

잔류성 지배요인은 무엇인가

농약을 매년 사용하게 되면 토양 중의 농약잔류량은 계속 증가할 것으로 생각되기 쉬우나, 실제로 토양중 농약잔류량은 무한정 증가하는 것은 아니다. 토양중 농약잔류량은 지수 함수적으로 감소하기 때문에 매년 계속해서 사용하더라도 몇 년후에는 평형상태에 도달하여 그 이상은 증가하지 않기 때문이다.



농약연구소 농업연구관
농학박사 이 해 근

토양중 농약의 잔류성에 영향을 미치는 요인은 여러가지가 있는데, 이들은 상호복합적으로 연관되어 작용하기 때문에 개별적으로 해석하기는 매우 어려우나 토양중 행동을 중심으로 일반화되어 있는 요인들은 다음과 같이 요약할 수 있다.

가. 농약의 이화학적 특성

환경중 화학물의 안정성은 그들의 화학구조에 따라 상이하며, 쉽게 분해·소실되는 농약은 환경인자와 무관하게 쉽게 분해·소실되지만, 안정한 화학물은 불리한 환경조건하에서도 오랜기간 잔류하는 경우가 많다.

또한 분해·대사산물의 잔류성이 증진되는 경우도 있는데, 예를 들면, aldrin이나 heptachlor의 경우 에폭시화(epoxidation)에 의해서 생성된 dieldrin이나 heptachlor epoxide는 오히려 모화합물보다 잔류성이 더 크다는 사실은 잘 알려져 있다.

휘발성 큰 농약살포시 주의요망

농약의 휘발성은 잔류성과 밀접한 관계가 있으며, 증기압이 낮은 농약도 광엽작물에서와 같이 넓은 표면적에 분산될 때나 토양표면에 살포될 때에는 휘산에 의한 소실속도가 빠르다. 토양내부에 살포된 농약도

상당량이 휘산으로 소실되는데 특히 표면휘산은 내부휘산보다 10배 이상 신속하다고 한다.

따라서 증기압이 높고 휘발성이 큰 농약을 살포할 때에는 각별한 주의가 요망된다. 토양내부에 존재하는 농약도 확산 및 수분이동에 따라 휘산되는데 이는 表上의 대기습도나 물의 이동이 중요 요인으로 작용한다.

또한 토양중 농약의 잔류성은 물에 대한 용해도와도 밀접한 관계가 있는데 물에 쉽게 녹는 농약은 물의 이동과 함께 토양층을 통해 용탈되지만 불용성, 난용성 농약은 물과 함께 이동하지 못하고 그대로 토양층에 잔존하게 된다. 더우기 물에 녹기 어려운 농약은 미생물의 공격을 받기 어려우며, 토양입자에 강하게 흡착되어도 역시 미생물의 공격을 받기가 어렵기 때문에 미생물에 의한 분해가 어렵다.

나. 살포방법 및 제형

농약의 살포방법에 따른 토양잔류성을 보면 동일한 농약이라도 토양 혼화처리나 골처리나 토양표면처리나 논수면처리보다 분해·소실되는 정도가 크게 낮는데, 휘발성이 클 경우에는 더욱 현저한 차이가 나므로 이러한 농약의 살포시에는 반드시 토양혼화처리나 골처리를 함으로써 농약의 휘산을 억제하여 약효지속기간

을 연장할 수 있으며, 일시에 과다 휘산으로 인한 약해문제(시설재배나 하우스재배의 제초제 사용시)를 예방할 수 있는 수단이 될 것이다.

농약은 입·분제, 수화제, 유제 등 여러가지 형태로 사용하게 되는데 농약의 토양중 잔류는 이들 농약의 제형에 따라서도 크게 변한다. 유제나 수화제와 같이 액상으로 살포하면 분제나 입제와 같은 고상의 농약보다 신속하게 농약입자에 도달·흡착되는데, 흡착된 입자는 큰 덩어리로 존재하기 때문에 일반적으로 휘산이나 미생물에 의한 분해 및 광분해가 억제된다.

농약의 살포량도 토양중 농약의 분해속도에 영향을 미치는데 일반적으로 소량살포가 대량살포보다 분해속도가 다소 빠르나 그 정도는 그다지 크지 않다.

평형상태 도달후 더이상 증가없어

또한 토양중 농약의 잔류량은 살포회수와도 관계가 있는데, 농약은 매년 사용하게 되면 토양중의 농약 잔류량은 매년 증가할 것으로 생각되기 쉬우나 실제로는 토양중 농약 잔류량이 무한정 증가하는 것은 아니다. 그 이유는 토양중 농약잔류량은 지수함수적으로 감소하기 때문에 매년 연속적인 사용에 의하여 토양중 잔류량은 몇 년 후에는 평형상태

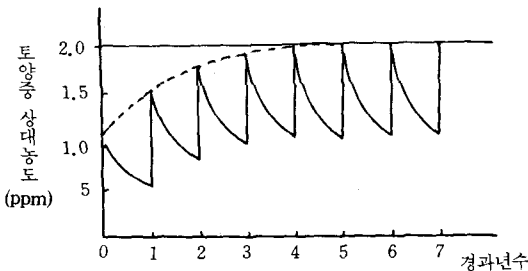
에 도달하여 그 이상은 증가하지 않기 때문이다. 이러한 사실은 다음의 공식에 의해 입증되는데, 즉 농약을 매년 일정량 무한히 계속하여 살포할 경우 토양중 농약잔류량은 매년 살포한 일정량의 2배 이상은 결코 초과하지 않는다.

$$R_n = C_o \cdot \frac{1}{1-f}$$

- R_n : n회 살포후의 농약잔류량
- C_o : 매년 살포되는 농약의 일정량
- f : 잔류효율

반감기가 1년인 농약의 잔류효율은 0.5이므로 $R_n = 2C_o$

예로서 반감기가 1년인 농약을 매년 1회씩 사용하면 초년도 사용직후의 2배가 되는 농도에서 평형에 도달하여 농약잔류량은 더 이상 증가하지 않는다. 반감기가 짧을수록 이 한계값은 낮아지는데 이 관계를 그림으로 표시하면 <그림 1>과 같다.



<그림 1> 토양중 농약의 누적적 잔류현상
(반감기가 1년인 농약을 년 1회 사용할 때)

즉, 살포당시 농도가 1ppm인 농약은 5년 이후에는 살포당시 농도의 2배인 2ppm에 도달하여 그후 매년 1회씩 살포하여도 2ppm 이상은 절대로 초과하지 않음을 보여주고 있다.

다. 농작물의 재배방법

농작물의 종류, 생육상태, 잡초의 생육유무, 농약살포 전후의 기경(起耕)상태, 비료 및 유기물 시용상태, 관개상태 등에 따라 사용한 농약이 토양잔류성에 영향을 미치는데, 농작물의 재배방법은 토양조건과 밀접한 관계가 있으므로 토양중에서의 농약 분해에 따라 잔류성이 결정된다.

라. 토양조건

농약의 분해속도는 동일 조건하에서 시험하더라도 토양의 종류에 따라 큰 차이를 보인다. 예로써 diphenyl ethir계 제초제는 호기성인 발상태 토양에서 보다 혐기성인 담수

토양조건에서 더욱 신속하게 분해·소실되는데 담수토양에서는 분자 구조중 nitro기가 amino기로 변화된다.

토양중 농약의 분해·소실은 일반적으로 1차 반응에 의하는 경우가 많은데, 농도를 Y축에 대수(對數)로 표시하고 경과시간을 X축에 표시하면 소실곡선은 직선으로 된다.

토양유기물 농약분해에 큰 역할

토양중 농약의 잔류성이 토양의 종류에 따라 차이를 보이는 것은 토양중 유기물의 종류 및 함량, 토양미생물의 활동, 토성, 점토광물의 종류 및 함량, 염기치환용량, 토양의 pH 등에 따라 농약의 분해정도가 다르게 나타나기 때문이다.

이들 각 요인중 농약의 분해에 가장 큰 영향을 주는 것은 토양유기물과 토양미생물의 역할이다. 유기물 함량이 높은 토양에서는 토양미생물의 종류가 많을 뿐만 아니라 농약분해 미생물의 활성 또한 높을 가능성이 크다. 한편 토양중 농약은 부식에 의하여 많은 양이 흡착되어 분해

가 지연되는 경우도 있다.

토양입자 작을수록 잔류성 커져

또한 농약은 토양입자와 물리적 및 화학적 결합, 수소결합, 그리고 복합체의 형태로 흡착되어 잔류기간이 길어지기도 한다. 토양 구조면에서 볼 때는 입자가 작을수록 흡착면적이 증가하고 용탈이 감소되어 잔류성을 증대시킨다. 따라서 점토함량은 농약의 흡착과 고도의 상관성이 있으며 토양교질물을 이루는 유기물도 농약의 흡착에 중요한 역할을 한다. 토양유기물에 의한 농약의 흡착은 부식의 주요 관능기인 carboxyl amine, phenolic hydroxyl기와의 수소결합에 기인하는 것으로 알려져 있다.

토양유기물의 함량에 따른 토양중 농약의 분해는 농약의 종류에 따라 상이한데 대부분의 농약은 유기물 함량이 높을수록 분해가 촉진되나 <표 6 참조> 2,4-D, monuron 등은 유기물이 많은 토양에서 오히려 분해가 지연된다.

<표 6> 유기물 첨가에 따른 토양중 농약 잔류성

(’79~’81, 농기연)

구 분	토양중 농약의 반감기(일)		
	Diazinon	Butachlor	Nitrofen
대 조	13.1	35.7	31.2
벼 짚	10.5	28.5	26.2

토양 pH 높을수록 분해 잘돼

토양의 pH는 점토광물의 안정성, CEC 등에 영향을 미치고 또한 토양 미생물의 생육에도 영향을 미치는데 일반적으로 토양 pH가 높을수록 분해가 잘 일어나는 것으로 알려져 있으나 농약의 종류에 따라서는 pH의 변화에 따라 분해속도가 상이한데(표 7 참조), diazinon은 중성일때 가장 안정하며 산이나 알카리로 갈수록 분해가 신속하였고, 2,4-D는 pH가 높을수록 오히려 분해가 지연되었다. 또한 농약에 따라서는 어떤 pH를 중심으로 분해가 촉진되든가 반대로 지연되는 경우가 있는데, 이는 토양중 농약분해 미생물의 생육최적 pH와 관계가 있으며 화학적으로 분해되기 쉬운 유기인제나 카바메이트제와 같이 ester화합물이나 amide 화합물등은 화학적 안정성도 관계한다.

사질 토양에서는 잔류량 낮아져

토성 또는 점토함량은 일반적으로 농약의 분해 그 자체에는 큰 영향을

주지 않으나 사질토양에서는 분해가 늦어도 용탈이 쉬우므로 포장에서 빨리 소실되기 때문에 농약 잔류수준은 낮아진다.

점토광물의 종류는 농약분해에 크게 영향을 주지 않으나 montmorillonite와 같이 2:1형 점토광물, allopane과 같이 화산회 토양은 CEC가 커서 극성이 큰 약제는 흡착되기 쉬우므로 분해가 지연되어 잔류기간이 길어지는 경우도 있다.

담수 논에서 제초제분해 촉진돼

토양수분함량과 농약잔류 관계는 극단적인 건조나 습윤상태를 제외하고는 농약잔류에 크게 영향을 주지 않는다. 그러나 <표8>에서 보는바와 같이 대부분의 농약은 발상태 토양에서 보다는 담수상태인 논토양에서 그들의 반감기가 훨씬 짧은데, 이는 토양중 수분함량 그 자체에 의한 것이 아니고 호기적, 혐기적 상태 또는 산화·환원상태 등에 의한 것으로 해석되고 있다.

<표 7> 토양 pH와 농약의 분해속도(발상태의 실내시험)

농 약	pH	반감기(일)	농 약	pH	반감기(일)
Diazinon	4.3	7.7	2,4-D	4.3	20
	5.5	22		5.3	9.5
	6.7	41		6.5	29
	8.1	24		7.5	84

〈표 8〉 논·밭 상태에 따른 농약의 토양중 반감기 (1975, 일본농약학회지)

농 약	반감기(일)		농 약	반감기(일)	
	논상태	밭상태		논상태	밭상태
DEP	3-4	< 1-4	Vamidothion	2-6	< 2
MEP	4-6	22-30	NAC	26-42	30
MPP	13-21	2-4	Chlorphenamidine	13-19	25-60
Diazinon	6-7	11-12	MCP-Na염	< 2	< 4
EPN	4-5	35->60	CNP	17-35	65
Dimethoate	10-20	10-23	Ametryne	80-120	30-100
Disyston	21-45	1-4	Prometryne	190	33-150

〈표 9〉 시험조건에 따른 농약의 반감기 ('82~'87, 농약연 시험보고서)

농 약	반감기(일)		농 약	반감기(일)	
	포장(논·밭)	실 내		포장(논·밭)	실 내
Captafol	< 8 (밭)	8-14	Isoxathion	6-8 (밭)	23-30
2,4-D	5-7 (밭)	6-8	MCP	5-7 (밭)	6-8
Diazinon	9-11(논)	12-13	Monocrotophos	< 3(논)	16-26
	< 24(밭)	18-32	Ovex	24-33(밭)	< 141
Dichlorvos	< 1 (밭)	< 1	Perfluidone	27-28(논) 34-42(논)	> 100
Etrinfos	< 3 (논)	< 10	Phosphamidon	1-2 (밭)	2-3
Dimethoate	< 7 (밭)	7-15	Thiram	< 1 (밭)	< 1

〈표9〉는 지난 6년('82~'87) 동안 농촌진흥청 농약연구소에서 수행한 농약의 품목고시를 위한 잔류성 시험결과인데 실내에서 보다는 포장조건하에서 농약의 분해가 신속하였음을 알 수 있다.

한편, 토양중 농약의 잔류성에 크게 영향을 주는 요인으로 토양미생물의

작용을 빼놓을 수 없다. 토양미생물의 농약분해작용은 살균토양과 무살균토양의 분해력 검정과 처리직후의 분해유도기(lag phase)의 존재유무로 쉽게 판단할 수 있다. 토양미생물에 의한 농약의 분해는 생물학적 요인 중 효과가 가장 큰 것으로 알려져 있는데, 동일 약제의 연용으로 토양중

〈표 10〉 농약의 연용에 따른 토양중 반감기

연용회수	토양중 반감기(일)	
	Diazinon	IBP
1 회	6.4	11.3
4 회	1.8	8.7

농약의 분해가 촉진되는 것은 이들 약제를 쉽게 분해시킬 수 있는 미생물이 양적(量的)으로 크게 증가되기 때문이라 해석하고 있다. 〈표 10〉은 담수토양에 처리한 diazinon과 IBP의 잔류성에 미치는 이들 농약의 연용효과를 본 것인데, 1회 연용에 비해 4회 연용구에서는 IBP와 diazinon의 반감기가 3~5일 단축되었음을 알 수 있다.

마. 기상조건

기온, 강우, 광, 바람등의 기상요인들도 토양중 농약의 잔류성에 크게 영향을 미친다. 농약의 분해는 온도와 밀접한 관계가 있고, 온도의 상승은 농약의 휘산과 용해성을 증가시킬 뿐만 아니라 작물체의 침투이행성, 근부의 흡수력, 작물체내의 흡수, 전이 등을 촉진시키므로 농약의 분해를 더욱 조장하는 요인이 된다. 또한 토양중 생물활성도 온도의 상승과 함께 증대하고 반면에 토양에 의한 농약의 흡착은 감소하는 경향이므로 농약의 분해에 유리한 조건

이 되게 한다.

가우는 토양표면의 농약을 토양내부로 유입시켜 광분해 및 휘산을 방지함으로써 토양잔류기간을 증대시키는 요인이 되나 토양내에서의 농약의 휘산을 조장하고 토양수분 공급에 의한 미생물의 활성을 조장시켜 농약분해를 촉진시킨다. 또한 용탈하기 쉬운 농약인 경우에는 농약을 심층(深層)까지 용탈시켜 유실을 조장시키므로 토양내의 농약잔류량을 저하시킨다.

환경중에서 광(光)에 의한 농약분해는 비생물적 분해의 주요 원인이 되고 있는데 화학적으로 안정한 화합물도 광에 의해 부분적인 분해가 일어나며 특히 합성 피레스로이드계 화합물이 자외선에 매우 민감하다는 것은 잘 알려진 사실이다.

바람은 토양을 직접 다른 곳으로 이동시킬 뿐만 아니라 토양수분 증발을 조장시키는 역할을 하므로 토양중 농약손실을 가속화 한다.

이상에서 언급한 토양중 농약의 잔류성에 영향을 주는 여러가지 요인들은 상호 유기적으로 관련되고, 어느 한가지 요인에 의해 잔류성이 좌우되는 경우는 거의 없으며, 여러가지 요인들이 복합적으로 작용하여 잔류성을 결정하므로 환경중 농약의 동태파악을 위해서는 이들 요인을 종합적으로 검토하여야 할 것이다.