

## 유기인계 및 카바메이트계 농약의 토양흡착성과 간이선발모형을 이용한 용탈 잠재성 평가

김찬섭\* · 박병준 · 임양빈 · 류갑희

농업과학기술원

(2005년 11월 7일 접수, 2005년 12월 15일 수리)

### Adsorption Characteristics of Organophosphorus and Carbamate Pesticides in Four Soils and the Evaluation for Their Leaching Potential Using Two Screening Models

Chan-Sub Kim\*, Byung-Jun Park, Yang-Bin Ihm, and Gab-Hee Ryu (National Institute of Agriculture Science and Technology, Suwon, 441-707, Korea)

**ABSTRACT:** Soil adsorption study was carried out to define the mobility of pesticides and to evaluate leaching potential in soils. Nine pesticides including metolcarb, molinate, fenobucarb, isazofos, diazinon, fenitrothion, dimepiperate, parathion and chlorpyrifos-methyl were subjected to adsorption experiment for four types of soils, such as upland, paddy, forest and volcanic ash soil. Based on Koc values, metolcarb and molinate were classified as mobile, fenobucarb as mobile or moderately mobile, isazofos as moderately mobile, diazinon, fenitrothion, dimepiperate, and parathion as slightly or moderately mobile and chlorpyrifos-methyl as slightly mobile. Two evaluation methods, Groundwater Ubiquity Score (GUS) index and standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation (half-life), were used for the estimation of pesticide leaching potential. Leachabilities of metolcarb, molinate and fenobucarb were evaluated as high, and isazofos, dimepiperate and diazinon as a little potential, while fenitrothion, parthion and chlorpyrifos-methyl showed very low leaching potential. The leaching potential of pesticides was determined on the basis of intrinsic properties of the pesticides and the soil properties. Among the soil properties, organic matter gave a great influence on the leachability in soil. Therefore, leachabilities of the pesticides used were expected less in Sineom soil with relatively higher organic matter than Gangseo, Jungdong and Yesan soil with lower organic matter.

**Key Words:** pesticide, adsorption, leaching, half-life, Groundwater Ubiquity Score (GUS)

### 서 론

지하수 오염에 대한 관심이 높아짐에 따라 오염물질의 이동과 분해·대사와 더불어 오염 가능성 여부를 합리적으로 평가하여야 할 필요성이 크게 대두되었으며 이에 따라 오염물질의 환경 중 동태 예측에 관한 모형연구가 특히 80년대 이후 집중적으로 수행되어 왔다<sup>1-4)</sup>. 지하수의 오염은 토양에 투입된 화합물들의 이동성에 따라 지배되므로 이러한 연구를 수행하기 위해서는 토양에서 오염물질과 토양입자 사이에 일어나는 다양한 물리, 화학 및 생물학적 과정에 대한 이해가 필

수적이다<sup>5)</sup>. 그 과정 중에서도 화합물의 흡착특성은 오염물질의 이동과 분해·대사를 결정하는 매우 중요한 인자 중 하나이다<sup>6)</sup>. 흡착현상을 기술하는 많은 접근방법들이 발표되어 있으나 일반적으로 사용되는 모형은 순수한 실험식인 Freundlich 등온흡착식이며 두 상(相)간의 분포를 나타내는 단순 비례식도 많이 사용되고 있다.

본 연구는 농약의 흡착계수를 실험적으로 구하고 토양 중 반감기와 연계하여 토양 중에서의 농약의 이동성을 예측하고자 하였다. 국내의 토지이용 형태와 토양생성원인을 고려하여 논(강서통), 밭(중동통), 산림토양(예산통) 및 제주도 화산회토(신염통)로 구분되는 4종의 토양을 대상으로 흡착실험을 수행하였으며 실험농약으로는 chlorpyrifos-methyl 등 9종의 농약을 선정하였다. 정밀한 흡착계수를 구하기 위하여 흡착실험시 고려하여야 할 사항인 토양 대 용액비<sup>7)</sup>, 흡착반응 시간<sup>8)</sup>

\*연락처:

Tel: +82-31-290-0581 Fax: +82-31-290-0508

E-mail: chskim@rda.go.kr

및 온도<sup>9)</sup>의 영향 등을 고려하여 농약-토양 조합별 흡착계수를 구하고 그 흡착계수와 우리나라 토양에서 측정된 토양반감기 자료<sup>10)</sup>를 이용하여 각 농약의 이동성을 구분하였다. 지하수에서 농약이 검출될 가능성을 유기탄소기준흡착계수(Koc)와 토양 중에서의 반감기를 이용하여 지수화한 Groundwater Ubiquity Score(GUS) index<sup>2)</sup>와 Koc와 분해상수 및 토양 환경조건의 영향을 고려하는 흡착/분해 표준지수<sup>1)</sup>를 이용하여 용탈잠재성을 평가하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 실험재료

공시토양으로는 경기도 수원시 서둔동 소재 서울대학교 농업생명과학대학 구내 출발(산림토, 예산토)과 부속농장(논, 강서토), 농업과학기술원 관계시험 포장(밭, 중동토) 및 복제주근 구좌읍 송당리 소재 제주도농업기술원 전작포장(화산회토, 신업토)에서 토양 깊이 20 cm까지의 표토를 채취하여 음건 후 2 mm 체를 통과시킨 토양을 토양흡착실험에 사용하였다. 실험토양의 물리화학적 특성은 Table 1과 같다. 토양의 pH는 초차전극법, 유기탄소함량은 Walkley-Black법, 양이온치환용량은 1 N ammonium acetate(pH 7.0) 포화법으로 측정하였다<sup>11)</sup>. 입경분석은 pipette법으로 하였으며 미국 농무성 분류법에 따라 토성을 결정하였다<sup>12)</sup>.

화학적으로 유사한 계통이면서 넓은 범위의 수용해도를 갖고 있어 흡착성적을 이용한 이동성의 비교평가에 적합하다고 판단하여 유기인계와 카바메이트계 농약을 대상으로 유기인계 농

약인 chlorpyrifos-methyl, diazinon, fenitrothion, isazofos 및 parathion과 카바메이트계 농약으로는 dimepiperate, fenobucarb(BPMC), metolcarb 및 molinate를 선정하였다. 농약의 토양 흡착성에 영향을 미치는 것으로 알려진 성질인 수용해도와 흡착성질과 밀접한 관계가 있는 옥탄올/물 분배계수와 농약의 개발과정에서 보고된 흡착분배계수<sup>13)</sup> 및 토양 반감기<sup>10)</sup>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.

### 흡착실험

흡착실험 조건은 미국 EPA<sup>14)</sup> 및 OECD<sup>8)</sup>의 Guideline 및 OECD 변형방법<sup>15)</sup>을 참고로 하여 흡착에 영향을 미칠 수 있는 몇 가지 요인을 검토한 바 있는 Kim 등<sup>16)</sup>의 방법을 따랐다. 토양대 용액비가 1대 1(전용적밀도가 매우 낮은 화산회토는 1대 2)이 되도록 중동, 강서 및 예산토는 20 g, 신업토는 10 g을 흡착반응기에 취한 후 해당농약 1 mg/L, 0.01 M calcium chloride 용액 20 mL를 가하여 흡착반응 온도를 25±1°C로 유지하면서 분당 175회의 속도로 4, 8 및 12시간 동안(molinate 등 4종 농약은 24시간까지) 회전 진탕하였다. 반응 후 토양용액을 IEC Centra-7 원심분리기 (Needham, USA)로 분리하고, 상정액을 toluene으로 분배

Table 1. Physicochemical properties of the soils used

Soil series	pH (1:5,H <sub>2</sub> O)	Organic carbon (%)	CEC cmol/kg	Particle size distribution <sup>a)</sup> (%)			Texture <sup>a)</sup>
				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

<sup>a)</sup> USDA classification.

Table 2. Water solubilities, distribution properties and half-lives of the pesticides used

Class	Pesticide	Water solubility <sup>a)</sup> (mg/L)	Kow <sup>b)</sup>	Kom <sup>c)</sup> or (Koc <sup>d)</sup> )	Half-life <sup>e)</sup> (day)
Carbamate	Metolcarb	2600	-	-	7-90
	Molinate	880	760	148, 93	4-30
	Fenobucarb	660	620	125, 661	15-70
	Dimepiperate	20	-	-	24-46
Organo-phosphorus	Isazofos	168	977	-	23-53
	Diazinon	60	1995	332	11-32
	Fenitrothion	21	2692	-	5-30
	Parathion	11	6760	-	12-44
	Chlorpyrifos-methyl	4	17300	(1190-8100)	5-12

<sup>a-d)</sup> From Pesticide Manual. <sup>b)</sup> *n*-Octanol/water partition coefficient.

<sup>c)</sup> Adsorption coefficient generalized with organic matter content. <sup>d)</sup> From NIAST pesticide DB.

하여 추출하였다. 추출액을 gas chromatograph(GC)로 분석하여 진탕시간별 토양용액 중 농약의 농도 변화량을 비교하였다.

앞의 실험결과에 따라 토양별로 10 또는 20 g을 흡착반응 용기에 취한 후 해당농약의 농도가 각각 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 및 10 mg/L인 0.01 M calcium chloride 용액 20 mL를 가하고, 25°C 조건에서 반응시간을 12시간으로 하여 흡착 실험을 3반복으로 수행하였다. 단, 수용해도가 20 mg/L 미만인 농약은 OECD<sup>8)</sup> 기준을 적용하여 parathion은 0.1~5 mg/L, chlorpyrifos-methyl은 0.1~2 mg/L 범위에서 실험을 수행하였다. 정확한 흡착성적을 얻기 위하여 용액 중 농도 1 mg/L 수준으로 농약 추출 회수율을 측정하여 용액 중 농약농도를 보정하였고, 흡착반응 전과 후의 토양/용액을 전량 분석하여 반응과정 중의 분해에 의한 용액 중 감소 부분을 보정하였으며 각 농약별로 보정계수를 구하였다.

### 시료 분석

원심분리 상정액은 마개 달린 16 mL 시험관에 원심분리 상정액과 toluene을 혼합한 후 마개를 막고 2분간 격렬하게 진탕 추출하여 층 분리가 충분히 된 후 유기용매층을 직접 GC에 주입하여 분석하였다. 원심분리 상정액을 따라낸 후 토양 중에 남아있는 농약의 잔류량은 acetone으로 추출하고 dichloromethane으로 분배하여 감압농축한 후 acetone과 hexane 혼합용매(1:9, v/v)로 재용해하여 분석하였다. 분석 기기로는 염광광도검출기(FPD)와 질소인검출기(NPD)가 장착된 Hewlett Packard 5890 seriesII GC(Willington, USA)를 사용하였다.

### 이동성 평가

농약의 토양중 반감기와 유기탄소기준 흡착분배계수를 이용하는 지하수 오염 가능성에 대한 간단한 평가 기준인 GUS index<sup>2,17-19)</sup>를 적용하여 농약-토양조합 각각에 대하여 상대적 용탈 가능성을 평가하였다.

$$GUS = (\log DT_{50}) (4 - \log K_{oc})$$

여기서  $\log DT_{50}$  은 반감기 (일)

그리고 실험에 사용된 농약들을 Jury 등<sup>1)</sup>의 시나리오에 따른 Koc-반감기 평면에 도시하여 지하수 위해 잠재성을 분류하였고, Kd-반감기 평면을 이용하여 각 농약-토양 조합에 대한 지하수 위해 잠재성 평가를 추가하였다. Jury 등은 정류상 수분이동, 선형 평형흡착, 토심에 따라 감소하는 일차생물분해반응을 가정하고, Koc와 분해상수 및 토양환경조건 영향을 고려하여 화학물질의 지하수계 도달시간 및 잔류량을 간편하게 예측할 수 있는 위해 잠재성 평가 모형을 제시한 바 있다<sup>1)</sup>.

$$K_{oc} > a DT_{50} - b$$

$$a = J_w \ln(1/\beta) / [(L+1/\gamma) \rho_b f_{oc} \ln 2], \quad b = \theta / \rho_b f_{oc}$$

여기서  $\beta$ 는 투하 농약의 회수율로 안전계수의 역할을 하며  $10^4$ 로 설정,  $\gamma$ 는 토심증가에 따른 생물분해율 감소와 관련된 길이상수로  $3 \text{ m}^2$ 로 설정, 토심이 깊어짐에 따라 생화학적 분해속도가 지수식으로 감소하는 영역은 L과 H(각각 lower vadose zone의 상한과 하한)을 나타낸다.

## 결과 및 고찰

### 흡착실험 조건의 최적화

**Calcium chloride 용액 중 농약의 안정성** : 수용액 중에서의 대상농약의 안정성을 확인하기 위하여 약제 처리 후와 12시간 진탕 후의 회수율을 비교한 결과는 Table 3과 같았다. 대상농약의 회수율은 모두 95~107% 사이로 만족할 만한 수준이었으며 반복간의 변이계수도 5% 이내이었다. 처리 후와 12시간 후의 회수율을 비교결과 평균적으로 1~5% 정도의 분해가 일어나는 것으로 판단되었다.

**흡착반응 속도** : 흡착반응 소요시간을 결정하기 위하여 반응시간별 토양용액 중 농약의 농도를 측정한 결과를 Table 4의 좌측 열에 나타내었다. 대부분 농약-토양조합에서 4시간 반응 이후로는 흡착량의 증가가 매우 완만하였고, molinate, diazinon, parathion 및 chlorpyrifos-methyl은 24시간 반응시키는 경우 어느 정도 분해되는 것으로 판명되어 흡착반응 시간은 12시간으로 설정하였다.

Table 3. Recoveries of pesticides in 0.01M calcium chloride solution

Pesticide	Just after treatment		12 hours after treatment	
	Mean (%)	C.V. (%)	Mean (%)	C.V. (%)
Metolcarb	108	1.2	105	2.2
Molinate	99	4.6	98	2.9
Fenobucarb	104	1.2	101	0.1
Dimepiperate	96	2.2	94	0.5
Isafos	96	0.7	95	0.8
Diazinon	100	5.0	98	2.6
Fenitrothion	95	1.9	94	1.2
Parathion	102	3.9	107	1.8
Chlorpyrifos-methyl	100	4.9	97	1.7

**흡착반응 시간 중 농약의 안정성 :** 흡착반응 중 농약의 분해 정도를 파악하기 위하여 토양-용액을 전량 분석하여 처리직후와 흡착반응후의 회수율을 비교한 결과를 Table 4의 우측 열에 나타내었다. Molinate 등 4종 농약의 24시간 반응 후 회수율은 처리직후 값에 비하면 농약-토양 조합에 따라 심한 경우는 10% 이상 감소가 일어나는 것으로 나타났다. Molinate 등의 결과를 고려하여 metolcarb 등 5종 농약의 실험에서는 처리직후와 12시간 반응 후의 회수율과 비교하였는데 전 농약-토양 조합에 대한 회수율 변화는 3% 이내로 나타나 12시간 이내에는 분해에 의한 영향은 거의 없을 것으로

판단되었다. 따라서 농도수준별 흡착실험에서는 매번 실험 때마다 용액 중 초기농도 1 mg/L 수준으로 분해성을 확인 하였으며, 얻어진 회수율을 이용하여 농도값을 보정하였다.

#### 농약별 토양흡착특성

Molinate 등 9종 농약에 대한 중동통, 강서통, 예산통 및 화산퇴토인 신암통에 대한 흡착실험 결과를 농약별로 Table 5로 요약하여 나타내었다. 전체적인 흡착실험의 결과를 살펴 보면 diazinon에 대하여 중동통과 예산통이 거의 비슷한 흡착성을 보인 경우를 제외하고는 거의 모든 농약에 대한 흡착

Table 4. Changes of pesticide concentrations in soil solution with reaction time and recoveries of pesticides in soil solution system after adsorption reaction

Pesticide	Soil	Concentration in solution (Ct/C <sub>0</sub> ) <sup>a)</sup>				Recovery (Mean ± SD, %)	
		4 HAT <sup>b)</sup>	8 HAT	12 HAT	24 HAT	JAT <sup>c)</sup>	12/24 HAT
Metolcarb	Jungdong	0.858	0.843	0.799	n.t. <sup>d)</sup>	106.6 ± 4.0	104.7 ± 1.1
	Gangseo	0.814	0.834	0.809	n.t.	102.3 ± 2.3	102.3 ± 2.0
	Yesan	0.972	0.917	0.931	n.t.	103.7 ± 2.9	103.1 ± 2.5
	Sineom	0.394	0.318	0.324	n.t.	100.8 ± 3.1	98.1 ± 0.6
Molinate	Jungdong	0.711	0.703	0.673	0.661	113.3 ± 7.1	92.5 ± 9.1
	Gangseo	0.520	0.539	0.541	0.535	99.7 ± 1.9	94.1 ± 7.7
	Yesan	0.854	0.904	0.778	0.831	99.8 ± 3.4	89.5 ± 7.7
	Sineom	0.330	0.333	0.301	0.299	88.6 ± 7.2	91.4 ± 9.0
Fenobucarb	Jungdong	0.708	0.683	0.661	n.t.	98.7 ± 1.5	97.0 ± 0.1
	Gangseo	0.614	0.636	0.615	n.t.	96.1 ± 1.9	95.4 ± 2.0
	Yesan	0.845	0.809	0.807	n.t.	97.2 ± 0.2	96.0 ± 2.0
	Sineom	0.468	0.435	0.453	n.t.	95.5 ± 2.5	96.4 ± 0.2
Dimepiperate	Jungdong	0.207	0.178	0.175	n.t.	93.1 ± 4.6	89.9 ± 3.6
	Gangseo	0.122	0.121	0.118	n.t.	88.3 ± 1.8	88.1 ± 2.4
	Yesan	0.304	0.287	0.280	n.t.	93.3 ± 4.4	92.4 ± 1.4
	Sineom	0.091	0.086	0.088	n.t.	89.5 ± 1.1	92.9 ± 0.5
Isazofos	Jungdong	0.553	0.527	0.523	n.t.	95.2 ± 2.7	95.3 ± 0.5
	Gangseo	0.449	0.461	0.453	n.t.	96.2 ± 2.4	94.2 ± 1.8
	Yesan	0.682	0.660	0.697	n.t.	94.1 ± 0.2	93.5 ± 0.7
	Sineom	0.350	0.332	0.339	n.t.	93.9 ± 1.3	92.9 ± 0.9
Diazinon	Jungdong	0.326	0.284	0.271	0.255	105.5 ± 4.9	98.0 ± 0.2
	Gangseo	0.183	0.190	0.187	0.171	104.0 ± 0.7	95.0 ± 1.7
	Yesan	0.325	0.334	0.276	0.274	93.0 ± 2.5	81.0 ± 3.1
	Sineom	0.138	0.134	0.128	0.125	89.6 ± 0.6	93.4 ± 1.7
Fenitrothion	Jungdong	0.140	0.119	0.112	n.t.	95.8 ± 2.3	94.6 ± 3.2
	Gangseo	0.082	0.082	0.075	n.t.	91.3 ± 2.4	90.2 ± 2.3
	Yesan	0.166	0.229	0.242	n.t.	93.3 ± 1.6	93.2 ± 0.9
	Sineom	0.041	0.034	0.033	n.t.	88.9 ± 0.4	87.5 ± 0.7
Parathion	Jungdong	0.156	0.146	0.134	0.074	103.9 ± 3.0	98.9 ± 0.9
	Gangseo	0.056	0.059	0.076	0.039	106.4 ± 2.7	95.9 ± 1.1
	Yesan	0.205	0.198	0.170	0.159	94.4 ± 0.9	96.2 ± 4.8
	Sineom	0.036	0.032	0.029	0.025	90.8 ± 1.8	93.0 ± 2.7
Chlorpyrifos -methyl	Jungdong	0.053	0.044	0.038	0.035	99.1 ± 5.5	93.3 ± 2.0
	Gangseo	0.022	0.022	0.020	0.016	96.9 ± 2.7	84.5 ± 2.4
	Yesan	0.087	0.092	0.069	0.067	88.4 ± 1.0	89.3 ± 1.7
	Sineom	0.013	0.012	0.011	0.011	85.1 ± 0.1	82.5 ± 4.3

a) Ct/C<sub>0</sub>: concentration in solution after adsorption reaction/initial concentration in solution.

b) Hours after treatment. c) Just after treatment. d) Not tested.

성 정도는 신임통 > 강서통 > 중동통 > 예산통으로 나타나 토양 유기물 함량의 순서와 일치하였다.

**농약별 흡착서열 :** 각 토양별 개별약제에 대한 Freundlich 흡착계수 K와 1/n 및 용액 중 농도 0.01 mg/L와 수용해도 값에서의 흡착분배계수를 Table 5로 나타내었다. 중동통의 경우를 살펴보면, 9종 농약의 Freundlich 흡착계수 K는 fenitrothion과 dimepiperate의 경우를 제외하고는 수용해도에 반비례하였으며, 강서통의 경우는 fenitrothion과 dimepiperate의 순서가 바뀐 것과 더불어 molinate와 fenobucarb도 흡착계수 K의 순서가 뒤바뀐 것으로 나타났다. 이러한 양상은 예산통의 경우에도 해당되었다. 화산회토인 신임통의 경우도 크게 보면 같은 경향이라고 할 수 있으나, 나머지 세 토양에 비하여 상당히 다른 양상을 나타내어 K값의 순서는 chlorpyrifos-methyl

> fenitrothion 및 parathion > dimepiperate > diazinon > molinate > isazofos > metolcarb > fenobucarb로 나타나 흡착특성이 다를 것이라는 것을 짐작할 수 있었다.

**흡착분배반응의 농도의존성 :** 각개 농약별로 1/n 값을 살펴본 결과 metolcarb의 경우가 0.6에서 0.8 사이로 나타나 흡착의 비선형 정도가 가장 컸으며, 흡착분배계수는 용액 중 농도가 0.01 mg/L에서 2600 mg/L로 증가함에 따라 중동통 1/33, 강서통 1/17, 예산통 1/140 및 신임통 1/20로 감소하는 것으로 계산되었다. 따라서 용액 중 농도를 고려하지 않은 평균값 또는 특정농도에서의 흡착분배계수는 오차가 매우 클 것으로 예상되었다. Molinate의 경우는 중동통, 예산통 및 신임통에서는 1/n 값이 0.9 정도로 일정하여 용액 중 농도 증가에 따른 흡착분배계수의 감소 폭은 1/2.5~1/4 수

**Table 5. Distribution coefficients (Kd) of nine pesticides calculated from the concentration in soil solution by Freundlich coefficients**

Soil	Pesticide	Freundlich coefficient		Calculated Kd	
		K	1/n	C <sub>L</sub> (mg/L)	Kd
Jungdong	Metolcarb	0.26	0.72	0.01 ~ 2600	0.95 ~ 0.029
	Molinate	0.39	0.89	0.01 ~ 880	0.63 ~ 0.19
	Fenobucarb	0.44	0.94	0.01 ~ 660	0.57 ~ 0.31
	Dimepiperate	4.1	0.97	0.01 ~ 20	4.6 ~ 3.7
	Isafos	1.1	1.00	0.01 ~ 168	1.1 ~ 1.0
	Diazinon	2.7	0.93	0.01 ~ 60	3.9 ~ 2.0
	Fenitrothion	7.3	0.93	0.01 ~ 21	10 ~ 5.9
	Parathion	9.4	0.93	0.01 ~ 11	13 ~ 7.8
	Chlorpyrifos-methyl	14	0.85	0.01 ~ 4	27 ~ 11
Gangseo	Metolcarb	0.35	0.77	0.01 ~ 2600	0.99 ~ 0.058
	Molinate	0.83	1.06	0.01 ~ 880	0.60 ~ 1.3
	Fenobucarb	0.58	0.90	0.01 ~ 660	0.91 ~ 0.31
	Dimepiperate	6.8	0.96	0.01 ~ 20	8.0 ~ 6.1
	Isafos	1.2	0.93	0.01 ~ 168	1.7 ~ 0.85
	Diazinon	4.3	0.94	0.01 ~ 60	5.6 ~ 3.4
	Fenitrothion	9.4	0.87	0.01 ~ 21	17 ~ 6.4
	Parathion	16	0.94	0.01 ~ 11	20 ~ 13
	Chlorpyrifos-methyl	31	0.93	0.01 ~ 4	42 ~ 28
Yesan	Metolcarb	0.086	0.59	0.01 ~ 2600	0.56 ~ 0.004
	Molinate	0.24	0.92	0.01 ~ 880	0.34 ~ 0.14
	Fenobucarb	0.10	0.93	0.01 ~ 660	0.14 ~ 0.066
	Dimepiperate	2.7	1.01	0.01 ~ 20	2.5 ~ 2.8
	Isafos	0.46	0.96	0.01 ~ 168	0.55 ~ 0.38
	Diazinon	2.9	0.97	0.01 ~ 60	3.3 ~ 2.6
	Fenitrothion	3.4	0.96	0.01 ~ 21	4.2 ~ 3.0
	Parathion	6.5	0.99	0.01 ~ 11	6.8 ~ 6.4
	Chlorpyrifos-methyl	11	0.96	0.01 ~ 4	14 ~ 11
Sineom	Metolcarb	4.7	0.76	0.01 ~ 2600	14 ~ 0.71
	Molinate	5.8	0.88	0.01 ~ 880	10 ~ 2.6
	Fenobucarb	2.2	0.90	0.01 ~ 660	3.5 ~ 1.2
	Dimepiperate	19	0.93	0.01 ~ 20	26 ~ 16
	Isafos	5.0	1.00	0.01 ~ 168	5.1 ~ 4.9
	Diazinon	15	0.91	0.01 ~ 60	23 ~ 10
	Fenitrothion	47	0.90	0.01 ~ 21	77 ~ 34
	Parathion	47	0.87	0.01 ~ 11	86 ~ 35
	Chlorpyrifos-methyl	124	0.93	0.01 ~ 4	170 ~ 110

준이었다. 그러나 강서통의 경우는 1/n 값이 1보다 큰 것으로 나타났는데 등온흡착곡선을 살펴보면 0.1 및 0.2 mg/L의 낮은 처리농도에서의 흡착정도가 전체적 경향에서 벗어난 것으로 보아 이 두 점의 영향으로 1/n이 1보다 큰 값을 나타내게 된 것으로 짐작되나, 반복간의 오차가 적은 것으로 미루어 낮은 농도에서의 흡착성의 질적 변화도 무시할 수는 없을 것으로 판단되었다. Fenobucarb, diazinon 및 fenitrothion의 경우는 네 토양 모두에서 용액농도의 증가에 따른 흡착분배계수의 감소폭이 1/2에서 1/3 정도로 균일하게 나타났다. Isazofos, dimepiperate 및 parathion의 경우도 비슷한 경향으로 용액농도의 증가에 따른 감소폭이 1/2 이하로 다른 농약에 비하여 상대적으로 선형 흡착을 하는 것으로 나타났다. Chlorpyrifos-methyl의 경우도 낮은 수용해도 범위로 인하여, 용액농도 증가에 따른 감소폭은 1/3 정도로 감소한 중동통의 경우를 제외하면 1/2 이하인 것으로 나타났다.

**농약별 유기탄소기준흡착분배계수(Koc) :** Molinate의 경우 평형용액 중 농도를 1 mg/L로 가정하였을 때의 토양별 Koc를 살펴보면 4 토양 모두 41~66 범위로 일정하였으며 Johnson<sup>20)</sup>이 보고한 식양토의 186에 비하면 1/3~1/4 수준에 해당하였다. Diazinon의 평형용액 중 농도를 1 mg/L로 가정하였을 때의 토양별 Koc는 중동통 460, 강서통 330, 예산통 570 및 신임통 110으로 나타나 화산회토를 제외하면 Pesticide Manual<sup>13)</sup>에 제시된 572와 비슷한 수준이었으며, Jury 등<sup>1)</sup>이 환경행적모형에서 사용한 85에 비하면 매우 큰 값이었다. Fenitrothion의 평형용액 중 농도를 1 mg/L로 가정하였을 때의 토양별 Koc는 중동통 1200, 강서통 720, 예산통 670 및 신임통 340이었다. Singh 등<sup>21)</sup>이 토양특성이 다양한 4 토양에 대한 흡착실험을 수행하여 보고한 1440~2640에 비하면 평균 1/3 수준이었다. 평형용액 중 농도가 1 mg/L이 되는 경우에는 K와 Kd값이 일치하게 되는데 이 경우의 isazofos의 토양별 Koc는 중동통 190, 강서통 92, 예산통 90 및 신임통 36으로 Somasundaram 등<sup>22)</sup>이 보고한 40~147과 매우 비슷한 결과를 나타내었다.

화산회토의 Koc는 일반 토양의 그것에 비하면 1/5내지 1/3의 수준이었으며, 이러한 결과는 Kim 등<sup>23)</sup>이 quizalofop-ethyl에 대한 흡착실험으로 얻은 일반토양에 대한 화산회토의 Koc 비율 21%와 매우 유사하였다. 토양별 Koc의 차이는 토양 유기물 분획별 흡착실험을 수행하여 각 분획별 napropamide에 대한 흡착성을 보고한 Gerstl과 Kliger<sup>24)</sup>와 3종의 석탄을 토양에 사용하여 다양한 특성을 가진 농약에 대한 이동성 감소효과의 차이를 보고한 Crepeau 등<sup>25)</sup>의 주장대로 유기물의 조성에 의하여 영향을 받거나 유기물과 다른 토양 구성성분과의 상호작용<sup>21,26,27)</sup> 또는 점토-유기물 complex 효과<sup>28)</sup> 등에 의한 결과라고 생각된다.

**농약별 용탈 잠재성 평가**

**Koc값에 의한 이동성 분류 :** McCall 등은 농약의 역상 HPLC에서의 머무름시간과 Koc의 역수, 그리고 토양에서의 용탈거리와 흡착분배계수(Kd)의 역수가 직선적 관계를 나타내는 점에 착안하여 Koc값으로 이동가능성을 분류하였다<sup>29)</sup>. 유사한 평가방법으로는 영국 Soil Survey and Land Research Center(SSLRC)의 Koc에 의한 이동가능성 및 반감기에 의한 잔류성 분류기준<sup>18)</sup>이 있다. Koc를 이용하는 앞의 두 가지 기준에 의하여 실험에 사용된 농약-토양 조합별 이동가능성을 분류하여 Table 6에 나타내었다.

SSLRC 기준에 의하여 metolcarb, molinate 및 fenobucarb는 mobile, isazofos를 포함하는 6종 농약은 토양에 따라 moderately mobile 또는 slightly mobile 등급으로 분류되었다. 그러나 Koc값을 이용하는 이동성 분류방법은 농약의 상대적 이동성을 파악하는 데는 도움이 되지만 토양의 특성은 전혀 반영하지 못한다. 이러한 문제점은 흡착분배계수 값이 다른 토양에 비하여 매우 큰 제주 신임통에서 농약의 이동성이 가장 큰 것으로 나타나는 것에서 극명하게 드러난다. SSLRC는 잔류성에 대한 기준을 제시하고 있기는 하지만 두 가지 특성을 각각 평가할 뿐 종합적인 판단 방법을 제공하지 못하고 있다.

**Table 6. Classification of soil mobility potential of pesticides by Koc in four different soils**

Chemical	McCall's <sup>a)</sup>				SSLRC <sup>b)</sup>			
	Jungdong	Gangseo	Yesan	Sineom	Jungdong	Gangseo	Yesan	Sineom
Metolcarb	VH	VH	VH	VH	M	M	M	M
Molinate	H	H	VH	VH	M	M	M	M
Fenobucarb	H	VH	VH	VH	MM	M	M	M
Dimepiperate	L	L	M	H	SM	SM	MM	MM
Isazofos	M	H	H	VH	MM	MM	MM	MM
Diazinon	M	M	L	H	MM	MM	SM	MM
Fenitrothion	L	L	L	M	SM	SM	SM	MM
Parathion	L	L	L	M	SM	SM	SM	MM
Chlorpyrifos-methyl	S	S	S	L	SM	SM	SM	SM

a) McCall's classification: VH (very high): 0-50, H (high): 50-150, M (medium): 150-500, L (low): 500-2000, S (slight): 2000-5000, I (immobile): > 5000.

b) SSLRC classification: VM (very mobile): < 15, M (mobile): 74-15, MM (moderately mobile): 499-75, SM (slightly mobile): 4000-500, NM (non-mobile): > 4000.

**GUS index :** GUS 지수의 용탈성은 1.8 미만은 improbable leacher, 2.8 초과는 probable leacher 및 중간영역으로 분류된다<sup>17-19)</sup>. 각 토양의 Koc와 두 단계의 분해 반감기를 사용하여 계산한 GUS 지수를 Table 7에 나타내었다.

중동통의 경우 느린 반감기를 적용하면 용탈 가능성영역에 속하는 농약의 용탈 가능성은 metolcarb > fenobucarb > molinate의 순서로 나타났으며, 중간영역에 해당하는 농약의 용탈 가능성은 isazofos > diazinon = dimepiperate의 순서였다. 빠른 반감기를 적용하면 용탈 가능성영역에 속하는 농약은 없었으며, 중간영역에 해당하는 농약의 용탈 가능성은 fenobucarb > metolcarb > isazofos 순서였다.

강서통의 경우 느린 반감기를 적용하면 용탈 가능성영역에 속하는 농약의 용탈 가능성은 metolcarb > fenobucarb > molinate > isazofos의 순서로 나타났으며, 중간영역에 해당하는 농약의 용탈 가능성은 dimepiperate = diazinon > fenitrothion의 순서였다. 빠른 반감기를 적용하면 용탈 가능성영역에 속하는 농약은 없었으며, 중간영역에 해당하는 농약의 용탈 가능성은 fenobucarb > metolcarb > isazofos의 순서였다.

예산통의 경우 느린 반감기를 적용하면 용탈 가능성영역에 속하는 농약의 용탈 가능성은 metolcarb > fenobucarb > molinate > isazofos의 순서로 나타났으며, 중간영역에 해당하는 농약의 용탈 가능성은 dimepiperate > fenitrothion > diazinon의 순서였다. 빠른 반감기를 적용하면 용탈 가능성영역에는 fenobucarb가 속하였으며, 중간영역에 해당하는 농약의 용탈 가능성은 metolcarb > isazofos > dimepiperate의 순서였다.

신업통의 경우 느린 반감기를 적용하면 용탈 가능성영역에 속하는 농약의 용탈 가능성은 fenobucarb > metolcarb > isazofos > molinate > dimepiperate > diazinon의 순서로 나타났으며, 중간영역에 속하는 농약은 parathion과 fenitrothion으로 나타났다. 빠른 반감기를 적용하면 fenobucarb만이 용탈 가능성영역에 속하였으며, 중간영역에 해당하는 농약의 용탈 가능성은 isazofos = dimepiperate >

metolcarb > fenitrothion의 순서였다.

이상의 성적을 종합하면 metolcarb, fenobucarb, molinate가 용탈 가능성이 있는 것으로 판단되었다. 그러나 유기탄소 기준 흡착분배계수와 화합물의 반감기를 이용하는 GUS 지수는 일반화된 용탈 가능성의 평가 기준으로는 유용하지만, 유기물 함량이 매우 높은 신업통과 일반적인 수준에 해당하는 강서통의 트주 이동실험 결과와 비교하면 각개 토양조건을 반영하지는 못한다는 사실이 매우 잘 드러난다.

**흡착/분해 표준지수 :** Jury 등<sup>1)</sup>의 시나리오에 따라 실험에 사용된 농약의 위해 잠재성을 토양별로 Fig. 1로 나타내었다. Jury 등<sup>1)</sup>의 방법을 변형하여 Koc를 대신하여 각 토양의 특성이 드러나는 흡착분배계수(Kd)를 사용하게 되면 좀 더 정확한 평가가 될 것으로 판단하여, 각 농약을 Kd-반감기 평면에 대하여 도시한 결과는 Fig. 2와 같다.

각 토양의 Koc와 두 수준의 반감기성적을 사용하여 도시한 Koc-반감기평면에서의 각 농약의 위치를 살펴보면 중동통의 경우 빠른 반감기 성적을 적용하면 전 농약이 저위해 영역(low risk region)에 속하나, 느린 반감기 성적을 적용하면 metolcarb, molinate, 및 fenobucarb이 저위해 영역과 고위해 영역(high risk region)의 중간 영역(transient region)에 위치하게 되어 위해 잠재성이 증가하는 것으로 나타났다. Kd에 대하여 도시한 결과는 metolcarb의 경우 고위해 영역에 속하는 것으로 나타났고, 나머지 두 농약은 중간영역에 위치하였다.

강서통의 경우를 살펴보면 빠른 반감기 성적을 적용할 경우에도 fenobucarb는 Koc-반감기 평면상의 중간 영역에 속하며, 느린 반감기를 적용할 경우에는 metolcarb, molinate, fenobucarb 및 isazofos이 중간 영역에 속하는 것으로 나타났다. 그러나 Kd-반감기 평면에서의 위치는 metolcarb가 고위해 영역으로 이동하여 위해 잠재성이 보다 강하게 나타난 반면 molinate, fenobucarb 및 isazofos의 위해성은 약하게 나타나 중간영역에는 fenobucarb만이 속하였다.

예산통의 경우 Koc-반감기 평면상의 도시 결과는 metolcarb가 고위해 영역에 위치하는 것으로 나타난 것 외에는 강서통

Table 7. GUS values of pesticides calculated with Koc in each soil and two degradation rates

Chemical	Jungdong		Gangseo		Yesan		Sineom	
	t <sub>1/2</sub> (S <sup>a)</sup> )	t <sub>1/2</sub> (F <sup>b)</sup> )	t <sub>1/2</sub> (S)	t <sub>1/2</sub> (F)	t <sub>1/2</sub> (S)	t <sub>1/2</sub> (F)	t <sub>1/2</sub> (S)	t <sub>1/2</sub> (F)
Metolcarb	4.6	2.0	5.0	2.2	5.4	2.3	4.8	2.1
Molinate	3.2	1.3	3.2	1.3	3.4	1.4	3.5	1.4
Fenobucarb	3.9	2.5	4.3	2.8	5.0	3.2	5.2	3.3
Dimepiperate	2.0	1.6	2.2	1.7	2.4	1.9	3.2	2.5
Isazofos	2.6	1.8	3.1	2.1	3.1	2.1	3.7	2.5
Diazinon	2.0	0.9	2.2	1.0	1.8	0.9	2.9	1.4
Fenitrothion	1.5	1.3	1.9	1.6	2.0	1.6	2.4	2.0
Parathion	1.3	0.9	1.5	1.0	1.5	1.0	2.4	1.6
Chlorpyrifos-methyl	0.7	0.4	0.7	0.4	0.7	0.5	1.1	0.7

a) Slow degradation rate.

b) Fast degradation rate.

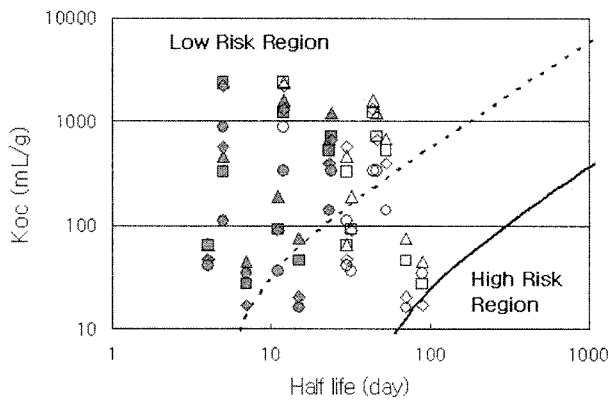


Fig. 1. Plots of ( $K_{oc}$ ,  $t_{1/2}$ ) for nine pesticides, together with the criterion for the high pollution potential (dashed line) and low pollution potential (solid line) in four soils, Jungdong (triangle), Gangseo (square), Yesan (diamond) and Sineom (circle), with two degradation half-lives, slow (opened symbols) and fast (closed symbols).

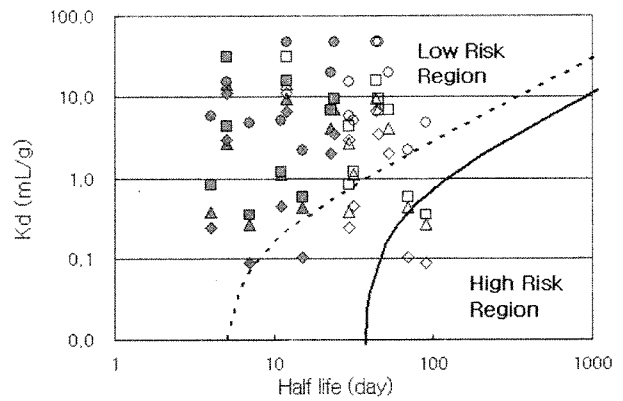


Fig. 2. Plots of ( $K_d$ ,  $t_{1/2}$ ) for nine pesticides, together with the criterion for the high pollution potential (dashed line) and low pollution potential (solid line) in four soils, Jungdong (triangle), Gangseo (square), Yesan (diamond) and Sineom (circle), with two degradation half-lives, slow (opened symbols) and fast (closed symbols).

의 결과와 유사하였다. 그러나  $K_d$ -반감기 평면상의 결과는  $K_{oc}$ 를 사용한 성적에 비하여 전반적으로 위해 잠재성이 강하게 평가되었다. Fenobucarb와 metolcarb가 고위해 영역에 속하였고, 특히 fenobucarb의 경우에는 빠른 반감기로 계산한 경우에도 중간 영역에 속하는 것으로 나타났다.

신염통의 경우  $K_{oc}$ -반감기 평면상에 나타난 결과는 느린 반감기를 적용할 경우 metolcarb, molinate, fenobucarb, isazofos, dimepiperate 및 diazinon이 중간영역에 위치하였으며, 빠른 반감기를 적용할 경우에도 isazofos와 fenobucarb는 중간영역에 위치하여 위해 잠재성이 높은 것으로 나타났다. 그러나  $K_d$ -반감기 평면상에 나타난 결과는 화산회토의 매우 높은 유기물 함량 효과가 반영되어 모든 농약이 저위해 영역에 속하는 것으로 나타났다.

이상을 종합적으로 살펴보면 metolcarb와 fenobucarb가 토양에 대한 낮은 흡착력과 느린 분해속도로 인하여 위해 잠재성이 큰 것으로 드러났으며, molinate는 낮은 흡착성 때문에 위해 잠재성이 크게 나타났다.

## 요 약

유기인계 농약 5종 및 카바메이트계 농약 4종의 토양에 대한 흡착계수를 구하여 이동성을 구분하고, 흡착계수와 토양 반감기를 이용하여 토양 중에서의 농약의 용탈 잠재성을 평가하고자 하였다. 비이온성 농약인 유기인계 살충제 chlorpyrifos-methyl, diazinon, fenitrothion, isazofos, parathion과 카바메이트계 살충제 fenobucarb(BPMC)와 metolcarb 및 카바메이트계 제초제 dimepiperate와 molinate를 대상농약으로 하였고, 논, 밭, 산림토양 및 제주도 화산회토를 시험토양으로 흡착실험을 수행하였다. 유기탄소기준흡착계수( $K_{oc}$ )에 의한 이동성 분류체계에 의하면 metolcarb,

molinate, 및 fenobucarb는 mobile, isazofos를 포함하는 6종 농약은 토양에 따라 moderately mobile 또는 slightly mobile 등급에 속하였다. 그리고  $K_{oc}$ 와 토양 중에서의 반감기를 기준으로 지수화한 Groundwater Ubiquity Score(GUS) index 방법과  $K_{oc}$ 와 분해상수 및 토양환경조건의 영향을 고려하는 흡착/분해 표준지수 방법을 이용한 용탈잠재성은 metolcarb, fenobucarb 및 molinate는 용탈 가능성이 있고 isazofos, dimepiperate 및 diazinon은 약간의 용탈 가능성이 있는 것으로 나타났으며 fenitrothion, parathion 및 chlorpyrifos-methyl은 용탈 가능성이 매우 낮은 것으로 평가되었다. 흡착/분해 표준지수 방법을 변형하여  $K_{oc}$ 값 대신에  $K_d$ 값으로 평가하면 유기물 함량이 높은 제주토양에서는 유기물 함량이 낮은 다른 토양에 비하여 농약의 용탈잠재성이 낮은 것으로 나타나 농약의 흡착에 직접적인 영향을 미치는 토양 유기물이 용탈 잠재성을 결정짓는 중요한 요인으로 작용하였다.

## 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.
- Gustafson, D. I. (1989) Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxicol. Chem.* 8, 339-357.
- 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.



4. Jarvis, N. J., Hollis, J. M., Nicholls, P. H., Mayer, T., and Evans, S. P. (1997) MACRO\_DB: a decision-support tool for assessing pesticide fate and mobility in soils. *Environmental Modelling & Software* 12, 251-265.
5. Weber, J. B. and Miller, C. T. (1989) Organic Chemical Movement over and through soil. 305-334, *In* Reactions and movement of organic chemicals in soils (ed. Sawhney, B. L. and Brown, K.), SSSA Inc., USA.
6. Hamaker, J. W. and Thompson, J. M. (1972) Adsorption. 49-143, *In* Organic chemicals in the soil environment (ed. Goring, C. A. I. and Hamaker, J. W.), Marcel Dekker, USA.
7. Boesten, J. J. T. I. (1990) Influence of solid/liquid ratio on the experimental error of sorption coefficients in pesticide/soil systems. *Pestic. Sci.* 30, 31-41.
8. OECD. (1993) 106. Adsorption/Desorption. *In* OECD guidelines for testing of chemicals.
9. Bruecher, J. and Bergstroem, L. (1997) Temperature dependence of linuron sorption to three different agricultural soils. *J. Environ. Qual.* 26, 1327-1335.
10. National Institute of Agricultural Science and Technology (NIAST) (1998) Pesticide database on registration.
11. 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.
12. 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.
13. Tomlin, C. (ed.). (1997) The pesticide manual (11th ed.). British Crop Protection Council. UK.
14. USA EPA. (1994) Sediment and soil adsorption isotherm. 157-161. *In* EPA guideline-code of federal regulation 40, part 790 to end.
15. von Oepen, B., W. Koerdel, and W. Klein (1991) Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-guideline 106. *Chemosphere* 22, 285-304.
16. Kim, C. S., Lee, B. M., Ihm, Y. B., and Choi, J. H. (2002) Leaching potential of butachlor, ethoprophos, iprobenfos, isoprothiolane and procymidone in soils as affected by adsorption characteristics. *Korean J. Pestic. Sci.* 6(4), 309-319.
17. Bewick, D. W. (1994) The mobility of pesticides in soil-studies to prevent groundwater contamination. 57-86, *In* H. Boerner (ed.) Pesticides in ground and surface water. Springer-Verlag. Berlin.
18. Roberts, T. R. (1996) Assessing the environmental fate of agrochemicals. *J. Environ. Sci. Health* B31, 325-335.
19. Bottani, P., Keizer, J., and Funari, E. (1996) Leaching indices of some major triazine metabolites. *Chemosphere* 32, 1401-1411.
20. Johnson, B. R. (1991) A simple adsorption/dilution model for rice herbicides. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 47, 244-250.
21. Singh, N., P. A. Wahid, M. V. R. Murty, and N. Sethunathan (1990) Sorption-desorption of methyl parathion, fenitrothion and carbofuran in soils. *J. Environ. Sci. Health* B25, 713-728.
22. Somasundaram, L., Jayachandran, K., Kruger, E. L., Racke, K. D., Moorman, T. B., Dvorak, T., and Coats, J. R. (1993) Degradation of isazofos in the soil environment. *J. Agric. Food Chem.* 41, 313-318.
23. 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.
24. Gerstl, Z. and Kliger, L. (1990) Fractionation of the organic matter in soils and sediments and their contribution to the sorption of pesticides. *J. Environ. Sci. Health* B25, 729-741.
25. Crepeau, K. L., Walker, G., and Winterlin, W. (1991) Use of coal to retard pesticide movement in soil. *J. Environ. Sci. Health* B26, 529-545.
26. Pusino, A., Liu, W., and Gessa, C. (1992) Influence of organic matter and its clay complexes on metolachlor adsorption on soil. *Pestic. Sci.* 36, 283-286.
27. Arienzo, M., Crisanto, T., Sanchez-Martin, M. J., and Sanchez-Camazano, M. (1994) Effect of soil characteristics on adsorption and mobility of (14C) diazinon. *J. Agric. Food Chem.* 42, 1803-1808.
28. Sanchez-Martin, M. J. and Sanchez-Camazano, M. (1991) Relationship between the structure of organophosphorus pesticides and adsorption by soil components. *Soil Sci.* 152, 283-288.
29. McCall, P. J., Swann, R. L., Laskowski, D. A., Unger, S. M., Vrona, S. A., and Dishburger, H. J. (1980) Estimation of chemical mobility in soil from liquid chromatographic retention times. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 24, 190-1.