

農學博士 學位論文

# 제주 감귤원 토양의 농약 흡착특성 및 용탈잠재성

Adsorption Characteristics and Potential Leachability of  
Selected Pesticides in Cheju Citrus Orchards



제주대학교 중앙도서관  
濟州大學校 大學院 LIBRARY

農化學科

吳 相 實

1999年 12月

# 제주 감귤원 토양의 농약 흡착특성 및 용탈잠재성

Adsorption Characteristics and Potential Leachability of  
Selected Pesticides in Cheju Citrus Orchards

指導教授 玄海男

吳相實

이 論文을 農學博士 學位論文으로 提出함

1999년 12월

 제주대학교 중앙도서관  
吳相實의 農學博士 學位論文을 認准함

審査委員長 \_\_\_\_\_ (인)  
委 員 \_\_\_\_\_ (인)  
委 員 \_\_\_\_\_ (인)  
委 員 \_\_\_\_\_ (인)  
委 員 \_\_\_\_\_ (인)


濟州大學校 大學院

1999年 12月

**Adsorption Characteristics and Potential  
Leachability of Selected Pesticides in Cheju  
Citrus Orchards**

**Sang-Sil Oh**

**(Supervised by professor Hae-Nam Hyun)**

 제주대학교 중앙도서관  
JEU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY  
**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULLFILLMENT  
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF  
DOCTOR OF AGRICULTURE**

**DEPARTMENT OF AGRICULTURAL CHEMISTRY  
GRADUATE SCHOOL  
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY**

**1999. 12.**

# Summary

In order to assess the potential groundwater contamination, pesticide adsorption characteristics and water-dispersible colloids fractionating capacity of various soils were investigated. The leaching potentials of some pesticides used in Cheju by analyzing indices of groundwater ubiquity score, GUS, retardation factor, RF, and attenuation factor, AF, which were obtained from the experiments with citrus orchard soils in Cheju were compared.

## Part 1. Pesticide Adsorption Characteristics of Citrus Orchard Soils with Different Amounts of Organic Carbon

Laboratory experiments were performed to evaluate the adsorption characteristics of Cheju citrus orchard soils with various amounts of organic carbon for metribuzin [4-amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-(methylthio)-1,2,4-triazin-5(4H)-one], metolachlor [2-chloro-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl) acetamide], alachlor [2-chloro-N-(2,6-diethyl-phenyl)-N-(methoxy-methyl) acetamide], linuron [3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea], diuron [3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea], diniconazole {(E)-(±)-β-[(2,4-dichlorophenyl)methylene]-α-(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazole-1-ethanol}, chlorothalonil [2,3,4,5-tetrachloroisophthalonitrile], chloropyrifos [O,O-diethyl-O-3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphoro-

thioate]. Batch equilibration technique was used in the experiment. To obtain adsorption coefficients, Linear, Freundlich, Langmuir, and BET adsorption isotherms were employed. How the amount of organic carbon affected the adsorption types and capacity of various soils, Freundlich adsorption coefficients,  $K_f$ , and organic carbon-based adsorption coefficients,  $K_{oc}$ , were studied

1. The soils used in this experiment had a range for the organic carbon amount from  $13 \text{ g kg}^{-1}$  to  $157 \text{ g kg}^{-1}$ . The range of  $\text{pH}(\text{NaF})$  was from 7.20 to 11.31. The soils were classified into 16 volcanic ash soils and 14 non-volcanic soils. A soil with  $\text{pH}(\text{NaF}) > 9.4$  is a volcanic ash soil. We could say that the samples represented all the citrus orchard soils found in Cheju.

2. The adsorption equilibrium times were approximately 7, 6, 10, and 20 hours after shaking the mixture of soils and solutions of metribuzin, metolachlor, linuron, and chlorothalonil, respectively.

3. The Linear, Freundlich, Langmuir, and BET adsorption isotherms were employed. Among them, the Linear and Freundlich isotherms could be fitted in 5% significance for all the eight pesticides. The Freundlich isotherm was best fitted in the determination coefficients.

4. For metribuzin, metolachlor, linuron and chlorothalonil, the graphs obtained from the non-volcanic soils with low organic carbon exhibited S-shaped isotherms. As the organic carbon content was large, the graphs exhibited C-shaped, L-shaped, and H-shaped isotherms, depending upon the organic carbon. It means that the adsorption capacity of soils becomes high

when the organic carbon content is large. Donghong, Pyungdae, Wuimi, Hangeong, and Songdang soil series exhibited H-shaped isotherms and the highest affinity. For alachlor and chloropyrifos, the graphs obtained from most soils exhibited linear isotherms and constant rate of adsorption in spite of the change in the pesticide concentration in the soil. For diuron and diniconazole, most soils exhibited L-shaped isotherms, which means that the adsorption capacity becomes small when the amount of the initial concentration of the pesticide is large in the soil.

5. Freundlich adsorption coefficients,  $K_f$ , ranged from 0.4 to 4.8 L kg<sup>-1</sup> for metribuzin, 0.1 to 10.6 L kg<sup>-1</sup> for metolachlor, 0.6 to 9.1 L kg<sup>-1</sup> for alachlor, 0.8 to 67.0 L kg<sup>-1</sup> for linuron, 3.2 to 163 L kg<sup>-1</sup> for diuron, 10.2 to 112 L kg<sup>-1</sup> for diniconazole, 9.4 to 189 L kg<sup>-1</sup> for chlorothalonil, and 43 to 516 L kg<sup>-1</sup> for chloropyrifos. It means that Cheju citrus orchard soils had big differences in adsorption capacity.

6. Adsorption appeared to be significantly influenced by the organic carbon content<sup>2</sup> present in each soil, but the exact relationship varied from pesticide to pesticide. The  $K_f$  values increased linearly for metribuzin and metolachlor, logarithmically for alachlor, diniconazole and chloropyrifos, and exponentially for linuron, diuron and chlorothalonil, with respect to the organic carbon content.

7.  $K_d$  values showed close relationship with  $K_f$ . That is,  $K_d$  increased as  $K_f$  increased, even though exact values for  $K_d$  and  $K_f$  were not the same.

8. Soil organic carbon-based adsorption coefficients,  $K_{oc}$ , of diniconazole, chloropyrifos and alachlor became small when the organic carbon content was large. On the other hand,  $K_{oc}$  of linuron and diuron was large when

the amount of organic carbon was large.  $K_{oc}$  of metribuzin, metolachlor, and chlorothalonil showed no change.

## Part 2. Comparison of Water-Dispersible Colloids Fractionation of Soils

The chemical properties of soils affecting the water-dispersible colloids, WDCs, made out of the soils were investigated. WDCs are considered to be a pesticide carrier through macropore, cracks, and sinkholes to groundwater. They were gravimetrically determined at 105 °C in dry oven. The effects of  $pH(KCl)$ ,  $pH(H_2O)$ ,  $\Delta pH$ , and oxalate extractable Al and Fe on WDCs fractionation were also studied.

1. The amounts of oxalate extractable Al and Fe were observed to be less than  $40 \text{ g kg}^{-1}$  and linearly proportional to the organic carbon content.

2. The WDCs fractionating capacity in soils was inversely proportional to the organic carbon, but  $Al+1/2Fe$  values were proportional to the organic carbon.

3. KCl extractable Al contents were inversely proportional to both  $pH(H_2O)$  or  $pH(KCl)$ . The magnitude of  $pH(KCl)$  in soils was large in proportion to the organic carbon content, but the magnitude of  $pH(H_2O)$  did not have any relation with the organic carbon in soils. The difference between  $pH(KCl)$  and  $pH(H_2O)$ ,  $\Delta pH$ , was inversely proportional to the organic carbon content in soils.

4. WDCs fractionating capacity showed significant correlation  $\Delta\text{pH}$ . When  $\Delta\text{pH}$  increased from  $-0.75$  to  $-1.8$  unit, WDCs increased from zero to  $0.8 \text{ k kg}^{-1}$  and when  $\Delta\text{pH}$  was less than  $-0.75$ , WDCs were hardly fractionated.

### Part 3. Comparison of Pesticide Leachability Using Indices of GUS, RF and AF

Here, groundwater ubiquity score(GUS), retardation factor(RF) and attenuation factor (AF) of the soils with various pesticides experimented in Part 1 were compared. With those three indices, the difference of potential leachability to groundwater and the relation to organic carbon were studied.

1. Bulk densities of soils ranged from  $0.4$  to  $1.4 \text{ g cm}^3$  and varied exponentially with respect to the organic carbon content. The porosity ranged from  $0.48$  to  $0.80 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$  and varied logarithmically with respect to the organic carbon content.

2. For GUS index considering  $K_{oc}$  values and half-life of pesticides in soil, metribuzin and metolachlor were classified as leachers. Alachlor in volcanic ash soils, and linuron in non-volcanic soils were classified as leachers. In most soils diuron and diniconazole were classified as leachers, and chlorothalonil and chloropyrifos were classified as non-leachers.

3. For RF values considering bulk density, porosity, and adsorption capacity,  $K_f$  in soils, metribuzin was classified to be very mobile or mobile in soils with low organic carbon. Therefore, we may conclude that metribuzin has potential leachability to groundwater. Metolachlor and



alachlor were classified to be moderately immobile for most soils. Linuron, diuron, diniconazole, chlorothalonil and chloropyrifos were all classified to be very immobile.

4. For AF values, diniconazole, chlorothalonil, and chloropyrifos were classified to be very unlikely leachable for all the soils when we considered such factors as RF, average pore water velocity, and decay coefficient of pesticide and when we assumed the soil depth of 0.5 m and net recharge rate of  $0.0068 \text{ m day}^{-1}$  for the groundwater. On the other hand, metribuzin was classified to be likely leachable. The potential leachability of the metribuzin in the volcanic ash soils was low, but high in the non-volcanic ash soils. Metolachlor, linuron and diuron were classified to be leachable only in the non-volcanic soils but were different in their magnitude of leachability. Alachlor was less leachable with large amount of organic carbon in non-volcanic soils, but did not show a uniform tendency in the volcanic ash soils.



5. Metribuzin and metolachlor, which were classified to be leachers with GUS, had the values of AF from 0.35 to 0.01 and 0.55 to 0.001, respectively, depending upon the amount of organic carbon. Linuron and diuron, which were classified to be leachers in non-volcanic soils and to be transitional in volcanic ash soils using GUS, respectively, were classified to be leachable with AF only in non-volcanic soils with low organic carbon. Alachlor was classified to be leachable even in volcanic ash soils with relatively low adsorption capacity. Diniconazole, which was classified to be transitional with GUS, was classified to be unlikely leachable with AF. Chlorothalonil and chloropyrifos were classified to be also unlikely leachable with AF.

# 목 차

Summary	i
목 차	vii
List of Tables	xi
List of Figures	xii
List of Abbreviations	xv
I. 서 론	1
II. 연구사	4
1. 제주도 토양의 특성	4
2. 농약흡착특성	5
1) 흡착에 관여하는 주요 토양인자	5
2) 흡착기작과 흡착등온식의 형태	6
3) 토양입자내 작용기가 농약흡착에 미치는 영향	8
4) 유기물이 흡착에 미치는 영향	9
5) 흡착실험에 미치는 요인	10
3. 농약의 이동성	11
4. 토양의 물분산성 콜로이드에 의한 농약의 이동잠재성	13
5. 토양내 오염물질의 이동	13
6. 농약의 용탈 잠재성 평가	15
1) 흡착과 토양의 투수성 요인에 의한 지연계수	16
2) 공극유속에 의한 이동시간	16
3) 이동시간과 분해속도상수에 의한 용탈성 지수	16

4) Groundwater Ubiquity Score .....	17
참고문헌 .....	19
<b>실험1. 유기탄소함량이 다른 감골원 토양에서 농약의 흡착특성</b> .....	<b>25</b>
서    론 .....	25
재료 및 방법 .....	27
1. 토양시료의 채취 및 분석 .....	27
2. 공시농약 .....	27
3. 실험용액의 조제 .....	29
4. 흡착실험 .....	29
5. 흡착등온식 .....	30
6. 흡착평형시간 .....	31
결과 및 고찰 .....	33
1. 토양특성 .....	33
2. 적정 흡착평형시간 .....	35
3. 평형농도에 따른 흡착량 .....	35
4. 흡착형태 .....	38
5. 토양별 흡착능 .....	41
6. 유기탄소함량과 Freundlich $K_f$ 값과의 관계 .....	45
7. $K_f$ 값과 $K_d$ 값과의 관계 .....	47
8. 토양별 유기탄소흡착상수 .....	50
요    약 .....	53
참고문헌 .....	55

실험 2. 토양별 물분산성 콜로이드의 생성능의 비교 .....60

서 론 .....60

재료 및 방법 .....62

1. WDCs 생성량 측정 .....62

2. pH(H<sub>2</sub>O), pH(KCl) 및 ΔpH .....62

3. oxalate용액 침출성 Al, Fe함량과 KCl용액 침출성 Al함량 측정 .....62

결과 및 고찰 .....64

1. 공시토양의 일반적 성질 .....64

2. 유기탄소함량에 따른 Al과 Fe함량 변화 .....65

3. Al과 Fe함량과 WDCs 생성과의 관계 .....67

4. 유기탄소함량과 WDCs 생성과의 관계 .....68

5. KCl 용액 침출성 Al함량과 pH(H<sub>2</sub>O), pH(KCl)과의 관계 .....69

6. 유기탄소함량에 따른 pH(KCl), pH(H<sub>2</sub>O)의 관계 .....70

7. 유기탄소함량에 따른 ΔpH의 변화 .....71

8. ΔpH와 WDCs생성과의 관계 .....72

9. WDCs에 미치는 요인에 대한 다중상관 분석 .....73

요 약 .....74

참고문헌 .....75

실험 3. GUS, RF 및 AF를 이용한 농약의 용탈 잠재성 비교 .....78

서 론 .....78

재료 및 방법 .....80

1. 토양의 물리적 특성 분석	80
2. 농약 용탈잠재성 지수	80
1) Groundwater Ubiquity Score	80
2) Retardation Factor	81
3) Attenuation Factor	81
결과 및 고찰	83
1. 토양의 물리적 특성	83
2. 용탈잠재성	86
1) Metribuzin	86
2) Metolachlor	88
3) Alachlor	90
4) Linuron	92
5) Diuron	94
6) Diniconazole	96
7) Chlorothalonil	98
8) Chloropyrifos	100
요 약	101
참고문헌	104
III. 종합결론	110

## List of Tables

### Part 1. Pesticide Adsorption Characteristics of Citrus Orchard Soils with Different Amounts of Organic Carbon

Table 1. Physical properties of the pesticides used in this study	28
Table 2. Initial concentrations of pesticides for the adsorption	31
Table 3. Organic carbon contents and chemical properties of the soils	34
Table 4. Freundlich constants, $K_f$ and $1/n$ , and distribution coefficients, $K_d$ , for the adsorption of the pesticides to the soils	43

### Part 2. Comparison of Water-Dispersible Colloids Fractionation of Soils



제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 1. Statistical description of soil chemical properties used in this experiment	64
--	----

### Part 3. Comparison of Pesticide Leachability Using Indices of GUS, RF, and AF

Table 1. Soil physical properties at the series level for the Cheju soils	85
---	----

## List of Figures

### Part 1. Pesticide Adsorption Characteristics of Citrus Orchard Soils with Different Amounts of Organic Carbon

- Figure 1. Changes in adsorption amount for metribuzin, metolachlor, linuron, and chlorothalonil to the soils with shaking. The organic carbon contents of the Ora(▲), Sara(■), and Gimyoung(●) soil series were 1.28 %, 7.12 %, and 14.3 %, respectively. -----36
- Figure 2. Adsorption isotherms of the pesticides for Ara(●), Donghong(■), Hangeyeong(▲), and Songdang(▼) soil series.-----37
- Figure 3. Distribution of non-linearity constants,  $1/n$ , for the adsorption of pesticides with different organic carbon contents.-----40
- Figure 4. Relationship between Freundlich coefficients,  $K_f$  and different organic carbon contents by the pesticides.-----46
- Figure 5. Relationship between distribution coefficients,  $K_d$ , and Freundlich adsorption coefficients,  $K_f$ .-----49
- Figure 6. Relationship between different organic carbon contents and organic carbon-based adsorption coefficients( $K_{oc}$ ) by the pesticides.-----52

### Part 2. Comparison of Water-Dispersible Colloid Fractionation of Soils

- Figure 1. Relationships between different organic carbon contents and oxalate extractable Al and Fe contents.-----66

Figure 2. Effects of oxalate extractable Al/Fe on the water-dispersible colloids in soils with organic carbon contents	67
Figure 3. Relationship between different organic carbon contents and water-dispersible colloids	68
Figure 4. Relationships between KCl extractable Al and pH(KCl) and pH(H <sub>2</sub> O) of the soils.	69
Figure 5. Relationships between different organic carbon contents and pH(KCl) and pH(H <sub>2</sub> O)	70
Figure 6. Relationship between different organic carbon contents and $\Delta$ pH, the difference between pH(KCl) and pH(H <sub>2</sub> O)	71
Figure 7. Relationship between the difference between pH(KCl) and pH(H <sub>2</sub> O), $\Delta$ pH and water-dispersible colloids	72



**Part 3. Comparison of Pesticide Leachability Using Indices of GUS, RF and AF**

Figure 1. Changes in bulk density and porosity with different organic carbon contents	84
Figure 2. Comparison of GUS, RF and AF values for metolachlor with different organic carbon contents	87
Figure 3. Comparison of GUS, RF and AF values for alachlor with different organic carbon contents	89
Figure 4. Comparison of GUS, RF and AF values for linuron with different organic carbon contents	91



Figure 5. Comparison of GUS, RF and AF values for diuron with different organic carbon contents .....93

Figure 6. Comparison of GUS, RF and AF values for diniconazole with different organic carbon contents .....95

Figure 7. Comparison of GUS, RF and AF values for chlorothalonil with different organic carbon contents .....97

Figure 8. Comparison of GUS, RF and AF values for chloropyrifos with different organic carbon contents .....99



## List of Abbreviations

AF	: Attenuation factor
Al <sub>o</sub>	: Oxalate extractable aluminium in soil
d	: Depth of root zone
Fe <sub>o</sub>	: Oxalate extractable iron in soil
F <sub>oc</sub>	: Fraction of soil organic carbon content
GUS	: Groundwater Ubiquity Score
K <sub>d</sub>	: Distribution coefficient
K <sub>f</sub>	: Freundlich adsorption coefficient
RF	: Retardation factor
rpm	: Round per minute
T <sub>1/2</sub>	: Soil half-life of pesticide
WDCs	: Water-dispersible colloids
ΔpH	: Difference between pH(KCl) and pH(H <sub>2</sub> O)
θ <sub>FC</sub>	: Water content at field capacity
ρ <sub>b</sub>	: Bulk density in soil
ρ <sub>p</sub>	: Particle density in soil
q	: net groundwater recharge rate

# I. 서 론

제주도는 화산도로서 용수의 대부분을 지하수에 의존하고 있다. 그러나 최근 일부 지하수의 오염원인이 농경지에서 사용하는 화학비료에 의한 것으로 밝혀지면서(송 등, 1996; 현 등, 1998), 농약에 의한 오염 가능성도 제기되고 있다.

제주도의 토양은 토양색에 따라 크게 4개의 토양군으로 나눈다. 암갈색 비화산회토는 북부와 서북부의 일주도로변에, 산악지 화산회토인 갈색토는 한라산을 중심으로 분포되어 있다. 흑색 화산회토는 동부지역에, 농암갈색 화산회토는 남부의 일주도로변과 중산간 지역에 분포되어 있다(농진청, 1976). 암갈색토를 비화산회토라고 하며, 나머지 3개의 토양군을 화산회토로 분류한다(송, 1998).

특히, 화산회토는 유기물이 다량 집적되어 토양색에 따라 다양한 함량분포를 나타낸다. 이러한 유기물은 토양 중 농약의 흡착면에서 볼 때 넓은 흡착표면과 많은 작용기를 제공하기 때문에 가장 중요한 흡착제로서 작용한다(Richter, 1996). 반면에 화산회토 유기물은 비정질물질(amorphous materials)인 Al과 Fe 등에 의하여 입단화되어 안정된 상태로 존재한다(Shoji, 1993). Chiou(1984)는 유기물의 겉보기면적(apparant surface area)과 실제면적(external surface area)을 측정 비교함으로써 팽창상태에 따라서 흡착에 큰 차이가 있을 수 있음을 시사하였다.

이제까지의 농약흡착특성에 대한 연구는 몇몇 연구(김 등, 1994; 현 등, 1995; 이 등, 1998)를 제외하고는 대부분이 유기물함량이 낮은 토양에 대해서 이루어져 왔으며, 유기물함량이 높은 화산회토에 대한 흡착에 관한 연구는 거의 이루어지지 않았다.

제주도 화산회토는 유기물과 미사 함량이 높아 공극율이 크고, 투수속도가 빠른 특성을 갖고 있다. 특히 중산간 지역 321개 지점에 대한 투수속도는 0.4~109.9 cm hr<sup>-1</sup> 범위이며, 평균 30.2 cm hr<sup>-1</sup>이다(제주도중산간지역종합조사, 1997). 또한, 강수량은 한라산을 중심으로 지역에 따라 1,240 mm에서 2,500 mm이며, 연평균 강수일수는 122일이다(기상청, 1991). 지하수로 충전되는 물의 양은 연평균 1,872 mm의 44%인 820 mm yr<sup>-1</sup>로 육지부에 비해 매우 많다(제주도수자원종합개발계획, 1993). 강우에 의한 지하수위의 변동은 50에서 140 mm의 비가 왔을 때 10시간에서 18시간 경과 후에 나타나고, 16에서 53시간 동안 수위 상승이 지속되었다고 보고됨으로써(고 등, 1998) 강수량이 지하수에 직접적으로 영향을 주고 있음을 나타내었다.

제주도에서 농약 살포량은 62,000 ha의 농경지에 매년 5,600톤이 살포되고 있다(제주도 환경백서, 1996). 그 중에는 외국의 지하수에서 검출되었다고 보고된 alachlor, metolachlor, metribuzin, linuron, chlorothalonil, chloropyrifos, bentazone, bromacil, pendimethalin, endosulfan, carbofuran 등의 농약(Funari 등, 1995)도 상당량 포함되어 있다. 그러나 아직까지 제주도의 지하수에서 농약이 검출되었다는 보고는 없다.

살포된 농약은 토양층을 통과하는 물과 함께 하향 이동하게 되며, 이동 중 농약이 토양에 흡착되는 성질에 따라 이동속도를 달리한다(Brusseau, 1995; van Genuchten과 Wierenga, 1986). 흡착에 관여하는 주요 인자는 유기물함량과 점토함량으로서(임 등, 1977; Weber와 Peter, 1982; 한 등, 1984; 김과 김, 1990; 임과 봉, 1992; Weber와 Swain, 1993; Sanchez-Martin과 Sanchez-Camazano, 1991), 유기물함량이 증가할수록 투수속도가 빨라지지만, 농약 흡착능도 증가한다.

감귤원과 같이 다양한 농약을 사용하고, 투수성과 유기물함량이 다양하게 분포되어 있는 토양에서는 흡착특성과 이동특성이 연계된 용탈 잠재성 평가가

필요하다. 따라서 본 연구는 1) 농약에 의한 지하수오염 위험성을 평가하기 위해 유기물함량이 다양한 감귤원 토양에서 metribuzin, metolachlor, alachlor, linuron, diuron, diniconazole, chlorothalonil, 및 chloropyrifos의 농약흡착특성을 밝히고, 2) 토양에 의해 흡착이 강하게 일어나는 농약에 의한 지하수오염 잠재성을 평가하기 위해 토양 중 농약의 이동매체로 간주되는 물분산성 콜로이드의 생성량에 미치는 토양요인을 밝히고, 3) Groundwater Ubiquity Score (GUS), Retardation Factor (RF) 및 Attenuation Factor (AF)의 값을 비교하여 농약종류 및 토양별 용탈에 의한 지하수 오염 위험성이 큰 농약과 토양을 분류하기 위해 수행되었다.



## II. 연구사

### 1. 제주도 토양의 특성

제주도에 분포되어 있는 63개의 토양통 중 77%가 화산회토로 분류된다(농진청, 1976). 화산회토는 다공성이어서 용적밀도가 낮고, 보수력이 크며, 입단안정도가 매우 높다. ICOMAND(1988)는 용적밀도  $0.90 \text{ g cm}^{-3}$  이하를 Andisols로 분류하고 있다. 화산회토의 용적밀도가 낮은 것은 일반적으로 유기물함량이 높고, 유기물의 입자밀도가  $1.4 \sim 1.8 \text{ g cm}^{-3}$ 로 매우 낮는데 기인되며, 또한 화산 glass의 입자밀도가  $2.4 \text{ g cm}^{-3}$ 로 낮은 것과 주 점토광물인 Allophane의 구조가 속이 빈 구형(spherules)이어서 구조단위 공극이 많은 데도 기인된다(송, 1989).

화산회토의 pH(H<sub>2</sub>O)는 Allophane이나 Imogolite가 주 점토광물인 경우는 5.0~7.0으로 비교적 높으나, Al-, Fe-유기복합체가 주요 구성분일 때는 5.0 이하의 강산성을 나타낸다(Shoji와 Fugiwara, 1984; Saigusa와 Shoji, 1986; Shoji 등, 1988; Ping 등, 1989; Parfitt와 Kimble, 1989).

화산회토는 교질부분이 비정질물질(amorphous materials), short-range-order 물질, 또는 Al-유기복합체(Aluminum-organic matter complex)가 주가 되는 토양으로서, 화산회토의 독특한 물리화학적 특성은 이들 교질부분의 특성에 기인한다. 이들 교질부분의 분석에는 화학적 방법인 선택적 추출방법이 사용되고 있으며(Methods of Soil analysis, 1986), 산성(pH 3.0 또는 3.5)의 0.2M oxalate 용액은 Al-, Fe-유기복합체, allophane과 imogolite 뿐만 아니라 Ferrihydrite와 같은 short-range-order 광물을 용해시킨다. Wada(1980)는 oxalate 용액으로 침출되는 Al을 활성 Al이라 하고, 비정질물질 보다는 활성 Al에 의해 화산회토를 정의할 것을 주장하였다. 현재는 Fe-유기복합체와

ferrihydrate를 포함하여  $Al_{0+1}/2Fe_0 \geq 2.0\%$ 를 Andisols 분류기준으로 정하고 있다(ICOMAND, 1988)

화산회 퇴적물의 풍화과정에서 방출되는 Al과 Fe은 유기물과 결합하여 Al-, Fe-유기복합체를 형성한다. pH 5.0 이하인 강산성 조건에서는 대부분의 활성 Al이 안정한 유기복합체의 형태로 존재하게 되지만, pH가 높아지면 높아질수록 안정성이 낮은 유기복합체의 Al 또는 유기복합체를 이루고 있지 않은 Al이 Si와 공침되어 allophane 또는 imogolite를 생성되기 쉽다. 따라서 유기물함량이 높고 pH가 낮을수록 Al-유기복합체의 형태로 주로 존재하고, 유기물함량이 낮고 pH가 높을수록 allophane이 주가 된다(송, 1989; Shoji와 Fujiwara, 1984; Parfitt와 Saigusa, 1985; Mizota와 van Reeuwijk, 1989)

## 2. 농약흡착특성

오염물질이 토양입자와 액상 또는 토양입자와 기상의 경계면에 집적 또는 축적되는 현상을 흡착이라고 한다. 흡착은 가역적인 과정으로서 토양입자 표면에 대한 친화도에 따라서 끌어당기는 힘과 머무는 시간이 다르게 나타난다.

토양입자 표면에 분자층을 이루어 집적되는 adsorption(표면흡착)과 토양입자 표면에 별개의 고상을 형성하거나, 토양입자 표면과 공유결합을 이루는 침전(precipitation), 토양입단 또는 유기체 속으로 확산되어 입자 표면에 흡착되는 absorption(내부흡착) 등으로 구분하기도 하지만 정확히 구분하는 것은 어려우며, 3개의 개념을 통틀어 보다 광범위한 뜻을 가진 sorption으로 사용되기도 한다(Koskinen과 Harper, 1990).

### 1) 흡착에 관여하는 주요 토양인자

토양특성 중에서 토양 pH, 점토함량 및 유기물함량은 농약의 흡착에 가장

크게 영향을 미치는 토양인자이다. 토양 pH 및 점토함량은 이온성 농약의 흡착에 관여하며(Ladlie 등, 1976; Harper, 1988; Weber와 Swain, 1993), 유기물함량은 주로 비이온성 농약의 흡착에 관여한다(Upchurch 등, 1969; Kahn과 Mazurkewich, 1974; 임 등, 1977; Weber와 Peter, 1982; Kozak와 Toth, 1983; Peter와 Weber, 1985a; 1985b; Clay와 Koskinen, 1990; Murphy 등, 1990; Singh 등, 1990; Leonard, 1990; 한 등, 1984; 김과 김, 1990; 임과 봉, 1992; Weber와 Swain, 1993; 현 등, 1995).

## 2) 흡착기작과 흡착등온식의 형태

흡착과 탈착은 농약분자가 토양입자와 액상 표면 사이를 끊임없이 이동을 반복하는 가역적인 과정이다. 분자를 끌어당기고, 그것을 표면에 지탱하는 분자들 사이에 작용하는 힘을 9개의 mechanism으로 분류하여 왔다.

유기화합물은 주로 물리화학적으로 van der Waals force, 수소결합, cation and water bridging, 공유결합, 음이온교환, 양이온교환, 양성자화, ligand exchange, physical trapping 등 9개의 기작에 의해서 결합되며, 이들은 어떤 일정한 기준에 의해서 이루어지는 것은 아니며, 가장 강한 부위에 일단 흡착이 일어나면 보다 약한 위치에 대해서도 추가적인 흡착기작이 작용하게 된다(Koskinen과 Harper, 1990).

비이온성 농약은 주로 van der Waals force, 수소결합, ligand exchange 등의 흡착기작에 의해서 이루어진다(Hamaker와 Thompson, 1972; Stevenson, 1982; Weber, 1980). 특히 유기물 표면에서의 농약의 흡착은 hydrophobic bonding이라고 하는데, 이것은 소수성 표면에 농약이 분배되는데서 붙여진 이름이다. hydrophobic bonding이 흡착의 주요 기작일 때, 흡착상수 값을 유기물 기준으로 환산한 값인  $K_{oc}$ 는 토양별로는 차이가 없이 일정한 값을 나타내게 되며, 그 농약의 특징적인 값이 된다. Chiou 등(1979)은 분배의 증거로서 흡착



등온식이 직선성을 나타내는 것과 용해도와 흡착상수 사이에 직선의 역상관 관계가 성립한다는 것, 농약 사이에 경쟁흡착이 일어나지 않는다는 것 등을 들어서 분배이론을 제시하였다.

alachlor와 metolachlor 등 acetoanilides계 농약의 흡착은 유기물과 점토에 대하여 각각 다른 흡착형태를 나타낸다. 유기물에서는 유기물표면의 carboxyl기 또는 hydroxyl기의 H 원자와 농약 carbonyl기의 O 원자 사이에 수소결합, 그리고 유기물의 방향족환과 농약의 방향족핵 사이에 전하 전이에 의한  $\pi$ 결합(charge transfer bond)의 두가지 흡착기작이 이루어지며, 이들 기작은 한 분자의 농약과 유기물분자 사이에 여러 개의 수소결합과  $\pi$ 결합을 이루어 평면적으로 결합하기 때문에 넓은 흡착면적을 차지하게 된다. 따라서, 결합형태는 농약농도가 증가할수록 흡착부위가 점차 감소하는 L형 흡착등온식으로 나타나게 된다.

한편 점토에서는 농약 carbonyl기의 O 원자와 점토 표면 사이에 물분자가 가교 역할(water bridging)을 하여 수직적이고 비특이적으로 결합하는 S형 흡착등온식으로 나타난다. 유기물과 점토가 혼합되어 있는 토양에서는 S형과 L형이 복합적으로 작용하여 C형의 흡착형태를 나타낸다고 보고하였다(Weber와 Peter, 1982)

diniconazole과 같은 계통의 농약인 tricyclazole과 propiconazole의 흡착은 pH 7.0 이상 보다 낮은 pH에서 더 높은 흡착량을 나타냈다. 이것은 농약이 가지고 있는 염기성 특성 때문이었다고 보고되었다(Weber, 1982; Liu와 Weber, 1986). 따라서 diniconazole의 흡착기작은 낮은 pH에서 양성자화에 의해 양이온을 띤 후 양이온 치환반응에 의해 흡착이 증가한 것으로 보고되었다(Weber와 Swain, 1993). 한편 Ladlie 등(1976)은 제초제 metribuzin이 pH가 낮은 토양에서 이동성이 낮은 이유를 metribuzin의 amine기에 양성자화가 일어나고, 양성자화된 metribuzin이 양이온 치환반응에 의해 흡착이 증가하기 때문으로 해석

되었다.

농약이 살포된 후 시간이 경과함에 따라 추출성이 감소하는 것은 화합물이 토양내에 갇혀있기 때문이다. 특히 부식질에 의해서 형성된 분자체(molecular sieve) 내에서 소수성 상호작용에 의한 분자의 갇힘현상은 Khan(1982)에 의해서 흡착기작으로서 가설화되었다. 분자체내로 분배된 농약입자는 유기물 표면에 결합되어 부식 구조의 공극 내에 갇혀있게 된다. 또한 유기물함량이 높은 토양에서 유기물함량이 증가할수록 metribuzin의 흡착은 증가하였으나, 탈착은 감소하였다고 보고되었다(Harper, 1987). 특히, 유기물함량이 높은 muck토양에서 10회 탈착 실험 후 10%가 흡착된 상태로 남은 반면, mineral 토양에서는 6회 탈착 실험 후 4% 이하가 흡착된 상태로 있었다고 보고되었다(Sharom과 Stephenson, 1976).

### 3) 토양입자내 작용기가 농약흡착에 미치는 영향

토양입자에 의해 오염물질이 흡착되는 정도는 우선 농약분자가 접근 가능해야 하며, 또한 흡착 표면에 있는 작용기의 수와 형태에 따라 다를 수 있다. 흡착되는 형태는 농약분자와 작용기 사이에 매개분자 없이 직접 결합하여 inner-sphere를 형성하기도 하며, 용매분자를 매개로 결합하여 outer-sphere를 형성하기도 한다.

따라서 작용기들은 상호간 근접성, 전기음성도의 크기, 입체적 방해물의 유무(Ladlie 등, 1976), 작용점까지의 접근 가능성 등이 흡착에 영향을 미치는 중요한 요소가 된다. 토양입자를 구성하는 유기물 또는 무기물 사이에 긴밀한 상호작용에 따라서 농약분자가 접근할 수 없는 경우가 생기게 되며, 어떤 분자들은 미세한 토양공극, 점토의 격자 사이 또는 토양입단을 통하여 움직일 수 있는 분자들만 접근이 가능한 공간을 제공하기도 한다(Koskinen과 Harper, 1990).

#### 4) 유기물이 흡착에 미치는 영향

일반적으로 대부분의 비이온성 농약은 주로 유기물함량, 점토함량 등에 의해서 영향을 받는 것으로 보인다. 그러나 화산회토의 경우, 토양 중 유기물은 비정질물질과 더불어 시멘트화되어 안정된 입단 상태로 존재한다(Shoji 등, 1993).

Chiou 등(1990)은 유기물의 표면적을 측정한 결과 겉보기 표면적은  $560 \sim 800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 인 반면에 실제의 표면적은  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이하인 것으로 보고하였다. 이것은 유기물이 용매에 의해 팽창되어지는 정도에 따라 흡착표면적은 매우 큰 차이를 보이는 것으로서 팽창되어지지 않은 유기물에서의 비이온성 농약의 흡착은 충분히 팽창된 유기물에서의 흡착에 비해 극히 적음을 보고하였다. 김 등(1996)은 남원토에서 제초제 quizalofop-ethyl의 흡착이 유기물함량에 비해서 적은 원인을 유기물의 활성화되지 못한 것과 점토함량이 적고, 토양입자가 커서 표면적이 적기 때문으로 분석하였다.

유기물함량과 비이온성 농약의 흡착 사이의 상관관계는 0~4%일 때 가장 좋은 직선성을 나타낸다(Calvit 등, 1980). 또한 낮은 유기물함량을 가진 토양은 토양입자를 둘러싸고 있는 유기층이 상대적으로 얇기 때문에 농약이 흡착 부위에 접근이 용이한 반면에 유기물함량이 증가함에 따라서 흡착 부위의 접근이 제한되는 것으로 보고하였다(Muller와 Wegener, 1982). Hamaker와 Thompson (1972)은 극성기를 가지는 화합물이 유기물함량 증가에 따른 비선형적(non-linear) 성질을 Piling-up 효과라고 설명하였다.

Seybold 등(1994)은 삼림지역에서 형성된 토양이 초원지역에서 생성된 토양보다 더 높은 유기탄소흡착계수( $K_{oc}$ ) 값을 나타냈다고 보고함으로써 유기물 생성에 모재가 되는 식생에 따라서 흡착량이 다를 수 있음을 밝혔다. Senesi 등(1994)은 하수 슬러지에서 형성된 부식산과 슬러지로 개량한 토양의 부식산을 비교하여 두 처리간 흡착형태가 다르다는 것을 보고하였다.

Hance(1988)는 토양과 농약 사이에 특이한 상호작용이 있을 때, 유기물과의 상관성은 떨어질 수 있음을 보고하였다. Garbarni와 Lion(1986)은 상이한 토양에 대해서 비이온성 화합물의 흡착은 유기물에 의한 흡착이 주가 되므로  $K_{oc}$  값은 일정하며, 점토 등 무기흡착제가 흡착에 관여할 경우  $K_{oc}$  값은 일정한 값을 갖지 않을 수 있음을 시사했다. Loux 등(1989)은 점토에 의한 흡착은 유기물의 흡착 부위 차단에 의해서 점토함량과는 상관성이 없는 것으로 나타났으나, 점토함량이 높은 토양에서는 유기물에 의해 예측된 값보다 높게 나타남으로써 점토와 유기물의 상대적인 함량 차이에 의해 흡착에 기여하는 정도가 다를 수 있음을 보고하였다.

### 5) 흡착실험에 미치는 요인

비극성화합물이 액상에서 고상 표면에 흡착하여 분배되는 비율을 분배계수(distribution coefficient,  $K_d$ )라고 하며, 이것은 흡착과정에 있어서 두 상간 potential 차에 의해서 일어난다. 토양과 용액과의 비율이 바뀌면 두 상간 농약의 분배계수 뿐만 아니라, pH, 이온강도 등과 같은 용액특성이 바뀌게 된다(Roy 등, 1991). 따라서 토양과 용액과의 비율은 흡착량에 영향을 줄 수 있다(Grover와 Hance, 1970; Dao와 Lavy, 1978). 그 비율이 적을수록 흡착량은 증가하게 된다(McDonald와 Evangelou, 1997). McDonald 와 Evangelou(1997)는 토양과 용액의 최적비율을 분배계수와 관련하여 나타냈으며(Optimal solid to soil ratio =  $1.2 / K_d$ ), 이는 분배계수가 클수록 토양과 용액의 비율을 크게 해야 함을 나타낸다.

반면 실제 토양과 같은 조건으로 하기 위해서 토양과 용액의 비율을 1:1로 하려는 시도가 이루어지고 있지만, radioassay방법으로 잔류분석하는 경우로 한정되고 있다(Jacques와 Harvey, 1979; Clay와 Koskinen, 1990; Burgard 등, 1993; Kookana 등, 1992). 따라서 용해도가 낮은 용질에 대한 흡착시험에서는

그 비율을 크게 할 수 밖에 없으며, 대부분의 용질에 있어서 적당한 비율은 1:5가 적합한 것으로 보고하였다(Kim과 Green, 1991).

용액중 전해질의 농도는 농약의 용해도에 영향을 주며, 이로 인하여 전해질 농도가 높을수록 용질의 용해도는 낮아지게 되므로 흡착량은 증가한다고 보고하였다(Hurle와 Freed, 1972; Swanson과 Dutt, 1973; Dao와 Lavy, 1978). 또한 전해질의 농도는 토양입자의 분산에 영향을 주게되므로 colloid의 형성에도 영향을 준다(van Olphen, 1977).

흡착시험에 있어서 평형시간은 대부분 24시간을 적용하고 있는데(Clay와 Koskinen, 1990; Sanchez-Martin과 Sanchez-Camazano, 1991; Johnson과 Sims, 1993; Seybold 등, 1994; Seta와 Karathanasis, 1997; Weber와 Peter, 1982; 한 등, 1984), 연구자에 따라 3~48시간까지 다르게 적용하고 있다(임 등, 1977; Rao와 Jessup, 1983; Rick 등, 1987; Peter와 Weber, 1985a; 1985b; 김과 김, 1990; Piccolo 등, 1992; Weber와 Swain, 1993; Senesi 등, 1994; Maraqa 등, 1998). 그러나 미국 EPA의 지침은 평형시험에 의해 24시간 이내 평형 도달 시간 중 5% 범위 내에서 가장 빠른 시간을 정하도록 규정하고 있다.

### 3. 농약의 이동성

농약의 이동성은 물의 투수속도, 토양특성, 농약의 물리화학적 성질 등 여러 가지 요인에 의해서 지배된다. Ashton(1961)은 triazine계 농약 simazine, atrazine 및 atratone과 urea계 농약 fenuron, diuron 및 neburon의 이동성은 수용성과 일치하였다고 보고하였다. 독일, 덴마크, 네덜란드에서는 수용성이  $30 \text{ mg L}^{-1}$ 보다 큰 농약을 이동성이 있는 것으로 분류하고 있다(Cohen 등, 1995).

Harris(1966)와 Rodgers(1968)는 여러 개의 다른 성질을 가지는 토양에 대해서 토주(soil column)실험을 한 결과 수용성만으로는 정확히 예측할 수 없다

고 보고했다. 그래서 Harris(1966)는 atrazine, simazine, prometone, propazine 및 prometryn의 용탈성은 실험에 의해 토양중 흡착능에 반비례하는 것을 관찰했다. 미국 EPA에서는  $K_d$   $5 \text{ mL g}^{-1}$ 이하를, 그리고 유럽에서는  $10 \text{ mL g}^{-1}$ 이하를 이동성이 있는 것으로 분류하고 있다(Cohen 등, 1995).

Hamaker와 Thompson(1972), Rao와 Davidson(1983)은  $K_d$ 와  $K_{oc}$ 를 이용하여 농약의 이동 잠재성을 평가하였다. 다양한 변수에 의해서 토양마다 달라질 수 있는 흡착상수를 가장 유력한 흡착변수인 유기물의 단위무게를 기준으로 변형한 값  $K_{oc}$ 는 흡착요인을 추정하는데 이용되고 있으며(Garbarni와 Lion, 1986), 농업적으로 제초제 등의 살포량을 처방하는데 이용되어 왔다(Eagle, 1983). 미국 EPA에서는 농약 screening 기준으로서 농약의 흡착과 관련하여  $K_{oc}$  300~500 이하를 오염 잠재성이 큰 것으로 분류하는데 이용하였다(Cohen 등, 1995).

Helling(1971)은 TLC를 이용하여 농약의 이동성을 평가했다. 12종의 농약과 14종의 성질이 다른 토양에 대해서 시험하고, 상관분석에 의해 토양특성과 이동성의 관계를 조사하였다. 비이온성 농약의 이동성은 포장용수량, 유기물, 점토함량 및 양이온치환용량과 역의 관계가 있다. 반면, 음이온성 농약은 토양 pH와 상관성이 있음을 보고하였다.

농약의 이동성은 일반적으로 water flux와 직접 관련이 있다. Davidson과 Chang(1972)은 혼성치환 기술을 이용하여 투수속도, 용적밀도, 입단 크기가 picloram의 이동성에 미치는 영향을 구명했는데, 평균 공극유속이 10배 감소했을 때 흡착이 증가했다고 보고하였다. 따라서 투수속도가 느리면 보다 완전한 혼합이 이루어지고 흡착표면과의 접촉이 증가하는 것을 나타내었다. 또한 입단 크기를 2.0에서 0.42 mm로 감소시키면 picloram의 흡착은 증가하는 것을 관찰했다.

이러한 실내실험은 농약의 이동성에 미치는 요소들을 밝히는데 주로 이용

되어 왔으나, 포장조건을 충족시키지는 못하였다. 토양중 물의 이동은 micropore와 macropore를 통하여 이루어지지만, macropore가 지하수 충전의 주요 통로이다(Thomas와 Phillips, 1979). 따라서 농약의 이동은 이러한 macropore가 잘 발달된 토양에서 촉진된다(Seta와 Karathanasis, 1997a).

#### 4. 토양별 물분산성 콜로이드에 의한 지하수 오염잠재성

자연환경에서 물분산성 콜로이드(Water-dispersible colloids, WDCs)는 유기물과 무기성분이 상호작용에 의해서 이루어진 다양한 형태로 존재하며, 이동성이 없는 것으로 알려진 유기 또는 무기 오염물질의 이동 정도는 WDCs의 생성량이 많으면 증가할 수 있다. 비극성이어서 토양과 강하게 흡착되는 DDT, PCB, HCB 등과 극성이지만 양이온성이기 때문에 토양에 강하게 흡착되는 paraquat가 지하수에서 검출되는 경로를 WDCs에 의한 이동으로 해석하였다(Ballard, 1971; Vinten 등, 1983; Enfield 등, 1989; Dunnivant, 1992). 또한 토양과 강하게 흡착되지 않는 atrazine의 경우도 WDCs에 의해 흡착부위가 차단됨으로서 이동이 촉진되었다고 보고하였다(Seta와 Karathanasis, 1997a; 1997b)

#### 5. 토양내 오염물질의 이동

토양내 오염물질의 거동은 이류와 분산에 의해서 이루어지며, van Genuchten식으로 표현된다.

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

이것은 이류확산방정식(Convective-Dispersive Transport Equation, CDE)으로서 토양내 물의 이동은 이류와 분산에 의해서 이루어지며, 용질은 흡착에 의해서 물의 이동속도보다 R만큼 지연된다는 것을 의미한다. 여기서 R은 지연계수이며, 토양과 농약 사이에 상호작용이 없다면  $K_d$ 는 0이 되며, R은 1이 된다.  $K_d$ 는 실험적 분배계수이며 선형흡착식을 가정하면 낮은 농도에서만 유효하게 된다. 직선화된 평형흡착식과 더불어 토양단면이 동종으로 구성, 정상상태의 흐름이 가정된다면, 즉  $\theta$ 와  $q$ 가 시간과 공간을 초월해서 일정하다고 가정하여 식 (2)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R = 1 + \rho K_d / \theta \quad \text{-----} (2)$$

식(1)은 식(3)에 의해서 식(4)와 같이 무차원식으로 전환할 수 있다.

$$T = \nu t / L \quad X = x / L \quad P = \nu L / D \quad \text{-----} (3)$$

$$R \frac{\partial C}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \frac{\partial C}{\partial X} \quad \text{-----} (4)$$

여기서 L은 시스템의 길이이다. T와 X는 system의 전체길이 L로 나누어 무차원화한 것이다. T는 공극체적(pore volume)으로 나타낸 무차원의 시간이다. P는 Peclet number로서 출현곡선의 모양을 나타내며, 종분산과 횡분산의 비를 나타낸다. 따라서 공극유속이 크거나 P 값이 크면 종분산 즉, 이류가 지배적이라고 할 수 있으며, 공극유속이 느리거나, P 값이 적으면 횡분산, 즉 분자확산에 의해서 농약의 이동은 지배를 받는다고 할 수 있다. 양극 값인  $P=0$ 는 완전혼합을,  $P=\infty$ 은 piston displacement를 의미한다 (한, 1999; Rao 등, 1989). P 값이 증가하면 출현곡선은 대칭의 sigmoid 모양으로 접근하며, P가



10보다 적으면 출현곡선은 비대칭형이 된다. 이러한 비대칭형은 매우 큰 확산 이동의 결과이다(Brusseau, 1995). 여기서 P 값은 출현곡선의 기울기로부터 식 (5)을 이용하여 구할 수 있다.

$$P = 4\pi R^2 S_T^2 \dots\dots\dots(5)$$

여기서 R은  $C/C_0 = 0.5$ 에서의 공극체적수 T의 값이며,  $S_T$ 는 R 값에서 출현 곡선의 기울기이다. P값을 알면 식 (3)에 의해서 유속을 일정하게 유지하는 것에 의해 확산계수를 계산할 수 있다(van Genuchten과 Wierenga, 1986).

결국, 두 개의 무차원변수 P와 R은 이류, 분산 및 흡착이 이동에 미치는 영향을 요약하고 있으며, 이들 변수들은 토양의 수분함량, 용적밀도, 굴곡성 및 분산성 등 여러 가지 토양의 특성과 농약의 흡착특성, 그리고 유체의 흐름특성인 공극유속과 분산계수 등의 관계를 결합하여 나타내고 있다(Rao 등, 1989).



## 6. 농약의 용탈 잠재성 평가

미국에서는 1970년대 중반부터 시행된 지하수 monitoring program에 의해서 농약에 의한 지하수 오염이 광범위하게 이루어지고 있음이 보고되었다(USEPA, 1977; 1978: Pye 등, 1983). 미국의 캘리포니아에서는 1979년에 전반적인 지하수 오염을 조사한 결과, 비점오염원인 농경지로부터 농약이 유입되고 있음을 확인하였다(Cardozo 등, 1985). 이러한 지하수 오염원을 조사하는 과정에 주로 사용했던 방법은 실제 포장에서의 연구보다 이론적으로 접근하였거나, 실험실에서 이루어진 결과를 가지고 접근하였다.

### 1) 흡착과 토양의 투수성 요인에 의한 지연계수

RF(retardation factor)는 토양층에서 흡착되는 양만큼 물의 이동속도에 비해 지연되는 정도를 나타내는 지연계수이다. 흡착이 증가할수록 더 큰 RF 값을 가지게 되며, 흡착이 전혀 일어나지 않을 때, 물의 이동속도와 같아져 그 값은 1이 된다. 따라서 RF 값은 1에 가까울수록 이동성이 큰 것을 의미한다. Helling과 Dragun(1980)은  $RF = 1.0$  very mobile,  $1.0 \leq RF < 2.0$  mobile,  $2.0 \leq RF < 3.0$  moderately mobile,  $3.0 \leq RF < 10.0$  moderately immobile,  $RF \geq 10.0$  very immobile로 분류하여 지하수 오염 잠재성을 평가하는데 사용하였다.

미국의 EPA에서는 관수량을 포함한 강수량  $0.25 \text{ m yr}^{-1}$  이상, 질산성질소의 농도가 높은 곳, 공극율이 높은 토양을 농약에 의한 지하수 오염 가능성이 높은 지역으로 분류하고 있다.

### 2) 공극유속에 의한 이동시간

TC(Travel Time)는 농약이 일정 깊이까지 이동하는데 걸리는 시간으로서 농약이 토양에 흡착되는 정도와 토양층을 통과하는 물의 속도에 의하여 결정되며, Jury 등(1983)에 의해서 농약의 이동성 지표로 사용되었다.

$$TC = RF \times d/v \dots\dots\dots(6)$$

여기서  $d$ 는 토양층의 깊이이며,  $v$ 는 토양 중 공극유속이다.

### 3) 이동시간과 분해속도상수에 의한 용탈성지수

AF(attenuation factor)는 농약이 토양 내에서 거동하는 동안 분해되지 않고 남아 있는 것만 지하수계로 용탈될 잠재성이 있으므로 붙여진 회석계수 또는 용탈계수이다. AF는 이동성과 잔류성을 고려함으로써 농약이 토양층에서 머무

는 동안 무해한 형태로 분해될 수 있는지를 결정해 줄 수 있다(Jury 등, 1984; Rao 등, 1985).

미국의 EPA에서는 가수분해 반감기 25주 이상, 광분해 반감기 1주 이상, 토양중 반감기 2~3주 이상을 유럽에서는 토양중 반감기 21일 이상을 용탈 잠재성이 높은 농약으로 분류하고 있다. RF 값은 단지 농약이 물의 이동속도에 비해서 얼마나 빨리 뿌리층을 벗어나는가만을 고려한 것이며, 지하수로 침투하는 양은 고려하지 못하였다. 반면에 AF는 농약이 뿌리층을 통과하는 사이에 분해되어 없어지는 양도 고려한 지수이다. 따라서 반감기가 같은 농약이라면, RF 값이 큰 농약을 살포함으로써 토양 중에 오래 머무르게 하여 분해되어 없어지는 양을 증가시킴으로써 용탈량을 줄일 수 있는 대안이 된다. 같은 RF 값을 가지는 농약이라면, 반감기가 적은 농약을 살포함으로써 지하수로의 용탈을 줄일 수 있다. 따라서 AF 값은 RF 값과 반감기를 고려한 지수로서 살포된 농약중 뿌리층을 통과해 용탈되는 분율과 같다.

AF 값이 0이면 살포된 양 중 전혀 지하수로 용탈되지 않는다는 것을 의미하며, AF 값이 1이라는 것은 살포된 양이 전부 지하수로 들어갈 잠재성이 있다는 것을 의미한다. 따라서 Kahn과 Liang(1989)은  $1.0 < AF \leq 0.25$  very likely,  $0.25 < AF \leq 0.1$  likely,  $0.1 < AF \leq 0.01$  moderately likely,  $0.01 < AF \leq 0.0001$  unlikely,  $0.0001 < AF \leq 0.0$  very unlikely의 척도를 사용하여 농약에 의한 지하수 오염 잠재성을 평가하였다.

#### 4) Groundwater Ubiquity Score

GUS(Groundwater Ubiquity Score)는 지하수에서 검출된 농약의 특성을 분석하여 경험적으로 만든 지하수중 농약 검출지수를 나타낸다(Gustafson, 1989).  $GUS < 1.8$ 을 non-leacher,  $1.8 < GUS < 2.8$ 을 transitional, 그리고  $GUS > 2.8$ 을 leacher로 분류하였다. Vogue 등(1994)은 GUS 0.1 이하를 extremely low, 1~2

를 low, 2~3을 moderate, 3~4를 high, 4 이상을 very high 등 GUS를 5등급으로 재분류하여 평가하였다.

RF와 AF에 의한 지하수 오염 잠재성의 평가는 Rao 등(1985)에 의해서 제안되었으며, Kahn과 Liang(1989)에 의해서 하와이의 지하수 중 농약 용탈 잠재성을 평가하는데, 그리고 Diaz-Diaz 등(1998)은 Canary 제도의 Tenerife 섬의 지하수중 농약오염 잠재성을 평가하는데 이용되었다. 하와이의 경우, 1920년 이래로 지하수 충전지역을 보전하기 위해서, 보전지역을 지정하고 행위를 제한하였으며, 농약오염여부를 감시하고 있다. 그러나 농약이 다량으로 사용되는 지역을 중심으로 지하수에서 검출되기 시작하였으며, 이러한 오염사례로 인하여 현재 사용하고 있는 농약에 대한 오염잠재성은 엄격하게 평가되고 있다. 또한 예방이 보다 비용을 절감할 수 있는 방안이라는 결론에 따라 비점오염원으로 인한 지하수 오염 취약성을 분석하기 위한 평가기법들이 연구되고 있다 (Loague 등, 1996).



## 참고문헌

- 고기원, 문영석, 강봉래. 1998. 제주도지하수의 수위변동 특성. 제2회 한국토양 환경학회제주지부 국제심포지움 지하수·보이지 않는 자원. 한국토양환경 학회. pp. 21-61.
- 기상청. 1991. 한국기후표. 제2권. 월별평균값 (1961-1990)
- 김희권, 박인진, 심재한, 서용택. 1996. 제초제 Quizalofop-ethyl의 토양흡착. 한국환경농학회지 15:442-447
- 송관철. 1989. 제주도 대표토양의 Andic Properties에 관한 연구. 서울대학교 대학원 박사학위논문
- 송영철, 김성홍, 김길성, 오순미, 김태현, 김세라, 김현준, 고용구, 오윤근, 유장 결. 1996. 제주지하수의 수질특성. 제주도보건환경연구원보. 7:155-183
- 오윤근, 현의현. 1997.  $\Delta N^{15}$  값을 이용한 제주도 지하수중 질산성질소 오염원 추정에 관한 연구. 대한지하수환경학회. 4:1-4
- 이규호, 문희수, 문지원, 송윤구. 1998. 제주도 중산간 지역 일부 토양에서alachlor의 흡착. 대한자원환경지질학회·(사)대한지하수환경학회 공동학술 발표회 발표논문 요약집 p. 127.
- 임수길, 봉원애. 1992. Alachlor와 paraquat의 토양흡착에 관여하는 토양인자에 대한 연구. 한국환경농학회지. 11:101-108.
- 제주도. 1997. 제주도중산간지역 종합조사
- 제주도. 1999. 환경백서, 새천년을 맞는 제주의 환경. p. 111.
- 한정상. 1999. 수리분산과 오염물질의 지하거동. 박영사. pp. 547-675.
- Ashton, F. 1961. Movement of herbicides in soil with simulated furrow irrigation. Weeds 9:612-619

- Brusseau, M.L. and Rao, P.S.C. 1989. Evidence for diffusional mass transfer within sorbent organic matter as a cause for sorption nonequilibrium. *Chemosphere*, 18, 1691. Cited in Rao, P.C.S. 1990. Sorption of organic contaminants, *Wat. Sci. Tech.* 22:1-6.
- Burgard, D.J., R.H. Dowdy, W.C. Koskinen and H.H. Cheng, 1994. Movement of metribuzin in a loamy sand soil under irrigated potato production. *Weed Sci.* 42:446-452.
- Calvit, R., 1980. Adsorption-desorption phenomena, *In* interactions between herbicides and the soil. *Hance, Ann. Agron*, 31:125
- Cardozo, C.L., S. Nicosia, and J. Troiano. 1985. Agricultural practice residues in California well water: Development and summary of a well inventory data base for non-point sources. California Department of Food and Agriculture, Sacramento.
- Chiou, C.T. 1979. Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter. cited from Rao, P.C.S. 1990. Sorption of organic contaminants.
- Chiou, C.T., J. Lee, and S.A. Boyd. 1990, The surface area of soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 24:1164-1166.
- Cohen, S.Z., R.D. Wauchope, A.W. Klein, C.V. Eadsforth and R. Graney. 1995. Offsite transport of pesticides in water: Mathematical models of pesticide leaching and runoff. *Pure & Appl. Chem.*, 67:2109-2148
- Dao, T.H. and Lavy. T.L., 1978. Atrazine adsorption on soils as influenced by temperature, moisture content and electrolyte concentration. *Weed Sci.* 26:303-308.
- Davidson, J.M. and R.K. Chang. 1972. Transport of picloram in relation to

- soil physical conditions and pore-water velocity. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36:257-261
- Felsot, A., and P.A. Dahn. 1979. Sorption of organophosphorous and carbamate insecticides by soil. *J. Agric. Food Chem.* 27:557-563
- Grover, R., and R.J. Hance. 1970. Effects of ratio of water to soil on adsorption of linuron and atrazine. *Soil Sci.* 109. 136.
- Hance, 1988, Adsorption and bioavailability, in *Environmental Chemistry of Herbicides Vol. 1*. R. Grover. Eds. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida. chap. 1.
- Harper, S.S. 1987. Sorption of Metribuzin in Surface and Subsurface Soils of the Mississippi Delta Region. *Weed Sci.* 36:84-89
- ICOMAND. 1988. Circular letter no. 10. *Int. Comm. Classif of Andisols c/o Soil Bureau, Lower Hutt, New Zealand.*
- Jacques, G.L. and R.G. Harvey. 1979. Adsorption and diffusion of dinitroaniline herbicides in soils. *Weed Sci.* 27:450-455.
- Kim, SK, and R.E. Green. 1991. Development of sorption measurement method for fenamiphos sulfoxide in soil. *Kor. Soc. Soil Fert.* 24:116-123.
- Kookana, R.S., L.A.G. Aylmore, and R.G. Gerritse. 1992. Time-dependant sorption of pesticides during transport in soils. *Soil Sci.* 214-215
- Koskinen, W.C. and S.S. Harper. 1990. The retention process: Mechanisms. *In SSSA Book Series:2. Pesticides in the soil environment: Processes, Impacts, and Modeling*. H.H. Cheng(ed.). SSSA. Madison, WI, USA. pp. 51-77.
- Ladlie, J.S., W.F. Meggitt, and D. Penner. 1976. Effect of soil pH on microbial degradation, adsorption and mobility of metribuzin. *Weed Sci.*

24:477-481.

- Lie, S.L., and J.B. Weber. 1986. Adsorption/desorption and mobility of propiconazole and prometryn in soils. Proc. South. Weed Sci. Soc. 39:460-471
- Loux, M.M., R.A. Liebl, and F. W. Slife, 1989, Adsorption of clomazone on soils, sediments and clays, Weed Sci. 37:440-444.
- McDonald, L.M. and V.P. Evangelou. 1997. Optimal solid to solution ratios for organic chemical sorption experiments. Soil Sci. Soc. Am. J. 61:1655-1659.
- Mizota, C. and L.P. van Reeuwijk. 1989. clay mineralogy and chemistry of soils formed in volcanic material in diverse climatic regions. Soil Monograph 2. ISRIC. Wageningen, Netherlands.
- Murphy, E.M., J.M. Zachara, and S.C. Smith. 1990. Influence of mineral-bound humic substance on the sorption of hydrophobic organic compounds. Environ. Sci. Technol. 24:1507-1516.
- Parfitt, R.I. and M. Saigusa. 1985. Allophane and humus aluminium in Spodosols and Andepts formed from the same volcanic ash beds in New Zealand. Soil Sci. 139:149-155.
- Parfitt, R.L., and J.M. Kimble. 1989. Conditions for formation of allophane in soils. Soil Sci. Am. J. 53:971-977.
- Ping, C.L., S. Shoji, T. Ito, T. Takahashi, and J.P. Moore. 1989. characteristics and classification of volcanic ash derived soils in Alaska. Soil Sci. 148:8-28.
- Pye, V., R. Patrick, and J. Quarles. 1983. Groundwater contamination in the united States. University of Pennsylvania Press, Philadelphia



- Rao, P.S.C., R.E. Jessup, and J.M. Davidson. 1989. Mass flow and dispersion  
*In Environmental Chemistry of Herbicides Vol. 1. R. Grover. Eds. CRC  
Press, Inc. Boca Raton, Florida. chap. 2.*
- Rao, P.S.C., and J.M. Davidson. 1983. Estimation of pesticide retention and  
transformation parameters required in nonpoint source pollution models,  
*In environmental impact of nonpoint source pollution. Overcash, M.R.  
and Davidson, J.M. Eds., AnnArbor Scientific, Ann Arbor, Michigan*
- Richter, O., B. Diekkruger, P. Nortersheuser. 1996. Environmental fate  
modelling of Pesticides from the laboratory to the field scale. VCH.  
Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo. pp 112-113.
- Rick, S.K. F.W. Slife, and W.L. Banwort. 1987. Adsorption of selective grass  
herbicides by soils and sediments. *Weed Sci. 35:282-288.*
- Rodgers, E.G. 1968. Leaching of seven s-triazines. *Weed Sci. 16:117-120*
- Roy, W.R., I.G. Krapac, C.F.J. Chou, and R.A. Griffin. 1991. Batch-type  
procedures for estimating soil adsorption of chemicals. USEPA. Rep.  
530/SW-87/006-F. US. Gov. print office. Washington, DC. in McDonald.
- Saigusa, M. and S. Shoji. 1986. Surface weathering in Zao tephra dominated  
by mafic glass. *Soil Sci. Plant Nutr. 32:617-628.*
- Shoji, S., and Y. Fugiwara. 1984. Active aluminium and iron in the humus  
horizons of andisols from northeastern Japan: Their forms, properties,  
and significance in clay weathering. *Soil Sci. 137:216-226*
- Shoji, S., T. Takahashi, M. Saigusa, I. Yamada, and F. C. Ugolini. 1988.  
Properties and classification of selected volcanic ash soils from Kenai  
Peninsula, Alaska. *Soil Sci. 145:395-413*
- Singh, G., W.F. Spencer, M.M. Cliath, and van Genuchten, M. Th. 1990.

- Sorption behavior of s-triazine and thiocarbamate herbicides on soils. J. Environ. Qual. 19:520-525.
- Soil Survey Staff. 1992. Keys to Soil Taxonomy, 5th ed. AID, USDA-SMSS Technical Monograph, No. 19, Blacksburg, Virginia.
- Stevenson, F.J. 1982. Humus chemistry: genesis, composition, reactions. John Wiley and Sons, New York. 443 pp.
- Swanson, R.A., and G.R. Dutt. 1973. Chemical and physical processes that affect atrazine distribution in soil systems. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 35:374-379.
- U.S. Environmental Protection Agency(USEPA). 1977. Waste disposal practices and their effects on groundwater. Report to congress, Washington, DC. USEPA, Washington, DC.
- U.S. Environmental Protection Agency(USEPA). 1978. Surface impoundments and their effects on groundwater quality in the US- A preliminary survey. EPA/9-78-004. USEPA, Washington, DC.
- van Genuchten, M.T., and P.J. Wierenga. 1986. Solute dispersion coefficients and retardation factors. In Methods of soil analysis, Part I. Physical and mineralogical methods. SSSA. pp. 1025-1054.
- Wada, K. 1980. Mineralogical characteristics of Andisols. In B.K.G. Theng(ed.). soils with variable charge. p. 87-107. 87-107. N.Z. Soil Sci. Soc., Lower Hutt, New Zealand.
- Weber, J.B. 1982. Ionization and adsorption-desorption of tricyclazole by soil organic matter, montmorillointe clay and Cape Fear sandy loam soil. J. Agric. Food Chem. 30:584-588.

# 실험 I. 유기탄소함량이 다른 감귤원 토양에서 농약의 흡착특성

## 서 론

농약에 의한 지하수오염 위험성은 농약의 토양 내 이동특성에 의해서 영향을 받으며, 농약의 흡착특성은 이동특성에 중요한 인자로 작용한다. 또한 농약의 흡착은 농약의 용해도, 이온성 등 농약자체의 특성과 토양의 물리화학적 특성에 의해 영향을 받는다. 따라서 농약과 토양과의 흡착과 관련된 상수인 분배계수(distribution coefficient,  $K_d$ ), 유기탄소흡착상수( $K_{oc}$ ), Freundlich 흡착상수( $K_f$ ) 등은 농약이 지하수로의 이동을 예측하는 중요한 인자로 사용된다 (Hamaker와 Thompson, 1972; Kahn과 Mazurkewich, 1974; Rao와 Davidson, 1983; Kozak와 Toth, 1983; Cohen 등, 1985; Rao 등, 1989; 김과 김, 1990).

제주도 농경지의 토양은 토양색에 따라 크게 3개의 토양군으로 분류하는데 (농진청, 1976), 토양색은 주로 유기물함량에 의해 결정되므로(Fernandez 등, 1988), 유기물함량은 토양군을 분류하는데 중요 인자로 사용된다. 따라서 감귤원에서 많이 사용하는 농약의 토양흡착 특성과 토양 유기물함량과의 관계를 밝히는 것은 전체 감귤원 토양에서 농약의 흡착특성을 파악하고 지하수 오염 위험성을 평가하는데 기초자료로 이용할 수 있다.

특히 화산회토양에 있어서 유기물은 비정질물질과 더불어 시멘트화 되어 안정된 입단 상태로 존재한다(Shoji 등, 1993). 또한 낮은 유기물함량을 가진 토양은 토양입자를 둘러싸고 있는 유기층이 상대적으로 얇기 때문에 농약이 흡착부위에 접근이 용이한 반면에 유기물함량이 증가함에 따라 흡착부위의 접

근이 제한되는 것으로 보고되었다(Muller와 Wegener, 1982).

본 연구는 제주도 감귤원에 많이 사용하는 triazine계 토양처리제인 metribuzin, acetanilide계 제초제인 alachlor와 metolachlor, urea계 제초제인 diuron 과 linuron, 용해도가 비교적 낮은 triazole계 살균제인 diniconazole, 용해도가 극히 낮은 살균제 chlorothalonil과 살충제 chloropyrifos의 흡착형태, 분배계수, Freundlich 흡착상수를 구하고 토양 중 유기물함량과의 관계를 밝히기 위한 것이다.



# 재료 및 방법

## 1. 토양시료의 채취 및 분석

토양시료는 토양정밀도를 참고하여 감귤원이 분포되어 있는 21개 토양통에서 유기물함량이 다른 30개의 토양을 채취하였다. 이 중 유기물함량이 낮은 암갈색 비화산회토는 8개 토양통에서 10점, 유기물함량이 높은 농암갈색 및 흑색 화산회토는 10개 토양통 및 8개 토양통에서 각각 12점 및 8점의 시료를 채취하였다.

토양은 풍건한 후 2mm 체를 통과시켜 공시시료로 사용하였다. 토양 pH는 1:5법으로 측정하였다. pH(NaF)는 풍건토 0.5g을 삼각플라스크에 넣고, pH가 7.0으로 맞추어진 1N NaF용액을 25mL씩 넣어, 2분간 100rpm으로 진탕 후 pH를 측정하였다. 유기탄소함량은 비화산회토의 경우는 분석시료의 양을 0.5~1.0g, 화산회토양은 0.2g 내외를 취하여 Walkley-Black법으로 유기물함량을 측정하고, 유기탄소전환계수 1.724로 나누어 구하였다. 양이온치환용량은 pH 7.0 1N NH<sub>4</sub>OAc법으로 측정하였다(토양화학분석법, 1988)

## 2. 공시농약

실험에 사용한 농약은 제주도 감귤원에서 많이 사용하는 농약 중에서 지하수오염 위험성이 강조되는 제초제, 살충제 및 살균제 중에서 8종 농약을 공시농약으로 선정하였다. 이들 농약은 Table 1과 같이 분자량은 비슷하나, 토양 내에서의 행동에 영향을 줄 수 있는 물에 대한 용해도, 증기압, 토양 중 반감기 등이 다른 농약이었다.

농약은 Chem Service에서 생산된 technical grade의 alachlor [2-chloro-*N*-(2,6-diethyl-phenyl)-*N*-(methoxy-methyl)acetamide]는 순도 98.2%. metribuzin [4-amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-(methylthio)-1,2,4-triazin-5(4H)-one]은 순도 99%, metolachlor [2-chloro-*N*-(2-ethyl-6-methylphenyl)-*N*-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamide]는 순도 99%, linuron [3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea]은 순도 98%, diuron [3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea]은 순도 99%, diniconazole{(E)-(±)-β-[(2,4-dichlorophenyl)methylene]-α-(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazole-1-ethanol}은 순도 98%, chlorothalonil [2,3,4,5-tetrachloroisophthalonitrile]은 순도 98.5%, chloropyrifos [O,O-diethyl O-3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothioate]는 순도 99% 등 8종의 농약을 구입하여 사용하였다.

Table 1. Physical properties of the pesticides used in this study

Pesticide	Water solubility (mg L <sup>-1</sup> )	Molecular weight	Soil half-life (days)	Vapor pressure (mPa)
Metribuzin	1220.0	214.3	32	0.058
Metolachlor	530.0	283.8	44	4.2
Alachlor	242.0	269.8	24	2.9
Linuron	75.0	249.1	60	0.051
Diuron	42.0	233.1	90	0.0011
Diniconazole	4.0	326.3	97	2.93
Chlorothalonil	0.6	265.9	30	0.076
Chlorpyrifos	2.0	350.6	63	2.7

### 3. 실험용액의 조제

흡착실험은 실제 농약 살포량의 2배를 살포 후 토양 표면 3cm 내에 골고루 분포한다고 가정했을 때의 농도를 최고농도로 하고 단계적으로 낮추어서 5개의 농도 수준을 정하였으며, Table 2와 같이 처리하였다. 용액의 일정량을 단계별로 취하여 500 mL 용량플라스크에 넣고 1M CaCl<sub>2</sub> 5mL를 가하여 0.01 M이 되게 하였다. 농약이 polyethylene 원심분리관에 붙는 것을 방지하고 용해도가 낮은 농약을 물에 녹이기 위해서 잔류농약 분석용 methanol을 0.2%에서 1.0%까지 각 단계별로 함유하도록 처리하였다.

### 4. 흡착실험

흡착실험은 batch equilibration technique에 의해서 수행되었다. 토양 5g과 용액 25mL를 취하여 원심분리관에 넣고 25 °C에서 20시간동안 250 rpm의 속도로 진탕시켰다. 진탕 후 2,500 rpm으로 20분간 원심분리하였다. 상정액 중 5 mL를 분취하여 screw cap(한쪽 면이 Teflon으로 처리된 septum을 가진 마개)이 딸린 borosilicate glass vial에 넣고, 추출효율을 높이기 위해서 NaCl을 약 0.15 g을 가한 후 흔들어서 녹였다. 추출용매는 hexane과 ethyl acetate를 1:1의 비율로 혼합한 용매를 사용하였다. 농약성분의 추출은 추출용매 5 mL를 넣어서 1분간 강하게 흔들어서, 30분간 방치 후 유기층 중에 분배된 성분을 정량하였다. 분배된 농약성분의 정량은 유기층을 micropipet으로 1 mL를 취하여 2 mL vial에 넣고 냉장 보관하면서 시료 주입할 때마다 꺼내어 2 μL를 Gas Chromatography에 주입하여 분석하였다. 주입시 먼저 주입했던 시료의 주입으로 인한 영향을 없애기 위해서 주입 후 microsyringe를 acetone으로 5회 세척하였으며, 주입하기 전에도 5회를 세척하여 용매-시료-용매의 sandwich 모양

으로 syringe에 시료를 loading하여 주입하였다. 이와 같은 방법으로 8종 농약의 표준액에 대해서 시험한 회수율은 98~108.6%의 범위를 나타내었으며, 농약별 반복표준편차는 2.5% 이하이었다.

흡착량 계산은 상징액중 잔류량 외에는 흡착된 것으로 간주하여 계산하였으며, 토양을 가하지 않은 표준액에 대해서도 시료와 동일한 방법으로 시험하여 검량선으로 사용하였기 때문에 회수율은 계산에 고려하지 않았다.

용액 중의 농약은 Gas Chromatography (Hewlet Packard, HP5890 Series II, USA)에 의하여 Rtx-5 또는 Ultra-2 capillary column (Crosslinked 5% phenyl methyl silicone, 25 m × 0.32 mm ID × 0.52 μm) 으로 분리하여 전자포획형검출기(ECD)로 검출하였다. 기기분석시 온도는 등온으로 하였으며, 주입구 온도는 250 °C(diniconazole은 270 °C), 검출기 온도는 300 °C를 유지하였다. oven의 온도는 농약에 따라 다르게 적용하였다. diuron은 140 °C, linuron은 160 °C, metribuzin 및 chlorothalonil은 210 °C, metolachlor, alachlor 및 chloropyrifos는 220 °C 그리고 diniconazole은 240 °C에서 분리하여 정량하였다.

## 5. 흡착등온식

농약 사이에 흡착특성을 비교하기 위해서 mole 단위로 환산하여 흡착량을 계산하였다. 토양 표면에 흡착된 농도(S)와 평형상태의 토양용액 중의 농도(C)를 x축과 y축에 놓고 Linear식을 얻었으며(식1), x축과 y축을 log화하여 Freundlich 흡착등온식을 얻었다(식2). 각 식의 적합성은 Linear식, Freundlich 식, Langmuir식 및 BET식을 적용시켜 5% 유의성 수준을 충족시키는 것으로 판별하였다.  $K_d$  값은 Linear식을 그래프에서 5개점에 대한 흡착량을 평형농도로 나누어 평균하여 구하였다(Johnson과 Sims, 1993). 흡착형태는 Freundlich 식의  $1/n$  값을 이용하여 해석하였으며(Giles, 1960),  $K_f$  값은 평형농도가 1 μM



L<sup>-1</sup>일 때를 기준으로 구하였다. 유기탄소흡착상수 (K<sub>oc</sub>) 값은 Freundlich 흡착 상수 K<sub>f</sub> 값을 각 토양의 유기탄소함량으로 나누어서 계산하였다 (식3).

$$S = K_d \times C \text{ -----(식1)}$$

$$\log S = \log K_f + (1/n) \log C \text{ -----(식2)}$$

$$K_{oc} = K_f / \%OC \times 100 \text{ -----(식3)}$$

Table 2. Initial concentrations of the pesticides for the adsorption

Pesticide	Initial concentrations in solution(μML <sup>-1</sup> )				
Metribuzin	5.69	11.3	17.0	28.4	56.9
Metolachlor	9.91	19.8	29.7	39.6	49.5
Alachlor	4.71	9.41	14.1	23.5	47.1
Linuron	8.33	16.7	25.0	33.3	41.7
Diuron	8.77	17.5	26.3	35.1	44.7
Diniconazole	2.03	6.10	10.2	14.2	18.3
Chlorothalonil	5.80	11.6	17.4	23.2	29.0
Chloropyrifos	5.90	11.8	17.7	23.6	29.5

## 6. 흡착평형시간

적정 흡착평형 시간을 결정하기 위해서 30개의 토양 중 유기탄소함량 차이가 큰 3개의 토양과 8개의 농약중 물에 대한 용해도의 차이가 큰 metribuzin, metolachlor, linuron 및 chlorothalonil 등 4종의 농약을 선정하였다. 선정된 3개

토양통의 유기탄소함량은 각각 1.28 %, 7.12 % 및 14.3 %이었으며, 각 농약의 토양처리 농도는 metribuzin  $26.0 \mu\text{ML}^{-1}$ , metolachlor  $19.8 \mu\text{ML}^{-1}$ , linuron  $22.0 \mu\text{ML}^{-1}$ , 및 chlorothalonil  $18.1 \mu\text{ML}^{-1}$ 로 만들었다. 용액의 전해질 농도를 일정하게 유지시키기 위해  $\text{CaCl}_2$ 을 사용하여 0.01 M이 되게 하였다. 농약용액을 토양에 첨가하여 진탕시간에 따라 시간별 흡착량 변화를 조사하였다. 적정 진탕시간은 24시간 이내에서 흡착량이 더 이상 증가하지 않는 시간을 기준으로 정하였다.



제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

## 결과 및 고찰

### 1. 토양특성

흡착시험에 사용한 토양은 Table 3과 같이 유기탄소함량이  $13 \text{ g kg}^{-1}$ 에서  $157 \text{ g kg}^{-1}$ 으로 다양하였으며, 양이온치환용량 및 pH도 토양 사이에 차이가 컸다. pH(NaF)는 7.20~11.31의 분포를 나타내어, 공시토양은 비화산회토 및 화산회토 성질을 갖고 있는 토양을 골고루 포함하고 있었다. 화산회토인 Andisols 제안에서는  $\text{pH(NaF)} > 9.4$ 를 화산회토의 분류기준으로 사용하고 있는데, 이 분류기준을 적용하면 공시토양 중 화산회토는 16개, 비화산회토 14개로 분류되었다. 따라서 시험재료로 사용한 토양은 농약의 흡착에 가장 크게 영향을 미치는 유기물함량도 토양별 차이가 컸으며, 제주도 감귤원 토양의 성질을 골고루 포함하고 있었다.

Table 3. Organic carbon contents and chemical properties of the soils

Soil series <sup>1)</sup>	Organic carbon	CEC	pH(H <sub>2</sub> O)	pH(NaF)
	content			
	%	me/100g		
Ora-1	1.28	9.3	5.70	8.44
Aewol	1.39	9.6	4.84	7.20
Haweon	1.97	13.6	5.98	7.25
Mureung-1	2.14	10.0	5.02	7.32
Mureung-2	2.31	11.7	4.67	7.60
Ido	2.44	13.5	5.84	7.35
Ora-2	2.60	10.5	5.60	7.50
Donghong-1	2.61	11.0	4.45	7.35
Ara	3.06	10.8	5.20	10.02
Donggui-1	3.17	11.2	5.77	7.70
Donggui-2	3.18	13.3	5.81	7.38
Donghong-2	3.98	13.6	5.64	7.20
Jeju-1	4.64	11.1	4.77	7.47
Jungeom	4.82	13.2	5.50	8.95
Udo	5.00	17.2	4.70	8.72
Jungmun	5.76	9.5	5.30	11.06
Sara	7.12	18.2	6.02	10.86
Ora-3	7.52	13.3	5.05	11.01
Jeju-2	9.43	12.6	4.98	11.28
Jeju-3	9.57	14.8	4.96	11.03
Ora-4	9.90	20.7	5.44	11.18
Ora-5	10.3	15.4	4.83	11.11
Pyungdae	11.0	22.9	6.05	11.18
Wuimi	11.1	21.7	5.83	11.11
Gimryeong-1	11.2	17.2	5.01	11.15
Hangyeong	11.2	24.9	5.83	11.00
Noksan	11.6	17.0	5.01	11.16
Songdang-1	12.7	25.3	5.83	11.30
Gimryeong-2	14.3		5.17	
Songdang-2	15.7	16.4	6.02	11.31

<sup>1)</sup>Mureung-1, -2, Ora-1, -2, -3, -4, -5, Dongui-1, -2, Jeju-1, -2, -3, Gimryeong-1, -2, and Songdang-1, -2 were collected from different sites with the same soil series

## 2. 적정 흡착평형시간

진탕 시간별 흡착량 변화는 Fig. 1과 같다. metribuzin은 진탕 후 7시간, metolachlor 6시간, linuron 10시간, chlorothalonil은 20시간 후 평형에 도달하였다. 평형시간은 약제의 물에 대한 용해도 크기와 반비례하는 경향을 보였다.

흡착시험에 있어서 평형시간은 대부분 24시간을 적용하고 있는데(Clay와 Koskinen, 1990; Sanchez-Martin과 Sanchez-Camazano, 1991; Johnson과 Sims, 1993; Seybold 등, 1994; Seta와 Karathanasis, 1997a; Weber와 Peter, 1982; 한 등, 1984), 연구자에 따라 3~48시간까지 다르게 적용하고 있다(임 등, 1977; Rick 등, 1987; Peter와 Weber, 1985a; 1985b; 김과 김, 1990; Piccolo 등, 1992; Weber와 Swain, 1993; Senesi 등, 1994; Maraqa 등, 1998). 유기탄소함량이 높은 김녕통과 물에 대한 용해도가 가장 낮은 chlorothalonil이 가장 늦게 평형에 도달했으므로, 이 흡착평형시간인 20시간을 적용시켜 흡착실험을 수행하였다.



## 3. 평형농도에 따른 흡착량

흡착등온식은 8종 농약에 대해 실험재료로 사용한 30개 토양에 대해 수행했으며, 그 중 유기탄소함량이 현저하게 다른 아라통, 동홍통, 한경통 및 송당통의 농약 흡착량을 Fig. 2에 나타내었다. 동일 평형농도에서 각 농약의 흡착량은 유기탄소함량과 비례하였다.

이들 흡착등온식은 Linear식, Freundlich식, Langmuir식 및 BET식을 적용한 결과 8종의 농약에 대해서 5%의 유의수준에서는 Linear식과 Freundlich식이 모두 적용 가능하였으며, 대부분의 토양에서 Freundlich식의 결정계수 값이 높았다.

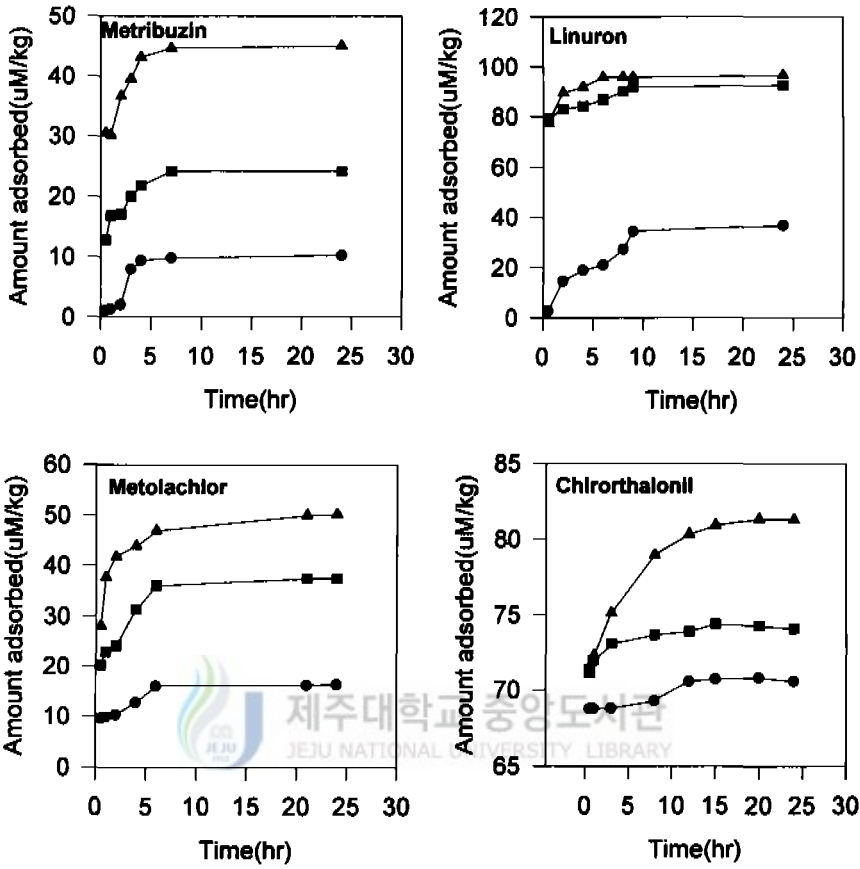


Fig. 1. Changes in adsorption amount for metribuzin, metolachlor, linuron, and chlorothalonil to the soils with shaking time. The organic carbon contents of Ora(▲), Sara(■), and Gimyoung(●) soil series were 1.28 %, 7.12 %, and 14.3 %, respectively

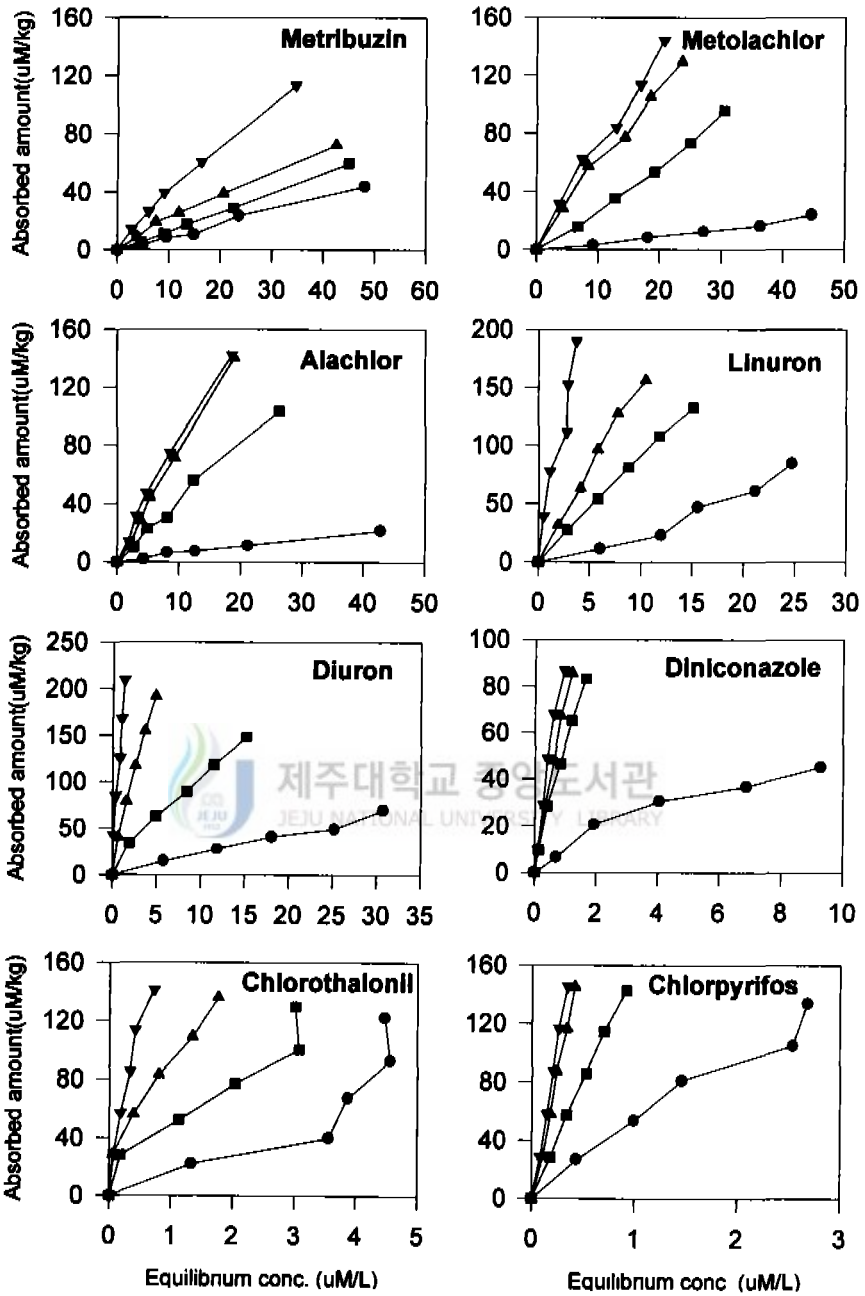


Fig. 2. Adsorption isotherms of the pesticides for Ara(●), Donghong(■) Hangyeong(▲), and Songdang(▼) soil series.

#### 4. 흡착형태

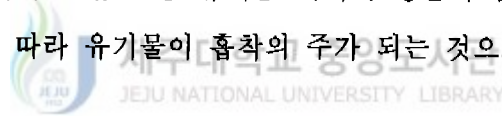
흡착형태는 Freundlich식의  $1/n$  값을 이용하여 분류한다(Giles 등, 1960).  $1/n$  값이 0.5 이하는 H형으로 분류하며, 0.9 이하는 L형으로, 0.9~1.1 사이에 분포하는 경우에는 C형으로 그리고 1.1 이상인 경우 S형으로 분류한다(Sanchez-Martin과 Sanchez-Camazano, 1991; Weber와 Peter, 1991).

alachlor와 chloropyrifos의  $1/n$  값은 모든 토양에서 1에 가까운 분포를 보였는데(Fig. 3), 이것은 대부분의 토양이alachlor를 흡착할 때 C형 흡착형태를 나타내었다는 보고(Senesi 등, 1994)와 일치하였다. 이는 농약이 토양입자 속으로 일정한 비율로 분배 또는 침투해 들어가는 농약에 대해 나타나는 흡착형태로서(Giles, 1960) S형 보다는 높게 흡착하는 것을 의미한다(Senesi 등, 1994). diuron과 diniconazole의  $1/n$  값은 0.9보다 낮아 L형 흡착으로 분류되었다. 이것은 가장 일반적인 흡착형태로서 토양입자가 농약에 대한 높은 친화성을 가지고 있는 것을 나타내며(Weber와 Peter, 1982), 토양입자 표면에 평면적으로 여러 개의 작용기(multifunctional)에 의해 결합하고 있어서 흡착이 진행될수록 흡착면적이 감소하는 것을 의미한다(Giles 등, 1960). 따라서 낮은 농도에서는 흡착량이 많으나, 농도가 증가함에 따라 상대적으로 흡착량은 감소하는 형태를 보인다. metribuzin, metolachlor 및 linuron의  $1/n$  값은 유기탄소함량에 따라 각각 다른 흡착형태를 보였다. 유기탄소함량이 5% 이하에서는 S형 흡착형태를 나타냈으며, 이는 토양이 농약 입자보다는 물에 대한 친화성이 크기 때문에(Weber와 Peter, 1982; Kozak 등, 1983; Peter와 Weber, 1985a; 1985b) 물분자를 가교(water bridging)로 하여 토양 표면에 수직적으로 단일 작용기(monofunctional)에 의해 결합되어 있는 것을 나타낸다(Giles 등, 1960). 따라서 낮은 농도에서는 흡착량이 적지만, 농도가 점차 증가함에 따라 토양에 의한 흡착량은 증가하는 것으로 추측된다. 반면에 5% 이상의 화산회토에서는 L형의



흡착형태를 나타냈다. chlorothalonil은 유기탄소함량이 3% 이하의 토양에서 S형 흡착형태를 나타낸 반면, 토양 유기탄소함량이 증가함에 따라 C형 및 L형을 나타냈으며, 동홍통, 평대통, 위미통, 한경통 및 송당통에서는 토양과 농약 간에 친화성이 아주 높은 H형의 흡착형태를 보였다(Sanchez-Martin과 Sanchez-Camazano, 1991).

Weber와 Peter(1982)는 acetanilides계 농약인alachlor, metolachlor 및 acetochlor가 유기물에 흡착할 때는 L형을 나타내고 유기물과 점토가 복합적으로 작용할 때 C형 흡착형태를 나타내는 것으로 보고하였다. Senesi 등(1994)은 부식이 잘된 유기물에 흡착하는 형태는 C형이며, 부식이 덜 된 유기물에 흡착하는 형태는 S형으로 흡착하였다고 보고함으로써 유기물의 부식 정도에 따라 흡착형태를 달리하는 것을 시사했다. 본 연구에서 metribuzin, metolachlor, linuron, chlorothalonil의 흡착이 여러 형태로 나타나는 것으로 보아 유기탄소 함량이 낮은 토양에서는 점토 등 유기물 이외의 성분이 흡착에 관여하며, 유기물함량이 증가함에 따라 유기물이 흡착의 주가 되는 것으로 생각되었다.



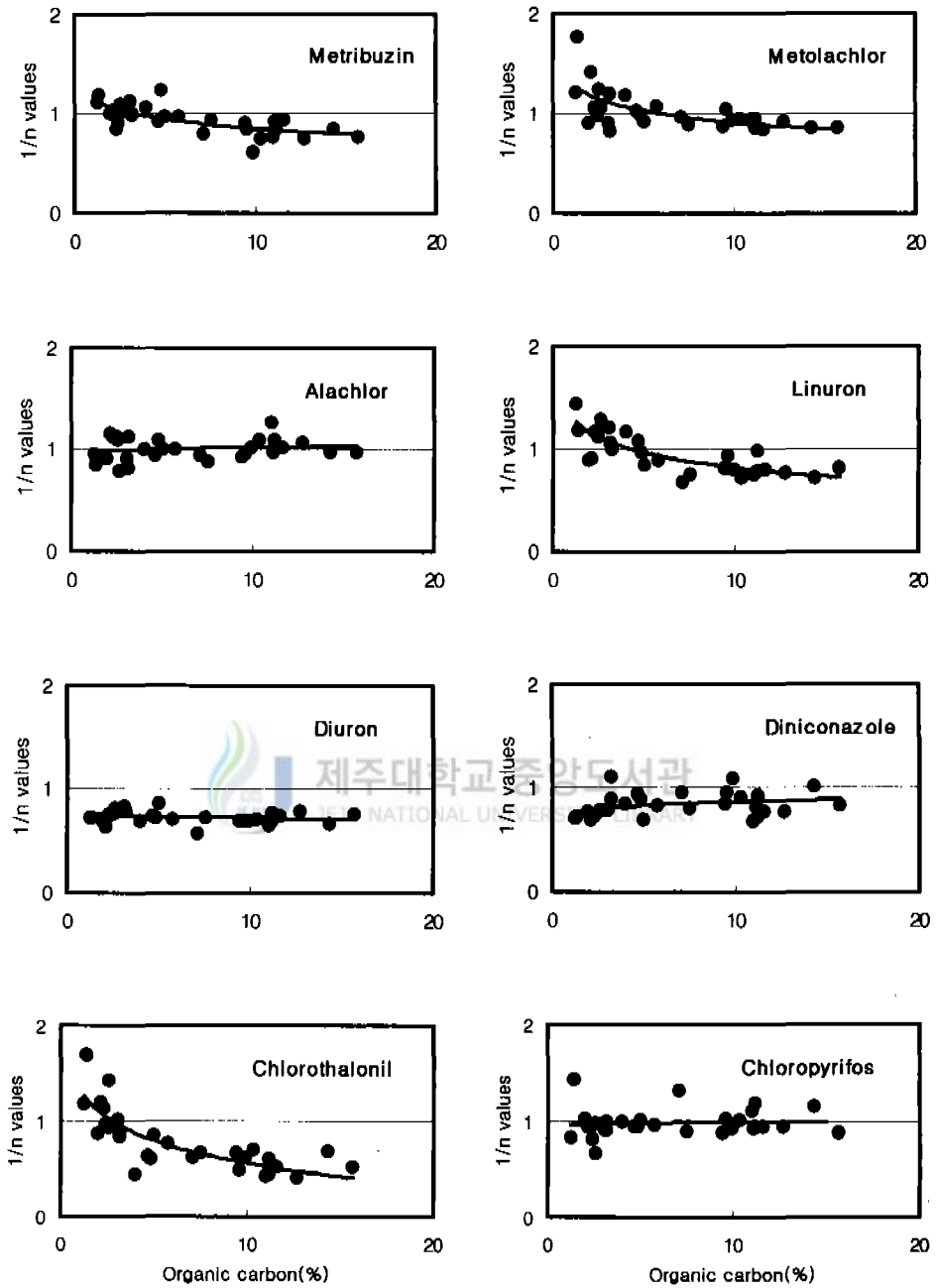


Fig. 3. Distribution of non-linearity constants,  $1/n$ , for the adsorption of pesticides with different organic carbon contents.

## 5. 토양별 흡착능

$K_f$  값은 흡착평형농도  $C = 1$ 일 때 농약 흡착상수이며(Sanchez-Martin과 Sanchez-Camazano, 1991),  $K_d$  값은 특정농도에서의 농약의 분배계수 값이다. 일반적으로  $K_f$  값은 저농도에서,  $K_d$  값은 높은 농도에서의 흡착량을 나타낼 때 사용한다. Table 4는 30개 토양에 대한 8개 농약의  $K_f$  값,  $K_d$  값 및  $1/n$  값을 나타낸 것이다.  $K_f$  값은 metribuzin은  $0.4 \sim 4.8 \text{ L kg}^{-1}$ , metolachlor는  $0.1 \sim 10.6 \text{ L kg}^{-1}$ , alachlor는  $0.6 \sim 9.1 \text{ L kg}^{-1}$ , linuron은  $0.8 \sim 67.0 \text{ L kg}^{-1}$ , diuron은  $3.2 \sim 163 \text{ L kg}^{-1}$ , diniconazole은  $10.2 \sim 112 \text{ L kg}^{-1}$ , chlorothalonil은  $9.4 \sim 189 \text{ L kg}^{-1}$  및 chloropyrifos는  $43 \sim 516 \text{ L kg}^{-1}$ 으로 토양별 차이가 컸다.  $K_d$  값은  $K_f$  값과 비슷한 경향이었으나, 토양이 농약을 흡착하는 형태 및 농약의 물에 대한 용해도에 따라 약간 차이를 보였다.

유기탄소함량이 많은 화산회토에서 linuron의 흡착상수 값은 한 등(1984)이 보고한 값보다는 큰 것으로 보아 화산회토에 대한 친화성이 특히 큰 것으로 생각되었다. diniconazole과 metolachlor의 흡착상수 값은 Weber와 Swain(1993)이 보고한 값과 유사하였다. 특히 metolachlor와 alachlor는 acetanilide계 농약으로서 물에 대한 용해도는 530과  $242 \text{ mg L}^{-1}$ 로서 다르지만  $K_f$  값은 비슷하였다. 일반적으로 용해도가 낮은 농약이 토양유기물에 의해 더 많이 흡착된다(Carringer 등, 1975; Rahman, 1976). 그러나 본 연구에서  $K_f$  값은 metolachlor가 약간 큰 것으로 나타났는데, Weber와 Peter(1982)는 이것을 용해도 또는 분자크기와 관련이 있는 것이 아니라, 분자구조상의 차이에서 온 것으로 해석하였다. 또한 alachlor의  $K_f$  값은 임 등(1977)의 보고와 유사하였으나, 현 등(1995)이 보고한 값보다는 약간 낮았다. Sethi와 Chopra(1975)는 중성 및 알칼리 토양에서 alachlor의 흡착능이 큰 반면, 산성 토양에서는 흡착량이 적었다고 보고함으로써 토양의 pH가 흡착성에 영향을 주고 있음을 시사하

였다. chlorothalonil의 흡착상수 값은 현 등(1995)이 보고한 값보다 약간 낮았으나, Reduker 등(1988)이 보고한  $74.4 \text{ L kg}^{-1}$ 은 범위 내에 포함되었다. 본 연구에서 구한 흡착상수 값은 기 보고된 흡착상수 값을 모두 포함하고 있었는데, 이는 본 연구에 사용한 토양성질이 다양하기 때문인 것으로 생각된다.



Table 4. Freundlich constants,  $K_f$  and  $1/n$ , and distribution coefficients,  $K_d$ , for the adsorption of the pesticides to the soils

Soil series	Metribuzin			Metolachlor			Alachlor			Linuron		
	$K_f$	$1/n$	$K_d$	$K_f$	$1/n$	$K_d$	$K_f$	$1/n$	$K_d$	$K_f$	$1/n$	$K_d$
Ora	0.6	1.11	0.9	0.2	1.21	0.5	0.6	0.96	0.6	0.8	1.43	2.6
Aewol	0.5	1.19	0.9	0.1	1.77	0.8	1.8	0.85	1.2	2.1	1.18	3.3
Haweon	0.6	1.01	0.6	2.6	0.90	0.8	2.1	0.91	1.7	5.5	0.88	4.2
Mureung	0.6	1.03	0.6	0.3	1.41	1.0	1.0	1.15	1.4	4.7	0.91	3.7
Mureung	0.6	0.85	0.4	0.8	1.06	1.0	1.4	1.12	1.9	1.7	1.16	2.6
Ido	0.8	0.90	0.6	3.0	0.98	2.6	1.6	1.13	2.2	3.1	1.11	4.1
Ora	0.5	1.10	0.7	1.1	1.24	1.6	1.5	1.09	1.9	1.4	1.23	2.6
Donghong	0.4	1.02	0.4	1.3	1.05	1.5	3.9	0.79	2.4	1.7	1.28	3.5
Ara	0.4	1.12	0.6	2.3	0.90	1.7	3.7	0.90	3.1	2.6	1.20	4.4
Donggui	0.8	0.99	0.8	2.4	0.82	3.9	4.2	0.82	2.8	5.0	1.05	5.5
Donggui	0.7	1.00	0.7	1.2	1.20	2.1	1.8	1.12	2.4	5.8	0.99	5.7
Donghong	1.1	1.06	1.3	1.7	1.18	2.8	4.1	1.00	4.2	1.7	1.16	9.3
Jeju	1.7	0.92	1.4	3.4	1.03	3.7	4.8	0.93	4.2	7.6	1.07	8.7
jungeom	0.6	1.23	1.2	5.0	1.00	5.8	3.9	1.09	4.7	13.1	0.96	12.2
Udo	1.1	0.97	1.0	4.9	0.92	4.0	4.2	1.00	4.3	7.8	0.85	5.5
Jungmun	1.0	0.97	0.9	2.8	1.08	3.4	3.4	0.99	3.4	12.4	0.89	10.0
Sara	2.7	0.80	1.6	3.3	0.96	2.9	5.4	0.93	4.8	23.9	0.67	13.7
Ora	1.3	0.93	1.7	4.1	0.88	2.9	5.2	0.88	4.1	22.0	0.75	14.5
Jeju	2.0	0.91	1.6	5.1	0.88	3.6	5.2	0.92	4.4	28.2	0.81	21.7
Jeju	3.5	0.84	2.4	5.0	1.04	5.6	8.9	0.96	8.0	20.4	0.93	18.4
Ora	3.8	0.61	1.4	6.0	0.94	5.0	5.6	1.02	5.0	25.6	0.79	18.9
Ora	2.9	0.75	1.6	4.3	0.94	3.7	3.6	1.09	4.4	24.8	0.71	15.6
Pyungdae	4.1	0.77	2.4	7.2	0.95	6.3	3.6	1.26	6.1	40.9	0.75	31.5
Wuimi	3.0	0.92	2.5	8.0	0.89	6.1	7.3	0.98	7.0	41.6	0.76	32.6
Gimryeong	3.2	0.85	2.2	4.9	0.94	4.2	5.5	1.02	5.8	35.7	0.78	27.9
hangyeong	3.0	0.85	2.1	8.5	0.86	6.0	6.2	1.09	7.4	16.6	0.97	15.9
Noksan	1.9	0.94	1.7	6.6	0.83	4.3	4.9	1.02	5.1	24.5	0.80	18.2
Songdang	4.8	0.75	2.6	9.7	0.91	8.0	7.8	1.06	8.7	34.4	0.76	25.8
Gimryeong	3.2	0.85	4.1	10.6	0.85	7.4	9.1	0.97	8.8	67.0	0.72	59.1
Songdang	4.0	0.77	2.3	6.4	0.86	4.4	5.9	0.97	5.7	40.6	0.81	33.5

To be continued

Soil series	Diuron			Diniconazole			Chlorothalonil			Chloropyrifos		
	K <sub>r</sub>	1/n	K <sub>d</sub>	K <sub>r</sub>	1/n	K <sub>d</sub>	K <sub>r</sub>	1/n	K <sub>d</sub>	K <sub>r</sub>	1/n	K <sub>d</sub>
Ora	3.2	0.72	2.3	10.2	0.71	7.6	14.5	1.08	18.7	55	0.83	52.8
Aewol	9.9	0.72	5.1	19.2	0.72	16.7	9.4	1.69	21.6	43	1.43	51.0
Haweon	13.8	0.70	7.2	25.5	0.77	24.2	33.9	0.88	31.5	92	1.02	91.7
Mureung	15.6	0.64	7.2	21.9	0.70	19.7	18.7	1.20	23.4	82	0.94	83.0
Mureung	9.0	0.75	5.0	29.3	0.73	28.9	20.9	1.13	23.2	85	0.94	86.3
Ido	10.2	0.76	5.9	22.3	0.75	20.5	35.7	0.96	35.6	105	0.81	118
Ora	9.2	0.77	5.3	25.1	0.79	23.8	26.2	0.94	25.1	97	0.97	98.5
Donghong	6.7	0.82	4.3	28.7	0.79	28.1	19.9	1.43	29.3	129	0.67	177
Ara	9.0	0.82	6.0	21.7	0.79	20.0	25.8	1.01	26.6	109	0.91	113
Donggui	11.0	0.84	7.7	22.9	1.10	24.0	31.4	0.87	28.5	132	0.92	139
Donggui	12.4	0.79	7.9	25.2	0.89	24.4	35.0	0.84	31.5	132	1.00	132
Donghong	21.1	0.70	12.3	56.1	0.84	61.4	56.8	0.44	63.1	160	0.99	162
Jeju	24.0	0.75	15.8	53.7	0.94	55.5	59.7	0.65	58.1	205	0.95	216
jungeom	21.1	0.72	14.3	53.5	0.89	56.3	70.6	0.60	75.9	183	0.94	194
Udo	24.0	0.86	19.6	58.9	0.70	75.9	44.4	0.86	41.6	316	1.01	311
Jungmun	21.7	0.72	13.1	36.2	0.83	36.9	46.3	0.78	42.1	169	0.95	177
Sara	58.2	0.58	42.7	60.7	0.95	62.8	69.7	0.63	73.4	535	1.32	338
Ora	67.5	0.73	58.7	50.0	0.80	55.0	69.0	0.58	71.0	248	0.90	285
Jeju	70.3	0.70	61.3	60.4	0.85	66.7	82.6	0.67	92.0	243	0.88	287
Jeju	86.1	0.70	81.1	112	0.95	118	96.8	0.50	154	516	1.02	500
Ora	60.0	0.69	48.9	49.1	1.09	48.3	77.1	0.62	86.2	372	0.93	419
Ora	61.9	0.72	52.1	55.2	0.91	57.8	64.9	0.70	64.7	377	1.01	370
Pyungdae	106	0.66	110	52.4	0.68	66.1	119	0.42	326	323	1.11	283
Wuimi	95.1	0.71	93.1	64.1	0.82	73.0	124	0.44	86.2	278	0.93	307
Gimryeong	91.6	0.70	88.8	49.5	0.73	58.0	100	0.61	131	396	0.94	442
hangyeong	56.5	0.77	48.1	75.2	0.92	79.9	95.9	0.45	177	427	1.18	329
Noksan	66.7	0.74	58.2	50.6	0.78	57.4	81.7	0.52	107	327	0.95	355
Songdang	78.2	0.79	73.1	53.6	0.78	62.0	119	0.40	362	331	0.94	363
Gimryeong	163	0.67	206	106	1.02	105	189	0.70	293	519	1.15	406
Songdang	111	0.75	114	45.8	0.84	48.8	109	0.52	182	303	0.88	367

## 6. 유기탄소함량과 Freundlich $K_f$ 값과의 관계

Freundlich식의  $K_f$  값은 모든 토양에서 유기탄소함량이 증가함에 따라 직선, 로그함수, 또는 지수함수 형태로 증가되어(Fig. 5), 흡착량은 유기탄소함량이 증가됨에 따라 농약별로 약간씩 다르게 반응하고 있음을 나타내었다. 이것은 토양중 유기물과의 상호작용에 있어서 농약의 분자구조(Weber와 Peter, 1982)와 분자크기(Helling, 1971; Rahman, 1976), 그리고 유기물의 양과 특성(Senesi, 1994) 등이 다른데서 기인하는 것으로 보인다.

metribuzin과 metolachlor의  $K_f$  값은 유기탄소함량 증가에 따라 직선적으로 증가하였는데, 이것은 유기탄소함량이 흡착에 있어서 중요한 역할을 한다는 것을 나타낸다(Ladlie 등, 1976; Bouchard 등, 1982; Peter와 Weber, 1985b; Savage, 1976; Sharom과 Stephenson, 1976; Odrigawich 등, 1981). 또한 이는 용해도가 각각  $1220 \text{ mg L}^{-1}$  및  $540 \text{ mg L}^{-1}$ 로 높기 때문으로 생각된다(Baily와 White, 1964; Hamaker와 Thompson, 1972; Karickhoff, 1981; Rao, 1990).alachlor, diniconazole 및 chloropyrifos의  $K_f$  값은 토양의 유기탄소함량 증가에 따라 로그형태로 증가되었는데, 이는 Parochetti(1973), Peter와 Weber(1985), Loux 등(1989) 및 Seybold 등(1994)이 상관성이 높았다고만 보고하여 직접 비교할 수는 없지만, 이는 화산회토의 다량 집적된 유기물의 영향을 반영하는 것으로 추측된다. 반면에 linuron, diuron 및 chlorothalonil은 유기탄소함량이 증가함에 따라 지수함수적으로 증가하였는데, 이것은 토양 중 유기물 함량의 증가가 농약의 흡착에 상승적으로 작용하는 것으로 생각되며, 이는 한 등(1984), Kahn과 Mazurkewich(1974) 및 Kozak와 Toth(1983)의 보고와 다른 경향이였다.

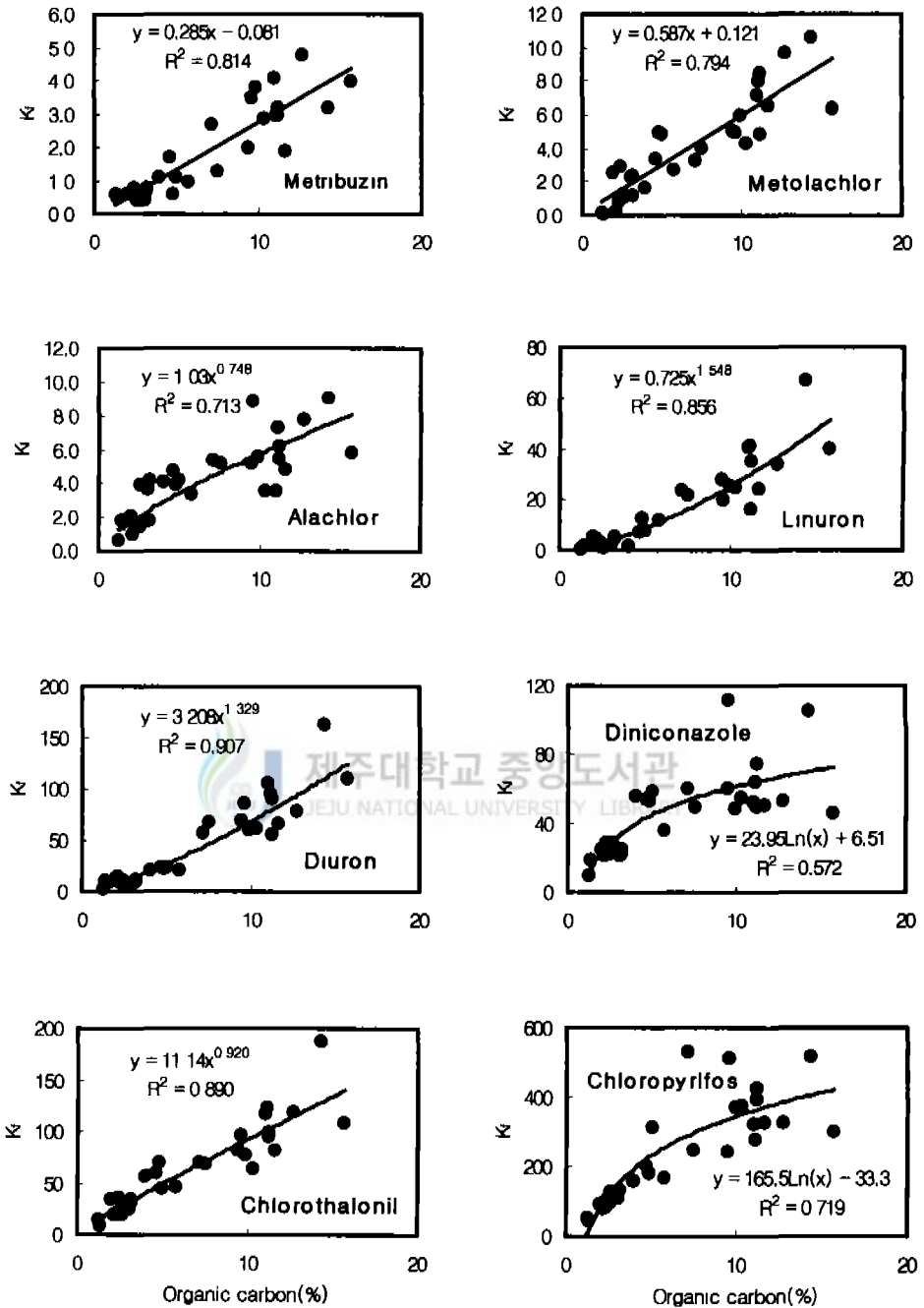


Fig. 4. Relationship between different organic carbon contents and Freundlich coefficients,  $K_f$ , by the pesticides.



## 7. $K_d$ 값과 $K_f$ 값과의 관계

$K_d$  값은 각 농약별로 5개의 평형농도에 대한 흡착량의 값을 평균한 것으로서 시험한 농도범위에서의 평균적인 흡착능을 나타내며, 평형농도의 크기에 의해 크게 영향을 받는다. 그러나  $K_f$  값은 평형농도 1에서의 흡착량으로 낮은 농도에서의 분배계수를 의미한다. 따라서  $K_d$  값과  $K_f$  값과의 관계를 나타내는 회귀식의 기울기 값과 상관계수 값은 농약별로 다르게 나타났다(Fig. 5).

기울기는  $K_f$  값에 대한  $K_d$  값의 관계를 나타내며, metribuzin 0.512, metolachlor 0.666,alachlor 0.928, linuron 0.766, diuron 1.130, diniconazole 1.100, chlorothalonil 1.873, 그리고 chloropyrifos 0.832를 각각 나타내었다. metribuzin이 가장 낮았고, chlorothalonil이 가장 높았다. 이와 같은 크기는 토양별 농약의 흡착등온선의 형태에 따라 4가지 형태로 분류되었다. metribuzin, metolachlor 및 linuron의 관계식의 기울기 값은 0.512에서 0.767로 가장 낮은 분류에 속하였으며, 흡착등온식은 S, C 및 L의 형태를 나타낸 농약들이었다.alachlor와 chloropyrifos는 각각 0.928과 0.832로서  $K_d$  값이  $K_f$  값보다 작은 경향을 보였으며, C형의 흡착등온식을 나타낸 농약들이었다. diuron과 diniconazole은 대부분의 토양에서 L형의 흡착등온식을 나타낸 농약이며, 기울기 값은 각각 1.13과 1.10으로서  $K_d$  값이  $K_f$  값보다 높은 분포를 나타내었다. 반면, chlorothalonil은 1.872로서 가장 높았으며, 이것은 동홍통, 한경통, 위미통, 송당통 및 제주통 등 일부 토양에서 H형의 흡착등온식을 나타내었기 때문으로 분석되었다.

결정계수 값은 물에 대한 용해도가 높기 때문에 평형농도가 높게 형성된 metribuzin, metolachlor 및alachlor는 각각  $R^2 = 0.680, 0.865,$  및  $0.866$ 의 값을 나타냈으며, 용해도가 상대적으로 낮으면서 평형농도가 1에 가까운 분포를 보이는 linuron, diuron 및 diniconazole은 높은 결정계수 값  $R^2 = 0.960, 0.969$  및

0.973을 각각 나타내어  $K_d$  값과  $K_f$  값 사이에 차이가 없음을 나타내었다. chlorothalonil과 chloropyrifos의 평형농도는 1보다 훨씬 낮은 값을 나타내었기 때문에  $R^2 = 0.709$  및  $0.873$ 의 값을 나타낸 것으로 보인다.

따라서 토양이 농약에 대한 흡착형태가 다양할수록 기울기 값은 적어서  $K_d$  값이  $K_f$  값에 비해서 훨씬 적었으며, 단순한 흡착형태를 나타낸 농약일수록  $K_d$  값과  $K_f$  값의 비가 1에 가까운 값을 나타냈다. 또한 평형농도는 농약이 물에 대한 용해도 범위 내에서 형성되었으나, 평형농도가 1에서 벗어나는 정도가 클수록  $K_d$  값과  $K_f$  값의 차이는 컸다. 따라서 용해도의 차가 큰 농약들을 평가하기 위한 흡착상수의 적용은  $K_f$  값을 적용하는 것이 바람직하며, 특히 유기물 함량 분포가 다양한 토양에서의 흡착상수 값은  $K_f$  값이 보다 신뢰할 수 있는 값이 될 수 있는 것으로 판단되었다.



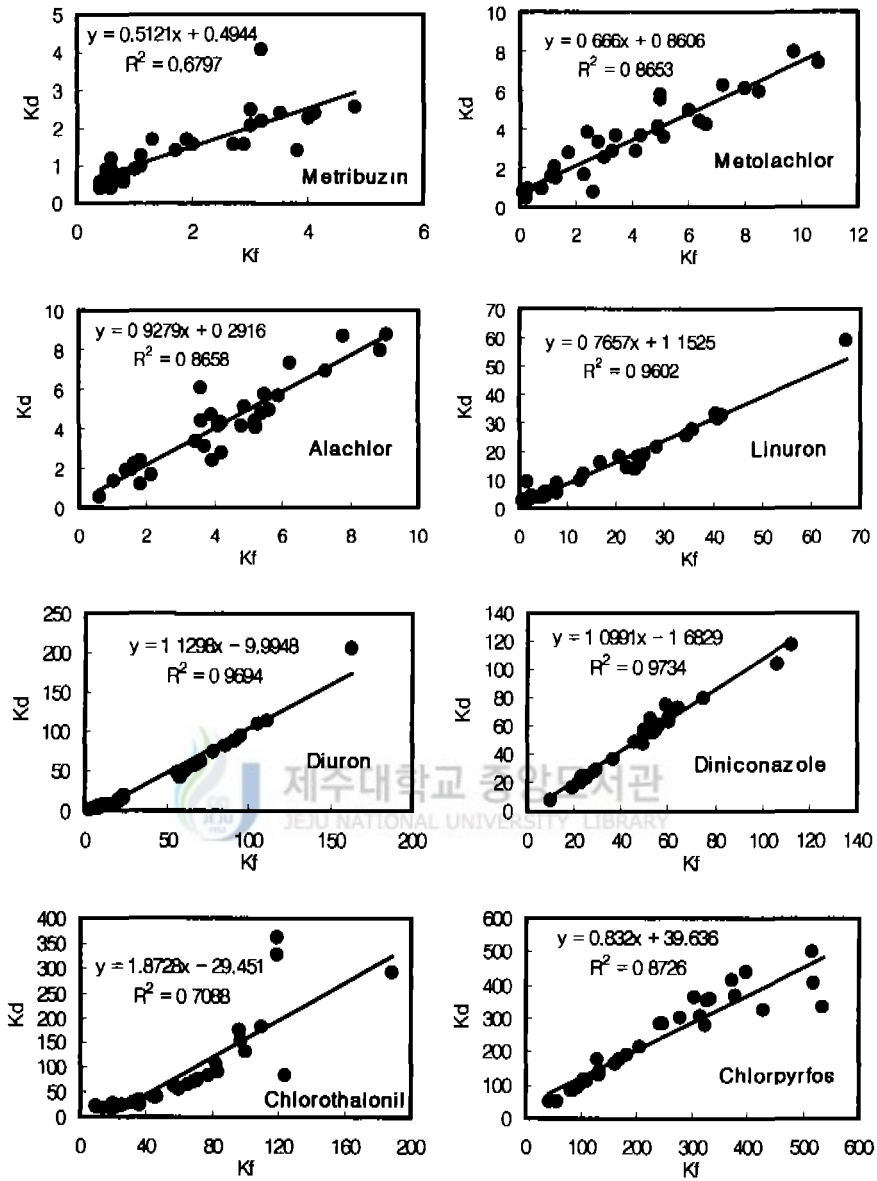


Fig. 5. Relationship between Freundlich adsorption coefficients,  $K_f$ , and distribution coefficients,  $K_d$ .

## 8. 토양별 유기탄소흡착상수

$K_{oc}$  값은 유기탄소함량을 기준으로 환산한  $K_f$  값으로 농약의 흡착에 관여하는 유기탄소 외의 성질을 배제한 것이다(Leonard, 1988, Cohen 등, 1995). 따라서 유기탄소함량의 증가에 따라  $K_{oc}$  값이 일정한 경우 흡착에 관여하는 주요 인자를 유기탄소로 판정하며, 증가 또는 감소하는 경우 다른 요인이 작용하는 것으로 추정하는데 이용된다(Sanchez-Martin과 Sanchez-Camazano, 1991, Garbarni와 Lion, 1986). 유기물함량이 같은 토양에서도 유기탄소흡착계수( $K_{oc}$ )는 삼림과 초원 등 유기물이 형성된 식생에 따라 차이를 보였다고 보고하였다(Seybold 등, 1994)

metribuzin의  $K_{oc}$  값은 10~50으로, 토양별 유기탄소함량 증가에 따른 경향은 없으나 분산된 분포를 나타냈다. metolachlor의  $K_{oc}$  값은 10~140의 분포를 보였으며, 5% 이하의 토양은 크게 분산되어 유기탄소 이외의 흡착요인이 관여하는 것으로 생각되었다. alachlor의  $K_{oc}$  값은 25~160으로, 토양 유기탄소함량 증가에 따라 유의적인 감소 경향을 보였다. 5% 이하의 토양은 분산된 경향이 큰 것으로 보아 유기물 이외의 흡착요인이 있는 것으로 추정되었다. linuron과 diuron의  $K_{oc}$  값은 40~480과 200~1200으로 각각 토양 중 유기탄소함량이 증가함에 따라 비례적으로 증가하는 경향을 나타냈다. diniconazole의  $K_{oc}$  값은 300~1400으로 유기탄소함량 증가에 따라 반비례적으로 감소하였다. chlorothalonil의  $K_{oc}$  값은 700~1800이었으며, 유기탄소함량이 5% 이하의 토양은 분산된 형태를 보여 유기물 이외의 흡착요인이 작용하는 것으로 생각되었다. chloropyrifos의  $K_{oc}$  값은 2000~8000의 분포를 보였으며, 사라통과 제주통을 제외할 경우 유기탄소함량이 증가함에 따라 직선적으로 감소하여 alachlor 및 diniconazole과 비슷한 경향을 나타내었다(Fig. 6).

8개의 농약중 alachlor, diniconazole 및 chloropyrifos의  $K_{oc}$  값은 유기탄소

함량이 증가됨에 따라 농약 흡착량이 감소되었는데, 이는 유기물함량이 많아짐에 따라 농약이 유기물의 흡착부위로의 접근이 어렵기 때문인 것으로 생각되었다(Hamaker와 Thompson, 1972; Muller와 Wegener, 1982). 특히 diniconazole은 감소 경향이 가장 컸는데, 이것은 약염기성을 띠는 극성 화합물이기 때문인 것으로 생각된다(Weber와 Swain, 1993).



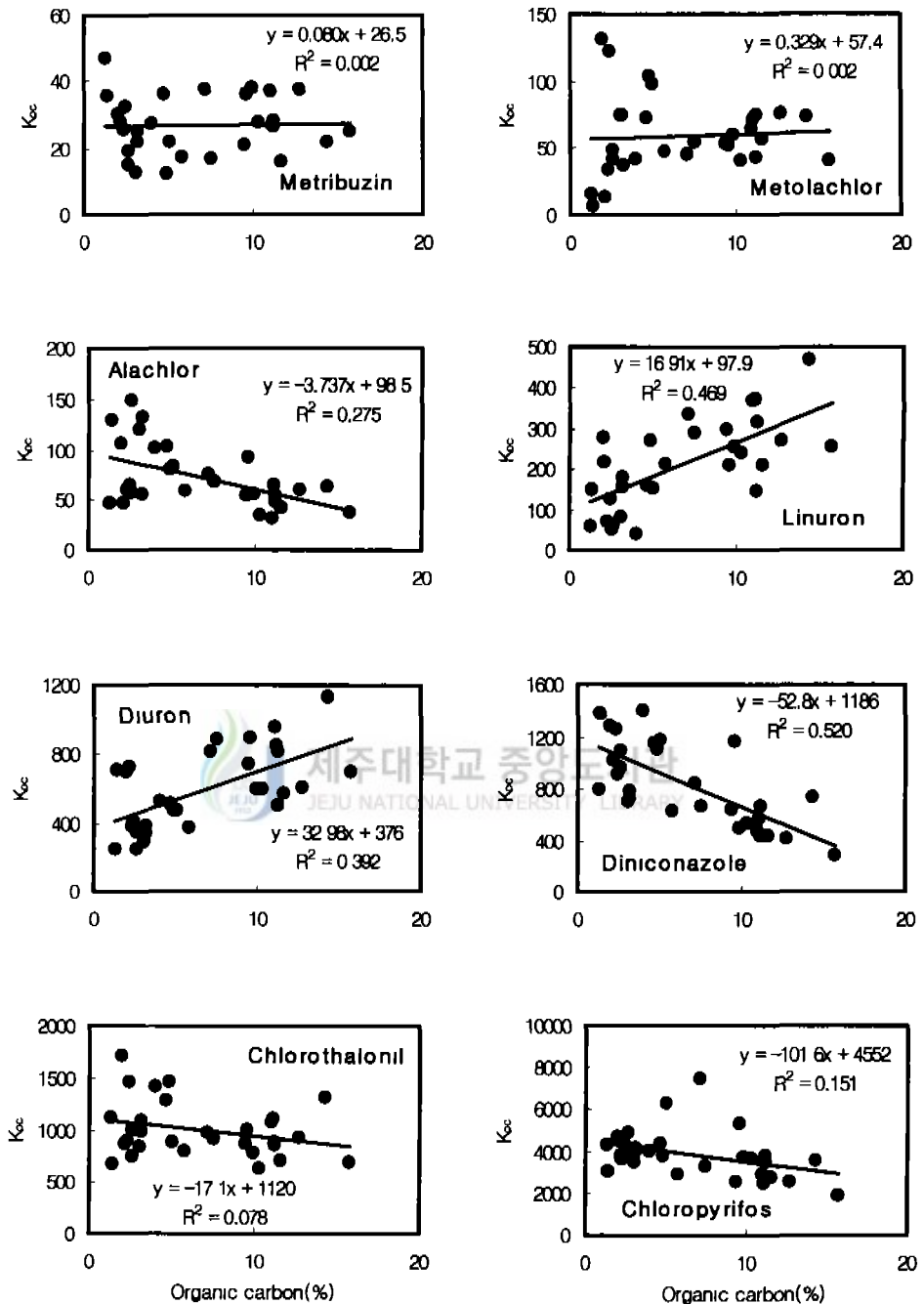


Fig. 6. Relationship between different organic carbon contents and organic carbon-based adsorption coefficients,  $K_{oc}$ , by the pesticides.

## 요 약

본 연구는 토양 유기물함량이 다른 26개 토양통에서 30점의 감귤원 토양을 채취하여 감귤원에 많이 사용하는 제초제인 triazine계 metribuzin, acetanilide계 alachlor와 metolachlor, urea계 diuron과 linuron, 살균제인 triazole계 diniconazole과 chlorothalonil 및 살충제인 chloropyrifos의 흡착형태, 분배계수, Freundlich 흡착상수를 구하고 토양중 유기물함량과의 관계를 밝히기 위한 것이다. 흡착실험은 batch equilibration technique으로 수행하여 Linear식, Freundlich식, Langmuir식 및 BET식 등의 흡착등온식에 적용하여 흡착특성 및 각 상수를 구하였으며, 각 토양별 흡착능, 유기탄소함량과 Freundlich  $K_f$  및 유기탄소흡착상수와의 관계를 조사하였다.

1. 흡착실험에 사용한 토양은 유기탄소함량이  $13 \text{ g kg}^{-1} \sim 157 \text{ g kg}^{-1}$ 으로 다양하였으며, 양이온치환용량 및 pH도 토양간 차이가 컸다. pH(NaF)는 7.20~11.31의 분포를 나타내어, 공시토양 중 화산회토는 16개, 비화산회토 14개로 분류되었다.

2. 진탕 시간별 흡착량 변화는 metribuzin은 진탕 후 7시간, metolachlor는 6시간, linuron은 10시간, chlorothalonil은 20시간 후 평형에 도달하였다.

3. 흡착등온식은 Linear식, Freundlich식, Langmuir식 및 BET식을 적용한 결과 8종의 농약에 대해서 5%의 유의수준에서는 Linear식과 Freundlich식이 모두 적용 가능하였으며, 대부분의 토양에서 Freundlich식의 결정계수 값이 높았다.

4. metribuzin, metolachlor, linuron 및 chlorothalonil은 유기탄소함량이 낮은 비화산회토에서는 S형의 흡착형태를 나타내었으며, 유기탄소함량이 많아짐에

따라 C형, L형, H형으로 변하여 흡착능이 점차 커졌다. 특히 동홍통, 평대통, 위미통, 한경통 및 송당통은 H형의 흡착형태를 보였는데, 이것은 농약과 토양의 강한 친화성에 의해 낮은 농도에서 높은 흡착능을 나타내었다. 반면에 alachlor와 chloropyrifos는 대부분의 토양에서 C형의 흡착형태를 보여, 초기농도가 높아짐에 따라 흡착량이 일정하게 증가하였다. diuron과 diniconazole은 L형의 흡착형태를 나타내어 농약의 농도가 높아짐에 따라 흡착량이 감소하는 경향이였다.

5.  $K_f$  값은 metribuzin 0.4~4.8, metolachlor 0.1~10.6, alachlor 0.6~9.1, linuron 0.8~67.0, diuron 3.2~163, diniconazole 10.2~112, chlorothalonil 9.4~189 및 chloropyrifos 43~516  $L\ kg^{-1}$ 을 각각 나타내어 토양별로 큰 차이를 보였다.

6. 유기탄소함량이 증가함에 따라 metribuzin과 metolachlor의 흡착은 직선적으로 증가하였으며, alachlor, diniconazole 및 chloropyrifos의 흡착은 로그함수적으로, linuron, diuron 및 chlorothalonil의 흡착은 지수함수적으로 증가하였다.

7.  $K_d$  값은  $K_f$  값과 정의 상관성을 보였으며, 절대값은 농약에 따라 차이가 있었다.

8. diniconazole, chloropyrifos 및 alachlor는 유기탄소함량이 증가됨에 따라  $K_{oc}$  값이 낮아졌으나, linuron과 diuron의  $K_{oc}$  값은 높아졌으며, metribuzin, metolachlor, chlorothalonil은 변함이 없었다.



## 참고문헌

- 김균, 김용화. 1990. 제초제 Butachlor의 토양흡착. 한국환경농학회지. 9:105-111.
- 농촌진흥청 농업기술연구소. 1976. 제주도토양정밀도. 광명인쇄사.
- 농촌진흥청 농업기술연구소. 1988. 토양화학분석법
- 임선옥, 이종길, 한기학. 1977. 토양 중에서 농약의 동태에 관한 연구. 제1보. 제초제 atrazine과 alachlor의 흡착에 대하여. 한국환경농학회지. 20:310-316
- 임수길, 봉원애. 1992. Alachlor와 paraquat의 토양흡착에 관여하는 토양인자에 대한 연구. 한국환경농학회지. 11:101-108.
- 한대성, 김정제, 신영오. 1984. 농업환경의 오염과 그 대책. 제1보. 몇가지 제초제에 의한 토양흡착의 이론적 분석. 한국환경농학회지. 3:22-28.
- 현해남, 오상실, 유순호. 1995. 제주도 대표 토양에서 alachlor와 chlorothalonil의 흡착과 이동 연구. 한국환경농학회지 14:135-143.
- Baily, G.W., J.L. White. 1970. Factors influencing the adsorption, desorption, and movement of pesticides in soils. Residue Rev. 32:29-92.
- Bouchard, D.C., T.L. Lavy, and D.B. Marx. 1982. Fate of metribuzin, metolachlor, and fluometron in soil. Weed Sci. 30:629-632.
- Carringer, R.D., J.B. Weber, and T.J. Monaco. 1975. Adsorption-desorption of selected pesticides by organic matter and montmorillonite. J. Agric. Food Chem. 23:568-572.
- Clay, S.A., and W.C. Koskinen. 1990. Characterization of alachlor and atrazine desorption from soils. Weed Sci. 38:74-78.
- Cohen, S.Z., R.D. Wauchope, A.W. Klein, C.V. Eadsforth and R. Graney.

1995. Offsite transport of pesticides in water: Mathematical models of pesticide leaching and runoff. *Pure & Appl. Chem.* 67:2109-2148
- Fernandez, R.N., D.G. Schulze, D.L. Coffin, and G.E. Van Scoyoc. 1988. Color, organic matter, and pesticide adsorption relationships in a soil landscape. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52:1023-1026
- Garbarini, D.R., and L.W. Lion, 1986, Influence of the nature of soil organics on the sorption of toluene and trichloroethylene. *Environ. Sci. Technol.* 20:1263-1269.
- Giles, C.H., T.H. MacEwen, S.N. Nakhwa, and D. Smith. 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc. (Lond.)*, pp. 3973-3993
- Hamaker, J. W. and J. M. Thompson. 1972. Adsorption. in organic chemicals in the soil environment. Vol. 1. Goring, C.A.I. and Hamaker, J.W., Eds. Decker. New York.
- Helling, C.S. 1971. Pesticide mobility in soils. II. Applications of soil thin-layer chromatography. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 35:737-743.
- Johnson, R.M. and J.T. Sims. 1993. Influence of surface and subsoil properties on herbicide sorption by atlantic coastal plain soils. *Soil Sci.* 155:339-348.
- Kahn, S.U., and Mazurkewich, R. 1974. Adsorption of linuron on humic acids. *Soil Sci.* 118. 339.
- Karickhoff, S.W. 1981. Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere* 10:833-846

- Kozak, J., and S.J. Toth. 1983. Adsorption of five phenylurea herbicides by selected soils of Czechoslovakia. *Weed Sci.* 31: 368.
- Kozak, J., J.B. Weber and T.J. Sheets. 1983. Adsorption of prometryn and metolachlor by selected soil organic matter fractions. *Soil Sci.* 136:94-100.
- Ladlie, J.S., W.F. Meggitt, and D. Penner. 1976. Effect of soil pH on microbial degradation, adsorption and mobility of metribuzin. *Weed Sci.* 24:477-481.
- Leonard, R.A. 1989. Herbicides in surface waters. *In Environmental Chemistry of Herbicides*. Vol. 1. R. Grover. Eds. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida. chap. 2.
- Maraqqa, M., A.X. Zhao, R.B. Wallace, and T.C. Voice. 1998. Retardation coefficients of non-ionic organic compounds determined by batch and column techniques. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62:142-152
- Muller-Wegener, U. 1982. Über die adsorption umweltrelevanter chemikalien in Boden. *Erde.* 41:175-181.
- Obrigawitch, T., F.M. Hons., J.R. Abernathy, and J.R. Gipson. 1981. Adsorption, desorption, and mobility of metolachlor in soils. *Weed Sci.* 29:232-336.
- Parachetti, J.V. 1973. Soil organic matter effect on activity of acetanilides, CDAA, and atrazine. *Weed Sci.* 21:157-159.
- Peter, C.J., and J.B. Weber. 1985a. Adsorption, mobility and efficacy of metribuzin as influenced by soil properties. *Weed Sci.* 33:868-873.
- Peter, C.J., and J.B. Weber. 1985b. Adsorption, mobility and efficacy of alachlor and metolachlor as influenced by soil properties. *Weed Sci.* 33:874-881.

- Rahman, A. 1976. Effect of soil organic matter on the phytotoxicity of soil-applied herbicides-glasshouse studies. *N.Z. J. Exp. Agric.* 4:85-88
- Rao, P.S.C. 1990. Sorption of organic contaminants. *Wat. Sci. Tech.* 22(6):1-6
- Reduker, S., C.G. Uchrin, and G. Winnett. 1988. Characteristics of the sorption of chlorothalonil and azinophos-methyl to a soil from a commercial cranberry bog. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 41:633-641.
- Sanchez-Martin, M.J. and M. Sanchez-Camazano. 1991. Relationship between the structure of organophosphorus pesticides and adsorption by soil components. *Soil Sci.* 152(4):283-288.
- Savage, K.E. 1976. Adsorption and mobility of metribuzin in soil. *Weed Sci.* 24:525-528.
- Senesi, N., G. Brunetti, P. La Cava, and T.M. Miano. 1994. Adsorption of alachlor by humic acid from sewage sludge and amended and non-amended soils. *Soil Sci.* 157:176-184
- Seta, A.K., and A.D. Karathanasis. 1997a. Atrazine adsorption by soil colloids and co-transport through subsurface environments. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61:612-617
- Sethi, R.K. and S.L. Chopra. 1975. Adsorption, degradation and leaching of alachlor in some soils. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 23:184-194
- Seybold, C.A., K. McSweeney, and B. Lowery. 1994. Atrazine adsorption on sandy soils of Wisconsin. *J. Environ. Qual.* 23:1291-1297.
- Sharom, M.S. and G.R. Stephenson. 1976. Behavior and fate of metribuzin in eight Ontario soils. *Weed Sci.* 24:153-160.
- Shoji, S., M. Nanzyo, and R. Dahlgren. 1993. Volcanic ash soils. *Genesis, Properties and utilization.* Elsevier science publishers B. V. p 90.

- 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.
- Weber, J.B. and L.R. Swain. 1993. Sorption of diniconazole and metolachlor by four soils, calcium-organic matter and calcium-montmorillonite. *Soil Sci.* 156:171-177.



## 실험 II. 토양별 물분산성 콜로이드 생성능의 비교

### 서 론

제주도는 다른 지역과는 달리 작은 용암터널인 습골이 산재해 있는데 이 습골은 지하수와 직접 연결되어 있어서 중요한 지하수 충전 경로로 알려져 있다. 따라서 농약이 토양층을 통과하여 지하수에 도달하는 경우에는 흡착 및 토양 내에서의 이동에 의해 지하수 오염이 영향을 받지만 습골을 통해 유입될 경우에는 농약을 흡착한 콜로이드가 물에 분산되어 습골을 통해 지하수로 이동시키는 매체로서 작용한다(McCarthy와 Zachara, 1989; Lafrance 등, 1991).

물분산성 콜로이드(Water-Dispersible Colloids, WDCs)는 토양의 성질에 의해 영향을 받는데 유기물함량이 많을수록 WDCs는 적어지며, 토양의  $\Delta\text{pH}$ , 이온강도 등에 의해 생성량이 달라진다(van Olphen, 1977).

토양중 물의 이동은 micropore와 macropore를 통하여 이루어지지만, macropore가 지하수 충전의 주요 통로이다(Thomas와 Phillips, 1979). 또한, WDCs의 이동은 이러한 macropore가 잘 발달된 토양에서 촉진된다(Seta와 Karathanasis, 1997a). 따라서, WDCs는 토양과 강하게 흡착되어 토양층을 통해 이동되지 않는 농약을 지하수로 유입시키는 매체로서 작용하기도 하는데, 비극성이어서 토양과 강하게 흡착되는 DDT, PCB, HCB 등과 극성이지만 양이온성이기 때문에 토양에 강하게 흡착되는 paraquat 등이 지하수에서 검출되는 경로를 WDCs에 의한 이동으로 해석하기도 하였다(Ballard, 1971; Vinten 등, 1983; Enfield 등, 1989; Dunnivant, 1992). 또한 토양과 강하게 흡착되지 않는 atrazine의 경우도 WDCs에 의해 흡착 부위가 차단됨으로써 이동이 촉진되

었다고 보고되었다(Seta와 Karathanasis, 1997a; 1997b).

숨골은 마른 상태에서는 조사할 수 없으며, 집중강우가 내리는 시간에 육안으로 물의 흐름을 보고 판정하기 때문에 조사하는데 어려움이 크다. 제주도 감골원 토양에서 숨골의 분포를 조사하여 보고된 논문은 없으나, 제주도 전지역에 숨골이 산재되어 있는 것으로 예상하고 있다. 따라서, 제주도 감골원에 사용된 농약이 WDCs에 흡착된 상태로 토양층이 아닌 숨골을 통해 유입될 수 있기 때문에 WDCs의 생성에 미치는 영향을 밝히는 것은 지하수 오염 위험성을 평가하는데 중요한 인자로 사용될 수 있다.

일반적으로 WDCs는 토양의 입단 형성에 긍정적인 영향을 미치는 유기물함량 Al 및 Fe 등 양이온이 많을수록 생성량이 적으며, pH(KCl)에서 pH(H<sub>2</sub>O)를 뺀  $\Delta$ pH 값에 영향을 받는다. 제주도 감골원 토양은 지역 및 토양군에 따라 유기물함량, Al, Fe 등 양이온 및  $\Delta$ pH 값의 차이가 많기 때문에 WDCs의 생성량이 다를 수 있으며, 이 차이가 지하수 오염에 영향을 줄 수 있다.

따라서 본 연구에서는 시험 1에서 사용한 공시토양을 사용하여  $\Delta$ pH, 비정형 Al과 Fe 및 유기물함량이 WDCs의 생성에 미치는 영향을 밝혀 농약이 WDCs에 흡착된 상태로 지하수를 오염시킬 가능성이 큰 토양을 분류하고자 수행되었다.

## 재료 및 방법

### 1. WDCs 생성량의 측정

WDCs 양은 Seta와 Karathanasis (1997)가 보고한 방법을 수정하여 측정하였다. 공시토양 5 g과 증류수 25 mL를 원심분리관에 넣고 분산체를 넣지 않은 상태에서 150 rpm으로 16시간 동안 진탕하고 2,500 rpm으로 20분간 원심분리 후 상정액을 시험관에 조용히 따라 부었다. 방치한 상태에서 2~24시간 동안 침전되지 않는 것을 안정된 콜로이드로 간주하기 때문에(Sposito, 1989), 2시간 정도 방치 후 위에서 2 cm 깊이에서 5 mL를 은박접시에 취하여 건조기에서 105 °C로 항량한 후 중량법으로 정량하였다.

### 2. pH(H<sub>2</sub>O), pH(KCl) 및 ΔpH



pH(H<sub>2</sub>O)는 1:5법으로 측정하였으며, pH(KCl)은 토양 10 g과 1N KCl 25 mL를 가하여 30분간 진탕 후 전극법에 의해서 측정하였다. ΔpH는 pH(KCl)에서 pH(H<sub>2</sub>O)를 뺀 값이다.

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}(\text{KCl}) - \text{pH}(\text{H}_2\text{O}) \quad \dots \quad (\text{식1})$$

### 3. oxalate 용액 침출성 Al과 Fe함량 및 KCl 용액 침출성 Al 함량 측정

oxalate용액 침출성 Al과 Fe함량 측정은 공시토양을 0.5 mm체로 친 후 0.4 g을 원심분리관에 넣고 pH 3.5의 0.2 M NH<sub>4</sub>-oxalate용액 40 mL를 가한 즉시



두경을 닦고 차광하기 위해 알루미늄 호일로 싸서 4시간 동안 진탕하였다(송, 1989). 진탕 후 즉시 2,500 rpm으로 20분간 원심분리 후 상정액을 여과하여 Al과 Fe함량을 원자흡광광도계로 정량하였다.

한편 KCl 침출성 Al함량은 pH(KCl)측정법과 같이 처리하여 침출된 용액 중 Al의 함량을 원자흡광광도계로 측정하였다.



## 결과 및 고찰

### 1. 공시토양의 일반적 성질

공시토양의 화학적 성질은 Table 1과 같이 pH(H<sub>2</sub>O)는 4.45~6.05 범위에 있었으며, 평균 5.38를 나타내었다. pH(KCl)은 평균 4.11로서 pH(H<sub>2</sub>O)에 비해 1.27 낮았다. 일반적으로 pH(KCl)은 pH(H<sub>2</sub>O)에 비해 낮게 나타나는데, 이는 pH(KCl)이 KCl용액으로 토양을 침출하기 때문에 토양표면의 수소이온이 토양용액 중으로 더 많이 해리되어 나오기 때문으로 생각된다. ΔpH 값은 -1.75~-0.75 범위에 있었으며, 평균 -1.27이었다.

oxalate 용액 침출성 Al과 Fe함량은 각각 평균 16.4 및 15.7 g kg<sup>-1</sup>로서 육지부 토양에 비해서는 높은 경향을 나타내었다(송, 1989). 따라서 본 시험에 사용한 토양은 WDCs 생성에 미치는 요인인 pH(H<sub>2</sub>O), pH(KCl), ΔpH, 유기탄소함량, Al 및 Fe함량이 다양한 토양을 골고루 포함하고 있었다.

Table 1. Statistic description of soil chemical properties used in this experiment

	pH			Organic carbon content	KCl	Oxalate		WDCs
	H <sub>2</sub> O	KCl	ΔpH		extractable	extractable.		
				%	Al	Al	Fe	
						g kg <sup>-1</sup>		
Mean	5.38	4.11	-1.27	6.73	0.0819	16.4	15.7	0.24
Min	4.45	3.22	-1.75	1.28	0.0004	1.9	3.5	0.015
Max	6.05	4.86	-0.75	15.7	0.2750	35.8	38.7	0.659

## 2. 유기탄소함량에 따른 Al과 Fe함량 변화

oxalate용액 추출성 Al과 Fe은 주로 allophane, imogolite, Al/Fe-humus복합체 및 ferrihydrite 형태로 존재한다. 그 함량은 모든 토양이  $40 \text{ g kg}^{-1}$  이하였다. Fig. 1과 같이 토양 중 oxalate 침출성 Al과 Fe 함량은 유기탄소함량과 모두 고도의 정의 상관관계를 나타내었다( $R^2=0.830, 0.808$ ). 따라서 토양 내 단위 유기탄소함량의 증가에 따른 oxalate침출성 Al 함량의 변화는  $2.6 \text{ g kg}^{-1}$ 이었으며, Fe은  $2.03 \text{ g kg}^{-1}$ 으로서 Al의 함량이 0.6 정도 높았다. 이것은 화산회 퇴적물의 풍화과정에서 방출되는 Al과 Fe이 주로 유기물과 결합하여 Al/Fe-유기복합체를 형성하는데서 기인하는 것으로서(송, 1989), Al과 Fe은 토양 입자내 시멘트제로서 작용하여 입단을 형성하는데 기여하는 것으로 보고되었다(Goldberg 등, 1990; Shoji 등, 1993).

대부분의 활성 Al은 pH 5.0 이하의 강산성 조건에서는 안정한 유기복합체의 형태로 존재하게 되지만, pH가 높아질수록 안정성이 낮은 유기복합체의 Al 또는 유기복합체를 이루고 있지 않은 Al은 Si와 함께 공침되어 allophane 또는 imogolite로 생성되기 쉽다. 즉, oxalate 추출성 Al과 Fe은 토양내 유기물 함량과 pH에 따라 Al/Fe-유기복합체 또는 allophane, imogolite의 형태로 존재한다. 유기물함량이 높고 pH가 낮을수록 Al-유기복합체의 형태로 주로 존재하고, 유기물함량이 낮고 pH가 높을수록 allophane이 주가 된다(송, 1989; Shoji와 Fujiwara, 1984; Parfitt와 Saigusa, 1985; Mizota와 van Reeuwijk, 1989).

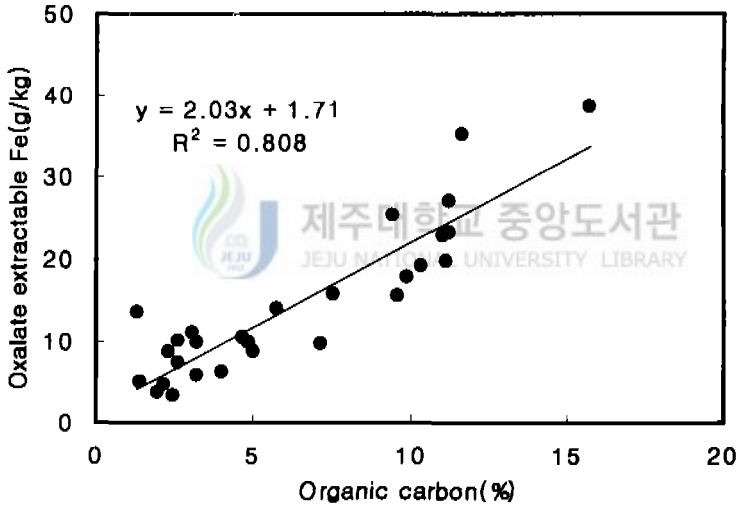
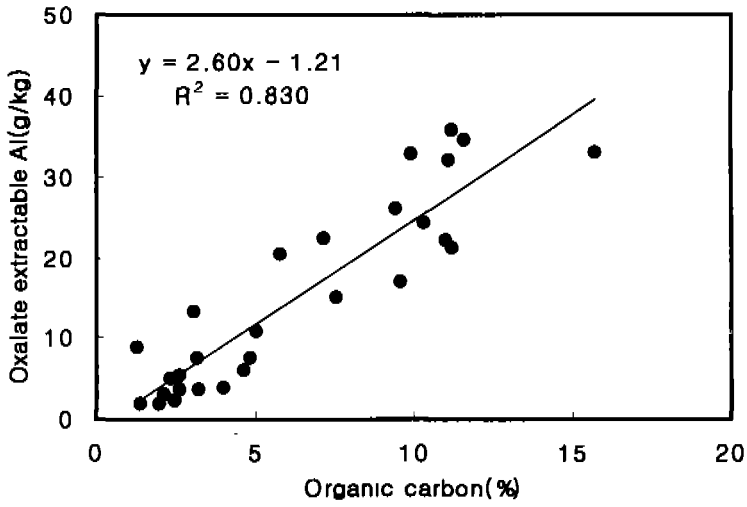


Fig. 1. Relationships between different organic carbon contents and oxalate extractable Al and Fe contents.

### 3. Al, Fe함량과 WDCs 생성과의 관계

oxalate용액 침출성 Al과 Fe함량은 모두 유기탄소함량과 비례관계를 나타내었으므로 WDCs 생성량과 비교하기 위해서  $Al+1/2Fe$ 의 형태로 변환해서 사용하였다. WDCs 생성량은 최고값 0.659로,  $Al+1/2Fe$  값은 Al의 최고값, Fe의 최고값을 각각 대입하여 얻어진 55.15로 나누어 상대적인 값에 의해 비교하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 WDCs는 유기탄소함량 5% 이하의 토양에서는 많이 생성되었으며, 5% 이상의 토양에서는 적게 생성되었다. 특히 WDCs 생성량과  $Al+1/2Fe$  값의 변화곡선은 서로 대칭적으로 증감하는 관계를 나타내었다 (Fig. 2). 따라서 토양중 oxalate 추출성 Al과 Fe함량은 WDCs 생성을 억제하는 것으로 생각되었다. 이는 Seta와 Karathanasis(1997a; 1997b)의 보고와 일치하였다.

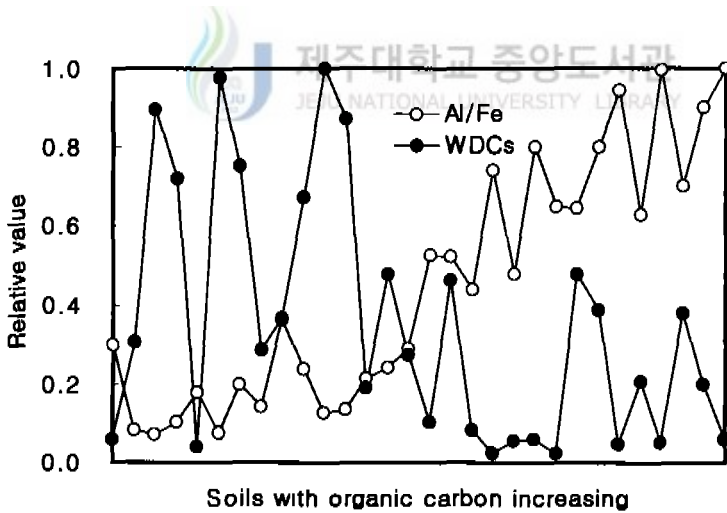


Fig. 2. Effects of oxalate extractable Al/Fe on the water-dispersible colloids in soils with organic carbon contents.

#### 4. 유기탄소함량과 WDCs 생성능과의 관계

토양 중 유기탄소함량은 WDCs의 생성량과 반비례하는 관계가 있었다(Fig. 3). 그 이유는 화산회토 유기물은 Al-, Fe-유기복합체를 형성하여 안정된 입단을 형성하고(Shoji 등, 1993), 유기물 분자 크기에 따라 작은 것은 점토입자에 붙어서 전하를 중화시키는 작용을 하지만, 점토보다 큰 것은 여러 개의 점토입자를 결합시키는 작용을 하는 것으로 보고되었다(Durgin과 Chaney, 1984). 따라서 유기탄소함량의 증가는 비정형 Al, Fe에 의한 입단화와 전하 중화작용에 의해 WDCs의 생성이 저해되는 것으로 생각된다.

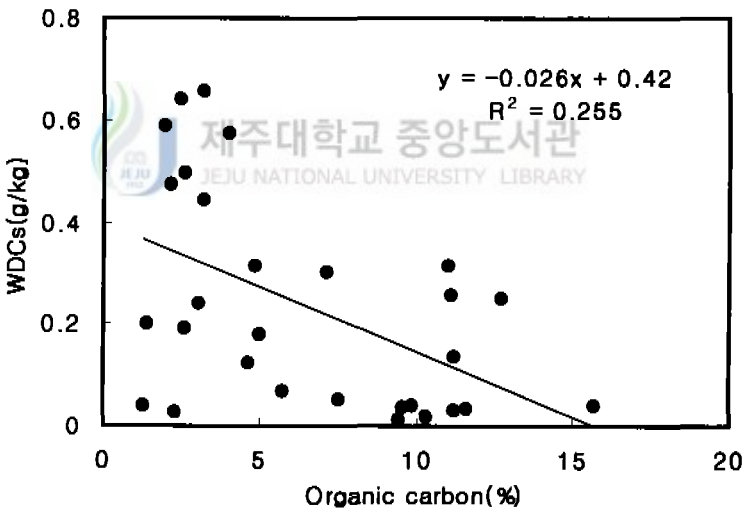


Fig. 3. Relationship between different organic carbon contents and water-dispersible colloids.

## 5. KCl 용액 침출성 Al 함량과 pH(H<sub>2</sub>O) 및 pH(KCl)과의 관계

공시토양 중 KCl 용액 침출성 Al의 함량은 0~300 mg kg<sup>-1</sup>의 범위를 나타냈다. Fig. 4는 KCl 추출성 Al 함량의 증가에 따른 토양 중 pH(H<sub>2</sub>O)와 pH(KCl) 각각과의 관계를 나타낸 것으로서 반비례하는 관계가 있었다. KCl 침출성 Al 함량이 증가됨에 따라 pH(H<sub>2</sub>O)는 6.0에서 4.5로 감소하였으며, pH(KCl)은 4.8~3.2로 감소하여 pH(H<sub>2</sub>O)와 pH(KCl)의 차는 1.3의 차이를 보였다. 이러한 반비례 경향과 차이는 Adjadeh와 Inoue(1999)가 보고한 것과 유사하였다. 이는 KCl 침출성 Al이 산으로서 작용하여(pK<sub>a</sub>=5.02) 수소이온을 내기 때문이며(Sadiq와 Lindsay, 1979), 따라서 Al 함량이 pH 값에 직접적으로 영향을 주는 것으로 생각된다. 또한 pH(KCl)은 KCl 용액으로 토양을 침출하기 때문에 토양 표면의 수소이온이 토양용액 중으로 더 많이 해리되어 pH(H<sub>2</sub>O)보다 낮게 나타난다.

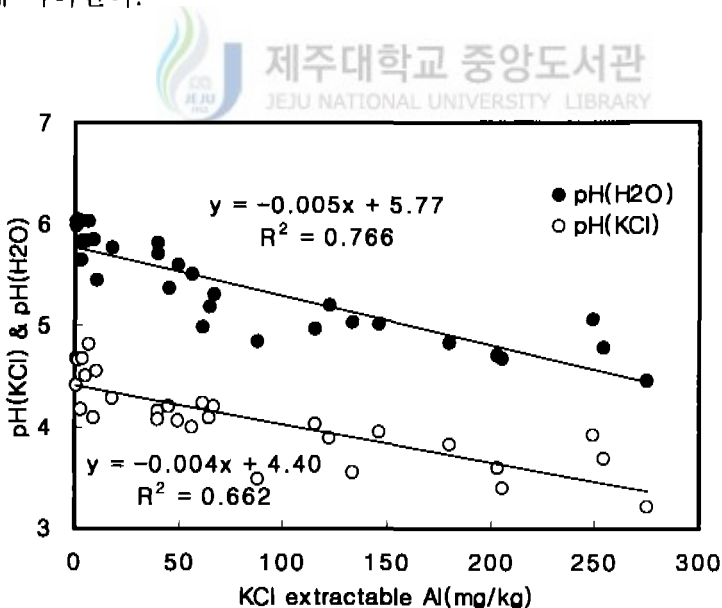


Fig. 4. Relationships between KCl extractable Al and pH(KCl) and pH(H<sub>2</sub>O) of the soils.

## 6. 유기탄소함량 증가에 따른 pH(KCl)과 pH(H<sub>2</sub>O)의 관계

토양의 pH(KCl) 값은 Fig. 5와 같이 유기탄소함량이 증가함에 따라 비례적으로 증가하였으나( $R^2=0.275$ ), pH(H<sub>2</sub>O)는 일정한 경향이 없었다( $R^2=0.016$ ). pH(KCl)은 치환산도의 척도로 사용되며, 보통 pH(H<sub>2</sub>O)보다 낮은 것으로 보고되었다(Nanzyo 등, 1993). 제주도 감귤원 토양의 유기물은 Al과 복합체 형태로 존재하기 때문에 토양 중 Al 함량이 많은 것으로 보고되었다(송, 1989). 유기물 함량이 많을수록 유기물과 복합체를 형성하고 있는 Al 양은 많아지지만, KCl 용액에 의해서 침출되어지는 Al 양은 적기 때문에 토양을 KCl 용액으로 침출했을 때 해리되는 수소이온은 적어진다. 따라서 유기복합체를 이루는 Al 함량이 많을수록 pH(KCl)은 높아지는 것으로 보인다(Sadiq와 Lindsay, 1979).

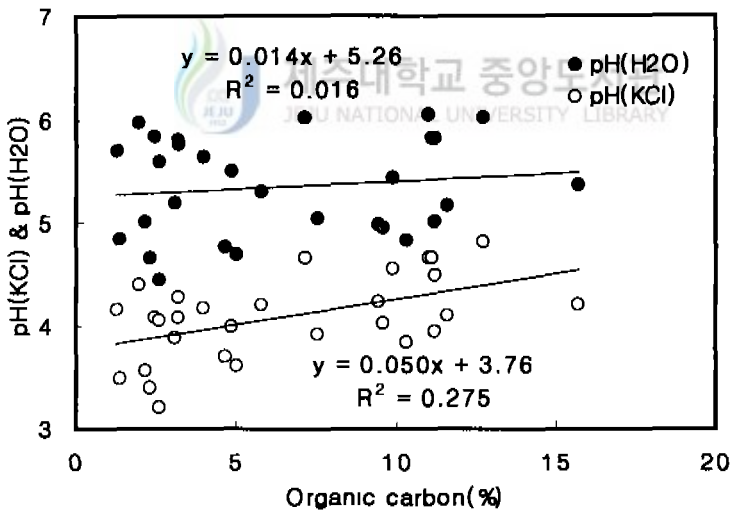


Fig. 5. Relationships between different organic carbon contents and pH(KCl) and pH(H<sub>2</sub>O).



## 7. 유기탄소함량에 따른 $\Delta\text{pH}$ 의 변화

$\text{pH}(\text{KCl})$ 과  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ 의 차인  $\Delta\text{pH}$ 는  $-0.6$ 에서  $-1.8$ 의 범위를 나타냈으며, 유기탄소함량이 증가함에 따라 비례적으로 감소하였다(Fig. 6).  $\Delta\text{pH}$ 는 KCl 용액 침출성 Al 함량의 척도를 나타내며(Uehara와 Gillman, 1981), 본 시험에 사용한 토양의 KCl 추출성 Al 함량은 유기탄소함량이 낮을수록 높아지는 경향을 보여 비화산회토일수록 높을 것으로 생각되었다. 이것은 송(1988)과 Shin(1978)이 제주도 토양에서 지대가 높아질수록  $\Delta\text{pH}$ 가 작아지고, 또한 이는 지대가 높아질수록 유기탄소함량이 높아지는데 기인하는 것으로 보고한 내용과 같은 경향이였다.  $\text{pH}(\text{NaF})$ 가 9.4 이하의 비화산회 토양의  $\Delta\text{pH}$  값은  $-1.5$  내외를 나타냈는데, 이는 저지대에 위치한 토양통  $\Delta\text{pH}$  값이  $-1.5$ 에 가까운 분포를 보였다는 보고(송, 1989)와 비슷하였다. 반면,  $\text{pH}(\text{NaF})$ 가 9.4 이상인 화산회토에서는 낮은  $\Delta\text{pH}$ 의 분포를 보였다. 따라서 유기탄소함량이 증가할수록 KCl 용액 침출성 Al 형태보다는 유기복합체 형태로 존재하는 것으로 해석되었다.

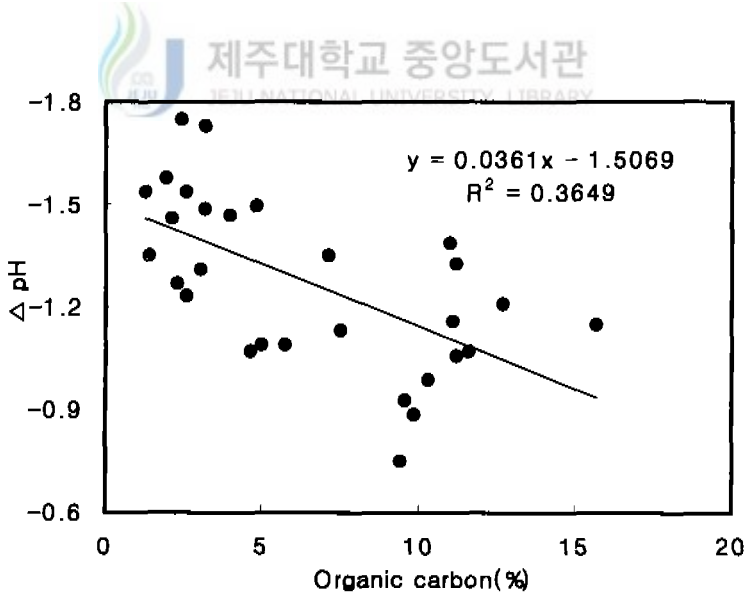


Fig. 6. Relationship between different organic carbon contents and  $\Delta\text{pH}$ , the difference between  $\text{pH}(\text{KCl})$  and  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ .

## 8. $\Delta\text{pH}$ 와 WDCs 생성과의 관계

$\Delta\text{pH}$ 와 WDCs의 관계는 고도의 상관성을 가진 직선의 형태로 나타났다 (Fig. 7).  $\Delta\text{pH}$ 는 -0.75에서 -1.8까지 증가할 때, 2,500 rpm으로 분리한 WDCs는 0에서  $0.8 \text{ g kg}^{-1}$ 까지 증가하였다. 특히  $\Delta\text{pH}$ 가 -0.75 이하일 때는 WDCs의 생성능이 없었다. WDCs는 치환성 Al 등에 의해서 생성된 음전하에 의해서 입자간 반발력이 유지되는 것으로 보인다. 이러한 반발력은  $\Delta\text{pH}$ 와 용액의 이온 세기에 의해서 지배를 받는다(van Olphen, 1977; Sposito, 1984). 따라서  $\Delta\text{pH}$ 가 WDCs와 고도의 상관관계를 보이기 때문에 제주도와 같이 습곡이 많이 분포된 토양에서  $\Delta\text{pH}$ 는 농약이 흡착된 WDCs에 의해 지하수를 오염시킬 가능성이 큰 토양을 분류하는데 가장 직접적인 지표로 사용할 수 있을 것으로 생각되었다.

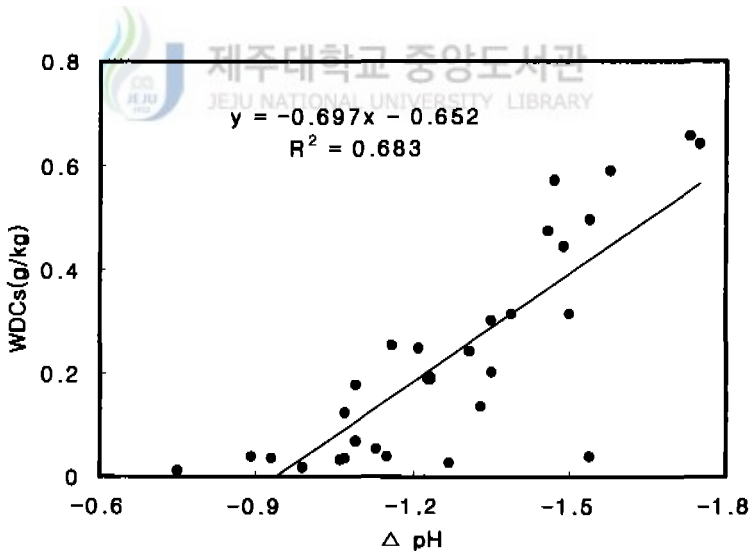


Fig. 7. Relationship between the difference between  $\text{pH}(\text{KCl})$  and  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\Delta\text{pH}$ , and water-dispersible colloids.

## 9. WDCs 생성에 미치는 요인에 대한 다중상관 분석

이상의 결과를 종합하면, 토양 중 WDCs의 생성을 억제하는 요인은 WDCs의 생성량과 반비례하는 관계를 나타내는 비정형 Al과 Fe함량, 유기물함량 및 pH(KCl) 이었다. 반면에 WDCs의 생성을 촉진하는 요인은 WDCs의 생성량과 비례하는 관계를 나타내는 pH(H<sub>2</sub>O) 및 ΔpH이다. 따라서 다음과 같은 다중상관식이 성립하였다.

$$\text{WDCs} = -0.908 + 0.132 \text{ pH(KCl)}^* - 0.56 \Delta\text{pH}^{***} + 0.01 \text{ OC} - 0.003\text{Al}_0 - 0.008 \text{ Fe}_0 \quad (n=30, r=0.919) \quad \text{-----} \quad (\text{식2})$$



## 요 약

본 연구는 흡착능이 강한 농약이 토양에 흡착된 상태로 토양 대공극 및 숨골을 통해 지하수를 오염시킬 수 있는 잠재성을 밝히기 위해 토양 중 농약의 이동매체로 작용할 수 있는 물 분산성 콜로이드(water-dispersible colloids, WDCs)의 생성량에 미치는 토양의 화학적 요인을 조사하였다. 토양은 실험 1에서 사용한 시료와 동일한 토양을 사용하여 토양의 pH(KCl), pH(H<sub>2</sub>O), ΔpH, oxalate 침출성 Al과 Fe이 토양 중 농약의 이동매체로 작용할 수 있는 물분산성 콜로이드의 생성에 미치는 영향을 조사하였다.

1. oxalate 침출 Al과 Fe 함량은 모든 토양이 40 g kg<sup>-1</sup> 이하였으며, 토양의 유기탄소함량과 직선적으로 비례하였다.

2. WDCs의 생성량은 유기탄소함량과 반비례하였으며, Al+1/2 Fe 값은 정 비례하는 관계가 있었다.

3. KCl 용액 침출성 Al 함량은 pH(H<sub>2</sub>O)와 pH(KCl)과 부의 관계가 있었고, 토양의 pH(KCl) 값은 유기탄소함량이 증가함에 따라 비례적으로 증가하였으나, pH(H<sub>2</sub>O)는 일정한 경향이 없었다. pH(H<sub>2</sub>O)와 pH(KCl)과의 차이인 ΔpH는 유기탄소함량이 증가함에 따라 비례적으로 감소하였다.

4. WDCs의 생성량은 ΔpH와 고도의 정의 상관성을 가진 직선의 형태로 나타났다. ΔpH가 -0.75에서 -1.8까지 증가할 때까지는 WDCs 생성량은 0에서 0.8 g kg<sup>-1</sup>까지 증가하였으며, ΔpH가 -0.75 이하일 때는 WDCs의 생성량은 거의 없었다.

## 참고문헌

- 송관철. 1998. 제주도 화산회 토양의 특성과 분류.
- Adjadeh, T.A., and K. Inoue. 1999. Morphological, and chemical properties of andisols of the Kitakami mountain range, Japan. *Soil Sci. Plant Nutr.* 45:15-36.
- Ballard, T.M. 1971. Role of humic carrier substances in DDT movement through forest soil. *Soil Sci. Am. J.* 35:145-147
- Dunnivant, F.M., P.M. Jardine, D.L. Taylor and J.F. McCarthy. 1992. Transport of naturally occurring dissolved organic carbon in laboratory columns containing aquifer material. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56:437-444
- Durgin, P.B., and J.G. Chaney. 1984. Dispersion of kaolinite by dissolved organic matter from Douglas-fir roots. *Can. J. Soil Sci.* 64:445-455.
- Enfield, C.G., G. Bengtsson, and R. Lindqvist. 1989. Influence of macromolecules on chemical transport. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 1278-1286.
- Gillman, G.P., and G. Uehara. 1980. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals; II. Experimental. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44:252-255
- Goldberg, S., B.S. Kapoor, and J.D. Rhoades. 1990. Effect of aluminum and Iron oxides and organic matter on flocculation and dispersion of arid zone soils. *Soil Sci.* 50:588-593.
- 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. *Wat. Sci. Tech.* 22:15-22.
- McCarthy, J.F. and J.F. Zachara. 1989. Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 27:667-676
- Mizota, C. and L.P. van Reeuwijk. 1989. clay mineralogy and chemistry of soils formed in volcanic material in diverse climatic regions. *Soil Monograph 2*. ISRIC. Wageningen, Netherlands.
- Nanzyo, M., R. Dahlgren and S. Shoji. 1993. Chemical characteristics of volcanic ash soils. *In volcanic ash soils, genesis, properties and utilization.*
- Parfitt, R.I. and M. Saigusa. 1985. Allophane and humus aluminium in Spodosols and Andepts formed from the same volcanic ash beds in New Zealand. *Soil Sci.* 139:149-155.
- Sadiq, M., and W.L. Lindsay. 1979. Selection of standard free energies of formation for use in soil chemistry. Colorado State University Experiment Station Technical Bulletin, pp. 91-92.
- Seta, A.K., and A.D. Karathanasis. 1997a. Atrazine adsorption by soil colloids and co-transport through subsurface environments. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61:612-617
- Seta, A.K., and A.D. Karathanasis. 1997b. Stability and transportability of water-dispersible soil colloids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61:612-617
- Shin, J.S. 1978. Composition and genesis of volcanic ash soils derived from basaltic material in Jeju Island(Korea). Ph. D. Thesis. State Univ. of Ghent, Belgium.
- Shoji, S., and Y. Fugiwara. 1984. Active aluminium and iron in the humus

- horizons of andisols from northeastern Japan: Their forms, properties, and significance in clay weathering. *Soil Sci.* 137:216-226
- Shoji, S., M, Nanzyo, and R. Dahlgren. 1993. Volcanic ash soils. Genesis, Properties and utilization. Elsevier science publishers B. V. p 90.
- Sposito, G. 1989. Soil colloid phenomena, *In* the chemistry of soils, New York · Oxford, Oxford University Press.
- Sposito. G. 1984. The surface chemistry of soils. Oxford Univ. Press, New York.
- Thomas, G.W. and R.E. Phillips. 1979. Consequence of water movement in macropores. *J. Environ. Qual.* 8:149-152
- Uehara, G. and G. Giliman. 1981. The mineralogy, chemistry, and physics of tropical soils with variable charge clays. Westview Tropical Agriculture Series, No. 4, 170 pp
- van Olphen, H. 1977. Introduction to clay colloid chemistry. 2nd ed. John Wiley & Sons, New York.
- Vinten, J.A., B. Yaron and P.H. Nye. 1983. Vertical transport of pesticides into soil when adsorbed on suspended particles. *Agric Food Chem.* 31. 662-664

# 실험 III. GUS, RF 및 AF를 이용한 농약의 용탈잠재성 비교

## 서 론

제주도 토양은 유기물함량이 다양하므로, 투수속도에 영향을 미치는 공극률 또한 다양한 분포를 보이고 있다. 유기물함량이 높은 토양은 농약 흡착능이 클 뿐만 아니라 투수속도도 크다. 반면에 유기물함량이 낮은 토양은 농약 흡착능이 낮고 투수속도도 낮다.

제주도에 있어서 지하수 함양율은  $0.82 \text{ m yr}^{-1}$ 로 높다(수자원종합개발계획, 1993). 병충해 방제와 제초를 위해서 연간  $100 \text{ kg ha}^{-1}$ 의 농약이 사용되고 있으며, 살포된 농약은 높은 지하수 함양율과 함께 빠르게 하향 이동되어 지하수를 오염시킬 가능성이 있다. 또한 이들 농약 중에는 외국의 지하수에 검출 사례가 있는 metribuzin, metolachlor, alachlor, linuron, chlorothalonil 등의 농약도 다량으로 사용되고 있다(제주도 환경백서, 1996).

농약에 의한 지하수 오염 잠재성은 GUS, RF 및 AF를 이용하여 평가되고 있다. GUS는 지하수에서 검출된 농약의 특성을 분석하여 경험적으로 만든 지하수중 농약 검출지수(Groundwater Ubiquity Score)로서 유기탄소흡착상수 값과 토양 중 농약의 반감기를 이용하여 평가된다(Gustafson, 1989). RF는 농약이 토양층에서 흡착되는 양만큼 물의 이동속도에 비해 지연되는 정도를 나타내는 지연계수(Retardation Factor)로서 토양의 농약 흡착성과 투수성 요인(Davidson과 Chang, 1972; Jury 등, 1983)을 고려하여 평가된다(Helling과 Dragun, 1980). AF는 토양 표면에 살포된 농약이 토층 내에서 일정깊이까지



이동하는 동안 흡착 또는 분해되지 않고 남아 있는 분율로서 출현지수 또는 용탈지수(Attenuation Factor)로 사용되며, 지연계수, 토양공극을 통과하는 물의 유속 및 토양중 농약의 반감기 요인을 고려하여 평가된다(Rao 등, 1985).

RF와 AF에 의한 평가방법은 하와이에서 농약에 의한 지하수 오염 잠재성을 평가하는데 많이 이용되었으며(Kahn과 Liang, 1989; Kleveno 등, 1992; Loague, 1991; 1994; Loague 등, 1989; 1990), 스페인 카나리제도의 Tenerife 섬의 지하수 오염 잠재성을 평가하는데도 사용되었다(Diaz-Diaz, 1998).

따라서 본 연구는 GUS, RF, 및 AF를 이용한 잠재성 평가가 제주도 지하수 오염 현황을 감시하기 위한 screening model로서 사용가능한지를 검토하는 것이며, 지하수 오염 잠재성이 큰 농약을 분류하는 기준과 오염 취약성이 큰 토양을 분류하고자 시도되었다.



# 재료 및 방법

## 1. 토양의 물리적 특성 분석

공시토양의 입자밀도는 core법과 용적밀도는 pycnometer법(method of soil analysis, 1986)으로 측정하였으며, 공극률은 입자밀도와 용적밀도를 이용하여 계산하였다(식1). 포장용수량  $\theta_{FC}$ 는 제주도 토양의 수분특성곡선을 이용하여 환산하였다.

$$\eta = 1 - \rho_b / \rho_p \text{ .....(식1)}$$

여기서  $\eta$ 는 토양의 공극율,  $\rho_b$ 는 용적밀도,  $\rho_p$ 는 입자밀도를 각각 나타낸다.



## 2. 용탈잠재성 평가

### 1) Groundwater Ubiquity Score

GUS는 지하수에서 검출된 농약의 특성을 분석하여 경험적으로 만든 지하수중 농약 검출지수(Groundwater Ubiquity Score)로서, GUS 값은 Gustafson (1989)이 제안한 방법으로 식2와 같이 계산하였다.

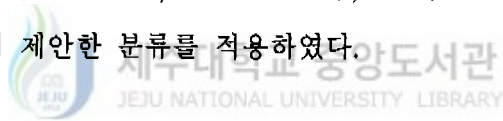
$$GUS = \log T_{1/2} \times (4 - \log K_{oc}) \text{ .....(식2)}$$

여기서  $K_{oc}$ 는 실험1에서 구한 값을 이용하였으며,  $T_{1/2}$ 는 토양 중 농약의 반감기로서 휘발성을 고려하기 위해서 가능한 한 포장조건에서 측정된 문헌자료

를 이용하였다. 또한 제주도 감귤원 토양의 85% 이상이 pH 5.5 이하의 산성토양에 속하는 것(제주도농촌진흥원, 1998)을 고려하여 농약별로 조건이 유사한 토양에서 측정된 값을 인용하였다. metribuzin 32일과 alachlor 24일(Weed 등, 1995), metolachlor 44일(Gustafson, 1989), linuron 60일, diuron 90일 및 chlorothalonil 30일(Vogue 등, 1994), diniconazole 97일(이 등, 1996), 및 chloropyrifos 63일(Jury 등, 1987)을 각각 적용하였다.

### 2) Retardation Factor

RF는 물의 이동속도에 비해 토양층 내에서 농약의 흡착으로 인해 이동이 지연되는 정도를 나타내는 값(Retardation Factor)으로서 토양의 농약 흡착성과 투수성 요인을 고려하여 평가된다(Helling과 Dragun, 1980). 토양 흡착계수인  $K_f$  값은 실험 1에서 구한 값을 이용하였으며, 용적밀도( $\rho_b$ ) 및 공극율( $\eta$ )을 이용하여 계산하였다(Brusseau, 1995; Rao 등, 1984). RF 값의 척도는 Helling과 Dragun(1980)이 제안한 분류를 적용하였다.



$$RF = 1 + K_f \frac{\rho_b}{\eta} \dots\dots\dots (식3)$$

### 3) Attenuation Factor

농약은 토양층을 이동하는 동안 흡착되고 분해된다. AF는 토양표면에 살포된 농약 중 이동하는 동안 흡착 또는 분해되지 않고 일정 깊이에서 출현하는 비율을 나타낸다. AF는 RF와 농약의 토양중 반감기( $T_{1/2}$ ), 토심(d), 지하수 충전속도(q) 및 포장용수량( $\theta_{FC}$ )을 고려하여 식3과 같이 계산된다(Rao 등, 1984; Kahn과 Liang, 1989; Mulla 등, 1996; Loague 등, 1996; Diaz-Diaz 등, 1998). 따라서 AF는 토양공극을 통과하는 물의 속도( $v=q/\theta_{FC}$ )가 클수록, 농약의 토양중 분해속도가 작을수록 지하수로 용탈 유입되는 비율은 커지며, 반면 토양에

흡착되는 성질이 강할수록 AF는 적어진다. 그러므로 AF는 농약의 지하수오염 잠재성에 대한 상대적인 척도를 나타내며, 그 기준은 Khan과 Liang(1989)이 제안한 척도를 사용하였다. 지하수 충전속도는 연간 평균 강수량 1,872 mm, 연간 평균 강우일수 122일 및 지하수 충전량 44%(제주도수자원종합개발계획, 1993)를 적용하여 계산하였다.

$$AF = \exp [-0.693 \times RF \times d \times \theta_{FC} / (T_{1/2} \times q)] \text{ -----(식4)}$$



# 결과 및 고찰

## 1. 토양의 물리적 특성

Table 1은 토양통별 유기탄소함량 분율이 증가하는 순으로 용적밀도, 입자 밀도, 공극율 및 포장용수량을 나타내었다. 그 중 공시토양의 용적밀도와 공극율의 관계는 Fig. 1과 같다. 용적밀도는 0.4에서  $1.4 \text{ g cm}^{-3}$ 의 분포를 보여 토양 간 차이가 컸으며, 토양의 유기탄소함량이 증가함에 따라 지수함수적으로 감소하였다. 따라서 유기탄소함량이 많은 감귤원 토양의 용적밀도는 일반 토양에 비해 매우 낮았다.

공극율은 용적밀도와 반비례의 관계를 나타내어 유기물함량이 많고 용적밀도가 높은 토양일수록 토양 내에 물의 이동통로가 되는 공극이 많은 것으로 나타났다. 또한 포장용수량은 유기탄소함량과 공극율을 이용하여 제주도 토양의 토양수분곡선으로부터 환산한 값으로서 0.38에서 0.45의 분포를 나타내었다.

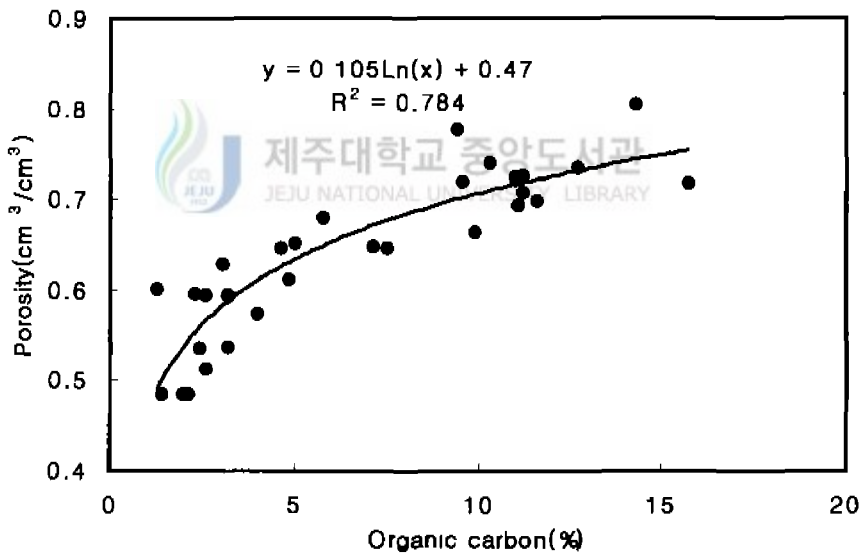
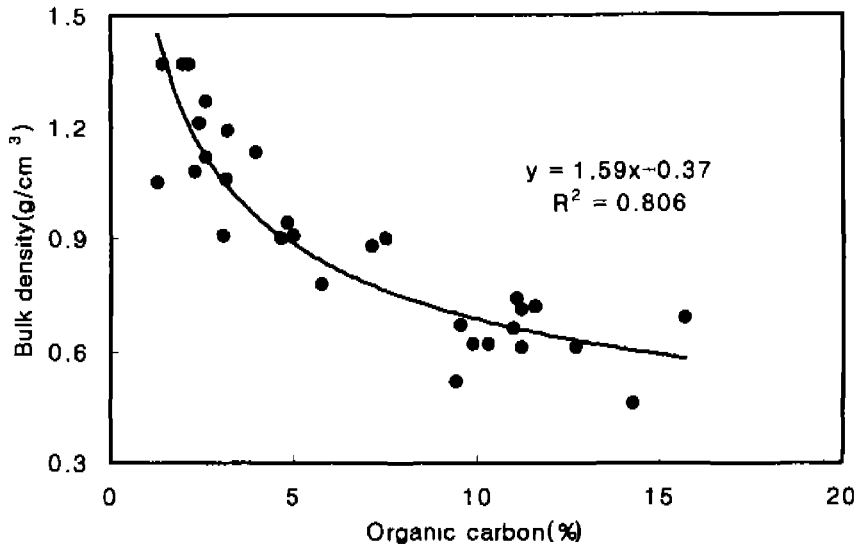


Fig. 1. Changes in bulk density and porosity with different organic carbon contents.

Table 1. Soil physical properties at the series level for the Cheju soils

Soil Series	*f <sub>oc</sub>	** ρ <sub>b</sub>	*** ρ <sub>p</sub>	porosity	**** θ <sub>FC</sub>
		g cm <sup>-3</sup>		m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>	
Ora	0.0128	1.05	2.63	0.601	0.40
Aewol	0.0139	1.37	2.66	0.485	0.39
Haweon	0.0197	1.37	2.66	0.485	0.39
Mureung	0.0214	1.37	2.66	0.485	0.38
Mureung	0.0231	1.08	2.67	0.596	0.41
Ido	0.0244	1.21	2.61	0.536	0.39
Ora	0.0260	1.12	2.62	0.595	0.42
Donghong	0.0261	1.27	2.61	0.513	0.41
Ara	0.0306	0.91	2.45	0.629	0.40
Donggui	0.0317	1.06	2.62	0.595	0.43
Donggui	0.0318	1.19	2.57	0.537	0.40
Donghong	0.0398	1.13	2.65	0.574	0.41
Jeju	0.0464	0.90	2.55	0.647	0.41
Jungeom	0.0482	0.94	2.42	0.612	0.45
Udo	0.0500	0.91	2.61	0.652	0.45
Jungmun	0.0576	0.78	2.43	0.679	0.43
Sara	0.0712	0.88	2.51	0.648	0.44
Ora	0.0752	0.62	2.54	0.646	0.44
Jeju	0.0943	0.52	2.33	0.777	0.43
Jeju	0.0957	0.67	2.38	0.719	0.44
Ora	0.0990	0.62	2.44	0.664	0.43
Ora	0.1030	0.90	2.54	0.741	0.43
Pyungdae	0.1100	0.66	2.40	0.725	0.43
Wuimi	0.1110	0.74	2.41	0.693	0.43
Gimryeong	0.1120	0.71	2.42	0.707	0.43
Hangyeong	0.1120	0.61	2.22	0.727	0.42
Noksan	0.1160	0.72	2.39	0.699	0.43
Songdang	0.1270	0.61	2.38	0.735	0.44
Gimryeong	0.1430	0.46	2.35	0.804	0.41
Songdang	0.1570	0.69	2.44	0.717	0.39

\*fraction of soil organic carbon

\*\*volumetric water content at field capacity

\*\*\* soil bulk density

\*\*\*\* soil particle density

## 2. 용탈잠재성

### 1) Metribuzin

GUS는 농약이 지하수중에서 검출될 가능성 지수이며, GUS 값이 2.8 보다 클 때, 검출잠재성이 큰 것으로 분류한다. metribuzin의 GUS 값은 3.5~4.5로서 검출 가능성이 큰 것(leacher)으로 분류되었으며, 토양 사이에 차이는 없었다 (Fig. 2). 보고된 자료를 종합한 결과 metribuzin의 GUS 값은 2.2~8.9의 값을 갖는 것으로 보고되어(Vighi 등, 1995), 본 연구에서 평가된 값보다 범위가 넓은 것으로 나타났다. RF는 물의 이동속도에 비해 흡착으로 인한 지연정도를 나타내는 값으로서 metribuzin의 RF 값은 1.6~5.1의 분포를 나타내었으며, 유기탄소함량이 낮은 토양에서는 이동성이 크고(mobile), 유기탄소함량이 높은 토양에서는 이동성이 낮은 것(moderately immobile)으로 분류되었다. AF는 토양층 일정 깊이까지의 용탈지수로서 metribuzin의 AF 값은 0.01~0.35의 분포를 보였다. 유기탄소함량이 극히 낮은 토양에서는 용탈지수가 매우 컸으며 (very likely), 유기탄소함량이 높은 토양에서도 용탈지수가 높은 것(moderately likely)으로 분류되어, 모든 토양에서 지하수 오염 위험성이 비교적 큰 농약으로 분류되었다.

농약의 흡착특성과 반감기만을 이용한 GUS에 의한 평가는 지하수 오염 위험성이 큰 농약으로 분류되었고, 토양의 물리적 성질과 투수성을 고려한 RF 및 AF에 의해 평가했을 때는 유기탄소함량이 많은 토양에 비해 적은 토양에서 오염 위험성이 더 큰 것으로 나타났다. Vighi 등(1995)은 조사 대상 지하수 중 약 3%의 검출빈도로, Cohen 등(1986)은 0.09~4.35  $\mu\text{g L}^{-1}$ 의 농도로 지하수에서 검출되었다고 보고하였으며, Southwick 등(1995)과 Muir와 Baker(1976) 등도 살포된 metribuzin중에 0.013~1.7%가 용탈되었다고 보고하였다. 따라서 제주도 토양에서 metribuzin은 지하수를 오염시킬 가능성이 매우 클 것으로 예상된다.



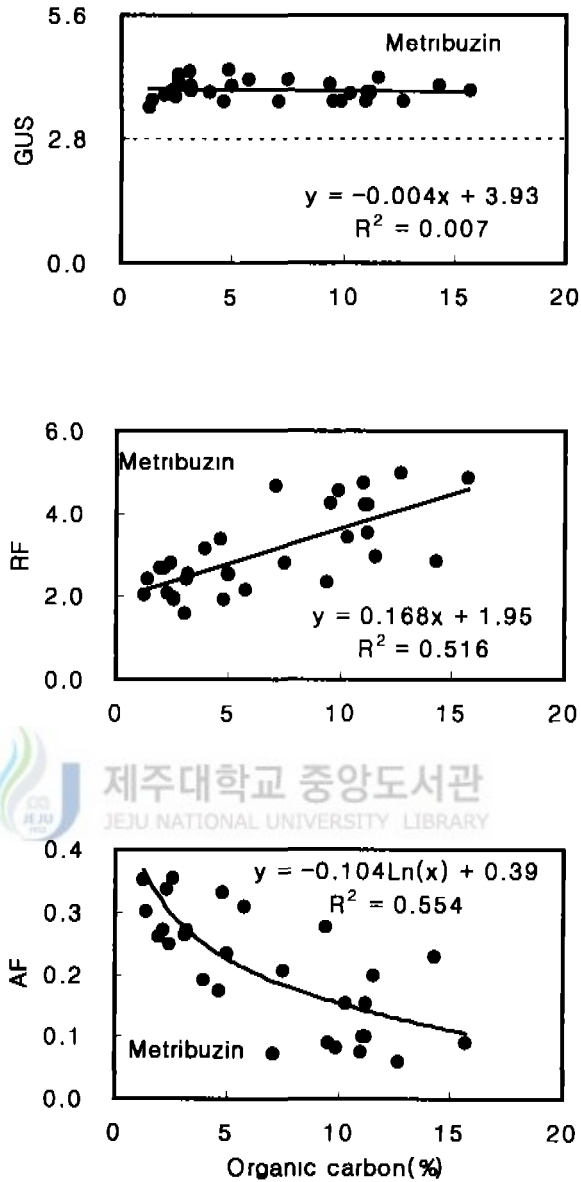


Fig. 2. Comparison of GUS, RF and AF values for metribuzin with different organic carbon contents.

## 2) Metolachlor

metolachlor의 GUS 값은 3.0~5.5로서 지하수에서 검출가능성이 큰 농약으로 분류되었으며, 기존 보고자료 2.2~3.4(Gustafson, 1989)보다 약간 높게 나타났다. 특히 Fig. 3에서 나타난 바와 같이 유기탄소함량 5% 이하의 토양에서는 GUS 3.0~5.5로 토양간 차이가 컸다. 물의 이동속도에 비해 토양의 흡착성으로 인한 지연정도를 나타내는 RF 값은 1.6~9.8로서 다양한 분포를 보였으며, 대부분의 토양에서 물의 이동속도에 비해 4배 이상 느리게 이동하는 것으로 보아 이동성이 낮은 것으로 분류되었다. 또한, 화산회토와 비화산회토 사이에 뚜렷한 구분은 나타나지 않았다. 농약이 토양 중 이동하는 동안 흡착되거나 분해되지 않고 일정 깊이에서 출현하는 정도를 나타내는 AF 값은 0.001~0.55로서 유기탄소함량이 5% 이하의 토양에서는 용탈 가능성이 매우 높은 것(very likely)에서 낮은 것(unlikely)까지 분포하는 것으로 나타났으며, 비화산회토에서는 토양 사이에 차이가 컸다. 유기탄소함량 5%이상의 토양에서는 용탈 가능성이 보통(moderately likely)인 것에서 낮은 것(unlikely)까지 분류되어, 유기탄소함량이 낮은 토양이 높은 토양에 비해 지하수 오염 잠재성이 높은 토양이 많은 것으로 평가되었다.

농약의 흡착특성과 반감기만을 이용한 GUS에 의한 평가는 지하수 오염 위험성이 큰 농약으로 분류되었지만 RF 및 AF에 의한 평가는 토양간 다양한 분포를 나타내었다. Vighi 등(1995)은 보고된 자료를 종합한 결과 조사된 지하수 중 약 6%에서, Cohen 등(1986)은 0.1~0.5  $\mu\text{g L}^{-1}$ 의 농도로 metolachlor가 검출된 것으로 보고하였다. Southwick 등(1995)과 Gaynor 등(1995)은 토양 살포량 중 0.07~2.23%가 용탈되었다고 보고하였다. 따라서 제주도에서도 연간 약 3,500 kg(성분량)의 metolachlor가 사용되고 있어서(제주도환경백서, 1996), 비화산회토와 같은 토양에서는 지하수 오염의 우려가 있는 것으로 판단된다.

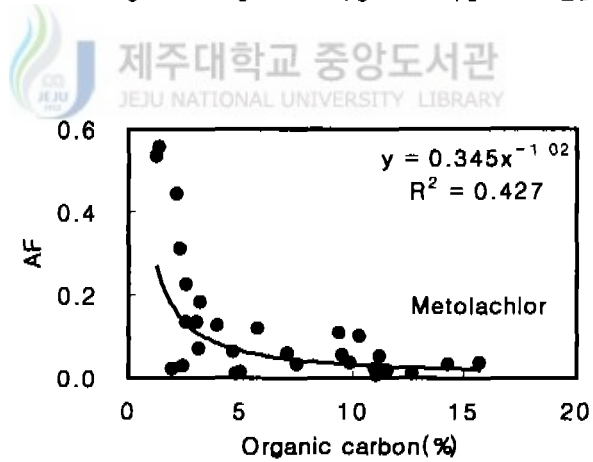
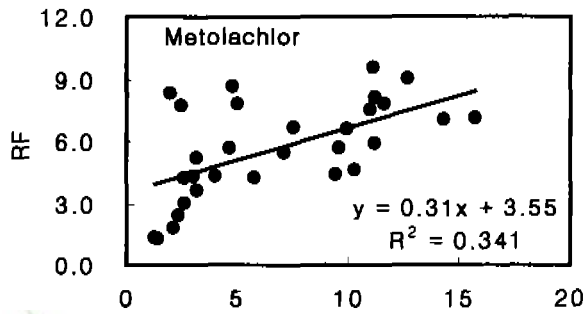
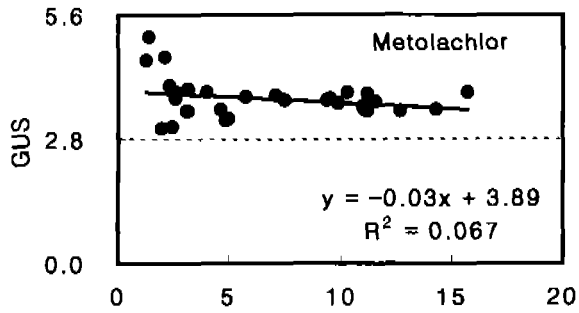


Fig. 3. Comparison of GUS, RF and AF values for metolachlor with different organic carbon contents.

### 3) Alachlor

alachlor의 GUS 값은 2.6~3.5로서 유기탄소함량 5% 이하의 일부 토양을 제외하고는 지하수중 검출가능성이 높은 농약으로 분류되었으며, 유기탄소함량이 높은 토양에서 비교적 검출가능성이 높은 것으로 분류되었다. 외국의 경우는 토양에 따라 GUS 1.1~3.3의 값을 나타내어 지하수에서 검출가능성이 없는 것(non-leacher)에서 가능성이 있는 것(leacher)까지 분포하는 것으로 보고되어 (Vighi 등, 1995), 본 연구에서 평가된 값보다 약간 낮은 분포를 보였다. RF 값은 1개의 토양통(오라)을 제외한 모든 토양에서 3.0~10.0으로 이동성이 낮은 것으로 분류되었으며, 토양중 유기탄소함량이 증가에 따른 경향은 없었다. AF 값은 0.0001~0.18로서 토양간 차이가 있었으며, 오라, 동귀, 및 평대통에서는 상대적으로 특이한 값을 나타냈다(Fig. 4).

alachlor의 경우 평가방법에 따라 지하수 오염잠재성이 다르게 나타났다. GUS는 화산회토에서 지하수 오염 위험성이 있는 농약으로 평가되었지만, 비화산회토의 일부 토양에서는 transitional로 분류되어, 지하수 오염 잠재성은 낮은 것으로 나타났다. RF는 거의 모든 토양에서 이동성이 낮은 것으로 나타났다. AF에서는 유기탄소함량 5% 이하의 비화산회토에서는 점차 감소하는 경향을 나타낸 반면 화산회토에서는 토양통별 용탈 잠재성의 차이가 컸다.

Cohen 등(1986)은  $0.1\sim 10\ \mu\text{g L}^{-1}$ 의 농도로 alachlor가 검출된 것으로 보고하였으며, Kledivko 등(1991)도 살포된 양 중 연간 0~0.01%가 용탈되는 것으로 보고하여 metolachlor보다는 용탈잠재성이 낮지만 상기의 평가결과와 유사한 결과를 나타내었다. 따라서 metolachlor보다는 alachlor를 사용하는 것이 용탈잠재성을 낮출 수 있을 것으로 보이나, 현재 제주도에서는 alachlor가 metolachlor보다 약 10배 많은 연간 30,000 kg(성분량)이 사용되고 있어(제주도 환경백서, 1996), 농약오염에 취약한 지하수 관정에서는 검출가능성이 있는 것으로 판단된다.

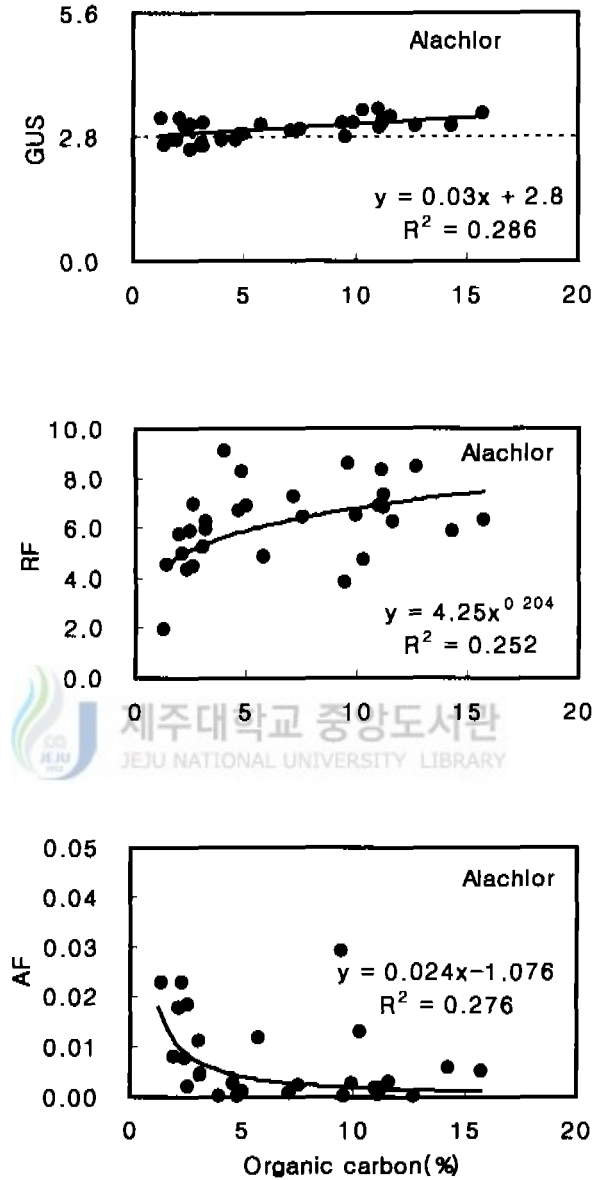


Fig. 4. Comparison of GUS, RF and AF values for alachlor with different organic carbon contents.

#### 4) Linuron

linuron의 GUS 값은 2.2~4.2의 분포를 보여 비화산회토에서는 2.8이상으로 지하수에서 검출가능성이 높은 농약으로 분류된 반면, 화산회토에서는 유기탄소함량이 증가할수록 비례적으로 감소하여 지하수 검출가능성이 있는 것과 transitional(토양에 따라 다름)이 혼재되어 있는 것으로 분류되었다. RF 값은 2~45의 범위로 토양별로 차이가 컸으며, 토양의 유기탄소함량이 증가함에 따라 비례적으로 증가하였다. 따라서 유기탄소함량이 극히 낮은 일부 토양은 이동성이 있는 것으로 분류되어, Burnside 등(1969), Dubey와 Freemman(1965), Harris(1967), Shahied와 Andrews(1966), Upchurch 등(1969) 및 Miller 등(1978)이 이동성이 있다고 분류한 것과 일치하였는데, 이는 유기탄소함량이 낮은 비화산회토의 성질을 나타내는 토양에 대한 결과로 해석되었다. 그러나 대부분의 토양은 RF 값이 3.0 이상으로 이동성이 낮거나, 매우 낮은 것으로 나타났다. 그리고 토양 내 투수되는 물과 함께 이동하는 중 분해되거나, 흡착되지 않고 토양층의 일정 깊이까지 농약이 용탈될 지수 AF 값은 유기탄소함량 5% 이하의 비화산회토에서는 0.0001~0.45로서 토양층 사이에 차이가 크지만, 화산회토에서는 용탈 가능성이 0에 가까운 분포를 나타내었다(Fig. 5).

비화산회토에서는 평가방법에 따라 약간씩 차이는 있지만 3개의 평가지수 모두에서 제초제 linuron의 지하수 오염 위험성은 큰 것으로 나타났다. 그러나 화산회토에서는 RF와 AF에 의해 지하수 오염 위험성이 없는 것으로 평가된 반면, GUS에 의해서는 토양에 따라 지하수에서 검출 가능성이 있는 것과 가능성이 낮은 것이 혼재되어 있는 transitional로 평가되었다.

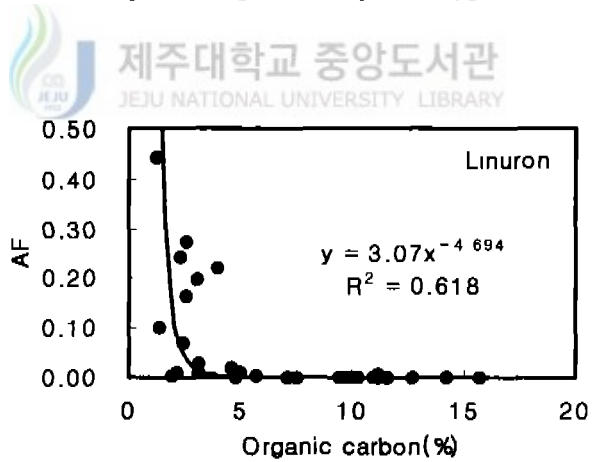
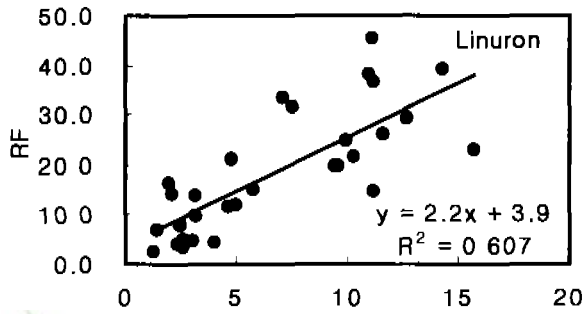
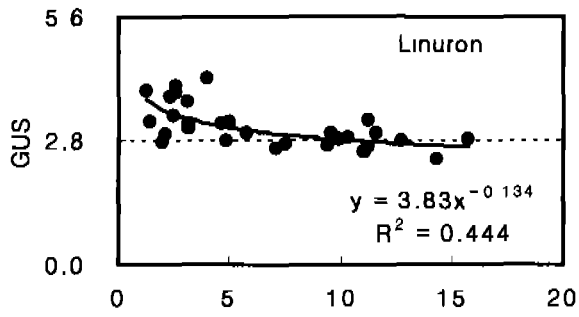


Fig. 5. Comparison of GUS, RF and AF values for linuron with different organic carbon contents.

## 5) Diuron

diuron의 GUS 값은 1.8~3.1로 비화산회토 내 몇 개의 토양에서만 지하수에서 검출가능성이 있는 농약으로 분류되고, 그 외의 토양은 transitional로 분류되었다. 이는 Gustafson(1989)이 보고한 3.21 보다 대부분 낮았다. RF값은 유기탄소함량이 낮고 공극율은 큰 오라통을 제외한 모든 토양통은 이동성이 매우 낮은 것(very immobile)으로 분류되었고, 유기탄소함량이 증가함에 따라 RF 값은 증가하는 경향이 뚜렷하였다. 토양층 내 일정 깊이까지의 용탈지수 AF 값은 유기탄소함량 3% 이하의 낮은 비화산회토에서만 토양통에 따라 0.0001~0.05의 값을 나타내어 용탈 가능성은 보통인 것에서 극히 낮은 것까지 분포하였다. 반면 3% 이상의 토양통에서의 AF는 0에 가까운 분포를 보여 용탈 가능성은 없는 것으로 분류되었다(Fig. 6).

diuron의 RF 값은 전체 토양통에서 이동성이 없는 것으로 평가되어, Ivey와 Andrews(1965), Upchurch 등(1969) 및 Miller 등(1978)이 이동성이 있는 것으로 분류한 것과는 차이를 보였으며, 특히 Miller 등(1978)이 diuron이 linuron보다 이동성이 큰 것으로 보고한 것과는 반대의 결과를 나타내었다. AF 값도 유기탄소함량 3% 이상의 토양에서는 일정깊이까지의 용탈가능성이 없는 것으로 평가되었지만 GUS에서는 대부분의 토양통이 transitional로 평가되어 다른 경향을 보였다. 따라서 diuron의 토양 내 이동성은 낮지만 분해속도가 느리기 때문에 토양 내 유기탄소함량이 3% 이하로 낮은 토양에서는 diuron에 의한 지하수 오염위험성이 있는 것으로 평가된다.



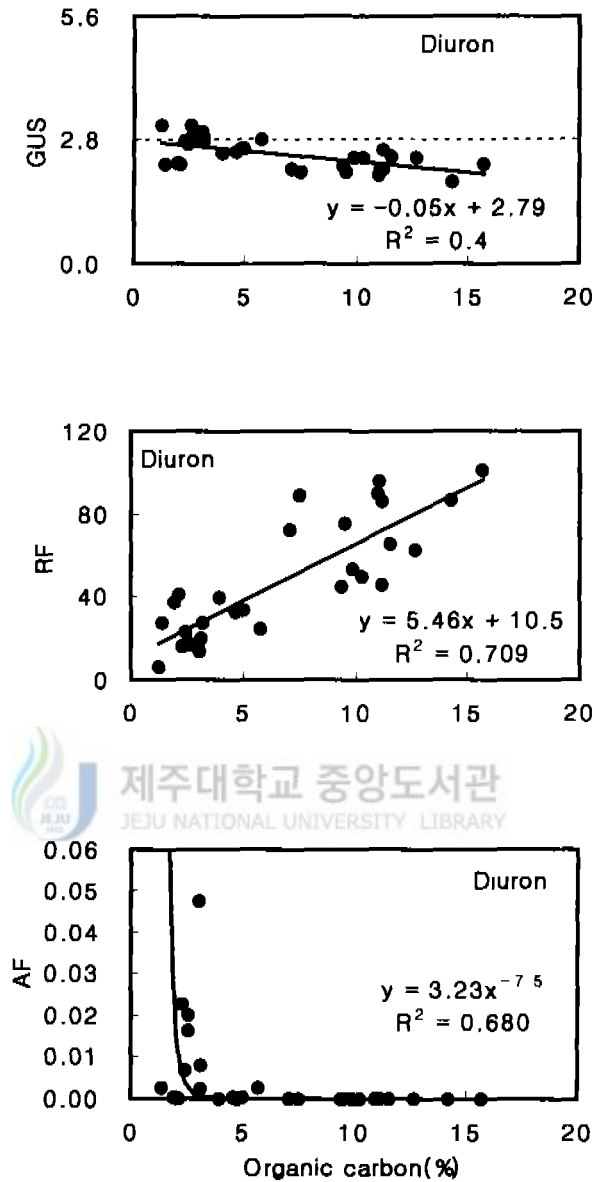


Fig. 6. Comparison of GUS, RF and AF values for diuron with different organic carbon contents.

## 6) Diniconazole

살균제 diniconazole이 지하수에서 검출될 가능성을 나타내는 GUS 값은 1.7~2.9로 1개 토양통을 제외한 모든 토양통에서 transitional로 분류되었으며, 유기탄소함량이 높을수록 GUS 값이 높아졌다. 물의 이동속도와 비교한 농약의 RF 값은 전 토양에서 10 이상으로서 이동성이 매우 낮은 것(very immobile)으로 분류되었으며, 유기탄소함량과는 일정한 관계를 나타내지 않았다. 토양층 내 일정깊이까지의 용탈 가능성을 나타내는 AF 값도 오라통을 비롯한 몇 개의 토양통에서 0.0001~0.0006의 분포로서 용탈 가능성이 낮은 것으로 분류되었으며, 이외의 다른 모든 토양에서는 용탈 가능성이 극히 낮은 것(very unlikely)으로 분류되었다(Fig. 7).

diniconazole은 GUS에 의해서는 transitional로 분류되었지만, RF와 AF를 기준으로 할 때는 대부분의 토양통에서 지하수 오염 위험성이 없는 것으로 평가되었다. 그러나 골프장과 같은 배수가 잘되는 투수조건( $39 \text{ cm hr}^{-1}$ )에서는 살포량의 1.78%와 0.46%가 1m 깊이 용탈계에서 채취한 용액 중에서 검출되었다고 보고되었다(오 등, 1998). 따라서 토양이 diniconazole 흡착에 의해서 나타나는 이동성의 지연에서는 지하수 오염 위험성은 극히 낮지만 골프장과 같이 투수성이 양호한 조건에서는 잠재성이 있는 것으로 판단된다.

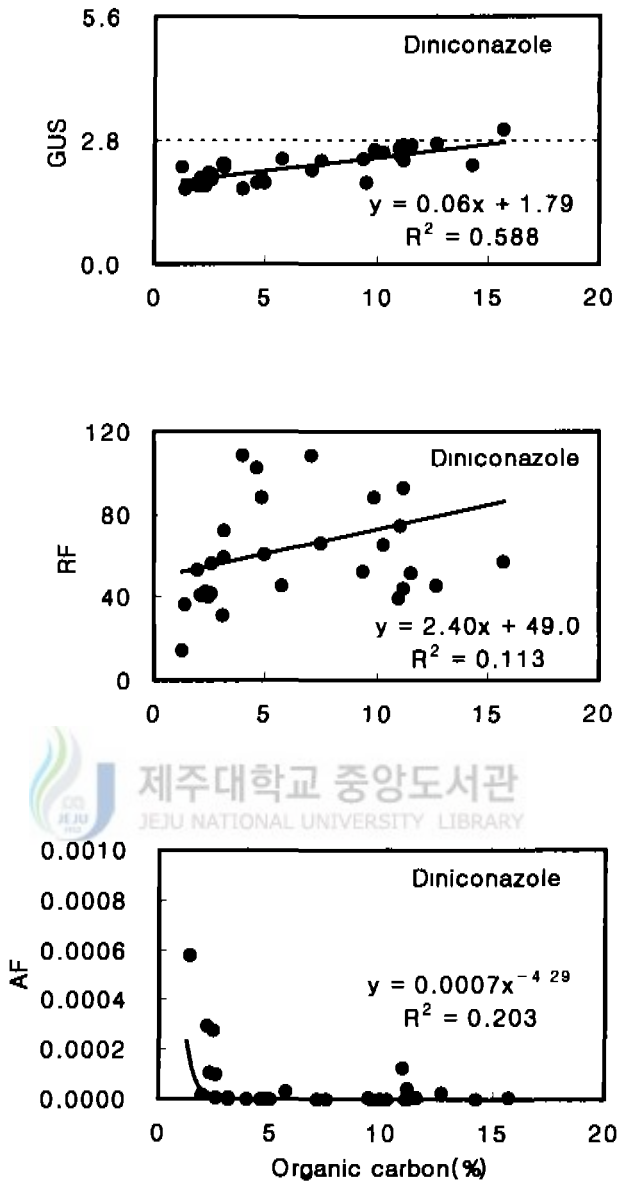


Fig. 7. Comparison of GUS, RF and AF values for diniconazole with different organic carbon contents.

## 7) Chlorothalonil

GUS는 농약이 지하수에서 검출될 가능성을 나타내는 지수로서 GUS 1.8이하는 지하수에서 검출가능성이 없는 농약으로 분류된다. chlorothalonil은 물에 대한 용해도가 극히 낮은 살균제로서 토양별 GUS 값은 1.2~1.7의 분포를 나타내었다. 따라서 모든 토양에 대해서 지하수중 검출 가능성은 없는 농약(non-leacher)으로 분류되었다. 이러한 GUS값 분포는 Gustafson(1989)의 보고한 1.6 값을 포함하였으며, 비슷한 경향을 나타내었다. 물의 이동속도와 비교하여 토양의 농약 흡착으로 지연되는 정도를 나타내는 RF는 10 이상일 때 이동성이 매우 낮은 농약으로 분류된다(Helling과 Dragun, 1980). chlorothalonil의 RF 값은 모든 토양통에서 10 이상으로 나타나 화산회토와 비화산회토에 관계없이 이동성이 매우 낮은 농약(very immobile)으로 분류되었다. AF 값도 0.0001이하로 토양층 내 일정깊이까지의 용탈 가능성도 극히 낮은 것(very unlikely)으로 분류되었다. 따라서 3개의 평가방법 모두 화산회토, 비화산회토에서 용탈에 의한 지하수 오염 잠재성은 없는 농약으로 분류되었다(Fig. 8).

chlorothalonil이 지하수에서 검출된 사례는 캐나다에서 98개의 농업용 관정 중 1개에서  $0.065 \mu\text{g L}^{-1}$ 의 농도로 검출보고(Government of Nova Scotia, 1990)된 것이 처음이며, 대부분의 모니터링(O'Neill 등, 1992; the U.S. EPA, 1990; Stallard 등, 1972)에서는 검출되지 않았다고 보고되어 위의 결과와 일치하였다.

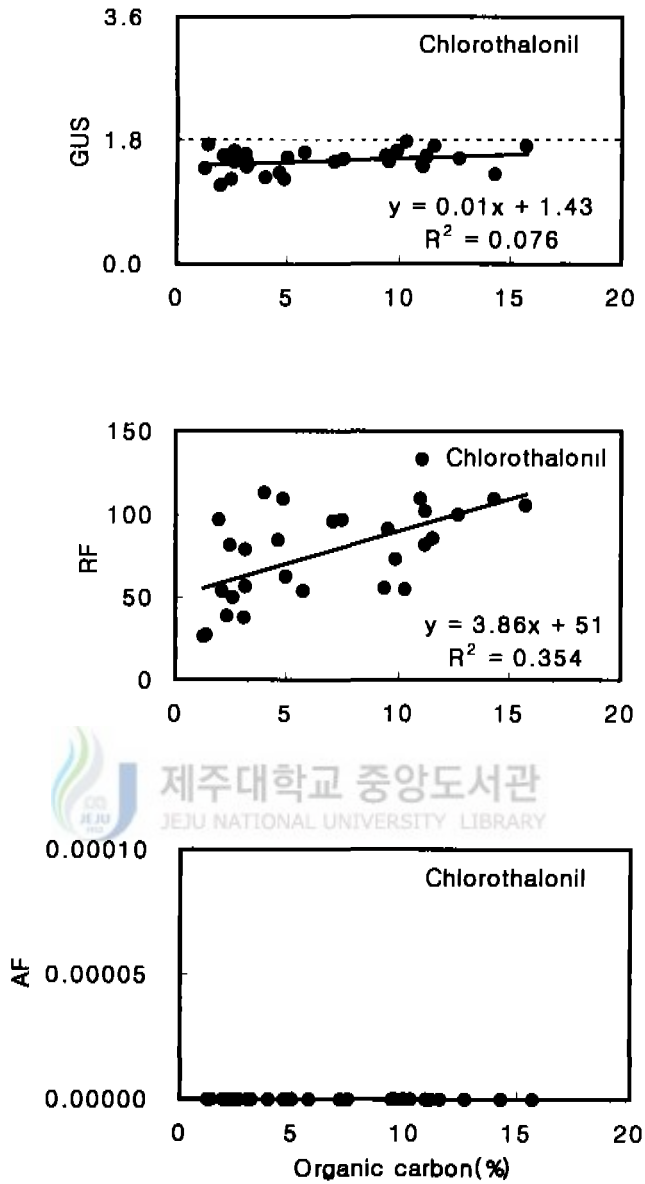


Fig. 8. Comparison of GUS, RF and AF values for chlorothalonil with different organic carbon contents.

## 8) Chloropyrifos

chloropyrifos는 물에 대한 용해도가 극히 낮은 살충제로서 GUS 값은 1.3 이하의 분포를 나타내었다. 따라서 지하수에서 검출 가능성은 없는 농약으로 분류되었으며, Gustafson(1989)이 보고한 GUS 값 0.37을 포함하고 있었다. RF 값도 10 이상으로서 이동성이 매우 낮은 농약으로 분류되었다. AF 값도 0.0001 이하로서 토양층 내 일정 깊이까지의 용탈 가능성도 극히 낮은 것으로 분류되었다. 따라서 GUS, RF, 및 AF에 의한 평가에서 chloropyrifos는 용탈에 의한 지하수 오염 잠재성은 없는 것으로 평가되었다(Fig. 9).

chloropyrifos는 제주도에서도 연간 3,600kg이 사용되는 살충제로서 토양 중 잔류성이 높기 때문에 농경지 토양 중 검출율이 매우 높다. 이와 같은 잔류성이 길면서 토양 표층에 흡착성이 강한 농약은 흡착된 토양입자와 함께 주변 하천 및 해양으로 유출될 잠재성이 큰 것으로 보인다(Lafrance, 1993; Ballard, 1971; Vinten 등, 1983; Enfield 등, 1989; Dunnivant, 1992).



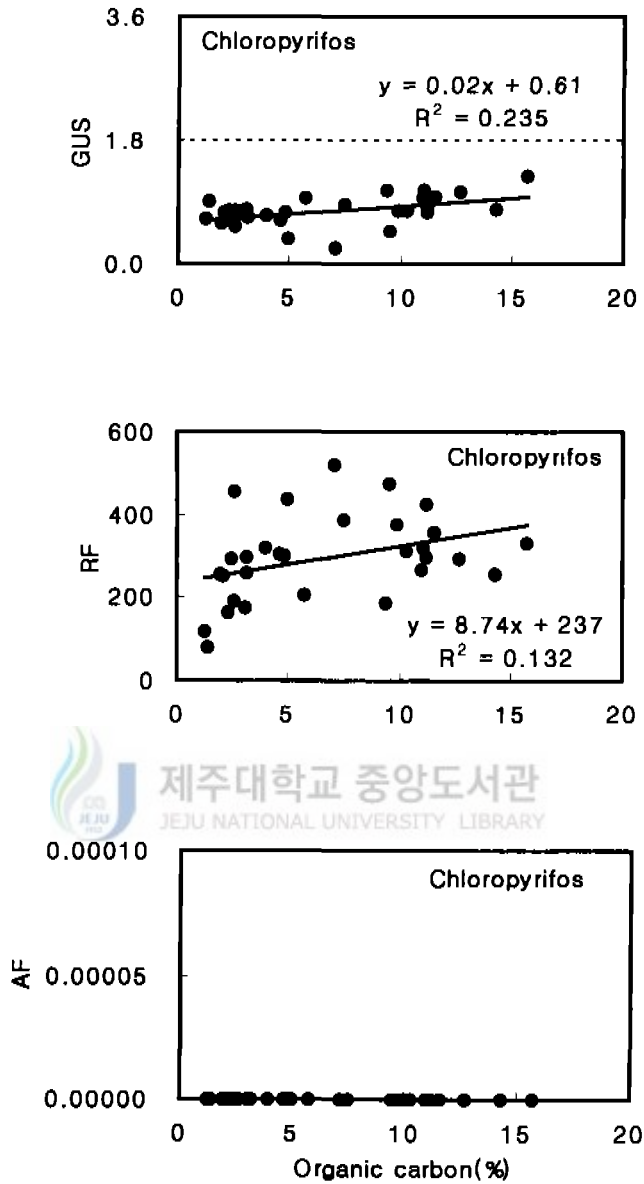


Fig. 9. Comparison of GUS, RF and AF values for chloropyrifos with different organic carbon contents.

## 요 약

실험 1에서 사용한 농약 및 토양을 사용하여 Groundwater Ubiquity Score(GUS), Retardation Factor(RF) 및 Attenuation Factor(AF)의 값을 비교하여 농약종류 및 토양별 지하수 오염 잠재성의 차이와 유기물함량과의 관계를 조사하였다.

1. 용적밀도는  $0.4 \text{ g cm}^{-3}$ 에서  $1.4 \text{ g cm}^{-3}$ 의 분포를 보였으며, 토양의 유기탄소함량이 증가함에 따라 지수함수적으로 감소하였다. 공극율은 0.48에서 0.80의 범위에 있었으며, 토양 중 유기탄소함량 증가에 따라 로그함수적으로 증가하였다.

2. GUS 평가에 의해 모든 토양통에서 오염가능성이 큰 leacher로 평가된 농약은 metribuzin과 metolachlor이었으며, alachlor는 화산회토에서, linuron은 비화산회토에서 leacher로 평가되었다. 또한 diuron과 diniconazole은 대부분 토양에서 transitional로 평가되었고, chlorothalol과 chloropyrifos는 non-leacher로 평가되었다.

3. RF 평가에 의해서 diuron, diniconazole, chlorothalonil, chloropyrifos는 모든 토양에서 이동성이 매우 낮은 것으로 분류되었으며, linuron은 대부분의 토양에서 이동성이 낮은 것으로, alachlor와 metolachlor는 대부분의 토양에서 이동성이 보통인 것으로, metribuzin은 유기탄소함량이 낮은 토양에서 오염 잠재성이 있는 것으로 평가되었다.

4. AF 지수에 의하면 diniconazole, chlorothalonil, chloropyrifos는 화산회토, 비화산회토에 관계없이 지하수 오염 잠재성이 없는 것으로 평가되었으며, 반면 metribuzin은 화산회토, 비화산회토에 관계없이 오염 잠재성이 있는 것으로 평



가되었다. 또한 metolachlor는 비화산회토에서 지하수 오염 잠재성이 있는 것으로 평가되었고, linuron과 diuron은 화산회토에서는 용탈 잠재성이 없고 비화산회토에서는 토양통 사이에 지하수 오염 잠재성의 크기에 있어서 차이가 컸다.alachlor는 비화산회토에서 유기탄소함량 증가에 따라 비례적으로 감소하였으며, 화산회토에서는 토양간 다양한 분포를 보였다.

5. GUS에 의해 지하수에서 검출될 가능성이 있는 농약으로 분류된 metribuzin과 metolachlor는 토양내 유기탄소함량이 증가에 따라 AF 값이 크게 변하였다. 비화산회토에서 leacher와 화산회토에서 transitional로 분류되었던 linuron과 diuron은 유기탄소함량이 낮은 비화산회토에서만 용탈성이 높은 것으로 나타났다.alachlor는 화산회토에서도 흡착능이 상대적으로 낮은 토양에서는 지하수 오염 잠재성이 있는 것으로 분석되었다. transitional로 분류된 diniconazole은 AF 값에 의해 chlorothalonil, chloropyrifos와 함께 지하수 오염 잠재성이 극히 낮은 것으로 분류되었다.



## 참고문헌

- 오상실, 고용구, 현해남. 1998. Orpar, 활성탄 및 zeolite를 포설한 골프장에서 fenitrothion, triadimefon 및 diniconazole의 흡착과 이동. 대한자원환경지질학회·(사)대한지하수환경학회 공동학술발표회 발표논문 요약집 pp. 129-130.
- 이서래, 이해근, 허장현. 1996. 토양중 농약잔류허용기준 설정을 위한 자료. 한국환경농학회지 15:128-144.
- 제주도. 1993. 수자원종합개발계획.
- 제주도. 1996. 제주도환경백서
- 제주도농촌진흥원. 1998. 감귤원 토양의 화학적 특성과 시비추천. 제주농업 30:1-7
- Augustin-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. Reviews of Environ. Contamin. Toxicol. 137:1-82
- Ballard, T.M. 1971. Role of humic carrier substances in DDT movement through forest soil. Soil Sci. Am. J. 35:145-147
- Dunnivant, F.M., P.M. Jardine, D.L. Taylor and J.F. McCarthy. 1992. Transport of naturally occurring dissolved organic carbon in laboratory columns containing aquifer material. Soil Sci. Soc. Am. J. 56:437-444
- Durgin, P.B., and J.G. Chaney. 1984. Dispersion of kaolinite by dissolved organic matter from Douglas-fir roots. Can. J. Soil Sci. 64:445-455.
- Enfield, C.G., G. Bengtsson, and R. Lindqvist. 1989. Influence of

- macromolecules on chemical transport. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 1278-1286.
- Brusseau, M.L. 1995. Sorption and transport of organic carbonhchemicals. *In Handbook of vadose zone characterization and monitoring.* Wilson et al (ed.). Lewis Publishers. CRC press. pp. 93-104.
- Burnside, O.C., C.R. Fenster, G.A. Wicks and J.V. Drew. 1969. Effect of soil and climate on herbicide dissipation. *Weed Sci.* 17:241-245.
- Caux, P.Y., R.A. Kent, G.T. Fan, and G.L. Stephenson. 1996. Environmental fate and effects of chlorothalonil: A Canadian Perspective. *In Critical Reviews in Environmental Science and Technology.* 26(1):45-93.
- Davidson, J.M. and R.K. Chang. 1972. Transport of picloram in relation to soil physical conditions and pore-water velocity. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36:257-261
- Diaz-Diaz, R. J.E. Carcia-Hernandez and K. Loague. 1998. Leaching potentials of four pesticides used for bananas in the Canary Islands. *J. Environ. Qual.* 27:562-572.
- Dubey, H.D., and J.F. Freeman. 1965. Leaching of linuron and diphenamid in soils. *Weeds.* 13:360-362.
- Funari, E., L. Donati, D. Sandroni, and M. Vighi. 1995. Pesticide levels in groundwater: Value and limitations of monitoring. *In Pesticide risk in groundwater,* Vighi, M., and E. Funari(ed), CRC Press, Inc.
- Gaynor, J.D., D.C. MacTavish, and W.I. Findlay. 1995. Atrazine and metolachlor loss in surface and subsurface runoff from three tillage treatments in corn. *J. Environ. Qual.* 24:246-256.
- Government of Nova Scotia. Nova Scotia farm well water quality assurance

study.

- Gustafson, D.I. 1989. Hazzard assessment groundwater ubiquity score : A simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Tox. Chem.* 8:339-357.
- Harris, C.I. 1966. Adsorption, movement, and phytotoxicity of monuron and s-triazine herbicides in soil. *Weeds* 14:6-10
- Harris, C.I. 1967. Movement of herbicides in soil. *Weeds* 15:214-216.
- Helling, C.S., and J. Dragun. 1980. Soil leaching tests for toxic organic carbonchemicals. cited from Diaz-Diaz, R. J.E. Carcia-Hernandez and K. Loague. 1998. Leaching potentials of four pesticides used for bananas in the Canary Islands. *J. Environ. Qual.* 27:562-572.
- Ivey, M.J. and H. Andrews. 1965. Leaching of simazine, atrazine, diuron, and DCPA in soil columns. *Proc. South. Weed Conf.* 18:670-684.
- Jackson, M.L., C.H. Lim, and L.W. Zelanzny. 1986. Oxides, hydroxides and alluminosilicates, In *Methods of soil analysis, part 1. Physical and mineralogical methods- Agronomy Monograph no. 9(2nd ed.) SSSA.* 677. South Segae Road, Madison, WI. 53711. USA.
- Jury, W.A., D.D. Focht, and W.J. Farmer, 1987, Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation, *J. Environ. Qual.* 16(4):422-428.
- Jury, W.A., W.S. Spencer, and W.I. Farmer. 1983. Behavior assessment models for trace organics in soils: I Model description, *J. Environ. Qual.* 12:558-566
- Khan, M.A., and T. Liang. 1989. Mapping pesticide contamination potential. *Environ. Manage.* 13:233-242

- Kladivko, E.J., G.E. van Scoyoc, E.J. Monke, K.M. Oates, and W. Pask. 1991. Pesticide and nutrient movement into subsurface tile drains on a silt loam soil in Indiana. *J. Environ. Qual.* 20:264-270.
- Kleveno, J.J., K. Loague, and R.E. Green. 1992. An evaluation of pesticide mobility index: Impact of recharge variation and soil propile heterogeneity. *J. Contam. Hydrol.* 11:83-99
- 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. *Wat. Sci. Tech.* 22:15-22.
- Loague, K. 1991. The impact of landuse on estimates of pesticide leaching potential: assessment and uncertainties. *J. Contam. Hydrol.* 8:157-175.
- Loague, K. 1994. Regional scale ground water vulnerability estimates: Impact of reducing data uncertainties for assessments in Hawaii. *Groundwater* 32:605-616
- Loague, K., R.L. Bernknopf, R.E. Green and T.W. Giambelluca. 1996. Uncertainty of groundwater vulnerability assessments for agricultural regions in Hawaii : Review. *J. Environ. Qual.* 25: 475-490.
- Loague, K.M., R.N. Miyahira, D.S. Oki, R.E. Green, R.C. Schneider, and T.W. Giambelluca. 1994. Chemical leaching near the Waiawa Shaft, Ohau, Hawaii: 1. Field experiments and laboratory analysis. *Ground Water* 32:986-996.
- Loague, K.M., R.S. Yost, R.E. Green and T.C. Liang. 1989. Uncertainty in a pesticide leaching assessment for Hawaii. *J. Contam. Hydrol.* 4:139-161.
- Miller, J.H., P.E. Keeley, R.J. Thullen, and C.H. Carter. 1978. Persistence and

movement of ten herbicides in soil.

- Muir, D.C. and B.E. Baker. 1976. Detection of triazine herbicides and their degradation products in tile drain water from fields under intensive corn (maize) production. *J. Agric. Food Chem.* 24:122-125.
- Muller-Wegner, U. 1982. Über die adsorption umweltrelevanter Chemikalien in Boden. *Erde.* 41:175-181.,
- O'Neill, H.J., P. Millburn, D.A. Leger, J. Macleod, and J.A. Richards. 1992. Screening survey for chlorothalonil residues in waters proximal to areas of intensive agriculture. *Can. Water Resour. J.*, 17:7
- Rao, P.S.C., A.G. Hornsby, and R.E. Jessup, 1985. *Soil Crop Sci. Soc. Florida Proc.*, 44:1-8
- Shahied, S., and H. Andrews. 1966. Leaching of trifluralin, linuron, prometryns, and cotran in soil columns. *Proc. south. Weed Conf.* 19:522-534.
- Southwick, L.M., G.H. Willis, D.C. Johnson, and H.M. Selim. 1995. Leaching of nitrate, atrazine, and metribuzin from sugarcane in southern Louisiana. *J. Agric. Food Chem.* 40:1264-1268.
- Upchurch, R.P., F.T. Corbin, and F.L. Selman. 1969. Persistence pattern for diuron and linuron in Norfolk and Duplin sandy loam soils. *Weed Sci.* 17:69-77.
- Vighi, M., L. Donati, D. Sandroni, and E. Funari. 1995. Pesticide levels in groundwater: Value and limitations of monitoring. In *pesticide risk in groundwater*, M. Vighi and E. Funari. eds. Lewis Publishers
- Vinten, J.A., B. Yaron and P.H. Nye. 1983. Vertical transport of pesticides into soil when adsorbed on suspended particles. *Agric Food Chem.* 31.

662-664

Vogue, P.A., E.A. Kerle, and J.J. Jenkins. 1994. OSU Extension pesticide properties database, <http://ace.orst.edu/info/nptn/ppdmove.htm>

Weed, D.A., R.S. Kanwar, D.E. Stoltenberg, and R.L. Pfeiffer, 1995. Dissipation and distribution of herbicides in the soil profile. *J. Environ. Qual.* 24:68-79.



### III. 종합결론

제주도는 화산도로서 지역에 따라 화산회토와 비화산회토로 뚜렷하게 구분되어 분포되어 있는데 물질 흡착능이 큰 화산회토는 주로 동·남부지역에, 상대적으로 물질 흡착능이 적은 비화산회토는 서·북부지역에 많이 분포되어 있다.

감골원에는 연간  $100 \text{ kg ha}^{-1}$ 의 농약이 살포되어 다른 지역에 비해 농약 사용량이 많다. 또한 연평균 강수량은  $1,872 \text{ mm}$ 이며, 이 중 약 44%가 지하수로 유입되어 육지부의 18%, 하와이의 38%에 비해 지하로 유입되는 양이 많기 때문에 농약에 의한 지하수 오염 위험성이 상존하는 지역이다.

일반적으로 농약에 의한 지하수 오염은 토양과 농약간의 흡착반응 및 이동과 관련된 토양의 물리적 성질에 의해 영향을 받는다. 농약에 의한 지하수 오염 잠재성은 Freundlich  $K_f$  값과 토양의 투수성 요인(Davidson과 Chang, 1972; Jury 등, 1983), 토양 중 반감기 등을 고려한 RF(Helling과 Dragun, 1982), AF(Rao 등, 1985) 및 GUS(Gustafson, 1989) 등을 이용하여 분석한다. GUS는 지하수에서 검출된 농약의 특성을 분석하여 경험적으로 만든 지하수중 농약 검출지수(Groundwater Ubiquity Score)를 나타내며, RF는 물의 이동속도에 비해 흡착으로 인한 지연되는 정도를 나타내는 지연계수(Retardation Factor)이다. 또한 AF는 농약이 토양 내에서 일정 깊이까지 이동하는 동안 흡착되거나 분해되지 않고 남아서 용탈될 가능성을 나타내는 용탈지수 또는 출현지수(Attenuation Factor)이다.

토양의 농약 흡착형태 측면에서 볼 때, metribuzin, metolachlor, linuron 및 chlorothalonil은 비화산회토에서 유기탄소함량이 비교적 낮은 토양에서는 S형, 비교적 유기탄소함량이 높은 토양에서는 C형을, 그리고, 대부분의 화산회토는



L형을 나타내었으며, chlorothalonil의 경우는 동홍통, 평대통, 위미통, 한경통 및 송당통에서 H형의 흡착형태를 나타내었다. 낮은 농도를 기준으로 할 때, 흡착 형태별 흡착량의 크기는 S형 < C형 < L형 < H형의 순으로서, 이는 유기탄소 함량이 증가할수록 흡착량이 증가하며, 흡착형태 또한 다양함을 나타내었다. 반면에alachlor와 chloropyrifos는 대부분의 토양에서 C형으로, diuron과 diniconazole은 L형으로 나타났다. 토양의 흡착능을 나타내는  $K_f$  값은 metribuzin 0.4~4.8, metolachlor 0.1~10.6,alachlor 0.6~9.1, linuron 0.8~67.0, diuron 3.2~163, diniconazole 10.2~112, chlorothalonil 9.4~189 및 chloropyrifos 43~516 L kg<sup>-1</sup>을 각각 나타내어 토양별로 큰 차이를 보였다.

흡착은 토양 중 유기탄소함량에 따라 크게 영향을 받지만 그 정도는 농약에 따라 차이가 있었다. 유기탄소함량이 증가함에 따라 metribuzin과 metolachlor의 흡착은 직선적으로 증가하였으며,alachlor, diniconazole 및 chloropyrifos의 흡착은 로그함수적으로, 그리고 linuron, diuron 및 chlorothalonil의 흡착은 지수함수적으로 증가하였다. 이는 화산회토 유기물은 Al과 Fe등의 비정질물질에 의한 입단화(Shoji, 1993)와 유기물의 집적에 의한 흡착부위에 접근이 어려움(Muller-Wegener, 1996), 유기물이 형성된 식생의 차이(Seybold, 1994), 유기물조성의 차이(Senesi, 1994), 유기물과 농약의 특이한 상호작용(Hance, 1988), 입단화로 인한 유기물 팽창 정도의 차이(Chiou 등, 1990) 등의 요인에 의해 유기물함량 증가에 따른 반응이 일정하지 않기 때문에 토양에 따라 다양한 형태로 나타난 것으로 보인다.

제주도는 지하수와 직결된 좁은 용암터널인 숨골이 산재해 있어서 토양과의 흡착반응이 강하게 일어나 토양내에서 이동성이 적어 지하수 오염위험성이 적은 농약도 토양 콜로이드에 흡착된 상태로 지하수로 유입될 수 있다. 따라서 물 분산성 콜로이드(water-dispersible colloids, WDCs) 생성량은 토양과의 흡착이 강하게 일어나는 농약에 의한 지하수 오염을 예측하는데 중요한 자료로

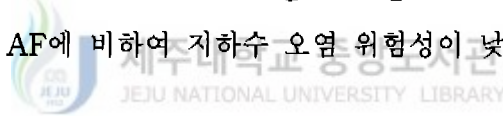
이용된다. WDCs생성량은 oxalate용액 침출성 Al과 Fe함량이 많은 토양, 토양 유기물함량이 많은 토양 및 pH(KCl)이 높은 토양에서 적어지며, pH(H<sub>2</sub>O)가 높고 pH(KCl)이 낮아  $\Delta$ pH가 클 경우에는 WDCs 생성량은 많아지는 것으로 나타났다. 특히, pH(KCl)과 pH(H<sub>2</sub>O)의 차이인  $\Delta$ pH는 WDCs 생성량을 예측할 수 있는 중요한 토양인자인 것으로 판단되었으며, WDCs 생성량은 비화산회토에서 많고, 화산회토에서 적은 경향이였다.

RF는 물의 이동속도에 비해 토양층에서 흡착으로 인한 지연정도를 나타내는 값으로서 RF = 1은 이동성 매우 큼,  $1.0 \leq RF < 2.0$ 은 이동성 큼,  $2.0 \leq RF < 3.0$  이동성 보통,  $3.0 \leq RF < 10.0$ 은 이동성 작음,  $RF \geq 10.0$  이동성 매우 작음 등으로 분류하여 사용되었다(Helling과 Dragun, 1980). AF는 살포된 농약 중 토층내 일정깊이까지 이동하는 동안 흡착 또는 분해되지 않고 남아있는 비율로서 농약 용탈성의 지표로 사용되며,  $1 < AF \leq 0.25$ 은 용탈성 매우 높음,  $0.25 < AF \leq 0.1$ 는 용탈성 높음,  $0.1 < AF \leq 0.01$ 은 용탈성 보통,  $0.01 < AF \leq 0.0001$  용탈성 낮음,  $0.0001 < AF \leq 0.0$ 은 용탈성 매우 낮음 등의 척도에 의해서 평가되었다(Kahn과 Liang, 1989). GUS는 지하수에서 검출된 농약의 특성을 분석하여 경험적으로 만든 지하수중 농약 검출지수로서  $GUS < 1.8$ 을 non-leacher,  $1.8 < GUS < 2.8$ 을 transitional, 그리고  $GUS > 2.8$ 을 leacher로 분류하여 지하수 오염 잠재성을 평가하는데 사용되었다(Gustafson, 1989).

GUS에 의해서 지하수에서 검출 잠재성이 높은 농약으로 분류된 metribuzin과 metolachlor는 토양 중 유기탄소함량이 증가에 따라 AF 값이 각각 0.35에서 0.01로, 0.55에서 0.001로 크게 감소하였다. 비화산회토에서 leacher와 화산회토에서 transitional로 분류되었던 linuron과 diuron은 AF 평가에 의해 유기탄소함량이 낮은 비화산회토에서만 용탈성이 높은 것으로 나타났다. 외국의 지하수에서 검출율이 높았던 alachlor는 GUS에 의해 transitional로 분류되었으나, AF 평가에 의해 비화산회토에서는 유기탄소함량이 증가함에 따라 지하수 오

염 잠재성이 낮아지는 것으로 나타났으며, 화산회토 지역에서는 토양별로 지하수 오염 잠재성의 차이가 컸다. transitional로 분류된 diniconazole은 AF 값에 의해 chlorothalonil, chloropyrifos와 함께 지하수 오염 잠재성이 낮거나 없는 것으로 분류되었다.

GUS에 의한 평가는 토양의 농약흡착성과 토양중 반감기에 의해서 결정되는 지수로서 두 가지 요인만을 고려함으로 지하수 오염 잠재성 평가가 용이한 장점이 있다. 본 연구의 결과 외국에서 평가된 값을 대부분 포함하고 있어서 제주도 토양에 적용할 경우에 농약별 지하수 오염 잠재성을 예측하는데 유용한 것으로 생각되었다. AF 값에 의한 평가는 GUS 평가요인에 토양의 투수성과 기후적인 요인을 더하여 평가하는 것으로서 GUS보다는 더 많은 기초자료를 필요로 함으로 복잡하기는 하나 토양별, 농약별 지하수 오염 잠재성 평가가 가능한 것으로 판단되었다. RF 값에 의한 평가는 토양의 농약흡착성과 투수성 요인을 고려해서 평가한 것으로서 Helling과 Dragun(1980)이 분류한 기준을 적용한 결과 GUS와 AF에 비하여 지하수 오염 위험성이 낮게 평가되었다.



## 감사의 글

원편에서 일하시나 내가 만날 수 없고, 오른편으로 돌이키시나 뵈을 수 없지만 언제나 함께 하신 하나님께 감사를 올려드립니다.

본 연구가 완성되기까지 지성으로 지도해주신 현해남 지도교수님, 본 논문이 완성되기까지 바쁘신 일정에도 불구하고 시간을 내어 조언과 비평을 주신 고정삼 교수님, 류기중 교수님, 김찬식 교수님, 그리고 고용구 원장님, 학부과정에서부터 재학 중 지도편달을 아끼지 않으신 강순선 교수님과 유장걸 교수님에게 마음 깊이 감사드립니다.

본 연구를 수행하는 동안 귀중한 조언을 아끼지 않으신 송상택 연구사님, 현익현 연구사, 양철신 연구사, 송영철 연구사 그리고 보건환경연구원의 여러 동료들, 감골연구소의 임한철 연구관님과 농업기술원의 이신찬 계장님, 방사능이용연구소의 송성준 박사님을 비롯한 여러 선배님, 실험과 자료정리를 도와주면서 밤샘도 마다하지 않았던 고평섭, 장공만, 한명의, 정희성, 그리고 농화학과 여러 후배들에게도 감사를 드립니다.

학과 사무실에서 묵묵히 일하면서 여러 가지로 도움을 준 강봉천 조교와 고세광 조교, 대학원의 현기석 선생님께서도 감사의 마음을 전합니다

언제나 기도로서 끝까지 포기하지 않도록 도와준 사랑하는 아내 미숙이와 본현, 차현, 언제나 학업에 정진할 수 있도록 염려와 따뜻한 마음으로 격려해주신 장인, 장모님과 부모님에게 이 논문을 바칩니다.

본 연구의 일부는 교육부 농학계 거점연구소 지원연구비(환경보전형 감골원 관리기술개발)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.