

## 토양중 Pendimethalin의 흡착 및 이동특성

라 덕 관·김 영 규\*

순천대학교 환경공학과 · \*전북대학교 공과대학

## The Adsorption and Movement Characteristics of Pendimethalin in Soils

Deog-Gwan Ra · Young-Kyu Kim\*

*Department of Environmental Engineering, Suncheon University*

*Department of Civil and Environmental Engineering Chonbuk National University\**

### ABSTRACT

The adsorption and movement characteristics of herbicide pendimethalin was studied in three kinds of soil, sandy loam, silty clay and loam. The results of the batch test and column experiment were summarized as follows.

The shaking time reached to the adsorption equilibrium of pendimethalin in soils was 6 hours. The adsorption rates of pendimethalin for sandy loam, silty clay and loam were 59.6%, 77.3% and 64.0%, respectively. The adsorption isotherms with the Freundlich equation showed better consistency than that with the Langmuir one. The adsorption coefficients of pendimethalin for soils were 8.0, 16.1 and 9.5, respectively. When breakthrough point was  $0.05C_0$ , the breakthrough times reached for soils were 256 minutes, 810 minutes and 420 minutes, respectively.

**Key words** : Adsorption, movement, pendimethalin

## 요 약 문

토양중 pendimethalin의 흡착과 이동특성을 파악하기 위하여 사양토, 미사질토 및 양토 를 대상으로 회분식 및 칼럼식 실험을 통하여 얻어진 결과는 다음과 같다.

Pendimethalin은 진탕 6시간에서 사양토의 경우 59.6%, 미사질토의 경우 77.3%, 양토의 경우 64.0%가 흡착되어 평형흡착에 근접하는 경향을 나타냈으며, 흡착등온식은 Freundlich식에 잘 일치하였으나, Langmuir식에는 적합하지 않았다. 사양토, 미사질토 및 양토에 대한 pendimethalin의 흡착 계수는 각각 8.0, 16.1, 9.5로 나타났다.

흡착칼럼 배출구에서 pendimethalin이 처음 검출된 시간 및 유출량은 사양토의 경우 112min, 700ml, 미사질토의 경우 630min, 2100ml, 양토의 경우 189min, 900ml이었다. 0.05Co를 파괴점으로 할 경우 각 토양의 파괴점에 도달되는 시간은 각각 256min, 810min, 420min이었다.

주제어 : 흡착, 이동성, 농약

## 1. 서 론

최근 농작물에 사용하는 농약의 양과 종류가 크게 증가하고 있다. 농약은 사용 용도에 따라 제초제, 살균제, 살충제 등으로 분류되며, 농작물이나 병충해의 종류, 토양, 기후 등의 요인에 따라서 사용되는 종류가 다르고, 기후 및 토양 조건에 따라 사용된 후 환경에 미치는 영향이 달라진다.

농약은 대기로의 증산, 화학적·생물학적 분해, 햇빛에 의한 광분해, 토양 흡·탈착 등의 과정을 통하여 손실 및 확산되는데, 이 중에서 흡착현상은 농약과 토양 교질간의 상호관계를 파악하는데 있어서 중요한 인자이다. 토양에 의한 농약의 흡착현상은 등온흡착식으로부터 최대흡착량과 흡착상수 등을 구하여 흡착의 정도를 추정하거나, 일정 농도에서 농약별 흡착량과 비흡착량과의 분배법칙으로부터 얻은 분배계수로서 흡착의 정도를 해석한다. 등온흡착식의 상수 및 분배계수는 점토함량 및 종류, 유기물함량, 양이온 치환용량(CEC), pH 등 토양의 특성과 농약의 특성에 의하여 영향을 받는다. 농약의 흡착에 영향을 미치는 주요 인자는 유기물

함량, 점토함량, pH, CEC, 온도, 치환성 양이온의 종류 및 농도 등이다. 그러나 이러한 인자들은 서로 관련이 있고, 흡착과정에서 동시에 작용하기도 한다.

또한, 토양에 살포된 농약이 토양에 침투되어 얼마나 이동되어지고 또 어느 기간만큼 잔류되는지를 파악하는 것은 중요한 문제이다. 그러나 이 이동성 및 잔류성은 농약의 이화학적 특성, 토양의 특성 및 환경요인 등에 따라서 크게 변동되기 때문에 변화되는 실외 환경조건에서 농약의 이동성 및 잔류성을 측정하는 것은 어렵다. 따라서 실내 모델실험을 통한 결과를 기초로 컴퓨터 프로그램을 이용하여 실외 조건에서 농약의 이동성과 잔류성을 예측하는 연구가 진행되고 있는 실정<sup>1)</sup>이다. 실내에서 농약의 이동성을 비교하는 연구<sup>2)</sup>에서는 Darcy의 법칙을 응용한 토양 칼럼을 사용하여 일정 농도의 농약을 칼럼내에서 일정 속도로 이동시키면서 파괴곡선을 얻는 방법이 이용되고 있다.

토양에 살포되는 제초제의 약효는 토양의 물리·화학적 성질의 차이에 따른 흡·탈착, 토양내 이동경로 및 잔류기간 등<sup>3)</sup>에 따라 좌우되므로, 효

올적인 잡초방제를 위해서는 농약의 특성과 토양의 물리·화학적 성질에 따른 제초제의 선택이 중요한 의미를 갖는다고 볼 수 있다.

본 연구에서는 제초제로서 살포되는 pendimethalin의 토양중 흡착 및 이동특성을 파악하고자, 회분식 흡착실험과 칼럼식 실험을 수행하였다.

## 2. 실험방법 및 내용

### 2.1 시 료

본 실험에 사용된 토양은 산지에서 채취한 사양토(sandy loam), 논에서 채취한 미사질토(silty clay), 산지에서 채취한 양토(loam) 등 3종류이며, 각 토양에 대한 물리·화학적 특성은 Table 1, 입경분포는 Fig. 1과 같고, 공극율은 각각

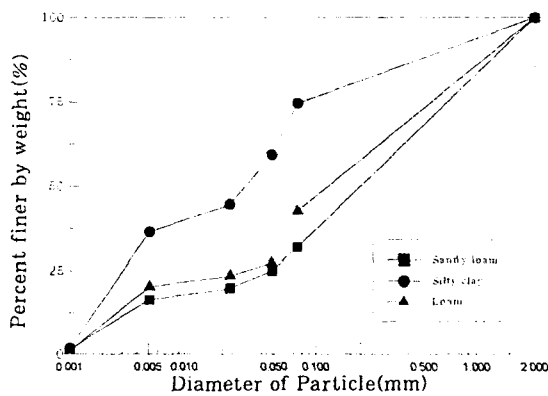


Fig. 1. Gradation curve of soils

0.45, 0.73, 0.65 이었다.

본 실험에 사용한 pendimethalin은 잡초 발아 전에 살포되는 농약으로 어독성 II급에 해당되며, 화학명은 N-(1-ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitrobenzenamine, 분자식은 C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 분자량은 281.31이다.

### 2.2 실험방법

Pendimethalin의 분석은 액체상액추출법으로 시료를 추출하여 탈수 농축한 후 GC로 분석하였다. 분석조건은 detector : FTD, column : CBJ301-M30-025(30m×0.25mmφ, 0.25μm), column temp. : 50℃(3min)→240℃(10℃/min), detector temp. : 240℃, carrier gas : He, column oven temp. : 300℃이다.

토양중 흡착특성을 파악하기 위하여 회분식 실험을 수행하였으며, 이동특성을 파악하기 위하여 칼럼식 실험(Fig. 2)을 수행하였다. 칼럼식 실험은 칼럼내부에 토양시료를 충전하고 증류수로 토양층을 포화시킨 후 일정 농도의 pendimethalin 용액을 토양의 투수계수에 준하여 정량펌프를 이용하여 유하시킨 다음 유출되는 유출수를 채취하여 분석하였다. 실험시 토양시료의 온도는 20±1℃이었으며, 시료를 컬럼내에 충전시킬때는 깊이 에 따른 밀도를 일정하게 유지시키기 위하여 소량씩 충전하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Table 1. Physical and chemical properties of soil used

soils	pH	soil textile			organic matter(%)
		clay(%)	sand(%)	silt(%)	
sandy loam	5.2	16.5	68.1	15.4	2.23
silty clay	5.6	36.5	25.4	38.1	7.45
loam	6.8	20.4	57.4	22.2	3.40

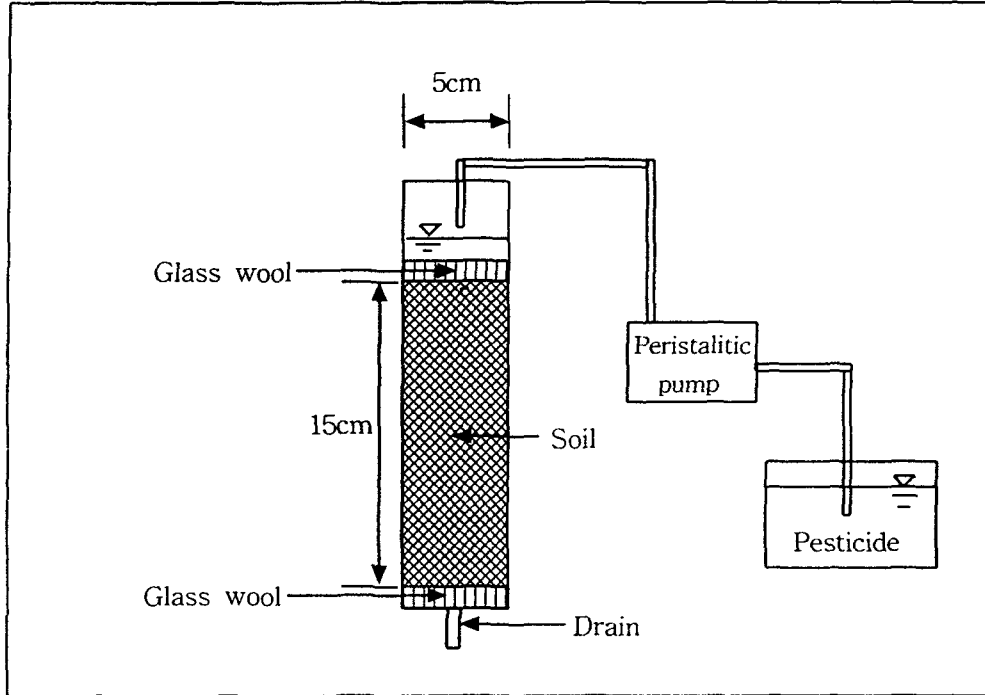


Fig. 2. Schematic diagram of absorption column

3.1 흡착특성

Pendimethalin의 토양중 흡착특성을 파악하기 위하여 시료 토양 20g과 pendimethalin 용액 100ml를 삼각플라스크에 넣고, 항온진탕기에서 진탕시간을 변화시키면서 흡착실험을 수행하였다.

Fig. 3에 나타낸 바와 같이 pendimethalin은 진탕 6시간에서 사양토의 경우 59.6%, 미사질토의 경우 77.3%, 양토의 경우 64.0%가 흡착되어 평형흡착에 근접하는 경향을 나타냈다. 따라서 진탕 6시간에서 pendimethalin은 평형흡착에 도달하는 것으로 나타났다. 진탕 6시간까지는 pendimethalin이 매우 빠른 흡착현상을 나타냈으나, 그 이상에서는 느린 흡착현상을 나타냈다. 이것은 진탕 초기의 흡착은 토양 표면에서 발생하기 때문에 흡착속도가 빨랐으나 시간이 경과함에 따라

흡착 양상이 토양 공극내에서 분산에 의하여 일어나므로 흡착속도가 느리기 때문이다<sup>8)</sup>. Table 1에 나타난 바와 같이 토양중 유기물함량과 점토함량이 많은 토양일수록 흡착의 정도가 빠르게 나타났다.

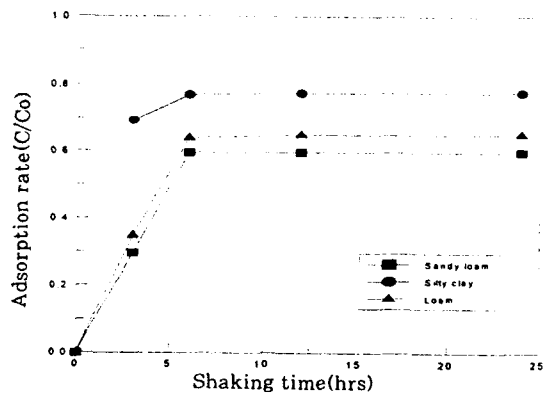


Fig. 3. Adsorption rate versus shaking time

따라서 흡착은 토양중 유기물함량과 점토함량에 의 존함을 알 수 있다.

### 3.2 흡착등온선

흡착등온선은 일정한 온도 하에서 흡착제와 용 질을 접촉시켜 평형상태에 도달할 때 액의 농도와 흡착제에 흡착된 용질과의 관계를 나타낸 것이다. 흡착등온선을 나타내는 식에는 Freundlich식과 Langmuir식 등이 있으며, Freundlich식은 (1) 식, Langmuir식은 (2)식과 같다.

$$\frac{X}{M} = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots(1)$$

$$\frac{X}{M} = \frac{a K_l C_e}{1 + a C_e} \dots\dots\dots(2)$$

여기서, X/M은 (흡착된 용질)/(흡착제 질량), Ce는 용액내 용질의 질량(mg/l), K<sub>f</sub>, K<sub>l</sub>은 흡착 될 수 있는 최대량(mg/kg), a, n은 상수이다.

Pendimethalin의 토양 중 흡착등온선을 구하 기 위하여, pendimethalin 용액의 농도를 6.8mg/l, 16.4mg/l, 31.2mg/l, 62.5mg/l로 변 화시키면서 흡착실험을 수행하였다. 실험 결과를 Freundlich식과 Langmuir식에 적용하여 흡착등 온선을 구하였다.

Fig. 4에 나타낸 바와 같이 pendimethalin의 흡착은 Freundlich식에 잘 일치하였으나, Langmuir식에는 적합하지 않았다.

사양토, 미사질토 및 양토에 대한 pendimethalin의 흡착계수(K<sub>f</sub>)는 각각 8.0, 16.1, 9.5로 나타났다. 일반적으로 유기물함량이 많을수록 K<sub>f</sub>값이 커지며, K<sub>f</sub>값이 높을수록 흡착이 잘되는 것으로 알려져 있다. 각 토양에 대한 흡착 등온선의 기울기(1/n)는 각각 0.982, 0.907,

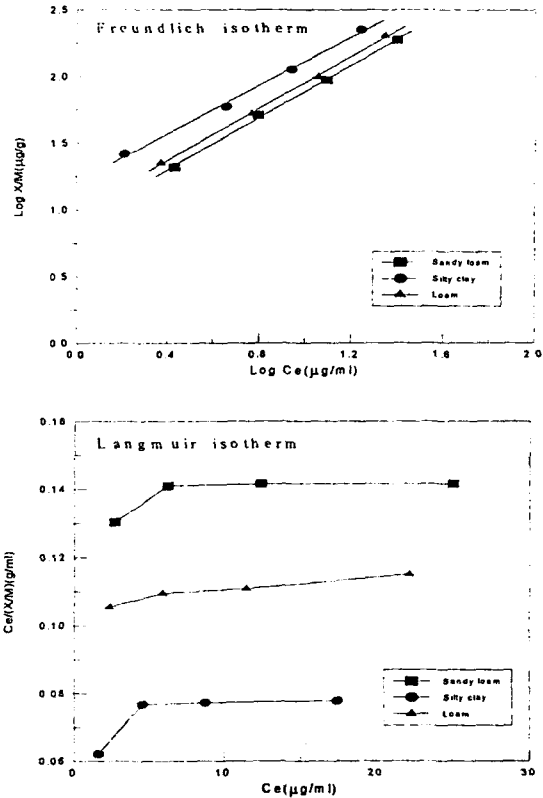


Fig. 4. Freundlich and Langmuir isotherms for adsorption

0.977로 나타났는데, Hata 등이 흡착등온선의 1/n 값이 1보다 크면 점토함량에 따라 흡착이 작 우되고, 1보다 작으면 유기물함량에 따라 흡착이 작아된다고 보고한 실험결과로 미루어 볼 때, 본 실험에서 사용한 pendimethalin의 흡착은 점토함 량보다는 유기물함량이 더욱 지배적으로 흡착에 관 여하며, 유기물의 소수성영역과 흡착하는 소수성결 합 및 분자간의 인력에 의한 흡착인 van der Waal's결합이 동시에 일어나는 것으로 판단된다.

### 3.3 이동특성

토양에 대한 pendimethalin의 이동특성을 파악

하기 위하여, 각 토양에 대한 pendimethalin 용액의 컬럼내 통수량을 각각 6.25ml/min, 3.33ml/min, 4.76ml/min으로 하여 흡착실험을 수행하여 파과곡선을 구하였다. 실험시 각 토양의 밀도는 각각 0.781g/cm<sup>3</sup>, 0.797g/cm<sup>3</sup>, 0.791g/cm<sup>3</sup>이었으며, 투수계수는 각각  $5.31 \times 10^{-3}$  cm/sec,  $2.82 \times 10^{-3}$  cm/sec,  $4.04 \times 10^{-3}$  cm/sec이었다.

Fig. 5에 나타낸 바와 같이 흡착칼럼 배출구에서 pendimethalin이 처음 검출된 시간 및 유출량은 사양토의 경우 112min, 700ml, 미사질토의 경우 630min, 2,100ml, 양토의 경우 189min, 900ml이었다. 0.05C<sub>0</sub>를 파과점으로 할 경우 각 토양의 파과점에 도달되는 시간은 각각 256min, 810min, 420min이었다. Pendimethalin이 초기 유출을 시작하여 파과점에 도달될 때까지는 컬럼내 토양의 흡착대가 점차적으로 증가하다가 파과점이 후부터는 급격히 증가하는 경향을 나타냈으며, 칼럼내 토양에 pendimethalin이 완전히 포화된 다음 컬럼 출구에서 초기농도가 유출되는 현상을 나타냈다. 일반적으로 흡착량이 많은 농약 또는 흡착제일 수록 토양중 이동속도가 느리기 때문에 지하수의 오염가능성이 작다고 알려져 있다. 본 실험에서도 흡착이 가장 잘되는 미사질토에서 이동속도가 가장 느리게 나타나고 있다.

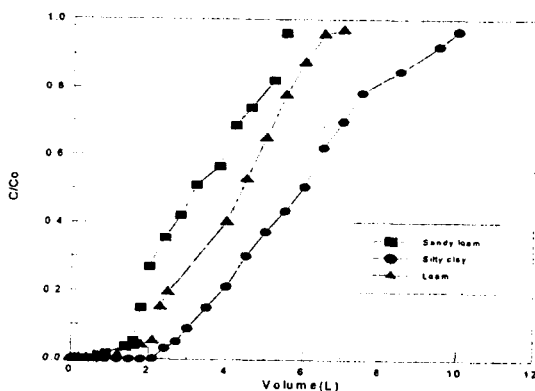


Fig. 5. Breakthrough curve of the pendimethalin

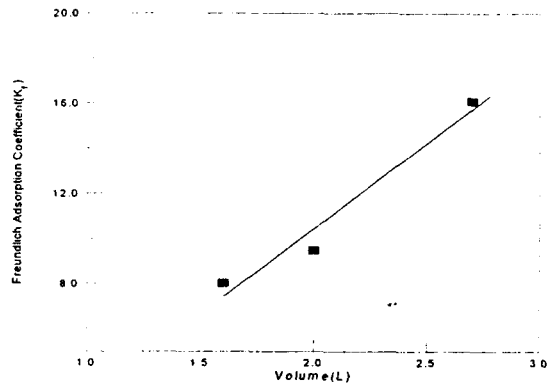


Fig. 6. Relationship between volume of pendimethalin treated and Freundlich adsorption coefficient at  $C/C_0=0.05$

컬럼식 실험에서 pendimethalin의 이동성과 흡착계수와의 관계를 알아보기 위하여  $C/C_0=0.05$ 의 농도로 유출되는데 소요되는 유출량과 흡착계수의 상관관계를 구하였다.

Fig. 6에 나타낸 바와 같이 pendimethalin의 상대농도  $C/C_0=0.05$ 가 검출되는데 소요된 유출액의 양과 흡착계수 값 사이의 상관관계는  $r=0.967$ 로 매우 높은 것으로 나타났다. Pendimethalin의 흡착계수와 상대농도  $C/C_0=0.05$ 의 상관관계를 회귀 분석한 결과는  $Y=7.55452X + 4.66115$ 로 나타났다. 여기서, Y는 유출액의 양(L)이고, X는 Freundlich식의 흡착계수이다.

#### 4. 결론

Pendimethalin의 토양중 흡착과 이동특성을 파악하기 위하여 회분식 및 컬럼식 실험을 통하여 얻어진 결과는 다음과 같다.

- 1) Pendimethalin은 진탕 6시간에서 사양토의 경우 59.6%, 미사질토의 경우 77.3%, 양토의 경우 64.0%가 흡착되어 평형흡착에 근접하는 경향을 나타냈으며, 흡착등온식은

Freundlich식에 잘 일치하였으나 Langmuir식에는 적합하지 않았다.

- 2) 사양토, 미사질토 및 양토에 대한 pendimethalin의 흡착계수는 각각 8.0, 16.1, 9.5로 나타났다.
- 3) 흡착칼럼 배출구에서 pendimethalin이 처음 검출된 시간 및 유출량은 사양토의 경우 112min, 700ml, 미사질토의 경우 630min, 2100ml, 양토의 경우 189min, 900ml이었다. 0.05Co를 파괴점으로 할 경우 각 토양의 파괴점에 도달되는 시간은 각각 256min, 810min, 420min이었다.

### 참 고 문 헌

1. 문영희, 김윤태, 김영석, 한수곤(1993), 토양중 살충제 Ethoprophos의 분해성 및 이동성의 측정과 예측에 관한 모델 연구, 한국환경농학회지, 제 12권, 제 3호, pp.209-217.
2. 현해남, 오상실, 유순호(1995), 제주도 대표토양에서 Alachlor와 Chlorothalonil의 흡착과 이동 연구, 한국환경농학회지, 제 14권, 제 2호, pp. 135-143.
3. 임선옥, 이중길, 한기학(1977), 토양중에서 농약의 동태에 관한 연구(제 1보)-제초제 Atrazine과 Alachlor의 흡착에 대하여-, 한국농화학회지, 제 20권, 제 3호, pp. 310-316.
4. Hata, Y. and T. Nunoshigo(1982), Adsorption and Desorption of Piperophos by Soil, J. Pesticides Sci., Vol. 7, p. 155.
5. Richard C. Honeycutt, Deniel J. Schabacker(1994), Mechanisms of Pesticide Movement into Groundwater, Lewis.
6. G. Mahinthakumar, S. Vigneswaran(1990), Solute Transport through Saturated Soils : A Study of the Physical Non-equilibrium Model, Water, Air and Soil Pollution, Vol. 51, pp. 161-180.
7. Pau, Y. Yen, William C. Koskinen and Edward E. Schweizer(1994), Dissipation of Alachlor in Four Soils as Influenced by Degradation and Sorption Processes, Weed Science, Vol. 42, pp. 233-240.
8. 양상현, 상하수도공학(1999), 동화기술, pp.351-373