

# Application News

No. 01-00547-K

High Performance Liquid Chromatograph Mass Spectrometer LCMS-9050

## 온라인 정제 방법을 이용한 농작물 추출물 중 잔류 농약의 신속 스크리닝 분석

Rapid Screening Analysis of On-Line Purified Residual Pesticides in Crop Extract Using Accurate Mass Information

### 사용자 활용 포인트

- ◆ LCMS-9050으로 양이온/음이온 극성 전환을 사용하여 분석이 가능하다.
- ◆ 정확한 질량 및 머무름 시간 정보를 사용하여 화합물을 종합적으로 분석할 수 있다.
- ◆ 온라인 정제 컬럼을 사용하여 시료 전처리를 쉽고 빠르게 할 수 있다.

### ■ 서론

국민의 건강을 보호하기 위해 각 지역별, 국가별로 식품 내 농약 잔류허용기준을 엄격히 규정하고 있다. 최근 몇 년 동안 전 세계적으로 규제되는 농약의 수가 증가하고 있다.

2003년 USDA(미국 농무부)에서 발표한 QuEChERS 방법은 AOAC(Association of Analytical Communities), CEN (Committee of European Normalization) 등의 기관에서 공식적인 방법으로 채택되었으며, 특별한 장비 없이 효율적인 추출이 가능합니다. 그러나 분석자와 작업 시간에 따라 재현성이 달라지는 문제점이 있다.

이 뉴스레터에서는 Revive In-Line Sample Preparation(ILSP) 컬럼<sup>1)</sup>(RESTEK Co.) 및 사중극자 시간 비행 (quadrupole time-of-flight) 질량 분석기 LCMS-9050 (그림 1)을 사용하여 시금치의 잔류 농약을 포괄적으로 분석한 예를 소개한다. 매트릭스에서 파생된 화합물의 온라인 정제가 가능한 Revive ILSP 컬럼은 시료 전처리를 더 빠르고 쉽게 할 수 있다. 또한 전처리에 따른 폐기물 및 비용 절감에도 기여할 수 있을 것으로 기대된다.



그림 1. LCMS-9050 외관

### ■ 시료 준비

시판되는 시금치와 농약 표준 용액 74, 75 (Kanto Chemical Co., Inc.)를 분석에 사용하였다. 자세한 준비 과정은 그림 2에 나타내었다. 드라이 아이스로 얼려 분쇄한 시금치 1.0 g을 15 mL 튜브에 넣고 1% 아세트산 아세토니트릴 용액 3 mL를 넣고 흔들어준다. 이어서, 2분 동안 기다린 후 원심분리를 하고 상등액을 취하여 분석 시료로 한다. QuEChERS 방법과 비교할 때 이 방법을 사용하면 더 빠르고 쉽게 시료를 준비할 수 있다. 예를 들어 시금치 시료 14개를 전처리 할 때 이 방법을 사용하면 시간을 약 1/3로 줄일 수 있을 것으로 기대된다<sup>1)</sup>.

추출 전 시금치에 일정 농도의 농약 표준용액을 첨가하여 전처리 과정에서 손실 회수율 및 매트릭스 효과를 평가하였다.



그림 2. 시료 준비를 위한 워크플로우 (왼쪽: Revive ILSP, 오른쪽: QuEChERS)

### ■ 분석 조건

농약 분석을 위해 LC/MS/MS Method Package Residual Pesticides Ver. 3을 LCMS-9050에 적용하였다. HPLC 및 MS 조건은 표 1에 나타내었고, 이 시스템의 모식도 및 LC 시간 프로그램을 각각 그림 3, 그림 4에 나타내었다.

주입된 시료의 매트릭스에 포함된 소수성 화합물은 Revive ILSP 컬럼에 의해 농약과 분리되고 농약은 분석 컬럼으로 용출된다 (그림 3의 상단). 대상 농약이 Revive ILSP 으로부터 용출되었을 때, 6-포트 밸브가 전환된 후, 매트릭스에서 나온 화합물은 펌프에 의해 역방향으로 세척되고 배수구로 용출된다. (그림 3의 하단과 그림 4). 이러한 방식으로 Revive ILSP 컬럼을 재사용할 수 있다.

표 1. 분석 조건

UHPLC (Nexera™ X3 system)	
Analytical Column:	Shim-pack™ Velox Biphenyl (100 mm L × 2.1 mm I.D., 2.7 μm) P/N: 227-32015-03
In-Line Sample Preparation Column:	Revive ILSP Pesticides Single 5 × 2.1 mm Cartridge (RESTEK)
Mobile Phase A:	2 mM Ammonium formate-0.002 % Formic acid-Water
Mobile Phase B, C (Wash):	2 mM Ammonium formate-0.002 % Formic acid-Methanol
Gradient Program:	B conc. 3 % (0 min)-10 % (1 min)-55 % (3 min)-100 % (10.5-12 min)-3 % (12.01-15 min)
Flowrate (A & B):	0.4 mL/min
Flowrate (C):	0 mL/min (0-5.49 min) - 1 mL/min (5.5-7.5 min) - 0.4 mL/min (7.51-11 min) - 0 mL/min (11.01-15 min)
Switching Valve Position:	load (0-6.49 min) - wash (6.5-10.5 min) - load (10.51-15 min)
Injection Volume:	2 μL (Co-injection 40 μL Water)

MS (LCMS-9050)	
Ionization:	ESI (Positive, Negative)
TOF-MS:	m/z 50-800
Nebulizing Gas Flow:	2.0 L/min
Drying Gas Flow:	10.0 L/min
Heating Gas Flow:	10.0 L/min
DL Temp.:	150 °C
Block Heater Temp.:	300 °C
Interface Temp.:	200 °C
Probe Position:	+2 mm

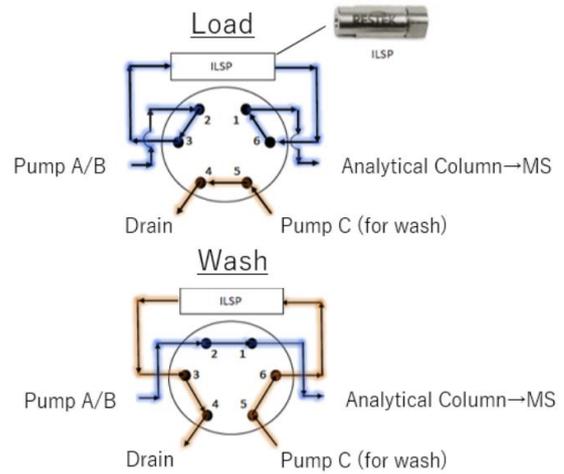


그림 3. ILSP 시스템의 모식도

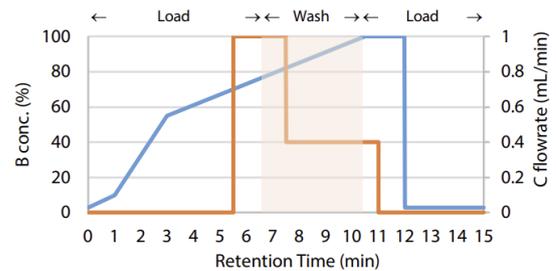


그림 4. LC 시간 프로그램

### ■ LCMS-9050으로 농약 표준용액 분석

표 2는 50 ppb로 희석된 79개 성분의 농약 표준용액을 분석했을 때 화합물의 질량 오차를 보여준다. 모든 화합물은 ±1 mDa 질량 오차 내에서 검출되었다. 농약의 이론적 m/z 값은 LabSolutions Insight Explore™를 사용하여 계산되었다.

그림 5는 농약 표준용액의 총 이온 전류 크로마토그램(TICC)을 나타낸다. 또한, 그림 6은 농약 표준용액과 바탕용매에서 79개 성분의 추출 이온 크로마토그램(XIC)을 보여준다.

표 2. 농약 성분 항목

Compound	Molecular Formula	Selected Ion	Theoretical m/z	Mass Error (mDa)	Retention Time (min)
Acetamidrid	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	223.0745	-0.2	4.81
Dimethoate	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	230.0069	0.0	4.18
Bromacil	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M-H] <sup>-</sup>	259.0087	0.4	4.80
Propoxur	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	210.1125	-0.2	5.01
Isouron	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	212.1394	-0.1	4.97
Fluometuron	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	233.0896	-0.1	4.81
Pyraclonil	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>6</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	315.1120	-0.1	7.07
Metalaxyl/Metalaxyl-M*	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	280.1544	-0.1	6.51
Methodathion	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	302.9692	-0.2	7.17
Flumioxazin	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	355.1089	0.0	8.50
Chlorbufam	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	224.0473	-0.5	5.91
Ethiprole	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N <sub>4</sub> OS	[M+H] <sup>+</sup>	396.9899	0.3	5.95
Paclobutrazol	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	294.1368	-0.1	6.18
Barban	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	258.0083	-0.3	6.68
Benthiavalicarb-isopropyl	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	382.1595	-0.1	6.74
Tiadinil	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> OS	[M-H] <sup>-</sup>	266.0160	0.0	6.55
Triadimenol	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	296.1161	-0.4	6.30
Triflumizole Metabolite	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	295.0820	-0.2	4.81
Prometryn	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	242.1434	-0.2	6.66
Tetraconazole	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	372.0288	-0.2	6.90

Compound	Molecular Formula	Selected Ion	Theoretical m/z	Mass Error (mDa)	Retention Time (min)
Flusilazole	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Si	[M+H] <sup>+</sup>	316.1076	0.0	7.65
Bensulide	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>4</sub> PS <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	398.0678	-0.1	7.99
Flubendiamide	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> F <sub>7</sub> IN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	681.0160	0.1	7.27
Kresoxim-methyl	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	314.1387	-0.1	8.30
Pyrazoxyfen	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	403.0611	0.1	8.90
Famoxadone	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	392.1605	0.1	8.60
Phoxim	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	299.0614	-0.2	8.47
Trichlamide	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	[M-H] <sup>-</sup>	338.0123	0.6	7.40
Metconazole	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	320.1524	-0.1	7.56
Pyraclufos	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	361.0537	0.1	8.44
Bitertanol	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	338.1863	-0.2	7.94
Pyrazophos	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	374.0934	0.0	9.38
Diflufenican	C <sub>19</sub> H <sub>11</sub> F <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	395.0814	0.0	8.26
Pentoxazone	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> ClFNO <sub>4</sub>	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	371.1168	0.1	9.24
Tolfenpyrad	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	384.1473	0.0	9.08
Pyributicarb	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	331.1475	0.1	9.47
Chlorpyrifos	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	349.9336	-0.2	9.25
Etoxazole	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> F <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	360.1770	0.1	9.39
Cyenopyrafen	C <sub>24</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	394.2489	0.1	9.45
Spirodiclofen	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	411.1125	-0.1	9.62
3-Hydroxycarbofuran	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	238.1074	-0.1	4.06
Cymoxanil	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	199.0826	-0.4	4.35
Phosphamidon	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> ClNO <sub>5</sub> P	[M+H] <sup>+</sup>	300.0762	-0.1	5.04
Terbacil	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M-H] <sup>-</sup>	215.0593	-0.2	4.86
XMC (3,5-xylyl methylcarbamate)	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	180.1019	-0.2	5.25
Flutriafol	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	302.1100	0.1	5.78
Fensulfothion	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	309.0379	0.0	6.62
Triforine (isomer-1)	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	432.9321	0.2	5.68
Triforine (isomer-2)	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	432.9321	0.4	5.79
Diethofencarb	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	268.1544	-0.3	6.29
Fludioxonil	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M-H] <sup>-</sup>	247.0324	0.2	6.00
Mandipropamid	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	412.1310	0.0	7.53
Pyriminobac-methyl (E)	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	362.1347	-0.1	7.88
Malathion	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> PS <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	331.0434	-0.1	7.34
Bromobutide-dibromo	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> BrNO	[M+H] <sup>+</sup>	234.1852	0.0	6.10
Fluopicolide	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	382.9727	0.1	6.98
Triadimefon	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	294.1004	-0.1	6.79
Flamprop-methyl	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> ClFNO <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	336.0797	-0.1	7.35
Bromobutide	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> BrNO	[M+H] <sup>+</sup>	312.0958	0.0	6.67
Carfentrazone-ethyl	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	429.0702	0.1	8.00
Dimethametryn	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	256.1591	-0.2	7.16
Penthiopyrad	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> OS	[M+H] <sup>+</sup>	360.1352	0.0	6.88
Tebuconazole	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	308.1524	0.0	7.24
Benalaxyl	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	326.1751	0.0	8.40
Oxadiazyl	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	341.0454	-0.2	8.19
Isoxathion	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>4</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	314.0611	0.0	8.56
Prochloraz	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	376.0381	0.0	8.70
Pirimiphos-methyl	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	306.1036	-0.1	8.25
Difenoconazole	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	406.0720	-0.5	9.00
Trifloxystrobin	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	409.1370	0.1	8.75
Triflumizole	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	346.0929	0.0	8.18
Amisulbrom	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> BrFN <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	467.9628	0.3	9.05
Profenofos	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> BrClO <sub>3</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	374.9402	-0.2	8.63
Buprofezin	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> OS	[M+H] <sup>+</sup>	306.1635	0.0	8.80
Piperonyl butoxide	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub>	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	356.2432	-0.2	9.05
Butachlor	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> ClNO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	312.1725	-0.1	8.90
Quinoxifen	C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> FNO	[M+H] <sup>+</sup>	308.0040	0.0	9.26
Pyridaben	C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub> OS	[M+H] <sup>+</sup>	365.1449	0.2	10.13
Fenpropimorph	C <sub>20</sub> H <sub>33</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup>	304.2635	-0.2	7.10

\*해당 농약 표준용액은 50 ppb 의 metalaxyl과 metalaxyl-M을 각각 포함하고 있다.

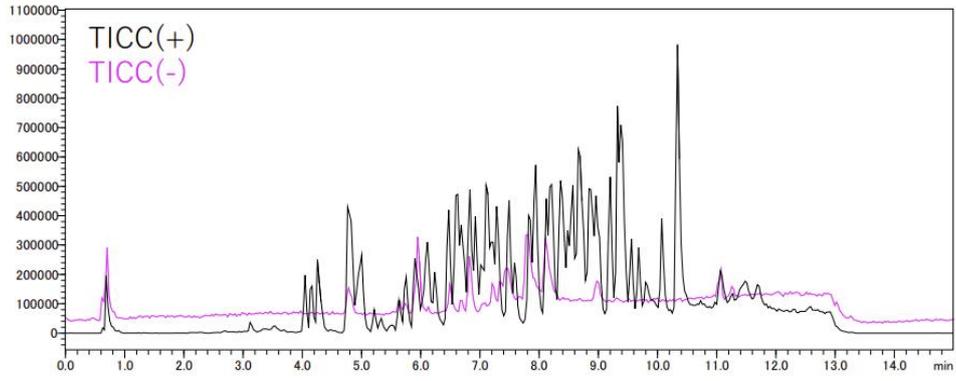


그림 5. 농약 표준용액의 총 이온 전류 크로마토그램 (TIC)

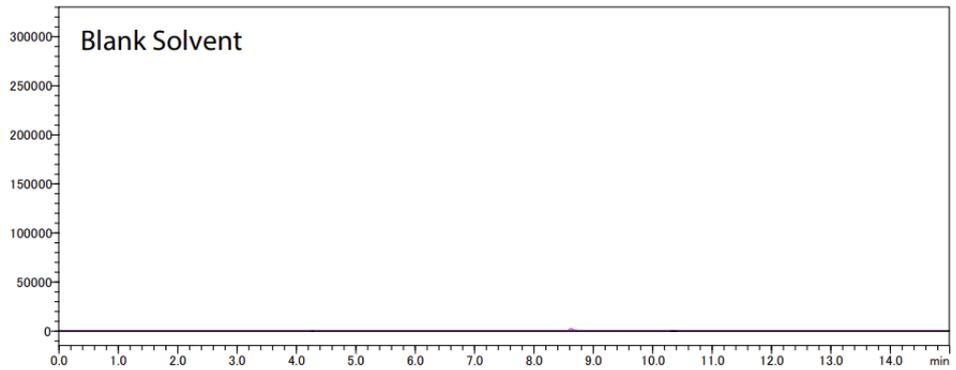
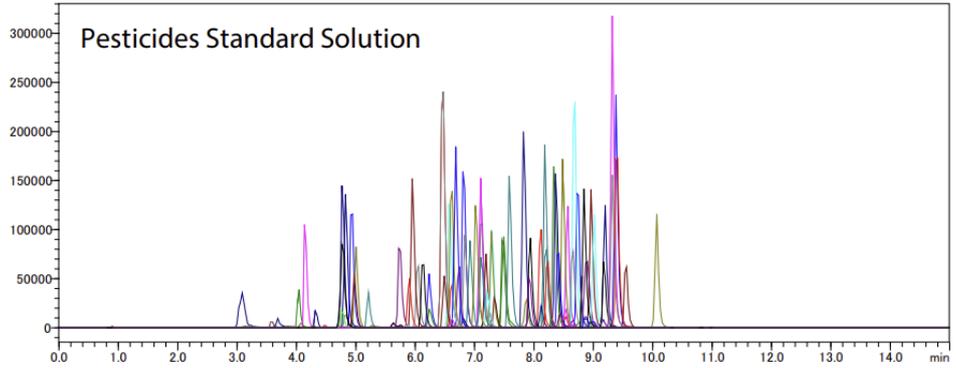


그림 6. 79개 농약 성분의 추출 이온 크로마토그램 (XIC)

### ■ 검량선의 직선성

각 농약에 대한 검량선의 직선성은 용매 (아세트니트릴) 및 시금치 추출물에서 0.5-50 ppb 범위의 7개 농도 수준에서 평가하였다. 용매와 추출물에서 모든 화합물에 대해 매우 좋은 결과를 나타냈다 (결정계수  $R^2$ : 0.99 이상).

79개 화합물 중 68개 화합물은 2.5 ppb 이내에서 검출이 되었다. 음의 모드에서 검출되는 플루디옥소닐 (Fludioxonil)에 대한 용매 및 시금치 추출물 검량선을 예시로 그림 7에 나타내었고, 모든 성분에 대한 검량선의 범위를 표 3에 나타내었다.

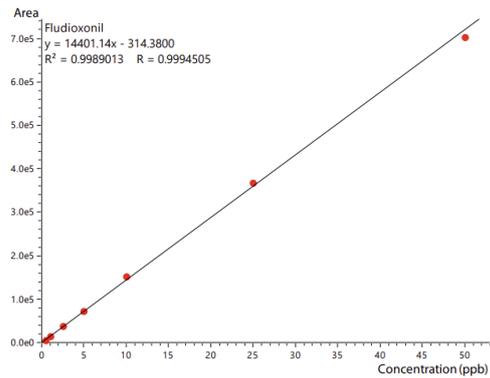
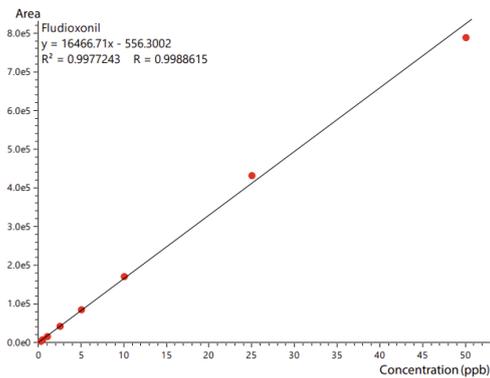


그림 7. 플루디옥소닐의 검량선 (왼쪽: 용매, 오른쪽: 시금치 추출물)

표 3. 농약 79 성분의 검량선 범위

Compound	Calibration Range (ppb)		Compound	Calibration Range (ppb)	
	in solvent	in spinach extract		in solvent	in spinach extract
Acetamiprid	1-50	2.5-50	3-Hydroxycarbofuran	1-50	1-50
Dimethoate	1-50	0.5-50	Cymoxanil	5-50	5-50
Bromacil	5-50	5-50	Phosphamidon	0.5-50	0.5-50
Propoxur	1-50	1-50	Terbacil	5-50	5-50
Isouron	0.5-50	0.5-50	XMC (3,5-xylol methylcarbamate)	2.5-50	2.5-50
Fluometuron	0.5-50	0.5-50	Flutriafol	1-50	1-50
Pyraclonil	0.5-50	0.5-50	Fensulfothion	0.5-50	0.5-50
Metalaxyl/Metalaxyl-M*	0.5-50	0.5-50	Triforine (isomer-1)	10-50	10-50
Methidathion	1-50	1-50	Triforine (isomer-2)	10-50	10-50
Flumioxazin	5-50	5-50	Diethofencarb	1-50	1-50
Chlorbufam	25-50	25-50	Fludioxonil	0.5-50	0.5-50
Ethiprole	1-50	1-50	Mandipropamid	0.5-50	0.5-50
Paclobutrazol	1-50	1-50	Pyriminobac-methyl (E)	0.5-50	0.5-50
Barban	5-50	5-50	Malathion	0.5-50	0.5-50
Benthiavdicarb-isopropyl	0.5-50	0.5-50	Bromobutide-debromo	1-50	1-50
Tiadinil	1-50	1-50	Fluopicolide	0.5-50	1-50
Triadimenol	2.5-50	2.5-50	Triadimefon	1-50	1-50
Triflumizole Metabolite	0.5-50	0.5-50	Flamprop-methyl	0.5-50	0.5-50
Prometryn	0.5-50	0.5-50	Bromobutide	1-50	2.5-50
Tetraconazole	0.5-50	0.5-50	Carfentrazone-ethyl	1-50	1-50
Flusilazole	0.5-50	0.5-50	Dimethametryn	0.5-50	0.5-50
Bensulide	1-50	1-50	Penthiopyrad	0.5-50	0.5-50
Flubendiamide	1-50	2.5-50	Tebuconazole	1-50	0.5-50
Kresoxim-methyl	0.5-50	1-50	Benalaxyl	0.5-50	0.5-50
Pyrazoxyfen	0.5-50	0.5-50	Oxadiargyl	2.5-50	2.5-50
Famoxadone	2.5-50	2.5-50	Isoxathion	0.5-50	0.5-50
Phoxim	1-50	0.5-50	Prochloraz	1-50	1-50
Trichlamide	2.5-50	2.5-50	Pirimiphos-methyl	0.5-50	0.5-50
Metconazole	1-50	0.5-50	Difenoconazole	1-50	0.5-50
Pyraclifos	0.5-50	0.5-50	Trifloxystrobin	0.5-50	0.5-50
Bitertanol	2.5-50	2.5-50	Triflumizole	0.5-50	0.5-50
Pyrazophos	0.5-50	0.5-50	Amisulbrom	25-50	25-50
Diflufenican	1-50	1-50	Profenofos	0.5-50	0.5-50
Pentoxazone	10-50	10-50	Buprofezin	0.5-50	0.5-50
Tolfenpyrad	0.5-50	1-50	Piperonyl butoxide	0.5-50	0.5-50
Pyributicarb	0.5-50	0.5-50	Butachlor	5-50	5-50
Chlorpyrifos	1-50	1-50	Quinoxifen	0.5-50	1-50
Etoazole	0.5-50	0.5-50	Pyridaben	0.5-50	0.5-50
Cyenoxyrafen	0.5-50	0.5-50	Fenpropimorph	0.5-50	0.5-50
Spirodiclofen	1-50	1-50			

\*Metalaxyl과 metalaxyl-M은 구별되지 않았다.

### ■ 첨가 회수율 시험

79종 농약 표준용액을 시료당 0.01 mg/kg (전처리 시료용액 내 농도는 2.5 ppb)로 첨가한 시금치 추출물을 이용하여 첨가 회수율 시험을 수행하였다. 2.5 ppb 농도에서 가능하지 않은 경우, 50 ppb의 농도에서 시험하여 계산하였다. 외부 표준법으로 산출한 회수율과 재현성(n=5) 결과는 표 4와 같으며, 회수율 세부 내역은 그림 8과 같다.

회수율은 79개 성분 중 77개에서 70-120 % 였으며, %RSD는 모든 성분에서 20 % 미만이었다. 시료 전처리 과정에서 Revive ILSP 컬럼을 사용하여 매트릭스 영향 없이 우수한 회수율과 재현성을 얻었다.

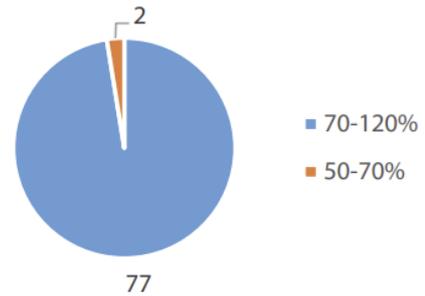


그림 8. 회수율 세부 내역

표 4. 회수율 결과 및 재현성 (%RSD) (n=5)

Compound	Recovery Rate (%)	%RSD	Compound	Recovery Rate (%)	%RSD
Acetamidiprid	82.6	11.4	3-Hydroxycarbofuran	93.4	14.6
Dimethoate	87.1	7.6	Cymoxanil	81.9	2.6
Bromacil	73.1	2.5	Phosphamidon	96.8	6.5
Propoxur	103.9	9.9	Terbacil	74.9	3.7
Isouron	107.1	1.5	XMC (3,5-xylyl methylcarbamate)	88.2	7.7
Fluometuron	105.4	4.7	Flutriafol	99.6	8.4
Pyraclonil	107.8	5.6	Fensulfothion	104.6	4.0
Metalaxyl/Metalaxyl-M*	108.6	3.6	Triforine (isomer-1)	97.9	7.5
Methidathion	110.5	10.3	Triforine (isomer-2)	101.8	4.3
Flumioxazin	65.5	1.7	Diethofencarb	100.2	6.8
Chlorbufam	85.0	12.7	Fludioxonil	88.4	4.5
Ethiprole	104.3	7.9	Mandipropamid	104.5	3.2
Pacllobutrazol	103.2	8.4	Pyriminobac-methyl (E)	100.3	3.5
Barban	92.1	4.0	Malathion	105.2	5.1
Benthiavalicarb-isopropyl	108.2	1.3	Bromobutide-debromo	107.0	12.2
Tiadinil	99.3	7.1	Fluopicolide	96.2	7.2
Triadimenol	100.4	18.6	Triadimefon	96.5	6.0
Triflumizole Metabolite	103.9	4.0	Flamprop-methyl	105.6	8.4
Prometryn	107.2	5.7	Bromobutide	112.5	9.9
Tetraconazole	98.1	5.1	Carfentrazone-ethyl	77.3	6.0
Flusilazole	97.2	5.9	Dimethametryn	106.5	5.2
Bensulide	102.3	3.6	Penthiopyrad	97.9	5.7
Flubendiamide	95.3	14.4	Tebuconazole	109.9	6.8
Kresoxim-methyl	95.9	9.9	Benalaxyl	93.3	3.0
Pyrazoxyfen	116.9	4.9	Oxadiargyl	66.0	12.0
Famoxadone	84.6	18.6	Isoxathion	94.3	3.9
Phoxim	85.2	12.5	Prochloraz	98.3	6.2
Trichlamide	80.7	17.2	Pirimiphos-methyl	100.4	5.1
Metconazole	95.2	5.3	Difenoconazole	95.7	7.7
Pyraclifos	115.7	5.9	Trifloxystrobin	96.7	3.1
Bitertanol	77.4	6.4	Triflumizole	83.4	3.1
Pyrazophos	112.3	2.1	Amisulbrom	98.1	4.4
Diflufenican	83.6	5.6	Profenofos	92.1	3.2
Pentoxazone	97.9	3.1	Buprofezin	94.1	4.1
Tolfenpyrad	101.3	4.6	Piperonyl butoxide	87.6	7.6
Pyributicarb	102.9	2.6	Butachlor	100.9	3.0
Chlorpyrifos	104.2	13.3	Quinoxifen	100.4	3.2
Etoxazole	108.0	2.1	Pyridaben	95.0	4.9
Cyenopyrafen	98.8	4.7	Fenpropimorph	103.7	3.9
Spirodiclofen	110.5	6.7			

\*Metalaxyl과 metalaxyl-M은 구별되지 않았다.

■ 결론

농약 스크리닝 분석은 LCMS-9050의 양이온/음이온 극성 전환을 사용하여 수행하였다. Revive ILSP 컬럼을 이용한 온라인 시료 전처리 방법으로 전처리 과정의 속도를 높이고 단순화할 수 있었다. 농약 표준용액을 첨가하여 전처리한 시금치 시료의 스크리닝 분석은 직선성, 재현성, 회수율에서 좋은 결과를 얻었다. 감도의 경우, 79개 성분 중 68개 성분이 2.5 ppb 이하에서 검출되었다. 이 방법은 다른 작물의 잔류 농약 분석에 적용할 수 있다.

<References>

1) Lupo, S.A., Romesberg, R.L., Lu, X., 2020. Automated inline pigment removal for the analysis of pesticide residues in spinach by liquid chromatography tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1629, 461477.

Nexera, Shim-pack, and LabSolutions Insight Explore are trademarks of Shimadzu Corporation or its affiliated companies in Japan and/or other countries.

01-00547-K



Shimadzu Corporation  
www.shimadzu.com/an/  
Shimadzu Scientific Korea  
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 © 2022 SHIMADZU group. All rights reserved.