

QuEChERS 및 LC-MS/MS를 이용한 토양 중 124종 잔류농약다성분 분석법

권지형 · 김택겸* · 서은경 · 홍수명 · 권혜영 · 경기성¹ · 김장억² · 조남준

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부, ¹충북대학교 응용생명과학부, ²경북대학교 응용생명과학부

Multiresidue Analysis of 124 Pesticides in Soils with QuEChERS extraction and LC-MS/MS

Ji-Hyeong Gwon, Taek-Kyum Kim*, Eun-Kyung Seo, Su-Myeong Hong, Hye-Yong Kwon, Ki-Sung Kyung¹, Jang-Eok Kim² and Nam-Jun Cho

Department of Agro-food Safety, National Academy of Agriculture Science, Rural Development Administration, Wanju, 565-851, Korea,

¹Chungbuk National University, Cheongju, 362-763, Korea

²Kyungpook National University, DaeguCheongju, 362-763, Korea

(Received on November 26, 2014. Revised on December 1, 2014. Accepted on December 16, 2014)

Abstract A QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) multiresidue method was developed for the simultaneous analysis of 124 pesticides in soil by LC-MS. The procedure involved liquid extraction of soil immersed with 0.2N NH₄Cl by acetonitrile with 1% acetic acid, followed by anhydrous MgSO₄ and sodium acetate, and dispersive SPE cleanup with MgSO₄, primary secondary amine (PSA) and C₁₈. The extracts were analyzed with LC-MS/MS in ESI positive mode. Standard calibration curves were made by matrix matched standards and their correlation coefficients were higher than 0.99. Recovery studies for the validation were carried out using two type soils, loam and sandy loam, at four concentration levels (0.005, 0.01, 0.02, and 0.1 mg/kg). The recoveries of pesticides were in the range of 70-120% with < 20% RSD except 4 pesticides, Benfuracarb, Ethiofencarb, Pymetrozine, and Pyrethrin. This result indicated that the method using QuEChERS and LC-MS/MS could be applied for the simultaneous determination of pesticide residues in soils.

Key words QuEChERS, Soil, Multiresidues analysis

서 론

농약이란 농산물의 생산 및 저장과정 중 병해충으로부터 보호하거나 생육조절 등에 사용되는 약제로서 식량생산량의 증대와 더불어 농업활동에 필요시간 및 노동력을 줄여 우수한 품질의 농산물의 생산이 가능하게 하는 필수적인 농업자재이다. 그러나 이처럼 큰 역할을 하는 농약은 사용 후 작물 및 토양 등 재배환경 중에 일부 잔류하게 된다(Jung 등,

2004). 토양 중의 잔류농약은 농산물로 전이·잔류되어 안전성 문제 발생시킬 가능성이 있으므로 효율적인 농산물 안전관리를 위해서는 농산물의 오염 원인이 되는 재배환경 내 잔류농약의 사전 예방적 관리가 중요하며, 이에 재배환경 중 잔류농약에 대한 지속적인 연구와 모니터링이 필요하다.

기존의 농약 다성분분석은 PAM method와 Mill's method를 기반으로 acetone 등으로 추출하고 유기용매로 분배한 후 florisil 또는 silica gel로 정제하여 기기분석을 하는 방법이 사용되어 오고 있다(Park 등 2011). 그러나 이러한 방법은 다수의 농약을 동시에 분석할 수 있지만 분석을 위한 정제시간이 길고 많은 유기용매를 사용하는 단점이 있다. 최근에는 GC-MS 및 LC-MS 등 질량분석기를 이용한 분석기

*Corresponding author

Tel: +82-63-238-3226, Fax: +82-63-238-3837

E-mail: ktkiii@korea.kr

기의 발전과 Anastassiades 등(2003)에 의해 도입된 QuEChERS (quick, easy, cheap effective, rugged, safe) 분석법의 개발로 신속한 다성분분석법이 도입되고 있다.

QuEChERS 분석법은 고체상의 분말인 NaCl와 MgSO₄를 사용하여 salting out 효과를 이용하여 추출하는 과정과 PSA(primary secondary amine) 등 고상흡착제 dSPE (dispersive solid phase extraction)를 직접 넣어 정제하는 과정으로 이루어진 분석법으로 비교적 간단하여 분석시간을 줄이면서 분석 성분의 손실을 최소화 할 수 있으며 실험자가 휘발되는 유기용매에 노출되는 부분도 적어 보건적 환경적 측면에서도 유리한 방법이다. 이러한 이점으로 여러 가지 시료를 대상으로 한 분석법 개발이 연구되고 있으며, 최근에는 토양 중 농약 분석 방법으로 도입하기 위해 다양한 시도가 이루어지고 있다(Kwon 등 2011, Lehotay 등 2011). Pinto 등(2010)은 hexachlorobenzene 등 유기염소화합물 추출을 위해 QuEChERS 추출법에 접근하였고 Dankyi 등(2014)은 QuEChERS 분석법과 LC-MS를 코코아 재배지 토양 중 neonicotinoid 살충제 분석에 이용하였다. Rouviere 등(2012)은 GC-MS와 dichloromethane/water 분배추출을 이용한 QuEChERS 추출법으로 유기염소계 농약 분석법을 개발하였으며, Braganca 등(2012)은 토양 중에서 Ibuprofen 및 대사물질을 분석하기 위해 QuEChERS 분석법을 도입하였다. Zhang 등(2012)은 QuEChERS 분석 및 LC-MS를 이용하여 땅콩 및 토양중 Pyraclostrobin의 잔류특성을 조사하였다. 그러나 대부분의 농약 다성분분석법은 농식품을 대상으로 개발되어져 왔으며, 토양 등 재배환경에 대한 개발은 매우 미흡한 실정이다.

본 연구는 토양 중에 검출이 많이 되거나 농산물 중 부적합빈도가 높게 나오는 124종의 농약을 선정하여 이들 농약을 대상으로 토양 중 잔류하는 농약을 다성분 동시분석하기 위한 QuEChERS 추출정제법 및 LC-MS/MS를 이용한 분석법을 개발하고자 수행하였다.

재료 및 방법

시험토양

본 연구에 사용된 토양은 전라북도 부안군 계화면에서 채취한 논토양(Soil 1)과 경기도 수원시 국립농업과학원 시험포장에서 채취한 밭토양(Soil 2)이었으며, 채취한 토양시료

는 음건 후 2 mm 체를 통과시킨 후 분석시까지 -20°C에서 냉동보관 하였다. 채집된 토양의 물리화학적성은 농업과학기술 연구조사분석기준(RDA, 2003)에 따라 조사하였으며, 각 토양의 물리화학적성은 Table 1과 같았다.

농약표준용액 및 시약

시험 농약은 작물 및 토양에서 자주 검출되는 농약을 대상으로 조사하여 HPLC-MS/MS에서 다성분 동시분석이 가능한 살균제, 살충제, 제초제, 생장조절제 총 124종을 Table 2과 같이 선정하였다.

분석에 사용된 표준품은 Dr. Ehrenstorfer GmbH (Ausberg, Germany), WAKO (JAPAN) 에서 구입하였으며 각각의 농약은 acetone, acetonitrile, methanol으로 1,000 mg/L의 stock solution을 제조하였다. 단, carbendazim의 경우 용매에 대한 용해도가 낮기 때문에 acetone을 이용하여 250 mg/L의 stock solution을 제조하였다. 준비한 stock solutions을 acetonitrile로 희석하여 10 mg/L의 혼합 working solution을 제조하였다.

분석에 사용된 용매인 acetonitrile, acetone, methanol은 Merck사(Merck KGaA, Germany)의 HPLC Grade로 구입하였다. Formic acid (>98% purity)와 ammonium acetate (99% purity)는 Sigma Aldrich (St. Louis, USA)에서 구입하였으며 glacial acetic acid (100%)는 Merck사(Merck KGaA, Germany)에서 구입하였다. 3차 증류수는 Millipore사의 Milli-Q system (Bedford, USA)을 사용하였다. QuEChERS 전처리를 위한 시약 및 제품은 Agilent (California, USA)에서 구입하여 사용하였다. 추출 및 정제에 사용된 시약은 Agilent QuEChERS Extract Kit AOAC 2007.01 (6 g MgSO₄, 1.5 g sodium acetate (NaOAc)와 Agilent QuEChERS dispersive SPE 2 mL Fatty and wax (150 mg MgSO₄, 50 mg Primarysecondaryamine (PSA), 50 mg C18EC)을 사용하였다.

QuEChERS 추출과정의 선정

토양입자로 추출용매의 접근성을 높이고 토양의 수분함량을 균일화시키기 위해 사용되는 수용액과 토양 중 잔류농약을 추출하기 위한 최적의 용매를 선정하기 위해 다음과 같은 실험을 수행하였다. 15 g으로 칭량된 Soil 2 토양시료에 90성분의 농약을 0.1 mg/kg 수준으로 처리한 후 실온 암조

Table 1. Physicochemical properties of soils used for the study

	Texture	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	pH (1:5)	EC (dS/m)	OM (g/kg)	Av.P ₂ O ₅ (mg/kg)	K ----- cmolc/kg-----	Ca	Mg	Na
Soil 1	Sandy Loam	73.6	22.4	4.0	7.7	1.24	12.9	151	3.25	3.51	2.22	1.14
Soil 2	Loam	48.6	37.3	14.1	6.4	1.14	15.5	63	2.57	6.71	1.80	0.33

Table 2. 124 Pesticides used for the study

Pesticide	Type
Acephate, Acetamiprid, Azinphos-methyl, Benfuracarb, Buprofezin, Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Chlorfluazuron, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Clothianidin, Diazinon, Diflubenzuron, Dimethoate, <u>Dimethylvinphos</u> ¹⁾ , EPN, Ethiofencarb, Ethoprophos, Etoxazole, Fenazaquin, Fenobucarb, <u>Fenothiocarb</u> , Fenthion, Flufenoxuron, Fosthiazate, Furathiocarb, Hexaflumuron, Imidacloprid, Indoxacarb, Isoprocarb, Lufenuron, Malathion, <u>Methamidophos</u> , Methidathion, Methomyl, Methoxyfenozide, Novaluron, Omethoate, Oxamyl, Parathion, Parathion-methyl, Phenthoate, Phosalone, Phosphamidone, Pirimicarb, Pirimiphos-methyl, <u>Profenofos</u> , Pymetrozine, <u>Pyraclufos</u> , Pyrethrins, <u>Pyridaben</u> , <u>Pyridaphenthion</u> , <u>Pyriproxyfen</u> , <u>Quinalphos</u> , Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimfos, Teflubenzuron, Terbufos, Thiacloprid, Thiamethoxam	Insecticide (62)
Azoxystrobin, <u>Bitertanol</u> , Boscalid, Carbendazim, <u>Carpropamid</u> , Cyazofamid, <u>Cymoxanil</u> , Cyprodinil, Diethofencarb, Difenconazole, Dimethomorph, Diniconazole, <u>Edifenphos</u> , Ethaboxam, Fenarimol, <u>Fenbuconazole</u> , Fludioxonil, Fluquinconazole, <u>Flusilazole</u> , Hexaconazole, Iprobenfos, <u>Isoprothiolane</u> , Kresoxim-methyl, Metalaxyl, Metconazole, Myclobutanil, <u>Nuarimol</u> , <u>Ofurace</u> , Oxadixyl, Pencycuron, Prochloraz, Procymidone, <u>Propiconazole</u> , Pyraclostrobin, Pyrimethanil, Tebuconazole, Tetraconazole, <u>Triadimefon</u> , <u>Tricyclazole</u> , Trifloxystrobin, Triflumizole	Fungicide (41)
<u>Alachlor</u> , Butachlor, Chlorpropham, <u>Dimethametryn</u> , Fluazifop-butyl, <u>Mefenacet</u> , <u>Methabenzthiazuron</u> , <u>Metolachlor</u> , Metribuzin, <u>Molinate</u> , <u>Napropamide</u> , Pendimethalin, <u>Piperophos</u> , <u>Pretilachlor</u> , <u>Prometryn</u> , <u>Pyributicarb</u> , Sethoxydim, <u>Simazine</u> , <u>Terbuthylazine</u> , Thiobencarb	Herbicide (20)
Paclobutrazol	Plant growth regulator(1)

¹⁾underline means unused pesticides at preliminary experiments

건 하에 24시간 방치하였다. 준비된 시료에 각각 15 mL의 증류수, 0.2 N NH₄Cl 용액, 0.2 N KCl 용액을 각각 첨가한 후 토양이 충분히 침지되도록 30분을 방치하였다. 침지된 토양에 용매별 추출효율을 확인하기 위해 각각 15 mL의 1% acetic acid 포함 acetonitrile, acetone, ethyl acetate을 넣어주어 30분 진탕해주었다. 진탕 후 6 g MgSO₄과 1.5 g NaOAc염을 넣고 시료에 잘 혼합되도록 2분간 손으로 격렬하게 흔들어준 후 원심분리(3500 rpm, 5분)하여 수용액과 유기용매층을 분리해주었다. 상정액을 일정량 농축하고 acetonitrile로 재용해한 후 0.2 µm PTFE 필터로 여과하여 LC-MS/MS로 분석하였다. Matrix effect를 고려하기 위해서 희석한 농약 표준용액을 공시료의 상정액과 1/1 (v/v)로 희석하여 분석하였다.

토양 시료 QuEChERS 전처리 분석법의 회수율

Soil 1와 Soil2의 2가지 시료 각각 15 g을 50 mL centrifuge tube에 칭량한 후 acetonitrile에 용해되어있는 혼합농약 표준용액을 첨가하여 5, 10, 20, 100 ng/g의 첨가농도가 되도록 하여 회수율 실험을 실시하였다. 회수율 실험은 농약이 토양에 충분히 결합될 수 있도록 24시간 뒤 실시하였다. 15 mL 0.2 N NH₄Cl 수용액을 첨가한 후 30분간 침지시킨 후 15 mL 1% glacial acetic acid 함유 acetonitrile를 넣어 뚜껑을 닫고 30분 동안 300 rpm으로 진탕 추출하였다. 그 후 6 g의 anhydrous MgSO₄와 1.5 g의 anhydrous NaOAc을 넣은 후 뚜껑을 닫고 염이 뭉치지 않도록 즉시 손으로 2분간 흔들어준 후 원심분리(3500 rpm, 5 min)하고 상정액 1 mL을 취하였다. 채취한 상정액을 50 mg C₁₈, 50 mg PSA, 150

mg MgSO₄가 들어있는 2 mL 폴리프로필렌 원심분리관에 넣어준 후 30초간 vortex 후 다시 원심분리 (12000 rpm, 5 min)하였다. 상정액 500 µl를 채취한 후 200 µl 0.1% formic acid 함유 acetonitrile, 50 µl 내부표준물질(triphenylphosphate, TPP), 50 µl acetonitrile을 첨가한 후 이 용액을 0.2 µm PTFE 필터로 여과하여 기기분석조건에 따라 분석하였다. 시료상 존재하는 물질에 의해 잔류농약 추출에 영향을 받을 것을 고려하여 2, 5, 10, 20, 100, 200 ng/g 수준으로 stock solution을 무처리 추출용매로 희석하여 matrix matched 표준용액을 만들었다.

Matrix Effect

토양 종류에 따른 Matrix effect가 나타나는지를 확인하기 위해 다음의 실험을 수행하였다. 무처리구 토양시료 추출용액과 표준용액을 1/1 (v/v)로 희석하여 100 ng/L의 matrix matched 표준용액(MMS)을 같은 농도수준으로 희석된 혼합 표준용액을 LC-MS/MS로 5반복 2회 분석하여 Matrix Effect (ME(%))를 조사하였다.

$$ME (\%) = \frac{(MMS\text{면적} - \text{표준용액면적})}{\text{표준용액면적}} \times 100$$

기기 분석 조건

토양중 다성분농약 동시분석에 사용한 HPLC는 Agilent Technologies (Palo Alto, USA) model 1200 series HPLC이고, tandem mass spectrometer는 Agilent 6410 triple-quadrupole mass spectrometer를 사용하였다. 이동상은 0.1% formic acid를 포함한 10 mM ammonium acetate

buffer용액과 0.1% formic acid를 포함한 acetonitrile 용액을 사용하여 positive mode에서 분석하였다. LC-MS/MS의 이온화 장치에서 MRM조건을 설정하여 분석의 선택성을 높였다. 각 이온상의 충분한 dwell time을 가지기 위해 DMRM 모드로 분석하여 cycle time은 1000 ms이고 delta time은

1.2 min으로 하여 dwell time은 32.21 ms ~ 496.5 ms이었다. 데이터 처리는 Mass Hunter® Workstation acquisition프로 그램을 사용하였으며 기기분석에 대한 조건은 Table 3, 4와 같았다.

Table 3. LC-MS/MS conditions for analyzing imidacloprid and its metabolites

Instrument	Agilent 1200 HPLC with Agilent 6410 triple-quadrupole MS		
Column	YMC-Pack Pro C18 RS 100 × 3 mm I.d. 3 μm		
Mobile phase	A : Water with 0.1% Formic acid and 10 mM NH ₄ OAc B : Acetonitril with 0.1% Fomic acid		
Gradient table	Time (min)	A (%)	B (%)
	0	95	5
	2	30	70
	10	30	70
	15	10	90
	20	5	95
	23	95	5
	25	95	5
Flow rate	0.2 ml/min	Ionspray votage	4,000 V
comlumn temp.	40°C	nebulizer gas pressure	50 psi
Injection volume	10 μl	gas flow	10 l/min
Ionization mode	ESI Positive	gas temp.	350°C
Scan type	DMRM	Run time	24 min

Table 4. Ionization conditions of pesticides for detection with LC-MS/MS

No.	Compound Name	MW	Precursor ion (m/z)	Quantifier	Quantifier	Retention Time (min)	Ionization mode
1	Acephate	183.2	184.1	143.1	125.0	3.0	Positive
2	Acetamiprid	222.7	223.1	126.1	56.2	5.3	Positive
3	Alachlor	269.8	270.1	238.0	161.9	10.8	Positive
4	Azinphos-Methyl	317.3	318.0	125.1	261.1	8.0	Positive
5	Azoxystrobin	403.4	404.2	372.2	261.1	8.1	Positive
6	Benfuracarb	410.5	411.3	195.2	252.2	16.4	Positive
7	Bitertanol	337.4	338.2	99.1	70.1	9.6	Positive
8	Boscalid	343.2	343.1	307.1	271.2	8.8	Positive
9	Buprofezin	305.4	305.4	201.2	116.1	18.2	Positive
10	Butachlor	311.9	312.3	238.2	162.2	17.4	Positive
11	Cadusafos	270.4	271.2	159.1	131.0	13.5	Positive
12	Carbaryl	201.2	202.2	145.2	127.1	6.7	Positive
13	Carbendazim	191.2	192.2	160.0	105.1	4.9	Positive
14	Carbofuran	221.3	222.2	123.1	123.1	6.5	Positive
15	Chlorfluazuron	540.7	542.1	385.2	158.0	17.7	Positive
16	Chlorpropham	213.7	214.1	172.1	154.1	9.5	Positive
17	Chlorpyrifos	350.6	350.0	198.0	97.0	17.8	Positive
18	Chlorpyrifos-Methyl	322.5	322.1	125.0	289.9	14.4	Positive
19	Clothianidin	249.7	250.0	169.1	132.0	5.2	Positive
20	Cyazofamid	324.8	325.1	108.1	261.1	10.7	Positive
21	Cymoxanil	198.2	199.1	128.1	111.1	5.6	Positive
22	Cyprodinil	225.3	226.1	93.0	77.0	11.7	Positive

Table 4. continued

No.	Compound Name	MW	Precursor ion (m/z)	Quantifier	Quantifier	Retention Time (min)	Ionization mode
23	Diazinon	304.3	305.1	169.1	153.1	13.9	Positive
24	Diethofencarb	267.3	268.2	226.2	180.2	8.3	Positive
25	Difenoconazole	406.3	406.1	251.1	337.2	11.3	Positive
26	Diflubenzuron	310.7	311.0	158.1	141.1	9.2	Positive
27	Dimethametryn	255.4	256.2	186.0	68.0	10.8	Positive
28	Dimethoate	229.3	230.0	125.1	199.1	5.3	Positive
29	Dimethomorph	387.9	388.1	301.2	165.2	7.5	Positive
30	Dimethylvinphos	331.5	331.0	169.8	126.9	8.6	Positive
31	Diniconazole	326.2	326.1	70.2	159.1	10.4	Positive
32	Edifenphos	310.4	311.0	282.9	108.9	11.1	Positive
33	Epn	323.3	324.1	157.0	296.1	14.7	Positive
34	Ethaboxam	320.4	321.1	189.2	200.2	6.6	Positive
35	Ethiofencarb	225.3	226.1	107.2	164.2	6.9	Positive
36	Ethoprophos	242.3	243.1	131.0	215.1	9.5	Positive
37	Etoxazole	359.4	360.2	141.1	304.2	18.5	Positive
38	Fenarimol	331.2	331.0	268.2	81.1	8.3	Positive
39	Fenzaquin	306.4	307.2	161.2	131.2	18.6	Positive
40	Fenbuconazole	336.8	337.1	125.0	70.0	9.1	Positive
41	Fenobucarb	207.3	208.1	95.1	152.2	8.2	Positive
42	Fenothiocarb	253.4	254.1	160.0	72.0	10.9	Positive
43	Fenthion	278.3	279.0	247.0	169.1	12.1	Positive
44	Fluazifop-Butyl	383.4	384.1	282.2	328.2	16.9	Positive
45	Fludioxonil	248.2	265.8	228.8	184.9	7.8	Positive
46	Flufenoxuron	488.8	489.0	158.0	141.0	16.8	Positive
47	Fluquinconazole	376.2	376.0	307.1	108.1	8.9	Positive
48	Flusilazole	315.4	316.1	247.0	165.0	9.0	Positive
49	Fosthiazate	283.3	284.1	104.1	228.1	6.7	Positive
50	Furathiocarb	382.5	383.2	195.1	167.1	16.6	Positive
51	Hexaconazole	314.2	314.1	70.1	159.0	9.9	Positive
52	Hexaflumuron	461.1	461.0	158.1	141.1	12.4	Positive
53	Imidacloprid	255.7	256.1	209.1	175.2	5.3	Positive
54	Indoxacarb	527.8	528.1	249.1	293.1	14.0	Positive
55	Iprobenfos	288.3	289.1	205.1	91.2	9.8	Positive
56	Isoprocarb	193.2	194.1	95.2	137.2	7.3	Positive
57	Isoprothiolane	290.4	291.1	230.9	188.9	10.3	Positive
58	Kresoxim-Methyl	313.4	314.2	222.1	267.0	11.2	Positive
59	Lufenuron	511.2	511.0	158.0	141.0	15.5	Positive
60	Malathion	330.4	331.1	99.1	125.1	9.6	Positive
61	Mefenacet	298.4	299.1	148.0	120.0	9.0	Positive
62	Metalaxyl	279.3	280.2	220.2	160.2	6.9	Positive
63	Metconazole	319.8	320.2	70.2	125.2	9.9	Positive
64	Methabenzthiazuron	221.3	222.1	165.0	150.0	6.7	Positive
65	Methamidophos	141.1	142.0	124.9	94.0	2.8	Positive
66	Methidathion	302.3	303.0	145.1	85.2	8.2	Positive
67	Methomyl	162.2	163.1	88.1	106.1	5.0	Positive

Table 4. continued

No.	Compound Name	MW	Precursor ion (m/z)	Quantifier	Quantifier	Retention Time (min)	Ionization mode
68	Methoxyfenozide	368.5	369.2	149.2	133.2	9.1	Positive
69	Metolachlor	283.8	284.1	252.0	176.0	10.8	Positive
70	Metribuzin	214.3	215.1	187.2	84.2	6.5	Positive
71	Molinate	187.3	188.1	126.1	55.0	10.4	Positive
72	Myclobutanil	288.8	289.2	70.1	125.1	8.3	Positive
73	Napropamide	271.4	272.2	171.0	129.0	9.6	Positive
74	Novaluron	492.7	493.1	158.1	141.1	13.7	Positive
75	Nuarimol	314.7	315.1	251.9	80.9	7.3	Positive
76	Ofurace	281.7	282.1	254.0	160.1	6.8	Positive
77	Omethoate	213.2	214.0	125.1	109.1	3.0	Positive
78	Oxadixyl	278.3	279.1	219.3	132.2	5.9	Positive
79	Oxamyl	219.3	220.1	72.2	90.2	4.8	Positive
80	Paclobutrazol	293.8	294.1	70.2	125.2	7.7	Positive
81	Parathion	291.3	292.0	236.1	264.2	11.7	Positive
82	Parathion-Methyl	263.2	264.0	232.0	125.0	8.7	Positive
83	Pencycuron	328.8	329.2	125.0	218.0	13.5	Positive
84	Pendimethalin	281.3	282.2	212.0	194.3	17.8	Positive
85	Phenthoate	320.4	321.0	79.2	135.2	12.2	Positive
86	Phosalone	367.8	368.0	182.1	111.1	13.7	Positive
87	Phosphamidone	299.7	300.1	174.2	127.1	5.6	Positive
88	Piperophos	353.5	354.1	170.9	142.9	14.9	Positive
89	Pirimicarb	238.3	239.1	182.2	72.2	7.0	Positive
90	Pirimiphos-Methyl	305.3	306.1	164.2	108.1	15.2	Positive
91	Pretilachlor	311.9	312.2	252.0	176.0	15.6	Positive
92	Prochloraz	376.7	376.1	308.0	70.1	10.3	Positive
93	Procymidone	284.1	284.2	256.1	67.3	10.2	Positive
94	Profenofos	373.6	373.9	345.0	302.4	15.7	Positive
95	Prometryn	241.4	242.1	200.0	158.0	9.6	Positive
96	Propamocarb	188.3	189.3	74.1	102.2	3.0	Positive
97	Propiconazole	342.2	342.1	158.9	69.0	10.8	Positive
98	Pymetrozine	217.2	218.1	105.2	51.2	3.0	Positive
99	Pyraclifos	360.8	361.1	256.8	138.1	12.3	Positive
100	Pyraclostrobin	387.8	388.1	194.2	163.2	12.6	Positive
101	Pyrethrins	328.4	373.2	161.2	143.3	14.1	Positive
102	Pyributicarb	330.4	331.2	181.0	108.0	18.0	Positive
103	Pyridaben	364.9	365.2	309.0	147.0	20.2	Positive
104	Pyridaphenthion	340.3	341.1	205.0	189.0	8.7	Positive
105	Pyrimethanil	199.3	200.1	107.2	82.2	8.7	Positive
106	Pyriproxyfen	321.4	322.2	96.0	78.0	17.6	Positive
107	Quinalphos	298.3	299.1	162.9	147.0	12.2	Positive
108	Sethoxydim	327.5	328.3	178.1	282.1	17.4	Positive
109	Simazine	201.7	202.1	132.0	68.0	6.3	Positive
110	Tebuconazole	307.8	308.2	90.2	125.2	9.1	Positive
111	Tebufenozide	352.5	353.2	297.4	133.2	10.4	Positive
112	Tebufenpyrad	333.9	334.2	117.2	132.2	15.8	Positive

Table 4. continued

No.	Compound Name	MW	Precursor ion (m/z)	Quantifier	Quantifier	Retention Time (min)	Ionization mode
113	Tebupirimfos	318.4	319.1	277.2	153.3	18.0	Positive
114	Teflubenzuron	381.1	381.0	158.2	141.2	13.7	Positive
115	Terbufos	288.4	289.1	57.2	103.2	17.3	Positive
116	Terbuthylazine	229.7	230.1	174.0	68.0	8.6	Positive
117	Tetraconazole	372.1	372.0	159.1	70.2	8.5	Positive
118	Thiacloprid	252.7	253.0	126.2	99.1	5.6	Positive
119	Thiamethoxam	291.7	292.0	211.2	181.2	4.9	Positive
120	Thiobencarb	257.8	258.1	125.2	89.2	14.2	Positive
121	Triadimefon	293.8	294.1	197.0	69.0	8.8	Positive
122	Tricyclazole	189.2	190.0	163.0	136.0	5.3	Positive
123	Trifloxystrobin	408.4	409.1	186.2	206.2	14.7	Positive
124	Triflumizole	345.7	346.1	278.2	73.2	12.6	Positive

결과 및 고찰

시험토양의 물리화학적 특성

토양은 토성, PH, 유기물함량 등 매우 다양한 특성을 가지고 있어 토양 특성에 따라 시험결과가 다르게 나올수 있다. 따라서 본 실험은 토성이 다른 두 종류의 토양을 채집하여 사용하였다. Soil 1은 논에서 채집한 시료로 모래함량이 높고 점토함량이 매우 낮은 사양토(Sandy loam)였으며, 유기물함량은 12.9 g/kg, pH 7.7의 토양이었다. Soil 2는 밭에서 채집한 토양으로 미사함량이 높은 양토(Loam)였으며, 유기물함량이 15.5 g/kg, pH 6.4의 토양이었다(Table 1). 두 토양은 토성 및 유기물함량 등 물리화학적 성질이 상이한 토양으로 분석법 검증 결과를 비교하는데 적합할 것으로 판단되었다.

QuEChERS 추출과정의 최적화

토양은 일반 농산물과 달리 수분함량과 유기물함량이 낮고 대부분 무기물로 구성되며, 다양한 특성을 가지고 있다. 농약이 토양 중으로 들어가면 토양 유기물 등 구성성분과 약하게 또는 강하게 결합을 하고 있어 토양 중 잔류농약 분석을 위해서는 우선 토양으로부터 농약을 추출하는 것이 중요하다. 토양 중 농약의 추출방법은 농약의 종류에 따라 매우 다양하나 모니터링을 위한 다성분 분석법에서는 다양한 유기용매를 사용하여 진탕 추출하는 방법이 많이 사용되었다. Park과 Lee (2011)는 논토양 및 시설재배지 토양 중 잔류농약 분석을 위해 0.2 N NH₄Cl 수용액을 침지한 후 acetone으로 진탕 추출하고 Flosil로 정제한 후 잔류농약을 분석하였다. 최근에 연구되고 있는 QuEChERS 전처리법을 이용한 토양 중 잔류농약 분석연구에서 다양한 추출용매를 사용한 추출최적화 시험을 수행하였는데, Pinto 등(2010)은 유기염소화합물 추출에 증류수 침지 후 ethyl acetate로 추출

하는 방법을 개발하였고 Dankyi 등(2014)은 neonicotinoid계 농약 추출을 위해 증류수 침지 후 1% acetic acid 포함된 acetonitrile 용액으로 추출하여 좋은 추출 효율을 얻었다고 보고하였다. Braganca 등(2012)은 ibuprofen 및 그 대사물질 들 분석하기 위해 acetonitrile, acetonitrile-methanol 용액, methanol, n-hexane-acetone용액, ethylacetate, acetone 등을 이용하여 실험하였는데 QuEChERS AOAC 2007.01에 사용되는 1% acetic acid를 포함한 acetonitrile 용액으로 추출하는 것이 극성의 대사물질을 동시에 분석하는데 추출효율이 높았다고 보고하였다. 이들 실험을 살펴보면 추출용매의 추출효율을 높이고 토양의 수분함량을 균일화시키기 위해서 증류수나 NH₄Cl 수용액을 첨가한 후 추출용매로 진탕 추출하는 방법을 주로 사용하였다.

본 실험에서도 다양한 종류의 농약을 동시분석하기 위한 QuEChERS 추출과정에서 수용액과 추출유기용매에 따른 추출효율을 알아보고자 Soil2 시료에 90여 성분의 농약을 0.1 mg/kg 되도록 처리한 후 각각 증류수, 0.2 N NH₄Cl 용액, 0.2 N KCl 용액을 첨가한 후 0.1% acetic acid 포함 acetonitrile, acetone, ethyl acetate 유기용매를 추출용매로 사용하여 QuEChERS 추출법의 효율 실험을 실시하였다.

증류수 침지 후 용매별 추출효율은 acetonitrile 68.5~107.0%, acetone 66.2~121.8%, ethyl acetate 6.8~189.1%, 각각의 평균은 87.4, 91.2, 93.1%이었다. 0.2N NH₄Cl 용액 침지 후 용매별 추출효율은 acetonitrile 72.8~110.9%, acetone 66.3~108.1%, ethyl acetate 1.0~154.3%, 각각의 평균은 93.1, 91.0, 87.5% 이었다. 0.2N KCl 용액 침지 후 용매별 추출효율은 acetonitrile 64.7~113.4, acetone 64.6~120.9, ethyl acetate 0.8~115.3%, 각각의 평균은 85.4, 93.7, 89.1% 이었다. 0.2N KCl용액으로 침지한 경우 전체적으로 낮은 회수율을 나타내었으며, 증류수와 0.2 N NH₄Cl 용액으로 침지한 경우는 비슷한 추출효율을 나타내었다. 추출용액은

Table 5. Distribution of extraction efficiencies of pesticides by various extraction conditions (unit : number)

Distribution of recoveries	Distilled water			0.2 N NH ₄ Cl solution			0.2 N KCl solution		
	Acetonitrile with 1% acetic acid	Acetone	Ethyl acetate	Acetonitrile with 1% acetic acid	Acetone	Ethyl acetate	Acetonitrile with 1% acetic acid	Acetone	Ethyl acetate
< 70%	1	1	6	0	2	8	5	3	10
70-80%	12	4	6	3	3	7	12	4	6
80-90%	42	40	15	20	32	34	58	31	23
90-100%	32	30	39	55	46	33	12	25	39
100-110%	3	14	19	10	7	6	1	24	9
110-120%	0	0	2	2	0	1	2	1	3
> 120%	0	1	2	0	0	1	0	2	0
Sum	90	90	89	90	90	90	90	90	90

acetone이 가장 추출효율이 높았고 acetonitrile, ethyl acetate순이었다. Ethyl acetate를 사용할 경우 비극성 농약은 추출효율이 높은 반면 극성 농약은 낮았으며, 분석농약 중 log P가 -0.18이며, 수용해도가 0.29 g/l로 비교적 높은 극성의 농약인 Pymetrozine의 경우 ethyl acetate 추출효율이 0.8~6.8%로 거의 회수가 되지 않았는데 이로 볼 때 극성 농약을 포함한 농약 분석에는 추출용매로 적당하지 못한 것으로 판단되었다.

수용액 처리 및 추출용매 별 추출효율의 분포를 비교해본 결과 0.2 N NH₄Cl 처리 후 acetonitrile로 추출하였을 때

90성분의 농약 모두 70~120%의 추출효율을 나타내었으며, 그 중 65성분의 농약들이 90~110% 사이의 높은 효율을 나타내었다(Table 5). 따라서 토양 중 농약잔류분석을 위해서는 0.2 N NH₄Cl로 침지한 후 1% acetic acid를 포함한 acetonitrile용액으로 추출하는 것이 가장 좋은 것으로 판단되었다.

토양 중 잔류농약 QuEChERS 전처리 분석법의 회수율

토양시료는 농산물에 비하여 유기물함량이 적어 분석시 불순물이 적을 것으로 생각되었고 농산물 시료를 정제하는

Table 6. Recoveries of pesticides at four spiking levels in Soil 1 (sandy loam)

No	Pesticide	0.005 mg/kg		0.01 mg/kg		0.02 mg/kg		0.1 mg/kg	
		Recovery	RSD	Recovery	RSD	Recovery	RSD	Recovery	RSD
1	Acephate	83.44 ± 2.58	3.09	81.82 ± 2.79	3.42	89.96 ± 0.96	1.06	87.69 ± 0.87	0.99
2	Acetamiprid	93.96 ± 4.07	4.33	89.42 ± 1.92	2.15	94.95 ± 1.91	2.01	93.49 ± 0.52	0.56
3	Alachlor	93.8 ± 9.24	9.85	95 ± 3.15	3.32	97.9 ± 1.23	1.26	95.19 ± 1.33	1.40
4	Azinphos-Methyl	95.82 ± 5.34	5.58	85.03 ± 9.15	10.76	97.7 ± 3.57	3.65	95.86 ± 0.6	0.63
5	Azoxystrobin	93.73 ± 1.16	1.23	92.42 ± 3.13	3.38	95.33 ± 3.8	3.98	96.99 ± 1.5	1.55
6	Benfuracarb	27.1 ± 1.47	5.43	29.53 ± 1.41	4.79	28.22 ± 0.69	2.45	30.85 ± 1.01	3.30
7	Bitertanol	93.83 ± 6.56	6.99	104.75 ± 5.94	5.67	101.54 ± 9.08	8.94	91.42 ± 3.87	4.24
8	Boscalid	107.07 ± 3.75	3.50	93.27 ± 2.87	3.07	101.85 ± 3.13	3.08	95.89 ± 0.46	0.48
9	Buprofezine	78.5 ± 18.78	23.92	64.47 ± 10.16	15.76	113.98 ± 17.05	14.96	78.21 ± 8.25	10.55
10	Butachlor	89.55 ± 3.05	3.41	90.26 ± 3.81	4.22	93.42 ± 3.4	3.64	84.84 ± 6.57	7.75
11	Cadusafos	88.95 ± 2.51	2.82	89.38 ± 2.61	2.92	97.07 ± 1.88	1.94	93.68 ± 0.95	1.02
12	Carbaryl	94.37 ± 4.42	4.68	93.95 ± 0.88	0.94	103.06 ± 4.45	4.32	92.64 ± 1.99	2.15
13	Carbendazim	94.12 ± 5.99	6.37	78.65 ± 8.7	11.06	85.15 ± 1.64	1.92	85.88 ± 2.44	2.84
14	Carbofuran	88.71 ± 2.51	2.83	92.15 ± 1.89	2.05	74.71 ± 2.92	3.91	100.98 ± 1.51	1.49
15	Carpropamid	94.2 ± 5.13	5.44	96.78 ± 1.59	1.65	91.19 ± 3.25	3.56	92.5 ± 0.25	0.27
16	Chlorfluazuron	N.D ¹⁾		118.24 ± 22.43	18.97	101.22 ± 13.23	13.07	101.63 ± 18.57	18.27
17	Chlorpropham	N.D		101.58 ± 10.92	10.75	96.74 ± 14.97	15.48	96.16 ± 3.68	3.83
18	Chlorpyrifos	86.36 ± 9.46	10.95	90.2 ± 4.19	4.64	95.09 ± 2.52	2.65	78.49 ± 9.71	12.37
19	Chlorpyrifos-Methyl	87.34 ± 13.03	14.92	85.52 ± 2.87	3.36	84.99 ± 1.59	1.87	88.11 ± 3.13	3.55
20	Clothianidin	86.31 ± 7.46	8.64	82.81 ± 8.1	9.78	97.87 ± 1.59	1.62	97.07 ± 0.33	0.34

Table 6. continued

No	Pesticide	0.005 mg/kg		0.01 mg/kg		0.02 mg/kg		0.1 mg/kg	
		Recovery	RSD	Recovery	RSD	Recovery	RSD	Recovery	RSD
21	Cyazofamid	94.08 ± 2.17	2.31	94.7 ± 4.61	4.87	96.38 ± 3.3	3.42	100.73 ± 1.64	1.63
22	Cymoxanil	96.54 ± 7.72	8.00	91.61 ± 3.75	4.09	99.59 ± 4.84	4.86	96.32 ± 1.57	1.63
23	Cyprodinil	83.49 ± 1.9	2.27	87.19 ± 1.8	2.06	85.52 ± 2.59	3.02	86.09 ± 0.91	1.06
24	Diazinon	85.68 ± 3.17	3.71	88.21 ± 1.7	1.93	89.99 ± 2.33	2.59	91.26 ± 0.68	0.74
25	Diethofencarb	93.42 ± 9.13	9.77	94.28 ± 1.22	1.30	101.77 ± 1.06	1.04	96.84 ± 1.55	1.60
26	Difenoconazole	92.17 ± 1.78	1.94	89.5 ± 0.37	0.41	92.5 ± 2.06	2.23	94.12 ± 2.13	2.26
27	Diflubenzuron	94.9 ± 6.11	6.43	91.13 ± 7.94	8.71	102.84 ± 4.89	4.75	91.15 ± 2.78	3.05
28	Dimethametryn	92.16 ± 0.38	0.42	95.2 ± 0.37	0.39	94.26 ± 0.8	0.85	93.41 ± 1.27	1.36
29	Dimethoate	91.08 ± 1.3	1.43	89.26 ± 1.63	1.82	96.19 ± 2.18	2.27	95.94 ± 1.73	1.81
30	Dimethomorph	97.14 ± 4.61	4.75	94.09 ± 2.58	2.74	95.34 ± 5.44	5.71	95.94 ± 2.99	3.12
31	Dimethylvinphos	96.89 ± 1.8	1.85	96.17 ± 0.35	0.37	98.58 ± 1.83	1.85	95.99 ± 2.59	2.70
32	Diniconazole	94 ± 9.76	10.38	90.36 ± 5.16	5.71	97.28 ± 4.53	4.66	94.62 ± 0.42	0.45
33	Edifenphos	92.25 ± 3.67	3.98	92.43 ± 1.47	1.59	92.1 ± 0.86	0.93	92.38 ± 1.88	2.03
34	EPN	101.72 ± 1.5	1.47	93.61 ± 2.61	2.79	95.88 ± 4.57	4.77	86.47 ± 2.73	3.16
35	Ethaboxam	92.8 ± 11.6	12.50	86.33 ± 0.71	0.82	95.81 ± 1.51	1.57	89.58 ± 1.28	1.42
36	Ethiofencarb	41 ± 3.8	9.27	46.95 ± 1.53	3.25	55.01 ± 2.56	4.66	56.4 ± 0.4	0.72
37	Ethoprophos	91.44 ± 6.3	6.89	89.63 ± 0.38	0.43	98.77 ± 0.35	0.36	94.08 ± 1.14	1.21
38	Etoazole	88.88 ± 4.9	5.51	90.38 ± 2.65	2.94	91.17 ± 4.16	4.57	91.2 ± 1.72	1.89
39	Fenarimol	90.27 ± 15.98	17.70	80.89 ± 11.83	14.62	86.07 ± 8.77	10.18	95.04 ± 4.54	4.78
40	Fenazaquin	84.87 ± 2.33	2.75	84.26 ± 1.51	1.80	92.55 ± 1.65	1.78	83.05 ± 2.83	3.40
41	Fenbuconazole	92.78 ± 3.14	3.39	92.32 ± 3.07	3.32	91.5 ± 0.18	0.19	93.37 ± 1.6	1.71
42	Fenobucarb	102.66 ± 5.17	5.04	93.85 ± 8.05	8.57	101.21 ± 2.19	2.17	96.4 ± 0.16	0.16
43	Fenothiocarb	95.29 ± 2.95	3.10	96.8 ± 2.29	2.37	101.06 ± 2.71	2.68	99.31 ± 1.58	1.59
44	Fenthion	94.39 ± 6.6	6.99	91.76 ± 7.79	8.49	96.48 ± 3.53	3.65	87.68 ± 0.4	0.45
45	Fluazifop-Butyl	84.1 ± 2.67	3.18	83.5 ± 0.8	0.96	86.89 ± 4.86	5.59	85.37 ± 6.01	7.05
46	Fludioxonil	72.69 ± 26.44	36.38	92.12 ± 17.54	19.04	90.18 ± 10.72	11.88	92.83 ± 3.92	4.22
47	Flufenoxuron	84.42 ± 3.1	3.68	93.15 ± 2.49	2.67	97.65 ± 7.93	8.12	81.8 ± 13.46	16.45
48	Fluquinconazole	96.85 ± 5.78	5.97	90.79 ± 13.95	15.37	89.64 ± 2.62	2.92	96.74 ± 4.53	4.69
49	Flusilazole	93.77 ± 5.49	5.85	96.08 ± 4.45	4.64	94.9 ± 1.4	1.48	93.43 ± 1.15	1.23
50	Fosthiazate	91.82 ± 0.89	0.97	89.1 ± 1.26	1.41	86.41 ± 2.16	2.50	84.86 ± 0.85	1.00
51	Furathiocarb	85.76 ± 0.47	0.55	84.27 ± 0.7	0.83	83.85 ± 0.83	0.99	82.09 ± 0.88	1.07
52	Hexaconazole	89.17 ± 11.72	13.14	95.55 ± 1.13	1.18	92.43 ± 4.95	5.36	89.18 ± 1.93	2.17
53	Hexaflumuron	102.01 ± 6.38	6.25	94.22 ± 14.07	14.93	103.05 ± 4.72	4.58	101.63 ± 2.27	2.23
54	Imidacloprid	94.26 ± 10.59	11.24	90.57 ± 9.16	10.12	103.48 ± 8.13	7.85	96.48 ± 1.13	1.17
55	Indoxacarb	105.47 ± 8.31	7.88	98.23 ± 7.44	7.57	94.81 ± 11.19	11.80	92.43 ± 2.74	2.96
56	Iprobenfos	97.86 ± 1.86	1.90	93.64 ± 2.62	2.79	97.6 ± 0.22	0.22	97.15 ± 1.22	1.26
57	Isoprocarb	96.41 ± 2.92	3.03	91.58 ± 5.13	5.60	100.23 ± 2.96	2.96	94.3 ± 1.78	1.88
58	Isoprothiolane	93.58 ± 1.02	1.09	94.41 ± 0.21	0.22	94.57 ± 0.44	0.47	94.44 ± 1.46	1.55
59	Kresoxim-Methyl	95.71 ± 2.92	3.05	92.41 ± 3.3	3.57	100.6 ± 1.54	1.53	95.1 ± 2.03	2.13
60	Lufenuron	89.24 ± 3.76	4.21	90.23 ± 2.69	2.98	95.27 ± 1.56	1.64	90.33 ± 5.8	6.42
61	Malathion	91.67 ± 5.14	5.61	86.56 ± 0.88	1.02	92.73 ± 3.66	3.94	94.83 ± 1.59	1.68
62	Mefenacet	90.3 ± 0.59	0.65	93.38 ± 2.19	2.34	96.94 ± 2.17	2.24	95.47 ± 0.97	1.02
63	Metalaxyl	94.84 ± 2.24	2.36	91.87 ± 2.63	2.86	100.01 ± 2.83	2.83	97.83 ± 1.61	1.65
64	Metconazole	92.6 ± 6.37	6.88	84.86 ± 1	1.18	94.76 ± 0.84	0.89	94.05 ± 3.69	3.92
65	Methabenzthiazuron	90.03 ± 0.88	0.98	90.83 ± 0.43	0.47	91.86 ± 1.29	1.41	92.33 ± 0.85	0.92

Table 6. continued

No	Pesticide	0.005 mg/kg		0.01 mg/kg		0.02 mg/kg		0.1 mg/kg	
		Recovery	RSD	Recovery	RSD	Recovery	RSD	Recovery	RSD
66	Methamidophos	73.75 ± 0.64	0.87	74.01 ± 1.22	1.64	75.58 ± 0.94	1.25	76.27 ± 0.83	1.09
67	Methidathion	103.57 ± 8.74	8.44	91.79 ± 2.4	2.62	102.91 ± 2.92	2.83	97.38 ± 1.9	1.95
68	Methomyl	67.38 ± 2.39	3.55	67.65 ± 2.39	3.54	72.97 ± 3.38	4.64	74.24 ± 1.71	2.31
69	Metolachlor	91.86 ± 0.25	0.27	95.38 ± 1	1.05	97.19 ± 0.96	0.99	97.94 ± 0.65	0.66
70	Metoxyfenozide	86.16 ± 3.16	3.67	97.43 ± 9.32	9.57	96.13 ± 6.71	6.98	93.32 ± 1.94	2.07
71	Metribuzin	87.77 ± 3.09	3.52	88.38 ± 0.34	0.38	96.68 ± 2.04	2.11	92.09 ± 1.28	1.39
72	Molinate	88.68 ± 15.37	17.33	93 ± 2.56	2.75	93.32 ± 5.1	5.47	89.1 ± 1.67	1.88
73	Myclobutanil	95.1 ± 1.45	1.53	91.6 ± 0.88	0.96	96.6 ± 3.83	3.97	97.44 ± 1.04	1.07
74	Napropamide	93.35 ± 2.06	2.21	94.89 ± 1.58	1.66	96.36 ± 0.61	0.63	96.2 ± 1.08	1.12
75	Novaluron	N.D		N.D		95.65 ± 18.87	19.73	90.53 ± 10.59	11.70
76	Nuarimol	88.69 ± 1.11	1.25	94.45 ± 3.48	3.69	94.47 ± 2.39	2.53	91.7 ± 0.74	0.81
77	Ofurace	93.92 ± 1.09	1.16	95.32 ± 0.3	0.31	96.56 ± 2.38	2.47	96.04 ± 1.33	1.38
78	Omethoate	82.61 ± 0.91	1.10	81.08 ± 0.78	0.97	90.35 ± 2.74	3.04	88.12 ± 0.14	0.16
79	Oxadixyl	94.54 ± 2.81	2.97	90.92 ± 1.55	1.71	94.12 ± 3.25	3.45	96.59 ± 1.23	1.28
80	Oxamyl	85.96 ± 2.8	3.26	77.13 ± 4.51	5.85	79.29 ± 8.9	11.23	83.06 ± 1.93	2.32
81	Paclobutrazole	94.2 ± 5.07	5.38	87.48 ± 3.77	4.31	95.26 ± 1.94	2.04	94.87 ± 0.97	1.03
82	Parathion	89.46 ± 8.31	9.29	94.29 ± 6.25	6.63	93.21 ± 1.32	1.42	97.69 ± 1.55	1.58
83	Parathion-Methyl	31.13 ± 14.36	46.13	92.45 ± 25.56	27.65	110.48 ± 15.83	14.33	99.58 ± 5.35	5.38
84	Pencycuron	102.53 ± 2.83	2.76	97.71 ± 3.25	3.33	99.75 ± 2.1	2.11	94.47 ± 2.01	2.12
85	Pendimethalin	97.79 ± 10.81	11.05	92.29 ± 3.8	4.11	100.82 ± 9.33	9.25	89.45 ± 1.45	1.62
86	Phenthoate	92.04 ± 6.26	6.80	91.11 ± 2.24	2.46	93.54 ± 0.8	0.85	94.58 ± 1.11	1.17
87	Phosalone	99.06 ± 4.04	4.08	92.02 ± 2.9	3.15	98.3 ± 3.62	3.69	93.67 ± 2.39	2.55
88	Phosphamidone	90.66 ± 5.15	5.68	85.85 ± 2.91	3.39	92.24 ± 4.87	5.28	94.72 ± 0.81	0.85
89	Piperophos	94.13 ± 0.99	1.06	93.89 ± 1.12	1.19	94.12 ± 1.09	1.15	93.24 ± 0.95	1.01
90	Pirimicarb	92.55 ± 3.06	3.31	86.1 ± 1.3	1.51	95.97 ± 1.6	1.66	94.03 ± 1.07	1.14
91	Pirimiphos-Methyl	90.87 ± 0.28	0.31	91.45 ± 1.74	1.90	94.12 ± 1.37	1.46	94.4 ± 2.1	2.23
92	Pretilachlor	91.06 ± 0.77	0.85	93.58 ± 0.49	0.52	87.63 ± 2.04	2.33	90.3 ± 1.22	1.35
93	Prochloraz	88.29 ± 3.03	3.43	84.54 ± 2.75	3.25	87.58 ± 3.91	4.47	88.29 ± 1.39	1.58
94	Procymidone	N.D		N.D		98.29 ± 8.05	8.19	100.93 ± 3.99	3.95
95	Profenofos	N.D		N.D		89.19 ± 3.55	3.98	93.78 ± 6.63	7.07
96	Prometryn	92.56 ± 0.9	0.98	93.79 ± 1.01	1.07	93.36 ± 1.65	1.76	93.74 ± 0.67	0.72
97	Propiconazole	91.13 ± 5.09	5.59	90.58 ± 1.7	1.87	99.09 ± 11.86	11.97	94.13 ± 3.46	3.67
98	Pymetrozine	60.1 ± 1.34	2.23	60.38 ± 5.23	8.66	67.06 ± 0.85	1.27	65.09 ± 0.37	0.57
99	Pyraclofos	98.84 ± 5.35	5.41	95.77 ± 1.12	1.17	96.45 ± 1.39	1.44	91.3 ± 1.33	1.46
100	Pyraclostrobin	94.85 ± 2.28	2.40	93.71 ± 2.99	3.19	93.02 ± 1.68	1.81	95.76 ± 2.07	2.16
101	Pyrethrins	N.D		65.57 ± 7.39	11.27	51.54 ± 2.96	5.76	59.16 ± 2.84	4.80
102	Pyributicarb	92.43 ± 0.95	1.03	92.9 ± 1.73	1.87	92.1 ± 1.91	2.08	79.5 ± 0.45	0.56
103	Pyridaben	92.38 ± 2.33	2.53	109.83 ± 0.66	0.60	53.25 ± 6.07	11.40	86.88 ± 1.28	1.48
104	Pyridaphenthion	95.91 ± 0.7	0.73	94.34 ± 2.74	2.90	96 ± 1.29	1.35	94.08 ± 1.41	1.49
105	Pyrimethanil	88.09 ± 4.35	4.94	85.91 ± 2.26	2.63	88.56 ± 3.43	3.87	85.02 ± 0.48	0.56
106	Pyriproxyfen	90.39 ± 2.15	2.37	93.24 ± 0.1	0.11	85.06 ± 2.42	2.85	90.13 ± 0.83	0.92
107	Quinalphos	90.92 ± 6.84	7.53	95.64 ± 2.29	2.39	95 ± 1.3	1.37	89.73 ± 0.75	0.84
108	Sethoxydim	78.72 ± 11.26	14.31	79.72 ± 2.88	3.61	87.19 ± 8.63	9.90	82.36 ± 4.11	5.00
109	Simazine	90.58 ± 3.41	3.76	92.62 ± 2.14	2.32	92.3 ± 3.22	3.48	93.61 ± 1.11	1.19
110	Tebuconazole	92.81 ± 0.67	0.72	97.88 ± 6.42	6.56	93.86 ± 5.7	6.08	94.64 ± 1.15	1.22

Table 6. continued

No	Pesticide	0.005 mg/kg		0.01 mg/kg		0.02 mg/kg		0.1 mg/kg	
		Recovery	RSD	Recovery	RSD	Recovery	RSD	Recovery	RSD
111	Tebufenozide	78.28 ± 3.74	4.78	98.2 ± 5.82	5.92	95.24 ± 11.86	12.45	100.66 ± 3.6	3.57
112	Tebufenpyrad	90.14 ± 2.24	2.49	93.74 ± 1.62	1.72	100.19 ± 2.2	2.20	89.65 ± 5.86	6.53
113	Tebupirimifos	91.13 ± 3.93	4.31	92.23 ± 1.53	1.66	93.98 ± 0.72	0.77	87.94 ± 6.69	7.60
114	Teflubenzuron	83.8 ± 2.82	3.37	90.96 ± 6.95	7.64	92.17 ± 9.66	10.48	95.09 ± 6.88	7.24
115	Terbufos	N.D		N.D		N.D		75.26 ± 12.57	16.70
116	Terbuthylazine	94.07 ± 1.43	1.52	93.25 ± 1.42	1.52	94.57 ± 1.55	1.64	96.69 ± 0.97	1.00
117	Tetraconazole	91.65 ± 3.09	3.37	84.96 ± 6.49	7.64	92.33 ± 2.79	3.02	93.57 ± 2.37	2.53
118	Thiacloprid	96.93 ± 2.97	3.07	101.54 ± 2.08	2.05	99.54 ± 1.96	1.96	93.85 ± 0.8	0.85
119	Thiamethoxam	94.57 ± 4.47	4.73	98.79 ± 3.56	3.61	103.29 ± 4.47	4.33	95.74 ± 4.6	4.80
120	Thiobencarb	94.86 ± 4.05	4.27	98.25 ± 7.05	7.17	96.22 ± 5.16	5.36	91.48 ± 2.55	2.79
121	Triadimefon	90.31 ± 4.67	5.17	93.76 ± 7.84	8.37	95.95 ± 4.81	5.01	91.78 ± 1.03	1.13
122	Tricyclazole	93.48 ± 34.79	37.21	117.53 ± 12.06	10.26	111.58 ± 12.59	11.29	96.25 ± 2.09	2.17
123	Trifloxystrobin	100.4 ± 1.35	1.34	100.46 ± 2.52	2.50	99.91 ± 2.87	2.88	93.01 ± 2.28	2.45
124	Triflumizole	90.91 ± 4.19	4.61	89.54 ± 1.16	1.29	88.65 ± 1.99	2.24	87.8 ± 1.8	2.06

¹⁾ ND : not detected

방법이 적용 가능할 것으로 판단되었다. 따라서 농산물 정제 분석에 많이 사용되는 AOAC 2007.01 법의 정제방법(PSA 50 mg, C₁₈ 50 mg, MgSO₄ 150 mg 이용 정제)을 이용하여 앞선 실험에 사용된 90성분 농약을 대상으로 예비실험을 실시한 결과 Ethiofencarb 성분만 69.29%로 조금 낮게 회수되었으며 나머지 89성분은 70~120% 범위의 회수율을 나타내었다. 따라서 토양 중 잔류농약분석을 위한 QuEChERS 전처리 방법은 NH₄Cl 용액 침지 후 1% acetic acid 포함 acetonitrile 용매로 추출 후 MgSO₄ 및 NaOAc로 salting out 하고 PSA 50 mg, C₁₈ 50 mg, MgSO₄ 150 mg 이용해 정제하는 방법으로 정하였다. 이 QuEChERS 분석법의 검증을 위해 124성분의 농약에 대한 토성이 다른 두 토양을 대상으로 0.005, 0.01, 0.02, 0.1 mg/kg 4농도 수준에서 회수율 실험을 실시하였다.

회수율 실험결과 Soil1의 경우 Benfuracarb, Ethiofencarb, Pymetrozine, Pyrethrin 등 4 성분의 농약이 70% 이하의 회수율을 나타내었으며, Chorfluzuron, Chlorpropham, Novaluron, Parathion-methyl, Procymidone, profenofos, terbufos 등이 7성분이 낮은 농도에서 검출되지 않거나 낮은 회수율을 나타내었다. soil2의 경우 Benfuracarb, Pymetrozine 등 2 성분의 농약이 70% 이하의 회수율을 나타내었으며, Ethiofencarb과 Pyrethrin은 각각 65.1~71.9%, 69.8~83.8%의 회수율을 나타내었고 Chlorpropham, Methabenzthiazuron, Parathion-methyl, Procymidone, Profenofos, Terbufos 등 6 성분이 낮은 농도에서 검출되지 않거나 낮은 회수율을 나타

내었다. 이들 농약을 제외하고 나머지 성분들은 사양토 70.6~107.0%와 양토 74.5~113.1%의 회수율로 모두 적정 범위 70~120%이내였다(Table 6, 7).

Benfuracarb, Ethiofencarb, Pymetrozine, Pyrethrin 등 4 농약은 예비실험에서 추출효율이 72.8~82.7%, 정제효율이 69.2~82.1%로 다른 농약에 비해 조금 낮은 경향을 보였다. 그리고 Lehotay(2007)에 의하면 Benfuracarb 등은 중성 및 염기성 조건에서 음전하를 띄며, 음전하를 지니는 농약들은 QuEChERS 정제과정 중 PSA에 흡착되는 특성이 있어 회수율이 떨어진다는 보고가 있다. 따라서 이들 4 농약은 낮은 추출효율과 정제시 PSA에 일부 흡착되는 특성으로 회수율이 낮아진 것으로 보였으며, 이들의 회수율을 높이기 위해서는 좀 더 연구가 필요하다. Chlorpropham 등 낮은 농도에서 낮은 회수율 및 불검출을 보이는 농약 등은 LC-MS/MS에서 이온화가 불안정하고 감도가 낮은 농약들로 저농도에서 낮은 회수율을 보이는 것은 기기감도에 따른 정량한계의 차이에 의한 것이었다.

두 토양에서의 회수율 결과를 보았을 때 각 농약별 회수율의 정도는 비슷한 것으로 나타났다. 즉 Benfuracarb와 같이 회수율이 낮은 농약은 Soil 1 및 Soil2에서 모두 낮았고 이들 농약을 제외하고 나머지 성분들은 모두 70~120%의 적정 회수율을 나타내었으며, 상대표준편차도 20% 이내의 양호한 결과를 나타내었다. 따라서 토양 중 잔류농약 분석 방법으로 QuEChERS 분석법을 토성이 다양한 여러 토양에 적용이 가능할 것으로 판단되었다.

Table 7. Recoveries of pesticides at four spiking levels in Soil 2 (loam)

No	Pesticide	0.005 mg/kg		0.01 mg/kg		0.02 mg/kg		0.1 mg/kg	
		Recovery	RSD	Recovery	RSD	Recovery	RSD	Recovery	RSD
1	Acephate	89.08 ± 1.7	1.91	87.98 ± 0.73	0.83	93.45 ± 1.17	1.26	94.04 ± 1.06	1.13
2	Acetamiprid	99.99 ± 1.71	1.71	98.03 ± 1.35	1.38	98.65 ± 0.62	0.62	100.58 ± 0.47	0.46
3	Alachlor	104.26 ± 1.12	1.07	101.65 ± 3.89	3.83	97.66 ± 6.34	6.49	102.15 ± 1.25	1.22
4	Azinphos-Methyl	100.88 ± 5.57	5.52	99.64 ± 1.86	1.86	103.12 ± 2.19	2.12	100.05 ± 1.3	1.30
5	Azoxystrobin	98.87 ± 2.12	2.14	99.47 ± 3.21	3.23	102.97 ± 0.42	0.40	103.98 ± 0.93	0.90
6	Benfuracarb	63.53 ± 1.47	2.31	65.82 ± 1.49	2.26	68.94 ± 1.24	1.79	66.2 ± 0.24	0.37
7	Bitertanol	100.69 ± 6.92	6.87	101.59 ± 19.16	18.86	101.66 ± 1.03	1.02	100.15 ± 1.55	1.55
8	Boscalid	105.2 ± 2.35	2.23	95.33 ± 3.36	3.53	96.7 ± 1.85	1.91	99.63 ± 0.82	0.83
9	Buprofezine	89.9 ± 19.31	21.47	73.84 ± 1.47	2.00	85.65 ± 7.21	8.42	90.31 ± 2.46	2.72
10	Butachlor	98.39 ± 2.87	2.92	98.13 ± 1.91	1.94	97.33 ± 0.77	0.79	99.21 ± 0.18	0.18
11	Cadusafos	99.46 ± 1.4	1.41	97.52 ± 0.59	0.61	99.91 ± 0.78	0.78	99.46 ± 0.34	0.35
12	Carbaryl	99.5 ± 0.96	0.96	98.54 ± 0.53	0.54	101.2 ± 0.57	0.56	97.89 ± 1.69	1.72
13	Carbendazim	73.35 ± 9.74	13.28	74.85 ± 3.4	4.54	72.89 ± 2.23	3.06	77.52 ± 0.47	0.61
14	Carbofuran	112 ± 4.14	3.69	111.44 ± 1.92	1.73	115.59 ± 1.54	1.33	111.6 ± 0.56	0.50
15	Carpropamid	98.93 ± 3.92	3.96	99.58 ± 1.07	1.08	97.86 ± 3.07	3.14	100.49 ± 1.77	1.77
16	Chlorfluzuron	100.08 ± 12.14	12.13	97.13 ± 2.03	2.09	100.01 ± 3.69	3.69	103.63 ± 2.2	2.12
17	Chlorpropham	N.D ¹⁾		105.48 ± 14.02	13.29	92.83 ± 6.86	7.39	96.02 ± 1.32	1.38
18	Chlorpyrifos	97.13 ± 1.21	1.25	96.37 ± 2.12	2.20	98.23 ± 1.95	1.98	99.14 ± 1.56	1.58
19	Chlorpyrifos-Methyl	97.06 ± 12.21	12.58	91.71 ± 4.25	4.63	97.6 ± 3.62	3.71	99.41 ± 1.59	1.60
20	Clothianidin	98.31 ± 3.69	3.75	95.47 ± 5.8	6.07	97.45 ± 2.89	2.96	97.03 ± 0.58	0.60
21	Cyazofamid	118.09 ± 4.22	3.57	102.64 ± 2.64	2.57	103.42 ± 1.08	1.05	105.82 ± 0.88	0.83
22	Cymoxanil	97.78 ± 2.57	2.63	92.08 ± 3.3	3.58	95.36 ± 2.6	2.73	94.71 ± 6.63	7.00
23	Cyprodinil	92.03 ± 0.83	0.91	89.25 ± 1.84	2.06	88.01 ± 3.19	3.62	91.81 ± 0.58	0.63
24	Diazinon	95.48 ± 0.4	0.42	94.12 ± 2.96	3.15	93.61 ± 1.53	1.64	100.23 ± 0.56	0.55
25	Diethofencarb	103 ± 3.31	3.21	101.66 ± 1.61	1.58	101.62 ± 2.47	2.43	100.78 ± 1.14	1.13
26	Difenoconazole	94.63 ± 1.58	1.67	94.87 ± 1.99	2.10	94.49 ± 0.6	0.64	98.27 ± 0.21	0.21
27	Diflubenzuron	91.89 ± 4.02	4.37	95.08 ± 3.55	3.74	92.08 ± 1.3	1.41	94.27 ± 1.37	1.46
28	Dimethametryn	94.91 ± 2.57	2.71	95.91 ± 0.56	0.58	95.18 ± 1.66	1.74	99.39 ± 0.82	0.82
29	Dimethoate	98.16 ± 1.47	1.50	98.41 ± 1.68	1.71	103.05 ± 0.98	0.95	100.5 ± 0.71	0.71
30	Dimethomorph	94.32 ± 2.76	2.92	97.62 ± 1.88	1.93	98.4 ± 1.17	1.19	102.38 ± 0.17	0.17
31	Dimethylvinphos	99.75 ± 3.89	3.9	98.72 ± 1.5	1.52	100.54 ± 0.32	0.32	102.54 ± 1.43	1.39
32	Diniconazole	89.15 ± 2.15	2.41	91.68 ± 2.77	3.02	95.51 ± 2.41	2.52	98.08 ± 0.54	0.55
33	Edifenphos	94.57 ± 3.36	3.56	95.86 ± 2.43	2.53	94 ± 6.09	6.48	100.65 ± 1.12	1.11
34	EPN	87.17 ± 3.55	4.07	90.29 ± 2.63	2.92	96.16 ± 1.83	1.90	97.32 ± 1.44	1.48
35	Ethaboxam	91.1 ± 1.87	2.05	95.29 ± 1.14	1.19	97.09 ± 2.36	2.43	90.06 ± 0.96	1.07
36	Ethiofencarb	65.14 ± 3.34	5.13	68.98 ± 0.48	0.69	71.78 ± 1.11	1.55	71.93 ± 1.22	1.70
37	Ethoprophos	98.96 ± 4.48	4.53	98.93 ± 0.29	0.29	99.99 ± 1.38	1.38	100.6 ± 0.32	0.32
38	Etoxazole	98.9 ± 3.59	3.63	98.7 ± 0.82	0.83	97.92 ± 3.49	3.57	96.96 ± 0.49	0.51
39	Fenarimol	87.38 ± 13.67	15.65	91.32 ± 11.46	12.55	97.1 ± 5.48	5.64	100.64 ± 2.15	2.13
40	Fenazaquin	86.05 ± 3.13	3.64	85.87 ± 1	1.17	89.3 ± 0.89	0.99	89.91 ± 0.33	0.36
41	Fenbuconazole	100.12 ± 2.46	2.46	95.66 ± 2.64	2.76	101.73 ± 2.46	2.42	98.62 ± 0.41	0.42
42	Fenobucarb	96.82 ± 2.61	2.69	95.63 ± 0.34	0.36	99.26 ± 2.4	2.41	100.21 ± 0.51	0.51
43	Fenothiocarb	98.47 ± 2.21	2.24	97.18 ± 1.86	1.91	105.08 ± 6.67	6.35	106.43 ± 1.08	1.01
44	Fenthion	90.1 ± 3.37	3.74	88.68 ± 2.26	2.55	93.01 ± 0.51	0.55	95.57 ± 1.81	1.89
45	Fluazifop-Butyl	90.09 ± 2.35	2.60	89.7 ± 1.36	1.52	90.03 ± 1.31	1.46	93.64 ± 1.17	1.25

Table 7. continued

No	Pesticide	0.005 mg/kg		0.01 mg/kg		0.02 mg/kg		0.1 mg/kg	
		Recovery	RSD	Recovery	RSD	Recovery	RSD	Recovery	RSD
46	Fludioxonil	82.91 ± 6.87	8.29	87.85 ± 5.24	5.96	86.26 ± 5.25	6.08	93.31 ± 2.58	2.76
47	Flufenoxuron	96.2 ± 2.3	2.39	95.56 ± 2.62	2.74	99.04 ± 2.18	2.20	97.46 ± 1.34	1.37
48	Fluquinconazole	102.77 ± 8.25	8.03	108.86 ± 20.87	19.17	95.66 ± 3.82	4.00	101.7 ± 2.86	2.81
49	Flusilazole	92.42 ± 1.25	1.36	97.08 ± 2.92	3.01	102.19 ± 2.28	2.23	100.51 ± 1.49	1.48
50	Fosthiazate	99.74 ± 2.46	2.47	98.26 ± 1.18	1.21	98.76 ± 0.08	0.08	99.91 ± 0.99	0.99
51	Furathiocarb	97.61 ± 3.08	3.15	97.01 ± 0.75	0.78	99.63 ± 1.15	1.16	99.48 ± 0.92	0.92
52	Hexaconazole	96.88 ± 9.14	9.43	96.52 ± 4.94	5.12	95.63 ± 5	5.22	97.45 ± 1.38	1.42
53	Hexaflumuron	103.6 ± 8.66	8.36	102.44 ± 7.61	7.43	93.93 ± 1.47	1.56	97.49 ± 2.38	2.44
54	Imidacloprid	96.79 ± 5.16	5.33	96.91 ± 4.76	4.92	100.39 ± 1.17	1.17	100.36 ± 0.12	0.12
55	Indoxacarb	98.8 ± 5.42	5.49	102.91 ± 3.12	3.03	96.4 ± 3.34	3.47	103.01 ± 0.29	0.28
56	Iprobenfos	102.03 ± 1.81	1.77	98.31 ± 1.59	1.62	100.26 ± 1.37	1.37	100.17 ± 0.2	0.20
57	Isoprocarb	103.54 ± 2.89	2.79	99.11 ± 2.45	2.47	99.72 ± 1.51	1.52	103.06 ± 0.34	0.33
58	Isoprothiolane	94.29 ± 3.06	3.24	95.66 ± 1.88	1.97	96.58 ± 2.18	2.26	99.84 ± 1.12	1.12
59	Kresoxim-Methyl	97.37 ± 2.2	2.26	95.57 ± 2.37	2.48	97.26 ± 1.33	1.37	98.25 ± 0.51	0.52
60	Lufenuron	101.47 ± 5.23	5.15	96.33 ± 0.95	0.99	97.65 ± 3.79	3.88	98.08 ± 1.31	1.34
61	Malathion	93.82 ± 1.36	1.45	90.81 ± 0.88	0.97	92.16 ± 0.93	1.01	94.64 ± 0.99	1.05
62	Mefenacet	96.46 ± 2.33	2.42	97.62 ± 0.71	0.72	97.34 ± 2.77	2.84	102.57 ± 1.04	1.01
63	Metalaxyl	98.67 ± 3.34	3.38	98.71 ± 1.3	1.32	104.42 ± 0.86	0.82	101.41 ± 0.35	0.35
64	Metconazole	94.61 ± 0.41	0.43	93.36 ± 1.25	1.34	90.01 ± 0.42	0.46	95.02 ± 1.3	1.37
65	Methabenzthiazuron	N.D		81.87 ± 22.02	26.9	76.1 ± 17.07	22.43	97.2 ± 1.32	1.36
66	Methamidophos	75.79 ± 0.75	0.99	78.02 ± 0.52	0.66	75.73 ± 0.52	0.69	79.14 ± 0.76	0.96
67	Methidathion	103.37 ± 0.47	0.46	100.46 ± 1.68	1.67	102.41 ± 4.35	4.24	98.6 ± 0.74	0.75
68	Methomyl	97.24 ± 4.07	4.18	93.02 ± 2.09	2.25	96.29 ± 0.71	0.74	98.8 ± 0.61	0.62
69	Metolachlor	99.68 ± 1.52	1.52	98.5 ± 0.91	0.92	99.36 ± 3.45	3.48	105.47 ± 0.58	0.55
70	Metoxyfenozide	106.65 ± 4.22	3.96	103.45 ± 2.75	2.66	100.32 ± 1.21	1.20	97.2 ± 1.91	1.97
71	Metribuzin	94.58 ± 1.64	1.74	95.49 ± 1.29	1.35	104.04 ± 0.46	0.44	98.68 ± 1.08	1.09
72	Molinate	76.5 ± 6.51	8.52	91.24 ± 4.83	5.29	91.65 ± 1.53	1.67	94.46 ± 0.28	0.3
73	Myclobutanil	98.08 ± 0.9	0.92	96.86 ± 3.59	3.71	93.52 ± 1.32	1.41	99.17 ± 0.85	0.85
74	Napropamide	100.43 ± 1.37	1.37	97.72 ± 2.1	2.15	101.09 ± 3.33	3.3	105.83 ± 1.32	1.25
75	Novaluron	103.68 ± 0.5	0.49	101 ± 6.04	5.98	97.26 ± 1.1	1.13	99.54 ± 0.68	0.69
76	Nuarimol	101.84 ± 5.88	5.77	101.25 ± 2.48	2.45	102.11 ± 1.58	1.55	99 ± 1	1.01
77	Ofurace	100.94 ± 0.29	0.28	99.31 ± 1.14	1.15	102.76 ± 0.69	0.67	103.33 ± 0.53	0.51
78	Omethoate	93.11 ± 2.23	2.40	91.16 ± 1.17	1.29	95.68 ± 1.38	1.44	96.48 ± 0.49	0.51
79	Oxadixyl	100.09 ± 2.17	2.17	98.67 ± 1.25	1.26	100.16 ± 0.47	0.47	99.71 ± 0.12	0.12
80	Oxamyl	105.15 ± 7.36	7.00	97.16 ± 3.31	3.41	94.75 ± 4.43	4.67	96.84 ± 1.32	1.36
81	Paclobutrazole	98.59 ± 7.34	7.44	97.22 ± 2.44	2.51	95.06 ± 3.34	3.51	100.1 ± 0.54	0.54
82	Parathion	97.88 ± 10.14	10.36	96.83 ± 2.88	2.97	97.06 ± 2.05	2.11	100.4 ± 1.7	1.70
83	Parathion-Methyl	N.D		N.D		98.85 ± 2.76	2.80	98.22 ± 1.88	1.91
84	Pencycuron	92.2 ± 2.4	2.60	91.34 ± 1.79	1.96	91.29 ± 1.25	1.37	92.8 ± 0.34	0.37
85	Pendimethalin	93.99 ± 7.09	7.55	94.2 ± 6.09	6.47	97.37 ± 2.58	2.65	97.45 ± 1.16	1.19
86	Phenthoate	96.28 ± 4	4.15	98.78 ± 3.6	3.65	96.81 ± 0.88	0.91	98.07 ± 0.21	0.22
87	Phosalone	98.86 ± 2.48	2.51	99.47 ± 0.88	0.89	96.98 ± 0.49	0.51	100.26 ± 0.79	0.79
88	Phosphamidone	99.84 ± 1.25	1.25	96.82 ± 1.53	1.58	97.58 ± 0.95	0.97	100.07 ± 1.75	1.75
89	Piperophos	98.19 ± 2.6	2.64	96.74 ± 0.16	0.16	98.22 ± 1.72	1.75	99.93 ± 0.64	0.64
90	Pirimicarb	95.14 ± 1.95	2.05	94.5 ± 0.98	1.04	96.57 ± 0.94	0.98	96 ± 0.21	0.22

Table 7. continued

No	Pesticide	0.005 mg/kg		0.01 mg/kg		0.02 mg/kg		0.1 mg/kg	
		Recovery	RSD	Recovery	RSD	Recovery	RSD	Recovery	RSD
91	Pirimiphos-Methyl	99.71 ± 2.23	2.24	97.23 ± 0.94	0.97	97.84 ± 0.41	0.42	98.83 ± 0.28	0.29
92	Pretilachlor	96.56 ± 1.84	1.91	96.5 ± 0.06	0.06	95.29 ± 2.44	2.56	98.58 ± 0.97	0.99
93	Prochloraz	84.82 ± 4.26	5.02	86.36 ± 1.2	1.39	86.41 ± 1.91	2.21	90.51 ± 1.09	1.21
94	Procymidone	N.D		98.91 ± 14.19	14.35	100.81 ± 7.46	7.40	98.95 ± 0.84	0.85
95	Profenofos	N.D		N.D		88.81 ± 8.38	9.43	104.76 ± 8.2	7.83
96	Prometryn	95.67 ± 1.68	1.76	93.75 ± 0.72	0.77	91.99 ± 2.6	2.83	95.95 ± 0.97	1.01
97	Propiconazole	93.01 ± 1.03	1.11	95.69 ± 2.58	2.7	104.05 ± 1.78	1.71	101.94 ± 0.89	0.88
98	Pymetrozine	52.88 ± 0.55	1.04	57.49 ± 1.16	2.02	58.31 ± 1.14	1.96	62.16 ± 0.67	1.07
99	Pyraclifos	101.05 ± 1.04	1.03	96.41 ± 2.64	2.73	99.49 ± 1.08	1.08	101.83 ± 2.75	2.7
100	Pyraclostrobin	101.47 ± 2.4	2.36	98.74 ± 0.15	0.15	98.65 ± 1.27	1.29	98.62 ± 1.19	1.21
101	Pyrethrins	69.86 ± 1.8	2.58	71.1 ± 4.1	5.76	73.28 ± 2.16	2.95	83.85 ± 3.16	3.77
102	Pyributicarb	94.07 ± 3.29	3.49	95.14 ± 1.76	1.85	93.16 ± 1.24	1.33	87.95 ± 0.72	0.82
103	Pyridaben	95.71 ± 2.55	2.67	92.52 ± 2.28	2.46	90.71 ± 4.27	4.7	94.39 ± 2.25	2.38
104	Pyridaphenthion	98.68 ± 3.41	3.46	98.6 ± 1.3	1.32	102.28 ± 2.12	2.07	103.21 ± 1.36	1.32
105	Pyrimethanil	91.38 ± 2.85	3.12	88.78 ± 1.62	1.83	87.51 ± 1.18	1.35	91.03 ± 0.66	0.73
106	Pyriproxyfen	95.53 ± 1.77	1.85	93.95 ± 1.13	1.2	94.17 ± 1.94	2.06	97.2 ± 0.82	0.84
107	Quinalphos	108.42 ± 4.97	4.58	97.22 ± 2.6	2.67	99.43 ± 3.53	3.55	97.99 ± 3.25	3.32
108	Sethoxydim	86.95 ± 5.8	6.68	82.51 ± 1.87	2.27	79.4 ± 1.3	1.64	91.59 ± 2.32	2.53
109	Simazine	95.4 ± 1.98	2.08	94.18 ± 6.33	6.72	92.32 ± 6.14	6.65	96.77 ± 0.84	0.87
110	Tebuconazole	92.36 ± 1.75	1.89	98.48 ± 2.25	2.28	93.41 ± 2.41	2.59	96.84 ± 0.22	0.23
111	Tebufenozide	102.21 ± 1.73	1.69	95.62 ± 4.56	4.77	100.65 ± 2	1.99	100.61 ± 0.91	0.91
112	Tebufenpyrad	103.45 ± 2.12	2.05	99.08 ± 1.1	1.11	97.98 ± 1.64	1.67	99.76 ± 0.58	0.58
113	Tebupirimifos	98.43 ± 4.63	4.70	97.47 ± 0.68	0.70	98.01 ± 0.49	0.50	99.42 ± 0.8	0.80
114	Teflubenzuron	100.1 ± 12.64	12.63	93.54 ± 3.7	3.95	98.51 ± 4.21	4.28	98.21 ± 1.03	1.05
115	Terbufos	N.D		N.D		120.12 ± 10.58	8.80	106.03 ± 1.83	1.73
116	Terbutylazine	96.38 ± 3.8	3.94	97.49 ± 0.4	0.41	96.22 ± 3.74	3.89	99.33 ± 1.1	1.1
117	Tetraconazole	99.95 ± 2.4	2.40	99.37 ± 5.3	5.33	99.63 ± 2.22	2.23	100.29 ± 1.04	1.03
118	Thiacloprid	102.07 ± 3.64	3.57	98.81 ± 0.85	0.86	95.99 ± 1.81	1.88	98.57 ± 3.19	3.24
119	Thiamethoxam	97.5 ± 3.91	4.01	97.08 ± 4.65	4.79	104.15 ± 1.74	1.67	99.54 ± 0.47	0.47
120	Thiobencarb	94.28 ± 0.72	0.76	97.93 ± 2.29	2.34	96.75 ± 2.38	2.46	99.47 ± 0.11	0.11
121	Triadimefon	93.98 ± 5.66	6.02	92.92 ± 3.42	3.68	98.52 ± 4.46	4.53	103.42 ± 0.65	0.63
122	Tricyclazole	79.82 ± 10.68	13.38	78.47 ± 6.68	8.51	75.61 ± 4.59	6.08	84.52 ± 1.09	1.29
123	Trifloxystrobin	98.98 ± 2.06	2.08	98.37 ± 1.23	1.25	99.85 ± 0.75	0.75	100.72 ± 0.84	0.83
124	Triflumizole	94.18 ± 1.38	1.47	93.65 ± 1.35	1.45	94.21 ± 0.77	0.82	94.7 ± 0.72	0.76

¹⁾ ND : not detected

정량한계 및 Matrix effect

혼합표준곡선의 직선성을 조사하기 위해 0.5-100 µg/L 사이 농도의 표준혼합용액을 이용하여 혼합표준곡선을 작성하였다. 124종 농약들의 혼합표준곡선의 직선성을 나타내는 R²값은 대부분 0.995 이상으로 매우 양호하였다. 분석법의 정량한계 LOQ는 회수율시험 결과를 바탕으로 구하였으며, Chlorfluazuron, Chlorpropham, Methabenzthiazuron, Pyrethrins 등 4농약의 LOQ는 0.01 mg/kg이었고, Novaluron, Parathion-

methyl, Procymidone, Profenofos, Pyrethrin 등 5농약은 0.02 mg/kg, Terbufos 1농약은 0.1 mg/kg이었으며, 나머지 농약들은 0.005 mg/kg 이하였다(Table 8).

혼합 표준용액을 무처리구 토양시료 추출용액에 처리하여 0.1 mg/L의 matrix matched 표준용액과 acetonitrile용액으로 희석된 표준용액을 5반복으로 분석하여 matrix matched 표준용액과 대조 표준용액의 면적비를 비교하여 Matrix Effect를 조사하였다. Niessen (2006)등은 Matrix effect (ME,%)를

Table 8. Linealities of calibration curve, LOQ and matrix effect

No	Pesticide	Sandy loam		Loam		LOQ (mg/kg)
		R ²	Matrix effect (%)	R ²	Matrix effect (%)	
1	Acephate	0.9991	-23.8	0.9998	-20.2	0.005
2	Acetamiprid	0.9993	-15.6	1.0000	-4.6	0.005
3	Alachlor	0.9978	2.8	0.9994	0.3	0.005
4	Azinphos-Methyl	0.9984	-9.8	0.9993	-1.4	0.005
5	Azoxystrobin	0.9996	-7.5	0.9999	-3.9	0.005
6	Benfuracarb	0.9997	-15.3	0.9999	-12.7	0.005
7	Bitertanol	0.9997	8.5	0.9998	7.3	0.005
8	Boscalid	0.9998	-7.4	0.9999	-1.1	0.005
9	Buprofezine	0.9927	-16.3	0.9731	-19.7	0.005
10	Butachlor	0.9996	-14.2	1.0000	0.1	0.005
11	Cadusafos	0.9990	-8.7	0.9999	-0.7	0.005
12	Carbaryl	0.9986	-17.8	0.9999	-3.6	0.005
13	Carbendazim	0.9993	-17.2	0.9999	-5.2	0.005
14	Carbofuran	0.9992	-12.1	0.9998	-1.8	0.005
15	Carpropamid	0.9995	2.3	0.9995	-0.4	0.005
16	Chlorfluazuron	0.9986	-19.0	0.9998	-4.9	0.01
17	Chlorpropham	0.9981	-18.5	0.9999	-4.9	0.01
18	Chlorpyrifos	0.9993	-18.9	1.0000	-2.6	0.005
19	Chlorpyrifos-Methyl	0.9986	-10.1	1.0000	-0.6	0.005
20	Clothianidin	0.9967	-23.5	1.0000	-13.6	0.005
21	Cyazofamid	0.9998	-13.5	0.9999	-4.9	0.005
22	Cymoxanil	0.9969	-22.6	0.9985	-9.4	0.005
23	Cyprodinil	0.9998	3.1	1.0000	0.2	0.005
24	Diazinon	0.9999	-8.2	1.0000	-0.2	0.005
25	Diethofencarb	0.9994	-8.8	0.9999	-0.2	0.005
26	Difenoconazole	0.9998	-7.0	1.0000	-1.8	0.005
27	Diflubenzuron	0.9999	-8.2	0.9999	5.1	0.005
28	Dimethametryn	0.9992	3.3	0.9995	-1.1	0.005
29	Dimethoate	0.9991	-19.5	0.9999	-6.9	0.005
30	Dimethomorph	0.9997	-3.3	0.9999	0.5	0.005
31	Dimethylvinphos	0.9995	3.1	0.9994	-0.6	0.005
32	Diniconazole	0.9996	-10.8	0.9999	-1.1	0.005
33	Edifenphos	0.9996	4.0	0.9999	-0.3	0.005
34	EPN	0.9997	-13.0	0.9997	-3.7	0.005
35	Ethaboxam	0.9971	-10.4	0.9998	0.4	0.005
36	Ethiofencarb	0.9980	-14.2	0.9996	-3.4	0.02
37	Ethoprophos	0.9994	-13.3	1.0000	-3.4	0.005
38	Etoxazole	0.9996	-5.1	1.0000	-3.1	0.005
39	Fenarimol	0.9993	-8.7	0.9997	-0.3	0.005
40	Fenazaquin	0.9981	-9.0	0.9999	4.3	0.005
41	Fenbuconazole	0.9998	5.7	0.9999	0.5	0.005
42	Fenobucarb	0.9992	-13.4	0.9999	-5.0	0.005
43	Fenothiocarb	0.9967	3.8	0.9965	0.0	0.005
44	Fenthion	1.0000	-9.4	1.0000	-4.7	0.005
45	Fluazifop-Butyl	0.9997	-8.1	1.0000	3.3	0.005

Table 8. continued

No	Pesticide	Sandy loam		Loam		LOQ (mg/kg)
		R ²	Matrix effect (%)	R ²	Matrix effect (%)	
46	Fludioxonil	0.9989	-15.3	0.9996	-6.9	0.005
47	Flufenoxuron	0.9997	-14.4	0.9998	1.6	0.005
48	Fluquinconazole	0.9994	-13.1	1.0000	-2.0	0.005
49	Flusilazole	0.9997	3.4	1.0000	0.6	0.005
50	Fosthiazate	0.9994	-9.7	1.0000	-3.1	0.005
51	Furathiocarb	0.9992	3.0	0.9999	8.6	0.005
52	Hexaconazole	1.0000	3.8	1.0000	-0.1	0.005
53	Hexaflumuron	0.9996	-10.0	0.9999	-0.2	0.005
54	Imidacloprid	0.9984	-12.3	0.9996	-3.3	0.005
55	Indoxacarb	0.9994	-2.0	0.9999	-1.8	0.005
56	Iprobenfos	0.9994	-8.4	1.0000	0.2	0.005
57	Isoprocarb	0.9995	-13.6	1.0000	-1.8	0.005
58	Isoprothiolane	0.9994	3.2	0.9995	0.0	0.005
59	Kresoxim-Methyl	0.9992	-9.2	0.9999	-1.5	0.005
60	Lufenuron	0.9998	-12.6	1.0000	-0.3	0.005
61	Malathion	0.9994	-6.9	1.0000	-0.9	0.005
62	Mefenacet	0.9995	4.4	0.9989	-0.1	0.005
63	Metalaxyl	0.9990	-8.5	0.9997	-1.0	0.005
64	Metconazole	0.9997	-7.5	0.9999	1.6	0.005
65	Methabenzthiazuron	0.9995	-0.6	0.9998	-1.0	0.01
66	Methamidophos	0.9993	-18.7	0.9999	-28.7	0.005
67	Methidathion	0.9973	-11.8	0.9998	-2.8	0.005
68	Methomyl	0.9995	-13.7	0.9999	-7.9	0.005
69	Metolachlor	0.9980	-9.7	0.9982	-2.0	0.005
70	Metoxyfenozide	0.9998	3.0	1.0000	0.0	0.005
71	Metribuzin	0.9986	-16.3	0.9998	-8.6	0.005
72	Molinate	0.9994	1.8	0.9999	0.3	0.005
73	Myclobutanil	0.9996	-9.7	1.0000	-0.2	0.005
74	Napropamide	0.9989	3.9	0.9986	-0.7	0.005
75	Novaluron	1.0000	-6.5	0.9999	0.4	0.005
76	Nuarimol	1.0000	3.2	1.0000	1.2	0.005
77	Ofurace	0.9994	1.9	0.9996	-1.6	0.005
78	Omethoate	0.9990	-23.1	0.9999	-17.8	0.005
79	Oxadixyl	0.9994	-6.7	1.0000	-1.9	0.005
80	Oxamyl	0.9995	-9.8	1.0000	-6.2	0.005
81	Paclobutrazole	0.9993	-7.5	1.0000	0.1	0.005
82	Parathion	0.9997	-10.6	1.0000	-2.0	0.005
83	Parathion-Methyl	0.9991	-26.4	1.0000	-11.9	0.02
84	Pencycuron	0.9997	-8.6	1.0000	-0.8	0.005
85	Pendimethalin	0.9977	-13.7	1.0000	-5.9	0.005
86	Phenthoate	0.9996	-7.9	1.0000	-0.7	0.005
87	Phosalone	0.9993	-10.4	1.0000	-0.8	0.005
88	Phosphamidone	0.9997	-9.1	1.0000	-3.6	0.005
89	Piperophos	0.9996	6.7	0.9999	2.7	0.005
90	Pirimicarb	0.9987	-11.8	0.9999	-3.4	0.005

Table 8. continued

No	Pesticide	Sandy loam		Loam		LOQ (mg/kg)
		R ²	Matrix effect (%)	R ²	Matrix effect (%)	
91	Pirimiphos-Methyl	0.9999	-11.0	1.0000	-3.2	0.005
92	Pretilachlor	1.0000	3.2	1.0000	-0.9	0.005
93	Prochloraz	0.9999	-9.0	0.9999	0.9	0.005
94	Procymidone	0.9941	-18.7	0.9996	-5.5	0.02
95	Profenofos	0.9984	-1.8	0.9989	0.7	0.02
96	Prometryn	0.9992	3.0	0.9998	-0.7	0.005
97	Propiconazole	0.9991	4.4	0.9999	1.4	0.005
98	Pymetrozine	0.9986	-17.0	0.9998	-15.3	0.005
99	Pyraclufos	1.0000	7.7	0.9999	4.8	0.005
100	Pyraclostrobin	0.9997	-8.5	1.0000	-1.1	0.005
101	Pyrethrins	0.9975	-9.5	1.0000	-1.8	0.01
102	Pyributicarb	0.9951	8.7	0.9979	2.1	0.005
103	Pyridaben	0.9977	-4.8	1.0000	-6.3	0.005
104	Pyridaphenthion	0.9999	5.6	0.9999	2.2	0.005
105	Pyrimethanil	0.9999	-9.6	1.0000	0.7	0.005
106	Pyriproxyfen	0.9999	2.4	0.9998	-1.1	0.005
107	Quinalphos	0.9997	5.9	1.0000	3.3	0.005
108	Sethoxydim	0.9984	-7.7	0.9999	2.8	0.005
109	Simazine	0.9994	-6.6	1.0000	-8.7	0.005
110	Tebuconazole	0.9999	-3.9	0.9997	5.0	0.005
111	Tebufenozide	0.9994	-6.2	1.0000	-1.2	0.005
112	Tebufenpyrad	0.9991	-13.3	1.0000	0.4	0.005
113	Tebupirimifos	0.9998	-12.7	1.0000	0.6	0.005
114	Teflubenzuron	0.9922	-13.0	0.9997	-6.3	0.005
115	Terbufos	0.9712	-14.3	0.9999	-5.5	0.1
116	Terbuthylazine	0.9989	-0.9	0.9993	-4.0	0.005
117	Tetraconazole	0.9989	-10.4	0.9999	-4.0	0.005
118	Thiacloprid	0.9977	-11.6	1.0000	-4.3	0.005
119	Thiamethoxam	0.9961	-11.8	0.9996	-4.6	0.005
120	Thiobencarb	0.9980	-14.6	0.9999	-5.4	0.005
121	Triadimefon	0.9993	5.8	0.9990	0.8	0.005
122	Tricyclazole	1.0000	-9.2	0.9999	-4.9	0.005
123	Trifloxystrobin	0.9978	-9.9	0.9999	-3.5	0.005
124	Triflumizole	0.9980	-10.1	1.0000	-3.6	0.005

0 ± 20% soft, ± 20~50% medium, ± 50% 이상 strong으로 평가하여 구분하였다. Matrix effect 시험 결과 대부분의 농약이 ± 20% 이하의 soft matrix effect 효과를 나타내었으며, ± 20% 이상의 matrix effect를 나타낸 농약은 soil 1의 경우 Acephate, Clotianidin, Cymoxanil, Omethoate, Parathion-methyl 등 5성분이었고 Soil2의 경우 Acephate, methamidophos 2성분이었으며, 이 농약들의 matrix effect도 30% 이하로 낮은 편이었다(Table 9). 이로 볼 때 토양 중 잔류농약을 QuEChERS 분석을 통한 LC-MS/MS 분석시 matrix effect에 의한 영향은 매우 낮은 것으로 사료되었다. 토양을 대상으로 QuEChERS 분석 실험을 수행한 Dankyi 등(2014)과

Rouviere 등(2012)의 실험에서도 대부분의 성분에 대한 matrix effect는 낮은 것으로 보고된 바 있다. 그러나 두 토양간의 matrix effect가 조금 차이가 있는 것을 확인 할 수 있었으며, 따라서 토양 종류에 따른 matrix effect에 대한 연구는 앞으로 더 수행할 필요가 있다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 국립농업과학원 농업과학기술 연구개발사업 (과제번호 : PJ009219)의 지원에 의해 수행되었음.

Literature cited

- Anastassiades, M., S. J. Lehotay, D. Štajnbaher and F. J. Schenk (2003) Fast and Easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *Journal of AOAC International*. 86:412-431.
- Braganca, I., A. Placido, P. Paiga, V. F. Domingues and C. Delerue-Matos (2012) QuEChERS: A new sample preparation approach for the determination of ibuprofen and its metabolites in soils. *Science of the Total Environment*. 433:281-289.
- Dankyi, E., C. Gorden, C. Derick and I. S. Fomsgaard (2014) Quantification of neonicotinoid insecticide residues in soils from cocoa plantations using a QuEChERS extraction procedure and LC-MS/MS. *Science of the Total Environment* 499:276-283.
- Jung, Y. H., J. E. Kim, J. H. Kim, Y. D. Lee, C. H. Lim and J. H. Hur (2004) The latest pesticide science. *sigmapress. korea*.
- Kwon, H. Y., C. S. Kim, B. J. Park, Y. D., Jin, K. A. Son, S. M. Hong, J. B. Lee and G. J. ImJ. (2011) Multiresidue analysis of 240 pesticides in apple and lettuce by QuEChERS sample preparation and HPLC-MS/MS analysis. *The Korean Journal of Pesticide Science*. 15(4):417-433.
- 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. Y. Kwon, U. Koesukwiwat, W. Fu, K. Mastovska, E. Hoh and 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.
- Niessen, W. M. A., P. Manini and R. Andreoli (2006) Matrix effects in quantitative pesticide analysis using liquid chromatography - mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews*, Volume 25, Issue 6, pages 881-899.
- Pinto, C. G., M. E. F. Laespada, S. H. Martin, A. M. C. Ferreira, J. L. P. Pavon and B. M. Cordero (2010) Simplified QuEChERS approach for the extraction of chlorinated compounds for soil samples. *Talanta* 81:385-391.
- Park, B. J. and J. H. Lee, (2011) Pesticide residue monitoring and environmental exposure in paddy field soil and greenhouse soils. *The Korean Journal of Pesticide Science* 15(2):13-139.
- RDA (2003). *Agricultural science and technology research analysis guidelines*, Rural development administration, 4th edition.
- Rouviere, F., A. Bulete, C. Cren-olive and C. Arnauduihem (2012) Multiresidue analysis of aromatic organochlorines in soil by gas chromatography-mass spectrometry and QuEChERS extraction based on water/dichloromethane partitioning. Comparison with accelerated solvent extraction. *Talanta* 93:336-34.
- Zhang, F., L. Wang, L. Zhou, D. Wu, H. Pan and C. Pan (2012) Residue dynamics of pyraclostrobin in peanut and field soil by QuEChERS and LC-MS/MS. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 78:116-122.

QuEChERS 및 LC-MS/MS를 이용한 토양 중 124종 잔류농약다성분 분석법

권지형 · 김택겸* · 서은경 · 홍수명 · 권혜영 · 경기성¹ · 김장억² · 조남준

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부, ¹충북대학교 응용생명과학부, ²경북대학교 응용생명과학부

요약 토양환경 중 잔류농약 동시분석을 위해 124종의 농약을 대상으로 QuEChERS 전처리와 LC-MS/MS를 이용한 분석법을 개발하고자 하였다. QuEChERS 전처리 과정은 토양시료에 0.2N NH₄Cl 용액 침지하고 1% acetic acid 포함 acetonitrile 용매로 추출 후 MgSO₄ 및 NaOAc로 salting out하고 PSA 50 mg, C₁₈ 50 mg, MgSO₄ 150 mg를 이용해 정제하였다. 분석법의 검증을 위해 양토 및 사양토 두 토양에서 0.005, 0.01, 0.02, 0.1 mg/kg 4수준으로 처리 후 회수율 실험을 실시하였다. 회수율 실험결과 Benfuracarb, Ethiofencarb, Pymetrozine, Pyrethrin 성분을 제외하고 나머지 성분들은 사양토와 양토 모두 70~120%의 적정 회수율을 나타내었으며, 상대표준편차도 20% 이내를 양호한 결과를 나타내었다. 따라서 QuEChERS 전처리 및 LC-MS를 이용한 분석법은 토양 중 잔류농약 다성분동시분석에 적용이 가능할 것으로 판단되었다.

색인어 QuEChERS, 토양, 다성분분석법