



ORIGINAL ARTICLES

Terbufos와 Phorate 입제의 처리량에 따른 감자 및 토양 중 잔류 특성

이주령¹ · 김단비¹ · 한해리¹ · 박성은¹ · 이지원¹ · 오민석¹ · 박지호¹ · 노현호¹ · 손경애¹ · 최정윤¹
이선영^{1*} · 유 혁² · 이영철³ · 김일환³ · 이윤수⁴ · 박인호⁴

¹국립농업과학원 잔류화학평가과, ²농촌진흥청 농자재산업과, ³주에이비솔루션, ⁴주신성엔비리서치

Residual Characteristics of Terbufos and Phorate Granules Differ With Treatment Dose in potatoes and Soil

Juryeong Lee¹, Danbi Kim¹, Haeri Han¹, Sung Eun Park¹, Ji Won Lee¹, Min-seok Oh¹, Jiho Park¹,
Hyun Ho Noh¹, Kyung-Ae Son¹, Jeong Yoon Choi¹, Sun-Young Lee^{1*}, Hyuk Ryu²,
Young Chel Lee³, Ilhwan Kim³, Yun Soo Lee⁴, and In Ho Park⁴

¹Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Wanju 55365, Korea

²Agro-materials Industry Division, Rural Development Administration, 54875, Korea

³ABSolution Co., Ltd., Hawsung, 18514, Korea,

⁴Shinsung Envi Research, Cheonan, 31094, Korea

(Received on March 7, 2025. Revised on March 17, 2025. Accepted on March 18, 2025)

Abstract Using different treatment doses of terbufos and phorate granules, our study investigated the residual patterns of terbufos, phorate, and their metabolites in potatoes, upper plants as well as in the soil of cultivation. We conducted field trials at two sites (I & II) in Jeollabuk-do. Potatoes were cultivated with either the recommended dose or with twice the dose of the pre-harvest interval (PHI) for terbufos 3% and phorate 5% granules. The samples of potatoes and upper plants were collected on harvest day. The soil samples were collected on both the planting and the harvest day. In the harvest stage, residual pesticide analysis identified 0.02 mg/kg residue in potatoes treated with twice the dose of terbufos at site II. Other pesticide residues were below the limit of quantification (LOQ). Phorate was found to be at the LOQ level at all sites of detection. Unlike in the planting stage, the harvest stage displayed reduced concentration of total residues, such as sulfoxide and oxon, for both terbufos and phorate in the soil. However, there appeared to be an increase in sulfones. Parent compounds terbufos and phorate were below LOQ in the upper plants, but we detected oxidized metabolites. This suggests that oxidized metabolites produced in the soil are transferred to the upper plants.

Key words Terbufos, phorate, potato, pesticide residue

서 론

농약은 작물의 병해충 방제를 통해 농작물의 생산성 증대, 노동력 절감, 품질 유지 등 영농 안정화에 필수적인 농자재이다(Gwon et al., 2024; Song et al., 2021). 그러나 작물에 농약이 잔류할 가능성이 있으며, 이는 식품 안전성 문제로 이어질 수 있다(Jeon et al., 2015; Park et al., 2022). 잔류농약의 체계적인 관리를 위해서 국내에서는 농

촌진흥청, 식품의약품안전처, 국립농산물품질관리원 등을 중심으로 안전사용기준(pre-harvest interval, PHI) 및 잔류허용기준(maximum residue limit, MRL)을 설정하고, 농산물 안전성 조사를 수행하고 있다(Kim et al., 2021). 또한, 농약허용물질목록관리제도(positive list system, PLS)를 도입하여 잔류허용기준이 설정되지 않은 농약의 경우 일률기준(0.01 mg/kg)을 적용하여 엄격하게 관리하고 있다(Kim et al., 2021; Song et al., 2021).

그러나 이러한 규제 및 모니터링에도 불구하고, 일부 농산물에서는 여전히 농약 잔류 기준을 초과하는 사례가 보고되고 있다. 특히 최근에는 토양처리 농약의 후작물로의 이행으로 인한

*Corresponding author
E-mail: lleesy@korea.kr

비의도적 농약 오염이 이슈가 되고 있지만 이것이 후작물 이행에 의한 것인지 의도적인 사용에 의한 것인지 판정하기는 매우 어렵다. 국립농산물품질관리원의 2022년 잔류농약 안전성 조사 결과에 따르면, 토양처리 농약인 terbufos 및 phorate의 MRL 초과로 인한 부적합률이 19.1%로 나타나, 부적합 상위 품목으로 조사되었다. Terbufos는 조사 당시 MRL인 0.01 mg/kg을 초과하여 0.02~0.3 mg/kg 수준에서 검출되었으며, 일부 시료에서는 최대 1.53 mg/kg까지도 검출되었다. Phorate는 MRL인 0.05 mg/kg을 초과하여 0.088~0.56 mg/kg 수준에서 검출되었다(SafeQ, 2022~2025).

Terbufos와 phorate는 살충 효과가 뛰어나고 경제성이 높아 다양한 작물에 광범위하게 사용되는 유기인계 농약이다. 두 농약은 작물과 토양에서 가수분해되어 생성된 산화 대사물이 독성학적 우려로 인해 잔류물 정의에 포함되었으며, 환경 내 안정성이 높아 장기간 잔류할 가능성이 크다고 보고되었다(Chapman et al., 1982; Harris et al., 1998; Wang, 2013). Terbufos는 토양에서 빠르게 대사되어 최종 산화 대사산물인 sulfoxside와 sulfone 형태로 변환되며, 이들은 모화합물보다 독성이 높은 것으로 알려져 있다. Sulfoxside 형태는 토양 및

수질에서 상대적으로 안정적이며 이동성이 낮아 지속적으로 축적될 가능성이 크고, sulfone 형태의 경우 생분해성이 낮아 자연적으로 쉽게 제거되지 않아 장기간 잔류 가능성이 높다고 보고되었다(Choung et al., 2011; Guerrero Ramírez et al., 2023). Phorate도 토양 내에서 산화 및 가수분해 과정을 거쳐 다양한 대사산물로 분해되며, 특히 sulfoxside 및 sulfone 형태는 모화합물 보다 독성이 강하고 환경 내 장기간 잔류할 가능성이 큰 것으로 보고되었다. 이때 sulfoxide 형태는 이동성이 높아 지하수까지 확산될 가능성이 있으며, sulfone은 생분해성이 낮아 주로 토양에 축적될 가능성이 높은 것으로 제시되었다(Kim et al., 2024; Sarker et al., 2023).

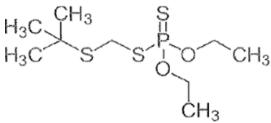
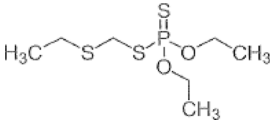
따라서 본 연구에서는 토양에 처리된 농약의 영향을 직접적으로 받을 가능성이 높고 최근 부적합률이 증가하고 있는 감자를 대상으로 terbufos와 phorate 입체의 처리량 변화에 따른 작물 및 토양 내 모화합물과 대사체의 이행 양상과 잔류량을 분석하여, 이들 농약의 작물 및 토양 환경에서의 잔류 특성을 구명하고 안전성 평가를 위한 기초자료로 활용하고자 한다.

Table 1. Formulation, active ingredient, pre-harvest interval, application rate, maximum residue limit of the test pesticide

Pesticide	Formulation	A.I. ^{a)} (%)	Application rate (kg a.i./10a)	PHI ^{b)}	Treatment method	MRL ^{c)} of potato (mg/kg)
Terbufos	Granule	3	R ^{d)} : 6 kg/10a (0.18 kg a.i./10a)	Planting/ 1 time	Soil-incorporated application	0.03
			D ^{e)} : 12 kg/10a (0.36 kg a.i./10a)			
Phorate	Granule	5	R ^{d)} : 4 kg/10a (0.2 kg a.i./10a)			0.05
			D ^{e)} : 8 kg/10a (0.4 kg a.i./10a)			

^{a)}Active ingredient, ^{b)}Pre-harvest interval, ^{c)}Maximum residue limit, ^{d)}Recommended dose, ^{e)}Double of the recommendation.

Table 2. Physicochemical properties of terbufos and phorate

Common name	Terbufos	Phorate
Chemical Structure		
IUPAC name	<i>S-tert</i> -butylthiomethyl <i>O,O</i> -diethyl phosphorodithioate	<i>O,O</i> -diethyl <i>S</i> -(ethylthio)methyl phosphorodithioate
Molecular formula	C ₉ H ₂₁ O ₂ PS ₃	C ₇ H ₁₇ O ₂ PS ₃
Molecular weight	288.4 g/mol	260.4 g/mol
Log P	2.77 (20 °C)	3.92
Melting Point	-29.2 °C	< -15 °C (tech)
Vapour pressure	34.6 mPa (25 °C)	85 mPa (25 °C)
Classification	Nematicide, Insecticides	Nematicide, Acaricide, Insecticide
Solubility	In water 4.5 mg/L (20-25 °C, pH 7). Readily Soluble in most organic solvents, 1000 g/L, e.g. acetone, acetonitrile, benzene etc.	In water 50.0 mg/L (20-25 °C). Soluble in most organic solvents, e.g. alcohols, aliphatic hydrocarbons, dioxane, esters, ethers, ketones etc.
Stability	Hydrolytic (DT ₅₀): 12.3-13.7 d (pH 5, 7, 9) Thermal: stable > 2 y (25 °C)	Hydrolytic (DT ₅₀): 3 d (pH 5), 3.2 d (pH 7), 3.9 d (pH 9) Aqueous photolytic (DT ₅₀): 1.1 d Thermal: stable > 2 y

재료 및 방법

포장시험

시험작물은 감자(수미)였으며, 시험농약은 terbufos 3% 입제(땅사, 경농)와 phorate 5% 입제(싸이메트, 동방아그로)를 시중 농약판매상에서 구입하여 사용하였다. 시험농약은 PHI의 추천 살포량인 기준량과 배량을 혼화 처리하였다. 시험농

약의 제형, 함량, 처리 약량, PHI 및 MRL은 Table 1에 제시하였고, 각 시험 성분의 모화합물에 대한 물리화학적 특성과 각 대사체의 구조식 등은 Table 2와 3(Turner, 2021)에 제시하였다.

포장시험은 전라북도 남원시(포장 I)와 전라북도 진안군(포장 II)에 위치한 밭포장에서 수행하였다. 포장 I과 포장 II의 처리구의 면적은 각각 15.4 m² (1.4 m × 11 m), 12 m² (0.5 m × 24 m)이었으며, 단구제로 배치하였다. 파종 후 별

Table 3. IUPAC names and chemical structures of terbufos and phorate metabolites

Pesticide	IUPAC name	Chemical structure	Molecular weight
Terbufos sulfoxide	<i>S-tert</i> -butylsulfinylmethyl <i>O,O</i> -diethyl phosphorodithioate		304.4 g/mol
Terbufos sulfone	<i>S-tert</i> -butylsulfonylmethyl <i>O,O</i> -diethyl phosphorodithioate		320.4 g/mol
Terbufos oxon	<i>S-tert</i> -butylthiomethyl <i>O,O</i> -diethyl phosphorothioate		272.4 g/mol
Terbufos oxon sulfoxide	<i>S-tert</i> -butylsulfinylmethyl <i>O,O</i> -diethyl phosphorothioate		288.4 g/mol
Terbufos oxon sulfone	<i>S-tert</i> -butylsulfonylmethyl <i>O,O</i> -diethyl phosphorothioate		304.4 g/mol
Phorate sulfoxide	<i>O,O</i> -diethyl <i>S</i> -ethylsulfinylmethyl phosphorodithioate		276.4 g/mol
Phorate sulfone	<i>O,O</i> -diethyl <i>S</i> -ethylsulfonylmethyl phosphorodithioate		292.4 g/mol
Phorate oxon	<i>O,O</i> -diethyl <i>S</i> -ethylthiomethyl phosphorothioate		244.3 g/mol
Phorate oxon sulfoxide	<i>O,O</i> -diethyl <i>S</i> -ethylsulfinylmethyl phosphorothioate		260.3 g/mol
Phorate oxon sulfone	<i>O,O</i> -diethyl <i>S</i> -ethylsulfonylmethyl phosphorothioate		276.3 g/mol

Table 4. Physicochemical properties of soil

Site	Soil texture	Soil particle distribution (%)			pH (1:5) ^{a)}	O.M. ^{b)} (%)	CEC ^{c)} (cmol/kg)
		Sand	Silt	Clay			
I	Sandy loam	64.76	19.92	15.32	6.8	7.09	15.57
II	Silty clay loam	17.00	50.16	32.84	6.1	4.08	22.06

^{a)}Water to soil ratio ^{b)}Organic matter, ^{c)}Cation exchange capacity

도의 관수는 하지 않았으며, 제조관리 및 순지르기 등은 농가 관행재배에 준하였다. 시험포장 토양 특성은 Table 4에 제시하였다.

시료채취 및 조제

감자는 농촌진흥청 고시(RDA Notice, 2024)에 따라 채취하였고, 개체 무게는 최소 76.6 g에서 최대 265.8 g 이었으며, 평균 무게는 무처리구 125.6 g, 처리구 146.5 g이었다. 채취한 시료는 즉시 실험실로 옮겨 세절한 후 드라이아이스와 함께 마쇄하여 분석 시까지 -20°C의 냉동고에 보관하였다. 또한 토양은 지표면에서 10 cm 깊이의 토양을 채취하였으며, 채취한 토양은 음건하고 2 mm 체에 걸러 -20°C의 냉동고에 분석 시까지 보관하였다.

시약 및 기구

Terbufos와 phorate 및 각 대사체 5종은 Kemidas (Gunpo, Korea)에서 1,000 mg/L 표준용액을 구매하여 사용하였다. 감자와 토양 시료 추출에 사용된 deionized water (HPLC grade), acetonitrile ($\geq 99.9\%$, HPLC grade), methanol ($\geq 99.9\%$, HPLC grade)은 Burdick & Jackson (Muskegon, MI, USA)을, ammonium formate (97%)와 formic acid ($\geq 95\%$)는 sigma-aldrich (St. Louis, USA)를, ethylene glycol (99.5%)은 Junsei Chemical Co. (Tokyo, Japan)의 제품을 사용하였다. QuEChERS EN extraction packet (magnesium sulfate 4.0 g, sodium chloride 1.0 g, sodium citrate 1.0 g, disodium citrate sesquihydrate 0.5 g)은 Chromatific (Heidenrod, Germany)의 제품을 사용하였다. Shaker는 Geno Grinder 2010 (SPEX SamplePrep (Metuchen, USA)) 제품을, 원심분리기는 한일과학(Gimpo, Korea)의 COMBI-514R 제품을, Syringe filter는 현대마이크로(Seoul, Korea)의 0.2 μm PTFE 제품을 사용하였다.

지상부 분석에 사용된 acetonitrile과 formic acid ($\geq 98\%$)는 Supelco® (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)의 제품을 사용하였고, distilled water는 Wasserlab (Navarre, Spain)의 초순수제조장치를 이용하여 조제하였다. 추출 및 정제에는 BEKOLut® (Bruchmühlbach-Miesau, Germany)의 QuEChERS EN Extraction packet와 Agilent Technologies (Santa Clara, USA)의 dispersive-SPE (Primary secondary amine, PSA 25.0 mg, bulk carbograph 2.5 mg, magnesium sulfate 150.0 mg)를 사용하였다. 진탕기는 Collomix (Gaimersheim, Germany)의 VIBA X.30 제품을, 원심분리기는 한일과학(Gimpo, Korea)의 COMBI-515R와 M15S-md 제품을, Syringe filter는 Thermo-scientific (Waltham, USA)의 0.22 μm NYLON 제품을 사용하였다.

분석법 검증

Terbufos 및 phorate의 분석법은 검량선의 결정계수, 정량한계(Limit of quantitation, LOQ) 및 회수율 시험을 통하여

검증하였다(FAO, 2017). LOQ는 시그널노이즈비(Signal to Noise ratio, S/N)가 10배 이상인 농도로 설정하였다. 회수율 시험은 감자의 경우 LOQ와 LOQ의 10배인 0.01 및 0.1 mg/kg 수준에서 수행하였다. 지상부는 LOQ 및 LOQ의 5배 수준인 0.01 및 0.05 mg/kg, 토양은 LOQ, LOQ의 10배 및 100배 수준인 0.01, 0.1 및 1.0 mg/kg 수준에서 회수율을 측정하여 분석법의 적합성을 판단하였다. 표준 검량선의 직선성을 판단하는 지표인 결정계수는 표준용액의 농도와 크로마토그램 상의 peak 면적의 회귀 곡선을 통해 산출되었다.

표준검량선 작성

Terbufos (1,000 mg/L)는 acetonitrile로 희석하여 100 mg/L의 working solution으로 조제하고, terbufos sulfone (100 mg/L), terbufos oxon (100 mg/L), terbufos oxon sulfoxide (100 mg/L) 및 terbufos oxon sulfone (100 mg/L)의 표준용액은 혼합하여 5 mg/kg의 혼합표준용액으로 조제하였다. 감자 및 토양 분석을 위하여 terbufos와 대사체 혼합표준용액은 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1 및 0.2 mg/L로 희석하고 추출 과정을 거친 무처리 시료를 각각 2 mL씩 취하여 ethylene glycol (99.5%) 0.1 mL를 첨가하고 질소농축기로 농축건조 시킨 후 각 농도별 표준용액 2 mL로 재용해하여 matrix-matched standard solution을 조제하였다. 지상부 분석을 위한 terbufos는 0.004, 0.01, 0.02, 0.04, 0.1 및 0.2 mg/L의 표준용액으로 만들고, 대사체 5종은 0.004, 0.01, 0.02, 0.04 및 0.1 mg/L의 혼합표준용액으로 만든 후 각각 0.5 mL를 취하여 무처리 시료 용액 0.5 mL를 가하여 matrix-matched standard solution을 조제하였다.

Phorate (1,000 mg/L), phorate sulfoxide (1,000 mg/L), phorate sulfone (1,000 mg/L), phorate oxon (1,000 mg/L), phorate oxon sulfoxide (1,000 mg/L) 및 phorate oxon sulfone (1,000 mg/L)의 표준용액은 각각 100 mg/L의 혼합표준용액으로 조제하였다. 감자 및 토양 분석을 위한 혼합표준용액은 0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 및 1.5 mg/L으로 희석하고 각각 0.1 mL를 취한 후 acetonitrile 0.4 mL와 무처리 시료 용액 0.5 mL를 가하여 matrix-matched standard solution을 조제하였다. 지상부 분석을 위한 phorate는 0.004, 0.01, 0.02, 0.04 및 0.1 mg/L로 희석하고 대사체 5종은 0.004, 0.01, 0.02, 0.04 및 0.1 mg/L로 희석하여 각각 0.5 mL를 취한 후 무처리 시료 용액 0.5 mL를 가하여 matrix-matched standard solution을 조제하였다. 완성된 각각의 matrix-matched standard solution은 시료 분석 전 후로 분석기에 주입하여 나타난 chromatogram 상의 peak 면적을 기준으로 협차 검량선을 작성하였다.

잔류농약 분석

Terbufos

균질화된 감자 시료 및 증류수로 습윤화한 토양 시료 각 10 g을 50 mL conical tube에 넣고 acetonitrile 10 mL을 첨가하

여 진탕 후 QuEChERS EN extraction packet을 가하여 1,500 rpm에서 10 분간 진탕 추출하였다. 추출 후 4,000 rpm에서 5 분간 원심분리한 후 상징액을 0.2 µm syringe filter (PVDF)로 여과하여 액체 크로마토그래피-질량분석기(Liquid chromatography

mass spectrometry, LC- MS/MS)으로 분석하였다.

지상부 시료 10 g을 50 mL conical tube에 넣고 acetonitrile 10 mL를 첨가한 후 660 rpm으로 2분간 진탕한 다음 QuEChERS EN extraction packet을 넣고 다시 660 rpm으로

Table 5. LC-MS/MS conditions for the residual analysis of terbufos and its metabolites for potatoes, soil, and upper plants

Analyzed parts	Potatoes and soil			Upper plants		
Instrument	1290 infinity II (Agilent Technologies, USA)			SCIEX ExionLC™ (AB SCIEX Co., USA)		
Column	Capcell Pak MGIII, C18, 5.0 µm, 2.0 mm × 150 mm (Osaka Soda Co., Japan)			Aqua 5u C18 125A, 150 × 2.00 mm 5 micron (Phenomenex, USA)		
	A: 0.1% formic acid in D.W					
	B: 0.1% formic acid in acetonitrile					
Mobile phase	Time (min)	A (%)	B (%)	Time (min)	A (%)	B (%)
	0.0	50	50	0.0	95	5
	1.0	50	50	1.0	95	5
	6.0	10	90	3.0	40	60
	7.0 7.5 ^{a)}	10	90	13.0	0	100
	8.0	50	50	18.0	0	100
	10.0	50	50	18.1	95	5
				25.0	95	5
Flow rate	0.3 mL/min			0.2 mL/min		
Injection volume	1 µL			5 µL		
	Potatoes and soil			Upper plants		
Instrument	SCIEX TRIPLE QUAD 5500 (AB SCIEX Co., USA)			SCIEX TRIPLE QUAD 5500 (AB SCIEX Co., USA)		
Ion source	ESI+					
Ionspray voltage	5500 V					
Collision gas	9 psi					
Ion source gas 1	50 psi					
Ion source gas 2	50 psi					
Temperature	500°C			550°C		
Curtain gas	30 psi			10 psi		
	Potatoes and soil			Upper plants		
Compound	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	CE ^{a)} (eV)	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	CE ^{a)} (eV)
Terbufos	289.1	103.0	15	289	57	30
		232.9	9		103	14
Terbufos sulfoxide	304.8	187.0	17	305	187	17
		96.9	53		131	47
Terbufos sulfone	320.9	97.0	65	321	97	55
		170.9	17		171	18
Terbufos oxon	272.9	57.1	29	273	57	26
		103.1	13		103	12
Terbufos oxon sulfoxide	288.9	170.9	17	289	171	17
		142.9	31		115	40
Terbufos oxon sulfone	304.9	230.9	19	305	231	20
		139.0	27		203	25

^{a)}Collision energy

2분간 진탕 후 3,500 rpm으로 5분간 원심 분리하였다. 상징액 1 mL를 d-SPE tube에 넣고 30초간 교반 후 12,000 rpm에서 5분간 원심 분리하였다. 최종 추출된 상징액 0.5 mL과 acetonitrile 0.5 mL을 혼합하고 syringe filter로 여과한 뒤

Table 6. LC-MS/MS conditions for the residual analysis of phorate and its metabolites for potatoes, soil, and upper plants

Analyzed parts	Potatoes and soil			Upper plants		
Instrument	Agilent 1290 LC (Agilent Technologies, USA)			SCIEX ExionLC™ (AB SCIEX Co., USA)		
Column	Hypersil Gold, C18, 5.0 μm, 2.1 mm × 150 mm (Thermo Fisher Scientific Inc., USA)			Aqua 5u C18 125A, 150 × 2.00 mm 5 micron (Phenomenex, US)		
Mobile phase	A: 5 mM ammonium formate in D.W B: 0.1% formic acid in methanol			A: 0.1% Formic acid in D.W B: 0.1% Formic acid in acetonitrile		
Mobile phase	Time (min)	A (%)	B (%)	Time (min)	A (%)	B (%)
	0.0	80	20	0	95	5
	1.0	80	20	1	95	5
	4.0	20	80	3	40	60
	7.0	20	80	13	0	100
	8.0	80	20	16	0	100
	10.0	80	20	16	95	5
				20	95	5
Flow rate	0.3 mL/min			0.2 mL/min		
Injection volume	1 μL			2 μL		
Analyzed parts	Potatoes and soil			Upper plants		
Instrument	6460 TripleQuad (Agilent Technologies, USA)			TRIPLE QUAD 5500 (AB SCIEX Co., USA)		
Ion source				ESI +		
Ionspray voltage	3500 V			5500 V		
Collision gas				10 psi		
Ion source gas 1	30 psi			50 psi		
Ion source gas 2				50 psi		
Temperature	350°C			550°C		
Curtain gas	-			10 psi		
Compound	Potatoes and soil			Upper plants		
	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	CE ^{a)} (eV)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	CE ^{a)} (eV)
Phorate	261	75	10	261	75	17
		47	40		97	45
Phorate sulfoxide	277	199	10	277	199	14
		143	35		143	35
Phorate sulfone	293	97	40	293	115	37
		171	5		171	16
Phorate oxon	245	75	30	245	75	20
		47	40		47	40
Phorate oxon sulfoxide	261	153	15	261	111	35
		243	10		97	42
		125	20			
Phorate oxon sulfone	277	155	10	277	155	17
		127	10		111	35

^{a)}Collision energy

LC-MS/MS로 분석하였다(Table 5).

Phorate

균질화된 감자 시료 및 증류수로 습윤화한 토양 시료 각 10 g에 acetonitrile 10 mL을 가한 후 QuEChERS ceramic homogenizer를 넣고 660 rpm에서 15분간 진탕 추출하였다. 연속해서 QuEChERS EN extraction packet을 가한 후 660 rpm으로 10분간 진탕 추출하였다. 이후 3,500 rpm에서 10분간 원심 분리한 후 상정액 0.5 mL과 acetonitrile 0.5 mL을 혼합하여 matrix matching하고 0.2 µm syringe filter (PTFE)로 여과한 뒤 LC-MS/MS로 분석하였다.

지상부의 phorate에 대한 전처리 방법은 terbufos의 지상부 전처리 방법과 동일하게 진행하였다(Table 6).

저장안정성 시험

균질화된 감자 및 지상부 무처리 시료 10 g에 LOQ

(0.01 mg/kg)의 5 배인 0.05 mg/kg 수준이 되도록 5 mg/L로 조제한 working solution을 3반복 처리하고 분석용 시료와 동일하게 -20°C에서 냉동 보관하여 저장안정성 분석을 수행하였다.

결과 및 고찰

분석법 검증

각 성분별 분석법에 대한 감자, 지상부 및 토양 분석 시 검량선의 결정계수는 0.98 이상이었다(CCPR, 2010). 모든 분석 대상의 LOQ는 terbufos, phorate 및 대사체 5종 모두 0.01 mg/kg이었다. 두 포장에서 감자, 지상부 및 토양의 terbufos 및 대사체 5종의 회수율은 각각 63.0-100.3%, 70.1-114.1% 및 86.3-97.5%이었으며, phorate 및 대사체 5종에 대한 회수율은 각각 85.2-107.6%, 78.8-104.9% 및 81.8-118.7%로 나타났다. 또한 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)는 모두

Table 7. Residual concentration of terbufos and its metabolites in potatoes and upper plants (mg/kg, n=3)

Application	Compound	Site I				Site II			
		Potatoes		Upper plants		Potatoes		Upper plants	
		Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean
Control	Terbufos	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Terbufos sulfoxide	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Terbufos sulfone	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Terbufos oxon	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Terbufos oxon sulfoxide	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Terbufos oxon sulfone	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Total Terbufos residues ^{a)}	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Recommended Dose	Terbufos	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Terbufos sulfoxide	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Terbufos sulfone	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Terbufos oxon	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Terbufos oxon sulfoxide	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01
	Terbufos oxon sulfone	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Total Terbufos residues ^{a)}	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01
Double Dose	Terbufos	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Terbufos sulfoxide	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.02	0.09	0.05
	Terbufos sulfone	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.01
	Terbufos oxon	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Terbufos oxon sulfoxide	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.11	0.07
	Terbufos oxon sulfone	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.02
	Total Terbufos residues ^{a)}	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.02	0.23	0.15

^{a)} Terbufos total residues = Terbufos residue + (Terbufos sulfoxide residue × 0.95¹⁾) + (Terbufos sulfone residue × 0.90²⁾) + (Terbufos oxon residue × 1.06³⁾) + (Terbufos oxon sulfoxide residue × 1.00⁴⁾) + (Terbufos oxon sulfone residue × 0.95⁵⁾)

¹⁾ 0.95 = Terbufos 분자량 (288.4) / Terbufos sulfoxide 분자량 (304.4)

²⁾ 0.90 = Terbufos 분자량 (288.4) / Terbufos sulfone 분자량 (320.4)

³⁾ 1.06 = Terbufos 분자량 (288.4) / Terbufos oxon 분자량 (272.4)

⁴⁾ 1.00 = Terbufos 분자량 (288.4) / Terbufos oxon sulfoxide 분자량 (288.4)

⁵⁾ 0.95 = Terbufos 분자량 (288.4) / Terbufos oxon sulfone 분자량 (304.4)

20% 이하로 나타나 첨가 농도별 회수율 및 RSD는 유효한 범위를 만족하였다(FAO, 2016).

저장안정성

Terbufos 및 대사체 5종을 처리한 감자는 30일, 지상부는 66일간 저장 후 분석하였으며, phorate 및 대사체 5종을 처리한 감자는 22일, 지상부는 83일간 저장 후 분석하였다. Terbufos 및 대사체 5종의 회수율은 감자 83.6-93.6%, 지상부 76.6-103.6%였으며, phorate 및 대사체 5종의 회수율은 감자 71.5-102.6%, 지상부 89.9-106.5%로 나타나 시험 농약은 저장 기간 동안 안정하였다.

감자 및 지상부 중 농약 잔류량

감자 분석 결과 terbufos는 포장 I과 포장 II의 기준량 처리구 및 포장 I의 배량 처리구에서 총잔류량이 모두 LOQ 미만이었으나, 포장 II의 배량 처리구에서 0.02 mg/kg로 나타났다

(Table 7). Phorate는 포장 I과 포장 II의 모두 기준량 처리구에서는 총잔류량이 LOQ 미만이었으나, 배량 처리구에서는 모두 phorate sulfone이 0.01 mg/kg로 나타나 총잔류량은 0.01 mg/kg 이었으나, MRL 0.05 mg/kg 미만이었다(Table 8).

토양처리 농약의 지상부로의 이행 양상을 확인하기 위하여 감자 지상부를 추가로 분석하였다. Terbufos는 포장 I의 기준량 및 배량 처리구에서 총잔류량이 LOQ 미만이었다. 그러나 포장 II의 기준량 처리구에서 terbufos oxon sulfoxide가 0.01 mg/kg 나타났고, 배량 처리구에서 terbufos sulfoxide, terbufos sulfone, terbufos oxon sulfoxide, terbufos oxon sulfone 이 각각 0.05, 0.01, 0.07, 0.02 mg/kg 나타나 총잔류량은 0.15 mg/kg이었다(Table 7).

Phorate는 포장 I의 기준량 및 배량 처리구에서 총잔류량이 LOQ 미만이었으나, 포장 II의 기준량 및 배량 처리구에서는 phorate sulfone이 검출되어 총잔류량이 각각 0.01, 0.04 mg/kg 으로 나타났다(Table 8). 이러한 결과는 terbufos 입제를 토양

Table 8. Residual concentration of phorate and its metabolites in potatoes and upper plants (mg/kg, n=3)

Application	Compound	Site I				Site II			
		Potatoes		Upper plants		Potatoes		Upper plants	
		Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean
Control	Phorate	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Phorate sulfoxide	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Phorate sulfone	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Phorate oxon	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Phorate oxon sulfoxide	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Phorate oxon sulfone	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Total Phorate residues ^{a)}	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Recommended Dose	Phorate	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Phorate sulfoxide	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Phorate sulfone	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.01
	Phorate oxon	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Phorate oxon sulfoxide	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Phorate oxon sulfone	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Total Phorate residues ^{a)}	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.01
Double Dose	Phorate	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Phorate sulfoxide	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Phorate sulfone	0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.06	0.04
	Phorate oxon	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Phorate oxon sulfoxide	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Phorate oxon sulfone	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Total Phorate residues ^{a)}	0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.06	0.04

^{a)}Phorate total residues = Phorate residue + (Phorate sulfoxide residue × 0.94¹⁾) + (Phorate sulfone residue × 0.89²⁾) + (Phorate oxon residue × 1.07³⁾) + (Phorate oxon sulfoxide residue × 1.00⁴⁾) + (Phorate oxon sulfone residue × 0.94⁵⁾)

¹⁾0.94 = Phorate 분자량 (260.4) / Phorate sulfoxide 분자량 (276.4)

²⁾0.89 = Phorate 분자량 (260.4) / Phorate sulfone 분자량 (292.4)

³⁾1.07 = Phorate 분자량 (260.4) / Phorate oxon 분자량 (244.3)

⁴⁾1.00 = Phorate 분자량 (260.4) / Phorate oxon sulfoxide 분자량 (260.3)

⁵⁾0.94 = Phorate 분자량 (260.4) / Phorate oxon sulfone 분자량 (276.3)

Table 9. Residual concentration of terbufos and its metabolites in soil (mg/kg)

Sampling timing	Compound	Control	Site I		Site II	
			Recommended Dose	Double Dose	Recommended Dose	Double Dose
Planting	Terbufos	<0.01	2.30	14.05	2.37	4.84
	Terbufos sulfoxide	<0.01	1.05	1.76	0.74	1.35
	Terbufos sulfone	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.01
	Terbufos oxon	<0.01	0.02	0.04	0.02	0.06
	Terbufos oxon sulfoxide	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
	Terbufos oxon sulfone	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Total Terbufos residues ^{a)}	<0.01	3.32	15.77	3.09	6.21
Harvest	Terbufos	<0.01	0.11	0.90	0.03	0.41
	Terbufos sulfoxide	<0.01	0.70	0.96	0.55	1.28
	Terbufos sulfone	<0.01	0.10	0.35	0.08	0.32
	Terbufos oxon	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Terbufos oxon sulfoxide	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Terbufos oxon sulfone	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Total Terbufos residues ^{a)}	<0.01	0.87	2.14	0.62	1.91

^{a)}Terbufos total residues = Terbufos residue + (Terbufos sulfoxide residue × 0.95¹⁾) + (Terbufos sulfone residue × 0.90²⁾) + (Terbufos oxon residue × 1.06³⁾) + (Terbufos oxon sulfoxide residue × 1.00⁴⁾) + (Terbufos oxon sulfone residue × 0.95⁵⁾)

¹⁾0.95 = Terbufos 분자량 (288.4) / Terbufos sulfoxide 분자량 (304.4.)

²⁾0.90 = Terbufos 분자량 (288.4) / Terbufos sulfone 분자량 (320.4)

³⁾1.06 = Terbufos 분자량 (288.4) / Terbufos oxon 분자량 (272.4)

⁴⁾1.00 = Terbufos 분자량 (288.4) / Terbufos oxon sulfoxide 분자량 (288.4)

⁵⁾0.95 = Terbufos 분자량 (288.4) / Terbufos oxon sulfone 분자량 (304.4)

처리한 고추와 고춧잎 중에서 주요 대사물인 terbufos sulfoxide, terbufos oxon sulfoxide, terbufos oxon sulfone이 검출된 연구결과(Rahmana et al., 2012) 및 브로콜리에서도 terbufos sulfoxide, terbufos oxon sulfoxide, terbufos sulfone이 검출된 연구결과(Szeto et al., 1986)와 유사하였다. 또한 phorate 입제를 토양 처리한 감자의 잎과 괴경에서 phorate sulfone과 phorate oxon sulfone이 검출되었다는 연구결과(Szeto et al., 1990)와 상추의 phorate 잔류연구(Suett et al., 1980) 등을 고려할 때, 토양 처리된 terbufos와 phorate가 뿌리를 통해 감자와 지상부로 흡수 이행될 수 있음을 시사하고있다.

토양 중 농약 잔류량

토양 중 잔류농약 분석 결과 정식기 대비 수확기 토양에서 terbufos와 phorate 모두 모화합물과 -sulfoxide, -oxon의 잔류량이 감소하였다.

Terbufos는 기준량 처리구의 경우 포장 I은 3.32 mg/kg에서 0.87 mg/kg, 포장 II는 3.09 mg/kg에서 0.62 mg/kg으로 각각 73.8%, 79.9% 감소하였다. 또한 배량 처리구의 경우 포장 I은 15.77 mg/kg에서 2.14 mg/kg, 포장 II는 6.21 mg/kg에서 1.91 mg/kg으로 각각 86.4%, 69.2% 감소하였다(Table 9).

Phorate는 기준량 처리구의 경우 포장 I은 8.73 mg/kg에서 1.73 mg/kg, 포장 II는 3.27 mg/kg에서 0.92 mg/kg으로 각각 80.2%, 71.9% 감소하였다. 또한 배량 처리구의 경우 포장 I

은 7.26 mg/kg에서 1.86 mg/kg, 포장 II는 3.89 mg/kg에서 3.36 mg/kg으로 각각 74.4%, 13.6% 감소하였다(Table 10).

그러나 -sulfone의 잔류량은 terbufos와 phorate 모두 정식기 대비 수확기에 증가하는 경향을 보였다. Terbufos sulfone은 정식기에는 모든 처리구에서 LOQ 미만 및 LOQ 수준이었으나, 수확기의 기준량 및 배량 처리구에서 포장 I은 0.10, 0.35 mg/kg으로, 포장 II에서는 0.08, 0.32 mg/kg으로 각각 증가하였다(Table 9). Phorate sulfone은 포장 I의 정식기 기준량 처리구에서 0.20 mg/kg, 배량 처리구에서 0.56 mg/kg이었으나, 수확기에는 기준량 처리구에서 1.47 mg/kg, 배량 처리구에서 1.58 mg/kg으로 증가하였다. 또한 포장 II에서도 정식기 기준량 처리구에서 0.22 mg/kg, 배량 처리구에서 0.24 mg/kg이었으나, 수확기에는 기준량 처리구에서 0.81, 배량 처리구에서 2.83 mg/kg으로 증가하였다(Table 10).

이는 토양 깊이 10 cm 이내에서 terbufos 및 phorate가 대사체 형태로 분해되고, terbufos는 sulfoxide가 sulfone보다 우세하며, phorates는 sulfone이 sulfoxide 보다 우세하다는 연구결과(Sarker et al., 2023)와 유사하다고 볼 수 있고, 대사체는 모화합물 보다 오랜 기간 잔류한다는 연구결과(Choung et al., 2011)와도 유사하다고 할 수 있다.

토양처리 입제는 희석을 통한 약제 손실이나 비표적으로의 비산 등 농약의 소실이 적다는 장점이 있고 유효성분의 분해 및 침출 속도의 제어를 통해 토양 내 흡착 정도가 달라

Table 10. Residual concentration of phorate and its metabolites in soil (mg/kg)

Sampling timing	Compound	Control	Site I		Site II	
			Recommended Dose	Double Dose	Recommended Dose	Double Dose
Planting	Phorate	<0.01	6.26	3.89	1.58	1.99
	Phorate sulfoxide	<0.01	2.39	3.02	1.58	1.77
	Phorate sulfone	<0.01	0.20	0.56	0.22	0.24
	Phorate oxon	<0.01	0.03	0.02	0.01	0.02
	Phorate oxon sulfoxide	<0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01
	Phorate oxon sulfone	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Total Phorate residues ^{a)}	<0.01	8.73	7.26	3.27	3.89
Harvest	Phorate	<0.01	0.03	0.03	0.01	0.03
	Phorate sulfoxide	<0.01	0.41	0.44	0.20	0.85
	Phorate sulfone	<0.01	1.47	1.58	0.81	2.83
	Phorate oxon	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Phorate oxon sulfoxide	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Phorate oxon sulfone	<0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	Total Phorate residues ^{a)}	<0.01	1.73	1.86	0.92	3.36

^{a)}Phorate total residues = Phorate residue + (Phorate sulfoxide residue × 0.94¹⁾) + (Phorate sulfone residue × 0.89²⁾) + (Phorate oxon residue × 1.07³⁾) + (Phorate oxon sulfoxide residue × 1.00⁴⁾) + (Phorate oxon sulfone residue × 0.94⁵⁾)

¹⁾0.94 = Phorate 분자량 (260.4) / Phorate sulfoxide 분자량 (276.4)

²⁾0.89 = Phorate 분자량 (260.4) / Phorate sulfone 분자량 (292.4)

³⁾1.07 = Phorate 분자량 (260.4) / Phorate oxon 분자량 (244.3)

⁴⁾1.00 = Phorate 분자량 (260.4) / Phorate oxon sulfoxide 분자량 (260.3)

⁵⁾0.94 = Phorate 분자량 (260.4) / Phorate oxon sulfone 분자량 (276.3)

질 수 있다(Furmidge et al., 1966). 입제의 특성상 표적물에 골고루 살포되지 않을 수 있으므로 입제 살포 시에는 최대한 농약이 토양에 잘 혼합되도록 하는 것이 중요하다. 이 연구에서도 기준량 및 배량의 농약을 처리한 후 최대한 골고루 혼합되도록 하였으나, 정식기 총잔류량 분석 결과는 살포량 차이에 비례하여 나타나지는 않았다. Terbufos의 경우 포장 I의 기준량 처리구 3.32 mg/kg, 배량 처리구 15.77 mg/kg으로 4.8배 정도의 차이를 보였다. Phorate는 포장 I에서 기준량 처리구 8.73 mg/kg, 배량 처리구 7.26 mg/kg으로 배량 처리구가 오히려 약 17% 정도 더 낮았고, 포장 II에서는 기준량 처리구 3.27 mg/kg, 배량 처리구 3.89 mg/kg으로 배량 처리구가 약 19% 정도만 높았다.

결론

감자 및 지상부 중 잔류량 분석결과 terbufos 및 phorate의 기준량 처리 시 포장 I과 포장 II 모두 terbufos 및 phorate의 총잔류량이 LOQ 미만 또는 LOQ 수준이었다. 그러나 배량 처리 시 terbufos는 포장 II의 감자에서 terbufos sulfoxide가 0.02 mg/kg 나타났고, 포장 I의 지상부에서 terbufos sulfoxide, terbufos sulfone, terbufos oxon sulfoxide, terbufos oxon sulfone이 0.05, 0.01, 0.07, 0.02 mg/kg 나타났으며, phorate는 포장 I과 II의 감자 모두 phorate sulfone이 LOQ 수준이었고, 포장

II의 지상부에서 phorate sulfone이 0.04 mg/kg 나타났다.

토양 중 잔류량 분석결과 terbufos와 phorate 모두 모화합물과 -sulfoxide, -oxon의 잔류량이 정식기 대비 수확기에 감소하였으나, -sulfone의 잔류량은 terbufos와 phorate 모두 정식기 대비 수확기에 증가하였다.

이 연구는 토양살충제를 기준량, 배량으로 살포한 후 멀칭 재배한 감자 괴경, 지상부 및 토양 중 농약의 잔류양상을 통합하여 분석한 시험으로 그 의미가 있다. 특히 지상부 및 토양 분석을 통하여 모화합물이 분해됨에 따라 대사체 형태의 잔류량이 증가하고, 토양 처리한 농약이 감자 및 지상부로 흡수 이행됨을 확인하였다. 기준량 사용시 감자의 terbufos와 phorate의 총잔류량은 두 농약 모두 현행 MRL(Terbufos 0.03 mg/kg, Phorate 0.05 mg/kg) 보다 낮았다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 공동연구사업(과제번호: RS-2024-00360880)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

Author Information and Contributions

Juryeong Lee, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development

Administration, Researcher, <http://orcid.org/0009-0007-6878-6926>

Sun-Young Lee, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher, <http://orcid.org/0009-0002-8045-8873>

Danbi Kim, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher, <http://orcid.org/0000-0002-8819-3235>

Haeri Han, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher, <http://orcid.org/0009-0003-8469-8847>

Sung Eun Park, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher, <http://orcid.org/0009-0007-5727-2030>

Ji Won Lee, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher, <http://orcid.org/0000-0003-4203-0518>

Min-seok Oh, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher, <http://orcid.org/0000-0002-2311-1956>

Jeong Yoon Choi, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher, <https://orcid.org/0000-0002-7931-6408>

Hyun Ho Noh, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher, <http://orcid.org/0000-0002-7568-8490>

Kyeong-Ae Son, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher, <https://orcid.org/0000-0002-6428-196X>

Jiho Park, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher, <http://orcid.org/0009-0006-6621-4986>

Hyuk Ryu, Agro-materials Industry Division, Rural Development Administration, Researcher, <https://orcid.org/0009-0007-9766-6464>

Young Chel Lee, ABSolution Co., Ltd., Director, <https://orcid.org/0009-0005-9018-3035>

Ilhwan Kim, ABSolution Co., Ltd., Team Leader, <https://orcid.org/0009-0003-1559-2344>

Yun Soo Lee, Shinsung Envi Research, Team Leader, <https://orcid.org/0009-0003-2914-3208>

In Ho Park, Shinsung Envi Research, Section chief, <https://orcid.org/0009-0002-2867-8916>

Conceptualization, Sun Young Lee; Consultation, Hyun Ho Noh, Ji Won Lee; Field trials, Sun Young Lee, Juryeong Lee, Sung Eun Park, Haeri Han, Min-seok Oh, Ji Ho Park and Kyeong-Ae Son; Residual pesticide analysis, Juryeong Lee, Min-seok Oh, Yun Soo Lee, Park In Ho, Young Chel Lee, and Ilhwan Kim; Writing—original draft, Juryeong Lee; Writing—review & editing, Sun Young Lee, Danbi Kim, Hyun Ho Noh, Jeong Yoon Choi, and Haeri Han; Funding Acquisition Hyuk Ryu; Project administration, Sun Young Lee

이해상충관계

저자는 이해상충관계가 없음을 선언합니다.

Literature Cited

- CCPR, 2010. Guidelines on good laboratory practice in pesticide residue analysis, CAC/GL 40-1993. FAO, Rome, Italy. p.36.
- Chapman RA, TU CM, Harris CR, Dubois D, 1982. Biochemical and chemical transformations of terbufos, terbufos sulfoxide, and terbufos sulfone in natural and sterile, mineral and organic soil. *J. Econ. Entomol.* 75(6):955-960.
- Choung CB, Hyne RV, Stevens MM, Hose GC, 2011. Toxicity of the insecticide terbufos, its oxidation metabolites, and the herbicide atrazine in binary mixtures to *Ceriodaphnia cf. dubia*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 60:417-425.
- David L. Suett, Christine E. Padbury, 1980. Uptake of phorate by lettuce. <https://doi.org/10.1002/ps.2780110310>
- FAO, 2016. Submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation of maximum residue levels in food and feed. FAO, Rome, Italy. pp. 27-32.
- FAO, 2017. Guidelines on performance criteria for methods of analysis for determination of pesticide residues in food and feed, CXG90-2017. FAO, Rome, Italy. p.13.
- Furmidge CGL, Hill AC, Osgerby JM, 1966. Physico-chemical aspects of the availability of pesticides in the soil. I-Leaching of Pesticides from Granular Formulations. *J. Sci. Fd Agric.* 17(11):518-525.
- Guerrero Ramírez JR, Lbarra Muñoz LA, Balagurusamy N,

- Frías Ramírez JE, Alfaro Hernández L, et al., 2023. Microbiology and biochemistry of pesticides biodegradation. *Int. J. Mol. Sci.* 24(21):15969. DOI: 10.3390/ijms242115969
- Gwon DY, Shin JW, Choi HR, Choi H, 2024. Determination of pre-harvest residue limits and evaluation of pre-harvest intervals using a probabilistic approach in greenhouse-grown butterbur. *Korean J. Pestic. Sci.* 28(2):183-191. (In Korean)
- Harris CR, Chapman RA, Tolman JH, Moy P, Henning K, et al., 1998. A comparison of the persistence in a clay loam of single and repeated annual applications of seven granular insecticides used for corn rootworm control. *J. Environ. Sci. Health. B* 23(1):1-32.
- Jeon SO, Hwang JI, Kim TH, Kwon CH, Son YU, et al., 2015. Residual patterns of insecticides bifenthrin and chlorfenapyr in perilla leaf as a minor crop. *Korean J. Environ. Agric.* 34(3):223-229. (In Korean)
- Kim D, Noh HH, Lee SH, Kim HK, Kwon HY, et al., 2024. Residue patterns of phorate and its metabolites based on soil physicochemical properties. *Korean J. Environ. Agric.* 43:279-289. (In Korean)
- Kim YJ, Song JW, Choi SG, Kim JH, 2021. Residual characteristics of fungicides azoxystrobin, fluxapyroxad, and penthiopyrad on *Peucedanum japonicum* Thunb. *Korean J. Pestic. Sci.* 25(4):415-424. (In Korean)
- Rahmana Md M, Choi JH, Abd El-Aty AM, Abid MDN, Park JH, Na TW, Kim YD, Shim JH, 2012. Pepper leaf matrix as a promising analyte protectant prior to the analysis of thermolabile terbufos and its metabolites in pepper using GC-FPD. *Food Chemistry.* 133(2):604-610.
- Park JU, Bae BJ, Woo SW, Jeong HJ, Jang YJ, et al., 2022. Residual characteristics and risk assessments of afidopyropen, pydiflumetofen and mefentrifluconazole in perilla leaves. *Korean J. Pestic. Sci.* 26(1):65-73. (In Korean)
- SafeQ, <https://www.naqs.go.kr/safeq/application/exinfo/sprove.do>
- 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. *Korean J. Pestic. Sci.* 27(3):242-258.
- Song SH, Kim KY, Kim YS, Ryu KS, Kang MS, et al., 2021. Comparative analysis of pesticide residues in agricultural products in circulation in gyeonggi-do before and after positive list system enforcement. *Korean J. Food Hyg. Saf.* 36(3):239-247. (In Korean)
- Sunny Y. Szeto, Marilyn J. Brown, John R. Mackenzie, Robert S. Veron, 1986. Degradation of terbufos in soil and its translocation into cole crops. *J. Agric. Food Chem.* 34:876-879.
- Sunny Y. Szeto, Patricia M. Price, John R. Mackenzie, S. Veron, 1990. Persistence and Uptake of Phorate in Mineral and Organic Soil. *J. Agric. Food Chem.* 38:501-504.
- Turner JA, 2021. The Pesticide manual Nineteenth edition. British Crop Production Council, Cambridge, UK. pp. 902-903, p.1126-1127.
- Wang JH, 2013. Analytical practices manual for pesticide residues in food code, 4th. Ed. National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, O-song, Korea. pp.139-146.

Terbufos와 Phorate 입제의 처리량에 따른 감자 및 토양 중 잔류 특성

이주령¹ · 김단비¹ · 한해리¹ · 박성은¹ · 이지원¹ · 오민석¹ · 박지호¹ · 노현호¹ · 손경애¹ · 최정윤¹
이선영^{1*} · 유 혁² · 이영철³ · 김일환³ · 이윤수⁴ · 박인호⁴

¹국립농업과학원 잔류화학평가과, ²농촌진흥청 농자재산업과, ³주에이비솔루션, ⁴주신성엔비리서치

요 약: 본 연구는 terbufos와 phorate 입제의 처리량 차이에 따른 감자와 지상부(잎+줄기) 및 토양 중 terbufos와 phorate 모화합물과 대사체의 이행양상을 구명하기 위해 수행되었다. 포장 시험은 전라북도의 2개소에서 수행되었으며, 시험 농약인 terbufos 3% 입제와 phorate 5% 입제를 안전사용기준의 추천 살포량(기준량)과 배량 토양혼화 처리하였다. 감자와 지상부 시료는 파종 후 77일째 채취하였고, 토양시료는 정식기와 수확기의 잔류량 비교를 위하여 정식일과 수확일 2회 채취하였다. 잔류농약 분석 결과, 감자 중 terbufos의 잔류량은 포장 II의 배량 처리구에서 0.02 mg/kg으로 나타났으며, 나머지 처리구는 모두 정량한계 미만이었으며, phorate의 경우 모든 처리구에서 정량한계 수준 또는 미만으로 검출되었다. 토양 중 terbufos와 phorate는 모두 모화합물과 -sulfoxide, -oxon의 총잔류량이 정식기 대비 수확기 토양에서 감소하였으나, -sulfone의 경우 증가하는 경향을 보였다. 감자의 지상부에서는 terbufos와 phorate 모두 모화합물은 검출되지 않았고 산화 대사산물만 검출되었다. 이는 토양에서 생성된 산화 대사산물이 감자 지상부로 흡수 이행되었음을 시사한다.

색인어: Terbufos, Phorate, 감자, 잔류농약