농약과학회지 제11권 제3호 (2007)
The Korean Journal of Pesticide Science
Vol. 11, No. 3. pp.144~153

연구보문/잔류 · 안정성

Groundwater Ubiquity Score를 이용한 제주도 토양 특성별 농약의 지하수 오염가능성 평가

현해남* · 장공만 · 오상실[1] · 정종배[2]
제주대학교 생물산업학부, [1]제주도보건환경연구원, [2]대구대학교 생명환경학부
(2007년 7월 13일 접수, 2007년 9월 13일 수리)

Evaluation of Groundwater Contamination Potential of Pesticides Using Groundwater Ubiquity Score in Jeju Island Soils

Hae-Nam Hyun*, Gong-Man Jang, Sang-Sil Oh[1] and Jong-Bae Chung[2](*Faculty of Bioscience and Industry, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea, [1]Jeju Provincial Institute of Health and Environment, Jeju 690-171, Korea, [2]Division of Life and Environmental Sciences, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea*)

Abstract : One of the most recent issues facing the pesticides regulatory process is the assessment of the potential for pesticides to leach through soil and appear in groundwater. Since Jeju island depends on a hydrogeologically vulnerable aquifer system as its principle source of drinking water, it is important to identify which pesticides are the most likely to result in groundwater contamination. The objective of this study was to assess groundwater contamination risk of 21 pesticides (12 insecticides, 6 herbicides and 3 fungicides) in Jeju soils using groundwater ubiquity score (GUS). Considering GUS estimated in 21 representative series of Jeju soils, generally herbicides showed relatively higher leaching potentials and insecticides showed lower leaching potentials. Groundwater contamination risk was higher in the order of bromacil > metolachlor > alachlor > linuron pretilachlor > butachlor for herbicides, carbofuran > ethoprophos > diazinone > dimethoate > penthoate > mecarbam > methidathion > endosulfan > fenitrothion > parathion > chlorpyrifos > terbufos for insecticides, and metalaxyl > chlorothalonil > triadimefon for fungicides. Among the tested pesticides alachlor, metolachlor, bromacil, ethoprophos and carbofuran were classified as the pesticides of very high or high groundwater contamination potential. Although the ranking of the leaching potential was essentially determined on the base of the intrinsic properties of the chemicals and environmental properties, variation of the relative groundwater contamination potentials of each pesticides in different soils were not significant. Therefore, the above ranking of groundwater contamination risk would be applied in most of Jeju soils. To lower the possibility of pesticide contamination of groundwater, the use of those pesticides classified as high or very high leaching potential should be strictly regulated in Jeju Island.

Key words : Pesticide, Leaching potential, Groundwater contamination, Jeju island, Groundwater ubiquity score

서 론

제주도 토양은 현무암의 풍화로 생성된 토양과 화산재로부터 유래된 화산회토로 구성되어 있다. 서북부 해안 지역을 제외하고 분류학상으로 토양층의 형성이 완전하지 않은 Entisol 및 Inceptisol에 속하는 토양이 많다. 따라서 토층의 깊이가 깊고 토양 내에서의 물의 흐름속도가 느린 서북부 해안 일부 지역을 제외하고는 토양으로 유입된 물질이 지하수까지 이동할 가능성이 높은 토양에 속한다. 이와 같은 토양의

*연락저자 : Tel: +82-64-754-3345, Fax: +82-64-725-2351,
E-mail: hnhyun@cheju.ac.kr

Table 1. Soil series selected for the experiment and the sites of soil sampling

Classification by soil color	Soil series	Sampling site		Distribution in Jeju island
		N	E	
				ha
Dark brown non-volcanic ash soil	Donghong	33°31′24″	126°36′47″	1,476
	Donggui	33°26′55.7″	126°18′42.2″	7,163
	Jocheon	33°28′15.5″	126°21′19.3″	1,566
	Haweon	33°14′40″	126°15′5″	2,354
	Mureung	33°17′54″	126°11′10″	2,526
	Gueom	33°21′44.5″	126°12′44″	3,179
	Yongheung	33°15′19″	126°32′59″	2,576
Very dark brown volcanic ash soil	Jungmun	33°14′46.6″	126°19′41.1″	13,853
	Jeju	33°16′41″	126°41′39″	10,135
	Hanrim	33°28′10″	126°27′6″	1,764
	Jungeom	33°22′52.5″	126°17′28.4″	7,465
	Ora	33°17′43.8″	126°37′1.7″	11,662
	Ara	33°29′32″	126°38′41″	6,875
	Gujwa	33°18′50″	126°49′32″	13,340
Black volcanic ash soil	Songdang	33°28′20.3″	126°47′10.1″	3,530
	Pyeongdae	33°28′45″	126°47′23.3″	9,474
	Sineom	33°27′29″	126°53′30″	1,671
	Wuimi	33°21′23″	126°44′26″	1,551
	Namweon	33°26′19.5″	126°53′15.5″	3,036
	Haengweon	33°30′17.8″	126°41′9.8″	5,585

특성은 지하수 함양량에 영향을 미쳐서 연간 총강우량 3,427x10^6 m^{3}의 46%인 1,581x10^6 m^{3}가 지하수로 유입되고 있다(제주도, 2003).

육지부 토양은 일반적으로 점토 함량이 많고 토심이 깊어 토양으로 유입된 물질의 지하수 이동 가능성이 낮다. 따라서 육지부에서는 지하수 오염가능성이 없는 농약도 제주도에서는 지하수 오염과 직결될 수 있는 여러 요인을 갖고 있기 때문에 제주국제자유도시 특별법에 지하수 오염방지를 위한 농약사용의 제한이 가능하도록 개정되었다.

제주도 환경백서(2006)에 따르면, 2000년도 이후에는 실물량으로 매년 약 6,000여 톤의 농약이 제주도에 공급되었으며, 농약을 많이 사용하는 시기와 비가 많이 오는 시기가 거의 일치하는 경향을 보인다. 또한, 농약을 제조 공급하는 회사에서는 농약의 환경오염 가능성보다 약효 위주의 판매에 치중하고 있으며, 이미 외국의 지하수에서 검출된 사례가 보고되어 있는 alachlor, chlorothalonil, linuron, metribuzin, metolachlor 등도 포함되어 다량으로 사용되고 있다(제주도, 2000). 농약은 그 유효성분의 특성에 따라 다르기는 하나 어느 정도의 독성을 가지고 있는 물질로서 등록에서부터 사용에 이르기까지 엄격히 법에 의하여 관리되고 있으며, 특히 사람, 환경 및 생태계 생물에 미치는 영향을 고려하여 안전성이 충분히 입증된 농약에 한해서만 등록하여 사용토록 하고 있다.

외국에서는 이미 오래전부터 각종 농약에 대한 용탈잠재성 평가를 통하여 지하수 오염가능성이 높은 농약의 선정과 관리에 대한 연구가 진행되어왔으나 우리나라에서는 이에 대한 연구가 매우 미진한 실정이다(Milde 등, 1982; Cohen 등, 1984; Ontario Ministry of Environment, 1987a; Kimball과 Best, 1987; Kessler, 1987; Hallberg 등, 1987; Williams 등, 1988; Gustafson, 1989).

본 연구에서는 제주도 토양을 대표할 수 있는 20개 토양통을 대상으로 21개 농약에 대한 흡착량, 분배계수, 유기탄소흡착계수를 이용하여 구한 groundwater ubiquity score(GUS)를 기준으로 하여 농약의 지하수 오염가능성을 평가하였다.

재료 및 방법

조사대상 토양

농약에 의한 지하수 오염가능성을 평가하기 위해 제주도에 분포하는 63개 토양통 중 분포면적이 넓은 20개 토양통을 조사대상으로 선정하였다(Table 1). 제주지역 토양은 토양색에 따라 암갈색 비화산회토, 농

Table 2. Characteristics of the pesticides investigated

Pesticide		Solubility	Vapor pressure	Toxicity level		Half life
				EPA	WHO	
		mg L^{-1}	mPa			day
Insectide	Dimethoate	23,800	1.1	II	II	7
	Phenthoate	11	5.3	II	II	35
	Mecarbam	<1,000	-	I	I b	14
	Carbofuran	320	0.031 (20℃) 0.072 (25℃)	I (Furadan 4F)	I b	50
	Terbofus	4.5	34.6	I	I a	5
	Parathion	11	0.89	I	I	14
	Chlorpyrifos	1.4	2.7	II	II	63
	Ethoprophos	700	46.5	II	I a	25
	Fenitrothion	21	18	II	II	12
	Endosulfan	0.3 α 0.32, β 0.33	0.83 (α:β=2:1)	I	II	180
	Diazinon	60	12	II or III	II	40
	Methidathion	200	0.25	I	I b	15
Herbicide	Metolachlor	488	4.2	III	III	44
	Alachlor	242	2.9	III	III	17
	Butachlor	20	0.6	III	-	12
	Bromacil	700	0.041	II(Liquid)	-	150
	Pretilachlor	50	0.133	-	-	50
	Linuron	81	0.051 (20℃)	III	-	60
Fungicide	Metalaxyl	8,400	0.75	-	III	70
	Chlorothalonil	0.9	0.076	IV	-	30
	Triadimefon	64	0.06 (25℃)	III	III	26

암갈색 화산회토 및 흑색 화산회토로 분류하는데, 조사대상 토양통 중에서 동홍통, 동귀통, 조천통, 용흥통, 무릉통, 하원통, 구엄통은 암갈색 비화산회토, 한림통, 중문통, 중엄통, 오라통, 아라통, 제주통, 구좌통은 농암갈색 화산회토, 그리고 송당통, 평대통, 신엄통, 위미통, 남원통, 행원통은 흑색 화산회토로 분류된다(Fig. 1). 조사대상 토양통의 분포면적은 비화산회토의 67.3%, 농암갈색 화산회토의 86.5% 및 흑색 화산회토의 63.1%를 대표할 수 있는 면적이었다. 조사시료는 20 cm 깊이의 표토를 채취하였으며 풍건한 후 2 mm 체에 통과시켜 시료로 사용하였다.

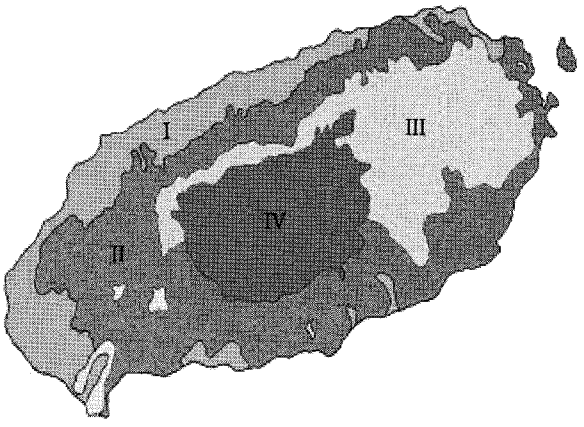

Fig. 1. Classification and distribution of Jeju soils. I is dark brown non-volcanic ash soil, II is very dark brown volcanic ash soil, III is black volcanic ash soil, and IV is mountainous volcanic ash soil.

조사대상 농약 및 흡착 실험

조사 대상 농약은 살충제 12종, 제초제 6종, 살균제 3종으로 제주도에서 많이 사용되며 용해도의 차이가 골고루 분포되도록 농약을 선정하였다. 조사대상 농약의 종류와 기본 특성을 Table 2에 나타내었다.

토양에 의한 농약의 흡착 특성은 토양에 일정 농도의 농약 용액을 첨가하여 흡착시킨 후에 남아있는 농약의 양을 측정하여 첨가한 양과 남아있는 양의 차이로부터 구하였다. 흡착실험은 다음과 같이 수행하였다. 채취한 토양 시료를 풍건시킨 후에 5 g을 취하여 원심분리관에 넣고 10 mg L^{-1} 농도의 농약 표준용액 25 mL를 넣고 16시간 진탕시켰다. 진탕 후 즉시 3,000 rpm에서 20분간 원심분리시켜 상징액을 취하고 상징액과 같은 양의 추출용매 hexane과 ethylacetate 1:1 혼합액을 첨가하여 1분간 진탕하고 상징액을 여

과하였다. 여과액 중의 농약은 ECD가 장착된 Gas chromatograph (GC, HP5890 Series II, Hewlet Packard, USA)로 분리하여 검출하였다. 모든 토양시료에 대한 흡착실험은 2회 반복으로 수행하였으며, 이상 결과가 나오는 경우에는 3반복으로 수행하였다. 토양의 유기탄소함량은 Walkley-Black법으로 측정하였다(Nelson과 Sommers, 1982).

농약의 지하수 오염가능성 등급

분배계수(distribution coefficient, *Kd*), 유기탄소흡착계수(organic carbon adsorption coefficient, *Koc*) 등 토양에 대한 농약의 흡착 특성을 이용하여 각 농약별 GUS를 계산하고 이를 기초로 농약의 지하수 오염가능성을 등급별로 구분하였다.

분배계수는 토양에 흡착된 양(S)과 흡착 후 평형농도(C)로부터 다음과 같이 계산하였다. 미국 EPA에서는 분배계수 5 mL g^{-1} 이하를, 그리고 유럽에서는 10 mL g^{-1} 이하를 이동성이 있는 것으로 분류하고 있다(Cohen 등, 1984).

$$Kd = S/C \quad \cdots\cdots (1)$$

유기탄소흡착계수는 분배계수를 토양의 유기탄소(OC, organic carbon) 함량으로 나누어 다음과 같이 계산하였다. 유기탄소흡착계수는 유기탄소에 농약이 흡착되는 정도를 이용하여 용탈성이 큰 농약과 용탈성이 낮은 농약으로 구분한다. 미국 캘리포니아식품농업국(CDFA, California Department of Food and Agriculture) 등에서 사용하는 방법 중의 하나로 유기탄소흡착계수가 500 이하이고 반감기가 11일 이상인 농약을 용탈성이 있는 농약으로 분류한다.

$$Koc = Kd/\%OC \quad \cdots\cdots (2)$$

GUS 값은 Gustafson (1989)이 경험적으로 만든 지수로 농약의 유기탄소흡착계수(*Koc*)와 토양중 반감기($T_{1/2}$)를 사용하여 계산하였다. 토양중 농약별 반감기는 SCS/ARS/CES Pesticide Properties Database for Environmental Decision Making의 자료를 사용하였다(Augustijn-Beckers 등, 1994).

$$GUS = \log T_{1/2} \times (4 - \log K_{oc}) \quad \cdots\cdots (3)$$

본 조사에서는 Vogue 등(1994)의 분류방식에 따라 조사 농약의 지하수 오염가능성을 5등급으로 분류하였다. GUS 1.0 이하인 농약을 용탈성이 매우 낮음(extremely low), GUS 1.0-2.0인 농약을 용탈성이 낮음(low), GUS 2.0-3.0인 농약을 용탈성이 보통(moderate), GUS 3.0-4.0인 농약을 용탈성이 높음(high), GUS 4.0 이상인 농약을 용탈성이 매우 높음(very high)의 5등급으로 분류하였다.

결과 및 고찰

제주지역의 토양은 토양색에 따라 암갈색 비화산회토, 농암갈색 화산회토 및 흑색 화산회토로 분류하며, 이와 같은 분류는 토양의 물리화학적 성질을 기본으로 하여 토지 이용측면에서 뿌리 뻗음과 관련된 물리적 성질 및 비료 효율 측면에서의 양분 흡수를 기준으로 나눈 것으로 가장 기본적인 분류방법이다. 이 분류방법은 토양의 색을 보고 판정하는 것이기 때문에 농약을 사용하는 농민들도 농경지에서 쉽게 구별이 가능한 방법이므로 각 토양통별로 조사한 자료를 암갈색 비화산회토, 농암갈색 화산회토 및 흑색 화산회토로 묶어서 나타내었다.

살충제의 지하수 오염가능성

살충제 12 종류의 토양 흡착 특성 및 GUS를 Table 3에 나타내었다. Terbufos, parathion 및 fenitrothion은 평균 40 mg kg^{-1} 이상으로 토양에 대한 강한 흡착 특성을 보였으며, 다음으로 endosulfan, methidathion, phenth- oate 및 diazinon이 30~39 mg kg^{-1} 정도로 흡착되었다. Mecarbam과 α-endosulfan은 20~29 mg kg^{-1} 범위의 흡착량을 보였으며 β-endosulfan, dimethoate, ethoprophos, carbofuran 등은 상대적으로 흡착이 잘 안되는 살충제로 나타났다. 그리고 endosulfan을 제외한 대부분의 살충제는 화산회토양 성질이 강한 토양에 더 많이 흡착되는 경향을 보였다.

일정 농도의 농약을 토양에 첨가하여 흡착이 완료된 후의 평형농도와 흡착량과의 비로 표현되는 분배계수 *Kd*는 토양 단위 무게당 흡착량보다 농약의 흡착특성을 보다 정확히 평가할 수 있는 지표이다. 분배계수 값이 클수록 토양에 의해 흡착되는 농약의 양이 많아짐을 의미하며, 가장 간단하게 농약별 상대적 지하수 오염가능성 평가에 활용된다. 유럽의 기준(Cohen 등, 1984)을 적용하면, mecarbam, dimethoate, ethoprophos, carbofuran 등이 토양통별로 10 mL g^{-1} 이하의 분배계수를 가져 이동성이 강한 것으로 나타났

Table 3. Adsorption characteristics and groundwater ubiquity score of insecticides in Jeju soils

Insectide	Soil	Adsorption		*Kd*		*Koc*		GUS	
		Mean	SD[a]	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
		mg kg^{-1}		mL g^{-1}		mg kg^{-1}			
Terbufos	DBNAS[b]	34.5	4.8	16.4	11.8	846	464	0.8	0.2
	VDVAS[c]	44.2	1.6	73.1	34.5	1299	194	0.6	0.1
	BVAS[d]	45.7	0.6	111.7	32.9	1013	231	0.7	0.1
Chloropyrifos	DBNAS	31.8	3.5	37.9	16.1	1967	635	1.3	0.2
	VDVAS	37.8	2.6	201.8	173.8	2914	1049	1.0	0.3
	BVAS	40.4	0.2	399.8	77.4	3642	564	0.8	0.1
Parathion	DBNAS	36.3	3.7	18.4	10.2	933	262	1.2	0.1
	VDVAS	43.4	2.3	65.9	40.8	1090	135	1.1	0.1
	BVAS	45.8	0.6	128.4	50.8	1213	652	1.1	0.2
Fenitrothion	DBNAS	38.3	3.6	15.4	7.4	813	263	1.2	0.2
	VDVAS	44.7	3.8	41.6	28.8	663	62	1.3	0.1
	BVAS	49.7	0.9	112.0	33.9	1019	297	1.1	0.1
Endosulfan	DBNAS	29.9	1.8	71.9	47.6	3487	728	1.1	0.2
	VDVAS	32.9	0.6	166.6	50.1	3268	1037	1.1	0.3
	BVAS	33.3	0.3	200.2	42.7	1889	623	1.7	0.3
Methidathion	DBNAS	20.3	3.2	3.0	0.8	166	56	2.1	0.2
	VDVAS	35.4	11.4	16.8	16.5	227	105	2.0	0.2
	BVAS	44.9	4.4	28.3	14.3	247	94	1.9	0.2
Mecarbam	DBNAS	20.3	9.3	5.1	6.5	315	471	2.0	0.5
	VDVAS	28.0	8.6	8.9	8.4	138	57	2.2	0.2
	BVAS	33.0	3.1	10.1	2.5	93	24	2.3	0.1
Phenthoate	DBNAS	29.2	6.3	7.1	3.7	374	152	2.3	0.3
	VDVAS	41.3	6.4	26.0	15.8	560	603	2.1	0.5
	BVAS	44.9	4.3	43.9	30.1	374	213	2.3	0.4
Dimethoate	DBNAS	6.4	2.9	0.7	0.4	39	16	2.1	0.2
	VDVAS	11.1	8.1	1.7	1.6	24	12	2.3	0.2
	BVAS	18.5	7.6	3.3	2.0	29	17	2.2	0.2
Diazinon	DBNAS	27.2	6.5	6.6	4.3	343	183	2.4	0.3
	VDVAS	42.3	4.6	44.3	58.2	1304	2316	2.0	0.9
	BVAS	40.0	2.3	18.4	4.2	169	38	2.9	0.2
Ethoprophos	DBNAS	13.0	6.5	2.0	1.6	120	134	2.9	0.5
	VDVAS	19.6	4.8	3.3	1.4	62	14	3.1	0.1
	BVAS	24.8	3.5	4.9	1.3	45	11	3.3	0.2
Carbofuran	DBNAS	8.2	2.5	1.0	0.4	55	21	3.9	0.3
	VDVAS	10.0	4.8	1.3	0.8	23	5	4.5	0.1
	BVAS	13.3	4.4	1.9	0.9	17	6	4.8	0.2

[a]Standard deviation, [b]Dark brown non-volcanic ash soil, [c]Very dark brown volcanic ash soil, [d]Black volcanic ash soil.

고 chlorpyrifos, endosulfan, terbufos, parathion, fenitrothion 등은 이동성이 낮은 것으로 분류되었다.

토양의 유기탄소 함량을 기준으로 분배계수를 나타낸 유기탄소흡착계수는 일반적으로 값이 클수록 토양 중의 유기탄소와 흡착되는 양이 많기 때문에 이동성이 느린 것으로 평가한다. 유기탄소흡착계수가 500 mg kg^{-1} 이상으로 높은 살충제는 terbufos, chlorpyrifos, parathion, fenitrothion, endosulfan 등이었으며 methidathion, mecarbam, penthoate, dimethoate, diazinon, ethoprophos, cabofuran 등은 유기탄소흡착계수가 낮은 살충제이었다.

농약의 유기탄소흡착계수와 반감기를 이용하여 토양통별 GUS를 계산하여 농약의 지하수 오염가능성을 비교하였다.

Terbufos는 독성은 강하나 물에 대한 용해도가 4.5 mg L^{-1} 정도로 낮은 만큼 흡착특성이 강하며 토양중 반감기가 5일 정도로 매우 짧아 토양의 종류에 관계없이 모두 지하수 오염가능성이 매우 낮은 것으로 분

류되었다. Chlorpyrifos의 경우 토양중 반감기는 63일로 비교적 긴 편이나 물에 대한 용해도가 극히 낮아 토양에 강하게 흡착됨으로써 지하수 오염가능성이 낮은 것으로 판단되었는데, 농암갈색 화산회토와 비화산회토에 비하여 유기물 함량이 높은 흑색 화산회토에 속하는 토양에서는 지하수 오염가능성이 더욱 낮은 것으로 나타났다. Parathion과 fenitrothion의 경우에는 물에 대한 용해도가 낮아 토양에 강하게 흡착되며 또한 토양중의 반감기도 각각 14 및 12일로 짧아 지하수 오염가능성이 낮은 것으로 나타났다. 그리고 endosulfan은 180일 정도의 긴 반감기를 가져 토양 잔류성이 높은 농약이나 물에 대한 용해도가 아주 낮아서 용탈 가능성이 매우 낮은 것으로 분류되었다.

Methidathion, mecarbam, phenthoate, dimethoate, diazinon 등의 지하수 오염가능성은 토양의 종류에 관계없이 모두 보통 정도인 것으로 분류되었다. Methidathion, mecarbam, dimethoate 등은 물에 대한 용해도가 비교적 높고 분배계수와 유기탄소 흡착계수가 다른 살충제에 비하여 비교적 낮으나 토양중 반감기가 짧으므로 지하수 오염가능성이 보통 정도로 분류되었다.

Ethoprophos의 지하수 오염가능성은 비화산회토에서 보통 그리고 화산회토에서는 높은 것으로 분류되었고, carbofuran의 지하수 오염가능성은 비화산회토에서는 높으며, 화산회토에서는 매우 높은 것으로 분류되었다. Ethoprophos의 물에 대한 용해도는 700 mg L^{-1}이며 반감기 25일, carbofuran의 물에 대한 용해도는 320 mg L^{-1}이며 반감기 50일이다. 이들 살충제는 토양 중에서 흡착이 잘되지 않으며 반감기가 비교적 길어서 지하수 오염가능성이 높게 평가되는 것이다. 이들은 유기물에 의한 흡착이 매우 낮은 농약이다. ethoprophos는 부식을 함유하는 토양 중에서 반감기가 긴 농약에 속한다.

제초제의 지하수 오염가능성

제초제 6종류의 토양 흡착 특성 및 GUS 값을 Table 4에 나타내었다. Butachlor와 linuron의 토양중 흡착량은 30 mg kg^{-1} 이상으로 조사되었으며, alachlor, metolachlor, bromacil의 경우에는 10-20 mg kg^{-1} 정도 흡착되었다. 조사된 제초제의 분배계수는 살충제에 비해 낮은 경향으로 모두 20 mL g^{-1} 이하로 나타났다. 특히 alachlor, metolachlor, bromacil 등의 분배계수는 5 mL g^{-1} 이하로 미국과 유럽의 기준으로 보면 모두 이동성이 큰 농약으로 평가되었다. 조사한 제초제의 유기탄소흡착계수는 모두 300 mg kg^{-1} 이하로 낮은 편이었으며, 크기의 순서는 butachlor > linuron > pretilachlor > metolachlor > bromacil > alachlor이었다.

농약의 유기탄소흡착계수와 반감기를 이용하여 토양통별 GUS를 계산하여 농약의 지하수 오염가능성을 비교하였다. Butachlor의 지하수 오염가능성은 토양의 종류에 관계없이 모두 낮은 것으로 분류되었는데, butachlor는 조사된 6 종류의 제초제 중에서 물에 대한 용해도가 20 mg L^{-1}로 가장 낮고 유기탄소흡착계수는 가장 크며 토양중 반감기 또한 12일로 가장 짧다.

Pretilachlor는 오차 범위 내에서 토양의 종류에 관계없이 모두 지하수 오염가능성이 보통인 것으로 분류되었고 linuron의 지하수 오염가능성은 모든 토양에서 보통으로 분류되었다.

Alachlor의 지하수 오염가능성은 비화산회토와 농암갈색화산회토에서는 보통, 흑색화산회토에서는 높은 것으로 분류되었다. Metolachlor는 토양의 종류에 관계없이 모두 지하수 오염가능성이 높은 것으로 분류되었고, bromacil의 지하수 오염가능성은 모든 토양에서 매우 높은 것으로 분류되었다. 타 제초제에 비하여 alachlor, metolachlor, bromacil 등의 지하수 오염가능성이 높은 것은 이들의 물에 대한 용해도가 상대적으로 높아 유기탄소 흡착계수가 낮은 때문이다. 특히 bromacil은 용해도가 높을 뿐만 아니라 토양중 반감기 또한 150일 정도로 잔류성이 높은 농약이다.

살균제의 지하수 오염가능성

살균제 3종류의 토양 흡착 특성 및 GUS 값을 Table 5에 나타내었다. Triadimefon의 토양 흡착량은 20 mg kg^{-1} 이상이었으며, chlorothalonil과 metalaxyl의 흡착량은 10 mg kg^{-1} 이하였다. 살균제 중에서 분배계수가 가장 낮은 농약은 metalaxyl이었으며, triadimefond과 chlorothalonil도 10 mL g^{-1} 내외로 낮은 편이었다. 또한 조사한 살균제 모두 유기탄소 흡착계수가 200 mg kg^{-1} 이하로 낮은 편이었다.

농약의 유기탄소흡착계수와 반감기를 이용하여 계산한 토양통별 GUS로 평가한 살균제의 지하수 오염가능성을 비교하면 다음과 같다.

Triadimefon과 chlorothalonil은 토양의 종류에 관계없이 모두 지하수 오염가능성이 보통으로 분류되었으며, metalaxyl은 모든 토양에서 지하수 오염가능성이 매우 높은 것으로 분류되었다. Triadimefon의 물에 대한 용해도는 64 mg L^{-1}이며, chlorothalonil의 물에 대한 용해도가 0.9 mg L^{-1}로 낮은 살균제이며, 이들의

Table 4. Adsorption characteristics and groundwater ubiquity score of herbicides in Jeju soils

Herbicide	Soil	Adsorption		*K*d		*K*oc		GUS	
		Mean	SD[a]	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
		mg kg^{-1}		mL g^{-1}		mg kg^{-1}			
Butachlor	DBNAS[b]	30.4	5.1	7.0	3.3	358	70	1.6	0.1
	VDVAS[c]	42.3	3.5	19.9	7.4	372	83	1.6	0.1
	BVAS[d]	44.4	2.1	24.4	6.1	223	50	1.8	0.1
Pretilachlor	DBNAS	25.7	5.7	5.7	3.5	280	30	2.6	0.1
	VDVAS	36.8	4.4	14.5	6.2	264	47	2.7	0.1
	BVAS	40.6	1.5	20.0	3.4	182	20	3.0	0.1
Linuron	DBNAS	27.8	7.7	6.0	4.3	294	116	2.8	0.3
	VDVAS	38.9	8.9	18.7	16.1	271	80	2.8	0.2
	BVAS	47.5	2.6	33.3	13.0	298	89	2.7	0.2
Alachlor	DBNAS	8.4	3.1	1.0	0.5	52	14	2.8	0.2
	VDVAS	16.2	6.4	2.5	1.4	42	6	2.9	0.1
	BVAS	21.5	2.7	3.6	0.7	33	5	3.1	0.1
Metolachlor	DBNAS	11.9	4.0	1.6	0.7	81	15	3.4	0.1
	VDVAS	22.6	5.3	4.3	1.8	88	57	3.5	0.4
	BVAS	24.3	4.0	4.8	1.7	43	11	3.9	0.2
Bromacil	DBNAS	10.5	3.4	1.3	0.5	73	38	4.7	0.4
	VDVAS	16.3	4.4	2.4	1.0	46	17	5.1	0.4
	BVAS	19.0	2.2	2.9	0.5	27	5	5.6	0.2

[a]Standard deviation, [b]Dark brown non-volcanic ash soil, [c]Very dark brown volcanic ash soil, [d]Black volcanic ash soil.

Table 5. Adsorption characteristics and groundwater ubiquity score of fungicides in Jeju soils

Fungicide	Soil	Adsorption		*K*d		*K*oc		GUS	
		Mean	SD[a]	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
		mg kg^{-1}		mL g^{-1}		mg kg^{-1}			
Triadimefon	DBNAS[b]	20.3	4.6	3.4	1.3	177	44	2.5	0.1
	VDVAS[c]	31.1	5.0	8.3	3.7	152	32	2.6	0.1
	BVAS[d]	36.1	2.9	12.0	2.9	111	33	2.8	0.2
Chlorothalonil	DBNAS	3.1	1.8	4.1	4.0	193	93	2.6	0.4
	VDVAS	6.0	2.6	13.3	10.1	251	192	2.6	0.6
	BVAS	7.3	1.3	17.0	7.6	150	52	2.7	0.2
Metalaxyl	DBNAS	6.2	2.7	0.7	0.3	40	22	4.6	0.6
	VDVAS	7.5	5.7	1.0	0.8	14	5	5.3	0.4
	BVAS	10.8	5.1	1.5	0.9	13	7	5.4	0.5

[a]Standard deviation, [b]Dark brown non-volcanic ash soil, [c]Very dark brown volcanic ash soil, [d]Black volcanic ash soil.

토양중 반감기 또한 26-30일 정도로 짧으므로 지하수 오염가능성이 낮은 것으로 분류된다. 이에 반해 metalaxyl의 경우 물에 대한 용해도가 8,400 mg L^{-1}로 매우 높으며 토양중 반감기 또한 70일 정도로 긴 편이다. 따라서 metalaxyl의 지하수 오염가능성이 매우 높은 것으로 분류되는 것이다.

농약의 지하수 오염가능성 요약

주요 토양통별로 조사된 20개 농약의 GUS 값은 토양통별로 오차범위 내에서 거의 비슷한 값을 나타내었다. 따라서 본 연구에서 조사한 GUS를 이용하여 평가한 농약들의 지하수 오염가능성 등급은 제주도 전 지역에 일률적으로 적용이 가능할 것으로 생각되며 Table 6에 요약하여 나타내었다.

살충제 carbofuran과 ethoprophos, 제초제 bromacil과 metolachlor 그리고 살균제 metalaxyl이 제주도 토양환경에서 용탈가능성이 매우 높아 지하수 오염가능성이 가장 크게 우려되는 농약으로 간주된다. 살충제 mecarbam, phenthoate, dimethoate 및 diazinon, 제초제 pretilachlor, linuron 및 alachlor 그리고 살균제

Table 6. Summary of GUS for the pesticides in Jeju soils

GUS	Leaching potential	Insecticide	Herbicide	Fungicide
< 1	Extremely low	Terbufos Chlorpyrifos[a)]		
1 - 2	Low	Chlorpyrifos[b)] Parathion Fenitrothion Endosulfan Methidathion	Butachlor	
2 - 3	Moderate	Mecarbam Phenthoate Dimethoate Diazinon	Pretilachlor Linuron Alachlor	Triadimefon Chlorothalonil
3 - 4	High	Ethoprophos	Metolachlor	
4 <	Very high	Carbofuran	Bromacil	Metalaxyl

[a)]Very dark brown volcanic ash soil and Black volcanic ash soil, [b)]Dark brown non-volcanic ash soil.

triadimefon과 chlorothalonil이 잠정적인 지하수 오염가능성을 가진 것으로 판단된다.

제주 토양에서 GUS가 3.9 이상으로 지하수 오염가능성이 매우 높은 것으로 분류된 carbofuran은 국내에서 여러 상품명으로 판매되는 카바메이트계 살충제이며 독성도 높다. 미국에서 carbofuran에 의한 지하수 오염의 예가 많이 보고되었으며 검출비율도 높은 편이다(Cohen 등, 1984; Holden, 1986 ; Hallbnerg 등, 1987; Bushway 등, 1992). 특히 미국 Iowa 지역에서는 조사대상 지하수의 20%에서 carbofuran이 검출되었으며, 최고 1.2 μg L^{-1} 정도의 carbofuran이 검출되었다(Kelley, 1988). Massachusetts, New York, Rhode Island 지방에서도 오염지하수에서 평균 5.3 μg L^{-1}, 최고 176 μg L^{-1} 정도의 carbofuran이 검출되었다(Williams 등, 1988).

제주 토양에서 GUS 값이 4.0 이상으로 지하수 오염가능성이 매우 높은 것으로 분류된 bromacil의 지하수 오염의 예는 독일, 네델란드, 미국 등에서 보고되었으며 검출율도 매우 높은 농약에 속한다(Milde 등, 1982; Cohen 등, 1984; Volgelaar 등, 1987; Stakelbeek, 1989). 특히 미국 Florida 지역 지하수에서 bromacil이 1,250 μg L^{-1} 까지 검출되었다(Hebb와 Wheeler, 1978). 제주도 토양에서 GUS 값이 2부터 3 범위로 지하수 오염가능성이 보통 정도인 linuron의 경우 미국 Wyoming 지역에서 지하수 오염이 보고되었는데, 평균 검출농도는 1.9 μg L^{-1}이었으며 최고 2.7 μg L^{-1} 까지 검출되었다(Williams 등, 1988). Alachlor는 GUS 값으로 보아 제주도 토양에서 보통 정도의 지하수 오염가능성을 가진 것으로 분류되었지만 캐나다, 이탈리아, 네델란드, 미국 등에서 지하수를 오염시킨 예가 매우 많은 농약이다(Baker와 Austin, 1985; Hallberg 등, 1987; Kessler, 1987; Kimball와 Best, 1987; Ontario Ministry of Environment, 1987a, b; Janssen와 Puijker, 1988; Funari와 Sampaolo, 1989). 이와 같이 alachlor가 지하수를 오염시킨 예가 많은 이유는 많은 사용량, 낮은 지하수위 등에서 오는 것으로 보인다.

본 연구에서 지하수 오염가능성이 높은 것으로 판정된 농약이나 일반적으로 지하수를 오염시킨 예가 있는 농약들은 대부분 토양에 의한 흡착량이 적고 반감기가 길어서 GUS가 큰 것들이다. 그러나 농약의 지하수 오염가능성은 농약의 사용량, 투수성, 자갈 함량, 공극률 등의 토양 물리적 요인과 지하수의 깊이, 강우 특성 등에 의해 영향을 받으므로 일률적으로 GUS와 연관을 지을 수는 없다. 그러나 지하수를 오염시킨 예가 있다거나 GUS가 큰 농약들은 사용량, 토양요인, 강우 특성 등에 따라 충분히 지하수를 오염시킬 수 있는 가능성을 가지는 것이다.

본 연구는 표토에 대하여 조사한 농약의 흡착특성을 이용한 결과이므로 표토의 깊이 또는 표토 이하의 토질 특성에 따라서 농약의 이동성은 달라질 수도 있다. 그리고 용해도가 크고 흡착이 잘 안 되는 농약은 용탈 가능성이 높은데, GUS를 이용한 판정체계에서는 만약 이들 농약의 경우 반감기가 짧으면 지하수 오염가능성이 낮은 것으로 판정되지만 이들 농약도 살포 직후 강우가 심하면 지하수까지 도달할 수 있을 것이다. 또한 잔류성이 강한 농약이라도 흡착력이 아

주 강하면 용탈 가능성이 낮은 것으로 분류될 수 있으나 제주 토양에서 농약을 흡착하는 유기 또는 무기 교질 자체가 지하수로 이동할 경우에는 농약의 흡착 특성과 상관없이 지하수 오염가능성이 발생하게 될 것이다(McCarthy와 Zachara, 1989; Lafrance 등, 1990; Seta와 Karathanasis, 1997). 따라서 본 연구에서 구한 각 농약의 GUS는 가장 보편적인 환경조건에서 적용될 수 있을 것이며, 예외적인 환경조건하에서는 낮은 GUS의 농약도 얼마든지 용탈을 거쳐 지하수를 오염시킬 수 있다는 사실을 염두에 두어야 할 것이다.

인용문헌

Augustijn-Beckers, P. W. M, A. G. Hornsby, and R. D. Wauchope (1994) The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision making. II. Additional compounds. Rev. Environ. Contam. Toxicol. 137:1~82.

Baker, J. L., and T. A. Austin (1985) Impact of agricultural drainage wells on groundwater quality. U.S. EPA Report No. G007228010. US EPA, Washington, DC, USA.

Bushway, R. J., H. L. Hurst, L. B. Perkins, L. Tian, C. G. Cabanillas, B. E. S. Young, B. S. Ferguson, and H. S. Jennings (1992) Atrazine, alachlor and carbofuran contamination of well water in central Maine. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 49:1~9.

Cohen, S. Z., C. Eiden, and M. N. Lorber (1984) Monitoring ground water for pesticides. pp. 170~196. In Evaluation of pesticides in ground water (ed. W. Y. Garner, R. C. Honeycutt, and H. N. Nigg). Symposium series 315. American Chemical Society, Washington, DC, USA.

Funari, E., and A. Sampaolo (1989) Erbicidi nelle acque potabili. Ann. Ist. Super. Sanita 25:353~362.

Gustafson, D. I. (1989) Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leacherbility. Environ. Tox. Chem. 8:339~357.

Hallberg, G. R., R. D. Libra, K. R. Long, and R. C. Splinter (1987) Pesticides : gorundwater and rural drinking water quality in Iowa. pp. 83~104. In Pesticides and groundwater: A health concern for the Midwest. The Freshwater Foundation and the US EPA, Navarre, MN, USA.

Hebb, E. A., and W. B. Wheeler (1978) Bromacil in lakeland soil ground water. J. Environ. Qual. 7:598~601.

Holden, P. (1986) Pesticides and groundwater quality: Issues and problems in four states. Academic Press, Washington, DC, USA.

Janssen, H. M. J., and L. M. Puijker (1988) Weedkillers applied on maize in the groundwater at vierlingsbeek. KIWA report SWE 88.009, Nieuwegein, The Netherlands.

Kelley, R. D. (1988) Little Souix river pesticide monitoring report. Iowa Department of Natural Resources, Des Moines, IA, USA.

Kessler, K. (1987) Wisconsin's groundwater monitoring program for pesticides. pp. 105~113. In Pesticides and groundwater; A health concern for the Midwest. The Freshwater Foundation and the US EPA, Navarre, MN, USA.

Kimball, C. G., and W. A. Best (1987) Analysis and evaluation of field site groundwater monitoring. 1987 Annual Progress Report RCWP project 20. South Dakota State University, SD, USA.

Lafrance, P., O. Banton, P. G. C. Campbell, and J. P. Villeneuve (1990) A complexation-adsorption model describing the influence of dissolved organic matter on the mobility of hydrophobic compounds in groundwater. Water Sci. Tech. 22:15~22.

McCarthy, J. F., and J. F. Zachara (1989) Subsurface transport of contaminants. Environ. Sci. Technol. 27:667~676.

Milde, G., J. Pibyl, M. Kiper, and P. Friesel (1982) Problems of pesticide use and the impact on groundwater. pp. 249~260. In Memoires Prague Congress, Intern. Assoc. Hydrogeol. Novinar Publ. House, Prague, Czechoslovakia.

Nelson, D. W., and L. E. Sommers (1982) Total carbon, organic carbon, and organic matter. pp. 539~579. In Methods of Soil Analysis. Part 2: Chemical and Microbiological Properties. (ed. A. L. Page et al.) Soil Science Society of America, Madison, WI.

Ontario Ministry of Environment (1987a) Pesticides in Ontario drinking water, 1985. Water Resources Branch, Toronto, Canada

Ontario Ministry of Environment (1987b) Pesticides in

Ontario drinking water, 1986. Water Resources Branch, Toronto, Canada.

Seta, A. K., and A. D. Karathanasis (1997) Stability and transportability of water dispersible soil colloids. Soil Sci. Soc. Am. J. 61:604~611.

Stakelbeek, A. (1989) Bromacil at the grindweg pumping station at Bussum. H_2O 1:26~29.

Vogelaar, A. J., C. G. E. M. van Beek, L. M. Puijker, and H. M. J. Jansen (1987) De aanwezigheid van de bestrijdingsmiddelen bromacil en amitrol in het gronwater onttrokken op enkele geselekteerde winningen. KIWA Report SWO-87.329, Nieuwegein, The Netherlands.

Vogue, P. A., E. A. Kerle, and J. J. Jenkins (1994) OSU extension pesticide properties database. http://ace.orst.edu/info/nptn/ppdmove.hkm.

Williams, W. M., P. W. Holden, D. W. Parsons, and M. N. Lorber (1988) Pesticides in groundwater data base interim report. Office of Pesticide Programs, US EPA, Washington DC, USA.

제주도 (2000) 제주도환경백서.

제주도 (2006) 제주도환경백서.

제주도 (2003) 제주도 수문지질 및 지하수자원종합조사(3). 한국수자원공사.

Groundwater Ubiquity Score를 이용한 제주도 토양 특성별 농약의 지하수 오염가능성 평가

현해남* · 장공만 · 오상실[1] · 정종배[2]

제주대학교 생물산업학부, [1]제주도보건환경연구원, [2]대구대학교 생명환경학부

요약 : Groundwater ubiquity score(GUS)를 이용하여 제주도 농가에서 많이 사용되고 있는 농약에 대한 지하수 오염가능성을 평가하고 등급화 하였다. 살충제 12종, 제초제 6종, 살균제 3종을 선정하여 제주도 20개 토양통에 대한 흡착특성과 농약의 이화학적 특성을 이용하여 GUS를 구하였다. 제주도 토양에서 조사된 각종 농약의 전반적인 지하수 오염가능성은 제초제 > 살균제 > 살충제 순서이었다. 제초제의 지하수 오염가능성의 크기는 bromacil > metolachlor > alachlor > linuron pretilachlor > butachlor 순서로 나타났다. 살충제의 지하수 오염가능성의 크기는 carbofuran > ethoprophos > diazinone > dimethoate > penthoate > mecarbam > methidathion > endosulfan > fenitrothion > parathion > chlorpyrifos > terbufos 순서로 나타났다. 살균제의 지하수 오염가능성의 크기는 metalaxyl > chlorothalonil > triadimefon 순서로 나타났다. 이들 농약 중에서 특히 지하수 오염가능성이 높은 것으로 분류된 것은 제초제 alachlor, metolachlor, bromacil, 살충제 ethoprophos와 carbofuran 그리고 살균제 metalaxyl이었다. 농약에 의한 지하수 오염을 방지하기 위해서는 농약의 절대 사용을 줄일 수 있는 방안을 마련함과 동시에 지하수 오염가능성이 낮고 오염시킨 예가 적은 약제의 선별적 사용이 바람직할 것이다. 그리고 특히 오염가능성이 매우 높은 것으로 평가되고 오염의 예가 많은 약제에 대해서는 적극적인 사용제한 방안을 마련할 필요도 있을 것이다.

색인어 : 농약, 용탈잠재성, 지하수 오염, 제주도, Groundwater ubiquity score