

제주도 토양에서 유기인계 농약의 흡착 및 용탈

감 상 규 · 고 병 철 · 오 윤 근 · 이 용 두 · 김 정 호*
제주대학교 환경공학과 · 경상대학교 환경학부
(1999년 4월 16일 접수)

Adsorption and Leaching of Organophosphorus Pesticides in the Soil of Cheju Island

Sang-Kyu Kam, Byung-Churl Ko, Youn-Keun Oh, Yong-Doo Lee, and Jung-Ho Kim*

Dept. of Environmental Engineering, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea

*Faculty of Environmental Science and Engineering, Kyungsan University, Kyungsan 712-240, Korea

(Manuscript received 16 April, 1999)

The adsorption and leaching of organophosphorus pesticides (phenthoate, diazinon, methidathion) were investigated in Namwon soil(black volcanic soil), Aewol soil(very dark brown volcanic soil) and Mureung soil(dark brown nonvolcanic soil) sampled in Cheju Island. The Freundlich constant, K value, was 52.4, 31.3 and 27.7 for phenthoate, diazinon and methidathion in Namwon soil, respectively and decreased in the order of phenthoate, diazinon and methidathion among the pesticides. The K value of phenthoate was 52.4, 15.9 and 5.9 for Namwon, Aewol and Mureung soil, respectively and was the highest for Namwon soil with very high organic matter content and cation exchange capacity(CEC). The Freundlich constant, $1/n$, showed a high correlation with organic matter content, i.e., its value was less than unity for organic matter rich soil(Namwon soil) and greater than unity for organic matter poor soil(Mureung soil). Total recoveries of pesticides in soil and leachate with leaching in soil column, were in the range of about 74~86%. The leaching of pesticides was less for phenthoate with high K values, and more for methidathion with low K values among the pesticides. It was slower for Namwon soil with high K values, and faster for Mureung soil with low K values among the soils.

Key words : adsorption, leaching, orpanophosphorus pesticides, phenthoate, diazinon, methidathion, soil of Cheju Island

1. 서 론

최근 농산물 증대를 위해 농약의 사용량이 크게 증가되어 왔다. 제주도의 경우 1996년도 농경지에 사용한 농약의 총량은 5,515톤으로써 약 95kg/ha 사용되었다.¹⁾ 제주도의 감귤원 등의 농경지에서는 phenthoate[ethyl dimethoxyphosphinothioylthio(phenyl)acetate], diazinon (O,O-diethyl O-2-isopropyl-6-methylpyrimidin-4-yl phosphorothioate), methidathion (S-2,3-dihydro-5-methoxy-2-oxo-1,3,4-thiadiazol-3-ylmethyl O,O-dimethylphosphorodithioate)등의 유기인계 살충제가 사용되고 있다.

Phenthoate는 벼, 과수, 채소 등의 해충방제제로서 사용되고 있다. 물에 대한 용해도는 11 mg/l이며, 증기압은 40°C에서 5.3×10^{-3} Pa이고, 토양중 반감기는 11일이다. Diazinon은 농작물 해충의 방제뿐만 아니라 위생 해충의 방제 약제로서 사용되고 있다. 물에 대한 용해도는 60 mg/l이며, 증기압은 25°C에서 1.2×10^{-2} Pa이고, 토양중 반감기는 21일이다. Methidathion은 과실, 채소 등에서 종합 살충

제로서 사용되고 있다. 물에 대한 용해도는 200 mg/l이며, 증기압은 20°C에서 2.5×10^{-4} Pa이고, 토양중 반감기는 18일이다.²⁾

포장에 사용된 농약이 토양과 접촉하게 되면 토양중의 표면에 흡착되며, 이러한 흡착 과정은 용탈, 휘발성 및 지속성에 영향을 미칠 수 있으므로, 농약의 동태에 중요한 요인이된다. 농약의 흡착은 주로 토양중 유기물 함량 및 양이온 치환용량에 영향을 받으며,³⁻⁵⁾ 또한 농약의 물에 대한 용해도,⁶⁾ 극성,⁷⁾ 분자량⁶⁾에도 영향을 받는다.

토양에 흡착된 농약은 토양단면에서 물의 침출에 의해 아래로 용탈되며, 용탈의 정도는 농약의 이화학적성질에 의존한다.⁸⁾ 농약의 이화학적성질로는 분배계수, 물에 대한 용해도, 증기압, 친수성-소수성 특성, 이온상태, 화학적, 광학적, 생물학적 성질 등이 포함된다. 일반적으로 토양입자에 강하게 흡착되고 물에 낮은 용해도를 가지고 있는 농약은 토양 중에서 비교적 용탈되기 어렵다.

한편 농약의 용탈 정도는 기후 및 토양에 크게 영향을 받는다.^{9,10)} 특히 우리나라에서의 제주도 토양은 육상에 비해서 매우 다양한 특성을 갖는다. 제주도 토양은 크게 흑색 화산회토, 농암갈색 화산회토, 암갈색 비화산회토 및 갈색토 등 토양색에 의해 4개의 토양군으로 구분되며, 농암갈색토 화산회토가 가장 많은 면적을 차지하고 있다. 1975년에 완성된 토양정밀도에 의하면 우리나라 전체는 375개 토양통이며, 여기서 제주도는 63개 토양통으로 매우 다양하다. 통별로는 흑색 화산회토가 15개통, 농암갈색 화산회토가 14개통, 암갈색 비화산회토가 27개통, 갈색산림토가 6개통으로 구성되어 있다.

화산회토의 분류기준으로 pH(NaF)가 이용되고 있는데, 8.0 이하는 비화산회토로서 암갈색토가 해당되며, 8.0 이상은 화산회토로 분류된다. 유기물과 양이온 치환용량은 암갈색 비화산회토의 경우 낮고 화산회토는 높으며 색깔이 진해질수록 높다.

토양의 지역적 분포를 살펴 보면, 흑색 화산회토는 성산, 표선, 남원 등 동부지역에 분포하며 주로 야생초지로 이용되고 있다. 농암갈색 화산회토는 중산간 지방의 평탄지에 분포하고 있고 일부는 전작 또는 과수원으로 이용되고 있으며 나머지는 주로 야생초지로 이용되고 있다. 암갈색 비화산회토는 제주 애월, 한림, 한경 및 대정 등 제주의 서부와 서북부지역의 해안지대에 분포하며 주로 경작지로 활용하고 있다. 갈색 산림토는 해발 700m 이상의 산림지에 분포한다.

제주도의 감귤원 등의 농업에서 사용된 농약은 토양, 지하수 오염 및 인근 해역으로 유입되어 해양 오염을 유발시켜 해양 생태계에 영향을 미칠 가능성이 있다.¹¹⁾ 이러한 농약의 거동이 제주도 토양에서는 토양의 특성에 크게 영향을 받게되므로 이에 대한 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 제주도 토양에 대한 유기인계 농약의 이동성을 예측하고자, 유기인계 농약 phenthoate, diazinon, methidathion의 제주도의 흑색 화산회토, 농암갈색 화산회토 및 암갈색 비화산회토에서의 흡착능과 토양갈림에서의 용탈을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

본 실험에 사용된 토양 시료는 제주도 인근 연안환경에 인접하여 있는 감귤원에서 남원지역의 흑색 화산회토, 애월지역의 농암갈색 화산회토, 무릉지역의 암갈색 비화산회토를 채취하였다(Fig. 1). 토양시료는 표토 30cm를 채취하여 풍건하고 2mm체를 통과하여 사용하였다. 토

양의 물리적 성질을 파악하기 위해서는 100cm³의 core 채취기로 채취하였다. 각 토양에서 토성(soil texture), 용적밀도(bulk density), 입자밀도(particle density), 공극율(porosity)은 토양학실험¹²⁾에 따라 측정하였고, pH(H₂O)는 1:5법, pH(NaF)는 1:50법, 유기물함량(organic matter content)은 Walkey-Black법, 양이온 치환용량(CEC)은 1M CH₃COONH₄법에 따라 측정하였다.¹³⁾ 채취한 각 토양의 물리화학적 성질은 Table 1과 같다.

공시약제는 sigma제(USA)의 phenthoate(순도 98%), diazinon(순도 99%), methidathion(순도 99%)을 acetone에 녹여 1000μg/ml로 모액을 조제하였고, 이를 증류수로 희석하여 사용하였다. n-Hexane은 Fisher제(USA, HPLC grade)를, Na₂SO₄ 및 NaCl은 Wako사제(Japan) 잔류농약분석용 시약을 사용하였다.

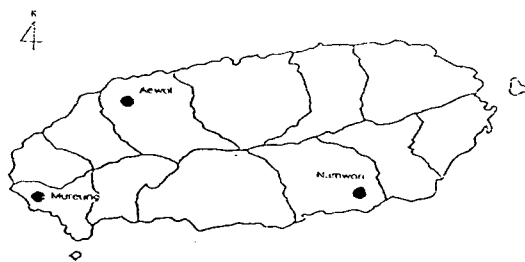


Fig. 1. Sampling sites of soils in Cheju Island.

2.2. 실험방법

2.2.1. 흡착실험

흡착 실험은 3g의 토양과 30ml의 공시농약(1~20 ng/ml)을 50ml의 polyethylene 원심분리관에 넣고, 25°C에서 135회/분 속도로 24시간 항온 진탕하였다. 이 시간은 예비 실험에서 평형에 도달하기 위하여 충분한 시간이었다. 4000rpm에서 20분동안 원심분리하여 상등액 20ml를 분석시료로 사용하였다. 따로 공시험을 하여 이때 사용한 농약의 양과 상등액 중의 농약의 양의 차이를 흡착된 양으로 계산하였다.

2.2.2. 용탈실험

용탈실험은 내경 5cm, 길이 60cm인 아크릴 칼럼에서 30cm(588.8cm³)까지 토양을 충전하여 수행하였다. 토양 칼럼은 5cm으로 분절된 각 부분을 실리콘 접착제로 조합하여 만들었다. 자연조건에서의 토양과 유사한 조건을 만들기 위해 각 토양칼럼에 흑색화산회토인 남원토양

Table 1. Physical and chemical properties of the soils in Cheju Island

Soil	Texture	Bulk density (g/cm ³)	Particle density (g/cm ³)	Porosity (%)	pH		Organic matter content (%)	CEC ¹⁾ (meq/100g)
					(H ₂ O)	(NaF)		
Namwon soil	Clay	0.61	2.24	72.8	4.5	11.9	19.8	24.8
Aewol soil	Clay	0.92	2.45	62.4	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

¹⁾ cation exchange capacity

550g, 암갈색 화산회토인 애월토양 680g, 암갈색 비화산회토인 무릉토양 780g을 넣고, 층위별로 같은 구조가 되도록 유리병으로 잘 다지면서 충전하였다. 칼럼 내에 충전된 토양의 물리적 성질은 Table 2와 같다.

각 토양칼럼을 증류수로 포화시킨 후 각 농약이 100mg을 함유한 혼합용액을 토양의 상부표면에 가하고, 1, 3, 5, 7 및 10 pore volume(PV)으로 용출시켰다. 용출속도는 남원토양, 애월토양, 무릉토양에서 각각 $12.43 \pm 1.72 \text{ ml/hr}$, $9.14 \pm 1.21 \text{ ml/hr}$, $8.52 \pm 0.95 \text{ ml/hr}$ 였다. 용출후 용출액과, 토양 깊이별 즉 0~5cm, 5~10cm, 10~15cm, 15~20cm, 20~25cm, 25~30cm의 깊이로 구분한 후 토양중 농약의 농도를 측정하였다.

Table 2. Physical properties of the soil column(5cm×30cm) for leaching experiment

Soil	1 Pore Volume (ml)	Bulk density (g/cm ³)	Particle density (g/cm ³)	Porosity (%)
Namwon soil	373	0.72	1.96	63.3
Aewol soil	329	1.03	2.33	55.8
Mureung soil	324	1.17	2.60	55.0

2.2.3. 농약의 분석

용액 중에서 농약의 추출은 시료 20ml에 n-Hexane 100ml, 포화 NaCl 용액 10ml을 가하고 2분간 강하게 진탕후 정지하였다. n-Hexane층을 무수 Na₂SO₄를 넣은 여지를 통과시켜서 수분을 제거하고, 이를 회전 증발 농축기(Büchi R-124)로 용매가 1ml정도 남을 때까지 농축하였다. 그리고 n-Hexane으로 5ml가 되게 하여 gas chromatograph로 분석하였다.

토양 중에서 농약의 추출은 풍건된 토양 30g에 100ml의 acetone-n-Hexane 혼합용액(1:1)를 가하고 자석교반기로 2시간 교반하여 추출하였다. 추출액을 분액여두에 옮기고 포화 NaCl 용액 20ml 및 증류수 500ml로 3회 세척하여 추

출액 중 acetone을 제거하고 n-Hexane층을 취하였다. 그 이후는 용액 중에서 농약분석 방법으로 하였다.

Gas chromatograph(HP 5890 series II)는 검출기로 flame photometric detector(FPD)를, 칼럼은 HP-1 capillary column(10m×0.53mm×0.88μm film thickness, crosslinked methyl silicone)을 사용하였다. 주입구 온도는 220℃, 검출기온도는 250℃로 하였다. 오븐온도는 승온분석 하기 위해, initial temp. 150℃, initial time 2min, ramp rate 20℃/min, final temp. 190℃, final time 1 min, ramp rate 2℃/min, bake-out temp. 230℃, bake-out time 5min 조건으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 농약의 분석

Phenthoate, diazinon, methidathion의 검출한계는 용액 중에서는 각각 0.05μg/ml, 0.02μg/ml, 0.02μg/ml 였으며, 토양 중에서는 각각 0.2μg/g, 0.1μg/g, 0.2μg/g 였다. 회수율은 Table 3에서와 같이 용액중에서는 86.8~98.2% 범위였고, 토양 중에서는 85.8~94.0% 범위로 농약의 종류와 농도에 따라 차이를 보였으나 비교적 양호한 회수율을 보였다.

Table 3. Recoveries of organophosphorus pesticides in water and soil

Pesticides	Water		Soil	
	Conc. (μg/ml)	Recovery ¹⁾ (%) (Mean · SD)	Conc. (μg/g)	Recovery ¹⁾ (%) (Mean · SD)
Phenthoate	0.1	88.5 · 5.2	0.5	85.8 · 4.6
	1.0	91.8 · 4.8	1.0	88.5 · 9.5
	5.0	96.5 · 2.8	5.0	92.2 · 6.9
Diazinon	0.1	90.1 · 2.5	0.5	88.6 · 8.8
	1.0	95.2 · 5.8	1.0	92.8 · 7.5
	5.0	98.2 · 3.5	5.0	86.5 · 7.5
Methidathion	0.5	86.8 · 11.2	0.5	86.0 · 8.8
	1.0	89.7 · 4.4	1.0	91.2 · 6.5
	5.0	92.6 · 2.4	5.0	94.0 · 5.2

¹⁾ n = 5

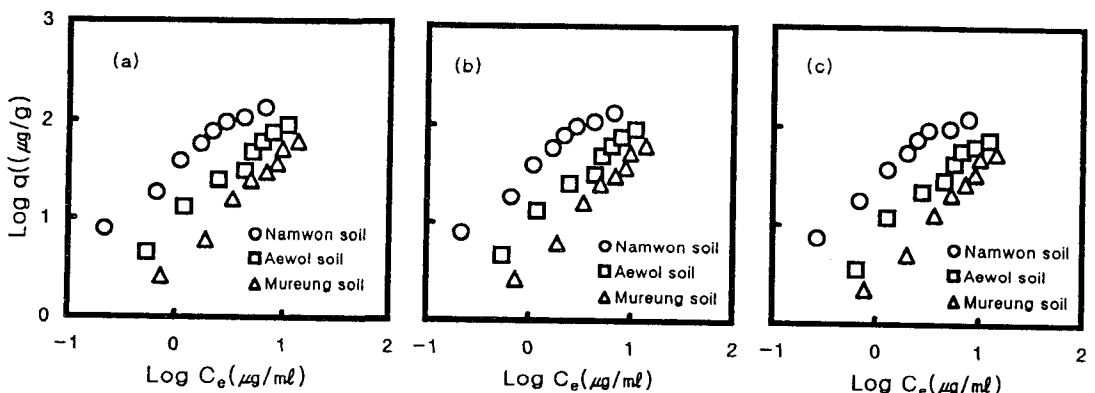


Fig. 2. Freundlich adsorption isotherms of phenthoate(a), diazinon(b) and methidathion(c) for Namwon, Aewol and Mureung soils.

3.2. 흡착능

본 연구에서 토양 중 농약 흡착능은 농약 흡착연구에 광범위하게 사용되고 있는 Freundlich 흡착 등온식¹⁴⁻¹⁶⁾에 적용하였다. 이는 식(1)과 같고 이를 선형화 하면 식(2)로 표현할 수 있다.

$$q = KC_e^{1/n} \quad (1)$$

$$\log q = \log K + (1/n) \log C_e \quad (2)$$

여기서 q는 단위 토양 무게당 흡착된 농약의 양($\mu\text{g/g}$), C_e 는 흡착평형 후의 용액중의 농약의 농도($\mu\text{g/ml}$), K와 1/n은 Freundlich상수이다. K는 각 토양에 대한 농약의 상대적 흡착 용량을 나타내는 지표이고, 1/n은 용액 중 평형농도와 흡착량 사이의 직선성 정도를 나타낸다. 흡착량(q)은 다음 식에 의해 구하였다.

$$q = (C_0 - C_e)V/M \quad (3)$$

여기서 C_0 는 초기 농약의 농도($\mu\text{g/ml}$), V는 용액의 부피(ml), M은 토양의 양(g)이다.

각 토양에서 공시약제의 Freundlich 흡착등온식을 Fig. 2에 도시하였고, 흡착등온식으로부터 구한 흡착 파라미터는 Table 4와 같았다.

농약종류별 K값을 비교하여 보면, 남원토양의 경우 phenthoate, diazinon, methidathion에 대해 각각 52.4, 31.3, 27.7로 phenthoate>diazinon>methidathion의 순으로 흡착력이 감소하였다. Phenthoate, diazinon, methidathion의 물에 대한 용해도는 각각 11mg/l, 60mg/l, 200mg/l인데, 용해도가 적을수록 K값이 크게 나타났다. 토양에서의 농약 흡착량은 phenthoate가 가장 높았고, methidathion은 상대적으로 낮았다. 이는 김 과 Feagley¹⁷⁾의 농약 흡착력은 물에 대한 용해도가 적은 농약일수록 토양에 흡착력이 강하다는 보고와 일치하였다. 이와 같은 결과는 애월토양과 무릉토양에서도 같은 경향을 보였다.

토성별 K값을 비교하여 보면, phenthoate 경우 남원토양, 애월토양, 무릉토양에 대해 각각 52.4, 15.9, 5.9로 남원토양>애월토양>무릉토양의 순으로 흡착력이 감소하였다. 이는 남원토양, 애월토양, 무릉토양의 유기물함량이 각각 19.8%, 6.2%, 2.4%이고, CEC가 각각 24.8meq/100g, 13.0meq/100g, 9.5meq/100g과 같은 경향이였다. 남원토양의 흡착능은 애월토양, 무릉토양에 각각 3.3배, 8.9배로 상대적으로 크게 나타났다. 이와 같은 결과는 diazinon과 methidathion에서도 같은 경향을 보였다.

농약의 흡착능은 토양 유기물함량이 높을수록 증가하며,¹⁸⁾ 입과 붕¹⁹⁾은 양이온 치환용량이 높을수록 농약의 흡착량이 증가한다고 보고하고 있다. 박 등²⁰⁾은 제주도 토양에서 양이온 치환용량은 주로 유기물에 기인된다고 보고하였다. 본 연구에서도 유기물함량, 양이온 치환용량이 높은 흑색 화산회토인 남원토양에서 흡착능이 가장 높았고, 이들 함량이 낮은 암갈색 비화산회토인 무릉토양에서는 흡착능이 낮았다. 따라서 토양에서의 농약의 흡착은 유기물함량과 양이온 치환용량이 중요한 인자가 됨을 보여주고 있다.

한편 K를 유기탄소함량으로 나눈 것이 Koc로 표시되는 흡착상수이며, 이것은 다음과 같이 나타낼 수 있다.²¹⁾

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

여기서 Koc는 토양의 유기탄소분율에 기인된 토양의 농약 흡착능을 나타내는 상수이다.

농약종류별 Koc값을 비교하여보면, 남원토양의 경우 phenthoate, diazinon, methidathion에 대해 각각 456, 272, 241로 phenthoate>diazinon>methidathion의 순으로 크게 감소하였다. 그러나 토성별 Koc값은 비교하여보면, phenthoate 경우 남원토양, 애월토양, 무릉토양에 대해 각각 456, 442, 421로 남원토양>애월토양>무릉토양의 순으로 감소하였으나, K값만큼 큰 차이는 보이지 않았다. 이는 토양 중 흡착력에 크게 영향을 미치는 유기물함량이 고려된 Koc 흡착상수의 특성이라고 볼 수 있다.

Freundlich 상수인 1/n은 토양 중에 흡착된 농약의 양과 수중 평형 농약농도사이의 직선성의 정도를 나타낸다. Hata와 Nunoshige²²⁾에 의하면 토양에서 유기물 함량이 높은 토양일수록 1보다 작고, 유기물 함량이 낮은 토양일수록 1보다 크다고 보고하였다. 본 실험에서 1/n은 유기물함량이 높은 남원토양은 0.84~0.88로 1보다 낮게 나타났고, 유기물함량이 낮은 무릉토양에서는 1.08~1.17로 1보다 높았다. 따라서 유기물 함량이 1/n과 높은 상관성을 나타냄을 알 수 있으며, Hata와 Nunoshige²²⁾의 결과와 일치하였다.

Table 4. The Freundlich parameters for the adsorption of the organophosphorus pesticides in soil

Soil	Phenthoate				Diazinon				Methidathion			
	K	1/n	Koc	R ²	K	1/n	Koc	R ²	K	1/n	Koc	R ²
Namwon soil	52.4	0.84	456	0.95	31.3	0.87	272	0.99	27.7	0.88	241	0.94
Aewol soil	15.9	0.97	442	0.99	9.2	0.98	256	0.97	7.7	1.01	214	0.99
Mureung soil	5.9	1.08	421	0.97	3.4	1.12	243	0.98	2.8	1.17	200	0.99

3.3. 토양칼럼에서 용탈

토양칼럼 깊이별과 용출액에서의 phenthoate, diazinon, methidathion 농도 분포는 각각 Table 5, 6, 7과 같다.

먼저 토양과 침출액을 합한 총회수율을 살펴보면 남원토양에서 phenthoate의 경우, 침출전, 1 PV, 3 PV, 5 PV, 7 PV 및 10 PV에서 각각 86.05%, 85.98%, 84.30%, 82.20%, 79.09%, 74.57%으로 용탈이 진행됨에 따라 회수율이 다소 감소하였다. 이는 농약종류와 토성에 따라서 큰 차이를 보이지 않았다.

용탈부피의 영향을 파악하기 위해 1 PV, 3 PV, 5 PV, 7 PV, 10 PV 으로 용출부피를 증가시켜 용출하였다. 무릉토양에서 phenthoate의 경우를 살펴보면(Table 5) 0~5cm부분은 각각 80.69%, 66.71%, 54.54%, 40.25%, 34.97%, 5~10cm부분은 각각 3.25%, 12.53%, 14.02%, 24.50, 11.96%, 10~15cm부분은 각각 0.76%, 4.52%, 9.49%, 7.50%, 9.26%, 15~20cm부분은 0%, 0%, 2.24%, 4.32%, 7.83%, 20~25cm부분은 각각 0%, 0%, 0.15%, 1.50%, 6.32%, 25~30cm부분은 0%, 0%, 0%, 0.70%, 3.79%로

분포되었다. 따라서 용탈부피의 증가로 용탈이 진행됨에 따라 상부 토양층에 흡착된 농약이 하부층으로의 용탈이 증가되었다. 이는 diazinon, methidathion에서도 유사하였다.

농약종류별 용탈정도를 비교하여 보면, phenthoate는 이동이 적었고 diazinon, methidathion은 상대적으로 이동이 많이되었다. phenthoate < diazinon < methidathion의 순으로 이동 많이 되었는데, 이는 흡착상수 K의 크기 phenthoate>diazinon>methidathion의 순서와는 역순이었다.

토성별 용탈정도를 비교하여 보면, 남원토양에서는 이동이 적었고 무릉토양에서는 상대적으로 이동이 많이 되었다. 남원토양 <애월토양 <무릉토양의 순으로 이동이 많이 되었는데, 이는 흡착상수 K의 크기 남원토양>애월토양>무릉토양의 순서와 역순이었다. 따라서 흡착상수 K가 크면 토양 중 흡착력이 크므로 용탈이 잘되지 않음을 토양칼럼실험에서 확인할 수 있었다(Table 5, 6, 7).

토양칼럼에서 10 PV으로 용탈시 유출액에서 농약의 최초검출 PV 및 농도는 Table 8과 같다. Phenthoate경우 남원토양에서는 검출되지 않았고 애월토양에서는 9 PV에서 0.15%, 무릉토양에서는 각각 8 PV에서 0.10%로 처음 검출되었고, 이후 용탈이 진행됨에 따라 유출액중의 농약의 농도는 증가하였다. 남원토양, 애월토양, 무릉토양에 대해 diazinon은 각각 8 PV, 8 PV, 6 PV에서 0.03%, 0.11%, 0.30%로, methidathion은 각각 8 PV, 7 PV, 4 PV에서 0.24%, 0.25%, 0.06%로 처음 검출되었다.

농약 종류별로 상호 비교하여 보면, 농약의 흡착실험에서 흡착량이 가장 많은 phenthoate가 용탈이 적었으

며, 상대적으로 흡착량이 적은 methidathion이 용탈이 많이 되었다. 한편 토양 종류별로 상호 비교하여 보면, 유기물 함량 및 양이온 치환용량이 매우 높아 농약의 흡착능이 큰 남원토양에서 용탈이 가장 느렸으며, 흡착능이 작은 무릉토양에서 가장 빠르게 일어났다(Table 5, 6, 7, 8).

흡착량이 많은 농약 또는 흡착능이 큰 토양일수록 농약의 이동은 느린 것으로 보고되었는데,²³⁻²⁵⁾ 본 연구에서도 흡착량이 많은 농약이 토양에서 용탈이 적고, 흡착능이 큰 남원토양이 다른 토양에 비해 농약의 용탈이 느렸다. 남원토양과 유사한 성질을 지닌 제주도 동부지역에 분포하고 있는 흑색 화산회토는 지하수 등 환경오염이 무릉토양에 비해서 상대적으로 적을 것으로 판단된다.

4. 결 론

제주도의 흑색 화산회토인 남원토양, 농암갈색 화산회토인 애월토양 및 암갈색 비화산회토인 무릉토양에서 유기인계 농약인 phenthoate, diazinon, methidathion의 흡착능과 토양칼럼에서 용탈을 검토하였다.

Freundlich 상수 즉 K값은 남원토양의 경우 phenthoate, diazinon, methidathion에 대해 각각의 경우 52.4, 31.3, 27.7로 phenthoate>diazinon>methidathion의 순으로 감소하였다. Phenthoate, diazinon, methidathion의 물에 대한 용해도는 각각 11mg/ℓ, 60mg/ℓ, 200mg/ℓ 인데, 용해도가 적을수록 K값이 크게 나타났다.

토성별 K값은 phenthoate의 경우, 남원토양, 애월토양, 무릉토양에 대해 각각 52.4, 15.9, 5.9로 남원토양>애

Table 5. The distribution of phenthoate in soil column and leachate after leaching of 1-10 pore volume

Soil	Distribution (% of application)							Total
	Soil column(cm)						Leachate	
	0~5	5~10	10~15	15~20	20~25	25~30		
Namwon soil	before leaching	86.05						86.05
	after leaching							
	1 PV	83.40	2.58	0.00	0.00	0.00	0.00	85.98
	3 PV	76.36	7.07	0.87	0.00	0.00	0.00	84.30
	5 PV	68.54	11.44	1.86	0.36	0.00	0.00	82.20
	7 PV	60.38	14.25	3.46	0.95	0.05	0.00	79.09
Aewol soil	before leaching	85.23						85.23
	after leaching							
	1 PV	82.78	1.94	0.31	0.00	0.00	0.00	85.03
	3 PV	71.19	10.52	2.45	0.00	0.00	0.00	84.16
	5 PV	59.80	15.96	4.85	0.62	0.00	0.00	81.23
	7 PV	47.50	20.30	6.95	2.42	1.16	0.10	78.43
Mureung soil	before leaching	84.90						84.90
	after leaching							
	1 PV	80.69	3.25	0.76	0.00	0.00	0.00	84.70
	3 PV	66.71	12.53	4.52	0.00	0.00	0.00	83.76
	5 PV	54.54	14.02	9.49	2.24	0.15	0.00	80.44
	7 PV	40.25	24.50	7.50	4.32	1.50	0.70	78.77
10 PV	34.97	11.96	9.26	7.83	6.32	3.79	74.93	

Table 6. The distribution of diazinon in soil column and leachate after leaching of 1-10 pore volume

Soil	Distribution (% of application)								
	Soil column(cm)						Leachate	Total	
	0~5	5~10	10~15	15~20	20~25	25~30			
Namwon soil	before leaching	86.00							86.00
	after leaching								
	1 PV	82.00	3.35	0.10	0.00	0.00	0.00	85.45	
	3 PV	73.80	7.99	1.72	0.18	0.00	0.00	83.69	
	5 PV	60.08	17.45	2.91	0.88	0.11	0.00	81.43	
	7 PV	42.25	29.10	4.98	1.76	0.32	0.08	78.49	
	10 PV	22.31	28.27	6.26	3.80	2.39	0.29	74.19	
Aewol soil	before leaching	88.25							88.25
	after leaching								
	1 PV	81.50	2.83	0.68	0.00	0.00	0.00	85.01	
	3 PV	66.78	13.09	2.87	0.30	0.00	0.00	83.04	
	5 PV	50.64	20.97	8.30	2.25	0.17	0.00	82.33	
	7 PV	31.10	25.60	15.20	4.80	2.32	0.28	79.30	
	10 PV	20.50	23.94	16.10	5.98	3.29	2.46	74.65	
Mureung soil	before leaching	85.35							85.35
	after leaching								
	1 PV	80.51	3.67	0.96	0.00	0.00	0.00	85.14	
	3 PV	60.94	16.91	4.23	1.23	0.00	0.00	83.31	
	5 PV	34.69	23.49	13.77	6.40	1.68	0.25	80.28	
	7 PV	23.30	23.20	17.10	8.30	4.30	1.28	78.98	
	10 PV	4.65	12.66	16.50	13.68	9.94	4.12	74.28	

Table 7. The distribution of methidathion in soil column and leachate after leaching of 1-10 pore volume

Soil	Distribution (% of application)								
	Soil column(cm)						Leachate	Total	
	0~5	5~10	10~15	15~20	20~25	25~30			
Namwon soil	before leaching	85.58							85.58
	after leaching								
	1 PV	81.60	3.53	0.25	0.00	0.00	0.00	85.38	
	3 PV	72.35	8.35	2.30	0.41	0.00	0.00	83.41	
	5 PV	44.42	31.12	4.62	1.40	0.21	0.00	81.77	
	7 PV	33.28	35.48	6.80	2.40	0.58	0.10	78.64	
	10 PV	19.38	35.43	8.71	4.67	2.92	0.48	74.32	
Aewol soil	before leaching	84.50							84.50
	after leaching								
	1 PV	81.16	2.30	0.75	0.00	0.00	0.00	84.21	
	3 PV	64.07	14.15	4.36	0.97	0.00	0.00	83.55	
	5 PV	33.79	29.41	12.75	5.52	0.54	0.00	82.01	
	7 PV	22.80	26.80	16.50	7.60	3.90	0.92	78.77	
	10 PV	11.50	18.77	13.49	7.31	6.50	4.38	73.85	
Mureung soil	before leaching	84.68							84.68
	after leaching								
	1 PV	79.69	3.39	1.36	0.00	0.00	0.00	84.44	
	3 PV	56.50	17.80	7.30	1.90	0.00	0.00	83.50	
	5 PV	28.98	25.95	12.57	9.14	3.62	0.79	81.31	
	7 PV	15.80	20.80	20.20	7.60	6.80	4.21	78.88	
	10 PV	4.02	10.52	12.88	10.62	8.40	5.40	74.91	

Table 8. The distribution of organophosphorus pesticides in leachate after leaching of 10 pore volume

Soil	Pesticides	Concentration (% of application)									
		Leachate (pore volume)									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Namwon soil	Phenthoate	0.00 ¹⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Diazinon	-	-	-	-	-	-	0.03	0.17	0.67	
	Methidathion	-	-	-	-	-	-	0.24	0.58	1.91	
Aewol soil	Phenthoate	-	-	-	-	-	-	-	0.15	0.58	
	Diazinon	-	-	-	-	-	-	0.11	0.42	1.85	
	Methidathion	-	-	-	-	-	-	0.25	2.13	3.73	5.79
Mureung soil	Phenthoate	-	-	-	-	-	-	0.10	0.18	0.52	
	Diazinon	-	-	-	-	-	0.30	1.20	2.41	3.18	5.64
	Methidathion	-	-	-	0.06	0.20	1.00	2.21	4.40	6.40	8.80

¹⁾ 0.00 %

월토양>무릉토양의 순으로 감소하였다. 이는 남원토양, 애월토양, 무릉토양의 유기물함량인 19.8%>6.2%>2.4%와 CEC가 24.8meq/100g> 13.0meq/100g> 9.5meq/100g과 같은 경향이있다. 즉 유기물 함량 및 양이온 치환용량이 높을수록 흡착능이 높았다.

토양에 따른 Freundlich상수 1/n값은 유기물함량이 높은 남원토양에서 1보다 낮게 나타났으며, 유기물함량이 낮은 무릉토양에서 1보다 높았으므로, 유기물함량과 높은 상관성을 나타내었다.

토양칼럼에서 농약의 용탈시 토양과 유출액의 회수율을 합한 총회수율은 약 74~86% 범위였다. 용탈되는 경향을 농약 종류별로 상호 비교하여 보면, 농약의 흡착실험에서 흡착량이 가장 많은 phenthoate가 용탈이 적었으며, 상대적으로 흡착량이 적은 methidathion이 용탈이 많이 되었다. 토양 종류별로 상호 비교하여 보면, 유기물 함량 및 양이온 치환용량이 매우 높아 농약의 흡착능이 큰 남원토양에서 용탈이 가장 느렸으며, 흡착능이 작은 무릉토양에서 가장 빠르게 용탈되었다.

감사의 글

이 연구는 학술진흥재단의 1995년도 중점대학 부설연구소 과제연구비 지원으로 수행되었으며, 이의 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) 제주도, 1997, 환경백서, 96p.
- 2) Tomlin, C., 1994, The Pesticide Manual(10th ed.), Crop Protection Publications, UK, 296~297, 675~676, 791~792pp.
- 3) Bowman, B. T. and W. W. Sans, 1977, Adsorption of parathion, methyl parathion, aminoparathion and paraoxon by Na⁺, Ca²⁺ and Fe³⁺ montmorillonite suspensions, Soil Sci. Soc. Am. J., 41, 514~630.
- 4) Clay, S. A. and W. C. Koskinin, 1990, Characterization of alachlor and atrazine desorption from soils, Weed Sci., 38, 74~78.
- 5) Singh, G., W. F. Spencer, M. M. Cliath, and M. T. van. Genuchten, 1990, Sorption behavior of s-triazine and thiocarbamate herbicides on soils, J. Environ. Qual., 19, 520~525.
- 6) Kozak, J. and S. J. Toth, 1983, Adsorption of five phenylurea herbicides by selected soils of Czechoslovakia, Weed Sci., 31, 368.
- 7) Hollist, R. L. and C. L. Foy, 1971, Trifluralin interaction with soil constituents, Weed Sci., 19, 11.
- 8) Himel, C. M., H. Loats, and G. W. Baily, 1989, Pesticide Sources to the Soil and Principles of Spray Physics, In H.H. Cheng(ed.), Pesticide in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modelling, Soil Sci. Soc. Am., Inc., Wisconsin, 7~50pp.
- 9) Leonard, R. A., 1989, Movement of Pesticide into Surface Water, In H.H. Cheng, Pesticide in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling, Soil Sci. Soc. Am., Inc., Wisconsin, 303~349pp.
- 10) 오상실, 고용구, 현해남, 1998, 제주도 토양의 농약흡착 및 용탈성, 제2회 한국토양환경학회 제주지부 국제심포지엄, 1998. 3. 20, 제주대학교, 141~156pp.
- 11) 김복영 등, 1989, 농업환경화학, 동화기술, 215p.
- 12) 최정, 김현제, 신영오, 1985, 토양학실험, 형설출판사, 15~23pp.
- 13) Page, A. L., 1985, Methods of Soil Analysis(2nd ed.), Part 2, Chemical and Microbiological Properties, Am. Soc. Agron., Inc., Soil Soc. Am., Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- 14) Grover, J. and A. E. Smith, 1974, Adsorption studies with the acid and dimethylamine forms of 2,4-D and dicamba, Can. J. Soil Sci., 54, 179~186.
- 15) Farmer, W. J. and Y. Aochi, 1974, Picloram sorption by soils, Soil Sci. Soc. Am. J., 38, 418~423.

- 16) Murray, M. R. and J. K. Hall, 1989, Sorption-desorption of dicamba and 3,6-dichlorosalicylic acid in soils, *J. Environ. Qual.*, 18, 51~57.
- 17) Kim, J. H. and S. E. Feagley, 1998, Adsorption and leaching of trifluralin, metolachlor, and metribuzin in a commerce soil, *J. Environ. Sci. Health. B33(5)*, 529~546.
- 18) Grover, G., 1977, Mobility of dicamba, picloram and 2,4-D in soil columns, *Weed Sci.*, 25, 159~162.
- 19) 임수길, 봉원애, 1992, Alachlor와 paraquat의 토양흡착에 관여하는 토양인자에 관한 연구, *한국환경농학회지*, 11, 101~108.
- 20) 박창서, 김이열, 조성진, 1985, 화산회토분류 및 CEC에 대한 유기물과 점토의 기여도, *한국토양비료학회지*, 18, 161~168.
- 21) Wood, L. S., H. D. Scott, D. B. Marx, and T. L. Lavy, 1987, Variability in sorption coefficients of metolachlor on a captina silt loam, *J. Environ. Qual.*, 16, 251~256.
- 22) Hata, Y. and T. Nunoshige, 1982, Adsorption and desorption of piperophos by soil, *J. Pest. Sci.*, 7, 155~160.
- 23) Chang, S. S. and J. F. Stritzke, 1977, Sorption, movement and dissipation of tebuthiuron in soils, *Weed Sci.*, 25, 184~187.
- 24) 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.
- 25) Jones, R. E., P. A. Banks, and D. E. Radcliff, 1990, Alachlor and metribuzin movement and dissipation in a soil profile as influenced by soil surface condition, *Weed Sci.*, 38, 589~597.