

QuEChERS법과 PTV-GC/TOFMS 이용 잔류농약 분석법 개발을 위한 사과시료 중 236종 농약의 동시분석

주옥정* · 권혜영* · 박병준 · 김찬섭 · 진용덕 · 이제봉 · 윤서희 · 손경애 · 홍수명 · 임건재

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부

(2011년 9월 19일 접수, 2011년 10월 30일 수리)

Analysis of 236 Pesticides in Apple for Validation of Multiresidue Method using QuEChERS Sample Preparation and PTV-GC/TOFMS Analysis

Okjung Ju*, Hyeyoung Kwon*, Byeong Jun Park, Chan Seob Kim, Yong-Duk Jin, Je Bong Lee, Seo Hee Yun, Kyung-Ae Son, Su-Myeong Hong and Geon-Jae Im

Department of Agro-food Safety, National Academy of Agriculture Science, Rural Development Administration, Suwon, 441-707, Korea

Abstract

The recent trend for pesticide residue analysis in food involves fast cleanup and use of mass spectrometry to achieve quantitative and qualitative analysis at the same time. Recently, the QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) multi-residue method has received much attention as a fast extraction and cleanup method of pesticide residue analysis. Therefore, multi-residue analysis of 236 pesticides was tested with the QuEChERS method by concurrent use of PTV-GC/TOFMS (gas chromatography/ time-of-flight mass spectrometry with programmable temperature vaporizer). PTV condition was optimized and when the method was applied to apples, pesticide recovery rates (spiked at 400 ng/g) ranged from 80% to 120%, and RSD values were under 10% for most compounds. The results showed that the QuEChERS sample preparation and PTV-GC/TOFMS analysis can be applied to multi-residue analysis of pesticides in fruits and vegetables.

Key words Pesticide, Multiresidue analysis, QuEChERS, PTV-GC/TOFMS

서 론

최근 정밀분석기기의 발달 및 보급의 확대에 의하여 잔류농약의 전처리 과정을 단순화하여 전처리과정에서 실험 오차를 줄이고 분석성분의 손실을 최소화하면서 고감도 정밀분석기기를 이용하여 분석대상물을 분석하는 분석기술의 개발이 확대되고 있다. 잔류농약을 신속하게 분석하기 위한 전처리법 중 USDA/ARS에서 개발된 QuEChERS 분석법(Anastassiades

등, 2003)은 CEN prEN15662법(<http://www.quechers.com>)과 AOAC 2007.01법(Lehotay 등, 2007)으로 나뉘어 국제공인 분석법으로 등재되었다. 일반적으로 8개의 시료를 30분 이내에 바로 준비할 수 있어 빠르고(quick), 다른 기술 보다는 추출물의 취급을 보다 적게 할 수 있고 힘든 단계가 복잡하지 않아 쉽고(easy), 시료를 처리하는 과정에서 더 적은 흡수제와 더 짧은 시간이 필요하여 값싸고(cheap), 극성 농약이나 화합물에 따른 pH 범위가 높고 정확한 회수율 수준으로 효과적이고(effective), pH에 의존하는 극성농약을 포함하여 많은 농약을 검출할 수 있어 단순하고(rugged), 어떤 염화 용매도 필요없이 GC와 LC 경우 모두 아세트니트릴을 사용하여 추

*본 논문의 주저자로서 공동역할을 수행함.

*연락처 : Tel. +82-31-290-0535, Fax. +82-31-290-0506

E-mail: kwonhy91@korea.kr

출하므로 안전하다(safe)고 하여 붙여진 이름이다(옥, 2009). Anneli 등(2008)의 연구에 의하면 사과 시료를 이용한 3가지의 전처리법(Luke method(AOAC 985.22), QuEChERS, matrix solid-phase dispersion(MSPD)) 중 QuEChERS에서 가장 좋은 회수율을 보였으며, 사과 등의 과일과 야채 등의 다양한 시료를 이용한 분석에서도 재현성(RSD)이 14% 미만으로 나와 양호한 결과를 보이는 등(Andrea 등, 2010)의 QuEChERS를 이용한 다성분 동시분석이 빠르게 보급되고 있으며 지금도 다양한 시료와 분석대상물에 따라 꾸준히 분석법이 개발되고 있다(Lehotay 등, 2005, Cunha 등, 2007, Cajka 등, 2008, Lehotay 등, 2010, Li 등, 2011).

일반적으로 낮은 수준으로 존재하는 잔류농약을 분석하기 위해서는 매우 정밀하고 정확한 기기분석이 요구되며, 식품 안전성 및 환경영향 평가 비용을 줄이기 위해 다성분 동시분석법이 선호된다. 질량분석계(Mass Spectrometry, MS)는 GC나 LC에 연결되는 검출기의 한 종류라기보다는 하나의 독립된 분석기로서 화학물질의 정성분석이 가능한 것이 가장 큰 특징이다(옥, 2009). 일반적으로 MS는 target compound를 검출하는데 사용되며, GC/MS의 사용은 복잡한 시료(complex matrix)에서 미량의 잔류 농약의 확인과 정량이 가능하도록 한다(Cajka 등, 2008, 김 등, 2008). Lehotay 등(2005)은 GC/MS와 LC/MS/MS의 결합으로 229종의 농약을 분석한 바 있으며, Pang 등(2006)은 450종의 농약(GC/MS로 383종, LC/MS/MS로 67종)을 분석한 바 있다. 최근에는 잔류 농약 분석을 위해 강력하고 높은 효율을 가지는 분석 기기로서 GC/TOFMS를 사용한 연구가 많이 이루어졌다(Cajka 등, 2004, Zrostlikova 등, 2003, Dalluge 등, 2002a, Dalluge 등, 2002b). GC/TOFMS는 스캔 모드(scan mode)의 MS에서 생길 수 있는 많은 제한점(반응 속도의 저하, 간섭현상 등)을 극복하며 더 넓은 범위의 농약을 다룰 수 있으며, 전 질량 범위에서 좋은 수행능력을 보인다. TOFMS는 이온 소스로부터 검출기까지의 비행시간을 측정하며, 비행시간은 이온의 m/z 값의 제곱근에 비례하여 이온의 질량을 분석할 수 있게 되며 10만분의 1초 단위로 나타난다. 그러므로 TOFMS는 매우 빠른 반복율(repetition rate), 보통 5-30 kHz(즉, 각각의 질량 스펙트럼이 일초에 5,000-30,000개 생성될 수 있음을 의미)을 보이며, 이러한 빠른 반복율 때문에 잃어버리는 이온들이 없으며 다른 기기들보다 스캔 모드에서 가장 좋은 성능을 보인다(Leandro 등, 2007).

최근 잔류농약 전처리 과정중의 농축 및 재용해에 의한 분석성분의 손실 및 오차를 줄이기 위해 GC/MS에 대용량 주입장치를 장착하여 분석하는 방법들이 사용되고 있다. PTV

(Programmable temperature vaporization)는 용매의 끓는점보다 낮은 온도에 있는 liner에 시료가 주입되고 시료의 특성에 맞게 온도를 상승시켜서 분석성분이 GC컬럼으로 유입되도록 하는 장치로써 열에 불안정한 성분의 회수율이 더 좋고 시료내에 존재하는 비휘발성 물질의 GC컬럼내로의 유입이 적은 장점이 있다.

따라서 본 연구에서는 국내에서 농식품의 안전성 검증을 위해 분석이 요구되는 농약들을 대상으로 PTV-GC/TOFMS의 다양한 PTV조건을 조사하여 기기분석 조건을 확립하였으며 사과시료를 대상으로 QuEChERS법으로 전처리하여 확립된 분석법을 검증하였다.

재료 및 방법

시약 및 기구

시료의 전처리를 위한 시약은 anhydrous magnesium sulfate와 anhydrous sodium acetate는 Sigma-Aldrich사의 제품을 사용하였으며 glacial acetic acid(순도100%)와 acetonitrile은 Merck제품을 사용하였다. 흡착에 사용된 시약은 primary secondary amine(PSA), C₁₈(50 μm), graphitized carbon black(GCB, 120-400 mesh)은 Supelco로부터 구입하였다. 15 mL와 50 mL의 폴리프로필렌 원심분리튜브(Falcon)와 원심분리기(한일, Combi-514R)가 사용되었다. 농약 표준품은 Dr. Ehrenstorfer GmbH와 Wako제품을 사용하였는데 톨루엔이나 0.1% 아세트산 함유 아세토니트릴에 1000 mg/kg 용액을 제조하여 -20°C이하에서 냉동보관하면서 혼합표준용액 제조에 이용하였다. 혼합표준용액은 5, 10, 40 μg/mL의 농도가 되도록 각 농약을 혼합하고 아세토니트릴을 이용하여 희석한 후 회수율 실험에 사용하였다. 이 혼합표준용액을 0.05% formic acid함유 아세토니트릴로 10배 희석하여 0.5, 1, 4 μg/mL의 농도가 되도록 각각 제조한 후 matrix matched calibration을 위한 용액 제조에 이용하였다. 내부표준물질은 10 μg/mL 농도로 제조하여 시료에 첨가하였고 이를 아세토니트릴로 10배 희석하여 1 μg/mL로 만들어 matrix matched calibration을 위한 용액 제조에 이용하였다. 기기분석시의 오류를 검토하기 위해 사용된 QC 표준용액인 triphenylphosphate의 경우 2 μg/mL가 되도록 별도로 제조하였다.

전처리

QuEChERS분석법은 CEN prEN15662법과 AOAC 2007.01법으로 등재되어있기 때문에 두 분석법을 비교 실험

한 결과에 의거하여(Lehotay 등, 2010) AOAC 2007.01법에 근간을 두고 흡착제를 첨가하는 과정에서 C₁₈과 GCB를 더 첨가한 분석법으로 실험을 실시하였다. 드라이아이스를 넣어 곱게 간 시료 15 g을 비이커에 넣고 농약성분을 합한 혼합 용액을 시료의 농도가 50, 100, 400 ng/g이 되도록 농약을 첨가한 후 시험을 실시하였는데 시험법은 다음과 같다. 1) 시료를 곱게 분쇄한 다음 50 mL 원심분리관에 분쇄된 시료 15 g을 칭량한다. 2) 아세트니트릴에 용해되어 있는 내부표준물질 10 µg/g용액 150 µL를 첨가한 후 1% glacial acetic acid 함유 아세트니트릴 15 mL를 넣고 뚜껑을 닫고 손으로 1분간 격렬히 진탕한다. 3) 6 g의 anhydrous MgSO₄와 1.5 g의 anhydrous NaOAc를 넣고 뚜껑을 닫고 염이 뭉치지 않도록 즉시 손으로 1분간 흔들어 준다. 4) 3500 rpm에서 1분간 원심 분리한다. 5) 150 mg anhydrous MgSO₄, 50 mg PSA, 50 mg C₁₈, 7.5 mg GCB가 든 폴리프로필렌 원심분리관에 앞의 상정액 1 mL를 피펫으로 떠서 옮기고 30초간 vortex mixer를 이용하여 진탕한다. 6) 3500 rpm에서 1분간 원심분리한다. 7) 2 mL 유리 바이알에 상정액 500 µL를 담고 triphenylphosphate 2 µg/mL용액 50 µL, 아세트니트릴 100 µL를 넣어 PTV-GC/TOFMS로 분석한다.

Matrix matched calibration을 위해 농약이 첨가되지 않은 시료를 가지고 위 시료분석방법의 1)~4)번과 동일하게

실험하고 5)번 과정에서 150 mg anhydrous MgSO₄, 50 mg PSA, 50 mg C₁₈, 7.5 mg GCB가 든 폴리프로필렌 원심분리관을 5개 이상 준비하여 여기에 상정액 1 mL를 각각 넣고 30초간 vortex mixer를 이용하여 진탕하고 3500 rpm에서 1분간 원심분리하였다. 2 mL 유리 바이알에 상정액 500 µL를 담고 matrix matched calibration용 혼합표준용액(0.05, 0.1, 0.5, 1, 4 µg/mL 농도) 50 µL, 내부표준용액(1 µg/mL 농도) 50 µL, triphenylphosphate 용액(2 µg/mL 농도) 50 µL를 넣어 PTV-GC/TOFMS로 분석한다.

기기분석

PTV주입 조건 확립 실험

GC/TOFMS는 Leco사의 Pegasus 4D를 사용하였는데 GC는 Agilent사의 7890시리즈였다. 본 연구에서는 진보된 시료 주입 기술 중 하나인 PTV(programmed temperature vaporizer)를 사용하였는데 PTV 주입은 initial temperature, venting time, flow, pressure 등의 많은 파라미터를 포함하고 있어 최적의 조건을 찾는 것에 많은 시간과 주의를 요한다(Cajka 등, 2008). 본 연구에서는 4가지의 주입조건(liner, injection mode, inlet mode, initial temperature holding time)을 고려하였으며(Fig. 1), 각각의 조건에 따른 변수는 Table 1과 같았다.

Liner는 분석물질의 이동 및 trapping에 중요한 역할을 함

Table 1. Detailed variables for the optimized injection condition of PTV

Liner	- Baffled glass liner (RESTEK, 1.5 mm × 3.0 × 71 for Agilent GCs, Sitek Deact.) - Straight inlet liner w/Wool (RESTEK, 2 mm × 3.0 × 71 for Agilent GCs, IP Deact., w/Deact. Wool)
Injection	- 10 µL Single Injection (SI) - 2 µL × 5 Multiple Injection (MI)
Inlet mode	- Splitless (Sp) - Pulsed splitless (Ps) - Solvent vent (Sv)
Initial temperature holding time	- 2.05 min (LH) - 0.20 min (SH)

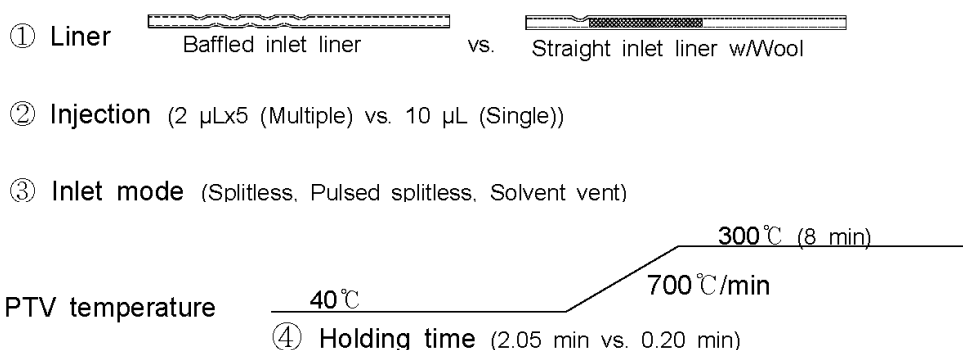


Fig. 1. Illustration of injection variables for PTV-GC/TOFMS conditions for optimum separation of analytes.

Table 2. Detailed variable and method for analysis of optimized PTV-GC/TOFMS condition

Name	Detailed Variable and Method
SISvLH	<ul style="list-style-type: none"> - Injection: 10 μL single injection - Inlet mode: Solvent vent - Inlet flow: 1.75 mL/min - Inlet purge time & flow: 400 sec, 30 mL/min - Inlet solvent vent time & flow: 120 sec, 200 mL/min - PTV temp. program: Initial injection temperature 40$^{\circ}$C (holding time: 2.05 min) -> 300 $^{\circ}$C @ 700 $^{\circ}$C/min (holding time: 8 min)
MISvLH	<ul style="list-style-type: none"> - Injection: 2 μL \times 5 multi-injection - Inlet mode: Solvent vent - Inlet flow: 1.75 mL/min - Inlet purge time & flow: 400 sec, 30 mL/min - Inlet solvent vent time & flow: 120 sec, 200 mL/min - PTV temp. program: Initial injection temperature 40$^{\circ}$C (holding time: 2.05 min) -> 300 $^{\circ}$C @ 700 $^{\circ}$C/min (holding time: 8 min)
SISpSH	<ul style="list-style-type: none"> - Injection: 10 μL single injection - Inlet mode: Splitless - Inlet flow: 1.75 mL/min - Inlet purge time & flow: 30 sec, 30 mL/min - PTV temp. program: Initial injection temperature 40$^{\circ}$C (holding time: 0.20 min) -> 300$^{\circ}$C @ 700$^{\circ}$C/min (holding time: 8 min)
SISpLH	<ul style="list-style-type: none"> - Injection: 10 μL single injection - Inlet mode: Splitless - Inlet flow: 1.75 mL/min - Inlet purge time & flow: 400 sec, 30 mL/min - PTV temp. program: Initial injection temperature 40$^{\circ}$C (holding time: 2.05 min) -> 300$^{\circ}$C @ 700$^{\circ}$C/min (holding time: 8 min)
SIPsLH	<ul style="list-style-type: none"> - Injection: 10 μL single injection - Inlet mode: Pulsed splitless - Inlet flow: 1.75 mL/min - Inlet purge time & flow: 400 sec, 30 mL/min - PTV temp. program: Initial injection temperature 40$^{\circ}$C (holding time: 2.05 min) -> 300$^{\circ}$C @ 700$^{\circ}$C/min (holding time: 8 min)
SIPsSH	<ul style="list-style-type: none"> - Injection: 10 μL single injection - Inlet mode: Pulsed splitless - Inlet flow: 1.75 mL/min - Inlet purge time & flow: 30 sec, 30 mL/min - PTV temp. program: Initial injection temperature 40$^{\circ}$C (holding time: 0.20 min) -> 300$^{\circ}$C @ 700$^{\circ}$C/min (holding time: 8 min)

으로써 기기분석 최적화를 위해 고려해야하는 변수이며, Jose 등(2009)은 15+1 EU-priority PAHs 분석에 4가지의 inlet liner(single-baffle, single-baffle packed with glass wool, multi-baffle, sintered glass inlet liner)를 기기 최적화를 위해 고려한 바 있으며 본 연구에서는 선행연구에서 전체적으로 좋은 결과를 보인 multi-baffled liner와 solvent evaporation phase에서의 손실을 막을 수 있다는 single-baffle inlet liner packed with glass wool을 사용하여 비교 분석하였다. Baffled glass liner와 straight inlet liner w/Wool를 이용하여 3가지의 주입 모드(splitless, solvent vent mode, pulsed splitless)

와 PTV 온도 프로그램에서 초기 온도 조건에서의 지속시간의 변화(initial temperature holding time), 주입량(10 μ L와 2 μ L를 5번 연속 주입)을 변화시킨 6가지 경우를 비교하여 분석기기 최적화를 시도하였으며 6가지 경우에 대한 자세한 설명은 Table 2에 나타내었으며 실험의 재현성을 파악하기 위해 각각 3번씩 반복 실험하였다.

확립된 기기분석 조건

위의 PTV 주입 실험에서 확립된 PTV조건을 포함하여 PTV-GC/TOFMS기기분석조건을 아래 Table 3에 나타내었

으며 각 정량이온과 머무름 시간은 Table 6에 나타내었다. GC에서 분리된 각 성분들은 50-550 m/z 범위에서 모든 질량이온들을 획득(full scan mode)하였고, 질량 스펙트럼 획득 속도는 10 spectra/sec 이었다. GC/TOFMS에서 분리된 성분들의 정보를 수집 및 분석하기 위해서 LECO사의 ChromaTOF software(version 4.24)를 사용하였다. 각 성분들은 US National Institute of Standards and Technology(NIST)와 in-house pesticidesLECO 라이브러리를 사용하여 Similarity와 Reverse, Probability가 높은 값 및 스펙트럼을 확인하여 선정하였으며, 참고문헌 등을 통하여 재확인도 하였다. Similarity와 Reverse는 NIST에서 정의한 값으로 실제 시료에서 얻은 성분들의 mass fragmentation 패턴과 질량 스펙트럼 라이브러리에 제시된 mass fragmentation 패턴과 비교하였을 때 일치하는 정도를 평가할 수 있다. Similarity는 실제 샘플에 존재하는 모든 질량 스펙트럼을 라이브러리의 질량 스펙트럼과 비교하여 일치 정도를 평가하는 반면, Reverse는 실

제 샘플의 질량 스펙트럼 중 라이브러리에 존재하는 질량 스펙트럼만을 비교하였을 때 일치 정도를 나타낸다(이 등, 2009).

결과 및 고찰

PTV-GC/TOFMS 분석 조건 확립

GC/TOFMS의 PTV 주입 조건의 최적화를 위해 실험한 6가지의 경우는 각 성분의 peak 면적값 및 3번 반복실험의 재현성(RSD), peak의 모양(S/N ratio)을 고려하였으며, 농약의 극성, 비극성과 같은 화학적 특성과 머무름 시간의 분배를 고려하여 bifenthrin(K_{ow} : $\log P > 6$)과 같은 비극성의 농약에서부터 tricyclazole(K_{ow} : $\log P = 1.42$)과 같은 극성의 물질까지 8가지의 대표적인 다양한 농약(4,4'-DDD, Bifenthrin, Captan, Chlorfenapyr, Chlorothalonil, Cyhalofop-butyl, Tricyclazole, Trinexapac-ethyl)으로 그 결과를 살펴보았다.

Baffled glass liner를 이용한 경우, 각 방법에 따른 면적값

Table 3. Analytical conditions of PTV-GC/TOFMS

Model	GC Agilent 7890/LECO TOFMS
PTV temp.	Initial injection temperature 40°C (2.05 min) → 300°C (8 min) @ 700°C/min
Inlet mode	Solvent vent
Injection vol.	10 µL
Column	Rtx-5MS w/Integra-Guard (30 m, 0.25 mm ID, 0.25 µm film thickness) Range: 50-550 m/z
Mass Method	Detector voltage: 1800V Ion Source temp.: 220°C
Transfer line temp.	260°C
Oven temp. program	Initial temp. → 90°C (6.7 min) -(20°C/min)→180°C (1 min) -(10°C/min)→ 265°C (1 min) -(5°C/min)→ 300°C (4.5 min)
Carrier Gas	He (flow rate: 1.75 mL/min)

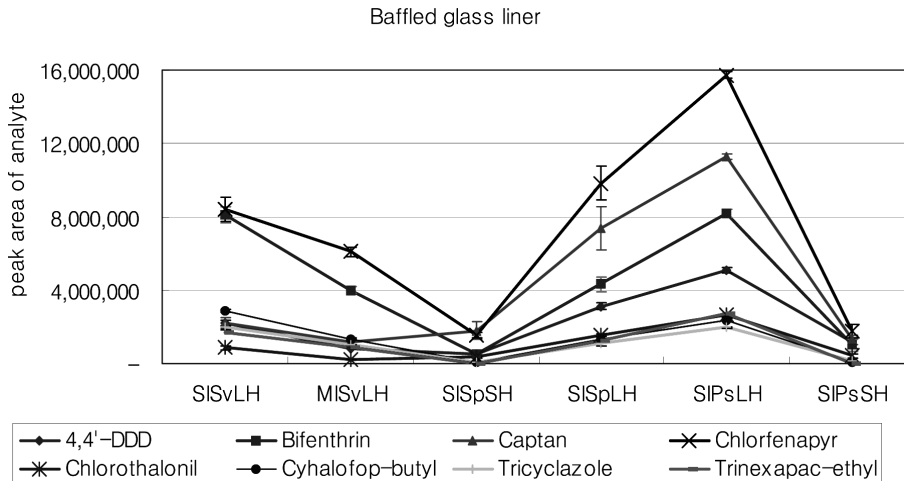


Fig. 2. Average peak areas and standard deviations (error bar) of 8 representative pesticides using baffled glass liner by each method.

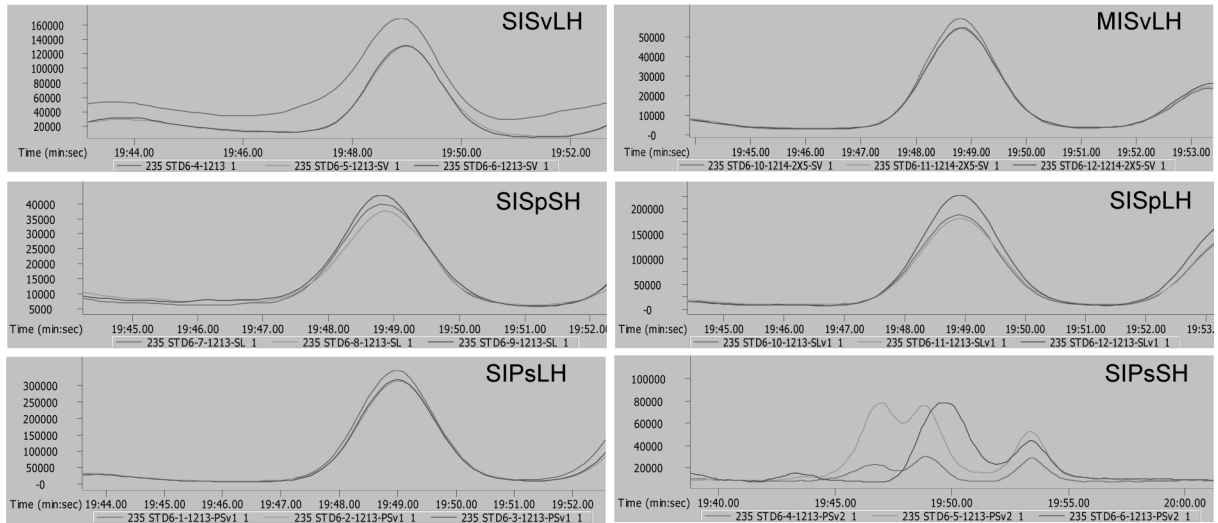


Fig. 3. Three replicated cases' peaks of 4,4'-DDD using baffled glass liner by each case.

Straight inlet liner w/Wool

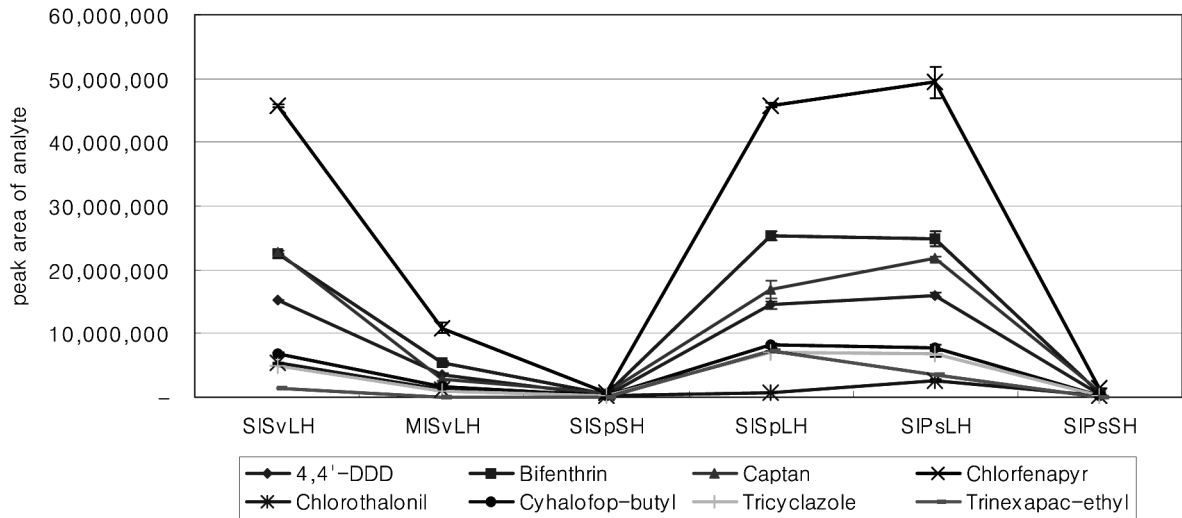


Fig. 4. Average peak areas and standard deviations (error bar) of 8 representative pesticides using straight inlet liner w/Wool by each case.

은 전체적으로 비슷한 경향을 보인 것을 알 수 있으며, 대부분 SIPsLH(Single Injection/Pulsed splitless/Long Holding time(2.05 min))의 경우에서 가장 큰 면적값을 보인 것을 알 수 있으며(Fig. 2), peak 모양이 가장 뚜렷하고 재현성이 좋아 가장 최적화된 경우라 생각할 수 있다(Fig. 3). 반면, straight inlet liner w/Wool의 경우, SISvLH(Single Injection/Solvent mode/Long Holding time(2.05 min)), SISpLH(Single Injection/Splitless mode/Long Holding time(2.05 min)), SIPsLH(Single Injection/Pulsed splitless mode/Long Holding time(2.05 min)) 경우에서 큰 면적값을 보인 것을 알 수 있으며(Fig. 4), 3번 반복된 실험의 재현성 및 peak 모양을 보면

SISvLH의 경우가 가장 좋은 것을 알 수 있다(Fig. 5). 그러므로 최종적으로 baffled glass liner와 straight inlet liner w/Wool를 이용한 경우 최적의 주입조건은 baffled glass liner에서의 SIPsLH의 경우와 straight inlet liner w/Wool의 SISvLH의 경우이며, peak 면적의 평균값 및 재현성(RSD, %)과 peak 모양(S/N 비)을 비교하여 보았다. 그 결과, 8가지 성분 중 trinexapac-ethyl을 제외한 모든 성분에서 면적 및 S/N ratio가 크게 나타나 peak가 뚜렷하며, RSD 값이 작게 나타나 재현성이 좋은 straight inlet liner w/Wool를 사용한 SISvLH의 경우가 가장 좋은 것으로 나타났다(Table 4).

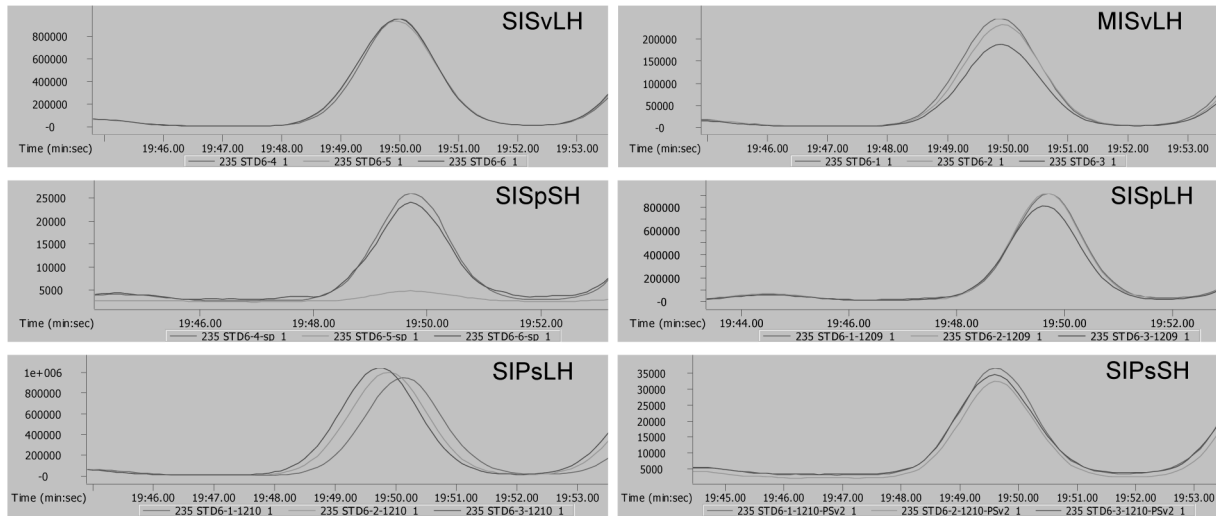


Fig. 5. Three replicated cases' peaks of 4,4'-DDD using straight inlet liner w/Wool by each case.

Table 4. Repeatability expressed as relative standard deviation (RSD, %) and quant signal-to-noise (S/N) ratio obtained for the injection of 10 μ L of a standard solution containing 8 pesticides

Compounds	logP _{ow}	Straight inlet liner w/Wool SISvLH			Baffled glass liner SIPsLH		
		Area		S/N ratio	Area		S/N ratio
		Average	RSD%		Average	RSD%	
4,4'-DDD	logP=6.02	15,224,007	1.3	11,394	5,060,053	5.7	2,992
Bifenthrin	logP>6	22,494,602	0.5	7,374	8,187,716	5.0	1,704
Captan	logP=2.8 (25°C)	22,682,542	2.1	3,478	11,265,057	2.7	1,619
Chlorfenapyr	logP=4.83	45,648,230	1.1	6,544	15,728,732	2.5	1,754
Chlorothalonil	logP=2.92 (25°C)	5,372,661	1.1	3,614	2,622,092	7.8	1,209
Cyhalofop-butyl	logP=3.31 (25°C)	6,891,357	1.7	1,821	2,387,232	3.0	504
Tricyclazole	logP=1.42	5,015,415	4.4	1,978	1,968,010	5.1	628
Trinexapac-ethyl	logP=1.5 (pH5)	1,452,953	18.6	434	2,726,309	11.1	684

분석법의 농약성분별 회수율

회수율을 구하기 위해 내부표준물질 6종을 첨가하였으나 회수율 산출에 사용된 내부표준물질은 pirimicarb D6로 6종의 내부표준물질 중 가장 재현성이 좋고, 피크면적이 크고 236종의 농약을 분석하기에 적당한 머무름 시간을 보였기 때문이다(Table 5). 각 농약성분의 피크면적을 내부표준물질인 pirimicarb D6의 피크면적으로 나눈 면적비를 이용하여 회수율을 산출하였으며(Table 6, Fig. 6) QC물질인 triphenylphosphate의 경우 정량에 이용하지 않았다. 농약의 계통에 따라 농약의 특성별로 검출정도를 살펴보면 4,4'-DDD와 같은 organochlorine계통, molinate같은 thiocarbamate

계통, butachlor와 같은 chloracetanilide계통, cyprodinil같은 anilopyrimidine계통은 낮은 농도에서도 검출이 잘 되었다. 회수율은 3농도 수준(50, 100, 400 ng/g) 모두에서 236종의 농약 중 77%이상이 90-110% 범위에서 나타나 양호한 결과를 보였으며(Fig. 6), 50 ng/g의 농도에서는 검출되지 않은 33성분(14%)을 제외한 203성분 중 197성분(97%)에서 70-120%의 회수율을 보였으며, 4성분(2.0%)을 제외한 모든 성분에서 RSD값이 20%미만으로 나타났다(Table 6). 이는 회수율 산정 시 스펙트럼 비교와 S/N ratio 15 이상의 엄격한 피크 선정을 통해 얻어진 결과라고 할 수 있겠다. 400 ng/g의 경우에는 213성분이 90-110%의 회수율을 보여 분

Table 5. Peak area and retention time of the 6 internal standards and quality control standard

	Name of compound	m/z for quantification	R.T. (min:sec)	Area (n=22)	
				Average	RSD(%)
IS	4,4'-DDD Ring-D8	243	19:49	698,297	10.0
	Alpha-BHC 13C6	187	14:35	789,834	14.1
	Atrazine D5	205	14:53	348,795	8.4
	Linuron D5	124	10:49	2,069,113	15.3
	Primicarb D6	166	15:53	1,103,602	3.5
	Trans-permethrin	189	23:47	314,498	8.0
QC	Triphenylphosphate	77	20:52	1,663,706	12.8

Table 6. Retention time (t_R), linearity (R^2) and recoveries obtained by QuEChERS sample preparation and PTV-GC/TOFMS analysis

No.	Pesticide	Quant Mass (m/z)	t_R (min:sec)	Recovery (RSD), %, mean, n=4			R^2	LOQ (ng/g)
				50 ng/g	100 ng/g	400 ng/g		
1	2,4-DDT	235	19:55.7	80(2)	75(3)	92(2)	0.9966	50
2	4,4-DDD	235	19:51.2	92(1)	92(2)	100(3)	0.9996	50
3	4,4-DDE	318	19:04.1	86(3)	81(2)	92(3)	0.9985	50
4	4,4-DDT	235	20:32.2	104(3)	83(3)	92(3)	0.9987	50
5	6-Benzyl aminopurine	225	21:41.3	ND	83(11)	88(5)	0.9993	100
6	Acephate	136	11:52.7	ND	93(21)	92(4)	0.9915	400
7	Acetamiprid	126	21:26.7	ND	88(10)	107(10)	0.9988	100
8	Acibenzolar-S-methyl	182	16:34.3	95(2)	91(4)	98(4)	0.9993	50
9	Acrinathrin:1	181	22:29.6	ND	ND	119(9)	0.9991	400
	Acrinathrin:2	181	22:46.2	108(7)	95(4)	94(4)	0.9990	50
10	Alachlor	160	16:30.8	97(3)	94(4)	101(3)	0.9988	50
11	Aldrin	263	17:15.0	93(4)	87(4)	91(3)	0.9998	50
12	alpha-BHC(HCH)	183	14:34.9	96(2)	92(3)	97(3)	0.9996	50
13	Anilofos	226	21:53.3	110(5)	94(5)	99(5)	0.9992	50
14	Azinphos-methyl	160	22:20.3	117(9)	101(5)	106(5)	0.9982	50
15	Azoxystrobin	344	27:57.5	104(1)	97(8)	104(5)	0.9992	50
16	Benalaxyl	148	20:21.2	109(5)	93(7)	98(4)	0.9950	50
17	Benfuresate	163	16:06.8	99(1)	97(2)	104(3)	0.9996	50
18	Benthiavalicarb-isopropyl	116	22:17.9	107(5)	92(2)	100(4)	0.9994	50
19	Benzoximate	170	13:12.3	ND	94(5)	90(1)	0.9997	100
20	beta-BHC(HCH)	183	15:39.9	90(2)	89(3)	100(3)	0.9996	50
21	Bifenazate	199	21:30.8	100(5)	88(3)	96(5)	0.9998	50
22	Bifenox	341	21:49.9	ND	ND	98(3)	0.9998	400
23	Bifenthrin	181	21:25.2	80(8)	83(3)	97(4)	0.9998	50
24	Bitertanol:1	170	23:32.4	96(2)	93(2)	97(3)	0.9994	50
	Bitertanol:2	170	23:40.4	ND	88(12)	93(7)	0.9982	100
25	Boscalid	140	25:05.4	89(5)	91(6)	101(5)	0.9993	50
26	Bromobutide	119	16:15.2	104(3)	97(3)	102(3)	0.9996	50
27	Buprofezin	105	19:13.4	108(5)	93(4)	100(5)	0.9994	50
28	Butachlor	176	18:37.0	101(2)	93(4)	101(4)	0.9996	50
29	Butralin	266	17:34.9	100(2)	89(2)	97(3)	0.9997	50

Table 6. Continued

No.	Pesticide	Quant Mass (m/z)	t _R (min:sec)	Recovery (RSD), %, mean, n=4			R ²	LOQ (ng/g)
				50 ng/g	100 ng/g	400 ng/g		
30	Cadusafos	159	14:19.5	99(3)	95(5)	96(4)	0.9998	50
31	Cafenstrole	100	24:28.3	128(11)	83(13)	81(5)	0.9931	100
32	Captan	79	18:08.0	101(5)	90(3)	96(3)	0.9993	50
33	Carbaryl	144	16:29.8	105(10)	80(8)	93(7)	0.9984	50
34	Carbofuran	164	14:52.1	78(13)	73(8)	97(5)	0.9972	50
35	Carboxin	143	19:14.0	106(2)	96(2)	100(3)	0.9997	50
36	Carfentrazone-ethyl	312	20:17.6	104(4)	96(2)	104(3)	0.9998	50
37	Chlordane-cis	373	18:26.8	97(3)	88(2)	96(3)	0.9988	50
38	Chlordane-trans	373	18:44.1	93(5)	87(1)	95(3)	0.9983	50
39	Chlorfenapyr	59	19:30.2	103(5)	100(8)	102(5)	0.9984	50
40	Chlorfluazuron	321	18:44.0	117(4)	103(5)	112(2)	0.9990	50
41	Chloroprotham	127	13:56.7	100(6)	97(6)	98(5)	0.9999	50
42	Chlorothalonil	266	15:45.2	143(131)	105(83)	119(42)	0.9956	ND
43	Chlorpyrifos	197	17:16.7	86(6)	86(6)	98(4)	0.9982	50
44	Chlorpyrifos-methyl	125	16:22.9	99(4)	91(3)	97(3)	0.9997	50
45	Clethodim	176	20:04.4	ND	ND	123(6)	0.9101	ND
46	Clomazone	125	15:01.3	96(3)	94(2)	102(3)	0.9994	50
47	Cyazofamid	217	19:16.8	106(7)	105(10)	112(9)	0.9998	50
48	Cyenoxyrafen	57	21:47.9	106(4)	92(7)	88(3)	0.9992	50
49	Cyflufenamid	91	19:24.3	95(6)	92(2)	100(5)	0.9993	50
50	Cyflumetofen	173	22:11.4	117(9)	73(8)	65(2)	0.9938	50
51	Cyfluthrin:1	206	24:26.5	ND	ND	100(3)	0.9996	400
	Cyfluthrin:2	206	24:33.8	ND	ND	104(3)	0.9996	400
	Cyfluthrin:3	206	24:41.2	ND	ND	106(5)	0.9997	400
	Cyfluthrin:4	206	24:44.1	ND	ND	109(5)	1.0000	400
52	Cyhalofop-butyl	229	22:22.8	113(1)	101(4)	104(3)	0.9986	50
53	cyhalothrin	181	22:36.6	106(5)	96(4)	98(3)	0.9995	50
54	cyhalothrin-lamda	181	22:21.8	ND	110(11)	121(10)	0.9962	100
55	Cypermethrin:1	181	24:54.0	ND	89(6)	99(4)	0.9999	100
	Cypermethrin:2	181	25:02.2	ND	81(12)	113(3)	0.9998	100
	Cypermethrin:3	181	25:11.8	ND	101(3)	104(3)	0.9989	100
56	Cyproconazole	222	19:30.5	105(4)	98(6)	96(4)	0.9994	50
57	Cyprodinil	224	17:46.6	89(3)	87(3)	95(3)	0.9992	50
58	delta-BHC(HCH)	183	15:13.1	93(2)	91(3)	99(3)	0.9994	50
59	Deltamethrin	181	27:29.2	108(2)	96(5)	101(4)	0.9991	50
60	Diazinon	179	15:23.2	102(3)	96(4)	99(4)	0.9997	50
61	Dichlobenil	171	11:11.4	96(4)	97(2)	97(3)	0.9999	50
62	Dichlofluanid	167	17:04.2	ND	98(6)	99(6)	0.9975	100
63	Dichlorvos	109	10:13.2	99(5)	100(6)	105(3)	0.9995	50
64	Dicofol	139	17:22.6	87(2)	89(2)	103(4)	0.9988	50
65	dieldrin	79	19:11.2	100(1)	89(4)	97(3)	0.9996	50
66	Diethofencarb	124	17:05.2	99(5)	95(3)	102(2)	0.9989	50

Table 6. Continued

No.	Pesticide	Quant Mass (m/z)	t _R (min:sec)	Recovery (RSD), %, mean, n=4			R ²	LOQ (ng/g)
				50 ng/g	100 ng/g	400 ng/g		
67	Difenoconazole:1	265	26:59.6	89(15)	89(10)	92(3)	1.0000	50
	Difenoconazole:2	265	27:05.7	74(12)	82(6)	102(4)	1.0000	50
68	Dimepiperate	119	18:08.8	101(3)	91(3)	98(3)	0.9996	50
69	Dimethametryn	212	17:51.7	89(3)	88(2)	98(4)	0.9987	50
70	Dimethenamid	154	16:14.4	96(2)	95(4)	102(3)	0.9991	50
71	Dimethoate	87	14:47.4	ND	99(3)	104(4)	0.9998	100
72	Dimethomorph:1	301	28:01.5	100(3)	94(3)	98(4)	0.9997	50
	Dimethomorph:2	301	28:28.8	106(4)	104(2)	104(4)	0.9995	50
73	Dimethylvinphos	295	17:15.7	93(7)	85(4)	97(5)	0.9973	50
74	Diniconazole	268	19:47.3	96(2)	89(3)	95(4)	0.9996	50
75	Dithiopyr	286	16:45.2	102(1)	95(2)	103(3)	0.9987	50
76	Edifenphos	173	20:25.6	98(3)	87(5)	90(5)	0.9991	50
77	Endosulfan alpha	159	18:41.8	ND	100(1)	99(3)	1.0000	100
78	Endosulfan beta	195	19:46.2	96(4)	93(4)	95(3)	0.9999	50
79	Endosulfan sulfate	272	20:32.6	115(9)	91(4)	98(4)	0.9985	50
80	Endrin	81	19:36.6	99(5)	91(2)	97(3)	0.9995	50
81	EPN	157	21:30.3	99(3)	91(2)	97(2)	0.9998	50
82	Esprocarb	91	16:57.0	102(3)	93(3)	99(3)	0.9998	50
83	Ethaboxam	183	23:51.8	ND	107(3)	85(5)	0.9991	100
84	Ethalfuralin	55	13:59.6	106(3)	96(2)	101(5)	0.9999	50
85	Ethofumesate	161	16:55.0	105(9)	96(2)	105(3)	1.0000	50
86	Ethoprophos	158	13:48.0	103(5)	96(3)	99(3)	0.9999	50
87	Etofenprox	163	25:19.6	79(26)	77(10)	94(6)	0.9998	100
88	Etoxazole	141	21:37.9	101(4)	90(2)	99(6)	0.9995	50
89	Etridiazole	183	12:06.7	98(5)	89(4)	90(3)	0.9999	50
90	Famoxadone	77	27:59.8	ND	95(6)	104(3)	0.9999	100
91	Fenamidone	238	21:45.4	105(2)	96(4)	102(3)	0.9991	50
92	Fenarimol	139	22:57.4	99(3)	93(3)	97(2)	0.9999	50
93	Fenazaquin	145	21:47.3	84(4)	72(3)	80(7)	0.9969	50
94	Fenbuconazole	129	24:30.9	102(4)	96(2)	101(5)	0.9999	50
95	Fenclorim	189	14:32.9	85(4)	81(6)	91(4)	0.9994	50
96	Fenhexamid	97	20:32.3	91(10)	87(3)	93(2)	0.9996	50
97	Fenitrothion	125	16:53.2	108(5)	98(2)	103(3)	0.9994	50
98	Fenobucarb	121	13:33.0	97(3)	97(3)	103(3)	0.9997	50
99	Fenothiocarb	160	18:28.1	100(4)	94(4)	101(4)	0.9998	50
100	Fenoxanil	189	19:32.8	107(3)	95(6)	102(4)	0.9993	50
101	Fenoxaprop-P-ethyl	288	23:14.4	107(5)	94(2)	101(4)	0.9994	50
102	Fenpropathrin	181	21:35.2	98(4)	93(4)	101(5)	0.9996	50
103	Fenpyroximate	213	14:53.2	96(9)	98(7)	96(4)	0.9999	50
104	Fenthion	278	17:15.1	96(3)	91(2)	100(3)	0.9988	50
105	Fenvalerate:1	125	26:18.5	83(20)	84(4)	96(2)	0.9994	50
	Fenvalerate:2	125	26:37.3	72(46)	80(6)	99(7)	0.9970	100

Table 6. Continued

No.	Pesticide	Quant Mass (m/z)	t _R (min:sec)	Recovery (RSD), %, mean, n=4			R ²	LOQ (ng/g)
				50 ng/g	100 ng/g	400 ng/g		
106	Ferimzone	239	18:13.8	113(9)	100(7)	95(7)	0.9965	50
107	Fipronil	367	18:01.7	108(3)	100(2)	102(3)	0.9998	50
108	Flazasulfuron	231	15:29.7	75(4)	74(6)	68(7)	1.0000	50
109	Fluacrypyrim	145	20:02.3	101(3)	96(2)	103(3)	0.9999	50
110	Fluazifop-P-butyl	282	19:23.9	103(3)	95(2)	103(3)	0.9998	50
111	Fludioxonil	127	19:01.1	102(2)	99(4)	102(3)	1.0000	50
112	Flufenacet	151	17:18.1	113(5)	91(5)	95(5)	0.9991	50
113	Flufenoxuron	126	15:45.6	112(6)	107(3)	111(4)	0.9999	50
114	Flumioxazin	354	26:25.2	101(9)	97(8)	105(3)	0.9978	50
115	Fluoroimide	259	14:44.1	ND	ND	70(16)	0.9985	400
116	Fluquinconazole	340	24:00.5	103(6)	95(3)	102(3)	0.9996	50
117	Fluroxypyr-meptyl	255	20:46.5	ND	93(6)	101(6)	1.0000	100
118	Flusilazole	233	19:13.7	89(3)	89(2)	102(3)	0.9983	50
119	Flutolanil	173	18:48.8	100(3)	98(3)	105(3)	0.9996	50
120	Folpet	104	18:16.1	ND	ND	91(13)	0.9927	400
121	Forchlorfenuron	128	11:37.1	ND	ND	111(7)	1.0000	400
122	Fosthiazate:1	97	17:38.2	ND	ND	92(6)	0.9914	400
	Fosthiazate:2	97	17:40.6	ND	ND	94(4)	0.9984	400
123	gamma-BHC(HCH)	183	15:05.5	80(2)	85(2)	101(3)	0.9941	50
124	Haloxypop-P-methyl	288	18:20.0	96(2)	93(4)	103(3)	0.9993	50
125	Heptachlor	100	16:34.8	89(1)	86(3)	94(3)	0.9989	50
126	Hexaconazole	83	18:52.5	101(2)	92(2)	94(3)	0.9995	50
127	Hexazinone	171	20:44.3	93(2)	90(2)	100(3)	0.9993	50
128	Hexythiazox	156	18:24.5	ND	ND	106(3)	1.0000	400
129	Imibenconazole	125	28:52.7	96(4)	95(6)	99(3)	1.0000	50
130	Indanofan	139	21:50.5	108(6)	95(4)	102(3)	0.9996	50
131	Indoxacarb	150	27:22.0	120(4)	98(5)	98(2)	0.9976	100
132	Iprobenfos	204	15:50.3	93(4)	92(3)	102(3)	0.9987	50
133	Iprodione	314	21:14.1	ND	ND	102(5)	0.9997	400
134	Iprovalicarb	116	19:02.9	117(4)	100(7)	101(4)	0.9981	50
135	Isoprocarb	121	12:52.5	95(1)	96(4)	103(3)	0.9998	50
136	Isoprothiolane	118	18:56.3	97(3)	94(3)	102(3)	0.9988	50
137	Isotianil	180	20:35.8	104(4)	95(3)	100(5)	0.9997	50
138	Kresoxim-methyl	116	19:16.1	98(2)	93(3)	103(3)	0.9986	50
139	Linuron	61	16:58.3	ND	ND	99(5)	0.9973	400
140	Lufenuron	202	11:45.5	93(8)	99(1)	94(6)	1.0000	50
141	Malathion	173	17:02.3	111(3)	98(4)	102(3)	0.9995	50
142	Mefenacet	192	22:32.6	107(7)	94(3)	104(3)	0.9995	50
143	Mepanipyrim	222	18:36.6	95(3)	93(2)	102(3)	0.9993	50
144	Mepronil	119	20:01.6	100(3)	96(3)	103(3)	0.9995	50
145	Metalaxyl	160	16:35.7	105(3)	93(4)	97(2)	0.9996	50
146	Metamifop	180	30:38.0	ND	103(6)	102(4)	0.9996	100

Table 6. Continued

No.	Pesticide	Quant Mass (m/z)	t _R (min:sec)	Recovery (RSD), %, mean, n=4			R ²	LOQ (ng/g)
				50 ng/g	100 ng/g	400 ng/g		
147	Metconazole	139	21:50.6	107(4)	95(4)	102(3)	0.9996	50
148	Methabenzthiazuron	136	14:08.1	97(6)	99(3)	97(4)	1.0000	50
149	Methidathion	145	18:25.5	98(4)	90(4)	101(4)	0.9982	50
150	Methiocarb	168	12:58.0	99(6)	120(5)	112(5)	0.9995	50
151	Metolachlor	162	17:12.9	95(2)	92(3)	100(4)	0.9993	50
152	Metrafenone	379	23:16.1	106(5)	97(3)	102(4)	0.9993	50
153	Metribuzin	198	16:14.8	100(6)	95(3)	102(3)	0.9988	50
154	Molinate	126	12:54.3	95(3)	94(2)	95(4)	0.9998	50
155	Monocrotophos	127	14:14.3	111(11)	89(8)	97(6)	0.9994	50
156	Myclobutanil	179	19:10.7	114(3)	96(2)	103(3)	0.9985	50
157	Napropamide	72	18:49.6	84(15)	75(15)	99(8)	0.9989	50
158	Novaluron	142	11:27.8	126(14)	109(4)	116(9)	0.9998	100
159	Nuarimol	107	20:48.9	79(10)	80(6)	95(6)	0.9986	50
160	Ofurace	160	20:19.2	103(6)	96(4)	100(3)	0.9993	50
161	Omethoate	110	13:26.5	ND	112(17)	91(9)	0.9997	100
162	Orysastrobin	116	21:54.8	95(3)	87(4)	101(3)	0.9978	50
163	Oxadiazon	175	19:04.3	93(2)	89(3)	97(3)	0.9993	50
164	Oxadixyl	163	19:56.6	104(2)	93(4)	98(2)	0.9988	50
165	Oxaziclomefone	187	12:28.4	88(7)	112(5)	106(4)	0.9993	50
166	Oxyfluorfen	252	19:09.6	97(4)	93(4)	102(3)	0.9999	50
167	Parathion	291	17:17.8	100(4)	95(5)	102(4)	0.9999	50
168	Penycuron	125	14:18.6	92(2)	95(2)	100(3)	1.0000	50
169	Pendimethalin	252	17:54.2	93(1)	87(3)	99(4)	0.9987	50
170	Pentoxazone	70	22:12.0	85(5)	87(3)	98(4)	0.9994	50
171	Phenthoate	274	18:07.4	97(3)	94(4)	104(3)	0.9981	50
172	Phorate	75	14:24.9	95(4)	92(6)	100(5)	0.9997	50
173	Phosphamidon	127	16:09.8	118(5)	89(4)	95(6)	0.9977	50
174	Phthalide	243	17:41.0	102(2)	96(2)	99(3)	0.9997	50
175	Piperophos	122	21:33.6	110(3)	96(4)	101(5)	0.9989	50
176	Pirimicarb	72	15:55.2	101(7)	96(5)	101(3)	0.9996	50
177	Pirimiphos-methyl	290	16:52.6	97(2)	91(2)	100(4)	0.9990	50
178	Pretilachlor	162	19:00.4	101(4)	94(6)	97(4)	0.9995	50
179	Prochloraz	70	24:04.2	ND	94(6)	92(4)	1.0000	100
180	Procymidone	96	18:15.3	105(3)	100(4)	103(5)	0.9996	50
181	Prodiamine	321	16:51.0	102(3)	93(2)	99(3)	0.9999	50
182	Profenofos	97	18:58.7	108(4)	90(4)	96(4)	0.9981	50
183	Propamocarb	58	11:29.8	ND	60(6)	46(2)	0.9999	ND
184	Propanil	161	16:10.4	96(2)	96(2)	103(3)	0.9993	50
185	Propaquizafop	100	30:01.5	ND	ND	106(5)	0.9943	400
186	Propiconazole:1	259	20:25.8	ND	95(3)	93(6)	0.9999	100
	Propiconazole:2	259	20:32.8	ND	91(4)	105(3)	1.0000	100
187	Propisochlor	162	16:34.0	107(3)	95(4)	100(3)	0.9996	50

Table 6. Continued

No.	Pesticide	Quant Mass (m/z)	t _R (min:sec)	Recovery (RSD), %, mean, n=4			R ²	LOQ (ng/g)
				50 ng/g	100 ng/g	400 ng/g		
188	Prothiofos	113	18:55.5	98(2)	90(5)	93(3)	0.9999	50
189	Pymetrozine	98	19:00.1	ND	95(9)	93(5)	0.9949	100
190	Pyraclufos	138	23:09.6	120(6)	94(6)	97(6)	0.9983	50
191	Pyraclostrobin	132	26:25.7	136(22)	92(14)	107(9)	0.9938	100
192	Pyraflufen-ethyl	412	20:30.8	108(5)	98(4)	104(5)	0.9991	50
193	Pyrazolate	248	18:42.0	93(7)	99(4)	106(5)	0.9999	50
194	Pyrazosulfuron-ethyl	260	19:15.7	ND	ND	81(18)	0.9997	400
195	Pyributicarb	108	21:10.4	91(2)	90(2)	101(4)	0.9994	50
196	Pyridaben	147	23:50.3	102(2)	94(3)	99(2)	0.9997	50
197	Pyridalyl	204	25:22.1	85(3)	82(4)	95(3)	0.9995	50
198	Pyridaphenthion	97	21:20.5	94(11)	86(11)	104(4)	0.9991	50
199	Pyrifthalid	274	23:08.7	109(1)	98(3)	101(4)	0.9994	50
200	Pyrimethanil	198	15:23.5	94(2)	90(1)	97(3)	0.9992	50
201	Pyriminobac-methyl	302	20:34.5	98(4)	94(3)	103(4)	0.9990	50
202	Pyriproxyfen	136	22:18.8	92(1)	88(3)	101(3)	0.9991	50
203	Quinoclamine	172	17:06.1	111(4)	98(4)	104(3)	0.9997	50
204	Quizalofop-ethyl	299	25:08.7	108(5)	97(3)	106(4)	0.9994	50
205	Silafluofen	179	25:32.0	95(4)	89(6)	95(4)	0.9992	50
206	Simazine	201	14:50.1	101(3)	97(4)	102(3)	0.9999	50
207	Simeconazole	121	16:24.8	97(4)	92(4)	100(3)	0.9998	50
208	Simetryn	213	16:25.3	106(4)	95(1)	99(3)	0.9999	50
209	Spirodiclofen	71	23:41.2	95(9)	106(6)	91(5)	0.9995	50
210	Spiromesifen	57	21:12.8	91(4)	91(5)	93(4)	0.9994	50
211	Tebuconazole	250	20:46.0	82(24)	81(9)	95(7)	0.9994	100
212	Tebufenpyrad	171	21:39.6	102(4)	93(2)	97(4)	0.9996	50
213	Tebupirimfos	152	15:46.4	101(3)	94(5)	99(3)	0.9998	50
	Teflubenzuron:1	160	10:18.4	95(5)	89(6)	86(5)	0.9994	50
214	Teflubenzuron:2	141	10:54.2	98(4)	98(2)	106(4)	0.9999	50
	Teflubenzuron:3	197	11:26.2	98(4)	108(6)	118(10)	1.0000	50
215	Tefluthrin	177	15:32.7	94(2)	92(2)	99(3)	0.9996	50
216	Terbufos	57	15:12.7	101(4)	94(4)	100(3)	0.9997	50
217	Tetraconazole	336	17:24.0	106(5)	98(4)	103(3)	0.9997	50
218	Tetradifon	111	22:05.9	101(10)	95(2)	101(5)	0.9998	50
219	Thiabendazole	174	18:04.3	95(5)	88(3)	94(5)	0.9998	50
220	Thiacloprid	101	26:08.1	ND	100(6)	112(4)	0.9986	100
221	Thiamethoxam	182	17:40.5	ND	98(6)	113(3)	0.9998	100
222	Thifluzamide	166	19:14.8	98(2)	95(3)	103(3)	0.9994	50
223	Thiobencarb	100	17:05.7	90(2)	88(4)	99(3)	0.9991	50
224	Tolclofos-methyl	265	16:28.4	92(2)	90(3)	100(3)	0.9988	50
225	Tolyfluanid	137	18:01.2	112(7)	103(7)	102(2)	0.9995	50
226	Tralomethrin	181	27:09.1	ND	ND	105(6)	0.9971	400

Table 6. Continued

No.	Pesticide	Quant Mass (m/z)	t _R (min:sec)	Recovery (RSD), %, mean, n=4			R ²	LOQ (ng/g)
				50 ng/g	100 ng/g	400 ng/g		
227	Triadimefon	57	17:20.3	102(5)	95(3)	97(3)	0.9997	50
228	Triadimenol	128	18:07.7	104(4)	93(2)	96(2)	0.9995	50
229	Tricyclazole	189	19:07.8	101(4)	87(6)	97(4)	0.9995	50
230	Trifloxystrobin	116	20:24.4	78(4)	87(10)	100(5)	0.9997	50
231	Triflumizole	206	18:15.0	104(3)	95(8)	95(6)	0.9995	50
232	Triflumuron	139	12:06.1	ND	108(1)	116(5)	1.0000	100
233	Trifluralin	306	14:08.3	103(6)	95(3)	99(3)	0.9999	50
234	Trinexapac-ethyl	151	16:48.0	84(6)	78(8)	86(8)	0.9994	50
235	Vinclozoline	124	16:21.0	105(5)	97(5)	102(5)	1.0000	50
236	Zoxamide:1	187	18:11.9	99(4)	106(3)	105(2)	1.0000	50
	Zoxamide:2	187	21:03.4	109(9)	88(8)	92(5)	0.9987	50

ND: Not determined

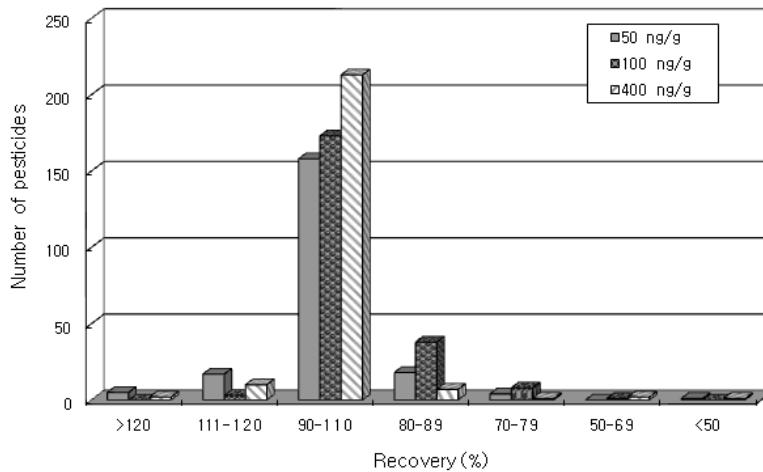


Fig. 6. The number of pesticides at each recovery range by each concentration.

석성분 중 90% 이상이 높은 회수율을 보였으며, 70% 미만의 회수율은 3성분(1.3%)이었다(Table 6, Fig. 6). RSD값은 400 ng/g의 경우 5성분(2.1%)을 제외한 모든 성분에서 10% 미만으로 양호하였다. 사과를 대상으로 acetonitrile에 산을 첨가하지 않고 분배한 결과(Anastassiades, 2004)와 파프리카를 대상으로 citrate buffer를 첨가한 acetonitrile로 분배한 결과(Lee, 2011)에서 propamocarb의 회수율은 모두 75% 이상의 양호한 회수율을 보였으나 본 실험에서는 60%이하로 저조하였는데 이는 pKa 9.5의 강염기성 농약인 propamocarb가 본 실험에서 사용된 acetate buffer를 첨가한 acetonitrile 분배 조건과 사과시료의 pH에서 acetonitrile층으로 충분히 전이되지 못한 것으로 추측되었으나 추후 다른 요인을 더 확인할 필요가 있다. Chlorothalonil을 포함한 염기성조건에서

분해되는 많은 농약들이 추출시 acetate buffer를 사용함으로써 회수율을 높일 수 있으며 산성시료인 사과/블루베리에서는 회수율이 90%이상 RSD값이 20%미만으로 우수하였으나(Lehotay, 2010) GCB를 사용했던 본 실험에서는 회수율의 RSD값이 42-131%로 매우 커서 GCB에 의한 chlorothalonil의 불균일한 흡착이 원인으로 추측되었다. 그러나 chlorothalonil 이외의 cyprodinil, thiabendazole등과 같은 평면구조의 농약들은 양호한 회수율과 RSD값을 보였다. 분석법 LOQ(limit of quantitation)는 EU 가이드라인(SANCO/10684/2009)에 따라서 70-120%의 회수율을 가지면서 RSD가 20%이하의 기준을 만족하는 가장 낮은 첨가농도를 산정하였는데 195성분의 농약이 50 ng/g의 분석법 LOQ를 보였다. GC/TOFMS의 경우 GC-MS/MS에 비해 감도는 낮지만 full scan을 획득

하여 library를 대조함으로써 분석 결과의 신뢰성을 높힐 수 있다. 따라서 본 실험에서 확립한 QuEChERS법과 PTV-GC/TOFMS 조건을 이용하여 과일과 야채의 잔류농약 분석에 활용이 가능하리라 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 국립농업과학원 농업과학기술 연구 개발사업(과제번호 : PJ907134)의 지원에 의하여 이루어진 것임.

>> 인 / 용 / 문 / 헌

- Anastasiades, M., S.J. Lehotay, D. Stajnbaher, F.J. Schenck (2003) Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *J AOAC Int.* 86(2):412-31.
- Andrea Hercegovca, Renata Huskova and Eva Matisova (2010) Evaluation of different calibration approaches in pesticide residues analysis in non-fatty food using fast GC-MS. *Intern, J. Environ. Anal. Chem.* 90(3-6):188-204.
- Anneli Kruve, Allan Kunnapas, Koit Herodes, Ivo Leito (2008) Matrix effects in pesticide multi-residue analysis by liquid chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1187:58-66.
- Cajka, T. and J. Hajslova (2004) Gas chromatography-high-resolution time-of-flight mass spectrometry in pesticide residue analysis: advantages and limitations, *Journal of chromatography A*, 1058:251-261.
- Cajka, T., J. Hajslova, Ondrej Lacina, Katerina Mastovska, Steven J. Lehotay (2008) Rapid analysis of multiple pesticide residues in fruit-based baby food using programmed temperature vaporiser injection-low-pressure gas chromatography-high-resolution time-of-flight mass spectrometry, *Journal of chromatography A*, 1186:281-294.
- Cunha S.C., Steven J. Lehotay, Katerina Mastovska, Jose O. Fernandes, Maria Beatriz, P.P. Oliveira (2007) Evaluation of the QuEChERS sample preparation approach for the analysis of pesticide residues in olives, *J. Sep. Sci.*, 30: 620-632.
- Dalluge, J., M. van Rijn, J. Beens, R.J.J. Vreuls, U.A.Th. Brinkman (2002a) Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detection applied to the determination of pesticides in food extracts, *Journal of chromatography A*, 965:207-217.
- Dalluge, J., R.J.J. Vreuls, J. Beens and U.A.T. Brinkman (2002b) Optimization and characterization of comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass-spectrometric detection (GC x GC-TOF MS), *J. Sep. Sci.*, 25(4):201-214.
- <http://www.quechers.com>
- Jose Angel Gomez-Ruiz, Fernando Cordeiro, Patricia Lopez, Thomas Wenzl (2009) Optimisation and validation of programmed temperature vaporization (PTV) injection in solvent vent mode for the analysis of the 15+1 EU-priority PAHs by GC-MS, *Talanta*, 80:643-650.
- Leandro C.C., Peter Hancock, Richard J. Fussell, Brendan J. Keely (2007) Quantification and screening of pesticide residues in food by gas chromatography-exact mass time-of-flight mass spectrometry, *Journal of Chromatography*, 1166:152-162.
- Lee, S. W., J. H. Choi, S. K. Cho, H. Yu, A. M. Abd El-Aty, J. H. Shim (2011) Development of a new QuEChERS method based on dry ice for the determination of 168pesticides in Paprika using tandem mass spectrometry *Journal of Chromatography A* 1218; 4366-4377.
- Lehotay, S.J., de Kok A, Hiemstra M, Van Bodegraven P (2005) Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection. *J AOAC Int.* 88(2):595-614.
- Lehotay, S.J. (2007) Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: collaborative study. *J AOAC Int.* 90(2):485-520.
- Lehotay, S.J., K.A. Son, H. Kwon, U. Koesukiwat, W. Fu, K. Mastovska, E. Hoh, N. Leepipatiboon (2010) Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables, *Journal of Chromatography A*, 1217:2548-2560.
- Li Jing, Fengshou Dong, Jun Xu, Xingang Liu, Yuanbo Li, Weili Shan, Yongquan Zheng (2011) Enantioselective determination of triazole fungicide simeconazole in vegetables, fruits, and cereals using modified QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) coupled to gas chromatography/tandem mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 702: 127-135.
- Pang G.-F, C.-L. Fan, Y.-M. Liu, Y.-Z. Cao, J.-J. Zhang, B.-L. Fu, X.-M. Li, Z.-Y. Li, and Y.-P. Wu (2006) Multi-residue method for the determination of 450 pesticide residues in honey, fruit juice and wine by double-cartridge solid-phase extraction/gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Food Additives and Contaminants*, 23(8):777-810.
- SANCO/10684/2009 (2009) Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed. <http://ec.europa.eu/food/plant/protection/resources/qualcontrol_en.pdf>
- Zrostlikova, J., J. Hajslova, T. Cajka (2003) Evaluation of two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry for the determination of multiple pesticide

residues in fruit, *Journal of chromatography A*, 1019:173-186.
 김성훈, 최원조, 백용규, 김우성 (2008) 국내유통농산물 중 잔류농약
 모니터링 및 안전성 평가, *한국식품영양과학회지* 37(11):1515-
 1522.
 옥환석 (2009) 잔류농약 분석방법의 개발 동향, *농약과학회지*, 13(4):
 335-348.

이지이, Douglas A. Lane, 허종배, 이승묵, 김용표 (2009) Thermal
 Desorption-comprehensive Two Dimensional Gas Chromat-
 ography-time of Flight Mass Spectrometry (TD-GCxGC-
 TOFMS)을 이용한 서울 대기 중 PM2.5 유기성분 분석, *한국
 대기환경학회지*, 25(5):420-431.

QuEChERS법과 PTV-GC/TOFMS 이용 잔류농약 분석법 개발을 위한 사과시료 중 236종 농약의 동시분석

주옥정* · 권혜영* · 박병준 · 김찬섭 · 진용덕 · 이제봉 · 윤서희 · 손경애 · 홍수명 · 임건재

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부

요 약 최근 농식품 중 잔류농약의 분석을 위해서 전처리를 빠르고 단순하게 하면서 고감도의 정밀기기를 이용하여 정성 및 정량을 동시에 행하는 분석방법의 개발이 확대되고 있다. 따라서 신속한 전처리법으로 빠르게 확산되고 있는 QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe)법과 PTV(programmable temperature vaporizer)가 장착된 GC/TOFMS를 이용하여 분석법을 개발하였다. PTV조건을 확립했으며 사과 시료를 대상으로 3농도 수준에서(50, 100, 400 ng/g) QuEChERS 법(acetate buffer법)으로 전처리 한 후 PTV-GC/TOFMS로 분석하여 회수율 및 RSD를 조사한 결과 400 ng/g 농도에서는 230성분(97%)이 80-120%의 회수율을 보였으며 5성분(2.1%)을 제외한 모든 성분에서 RSD값이 10%미만으로 양호한 재현성을 보였다. 가장 낮은 농도인 50 ng/g의 경우에는 검출되지 않은 33성분을 제외한 203성분 중 197성분(97%)에서 70-120%의 회수율을 보였으며, 4성분(2.0%)을 제외한 모든 성분에서 RSD값이 20%미만으로 나타났다. 따라서 본 연구에서 확립된 QuEChERS 전처리법과 PTV-GC/TOFMS 분석조건을 이용하여 과일과 야채중의 잔류농약 분석이 가능할 것으로 보였다.

색인어 농약, QuEChERS, 다성분동시분석, PTV-GC/TOFMS
