

농약의 운명

—탄생에서 소멸까지(下)—

토양 중에서의 흡착·이동·분해



전 재 철
전북대학교 농화학과
부교수

나. 토양중에서의 행적

농약은 방제 대상이 무엇이든 간에 또 처리 방법이 어떠한 간에 처리된 양의 상당량이 최종적으로 토양에 도달하게 된다. 결국 토양중에는 다양한 형태의 농약 성분들이 끊임없이 늘어나게 되고, 이들은 동물의 몸속으로 들어가거나 공기 또는 물속을 통과하거나, 혹은 식물체에 의하여 흡수되기도 하고 또는 다른 산물들로 분해된다. 이러한 의미에서 보면 농약의 토양중에서의 잔류나 행적에 관한 것은 환경학자에게 있어서는 매우 주요한 과제라 할 수 있다.

토양 중에서의 농약의 운명 즉, 행적은 여러가지 인자에 의하여 영향을 받는다. 이들 이들 인자중 가장 대표적인 것으로는 흡착, 이동 및 분해를 들 수 있다. 흡착은 토양 환경내에 존재하는 고상(固相)과 농약과의 상호작용 정도에 영향을 미치는 가장 중요한 과정중의 하나이다. 이동은 용탈, 빗물 등에 의한 유거(流去) 및 휘발에 의하여 일어나는 과정이며, 분해는 광이나 미생물 또는 화학적 작용에 의하여 일어나게 된다. 이상의 과정을 통하여 토양중 농약성분은 본래 그대로의 구조를 가진 채로 또는 변형된 분해 산물로서 소실(消失)된다.

탄산가스나 결합성 잔류물로 변화

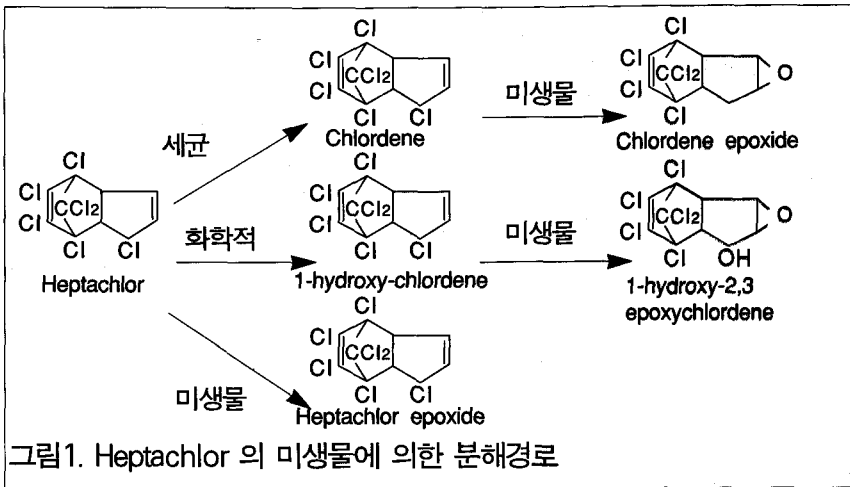
토양중에서 농약이 맞이하게 되는 최후는 무기화(無機化)에 의한 탄산가스로의 변환이나 결합성 잔류물

(Bound residues)로의 전환이다. 처리 당시에는 처리된 대부분의 양이 흡착되고 일부만이 토양중 액상(液相)과 기상(氣相) 속에 남아있게 된다. 이들은 시간이 지남에 따라 그중 일부는 점차 분해되어 추출 가능한 분해산물로서 탈착(脫着)되고, 나머지는 토양입자에 단단히 결합된 채로 남아있게 된다. 이러한 결합성 잔류물은 진한 알카리나 산으로 처리하여 토양입자를 파괴할 경우나 떨어져 나올 수 있기 때문에 실제로 이들을 확인하기란 그리 쉽지만은 않고, 또한 자연상태에서는 거의 무시할만한 정도의 양만이 용출되어 식물체나 토양 유기체에 의하여 흡수되기 때문에 생물학적으로는 불활성화된 부분으로 간주된다.

결합성 잔류물은 농약의 종류에 따라 다르다. 대략 처리된 농약성분의 절반 이하의 수준으로 존재하지만 때에 따라서는 분해산물이 이러한 결합성 잔류물로서 많이 존재하기도 한다. 예를들어 제초제인 propanil의 가수분해 산물인 3,4-dichloroaniline은 처리후 18개월이 지난 후에 약 90%가 결합성 잔류물의 형태로 존재한다. 한편 결합성 잔류물 이외의 농약성분은 화학적으로 또는 미생물에 의하여 완전히 분해되면 최종산물인 탄산가스로 되어 소실된다.

이하 토양 중에서의 소실에 이르는 각 과정을 하나씩 들추어 여기에 관여되는 여러가지 인자들의 영향

토양중에서
농약이 맞는 최후는
무기화에 의한
탄산가스로의 변환이나
결합성 잔류물로의
전환이다.



과 역할을 몇몇 약제들을 예로들어 보다 자세히 살펴보고자 한다.

1) 흡착

토양중 농약의 흡착 과정을 알기 위하여는 토양 구성 성분의 성질에 대한 이해가 무엇보다도 중요하다. 토양중 고상(固相)은 전체의 약 절반을 차지한다. 이를 대표하는 구성 성분으로는 점토광물, 유기물 그리고 알루미늄이나 규소의 산화물 및 수산화물들이 있다. 특히 농약의 흡착과 관련지어서는 앞의 두 성분이 매우 중요하다.

본래 점토는 그 크기가 직경 2μ 이하의 입자들로서 이들의 결정 격자의 구조는 1:1 및 1:2이다. kaolinite는 전자에, 그리고 후자에는 montmorillonite와 vermiculite가 여기에 속한다. 점토광물의 가장 중요한 기본 분자골격은 하나의 규소(Si^{4+}) 원자를 중심으로 네개의 산소원자가 이루는 사면체구조(tetrahedron)와 여섯개의 수산기(OH^-)가 알루미늄(Al^{3+}) 원소를 둘러싸고 있는 팔면체구조(octahedron)이다. 이들 각 층이 하나씩 번갈아가며 이루고 있는 구조가 1:1형이고 두 층의 사면체구조 사이에 하나의 팔면체구조가 끼워져 있는

것이 2:1형이다. 따라서 1:1형은 전기적으로 중성이거나 또는 매우 적은 음전하(negative charge)를 띠고 있고, 표면적과 양이온 치환 용량도 상대적으로 매우 낮은 값을 갖는다. 한편 2:1형은 사면체구조 내의 규소가 알루미늄으로 또는 팔면체구조 내의 알루미늄이 마그네슘(Mg^{2+})으로 동형치환(isomorphous substitution) 됨으로써 음전하를 많이 띠게 되고, 또 내표면적이 외표면적을 초과하게 되어 결과적으로 넓은 표면적과 높은 양이온치환용량을 갖게 된다. 우리나라 토양의 주점토광물은 바로 1:1형의 kaolinite로 이루어져 있어 흡착력이 낮은 것은 잘 알려져 있는 사실로, 특히 제초제의 약해 발현과 관련하여 이러한 흡착력은 매우 중요한 역할을 한다.

부식질 많을수록 흡착력 강해

토양환경에서 농약의 운명에 중요한 역할을 하는 것으로 토양 유기물이 있는데 이것 또한 농약 성분의 흡착과 밀접한 관계가 있다. 토양 유기물내의 화합물들은 편의상 비부식(腐植)물질과 부식물질로 나눌 수 있다. 전자는 주로 탄수화물, 단백질, 아미노산, 지질, 왁스

토양중 농약의 흡착과정을 알려면 토양구성 성분의 성질을 이해해야 한다. 농약의 흡착에 있어서 특히 중요한 성분은 점토광물과 유기물이다.

및 저분자량의 유기산들로 이루어져 있는데 이들 대부분은 비교적 미생물에 의하여 쉽게 공격을 받기 때문에 존재 기간이 짧으며, 후자는 용해도를 기준으로 분류한 부식산(humic acid), 부식탄(humin) 및 풀보산(fulvic acid)으로 되어 있어 안정한 작용기가 많고 따라서 농약 성분과 같은 유기분자와의 상호 작용에서 중요한 역할을 한다. 결국 유기물 함량 특히 부식물질이 많이 함유될수록 농약의 흡착은 많아지는데, 우리나라 토양은 일반적으로 유기물 함량이 평균 2.5% 내외로 유기물에 의한 흡착력이 비교적 낮다고 볼 수 있다.

토양 교질물에 대한 농약의 흡착은 농약성분의 특성에 따라 크게 좌우된다. 일반적으로 대부분의 유기농약성분들은 용해도가 낮은 저분자량의 화합물로서 이들은 화학적 구조, 원자 배향, 산 또는 염기도, 용해도, 전하(電荷)의 분포, 극성(極性) 정도 등 모든 성질이 토양 교질에 대한 흡착-탈착에 영향을 미친다. 이들중 흡착 정도를 지배하는 가장 중요한 특성으로는 농약분자의 전하 분포를 들 수 있는데 이러한 전하는 분자내 극성을 나타내는 전자의 불균형 분포로 약하게 나타나기도 하고, 해리에 의하여 강하게 나타나기도 한다. 또한 농약의 화학분자 구조중 -COOH, C=O, -OH 및 -NH와 같은 작용기들도 흡착에 크게 관여하는데, 이중 -NH는 양자(陽子)화되면 양이온으로 되어 흡착하게 되는 등 중요하다. 또한 한 계통내의 농약의 수(水)용해도 정도는 때로 그 농약의 대략적인 흡착을 가늠하는 상대적 지표로 간주되기도 한다. 즉 농약성분의 소수성질은 수용해도가 감소함에 따라 증가되고 따라서 토양 교질에 더욱 강

하게 흡착하게 된다.

다섯가지 대표적 흡착기구

토양 구성성분에 의한 농약성분의 흡착 기작에 대하여는 여러가지가 제안되어 왔으나 이러한 기작들은 농약성분의 특성과 토양표면의 조건에 따라서 두가지 기작 또는 그 이상이 동시에 관여하는 것으로 믿어지고 있다. 흡착 기작으로 알려진 다섯가지의 대표적 기작중 (1)분자간 인력(Van der Waals force)은 농약성분의 비이온성 또는 비극성 분자들의 흡착으로써, 예로는 carbaryl이나 parathion의 유기물에 대한 흡착으로 유기물 표면과 이들 성분의 소수성 부분과의 분자간 인력에 의한 물리적 작용으로 믿어지고 있다. (2)소수성 결합(hydrophobic bond)은 분자내 극성 부분 보다 비극성 부분이 큰 비극성 농약분자들이 토양유기물의 소수성 영역에 흡착되는 경우로 유기염소계의 농약에서 많이 나타난다. (3)수소 결합(hydrogen bond)은 비이온성의 극성 농약분자의 점토광물에 의한 흡착에서 특히 중요한 기작으로 montmorillonite 표면의 -OH기와 2,4-D산의 C=O와의 결합에서 볼 수 있다. (4)전하 이동은 전자가 많은 물질로부터 전자가 결핍된 물질로의 전자 이동이 일어나는 상호작용으로 methylthiotrazine의 유기물 흡착을 설명하는 기작으로 간주되며, (5)이온 교환 흡착은 양이온으로 존재하는 농약분자나 양자화에 의하여 +로 하전(荷電)될 수 있는 농약분자에서 일어난다. Paraquat나 diquat와 같은 양이온 제초제는 유기물상의 -COOH나 페놀성 -OH기를 통한 양이온 교환으로 흡착되거나, 점토광물에도 또한 쉽게 흡착된다.

토양교질물에 대한 농약의 흡착은 농약성분의 특성에 크게 좌우된다. 흡착정도를 지배하는 가장 중요한 특성은 농약분자의 전하분포이다.

표1. 토양중 농약의 상대 이동성

이동 정도에 따른 분류(이동성증가 I → V)				
I	II	III	IV	V
Paraquat	Diazinon	Proazine	Bromacil	Chloramben
Benomyl	Molinate	Alachlor	Dinoseb	Dicamba
Phorate	Linuron	Simazine	2,4-D	Tricamba
Lindane	Propanil	Diphenamid	Fenac	Dalapon
Neburon	siduron	Propachlor	Picloram	TCA

* 각 그룹내의 이동성은 아래로 갈수록 증가

2) 이동

토양 환경에서의 농약의 이동은 용액(토양수)내에서나, 이동하는 특정 물질상에 흡착된 채로 또는 휘발에 의하여 일어나는 것 등 모두를 포함한다. 토양을 통한 액상에서의 이동은 확산과 집단류(mass flow)에 의한다. 확산은 분자들의 운동에 의하여 농도가 높은 곳에서 농도가 보다 낮은 곳으로의 이동을 말하지만, 집단류는 농약분자들의 운반체로서 작용하는 물, 공기 및 토양 입자 등에 대하여 외부에서 주어지는 힘(압력)의 결과로서 나타나는 이동을 가르키는데 이 두가지 작용의 합이 토양중에서의 농약의 이동율을 결정하게 된다. 일반적으로 확산에 의한 이동은 농약성분의 용해도와 증기압에 따라 크게 영향을 받는다. 또한 우리가 보통 농약의 용탈이라고 말하는 것은 비록 확산도 동시에 일어나기는 할지라도 집단류를 그렇게 부르는 것으로 간주된다.

산성 농약이 이동성 크다

한편 토양중 농약성분의 이동 정도는 이동 기작에 관여하는 여러가지 인자 즉 흡착 정도, 토양 수분 함량, 온도, 토양 비중 등에 의하여도 결정된다. 대부분 농약들의 상대적인 이동도는 대략 중 정도로 부터 약간 이동성이 낮은 것이 보

통인데, 특히 산성을 나타내는 농약들은 대체적으로 이동성이 크다. 또한 유기염소계 살충제들은 일반적으로 가장 이동성이 적은 편인데, 유기인계 살충제들은 이들에 비해서는 그래도 이동성이 있는 편에 속한다(표 1).

어떤 농약들은 토양 층위내에서 기상(氣相)의 이동에 따라 분포되고, 토양 표면에서의 증발에 의하여 소실된다. 토양에서의 휘발에 의한 소실은 토양내 농약의 증기압과 증발되는 토양 표면으로의 이동율에 의하여 결정된다. 따라서 온도는 휘발의 정도를 결정하는 중요한 인자로서 온도가 오르면 휘발에 의한 소실도 증가하게 된다. 한편 수분 또한 휘발과는 밀접한 관계를 가지고 있는데, 일반적으로 농약의 휘발은 건조한 토양에서 보다는 습윤 상태의 토양에서 훨씬 많이 일어난다. 토양 표층에서 수분이 증발되면, 수분-농약 용액은 모세관 작용으로 증발 표면으로 이동하게 되고 따라서 농약 소실은 수분의 증발에 의하여 증가하게 된다.

3) 분해

토양중 농약의 분해는 화학적 작용, 미생물 및 광에 의한 작용 등 크게 세가지로 구분할 수 있다. 분해는 실제 농약의 토양중 소실의 가장 중요한 경로로 이들중 화학적

대부분의 농약들의 상대적인 이동도는 대략 중 정도로 부터 약간 이동성이 낮은 것이 보통이다. 특히 산성을 나타내는 농약들은 대체적으로 이동성이 크다.

및 미생물 분해가 주가 된다. 광에 의한 분해는 처리된 농약이 식물체의 표면에 있을 때에는 크게 의의가 있지만, 대부분의 토양 잔류분에 대하여는 큰 의의가 없으며 특히 경우이나 용탈에 의하여 농약 성분이 혼화되어 있을 때는 더욱 그러하다.

가수분해와 산화는 농약의 화학 분해에 있어서 가장 보편적인 과정이다. 많은 유기인계 살충제들이 알칼리에 의하여 가수분해되어 불활성화 된다. 또한 Triazine계 제초제들의 가수분해는 토양중 이들 제초제들의 분해에 중요한 역할을 하게 된다. 그한 예로서 atrazine의 가수분해 산물로서 생성(生成)되는 hydroxyatrazine은 생물학적으로 활성이 없다. Atrazine의 가수분해는 토양이 있는 상태에서는 토양이 없는 상태에서 보다 10배 이상 크게 일어나는데, 이러한 사실로부터 토양중 가수분해의 중요성이 잘 인정된다. 한편 산화는 특히 농약성분중 유힘을 함유하는 경우에 중요한데, 원예작물의 종자소독제로 쓰이는 carboxin과 같은 이행성 살균제는 살균된 토양중에서 sulfoxide로 산화된 채로 남아있게 된다. 비록 크게 중요시 되지는 않지만 parathion이 paraoxon으로 변하는 것도 산화의 결과이다.

가수분해되어 활성 없어져

농약의 미생물에 의한 분해에는 여러가지 인자 즉 토양의 pH, 온도, 수분상태, 토성 및 흡착 정도 등이 영향을 미친다. 이러한 영향은 화학적 분석, 생물학적 검정 또는 미생물의 호흡과 관련된 산소의 소모나 이산화탄소의 방출등을 살균 토양과 비살균 토양에서 서로 비교하면 쉽게 확인할 수 있다.

토양 미생물에 의한 phenoxy계

통의 제초제 분해는 아주 광범위하게 알려져 있는데, 대체로 환(環)의 가수화, ether 결합의 분열, 환의 개열(開裂), 탈할로겐화, 또는 측쇄의 β-산화에 의하여 대사산물을 생성한다. 특히 이 작용에 관여하는 미생물들로는 *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Flavobacterium* 등이 동정되었다. 유기인계인 glyphosate도 토양중에서는 미생물에 의하여 거의 완전히 분해되는 것으로 알려져 있는데, 분해되면 중간 분해산물인 aminomethyl phosphoric acid, glycine, sarcosine을 생성하고, 첫번째 분해산물은 또한 미생물에 의하여 더욱 분해되는 것으로 알려져 있다.

토양중 살충제의 미생물에 의한 분해는 최근에 많은 관심의 대상으로 떠오르고 있다. 일반적으로 유기인계나 카바메이트계 살충제는 유기염소계 살충제에 비하여 상당히 빨리 분해되기 때문에 유기염소계에 대한 연구가 농약의 잔류등 문제와 관련지어 훨씬 광범위하게 이루어지고 있다. 대표적인 유기염소계 살충제인 heptachlor는 미생물 *Rhizopus*, *Fusarium*, *Trichoderma* 등에 의하여 산화되어 heptachlor epoxide로 변환되거나, 세균에 탈염소화되면 chlordene으로 되고 더욱 미생물에 의하여 분해되어 chlordene epoxide 등으로 분해되어 간다(그림 1). 합성 피레스로이드도 미생물에 의하여 분해를 받는데 가수분해가 주경로로 알려져 있다.

미생물, 태양광선도 중요 분해인자

유기염소계 살균제중 PCNB는 다양한 종류의 토양 미생물에 의하여 pentachloroaniline으로 환원되는데, 이 화합물은 습윤 또는 담수

가수분해와 산화는 농약의 화학분해에 있어서 가장 보편적인 과정이다. 많은 유기인계 살충제들이 알칼리에 의한 가수분해로 불활성화된다.

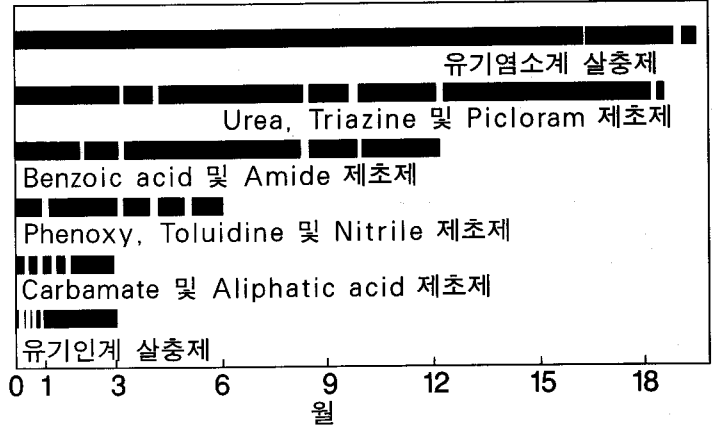
조건하에서는 매우 안정한 상태로 유지된다. 또한 혐기 조건의 토양에서 PCNB는 pentachlorophenol을 거쳐 탈염소반응으로 점차 염소가 떨어져나가는 분해 과정을 따른다.

농약의 화학 변화에 또한 크게 영향을 미치는 것이 태양 광선이다. 광선중의 자외선 파장 범위 (290 ~ 450 nm)는 에너지가 높아서 많은 농약 성분들이 화학적으로 변형되는데, 이렇게 변형된 산물들도 실제로는 화학적 또는 생물학적 작용에 의하여 생성되는 산물들과 크게 다르지 않다. 다만 광에 의한 분해는 자외선이 고체를 통과하지 못하기 때문에 토양 표면이나 표층에 존재하는 농약성분에 한정된 영향만을 미칠뿐이므로 광분해는 토양 표면에 처리되는 농약에 있어서 특히 중요하다. 광 분해 정도는 농약 성분의 광에의 노출 시간, 광의 세기나 파장의 종류 뿐만 아니라, 농약의 물리, 화학적 성질과 수분이나 공기 등의 환경 조건에 따라서 다름이 알려져 있다.

4) 토양중 농약의 지속성

농약의 토양에서의 지속에 대해서는 처리된 농약이 생물학적 활성을 나타내는 기간 뿐만 아니라 그보다도 더 오랫동안 남아있다는 점에서 더 큰 의미를 가지고 있다. 일반적으로 농약의 지속성은 반감기로 표시되는데 이는 농약성분의 반절이 소실되는데 요하는 시간이다. 그러나 이것은 소실되는 비율이 전 기간을 통해서 일정하다는 것을 전제로 이해되기 때문에 실제로는 모호한 개념이라 할 수 있다. 농약의 토양에서의 소실은 앞에서 언급되었던 모든 조건들 즉 농약 - 토양 - 환경 인자들이 서로 관련되어 영향

그림2. 토양중 농약의 지속성(중간선은 각 계통내 약제들의 지속시간을 나타냄)



을 미친다. 한 예로서 온도와 토양 수분 상태가 제초제 소실에 미치는 영향을 보면 대체로 온도가 높은 경우에 소실이 빠르고, 또 같은 온도 조건하에서는 습윤 조건이 건조한 조건에서 보다 소실이 빠른 경향인데 이러한 인자에 대한 반응은 약제간에도 차이를 나타낸다.

몇몇 중요한 살충제와 제초제들의 토양중 상대적 지속성을 표준 처리량과 정상적인 농업 환경하에서 75 ~ 100%의 농약 성분이 소실되는데 필요한 기간으로 비교한 것을 그림 2에서 볼 수 있다. 즉 유기염소계 살충제들은 다른 어떤 종류의 농약 보다 지속시간이 매우 길며, 제초제들은 약제들 간에 그 폭이 매우 넓어서 카바메이트계와 같이 수주일 정도만 지속되거나, 또는 요소나 트리아진계와 같이 일 년반 정도가 지속되기도 한다. 한편 유기인계의 살충제들은 토양중 지속 기간이 매우 짧아서 수주일 내에 소실된다. **농약정보**

유기염소계 살충제들은 다른 어떤 종류의 농약들 보다 지속시간이 긴 반면 유기인계 살충제들은 토양중 지속시간이 매우 짧아 수주일 내에 소실된다.