

碩士學位論文

제주도 대표토양에서 살충제 엔도설판의  
경시적 분해 및 침출특성



濟州大學校 大學院

農化學科

郭仁哲

2003年 12月

제주도 대표토양에서 살충제 엔도설판의  
경시적 분해 및 침출특성

指導教授 玄海男

郭仁哲

이 論文을 農學 碩士學位 論文으로 提出함



2003年 12月

郭仁哲의 農學碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 김찬식 印

委 員 류기중 印

委 員 현해남 印

濟州大學校 大學院

2003年 12月

Persistence and Extractability of  
Insecticide Endosulfan in  
Representative Soils of Jeju Island

In-Cheol Kwak

(Supervised by professor Hae-Nam Hyun)

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF  
THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF MASTER  
OF SCIENCE



2003. 12.

THIS THESIS HAS BEEN EXAMINED AND APPROVED

DEPARTMENT OF AGRICULTURAL CHEMISTRY  
GRADUATE SCHOOL  
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

# 목 차

Summary

I. 서 론 .....	1
II. 재료 및 방법 .....	3
1. 토양시료의 채취 .....	3
2. 토양성질의 분석 .....	3
3. 시험포트의 제작 및 endosulfan의 처리 .....	4
4. 잔류분석을 위한 시료의 채취 .....	5
5. Endosulfan의 침출성 시험 .....	5
6. Endosulfan 분석 .....	5
1) 추출과정 .....	5
2) 측정과정 .....	6
3) 기기분석조건 .....	6

III. 결과 및 고찰 .....	8
1. 토양특성 .....	8
2. Endosulfan의 잔류특성 .....	9
1) $\alpha$ -endosulfan의 경시적 잔류량 변화 .....	9
2) $\beta$ -endosulfan의 경시적 잔류량 변화 .....	10
3) Endosulfan-sulfate의 생성 .....	12
3. 침출특성 .....	15
1) $\alpha$ -endosulfan과 $\beta$ -endosulfan의 침출율 .....	15
2) Endosulfan-sulfate의 침출율 .....	15
4. 경시적 침출량 .....	16
1) Endosulfan 이성체의 경시적 침출농도 .....	16
2) Endosulfan-sulfate의 경시적 침출농도 .....	18
IV. 요약 .....	20
V. 참고문헌 .....	22

## List of Tables

Table 1. Instrumental conditions for residue analysis of endosulfan and endosulfan-sulfate .....	7
Table 2. Chemical properties of the soils .....	8
Table 3. Half-lives of $\alpha$ - and $\beta$ -endosulfan in soils .....	12
Table 4. Percentage of $\alpha$ - and $\beta$ -endosulfan and endosulfan-sulfate extracted with different concentration salt during the period of experiment .....	16



## List of Figures

Fig. 1. Sets of four experimental pots .....	4
Fig 2. Persistence of $\alpha$ -endosulfan compared to initial concentration .....	10
Fig 3. Persistence of $\beta$ -endosulfan compared to initial concentration .....	11
Fig 4. Concentration of soil residual endosulfan-sulfate with days after treatment of endosulfan in different soils .....	13
Fig. 5. Changes in concentration of endosulfan components including their metabolite endosulfan-sulfate below 50% lethal dose(LD <sub>50</sub> ) in various extracting solutions from four different soils with days after treatment of endosulfan .....	17
Fig. 6. Changes in concentration of endosulfan metabolite, endosulfan-sulfate in various extracting solutions from four different soils with days after treatment of endosulfan .....	18

## Summary

We studied how long insecticide endosulfan persisted with days after applying it to representative soils in Jeju Island and how much amount of  $\alpha$ -endosulfan and  $\beta$ -endosulfan including its main metabolite endosulfan-sulfate was extracted while flowing into water bodies.

1. The soils of Donggwi(brown non-volcanic soil), Songdang(black volcanic ash soil), Jungmun(dark-brown volcanic ash soil) and Gapa (sandy alkaline non-volcanic soil) had a great difference in organic carbon contents of 3.3%~12.5%, cation exchange capacity of 2.95~39.4 cmol kg<sup>-1</sup>. Soil pH appeared weak acid as 5.4~6.0, except for Gapa as pH 7.9. Songdang and Jungmun belonged to volcanic soils as pH(NaF) values of 11.3 and 10.2, otherwise, Donggwi and Gapa to non-volcanic as pH(NaF) values of 7.5 and 8.8.

2. Soil half-lives of  $\alpha$ -endosulfan ranged from 7 to 17 days in the order of Songdang > Jungmun > Donggwi > Gapa, meaning that those of volcanic soils were longer persisted than those of non-volcanic. In addition, those of  $\beta$ -endosulfan were similar as ranging from 10 to 15 days. However, in both isomers, those of Donggwi and Gapa were lowest as 7 and 10 days, respectively. On the contrary, endosulfan-sulfate began to build up and came to 11.5% of initial residual concentrations after 25 days passed. The build-up rates were in the order of Donggwi >



Songdang > Jungmun > Gapa., meaning that those of acid soils are larger than those of alkaline soils

3. The percentage of residual isomers extracted from soils in various salt concentrations were larger in distilled water than 0.01M CaCl<sub>2</sub> and 0.1M CaCl<sub>2</sub>. And that of non-volcanic ash soils Dongwi and Gapa was larger than the others. In addition, that of endosulfan-sulfate was similar to that of  $\alpha$ -endosulfan and  $\beta$ -endosulfan.

**Key Words** : endosulfan pesticide,  $\alpha$ -endosulfan,  $\beta$ -endosulfan, persistence, half-life, volcanic ash soil



## I. 서론

농경지 표면에 잔류하는 농약성분은 강우 등에 의해 용해된 상태 또는 토양입자에 흡착된 상태로 유실된다. 유실된 용해성 농약성분은 주변하천과 연안바다로 유입될 수 있으며, 토양입자와 함께 유입된 농약성분은 침출 정도에 따라 어류 등 수서생물 및 저질생물에 악영향을 미칠 수 있다.

최근에는 도내 농경지 주변 연안, 하천, 연못에서 강우 후 물고기가 폐사되는 현상이 나타나고 있으며, 원인물질은 농약성분에 의한 것으로 보고되고 있다(오 등, 2001). 그 원인물질 중 하나는 살충제 endosulfan인데, 이 성분은 도시 근교농업이 이루어지고 있는 제주도 및 애월읍에서 각각  $12,931 \text{ kg yr}^{-1}$  및  $10,311 \text{ kg yr}^{-1}$ , 감자 등이 많이 재배되고 있는 성산읍 지역에서  $22,555 \text{ kg yr}^{-1}$  등 제주도 전체적으로는  $66,687 \text{ kg yr}^{-1}$ 이 사용되고 있다(제주도, 1996). 이러한 사용량은 농경지 면적을 63,000 ha라고 한다면 단위면적당  $1 \text{ kg ha}^{-1}$  이상 사용되고 있는 것으로 분석된다.

Endosulfan의 잔류량에 대해서는 마(1982)가 재배작물에 따라서 조사 농경지의 12~67%가 검출되었다고 보고한 바 있으며, 제주지역에서도 1999년에는 조사대상 농경지 중 과수원을 제외한 모든 농경지에서  $0.025 \sim 11.47 \text{ mg kg}^{-1}$ 이 검출되었다(오 등 1999c). 특히 애월읍 수산천 주변 농경지에서 최고  $1.678 \text{ mg kg}^{-1}$ 까지 검출되었는데 하상 퇴적토에서는 농경지 잔류량의 28.2%가 검출되어 유출영향이 큼을 보고 하였다(오 등, 2000). 이렇게 광범위하게 사용되고 있는 endosulfan은 물에 대한 용해도가  $0.32 \sim 0.33 \text{ mg L}^{-1}$ 로서 극히 낮으며 살포된 농약은 살포 초기에는 휘발, 광분해, 침투, 확산에 의해서 잔류량이 감소하게 되지만, 표면 토양입자에 흡착되어 잔류하면서 미생물에 의해서 분해되기도 하고, 강우시에는 물에 녹아서 이동하기 보다는 입자에 흡착된 상태로 이동하는 경향이 있다.

강우량이 투수속도보다 클 때는 토양표면의 경사를 따라 흐르게 되는데,

이 때 토양표면을 흐르는 물은 토양입자가 물에 분산되는 정도(오 등, 1999a; 1999b; van Olphen, 1977)와 토양입자의 오염물질 흡착능(Oh 등, 2000)에 따라 토양표면에 잔류하는 오염물을 운반하는 능력이 달라진다.

농약이 빗물에 의해 유실되는 양은 연구자에 따라 1.5% (Schottler 등, 1994), 2%(Pereira와 Rostad, 1990), 1.5 ~ 5%(Squillace와 Thurman, 1992) 등으로 보고 되었지만, 농약의 살포시기와 일치하는 집중호우 등은 농약의 유실량을 높일 수 있음이 보고되었다(Gross 등, 1991; Wauchope, 1978).

유실된 토양은 수계로 유입되어 퇴적물 형태로 남게 되며, 흡착되었던 오염물 중 침출되는 부분이 수서생물에 의해 생리적으로 이용될 수 있는 잠재성이 있다(EPA, 1989; EPA, 1991). 따라서 퇴적에 녹아있는 오염물의 침출정도에 따라 저질생물에 해를 끼칠 수 있다. 이러한 측면에서 농경지 토양에서 endosulfan의 분해특성과 침출특성을 밝히는 것은 농경지 주변 연못, 하천 등의 어류 등 수서생물의 보호를 위해서 중요하다.

Endosulfan의 독성은 잉어의  $LD_{50} = 75 \mu\text{g L}^{-1}$ 로서 어류독성 I 급에 속하는 농약이기 때문에 수계유입 시 위험성이 크다. 이에 따라 endosulfan의 먹는물 수질기준은 호주  $40 \mu\text{g L}^{-1}$  및 EU와 프랑스  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ 이하로 규정하고 있다. 지표수중 잔류기준은 확정되지는 않았지만 잠정적으로 미국  $2 \mu\text{g L}^{-1}$ , 캐나다  $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$  및 미국 오하이오주  $0.003 \mu\text{g L}^{-1}$ 로 정하고 있다.

본 연구는 제주도내 농경지에 잔류된 endosulfan의 수계 오염 위험성을 밝히기 위해 제주도내 분포한 토양통 중 대표성을 나타내는 동귀통(암갈색 비화산회토), 송당통(흑색 화산회토), 중문통(농암갈색 화산회토)와 세립질 패사를 모재로 한 염기성토양인 가파통에 대해 살충제 endosulfan이 토양에서 분해되는 정도를 분석하고, 침출액 및 토양특성에 따라 토양입자에 흡착된 endosulfan의 침출 특성을 밝히고자 수행되었다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 토양시료의 채취

토양시료는 토양정밀도를 참조하여 도내 분포하고 있는 63개의 토양통중 농경지로 주로 사용되고 있는 지역에서 토양성질이 대표성을 나타내는 동귀통(암갈색 비화산회토), 중문통(농암갈색 화산회토), 송당통(흑색 화산회토)과 세립질 패사를 모재로 한 염기성토양 가과통을 선정하여 채취지점 토양상부 2 cm를 제거하고 20 cm까지 토양을 채취하였다.

### 2. 토양성질의 분석



제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

채취한 토양은 실험실로 운반하여 일주일간 그늘에서 풍건시키고 2 mm 체를 통과 후 시료로 사용하였다. 토양 pH는 1:5법으로 측정하였다. pH(NaF)는 풍건토 0.5 g을 삼각플라스크에 넣고, pH가 7.0으로 맞추어진 1N NaF용액을 25 ml씩 넣어, 2분간 100 rpm으로 진탕 후 pH를 측정하였다. 유기탄소함량은 비화산회토의 경우는 공시시료의 양을 1.0 g, 화산회토양은 0.2 g 내외를 취하여 Walkley-Black법으로 유기물함량을 측정하였다. 양이온 치환용량은 pH 7.0 1N NH<sub>4</sub>OAc법으로 측정하였다(토양화학분석법, 1988). 채취한 시료중 endosulfan성분은 검출되지 않았다.

### 3. 시험포트의 제작 및 endosulfan의 처리

풍건한 토양을 5월 26일에 각각을 7.9 L 취하여 endosulfan(지오릭스 분제, 동방아그로, 유효성분 3%)을 기준량  $50 \text{ kg ha}^{-1}$ 로 가하여 혼합하였다(농약사용지침서, 2002). 이 때 각 토양의 초기 endosulfan 농도는 가파통, 동귀통, 중문통 및 송당통이 각각 2.00, 2.74, 2.41 및  $3.70 \text{ mg kg}^{-1}$ 인 것으로 계산되었다. 혼합된 토양은 플라스틱 판넬을 이용하여 만든 실험포트( $35 \times 45 \times 5 \text{ cm} = 7.9 \text{ L}$ )에 채우고 Fig. 1과 같이 실외에 설치하였다. 설치 후 물을 충분히 살수한 후 48시간 후 채취하여 초기 농도로 하였다.



Fig. 1. Sets of four experimental pots( $35\text{cm} \times 4 \text{ cm} \times 5\text{cm} = 7.9 \text{ L}$ )

#### 4. 잔류분석을 위한 시료의 채취

시험포트에서 시료의 채취는 앞부분이 절단된 10 ml 주사기를 사용하여 시험포트를 9등분한 후 각각에서 1회씩 채취 혼합하여 분석하였다. 시료는 5월 26일 처리 직후와 처리 후 일주일 간격으로 8월 11일까지 12주간 채취하였다.

#### 5. Endosulfan의 침출성 시험

잔류분석을 위하여 채취한 시료 중 일부를 이용하여 토양이 유실될 때 현탁액의 농도 6,000 ~ 34,000 mg L<sup>-1</sup>(Omija 등, 2000)과 유사한 조건을 맞추기 위해 삼각플라스크에 토양 5g을 넣고 침출액 200 ml를 가하여 침출액에 현탁농도를 25,000 mg L<sup>-1</sup>으로 조절하였다. 침출액의 농도는 증류수, 0.01M CaCl<sub>2</sub> 및 0.1M CaCl<sub>2</sub>용액을 사용하였다. 침출액의 농도는 강수에 의해서 유실된 토양입자가 하천을 따라서 연안에 이르면서 변하는 염분농도를 감안한 것이다.

#### 6. Endosulfan 분석

##### 1) 추출과정

토양 중 농약성분을 정량하기 위해 토양시료 5g을 300 mL 삼각플라스크에 넣고 acetone 100 mL를 가하여 200 rpm으로 2시간을 진탕한 후 여지

(Advantec, 5C)로 여과하였다. 여액을 500 ml 분액여두에 옮겨 2% NaCl 300 ml을 가하고 n-hexane 50 mL로 분배하여 n-hexane층을 무수황산나트륨에 통과시켜 탈수하였다. 탈수한 n-hexane을 40℃ 이하의 수욕상에서 마를 때까지 회전농축기로 감압하여 농축한 후 n-hexane 2 mL로 녹여서 시험용액으로 하였다.

조제된 농약표준액을 공시토양시료 5 g에  $1.0 \text{ mg kg}^{-1}$  수준으로 첨가 후 분석하였을 때, 회수율은  $\alpha$ -endosulfan,  $\beta$ -endosulfan 각각 88.7%, 93.3% 이상이었으며, endosulfan-sulfate는 90.5% 이상이었다.

## 2) 측정과정

추출 후 형성된 상등액 150 ml를 취하여 500 ml 분액여두에 넣고, 2% NaCl 300 ml을 가한 후 n-hexane 50 ml로 분배하여 n-hexane층을 무수황산나트륨에 통과시켜 탈수하였다. n-hexane층을 40℃ 이하의 수욕상에서 회전농축기로 감압하여 n-hexane이 마를 때까지 농축한 후 n-hexane 2 ml로 녹여 시험용액으로 하였다(환경부, 2000). 증류수에  $1 \text{ mg L}^{-1}$ 의 endosulfan용액을 첨가하여 위와 같은 시험방법에 의하여 분석한 결과 회수율은 95% 이상이었으며, 검출한계는  $2 \mu\text{g L}^{-1}$ 이었다.

## 3) 기기분석조건

시험용액의 정량에 사용한 표준품은 endosulfan (순도 98%) 및 endosulfan-sulfate(97%)를 Chem Service(USA)사에서 구입하여 사용하였다.  $\alpha$ ,  $\beta$ -endosulfan 표준품  $0.5 \sim 2 \text{ mg L}^{-1}$ 를 n-hexane용액으로 농도를 단계적으로 조제하고 endosulfan-sulfate 표준품은  $0.3 \sim 1.5 \text{ mg L}^{-1}$ 를 n-hexane용액으로 농도를 단계적으로 조제하여 Table 1과 같은 분석조건으로 가스크로마토그래프에 주입해서 ECD로 정량하였다.

**Table 1. Instrumental conditions for residue analysis of endosulfan and endosulfan-sulfate**

Instrument	Varian STAR 3400 CX gas chromatography	
Injector temp.	270°C	
Column	J&W Scientific DB-1(30 m × 0.25 mm i.d × 0.25 μm thickness)	
Column temp.	60°C(1 min) → 190°C (10°C) → 260°C (3°C)	
Detector	Electron Capture Detector	
Detector temp.	290°C	
Gas flow rate	Carrier N <sub>2</sub> : 20 PSI	
Injection volume	1.0 μl	
Retention time	α-endosulfan:	24.5 min
	β-endosulfan:	27.5 min
	endosulfan-sulfate:	29.9 min





### III. 결과 및 고찰

#### 1. 토양특성

잔류성 및 침출 시험에 사용한 토양은 Table 2와 같이 유기탄소함량 3.3% ~ 12.5%, 양이온치환용량 2.95 ~ 39.4  $\text{cmol kg}^{-1}$ 으로 토양 간 차이가 컸다. pH는 세립질 패사를 모재로 한 가파통이 7.9로 염기성을 띠었고, 다른 세 가지 토양은 5.4 ~ 6.0으로 산성을 나타냈다.  $\text{pH}(\text{NaF}) > 9.4$ 는 화산회토를 분류하는 기준으로 적용되는데, 가파통과 동귀통은 각각 8.8과 7.5로서 비화산회토에 속하였으며, 중문통과 송당통은 10.2와 11.3으로 화산회토에 속하였다.



Table 2. Chemical properties of the soils

Soil series	OC <sup>†</sup> ( $\text{mgkg}^{-1}$ )	CEC <sup>‡</sup> ( $\text{cmol}^{(+)}\text{kg}^{-1}$ )	pH ( $\text{H}_2\text{O}$ )	pH (NaF)	Bulk density ( $\text{gcm}^{-3}$ )	Particle density ( $\text{gcm}^{-3}$ )	Porosity (%)
Jungmun	108.0	20.8	5.40	10.21	0.78	2.43	67.9
Gapa	42.5	2.95	7.94	8.84			
Songdang	125.0	39.4	5.95	11.30	0.61	2.38	73.5
Donggwi	32.7	12.7	5.71	7.53	1.06	2.62	59.5

† OC : organic carbon content

‡ CEC : cation exchange capacity

## 2. Endosulfan의 잔류특성

토양의 초기 endosulfan 농도는 가파통, 동귀통, 중문통 및 송당통 각각 2.00, 2.74, 2.41 및 3.70 mg kg<sup>-1</sup>이 되도록 처리한 것이며 endosulfan 처리농약으로 사용한 지오릭스 분제의  $\alpha$ -endosulfan과  $\beta$ -endosulfan의 비율이 65:35의 비율로 혼합되어 있는 것을 감안하면(NRA, 1998), 토양통별  $\alpha$ -endosulfan 농도는 1.3, 1.78, 1.57 및 2.41 mg kg<sup>-1</sup>,  $\beta$ -endosulfan 농도는 0.7, 0.96, 0.84 및 1.29 mg kg<sup>-1</sup>으로 계산되었다.

### 1) $\alpha$ -endosulfan의 경시적 잔류량 변화

Endosulfan을 토양에 처리한 후  $\alpha$ -endosulfan의 경시적 잔류량 변화는 Fig. 2와 같이 초기 3주까지는 급격하게 감소하는 경향을 보였으며, 그 후에는 완만하게 분해 되어 지수함수 그래프의 형태를 나타내었다. 초기의 급격한 분해는 주로 살포 후 증발, 광분해, 유실 등에 의해 일어난 것으로 생각되며(金澤, 1992), 3주 이후에 분해되는 속도가 급격하게 낮아진 것은 상기의 분해요인과는 다른 요인 즉 미생물 등에 의해서 분해가 진행되고 있음을 시사하였다.

토양특성별  $\alpha$ -endosulfan의 분해속도는 화산회토와 비화산회토간에 뚜렷한 차이를 보였다. 즉 화산회토인 중문통과 송당통이 느리게 분해되는 반면 비화산회토인 동귀통과 가파통은 상대적으로 빨리 분해되는 경향을 보였다. 이 중 가파통은 알칼리 토양이기 때문에 가수분해에 의해서 주로 영향을 받았을 것으로 생각되며, 동귀통은 비화산회토이기 때문에 미생물 활성이 높은데서 기인하는 것으로 추측된다(오, 1982).

Fig. 2의 Y축의 값에 대해 로그를 취하여 직선회귀식을 구한 다음 반감기를 구한 값은 Table. 3과 같았다. 반감기는 중문통, 송당통, 가파통 및 동귀통의 순으로 17일, 12일, 10일 및 7일의 순이었으나, 0.1이었을 때는 56,

55, 34 및 39일로 나타나 50%로 감소하는 속도에 비해 3배 이상 길어졌다.

이와 같이  $\alpha$ -endosulfan의 반감기는 Ghadri와 Rose(2001)가 보고한 7일에서 27일과 유사한 값이었다. 가수분해에 의해서 분해되는 속도는 pH 5인 토양에서 반감기가 1년 이상인 반면 pH가 높을수록 분해속도가 급격히 빨라지는 것을 고려하면(Ghadri와 Rose, 2001) 가과통은 알칼리 토양으로 가수분해작용에 의해 빠르게 분해되는 것으로 생각된다.

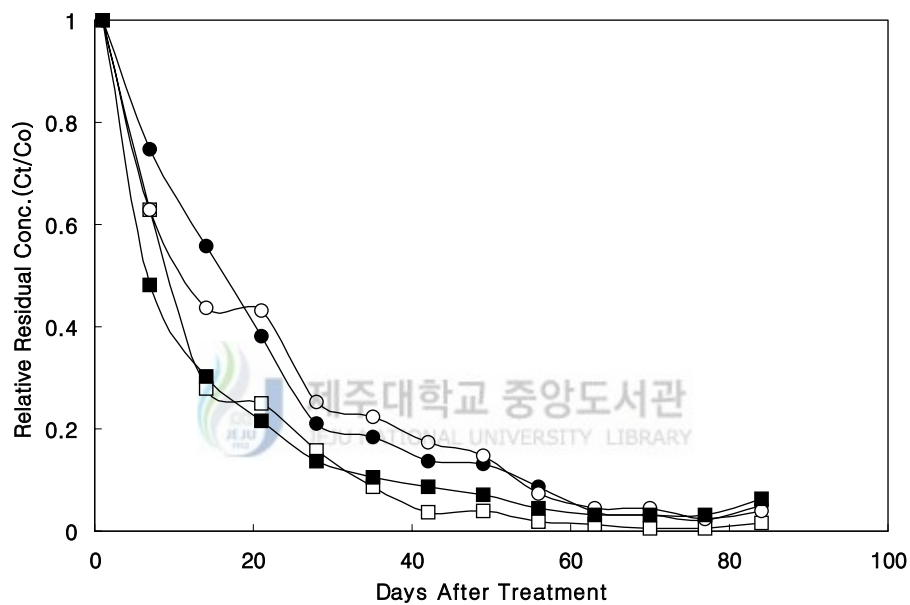


Fig 2. Persistence of  $\alpha$ -endosulfan compared to initial concentration  
(○ : Songdang, ● : Donggwi, □ : Jungmun, ■ : Gapa )

## 2) $\beta$ -endosulfan의 경시적 잔류량 변화

$\beta$ -endosulfan의 토양중 분해속도는 Fig. 3과 같이  $\alpha$ -endosulfan과 비슷한 경향이였다. 초기 3주까지는 급격하게 감소하는 경향을 보였으나, 그 후에는 감소속도가 아주 느리게 변화하였다. 토양특성별 분해속도는  $\alpha$ -endosulfan과는 달리 화산회토와 비화산회토간에 뚜렷한 구분은 없었다. 비화산회토인

중문통이 가장 길었고, 알칼리 토양인 가파통이 가장 짧았다.

초기농도에 대한 상대적인 잔류농도의 비에 대해 로그값을 취한 후 1차 분해속도식에 의해서 반감기를 구했을 때, Table. 3과 같이 동귀통, 중문통, 송당통 및 가파통의 순으로 13일, 15일, 11일 및 10일이었다. 반감기와 달리 초기농도의 10%로 감소하는 기간은 53일, 37일, 32일 및 30일로 나타나 50%로 감소하는 속도에 비해 2.5배 이상 길어졌다.

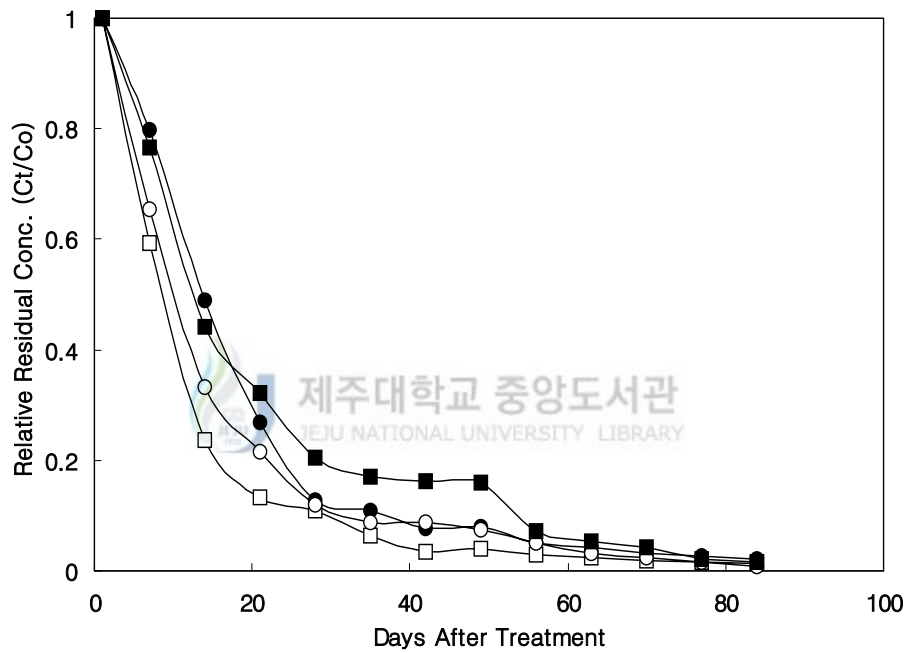


Fig 3. Persistence of  $\beta$ -endosulfan compared to initial concentration (○ : Songdang, ● : Donggwi, □ : Jungmun, ■ : Gapa)

Table 3. Half-lives of  $\alpha$ - and  $\beta$ -endosulfan in soils

Soil series	Regression		Soil half-life (days)
	Equation	R <sup>2</sup>	
<b><u><math>\alpha</math>-endosulfan</u></b>			
Jungmun	$y=-0.0407x-0.0638$	0.9861	17
Gapa	$y=-0.0624x-0.2200$	0.9836	10
Songdang	$y=-0.0577x-0.0693$	0.9811	12
Donggwi	$y=-0.0990x-0.6529$	0.9817	7
<b><u><math>\beta</math>-endosulfan</u></b>			
Jungmun	$y=-0.0462x-0.2560$	0.9575	15
Gapa	$y=-0.0625x-0.6291$	0.9474	10
Songdang	$y=-0.0630x-0.2541$	0.9737	11
Donggwi	$y=-0.0533x-0.0172$	0.9773	13



### 3) Endosulfan-sulfate의 생성

Endosulfan의 주요 분해산물은 endosulfan-sulfate이다(Ghadri와 Rose, 2001; Briggs 등, 1998). Endosulfan은 생체 내에서 황이 산화되어 endosulfan-sulfate으로 되기 때문에 미생물에 의한 농약의 분해효과로 생성되어지는 것으로 보고(홍과 김, 1984; 최와 이, 1987; 이 등, 1984; 김 등, 1987; 문, 1990; 한 등1995) 되어 endosulfan-sulfate 생성량은 토양미생물에 의한 분해정도를 예측하는데 사용된다.

Fig. 4는 토양에 농약처리 후 시기별로 endosulfan-sulfate가 생성되는 것을 나타낸 것이다. 21일 전에는 미량으로 검출되었으나, 21일 이후에는 그 생성속도가 급격히 증가하여  $\alpha$ -endosulfan과  $\beta$ -endosulfan의 잔류량이 급격히 감소하다가 느리게 감소하는 시점과 일치하였다.

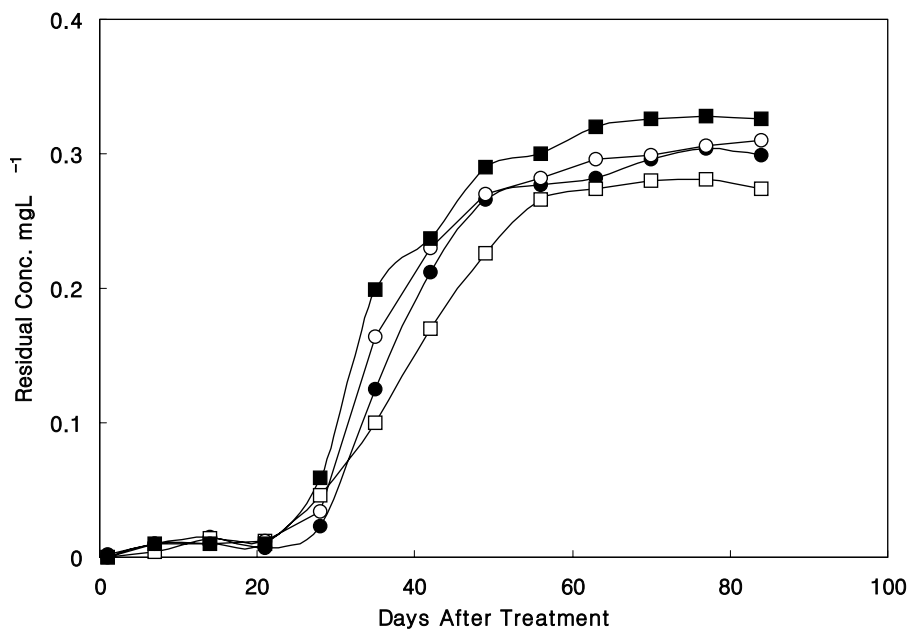


Fig 4. Concentration of soil residual endosulfan-sulfate with days after treatment of endosulfan in different soils

(○ : Songdang, ● : Donggwi, □ : Jungmun, ■ : Gapa)

12주 후 endosulfan-sulfate 생성량은 endosulfan 이성체 합의 초기농도  $2.6 \text{ mg kg}^{-1}$ 의 11.5% 정도까지 생성되었다. endosulfan-sulfate의 생성속도와 양은 Fig. 4에서처럼 endosulfan이 감소하는 현상에 반비례하여 증가해 동귀통 > 송당통 > 중문통 > 가과통의 순이었다. 이는 동귀통의 경우 비화산회토로서 화산회토에 비해 미생물의 활성이 크기 때문인 것으로 생각되었다(오, 1982). 생성되어진 endosulfan-sulfate는 원제와 동일한 독성을 가지므로 (NRA, 1998) 농약오염시험법(환경부, 2000)에서도 endosulfan-sulfate를 원제의 성분과 합산하여 정량하도록 규정하고 있다. 따라서 농경지에 endosulfan이 반복 살포하였을 때 endosulfan-sulfate의 생성과 분해에 관한 연구의 필요성이 크다.

### 3. 침출특성

#### 1) $\alpha$ -endosulfan과 $\beta$ -endosulfan의 침출율

각 토양통에 endosulfan을 처리하여 12주 경과 후 증류수, 0.01M CaCl<sub>2</sub>, 0.1M CaCl<sub>2</sub> 침출액으로 침출했을 때 침출율은 Table 4와 같았다. 토양별 증류수, 0.01M CaCl<sub>2</sub> 및 0.1M CaCl<sub>2</sub> 침출액에 의한 침출율은 토양 중 잔류량의 각각 8.7% ~ 16.4%, 6.2% ~ 15.8% 및 8.5% ~ 14.7%로 침출액의 염분농도가 높을수록 침출율은 낮았다. 이는 전해질 농도가 높을수록 흡착은 증가시켰다는 보고(Dao와 Lawy, 1978)와 관련이 있는 것으로 전해질 농도가 높을수록 물분산성 콜로이드의 억제(오 등, 2002), 농약자체의 용해도 감소 등에 의한 것으로 생각된다. 따라서 빗물에 의해서 유실되는 토양이 흘러가면서 염분농도가 높아질수록, 또한 연안 해수와 혼합되는 정도에 따라 용액에 녹아나는 양은 적을 수 있음을 나타내었다.

토양특성별로는 화산회토인 송당통, 중문통이 각각 9.9%, 7.8%, 비화산회토인 동귀통, 가파통이 각각 15.6%, 13.0%로 화산회토보다 높게 침출되었다. 이는 화산회토의 특성인 알루미늄, 철 등이 유기물과 상화작용에 의하여 입단을 이루고 있기 때문에 물분산성콜로이드의 생성능이 적어진 것으로 해석되었다(오 등, 2002).

#### 2) endosulfan-sulfate의 침출율

Endosulfan-sulfate의 침출율은 Table 4와 같이 증류수, 0.01M CaCl<sub>2</sub> 및 0.1M CaCl<sub>2</sub>에서 각각 토양중 잔류하는 endosulfan-sulfate의 1.2% ~ 8.8%, 1.2% ~ 7.9% 및 1.0% ~ 7.1%로 차이는 나타나지 않았다. 토양특성별로는 중문통과 송당통이 각각 1.1%, 1.2%인 반면, 비화산회토인 가파통과 동귀통은 각각 5.1%, 7.9%로 화산회토에 비해 5배 이상의 차이를 보였다. 이러한 큰 차이는 입단 내부에서 생성 축적된 endosulfan-sulfate가 화산회토와의 흡착현상 때문에 침출량이 적어진 것으로 생각된다.

Table 4. Percentage of  $\alpha$ - and  $\beta$ -endosulfan and endosulfan-sulfate extracted with different salt concentration during the period of experiment.

Soils	Concentration of extracting solution		
	Distilled water	0.01M CaCl <sub>2</sub>	0.1M CaCl <sub>2</sub>
<b><u>endosulfan(<math>\alpha</math>+<math>\beta</math>)</u></b>			
Jungmun	8.7 ± 0.82	6.2 ± 1.05	8.5 ± 1.37
Gapa	13.9 ± 1.26	13.0 ± 1.18	12.0 ± 0.96
Songdang	11.2 ± 1.31	9.3 ± 1.27	9.3 ± 1.53
Donggwi	16.4 ± 1.12	15.8 ± 1.07	14.7 ± 1.34
<b><u>endosulfan-sulfate</u></b>			
Jungmun	1.2 ± 0.11	1.2 ± 0.12	1.0 ± 0.92
Gapa	5.6 ± 0.43	5.4 ± 0.30	4.3 ± 0.45
Songdang	1.4 ± 0.14	1.2 ± 0.09	1.1 ± 0.11
Donggwi	8.8 ± 1.07	7.9 ± 1.25	7.1 ± 0.141

#### 4. 경시적 침출량

##### 1) Endosulfan 이성체의 경시적 침출농도

토양별 endosulfan 이성체의 침출농도는 처리 후 시간이 경과함에 따라 다음 Fig. 5와 같이 감소하는 경향을 보였다. 초기 침출농도는 송당통, 가파통, 중문통 및 동귀통이 endosulfan의 LD<sub>50</sub> = 75  $\mu$ g L<sup>-1</sup>(잉어)에 비해 매우 높



아 수계유입 시 수서생물에 영향을 줄 수 있는 것으로 생각되었다.

$LD_{50} = 75 \mu\text{g L}^{-1}$ 보다 농도가 낮아지는데 소요되는 기간은 송당통과 중문  
 통이 16일과 17일인데 비해, 가파통은 22일, 동귀통은 32일로서  $LD_{50} = 75 \mu\text{g}$   
 $\text{L}^{-1}$ 이하로 떨어지는데 화산회토에 2배 이상의 기간이 소요되었다. 또한 호주  
 의 먹is물 수질기준  $40 \mu\text{g L}^{-1}$ 이하를 기준으로 평가했을 때, 송당통, 중문통  
 은 28일, 24일인 반면 가파통은 28일, 동귀통은 49일이었다.

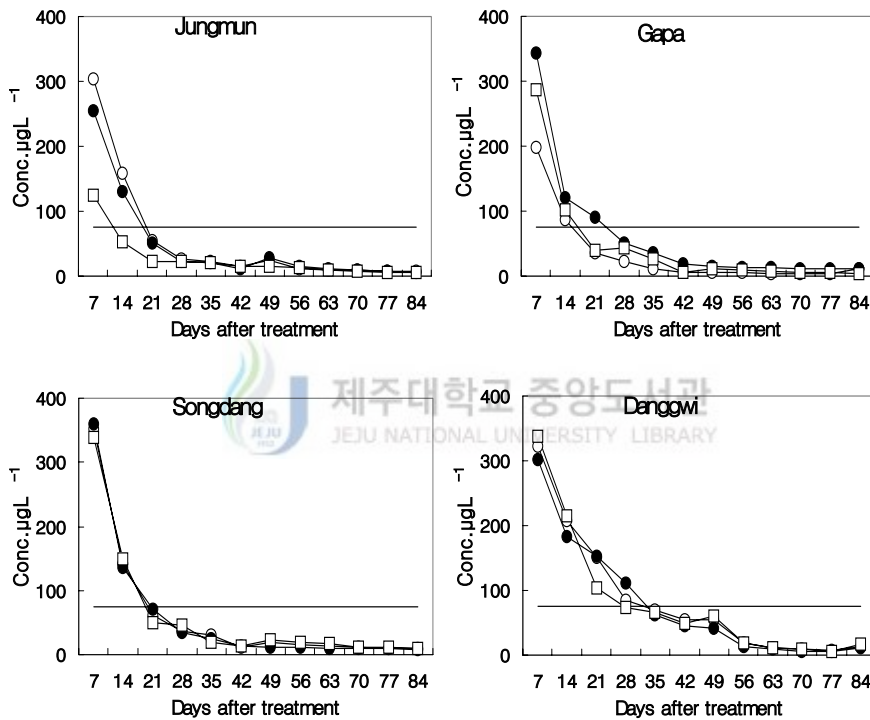


Fig. 5. Changes in concentration of endosulfan components including their metabolite endosulfan-sulfate below 50% lethal dose( $LD_{50}$ ) in various extracting solutions from four different soils with days after treatment of endosulfan (○: Distilled water, ●: 0.1M  $\text{CaCl}_2$ , □: 0.01M  $\text{CaCl}_2$ , -:  $LD_{50}$ ).

2) Endosulfan-sulfate의 경시적 침출농도

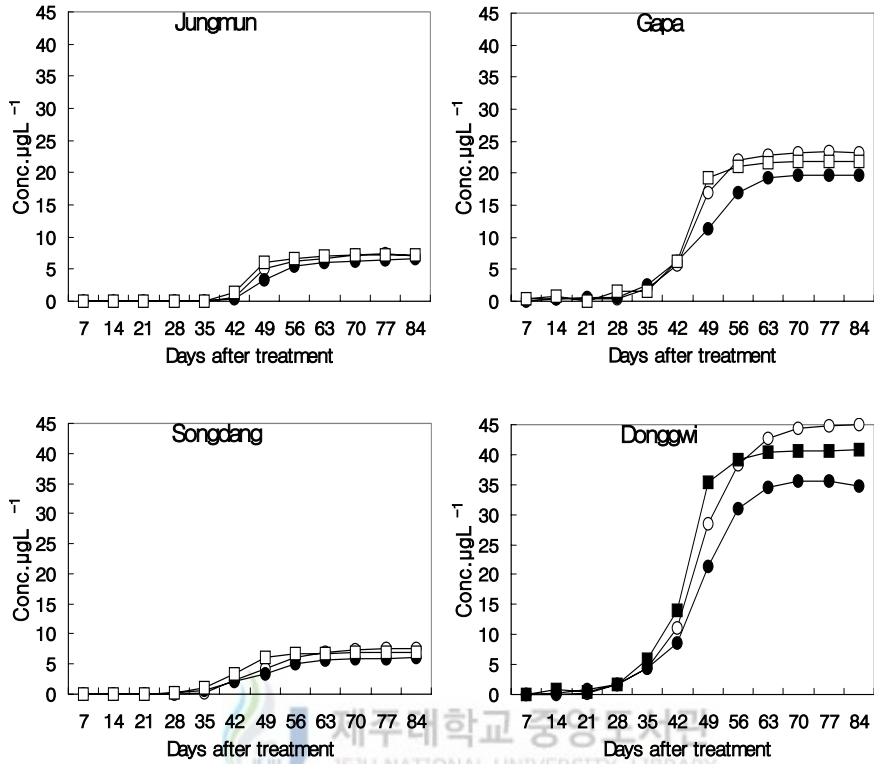


Fig. 5. Changes in concentration of endosulfan metabolite, endosulfan-sulfate in various extracting solutions from four different soils with days after treatment of endosulfan

(○ : Distilled water, ● : 0.1M  $\text{CaCl}_2$ , □ : 0.01M  $\text{CaCl}_2$ ).

원제인 endosulfan 이성체와는 달리 endosulfan-sulfate의 침출농도는 처리 후 시간이 경과함에 따라 Fig. 6과 같이 증가하는 경향을 보였다. 이는 Fig. 4에서 endosulfan-sulfate의 생성량과도 밀접한 관계를 갖고 있었다. 50일 후 그 농도는 거의 일정하였고 endosulfan-sulfate 생성량은 동귀통이 가장 높았으며 가파통, 중문통과 송당통 순이었다. 기준량을 살포시 모든 토양에서 endosulfan-sulfate 농도는  $\text{LD}_{50} = 75 \mu\text{g L}^{-1}$  이하였다. 때문에 단일 살포

에 의한 토양유출시 직접적인 영향은 끼치지 않을 것이나, 원제의 침출농도와 합산해서 상승작용을 한다면 영향을 줄 것으로 판단된다.

또한 호주의 먹는물 수질기준  $40 \mu\text{g L}^{-1}$ (이 등, 1995)와 비교했을 때 동귀통만이 수질기준을 초과하였고 나머지 3개의 토양통은 기준 이하였다.



## IV. 요약

제주도 농경지에 잔류하는 endosulfan이 토양입자에 흡착된 상태로 수계를 이동하면서 침출되는 현상을 밝히기 위해 제주도 대표 토양에서 endosulfan의 분해산물인  $\alpha$ -endosulfan,  $\beta$ -endosulfan 및 endosulfan-sulfate의 잔류특성과 침출특성을 조사하였다.

1. 시험에 사용한 동귀통(암갈색 비화산회토), 송당통(흑색 화산회토), 중문통(농암갈색 화산회토) 및 가파통(세립질 폐사 모재의 염기성토양)의 유기탄소 함량은 3.3% ~ 12.5%, 양이온치환용량은 2.95 ~ 39.4 cmol kg<sup>-1</sup>으로 토양 간 차이가 컸으며, 가파통의 pH는 7.9로 염기성인 반면, 나머지 토양은 5.4 ~ 6.0으로 산성을 나타냈다. 중문통과 송당통 pH(NaF)값은 10.2 및 11.3으로 화산회토에 속하였으며, 동귀통, 가파통은 각각 7.5 및 8.8로 비화산회토에 속하였다.

2.  $\alpha$ -endosulfan의 토양중 반감기는 7 ~ 17일로서 중문통 > 송당통 > 가파통 > 동귀통 순서로 화산회토가 비화산회토보다 길었다.  $\beta$ -endosulfan은 10 ~ 15일로 토양통간 뚜렷한 차이가 없었다. 그러나 두 이성체 모두 비화산회토인 동귀통과 가파통에서는 가장 낮은 7일과 10일을 각각 나타내었다. 반면 두 이성체의 분해산물인 endosulfan-sulfate는 21일 이후부터 잔류농도가 증가하기 시작하여 초기 토양의 endosulfan 농도에 11.5%까지 생성되었으며, 증가속도는 동귀통 > 송당통 > 중문통 > 가파통 순으로서 비화산회토에서 크고, 염기성 토양에서 적었다.

3. 분해되지 않고 토양에 남아있는  $\alpha$ -와  $\beta$ -endosulfan중 염분농도별 침출액에 의한 침출율은 증류수가 0.01M CaCl<sub>2</sub>, 0.1M CaCl<sub>2</sub>보다 높았으며, 토양통별로 비화산회토인 동귀통과 가파통에서 침출율이 높았다. endosulfan-sulfate 침출율은  $\alpha$ -와  $\beta$ -endosulfan과 비슷한 경향이였다.

## V. 참고문헌

- 오상실, 송상택, 현익현, 송영철, 조인숙, 고용구, 현해남. 2000. 농경지와 주변 유실 퇴적토중 농약잔류량 비교. 제주도보건환경연구원보, 11:87-102.
- 오상실, 송상택, 현익현, 송영철, 조인숙, 고용구, 현해남. 2001. 농약 오·남용 예방을 위한 수질특성 파악. 제주도보건환경연구원보, 12:87-109
- 오상실, 현해남, 정종배. 2002. 제주도 감귤원 토양의 화학적 특성과 물 분산성 콜로이드 함량. 한국환경농학회지, 21(2):130-135
- 제주도. 1996. 환경백서
- 환경부. 2000. 농약잔류량시험방법
- 농약공업협회. 2002. 농약사용지침서.
- 농촌진흥청 농업기술연구소. 1988. 토양화학분석법
- 이서래, 김용화, 이미경. 1995. 수질중 농약잔류 허용기준 설정을 위한 자료. 환경농학회지, 14:128-144
- 오상실, 송상택, 현익현, 문성배, 김미금, 조인숙, 김병모. 1998. 농경지 농약 잔류량 조사. 제주도보건환경연구원보, 9:223-225
- 오상실, 조인숙, 송상택, 현익현, 송영철, 김미금, 장전환, 현해남. 1999a. 토양별 물분산성 콜로이드 생성능의 비교. 제주도보건환경연구원보, 10:87-101
- 오상실, 조인숙, 송상택, 현익현, 송영철, 김미금, 장전환, 현해남. 1999b. 제주도토양에서 살충제 endosulfan의 토양콜로이드에 의한 이동. 제주도보건환경연구원보, 10:103-113
- 오상실, 조인숙, 송상택, 현익현, 송영철, 김미금, 장전환. 1999c. 농경지 농약 잔류량조사. 제주도보건환경연구원보, 10:231-232
- 오성훈. 1982. 제주도 화산회토양 경지의 토양 미생물 Biomass-C에 관하여.

제주대학교 대학원 석사학위논문

- 마연식. 1982. 경작지별 토양 중 유기염소계 농약의 잔류수준. 서울대학교 대학원 석사학위논문
- 제주도. 1996. 환경백서
- 金澤純. 1992. 농약의 환경과학. 합동출판주식회사
- Gross, C.M. J.S. Angle, R.L. Hill, and M.S. Welterlen. 1991. Runoff and sediment losses from tall fescue under simulated rainfall. J. Environ. Qual. 20:604-607.
- Ghadiri, H. and C.W. Rose. 2001. Degradation of endosulfan in a clay soil from cotton farms of western Queensland. Journal of Environ. Management. 62:155-169
- Osler, G.H.R. D. Westhorpe, I. Oliver. 2001. The short-term effects of endosulfan discharges on eucalypt floodplain soil microarthropods. Applied Soil Ecology. 16:263-273
- K.S. Lee. 1997. Evaluation on effects of pesticide residues to agroecosystem in Korea. Korean J. of Environ. Agri. 16:80-89
- Oh, S.S., H.N. Hyun and D.K. Moon. 2000. Adsorption coefficients of eight pesticides for citrus orchard soils with different soil organic matter. Korean J. of Environ. Agri. 19:6-12
- Omija, T., S.S. Oh, and I.H. Hyun. 2000. Erodibility of major soils in Okinawa and Cheju Korea. Annual report of Okinawa prefectural institute of health and environment 34 : 117 - 120
- Kim, K.S., Y.W. Kim, M.C. Lee, and H.W. Kim. 1987. Effect of pesticides on microflora, soil respiration and enzyme activity in soil, J.Kor. Soc. Soil Sci. Fert, 21(1):375-385
- Moon, Y.H. 1990. Effects of soil environmental conditions on the decomposition rate of insecticide fenitrothion in flooded soils, Kor.

- J. Environ. Agric, 9(1):1-8
- Hong, J.U., and J.H. Kim. 1984. Degradation of dinobuton in soil and solution, Kor. J. Environ. Agric, 3(2):16-22
- Choi, J.W. and K.S. Lee. 1987. Degradation of diazinon and dursban in submerged soil, Kor. J. Environ. Agric, 6(2):1-11
- Han, S.S., C.G. Choi, J.H. Jeong, and S.H. Baek. 1995. Residue of fungicide myclobutanil and change of soil microflora in upland soil at different environmental conditions. Kor. J. Environ. Agric, 14(2):28-44
- Lee, H.K., Y.D. Lee, Y.S. Park. 1984. Effect of soil microorganism to the degradation of pesticide, Annual Research report. ORD, 91-95
- Pereira, W.E., and C.E. Rostad. 1990. Occurrence, distributions, and transport of herbicides and their degradation products in the lower Mississippi river and its tributaries. Environ. Sci. Technol. 24:1400-1406.
- Schottler, S.P., S.J. Eisenreich, and P.D. Capel. 1994. Atrazine, alachlor, and cyanazine in a large agricultural river system. Environ. Sci. Technol. 28:1079-1089.
- Squillace, P.J. and e.M. Thurman. 1992. Herbicide transport in rivers: Importance of hydrology and geochemistry in nonpoint-source contamination. Environ. Sci. Technol. 26:538-545.
- van Olphen, H. 1977. Introduction to clay colloid chemistry. 2nd ed. John Wiley & Sons, New York.
- Walker, R.D. 1978. "USLE, a quick way to estimate your erosion losses." Crops and soils, 33:10-13
- Wauchope, R.D. 1978. The content of surface water draining from agricultural fields- A review. J. Environ. Qual. 7:459-472

- EPA, 1991. Proposed technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. USEPA, Office of science and technology, Health and ecological criteria division, Washington, D.C. 20460.
- EPA, 1989. Briefing report to the EPA science board on the equilibrium partitioning approach generating sediment quality criteria US Environmental Protection Agency, EPA 440/5-89-002, Washington D.C
- DiToro, D.M., C.S. Zarba, D.J. Hansen, W.J. Berry, R.C. Swartz, C.E. Cowan, S.P. Pavlou, H.E. Allen, N.A. Thomas, and P.R. Paquin, 1991. Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals by using equilibrium partitioning. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10(12):1541-1586.
- IJC, 1978. Great water quality agreement of 1978. International joint commission, Canada and the United States, Ottawa, Canada.
- Dao, T.H. and T.L. Lavy. 1978 Atrazine adsorption on soil as influenced by temperature, moisture content and electrolyte concentration, *weed science*, 26:303-308
- Briggs, P.R., M.R. Raupach, B. Cooper, M. Muschal. 1998. Integrative modelling of transport and fate of endosulfan in riverine environment. *Csiro Land and Water Technical Report*,14:1-15



## 감사의 글

무엇보다도 본 논문이 완성되어 나오기까지 끊임없는 지도와 격려로 이끌어주신 현해남 교수님께 진심으로 감사드립니다. 대학원 과정에 항상 옆에서 관심 가져 주시고 새로운 학문에 대하여 지도와 격려를 아끼지 않으신 김찬식 교수님, 류기중 교수님, 고정삼 교수님, 류장걸 교수님과 학과의 굵은일을 도맡아 하시면서 학교생활의 많은 부분에서 신경써주신 고석형 선생님께 깊은 감사를 드립니다.

그리고 아낌없는 배려로 학업을 마칠 수 있게 해주신 고용구 원장님과 묵묵히 지켜봐주신 김성홍 과장님, 꼼꼼하게 챙겨준 이창환 과장님, 조인숙 과장님, 양철신 과장님, 김수정 과장님, 김영주 과장님, 양원준 계장님, 시작이 반이라며 희망과 용기를 주시고 모자라고 부족한 저를 사랑으로 가르침을 주신 오상실 박사님께 마음 깊이 감사드립니다.

또한 친형보다 더 신경써준 김길성 선생님, 항상 웃음을 주신 김태현 선생님, 착한 맘에 김세라 선생님, 용기를 주신 송상택 선생님, 현성수 선생님과 부두운 기사님, 김하늘 기사님, 지금까지 좋은 일이나 싫은 일이나 함께하고 논문준비에 힘을 아끼지 않은 동연, 경필, 시범, 희석, 오빠처럼 따라준 수미, 금현, 경미, 주연, 효정, 김윤선 누나와 보건환경연구원에 모든 선생님들께 고마움을 전해 드립니다.

학교생활에 있어 힘들 때면 항상 위로와 격려로 힘이 되어준 실험실가족 공만, 명의, 영훈, 재현, 희성, 재희에게도 감사에 맘을 지면으로 전해 드립니다.

마지막으로 하늘에 계신 아버님, 저를 낳으시고 지금껏 정성과 사랑으로 가르치신 어머님과 먼 곳에서 고생하시는 장모님, 힘들어도 싫은 내색 없이 곁을 지켜준 아내, '아빠! 공부 끝나면 내가 전부 다 해줄게'라고 말하는 딸에게 부족하지만 작은 결실을 드립니다. 사랑합니다.

모두들 제가 너무도 사랑하는 사람들입니다. 고맙습니다.