

# Application News

No. SSK-LCMS-2201

## Liquid Chromatograph Mass Spectrometer, LCMS™-8050

### 사료 중 디티오카바메이트계 농약 분석

#### Screening Analysis of Dithiocarbamate Pesticides in Feeds using LC-MS/MS

#### ◆ 서론

디티오카바메이트계 농약은 주로 살균제로 사용되는 화학 물질로, 1940년대에 시장에 출시되었으며 전 세계적으로 포도, 감귤류, 감자, 토마토, 멜론, 바나나를 포함해 100 여종 이상의 작물에서 약 400 종의 진균 병원체를 제어하는 데 사용된다.<sup>[1]</sup>

디티오카바메이트계 농약은 총 8종으로 퍼밤(ferbam), 만코제브(mancozeb), 마네브(maneb), 메티람(metiram), 프로피네브(propineb), 티람(thiram), 지네브(zineb), 지람(ziram)이 있지만, 국내에서는 현재 만코제브, 메티람, 프로피네브, 티람 4 종만 사용하고 있다. (그림 1)

디티오카바메이트계 농약의 분석 방법 중 하나는 시료 중의 디티오카바메이트계 농약을 강한 산성 조건에서 열을 가해 발생하는 이황화탄소(CS<sub>2</sub>) 가스를 트랩에 포집한 후, 쿨렌(Cullen) 발색시약을 이용하여 분광광도법으로 분석하는 것이 있으며,<sup>[2]</sup> 또 다른 방법으로는 열을 가하여 발생하는 이황화탄소(CS<sub>2</sub>) 가스를 Headspace-GC로 분석하는 방법이 있다.<sup>[3]</sup> 그러나 이러한 분석 방법은 까다롭고 시간이 많이 소요된다는 단점이 있다. 이에 황산다이메틸(dimethyl sulfate)을 이용하여 유도체화하고 퀘처스(QuEChERS) 전처리법을 사용함으로써 신속하고 빠르게 낮은 정량한계를 확보할 수 있는 LC-MS/MS 분석법을 소개하고자 한다.

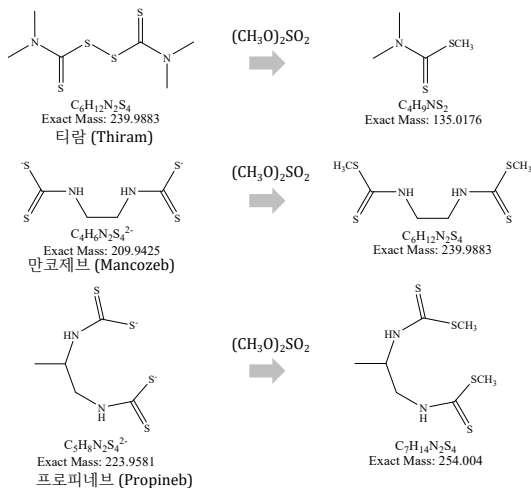


그림 1. 디티오카바메이트계 농약의 화학 구조 및 유도체화 구조

#### ◆ 분석방법

이 분석은 디티오카바메이트계 농약 3종(티람, 만코제브, 프로피네브)을 대상으로 진행하였으며, 시료는 단미사료인 옥수수 사료 및 배합 사료를 사용하였다. 기기 분석 조건 및 각 성분별 MRM 조건을 각각 표 1과 표 2에 나타내었다.

표 1. LC-MS/MS 분석 조건

Liquid Chromatography	
System	: Nexera X2
Column	: Shim-pack XR-ODS II (75 mm x 2.0 mm I.D., 2.2 μm)
Mobile phase A	: 5mM Ammonium formate, 0.1% formic acid in water
Mobile phase B	: Acetonitrile
Flow rate	: 0.3 mL/min
Column temp.	: 40 °C
Injection volume	: 10 μL
Gradient (min)	: 15%B (0.0-1.0 min) - 60%B (1.5 min) - 90%B (10 min) - 98%B (10.01-12.0 min) - 15%B (12.01-15.0 min)
Mass spectrometry	
System	: LCMS-8050
Interface	: Electrospray (ESI)
Nebulizing gas	: 3 L/min
Drying gas	: 10 L/min
Heating gas	: 10 L/min
Interface temp.	: 150 °C
Desolvation line temp.	: 250 °C
Heat block temp.	: 400 °C

표 2. MRM (Multiple Reaction Monitoring) 조건

Name	Quantitative ion m/z	Qualitative ion m/z
Thiram	136>88	-
Mancozeb	241>134	241>117
Propineb	255>131	255>148

### ◆ 시료 전처리 방법

시료(옥수수 사료, 배합 사료)는 용매 추출 및 유도체화, 정제의 순서로 그림2와 같이 전처리를 진행하였다. 시료를 분쇄할 때 디티오카바메이트계 농약이 소실될 가능성이 있기 때문에 드라이아이스와 함께 균질화하였다. 또, 금속이온에 의한 대상물질의 흡착을 감소시켜 회수율을 증가시키기 위해 L-cysteine 및 EDTA 용액을 첨가하였다. 그리고 황산다이메틸(dimethyl sulfate)을 이용하여 메틸화(methylation) 유도체를 한 후, 퀘처스(QuEChERS) 방법으로 정제하여 기기 분석을 수행하였다.

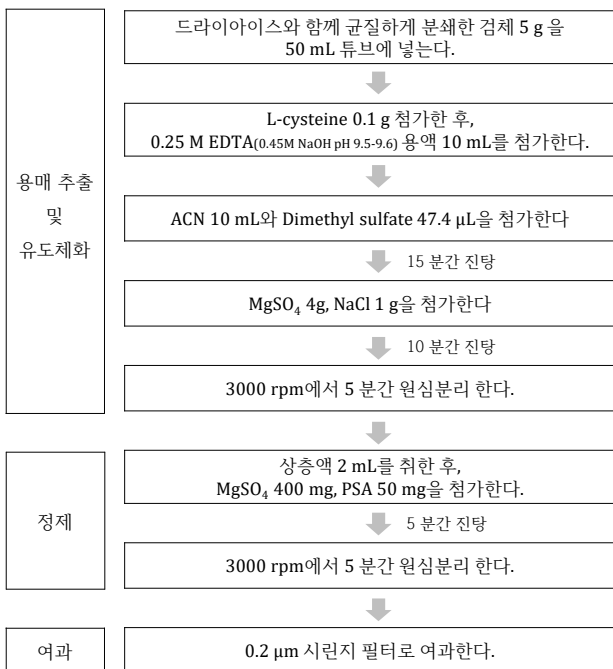


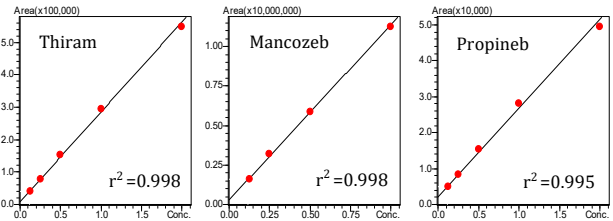
그림 2. 시료(사료) 전처리 방법

### ◆ 시험결과

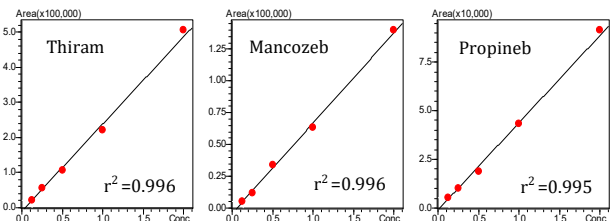
#### 1) 검량선

검량선은 유기용매 표준용액과 옥수수 및 배합 사료에 표준물질을 각각 첨가하여 전처리한 표준용액 총 3가지를 조제하였다. 검량선 작성을 위한 표준용액의 농도는 (0.125 - 2) mg/kg 가 되도록 하였으며(유기용매 표준용액은 (0.125 - 2) mg/L 농도범위), 각 매질에 따른 디티오카바메이트계 농약 3 종에 대한 검량선의 결정계수( $r^2$ )는 0.99 이상으로 우수한 직선성을 보였다. (그림 3)

#### ➤ 유기용매 표준용액



#### ➤ 옥수수 사료 매질의 표준용액



#### ➤ 배합 사료 매질의 표준용액

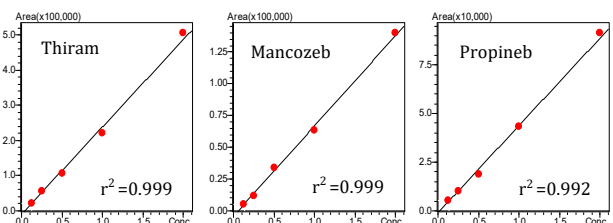


그림 3. 매질별 디티오카바메이트계 농약의 검량선

#### 2) 크로마토그램 및 매질효과

유기용매 표준용액과 옥수수 사료 표준용액, 배합 사료 표준용액의 크로마토그램을 그림 4에 비교하여 나타내었다. 그림 4에서 보는 것과 같이 디티오카바메이트계 농약 3 성분은 사료 종류별 잔류허용 기준(2 mg/kg) 이하에서 높은 감도로 검출할 수 있는 것으로 나타났으나, 일부 성분에 있어서 매질효과에 따라 감도가 다르게 검출되는 것을 확인할 수 있다. 만코제브의 경우, 유기용매 표준용액에 대비하여 옥수수 사료에서 1 % 미만, 배합 사료에서는 40 % 수준으로 검출됨에 따라 매질보정법(matrix-matched calibration)을 이용하는 것을 추천한다.

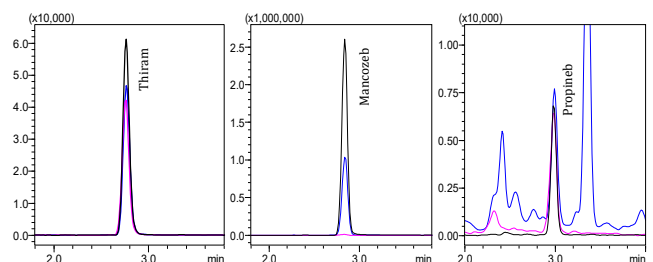


그림 4. 매질에 따른 크로마토그램 비교 (농도: 1 mg/kg)  
(검정: 유기용매 표준용액, 분홍: 옥수수 사료 표준용액, 파랑: 배합 사료 표준용액)

#### 4) 정량한계

사료 중 디티오카바메이트계 농약 3 종에 대한 정량한계는 S/N=10 을 기준으로 산출하였으며, 표 3에 정리하였다. 티람 성분을 제외한 만코제브, 프로피네브 성분은 매질에 따른 정량한계의 차이가 있는 것으로 나타났다.

표 3. 매질 별 정량한계 (LOQ)

성분명	정량한계 (µg/L)	정량한계 (µg/kg)	
	유기용매	옥수수 사료	배합 사료
티람	2	3	3
만코제브	0.1	30	1.5
프로피네브	20	55	200

#### ◆ 결론

시마즈 LCMS™-8050을 이용하여 디티오카바메이트계 농약 3 종 (티람, 만코제브, 프로피네브)에 대해 동시분석을 진행하였다. 시료는 옥수수 및 배합 사료를 선정하였으며, 전처리에는 유도체화 및 퀘처스 방법을 사용하여 시간을 단축하였다. 검량선의 결정계수( $r^2$ )는 0.99 이상으로 나타났으며, 사료 종류별 잔류허용 기준 (2 mg/kg) 이하에서도 높은 감도로 검출할 수 있음을 확인하였다. 또, 성분과 매질에 따른 정량한계는 (2-200) µg/kg 수준으로 확인되었다.

#### ◆ 참고문헌

- [1] D.M. Janz, in Encyclopedia of Toxicology (Third Edition), 2014
- [2] 식품공전 고시 제 2021-97호(2021.11.24)  
7.1.2.11 디티오카바메이트계 농약(Dithiocarbamates)
- [3] SHIMADZU Application GC 6, SCA-180-006  
Determination of dithiocarbamate residues in dietetic foods

※ 사료 중 디티오카바메이트계 농약 분석에 대한 결과를 공유해주신 '순천대학교 친환경농업센터'에 특별한 감사를 표합니다.



SHIMADZU Scientific Korea Corp.  
www.shimadzu.co.kr

**For Research Use Only. Not for use in diagnostic procedures.** Not available in the USA, Canada, and China.  
This publication may contain references to products that are not available in your country. Please contact us to check the availability of these products in your country.

The content of this publication shall not be reproduced, altered or sold for any commercial purpose without the written approval of Shimadzu. Company names, products/service names and logos used in this publication are trademarks and trade names of Shimadzu Corporation, its subsidiaries or its affiliates, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®". Third-party trademarks and trade names may be used in this publication to refer to either the entities or their products/services, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®". Shimadzu disclaims any proprietary interest in trademarks and trade names other than its own.

The information contained herein is provided to you "as is" without warranty of any kind including without limitation warranties as to its accuracy or completeness. Shimadzu does not assume any responsibility or liability for any damage, whether direct or indirect, relating to the use of this publication. This publication is based upon the information available to Shimadzu on or before the date of publication, and subject to change without notice.

Copyright © 2018 SHIMADZU group. All rights reserved.