알 수 있었다.

Freundlich 상수인  $1/n$ 은 토양중에 흡착된 농약의 양과 수중 평형 농약농도사이의 직선성의 정도를 나타내는 것으로, Hata와 Nunoshige(1982)에 의하면 토양에서 유기물 함량이 높은 토양일수록 1보다 작고, 유기물 함량이 낮은 토양일수록 1보다 크다고 보고하였는데, 본 실험에 사용한 농약에 대한 토양의 유기물 함량과  $1/n$ 과의 관계를 살펴보면, 남원토양, 애월토양, 무릉토양에 대해 유기염소계 농약은 각각 0.82~0.84, 0.93~0.98, 1.03~1.10의 범위로 유기물함량이 높은 남원토양에서 1보다 낮게 나타났으며, 유기물함량이 낮은 무릉토양에서 1보다 높았다. 따라서 유기물 함량이  $1/n$ 과 높은 상관성을 나타냄을 알 수 있으며, Hata와 Nunoshige(1982)의 결과와 일치하였다.

각 토양에서의 농약의 분배계수인  $K_d$ 를 살펴 보면, 남원토양, 애월토양, 무릉토양에 대해 유기염소계 농약은 각각 30.6~63.4, 11.2~16.8, 6.8~9.3의 범위로 농약의 종류, 토양의 종류에 대해  $K_d$ 과 같은 경향을 보였다.

### 3.3. 토양칼럼에서 농약의 용탈

토양중에서 각 농약의 용탈정도를 알아 보기 위해 토양칼럼에 채취한 토양의 자연적 조건과 유사하게 각 토양을 충전시키고 토양칼럼에 각 농약 10mg을 함유하는 유기염소계 혼합용액을 각각 토양표면에 끌고루 분산시킨 후 상부에 물을 가하여 칼럼내의 토양의 공극 부피(pore volume, PV)의 1배(1 PV), 3배(3 PV), 5배(5 PV), 7배(7 PV), 10배(10 PV)까지 유출시킨 후 침출전과 토양칼럼 각 부분(I, II, III, IV, V, VI)과 유출액에서 농도를 측정하여 각 토양에서 농약의 용탈정도를 살펴보았다.

용탈전, 1 PV, 3 PV, 5 PV, 7 PV, 10 PV의 침출시 토양칼럼과 유출액에서 농약의 총회수율은 chlorothalonil의 경우(Table 3), 각각 82.92~83.50%(평균 83.17%), 82.07~83.08%(평균 82.67%), 79.04~79.05%(평균 79.04%), 77.18~78.17%(평균 77.65%), 73.52~73.97%(평균 73.77%), 70.01~71.44%(평균 70.82%), captan의 경우 각각 82.65~83.15%(평균 82.87%), 82.32~82.53%(평균 82.46%), 79.80~80.30%(평균 80.11%), 77.50~78.10%(평균 77.81%), 73.50~73.86%(평균 73.65%), 69.93~70.24%(평균 70.06%), dicofol의 경우 각각 82.35~83.92%(평균 82.95%), 82.00~83.69%(평균 82.66%), 80.04~80.66%(평균 80.36%), 77.58~78.00%(평균 77.74%), 72.92~73.69%(평균 77.36%), 69.21~69.72%(평균 69.42%)으로 토양과 농약의 종류에 관계없이 비슷하였으나 침출이 진행됨에 따라 회수율이 다소 감소됨을 알 수 있었다. 이는 농약이 수중에서 시간이 경과함에 따라 서서히 가수분해함을 의미하고 있다. 침출 후 토양 칼럼의 각부분에서 농약의 침출정도를 살펴 보면 1 PV, 3 PV,

5 PV, 7 PV, 10 PV 추출시 무릉토양에서 chlorothalonil의 경우(Table 3) I부분은 각각 65.80%, 55.02%, 48.62%, 35.49%, 18.51%, II부분은 각각 16.55%, 20.04%, 23.06%, 26.04, 25.78%, III부분은 각각 0.52%, 3.52%, 4.75%, 7.12%, 9.79%, IV부분은 0%, 0.46%, 1.58%, 2.78%, 5.28%, V부분은 각각 0%, 0%, 0.16%, 0.98%, 2.65%, VI부분은 0%, 0%, 0%, 0.50%, 0.92%의 농도분포로 침출이 진행됨에 따라 상부 토양층에 흡착된 농약이 물에 의해 하부층으로 침출됨을 알 수 있었다.

Table 3. The distribution of chlorothalonil in soil column leachate after leaching of 1 PV, 3 PV, 5 PV, 7 PV and 10 PV

Soil		distribution (% of application)						Leachate	Total
		Soil column							
		I	II	III	IV	V	VI		
Namwon soil	before leaching	83.50							
	after leaching								
	1 PV	81.97	1.11					83.08	
	3 PV	75.56	3.40	0.14				79.10	
	5 PV	66.00	7.46	2.97	0.27			76.70	
	7 PV	56.53	9.03	5.59	2.04	0.78		73.97	
	10 PV	42.40	14.93	8.32	5.58	1.58	0.80	73.61	
Aewol soil	before leaching	82.92							
	after leaching								
	1 PV	73.00	13.97					86.97	
	3 PV	63.82	13.71	1.52				79.05	
	5 PV	54.36	18.85	3.08	0.89			77.18	
	7 PV	40.46	23.69	5.56	2.98	0.83		73.52	
	10 PV	29.03	25.50	8.70	4.60	1.70	0.88	0.63 71.04	
Mureung soil	before leaching	83.10							
	after leaching								
	1 PV	65.80	16.55	0.52				82.87	
	3 PV	55.02	20.04	3.52	0.46			79.04	
	5 PV	48.62	23.06	4.75	1.58	0.16		78.17	
	7 PV	35.49	26.04	7.12	2.78	0.98	0.50	0.95 73.86	
	10 PV	18.51	25.78	9.79	5.28	2.65	0.92	8.51 71.44	

농약의 종류에 따른 침출정도를 5 PV 용탈시 토양칼럼의 I 부분에 분포되어 있는 농도로 비교하면, chlorothalonil, captan, dicofol에 대해 각각 66.90%, 62.50%, 69.82%으로 농약의 흡착실험에서 검토한 농약의 흡착능이 큰 dicofol이 용탈이 가장 느리고, captan이 가장 빠름을 알 수 있었다.

토양사이의 농약의 용탈정도를 dicofol에 대해 토양칼럼의 5 PV에서 비교하면, 토양칼럼의 I, II, III, IV, V, VI 부분에서 농약의 분포는 남원토양의 경우 각각 69.82%, 5.87%, 1.10%, 0.29%, 0%, 0%, 애월토양의 경우 각각 61.24%, 15.27%, 2.48%, 0.65%, 0%, 0%, 무릉토양의 경우 54.80%, 18.00%, 3.23%, 1.91%, 0.06%, 0% 으로 농약의 흡착능이 큰 남원토양이 가장 용탈이 느리고 흡착능이 낮은 무릉토양이 가장 빠름을 알 수 있었다.

흡착량이 많은 농약 또는 흡착능이 큰 토양일수록 농약의 이동은 느린 것으로 보고되고 있는데, 본 연구에서도 흡착량이 많은 농약이 토양에서 침출이 느리고, 흡착력이 큰 남원토양이 다른 토양에 비해 농약의 침출이 느린 것으로 검토되어 남원토양과 유사한 성질을 지닌 제주도 동부지역에 분포하고 있는 흑색 화산회토는 자연조건에서 지하수 등 환경오염의 위험성이 적을 것으로 판단된다.

토양에서 10 PV까지 용탈시 유출액에서 농약의 검출 및 농도를 살펴 보면, 남원토양에서는 10 PV 침출시까지 검출되지 않았으나, 애월토양의 경우 captan이 8 PV(2632 mL)에서 0.06%, chlorothalonil이 9 PV(2961 mL)에서 0.15%로 처음 검출되었으나 dicofol은 검출되지 않았다. 무릉토양의 경우 captan과 chlorothalonil이 6 PV(1944 mL)에서 각각 0.70%, 0.20%로, dicofol의 경우 7 PV(2268 mL)에서 0.80%로 처음 검출되었다.

#### 4. 결 론

1) Freundlich 흡착상수 K는 농약의 종류에 따라 비교하면 dicofol>chlorothalonil, captan의 순으로, 토양의 종류에 따라서는 남원토양>애월토양>무릉토양의 순으로 감소하였는데, 이는 토양중의 유기물 함량과 양이온 치환용량에 기인하는 것으로 사료되었다. 토양에 따른 Freundlich상수  $1/n$ 은 유기물함량과 높은 상관성을 나타내었고, 유기물함량이 높은 남원토양에서 1보다 낮게 나타났으며, 유기물함량이 낮은 무릉토양에서 1보다 높았다.

2) 토양칼럼에서 농약의 용탈시 회수율은 토양과 농약의 종류에 관계없이 비슷하였으나 침출이 진행됨에 따라 다소 감소하였고, 용탈이 진행됨에 따라 상부 토양층에 흡착된 농약이 하부층으로 침출되었고, 농약의 종류에 따른 용탈성은 dicofol>chlorothalonil, captan의 순으로 증가되어 토양의 흡착능과 역의 관계를 보였다. 토양의 종류에 따른 농약의 용탈성은 남원토양이 가장 느리고, 무릉토양이 가장 빠름을 알 수 있었다. 이러한 결과는 남원토양과 유사한 성질을 지니고 있는 제주도 동부지역의 흑색 화산회토는 다른 토양에 비해 농약에 의한 환경오염 위험성이 매우 적을 것으로 판단된다. 10 PV까지 용탈시 유출액에서 농약의 검출은 captan은 애월토양과 무릉토양에서 각각 8 PV, 6 PV에서, chlorothalonil은 애월토양, 무릉토양에서 각각 9 PV, 6 PV에서, dicofol은 무릉토양에서 7 PV에서 처음 검출되었다.

#### 참 고 문 헌

Green, R.E. and S.W. Karickhoff, 1989, Sorption estimates for modeling, *In* Cheng, H.H.(ed.), Pesticide in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modelling,

Soil Science Society of America, Inc., Wisconsin, pp 79-101.

Hata, Y. and T. Nunoshige, 1982, Adsorption and desorption of piperophos by soil, J. Pest. Sci., 7, 155-160.

Wood, L.S., H.D. Scott, D.B. Marx and T.L. Lavy, 1987, Variability in sorption coefficients of metochlor on a captina silt loam, J. Environ. Qual., 16, 251-256.