

QuEChERS 전처리법과 HPLC-MS/MS 기기분석을 이용한 사과와 상추 중 240종 농약의 동시분석

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

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부

(2011년 9월 19일 접수, 2011년 11월 6일 수리)

Multiresidue Analysis of 240 Pesticides in Apple and Lettuce by QuEChERS Sample Preparation and HPLC-MS/MS Analysis

Hyeyoung Kwon*, Chan-Sub Kim, Byung-jun Park, Yong-Duk Jin, Kyung-Ae Son, Su-Myeong Hong,
Je Bong Lee and Geon-Jae Im

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

Abstract

The study tested QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) sample preparation and HPLC-MS/MS analysis for measurement of pesticide residues in fruit and vegetable. 240 kinds of pesticides spiked at three levels of 90, 45, 9 ng/g in lettuce and apple. For QuEChERS sample preparation, graphitized carbon black (GCB) was used for only lettuce in dispersive-SPE as absorbent. Matrix-matched standard calibration was used for quantitative analysis of HPLC-MS/MS. 218 pesticides (91%) in apple and 207 pesticides (86%) in lettuce showed recoveries in the range of 70~120% with RSD \leq 20%. The lowest calibrated level (LCL) were 4.5 ng/g for 192 pesticides, 9 ng/g for 42 pesticides, 45 ng/g for 3 pesticides and 3 pesticides were not detected at all concentration levels. The results showed that the QuEChERS sample preparation and HPLC-MS/MS analysis can be applied to multi-residue analysis of pesticides in vegetables and fruits.

Key words Pesticide, Multiresidue analysis, QuEChERS, HPLC-MS/MS

서 론

최근 식품의 안전성에 대한 소비자의 관심이 높아짐에 따라 농식품 중 유해물질을 정확하게 분석하는 기술이 중요하게 인식되고 있다. 농식품에 존재할 수 있는 유해물질 중 농약은 농작물의 병해충 방제를 위해 인위적으로 살포되는 물질로써 농식품의 안정적인 공급을 위해 필요한 물질이다. 이렇게 살포된 농약은 등록되는 과정에서 인축 및 생태계에 대한 안전성을 검증하며 각 농약마다 인체에 무해한 수준인 잔

류허용기준을 정하여 관리하고 있다(농촌진흥청, 2010). 오늘날 농식품의 안전성을 검증하기 위해 잔류농약의 분석은 필수적인 과정으로 여겨지고 있으며 이러한 잔류농약 분석 과정은 많은 시간과 비용, 분석자의 숙련된 기술이 요구된다. 따라서 국내외의 많은 분석기관들은 분석과정이 효율적이면서 분석결과가 정확한 분석법의 개발을 위해 많은 노력과 시간을 투자하고 있다.

최근 농식품 중의 잔류농약 분석을 위해 전처리방법을 간략화 시키면서 고감도 정밀분석기기를 이용하여 신속하게 분석하는 방법이 많이 시도되고 있다(Guana 등, 2010; Guan 등, 2009; Zhang 등, 2011). 일본 후생성의 경우 포지티브리

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

E-mail: kwonhy91@korea.kr

스트 시스템에 맞춰 농식품 중의 잔류농약 다성분 동시분석을 위하여 기체질량분석기 및 액체질량분석기를 이용한 분석법을 개발하여 농산물의 안전성 검사업무에 활용하고 있다 (<http://www.mhlw.go.jp/>).

농식품 중 잔류농약 분석은 다양한 매트릭스내에 존재하는 매우 극미량의 성분을 분석해야 하므로 농약성분 이외의 복잡한 불순물을 제거해야 하는 복잡한 전처리 과정이 필요하며(식품의약품안전평가원, 2009) 숙련된 분석자와 최적의 실험실 환경하에서 재현성있는 잔류농약 결과 값을 얻을 수 있다. 최근 미국 농업연구청(Agricultural Research Service)에서 개발된 QuEChERS(quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) 분석법은 국내외에서 많이 사용되고 있는 분석법의 근간이 된 PAM 303법(Mills 등, 1963), CDFA법(Lee 등, 1991), Luke법(Luke 등, 1975, Luke 등, 1981)등과는 다르게 용매층과 물층의 분리에 NaCl과 MgSO₄를 함께 이용하여 극성의 불순물이 용매층으로 전이되는 것을 최소화하면서 단성분으로만 분석이 가능하던 극성의 농약들도(식품공전, 2011) 용매층에 잘 전이될 수 있도록 하였으며 정제를 위해 SPE나 오픈컬럼을 이용하지 않고 흡착제를 첨가해서 정제를 한다(Anastassiades 등, 2003). 따라서 분석시간을 줄이면서 분석성분의 손실을 최소화 할 수 있으며 폐용매의 발생량을 줄일 수 있는 친환경적인 분석법이다.

최근에 개발되는 농약들의 경우 고극성, 비휘발성 농약이 많아 GC/MS보다는 HPLC/MS에 분석이 더 적합한 경우가 많다. Alder(2006)는 GC/MS와 HPLC/MS의 효용성에 대하여 비교하였는데 유기염소계 농약을 제외하고 전반적으로 HPLC/MS가 더 넓은 범위의 농약 분석에 사용될 수 있고 좋은 감도를 보였다고 하였다.

초기에 개발된 QuEChERS법(Anastassiades 2003)은 시료의 pH에 따라 분해되거나 회수율이 낮아지는 농약들(Lehotay 등, 2005, <http://www.quechers.com>)을 보호하기 위해 추출과정에서 pH를 5정도로 낮추어서 citrate buffer를 사용하는 CEN prEN15662법(Anastassiades., 2007)과 acetate buffer를 사용하는 AOAC 2007.01법(Lehotay 등, 2007)으로 분석법이 등재되어 있다. Lehotay등(2010)은 성질이 다른 농약 32종을 대상으로 AOAC 2007.01법에 C₁₈을 추가한 방법과 CEN prEN15662법을 비교 실험하였는데 AOAC 2007.01법에 C₁₈을 추가한 방법이 pH에 영향 받는 농약들의 회수율이 더 좋았다. 또한 오렌지와 같이 pH가 낮은 시료의 경우 citrate buffer를 사용할 때는 NaOH를 첨가하여 pH를 높혀 줘야 하는 번거로움이 있다(Anastassiades., 2007).

따라서 본 실험에서는 사과와 같이 Lehotay 등(2010)이 사

용한 QuEChERS법으로 전처리하고 상추의 경우 graphitized carbon black(GCB)을 첨가하여 전처리 한 후 HPLC-MS/MS 분석 조건을 확립하고 분석하여 국내 등록농약 240종에 대하여 분석법을 검증하였다.

재료 및 방법

전처리 실험

시약 및 기구

시료의 전처리를 위한 시약은 anhydrous MgSO₄, anhydrous NaOAc, glacial acetic acid(순도 99.5%)는 Sigma-Aldrich사의 제품을 사용하였고 acetonitrile은 Merck제품, formic acid는 Fluka 제품을 사용하였다. 흡착에 사용된 시약인 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), 분쇄기(Robot coupe, BLIXER 5 Plus)가 사용되었다. 농약 표준품은 Dr. Ehrenstorfer GmbH와 Wako 제품을 사용하였는데 toluene이나 염기성 농약들의 분해를 막기 위해(Mastovska, 2004) 0.1% acetic acid 함유 acetonitrile에 1000 µg/mL 용액을 제조하여 -20°C 이하에서 냉동보관하면서 혼합표준용액 제조에 이용하였다. 농약 첨가용 혼합표준용액은 9, 4.5, 0.9 µg/mL이 되도록 acetonitrile로 제조하였다. 이 혼합표준용액을 0.05% formic acid함유 acetonitrile로 10배 희석하여 0.9, 0.45, 0.09 µg/mL의 농도가 되도록 각각 제조한 후 matrix matched calibration을 위한 용액 제조에 이용하였다. 내부표준물질은 atrazine D5, linuron D6, pirimicarb D6를 10 µg/mL 농도의 혼합용액으로 acetonitrile로 제조하여 시료에 첨가하였고 이를 acetonitrile로 10배 희석하여 1 µg/mL로 만들어 matrix matched calibration을 위한 용액 제조에 이용하였다. 기기분석시의 오류를 검토하기 위해 사용된 QC 표준용액인 triphenylphosphate는 2 µg/mL가 되도록 acetonitrile로 희석하여 별도 용액을 제조하였다.

전처리 방법

QuEChERS 전처리법의 경우 비교적 작은 양의 시료를 짧은 시간동안 진탕추출하기 때문에 균질화된 시료의 확보가 중요하다. 따라서 상추의 경우 냉동 시킨 후 드라이아이스를 첨가하면서 분쇄기를 이용하여 균질화하였고 사과와 같이 상온에서 균질화한 후 회수율 시험에 이용하였다. 농약은 90, 45, 9 ng/g의 첨가농도가 되도록 농약 표준용액을 첨가하여 회수율 실험이 실시되었는데 확립된 시험법은 다음과 같다.

Table 1. Analytical conditions of HPLC-MS/MS with positive mode

Model	: Appliedbiosystems 3200Qtrap																								
- Column	: Atlantis T3 C ₁₈ (2.0 mm I.D.×150 mm L, 3 μm)																								
- Mobile phase A	: 5 mM ammonium formate, 0.1% formic acid in water																								
- Mobile phase B	: 5 mM ammonium formate, 0.1% formic acid in acetonitrile:water (9:1, v/v)																								
- Gradient program	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Step</th> <th>Time (min)</th> <th>A (%)</th> <th>B (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>0</td> <td>78</td> <td>22</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>11</td> <td>11</td> <td>89</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>23</td> <td>11</td> <td>89</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>24</td> <td>78</td> <td>22</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>30</td> <td>78</td> <td>22</td> </tr> </tbody> </table>	Step	Time (min)	A (%)	B (%)	0	0	78	22	1	11	11	89	2	23	11	89	3	24	78	22	4	30	78	22
Step	Time (min)	A (%)	B (%)																						
0	0	78	22																						
1	11	11	89																						
2	23	11	89																						
3	24	78	22																						
4	30	78	22																						
- Flow rate	: 0.2 mL/min																								
- Injection volume	: 20 μL																								
- Column temperature	: 20°C																								
- Sample Tray Temp.	: 20°C																								
- Ionization mode	: ESI positive																								
- Ionspray voltage	: +5500 V																								
- Nebulizer gas pressure	: 50 psi																								
- Drying gas pressure	: 50 psi																								
- Drying gas temp.	: 450°C																								
- CAD	: 5																								
- Scan type	: MRM mode																								
- Run time	: 30 min																								

1) 50 mL 원심분리관에 분쇄된 시료 15 g을 칭량한다. 2) acetonitrile에 용해되어 있는 내부표준물질 10 μg/mL 용액 150 μL를 첨가한 후 1% glacial acetic acid 함유 acetonitrile 15 mL를 넣고 뚜껑을 닫고 손으로 1분간 격렬히 진탕한다. 3) 6 g의 anhydrous MgSO₄와 1.5 g의 anhydrous NaOAc를 넣고 뚜껑을 닫고 엮이 뭉치지 않도록 즉시 손으로 1분간 흔들어서 준다. 4) 3500 rpm에서 1분간 원심분리한다. 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/mL 용액 50 μL, acetonitrile 100 μL를 넣어 HPLC-MS/MS로 분석한다. Matrix matched calibration은 다음과 같이 준비한다. 1) 농약이 첨가되지 않은 시료를 가지고 위의 1)~4)번과 동일하게 실험한다. 2) 위의 5)번 과정에서 150 mg anhydrous MgSO₄, 50 mg PSA, 50 mg C₁₈, 7.5 mg GCB가 든 폴리프로필렌 원심분리관을 5개이상 준비하여 여기에 상정액 1 mL를 각각 넣고 30초간 vortex mixer를 이용하여 진탕하고

3500 rpm에서 1분간 원심분리한다. 3) 2 mL 유리 바이알에 상정액 500 μL를 담고 matrix matched calibration용 혼합 표준용액(0.9, 0.45, 0.09 μg/mL 농도) 50 μL, 내부표준용액 (1 μg/mL 농도) 50 μL, triphenylphosphate 용액(2 μg/mL 농도) 50 μL를 넣어 HPLC-MS/MS로 분석한다.

기기분석 방법

LC/MS/MS는 AB SCIEX사의 3200 Q TRAP[®] 기기를 사용하였고, 데이터 처리는 Analyst 1.5.1 소프트웨어를 사용하였다. HPLC-MS/MS분석은 농약의 성질에 따라 positive mode(Table 1)와 negative mode(Table 2)로 나누어서 분석을 실시하였다. 이동상은 positive mode에서는 precursor ion인 [M+H]⁺이온의 생성을 돕기 위해 0.1% formic acid를 첨가해 주었고 아울러 몇가지 농약에서 [M+NH₄]⁺이온을 precursor ion으로 사용하였기 때문에(Table 3) ammonium formate를 첨가해 주었으며 negative mode에서는 precursor ion인 [M-H]⁻이온의 생성을 방해하지 않으면서 분석성분이 비극성 컬럼에 머물 수 있도록 0.01% formic acid를 첨가하였다. LC pump는 Agilent 1200 G1312B SL을 사용하였고 시

Table 2. Analytical conditions of HPLC-MS/MS with negative mode

Model	: Appliedbiosystems 3200Qtrap																												
- Column	: Atlantis T3 C ₁₈ (2.0 mm I.D.×150 mm L, 3 μm)																												
- Mobile phase A	: 0.01% Formic acid in water																												
- Mobile phase B	: 0.01% Formic acid in acetonitrile																												
- Gradient program	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Step</th> <th>Time (min)</th> <th>A (%)</th> <th>B (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>0</td> <td>90</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>3</td> <td>30</td> <td>70</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>6</td> <td>5</td> <td>95</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>9</td> <td>5</td> <td>95</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>11</td> <td>90</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>17</td> <td>90</td> <td>10</td> </tr> </tbody> </table>	Step	Time (min)	A (%)	B (%)	0	0	90	10	1	3	30	70	2	6	5	95	3	9	5	95	4	11	90	10	5	17	90	10
Step	Time (min)	A (%)	B (%)																										
0	0	90	10																										
1	3	30	70																										
2	6	5	95																										
3	9	5	95																										
4	11	90	10																										
5	17	90	10																										
- Flow rate	: 0.25 mL/min																												
- Injection volume	: 20 μL																												
- Column temperature	: 20°C																												
- Sample Tray Temp.	: 20°C																												
- Ionization mode	: ESI negative																												
- Ionspray voltage	: -4500 V																												
- Nebulizer gas pressure	: 60 psi																												
- Drying gas pressure	: 55 psi																												
- Drying gas temp.	: 550°C																												
- CAD	: 5																												
- Scan type	: MRM mode																												
- Run time	: 17 min																												

Table 3. Ions and retention time (t_R) of pesticides for HPLC-MS/MS analysis

Mode	Name	M.W	Precursor ion (m/z)	Quantitation product ion (m/z)	Conformation product ion (m/z)	t _R (min)	Group
(-)	2,4-D	220	218.9	160.9	124.9	7.4	
(-)	4-CPA	186	184.7	126.8	140.8	6.8	
(+)	6-Benzyl aminopurine	225.1	226.1	91.2	65.1	6.3	1
(+)	Abamectin (B1a)	872.5	890.3	305.2	567.3	23.5	2
(+)	Acephate	183.0	184.1	143.2	95.0	2.9	1
(+)	Acetamiprid	222.1	223.1	126.2	99.0	7.6	1
(+)	Acibenzolar-S-methyl	210.0	211.1	136.2	91.1	13.2	2
(+)	Alachlor	269.1	270.2	238.3	162.2	14.2	1
(+)	Anilofos	367.0	368.0	125.1	199.0	15.1	2
(-)	Asulam	230.0	228.8	196.9	132.8	5.6	
(+)	Atrazine D5 (IS)	220.0	221.2	179.2	101.1	10.7	
(+)	Azimsulfuron	424.1	425.1	182.2	156.2	10.8	2
(+)	Azinphos-methyl	317.0	318.1	160.3	131.8	12.6	1
(+)	Azoxystrobin	403.1	404.1	372.2	329.3	12.8	2
(+)	Benalaxyl	325.2	326.1	148.1	91.2	14.8	1
(+)	Bensulfuron-methyl	410.1	411.1	149.2	182.1	11.5	2
(+)	Bensulide	397.1	398.1	158.1	218.1	14.9	1
(-)	Bentazone	240.1	238.9	132.1	174.9	8.4	

Table 3. Continued

Mode	Name	M.W	Precursor ion (m/z)	Quantitation product ion (m/z)	Conformation product ion (m/z)	t _R (min)	Group
(+)	Benthiavalicarb-isopropyl	381.2	382.1	180.2	116.1	11.9	2
(+)	Benzobicyclon	446.0	447.0	229.1	257.2	13.5	1
(+)	Benzoximate	363.1	364.1	199.2	184.1	16.4	1
(+)	Bispyribac-sodium	430.1	431.0	275.1	413.2	11.6	1
(+)	Bitertanol	337.2	338.2	99.1	70.0	13.5	2
(+)	Boscalid	342.0	343.0	307.3	271.2	13.1	2
(+)	Bromobutide	311.1	312.1	194.1	119.1	14.4	1
(+)	Buprofezin	305.2	306.2	201.2	116.2	19.9	1
(+)	Butachlor	311.2	312.2	238.3	162.2	18.9	2
(+)	Butralin	295.2	296.1	240.1	222.1	20.6	1
(+)	Cadusafos	270.1	271.1	159.0	97.0	15.7	1
(+)	Cafenstrole	350.1	351.0	100.2	72.1	13.9	2
(+)	Carbaryl	201.1	202.1	145.2	127.1	10.7	1
(+)	Carbendazim	191.1	192.2	160.2	105.1	4.2	2
(+)	Carbofuran	221.1	222.2	123.2	165.2	10.3	2
(+)	Carboxin	235.1	236.1	143.1	93.2	11.1	1
(+)	Carfentrazone-ethyl	411.0	412.0	346.2	366.2	14.5	1
(+)	Carpropamid	333.0	334.1	139.2	196.1	14.8	2
(+)	Chlorantraniliprole	483.0	483.9	452.9	286.0	11.7	2
(+)	Chlorfluazuron	539.0	539.9	382.9	158.1	20.0	1
(+)	Chlorpyrifos	348.9	350.0	97.1	197.9	19.4	2
(+)	Chromafenozide	394.2	395.2	175.1	339.2	13.6	2
(+)	Cinosulfuron	413.1	414.1	183.2	157.2	9.8	1
(-)	Clethodim	359.1	358.0	238.1	267.8	7.7	
(+)	Clofentezine	302.0	303.0	138.2	102.1	15.7	2
(+)	Clomazone	239.1	240.1	125.1	89.1	11.9	1
(+)	Clothianidin	249.0	250.0	169.1	132.2	6.9	2
(+)	Cyclosulfamuron	421.1	422.1	261.1	218.2	13.4	2
(+)	Cyflufenamid	412.1	413.2	295.2	203.1	16.0	2
(+)	Cyflumetofen	447.2	465.1	173.0	145.1	18.3	1
(+)	Cyproconazole	291.1	292.1	70.0	125.1	12.3	2
(+)	Cyprodinil	225.1	227.2	93.1	77.1	14.0	1
(+)	Cyromazine	166.1	167.0	125.2	85.3	2.4	1
(+)	Daimuron	268.2	269.2	151.2	91.2	13.1	1
(+)	Demeton-S-methyl	230.0	231.0	89.1	61.1	9.5	1
(+)	Diazinon	304.1	305.1	169.2	153.3	15.7	1
(-)	Dicamba	220	218.9	174.8	144.8	7.6	
(+)	Dichlorvos	219.9	221.0	109.1	127.2	9.6	2
(+)	Diethofencarb	267.1	268.2	124.2	226.4	12.6	2
(+)	Difenoconazole	405.1	406.1	75.0	251.2	14.6	1
(-)	Diflubenzuron	310.0	308.7	155.9	92.9	8.2	
(+)	Dimepiperate	263.1	264.1	91.2	146.2	17.0	2
(+)	Dimethametryn	255.2	256.2	186.2	68.1	13.6	1
(+)	Dimethenamid	275.1	276.1	244.2	168.3	12.9	2
(+)	Dimethoate	229.0	230.0	125.1	199.1	7.6	2

Table 3. Continued

Mode	Name	M.W	Precursor ion (m/z)	Quantitation product ion (m/z)	Conformation product ion (m/z)	t _R (min)	Group
(+)	Dimethomorph	387.1	388.2	301.2	165.2	11.7	1
(+)	Dimethylvinphos	329.9	330.9	127.1	170.2	12.8	1
(+)	Diniconazole	325.1	326.1	70.1	159.2	14.0	2
(+)	Dinotefuran	202.1	203.2	129.1	157.2	3.5	1
(+)	Edifenphos	310.0	311.0	109.0	283.1	14.4	2
(+)	Emamectin benzoate (B1a)	885.5	886.3	158.3	82.0	13.1	2
(+)	Ethaboxam	320.1	321.1	183.1	200.1	10.5	2
(+)	Ethoprophos	242.1	243.1	131.1	97.1	13.3	2
(+)	Ethoxysulfuron	398.1	399.1	261.2	218.2	12.7	2
(+)	Etofenprox	376.2	394.3	177.3	183.2	15.9	2
(+)	Fenamidone	311.1	312.2	236.3	134.2	12.9	1
(+)	Fenarimol	330.0	331.0	268.1	139.2	12.5	2
(+)	Fenazaquin	306.2	307.2	161.3	147.2	19.9	2
(+)	Fenbuconazole	336.1	337.1	125.2	70.1	13.4	1
(+)	Fenhexamid	301.1	302.1	97.2	55.2	13.0	2
(+)	Fenobucarb	207.1	208.2	95.0	152.1	12.3	1
(+)	Fenothiocarb	253.1	255.2	72.1	160.2	14.1	2
(+)	Fenoxanil	328.1	329.1	302.2	189.1	14.5	2
(+)	Fenoxaprop-P-ethyl	361.1	362.1	288.2	121.2	16.6	1
(+)	Fenoxycarb	301.1	302.1	116.2	256.3	13.7	2
(+)	Fenpyroximate	421.2	422.2	366.2	215.2	20.2	2
(+)	Fentrazamide	349.1	350.1	154.1	83.1	15.5	2
(+)	Ferimzone	254.2	255.2	91.2	132.2	9.3	1
(-)	Fipronil	435.9	435.0	330.1	318.1	8.6	
(+)	Flazasulfuron	407.1	408.1	182.1	139.2	11.6	2
(+)	Fluacrypyrim	426.1	427.2	145.2	205.2	16.4	2
(+)	Fluazifop-P-butyl	383.1	384.1	282.3	328.3	18.3	2
(-)	Fluazinam	464.0	462.8	416.0	397.9	9.9	
(-)	Flubendiamide	682.0	680.8	254.0	274.0	8.4	
(+)	Flucetosulfuron	487.1	488.0	156.0	273.0	11.2	1
(-)	Fludioxonil	248.0	247.0	126.0	180.1	7.7	
(+)	Flufenacet	363.1	364.1	152.2	194.3	13.9	1
(+)	Flufenoxuron	488.0	488.9	158.1	141.1	18.5	1
(+)	Fluopicolide	382.0	382.9	172.9	109.0	13.2	1
(+)	Fluquinconazole	375.0	376.0	307.2	287.1	13.2	2
(+)	Fluroxypyr-meptyl	366.1	366.9	255.0	209.1	20.8	2
(+)	Flusilazole	315.1	316.1	247.3	165.2	13.2	1
(-)	Flusulfamide	413.9	412.9	170.9	348.8	11.7	
(+)	Flutolanil	323.1	324.1	262.3	242.3	13.7	1
(+)	Forchlorfenuron	247.1	248.1	129.1	93.2	10.6	1
(+)	Fosthiazate	283.0	284.0	104.2	228.2	10.6	2
(+)	Furathiocarb	382.2	383.2	195.1	167.2	18.3	1
(+)	Halosulfuron-methyl	434.0	435.0	182.1	157.0	12.7	1
(+)	Haloxypyr-methyl	375.0	375.9	316.1	91.0	15.8	1
(+)	Hexaconazole	313.1	314.1	70.0	159.1	13.6	1
(-)	Hexaflumuron	460.0	459.0	439.1	174.9	9.0	
(+)	Hexazinone	252.2	253.2	171.2	85.2	8.4	1
(+)	Hexythiazox	352.1	353.1	228.3	168.1	19.6	1

Table 3. Continued

Mode	Name	M.W	Precursor ion (m/z)	Quantitation product ion (m/z)	Conformation product ion (m/z)	t _R (min)	Group
(+)	Imazaquin	311.1	312.1	199.1	128.1	9.2	1
(+)	Imazosulfuron	412.0	413.1	156.1	153.2	11.6	1
(+)	Imidacloprid	255.1	256.0	175.0	209.0	7.3	1
(+)	Inabenfide	338.1	339.0	321.0	79.2	11.3	1
(+)	Iodosulfuron-methyl	507.0	507.9	167.2	141.2	11.6	2
(+)	Iprobenfos	288.1	289.1	91.1	205.1	13.6	2
(+)	Iprovalicarb	320.2	321.2	119.3	203.3	12.5	1
(+)	Isazofos	313.0	314.0	120.1	162.2	14.3	2
(+)	Isofenphos	345.1	346.1	245.1	217.1	16.8	2
(+)	Isoprocarb	193.1	194.2	95.2	137.3	11.4	2
(+)	Isoprothiolane	290.1	291.1	189.0	231.1	14.0	1
(+)	Kresoxim-methyl	313.1	314.1	116.2	222.1	14.5	1
(+)	Linuron	248.0	249.0	160.0	133.0	12.7	2
(+)	Linuron D6 (IS)	254.0	255.1	160.0	185.2	12.7	
(-)	Linuron D6 (IS)	254.0	252.9	160.8	217.9	7.9	
(+)	Malathion	330.0	331.0	127.2	285.1	13.8	2
(-)	MCPA	200	198.8	140.8	142.8	7.3	
(-)	Mecoprop	214	212.7	140.8	142.8	7.6	
(+)	Mefenacet	298.1	299.0	148.2	120.2	13.1	1
(+)	Mepanipyrim	223.1	224.2	77.2	106.1	13.6	1
(+)	Mepronil	269.1	270.2	119.1	91.1	13.7	2
(+)	Metalaxyl	279.1	280.2	220.3	192.3	10.8	1
(+)	Metamifop	440.1	441.1	288.1	123.1	16.0	1
(+)	Metconazole	319.1	320.1	70.1	125.1	13.7	1
(+)	Methabenzthiazuron	221.1	222.1	165.2	150.2	10.1	1
(+)	Methamidophos	141.0	142.0	94.1	125.1	2.8	1
(+)	Methidathion	302.0	303.0	145.1	85.0	12.7	1
(+)	Methiocarb	225.1	226.1	169.2	121.2	12.4	2
(+)	Methomyl	162.0	163.1	88.2	106.0	5.6	1
(+)	Methoxyfenozone	368.2	369.2	149.0	313.2	13.4	2
(+)	Metolachlor	283.1	284.1	252.3	176.3	14.1	1
(+)	Metolcarb	165.1	166.1	109.2	94.1	9.6	1
(+)	Metrafenone	410.1	411.0	209.1	229.0	16.7	2
(+)	Metribuzin	214.1	215.2	187.2	84.2	10.0	2
(+)	Molinate	187.1	188.2	126.2	83.2	13.4	1
(+)	Monocrotophos	223.1	224.1	127.1	193.1	4.5	1
(+)	Myclobutanil	288.1	289.1	70.1	125.1	12.7	2
(+)	Napropamide	271.2	272.1	129.1	171.3	13.4	2
(+)	Nicosulfuron	410.1	411.1	182.2	213.2	8.4	2
(+)	Nuarimol	314.1	315.1	252.3	139.2	11.4	1
(+)	Ofurace	281.1	282.1	160.2	254.2	11.1	2
(+)	Omethoate	213.0	214.1	125.1	183.1	3.0	2
(+)	Orthosulfamuron	424.1	425.1	199.1	227.2	10.3	1
(+)	Orysastrobin	391.2	392.2	205.2	116.1	12.8	1
(-)	Oryzalin	346.1	345.0	281.2	147.0	8.2	
(+)	Oxadixyl	278.1	279.1	219.3	132.3	9.2	2
(+)	Oxaziclomefone	375.1	376.1	190.3	161.2	18.2	1
(+)	Oxolinic acid	261.1	262.1	244.2	216.1	8.2	1
(+)	Oxycarboxin	267.1	268.1	175.0	147.0	8.8	1
(+)	Penconazole	283.1	284.1	159.0	123.0	13.7	2

Table 3. Continued

Mode	Name	M.W	Precursor ion (m/z)	Quantitation product ion (m/z)	Conformation product ion (m/z)	t _R (min)	Group
(+)	Pencycuron	328.1	329.1	125.2	218.3	15.8	1
(+)	Pendimethalin	281.1	282.2	212.1	194.3	19.6	2
(+)	Phenthoate	320.0	321.0	79.1	107.1	15.1	1
(+)	Phosalone	367.0	368.0	182.2	111.0	15.9	2
(+)	Phoxim	298.1	299.1	129.0	115.0	15.8	2
(+)	Piperophos	353.1	354.1	171.1	213.1	16.5	2
(+)	Pirimicarb	238.1	239.2	182.4	85.2	7.7	1
(+)	Pirimicarb D6 (IS)	244.3	245.2	78.2	185.1	7.7	
(+)	Pirimiphos-methyl	305.1	306.1	108.1	164.3	16.7	1
(+)	Pretilachlor	311.2	312.1	252.3	176.2	16.8	1
(+)	Prochloraz	375.0	376.0	308.2	310.0	13.7	1
(+)	Profenofos	373.9	374.9	305.1	128.0	16.8	2
(+)	Prometryn	241.1	242.2	158.1	200.3	12.6	1
(+)	Propamocarb	188.2	189.2	102.1	74.1	2.8	2
(+)	Propanil	217.0	218.0	127.2	162.2	12.2	1
(+)	Propaquizafop	443.1	444.1	299.2	164.1	17.2	1
(+)	Propargite	350.2	368.1	231.3	175.1	21.0	1
(+)	Propiconazole	341.1	342.0	159.1	69.1	14.0	2
(+)	Propisochlor	283.1	284.1	224.3	148.2	15.3	2
(+)	Pyibenzoxim	609.2	610.0	413.2	180.1	18.2	2
(+)	Pymetrozine	217.1	218.2	105.0	78.0	2.7	2
(+)	Pyraclofos	360.0	361.0	138.1	140.1	15.0	1
(+)	Pyraclostrobin	387.1	388.1	194.1	163.1	15.4	2
(+)	Pyraflufen-ethyl	412.0	413.0	339.2	213.3	14.7	2
(+)	Pyrazolynate	438.0	438.9	91.1	173.1	15.9	1
(+)	Pyrazosulfuron-ethyl	414.1	415.0	182.1	139.2	12.5	2
(+)	Pyributicarb	330.1	331.1	181.2	108.0	19.4	1
(+)	Pyridaben	364.1	365.2	147.3	309.3	23.6	1
(+)	Pyridaphenthion	340.1	341.1	189.2	205.1	13.1	2
(+)	Pyriftalid	318.1	319.0	139.1	93.1	13.2	2
(+)	Pyrimethanil	199.1	200.2	107.1	82.2	12.1	2
(+)	Pyrimidifen	377.2	378.2	184.1	157.1	16.2	1
(+)	Pyriminobac-methyl	361.1	362.0	330.1	284.2	13.3	1
(+)	Pyriproxyfen	321.1	322.2	185.2	129.2	18.6	2
(+)	Pyroquilon	173.1	174.1	132.3	117.2	8.4	1
(+)	Quinalphos	298.1	299.1	163.2	147.2	14.9	1
(+)	Quinmerac	221.0	222.0	204.1	141.1	6.9	1
(+)	Quinoclamine	207.0	208.1	105.1	77.2	9.8	1
(+)	Quizalofop-ethyl	372.1	373.1	299.1	255.2	16.9	1
(+)	Sethoxydim	327.2	328.2	178.2	282.3	19.1	1
(+)	Simazine	201.1	202.2	104.1	132.2	9.4	1
(+)	Simeconazole	293.1	294.1	70.1	73.0	12.5	1
(+)	Simetryn	213.1	214.2	124.3	96.3	9.3	2
(+)	Spinetoram_major	747.5	748.3	142.3	203.2	12.9	2
(+)	Spinetoram_minor	759.5	760.3	142.2	203.1	13.5	2
(+)	Spinosad A	731.5	732.3	142.3	98.1	11.6	1
(+)	Spinosad D	745.5	746.3	142.2	98.1	12.4	1
(+)	Spirodiclofen	410.1	411.1	313.1	157.0	25.6	1
(+)	Spiromesifen	370.2	388.2	273.2	255.3	23.9	2
(+)	Tebuconazole	307.1	308.2	70.0	125.2	13.4	1
(+)	Tebufenozide	352.2	353.2	133.3	297.3	14.1	2
(+)	Tebufenpyrad	333.2	334.2	145.2	117.2	17.0	1

Table 3. Continued

Mode	Name	M.W	Precursor ion (m/z)	Quantitation product ion (m/z)	Conformation product ion (m/z)	t _R (min)	Group
(+)	Tebupirimfos	318.1	319.1	153.2	277.3	19.4	2
(-)	Teflubenzuron	380.0	378.9	339.0	195.9	9.4	
(+)	Terbufos	288.0	289.0	103.1	57.1	18.7	1
(+)	Terbuthylazine	229.1	230.2	174.2	96.2	12.5	2
(+)	Tetraconazole	371.0	372.1	159.0	150.2	12.9	1
(+)	Thenylchlor	323.1	324.1	127.2	112.0	14.0	1
(+)	Thiabendazole	201.0	202.1	175.1	131.1	4.8	2
(+)	Thiacloprid	252.0	253.1	126.1	99.2	8.7	2
(+)	Thiamethoxam	291.0	292.1	211.2	181.2	6.2	2
(+)	Thiazopyr	396.1	397.0	377.2	335.1	15.3	1
(+)	Thidiazuron	220.0	221.1	102.1	128.1	9.1	2
(+)	Thifensulfuron-methyl	387.0	388.0	167.1	205.0	9.4	2
(-)	Thifluzamide	527.8	526.8	124.7	165.9	8.5	
(+)	Thiobencarb	257.1	258.1	125.2	89.2	15.8	1
(+)	Thiodicarb	354.0	355.0	88.0	108.1	9.7	2
(+)	Thiophanate-methyl	342.0	343.0	151.2	92.9	9.8	2
(+)	Thiram	240.0	241.0	88.1	120.1	11.2	2
(+)	Triadimefon	293.1	294.1	197.3	99.1	13.0	1
(+)	Triadimenol	295.1	296.1	70.1	99.1	11.8	2
(+)	Triazamate	314.1	315.1	72.2	226.2	14.1	2
(+)	Triazophos	313.1	314.1	162.1	119.2	13.8	1
(+)	Trichlofon	255.9	273.9	257.1	109.0	6.3	2
(-)	Triclopyr	255	255.3	197.7	219.7	7.5	
(+)	Tricyclazole	189.0	190.1	136.1	163.1	7.5	2
(+)	Trifloxystrobin	408.1	409.1	186.2	145.2	16.3	2
(+)	Trifloxysulfuron	437.1	438.0	182.2	83.1	10.6	1
(+)	Triflumizole	345.1	346.1	278.2	73.1	15.0	1
(-)	Triflumuron	358.0	357.0	154.0	176.1	8.7	
(+)	Triforine	433.9	434.8	389.9	98.2	10.9	2
(+)	Trinexapac-ethyl	252.1	253.1	69.0	207.1	11.8	1
(+)	Triphenylphosphate (IS)	326.1	327.1	77.1	152.2	14.9	
(+)	Zoxamide	335.0	336.1	187.1	159.0	15.4	1

료 주입은 Agilent 1200 High Performance Autosampler SL 을 써서 20 μL를 주입하였다. Positive mode의 경우 많은 농약을 분석하므로 MS/MS분석에서 각 이온쌍의 충분한 dwell time (최소 10 ms)을 확보하기 위하여 scheduled MRM모드를 이용하여 농약을 두 그룹으로 나누어 한 시료 당 두 번씩 분석을 수행하였다(Table 3). 분석시간은 positive mode의 경우 30분, negative mode의 경우 17분이었다.

분석법의 농약성분별 회수율

상추와 사과를 가지고 QuEChERS법으로 전처리한 후 matrix matched calibration을 이용하여 HPLC-MS/MS로 분석한 결과를 Table 4에 나타내었다. 내부표준물질은 positive mode의 경우 RSD값이 낮았던 pirimicarb D6를 내부표준

물질로 정하여 각 농약성분의 피크면적을 pirimicarb D6의 피크면적으로 나눈 면적비를 이용하여 회수율을 산출하였다. Negative mode의 경우 linuron D6의 사용이 가능하나 본 실험에서 사용한 0.1 μg/mL 농도에서는 감도가 낮아 회수율 산출에 적용하지 않았다. 분석 대상 240성분 중 3성분(abamectin, chlorfluazuron, etofenprox)은 사용된 HPLC-MS/MS분석 조건에서 모든 농도 수준에서 정량이 불가능한 수준의 감도를 보여 분석불가 성분으로 분류하였는데 abamectine과 같은 macrocyclic lactone 화합물은 HPLC-MS/MS의 drying gas 온도를 낮추면 감도를 높힐 수 있다(Hernando, 2007). 사과의 경우 회수율은 222성분이 70~120%, 3성분이 60~69%, 12성분이 60%미만을 나타냈는데 회수율이 70-120%이고 RSD가 20% 이하인 농약은 시험된 농약의 91%인 218성분이었다. 상추의 경우 212성분이 70~120%, 4성분이 121%이상, 12성

분이 60~69%, 9성분이 60%미만을 나타냈는데 회수율이 70~120%이고 RSD가 20% 이하인 농약은 시험된 농약의 86%인 207성분이었다. QuEChERS 전처리법을 이용할 때 회수율이 저조한 농약들은 전처리과정이나 기기분석과정에서 농약이 분해되거나 분배시 acetonitrile층으로 농약이 충분히 넘어오지 않거나 흡착과정에서 흡착제에 흡착이 되는 경우로 생각될 수

있다. 2,4-D, 4-CPA, dicamba, MCPA, imazaquin, mecoprop, oxolinic acid, quinmerac, triclopyr 등은 carboxylic acid를 갖고 있는 구조로써 흡착정제과정에서 PSA에 흡착되므로 (Koesukwiat, 2010) 사과와 상추에서 모두 회수율이 저조했다. 한편 propamocarb와 spinosad에 대하여 산을 첨가하지 않고 acetonitrile만을 이용하여 추출하는 분석법에서의 회

Table 4. Recoveries and RSDs of pesticides at three spiking levels

Pesticide	Apple				Lettuce				LCL (ng/g)
	Recovery, % (RSD, %, n=5)			RSD (n=15)	Recovery, % (RSD, %, n=4)			RSD (n=12)	
	90 ng/g	45 ng/g	9 ng/g		90 ng/g	45 ng/g	9 ng/g		
2,4-D	43(8)	51(7)	60(6)	15	63(15)	66(4)	44(28)	23	4.5
4-CPA	30(9)	40(12)	35(13)	16	54(16)	59(6)	43(16)	18	4.5
6-Benzyl aminopurine	94(1)	100(2)	108(7)	7	71(4)	70(8)	76(4)	7	4.5
Abamectine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acephate	99(4)	98(2)	91(3)	5	106(8)	94(4)	90(6)	10	4.5
Acetamiprid	101(2)	110(2)	105(3)	4	107(4)	102(5)	99(6)	6	4.5
Acibenzolar-S-methyl	106(15)	107(18)	ND	17	88(9)	91(8)	ND	9	9
Alachlor	93(10)	94(12)	ND	11	118(16)	111(8)	ND	13	9
Anilofos	101(4)	107(5)	91(9)	9	90(4)	98(5)	65(10)	18	4.5
Asulam	85(5)	82(9)	68(14)	13	95(16)	87(12)	115(16)	19	4.5
Azimsulfuron	87(3)	85(2)	92(9)	7	90(7)	91(5)	93(9)	8	4.5
Azinphos-methyl	97(13)	99(18)	100(20)	17	103(4)	133(7)	121(12)	13	4.5
Azoxystrobin	112(4)	115(4)	81(10)	16	107(9)	110(8)	102(10)	9	4.5
Benalaxyl	96(2)	96(3)	117(8)	10	95(4)	105(2)	82(10)	12	4.5
Bensulfuron-methyl	105(3)	107(4)	111(10)	7	100(10)	81(5)	89(8)	12	4.5
Bensulide	100(4)	101(3)	97(6)	5	118(8)	141(9)	134(5)	10	4.5
Bentazone	103(3)	99(7)	94(8)	7	95(11)	105(7)	97(13)	11	4.5
Benthiavdicarb-isopropyl	96(1)	97(7)	120(6)	11	102(7)	99(11)	101(2)	8	4.5
Benzobicyclon	100(4)	99(2)	104(4)	4	94(5)	101(7)	108(14)	12	4.5
Benzoximate	99(5)	102(4)	106(8)	7	107(4)	112(6)	102(15)	10	4.5
Bispyribac-sodium	82(2)	80(5)	99(10)	11	91(10)	94(1)	92(8)	8	4.5
Bitertanol	103(11)	105(7)	ND	9	108(9)	108(9)	ND	9	9
Boscalid	105(7)	101(8)	75(20)	18	91(3)	94(5)	86(20)	12	4.5
Bromobutide	104(2)	102(6)	94(14)	9	92(2)	92(7)	87(8)	7	4.5
Buprofezin	102(6)	95(2)	84(3)	9	96(1)	102(3)	100(8)	6	4.5
Butachlor	103(6)	102(5)	ND	6	96(4)	104(16)	ND	13	9
Butralin	96(2)	96(3)	ND	3	97(4)	108(8)	ND	8	9
Cadusafos	101(6)	101(4)	79(8)	13	96(5)	105(2)	97(9)	7	4.5
Cafenstrole	106(6)	108(8)	102(9)	8	100(4)	109(10)	73(12)	19	4.5
Carbaryl	97(3)	104(2)	117(5)	9	120(5)	114(3)	106(5)	7	4.5
Carbendazim	101(3)	101(2)	101(3)	3	74(7)	80(4)	80(4)	6	4.5
Carbofuran	100(7)	102(6)	106(4)	6	104(9)	104(9)	103(6)	8	4.5
Carboxin	97(3)	101(5)	93(4)	6	91(5)	110(8)	98(4)	10	4.5
Carfentrazone-ethyl	116(6)	115(9)	83(12)	17	124(5)	139(14)	121(20)	16	4.5
Carpropamid	102(7)	100(6)	93(16)	11	76(7)	94(10)	83(24)	18	4.5
Chlorantraniliprole	100(3)	96(3)	112(16)	11	91(9)	92(6)	107(20)	16	4.5
Chlorfulazuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpyrifos	113(9)	111(5)	ND	8	94(9)	107(15)	ND	14	9
Chromafenozide	98(2)	99(3)	109(6)	6	97(8)	106(7)	91(12)	11	4.5
Cinosulfuron	102(5)	103(3)	91(7)	8	101(5)	94(9)	85(7)	10	4.5
Clethodim	111(3)	103(2)	95(5)	7	100(14)	107(11)	96(9)	12	4.5
Clofentezine	95(11)	82(10)	ND	13	82(9)	84(9)	ND	9	9

Table 4. Continued

Pesticide	Apple				Lettuce				LCL (ng/g)
	Recovery, % (RSD, %, n=5)			RSD (n=15)	Recovery, % (RSD, %, n=4)			RSD (n=12)	
	90 ng/g	45 ng/g	9 ng/g		90 ng/g	45 ng/g	9 ng/g		
Clomazone	103(6)	101(2)	97(9)	7	93(3)	100(9)	102(8)	8	4.5
Clothianidin	100(6)	103(5)	ND	6	104(5)	104(4)	ND	4	9
Cyclosulfamuron	104(4)	119(2)	88(18)	15	98(7)	103(4)	86(12)	11	4.5
Cyflufenamid	104(6)	94(10)	100(18)	13	92(6)	89(9)	94(8)	8	4.5
Cyflumetofen	97(2)	102(4)	104(5)	5	103(5)	112(8)	91(13)	12	4.5
Cyproconazole	98(9)	96(5)	115(5)	10	103(4)	118(4)	77(11)	18	4.5
Cyprodinil	88(2)	97(8)	ND	8	57(26)	70(16)	ND	23	45
Cyromazine	70(1)	73(9)	ND	8	57(7)	52(20)	ND	15	45
Daimuron	106(6)	112(6)	82(4)	14	116(9)	105(8)	102(7)	10	4.5
Demeton-S-methyl	101(3)	102(1)	105(6)	4	99(3)	108(6)	96(7)	8	4.5
Diazinon	106(6)	108(7)	103(10)	8	102(4)	107(8)	92(14)	11	4.5
Dicamba	33(13)	36(6)	44(13)	16	45(17)	53(13)	62(7)	18	4.5
Dichlorvos	103(6)	102(6)	ND	6	105(3)	102(14)	ND	10	9
Diethofencarb	108(5)	110(4)	101(9)	7	94(6)	85(6)	85(11)	9	4.5
Difenoconazole	99(10)	104(7)	104(8)	9	100(3)	115(5)	106(12)	10	4.5
Diflubenzuron	115(4)	113(3)	104(7)	6	108(20)	115(11)	70(14)	27	4.5
Dimepiperate	100(7)	98(3)	78(11)	13	99(10)	97(8)	90(6)	9	4.5
Dimethametryn	97(4)	98(2)	79(8)	11	102(10)	111(6)	101(7)	9	4.5
Dimethenamid	111(5)	113(6)	84(6)	14	110(14)	100(6)	90(5)	13	4.5
Dimethoate	103(3)	107(1)	98(5)	5	106(3)	108(1)	102(4)	4	4.5
Dimethomorph	105(4)	107(5)	97(5)	6	94(1)	111(3)	102(10)	9	4.5
Dimethylvinphos	93(5)	100(10)	90(10)	10	87(4)	78(4)	79(12)	9	4.5
Diniconazole	110(9)	90(6)	94(12)	13	75(7)	88(13)	91(8)	13	4.5
Dinotefuran	96(1)	99(2)	ND	2	94(7)	86(6)	ND	8	9
Edifenphos	107(3)	108(5)	90(9)	10	87(3)	97(4)	94(7)	7	4.5
Emamectin benzoate	63(7)	66(12)	83(13)	21	66(10)	61(7)	68(8)	10	4.5
Ethaboxam	99(7)	93(2)	123(3)	12	98(8)	96(7)	91(4)	7	4.5
Ethoprophos	97(6)	108(8)	100(9)	9	111(12)	96(6)	93(8)	12	4.5
Etofenprox	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ethoxysulfuron	95(5)	96(4)	89(8)	7	73(20)	83(15)	72(26)	21	4.5
Fenamidone	100(2)	99(6)	81(14)	12	97(4)	114(8)	99(9)	11	4.5
Fenarimol	94(7)	93(7)	ND	7	103(7)	101(7)	ND	7	9
Fenazaquin	80(11)	75(8)	ND	11	59(12)	71(25)	ND	23	9
Fenbuconazole	114(4)	117(7)	123(9)	8	104(6)	113(4)	96(17)	12	4.5
Fenhexamid	84(9)	92(15)	ND	13	100(6)	108(10)	ND	9	9
Fenobucarb	93(2)	102(8)	116(12)	12	94(9)	102(3)	106(8)	9	4.5
Fenothiocarb	97(3)	102(4)	ND	4	101(5)	112(4)	ND	7	9
Fenoxanil	113(14)	91(5)	85(16)	17	107(8)	117(9)	103(9)	10	4.5
Fenoxaprop-P-ethyl	102(9)	103(3)	95(10)	9	95(6)	103(11)	92(8)	10	4.5
Fenoxycarb	102(10)	97(9)	ND	10	79(9)	97(12)	ND	15	9
Fenpyroximate	91(4)	87(1)	74(42)	23	78(10)	94(17)	77(8)	16	4.5
Fentrazamide	100(4)	105(4)	104(8)	6	93(5)	103(10)	109(7)	10	4.5
Ferimzone	91(4)	88(3)	93(2)	4	94(5)	98(1)	85(16)	11	4.5
Fipronil	115(3)	111(4)	117(7)	6	103(13)	124(9)	85(20)	20	4.5
Flazasulfuron	101(13)	95(10)	ND	12	87(4)	94(6)	ND	7	9
Fluacrypyrim	108(4)	107(1)	89(2)	9	97(7)	108(7)	100(2)	7	4.5
Fluazifop-P-butyl	105(7)	105(3)	95(4)	7	99(7)	109(11)	100(5)	9	4.5
Fluazinam	110(2)	107(2)	109(5)	3	94(14)	108(11)	78(15)	19	4.5
Flubendiamide	100(3)	139(34)	104(6)	29	91(15)	110(7)	110(10)	14	4.5
Flucetosulfuron	95(5)	104(3)	115(6)	8	88(5)	80(5)	88(7)	7	4.5
Fludioxonil	120(2)	114(3)	103(2)	7	89(14)	97(8)	104(16)	15	4.5

Table 4. Continued

Pesticide	Apple				Lettuce				LCL (ng/g)
	Recovery, % (RSD, %, n=5)			RSD (n=15)	Recovery, % (RSD, %, n=4)			RSD (n=12)	
	90 ng/g	45 ng/g	9 ng/g		90 ng/g	45 ng/g	9 ng/g		
Flufenacet	94(11)	98(9)	85(12)	12	93(9)	105(8)	106(11)	11	4.5
Flufenoxuron	88(4)	83(8)	ND	7	78(10)	100(3)	ND	14	9
Fluopicolide	98(3)	97(1)	122(5)	11	89(2)	112(3)	111(13)	13	4.5
Fluquinconazole	83(17)	100(15)	ND	19	102(9)	105(4)	ND	7	9
Fluroxypyr-meptyl	100(10)	81(43)	ND	29	90(9)	114(19)	ND	20	9
Flusilazole	113(8)	103(11)	86(17)	16	103(3)	124(11)	111(19)	15	4.5
Flusulfamide	98(6)	85(2)	85(9)	9	94(14)	91(9)	103(8)	11	4.5
Flutolanil	105(4)	113(6)	105(9)	8	97(3)	109(12)	90(14)	14	4.5
Forchlorfenuron	96(4)	96(8)	108(14)	11	60(3)	66(10)	53(7)	12	4.5
Fosthiazate	98(5)	100(3)	106(2)	5	98(7)	109(6)	82(6)	13	4.5
Furathiocarb	105(7)	100(2)	93(3)	7	97(1)	112(6)	100(5)	8	4.5
Halosulfuron-methyl	95(9)	90(9)	100(13)	12	101(7)	111(4)	103(10)	8	4.5
Haloxypop-methyl	103(2)	102(19)	94(14)	13	93(2)	103(13)	111(14)	14	4.5
Hexaconazole	96(5)	89(9)	66(25)	20	94(5)	92(10)	78(13)	13	4.5
Hexaflumuron	105(2)	103(3)	99(4)	4	109(14)	120(17)	92(15)	19	4.5
Hexazinone	101(4)	105(3)	99(5)	4	108(4)	100(3)	100(3)	5	4.5
Hexythiazox	100(8)	90(9)	ND	10	95(5)	114(6)	ND	10	9
Imazaquin	53(11)	58(7)	55(12)	11	68(4)	71(4)	71(12)	8	4.5
Imazosulfuron	91(5)	91(9)	104(11)	11	101(17)	95(9)	80(15)	17	4.5
Imidacloprid	98(2)	98(6)	ND	5	107(5)	112(6)	ND	6	9
Inabenfide	100(3)	100(3)	93(6)	5	65(3)	65(9)	56(20)	14	4.5
Iodosulfuron-methyl	93(4)	94(10)	102(7)	8	89(8)	79(3)	86(8)	9	4.5
Iprobenfos	100(2)	111(9)	91(7)	10	95(4)	109(8)	96(13)	11	4.5
Iprovalicarb	101(6)	102(5)	94(3)	6	103(4)	116(6)	119(11)	10	4.5
Isazofos	101(1)	107(2)	98(9)	7	96(6)	94(14)	99(10)	11	4.5
Isofenphos	96(6)	97(5)	105(10)	9	95(9)	98(9)	98(5)	8	4.5
Isoproc carb	109(3)	109(3)	99(6)	6	103(4)	123(5)	80(10)	18	4.5
Isoprothiolane	106(5)	110(5)	79(14)	16	97(5)	116(3)	120(3)	10	4.5
Kresoxim-methyl	102(8)	117(6)	ND	10	95(5)	94(10)	ND	8	9
Linuron	120(6)	120(11)	ND	9	100(7)	104(6)	ND	7	9
Malathion	113(3)	115(3)	80(15)	17	105(13)	104(13)	95(8)	12	4.5
MCPA	53(2)	57(4)	56(5)	5	64(7)	58(14)	41(27)	23	4.5
Mecoprop	65(5)	63(8)	63(8)	8	74(17)	85(8)	66(16)	17	4.5
Mefenacet	107(3)	109(6)	96(8)	8	88(3)	110(5)	98(8)	11	4.5
Mepanipyrim	98(3)	105(3)	113(12)	10	67(8)	81(13)	69(13)	15	4.5
Mepronil	105(4)	111(4)	85(8)	12	100(7)	113(16)	85(13)	17	4.5
Metalaxyl	103(6)	105(3)	102(2)	4	102(5)	107(2)	105(9)	6	4.5
Metamifop	100(2)	98(5)	108(6)	6	87(9)	92(15)	93(9)	12	4.5
Metconazole	99(4)	93(6)	83(14)	11	93(5)	114(7)	109(15)	14	4.5
Methabenzthiazuron	97(4)	100(3)	103(6)	5	86(2)	85(4)	86(6)	5	4.5
Methamidophos	94(1)	102(3)	79(8)	10	93(5)	88(4)	83(10)	8	4.5
Methidathion	103(7)	105(4)	107(4)	6	97(6)	103(8)	107(1)	7	4.5
Methiocarb	100(6)	105(8)	100(11)	9	109(9)	119(7)	103(14)	12	4.5
Methomyl	101(3)	100(3)	99(3)	3	106(2)	106(2)	103(5)	4	4.5
Methoxyfenozide	108(8)	111(4)	104(6)	7	103(5)	119(7)	55(19)	31	4.5
Metolachlor	95(6)	102(6)	112(10)	11	116(10)	104(7)	95(10)	12	4.5
Metolcarb	100(4)	102(2)	107(6)	5	111(8)	94(5)	93(5)	11	4.5
Metrafenone	101(2)	98(4)	109(8)	6	98(14)	99(10)	94(4)	11	4.5
Metribuzin	101(6)	109(4)	112(6)	7	104(10)	99(8)	95(4)	9	4.5
Molinate	93(7)	102(24)	ND	20	116(8)	119(10)	ND	9	9
Monocrotophos	99(2)	99(2)	96(3)	2	102(8)	87(7)	90(3)	9	4.5

Table 4. Continued

Pesticide	Apple				Lettuce				LCL (ng/g)
	Recovery, % (RSD, %, n=5)			RSD (n=15)	Recovery, % (RSD, %, n=4)			RSD (n=12)	
	90 ng/g	45 ng/g	9 ng/g		90 ng/g	45 ng/g	9 ng/g		
Myclobutanil	107(17)	92(9)	87(12)	16	93(6)	107(8)	77(5)	15	4.5
Napropamide	108(5)	112(5)	97(9)	9	100(6)	116(10)	72(12)	21	4.5
Nicosulfuron	73(3)	72(3)	80(3)	5	77(3)	83(3)	88(6)	7	4.5
Nuarimol	107(12)	112(8)	89(20)	17	98(4)	104(6)	105(16)	11	4.5
Ofurace	95(6)	98(3)	108(7)	8	99(8)	104(5)	95(7)	8	4.5
Omethoate	103(1)	100(1)	83(2)	9	105(7)	105(5)	110(2)	6	4.5
Orthosulfamuron	94(4)	89(5)	104(2)	7	87(5)	97(1)	82(14)	11	4.5
Orysastrobin	100(3)	104(3)	115(6)	7	101(2)	111(2)	106(11)	8	4.5
Oryzalin	107(3)	119(3)	100(6)	8	91(14)	104(8)	117(15)	16	4.5
Oxadixyl	99(4)	106(2)	105(2)	4	100(7)	103(1)	100(3)	4	4.5
Oxaziclomefone	108(5)	107(3)	84(5)	12	92(1)	104(6)	100(10)	9	4.5
Oxolinic acid	61(3)	59(4)	67(6)	7	40(4)	42(4)	42(7)	6	4.5
Oxycarboxin	101(4)	103(3)	105(2)	3	101(4)	106(3)	100(6)	5	4.5
Penconazole	87(4)	100(8)	105(16)	14	85(13)	101(9)	86(5)	13	4.5
Pencycuron	106(5)	111(5)	90(8)	11	95(2)	112(7)	104(5)	8	4.5
Pendimethalin	117(9)	107(6)	ND	9	92(3)	104(11)	ND	10	9
Phenthoate	114(11)	110(8)	ND	10	97(5)	110(12)	ND	11	9
Phosalone	92(6)	97(9)	ND	8	102(9)	114(12)	ND	12	9
Phoxim	95(7)	103(7)	ND	8	115(3)	131(8)	ND	9	9
Piperophos	109(5)	107(2)	86(5)	11	102(5)	105(6)	97(5)	7	4.5
Pirimicarb	99(3)	102(1)	99(6)	4	102(3)	108(2)	97(4)	5	4.5
Pirimiphos-methyl	105(4)	103(3)	104(2)	3	98(4)	104(5)	97(7)	6	4.5
Pretilachlor	100(2)	97(3)	87(5)	7	99(4)	107(3)	90(12)	10	4.5
Prochloraz	102(6)	103(7)	95(5)	7	89(4)	102(3)	85(7)	9	4.5
Profenofos	102(5)	106(7)	ND	6	99(7)	109(12)	ND	11	9
Prometryn	98(4)	98(5)	93(3)	5	87(2)	106(3)	111(11)	12	4.5
Propamocarb	57(5)	57(3)	58(11)	6	89(7)	90(7)	93(4)	6	4.5
Propanil	101(17)	101(12)	ND	15	104(7)	109(18)	ND	14	9
Propaquizafop	109(6)	100(4)	ND	7	84(6)	90(15)	ND	12	9
Propargite	94(7)	88(4)	ND	6	104(6)	112(12)	ND	10	9
Propiconazole	95(2)	95(3)	107(3)	6	92(4)	106(6)	88(6)	10	4.5
Propisochlor	99(8)	102(8)	ND	8	93(6)	110(5)	ND	10	9
Pymetrozine	87(2)	83(3)	93(2)	6	76(6)	80(5)	79(6)	6	4.5
Pyraclufos	103(6)	102(5)	91(5)	7	97(7)	111(9)	103(13)	11	4.5
Pyraclostrobin	99(6)	100(2)	84(4)	9	84(5)	83(3)	94(3)	7	4.5
Pyraflufen-ethyl	96(6)	109(3)	115(13)	11	96(7)	105(7)	96(14)	11	4.5
Pyrazolynate	106(6)	108(8)	92(7)	10	97(4)	107(9)	99(10)	9	4.5
Pyrazosulfuron-ethyl	93(12)	95(3)	96(6)	8	101(9)	105(5)	93(9)	9	4.5
Pyribenzoxim	101(3)	99(3)	111(7)	6	100(6)	102(11)	96(2)	8	4.5
Pyributicarb	102(5)	98(2)	90(6)	7	95(3)	106(9)	94(15)	11	4.5
Pyridaben	90(6)	85(1)	96(3)	7	84(6)	103(19)	85(11)	17	4.5
Pyridaphenthion	109(5)	117(5)	100(4)	8	108(3)	133(9)	82(20)	22	4.5
Pyrifthalid	105(4)	108(2)	102(12)	8	90(7)	103(6)	96(4)	8	4.5
Pyrimethanil	98(6)	99(3)	97(3)	4	66(9)	68(7)	73(10)	10	4.5
Pyrimidifen	82(3)	85(2)	90(6)	5	57(8)	62(10)	61(9)	10	4.5
Pyriminobac-methyl	107(6)	111(3)	104(6)	6	104(8)	112(12)	107(7)	10	4.5
Pyriproxyfen	100(6)	98(3)	98(5)	5	96(8)	92(10)	88(2)	8	4.5
Pyroquilon	94(4)	99(1)	89(5)	6	98(3)	99(3)	90(4)	6	4.5
Quinalphos	96(5)	94(4)	97(9)	6	101(4)	95(8)	100(12)	9	4.5
Quinmerac	9(5)	9(10)	10(15)	11	21(8)	26(11)	29(9)	17	4.5
Quinoclamine	94(8)	99(13)	ND	11	89(3)	91(13)	ND	10	45

Table 4. Continued

Pesticide	Apple				Lettuce				LCL (ng/g)
	Recovery, % (RSD, %, n=5)			RSD (n=15)	Recovery, % (RSD, %, n=4)			RSD (n=12)	
	90 ng/g	45 ng/g	9 ng/g		90 ng/g	45 ng/g	9 ng/g		
Quinalofop-ethyl	100(1)	100(5)	103(5)	4	89(6)	103(10)	82(11)	13	4.5
Sethoxydim	98(7)	94(6)	ND	7	91(3)	103(5)	ND	8	9.0
Simazine	93(3)	99(4)	103(9)	7	95(5)	98(2)	86(3)	7	4.5
Simeconazole	94(10)	90(8)	77(20)	16	106(6)	119(14)	90(18)	17	4.5
Simetryn	100(3)	102(3)	99(5)	4	90(4)	95(1)	86(5)	6	4.5
Spinetoram_major	41(8)	40(5)	50(3)	11	62(4)	63(8)	59(8)	8	4.5
Spinetoram_minor	39(9)	38(5)	47(2)	11	51(9)	50(8)	56(13)	12	4.5
Spinosad A	50(7)	48(4)	52(5)	7	62(6)	73(2)	67(7)	9	4.5
Spinosad D	41(6)	41(2)	48(10)	10	63(5)	75(19)	65(13)	16	4.5
Spirodiclofen	100(5)	94(2)	ND	5	91(7)	107(16)	ND	15	9
Spiromesifen	91(3)	97(3)	98(3)	4	85(3)	99(9)	86(7)	10	4.5
Tebuconazole	86(3)	90(6)	ND	6	86(5)	103(12)	ND	13	9
Tebufenozide	107(6)	109(4)	79(9)	15	111(10)	115(6)	103(5)	9	4.5
Tebufenpyrad	101(5)	97(5)	84(18)	13	95(3)	104(11)	104(10)	10	4.5
Tebupirimfos	102(5)	98(3)	98(5)	5	92(4)	109(13)	83(5)	15	4.5
Teflubenzuron	97(3)	96(7)	87(13)	9	96(13)	99(13)	93(10)	12	4.5
Terbufos	98(2)	100(6)	ND	5	97(4)	101(17)	ND	13	9
Terbuthylazine	93(3)	97(2)	89(8)	6	104(5)	98(7)	89(7)	9	4.5
Tetraconazole	105(6)	106(8)	109(9)	8	114(5)	120(7)	106(8)	8	4.5
Thenylchlor	105(9)	109(5)	101(8)	8	95(6)	115(2)	121(6)	11	4.5
Thiabendazole	94(2)	96(3)	92(3)	4	76(5)	83(2)	77(4)	6	4.5
Thiacloprid	100(5)	101(3)	96(5)	5	105(6)	105(5)	110(7)	6	4.5
Thiamethoxam	105(3)	102(3)	100(8)	5	96(5)	100(3)	90(4)	6	4.5
Thiazopyr	118(17)	90(11)	92(14)	20	102(7)	116(5)	97(4)	9	4.5
Thidiazuron	93(7)	97(6)	119(12)	15	64(4)	68(2)	67(11)	7	4.5
Thifensulfuron-methyl	90(2)	88(4)	98(7)	6	89(3)	80(7)	89(7)	7	4.5
Thifluzamide	89(4)	96(17)	83(14)	14	92(15)	116(9)	94(14)	17	4.5
Thiobencarb	101(9)	103(6)	ND	8	102(13)	106(7)	ND	11	9
Thiodicarb	103(4)	106(3)	102(4)	4	100(3)	107(6)	97(5)	6	4.5
Thiophanate-methyl	95(3)	100(5)	85(7)	8	95(10)	106(10)	90(3)	11	4.5
Thiram	48(12)	41(9)	62(3)	18	9(17)	5(29)	3(20)	49	4.5
Triadimefon	114(3)	115(10)	98(16)	13	107(6)	135(10)	111(12)	14	4.5
Triadimenol	99(4)	98(5)	104(4)	5	90(7)	98(6)	82(13)	11	4.5
Triazamate	96(5)	103(5)	93(7)	6	98(3)	108(5)	96(5)	7	4.5
Triazophos	110(5)	116(3)	98(7)	9	101(4)	102(6)	92(12)	9	4.5
Trichlorfon	90(1)	108(4)	ND	9	94(6)	104(4)	ND	7	9
Triclopyr	61(6)	61(3)	ND	5	63(5)	71(13)	ND	12	9
Tricyclazole	93(1)	97(4)	88(7)	6	91(4)	96(2)	84(4)	6	4.5
Trifloxystrobin	112(6)	113(6)	102(8)	8	111(6)	106(9)	100(6)	8	4.5
Trifloxysulfuron	94(3)	96(4)	109(6)	8	87(3)	96(4)	99(10)	9	4.5
Triflumizole	94(4)	99(3)	98(9)	6	103(3)	104(7)	83(15)	13	4.5
Triflumuron	103(3)	99(4)	98(4)	4	139(12)	146(15)	115(21)	19	4.5
Triforine	103(8)	99(13)	ND	11	93(7)	104(7)	ND	9	9
Trinexapac-ethyl	101(8)	100(6)	ND	7	93(12)	108(8)	ND	13	9
Zoxamide	100(6)	102(6)	109(9)	8	104(5)	120(7)	79(6)	18	4.5

ND: not determined

수율은 사과에서 propamocarb 75%, 딸기에서 spinosad 89%로 회수율이 높았고(Anastassiades, 2004) 파프리카에 대하여 citrate buffer를 첨가한 acetonitrile로 분배시에 propamocarb, spinosad의 회수율이 90%이상이었으나(Lee, 2011) 본시험에서는 사과에서 40-58%, 상추에서 62-93%로써 다소 낮은 회수율을 보였다. 이는 propamocarb, spinosad, spinetoram 등은 염기성 농약으로써 본 실험에서 사용된 acetate buffer 첨가 acetonitrile분배 조건에서 위 약제들이 시료의 pH가 낮을수록 acetonitrile층으로 충분히 전이되지 못하는 것으로 추측되었으나 추후 다른 요인도 함께 더 확인할 필요가 있다. 상추시료 추출물 1 ml당 7.5 mg의 GCB 처리시 85-90%의 chlorophyll을 제거하지만 GCB는 평면구조의 농약 또한 흡착하는 것으로 알려져 있으며 작물에 따라 회수율의 변이가 심하였다(Koesukwiwat, 2010). 본 실험에서 평면구조인 농약 중 cyprodinil, pyrimethanil, thiabendazole의 회수율은 사과보다 GCB를 첨가한 상추에서 다소 떨어졌지만 주등(2011)의 실험에서 사과에 GCB를 첨가해서 PTV-GC-TOF/MS로 실험한 결과의 회수율은 세 농약 모두 85%이상으로 좋았기 때문에 시료와 GCB에 의한 농약의 흡착간의 관계는 추후 더 실험되어야 될 것이다. Sulfonylurea 계통의 농약과 pymetrozine의 경우 산을 첨가하지 않은 acetonitrile로 분배한 실험에서 레몬과 오이의 회수율이 각각 44-69%, 59-71%로 낮았고(Anastassiades, 2003) citrate buffer를 첨가한 acetonitrile로 분배했을 때 60%미만으로 낮았지만(Lehotay 등, 2010) 본 실험에서는 sulfonylurea 계통의 농약과 pymetrozine이 사과와 상추에서 모두 72%- 115%의 회수율을 보였다. 한편 모든 농약과 시료에 대해 기기소프트웨어로부터 구해지는 signal/noise비율이 반드시 정확하지는 않기 때문에 정량한계(limit of quantitation) 대신 matrix-matched standards의 lowest calibrated level(LCL)을 구하였는데(Koesukwiwat 등, 2010) 그 결과는 192성분이 4.5 ng/g, 42성분이 9 ng/g, 3성분이 45 ng/g이었다. 이상의 결과로 볼 때 본 시험에서 사용된 QuEChERS 분석법을 이용할 경우 carbendazim, pymetrozine, tricyclazole, sulfonylurea 계통의 농약등과 같은 다성분 동시분석이 불가능한 농약들(식약청, 2010)도 함께 분석이 가능한 장점이 있고 Shenck와 Hobbs(2004)의 실험에서 포장에서 농약이 살포된 시료를 분석한 결과 QuEChERS법과 캐나다와 미국 규제당국에 의해 이용되는 방법들인 Fillon법(Fillon 등, 2000)과 Luke법(Luke 등, 1975)의 결과가 비슷했다는 점을 볼 때 본 연구에서 확립된 분석법을 활용하여 농산물중 잔류농약의 분석이 가능하리라 판단되었다. 그러나 특수한 추출법을 써야 하는 농약의 경우 추출 효율은 검증하지 않았기 때문에 그러한

농약들에 대한 추출효율은 더 검증되어야 될 것으로 보인다.

감사의 글

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

>> 인 / 용 / 문 / 헌

- Alder, L., K. Greulich, G. Kempe, B. Vieth (2006) Residue analysis of 500 high priority pesticides: Better by GC-MS or LC-MS/MS? *Mass Spectrometry Reviews* 25(2):838-865.
- Anastassiades, 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):412-431.
- Anastassiades M, E. Scherbaum, D. Bertsh (2003) Validation of a simple and rapid multiresidue method and its implementation in routine pesticide analysis. *MGPR Symposium, France.*
- Anastassiades M, E. Scherbaum, D. Mack (2004) Implementation of the QuEChERS method for the routine analysis of pesticide residues-experiences and validation data, *European Pesticide Residues Workshop, EPRW, Stockholm.*
- Anastassiades, M. (2007) CEN Standard Method EN 15662: Food of plant origin-determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS (/MS) following acetonitrile extraction/partitioning and cleanup by dispersive SPE-QuEChERS method (<http://www.cen.eu>).
- Fillon J., F. Sauve, J. Selwyn (2000) Multiresidue method for the determination of residues of 251 pesticides in fruits and vegetables by gas-chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography with fluorescence detection. *Journal of AOAC International* 83(3):698-713.
- Guana, H., W. E. Brewera, S. T. Garriss, S. L. Morgana (2010) Disposable pipette extraction for the analysis of pesticides in fruit and vegetables using gas chromatography/mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 1217(12):1867-1874.
- Guana, H., W. E. Brewera, S. L. Morgana (2009) New Approach to Multiresidue Pesticide Determination in Foods with High Fat Content Using Disposable Pipette Extraction (DPX) and Gas Chromatography-Mass spectrometry (GC-MS), *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57(22):10531-10538.
- Hernandoa, M. D., J. M. Suárez-Barcenab, M. J. M. Buenoa, J. F. Garcia-Reyesa, A. R. Fernández-Alba (2007) Fast separation liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the confirmation and quantitative analysis of avermectin residues

- in food, *Journal of Chromatography A* 1155(1):62-73.
<http://www.quechers.com>
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/zanryu3/siken.html#2>
- Koesukwiwat, U., S. J. Lehotay, K. Mastovska, K. Dorweiler, N. Leepipatpiboon (2010) Extension of the QuEChERS Method for Pesticide Residues in Cereals to Flaxseeds, Peanuts, and Doughs. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2010, 58:5950-5958.
- Koesukwiwat, U., S. J. Lehotay, S. Miao, N. Leepipatpiboon (2010) High throughput analysis of 150 pesticides in fruits and vegetables using QuEChERS and low-pressure gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 1217:6692-6703.
- Lee, S. M., M. L. Papatthakis, H. C. Feng, G. F. Hunter, J. E. Carr (1991) Multipesticide residue method for fruits and vegetables: California Department of Food and Agriculture, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 339:376-383.
- 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 168 pesticides in Paprika using tandem mass spectrometry *Journal of Chromatography A* 1218; 4366-4377.
- Lehotay, S. J. (2007) Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: collaborative study. *Journal of AOAC International* 90(2):485-520.
- Lehotay, S. J., K. A. Son, H. Kwon, U. Koesukwiwat, W. Fu, K. Mastovska, E. Hoh, N. Leepipatpiboon (2010) Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables, *Journal of Chromatography A* 1217:2548-2560.
- Lehotay, S.J., A. De Kok, M. Hiemstra, P. V. Bodegraven (2005) Validation of a fast and easy method for the determination of 229 pesticide residues in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection. *Journal of Association of Official Analytical Chemists International* 88:595-614.
- Luke, M. A., J. E. Froberg, H. T. Masumoto (1975) Extraction and cleanup of organochlorine, organophosphate, organonitrogen, and hydrocarbon pesticides in produce for determination by gas-liquid chromatography, *Journal of the Association of Official Analytical Chemists* 58(5):1020-1026.
- Luck, M. A., J.E. Froberg, G. M. Doose, H.T. Masumoto (1981) Improved multiresidues gas chromatographic determination of organo phosphorous, organonitrogen and organohalogen pesticides in products using flame photometric and electrolytic conductivity detectors. *Journal of the Association of Official Analytical chemists* 64:1187-1195.
- Mastovska, K., S. J. Lehotay (2004) Evaluation of common organic solvent for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticides, *Journal of Chromatography A* 1040; 259-272.
- Mills, P. A., J. J. Onley, R. A. Gaither (1963) Rapid method for chlorinated pesticide residues in non-fatty foods, *Journal of the Association of Official Analytical Chemists* 46(2): 186-191.
- Schenk, F. J., J. E. Hobbs (2008) Evaluation of the Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe (QuEChERS) Approach to Pesticide Residue Analysis, *Bulletine of Environmental Contamination and Toxicology* 73:24-30.
- Walorczyk, S. (2008) Application of gas chromatography/tandem quadrupole mass spectrometry to the multi-residue analysis of pesticides in green leafy vegetables, *Rapid communication in mass spectrometry*, 22:3791-3801.
- Zhang, K., J. W. Wong, P. Yang, K. Tech, L. A. DiBenedetto, N. S. Lee, D. G. Hayward, C. M. Makovi, A. J. Krynitsky, K. Banerjee, L. Jao, S. Dasgupta, M. S. Smoker, R. Simonds, A. Schreiber (2011) Multiresidue Pesticide Analysis of Agricultural Commodities Using Acetonitrile Salt-Out Extraction, Dispersive Solid-Phase Sample Clean-Up, and High-Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59(14):7636-7646.
- 농촌진흥청, 2010, 농약관리법령 및 고시·훈령집.
- 식품의약품안전청, 2011, 식품공전, 제 10. 일반시험법, 4. 식품 중 잔류농약 분석법.
- 식품의약품안전평가원, 2009, 식품공전 잔류농약 분석법 실무해설서.
- 주옥정, 권혜영, 박병준, 김찬섭, 진용덕, 이제봉, 윤서희, 손경애, 홍수명, 임건재 (2011) QuEChERS법과 PTV-GC/TOFMS이용 잔류농약 분석법 개발을 위한 사과시료 중 236종 농약의 동시 분석, *한국농약과학회지* 15(4) 401-416.

QuEChERS 전처리법과 HPLC-MS/MS 기기분석을 이용한 사과와 상추 중 240종 농약의 동시분석

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

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부

요 약 QuEChERS(quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) 전처리법과 HPLC-MS/MS의 기기분석조건을 확립하고 분석법을 검증하였다. 상추와 사과에 첨가농도 90, 45, 9 ng/g로 농약을 처리하고 상추의 경우 GCB를 첨가하고 사과의 경우 GCB를 첨가하지 않고 QuEChERS법으로 전처리 한 후 HPLC-MS/MS로 분석하여 matrix matched calibration을 이용하여 회수율을 조사한 결과, 첨가된 농약 240성분 중 회수율이 70~120%이고 RSD가 20% 이하인 농약은 사과의 경우 218성분(91%), 상추의 경우 207성분(86%)이었다. 또한 lowest calibrated level(LCL)은 192성분이 4.5 ng/g, 42성분이 9 ng/g, 3성분이 45 ng/g이었으며 3성분은 검출이 불가능하였다. 따라서 본 시험에서 사용된 QuEChERS 전처리법과 HPLC-MS/MS 분석조건을 이용하여 국내 등록 농약에 대한 야채와 과일종의 잔류농약 분석이 가능할 것으로 판단되었다.

색인어 농약, 다성분동시분석, QuEChERS, HPLC-MS/MS
