
碩士學位論文

제주도 토양의 화학적 성질이alachlor와
chlorothalonil의 흡착과 이동에 미치는 영향

濟州大學校 大學院

農化學科



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

吳 相 實

1993年 12月

제주도 토양의 화학적 성질이alachlor와
chlorothalonil의 흡착과 이동에 미치는 영향

指導教授 玄 海 男

吳 相 實

이 論文을 農學 碩士學位 論文으로 提出함

1993年 12月

吳相實의 農學 碩士學位 論文을 認准함



審査委員長

康 順 善

委 員

柳 長 志

委 員

玄 海 男

濟州大學校 大學院

1993年 12月

Effect of Soil Chemical Properties on Adsorption
and Movement of Alachlor and Chlorothalonil
in Cheju Island

Sang-Sil Oh

(Supervised by Professor Hae-Nam Hyun)



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL
FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS FOR THE
DEGREE OF MASTER OF AGRICULTURE

DEPARTMENT OF AGRICULTURAL CHEMISTRY
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

1993. 12.

목 차

Summary	1
I. 서 론	2
II. 재료 및 방법	5
1. 등온흡착실험	5
1.1. 토양시료의 채취 및 분석	5
1.2.alachlor의 흡착	5
1.3. chlorothalonil의 흡착	6
1.4. 등온흡착식	6
2. 분배계수실험	7
2.1. 토양시료의 채취	7
2.2. 분배계수 실험	7
3. 이동실험	7
3.1. 토양시료	7
3.2. 이동실험	8
III. 결과 및 고찰	10
1. 흡착특성	10
2. 분배계수와 토양의 화학적 성질과의 관계	14
3. 토양 성질과 이동성	20
IV. 적 요	24
V. 참고문헌	25

summary

This study was conducted to investigate the adsorption characteristics, distribution coefficient, and movement of alachlor and chlorothalonil for soils in Cheju Island.

The Freundlich adsorption isotherm was the best to fit the adsorption of alachlor and chlorothalonil for soils sampled at Namwon, Jeju, and Mureung soil series. The K values, Freundlich coefficients, of alachlor for Namwon, Jeju, and Mureung soils were 21.8, 3.94, and 0.22, and those values of chlorothalonil were 239.88, 66.07, and 18.30, respectively.

Distribution coefficients (K_d 's) of alachlor and chlorothalonil for 68 soil samples were in the range of 1.2 ~ 10.7 and 16.9 ~ 181, respectively. The K_d 's of alachlor and chlorothalonil were significantly correlated with the soil pH(NaF), organic carbon content, and cation exchange capacity and were not correlated with pH(H₂O), base saturation, exchangeable Ca, Mg, and K, and EDTA extractable Zn, Fe, Cu, and Mn. K_d 's of chlorothalonil were about 20 times higher than those of alachlor under the same condition of soil pH(NaF), organic carbon content, and cation exchange capacity.

Pore volumes at $C/C_0=0.5$ of alachlor in effluents from Namwon, Jeju, and Mureung soil columns were 4.0, 1.8, and 1.1 and those volumes at $C/C_0=0.05$ of chlorothalonil were 27.5, 8.5, and 7.5, respectively. The pore volumes were positively correlated with the distribution coefficients of the soils.

I. 서 론

제주도는 용수의 대부분을 지하수에 의존하는 지역으로서 지하수를 오염으로부터 방지하기 위한 필요성이 매우 큰 지역이다. 제주도에서 감귤원 등의 농경지에서 농약의 사용량은 성분량으로 연평균 2,200톤으로 이로 인한 토양 및 지하수 오염의 위험성을 내포하고 있다. 지하수의 오염 여부는 토양내 오염물질의 행동에 의하여 영향을 받으며, 토양내에서 그들의 행동은 주로 흡착과 이동에 의해 영향을 받는다. 따라서 토양중에서 유기합성 농약의 흡착과 이동에 미치는 요인을 밝히는 것은 지하수 오염의 잠재적 가능성을 밝히는 데 매우 중요하다.

약제의 흡착량과 이동성은 역의 관계가 있는 것으로서 약제의 흡착에 관여하는 토양의 성질은 점토 함량 및 종류, 유기물함량, 양이온치환용량, pH 등으로 알려져 있다(Murphy 등, 1990; 한 등, 1984; 김과 김, 1990; 임 등, 1977; Clay와 Koskinen, 1990). 토양에 의한 약제의 흡착은 여러 농도에서 흡착실험을 수행하여 등온흡착식을 유도하고, 유도된 등온흡착식으로부터 최대흡착량 또는 흡착상수 등을 구하여 흡착 정도를 추정하거나 일정 농도에서 약제별 흡착량과 비흡착량의 분배법칙으로부터 얻은 분배계수로서 흡착정도를 추정한다(Koskinen & Harper, 1990).

parathion, fenitrothion, paraoxon, aminoparathion, linuron, bentazon, trifluralin, butachlor, alachlor 등의 흡착은 Freundlich 식으로 해석되었으며, Freundlich 상수는 주로 유기물 함량 및 양이온치환용량에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Bowman과 Sans, 1977; 한 등, 1984; 임 등, 1977; 임과 봉, 1992; 김과 김, 1990; Singh 등, 1990; Clay와 Koskinen, 1990). 반면, 일부 약제의 흡착은 Langmuir 흡착식으로 해석되기도 하였다(Pennington과 Patrick, Jr., 1990). 토양에 의한 약제의 흡착은 약제의 특성인 물에 대한 용해도(Kozak과 Toth, 1983), 극성(Hollist와 Foy, 1971), 분자량(Kozak과 Toth, 1983)에도 영향을

받는 것으로 보고되었다. 분배계수에 대한 연구는 김과 홍(1986), Rick 등(1987), Singh 등(1990)에 의하여 연구 보고되었으며, 약제의 종류 및 토양의 성질에 의하여 영향을 받는다고 하였다.

약제의 이동성에 관한 연구는 포장 및 실내에서 이루어지고 있는데, 실내실험에서는 Darcy의 법칙을 응용한 miscible displacement(혼성치환) 시험방법이 이용되고 있다. 이것은 일정 농도의 약제를 토주내에서 일정한 투수속도로 이동시키면서 breakthrough curve를 얻을 수 있으며, 이 방법은 야외 포장에서의 주위 환경에 의해서 나타날 수 있는 오차를 줄일 수 있는 잇점이 있어서 많은 연구자들에 의해 이용되어 왔다(Song과 Ishiguro, 1991; Brusseau, 1991; Davidson과 Chang, 1972)). Brusseau(1991)는 naphthalene, anthracene, phenanthrene 및 diuron, Davidson과 Chang(1972)은 picloram의 이동을 miscible displacement 시험방법을 이용하여 이동성을 연구 보고하였다. Swoboda와 Thomas(1968)은 토양 내에서 약제 이동에 의해 분배계수를 산출하는 식을 보고하였다. Grover(1977)는 분배계수가 Freundlich 상수와 비교될 수 있으며, 유기물함량과 매우 큰 상관성이 있다고 하였다.

alachlor는 Lasso라는 상품명으로 시판되고 있으며, 제초제로서 잔류기간이 길다.alachlor는 미국의 지하수중에서 2번째로 검출빈도가 높은 약제로서(Reneau 등, 1990), Wisconsin의 지하수에서 830개의 지하수 분석시료중에 75개 관정에서 검출되었으며(WDNR, 1988), 정상적인 농경지에서도 14개의 지하수중에 4개가 검출되었다고 보고되었다(Postle, 1987). 특히, 미국내 지하수중alachlor는 1975년 이후 매년 증가추세를 보이고 있으며, 이 약제를 사용하고 있는 지역에서는 지하수의 오염 위험성이 내재되어 있다고 보고되었다(Hallberg, 1986).

chlorothalonil은 유기염소계 살균제로서 1962년에 개발되어 Daconil, Bravo, Termil 등의 상품명으로 시판되고 있으며, 열에 안정하고 알카리 조건에서 분해가 용이한 특성을 지니고 있다(Diamond Shamrock Corp., 1970; Szalkowski, 1977).

본 연구는 제주도 토양에서 제초제인alachlor와 살균제인chlorothalonil의

흡착과 이동특성을 밝히기 위하여 수행되었다. 이들 약제의 흡착특성은 남원통, 제주통 및 무릉통에 대하여 수행하여 Freundlich 등온흡착식으로 해석하였으며, 흡착에 관여하는 요인을 알아보기 위하여 제주도내 감귤원을 중심으로 68개 토양 시료를 채취하여 pH(H₂O), pH(NaF), 유기탄소 함량 및 양이온치환용량 등과 분배계수와의 관계를 조사하였다. 토양내 이동시험은 miscible displacement 시험방법을 응용하여 토양 종류 및 약제간 이동성의 차이를 밝히기 위하여 수행되었다.

II. 재 료 및 방 법

1. 등 은 흡 착 실험

1. 1. 토양시료의 채취 및 분석

등은흡착식을 구하기 위한 토양시료는 토양도를 참고로 하여 흑색 화산회토인 남원토(Coarse silty, ashy, thermic, Typic Dystrandepts), 농암갈색 화산회토인 제주토(Fine silty, ashy, thermic, Andic Hapludults), 및 비화산회토인 무릉토(Fine clayey, mixed, nonacid, thermic, Typic Hapludalfs)을 채취하였다.

토양의 pH는 1:5법, 유기탄소의 함량은 Walkley-Black법, 양이온치환용량은 1N NH₄OAc법으로 측정하였다(Page 등, 1985).

1. 2. Alachlor의 흡착

표준원액은 순도 99%의 alachlor 102.5mg를 acetone에 녹여 4,100 mg/l를 만들어 사용하였다. 표준용액은 5ml의 표준원액을 N₂가스로 건조시키고 증류수를 넣어 초음파 진탕기로 진탕하면서 농도가 102.5mg/l가 되도록 만들었다.

흡착시험은 5g의 토양과 25ml의 1.025, 2.050, 4.100, 6.150, 8.200, 10.250, 12.300, 16.400, 20.500mg/l의 용액을 polyethylene 원심분리관에 넣고 25°C에서 24시간 항온 진탕하였다. 진탕 후 즉시 8,000rpm에서 10분간 원심분리하여 상정액 10ml를 250ml 분액여두에 넣고 분리를 용이하게 하기 위해 10ml의 포화 NaCl용액을 넣은 다음, 50ml의 n-hexane를 넣어 2분간 강하게 흔든 후 정지하였다. n-hexane층중 수분은 무수 Na₂SO₄을 넣은 여지를 통과시켜서 제거하였으며, TurvoVap-500™을 이용하여 용매가 완전히 휘발될 때까지 농축 시켰다. 농축된 용액을 Acetone으로 세척하여 gas chromatography-ECD(Hewlett-Packard, HP5890 Series II)를 사용하여 inj. port temp. 250°C, oven temp. 220°C, det.

temp. 300°C의 조건에서 Ultra-2 capillary column™ (25m x 0.2mm x 0.33um film thickness, crosslinked 5% phenyl methyl silicone)으로 분리하여 정량하였다. 검량선은 실험초기농도의 용액을 진탕후의 상징액과 동일하게 추출, 정제, 분리, 정량하여 작성하였으며, 검량선에 의해서 시료의 농도를 산출하였다.

1. 3. Chlorothalonil의 흡착

표준원액은 순도 98.5%의 chlorothalonil 원제 102.6mg을 acetone에 녹여 2,052mg/l을 만들어 사용하였다. 표준용액은 5ml의 표준원액을 증류수로 희석하여 1,000ml를 만들어 사용하였다. 흡착시험은 5g의 토양과 25ml의 0.513, 1.026, 1.539, 2.052, 3.078, 4.104, 5.130, 6.156, 8.208 및 10.26mg/l chlorothalonil 용액을 넣고alachlor와 동일한 방법으로 수행하였다.

1. 4. 등온흡착식

흡착실험의 결과는 linear, Langmuir 및 Freundlich 등온흡착식에 적용시켜 해석하였다.

linear adsorption equation은 식 (1)과 같다.

$$x/m = K_d C \quad \text{----- (1)}$$

여기서, K_d 는 평형상태의 용액내의 용질의 농도와 토양의 단위 중량당 흡착된 약제의 양과의 비를 나타내는 분배계수이다. 이 식은 직선의 관계를 나타내는 일정한 농도 범위내에서 이용되며, 농도가 증가함에 따라 흡착량은 상대적으로 증가하거나 감소되어 곡선의 형태로 나타난다. 다음의 Freundlich 등온흡착식은 이러한 곡선의 형태를 직선화한 것으로 식(2)와 같다

$$\log(x/m) = (1/n)\log C + \log K \quad \text{----- (2)}$$

여기서, x/m 은 흡착량 ($\mu\text{mole/g}$), C 는 흡착평형후 용액중에 남아 있는 농약의 농도($\mu\text{mol/l}$), K 와 $1/n$ 은 Freundlich 평형상수이다. K 는 단위농도에서 농약사이의 상대적 흡착친화성을 나타내는 지표이며, $1/n$ 은 흡착된 양과 평형농도 사이에 상대적 직선성의 정도를 나타낸다.

Langmuir adsorption isotherm은 식 (3)과 같다.

$$C / (x/m) = 1 / Q b + C / Q \text{ ----- (3)}$$

여기서, C는 흡착평형 후 용액중 농약의 농도(umole/L), x/m은 토양의 단위 중량당 흡착된 약제의 양(umole/kg), Q는 최대흡착량, b는 Langmuir흡착상수이다.

2. 분배계수실험

2. 1. 토양시료의 채취

분배계수를 구하기 위한 토양시료는 그림 1과 같이 제주도 전지역의 감귤원에서 68개의 토양을 채취하였는데 그 중 비화산회토는 24점이었으며, 화산회토는 44점이었다. 채취된 토양은 풍건시켜 2mm체를 통과한 것을 시료로 사용하였다. pH는 1:5법, 유기탄소 함량은 Walkley-Black법, 인산은 Bray No. 1법, 양이온치환용량 및 치환성 양이온은 1N-NH₄OAc법으로 측정하였다(Page 등, 1985).

2. 2. 분배계수 실험

분배계수를 구하기 위하여 5g의 토양시료를 polyethylene 원심분리관에 넣고 각각 10.25mg/l의alachlor와 1.50mg/l의 chlorothalonil 25ml를 가하여 24시간 진탕시켰다. 진탕이 끝난 시료는 즉시 8,000rpm에서 10분간 원심분리시켜 상정액을 분리하여 상정액중alachlor와 chlorothalonil을 gas chromatography-ECD (Hewlett-Packard, HP5890 Series II) 정량하여 linear adsorption equation으로부터 분배계수를 구하였다.

3. 이동실험

3. 1. 토양시료

토양은 흡착실험에서 이용한 시료를 사용하였다.



Fig. 1. Sampling sites.

3. 2. 이동실험

이동실험은 토주를 만들어 실내에서 miscible displacement 실험방법을 이용하여 수행하였다. 길이 150mm, 직경 32mm의 acryl column(104.6cm³)에 풍건한 토양을 2mm체로 친 후 각각 무릉토 135 g, 제주토 110g, 남원토 75g 을 충전하였다. acryl column내에 토양의 충전은 층위별로 같은 토양구조가 되도록 column 길이보다 약간 긴 칼대기에 토양을 넣고 잘 다지면서 충전하였다. 충전 후 윗부분은 glasswool로 채우고 Merriot bottle과 연결된 고무전으로 막아 그림 2와 같이 연결하였다. column내의 토양조건은 표 1과 같다. 유속은 수두차를 일정하게 유지하여 조절하였으며, 토주를 통과한 유출액은 fraction collector로 수거하였다. 수거액중alachlor와 chlorothalonil의 농도를 gas chromatography (Hewlett-Packard, HP5890 Series II) 로 분석하였다. 유출액의 양은 pore volume으로 나타내었으며, 다음식으로부터 구하였다.

$$\text{Pore volume} = \text{porosity of soil} \times \text{volume of acry column}$$

Table 1. Physical properties of the soils packed in acryl column

Soils	Amounts of soil (g)	porosity (%)	bulk density (g/cm ³)	particle density (g/cm ³)	Hydraulic conductivity (cm/hr)
Namwon S.	75	74.9	0.54	2.15	0.560
Jeju S.	110	67.6	0.85	2.59	0.688
Mureung S.	135	62.6	1.02	2.73	0.685

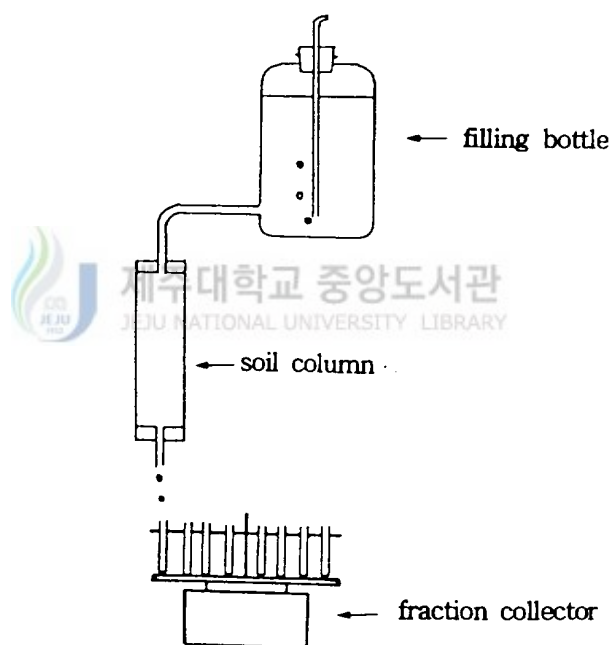


Fig. 2. Schematic diagram of experimental set-up for alachlor and chlorothalonil movement in soils.

III. 결 과 및 고 찰

1. 흡착특성

흡착실험에 사용한 토양의 화학적 성질은 표 2와 같다. 남원릉의 pH, 유기탄소함량 및 양이온치환용량이 무릉릉과 제주릉에 비하여 현저히 높았다.

Table 2. Chemical properties of the soils

Soils	pH	Organic carbon content (%)	Cation exchange capacity (cmol/kg)
Namwon S.	5.3	16.5	31.3
Jeju S.	5.9	6.3	15.2
Mureung S.	5.7	1.0	7.3

alachlor의 흡착실험의 결과는 그림 3에 나타낸 것과 같이 linear equation과 Freundlich 등온흡착식으로 나타낼 수 있었으며(그림 3-a,c), Langmuir 등온흡착식에는 적합하지 않았다(그림 3-b). 그림 3-a에서 일정 평형농도에서의 흡착량은 남원릉, 제주릉, 무릉릉의 순서로 높았다.alachlor의 흡착이 S-자 모양으로 일어나는 것으로 보아 물이alachlor에 비하여 토양과의 친화도가 커서 토양과 흡착된alachlor 사이에 물분자가 끼어드는 outer sphere complex를 형성하는 것으로 생각된다(Weber와 Peter, 1982). 대부분의 유기합성 농약은 Freundlich 등온흡착식으로 흡착현상을 구명하고 있으며(Singh 등, 1990; Harper, 1988; 임과 봉, 1992; 임 등, 1977; Clay와 Koskinen, 1990; Weber와 Peter,1982), 본 결과도 이들의 보고와 같은 것이었다.

chlorothalonil의 흡착은alachlor와 같이 linear equation과 Freundlich 등온흡

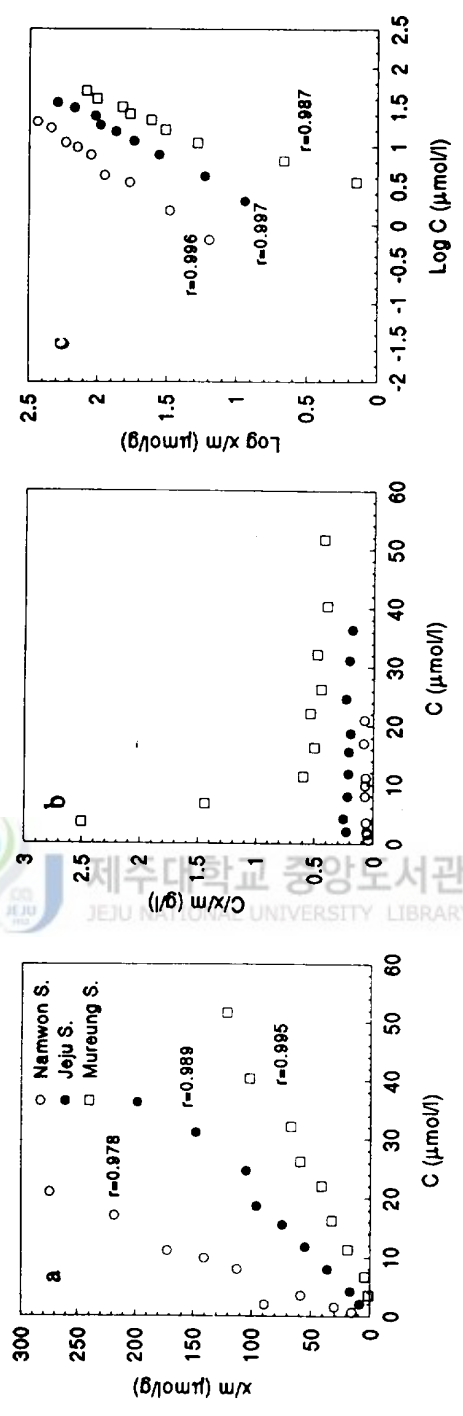


Fig. 3. Linear(a), Langmuir(b), and Freundlich adsorption isotherms of alachlor for Namwon, Jeju, and Mureung soils.

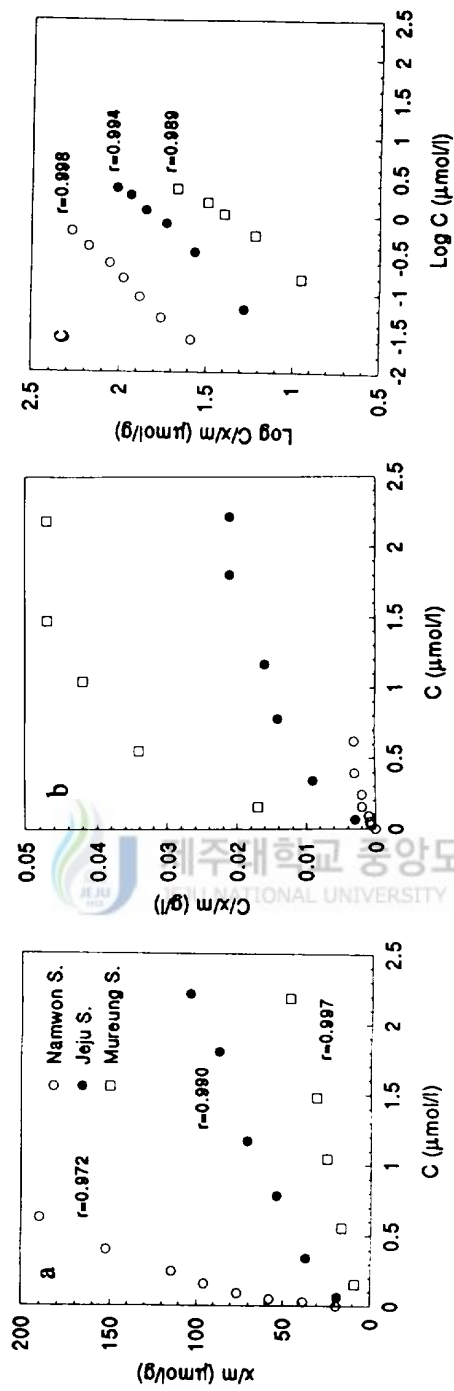


Fig. 4. Linear(a), Langmuir(b), and Freundlich adsorption isotherms of chlorothalonil for Namwon, Jeju, and Mureung soils.

착식으로 나타낼 수 있었으며(그림 4-a, c), Langmuir 등온흡착식에는 적합하지 않았다(그림 4-b). Chlorothalonil의 흡착은 L-자 모양으로서 토양입자와의 높은 친화성을 갖고 있는 것으로 생각된다(Weber와 Peter, 1982). 동일 농도에서의 흡착량은 chlorothalonil이 alachlor에 비하여 현저히 높은 편이었다.

표 3은 alachlor와 chlorothalonil의 Freundlich 등온흡착식의 상수와 분배계수를 나타낸 것이다. K 값과 Kd 값은 chlorothalonil이 alachlor에 비하여 현저히 컸으며, chlorothalonil이 alachlor에 비하여 흡착량이 많았다. 두 약제의 K 값은 남원통, 제주통, 무릉통의 순서로 컸으며, 남원통은 다른 통에 비하여 흡착량이 현저히 큰 것으로 나타났다. 토양통별 1/n 값의 크기는 K 값과 반대의 경향이었으며, chlorothalonil의 1/n 값이 alachlor에 비하여 약 반정도이었다. chlorothalonil의 1/n 값이 1 보다 낮은 것으로 보아 용액중 농도가 증가함에 따라 흡착되는 비율은 낮아지는 것으로 생각된다. 임과 봉(1992)은 22개 토양통에 대한 흡착실험에서 alachlor의 Freundlich 흡착상수 K는 1.35 ~ 10.23 범위에 있다고 하였는데, 남원통은 이에 비하여 현저히 높은 편이었다. Clay와 Koskinen(1990)은 유기물 함량이 25% 이상이고 양이온치환용량이 매우 높은 Waukegan과 Ves 토양에서 1/n 값은 0.8 ~ 0.85 범위에 있었다고 하였는데, 남원통의 유기물함량과 양이온치환용량을 감안하면 비슷한 결과이었다. 약제에 따라 Freundlich 상수는 차이가 큰데, N-methylcarbamate계 살충제는 K 값이 25 ~ 114, 1/n 값이 대부분 1 이하로 보고되었다(김과 홍, 1985). 또한, 흡착제의 종류에 따라서도 크게 영향을 받는데, Grover(1974)는 활성탄 및 peat moss에서 K값은 점토광물에 비하여 매우 높으며, 1/n 값은 큰 차이가 없었다고 하였다. metribuzin의 K 값은 0.78 ~ 1.34 범위에 있고(Harpper, 1988), 제초제 butachlor의 K 값은 14.8 ~ 38.9(Sato 등, 1987), 3.73 ~ 67.62(한 등, 1984), 9.8(김과 김, 1990) 범위에 있으며, 유기물 함량이 많을수록 K 값도 커지는 것으로 보고되었다. 본 결과도 유기물함량, 양이온치환용량이 큰 남원통이 두약제의 K 값이 현저히 높은 것으로 나타났다.

Table 3. Freundlich and distribution coefficients for alachlor and Chlorothalonil

	Alachlor			Chlorothalonil		
	K	1/n	Kd	K	1/n	Kd
Namwon S.	21.38	0.83	12.40	239.88	0.488	243.0
Jeju S.	3.94	1.06	5.17	66.07	0.475	38.0
Mureung S.	0.22	1.67	2.60	18.30	0.607	25.7

2. 분배계수와 토양의 화학적 성질과의 관계

분배계수와 토양의 화학적 성질과의 관계를 밝히기 위하여 사용된 토양의 성질은 표 4와 같다. 토양의 pH는 일부 토양을 제외하고 산성 토양이었으며, 화산회토 성질이 강한 pH(NaF) 9.4 이상이 66%이었다. 유기탄소의 함량은 0.3 - 16%의 분포를 나타내었으며, 유효인산은 100mg/kg 이하가 75% 이상이었다. 양이온치환용량은 8cmol/kg에서 30cmol/kg까지 다양하였다. 염기포화도는 대부분 낮은 편이었으며, 치환성 Ca, Mg 및 K은 각각 3, 1.5 및 1cmol/kg이 대부분이었다.

Table 4. Chemical properties of the soils

	pH (H ₂ O)	pH (NaF)	Org. C content (%)	Av. P (mg/kg)	CEC	Exch. cations (cmol/kg)		
						Ca	Mg	K
Min.	4.23	7.6	0.3	3.6	8.2	0.6	0.2	0.3
Max.	6.29	11.3	15.4	555.0	31.3	12.2	5.8	2.8
Mean	4.97	9.7	6.1	98.7	14.9	2.9	1.1	1.1

	Base sat. (%)	EDTA ext. (mg/kg)			
		Fe	Mn	Zn	Cu
Min.	10.5	31.8	6.6	0.5	0.1
Max.	77.9	163.2	70.0	18.4	18.0
Mean	33.7	70.2	20.8	2.8	2.2

그림 5는 시험 토양에 대한alachlor와 chlorothalonil의 분배계수를 비교한 것으로 일부 토양을 제외하고는 chlorothalonil의 분배계수가alachlor에 비하여 약 20배 정도 높은 편이었다. 약제의 종류에 따라 분배계수는 차이가 있는데, 김과 홍(1986)은 N-methylcarbamate계 살충제는 초기 농도에 따라 차이는 있으나 8 ~ 69 범위에 있다고 하였다. Rick 등(1987)은 몇개의 제초제에 대한 흡착실험에서 분배계수는 0 ~ 1.75 범위에 있으며, Singh 등(1990)은 atrazine과 triallate의 분배계수는 23과 3041로 약제간 차이가 크다고 하였다. 본 연구에서 분배계수는alachlor가 1.2 ~ 10.7, chlorthalonil이 16.9 ~ 181로서 토양에 따라 차이가 컸는데, 이것은 시료로 사용한 제주도 토양의 성질이 매우 다양하여 각 토양마다 분배계수에 미치는 영향이 달랐기 때문에 나타난 결과라고 생각된다.

토양 pH(H₂O)와 분배계수와의 관계는 그림 6에 나타낸 것과 같이 상관관계가 없는 것으로 나타났다. s-triazine계 농약의 흡착은 pH에 의해 크게 영향을 받으며, 약제의 pKa 값과 같은 pH에서 최대흡착이 일어나는 것으로 보고되었다(Weber 등, 1969). metribuzin 농약은 점토와 pH에 의해 흡착이 영향을 받으며(Harpper, 1988), fluazifop, haloxyfop, CGA-82725 등의 제초제의 흡착은 pH의 영향을 받지 않는 것으로 보고되었다(Rick 등, 1987). 흡착이 토양 pH에 의해 영향을 받는 약제는 대부분 이온성으로alachlor와 chlorothalonil은 비이온성이기 때문에 pH의 영향을 받지 않는 것으로 생각된다.

그림 7은 pH(NaF)와 분배계수와의 관계를 나타낸 것으로 pH(NaF)가 높을수록 분배계수도 높아졌다. pH(NaF)는 화산회토와 비화산회토를 구분할 때 이용하는 것으로 pH(NaF) 9.4 이상은 화산회토로 분류하고 있다. pH(NaF)가 높아질수록 분배계수가 직선적으로 높아지는 것으로 보아 화산회토의 성질을 강하게 가진 토양일수록 흡착량이 많을 것으로 생각된다. 제주도에서 비화산회토는 주로 서북부 해안변에 분포되어 있으며, 제주도 전체 면적의 17%를 차지하고 있다(농촌진흥청, 1976).

토양 유기탄소 함량과 분배계수와의 관계는 그림 8과 같이 조사한 토양 화학적 성질 중에서 상관성이 가장 컸으며, 흡착량이 증가되는 경향은 pH(NaF)와의

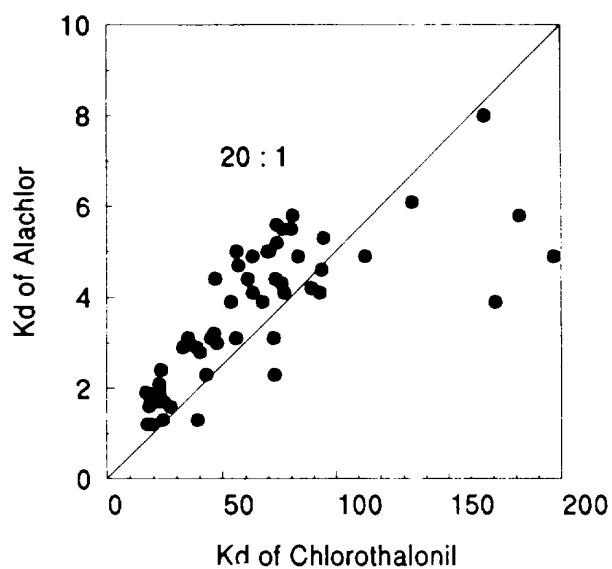


Fig. 5. Relationship between distribution coefficient of chlorothalonil and that of alachlor.

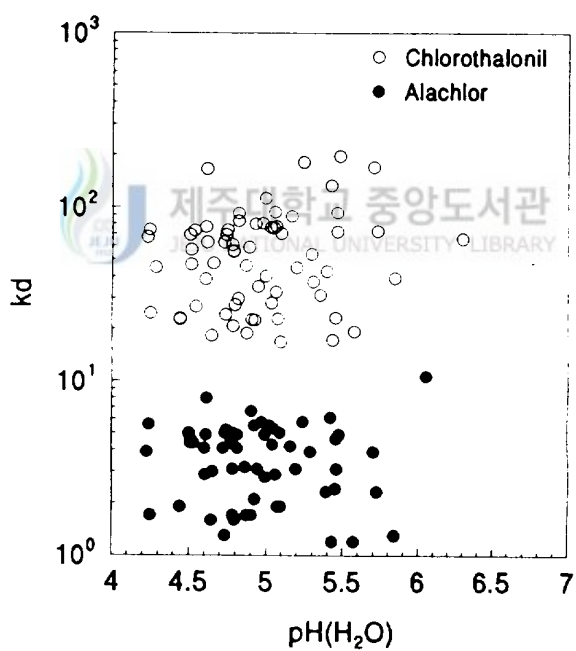


Fig. 6. Relationship between soil pH(H₂O) and distribution coefficients of alachlor and chlorothalonil.

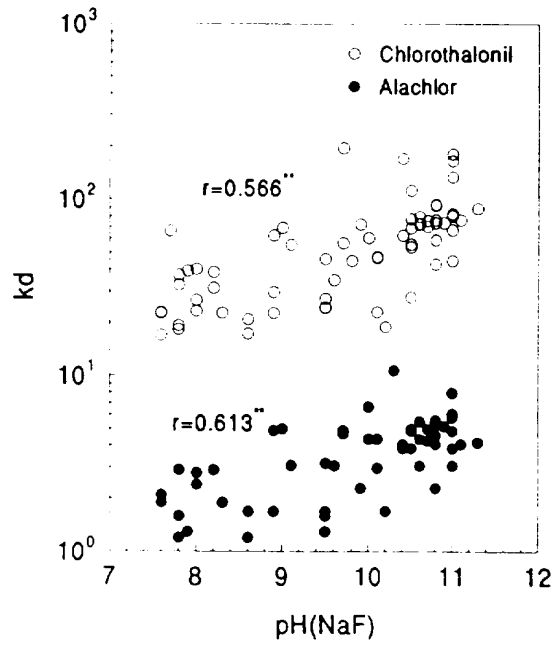


Fig. 7. Relationship between soil pH(NaF) and distribution coefficients of alachlor and chlorothalonil.

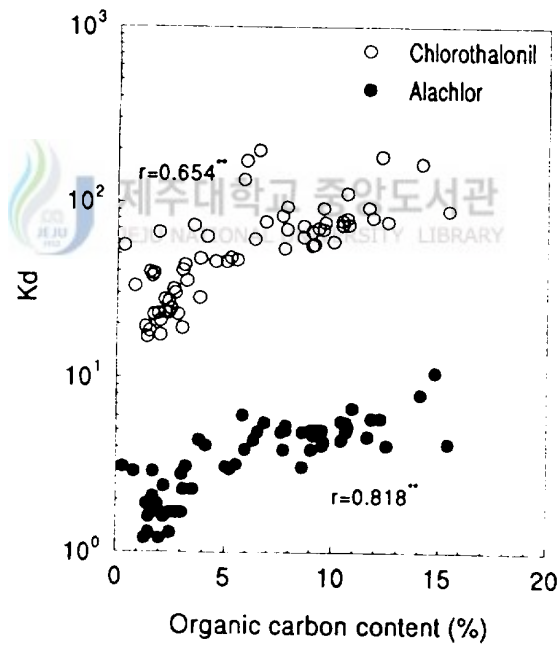


Fig. 8. Relationship between organic carbon content and distribution coefficient of alachlor and chlorothalonil.

관계와 유사하였다. 대부분의 약제는 토양 유기물함량이 많을수록 흡착량은 증가하며(Grover, 1977), 유기물에 의한 몇개의 비이온성 농약의 흡착은 fulvic acid보다 주로 humic acid에 의해 일어난다(Lee와 Farmer, 1989). 이온성인 sulfometuron, imazaphyr, imazaquin, fluazifop, haloxyfop, CGA-82725, metribuzin 등의 제초제의 흡착은 유기물함량과 무관한 것으로 보고되었다(Rick 등, 1987; Goetz 등, 1986; Wehtje 등, 1987; Harpper, 1988). 제주도 토양에서 유기물함량은 화산회토와 비화산회토간에 차이가 크다. 화산회토의 성질을 가진 토양일수록 난분해성 유기물이 집적되어 다량의 유기물을 함유하고 있으며 pH(NaF)가 높아진다(Shin, 1978; 류와 송, 1984). 본 연구에 사용한 토양 시료도 유기탄소 함량과 pH(NaF)는 곡선적인 정의 상관관계가 있는 것으로 보아(그림 9) 유기탄소 함량과 pH(NaF)가 높은 동부지역의 흑색 화산회토가 다른 지역에 비하여 두 약제의 분배계수가 클 것으로 생각된다.

양이온치환용량과 분배계수와의 관계는 그림 10과 같이 유의성 있는 상관관계가 있었다. 일반적으로 유기합성 농약의 흡착량은 양이온치환용량이 클수록 많아지는 것으로 알려져 있으며(임과 봉, 1992), 제주도 토양에서 양이온치환용량이 주로 유기물에 의해 기인되는 것으로 보고되었다(박 등, 1985).

분배계수와 토양의 유효인산, 치환성 Ca, Mg 및 K 함량, EDTA 침출성 Zn, Fe, Cu 및 Mn과의 단순 상관계수를 표 5에 나타내었다. 유효인산은 두 약제의 분배계수와 역의 상관성을 나타내었다. 이것은 제주도 화산회토양에서 유기물함량과 pH(NaF)가 높을수록 인산의 흡착량이 많아 역의 상관성을 갖고 있는데(Shin, 1978; 류와 송, 1984), 두 약제의 분배계수가 유기탄소 및 pH(NaF)와 정의 상관성을 갖고 있기 때문이라고 생각된다. 또한, alachlor는 EDTA 침출성 Zn과는 정의 상관, Mn과는 부의 상관성을 나타냈으나, chlorothalonil은 치환성 Ca 및 Mg과 정의 상관관계를 나타내었다.

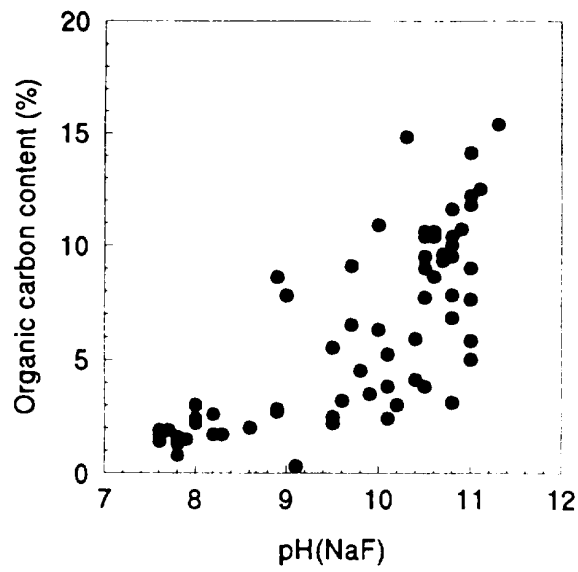


Fig. 9. Relationship between pH(NaF) and organic carbon content in the soils.

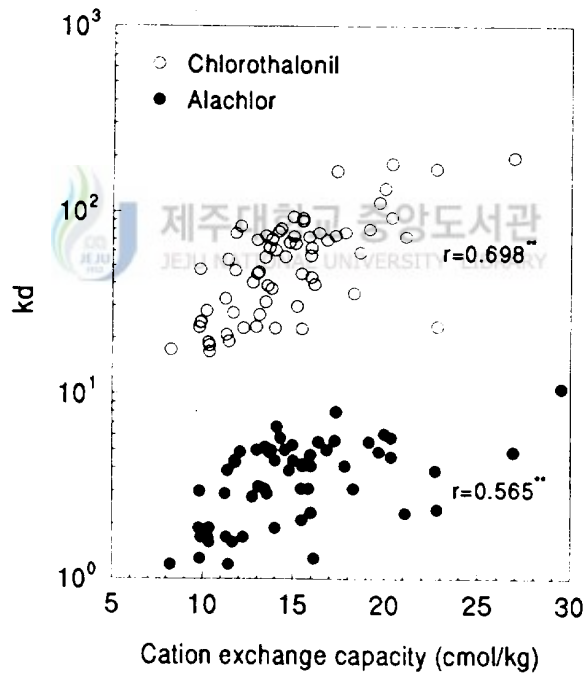


Fig. 10. Relationship between cation exchange capacity and distribution coefficients of Alachlor and Chlorothalonil.

Table. 5. Simple correlation coefficients of alachlor and chlorothalonil for selected soil chemical properties

	Av. P	Base sat.	Exch. cations		
			Ca	Mg	K
alachlor	-0.359**	-0.105	0.227	0.287*	0.020
chlorothalonil	-0.347**	0.139	0.489**	0.388**	0.128

	EDTA ext.			
	Zn	Fe	Mn	Cu
alachlor	0.391**	0.017	-0.438**	0.022
chlorothalonil	0.196	-0.167	-0.167	0.069

3. 토양 성질과 이동성

남원통, 제주통 및 무릉통에서의 pore volume에 대한 alachlor와 chlorothalonil의 출현곡선은 그림 11 및 그림 12와 같다. 출현곡선에서 pore volume은 유출액의 양을 토주의 총공극의 양으로 나눈 것이며, C/C_0 는 초기농도와 유출액의 농도비를 나타낸 것이다. 토주내에서 alachlor는 chlorothalonil에 비하여 현저히 빨리 출현되었다. $C/C_0=0.5$ 에 해당하는 농도가 출현하는 유출액의 pore volume은 무릉통이 1.1, 제주통이 1.8 및 남원통이 4 pore volume으로서 토양간 출현 속도는 무릉통에서 가장 빨리 출현하였으며, 남원통에서 가장 늦게 출현하였다. 이것은 무릉통에서 alachlor가 함유된 물을 공극의 양에 해당되는 양을 흘려보냈을 때, 토주의 하부 유출구에서 $C/C_0=0.5$ 의 농도로 유출되며, 남원통에서는 공극의 4배의 양을 흘려보냈을 때 $C/C_0=0.5$ 의 농도가 유출된다는 것으로서 남원통에서의 이동성이 현저히 느린 것을 의미한다. 이와 같은 결과는 표 2에서 보는 바와 같이 남원통의 유기물함량 및 양이온치환용량이 매우 높아 이들 성질에 의해 출현속도의 차이가 생긴 것으로 생각된다.

chlorothalonil은 시험기간 40 pore volume을 유출시키는 동안의 $C/C_0=0.2$ 의 농도로 유출되었다(그림 12). $C/C_0=0.05$ 가 출현하는 pore volume은 무릉통이 7.5,

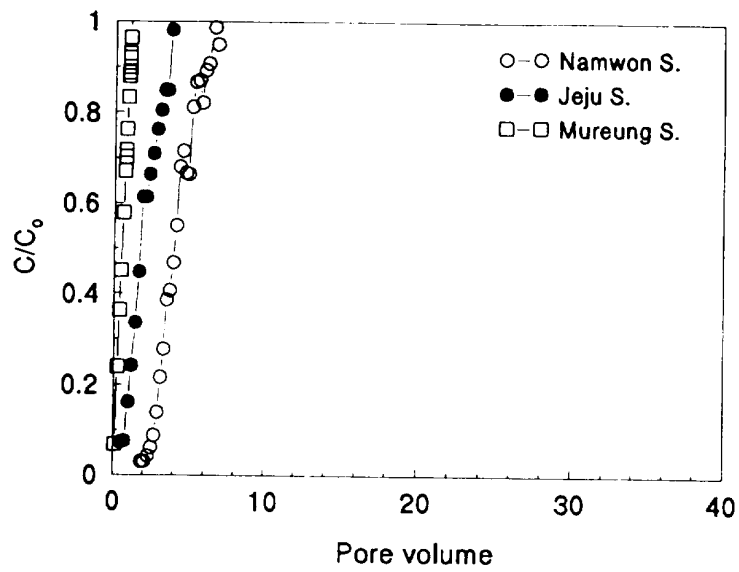


Fig. 11. Breakthrough curves of alachlor in Namwon, Jeju, Mureung soil columns.

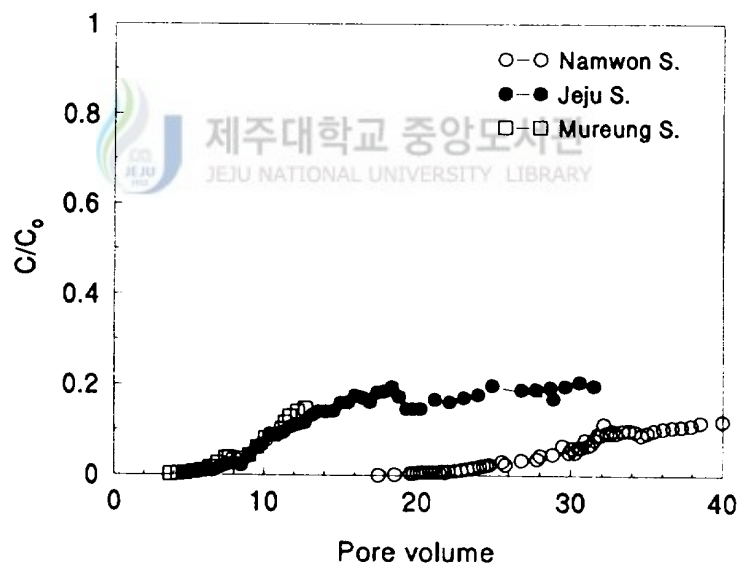


Fig. 12. Breakthrough curves of chlorthalonil in Namwon, Jeju, Mureung soil columns.

제주통이 8.5 및 남원통이 27.5 pore volume으로서 출현순서는 alachlor와 같았다. chlorothalonil의 유출 최고 농도가 alachlor에 비하여 현저히 낮은 것은 토양에 의하여 강하게 흡착되기 때문으로 생각된다(Grover, 1977). 또한, 이와 같이 약제 간 이동속도에 차이를 보인 것은 그림 4에서 보는바와 같이 chlorothalonil의 분배계수와 Freundlich식의 K 값이 alachlor에 비하여 10배 이상 높기 때문으로 생각된다. 이와 같은 결과는 Grover(1977)가 토주내 dicamba, picloram 및 2,4-D의 흡착과 이동실험에서 흡착량이 많을수록 이동성을 느려진다는 보고와 같은 것이었다. 유기탄소의 함량이 높은 남원통에서 두 약제의 이동성이 느린 것은 Chang과 Stritzke(1977)이 제초제 tebuthiuron의 이동성에 대하여 보고한 결과와 비슷한 것이었다.

그림 13과 14는 무릉통, 제주통 및 남원통에서 alachlor의 초기농도와 유출액 중의 농도비인 $C/C_0=0.5$ 가 되는 pore volume 및 chlorothalonil의 $C/C_0=0.05$ 가 되는 pore volume과 분배계수값과의 관계를 나타낸 것으로 서로 직선적인 정의 상관관계가 있었다. 이 결과로 보아 분배계수 값은 토양내 약제의 이동성을 예측하는데 중요하게 이용될 수 있을 것으로 생각된다.



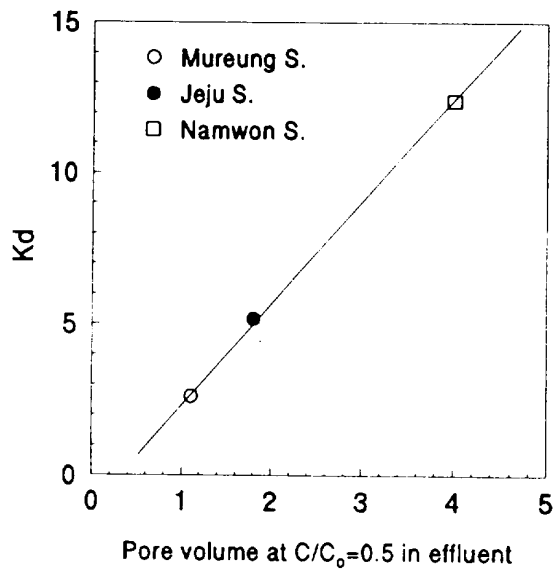


Fig. 13. Relationship between pore volume of $C/C_0=0.5$ concentration in soil column effluent and distribution coefficient of alachlor

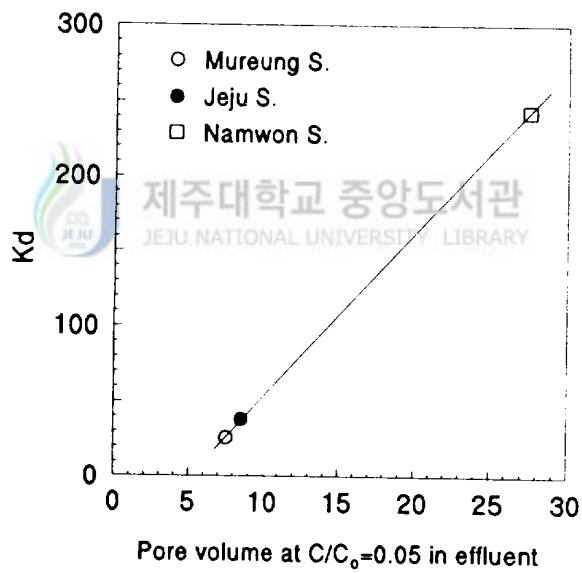


Fig. 14. Relationship between pore volume at $C/C_0=0.05$ concentration in soil column effluent and distribution coefficient of chlorothalonil.

IV. 적 요

본 연구는 제주도 토양에서alachlor와 chlorothalonil의 흡착과 이동 특성을 밝히기 위하여 수행되었다. 이들 약제의 흡착특성은 남원통, 제주통 및 무릉통에 대하여 수행하여 Freundlich 등온흡착식으로 해석하였다. 흡착에 관여하는 토양의 화학적 성질을 밝히기 위하여 비화산회토와 화산회토 감귤원에서 채취한 68개 토양의 pH(H₂O), pH(NaF), 유기탄소함량 및 양이온치환용량 등과 분배계수와 관계를 조사하였으며, miscible displacement 시험방법을 이용하여 토양 및 약제 간 이동성의 차이를 밝히고자 수행되었다.

남원통, 제주통, 무릉통에서alachlor의 Freundlich 등온흡착식 K 값은 21.38, 3.94, 0.22이었으며, chlorothalonil은 각각 239.88, 66.07, 18.30이었다. 68개 토양에 대한alachlor와 chlorothalonil의 분배계수는 각각 1.2 ~ 10.7 및 16.9 ~ 181 범위로서 chlorothalonil이alachlor에 비하여 약 20배 높았으며, chlorothalonil이alachlor에 비해 토양에 흡착되는 양이 많았다.

두 약제의 분배계수는 토양 pH(NaF), 유기탄소함량 및 양이온치환용량과 유의성 있는 상관관계가 있었으나, 그외의 성질과는 상관관계가 없었다.

남원통, 제주통 및 무릉통의 토주에서alachlor가 C/C₀=0.5 농도로 유출되는 pore volume은 각각 4.0, 1.8 및 1.1 pore volume이었으며, chlorothalonil이 C/C₀=0.05로 유출되는 pore volume은 각각 27.5, 8.5 및 7.5 pore volume으로서 pH(NaF), 유기탄소함량 및 양이온치환용량이 높은 남원통에서 가장 느리게 이동하였다. 이 들 값은 각 토양의 분배계수와 직선적인 정의 상관관계가 있었다.

V. 참고 문헌

- Bowman, B. T. and W.W. Sans. 1977. Adsorption of parathion, methyl parathion, aminoparathion and paraxon by Na^+ , Ca^{2+} , and Fe^{3+} montmorillonite suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41:514-630
- Brusseau, M. L. 1991. Influence of organic cosolvents on the sorption kinetics of hydrophobic organic chemical. *Environ. Sci. Technol.* 25:903-910.
- Chang, S. S. and J. F. Stritzke. 1977. Sorption, movement and dissipation of tebuthiuron in soils. *Weed Sci.* 25:184-187.
- Diamond Shamrock Corp. 1970. Pesticide analytical manual. Vol. II. Pesticide Reg. Sec. 120. 277: Analytical method for determination of Daconil 2787 and metabolite residues.
- Hollist, R. L. and C. L. Foy. 1971. Trifluralin interaction with soil constituents. *Weed Sci.* 19:11-14
- Jones, R. E., P. A. Banks, and D. E. Radcliff. 1990. Alachlor and metribuzin movement and dissipation in a soil profile as influenced by soil surface condition. *Weed Sci.* 38:589-597.
- Kozak, J. and S. J. Toth. 1983. Adsorption of five phenylurea herbicides by selected soils of Czechoslovakia. *Weed Sci.* 31:368.
- Schwarzenbach, R. P. and J. Welstall. 1985. Sorption of hydrophobic trace organic compounds in groundwater systems. *Wat. Sci. Tech.* 17:39-55.
- Song, K.C. and M. Ishiguro. 1992. Effects of Solution pH on Ion Transport in Allophanic Andisol. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 38(3), 477-484.

- Swoboda, A. R. and G. W. Thomas. 1968. Movement of parathion in soil column. *J. Agric. Food Chem.* 16:923-927.
- Clay, S. A. and W. C. Koskinen. 1990. Characterization of alachlor and atrazine desorption from soils. *Weed Sci.* 38:74-78.
- Davidson, J. M. and R. K. Chang. 1972. Transport of picloram in relation to soil physical conditions and pore-water velocity. *Soil Sci. Am. Proc.* 36:257-261.
- Goetz, A. J., G. Wehtje, R. H. Wehtje, and B. Hajek. Soil solution and mobility characterization of imazaquin. *Weed. Sci.* 34:788-793.
- Grover, R. 1974. Adsorption and desorption of trifluralin, triallate, and Diallylate bu various adsorbents. *Weed. Sci.* 22:405-408.
- Grover, G. 1977. Mobility of Dicamba, Picloram and 2,4-D in soil columns. *Weed Sci.* 25:159-162.
- Hallberg, G. R. 1986. From hoes to herbicides, agriculture and ground quality. *J. Soil and Water Conser.* 41:357-364.
- 한대성, 김정제, 신영오. 1984. 농업환경의 오염과 그 대책. 제 1 보. 몇가지 제초제에 의한 토양흡착의 이론적 분석. *한국환경농학회지.* 3:22-28.
- Harper, S. S. 1988. sorption metribuzin in surface and subsurface soils of the Mississippi delta region. *Weed Sci.* 38:84-89.
- 김균, 김용화. 1990. 제초제 Butachlor 의 토양흡착. *한국농화학회지.* 9:105-111.
- 김장억, 홍종욱. 1985. N-methylcarbamate계 살충제의 토양중 흡착. *한국농화학회지.* 28:124-130.
- Lee, D. Y. and W. J. Farmer. 1989. Dissolved of organic matter interaction with napropamide and four other nonionic pesticides. *J. Environ. Qual.* 18:468-474.

- 임선옥, 이종길, 한기학. 1977. 토양 중에서 농약의 동태에 관한 연구. 제 1 보. 제초제 Atrazine과 Alachlor의 흡착에 대하여. 한국농화학회지. 20:310-316.
- 임수길, 봉원애. 1992. Alachlor와 Paraquat의 토양흡착에 관여하는 토양인자에 대한 연구. 한국환경농학회지. 11:101-108.
- 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.
- 박창서, 김이열, 조성진. 1985. 화산회토 분류 및 CEC에 대한 유기물과 점토의 기여도. 한국토양비료학회지. 18:161-168.
- Pennington, J. C. and W. H. Patrick, Jr. 1990. Adsorption and desorption of 2,4,6- trinitrotoluene by soils. J. Environ. Qual. 19:559-567.
- Postle, J. 1987. Groundwater monitoring project for pesticides. Progress report submitted by Wisconsin Dept. of Agriculture, Trade and consumer Protection to Wisconsin dept. of Natural Resources, Madison, WI. pp. 13. In cited from Alhajjar, B. J. et. al. Fate and transport of alachlor, metolachlor and atrazine in large columns. Wat. Sci. Tech. 22:87-94.
- Pothuluri, J. V., T. B. Moorman, D. C. Obenhuber, and R. D. Wauchope. 1990. Aerobic and anaerobic degradation of alachlor in samples from a surface-to-ground water profile. J. Environ. Qual. 19:525-530.
- Reneau, Jr. R. B., D. F. Berry, and D. C. Mattens. 1990. Fate and transport of selected pollutants in soils. Internat'l Symp. Environ. Pollut. Agric., Seoul Nat'l Univ. 14-44
- Richards, L. A. Capillary cinductivity of liquids through porous media. Physics 1:318-333. In cited from Taylor, A. W. and W. F. Spencer. SSSA Book Series 2. Pesticides in the Soil Environment:Process, Impacts, and Modelling. chapter 8. Organic chemical transport to ground water. pp 271-302. Soil Science Society in America, Inc., Madison, Wisconsin, USA.

- Rick, S. K., F. W. Slife, and W. L. Banwart. 1987. Adsorption of selective grass herbicides by soils and sediments. *Weed Sci.* 35:282-288.
- Sato, T., Kohnosu, S., and J. F. Hartwig. 1987. Adsorption of butachlor to soils. *J. Agric. Food Chem.* 35:397-405
- Shin, J. S. 1978. Composition and genesis of volcanic ash soils derived from basaltic materials in Jeju Island(Korea). Ph.D. Thesis. State Univ. of Ghent, Belgium.
- Singh, G., W. F. Spencer, M. M. Cliath, and M. Th. van Genuchten. 1990. Sorption behavior of s-triazine and thiocarbamate herbicides on soils. *J. Environ. Qual.* 19:520-525.
- Shin, J. S. 1978. Composition and genesis of volcanic ash soils derived from basaltic materials in Jeju Island(Korea). Ph D. thesis. Gent Univ.
- Swoboda, A. R. and G. W. Thomas. 1968. Movement of parathion in soil columns. *J. Agric. Food Chem.* 16:923-927. In cited from Grover, G. 1977. Mobility of Dicamba, Picloram and 2,4-D in soil columns. *Weed Sci.* 25:159-162.
- Szalkowski, M. B., and D. E. Stallard. 1977. Effect of pH on the hydrolysis of chlorothalonil. *J. Agric. Food Chem.* Vol.25(1):208-210
- Wehtje, G., R. Dickens, J. W. Wilcut, and B. F. Hajek. Sorption and mobility of sulfometuron and imazapyr in in five Alabama sols. 35:858-864.
- Wisconsin Dept. of Natural Resources (WDNR). 1988. Summary of ground water pesticide monitoring for 07/01/83 thru 06/30/87. Prepared by WDNR staff. In cited from Alhajjar, B. J. et. al. Fate and transport of alachlor, acetochlor, and metolachlor. *Weed Sci.* 30:14-20.
- 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., S. B. Weed, and T. M. Ward. 1969. Adsorption of s-Triazines by soil organic matter. *Weed Sci.* 17:417-421.

류순호, 송관철. 1984. 제주도 토양의 화학적 특성 조사 연구. III. 감귤원 토양에서의 알루미늄 특성 변화. *한국토양비료학회지.* 17:167-172.



감사의 글

먼저 하나님께 영광을 돌립니다.

본 논문이 완성되기까지 지속적인 지도를 아끼지 않으신 현해남 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 또한 심사하시면서 귀중한 조언을 아끼지 않으신 강순선 교수님, 유장걸 교수님, 그리고 항상 따뜻한 마음으로 이끌어 주신 고정삼 교수님, 류기중 교수님, 김찬식 교수님, 이옥영 박사님께도 깊은 감사를 드립니다.

아울러 바쁜 가운데서도 공부할 수 있도록 배려해주신 보건환경연구원 고용구 원장님, 김성홍 과장님과 오순미 연구사, 송영철 연구사를 비롯한 여러 직원들에게도 감사를 드립니다. 동료 대학원생인 임한철 선배님, 문두경 연구사, 고승학과 문치택, 김양록 조교에게도 감사의 뜻을 표합니다.

끝으로 어려운 여건에서도 성심으로 뒷바라지를 다한 아내에게 고마움을 전하며, 공부 끝나면 같이 놀아달라고 조르던 본현이, 차현이와 오늘의 조그만 기쁨을 함께 나누고자 합니다.

