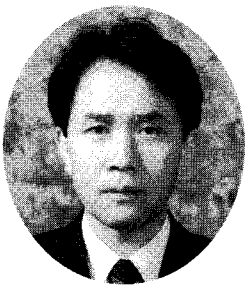




토양의 자기방어 능력과 농약의 결합잔류물

토양이 농약을 분해한다



김 장 익
경북대학교 농과대학 농약학과

현 대농업에서 농약사용이 필수 불가결한 것임은 작물의 생산성, 상품성, 생력재배, 안전성 등 여러가지 측면에서 입증되어 왔다. 이러한 결과들로 인하여 농약은 종류가 점점 더 늘어나게 되었고 또한 사용되는 양도 증가되는 경향을 보여왔다.

물론 농약의 사용량은 병해충 및 잡초의 발생정도, 작물의 종류, 병해충 관리방법, 경제적인 조건, 기후·토양조건, 농약의 제형 등에 따라 달라진다. 하지만 최근에는 농촌 노동력이 부족해지면서 자동화된 살포기구에 의한 집단방제 및 대량살포가 이루어지고 있는 실정이다. 실질적으로 병해충 방제에 필요한 농약의 양은 살포되는 양의 0.1~

75%의 범위이며 나머지는 사용 목적에 부합되지 않는 형태로 존재하여 결국에는 상당량이 토양 환경에 집적하게 된다.

그러면 이렇게 토양환경중에 집적된 농약이 최종적으로 맞이 하는 운명은 과연 어떠한가? 지금까지 많은 연구자들이 토양환경중에서 농약의 운명에 대하여 연구하여 왔다. 즉 토양환경중에서 농약의 운명은 휘산, 용탈, 흡착, 광분해, 미생물에 의한 분해, 화학적인 분해, 고정, 결합잔류물 등의 여러 형태로 소실되거나 또는 모 화합물이나 분해산물로서 존재하는 것으로 알려져 있다. 그러나 대다수의 연구들은 토양 중에 농약이 얼마나 남아 있는가를 조사함에 있어서 일반적으로 유기용매를 이용하여 잔

류되어 있는 농약성분을 추출하여 잔류량을 평가하고 있다.

‘결합·속박잔류물’ 특성발현 및 이동 못해

현재 우리 나라의 농약관리법에는 토양잔류성 농약을 토양중 반감기가 180일 이상 되는 농약으로서 후작물에 잔류하는 농약으로 정의하고 있다. 이러한 토양잔류성농약은 품목으로 등록하지 못한다. 국내에서 사용되는 모든 농약의 토양중 반감기는 180일 미만이며 이중 95%이상은 반감기가 120일 미만으로 나타났다. 그러나 실제 반감기는 토양환경내에서 여러 모양으로 없어진 모든 농약의 양이 포함되어 계산된 값이며 용매에 의해서 추출되지 않은 것이나 또한 살포된 장소에서 이동되어 존재하는 것, 모 화합물의 화학적인 구조에 조금만 변화가 일어나도 없어진 양으로 간주하고 있다.

토양환경중에서 농약의 행적을 추적하기 위하여서는 주로 방사능 동위원소중 탄소 13이나 14를 농약의 화학구조중의 탄소에 부착시켜 방사능을 추적하는 연구기법이 많이 이용되고 있다. 이러한 방사능을 추적하는 방법을 사용하여 농약의 토양환경중 행적을 추적해 본 결과 살포된 농약의 상당량이 유기용매로 추출되지 않고 토양에 그대로 남아 있는 것으로 보고되고 있다. 물

론 농약이나 토양의 물리화학적 성질에 따라서 차이가 나겠지만 미국 펜실바니아 주립대학의 생물개량 및 무독화 연구센터 소장인 ‘볼락’ 교수에 의하면 살포된 농약의 40~50% 정도가 유기용매로 추출되지 않고 토양에 그대로 남아 있다고 한다.

이렇게 토양 중에 유기용매로도 추출되지 않고 남아있는 잔류농약을 ‘Bound Residue’라 하며 우리말로로는 ‘결합잔류물’ 또는 ‘속박잔류물’이라고 할 수 있다. 이러한 결합잔류물은 주로 토양에 강력하게 흡착되거나 고정 또는 결합되는 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다.

현재까지 알려진 바로는 일단 농약이 토양 중에서 결합잔류물로 존재하게 되면 자신이 가지고 있는 독성은 발현되지 못하고 이동성도 없어지며 그 토양에 작물을 재배하더라도 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다.

그러나 이러한 결합잔류물이 오랫동안 강하게 결합되어 있지 못하여 나중에 다시 떨어져 나온다면 그 농약은 오랫동안 토양에 존재할 수도 있을 것이다. 따라서 최근에 이 분야에서 발표되는 연구논문들은 주로 이 결합의 지속성이나 또는 결합을 촉진시킬 수 있는 방법들에 집중되고 있다.

여기서는 농약이 토양환경중에

서 결합잔류물로 되는 화학적인 기작과 원리를 이용하여 농약이나 다른 유기독성 화합물들로 오염된 토양을 개량할 수 있을 가능성에 대하여 이야기 하고자 한다. 앞서도 언급하였지만 토양은 실제로 상당량의 농약들을 결합잔류물로 존재하게 하여 토양 자체적으로 농약을 무독화시키고 있다. 물론 이러한 결합잔류물로의 존재는 토양과 농약의 상호작용에 의한 것이다.

점토광물보다 대부분 유기물에 결합

그러면 과연 농약은 토양의 어느 부분과 결합하여 결합잔류물로 존재하는지 좀더 구체적으로 접근해 보자. 본인이 방사능추적자를 이용하여 연구한 바에 의하면 제초제 벤타존을 토양에 처리하고 일정기간이 경과한 다음 토양을 메탄올로 추출하고 난 뒤 토양에 남아있는 벤타존의 잔류량을 조사하였더니 살포된 양의 60% 정도가 남아 있는 것으로 나타났다. 계속하여 토양의 어느 부분에 많이 존재하는지를 알기 위하여 토양의 유기물 부문을 세분하여 조사한 결과 이 결합잔류물은 토양의 유기물 부문중 휴믹산(Humic acid)에 30%, 풀빅산(Fulvic acid)에 40%, 나머지는 휴민(Humin)에 존재하는 것으로 나타나 상당수가 유기물과 결합되어 있음을 알았다.

실제 이러한 결합이 어떻게 일어나는지를 입증하기 위하여서는 유기물과의 화학적인 결합형태를 밝혀야 하는데 유기물의 화학구조는 워낙 거대하고 복잡하기 때문에 유기물의 분자구조 중 반응성을 나타낼 것으로 생각되는 유기물 분자구조의 말단에 있는 대표적인 관능기인 카르복실기나 페놀성 수산기와의 결합을 예상하였다.

따라서 유기물을 구성하고 있는 성분들중 관능기를 가지고 있는 단량체를 이용하여 산화환원효소의 촉매 하에서 벤타존과 어떻게 결합되는지를 조사하였다. 벤타존 자체는 사용된 산화환원효소에 의하여 전혀 반응성이 없었으나 여러 종류의 유기물 단량체를 사용하여 시험한 결과 카테콜(Catechol)과 가장 반응이 잘 일어나는 것으로 밝혀져 유기물과의 결합 기작을 예측할 수 있게 되었다.

계속해서 이러한 결합잔류물의 화학구조를 추적하여 동정한 결과 벤타존은 락케이스(Laccase)라는 산화환원효소에 의하여 카테콜의 탄소와 벤타존의 질소가 공유결합을 형성하면서 카테콜 한 분자와 벤타존 한 분자가 결합되거나 카테콜 한 분자에 벤타존 두 분자가 결합되는 것으로 밝혀졌다. 이러한 벤타존의 연구



결과로 미루어 볼 때 용매로 추출되지 않고 토양에 남아 있는 결합잔류물은 결국 유기물의 분자구조 속으로 농약이 병합된 형태로 존재할 수 있음을 알 수 있다.

그러나 이러한 결합잔류물의 형태는 농약의 화학구조에 따라 상당히 영향을 받게 되는데 농약이 양이온성을 가지고 있을 때는 오히려 유기물 부분보다는 토양의 점토광물에 강하게 결합되어 존재할 수 있다. 이러한 대표적인 농약이 비선택성 제초제로서 2가의 양이온성 농약인 파라콰트이다.

이 약제는 실질적으로 토양에 떨어지면 점토광물이 2가로 하전된 평면의 파라콰트를 음으로 하전된 결정격자내로 강하게 끌어당기기 때문에 강하게 결합되어 화합물 자체는 물에 대한 용해도가 큰 편인데도 불구하고 물

에 전혀 용출되지 않으며 또한 비료나 석회 등에 포함된 2가의 양이온과 치환이 전혀 이루어지지 않는 것으로 나타났다.

현재 토양 중에서 파라콰트의 잔류량을 분석하는 방법이 진한 황산을 넣어서 몇 시간씩 끓여야만이 파라콰트가 추출되어 나오는 것을 보아서도 이 결합이 얼마나 강한지를 짐작할 수 있을 것이다.

그러나 현재 사용되고 있는 농약들은 비이온성인 것이 훨씬 많기 때문에 점토광물보다는 유기물 부분과의 결합이 훨씬 지배적일 것으로 예상된다.

따라서 유기물과 결합잔류물로 존재하는 대다수의 비이온성 농약들은 토양유기물의 구조에 병합되어 유기물의 거대분자 구조 속으로 들어가 버려서 유기물화될 것이다.

미생물·식물체 이용 결합 촉진시켜야

지금까지의 실험결과는 농약의 모 화합물 결과만을 나타내었는데 실제 토양환경 중에서의 농약의 분해는 대부분 극성기가 도입됨으로써 시작한다. 이때 생성되는 수산기나 아미노기들은 산화환원효소들에 의하여 자유라디칼(Free Radical)이 만들어져 유기물과 훨씬 반응이 잘 일어나

게 되며 또한 그 화합물 자체끼리의 중합반응도 잘 일어나게 될 것이다.

그러면 농약과 토양유기물과의 결합잔류물들의 형성이 잘 이루어지도록 하면 농약이나 다른 유기오염물질로 오염된 토양을 개량시키기 위한 수단으로도 사용할 수 있을 것이다. 즉 결합을 촉진시키는 촉매를 개발한다든지 또는 촉매의 활성을 증가시키는 방법을 가장 경제적인 측면에 찾아서 활용하는 것이다.

현재까지 이러한 반응을 촉매하는 것으로는 생물학적인 촉매로서는 산화환원효소들 특히 퍼옥시데이스(Peroxidase)나 락케이시(Laccase) 등과 비생물학적인 것으로 망간산화물이 알려져 있다. 생물학적 촉매인 효소를 활용하기 위하여서는 효소를 많이 분비하는 미생물이나 또는 효소를 많이 함유하고 있는 식물체들을 직·간접으로 이용하면 이러한 결합을 촉진시킬 수 있을 것이다.

현재 미국에서는 식물체를 이용한 오염지 정화에 대하여 민간 기업이 설립되어 있을 정도로 많은 관심을 가지고 있다. 주로 중금속과 유기오염물질들로 오염된 곳을 개량하는데 식물체가 이용되고 있으며 또한 그 식물체에서 금속을 회수하여 수익을 올리는 Phytotech라는 회사가 설립

되어 있다. 또한 미국 환경보청이나 국방성이 주축이 되어 아스팔트에서 용출되어 나온 난분해성 질소화합물과 폭발물에 많이 사용되고 있는 티엔티(TNT) 등의 난분해성 화합물들이 토양을 많이 오염시키고 있어서 이들 물질의 제거에 자연적으로 일어나는 결합잔류물의 원리를 이용하고자 많은 연구가 진행되고 있는 것으로 알려져 있다.

토양 자체 정화능력도 충분해

지금까지 토양오염은 대기나 수질오염과 같이 직접적으로 인체에 영향을 미치지 않기 때문에 관심이 덜 하였으나 토양은 사람 뿐만 아니라 동·식물 및 토양생물체의 생존기반이라는 절대적인 기능을 가지고 있음이 인식되기 시작하면서 공기나 물과 더불어 환경의 핵심 부분이 되었다. 정부도 토양환경보전법을 1996년에 제정하여 토양오염으로 인한 국민건강 및 환경상의 위해를 예방하고 토양을 적정하게 관리·보전함으로써 모든 국민이 건강하고 쾌적한 삶을 누릴 수 있도록 노력하고 있다.

자연은 자체적으로 정화할 수 있는 능력을 가지고 있다. 마치 사람이 외부의 침입자에 대하여 도망가거나 내부적으로는 백혈구 수가 증가되는 등 어느 정도까지는 자체 방어 능력을 가지고

있듯이 식물체 또한 도망갈 수 있는 능력은 없지만 그 자체적으로도 외부의 침입자에 대하여 저항할 수 있는 화학물질인 파이토알렉신(Phytoalexin)이 분비되는 것으로 알려져 있다.

그러면 토양은 어떠한가? 물론 토양을 구성하고 있는 구성체중 토양미생물들이 오염물질들을 분해하고 있는 것과 또한 토양구성체와 이러한 결합잔류물을 형성하는 것도 일종의 토양의 자체 정화작용의 일환일 것이다. 즉 유기물의 구조 속으로 농약이나 유기독성화합물들을 병합시켜 독성물질로서 활성을 나타내지 못하게 하는 것이다. 경작지 토양이 헥타르당 20~30톤의 유기탄소인 부식질을 가지고 있기 때문에 현재 토양에 집적되는 농약의 결합잔류물은 굉장히 적은 양이므로 앞으로 상당량의 농약을 병합시킬 수 있는 잠재력을 토양이 가지고 있다고 할 수 있다.

토양은 인위적인 증식이 불가능하며 한정된 환경용량을 지니고 있기 때문에 절대적으로 오염된 후의 사후 처리보다는 사전 예방이 중요하다는 것을 충분히 인식하고 토양이 가지고 있는 자체의 정화 능력을 충분히 이해하여 잘 활용한다면 농약이 토양중에 잔류되어 나타나는 문제는 크게 줄일 수 있을 것으로 생각된다. **농약정보**