



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

博士學位論文

제주도 대표토양에서
Lysimeter를 이용한 농약의 용탈
Pesticide Leaching through Lysimeter with Representative Soils
in Jeju Island

濟州大學校 大學院

濃化學科

張 共 萬

2013 年 2 月

제주도 대표토양에서 Lysimeter를 이용한 농약의 용탈

指導教授 玄 海 男

張 共 萬

이 論文을 農學 博士學位 論文으로 提出함

2012 年 12 月

張共萬의 農學 博士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____

委 員 _____

委 員 _____

委 員 _____

委 員 _____

濟州大學校 大學院

2012 年 12 月

Pesticide Leaching through Lysimeter with
Representative Soils in Jeju Island

Gong-Man Jang

(Supervised by professor Hae-Nam Hyun)

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL
FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR
THE DEGREE OF DOCTOR OF AGRICULTURE

DEPARTMENT OF AGRICULTURAL CHEMISTRY
GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

DECEMBER, 2012

목 차

목차	i
List of tables	iv
List of figures	vi
List of abbreviations	ix
Summary	x
I. 서 론	1
Chapter I . 제주도 대표 토양에서 농약의 흡착특성	3
1. 서 론	3
2. 재료 및 방법	4
1) 토양시료의 채취 및 분석	4
2) 공시농약	4
3) 실험용액의 제조	6
4) 흡착실험	7
5) 흡착계수	8
3. 결과 및 고찰	9
1) 토양 특성	9
2) 토양별 농약의 흡착계수	10
(1) 토양별 흡착계수가 낮은 농약	10
(2) 토양별 흡착계수는 낮지만 차이가 큰 농약	10
(3) 토양별 흡착계수가 높은 농약	11
3) 흡착계수의 유기탄소 친화도	12
(1) 유기탄소 친화도가 낮은 농약	13
(2) 유기탄소 친화도가 높은 농약	13

4) 농약의 용해도와 흡착계수	16
(1) 유기탄소 친화도가 낮은 농약의 용해도 특성	16
(2) 유기탄소 친화도가 높은 농약의 용해도 특성	17
4. 요약	19
5. 참고 문헌	20
Chapter 2. Wick lysimeter를 이용한 농약의 용탈특성	24
1. 서론	24
2. 재료 및 방법	26
1) Lysimeter 선정	26
2) Lysimeter 설치 및 추적자와 농약의 처리	26
(1) Lysimeter 시험포 조성 및 토양 충전	27
(2) Lysimeter 안정화	28
3) 추적자와 농약 처리	28
4) 인공강우 및 채수	29
5) 추적자와 농약분석	31
(1) 추적자 분석	31
(2) 농약분석	31
6) 추적자 및 농약의 용탈 형태	31
3. 결과 및 고찰	33
1) 추적자의 용탈형태	33
2) 농약의 용탈형태	35
(1) Lysimeter에서 용탈된 농약	35
(가)alachlor	36
(나) carbofuran	38
(다) ethoprophos	41
(라) napropamide	44
(마) tebuconazole	46

(2) Lysimeter에서 용탈되지 않은 농약	48
4. 요약	52
5. 참고문헌	53
Chapter III. Lysimeter 용탈율의 RF, AF 지수적용 해석	57
1. 서론	57
2. 재료 및 방법	59
1) Lysimeter 측정값과 지연계수(RF, retardation factor)	59
2) Lysimeter 측정값과 계산된 용탈율(AF, attenuation factor)	60
3) Lysimeter 측정값과 AFT(log-transformed AF)	61
4) 지연계수(RF)와 AFT	62
5) 문헌자료를 이용한 AFT 값 적용	62
3. 결과 및 고찰	64
1) Lysimeter 측정값과 지연계수 비교	64
2) Lysimeter 측정값과 계산된 용탈율 비교	65
3) Lysimeter 측정값과 AFT 비교	67
4) 지연계수(RF)와 AFT 값의 비교	68
(1) Lysimeter에서 용탈된 농약	68
(2) Lysimeter에서 용탈되지 않은 농약	70
5) 문헌자료를 이용한 AFT 값 적용	73
4. 요약	78
5. 참고문헌	78
IV. 종합결론	80

List of tables

Table 1. Chemical names and concentrations of the pesticides used in this study	5
Table 2. Properties of the pesticides used in this study	6
Table 3. Physical and chemical soil properties	8
Table 4. Adsorption coefficients(K_d) of alachlor, carbofuran, thoprophos, etridiazole, napropamide and tebuconazole to the soil series of Donghong, Jeju, and Pyungdae, classified to be vulnerable	10
Table 5. Adsorption coefficients(K_d) of cypermethrin, fenpropathrin, fluazinam, pendimethalin and tolclfos-methyl to the soil series of Donghong, Jeju, and Pyungdae, classified to be non-vulnerable	11
Table 6. Formulation type, trade name and applied concentration of pesticides sprayed on lysimeter	29
Table 7. Amount of artificial rainfall and received water and its recovery for each week	30
Table 8. Classification of attenuation factor(Kahn and Liang, 1988)	59
Table 9. Classification of retardation factor(Kahn and Liang, 1988)	60
Table 10. Classification of AFT values(Bernard et. al., 2005)	62
Table 11. Table 11. Soil properties used AFT	76

List of figures

Fig. 1. Variations of adsorption coefficients(K_d) on soils with organic carbon contents for the pesticides, classified to be vulnerable	14
Fig. 2. Variations of adsorption coefficients(K_d) on soils with organic carbon contents for the pesticides, classified to be non-vulnerable	15
Fig. 3. K_d values of pesticides, classified to be vulnerable, decreased as their water solubility increased	16
Fig. 4. K_d values of pesticides, classified to be non-vulnerable, decreased as their water solubility increased	17
Fig. 5. Schematic design of wick lysimeter	26
Fig. 6. Construction of lysimeter and its experimental processes	27
Fig. 7. Bromide leached fraction(C/C_0) curves from lysimeters with the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae for nine weeks	33
Fig. 8. Cumulative Bromide leaching loss(%) with pore volumes(PV) of the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae for nine weeks.	34
Fig. 9. Relationship of pore volume and hydraulic conductivity for the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae, based on the point of 50% bromide leached.	35
Fig. 10. Comparison of alachlor leaching pattern with bromide tracer from the lysimeter with the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae.	37
Fig. 11. Cumulative loss of alachlor from the lysimeter with the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae	38
Fig. 12. Comparison of carbofuran leaching pattern with bromide tracer from the lysimeter with the soil series of Donghong, Jeju and	

Pyungdae.	40
Fig. 13. Cumulative loss of carbofuran from the lysimeter with the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae.	41
Fig. 14. Comparison of ethoprophos leaching pattern with bromide tracer from the lysimeter with the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae.	43
Fig. 15. Cumulative loss of ethoprophos from the lysimeter with the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae.	44
Fig. 16. Comparison of napropamide leaching pattern with bromide tracer. from the lysimeter with the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae.	45
Fig. 17. Cumulative loss of napropamide from the lysimeter with the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae.	46
Fig. 18. Comparison of tebuconazole leaching pattern with bromide tracer. from the lysimeter with the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae.	47
Fig. 19. Cumulative loss of tebuconazole from the lysimeter with the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae.	48
Fig. 20. Comparison of etridiazole, cypermethrin, fenpropathrin, fluazinam, pendimethalin and tolclofos-methyl leaching pattern with bromide tracer. from the lysimeter with the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae.	49
Fig. 21. Cumulative loss of etridiazole, cypermethrin, fenpropathrin, fluazinam, pendimethalin and tolclofos-methyl from the lysimeter with the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae.	50
Fig. 22. Comparison of actual leached fraction from lysimeters and calculated RF values for three soils.	64
Fig. 23. Relationship of actual leached fraction from lysimeters and calculated AF values.	65

Fig. 24. Comparison of actual leached fraction from lysimeters and calculated AFT values for three soils	68
Fig. 25. Plotting of AFT values as RF function for the leaching of alachlor, carbofuran and ethoprophos from three soils	69
Fig. 26. Plotting of AFT values as RF function for the leaching of napropamide and tebuconazole from three soils	70
Fig. 27. Plotting of AFT values as RF function for the leaching of etridiazole and tolclofos-methyl from three soils	71
Fig. 28. Plotting of AFT values as RF function for the leaching of fenpropathrin and pendimethalin from three soils	72
Fig. 23. Plotting of AFT values as RF function for the leaching of fluazinam and cypermethrin from three soils	73
Fig. 30. Fig. 24. Donghong series properties by RDA	74
Fig. 31. Fig. 25. Properties of bromacil by UH PPDB	75

List of abbreviations

AF	:	Attenuation factor
AFT	:	Log-transformed AF
d	:	Depth of root zone
DT ₅₀	:	Soil half-life of pesticide
f	:	Porosity
f _{oc}	:	Fraction of soil organic carbon content
K _s	:	Hydraulic conductivity
K _d	:	Distribution coefficient
K _{oc}	:	Organic carbon partitioning coefficient
RF	:	Retardation factor
rpm	:	Round per minute
Θ	:	Water content at field capacity
ρ _b	:	Bulk density in soil
ρ _p	:	Particle density in soil
q	:	net groundwater recharge rate

SUMMARY

Jeju Island uses groundwater as a main water source. It is very important to keep that source from the pesticides applied in agricultural farming. Less vulnerable pesticides should be selected to protect the water sources. So we measured the leaching fraction(C/C_0) of the pesticides applied on the farm field using the lysimeters with representative soils of Jeju Island. Several simple indices like RF(retardation factor), AF(attenuation factor) were adapted to explain the fraction(C/C_0).

Three soil series of Donghong, Jeju, and Pyungdae which were different in both organic matter and color were chosen to fill nine of the wick lysimeters for triplicates to each soil, respectively. On them four fungicides of etridiazole, fluazinam, tebuconazole, tolclofos-methyl, four insecticides of ethoprophos, carbofuran, cypermethrin, fenpropathrin and three herbicides of alachlor, napropamide, pendimethalin were applied to receive the leached water and analyse the fraction.

The three soil series used in adsorption experiments showed the organic carbon contents of 1.48 ~ 13.7%, bulk density of 0.6 ~ 1.1 g cm³, porosity of 54.4 ~ 74.4%, hydraulic conductivity of 0.021 ~ 0.059 m day⁻¹, which implied the most properties of representative soils of Jeju island.

Of those 11 pesticides, alachlor was the lowest adsorption coefficients(K_d) on soils of 1.2 ~ 8.5 L kg⁻¹, followed by ethoprophos of 1.8 ~ 10.5 L kg⁻¹, carbofuran of 2.7 ~ 17.6 L kg⁻¹, napropamide of 4.7 ~ 47.2 L kg⁻¹, tebuconazole of 5.9 ~ 45.5 L kg⁻¹, etridiazole of 9.3 ~ 78.6 L kg⁻¹, tolclofos-methyl of 26.0 ~ 223.7 L kg⁻¹, fenpropathrin of 40.0 ~ 362.9 L kg⁻¹, pendimethalin of 59.5 ~ 406.1 L kg⁻¹, fluazinam of 142.0 ~ 789.4 L kg⁻¹ and cypermethrin of 790 ~ 4,231 L kg⁻¹.

Based on leaching criteria of K_d 10 L kg^{-1} in European countries, alachlor was classified to be vulnerable, but others of ethoprophos, carbofuran, napropamide, tebuconazole and etridiazole showed big difference with soil organic matter.

For a group of alachlor, ethoprophos, carbofuran, tebuconazole, napropamide, and etridiazole, which were classified to be vulnerable to groundwater, the values of K_d increased in 0.59, 0.73, 1.27, 3.21, 3.43 and 5.81 with soil organic matter. That means the stronger affinity for each soil resulted in reducing mobility of the pesticides.

On the other hand, for another group of tolclofos-methyl, fenpropathrin, pendimethalin, fluazinam and cypermethrin which were classified non-vulnerable, the affinity had the values of 16.5, 26.0, 28.0, 50.6 and 288.0, which showed a big difference from the previous pesticides.

Under these results, wick lysimeters were used to measure the actual leaching fraction out of soil profile of 30cm with 50mm rainfall at the interval of 1 week for 9 weeks. The largest fraction from three soils of Donghong, Jeju, and Pyungdae, respectively were carbofuran of 0.10, 0.05, 0.002, followed by alachlor of 0.06, 0.008, 0, ethoprophos of 0.04, 0.002, 0, napropamide of 0.003, 0, 0, tebuconazole of 0.001, 0, 0, which were less leached with the less affinity. The other six ones, however, had no leaching, which all had the water solubility of 1.0 mg L^{-1} less as well.

Etridiazole which was classified vulnerable based on K_d value of 9.3 L kg^{-1} was not leached in lysimeter experiment. This was estimated to be due to the strong affinity of 5.8, which is twice that of the other vulnerable ones, as well as vapor pressure of 1,430 mPa, although it has the water solubility of 89 mg L^{-1} . On the other hand, the non-vulnerable pesticides were less soluble than 0.71 mg L^{-1} .

Pyungdae soil series with large organic matter also had the K_d of 8.5 L kg^{-1} for alachlor, meaning it is mobile, but hadn't leached during the study.

On the contrary, for the carbofuran which had the K_d of 17.6 L kg^{-1} carbofuran had a bit leached. That is estimated to result from the differences of half-life of 14 days and 30 days and vapor pressure of 2.9 and 0.08 mPa.

These results suggested that pesticide leaching fractions are influenced by a lot of factors such as K_d values, organic matter affinity, vapor pressure, half-life of pesticide in soil, retention time, soil physical and chemical properties.

Accordingly, we tried to interpret the leaching fraction values(C/C_0) from lysimeter using retardation factor(RF) and attenuation factor(AF) which considered those factors,

The leaching fraction values(C/C_0), based on RF 10 of leaching criteria, were adapted for alachlor, carbofuran and ethoprophos in both Donghong and Jeju soil series. Even though that of carbofuran in Pyungdae soil series and that of napropamide and tebuconazole in Donghong soil series showed more than RF 10, they actually leached, meaning not being agreed with the K_d and RF estimate.

The leaching fraction values(C/C_0), based on AF 0.0001 of leaching criteria, those of 0.001 ~ 0.16 in Donghong and 0.008 ~ 0.04 in Jeju soil series were in agreement with the calculated values.

In conclusion, pesticide leaching fraction from Jeju island soils with various organic matter can be estimated by a natural log-transformed AF or AFT, which are influenced by K_d values, affinity between pesticide and soil organic matter, retention time, vapor pressure and half-life of pesticide in soil, soil physical and chemical properties. This confirmed factor suggests to be easily calculated from the data like soil map(field water capacity, soil depth, soil bulk density, porosity), ground water fact sheet(recharge rate, hydraulic conductivity), and pesticide manuals (pesticide half-life in soil, adsorption coefficient, $K_d = K_{oc} * f_{oc}$).

I. 서 론

토양에 살포된 농약이 빗물에 씻겨 토양층 하부로 흘러내리는 것을 용탈이라 한다. 토양층을 통과해 용탈된 농약은 암반층을 통과하기 때문에 큰 여과과정을 거치지 않고 지하수 층으로 흘러들어 지하수 오염을 유발할 가능성이 크다. 따라서 살포된 농약 중 지하수로 유입될 가능성이 있는 용탈율을 측정하거나 계산하고 예측하는 것은 아주 중요하다.

농약의 용탈은 토양층을 통과하는 농약 용액이 토양입자와의 사이에 흡착과 탈착을 반복하면서 이루어진다. 농약의 흡착은 토양 중 유기물, pH 등 토양 특성과 농약의 분자량, 용해도 및 증기압 등 농약 자체의 특성에 따라 달라진다.

이를 효율적으로 설명하기 위해서 연구자에 따라서 여러 가지 방법들이 제안되고 있다. 흡착계수는 농약이 토양에 흡착되는 계수로서 비교적 쉽게 분석할 수 있어서 농약의 이동성을 예측하기 위한 기본적인 인자로 이용된다(Wauchope et al., 2002; Altfelder et al., 2001; Streck & Richter, 1999; Lennartz, 1999).

Gustafson(1998)은 농약의 흡착계수를 유기탄소함량으로 정규화한 유기탄소흡착계수(K_{oc})와 농약의 반감기(DT_{50})를 이용하여 농약의 지하수 용탈 가능성 지수인 GUS(Groundwater ubiquity score)를 제시하였다.

지연계수(RF, retardation factor)는 토양 중 농약의 흡착에 의해 물의 이동 속도보다 지연되는 계수로서 흡착계수와 토양 물리성 요인인 용적밀도와 포장용수량으로 계산된다. Khan & Liang(1988)은 지연계수를 이용하여 지연계수가 1에 가까울수록 이동성이 빠르며, 10 이상은 이동이 안 되는 것으로 분류하였다.

용탈율(AF, attenuation factor)은 살포된 농약이 일정 깊이의 토양층을 통과하는 과정에서 분해 및 흡착되지 않고 통과될 수 있는 비율을 의미한다. 용탈율은 토양 인자인 토양 깊이, 포장용수량과 농약의 이동 인자인 지하수 충전 속도와 지연계수, 농약의 분해요인인 반감기를 이용하여 계산된다. Khan & Liang(1988)은 용탈율이 1에 가까울수록 빠르게 용탈되며, 0.0001 이하는 용탈되지 않는 것으로 분류하였다.

흡착계수, 지연계수, 용탈율 등 농약의 흡착, 이동, 용탈을 예측하기 위한 각종 지수들은 실제 살포된 농약이 지하수에 검출될 가능성을 모니터링 하기 위한 농약용탈 모델에 적용되고 있다. 미국의 EPA(environmental protection agency)는 농약의 토양 중 용탈 모델로 SCI-GROW와 PRZM 등이 적용되고 있다.

SCI-GROW는 토양 중 농약의 유기탄소흡착계수(K_{oc})와 농약의 반감기(DT_{50})를 이용하여 비교적 간단히 계산되며, PRZM(pesticide root zone model)은 토심, 용적밀도, 포장용수량, 흡착계수 및 반감기 등 다양한 변수로 복잡한 수식에 의해 계산된다(Dubus et al., 2003). 하지만 이러한 용탈 모델은 자국의 토양에 맞게 설계되어 있어 토양특성이 다양하게 분포된 지역은 적용이 어렵다. 특히, 제주도는 화산섬으로서 토양특성이 상이한 토양통이 63개나 분포하고 있어 기존의 연구결과들을 그대로 적용하는 데는 어려움이 있다.

본 연구는 토양 특성이 상이한 제주도 대표토양인 동홍통, 제주통, 평대통에서 유기탄소 친화도에 따른 흡착계수를 조사하여 밝히고, 추적자 기법을 이용한 lysimeter 용탈 실험을 통해 농약의 이동에 작용되는 흡착계수 등 주요 요인을 밝히고, lysimeter에서의 용탈율과 농약용탈 예측에 이용되는 지수인 지연계수(RF)와 용탈율(AF)과 비교하여 제주도 토양 중 농약의 용탈율을 가장 잘 설명할 수 있는 지수를 확인하고 이를 적용하여 농약의 용탈을 예측할 수 있는 방안을 도출하기 위하여 수행하였다.

Chapter I. 제주도 대표토양에서 농약의 흡착특성

1. 서 론

농약은 농업의 생산성 향상을 위해서 많이 사용되고 있다. 이러한 농약은 토양의 농약흡착특성에 따라 지하수층으로 흘러가거나, 토양층 내에서 분해되어 없어지기도 한다. 살포된 농약이 토양층 내에서 분해되는 것은 바람직 하지만, 잔류하고 있는 농약은 토양공극을 통과하는 빗물에 의해 지하수로 유입되어 오염을 유발할 가능성이 크다.

특히 제주도 토양은 특성을 달리하는 63개 토양통으로 구성되어 있어 농약흡착 특성 또한 다양한 경향을 나타낼 수 있다. 따라서 지하수의 오염 가능성을 예측하고 오염가능성이 낮은 농약을 선별하여 권장하는 것 또한 어렵다고 할 수 있다.

제주도의 토양은 토양색에 따라 암갈색비화산회토, 농암갈색화산회토, 흑색화산회토 및 산악지 농암갈색토로 분류된다. 이들 토양색은 주로 유기탄소함량에 의해 결정된다. 토양 중 유기물 함량과 더불어 농약 또한 유기물로 구성되어 있기 때문에 그 흡착되는 정도는 유기탄소간의 친화력에 따라 달라진다. 따라서 유기탄소함량이 상이한 제주도 토양에서 농약의 흡착특성에 대한 연구는 농약에 의한 지하수 오염 가능성을 예측하기 위하여 매우 중요하다.

토양 중 살포된 농약은 휘산, 식물의 흡수, 토양 중 흡착 및 분해과정을 거친다. 토양층을 통과하는 과정에서 흡착 및 분해되지 않은 농약은 용탈되어 지하수를 오염시키게 된다(Boesten & van der Pas, 2000). 흡착계수는 살포된 농약이 토양에 흡착되지 않고 지하수로 용탈될 가능성을 조사하기 위한 기본적인 척도로 이용된다(Wauchope et al., 2002; Altfelder et al., 2001).

농약이 토양에 흡착되는 강도는 흡착계수를 이용하여 확인할 수 있다. 흡착계수는 농약이 토양에 흡착된 양과 용액 중에 남아 있는 양의 비율을 나타낸 값이다. 그 값이 1이면 토양 중에 흡착된 양과 흡착되지 않은 양이 같다는 것이며, 1보다

클 경우 토양에 더 많이 흡착된다는 것을 의미한다.

농약의 흡착계수는 토양 특성에 따라 달라지며, 토양 특성 중 유기물함량은 농약의 흡착에 가장 큰 영향을 미친다(Calvet, 1989). 오(1999)는 토양특성이 상이한 제주도의 23개 토양통에 8종의 농약에 대한 흡착특성은 유기탄소함량에 따라 달라진다고 보고하였다.

본 연구는 제주도 대표토양인 동홍통, 제주통, 평대통에서 살균제인 etridiazole, fluazinam, tebuconazole, tolclofos-methyl, 살충제인 carbofuran, cypermethrin, fenpropathrin 및 제초제인 alachlor, napropamide, pendimethalin의 흡착계수를 구하고 유기탄소함량과 흡착계수의 관계를 밝히고자 수행하였다.

2. 재료 및 방법

1) 시험토양의 선정 및 분석

시험토양의 선정은 제주도에서 경작지로 이용되며, 면적이 넓고 토양특성이 다른 3개 토양을 선정하였다. 선정된 토양은 유기탄소함량에 따라 동홍통(암갈색비화산회토), 제주통(농암갈색화산회토)과 평대통(흑색화산회토)이었으며, 각각 1점씩 3점을 채취하였다.

채취한 토양은 풍건한 후 2 mm 체를 통과시켜 공시시료로 사용하였으며, 물리·화학을 분석하였다. 토양의 화학성은 pH, 유기탄소함량을 분석하였으며, 토양의 물리성은 입자밀도, 용적밀도, 공극률 및 투수계수를 분석하였다(농촌진흥청 농업기술연구소, 1988).

토양 화학성 중 pH는 1:5법으로 측정하였다. 유기탄소함량 분석은 동홍통은 0.5 ~ 1.0 g, 제주통은 0.2 ~ 0.5 g, 평대통은 0.1 ~ 0.2 g 내외를 취하여 Walkley-Black법으로 유기물함량을 측정하고 유기탄소전환 계수인 1.724로 나누어 구하였다. 토양 입자밀도는 pycnometer method, 용적밀도는 core method로 측정하였다. 공극률은 입자밀도와 용적밀도를 이용하여 계산하였으며, 투수계수는 변수위 측정법(Falling head method, 일본 Daiki사)을 이용하여 포화투수계수를 측정하였다.

2) 공시농약

흡착계수 시험에 사용한 공시농약은 제주도에서 많이 사용되는 농약 중에서 선정하였다. 선정된 농약은 살균제 4 종, 살충제 4 종, 제초제 3 종으로 총 11 종이었다. 흡착실험을 위한 농약은 Chem Service에서 생산된 technical grade의 농약을 구입하였으며, chemical names와 순도는 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical names and concentrations of the pesticides used in this study

Pesticide	Chemical name	Conc. (%)
etridiazole	[5-ethoxy-3-(trichloromethyl)-1,2,4-thiadiazole]	98.5
fluazinam	[3-chloro- <i>N</i> -[3-chloro-2,6-dinitro-4-(trifluoromethyl)phenyl]-5-(trifluoromethyl)-2-pyridinamine]	99.0
tebuconazole	[α -[2-(4-chlorophenyl)ethyl]- α -(1,1-dimethylethyl)-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole-1-ethanol]	99.0
tolclofos-methyl	[<i>O</i> -(2,6-dichloro-4-methylphenyl) <i>O,O</i> -dimethyl phosphorothioate]	98.5
carbofuran	[2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl methylcarbamate]	99.0
cypermethrin	[cyano(3-phenoxyphenyl)methyl3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethylcyclopropane carboxylate]	98.5
ethoprophos	[<i>O</i> -ethyl <i>S,S</i> -dipropylphosphorodithioate]	99.0
fenpropathrin	[cyano(3-phenoxyphenyl)methyl 2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylate]	98.0
alachlor	[2-chloro- <i>N</i> -(2,6-diethylphenyl)- <i>N</i> -(methoxymethyl)acetamide]	98.5
napropamide	[<i>N,N</i> -diethyl-2-(1-naphthalenyloxy)propanamide]	98.0
pendimethalin	[<i>N</i> -(1-ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitrobenzenamine]	99.0

선정된 농약은 Table 2와 같이 분자량, 용해도, 증기압 및 토양 중 반감기가 달랐다. 농약의 특성은alachlor, carbofuran, etridiazole, ethoprophos 및 napropamide의 분자량이 217.4 ~ 269.8 g mol⁻¹로 작고 용해도는 74 ~ 700 mg L⁻¹로 높았으며, etridiazole과 ethoprophos는 증기압이 다른 농약에 비해 높았다.

Pendimethalin, tebuconazole 및 tolclofos-methyl은 분자량이 281.3 ~ 307.8 g mol⁻¹로 비슷하고 용해도와 증기압이 낮았으나 tebuconazole은 다른 농약에 비해 용해도가 높았다. Cypermethrin, fenpropathrin 및 fluazinam은 분자량이 349.4 g mol⁻¹ 이상으로 크고 용해도와 증기압이 낮았다.

Table 2. Properties of the pesticides used in this study

Pesticide	Molecular weight	Water solubility (mg L ⁻¹)	Soil half-life (days)	Acceptable Daily Intake (mg kg · day ⁻¹)	Vapour pressure (mPa)
alachlor	269.8	240	14	0.0025	2.9
ethoprophos	242.3	700	17	0.0004	78.0
carbofuran	221.3	351	30	0.002	0.08
napropamide	217.4	74	31	0.1	0.022
tebuconazole	307.8	32	45	0.03	0.0013
etridiazole	247.5	89	10	0.015	1430.0
tolclofos-methyl	301.1	0.71	5	0.064	0.877
fenpropathrin	349.4	0.33	28	0.03	0.76
pendimethalin	281.3	0.33	90	0.125	1.9
fluazinam	465.1	0.14	16	0.01	7.5
cypermethrin	416.3	0.01	60	0.05	0.00023

3) 실험용액의 제조

실험용액의 제조는 11 종의 농약성분의 농도를 맞추기 위하여 1차 희석하였다. 희석된 용액은 일정량을 취하여 500 mL 용량플라스크에 넣고 1.0 M CaCl₂ 5 mL를 가하여 0.01 M로 조절하였다. 농약이 polyethylene 원심분리관에 붙는 것을 방지하고 용해도가 낮은 농약을 물에 녹이기 위하여 잔류농약 분석용 methanol을 1% 함유하도록 처리하였으며, 11종 농약성분의 최종 농도는 모두 10 mg L⁻¹로 정하였다.

4) 흡착실험

흡착실험은 배치 평형법(batch equilibration technique)에 의하여 수행하였다. 토양 5 g과 제조된 실험용액 25 mL를 취하여(토양 : 용액 = 1:5) 원심분리관에 넣고 25 °C에서 24시간 동안 200 rpm의 속도로 진탕시켰다. 진탕 후 토양과 용액의 분리는 2,500 rpm에서 30분간 원심분리하였다.

농약 추출은 원심분리된 용액의 상징액 중 5 mL를 분취하여 screw cap(한쪽 면이 teflon으로 처리된 septum을 가진 마개)이 딸린 borosilicate glass vial에 넣고 추출효율을 높이기 위해 NaCl 약 0.2 g을 가한 후 세차게 흔들어 녹였다. 추출용매는 hexane과 ethylacetate를 1:1의 비율로 혼합한 용매를 사용하였다. 농약 성분의 추출은 분취한 상징액에 추출용매 5 mL를 넣어서 1분간 강하게 흔들어서 추출하였으며, 30분간 방치 후 유기층 중에 분배된 성분을 정량하였다.

추출된 농약의 정량은 유기층을 micropipet으로 1 mL를 취하여 2 mL vial에 넣고 냉장보관하면서 농약분석용 시료로 사용하였다. 추출용액 중의 농약 분석은 Gas Chromatography(Hewlet Packard, HP6890 series II, USA)에 의하여 Ultra-2 capillary column(Cross-linked 5% phenyl methyl silicon, 25 m × 0.32 mm ID × 0.52 μm)으로 분리하여 auto-sampler에 의해 전자포획검출기(ECD)와 질소인산 검출기(NPD)로 동시에 분석하였다. 이와 같은 방법으로 11 종 농약의 표준액에 대하여 시험한 회수율은 97.5 ~ 107.5%의 범위를 나타내었으며, 농약별 반복 표준편차는 3.0% 이하였다.

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

5) 흡착계수

흡착계수는 토양특성이 다른 제주도 대표토양에 대한 농약의 흡착량으로 계산하였으며, 농약 성분이 토양에 흡착된 농도(S)와 토양 용액 중 평형농도(C)를 이용하여 식 (1)과 같이 계산하였다.

$$K_d (\text{L kg}^{-1}) = S C^{-1} \dots\dots\dots \text{식 (1)}$$

3. 결과 및 고찰

1) 토양 특성

흡착시험에 사용한 토양은 토양별로 물리·화학적 특성이 차이가 있었다(Table 3). 토양별 유기탄소함량은 동홍통은 1.48%, 제주통은 5.20%, 평대통은 13.7%로 토양통에 따라 차이가 있었다. 토양 물리성 중 용적밀도는 동홍통이 1.1 g cm^{-3} 으로 가장 높았으며 제주통, 평대통 순이었다. 투수계수는 평대통이 0.059 m day^{-1} 로 가장 빨랐으며, 제주통, 동홍통 순이었다. 시험토양으로 선정된 동홍통, 제주통, 평대통은 미 농무성의 분류방법에 의하면 동홍통은 비화산화토, 제주통과 평대통은 화산화토로 분류되었다.

홍(2000)은 제주도토양원색도감에서 동홍통은 암갈색비화산화토로 분류되며, 토양 주요 특성 중 표토의 유기탄소함량은 1.64%, 용적밀도는 1.1 g cm^{-3} 이었다. 제주통은 농암갈색화산화토로서 토양 특성은 유기탄소함량은 6.2%, 용적밀도는 0.83 g cm^{-3} 이었다. 평대통은 흑색화산화토로 표토의 특성 중 유기탄소함량은 14.0% 로서 시험토양의 조사결과와 같았다.

Table 3. Physical and chemical soil properties

Soil series	pH	OC	ρ_b	ρ_p	f	θ	Ks
	1:5	%	g cm^{-3}		%	$\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$	m day^{-1}
Donghong	4.7	1.48	1.1	2.5	54.4	0.40	0.021
Jeju	4.9	5.20	0.7	2.5	71.1	0.41	0.036
Pyungdae	6.0	13.7	0.6	2.4	74.4	0.43	0.059

OC: organic carbon content, ρ_b : soil bulk density

ρ_p : soil particle density, f: porosity, Ks: hydraulic conductivity

θ : volumetric water content at field capacity

2) 토양별 농약의 흡착계수

흡착계수는 일정 농도에서 토양 중 농약이 흡착량을 나타내며, 흡착량이 증가될수록 흡착계수는 커지게 된다(Karickhoff, 1984; Chiou et al., 1983). 농약의 흡착계수는 농약의 이동성 평가의 기본 척도로 이용된다. 흡착계수에 의한 농약의 이동성은 미국의 경우는 지하수 중 농약이 오염되더라도 독성 기준값을 넘지 않으면 되기 때문에 5 L kg^{-1} 이하를 적용하는 것으로 보이며, 반면 유럽은 지하수에서 $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ 이상 검출되면 안 되기 때문에 이동성 평가기준으로 10 L kg^{-1} 이하를 적용하여 엄격하게 규제하는 것으로 판단된다. 따라서 제주도의 경우도 지하수 수질이 농약으로부터 오염되는 것을 엄격하게 규제하기 위해서는 유럽의 이동성 기준인 유럽의 10 L kg^{-1} 을 적용하였다. 제주도 대표토양에 대한 농약의 흡착계수는 토양별로 차이가 있었다(Table 4, 5).

(1) 토양별 흡착계수가 낮은 농약

Alachlor의 토양별 흡착계수는 유럽이 기준을 적용한 결과 모든 토양에서 $1.2 \sim 8.5 \text{ L kg}^{-1}$ 로 이동성이 있는 것으로 분류되었다. 이러한 결과는 제주도 23개 토양통에 대한 오(1999)의 흡착계수와 유사하였다. 따라서 alachlor는 모든 토양에서 흡착계수가 낮아 토양 중 유기탄소와의 친화력이 작을 것으로 예상되었다.

(2) 토양별 흡착계수는 낮지만 차이가 큰 농약

Carbofuran, ethoprophos, etridiazole, napropamide 및 tebuconazole은 토양별로 흡착계수가 달랐다. Carbofuran과 ethoprophos는 동홍통과 제주통에서 $1.8 \sim 4.9 \text{ L kg}^{-1}$ 로 이동성이 있는 것으로 분류되었으나 평태통은 10 L kg^{-1} 이상으로 이동성 기준을 초과하여 토양별로 이동성 평가 기준이 달랐다. 유기탄소함량이 낮은 토양에서 Janitha A. Liyanage et al.(2006)은 carbofuran, Diaz Diaz et al.(1998)은 ethoprophos가 이동성이 있는 것으로 분류하여 동홍통과 같았으나 유기탄소함량이 높은 토양에서는 이동성이 달라질 것으로 판단되었다.

반면, napropamide와 tebuconazole 및 etridiazole은 동홍통에서만 이동성이 있는 것으로 분류되어 토양별로 차이가 컸다. 따라서 토양별로 이동성 평가기준이 달라 농약의 유기탄소 친화도가 다를 것으로 예상되었다.

Table 4. Adsorption coefficients(K_d) of alachlor, carbofuran, ethoprophos, etridiazole, napropamide and tebuconazole to the soil series of Donghong, Jeju, and Pyungdae, classified to be vulnerable

Pesticide	Soil series		
	Donghong	Jeju	Pyungdae
K_d (L kg ⁻¹)			
alachlor	1.2	3.5	8.5
ethoprophos	1.8	3.7	10.5
carbofuran	2.7	4.9	17.6
napropamide	4.7	19.6	47.2
tebuconazole	5.9	19.5	45.5
etridiazole	9.3	23.5	78.6

(3) 흡착계수가 높은 농약

토양별 흡착계수가 높은 농약은 cypermethrin, fenprothrin, fluazinam, pendimethalin 및 tolclofos-methyl 이었으며, 흡착계수는 동홍통은 26.0 ~ 790 L kg⁻¹, 제주통은 68.6 ~ 1,523 L kg⁻¹, 평대통은 223.7 ~ 4,231 L kg⁻¹으로 모두 이동성 평가 기준을 초과하였다. 이들 농약은 토양 중에 매우 강하게 흡착된다고 보고되어(EPA, 1999; van Alphen & Stoorvogel, 2002; Ramwell et al., 2009) 유기탄소와의 친화도가 클 것으로 판단되었다.

Table 5. Adsorption coefficients(K_d) of cypermethrin, fenpropathrin, fluazinam, pendimethalin and tolclofos-methyl to the soil series of Donghong, Jeju, and Pyungdae, classified to be non-vulnerable

Pesticide	Soil series		
	Donghong	Jeju	Pyungdae
K_d (L kg ⁻¹)			
tolclofos-methyl	26.0	68.6	223.7
fenpropathrin	40.0	158.0	362.9
pendimethalin	59.5	193.0	406.1
fluazinam	142.0	456.2	789.4
cypermethrin	790.0	1,523.0	4,231.0

3) 흡착계수의 유기탄소 친화도

토양 중 농약의 흡착계수는 모든 토양에서 유기탄소함량이 증가함에 따라 비례적으로 증가되었다(Fig. 1, 2). 단위 유기탄소 증가에 따른 흡착계수의 증가(그림에서 직선의 식의 기울기)를 친화도의 척도라고 한다면 각 농약의 친화도는 alachlor는 0.59, ethoprophos는 0.73, carbofuran은 1.27, tebuconazole은 3.21, napropamide는 3.43, etridiazole은 5.81, tolclofos-methyl은 16.5, fenpropathrin은 26.0, pendimethalin은 28.0, fluazinam은 50.6, cypermethrin은 288 로 차이가 컸다.

유기탄소 친화도는 유기탄소함량이 증가함에 따른 농약의 흡착계수의 증가율을 나타내며, 11종 농약의 유기탄소함량에 따른 흡착계수 증가율은 5.81 이하와 16.5 이상으로 양분되었다. 이는 유기탄소함량 증가에 따라 흡착계수 증가율이 달라진다는 것과 제주도 토양과 같이 유기탄소함량이 상이한 토양은 유기물이 농약흡착의 주요 요인으로 작용된다는 것을 의미한다(Senesi et al., 1994; Weber & Peter, 1985b).

11종 농약의 유기탄소 친화도는 유기탄소함량 증가에 따른 흡착계수의 증가율이 낮은 농약과 높은 농약으로 나누어 비교 검토하였다.

(1) 유기탄소 친화도가 낮은 농약

유기탄소함량에 따른 흡착계수의 증가율인 유기탄소 친화도는alachlor가 0.59로서 가장 낮고, ethoprophos, carbofuran, tebuconazole, napropamide, etridiazole 순이었다(Fig. 1). Alachlor, ethoprophos는 유기탄소 친화도가 0.59 ~ 0.73으로 낮아 토양특성이 다양한 제주도 전체 토양에서 흡착력이 약하여 쉽게 토양층을 이동할 것으로 예측되었다. Carbofuran은 유기탄소 친화도가 1.27로 유기탄소함량이 평대통과 같이 높은 토양 이외에는 토양 중 이동될 가능성이 있었다. 반면, 유기탄소 친화도가 3.21 이상으로 비교적 높은 tebuconazole, napropamide 및 etridiazole은 유기탄소함량이 낮은 동홍통에서만 이동될 가능성이 있었다.

(2) 유기탄소 친화도가 높은 농약

유기탄소 친화도가 높은 농약은 tolclofos-methyl는 16.5 이었으며, fenprothrin, pendimethalin, fluazinam, cypermethrin 순으로 높아졌다(Fig. 2). 유기탄소 친화도가 높은 농약은 유기탄소함량이 낮은 토양에서만 이동될 가능성이 있는 etridiazole에 비해 3 ~ 50배로 높아 토양 중에 강하게 흡착되어 토양 특성이 다양한 제주도의 모든 토양에서 이동되지 않을 것으로 예측되었다.

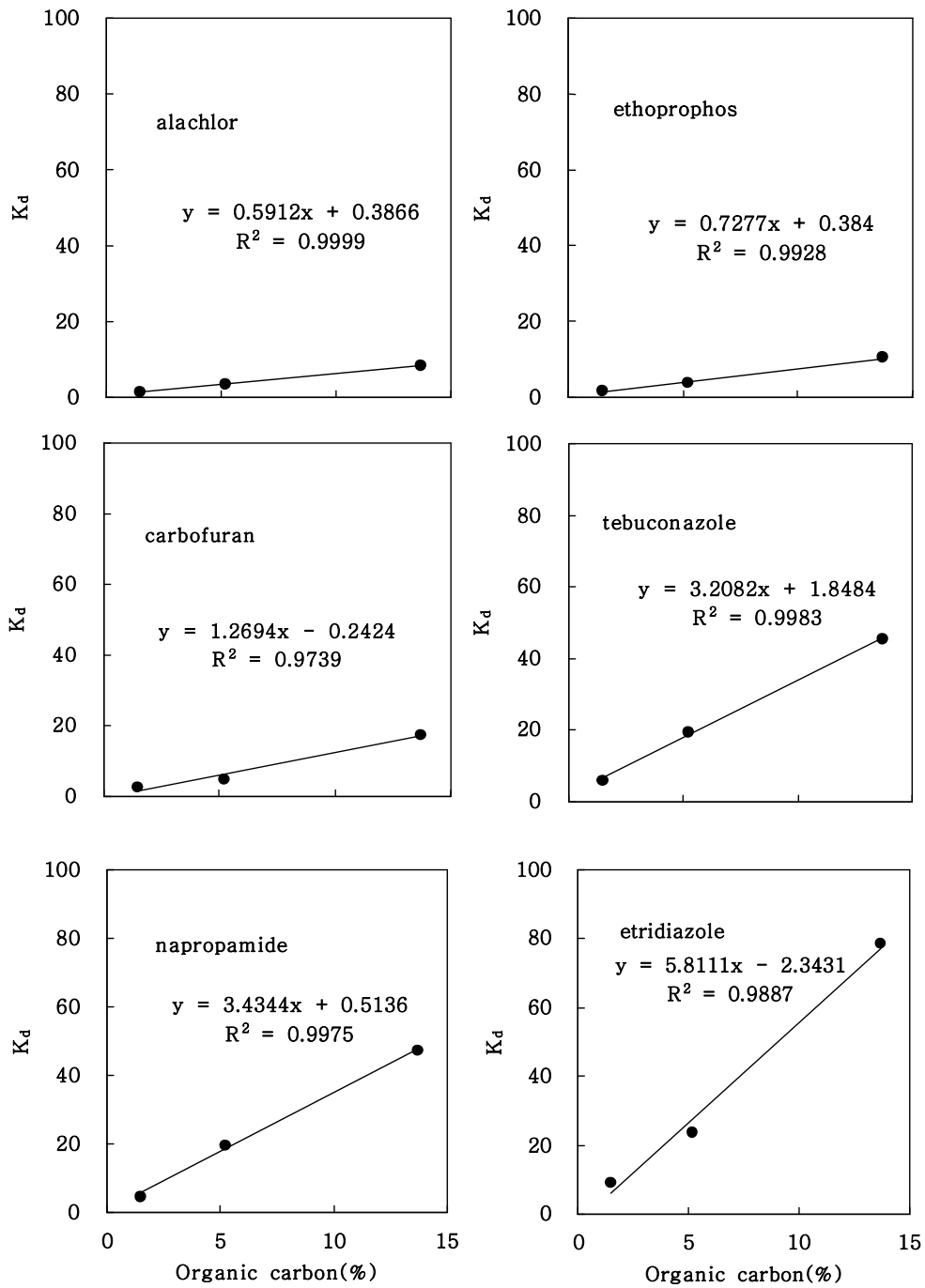


Fig. 1. Variations of adsorption coefficients(K_d) on soils with organic carbon contents for the pesticides, classified to be vulnerable.

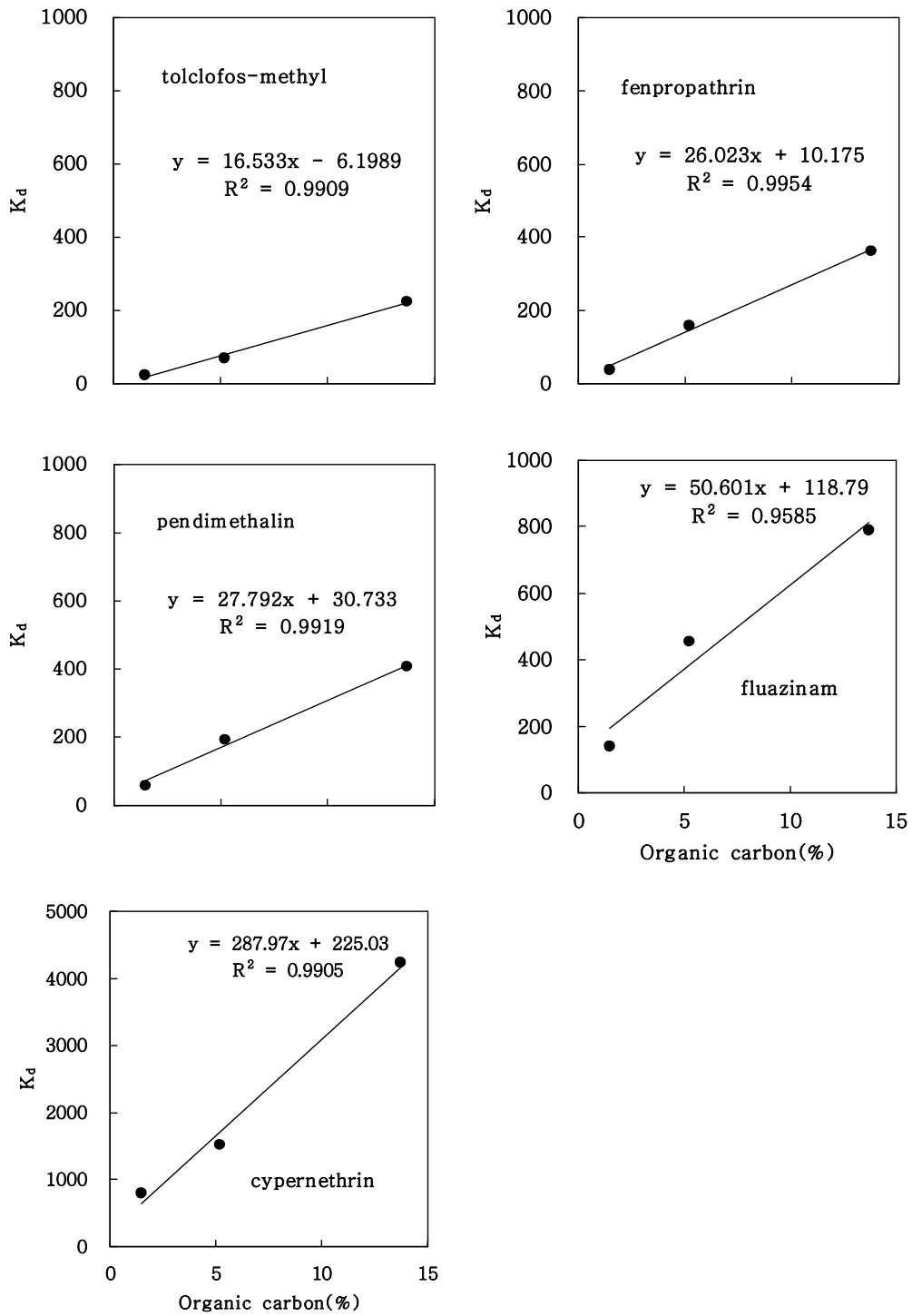


Fig. 2. Variations of adsorption coefficients(K_d) on soils with organic carbon contents for the pesticides, classified to be non-vulnerable.

4) 농약의 용해도와 흡착계수

11종 농약의 유기탄소 친화도에 의해 분류된 농약은 용해도의 차이가 있었다. 유기탄소 친화도가 5.81 이하로 낮은 농약의 용해도는alachlor는 240 mg L^{-1} , ethoprophos는 700 mg L^{-1} , carbofuran은 351 mg L^{-1} , tebuconazole은 323 mg L^{-1} , napropamide는 74 mg L^{-1} , etridiazole는 89 mg L^{-1} 이었다.

유기탄소 친화도가 16.5 이상으로 높은 농약의 용해도는 tolclofos-methyl은 0.71 mg L^{-1} , fenpropathrin과 pendimethalin은 0.33 mg L^{-1} , fluazinam은 0.14 mg L^{-1} , cypermethrin은 0.01 mg L^{-1} 이었다.

따라서 유기탄소 친화도에 의해 분류된 농약의 용해도는 친화도가 낮을수록 용해도는 높았으며, 친화도가 높을수록 용해도는 낮았다.

(1) 유기탄소 친화도가 낮은 농약의 용해도 특성

유기탄소함량이 증가함에 따라 농약의 흡착계수 증가율이 낮은 농약의 용해도는 $32 \sim 700 \text{ mg L}^{-1}$ 로 높았다. 토양별로 용해도와 흡착계수를 비교한 결과 결정계수인 r^2 값은 유기탄소함량이 낮은 동홍통은 0.485, 제주통은 0.745, 유기탄소함량이 높은 평대통은 0.520으로 제주통을 제외하면 유의성이 낮았다(Fig. 3).

이러한 원인은 동홍통은 유기탄소함량이 낮아 유기탄소 친화도가 낮은 농약이 토양 중 흡착량이 작기 때문이며, 평대통은 유기탄소함량은 높지만 토양 유기물의 대부분이 단단히 결합된 형태로 존재하여 농약이 흡착되기 위한 평형시간에 도달하지 못하기 때문인 것으로 판단되었다. 오(1999)는 제주도 토양의 화산회성 유기물은 Al, Fe와 매우 강하게 흡착된 형태로 존재하여 농약이 흡착될 수 있는 표면적이 작고 흡착을 위한 평형시간이 길어진다고 보고한 결과와 같았다.

반면, 제주통은 동홍통과 평대통에 비해 유의성이 있었다. 이는 유기탄소함량이 5.2%로 동홍통에 비해 유기탄소함량이 높고 평대통에 비해 단단히 결합된 유기물이 적어 농약이 흡착되는 평형시간이 짧아진 것에 기인된 것으로 판단되었다. 따라서 유기탄소 친화도가 낮고 용해도가 높은 농약은 토양 중 흡착력이 낮아 토양 용액 중에 용해된 농약은 쉽게 이동될 가능성이 있었다.

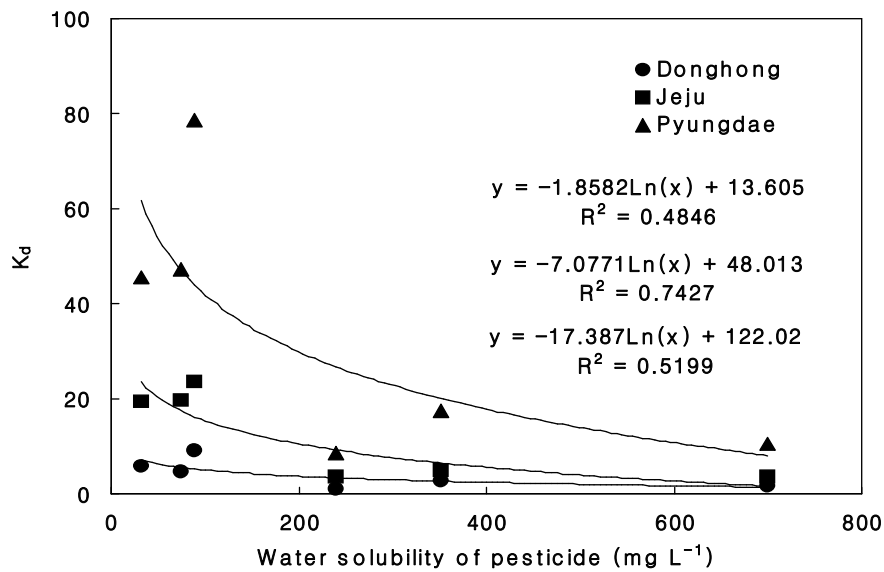


Fig. 3. K_d values of pesticides, classified to be vulnerable, decreased as their water solubility increased.

(2) 유기탄소 친화도가 높은 농약의 용해도 특성

유기탄소 친화도가 높아 토양에 강하게 흡착되는 농약의 용해도는 $0.01 \sim 0.71 \text{ mg L}^{-1}$ 으로 유기탄소 친화도가 낮은 농약에 비해 50배 이하로 낮았다. 토양별 농약의 용해도와 흡착계수를 비교한 결과 결정계수 r^2 값은 모든 토양에서 유의성이 높았으며 동홍통과 평대통은 0.947과 0.944로 같았으며, 제주통은 0.981로 가장 높아 용해도가 높은 농약과 같은 경향을 나타내었다(Fig. 5).

따라서 유기탄소 친화도가 높고 용해도가 낮은 농약은 토양 중 강하게 흡착되어 토양에서 거의 이동되지 않을 것으로 예측되었다.

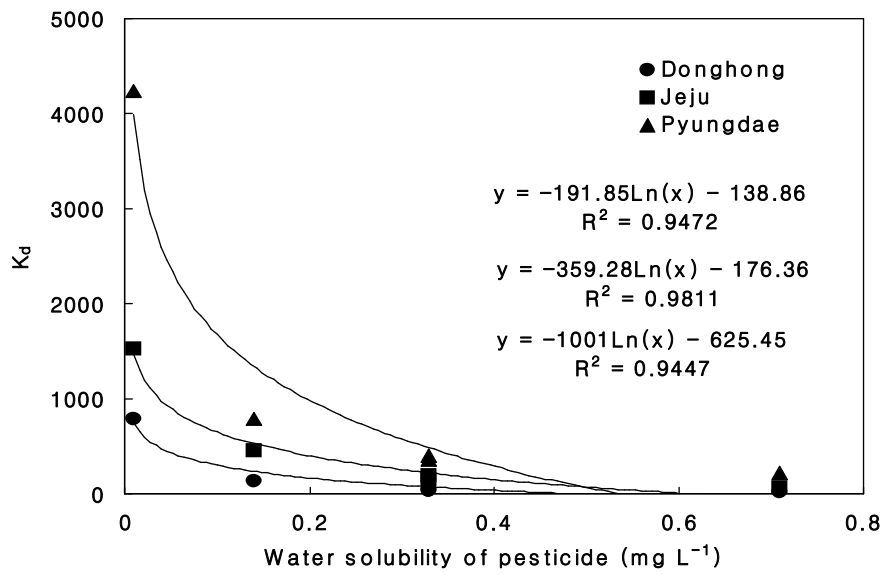


Fig. 4. K_d values of pesticides, classified to be non-vulnerable, decreased as their water solubility increased.

4. 요약

유기물 함량에 따라 토양색이 구분되는 제주도 3개 대표 토양에서alachlor, carbofuran, cypermethrin, etridiazole, fenpropathrin, fluazinam, pendemethalin, tebuconazole 및 tolclofos-methyl의 흡착계수를 구하고 그 특성을 분석하였다.

토양색에 따른 대표토양인 동홍통, 제주통, 평대통은 경작지로 활용되고 있는 토양 중에서 선정하였으며, 유기탄소함량은 1.48 ~ 13.7%, 용적밀도는 0.6 ~ 1.1 g cm⁻³, 공극률은 54.4 ~ 74.4%, 투수계수는 0.021 ~ 0.059 m day⁻¹로 토양별 특성이 다르며, 제주도 대표토양의 특성을 잘 나타내는 토양을 선정하였다.

특성이 다른 11 종의 농약에 대한 토양별 흡착계수의 값은alachlor가 3개 토양 모두에서 이동성이 있는 것으로 분류되었으나, carbofuran, ethoprophos, etridiazole, napropamide 및 tebuconazole은 토양별로 이동성 차이가 컸다. 반면, cypermethrin, fenpropathrin, fluazinam, pendimethalin 및 tolclofos-methyl 등 5개 농약은 흡착계수가 26.0 ~ 4,231 L kg⁻¹로 모두 평가기준(10 L kg⁻¹)을 초과하여 이동성이 없는 것으로 분류되었다.

이러한 토양별 흡착계수의 차이는 토양의 단위 유기물함량의 증가에 대해 흡착계수의 증가율(친화도)로 나타낼 수 있었다. 각 농약의 유기탄소 친화도는alachlor는 0.59, ethoprophos는 0.73, carbofuran은 1.27, tebuconazole은 3.21, napropamide는 3.43, etridiazole은 5.81, tolclofos-methyl은 16.5, fenpropathrin은 26.0, pendimethalin은 28.0, fluazinam은 50.6, cypermethrin은 288로서 유기탄소 친화도가 0.59 ~ 5.81인 것과 16.5 ~ 288.0로 양분되었다.

이렇게 구분된 유기탄소 친화도에 따라 용해도에 있어서도 큰 차이를 보였는데 유기탄소 친화도가 낮은 농약은 용해도가 32.0 mg L⁻¹이상으로 높은 반면, 유기탄소 친화도가 높은 농약은 용해도가 1.0 mg L⁻¹ 이하로 낮은 특성이 있었다.

따라서 토양특성이 다양한 제주도 토양 중 농약의 흡착계수는 유기탄소에 대한 친화도가 클수록 증가되어 이동성은 감소되며, 유기탄소에 대한 친화도가 낮을수록 흡착량이 감소되는 것으로 나타났다.

5. 참고 문헌

- Altfelder, S., T. Streck, M.A. Maraqa, and T.C. Voice. 2001. Nonequilibrium sorption of dimethylphthalate: Compatibility of batch and column techniques. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65:102 - 111.
- Baskaran, S., N.S. Bolan, A. Rahman, R.W. Tillman, and A.N. Macgregor. 1995. Effect of drying of soils on the adsorption and leaching of phosphate and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Aust. J. Soil Res.* 32:491 - 502.
- Boesten, J.J.T.I., and L.J.T. van der Pas. 2000. Movement of water, bromide and the pesticides ethprophos and bentazone in sandy soil: the Vredepeel data set. *Agri. Water Manag.* 44:21-42.
- Bouman, B.A.M., A.R. Castaneda, and S.I. Bhuiyan. 2002. Nitrate and pesticide contamination of groundwater under rice-based cropping systems: past and current evidence from the Philippines. *Agric. Ecosyst. Environ.* 92:185-199.
- Chilton, P.J., A.R. Lawrence, and M.E. Stuart. 1998. Pesticides in groundwater: some preliminary results from recent research in temperate and tropical environment. *Geo. Soc. London. Spec. Publications.* 128:333-345.
- Diaz Diaz, R., C. Goggi, J.C. Sanchez-Hernandez, and E. Bacci, 1995. The role of soil and active ingredient properties in degradation of pesticides: a preliminary assessment. *Chemosphere* 30:2375-2386.
- Dousset, S., M. Thvenot, D. Schrack, V. Gouy, and N. Carlier. 2010. Effect of grass cover on water and pesticide transport through undisturbed soil columns, comparison with field study (Morcille watershed, Beaujolais). *Environ. Pollu.* 158:2446-2453.
- EPA. 1999. Sediment toxicity and fate of synthetic pyrethroids: Environmental fate and effects division office of pesticide programs.
- Felsot, A.S., J.K. Mitchell, and A.L. Kenimer. 1990. Assessment of management practices for reducing pesticides runoff from sloping cropland

- in Illinois. *J. Environ. Qual.* 19:539 - 545.
- Ghodrati, M., and W.A. Jury. 1992. A field study of the effect of soil structure and irrigation method on preferential flow of pesticides in unsaturated soil. *J. Contam. Hydrol.* 11:101 - 125.
- Helling, C.S. 1971. Pesticide mobility in soils. II. Adsorptions of soil thin-layer chromatography. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 35:737-743.
- Karickhoff, S.W., D.S. Brown, and T.A. Scott. 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water. Res.* 13:241-248.
- Karickhoff, S.W. 1984. Organic pollutant sorption in aquatic systems. *J. Hyd Div. ASCE.* 110:707-735.
- Kladivko, E.J., G.E. van Scoyoc, E.J. Monke, K.M. Oates, and W. Posk. 1991. Pesticides and nutrient movement into subsurface tile drains on a silt loam soil in Indiana. *J. Environ. Qual.* 20:264-270.
- Kookana, R.S., R.L. Correll, and R.B. Miller. 2005. Pesticide impact rating index-A pesticide risk indicator for water quality. *Water, Air, and Soil Poll.* 5:45-65.
- Lennartz, B. 1999. Variation of herbicide transport parameters within a single field and its relation to water flux and soil properties. *Geoderma* 91:327 - 345.
- Liyanage, J.A., R.C. Watawala, A.G.P. Aravinna, L. Smith, and R.S. Kookana. 2006. Sorption of carbofuran and diuron pesticides in 43 tropical soils of Sri Lanka. *J. Agri. Food. Chem.* 54(5):1784-1791.
- Madhun, Y.A., J.L. Young, and V.H. Freed. 1986. Binding of herbicides by water-soluble organic materials from soil. *J. Environ. Qual.* 15:64-68.
- Maraqqa, M.A., X. Zhao, R.B. Wallace, and T.C. Voice. 1998. Retardation coefficients of nonionic organic compounds determined by batch and column techniques. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62:142-152.
- Streck, T., and J. Richter. 1999. Field-scale study of chlorothalonil movement in a sandy soil over winter: II. Modeling. *J. Environ. Qual.* 28:1824-1831.

- Wauchope, R.D., S. Yeh, J. Linders, R. Kloskowski, K. Tanaka, B. Rubin, A. Katayama, W. Kordel, Z. Gerstl, M. Lane, and J.B. Unsworth. 2002. Pesticide soil sorption parameters: Theory, measurement, use, limitations and reliability. *Pest Manag. Sci.* 58:419-445.
- McBride, and K. Dean. 1989. Managing pesticides to prevent groundwater contamination. 10 SAF-2. North dakota cooperative extention service. North dakota state university. Fargo, ND.
- Nelson, D.W., and L.E. Sommers. 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. p. 539 - 581. In A.L. Page (ed.) *Methods of soil analysis. Part 2.* 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
- 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.
- Ramwell, C.T., C.J. Sinclair, G.W. van Beinum, and G. Bryning. 2009. Management of the environmental inputs and risks of cypermethrin-based sheep dips. Central Science Laboratory. final report. 1:12-55.
- Roulier. S. and N. Jarvis. 2003. Modeling macropore flow effects on pesticide leaching: Inverse parameter estimation using microlysimeter. *J. Environ. Qual.* 32:2341-2535.
- Rahman, A. 1976. Effect of soil organic matter on the phytotoxicity of soil-applied herbicides-grasshouse studies. *N.Z. J. Exp. Agric.* 4:85-88.
- Senesi, N., G. Brunette, 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.
- van Alphen, B. J., and J. J. Stoorvogel. 2002. Effects of soil variability and weather conditions on pesticide leaching a farm-level evaluation. *J. Environ. Qual.* 31:797-805.
- Vogue, P.A., E.A. Kerle, and J.J. Jenkins. 1994. OSU Extention pesticide properties database. <http://ace.orst.edu/info/nptn/ppdmove.htm>.

- Wauchope, R.D., S. Yeh, J. Linders, R. Kloskowski, K. Tanaka, B. Rubin, A. Katayama, W. Kordel, Z. Gerstl, M. Lane, and J.B. Unsworth. 2002. Pesticide soil sorption parameters: Theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Manag. Sci.* 58:419-445.
- Williams, C.F., J. Letey, W.J. Farmer, S.D. Nelson, and M. Ben-Hur. 2000. Facilitated transport of napropamide by dissolved organic matter through soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64:590-594.
- Zheng. S.Q., J.F. Cooper, and P. Fontanel. 1993. Movement of pendimethalin in soil of the south of france. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 50:492-498.

Chapter 2. Wick lysimeter를 이용한 농약의 용탈특성

1. 서 론

제주도는 56,000 ha의 농경지에 7,600 톤의 농약이 사용된다. 토양에 살포된 농약이 토양층을 통과하여 지하수로 얼마나 용탈될 수 있는지 예측하는 것은 매우 중요하다. 농약은 독성이 높아 미량이라도 지하수로 용탈되어서는 안 되기 때문이다. 제주도는 용수의 대부분을 지하수에 의존하고 있어 농약의 용탈특성 연구는 농약이 지하수에서 검출될 가능성을 예측하기 위하여 매우 중요하다.

제주도의 주요 경작지 토양은 토양색에 따라 암갈색비화산회토, 농암갈색화산회토 및 흑색화산회토 분류된다(송, 1998). 토양색은 유기탄소함량에 의해 구분되며, 유기탄소함량에 따라 용적밀도, 공극률 및 투수계수 등 용탈에 미치는 요인 또한 토양 특성에 따라 달라진다. 토양 중 농약의 흡착은 유기물과의 친화도에 따라 차이가 있으며, 친화도가 높을수록 강하게 흡착되어 토양 중 용탈속도는 점차적으로 감소된다.

토양 중 농약의 용탈특성에 대한 연구는 여러 연구자에 의해 제안되고 연구되었다. Brown et al.(1995)과 Beak et al.(1995)은 토양의 대공극을 통한 물과 농약의 이동성을 연구하였다. Vink et al.(1997)은 lysimeter에서 aldicarb와 simazine 등 농약의 토양 용탈율을 여러 가지 농약 용탈 모델과 비교하였다. Boesten & van der Pas(2000)는 bromide 추적자 기법을 이용하여 물과 농약의 이동성을 조사하였다.

농경지에 대한 농약의 용탈특성 연구는 대부분 lysimeter를 적용하고 있다. Lysimeter는 약 300년 최초로 도입되어(FAO, 1982) 이후 꾸준히 개량되었으며, Francaviglia et al.(1996)은 lysimeter을 포장실험 정립을 위한 실험 기준을 제시하였다. 최근의 농약 용탈실험을 위한 lysimeter는 주로 wick lysimeter와 pan lysimeter가 적용되고 있다. 자연적인 토양 조건에서의 농약 용탈 실험을 위해서는

lysimeter의 선정이 매우 중요하다.

Zhu et al.(2002)은 wick lysimeter가 pan lysimeter에 비해 회수율이 2배 이상 우수하다고 보고하였다. Schmidt & Lin(2008)은 bromide의 회수율을 측정한 결과 wick lysimeter의 회수율이 우수하다고 보고되었다. 또한 wick lysimeter 토양은 채취지역의 토양 투수계수와 일치되어 자연적인 토양 조건과 같은 실험이 가능한 것으로 보고되었다(Knutson & Selker, 1994; Knutson et al., 1993; Boll et al., 1992; Boll et al., 1991). 하지만 이러한 연구는 대부분 유기탄소함량이 낮은 토양에 적용되어 제주도와 같이 유기탄소 함량이 다양한 토양에서 농약의 이동성 실험은 거의 이루어지지 못하였다.

본 연구는 제주도 대표토양에서 wick lysimeter을 이용하여 추적자인 bromide와 농약의 용탈율(C/C_0)을 조사하여 농약의 용탈과 이동성에 관여하는 흡착계수 및 유기탄소 친화도와의 관계를 밝히기 위하여 수행하였다.

2. 재료 및 방법

1) Lysimeter 선정

농약 용탈 실험을 위한 lysimeter는 채수 효율이 우수한 wick lysimeter를 선정하였다(Schmidt & Lin, 2008; Zhu et al., 2002). Lysimeter는 넓이 900 cm^2 (가로 $30\text{ cm} \times$ 세로 30 cm , 깊이 5 cm), 채수효율을 높이기 위한 심지 삽입관(ID: 2.0 cm)이 연결되도록 제작하였다. Lysimeter 내부에 심지의 설치는 자연적인 토양 조건에서의 채수효율을 유지하기 위하여 심지의 길이는 30 cm 로(Schmidt & Lin, 2008) 설치하였다(Fig. 5).

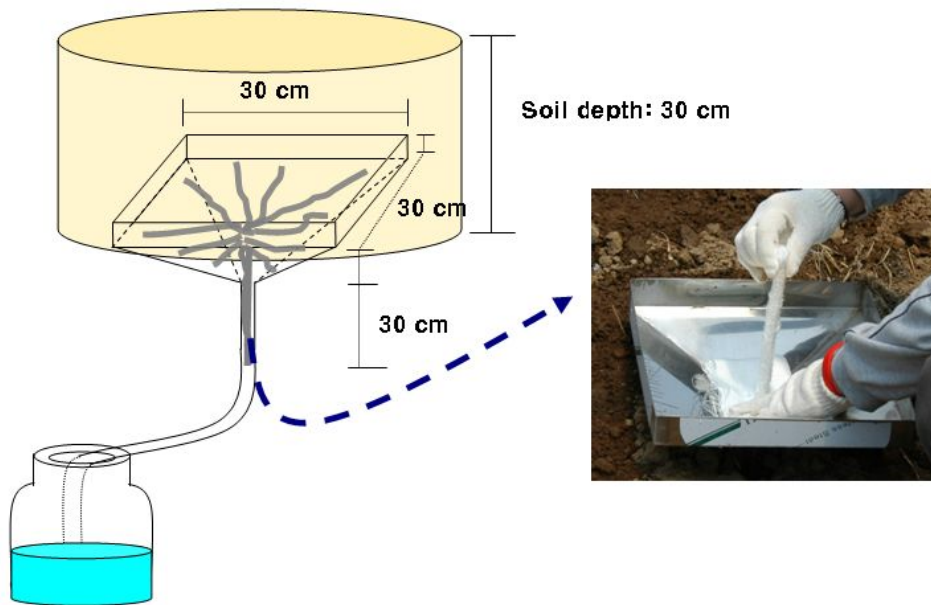


Fig. 5. Schematic design of wick lysimeter.

2) Lysimeter 설치 및 추적자와 농약의 처리

Lysimeter 설치 및 실험과정은 시험포 조성 및 토양 충진, 토양 안정화 후 추적자 및 농약성분을 처리, 인공강우 실시 및 채수 과정으로 실시하였으며 Fig. 6과 같이 수행하였다.



Construction of experimental field



Installing of lysimeter



Filling of soils



Stabilizing



Spraying of pesticides



Artificial rainfall



Receiving water

Fig. 6. Construction of lysimeter and its experimental processes.

(1) Lysimeter 시험포 조성 및 토양 충진

Lysimeter 시험포지 조성은 바람, 햇빛이 자연적으로 통할 수 있으며, 강우량을 인위적으로 조절할 수 있는 비닐하우스 내에 조성하였다. Lysimeter의 조성은 먼저 lysimeter가 설치될 기본적인 틀 공사를 실시한 후 lysimeter를 설치하여 고정하였다. Lysimeter 설치에 고정된 lysimeter의 수평을 맞춘 후 토양충진을 위한 원형 플라스틱 통(ID: 80 cm)을 lysimeter가 중앙에 오도록 설치하였다. Lysimeter의 토양 충진은 암갈색비화산회토(동홍토), 농암갈색화산회토(제주토), 평대토(평대토)를 2.0 mm 토양체를 통과시켜 자갈 입자를 제거한 후 제주도 토양의 평균 토심인 30 cm 깊이로 충진 하였다.

Lysimeter 내의 토양 충전 순서는 농약 오염이 안 된 바닷가에서 채취한 둥근 자갈로 채수 환경을 조성하였다. 자갈층 위에는 지름이 2 mm 이상인 모래(왕사)를 2 cm 높이로 포설한 다음 시험토양을 약 1 cm 높이로 골고루 포설한 후 유리섬유 심지를 최대한 많이 토양과 접촉도록 펼쳤다. 시험토양은 모든 처리구에서 30 cm 높이로 포설하여 물을 첨가하여 안정화 작업을 2개월 간 수행하였다. Lysimeter 시험구는 3개 토양을 3반복으로 조성하였으며, 시험구의 배치는 완전 임의배치법을 적용하였다.

(2) Lysimeter 안정화

Lysimeter의 안정화는 토양 충전 후 60일간 실시하였다. Lysimeter 내부에 시험토양을 충전한 다음 3 ~ 5일 간격으로 20 ~ 40 mm의 인공강우를 실시하여 토양층의 안정화 및 lysimeter의 작동 여부를 확인하였다. 안정화 기간 동안 시험포 내부의 토양의 유실된 경우 토양을 재 충전 하였으며, 토양 안정화의 확인은 채취시점의 토양 물리성(용적밀도, 공극률)과 용탈시험 완료 후 lysimeter 시험포의 물리성을 비교하여 토양 안정화를 확인하였다.

3) 추적자와 농약 처리

농약성분의 토양 내 lysimeter 용탈시험은 bromide 추적자 기법을 적용하였다 (Brown et al., 2000; Francaviglia et al., 1996; Jemison et al., 1994; Jabro et al., 1991; Bowman, 1984). Bromide의 처리는 KBr을 기준으로 100 kg ha^{-1} 으로 적용하였으며(Davis et al., 1980), bromide로는 6.7 g m^{-2} 이었다.

농약의 lysimeter 처리는 농약의 실제 살포량을 고려하여 기준 고시량의 2배량으로 처리하였다. 농약의 실제 처리 농도는 Table 6과 같다.

Table 6. Formulation type, trade name and applied concentration of pesticides sprayed on lysimeter

Classification	Pesticide	Trade name	Formulation type	Conc. mg m ⁻²
Fungicide	etridiazole	TERRAZEOLE	emulsion	22.5
	fenpropathrin	DANITOL	emulsion	9.0
	tebuconazole	FOLICUR	emulsion	22.5
	tolchlofos-methyl	RIZOLEX	wettable powder	90.0
Insecticide	carbofuran	CURATERR	granule	27.0
	cypermethrin	CYPERMETHRIN	emulsion	9.0
	ethoprophos	MOCAP	granule	45.0
	fluazinam	FROWNCIDE	wettable powder	45.0
Herbicide	alachlor	LASSO	granule	36.0
	napropamide	DEVIRINOL	wettable powder	270.0
	pandimethalin	STOMP	emulsion	11.4

4) 인공강우 및 채수

인공강우는 lysimeter 토양 안정화 과정에서 소형 스프링클러(미니 스프링클러)를 시험포에 갈지(之자)로 배치하여 모든 시험포에 동일한 인공강우가 적용되도록 간격과 스프링클러 개수를 조절하였다. 인공강우는 제주도의 기후 특성상 강우량이 집중되는 시기와 동일한 기간 동안 7일 간격, 총 63일(9주)동안 실시하였으며, 실시된 인공강우량은 Table 4와 같다. 시험기간을 9주로 설정한 이유는 농약의 반감기와 실외 시험으로서 토양 온도를 고려하여 6 ~ 7월간 2개월 동안 실시하였다.

시험기간 동안 실시한 인공강우는 강우가 집중되는 장마기의 강우량으로 설정하였으며, 최근 제주지역의 10년간 6 ~ 7월 장마기의 누적 강우량은 404.5 ± 172.0 mm(제주지방기상청, 제주)로 본 시험과 유사하였다.

Lysimeter에서 용탈된 물의 채수는 인공강우 실시 후 3일간 실시하였으며, 각 시

기별 채수량, 채수효율은 Table 6과 같고 lysimeter 채수효율은 식 (2)와 같이 계산하였다.

$$\text{Recovery}(\%) = (\text{received amount} / \text{precipitated amount}) \times 100 \dots\dots\dots \text{식(2)}$$

Lysimeter의 채수량은 시험기간인 9주 동안 주 1회 평균 인공강우량인 45.7 ± 2.1 mm로 실시한 후 토양층을 통과하여 모두 빠져나올 수 있는 기간 동안 채수한 결과 평균 채수량은 3,405 mL 이었으며, 채수율은 81.1% 이었다(Table 7). Zhu 등(2002)은 120 cm 토양 깊이에서 18개의 wick lysimeter를 설치하여 5년간 강우량에 따른 평균 채수율이 56 ~ 62%로 보고하여 토양 깊이가 30 cm인 점을 감안하면 lysimeter의 토양은 매우 안정화 된 것으로 생각되었다. 실험기간 동안 채수율이 다른 이유는 기온, 증발산량 등 기후적인 영향이었다.

Table 7. Amount of artificial rainfall and received water and its recovery for each week

Weeks	Artificial rain (mm)	Received amounts (mL)	Recovery(%)
1	57.9 ± 6.1	4,820	92.5
2	45.5 ± 2.7	2,811	68.6
3	44.7 ± 1.1	2,751	68.4
4	46.6 ± 2.2	3,691	88.0
5	44.5 ± 3.6	3,228	80.6
6	41.1 ± 1.1	2,773	75.0
7	42.2 ± 0.2	3,091	81.4
8	49.1 ± 6.2	4,182	94.6
9	39.7 ± 3.4	3,300	81.0
Average	45.7 ± 2.1	3,405	81.1
Total	411.4		

5) 추적자와 농약분석

(1) 추적자 분석

추적자인 Br^- 의 분석은 각각의 시험기간 동안 채수된 물 시료와 표준용액을 0.2 μm cellulose acetate filter를 이용하여 여과한 후 ion chromatography를 이용하여 분석한 후 표준곡선식에 의해 Br^- 의 농도를 계산하였다.

(2) 농약분석

각각의 시험기간 동안 채수된 물 시료의 농약분석은 물 시료의 잔류농약 분석법에 준하여 분석하였다. 농약성분 분석은 각 시험기간별로 채수된 물 시료 500 mL를 분액깔대기에 취하여 분석시료로 이용하였다. 농약성분의 추출은 추출효율을 높이기 위해 NaCl을 약 0.2 g을 넣고 dichloromethane 50 mL를 넣은 후 시료와 추출용매가 잘 혼합되도록 세차게 5분간 흔들어 혼합한 다음 추출용매와 시료가 완전히 분리되도록 15분간 정치하였다.

추출과정은 3회 반복하여 수행하였으며, 무수황산나트륨(Na_2SO_4)을 여과지에 첨가하여 추출된 용액 중 남아있는 수분을 제거하였다. 여과된 추출용매는 감압농축기(R-215 Rotary Evaporator, Japan)를 이용하여 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15 ~ 20분간 감압조건에서 dichloromethane을 완전히 날려 보낸 후 남아있는 잔류물을 acetone 5 mL에 농축하여 micropipet을 이용하여 1 mL를 취하여 2 mL vial에 넣고 냉장보관하면서 2 μL 를 Gas Chromatography에 주입하여 분석하였다.

시험용액 중의 농약분석은 auto-sampler가 장착된 Gas Chromatography (Hewlet Packard, HP6890 Series II, USA)에 의하여 Ultra-2 capillary column(Cross-linked 5% phenyl methyl silicone, 25 m \times 0.32 mm ID \times 0.52 μM)으로 분리하여 전자포획형검출기(ECD)와 질소인산검출기(NPD)를 이용하여 분석하였다.

6) 추적자 및 농약의 용탈 형태

추적자인 bromide의 lysimeter 용탈 형태는 시험기간 동안 검출된 Br^- 농도(C)에 대한 Br^- 처리농도(C_0)의 비율인 Br^- 용탈율(C/C_0), 공극용적(PV, pore volume)과 시험기간 동안 용탈된 Br^- 의 누적 용탈율(%)을 조사하여 lysimeter에서 물의 이동 형태로 해석하였다.

농약의 용탈 형태는 각 농약성분에 대하여 시험기간 동안 검출된 농도(C)에 대한 처리농도(C_0)의 비율인 농약성분의 용탈율(C/C_0)과 pore volume(PV)과 시험기간 동안 용탈된 농약의 누적 용탈율(%) 변화를 추적자와 비교하여 용탈형태를 비교 해석하였다.

3. 결과 및 고찰

1) 추적자의 용탈형태

Lysimeter에서 bromide의 용탈 형태는 동홍통과 제주통은 4 ~ 5 주에 용탈 peak가 형성되었으며, 평대통은 3 주에 용탈 peak가 형성되어 평대통에서 bromide가 빠르게 용탈되었다(Fig 7). Piwowarczyk et al.(2010)은 실험실 lysimeter의 bromide 용탈 실험에서 투수계수가 빠를수록 bromide의 용탈속도가 빠르다고 보고하여 본 실험결과와 같은 경향을 나타내었다.

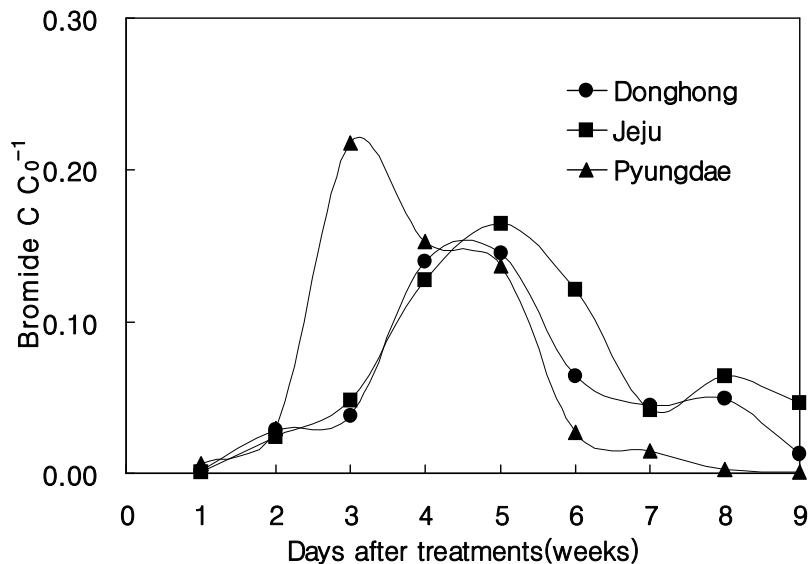


Fig. 7. Bromide leached fraction(C/C_0) curves from lysimeters with the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae for nine weeks.

Lysimeter 시험기간 동안 bromide의 누적 용탈율은 PV와 비교하였다. Bromide가 100% 용탈되는 PV는 동홍통은 2.0 PV, 제주통은 1.8 PV, 평대통은 1.5 PV로 평대통 > 제주통 > 동홍통 순으로 용탈되었다(Fig 8).

Brown(1999)등은 유기탄소함량이 0.7 ~ 4.0%인 field 토양(토심 110 cm의 lysimeter)에 62.6 mm의 강우를 실시한 결과 0.7 ~ 1.0 PV에서 bromide가 30%

이상 용탈된다고 보고하였다.

Piowowarczyk et al.(2010)은 용적밀도가 $1.03 \sim 1.15 \text{ g cm}^{-3}$ 인 토양(토심 20 cm) 조건의 실험실 lysimeter에서 1.0 PV에서 bromide가 90% 이상 용탈된다고 보고되어 lysimeter 시험토양은 자연적인 조건을 충족하였다.

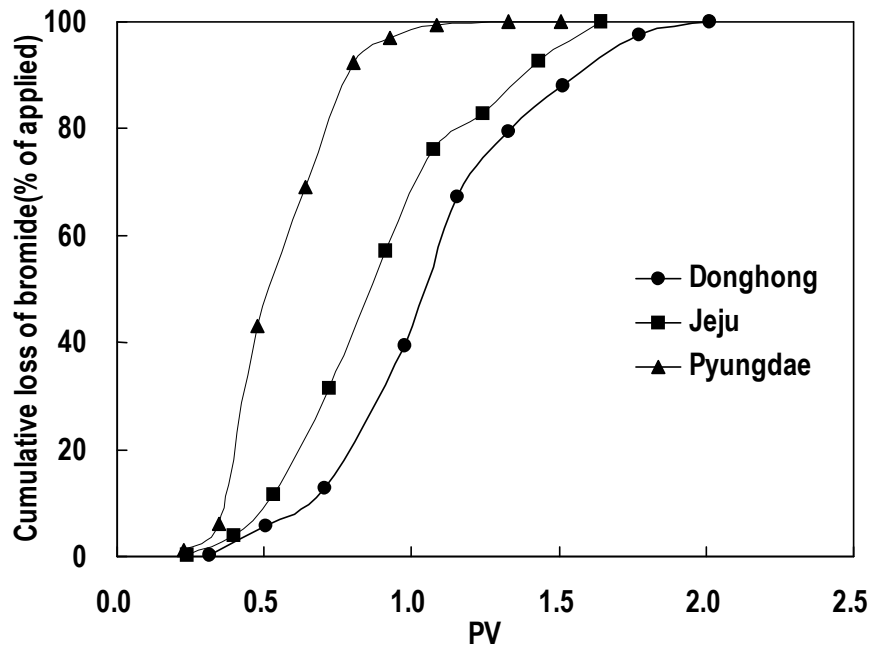


Fig. 8. Cumulative Bromide leaching loss(%) with pore volumes(PV) of the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae for nine weeks.

토양층에서 추적자인 bromide는 거의 흡착되지 않고 물과 같은 속도로 이동하는 특성을 나타낸다(Bowman, 1984; Jabro et al., 1991). Bromide는 토양 중에 흡착되지 않고 이동되므로 물의 토양 중 이동속도를 나타낸다. 제주도 대표토양인 동홍토, 제주토 및 평대토를 충전한 lysimeter에서 bromide가 50% 용탈되어 peak가 형성되는 시점의 PV와 투수계수와의 상관관계를 비교하였다. Bromide가 50% 용탈되는 PV는 Fig. 9에서 보는 바와 같이 투수속도가 빠를수록 용탈 peak가 형성되는 PV와 반비례 관계를 나타내었다($r^2 = 0.986$).

Kelley & Pomes(1997)는 토양 투수계수에 따른 bromide 용탈 분석결과 투수계수가 빠를수록 bromide가 검출되는 peak가 형성되는 시간이 빠르다고 보고 하였

다. 따라서 lysimeter 토양 조건은 추적자인 bromide의 용탈 형태, PV에 따른 누적 용탈을 및 투수계수와와의 상관관계를 비교한 결과 채취 시점의 자연적인 토양 조건을 충족하는 것으로 판단되었다.

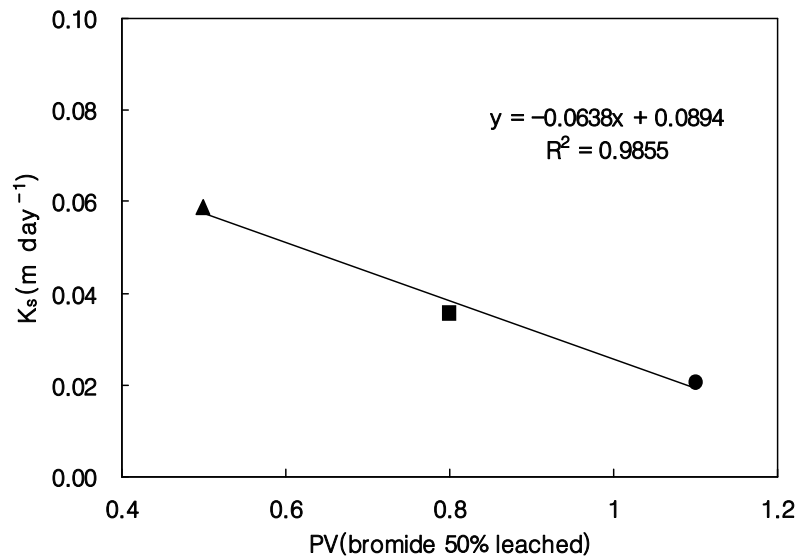


Fig. 9. Relationship of pore volume and hydraulic conductivity for the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae, based on the point of 50 % bromide leached.

2) 농약의 용탈형태

농약의 용탈형태는 lysimeter에서 9주간 인공강우를 실시한 후 실제 용탈 형태를 확인하였다. Lysimeter에서 용탈된 농약은alachlor, carbofuran, ethoprophos, napropamide 및 tebuconazole 이었으며, 용탈되지 않은 농약은 cypermethrin, etridiazole, fenpropathrin, fluazinam, pendimethalin 및 tolclofos-methyl 이었다.

(1) Lysimeter에서 용탈된 농약

Lysimeter에서 용탈된 농약은alachlor, carbofuran, ethoprophos, napropamide 및 tebuconazole 이었다. 토양별로는 동홍통은 5 종이 모두 용탈되었으며, 제주통은alachlor, ethoprophos 및 carbofuran이 용탈되었다. 평대통은 carbofuran만 용탈되었다. 이들 농약은 유기탄소 친화도가 0.59 ~ 5.81 이었다.

(가) alachlor

Alachlor는 유기탄소 친화도가 0.59로 낮아 동홍통, 제주통, 평대통에서 용탈될 것으로 예상되었다. 동홍통은 3주 후부터 용탈되어 5주 기간동안 alachlor의 농도는 초기 처리농도를 1로 보았을 때 용탈율(C/C_0) 0.06으로 peak가 형성되었다. 제주통은 9주 기간동안 용탈율 0.008로 용탈되었으나 평대통은 용탈되지 않았다(Fig 10). 2.0 PV 까지 초기 처리량에 대한 누적 용탈율은 평대통 26%, 제주통은 1.8%로 용탈되었으나 평대통은 용탈되지 않았다(Fig. 11).

Johnson & Pepperman(1996)은 유기 탄소함량이 낮은 토양에 30 cm 깊이의 column을 이용한 alachlor의 용탈 실험결과 2.0 PV에서 누적 용탈율은 6.0 ~ 12.0% 로 보고하였으며, Lerch & Blanchard(2004)는 Northern Missouri의 토심이 다양한 자연 토양에서 alachlor의 누적 용탈율은 0.33%로 보고하여 유기 탄소함량이 낮을수록 쉽게 용탈되는 것으로 보고하여 실험결과와 일치하였다.

반면, 흡착계수가 10 L kg^{-1} 이하인 평대통에서는 용탈되지 않았는데 이는 alachlor의 헨리상수가 1.31×10^{-6} 으로 높기 때문인 것으로 판단되었다. 헨리상수는 흡착계수가 농약이 토양과 용액 중의 비율을 나타내는 것과 달리 토양 용액과 토양 공극 중 공기와의 비율을 나타낸다. 헨리 상수가 1.0×10^{-8} 이상이면 공기 중으로 쉽게 이동되어 휘산되기 쉽다. 따라서 alachlor는 증기압과 헨리상수가 상대적으로 높아 포장용수량과 공극율이 높은 평대통은 토양 공극 내에서 증발 및 휘산에 의해 용탈되지 않은 것으로 해석되었다.

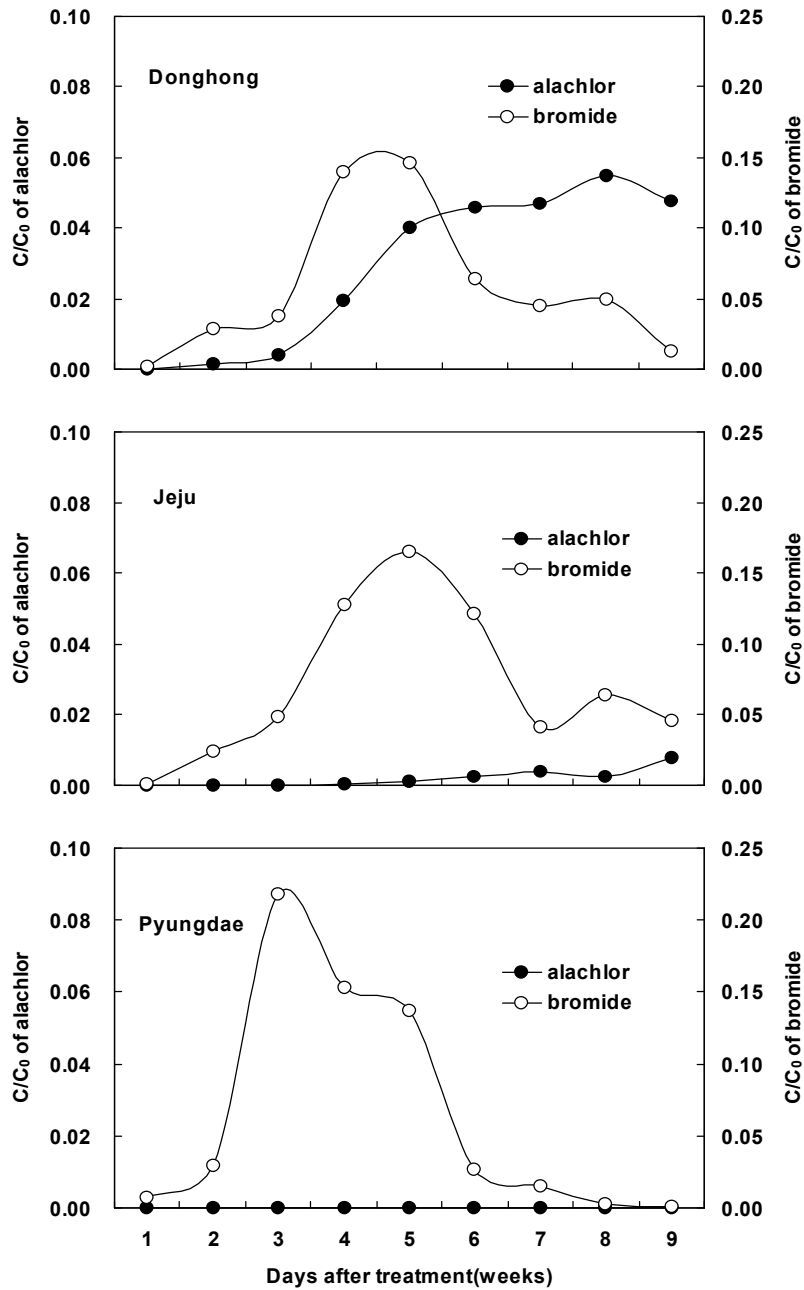


Fig. 10. Comparison ofalachlor leaching pattern with bromide tracer from the lysimeter with the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae.

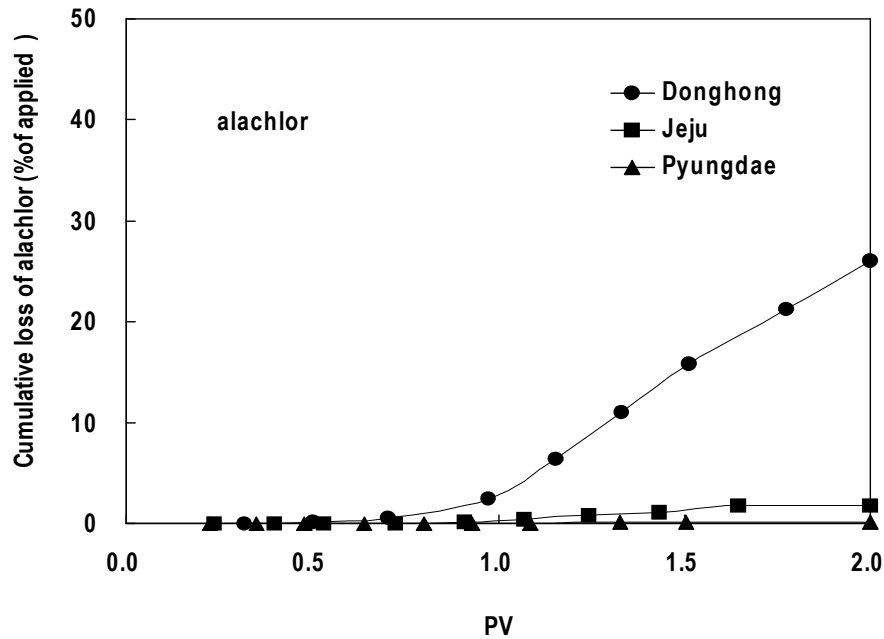


Fig. 11. Cumulative loss of alachlor from the lysimeter with the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae.

(나) carbofuran

Carbofuran의 유기탄소 친화도는 1.27로 alachlor보다 2배 높아 평대통에서는 용탈되지 않을 것으로 예상했는데, lysimeter 실험기간 동안 모든 토양에서 용탈되었다. 동홍통은 1주 후부터 carbofuran이 용탈되기 시작하여 4주 ~ 5주 기간의 carbofuran의 농도는 초기농도를 1로 했을 때 용탈율 0.10으로 peak를 형성한 후 감소되었다. 제주통은 4주 후부터 용탈이 시작되었으며 9주 후에 용탈율은 0.05로 peak가 형성되었다. 평대통은 7주 후부터 용탈되기 시작하였다. 2.0 PV 까지 처리량에 대한 누적 용탈율은 동홍통은 39.1%, 제주통은 18.1%, 평대통은 0.3%로 동홍토에서 가장 많이 용탈되었으며, 평대통은 동홍통의 100배 이하로 낮았다.

Sharom et al.(1980)은 모래토양과 유기물함량이 낮은 토양에서 carbofuran은 모래토양에서 공급량의 94.8%, 유기탄소 함량이 낮은 토양은 73.8%가 용탈된다고 보고하였다. Johnson & Lavy(1995)는 논토양에서 carbofuran을 살포한 후 수용액 중에 54%, 토양 중에 46%가 검출되어 물에 용해된 농약은 쉽게 용탈될 수 있다

고 보고하였다. Chilton et al.(1998)은 carbofuran 살포 후 10일 이내에 빠르게 용탈되어 peak가 형성된다고 보고하였다. 또한 Gamage et al. (1997)은 토양특성이 서로 다른 6개 에서 carbofuran의 누적 용탈율은 7.5 ~ 37.6%로 보고하여 본 조사결과와 일치하였다.

제주도 대표토양에 대한 carbofuran 용탈 형태는 추적자와 거의 같은 형태로 용탈되었는데 용해도가 351 mg L^{-1} 로 높아 물에 쉽게 용해되며, 헨리상수가 2.09×10^{-8} 으로 낮아 휘산되지 않고 물과 함께 빠르게 이동되는 것으로 해석되었다.

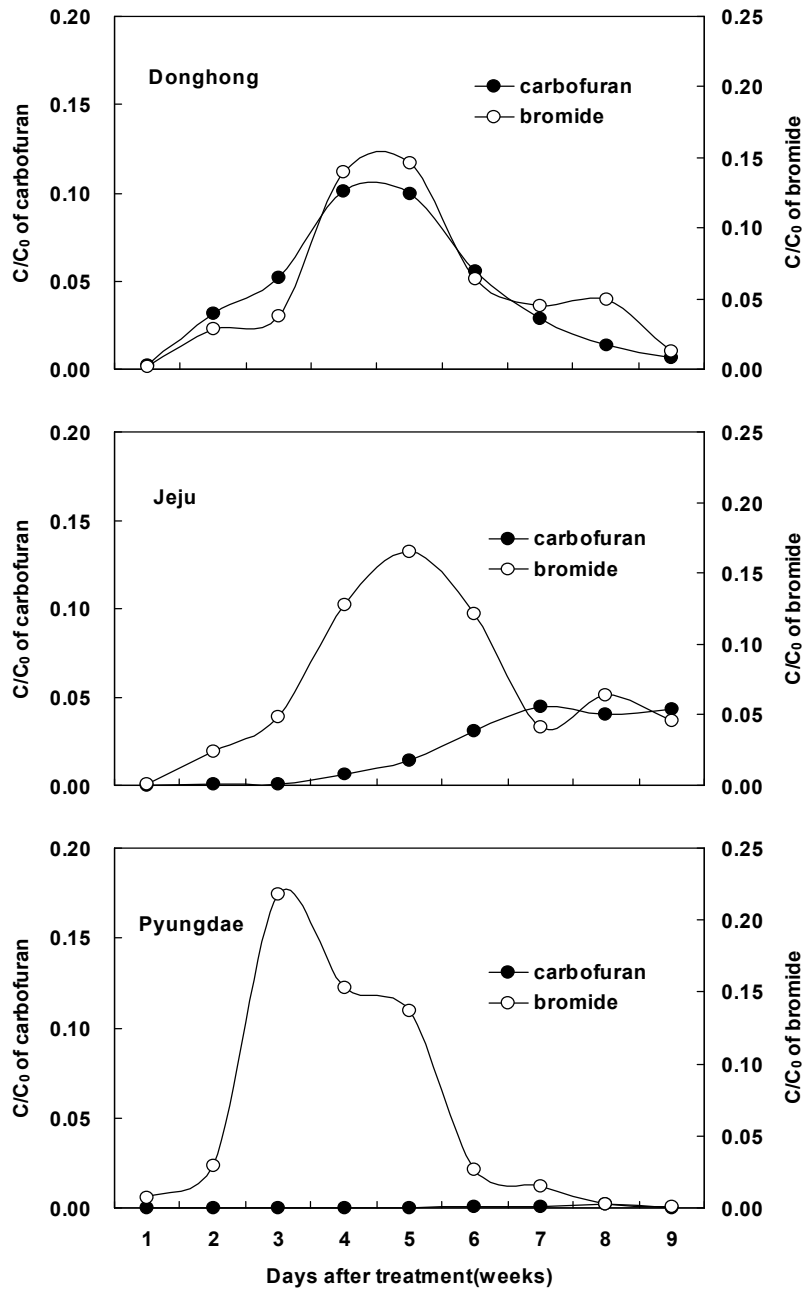


Fig. 12. Comparison of carbofuran leaching pattern with bromide tracer from the lysimeter with the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae.

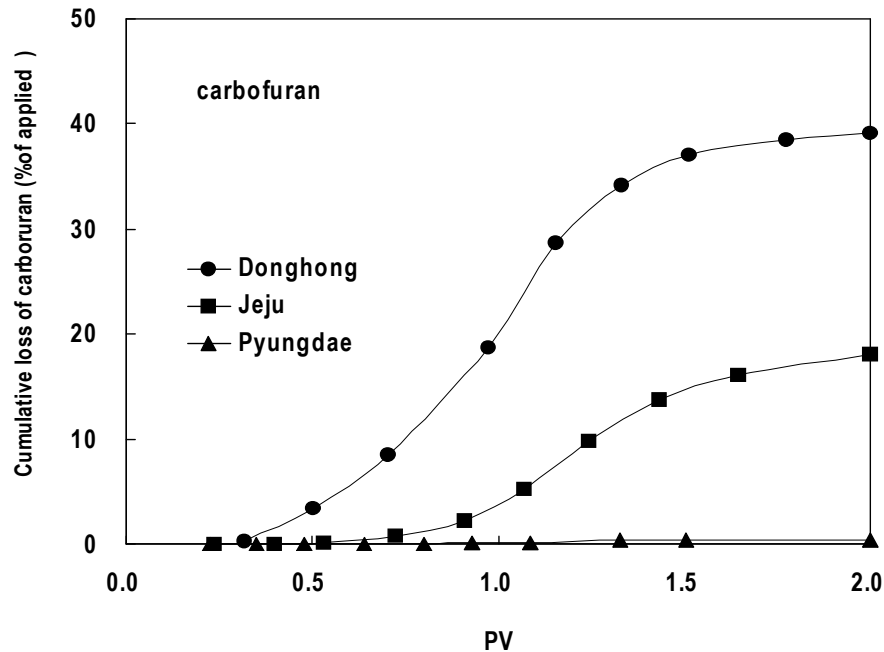


Fig. 13. Cumulative loss of carbofuran from the lysimeter with the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae.

(다) ethoprophos

Ethoprophos는 동홍통에서 3주 후부터 용탈되기 시작하여 4주 기간 동안 ethoprophos의 농도는 용탈을 0.04로 peak를 형성한 후 감소하였다. 제주통은 9주 기간 후에 용탈을 0.002로 미량으로 용탈되었으며, 평대통은 용탈되지 않았다(Fig. 14). 2.0 PV 까지 누적 용탈율은 동홍통은 11.6%, 제주통은 0.7%, 평대통은 용탈되지 않아 토양별로 차이가 있었다(Fig. 15).

Vanclooster et al.(2000)은 유기탄소함량이 2.3 ~ 6.0%로 다양한 토양에서 토심 75 cm 토양 깊이에서도 0.01 ~ 0.07 mg L⁻¹이 검출된다고 보고 하였으며, Oh et al.(2005)은 골프장의 토양층을 통과한 지표수에서 ethoprophos가 최고 65 µg L⁻¹이 검출 되었다고 보고하였다. 반면, Boesten & van der Pas(2000)는 유기탄소함량이 2.3%인 토양에서 토심 30 cm 이하로 이동되지 않는다고 보고하였다. 또한 Han et al.(2010)은 콩재배 lysimeter 시험포장에서 30 cm 이하 토양에서 매우 낮게 검출되었다고 보고되어 조사 자료별로 차이가 많았다.

Ethoprophos는 동홍통에서 carbofuran보다 흡착계수가 낮고 용해도가 700 mg

L^{-1} 로 높아 더 많이 용탈될 것으로 예측되었으나 carbofuran에 비해 30% 수준으로 용탈되었다. 이는 증기압이 78 mPa, 헨리상수가 6.1×10^{-6} 으로 높아 토양층을 이동하는 과정에서 휘산 되는 양이 많아 용탈 형태는 추적자와 같지만 용탈율은 낮아진 것으로 판단되었다. 증기압은 농약성분이 휘산되는 압력을 의미하며, 물의 증기압인 3.1 mPa 보다 클 경우 쉽게 휘산된다는 것을 의미한다.

제주통은 흡착계수는 낮지만 동홍통에 비해 공극률과 포장용수량이 많아 이동 중 대부분이 휘산되어 추적자에 비해 느리게 용탈되며, 용탈율이 낮은 것이었다. 평대통은 흡착계수가 10.5 L kg^{-1} 로 동홍통에 비해 5.8배 높고 공극률과 포장용수량이 높아 대부분의 농약이 이동 중 휘산되어 용탈되지 않는 것으로 해석되었다. Park & Lee(2011)은 ethoprophos는 증기압이 매우 높아 토양 중 휘산되는 속도가 빠르다고 보고하여 조사결과와 일치하였다.

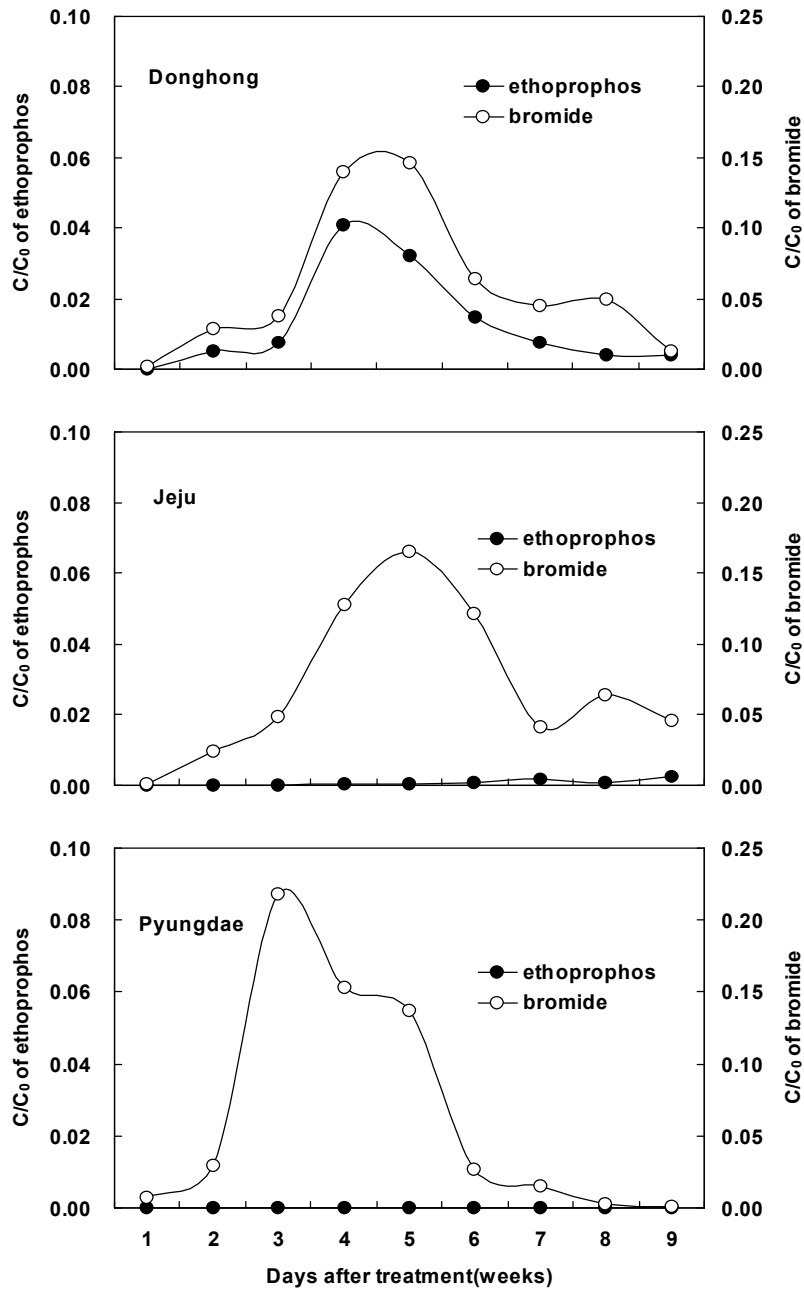


Fig. 14. Comparison of ethoprophos leaching pattern with bromide tracer from the lysimeter with the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae.

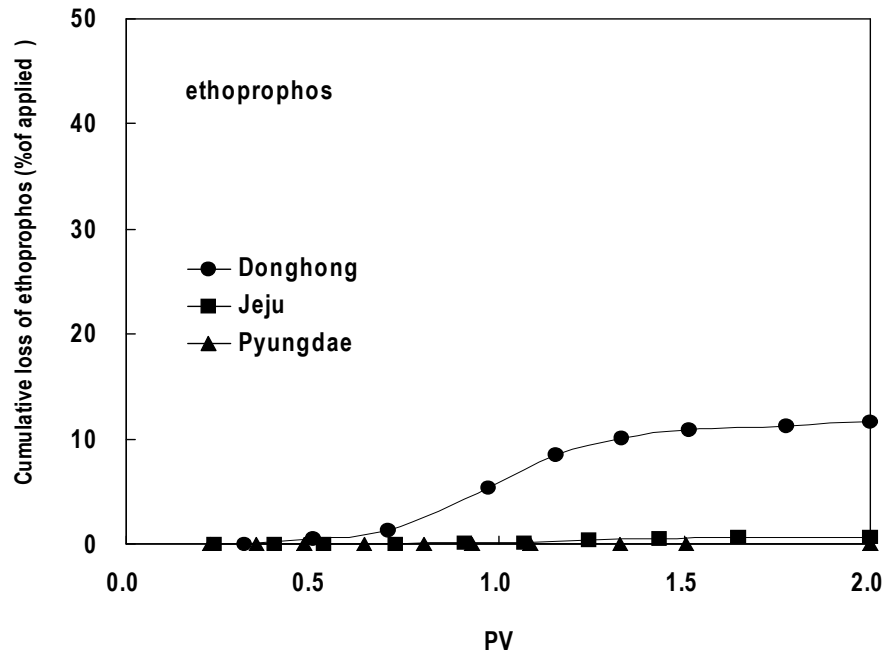


Fig. 15. Cumulative loss of ethoprophos from the lysimeter with the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae.

(라) napropamide

Napropamide는 유기탄소 친화도가 3.43으로 비교적 높아 동홍토에서만 용탈될 것으로 예상되었다. 동홍토는 4주 후부터 용탈되어 9주 기간 동안 용탈율 0.003의 미량으로 용탈되었다. 제주토와 평대토는 시험기간 동안 용탈되지 않았다. 2.0 PV 까지 누적 용탈율은 동홍토는 1.1%였으며, 제주토와 평대토는 용탈되지 않아 chapter 1의 흡착계수 값과 같은 경향이였다(Fig. 16).

Williams et al.(2005)은 유기탄소함량이 0.8 & 3.1%의 토양에서 이동성이 느리다고 보고하여 이동성이 느린 점은 같았으나, napropamide는 용해도가 74 mg L⁻¹로 높고 헨리상수는 3.4×10^{-8} 으로 낮아 이동 중 거의 휘산 되지 않기 때문에 흡착계수가 낮은 토양에서는 살포 후 시간이 길어질수록 용탈 될 수 있는 것으로 해석되었다.

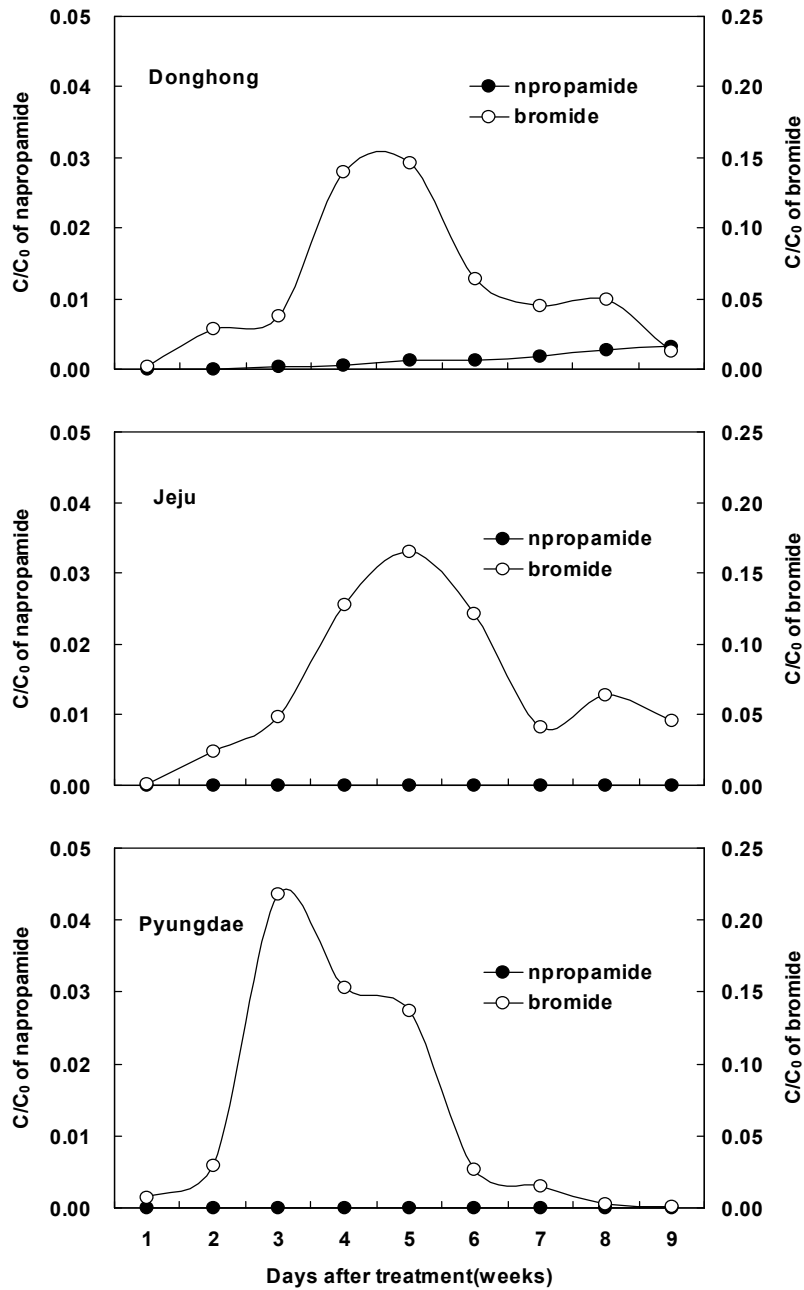


Fig. 16. Comparison of napropamide leaching pattern with bromide tracer from the lysimeter with the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae.

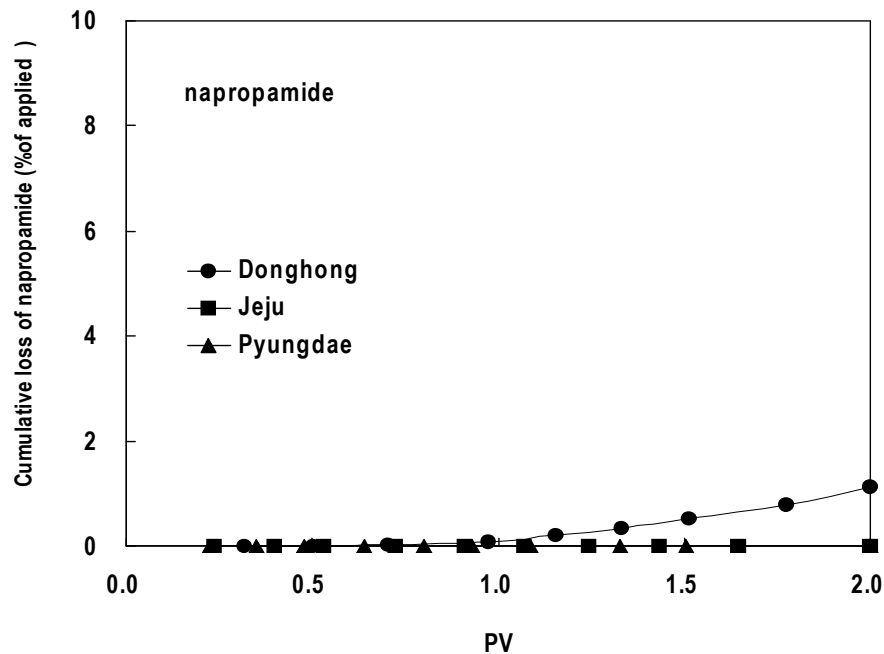


Fig. 17. Cumulative loss of napropamide from the lysimeter with the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae.

(마) tebuconazole

Tebuconazole은 동홍통이 9주 후부터 용탈율 0.001로 미량으로 용탈되기 시작하였으며, 제주통과 평대통은 용탈되지 않았다. 2.0 PV 까지 누적 용탈율은 동홍통이 0.09%였으며, 제주통과 평대통은 용탈되지 않았다.(Fig. 16).

Navarro et al.(2009)은 유기탄소함량이 2.0% 이하로 낮은 토양에서 살포량의 2%가 용탈되었다고 보고하였으며, Dousset et al.(2010)은 유기탄소함량이 0.6 ~ 4.0%인 토양에서 토심 20 cm 이하로 살포량의 6.7 ~ 8.0%가 용탈되었다고 보고하여 유기탄소함량이 낮은 동홍통의 조사결과와 유사하였다. Tebuconazole은 용해도가 32 mg L^{-1} 로 비교적 높고 헨리상수는 5.14×10^{-9} 으로 낮아 토양층을 통과하는 과정에서 휘산 되지 않고 용탈될 수 있는 것으로 해석되었다.

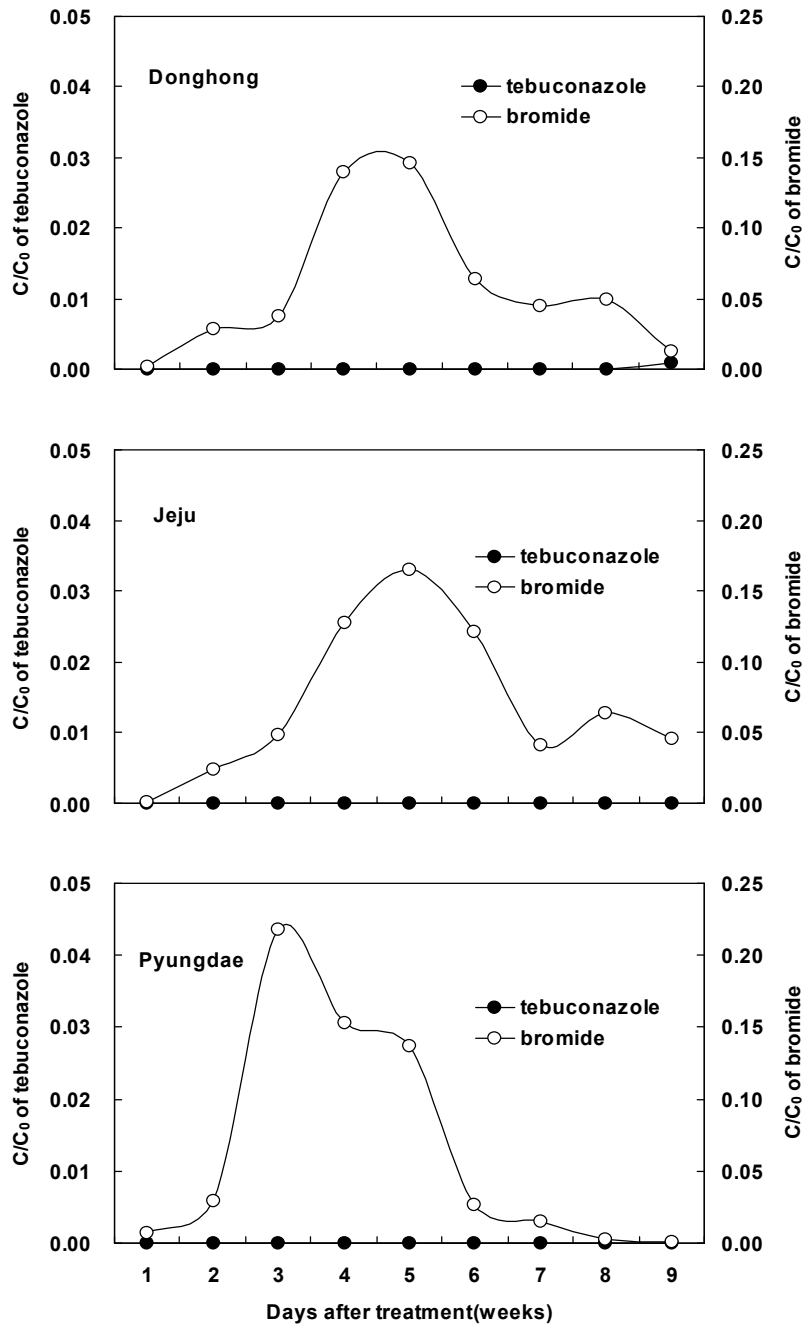


Fig. 18. Comparison of tebuconazole leaching pattern with bromide tracer from the lysimeter with the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae.

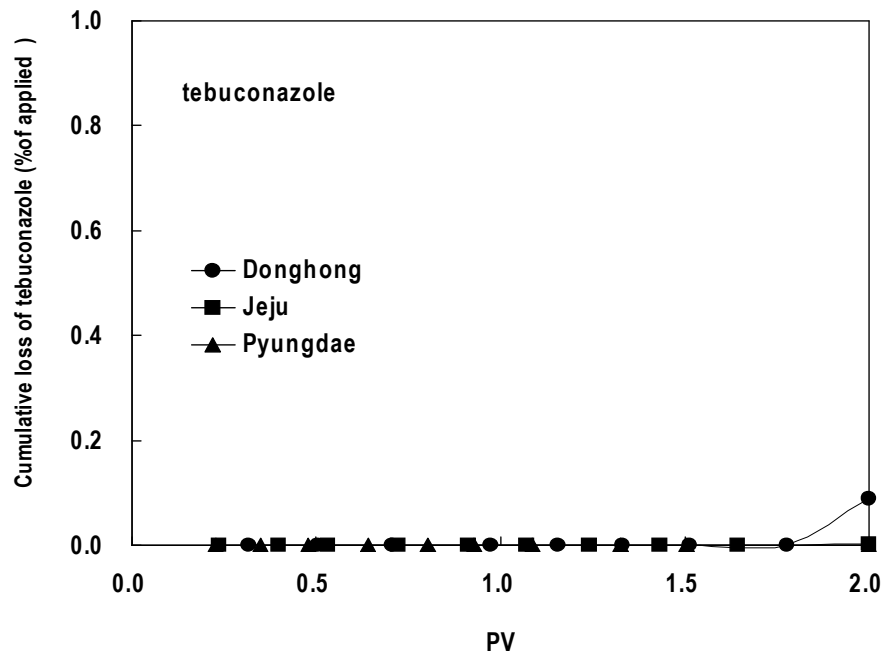


Fig. 19. Cumulative loss of tebuconazole from the lysimeter with the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae.

(2) Lysimeter에서 용탈되지 않은 농약

실험기간 동안 lysimeter에서 용탈되지 않은 농약은 cypermethrin, etridiazole, fenpropathrin, fluazinam, pendimethalin 및 tolclofos-methyl 이었다(Fig. 20, Fig. 21). 이들 농약은 etridiazole를 제외하면 용해도가 0.71 mg L^{-1} 로 매우 낮았다.

농약의 흡착계수를 기준하였을 때, 동홍통에서 etridiazole은 9.3 L kg^{-1} 로 이동성이 있었으나, 제주통과 평대통의 흡착계수는 모두 $23.5 \sim 4,231 \text{ L kg}^{-1}$ 로 이동성이 느린 것으로 분류되었다.

Etridiazole는 동홍통에서 흡착계수는 이동성이 있는 으로 분류되었으나 용탈되지 않았는데 이는 용해도는 89 mg L^{-1} 로 높지만 증기압이 $1,430 \text{ mPa}$, 헨리상수는 2.7×10^{-2} 으로 ethoprophos에 비해 증기압은 18배, 헨리상수는 4,000배 이상 높아 토양층에서 이동 중 대부분이 휘산되어 용탈되지 않은 것으로 판단되었다.

Fenpropathrin과 tolclofos-methyl은 용해도가 1.0 mg L^{-1} 이하이며, 유기탄소 친화도가 16.5 이상으로 토양 중 흡착력이 강하였다. 또한 증기압은 1.0 mPa 이하, 헨리상수는 3.2×10^{-4} 이상으로 토양층을 이동하면서 대부분 휘산되기 때문

에 용탈되지 않았다. Fluazinam과 pendimethalin은 용해도가 0.2 mg L^{-1} 로 낮고 유기탄소 친화도가 27.7 이상으로 토양 중에 강하게 흡착되며, 헨리상수는 1.5×10^{-3} 이상으로 대부분 휘산되어 용탈되지 않았다. Cypermethrin은 헨리상수는 3.7×10^{-6} 으로 토양층을 이동하는 과정에서 휘산되지 않으나 용해도가 0.01 mg L^{-1} 이하, 유기탄소의 친화도가 289로 매우 높아 토양 중에 매우 강하게 흡착되어 용탈되지 않는 것으로 판단되었다.

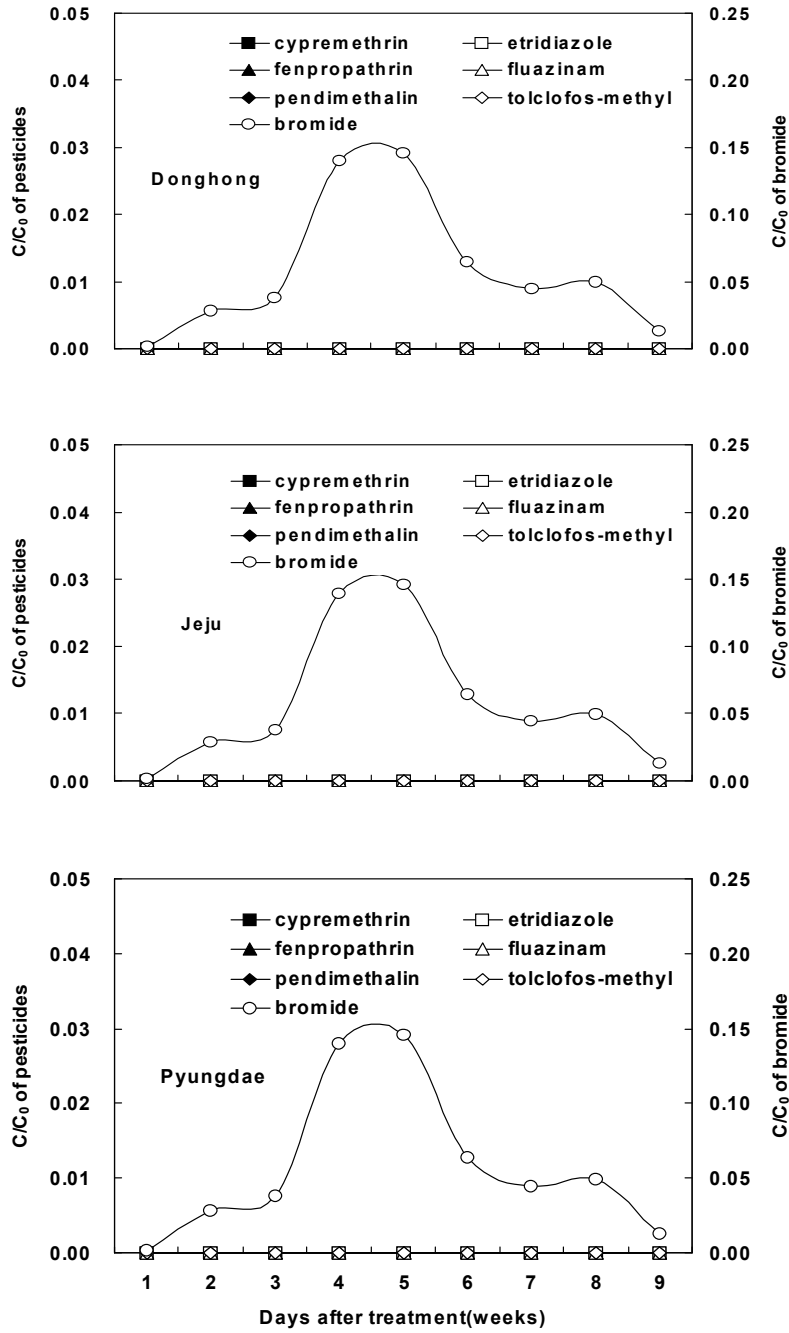


Fig. 20. Comparison of etridiazole, cypermethrin, fenpropathrin, fluazinam, pendimethalin and tolclofos-methyl leaching pattern with bromide tracer. from the lysimeter with the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae.

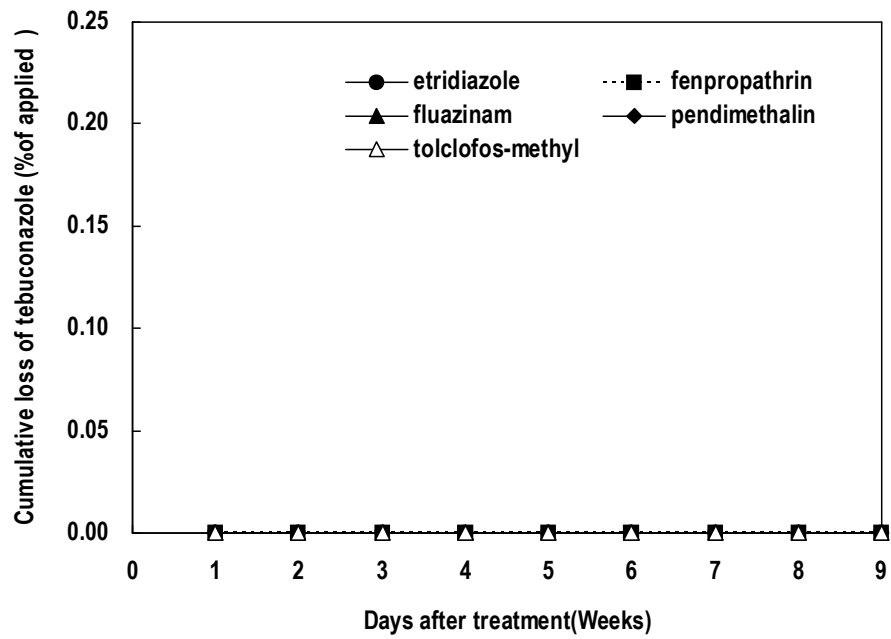


Fig. 21. Cumulative loss of etridiazole, cypermethrin, fenpropathrin, fluazinam, pendimethalin and tolclofos-methyl from the lysimeter with the soil series of Donghong, Jeju and Pyungdae.

4. 요약

동홍통, 제주통, 평대통으로 충전된 wick lysimeter를 제작 후 자연적인 토양 조건이 되도록 60일 후에 11개 농약을 살포하고 9주간 인공강우 하에서 추적자로 bromide를 사용하여 농약의 용탈율을 측정하였다.

제주도 3개 대표토양 lysimeter에서 용탈 실험결과 용탈된 농약은alachlor, carbofuran, ethoprophos, napropamide 및 tebuconazole이었다. 동홍통, 제주통, 평대통에서 carbofuran은 용탈율(C/C_0) 0.002 ~ 0.10, 누적 용탈율은 0.3 ~ 39.1%로 용탈이 빠르게 진행되었다. Alachlor는 모든 토양에서 용탈될 것으로 예측되었으나 유기탄소함량이 높은 평대통은 용탈되지 않았다. 동홍통과 제주통에서alachlor는 용탈율(C/C_0) 0.008 ~ 0.06, 누적 용탈율은 1.8 ~ 26.0%이었다. Ethoprophos는 동홍통과 제주통에서 용탈될 것으로 예상되었으며, 동홍통과 제주통의 용탈율은 0.002 ~ 0.04, 누적 용탈율은 0.7 ~ 11.6%, 평대통은 용탈되지 않았다. Napropamide는 동홍통에서 용탈되어 용탈율 0.03, 누적 용탈율 1.1%이었다. Tebuconazole 또한 동홍통에서 용탈되어 용탈율 0.001, 누적 용탈율 0.09%이었다. 반면, Cypermethrin, etridiazole, fenpropathrin, fluazinam, pendimethain 및 tolclofos-methyl은 용탈되지 않았다.

제주도 3개 대표토양 lysimeter 실험에서 carbofuran은 모든 토양에서 용탈되고 용탈율 또한 가장 많았다. Alachlor와 ethoprophos는 유기탄소함량이 높은 평대통은 용탈되지 않고 동홍통과 제주통에서 용탈되었으며, 용탈율은alachlor가 많았다. Napropamide와 tebuconazole은 동홍통에서만 용탈되었으며, tebuconazole의 용탈율은 0.001로 용탈된 농약 중 가장 낮았다. Lysimeter 실제 용탈은 chapter 1에서 흡착계수 값에 의한 이동성 분류와alachlor과 carbofuran 및 etridiazole은 다른 경향을 보였다.

따라서 제주도 대표토양에서 lysimeter를 이용한 농약의 용탈율(C/C_0)은 흡착계수, 유기탄소 친화도 외에 농약의 용해도, 증기압, 헨리상수 등 매우 다양한 요인이 작용하고 있음이 확인되었다.

5. 참고문헌

- Beak, A.J. V. Lam, D.E. Henderson, K.J. Beven, G.L. Harris, K.R.. Howse, K.R. Johnston, and K.C. Jones. 1995. Movement of water and the herbicides atrazine and isoproturon through a large structured clay soil core. *J. Contam. Hydrol.* 19:237-260.
- Boesten, J.J.T.I., and L.J.T. van der Pas. 2000. Movement of eater, bromide and the pesticides ethoprophos and bentazone in a sandy soil: the Vredepeel data set. *Agric. Water Manag.* 44:21-42.
- Boll, J., J.S. Selker, B.M. Nijssen, T.S. Steenhuis, J. Van Winkle, and E. Jolles. 1991. Water quality sampling under preferential flow conditions. p. 290 - 298. *In* R.G. Allen et al. (ed.) *Lysimeters for evapotranspiration and environmental measurement*. Proc. ASCE Int. Symp. Lysimetry, Honolulu, HI. 23 - 25 July 1991. ASCE, New York.
- Boll, J., T.S. Steenhuis, and J.S. Selker. 1992. Fiberglass wicks for sampling of water and solutes in the vadose zone. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56:701 - 707.
- Brown, C.D., R.A. Hodgkinson, D.A. Rose, J.K. Syear, and S.J. Wilcockson. 1995. Movement of pesticides to surface waters from a heavy clay soil. *Pestic. Sci.* 43:131-140.
- Brown, C.D., J.M. Hollis, R.J. Bettinson, and A. Walker. 2000. Leaching of pesticides and a bromide tracer through lysimeters from five contrasting soils. *Pest. Manag. Sci.* 56:83-93.
- Chilton, P. J., A. R. Lawrence and M. E. Stuart. 1998. Pesticides in groundwater: some preliminary results from resent research in temperate and tropical environment. *Geo. Soc. London. Spec. Publications.* 128:333-345.
- Davis. N, T. June, Fabryka-Martin and L.E. Wolfsberg. 2004. Variations of bromide in potable ground water in the United States. *GROUND WATER.*

42(6):902-909.

- Dousset, S., M. Thévenot, D. Schrack, V. Gouy and N. Carlier. 2010. Effect of grass cover on water and pesticide transport through undisturbed soil columns, comparison with field study (Morcille watershed, Beaujolais). *Environ. Pollu.* 158:2446-2453.
- Food and agriculture organization of the united nations. 1982. Lysimeter. FAO irrigation and drainage paper. 39:67.
- Gamage, D.A.S., and D. Kumaragamage. 1997. Adsorption of carbofuran in selected soils of Sri Lanka. *J. Agric. Sci.* 34:126-134.
- Ihm, Y. B., K. S. Kyung, C. S. Kim, H. L. Lee, G. H. Ryu and L. K. Lee. 2006. Adsorption and leaching characteristics of the insecticide imidacloprid in paddy soils. *Korean J. Environ. Agri.* 1:58-63.
- Jabro, J.D., E.G. Lotes, K.E. Simmons, and D.E. Baker. 1991. A field study of macropore flow under saturated conditions using a bromide tracer. *J. Soil Water Conserv.* 46:376-380.
- Jemison, J.M., J.D. Jabro, and R.H. Fox. 1994. Evaluation of LEACHEM: I. Simulation of drainage, bromide leaching and corn bromide uptake. *Agron. J.* 86:843-851.
- Johnson, W.G., and T.L. Lavy. 1995. Organic chemicals in the environment. *J. Environ. Qual.* 24:187-193.
- Kelly, B.P., and M.L. Pomes. 1998. Preferential flow and transport of nitrate and bromide in claypan soil. *GROUND WATER.* 36(3):484-494.
- Kim, J. H. and S. K. Kam. 2000. Adsorption and residues of EPN in soil of Cheju island. *Korean J. Pest. Sci.* 4(1):19-25.
- Knutson, J.H., S.B. Lee, W.Q. Zhang and J.S. Selker. 1993. Fiberglass wick preparation for use in passive capillary wick soil pore-water samplers. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57:1474-1476.
- Knutson, J.H., and J.S. Selker. 1994. Unsaturated hydraulic conductivities of fiberglass wicks and designing capillary wick pore-water samplers. *Soil*

- Sci. Soc. Am. J. 58:721-729.
- Lerch, R.N., and P.B. Blanchard. 2003. Herbicide contamination and transport in northern Missouri and southern Iowa streams. *Environmental Science and Technology*. 34:588-594.
- Lin, C. Y., W. C. Chou and W. T. Lin. 2002. Modeling the width and placement of riparian vegetated buffer strips: a case study on the Chi-Jia-Wang stream, Taiwan. *J. Environ. Manage.* 66:269-280.
- Navarroa, S., J. Fenollb, N. Velac, E. Ruizb, and G. Navarroa. 2009. Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight. *J. Hazar. Materi.* 172:1303-1310.
- Piwowarczyk. A., X. Peng, K. G. Richards and N. M. Holden. 2010. A laboratory lysimeter for pesticide transport with controlled boundary conditions. *World Congress. Soil. Sci. Solutions for a Changing World.* 1-4.
- Piwowarczyk, A., X. Peng, K.G. Richards, and N.M. Holden. 2010. A laboratory lysimeter for pesticide transport with controlled boundary conditions. 19th World conference of Soil Sci. Soil solutions for a changing world. p.1-4.
- Renaud, F.G., S.D. Brown, C.J. Fryer, and A. Walker. 2004. A lysimeter experiment to investigate temporal changes in the availability of pesticide residues for leaching. *Environ. Poll.* 131:81-91.
- Roulier. S. and N. Jarvis. 2003. Modeling macropore flow effects on pesticide leaching: Inverse parameter estimation using microlysimeter. *J. Environ. Qual.* 32:2341-2535.
- Schmidt, J.P., and H. Lin. 2008. Water and bromide recovery in wick and pan lysimeters under conventional and zero tillage. *Communications in Soil Sci. and Plant Anal.* 39:108-123.
- Sharom, M.S., J.R.W. Miles, C.R. Harris, and F.L. McEwen. 1980. Behaviour of 12 insecticides in soil and aqueous suspensions of soil and sediment. *Water Research.* 14:1095-1100.

- Tariq, M. I., S. Afzal and I. Hussain. 2005. Degradation and persistence of cotton pesticides in sandy loam soils from punjab, Parkistan. Elsevier Inc. 184-196.
- Vanclooster, M., S. Ducheyne, M. Dust, and H. Vereecken. 2000. Evaluation of pesticide dynamics of the WAVE-model. *Agric, Water Manag.* 44:371-388.
- Vink, J.P.M., B. Gottesburen, B. Diekkruiger, and S.E.A.M. van der Zee. 1997. Simulation and model comparison of unsaturated movement of pesticides from a large clay lysimeter. *Ecol. Model.* 105:113-127.
- Williams. C. F., J. Letey and W. J. Farmer. 2005. Estimating the potential facilitated transport of napropamide by dissolved organic matter. 2005. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70:24-30.
- Zheng. S. Q., J. F. Cooper and P. Fontanel. 1993. Movement of pendimethalin in soil of the south of france. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 50:492-498.
- Zhu, Y., R.H. Fox, and J.D. Toth. 2002. Leachate collection efficiency of zero-tension pan and passive capillary fiberglass wick lysimeters. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66:37-43.

Chapter III. Lysimeter 용탈율의 RF, AF 지수적용 해석

1. 서 론

농업과정에서 농경지에 살포된 농약은 용탈과정을 거쳐 지하수를 오염시키게 된다. 이러한 용탈과정은 토양의 특성 및 농약의 흡착특성에 따라 용탈속도가 달라지므로 농약이 토양층을 통과하여 지하수에 검출될 가능성을 예측하는 것은 매우 중요하다.

토양으로 살포된 농약은 지표수에 의한 유출 및 지하수로 용탈되는 과정에서 토양 입자 및 유기물에 흡착되거나 분해되는 과정을 거친다(Wolter, 2003). 농약은 토양층을 이동하면서 토양 중에 흡착되어 이동속도가 느려지며, 농약의 흡착은 유기탄소함량, 농약의 용해도 등에 따라 달라지며, 토양층을 이동하는 과정에서 농약의 반감기, 증기압에 의해 분해되어 실제 용탈율을 예측하기가 어려워 여러 연구자들에 의한 농약 용탈 예측을 위한 각종 연구가 수행되었다.

지연계수는 농약의 토양 중 흡착에 의해 물의 이동속도보다 지연되는 계수를 의미한다(Helling & Dragun, 1980). 지연계수가 1에 가까울수록 농약의 토양 중 이동속도는 빠르며, 1보다 클 경우 흡착에 의해 지연되는 것을 나타내며, 토양 물리성 요인과 농약의 흡착계수 및 헨리상수에 의해 계산된다(Kahn & Liang, 1988).

농약은 일정 깊이의 토양을 통과하는 과정에서 흡착 및 자연 분해된다(Rao et al., 1985). 용탈율(AF)은 살포된 농약이 일정 토양 깊이를 이동하면서 분해 및 흡착되지 않고 검출될 수 있는 분율을 나타낸다. 용탈율의 계산은 토양 중 농약의 반감기(DT_{50}), 토양 깊이(d), 포장용수량(θ), 지하수 충전 속도(q) 및 흡착계수와 토양 물리성 요인에 의한 지연계수 값에 의하며, 용탈율이 1에 가까울수록 용탈 가능성이 높고 0에 가까울수록 용탈가능성이 낮은 것으로 분류된다(Khan & Liang, 1988).

본 연구는 lysimeter를 이용한 농약의 토양 중 실제 용탈율(C/C_0)을 물의 이동 속도에 비해 느려지는 지연계수, 토양층을 이동하는 과정에서 분해되지 않은 잔류량이 용탈될 수 있는 용탈율(AF)과 비교하여 토양특성이 다양한 제주도 토양에서 농약의 용탈율을 예측하기 위한 것이다.

2. 재료 및 방법

농약이 lysimeter를 통해 실제로 용탈되는 주요 인자로서 흡착계수임을 확인하였으며, 흡착계수를 이용하여 계산할 수 있는 지연계수(RF, retardation factor)와 일정 토양 깊이를 이동하면서 분해 및 흡착되지 않고 용탈될 수 있는 값으로 계산된 용탈율(AF, attenuation factor)을 lysimeter 용탈율과 비교하였다.

1) Lysimeter 측정값과 지연계수(RF, retardation factor)

지연계수는 토양 중 농약의 흡착계수와 토양 물리성 요인을 고려한 값이다 (Helling 과 Dragun, 1980). 지연계수의 계산은 식 (3)과 같이 계산되며, 흡착계수, 토양 물리성 요인인 용적밀도(ρ_b), 공극률, 포장용수량(θ)은 chapter 1에서 구한 값을 적용하였으며, 농약의 헨리상수는 문헌의 자료를 이용하여 계산하였다. 지연계수의 척도는 Khan & Liang(1988)이 제시한 분류를 적용하였다(Table 8).

지연계수는 lysimeter에서의 용탈율과 비교하였으며, 지연계수의 분류 기준은 농약의 이동성 한계치인 RF 값 10을 기준으로 10 미만은 용탈가능성 있는 것으로, 10 이상은 용탈가능성이 없는 것으로 분류하여 비교하였다. RF 값의 분류기준인 10의 의미는 농약이 토양 중 흡착과 토양 용액과 공극간의 흡착에 의해 물의 토양 내에서의 자연적인 이동 속도보다 1/10 배 느려지는 것을 나타낸다.

$$RF = 1 + [\rho_b \cdot (K_d \theta^{-1})] + [f \cdot (K_H \theta^{-1})] \dots\dots\dots \text{식(3)}$$

- f: 기상
- K_H : 헨리상수
- ρ_b : 토양 용적밀도
- θ : 포장용수량

Table 8. Classification of retardation factor(Kahn & Liang, 1988)

RF	Classification
= 1	very mobile
1 ~ 2	mobile
2 ~ 3	moderate mobile
3 ~ 10	moderate immobile
> 10	immobile

2) Lysimeter 측정값과 계산된 용탈율(AF, attenuation factor)

용탈율(AF)은 살포된 농약성분이 일정 토양 깊이를 이동하면서 흡착 및 분해되지 않고 용탈될 수 있는 비율을 의미한다. 용탈율의 계산은 식 (4)와 같으며, 토양 중 농약의 반감기(DT₅₀), 토양 깊이(d), 포장용수량(θ), 지하수 충전 속도(q) 및 지연계수에 의해 계산된다. 토양 중 반감기(DT₅₀)는 휘산을 감안하여 실제 포장에서의 반감기에 대한 문헌의 자료를 활용하였으며, 포장용수량(θ)은 chapter 1의 자료를 활용하였다.

토양 깊이(d)는 lysimeter의 토양 깊이인 0.3 m, 지하수 충전 속도(q)는 조사 기간별 lysimeter의 채수량과 lysimeter의 면적(0.09 m²)과 시험기간을 고려하여 계산하였다. 용탈율의 척도는 Khan & Liang(1988)이 제시한 분류를 적용하였다 (Table 9). 용탈율은 AF 값으로 0.0001을 기준으로 0.0001 보다 높으면 용탈 가능성이 있는 것으로, 이하는 용탈 가능성이 없는 것으로 분류된다. AF 값 0.0001의 의미는 토양 중 1 mg L⁻¹의 농도로 농약이 존재할 경우 일정 토양층을 통과하여 0.1 µg L⁻¹이 용탈될 가능성 있다는 것이다. 용탈율의 비교는 제주도 대표토양에서 계산된 용탈율과 lysimeter에서의 용탈율을 비교하였다.

$$AF = \exp[(-0.693/DT_{50}) \cdot (d \cdot \Theta / q) \cdot RF] \dots\dots\dots \text{식(4)}$$

- ρ_b : 토양 용적밀도,
- Θ : 포장용수량
- d : 토양 길이 (m)
- q : 지하수 충전율 ($m \text{ day}^{-1}$)

Table 9. Classification of attenuation factor(Kahn & Liang, 1988)

AF	Classification
0.25 ~ 1.00	very likely
0.10 ~ 0.25	likely
0.01 ~ 0.10	moderate likely
0.0001 ~ 0.01	unlikely
< 0.0001	very unlikely

3) Lysimeter 측정값과 AFT(log-transformed AF)

AFT 값은 용탈율(AF)과 지연계수(RF)의 함수관계로 재해석한 값이며, AF 값을 보완한 것으로 토양 중 농약의 반감기(DT_{50}), 토양 길이(d), 포장용수량(Θ), 지하수 충전 속도(q) 및 지연계수를 이용하여 식 (5)와 같이 계산된다.

AFT 값의 척도는 Bernard et al.(1988)이 제시한 분류를 적용하였다(Table 10). AFT 값은 lysimeter에서 용탈율을 AFT 값의 한계치인 13.3을 기준으로 적용하였으며, AFT 값으로 13.3 이상을 용탈 가능성이 없음으로, 13.3 미만은 용탈 가능성이 있음으로 분류하였다. AFT 값의 분류기준인 13.3의 의미는 토양 중 1 mg L^{-1} 의 농도로 농약이 존재할 경우 일정 토양층을 통과하여 $0.1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ 이 용탈될 가능성 있다는 것으로 AF 값의 분류기준의 농도와 같다.

$$AFT = [(d \cdot \theta) / (DT_{50} \cdot q)] \times RF \dots\dots\dots$$

식(5)

- ρ_b : 토양 용적밀도
- θ : 포장용수량
- d : 토양 길이 (m)
- q : 지하수 충전율 ($m \text{ day}^{-1}$)
- RF: 지연계수
- DT_{50} : 반감기

Table 10. Classification of AFT values(Bernard et. al., 2005)

AFT	Classification
< 2.0	very likely
2.0 ~ 3.3	likely
3.3 ~ 7.2	moderate likely
7.2 ~ 13.3	unlikely
> 13.3	very unlikely

4) 지연계수(RF)와 AFT

AFT 값은 용탈율(AF)의 분류기준을 개선함과 동시에 지연계수에 대한 함수관계로서 농약의 토양 용탈율과 이동성에 대한 비교설명이 가능하다. AFT 값은 지연계수인 RF 값의 함수관계로서 $AFT = k \cdot RF$ 의 식으로 나타낼 수 있으며, 농약의 토양 중 지연계수와 AFT 값을 상호 비교함으로써 농약의 토양 중 용탈율 예측을 이동성을 감안하여 설명이 가능하다는 장점이 있다. 지연계수와 AFT 값의 비교는 제주도 대표토양에서 지연계수와 AFT 값을 비교하였다.

5) 문헌자료를 이용한 AFT 값 적용

AFT 값은 제주도의 토양통에 대한 유기탄소함량, 용적밀도, 포장용수량, 지하수 충전 속도에 대한 데이터가 있으면, 농약의 반감기 자료와 흡착상수 자료를 이용하여 여러 가지 농약의 용탈 예측이 가능하다. 제주도 주요 토양통에 대한

유기물함량과 물리성은 농촌진흥청 국립농업과학원(토양통 설명자료)과 여러 연구자들의 실험에 의한 자료에서 확인할 수 있다. 토양은 제주도에 분포하는 토양통 중 각기 특성이 다른 11개 토양통, 농약은 metolachlor를 적용하였다.

농약의 반감기와 흡착상수는 OSU(오레곤 주립대학) 농약특성 DB와 UH 농약특성 DB에서 등에서 반감기, 헨리상수, 증기압 및 흡착상수(K_{oc}) 확인이 가능하다. 흡착상수(K_{oc})는 $OC(\%)/100 \cdot K_{oc}$ 에 의해 흡착계수로 계산이 가능하다. AFT 값 적용을 위한 metolachlor의 용해도는 530 mg L^{-1} , K_{oc} 는 530 L kg^{-1} , 반감기는 21일이었다.

3. 결과 및 고찰

1) Lysimeter 측정값과 지연계수 비교

지연계수는 lysimeter의 용탈율과 비교하였으며, 분류기준인 RF 값 한계치인 10을 적용하였다. RF 값은 10을 기준으로 10이상은 용탈 가능성이 있으므로, 10 이하는 없음으로 분류하였으며, lysimeter 용탈율(C/C_0)은 0.0001 이상을 용탈된 것으로 간주하여 비교하였다.

Lysimeter에서 용탈된 농약은alachlor, carboruran, ethoprophos, napropamide 및 tebuconazole 이었다. 동홍통과 제주통에서 용탈된alachlor, carbofuran 및 ethoprophos는 RF 값 10 미만으로 용탈 가능성이 있었으며, lysimeter에서 용탈율은 0.002 ~ 0.10으로 일치하였다(Fig. 22). 반면, 평대통에서 carbofuran은 용탈율은 0.002, 동홍통에서 napropamide와 tebuconazole의 용탈율은 각각 0.003, 0.001이었으나 RF 값은 10 이상으로 용탈 가능성이 없는 것으로 분류되어 일치되지 않았다. 유기탄소 친화도가 높아 Lysimeter에서 용탈율 0.0001 이하로 용탈되지 않은 농약은 모든 토양에서 RF 값이 16 이상으로 용탈 가능성이 없는 것으로 분류되었다.

지연계수는 용해도가 높고 흡착계수가 10 L kg^{-1} 이하로 낮아 쉽게 용탈되는 농약에서는 lysimeter 용탈율과 일치되었다. 그러나 용해도가 높고 흡착계수는 10 L kg^{-1} 이상이며, 증기압과 헨리상수가 낮아 휘산되지 않고 용탈되는 농약과는 일치되지 않았다. 따라서 지연계수는 농약의 이동성 분류는 가능하지만 용탈율 예측에는 한계가 있었다.

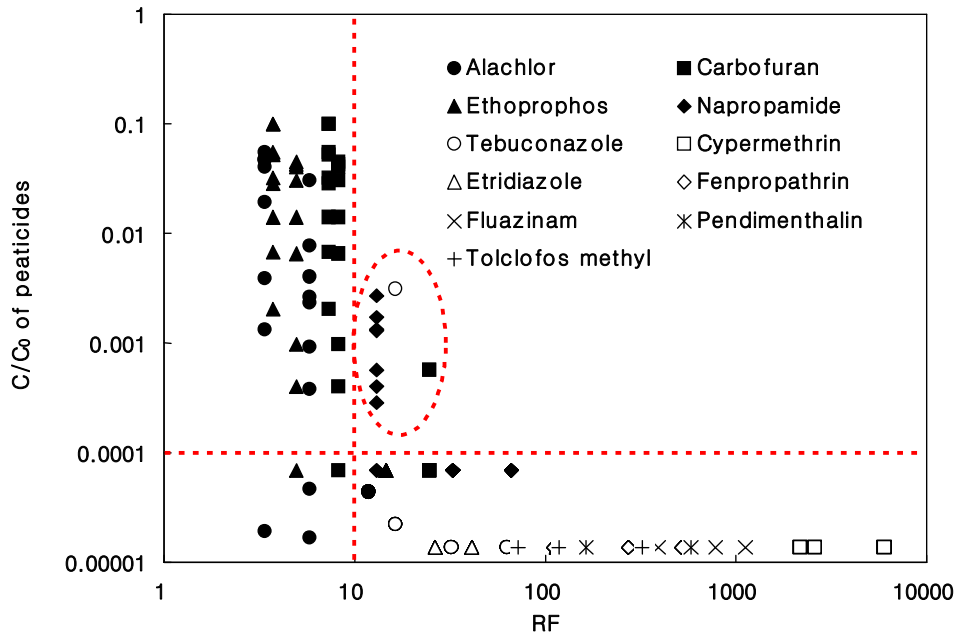


Fig. 22. Comparison of actual leached fraction from lysimeters and calculated RF values for three soils.

2) Lysimeter 측정값과 계산된 용탈율 비교

Lysimeter에서 용탈된 alachlor, carbofuran, ethoprophos, napropamide 및 tebuconazole의 용탈율은 0.001 ~ 0.10이었다. 계산된 AF 값은 0.001 ~ 0.158로 lysimeter 용탈율(y) = 0.54 * AF의 관계가 있었으며, 결정계수 r^2 값은 0.863으로 유의성이 있었다(Fig. 23).

Lysimeter에서 alachlor는 동홍통과 제주통에서 용탈율은 0.06, 0.008 이었으며, AF 값은 0.055, 0.03으로 제주통은 AF 값이 높았다. 이는 헨리상수가 1.31×10^{-6} 으로 토양층을 이동되는 과정에서 휘산되는 값을 고려하지 않았기 때문인 것으로 판단되었다.

Carbofuran은 동홍통, 제주통, 평대통 모두에서 용탈율은 0.10, 0.05, 0.002, 계산된 AF 값은 0.158, 0.132, 0.001로 동홍통과 제주통은 AF 값이 높게 나타났다. Carbofuran은 증기압과 헨리상수가 낮아 토양층을 이동하는 과정에서 휘산되지 않기 때문에 용탈율과 AF 값은 일치될 것으로 예측되었으나 lysimeter 용탈율이 AF 값보다 작았으며, 이는 토양 중 반감기의 적용에 의한 것으로 판단되었다.

AF 값은 cabofuran의 반감기를 30일로 계산되었지만 실제 토양에서는 이보다 반감기가 달라질 수 있기 때문이다.

Lysimeter에서 ethoprophos는 동홍통과 제주통에서 용탈율은 0.04, 0.002 이었으며, AF 값은 0.084, 0.04으로 AF 값이 높았다. 이는 ethoprophos의 증기압이 78 mPa, 헨리상수가 6.1×10^{-6} 으로 높아 휘산되는 양을 고려하지 않았기 때문이었다.

Napropamide와 tebuconazole은 lysimeter에서 동홍통에서만 용탈되었으며, 용탈율은 각각 0.003, 0.001 이었으며, AF 값은 0.008, 0.002로 AF 값이 높았다. Napropamide와 tebuconazole는 증기압과 헨리 상수가 낮아 휘산되지 않고 용탈되기 때문에 용탈율과 AF 값은 일치될 것으로 예측되었으나 lysimeter 용탈율이 낮은 이유는 토양 중 반감기에 의한 것으로 판단되었다.

Lysimeter 용탈율과 계산된 AF 값 비교결과 용탈된 농약은 AF 값을 적용하였을 모두 용탈되어 일치되었으나 AF 값이 lysimeter 용탈율에 비해 2배 높았다. 그 원인은alachlor과 ethoprophos는 토양층을 이동하는 과정에서 휘산을 고려하지 않았으며, carbofuran, napropamide 및 tebuconazole는 토양 중 반감기에 의한 영향인 것으로 판단되었다.

따라서 AF 값은 농약이 토양 중 이동에 의한 용탈율을 모두 설명할 수 있었다. 그러나 토양 중 휘산과 실제 반감기를 고려하여야 정확한 용탈율을 계산할 수 있는 것으로 판단되었으며, 휘산에 적용되는 증기압과 헨리상수 및 제주도 토양 중 실제 반감기는 추후 연구를 통해 보다 더 정확한 농약의 용탈율을 계산할 수 있을 것으로 생각되었다.

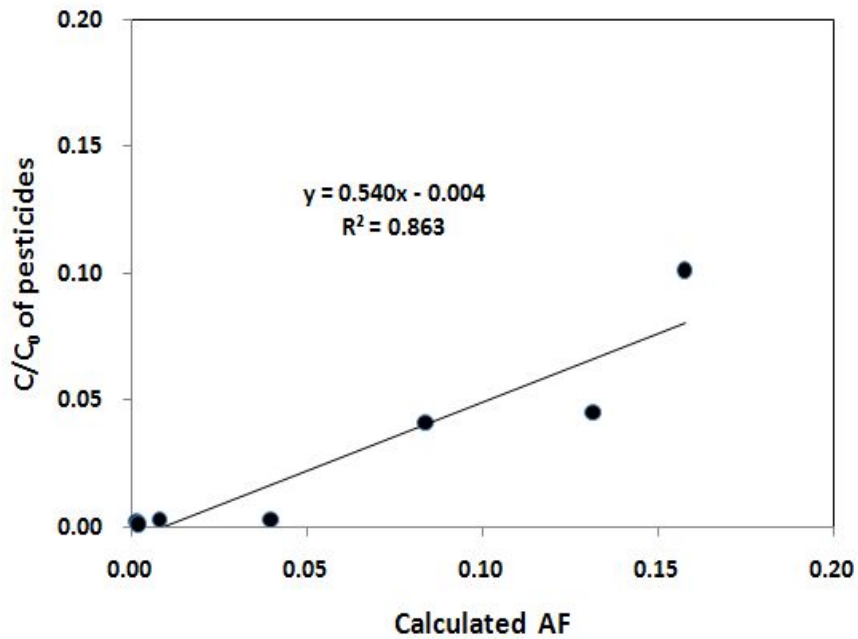


Fig. 23. Relationship of actual leached fraction from lysimeters and calculated AF values.

3) Lysimeter 측정값과 AFT 비교

동홍통에서 napropamide와 tebuconazole의 용탈율은 각각 0.003, 0.001이었으며, AFT 값은 6.9 ~ 9.0 으로 AFT 기준 값인 13.3은 lysimeter 용탈된 농약은 기준 값 이내에 모두 포함되었다(Fig. 24). 동홍통과 제주통에서alachlor, carbofuran 및 ethoprophos의 용탈율은 0.002 ~ 0.10으로 모두 용탈되었으며, AFT 값은 2.7 ~ 9.1로 일치하였다. 평대통에서 carbofuran의 용탈율은 0.002이었으며 AFT 값은 13.0으로 일치하였다. 동홍통에서 napropamide와 tebuconazole의 용탈율은 각각 0.003, 0.001이었으며, AFT 값은 6.9 ~ 9.0 으로 AFT 기준 값인 13.3은 lysimeter 용탈율을 잘 설명하였다(Fig. 24).

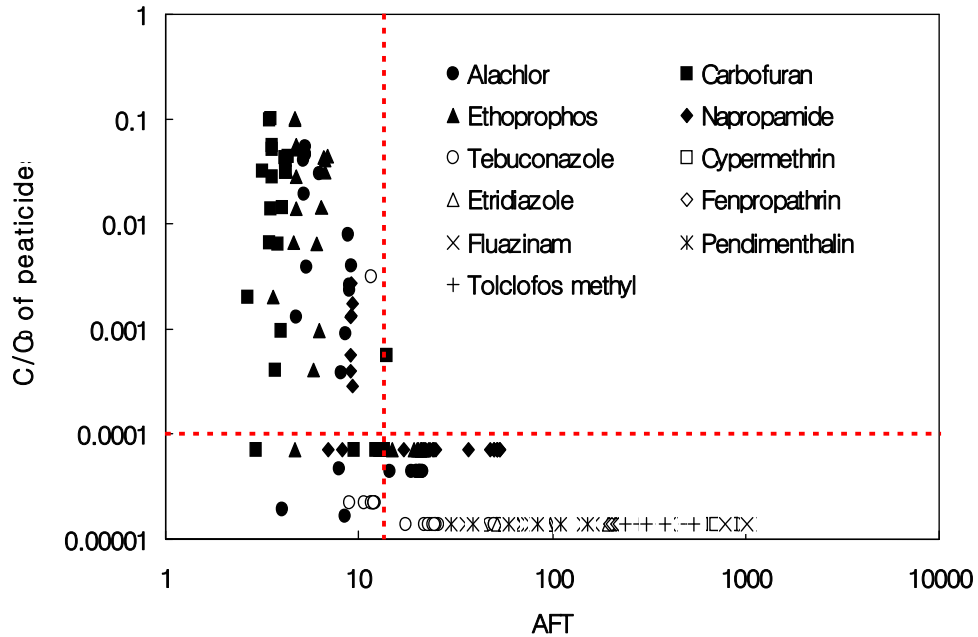


Fig. 24. Comparison of actual leached fraction from lysimeters and calculated AFT values for three soils.

4) 지연계수(RF)와 AFT 값의 비교

지연계수는 토양특성이 다른 제주도 대표토양에서 흡착계수에 따라 토양 중 이동성을 나타내며, 용탈율과는 다르다. AFT 값은 AF 값과 지연계수의 함수관계로 재해석하여 실제 토양 중 용탈율 예측이 가능하며, 토양 중 이동계수인 지연계수를 보조인자로서 설명이 가능한 지수이다. 지연계수와 AFT 값의 비교는 lysimeter에서 용탈된 농약과 용탈되지 않은 농약으로 구분하여 검토하였다.

(1) Lysimeter에서 용탈된 농약

Alachlor와 ethoprophos는 지연계수와 AFT 값의 한계치를 적용하였을 때 두 지수 모두 lysimeter 용탈율을 잘 나타내었다. Carbofuran은 평대통에서 AFT 값이 지연계수에 비해 농약 용탈율을 잘 나타내었다. Napropamide와 tebuconazole는 지연계수는 모든 토양에서 한계치인 10을 초과하였으나 AFT 값은 동홍통에서 용탈율을 나타내었다(Fig. 25, 26).

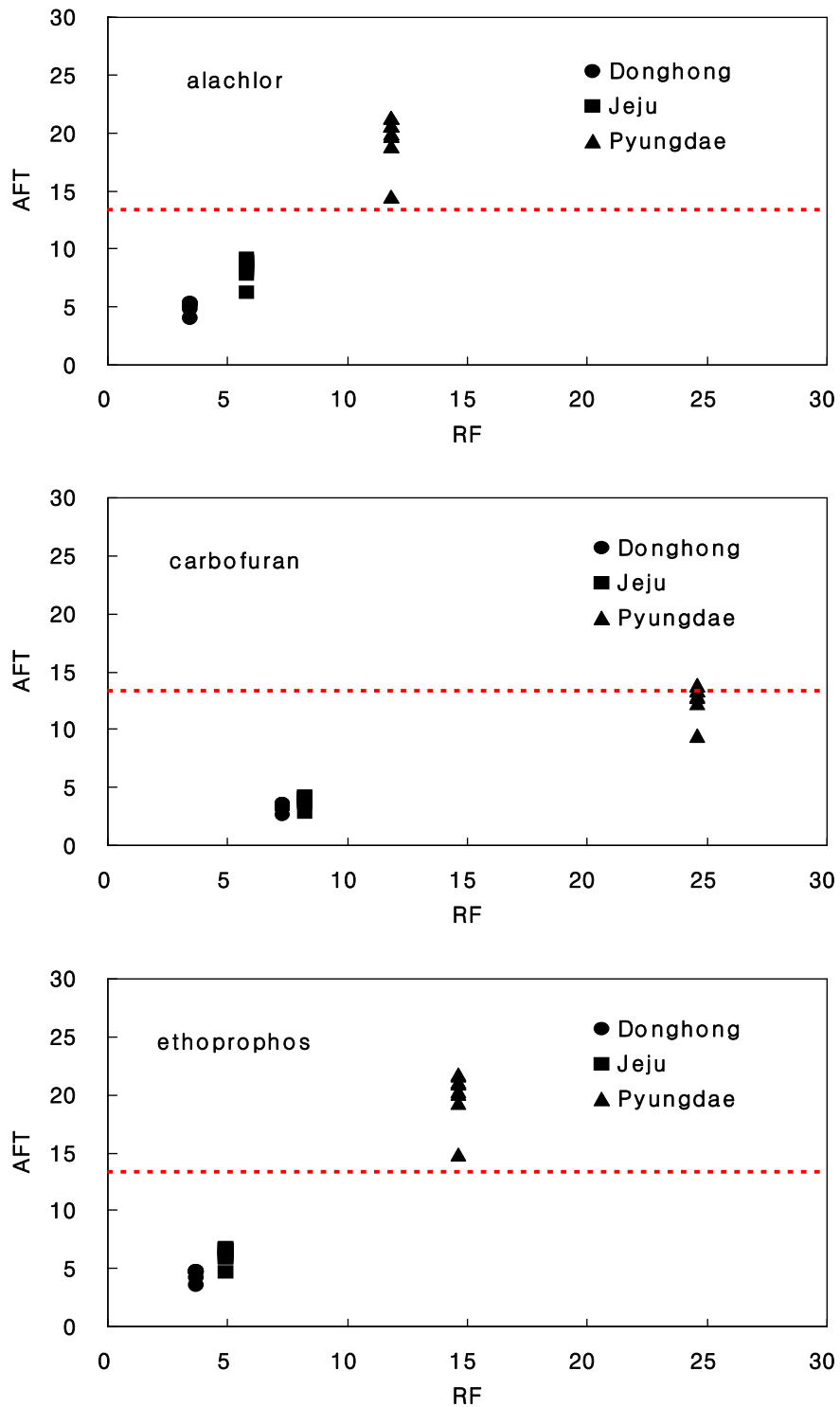


Fig. 25. Plotting of AFT values as RF function for the leaching ofalachlor, carbofuran and ethoprophos from three soils.

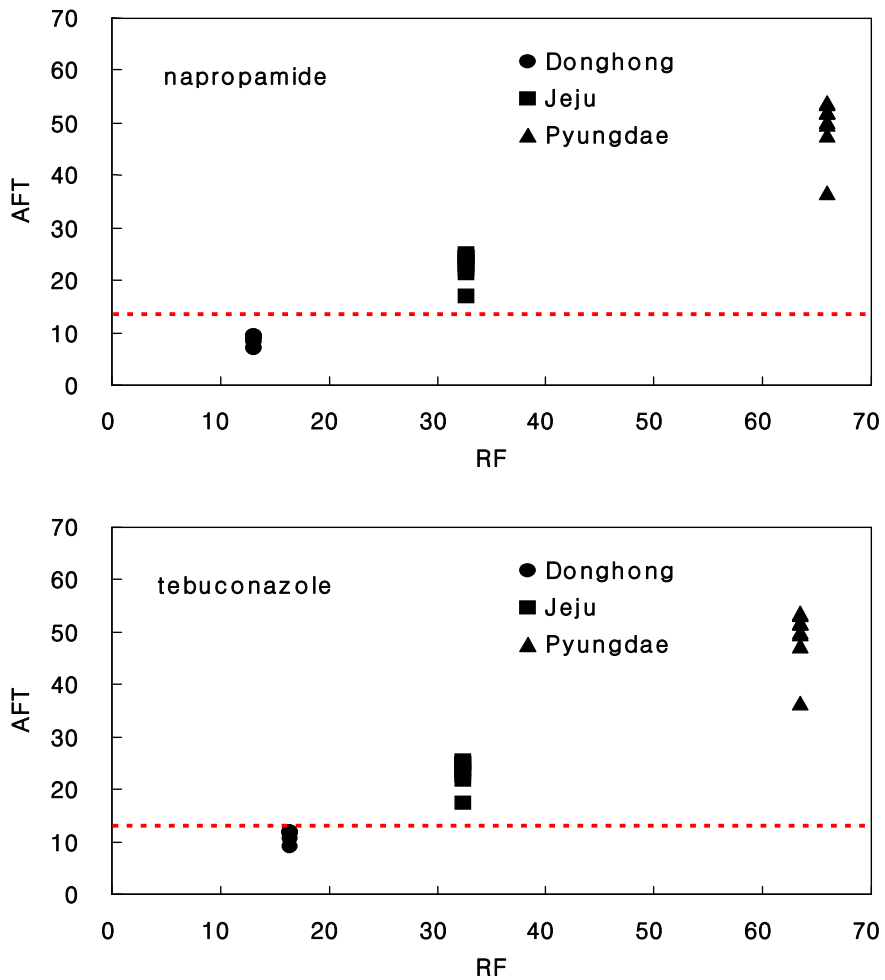


Fig. 26. Plotting of AFT values as RF function for the leaching of napropamide and tebuconazole from three soils.

(2) Lysimeter에서 용탈되지 않은 농약

Lysimeter에서 용탈되지 않은 농약은 흡착계수가 26.0 L kg^{-1} 이상으로 지연계수와 AFT 값이 모두 높았다.(Fig. 27, 28, 29).

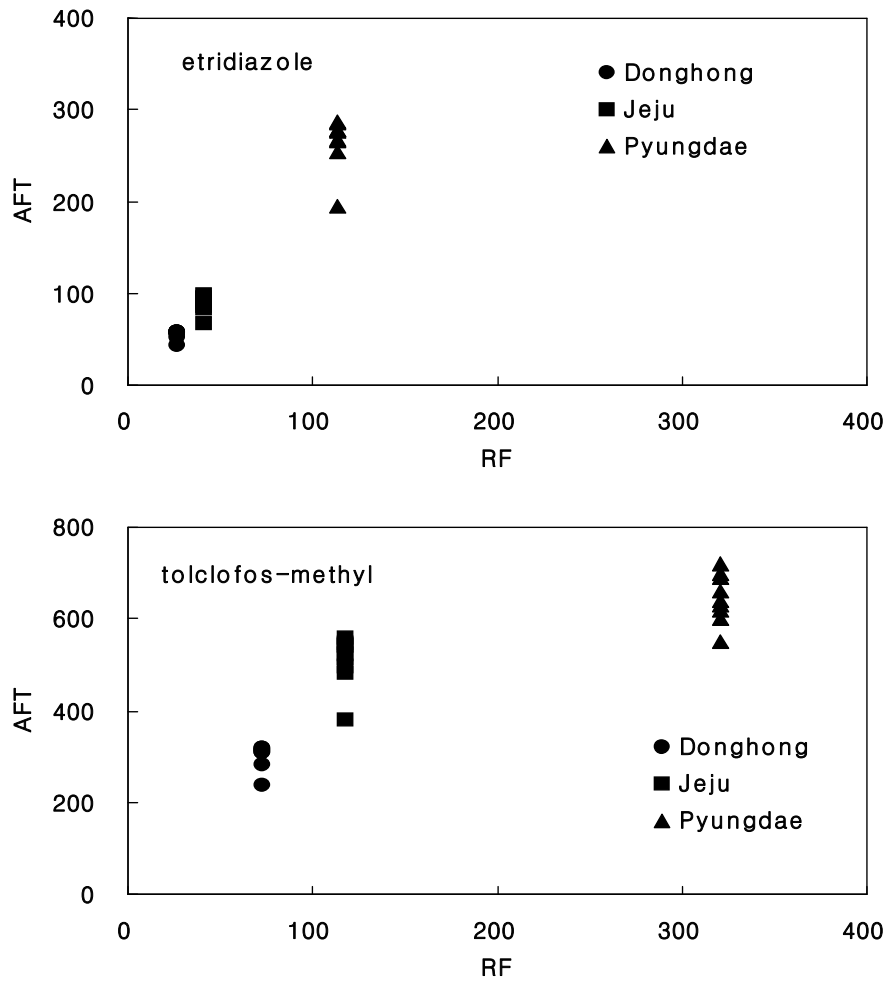


Fig. 27. Plotting of AFT values as RF function for the leaching of etridiazole and tolclofos-methyl from three soils.

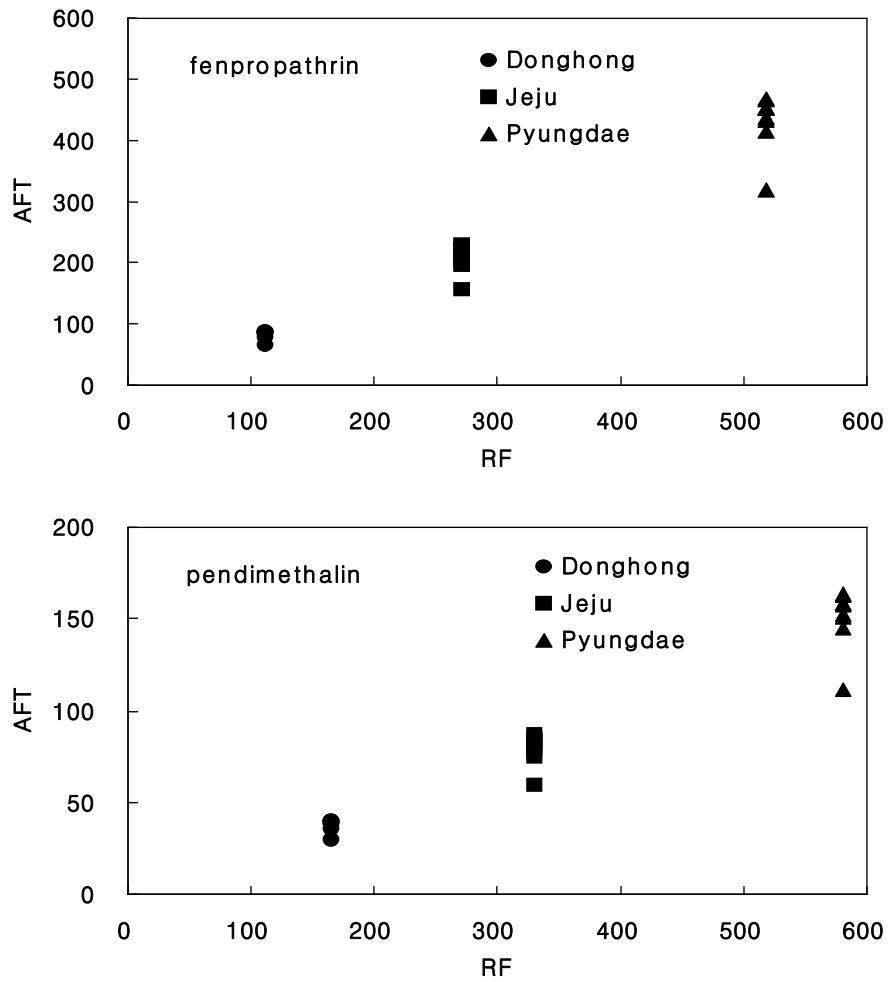


Fig. 28. Plotting of AFT values as RF function for the leaching of fenpropathrin and pendimethalin from three soils.

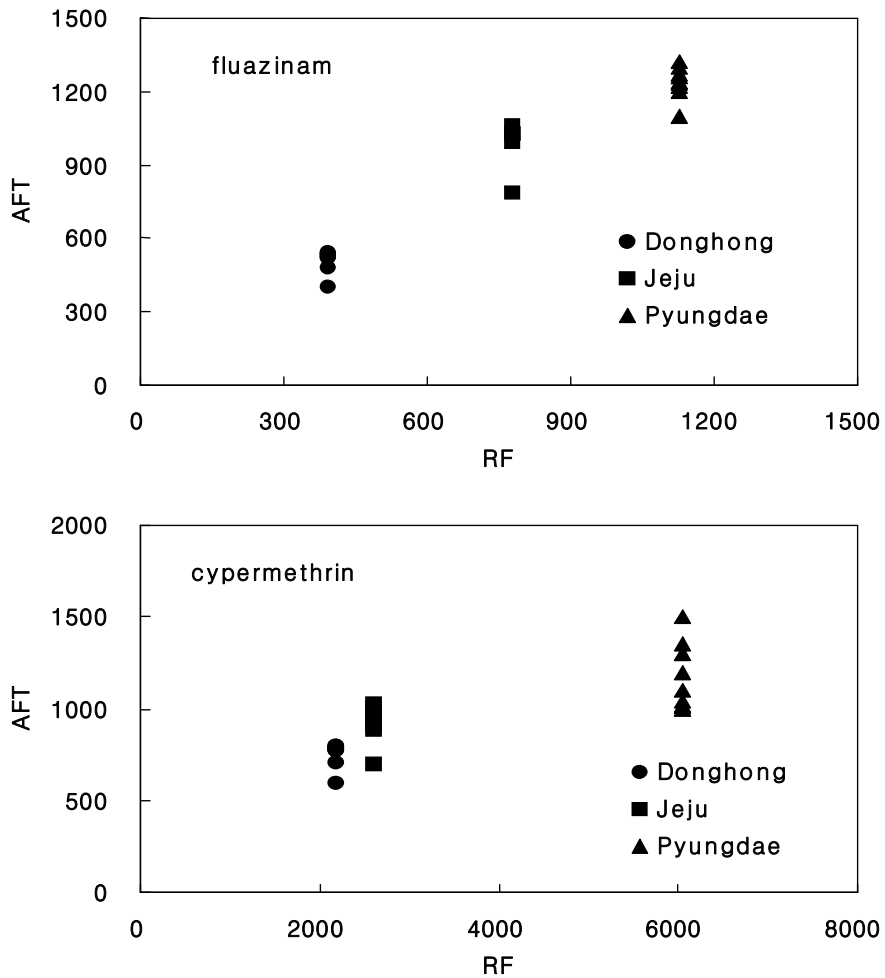


Fig. 29. Plotting of AFT values as RF function for the leaching of fluazinam and cypermethrin from three soils.

5) 문헌자료를 이용한 AFT 값 적용

농약의 용탈을 계산은 토양의 물리성 요인인 용적밀도, 공극률, 포장용수량, 지하수 충전 속도와 농약의 특성인 반감기, 헨리상수에 의해 계산된다, 이러한 자료들은 문헌 자료에서 얻을 수 있다. 토양 물리성 자료는 농촌진흥청 국립농업과학원과 여러 연구자들의 실험에 의한 결과에서 확인할 수 있으며(Fig. 24), 제주도 대표토양에 적용하여 확인하였다(Fig. 25). 지하수 충전속도는 제주도 지하수 자료에서 확인할 수 있으며 $0.00528 \text{ m day}^{-1}$ 을 적용하였다. 농약의 반감기와 흡착상수는 OSU 농약특성 데이터베이스와 UH 농약특성 데이터베이스에서 반감기와

헨리 상수 및 흡착상수(K_{oc}) 확인이 가능하며(Fig. 25), K_{oc} 는 $OC(\%)/100 \cdot K_{oc}$ 에 의해 흡착계수로 변환하여 AFT 값을 계산하였다.

동홍통(東烘統: DONGHONG SERIES)

동홍통은 미사질양질 하부에 식질계인 적황색토로서 미농무성의 새로운 분류방법에 의하면 fine silty over clayey, thermic family of Andic Hapludalfs 에 속한다. 이 토양의 표토는 암황갈색의 미사질양토이고, 심토는 암갈색 또는 진갈색의 미사질식토이며 기층은 진갈색의 미사질양토이다. 토양의 모재는 화산회로서 저단구지에 분포한다.

대표토양의 단면



물리적 특성

토 층	토심 (cm)	석력함량 (%)	입 경 분 포 (%)						용적밀도 (g/cc)
			조사	중사	세사	미사	점토	토성	
표토 (Ap)	0-8	0	5.8	...	2.6	64.7	26.9	미사질양토	-
심토1 (BA1)	8-20	0	5.8	...	3.0	60.6	30.6	미사질식양토	1.11
심토2 (BA2)	20-40	0	2.8	...	2.7	71.4	23.1	미사질양토	0.99
심토3 (BA3)	40-70	0	3.0	...	2.6	72.5	21.9	미사질양토	-
심토4 (2BA)	70-90	0.9	2.9	...	2.1	55.0	40.0	미사질식토	-
심토5 (2Bt)	90-130	3.4	0.9	...	2.6	42.0	54.5	식 토	-

화학적 특성

토 층	인산흡수 계 수 (me/100g)	토양반응		유기물 (%)	염기치환 용 량 (me/100g)	치환성양이온 (me/100g)					염 기 포화도 (%)	유효 인산 (ppm)
		H ₂ O (1:1)	1N KCl			Ca	Mg	Na	K	계		
표토 (Ap)	1,334	5.5	4.3	2.83	10.40	5.25	0.30	0.12	0.90	6.57	63.2	93
심토1 (BA1)	1,094	5.5	4.1	2.73	9.70	4.12	0.25	0.10	0.50	4.97	51.2	34
심토2 (BA2)	1,334	5.5	4.0	1.57	7.80	2.12	0.15	0.12	0.12	2.51	32.2	6
심토3 (BA3)	1,265	5.2	3.7	1.31	7.80	1.62	0.12	0.25	0.10	2.09	26.8	6
심토4 (2BA)	1,242	4.6	3.4	0.86	9.70	1.72	0.97	0.10	0.17	2.96	30.5	6
심토5 (2Bt)	1,628	4.8	3.4	0.51	14.60	2.88	1.77	0.42	0.27	5.34	36.6	6

Fig. 30. Donghong series properties by RDA.

PPDB: Pesticide

Email us to be added to our mailing list to hear about updates and new databases.

[Print](#)

bromacil (Ref: DPX N0976)
** borocil ** herbicide 976 ** Translations

[Environmental Fate - Ecotoxicology - Human Health - A to Z Index - Home](#)

GENERAL INFORMATION i

Description: A soil acting uracil herbicide used to control a wide variety of annual and perennial weeds mainly on non-crop areas and fruit

Introduction: 1961, USA

EC Directive 1107/2009 (repealing 91/414):

Status	Excluded from Annex 1
Dossier rapporteur/co-rapporteur	-
Date inclusion expires	Essential use only

Approved for use (✓) or known to be used (#) in the following European countries: ?

	AT	BE	BG	CY	CZ	DE	DK	EE	EL	ES	FI	FR	HU	IE	IT	LT	LU	LV	MT	
Solubility - In water at 20°C (mg l ⁻¹)	815																			
Solubility - In organic solvents at 20°C (mg l ⁻¹)	167000																			
	134000																			
	32000																			
Melting Point (°C)	158.5																			
Boiling Point (°C)	Decomposes before boiling																			
Degradation point (°C)	158																			
Flashpoint (°C)	Not highly flammable																			
Octanol-water partition coefficient at pH 7, 20°C	P	7.59 X 10 ⁰¹																		
	Log P	1.88																		
Bulk density (g ml ⁻¹)/Specific gravity	1.59																			
Dissociation constant (pKa) at 25°C	9.27																			
	Note: Very weak acid																			
Vapour pressure at 25°C (mPa)	4.10 X 10 ⁰²																			
Henry's law constant at 25°C (Pa m ³ mol ⁻¹)	1.50 X 10 ⁰⁵																			
Henry's law constant at 20°C (dimensionless)	5.39 X 10 ⁰⁹																			
	DT50 (lab at 20°C)	-																		
	DT50 (field)	-																		
	DT90 (lab at 20°C)	-																		
	DT90 (field)	-																		
	Note	Other sources: DT50 5-6 months in silt loam soil (R3)																		
Aqueous photolysis DT50 (days) at pH 7	Value	Stable																		
	Note	CA3																		
Aqueous hydrolysis DT50 (days) at 20°C and pH 7	Value	Stable																		
	Note	Stable at all relevant pHs																		
Water-Sediment DT50 (days)	-																			
Water phase only DT50 (days)	-																			

Soil adsorption and mobility:

Property i		Value
Linear	K _d	-
	K _{oc}	32
	Notes and range	Other sources: log Koc 1.51 (Q3); General literature: Koc 2.3 to 289 (CA3)
Freundlich	K _f	2.9
	K _{foc}	117
	1/n	0.917

Fig. 31. Properties of bromacil by UH PPDB.

AFT 값 적용토양은 11개 토양통으로 토양 특성이 달랐으며, 유기탄소함량은 1.0 ~ 12.6%, 토심은 0.1 ~ 1.2 m로 차이가 있었다(Table 11). 토양특성이 다른 토양에 metolachlor의 K_{oc} 를 변환한 흡착계수를 이용하여 계산한 결과 RF 값은 4.5 ~ 18.4로 유기탄소함량이 낮을수록 이동성이 있는 것으로 분류되었다. AFT 값은 3.3 ~ 77.1로 매우 차이가 많았으며, 토심이 깊을수록 AFT 값은 커져 용탈 가능성이 없었으나 토심 0.5 m 이하는 용탈 가능성에 높게 나타났다(Fig. 32).

AFT 값은 토양조건이 다를 경우 토심에 의해 농약 용탈 가능성이 달라지며, 농약의 특성에서는 실제 토양의 반감기가 클수록 용탈 가능성이 커졌다. 따라서 AFT 값은 농약의 특성에 따라 농약의 용탈 가능성을 나추기 위해 적용 가능한 토양 조건을 선택할 수 있는 지표 및 정책 자료로 활용하기에 매우 유용한 지수인 것으로 확인되었다.

Table 11. Soil properties used AFT

Soil series	Soil depth (m)	Θ $m^3 m^{-3}$	OM %	f_{oc}	ρ_b $g cm^{-3}$
Gamsan	0.45	0.54	9.9	0.058	0.88
Gyoraе	0.55	0.34	2.0	0.011	0.88
Gueom	0.60	0.32	2.8	0.016	0.67
Gujwa	0.10	0.7	20.7	0.120	0.64
Namweon	1.0	0.65	16.5	0.096	0.63
Daejeong	1.10	0.24	6.4	0.037	0.94
Donggui	0.60	0.31	2.0	0.012	1.11
Ido	0.45	0.34	2.1	0.012	1.4
Topyeong	1.00	0.7	21.8	0.126	0.43
Mureung	1.20	0.22	1.8	0.010	1.3
Sanbang	0.20	0.18	1.9	0.011	1.14

OC: organic carbon content, ρ_b : soil bulk density

ρ_p : soil particle density, f: porosity

Θ : volumetric water content at field capacity

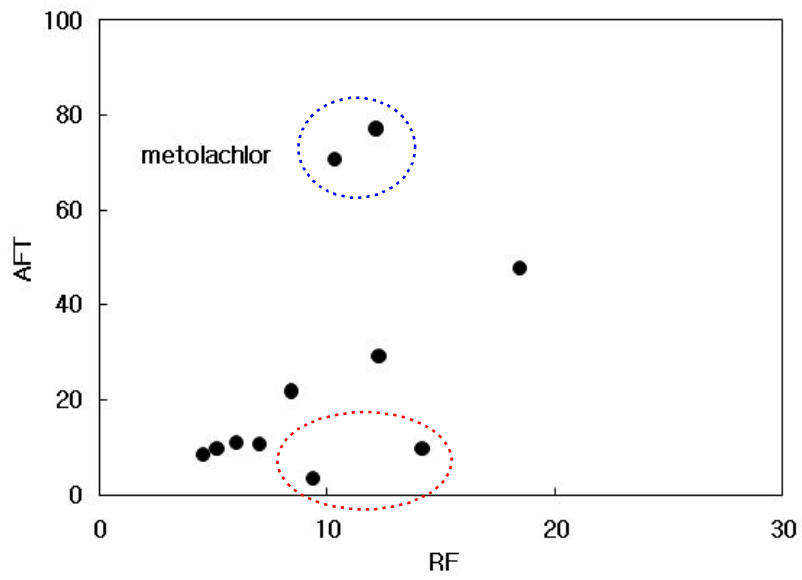


Fig 32. Plotting of AFT values as RF function of metolachlor from 11 soil series soils.

4. 요약

농약의 흡착과 lysimeter 실험결과를 이용하여 물의 속도보다 지연되는 정도를 나타내는 지연계수(RF), 지연되고 있는 중에 분해되고 잔류하고 있는 것이 빗물에 의해 토양층을 벗어나는 값인 용탈율(AF), AF값을 자연로그화한 AFT 값을 lysimeter 용탈율(C/C_0)과 비교 검토하였다.

지연계수는 10이하일 때 이동성으로 분류하는데, 모든 토양에서 이동성이 있는 것으로 분류된 농약은 없었다. 동홍통과 제주통에서alachlor, carbofuran 및 ethoprophos 3종의 농약이 RF 값이 3.4 ~ 8.2로 용탈 가능성이 있는 것으로 분류되었다. 반면, 모든 토양에서 napropamide와 tebuconazole은 용탈되지 않는 것으로 분류되었지만 동홍통 lysimeter에서 용탈되었다.

Lysimeter 용탈율(C/C_0)은 AF값 기준하였을 때, 0.001 ~ 0.158의 범위를 나타내었다. 그 용탈율의 크기는 carbofuran이 0.158로서 가장 높고, 다음은alachlor, ethoprophos, napropamide, tebuconazole 순이었다. 이는 K_d , RF값을 기준하여 분류하였을 때와 다른 형태로서 실제 이동에 있어서는 다른 변수가 작용하고 있음을 의미한다.

lysimeter 용탈율(C/C_0)은 계산된 AF 값과 직선의 상관성($C/C_0 = 0.54 * AF$, $r^2 = 0.863$)을 나타내었다. C/C_0 값이 계산된 AF값에 비해 낮은 이유는 반감기에 의한 농약의 분해속도, 헨리상수 등이 고려되지 않은 데 기인하는 것으로 판단되었다. 또한 상기의 RF값이 C/C_0 와 일치하지 않는 것도 같은 이유에서 비롯되는 것으로 생각되었다. 이는 표면 30cm 내에서의 용탈성 시험은 농약의 반감기와 헨리상수 등이 중요한 변수로 작용하고 있음을 의미하였다.

한편 AF값을 자연 로그화 하여 지수를 상수로 변환한 AFT는 지연계수와 직선의 관계($AFT = k \cdot RF$) 나타내었다. 이는 라이시메타 시험에서는 k가 일정한 값이지만 실제로는 토양(투수계수, 토심, 포장용수량)과 농약반감기 자료를 활용하여 AFT 값 13.3 이상을 만족하는 값을 찾는다면 지하수 오염을 최소화 하는 조건을 찾는 데 활용할 수 있는 유용한 식으로 판단되었다.

5. 참고문헌

- Bernard. H., P. F. Chabalier, J. L. Chopart, B. Legude and M. Vauclin. 2005. Organic compounds in the environment: Assessment of herbicide leaching risk in two tropical soils of reunion island(France). *J. Environ. Qual.* 34:531-543.
- Chaplain, V., L. Man, L. Vieuble-Gonod, C. Mougin, P. Benoit, E. Barriuso, and S. Nelieu. 2011. Fate of pesticides in soils: Toward an integrated approach of influential factors. In *Pesticides in the Modern World-Risks and Benefits*. P. 535-560.
- Delle Site, A. 2001. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *J. Phys. Chem. Rdf. Data.* 30(1):187-251.
- DiaziDiaz, R., K. Loague, and J.S. Notario. 1999. An assessment of agrochemical leaching potentials for Tenerife. *J. Contam. Hydrol.* 36:1-30.
- Dubus, I. G., Colin D. Brown and Sabine Beulke. 2003. Sensitivity analysis for four pesticide leaching models. *Society of Chemical Industry. Pest Magnag. Sci.* 10:962-982.
- Dubus, I. G., Sabine Beulke and Colin D. Brown. 2002. Review calibration of pesticide leaching models: critical review and guidance for reporting. *Society of Chemical Industry. Pest Magnag. Sci.* 10:745-758.
- Gustafson, D.I. 1991. Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Sci. Technol.* 8:339-357.
- Katri Siimes and Juha Kämäri. 2003. A review of available pesticide leaching models: Selection of models for simulation of herbicide fate in finnish sugar beet cultivation. *Boreal Environ. Res.* 8:31-51.
- Kerle, E.A., J.J. Jenkins, and P.A. Vogue. 1994. Understanding pesticide persistence and mobilityfor groundwater and surface water protection. OSU

- extension service. p.1-7.
- Khan, M.A., and T.C. Liang. 1988. Mapping pesticide contamination potential. *Environ. Manage.* 13:233-242.
- Kleveno, J.J., K. Loague, and R.E. Green. 1992. Evolution of a pesticide mobility index: impact of recharge variation and soil profile heterogeneity. *J. Contam. Hydrol.* 11:83-99.
- Kookana, R. S., R. L. Correll and R. B. Miller. 2005. Pesticide impact ranking Index - A pesticide risk indicator for water quality. *Soil Pollution: focus.* 5:45-65.
- Li, Z.C., R.S. Yost, and R.E. Green. 1998. Incorporating uncertainty a chemical leaching assessment. *J. Contam. Hydrol.* 29(4):285-299.
- Lin, C.Y., w.C. Chou, and W.T. Lin. 2002. Modeling the width and placement of riparian vegetated buffer strrips: a case study on the Chi-Jia-Wang Stream, Tawan. *J. Environ. Manage.* 66:269-280.
- Loague, K., 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.
- Loague, K., and R.E. Green 1990. Comments on "mapping pesticide contamination potential" by M. Akram Khan and Tung Liang. *Environ. Manage.* 14(2):149-150.
- Rao, P.S.C., A.G. Hornaby, and R.E. Jessup. 1985. Indices ranking the potential for pesticide contamination of groundwater. *Soil Crop Sci. Soc. Fla. Troc.* 44:1-8.
- Ropke, B., M. Bach, and H.G. Frede. 2004. DRIPS-a DSS for estimating the input quantity of pesticides for German river basins. *Environ. Modeling and Software.* 19:1021-1028.
- Roulier, S., and N. Jarvis. 2003. Modeling macropore flow effect on pesticide leaching: Inverse parameter estimation using microlysimeters. *J. Environ. Qual.* 32:2341-2353.
- Vanclooster, M., J. J. T. I. Boesten, M. Trevisan, C. D. Brown, E. Capri, O.

- M. Eklo, B. Gottesburen, V. Gouy and A. M. A. van der Linden. 2000. A european test of pesticide-leaching model: methodology and major recommendations. *Agricultural Water Management*. 44:1-19.
- Vanclooster, M., S. Ducheyne, M. Dust, and H. Vereecken. 2000. Evaluation of pesticide dynamics of the WAVE-model. *Agric. Water Manage.* 44:371-388.
- Tiktak, A. 2000. Application of pesticide leaching models to the vredepeel dataset II pesticide fate. *Agric. Water Manage.* 44:119-134.

IV. 종합결론

농경지에 살포된 농약이 얼마나 지하수로 용탈되는지를 평가하는 것은 제주도 와 같이 용수의 대부분을 지하수에 의존하는 지역에서는 아주 중요하다. 이를 위해 농경지에서 많이 사용하는 농약에 대해 대표토양으로 채워진 lysimeter로 용탈율을 측정하고, 그 결과를 가장 잘 설명할 수 있는 지수 값을 적용하여 해석하였다.

토양은 농경지에 주로 분포되며, 색상별로 뚜렷하게 구분되는 동홍토, 제주토 및 평대토를 선정하였다. 실험에 사용된 농약은 살균제로서 etridiazole, fluazinam, tebuconazole, tolclofos-methyl, 살충제 carbofuran, cypermethrin, fenprothrin, 제초제 alachlor, napropamide, pendimethalin 등 11종에 대해서 수행되었다.

흡착실험에 사용한 동홍토, 제주토 및 평대토는 유기탄소함량이 1.48 ~ 13.7%, 용적밀도는 0.6 ~ 1.1 g cm⁻³, 공극률은 54.4 ~ 74.4%, 투수계수는 0.021 ~ 0.059 m day⁻¹로 제주도 대표 토양의 특성을 나타내었다.

토양별 농약 흡착 계수는 alachlor는 1.2 ~ 8.5 L kg⁻¹, ethoprophos는 1.8 ~ 10.5 L kg⁻¹, carbofuran은 2.7 ~ 17.6 L kg⁻¹, napropamide는 4.7 ~ 47.2 L kg⁻¹, tebuconazole은 5.9 ~ 45.5 L kg⁻¹, etridiazole은 9.3 ~ 78.6 L kg⁻¹, tolclofos-methyl은 26.0 ~ 223.7 L kg⁻¹, fenprothrin은 40 ~ 362.9 L kg⁻¹, pendimethalin은 59.5 ~ 406.1 L kg⁻¹, fluazinam은 142 ~ 789.4 L kg⁻¹, cypermethrin은 790 ~ 4,231 L kg⁻¹ 순이었다. 유럽에서 적용되는 K_d 값 10 L kg⁻¹을 이동성 평가 기준으로 할 때, alachlor는 모든 토양에서 이동성이 있지만 ethoprophos, carbofuran, napropamide, tebuconazole 및 etridiazole 등은 토양특성에 따라서 이동성이 다를 것으로 나타났다.

이동성 농약으로 분류된 alachlor, ethoprophos, carbofuran, tebuconazole, napropamide, etridiazole 등의 흡착계수는 단위 유기물 함량 증가에 따라 0.59, 0.73, 1.27, 3.21, 3.43, 5.81의 순으로 증가하였다. 이는 유기물에 대한 친화도가 증가하여 토양 유기물 함량이 증가함에 따라 흡착성은 증가하므로 이동성은 점차 감소하는 것을 의미한다.

반면, 이동성이 없는 농약으로 분류된 tolclofos-methyl, fenpropathrin, pendimethalin, fluazinam 및 cypermethrin의 유기물 친화도는 16.5, 26.0, 27.8, 50.6, 288.0으로 이동성 농약으로 분류된 농약인 etridiazole에 비해 3배 이상의 차이를 보였다.

이러한 토양과 농약의 친화도가 확인된 상태에서 wick lysimeter를 이용하여 용탈실험을 실시하였다. 11개의 농약 중 미량이라도 용탈된 농약은alachlor, carbofuran, ethoprophos, napropamide, tebuconazole 등 5종이었으며, etridiazole, tolclofos-methyl, fenpropathrin, pendimethalin, fluazinam 및 cypermethrin 등 6종은 용탈되지 않았다.

용탈된 5개 농약의 용탈율(C/C_0)은 동홍통, 제주통, 평대통에서alachlor는 0.06, 0.008, 0, carbofuran은 0.10, 0.05, 0.002, ethoprophos는 0.04, 0.002, 0, napropamide는 0.003, 0, 0, tebuconazole는 0.001, 0, 0로서 농약의 토양 유기물에 대한 친화도가 증가할수록 점차 감소하는 경향을 나타내었다. Lysimeter에서 용탈된 5개의 농약은 토양 유기물에 대한 민감도가 3.4이하이고 용해도가 32.0 mg L^{-1} 이상을 나타내었다.

Etridiazole은 유기물 함량이 낮은 동홍통에서 흡착계수가 9.3 L kg^{-1} 로 이동성이 있는 것으로 분류되었으나 실제로 용탈되지 않았다. Etridiazole은 물 용해도가 89 mg L^{-1} 로서 높지만 토양 유기물에 대한 친화도가 9.2로서 다른 이동성 농약에 비해 2배 이상의 차이를 보인 것과 더불어 또한 증기압이 $1,430 \text{ mPa}$, 헨리상수가 2.7×10^{-2} 으로 높은 특징에 기인한 것으로 판단된다. 반면, 용탈되지 않은 6개 농약은 용해도가 0.71 mg L^{-1} 이하였다.

또한 유기물 함량이 높은 평대통에서alachlor의 흡착계수는 8.5 L kg^{-1} 로 이동성이 있는 것으로 분류되었으나 용탈되지 않았다. 반면, carbofuran은 흡착계수가 17.6 L kg^{-1} 로 높았으나 실제로 용탈되었다. 이는 두 농약의 토양중 반감기가 14일과 30일의 차이를 보인 것과 증기압이 2.9, 0.08 mPa , 헨리상수가 1.31×10^{-6} , 2.09×10^{-9} 으로서 차이를 보인 것에 기인하는 것으로 판단된다.

이는 실제 토양에서 농약 용탈은 농약의 흡착계수뿐만 아니라 유기물 친화도, 농약의 증기압, 반감기, 헨리상수, 체류기간 등과 토양 물리성, 유기물 함량 등 다양한 요인이 동시에 작용하고 있음을 시사한다.

따라서 이러한 요인들이 적용된 농약의 용탈율 예측지수 값인 지연계수(RF, retardation factor), 용탈율(AF, attenuation factor) 등을 적용하여 lysimeter에서 용탈된 값(C/C_0)을 설명할 수 있는 방안을 모색하였다.

Lysimeter에서 용탈된 값을 RF 10을 기준으로 분류한 결과 동홍통과 제주통에서 alachlor, carbofuran 및 ethoprophos에 대해 적용이 가능하였다. 그러나 carbofuran은 평대통에서, napropamide와 tebuconazole은 동홍통에서 RF 10 이상이었지만 용탈되어 RF값과는 일치하지 않았다.

AF 값은 lysimeter에서 용탈된 alachlor, carbofuran, ethoprophos, napropamide 및 tebuconazole은 용탈율은 0.001 ~ 0.10이었으며, 계산된 AF 값은 0.001 ~ 0.158로 lysimeter 용탈율 = $0.54 * AF$ 의 관계가 있었으며, 결정계수 r^2 값은 0.863으로 유의성이 있었다. 용탈율과 계산된 AF 값의 차이는 농약의 토양 중 실제 반감기, 증기압과 헨리상수에 의한 토양층의 이동 중 휘산에 의한 것이었다.

AFT 값은 RF의 함수관계로서 농약의 토양 중 이동성과 용탈 가능성을 동시에 확인할 수 있는 장점이 있었다. 또한 유기탄소함량과 토심이 다른 11개 토양통에 metolachlor의 데이터를 적용한 결과 토심이 얇은 토양통은 AFT 값이 작아 쉽게 용탈될 수 있었으며, 토심이 깊은 토양은 용탈 가능성이 낮았다. 따라서 AFT 값은 농약의 용탈을 최소화하기 위한 통약 특성에 따른 적용토양을 선정할 수 있는 지표로 활용이 가능하였다.

결론적으로 유기물 함량이 다양한 제주도 토양에서 농약의 용탈율은 농약의 흡착계수뿐만 아니라 유기물 친화도, 농약의 증기압, 반감기, 헨리상수, 농약의 토양 내 체류기간 등과 토양 물리성, 유기물 함량 등이 고려된 지수 값에 의하여 예측이 가능하다. 계산에 필요한 자료들은 토양정밀도(포장용수량, 토심, 용적밀도, 공극율), 지하수 보고서(충진율 또는 투수계수), 농약사전(농약의 토양 중 반감기, 흡착계수($K_d = K_{oc} * f_{oc}$)) 등에서 쉽게 얻을 수 있는 것들이다. 이들 자료들을 이용하여 활용하면 고도의 기술이 요구되는 lysimeter를 설치하여 측정하는 것과 같은 결과 값을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

먼저 학사, 석사 및 박사 과정 동안 아버님처럼 학교생활, 사회생활, 가족생활에 대한 진심어린 조언과 실험과 연구에 매진할 수 있도록 아낌없는 격려와 지도를 해주신 현해남 지도 교수님께 온 마음을 바쳐 진심으로 감사드립니다. 그리고 저의 논문 심사를 맡아주시고, 소중한 충고와 조언을 아끼지 않으셨던 송창길 교수님, 오상실 박사님, 고석구 박사님과 박대섭 박사님께 깊은 감사를 드립니다.

박사학위 논문이 나오기 까지 진심어린 조언과 도움을 주신 선배님들과 후배님들께 깊은 감사드립니다. 논문 발표와 작성까지 조언을 아끼지 않으셨던 강경구 박사님, 토양학 연구실에서 언제나 절 먼저 챙겨 주셨던 고평섭 선배님, 고석형 선배님께 진심으로 감사드립니다. 논문 실험을 위해서 밤샘을 마다하고 도와준 현은탁, 고건희 등 실험실 후배님들께 진심으로 감사드립니다. 그리고 각각 실험실 책임자로서 연구에 바쁜 일정에도 항상 챙겨준 장용석, 송진영 후배님께도 깊이 감사드립니다.

논문을 작성할 수 있도록 아낌없는 도움을 주신 회사 선배님 동료 분들께 진심으로 감사드립니다. 논문 작성에서 발표 그리고 심사까지 해주신 박대섭 박사님, 발표과정에서 도움을 주셨던 태현숙 박사님, 신종창 책임님, 항상 옆에서 아낌없는 도움을 주신 김경덕, 홍범석 동료에게도 진심으로 감사드립니다.

늘 제 곁에서 늘 믿어주시고 응원해 주신 어머니께 감사 드립니다. 그리고 항상 내 옆에서 버팀목이 되었던 아내 부순의님, 논문을 쓰다가도 힘들 때 항상 웃음을 선사해준 사랑스런 장연지와 장채연 두 딸, 하늘에서 끝까지 절 응원해주신 아버지 영전에 논문을 바칩니다.

12013년 1월 13일 장공만