

# Application News

No. 06-ADC-F-01-ENK

LCMS™-8045 and GCMS-TQ™8040

## LCMS-8045와 GCMS-TQ8040 NX를 이용한 홍차 내 313 종 잔류농약의 분석법

Method for the determination of 313 Residual Pesticides in Black tea using LCMS-8045 and GCMS-TQ8040 NX

### User Benefits

- ◆ LCMS™-8045와 GCMS-TQ™8040 NX 및 변형된 QuEChERS 추출기법을 사용하여 원하는 농도 수준에서 잔류농약을 정량하였다.
- ◆ 더 짧은 분석 수행 시간은 LC-MS/MS와 GC-MS/MS 시스템의 생산성과 처리량을 증가시킨다.
- ◆ 본 분석법은 적은 주입량과 낮은 유속을 사용하기 때문에 더 긴 분석기간에도 컬럼의 수명과 분석의 안정성을 향상시킨다.

## 1. 서론

차(Tea)는 전세계적으로 소비되는 가장 상쾌하고 향이 좋은 음료 중 하나이다. 차의 품질과 생산량을 개선하기 위해 광범위한 종류의 농약이 차 작물에 종종 사용된다. 이에 따라, 많은 국제 규제 기관은 다양한 종류의 농약에 대해 잔류허용기준(Maximum Residual Limits)을 목록화하였다. 이에, 차에 존재하는 농약을 측정하기 위한 분석법의 중요성이 증가하고 있다.

이러한 요구들을 바탕으로 Shimadzu Application Development Center(ADC)는 LCMS-8045와 GCMS-TQ8040 NX를 사용하여 홍차 내 313 종 농약 성분 측정을 위한 간단하고, 고감도이며, 많은 양을 처리할 수 있는 다중, 다성분분석법을 개발하고 그 유효성을 검증하였다. LC-MS/MS 대상 성분 203 종과 GC-MS/MS 대상 성분 131 종을 동시에 정량분석하기 위한 다성분 농약의 추출은 변형된 QuEChERS 방법<sup>(1)</sup>으로 수행하였다. 이 중 공통된 21 종의 농약 성분은 두 기기를 모두 사용하여 분석하였다. 규제 대상 농약 성분의 수를 표 1에 나타내었다.

표 1 기관별 규제 대상 농약 성분의 수

Compliance / Regulation	No. of compounds regulated	No. of compounds covered in this method
FSSAI	33	19
EU	484	213
APEDA	275	144
JAPAN	230	109

## 2. 시약 및 분석 방법

표준물질은 아래 카탈로그 번호 제품을 Restek사에서 구매하여 사용하였다.

LC multi residue pesticides kit - 31971

GC multi residue pesticides kit - 32562

추가적으로, 일부 표준물질은 Sigma-Aldrich에서 구매하여 사용하였다.

홍차 시료는 시장에서 구입하였으며, 매질보정 표준물질 및 첨가 시료 준비에 사용되었다. 표준물질은 LC-MS/MS의 경우, (1 - 50) µg/L, GC-MS/MS의 경우, (1 - 15) µg/L 범위에서 분석하였다. 검정곡선은 외부표준법과 1/C<sup>2</sup> 가중 회귀분석을 이용해 작성하였다. 첨가 시료는 LC-MS/MS의 경우, 10 µg/kg 과 25 µg/kg, GC-MS/MS의 경우, 10 µg/kg과 20 µg/kg의 농도로 각 6 개의 반복시료를 준비하였다. 표 5에 별표(\*)로 표시된 성분은 LCMS와 GCMS 혼합표준물 모두에 존재한다. 그렇기 때문에 이 성분들의 검정곡선범위와 첨가시료의 농도는 위에서 언급한 농도의 두 배가 된다.

차 시료 내 잔류농약의 정량을 위해 Shimadzu사의 Nexera X2가 장착된 Shimadzu LCMS-8045 (그림 1)와 GCMS-TQ8040 NX (그림 2)를 사용하였다. Shimadzu사의 LC-MS/MS Method Package Ver.3 및 GC-MS/MS Smart Pesticides Database Ver.2는 분석처리 효율을 향상시키고 신속한 기기분석법의 최적화를 가능하게 했다. 대부분의 성분들에 대해 1 개의 target 및 2 개의 reference MRM transition 정보가 Method에 포함되어 있다. Shimadzu사의 LabSolutions Insight™ 소프트웨어를 데이터 처리에 사용하여 편리하게 유효성 검증 항목을 평가하였다.

### 2.1 시료 준비 방법

LC-MS/MS분석을 위한 농약 추출 과정에 변형된 QuEChERS 기법을 이용하였다. 산성화된 acetonitrile과 함께 Magnesium sulphate 및 sodium chloride를 농약 추출에 사용하였다. 추출 후에 정제는 PSA, C-18, Graphitized Carbon Blank (GCB) 및 anhydrous magnesium sulphate을 사용하였다. 정제 이후, 보호제(Analyte protectant)를 상층액에 첨가하여 증발시키고, ethyl acetate로 재용해하였다. 최종 재용해 부피는 첨가 시료 농도가 3 배 희석되도록 조정하였다.

GC-MS/MS 분석을 위해 산성화된 ethyl acetate 및 anhydrous sodium sulphate을 추출 과정에 사용하였다. 추출 후에 PSA, C-18, GCB, calcium dichloride 및 anhydrous magnesium sulphate를 사용하여 정제하였다. 정제 후, 상층액을 증발시키고 ethyl acetate로 재용해하였다. 최종 재용해 부피는 첨가 시료 농도가 3 배 희석되도록 조정하였다.

추출 및 정제 과정은 회수율의 극대화, 매트릭스 간섭의 최소화, 기기 오염의 최소화 및 낮은 정량한계의 달성을 위해 최적화되었다.

모든 시료들은 LC-MS/MS 및 GC-MS/MS에 대해 각각 표 2와 표 3에 나타난 조건에 따라 분석되었다.

## 2.2 분석 조건



그림 1 Shimadzu LCMS™-8045

표 2 기기 구성과 분석 조건 (LC-MS/MS)

System Configuration	
LC-MS/MS	: LCMS-8045
Auto-sampler	: Nexera X2 SIL-30AC
Column	: Shim-pack™ XR-ODS II, (150 mm×3.0 mm I.D., 2.2 μm)
LC	
Flow rate	: 0.4 mL/min
Mobile phase A	: 2 mM Ammonium formate in water + 0.002 % Formic acid
Mobile phase B	: 2 mM Ammonium formate in methanol + 0.002 % Formic acid
Gradient program	: 90-10 % B (1.0 min to 4.5 min) -> 45-55 % B (4.5 min to 15.75 min) -> 0-100 % B (15.75 min to 18.0 min) -> 97-3 % B (18.0 min to 21.0min)
Run time	: 21 min
Injection volume	: 10 μL (Co-injection with water)
Column oven temp.	: 40 °C
MS	
Ionization	: ESI
Interface temp.	: 300 °C
Nebulizing gas flow	: 3 L/min
Heating gas flow	: 10 L/min
Drying gas flow	: 10 L/min
DL temp.	: 250 °C
Heating block temp.	: 400 °C



그림 2 Shimadzu GCMS-TQ™8040 NX

표 3 기기 구성과 분석 조건: GC-MS/MS

System Configuration	
GC-MS/MS	: GCMS-TQ8040 NX
Auto-injector	: AOC™-20i + s
Column	: SH-Rxi-5Sil MS (30 m × 0.25 mm I.D., df = 0.25 μm)
Liner	: Topaz Liner, Splitless Single Taper w/Wool
GC	
Injector temp.	: 280 °C
Column oven temp	: 60 °C (1 min), 40 °C/min to 170 °C (0 min), 10 °C/min to 310 °C (7.25 min)
Run time	: 25 min
Injection mode	: Splitless (High pressure at 250 kPa)
Injection volume	: 1 μL
Carrier gas	: He
Linear Velocity	: 36.5 cm/sec (Constant mode)
MS	
Ionization mode	: EI
Interface temp.	: 300 °C
Solvent cut time	: 3.5 min
Loop Time	: 0.5 sec

## 3. 결과 및 토의

분석법의 유효성을 검증하기 위해 SANTE 가이드(2)를 참고하여 특이성, 직선성, 회수율, 정밀성을 평가하였다. LC-MS/MS와 GC-MS/MS를 이용해 얻어진 결과를 각각 표 4와 5에 나타내었다.

### 3.1 시스템 정밀성과 특이성

시스템 정밀성은 10 μg/L 농도의 농약 표준물질을 6 회 반복 측정하여 얻은 피크 면적과 머무름 시간의 오차를 측정하여 평가하였다. LC-MS/MS로 분석한 203 종의 성분과 GC-MS/MS로 분석한 122 종의 피크 면적에 대한 %RSD는 20 % 미만으로 확인되었으며, 머무름 시간의 %RSD는 LC-MS/MS 203 종과 GC-MS/MS 129 종에 대해서 1 % 미만으로 확인되었다. 분석법의 특이성은 언급한 농도 수준에서 공시료(시약과 매질)의 감응을 비교하여 결정하였다. 시약/매질 공시료에서의 감응은 보고 한계의 30 % 이내로 허용 기준을 충족하였다.

### 3.2 직선성

직선성 평가를 위해 매질보정 표준물질을 사용하였다. 검정곡선은 LC-MS/MS의 경우, (1 - 50) µg/L, GC-MS/MS의 경우, (1 - 15) µg/L (표 5에서 \*로 표시한 화합물의 경우, 2 - 30 µg/L 범위) 범위에서 작성하였다. 모든 표준물질은 SANTE 가이드에 따라 (80 - 120) %의 정확성을 보였으며, 대표적인 성분의 직선성 그래프를 그림 3과 4에 나타내었다.

### 3.3 회수율

LC-MS/MS의 경우, 시료에 10 µg/kg, 25 µg/kg을 첨가하였고, GC-MS/MS의 경우, 10 µg/kg, 20 µg/kg을 첨가하였다 (표 5의 \*로 표시된 화합물의 경우 20 µg/kg, 40 µg/kg). 농약이 첨가된 6개의 반복 시료는 매질보정 검정곡선으로 평가되었으며, 평균 회수율은 대부분의 성분이 (70 - 120) % 이내였다. SANTE 가이드에 따르면, 모든 화합물들이 정량한계 수준에서 20 % RSD 이내의 재현성을 보이는 것으로 확인되었다.

### 3.4 정밀성

정밀성 평가를 위해, 반복성 및 재현성 평가를 수행하였다. 첨가 시료의 농도는 매질보정 검정곡선을 이용하여 역산출하였다.

#### 반복성 (RSD<sub>r</sub>):

반복성 실험은 LC-MS/MS로 10 µg/kg과 25 µg/kg, GC-MS/MS로 10 µg/kg 과 20 µg/kg 농도로 각각 6개의 반복 시료를 분석하였다. 각각의 LOQ 수준 농도에서 6개 시료의 재현성 %RSD는 20 % 미만으로 나타났다. (표 4와 5 참고)

#### 재현성 (RSD<sub>R</sub>):

회수율 재현성 실험은 6 개의 서로 다른 첨가 시료로 수행하였으며, 첨가한 농도 수준은 반복성 평가에서 언급한 것과 동일하다. 각각의 LOQ 수준 농도에서의 6 개 첨가 시료의 회수율 %RSD는 20 % 미만으로 나타났다.

표 4 LC-MS/MS 분석 결과 요약

ID	Compound Name	Ret. Time (min)	Target MRM (m/z)	CE	Determination Coefficient (R <sup>2</sup> )	LOQ (mg/kg)	Accuracy at LOQ (%)	Recovery at LOQ (%)	Precision	
									% RSD <sub>R</sub> (n=6)	% RSD <sub>r</sub> (n=6)
1	Methamidophos	4.905	142.20>93.95	-15	0.9989	0.010	101.63	59.97	11.74	3.25
2	Formetanate Hydrochloride	4.912	222.00>165.10	-16	0.9910	0.010	98.30	49.20	1.32	1.42
3	Propamocarb	5.134	189.20>102.15	-18	0.9990	0.010	100.83	40.13	5.53	4.21
4	Acephate	5.375	184.00>143.00	-9	0.9935	0.010	101.51	65.54	3.18	1.44
5	Omethoate	5.670	214.10>125.00	-21	0.9986	0.010	101.26	82.27	9.75	2.95
6	Aldicarb Sulfoxide	5.817	207.10>132.15	-9	0.9908	0.010	102.84	53.84	19.21	2.65
7	Dinotefuran	5.881	203.15>114.15	-12	0.9980	0.010	100.76	61.75	14.13	3.11
8	Butoxycarboxim	5.971	240.10>106.15	-14	0.9952	0.010	101.73	111.15	14.29	3.26
9	Aldicarb Sulfone	6.075	240.10>86.20	-23	0.9964	0.010	101.85	106.32	6.14	9.71
10	Methomyl	6.568	163.00>87.90	-10	0.9989	0.010	101.47	101.28	10.23	3.22
11	Thiamethoxam	6.646	292.00>211.10	-13	0.9971	0.010	99.78	76.23	9.35	3.87
12	Diclotophos	6.918	237.90>72.00	-26	0.9991	0.010	101.02	75.87	6.78	2.63
13	Imidacloprid	7.184	256.10>209.00	-18	0.9981	0.010	101.55	80.80	11.93	2.56
14	Clothianidin	7.301	249.80>169.10	-12	0.9986	0.010	100.25	92.33	12.44	2.51
15	Vamidothion	7.456	288.10>146.05	-13	0.9989	0.010	100.63	87.63	1.37	1.11
16	Carbofuran-3-hydroxy	7.530	255.00>163.15	-19	0.9991	0.010	100.83	92.14	5.83	2.40
17	Mevinphos	7.551	225.10>127.00	-18	0.9994	0.010	100.50	104.19	4.02	3.24
18	Acetamiprid	7.567	223.10>126.10	-22	0.9993	0.010	100.37	99.28	3.12	3.04
19	Dioxacarb	7.670	224.10>123.00	-15	0.9970	0.010	99.74	108.08	12.17	9.00
20	Dimethoate	7.705	230.00>198.90	-9	0.9983	0.010	100.71	100.51	3.34	2.46
21	Fenuron	7.719	165.00>72.15	-17	0.9987	0.010	100.86	91.32	5.39	1.61
22	Trichlorfon	7.768	257.00>109.00	-17	0.9969	0.010	102.10	82.20	11.47	2.31
23	Thiacloprid	7.973	253.00>126.05	-11	0.9975	0.010	100.35	93.28	10.31	3.11
24	Carbendazim	8.156	192.10>160.15	-18	0.9989	0.010	101.20	81.49	13.41	1.38
25	Tricyclazole	8.485	190.00>136.00	-30	0.9992	0.010	100.93	57.39	10.44	0.93
26	Metsulfuron-Methyl	8.701	381.90>167.10	-16	0.9991	0.010	100.55	80.81	1.92	3.13
27	Oxadixyl	8.742	296.20>219.05	-16	0.9935	0.010	100.68	94.93	3.17	3.30

표 4 LC-MS/MS 분석 결과 요약

ID	Compound Name	Ret. Time (min)	Target MRM (m/z)	CE	Determination Coefficient (R <sup>2</sup> )	LOQ (mg/kg)	Accuracy at LOQ (%)	Recovery at LOQ (%)	Precision	
									% RSD <sub>R</sub> (n=6)	% RSD <sub>F</sub> (n=6)
28	Aminocarb	8.823	209.00>137.05	-23	0.9983	0.010	101.05	63.50	3.04	5.65
29	Thiabendazole	8.965	201.80>175.00	-26	0.9978	0.010	101.60	47.56	7.41	4.47
30	Triasulfuron	9.008	401.90>167.00	-19	0.9987	0.010	101.11	89.11	6.95	1.90
31	Carbetamide	9.149	236.90>118.15	-14	0.9996	0.010	100.55	97.17	5.14	1.88
32	Fuberidazole	9.242	184.90>157.15	-24	0.9972	0.010	101.32	77.24	3.42	3.89
33	Thiophanate-methyl	9.427	343.00>151.15	-21	0.9994	0.010	100.92	36.62	7.27	3.35
34	Bendiocarb	9.632	224.10>167.00	-10	0.9992	0.010	100.69	100.09	3.78	1.39
35	Propoxur	9.650	209.90>168.15	-10	0.9982	0.010	101.80	91.04	12.43	2.57
36	Thidiazuron	9.678	221.00>102.00	-17	0.9989	0.010	101.61	80.17	1.56	5.47
37	Carbofuran	9.718	222.10>165.00	-14	0.9990	0.010	100.71	94.95	3.26	2.23
38	Tembotrione	9.746	458.00>341.00	-18	0.9989	0.010	101.00	56.69	8.32	3.63
39	Penoxsulam	9.890	483.90>195.00	-29	0.9975	0.010	101.01	95.74	3.90	1.25
40	Simazine	9.892	202.00>124.10	-20	0.9992	0.010	100.80	84.07	12.75	1.93
41	Metribuzin	9.971	215.10>187.10	-19	0.9952	0.010	102.15	77.80	9.33	3.55
42	Pyracarbolid	10.041	218.10>125.10	-8	0.9984	0.010	101.52	85.69	4.88	4.02
43	Tebuthiuron	10.041	229.10>172.00	-18	0.9992	0.010	100.77	91.32	1.67	2.90
44	Thiodicarb	10.095	354.90>88.00	-18	0.9995	0.010	100.47	96.19	1.54	1.11
45	Carbaryl	10.143	202.10>145.10	-11	0.9989	0.010	100.53	98.85	7.62	2.61
46	Carboxin	10.221	236.10>143.10	-15	0.9993	0.010	101.01	80.69	2.70	1.03
47	Iodosulfuron methyl Sodium	10.299	529.80>163.10	-17	0.9980	0.010	99.25	70.49	7.02	6.61
48	Ethiofencarb	10.547	226.10>107.00	-16	0.9987	0.010	100.98	75.34	2.82	3.70
49	Monolinuron	10.589	215.10>148.00	-13	0.9985	0.010	100.71	87.96	9.92	2.27
50	Diuron	10.602	233.00>72.10	-21	0.9982	0.010	100.95	94.72	4.39	1.89
51	Flumeturon	10.602	233.00>72.15	-22	0.9996	0.010	100.26	98.47	3.82	2.57
52	Thiofanox	10.748	241.20>184.00	-12	0.9973	0.010	99.23	88.52	8.51	3.16
53	MCPA	10.863	199.00>141.00	14	0.9989	0.010	100.93	40.12	9.75	3.98
54	Flutriafol	10.884	302.10>70.05	-21	0.9988	0.010	100.05	95.56	5.64	2.53
55	Pirimicarb	10.886	239.20>72.00	-21	0.9992	0.010	101.08	88.18	1.03	1.98
56	Chlorotoluron	10.894	213.10>72.15	-23	0.9976	0.010	100.71	87.97	4.01	1.83
57	Metobromuron	11.061	259.00>170.00	-18	0.9992	0.010	100.68	104.75	4.12	4.56
58	Isoprocarb	11.062	194.10>95.00	-16	0.9993	0.010	100.77	92.93	4.23	1.22
59	Simetryn	11.219	214.10>124.00	-21	0.9987	0.010	101.34	83.44	3.93	1.96
60	Metalaxyl	11.245	280.10>220.00	-15	0.9992	0.010	100.82	94.12	2.58	1.58
61	Halosulfuron-methyl	11.253	434.90>139.00	-47	0.9979	0.010	101.89	92.13	15.50	2.79
62	Methabenzthiazuron	11.303	222.10>150.10	-30	0.9990	0.010	100.76	85.57	7.66	3.65
63	Ethirimol	11.323	210.20>140.20	-22	0.9984	0.010	101.76	48.91	8.81	2.36
64	Isoproturon	11.328	207.20>72.15	-21	0.9986	0.010	100.51	91.79	2.71	1.57
65	Forchlorfenuron	11.358	248.10>129.15	-16	0.9995	0.010	101.13	75.99	7.63	2.92
66	Spiroxamine	11.358	298.20>144.20	-20	0.9990	0.010	101.38	60.81	2.68	1.73
67	Desmedipham	11.588	318.00>136.10	-26	0.9992	0.010	100.79	90.12	1.86	1.55
68	Phenmedipham	11.588	318.10>168.10	-15	0.9985	0.010	101.49	88.64	2.80	2.28
69	Chlorantraniliprole	11.618	483.90>452.90	-19	0.9988	0.010	100.69	92.84	7.32	4.45
70	Cycluron	11.711	199.20>69.10	-23	0.9982	0.010	101.09	81.65	6.83	3.27
71	Azoxystrobin	11.854	404.00>371.95	-5	0.9996	0.010	100.67	93.01	2.02	2.83
72	Furalaxyl	12.106	302.10>95.00	-26	0.9991	0.010	100.56	95.43	2.78	1.65
73	Prometon	12.198	226.20>142.00	-24	0.9995	0.010	100.71	93.41	3.94	1.99

표 4 LC-MS/MS 분석 결과 요약

ID	Compound Name	Ret. Time (min)	Target MRM (m/z)	CE	Determination Coefficient (R <sup>2</sup> )	LOQ (mg/kg)	Accuracy at LOQ (%)	Recovery at LOQ (%)	Precision	
									% RSD <sub>R</sub> (n=6)	% RSD <sub>F</sub> (n=6)
74	Secbumeton	12.198	226.20>142.10	-22	0.9992	0.010	100.63	91.22	1.83	1.75
75	Fenobucarb	12.229	208.10>95.00	-15	0.9993	0.010	100.70	97.77	3.33	2.37
76	Diethofencarb	12.235	268.20>226.05	-10	0.9992	0.010	100.70	92.50	3.13	2.07
77	Ethoxysulfuron	12.252	398.90>261.00	-16	0.9989	0.010	101.17	78.52	3.58	2.86
78	Ethofumesate	12.257	304.10>121.10	-24	0.9966	0.010	102.04	89.75	7.69	1.79
79	Nuarimol	12.312	315.10>251.95	-24	0.9978	0.010	100.94	96.89	8.82	5.56
80	Ethiprole	12.347	397.00>350.90	-21	0.9987	0.010	101.08	90.03	3.69	3.51
81	Methoprotryne	12.378	272.20>197.95	-23	0.9993	0.010	100.70	87.89	3.31	2.47
82	Mandipropamid	12.401	412.10>327.90	-11	0.9981	0.010	100.21	98.29	3.80	2.95
83	Halofenozide	12.403	331.10>275.00	-9	0.9995	0.010	100.51	100.89	11.29	8.93
84	Fenamidone	12.413	312.10>236.00	-16	0.9986	0.010	100.56	91.78	4.08	1.53
85	Siduron	12.455	233.20>94.00	-26	0.9994	0.010	101.05	87.35	6.08	2.74
86	Linuron	12.471	248.80>160.00	-21	0.9979	0.010	100.85	96.00	8.65	2.50
87	Pyrazosulfuron ethyl	12.484	414.90>182.10	-21	0.9996	0.010	100.85	85.91	4.10	2.64
88	Fludioxonil	12.490	247.00>126.15	35	0.9989	0.025	99.11	97.44	5.06	5.62
89	Ametryn	12.538	228.10>186.00	-21	0.9978	0.010	101.10	91.52	2.59	2.80
90	Terbumeton	12.556	226.00>170.10	-18	0.9987	0.010	101.77	89.16	2.35	2.95
91	Methiocarb	12.566	226.10>169.05	-10	0.9986	0.010	100.40	87.35	6.55	2.42
92	Boscalid	12.593	343.00>306.95	-20	0.9980	0.010	100.47	98.40	6.68	3.95
93	Flutolanil	12.657	324.10>261.90	-17	0.9993	0.010	101.05	88.03	4.92	3.70
94	Fomesafen	12.703	456.00>344.00	-15	0.9978	0.025	92.98	90.15	11.56	2.14
95	Methoxyfenozide	12.779	369.20>149.15	-16	0.9972	0.010	101.47	98.44	6.02	1.78
96	Dimethomorph	12.800	388.10>301.00	-21	0.9990	0.010	100.46	90.28	4.30	3.55
97	Paclobutrazol	12.802	294.00>125.05	-37	0.9949	0.010	99.62	93.12	11.87	6.64
98	Promecarb	12.807	208.00>109.10	-16	0.9990	0.010	100.78	94.24	4.32	1.67
99	Pyrimethanil	12.840	200.10>82.00	-24	0.9988	0.010	99.94	86.15	8.81	9.92
100	Mepronil	12.941	270.20>119.05	-26	0.9989	0.010	100.74	92.51	2.29	2.53
101	Mexacarbate	12.969	223.10>166.05	-19	0.9992	0.010	100.53	90.87	2.32	3.87
102	Myclobutanil	13.009	289.10>125.00	-40	0.9994	0.010	101.20	103.69	11.43	5.53
103	Triadimefon	13.055	294.10>196.95	-19	0.9982	0.010	100.40	96.37	10.92	4.01
104	Propetamphos	13.086	282.10>138.00	-17	0.9987	0.010	99.77	101.24	13.49	6.03
105	Acibenzolar-S-methyl	13.097	210.90>136.05	-27	0.9995	0.025	84.78	87.13	10.05	3.26
106	Imazalil	13.116	297.10>200.85	-28	0.9959	0.025	102.50	113.89	8.93	5.94
107	Bifenazate	13.154	301.10>170.00	-17	0.9986	0.010	99.83	88.60	7.90	4.78
108	Fluoxastrobin	13.203	458.80>188.10	-35	0.9990	0.010	100.31	92.94	6.32	7.34
109	Butafenacil	13.207	492.10>330.85	-25	0.9987	0.010	100.43	97.14	4.91	3.67
110	Mefenacet	13.218	299.00>148.15	-19	0.9994	0.010	100.26	89.66	4.18	3.06
111	Chloroxuron	13.312	291.10>72.15	-33	0.9986	0.010	100.71	90.00	4.71	2.60
112	Spirotetramat	13.326	374.10>216.00	-39	0.9986	0.010	101.17	85.37	4.64	3.59
113	Triadimenol	13.337	296.10>70.05	-22	0.9989	0.010	100.55	90.92	13.01	1.92
114	Iprovalicarb	13.386	321.20>91.00	-52	0.9987	0.010	99.96	113.67	7.41	3.86
115	Cyproconazole	13.448	292.10>70.05	-34	0.9998	0.010	100.25	90.82	7.22	3.07
116	Tetraconazole	13.449	372.00>159.00	-37	0.9994	0.010	100.89	90.80	12.18	5.38
117	Fluquinconazole	13.462	376.00>349.00	-21	0.9985	0.010	100.97	68.59	15.52	5.65
118	Fenhexamid	13.498	302.10>97.10	-24	0.9968	0.010	100.07	90.15	6.66	3.10
119	Flufenacet	13.529	364.10>152.05	-24	0.9992	0.010	100.11	86.44	1.80	3.07
120	Fenarimol	13.598	331.00>139.10	-39	0.9999	0.010	99.46	107.52	17.70	5.98

표 4 LC-MS/MS 분석 결과 요약

ID	Compound Name	Ret. Time (min)	Target MRM (m/z)	CE	Determination Coefficient (R <sup>2</sup> )	LOQ (mg/kg)	Accuracy at LOQ (%)	Recovery at LOQ (%)	Precision	
									% RSD <sub>R</sub> (n=6)	% RSD <sub>T</sub> (n=6)
121	Triticonazole	13.642	318.10>70.15	-30	0.9997	0.010	100.58	88.76	6.13	4.07
122	Mepanipyrim	13.669	224.10>106.05	-26	0.9985	0.010	101.05	89.36	6.92	3.47
123	Cyazofamid	13.693	325.00>43.95	-36	0.9993	0.010	100.70	91.50	6.30	3.65
124	Prometryne	13.717	242.10>158.00	-29	0.9996	0.010	100.61	86.49	4.13	0.71
125	Terbutryn	13.717	242.10>157.95	-15	0.9996	0.010	100.68	88.77	5.37	3.08
126	Epoxiconazole	13.738	330.00>121.10	-25	0.9986	0.010	101.49	89.75	9.22	4.35
127	Fenoxaprop-P	13.741	332.00>260.00	12	0.9996	0.010	100.87	37.35	18.52	3.63
128	Fenbuconazole	13.779	337.10>125.05	-28	0.9986	0.010	100.04	82.27	14.90	2.94
129	Fipronil	13.855	435.00>330.00	16	0.9972	0.010	100.57	93.18	3.74	2.72
130	Etaconazole	13.863	328.10>159.00	-45	0.9988	0.010	101.15	87.98	12.69	5.88
131	Picoxystrobin	13.947	368.00>145.00	-24	0.9988	0.010	100.52	92.63	2.61	3.81
132	Flusilazole	13.964	316.10>247.00	-16	0.9984	0.010	99.86	84.61	7.90	5.43
133	Tebufozide	13.972	353.20>133.10	-16	0.9973	0.010	99.71	93.35	3.23	4.75
134	Rotenone	14.010	395.10>213.00	-23	0.9990	0.010	99.47	77.60	14.25	8.92
135	Diflubenzuron	14.023	311.00>158.10	-12	0.9993	0.010	100.43	86.33	6.08	4.37
136	Bupirimate	14.113	317.20>166.00	-21	0.9978	0.010	101.29	83.07	5.86	1.61
137	Clodinafop-Propargyl	14.244	349.90>91.20	-35	0.9995	0.010	100.69	87.28	7.61	2.38
138	Phenthoate	14.266	320.90>247.00	-11	0.9985	0.010	99.75	96.12	2.52	2.68
139	Dimoxystrobin	14.287	327.10>205.00	-8	0.9987	0.010	101.24	90.80	1.31	0.95
140	Iprobenfos	14.287	288.90>91.10	-22	0.9990	0.010	100.87	91.64	2.45	2.63
141	Neburon	14.303	274.80>87.95	-17	0.9988	0.010	100.23	73.24	10.75	1.27
142	Dichlobutrazol	14.392	328.00>70.10	-22	0.9987	0.010	101.00	95.96	6.07	2.63
143	Bromuconazole	14.462	377.90>160.90	-29	0.9953	0.010	100.63	83.61	4.90	4.59
144	Kresoxim methyl	14.462	314.10>267.00	-4	0.9994	0.010	100.07	79.53	9.80	5.22
145	Anilofos	14.485	367.90>198.90	-16	0.9997	0.010	100.52	90.21	3.44	2.92
146	Famoxadone	14.561	391.90>331.25	-10	0.9994	0.010	101.25	95.32	12.05	8.69
147	Tebuconazole	14.584	308.00>70.05	-23	0.9997	0.010	100.90	81.55	9.56	1.10
148	Penconazole	14.585	284.10>70.05	-26	0.9995	0.010	100.97	98.80	8.09	3.15
149	Benalaxyl	14.703	326.20>91.05	-45	0.9996	0.010	100.04	111.54	13.03	2.26
150	Propiconazole	14.822	342.00>158.90	-28	0.9993	0.010	101.24	91.75	9.52	2.11
151	Triflumuron	14.870	359.00>156.05	-20	0.9992	0.010	100.16	78.85	4.02	3.34
152	Pyraclostrobin	14.883	388.00>194.10	-15	0.9993	0.010	100.86	80.18	3.44	3.50
153	Zoxamide	14.892	336.00>186.95	-18	0.9983	0.010	100.31	80.42	3.78	2.89
154	Spinosad A	14.898	732.30>142.10	-33	0.9988	0.010	101.12	53.68	3.14	1.69
155	Cyprodinil	14.926	226.10>93.00	-33	0.9981	0.010	101.79	80.39	8.44	2.97
156	Hexaconazole	15.012	314.10>70.00	-35	0.9997	0.010	100.43	78.06	8.56	8.52
157	Baycor (Bitertanol)	15.032	338.00>269.05	-11	0.9996	0.010	100.85	77.46	5.29	5.28
158	Metconazole	15.060	320.10>70.15	-23	0.9991	0.010	100.29	84.16	6.16	2.25
159	Benzoximate	15.106	364.10>198.95	-10	0.9980	0.010	100.06	92.37	6.59	2.44
160	Prochloraz	15.125	376.00>307.95	-8	0.9988	0.010	101.41	73.99	4.73	3.48
161	Indoxacarb	15.259	527.70>150.10	-23	0.9992	0.010	99.45	99.30	4.91	5.15
162	Pencycuron	15.259	329.10>125.00	-10	0.9986	0.010	101.56	70.16	11.27	2.34
163	Clofentezine	15.347	303.00>138.15	-15	0.9985	0.010	101.19	71.38	2.67	3.07
164	Emamectin Benzoate B1a	15.380	886.40>158.10	-41	0.9989	0.010	100.40	54.69	5.88	1.85
165	Hexaflumuron	15.381	458.80>439.00	18	0.9939	0.010	100.10	71.16	15.83	1.07
166	Difenoconazole	15.407	406.10>250.90	-40	0.9985	0.010	101.22	73.74	6.98	3.58



표 4 LC-MS/MS 분석 결과 요약

ID	Compound Name	Ret. Time (min)	Target MRM (m/z)	CE	Determination Coefficient (R <sup>2</sup> )	LOQ (mg/kg)	Accuracy at LOQ (%)	Recovery at LOQ (%)	Precision	
									% RSD <sub>R</sub> (n=6)	% RSD <sub>F</sub> (n=6)
167	Diniconazole	15.411	326.10>70.05	-42	0.9974	0.010	100.70	85.85	7.85	4.66
168	Novaluron	15.422	493.00>141.05	-47	0.9982	0.010	99.69	73.91	10.62	6.81
169	Thiobencarb	15.454	258.10>125.10	-17	0.9993	0.010	100.31	79.92	5.47	2.27
170	Trifloxystrobin	15.456	409.10>145.10	-29	0.9991	0.010	100.88	93.69	7.14	2.73
171	Pyrethrin-II	15.535	373.00>161.00	-12	0.9969	0.010	101.42	88.29	18.13	5.33
172	Clethodim	15.605	360.10>164.15	-25	0.9974	0.010	102.01	71.59	2.29	3.29
173	Spinosad D	15.696	746.40>142.10	-31	0.9989	0.010	101.79	60.85	7.86	3.27
174	Spinetoram A	15.742	748.50>142.20	-31	0.9996	0.010	100.96	53.10	1.47	2.50
175	Triflumizole	15.763	345.90>278.10	-11	0.9988	0.010	100.29	72.29	3.09	3.06
176	Ipconazole	15.786	334.10>70.10	-43	0.9991	0.010	101.16	80.32	8.94	2.51
177	Metaflumizone	15.909	506.80>178.05	-27	0.9987	0.010	99.91	64.12	17.24	8.01
178	Fenoxaprop-Ethyl	16.130	361.90>119.10	-29	0.9975	0.010	102.09	68.79	15.09	3.24
179	Lufenuron	16.209	508.90>339.00	25	0.9969	0.010	98.66	68.08	17.74	8.25
180	Furathiocarb	16.226	383.20>195.00	-44	0.9988	0.010	101.31	88.12	11.93	5.66
181	Fluazinam	16.280	463.00>369.95	30	0.9937	0.025	102.50	68.34	11.82	2.80
182	Tebufenpyrad	16.364	334.20>117.00	-53	0.9993	0.010	100.71	81.95	7.17	2.78
183	Buprofezin	16.476	306.20>201.05	-16	0.9995	0.010	100.55	89.87	6.65	2.81
184	Tolfenpyrad	16.489	384.00>197.10	-26	0.9993	0.010	101.11	74.75	2.93	1.81
185	Teflubenzuron	16.529	379.00>338.90	12	0.9982	0.010	99.66	63.81	10.58	5.13
186	Spinetoram B	16.557	760.60>142.10	-31	0.9976	0.010	101.68	45.42	4.87	1.81
187	Piperonyl butoxide	16.728	356.20>177.00	-26	0.9991	0.010	101.07	88.91	3.40	2.22
188	Fenpropimorph	16.763	304.20>147.10	-27	0.9988	0.010	101.17	70.89	2.39	1.40
189	Flufenoxuron	16.874	489.00>158.10	-21	0.9993	0.010	100.96	53.25	4.53	2.60
190	Pyriproxyfen	16.896	322.10>184.95	-24	0.9987	0.010	101.47	68.00	6.06	1.65
191	Hexythiazox	16.972	353.10>228.00	-20	0.9992	0.010	100.81	67.66	5.36	2.25
192	Spiromesifen	17.007	371.00>273.00	-13	0.9950	0.010	102.20	76.53	17.38	3.13
193	Etoxazole	17.117	360.10>141.10	-17	0.9988	0.010	101.01	68.11	4.36	2.73
194	Propargite	17.128	368.20>231.10	-6	0.9987	0.010	100.62	72.00	3.53	2.23
195	Quinoxifen	17.205	308.00>197.00	-31	0.9993	0.010	100.84	72.53	9.82	3.16
196	Pyrethrin-I	17.352	329.00>161.10	-11	0.9986	0.010	100.77	71.91	4.64	3.85
197	Spirodiclofen	17.490	411.10>71.10	-35	0.9993	0.010	100.46	74.66	19.98	4.51
198	Fenpyroximate	17.492	422.10>138.10	-30	0.9997	0.010	99.71	67.93	5.80	2.31
199	Pyridaben	18.013	365.20>147.10	-35	0.9990	0.010	101.44	51.14	6.85	3.14
200	Fenazaquin	18.411	307.20>161.10	-26	0.9988	0.010	101.18	51.30	5.08	2.10
201	Doramectin	18.728	916.50>331.15	-27	0.9989	0.010	99.88	92.81	16.30	10.37
202	Etofenprox	19.062	394.00>177.20	-17	0.9976	0.010	102.24	41.37	15.35	4.96
203	Ivermectine	19.374	892.40>569.30	-17	0.9986	0.010	100.55	76.36	7.97	5.55

표 5 GC-MS/MS 분석 결과 요약

ID	Compound Name	Ret. Time (min)	Target MRM (m/z)	CE	Determination Coefficient (R <sup>2</sup> )	LOQ (mg/kg)	Accuracy at LOQ (%)	Recovery at LOQ (%)	Precision % RSD <sub>R</sub> (n=6)    % RSD <sub>r</sub> (n=6)	
1	Dichlorvos	4.519	185.00>93.00	14	0.9976	0.01	98.00	86.32	5.74	15.45
2	4-Bromo 2-Chloro Phenol	4.675	208.00>63.00	30	0.9996	0.01	97.00	81.48	7.55	12.97
3	Allidochlor	4.745	132.10>56.00	8	0.9807	0.01	99.00	96.07	10.00	4.87
4	Dichlobenil	5.065	170.90>136.00	14	0.9984	0.01	98.50	90.33	5.36	3.23
5	Biphenyl	5.286	154.10>115.00	24	0.9991	0.01	102.00	92.62	19.18	7.80
6	Mevinphos	5.534	192.00>127.00	12	0.9960	0.01	99.50	94.00	5.25	2.72
7	3,4-Dichloroaniline	5.565	161.00>99.00	22	0.9984	0.01	98.50	88.17	6.34	3.84
8	Etridiazole	5.622	210.90>139.90	22	0.9967	0.02	92.20	49.84	16.71	7.51
9	Pebulate	5.671	161.10>128.10	6	0.9970	0.01	99.00	83.77	12.49	5.89
10	Methacrifos	5.834	208.00>180.00	8	0.9927	0.01	100.50	90.82	8.31	3.47
11	Chloroneb	5.929	193.00>113.00	18	0.9970	0.02	100.00	90.27	6.76	7.36
12	2-Phenylphenol	6.096	170.10>141.10	24	0.9968	0.01	98.00	103.95	16.03	4.70
13	Pentachlorobenzene	6.129	251.90>214.90	22	0.9990	0.01	104.00	68.20	14.89	8.71
14	Tecnazene	6.592	260.90>202.90	14	0.9908	0.01	103.50	70.90	14.59	8.57
15	Propachlor	6.681	120.00>77.00	20	0.9859	0.01	102.50	100.17	13.48	4.48
16	Diphenylamine	6.806	167.10>139.10	28	0.9983	0.02	100.80	79.84	7.17	4.12
17	Ethalfuralin	6.818	276.00>202.00	18	0.9973	0.01	98.00	99.78	16.16	7.61
18	2,3,5,6-Tetrachloroaniline	6.865	230.90>158.00	22	0.9950	0.01	101.50	76.82	9.68	6.58
19	Trifluralin	6.918	264.10>206.10	8	0.9948	0.01	101.50	83.18	15.43	5.27
20	Benfluralin	6.961	292.10>160.00	22	0.9908	0.01	101.50	106.43	10.85	3.58
21	Chlorpropham	6.966	213.10>127.10	14	0.9958	0.01	97.00	83.47	14.58	9.30
22	Sulfotep	7.035	322.00>294.00	4	0.9876	0.02	119.20	67.73	8.05	3.89
23	Di-allate	7.251	234.10>150.00	20	0.9816	0.01	97.00	75.40	17.43	12.40
24	alpha-BHC	7.415	218.90>182.90	8	0.9987	0.01	97.50	64.08	16.06	9.59
25	Hexachlorobenzene	7.500	283.80>213.80	28	0.9905	0.01	100.00	80.02	15.34	8.53
26	Pentachloroanisole	7.555	264.80>236.80	16	0.9944	0.02	103.60	63.01	8.36	8.76
27	Profluralin	7.764	318.10>55.00	22	0.9998	0.01	104.50	62.63	9.41	15.09
28	Clomazone	7.801	204.10>107.00	20	0.9947	0.01	104.50	99.70	9.12	5.55
29	beta-BHC	7.831	180.90>144.90	16	0.9994	0.01	97.00	91.53	19.49	5.30
30	Quintozene	7.866	294.80>236.80	16	0.9569	0.02	90.40	61.68	17.17	13.68
31	Terbufos	7.905	231.00>128.90	26	0.9986	0.01	96.50	83.03	8.23	4.53
32	Phorate	7.906	231.00>129.00	24	0.9946	0.01	100.00	97.32	15.86	3.42
33	gamma-BHC (Lindane)	7.931	180.90>144.90	16	0.9970	0.01	98.00	98.00	17.74	8.46
34	Pentachlorobenzonitrile	7.947	274.80>239.80	18	0.9955	0.02	112.60	79.08	7.73	4.46
35	Terbuthylazine	7.947	229.10>173.10	6	0.9929	0.01	97.50	70.55	19.40	18.33
36	Propyzamide	7.992	172.90>109.00	26	0.9729	0.01	97.50	95.90	5.83	9.88
37	Fonofos	8.017	246.00>137.10	6	0.9984	0.01	99.50	85.85	9.61	5.82
38	Tefluthrin	8.131	177.00>127.10	16	0.9894	0.01	99.50	95.00	6.89	4.51
39	Pyrimethanil*	8.149	198.10>158.10	18	0.9909	0.02	108.40	84.98	11.19	4.84
40	Isazofos	8.180	257.00>162.00	8	0.9968	0.02	104.00	88.30	8.20	9.61
41	Tri-allate	8.314	270.10>186.00	20	0.9933	0.01	103.50	104.87	16.77	11.05
42	delta-BHC	8.398	180.90>144.90	16	0.9988	0.01	99.50	84.65	7.63	8.73
43	Pentachloroaniline	8.674	263.00>192.10	22	0.9966	0.01	98.50	82.22	16.96	7.56
44	Endosulfan ether	8.684	238.90>203.90	16	0.9985	0.02	98.00	93.48	13.87	6.89
45	Dimethachlor	8.764	197.10>148.10	10	0.9983	0.01	95.50	86.27	11.74	4.61
46	Acetochlor	8.807	223.10>132.10	22	0.9969	0.02	87.80	88.22	18.84	11.57



표 5 GC-MS/MS 분석 결과 요약

ID	Compound Name	Ret. Time (min)	Target MRM (m/z)	CE	Determination Coefficient (R <sup>2</sup> )	LOQ (mg/kg)	Accuracy at LOQ (%)	Recovery at LOQ (%)	Precision	
									% RSD <sub>R</sub> (n=6)	% RSD <sub>r</sub> (n=6)
47	Chlorpyrifos-methyl	8.834	287.90>93.00	22	0.9918	0.01	95.50	105.67	11.24	4.44
48	Propanil	8.871	217.00>161.00	10	0.9987	0.02	88.00	89.97	10.27	7.26
49	Transfluthrin	8.932	163.10>127.10	6	0.9927	0.02	107.80	82.93	17.60	5.43
50	Parathion-methyl	8.973	125.00>47.00	12	0.9958	0.01	103.00	76.18	14.97	8.57
51	Tolclofos-methyl	8.973	264.90>93.00	24	0.9984	0.01	102.00	85.07	17.46	6.42
52	Alachlor	8.980	188.10>160.10	10	0.9992	0.01	101.50	75.27	12.07	10.87
53	Metalaxyl (Mefenoxam)	9.137	249.20>190.10	8	0.9997	0.01	101.50	80.02	14.99	9.95
54	Fenchlorphos	9.138	284.90>239.90	26	0.9995	0.02	111.80	75.38	17.28	6.33
55	Malathion	9.478	173.10>127.00	6	0.9941	0.02	89.80	81.57	16.28	2.19
56	Dichlofluanid	9.509	223.90>77.00	28	0.9927	0.02	95.60	68.52	15.54	8.00
57	Metolachlor (S-Metolachlor)	9.631	162.00>133.00	16	0.9859	0.01	101.50	106.13	9.42	13.20
58	Chlorthal-dimethyl	9.734	300.90>222.90	26	0.9924	0.02	86.60	86.49	17.73	8.98
59	Triadimefon*	9.857	181.00>127.00	8	0.9938	0.02	105.00	92.05	11.33	6.81
60	Anthraquinone	9.866	180.00>152.00	22	0.9908	0.02	98.00	115.41	18.43	16.33
61	Pirimiphos ethyl	9.943	318.10>166.10	12	0.9997	0.02	90.80	68.84	13.55	8.96
62	Isopropalin	10.047	280.10>238.10	8	0.9986	0.01	96.50	81.42	14.46	4.46
63	Fenson	10.049	141.00>77.00	16	0.9924	0.02	108.40	79.58	8.96	6.71
64	Diphenamid	10.081	239.10>167.10	8	0.9936	0.02	81.40	89.66	14.86	9.05
65	Pendimethalin	10.205	252.10>162.10	10	0.9970	0.01	97.50	98.47	17.23	12.33
66	Cyprodinil*	10.267	224.10>197.10	22	0.9949	0.04	111.60	74.87	17.55	10.46
67	Fipronil*	10.339	366.90>212.90	30	0.9831	0.02	88.20	84.20	11.89	9.33
68	Penconazole*	10.375	248.10>157.10	26	0.9793	0.02	93.20	88.66	9.00	5.10
69	(Z)-Chlorfenvinphos	10.538	267.00>159.00	18	0.9990	0.02	93.00	72.79	12.40	4.46
70	Triadimenol*	10.696	128.10>65.00	22	0.9895	0.02	115.80	78.47	16.91	12.15
71	Bromophos-ethyl	10.739	358.90>302.90	16	0.9977	0.01	100.50	77.62	13.98	14.15
72	o,p'-DDE	10.856	246.00>176.00	30	0.9990	0.01	100.50	79.95	9.98	6.29
73	p,p'-DDE	10.856	246.00>176.00	30	0.9807	0.01	100.50	73.10	9.98	15.12
74	Paclobutrazol*	11.004	236.10>125.00	14	0.9994	0.04	101.20	91.18	7.84	6.36
75	cis-Chlordane	11.080	372.80>263.90	28	0.9984	0.02	103.40	106.68	13.61	7.87
76	Bromfenvinphos	11.166	268.90>161.00	16	0.9984	0.02	90.00	75.40	10.32	9.91
77	Iodofenphos	11.233	376.90>361.80	22	0.9794	0.01	98.00	117.45	14.49	14.80
78	Flutolanil*	11.234	173.00>95.00	26	0.9938	0.02	102.20	79.23	10.97	2.43
79	Prothiofos	11.263	266.90>238.90	10	0.9982	0.02	92.60	87.14	16.41	8.42
80	Chlorfenson	11.266	175.00>111.00	12	0.9959	0.01	99.00	98.23	18.41	2.99
81	Pretilachlor	11.300	238.10>162.10	10	0.9947	0.02	113.40	70.23	12.65	9.84
82	Isoprothiolane	11.350	290.10>204.10	6	0.9969	0.02	105.40	87.37	16.90	7.26
83	Fludioxonil*	11.368	248.00>127.00	26	0.9927	0.02	101.20	86.58	8.36	3.84
84	Myclobutanil*	11.569	179.10>125.00	14	0.9945	0.02	107.20	83.33	10.75	6.18
85	o,p'-DDD	11.571	237.00>199.00	16	0.9967	0.01	95.50	94.03	15.89	6.61
86	Flusilazole*	11.585	206.10>151.10	16	0.9978	0.02	85.60	82.63	28.33	6.29
87	Fluazifop-P-butyl	11.808	383.10>282.10	14	0.9998	0.02	106.40	89.82	15.79	5.22
88	1,1-Dichloro-2,2-bis(4-ethylphenyl)ethane	11.870	223.20>167.10	14	0.9958	0.01	97.00	97.53	16.09	8.85
89	Chlorobenzilate	12.025	251.00>139.00	14	0.9986	0.01	102.00	95.93	12.19	3.58
90	Ethion	12.149	230.90>129.00	24	0.9987	0.01	96.00	103.22	18.61	6.01
91	Chlorthiophos	12.202	324.90>268.90	14	0.9951	0.01	101.50	96.45	17.55	4.37
92	p,p'-DDD	12.214	235.00>165.00	24	0.9955	0.01	98.50	103.22	10.12	5.30

표 5 GC-MS/MS 분석 결과 요약

ID	Compound Name	Ret. Time (min)	Target MRM (m/z)	CE	Determination Coefficient (R <sup>2</sup> )	LOQ (mg/kg)	Accuracy at LOQ (%)	Recovery at LOQ (%)	Precision	
									% RSD <sub>R</sub> (n=6)	% RSD <sub>r</sub> (n=6)
93	o,p'-DDT & p,p'-DDT	12.216	235.00>165.00	24	0.9919	0.01	98.50	96.45	10.12	4.27
94	Carfentrazone-ethyl	12.565	340.10>312.10	14	0.9979	0.02	101.40	74.38	14.74	6.08
95	4,4'-methoxychlor olefin	12.644	308.00>238.10	16	0.9950	0.01	100.00	71.62	11.12	8.35
96	Norflurazon	12.803	303.00>145.00	22	0.9950	0.02	92.40	97.58	14.22	17.74
97	Hexazinone	13.118	171.10>71.00	16	0.9998	0.02	104.80	59.83	11.85	7.72
98	Dicofol	13.123	139.00>75.10	28	0.9921	0.01	95.00	102.88	14.40	20.75
99	Propargite-1 & 2	13.133	135.10>107.10	16	0.9948	0.01	102.50	88.80	19.19	13.40
100	Tebuconazole*	13.180	250.10>125.10	22	0.9948	0.02	92.20	85.73	14.06	4.84
101	Diclofop-methyl	13.182	253.00>162.00	22	0.9492	0.01	98.00	94.72	12.54	6.05
102	Piperonyl butoxide*	13.218	176.10>131.10	12	0.9946	0.02	104.20	69.86	16.33	5.42
103	Nitralin	13.257	316.10>274.00	8	0.9911	0.01	103.00	94.72	9.98	18.54
104	Bifenthrin	13.677	181.10>166.10	12	0.9988	0.01	100.50	86.79	9.19	4.64
105	Tetramethrin	13.763	164.00>107.00	14	0.9939	0.01	95.00	85.53	17.03	7.50
106	Phosmet	13.768	160.00>77.00	24	0.9948	0.02	81.80	66.44	16.59	14.62
107	EPN	13.779	169.10>77.00	22	0.9896	0.01	100.00	97.97	14.42	7.22
108	Bromopropylate	13.797	340.90>184.90	20	0.9888	0.01	103.50	98.43	18.81	4.67
109	Fenpropathrin	13.885	265.10>210.10	12	0.9970	0.01	100.50	80.83	18.50	6.18
110	Tebufenpyrad*	13.995	333.10>171.10	20	0.9947	0.02	116.40	84.63	10.53	4.65
111	Tetradifon	14.306	355.90>159.00	18	0.9938	0.01	95.00	86.47	13.77	9.96
112	Leptophos	14.410	376.90>361.90	24	0.9989	0.01	103.00	90.80	18.98	7.24
113	Acrinathrin-2	14.787	289.10>93.00	14	0.9987	0.01	94.50	70.88	16.71	4.96
114	Mirex	14.873	271.80>236.80	18	0.9984	0.01	101.50	86.70	11.84	6.73
115	Fenarimol*	14.966	251.00>111.00	26	0.9917	0.02	96.20	85.82	11.39	3.84
116	Coumaphos	15.665	362.00>109.00	16	0.9988	0.01	100.50	82.66	12.52	7.58
117	Pyridaben*	15.671	364.10>147.10	22	0.9928	0.02	90.40	101.08	10.65	3.18
118	Fluquinconazole*	15.682	340.00>298.00	20	0.9930	0.02	110.40	75.00	4.96	4.39
119	Cyfluthrin-2	16.103	163.10>127.10	6	0.9968	0.01	99.00	88.57	18.82	10.68
120	Cyfluthrin-3 & 4	16.202	163.10>127.10	6	0.9978	0.01	101.50	88.37	14.59	7.48
121	Cypermethrin-1	16.334	163.10>127.10	6	0.9979	0.01	101.50	88.72	14.14	11.12
122	Cypermethrin-2	16.436	163.10>127.10	6	0.9958	0.01	104.00	82.72	11.87	7.22
123	Flucythrinate-1	16.494	157.10>107.10	12	0.9908	0.01	100.00	108.97	8.64	5.10
124	Cypermethrin-3 & 4	16.502	163.10>127.10	6	0.9979	0.01	96.00	72.77	10.96	6.20
125	Etofenprox*	16.654	163.10>135.10	10	0.9973	0.02	100.20	96.85	7.10	4.33
126	Flucythrinate-2	16.686	157.10>107.10	12	0.9963	0.01	98.50	86.77	9.25	3.28
127	Fluridone	17.000	328.00>259.00	24	0.9987	0.01	103.00	107.10	5.69	11.37
128	Fenvalerate-1	17.237	225.10>147.10	10	0.9976	0.02	103.40	83.46	12.59	13.66
129	tau-Fluvalinate-1	17.387	250.10>55.00	18	0.9989	0.01	99.50	81.47	7.49	7.63
130	tau-Fluvalinate-2	17.387	250.10>55.00	18	0.9909	0.01	99.00	87.38	14.34	7.60
131	Fenvalerate-2 (Esfenvalerate)	17.435	225.10>147.10	10	0.9918	0.01	95.50	81.63	13.09	16.69

LOQ 수준에서 전체 성분 중, LC-MS/MS 169 성분과 GC-MS/MS 119 성분이 평균 회수율 (70 - 120) % 이내로 확인되었다. 반면, LC-MS/MS 34 성분, GC-MS/MS 12 성분은 70 % 미만의 회수율을 나타냈다. SANTE 가이드에 따라, 전체 성분의 회수율은 LOQ 수준의 농도에서 20 % RSD 미만의 재현성을 보이는 것으로 확인되었다. (표 4와 5 참고)

이 분석법은 LC-MS/MS 198 성분, GC-MS/MS 81 성분에 대해 10 µg/kg의 LOQ에 도달하였다. LC-MS/MS에서 5 성분이 25 µg/kg의 LOQ를 보였으며, GC-MS/MS에서는 48 성분이 20 µg/kg의 LOQ를 보였다. 그리고, 단 2 성분의 LOQ가 40 µg/kg으로 확인되었다(표 4와 5 참고). LOQ 수준에서의 대표적인 화합물의 크로마토그램을 그림 3과 4에 나타내었다.

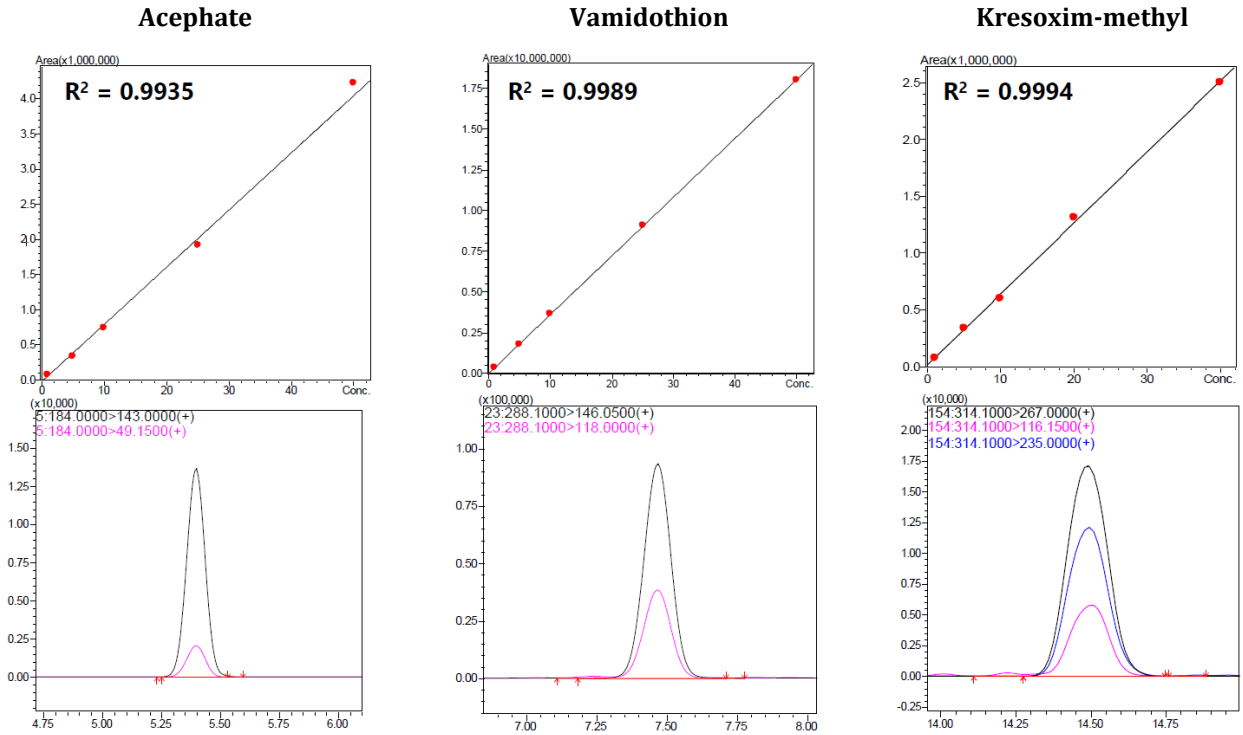


그림 3 LC-MS/MS 성분의 LOQ 수준에서의 대표적인 직선성 그래프 및 크로마토그램

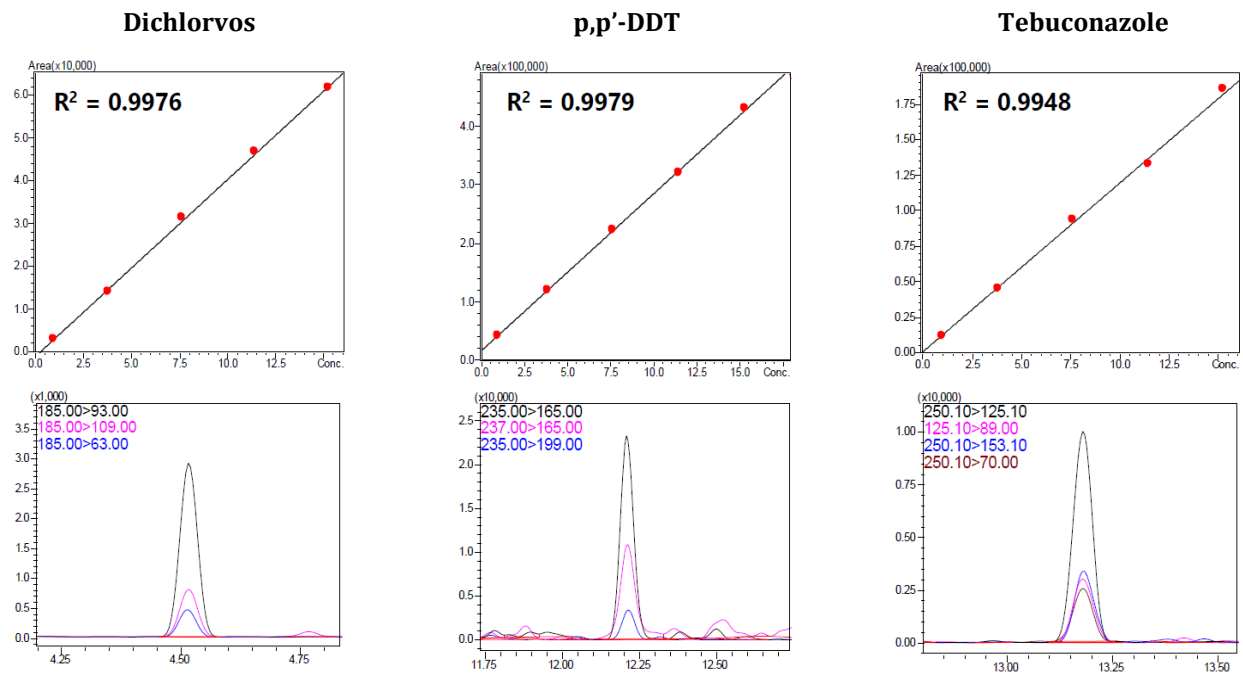


그림 4 GC-MS/MS 성분의 LOQ 수준에서의 대표적인 직선성 그래프 및 크로마토그램

#### 4. 결론

LC-MS/MS와 GC-MS/MS로 차 시료 내 313 종의 잔류농약을 정량할 수 있는 간단하고 고감도인 신속한 분석방법을 개발하였다. 매질의 영향으로 홍차 내 잔류농약을 정량하는 것은 어렵기 때문에, 변형된 QuEChERS 추출 기법을 시료 전처리에 사용하였다.

Shimadzu사의 LC-MS/MS와 GC-MS/MS를 사용하여 개발된 분석법은 대부분의 성분이 저농도에서 우수한 %RSD 및  $RSD_R$ (SANTE 가이드에 따름)을 보였기 때문에 고감도이면서 재현성이 높은 방법임이 입증되었다.

이는 분석법의 신뢰성을 강조하고, 차 시료의 다성분 잔류농약 분석을 수행하는 실험실에서의 활용을 가능하게 할 것이다.

#### 5. References

1. M. Anastassiades, S. J. Lehotay, D. Štajnbaher, F. J. Schenck, Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce, J. AOAC Int., 86, 412–431, (2003)
2. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed. SANTE/12682/2019



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.