

## 고성능 액체크로마토그래피와 질량분석법을 이용한 농산물 중 Phenothrin 및 Silafluofen의 정밀 잔류분석법 개발

이영득\* · 오재호<sup>1</sup> · 장상원대구대학교 생명환경학부, <sup>1</sup>식품의약품안전평가원 화학물질과

(2011년 11월 30일 접수, 2011년 12월 14일 수리)

### High-Performance Liquid Chromatographic Determination of Phenothrin and Silafluofen Residues in Crops with Mass Spectrometric Confirmation

Young Deuk Lee\*, Jae Ho Oh<sup>1</sup> and Sang Won JangDivision of Life and Environmental Science, Daegu University, Gyeongbuk, 712-714, Korea, <sup>1</sup>Food Chemical Residues Division, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Korea Food and Drug Administration, Chungbuk 363-951, Korea

#### Abstract

A high-performance liquid chromatographic (HPLC) method was developed to determine residues of phenothrin and silafluofen, known as synthetic pyrethroids, in agricultural commodities. Insecticide residues were extracted with acetone from representative samples of four crops which comprised rice, apple, pepper and cabbage. The extract was purified serially by liquid-liquid partition and Florisil column chromatography. For rice and pepper samples, acetonitrile/*n*-hexane partition was additionally adopted to remove nonpolar interferences. Reversed phase HPLC using an octadecylsilyl column was successfully applied to separate two phenothrin isomers and silafluofen from sample co-extractives. Intact parent compounds were sensitively detected by ultraviolet absorption at 226 nm. Recovery experiment at the quantitation limit validated that the proposed method could apparently determine phenothrin and silafluofen residues at 0.02 and 0.01 mg/kg, respectively. Mean recoveries of phenothrin and silafluofen from four crop samples fortified at three levels in triplicate were in the range of 82.4~109.8% and 83.7~109.8%, respectively. Relative standard deviations of the analytical method were all less than 10%, irrespective of crop types and spiking levels. A selected-ion monitoring (SIM) LC/mass spectrometry (MS) with electrospray ionization was provided to confirm the suspected residue of phenothrin, even though no sufficient ionization of silafluofen was obtained. Both phenothrin and silafluofen could be successfully confirmed by gas chromatography/MS SIM with electron impact at 70 eV. The proposed method is sensitive, repeatable and rapid enough to apply to officially routine inspection of agricultural products.

**Key words** Phenothrin, Silafluofen, Crop, Residue, Analysis

#### 서 론

Phenothrin [3-phenoxybenzyl(1*RS*,3*RS*;1*RS*,3*SR*)-2,2-dimethyl-3-(2-methylprop-1-enyl)cyclopropanecarboxylate]

과 silafluofen [4-ethoxyphenyl][3-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)propyl](dimethyl)silane은 합성제충국제로서 주로 전면살포용으로 사용되는 비침투성 접촉형 살충제이다(Tomlin, 2009). 국내에서 silafluofen은 등록되어 있는 반면 phenothrin은 농업용으로 사용되지 않는다. 그러나 전세계적으로 두 농약이 모두 사용되고 있으므로 수입 농산물을 포함하여 국내에서

\*연락처 : Tel. +82-53-850-6753, Fax. +82-53-850-6759

E-mail: ydpechem@daegu.ac.kr

잔류량을 규제하고 있는 성분이다. 즉, phenothrin과 silafluofen은 쌀을 포함한 곡류, 과일 및 채소에 대하여 각각 0.1~2.0 및 0.1~1.0 mg/kg 범위로 잔류허용기준이 설정되어있다(식품의약품안전청, 2011). Phenothrin과 silafluofen에 대한 잔류분 정의는 아직 설정된 바 없으나 국제식품규격위원회에서 공표한 다른 합성제충국제에 대한 잔류분 정의를 감안할 때 농산물 중 잔류분은 모화합물 잔류량(이성질체가 존재할 경우 이성질체의 총합)으로 한정할 수 있다(CCPR, 2007). Fig. 1에 나타난 바와 같이 phenothrin은 분자 내 cyclopropane ring에 두개의 키랄성 탄소를 보유하고 있는데 이 두 키랄성 탄소는 또한 서로 *cis-trans* 이성질체이다. 따라서 유효성분은 *cis*와 *trans* 이성질체의 혼합물이며 그 중 *trans* 이성질체의 함유량이 75% 이상으로 알려져 있다(Tomlin, 2009). Silafluofen은 분자 내에 키랄성 탄소가 없으므로 단일 화합물로서 존재한다.

농산물 중 합성제충국의 잔류분석법에 대해서는 많은 다 성분 공정분석법 및 문헌이 발표되어 있으나 대부분은 기체 크로마토그래피(gas-liquid chromatography, GLC)를 이용한 방법들이다(US FDA, 1999; 식품의약품안전청, 2009). 즉, 합성제충국제들은 비극성 화합물이며 비교적 큰 분자량에도 불구하고 어느 정도의 휘발성이 있으므로 GLC 상 머무름 특성 및 peak의 대칭성이 우수하다. 검출기로는 합성제충국제 분자 내에 halogen이나 nitrile기를 함유하고 있는 점에 착안, 전자포획검출기(electron-capture detector, ECD)를 사용함으로써 높은 감도를 얻을 수 있다. 그러나 본 연구의 대상 성분인 phenothrin과 silafluofen은 분자구조 내에 halogen이나 nitrile기를 함유하고 있지 않으므로 ECD에 대한 반응이 불량하다. Silafluofen의 경우 비록 분자 내에 fluorine 원자 1개를 보유하고 있으나 ECD 검출기에는 fluorine이 3개 이상 존재하여야 높은 감도를 나타내므로 GLC 분석이 곤란하다(Chen and Chen, 2004). 또한 분자 내에 질소, 인, 황 원소도 포함되어 있지 않으므로 일상적으로 GLC를 이용한 잔류분석에서 적용되는 고감도의 선택성 검출기도 사용하기 어렵다. 검출기로 질량분석기(mass spectrometry, MS)를 이용할 수도 있으나 이온억압/증강 현상 등 시료 이온화의 재현성 측

면에서 분석오차가 크며 일상적 검사기기로 사용하기에는 최적의 조작이 용이하지 않다(CAC, 2003).

따라서 본 연구에서는 고성능 액체크로마토그래피(high-performance liquid chromatography, HPLC)를 이용하여 새로운 공정 잔류분석법을 개발하고자 하였다. 우선적으로 phenothrin과 silafluofen의 농산물 중 잔류허용기준을 감안, 국제적 잔류분석법 기준을 만족하기 위하여 정량한계(limit of quantitation, LOQ)가 최저허용기준의 1/2인 0.05 mg/kg 이하의 고감도를 달성함과 동시에 잔류허용기준의 위반 여부를 정확히 판별하기 위하여 분석오차가 10% 이하인 높은 정밀성을 나타내는 분석법을 확립하고자 하였다(CAC, 2003). 아울러 질량분석법을 재확인용으로 병용, 분석결과의 정성적 신뢰성을 확보함과 동시에 국가 또는 민간 기관에서 용이하게 이용할 수 있는 분석과정으로 분석법을 구성하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 시약

Phenothrin(순도 97.5%, *cis*와 *trans* 이성질체의 합) 및 silafluofen(순도 96.0%)의 분석용 표준품은 Dr. Ehrenstorfer (Germany)로부터 구입하여 사용하였다. 표준원액은 표준품을 각각 acetonitrile에 녹여 500 mg/L의 농도로 조제하였으며 4°C에서 최소 6개월간 안정하였다. 표준혼합액은 phenothrin과 silafluofen의 농도비가 2:1이 되도록 acetonitrile에 조제하였으며 HPLC 보정용 표준용액은 분석 때 마다 표준혼합액을 acetonitrile/물 혼합액(80/20, v/v)에 희석하여 사용하였다. Florisil(60~100 mesh)은 J.T. Baker(USA)로부터 잔류분석용을 구입한 후 130°C에서 5시간이상 활성화하여 사용하였다. Acetonitrile은 J.T. Baker(USA) HPLC용을 구입, 사용하였으며 초순수는 1차 증류수를 초순수제조장치(Waters Milli-Q Plus, USA)에 통과시켜 사용하였다. Acetone, dichloromethane 및 *n*-hexane은 삼전순약(한국) 특급을 재증류하고 방해여부를 검정한 후 사용하였다. Anhydrous sodium sulfate는 Kanto Chemical(Japan) 잔류분석용, sodium chloride는 Merck(Germany) ACS급을 사용하였다.

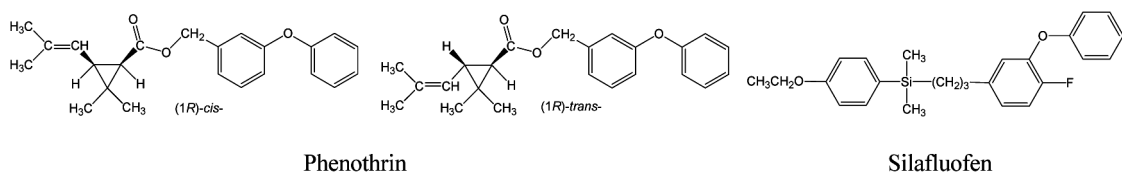


Fig. 1. Molecular structures of phenothrin and silafluofen.

## 실험재료

농산물 시료는 phenothrin과 silafluofen의 잔류허용기준이 설정되어 있는 곡류, 과실류 및 채소류를 대상으로 국제식품규격위원회에서 잔류농약 분석법 검증을 위한 대표시료 기준에 따라 국내 대표 농산물 중에서 선정하였다(CAC, 2003). 즉, 곡류는 현미(추청), 과실류는 사과(후지), 그리고 채소류는 고추(녹광) 및 배추(노란자)를 각각 선정하였다. 농산물별 무처리 시료는 2009~2010년도에 걸쳐 무농약 재배 또는 분석대상 농약이 살포되지 않은 것으로 조사된 시료를 재배포장(사과) 또는 유기농 농가(현미, 고추 및 배추)에서 채취하였다. 채취한 시료는 “잔류성 시험의 기준 및 방법”에 따라 전처리하여 분석용 시료로 하였다(농촌진흥청, 2009). 현미는 분쇄기로 마쇄한 후 40 mesh체를 통과시켜 사용하였다. 사과는 꼭지 및 씨 부분, 고추는 꼭지 부분을 각각 제거한 후 세절하였다. 배추는 곁에 흙이 붙어 있는 잎을 제거하고 뿌리 부분을 절단, 제거한 후 세절하였다. 각 분석용 시료는 다수의 polyethylene bag에 나누어 저장하고 -20°C에서 냉동 보존하면서 분석 시 마다 해동, 일정량을 공시하였다.

## 시료 추출 및 분배

농산물 시료 25 g에 100 mL의 acetone을 가하여 호모제 나이저(Nihonseiki Kaisha Ace AM-8, Japan)에서 2분간 고속 마쇄(10,000 rpm), 추출하였다. 현미 시료의 경우 미리 20 mL의 증류수를 가하고 30분간 방치, 습윤화한 후 acetone으로 추출하였다. 추출물을 Büchner funnel 상에서 여과지(Toyo Roshi No. 6, Japan)에 통과시켜 흡인 여과하고 추가의 acetone 50 mL로 잔사 및 용기를 씻어내려 앞서의 여액과 합하였다. 합친 여액을 1-liter 용량의 분액여두에 옮기고 100 mL의 *n*-hexane, 50 mL의 포화식염수와 450 mL의 증류수를 차례로 가한 후 2분간 격렬하게 진탕하고 층이 완전히 분리될 때까지 정치하였다. 하부의 수용액 층을 버리고 hexane층을 20 g의 anhydrous sodium sulfate에 통과시켜 탈수한 후 40°C에서 감압 농축, 건조하였다. 사과와 배추 시료는 잔류물을 10 mL의 *n*-hexane에 재용해하여 Florisil column chromatography에 직접 공시하였다. 현미 및 고추시료의 경우 건조한 시료 추출물을 미리 acetonitrile로 포화시킨 *n*-hexane 40 mL에 재용해하여 250-mL 용량의 분액여두에 정량적으로 옮겼다. 여두에 미리 *n*-hexane으로 포화시킨 acetonitrile 30 mL을 가한 후 2분간 격렬하게 진탕하였다. 두 층이 완전히 분리될 때까지 정치한 후 하부 acetonitrile 층을 증류플라스크에 받았다. Hexane 층에 재차 미리 *n*-hexane으로 포화시킨 acetonitrile 30 mL씩을 가하여 위의 분배 과정을 2회 반복하

고 앞서의 추출액과 합하였다. 합친 acetonitrile 추출액을 40°C에서 감압 농축, 건조하고 잔류물을 10 mL의 *n*-hexane에 재용해하여 Florisil column chromatography에 공시하였다.

## Florisil column chromatography

유리제 column(내경 11 mm)에 5 g의 활성화 시킨 Florisil과 그 위에 1 cm 높이로 anhydrous sodium sulfate를 차례로 건식 충전하고 25 mL의 *n*-hexane을 통과시켜 버렸다. Sodium sulfate 층 표면이 노출되기 직전, 앞서의 추출액 시료 10 mL를 가한 후 5 mL/min의 유속으로 흘러버리고 여분의 *n*-hexane 5 mL로 용기 및 column 벽면을 씻어 버렸다. 표면이 노출되기 직전 50 mL의 dichloromethane/*n*-hexane 혼합액(25/75, v/v)을 통과시켜 버린 후, 재차 50 mL의 dichloromethane/acetoneitrile/*n*-hexane 혼합액(50/0.35/49.65, v/v/v)을 용출시켜 받았다. 이 분획을 40°C에서 감압농축, 건조하고 4 mL의 acetonitrile에 재용해하였으며 기기분석 전에 초순수를 첨가, 80/20(v/v) 혼합액이 되도록 조제한 후 HPLC로 분석하였다.

## HPLC 분석

Phenothrin 및 silafluofen 잔류분석에 사용한 HPLC 분석조건은 Table 1과 같으며 이 조건에서 phenothrin의 *cis* 및 *trans* 이성질체 그리고 silafluofen의 머무름 시간은 각각 15.0, 15.4 및 21.2분이었다.

## 재확인 시험

HPLC에 의하여 농산물 시료 중에서 검출된 phenothrin 및 silafluofen 잔류분을 재확인하기 위하여 사용한 LC/MS 및 GC/MS의 분석조건은 각각 Table 2 및 3과 같다. LC/MS에서 phenothrin의 *cis* 및 *trans* 이성질체의 머무름 시간은 electrospray ionization(ESI) 및 atmospheric-pressure chemical ionization(APCI) mode에서 각각 13.6 및 14.2분, 그리고 8.3 및 8.7분이었으며 silafluofen은 거의 이온화되지 않았다. GC/MS에서 phenothrin의 *cis* 및 *trans* 이성질체 그리고 silafluofen의 머무름 시간은 각각 18.1, 18.3 및 24.2분이었다. 농산물 시료의 GC/MS 재확인 과정에서는 최종 시료용액 중 acetonitrile을 질소 기류 하에서 날려 보내고 5 mL/25 g 시료에 해당하는 *n*-hexane에 재용해하여 분석하였다.

## 회수율 시험

본 연구에서 확립된 잔류분석과정의 농산물 시료별 적용성을 검증하기 위하여 무처리 시료에 대한 회수율 시험을 수행

**Table 1.** HPLC operating parameters for the analysis of phenothrin and silafluofen residues

HPLC system	Waters (USA) 515 HPLC pumps Waters (USA) 680 gradient controller Waters (USA) 2489 UV/VIS detector Agilent (USA) 1100 autosampler Agilent (USA) 1100 column oven Younglin (Korea) Autochro 2000 <sup>TM</sup> data module/processing SW
Column	Hypersil Gold C18, 4.0 mm i.d. × 25 cm, 5 μm spherical (Thermo, USA)
Column temp.	40°C
Mobile phase	Acetonitrile/water mixture (v/v), linear gradient from 65/35 to 90/10 for 25 min.
Flow rate	1.0 mL/min
Detection	UV 226 nm, 0.008 AUFS
Sample size	20 μL

**Table 2.** LC/MS operating parameters for the confirmation of phenothrin and silafluofen residues

Instrument	Thermo Finnigan (USA) Surveyor MSQ Plus LC/MS	
Mode	ESI positive-ion mode	APCI positive-ion mode
Column	Hypersil Gold C18, 2.1 mm i.d. × 150 mm, 3 μm	Hypersil Gold C18, 4.0 mm i.d. × 250 mm, 5 μm
Mobile phase	CH <sub>3</sub> CN/0.1% formic acid (75/25), isocratic	CH <sub>3</sub> CN/water (80/20), isocratic
Flow rate	0.2 mL/min	1.0 mL/min
Column temp.	40°C	40°C
Sample size	10 μL	20 μL
Cone voltage	45 V	35 V
Needle voltage	3.5 kV	-
Corona current	-	4.0 μA
Probe temp.	300°C	600°C
N <sub>2</sub> gas pressure	75 psi	45 psi
Mass range (m/z)	250~500	250~500

**Table 3.** GC/MS operating parameters for the confirmation of phenothrin and silafluofen residues

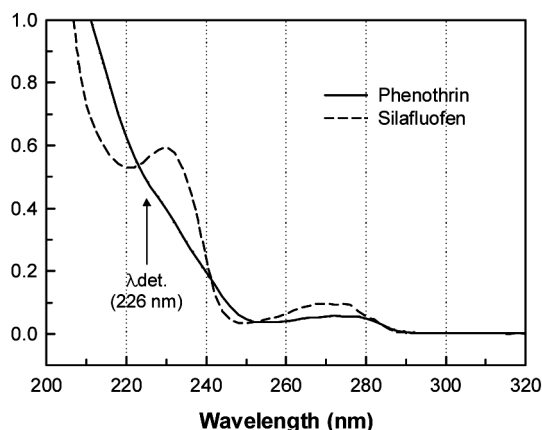
GC/MS system	Shimadzu (Japan) GC 17A with QP5050A mass spectrometer
Column	DB-5MS fused silica capillary column, 0.25 mm i.d. × 30 m, 0.25 μm film thickness (J&W Scientific, USA)
Temperature	Column temperature-programmed from 50°C (2 min) to 240°C at 20°C/min, hold for 2 min and to 280°C at 3°C/min Interface 300°C Inlet 260°C
Gas flow rate	Carrier He 2 mL/min
Sample size	1 μL, splitless
Ionization	Electron impact (EI), 70 eV
Mass range (m/z)	100~500

하였다. 대상 농산물의 무처리 시료에 phenothrin과 silafluofen 표준혼합액을 phenothrin 기준으로 각각 정량한계(0.02 mg/kg), 0.2 및 2.0 mg/kg의 3수준으로 각각 3반복으로 처리, 혼합하고 앞서 기술한 분석과정을 수행하여 회수율 및 분석오차를 산출하였다.

## 결과 및 고찰

분석 대상성분인 phenothrin과 silafluofen의 물리화학적 특성을 살펴보면, 옥탄올/물 분배계수(log Pow)가 각각 6.0과 8.2로 극성이 매우 낮고 분자 내에 해리성 작용기가 없는 중성의 화합물이다(Tomlin 2009). 증기압은 0.019 및 0.0025 mPa로서 휘발성이 어느 정도 있고 다른 합성제충국제와 유사하게 열에 대한 안정성이 높을 것으로 기대되므로 GLC로도 분석이 가능하나 전술한 바와 같이 잔류분석에 적합한 고감도의 선택성 검출기가 없다. 따라서 본 연구에서는 HPLC를 이용한 잔류분석법을 개발하고자 하였다. HPLC 분리조건의 선발에 앞서 phenothrin 및 silafluofen은 화학구조 상 형광이나 산화/환원되는 특성을 나타내지 않을 것으로 예상되었으므로 자외흡광검출기를 검출기로 사용하였다. Phenothrin 및 silafluofen을 acetonitrile/water(50/50, v/v)에 10 mg/L의 농도로 표준용액을 조제하고 200~400 nm 사이의 자외흡광스펙트럼(Shimadzu UV-1800 double-beam UV/VIS spectrophotometer, Japan)을 조사한 결과는 Fig. 2와 같다.

Phenothrin 및 silafluofen은 acetonitrile과 acetonitrile/water 혼합액(50/50, v/v) 간에 스펙트럼 상의 wavelength shift는 전혀 관찰되지 않았다. 따라서 분자구조와 극성 특성에서 예



**Fig. 2.** UV absorption spectra of phenothrin and silafluofen. No spectral change was found in 100% CH<sub>3</sub>CN. Absorptivity of phenothrin and silafluofen at 226 nm was  $1.64 \times 10^4$  and  $2.31 \times 10^4$  cm<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup>, respectively.

측되는 바와 같이 acetonitrile/water 혼합액 중에서의 해리현상은 없는 것으로 확인하였다. Phenothrin에서는 특이한 발색단이 발견되지 않았고 silafluofen에서는 230 nm에서 흡광계수  $2.38 \times 10^4$  cm<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup>를 나타내는 발색단이 나타났으나, 두 화합물 모두 우수한 선택성이 기대되는 장파장의 특이한 발색단은 관찰되지 않았다. 따라서 잔류분석에서 요구되는 감도와 선택성을 확보하기 위하여  $10^4$  cm<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup> 이상의 흡광계수를 나타내는 최대 장파장이면서 두 화합물 모두를 동일 파장에서 정량하기 위하여 226 nm를 측정파장으로 선정하였다 (Lee and Jang, 2010). 측정파장에서 silafluofen의 흡광계수는  $2.38 \times 10^4$  cm<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup>로 최대 흡광계수의 97%에 해당하므로 감도 저하는 미미하였다. 그러나 측정 파장 226 nm가 비교적 단파장이므로 시료 중에서 함께 추출되는 성분들에 의한 간섭 가능성이 우려되었고 이에 따라 시료 추출액의 정제과정에 중점을 두고 연구를 수행하였다.

HPLC 분석 시에 최적 분리 조건을 설정하기 위하여 2종의 octadecylsilyl(C18) column 상에서 phenothrin 및 silafluofen의 머무름 특성을 조사한 결과는 Table 4와 같다. Hypersil Gold C18과 Purospher STAR RP18e 2종의 column 모두에서 phenothrin과 silafluofen은 예리한 대칭성 peak로 나타났으며 phenothrin 이성질체 간에도 충분한 분리를 얻을 수 있었다. Hypersil Gold C18 column이 Purospher STAR RP18e에 비하여 동일한 이동상 유속에서 backpressure가 상당히 낮은 점을 감안하여 분리용 column으로는 Hypersil Gold C18 column을 채택하였다. 이동상으로 acetonitrile/water 혼합액을 isocratic 조건으로 사용하여도 각 대상 성분들은 충분한 baseline 분리를 나타내었으나 phenothrin과 silafluofen 간 용량계수 차이가 크게 나타났다. 즉, phenothrin 이성질체와 시료 중 예상되는 간섭물질을 분리하기 위하여 충분한 머무름 시간으로 유지할 경우 silafluofen의 분석 시간이 과다하게 소요될 뿐만 아니라 LOQ가 2 ng 이상으로 나타나는 등 감도가 저하되는 단점이 있었다. 반면 silafluofen 분석을 기준으로 이동상 조건을 설정할 경우, phenothrin의 머무름 시간이 너무 짧아져 이성질체 간의 분리가 불충분하고 시료 중 불순물에 의한 간섭이 우려되었다. 따라서 간섭물질과의 분리 및 분석 효율을 고려하여 이동상을 acetonitrile/water 혼합액의 경사용리조건으로 설정하였다(Snyder, 1997). 이러한 HPLC 분석조건에서 phenothrin과 silafluofen의 정량한계는 각각 1.5 및 0.9 ng으로 나타나 시료 정제를 충분히 할 경우 각 성분을 고감도로 개별 정량하는 잔류분석법 개발이 가능하다고 생각되었다.

농산물 시료 중 phenothrin과 silafluofen을 추출하기 위한

**Table 4.** Retention and LOQ of analytes on HPLC C18 columns

Column <sup>a)</sup>	Mobile phase (CH <sub>3</sub> CN/H <sub>2</sub> O)	Capacity factor ( $k'$ ) <sup>b)</sup>		LOQ (ng) <sup>c)</sup> at 226 nm	
		Phenothrin	Silafluofen	Phenothrin	Silafluofen
Hypersil Gold C18	80/20	2.1, 2.2	4.1	1.1	1.1
	75/25	3.2, 3.4	7.0	1.5	1.7
	70/30	5.2, 5.6	12.2	2.3	3.1
	Gradient <sup>d)</sup>	5.0, 5.2	7.5	1.5	0.9
Purospher STAR RP18e	90/10	2.5, 2.6	4.3	1.1	1.1
	85/15	3.9, 4.2	8.1	1.4	1.6
	80/20	6.3, 6.8	14.3	2.0	2.6

<sup>a)</sup> Hypersil Gold C18, 4.0 mm i.d. × 25 cm (5 μm), 1.0 mL/min and Purospher STAR RP18e, 4.0 mm i. d. × 25 cm (5 μm), 0.8 mL/min.

<sup>b)</sup>  $k' = (t_R - t_0)/t_0$ ,  $t_0 = 2.5$  and  $2.4$  min in Hypersil and Purospher columns, respectively.

<sup>c)</sup> S/N ≥ 10 at 3% full-scale deflection (FSD).

<sup>d)</sup> Linear gradient from 65/35 to 90/10 for 25 min

**Table 5.** Liquid-liquid partition of analytes

Compound	Recovery (%) <sup>a)</sup>	
	1st Partition <sup>b)</sup>	2nd Partition
<i>trans</i> -Phenothrin	94	NR <sup>c)</sup>
<i>cis</i> -Phenothrin	98	NR
Silafluofen	101	NR

<sup>a)</sup> Mean of duplicates.

<sup>b)</sup> Partition mixture containing 150 mL of acetone, 50 mL of saturated NaCl aqueous solution and 450 mL of distilled water was extracted with 100 mL of *n*-hexane.

<sup>c)</sup> Not recovered.

용매로는 비극성 농약의 잔류분석법에서 표준적 용매로 널리 사용되고 있는 acetone을 사용하였다. Acetone은 대상성분과 유사한 물리화학적 특성을 나타내는 유기염소계, 합성제충국제 및 유기인계 농약 잔류분을 추출하는데 보편적으로 사용되는 표준적 용매로서 이미 많은 연구자들에 의하여 비극성 농약 추출에 그 효율과 재현성이 인정된 바 있다(AOAC, 2005; US FDA, 1999).

시료 추출물로부터 불순물을 1차적으로 제거하기 위하여 액-액 분배법을 시도하였으며 분배조건에 따른 phenothrin 및 silafluofen의 분배효율을 조사한 결과는 Table 5와 같다. 분배 과정은 대상 성분이 비극성 중성 화합물임을 감안하여 수용성 유기용매 추출액을 농축 과정 없이 다량의 포화식염수/증류수로 희석한 후 직접 비극성 용매인 *n*-hexane으로 분배하는 방법을 시도하였다. 대상성분들은 1회의 *n*-hexane 분배로 전량 회수되었으며 이는 추가의 hexane 분배액에서 대상 성분들이 전혀 관찰되지 않았던 점으로도 확인할 수 있었다.

Hexane 분배과정에 의하여 시료 중 수용성 극성 방해물질

**Table 6.** Acetonitrile/*n*-hexane partition of analytes

Compound	Recovery (%) <sup>a)</sup>	
	Double partition <sup>b)</sup>	Triple partition
<i>trans</i> -Phenothrin	78	89
<i>cis</i> -Phenothrin	82	92
Silafluofen	78	90

<sup>a)</sup> Mean of duplicates.

<sup>b)</sup> Partition mixture containing 40 mL of *n*-hexane saturated with acetonitrile was extracted with 30 mL portions of acetonitrile saturated with *n*-hexane each.

은 대부분 제거되나 유지를 비롯한 비극성 간섭물질은 제거되지 않으므로 추가적 분배법으로 acetonitrile/*n*-hexane 분배법을 시도하였다. Acetonitrile/*n*-hexane 분배법은 비극성인 지방이나 왁스의 제거에 주로 이용되는 정제법으로서 액-액 분배과정 중 hexane 층으로 분배되는 비극성 간섭물질의 추가적 제거효과가 기대되었다(AOAC, 2005; US FDA, 1999). Phenothrin과 silafluofen에 대한 분배효율을 조사한 결과, 통상적으로 수행하는 acetonitrile 2회 분배로는 그 회수율이 78~82%로 충분하지 않았으며 3회 분배하였을 때 비로소 89~92% 범위로 분배 추출되었다(Table 6). 이는 대상 성분들이 log Pow가 6.0~8.2로 매우 비극성 화합물이므로 acetonitrile 층으로의 분배율이 상대적으로 낮기 때문이었다.

이러한 acetonitrile/*n*-hexane 분배법을 각 농산물 시료에 적용하여, 불순물 제거 효율을 조사한 결과는 Table 7과 같다. 많은 수용성 추출물이 발생하는 현미의 경우 293 mg의 추출 건조물에 대하여 59%의 제거율을 나타내었고 다른 농산물에 대해서도 33~66%의 제거 효율을 보였다. 고추의 경우 현미에 비하여 추출물의 양은 적었으나 일부 간섭물질이

**Table 7.** Effect of acetonitrile/*n*-hexane partition (AHP) on the removal of nonpolar co-extractives

Crop	Amount of dried extract (mg) <sup>a)</sup>		Removal (%)
	Before AHP <sup>b)</sup>	After AHP	
Hulled rice	293	120	59
Apple	9	6	33
Green pepper	77	26	66
Chinese cabbage	43	29	33

a) Mean of duplicates.

b) After hexane partition of acetone extract diluted with saline.

**Table 8.** Elution profile of analytes on Florisil column<sup>a)</sup>

Compound	Recovery (%)						
	I <sup>b)</sup>	II	III	IV <sup>c)</sup>			
				0~25 mL	25~50 mL	50~75 mL	Total
<i>trans</i> -Phenothrin	NE <sup>d)</sup>	NE	97	26	74	0	100
<i>cis</i> -Phenothrin	NE	NE	98	29	70	0	99
Silafluofen	NE	93	98	96	4	0	100

a) Activated Florisil (60~100 mesh), 5 g was pre-washed with 25 mL of *n*-hexane.

b) Single elution : I, 75 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-hexane (25/75); II, 75 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-hexane (50/50); III, 75 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN/*n*-hexane (50/0.35/49.65).

c) Serial elution : pre-eluted with 50 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-hexane (25/75), discarded, and then eluted with 75 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN/*n*-hexane (50/0.35/49.65).

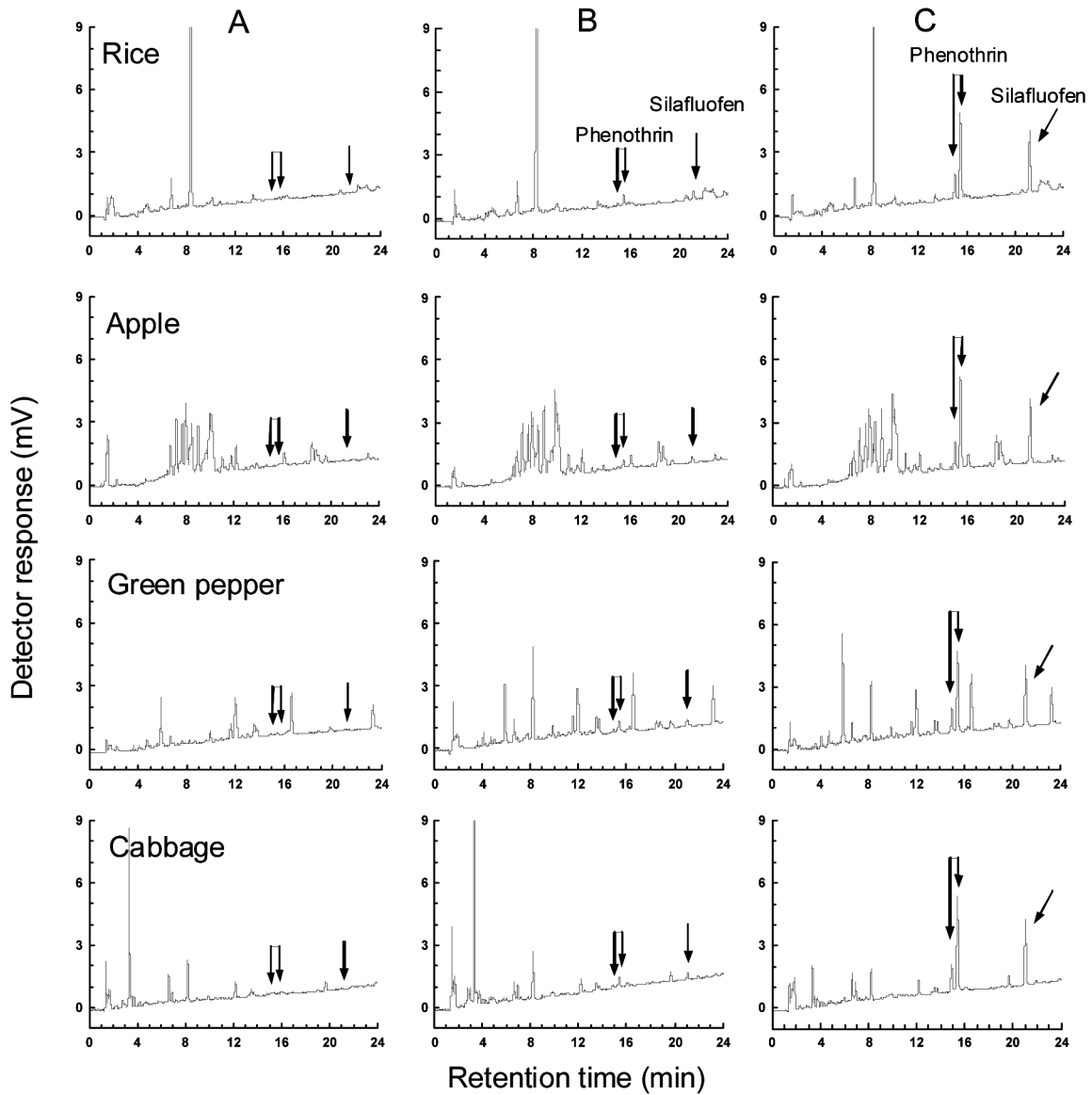
d) Not eluted.

chromatogram 상에서 관찰되었고 이들 불순물이 acetonitrile/*n*-hexane 분배법에 의하여 제거되었다. 그러나 현미 및 고추를 제외한 농산물 시료는 추출물 자체의 양이 적었고 chromatogram 상에서도 뚜렷한 간섭물질 제거 효과를 관찰할 수 없었다. 또한 Florisil column chromatography에 의하여 이들 불순물들은 충분히 제거 될 것으로 기대되었으므로 현미 및 고추 시료에만 acetonitrile/*n*-hexane 분배법을 적용하였다.

분배 추출액을 최종적으로 정제하기 위한 Florisil 흡착크로마토그래피에서 대상성분들의 용출양상을 조사하고 최적화한 결과는 Table 8과 같다. 흡착제로 Florisil을 사용하는 크로마토그래피법은 잔류농약에서 간섭물질 제거법으로 가장 많이 사용되는데, 특히 HPLC 기기분석에서의 역상 분배 원리와 연계시킬 경우 서로 다른 분리 원리의 교호에 따라 간섭물질의 제거 가능성이 보다 높을 것으로 예상되었기 때문이다. 용출용매로는 AOAC나 US FDA 다성분 분석법에서 채용하고 있는 dichloromethane/acetonitrile/*n*-hexane 혼합용매체계를 변경하여 최적의 용출조건을 확립하고자 하였다 (AOAC, 2005; US FDA, 1999). 시료 추출액은 액-액 분배 및 acetonitrile/*n*-hexane 분배법으로 이미 조정제되었기 때문에

소량(5 g)의 Florisil만으로도 충분한 정제가 가능하였다. 용출체계는 시료 추출액 주입 후 먼저 50 mL의 dichloromethane/*n*-hexane 혼합액(25/75, v/v)을 가하여 대상성분 보다 빠르게 용출되는 불순물을 제거하고, 연속하여 50 mL의 dichloromethane/acetonitrile/*n*-hexane 혼합액(50/0.35/49.65, v/v/v)을 흘려 phenothrin과 silafluofen을 하나의 분획에 모두 용출시켰다. 이 방법은 개별 성분별로 용출용매를 최적화한 것은 아니나 두 성분의 개별 분석을 위한 시료를 동시에 조제할 수 있다는 장점이 있었다. 농산물 시료 추출액에 직접 적용한 결과, 최종 시료용액은 거의 무색의 투명한 용액으로 관찰되었으며 chromatogram 상에서도 간섭물질 제거 효율이 우수하였다.

본 연구에서 확립한 시료 조제 및 기기분석법을 이용하여 농산물 시료 중 phenothrin 및 silafluofen의 잔류분석을 수행한 예는 Fig. 3과 같다. 무처리 농산물 추출액 중 대상 분석 성분 부근에 불순물에 의한 간섭은 관찰되지 않았다. 이에 따라 분석기기상의 정량한계량으로부터 분석법의 정량한계를 직접 산출하는 것이 가능하였으며 이를 회수율 시험으로 명확히 확인할 수 있었다. 기기분석을 위한 최종용액 중에 분석 성분 보다 늦게 용출되는 성분들이 거의 없었으므로 별도의 column 세척과정 없이 시료용액을 연속적으로 주입, 분석하



**Fig. 3.** HPLC chromatograms of crop extracts for the analysis of phenothrin and silafluofen residues. A, control; B, fortified with phenothrin and silafluofen at LOQ of 0.02 and 0.01 mg/kg; C, fortified at 0.2 and 0.1 mg/kg, respectively.

는 것이 가능하였다.

대표 농산물 4종의 무처리 시료에 phenothrin과 silafluofen을 각각 정량한계, 정량한계의 10배 및 100배를 포함한 3수준 3반복으로 처리하고 확립된 시료조제 및 기기분석 과정을 수행하여 회수율을 산출한 결과는 Table 9와 같다. 분석성분, 처리수준 및 농산물 시료종류에 관계없이 회수율 및 분석오차는 잔류분석기준인 70~120% 범위와 10%이내를 충분히 만족하였다(Codex, 2003; 농촌진흥청, 2009). 정량한계는 농산물 종류에 관계없이 phenothrin과 silafluofen이 각각 0.02 및 0.01 mg/kg 수준으로 잔류허용기준의 1/5~1/100 및 1/10~1/200을 정량할 수 있는 높은 감도를 보였다. 정량한

계에서의 회수율이 정량한계의 10배 및 100배에서의 회수율에 비하여 다소 높았는데, 이는 무처리 시료추출액 중 확인되지 않는 미세한 간섭이 일부 존재하며 정량한계에서 대상성분 peak의 면적이 작으므로 상대적으로 혼입율이 높게 나타나기 때문이다. 그러나 고농도 처리수준과의 회수율의 최대 편차는 20% 이하였으므로 국제기준에서 제시한 분석법의 선택성 기준인 “정량한계에서 무처리 시료 추출액 중 정량화할 수 없는 방해물질에 의한 간섭 30% 이내”에 충분히 합당하는 결과를 나타내었다(Codex, 2003). 현미와 고추 시료의 회수율이 사과 및 고추에 비하여 다소 낮았는데 이는 acetonitrile/*n*-hexane 분배법의 추가 적용에 따른 일부 손실에 기인한다



**Table 9.** Recoveries and LOQs of the analytical method

Compound	Fortification (mg/kg)	Recovery $\pm$ SD (%) <sup>a)</sup>				LOQ (mg/kg)
		Hulled rice	Apple	Green pepper	Chinese cabbage	
<i>trans</i> -Phenothrin	0.02 <sup>b)</sup>	105.1 $\pm$ 4.6	102.0 $\pm$ 4.7	97.7 $\pm$ 5.1	109.8 $\pm$ 1.1	0.02
	0.2	86.6 $\pm$ 0.4	94.9 $\pm$ 0.8	87.6 $\pm$ 1.7	97.2 $\pm$ 2.1	
	2.0	84.9 $\pm$ 1.8	97.0 $\pm$ 1.0	84.4 $\pm$ 2.1	94.6 $\pm$ 1.6	
<i>cis</i> -Phenothrin	-	-	-	-	-	
	-	85.6 $\pm$ 1.2	93.8 $\pm$ 1.2	85.4 $\pm$ 3.0	105.6 $\pm$ 0.6	
	-	87.3 $\pm$ 1.8	96.0 $\pm$ 1.3	82.4 $\pm$ 0.9	95.9 $\pm$ 1.8	
Silafluofen	0.01	103.0 $\pm$ 2.8	109.8 $\pm$ 2.4	99.1 $\pm$ 8.4	95.5 $\pm$ 2.3	0.01
	0.1	84.0 $\pm$ 1.1	92.2 $\pm$ 0.9	85.6 $\pm$ 1.5	88.5 $\pm$ 0.8	
	1.0	83.7 $\pm$ 1.8	93.0 $\pm$ 1.9	84.5 $\pm$ 1.2	89.1 $\pm$ 1.6	

<sup>a)</sup> Mean values of triplicate samples with standard deviations.

<sup>b)</sup> Fortification level was expressed as sum of phenothrin isomers.

고 판단된다. 분석오차는 일부 정량한계에서의 회수율 결과를 제외하고는 대부분 5% 미만으로 나타나 본 연구에서 확립한 분석법은 그 재현성이 상당히 우수하다고 생각된다.

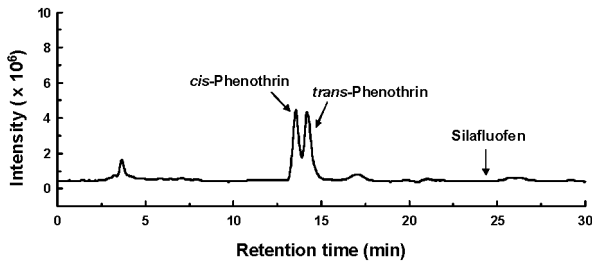
잔류농약분석과 같이 간섭물질의 종류와 성분이 정확히 알려져 있지 않은 시료를 대상으로 미량 성분을 고감도로 분석하는 조건에서는 단 하나의 물리화학적 특성을 정성적 지표로 사용할 경우 유사한 특성을 나타내는 간섭물질이 미량으로 존재하더라도 정성적 오인을 할 가능성이 항상 존재한다. 따라서 확립된 분석법과는 상이한 분석 및 분리 원리, 분석기기 또는 물리화학적 특성 등을 화합물 확인의 지표로 추가하여 정성적 신뢰성을 확보하는 재확인과정(confirmation)이 잔류분석법에서는 필수적이다(Das, 1981; US FDA 1999).

본 연구에서 확립한 분석법에서 정성적 지표는 HPLC에서의 머무름 시간에 전적으로 의존한다. 추출액의 정제과정을 최적화하여 간섭물질을 최대한 제거하였다 하더라도 시료 추출액 중 예기치 않은 미량의 불순물이나 실험실내 오염물질 등이 혼입, 대상 성분의 머무름 시간에 인접하여 간섭을 초래할 경우 분석결과 상의 오류가 발생할 수 있다. 따라서 분석된 잔류분의 정성적 신뢰성을 확보하기 위하여 재확인(confirmation)을 위한 별도의 기기분석법을 확립하고자 하였다. 즉, 이미 조제된 시료용액을 이용하여 추가적 시료 조제 없이 대상 화합물의 분자량 또는 분자구조에 대한 정성적 재확인을 위하여 우선적으로 LC/MS법을 확립하였다. LC/MS 조건은 Table 2에 나타난 바와 같이 분리용 column으로는 HPLC 분석 시와 동일한 충전제의 C18 column을 사용하였고 이동상도 동일한 acetonitrile/water 혼합액을 사용하되 머무름 시간을 일정하게 하기 위하여 그 혼합 비율을 조절하였다. 또한

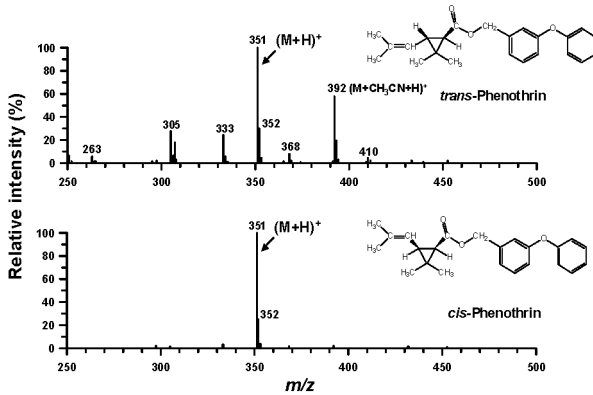
조건에 따라 이온화를 최대화하기 위하여 proton source로서 이동상에 formic acid를 일정량 첨가하였다. 최적화된 이온화조건에서 total-ion chromatogram(TIC)을 얻은 결과, phenothrin은 ESI 또는 APCI의 positive-ion mode에서 어느 정도 이온화되었으나 silafluofen은 1000~2000 ng을 주입하여도 이온을 검출할 수 없었다. 또한 ESI 및 APCI의 negative-ion mode에서는 모든 대상 성분이 이온화되지 않았다. 따라서 silafluofen 잔류분에 대해서는 LC/MS를 이용한 재확인이 불가능하였다.

Phenothrin의 경우 Fig. 4 및 5에 나타난 바와 같이 TIC 상 *trans* 및 *cis*-phenothrin peak의 ESI mass spectrum으로부터 분자량 및 화학 구조를 확인하였다. APCI 조건에서의 mass spectrum도 ESI와 fragmentation이 동일하였으나 ESI에 비하여 이온화가 1/10 정도로 작았고 acetonitrile adduct ion( $m/z$  392)의 생성비율이 높아 상대적으로(M+H)<sup>+</sup> ion의 intensity가 낮았으므로, 재확인 과정에는 ESI positive-ion mode를 사용하였다(Ardrey, 2003). Selected-ion monitoring(SIM) 분석을 위한 최적 ion은 intensity가 가장 높으면서 분자량을 직접적으로 반영하는(M+H)<sup>+</sup> ion인  $m/z$  351을 선정하였다.

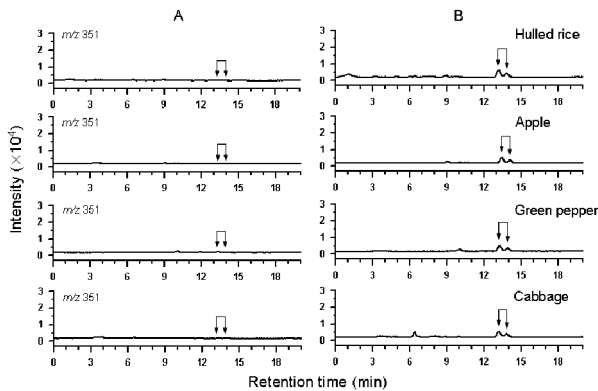
Silafluofen이 모든 LC/MS 조건에서 이온화되지 않아 재확인이 불가능하였으므로 GC/MS를 이용한 재확인법을 추가로 시도하였다. 즉, Table 3에 나타난 바와 같이 narrow-bore capillary column을 사용하여 splitless 방식의 시료주입 및 승온 조건으로 분석, 분리능을 극대화하는 GC/MS 분석조건을 확립하였다. Phenothrin과 silafluofen은 70 eV의 electron impact(EI) 조건에서 용이하게 이온화되고 fragment ion들이 생성되었다. Phenothrin과 silafluofen 표준물질의 TIC로부터 얻은 각 분석성분의 EI mass spectrum(Fig 7 및 8)에서



**Fig. 4.** LC/MS ESI(+) total-ion chromatogram of phenothrin and silafluofen. A standard mixture (10  $\mu$ L) containing 100  $\mu$ g/mL of each analyte was injected.

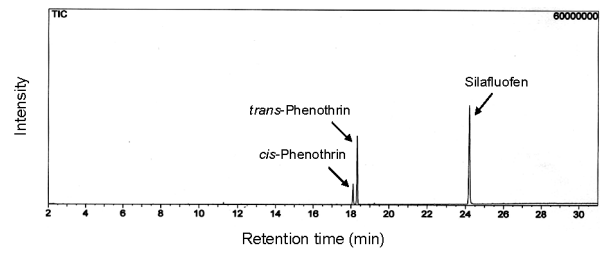


**Fig. 5.** ESI(+)-Mass spectra of phenothrin.

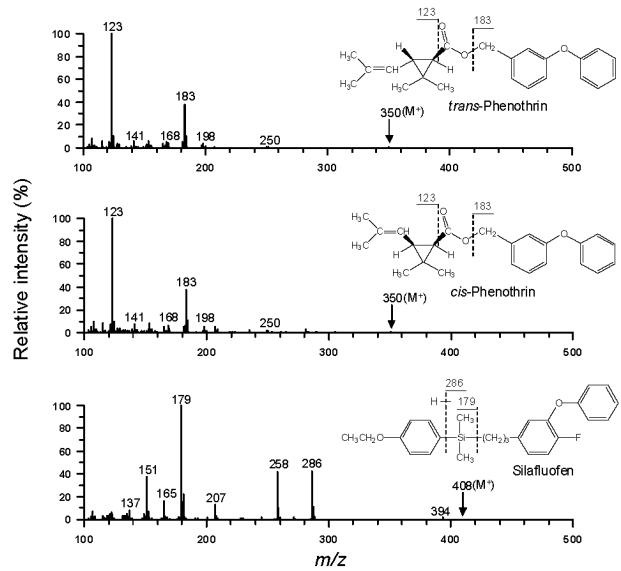


**Fig. 6.** LC/MS ESI(+) SIM chromatograms of crop extracts for the confirmation of phenothrin residues. A, control; B, fortified with phenothrin at LOQ of 0.02 mg/kg.

분자이온은 거의 검출이 되지 않았으나 phenothrin의 경우 각각 phenoxybenzyl기 및 cyclopropane ring이 이탈된  $m/z$  183 및 123의 fragment ion을 충분한 intensity로 확인할 수 있었다. 또한 silafluofen의 경우 각각 ethoxyphenyl기 및 4-fluoro-3-phenoxyphenylpropyl기가 이탈된  $m/z$  286 및 179의 fragment ion을 확인하여 SIM 분석용 fragment ion으로 선정하였다(McLafferty and Turecek, 1993).

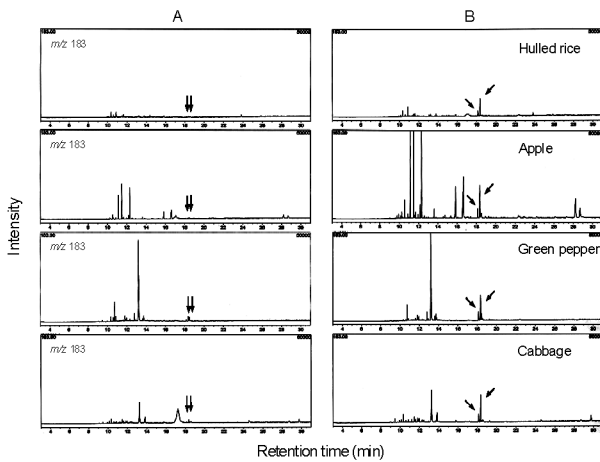


**Fig. 7.** GC/MS EI total-ion chromatogram of phenothrin and silafluofen.

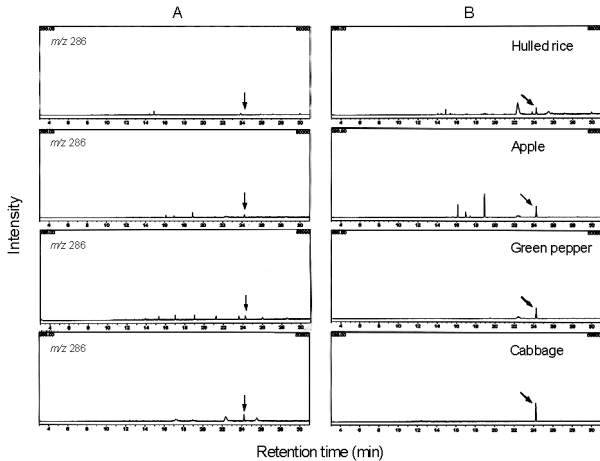


**Fig. 8.** EI mass spectra of phenothrin and silafluofen.

대표 농산물 시료 중 phenothrin 및 silafluofen 잔류분을 GC/MS로 재확인한 SIM chromatogram의 예는 각각 Fig. 9 및 10과 같다. GC/MS SIM에서의 감도가 HPLC/UVD에 비하여 높게 나타났으며 정량한계에서 대상 성분 모두를 충분히 재확인할 수 있었다. 본 연구에서 선정된 성분별 2개의 fragment ion 4종 모두를 SIM channel로 동시에 사용할 경우 감도 저하 현상이 관찰되었으므로 SIM channel 설정 수는 3개 이내로 제한하는 것이 적정 감도를 위하여 필요하였다. 한편 성분별로 분자이온의 intensity가 너무 낮아 SIM에 포함시킬 수 없으므로 화학구조에 따른 정성적 신뢰성을 확보하기 위해서는 적어도 2개의 fragment ion을 동시에 검색하는 것이 필수적이었다. GC/MS SIM에 의한 기기분석은 감도 면에서는 HPLC/UVD에 비하여 우수하였으나 농산물 시료에 따라 감도의 변이가 심하게 나타났다. 따라서 이러한 재확인법은 matrix-matched calibration 등에 의한 추가적 보정 없이는 일관성 있는 정량법으로 사용하기 어렵다고 판단되었다(CAC, 2003).



**Fig. 9.** GC/MS EI SIM chromatograms of sample extracts for the confirmation of phenothrin residues. A, control; B, fortified with phenothrin at LOQ of 0.02 mg/kg.



**Fig. 10.** GC/MS EI SIM chromatograms of sample extracts for the confirmation of silafluofen residues. A, control; B, fortified with silafluofen at LOQ of 0.01 mg/kg.

본 연구에서 확립한 시료 조제과정은 일상적으로 이용되는 추출 및 정제법을 대상 화합물들의 물리화학적 특성에 최적화하여 간섭물질을 최소화한 방법으로 특별한 기구나 조작용을 요구하지 않는다. 각 분석조작은 매우 명확하므로 Florisil의 흡착능을 일관성있게 관리한다면 분석 오차를 유발할 수 있는 요인이 매우 적다고 생각된다. HPLC에 의한 기기분석은 높은 감도와 분리능을 나타내어 시료로부터 함께 추출되는 불순물들의 간섭 없이 성분별 잔류허용기준의 1/5~1/200을 정량할 수 있었다. 분석법의 회수율 및 분석 오차는 국제적 잔류분석법 기준을 충분히 만족하고 있으며 질량분석학적 기기분석법으로 정성적 신뢰성을 확보하였다. 따라서 본 연구에서 확립한 농산물 중 phenothrin 및 silafluofen의 잔류분석법은 일상적 잔류 검사 및 평가뿐만 아니라 허용기준 위

반여부를 판정하는 공적인 분석 목적으로 충분히 이용할 수 있다고 판단된다.

### 감사의 글

본 연구는 식품의약품안전청 식품의약품안전평가원의 연구비 지원으로 수행한 국가 잔류농약 안전관리 연구 사업단 2010년도(과제번호 09072잔류약997-1401) 연구 결과의 일부이며, 지원에 깊이 감사드립니다.

### >> 인 / 용 / 문 / 헌

AOAC (2005) Pesticide and industrial chemical residues. In *Official Method of Analysis*, 18th ed., pp. 1~12. AOAC International, Arlington, VA, USA.

Andrey, R.E. (2003) *Liquid Chromatography-Mass spectrometry: an Introduction*, pp. 98~126, Wiley, Chichester, UK.

Chen, E.C.M. and E.S.D. Chen (2004) *The Electron Capture Detector and the Study of Reactions with Thermal Electrons*, pp. 266~328, Wiley, Hoboken, NJ, USA.

Codex Alimentarius Commission (CAC) (2003) *Guidelines on Good Laboratory Practice in Residue Analysis*, CAC/GL 40-1993, Rev.1-2003, Rome, Italy.

Codex Committee on Pesticide Residues (CCPR) (2007) *Draft and Proposed Draft Maximum Residue Limits in Foods and Feeds*, CX/PR 07, CAC, Rome, Italy.

Das, K.A. (1981) *Pesticide Analysis*, pp. 425~453, Marcel Dekker, New York, USA.

Lee, Y.D. and S.W. Jang (2010) Determination of buprofezin residues in rice and fruits using HPLC with LC/MS confirmation, *Korean J. Environ. Agric.* 29: 247~256.

McLafferty, F.W. and F. Turecek (1993) *Interpretation of Mass Spectra*, pp. 19~83, 4th ed., University Science Books, Sausalito, USA.

Snyder, L.R., J.J. Kirkland and J. Glajch (1997) *Practical HPLC Method Development* (2nd ed.), pp. 60~76 and 292~317, John Wiley, New York, USA.

Tomlin, C.D.S. (2009) *The Pesticide Manual*, pp. 885~886 and 1029~1030, 15th ed., British Crop Protection Council, Hampshire, UK.

US FDA (1999) *Pesticide Analytical Manual, Vol 1: Multi-Residue Methods*, 3rd ed., US Food and Drug Administration, USA.

농촌진흥청 (2009) 잔류성 시험의 기준 및 방법, 농촌진흥청 고시 제2009-1호 별표 14.

식품의약품안전청 (2009) 식품공전 시험법, pp. 10-4-10~10-4-19 및 10-4-30~10-4-34.

식품의약품안전청 (2011) 식품의 농약 잔류허용기준, pp. 76 및 95.

---

## 고성능 액체크로마토그래피와 질량분석법을 이용한 농산물 중 Phenothrin 및 Silafluofen의 정밀 잔류분석법 개발

이영득\*, 오재호<sup>1</sup>, 장상원

대구대학교 생명환경학부, <sup>1</sup>식품의약품안전평가원 화학물질과

**요 약** 고성능 액체크로마토그래피를 이용하여 농산물 중 살충제 phenothrin과 silafluofen 잔류량을 정밀하게 측정할 수 있는 공정 잔류분석법을 개발하고자 하였다. 현미, 사과, 고추 및 배추의 4종 대표 농산물 시료로부터 분석성분들을 acetone으로 동시에 추출하고 액-액 분배 및 Florisil 흡착크로마토그래피로 정제하는 시료 조제과정을 최적화하였다. 현미 및 고추 시료의 경우 acetonitrile/*n*-hexane 분배법을 추가하여 유지를 포함한 비극성 간섭물질을 제거하였다. HPLC에서 역상 C18 column과 경사용리법을 사용, 대상 성분들과 시료 중 간섭물질을 완전 분리하였으며 자외흡광검출기를 이용하여 고감도로 분석하는 것이 가능하였다. 확립된 분석법의 정량한계는 회수율 시험을 통하여 명확히 확인한 결과, phenothrin 및 silafluofen이 각각 0.02 및 0.01 mg/kg 이었다. 대표 농산물 4종에 대상 농약을 3수준 3반복으로 수행하여 얻은 분석법의 회수율은 phenothrin 및 silafluofen이 각각 82.4~109.8% 및 83.7~109.8% 범위였으며 분석오차는 농산물 종류 및 처리 수준에 관계없이 10% 미만이었다. 시료 중 검출된 대상 성분의 재확인을 위하여 LC/MS 및 GC/MS법을 추가로 확립하여 분석결과의 정성적 신뢰성을 확보하였다. 개발된 분석법은 높은 감도와 양호한 회수율 그리고 낮은 분석오차를 감안할 때 국가 공정분석법으로 충분히 이용 가능하였다.

**색인어** Phenothrin, Silafluofen, 농산물, 잔류, 분석법

---