

농업과 토양오염

전북대학교 응용생물공학부
문영희 교수

除草劑 使用과 殘留

文永熙* · 全載哲*

Use of Herbicides and the Residues

Moon, Y.H.* and J.C. Chun*

ABSTRACT

Herbicide is an essential agricultural chemical in the modern agriculture. Due to its bioactivity, however, risk of herbicide use against non-target organisms should be seriously considered. Among the unfavorable aspects given by herbicide, the residue is the most important because herbicide residue in soil and agricultural product is closely related to human safety. The residue in soil and crop is dependent on conditions of soil, weather, herbicide use and crop cultivation, etc. In general, the residue in soil or agricultural product in Korea is known to be not serious at this moment, except for some problems like carry-over effect on succeeding crops. To secure safety of herbicide use for the health, soil ecology and other environment, researches on herbicide residue including monitoring survey should be done more frequently and extensively. Safety guide for herbicide usage should be kept by farmers and development of long toxic herbicide should be accelerated.

Key words : herbicide residue

緒 論

除草劑는 農耕地, 木草地, 山林 등 有用植物과 競合하거나 道路, 水路, 鐵路邊, 運動場 등에 자라는 雜草를 죽이거나 生育을 抑制시키기 위하여 사용하는 化學藥品이다. 몇종의 無機化合物이 있지만 그 대부분은 有機化合物이다. 除草劑는 殺蟲劑나 殺菌劑와는 달리 人力이나 機械에 의하여 代置가 가능하다. 따라서 栽培規模가 적고 값싼 勞動力이 풍부한 지역의 農業生産體系에서는 化學的인 除草劑를 使用하거나 開發한다는 것은 非合理的인 일이나, 先進農業에서는 필수적이다.

그러나 除草劑는 生理活性을 갖기에 環境에 露

出된 除草劑는 사람, 家畜, 微生物 등 非目的對象生物에 대한 有害性을 內包하고 있다. 이 때문에 環境專門家가 아닌 一般 國民도 環境중 殘留 農藥의 問題에 대하여 관심이 매우 높다. 이에 따라 農藥의 安全性評價도 엄격하여지고 있으며, 效果的인 側面보다 國民 保健 環境에 대한 側面을 더욱 중요시하고 있다. 除草劑를 포함한 모든 農藥의 環境問題중 가장 중요한 분야는 農藥이 가장 많이 露出될 수 있는 土壤, 農作物, 水質중에서의 殘留이다.

農藥의 殘留性은 1940년대부터 주요 除草劑에 대하여 農作物 및 土壤을 중심으로 연구되었으며 1960년대에 들어와 DDT나 BHC와 같은 有機鹽素系 殺蟲劑가 農作物 및 環境에 殘留하여 사람

* 全北大學校 農科大學 農化學科 (Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea)

의 健康이나 生態系에 直간접적으로 影響을 주는 것으로 밝혀진 이후로부터 農藥의 殘留性 研究는 農産物의 安全性, 環境保全의 側面에서 農産物중 農藥 殘留實態를 調查하였지만, 그 規模는 極히 미흡한 실정이었다. 물론 그 당시 사용된 農藥도 지금에 비하여 極히 적은 정도이었다. 1970년대에 들어서면서 農業技術의 급진적인 향상과 더불어 使用 農藥의 種類와 量이 급증하게 됨과 아울러 農産物 및 環境중 殘留農藥에 대한 중요성 또한 강조되었다. 1980년대에 農藥의 殘留問題는 범국민적 관심과 더불어 社會的 問題로 대두되어 食品중 殘留農藥의 許容基準을 마련하고 殘留農藥에 대한 殘留性的 엄격한 規制 등 法的으로 農藥殘留 問題를 크게 강화시켰다. 최근 1990년대에 들어와서는 新規農藥의 登錄시 土壤 및 農作物 殘留에 대한 國內試驗結果를 첨부하도록 하는 등 우리 여건에 맞도록 關係 法規가 強化되고 또한 殘留 危害性 問題 提起 農藥에 대하여서는 安全性 綜合評價를 실시하는 등 農藥의 殘留問題를 면밀히 檢討하여 農藥의 危害性을 極少化시키고 동시에 有益性을 極大化 시킬 수 있도록 努力하고 있다.

그러나 環境이나 農作物중 極微量으로 殘留하는 農藥을 追跡 分析하는 것은 일반 국민들이 생각하는 것처럼 容易한 일이 아니다. 사용되고 있는 農藥의 種類가 500餘種이며 除草劑만 해도 100餘種이 되는데 農藥의 種類에 따라 分析方法이 다르고 微量을 分析하기 위하여는 精密機器 및 各種試藥, 經驗을 가진 高級 技術人力을 配置해야 되기 때문에 막대한 豫算이 필요하다. 따라서 우리 나라에서는 그 동안까지는 어려운 事業

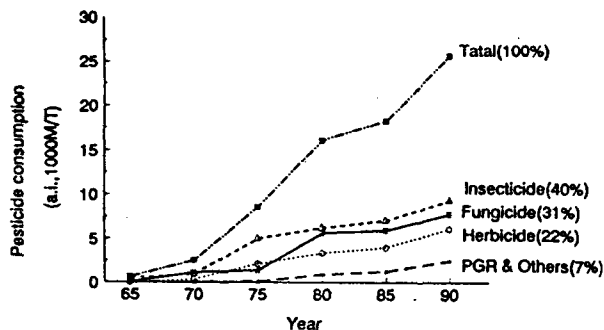


Fig. 1. Gross consumption of pesticides by year in Korea.

이었다. 1980년대부터 消費者들의 爆發的인 世論과 더불어 農藥殘留性에 대한 研究가 農藥研究所, 大學 등을 포함 여러 研究所에서 활발히 進行되고 있으나 先進 外國에 비한다면 아직은 미비한 실정이다. 더욱 除草劑는 農耕地에서 특정 植物인 雜草만을 선택적으로 防除하므로 哺乳動物에는 活性이 낮은 것이 보통이어서 除草劑의 殘留毒性에 대한 관심은 殺菌劑나 殺蟲劑에 비하여 적은 바 이에 대한 研究는 더욱 적다. 그러나 몇몇 除草劑의 問題點 提起, 使用量 增加, 新規 除草劑의 開發 등에 미루어 볼 때 除草劑의 殘留問題 또한 중요한 課題이다.

따라서 本稿에서는 除草劑의 使用時 가장 많이 露出될 수 있고 人間生活과 밀접한 關係를 갖는 土壤 및 農作物을 중심으로 除草劑의 殘留要因, 殘留 實態 및 除草劑 處理 및 殘留에 의하여 發生될 수 있는 問題點 등을 調查 檢討하여 除草劑의 殘留에 대한 安全性 確保를 위한 基礎資料로 이용하고자 한다.

1. 除草劑의 使用

農藥에서 除草劑 生産은 매우 큰 事業이다. 현재 世界的으로 약 2백억 달러의 農藥이 사용되고 있으며 그중 약 40%가 除草劑로 사용되어 殺蟲, 殺菌劑보다 많은 비중을 차지한다. 세계적으로 가장 널리 사용되는 除草劑는 2,4-D계통, 일부 carbamate계를 비롯 triazine계이다.

우리나라에서 除草劑의 使用는 每年 增加되고 있으나 殺蟲, 殺菌劑보다는 적게 사용되고 있기에 (그림 1) 世界市場에 비추어 보면 國內에서 除草劑의 使用는 더욱 增加될 것으로 豫想된다.

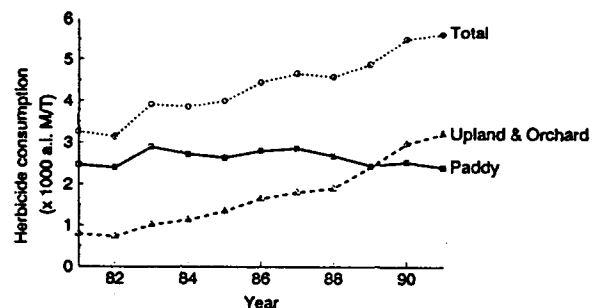


Fig. 2. Herbicide consumption by different lands in Korea.

1992년 사용된 除草劑는 有效成分量으로 5369 M/T이며 금액으로는 1359억원이었다. 1993년 6월 현재까지 고시된 除草劑는 19系統으로 논除草劑 51品目, 밭除草劑 44品目, 果樹園 및 其他 除草劑가 12品目으로 계 107品目이다.

耕作地別 사용실태를 보면 水稻用 除草劑는 1980년까지는 使用量이 계속 增加되었으나 그 후부터 거의 變化가 없는 것에 反하여 밭이나 果樹園用 除草劑의 使用은 1980년대에는 水稻用에 비해 1/3정도 밖에 되지 않았으나 계속적으로 使用量이 增加되어 1990년부터는 水稻用보다 그 使用量이 많아졌다(그림 2). 除草劑 研究에 있어서도 그 동안에는 水稻用(灌水條件)을 중심으로 進行되었으나 今後 밭條件에서의 研究도 重視되어져야 하겠다. 우리나라에서 그간 가장 많이 사용된 除草劑는 butachlor(水稻用)이다. 이 때문에 butachlor에 대한 國內研究는 다른 除草劑에 비하여 많은 편이다.

劑型別로 粒劑가 가장 많이 사용되며, 다음에는 乳劑, 水和劑 順이다. 近年 粒劑의 使用量은 50,000 M/T전후로써 거의 變化가 없으나 乳劑는 계속적인 增加를 보이고 있으나 아직은 粒劑 使用量의 1/5(10,000 M/T, 1992년)정도이다. 粒劑의 사용시 거의 대부분이 土壤에 直接 投與됨으로 土壤과 除草劑의 關係는 대단히 중요하다.

2. 土壤중 除草劑의 消失과 그 要因

粒劑로 撒布된 除草劑는 거의 전부가 土壤중에 投入되며, 莖葉處理形 除草劑도 그 대부분이 最終적으로는 土壤에 浸透되기에 土壤중 除草劑의 行動은 매우 중요하다. 이때문에 土壤과 除草劑에 대한 研究가 많이 행하여지고 있다. 土壤에 浸透된 除草劑는 그림 3에 나타낸 바와 같이 光分解, 揮散, 溶脫, 植物體에 의한 吸收, 生物學的 化學的 分解에 의하여 消失된다. 蒸氣壓이 높거나, 吸着力이 낮은 除草劑는 揮散이나 溶脫에 의한 消失도 상당부분 차지할 것이며 빛에 약한 除草劑는 土壤表面에서 光分解를 쉽게 받으나 土壤에 浸透되면 光分解는 거의 일어나지 않는다. 이 때문에 農藥登錄시 우리나라에서는 土壤分解性 試驗結果를 添附하도록 되어 있으나 유럽의 대부분 국가에서는 이와 더불어 土壤중 吸着性 및 移動性的 結果도 添附하도록 되어 있다.

土壤중에 있어서 除草劑의 行動중 가장 중요한分野는 殘留分解이다. 土壤중 除草劑의 分解는 주로 土壤微生物에 의하여 進行된다. 그러나 除草劑에 따라서는 化學的 分解가 並行되기도 한다. 예를들면 simazine이나 chlorsulfuron과 같은 除草劑는 化學的, 生物學的 分解가 並行되나, propyzamide⁴⁾의 分解는 初期 段階에서 全적으로 化學的 分解가 進行된다. 土壤중에서 除草劑는

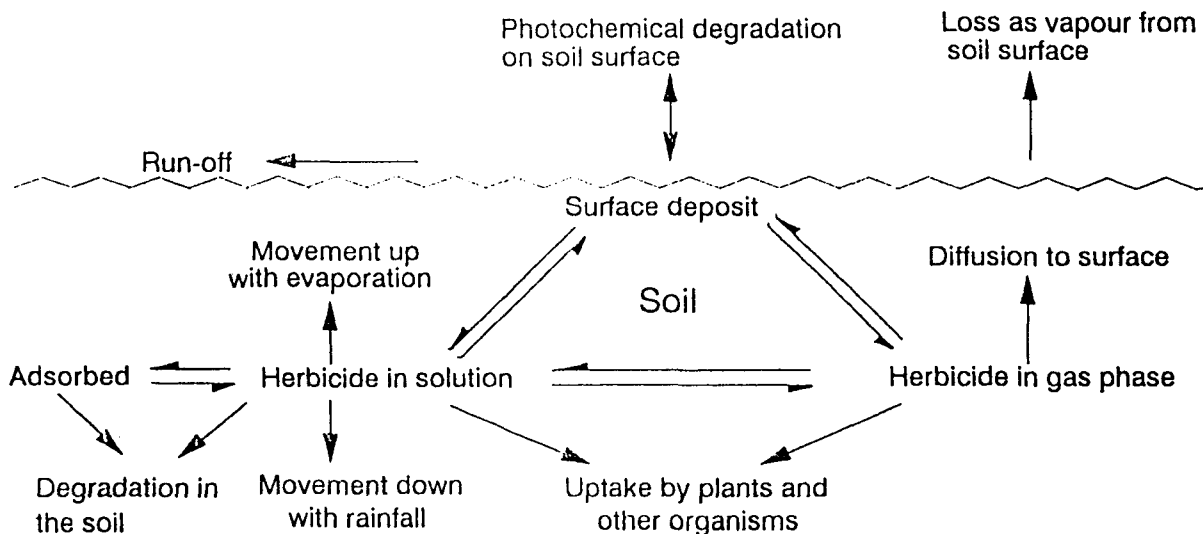


Fig. 3. Scheme of herbicide behavior in soil.

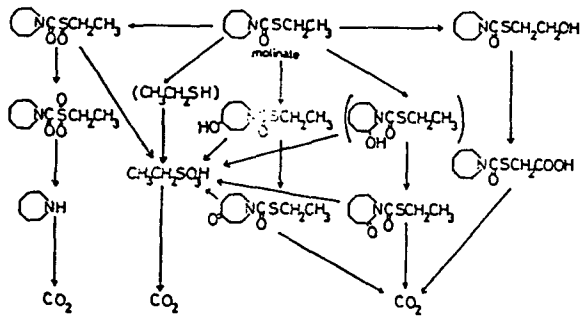


Fig. 4. Possible degradation pathways of molinate in soil. (Imai & Kuwatsuka, 1982)

最終적으로는 그림 4에 나타낸 molinate의 분해에서와 같이¹²⁾ CO₂로 無機化되는 것이 가장 바람직하다. 除草劑의 環境中 殘留消失은 일반적으로 除草劑의 理化學的 特性, 使用方法, 作物栽培條件, 氣象與件, 土壤條件 등 여러 要因에 의하여 크게 變動되는 것으로 알려져 있다^{7,14,28,32)}. 따라서 土壤中 除草劑의 殘留를 올바르게 理解하기

위하여는 分解에 미치는 各種 變動要因에 의한 充分한 檢討가 있어야 한다.

1) 除草劑 處理條件

現在 使用되고 있는 除草劑를 化合物의 系統別로 區分하여 볼 때 phenoxy계, carbamate계, diphenyl ether계 등 20여계로 分類되는데, 이들의 消失速度는 일반적으로 系統別로 현저한 差異를 보일 뿐만 아니라, 그림 5에 나타낸 diphenylether²⁷⁾의 예에서와 같이 同一 diphenyl ether계 化合物이라도 分解速度가 다르다. 뿐만 아니라 같은 除草劑라 하여도 處理量이나 濃度에 따라 서로 消失速度는 變化된다. Butachlor²¹⁾ 뿐만 아니라 simazine과 prometryne³¹⁾ 등 여러 除草劑의 分解는 處理量이 많을 때보다는 적을 때 分解가 빠르다.

圃場條件의 土壤中 除草劑의 殘留에 대한 實驗은 대부분이 雜草防除를 위하여 使用되는 處理藥量 水準으로 單一處理가 대부분이다. 그러나 때로는 同一藥劑를 同一圃場에 每年 使用할 경우를

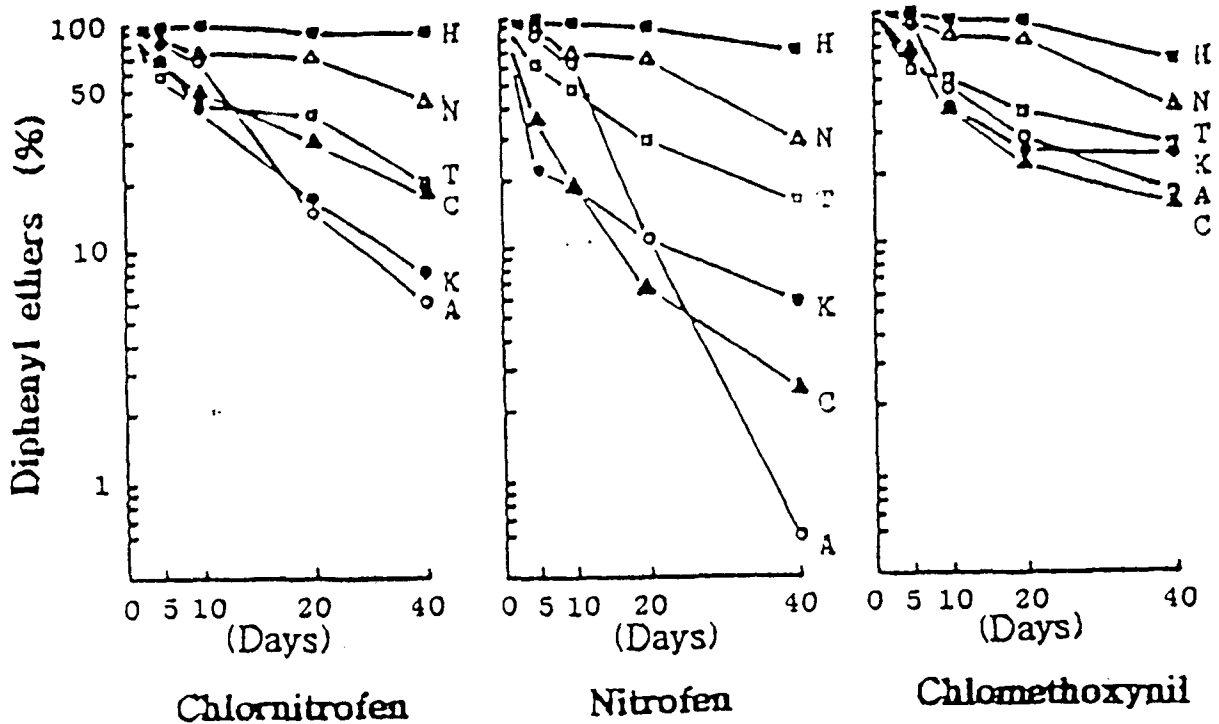


Fig. 5. Degradation of diphenyl ethers in various flooded soils.
 A (○) : Anjo soil, N (△) : Nagano soil, T (□) : Tochigi soil,
 K (●) : Kikugawa soil, C (▲) : Chigasaki soil, H (■) : Higashiyama soil.
 (Oyamada & Kuwatsuka, 1988)

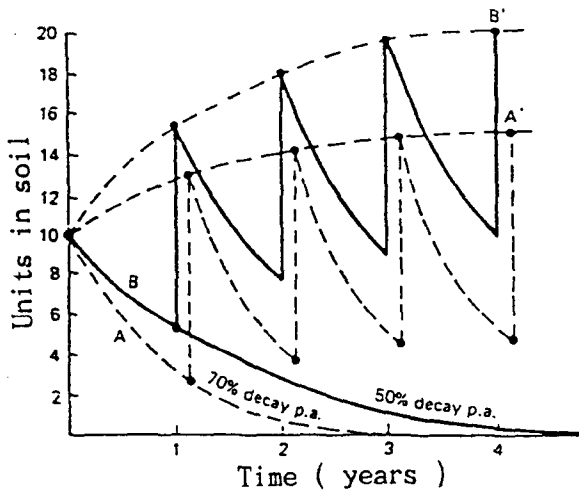


Fig. 6. Theoretical build-up of soil residues of a herbicide: A, decay curve for 70% disappearing per year; A', cumulative residue if reapplication at the same rate each year (the maximal residue rises little after the first year); B, decay curve for 50% disappearing per year; B', cumulative residue rises towards a maximum of twice the annual rate. (In each case, the annual dose is 10 arbitrary units) (Hassall, 1990)

豫想할 수 있다. 같은 土壤에 推薦量을 처리할 경우에는 매년 사용한다 하더라도 殘留蓄積에 대한 큰 우려는 없을 것이다. 그러나 環境條件이 理論적으로 설명할 만큼 항상 理想的인 것만은 아니다. 그래서 Hill 등¹⁰⁾은 이미 40년전에 除草劑의 연속처리시 分解消失 速度에 따른 殘留량을 이론적으로 計算하는 方程式 $(R = AP(1 - P^n) / (1 - P))$, R: n년후의 殘留量, P: 1년후의 殘留量, A: 每年 處理量을 誘導하여 殘留 정도를 설명하였고, Hassall⁹⁾도 그림 6에서와 같이 每年 反覆 處理시 分解消失速度에 따른 殘留量의 蓄積 정도를 잘 설명하고 있다.

同一 土壤에 除草劑를 反覆 사용함으로써 提起되는 또 다른 問題는 처음 처리시 豫想했던 消失 速度보다 빨리 分解되는 경우이다. 이에 대하여는 Audus³⁾가 室內 土壤實驗에서 2,4-D의 分解는 反覆處理에 의하여 lag-time이 짧아지고 分解 速度도 促進되며, 이는 分解微生物의 量的 增大나 活性增進에 起因된 것이라 밝혀진 이래 反覆 處理에 대한 促進分解는 많은 관심을 끌어들였다. 그림 7에서 나타낸 바와 같이 室內 뿐만 아니라 室外圃場條件의 土壤중에서 linuron의 分解는 反

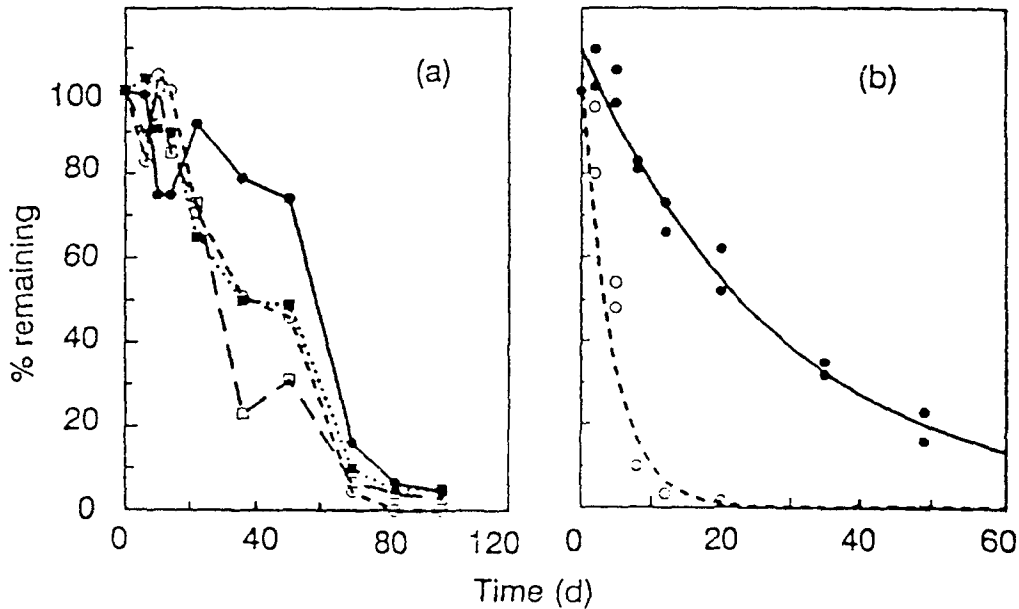


Fig. 7. Degradation of linuron in soil. (a) under field conditions in 1988 following 0 (●), 1 (○), 2 (■), or 3 (□) previous treatments in 1987; (b) in laboratory incubations, pre-treated (○) and control (●). (Roberts et al., 1991)

覆 처리시 分解가 促進됨을 報告하고 있다²⁹⁾.

2) 土壤條件

土壤은 土性, 營養分, 有機物, pH, Eh 등 農藥의 分解에 대한 많은 變化要因을 가지는 複合培地이다. 따라서 土壤은 環境變化와 더불어 生物學的, 化學的, 物理的 變化가 복합적으로 작용되기에 各各의 要因과 除草劑의 消失과의 關係를 一覽적으로 언급하기는 어렵다.

除草劑의 消失速度와 크게 관련된 要因 중 하나는 湛水條件(논상태)과 非湛水條件(밭상태)이다. 표 1에서와 같이 Butachlor²¹⁾와 같은 除草劑는 논條件과 밭條件에서 큰 차가 없이 비슷한 유형으로 分解되지만 pyrazoxyfen³²⁾은 非湛水土壤에서 보다는 湛水土壤에서, molinate¹²⁾와 같은 除草劑는 논상태보다는 밭상태에서 分解가 빨리 되는 것으로 알려져 湛水 및 非湛水에 따른 除草劑의 分解速度는 그 종류에 따라 현저히 차이가 있어 一覽적으로 언급하기에는 어렵다.

同一 湛水條件에서도 Eh값은 土壤種類에 따라 차이가 있는데, 이 Eh값과 分解速度와는 밀접한

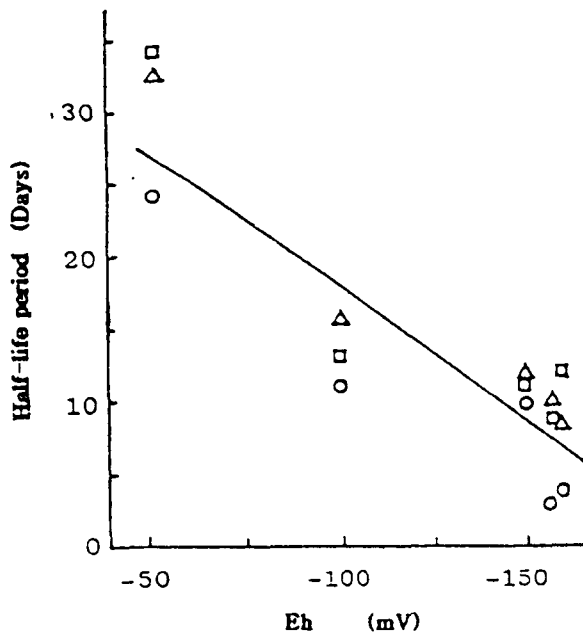


Fig. 8. Relationships between half-life periods of diphenyl ethers and redox potential (Eh) of soil.

□ : Chlornitrofen, ○ : Nitrofen,
 Δ : Chlormethoxynil.
 (Oyamada & Kuwatsuka, 1988)

Table 1. Half-life of herbicides in upland and lowland soil.

Herbicide	Half-life(days)	
	Upland	Flooded
MCPA	3	1-2
Propanil	<1	<1-1
CNP	>50	7-35
Pyrazoxyfen	4-34	3-10
Butachlor	27	21
Prometryn	45-135	100-110
Ametryn	28-70	90-130
Benthiocarb	26	7-100
Molinate	8-25	40-160

關係를 갖는 경우도 있다. Diphenyl ether계인 chloronitrofen, nitrofen, chromethoxynil의 消失速度는 Eh값과 高度의 負의 相關關係를 갖는 것으로 알려져 있다²⁷⁾(그림 8).

土壤有機物 含量은 土壤微生物의 活性, 除草劑의 吸着, 移動에 큰 變化를 준다. 일반적으로 alachlor^{22,36)}의 分解에서 지적된 바와 같이, 有機物含量이 높은 土壤에서 微生物 活性이 높아 農藥의 分解가 빠른 것으로 알려져 있지만(그림 9), napropamide³⁴⁾, pyrazoxyfen²⁾ 등의 除草劑는 消失速度가 有機物含量과 負의 相關關係가 있으며(표 2), 이는 吸着力이 높아서 分解에 대한 生物學的 活性이 낮기 때문으로 알려져 있다. 이와 유사한 要因중 하나는 粘土含量이다. 粘土含量은 除草劑의 殘留性을 支配하는 중요한 要因이지만, 有機物의 影響과 分離하여 淸급하기 어렵다. Napropamide³⁴⁾, pyrazoxyfen²⁾, metribuzin¹⁾, simazine³⁵⁾ 등 몇몇 除草劑의 消失速度는 粘土含量이 높을수록 느린데(그림 10), 이는 有機物 含量의 영향에서와 같이 粘土에 대한 除草劑의 吸着力 增大 때문으로 報告하고 있다.

土壤pH는 除草劑殘留에 미치는 또 다른 要因이다. 일반적으로 湛水된 土壤의 pH는 7 전후로 상당히 一률적이다. 그러나 밭土壤의 pH는 매우 多樣하다. Simazine¹¹⁾은 낮은 pH에서 分解가 빠르나 몇몇 acetanilide계 除草劑³³⁾는 높은 pH에서 빨리 消失된다. 土壤pH는 除草劑의 安全性 및 微生物의 活性 등에 影響을 미치고, 이로 因하여 消失速度에 關與하게 된다.

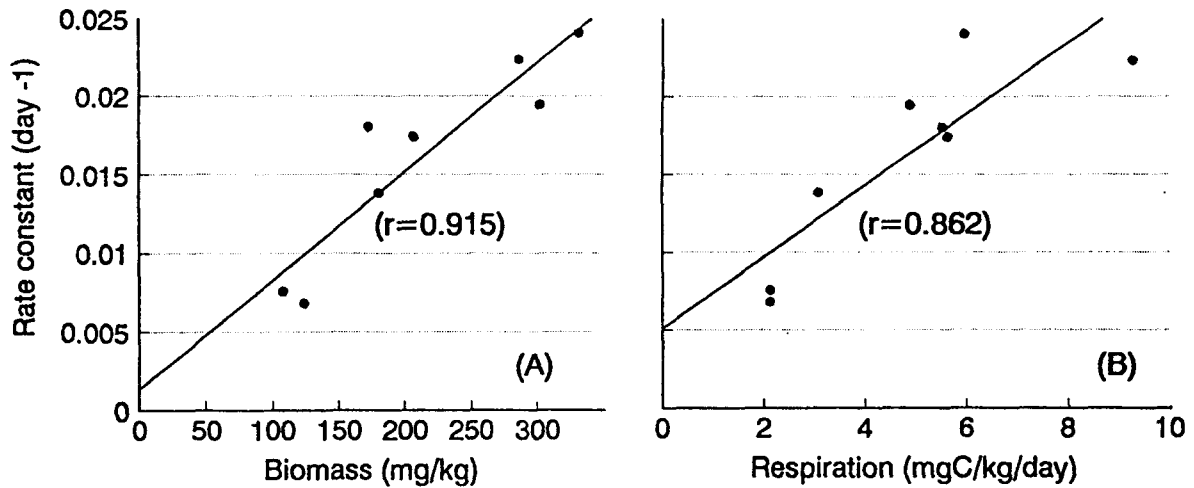


Fig. 9. Relationships between alachlor degradation and biomass (A), and respiration (B) in soils. (Walker, Moon & Welch, 1992)

3) 氣象要因

氣溫, 降水, 蒸發 등 氣象要因은 圃場에서 除草劑의 物理, 化學, 生物學的 消失에 크게 影響을 미친다. 降水量은 湛水상태인 논土壤을 除外한 밭土壤에서는 土壤 水分含量에 크게 影響을 준다. 밭土壤중 除草劑의 消失은 일반적으로 濕할때가 乾燥할때보다 빠르며 土壤水分含量이 圃場容水量에 到達될 때까지는 分解速度가 促進된다. 水分含量 정도에 따른 分解에 미치는 영향 정도는 土壤이나 除草劑의 特性에 따라 다르다. Alachlor^{22,36}와 같은 除草劑의 土壤중 分解는 그림 11에 나타난 바와 같이 土壤水分含量에 比例하는 것으로 알려져 있다.

土壤水分含量과 더불어 溫度는 土壤중 除草劑 消失에 대한 매우 중요한 要因이다. 土壤중 除草

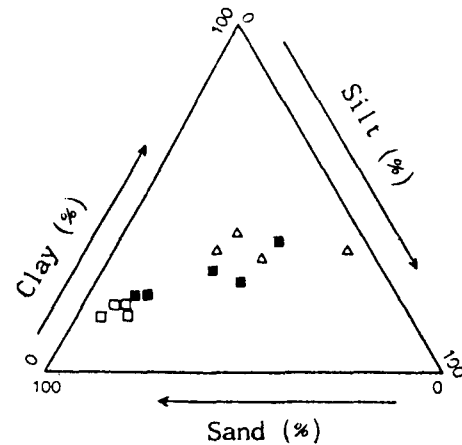


Fig. 10. Influence of soil texture on metamitron degradation rate. half-life < 25 days (□) half-life 25-35 days (■) half-life > 35 days (Δ). (Walker, 1987)

Table 2. Relationships^{a)} between pyrazoxyfen degradation rate and soil properties.

Incubation period (days)	Flooded conditions			
	Total-C	Total-N	C/N	C.E.C
5	-0.92*	-0.92*	-0.77	-0.98**
10	-0.97**	-0.97**	-0.86	-0.96**
20	-0.98**	-0.98**	-0.95*	-0.88*
40	-0.98**	-0.98**	-0.88*	-0.96**
80	-0.69	-0.68	-0.90*	-0.59

^{a)} Correlation of the decreased amount with incubation period and soil-properties.

*** Significant at the 5% and 1% levels, respectively.

(Arita & Kuwatsuka, 1991)

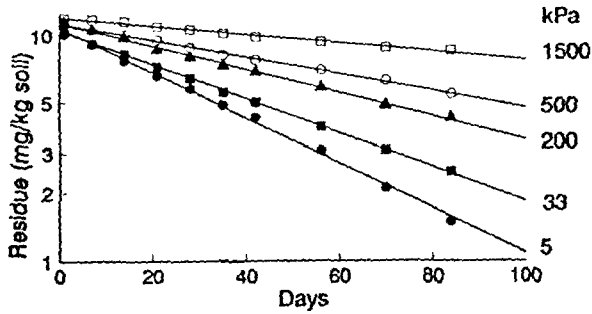


Fig. 11. Effect of soil moisture content on the degradation of alachlor in soil. (Moon & Walker, 1991)

제의 消失은 높은 溫度에서가 낮은 溫度에서 보다 빠르다. 그림 12에서 나타낸 alachlor^{22,36)}의 경우에서 처럼 土壤중 消失速度가 溫度에 일정하게 比例하며 變溫條件에서도 溫度變化에 매우 일정하게 消失되지만, 土壤이나 除草劑의 種類에 따라서는 꼭 일정하다고 할 수는 없다.

同一除草劑, 同一土壤條件이라 하여도 氣象條件의 變化에 의하여 除草劑의 消失速度는 크게 變化된다. 이에 대응하기 위하여 條件統제가 가능한 室內實驗에서 얻은 除草劑 分解에 관한 結果를 基礎로 圃場에서의 殘留性 예측을 研究(그림 13)함은 매우 효과적이라 하겠다.

한편, 氣象要因은 生物學的 作用에 의한 除草劑의 消失 이외에도 光分解, 揮散, 溶脫 등에 의하여 消失에도 밀접한 關係를 갖는다.

4) 土壤添加劑

除草劑의 分解는 土壤微生物의 生育程度에 크게 依存된다. 따라서 有機, 無機營養分의 添加는 微生物의 增殖 및 活性을 增大시켜 除草劑의 消失速度를 促進시킨다. 그러나 微生物의 生育을 抑制하는 毒性物質이 土壤중에 存在한다면 그와는 反對의 現象이 일어날 것이다. 일반적으로 農作物 栽培時 除草劑만 處理하는 것이 아니라 殺蟲劑, 殺菌劑, 各種 堆肥나 슬러지 및 化學肥料 등을 添加하기도 하고 때로는 各種 汚染物質이 流入될 수도 있다.

堆肥 즉 有機物 添加는 除草劑를 포함한 많은 農藥의 分解를 일반적으로 크게 促進시키는 것으로 알려져 있으나 化學肥料(N, P, K)에 대한 影響은 확실하지 못하다. Butachlor²¹⁾나 molinate¹³⁾의 分解는 N, P, K添加에 影響이 없으며 MCPA와 benthocarb⁶⁾의 경우는 分解는 N, P, K添加에 의하여 促進되어지나 影響程度는 土壤條件에 따라 다른 것으로 報告되어져 있다.

農業에서 各種 農藥의 混用 혹은 近接撒布는 혼한 일이다. 除草劑 種類에 따라서는 때로 다른 農藥과 混用에 의하여 抑制되는 것으로 알려져 있다. 그 예로 chloropham¹⁵⁾의 分解는 carbaryl에 의하여 抑制되는 것으로 報告되어져 있다. 그러나 文 등²¹⁾은 butachlor의 分解는 IBP와 fenitrothion의 處理에 의하여 影響을 받지 않는다고 하였으며 더욱 實際圃場條件에서 이에 대한

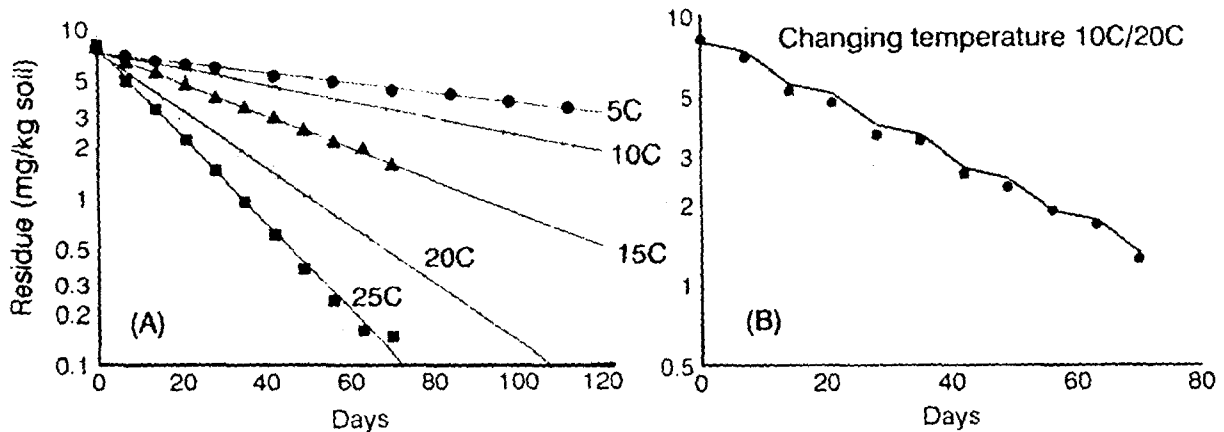


Fig. 12. Effect of temperature on the degradation of alachlor in soil. B : dot : observed, line : predicted from A. (Walker, Moon & Welch, 1992)

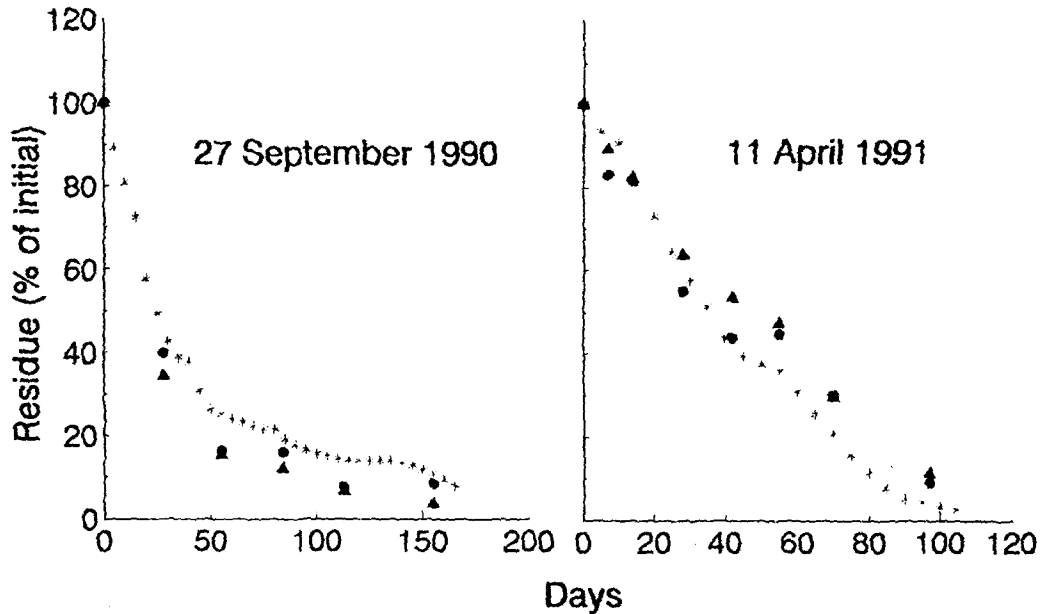


Fig. 13. Residues of alachlor recovered from soil in the field following application at different times. Observed data(●, ▲), Predicted data(*) (Walker, Moon & Welch, 1992)

結果가 거의 報告되어 있지 않아 이 分野의 研究가 要望된다.

環境汚染物質중 重金屬은 毒性이 매우 강하여 土壤중 分解微生物에 충분히 영향을 줄 수 있어 除草劑 分解가 현저히 阻害될 수 있는데 슬러지나 工場廢水 등을 통하여 特定 農耕地에 毒性物質이 投入될 수도 있기에 이 분야에 많은 관심이 요망된다. 文²⁰⁾은 그림 14에서와 같이 butachlor의 分解는 重金屬 添加에 의하여 크게 抑制되며 重金屬 種類別 抑制順은 Cr>Cu>Cd>Ni>Zn 이었으나 fenitrothion의 分解에 대한 抑制 順序는 이와는 크게 다르며 植物生育에 필요한 Zn이 Cd나 Ni보다 分解를 더 抑制한 結果로 볼 때, 除草劑의 分解에 대한 重金屬의 抑制 程度는 除草劑의 種類나 重金屬의 種類에 따라 크게 다른 것으로 豫測하고 있다.

5) 作物栽培條件

作物의 栽培條件에 따라 土壤溫度, 濕度, 光量을 비롯 土壤微生物의 增殖 및 活性程度, 植物에 의한 除草劑의 吸收程度 등이 變化되어져 除草劑 消失速度도 달라지게 된다. 그런데 이에 대한 연구는 그리 흔치 않으며 atrazine의 殘留實驗에서³²⁾ 지적된 바와 같이 作物栽培가 除草劑 消失

에 미치는 영향은 확실적이라기 보다는 土壤, 場所, 季節, 作物條件 등에 依存된다 하겠다.

한편 밭作物 栽培시 雜草防除, 肥料流失抑制 등의 效果를 위하여 널리 사용되고 있는 비닐멀칭은 光의 透過, 土壤溫度, 水分供給 등에 영향을 끼쳐 결국 除草劑의 消失速度가 달라지게 된다. 梁 등³⁰⁾은 그림 15에서 나타낸 바와 같이 멀칭 栽培條件에서 alachlor, pendimethalin, diphenamid의 分解는 露地條件에서 보다 消失速度

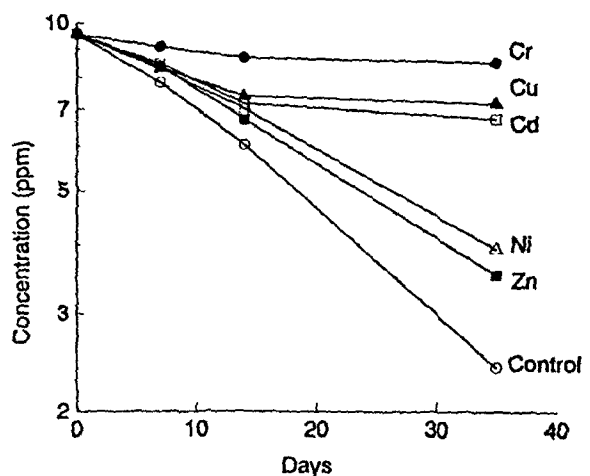


Fig. 14. Effect of 5 heavy metals on the degradation of butachlor in soil. (Moon, 1990)

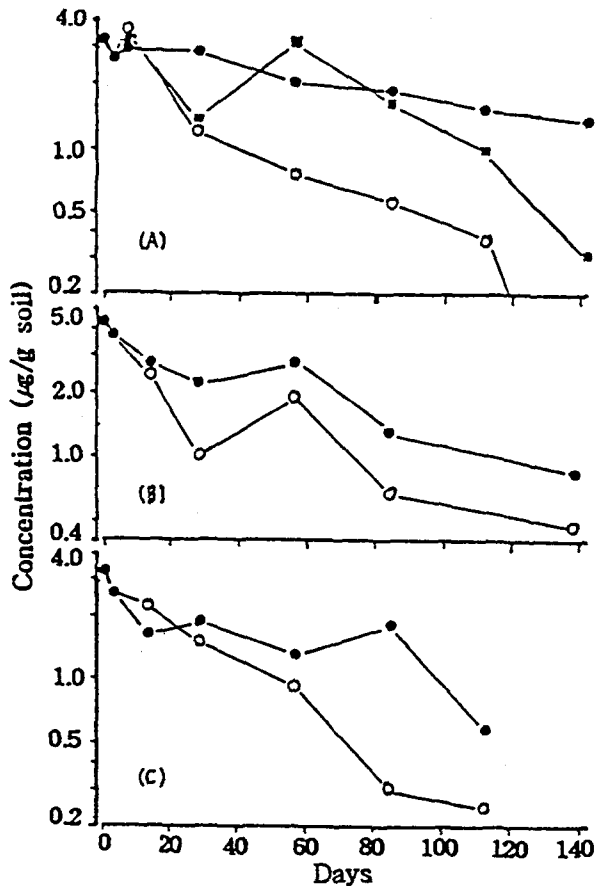


Fig. 15. Persistence of diphenamid in red pepper (A), peanut(B) and sesame(C) field soils under no, clear and black polyethylene film mulching.

● ; Clear P.E. mulching,
 ■ ; Black P.E. mulching,
 ○ ; No mulching.
 (Ryang, Moon & Kim, 1988)

가 느렸으나 이들 除草劑의 土壤중 消失速度와 作物體중 殘留量은 栽培作物의 種類에 따라 달랐다.

3. 土壤중 殘留實態와 問題點

사용된 除草劑는 一定期間 殘留되어 雜草防除의 效果를 維持해야 하지만 殘留期間이 너무 길면 後作物 및 環境에 影響을 미치기에 殘留期間은 防除側面과 環境側面에서 매우 중요하다. 최근에 들어서는 環境側面을 보다 중요시하고 있는 실정이다. 이 때문에 우리나라에서는 최근 品目告示에서 土壤 殘留半減期를 1년에서 180일 이내로 더욱 강화시켰다. 실제로 使用 除草劑의 土壤

消失 정도를 보면 alachlor의 半減期는 2.5-2.7일이었고, 84일(수확)후의 殘留量은 0.07-0.1ppm 범위이었고, pendimethalin의 半減期는 23.7-64.0일, 140일(수확)후 殘留量은 0.023-1.35ppm이었다³⁸⁾. 이들 除草劑의 경우처럼 일반적으로 除草劑의 殘留期間이 긴 것은 아니나 安全性 確保를 위하여 모니터링과 같은 조사방법을 통하여 殘留量調査에 많은 관심을 가져야 하겠다. 일반적으로는 殺蟲劑나 殺菌劑의 土壤殘留性은 1년을 넘지 못하며 거의 문제시 되지 않는다. 除草劑의 土壤殘留에 있어서는 상황에 따라서 後作物에 影響을 줄 수 있는 것이 큰 問題點이다.

殘留除草劑가 後作物에 미치는 영향은 除草劑의 處理量, 土壤중 消失速度, 後作物에 대한 感受性 정도에 支配되는 바 土壤條件, 환경條件, 除草劑의 種類 및 處理時期 등의 土壤중 除草劑의 殘留要因을 비롯 後作物의 種類 및 栽培條件에 따라 크게 달라진다. 外國에서도 simazine, bromacil, dichlobenil 등과 같은 몇몇 除草劑는 상황에 따라서는 後作物에 影響을 줄 수도 있는 것으로 널리 알려져 있다. 우리나라에서도 田作에서 pendimethalin, metholachlor, linuron, methabenzthiazuron, simazine, napropamide, nitratin 등의 除草劑는 몇몇 後作物에 影響을 줄 수 있으며(표 3), 後作에 미치는 영향 정도는 除草劑를 氣溫이 낮은 秋作에 處理하였을 때가 氣溫이 높은 春作에 處理하였을 때보다 현저히 컸으며, 後作物 栽培시 深耕에 의한 土壤의 混合은 移動性이 적은 除草劑의 경우 殘留除草劑의 濃度를 낮게하여 後作에 대한 影響이 減少되는 것으로 報告하고 있다. 한편 田作에서 사용된 除草劑가 殘留하여 표 4에 나타낸 바와 같이 後作인 水稻의 發芽, 生育에 影響을 줄 수도 있는 것으로 報告되어져 있다^{39,40)}. 최근 水稻栽培시 사용된 quinclorac이 土壤중 殘留하여 後作物로 토마토, 가지, 감자, 담배, 상치, 당근, 양파 등을 재배하였을 경우 심한 被害를 나타내어 물의를 일으킨 바 있다¹⁸⁾. 이 때문에 除草劑의 土壤殘留은 면밀히 檢討되어져야 함과 아울러 適用對象作物 以外의 作物에 대한 感受性 程度도 주의깊게 檢討되어져야 하겠다.

Table 3. Residual activity of applied herbicides in spinach field soil at 150 and 180 days after treatment.

Treatment	Application rate (g a.i./10a) (89.10.13)	Fresh weight(g/pot)			
		Italian ryegrass		Radish	
		150DAT	180DAT	150DAT	180DAT
Control	-	9.2 a	7.6 a	10.6 a	7.3 a
Linuron	37.5	7.9 b	6.8 abcd	9.3 abc	6.8 abc
	75.0	6.6 bcd	6.0 bcde	8.7 bc	6.6 abc
Ethalfluralin	52.5	7.9 b	7.0 abc	9.3 abc	6.6 abc
	105.0	7.1 bcd	6.7 abcd	8.7 bc	6.4 abc
Pendimethalin	47.6	6.3 cde	5.7 cde	8.2 bc	6.6 abc
	95.1	5.8 de	5.5 de	7.7 cd	6.1 abc
Nitralin	75.0	3.7 f	5.0 ef	7.5 d	6.0 abc
	150.0	2.9 f	3.0 g	6.4 de	5.9 bc
Trifluralin	44.5	7.5 bc	7.2 ab	9.3 abc	6.9 ab
	89.0	7.1 bcd	6.8 abcd	9.2 abc	6.6 abc
Napropamide	150.0	3.7 f	3.8 fg	5.8 ef	5.5 c
	300.0	2.5 f	3.2 g	4.4 f	4.1 d
Alachlor	87.4	9.6 a	7.1 ab	9.6 ab	7.0 ab
	174.8	7.5 bc	6.8 abcd	9.5 ab	6.7 abc
Metolachlor	80.0	5.9 de	4.2 fg	8.4 bc	6.1 abc
	160.0	5.0 e	4.1 fg	8.0 bc	5.7 bc

DAT : Days After Treatment

Means within a column followed by the same letter are not different at the 5% level of significance by DMRT. (Ryang & Moon et al., 1991)

Table 4. Effect of applied herbicides on succeeding transplanting rice in garlic field soil at 275 days after treatment.

Treatment	Application rate (g a.i./10a)	Crop injury (0-10) 150DAT	Treatment	Application rate (g a.i./10a)	Crop injury (0-10) 150DAT
Control	-	-	Nitralin	75	2.0
				150	2.5
Methabenz-thiazuron	210	0	Trifluralin	44.5	0
	420	0		89	0
Linuron	75	0	Napropamide	75	0.5
	150	0		150	1.0
Ethalfluralin	52.5	0.5	Alachlor	87.4	0
	105	0.5		174.8	0
Pendimethalin	47.6	0.5	Prometryn	100	0
	95.1	1.0		200	0

Crop injury : 0(no injury) ... 10(completely killed)

DAT : Days after Transplanting(89.10.2)

Means within a column followed by the same letter are not different at the 5% level of significance by DMRT. (Ryang & Moon et al., 1991)

殘留除草劑가 土壤生態系에 미치는 影響정도에 대한 國內 研究는 土壤微生物에 대한 몇몇 報告를 除外하고는 거의 없다. 일반적으로 土壤에 處理되는 除草劑의 量보다 많은 量을 處理하였을 경우 그림 16에서와 같이 일시적으로 土壤微生物의 增殖이 抑制되는 것으로 報告되지만 微生物의 種類에 따라서는 增殖이 월등히 촉진되는 경우와 전혀 影響이 없는 경우 등이 밝혀져 있어 確실적이라기 보다는 調査對象 微生物, 對象 土壤條件, 調査時期 등에 따라 影響 정도가 다르며 長期的으로는 거의 影響이 없다^{8,14,16,17,19,30,37}. 유럽의 몇 국가는 農藥이 土壤生態系에 미치는 影響을 檢證하는 一環으로 農藥登錄시 農藥處理가 窒素代謝 및 土壤呼吸에 미치는 影響에 대한 調査結果를 添附하도록 되어 있다. 따라서 國內에서 이

分野의 研究가 要望된다.

使用 除草劑의 또 다른 問題點중 하나는 밭에서 사용한 農藥이 降雨와 함께 流失되어 논, 밭, 水系로 流出되어 물의를 일으킬 수도 있으며 또한 그림 17에서와 같이²⁴⁾ 湛水논에서 처리한 除草劑는 상당期間 湛水중에 殘留됨으로 논물의 流出과 더불어 水系를 汚染시킬 수도 있기에 주의가 요망된다. 우리나라에서 가장 많이 사용된 butachlor에 대한 6대강의 모니터링조사에서 檢出量 및 檢出頻度는 調査時期와 調査地域에 따라 큰 差異가 있었으며 平均 檢出頻度는 19%이었고 最大 檢出量은 1.4ppb이었다(표 5)²³⁾. 이 檢出量은 유럽에서 食水중 1成分 農藥의 殘留許容量 100ppb에 比한다면 매우 낮은 濃度라 하겠다.

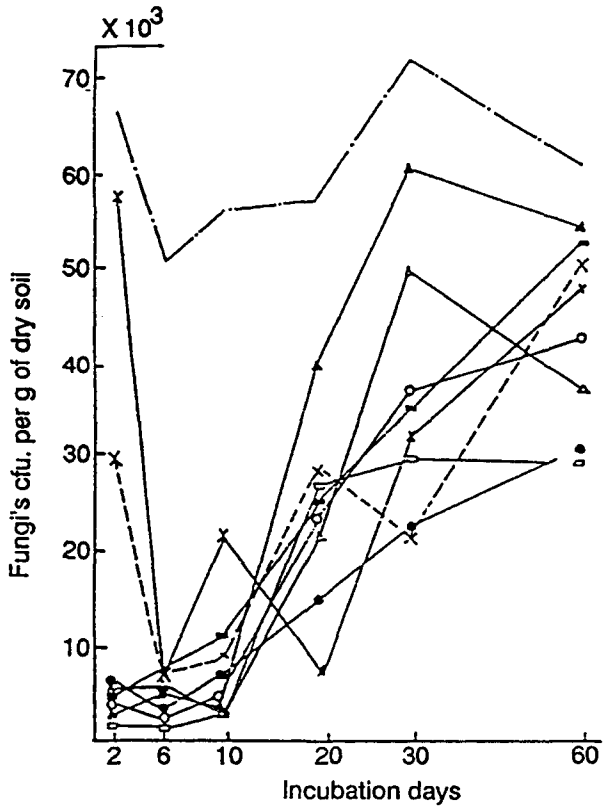


Fig. 16. Effect of herbicides on population of fungi spp. in soil.
 △—: Dicamba 5 □—: MO 5
 ▲—: Dicamba 10 ■—: MO 10
 ○—: Linuron 5 ×—: Simetryne 5
 ●—: Linuron 10 ×··: Sumetryne 10
 ---: Control (unit $\mu\text{g/g}$ soil)
 (Kim et al., 1988)

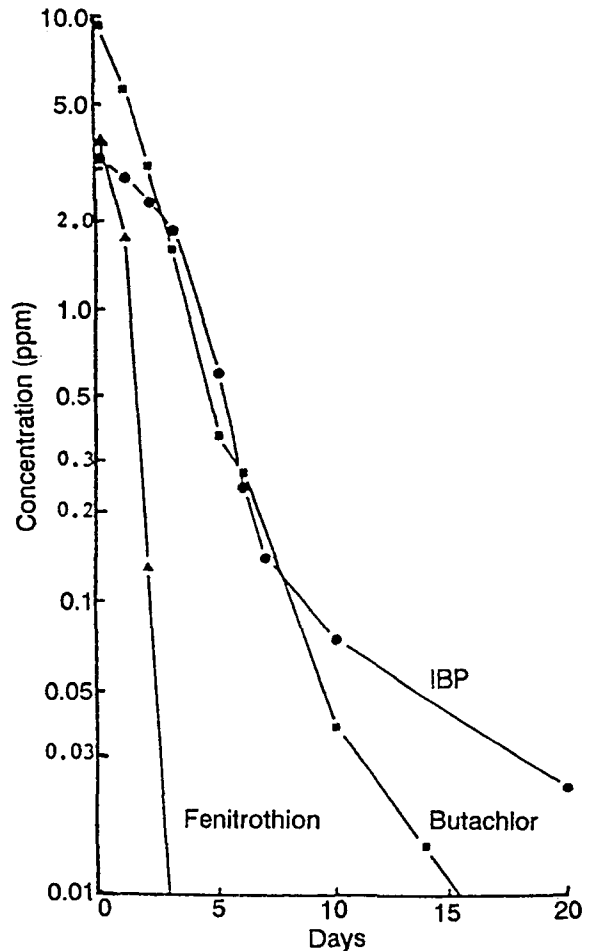


Fig. 17. Dissipation of 3 pesticides in the flooding water under outside pot conditions.
 (Moon & Ryang, 1990)

Table 5. Residue of butachlor in the 6 rivers.

River	Residual concentration (ppb)			Frequency of detection (%)	Average concentration (ppb)	
	April	June	August			
Han R.	-1	N.D.	N.D.	0.04	14.3	0.07
	2	N.D.	N.D.	N.D.		
	3	N.D.	N.D.	N.D.		
	4	N.D.	N.D.	N.D.		
	5	N.D.	N.D.	N.D.		
	6	N.D.	0.06	N.D.		
	7	N.D.	0.12	N.D.		
Kum R.	-1	N.D.	N.D.	N.D.	20.0	0.12
	2	N.D.	N.D.	0.05		
	3	N.D.	N.D.	N.D.		
	4	N.D.	0.43	N.D.		
	5	N.D.	N.D.	N.D.		
Mankyong R.	-1	N.D.	N.D.	N.D.	20.0	0.12
	2	N.D.	N.D.	N.D.		
	3	N.D.	0.17	N.D.		
	4	N.D.	0.13	N.D.		
	5	N.D.	0.06	N.D.		
Youngsan R.	-1	N.D.	0.60	N.D.	33.3	0.47
	2	N.D.	0.10	N.D.		
	3	N.D.	0.07	N.D.		
	4	N.D.	1.40	N.D.		
	5	N.D.	0.20	N.D.		
Nakdong R.	-1	N.D.	N.D.	N.D.	19.0	0.21
	2	N.D.	N.D.	N.D.		
	3	N.D.	N.D.	N.D.		
	4	N.D.	0.16	N.D.		
	5	N.D.	0.20	N.D.		
	6	N.D.	0.23	N.D.		
	7	N.D.	0.24	N.D.		
Seomjin R.	-1	N.D.	N.D.	N.D.	11.1	0.10
	2	N.D.	N.D.	N.D.		
	3	N.D.	0.10	N.D.		
Frequency of detection (%)		0	50	6.3		

* N.D. ; Non-detected (Moon, Seo & Yun, 1992)

4. 農作物중 除草劑의 消失과 殘留

農作物 表面에 처리된 除草劑는 일부는 揮散과 光分解를 통하여 消失되고 일부는 體內로 浸透된다. 體內로 浸透되는 다른 經路는 土壤으로부터 吸收된다. 體內에 吸收된 除草劑는 土壤에서와 類似하게 化學的, 生物學的 分解를 받아 쉽게 消失되어지기도 하고 植物體 成分과 conjugation된다. 일반적으로는 土壤중 分解가 빠른 除草劑는

植物體內에서도 分解가 빠르다. 그러나 glyphosate와 같은 除草劑는 土壤에서보다 植物體內에서 殘留期間이 길다.

農作物중 殘留農藥의 安全對策을 위하여는 食品을 통하여 攝取하게 되는 殘留 農藥의 基準인 殘留許容基準(MRL, 保健社會部主管 農林水産部 協議에 의하여 設定)을 設定하여 놓고 이 MRL에 의하여 農産物중 殘留量을 規制하는데 모든

農産物에 대한 殘留分析은 不可能하다. 따라서 農産物중의 農藥殘留量이 MRL을 超過하지 않도록 農藥의 撒布方法을 정한 것이 安全使用基準인데 미국, 유럽 등의 국가에서는 農作物 收穫前 農藥의 最終撒布日字만을 指定하여 규정하고 있지만 우리나라에서는 農藥의 撒布횟수까지도 制限함으로써 安全 農産物 生産에 보다 엄격한 基準을 適用하고 있다.

그런데 殘留毒性 問題가 없거나 使用目的상 收穫物중에 殘留될 危險이 없는 除草劑, 生長調節劑 및 農作物에 사용되지 않는 農藥들은 安全使用基準이 除外되어 있다. 實際 표 6에 나타낸 바와 같이 栽培初期에 處理된 除草劑는 收穫物에는 거의 殘留되지 않음을 알 수 있다²³⁾. 또한 우리나라 水稻作에서 가장 널리 사용되고 있는 butachlor의 作物殘留 모니터링 實驗結果(표 7)에서도 玄米, 白米, 보리, 딸기, 양파, 마늘에서 檢出限界 以下이었다.

사용상 除草劑는 殺蟲, 殺菌劑와는 달리 作物 殘留는 거의 問題시 되지 않지만 安全性 確保를 위하여 모니터링실험 등을 통하여 繼續적인 調査, 研究가 持續되어야 할 것이며 무우, 배추, 마늘 등과 같이 栽培 生育初期부터 食用으로 이용되는 農産物에 대하여는 보다 면밀한 殘留調査가 要望된다.

摘 要

除草劑는 現代 農業에서 필수적인 農資材이나 生理活性을 갖기에 非目的對象生物에 대한 危害性を 排除할 수 없다. 除草劑의 問題點중 殘留問題는 가장 중요한 부분이며 그중 人間生活과 밀접한 關係를 갖는 土壤, 農作物중의 殘留는 더욱 중요하다. 土壤과 農作物중 除草劑의 殘留分解性은 土壤, 氣象, 除草劑의 使用 및 作物栽培 등의 條件에 따라 현저히 變化되나, 現時點에서 土壤

Table 6. Residue of herbicides in crop.

Herbicide	Crop	Residue(ppm)
Pretilachlor	Rice	N.D.
Butachlor	Rice	N.D.
Mefenacet	Rice	N.D.
Pyrazosulfuron-ethyl	Rice	N.D.
Alachlor	Red pepper	N.D.
	Peanut	N.D.
	Sesame	N.D.
Pendimethalin	Red pepper	N.D.
Diphenamid	Red pepper	N.D.
	Peanut	0.07-0.15
	Sesame	0.02-0.13
		N.D.

* N.D. ; Non-detected. (Ryang & Moon et al., 1988)

Table 7. Residue of butachlor in pesticide residue monitoring.

Crop	Sample place(No.)			Frequency of detection (%)	Residue (ppb)	
	Market	Field	Total			
Rice	Milled rice		36	57	0	N.D.
	Brown rice	21			0	N.D.
Barley		15	15	0	N.D.	
Garlic	14	20	34	0	N.D.	
Onion	14	12	26	0	N.D.	
Strawberry	14	25	39	0	N.D.	

* N.D. ; Non-detected. (Moon, Suh & Yun, 1992)

중 除草劑의 殘留에 대한 問題點은 後作物에 대한 影響과 같은 局部적인 것을 除外하고는 거의 없으며 農作物중 殘留 또한 큰 問題가 없는 것으로 思料된다. 그러나 國民健康, 土壤生態系를 비롯 環境에 대한 더 높은 安全性 確保를 위하여 除草劑에 대한 모니터링실험과 같은 殘留性 調查가 더 많이 要求되며 使用者는 安全使用基準을 遵守해야 하겠으며 除草劑開發側面에서는 보다 低毒性 藥劑를 開發하는데 最善을 다해야 하겠다.

引用 文 獻

1. Allen, R. and W. Walker. 1983. Influence of soil characteristics on herbicide degradation rate. Rep. the Nat. Vegetable Res. Stn. England. p.128.
2. Arita, H. and S. Kuwatsuka. 1991. Relationships between the degradation rate of the herbicide pyrazoxyfen and soil properties. J. Pesticide Sci. 16 : 71-76.
3. Audus, L.J. 1949. The biological detoxification of 2, 4-dichlorophenoxy acetic acid in soil. Pl. Soil. 2 : 31-36.
4. Cartier, J.C. 1986. Structure-degradability relationships for propyzamide analogues in soils. Pesticide Sci. 17 : 235-241.
5. Chiang, H.C., Y.S. Wang, and Y.L. Chen. 1987. Residues and dissipation of three major herbicides butachlor, chlomethoxynil and benthocarb in paddy fields in Taiwan, Proc. 11th Asian-Pacific Weed Sci. Soc. Conference 1987. 163-171.
6. Duah-Yentumi, S. and S. Kwatsuka. 1980. Effect of organic matter and chemical fertilizers on the degradation of benthocarb and MCPA herbicides in the Soil. Soil Sci. Plant Nutr. 26(4) : 541-549.
7. Hance, R.J. 1980. Interactions between herbicides and the soil. Academic Press. London. pp.1-313.
8. 韓成洙·金成朝·白承和·崔孝正. 1990. 農藥이 湛水土壤중 微生物相 變化에 미치는 影響. 韓國環境農學會誌 9(2) : 83-95.
9. Hassal, K.A. 1990. The biochemistry and uses of pesticides. Macmillan, U.K. pp. 362-382.
10. Hill, G.D., J.W. McGahen, H.M. Baker, D.W. Finnerty, and C.W. Bingham. 1955. The fate of substituted urea herbicides in agricultural soils. J. Agron. 47 : 93-104.
11. Hiltblod, A.E. and G.A. Buchanan. 1977. Influence of soil pH on persistence of atrazine in the field. Weed Sci. 25 : 515-520.
12. Imai, Y. and S. Kuwatsuka. 1982. Degradation of the herbicide molinate in Soils. J. Pesticide Sci. 7 : 487-497.
13. Imai, Y. and S. Kuwatsuka. 1984. Uptake, translocation, and metabolic fate of the herbicide molinate in plants. J. Pesticide Sci. 9 : 79-90.
14. 鄭永浩·宋秉熏. 1992. 農藥의 殘留성과 安全性, 農藥의 安全性 評價: 農振廳심포지엄 19. 農村振興廳 農藥研究所. pp.112-136.
15. Kaufman, D.D., P.C. Kearney, D.W. Von Endt, and D.E. Miller. 1970. Mathl carbamate inhibition of phenylcarbamate metabolism in soil. J. Agric. Food Chem. 18 : 513-519.
16. 金廣植·金容雄·金智愛·金滋佑. 1988. 農藥이 土壤 微生物相에 미치는 影響에 관한 研究(제 2 보). 韓土肥誌 21(1) : 61-71.
17. 金廣植·金容雄·李明哲·金滋佑. 1987. 農藥이 土壤 微生物相에 미치는 影響에 관한 研究(제 1 보). 韓土肥誌 20(4) : 375-385.
18. 鞠龍仁·盧相彥·具滋玉. 1992. 畚後作의 quinclorac耐性 및 感受性 比較研究, 韓雜草誌 12(4) : 380-386.
19. 李庚甫·金容雄·金廣植. 1988. 農藥이 土壤微生物相에 미치는 影響에 관한 研究(제 3 보). 韓土肥誌 21(2) : 149-159.
20. 文永熙. 1990. 湛水土壤중에 있어서

- fenitrothion, IBP, butachlor의 分解에 미치는 重金屬의 影響. 韓國農化學會誌 33(2) : 138-142.
21. 文永熙·李王休·梁桓承. 1990. 湛水土壤中 있어서 除草劑 butachlor의 分解速度에 미치는 各種 土壤環境條件의 影響. 韓雜草誌 10(1) : 41-48.
 22. Moon, Y.H. and A. Walker. 1991. The degradation and mobility of alachlor in a sandy loam soil. Brighton Crop Protection Conference, Brighton, U.K. 4D-5, 499-506.
 23. 文永熙·徐鎔澤·尹彩赫. 1992. '92 國內 農產物 및 水質중 butachlor의 殘留量調查. 農藥工業協會.
 24. 文永熙·梁桓承. 1990. 室外條件의 湛水土壤中 fenitrothion, IBP, butachlor의 消失. 韓國環境農學會誌 9(1) : 9-13.
 25. 吳秉烈·宋炳薰·朴昌奎·朴英善·李泳得. 1986. 除草劑와 環境. 韓雜草誌 6(1) : 76-96.
 26. Oyamada, H. and S. Kuwatsuka. 1983. Behavior of befenox, a diphenyl ether herbicide, methyl 5-(2,4-dichlorophenoxy)-2-nitrobenzoate, in soil. J. Pesticide Sci. 8 : 17-25.
 27. Oyamada, M. and S. Kuwatsuka. 1988. Effects of soil properties and conditions on the degradation of three diphenyl ether herbicides in flooded soils. J. Pesticide Sci. 13 : 99-105.
 28. 朴英善·吳秉烈. 1988. 農藥의 安全性과 合理的인 使用法. 植物保護와 調節. 3 : 3-27.
 29. Roberts, S.J., A. Walker, M.J. Waddington, and S.J. Welch. 1991. Isolation of a bacterial culture capable of degrading linuron. In pesticides in soils and water : Current perspectives. No. 47. Ed. by A. Walker. British Crop Protection Council, U.K. pp. 51-58.
 30. Somerville, L. and M.P. Greaves. 1987. Pesticide effects on soil microflora. Yaylor and Francis. London. pp.1-229.
 31. Walker, A. 1976. Simulation of herbicide persistence in soil. I. simazine and prometryne. Pestic. Sci. 7 : 41-49.
 32. Walker, A. 1987. Herbicide persistence in soil. Rev. Weed Sci. 3 : 1-17.
 33. Walker, A., H.A. Roberts, P.A. Brown, and W. Bond. 1983. Influence of the soil conditioner cellulose xanthate on the activity and persistence of mine acetanilide herbicides. Ann. Appl. Biol. 102 : 155-160.
 34. Walker, A., P.A. Brown, and P.R. Mathews. 1985. Persistence and phytotoxicity of napropamide residues in soil. Ann. Appl. Biol. 106 : 323-333.
 35. Walker, A. and R. Allen. 1984. Influence of soil and environmental factors on pesticide persistence. In soils and crop protection chemicals. British Crop Protection Council No.27. pp.89-100.
 36. Walker, A., Y.H. Moon, and S.J. Welch. 1992. Influence of temperature, soil moisture and soil characteristics on the persistence of alachlor. Pestic. Sci. 35 : 109-116.
 37. 梁昌述. 1985. 農藥이 土壤微生物相에 미치는 影響. 韓土肥誌 18(2) : 221-226.
 38. 梁桓承·文永熙·金洛應. 1988. 폴리에칠렌 멀칭栽培時 農藥의 土壤 및 作物體중 殘留에 관한 研究. 제 4 보 除草劑 alachlor, pendimethalin, diphenamid의 殘留性. 韓國環境農學會誌 7(1) : 14-20.
 39. 梁桓承·文永熙·崔殷碩·張玟洙·李鎮夏. 1991. 主要 菜蔬用 除草劑의 土壤中 殘效와 後作物에 미치는 影響(제 1 보). 韓雜草誌 11(1) : 32-49.
 40. 梁桓承·文永熙·崔殷碩·張玟洙·李鎮夏. 1991. 主要 菜蔬用 除草劑의 土壤中 殘效와 後作物에 미치는 影響(제 2 보). 韓雜草誌 11(1) : 50-59.