

碩士學位論文

골프코스 Green에서 유기인계 살충제
Ethoprophos, Fenitrothion,
Chlorpyrifos의 잔류성과 거동



濟州大學校 産業大學院

建設環境工學科

金 秀 美

2006 年 6 月

碩士學位論文

골프코스 Green에서 유기인계 살충제
Ethoprophos, Fenitrothion,
Chlorpyrifos의 잔류성과 거동



濟州大學校 産業大學院

建設環境工學科

金 秀 美

2006 年 6 月

골프코스 Green에서 유기인계 살충제
Ethoprophos, Fenitrothion, Chlorpyrifos의
잔류성과 거동

指導教授 許 木

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함.

2006 年 6 月



濟州大學校 産業大學院
제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY
建設環境工學科

環境工學專攻

金 秀 美

金秀美의 工學碩士學位 論文을 認准함.

2006 年 6 月

委員長 이 용 두 印

委 員 오 상 실 印

委 員 허 목 印

Persistence and Behavior of Organophosphate Insecticides, Ethoprophos, Fenitrothion, Chlorpyrifos Applied on Golf Course Putting Green

Su-Mi Kim

*Department of Construction and Environmental Engineering
Graduate School of Industry
Cheju National University*

 제주대학교 중앙도서관
Supervised by Professor Mock Huh

Summary

Study on pesticide fate in turf ecosystems is important to better understand the potential impact of pesticide use on the environment and human health. Therefore, this study was conducted to evaluate the environmental fate of three commonly used organophosphate insecticides, ethoprophos (*O-ethyl-S,S-dipropyl-phosphorodithioate*), fenitrothion (*O,O-dimethyl O-4-nitro-m-tolylphosphorothioate*), and chlorpyrifos (*O,O-diethyl-O-3,5,6-trichloro-2-pyridylphosphorothioate*) in a creeping bentgrass (*Penncross*) putting green under customary field management practices at the turf research lysimeter facility made with USGA specifications during 2005. Clipping removal and soil residues of the insecticides

were quantified and leaching loss was monitored using lysimeters installed in putting green plots.

1. During the experiment, rain depth was 276.1mm and the leached depth, including irrigation through surface profiles was 77.5mm, which was 28% of rain depth. So no run-off was observed.

2. The dissipation half-lives for ethoprophos, fenitrothion and chlorpyrifos in putting green were 5.4, 4.8, and 15.4 days, respectively. The persistence, period of reducing below the minimum detection limit(MDL) were 12, 10, and 30 days for removed clippings and 28, 22, and 64 days for green surface soil, each of which was twice and four times longer than soil half-life.

3. The maximum concentration of insecticides detected in leachate sampled from the reservoirs installed under 70 centimeters from the surface were less than 20.6ppb, 1.6ppb, and 0.2ppb for ethoprophos, fenitrothion and chlorpyrifos, respectively. This leaching trend was proportional to the water solubility(770, 30 and 0.3mg/L) and exponentially proportional to groundwater ubiquity score(GUS 1.8, 1.0 and 0.5).

4. Of applied mass, grass clipping removal and leaching loss accumulated to 0.08~0.45% and 0.002~0.109%, respectively. It suggested that the potential impact of insecticides applied on putting green on the surface run-off or ground water contamination be minimal or below 0.7% of the applied mass.

Key words : insecticide, lysimeter, leaching loss, putting green, application rate, ethoprophos, fenitrothion, chlorpyrifos, grass clipping removal

목 차

요약문	i
I. 서 론	1
II. 이론적 고찰	4
1. 골프장과 농약사용 특성	4
1) 골프코스의 구조	4
2) 코스별 농약사용량	5
3) 농약사용시기	6
4) 해충서식지별 살포농약의 특성	6
2. 살포농약의 환경 중 거동	8
1) 살포농약의 휘발성과 헨리상수	9
2) 예지물에 의한 제거량과 유출잠재성	10
3) 농약의 분해와 잔류성	11
3. 흡착과 탈착에 의한 이동	14
1) 흡착	14
2) 용탈	15
4. 농약의 지하수 중 검출지수	16
5. 골프장주변 지하수 검출농약	17
III. 재료 및 방법	21
1. 시험포의 제작과 시험시작	21
2. 시험농약의 선정	22
3. 단위면적당 농약 살포량	24
4. 시료의 채취 및 분석	24
1) 잔디 및 토양	24

2) 용출액	25
5. 농약성분의 분석	25
1) 잔디 및 토양시료	25
2) 용출액	27
3) 정확도 분석	28
4) 검량선	28
5) 시험용액의 등급	31
6) 강우량 및 투수계수 측정	31
7) 표층잔류특성	31
6. 농약 제거율 분석	31
1) 예지물에 의한 농약 제거율	31
2) 용탈에 의한 농약 제거율	32
IV. 결과 및 고찰	33
1. 유출특성분석	33
2. 그린 표층 농약잔류특성	35
1) 그린표층 거동특성	35
2) 그린표층 반감기와 잔류기간	36
3. 골프코스 환경에서 농약의 용탈	38
4. 농약의 제거율	41
1) 예지물에 의한 제거율	41
2) 용탈액에 의한 제거율	42
V. 결 론	44
VI. 참고문헌	45



<List of Tables>

Table 1. Pesticide application amount(kg) on four areas in a golf course 5

Table 2. Pesticide concentration detected in surface water in golf courses 18

Table 3. Pesticide concentration detected in ground water in golf courses
from 1999 to 2003 19

Table 4. Physical properties of organophosphate insecticides, ethoprophos,
fenitrothion, and chlorpyrifos 22

Table 5. Pesticide rate applied to the lysimeters 24

Table 6. Accuracy of pesticide analytical results for soil and grass samples 26

Table 7. Vapour pressure and Henry's constant 35



<List of Figures>

Fig. 1. An example of golf course(adapted from Internet site).	4
Fig. 2. Monthly pesticide application amount(kg) and timing	6
Fig. 3. Physical properties of adapting pesticides depended on the insect habitats (foliar/stem zone, stem/thatch zone, thatch/soil zone).	7
Fig. 4. Fate patterns of an insecticide applied on a putting green	9
Fig. 5. Pesticide dissipation factors and the definitions of soil half-life and persistence	12
Fig. 6. Transforming y axis to natural log to linearize Fig. 5	12
Fig. 7. The comparison of concentration detected in the surface and ground water estimated from the pesticides applied on golf course(quoted from the data of GCSSA, 2002).	20
Fig. 8. Schematic golf course green constructed under USGA specifications	21
Fig. 9. Structural formula of organophosphate insecticides, a) ethoprophos, b) fenitrothion and c) chlorpyrifos	23
Fig. 10. Flow chart of pesticide analysis for soil and lawn using a gas chromatography equipped with thermionic selectivity detector	27
Fig. 11. Flow chart of pesticide analysis for leachate using a mass spectrometer equipped with Combi Pal, automated HS- SPME system	28
Fig. 12. Calibration curves of ehtoprophos, fenitrothion and chlorpyrifos for soil and lawn	29
Fig. 13. Calibration curves of ehtoprophos, fenitrothion and chlorpyrifos for leachate	29
Fig. 14. Chromatograms of pesticide analysis for the samples of lawn, soil and leachate	30
Fig. 15. Rain depth during the experiment periods(2005. 9. 22 ~ 11. 30)	34

Fig. 16. Depth of leachate during the experiments, in which the depth was derived from dividing the leaching volume by the lysimeter area(8m²) 34

Fig. 17. Dissipation of organophosphate insecticides, ethoprophos, fenitrothion, and chlorpyrifos in a putting green surface 37

Fig. 18. Insecticide concentration detected in leachate sampled from the reservoirs installed at 70 centimeters below the putting green lysimeters. 39

Fig. 19. Relationship in which the maximum concentrations in leachate depended on water solubility and ground water ubiquitous score (calculated by the equation $GUS = \log T_{1/2} \times (4 - \log K_{oc})$) 40

Fig. 20. Grass clipping removal(%) of applied mass on putting green 41

Fig. 21. Leaching loss(%)of applied mass on putting green 43



I. 서론

골프장에서 잔디를 관리하기 위해 살포된 농약은 병해충 방제 외에 휘발, 토양층 잔류, 빗물에 의한 유실 또는 지하수층 유입 등을 통해 환경에 영향을 줄 수 있다. 특히 골프코스의 표면은 대취층(thatch)과 잔디뿌리층 등 유기물층이 형성되어 있어 살포농약의 상당부분을 흡착하는 것으로 보고되어 있다(Branham, 1995; Smith, 1995; Swancar, 1996; Gardner와 Branham, 2001; Wu 등, 2002).

살포 초기에 표층에 잔류하는 농약은 골프코스의 기후조건에 따라 다르지만 13%까지 휘발되는 것으로 보고되고 있으며(Cooper 등, 1990; Murphy 등, 1996), 이렇게 휘발되는 성분은 골프장을 이용하는 사람들에게 호흡 또는 피부접촉을 통해서 직접적으로 영향을 줄 수 있다(Putnam과 Clark, 2004).

반면, 휘발되지 않고 잔류하는 성분 중 일부는 그린에서 볼이 굴러가는 스피드를 일정하게 유지하기 위해 잘라내는 예지물에 의해 제거되거나, 햇빛에 의해 분해되며, 또는 표면을 흐르는 강수 및 관개용수에 의해 유실될 수 있다. 표면에 잔류하는 성분은 토양입자에 흡착과 탈착 과정을 거치면서 토양공극을 통과하는 물과 함께 이동하게 되며, 이동 중 산화와 환원, 미생물에 의한 분해가 일어난다. 이러한 과정 중에 분해되지 않고 지하수층에 유입되었을 때 농약에 의한 지하수오염이라고 하며, 지하수오염 잠재성은 농약과 토양의 상호 친화성에 의해 결정되는 흡착능과 이동 중 분해되지 않고 남아있는 잔류성에 의해 평가된다(Jury 등, 1987; Gustafson, 1989; Cohen 등, 1990; 오 등, 2002).

골프장 표면이 대취층과 잔디 뿌리층, 잔디가 자라는데 필요한 양분을 저장할 수 있는 혼합토층으로 형성되어 있는 것과는 반대로, 그 하부는 배수가 잘 되는 모래층과 배수시설로 되어 있기 때문에(Miller 등, 1999) 상토층을 통과한 물에 녹아있는 농약성분은 수평적으로 이동하여 저류조로 유입되거나 또는 수평이동 중 틈새 또는 연약한 지반을 따라 지하수층으로 유입될 가능성이 있다(오 등, 2002).

따라서 골프코스 표면에 살포된 농약은 표토층을 통과하면, 미생물이 서식하기에 불리하기 때문에 분해속도가 감소하거나 정지하게 되며(Jury 등, 1987), 흡착여과

능이 떨어지기 때문에 골프장 표토층을 중심으로 표면에서 예지작업에 의한 제거율, 표토층에서의 잔류성, 토양층을 통과하는 물(용탈액)에 의한 제거율 등 살포 농약의 거동을 분석하는 일은 골프장 환경에서 살포농약이 수계(water system)로의 유입잠재성을 예측하는데 유용한 자료가 될 수 있다.

Murphy 등(1996)과 Cooper 등(1990)은 휘발되는 부분은 살포지역에서 농약소실의 주요 경로로서 살포 농약의 12%에 이르는 것으로 보고하였다. 또한 Cisar와 Snyder(1996)는 예지물, 대취층, 토양층, 용탈액 중 유기인계 4종 농약의 거동 연구에서 예지물과 용탈액에 의한 제거율은 각각 1%와 0.1%미만으로 보고하였다. 특히 예지물에 의한 제거율은 입체로 살포되었을 때 chlorpyrifos는 8%, fonofos는 1.2%까지 검출되었다고 보고하여 예지작업이 활발하게 이루어지는 퍼팅그린에서의 입체사용은 예지물 중 잔류량을 높이는 요인임을 시사하였다.

골프장 환경에서 ethoprophos, fenitrothion, chlorpyrifos 등은 살충제로서 서로 다른 물리적 특성 때문에 상호 대체품목이라기 보다는 해충의 서식지별로 다르게 사용되는 성분이다. 특히 chlorpyrifos는 용해도가 낮기 때문에 잔디 잎에 서식하는 해충, fenitrothion은 대취층을 비롯한 표층에 서식하는 해충, ethoprophos는 용해도가 높아서 뿌리층까지 침투가 가능하기 때문에 뿌리층에 서식하는 해충을 방제하는 데 사용된다(Potter, 1998; 농약사용지침서, 2005).

유기인계 농약의 독성작용으로 아세틸콜린에스터라제(AChE)를 저해하는 작용 때문에 AChE를 갖고 있는 생물에는 무차별적으로 독성을 나타내는 농약임에도 불구하고(농약의 생화학과 사용법, 1993; 오 등, 2001), 살포 후 휘발, 잔디와 물에 의한 제거율, 토양에서의 잔류성 등 살포 후 골프장 환경에서 거동에 대한 연구는 거의 없는 상태이다.

그 동안 거동연구의 장소로는 퍼팅그린이 주를 이루고 있다(Snyder와 Cisar, 1995; Gardner 등, 2000; Gardner와 Branham, 2001; Wu 등, 2002). 그 이유 중 하나는 골프코스 중에서도 퍼팅그린은 116kg a.i./ha의 농약이 사용되며, 이것은 웨어웨이와 라프지역에서 10kg a.i./ha이하 인 것을 고려하면 10배 이상 많이 사용되고 있기 때문이다(오 등, 2001b). 따라서 사용농약의 수계 유입잠재성을 예측하기 위해서는 단위면적당 사용량이 가장 높은 퍼팅그린을 중심으로 연구하는 것이 효과적이다.

따라서 본 연구는 유기인계 살충제인 ethoprophos, fenitrothion, chlorpyrifos를

퍼팅그린에 살포 후 1) 표층에서의 반감기와 잔류기간을 측정하고, 2) 퍼팅그린의 정상관리를 위해 그린모아로 예지되는 부분에 의한 농약제거율, 3) 그린 표토층을 통과하는 용탈액에 의한 제거율을 분석하여 주변 수계로의 유입잠재성을 평가하였다.



II. 이론적 고찰

1. 골프장과 농약사용 특성

1) 골프코스의 구조

골프코스는 잔디 위에서 행해지는 경기로서 잔디관리를 위해 농약과 비료가 사용 되는 지역은 그린, 티, 웨어웨이, 라프 등이다. 티와 그린은 2.4%와 2.6%이며, 웨어웨이와 라프는 28.6%와 60%로서(GCSAA, 2001), 티와 그린은 면적이 좁으면서도 골퍼들이 반드시 거쳐 지나가는 곳이기 때문에 관리가 중점적으로 이루어지고 있는 곳이다.

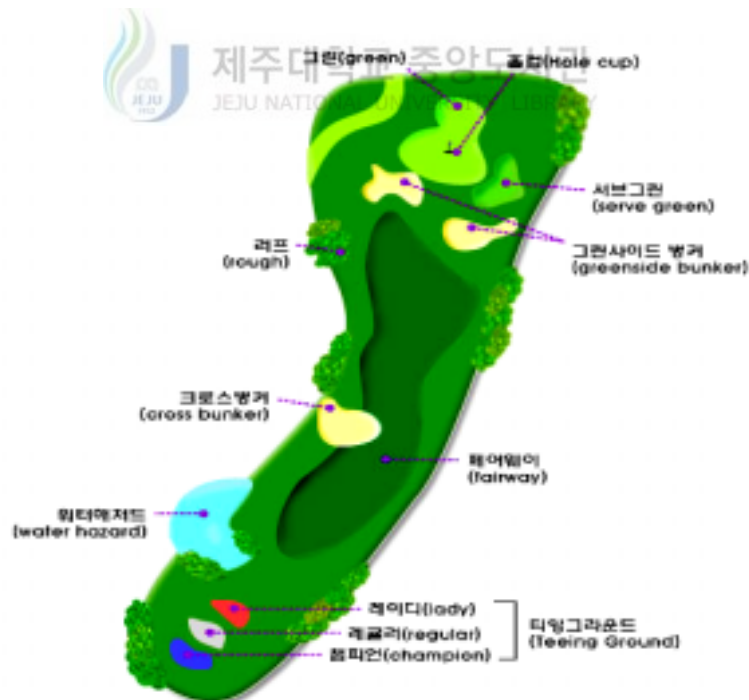


Fig. 1. An example of golf course (adapted from Internet site).

2) 코스별 농약사용량

Table 1은 2001년 제주도내에 있는 1개 골프장의 코스별 농약사용량이다. 사용 농약의 종류는 살충제 4종과 살균제 15종 등 19종이 살포되고 있다. 코스별 농약사용량은 그린, 티, 라프, 웨어웨이에서 각각 115.3, 87.8, 9.6, 6.5 kg/ha로 그린과 티는 웨어웨이와 라프에 비해 10배 이상 사용되고 있다.

Table 1. Pesticide application amount (kg) on four areas in a golf course

Pesticide	Green	Tee	Fair	Rough	Total
<u>Insecticide</u>					
fenitrothion	31	24		40	95
chlorpyrifos-methyl	4	8		17	29
ethoprophos				47	47
ethofenprox				8	8
<u>Fungicide</u>					
iprodione	21	27	48	28	124
mepromil	24	36			60
polyoxin D	1	1	1		3
thiram	3	7	9	4	23
thiophanate-methyl	37	37	15	27	116
fenarimol		1	4		5
etridiazole	9	4			13
hymexazol				8	8
tebuconazol			7		7
azoxystrobin	13	13	17		43
metalaxyl			9		9
focetyl-Al	10		38		48
propineb				57	57
streptomycin	3				3
oxine-Cu	17				17
Total (kg)	173	158	148	236	715
Area (ha)	1.5	1.8	22.8	24.8	
Rate (kg/ha)	115.3	87.8	6.5	9.5	

3) 농약사용시기

농약 사용시기는 Fig. 2와 같이 5월에서 9월까지 살포되고 있으며, 사용량이 점차 증가하기 시작하여 7월에 최고로 사용되며, 그 후에는 점차 감소하는 형태를 보이고 있다. 이는 농약사용량 증가의 주요인이 장마시기(6월10일~7월20일)와 여름철이라는 계절적 요인이 복합된 고온다습한 기후 때문인 것으로 분석되고 있다(오 등, 2001b).

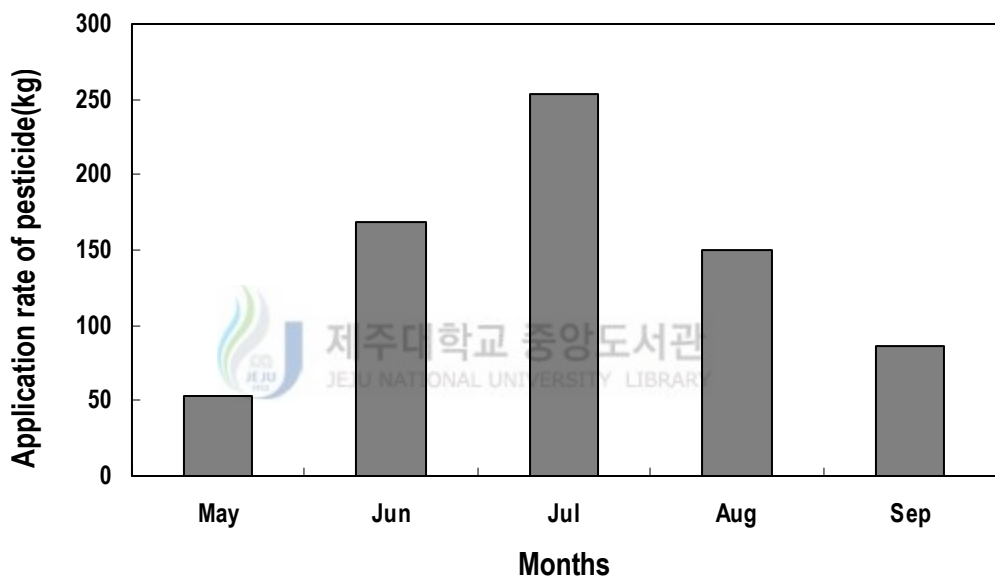


Fig. 2. Monthly pesticide application rate(kg) and timing

4) 해충 서식지별 살포농약의 특성

해충방제의 원칙은 목표지점에 살포하는 것이다. 나방과 애벌레 등과 같이 잔디의 잎, 줄기, 또는 대취층에 서식하는 해충을 방제하는 방법과 굼벵이 또는 땅강아지와 같이 상토층 또는 대취층에 살면서 잔디 뿌리를 먹고 사는 해충의 방제방법은 달리해야 효과를 거둘 수 있다.

굼벵이와 땅강아지를 방제하기 위해서는 상토층까지 주입이 가능한 방법으로

농약을 살포해야 방제효과를 얻을 수 있으므로, 상토층에 농약성분을 주입하기 위해서는 살포 전에 관수하여 습한 환경을 조성, 해충이 표면으로 올라오게 유도해서 방제하는 방법과 살포된 농약성분이 충분히 목표지점까지 도달할 수 있도록 관수를 충분히 해주거나, 또는 살포입자를 굵게 하여 휘발 또는 drift 하는 것을 방지하는 방법이 있다. 특히 굽벥이를 비롯한 뿌리를 먹고사는 해충을 잡기 위해서는 농약살포 후 관주 또는 비가 없다면 해충 방제는 불가할 만큼 살포된 농약을 목표지점까지 운반해주는 매체 또한 필요하다(Potter, 1998).

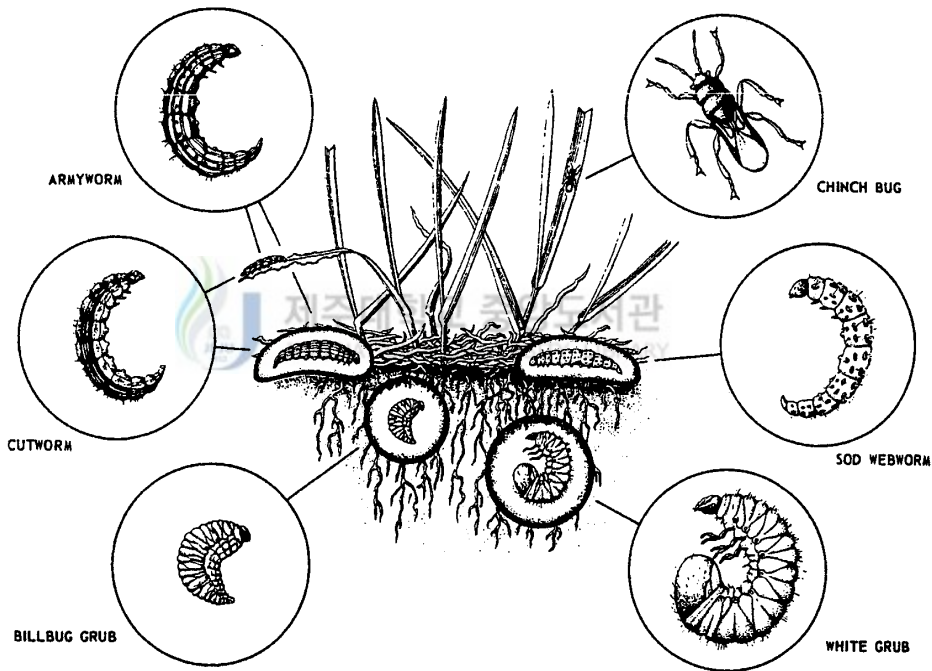


Fig. 3. Physical properties of adapting pesticides depended on the insect habitats(foliar/stem zone, stem/thatch zone, thatch/soil zone).

뿌리층에 서식하는 해충과는 달리 잎, 줄기, 대취층에 서식하는 해충을 방제하기 위해서는 살충제 성분이 해충과 직접 접촉하게 하는 방법과 잎, 줄기, 또는 대취층에 잔류하도록 하여 해충이 이동 중에 살충제 성분과 접촉하거나 잔류물이 있는 잔디를 섭식함으로써 작용하여 방제하는 방법이 있다. 그러므로 뿌리층에 서식하는 해충의 방제와는 달리 살포 후 1~2일 관수와 예지를 하지 않는 것이 접촉시간과 섭

식할 수 있는 기회를 높여주기 때문에 효과를 높일 수 있는 방안이다.

따라서 효과적으로 해충을 방제하기 위해서는 해충의 섭식, 서식지 환경은 물론 살충제의 작용특성까지도 잘 이해해야 가능한 것이다.

2. 살포 농약의 환경 중 거동

골프장에서 살포된 농약은 잔디, 토양, 지표수, 지하수와 상호작용을 하여 변형(transformation), 전이(transfer), 이동(transport) 등이 일어나는데, 이것을 환경 중 거동이라고 한다. 여기서 변형은 농약의 구조가 바뀌거나, 완전히 분해되는 것을 말하며, 전이는 토양과 물 또는 토양과 공기로 분배되는 것을 말한다. 또한 이동은 하나의 환경에서 다른 환경으로 옮겨지는 것으로서, 농약이 토양에서 지하수로 용탈, 공기 중으로 휘발, 지표수로 유출되는 것을 말한다(Whiteford 등, 2002).

옆면 살포 농약은 잎에 붙어서 흡수되거나, 강우에 의해 잎에서 씻겨 토양으로 들어가며, 일부는 햇빛에 의해 변형된다. 토양 처리 농약은 우선 주변에 있는 수분, 토양입자와 상호작용하여 토양용액 상태를 이룬 후에 토양입자에 흡착(전이), 미생물에 의한 분해(변형), 대기 중으로 휘발, 심토층으로 용탈, 지표수로 유출(이동) 등으로 거동하게 된다.

골프코스 중 퍼팅그린에 살포된 농약의 거동은 Fig. 4와 같은 형태로 이루어짐을 예상해 볼 수 있다. 이러한 거동은 살포된 농약의 특성과 살포지역의 환경특성에 따라 크게 달라질 수 있다(Vighi와 Guardo, 1995).

따라서 골프코스 표면에 살포된 농약이 표토층을 중심으로 표면에서 예지작업에 의한 제거율, 표토층에서의 잔류성, 토양층을 통과하는 물(용탈액)에 의한 제거율 등 살포 농약의 거동을 분석하는 일은 골프장 환경에서 살포농약이 수계(water system)로의 유입잠재성을 예측하는데 유용한 자료가 될 수 있다.

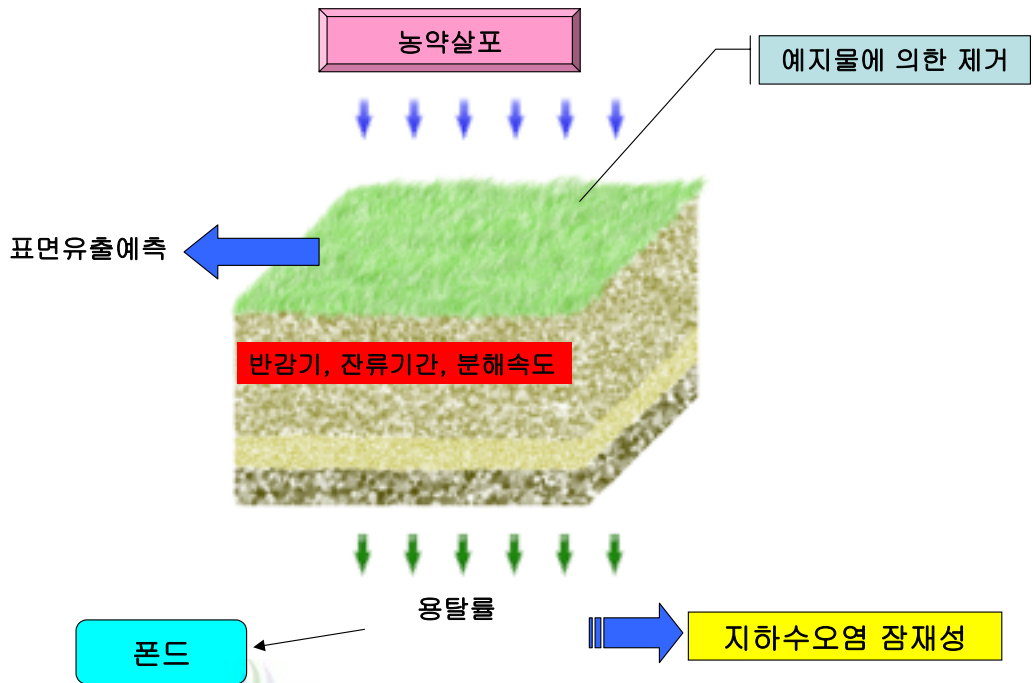


Fig. 4. Fate patterns of an insecticide applied on a putting green

1) 살포 농약의 휘발성과 헨리상수

살포농약 중 휘발되는 부분은 흡입 또는 피부접촉을 통한 인체에 직접 접촉할 잠재성이 있는 부분이다. Murphy 등(1996)은 휘발되는 부분은 살포지역에서 농약소실의 주요 경로로서 살포 농약의 약 12%가 휘발되는 것으로 보고하였다. Cooper 등(1990)도 제초제 pendimethalin을 살포 후 2일 후에 휘발된 부분이 6.1%가 되는 것을 고려했을 때 5일이 경과할 경우 13%가 휘발될 것으로 예측하여 Murphy 등이 보고한 값과 유사한 경향을 보고하였다. Murphy 등(1996)은 살균제 triadimefon은 살포 후 8%, 살충제 trichlorfon과 isazofos는 12%가 살포 후 1주일 후에 휘발에 의해 제거된 것으로 관찰하였다. 따라서 휘발에 의한 제거율은 13%이하인 것을 추측할 수 있다.

휘발은 토양 또는 토양용액으로부터 대기 중으로 전이되는 것을 말하며, 헨리상

수($H=VP/WS=Pa\ m^3\ mol^{-1}$)에 의해 결정된다. 즉, 높은 증기압(VP, vapor pressure)과 낮은 물용해도(WS, water solubility)를 갖는 화합물은 휘발되는 경향이 크기 때문에 물에서 농약이 휘발되는 경향은 물용해도에 대한 증기압의 비(헨리상수, Henry's law constant)로서 짐작할 수 있다. 또한 토양에서도 농약의 휘발성은 농약의 토양입자 흡착성에 반비례하게 된다(Vighi와 Guardo, 1995). 이러한 경향은 Watanabe(1993)의 보고에서도 확인되었는데, 토양표면에 살포된 농약의 휘발성은 증기압 및 헨리상수와 양(positive)의 상관관계를 나타내는 반면, 물용해도 및 토양흡착상수와는 역(inversely)의 상관성이 있다고 보고하였다.

따라서 휘발성을 높이는 환경적 요인으로는 높은 온도, 낮은 상대습도, 공기흐름 등이다. 토양에 단단하게 흡착된 농약은 용액농도가 낮아지므로 휘발되는 양이 적어지게 된다. 즉 물의 부족은 농약을 토양입자에 더욱 단단하게 흡착하게 하므로 건조한 토양에서는 휘발성이 낮아질 수밖에 없다. 따라서 정상적으로 관리되는 골프장 환경에서 살포된 농약은 표면의 높은 온도와 관개용수 등에 의한 높은 상대습도 때문에 휘발되는 속도가 가속화 될 수 있다.

일단 농약이 휘발되어 대기 중으로 날아가면 공기 중 수분입자에 의해서 희석되거나, 살포위치에서 원거리까지 이동하게 된다. 대기 중에 휘발된 농약성분은 햇빛과 반응해서 광분해 되거나 수분입자와 반응해서 가수분해, 또는 부유입자에 흡착되어 이동하게 된다. 가스상 농약성분은 대기 중 물에 녹아서 강수 중 토양표면으로 다시 침적하게 된다.

2) 예지물에 의한 제거량과 유출잠재성

골프코스 퍼팅그린은 퍼팅한 공이 일정한 속도를 굴러갈 수 있도록 항상 잔디 크기를 5mm 이하로 유지하게 되며, 잔디가 성장하는 시기에는 거의 매일 예지작업을 하게 된다(Unruh 등, 1999). 예지물에 잔류하는 농약은 그린 표면에 잔류하는 성분으로서 표면을 흐르는 물에 녹거나, 예지물에 흡착한 형태로 주변 연못 또는 저류조로 유입될 가능성이 있다.

따라서 예지물에 잔류하는 농약량은 주변 수계에 직접적으로 영향을 줄 수 있는 잠재성이 될 수 있으며, 이것은 표면을 흐르는 물에 의해서 뿐만 아니라, 예지물을 날릴 수 있는 바람에 의해서도 이동될 수 있다. 또한 표면 유출이 일어날 수 있는

조건은 토양층을 통과하는 물의 속도보다 높은 관개량과 강우량 등의 강우강도에 의해서 일어날 수 있는데, 골프장 건설시 USGA(2004) 시방서에 의해 투수속도는 최소 15cm/hr가 되도록 건설되기 때문에 건설초기에는 표면 유출이 거의 일어날 가능성이 없지만, 개장 후 7년이 경과하면 투수속도가 급격하게 감소하는 특성이 있어(김 등, 2004) 오래된 골프장에서는 표면 유출이 일어날 수 있다.

Cisar와 Snyder(1996)는 살포된 유기인계 농약 중 예지물에 의한 제거율은 각각 1%미만으로 보고하였으며, 특히 예지물에 의한 제거율은 입체로 살포되었을 때 chlorpyrifos는 8%, fonofos는 1.2%까지 검출되었다고 보고하여 제제의 형태에 따라 예지물에 의해 제거되는 양이 다를 것을 시사하였다. Wu 등(2002)은 높은 수용성이면서 잔류성이 낮은 살충제인 trichlorfon의 예지물에 의한 제거율은 0.06~0.05%인데 반해, 물에 거의 녹지 않고, 잔류성은 상대적으로 긴 chlorpyrifos는 0.15~0.19%가 제거되어 농약의 특성별로 2배 이상 차이가 있음을 보고하였다.

3) 농약의 분해와 잔류성

골프코스에 살포된 농약은 살포 초기에 휘발과 광분해, 유실 등이 일어나며, 표토층으로 유입된 농약은 호기성 미생물에 의한 분해와 흡착과 탈착에 의한 이동이 일어나면서 하향 이동하며, 밑으로 내려갈수록 공기는 적어지게 되므로 비생물적 분해인 산화 환원에 의한 분해가 주를 이루게 된다(Fig. 5).

따라서 살포 초기에는 여러 가지 요인이 작용하기 때문에 분해되거나 소실되는 속도가 빠르지만 점차 시간이 경과할수록 그 속도는 감소해지는 경향을 보이게 된다. 이 때, 그 속도는 자연대수의 역수에 비례하는 경향이 있으므로 감소율을 나타내는 y 축을 자연대수로 취하면 직선의 식으로 바뀌게 된다. 이러한 경향에 부합한 경우를 1차 속도식에 의한 감소라고 하며, Fig. 6과 같이 나타낸다.

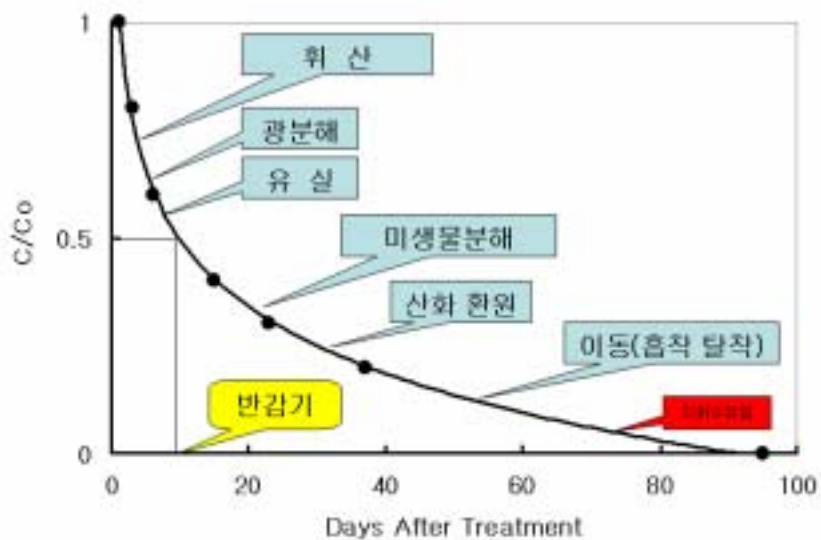


Fig. 5. Pesticide dissipation factors with days after treatment and definition of soil half-life and persistence

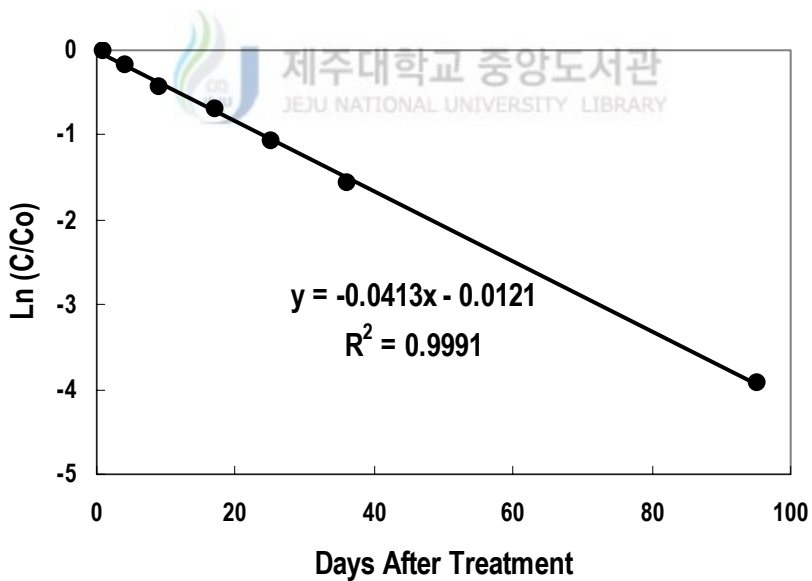


Fig. 6. Transforming y axis to natural log to linearize Fig 5

(1) 미생물 분해

토양 중 미생물 종류는 5,000개~7,000 종의 박테리아가 있는 것으로 보고되고 있고, 토양 1g당 박테리아와 세균 수는 각각 100,000개 이상과 10,000개 이상이다.

미생물 분해라는 것은 토양미생물이 농약의 구조를 부분적으로 또는 완전히 분해하여 변형시키는 것으로서 산소의 유무에 따라 호기성, 또는 혐기성 분해가 일어난다. 산소가 풍부한 토양층에 서식하는 대부분의 미생물은 농약을 호기성 대사작용에 의해 CO_2 와 H_2O 로 분해하게 된다. 연못, 저류조 또는 배수가 불량한 지역에 서식하는 미생물들은 혐기성 미생물이며, 이러한 혐기적 조건하에서는 농약을 분해하여 CH_4 가스를 생성하게 된다. 또한 혐기적 미생물들은 산소가 부족한 지하수 또는 심토층에도 있게 된다.

(2) 비생물적 분해

광분해와 가수분해는 농약의 분해에 중요한 작용으로서 이들 두 분해작용은 가장 중요한 비생물적 반응에 속한다. 하지만 비생물적 분해는 생물적 분해에 비해 분자구조를 변형하는 경향은 적다. 비생물적 분해에 영향을 미치는 요인으로는 농약의 화학적 특성은 물론 온도, 수분함량, pH 등이 있으며, 그 기작은 다음과 같다.

① 가수분해

일반적인 화학반응으로서 농약이 물분자와 반응하여, OH기를 농약구조 속으로 치환하는 반응이다. 이 때 물과의 반응은 물분자에서 OH기가 떨어지는 반응이므로 깨어지는 정도는 pH에 따라 차이가 크다.

② 광분해

농약성분이 빛에너지를 흡수하면 활성화되며, 농약성분은 불안한 상태로 되거나, 반응적으로 되어 분해하게 된다. 광분해는 물, 공기, 토양 또는 잎의 표면에서 일어나며, 빛이 투과할 수 있는 토양의 표층과 물표면 근처에서도 일어날 수 있다.

4) 골프코스에서의 농약의 잔류성

골프코스에서 농약의 잔류성은 살포시기, 단위면적당 살포량, 강우량, 관수량 등에 의해서 달라질 수 있으므로(Horst 등, 1996), 골프코스에서 사용되는 농약으로 인

한 환경영향을 최소화할 수 있는 최적의 관리방안을 모색하기 위해서는 지역별, 잔디의 관리 특성별, 농약특성별 잔류성을 시험할 필요가 있다(Perris, 1996).

골프코스는 토양표층이 대취층과 잔디뿌리층으로 덮여 있기 때문에 살포된 농약은 대부분 표층 10cm 이내에 잔류하게 된다(Horst 등, 1996). 이렇게 표층에 흡착 잔류하는 농약성분은 호기적 조건에 노출되어 있는 기간이 다른 토양조건에 비해 상대적으로 길어지게 되므로 미생물에 의한 분해가 촉진될 수 있다.

이러한 골프장의 환경적 요인 때문에 Wauchope 등(1992)과 Vogue(1994)이 지하수오염 잠재성 평가에 사용하고 있는 토양 중 잔류성 값은 ethoprophos, chlorpyrifos, fenitrothion의 순으로 80일, 97일, 14일이지만, chlorpyrifos의 경우 Horst(1996)의 골프장 환경에서 측정된 값은 10일로서 1/10로 감소하는 것으로 분석된다.

Sears 와 Chapman(1979)은 골프장 잔디 대취층, 뿌리층, 토양층에서의 물용해도가 낮은 농약의 잔류성과 이동성에 대해서 연구한 결과 chlordane과 chlorpyrifos은 살포 56일 후 60%와 6%가 잔디 대취층에 남아있는 반면, diazinon은 살포 14일 후 잔류하지 않았다고 보고하여 농약의 특성별로 잔류성의 차이가 큼을 보고하였다.

3. 흡착과 탈착에 의한 이동

1) 흡착

흡착은 농약이 토양 중 액상에서 고상으로 전이되는 것으로서 토양용액 중 농약의 농도와 용탈농도를 결정하는데 중요한 역할을 한다. 토양의 구성요소 중에서 흡착에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 유기물과 점토함량이다. 따라서 골프코스의 표층이 대취층을 포함한 잔디와 모래로 구성되어 있는 것을 감안하면, 농약의 흡착에 주로 작용하는 것은 유기물이 주요 인자가 된다.

일반적으로 유기물 표면은 친수성, 내부는 소수성으로 되어 있어서, 대부분의 농약은 유유상종의 법칙(Like dissolves like), 또는 친화성(affinity)에 따라 흡착량과 평형에 도달하는 시간을 달리하게 된다(오 등, 2000). 따라서 농약은 유기물과 토양용

액 사이에서 가변적으로 이동하게 된다. 또한 시간이 지나면서 유기물 속으로 점점 더 깊이 들어가게 되며, 결국은 토양용액 속으로 돌아올 수 없게 된다. 수용성인 농약은 유기물의 표면에 잔류하면서 흡착과 탈착을 반복하면서 평형을 이루지만, 지용성인 농약은 유기물의 소수성 부분으로 침투해 들어가게 되므로 살포 후 일정기간이 지나면 탈착이 일어나지 않게 된다.

따라서 chlorpyrifos와 fenitrothion과 같은 지용성 농약은 토양용액에서 유기물의 소수성 부분으로 침투하는 경향이 있을 것으로 예상되므로 살포 후 일정기간이 지나면 탈착되지 않을 것으로 보이지만, ethoprophos와 같은 수용성 농약은 유기물 표면에 잔류하게 되므로 토양층을 통과하는 물에 의해 씻겨서 심토층으로 용탈이 예상된다.

또한 토양입자에 의한 농약의 흡착은 토양수분 함량에 따라 다르다. 왜냐하면, 물은 농약의 이동에 필수적이지만 농약의 흡착부위에 농약성분과 경쟁할 것이기 때문이다. 따라서 농약흡착은 습한 토양보다는 건조토양에서 더 커지는 경향이 있다. 또한 수분함량의 감소는 농약성분과 입자간의 간격이 좁아지게 되므로 역지로 토양입자와 상호작용하게 한다.

이러한 흡착에서 시작된 농약과 토양의 결합력에 의해 농약의 환경 중 거동을 결정하게 된다. 즉 토양입자에 단단하게 흡착된 농약은 이동성이 감소하게 되며, 지하수를 오염시킬 가능성은 적어지게 된다. 또한 강한 결합력은 농약이 토양미생물에 의해 분해되는 속도를 감소시키기도 하며, 환경 중 잔류성을 길게 한다. 따라서 잔디 예지물 등 토양을 구성하는 입자에 강하게 흡착된 농약은 입자에 붙은 상태에서 지표수로 유입할 가능성이 있지만, 약하게 흡착된 수용성 농약은 토양입자에서 쉽게 탈착되어 흐르는 물과 함께 지표수로 유출(runoff)될 수 있다.

2) 용탈

용탈은 토양입자에 흡착된 농약성분이 이동하는 물에 녹아서 하향 이동하는 것을 말한다. 용탈에는 대공극을 통한 이동(preferential flow)과 미세공극을 통한 이동(matrix flow)이 있다.

대공극을 통한 이동은 농약분자가 토양층을 빠르게 이동하기 때문에 토양입자에 흡착되거나, 미생물에 의한 분해될 가능성이 적어진다. 반면, 미세공극에 의한 이

동은 천천히 일어나기 때문에 농약성분은 토양입자와 접촉할 기회가 많아지게 된다.

골프코스의 표토층은 배수성을 좋게 하기 위해 모래입자로 구성되어 있을 뿐만 아니라 잔디뿌리층, 해충의 통로 등 대공극을 이루는 구성요소들로 이루어져 있기 때문에 잔류하고 있는 농약성분은 형성되어 있는 대공극을 통해서 일정 깊이까지는 빠르게 용탈이 일어날 수 있다. 오 등(2001b)은 골프장에 설치된 라이시메타시협에서 농경지와는 달리 잔류성이 짧은 fenitrothion은 용탈성이 거의 없는 반면, 잔류성이 긴 triadimefon, diniconazole은 각각 살포량의 0.2%, 1.8%이하가 용탈되어 골프장과 같은 사질토양의 조건에서는 흡착성보다는 잔류성이 용탈에 주로 영향을 주는 것으로 보고하였다.

이러한 골프장의 특성 때문에 골프장에서의 살포농약의 거동은 일반적으로 보고되는 것과는 다른 특성을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 특히 휘발과 광분해의 잠재성은 토양의 표층으로 침투됨에 따라 상당히 적어지며, 뿌리층 아래로 이동하면 유기물함량의 감소, 답압, 미생물수와 활동이 감소하게 된다. 따라서 농약이 일단 뿌리층을 벗어나게 되면, 뿌리층 밑에서는 미생물의 수가 급격하게 줄어들기 때문에 생물적 분해보다는 비생물적 분해가 주를 이루게 된다(Jury 등, 1987).

어떤 농약성분이 용탈될 것인지를 결정하는 가장 중요한 인자는 잔류성 및 흡착과 탈착 특성이다. 토양에 약하게 흡착되며, 분해가 잘 되지 않는 농약성분은 토양에 강하게 흡착되는 농약성분보다 지하수로 용탈될 가능성이 크다고 할 수 있다.

4. 농약의 지하수 중 검출지수

골프코스에 살포된 농약이 지하수로 용탈 이동하는 중에 분해되지 않고 남아있는 성분은 지하수에서 검출될 가능성이 있다. Gustafson(1989)은 농약이 지하수에서 검출되기 위해서는 이동하는 중에 토양입자에 흡착되는 성질이 낮아야 한다는 것과 이동하는 중에 분해되지 않아야 한다는 것에 착안, 지하수에서 검출된 농약의 흡착상수(Koc)값과 토양중 반감기($T_{1/2}$)와의 관계식 [$GUS = \log T_{1/2}(4 - \log Koc)$]을 고안하여 농약의 지하수 검출지수(Groundwater Ubiquitous Score, GUS)라고 하였다. GUS 1.8

이하의 농약을 용탈성이 없는 농약, GUS 2.8이상의 농약을 지하수에서 검출가능성이 높은 농약으로 분류하였으며, GUS 1.8~2.8의 농약을 중간단계의 농약으로 분류하였다.

이러한 분류는 제주도의 토양에서도 잘 적용되는 것으로 보고되었으나(오 등, 2002b), 열대지역에서는 토양중 반감기가 낮아지는 특성 때문에 평가 및 분류기준을 다르게 산정하여 적용할 것을 주장하고 있다(Laabs 등, 2002). 이러한 문제점에도 불구하고 한 지역 내에서의 농약 간 용탈잠재성을 평가하는 지수로서는 유용하게 적용할 수 있는 것으로 평가되고 있다.

5. 골프장 주변 지하수 검출 농약

골프장 지하수 중 농약성분에 대한 초기 모니터링은 '90년도 초반부터 먹는물 및 지하수 수질기준에 포함된 carbaryl, dimethoate, diazinon, fenitrothion, parathion, malathion 등 유기인계 살충제를 중심으로 분석되었으나 검출되지 않았다(제주도, 1991; 환경부, 2002). 또한 1999년도부터 골프장에서 다량으로 사용하는 16종의 농약을 분석한 결과 검출되지는 않았다.

반면, 골프장 유출수, 연못물, 최종저류조 등에서 검출된 농약성분은 Table 2에 나타낸 바와 같이 diazinon, fenitrothion, ethoprophos, tebuconazole 등이 최고 65ppb 까지 검출되었다(오 등, 1999-2003)

Table 2. Pesticide concentration detected in surface water in golf courses

Pesticide	Samples	No. of detection	Percentage	Concentration	Years surveyed
			%	ppb	
ethoprophos	42	4	9.5	0.1-1.0	'99
fenitrothion	106	3	2.8	0.4-0.5	'99, '02
diazinon	64	1	1.6	2.0	'02
tebuconazole	48	9	18.8	0.8-65	'01, '02
others	1,308	0	0	0	
Total	1,568	17	1.1		

골프장 지하수 중 농약성분에 대한 잔류량 조사결과는 Table 3에 나타낸 바와 같다. 1991년에 chlorothalonil, dicofol, captafol, captan, diazinon, fenitrothion, DEP, phenthoate, EPN 등 9종 농약성분에 대해 민관합동으로 조사한 것이 처음이며, 그 외에는 음용수 및 지하수 수질기준에 포함된 dimethon-S-methyl, diazinon, fenitrothion, parathion, malathion 등 유기인계 살충제를 중심으로 분석되었으나 검출 보고된 것은 없다. 또한 1999년도부터 골프장에 허용된 농약 중 다량으로 사용하는 16종의 농약을 분석한 결과(Table 3)에서도 검출되지는 않은 것으로 보고되었다.

외국의 경우에서도 골프장 사용농약의 지하수오염에 관한 연구는 '80년대 후반 부터 진행되었으나, 대부분 연구자의 결과는 검출되지 않은 것으로 보고하였다(EPA, 1992; Barbash, 1996). 골프장에 사용된 농약 117종에 대해 모니터링 한 결과 Cohen 등 (1990), Odanaka 등(1994), Swancar(1996) 등에 의해 22종 농약성분이 검출된 것으로 보고하였으며, GCSAA(1997)에서는 134종 중 21종 성분이 최고농도기준 0.04~126ppb, 검출률은 1.3%로 보고하고 있다(Fig. 7). 또한 지표수에서의 농약의 검출률은 5.2%로서 지하수에 비해 4배 높게 검출되었다.

Table 3. Pesticide concentration detected in ground water in golf courses from 1999 to 2003

Pesticide	Years				Instruments used
	1999	2001	2002	2003	
hexaconazole		0.000	0.000		GC-TSD
tebuconazole		0.000	0.000	0.000	"
metalaxyl		0.000	0.000	0.000	"
iprodione	0.000	0.000	0.000	0.000	"
mepropril		0.000	0.000	0.000	"
etridiazole		0.000	0.000	0.000	"
pencycuron		0.000			"
oxadixyl		0.000			"
ethoprophos	0.000	0.000	0.000	0.000	GC-FPD
fenitrothion	0.000	0.000	0.000	0.000	"
chlorpyrifos	0.000	-	-	-	
chlorpyrifos-methyl	0.000	0.000	0.000	0.000	"
tolclofos-methyl		0.000	0.000		"
diazinon			0.000	0.000	"
deltamethrin			0.000		GC-ECD
thiophanate-methyl				0.000	HPLC-UV
No. of Wells	14	26	32	34	

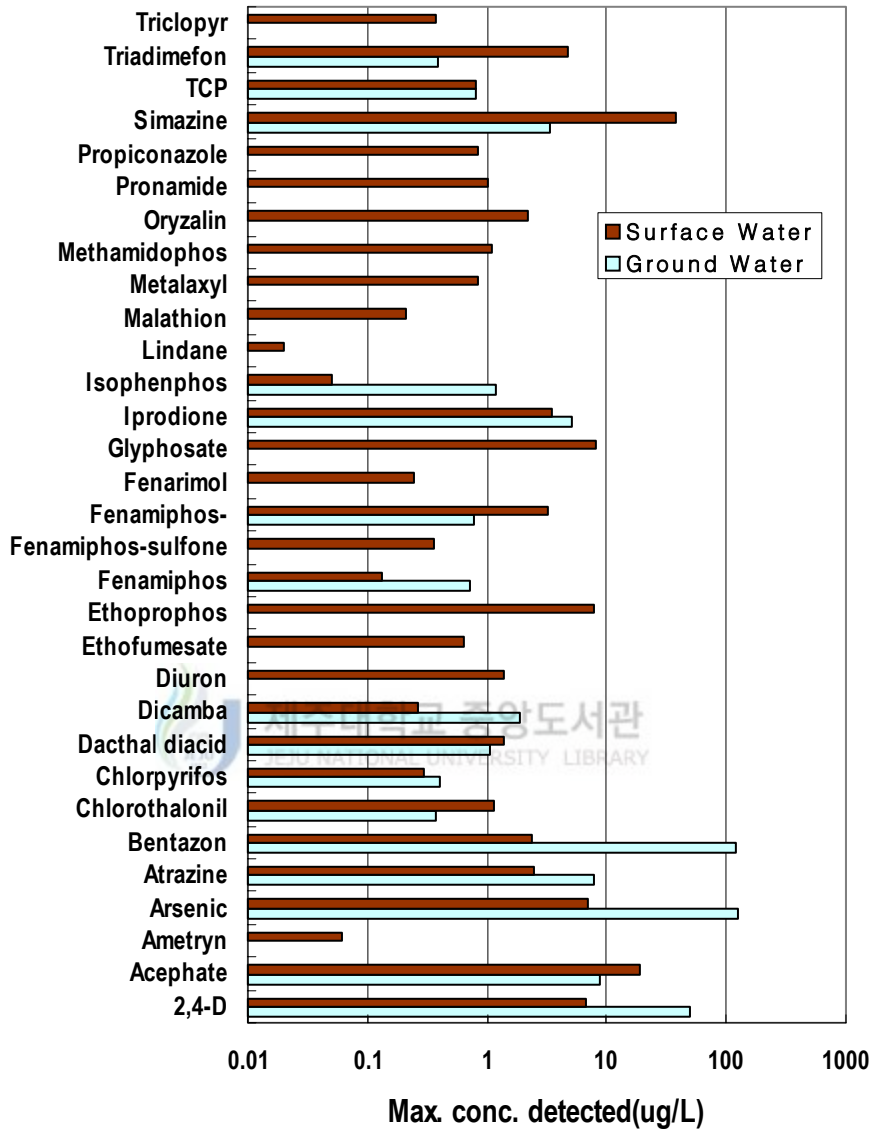


Fig. 7. The comparison of concentration detected in the surface and ground water estimated from the pesticides applied on golf course(quoted from the data of GCSSA, 2002).

Ⅲ. 재료 및 방법

1. 시험포의 제작과 시험시작

시험포는 Fig. 8과 같이 4mX2m의 크기로 제작된 20개의 라이시메타 모형 중 1개를 사용하였으며, 토양층은 USGA 시방서에 준해서 충진하여 2005년 5월에 제작된 것을 사용하였다. 표면에는 벤트그라스(*Penning cross*)가 식재되어 활착된 것을 확인한 후 9월부터 시험을 시작하였다.

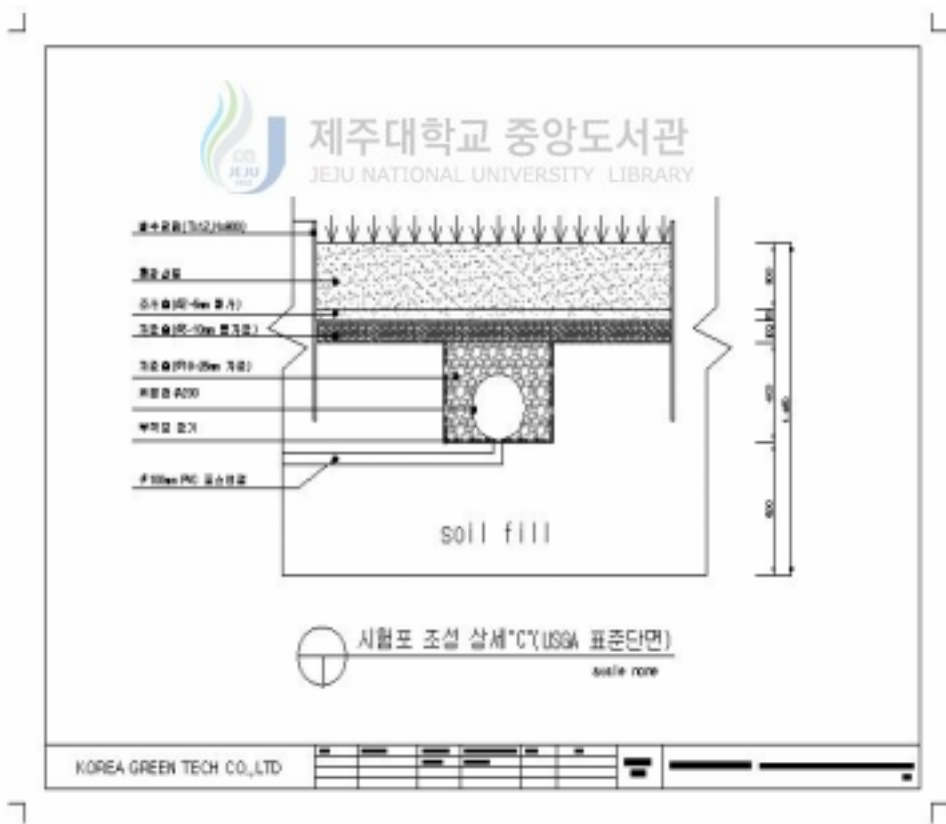


Fig. 8. Schematic golf course green constructed under USGA specifications

2. 농약의 선정

살포농약은 유기인계 농약인 ethoprophos, fenitrothion, chlorpyrifos 등 3종을 선정하였으며, 그 농약의 특성은 Table 4와 같다. 유기인계 농약은 신경독성 농약으로서 신경계를 가지고 있는 생물에 작용하여 AChE(아세틸콜린에스터라아제)를 저해하는 작용을 하는 특성이 있다. 따라서 AChE를 갖고 있는 생물은 해충뿐만 아니라 사람에게 대한 독성도 크기 때문에 선정하였다. 또한 물용해도, 반감기 및 흡착특성에 있어서 큰 차이를 보이므로 이런 물리적 특성의 차이가 골프장 환경에서 나타나는 이동 및 분포특성을 분석하고자 하였다.

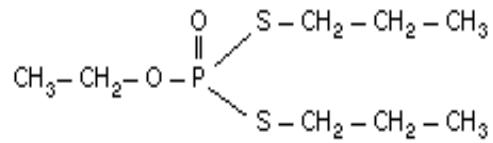
Table 4. Physical properties of organophosphate insecticides, ethoprophos, fenitrothion and chlorpyrifos

Properties	ethoprophos	fenitrothion	chlorpyrifos
molecular weight	242.3	277.2	350.6
water solubility(mg/L)	750	30	0.3
vapor pressure(mPa)	46.7	18.0	2.5
[†] Koc(mL/g)	70	332	3861
[‡] ADI(mg/kg,b.w)	0.0003	0.003	0.01
[¶] HAL(mg/L)			0.02
Soil half-life(days)	87	12	97

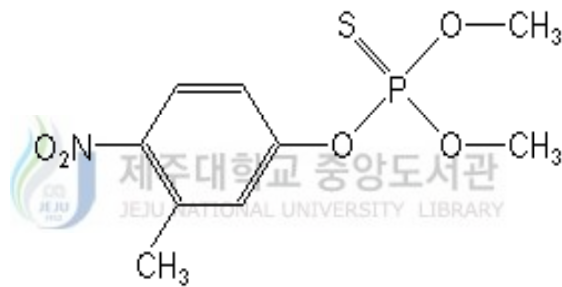
[†] Koc : Pesticide adsorption coefficient normalized on organic carbon fractions

[‡] ADI : Acceptable daily intake, [¶]HAL : Health advisory level

a) ethoprophos



b) fenitrothion



c) chlorpyrifos

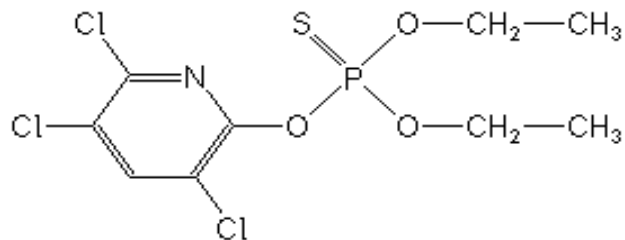


Fig. 9. Structural formula of organophosphate insecticides, a) ethoprophos, b) fenitrothion and c) chlorpyrifos

3. 단위면적당 농약 살포량

시험농약 살포는 라이시메타가 설치되어 있는 곳을 중심으로 8m²구획을 농약사용지침서(농약공업협회, 2005)에 준해서 Table 5와 같이 3개의 농약을 살포하였다. ethoprophos(상품명; 모깁)는 손으로 흘뿌려서 살포하였으며, 나머지 fenitrothion(상품명; 스미치온)과 chlorpyrifos(상품명; 더스반)는 분무기(backpack sprayer)에 유제 20mL와 수화제 20g을 각각 넣고 물을 20L 넣어 혼합한 후 동시에 살포하였다. 살포 후 휘발에 의한 손실을 최소화 하기 위해서 5mm를 관수하였다(Potter, 1998).

Table 5. Pesticide rates applied to the lysimeters

Pesticide	Content (%)	Addition to 20L water	Application rate	
			kg/ha	mg/8m ²
ethoprophos	5	240g	3.0	2400
fenitrothion	50	20mL	5.0	4000
chlorpyrifos	20	20g	2.0	1600

*Pesticide using manual, 2002

4. 시료의 채취 및 분석

1) 잔디 및 토양

잔디 시료는 그린 잔디관리용 예취기(그린모아)를 이용하여 경기하는데 요구되는 높이(보통 3~4 mm)로 관리하기 위해 잘라낸 부분 중 약 500g을 polyethylene zipper bag에 채취하여 냉장보관하면서 분석하였다. 토양시료는 잔디용 grass plot sampler(Eijkkelkamp)로 10개 지점을 채취한 후 polyethylene zipper bag에 보관하여 실험실로 운반하여 냉장 보관하였으며, 채취 후 보관기간은 3일을 넘지 않도록 처리

하였다.

2) 용출액

농약의 살포 후 채집병에 모인 물은 매일 확인하여 100mL 이상이 되었을 때 채취하였으며, 채수량은 라이시메타의 면적 8m²로 나누어 용탈액의 깊이로 나타내었다. 2005년 9월 22일 살포 후 70일간 채수 및 모니터 되었다.

5. 농약성분의 분석

1) 잔디 및 토양시료

채취된 잔디시료는 미세한 크기로 절단된 채 채집되므로 더 이상 분쇄하지 않고 채취된 시료 중 10g을 삼각플라스크에 취했으며, 토양시료는 채취된 시료 전부를 믹서에 넣어 균질화한 후 50g을 취하여 삼각플라스크에 넣었다. 여기에 actone : ethylacetate : water = 2 : 2 : 1의 비율로 혼합액을 만든 용출액 50ml를 넣어 2시간 진탕하였으며, 추출된 여액은 무수황산나트륨을 넣은 다음 여과하고, 다시 혼합액 50mL를 가하여 세척 후 무수황산나트륨 층을 통과하여 여과하였다. 여액은 Laabs 등 (1999)의 제시한 방법에 의해 정제 후 2 μ L를 GC-TSD(Varian 3800, USA)에 주입하여 정량하였다(Fig. 10). 이 때 ethoprophos, fenitrothion, chlorpyrifos의 회수율과 표준편차 및 검출한계는 Table 6과 같다.

Table 6. Accuracy of pesticide analytical results for soil and grass samples

	Ethoprophos			Fenitrothion			Chlorpyrifos		
	Recovery (%)	* Stdev	* MDL	Recovery (%)	Stdev	MDL	Recovery (%)	Stdev	MDL
Soil (mg/kg)	116.1	0.005	0.016	78.2	0.001	0.003	75.2	0.006	0.017
Grass (mg/kg)	137.6	0.026	0.081	67.9	0.005	0.016	82.9	0.006	0.017

* MDL : Minimum detection limit, * Stdev : Standard deviation



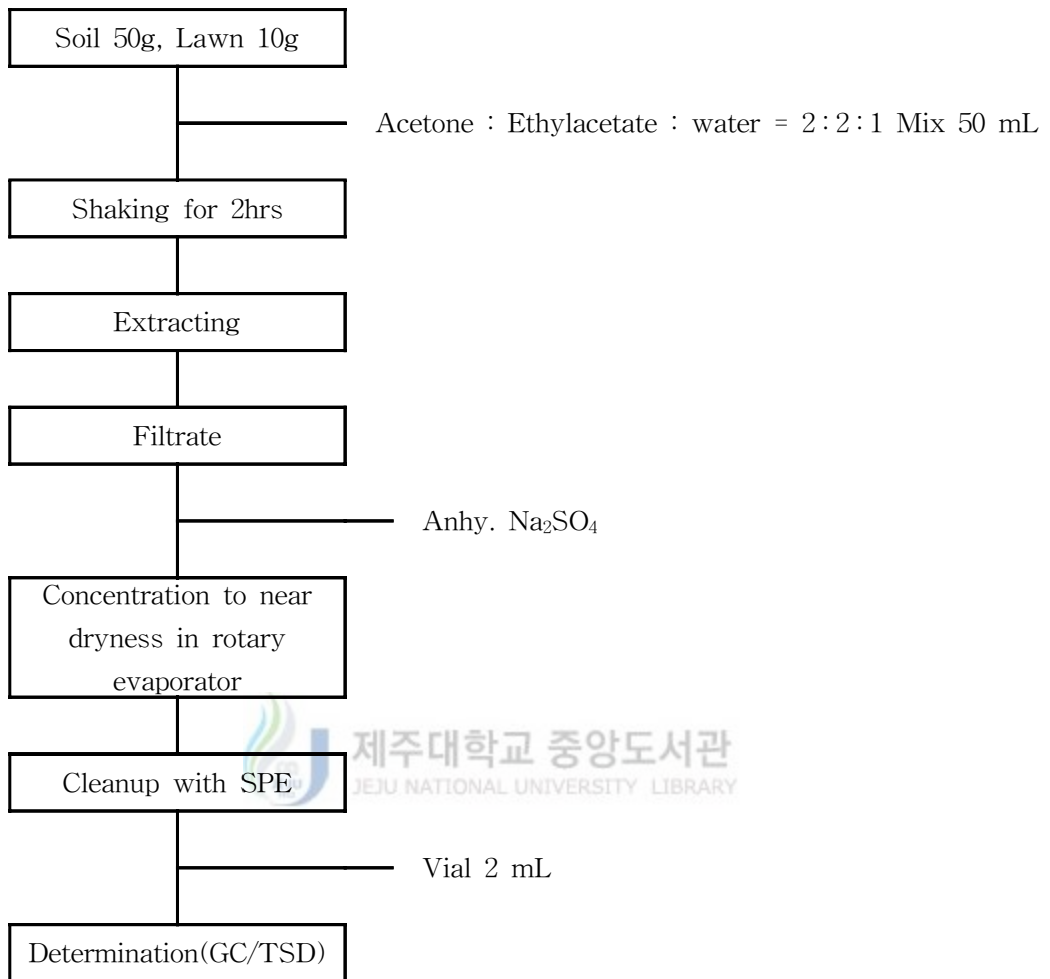


Fig. 10. Flow chart of pesticide analysis for soil and lawn using a gas chromatography equipped with thermionic selectivity detector

2) 용출액

용출액의 분석은 GC/MS(Varian 4000, USA)를 이용하여 HS-SPME법으로 Sakamoto와 Tsutsumi(2003)가 제안한 법으로 분석하였다(Fig. 11). 이 때 ethoprophos, fenitrothion, chlorpyrifos의 회수율은 94.3, 75.8, 78.3 표준편차는 각각 0.159, 0.063, 0.032이었으며, 검출한계는 0.5ppb, 0.2ppb, 0.1ppb를 나타내었다.

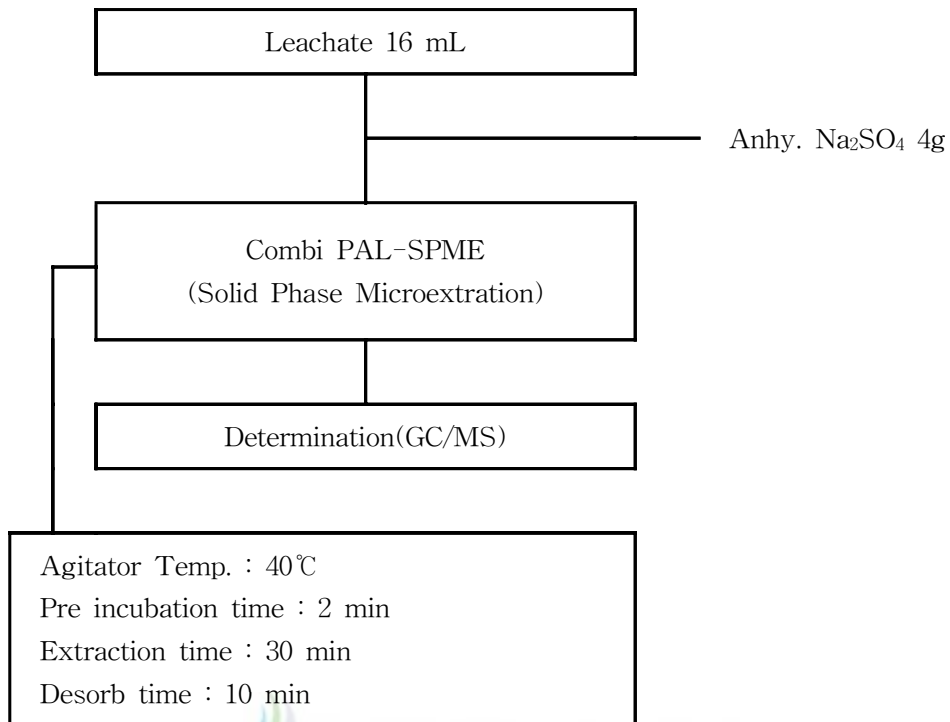


Fig. 11. Flow chart of pesticide analysis for leachate using a mass spectrometer equipped with Combi Pal, automated HS-SPME system

3) 정확도 분석

잔디 10g, 토양 50g을 취하여 표준액 500ppm 용액을 10, 20, 30, 50uL를 스파이크 한 후 시험법(Fig. 10)에 의해 분석하고 용매에 희석한 것과 분석값을 비교하여 회수율을 측정하였으며, 가장 낮은 농도의 표준액을 3회 분석 후 얻은 값에 표준편차를 구하고 3.14(99% 자유도값)를 곱하여 최소검출한계로 정하였다.

4) 검량선

ehtoprophos, fenitrothion, chlorpyrifos 각각 0, 1, 2, 4, 8 mg/L를 GC-TSD로 분석 후 Fig. 12 및 Fig. 13와 같이 검량선을 작성하였으며, 각각의 크로마토그램은 Fig. 14과 같다.

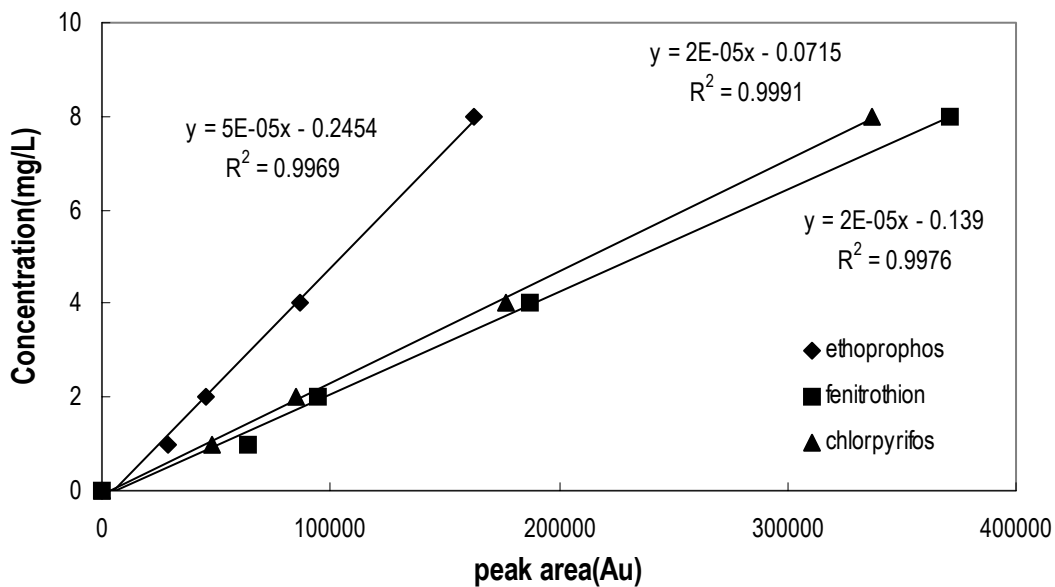


Fig. 12. Calibration curves of ethoprophos, fenitrothion and chlorpyrifos for soil and lawn

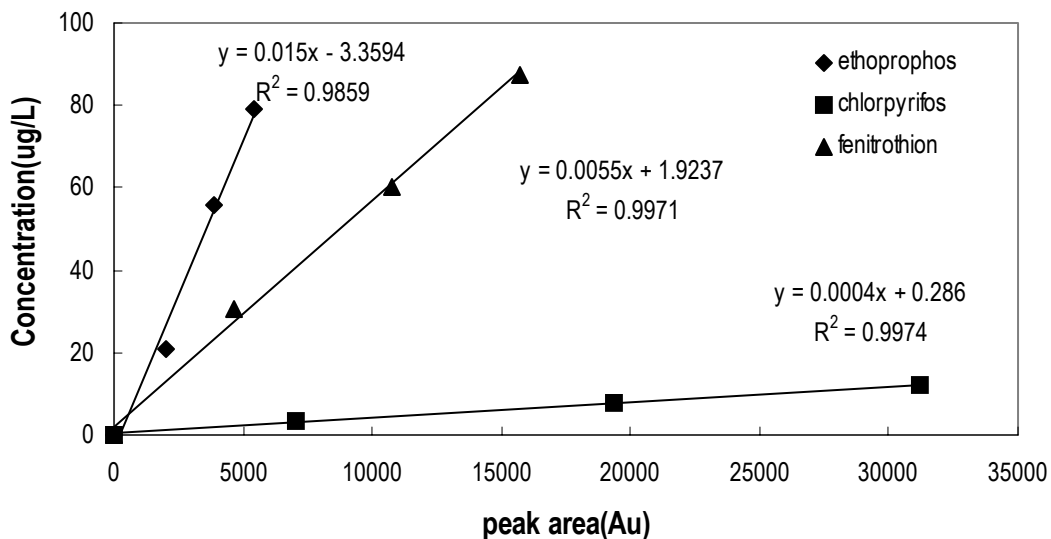


Fig. 13. Calibration curves of ethoprophos, fenitrothion and chlorpyrifos for leachate

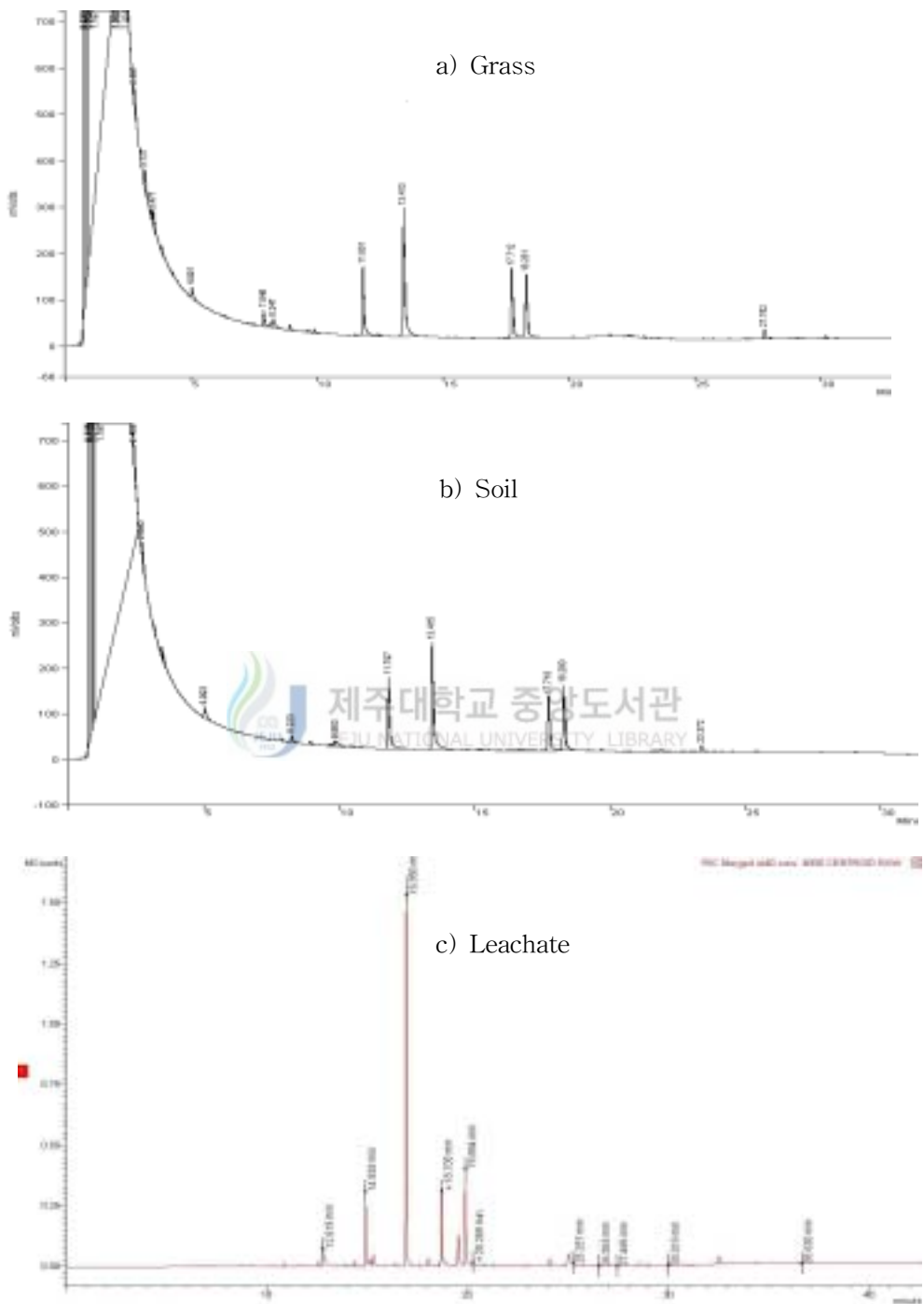


Fig. 14. Chromatograms of pesticide analysis for the samples of lawn, soil and leachate

5) 시험용액의 등급

시험에 사용한 ethoprophos, fenitrothion, chlorpyrifos의 농약표준액은 Chem Service 사의 제품을 사용하였으며, 각각의 함량은 97.1%, 98.5%, 99.2%의 것을 사용하였다. 추출 및 정제에 사용한 용액은 dichloromethane, hexane, ethylacetate로서 잔류농약분석용을 사용하였다.

6) 강우량 및 투수계수 측정

강우시 골프코스 표면 유출특성을 분석하기 위해 포화투수계수를 측정하였는데 (김 등, 2004), 23~76.4 cm/hr(평균 56cm/hr)로서 USGA 시방서의 기준인 39cm/hr 보다 높은 값을 나타내었다.

7) 표층잔류특성

시험대상 농약을 개별적으로 살포 후 시료를 채취하여 초기농도를 측정하고, 초기농도를 기준으로 경과일수 별로 감소하는 속도를 측정하였으며, 초기농도의 50%가 잔류하는데 걸린 일수를 반감기로 하였다. 또한 검출농도가 검출한계 미만으로 감소하는데 걸린 일수를 잔류기간으로 하였다.

6. 농약 제거율 분석

1) 예지물에 의한 농약제거율

그린모아(Green mower)로 채취된 예지물을 저울로 무게를 달아서 평균하여 계산하였으며, 0.024kg/m²의 값을 나타내었다. 예지물량에 의한 농약의 제거율은 다음과 같은 식에 의하여 계산되었다. 제거율 누적곡선을 그려서 평형에 도달한 값을 그 농약의 시험포에서 예지물에 의한 제거율로 평가하였다.

$$GCF(\%) = (C \times Y \times A / P) \times 100 \dots\dots\dots \text{식1)}$$

GCF : 예지물량 제거율(%)

C : 예지물중 농약잔류농도 계산 mg/kg

Y : 예지물발생량(0.024kg/m²)

A : 면적(4m X 2m=8m²)

P : 시험포살포량(mg)

2) 용탈에 의한 농약제거율

골프코스 하부에 매설된 유공관을 통하여 채집된 용탈액 중 농약성분을 분석하고 식 2)에 의하여 계산하였으며, 살포 후 경과일수별 용출량의 누적곡선을 그려서 살포량 중 용탈액에 의한 농약의 제거율을 구하였다.

$$LF = (C \times V / P) \times 100 \dots\dots\dots \text{식2)}$$

LF : Leaching loss(%)

C : 유공관 채수액 중 잔류농도(ug/L)

V : 채수량(L)

P : 살포량



IV. 결과 및 고찰

1. 유출특성 분석

시험포를 제작하여 4개월이 지난 후 골프코스 표면에서 Guelph permeameter를 이용해서 포화투수속도를 분석한 결과는 23cm/hr~76.4cm/hr의 범위를 나타내었으며, 평균은 50cm/hr를 나타내었다.

Fig. 15와 Fig 16는 각각 시험기간 중 강수량과 채수량을 나타낸 것으로서 같은 경향을 보였다. 강수량은 시험포에 설치된 간이 강수량계로 측정된 결과로서 시험기간 중 전체적으로는 80mm 이하의 강우분포를 나타내었다. 그 중 40mm 이상의 강수량을 보인 횟수는 3회이었으나, 나머지는 30mm 이하를 나타내었다.

Fig 15의 강수량을 모두 합했을 때, 시험기간 중 강수량 276.1mm이었으나, 관수량을 포함하여 채수된 깊이는 77.5mm로서 강수량의 28%에 해당되었으며, 라이시메타 8㎡당 620L이었다. 이러한 용탈속도는 위에서 언급한 포화투수속도의 평균값이 50cm/hr인 것과 제주도의 강수량 중 지하수 충전율 43%(제주도, 1997)인 것을 고려하면 증발산량이 높게 일어난 데서 기인하는 것으로 평가 된다

해충을 방제하기 위해 살포된 농약은 표층에 잔류하는 동안 강수량 또는 강우강도가 포화투수속도보다 클 때, 표면을 흐르는 유거수(run-off, or over flow)에 의해 씻겨서 유출될 수 있다. 하지만 포화투수속도, 강수량, 채수깊이 등을 고려했을 때, 강수량이 포화투수속도를 초과하지 않았으므로 강우에 의한 표면유출은 없었던 것으로 관찰되었다.

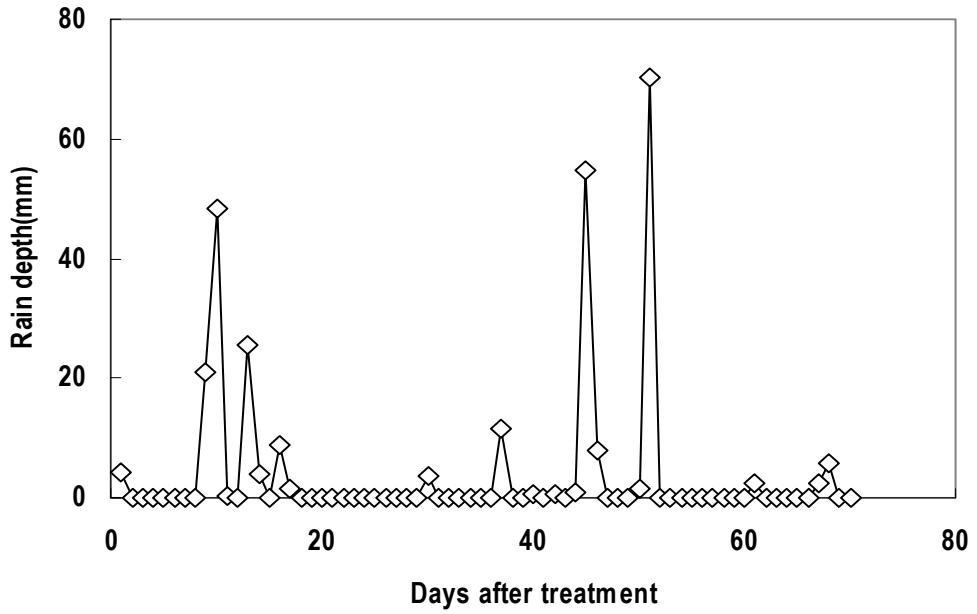


Fig. 15. Rain depth during the experiment periods(2005. 9. 22 ~ 11. 30)

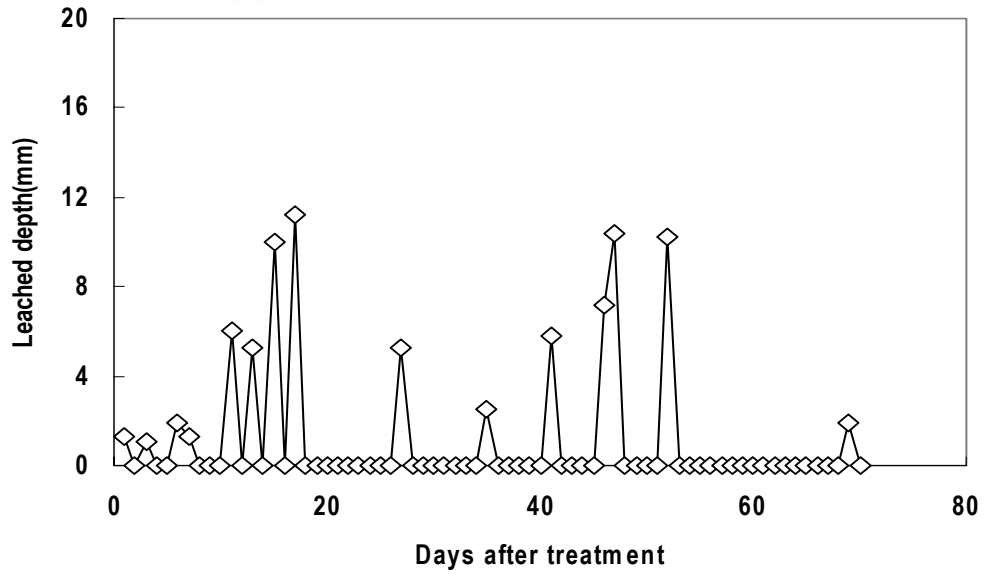


Fig. 16. Depth of leachate during the experiments, in which the depth was derived from dividing leaching volume by lysimeter area(8m²)

2. 그린 표층 농약잔류특성

1) 그린 표층 거동 특성

농약을 살포 후 표층에서의 잔류농도를 분석할 때, 회귀분석에 의해서 1차식이 적용될 경우 분해, 휘발, 용탈, 광분해 및 식물체 중 대사작용 등에 의해서 분해되는 것으로 해석한다(Wu 등, 2002). 그린 표면에 살포된 살충제 ethoprophos, fenitrothion, chlorpyrifos의 분해는 1차 분해속도식에 가장 적합한 형태로 나타났다. 적합성은 R²값을 기준으로 할 때, chlorpyrifos > fenitrothion > ethoprophos의 순이었다.

농약별로 그 차이를 달리하는 이유는 살충제의 증기압과 용해도와 같은 개별적인 값보다는 증기압과 용해도의 비에 의해서 산출된 헨리상수의 크기(Table 7)와 일치하는 것으로 보아 주로 골프장 표층의 휘발조건에 의해서 크게 영향을 받는 것으로 추정된다.



Table 7. Vapour pressure and Henry's constant

	ethoprophos	fenitrothion	chlorpyrifos
Vapour pressure(mmHg)	$4.7 \times 10^{-4}(25^{\circ}\text{C})$	$2.14 \times 10^{-4}(25^{\circ}\text{C})$	$4.2 \times 10^{-5}(25^{\circ}\text{C})$
Henry's constant (Pa m ³ /mol)	3.14×10^{-2}	1.88×10^{-2}	2.55×10^{-1}

이러한 경향은 chlorpyrifos는 수용성이 낮아 표층에 흡착되는 경향이 다른 농약에 비해 상대적으로 크고, 증기압도 3개의 농약 중 가장 낮기 때문에 표층의 환경조건 영향을 적게 받는 것으로 생각되었다. 반면 ethoprophos는 chlorpyrifos에 비해 증기압도 크고 수용성도 크지만 증기압은 10배인 반면, 수용성은 1000배의 차가 있기 때문에 수용성에 대한 증기압의 비로서 나타내는 헨리상수의 크기는 chlorpyrifos가 가장 크고, ethoprophos가 가장 작은 값을 나타낸다.

또한 Watanabe(1993)는 토양표면에 살포된 농약의 휘발성은 증기압 및 헨리상

수와 양의 상관관계를 나타내는 반면, 물용해도 및 토양흡착상수와는 역의 상관성이 있다는 결과 등을 고려할 때, 골프장과 같은 야외 포장에 살포된 농약은 표층에 잔류하는 초기에 휘발에 의한 영향이 크기 때문인 것으로 판단된다.

따라서 골프장 환경에서 농약의 헨리상수는 거동을 평가하는 중요한 자료가 될 수 있는 것으로 생각되었다.

2) 그린 표층 반감기와 잔류기간

Fig. 17에 제시된 직선의 식 값을 이용하여 $\ln y = -0.6903$ 일 때의 x 값인 반감기는 chlorpyrifos, ethoprophos, fenitrothion의 순으로 각각 15.4일, 6.8일, 4.7일로 계산되었다.

이러한 값은 Wauchope 등(1992)과 Vogue 등(1994)이 사용하고 있는 97일, 80일, 14일 등은 지하수오염 잠재성을 평가하기 위해서 사용되는 현장에서 측정된 토양 중 반감기로서 본 연구의 결과는 이들 값과 비교하면 3배 이상 차이를 보이는 것으로 살포된 표층의 환경조건, 잔디 종류, 토양수분, 관리형태, 토양온도 등에 의해서 영향을 많이 받고 있음을 시사하였다(Horst 등, 1996).

골프장 환경에서의 살포 농약의 잔류성에 대한 연구는 아직 미흡한 상태이며, 실내 시험결과를 이용하여 현장에서의 환경영향을 예측하는데 활용되고 있다. Wu 등(2002)은 chlorpyrifos에 대해서 실내·외 실험결과를 비교한 결과 온도차에 의한 잔류성의 차이가 큼을 보고하였는데, 실내 온도 15°C와 비교할 때 37°C에서는 4배나 더 빨리 분해되었음을 보고하였다.

또한 토양 표층에서 grass plot sampler로 채취한 시료 중 농약이 검출한계 미만으로 감소하는 데 걸린 기간 즉 잔류기간은 각각 chlorpyrifos, ethoprophos, fenitrothion의 순으로(Fig. 17). 64일, 28일, 22일을 나타내었다. 이것은 표층 5cm에 잔류하는 것으로서 반감기에 비해서 4배 이상의 기간이 소요되었다. 이것은 살포 초기에는 휘발과 광분해, 미생물분해, 예지물에 의한 제거 등에 의해서 제거속도가 빠르지만 표층 하부로 내려갈수록 제거 및 분해되는 속도가 감소하는 것을 의미한다.

따라서 제주도내 지역별 기후적 특성의 차이와 골프장에서 농약의 사용시기가 5월~9월에 주로 이루어지는 것을 감안하면, 골프장의 위치한 지역, 살포시기와 기후 조건에 따라 반감기와 잔류성은 차이를 보일 것으로 추정되었다.

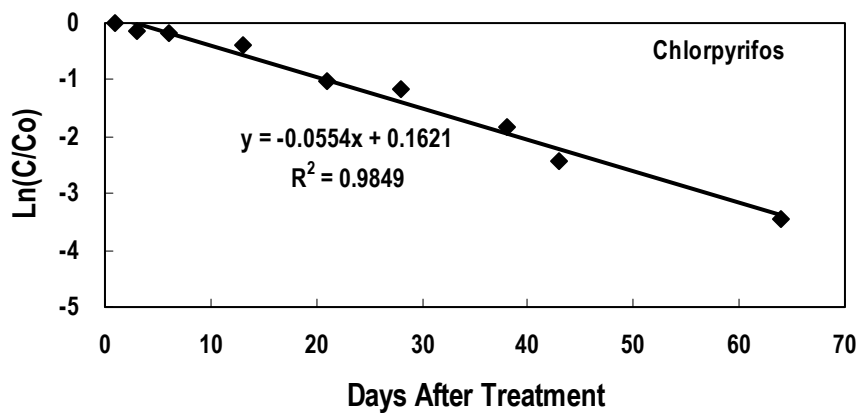
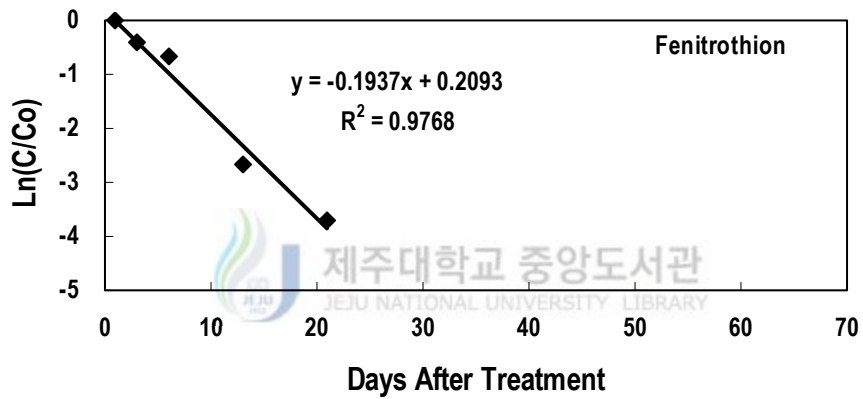
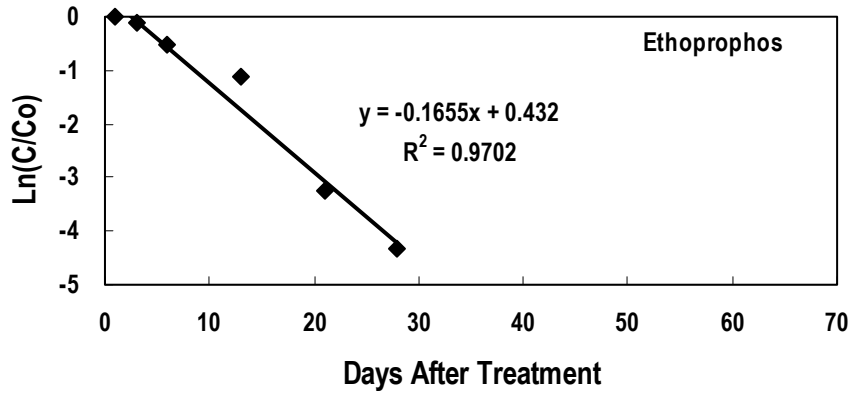


Fig. 17. Dissipation of organophosphate insecticides, ethoprophos, fenitrothion and chlorpyrifos in the putting green surface

3. 골프코스 환경에서 농약의 용탈

골프코스 70cm 하부에 설치된 용탈액 채수조에서 용탈액량과 농약농도는 농약 살포 후 70일간 모니터 되었으며, 살포 후 7일 전까지는 표층과 예지물에서 농약이 검출된 것과는 달리 용탈액에서는 농약성분이 검출되지 않았다. 초기 검출된 시기는 농약살포 후 잔디관리용으로 관수된 물에 의한 용탈액에서는 검출되지 않았으나, ethoprophos와 chlorpyrifos는 1주일 후 내린 빗물에 의해 검출되기 시작하였으며, 이들 농약과는 달리 fenitrothion은 살포 후 2주일 후부터 검출되어 헨리상수가 큰 것 chlorpyrifos와 ethoprophos가 헨리상수가 작은 fenitrothion보다 빨리 용탈되는 특성을 보였다. 이것은 토양표층의 온도에 의해 공극사이에 증기상태로 잔류하는 성분이 빗물에 의해 이동되었기 때문에 흡착성과는 무관하게 용탈액에서 검출되는 것으로 사료되었다. 이러한 경향은 오 등(2001a)의 보고와 유사하였다.

용탈액 중 검출된 살충제의 최고농도는 ethoprophos, fenitrothion, chlorpyrifos의 순으로 각각 21ppb, 1.6ppb, 0.18ppb이하로 검출되었다. 이는 Fig. 19와 같이 각각의 농약의 물용해도와는 직선적으로, 농약의 지하수중 검출가능성 지수인 GUS와는 지수함수적으로 비례하는 경향을 나타냄으로써 농약의 물용해도가 이동성에 가장 큰 영향을 주는 것으로 판단되었다. 또한 Wu 등(2002)은 이러한 경향을 용해도와 분해속도의 차이에 기인하는 것으로 분석하였지만 본 연구의 결과는 chlorpyrifos의 반감기가 ethoprophos 보다 긴 것을 고려하면 용해도의 영향이 주로 작용한 것으로 생각된다.

용탈되는 기간은 chlorpyrifos와 fenitrothion은 살포 후 3주 전에 거의 완료되었으며, ethoprophos는 7주 후에도 미량이 검출되었다. ethoprophos는 표층에서의 잔류성과는 달리 살포 후 7주까지 검출되는 것으로 보아 표층을 벗어난 ethoprophos 성분은 표층과 다른 환경조건 때문에 잔류성이 길어지는 것으로 볼 수 있다.

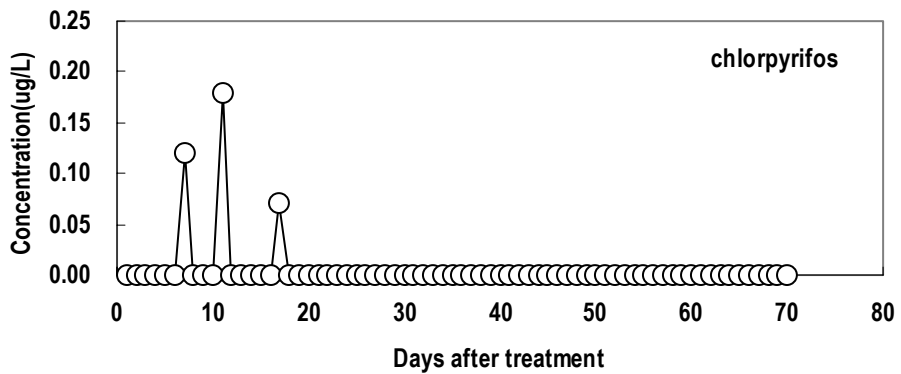
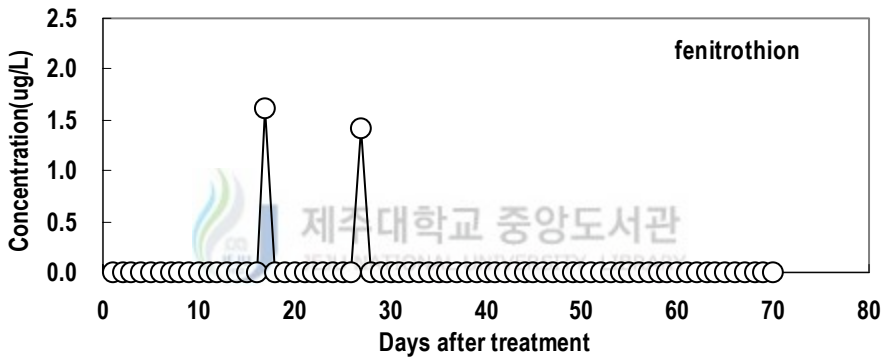
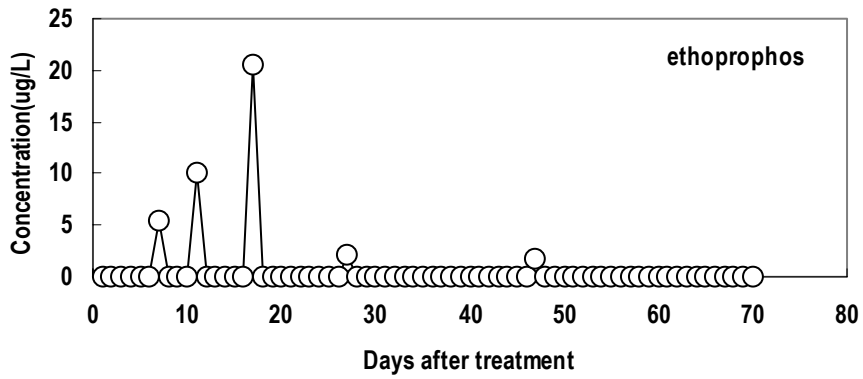


Fig. 18. Insecticide concentration detected in leachate sampled from the reservoirs installed at 70 centimeters below the putting green lysimeters.

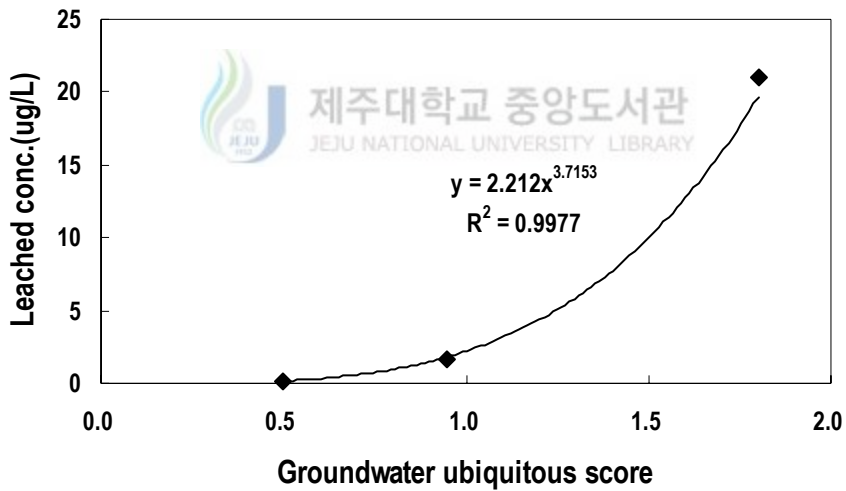
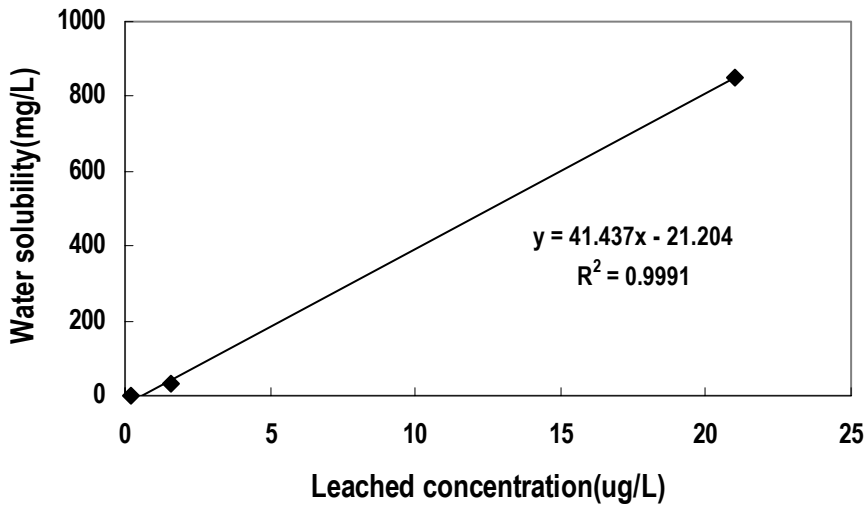


Fig. 19. Relationship in which the maximum concentrations in leachate depended on water solubility and groundwater ubiquitous score(calculated by the equation $GUS = \log T_{1/2} \times (4 - \log K_{oc})$)

4. 농약의 제거율

1) 예지물에 의한 제거율

예지물에 의한 농약의 제거율은 퍼팅그린 표면에 잔류하면서 그린의 관리규정상 일정크기로 유지하기 위해 매일 예지작업을 하는 중에 제거되는 부분으로서 (dislodgeable foliar residues), 이것은 골프장 이용객에게 직접적으로 영향을 주거나, 강우강도가 투수속도보다 클 때 발생하는 표류수에 의해서 씻겨 주변으로 유실될 수 있는 부분이기도 하다. 또한 폐기물로서 처리할 때, 폐기물 중 잔류량으로 산출될 수 있는 부분이다.

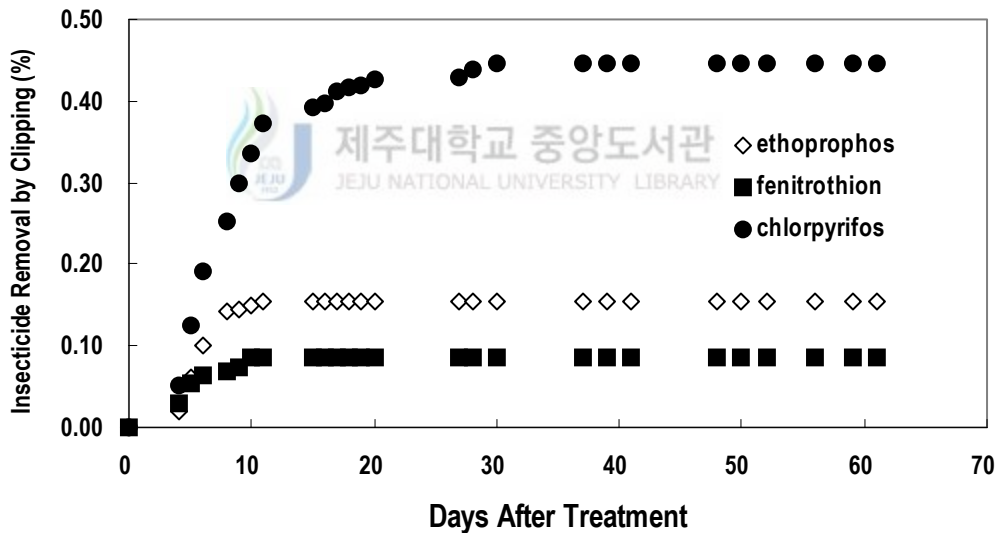


Fig. 20. Grass clipping removal(%) of applied mass on putting green

퍼팅그린에 살포된 농약 중 예지물에 의한 농약의 제거율은 Fig. 20와 같이 chlorpyrifos, ethoprophos, fenitrothion의 순으로 0.47%, 0.17%, 0.1%가 제거되었다. 또한 예지물에서 잔류성분이 검출되는 기간도 제거율과 같은 순으로 나타났는데, 처리 후 30일, 12일, 10일로서 다른 연구자들이 보고한 값보다 큰 경향을 나타내었다.

이러한 제거율과 예지물에서 살충제가 잔류하는 기간은 용해도가 낮은 chlorpyrifos의 경우 살포 5일 후에 불검출 수준으로 감소하였는데, 이 때 제거율은 0.19%~0.27%를 나타냈다는 보고(Wu 등, 2002)와 비교하면 잔류기간은 6배의 차이를 보였으며, 제거율은 2배의 차이를 보였다. 이와 같이 본 연구에서 제거율의 값이 높은 것은 잔류기간이 높은 데서 기인하는 것으로 생각되었다. 하지만 잔류기간이 높은 것은 바람직하지는 않은 것으로 시험포가 조성된 지 1년이 경과되지 않아 토양표층 내 미생물 생태가 완성되지 않는데 기인하는 것으로 생각되지만 그 원인에 대한 조사연구가 필요하다.

또한 검출기간이 상대적으로 짧은 ethoprophos와 fenitrothion에 대해서도 Wu 등(2002)이 보고한 제거율 0.05%~0.06% 살포 후 3일의 잔류기간과도 배 이상의 차이를 보였다. 이는 시험시기가 Wu 등은 6~7월에 이루어진 것에 비하면 본 연구는 9~10월에 이루어진 것으로 기온차 등의 환경요인이 작용에 의한 것으로 추정되었다.

2) 용탈액에 의한 제거율



골프장에 살포된 농약 중 용탈에 의한 제거율(leaching loss)은 지하수오염 잠재성의 크고 작음을 나타내는 지표로 활용되며(Wu 등, 2002; Snyder와 Cisar, 1993; 1995), 골프장 표면의 대취층, 뿌리층, 차수시설 등의 골프장 표층환경을 벗어난 상태이므로 그 지역의 토양특성과 지질구조에 의해서 지하수층에 영향을 줄 수 있는 부분에 속한다.

그린에 살포한 농약 중 강수 등 토양층을 통과하면서 토양층내에 있는 양분과 잔류성분을 이동시키는 용탈액에 의한 제거율은 Fig. 21과 같이 ethoprophos, fenitrothion, chlorpyrifos의 순으로 0.109%, 0.005%, 0.002%를 각각 나타내었다.

이러한 제거율은 Snyder와 Cisar(1995)가 보고한 값 ethoprophos는 0.05%, chlorpyrifos는 0.08~0.15%, Wu 등(2002)이 보고한 값 0.01~0.0006%와 비교할 때 전체적으로 0.2% 이하로서 골프코스 그린에 사용하는 농약으로 인한 지하수오염에 미치는 영향은 사용량에 비해서 크지 않음을 시사하였다.

용탈에 의한 농약 제거율은 용탈량과 농약의 검출농도를 곱해서 얻은 농약량의 합을 초기 살포량으로 나누어서 나타낸 값으로서 이러한 제거율은 토양입자에 흡착

되어 있는 농약성분이 흐르는 물에 의한 탈착량과 물이 토양층을 통과할 수 있는 투수성, 그리고 이동 중 분해되지 않는 잔류성에 의해서 결정될 수 있다(Gustafson, 1989; Cohen 등, 1990; 1995; Cullen 등, 1995; Barbash, 1996; Flury, 1996; Jury, 1987). 따라서 3개의 농약성분 중 용해도가 가장 높은 ethoprophos가 가장 크고, 용해도가 가장 낮은 chlorpyrifos는 가장 낮은 값을 나타낸 것으로 판단되었다.

시기적으로 chlorpyrifos와 fenitrothion은 살포 후 3주 내에 강우에 의해서 용탈이 완료되었으며, 그 후에는 용해도가 높고 잔류성이 높은 것으로 보고된 ethoprophos는 용탈량이 약간 증가하는 경향을 보였으나, 나머지 fenitrothion과 chlorpyrifos는 용탈량이 증가하지 않는 것으로 보아 흡착 중 분해되거나, 흡착력의 증가에 의해서 탈착이 이루어지지 않는 것으로 생각된다.

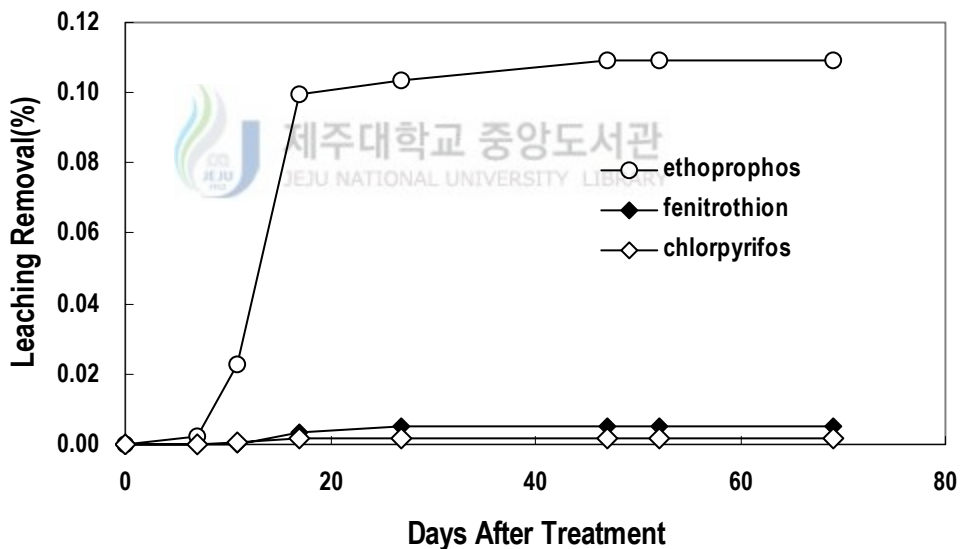


Fig. 21. Leaching loss(%)of applied mass on putting green

V. 결 론

골프장 환경에서 농약의 거동에 관한 연구는 농약사용이 환경과 건강에 미치는 잠재적 영향을 더 잘 이해하기 위해 중요하다. 따라서 본 연구는 골프장에서 흔히 사용되는 유기인계 살충제인 ethoprophos (*O-ethyl-S,S- dipropyl-phosphorodithioate*), fenitrothion (*O,O-dimethyl O-4- nitro-m- tolylphosphoro- thioate*), 그리고 chlorpyrifos (*O,O-diethyl-O-3,5,6-trichloro-2-pyridylphosphoro thioate*)를 USGA 규격으로 조성되어 벤틀그라스 (*Penncross*)가 식재된 퍼팅그린 라이시메타(2m×4m)에 살포하여 실제 이용할 수 있는 관리수준에서의 농약의 분해특성과 예지물과 용탈액에 의한 제거율을 분석하였다.

1. 시험기간 중(2005. 9. 22 ~ 11. 30) 강수량 276.1mm이었으며, 그 중 관수량을 포함하여 채수된 깊이는 77.5mm로서 강수량의 28%에 해당되었다.

2. 살포 농약 중 반감기는 ethoprophos, fenitrothion, chlorpyrifos에 대해 각각 6.8일, 4.7일, 15.4일, 검출한계 미만으로 감소하는데 걸린 기간은 예지물에서는 12일, 10일, 30일로서 반감기의 2배, 토양표층에서는 28일, 22일, 64일로서 반감기의 4배 더 긴 것으로 나타났다.

3. 표면에서 70cm 하부에서 채수한 용탈액 중 검출된 살충제의 농도는 ethoprophos, fenitrothion, chlorpyrifos의 순으로 각각 21ppb, 1.6ppb, 0.18ppb이하였으며, 이는 각 농약의 용해도 780mg/L, 30mg/L, 0.3mg/L과는 선형으로, 지하수중 검출잠재성 지수인 GUS값 1.8, 1.0, 0.5와는 지수함수적으로 비례하는 경향을 보였다.

4. 예지물에 의해 제거율은 0.1~0.47%, 토양층을 통과하는 용탈액에 의한 제거율은 0.002~0.109%이었다. 이러한 제거율을 고려할 때, 살포농약 중 강우에 의한 표면유출 및 지하수오염의 잠재성은 아주적거나, 0.7%이하임을 시사하였다.

VI. 참고문헌

- 김성홍, 송상택, 오상실, 현익현, 장공만, 고용구. 2004. 골프장 사용농약 비료에 의한 지하수 오염 감시를 위한 라이시메타의 적정설치방안. 제주지역환경기술개발센터 2004년도 최종보고서.
- 농약공업협회. 2005. 농약사용지침서
- 박창규 외. 1993. 농약의 생화학과 사용법, pp. 120~130
- 오상실, 고용구, 현해남, 정종배. 2001a. 골프장 그린모형에서 활성탄, Orpar 또는 Zeolite의 처리가 fenitrothion, triadimefon, diniconazole의 용탈에 미치는 영향. J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol. 44(2):97~102
- 오상실, 김성홍, 송상택, 현익현, 현성수, 김수미, 현해남. 2004. 골프장 사용농약의 지하수 오염잠재성 고찰. 제주도보건환경연구원보 15:109~125
- 오상실, 송상택, 현익현, 송영철, 조인숙, 강영삼. 2001b. 골프코스에서 농약 및 질소, 인의 용탈. 제주도보건환경연구원보 12:75~86
- 오상실, 현해남, 문두길, 2000. 유기물함량이 다른 감귤원 토양에서 8개 농약의 흡착상수. 한국환경농학회지 19(1):5~12
- 오상실, 현해남, 문두길, 정종배. 2002b. 제주도 감귤원 토양에서 GUS, RF, AF 지수를 이용한 농약의 용탈잠재성 평가. 한국환경농학회지 21(1):7~16
- 오상실, 현해남, 정종배, 2002. 제주도감귤원 토양의 화학적 특성과 물 분산성콜로이드 함량. 한국환경농학회지 21(2):130~135
- 제주도. 1991. 골프장 및 주변 농약잔류량 성분 조사결과 보고서
- 제주도. 1997. 제주도중산간지역 종합조사
- 환경부. 2002. 2001년 지하수 수질측정망 운영결과
- Barbash, J.E., and E.A. Resek. 1996. Pesticides in groundwater, Ann Arbor Press, Chelsea, Mich.
- Branham, B., E. Miltner and P. Rieke. 1995. Potential groundwater contamination from pesticides and fertilizers used on golf courses. *USGA Green Section*

Record. Jan./Feb. 1995 pp. 33~37

- Cisar, J.L., and G.H. Snyder. 1996. Mobility and persistence of pesticides applied to USGA green: III. Organophosphate recovery in clippings, thatch, soil, and percolate. *Crop Sci.* 36:1433~1438.
- Cohen, S.Z. 1995. Agriculture and the golf course industry: An exploration of pesticide use. *Golf Course Management* 63(5):96~104.
- Cohen, S.Z., S. Nickerson, R. Maxey, A. Dupuy and J.A. Senita. 1990. A groundwater monitoring study for pesticides and nitrates associated with golf courses on Cape Cod. *Ground Water Monit. Rev.* 10(1):160~173.
- Cooper, R.J., J.J. Jenkins, and A.S. Curtis. 1990. Pendimethalin volatility following application to turfgrass. *J. Environ. Qual.* 19:508~513.
- Cullen, S.J., J.H. Kramer, L.G. Everett, and L.A. Eccles. 1995. Is our groundwater monitoring strategy illogical? Chapter 1, In: Handbook of Vadose Zone Characterization & Monitoring, L. Everett, S. Cullen, and L. Wilson, Eds. Lewis Publishers, Ann Arbor, MI. pp. 1~7.
- Environmental Protection Agency. 1992. Pesticides in ground water database: a compilation of monitoring studies: 1971~1991. EPA 734~12-92-001. U.S. Gov. Print. Office. Washington, D.C.
- Flury M. 1996. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils. *Journal of Environmental Quality* 25(1): 25~45
- Gardner, D.S. and B.E. Branham. 2001. Effect of turfgrass cover and irrigation on soil mobility and dissipation of mefenoxam and propiconazole. *J. Environ. Qual.* 30:1612~1618
- Gardner, D.S., B.E. Branham and D.W. Lickfeldt. 2000. Effect of turfgrass on soil mobility and dissipation of cyproconazole. *Crop Sci.* 40:1333~1339.
- GCSAA. 1997. Water pollution minimal from monitored courses. *GCM* 1997 Nov.
- GCSAA. 2001. Performance measurement survey, 1999-2000 Preliminary results. February 2001.
- Gustafson, D.I. 1989. Hazzard assessment groundwater ubiquity score : A simple

- method for assessing pesticide leachability. *Environ. Tox. Chem.* 8:339~357.
- Horst, G.L. P.J. Shea, N.E. Christians, D.R. Miller, C. Stuefer-Powell, and S.K. Starrett. 1996. Pesticide dissipation under golf course fairway conditions. *Crop Sci.* 36:362~370.
- Jury, W.A., D.D. Focht, and W.J. Farmer, 1987, Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation, *J. Environ. Qual.* 16(4):422~428.
- Laabs, V. W. Amelung, A. Pinto. and W. Zech. 2002. Fate of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. *J. Environ. Qual.* 31:256~268
- Miller, G.L. J.L. Cisar and J.B. Unruh. 1999. Putting green construction. *in* Best management practices for Florida golf courses, J.B. Unruh and M.L. Elliott, Published by University of Florida pp 3~21.
- Murphy, K.C., R.J. Cooper, and J.M. Clark. 1996. Volatile and dislodgeable residues following trichlorfon and isazofos application to turfgrass and implications for human exposure. *Crop Sci.* 36:1446~1454.
- Odanaka, Y., Taniguchi, T., Shimamura, Y., Lijima, K., Koma, Y., Takechi, T. and Matano, O. 1994. Runoff and leaching of pesticides in golf course[sic]. *J. Pesticide Sci.* 19(1):1~10
- Perris, J. 1996. The UK turfgrass market: An overview of customer needs and market opportunities: An agronomist's perception. *Pestic. Sci.* 47:379~383.
- Potter, D.A. 1998. Destructive turfgrass insects; Biology, diagnosis and control. Ann Arbor Press. pp. 93~106
- Putnam, R.A. and J.M. Clark. 2004. Managing pesticide exposure from turfgrass. *USGA Turfgrass and Environmental Research Online* 3(21)1~17.
- Sakamoto, M. and T. Tsutsumi. 2003. Applicability of headspace solid-phase microextraction to the determination of multi-class pesticides in waters. *J. Chromatogr. A.* 1028(2004)63~74.
- Sears, M.K., and R.A. Chapman. 1979. Persistence and movement of four insecticides applied to turfgrass. *J. Econ. Entomol.* 72:272~274.

- Smith, A. 1995. Potential movement of pesticides following application to golf courses. *USGA Green Section Record*. Jan./Feb. 1995 pp. 13~14
- Snyder, G.H., and J.L. Cisar. 1995. Pesticide mobility and persistence in a high-sand-content green. *USGA Green Section Rec.* 33:15~18.
- Swancar, A. 1996. Water quality, pesticide occurrence, and effects of irrigation with reclaimed water at golf courses in Florida. USGS, Tampa, FL.
- Unruh, J.B., G.L. Miller and J.L. Cisar, 1999. Management practices affecting putting speed. *In* Best management practices for Florida golf courses, J.B. Unruh and M.L. Elliott, Published by University of Florida pp. 127~131.
- USGA Green Section Staff. 2004. Specifications for a method of putting green construction, USGA, Far Hills, NJ.
- Vighi, M. and A.D. Guardo, 1995. Predictive approaches for the evaluation of pesticide exposure. *in* Pesticide risk in groundwater, edited by M. Vighi and E. Funari, Lewis publishers
- Vogue, P.A., E.A. Kerle, and J.J. Jenkins. 1994. OSU Extension pesticide properties database, <http://ace.orst.edu/info/nptn/ppdmmove.htm>
- Watanabe, T. 1993. Relationship between volatilization rates and physicochemical properties of some pesticides. *J. Pestic. Sci.* 18:201~209.
- Wauchope, R.D., T.M. Buttler, A.G. Hornsby, P.W.M. Augustijn-Beckers, and J.P. Burt. 1992. SCS/ARS/CES Pesticide properties database for environmental decisionmaking. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 123:1 - 157.
- Whiteford, F, J. Wolt, J. Frankenberger, M. Barrett, H. Nelson, I.V. Wesenbeeck, R. Turco, and S. Brichford. 2002. Water quality risk assessment: Predicting complex interactions between pesticides and the environment. pp. 196~229. *In* The complete book of pesticide management. Wiley Interscience.
- Wu, L., R. L. Green, G. Liu, M.V. Yates, P. Pacheco, J. Gan, and S.R. Yates. 2002. Partitioning and Persistence of Trichlorfon and Chlorpyrifos in a Creeping Bentgrass Putting Green. *J. Environ. Qual.* 31:889~895

감사의 글

제가 뒤쳐짐 없이 무사히 학업을 마칠 수 있게 된 것은 그 동안 저를 도와주신 많은 고마운 분들이 계셨기에 가능한 일이었습니다. 이 모든 결실이 저 혼자만의 힘으로 완성된 것이 아님을 다시금 생각하게 됩니다.

먼저 이 논문이 완성되기까지 많은 관심과 격려로 따뜻하게 지도해주신 허복 교수님께 감사의 말씀을 드립니다. 학문의 길에서 한발자국 나아가게 도움주신 오운근 교수님, 허철구 교수님, 감상규 교수님, 이기호 교수님, 조은일 교수님께 감사와 존경의 말씀드립니다. 그리고 심사위원장으로서 자상하고 꼼꼼하게 심사해 주신 이용두 교수님과 논문의 마지막 까지 부족하고 미흡한 저에게 당근과 채찍을 조화롭게 사용하시어 아낌없는 지도와 따뜻함 주신 오상실 박사님께 다시 한번 깊은 감사드립니다.

2년 6개월 동안의 씁 없는 학업의 결실을 맺게 함에 있어 많은 도움과 격려를 주신 보건환경연구원 고용구 원장님께 감사의 말씀드리고 싶습니다.

결실에 있어 배려와 격려를 아끼지 않으신 양철신과장님, 김성홍과장님, 김영주과장님, 송상택과장님, 조인숙과장님, 이창환과장님, 김수정과장님께 감사드립니다.

논문의 완성을 위해 끊임없는 관심과 조언을 해주신 현익현 선생님, 김길성선생님, 김태현선생님과 그 밖에 좁은 지면에 일일이 열거할 수 없는 보건환경연구원의 모든 선생님들께 고마운 마음을 전드립니다. 연구원에서 같이 생활하며 다독여주고 힘을 준 좋은 벗 경필, 재치만점 시범, 다부진 정하, 봉성 시험포의 양훈오빠, 그 밖의 연구원 여러 후배들에게도 고마움을 전합니다.

학업의 길을 같이 걸어온 동기 김중우선생님, 고은아선생님, 김세라선생님께도 지면을 빌어 고마움전합니다. 논문을 위해 도움주신 폐수폐기물공학실험실의 강진영선생님, 강수운선생님, 백동명 조교님 고마운 마음을 전합니다. 그리고 메시지로 파이팅해 준 여러 십년지기 나의 벗들 에게도 감사의 맘 전하고 싶습니다.

사랑하는 가족들!

지금껏 있기까지 늘 걱정과 사랑으로 보듬어주시고 뒷받침해주신 나의 정신적 지주 아빠, 엄마 정말 감사드립니다. 그리고 사랑합니다. 서울서 학업중인 사랑하는 내 동생들 병수, 민수, 그리고 올해 백수이신 할머니, 외할머니, 이모할머니께도 감사드립니다.

"사막을 건널 때는 앞을 보지 말라" 는 동생의 충고를 아로새기며, 이 작은 결실에 멈추지 않고 더더욱 정진하고 노력하겠습니다.