

LC-MS/MS 와 GC-MS/MS 를 이용한 에센셜 오일 중 320 종 잔류농약 분석법 개발

오 가 향^{·†} · 박 성 막^{**} · 이 소 민^{*} · 정 소 영^{*} · 광 병 문^{***} · 이 미 기^{****} · 이 미 애^{*****} · 최 성 민^{*****} · 빈 범 호^{*****,††}

*아주대학교 응용생명공학과, 석사과정 학생

**한밭대학교 화학생명공학과, 학사과정 학생

***세명대학교 화장품부티생명공학부, 연구교수

****경기도경제과학진흥원

***** (주)피캠코리아

***** 아주대학교 응용생명공학과, 교수

(2021년 11월 25일 접수, 2021년 12월 26일 수정, 2021년 12월 30일 채택)

320 Pesticides Analysis of Essential Oils by LC-MS/MS and GC-MS/MS

Ka Hyang Oh^{1,†}, Sung Mak Park², So Min Lee¹, So Young Jung¹, Byeong-Mun Kwak³,
Mi-Gi Lee⁴, Mi Ae Lee⁵, Sung Min Choi⁵, and Bum-Ho Bin^{1,††}

¹Department of Applied Biotechnology, Ajou University, 206, World cup-ro, Yeongtong-gu,
Suwon-si, Gyeonggi-do 16499, Korea

²Department of Chemical and Biotechnology, Hanbat University

³School of Cosmetic Science and Beauty Biotechnology, Semyung University

⁴GBSA, Gyeonggido Business and Science Accelerator

⁵PCAMKOREA Inc.

(Received November 25, 2021; Revised December 26, 2021; Accepted December 30, 2021)

요약: 에센셜 오일(essential oil)은 1 개의 단일 식물형 및 식물종이 만들어낸 향이 나는 식물 재료를 물리적인 방법으로 얻어낸 휘발성 물질로 방부, 살균, 향균 효과가 뛰어나 화장품, 향료, 아로마 테라피 치료 등의 목적으로 폭 넓게 사용되고 있다. 에센셜오일은 추출 및 농축과정을 거치게 되는데 이때 재배 과정 중 살포된 농약 또한 추출 및 농축이 됨으로써 인체에 유해할 수 있다. 본 연구에서는 에센셜 오일 중 320 종의 잔류농약을 분석하기 위하여 LC-MS/MS와 GC-MS/MS를 이용하였으며 기존의 정제과정인 hexane 대신 freezing 과정을 이용하여 전처리방법을 개선하였다. 에센셜 오일을 분석한 결과 기준치가 설정되어 있지 않은 chlorpyrifos, piperonyl butoxide, silafluofen 성분이 basil oil 및 clove leaf oil에서 검출되었다. 따라서 에센셜 오일에 대한 잔류농약 모니터링이 지속적으로 필요할 것으로 판단된다.

Abstract: Essential oil is a volatile substance obtained by physically obtaining fragrant plant materials made by one single plant and plant species, and is widely used for cosmetics, fragrances, and aroma therapy due to its excellent preservation, sterilization, and antibacterial effects. When essential oil would undergo the extraction and concentration processes, the

† 주 저자 (e-mail: rkgid0405@naver.com)

call: 031-219-2618

†† 교신저자 (e-mail: bhh@ajou.ac.kr)

call: 031-219-2618

agricultural chemicals thereof would be extracted and concentrated only to be harmful to the human body. This study analyzes 320 residual agricultural chemicals concentrated in the essential oil, and to this end, LC-MS/MS and GC-MS/MS are used, while the freezing process is applied instead of the conventional refining process hexane, to improve the preprocessing method. As a result of analyzing the essential oil, such ingredients as chlorpyrifos, piperonyl butoxide and silafluofen have been detected in Basil oil and Clove leaf oil. Hence, it is perceived that the residual agricultural chemicals should continue to be monitored for the essential oil.

Keywords: essential oil, freezing, pesticide, LC-MS/MS, GC-MS/MS

1. 서 론

에센셜 오일(essential oil)은 1 개의 단일 식물형 및 식물 종이 만들어낸 향이 나는 식물 재료를 물리적인 방법으로 얻어낸 휘발성 물질을 말한다[1]. 에센셜 오일은 특히 방부, 살균, 항균 효과가 뛰어나 고대에서부터 예방의학과 피부 문제 및 일반적인 질병에 대한 치료의 목적뿐만 아니라 미용의 영역에서도 많이 사용되어 왔으며, 그 효능이 종류나 재배지역, 또는 수확 시기에 따라 다양해 그 특성에 따른 많은 연구들이 진행되고 있다[2]. 식물의 꽃, 잎, 나무껍질, 수지, 뿌리, 씨앗, 열매, 과피 등 다양한 추출 부위에 따라 추출한 성분의 특성도 다르다[3]. Essential oil의 식물에서 주된 역할은 고유한 꽃의 향기성분으로써 자연 선택적으로 특정 곤충을 유인하는 작용을 하며, 잎, 나무, 뿌리 등의 essential oil 성분은 식물에 기생하는 생물이나 외부 동물로부터 자신을 방어하는 수단으로 사용된다[4]. 이를 추출한 에센셜 오일은 화장품, 향료, 아로마 테라피 치료 등의 목적으로 폭 넓게 사용되고 있다. 현재 화장품 시장의 경향이 사회 전반에서 친환경을 중시를 한 천연화장품, 착한 화장품 등 친환경적인 제품에 대해 관심이 크다. 피부에 직접 바르는 만큼 안전과 직결되기 때문에 소비자들도 제품 구매에 있어서 성분과 원료에 대해 연구하고 구매결정을 하고 있다. 에센셜 오일을 추출하는 대표적인 2 가지 방법은 증류와 냉압착이다. 수증기 증류법은 유기물에 열을 가하는 반면, 냉압착법은 가열 없이 기계적인 처리만으로 오일을 짜내는 방식이다[5]. 에센셜 오일을 추출하기 위해 채취하는 식물의 농약 함량은 식물보다 높을 수 있다[6]. 본 연구에서는 에센셜오일 중 국내에서 사용되고 있는 잔류농약 320 종을 "quick, easy, cheap, effective, rugged, safe" (QuEChERS) 방법으로 전처리하여 LC-MS/MS와 GC-MS/MS를 이용하여 분석 하고자 한다. 그러나 에센셜 오일의 특성상 오일이 다량 함유되어있기 때문에 기존의 QuEChERS를 이용할 수 없으며, 정제 과정 또한 기존의

hexane을 이용하여 정제하였을 경우 잔류농약 320 성분 중 비극성 농약의 회수율이 저하되기 때문에 개선된 QuEChERS 방법을 개발하여 에센셜 오일 내의 잔류농약을 신속하고 정확하게 분석하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료 및 시약

본 실험에 사용된 표준품은 Sigma-Aldrich (USA), HPC standards (Germany), kemidas (Korea)의 품질 검증된 제품을 사용하였다. 분석에 사용된 용매인 formic acid (99%)와 ammonium formate (99%)는 Sigma-Aldrich (USA) 제품을 사용하였다. 시료 전처리 과정 중 추출에 사용한 HPLC grade의 acetonitrile, hexane (J.T Baker, USA)을 사용하였고, 시료 추출을 위한 제품 extract kit (4 g MgSO₄, 1 g NaCl)는 pcmkorea (Korea)을 사용하였다. 시료는 시중에 유통중인 에센셜 오일 업체별 15 종을 선정하여 실험하였다. 15 종의 원료는 lavender, peppermint, caraway, juniperberry, clove leaf, ginger, basil, pine, rosemary, tea tree, eucalyptus, hinoki, lemon grass, clove buds, cinnamon로 구성되어 있다.

2.2. 시료 전처리와 실험방법

2.2.1. Hexane을 이용한 전처리

에센셜 오일 시료 1 g을 칭량하여 증류수 5 mL 넣고 1 min 간 진탕한 후 추출용액인 acetonitrile 5 mL을 넣고 1 min 간 진탕하여 추출하였다. 4 g MgSO₄, 1 g NaCl 혼합분말을 넣고 1 min 간 진탕하고 원심분리기를 이용하여 4,000 rpm에서 5 min 간 원심분리를 하였다. 시료의 상층액 2 mL를 15 mL polypropylene(PP) tube에 따로 취한다. 따로 취한 상층액 2 mL에 hexane 5 mL를 넣어 1 min 간 진탕하고 4,000 rpm에서 5 min 간 원심분리하여, 하층액 1 mL를 0.2 μm syringe filter (Whatman, PTFE)로 여과하여 LC-MS/MS와 GC-MS/MS으로 분석하였다.

2.2.2. Freezing을 이용한 전처리

에센셜 오일 시료 1 g을 칭량하여 증류수 5 mL 넣고 1 min 간 진탕한 후 추출용액인 acetonitrile 5 mL을 넣고 1 min 간 진탕하여 추출하였다. 4 g MgSO₄, 1 g NaCl 혼합분말을 넣고 1 min 간 진탕하고 원심분리기를 이용하여 4,000 rpm에서 5 min 간 원심분리를 하였다. 시료의 상층액 2 mL를 15 mL PP tube에 따로 취한다. 따로 취한 상층액 2 mL를 냉동실에 1 h 보관 후 원심분리기를 이용하여 4,000 rpm에서 5 min 간 원심분리하여, 상층액 1 mL를 0.2 μm PTFE로 여과하여 LC-MS/MS와 GC-MS/MS으로 분석하였다.

2.3. 실험기기

LC-MS/MS는 waters (USA)의 waters TQ-XS system 기기를 사용하였고, 데이터 처리는 waters MassLynx 소프트웨어를 사용하였다. GC-MS/MS는 SHIMADZU (Japan)의 GCMS-TQ8050 기기를 사용하였고, 데이터처리는 labSolutions insight를 사용하였다. LC-MS/MS 분석대상 농약 207 종, GC-MS/MS 분석대상 농약 113 종을 분석하였다.

2.4. 분석법 검증 기준에 따른 에센셜 오일의 잔류농약 분석

본 실험은 연구는 ‘CODEX 가이드라인(CAC/GL 40)’을 적용하여 시험법의 R² > 0.99인 직선성(linearity), 검출한계(limit of detection, LOD) 3 이상, 정량한계(limit of quantification, LOQ) 10 이상, 회수율(recovery) 범위 70 ~ 120% 이내 및 재현성(reproducibility)에 대한 유효성을 검증하였다[7]. 표준품을 acetonitrile에 녹여 1,000 μg/L의 stock solution을 조제한 후 각 농도별로 표준품을 spiking하여 5, 10, 25, 50 그리고 100 μg/L농도로 매질 보정 검량선법을 이용하여 작성하였고, 정확한 실험을 위해 검량선 농도를 5 point로 두었으며, 미지의 시료인 에센셜 오일의 검출인 경우에 검출 농도를 알 수 없으므로 5 μg/L에서 100 μg/L 범위로 두었습니다. 검량선의 결정계수(R², Coefficients of determination)를 구하여 평가하였다. 저농도 5 μg/L, 고농도 50 μg/L로 3 반복 회수율 시험을 진행하여 재현성을 평가하였으며, 분석한 시료는 평균과 표준편차를 구하여 상대표준편차(% RSD) 20% 이하로 확인하여 분석법의 정밀성과 정확성을 평가하였다. 검출한계(LOD), 정량한계(LOQ)는 검량선을 3 회 작성하여 신호 대 잡음비(Signal-to-noise ratio, S/N)를 각각 3, 10 이상으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전처리 방법 최적화

3.1.1. Hexane을 이용한 오일 제거

시료 1 g을 acetonitrile 5 mL를 넣어 추출 후 상층액 2 mL에 hexane 5 mL을 넣어 1 min 간 진탕하고 원심분리기를 사용하여 4,000 rpm에서 5 min 간 원심분리한 후 오일을 제거하였다. 또한 오일 제거 효율을 확인하기 위하여 하층액 1 g을 60 °C에서 1 h 건조하였다. 그 결과 hexane을 사용하였을 때 사용하지 않은 것보다 시료 중 오일이 51.3%가 제거되는 것을 확인할 수 있었다(Figure 1).

3.1.2. Freezing을 이용한 오일 제거

시료 1 g을 acetonitrile 5 mL를 넣어 추출 후 상층액 2 mL를 영하 20 °C 온도로 설정된 냉동고에서 30 min, 1 h, 2 h 방치 후 원심분리기를 사용하여 4,000 rpm으로 5 min 간 원심분리한 후 상층액 1 g을 60 °C에서 1 h 건조하여 오일 제거율을 조사하였다. 30 min, 1 h, 2 h 방치하였을 때는 오일의 제거효율은 각각 52.5%, 59.3%, 54.6% 이었으며, 최적 조건은 1 h 방치 후 오일을 제거하는 것으로 하였다(Figure 2).

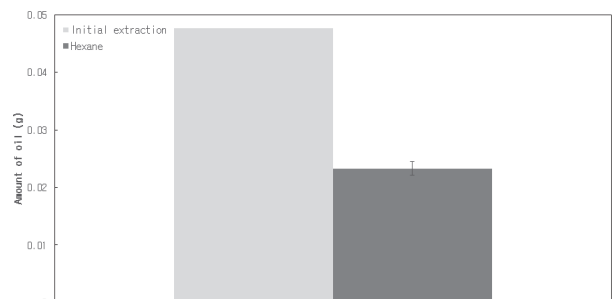


Figure 1. Oil removal efficiency using hexane.

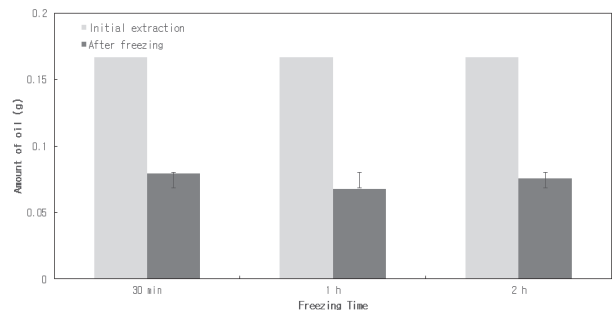


Figure 2. Oil removal efficiency using freezing.

Table 1. Recovery and %RSD of 6 Pesticides at Recovery Test Using Hexane with LC-MS/MS

No.	Pesticide	Rec (%)	RSD (%)	Log P _{ow}
1	Dimethametryn	47.3	4.2	3.8
2	Esprocarb	69.3	4.5	4.6
3	Etofenprox	61.1	3.9	6.3
4	Fenpyroximate	69.9	1.0	5.0
5	Spinetoram (L)	69.7	1.8	4.5
6	Thiobencarb	69.4	3.4	4.2

Table 2. Recovery and %RSD of 28 Pesticides at Recovery Test Using Hexane with GC-MS/MS

No.	Pesticide	Rec (%)	RSD (%)	Log P _{ow}
1	Aldrin	30.0	2.3	7.4
2	Ametoctradin	57.6	24.0	4.0
3	Bifenox	69.2	4.3	4.5
4	Bifenthrin	59.4	0.8	6.6
5	Chlordane	58.3	4.5	6.0
6	Deltamethrin (tralomethrin)	63.4	12.1	4.6
7	Dieldrin	64.6	6.0	5.6
8	Difenoconazole	67.3	15.8	4.9
9	Endosulfan	64.6	1.8	4.7
10	Endrin	66.7	5.5	5.3
11	Fenclorim	59.1	1.7	4.1
12	Halfenprox	53.1	9.3	7.7
13	Heptachlor	51.8	3.7	5.5
14	Imibenconazole	64.4	17.9	5.7
15	DDT	62.6	9.2	6.9
16	Pendimethalin	63.7	6.2	5.2
17	Quintozene	57.1	1.7	5.1
18	Permethrin	61.0	2.5	5.7
19	Phenothrin	56.3	1.4	5.6
20	Pirimiphos-ethyl	67.0	1.7	3.7
21	Prochloraz	63.7	10.5	3.6
22	Prothiofos	59.1	5.3	5.7
23	Pyridalyl	56.7	5.9	8.1
24	Silafluofen	57.7	6.8	8.2
25	Tebupirimfos	58.9	0.5	4.2
26	Tefluthrin	63.5	3.1	6.4
27	Tri-allate	47.9	3.0	3.8
28	Trifluralin	69.2	1.1	4.8

3.1.3. 회수율

3.1.3.1. Hexane을 이용하였을 때 회수율

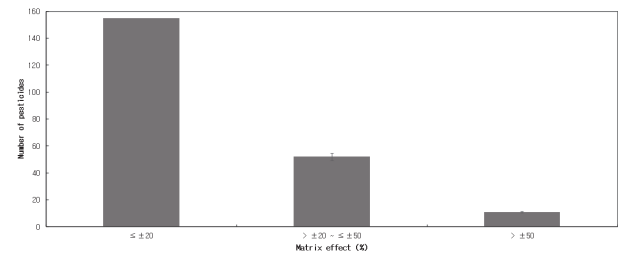
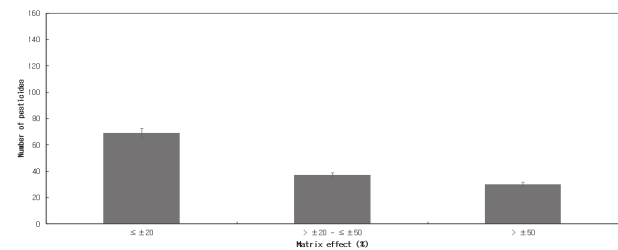
100 $\mu\text{g/L}$ 의 농도를 가진 표준 용액을 LC-MS/MS와 GC-MS/MS를 이용해 매질 보정 검량선법으로 분석하였다. Hexane을 이용하여 전처리한 회수율은 LC-MS/MS 207 종 중 회수율 70 ~ 120% 이내, 재현성(% RSD) 20% 이하를 만족하지 못하는 성분은 6 종(Table 1), GC-MS/MS 113 종 중 회수율 70 ~ 120% 이내, 재현성(% RSD) 20% 이하를 만족하지 못하는 28 종이었다(Table 2). Log P_{ow} 값이 높을 수록 비극성을 띠는 성분이며, hexane과 같은 비극성 용매를 사용할 경우 Log P_{ow} 값이 높은 성분은 acetonitrile보다 hexane층으로 이동하여 회수율이 저하되었다. 비극성 용매인 hexane의 Log P_{ow} 값 3.76 을 기준으로 Table 1, 2와 같이 Log P_{ow} 3 이상인 성분의 회수율이 좋지 않았다.

3.1.3.2. Freezing을 이용하였을 때 회수율

100 $\mu\text{g/L}$ 의 농도를 가진 표준 용액을 LC-MS/MS와 GC-MS/MS 매질 보정 검량선법을 이용해 선정한 시료를 분석하기 전에 예비 실험으로 matrix matched 실험한 결과 회수율은 LC-MS/MS와 GC-MS/MS 분석 대상 320 성분 모두 70 ~ 120% 이내, 상대표준편차(% RSD) 20% 이하를 만족하였다.

3.2. Matrix Effect

Matrix effect를 확인하기 위해 아래와 같은 식을 이용하여 조사하였다. 매질효과의 범위는 $\pm 20\%$ 이하를 약한 범

**Figure 3.** Matrix effect of LC-MS/MS.**Figure 4.** Matrix effect of GC-MS/MS.

위, $\pm 20 \sim 50\%$ 이내는 중간범위, $\pm 50\%$ 초과는 심한 범위로 나뉘는데, 그 결과 LC-MS/MS는 $\pm 20\%$ 이하 155 종, $\pm 20 \sim 50\%$ 이내 52 종, $\pm 50\%$ 초과 11 종(Figure 3), GC-MS/MS는 $\pm 20\%$ 이하 69 종, $\pm 20 \sim 50\%$ 이내 37 종, $\pm 50\%$ 초과 30 종(Figure 4), LC-MS/MS보다 GC-MS/MS는 matrix effect (ME)의 값이 크다.

$$ME(\%) = \frac{\text{slope of matrix matched calibration} - \text{slope of solvent calibration}}{\text{slope of solvent calibration}} \times 100$$

3.3. 검출한계, 정량한계, 회수율, 재현성, 검량선의 결정계수
5 $\mu\text{g/L}$, 50 $\mu\text{g/L}$ 의 농도를 가진 표준 용액을 시료에 첨

가하여 3 반복 실험을 진행하였다. 실험 결과 표준곡선의 직선성은 5 ~ 100 $\mu\text{g/L}$ 범위에서 $R^2 > 0.99$ 이었다. 회수율 범위는 70 ~ 120% 이내이며 상대표준편차(% RSD)는 20% 이하로 기준치를 설정하였다. LC-MS/MS 분석 대상 207 성분과 GC-MS/MS 분석 대상 113 성분 회수율은 저농도 5 $\mu\text{g/L}$ 와 고농도 50 $\mu\text{g/L}$ 에서 70 ~ 120% 이내이며, 상대표준편차(% RSD)는 20% 이하로 모두 범위 안에 속하였다. 회수율에 대한 결과는 Table 3, 4와 같이 만족하였다. 검출한계 LOD, 정량한계 LOQ는 다음과 같다. LC-MS/MS와 GC-MS/MS 분석에서 각 성분의 LOD는 모두 0.1 ~ 1.6 $\mu\text{g/L}$ 범위였으며, LOQ는 0.3 ~ 4.8 $\mu\text{g/L}$ 범위로 나타났다.

Table 3. Average Recovery and %RSD of 207 Pesticides at Two Spiking Levels with LC-MS/MS

No.	Pesticide	Rec (%)		RSD (%)		LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)
		5 ($\mu\text{g/L}$)	50 ($\mu\text{g/L}$)	5 ($\mu\text{g/L}$)	50 ($\mu\text{g/L}$)		
1	Abamectin B1	77.0	76.9	7.4	5.5	1.5	4.5
2	Acephate	77.0	84.7	17.4	8.1	0.2	0.5
3	Acetamiprid	111.9	89.7	1.1	1.4	0.1	0.3
4	Aldicarb	101.5	87.9	3.3	3.0	0.2	0.5
5	Amisulbrom	105.9	101.0	19.2	15.0	0.1	0.3
6	Azimsulfuron	97.0	94.3	4.8	7.6	0.1	0.3
7	Azinphos-methyl	80.0	92.2	17.3	13.5	0.1	0.4
8	Azoxystrobin	91.1	96.3	6.5	1.3	0.1	0.3
9	Bendiocarb	98.5	84.4	7.9	3.7	0.1	0.4
10	Bensulfuron-methyl	100.7	88.4	7.7	8.3	0.1	0.3
11	Benthiavalicarb-isopropyl	114.1	85.3	4.1	0.4	0.1	0.3
12	Benzobicyclon	116.3	88.3	12.7	3.1	0.1	0.3
13	Benzoximate	78.9	83.0	5.6	1.7	0.1	0.3
14	Bitertanol	74.1	80.5	12.5	1.2	0.1	0.2
15	Boscalid	83.4	112.8	17.8	7.4	0.1	0.3
16	Bromacil	93.3	79.8	4.8	1.3	0.1	0.3
17	Buprofezin	85.2	85.9	8.0	2.8	0.1	0.3
18	Cadusafos	84.4	76.4	7.0	3.3	0.1	0.3
19	Cafenstrole	92.6	73.4	5.5	6.9	0.1	0.3
20	Carbaryl	91.1	83.9	11.2	4.2	0.1	0.3
21	Carbendazim	86.7	86.9	7.7	2.8	0.1	0.3
22	Carbofuran	87.4	89.0	1.5	3.3	0.1	0.3
23	Carboxin	97.0	82.1	2.6	4.3	0.1	0.3
24	Carfentrazone-ethyl	70.7	77.3	5.6	2.6	0.1	0.3
25	Carpropamid	89.6	76.9	12.5	10.3	0.1	0.3
26	Chlorpyrifos	78.1	71.4	19.0	6.3	0.1	0.3

Table 3. Continued

No.	Pesticide	Rec (%)		RSD (%)		LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)
		5 ($\mu\text{g/L}$)	50 ($\mu\text{g/L}$)	5 ($\mu\text{g/L}$)	50 ($\mu\text{g/L}$)		
27	Chlorsulfuron	94.1	85.0	4.9	5.1	0.1	0.3
28	Chromafenozide	111.1	89.6	12.5	15.4	0.1	0.3
29	Clethodim	78.5	78.7	11.4	8.3	0.1	0.3
30	Clofentezine	103.0	81.3	6.6	5.2	0.1	0.3
31	Clomazone	99.3	86.0	8.5	5.6	0.1	0.3
32	Clothianidin	98.5	87.6	5.2	3.3	0.1	0.3
33	Cyazofamid	77.0	86.1	15.9	9.2	0.1	0.3
34	Cyclosulfamuron	103.0	119.6	6.6	17.5	0.1	0.3
35	Cyflufenamid	110.4	95.0	9.1	8.4	0.1	0.3
36	Cyhalofop-butyl	77.8	75.6	19.2	10.0	1.4	4.2
37	Cymoxanil	108.1	88.1	6.6	6.3	0.2	0.6
38	Cyproconazole (I, II)	78.5	83.1	4.3	8.2	0.1	0.3
39	Daimuron	89.6	91.3	6.2	7.2	0.1	0.3
40	Demeton-s-methyl	119.3	86.4	2.2	4.2	0.2	0.7
41	Diazinon	87.4	82.3	5.3	8.4	0.1	0.3
42	Dichlorvos (DDVP)	83.0	87.3	6.7	4.9	0.1	0.4
43	Diethofencarb	87.4	87.9	7.8	6.7	0.1	0.3
44	Diflubenzuron	79.6	86.9	15.1	15.1	0.1	0.3
45	Dimepiperate	99.3	71.7	11.0	4.7	0.4	1.2
46	Dimethametryn	108.1	74.7	3.1	2.4	0.1	0.3
47	Dimethenamid	88.9	84.1	4.3	1.8	0.1	0.3
48	Dimethomorph (E, Z)	110.4	91.3	8.1	3.8	0.1	0.3
49	Diniconazole	80.0	75.9	13.9	9.3	0.1	0.3
50	Dinotefuran	83.7	86.5	6.1	3.2	0.1	0.3
51	Diphenamid	77.8	86.1	5.7	4.1	0.1	0.3
52	Dithiopyr	92.6	95.8	9.1	14.3	0.1	0.3
53	Diuron	89.6	75.7	5.7	4.5	0.1	0.3
54	Edifenphos	108.1	84.9	4.3	10.2	0.1	0.3
55	Esprocarb	74.4	74.5	9.1	3.3	0.1	0.3
56	Ethaboxam	85.9	89.2	1.5	3.1	0.1	0.3
57	Ethiofencarb	100.0	82.1	2.2	2.1	0.1	0.3
58	Ethoprophos	94.1	77.1	3.6	5.0	0.1	0.3
59	Ethoxysulfuron	91.9	84.1	7.0	8.7	0.1	0.3
60	Etofenprox	78.5	70.7	18.9	3.2	0.1	0.3
61	Etoazole	72.6	71.8	6.4	1.9	0.4	1.2
62	Etrifos	72.6	82.3	15.1	12.5	0.1	0.3
63	Famoxadone	97.8	92.3	10.1	12.6	0.3	0.9
64	Fenamiphos	106.7	92.6	3.6	7.1	0.1	0.3
65	Fenarimol	82.2	72.8	7.2	5.1	0.1	0.3
66	Fenazaquin	74.8	73.9	12.4	16.8	0.1	0.3

Table 3. Continued

No.	Pesticide	Rec (%)		RSD (%)		LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)
		5 ($\mu\text{g/L}$)	50 ($\mu\text{g/L}$)	5 ($\mu\text{g/L}$)	50 ($\mu\text{g/L}$)		
67	Fenbuconazole	80.0	80.1	16.7	14.3	0.1	0.3
68	Fenhexamid	119.3	86.4	11.4	9.6	0.1	0.2
69	Fenobucarb	71.1	86.0	8.3	4.0	0.1	0.3
70	Fenoxaprop-ethyl	97.0	94.6	4.8	8.0	0.5	1.5
71	Fenoxycarb	70.7	91.4	18.8	5.9	0.1	0.3
72	Fenpyroximate	73.3	73.9	6.1	4.5	0.1	0.3
73	Fentrazamide	100.0	84.9	4.4	18.7	0.1	0.2
74	Ferimzone (E, Z)	108.9	82.3	2.0	5.0	0.1	0.3
75	Flonicamid	103.7	91.3	5.4	6.9	0.1	0.4
76	Fluacrypyrim	110.4	89.8	8.1	2.6	0.1	0.3
77	Flubendiamide	79.3	71.8	19.4	18.4	0.1	0.3
78	Flucetosulfuron	87.4	91.9	5.3	1.3	0.1	0.3
79	Fludioxonil	73.3	71.3	16.9	11.4	0.1	0.3
80	Flufenacet	104.4	71.2	11.8	19.3	0.1	0.3
81	Flufenoxuron	78.1	77.4	12.3	9.7	0.1	0.3
82	Fluopicolide	78.1	89.6	13.2	4.2	0.1	0.3
83	Fluquinconazole	105.2	93.6	8.8	11.5	0.1	0.3
84	Flusilazole	117.0	93.0	9.0	11.6	0.1	0.3
85	Flutolanil	72.2	88.8	10.7	1.0	0.1	0.3
86	Fluxapyroxad	108.1	90.1	7.8	19.7	0.1	0.3
87	Forchlorfenuron	90.4	85.3	6.2	1.5	0.1	0.3
88	Fosthiazate	90.4	90.0	7.9	3.5	0.1	0.3
89	Furathiocarb	71.1	83.3	3.1	6.2	0.1	0.3
90	Gibberellic acid	75.2	72.9	19.0	18.4	1.6	4.8
91	Halosulfuron-methyl	80.7	78.1	4.2	4.7	0.1	0.3
92	Haloxypop	114.1	99.1	19.2	3.5	0.2	0.6
93	Hexaconazole	74.1	78.0	4.6	4.7	0.1	0.3
94	Hexaflumuron	105.2	104.0	19.3	18.8	0.1	0.3
95	Hexazinone	94.8	89.3	1.4	2.8	0.1	0.3
96	Hexythiazox	78.9	76.4	17.1	12.0	0.1	0.3
97	Imazalil	113.3	89.8	5.2	3.1	0.1	0.3
98	Imazosulfuron	97.0	95.9	9.3	4.8	0.1	0.3
99	Imicyafos	105.2	89.9	8.5	7.4	0.1	0.3
100	Imidacloprid	86.7	96.8	6.8	5.5	0.1	0.3
101	Inabenfide	71.9	83.3	7.1	6.9	0.1	0.2
102	Iprobenfos	95.6	83.7	2.3	4.4	0.1	0.3
103	Iprovalicarb	71.1	87.3	3.1	8.4	0.1	0.3
104	Isoproc carb	83.7	85.9	3.1	1.7	0.1	0.3
105	Isoprothiolane	95.6	82.0	2.3	9.0	0.1	0.3

Table 3. Continued

No.	Pesticide	Rec (%)		RSD (%)		LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)
		5 ($\mu\text{g/L}$)	50 ($\mu\text{g/L}$)	5 ($\mu\text{g/L}$)	50 ($\mu\text{g/L}$)		
106	Isopyrazam	74.4	91.0	9.1	2.7	0.1	0.3
107	Kresoxim-methyl	117.8	99.8	10.5	10.9	0.1	0.3
108	Linuron	91.1	109.2	6.5	15.6	0.1	0.3
109	Lufenuron	90.4	76.4	9.9	15.3	0.1	0.3
110	Malathion	99.3	88.5	7.9	2.0	0.1	0.3
111	Mandipropamid	119.3	93.6	2.8	13.8	0.1	0.3
112	Mefenacet	87.4	89.3	6.4	1.0	0.1	0.3
113	Mepanipyrim	73.7	75.4	19.2	13.3	0.1	0.3
114	Mepronil	79.3	81.3	8.1	9.1	0.1	0.3
115	Metalaxyl	80.0	91.2	10.0	2.2	0.1	0.3
116	Metamifop	71.9	103.9	18.8	4.1	0.1	0.3
117	Metazosulfuron	114.1	87.0	1.1	3.4	0.1	0.3
118	Metconazole	77.4	87.5	15.6	8.0	0.1	0.3
119	Methabenzthiazuron	79.3	85.4	4.3	1.7	0.1	0.3
120	Methiocarb	76.3	87.8	7.3	5.6	0.1	0.3
121	Methomyl	72.6	86.8	7.7	4.1	0.1	0.2
122	Methoxyfenozide	91.1	74.7	10.6	18.8	0.1	0.3
123	Metobromuron	102.2	88.7	10.0	3.3	0.1	0.3
124	Metolcarb	101.5	82.6	3.3	5.7	0.1	0.2
125	Metrafenone	80.7	90.6	12.4	4.7	0.1	0.3
126	Mevinphos	91.9	88.7	5.6	3.5	0.1	0.3
127	Milbemectin (A3)	78.5	73.3	7.1	8.5	0.1	0.4
	Milbemectin (A4)	103.0	117.2	18.6	12.8	0.2	0.6
128	Molinate	83.0	79.2	1.5	5.6	0.1	0.3
129	Monocrotophos	98.5	88.7	3.4	3.3	0.1	0.3
130	Myclobutanil	79.6	83.9	14.7	6.6	0.1	0.3
131	Napropamide	92.6	87.9	11.3	12.7	0.1	0.3
132	Nicosulfuron	75.6	91.6	10.6	3.6	0.1	0.3
133	Novaluron	105.9	90.9	1.2	14.1	0.1	0.4
134	Nuarimol	71.9	80.2	9.9	5.5	0.1	0.3
135	Ofurace	103.0	93.6	5.4	3.2	0.1	0.3
136	Omethoate	82.2	86.8	5.4	7.5	0.1	0.3
137	Oxadiazon	87.4	85.8	13.0	7.5	0.1	0.3
138	Oxadixyl	99.3	88.7	4.7	6.3	0.1	0.3
139	Oxamyl	89.6	93.6	3.8	7.1	0.1	0.3
140	Oxaziclomefone	80.0	82.0	7.3	5.0	0.1	0.3
141	Paclobutrazol	81.5	91.5	4.2	4.8	0.1	0.3
142	Penconazole	72.6	91.9	6.4	6.3	0.1	0.3
143	Pencycuron	103.0	80.7	3.3	6.4	0.1	0.3

Table 3. Continued

No.	Pesticide	Rec (%)		RSD (%)		LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)
		5 ($\mu\text{g/L}$)	50 ($\mu\text{g/L}$)	5 ($\mu\text{g/L}$)	50 ($\mu\text{g/L}$)		
144	Penoxsulam	97.8	95.8	4.5	7.2	0.1	0.3
145	Pentoxazone	110.4	94.9	18.7	19.4	1.5	4.5
146	Phenthoate	100.0	95.0	17.6	2.6	0.1	0.2
147	Phosphamidone	79.3	94.1	4.3	4.6	0.1	0.3
148	Phoxim	114.1	94.8	19.4	15.4	0.1	0.3
149	Piperophos	74.1	83.4	14.2	3.9	0.1	0.3
150	Pirimicarb	102.2	92.3	5.8	2.2	0.1	0.3
151	Pirimiphos-methyl	90.4	79.0	6.2	2.3	0.1	0.3
152	Probenazole	70.4	79.1	19.6	4.2	0.2	0.6
153	Profenofos	80.7	77.3	6.4	7.9	0.1	0.3
154	Propamocarb	84.4	81.4	0.0	3.1	0.1	0.3
155	Propanil	107.4	72.6	6.3	7.6	0.1	0.2
156	Propaquizafop	79.6	91.1	19.4	4.0	0.1	0.3
157	Propoxur	73.3	88.4	3.0	1.5	0.1	0.3
158	Pyraclufos	103.7	74.7	1.2	3.0	0.1	0.3
159	Pyraclostrobin	81.5	80.0	3.1	2.2	0.1	0.3
160	Pyrazolate	75.2	98.1	19.0	19.7	0.1	0.3
161	Pyrazophos	76.3	98.2	16.0	14.9	0.1	0.3
162	Pyribenzoxim	88.9	101.6	10.9	14.4	0.1	0.3
163	Pyributicarb	71.5	76.4	8.3	3.3	0.1	0.3
164	Pyridaben	76.7	70.1	3.3	5.4	0.1	0.3
165	Pyridaphenthion	103.0	85.6	10.6	1.6	0.1	0.3
166	Pyrifluquinazon	87.4	91.5	8.9	10.3	0.1	0.3
167	Pyriftalid	117.8	86.4	11.5	5.9	0.1	0.3
168	Pyrimethanil	86.7	75.3	9.2	1.5	0.1	0.3
169	Pyrimidifen	79.6	83.6	13.5	7.8	0.1	0.3
170	Pyriminobac-methyl (E, Z)	88.1	91.9	17.2	3.8	0.1	0.3
171	Pyrimisulfan	86.7	92.2	8.9	5.9	0.1	0.3
172	Pyriproxyfen	96.3	73.7	7.1	5.4	0.1	0.3
173	Pyroquilon	78.5	85.7	1.6	5.5	0.1	0.3
174	Quinalphos	103.7	78.9	4.9	7.8	0.1	0.3
175	Quinmerac	100.7	89.6	6.4	5.8	0.1	0.3
176	Quinoclamine	86.7	80.1	5.1	5.8	0.3	0.9
177	Quizalofop-ethyl	85.9	85.7	6.0	5.4	0.1	0.3
178	Saflufenacil	119.3	116.5	7.5	3.9	0.1	0.3
179	Sethoxydim	89.1	100.7	5.5	2.1	0.1	0.3
180	Spinetoram (J)	88.9	99.3	9.0	10.9	0.1	0.3
	Spinetoram (L)	117.0	99.4	15.3	10.1	0.1	0.3
181	Spirodiclofen	74.1	80.1	3.5	4.3	0.1	0.4

Table 3. Continued

No.	Pesticide	Rec (%)		RSD (%)		LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)
		5 ($\mu\text{g/L}$)	50 ($\mu\text{g/L}$)	5 ($\mu\text{g/L}$)	50 ($\mu\text{g/L}$)		
182	Spirotetramat	91.9	98.7	3.7	5.1	0.1	0.3
183	Sulfoxaflor	80.7	95.1	6.9	4.6	0.1	0.3
184	Tebuconazole	96.3	70.9	9.6	9.9	0.1	0.3
185	Tebufenozide	86.7	88.5	11.8	10.2	0.1	0.3
186	Tebufenpyrad	92.6	70.4	5.5	2.4	0.1	0.3
187	Teflubenzuron	107.4	72.0	13.8	4.7	0.4	1.2
188	Terbutylazine	78.1	77.9	5.0	3.0	0.1	0.3
189	Tetraconazole	104.4	79.9	3.7	18.0	0.1	0.3
190	Thenylchlor	87.4	89.3	7.8	2.9	0.1	0.3
191	Thiabendazole	110.4	88.1	3.1	10.0	0.1	0.3
192	Thiacloprid	91.9	86.1	5.0	6.5	0.1	0.3
193	Thiamethoxam	117.8	92.3	3.3	1.6	0.1	0.3
194	Thiazopyr	101.5	78.4	7.7	2.6	0.1	0.3
195	Thidiazuron	101.5	84.1	4.6	3.8	0.1	0.3
196	Thifensulfuron-methyl	95.6	87.9	2.3	7.1	0.1	0.3
197	Thiobencarb	80.7	71.2	5.7	3.2	0.1	0.3
198	Thiodicarb	85.2	90.4	8.4	4.3	0.1	0.3
199	Tiadinil	110.4	76.0	9.1	5.3	0.4	1.2
200	Triadimefon	107.4	84.4	7.3	2.2	0.1	0.3
201	Triazophos	99.3	83.0	8.5	18.4	0.1	0.3
202	Tricyclazole	104.4	85.7	2.1	5.2	0.1	0.4
203	Trifloxystrobin	88.9	90.3	9.0	2.9	0.1	0.3
204	Triflumizole	78.9	83.0	18.3	4.0	0.1	0.3
205	Triflumuron	96.3	88.4	21.4	9.2	0.1	0.3
206	Uniconazole	78.1	73.6	10.5	5.1	0.1	0.3
207	Vamidotion	103.0	92.1	3.3	4.7	0.1	0.2

Table 4. Average Recovery and %RSD of 113 Pesticides at Two Spiking Levels with GC-MS/MS

No.	Pesticide	Rec (%)		RSD (%)		LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)
		5 ($\mu\text{g/L}$)	50 ($\mu\text{g/L}$)	5 ($\mu\text{g/L}$)	50 ($\mu\text{g/L}$)		
1	Acrinathrin	76.3	75.6	1.7	3.1	0.8	2.3
2	Alachlor	79.3	83.9	11.7	5.1	0.9	2.7
3	Aldrin	78.9	76.2	16.1	1.9	0.6	1.9
4	Ametoctradin	83.7	80.1	8.1	2.9	0.6	1.9
5	Anilofos	77.4	78.8	10.6	3.8	0.2	0.7
6	Azaconazole	84.4	87.9	7.0	3.9	0.6	1.9
7	Benfuresate	81.5	86.1	6.9	7.3	0.1	0.2
8	BHC	77.0	72.4	9.2	1.6	0.6	1.9

Table 4. Continued

No.	Pesticide	Rec (%)		RSD (%)		LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)
		5 ($\mu\text{g/L}$)	50 ($\mu\text{g/L}$)	5 ($\mu\text{g/L}$)	50 ($\mu\text{g/L}$)		
9	Bifenox	92.6	76.6	18.3	12.1	1.2	3.6
10	Bifenthrin	78.1	73.0	11.6	3.9	0.5	1.6
11	Bromobutide	77.0	75.8	19.0	1.9	0.5	1.5
12	Bromopropylate	72.6	74.6	3.9	4.9	0.1	0.2
13	Butachlor	78.9	75.9	8.5	2.4	1.4	4.2
14	Butafenacil	75.2	85.9	2.0	0.3	0.1	0.2
15	Carbophenothion	76.3	71.8	8.4	1.6	1.4	4.2
16	Chlorantraniliprole	70.0	77.1	9.8	4.8	0.3	0.8
17	Chlordane	74.1	73.2	12.6	5.7	1.5	4.4
18	Chlorfenapyr	75.6	74.2	15.6	5.0	0.9	2.7
19	Chlorfenvinphos	79.3	77.7	4.3	14.4	1.5	4.4
20	Chlorfluazuron	71.5	74.1	18.2	11.1	0.3	0.8
21	Chlorobenzilate	73.7	75.5	4.0	3.2	0.1	0.2
22	Chlorpropham	72.6	71.8	8.8	4.3	1.2	3.6
23	Chlorpyrifos-methyl	73.0	75.5	15.8	3.7	0.1	0.4
24	Cyfluthrin	88.1	85.2	6.3	5.6	1.3	3.9
25	Cyhalothrin	72.2	79.5	3.6	8.4	1.4	4.2
26	Cypermethrin	80.0	71.4	5.6	7.0	1.5	4.5
27	Cyprodinil	75.2	72.0	11.0	1.1	0.5	1.5
28	Deltamethrin (Tralomethrin)	97.0	75.1	6.6	3.8	1.2	3.6
29	Diclofop-methyl	74.4	74.2	11.9	2.4	0.2	0.6
30	Dicloran	74.8	73.3	9.5	8.2	1.3	3.9
31	Dicofol	70.7	77.9	11.4	5.5	0.2	0.7
32	Dieldrin	77.4	72.8	6.9	4.6	0.5	1.5
33	Difenoconazole	71.9	72.4	19.3	4.2	0.2	0.7
34	Dimethoate	70.7	83.6	7.6	16.6	0.2	0.6
35	Dimethylvinphos	77.8	88.4	2.9	3.1	0.1	0.2
36	Diphenylamine	100.7	71.9	11.3	1.2	1.4	4.2
37	Disulfoton	87.4	74.0	18.3	4.4	1.1	3.3
38	Endosulfan	73.0	74.8	5.4	7.8	1.0	3.0
39	Endrin	74.4	73.6	19.2	3.8	1.5	4.5
40	EPN	113.3	84.1	13.7	3.6	1.2	3.6
41	Epoxiconazole	82.2	87.8	2.7	2.6	0.2	0.6
42	Ethalfuralin	75.6	77.8	15.6	2.1	0.4	1.2
43	Ethion	78.9	78.4	5.6	3.2	0.1	0.3
44	Etridiazole	91.1	78.4	4.9	2.0	1.4	4.2
45	Fenclorim	73.7	71.8	2.9	1.6	0.1	0.3
46	Fenitrothion	89.6	92.2	5.2	4.9	0.1	0.4
47	Fenothiocarb	79.3	82.1	9.0	2.5	0.2	0.7

Table 4. Continued

No.	Pesticide	Rec (%)		RSD (%)		LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)
		5 ($\mu\text{g/L}$)	50 ($\mu\text{g/L}$)	5 ($\mu\text{g/L}$)	50 ($\mu\text{g/L}$)		
48	Fenoxanil	83.0	87.0	5.6	3.1	0.3	0.9
49	Fenpropathrin	70.7	76.7	11.8	1.9	1.2	3.6
50	Fenthion	80.7	81.9	1.6	2.8	0.2	0.7
51	Fenvalerate	74.4	71.7	18.0	13.1	1.1	3.4
52	Fipronil	105.9	81.1	8.7	19.8	0.2	0.6
53	Flucythrinate	97.8	109.0	19.6	10.3	1.3	3.9
54	Flumioxazine	110.4	74.3	17.6	10.8	0.4	1.3
55	Fluopyram	79.3	89.2	1.6	2.1	0.3	1.0
56	Fonofos	77.0	74.7	15.7	0.5	0.1	0.4
57	Fthalide	90.4	85.9	9.9	4.3	0.1	0.4
58	Halfenprox	75.2	77.7	5.1	1.9	0.9	2.6
59	Heptachlor	70.7	70.1	11.2	3.5	0.3	0.8
60	Imibenconazole	71.8	79.6	19.1	12.4	1.6	4.8
61	Indanofan	88.1	93.3	11.6	6.6	1.4	4.2
62	Indoxacarb	71.1	74.9	19.1	14.8	0.1	0.4
63	Iprodione	72.2	96.1	11.3	7.2	0.5	1.4
64	Isazofos	70.4	82.5	6.6	3.7	0.4	1.2
65	Isofenphos	75.2	80.5	5.2	2.3	0.1	0.3
66	Mecarbam	77.0	84.2	12.0	9.5	0.7	2.1
67	Methidathion	92.6	88.4	1.4	1.2	0.2	0.6
68	Metribuzin	83.0	78.1	8.6	15.2	0.4	1.1
69	Metolachlor (S-Metolachlor)	72.6	80.7	3.5	4.1	0.1	0.3
70	Lindane	70.7	82.6	10.6	11.8	0.1	0.3
71	Oxyfluorfen	99.3	86.5	9.3	5.0	1.0	3.1
72	DDT	72.2	75.2	9.4	1.6	0.3	0.8
73	Parathion-ethyl	71.1	87.6	19.5	6.7	0.7	2.1
74	Parathion-methyl	90.4	79.3	3.8	16.3	0.2	0.6
75	Pendimethalin	112.6	70.3	13.1	6.2	0.4	1.1
76	Quintozene	73.0	78.4	12.4	4.1	0.4	1.1
77	Penthiopyrad	77.0	92.4	8.8	2.6	0.1	0.4
78	Permethrin	75.6	71.7	4.0	2.5	1.0	3.0
79	Phenothrin	74.5	77.3	19.6	16.9	1.0	3.0
80	Phorate	76.3	75.6	9.9	2.8	1.5	4.5
81	Phosalone	82.2	79.8	16.9	3.7	0.6	1.8
82	Picoxystrobin	71.9	89.1	6.4	3.2	0.1	0.4
83	Piperonyl butoxide	71.9	79.0	9.9	1.4	0.6	1.7
84	Pirimiphos-ethyl	77.0	72.9	18.2	5.0	0.3	0.9
85	Pretilachlor	75.2	80.2	7.1	8.3	0.2	0.5
86	Prochloraz	84.4	87.4	7.0	4.1	1.5	4.5

Table 4. Continued

No.	Pesticide	Rec (%)		RSD (%)		LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)
		5 ($\mu\text{g/L}$)	50 ($\mu\text{g/L}$)	5 ($\mu\text{g/L}$)	50 ($\mu\text{g/L}$)		
87	Procymidone	73.3	83.9	5.2	2.8	0.9	2.7
88	Promecarb	89.6	86.7	5.7	3.1	1.1	3.3
89	Prometryn	88.1	81.1	3.9	1.6	1.4	4.2
90	Propachlor	78.5	84.7	4.3	0.7	0.5	1.5
91	Propazine	80.0	70.4	18.0	8.7	1.5	4.5
92	Propiconazole	76.3	77.8	19.5	18.8	1.1	3.3
93	Propisochlor	74.8	84.6	3.4	4.4	0.9	2.8
94	Propyzamide	72.2	76.9	14.3	1.3	0.7	2.2
95	Prothiofos	77.4	79.0	9.8	4.4	0.2	0.6
96	Pyridalyl	78.5	75.7	3.3	1.6	0.1	0.4
97	Silafluofen	78.5	71.0	3.3	2.0	0.1	0.3
98	Simazine	72.2	79.3	7.1	15.2	0.6	1.9
99	Simeconazole	80.0	87.1	12.1	3.7	0.5	1.6
100	Simetryn	80.0	82.6	9.6	2.0	0.7	2.0
101	Spiromesifen	73.0	77.0	18.2	2.0	0.5	1.4
102	Tebupirimfos	74.8	71.8	19.1	2.1	0.1	0.4
103	Tefluthrin	73.0	74.1	8.9	6.2	0.2	0.6
104	Terbufos	70.4	71.2	10.2	2.7	0.1	0.3
105	Terbutryn	73.0	78.5	7.3	0.7	0.3	0.8
106	Tetradifon	75.2	76.1	7.5	2.5	1.0	3.0
107	Thiﬂuzamide	71.5	80.4	10.4	1.5	0.2	0.5
108	Tolclofos-methyl	72.6	81.3	7.7	5.2	0.5	1.4
109	Triadimenol	75.2	78.1	12.0	2.2	1.2	3.7
110	Tri-allate	73.3	71.7	16.7	4.1	0.1	0.4
111	Trifluralin	78.5	70.1	4.4	2.0	0.1	0.4
112	Vinclozolin	78.5	79.3	2.2	1.7	0.2	0.6
113	Zoxamide	79.6	74.4	9.2	3.9	1.2	3.6

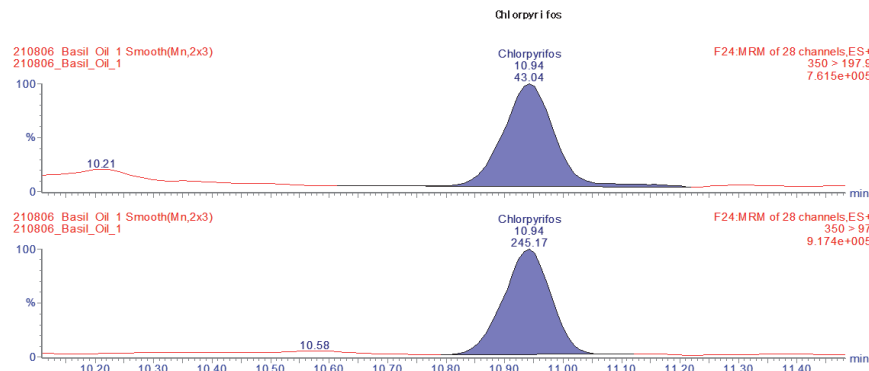


Figure 5. Chromatogram of chlorpyrifos detected in basil oil.

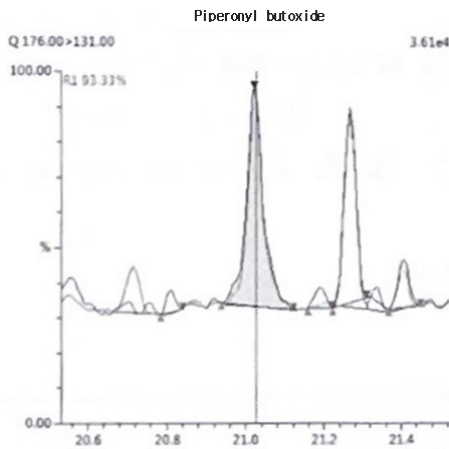


Figure 6. Chromatogram of piperonyl butoxide detected in basil oil.

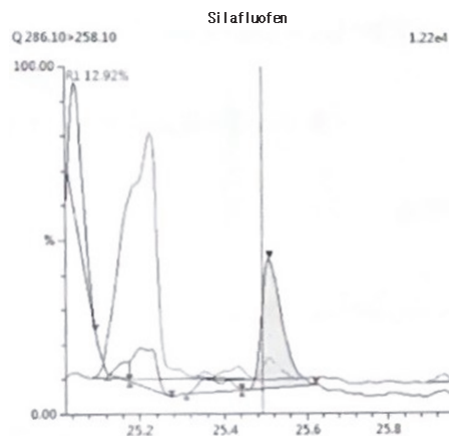


Figure 7. Chromatogram of silafluofen detected in clove leaf oil.

3.4. 시료 분석 결과

Freezing 과정을 이용한 전처리방법으로 유통되고 있는 시료 15 개의 에센셜 오일을 분석한 결과는 basil oil에서 chlorpyrifos 38.7 $\mu\text{g/L}$ 검출되었고(Figure 5), piperonyl butoxide 56.1 $\mu\text{g/L}$ 검출되었고(Figure 6), clove leaf oil에서 silafluofen 26.3 $\mu\text{g/L}$ 검출되었다(Figure 7).

4. 결 론

본 연구에서는 현재 화장품 시장의 경향을 고려한 친환경적인 제품에 대한 관심의 증가로 식물 재료를 사용한 물질인 에센셜 오일에 대해 조사하였다. 에센셜 오일은 방부, 살균, 향균 효과가 뛰어나 치료 목적 뿐만 아니라 미용의 영역에도 많이 사용되어 천연 화장품에도 많이 사용되고

있다. 에센셜 오일은 추출 및 농축과정을 거치게 되는데 이때 재배 과정 중 살포된 농약 또한 추출 및 농축이 됨으로써 인체에 유해할 수 있다. 에센셜 오일의 특성상 오일이 다량 함유되어있기 때문에 기존의 QuEChERS를 이용할 수 없으며, 정제 과정 또한 기존의 hexane을 이용하여 정제하였을 경우 잔류농약 320 성분 중 비극성 농약의 회수율이 저하되기 때문에 hexane 대신 freezing 과정을 이용하여 전처리방법을 개선하였다. 320 종의 잔류농약을 분석하기 위하여 LC-MS/MS와 GC-MS/MS를 이용하였다. 매질 보정 검량선을 작성하여 분석한 결과 320 성분의 회수율은 70 ~ 120% 이내이며, 상대표준편차(% RSD)는 20% 이하로 모두 범위 안에 속하였다. Freezing 과정을 이용한 전처리방법으로 유통되고 있는 시료 15 개를 선정하여 분석한 결과 chlorpyrifos, piperonyl butoxide, silafluofen 성분이 basil oil 및 clove leaf oil에서 검출되었다. 검출된 성분의 수치는 농약 기준치 미만에 해당될 뿐 아니라 식품의약품안전처 ‘화장품 안전관리 기준 등에 관한 규정 고시 전문(2020)’을 적용하여 조사한 결과 화장품에 사용할 수 없는 원료 규제 항목에 포함되지 않는 것을 확인하였다[8]. 그러나 에센셜 오일과 같이 화장품 원료로 쓰이는 성분에 대해 잔류농약의 모니터링이 지속적으로 필요할 것으로 판단된다.

References

1. Y. H. Shin, H. J. Kim, J. Y. Lee, Y. J. Cho, and B. J. An, Major compound analysis and assessment of natural essential oil on anti-oxidative and anti-microbial effects, *J. Life Sci.*, **22**(10), 1344 (2012).
2. S. H. Kim, M. R. Yi, C. S. Kim, J. M. Kim, and H. J. Bu, Anti-inflammatory and antimicrobial effects of Jeju rosemary essential oil against skin flora, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, **35**(3), 744 (2018).
3. G. A. Kim, S. H. Heo, and S. M. Yoo, A study on the classification of essential oils based on the physicochemical properties of chemical constituents: focused on relative density, molecular weight, solubility, flash point, *J. Kor. Soc. Cosmetol.*, **27**(2), 489 (2021).
4. S. Y. Lee, J. G. Kim, B. J. Baik, Y. M. Yang, K. Y. Lee, Y. H. Lee, and M. A. Kim, Antimicrobial effect of essential oils on oral bacteria, *J. Korean Acad Pediatr Dent.*, **36**(1), 1 (2009).

5. Vanessa Abercrombie, Korean version_reduced carryover and increased reproducibility in the analysis of cold pressed pink grapefruit essential oil, *Agilent Technologies, Inc.*, 5991-9078KO, 1 (2018).
6. Limian Zhao and Joan Stevens, Determination of pesticides in lemon oil via modified agilent bond elut QuEChERS method, *Agilent Technologies, Inc.*, 5990-6432EN, 1 (2012).
7. CODEX Alimentarius Commission, Guidelines on good laboratory practice in residue analysis (2003).
8. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), Regulations on cosmetic safety standards, etc., **2020**(12), (Accessed Feb. 25. 2020).