

합황농약 개발의 사적 고찰

尹 容 鎭

경성대학교 사범대학 과학교육과

金 鍾 姬

숙명여자대학교 이과대학 화학과

白 禹 鉉

경성대학교 사범대학 과학교육과

Yoon Yong-Jin

Department of Science Education, Gyeongsang National University

Kim Chong-Hee

Department of Chemistry, Sook Myeong Women's University

Paek Woo-Hyon

Department of Science Education, Gyeongsang National University

ABSTRACT

The history of sulphur-containing compounds which had been developed as agrochemicals were studied in each field of fungicides, insecticides and herbicides, and then we attempted to estimate the trend of the development process.

1. 서론

역사상 농업이 시작된 후 농약이 처음으로 사용된 정확한 시기를 알기는 어렵지만 아마도 집단 영농이 시작된 이후라 생각된다. 또한 황과 농약의 관계는 상당한 역사를 갖고 있는데, 지금부터 약 3000년 전에 이미 살균제로서 쓰인 기록이 있으며,¹⁾ 1800년대에는 황이 농업용 살균제로 널리 쓰였고,²⁾ 오늘날에도 아직까지 황분제, 수화황 혹은 석회와의 복합제로 쓰이고 있다.

1 차대전이 종식된 후 10년 동안까지는 합황농약의 연구가 문헌에 나타난 것은 매우 적지만, 1930년 초기에 zinc dimethyldithiocarbamate가 살균제로 쓰이기 시작한 것은 유기황계열의 농약개발에 새로운 전기를 마련한 것으로 볼 수 있다. 2 차대전 후 합황농약 개발은 급격한 발전을 가져왔으며 1950년대와 1960년대에 화려한 개발사를 갖고 있다(그림1 참조).

이 논문에서는 외국에서의 합황농약 개발 상황을 용도별 및 연대별로 구별하여 그 개발동향을 정리, 평가 하고 최근 우리나라의 농약생산 및 합황농약의 생산상황을 분석, 검토하여 새로운 합황농약 개발의 방향 설정에 이바지하고자 한다.

* 1981년 6월 25일 접수 : 1981년 10월 20일 게재결정.

1) D.E. G. Irvine, *Pollution and the use of chemicals in agriculture*, Butterworth & Co., 1974, p. 9.

2) K. Ishii, *J. Synthetic Org. Chem. Japan*, 35, 399(1977)

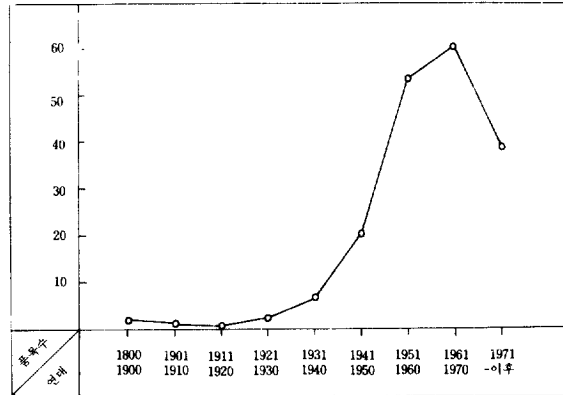


그림 1. 함황농약개발상황

2. 발전배경

함황농약은 농약의 일부이므로 함황농약의 발전배경을 알기 위해서는 농약 전반에 대한 배경을 고찰하는 것이 타당할 것이므로 여기서는 농약이 지금까지 어떻게 발전해 왔는가를 고찰하고자 한다.

농약도 의약품과 마찬가지로 그 시대의 시대적인 요구에 의해 출현하는데, 여기에 가장 크게 작용하는 첫째요인은 그 시대에 얼마나 많은 해충이 있었고, 또한 어떠한 새로운 해충이나 균들이 동물이나 농장물을 얼마나 많이 해치느냐에 따라 이 분야 과학자들의 관심을 집중시켰을 것이다. 둘째로는 시대의 변천에 따른 인구증가율이다. 한정된 농경지에서 보다 많은 수확을 올리기 위해서는 보다 과학적인 영농이 필요했을 것이며, 이러한 시대적 배경은 오늘날에도 마찬가지로 나타나고 있다.

소련의 곤충학자 V. N. Bogdanov-Kot'kov에 의하면 적어도 68,000종 이상의 벌레가 지구상에 존재하리라고 한다.⁹⁾ 이들 벌레들 중에는 많은 종류가 동식물에 해로운 것들이다. 예전대 1930년 미국에서는 밀의 30%가 줄기 녹병균에 의해 죽어 버렸고, 같은 원인으로 1954년 서부 캐나다에서도 300만톤의 밀의 감수를 가져왔다. 따라서 이미 1930년대부터 살균제나 살충제의 개발 필요성이 절실했고, 이에 편승하여 함황 살균제나 살충제도 농약의 새로운 분야로 연구 개발되었던 것이다.

한편, 해충이나 균에 의한 피해뿐 아니라 밭이나 논에 서식하는 잡초의 제거도 하나의 연구과제로 등장했다. 이는 살균제나 살충제를 사용함으로써 잡초역시 해충이나 균으로부터 보호를 받게 되므로 성장이 용이하게 될 것이다. 이처럼 보호 성장한 잡초들은 농장물이 이용할 수 있는 토양 중의 영양분을 흡수하므로 농작물의 성장에 영향을 주게 될 것이다(표1 참조).

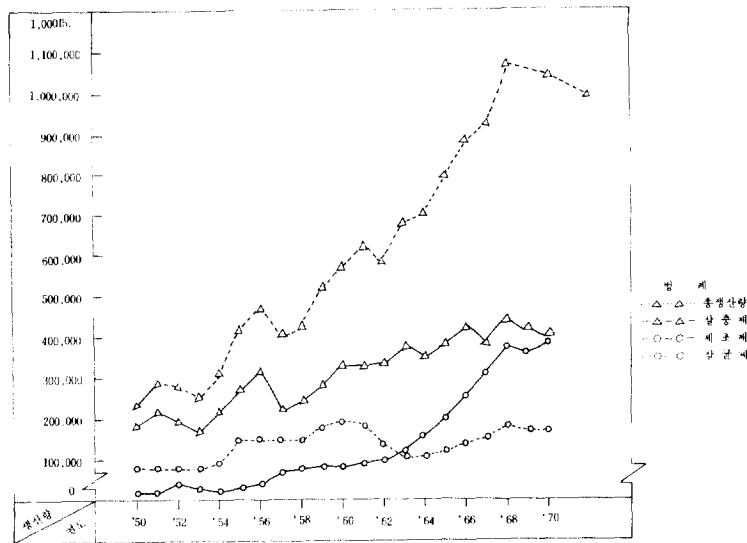
원시적인 방법으로 이들 잡초를 제거한다는 것은 대단위 영농이 시작되면서 효율적이지 못하다는 점도 또한 제초제 개발의 한 원인이 된다고 볼 수 있다. 때문에 함황농약에서도 살균제 및 살충제 분야가 제초제보다 훨씬 먼저 개발되었던 것 같다. 이처럼 각 분야에 걸친 농약은 시대적인 요구에 의해 활발히 개발되었으나 이를 사용할 경우 얼마나 경제성이 있는냐 하는 것도 영농 방식의 채택이나 경제성 면에서 경영자들에게는 큰 영향을 주었을 것이다. 결국 농장에서 실제로 이들 농약의 사용이 거부된다면 농약을 개발 공급하는 기업에서는 이 분야의 개발 및 연구에 눈을 돌려야 했을 것이다.

그러나 이런 경제성 면도 이미 충분한 검토가 있었던 것 같다. 아래표2는 1953년 미국에서 농약을 살포했을 때 어느 정도의 증산이 오는가를 나타낸 것이다. 앞에 말한 바와 같은 문제점들이 충분

3) N. N. Melnikov, *Chemistry of Pesticides*, Springer-Verlag, 1971, p. 1.

표 1. 잡초의 거름 소비량⁴⁾

이름	전체소비량 (kg/ha) (calc. as tech. fertilizer)	영양물 소비량 (kg/ha)		
		Nitrogen	P ₂ O ₅	K ₂ O
일반 엉겅퀴 (Common thistle (Field sow thistle))	739	138.1	31.0	116.9
일반수레국화 (Common cornflower)	460	65.4	24.0	98.2
마디풀 (Polygonum)	589	84.8	47.2	70.4
분홍바늘꽃 (Willow herb)	479	72.4	25.8	91.9
머위 (Coltsfoot)	724	74.0	27.2	234.8
엉겅퀴 (Thistle)	600	67.0	28.7	159.7
개밀 (Quackgrass)	406	48.6	31.5	68.5
일반사이프러스 (Common cyperus)	1392	210.8	67.4	270.4

그림 2. 미국의 농약생산 상황 (1950~1970)⁵⁾

히 해결되면서 50년대와 60년대에는 농약분야에 눈부신 발전이 있었다. 여기에 참고로 1950년부터 1970년까지 미국의 농약 생산 상황을 그림 2에 나타내었다.

농약 발전에 영향을 준 또 하나는 1945년에 종식된 2차대전인데 전쟁중 무기로 쓰였던 많은 독성 화합물들이 전후에 농약으로 개발되었다는 점에서 중요시해야 할 것이고, 연구자들의 수고를 덜어 준 G.C, I.R, N.M.R 등의 분석기기의 발달 또한 많은 기여를 했다. 그러나 60년대 후반부터는 선진 각국에서 환경오염 문제가 대두되면서 선진 각국의 농약공업분야는 저개발국가로 그 생산공장을 옮겨가는 실정이나, 이렇게 합향농약 분야는 농약의 한 영역으로서 다른 영역에 속하는 농약들과 유사한 시대적 배경에 의해 개발, 발전되어 온 것으로 보인다.

4) Ibid., p. 2.

5) i) J. W. Moore and E. A. Moore, *Environmental Chemistry*, Academic Press, 1976. p. 450.ii) *Integrated Pest Management*, Council on Environmental Quality, Washington, D.C., 1972, p. 3.

표 2. 농약처리 후 농작물의 수확량 증가율^{*)}

농 작 물	농작물 감소량 (%)		농약처리 수확량 증가배율	살충제 처리면적 (%)
	농약 처리전	농약 처리후		
콩	66	13	2.6	60
포 도	77	11	4.8	84
버 짜	78	8.5	4.0	87
딸 기	34	13.5	1.3	41
곡 물	13.5	12	1.1	9
양 배 추	82	12	4.9	92
감 자	72	15	3.0	90
양 파	64	9	2.5	69
토 마 토	32	15	1.7	56
사과 및 배	93	15	12.0	95

*이 데이터는 1953 미국에서 농부나 곤충학자들에 의해 무작위 측정된 값들이다.

3. 함황살균제

함황농약 중 가장 먼저 사용된 분야는 살균제이며, 모두 간단한 무기 황화합물이었다. 따라서 당시에는 분말이나 수용액으로 살포되었던 것 같다. 함황살균제를 연대별로 조사한 것이 그림 3에 나타나 있다. 그것은 대부분 60년대에 개발되었고 오늘날 쓰이고 있는 대부분의 제열이 이 시기에 개발된 제열화합물들이다.

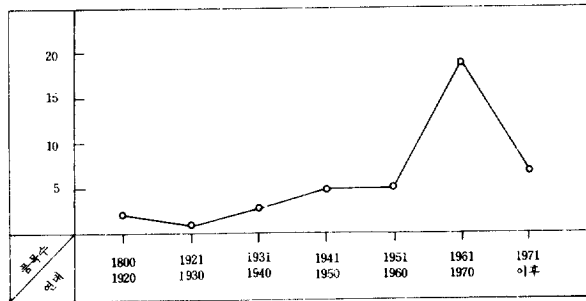


그림 3. 함황 살균제 개발상황

(1) 1800 - 1940년

1800년대에 살균제로서 비교적 널리 사용되어 온 것으로 알려진 황의 역사는 정확히 알기는 어렵다. 어떤 이는 3,000년 전에 이미 황이 살균제로 쓰인 기록이 있다고 하나, 충분한 근거를 갖고 있지 못하다. 따라서 농업에서 사용된 최초의 함황 살균제는 copper sulfate (Blue stone)라 할 수 있는데 이 화합물이 살균제로서의 성질을 갖고 있다는 사실은 1807년 B. Prevost에 의해 "Memoire sur la cause immediate de la carie ou charbon des bles"에 보고되었다. 이후 이것은 황

6) N. N. Melnikov, *op cit*, p. 5.

7) E. Y. Spencer, *Guide to the Chemicals Used in Crop Protection*, 6th ed., Research Institute, University of Western Ontario, 1973, p. 133.

과 함께 Grison에 의해 lime sulphur(calcium polysulphide)⁸⁾가 개발되기까지 50년동안 살균제의 주종을 이루었다. 이와같이 새로운 살균제 개발이 늦어졌던 이유는 균에 의한 식물의 병해를 화학적으로 처리한다는 것이 매우 까다롭기 때문이었다. 왜냐하면 균의 숙주와 식물이 밀접한 관계를 갖고 살아가기 때문에 작물에 해를 주지 않고 균만을 선택적으로 없앨 수 있는 화합물을 찾아야만 했는데, 이는 당시의 과학수준으로 쉬운 것이 아니었다. 이 시기에 합황 살균제 외에 cuprous oxide나 oxychloride 같은 살균제가 개발되었으나 값이 싼 황이 더욱 널리 쓰였고, lime과 sulphur를 섞어 만든 lime sulphur는 황보다 수용성이 좋고 살균효과도 비슷했기 때문에 이후에 널리 쓰였던 것 같다.

이후 유기화학이 발전되면서 보다 살균력이 좋고 선택성 있는 유기황 계열의 살균제 개발이 활기를 띠게 되었고, 그 결과로 1930년대 초기부터 살균제로 사용된 zinc dimethyldithiocarbamate가 생산되었는데 이는 Du Pont에서 이미 고무 경화가속제로 개발되어 후에 농약으로 개발된 것이다.⁹⁾ 한편 이 시대에 개발된 것으로 quinoline계의 Tumex(Fisher Co., 1936),¹⁰⁾ polysulphide methylarsenic sulphide,^{11), 12)} Thiram(또는 Arasan)¹³⁾ 등의 합황 살균제를 들 수 있다. 특히 Thiram은 동물에 대한 독성이 약해 안심하고 쓸 수 있었던 관계로 상당히 기대를 모은 것으로 평가할 수 있다.

(2) 1941 - 1950년

1940년대에 살균제로 개발된 새로운 유형으로서는 carboximide계의 Captan(또는 or thocide 406, 1949)이 Standard Oil Development사에 의해 개발되었고,¹⁴⁾ pyridine계의 Omadine을 Olin Methieson Chem.사에서 개발하였다.¹⁵⁾ 이 밖에는 수적인 증가가 보이지 않지만 Captan은 당시까지 개발된 살균제 중에서 가장 융통성있는 것이어서 과일 및 야채 작물에 많이 쓰였다.

(3) 1951 - 1960년

이 시대에 나타난 새로운 형태의 살균제는 thiadiazineone계의 Dazomet가 1952년 Stauffer Chem.사에 의하여 소개되었고,¹⁶⁾ 이 밖에 thiocarbamyl계의 Urbazid(Bayer사, 1953),¹⁷⁾ rhodanine계의 N-244(Stauffer chem., 1952),¹⁸⁾ phthalimide계의 Folpet¹⁹⁾ 및 diazo계의 Bayer 22555(Bayer사, 1955)²⁰⁾ 등이 새로운 계열의 살균제가 개발되었는데, 특이한 것은 질소를 포함한 합황농약이 많이 개발되었다는 점이다. 이들이 지금까지도 비교적 널리 쓰이나, 이후 새로운 유도체들이 훌륭한 살균제로 개발된 것은 없다.

(4) 1961 - 1970년

이 때는 합황살균제 개발의 전성기로 새로운 계열의 합황농약이 많이 개발되었다. Carboxin과

8) *Ibid.*, p. 314.

9) *Ibid.*, p. 537.

10) *Ibid.*, p. 88.

11) *Ibid.*, p. 341.

12) West German Pat., 523,219(1931); West German Pat., 1, 079, 886(1958)

13) E. Y. Spencer, *op. cit.*, p. 502.

14) U.S. Pat., 2,553,770; A. R. Kittleson, *Science*, 115, 84 (1952)

15) E. Shaw, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4362(1950)

16) E. Y. Spencer, *op. cit.*, p. 152.

17) U.S. Pat., 2,644,005; West German Pat., 833, 271

18) E. Y. Spencer, *op. cit.*, p. 116.

19) A. R. Kittleson, *op. cit.*,

20) E. Urbschat, *Angew. Chem.*, 72, 981(1960)

Oxycarboxin은 다 같이 1964년에 Uniroyl사가 개발한 oxathiin계 살균제이며,²¹⁾ 이 보다 앞서 개발된 benzimidazole 계의 Tecto는 1968년 이후 Merck사에서 상품화했으나 그 전에 항균성질에 대해 보고되었다.²²⁾

특이한 계열로 fluoroalkyl thiosulphonamide 계가 있는데, 이 계열에는 1965년 Bayer사가 소개한 Ku 13-032-C(또는 Elvaron, Dichlofluand)²³⁾와 Euparen M²⁴⁾이 있다. 또 1965년 Takeda사에서 소개한 Celdion²⁵⁾은 thiazole 계열이며, Tetrachlor-Super X는 Olin Mathieson사가 1964년 소개한 thiadiazole 계 살균제이다.²⁶⁾ 이들보다 훨씬 앞서 개발된 Hercules 3944는 1961년 W. R. Diveley 등이 보고한 바 있으며,²⁷⁾ 1, 2 - dithiol-3-one 계로 Hercules사에서 제품화하였다.

이 밖에 새로 나타난 계열은 Thiourea계(Topson 또는 NF-35, Nippon soda)²⁸⁾ 및 유기 인계 등이 있는데, 유기 인계열은 40년대와 50년대 사이에 살충제 분야에서 가장 많은 연구를 했으며, 이로부터 새로운 살균제로 개발된 것으로 생각된다. Kumai사의 Kita in-P²⁹⁾와 Bayer사의 Hinosan³⁰⁾ 등이 이 계열에 속한다.

이처럼 60년대에 새로운 합황살균제가 많이 개발되었다는 것은 그 만큼 균들에 의한 농작물의 피해가 상대적으로 많았음을 보여 준다. 이 기간에 개발된 플루오르 합황농약이나 thiazole 계가 이후에 더욱 연구, 개발된 것은 이 계열 화합물이 살균력이나 선택성 면에서 당시 상당한 평가를 받았던 사실을 증명하는 것이라 생각된다.

(5) 1971년 이후

1971년 이후에는 살균제 개발이 그리 많지 않으나, 1975년 ICI사가 pyrimidine계를(Bupirimate)³¹⁾ 일본농약이 dithiolane계(Isoprothiolane)³²⁾를 개발, 보급하였다.

이 시기에 새로운 합황살균제의 개발이 부진했던 이유는 60년대 개발된 기존 농약들로 균에 의한 당시의 병해 방제가 큰 어려움이 없었던 것으로 볼 수 있다. 그러나 최근에는 기존 살균제에 대한 균의 면역성 때문에 이들 살균제에 대한 재평가가 실시되고 있으며, 따라서 보다 선택적인 살균력을 갖는 계열의 개발에 주력하고 있는 형편이다.

4. 합황살충제

합황 살충제의 개발속도는 살균제나 제초제 분야에 비하여 놀랄만큼 빨랐으며, 특히 1950년대와 1960년대의 전성기에 다른 분야에 많은 영향을 주었던 것 같다. 문헌상에 나타난 살충제의 역사는 1920년대부터 시작되었으며, 40년대의 유기인계의 출현은 합황 살충제의 유기인계 분야에 새로운 돌파구를 마련한 것으로 높이 평가하여야 할 것이다. 그림 4에 연대별로 합황살충제의 개발 상황을 나타내었다.

21) B. von Schmeling and M. Kulka, *Science*, 152, 659(1966)

22) E. Y. Spencer, *op. cit.*, p. 446.

23) *Ibid.*, P. 179.

24) *Ibid.*, p. 505.

25) *Ibid.*, p. 280.

26) U.S. Pat., 3,260,725

27) W. R. Diveley, *et al.*, Abstr. A. C. S. Meeting, St. Louis, MO, March 1961.

28) E. Y. Spencer, *op. cit.*, p. 499.

29) M. Kado, *et al.*, *Ann. Phytopath. Soc. Japan*, 30, 109(1965)

30) Belg. Pat., 686, 048

31) 村田菊藏, *et al.*, 日植病報: 40, 221(1974)

표 3. 살균제 개발 상황

Groups	Years								Total
	1800 - 1920	1921 - 1930	1931 - 1940	1941 - 1950	1951 - 1960	1961 - 1970	1971 -	Un- known	
Oxathiin						2			2
Benzimidazole						1			1
Fluoroalkyl thiosulfonamide						2	1	1	4
Thiazole & Benzothiazole						1	2		3
Thiadiazole & Thiadiazine					1	2		1	4
Organic phosphorus						2		1	3
Thiocarbamoyl					1	1			2
Carboximide				1		1			2
Quinoline			1						1
Rhodanine					1				1
1,2-dithiol-3-one						1			1
Sulfate	1					1			2
Diazo					1				1
Phrhalimide					1				1
Polysulphide	1		2		1				4
Thiocarbamate		1		3	1	2	1		8
Pyridine & Pyrimidine				1			2		3
Sulphur								1	1
Thiourea						1	1		2
Dithiolane							1		1
Total	2	1	3	5	7	17	8	4	47

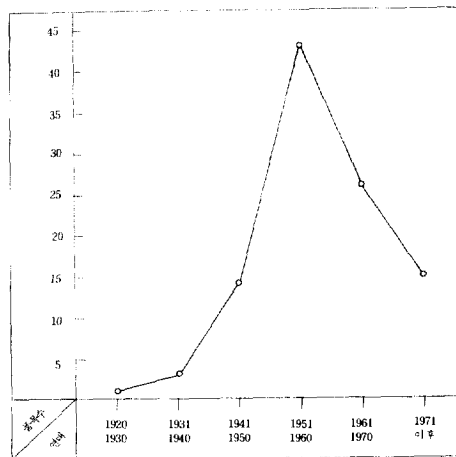


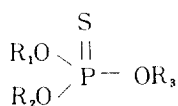
그림 4. 합향 살충제 개발 상황

(1) 1920 - 1940년

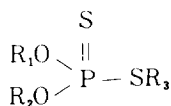
1920년에 개발된 CS₂는 프랑스의 Garreau가 1854년에 살충제로서의 효과가 있다고 보고한 최초의 함황살충제이다.³²⁾ 10년 후에 ether계인 Rohm & Haas사의 Lethane 384가 개발되었고,³³⁾ 1934년에 benzothiazine계의 Penthiazine³⁴⁾ 이 Du Pont에 의해, ester계인 Lethane 60이 Rohm & Haas 사에 의해 1940년에³⁵⁾ 각각 개발되었으며, 이들 중 ester계나 denzothiazine계 살충제는 이후에 더 개발되었다.

(2) 1941 - 1950년

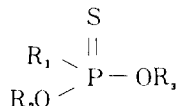
1940년대에 가장 획기적인 일은 유기인제 함황 살충제의 개발이었는데, 이 기간에는 다음과 같은 3 가지 유형의 유기인제가 개발되었다.



(I)



(II)



(III)

(I)형에 속하는 유기인제 중 가장 대표적인 것이 Parathion³⁶⁾ 인데 이는 G. Schrader에 의해 1944년 개발되어 Bayer사와 ACC사가 상품화하였다. 이후에 Parathion과 유사한 Methyl Parathion이 Bayer사에 의해 개발되었다. 같은 회사의 Bladafum도 (I)형의 유기인제다.³⁷⁾ (II)형으로는 ACC사의 Malathion이 1950년에 개발되었고³⁸⁾ 같은 형의 Prothoate는 1948년 ACC사가 특허를 획득했으나 제품화 된 것은 Montacatini S. P. A사가 FAC란 상품으로 소개하였다.³⁹⁾ 또 1949년 Du Pont이 개발한 EPN은 (III)형의 유기인제로 우수한 살충력을 갖고 있다.⁴⁰⁾

이 밖에 sulphone계인 DPS(Diphenyl sulphone)⁴¹⁾ 가 Shell Chem.사와 Murphy Chem.사에 의해 개발되었고 이의 비대칭 유도체인 Sulphenone⁴²⁾ 이 Stauffer Chem.사에서 개발되었다. 1946년에 개발된 Antu⁴³⁾ 는 thiourea계이며, 1950년 Rubber사가 개발한 Aramite⁴⁴⁾ 도 같은 계열의 살충제이다.

한편 sulfoxide계인 Sulfoxide가 S. B. Penick 사에 의해 개발되었고,⁴⁵⁾ Allied Chem.사의 Genite (1947)⁴⁶⁾ 와 Murvesco,⁴⁷⁾ Dow Chem.사의 Ovotran⁴⁸⁾ 등의 benzene sulphonate계도 이 시대에 개발되었다. 이 시대에 개발한 유기인제는 이들 유도체에 대한 많은 연구가 있어 현재에도 유기인제가

32) , Science, 64, 326(1926)

33) D. F. Murphy and C. H. Peet, *J. Econ. Ent.*, 25, 123(1932)

34) F. Campbell, *et al.*, *ibid.*, 27, 1176(1934)

35) U. S. Pat., 2,220,521

36) H. Martin, *et al.*, B.I.O.S. Report, 1946, p. 1095.

U. S. Pat., 1,893,018; 2,482,063

37) E. Y. Spencer, *op. cit.*, p. 471.

38) E. I. Hoeberg, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 557 (1951)

39) British Pat., 791, 824

40) U. S. Pat., 2,503,390

41) E. Y. Spencer, *op. cit.*, p. 235.

42) *Ibid.*, p. 117

43) *Ibid.*, p. 19

44) U. S. Pat., 2,529,494

45) U. S. Pat., 2,486,445

46) E. Y. Spencer, *op. cit.*, p. 190.

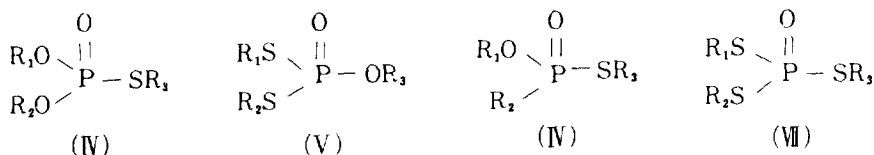
47) *Ibid.*, p. 277.

48) *Ibid.*, p. 381.

주로 쓰이고 있으나, 이들은 동물에 대한 독성이 커서 오늘날에는 이들보다 동물에 대한 독성이 적고 살충력이 우수한 살충제 개발에 박차를 가하고 있다.

(3) 1951-1960년

50년대 함황 살충제의 대부분은 유기인제이며, 이에 비례하여 이전에 나타나지 않았던 새로운 형의 개발이 활발히 진행되어 (IV), (V), (VI), (VII) 같은 형들이 개발됨으로써 더욱 활기를 띠었다.



50년대 초기에는 40년대에 개발된 (I) 형과 (IV) 형의 복합제가 등장했는데 이것이 1954년 Bayer사가 내놓은 Metasystox이다.⁴⁹⁾ 이보다 늦게 Bayer사와 Chemagro사에서 (I) 형과 (IV) 형의 복합제로 개발된 Dematon⁵⁰⁾은 Systox란 상품명으로 시판되었다.

복합제인 Metasystox를 더 개발하여 복합제가 아닌 순수한 (IV) 형으로 소개한 것이 Metasystox (i)⁵¹⁾ 인데 이는 1957년 Bayer사가 상품화하였으며 Vamidothion⁵²⁾도 Rhone-Poulenc사가 1959년 개발한 (IV) 형의 살충제이고, Bayer사의 S-68 76도 같은 형의 유기인 살충제로 이 시대에 개발되었다. 한편 MOCAP⁵³⁾은 Mobil Chem사가 개발한 (V) 형의 토양 살충제이고 N-2596⁵⁴⁾은 (VI) 형에 해당하는 살충제로 Stauffer Chem사가 개발하였다.

이전까지의 유기인제와는 구조상 훨씬 다르게 보이는 (VII) 형으로 1954년 Ethyl Corp.에서 개발한 Tributylphosphorothioate가 있는데 이 (VII) 형의 살충제는 이후에 개발된 것이 없는 것으로 보아 별다른 효력을 갖고 있지 않았던 것 같다. 이밖에 carbamate제인 Mesurol⁵⁵⁾을 1958년 Bayer사가, Mobam⁵⁶⁾은 Mobil Chem.사에 의해 개발되었고, Farbwerke Hoechst사의 Malix(1956)⁵⁷⁾와 Pennsalt Chem.사의 Penphene(1960)⁵⁸⁾은 Thiophene계의 토양 및 광범위 살충제들이다. 이와 같은 연대에 개발된 Thiogusnox⁵⁹⁾ (1957)와 Oxythioguinox⁶⁰⁾은 Bayer사가 개발한 Quinoxaline계로 살충-살균력을 공유한다고 알려져 있다.

이 기간에 특이한 제열로는 함황 플루오르계로 Vikane⁶¹⁾이 Dow Chem.사에 의하여 개발되었다. 이 시대에 새로 개발된 유기인제는 이전의 유기인제가 해충에 대한 면역성 때문에 실질적인 살충 효과가 감소되는 점을 감안해 착안된 새로운 유도체들이다. 이전까지 작물이 성장한 후에 살포

49) W. D. Deichmann, *et al.*, *Science*, 116, 221(1952); U.S. Pat., 2,597,534

50) J. R. Fukuto, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 5103(1954);

, *Nature*, 179, 377(1957)

51) E. Y. Spencer, *op. cit.* p. 164.

52) *Ibid.*, p. 530; U. S. Pat., 2,943,974

53) *Ibid.*, p. 261.

54) *Ibid.*, p. 272.

55) *French Pat.*, 1,275,658

56) E. Y. Spencer, *op. cit.*,

55) *French Pat.*, 1,275,658

56) E. Y. Spencer, *op. cit.*, p. 38.

57) *Ibid.*, p. 247.

58) *Ibid.*, p. 489.

59) *Ibid.*, p. 501.

60) *Ibid.*, p. 387.

61) *Ibid.*, p. 476.

하던 방법을 떠나, 작물의 재배 전에 토양에 있는 해충을 없애기 위한 수단으로 토양살충제들이 개발된 것이나 살균-살충력을 공유하고 있는 농약의 개발은 영농방법의 혁신을 가져왔다고 볼 수 있다.

(4) 1961-1970년

60년대의 유기인계 살충제는 50년대보다 수적으로는 적게 개발되었다. 이전의 7 가지 유형에서는 R₁와 P원자 사이에 S나 O가 연결되었으나 이 기간에 새로 개발된 것들은 모두 N원자가 연결된 것이 구조상 새로운 변화라 볼 수 있으며, 이들이 이전 것들보다 침투력이 강화되었다는 점 또한 중요시해야 할 것이다.

Mephosfolan은 ACC사가 개발한 (VIII)형의 침투형 살충제이며,⁶²⁾ Phenamidophos도 Bayer사가 개발한 (VIII)형의 유기인제이다.⁶³⁾ 한편 Chevron사에서 69년 잔류성 살충제로 개발한 Methamidophos⁶⁴⁾는 (IX)형의 유기인제이다. 이밖에 천연물 독소에서 함황구조를 가진 화합물의 환성에 착안하여 새로운 살충제로 개발된 것이 Nereistoxin계인데 이는 갯지렁이 독소인 Noreistoxin의 유도체들이거나 그와 유사한 구조를 갖는 것들인데 대표적인 것이 1965년 Takeda에서 개발한 Cartap이다.⁶⁵⁾

(5) 1971년 이후

70년대 새로 나타난 (X)형의 유기인제인 BAY NTN 9306⁶⁶⁾ 및 이와 유사한 Prothiophos,⁶⁷⁾ Profenfos⁶⁸⁾ 등이 개발되었는데, 이들은 모두 이전까지의 유기인제와는 달리 P원자에 결합한 -SR₂기의 R₂가 모두 n-propyl이라는 점이 주목되는 것으로 이전까지의 유기인제에 저항성이 있는 해충 중에서 어느것들에는 선택적으로 유효할지도 모른다.

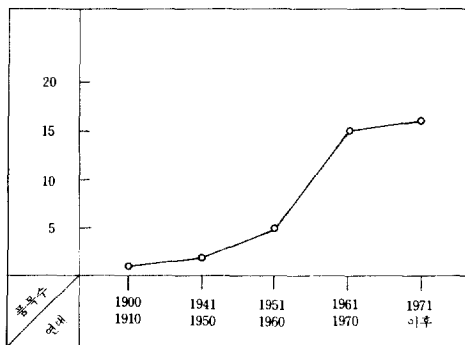
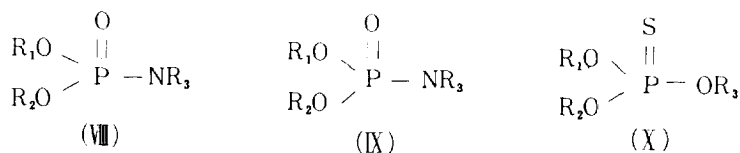


그림 5. 함황제초제 개발상황

62) W. K. Whitney, *Proc. 8th Br. Insectic. Fungic. Conf.*, 1975, p. 625.

63) U. S. Pat., 2,978,479

64) U. S. Pat., 3,309,266

65) T. Okaichi, *et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, 24, 143(1976)

65) T. Okaichi, *et al.*, *Agr. Biol. Chem.*, 26, 224(1962)

66) D. L. Bull, *et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, 24, 143(1976)

67) A. Kudamatsu, *Japan Pesticide Information*, 26, 14(1976)

68) F. Buholzer, *Proc. 8th Br. Insectic. Fungic. Conf.*, 1975, p. 659.

표 4. 살충제 개발 상황

Groups \ Years	1920 - 1930	1931 - 1940	1941 - 1950	1951 - 1960	1961 - 1970	1971 -	Unknown	Total
Organic Phosphorus			6	34	23	9	3	75
Carbamate				1			1	2
Carbamoyl-Oxime						3	3	6
Thiourea			1					1
Sulfite			1		1			2
Ether		1				2		3
Sulphide	1			1	1		1	4
Nereistoxin					1	1		2
Sulphone			2	1				3
Benzene sulphonate			3					3
Thiophene & Dioxathiophene				2				2
Quinoxaline				2				2
Benzothiazine		1						1
Sulfoxide			1					1
Sulphuryl fluoride				1				1
Ester			1					1
Benzene sulphonamide				1				1
Total	1	2	15	43	26	15	8	110

새로운 유형인 carbamyl-oxime제인 3 M사의 Tirpate⁶⁹⁾와 독일에서 개발된 Butoxy Carboxim⁶⁹⁾ 그리고 Diamond Shamrock사의 Thiofanox⁷⁰⁾ 등이 새로운 계열로 개발된 것은 이 분야 연구자들에게 관심 있는 일이다.

5. 함황제초제

황산이 1900년대 초에 제초제로 쓰였지만 활기를 띤 것은 50년대부터이다.

(1) 1900 - 1950년

최초의 함황 제초제는 황산이며 이는 1909년 B. O. V란 상품명으로 추천, 시판되어 일반 잡초 제거용으로 쓰이기 시작했으나,⁷¹⁾ 이후 1940년까지는 제초제의 개발이 없었던 것으로 나타난다. 1942년에서야 sulfamic acid가 개발되었고,⁷²⁾ 이보다 뒤에 sulfate제인 Sesone⁷³⁾이 제초제로 개발되었다.

69) M. Vulic, *et al.*, 26th Int. Symposium on Crop Protection, Ghent, D., 1974, p. 3.

70) C. J. Whitten, *et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, 22, 234(1974)

71) E. Y. Spencer, *op. cit.* p. 475.

72) U. S. Pat., 2,277,744

73) E. Y. Spencer, *op. cit.*, p. 280.

(2) 1951 - 1960년

G-34162⁷⁴⁾는 1960년 M. Gysin 등에 의해 제초제의 성질이 발견되었으나 제품화된 것은 1964년 Ciba-Geigy사에 의해 이루어진 triazine계이며, 이 기간에 가장 많이 개발된 것은 carbamate계인데 Stauffer Chem.사의 Sutan⁷⁵⁾ Eptam⁷⁶⁾ 및 1954년 Monsanto가 개발한 Vegadex⁷⁷⁾ 등이 이 계열의 제초제이다.

한편, 유기인계로 DMPA⁷⁸⁾를 들 수 있는데 이는 1958년 Dow Chem.사가 소개하였다.

(3) 1961 - 1970년

이 기간에 개발된 새로운 형인 carbothioate계로 Molinate (또는 R 4572)⁷⁹⁾을 Stauffer Chem.사가 1964년 개발했으며, Metriduzin⁸⁰⁾은 1968년 Bayer사가 개발한 triazine-5-one계이다. 또 Boots Pure Drug사가 1964년 개발한 benzothiazoline계의 Benazolin⁸¹⁾ Bayer사의 Benthiazuron(1966)⁸²⁾은 benzothiazole계이고, 이의 유도체인 Metabenzthiazuron⁸³⁾이 1968년 Bayer사에 의해 개발된 새로운 제초제들이다.

benzothiadiazine-4-one계로 이 기간에 개발된 것은 BASF사의 Bentazon⁸⁴⁾이 그것이다.

carbamate의 유도체인 sulphonyl carbamate계로 개발된 것으로는 May and Baker사의 Asulam⁸⁵⁾이 있고, 전혀 새로운 것으로 dinitroaniline계가 있는데, Shell사의 Nitratin⁸⁶⁾과 benzofuran계의 Ethofumesate(Fisons사, 1969)⁸⁷⁾가 있다.

(4) 1971년 이후

이 시기에 가장 많이 연구된 분야는 thiadiazole계인데 Ciba-Geigy사의 Thiazafuran, Velsico사의 Buthidazole 등이 이에 속한다.

한편, 이미 살균제 분야에서 쓰이고 있던 fluoroalkyl sulphoneamide계가 제초제로 개발된 것으로 보이는 3M사의 Sustar⁸⁸⁾가 1972년에 개발되었고, MBR 8251도⁸⁹⁾이 계열에 속한다.

pyridazine계의 CL 11-344는 오스트리아의 Chemie Linz사가 1976년에,⁹⁰⁾ phenyl urea계인 Thiochloromethyl은 Bayer사가 개발한 새로운 계열이며,⁹¹⁾ BAS 461-OOH는 BASF사가 1976년에 개발한 sulphamoyl glyconic acid amide계 제초제이다.²⁾

이와 같이 66년까지 별다른 제초제가 개발되지 못했던 것은 작물에 영향을 주지 않고 얼마나 선택적으로 잡초를 제거 할 수 있는가 하는 문제 때문이었다. 이러한 문제를 화학자들만으로 해

74) H. Gysin, *et. al*, *Advance. Pest. Control Res.*, 3, 289(1960)

75) E. Y. Spencer, *op. cit.*, p. 63

76) U. S. Pat., 2,913,327

77) E. Y. Spencer, *op. cit.*, p. 470.

78) U. S. Pat., 2,551,574; 2,074,790

79) U. S. Pat., 3,198,786

80) W. Draber, *et al.*, *Die Naturwissenschaften*, 55, 446(1968)

81) British Pat., 862,226

82) E. Y. Spencer, *op. cit.*, p. 39.

83) British Pat., 1,085,430

84) A. Fisher, *3rd Symposium on New Herbicides*, EWRC, 1, 67(1969)

85) H. J. Cottrell, *et al.*, *Nature*, 207, 655(1965)

86) W. J. Hughes, *et al.*, *Proc. South. Weed Conf.*, 19, 170(1966)

87) R. K. Pfeiffer, *3rd Symposium on New Herbicides*, EWRC, 1, 1(1969)

88) *Technical Data Bulletin* January 1972, p. 1.

89) E. Y. Spencer, *op. cit.*, p. 406.

90) A. Diskus, *et al.*, *Proc. 13th Br. Weed Control Conf.*, 1976, p. 717.

91) N. Fukazawa, *Japan Pesticide Information* 27, 15(1976)

표 5. 제 초 제 개 발 상 황

Groups \ Years	1900 - 1910	1941 - 1950	1951 - 1960	1961 - 1970	1971	Unknown	Total
Sulfuric acid	1						1
Thiazole-5-one						1	1
Thiazole						1	1
Sulphate		1					1
Carbothioate				1			1
Triazole & Triazine			1	4	3	1	9
Triazine-5-one				1	2		3
Thiodiazole					4		4
Benzothiazole				3			3
Benzothiadiazine-4-one				1			1
Organic Phosphorous			1	1			2
Sulphonylcarbamate				1			1
Trifluoroalkyl sulphonamide					2		2
Thiol & Thio carbamate			3	1	1	5	10
Sulphamic acid		1					1
phenyl urea					1		1
Dinitroaniline				1	1		2
Pyridazine					1		1
Benzofuran				1			1
Sulphamoyl glyconic acid amide					1		1
Total	1	2	5	15	16	8	47

결한다는 것은 매우 어렵고, 식물학자나 농학자의 적극적인 참여가 있어야 가능한 것이다. 60년대에 와서 선진제국의 농약제조회사에서 이들이 함께 연구에 참여할 수 있는 기틀을 마련하면서 이후 선택성이 있고 제초력이 우수한 많은 제초제들의 개발이 이루어지고 있다.

6. 최근의 우리나라 농약생산 추이

우리나라에서의 농약의 발전과정 및 배경은 앞서 소개한 외국의 경우와는 다소 다른 양상을 보여 주고 있다. 다른 공업에서와 마찬가지로 근세조전까지 우리나라에는 이렇다 할 화학공업이란 없었고 36년 동안의 일본통치하에서 몇 개 분야에 걸친 화학공업이 그 기초를 다져왔으나 해방이후 제 1차 경제개발 5개년계획이 시작되기까지 큰 변화를 갖지 못했다. 70년대 초반부터 비교적 많은 분야의 화학공업이 성장, 발달하였고, 이와 때를 같이 하여 농약분야에도 상당한 발전을 가져와 현재는 경북농약, 대한농약, 동방농약, 동양화학, 미성농약, 서울농약, 영이농약, 전진산업, 한국농약, 한국삼공, 제일농약 등 11개사에서 농약제조 및 원제 합성을 할 뿐 아니라 70년대 중반부터는 대일화학, 동오화학, 서한화학, 제천화학 등 9개 농약원제 합성회사들이 등

장함으로써 우리나라의 농약발전에 새로운 면모를 보이게 되었다.

그러나 이러한 개인업체를 중심으로 한 기업의 소규모 연구소에서 부분적인 연구, 개발이 이루어지고 있으나, 이는 기존 외국제품의 국산화에 주력할 뿐, 신제품 개발에서는 그 시설부족 및 인적구성요소의 부적합성 때문에 아직도 어려운 실정에 있다. 또한 1976년 이전까지는 우리나라 농약의 생산 및 수입 등에 대한 정확한 자료도 마련되지 못했으나 늦게나마 농약공업협회에서 「농약연보」를 통해 관련 데이터를 수집, 제공함으로써 농약분야에 많은 기여를 한 것으로 생각된다.

여기서는 최근 (1976-1980년)의 우리나라 농약생산 및 수입상황을 검토, 분석하고 아울러 함황 농약의 생산상황을 검토하고자 한다. 최근에 생산된 농약의 생산상황은 그림 6 과 같다.

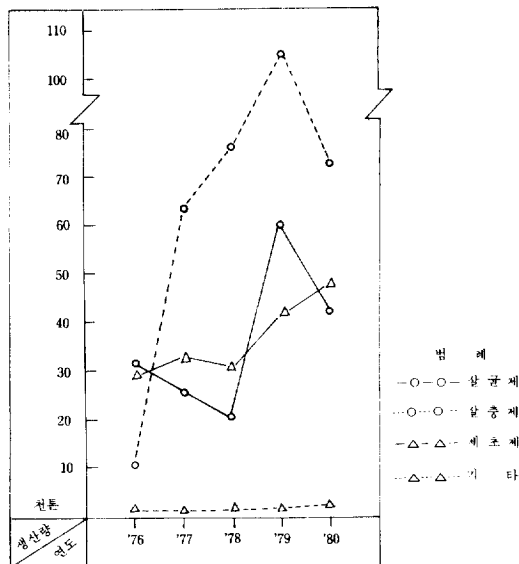


그림 6. 우리나라의 농약생산 상황⁹²⁾ (1976-1980)

살충제는 76년 이후 79년까지 지속적인 증산이 있는 후 80년에는 78년 수준으로 떨어진 반면에 제초제는 그 증산비율은 크지 않지만 80년까지 점진적으로 증산되었으며, 살균제는 76년 이후 78년까지 감산되었으나 79년에는 6 만톤까지 증산되다가 다시 4 만톤 수준으로 감소되었다. 이러한 현상은 최근의 우리나라 농촌에서 어떤 유형의 병해가 있었는가를 예측할 수 있게 하나, 당해년도 생산된 양이 그해에 모두 보급소비된 것은 아니기 때문에 확실한 증거로 제시하는 데는 다소 문제가 있다.

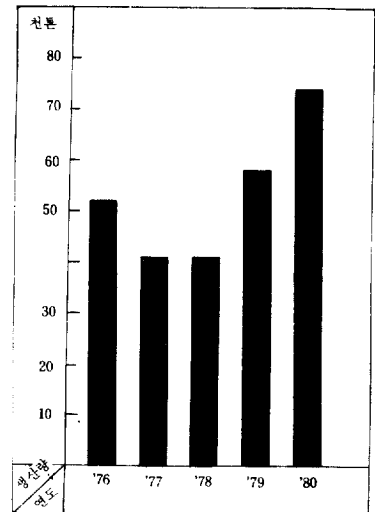
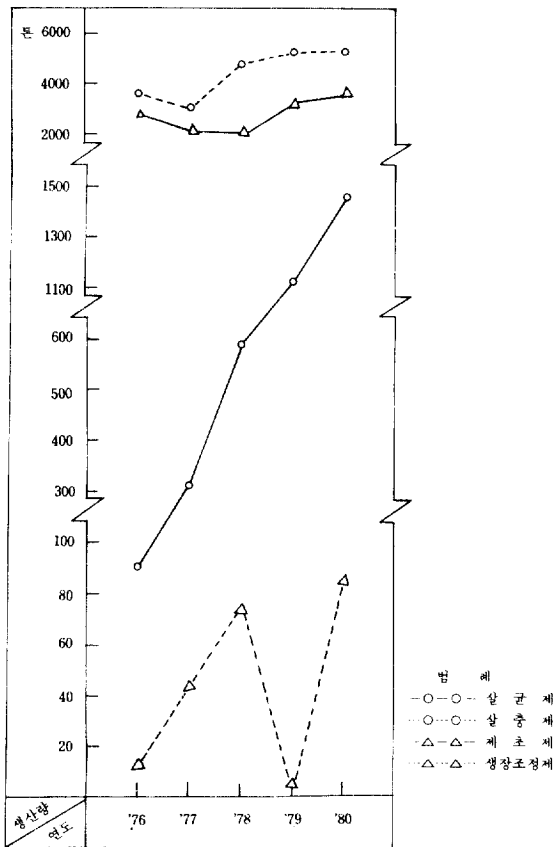
한편, 원제 생산상황을 보면 살균제는 76년 이후 계속 그 생산량이 증가하지만 살충제나 제초제의 증감폭은 그다지 크지 않다(그림 7 참조).

최근 우리나라 함황농약 생산현황은 그림 8 과 같다. 76년에 5 만톤을 상회하던 생산량이 77년, 78년에는 4 만톤 수준으로 감소되었으나, 79년, 80년에 상당량의 함황농약이 증산되었는데 이는 수요에 따라 증산되기도 했지만, 우리나라에서 최근 2년 동안 상당히 좋은 농약으로 평가되는 함황농약이 증산 및 개발되었다는 것으로 평가 할 수도 있다.

표 6 에 최근 5 년간 우리나라에서 수입한 원료 및 농약원제 상황을 나타내었다.

살균-살충제는 원제만을 수입했을 뿐 원료의 수입은 없었다. 그러나 매년 그 양이 감소하고 있으며, 살균제, 살충제는 원료보다 원제의 수입량이 많으며, 해마다 원제 수입량이 감소하는 반

92) 농약공업협회, 1981, p. 2 참조.

그림 7. 우리나라 농약원제 생산상향⁹³⁾

(1976-1980)

그림 8. 우리나라 함향농약 생산량 (1976-1978)

표 6. 우리나라 농약원제 및 원료수입상향 (1976-1980년)⁹⁴⁾

단위: 톤

연도	1976		1977		1978		1979		1980	
약제별	원 제	원 료	원 제	원 료	원 제	원 료	원 제	원 료	원 제	원 료
살균-살충제	520		264		38		13		8	
살 균 제	2,001	90	1,318	234	1,838	497	3,874	2,224	4,738	2,914
살 충 제	5,792	1,862	3,885	2,041	3,138	4,716	3,796	7,660	4,467	6,835
제 초 제	448	3,434	397	2,168	223	2,411	481	3,864	865	4,090
생 장 조 절 제	2	26	1.5	27	21	69	26		12	
전 착 제									497	
계	8,763	5,412	5,865.5	4,470	5,258	7,693	8,100	13,748	10,587	13,839

93) 농약공업협회, 1981, p. 218 참조.

94) 농약공업협회, 1981, p. 228 참조.

면 원료가 증가한다는 것은 이들이 점차 국내합성 생산화로 전환되어 가고 있다는 사실을 증명해주는 것이다. 그러나 이들과는 달리 제초제는 원제보다 원료수입량이 절대적으로 많은 것으로 나타나는데 이는 국내 농약회사들이 비교적 일찌기 제초제를 국내합성하는 데에 눈을 돌린 탓이고, 이로 인하여 다른 약제들의 국내합성 시도에 대한 자신감을 갖도록 하였다는 점도 중요시하여야 할 것이다.

7. 결론

합항농약의 역사는 불과 1세기 정도에 지나지 않으나 다양한 계열에 걸쳐 개발되었다. 살균제, 살충제 및 제초제의 세 분야에서 초기에는 다 같이 무기화합물에서 시작하여 점차 공업용 화합물이나 자연물 또는 의약품으로 쓰였던 화합물들을 개발하여 보다 크고 복잡한 구조의 유기화합물로 변천해 왔으며, 잔류 독성이 강한 것부터 점차 해충이나 어떤 균들에 대해 선택성이 좋고 잔류독성이 적은 화합물들이 개발되어 왔다.

합항농약 중 수자적으로 가장 많은 종류가 개발된 것은 유기인계통인데 이는 대부분 살충제이며, P원자에 결합하고 있는 R_1O- , R_2O- , R_1S- , R_2S- 등의 R_1 , R_2 는 대부분이 methyl기 또는 ethyl기로 되어 있으나, 이들을 다른 기로 바꾸기 위한 노력이 앞으로 계속되리라 생각된다. 이 밖에도 carbamate계, triazole계 및 triazine계, 그리고 thiazole 및 이와 유사한 계열들이 비교적 많이 개발되었다. 특이한 것은 살균제나 제초제로 쓰이는 fluoroalkyl sulphoneamide계가 살충제에는 쓰이지 않았다는 점이며, 이의 유도체에 대한 살충력 연구도 앞으로의 한 과제가 될 수 있다.

1970년대에 가장 많은 종류의 합항농약이 개발된 분야는 제초제이며 pyridazine계, benzofuran계, fluoroalkyl계, sulphoneamide계 및 carbamate계의 연구가 더욱 진행될 것이며, 한편 기존 개발품의 유도체 등에 대한 선택성 및 침투성, 그리고 이들의 제초력 등에 대한 연구도 폭넓게 수행될 것으로 보인다.

살충제 분야에서는 nereistoxin계, 유기인계, carbamyl-oxime계 등에 대한 연구와 더불어 새로운 계열의 연구도 진행 될 것이고, 살균제 분야에는 60년대와 70년대에 개발된 dithiolane계, benzothiazole계, fluoroalkyl sulphoneamide계 및 oxathiin계 등의 개발이 활기를 띠 것으로 예상된다.

국내에서 진행 중인 합항농약 개발 현황은 정확히 알기 어려우나 새로운 화합물의 개발보다는 이미 국외에서 개발된 기존제품의 국산화가 대부분일 뿐이다. 그러나 합항농약이 인정을 받게 되고 그 수요가 급증하면 앞으로는 기존 농약회사의 연구실을 모체로 각기 새로운 농약의 개발에 착수하게 될 것이다.