



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](#) 

碩士學位論文

제주도 토양에서 Diazinon,
Fenitrothion, Alachlor, Metalaxyl
및 Atrazine의 흡착 및 용탈특성

濟州大學校 大學院

環境工學科

全時範

2013年 2月

제주도 토양에서 Diazinon,
Fenitrothion, Alachlor, Metalaxyl
및 Atrazine의 흡착 및 용탈특성

指導教授 甘 相 奎

全 時 範

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2013年 2月

全 時 範의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 許 喆 九 印

委 員 趙 恩 一 印

委 員 甘 相 奎 印

濟州大學校 大學院

2013年 2月

Adsorption and Leaching Characteristics of
Diazinon, Fenitrothion, Alachlor, Metalaxyl and
Atrazine in Soils of Jeju Island

Si-Bum Chun

(Supervised by professor Sang-Kyu Kam)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for
the degree of master of Engineering

2013. 2

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Chul-Goo Hu, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Eun-Il Cho, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Sang-Kyu Kam, Prof. of Environmental Engineering

February. 2013

Department of Environmental Engineering
GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

Summary	x
I. 서론	1
II. 이론적 고찰	3
1. 제주도의 토양 특성	3
2. 흡착이론	4
1) 흡착 메카니즘	4
(1) London-van der Waals	4
(2) 수소결합	5
(3) 소수성결합(hydrophobic bonding)	5
(4) 이온교환	6
(5) 배위자교환(ligand exchange)	7
(6) 전하이동	7
(7) 양이온(또는 물) 가교	8
2) 흡착등온식	9
(1) Freundlich 흡착등온식	10
(2) Linear 흡착등온식	10
(3) Langmuir 흡착등온식	11
3) 토양에서 농약의 흡착에 영향을 미치는 주요인자	11
(1) 토양 유기물	11
(2) 토양 pH	12
(3) 점토함량	12
(4) 광물 및 화학적 조성	13
(5) 수분함량	13
3. 농약의 이동성 및 용탈 잠재성 평가	14

Ⅲ. 재료 및 방법	16
1. 재료	16
1) 토양시료의 채취 및 전처리	16
2) 공시농약 및 시험용액의 조제	19
2. 시험방법	21
1) 농약의 흡착실험	21
2) 농약의 용탈시험	21
3) 농약의 용탈 잠재성 평가	23
4) 농약의 분석	23
Ⅳ. 결과 및 고찰	26
1. 토양시료의 물리화학적 성질	26
1) 토양색, pH(NaF), pH(H ₂ O)	26
2) 유기물함량, CEC, 토성(soil texture)	27
3) 광물 및 화학적 조성	27
2. 토양 중 농약의 흡착특성	34
1) 흡착평형 도달시간	34
2) 농약 흡착특성	36
3. 토양 중 농약의 용탈특성 및 용탈 잠재성 평가	45
1) 농약의 용탈특성	45
2) 농약의 용탈 잠재성 평가	50
Ⅴ. 결론	53
참고문헌	55

List of Figures

Fig. 1. Types of adsorption isotherms	9
Fig. 2. GUS values with half-life and Koc	15
Fig. 3. Sampling sites of soil in Jeju Island	18
Fig. 4. A schematic diagram of leaching experiment using soil column.	22
Fig. 5. The adsorption kinetics of fenitrothion, diazinon, alachlor, atrazine and metalaxyl in soils.	35
Fig. 6. Freundlich adsorption isotherms of diazinon for the soils used in this study.	38
Fig. 7. Freundlich adsorption isotherms of fenitrothion for the soils used in this study.	39
Fig. 8. Freundlich adsorption isotherms of alachlor for the soils used in this study.	40
Fig. 9. Freundlich adsorption isotherms of atrazine for the soils used in this study.	41
Fig. 10. Freundlich adsorption isotherms of metalaxyl for the soils used in this study.	42
Fig. 11. Relationships between pore volume and cumulative leached amount of pesticide(diazinon, fenitrothion, alachlor, atrazine and metalaxyl) for each soil(3, 16 and 24) column.	48
Fig. 12. Relationships between pore volume of soil column(3, 16 and 24) and cumulative leached amount of pesticide for each pesticide(diazinon, fenitrothion, alachlor, atrazine and metalaxyl).	49
Fig. 13. GUS values with half-life and Koc of pesticides in soils.	52

List of Tables

Table 1. Soil series, location, land use and surrounding spring water or well of sampling sites	17
Table 2. Properties of the pesticides used in this study	20
Table 3. Physical properties of the soil column (5 cm x 20 cm) for leaching experiment	23
Table 4. Analytical conditions of pesticides(diazinon, metalaxyl, alachlor, fenitrothion and atrazine) by GC/MS/MS	24
Table 5. Method detection limit(MDL) of pesticides by GC/MS/MS	25
Table 6. Recoveries of pesticides by GC/MS/MS	25
Table 7. Physicochemical properties of the soils used in this study	29
Table 8. Freundlich parameters for the adsorption of diazinon, fenitrothion, alachlor, atrazine and metalaxyl in soils	43
Table 9. Correlation between K_F and physicochemical properties of soils for each pesticide	45
Table 10. Koc (mL/g) and GUS of the pesticides in soils	51

Summary

The agricultural soils around the springwaters being heavily affected by pesticide run-off and the agricultural soils around wells considering the regional characteristics were sampled at 24 stations among the soils of Jeju Island which have the diverse physicochemical properties, their physicochemical properties were examined. In these soils, the adsorption and leaching characteristics of diazinon, fenitrothion, alachlor, atrazine and metalaxyl were investigated. The results obtained in this study were summarized as follows:

1. Examining the major physicochemical properties of soils affecting the adsorption and leaching of pesticides, the values of soil pH, organic matter content and cation exchange capacity (CEC) were in the range of 4.64~8.30, 0.9~13.1% and 12.7~31.7 meq/100 g, respectively, indicating their values were different greatly depending on the sampling stations. The contents of clay, silt and sand in soil texture were 9.4~42.7%(mean 21.2%), 9.8~58.1%(mean 22.6%) and 19.7~76.4%(mean 56.2%), respectively, showing the great difference in each content depending the sampling stations, and sampled soils were classified as 7 clay loam, 4 light clay, 4 sandy clay loam, 4 sandy loam, 2 silty clay, 2 loam and 1 sandy clay in the classification of soil texture.
2. The Freundlich constant, K_F , which gives a measure of the adsorption capacity, decreased in the order of fenitrothion > diazinon > simazine > alachlor > atrazine > metalaxyl among the pesticides. Among the soils, it

was very highly correlated with organic matter content ($r^2 = 0.800 \sim 0.876$) and CEC ($r^2 = 0.715 \sim 0.825$), highly correlated with clay content ($r^2 = 0.473 \sim 0.575$), soil pH ($r^2 = 0.40 \sim 0.45$), negatively correlated with sand content ($r^2 = -0.299 \sim -0.337$) and little correlated with silt content.

3. The Freundlich constant, $1/n$, which gives a measure of the adsorption intensity, was in the range of $0.5 \sim 0.9$ for fenitrothion, alachlor and metalaxyl and in the range of $0.9 \sim 1.1$ for diazinon in most soils, indicating that the adsorption kinetics corresponded to the L type for the former and C type for the latter in the classification of proposed by Giles et al. (1960).
4. The leaching of pesticides in soil column showed the reverse relationship with their adsorption in soils, namely, the pesticides were leached the most quickly for the soils with the lowest organic matter content, CEC and clay content among the soils, and were leached in the order of metalaxyl > atrazine > alachlor > diazinon > fenitrothion among the pesticides,
5. With the results of evaluation of groundwater contamination potential of pesticides using groundwater ubiquity score (GUS) proposed by Gustafson(1989), the leaching potential of pesticides was in the order of metalaxyl > atrazine > alachlor > diazinon > fenitrothion based on high GUS value. The pesticides exceeding GUS 2.8 and with moderately leaching potential and with little leaching potential in most soils were metalaxyl, atrazine, and alachlor, diazinon and fenitrothion, respectively.

I. 서론

농산물 증대를 위해 농약의 점차적인 증가로 인해 초래되는 환경오염문제가 전세계적인 이슈로 대두되고 있으며,¹⁾ 이들 물질의 토양, 지하수 및 지표수의 오염은 직접적인 노출 또는 음식물 및 음용수에서 잔류를 통해 환경 및 인간의 건강에 심각한 위협을 초래할 수 있다.^{2~4)}

제주도 감귤원 등의 농경지에서는 diazinon(O,O-diethyl O-2-isopropyl-6-methylpyrimidin-4-yl phosphorothioate), fenitrothion(O,O-dimethyl O-4-nitro-m-tolyl phosphorothioate) 등의 유기인계 살충제, chloroacetamide계 제초제인 alachlor[2-chloro-N-(2,6-diethylphenyl)-N-(methoxymethyl) acetamide], triazine계 제초제인 atrazine(2-chloro-4-ethylanino-6-isopropylamine-s-triazine) 등이 사용되고 있다. 그리고 식물병원균에 대해 잔류성이고 침투성인 acylalanine계 살균제인 metalaxyl[methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(2-methoxy acetyl)-DL-alaninate]은 전세계적으로 광범위하게 사용되고 있으며,⁵⁾ 제주도에서도 과거에 많이 사용되었으나 지하수에 검출되어 2004년 제주특별자치도 고시 지하수 오염방지를 위한 공급 및 사용제한 농약품목으로 고시되었으나 2007년 골프장에서 이 농약이 검출되었다고 보고되고 있다.⁶⁾

농경지 등에 살포되는 농약은 작물체에 부착되기도 하지만 이의 양은 적은 편이며 대부분 토양 중에 유입된다.^{7~9)} 토양 중에 농약이 유입되면 농약은 토양 중의 액상과 고상에 분배되고 이는 많은 다른 측면의 농약의 거동에 영향을 미친다. 특히, 토양 고상으로의 흡착과정은 휘발성, 생물이용률(효능, 분해율), 지하수 오염을 유발하는 표면하로 이동성(용탈)에 크게 영향을 미치며,^{9,10)} 흡착 및 용탈은 토양의 물리화학적 성질(유기물 함량, 양이온교환용량(CEC), 토성, 토양 pH, 화학적 성분 및 광물조성), 기후조건(온도, 수분함량) 및 농약의 성질(물에 대한 용해도, 증기압, 친수성-소수성 성질, 이온상태, 화학적·광학적·생물학적 성질) 등의 요인에 의해 크게 달라진다.^{11,12)} 일반적으로 토양에 강하게 흡착되고 물에 대해 낮은 용해도를 가지고 있는 농약은 토양 중에서 비교적 용탈되기 어렵다.¹³⁾

제주도 토양은 63개 토양통으로 육상에 비해서 매우 다양한 물리화학적 성질을 갖고 있으며, 크게 흑색 화산회토, 농암갈색 화산회토, 암갈색 비화산회토 및 갈색토 등 토양색에 의해 4개의 토양군으로 구분되며, 농암갈색토 화산회토가 가장 많은 면적을 차지하고 있다. 따라서 다양한 물리화학적 성질을 지니고 있는 제주도 토양에서 농약의 흡착 및 용탈을 포함한 거동은 크게 다를 것이다. 또한 제주도 토양은 분류학적으로 토양층이 완전히 형성되지 않은 Entisol 및 Inceptisol에 속하는 토양이 많아 표토층이 얇고 투수성이 매우 양호한 지질학적 특성을 갖고 있어 토양으로 유입된 오염물질은 용탈되어 지하수까지 이동할 가능성이 매우 높다.¹⁴⁾ 따라서 제주도 토양 중에 살포되는 농약은 지하수 오염과 직결될 수 있는 여러 요인을 갖고 있기 때문에 제주국제자유도시 특별법에 지하수 오염방지를 위한 농약사용의 제한이 가능하도록 개정하였다. 농약의 지하수 오염 잠재성을 평가하는 기준으로 여러 가지 방법이 사용되고 있으나 Gustafson⁹⁾이 제시한 Groundwater ubiquity score(GUS)식이 광범위하게 적용되고 있다.

본 연구에서는 다양한 물리화학적 성질을 갖고 있는 제주도 토양에서 토양으로부터 농약의 유출에 의해 영향이 크게 나타나는 용천수가 위치하고 있는 주변 농경지 및 지역적 특성을 고려하여 주변에 지하수 관정이 있는 농경지 등 24개 지점의 토양에 대해 상기 언급한 diazinon, fenitrothion 등의 유기인계 살충제, chloroacetamide계 제초제인 alachlor, triazine계 제초제인 atrazine 및 acylalanine계 살균제인 metalaxyl에 대해 흡착 특성을 검토하였고, 또한 수개의 대표 토양에 대해 용탈 거동을 살펴보고 이로 인해 초래되는 지하수 오염가능성을 GUS값을 이용하여 평가하는 등 용탈 특성을 검토하였다.

II. 이론적 고찰

1. 제주도의 토양 특성

제주도 토양의 유형을 토색에 따라 암갈색토, 농암갈색토, 흑색토 및 갈색삼립토로 구분하고, 암갈색토를 물질 흡착능이 적은 비화산회토, 그 외의 토양을 물질 흡착능이 큰 화산회토로 관행적으로 명명하고 있다.¹⁶⁾ 암갈색 비화산회토는 북부와 서북부의 일주도로변에, 산악지 화산회토인 갈색토는 한라산을 중심으로 분포되어있다. 흑색화산회토는 동부지역에, 농암갈색 화산회토는 남부의 일주도로변과 중산간 지역에 구분되어 분포되어 있다.¹⁷⁾

제주도 토양은 주 모재인 화산회의 퇴적 양상, 기후, 식생, 지형, 생성연대 등 토양 생성인자가 다양하게 나타나고 있기 때문에 그 특성이 매우 다양하여 농약의 흡착과 이동에 영향을 줄 수 있는 유기물함량, 양이온치환용량 등의 화학적 성질의 차이가 크다.

제주도 화산회토는 육지의 일반 토양에 비하여 유기물 함량이 매우 높고, 양이온 교환용량이 높아 물질을 여과, 보유하는 능력이 크다. 치환성 AI 함량이 낮아 작물에 AI 독성이 거의 나타나지 않으나, 인산을 흡착 고정하는 능력이 매우 커서 사용 인산을 무효화시키는 단점이 있으며, 물리적으로는 보수력과 통기성이 매우 양호한 장점이 있으나 용적밀도가 낮아 가벼우므로 풍식을 받기 쉽다.

제주도는 지하수와 직결된 좁은 용암터널인 숨골이 산재해 있어서 토양과의 흡착반응이 강하게 일어나 토양내에서 이동성이 적어 지하수 오염위험성이 적은 농약도 토양 콜로이드에 흡착된 상태로 지하수로 유입될 수 있다.¹⁶⁾

2. 흡착이론

오염물질이 토양입자와 액상 또는 토양입자와 기상의 경계면에 집적 또는 축적되는 현상을 흡착이라고 한다.¹⁶⁾ 토양이나 퇴적물에 대한 화학물질의 흡착은 환경 중에서 화학물질의 분포에 영향을 미치는 중요한 인자이다. 만일 화학물질이 토양입자에 흡착되면 토양에 남아있게 되어 지하수에 도달하지 않고, 흡착되지 않으면 토층을 통과하여 지하수에 도달하고 지표수에 영향을 미치는 것으로 알려져 있어 일정한 조건하에서 흡착에 대한 정보를 구하는 것은 화학물질의 환경에 이동을 평가하는데 중요하다.^{19,20)}

일반적으로 토양 중 농약의 흡착은 유기물 함량에 영향을 받는다고 연구되었으나,^{20~22)} 유기물의 극성도가 흡착에 미치는 영향이 크다는 보고도 있다.²³⁾

1) 흡착 메카니즘

흡착은 흡착하는 특성에 따라 물리흡착(physical adsorption, physisorption)과 화학흡착(chemical adsorption, chemisorption)으로 분류되는데, 물리흡착을 지배하는 힘은 비교적 약한 Van der waals 힘이고, 화학흡착을 지배하는 것은 강한 이온결합 또는 공유결합 등의 화학결합이다.²⁴⁾

물리흡착일 경우는 흡착제 표면과 흡착질간에 전자의 공유를 갖지 않기 때문에 흡착질은 소위 분자간 인력 즉, London의 분산력에 의해 흡착제의 표면 가까이 일시적으로 붙잡힌 상태에 놓여져 있다. 반면에 화학흡착은 흡착제와 흡착질간에 전자의 이동에 의한 화합물이 형성되기 때문에 비가역적이라고 보며, 대부분의 액상흡착이 이에 해당한다. 그러나 유기물 흡착은 물리흡착과 화학흡착이 동시에 일어나는 일이 많기 때문에 흡착용량이 크고 흡착된 물질의 탈착이 어렵다.²⁴⁾

(1) London-van der Waals

London-van der Waals forces는 확산력의 결과로 생기는 짧은 범위의 결합

(short-range bonds)으로 주로 비이온성, 비극성 분자 및 분자의 비극성 부위의 흡착과 관련이 있다. 유도 쌍극자간의 상호작용(Induced dipole-induced dipole interaction)또는 분산력은 분자들간 전자운동의 상호작용의 결과이다. 이들 상호작용에서 서로 인접한 각각 분자들의 전자의 이동은 상당히 작은 순수한 정전기적인 인력을 발생하는 것과 관련이 있다. 이들 상호작용의 강도는 비교적 낮고 (2-4 kJ/mol), 거리 $1/r^6$ 에 따라 급격하게 낮아진다.

토양에서 농약의 London-van der Waals forces에 의한 결합은 실험적인 증거가 드물어 증명되거나 반증되지 않았으나 atrazine, imazethapyr, fluridone의 흡착에 기여하는 것으로 제안되고 있다.^{25~27)}

(2) 수소결합

수소결합은 van der Waals 상호작용보다 강한 분자내 또는 분자간의 dipole-dipole 상호작용으로, 결합에너지는 약 2~40 kJ/mol에 해당되며, 이 결합은 -OH, -NH 같은 양전기를 띠는 수소핵에 음전기를 띠고 있는 원자(F, N, O)로부터 전자를 제공함으로써 일어난다.¹³⁾

휴믹질에 산소 또는 수산기를 함유하는 기능기의 존재는 물분자와 강한 경쟁작용이 그 부위에 기대되지만 적절한 상보적인 기(complementary group)를 함유하는 농약에 대해 수소결합의 생성을 가능하게 한다.²⁸⁾ 이 결합은 smectite에서 atrazine, 토양 유기물에서 atrazine, imazethapyr, imazaquin,의 흡착에 관련된다고 보고되고 있다.^{25,26,29)}

(3) 소수성결합(hydrophobic bonding)

소수성결합은 휴믹질 또는 점토의 소수성 활성 부위에 의한 비극성 농약의 잔류에 대한 주요 메카니즘으로 제시되고 있다. 소수성 용질은 물로부터 배제되고 (용매 매개 결합), 이 메카니즘은 용매와 비특성 표면사이의 분배로써 간주될 수 있으며, 이들 부위는 휴믹질 거대분자의 높은 탄소함량을 가지고 있는 지방족 결합사슬 또는 지질부위 및 리그닌 기원의 잔기를 포함한다.²⁸⁾ 약염기성 sterol 살균제, prometryn, 2,4-D 및 triclopyr, imazaquin, atrazine 및 simazine을 포함하여 약간의 이온가능 농약의 토양에의 결합은 이들 농약의 분자형으로 소수성결합이

중요한 메카니즘으로 제시되어 왔다.^{29~33)}

소수성결합은 보통 pH에 독립적인 메카니즘으로 간주되나 pH 증가에 따른 약간의 휴믹산 기능기의 해리는 소수성결합에 대한 유기물의 잠재능을 감소시킬 수 있다.

(4) 이온교환

이온교환은 음이온 또는 양이온의 농약형태를 포함할 수 있는 비특이적 정전기적 상호작용으로(>20 kcal mol⁻¹), 음이온 교환은 토양표면에서 양으로 하전된 부위에 음이온의 인력이고, 결합부위에서 하나의 음이온에 대한 다른 음이온 교환을 포함한다. 음이온 교환은 Al 및 Fe 수산화물의 형태로 상당한 양의 양으로 하전된 흡착표면을 함유하는 열대지역 토양에서 보다 잘 일어나며(예를 들면, PCP는 인산염의 첨가로 명백한 이력현상(hysteresis)없이 쉽게 탈착되는데, 이는 변전하 토양에 PCP의 흡착은 주로 비특이적 이온교환반응이라는 것을 제시하고 있음),³⁴⁾ 점토 및 유기물이 일반적으로 전하를 띠지 않거나 음으로 하전되어 있는 온대기후에서는 잘 일어나지 않는다.³⁵⁾

음이온 교환은 다른 음이온의 존재에 의해 영향을 받으므로 산성 농약의 흡착은 전해질 조성을 고려하여 더 잘 예측할 수 있다고 제안되고 있다.³⁴⁾

양이온 교환은 용액에서 양이온 형태로 있는 또는 양성자를 받을 수 있는 그리고 양이온인(예, pH < pKa에서 염기성 화합물) 농약에 대해 적절하며, 이들 농약에 대해 양이온 교환은 토양에서 점토 및 유기물과 관련되어지는 대부분의 음이온으로 전하를 띠고 있는 부위 때문에 가장 우세한 메카니즘 중 하나이다.³⁶⁾ 양이온 교환은 양성자화된 triazines 또는 양으로 하전된 bipyridylum 화합물(예, paraquat, diquat)과 휴믹질의 음으로 하전된 부위(카르복실기, 페놀기)사이에 역시 일어날 수 있으나³⁷⁾ 유기물의 모든 음이온 부위는 입체적인 장애 때문에 큰 유기 양이온을 결합하기에 위치적으로 적절하지 않음(예, atrazine, prometryn과 비교하여 simazine의 더 높은 반응성은 후자 제초제의 반응적인 N-H 기가 더 적은 입체적 장애를 갖고 있기 때문임).²⁸⁾

(5) 배위자교환(ligand exchange)

배위자 교환 메카니즘에 의한 흡착은 토양 유기물 또는 가수산화물 표면에 관련되는 부분적으로 다가 양이온을 가지고 있는 수화수(hydration water) 또는 다른 약한 배위자의 s-triazines 및 음이온 농약과 같은 적절한 흡착질 분자에 의한 치환을 포함한다.²⁸⁾ Ainsworth 등³⁸⁾은 이 메카니즘에 대해 2단계 반응을 제안하였는데, 첫 번째 반응은 양성자 첨가된 표면 부위에 이온쌍 착체의 빠른 생성을 나타내고(외부권 착체: $4-16 \text{ kJ mol}^{-1}$), 두 번째 반응은 훨씬 더 느리고 따라서 율속반응으로 결합의 파괴와 생성을 포함하며, 결과적으로 bidentate 또는 binuclear 일 수 있는 내부권 착체 착체의 생성을 초래한다(수개의 다른 철산화물에 대한 연구에서 mecoprop 은 외부권 및 내부권 착체에 의해 흡착하고, 2,4-D 및 bentazone은 오직 외부권 착체를 통해 오직 약하게 흡착됨.³⁹⁾

배위자 교환 메카니즘은 산화물 표면에 많은 유기산의 잔류에 관련된다. 카르복실기 또는 수산기와 같은 유기 기능기는 토양광물 표면에서 금속 이온(Fe, Al)의 표면 배위된 -OH 또는 물분자를 치환한다(예, 산화물 표면에 clofenset 및 살리실산의 흡착은 현저히 배위자 교환을 통해 이루어지며),⁴⁰⁾ 또한 살리실산 및 clofenset는 -COOH 및 -OH를 모두 갖고 있으며, 서로 가까이 있어 금속과 표면 2좌배위자 착체(surface bidentate complexes)의 형성을 가능하게 한다.

배위자 교환은 역시 매우 풍화된 열대 토양에서 imazaquin⁴¹⁾ 및 goethite에서 glyphosate⁴²⁾과 같은 양성이온 화합물의 잔류 메카니즘으로 제안되고 있다.

(6) 전하이동

Quinone과 같은 전자부족 구조와 diphenols과 같은 전자 풍부한 잔기를 모두 갖고 있는 휴믹질의 존재는 전자 공여자-수용자 메카니즘($\pi-\pi$ 반응)을 통해 전하이동착체의 가능한 형성을 제시한다. 농약은 전자 공여자(s-triazines, pyridines, imidazolinones의 amine and/or heterocyclic nitrogen atoms) 또는 전자 수용자(atrazine의 비활성화된 bipyridilium ring)로 작용할 수 있으며,²⁸⁾ 전하이동은 각각의 분자궤도의 중첩과 전자밀도의 부분적 교환을 포함한다.⁴³⁾

전하이동은 토양의 휴믹산-농약 사이의 상호작용⁴⁴⁾ 뿐만 아니라 산성 농약과 점토 사이의 상호작용에도 작용하고 있으며, 실제로 양이온의 극성능력은 배위된

물분자의 산성도를 그러므로 염기성의 강도에 따라 유기 분자를 양성자화는 경향을 결정한다. Fusi 등⁴⁵⁾은 fluazifop-butyl은 다른 치환성 양이온과 달리 피린딘 질소의 양성자화에 의해 Al 및 Fe 동종이온의 점토에 명확히 결합할 수 있다는 것을 보였으며, 유사한 결과가 fluazifop-butyl 및 azimsulfuron에 대해서도 얻어졌다.^{46,47)}

(7) 양이온(또는 물) 가교

양이온 가교(cation bridging)는 점토 또는 유기물 표면에서 교환가능한 양이온과 농약에서 음이온 또는 극성의 기능기 사이에 내부권 착체의 형성으로부터 일어난다. 양이온은 보통 수화하는 물분자에 의해 둘러싸여 있기 때문에 유기 기능기는 물을 치환할 수 있어야 하거나 내부권 착체를 형성하도록 건조 표면 존재 하에서 반응해야 한다.

물 가교는 유기 기능기가 용매화하는 물분자를 치환할 수 없을 때 일어난다. 그것은 교환가능한 양이온의 수화 물 분자에서 양성자와 유기 기능기 사이에 외부권 착체이며,⁴⁸⁾ 물 분자는 유기 분자와 양이온 사이의 결합에 관여한다면 물 분자는 수소결합에 참여한다. 물 가교는 Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} 와 같은 더 큰 더 높은 원자가를 갖고 있는 양이온으로 더 일어나기 쉬운데, 그들은 큰 음의 수화 엔탈피를 갖고 있어 물 분자는 치환하기가 더 어렵기 때문이다.³⁶⁾

음이온 표면 전하를 갖고 있는 kaolinite에 mecoprop 및 2,4-D의 측정된 흡착은 $CaCl_2$ 가 전해질로서 첨가되었을 때 발견되었는데, 이것은 아마 Ca-농약-표면 착체의 형성 때문이다.³⁹⁾ 그리고 표면 교환되는 다가 양이온과 착체형성은 산화물 표면에 glyphosate, clofenset 및 살리실산에 대한 가능한 흡착 메카니즘으로 제안되고 있다.^{40,42,49,50)} Fusi 등⁴⁵⁾은 fluazifop-butyl과 fluazifop은 물가교 및 C=O기와 교환가능한 양이온 사이에 직접적인 배위를 통해서 동종이온의 smectite에 흡착되며, 이 배위의 정도와 강도는 점토를 포화한 양이온의 성질에 의존한다고 하였다.

2) 흡착등온식

흡착제에 의한 용질의 흡착은 Freundlich, Linear 및 Langmuir의 흡착등온식으로 설명할 수 있으며, 흡착의 형태는 Fig. 1과 같이 Freundlich식의 $1/n$ 값을 이용하여 분류한다.⁵¹⁾

H형 흡착은 $1/n$ 값이 0.5 이하로, 흡착제가 용질과 아주 큰 친화력을 갖는 경우에 볼 수 있으며, 초기의 낮은 농도에서 거의 흡착됨으로써 흡착곡선이 H자와 같은 형태를 나타낸다. L형 흡착은 $1/n$ 값이 0.9 이하로, 전형적인 Langmuir의 흡착등온식의 결과이며, 가장 정상적인 흡착양상으로 흡착의 초기상태로부터 용질의 흡착이 진행되어 점차 흡착제의 흡착부위가 적어져 흡착이 정지된다. C형 흡착은 $1/n$ 값이 0.9~1.1 사이로, 용질이 액체상보다는 흡착제로 쉽게 침투하는 경우에 나타나므로 최대흡착량에 도달할 때까지 일정한 속도로 흡착이 진행되며 최대치에 도달하면 직선형의 평균값을 나타나게 된다. S형 흡착은 $1/n$ 값이 1.1 이상으로, L형과는 달리 용질과 액체상의 친화력이 큰 경우에 쉽게 일어나는 현상이며, 용질의 농도가 낮은 경우 용질과 흡착제 사이에 낮은 친화성을 나타내지만 용질의 농도가 높은 경우 흡착제는 multilayer를 이루면서 흡착이 증가된다.¹⁴⁾

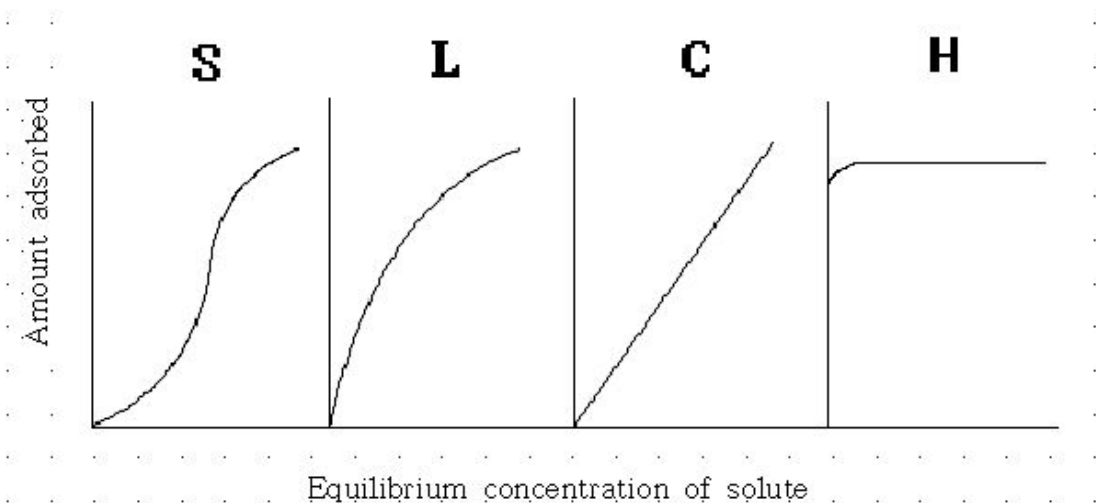


Fig. 1. Types of adsorption isotherms.

흡착등온선은 일정한 온도에서 흡착제와 용질을 접촉시켜 평형상태에 도달할 때 농도와 흡착된 용질의 관계를 나타낸 것이다. 흡착등온선을 나타내는 식에는 Freundlich형, Linear형 및 Langmuir형 등이 있다.

(1) Freundlich 흡착등온식

Freundlich 흡착등온식은 원래 경험적으로 구하여진 실험식이지만, 최근불균일 표면에서 흡착이론으로부터 얻어진 흡착량과 흡착열의 관계에 이 식을 대응하는 것이 확실하여졌다.

Freundlich 흡착등온식은 식(1)과 같다.

$$\frac{x}{m} = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

식(1)을 선형화하면 식(2)과 같다.

$$\log \frac{x}{m} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

여기서, x/m 은 흡착평형 후 흡착제의 단위중량당 흡착된 용질의 질량(ng/g), C_e 는 흡착평형 후 용액 중에 남아있는 용질의 농도(ug/g), K_F , $1/n$ 은 Freundlich 상수로, K_F 는 흡착제에 대한 용질의 상태적 흡착용량을 나타내는 지표이며, $1/n$ 은 흡착된 양과 평형농도사이의 상대적 직선성의 정도를 나타내는 흡착강도의 지표이다.

(2) Linear 흡착등온식

Linear 흡착등온식은 식(3)과 같다.

$$\frac{x}{m} = K_D C_e \quad (3)$$

여기서, K_D 는 흡착평형상태에서 용액내의 용질의 농도와 흡착제의 단위 중량당 흡착된 용질의 양과 비를 나타내는 분배계수(distribution coefficient)이다. 이 식은 직선의 관계를 나타내는 일정한 농도의 범위내에서 이용되며, 용질의 농도가 증가함에 따라 흡착량은 상대적으로 증가하거나 감소하여 곡선의 형태를 나타낸다.

(3) Langmuir 흡착등온식

단일 피 흡착제가 흡착제의 단일 자리(site)와 결합하며 흡착제의 모든 표면지점이 흡수제에 대하여 같은 친화도를 갖는다고 가정한다. Langmuir 흡착등온식은 흡착의 결합력이 작용하는 것을 단분자층의 두께로 보고 그 이상 분리된 층에서는 흡착이 일어나지 않는다는 모델을 기초로 하여 식을 도입한 것으로, Langmuir 흡착은 단분자층 흡착이라고 한다.⁵²⁾

Langmuir 흡착등온식을 유도할 때 흡착제의 표면에 흡착될 수 있는 지점의 개수는 고정되어 있으며, 각 지점은 균일한 에너지를 가지고 있다. 흡착은 가역적이라고 가정하였으며, 평형상태에서는 분자가 표면에 흡착되는 속도와 분자 표면으로부터 탈착되는 속도가 같아진다. 흡착이 진행되는 속도는 구동력과 비례하는데, 이것은 어떤 농도에서 흡착된 양과 그 농도에서 흡착가능한 양과의 차이를 나타내며, 평형농도에서 이 차이는 0이 된다.

액상의 농도 C_e 와 흡착량 x/m 을 Langmuir식으로 나타내면 식(4)와 같다.

$$\frac{x}{m} = \frac{bQC_e}{1+bC_e} \quad (4)$$

식(4)를 선형화하면 식(5)와 같다.

$$\frac{1}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{Q} + \frac{1}{bQC_e} \quad (5)$$

여기서, b 는 결합에너지와 관련된 상수, Q 는 흡착될수 있는 최대량($\mu\text{g/g}$)이다.

3) 토양에서 농약의 흡착에 영향을 미치는 주요인자

(1) 토양 유기물

비이온성 농약은 주로 소수성결합에 의해 토양에 흡착되므로 유기물 함량이 농약의 흡착에 있어 주된 인자로 작용하나 이온계 화합물은 토양 유기물에 결합할 수 있고 극성을 띠는 다른 성분(점토, Fe/Al 산화물 등)에도 결합할 수 있다.

토양 유기물 중에서도 휴믹물질은 카르복실기, 페놀기, 수산기, 카르보닐기, 아민기, 아미드기 그리고 지방족 잔기 등 다양한 기능기를 가지고 있으므로 다른 유기성분에 비해 이온계에 농약에 대해 가장 강력한 착체형성 능력을 가지고 있

으며, 약염기성 농약인 s-triazines, 약산성 농약의 MCPA, 양성이온 농약인 imazethapyr에 대해서도 높은 흡착량을 보인다고 보고되고 있다.^{26,35,53)} 따라서 대부분의 이온계 농약에 대해서도 토양성분 중 가장 높은 상관성을 보인다고 보고되고 있다.

(2) 토양 pH

토양에서 비이온계 및 이온계 화합물의 흡착에 미치는 pH의 영향은 많은 연구에서 검토되었다. 비이온계 농약은 토양의 비이온 부위와 상호작용하므로(소수성 결합) 토양 pH에 의한 영향은 이온계 농약에 비해서는 훨씬 덜하나 토양 pH가 증가하면 토양 유기물의 해리가 증가하여 흡착이 감소될 수 있다.^{54,55)}

이온계 농약의 경우 토양 pH의 영향은 주로 어떤 일정한 pH에서 존재하는 이온계 농약의 이온형과 비이온형의 비율의 차이 및 흡착강도의 차이로부터 기인된다고 보고되고 있으며, 많은 약산성의 이온계 농약의 흡착은 pH와 역의 상관성을 보인다고 알려져 있다. s-triazine계 제초제 농약의 흡착은 토양 pH에 크게 영향을 받으며, pH가 pKa 부근에 있을 때, 즉, 농약의 50%가 양이온으로 존재하고 50%는 비이온 상태로 존재할 때 최대 흡착이 일어난다고 보고되고 있는데, 이 농약은 약염기성 제초제이므로 pH가 증가함에 따라 용액에서 양이온 부분이 감소하기 때문이다.^{56,57)}

(3) 점토함량

토양 중 점토는 결정형 광물과 무정형 광물로 구성되어 있고, 대부분의 전하를 띠거나 극성 농약의 흡착부위는 2차광물 및 실리케이트 층에 있다.

무정형 광물은 또한 소수성 물질의 결합부위를 제공할 수 있으나 석영 또는 장석과 같은 결정성 광물은 토양의 흡착능력에 전혀 기여하지 못한다.³⁶⁾

점토함량과 sulfonylurea,^{58,59)} 약염기성 농약^{60,61)}과 같은 이온계 농약 사이에 강한 상관성이 있으며, 특히 유기물 함량이 낮은 토양에서 점토함량은 이온계 농약의 흡착에 크게 기여하는 것으로 보고되고 있다.²⁵⁾ s-triazines은 토양 용액의 pH에 따라 양성화된 상태로 및 중성 형태로 점토광물에 흡착될 수 있다고 보고되고 있다. 중성형태는 비교적 약한 물리적 힘(소수성 분배, van der Waals 힘,

수소결합)에 의해 흡착되며, 양으로 하전된 분자는 대부분 양이온 교환에 의해 흡착된다.⁶²⁾

비이온 및 음이온 제초제는 때때로 제초제, 교환가능한 양이온 및 토양 표면사이에 착체형성을 통해서 점토표면에 흡착되며, 이들 착체는 acifluorfen, glyphosate 및 약간의 s-triazines 농약사이에서 관찰되었고,³⁶⁾ 착체는 금속 농도가 높을 때 고정화 및 불활성화를 초래할 수 있다.^{36,63)}

(4) 광물 및 화학적 조성

양으로 하전된 산화물의 표면은 clofenset과 salicylic acid, primisulfon, 2,4-D 및 dicamba, imazaquin, mecoprop, 2,4-D 및 bentazone 등의 흡착에 중요한 역할을 하는 것으로 보고되고 있으며,^{40,64~68)} 이와 같은 흡착 거동은 열대 및 아열대 토양에서 Al/Fe 산화물의 함량이 더 높으므로 더 일반적이다.

이와 같은 광물 및 화학적 조성의 역할은 토양 중 점토함량이 낮고 산성 화합물이 거의 음이온으로 존재하는 pH에서 특히 중요하다.⁶⁹⁾

(5) 수분함량

일반적으로 농약의 흡착상수는 수분함량이 감소함에 따라 증가되는 것으로 보고되고 있는데, 이는 흡착부위에서 물에 의한 경쟁력의 감소와 농약이 더 진해짐에 따라 용해도의 영향때문인 것으로 알려져 있다.³⁶⁾ Wehtje 등⁷⁰⁾은 건조는 명백히 흡착 표면 가까에서 sulfometuron 및 imazethapyr를 농축하는 것을 확인하였고, Roy 등³⁰⁾은 prochloraz와 같은 약염기 화합물은 낮은 토양수분함량에서 액체와 같이 휴믹질의 내부로 빠르게 분배한다는 것을 보였다.

그러나 토양수분함량이 증가됨에 따라 농약의 확산이 증가되어 콜로이드 표면에서 이온교환에 의한 부가적인 흡착이 일어날 수 있다. 강한 염기성 화합물(예, fenpropimorph, pKa=6.98)은 본질적으로 이온상호작용에 의해 흡착되는데, 확산에 기인한 높은 수분함량에서 흡착이 증대되며, 이와 같은 결과가 atrazine과 metsulfuron에서 관찰되었다.^{71,72)}

따라서 농약의 흡착에 미치는 수분함량의 영향은 농약이 토양에서 양성자화될 때 더 복잡한 것으로 보인다.

3. 농약의 이동성 및 용탈 잠재성 평가

살포된 농약의 용탈 정도는 물에 대한 용해도, 토양 잔류성 및 흡착성 등의 농약 자체 특성과 유기물 함량, 투수성, pH, 미생물 활성 등의 토양 특성, 그리고 강우량과 기온 등에 따라서 결정되며, 이러한 농약과 토양의 특성 및 기후 조건 등을 고려하면 여러 가지 토양 조건하에서 개별 농약의 용탈 가능성을 평가할 수 있다.¹⁶⁾

현재까지 농약의 지하수 오염 잠재성을 평가할 수 있는 기준으로 Groundwater ubiquity score(GUS)가 대중적으로 많이 이용되고 있으며, 이 GUS는 지하수에서 검출된 농약의 특성을 분석하여 경험적으로 만든 지하수 중 농약 검출지수이며 각 농약의 유기물에 대한 흡착상수 값과 토양 중에서의 반감기를 이용하여 산출하며, Gustafson¹⁰⁾이 제안한 GUS 식은 식6과 같으며, GUS별 농약의 용탈 잠재성¹⁰⁾에 대한 상대적인 척도로는 Gustafson이 제안한 $GUS < 1.8$ 을 non-leacher(I), $1.8 < GUS < 2.8$ 을 transitional(II), 그리고 $GUS > 2.8$ (III)을 leacher로 분류하였다.¹⁶⁾

$$GUS = \log_{10} T_{1/2} \times (4 - \log_{10} Koc) \quad (6)$$

여기서 $\log_{10} T_{1/2}$ 은 농약의 반감기(일), Koc는 농약의 흡착상수를 토양의 유기탄소 함량으로 나눈 값이다.

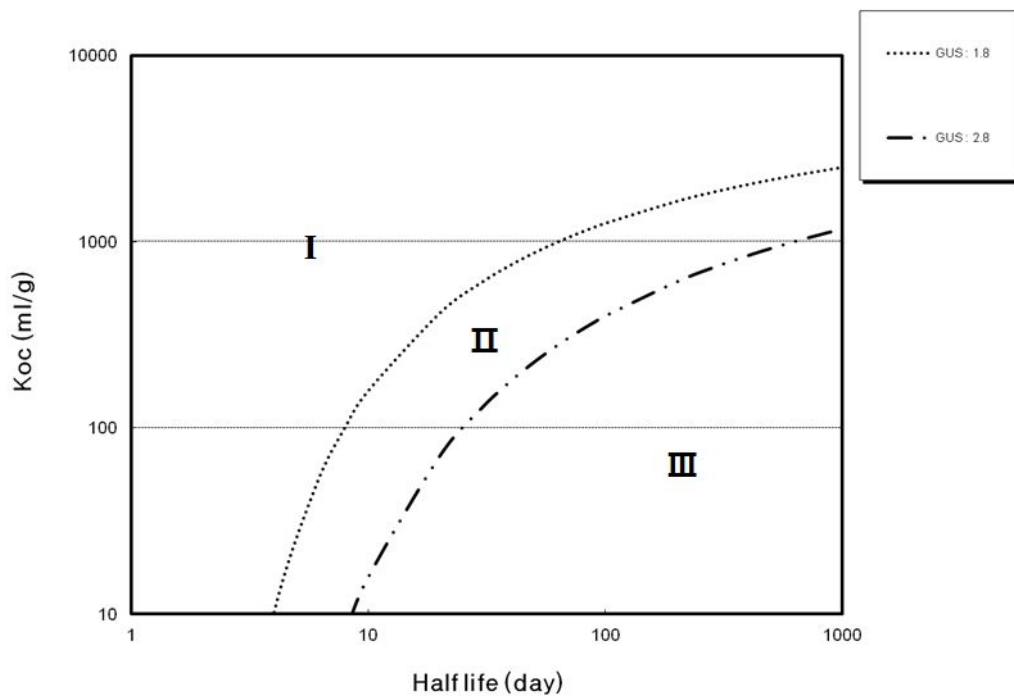


Fig 2.. GUS values with half-life and Koc.

Ⅲ. 재료 및 방법

1. 재료

1) 토양시료 채취 및 전처리

토양시료는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 주로 토양으로부터 농약의 유출에 대해 영향이 크게 나타나는 용천수(해수의 영향을 받지 않고 상시 채수가 가능한 지점)가 위치하고 있는 주변 농경지 14개 지점과 제주도의 지역적 특성을 고려하여 주변에 지하수 관정이 있는 농경지 10개 지점 등 24개 지점을 선정하였으며 시료의 채취는 GPS(GARMIN, GPSmap 60CSx)로 지점을 확인한 후 15 cm 내외의 지표층을 대상으로 토양오염공정시험방법에 준하여 실시하였다, 표면의 잡초, 유기물 등의 이물질을 제거하였다. 시료채취는 간단한 작업이지만 수직으로나 수평적으로 균일하지 않으므로 채취한 시료가 대상지역의 토양을 대표할 수 있는 지점을 충분히 고려하여 채취하였다. 채취한 시료는 폴리에틸렌봉지에 보관하여 실험실로 운반하여 전처리를 실시하였다.

실험실로 운반된 토양시료는 스테인레스제 받트(vat)위에 균일한 두께로 하여 직사광선이 닿지 않는 장소에서 통풍이 잘되게 헤쳐 놓고 풍건시킨 다음, 나무망치로 분쇄하여 눈금간격 2.0 mm의 표준체로 체걸음 한 것을 분석용 시료로 하였다.

채취한 토양에서 토양색은 Munsell color법, pH(H₂O)는 1:5법, pH(NaF)는 1:50법, 유기물 함량은 Walkley and Black법,⁷³⁾ 양이온 치환용량(CEC)는 1 M CH₃COONH₄법,⁷⁴⁾ 토성(soil texture)은 피펫법,⁷⁵⁾ 광물조성은 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku max/III A)로 확인하였으며, 화학조성은 X-선 형광광도계(Shimadzu XRF-2100)를 사용하여 분석하였다.

채취한 지점의 토양의 정밀조사에 의한 토양통, GPS로 측정된 위·경도, 토지이용현황 및 주변 용천수 및 지하수관정을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Soil series, location, land use and surrounding spring water or well of sampling sites

Symbol	Soil series	Location		Land use	Surrounding spring water and well No.
		Longitude	Latitude		
1	Ora series	126.33.31	33.16.05	orchard	Jijangsaem
2	Yongsu series	126.31.37	33.14.41	orchard	Sokgolmul
3	Ora series	126.26.49	33.14.41	orchard	Seonggwaetnaetmul
4	Ora series	126.33.13	33.14.18	farm products	Nonjitmul
5	Donggui series	126.24.28	33.15.42	orchard	Saengsumul
6	Ora series	126.21.07	33.15.41	orchard	Tongmul
7	Ora series	126.19.53	33.14.29	farm products	Hagangmul
8	Inseong series	126.17.56	33.13.40	-	Bungeomot
9	Haweon series	126.13.50	33.14.22	-	Halmangmul
10	Donggui series	126.24.01	33.26.31	orchard	Yusuamcheon
11	Ido series	126.10.17	33.17.59	farm products	D-181
12	Gangjeong series	126.10.27	33.19.14	farm products	F-011
13	Donggui series	126.15.44	33.24.15	farm products	Mundumul
14	Sara series	126.22.04	33.28.12	orchard	D-011
15	Donggui series	126.24.22	33.28.56	fallow ground	Paengpungmul
16	Ora series	126.26.06	33.29.24	farm products	Gumyeongmul
17	Jungeom series	126.37.40	33.31.04	orchard	F-375
18	Gujwa series	126.43.36	33.32.16	farm products	F-156
19	Gujwa series	126.46.34	33.32.40	farm products	D-019
20	Minag series	126.48.47	33.31.37	farm products	D-012
21	Jeju series	126.51.38	33.26.33	farm products	89Susan
22	Donggui series	126.48.14	33.23.25	farm products	D-020
23	Gueom serie	126.43.13	33.17.10	orchard	Jineungyo
24	Ora series	126.42.53	33.19.24	orchard	F-389

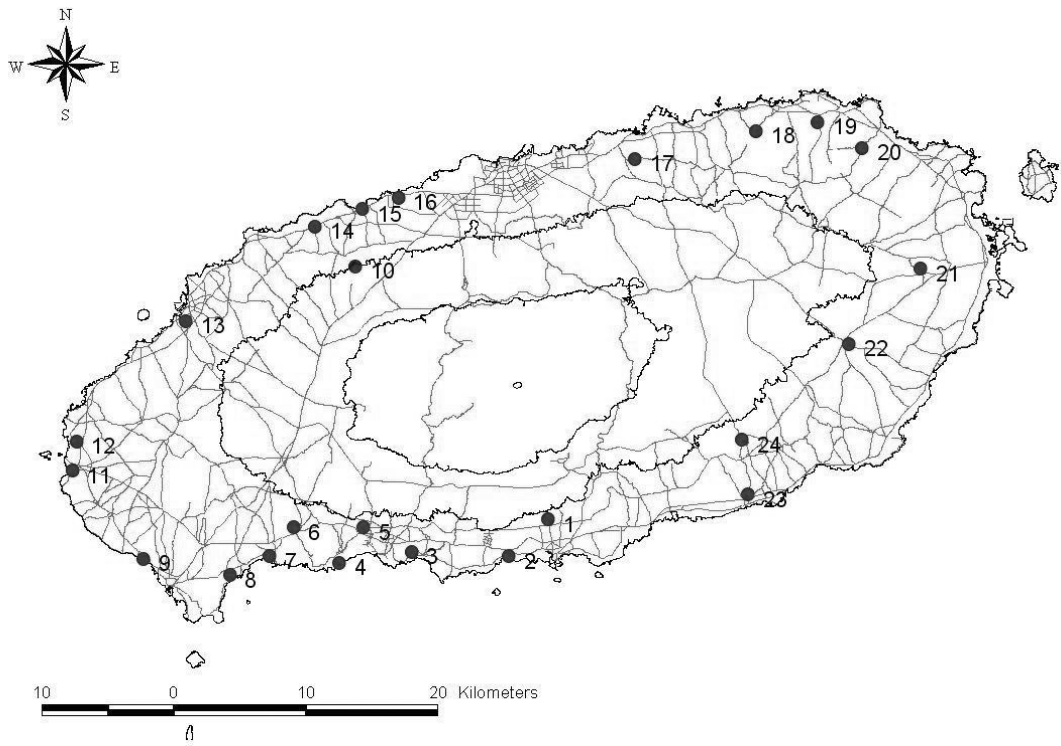


Fig. 3. Sampling sites of soils in Jeju Island.

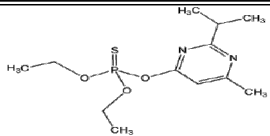
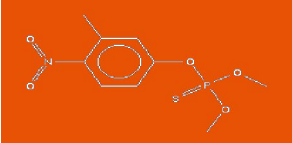
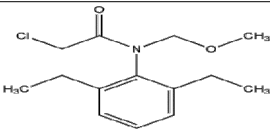
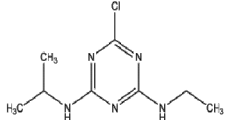
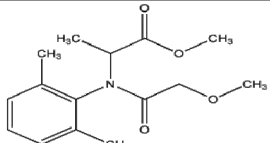
2) 공시농약 및 시험용액의 조제

본 시험에 사용된 농약은 현재 감귤원 등의 농경지에 많이 사용되고 있는 유기인계 살충제인 diazinon, fenitrothion, chloroacetamide계 제초제인 alachlor 및 triazine계 제초제인 atrazine 및 acylalanine계 살균제인 metalaxyl 등 5종을 공시농약으로 선정하였으며 이들의 특성은 Table 2와 같다.

농약은 Supelco사에서 생산된 농약을 구입하여 사용하였으며, diazinon(O,O-diethyl O-2-isopropyl-6-methylpyrimidin-4-yl phosphorothioate)은 순도 99.5%, fenitrothion(O,O-dimethyl O-4-nitro-m-tolyl phosphorothioate)은 순도 98.7%, alachlor[2-chloro-N-(2,6-diethylphenyl)-N-(methoxymethyl) acetamide], atrazine(2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamine-s-triazine), metalaxyl[methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(2-methoxy acetyl)-DL-alaninate]은 99.5%의 농약을 구입하여 사용하였다.

이들 각 농약 일정량을 취하여 잔류농약 분석용 acetone에 녹여 1000 µg/mL 되도록 stock solution을 제조하였다. 흡착시험에 사용된 용액의 농도는 모두 0.5 ~ 10 µg/mL의 범위에서 단계적으로 5개 농도가 되도록 1000 mL 용량플라스크에 stock solution의 일정량을 취하여 넣고, 용액의 전해질 농도를 일정하게 유지시키기 위하여 1 M CaCl₂ 10 mL를 가하여 0.01 M이 되게 하였다.

Table 2. Properties of the pesticides used in this study

Pesticide	Chemical Structure	Molecular Weight	Water Solubility (mg/L, 20°C)	pKa	Vapor pressure (mPa, 25°C)	Soil half-life (day)	ADI (mg/kg/d)
Diazinon		304.35	60	-	11.97	9.1	0.0002
Fenitrothion		277.23	19	-	0.676	2.7	0.005
Alachlor		269.77	240	-	2.9	14	0.01
Atrazine		215.68	35	1.7	0.039	75	0.005
Metalaxyl		279.33	7,100	-	0.75	42	0.03

2. 시험방법

1) 농약의 흡착시험

토양 중 상기 5종의 농약 흡착실험은 표준 batch equilibrium technique에 의해 수행하였다. 채취한 토양 1.0 g과 위에서 조제한 시험용액 20 mL을 40 mL borosilicate glass vial에 취하고 screw cap으로 막은 후, 20°C로 유지한 항온수조에서 30분에서 36시간 까지 일정시간 간격으로 변화시키면서 수평진폭 180 rpm으로 진탕시키고, 원심분리기를 사용하여 4000 rpm으로 30분간 원심분리하여 상징액 5 mL를 borosilicate glass vial에 분취하고 hexane과 ethyl acetate를 1:1 혼합한 추출용매 5 mL를 넣어 안쪽면이 Teflon으로 처리된 septum을 가진 screw cap으로 막은 후 1분간 강하게 흔들어 농약성분을 추출하였다. 그 후 30분간 방치한 다음 유기용매층 2 μ L를 GC/MS/MS(Varian 240-MS)에 주입하여 상징액 중의 농약성분을 정량하였다.

흡착량 계산은 상징액 중 잔류량 외에는 흡착된 것으로 간주하여 계산하였으며, 토양을 가하지 않은 공시험에 대해서도 시료에 동일한 방법으로 시험하여 검량선으로 사용하였다.

2) 농약의 용탈시험

토양 중 농약의 용탈특성은 흡착특성에서 검토된 토양 중 농약의 흡착에 크게 기여하는 것으로 알려져 있는 유기물 농도^{13,76)}가 매우 높은 토양(24), 매우 낮은 토양(16) 및 중간 정도(3)의 3종류의 토양을 선정하여 PTFE 재질 stopcock가 부착된 내경 5 cm, 길이 30 cm인 glass column에서 20 cm(392.5 cm³) 까지 충전하여 수행하였다(Fig. 3). 이 때 칼럼 하부에 grid를 끼우고 토양을 충전한 후 grid 및 산처리된 sea sand를 충전하였다. 토양의 용탈시험은 일반적으로 자연조건에서 토양의 용적밀도(bulk density)에 기인하여 수행하고⁷⁷⁾ 이 때 사용된 흑색 화산회토, 농암갈색 화산회토 및 암갈색 비화산회토의 용적밀도(bulk density)는 각각

0.5~0.7, 0.9~1.0, 1.0~1.2의 범위에 있어^{12,78)} 본 연구에서는 자연조건과 유사한 토양조건을 만들기 위해 토양 24, 토양 3 및 토양 16에 대해 용적밀도를 0.7, 0.9 및 1.0가 되도록 24번 토양은 313 g, 3번 토양은 376 g, 16번 토양은 413 g을 가하고 층위별로 같은 구조가 되도록 유리병으로 잘 다지면서 충전하였다. 칼럼내 충전된 각 토양의 물리화학적 성질은 Table 3과 같다.

각 토양칼럼을 증류수로 포화시킨 후 1000 µg/mL 4 mL를 각각 토주 표면에 끌고루 spiking 하고, 용탈액은 0.01 M CaCl₂ 용액을 사용하여 28일 동안 수행하였다. 유출속도는 비이온계 농약에서는 3번 토양의 경우 14.0± 2.8 mL/hr, 16번 토양의 경우 13.2± 2.5 mL/hr, 24번 토양의 경우 4.1± 0.7 mL/hr 이며, 용탈수는 50 mL 액량계를 사용하여 20~40 mL 단위로 수집하여 흡착시험에서와 동일한 방법으로 농약의 용탈정도를 측정하였다.

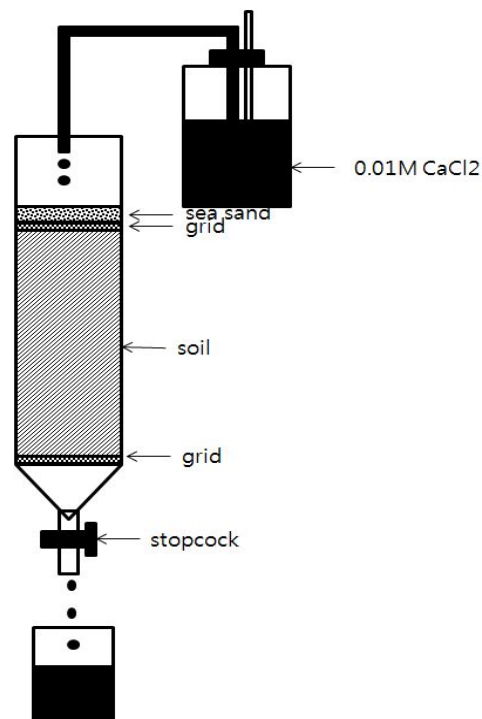


Fig. 4. A schematic diagram of leaching experiment using soil column.

Table 3. Physical properties of the soil column (5 cm x 20 cm) for leaching experiment

Soil No.	Added amount(g)	Bulk density (g/cm ³)	Particle density (g/cm ³)	Pore volume (PV, mL)	Porosity (%)
3	376	0.9	2.06	221	56.3
16	413	1.0	2.07	203	51.6
24	313	0.7	2.01	256	65.2

3) 농약의 용탈 잠재성 평가

농경지에 살포된 농약은 용탈되어 지하수로의 오염잠재성을 초래할 수 있고, 이를 평가하는 방법으로 여러 가지 방법이 제안되고 있으나 본 연구에서는 가장 광범위하게 적용하고 있는 Gustafson⁷⁹⁾이 제시한 농약의 유기물에 대한 흡착상수 값과 반감기를 고려한 Groundwater ubiquity score(GUS) 식(6)을 이용하여 평가하였다.

4) 농약의 분석

용액 중의 농약은 HP-5MS capillary column(30 m x 0.25 mm ID x 0.25 µm film thickness, Agilent, USA)으로 분리하고 이를 질량분석기로 정량하는 GC/MS/MS(Varian 240-MS)에 주입하여 상징액 중의 농약성분을 정량하였으며, 분석조건은 Table 4과 같다.

Table 4. Analytical conditions of pesticides(diazinon, metalaxyl, alachlor, fenitrothion and atrazine) by GC/MS/MS

Pesticides	MW	Column	Inj. Temp.	Oven Temp.	Column Flow	Q1	MRM 1	MRM 2	eV
Alachlor	269					188	131	160	15
Metalaxyl	279			100°C (1min) → 10°C/min		206	132	162	10
Diazinon	304	HP-5MS	270°C	→270°C (1min)	1.0 ml/min	304	179	137	30
Fenitrothion	277			→3°C/min		277	260	109	10
Atrazine	215					200	104	122	15

본 연구에서 사용된 농약의 분석조건에 대한 농약의 검출한계 및 회수율을 구하기 위하여 일반적으로 농약의 흡착에 크게 기여하는 유기물 함량을 기준으로 하여 유기물 농도가 가장 높은 토양(24) 및 가장 낮은 토양(16) 각각 7개 시료에 상기 농약 0.0625 $\mu\text{g/g}$ 및 0.625 $\mu\text{g/g}$ 을 각각 가하고 전처리 및 분석조건에 따라 측정된 농도에 대한 표준편차와 자유도 및 99% 신뢰수준의 계수 t값(3.707)을 곱하여 검출한계(method detection limit, MDL)를 구하였으며(Table 5), 또한 첨가한 농도에 대한 회수율을 측정하였다(Table 6).

토양 중 농약의 검출한계(MDL)는 diazinon, fenitrothion, alachlor, atrazine 및 metalaxyl에 대해 6.04~6.45 ng/g, 8.34~9.38 ng/g, 8.23~9.65 ng/g, 10.01~11.31 ng/g, 8.97~ 9.34 ng/g 이었다. 그리고 농약의 회수율은 0.0625 $\mu\text{g/g}$, 0.625 $\mu\text{g/g}$ 에 대해 diazinon은 각각 85.3~93.8%, 87.0~90.7%, fenitrothion은 각각 70.4~77.8%, 76.2~81.8%, alachlor는 각각 82.5~91.4%, 83.2~88.59%, atrazine은 84.9~90.6%, 85.5~91.9%, metalaxyl은 각각 86.6~97.1%, 89.6~97.0% 의 범위로 농약 및 토양의 종류에 따라 차이를 보였으나 비교적 양호한 회수율을 보였다.

Table 5. Method detection limit(MDL) of pesticides by GC/MS/MS

Pesticides	Soils	MDL(ng/g)
Diazinon	16	6.04
	24	6.45
Fenitrothion	16	8.34
	24	9.38
Alachlor	16	8.23
	24	9.65
Atrazine	16	11.31
	24	10.01
Metalaxyl	16	9.34
	24	8.97

Table 6. Recoveries of pesticides by GC/MS/MS

Pesticides	Soils	Added conc. ($\mu\text{g/g}$)	Recoveries(%) (Mean \pm SD)
Diazinon	16	0.0625	93.8 \pm 3.5
	24		85.3 \pm 3.3
	16	0.625	90.7 \pm 6.3
	24		87.0 \pm 2.4
Fenitrothion	16	0.0625	77.8 \pm 5.1
	24		70.4 \pm 5.4
	16	0.625	81.8 \pm 7.8
	24		76.2 \pm 6.8
Alachlor	16	0.0625	91.4 \pm 5.4
	24		82.5 \pm 3.4
	16	0.625	88.5 \pm 7.8
	24		83.2 \pm 6.6
Atrazine	16	0.0625	90.6 \pm 6.8
	24		84.9 \pm 5.8
	16	0.625	91.9 \pm 3.3
	24		85.5 \pm 1.6
Metalaxyl	16	0.0625	86.6 \pm 5.0
	24		97.1 \pm 5.7
	16	0.625	97.0 \pm 4.8
	24		89.6 \pm 6.9

IV. 결과 및 고찰

1. 토양시료의 물리화학적 성질

토양시료의 물리화학적 성질을 Table 7에 나타내었다.

1) 토양색, pH(NaF) 및 pH(H₂O)

토양의 색은 모암, 유기물의 함량, 함수율 등에 따라 다양하게 나타나며 'Munsell Color Chart'를 이용하여 토양색을 측정된 결과 채취된 토양시료의 토색은 흑색 6개, 갈색 4개, 암갈색 3개, 농암회갈색 2개, 암황갈색 1개를 나타내었으며, 대체적으로 유기물 함량이 높은 토양일수록 흑색, 농암회색을 띄었다.

화산회토는 다량의 활성 Al이 함유되어 있다. 이 때문에 화산회토는 NaF 용액을 첨가하면 활성 Al에 결합하고 있는 수산기(OH)와 F와의 교환반응이 일어나 높은 pH를 나타내게 된다. 이 반응은 allophane test로서 이용되어 미국 농무성 Soil Taxonomy Andepts의 중요한 기준(pH(NaF)>9.4)으로 되어 있다(Shin, 1988). 본 연구에 사용된 전체 토양의 pH(NaF)는 7.341~11.285 범위(평균 8.961)에 있으며, pH(NaF)>9.4를 화산회토의 분류기준 적용하면 토양시료 중 화산회토는 10개(9.473~11.285, 평균 10.262), 비화산회토는 14개(7.341~8.813, 평균 8.053)로 분류되었다.

토양 pH는 4.64~8.30의 범위로 채취지점에 따라 큰 차이를 보였으며, 이러한 토양 pH의 차이는 토양 유기물 및 이온계 농약의 이온화에 크게 영향을 미치므로 본 연구에 사용된 이온계 농약인 atrazine의 경우 채취지점에 따라 흡착량이 크게 다를 것으로 판단된다.

2) 유기물, CEC 및 토성(soil texture)

유기물은 동식물의 잔재가 토양으로 유입되어 분해되어 생성된 것으로, 농약의 흡착에 있어서 가장 크게 영향을 미치는 요인이다. 즉, 유기물 농도가 높을수록 농약의 흡착량과는 매우 높은 상관성을 갖고 있다고 보고하고 있다.^{13,76)} 전체 토양시료의 유기물 함량은 0.9~13.1%(평균 5.0%)을 보였으며, pH(NaF)로 분류한 화산회토 및 비화산회토의 유기물 함량은 각각 0.9~13.1%(평균 6.4%), 0.9~10.7%(평균 3.9%)로 화산회토, 비화산회토 관계없이 큰 차이를 보였고, 화산회토의 평균농도는 비화산회토에 비해 약 1.6배 높은 농도를 보임을 알 수 있다. 또한 육지부 일반토양의 유기물이 2%를 약간 상회하는 것과 비교하면 매우 높은 수준임을 알 수 있다.

제주도 토양에서 양이온치환용량(CEC)는 주로 유기물에 기인된다고 보고되고 있다.⁸⁰⁾ 토양시료의 CEC는 12.7~31.7 meq/100 g(평균 20.8 meq/100 g)으로 채취지점에 따라 큰 차이를 보였지만, 화산회토 및 비화산회토의 CEC는 각각 14.8~31.5 meq/100 g(평균 23.9 meq/100 g), 12.7~31.7 meq/100 g(평균 18.9 meq/100 g)으로 화산회토가 비화산회토보다 약 1.3배 높았다.

토성(soil texture)을 살펴 보면, 점토(clay) 9.4~42.7%(평균 21.2%), 실트(silt) 9.8~58.1%(평균 22.6%), 모래(sand) 19.7~76.4%(평균 56.2%)로 채취지점에 따라 큰 차이를 보였으며, 평균적으로 모래 함량이 점토나 실트에 비해 약 2.5배 높은 것으로 나타났으며, 점토나 실트함량은 비슷하였다. 이의 함량에 따른 토성은 식양토(clay loam) 7개, 경식토(light clay), 사질식양토(sandy clay loam) 및 사양토(sandy loam)이 각각 4개, 미사질양토(silty clay) 및 양토(loam)가 각각 2개, 시질식토가 1개로 분류되었다.

3) 광물 및 화학적 조성

토양시료에 대해 X-선 회절분석기(XRD)로 측정된 결정성 광물을 살펴 보면 거의 모든 토양은 농약의 흡착에 전혀 기여하지 못하는 석영(quartz)과 정장석(orthoclase), 회장석(anorthite), 조장석(albite), anorthoclase 등의 장석류를 함유

하고 있으며(Harper, 1994), 기본적으로 표면이 파쇄면으로 이루어져 있고 수중에서 표면이 다양한 전하특성을 나타내는 철산화물 결정성 광물인 Iron(III) oxide, 적철석(hematite), 자철석(magnetic iron oxide), pseudobrookite 등도 많은 토양(1, 2, 3, 5, 6, 10, 14, 20)에서 확인되고 있으며, 층상규산염광물인 운모(mica), 백운모(muscovite)가 7개 토양(6, 11, 12, 21-24)에서, CaCO₃ 광물인 방해석(calcite) 및 aragonite가 19번 토양에서 확인되었다. 특히 이 토양은 다른 토양과는 달리 다른 결정성 광물은 확인되지 않고 이들 광물만 확인되었고, 화학적 조성에서 CaO가 57.2%의 높은 함량으로 분석되었는데 이는 이들 광물에 의한 것으로 사료된다.

토양시료에 대해 X-선 형광광도계(XRF)로 측정된 화학적 조성을 살펴 보면, 비극성의 SiO₂ 함량은 20.0~72.4%(평균 57.8%), pH에 따라 전하가 달라지며 이온계 농약의 흡착에 기여하는 Al₂O₃ 및 Fe₂O₃은 각각 8.6~28.4%(평균 18.4%), 5.0~25.2%(평균 11.2%), 치환성 양이온을 나타내는 Na, K, Ca 및 Mg의 산화물(Na₂O, K₂O, CaO, MgO)의 합은 2.87~61.90%(평균 7.50%)을 나타내고 있으며, 기타 TiO₂ 함량은 1.48~5.34%(평균 2.69%), P₂O₅ 함량은 0.68~3.80%(평균 1.69%), 기타 SO₃, MnO, ZrO₂, ZnO, SrO, Cr₂O₃, Co₂O₃, CuO, NiO 및 Br 함량은 불검출에서 1% 미만의 낮은 농도를 함유함을 알 수 있었다.

토양시료의 화학적 조성에서 주요 특성을 살펴보면, SiO₂의 경우 대부분 토양에서 50% 이상을 차지하고 있으나 일부 토양(19, 20)에서 35% 이하의 낮은 함량을 보여주고 있으며, Al₂O₃의 경우 대부분 토양에서 10~24% 함유하고 있으나 19번 토양에서는 8.6%의 낮은 함량을 2번 및 19번 토양에서는 28% 이상의 높은 함량을, Fe₂O₃의 경우 대부분 토양에서 8% 이상의 높은 함량을 나타내고 있으나 일부 토양(6, 8, 12, 17, 19)에서는 6.5% 이하의 낮은 함량을 보여주고 있다. 그리고 치환성 양이온의 산화물인 Na₂O, K₂O, CaO, MgO의 합은 약 3~8.8%를 함유하고 있으나 19번 토양의 경우 높은 CaO의 함량으로 인해 62%를 나타내고 있다. 이와 같이 화학적 조성에서 차이를 보이는 이유는 모암 및 암석의 풍화정도에 따라 생성되는 광물 등의 요인에 의한 것으로 사료된다.

Table 7. Physicochemical properties of the soils used in this study

Soil No	Soil color	pH (NaF)	Moisture content (%)	pH (H ₂ O)	Organic matter (%)	CEC (meq/100g)	Soil Texture		
							Clay (%)	Silt (%)	Sand (%)
1	Black	10.137	43.1	5.03	6.7	29.7	12.2	21.4	66.4
							Loam		
2	Very dark grayish brown	8.603	31.9	4.69	7.4	26.1	16.5	24.7	58.8
							Clay loam		
3	Very dark gray	9.707	30.4	5.15	7.5	21.9	34	13	53
							Light clay		
4	Black	10.227	28.9	5.49	3.8	19.6	11.5	23.1	65.4
							Loam		
5	Very dark gray	8.813	22.6	6.70	4.6	16.1	16.4	24.7	58.9
							Clay loam		
6	Black	9.557	49.0	5.29	4.3	30.3	41.9	23.9	34.2
							Light clay		
7	Dark brown	8.435	25.7	8.30	4.2	13.8	17.1	9.8	73.1
							Sandy clay loam		
8	Very dark gray	8.738	24.6	8.07	3.0	17.6	17.1	34.2	48.7
							Clay loam		
9	Brown	7.403	20.3	6.87	2.5	16.7	12.4	58.1	29.5
							Silty loam		
10	Very dark gray	7.684	23.3	6.11	10.7	31.7	38.8	20.6	40.6
							Light clay		
11	Very dark gray	7.857	13.0	6.56	3.6	16.1	13.4	13.4	73.2
							Sandy loam		
12	Brown	7.339	10.7	4.92	0.9	12.7	14.9	18.9	66.2
							Sandy loam		

To be continued

Soil No	Soil color	pH(NaF)	Moisture content (%)	pH (H ₂ O)	Organic matter (%)	CEC (meq/100g)	Soil Texture		
							Clay (%)	Silt (%)	Sand (%)
13	Brown	8.583	9.2	8.22	4.0	13.3	15.3	25.5	59.2
							Clay loam		
14	Dark brown	8.314	21.3	5.00	3.1	16	16.3	31.1	52.6
							Clay loam		
15	Dark brown	7.341	7.3	5.72	2.7	15.7	9.4	14.2	76.4
							Sandy loam		
16	Very dark grayish brown	7.501	8.1	6.82	1.2	16.1	17.1	25.8	57.1
							Clay loam		
17	Brown	8.007	9.2	5.47	1.4	25	24.9	12.2	62.9
							Sandy clay loam		
18	Very dark gray	9.473	8.9	7.97	1.2	21.2	42.7	14.2	43.1
							Light clay		
19	Dark yellowish brown	10.116	9.6	8.02	0.9	14.8	15.2	26.7	58.1
							Clay loam		
20	Black	10.978	71.3	4.93	4.1	18.2	22.6	15.1	62.3
							Sandy clay loam		
21	Black	11.285	47.7	5.15	11.7	25.4	29.3	14.8	55.9
							Sandy clay		
22	Black	10.949	47.2	6.33	10.3	26.2	17.8	22.2	60
							Clay loam		
23	Very dark gray	8.118	41.8	4.64	7.5	23.6	15.4	9.8	74.8
							Sandy clay loam		
24	Very dark gray	10.196	30.4	4.76	13.1	31.5	35.7	44.6	19.7
							Silty clay		

Soil No	Chemical composition(%)																			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	K ₂ O	MgO	CaO	Na ₂ O	SO ₃	MnO	ZrO ₂	ZnO	SrO	Cr ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	CuO	NiO	Br	
1	52.900	23.583	11.575	3.801	2.424	1.707	1.423	1.089	0.585	0.512	0.272	0.071	0.033	0.027	-	-	-	-	-	-
2	50.135	27.918	12.748	2.701	2.884	1.069	1.067	0.502	0.408	0.251	0.219	0.065	0.035	-	-	-	-	-	-	-
3	52.139	22.365	14.829	1.915	4.108	1.214	1.780	0.894	0.471	-	0.239	0.046	-	-	-	-	-	-	-	-
4	52.501	22.112	13.917	2.301	3.550	1.343	1.629	1.147	0.573	0.562	0.234	0.049	0.057	-	-	-	-	-	-	0.026
5	55.301	16.717	15.802	1.264	4.762	1.174	1.919	1.967	0.521	0.156	0.232	0.055	0.034	-	0.057	0.040	-	-	-	-
6	71.063	14.166	6.373	1.138	1.800	1.809	1.327	1.299	0.690	0.125	0.133	0.053	0.026	-	-	-	-	-	-	-
7	58.956	16.330	11.526	1.008	2.771	1.485	2.536	3.931	0.866	0.257	0.244	0.043	-	0.047	-	-	-	-	-	-
8	77.151	10.332	5.023	0.898	1.618	0.940	0.883	2.684	0.356	-	0.063	0.026	-	0.026	-	-	-	-	-	-
9	57.955	20.686	10.774	2.428	2.661	1.537	1.696	1.080	0.548	0.322	0.238	0.047	0.029	-	-	-	-	-	-	-
10	65.852	14.334	8.495	2.341	2.070	1.927	1.449	1.691	1.138	0.364	0.182	0.048	0.041	0.028	-	-	0.041	-	-	-
11	57.814	18.724	12.927	1.436	3.526	1.507	1.592	1.521	0.560	-	0.235	0.048	-	-	0.077	-	-	-	0.034	-
12	72.389	14.010	6.457	0.841	1.894	1.548	1.084	0.772	0.669	0.188	0.099	0.050	-	-	-	-	-	-	-	-

To be continued

Soil No	Chemical composition(%)													
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	K ₂ O	MgO	CaO	Na ₂ O	SO ₃	MnO	ZrO ₂	ZnO	SrO
13	65.207	16.443	8.059	0.682	1.810	1.747	1.813	3.409	0.598	-	0.134	0.039	-	-
14	60.910	18.847	9.622	1.429	1.692	2.132	1.038	1.639	2.203	0.210	0.159	0.067	0.029	0.023
15	66.170	16.372	9.663	0.995	2.640	1.541	1.399	0.856	-	0.161	0.141	0.063	-	-
16	62.992	16.736	10.470	1.118	3.014	1.527	1.3600	1.528	0.849	0.121	0.202	0.059	-	0.024
17	72.105	13.182	6.218	1.767	1.613	1.729	1.575	0.920	0.646	-	0.165	0.051	0.028	-
18	65.777	16.859	7.771	1.207	1.597	1.741	1.919	2.228	0.487	0.175	0.175	0.041	-	0.023
19	20.011	8.563	5.624	1.006	1.482	0.519	3.504	57.217	0.658	0.748	0.110	-	-	0.560
20	33.673	28.438	25.247	2.557	5.340	0.678	1.340	0.855	-	1.366	0.453	0.086	-	-
21	52.577	21.756	16.112	1.049	3.127	1.520	1.412	0.746	0.426	0.942	0.195	0.064	-	-
22	54.098	21.440	13.384	1.360	3.022	1.737	2.008	1.656	0.420	0.589	0.198	0.057	-	-
23	53.412	21.273	14.157	2.772	2.941	1.570	1.850	0.699	0.387	0.666	0.186	0.063	-	-
24	55.735	21.310	13.177	2.461	2.638	1.621	1.892	0.505	0.365	-	0.153	0.053	-	-

To be continued

Soil No	Mineralogy	Soil No	Mineralogy
1	Quartz, Iron(III) oxide, Orthoclase	13	Quartz, Albite
2	Quartz, Iron(III) oxide	14	Anorthoclase, Hematite, Quartz
3	Quartz, Hematite, Magnetic iron oxide	15	Quartz, Albite
4	Quartz, Anorthite	16	Quartz
5	Quartz, Hematite, Albite	17	Quartz, Albite
6	Quartz, Hematite, Muscovite	18	Quartz
7	Quartz, Albite	19	Aragonite, Calcite
8	Quartz, Albite	20	Quartz, Iron(III) oxide
9	Quartz, Albite	21	Quartz
10	Quartz, Albite, Pseudobrookite	22	Quartz, Albite, Mica
11	Quartz, Albite, Mica	23	Quartz, Albite, Muscovite
12	Quartz, Mica, Albite	24	Quartz, Mica, Albite

2. 토양 중 농약의 흡착 특성

1) 흡착평형 도달시간

토양에서 농약의 흡착은 진탕시간이 흡착량에 많은 영향을 끼치기 때문에 토양의 농약 흡착에서 진탕시간을 결정하는 것이 중요하다. 토양의 농약 흡착에는 여러 가지 요인의 토양의 물리화학적 특성이 관여하지만 가장 중요한 인자는 유기물 함량으로 알려져 있다.

토양의 농약 흡착시험에서 대부분의 연구자들이 흡착평형시간을 24시간으로 적용하고 있으나 일부 연구자는 2~72시간까지 다르게 적용하고 있어,^{14,81~90)} 적정 흡착평형시간을 결정하기 위해 채취한 토양 중 유기물 농도가 가장 낮은 토양(16), 가장 높은 토양(24) 및 토양을 사용하지 않은 대조군을 사용하여 0.01 M CaCl₂를 함유하는 상기 농약(diazinon, fenitrothion, metalaxyl, alachlor, atrazine) 10 ng/mL 20 mL를 40 mL borosilicate vial에 취하고 30분부터 36시간까지 변화시키면서 20℃의 항온수조에서 진탕시켜 상정액 중의 각 농약의 농도를 측정하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 보이는 바와 같이 토양의 종류에 따라 토양 24의 경우 6시간 이내 35~52% 흡착되고 이후 18시간까지 서서히 흡착되어 평형에 도달하였으며, 그 후 18시간 동안에는 흡착평형농도의 변화가 없었다. 토양 16의 경우 토양 24와 마찬가지로 흡착능에 차이를 보였지만 비슷한 흡착거동을 보임을 알 수 있었다. 또한 공시험액에서 유리용기에 흡착 또는 휘발성에 의한 농약의 손실이 없었다. 따라서 24시간 흡착평형 후 농약의 농도변화는 흡착된 것으로 계산하였다.

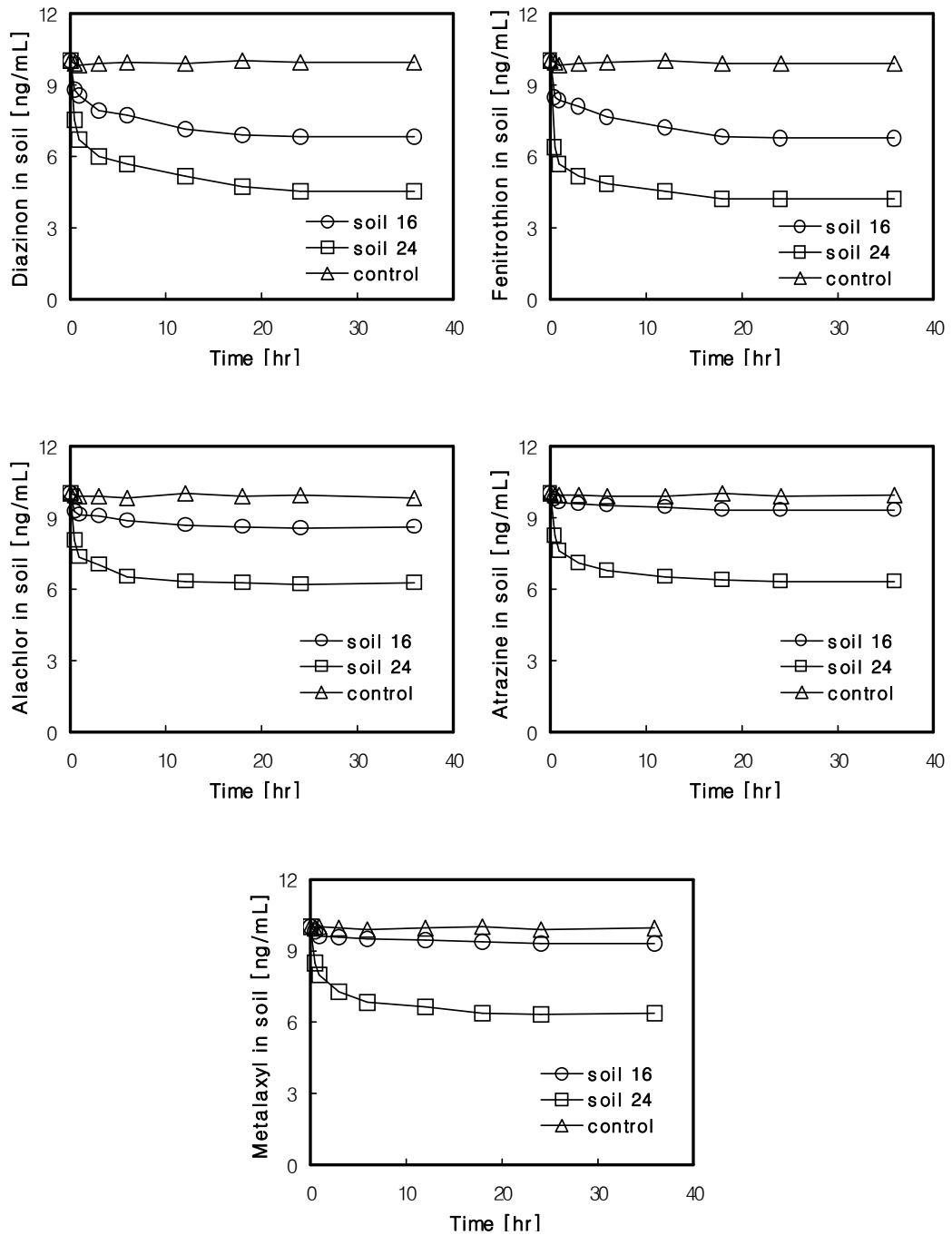


Fig. 5. The adsorption kinetics of diazinon, fenitrothion, alachlor, atrazine and metalaxyl in soils.

2) 농약의 흡착특성

본 연구에서 채취한 24개 토양시료의 농약 흡착능을 검토하기 위하여 각 토양시료 1.0 g을 농약의 용해도를 고려하여 조제한 0.5, 1, 2, 5, 10 ug/mL의 diazinon, fenitrothion, alachlor, atrazine 및 metalaxyl을 함유하는 0.01 M CaCl₂ 20 mL에 가하여 III. 2. 1)의 흡착시험에 따라 수행하여 흡착평형 후 그 결과를 농약 흡착연구에 광범위하게 적용되고 있는 Freundlich 흡착등온식(식 2)에 적용하여 그 결과를 Fig. 5~Fig. 9에 나타내었고, 이들로부터 구한 흡착 파라미터 및 결정계수는 Table 8과 같다.

그림 및 표에서 보이는 바와 같이 결정계수(r^2)는 0.94 이상으로 이는 모든 흡착 데이터가 Freundlich 흡착등온식에 잘 맞는다는 것으로 보여주고 있다.⁵⁷⁾

토양에 따른 K_F 값은 diazinon의 경우 5.955~36.847, fenitrothion의 경우 7.323~52.309, alachlor의 경우 2.848~21.015, atrazine의 경우 1.828~20.927, metalaxyl의 경우 1.680~10.272로 토양에 따라 큰 차이를 보였으며, 농약의 종류 사이에서는 대체적으로 fenitrothion > diazinon > simazine > alachlor > atrazine > metalaxyl 의 순으로 흡착능을 보였다. 이러한 결과는 토양 및 퇴적물에서 alachlor가 atrazine보다 더 많이 흡착된다는 Schwab 등⁹¹⁾ 및 헝가리 농업 토양에서 diazinon의 K_F 값이 atrazine 보다 훨씬 높은 값을 보였다는 Nemeth-Konda 등¹⁾의 결과와 동일하였다. 토양의 종류에 따라서는 다소 차이는 있지만 대체적으로 soil 24 > soil 21 > soil 23 > soil 22 > soil 10 > soil 3 > soil 1 > soil 6 > soil 20 > soil 2 > soil 17 > soil 4 > soil 5 > soil 18 > soil 14 > soil 11 > soil 15 > soil 8 > soil 9 > soil 12 > soil 16 > soil soil 13 > soil 19, soil 7의 순서를 보였다.

토양 중의 농약의 흡착에 있어 K_F 값은 토양의 물리화학적 특성과 상관성을 보인다고 보고되고 있어,¹³⁾ 토양 중의 유기물 함량, CEC, 토성 및 토양 pH와의 상관성을 검토하여 그 결과를 Table 9에 나타내었다. Table 9에서 보여지는 바와 같이 K_F 값은 농약의 종류와 관계없이 유기물함량, CEC 및 점토함량과는 비교적

높은 상관성을 보이며, 특히 유기물 함량과는 매우 높은 상관성($r^2 = 0.800 \sim 0.876$)을 보임을 알 수 있었으며, 다음으로 CEC($r^2 = 0.715 \sim 0.825$), 점토함량($r^2 = 0.473 \sim 0.575$), 토양 pH($r^2 = 0.40 \sim 0.45$)의 순으로 상관성을 보였으며, 토성 중 sand 함량과는 상관성은 낮지만 음의 상관성($r^2: -0.299 \sim -0.337$)을 보였으며, silt 함량과는 상관성이 없음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 유기물 함량 및 점토함량이 높은 토양일수록 보통 더 많은 농약을 흡착하고 하부로의 이동을 지연시킨다는 연구결과^{92~94)}와는 일치하고 있으며, 토양 중 metalaxyl의 흡착에 있어서 K_F 값은 토성 중 점토함량($r = 0.99$) 및 CEC($r = 0.87$)와는 비교적 높은 상관성을 보이나 유기물함량과는 이보다 낮은 상관성($r = 0.66$)을 보인다는 결과와는 다소 상이함을 알 수 있었다.⁵⁾

흡착강도를 나타내는 $1/n$ 값은 diazinon의 경우 0.789~1.300, fenitrothion의 경우 0.589~0.747, alachlor의 경우 0.595~0.925, atrazine의 경우 0.478~0.733, metalaxyl의 경우 0.641~0.930으로 대부분의 경우 0.5~0.9 범위의 L형 흡착을 보였는데,⁵¹⁾ 이는 가장 일반적인 흡착형태로 초기 단계에서는 토양이 농약에 대한 친화성을 가지고 있는 것을 나타내며,⁹⁵⁾ 흡착이 진행될수록 흡착면적이 감소하게 되며, 흡착이 진행될수록 흡착면적이 감소하여 흡착이 점점 어렵게 되는 것을 의미한다. 또한 diazinon의 경우 많은 토양에서 0.9~1.1 범위의 C형 흡착을 보였는데, 이는 농약이 액체상 보다는 토양으로 쉽게 침투하는 경우에 나타나므로 최대흡착량에 도달할 때 까지 일정한 속도로 흡착이 진행되며 최대치에 도달하면 직선형의 평균값을 나타내게 된다.⁹⁶⁾

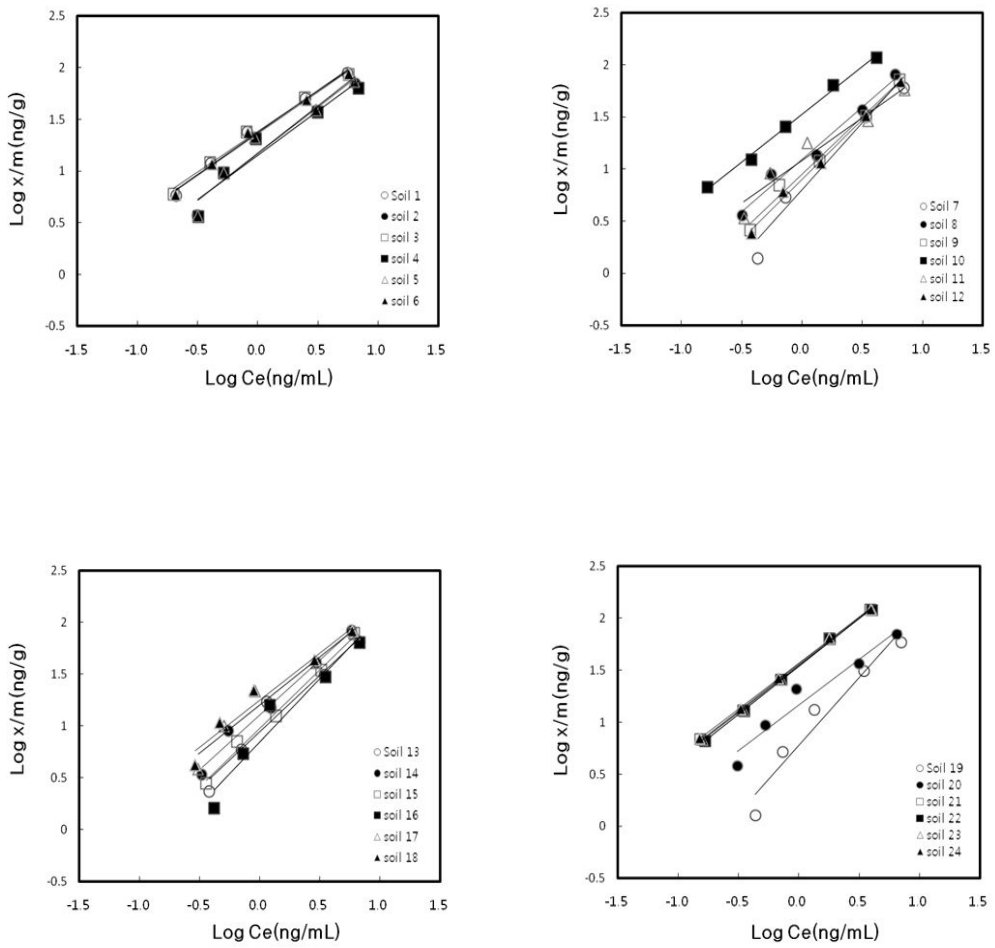


Fig. 6. Freundlich adsorption isotherms of diazinon for the soils used in this study.

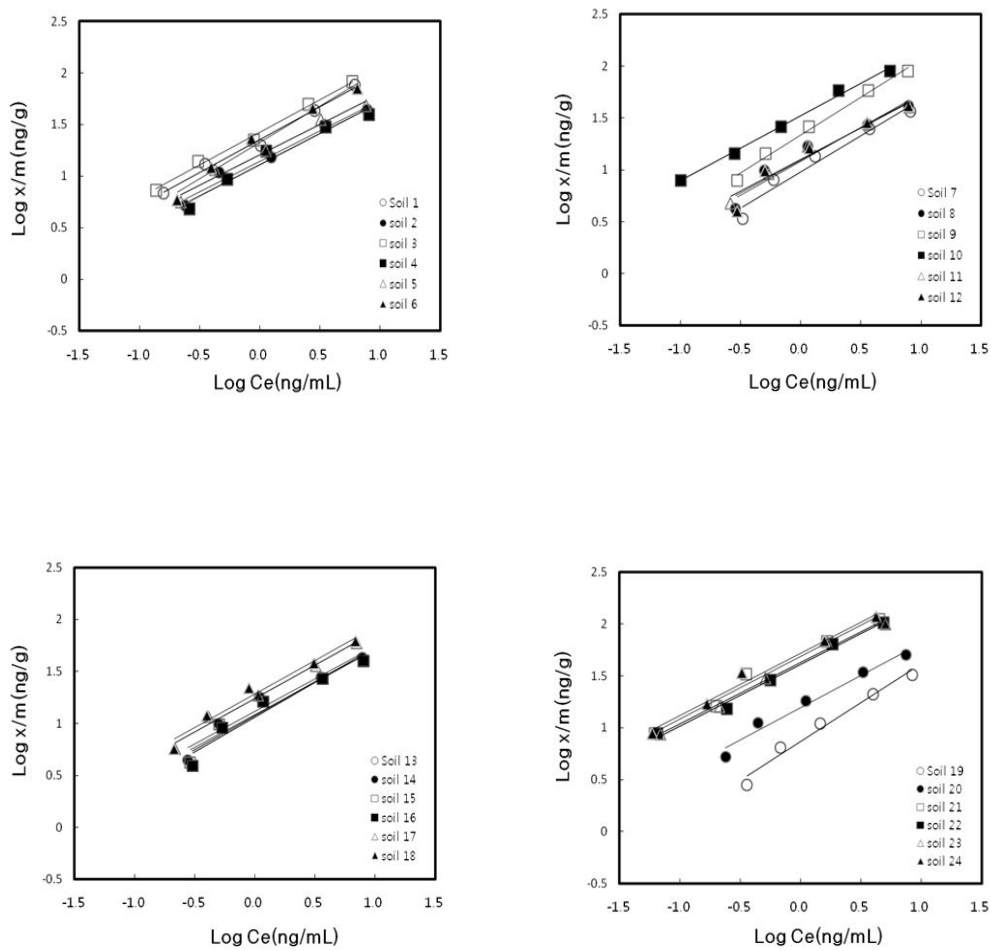


Fig. 7. Freundlich adsorption isotherms of fenitrothion for the soils used in this study.

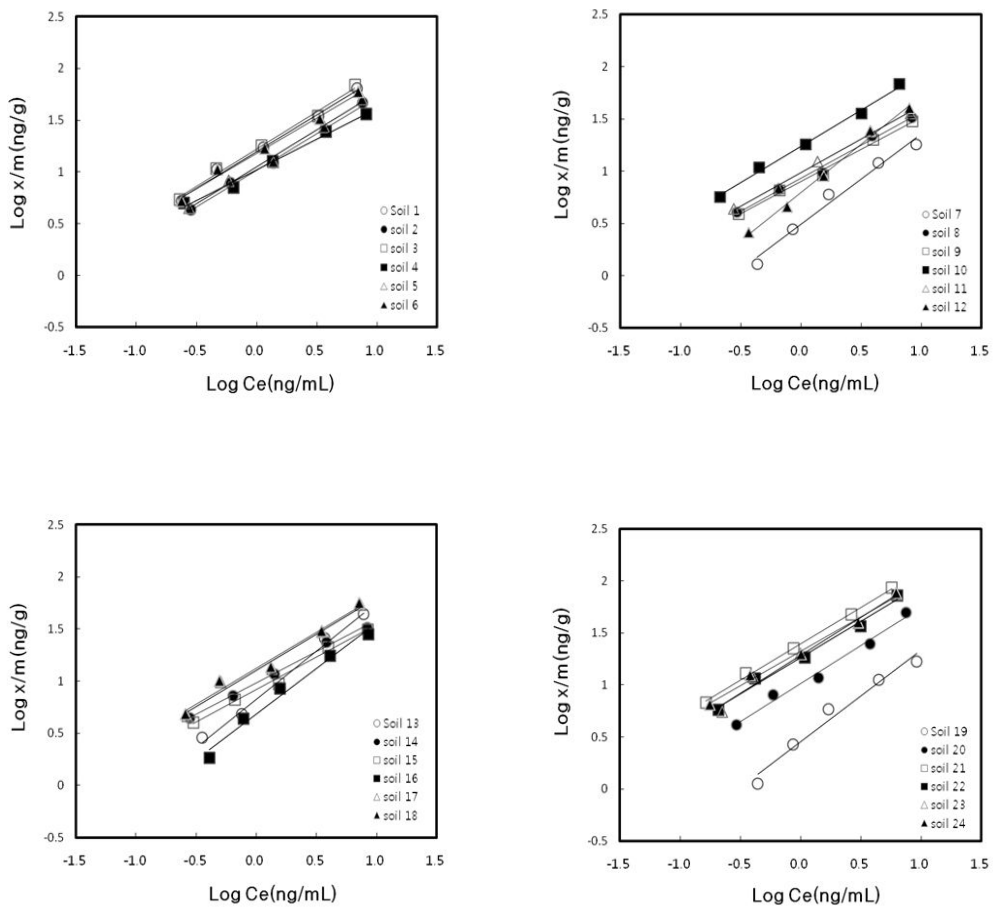


Fig. 8. Freundlich adsorption isotherms ofalachlor for the soils used in this study.

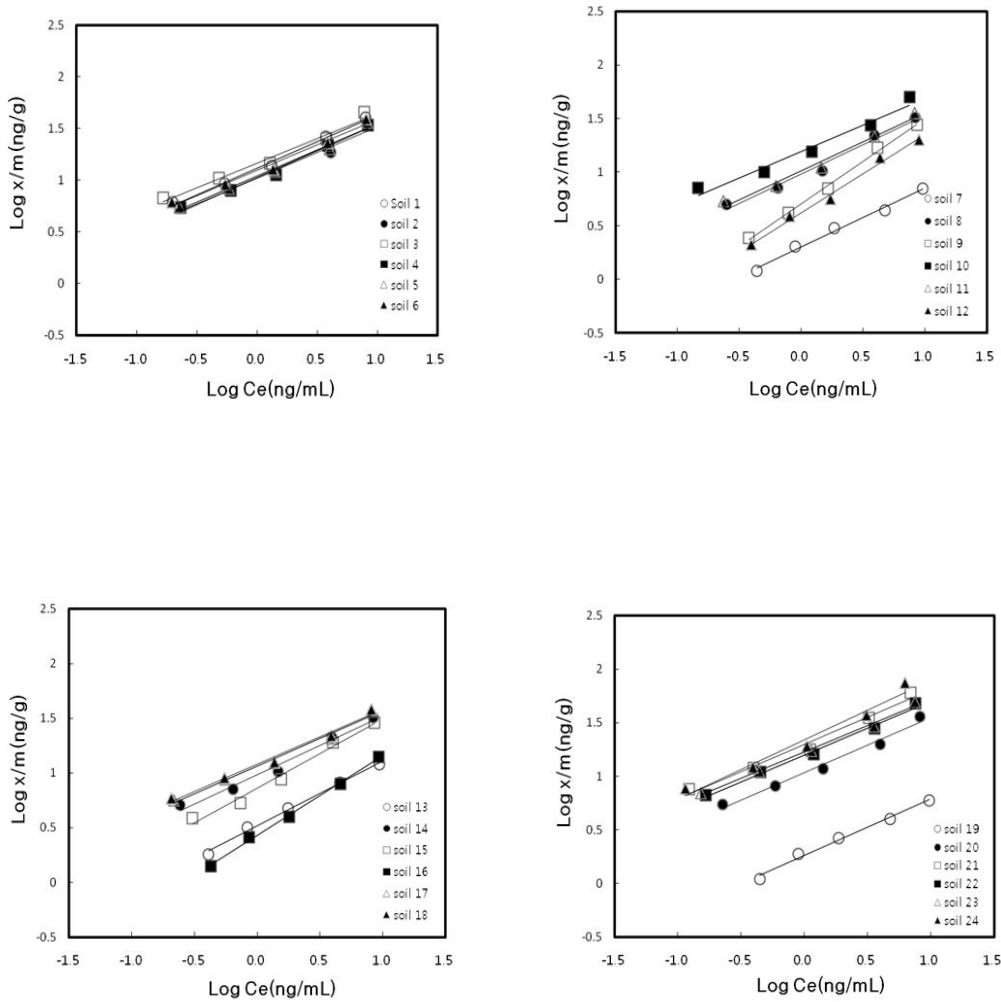


Fig. 9. Freundlich adsorption isotherms of atrazine for the soils used in this study.

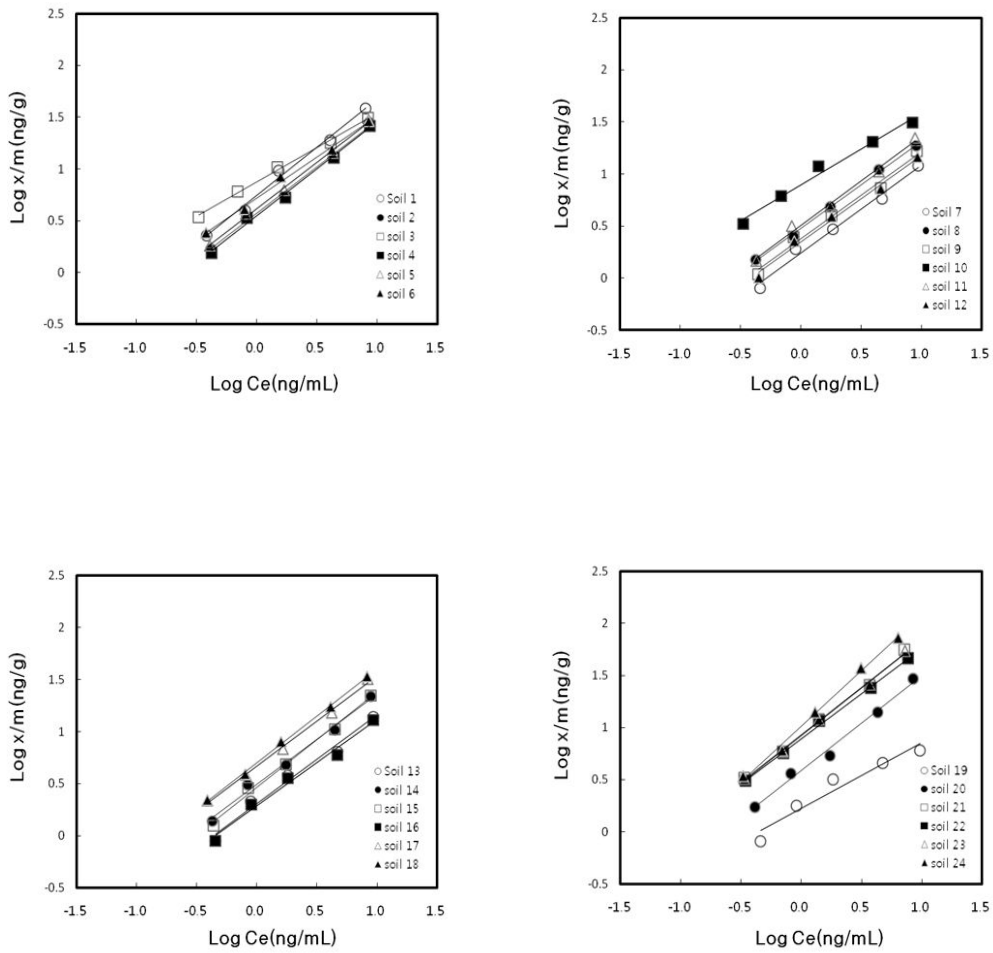


Fig. 10. Freundlich adsorption isotherms of metalaxyl for the soils used in this study.

Table 8. Freundlich parameters for the adsorption of diazinon, fenitrothion, alachlor, atrazine and metalaxyl in soils

Soil No.	Diazinon			Fenitrothion			Alachlor		
	K_F	1/n	r^2	K_F	1/n	r^2	K_F	1/n	r^2
1	23.698	0.813	0.989	22.495	0.638	0.990	15.762	0.708	0.992
2	14.782	0.898	0.944	13.987	0.589	0.974	10.385	0.707	0.995
3	24.101	0.789	0.989	26.485	0.634	0.993	16.579	0.719	0.992
4	14.132	0.860	0.929	12.915	0.607	0.961	10.441	0.595	0.989
5	15.054	0.917	0.939	16.183	0.590	0.973	11.156	0.711	0.993
6	23.112	0.803	0.990	21.361	0.701	0.978	15.155	0.683	0.991
7	6.355	1.277	0.949	9.519	0.702	0.959	3.102	0.865	0.991
8	12.441	1.001	0.979	12.432	0.626	0.940	8.569	0.634	0.991
9	8.893	1.106	0.988	12.050	0.660	0.943	7.995	0.617	0.992
10	33.434	0.918	0.996	33.038	0.626	0.995	17.287	0.697	0.994
11	12.036	0.823	0.936	12.599	0.609	0.970	9.684	0.639	0.996
12	7.916	1.152	0.996	12.058	0.658	0.942	6.267	0.925	0.994
13	8.787	1.094	0.948	11.911	0.654	0.940	6.714	0.922	0.988
14	12.889	1.055	0.983	13.118	0.624	0.943	9.562	0.606	0.988
15	9.546	1.129	0.992	12.133	0.626	0.943	8.251	0.622	0.911
16	7.036	1.223	0.935	11.517	0.665	0.942	4.830	0.879	0.981
17	15.979	0.926	0.944	17.358	0.641	0.985	12.649	0.697	0.974
18	17.816	0.906	0.955	19.170	0.647	0.969	13.300	0.693	0.977
19	5.955	1.300	0.943	7.323	0.747	0.976	2.848	0.879	0.970
20	14.642	0.882	0.946	15.614	0.624	0.973	10.302	0.729	0.987
21	36.108	0.905	0.998	48.405	0.600	0.981	24.867	0.701	0.998
22	34.434	0.921	0.999	40.507	0.594	0.991	18.310	0.697	0.989
23	35.041	0.906	0.998	42.526	0.592	0.989	19.147	0.730	0.985
24	36.847	0.885	0.999	52.309	0.600	0.984	21.015	0.662	0.992

To be continued

Soil No.	Atrazine			Metalaxyl		
	K_F	1/n	r^2	K_F	1/n	r^2
1	13.050	0.515	0.992	5.544	0.930	0.990
2	10.484	0.498	0.974	3.733	0.895	0.992
3	14.602	0.478	0.976	7.517	0.663	0.996
4	10.557	0.518	0.976	3.517	0.907	0.993
5	10.967	0.506	0.983	4.126	0.899	0.996
6	12.455	0.490	0.980	5.239	0.794	0.994
7	2.003	0.548	0.991	1.740	0.847	0.987
8	9.586	0.549	0.979	3.008	0.839	0.998
9	5.055	0.792	0.997	2.381	0.838	0.984
10	15.569	0.492	0.966	7.881	0.685	0.985
11	10.266	0.541	0.980	3.212	0.856	0.991
12	4.202	0.727	0.991	2.225	0.833	0.989
13	3.294	0.594	0.991	2.030	0.849	0.980
14	9.686	0.536	0.981	3.110	0.868	0.992
15	7.248	0.631	0.984	2.925	0.914	0.993
16	2.683	0.733	0.998	1.946	0.831	0.984
17	11.567	0.506	0.981	4.684	0.865	0.996
18	11.990	0.499	0.985	5.018	0.897	0.998
19	1.828	0.526	0.989	1.680	0.641	0.938
20	10.848	0.511	0.983	3.874	0.910	0.990
21	19.812	0.510	0.980	8.528	0.914	0.996
22	15.803	0.523	0.991	7.855	0.796	0.998
23	16.786	0.491	0.994	8.416	0.912	0.997
24	20.927	0.552	0.967	10.272	1.070	0.995

Table 9. Correlation between K_F and physicochemical properties of soils for each pesticide

Pesticides	Correlation (r^2)					
	Organic matter (%)	CEC (meq/100 g)	Soil pH	Soil texture		
				Clay(%)	Silt(%)	Sand(%)
Diazinon	0.876	0.825	0.42	0.572	-0.089	-0.303
Fenitrothion	0.875	0.715	0.40	0.473	-0.026	-0.314
Alachlor	0.817	0.803	0.45	0.540	-0.104	-0.310
Atrazine	0.800	0.798	0.45	0.527	-0.095	-0.299
Metalaxyl	0.860	0.805	0.40	0.575	-0.090	-0.337

3. 토양 중 농약의 용탈특성 및 용탈 잠재성 평가

1) 농약의 용탈특성

농약의 흡착특성에서 검토된 바와 같이 토양 중 농약의 흡착에 크게 기여하는 것으로 알려져 있는 유기물 농도^{13,76)}를 기준으로 유기물 농도가 매우 높은 토양(24), 낮은 토양(16), 중간 정도(3)의 3종류의 토양을 선정하여 III 2 2)의 용탈시험에 따라 수행하여 각 토양칼럼에 대해 pore volume(PV)과 농약의 누적용탈량과의 관계 및 각 농약에 대해 pore volume(PV)과 농약의 누적용탈량과의 관계를 각각 Fig. 10 및 Fig. 11에 나타내었다.

그림에서 보여지는 바와 같이 모든 농약 항목별 용탈이 가장 먼저 이루어지는

토양은 16번 토양이고 3번 토양, 24번 토양의 순으로, 토양의 유기물 함량과 역의 관계를 보임을 알 수 있었으며, 이러한 결과는 Hyun 등⁷⁸⁾이 검토한 제주도 토양에서alachlor 및 chlorothalonil의 이동연구 및 Sharma와 Awasthi 등⁵⁾이 연구한 불포화 조건의 토양에서 metalaxyl의 이동 연구에서 유기물 함량 및 CEC가 낮은 토양에서 농약이 가장 빨리 용출되었다는 결과와 일치하였다. 또한 24번 토양의 경우 유기물 농도 및 점토성분이 높아 다른 토양에 비해(3번 및 16번 토양의 경우 약 30 PV까지 유출) 유출속도가 느려 9 PV까지 유출하였다.

각 농약에 대해 토양칼럼에서의 용탈특성을 살펴보면(Fig. 11), metalaxyl은 3번 토양 칼럼에서 최초 검출이 1.0 PV에서 일어났으며, 3 PV까지 용탈이 급격히 증가하였으며(유입량의 70%), 이후 21.5 PV까지 서서히 용탈되어 최대 누적용탈량은 유입량의 78%를 보였으며, 16번 토양칼럼에서 최초 검출은 0.5 PV이며 3 PV까지 용탈이 급격히 증가하였으며(유입량의 79%), 이후 21.5 PV까지 서서히 용탈되어 최대 누적용탈량은 유입량의 85%를 보였으며, 24번 토양칼럼의 경우 최초 검출은 1.0 PV이며 이후 4 PV까지 용탈이 증가하였으며(유입량의 43%), 이후 서서히 용탈되고 있었으며, 유출된 9 PV까지 농약의 누적용탈율은 유입량의 48%를 나타내었다.

Atrazine의 경우, 3번 토양 칼럼에서 최초 검출이 2.7 PV에서 일어났으며, 11 PV까지 용탈이 급격히 증가하였으며(유입량의 49%), 이후 21 PV까지 서서히 용탈되어 최대 누적용탈량은 유입량의 53%를 보였으며, 16번 토양칼럼에서 최초 검출은 0.6 PV이며 10 PV까지 용탈이 급격히 증가하였으며(유입량의 73%), 이후 18 PV까지 서서히 용탈되어 최대 누적용탈량은 유입량의 76%를 보였으며, 24번 토양칼럼의 경우 최초 검출은 3.2 PV이며 이후 서서히 용탈되고 있었으며, 유출된 9 PV까지 농약의 누적용탈율은 유입량의 11%를 나타내었다.

Alachlor의 경우, 3번 토양 칼럼에서 최초 검출이 3.0 PV에서 일어났으며, 8 PV까지 용탈이 급격히 증가하였으며(유입량의 54%), 이후 29 PV까지 서서히 용탈되어 최대 누적용탈량은 유입량의 78%를 보였으며, 16번 토양칼럼에서 최초 검출은 0.8 PV이며 7 PV까지 용탈이 급격히 증가하였으며(유입량의 64%), 이후

25 PV까지 서서히 용탈되어 최대 누적용탈량은 유입량의 69%를 보였으며, 24번 토양칼럼의 경우 최초 검출은 3.3 PV이며 이후 서서히 용탈되고 있었으며, 유출된 9 PV까지 농약의 누적용탈율은 유입량의 20%를 나타내었다.

Diazinon의 경우, 3번 토양 칼럼에서 최초 검출이 13.6 PV에서 일어났으며, 이후 29 PV까지 서서히 용탈되어 최대 누적용탈량은 유입량의 28%를 보였으며, 16번 토양칼럼에서 최초 검출은 1.6 PV이며 12 PV까지 용탈이 급격히 증가하였으며(유입량의 40%), 이후 28 PV까지 서서히 용탈되어 최대 누적용탈량은 유입량의 45%를 보였으며, 24번 토양칼럼에서는 유출된 9 PV까지 농약이 검출되지 않았다. fenitrothion의 경우 모든 토양칼럼에서 유출된 용액에서 검출되지 않았다.

이상의 결과로부터 토양칼럼에서의 농약의 용탈특성은 농약의 흡착특성에서 검토한 결과와 역의 관계를 보였는데, 즉, 토양사이에서는 유기물 함량, CEC 및 점토함량이 낮은 토양에서 농약의 종류에 관계없이 가장 먼저 용탈되었으며, 농약사이에서는 metalaxyl > atrazine > alachlor > diazinon > fenitrothion의 순으로 토양에 대한 농약의 흡착능이 적을수록 빨리 용탈됨을 알 수 있었다. 이러한 결과는 흡착량이 많은 농약 및 흡착능이 큰 토양일수록 농약의 유출이 느리다는 타 연구자의 결과와 일치하였다.^{95,97~99)}

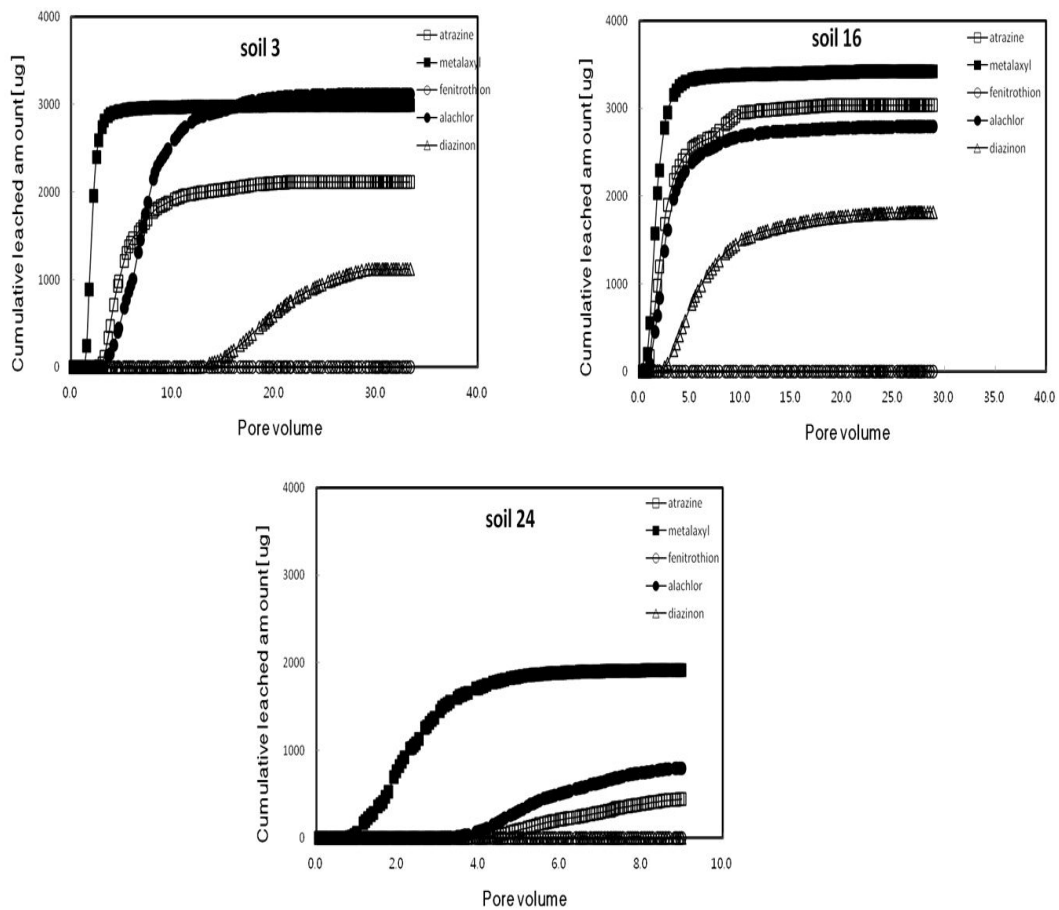


Fig. 11. Relationships between pore volume and cumulative leached amount of pesticide(diazinon, fenitrothion, alachlor, atrazine and metalaxyl) for each soil(3, 16 and 24) column.

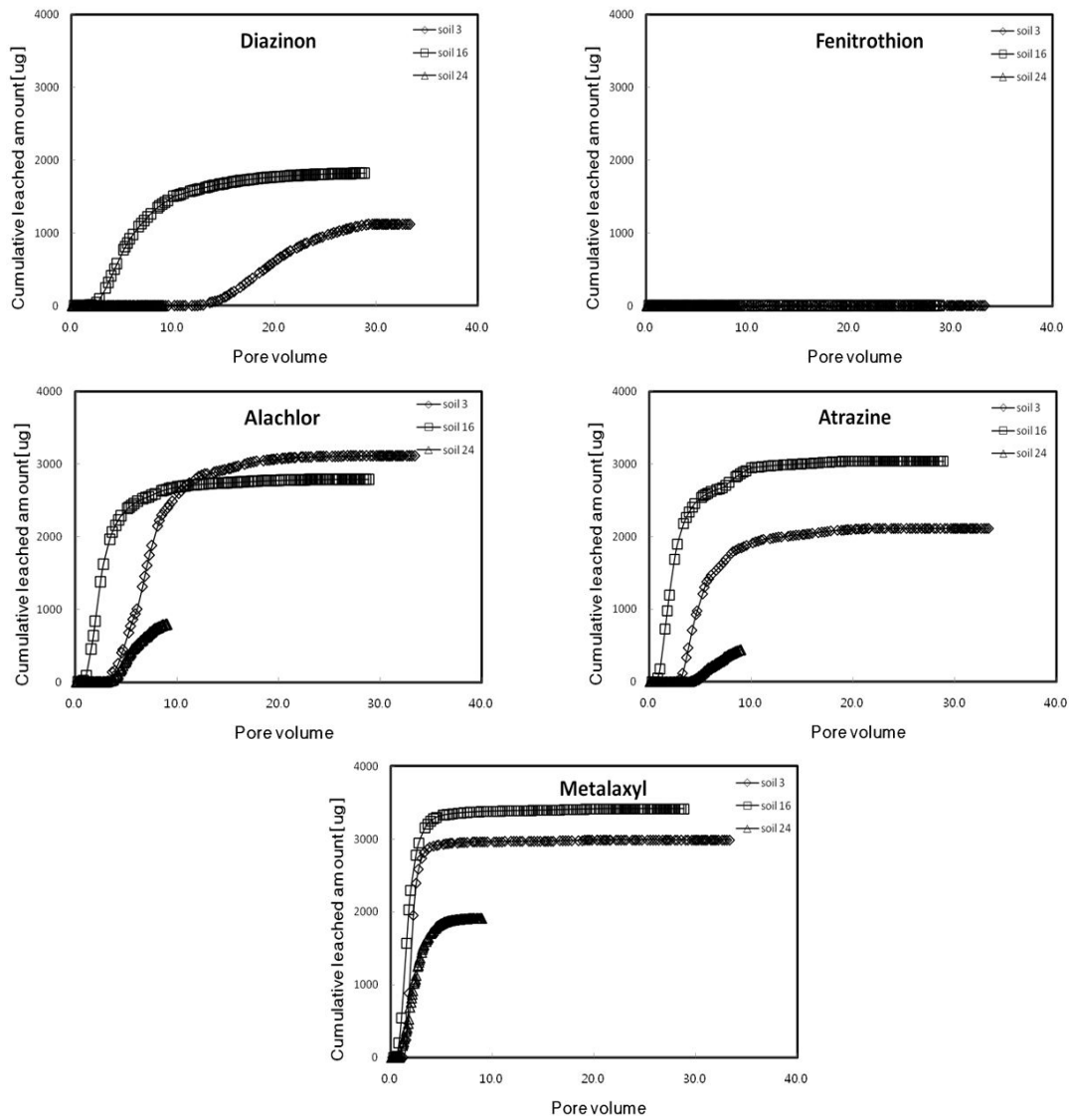


Fig. 12. Relationships between pore volume of soil column(3, 16 and 24) and cumulative leached amount of pesticide for each pesticide(diazinon, fenitrothion, alachlor, atrazine and metalaxyl).

2) 농약의 용탈 잠재성 평가

토양 중에 농약을 살포하게 되면 농약의 용탈특성에서 검토한 바와 같이 토양에 대한 농약의 흡착능이 낮은 토양은 쉽게 용탈되어 지하수 오염을 초래할 수 있다. 농약의 지하수로의 용탈가능성을 평가하는 방법으로 여러 가지 방법이 사용되고 있으나 본 논문에서는 가장 광범위하게 적용하고 있는 III 2 3)에서 언급한 Gustafson⁷⁹⁾이 제시한 식(6)의 Groundwater ubiquity score(GUS)식을 이용하여 평가하였다. 즉, GUS는 지하수에서 검출된 농약의 특성을 분석하여 경험적으로 만든 지하수 중 농약 검출지수이며 각 농약의 유기탄소에 대한 흡착특성 값 $K_{oc}(K_F/OC\%)$ 과 농약의 반감기를 이용하여 산출한다.

GUS를 구하기 위하여 각 토양의 유기탄소에 대한 흡착특성이 적용된 K_{oc} 의 값은 Table 8의 각 농약에 대한 K_F 값 및 Table 7의 유기탄소(유기물함량 $\times 58/100$)을 이용하여 구하였으며, 토양의 반감기는 기존 자료를 이용하여 계산하였다. GUS별 농약의 용탈잠재성에 대한 상대적인 척도로는 Gustafson이 제안한 분류를 적용하였다. 즉, GUS 지수의 용탈성은 1.8 미만은 improbable leacher, 2.8 초과는 probable leacher 및 중간영역으로 분류된다.¹⁰⁰⁾

각 토양별 K_{oc} 와 GUS 지수를 Table 10 Fig. 11에 나타냈다. Table. 10 및 Fig. 11에서 보여지는 바와 같이 GUS가 높아 용탈 가능성이 큰 순서로는 metalaxyl > atrazine > alachlor > diazinon > fenitrothion 순이었다. 대부분의 토양에서 2.8를 초과하여 용탈가능성이 있는 농약은 metalaxyl(1.85~3.48) 이었으며, 그 다음으로 용탈가능성이 중간 정도로 용탈가능성이 있는 농약은 atrazine(1.43~3.91) 이었으며, alachlor(0.82~2.17), diazinon(0.57~1.52) 및 fenitrothion(0.24~0.64)은 용탈 가능성이 낮은 농약으로 분류되었다. 본 조사에서는 다른 문헌의 GUS 값과 비슷하거나 다소 낮은 경향을 보였는데^{101,102)} 이는 농약품목의 반감기와 토양 특성이 상이하여 나타난 결과로 사료된다. 예를 들면, 본 연구에서 alachlor의 GUS값은 0.82~2.17 로 대부분 검출가능성이 낮은 농약으로 분류되었으나. 외국의 경우는 토양에 따라 1.1~3.3으로 나타나 검출가능성

이 없는 것에서 가능성 있는 것까지 분포하는 것으로 보고되어¹⁰³⁾ 본 연구에서 평가된 값보다 약간 높은 분포를 보였다.

Table 10. Koc (mL/g) and GUS of the pesticides in soils

Soil No	Diazinon		Fenitrothion		Alachlor		Atrazine		Metalaxyl	
	Koc	GUS	Koc	GUS	Koc	GUS	Koc	GUS	Koc	GUS
1	610	1.17	579	0.53	406	1.60	336	2.76	143	3.00
2	344	1.40	326	0.64	242	1.85	244	3.02	87	3.34
3	554	1.20	609	0.52	381	1.63	336	2.76	173	2.86
4	641	1.14	586	0.53	474	1.52	479	2.47	160	2.92
5	564	1.20	607	0.53	418	1.58	411	2.60	155	2.94
6	927	0.99	856	0.46	608	1.39	499	2.44	210	2.72
7	261	1.52	391	0.61	127	2.17	82	3.91	71	3.48
8	715	1.10	714	0.49	492	1.50	551	2.36	173	2.86
9	613	1.16	831	0.47	551	1.44	349	2.73	164	2.90
10	539	1.22	532	0.55	279	1.78	251	3.00	127	3.08
11	576	1.19	603	0.53	464	1.53	492	2.45	154	2.94
12	1516	0.79	2310	0.27	1201	1.06	805	2.05	426	2.22
13	379	1.36	513	0.56	289	1.76	142	3.46	88	3.34
14	717	1.10	730	0.49	532	1.46	539	2.38	173	2.86
15	610	1.17	775	0.48	527	1.47	463	2.50	187	2.81
16	1011	0.95	1655	0.34	694	1.33	385	2.65	280	2.52
17	1968	0.68	2138	0.29	1558	0.93	1425	1.59	577	2.01
18	2560	0.57	2754	0.24	1911	0.82	1723	1.43	721	1.85
19	1141	0.90	1403	0.37	546	1.45	350	2.73	322	2.42
20	616	1.16	657	0.51	433	1.56	456	2.51	163	2.90
21	532	1.22	713	0.49	366	1.65	292	2.88	126	3.09
22	576	1.19	678	0.50	306	1.73	265	2.96	131	3.05
23	806	1.05	978	0.44	440	1.55	386	2.65	193	2.78
24	485	1.26	688	0.50	277	1.79	275	2.93	135	3.03
최소	261	0.57	326	0.24	242	0.82	82	1.43	71	1.85
최대	2560	1.52	2754	0.64	1911	2.17	1723	3.91	721	3.48

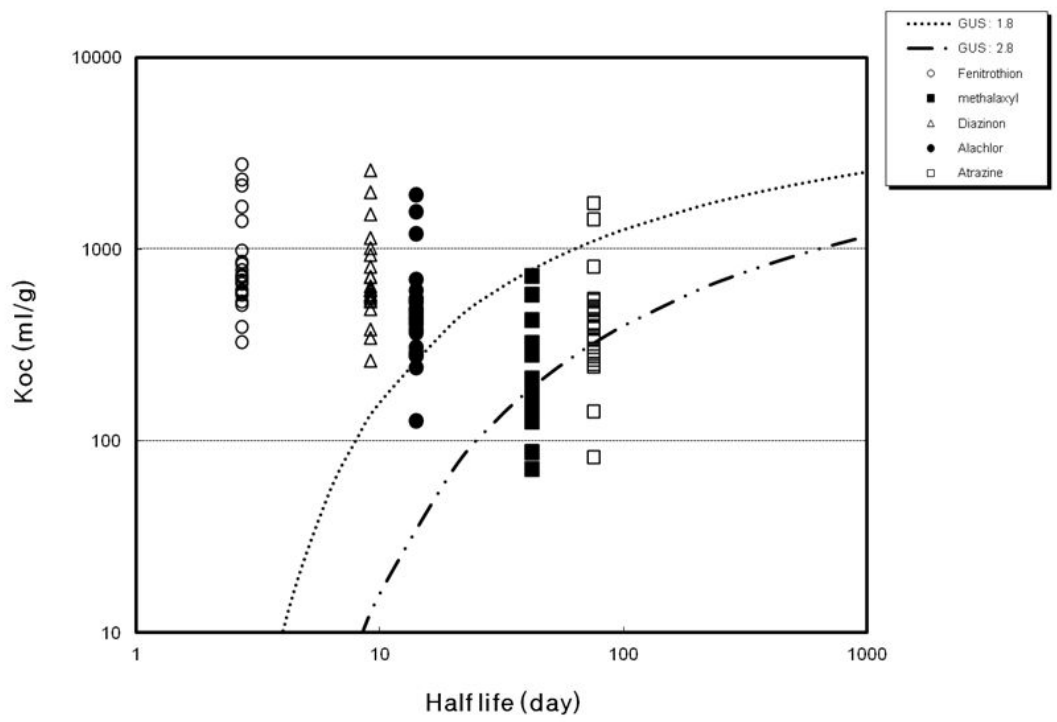


Fig 13. GUS values with half-life and Koc of pesticides in soils.

V. 결 론

다양한 물리화학적 성질을 갖고 있는 제주도 토양에서 토양으로부터 농약의 유출에 의해 영향이 크게 나타나는 용천수가 위치하고 있는 주변 농경지 및 지역적 특성을 고려하여 주변에 지하수 관정이 있는 농경지 등 24개 지점의 토양에 대해 이들 토양의 물리화학적 성질을 살펴보고, diazinon, fenitrothion, alachlor, atrazine 및 metalaxyl 등 5가지 농약에 대해 흡착 특성을 검토하였고, 또한 수개의 대표 토양에 대해 용탈 거동을 살펴보고 이로 인해 초래되는 지하수 오염가능성을 GUS값을 이용하여 평가하는 등 용탈 특성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 채취한 토양시료에서 농약의 흡착 및 용탈에 영향을 미치는 것으로 알려져 있는 주요한 물리화학적 성질을 살펴보면, 토양 pH는 4.64~8.30, 유기물 함량은 0.9~13.1%, CEC는 12.7~31.7 meq/100 g의 범위로 채취지점에 따라 큰 차이를 보였으며, 토성(soil texture)은 점토(clay) 9.4~42.7%(평균 21.2%), 실트(silt) 9.8~58.1%(평균 22.6%), 모래(sand) 19.7~76.4%(평균 56.2%)로 역시 채취지점에 따라 큰 차이를 보였으며, 평균적으로 모래 함량이 점토나 실트에 비해 약 2.5배 높은 것으로 나타났으며, 점토나 실트함량은 비슷하였다. 이의 함량에 따른 토성은 식양토(clay loam) 7개, 경식토(light clay), 사질식양토(sandy clay loam) 및 사양토(sandy loam)이 각각 4개, 미사질양토(silty clay) 및 양토(loam)가 각각 2개, 시질식토가 1개로 분류되었다.
2. 농약의 흡착특성을 Freundlich 흡착등온식으로 검토한 결과, 토양에 대한 농약의 상대적 흡착용량을 나타내는 지표인 K_F 값은 diazinon의 경우 5.955~36.847, fenitrothion의 경우 7.323~52.309, alachlor의 경우 2.848~21.015,

atrazine의 경우 1.828~20.927, metalaxyl의 경우 1.680~10.272로 토양에 따라 큰 차이를 보였으며, 농약의 종류사이에서는 대체적으로 fenitrothion > diazinon > simazine > alachlor > atrazine > metalaxyl 의 순으로 흡착능을 보였으며, 토양사이에서는 K_F 값은 농약의 종류와 관계없이 유기물 함량과는 매우 높은 상관성($r^2 = 0.800\sim 0.876$)을 보임을 알 수 있었으며, 다음으로 CEC($r^2 = 0.715\sim 0.825$), 점토함량($r^2 = 0.473\sim 0.575$), 토양 pH($r^2 = 0.40\sim 0.45$)의 순으로 상관성을 보였으며, 토성 중 sand 함량과는 음의 상관성($r^2: -0.299\sim -0.337$)을 보였으며, silt 함량과는 상관성을 보이지 않았다.

3. Freundlich 흡착등온식에서 흡착강도를 나타내는 $1/n$ 값은 fenitrothion, alachlor, atrazine 및 metalaxyl에 대해 대부분 토양에서 0.5~0.9 범위의 L형 흡착을 보였으며, diazinon의 경우 대부분 토양에서 0.9~1.1 범위의 C형 흡착을 보였다.
4. 토양칼럼에서의 농약의 용탈특성은 농약의 흡착특성에서 검토한 결과와 역의 관계를 보였는데, 즉, 토양사이에서는 유기물 함량, CEC 및 점토함량이 낮은 토양에서 농약의 종류에 관계없이 가장 먼저 용탈되었으며, 농약사이에서는 metalaxyl > atrazine > alachlor > diazinon > fenitrothion의 순으로 토양에 대한 농약의 흡착능이 적을수록 빨리 용탈되었다.
5. 농약의 지하수 오염 잠재성을 Gustafson(1989)이 제시한 Groundwater ubiquity score(GUS)식을 이용하여 평가한 결과, GUS가 높아 용탈 가능성이 큰 순서로는 metalaxyl > atrazine > alachlor > diazinon > fenitrothion 순이었다. 대부분의 토양에서 2.8를 초과하는 농약은 metalaxyl 이었으며, 그 다음으로 용탈가능성이 중간 정도로 용탈가능성이 있는 농약은 atrazine 이었으며, alachlor, diazinon 및 fenitrothion은 용탈 가능성이 낮은 농약으로 분류되었다.

참고문헌

1. Nometh-Konda, L., Füleky, G., Morovjan and Csokan, P., "Sorption behaviour of acetochlor, atrazine, carbendazim, diazinon, imidacloprid and isoproturon on Hungarian agricultural soil," *Chemosphere*, **48**, 545~552(2002).
2. Capel, P. D., Ma, L., Schroyer, B. R., Larson, S. J. and Gilchrist, T. A., "Analysis and detection of the new corn herbicide acetochlor in river water and rain," *Environ. Sci. Technol.*, **29**(6), 1702~1705(1995).
3. Wania, F. and Mackay, D., "Tracing the distribution of persistent organic pollutants," *Environ. Sci. Technol.*, **30**(9), 390~396(1996).
4. Larson, S. J., Capel, P. D. and Majewski, M. S., *Pesticides in Surface Waters: Distribution Trends, and Governing Factors*, Ann Arbor Press, Chelsea, p. 214(1997).
5. Sharma, D. and Awasthi, M. D., "Adsorption and movement of metalaxyl in soils under unsaturated flow conditions," *Plant and Soil*, **195**, 293~298(1997).
6. Jeju Special Self-governing Province, *Environment White Paper*, pp. 345~347(2008).
7. Jury, W. A., Focht, D. D. and Farmer, W. J. "Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation." *J. Environ. Qual.* **16**, 422~428(1987).
8. Leonard, R. A. "Movement of pesticides into surface waters, In *Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling.*" H. H. Cheng, (Ed.), Soil Science Society of America, Madison, WI. 303~349(1990).

9. Boesten, J. J. T. I. and van der Linden, A. M. A. "Modeling the influence of sorption and transformation on pesticide leaching and persistence." *J. Environ. Qual.* **20**, 425~435(1991).
10. Gustafson, D. I. "Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability." *Environ. Toxicol. Chem.* **8**, 339~357(1989).
11. Jarvis, N. J., Hollis, J. M., Nicholls, P. H., Mayer T. and Evans, S.P. "MACRO_DB: A decision support tool for assessing pesticide fate and mobility in soil." *Environmental Modeling & Software* **12**, 251~265(1997).
12. Kam S. K., Ko B. C., Oh Y. K., Lee Y. D. and Kim J. H., "Adsorption and leaching of organophosphorus pesticides in the soil of Cheju Island", *J. Korean Environ. Sci. Soc.*, **8**, 379~386(1999).
13. Kah M. and Brown C. D., "Adsorption of ionisable pesticides in soils," *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **188**, 149~217(2006).
14. Kim, K. S., "Adsorption-desorption characteristics of the pesticides in natural and synthetic zeolites," MS Thesis, Cheju National University(2001).
15. Hyun, H. N., Jang, G. M., Oh, S. S. and Chung, J. B., "Evaluation of groundwater contamination potential of pesticides using groundwater ubiquity score in Jeju Island soils," *Korean J. Pesti. Sci.*, **11**(3), 144~153(2007).
16. Oh, S.S. "Adsorption characteristics and potential leachability of selected pesticides in Cheju citrus orchard" Ph.D Thesis, Cheju National University(1999).
17. Hyun, H. N., Oh, S. S. and Yoo, S. H., "Adsorption and movement of alachlor and chlorthalonil in the representative soil of Cheju Island," *Korean J. Environ. Agric.*, **14**(2), 135~143(1995).

18. Choe, G. I., "Fate of Ethoprophos and Procymidone in Soil Environment," MS Thesis, Korea University(2004).
19. US EPA, "Sediment and soil adsorption isotherm.", 40CFR-CHAPTER I-PART 796(2004).
20. Kim, S. M., Cho, I. K., Lee, E. Y., Park, S. W., Lee, J. K., "Adsorption Characteristics of the Herbicide Mefenacet in Soil," *Koran J. Environ. Agric.* **22**(1), 65~69(2003).
- 21 Kim, H. K., Park, I. J., Shim, J. H., Shu, Y. T., "Soil Adsorption of Herbicide Quizalofop - Ethyl," *Koran J. Environ. Agric.* **15**(4), 442~447(1996).
22. Huang, G., Li, Q., and Zhang, X., "Adsorption and Desorption of Atrazine by Three Soils", *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **71**, 655~661(2003).
23. Torrents, A., Jayasundera, S., and Schmit. W. J., "Influence of the Polarity of Organic Matter on the Sorption of Acetamide Pesticides.", *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 3320~3325(1997).
24. Kang, K. H., "Characterisitics of Activated Carbon Prepared from Waste Citrus Peel and Its Adsorption for VOCs and Sulfur-compound," Ph.D Thesis, Cheju National University(2011).
25. Barriuso, E., Laird D. A., Koskinen, W. C. and Dowdy, R. H., "Atrazine desorption from smectites," *Soil Soc. Soc. Am. J.*, **58**, 1632~1638(1994).
26. Senesi, N., La Cava, P. and Miano, T. M., "Adsorption of imazethapyr to amended and nonamended soils and humic acids," *J. Environ. Qual.*, **26**, 1264~1270(1997).
27. Weber, J. B., Shea, P. H. and Weed, S. B., "Fluridone retention and release in soils," *Soil Soc. Soc. Am. J.*, **50**, 582~588(1986).
28. Senesi, N., "Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances," *Sci. Total Environ.*, **123-124**, 63~76(1992).

29. Ferreira, J. A., Martin,-Neto, L., Vaz, C. M. P. and Regitano, J. B., "Sorption interactions between imazaquin and humic acid extracted from a typical Brazilian oxisol," *J. Environ. Qual.*, **31**, 1665~1670(2002).
30. Roy, C., Gaillardon, P. and Montfort, F., "The effect of soil moisture content on the sorption of five sterol biosynthesis inhibiting fungicides as a function of their physicochemical properties," *Pestic. Manag. Sci.*, **56**, 795~803(2000).
31. Khan, S. U., "Distribution and characteristics of bound residues of prometryn in an organic soil," *J. Agric. Food Chem.*, **30**, 175~179(1982).
32. Johnson, W. G., Lavy, T. L. and Gbur, E. E., "Sorption, mobility and degradation of trichlopyr and 2,4-D on 4 soils," *Weed Sci.*, **43**, 833~846(1995).
33. Herwig, U., Klumpp, E. and Narres, H. D., "Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals," *Appl. Clay Sci.*, **18**, 211~222(2001).
34. Hyun, S., Lee, L. S. and Rao, P. S. C., "Significance of anion exchange in pentachlorophenol sorption by variable-charge soils," *J. Environ. Qual.*, **32**, 966~976(2003).
35. Stevenson, F. J., "Organic matter reactions involving herbicides in soils," *J. Environ. Qual.*, **1**, 333~343(1972).
36. Harper, S. S., "Sorption-desorption and herbicide behaviour in soil," *Rev. Weed Sci.*, **6**, 207~225(1994).
37. Senesi, N., D'Orazio, V. and Miano, T. M., "Adsorption mechanisms of s-triazines and bipyridylum herbicides on humic acids from hop field soils," *Geoderma*, **66**, 273~283(1995).
38. Ainsworth, C. C., Frederickson, J. K. and Smith S. C., "Effect of Sorption on the Degradation of Aromatic Acids and Bases," *Sorption and Degradation of Pesticides and Organic Chemicals in Soils*, Linn, D. M.,

- Carski, T. H., Brusseau, M. L. and Chang, F. H.(Eds.), SSSA Spec. Publ. No. 32, SSSA and ASA, Madison, WI, pp. 125~144(1993).
39. Clausen, L., Fabricius, I. and Madsen, L., "Adsorption of pesticides onto quartz, calcite, kaolinite and alpha-alumina," *J. Environ. Qual.*, **30**, 846~857(2001).
40. Dubus, I. G., Barriuso, E. and Calvet, R., "Sorption of weak organic acids in soils: clofencet, 2,4-D and salicylic acid," *Chemosphere*, **45**, 767~774(2001).
41. Regitano, J. B., Alleoni, L. R. F. and Vidal-Torrado, P., "Imazaquin sorption in highly weathered tropical soils," *J. Environ. Qual.*, **29**, 894~954(2000).
42. Sheals, J., Sjoberg, S. and Persson, P., "Adsorption of glyphosate on goethite: molecular characterization of surface complexes," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3090~3095(2002).
43. Von Oepen, B., Kördel, W. and Klein, W., "Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: processes, measurements and experience with applicability of the modified OECD Guideline 106," *Chemosphere*, **22**, 285~304(1991).
44. Pignatello, J. J., "Sorption Dynamics of Organic Compounds in Soils and Sediments," *Reactions and Movement of Organic Chemicals*, Sawhney, B. L. and Brown, K.(Eds.), SSSA Spec. Publ., No. 22, SSSA, Madison, WI, pp. 45~79(1989).
45. Fusi, P., Franci, M. and Bosetto, M., "Interaction of fluazifop-butyl and fluazifop with smectites," *Appl. Clay Sci.*, **3**, 63~73(1988).
46. Gessa, C., Pusino, A., Solinas, V. and Petretto, S., "Interaction of fluazifop-butyl with homoinic clays," *Soil Sci.*, **144**, 420~424(1987).

47. Pinna, M. V., Pusino, A. and Gessa, C., "Sorption and degradation of azimsulfuron on iron-rich soil colloids," *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 8081~8085(2004).
48. Koskinen, W. C. and Harper, S. S., "The Retention Process: Mechanisms," *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling*, Cheng, H. H.(Ed.), Soil Science Society of America(SSSA), Madison, WI, pp. 51~79(1990).
49. de Jonge, H. and de Jonge, L. W., "Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil," *Chemosphere*, **39**, 753~763(1999).
50. McConnel, J. S. and Hossner, L. R., "X-ray diffraction and infrared spectroscopic studies of adsorbed glyphosate," *J. Agric. Food Chem.*, **37**, 555~560(1989).
51. Giles, C. H., MacEwen, T. H., Nakhwa, S. N. and Smith, D., "Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids," *J. Chem. Soc.*, **3**, 3973~3993(1960).
52. Na, C. K., Han, M. Y., Park, H. J. "Applicability of Theoretical Adsorption Models for Studies on Adsorption Properties of Adsorbents." *J. Korean Soc. Environ. Engi.* **33**(8), 606~616(2011).
53. Haberhauer, G., Pfeiffer, L., Gerzabada, M. H., Kirchmann, H., Aquino, A. J. A., Tunega, D. and Lischka, H., "Response of sorption processes of MCPA to the amount and origin of organic matter in a long-term field experiment," *Eur. J. Soil Sci.*, **52**, 279~286(2001).

54. Singh, R. and Saxena, Y., "Adsorption-desorption behaviour of selected pesticides in some Western Australia soils," *Aust. J. Soil Res.*, **28**, 227~243(1989).
55. Lee, D. Y. and Farmer, W. J., "Dissolved organic matter interaction with napropamide and four other nonionic pesticides," *J. Environ. Qual.*, **18**, 468~474(1989).
56. Gao, J. P., Maguhn, J., Spitzauer, P. and Kettrup, A., "Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher Pond (Southern Germany), I: equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH," *Water Res.*, **32**, 1662~1672(1998).
57. Cao, J., Guo, H., Zhu, H. M., Jiang, L. and Yang, H., "Effects of SOM, surfactant and pH on the sorption-desorption and mobility of prometryne in soils," *Chemosphere*, **70**, 2127~2134(2008).
58. Gonzalez, J. M. and Ukrainczyk, L., "Adsorption and desorption of nicosulfuron in soils," *J. Environ. Qual.*, **25**, 1186~1192(1996).
59. Vicari, A., Zimdahl, R. L. and Cranmer, B. K., "Primisulfuron and rimsulfuron degradation in aqueous solution and adsorption in six Colorado soils," *Weed Sci.*, **44**, 672~677(1996).
60. Peter, C. J. and Weber, J. B., "Adsorption, mobility, and efficacy of metribuzin as influenced by soil properties," *Weed Sci.*, **33**, 868~873(1985).
61. Harper, S. S., "Sorption of metribuzine in surface and subsurface soils of the Mississippi Delta Region," *Weed Sci.*, **36**, 84~89(1988).
62. Fruhstorfer, P., Schneider, R. J., Weil, L. and Niessner, R., "Factors influencing the adsorption of atrazine on montmorillonitic and kaolinitic clays," *Sci. Total Environ.*, **138**, 317~328(1993).

63. Kozłowski, H., Pusino, A., Światła, J., Spychała, J., Glowiak, T., Micera, G. and Gessa, C., "Binding ability of pesticides. X-ray, spectroscopic, and polarographic studies of the copper(II) interaction with acifluorfen," *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 1989~1992(1990).
64. Ukrainczyk, L. and Ajwa, H. A., "Primisulfuron sorption on minerals and soils," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **60**, 460~467(1996).
65. Stolpe, N. B. and Kuzila, M. S., "Relative mobility of atrazine, 2,4-D and dicamba in volcanic soils of South-Central Chile," *Soil Sci.*, **167**, 338~345(2002).
66. Regitano, J. B., Bischoff, M., Lee, L. S., Reichert, J. M. and Turco, R. F., "Retention of imazaquin in soil," *Environ. Toxicol. Chem.*, **16**, 397~404(1997).
67. Regitano, J. B., Alleoni, L. R. F. and Vidal-Torrado, P., "Imazaquin sorption in highly weathered tropical soils," *J. Environ. Qual.*, **29**, 894~954(2000).
68. Clausen, L. and Fabricius, I., "Atrazine, isoproturon, mecoprop, 2,4-D, and bentazone adsorption onto iron oxides," *J. Environ. Qual.*, **30**, 858~869(2001).
69. Goetz, A. J., Wehtje, G. and Walker, R. H., "Soil solution and mobility characterization of imazaquin," *Weed Sci.*, **34**, 788~793(1986).
70. Wehtje, G., Dickens, R. and Wilcut, J. W., "Sorption and mobility of sulfometuron and imazethapyr in 5 Alabama soils," *Weed Sci.*, **35**, 858~864(1987).
71. Koskinen, W. C. and Rochette, E. A., "Atrazine sorption-desorption in field-moist soils," *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **65**, 223~230(1996).

72. Bergl6f, T., Koskinen, W. C., Duffy, M. J., Norberg, K. A. and Kylin, H., "Metsulfuron methyl sorption-desorption in field moist soils," *J. Agric. Food Chem.*, **51**, 3598~3603(2003).
73. Walkley, A. and Black, I. A., "An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method," *Soil Sci.*, **37**, 29~38(1934).
74. Page, A. L., *Methods of Soil Analysis (2nd ed.)*, Part 2, Chemical and Microbiological Properties, Am. Soc. Agron., Inc., Soil Soc. Am., Inc., Madison, Wisconsin, USA(1985).
75. Choi, J., Yoo, K. S. and Kim, B. J., *University Pedology Experiment*, Yeongnam University Press(2002).
76. Singh, N., Wahid, P. A., Murthy, M. V. R. and Sethunathan, N., "Sorption-desorption of methyl parathion, fenitrothion and carbofuran in soils," *J. Environ. Sci. Health*, **B25**(6), 713~728(1990).
77. Sharma, D. and Awasthi, M. D., "Adsorption and movement of metalaxyl in soils under unsaturated flow conditions," *Plant & Soil*, **195**, 293~298(1997).
78. Hyun, H. N., Oh, S. S. and Yoo, S., "Adsorption and movement ofalachlor and chlorothalonil in the representative soil of Cheju Island," *Korean J. Environ. Agric.*, **14**(2), 135~143(1995).
79. Gustafson, D. I., "Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability," *Environ. Toxicol. Chem.*, **8**, 339~357(1989).
80. Park. C. S., Kim, L. Y. and Cho, S. J. "Classification of Volcanic Ash Soils and Contribution of organic Matter and Clay to Cation Exchange Capacity." *Korean J. Soil Sci. Fert.* 18:161~168(1985).

81. Cancela, G. D., Taboada, E. P. and Sanchez-Rasero, F., "Adsorption of cyanazine on peat and montmorillonite clay surfaces," *Soil Sci.*, **150**(6), 836~843(1990),
82. Sanchez-Martin, M. J. and Sanchez-Camazano, M., "Relationship between the structure of organophosphorus pesticides and adsorption by soil components," *Soil Sci.*, **152**(4), 283~288(1991).
83. Hu, J. Y., Aizawa, T., Ookubo, Y., Morita, T. and Magara, Y., "Adsorptive characteristics of ionogenic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon," *Wat. Res.*, **32**(9), 2593~2600(1998).
84. Chang, S. S. and Stritzke, J. F., "Sorption, movement, and dissipation of tebutiuron in soils," *Weed Sci.*, **25**(2), 184~187(1977).
85. Aly, M. I., Bakry, N., Kishk, F. and El-Sebae, A. H., "Carbaryl adsorption on calcium-bentonite and soils," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 1213~1215(1980).
86. Rick, S. K., Slife, F. W. and Banwart, W. L., "Adsorption of selective grass herbicides by soils and sediments," *Weed Sci.*, **35**, 282~288(1987).
87. Bosetto, M., Arfaioli, P. and Fusi, P., "Interactions of alachlor with homoionic montmorillonites," *Soil Sci.*, **155**(2), 105~113(1993).
88. Cheong, Y. E., Sudo, Y., Sohn, J. E. and Suzuki, M., "Adsorption of pesticides in water on activated carbon," in *Proceedings of the Fourth Japan-Korea Symposium on Separation Technology*, Vol. 2, pp. 559~562(1996).
89. Cheah, U. B., Kirkwood, R. C. and Lum, K. Y., "Adsorption, desorption and mobility of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural soils," *Pesti. Sci.*, **50**, 53~63(1997).
90. Niwas, R., Gupta, U., Khan, A. A. and Varshney, K. G., "The adsorption of phosphamidon on the surface of styrene supported zirconium(IV)

- tungstophosphate: a thermodynamic study," *Colloids & Surfaces A*, **164**, 115~119(2000).
91. Schwab, A. P., Splichal, P. A. and Banks, M. K., "Adsorption of atrazine and alachlor to aquifer material and soil," *Water, Air, and Soil Pollut.*, **177**, 119~134(2006).
 92. Park, J. H., Feng, Y. C., Ji, P. S., Voice, T. C. and Boyd, S. A., "Assessment of bioavailability of soil-sorbed atrazine," *Appl. Environ. Microbiol.*, **69**, 3288~3298(2003).
 93. Inoue, M. H., Oliveria, R. S., Regitano, J. B., Tormena, C. A., Constantin, J. and Tornisielo, V. L., "Sorption kinetics of atrazine and diuron in soils from southern Brazil," *J. Environ. Sci. Health*, **39**, 589~601(2004).
 94. Abate, F. and Masini, J. C., "Adsorption of atrazine, hydroxyatrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine onto Fe(III) polyhydroxy cations intercalated vermiculite and montmorillonite," *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 1612~1619(2005).
 95. Weber, J. B. and Peter, C. J., Adsorption, bioactivity, and evaluation of soil tests for alachlor, acetochlor, and metolachlor," *Weed Sci.*, **30**, 14~20(1982).
 96. Gregg, S. J. and Sing, K. S. W., Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, UK, pp. 277~307(1967).
 97. Chang, S. S. and Stritzke, J. F., "Sorption, movement and dissipation of tebuthiuron in soils," *Weed Sci.*, **25**, 184~187(1977).
 98. Grover, G., "Mobility of Dicamba, picloram and 2,4-D in soil columns," *Weed Sci.*, **25**, 159~162(1977).
 99. Kim, J. H. and Feagley, S. E., "Adsorption and leaching of trifluralin, metolachlor, and metribuzin in a commerce soil," *J. Environ. Sci Health*, **B33**(5), 529~546(1998).

100. Roberts T. R., "Assessing the environmental fate of agrochemicals," *J. Environ. Sci. Health*, **B31**, 325~335(1996).
101. Oh, S. S., Hyun, H. N., Moon, D. K. and Chung J. B., "Estimation of pesticide leaching potential using GUS, RF and AF index in Cheju citrus orchard soils," *Korean J. Environ. Agric.*, **21**(1), 7~16(2002).
102. Hyun, H. N., Jang, G. M., Oh, S. S. and Chung, J. B., "Evaluation of groundwater contamination potential of pesticides using groundwater ubiquity score in Jeju Island soils," *Korean J. Pesti. Sci.*, **11**(3), 144~153(2007).
103. Vighi, M., Donati, L., Sandroni, D. and Funari, E., "Pesticide Levels in Groundwater: Value and Limitations of Monitoring," *Pesticide Risk in Groundwater*, Vighi, M. and Funari, E.(Eds.), Lewis Publishers(1995).

감사의 글

이 논문이 완성되기까지 많은 분들의 도움이 없었더라면 불가능했을 거라는 것을 항상 마음속에 간직하겠습니다.

바쁘신 와중에도 밤낮으로 부족한 저를 위해 지도해주신 감상규 교수님께 미안함과 깊은 감사를 드립니다. 그리고 논문이 완성되기까지 심사하여주시고 지도하여주신 허철구 교수님, 조은일 교수님에게도 감사를 드리며, 학위과정동안 많은 가르침을 주신 이기호 교수님, 허목 교수님, 김진근 교수님께도 감사를 드립니다.

논문을 완성할 수 있도록 배려해주신 임상빈소장님, 김창수 팀장님 외 제주대학교 생명과학기술혁신센터 직원 분들과 대학원 수료과정 동안 많은 도움주신 보건환경연구원장님을 비롯하여 모든 직원 분들에게도 감사의 마음을 전합니다.

대학원에 입학하여 졸업하기까지 많은 도움을 주신 선후배님들 현익현 선생님, 김길성 선생님, 그리고 실험실 후배 명찬 이를 비롯하여 태현, 룬 룬, 정태, 주희, 현우 등 후배들에게도 감사의 마음을 전합니다. 항상 옆에서 힘이 되어준 경호형, 동명, 형건, 임자훈 선생님, 박지은 선생님, 용택, 수열이에게도 고맙단 말을 꼭 전하고 싶습니다. 이외에도 많은 분들이 있지만 일일이 거론하지 못한 점 죄송합니다.

마지막으로 항상 저를 걱정해 주시는 가족들 부모님, 장인, 장모님, 형, 형수님, 누나들, 매형들, 처남들 정말 감사드립니다. 그리고 옆에서 항상 힘이 되어주는 사랑하는 아내 채은경에게 마지막 감사의 마음을 전합니다.