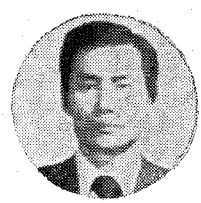
規定지키면 農藥危害없다

—農藥, 다양하게 분해돼—

본 란



충북대학교 농과대학 교수 이 재 구

1. 필수적인 농약사용

날로 팽창하여 가는 우리 국민들에게 식량을 공급하자면 과학적이고 집약적인 영농기술이 요구된다. 미국같은 나라에서는 농경지가 넓기 때문에 좀 사정이 다르지만 우리나라같이 한정된 농경지로부터 식량을 생산해야 하는 여건하에서는 농약의 사용은 필수불가결의 요소이다.

농약은 그 화학 성분에 따라 여러가지로 분류가 되는데 그중 잔류성 농약으로 크게 문제가 된것은 대개 DDT, BHC, Drin제 등의 유기염소계 농약과 중금속 농약들이었다. 선진제국에서는 오래전부터 농약잔류허용량, 농약의 안전사용기준등을 규정하여 국민 보건에 이바지하여 왔다. 다행히 우리나라에서도 늦은 감은 있으나 이 방면에 노력을 기울여 종래의 농약 관리법을 전면 개정하고 동법 제18조와 동법 시행령 제15조 및 16조의 규정에 따라 농약의 안전사용기준과 취급 제한기준을 고시하였다. (1981. 3. 2 시행)

따라서 잔류성으로 문제되던 농약들은 이제 모두 생산 및 사용이 금지되었다. 그러나 잔류성의 염려가 없는 농약이라 하더라도 농약의 특

성에 따라 차이는 있으며 사용량, 사용방법, 사용시기, 및 사용회수 등에 따라 위험을 초래할 가능성은 항상 있는 것이므로 우리 모두는 나 개인, 내 가정, 내 국민, 나아가 온 인류의 보건을 위한다는 견지에서 우리가 정해 놓은 규정을 잘 준수해야만 할 것이다. 우리가 사용한 농약은 다음 그림 1에서 보는 바와 같이 휘발, 광분해, 토양에의 흡착 및 불활성화, 용탈, 화학적 분해 및 토양미생물에 의한 분해 그리고 식물에 의한 흡수 및 대사등에 의하여 소실되고 있다. 이제 이들 중 가장 중요하다고 생각되는 몇몇 요인들에 관하여 살펴보기로 한다.

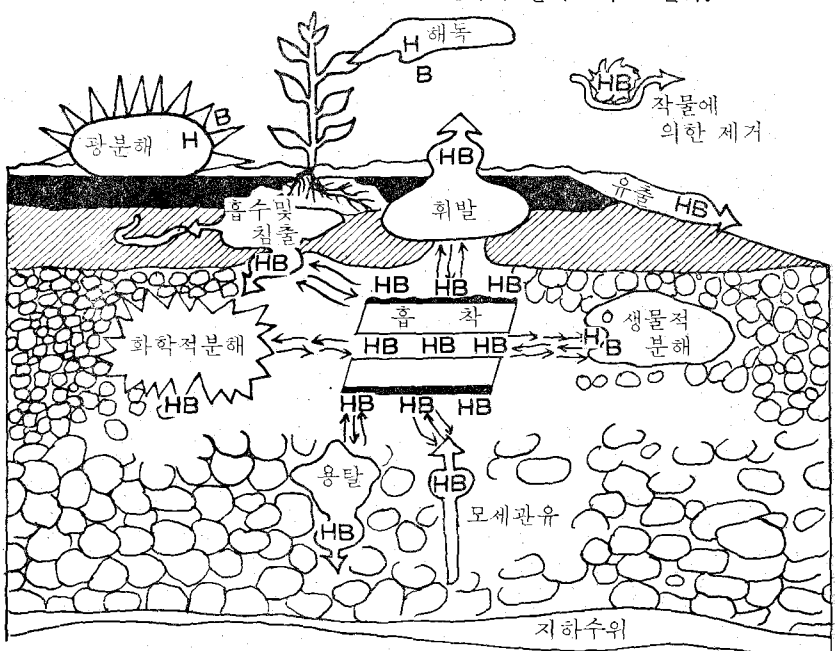


그림 1. 환경중에서 제초제의 행동과 운명에 영향을 주는 과정들(Weber등, 1973)

2. 농약의 광(光)분해

복사선 받아 꾸준히 분해

태양 에너지는 지상의 기후를 비롯하여 무선송파, 어류 및 녹색식물의 광합성을 통하여 지구상의 거의 모든 생명체를 통제하고 있다. 평균 태양거리에서 이 에너지는 약 0.14 W/cm²이나 이 에너지의 2/3만이 지구 표면에 도달하고 나머지는 대기중을 통과하는 동안 흡수, 이산 또

는 굴절된다. 태양의 복사 스펙트럼은 광범위하지만 산소의 광분해로 항시 대기중에 존재하는 오존이 효과적으로 단파의 자외선을 흡수하고 있다. 지상에서 기록된 최단 파장은 286.3mm이며 대개의 경우 약 295 mm이하에서의 태양 에너지는 무시할 수 있을 것으로 생각된다.

어느 일정한 장소에서의 태양 광선의 강도는 계절, 기후, 위도, 고도 및 입사각에 의하며 크게 영향을 받으나 자외선 부분의 양과 강도는 우리가 생각하는 것 보다는 크고 기후와 지리적 조건으로 말미암아 훨씬 작용이 잘 일어남을 알 수 있다. 그리고 그늘이라고 하여 자외선의 작용이 없는 것이 아니며 공중으로부터의 자외선의 반사강도는 가끔 직사광선으로 부터의 반사를 능가하는 수가 있다. 미국의 예로 보더라도 지상에서 매년 여름에 받는 전 자외선 에너지는 Alaska가 Hawaii 보다 많아 농약의 광분해를 많게 할 가능성도 크다.

우리가 살포한 농약은 식물의 표면에서나 토양 표면에서 혹은 수중에서 복사선을 받아 부단히 분해되며 광원의 종류와 강도, 물리적상태, 감광작용 및 농약 고유의 물리화학적 성질등이 분해산물의 성칠, 분해속도, 분해산물의 생성 여부를 좌우하게 된다. 광분해 산물은 환경오염의 면에서 농업, 산업경제, 자연보존 및 공중보건에 중요한 의미를 가지고 있다.

방향족, 자외선 부근서 소멸

한개 분자의 전체 에너지는 전자에너지, 진동 에너지, 회전 에너지 그리고 왕복 에너지의 총화이다. 그중 전자 에너지, 진동 에너지 그리고 회전 에너지는 양자화되어 있으므로 불연속적 도약으로 에너지가 변화되나 왕복 에너지는 양자화되어 있지 않고 연속적으로 에너지 상태가 변한다.

열에 의한 여기(Excitation)는 왕복, 회전 및 진동 에너지에 변화를 주지만 전자파인 태양 광선을 분자가 흡수하면 바로 여기된 전자 상태로 되어 전자 에너지가 증가된다. 전자적으로 여기된 분자는 이 과잉의 에너지를 주위에 방출하여 왕복 및 진동 에너지로 전환 시키거나 여기된 상태에 따라 Singlet에서는 형광을, 그리고 Triplet에서는 인광을 발한다.

다음으로 이 여기된 분자는 화학반응을 일으킬 수 있다. 그리고 Grotthuss-Draper의 법칙에 의하면 직접 또는 간접으로 어떤 계에 흡수된 복사선만이 화학반응을 일으키는데 유효하다고 한다. 주요한 광화학 반응으로는 이성화 환원 하이드록 실

기에 의한 방향족 화합물의 Halogen의 치환, 제거반응 및 중합반응 등이다. 특히 다염소화 탄화수소 농약에 있어서는 광탈염소화 반응과 광환상화 반응이 주된 반응이다. 복잡한 분자에 있어서 태양광선의 흡수는 화학구조에 따라 흡수 정도와 흡수 파장이 다르다.

제초제로 흔히 사용되는 방향족 화합물의 대부분은 자외선 부근에서 비교적 강한 흡수를 보이고 있다. 대표적인 제초제의 자외선 흡수를 보면 다음 표 1에서 보는 바와 같다.

표 1. 수중에 있어서 대표적 제초제의 자외선 흡수

제 초 제	최대흡수 : 파장(mm)
Simazine	220
2,4-D	220, 230, 283
2,4,5-T	220, 289
IPC	234
Monuron	244
Propanil	248
Dicryl	258
Amiben	297
DNBP	375
Trifluralin	376

他劑의 광분해 촉진하기도

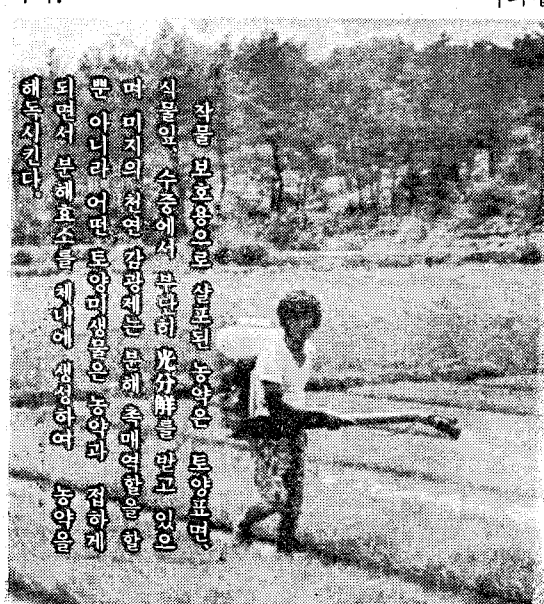
염료, 천연색소, 산화아연, 제이철 및 우라늄염, 코발트 착염과 원소 상태의 옥소는 어떤 광화학반응에서 유효한 촉매로 작용한다. 또한 어떤 많은 유기 화합물들은 광화학 반응을 유발 혹은 촉진시키는 반면 다른 것들은 특히 산화 등의 반응을 억제시키기도 한다. 예로서 엽록소는 모든 형태의 광산화 반응을 촉진시키나 카로틴 유연화합물은 그와 같은 작용을 억제시키고 있다. Ivie 등(1970)의 실험에 의하면 16종의 기지의 감광제와 이들과 유사한 구조를 가지고 있는 29종의 농약 및 그의 유연 화합물을 가지고 dieldrin을 Photodieldrin으로 광화학적으로 변화시키는데 Rotenone이 가장 유효한 촉매제 이었다고 한다. 또한 동일한 현상은 콩잎에 Rotenone을 0.3ppm정도의 낮은 농도로 살포했을 경우에도 관찰되었다.

Rotenone의 작용은 이와같은 광화학적 이성화 작용에 그치지 않고 어떤 종류의 메칠카르바메이트와 포스포르 치오네이트 살충제 및 피페로닐 부톡사이드의 광분해를 촉진시켰다고 한다.

Ivie등(1971)은 Rotenone이 현저한 광화학 촉매 작용을 가지고 있다는 점, 많은 농약들은 구조적으로 기지의 감광제와 유사하다는 점, 그리고 환경중에서 약제들은 서로 접촉한다는 점 등을 감안하여 어떤 종류의 농약은 다른 농약의 광분해를 촉진할 것이라고 추측하였다. 그리하여 175종의 농약을 가지고 6종의 농약에 대하여 광화학 촉매 작용을

서험한 결과, 유기인계 살충제인 abate, Diphenyl Sulfone 살비제인 Tetradifon, 그리고 Rotenone이 Dieldrin을 Photo-dieldrin으로 변화시키는데 효과가 있었다 한다. 또한 방향족 아민인 Diphenylamine과 phenothiazine은 Dieldrin과 특히 DDT를 강력히 분해시켰다고 한다.

이와같은 결과는 광화학 촉매제를 농약의 잔류를 조정하는데 이용할 가능성을 보여준다. 한 예로서 비정상적인 기후 조건으로 추수기에 잔류량이 예외적으로 많을 경우에는 광화학 촉매제를 살포함으로서 잔류물을 신속히 감소시킬 수도 있을 것이다.



분해산물 대사과정서 소멸

대부분의 농약은 자외선에 의하여 분해될 수 있다는 것은 명백한 일이나 자연환경의 물리 화학적 성질등은 너무나 복잡하고 거의 이해가 되어 있지 않기 때문에 포장에 있어서의 광분해는 단지 몇 개의 단순화된 예에서만 연구되어 왔다. Crosby등(1966)은 2, 4-D를 수용액 상태에서 자외선 조사를 시킬경우 다음 그림 2에서 보는 바와 같이 1, 2, 4-Benzene triol을 형성하고 결국에 가서는 종합된 부식산을 형성함을 밝힌바 있다.

이와같이 광분해는 부식산같은 안정한 중합체를 신속히 형성하는 동적 과정인 한편 그 분해 중간산물들은 휘발, 반응 식물과 미생물에 의한 흡수 및 대사과정을 통해 소실된다.

각하지 않을 것이다。
다면 환경오염 및 국민건강은 심
하지 않고 제반규정을 잘 준수한
불합리한 농약 취급이나 살포를
토에서는 호기적 미생물에 의해
분해된다。 따라서 우리 모두가
를 받고 대기와 접촉이 많은 표
서는 혐기적 미생물에 의해 분해
서나 강과 바다의 깊은 퇴적층에
농약은 토양의 깊은 환원층에

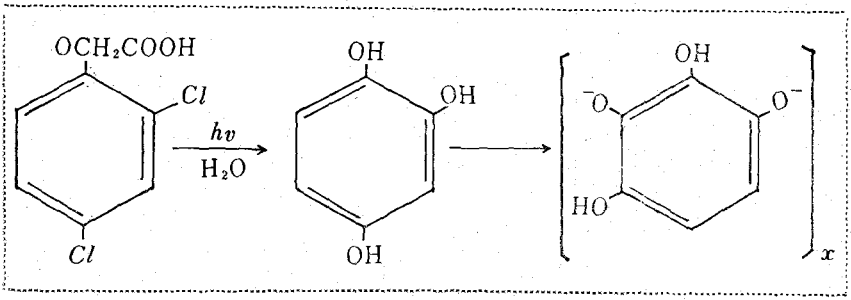


그림 2. 수용액중에서의 2,4-D의 광분해 산물

3. 토양내의 농약분해

분해촉매제 역할하는 점토

토양 표면에서의 광분해 외에 가수분해 반응은 많은 농약의 분해에 있어서 중요한 단계가 된다. chloro-s-triazine 제초제와 다이아지논, 마라치온같은 유기인계 살충제에 있어서는 흡착 촉매 반응이 특히 중요한 역할을 한다. 즉 점토가 촉매적 작용을 하기 때문에 토양중에서의 분해가 무토양 수용액에서 보다 더 신속히 일어남을 알 수 있다. 또한 알드린이 디알드린으로 변하는 에폭시데이숀은 화학반응을 통하여 일어나리라 추측되고 있다. Glass(1972)는 환원계에 있어서 Fe(Ⅱ)에 의한 DDT의 환원에 관련된 기작을 제안하였고 Kaufman 등(1968)은 제초제 Amitrole의 토양중 분해는 자유기 반응일 것이라고 하였다.

적응성으로 분해효소 생성

어떤 특수한 미생물은 어떤 종류의 농약을 분해시키는 힘이 특히 강하다는 예는 많이 볼 수 있다. 그 한 예로서 Tiedje등(1975)이 행한 Alachlor의 토양 미생물에 의한 분해 실험에서 공시된 여러 미생물중

표 2. 토양 미생물에 의한 제초제 Alachlor의 분해 비교

공시미생물	배양기간별 잔류된 Alachlor% (최초량 100%)			
	0일	2일	4일	7일
①Chaetomium globosum	101	18	0	0
②Chaetomium bostrychodes	100	92	79	82
③Paecilomyces	100	62	55	38
④Phoma	102	100	100	89
⑤Alternaria	100	97	98	96
⑥Fusarium roseum	100	97	95	100
⑦Trichoderma	100	102	101	100
⑧Peincillium	100	100	101	100

Chaetomium globosum이 가장 분해력이 강하여 다음표 2에서 보는 바와 같이 4일간 배양하면 완전히 Alachlor가 분해되나 기타의 균주에서는 그 분해가 매우 느린것을 알 수 있다.

필자가 행한 실험에서도 Alachlor과 유사한 화학구조를 가지고 있는 Butachlor를 동일한 균주를 사용하여 4일간 배양하고 유기용매로 추출한후 GC-MS 방법에 의하여 분석한 결과 Butachlor는 전혀 검출되지 않았다. 이런점으로 미루어 보아 Alachlor나 Butachlor는 토양중에서 분해가 매우 신속함을 이해할 수 있다.

Kearney등(1969)에 의하면 DDT는 Aerobacter aerogenes Beijerinck라는 토양 미생물에 의하여 담수된 혐기적 토양중에서 가장 신속히 분해됨을 알 수 있고 Guenzi등(1968)도 DDT는 호기적 토양보다 혐기적 토양중에서 더 신속히 분해됨을 밝힌바 있다. 유기인계 살충제 Diazinon은 토양중에서 그리고 토양으로부터 분리한 미생물에 의하여 가수분해되며 Getzin등(1966, 1967)의 실험에 의하면 $^{14}CO_2$까지 분해되는 것을 알 수 있다. 이 경우 이에 관련된 Pseudomonas, Arthrobacter 그리고 Streptomyces는 Diazinon 자체보다는 가수분해 산물을 다시 분해시키는 것으로 알려지고 있다.

또한 Gunner등(1967. 1968)에 의하면 Diazinon 구조중에 있는 Pyrimidinyl환을 분해 시킴에 있어서 Streptomyces와 Arthrobacter는 서로 협력현상을 보이는 것 같다고 한다. Bacillus subtilis는 Parathion과 Methylparathion의 NO_2기를 NH_2기로 환원시켜 이들 농약을 불활성화시키며 (YaSuno등, 1965) Methyl Parathion의 경우 desmethyl parathion과 그의 아미노유연체가 이 농약의 미생물적 분해산물로 역시 확인되었다. 그리고 다른 미생물들은 Parathion을 P-nitrophenol로 가수분해 함도 역시 알려졌다. (HaSegaWa, 1959) 또한 "Soil enrichment technique"라는 방법으로서도 알 수 있는 바와 같이 토양 미생물은 이물질인 농약을 접하게 되면 처음에는 분해력이 없다가도 계속 사용을 하게 되면 그에 적응하여 그 물질을 분해시키는 효소를 생성하게 된다. 그 한 예로서 Fryer등(1970)은 제초제 MCPA가 보통 토양에서 보다 연간 5회 사용한 토양에서 더 신속히 분해된다는 것을 발견하였다. 이와 비슷한 예로 농촌 진흥청(1979)에서 행한 실험에 의하면 Diazinon의 연용 회수를 달리하여 토양중 잔류량의 경시적 변화를 조사한 결과 연용 회수가 많을수록 분해가 촉진되었다고

한다.

4. 식물내의 농약대사

작물 보호용으로 살포한 농약은 식물체 내에 흡수될 경우 산화, 환원, 가수분해 및 접합등의 반응을 받아 농약 본래의 특성을 잃게 된다. 산화반응은 종종 농약의 해독 또는 활성화를 일으키는 일차적인 반응으로서 농약의 대사에 가장 중요한 반응중의 하나이다.

식물계에는 mixed function Oxidase, Peoxidase, laccase 그리고 Polyphenol oxidase등이 널리 존재하며 이들중 어떤것 들이 농약의 산화적 대사에 관여할 것으로 생각된다. 환원 반응은 고등식물의 농약대사에서 주된 반응은 아니지만 이 반응에 관여하는 효소로는 Aryl acyl amidases, Esterases등이 잘 연구되어 있으며 접합반응에서는 구루타치온접합, 포도당접합등이 알려지고 있다.

5. 계속되는 해독작용

이상에서 살펴본 바와 같이 우리 주변에 살포된 농약은 토양표면, 식물잎 및 수중에서는 태양광선에 의하여 부단히 분해를 받고 있으며 더우기 미지의 여러 천연 감광제에 의하여 촉매작용을 받아 그 분해가 더욱 촉진되기도 한다. 토양의 깊은 환원층에서나 강과 바다의 깊은 퇴적층에서는 혐기적 미생물에 의하여 분해를 받고 대기와의 접촉이 많은 표토에서는 또한 호기적 미생물에 의하여 분해를 받는다.

어떤 토양미생물은 처음에는 농약을 분해하는 능력이 없으나 계속 농약과 접하게 되면 서서히 분해할 수 있는 효소를 체내에 생성하기도 한다. 식물체내에서도 농약은 계속 대사 과정을 통하여 해독되고 있다. 그러므로 앞서 말한 바와 같이 우리 모두가 불합리한 농약 취급이나 살포를 하지 않고 농약 사용시에는 언제나 안전 사용기준과 취급제한 기준등의 제반 규정을 준수만 한다면 적어도 농약에서 오는 환경 오염문제나 국민 보건문제는 그렇게 심각하지 않을것으로 믿어진다.

너도 나도 묘판방제
본답에는 대풍일세