

GC-대용량 주입장치와 SPE를 적용한 QuEChERS 잔류농약 분석법의 효율성 비교

박영준 · 홍수명^{1,*} · 김택겸 · 권혜영 · 허장현²¹국립농업과학원 화학물질안전과, ²강원대학교 농업생명과학대학 바이오자원환경학과

Comparative Study of the Efficiency of GC with Large Volume Injector and SPE Clean-up Process Applied in QuEChERS Method

Young Jun Park, Su Myeong Hong^{1,*}, Taek Kyum Kim, Hye Young Kwon, and Jang Hyun Hur²¹Chemical Safety Division, National Academy of Agricultural Science, RDA, Wanju, Junbuk 565-851, Korea²Department of Biological Environment, College of Agricultural and Life Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

(Received on September 24, 2015. Revised on November 13, 2015. Accepted on November 17, 2015)

Abstract This study was conducted to compare STQ method, multi-residue method in Korean food code and QuEChERS method for validated selected and accuracy, reproducibility and efficiency. A total of 45 selected and targeted pesticides were the analyzed by GC and 5 of them were crops (apple, potato, green pepper, rice, soy bean). R^2 values were calculated in the standard calibration curve was over 0.990. Recovery tests were performed by three replications in two levels and the relative standard deviation of the repeated experiments was less than 30%. The average percentage of recoveries in the multi-residue method in Korean food code was 89.13%, QuEChERS method was 92.45% and STQ method was 85.28%. In addition, matrix effects in multi-residue method in Korean food code was 24.61%, QuEChERS method was 23.98% and STQ method showed 11.24%. The STQ method is easy and showed high clean-up effect in extracting the sample solution than the QuEChERS method and clean-up with C18, PLS, PSA cartridge columns. A large volume of the sample was injected in order to compensable for the problem, that occurred due to high detection limit in the analyser. When the STQ method was applied using a large volume injector, the standard calibration curve showed a higher linearity $R^2=0.990$, and method detection limit was 0.01 mg/kg. It showed an average recovery of 91.84% and the relative standard deviations of three replications repeated in two level process was less than 30% and had an average matrix effect of 17.90%.

Key words Multi-residue pesticide, QuEChERS, STQ, LVI, PTV, Matrix effect

서론

기존의 다성분 동시 분석 방법으로 Luke method PAM No. 302, Mills method PAM No. 303과 PAM No. 304, CDFA (California Department of Food & Agriculture)의 분석법 등의 분석 방법이 있다. 그러나 이러한 고전적인 분석 방법은 전처리 과정에 많은 시간과 노동력, 비용이 소모되므로(Wilkowska, 2011) 국내에서는 기존의 분석방법을 개

선한 식품공전 잔류농약 분석법 실무해설서의 다성분 동시 분석법 제 1, 2법을 보편적으로 이용하고 있다. 식품공전의 다성분 동시 분석법은 기존의 액-액 분배하여 추출(liquid-liquid extraction)한 후 florisisil 또는 silca 등으로 정제하는 방법에서 cartridge column에 통과시켜 정제하는 방법으로 변경됨으로써 분석자의 노동과 전처리에 소모되는 시간이 줄어들었으며 용매 소모량 또한 감소하였으나 정제 과정의 단축으로 인한 시료의 matrix 및 분석 방해 물질의 제거 효과가 감소된다는 단점이 있다. 한편, Anastassiades 등 (2003)이 AOAC (Association of Official Agricultural

*Corresponding author
E-mail: wideyun@korea.kr

Chemist)에 발표한 QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged safe) 분석법은 고체상의 시약을 시료에 직접 주입하여 추출하는 d-SPE (dispersive-Solid Phase Extraction) 방식의 다성분 동시 분석방법이다. 최초 고안된 분석법을 개선한 QuEChERS AOAC Official 2007. 01 분석방법은 추출 용매가 첨가된 시료에 $MgSO_4$ 와 NaCl 분말 시약을 직접 주입하여 1차 추출 후 C_{18} , PSA (Primary Secondary Amine), GCB (Graphitized Carbon Black) 등의 분말 시약을 흡착제로 하여 2차 분산 고상 추출정제하는 방법이다. QuEChERS 분석법은 다성분 동시 분석 제 1, 2법과 비교하여 전처리에 소요되는 시간이 보다 짧고 용이하며 용매 소모량이 현저하게 줄어들었으나 고체상 시약의 직접 주입으로 인한 흡착제와 시료의 matrix 및 농약 성분이 이온교환과정 중 반응하여 이상 peak가 발생하고, 상대적으로 많은 불순물을 함유하고 있어 개선 방법이 꾸준히 연구되고 있다(Koesukiwat 등, 2008; Chamkasem 등, 2013). 이를 보완하기 위하여 고안된 STQ (Solid phase Technique with QuEChERS) 분석법은 QuEChERS 분석법을 변형한 다성분 동시 분석방법으로 QuEChERS EN 15662 방법을 이용하여 대상 성분을 추출한 뒤 C_{18} , PLS (Polymer-based sorbent), PSA, GCB 등이 충전되어 있는 cartridge column을 차례로 통과시켜 시료 중 수분 및 기타 분석 방해 물질에 대한 정제 효과를 향상시켰다. 그러나 개선된 QuEChERS 분석법인 STQ 분석법과 기존의 식품의약품안전처에서 고시한 다성분 동시 분석 방법 및 QuEChERS 분석법을 동일한 조건에서 그 효율성 및 정확성의 비교를 위한 선행 연구가 없었기 때문에 본 시험을 실시하게 되었다. 한편 STQ 분석법은 소량의 시료 용액을 농축과정 없이 추출, 정제하여 검출한계가 높아짐에 따라 질량분석기와 같은 고감도의 정밀 분석 장비를 필요로 하거나(Gonzalez-Castro 등, 2008) 시료의 대량 주입으로 감도를 향상시키는 방법이 검토(Schellin 등, 2004; Hoh 등, 2008)되고 있다. 따라서 상대적으로 높은 검출한계로 인한 미량의 성분 분석에 어려움이 있는 STQ 분석법의 문제점을 보완하기 위하여 대량 주입장치(Large volume injector)를 이용함으로써 높은 검출한계의 개선과 대량 주입으로 인한 시료의 matrix effect 증가가 어떠한 영향을 미치는지 확인하고자 추가 시험을 실시하였다.

재료 및 방법

시료

시중에서 판매하는 감자, 풋고추, 사과, 현미, 대두 등 5종류의 친환경 농산물을 구입하여 사용하였다. 감자, 풋고추, 사과는 4분법으로 균일하게 절단하여 각 부분을 혼합하고 mix homogenizer (Artlon Gold Mix DA338-G, Korea)로 고속 마쇄하였으며 현미와 대두는 제분기(FOSS Tecator Cyclotec 1093-003, Sweden)를 이용하여 분쇄한 후 $-20^{\circ}C$ 의 냉동고에 보관하여 사용하였다.

표준품 및 시약

Aldrin을 비롯한 GC-ECD로 분석 가능한 농약 성분 27종과 azinphos-methyl을 비롯한 GC-NPD로 분석 가능한 농약 성분 18종 등 총 45종 농약을 분석 대상으로 선정하였다(Table 1). ULTRA SCIENTIFIC (U.S.A.)사에서 $1,000 \mu g/mL$ 수준으로 혼합 제조한 standard stock solution을 구입하여 사용하였으며 Dr. Ehrenstorfer GmbH(Germany)사에서 단일 농약 성분의 원제를 구입하여 acetone과 n-hexane으로 $1,000 \mu g/mL$ 수준의 stock solution을 제조한 후 희석하여 GC상 머무름 시간을 확인하였다.

검출 및 정량한계

45종 표준혼합농약의 크로마토그램 상 가장 높은 검출한계를 나타낸 농약 성분은 simazine으로 $S/N \geq 3$ 을 적용한 분석 장비의 기기검출한계(instruments detection limit, IDL)는 0.03 mg/kg 수준이었고 $S/N \geq 10$ 을 적용한 분석 장비의 정량한계(limit of quantitation, LOQ)부근의 농도는 0.1 mg/kg 수준이었다. 또한 분석 장비의 $1 \mu L$ 주입시 최소검출량은 0.1 ng 이었으며 다음과 같은 방법으로 분석방법의 검출한계(method detection limit, MDL)를 산출하였다.

1) 식품공전 다성분 동시분석법 제 1법의 MDL :

$$0.1 \text{ ng} \times \frac{2 \text{ mL}}{1 \mu L} \times \frac{100 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} \times \frac{1}{50 \text{ g}} = 0.02 \text{ mg/kg}$$

2) QuEChERS 분석법의 MDL :

$$0.1 \text{ ng} \times \frac{1 \text{ mL}}{1 \mu L} \times \frac{15 \text{ mL}}{0.5 \text{ mL}} \times \frac{1}{15 \text{ g}} \times \frac{1}{4} = 0.05 \text{ mg/kg}$$

Table 1. Analytical pesticide groups categorized by detector for multi-residue analysis

Instrument	Detector	Pesticide
GC (45)	ECD (27)	aldrin, azoxystrobin, bifenthrin, captan, chlorfenapyr, clofentezine, difenoconazole, endosulfan- α , endosulfan-s, heptachlor-epoxide, imazalil, indanofan, metobromuron, metribuzin, mevinphos, oxadiazon, probenazole, prochloraz, procymidone, simazine, simeconazole, tefluthrin, tetraconazole, tetradi-fon, thiifluzamide, zoxamide
	NPD (18)	azinphos-methyl, buprofezin, cadusafos, chlorpropham, diniconazole, diphenamid, fenamiphos, fenitrothion, iprovalicarb, isofenphos, methidathion, molinate, phosphamidone, prothiophos, pyriminobac-methyl, tebufenpyrad, terbufos, thiazopyr

3) STQ 분석법의 MDL :

$$0.1 \text{ ng} \times \frac{1 \text{ mL}}{1 \text{ }\mu\text{L}} \times \frac{10 \text{ mL}}{0.5 \text{ mL}} \times \frac{1}{10 \text{ g}} = 0.2 \text{ mg/kg}$$

표준검량선 작성

분석 대상 농약의 정량분석 시 시료의 matrix effect를 고려하여 표준검량곡선의 정밀성과 신뢰성을 높이기 위해 matrix matched standard solution을 이용하여 표준검량곡선을 작성하였다(Matuszewski 등, 2006). 다성분 동시 분석법 제 1법과 QuEChERS 분석법, STQ 분석법 등 세 가지 분석방법을 적용하여 추출한 무처리 시료 용액을 희석 또는 농축하여 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 mg/kg이 되도록 제조한 후 GC-ECD/NPD로 분석한 peak의 면적 값을 기준으로 표준검량곡선을 작성하였다.

분석방법

시료의 추출과 정제

(1) 식품공전 다성분 동시 분석법 제 1법 : 시료 50 g에 추출용매 acetonitrile 100 mL를 첨가한 후 homogenizer (KENEMATICA, PT3100D, U.S.A.)를 이용하여 12,000 rpm의 속도로 2분 간 고속 마쇄 추출하였다. 이를 감압 여과하여 시료 추출액과 여과 잔사를 분리한 후 시료 추출액에 NaCl 15 g을 첨가하여 1분 간 진탕 후 정지, 분리하고 상층의 acetonitrile 20 mL를 취하여 감압 농축하였다. 곡류 및 두류 등 유지검체는 n-hexane/acetonitrile partition법에 의하여 유지 및 비극성 불순물을 제거하고 하층의 acetonitrile 추출액을 취하여 감압 농축한 후 2 mL acetone/n-hexane (20/80, v/v)용액으로 재용해 하였다. Florisil 1 g이 충전되어 있는 cartridge column을 5 mL n-hexane용액 및 5 mL acetone/n-hexane (20/80, v/v) 용액으로 활성화시킨 후 추출

액을 초당 1~2 방울이 떨어지도록 통과시켜 정제하였다. 용출액을 감압 농축하여 2 mL acetone/n-hexane (20/80, v/v) 용액으로 재용해한 후 GC-ECD/NPD로 분석하였다.

(2) QuEChERS 분석법 : 검체 15 g을 50 mL 용량의 플라스틱 튜브에 칭량하고 1% acetic acid가 첨가된 acetonitrile 용액을 추출용매로 하여 15 mL 첨가한 후 회전식 진탕기 (엔바이오텍, NB-101MTH, Korea)에 250 rpm의 속도로 30분 간 진탕추출하였다. 플라스틱 튜브에 6 g MgSO₄와 1.5 g NaCl을 첨가하여 손으로 2분 간 강하게 흔들고 3,000 rpm의 속도로 5분 간 원심분리하였다. 원심분리하여 추출한 시료의 상등액 10 mL를 취하여 1,200 mg MgSO₄, 400 mg PSA, 400 mg C₁₈이 첨가되어 있는 15 mL 용량 플라스틱 튜브에 첨가하여 1분 간 손으로 강하게 흔들어 준 후 3,000 rpm의 속도로 5분 간 원심분리하였다. 다시 상등액 6 mL를 취하여 감압농축하고 acetone 1.5 mL로 재용해하여 이 중 1 mL를 400 mg MgSO₄, 150 mg PSA, 150 mg C₁₈가 첨가되어 있는 2 mL 용량의 플라스틱 튜브에 첨가하고 30초 간 vortex하였다. 이를 12,000 rpm의 속도로 5분 간 원심분리한 후 상등액 0.5 mL를 취하여 0.5 mL acetone과 희석하였으며 이를 PTFE syringe filter를 이용하여 filtration 한 후 GC-ECD/NPD로 분석하였다.

(3) STQ 분석법 : 검체 10 g을 50 mL 용량 플라스틱 튜브에 칭량하여 acetonitrile용액을 추출용매로 10 mL 첨가한 후 회전식 진탕기에 250 rpm의 속도로 30분 간 진탕·추출하였다. 추출용액에 4 g MgSO₄, 1 g sodium chloride, 1.5 g sodium citrate dibasic sesquihydrate, 0.5 g sodium citrate tribasic dihydrate을 첨가하여 2분 간 손으로 강하게 흔들어 준 후 3,000 rpm의 속도로 5분 간 원심분리하였다. 원심분리한 시료의 상등액 0.5 mL를 취하여 증류수 0.2 mL를 첨가하고 C₁₈ cartridge column으로 용출·정제한 후 1 mL

Table 2. GC operation conditions for residue analysis of 45 pesticides in apple, potato, green pepper, soy bean and rice samples

Instrument	Gas chromatograph(Shimadzu, GC-2010 PLUS)
Detector	μ ECD, NPD
Column	CLPesticide (Restek), OPPesticide2 (Restek)
Detector temp.	320°C
Injector temp.	260°C
Oven temp.	ECD : 100°C (2 min) - 5°C/min - 150°C (2 min) - 5°C/min - 200°C (4 min) - 5°C/min - 280°C (4 min) - 10°C/min - 300°C (5 min)
	NPD : 100°C (2 min) - 5°C/min - 150°C (2 min) - 5°C/min - 200°C (4 min) - 5°C/min - 280°C (4 min) - 10°C/min - 300°C (5 min)
Injection volume	1 μ L
Injection mode	Split mode (1 : 5)
Carrier gas flow	N ₂ : 1 mL/min
Make-up gas flow	N ₂ : 30 mL/min
Flame gas flow	H ₂ : 1.5 mL/min
	Zero air : 145 mL/min

acetonitrile/water (4/1, v/v)를 loading하여 세정하였다. 용출액에 2 mL 증류수를 첨가하여 극성을 조절하고 PLS cartridge column에 통과시켜 무극성의 농약 성분을 trap하였다. 용출액에 15 mL 식염수(15%)를 첨가한 후 PLS cartridge column에 재통과시켜 극성 농약 성분을 trap한 후 수분 및 당류, 식물성분 등의 분석 방해물질이 포함된 용출액은 폐기하였다. 농약 성분이 trap되어 있는 PLS cartridge (上)와 PSA cartridge (下)를 연결하여 1 mL acetone/n-hexane(15/85, v/v) 용액이 차례로 통과하도록 loading함으로써 용출액과 PLS cartridge column에 trap되어 있는 농약성분이 PSA cartridge column을 통과하여 용출·정제되도록 하였다. 본 시료 추출 용액을 GC-ECD/NPD로 분석하였다.

기기 분석조건

분석 장비는 μ ECD와 NPD가 장착된 Shimadzu Corporation (Kyoto, Japan)의 GC (GC-2010 PLUS)를 이용하였다. 분리관은 100~300°C의 승온 조건을 설정하여 ECD 분석 시 Restek (U.S.A.)사의 CLPesticide column, NPD 분석 시 OPPesticide2 column을 사용하였으며 그 밖의 분석조건은 Table 2와 같다.

회수율 시험

5종의 무처리 시료 각각에 검출한계의 10배, 50배 수준으로 농약을 첨가하여 회수율 시험을 실시하였다. 다성분 동시 분석법 제 1법 첨가 농도 0.2 mg/kg 및 1.0 mg/kg, QuEChERS 분석법 첨가 농도 0.5 mg/kg 및 2.5 mg/kg, STQ 분석법 첨

가 농도 2.0 mg/kg 및 10.0 mg/kg이 되도록 표준용액을 각각의 시료에 첨가하여 상기 추출 및 정제과정을 수행하였다.

Matrix의 영향성 측정

잔류 농약 분석 시 matrix effect의 증가와 감소에 영향을 주는 요인은 서로 다른 반응과 현상에 의해 결정되는데, 시료가 고온주입 되는 GC의 특성상 농약 성분의 열 분해성 및 column 도입과정 중 반응과 흡착이 일부 영향을 미치는 것으로 확인되었다(Emey 등, 1993). 그러나 수많은 시료와 농약 성분의 반응을 명확히 정의하는 것은 매우 어렵기 때문에 본 연구의 matrix effect 조사는 증가와 감소의 규명보다 변동 폭에 따른 간섭 정도에 초점을 두어 표준농약성분의 chromatogram상 peak area의 수치를 기준으로 측정하였다. 또한 Hill 등(1999)에 의하면 matrix effect가 분석에 영향을 미치는 것으로 판단되면 다양한 농도에서 반복 측정해야한다고 하였으며 다음과 같은 방법으로 2수준의 농도에서 3회 반복 시험하였다(Schenck 등, 2000).

Matrix effect (%) =

$$\frac{MMS \text{ peak area} - \text{standard peak area}}{\text{standard peak area}} \times 100$$

결과 및 고찰

표준검량선

GC-ECD/NPD로 분석한 peak의 면적 값을 기준으로 표준검량곡선을 작성하였다. 5가지 시료에 대한 농약 성분 45종

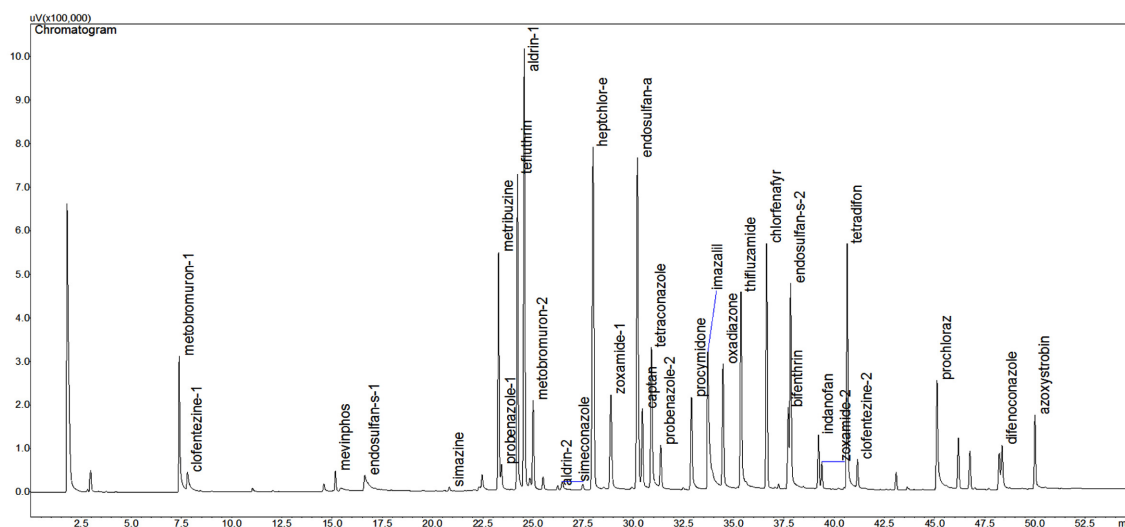


Fig. 1. Chromatogram of 27 pesticides mixture standard analyzed by ECD

(1) metobromuron-1, (2) clofentezine-1, (3) mevinphos, (4) endosulfan-s-1, (5) simazine, (6) metribuzin, (7) probenazole-1, (8) tefluthrin, (9) aldrin-1, (10) metobromuron-2, (11) aldrin-2, (12) simeconazole, (13) heptachlor-epoxide, (14) zoxamide-1, (15) endosulfan- α , (16) captan, (17) tetraconazole, (18) probenazole-2, (19) procymidone, (20) imazalil, (21) oxadiazon, (22) thifluzamide, (23) chlorfenapyr, (24) bifenthrin, (25) endosulfan-s-2, (26) indanofan, (27) zoxamide-2, (28) tetradifon, (29) clofentezine-2, (30) prochloraz, (31) difenoconazole, (32) azoxystrobin

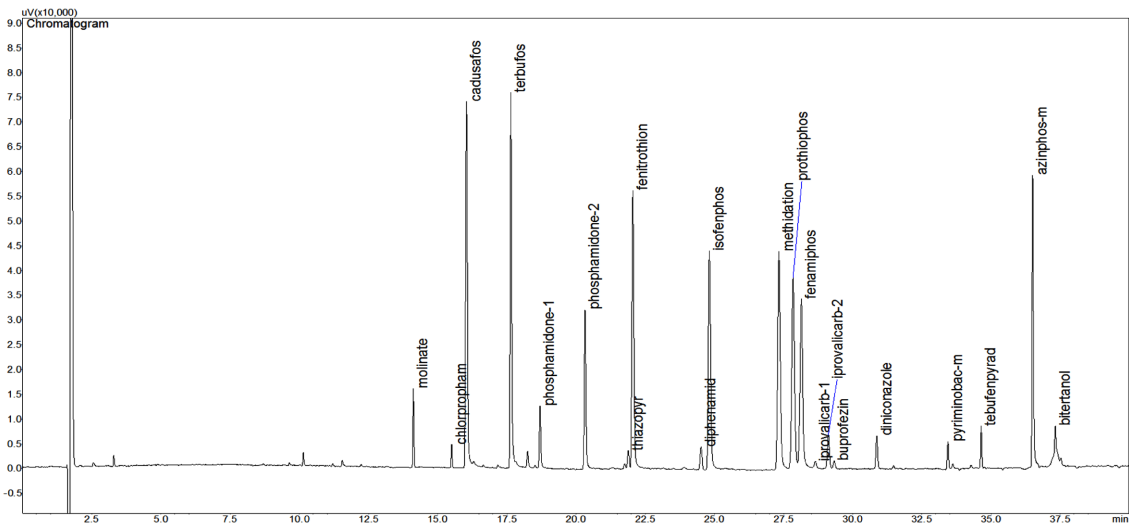


Fig. 2. Chromatogram of 18 pesticides mixture standard analyzed by NPD
 (1) molinate, (2) chlorpropham, (3) cadusafos, (4) terbufos, (5) phosphamidone-1, (6) phosphamidone-2, (7) thiazopyr, (8) fenitrothion, (9) diphenamid, (10) isofenphos, (11) methidathion, (12) prothiophos, (13) fenamiphos, (14) iprovalicarb-1, (15) iprovalicarb-2, (16) buprofezin, (17) diniconazole, (18) pyriminobac-methyl, (19) tebufenpyrad, (20) azinphos-methyl

의 R² 값은 모두 0.990 이상으로 높은 직선성을 나타내었으며 분석 대상 농약의 머무름 시간은 Fig. 1, 2와 같았다.

회수율

각각의 분석법을 적용하여 45종 농약을 감자, 사과, 고추, 대두, 현미 5가지 시료를 대상으로 회수율 시험을 실시한 결과 다성분 동시분석법 제 1법 13.13~161.00(평균 89.13)%, QuEChERS 분석법 24.87~140.72(평균 92.45)%, STQ 분석

법 7.04~154.94(평균85.28)%로 나타났다.

분석방법에 따라 사용하는 추출 용매와 시약이 다르고 시료의 수분 및 유분 함량이 다르기 때문에 농약 성분이 갖는 친수성과 친유성(Log P, 옥탄올과 물의 분배 계수), 시료와 용매의 pH 등에 의한 회수율 편차가 발생하므로(이주영, 2012) Table 3, Table 4, Table 5와 같이 분석방법과 시료에 따른 회수율과 검출 및 불검출된 농약성분이 다름을 확인할 수 있다.

Table 3. Recoveries of 45 pesticides in 5 samples by GC-ECD/NPD analysis using MFDA method

Pesticide	Spiking level (mg/kg)	Potato		Apple		Pepper		Bean		Rice	
		Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)
Aldrin	0.2	94.26	18.00	102.71	4.95	78.98	8.13	48.62	3.55	36.71	5.84
	1.0	85.19	10.77	91.90	12.80	82.00	2.88	50.72	8.49	43.42	7.98
Azinphos-methyl	0.2	94.50	5.12	94.21	4.51	102.18	3.90	94.35	5.52	96.58	9.14
	1.0	96.74	1.60	97.58	2.82	101.87	2.32	99.78	5.39	102.71	1.87
Azoxystrobin	0.2	108.46	15.10	98.69	2.56	98.39	3.79	101.78	5.38	97.89	3.41
	1.0	87.02	10.71	96.44	8.13	90.74	3.58	85.58	6.01	82.82	6.70
Bifenthrin	0.2	109.33	14.28	105.88	2.20	93.39	4.96	77.04	3.10	70.32	4.22
	1.0	96.30	9.78	90.63	9.24	90.49	3.63	73.94	4.73	66.23	8.15
Buprofezin	0.2	99.32	16.98	97.94	5.40	105.11	3.53	93.75	9.97	85.18	11.73
	1.0	89.91	1.48	93.06	11.89	98.54	6.03	101.86	6.17	98.85	3.68
Cadusafos	0.2	78.97	7.15	105.41	5.21	103.46	4.22	81.75	6.65	94.09	8.00
	1.0	97.23	7.55	115.21	8.22	100.87	2.39	93.08	4.09	91.14	0.79
Captan	0.2	88.78	7.64	113.11	5.11	80.70	7.27	74.40	14.75	31.42	9.78
	1.0	91.59	15.03	94.95	10.54	70.22	5.82	67.24	7.68	36.72	8.45
Chlorfenapyr	0.2	110.02	14.24	109.01	2.39	97.60	5.43	88.03	3.33	94.75	3.04
	1.0	96.58	10.97	91.06	10.13	90.81	3.52	87.32	4.90	88.84	7.12

Table 3. Recoveries of 45 pesticides in 5 samples by GC-ECD/NPD analysis using MFDA method (continued)

Pesticide	Spiking level (mg/kg)	Potato		Apple		Pepper		Bean		Rice	
		Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)
Chlorpropham	0.2	96.25	3.38	112.30	11.86	101.74	5.13	88.77	7.86	109.34	3.11
	1.0	93.79	4.13	161.00	11.96	98.84	2.07	100.08	4.47	96.12	1.17
Clofentezine	0.2	67.14	6.54	71.69	2.89	92.79	12.81	42.43	13.36	74.21	6.11
	1.0	68.98	7.66	61.19	3.29	96.30	6.10	67.60	6.03	68.70	4.06
Difenoconazole	0.2	141.30	13.90	97.50	2.43	96.25	2.02	87.03	5.49	95.62	0.59
	1.0	86.76	10.49	92.50	5.61	90.31	2.58	70.34	4.24	69.60	17.85
Diniconazole	0.2	86.94	7.28	95.45	2.95	96.37	3.94	81.35	6.14	94.32	9.59
	1.0	84.99	1.07	89.23	11.90	92.33	3.26	91.16	5.29	95.56	1.98
Diphenamid	0.2	93.18	7.56	98.10	1.60	100.26	5.98	88.14	5.49	114.49	6.91
	1.0	89.69	2.95	93.57	11.50	99.61	2.64	103.21	4.34	102.59	2.91
Endosulfan- α	0.2	108.35	17.54	107.66	2.81	98.92	3.27	78.60	3.09	74.87	5.61
	1.0	96.70	10.94	90.95	9.28	89.18	3.19	76.02	4.82	70.59	7.85
Endosulfan-s	0.2	131.84	15.13	104.55	3.68	95.71	4.88	73.16	6.18	95.56	6.19
	1.0	95.43	13.05	94.41	8.37	86.57	2.26	78.17	5.02	90.79	6.72
Fenamiphos	0.2	N/D	-	43.83	13.65	63.22	14.34	20.53	6.97	77.72	2.42
	1.0	N/D	-	56.13	10.77	77.30	3.09	33.96	7.39	88.18	1.35
Fenitrothion	0.2	67.12	10.64	92.50	4.05	103.54	4.23	93.21	4.98	100.22	8.03
	1.0	89.78	7.74	96.47	7.40	103.48	3.44	104.04	3.73	99.73	2.43
Flucythrinate	0.2	108.26	21.91	103.15	3.78	104.07	2.63	77.50	10.87	101.72	3.59
	1.0	91.01	12.95	87.19	8.81	91.55	4.72	78.73	5.25	87.01	7.89
Heptachlor-epoxide	0.2	110.88	18.65	105.72	3.20	94.17	5.01	84.64	4.09	82.64	5.95
	1.0	95.51	10.90	89.29	10.06	88.09	3.33	82.14	5.08	78.04	7.48
Imazalil	0.2	82.17	6.91	28.51	19.45	48.32	17.14	63.88	4.63	43.09	9.40
	1.0	76.32	12.02	13.13	13.58	57.28	32.25	62.01	7.24	30.74	12.27
Indanofan	0.2	110.18	16.12	99.18	2.89	87.05	8.12	87.42	3.83	92.72	4.69
	1.0	96.64	10.70	85.53	10.47	90.50	3.80	88.49	5.42	86.36	7.61
Iprovalicarb	0.2	93.89	8.23	97.40	7.46	99.61	3.97	87.60	11.09	96.83	8.55
	1.0	84.33	2.60	95.98	14.92	105.64	7.06	91.54	8.34	87.17	7.30
Isofenphos	0.2	87.63	6.45	91.28	2.64	100.04	4.17	85.97	3.22	98.91	7.95
	1.0	88.62	2.50	94.75	8.61	102.65	2.70	98.49	4.04	99.21	2.10
Methidathion	0.2	92.87	4.98	92.72	2.65	101.90	4.42	94.84	5.92	98.68	8.00
	1.0	92.91	0.59	93.89	9.98	103.16	3.11	104.65	4.19	101.18	2.33
Metobromuron	0.2	108.49	11.07	110.18	3.05	98.96	2.53	87.86	3.28	97.15	4.61
	1.0	99.32	9.17	94.53	8.91	90.75	2.31	90.45	4.33	93.78	6.53
Metribuzin	0.2	107.70	18.19	72.72	3.30	92.23	4.32	73.96	7.15	58.29	10.92
	1.0	88.51	11.13	65.76	8.04	82.14	4.48	73.03	5.88	64.08	13.16
Mevinphos	0.2	106.81	4.53	89.87	6.64	102.52	4.14	80.50	4.11	80.78	4.59
	1.0	96.49	11.77	86.19	9.57	88.46	5.23	80.78	5.74	83.65	5.02
Molinate	0.2	84.32	9.07	118.94	8.01	85.15	5.97	57.07	12.34	92.75	3.85
	1.0	70.69	7.47	92.32	8.35	67.46	17.39	65.07	4.39	67.39	8.04
Oxadiazon	0.2	107.63	14.63	102.23	2.28	90.48	7.03	86.32	3.06	91.34	2.71
	1.0	96.53	10.37	87.31	9.89	92.57	3.27	85.46	4.67	84.71	7.35
Phosphamidone	0.2	67.85	10.44	107.53	7.95	92.21	5.21	82.66	9.71	79.62	6.35
	1.0	79.04	9.09	77.03	14.98	82.43	3.97	91.96	5.26	87.45	3.45

Table 3. Recoveries of 45 pesticides in 5 samples by GC-ECD/NPD analysis using MFDA method (continued)

Pesticide	Spiking level (mg/kg)	Potato		Apple		Pepper		Bean		Rice	
		Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)
Probenazole	0.2	113.94	18.79	100.11	3.41	98.43	3.37	88.21	3.56	95.22	3.04
	1.0	94.23	12.64	89.51	10.48	87.02	4.30	85.96	5.57	89.22	6.81
Prochloraz	0.2	77.99	10.01	77.60	3.65	114.48	3.02	52.09	3.57	51.51	0.93
	1.0	78.48	10.61	47.95	11.64	145.61	5.84	68.90	5.55	59.21	6.58
Procymidone	0.2	104.63	12.90	108.79	2.37	88.88	7.35	90.46	2.79	98.82	3.80
	1.0	96.44	9.48	92.91	9.43	93.02	3.05	90.30	4.08	92.53	6.70
Prothiophos	0.2	96.07	5.55	92.20	2.85	103.31	4.59	65.22	5.67	84.34	7.79
	1.0	96.66	0.90	95.17	8.89	104.54	3.08	75.23	4.39	85.26	2.54
Pyriminobac -methyl	0.2	90.88	4.48	92.91	3.85	101.21	5.29	94.46	7.11	98.32	9.16
	1.0	89.84	1.02	94.22	11.57	98.87	2.78	102.42	4.67	100.73	3.70
Simazine	0.2	95.41	9.76	91.02	12.79	67.19	7.01	65.86	4.48	100.02	6.89
	1.0	97.42	4.61	90.02	14.52	65.66	9.49	80.55	1.94	84.43	6.80
Simeconazole	0.2	90.85	6.43	98.03	4.28	91.49	1.05	88.16	1.91	91.96	3.63
	1.0	96.73	10.43	88.99	11.34	88.24	1.76	87.14	7.08	88.56	6.23
Tebufenpyrad	0.2	92.92	4.96	83.35	5.92	100.38	4.70	81.81	7.25	83.82	8.17
	1.0	91.45	0.31	95.32	12.37	100.90	3.11	92.47	4.36	98.00	3.52
Tefluthrin	0.2	110.82	19.03	103.61	3.49	99.21	3.35	75.26	3.27	75.49	4.50
	1.0	94.83	11.60	88.96	10.54	88.50	3.67	75.28	4.93	72.88	7.40
Terbufos	0.2	N/D	-	73.03	19.32	84.31	8.59	30.95	16.89	82.51	3.22
	1.0	N/D	-	75.59	14.45	91.25	1.76	44.32	5.28	85.40	1.06
Tetraconazole	0.2	107.53	16.62	101.67	3.01	92.02	5.43	88.52	3.37	91.69	4.18
	1.0	94.67	10.81	87.11	9.63	89.12	2.45	85.98	6.01	85.63	7.59
Tetradifon	0.2	107.79	15.44	106.58	3.30	94.58	5.50	101.74	0.79	88.96	4.25
	1.0	94.71	10.26	89.88	8.99	89.03	3.83	86.39	4.63	81.57	7.42
Thiazopyr	0.2	70.05	47.65	88.09	1.96	101.04	3.49	87.87	2.86	105.63	8.68
	1.0	91.08	1.18	95.56	5.17	100.11	4.27	102.46	3.64	97.80	2.95
Thifluzamide	0.2	108.26	15.49	105.26	2.68	128.48	6.35	86.58	3.33	97.18	3.20
	1.0	96.24	10.79	89.33	9.86	90.61	3.79	85.92	4.96	89.82	7.61
Zoxamide	0.2	113.25	15.18	106.18	2.74	93.91	3.28	96.69	6.61	95.50	4.12
	1.0	96.68	10.99	91.10	10.61	88.18	2.55	83.99	7.73	90.32	7.24

Table 4. Recoveries of 45 pesticides in 5 samples by GC-ECD/NPD analysis using QuEChERS method

Pesticide	Spiking level (mg/kg)	Potato		Apple		Pepper		Bean		Rice	
		Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)
Aldrin	0.5	80.05	2.71	84.86	12.41	81.66	1.83	50.32	3.43	77.94	5.59
	2.5	79.66	5.30	87.12	3.23	77.86	1.52	60.52	4.56	71.20	1.80
Azinphos -methyl	0.5	104.79	3.00	80.02	9.45	70.01	8.64	92.10	4.55	103.81	10.44
	2.5	107.67	2.25	95.27	0.84	104.97	0.94	106.37	0.77	104.32	3.01
Azoxystrobin	0.5	91.06	5.38	93.00	16.89	105.88	8.31	90.29	8.70	112.34	15.58
	2.5	100.91	2.79	67.33	1.95	102.96	2.55	100.65	1.24	99.09	1.73
Bifenthrin	0.5	96.90	1.93	96.51	6.54	95.06	1.33	81.97	1.61	93.36	2.40
	2.5	95.46	0.51	91.98	2.98	95.29	2.55	79.38	2.38	94.73	1.96

Table 4. Recoveries of 45 pesticides in 5 samples by GC-ECD/NPD analysis using QuEChERS method (continued).

Pesticide	Spiking level (mg/kg)	Potato		Apple		Pepper		Bean		Rice	
		Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)
Buprofezin	0.5	101.78	4.38	81.01	16.28	94.33	17.38	72.69	18.25	91.54	4.51
	2.5	111.22	1.17	97.68	6.72	94.66	3.23	108.34	4.38	96.35	2.31
Cadusafos	0.5	76.59	2.92	64.40	4.95	95.45	9.80	81.24	3.25	87.84	2.95
	2.5	90.62	4.73	82.48	1.27	102.44	4.78	88.02	4.06	97.40	5.53
Captan	0.5	108.10	1.24	81.98	8.09	80.45	6.86	39.29	7.48	64.47	12.61
	2.5	82.25	3.13	81.54	4.05	89.77	6.11	34.87	5.08	50.10	10.21
Chlorfenapyr	0.5	98.75	1.57	103.82	8.14	102.42	1.84	95.72	1.44	94.92	1.72
	2.5	96.75	2.36	88.52	2.97	101.71	3.95	96.78	3.55	96.94	1.19
Chlorpropham	0.5	95.50	3.59	96.43	11.03	108.31	6.05	96.22	25.28	40.81	17.23
	2.5	101.54	4.18	108.12	6.62	89.83	2.12	98.28	6.38	92.46	17.90
Clofentezine	0.5	74.30	3.03	95.79	11.18	87.18	10.00	91.94	2.54	88.78	4.95
	2.5	99.24	6.25	81.41	3.03	100.20	2.74	95.81	1.23	100.34	1.34
Difenoconazole	0.5	102.21	1.20	105.28	14.53	97.31	1.57	101.53	1.25	101.70	1.36
	2.5	96.53	2.93	82.68	4.95	95.82	1.99	96.88	3.76	94.84	3.97
Diniconazole	0.5	92.47	1.67	88.91	16.36	105.98	4.08	93.54	11.92	93.43	3.21
	2.5	98.91	2.33	100.95	15.55	108.00	7.03	96.16	3.77	92.44	5.24
Diphenamid	0.5	105.79	3.27	63.67	14.83	91.95	7.51	66.52	3.86	34.84	14.64
	2.5	107.93	6.49	47.90	6.29	129.80	31.64	99.60	5.44	102.74	15.18
Endosulfan- α	0.5	92.08	0.98	92.88	3.66	92.62	0.50	79.68	1.51	85.27	1.20
	2.5	92.03	2.23	90.62	2.64	92.86	2.10	78.44	1.83	86.12	1.37
Endosulfan-s	0.5	140.72	4.91	109.54	16.70	100.05	13.34	96.93	3.65	105.86	7.53
	2.5	101.20	2.75	93.81	10.99	107.25	5.59	107.31	3.40	96.31	13.20
Fenamiphos	0.5	93.51	3.16	78.10	6.67	84.99	5.56	91.33	2.86	101.31	3.97
	2.5	99.79	4.26	86.77	0.73	95.68	1.42	104.96	2.32	101.23	2.32
Fenitrothion	0.5	100.00	0.96	73.43	19.24	94.17	15.14	93.76	3.13	96.63	2.68
	2.5	117.23	14.88	89.96	0.72	104.99	2.46	102.33	2.44	95.79	4.48
Flucythrinate	0.5	103.26	3.65	97.94	5.07	102.56	2.86	104.78	1.72	95.15	4.38
	2.5	100.74	1.74	89.21	5.16	101.51	2.01	101.46	2.77	97.66	4.25
Heptachlor -epoxide	0.5	95.65	0.44	91.63	6.32	93.77	1.02	82.01	1.61	83.05	0.63
	2.5	91.42	3.12	89.90	0.99	92.74	1.91	80.86	2.43	84.77	0.64
Imazalil	0.5	89.37	0.74	105.44	14.51	84.88	4.71	90.27	1.82	93.02	6.34
	2.5	87.52	2.66	49.54	3.97	81.17	1.12	89.06	3.78	88.77	3.27
Indanofan	0.5	99.36	1.71	105.69	7.01	99.95	2.47	101.20	1.84	99.33	3.71
	2.5	100.23	1.55	83.82	1.36	102.71	3.96	101.27	2.75	97.95	0.98
Iprovalicarb	0.5	103.88	5.28	106.41	4.17	59.22	13.41	81.61	4.91	93.25	4.72
	2.5	104.36	6.30	85.52	2.25	114.03	8.38	90.14	2.45	81.39	11.10
Isofenphos	0.5	98.01	2.10	79.12	7.74	89.11	8.24	92.33	1.94	88.26	2.13
	2.5	104.44	1.24	94.62	1.19	108.92	1.37	100.72	6.06	99.02	3.62
Methidathion	0.5	102.55	2.27	67.42	3.56	80.09	19.93	95.67	3.35	110.59	9.27
	2.5	107.00	2.20	94.90	0.09	102.31	5.21	106.19	2.77	70.58	5.65
Metobromuron	0.5	94.77	0.72	96.48	13.61	98.95	2.35	94.65	2.47	86.50	2.22
	2.5	95.47	1.17	87.61	4.80	97.10	1.89	98.94	1.20	89.72	1.35
Metribuzin	0.5	107.51	1.53	92.18	8.73	92.29	5.05	95.13	2.12	91.96	1.25
	2.5	96.48	3.55	72.87	5.04	93.38	2.19	96.13	2.31	93.08	1.82

Table 4. Recoveries of 45 pesticides in 5 samples by GC-ECD/NPD analysis using QuEChERS method (continued).

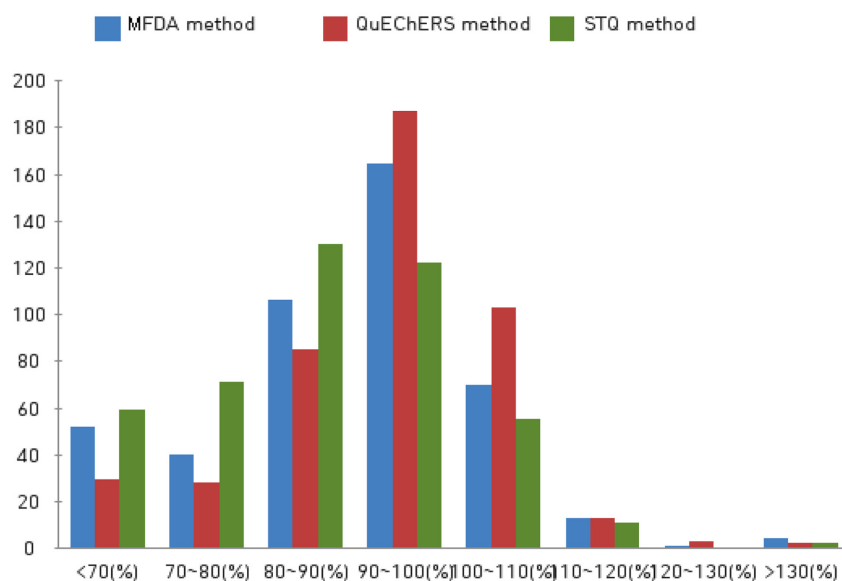
Pesticide	Spiking level (mg/kg)	Potato		Apple		Pepper		Bean		Rice	
		Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)
Mevinphos	0.5	102.15	1.50	80.06	19.52	108.02	3.43	94.79	2.51	88.09	7.86
	2.5	94.50	8.11	76.69	1.42	93.22	3.79	91.38	5.89	76.02	9.33
Molinate	0.5	47.49	15.05	94.69	6.15	110.07	0.98	36.03	3.45	44.22	7.90
	2.5	82.48	16.02	66.03	10.45	91.40	2.14	54.37	7.38	86.89	3.55
Oxadiazon	0.5	96.16	0.47	96.14	2.28	100.30	2.10	95.34	1.07	95.10	1.79
	2.5	95.73	0.93	86.63	5.90	99.32	2.48	95.88	1.72	95.41	1.27
Phosphamidone	0.5	129.00	9.38	64.82	8.84	71.44	12.22	101.20	5.49	130.65	8.34
	2.5	125.05	13.35	64.39	3.33	92.19	6.50	105.24	1.66	66.48	8.00
Probenazole	0.5	98.35	0.68	91.76	12.72	91.10	1.48	88.26	2.80	86.50	3.41
	2.5	88.57	3.39	66.39	4.28	88.52	2.50	90.88	2.05	82.47	1.95
Prochloraz	0.5	94.21	1.18	84.43	10.45	92.87	2.15	103.07	6.51	99.26	1.48
	2.5	94.92	1.64	74.95	3.06	91.10	2.00	97.41	2.72	94.68	2.55
Procymidone	0.5	92.94	0.57	91.79	15.27	97.52	0.32	98.43	1.03	93.81	2.36
	2.5	97.84	0.52	93.41	1.35	99.87	1.60	101.83	1.35	95.01	1.23
Prothiophos	0.5	89.40	2.49	88.26	3.11	93.30	7.24	64.99	2.99	93.65	4.49
	2.5	96.33	1.82	97.80	1.33	97.84	1.71	72.88	4.64	98.28	1.58
Pyriminobac -methyl	0.5	104.73	2.88	91.58	7.43	112.89	6.02	109.13	1.04	94.25	5.94
	2.5	111.43	5.05	95.86	6.78	112.94	15.39	97.16	2.61	100.14	4.28
Simazine	0.5	74.87	6.48	85.45	10.23	100.75	1.78	59.17	3.66	103.22	5.61
	2.5	92.92	1.76	98.52	6.37	87.41	1.68	96.03	5.72	87.95	0.97
Simeconazole	0.5	91.44	3.27	86.58	17.40	97.21	0.61	85.98	2.15	95.51	3.71
	2.5	87.89	0.34	84.81	3.34	89.73	2.32	99.77	0.62	87.92	1.08
Tebufenpyrad	0.5	90.00	16.77	104.24	20.33	92.46	6.33	43.66	3.19	85.30	10.24
	2.5	99.39	2.54	75.81	1.32	97.04	1.87	74.48	3.95	79.88	18.69
Tefluthrin	0.5	95.75	0.57	100.25	22.00	94.93	0.91	83.92	2.34	81.61	2.77
	2.5	88.64	5.81	91.79	2.37	92.06	2.17	81.09	3.15	80.76	1.93
Terbufos	0.5	73.03	1.17	83.14	4.44	94.76	3.35	67.15	3.80	102.55	7.68
	2.5	88.53	7.45	106.36	2.25	107.47	3.85	78.17	1.94	112.14	11.56
Tetraconazole	0.5	100.30	0.94	99.22	4.86	99.04	0.78	102.68	1.30	96.40	1.66
	2.5	97.63	1.02	85.23	3.41	100.33	1.65	104.45	2.04	96.26	1.18
Tetradifon	0.5	101.47	1.53	102.51	12.44	95.27	1.91	87.93	1.75	95.01	1.79
	2.5	96.69	1.05	89.70	2.71	98.01	2.24	88.14	2.05	94.95	1.54
Thiazopyr	0.5	113.41	12.73	95.89	8.44	117.67	8.98	96.16	12.57	107.92	7.26
	2.5	116.01	11.70	96.94	3.19	104.06	1.28	104.74	5.77	94.68	2.58
Thifluzamide	0.5	99.73	1.25	102.53	8.41	101.50	1.62	101.73	1.43	97.96	1.60
	2.5	104.82	1.36	81.79	4.29	103.98	2.09	104.04	1.62	97.96	1.68
Zoxamide	0.5	102.24	1.07	106.19	6.41	96.71	3.25	100.98	3.32	95.68	1.41
	2.5	101.07	6.93	79.81	10.12	99.51	3.45	93.52	7.06	92.10	7.62

Table 5. Recoveries of 45 pesticides in 5 samples by GC-ECD/NPD analysis using STQ method

Pesticide	Spiking level (mg/kg)	Potato		Apple		Pepper		Bean		Rice	
		Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)
Aldrin	2.0	105.56	3.49	87.50	1.86	113.92	25.69	73.37	1.52	97.42	8.98
	10.0	75.70	4.47	79.77	5.21	79.15	2.86	59.67	2.65	75.18	0.71
Azinphos -methyl	2.0	98.96	0.88	95.80	4.65	113.10	3.79	77.89	6.15	79.85	5.80
	10.0	92.42	4.43	91.93	4.86	87.38	9.34	81.27	3.79	87.63	7.36
Azoxystrobin	2.0	109.62	4.14	50.65	5.33	108.02	30.48	101.26	35.10	43.59	10.74
	10.0	84.21	3.29	51.07	5.72	74.65	4.16	69.89	10.12	49.77	16.27
Bifenthrin	2.0	99.91	2.65	99.71	0.76	102.79	2.96	83.73	0.91	99.92	3.87
	10.0	73.10	2.43	83.78	4.39	87.16	3.72	72.37	2.78	86.25	0.69
Buprofezin	2.0	96.06	9.00	104.10	9.48	90.17	13.51	88.63	3.31	86.70	8.47
	10.0	97.43	10.84	93.53	11.83	94.04	11.64	88.81	1.46	82.70	1.39
Cadusafos	2.0	96.78	1.33	89.11	2.52	91.86	5.00	77.02	5.24	91.73	2.20
	10.0	90.91	4.33	94.97	13.17	87.49	4.25	79.52	1.56	95.60	13.71
Captan	2.0	75.71	3.60	96.50	4.03	107.36	3.64	N/D	-	13.42	6.31
	10.0	63.68	7.28	83.98	5.91	84.15	4.59	N/D	-	32.01	0.32
Chlorfenapyr	2.0	105.23	2.17	98.63	1.24	105.35	2.03	94.42	0.76	97.21	3.63
	10.0	77.79	1.93	83.50	4.12	91.16	3.44	83.35	2.53	86.99	0.50
Chlorpropham	2.0	98.61	2.77	89.87	3.03	91.51	9.12	7.04	4.03	92.76	5.89
	10.0	95.06	4.47	112.49	23.81	97.93	6.35	24.18	2.97	93.49	4.70
Clofentezine	2.0	73.38	2.73	66.97	2.71	83.34	3.40	59.36	1.15	60.21	3.90
	10.0	63.21	0.97	62.94	1.76	68.98	2.29	73.32	2.04	63.52	1.21
Difenoconazole	2.0	109.52	3.28	89.15	12.98	112.64	6.66	92.00	4.67	82.58	7.65
	10.0	82.33	4.20	71.39	6.79	85.02	4.96	80.54	7.67	70.82	6.32
Diniconazole	2.0	89.14	2.74	75.35	5.43	94.90	13.21	64.37	1.54	92.51	2.87
	10.0	87.19	5.61	80.34	6.42	84.57	7.62	72.01	5.17	83.39	4.03
Diphenamid	2.0	97.26	2.81	94.41	3.84	101.54	8.37	83.54	2.50	88.24	6.13
	10.0	89.97	6.24	96.18	7.22	90.86	6.08	86.26	1.71	87.28	3.08
Endosulfan- α	2.0	99.67	2.13	96.82	0.94	101.38	3.02	82.03	0.95	95.47	3.37
	10.0	72.97	1.42	83.80	3.47	87.19	3.15	72.20	1.99	84.78	0.72
Endosulfan-s	2.0	104.46	10.22	89.52	10.62	85.82	4.70	100.32	1.73	94.64	7.61
	10.0	77.22	3.75	86.79	3.75	82.98	18.25	89.88	1.34	82.27	0.83
Fenamiphos	2.0	80.44	1.91	71.78	1.50	77.24	5.18	61.50	7.71	80.34	4.16
	10.0	91.63	4.84	85.99	5.93	80.17	8.14	75.87	1.79	85.41	6.03
Fenitrothion	2.0	101.53	1.08	95.65	2.79	101.63	5.70	92.59	2.52	94.49	4.07
	10.0	95.29	4.44	96.89	5.38	93.33	5.47	87.49	2.65	87.72	4.43
Flucythrinate	2.0	99.18	2.80	89.21	1.88	110.85	6.23	89.75	11.70	79.55	4.32
	10.0	76.64	2.86	81.93	4.75	89.67	3.38	85.48	4.25	83.85	1.58
Heptachlor -epoxide	2.0	100.72	2.36	96.86	1.10	101.35	3.54	82.14	0.84	95.70	3.34
	10.0	74.26	1.54	83.70	3.60	86.59	3.04	73.49	2.19	84.25	0.32
Imazalil	2.0	101.41	4.14	75.79	3.69	85.32	3.70	73.22	3.00	73.10	5.11
	10.0	75.92	4.41	58.55	1.18	67.27	4.51	72.03	3.75	62.61	9.74
Indanofan	2.0	100.00	3.53	90.96	2.14	104.66	3.23	92.48	3.34	88.52	2.97
	10.0	77.86	2.60	81.34	4.20	88.76	3.08	84.07	4.46	83.14	0.22
Iprovalicarb	2.0	87.79	3.30	86.51	6.50	106.76	19.82	88.19	17.24	91.77	5.57
	10.0	87.34	11.82	90.28	9.07	94.42	6.07	95.94	12.88	83.64	6.15

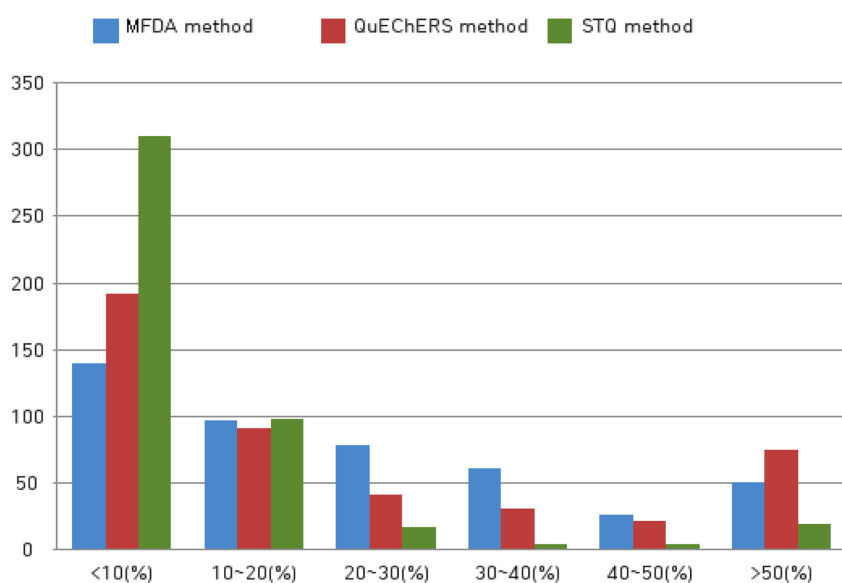
Table 5. Recoveries of 45 pesticides in 5 samples by GC-ECD/NPD analysis using STQ method (continued)

Pesticide	Spiking level (mg/kg)	Potato		Apple		Pepper		Bean		Rice	
		Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)
Isofenphos	2.0	102.86	1.07	94.57	3.94	102.17	6.38	93.66	1.99	93.50	1.89
	10.0	101.33	5.00	99.37	4.13	98.14	3.61	96.43	1.52	92.05	5.10
Methidathion	2.0	100.21	1.53	95.52	2.52	107.20	7.75	90.97	3.09	96.94	4.83
	10.0	88.52	5.47	89.90	5.02	86.23	5.96	83.59	1.93	81.77	4.72
Metobromuron	2.0	102.70	2.70	97.89	2.10	113.15	5.48	99.35	0.84	93.41	3.47
	10.0	77.20	2.24	87.71	3.94	93.23	2.29	87.84	1.64	86.35	0.91
Metribuzin	2.0	101.98	3.45	89.51	1.48	100.38	5.08	86.57	1.45	83.30	3.66
	10.0	73.40	2.76	75.10	4.13	79.73	3.87	74.07	2.80	71.41	0.56
Mevinphos	2.0	56.29	2.43	56.23	8.76	61.34	9.47	41.14	2.23	48.20	5.72
	10.0	44.77	4.75	51.56	4.20	48.34	5.16	41.49	4.44	41.51	4.79
Molinate	2.0	19.61	1.06	64.95	2.17	52.01	8.21	10.76	9.63	68.55	4.72
	10.0	74.40	9.19	87.30	16.81	64.05	15.32	45.62	4.17	91.62	15.33
Oxadiazon	2.0	105.08	1.92	99.82	0.91	106.20	2.99	93.97	0.21	97.68	4.05
	10.0	76.89	2.07	85.33	4.34	91.57	3.01	83.77	2.08	86.86	0.29
Phosphamidone	2.0	74.74	3.42	77.25	2.64	80.48	7.69	55.29	3.89	70.68	2.58
	10.0	54.70	4.74	59.50	8.41	50.25	14.42	42.57	3.03	71.78	7.83
Probenazole	2.0	72.86	5.29	82.03	2.00	80.64	5.79	64.93	2.27	41.66	8.27
	10.0	71.07	3.20	72.92	7.77	69.83	3.66	48.10	7.23	39.15	1.75
Prochloraz	2.0	96.90	4.41	54.91	4.48	91.19	10.89	74.18	7.94	65.41	1.58
	10.0	74.66	4.27	70.80	6.50	70.67	4.74	77.51	4.33	70.40	2.64
Procymidone	2.0	101.00	1.50	98.16	0.98	107.45	1.66	96.01	0.57	96.42	3.77
	10.0	79.07	2.23	86.43	4.18	91.92	2.40	86.70	1.72	87.15	0.04
Prothiophos	2.0	100.36	0.89	92.24	2.30	97.86	6.04	76.97	2.19	93.99	3.13
	10.0	96.39	5.20	95.81	4.40	92.59	4.47	79.51	1.52	86.45	4.54
Pyriminobac -methyl	2.0	101.07	3.75	96.64	6.03	118.22	12.55	115.52	12.84	104.51	10.79
	10.0	95.70	3.61	103.54	3.54	98.24	4.56	94.37	2.93	96.93	3.52
Simazine	2.0	154.94	1.90	99.54	2.53	117.44	3.88	147.59	2.50	105.59	5.93
	10.0	116.28	3.32	93.69	2.71	100.78	0.87	107.47	1.12	92.05	1.23
Simeconazole	2.0	108.16	2.94	89.05	1.89	101.18	8.14	103.32	0.36	86.92	8.88
	10.0	81.89	3.72	82.28	5.04	84.71	2.21	84.89	2.24	72.80	1.08
Tebufenpyrad	2.0	98.40	1.21	93.64	3.27	102.27	8.50	90.41	1.21	96.11	5.44
	10.0	91.52	4.02	95.18	5.57	92.10	5.59	84.98	1.92	85.71	3.14
Tefluthrin	2.0	100.39	2.82	97.42	1.02	101.28	4.90	84.73	0.84	94.51	3.49
	10.0	71.08	1.49	84.04	3.82	88.34	3.79	75.95	2.20	84.22	0.44
Terbufos	2.0	89.11	2.68	80.83	3.54	81.20	7.15	66.37	5.47	82.33	2.87
	10.0	92.23	3.80	97.47	8.39	89.81	2.16	79.00	2.27	91.32	4.76
Tetraconazole	2.0	101.75	2.23	89.39	2.73	106.76	3.00	94.84	1.11	83.45	3.35
	10.0	76.32	2.06	78.18	4.23	86.89	3.18	81.24	2.28	73.04	1.70
Tetradifon	2.0	106.27	2.99	100.02	1.73	104.97	3.61	88.83	1.45	97.73	2.92
	10.0	74.89	1.49	82.59	3.59	87.03	2.83	75.04	1.89	85.18	0.27
Thiazopyr	2.0	97.13	1.31	99.82	10.55	92.55	5.04	94.62	6.28	99.32	5.91
	10.0	93.45	6.08	99.99	8.08	97.37	5.29	86.85	3.40	91.62	3.01
Thifluzamide	2.0	105.76	2.17	49.40	8.63	103.26	3.73	87.42	0.41	47.56	9.48
	10.0	84.28	1.88	47.32	4.78	82.96	3.70	73.53	4.43	42.48	7.48
Zoxamide	2.0	108.50	4.03	91.89	2.64	110.17	3.16	95.61	2.64	91.60	3.92
	10.0	82.76	2.91	83.46	5.17	89.49	3.39	81.90	4.59	76.56	0.35



* y = the number of test samples, x = percentage

Fig. 3. Recovery distribution of 45 pesticides in 5 samples by analysis method.



* y = the number of test samples, x = percentage

Fig. 4. Matrix effect distribution of 45 pesticides in 5 samples by analysis method.

Matrix effect

45종 농약에 대하여 감자, 사과, 고추, 대두, 현미 5가지 시료의 matrix effect는 다성분 동시분석법 제 1법 $\pm 0.14\sim 220.92$ (평균 24.61)%, QuEChERS분석법 $\pm 0.00\sim 239.09$ (평균 23.98)%, STQ분석법 $\pm 0.04\sim 88.00$ (평균 11.24)%로 나타났다. 분석방법에 따른 평균 matrix effect의 분포를 Fig. 4와 같이 나타내었으며 Table 4와 같이 동일한 시료일지라도 농약의 첨가농도가 낮을수록 높은 영향을 받는 것으로

확인되었다. 이는 시료 추출액의 농도는 동일하지만 첨가된 표준 농약의 농도가 낮을 때 matrix의 영향을 더 크게 받기 때문일 것으로 판단하였다(Hajlov등, 1998). 또한 STQ분석법을 적용하여 분석하였을 때 matrix에 의한 간섭이 현저하게 감소하였음을 확인하였고, 이로 인한 matrix내 분석 방해 물질의 정제 효과가 다른 다성분 동시 분석방법에 비해 높다고 판단하였다.

Table 6. Matrix effect of 45 pesticides in 5 samples by GC-ECD/NPD analysis using MFDA method

Pesticide	Spiking level (mg/kg)	Potato		Apple		Pepper		Bean		Rice	
		M/E (%)	RSD (%)	M/E (%)	RSD (%)	M/E (%)	RSD (%)	M/E (%)	RSD (%)	M/E (%)	RSD (%)
Aldrin	0.2	14.35	8.47	27.05	7.78	220.92	23.04	12.07	1.45	7.72	2.35
	1.0	14.52	2.77	5.91	2.23	7.46	1.01	4.57	0.25	4.31	3.67
Azinphos -methyl	0.2	2.96	9.65	3.33	10.23	14.03	12.56	20.48	12.98	22.19	1.24
	1.0	0.35	9.61	4.46	1.32	13.82	3.29	16.28	3.98	19.58	2.98
Azoxystrobin	0.2	69.56	4.89	29.84	11.65	29.77	1.25	51.47	3.47	38.26	1.04
	1.0	19.57	3.55	1.48	2.59	13.18	2.12	18.04	2.66	20.72	3.45
Bifenthrin	0.2	12.51	0.26	10.52	3.64	27.05	4.69	9.52	2.69	5.22	16.65
	1.0	11.31	2.04	6.83	3.98	11.46	3.67	7.28	1.14	6.87	2.63
Buprofezin	0.2	10.97	1.45	8.95	1.08	27.54	8.66	32.96	3.47	27.19	1.57
	1.0	1.62	0.23	18.08	1.09	30.30	0.88	36.83	2.58	36.04	1.06
Cadusafos	0.2	26.90	2.98	23.56	0.69	37.00	2.44	38.51	7.78	43.50	4.01
	1.0	1.37	1.53	34.50	3.22	40.17	2.12	42.51	3.64	41.47	4.60
Captan	0.2	61.80	3.66	69.63	0.08	93.01	3.51	14.29	6.33	31.99	11.05
	1.0	28.57	2.96	25.88	4.74	20.78	3.70	15.89	1.67	4.48	4.25
Chlorfenapyr	0.2	18.12	9.01	8.32	0.74	43.80	2.04	21.56	2.69	18.86	16.98
	1.0	11.59	4.47	3.64	2.89	17.23	2.99	14.58	3.34	11.56	4.11
Chlorpropham	0.2	3.63	12.15	78.69	2.62	82.21	2.71	84.70	9.65	85.56	17.77
	1.0	54.53	5.01	77.74	3.56	80.72	2.84	83.23	1.69	82.75	3.53
Clofentezine	0.2	30.43	16.89	25.73	1.99	48.13	1.06	33.46	19.15	46.39	4.86
	1.0	24.33	6.64	22.49	2.74	51.90	3.43	21.10	2.54	18.62	2.96
Difenoconazole	0.2	15.92	20.94	54.67	4.09	29.65	7.43	28.06	11.35	5.59	2.66
	1.0	23.07	10.69	27.24	0.91	16.29	3.65	22.36	4.05	16.51	1.63
Diniconazole	0.2	0.85	1.55	22.32	11.16	27.84	0.67	36.83	2.63	38.16	3.52
	1.0	1.30	23.66	20.43	2.83	29.12	2.09	36.65	3.62	36.59	1.54
Diphenamid	0.2	5.29	0.89	23.98	2.91	34.65	1.54	40.15	1.47	52.42	1.06
	1.0	1.38	10.67	23.49	2.11	32.34	4.02	39.66	2.94	41.65	0.65
Endosulfan- α	0.2	2.34	9.04	3.00	5.56	1.33	2.68	3.05	1.00	4.95	2.24
	1.0	0.89	3.39	1.85	1.43	1.68	3.25	1.32	2.32	4.24	0.97
Endosulfan-s	0.2	32.77	13.13	19.94	5.81	44.11	3.06	15.76	2.99	20.21	10.01
	1.0	20.91	6.17	11.44	0.78	36.07	2.23	13.13	2.84	22.82	2.64
Fenamiphos	0.2	0.74	16.96	3.30	1.36	9.02	1.10	16.76	0.87	17.84	2.03
	1.0	1.25	11.07	6.54	1.51	11.09	3.19	16.59	2.61	15.15	3.15
Fenitrothion	0.2	35.90	7.68	13.95	11.07	21.98	2.65	26.30	0.14	30.18	5.68
	1.0	5.05	20.08	18.86	2.44	22.70	2.77	25.73	1.94	24.51	2.69
Flucythrinate	0.2	42.29	7.44	44.27	11.63	66.53	9.48	68.25	1.22	37.15	16.33
	1.0	28.53	19.96	22.59	4.23	35.19	3.09	30.61	1.58	26.06	2.14
Heptachlor -epoxide	0.2	4.74	2.09	8.13	13.67	11.23	1.25	12.26	3.67	6.53	11.04
	1.0	5.42	2.60	3.77	2.54	2.14	3.21	4.41	3.58	2.27	2.66
Imazalil	0.2	8.21	6.33	12.19	9.07	18.56	5.54	16.02	1.98	13.05	12.09
	1.0	12.20	1.49	9.80	3.77	38.45	2.66	15.84	2.69	10.68	2.14
Indanofan	0.2	27.38	7.11	29.57	4.15	71.90	6.67	39.37	7.78	26.21	11.45
	1.0	20.34	11.04	17.84	2.43	28.21	2.49	23.27	3.47	21.54	4.63
Iprovalicarb	0.2	13.77	2.09	10.05	4.96	18.23	2.88	32.94	1.63	33.13	7.71
	1.0	2.68	6.33	25.04	1.09	33.95	0.54	35.43	2.69	32.52	4.11

Table 6. Matrix effect of 45 pesticides in 5 samples by GC-ECD/NPD analysis using MFDA method (continued)

Pesticide	Spiking level (mg/kg)	Potato		Apple		Pepper		Bean		Rice	
		M/E (%)	RSD (%)	M/E (%)	RSD (%)	M/E (%)	RSD (%)	M/E (%)	RSD (%)	M/E (%)	RSD (%)
Isofenphos	0.2	2.34	8.60	3.57	5.01	13.42	1.21	18.85	2.47	23.25	2.06
	1.0	0.36	2.60	7.57	2.88	13.51	4.71	17.12	2.05	16.21	2.12
Methidathion	0.2	0.85	17.48	5.15	6.03	14.08	2.04	21.72	0.56	22.59	5.98
	1.0	1.05	0.57	7.65	4.00	13.70	3.66	17.73	1.09	17.02	3.11
Metobromuron	0.2	1.68	19.68	5.59	7.82	31.82	10.03	5.28	9.54	4.88	6.33
	1.0	6.87	4.07	1.36	3.98	5.79	1.87	3.17	2.44	3.35	2.64
Metribuzin	0.2	25.73	11.15	11.09	9.66	36.58	8.81	39.02	4.66	25.88	1.54
	1.0	18.70	1.35	1.93	1.29	21.18	2.96	19.86	2.84	14.34	2.84
Mevinphos	0.2	70.39	14.99	24.71	10.11	112.77	5.50	87.12	3.88	69.26	1.02
	1.0	43.78	1.09	12.40	0.45	60.95	3.18	50.03	3.64	38.10	3.06
Molinate	0.2	4.33	1.68	81.86	10.63	68.62	1.63	71.99	1.01	74.13	3.65
	1.0	4.25	8.12	32.24	2.49	47.39	2.19	53.55	1.95	51.71	4.02
Oxadiazon	0.2	11.22	4.47	51.95	12.11	28.11	7.48	17.57	2.67	12.70	4.51
	1.0	6.35	1.54	35.52	3.08	2.96	0.65	8.67	0.24	8.03	3.62
Phosphamidone	0.2	68.90	8.98	6.55	13.60	40.52	9.92	47.28	1.12	45.33	9.98
	1.0	16.88	0.58	4.10	1.66	29.27	0.78	33.94	3.98	31.97	1.98
Probenazole	0.2	31.41	6.35	35.35	12.77	60.50	0.56	42.01	2.04	36.52	6.66
	1.0	19.15	6.31	24.77	4.56	38.47	2.84	28.91	11.97	21.60	4.91
Prochloraz	0.2	22.55	2.98	28.57	5.60	18.12	2.94	51.85	2.30	37.06	3.34
	1.0	9.20	1.77	21.10	4.21	44.87	1.65	12.41	15.88	11.57	6.35
Procymidone	0.2	0.36	1.44	6.38	0.96	20.32	1.35	2.73	6.64	2.68	1.05
	1.0	1.12	1.09	13.99	3.68	4.01	2.32	1.83	7.65	3.46	11.13
Prothiophos	0.2	0.98	2.99	0.14	1.67	14.59	1.04	18.36	8.99	21.83	2.87
	1.0	0.96	3.64	2.46	2.56	12.27	4.80	15.33	9.65	14.87	13.51
Pyriminobac -methyl	0.2	5.06	11.62	3.13	10.14	29.64	6.55	39.63	8.12	39.54	2.04
	1.0	1.61	1.00	5.68	1.62	31.37	2.26	40.00	5.62	39.96	16.32
Simazine	0.2	15.03	7.94	15.21	5.54	141.99	4.15	5.33	0.23	15.09	10.69
	1.0	17.61	5.51	22.87	3.48	35.77	0.91	5.40	6.46	3.80	9.98
Simeconazole	0.2	12.29	6.36	79.04	13.67	201.88	1.17	23.55	9.69	14.13	16.98
	1.0	7.13	7.99	36.24	2.61	21.30	1.63	1.80	8.19	0.45	6.24
Tebufenpyrad	0.2	3.91	9.93	43.67	11.00	29.15	2.03	41.39	4.41	2.42	11.32
	1.0	2.46	8.30	11.95	3.53	29.77	4.11	37.84	18.65	34.03	7.91
Tefluthrin	0.2	7.68	11.05	0.86	7.10	18.21	4.00	21.54	2.06	9.85	9.48
	1.0	6.09	6.64	17.71	2.65	7.00	2.11	6.82	22.68	5.90	8.84
Terbufos	0.2	1.27	10.06	9.36	8.22	29.27	1.63	32.09	4.07	35.75	2.06
	1.0	2.15	1.57	3.15	3.84	30.47	3.58	31.86	21.03	30.22	8.59
Tetraconazole	0.2	4.12	14.77	14.75	6.99	22.91	5.65	9.31	1.98	7.80	5.41
	1.0	5.18	8.07	23.90	4.79	8.97	2.51	6.00	14.63	6.33	6.94
Tetradifon	0.2	12.10	2.88	5.01	7.14	12.63	5.44	11.47	2.54	7.43	1.67
	1.0	5.98	1.96	4.14	2.61	1.69	2.06	0.60	12.12	2.85	14.49
Thiazopyr	0.2	24.46	5.09	3.94	5.08	73.85	1.35	76.97	1.87	79.61	1.54
	1.0	2.86	5.43	0.15	3.21	40.90	2.07	47.43	17.50	46.93	12.21
Thifluzamide	0.2	10.35	3.24	67.73	1.65	15.02	7.88	22.33	11.01	10.95	6.97
	1.0	8.68	9.47	31.44	4.66	7.57	1.88	11.97	8.90	9.57	4.77
Zoxamide	0.2	58.59	12.69	4.97	12.00	101.88	4.69	87.33	7.68	51.38	0.99
	1.0	44.11	1.00	6.65	3.52	69.56	4.33	56.34	6.63	31.15	8.90

Table 7. Matrix effect of 45 pesticides in 5 samples by GC-ECD/NPD analysis using QuEChERS method

Pesticide	Spiking level (mg/kg)	Potato		Apple		Pepper		Bean		Rice	
		Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)
Aldrin	0.5	4.27	10.62	60.46	14.99	10.79	7.44	19.38	22.90	13.33	6.84
	2.5	5.30	4.80	66.41	11.98	2.33	2.64	2.57	2.05	1.65	11.01
Azinphos -methyl	0.5	31.72	11.64	35.32	12.65	11.23	8.69	35.91	17.84	43.17	4.55
	2.5	15.88	2.99	14.71	11.10	5.90	2.31	8.88	6.35	6.74	2.01
Azoxystrobin	0.5	74.17	9.98	80.03	21.21	47.40	9.93	83.75	8.45	45.50	2.19
	2.5	22.29	6.08	66.17	3.43	18.24	10.51	31.29	1.87	23.50	4.09
Bifenthrin	0.5	11.30	7.64	23.36	8.86	10.24	16.66	10.23	6.37	9.78	6.51
	2.5	6.33	7.44	69.65	5.66	5.36	7.04	4.39	2.27	7.17	22.04
Buprofezin	0.5	26.42	6.92	6.96	8.01	6.87	10.35	62.28	9.41	4.67	7.79
	2.5	38.38	4.62	10.46	3.62	6.76	6.04	12.52	6.63	18.02	1.05
Cadusafos	0.5	9.95	8.06	21.10	4.67	4.80	20.84	3.58	18.40	8.99	8.06
	2.5	6.82	9.38	14.27	4.13	6.90	11.06	4.86	7.41	9.93	5.87
Captan	0.5	84.16	7.61	162.47	5.23	83.08	4.60	9.91	6.97	1.46	8.99
	2.5	21.07	3.18	56.44	14.27	5.46	22.66	18.00	17.08	36.39	1.56
Chlorfenapyr	0.5	4.29	4.19	18.25	11.45	5.80	8.89	6.87	13.63	5.62	1.93
	2.5	2.92	6.94	74.78	1.72	2.69	3.01	2.16	22.03	7.20	4.45
Chlorpropham	0.5	1.60	12.45	0.23	8.55	11.24	9.64	7.48	14.61	239.09	4.61
	2.5	7.98	7.77	6.54	3.97	2.46	4.69	2.60	2.07	6.70	1.09
Clofentezine	0.5	30.91	13.62	32.09	7.96	38.07	7.63	47.75	16.69	68.87	6.35
	2.5	58.38	4.07	45.43	8.18	82.99	8.93	77.91	12.09	98.24	5.49
Difenoconazole	0.5	15.82	24.44	20.67	7.64	21.73	12.67	17.99	20.11	16.66	9.15
	2.5	16.07	2.94	66.80	19.24	18.93	3.66	20.59	3.37	20.81	6.84
Diniconazole	0.5	20.87	7.64	75.23	6.29	77.61	16.51	7.03	5.60	78.25	6.32
	2.5	13.89	3.08	4.73	8.61	12.59	2.74	3.21	13.47	17.49	4.18
Diphenamid	0.5	5.63	8.60	49.38	22.97	63.65	17.94	27.48	7.93	129.79	3.39
	2.5	6.19	6.63	86.19	5.11	2.50	1.05	1.99	11.02	17.65	11.59
Endosulfan- α	0.5	3.22	9.00	5.91	18.35	4.65	16.34	3.47	8.48	4.59	4.87
	2.5	0.28	2.84	71.30	32.91	0.25	0.45	0.68	2.01	0.99	10.43
Endosulfan-s	0.5	23.08	4.62	37.84	15.65	7.01	14.61	14.32	6.15	1.35	5.58
	2.5	10.44	4.65	54.31	11.20	4.59	1.77	34.94	6.98	144.83	14.67
Fenamiphos	0.5	24.07	4.07	13.51	12.30	0.49	11.13	22.34	6.31	13.49	9.13
	2.5	16.76	9.66	6.65	13.87	2.49	10.97	5.93	3.17	2.83	15.40
Fenitrothion	0.5	6.92	4.33	11.07	8.90	7.82	8.51	3.06	7.46	3.14	7.48
	2.5	7.32	7.48	12.26	4.29	7.20	2.04	2.65	3.34	3.92	5.98
Flucythrinate	0.5	48.12	8.60	55.64	6.47	55.13	7.69	63.30	6.77	64.07	8.51
	2.5	17.58	3.15	66.68	19.26	23.65	3.66	23.03	1.02	28.28	4.78
Heptachlor -epoxide	0.5	8.30	11.15	16.17	7.64	10.18	6.03	10.30	24.00	8.97	7.15
	2.5	0.70	5.48	70.19	10.27	1.43	2.37	2.04	2.09	2.82	6.46
Imazalil	0.5	25.85	6.45	28.39	8.94	30.46	7.70	26.40	8.12	17.10	6.45
	2.5	9.88	9.09	72.72	6.53	0.18	2.06	1.83	0.99	0.00	7.48
Indanofan	0.5	24.50	7.34	61.15	6.18	35.49	22.30	28.31	7.68	25.96	6.09
	2.5	14.25	4.62	62.54	20.77	15.61	1.07	15.46	0.17	19.51	4.04
Iprovalicarb	0.5	41.55	7.99	36.36	3.54	55.52	4.98	54.08	3.19	34.45	7.39
	2.5	22.87	1.96	7.30	11.67	9.10	3.99	78.71	1.04	9.49	1.02

Table 7. Matrix effect of 45 pesticides in 5 samples by GC-ECD/NPD analysis using QuEChERS method (continued)

Pesticide	Spiking level (mg/kg)	Potato		Apple		Pepper		Bean		Rice	
		Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)
Aldrin	0.5	4.27	10.62	60.46	14.99	10.79	7.44	19.38	22.90	13.33	6.84
Isofenphos	0.5	8.93	21.15	11.22	23.14	2.06	11.15	5.17	16.62	7.15	8.48
	2.5	4.69	8.56	2.94	17.38	4.75	4.61	1.78	2.05	4.25	2.30
Methidathion	0.5	16.66	20.64	20.60	15.92	38.32	21.26	13.52	6.61	2.36	5.65
	2.5	7.74	7.78	3.46	6.36	1.57	2.35	0.97	5.63	33.11	6.97
Metobromuron	0.5	3.99	4.63	13.28	12.74	7.38	18.19	7.32	7.94	9.29	7.94
	2.5	3.42	3.09	64.81	2.57	1.91	3.64	2.05	6.43	6.06	2.14
Metribuzin	0.5	28.03	11.33	40.10	10.64	38.75	14.76	36.31	6.35	40.88	8.66
	2.5	15.18	4.69	69.53	0.20	15.54	8.04	13.56	1.98	16.88	1.08
Mevinphos	0.5	48.79	20.64	85.57	9.09	51.53	6.05	70.36	22.32	66.02	7.03
	2.5	29.43	5.50	59.80	3.74	33.40	9.00	34.97	1.07	40.71	11.00
Molinate	0.5	13.67	14.63	85.97	11.10	86.84	4.99	50.86	18.88	72.02	6.98
	2.5	6.66	3.94	25.40	19.41	23.72	4.68	3.38	2.64	19.80	10.78
Oxadiazon	0.5	10.91	5.18	8.37	6.98	11.47	5.06	13.19	16.32	9.72	8.33
	2.5	4.04	7.29	70.93	18.11	3.74	3.17	4.02	1.03	6.87	5.56
Phosphamidone	0.5	36.89	15.64	14.47	7.64	28.48	14.46	26.84	21.46	26.05	7.15
	2.5	20.59	6.33	30.06	1.38	5.64	1.54	18.98	11.04	27.51	3.33
Probenazole	0.5	24.34	2.61	35.62	4.68	33.34	7.76	29.65	7.36	38.43	6.84
	2.5	14.61	4.05	66.87	6.22	16.70	2.98	16.66	5.67	17.69	4.97
Prochloraz	0.5	44.51	5.48	55.24	4.62	56.57	4.98	41.99	4.60	35.61	7.45
	2.5	4.48	8.60	73.24	7.04	11.26	6.74	13.13	2.94	9.10	2.78
Procymidone	0.5	2.25	6.65	8.64	2.56	2.09	5.04	2.99	5.80	6.14	7.32
	2.5	0.35	2.67	67.12	5.42	1.63	6.03	0.32	3.66	0.94	11.84
Prothiophos	0.5	5.43	8.25	8.99	6.39	6.23	6.39	0.20	7.66	7.64	5.09
	2.5	5.09	5.49	1.54	9.29	1.72	13.64	1.36	4.14	5.47	9.49
Pyriminobac -methyl	0.5	21.38	4.69	59.77	7.15	64.13	2.60	8.61	4.15	5.78	4.80
	2.5	14.71	7.71	15.59	4.80	5.10	18.06	13.75	1.97	10.61	7.49
Simazine	0.5	33.51	5.48	93.12	8.25	88.33	8.47	62.69	7.99	11.85	8.47
	2.5	4.83	4.68	1.09	2.33	25.07	1.07	9.65	5.09	15.53	0.47
Simeconazole	0.5	3.21	2.94	43.92	6.63	11.47	3.66	10.22	6.11	4.17	4.65
	2.5	8.77	2.64	52.72	7.72	15.45	5.60	10.57	5.97	6.61	5.14
Tebufenpyrad	0.5	19.01	6.35	53.50	9.44	56.97	7.34	104.10	2.84	18.90	2.98
	2.5	6.26	7.26	21.81	6.07	6.66	7.19	18.86	6.48	17.17	2.04
Tefluthrin	0.5	6.26	2.68	12.18	5.68	10.18	5.63	10.69	3.08	11.36	6.13
	2.5	1.93	7.55	73.19	12.05	1.39	8.87	0.73	4.01	3.34	6.63
Terbufos	0.5	7.07	4.79	37.97	5.09	41.33	7.94	2.51	5.74	42.91	2.91
	2.5	2.87	8.62	1.18	15.84	6.08	5.11	0.34	3.64	4.77	5.23
Tetraconazole	0.5	7.12	8.08	11.21	4.61	9.83	8.89	8.58	2.98	6.53	3.48
	2.5	3.98	4.68	71.26	7.84	3.28	1.09	3.00	9.97	5.05	4.49
Tetradifon	0.5	7.79	4.68	16.48	3.07	9.70	4.66	8.91	7.69	5.71	3.94
	2.5	0.93	2.70	72.73	8.02	4.08	3.35	3.66	10.05	3.20	2.49
Thiazopyr	0.5	9.02	9.74	4.08	6.93	3.93	8.49	14.13	5.90	12.65	7.48
	2.5	3.47	6.68	3.94	2.35	8.70	1.99	8.84	17.47	10.89	7.89
Thifluzamide	0.5	11.90	7.61	13.44	5.52	13.37	6.70	15.53	4.80	12.86	7.55
	2.5	0.31	4.72	72.98	6.19	0.29	3.44	6.29	20.65	9.58	10.86
Zoxamide	0.5	46.14	7.79	59.92	6.94	58.17	3.88	48.73	8.01	57.47	6.30
	2.5	42.99	6.46	68.13	9.58	41.19	11.04	27.61	3.97	31.83	19.79

Table 8. Matrix effect of 45 pesticides in 5 samples by GC-ECD/NPD analysis using STQ method

Pesticide	Spiking level (mg/kg)	Potato		Apple		Pepper		Bean		Rice	
		Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)
Aldrin	2.0	5.98	7.48	24.11	7.97	13.81	2.47	6.23	11.04	5.51	1.32
	10.0	4.40	7.98	4.65	2.01	6.47	1.63	6.58	2.33	7.92	1.30
Azinphos -methyl	2.0	8.76	4.08	10.95	5.64	16.56	5.96	17.66	4.63	8.24	1.63
	10.0	0.77	6.63	3.70	11.02	6.57	4.67	8.09	4.96	7.73	2.07
Azoxystrobin	2.0	11.28	11.67	12.94	2.61	10.86	6.14	2.87	31.20	17.54	9.44
	10.0	0.97	4.15	0.96	1.65	1.85	8.98	9.81	4.17	1.02	4.69
Bifenthrin	2.0	6.63	0.65	5.77	5.69	6.73	5.32	3.96	6.99	9.36	5.21
	10.0	7.91	7.35	5.57	3.79	7.78	6.14	4.19	5.01	9.44	8.64
Buprofezin	2.0	10.46	3.67	18.82	4.63	17.78	3.44	18.87	8.66	30.13	0.63
	10.0	4.21	10.63	4.99	1.05	14.86	5.65	20.56	0.24	18.48	5.19
Cadusafos	2.0	2.48	1.10	6.39	2.35	7.63	5.02	10.85	3.20	12.16	5.48
	10.0	4.43	12.32	5.96	6.32	6.08	1.17	4.00	11.07	8.32	9.67
Captan	2.0	3.27	0.98	7.74	1.78	10.55	4.79	2.75	1.13	0.10	5.92
	10.0	8.85	5.65	1.43	3.27	3.36	4.93	1.24	5.32	4.72	4.29
Chlorfenapyr	2.0	7.00	5.73	6.84	3.14	3.86	6.34	0.95	2.30	5.10	5.31
	10.0	7.98	3.35	5.88	4.77	6.25	3.64	2.21	6.94	6.74	1.00
Chlorpropham	2.0	85.81	2.91	86.26	9.65	86.61	5.02	45.57	4.63	87.72	2.01
	10.0	43.37	1.96	46.57	5.31	48.82	11.04	88.00	19.66	52.88	3.07
Clofentezine	2.0	13.13	0.24	13.43	4.52	14.01	1.33	8.09	2.34	15.57	4.01
	10.0	4.28	5.17	3.57	2.96	9.78	18.51	15.99	2.44	7.93	22.01
Difenoconazole	2.0	3.05	5.71	8.60	0.54	11.52	2.09	3.55	4.01	0.75	2.15
	10.0	5.02	8.81	3.12	5.16	0.18	20.31	8.84	7.82	1.83	2.36
Diniconazole	2.0	3.74	5.32	7.72	8.91	18.51	9.78	16.16	1.04	27.19	2.04
	10.0	3.57	3.62	10.60	2.85	16.91	9.64	16.55	4.31	21.41	10.30
Diphenamid	2.0	6.02	2.04	12.53	19.15	16.74	15.64	15.11	11.20	15.12	12.10
	10.0	2.60	3.05	8.73	6.95	12.97	7.14	12.66	2.06	18.14	2.08
Endosulfan- α	2.0	6.19	4.59	7.74	1.57	8.12	2.87	3.62	21.04	7.81	4.66
	10.0	7.92	4.96	7.88	4.66	9.40	5.31	4.66	6.54	9.23	4.47
Endosulfan-s	2.0	4.30	11.04	29.55	10.63	12.84	1.01	10.84	3.33	11.61	3.97
	10.0	7.72	8.63	3.97	3.83	12.71	4.66	10.54	5.96	16.01	5.63
Fenamiphos	2.0	4.72	15.66	9.59	15.04	12.55	11.36	16.85	6.01	20.88	4.04
	10.0	2.17	2.84	4.99	3.01	6.74	9.54	7.53	5.47	7.65	15.63
Fenitrothion	2.0	4.01	14.98	6.86	0.68	11.00	2.27	14.46	5.08	12.54	0.34
	10.0	1.12	5.71	3.57	0.67	6.05	1.48	4.15	2.31	5.73	2.96
Flucythrinate	2.0	22.61	3.64	14.11	4.69	16.18	4.04	0.64	4.32	12.01	2.78
	10.0	9.01	11.02	1.64	2.34	5.01	7.38	0.76	8.53	6.39	9.34
Heptachlor -epoxide	2.0	6.38	1.99	7.08	8.63	12.44	11.33	3.82	1.97	7.84	2.92
	10.0	6.62	22.30	7.74	0.19	12.04	3.28	5.60	7.14	9.90	4.25
Imazalil	2.0	5.81	0.78	5.56	2.67	7.99	2.40	1.95	1.35	6.10	3.64
	10.0	7.24	1.36	4.03	5.31	7.45	4.09	6.13	17.5	12.19	7.07
Indanofan	2.0	7.48	2.64	5.50	4.15	6.32	1.02	2.69	2.04	6.78	4.33
	10.0	7.31	0.69	4.40	2.24	6.11	4.67	4.69	21.04	10.15	8.61
Iprovalicarb	2.0	6.55	3.48	7.36	2.85	24.74	5.90	30.46	2.00	24.49	1.64
	10.0	19.37	5.31	15.99	5.65	13.76	5.19	15.86	5.33	31.58	4.60

Table 8. Matrix effect of 45 pesticides in 5 samples by GC-ECD/NPD analysis using STQ method (continued)

Pesticide	Spiking level (mg/kg)	Potato		Apple		Pepper		Bean		Rice	
		Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)
Isofenphos	2.0	4.32	1.98	6.41	4.54	9.24	2.78	12.59	1.69	11.97	5.24
	10.0	2.03	0.55	2.17	7.96	4.36	4.63	5.58	6.10	5.49	1.08
Methidathion	2.0	5.64	10.68	8.16	5.55	13.54	9.94	14.05	4.39	17.93	2.97
	10.0	1.43	1.63	3.88	4.80	6.33	3.68	6.88	0.21	7.57	18.24
Metobromuron	2.0	5.24	9.63	3.38	2.14	7.36	19.60	3.63	0.68	5.35	1.04
	10.0	6.91	7.33	4.10	2.61	6.99	1.16	3.88	3.68	8.51	11.04
Metribuzin	2.0	3.55	1.64	2.76	1.61	6.36	2.44	0.05	0.44	4.05	5.63
	10.0	4.48	1.01	4.18	4.69	6.90	2.94	1.73	4.97	7.81	12.03
Mevinphos	2.0	2.89	5.47	27.42	2.32	0.92	1.03	1.47	1.02	3.70	11.35
	10.0	1.69	3.84	0.04	5.30	4.93	4.64	0.74	5.91	6.63	2.90
Molinate	2.0	53.21	2.22	89.81	8.95	90.07	2.61	53.71	2.33	90.53	15.99
	10.0	64.07	1.65	66.24	2.77	67.41	8.52	63.65	2.37	69.67	5.67
Oxadiazon	2.0	5.94	9.47	5.85	7.58	3.48	5.65	0.69	5.12	4.72	14.35
	10.0	8.72	1.38	5.04	4.63	7.60	2.39	2.65	4.08	6.47	7.80
Phosphamidone	2.0	4.67	3.19	9.69	1.05	11.05	4.98	16.49	3.47	15.91	1.24
	10.0	1.87	11.34	6.69	5.02	7.53	11.65	10.38	2.93	10.81	4.65
Probenazole	2.0	3.36	2.35	2.79	1.30	16.62	4.07	2.72	2.81	8.91	5.32
	10.0	2.67	12.01	1.87	2.07	5.17	17.04	3.46	1.04	3.50	5.07
Prochloraz	2.0	24.07	1.68	13.61	2.74	16.32	1.66	0.58	3.91	11.22	0.69
	10.0	7.04	9.64	0.95	1.64	3.83	20.66	0.14	11.04	5.92	4.19
Procymidone	2.0	5.78	4.56	7.92	5.29	6.38	2.07	3.72	5.73	6.33	8.33
	5.45	8.24	6.40	4.39	8.75	2.91	4.69	20.36	7.31	9.33	12.67
Prothiophos	2.0	3.23	11.07	5.12	3.17	5.53	14.21	9.22	2.84	13.32	1.74
	10.0	0.72	22.66	2.96	11.05	4.56	1.04	5.47	1.35	5.29	3.84
Pyriminobac -methyl	2.0	7.62	21.48	11.97	2.94	21.47	11.03	30.12	5.43	29.31	5.01
	10.0	2.93	2.87	10.43	18.18	15.22	5.64	16.53	22.01	21.97	1.62
Simazine	2.0	21.07	1.98	69.58	5.63	50.58	2.69	18.24	2.51	60.85	11.63
	10.0	3.29	5.32	17.06	5.33	10.01	7.00	2.11	11.03	14.19	5.67
Simeconazole	2.0	6.99	5.07	5.30	5.14	6.46	5.33	11.93	3.68	14.25	19.96
	10.0	0.63	1.69	4.52	2.74	7.81	1.96	12.25	6.34	12.73	4.94
Tebufenpyrad	2.0	5.96	4.07	12.94	2.04	16.24	2.20	17.75	4.31	21.86	21.63
	10.0	2.46	7.63	8.92	1.63	11.16	0.47	11.56	33.14	16.59	1.01
Tefluthrin	2.0	6.20	9.65	6.10	2.30	9.37	3.47	3.68	2.01	6.36	5.24
	10.0	9.89	2.93	7.30	1.52	9.52	2.61	3.87	2.96	8.74	2.01
Terbufos	2.0	3.68	4.97	5.58	2.94	7.60	1.05	10.37	2.03	12.74	12.32
	10.0	0.85	2.17	4.61	2.28	5.67	1.04	3.27	19.05	5.02	0.97
Tetraconazole	2.0	5.94	31.36	5.90	12.35	3.23	5.00	2.78	1.30	6.66	1.68
	10.0	5.94	2.06	5.62	1.94	7.68	6.34	2.91	4.66	7.19	4.31
Tetradifon	2.0	6.36	5.91	5.97	4.87	7.35	1.69	1.23	0.68	4.93	4.21
	10.0	7.73	4.68	6.05	1.74	7.58	8.17	2.26	1.33	7.52	15.36
Thiazopyr	2.0	2.83	3.43	15.45	10.66	4.11	3.31	15.01	4.05	19.85	1.07
	10.0	1.98	2.47	9.30	3.31	10.71	4.42	7.38	2.01	16.81	2.02
Thifluzamide	2.0	6.80	2.92	5.88	11.47	6.28	1.12	1.31	1.03	6.16	1.88
	10.0	1.58	11.02	4.84	1.04	9.18	2.62	2.12	2.20	6.30	22.44
Zoxamide	2.0	9.35	4.01	4.29	2.48	10.27	3.30	3.90	1.77	3.60	5.84
	10.0	6.63	10.99	5.74	8.64	3.25	4.77	0.90	5.74	4.49	4.15

시료의 대량 주입

회수율 시험과 matrix 영향성 조사를 통해 높은 정확성과 정제 효과를 보인 STQ 분석법은 시료의 추출 및 정제 과정에서 농축 과정의 생략으로 분석 장비의 주입량 대비 시료량은 1 µL당 0.5 mg 상당의 시료를 분석한다. 따라서 STQ 분석법을 이용한 잔류 농약 분석 시 시료 중 미량의 농약 성분 분석이 어렵다고 판단하였고, 대량 주입장치(large volume injector, LVI)를 이용하여 정량한계를 낮추고자 하였다 (Teske 등, 1997). STQ 분석법을 적용하여 대량 주입장치

(20 µL 주입)로 회수율 시험을 실시한 결과 8.20~208.45(평균 91.84)%로 기존의 시료분할 주입장치를 이용한 회수율 시험 결과 7.04~154.94(평균 85.27)%보다 평균 6.57% 높은 회수율을 보였으며, 기존의 고온 주입방식으로 분석 시 열분해성 농약인 captan은 불안정한 회수율을 보였으나 대량 주입장치를 이용하여 71.01~116.28(평균 95.28)%로 개선되었다. 한편 시료의 주입량 대비 matrix effect는 5가지 시료 중 45종의 농약에서 평균 6.66% 증가한 17.90%였다.

Table 9. Recoveries of 45 pesticides in 5 samples by GC-ECD/NPD with LVI analysis using STQ method

Pesticide	Spiking level (mg/kg)	Potato		Apple		Pepper		Bean		Rice	
		Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)
Aldrin	0.1	118.06	27.59	121.54	1.20	129.99	18.54	125.99	8.62	111.86	20.01
	0.5	208.45	6.30	88.72	7.26	79.91	9.34	107.25	10.85	108.97	11.37
Azinphos -methyl	0.1	110.99	17.44	68.60	16.89	83.57	1.23	87.63	19.03	99.14	12.90
	0.5	98.83	3.13	86.02	2.40	88.80	7.54	79.73	8.77	85.70	8.16
Azoxystrobin	0.1	32.94	5.49	97.40	4.06	115.35	17.87	89.09	8.57	103.45	15.70
	0.5	82.63	4.93	73.73	12.12	91.53	7.36	76.23	14.25	77.48	6.93
Bifenthrin	0.1	88.59	3.47	111.54	4.24	105.64	3.14	74.47	7.98	78.75	2.91
	0.5	87.15	4.68	77.65	10.96	83.44	7.93	81.31	2.01	78.15	6.98
Buprofezin	0.1	96.00	1.85	97.32	4.78	111.64	23.14	95.02	10.23	101.75	9.84
	0.5	94.50	7.86	85.60	3.37	89.56	8.34	87.57	11.04	90.46	8.04
Cadusafos	0.1	116.74	19.05	98.97	16.48	91.90	0.31	85.71	8.00	93.76	7.19
	0.5	87.21	3.36	83.33	2.42	86.98	5.92	83.07	7.49	88.32	5.54
Captan	0.1	100.13	5.55	116.28	2.90	106.33	1.96	96.84	8.45	107.21	2.57
	0.5	71.01	6.64	79.73	12.55	87.86	8.21	87.31	5.05	100.10	8.50
Chlorfenapyr	0.1	100.37	9.25	85.69	7.20	113.50	6.28	114.77	7.19	96.56	2.21
	0.5	76.27	2.70	77.05	13.75	80.52	12.15	110.52	8.17	81.31	1.24
Chlorpropham	0.1	82.47	17.05	109.05	17.41	39.00	7.21	88.34	14.54	92.30	16.59
	0.5	90.97	9.91	79.41	10.44	71.82	11.35	119.54	3.98	127.54	12.69
Clofentezine	0.1	104.05	8.50	84.91	18.49	94.49	9.37	94.78	7.01	91.52	10.30
	0.5	94.12	4.07	81.71	11.74	88.78	8.45	92.36	4.65	103.67	1.30
Difenoconazole	0.1	85.57	4.63	90.23	13.61	97.70	23.46	83.09	6.17	105.69	5.86
	0.5	77.79	4.95	80.12	7.65	84.45	8.04	80.26	3.60	101.56	3.03
Diniconazole	0.1	103.79	12.42	72.08	13.89	106.13	7.47	81.62	19.87	90.51	17.92
	0.5	98.11	5.87	77.06	5.08	80.90	10.47	73.95	8.35	83.34	4.27
Diphenamid	0.1	112.76	5.99	90.19	17.60	97.78	9.36	74.66	15.98	74.07	6.12
	0.5	84.96	4.69	74.40	14.49	76.74	9.20	78.53	9.41	80.35	5.11
Endosulfan-α	0.1	79.07	1.49	76.56	3.62	87.38	2.96	76.04	4.57	98.52	11.03
	0.5	57.42	9.53	86.24	14.13	98.72	5.79	86.62	7.80	46.96	5.92
Endosulfan-s	0.1	115.55	8.93	102.37	13.95	81.68	13.68	87.19	13.02	83.56	11.09
	0.5	80.31	4.68	94.91	11.35	95.99	11.67	81.12	2.05	93.44	5.34
Fenamiphos	0.1	99.85	9.14	80.90	7.77	85.54	9.31	70.11	11.76	82.70	8.02
	0.5	94.94	0.77	78.97	5.32	79.56	5.34	76.72	9.46	85.88	7.49
Fenitrothion	0.1	104.99	11.85	96.91	9.06	99.05	5.33	102.29	12.25	100.37	6.28
	0.5	99.67	0.70	88.84	4.23	92.51	5.88	90.43	9.58	89.31	6.68

Table 9. Recoveries of 45 pesticides in 5 samples by GC-ECD/NPD with LVI analysis using STQ method (continued)

Pesticide	Spiking level (mg/kg)	Potato		Apple		Pepper		Bean		Rice	
		Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)
Flucythrinate	0.1	96.17	4.06	81.22	19.08	102.09	19.31	84.01	10.99	112.50	12.39
	0.5	95.65	5.43	76.90	7.72	88.07	6.37	88.54	10.10	108.16	3.02
Heptachlor -epoxide	0.1	126.05	3.41	99.45	8.02	97.38	8.69	82.92	7.85	84.41	1.97
	0.5	113.73	6.73	73.98	11.20	96.57	2.50	112.26	17.61	116.21	2.83
Imazalil	0.1	101.88	15.29	115.49	11.66	97.07	3.73	109.57	6.60	78.08	4.15
	0.5	89.27	8.03	121.12	18.71	73.55	12.00	129.48	19.95	87.46	9.66
Indanofan	0.1	121.87	12.93	81.87	12.86	71.04	8.78	127.48	13.12	97.30	11.83
	0.5	86.84	3.26	100.93	6.22	114.82	18.73	90.79	12.55	123.67	1.46
Iprovalicarb	0.1	85.52	16.83	111.94	7.21	92.44	5.87	117.89	12.07	97.23	3.87
	0.5	105.05	8.69	90.31	3.50	89.85	6.35	95.15	10.66	90.90	7.90
Isofenphos	0.1	161.53	20.08	97.36	5.47	101.18	1.94	96.60	8.97	97.28	7.98
	0.5	105.66	2.20	93.29	2.17	96.01	6.88	95.42	7.95	94.28	4.96
Methidathion	0.1	87.16	5.59	109.36	9.29	103.49	3.11	99.42	11.74	100.55	10.00
	0.5	91.18	3.21	81.07	7.86	85.48	5.46	83.75	8.55	83.25	5.79
Metobromuron	0.1	101.99	13.80	93.15	4.97	102.45	17.84	102.99	5.21	101.73	22.07
	0.5	118.26	13.04	72.71	10.27	77.86	13.63	93.76	17.42	92.73	8.49
Metribuzin	0.1	82.20	13.98	80.04	9.92	99.03	3.48	92.06	1.96	106.70	2.26
	0.5	71.97	14.44	79.05	2.38	72.95	12.46	84.38	2.56	107.96	6.19
Mevinphos	0.1	132.11	9.92	125.76	0.32	90.58	3.76	104.80	10.40	72.47	26.00
	0.5	78.31	11.83	99.47	6.89	123.26	13.84	89.35	5.13	89.20	17.81
Molinate	0.1	87.76	3.69	8.32	8.72	8.20	13.84	35.26	11.98	72.03	4.89
	0.5	23.72	7.04	26.68	13.80	29.04	10.02	36.64	17.68	84.42	10.22
Oxadiazon	0.1	85.27	11.21	97.98	2.85	131.85	2.16	123.27	10.26	80.75	19.67
	0.5	85.37	17.01	37.52	9.95	94.10	1.67	99.54	20.15	128.02	2.20
Phosphamidone	0.1	109.04	17.79	73.77	10.18	85.00	3.88	70.83	5.21	82.70	6.35
	0.5	94.72	11.92	106.16	3.71	60.17	12.21	49.86	10.29	61.26	8.69
Probenazole	0.1	97.01	2.83	103.51	11.39	82.93	0.98	119.28	3.45	113.56	3.23
	0.5	71.57	9.29	72.66	12.35	85.72	5.80	98.39	5.15	112.05	5.08
Prochloraz	0.1	91.09	2.22	96.55	10.05	102.79	8.35	95.32	1.82	111.31	8.06
	0.5	78.13	5.00	80.42	7.85	84.36	6.50	82.63	5.72	103.36	0.70
Procymidone	0.1	99.85	9.32	76.89	5.57	89.92	4.64	111.85	16.68	98.10	6.81
	0.5	72.73	11.26	83.10	19.45	75.16	3.71	83.17	16.66	123.27	0.19
Prothiophos	0.1	162.22	19.26	99.74	6.49	95.63	4.33	84.35	8.40	95.62	6.64
	0.5	98.37	4.99	86.69	8.51	90.09	6.76	80.11	7.35	88.76	5.05
Pyriminobac -methyl	0.1	129.54	17.28	117.76	23.85	135.39	19.03	91.65	10.48	111.18	20.15
	0.5	99.81	5.33	84.86	5.27	93.48	10.12	88.08	12.25	88.35	9.00
Simazine	0.1	72.51	5.86	86.04	2.65	87.70	1.38	73.74	2.89	76.48	0.31
	0.5	55.23	8.65	62.14	10.70	86.24	3.38	92.76	4.85	75.68	18.09
Simeconazole	0.1	99.85	6.22	96.75	3.68	129.80	19.64	94.00	1.58	108.70	5.68
	0.5	74.67	6.80	78.64	8.94	89.54	8.50	96.11	6.83	97.95	5.46
Tebufenpyrad	0.1	89.63	8.09	105.86	32.58	114.66	13.35	72.80	10.10	127.34	10.48
	0.5	71.86	16.05	94.26	4.18	75.27	18.51	104.76	8.13	108.35	9.61
Tefluthrin	0.1	110.58	20.43	114.71	10.99	77.37	11.54	80.59	9.77	94.59	17.67
	0.5	96.30	6.04	80.92	2.17	94.99	6.92	80.18	8.46	84.31	7.25

Table 9. Recoveries of 45 pesticides in 5 samples by GC-ECD/NPD with LVI analysis using STQ method (continued)

Pesticide	Spiking level (mg/kg)	Potato		Apple		Pepper		Bean		Rice	
		Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)
Terbufos	0.1	111.92	19.92	95.14	19.20	80.97	1.26	71.66	14.29	83.10	7.33
	0.5	86.03	0.95	81.12	2.18	81.21	4.81	73.53	8.84	82.08	5.87
Tetraconazole	0.1	92.81	5.95	106.77	3.54	93.80	1.88	74.48	11.72	101.22	2.24
	0.5	79.56	17.84	75.27	12.53	79.74	8.28	63.51	6.74	93.17	8.26
Tetradifon	0.1	97.56	3.98	85.42	12.41	91.88	9.91	87.31	4.89	70.89	0.94
	0.5	70.10	8.33	100.17	5.78	75.01	8.01	72.17	4.99	78.82	3.04
Thiazopyr	0.1	126.45	12.22	116.55	8.55	113.37	18.63	83.78	9.83	120.36	16.27
	0.5	125.41	8.14	113.56	1.04	113.66	6.18	100.04	4.50	119.08	4.85
Thifluzamide	0.1	88.29	3.72	110.52	8.62	99.82	1.64	96.90	4.95	101.38	2.78
	0.5	68.28	7.50	73.38	9.79	81.98	7.97	85.89	2.93	105.76	5.57
Zoxamide	0.1	102.08	6.52	104.07	6.00	101.60	12.13	93.39	8.59	108.45	12.05
	0.5	75.22	4.52	77.31	9.31	82.66	5.82	82.14	8.57	103.64	4.49

Table 10. Matrix effect of 45 pesticides in 5 samples by GC-ECD/NPD with LVI analysis using STQ method

Pesticide	Spiking level (mg/kg)	Potato		Apple		Pepper		Bean		Rice	
		M/E (%)	RSD (%)	M/E (%)	RSD (%)	M/E (%)	RSD (%)	M/E (%)	RSD (%)	M/E (%)	RSD (%)
Aldrin	0.1	0.91	4.68	0.05	8.84	0.20	7.04	0.36	11.06	0.18	2.88
	0.5	0.24	1.31	0.21	0.66	0.20	3.36	0.35	8.68	0.44	3.55
Azinphos -methyl	0.1	10.07	2.64	0.88	4.63	0.64	5.68	0.52	4.33	0.84	4.65
	0.5	17.23	5.64	0.22	2.31	0.05	5.54	0.14	1.30	0.14	4.10
Azoxystrobin	0.1	5.10	4.15	1.61	4.01	2.06	18.98	0.23	2.05	1.34	5.33
	0.5	0.93	1.35	0.80	4.88	1.30	1.07	0.35	2.24	0.40	7.66
Bifenthrin	0.1	0.35	7.05	7.91	11.54	8.17	5.63	2.30	12.90	7.75	2.97
	0.5	23.99	9.64	3.25	2.20	3.37	2.97	1.27	10.54	1.21	4.90
Buprofezin	0.1	11.70	30.11	27.30	18.99	32.04	2.47	15.63	4.71	31.68	4.14
	0.5	9.95	7.04	24.62	7.69	34.38	11.35	17.79	1.23	16.18	13.65
Cadusafos	0.1	6.72	5.04	16.80	19.01	12.14	7.62	13.77	1.05	13.81	2.63
	0.5	6.23	5.31	11.16	9.32	9.82	4.61	9.12	6.35	7.66	4.25
Captan	0.1	40.61	9.78	25.35	4.66	18.24	5.14	11.97	2.64	14.83	11.05
	0.5	19.77	11.01	16.48	4.16	17.88	5.33	9.67	1.88	7.77	7.87
Chlorfenapyr	0.1	0.20	11.04	1.44	1.34	1.44	4.68	1.07	4.33	1.18	17.78
	0.5	0.16	16.64	0.22	6.23	0.17	7.31	0.04	7.98	0.13	22.34
Chlorpropham	0.1	51.88	16.75	0.06	7.34	0.24	5.31	0.56	8.90	0.27	14.05
	0.5	6.14	8.59	0.44	7.55	0.25	4.26	0.15	4.15	0.22	18.45
Clofentezine	0.1	0.27	2.01	38.71	8.00	47.15	2.99	38.09	14.67	37.69	23.69
	0.5	0.12	4.01	8.08	8.31	10.21	5.94	5.37	6.44	5.99	18.22
Difenoconazole	0.1	2.61	4.63	2.69	6.90	3.02	.66	2.35	20.15	1.76	26.54
	0.5	0.34	7.63	0.56	11.77	0.66	18.63	0.56	16.32	0.29	10.32
Diniconazole	0.1	24.74	2.09	195.33	4.13	180.65	4.80	126.38	17.95	158.88	10.09
	0.5	12.09	2.04	123.57	5.32	114.33	11.03	69.96	12.54	69.51	6.05
Diphenamid	0.1	10.72	0.67	0.83	6.52	0.68	0.33	0.95	13.37	0.08	4.21
	0.5	9.61	5.98	0.52	4.09	0.10	4.65	0.30	1.04	0.78	5.20
Endosulfan- α	0.1	13.93	4.44	38.34	4.38	28.69	4.67	28.97	9.30	32.23	1.88
	0.5	7.18	8.31	8.40	8.36	6.09	23.36	5.64	7.92	5.53	1.02

Table 10. Matrix effect of 45 pesticides in 5 samples by GC-ECD/NPD with LVI analysis using STQ method (continued)

Pesticide	Spiking level (mg/kg)	Potato		Apple		Pepper		Bean		Rice	
		M/E (%)	RSD (%)	M/E (%)	RSD (%)	M/E (%)	RSD (%)	M/E (%)	RSD (%)	M/E (%)	RSD (%)
Endosulfan-s	0.1	23.60	3.98	132.47	4.79	186.85	9.64	129.23	4.21	94.58	7.48
	0.5	2.63	15.15	19.32	12.23	22.97	11.04	17.40	4.38	12.62	7.21
Fenamiphos	0.1	5.52	11.04	12.38	2.04	11.78	5.15	9.73	2.39	9.64	2.64
	0.5	5.41	17.84	2.10	5.44	1.95	1.74	1.38	5.19	1.32	9.48
Fenitrothion	0.1	10.05	8.87	69.32	6.31	79.16	7.84	66.22	7.68	71.78	3.15
	0.5	8.55	5.66	16.06	18.68	18.74	8.28	14.35	7.37	14.33	15.96
Flucythrinate	0.1	22.35	3.31	34.24	4.99	34.29	18.87	30.05	4.15	34.52	23.88
	0.5	21.70	7.97	6.60	7.79	7.05	11.30	5.17	4.88	5.10	18.32
Heptachlor-epoxide	0.1	1.31	2.47	0.65	6.36	0.56	12.32	0.41	9.64	0.45	10.10
	0.5	0.55	4.43	0.24	5.54	0.32	10.45	0.13	5.62	0.22	8.62
Imazalil	0.1	18.99	5.96	0.48	11.04	0.71	11.04	0.29	5.35	0.36	4.94
	0.5	15.05	6.36	0.15	6.12	0.42	2.00	0.05	3.27	0.20	15.51
Indanofan	0.1	43.49	3.44	1.56	12.31	1.49	5.34	1.59	1.00	1.17	3.61
	0.5	32.09	8.95	24.92	7.87	0.62	1.24	26.01	9.49	1.05	7.48
Iprovalicarb	0.1	12.56	0.87	51.16	6.35	73.69	33.04	26.35	13.31	48.24	4.22
	0.5	11.80	7.68	3.28	2.59	5.04	8.63	1.64	10.00	0.30	6.64
Isofenphos	0.1	10.11	5.33	0.42	7.94	0.72	20.15	0.23	15.87	0.29	18.62
	0.5	6.98	11.04	0.18	4.63	0.40	1.04	0.27	7.03	0.27	3.85
Methidathion	0.1	4.88	15.16	25.37	8.05	333.39	13.31	23.64	22.23	445.14	5.34
	0.5	7.54	16.28	15.88	3.14	102.97	6.66	15.18	8.82	307.41	7.20
Metobromuron	0.1	2.29	14.94	4.65	17.17	5.16	4.68	6.03	9.84	3.90	7.99
	0.5	0.82	9.45	2.41	13.02	2.03	9.00	1.99	3.66	1.17	0.55
Metribuzin	0.1	22.98	20.37	3.45	1.66	5.62	14.74	3.16	13.34	3.10	10.03
	0.5	28.60	3.31	0.53	11.06	0.67	4.31	0.42	4.25	0.35	4.32
Mevinphos	0.1	1.25	4.84	14.91	4.90	9.26	12.01	6.79	4.13	8.55	11.51
	0.5	1.07	12.04	2.36	4.35	1.36	7.26	0.99	1.17	1.30	18.98
Molinate	0.1	3.73	0.39	39.26	7.39	45.95	4.66	25.45	0.55	25.33	2.01
	0.5	10.51	4.84	30.82	12.97	36.76	4.53	22.39	0.55	20.68	14.54
Oxadiazon	0.1	7.12	11.12	2.55	8.85	13.11	2.51	16.57	7.68	6.91	9.04
	0.5	6.05	5.64	7.30	5.36	0.66	11.33	12.16	2.34	13.06	20.30
Phosphamidone	0.1	9.12	13.62	18.17	5.24	27.85	3.97	25.00	4.11	18.71	4.65
	0.5	7.36	3.33	14.10	4.51	12.39	2.58	19.84	8.94	23.03	4.64
Probenazole	0.1	0.25	5.27	10.13	7.07	13.27	11.04	14.28	2.04	18.57	7.35
	0.5	10.06	7.02	7.04	0.20	6.17	4.17	11.85	5.34	13.75	8.88
Prochloraz	0.1	4.00	7.43	18.79	5.12	13.92	22.65	16.71	0.88	30.11	1.33
	0.5	2.33	5.21	6.57	7.32	33.91	6.34	14.00	4.44	16.70	2.50
Procymidone	0.1	2.20	2.94	32.42	4.94	35.58	13.07	39.84	11.02	50.41	5.00
	0.5	1.36	4.01	13.66	8.06	4.10	1.37	19.85	7.30	23.06	2.02
Prothiophos	0.1	4.57	5.01	16.16	16.58	19.04	4.96	22.46	16.64	28.83	9.66
	0.5	3.87	0.77	12.46	15.01	9.56	2.49	17.99	8.27	21.52	3.66
Pyriminobac-methyl	0.1	16.10	2.64	8.91	10.34	13.12	5.32	14.56	18.90	15.64	4.13
	0.5	2.77	2.01	6.46	22.06	5.67	8.61	9.92	4.01	11.67	8.49
Simazine	0.1	6.21	11.77	12.46	0.88	15.93	2.07	16.87	4.37	22.14	12.34
	0.5	3.64	5.64	9.32	18.24	5.08	7.10	14.14	2.38	15.74	3.73

Table 10. Matrix effect of 45 pesticides in 5 samples by GC-ECD/NPD with LVI analysis using STQ method (continued)

Pesticide	Spiking level (mg/kg)	Potato		Apple		Pepper		Bean		Rice	
		M/E (%)	RSD (%)	M/E (%)	RSD (%)	M/E (%)	RSD (%)	M/E (%)	RSD (%)	M/E (%)	RSD (%)
Simeconazole	0.1	53.20	13.52	17.33	7.16	23.76	0.99	26.07	7.56	30.16	18.90
	0.5	15.74	8.36	13.74	1.66	11.53	0.60	22.34	7.50	23.99	6.56
Tebufenpyrad	0.1	12.89	14.96	15.63	3.35	16.81	8.04	18.93	8.10	24.53	7.20
	0.5	13.46	4.14	0.86	2.89	4.33	4.33	5.18	8.85	7.59	4.95
Tefluthrin	0.1	1.22	5.00	7.25	5.07	10.33	6.00	12.48	9.09	13.83	10.25
	0.5	14.61	9.22	18.32	10.30	16.22	1.98	21.18	2.36	22.60	11.04
Terbufos	0.1	7.09	0.85	16.67	4.64	15.26	11.04	17.73	18.44	29.41	11.96
	0.5	7.55	10.74	11.57	5.33	9.37	4.36	13.81	1.31	19.54	2.98
Tetraconazole	0.1	0.99	5.39	14.81	1.85	10.17	18.65	15.21	2.35	16.17	6.32
	0.5	12.91	15.68	6.78	2.04	5.77	2.50	13.59	0.40	13.60	14.21
Tetradifon	0.1	1.38	7.67	6.09	11.66	9.10	2.03	10.60	8.74	12.79	4.74
	0.5	1.45	2.33	4.67	8.70	2.45	3.37	7.52	2.64	8.11	8.40
Thiazopyr	0.1	24.01	1.08	19.35	10.96	0.75	4.67	9.81	9.94	26.56	12.21
	0.5	17.01	8.47	10.88	9.64	0.42	4.94	15.59	9.48	19.61	13.36
Thifluzamide	0.1	0.15	15.64	4.52	9.14	18.71	14.23	13.16	11.00	22.52	40.92
	0.5	0.20	1.55	8.77	12.63	5.94	10.08	13.57	10.62	15.92	4.94
Zoxamide	0.1	31.53	9.35	33.23	4.15	24.99	10.05	26.54	6.24	37.63	7.62
	0.5	49.73	22.07	24.29	18.32	16.06	7.30	23.41	10.60	33.88	16.44

STQ 분석법의 높은 정확성과 효율성 및 대량 주입장치를 이용한 분석

STQ 분석법은 85% 이상의 회수율과 3회 반복 시험에 대한 30% 이내의 상대표준편차를 보였으며 $\pm 10\%$ 내외의 matrix effect를 나타내어 높은 정확성과 재현성, 정제효과를 나타내었다. 그러나 높은 정량한계로 미량의 성분 검출에 어려움이 있기 때문에 시료를 대량 주입함으로써 검출한계를 0.01 mg/kg 수준으로 낮추고 검출 감도를 높이고자 하였다. GC 주입부에 대량 주입장치를 장착하여 STQ 분석법을 적용한 45종 농약의 감자, 사과, 고추, 대두, 현미 5가지 시료에 대한 Table 9의 회수율은 8.20~208.45(평균 91.84)%, Table 10의 matrix effect는 $\pm 0.04\sim 445.14$ (평균 17.90)%로 확인되었다. 기존의 시료 분할/비분할 주입장치를 이용하여 분석한 Table 3의 회수율은 7.04~154.94(평균 85.28)%, Table 6의 matrix effect는 $\pm 0.04\sim 88.00$ (평균 11.24)%를 나타냄으로써 대량 주입장치를 이용하여 분석하였을 때 높은 회수율을 나타내었으나 matrix effect 역시 동반 상승하였다. 하지만 Niessen (2006)은 $\pm 20\%$ 미만의 soft한 간섭은 분석에 큰 영향을 미치지 않는다는 연구 결과를 발표하여 STQ 분석법과 대량 주입장치를 동시에 적용하였을 때 높은 정확성을 나타냄과 동시에 효율적인 다중 농약 성분의 일괄 분석방법이 될 것이라고 판단하였다.

Literature Cited

- Anastassiades, Michelangelo, et al. (2003) Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. *Journal of AOAC international* 86.2:412-431.
- Chamkasem, Narong, et al. (2013) Analysis of 136 Pesticides in Avocado Using a Modified QuEChERS Method with LC-MS/MS and GC-MS/MS. *Journal of agricultural and food chemistry* 61.10:2315-2329.
- Gonzalez-Castro, Beceiro-Gonzales EMJ. (2008) Organochlorine pesticide determination in horticultural samples. *Pesticide Research Trends*. p.13-48.
- Hajlov, J., et al. (1998) Matrix-induced effects: a critical point in the gas chromatographic analysis of pesticide residues. *Journal of Chromatography A* 800.2:283-295.
- Hill, A. R. and S. L. Reynolds (1999) Guidelines for in-house validation of analytical methods for pesticide residues in food and animal feeds. *The Analyst* 124.6:953-958.
- Hoh, Eunha, and Katerina Mastovska. (2008) Large volume injection techniques in capillary gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 1186.1:2-15.
- Ju-young Lee (2012) Development of Multi-Residue Analysis Method of Residue Pesticides in Fruits by QuEChERS. Kyung-pook National University.
- Koesukwiwat, Urairat, Kunaporn Sanguankaew, and Natchanun

- Leepipatpiboon (2008) Rapid determination of phenoxy acid residues in rice by modified QuEChERS extraction and liquid chromatography - tandem mass spectrometry. *Analytica chimica acta* 626.1:10-20.
- Matuszewski, B. K. (2006) Standard line slopes as a measure of a relative matrix effect in quantitative HPLC - MS bioanalysis. *Journal of Chromatography B* 830.2:293-300.
- Min-jung Kim, et al. (2005) Application of the Pesticide Multiresidue Analysis Method for Potatoes and Carrots 37.2:304-307.
- National Institute of Food and Drug Safety Evaluation (2014) Korean Food Standards Codex-Pesticide Analytical Manual.
- Niessen, W. M. A., P. Manini and R. Andreoli (2006) Matrix effects in quantitative pesticide analysis using liquid chromatography - mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews* 25.6:881-899.
- Schellin, Manuela, Barbara Hauser, and Peter Popp (2004) Determination of organophosphorus pesticides using membrane-assisted solvent extraction combined with large volume injection - gas chromatography - mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A* 1040.2:251-258.
- Schenck, Frank J., and Steven J. Lehotay (2000) Does further clean-up reduce the matrix enhancement effect in gas chromatographic analysis of pesticide residues in food?. *Journal of chromatography A* 868.1:51-61.
- Teske, J., J. Efer, and W. Engewald. (1997) Large-volume PTV injection: new results on direct injection of water samples in GC analysis. *Chromatographia* 46.11-12: 580-586.
- Wilkowska, Angelika, and Marek Biziuk (2011) Determination of pesticide residues in food matrices using the QuEChERS methodology. *Food Chemistry* 125.3: 803-812.
- Young-Min Hong, Ryoichi sasano, Yutaka Nakasishi (2005) Rapid Sample Preparation and Multiple Pesticides Residue Analysis in Food by GC/MS using Stomach Shaped Large Volume Injector. *The Korea Society for Environmental Analysis*. 8.3: 154-161.

GC-대용량 주입장치와 SPE를 적용한 QuEChERS 잔류농약 분석법의 효율성 비교

박영준 · 홍수명^{1,*} · 김택겸 · 권혜영 · 허장현²

¹국립농업과학원 화학물질안전과, ²강원대학교 농업생명과학대학 바이오자원환경학과

요 약 본 연구는 STQ 분석법의 정확성(accuracy)과 재현성(reproducibility) 및 정제효과(efficiency)를 판별하고자 식품공전 다성분 동시 분석법 제 1법, QuEChERS 분석법과 회수율 시험 및 matrix effect의 조사를 실시하여 비교 분석하였다. 시험에 사용한 시료 및 장비는 국내 생산 대표 작물인 감자, 사과, 고추, 현미, 대두 5가지 작물을 대상으로 45종의 농약 성분을 기체 크로마토그래프(Gas chromatograph)로 분석하였다. 3가지 분석 방법에 대한 다중 혼합 농약의 정밀성을 판단하기 위해 표준검량곡선을 작성한 결과 R² 값은 0.990 이상으로 높은 직선성을 보였고 분석 장비의 최소검출량은 0.1 ng이었다. 각각의 분석법에 따른 회수율 시험의 상대표준편차(Relative standard deviation, RSD)는 30% 이내로 요구 조건을 충족하였으며 다성분 동시 분석법 제 1법 89.13%, QuEChERS 분석법 92.45%, STQ 분석법 85.28%의 평균 회수율을 보였다. 또한 5가지 시료에 대한 45종 농약성분의 평균 matrix effect는 다성분 동시 분석법 24.61%, QuEChERS 분석법 23.98%, STQ분석법 11.24%로 나타났다. 특히 STQ 분석법은 QuEChERS 분석법으로 추출한 시료 용액을 고상의 C₁₈, PLS, PSA cartridge column을 차례로 통과하여 용출 · 정제하는 방법으로 전처리 소요 시간이 짧고 용이하며 높은 정제효과를 보였다. 그러나 전처리 과정에서 농축과정의 생략으로 소량의 추출용매를 분취하여 분석하기 때문에 분석방법의 검출한계(method detection limit, MDL)가 높아지는 문제가 발생하는데, 이를 보완하기 위해 시료의 대량 주입으로 검출한계를 낮추고자 하였다. 대용량 주입장치(large volume injector, LVI)를 이용하여 STQ 분석법을 적용한 분석 결과 표준검량곡선은 0.990 이상의 R² 값으로 높은 직선성을 보였고, 검출한계는 0.01 mg/kg 수준이었다. 회수율 시험 결과 91.84%의 평균 회수율을 보였으며 2수준 3회 반복 처리에 따른 상대표준편차는 30% 미만이었고 평균 matrix effect는 17.90%으로 높은 재현성과 정확성, 정제 효과를 나타내었다.

색인어 잔류농약, 다성분, 대량 주입, QuEChERS, STQ, LVI, Matrix effect