

토양 물리화학적 특성에 따른 Phorate 및 그 대사물질의 잔류양상

김 도¹, 노현호¹, 이상협¹, 김택겸¹, 권혜영¹, 류지혁¹, 이효섭¹,
최정윤¹, Aniruddha Sarker¹, 경기성², 정원태^{1*}

Residue Patterns of Phorate and Its Metabolites Based on Soil Physicochemical Properties

Do Kim , Hyun Ho Noh , Sang Hyeob Lee , Taek Kyum Kim , Hye Young Kwon , Ji Hyock Yoo ,
Hyo Seob Lee , Jeong Yoon Choi , Aniruddha Sarker , Kee Sung Kyung  and Won Tae Jeong ^{1*}

¹국립농업과학원 잔류화학평가과, ²충북대학교 환경생명화학과

¹Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Wanju 55365, Korea, ²Life and Environment Sciences, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea

* Correspondence: shewaspretty@korea.kr

Abstract: Phorate is one of the most widely used granular pesticides applied to soil in Korea. However, due to its characteristic of increased toxicity as it metabolizes, there is a need for further research on the behavior of its metabolites, which is currently insufficient. To prevent cases of non-compliance in agricultural products and to mitigate pesticide runoff into the environment, an accurate study of its fate is essential. This study analyzed the half-lives, physicochemical properties, and heavy metal content of soils collected from three agricultural sites in Korea, using these factors to assess the residue patterns of phorate and its metabolites. Results from a laboratory soil persistence test showed that while the parent compound of phorate rapidly metabolizes, its metabolites, such as phorate-sulfoxide and phorate-sulfone, were observed to increase. Additionally, different half-life patterns were identified in soils with varying physicochemical properties and heavy metal contents, suggesting that factors such as clay content and saturation influence the degradation rates of phorate.

Keywords: Half-Life, Metabolites, Phorate, Physicochemical property

<https://doi.org/10.5338/KJEA.2024.43.27>

Korean J. Environ. Agric. 2024, 43, 279-289

Received: October 28, 2024

Revised: November 5, 2024

Accepted: November 24, 2024

Published: December 5, 2024

Online ISSN: 2233-4173

Print ISSN: 1225-3537



© The Korean Society of Environmental Agriculture 2024



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

서 론

농약은 농산물의 생산성을 높이고 식량 안정성을 확보하기 위해 필수적으로 사용되는 농자재이다. 2023년 기준 고령인구 구성비는 17.4%로, 농업 노동력 감소 극복과 농산물 생산성 유지 및 향상을 위해 더욱 효율적이고 기능적인 농약의 개발이 요구되고 있다(국가통계포털, kosis.kr/index/index.do). 더불어 2022년 대한민국의 농약 생산량은 20,746톤으로 전년도 대비 7.5% 증가하였고, 농약의 수입 규모 또한 2022년 한화 약 9조 원으로 전년 대비 3.5% 증가하며 농약의 수요와 공급이 커져가

는 추세이다(작물보호협회, 2022). 이처럼 현재 대한민국 농업에서 농약이 매우 중요하고 필수적인 존재라는 사실은 분명하다.

그러나 오남용, 안전사용기준의 미준수 등에 의해 인체 및 농업환경 등에 잔류하여 2차 피해를 유발할 수 있기 때문에 올바른 사용과 안전관리 준수가 요구된다. 더욱이 농약의 살포는 제형에 따라 다양한 방법이 존재하고 이러한 제형은 주성분인 원제의 물리화학적 특성 등에 의해 결정되긴 하지만 제형과 무관하게 특정 농약들은 다양한 경로를 통해 환경으로 유실될 수 있기 때문에 환경적 잔류특성을 간과할 수 없다[1,2]. 토양에서 농약이 지속적으로 잔류하는 경우 작물에 흡수되어 2차 피해를 주는 사례도 일어날 수 있기 때문에 오남용에 주의하고 안전사용기준을 지켜 사용되어야 한다[3].

세계적으로 목적에 따른 농약 사용 비율을 살펴보면, 제초제, 살충제 및 살균제 순이며 그 중 살충제는 약 29.5% 정도 차지하는 것으로 알려져 있다[4]. 특히 우리나라에서 널리 사용되고 있는 phorate는 거세미나방, 벼룩잎벌레 및 뿌리응애 등을 방제하기 위해 널리 사용되는 살충제이다(농촌진흥청 농약안전정보시스템, psis.rda.go.kr/psis/). 화학적 구조상 인(P)을 포함하기 때문에 유기인계 살충제로 분류되며, 5가지 형태로 대사되는 특징을 가지고 있다[5]. 작용기작은 신경전달에 관여하는 아세틸콜린에스터레이스의 기능을 억제함으로써 약효를 발생시키는데 이는 동일하게 인체에도 적용될 수 있기 때문에 인체에 유해하고 독성이 높은 물질로 분류되고 있다[6]. phorate의 주요 대사물질인 phorate sulfoxide와 phorate sulfone 형태의 대사물질들은 모화합물보다 수 배 더 유해하다는 것이 입증되었고, 게다가 이 농약은 입제 형태로 생산되어 토양에 직접 처리하는 특성을 갖으므로 안전하고 효율적인 농약 사용을 위해서는 더욱 해당 물질의 환경적 잔류특성 파악이 중요하다[7]. 그러나 여전히 국내 다양한 토성이나 토양 물리화학적 특성을 고려하여 phorate 및 대사물질의 잔류특성을 연구한 사례들은 미비한 실정이다. 본 연구는 국내 토양 3종을 대상으로, phorate 및 대사산물의 행적연구에 활용할 기초자료 확보를 위해 잔류양상 시험을 수행하였다. 추가적으로 phorate 및 대사산물의 행적에 영향을 미치는 요인을 조사하기 위해 물리화학적 특성 및 중금속 분석을 수행하여 잔류양상 결과와 비교하였다.

재료 및 방법

시약 및 표준용액

Phorate, phorate sulfoxide, phorate sulfone, phorate oxon, phorate oxon sulfoxide 및 phorate oxon sulfone의 표준용액은 모두 ISO/IEC 17025 및 ISO 17034로 KOLAS에 인정된 Kemidas의 1000 mg/L 농도의 표준용액을 구입하여 사용하였다. 실험에 사용된 용매 acetonitrile은 Merck KGaA사(Darmstadt, Germany)의 제품을 사용하였다. 실험에 사용된 HCl과 HNO₃는 순도 69~71%인 케미탑사(Jincheon, Korea)의 제품을 사용하였다.

표준용액은 acetonitrile로 희석하여 잔류시험에 사용하였다. 검량선용 표준용액의 제조는 토양 시료를 전처리하여 얻은 추출물과 1:1(v/v) 비율로 혼합하여 0.2, 0.1, 0.05, 0.02, 0.01 mg/L의 농도로 매질보정 표준용액을 제조하였다.

기기분석

토양 중 농약의 잔류량 산출을 위해 초고성능 액체크로마토그래피-탠덤질량분석기(Ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MSMS) 분석이 수행되었다. 사용된 UPLC는 degasser, pump, auto-sampler가 장착된 Shimadzu® LC40 모델을 사용하였고, MSMS는 전자분무이온화원(Electron ionization spray, ESI)이 장착된 AB Sciex®의 5500 plus 모델을 사용하였다.

토양 중 중금속 측정을 위해 유도결합플라즈마 분광 분석기(Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry) 분석이 수행되었으며, 사용된 ICP-OES는 Analytik Jena®의 PQ-9000 모델이 사용되었다.

토양 채취 및 물리화학적 특성 분석

토양은 2024년 5월 8일과 6월 11일 2회에 걸쳐 경상남도 산청군 단성면 길리, 전북특별자치도 전주시 덕진구 화전동 및 완주군 이서면 금평리에 위치한 밭 토양에서 채취하였고 채취된 토양은 음지에서 자연 건조한 후 2 mm sieve를 통해 전처리되어 사용되었다.

토양의 물리화학적 특성을 구명하기 위해 총 19가지 항목들(토성, 전질소, 유효인산, 치환성칼륨, 치환성칼슘, 치환성마그네슘, 치환성나트륨, pH, 유기물, 유효규산, 양이온치환용량, 암모늄태질소, 질산태질소, 전기전도도, 총탄소, 총유기탄소, 총무기탄소, 염소이온 및 중탄산이온)을 측정하였다.

토성, 전질소, 유효인산, 치환성칼륨, 치환성칼슘, 치환성마그네슘, 치환성나트륨, 유효규산, 양이온치환용량, 암모늄태질소, 질산태질소, 전기전도도, 총탄소, 총유기탄소, 총무기탄소, 염소이온 및 중탄산이온 총 17개의 항목은 농촌진흥청에서 제시한 「토양화학분석법(2010)」을 준수하여 측정하였다.

pH는 국립환경과학원에서 제시한 「토양오염공정시험기준(2022)」에 따라 pH 유리전극법을 참고하여 측정하였으며, 유기물 함량은 대한민국 환경부가 제정한 「폐기물공정시험기준(2024)」에 명시된, 강열감량 및 유기물함량-중량법을 참고하여 측정하였다.

토양 중금속 분석

토양 중 중금속 측정은 ISO 11466 시험법을 준용한 환경부 「토양오염공정시험법(2022)」을 기준으로 유도결합플라즈마 - 원자발광분석법(inductively coupled plasma Optical emission spectrometry, ICP-OES)을 이용하여 수행되었다. 시료 전처리하는 왕수 추출법을 사용하였으며, 처리 방법은 다음과 같다. 토양 시료 3 g을 50 mL 반응용기에 넣고 HCl 21 mL, HNO₃ 7 mL를 첨가한 후 흡수용기에는 0.5 M HNO₃ 15 mL를 추가하였다. 이 혼합물을 상온에서 2시간 동안 정치하여 토양 내의 유기물이 서서히 산화되도록 하였다. 이후 90°C에서 2시간 동안 가열 분해 후 냉각시켰다. 냉각 후 흡수용기 안의 0.5 M HNO₃를 환류냉각관을 통해 반응용기에 합하였고, 0.5 M HNO₃ 10 mL로 흡수용기를 한번 씻어주고 반응용기에 합하였다. 분해액의 토양 잔류물이 침전된 후 상등액을 No.40 여과지(Whatman)를 사용하여 천천히 여과하였다. 여과액이 여과된 후 소량의 0.5 M HNO₃ 용액으로 반응용기 내벽 및 토양 잔류물을 행귀주듯이 여과하여 여액에 합하였다. 마지막으로 0.5 M HNO₃ 용액으로 정용 후 ICP-OES로 Total Fe, Total K, Total Mg를 분석하였다.

반감기 산출

각 토양에서 phorate의 반감기(T) 산출은 First-order kinetics model을 사용하여 아래 수식을 따라 산출하였다[8].

$$C(t) = C_0 e^{-kt}$$

$$\frac{1}{2} C_0 = C_0 e^{-kt}$$

$$T = \frac{\ln(2)}{k}$$

위 식에서 C_0 는 농약의 0일차 잔류량, k 는 반응 속도 상수, t 는 시간을 의미하며 $C(t)$ 는 t 만큼 경과한 이후의 농약의 잔류량을 나타낸다.

토양 중 phorate 및 그 대사물질의 실내 잔류시험

토성에 따른 phorate의 모화합물 및 대사물질(phorate sulfoxide 및 sulfone)의 반감기와 대사 전환률을 확인하기 위해 각각의 농약을 단일처리하여 토양 중 반감기 시험이 수행되었다. 시험방법은 농촌진흥청에서 제시하는 「농약 및 원제의 등록기준(2023)」을 준수하여 다음과 같이 수행되었다. Palcon tube (50 mL)에 토양을 10 g씩 칭량하였다. 농약 처리는 구매한 1000 mg/L 표준용액을 10배씩 2회 희석하여 10 mg/L로 만든 뒤, 50 μ L씩 분주하여 전체 시료가 50 ppb가 되도록 처리하였고 균질화하였다. 이후 토양별 포장용수량 60%에 해당하는 증류수를 첨가한 뒤, 상부를 알루미늄 호일로 덮어 25°C를 유지하는 인큐베이터에 보관하였다. 시료는 1주일 간격으로 무게를 측정하여 기록한 후 초기 무게와 비교하여 소실된 만큼의 증류수를 첨가해 주었다. 경시적 변화를 관찰하기 위해 0, 1, 3, 7, 15, 30 및 60일이 경과한 각 일자에 시료들을 전처리하여 분석을 진행하였다.

잔류농약 분석

토양 내 잔류농약 분석은 다음과 같이 수행되었다. 먼저, 각 튜브에 10 mL 증류수를 첨가하고 충분히 진탕하였다. 그리고

acetonitrile 10 mL를 첨가한 뒤 950 rpm으로 10분간 진탕하였다. 한 후 QuEChERS EN extraction packet (Agilent Technologies, USA)을 첨가하고 1350 rpm으로 10분간 진탕하였고 4000 rpm으로 10분간 원심분리하였다. 상층액 1 mL를 Dispersive SPE tube (Agilent Technologies, USA)에 넣고 1분간 충분히 섞어주었고 12000 rpm으로 5분간 원심분리하였다. 분리된 상층액은 0.22 µm 필터로 필터링한 후에 2 mL 앰버 바이알에 옮겨 담았다. 모든 샘플은 오토샘플러를 통해 1.0 µL씩 주입하여 UPLC-MS/MS로 분석하였다.

결 과

회수율 및 정량한계

본 연구에서 잔류농약 분석을 통해 측정되는 잔류농약의 회수율 및 정량한계를 측정하였다. 회수율은 무처리구에 정량한계 부근의 농도(low concentration)와 정량한계 10배에 해당하는 농도(high concentration), 두 가지 농도에 대해 회수율 시험을 수행하였다. 정량한계는 분석물질 피크(peak)의 신호대 잡음비(signal to noise ratio, S/N)가 1:9인 농도를 산출하여 측정하였다. 회수율과 정량한계는 Table 1에 제시하였다.

토양 물리화학적 특성 및 중금속 분석

채취된 토양의 물리화학적 특성 및 중금속 분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 특히, TS-1과 TS-2의 토성은 동일한 사양토로 분류되었지만 유효인산(Available phosphate, Av-P₂O₅), 유기물(Organic matter, OM), 유효규산(Available silicic acid, Av-Si), 양이온치환용량(Cation exchange capacity, CEC), 질산태 질소(Nitrate nitrogen, NO₃-N), 총유기탄소(Total organic carbon, TOC), K (Potassium) 및 Total Mg (Magnesium)의 함량에 대한 큰 차이를 보이기 때문에 해당 시험에서 토양 간 특성 차이를 비교하기에 충분한 토양으로 판단되어 잔류양상 시험에 사용하였다.

토양 특성에 따른 phorate 잔류 특성

물리화학적 특성이 상이한 3가지 토양에서 phorate의 잔류양상을 관찰하였고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 모든 토양에서 phorate는 15일 이내로 완전히 감소되는 경향을 나타내었고 정확한 반감기 산출을 위해 First-order kinetic을 활용하여 3가지 토양 중 phorate의 반감기를 산출한 결과, TS-1에서 3.9일, TS-2에서 2.9일, TS-3에서 3.2일로 확인되었다(Table 3). 토양 특성에 따른 phorate 반감기의 차이는 없었으나 phorate 감소와 동시에 대사물질인 phorate-sulfoxide 및 sulfone이 생성되었다. 모든 토양에서 시험농약 처리 1일차에 phorate sulfoxide, 3일차부터 phorate sulfone이 생성되는 것으로 확인되었다. 이는 phorate가 1차적으로 산화되어 sulfoxide 형태로 전환된 후 2차 산화를 통해 sulfone 형태로 대사되는 경로를 갖는 것으로 여겨진다. 이러한 대사물질의 분자량을 이용한 모화합물 전환계수를 통해 총 phorate 잔류량을 계산할 때, phorate는 60일 이상 토양 중 잔류하는 것으로 확인되었다.

Table 1. Recovery and limit of quantitation of phorate and its metabolites by UPLC-MS/MS

Pesticides	Limit of quantitation (mg/kg)	Recovery (%)					
		TS-1		TS-2		TS-3	
		Low	High	Low	High	Low	High
Phorate	0.002	82.2±1.0	86.4±1.2	80.5±2.4	86.1±4.3	76.4±3.8	88.6±2.3
Phorate sulfoxide	0.001	80.3±0.7	85.7±1.6	85.4±1.8	83.3±2.9	78.7±2.2	87.5±3.5
Phorate sulfone	0.001	84.7±2.4	85.4±2.1	82.7±1.4	89.5±1.9	79.9±1.7	87.1±2.7
Phorate oxon	0.001	79.4±1.2	82.1±0.9	85.2±3.1	80.6±1.5	84.5±1.1	90.9±2.5
Phorate oxon sulfoxide	0.001	89.1±2.7	88.5±2.6	83.0±3.2	85.7±3.0	83.2±0.7	92.1±3.1
Phorate oxon sulfone	0.001	82.4±1.6	90.1±0.8	78.4±0.9	83.4±1.4	73.6±1.9	89.4±1.3

Table 2. Physicochemical properties and heavy metal result of each 3 types of soil

Analytical factor	Soil category	TS-1 ^{a)}	TS-2 ^{b)}	TS-3 ^{c)}
Soil Type		Sandy Loam (sand: 62.3%, silt: 30.1%, clay: 7.6%)	Sandy Loam (sand: 64.2%, silt: 29.4%, clay: 6.4%)	Loam (sand: 37.9%, silt: 38.2%, clay: 23.9%)
Total Nitrogen (T-N)		0.23%	0.07%	0.24%
Available Phosphorus (Av-P ₂ O ₅)		1295.87 mg/kg	107.45 mg/kg	227.09 mg/kg
Exchangeable Potassium (Ex-K)		2.49 cmol _c /kg	0.21 cmol _c /kg	1.90 cmol _c /kg
Exchangeable Calcium (Ex-Ca)		14.08 cmol _c /kg	3.11 cmol _c /kg	14.43 cmol _c /kg
Exchangeable Magnesium (Ex-Mg)		3.72 cmol _c /kg	0.82 cmol _c /kg	6.08 cmol _c /kg
Exchangeable Sodium (Ex-Na)		0.78 cmol _c /kg	0.06 cmol _c /kg	0.96 cmol _c /kg
pH (1:5)		5.7	5.2	5.2
Organic Matter (OM)		46.15 g/kg	13.66 g/kg	17.12 g/kg
Available Silicic Acid (Av-Si)		205.0 mg/kg	44.5 mg/kg	108.2 mg/kg
Cation Exchange Capacity (CEC)		22.31 cmol _c /kg	9.37 cmol _c /kg	17.21 cmol _c /kg
Ammonium Nitrogen (NH ₄ -N)		32.9 mg/kg	32.6 mg/kg	73.9 mg/kg
Nitrate Nitrogen (NO ₃ -N)		519.9 mg/kg	1.1 mg/kg	1568.9 mg/kg
Electrical Conductivity (EC)		6.82 dS/m	0.50 dS/m	13.81 dS/m
Total Carbon (TC)		2.68%	0.79%	0.99%
Total Organic Carbon (TOC)		2.68%	0.79%	0.99%
Total Inorganic Carbon (TIC)		N/D ^{d)}	N/D	N/D
Chloride Ion		0.06%	0.01%	0.38%
Bicarbonate Ion (HCO ₃)		104.1 mg/kg	91.3 mg/kg	84.5 mg/kg
Total Fe		24710.33mg/kg	20285.33mg/kg	38420.33mg/kg
Total K		2640.83mg/kg	1154.17mg/kg	3167.00mg/kg
Total Mg		4305.00mg/kg	3055.00mg/kg	3903.33mg/kg
Potassium Saturation ^{e)}		30.28%	31.49%	47.07%

^{a)}Soil collected from Sancheong-gun, ^{b)}Soil collected from Iseo-myeon, ^{c)}Soil collected from Jeonju-si, ^{d)}Not detected, ^{e)}Potassium Saturation (%) = $\frac{\text{Total K (mg/kg)}}{39.1} \times 10^{-2} \div \left(\frac{\text{CEC (cmol}_c\text{/kg)}}{\text{CEC (cmol}_c\text{/kg)}} \right) \times 100$

토양 특성에 따른 phorate sulfoxide 잔류 특성

Phorate로부터 산화되어 생성되는 2가지 대사물질인 phorate sulfoxide 및 phorate sulfone은 모화합물 감소에도 불구하고 지속적으로 토양에 잔류하는 것이 확인되었다. 다양한 토양에서 대사물질들의 구체적인 행적 연구를 위해 대사물질에 초점을 맞춰 잔류양상 시험을 수행하였다. 먼저 phorate sulfoxide를 단일성분으로 시험 토양에 처리하여 경시적 잔류양상을 관찰하였고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Phorate sulfoxide 처리 후 토양 중 경시적인 잔류양상을 보면, TS-1과 2 토양에서 약 30일 이내 감소하는 경향을 보이며 60일차에서 더 이상 검출되지 않았다. 하지만 양토인 TS-3에서 60일 이상 잔류하는 것으로 나타났다. First-order kinetic을 활용하여 산출된 phorate sulfoxide의 토양에서의 반감기는 TS-1 6.1일, TS-2 6.1일, TS-3 28.9일로 나타났다 (Table 3). 게다가, 처리 1일차부터 phorate sulfoxide의 감소와 함께 phorate sulfone의 생성이 증가되는 것이 확인되었다. 이는 토양에서 phorate sulfone은 phorate sulfoxide로부터 생성되는 것을 입증한다.

토양 특성에 따른 phorate sulfone 잔류 특성

다음으로 다양한 토양에서 phorate sulfone의 경시적 잔류양상을 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. First-order kinetic을 활용하여 산출된 phorate sulfone의 각 토양에서의 반감기는 TS-1 33.0일, TS-2 28.9일, TS-3 57.8일로 나타났다 (Table 3). 반감기 결과는 phorate sulfoxide와 유사하게 토성이 양토인 TS-3에서 더 긴 반감기를 갖는 것으로 측정되었다.

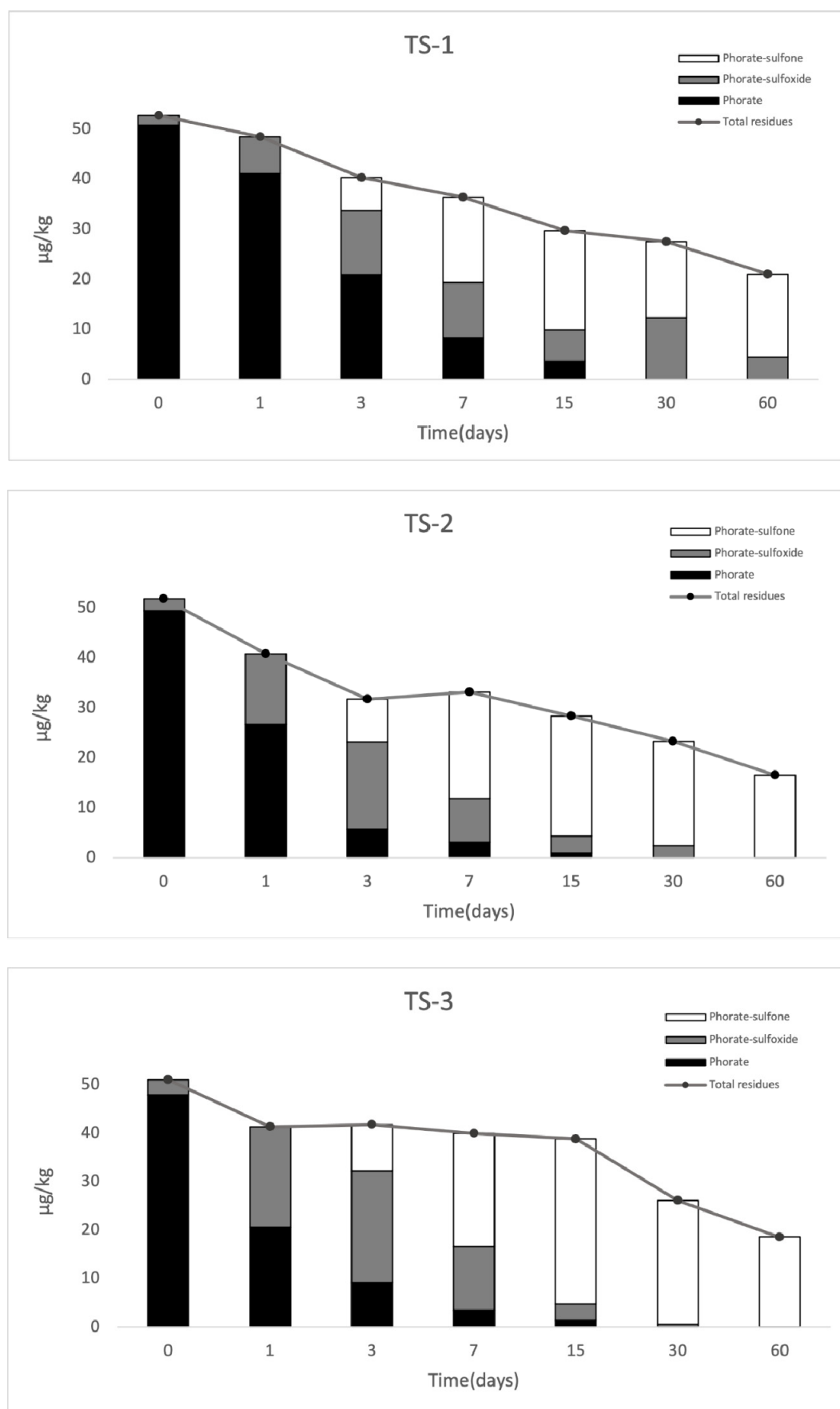


Fig. 1. Residues of phorate and converted metabolites over time in 3 types of soil

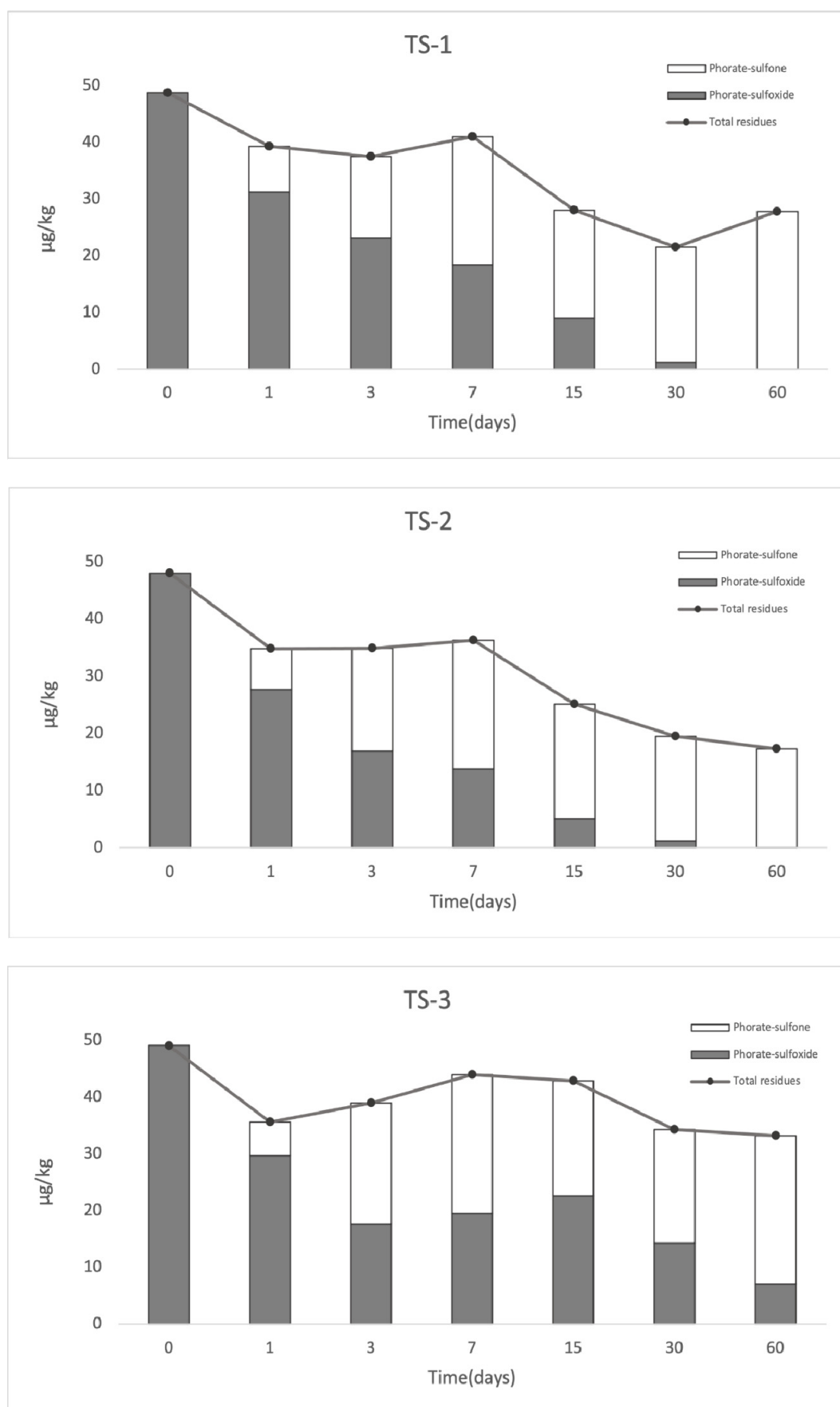


Fig. 2. Residues of phorate-sulfoxide and converted phorate-sulfone over time in 3 types of soil

Table 3. Half-life of phorate, phorate-sulfoxide, phorate-sulfone in 3 types of soil

Compound	Soil	Regression curves ^{a)}	Correlation Coefficient (R ²)	Half-life (days)
Phorate	TS-1	$y = 42.0171e^{-0.1776x}$	0.9446	3.9
	TS-2	$y = 40.0608e^{-0.1140x}$	0.9823	2.9
	TS-3	$y = 46.4234e^{-0.0136x}$	0.6145	3.2
Phorate-sulfoxide	TS-1	$y = 25.9286e^{-0.2347x}$	0.8478	6.1
	TS-2	$y = 31.9948e^{-0.1132x}$	0.9670	6.1
	TS-3	$y = 49.9618e^{-0.0238x}$	0.9777	28.9
Phorate-sulfone	TS-1	$y = 48.9324e^{-0.0210x}$	0.9013	33.0
	TS-2	$y = 29.3651e^{-0.0242x}$	0.7614	28.9
	TS-3	$y = 58.5721e^{-0.0124x}$	0.9930	57.8

^{a)}Regression curve, based on the first-order kinetics

고 찰

Phorate는 우리나라에서 흔하게 사용되는 입제 농약으로 2022년 기준 원예용 살충제로써 생산 및 출하량이 높은 농약에 속한다(작물보호협회, 2023). 또한 2022년 생산단계 농산물 안전성 조사 항목에 phorate를 포함한 대사물질 5종이 추가되기도 하였다. Phorate의 경우 토양에서 대사될 때, phorate monooxygenase에 의해 sulfoxide로 전환되어 파생되는 경로와 triethyl di-thiophosphate phosphotriesterase에 의해 diethyl di-thiophosphate로 전환되어 파생되는 2가지 경로를 거친다[9]. 특히, sulfoxide로의 전환은 모화합물에 비해 독성 정도가 증가되는 것으로 알려져 있다[10]. 따라서, 이들이 토양 중 지속적으로 잔류하지 않게 관리 방안이 마련되어야 하나 phorate의 대사물질들에 대한 행적 연구는 국내외적으로 미비한 실정이다. 따라서, 해당 대사물질들의 잔류양상을 파악하여 부적합 농산물의 생산 및 유통이 일어나지 않도록 농산물 안전을 위한 기초 연구가 수행되어야 한다.

이 연구의 결과에서 phorate에 대한 잔류양상 결과를 보면(Fig. 1, Table 3) 토양 중 반감기는 평균 3.7일이었으며, 특히 phorate sulfoxide 검출은 0일차부터 생성되는 것으로 확인되었다. Phorate 반감기를 측정한 다른 사례를 보면, 1999년 phorate의 환경 동태 및 인체 건강에 대한 잠재적 위험성을 평가한 미국 환경보호국 평가 보고서에서는 phorate의 반감기는 8.3일이었고(United States Environmental Protection Agency, 1999), Pesticide Properties DataBase (PPDB)에서 제시되는 phorate의 반감기는 40일(실험실 수준, 20°C)로 제시하고 있다(PPDB, sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/). Dar 등(2022)에 의하면 phorate가 토양 특성에 따라 2~30 일 정도의 반감기를 나타낼 수 있다고 보고된 사례를 볼 때 토양마다 phorate의 분해를 가속 혹은 지연시킬 수 있는 특정 요인이 존재할 수 있다고 사료된다. 한편, phorate 같은 대사물질을 함께 정량하는 농약의 경우에는 대사물질이긴 하더라도 모화합물로 전환되는 계수를 적용하여 모화합물의 농도로 계산되기 때문에, 해당 연구 결과에 전환계수를 적용한다면 phorate의 반감기는 60일 이상으로 볼 수 있다. 따라서, 농업환경의 확산, 유실 및 후작물에 대한 흡수 피해 등을 방지하고 관리하기 위해서 대사물질의 거동까지 연구되어야 한다.

토양에서의 phorate의 대사물질은 sulfoxide 및 sulfone 2가지 형태가 검출되었으며, oxon 형태의 phorate oxon, phorate oxon sulfoxide 및 phorate oxon sulfone 같은 다른 대사물질은 검출되지 않았다. 이는 phorate sulfoxide 및 phorate sulfone이 수분, 공기 및 산화효소 등에 의해 쉽게 형성되지만 oxon 형태로의 대사는 FAD Flavin adenine dinucleotide (FAD)-dependent monooxygenases 및 CYP450 동위효소 등이 필요하기 때문에[11-13], 토양 내 이러한 효소가 존재하지 않거나 기질로서 작용하는 매개체가 없으면 생성되지 않는 것으로 판단되었다.

대사물질들의 잔류양상을 살펴보면, phorate sulfoxide 및 phorate sulfone이 단일처리된 시험 결과에서 TS-1 및 TS-2 토양시료에 비해 TS-3 내 반감기가 매우 긴 것으로 확인되었다. 이러한 대사물질들이 지속적으로 잔류하도록 만드는 요인을 알아보기 위해 토양시료의 물리화학적 특성 중 차이를 나타내는 요소를 선별한 후 문헌조사를 통해 관련 선행연구 사례를 조사하였다. 그 결과 3가지 요소가 반감기에 영향을 미칠 것으로 추려졌다.

먼저 첫 번째 요인은 점토 함량의 차이로 판단되었다. 일반적으로 농약 성분은 토양 중 점토 함량이 높은 토양에서 긴 반감기를 갖는 것으로 알려져 있기 때문에 해당 연구에서 phorate의 대사물질도 점토 함량이 높은 TS-3에 더 잔류한 것으로 추측되었다.

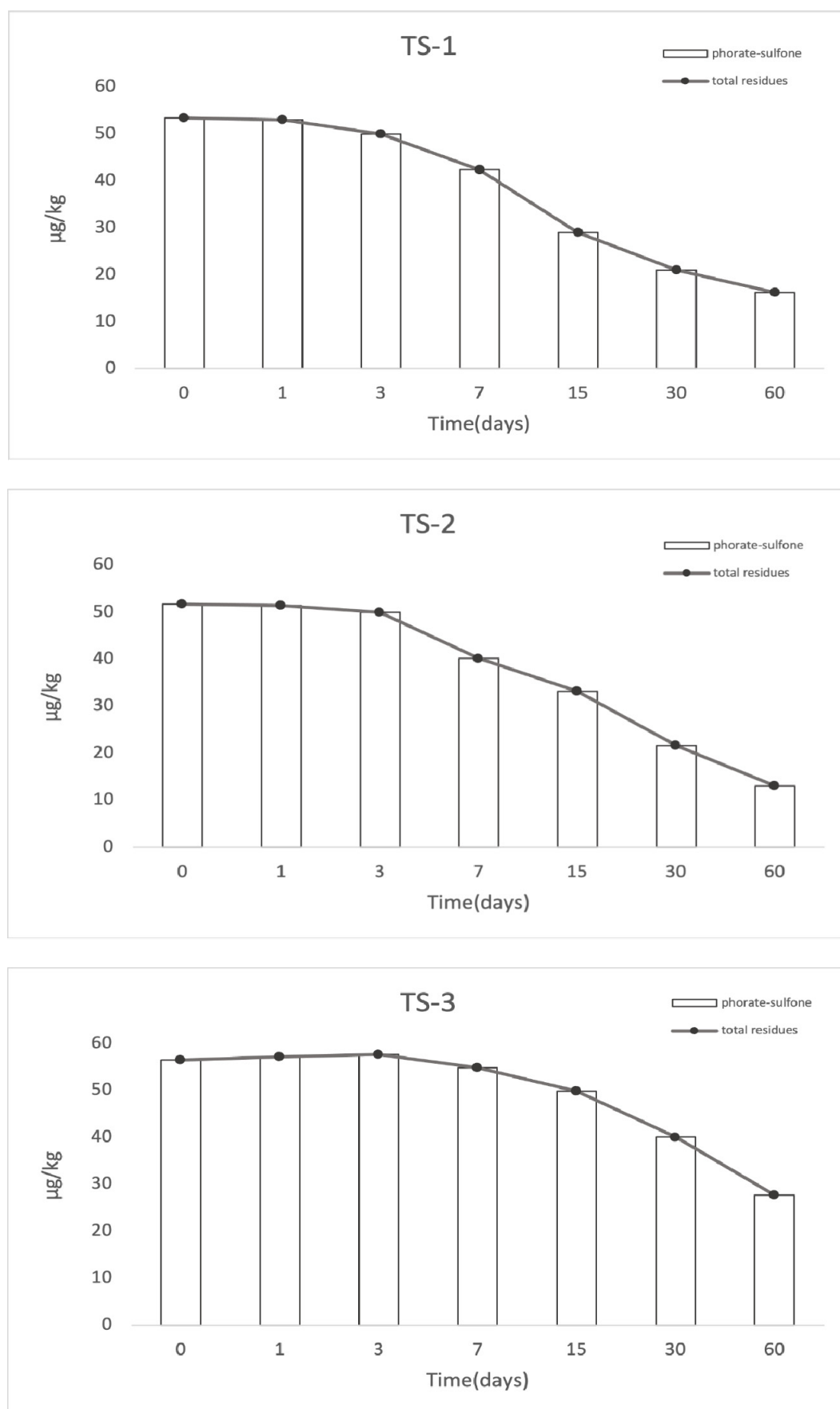


Fig. 3. Residues of phorate-sulfone over time in 3 types of soil

[11,14]. 두 번째 요인은 칼륨(potassium, K) 이온의 영향으로 판단되었다. Li 등(2003)은 칼륨이 포화된 점토 함량이 높은 토양에서 농약이 강하게 흡착되었다고 보고하였으며, 이는 칼륨 이온이 농약의 극성 기능 그룹과 이온-쌍극자 상호작용을 통해 강하게 결합하기 때문이라고 보고하였다[14]. 이를 확인하기 위해 실험에 사용된 각 토양의 CEC와 칼륨 함량 분석 결과를 이용하여 각 토양의 칼륨 포화도를 산출하였고 그 결과, TS-1 30.28%, TS-2 31.49%, TS-3 47.07%로 나타났다. 따라서 phorate의 대사물질도 칼륨 포화도가 높은 TS-3에 더욱 잔류한 것으로 추측되었다.

이 연구에서 phorate의 토양 중 반감기는 짧으나 연속적인 대사물질이 생성됨에 따라 phorate가 토양에 지속적으로 잔류하는 것과 토양 물리화학적 특성에 따라 분해를 저해하는 것도 확인되었다. 대사물질의 분해 과정과 연관된 추가적인 연구가 필요하며 해당 연구 결과를 기반으로 구체적인 행적 구명 연구를 수행하여 안전한 농산물 생산 및 농업환경 보전을 위해 수행되어야 할 것이다.

결론

본 연구에서는 대표적인 유기인계 살충제인 phorate와 그 대사물질들이 다양한 토양에서의 잔류양상을 조사하였다. 이 연구 결과에서는 phorate가 토양에서 빠르게 분해되나 분해 과정에서 생성되는 대사물질이 오히려 장기적으로 잔류하는 특징을 나타내는 것을 확인하였다. 이는 phorate 자체의 반감기만을 고려하는 것이 아니라, 대사물질의 잔류 특성을 함께 고려할 필요가 있음을 보여준다. 또한, 연구에서 제시된 토양 물리화학적 특성 및 중금속 함량 분석 결과는 특정 토양에서 대사물질의 잔류 기간이 길어질 수 있음을 보여주었고 이러한 요인을 발굴하여 안전관리에 활용할 수 있도록 할 필요가 있다. 이 연구는 phorate 및 그 대사물질들이 환경에 미치는 영향을 평가하는 데 중요한 기초자료를 제공하며, 향후 농약 관리와 관련된 정책 수립 시 토양 환경적 특성에 의한 농약 잔류물 관리에 있어 중요한 자료가 되기를 기대한다.

Data Availability: All data are available in the main text or in the Supplementary Information.

Author Contributions: J.W.T, K.D, K.K.S, N.H.H, Y.J.H, K.T.K, L.H.S and K.H.Y conceived and designed the research; K.D, C.J.Y, S.A and L.S.H collected the data and performed the analysis; K.D wrote and revised the manuscript; J.W.T reviewed the manuscript. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Notes: The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgments: This work was supported by the Agricultural Research and Development Program (No. PJ015944), National Institute of Agricultural Sciences (NAS), Rural development administration (RDA), Republic of Korea.

This work was partly supported by Agricultural Environment Analysis Division, Korea Agriculture Technology Promotion Agency (KOAT), Republic of Korea.

Additional Information:

Supplementary information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.5338/KJEA.2024.43.27>

Correspondence and requests for materials should be addressed to Won Tae Jeong.

Peer review information Korean Journal of Environmental Agriculture thanks the anonymous reviewers for their contribution to the peer review of this work.

Reprints and permissions information is available at <http://www.korseaj.org>

References

1. Fouad MR, Abdel-Raheem SAA (2024) An overview on the fate and behavior of imidacloprid in agricultural environments. *Environmental Science and Pollution Research*, 31, 61345-61355. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-35178-6>.
2. Myers JP, Antoniou MN, Blumberg B, Carroll L, Colborn T, Everett LG, Hansen M, Landrigan PJ, Lanphear BP, et al. (2016) Concerns over use of glyphosate-based herbicides and risks associated with exposures: a consensus statement. *Environmental Health*, 15, 19. <https://doi.org/10.1186/s12940-016-0117-0>.
3. Park SW, Yoo JH, Oh KS, Park BJ, Kim SS, Chon KM, Kwon HY, Hong SM, Moon BC, et al. (2017) Uptake and translocation of the soil residual pesticides into the vegetable crop, *The Korean Journal of Pesticide Science*, 21(3), 298-309. <https://doi.org/10.7585/kjps.2017.21.3.298>.
4. De A, Bose R, Kumar A, Mozumdar S (2014) Targeted Delivery of Pesticides Using Biodegradable Polymeric Nanoparticles, p. 6, Springer, New Delhi, India.
5. Ko AY, Kim HJ, Jang J, Lee EH, Ju YJ, Noh MJ, Kim SC, Park SW, Chang MI, et al. (2015) Development of an official analytical method for determination of phorate and its metabolites in livestock using LC-MS/MS, *Journal of Food Hygiene and Safety*, 30(3), 272-280. <https://doi.org/10.13103/JFHS.2015.30.3.272>.
6. Jariyal M, Jindal V, Mandal K, Gupta VK, Singh B (2018) Bioremediation of organophosphorus pesticide phorate in soil by microbial consortia, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 159, 310-316. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.04.063>.
7. Sarker A, Yoo JH, Jeong WT (2023) Environmental fate and metabolic transformation of two non-ionic pesticides in soil: Effect of biochar, moisture, and soil sterilization, *Chemosphere*, 345, 140458. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140458>.
8. Lee SH, Kwak SY, Hwang JI, Kim HJ, Kim TH, Kim JE (2019) Correlation between physicochemical properties and biological half-life of triazole fungicides in perilla leaf. *The Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 62(4), 407-415. <https://doi.org/10.3839/jabc.2019.056>.
9. Dar MA, Baba Z, Kaushik G (2022) A review on phorate persistence, toxicity and remediation by bacterial communities. *Pedosphere*, 32(1), 171-183. [http://doi.org/10.1016/S1002-0160\(21\)60043-7](http://doi.org/10.1016/S1002-0160(21)60043-7).
10. Sarker A, Kim TK, Kim SI, Jeong WT (2023) Influence of soil types and organic amendment during persistence, mobility, and distribution of phorate and terbufos in soils. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 27(3), 242-258. <https://doi.org/10.7585/kjps.2023.27.3.242>.
11. Ramasubramanian T, Paramasivam M (2016) Dissipation behavior of phorate and its toxic metabolites in the sandy clay loam soil of a tropical sugarcane ecosystem using a single-step sample preparation method and GC-MS. *Journal of Separation Science*, 39(20), 3973-3982. <https://doi.org/10.1002/jssc.201600560>.
12. Moyer RA, McGarry Jr KG, Babin MC, Platoff Jr GE, Jett DA, Yeung DT (2018) Kinetic analysis of oxime-assisted reactivation of human, Guinea pig, and rat acetylcholinesterase inhibited by the organophosphorus pesticide metabolite phorate oxon (PHO). *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 145, 93-99. <https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2018.01.009>.
13. Levi PE, Hodgson E (1988) Stereospecificity in the oxidation of phorate and phorate sulphoxide by purified FAD-containing mono-oxygenase and cytochrome P-450 isozymes. *Xenobiotica*, 18(1), 29-39. <https://doi.org/10.3109/00498258809055134>.
14. Li H, Sheng G, Teppen BJ, Johnston CT, Boyd, SA (2003) Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes. *Soil Science Society of America Journal*, 67(1), 122-131. <http://doi.org/10.2136/sssaj2003.1220a>.