



벼짚 사일리지에 대한 잔류농약 다성분 동시분석

김지원 · 권혜영* · 홍수명 · 심재한¹ · 이효섭 · 김단비 · 문병철

농촌진흥청 국립농업과학원 화학물질안전과, ¹전남대학교 농식품생명화학부

Method Development of Multiple Pesticides Residues in Rice Straw Silage

Ji-Won Kim, Hyeoung Kwon*, Su-Myeong Hong, Jae-Han Shim¹, Hyo Sub Lee, Dan Bi Kim and Byeong Chul Moon

Chemical Safety Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Wanju 55365, Korea

¹Division of Applied Bioscience and Biotechnology, College of Agriculture and Life Sciences, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

(Received on September 5, 2017. Revised on November 13, 2017. Accepted on November 15, 2017)

Abstract This study was carried out to develop a simultaneous analysis of multiple pesticides in feed. The method was tested rice straw silage for analysis of 171 selected pesticides and metabolites. The samples were extracted using citrate buffer, and purified with primary secondary amine (PSA) and C18. Acidic pesticides were purified without PSA, and LC-MS/MS and GC-MS/MS were used for determination of pesticides. Acetate buffer was used for pymetrozine instead of citrate buffer. Recoveries at three spiked levels ranged from 52.8 to 129.0% for 117 compounds in LC-MS/MS. In GC-MS/MS, recoveries at three spiked levels ranged 30.6 to 129.0% for 129 compounds. It was observed that 114 compounds in LC-MS/MS and 127 compounds in GC-MS/MS were in an acceptable range for multiresidue analysis (70-130% recovery and ≤30% RSD). In conclusion, all pesticides except probenazole can be analyzed using this developed method including QuEChERS sample preparation and MS analysis. The result of this study will contribute to the improvement of the residual pesticide safety of the forage.

Key words forage, rice straw, silage, Multi-residue pesticide, QuEChERS

서 론

우리나라의 경우 축산물 생산을 위한 사료의 대부분을 수입에 의존하고 있는데 국제 곡물 가격과 원유 가격의 지속적인 상승으로 인해 농후사료, 배합사료 및 수입산 조사료의 가격이 대폭 상승되어 축산농가의 사료비 부담이 가중되자 정부가 국내산 조사료의 자급률 상승을 위한 대책을 수립하였다. 그 결과 사료작물 재배면적과 조사료 생산량 (Table 1)이 증가하였으며(KREI, 2014; RDA, 2011; RDA, 2013), 조사료의 중요성이 대두되고 있다.

CODEX에서는 사료 자원마다 농약의 잔류허용기준을 설정하여 관리하고 있고, EU에서도 LC-MS/MS와 GC-MS/MS를 이용하여 사료에 대한 잔류농약 다성분 동시분석법을 개발하여 활용하고 있으며 최근 국내에서도 유통 사료의 안전관리 강화를 위한 잔류농약 기준 설정 및 연구가 수행되고 있다. 2015년 농림축산식품부에서는 국내 사료 중 관리대상 잔류농약 성분을 기존 27 성분에서 121 성분으로 고시하였으며 상시관리대상 농약은 사료 35 성분, 벼짚 26 성분을 선정하였고, 그 중 동시 전처리가 가능한 105 성분에 대한 다성분 동시분석법을 국립농산물품질관리원에서 국내 최초로 확립하여 사료 중 유해 물질에 대한 안전 관리를 위해 지속적인 연구와 모니터링을 하고 있다(MAFRA, 2015).

이렇게 국내 유통 배합사료 및 단미사료는 검사기관에서

*Corresponding author
E-mail: kwonhy91@korea.kr

Table 1. Production amount of forage (RDA, 2013)

	Production amount (1,000 ton)				Import (B)	Total (C=A+B)	Self-sufficiency (A/C, %)
	Herbage	Forage crop	Rice straw etc.	Subtotal (A)			
2010	273	1,597	2,257	4,127	906	5,033	82
2011	273	2,181	2,152	4,606	971	5,577	83
2012	266	2,237	2,040	4,543	1,120	5,663	80
2013	277	2,413	1,982	4,672	1,059	5,731	82

안전하게 관리되고 있으나, 농식품 부산물에 속하는 조사료 자원(볏짚, 옥수수대 등)에 대한 관리의 미흡한 실정이다. 국내 생산 조사료는 크게 사료작물과 볏짚으로 나눌 수 있는데, 조사료 생산량(Table 1)에서 볏짚이 약 40% 이상을 차지하는 것으로 보아 볏짚이 조사료로서 활용도가 매우 높음을 알 수 있으며, 이를 효과적으로 활용하기 위해서는 안전성 평가가 선행되어야 한다. 그러므로, 조사료자원에 대한 유해물질에 대한 분석법 확립과 모니터링 체계를 구축하는 것이 필요하다.

2003년 Anastassiades에 의해 처음 소개된 QuEChERS 전처리법은 사용방법이 간단하고 개발이 쉬운 장점을 가지고 있어 전 세계적으로 연구에 이용되고 있다(Vidal J. L et al., 2004). 이 방법은 신속하고 안전한 전처리를 할 수 있기 때문에 LC-MS/MS나 GC-MS/MS와 같은 고감도 분석 장비들을 이용하여 다성분 동시분석에 효과적으로 활용되고 있다.

따라서, QuEChERS 분석법, LC-MS/MS 및 GC-MS/MS를 이용하여 CODEX, 미국, 일본 및 국내 사료 중 관리대상 잔류농약 성분 171개를 대상으로 볏짚 사일리지를 이용하여 잔류농약 다성분 동시분석법을 확립하고 조사료 자원에 대한 안전관리에 적용하고자 본 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

시료의 조제

본 연구에 사용된 볏짚 사일리지는 경상북도와 경상남도 TMR사료 제조업체에서 2013년과 2015년에 곤포로 제조한 시료를 분양받아 사용하였다. 시료는 5 cm 정도로 세절하고 초저온 냉동(-60°C)후 드라이아이스를 첨가하여 homogenizer (Artlon Gold Mix DA338-G Korea)를 이용하여 균질화하고 분석 때까지 -20°C에서 냉동보관하였다.

시험농약 및 시약

국내 「사료 등의 기준 및 규격」(농식품부 고시 제2015-101호, 2015.8.21.) 자료를 참고하여 농식품부 상시관리대상 농약성분 중 사료 35 성분, 볏짚 26 성분과 국외 사료 및 볏짚 잔류농약허용기준을 조사하여 미국 44 성분, 일본 120 성분, CODEX 100 성분 및 농약원제 자체의 인축독성이 높은 농약(급성경구독성이 LD₅₀ 50 mg/kg b.w. 이하) 14 성분

을 합하여 특수한 전처리를 해야 하는 성분을 제외하고 다 성분 동시 분석이 가능할 것으로 판단되는 171 성분을 선정하였다.

분석과 stock solution 제조에 사용된 용매인 acetonitrile, acetone, dichloromethane, methanol 및 toluene은 Merck사 (Darmstadt, Germany)의 HPLC grade로 구입하여 사용하였다. Formic acid (>98% purity)와 ammonium acetate (99% purity)는 Sigma Aldrich (St. Louis, USA)에서 구입하여 사용하였으며, glacial acetic acid (100%)는 Merck사 (Darmstadt, Germany)에서 구입하여 사용하였다. 3차 증류수 제조장치는 Millipore사의 Milli-Q system (Bedford, USA)을 사용하였다.

QuEChERS 제품은 Agilent (San Francisco, USA)에서 구입하여 사용하였다. 시료추출단계는 Agilent QuEChERS Extract Kit AOAC 2007.01.(6 g MgSO₄, 1.5 g NaAcetate)와 Agilent QuEChERS Extract Kit EN 15662(4 g MgSO₄, 1 g NaCl, 1 g NaCitrate, 0.5 g disodium citrate sesquihydrate)을 사용하였으며, 정제단계는 Agilent QuEChERS Dispersive SPE 2 mL Drug Residues in Meat (150 mg MgSO₄, 25 mg C₁₈)와 Agilent QuEChERS Dispersive SPE 2 mL Fatty and wax (150 mg MgSO₄, 50 mg C₁₈, 50 mg PSA)를 사용하였다.

표준용액 및 혼합표준용액 조제

분석에 사용한 표준품은 Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Germany)와 Wako (Osaka, Japan)사에서 구입하여 사용하였으며, 각각의 농약은 acetone과 acetonitrile을 이용하여 stock solution 1,000 µg/mL를 만들었다. 단, DDT 4종과 BHC 4종은 toluene, bitertanol은 dichloromethane을 이용하여 stock solution 1,000 µg/mL을 만들었다. Carbendazim은 methanol을 이용하여 stock solution 100 µg/mL으로 만들었으며, oxolinic acid는 0.25 M NaOH가 0.05% 함유된 methanol을 이용하여 100 µg/mL을 만들었다. Captan, carbaryl, chlorothalonil, cyfluthrin, methiocarb, phosphamidon, trichlorfon 및 trifloxystrobin은 acetonitrile에서 불안정한 화합물로 염기성 조건하에서 분해되기 쉽기 때문에 acetic acid가 0.4% 함유된 acetonitrile로 1,000 µg/mL을 만들었다 (Mastovsaka, 2004). 각 농약을 혼합한 후, acetonitrile로 희석하여 50, 25, 12.5, 5, 2.5 및 1 µg/mL의 농약 첨가용 혼합

표준용액을 제조하였다. 내부표준물질(internal standard, ISTD)은 atrazine D₅, linuron D₆ 및 pirimicarb D₆를 acetonitrile로 혼합하여 10 µg/mL로 제조하여 시료에 첨가하였고 triphenylphosphate는 formic acid가 0.5% 함유된 acetonitrile을 이용하여 2 µg/mL로 제조하여 QC 표준용액으로 사용하였다.

시료의 수분함량 측정

120°C dry oven에 미리 칭량한 알루미늄 칭량병을 넣고 2시간 가열한 뒤 데시케이터에 옮겨 실온에 도달할 때 무게를 칭량하였다. 칭량병의 무게가 변하지 않을 때까지 건조와 방냉을 반복한 뒤 분쇄한 시료를 칭량병에 넣고 무게를 칭량하여 같은 방법(식품공전, 2016)으로 칭량병과 시료의 무게가 변하지 않을 때까지 반복하여 다음과 같은 식으로 수분함량을 계산하였다.

$$\text{수분 (\%)} = \frac{(\text{시료+칭량병})\text{의 중량 (g)} - (\text{시료+칭량병})\text{을 건조하여 항량이 되었을 때 중량 (g)}}{(\text{시료+칭량병})\text{의 중량 (g)} - \text{칭량병의 중량 (g)}} \times 100$$

전처리 방법

시료 3 g을 50 mL 원심분리튜브에 칭량하고 증류수 10 mL를 첨가하여 30분간 방치한 후 acetonitrile 10 mL와 내부표준물질 용액 100 µL를 첨가하였다. 샘플을 진탕기로 1시간 동안 진탕한 후 4 g MgSO₄, 1 g NaCl, 1 g trisodium citrate dihydrate 및 0.5 g disodium hydrogencitrate ses-

quihydrate를 넣고 손으로 1분간 흔들어 혼합한 후, 2분간 3,000 rpm에서 원심분리하였다. 각각 1 mL의 상등액을 150 mg MgSO₄, 50 mg C₁₈ 및 50 mg PSA함유 정제튜브에 첨가하여 30초간 vortexing하고 10,000 rpm에서 2분간 원심분리하였다. 2,4-D, dicamba, MCPA, haloxyfop, oxolinic acid 및 prohexadione와 같은 carboxylic acid의 작용기를 가진 농약은 PSA와 흡착되는 경향이 있으므로(Koesukwiwat et al., 2010), PSA가 함유되지 않은 150 mg MgSO₄ 및 25 mg C₁₈함유 정제튜브를 사용하였다. 2 mL vial에 상등액 400 µL, 2 µg/mL QC용액(triphenylphosphate) 40 µL 및 acetonitrile 40 µL을 넣어 LC-MS/MS용 시료 및 GC-MS/MS용 시료를 준비하였다.

Pymetrozine의 경우에는 위의 방법과 동일하나 시료추출 단계에서 6 g MgSO₄ 및 1.5 g NaOAc를 넣어 추출하였다.

기기분석 조건

분석에 사용한 LC는 Agilent Technologies사의 1200 series (USA), MS/MS는 AB Sciex사의 3200Qtrap (USA)를 사용하였고 데이터 처리는 Analyst 1.6.2 소프트웨어를 사용하였다. 이동상은 positive mode에서 precursor ion인 [M+H]⁺이온의 생성을 돕기 위해 formic acid와 [M+NH₄]⁺이온을 생성하는 몇가지 농약을 위해서 ammonium formate를 첨가하였고 negative mode에서는 precursor ion인 [M-H]⁻이온의 생성을 방해하지 않으면서 분석 성분이 비극성 컬럼에 머물 수 있도록 0.01% formic acid를 사용하였다 (Kwon et al., 2011). Positive mode로 분석하는 농약성분의

Table 2. Analytical conditions of LC-MS/MS with positive mode

Instrument	Applied biosystems 3200Qtrap (USA)			
Column	Halo C18 (2.1 mm I.D. × 100 mm L, 2.7 µm)			
Mobile phase	A: 5 mM ammonium formate, 0.1% formic acid in water B: 5 mM ammonium formate, 0.1% formic acid in acetonitrile/water (9/1)			
	Step	Time (min)	A (%)	B (%)
	0	0	78	22
	1	7	11	89
	2	15	11	89
	3	16	78	22
	4	20	78	22
Flow rate	0.2 mL/min			
Injection volume	10 µL			
Column temperature	25°C			
Analytical mode	scheduled MRM			
Ionspray voltage	+5500 V			
Nebulizer gas pressure	50 psi			
Drying gas pressure	50 psi			
Drying gas temperature	500°C			
Scan type	MRM mode			
Run time	20 min			

Table 3. Analytical conditions of LC-MS/MS with negative mode

Instrument	Applied biosystems 3200Qtrap (USA)																												
Column	Halo C18 (2.1 mm I.D. × 100 mm L, 2.7 μm)																												
Mobile phase	A: 0.01% formic acid in water B: 0.01% formic acid in Acetonitrile																												
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Step</th> <th>Time (min)</th> <th>A (%)</th> <th>B (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>0</td> <td>90</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>2</td> <td>30</td> <td>70</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>4</td> <td>5</td> <td>95</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>6</td> <td>5</td> <td>95</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>7</td> <td>90</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>11</td> <td>90</td> <td>10</td> </tr> </tbody> </table>	Step	Time (min)	A (%)	B (%)	0	0	90	10	1	2	30	70	2	4	5	95	3	6	5	95	4	7	90	10	5	11	90	10
Step	Time (min)	A (%)	B (%)																										
0	0	90	10																										
1	2	30	70																										
2	4	5	95																										
3	6	5	95																										
4	7	90	10																										
5	11	90	10																										
Flow rate	0.25 mL/min																												
Injection volume	20 μL																												
Column temperature	20°C																												
Ionspray voltage	-4500 V																												
Nebulizer gas pressure	60 psi																												
Drying gas pressure	55 psi																												
Drying gas temperature	550°C																												
Scan type	MRM mode																												
Run time	11 min																												

경우 106 성분으로 농약 성분간의 방해로 피하기위해 3 group으로 나누어(Group 1: 45 성분, Group 2: 32 성분, Group 3: 29 성분) 최소 20 ms의 각 이온쌍 체류시간을 확보하였고 scheduled MRM모드로 분석하였으며 분석조건은 Table 2, 3, 4와 같다.

분석에 사용한 GC는 Agilent Technologies사의 7890B (USA), MS/MS는 7000C를 사용하였고 데이터 처리는 Mass Hunter® Workstation acquisition 프로그램을 사용하였다. 시료주입은 programmable temperature vaporization (PTV) 주입기를 사용하여 열에 불안정한 성분의 회수율을 더 좋게 하고 시료 내에 존재하는 비휘발성 물질의 GC 컬럼내의 유입을 적게 하여 오염을 줄이고자 하였다(Ju et al., 2011). 이온화 방법은 electron impact ionization (EI) mode를 사용하였고 solvent delay time은 3분으로 설정하여 용매를 통과시켰으며 time segment를 사용하여 시간 별로 농약 성분의 이온을 설정하여 효율을 높였다. 각 이온쌍 체류 시간을 적절하게 설정하여 최소 3 cycle/s 이상을 갖도록 총 129 성분을 지정하였으며 분석조건은 Table 5, 6과 같다.

농약이 검출되었을 때 LC-MS/MS와 GC-MS/MS를 이용한 중복 검증이 가능하도록 두 기기 모두에서 분석이 가능한 농약은 두 기기 모두에서 분석법을 검증하였다.

검량선 작성

동량의 농약 첨가용 혼합 표준용액, 3개의 내부표준물질 (atrazine D₅, linuron D₆, pirimicarb D₆) 및 0.5% formic

acid가 함유된 acetonitrile을 혼합하여 농약은 0.1, 0.25, 0.5, 1.25, 2.5 및 5 μg/mL 농도로 조제하였으며, 각 농도당 내부 표준물질은 1 μg/mL 수준이 되도록 acetonitrile로 희석하여 혼합 검량선용 용액을 제조하였다. 제조한 용액 40 μL, 각각의 무처리 추출용액 400 μL 및 2 μg/mL QC용액 (triphenylphosphate) 40 μL을 넣어 matrix matched standard solution을 제조하여 검량선을 작성하였다.

Matrix 영향 검증

3개의 각각 무처리 시료 추출용매를 이용하여 검량선 작성시 만든 matrix matched standard solution과 물을 시료로 하여 전처리한 추출용액으로 동일하게 제조한 reagent blank standard를 비교하여 matrix effect를 조사하였다.

Matrix effect 산출은 reagent blank standard의 피크 면적과 matrix matched standard의 피크 면적의 비교로 판단하며 다음과 같은 식으로 산출하였다.

$$ME (\%) = \frac{(\text{peak area of matrix matched standard} - \text{peak area of reagent blank standard})}{\text{peak area of reagent blank standard}} \times 100$$

회수율 실험

기기의 성능에 따라 감도의 차이가 있고 분석 농약마다 감도도 다르기 때문에 본 실험에서 사용한 기기상의 감도로

Table 4. Detection ions and retention time of pesticide ingredients for LC-MS/MS analysis

Mode	Compound name	Precursor ion (m/z)	Quantifier	CE (v)	Qualifier	CE (v)	Retention time (min)	Group
(-)	2,4-D	218.9	160.9	-20	124.9	+36	4.1	
(+)	Abamectin (B1a)	890.3	305.2	33	567.3	23	11.9	1
(+)	Acephate	184.1	143.2	13	95.0	29	1.2	1
(+)	Alachlor	270.2	238.3	15	162.2	27	8.0	2
(+)	Aldicarb	208.1	116.2	11	89.0	23	4.5	1
(+)	Atrazine D5 (IS)	221.2	179.2	25	101.1	35	5.8	
(+)	Azoxystrobin	404.1	372.2	21	329.3	45	7.2	3
(+)	Bensulfuron-methyl	411.1	149.2	33	182.1	25	6.4	1
(-)	Bentazone	238.9	132.1	-34	196.8	-28	4.1	
(+)	Bitertanol	338.2	99.1	19	70.0	27	7.6	2
(+)	Bromobutide	312.1	194.1	17	119.1	23	8.2	3
(+)	Buprofezin	306.2	201.2	17	116.2	21	10.5	3
(+)	Cadusafos	271.1	159.0	19	97.0	51	8.7	2
(+)	Carbaryl	202.1	145.2	15	127.1	39	5.8	1
(+)	Carbendazim	192.2	160.2	27	105.1	49	1.5	1
(+)	Carbofuran	222.2	123.2	33	165.2	17	5.5	1
(+)	Carbofuran (3-Hydroxy)	238.2	163.2	19	181.2	15	3.0	3
(+)	Carfentrazone-ethyl	412.0	346.2	29	366.2	25	8.2	2
(+)	Carpropamid	334.1	139.2	29	196.1	19	8.4	2
(+)	Chlorantraniliprole	483.9	452.9	23	286.0	23	6.6	2
(+)	Chlorfenvinphos	361.0	127.1	23	155.2	17	8.1	2
(+)	Chromafenozide	395.2	175.1	23	339.2	11	7.7	1
(+)	Clethodim	360.1	164.1	25	166.1	31	9.6	1
(+)	Clofentezine	303.0	138.2	21	102.1	49	8.8	2
(+)	Clothianidin	250.0	132.2	21	169.1	17	3.1	1
(+)	Cyantraniliprole	475.0	286.0	21	444.0	23	6.0	3
(+)	Cyproconazole	292.1	70.0	35	125.1	45	6.9	2
(+)	Cyprodinil	227.2	93.1	47	77.1	65	7.9	3
(+)	Daimuron	269.2	151.2	17	91.2	55	7.3	1
(+)	Diazinon	305.1	169.2	33	153.3	29	8.8	3
(-)	Dicamba	218.9	174.8	-8	144.8	-16	3.8	
(+)	Dichlorvos	221.0	109.1	27	127.2	23	5.1	1
(+)	Difenoconazole	406.1	251.2	41	75.0	119	8.3	2
(-)	Diflubenzuron	308.7	155.9	-14	92.9	-76	4.8	
(+)	Dimethametryn	256.2	186.2	31	68.1	59	7.4	2
(+)	Dimethenamid	276.1	244.2	19	168.3	33	7.2	3
(+)	Dimethoate	230.0	125.1	29	199.1	13	3.6	2
(+)	Dinotefuran	203.2	129.1	15	157.2	11	1.4	1
(+)	Edifenphos	311.0	283.1	19	109.0	43	8.1	1
(+)	Epoxiconazole	330.1	121.1	31	123.1	25	7.2	2
(+)	Ethoprophos	243.1	131.1	29	97.1	45	7.4	2
(+)	Etofenprox	394.3	177.3	21	183.2	35	15.1	2
(+)	Etoazole	360.2	141.1	43	304.3	25	11.0	2
(+)	Fenbuconazole	337.1	125.2	45	70.1	35	7.6	3
(+)	Fenhexamid	302.1	97.2	33	55.2	59	7.3	1

Table 4. Continued

Mode	Compound name	Precursor ion (m/z)	Quantifier	CE (v)	Qualifier	CE (v)	Retention time (min)	Group
(+)	Fenobucarb	208.2	95.0	19	152.1	11	6.9	3
(+)	Fenoxanil	329.1	302.2	17	183.1	33	8.3	3
(+)	Ferimzone	255.2	91.2	45	132.2	27	4.9	1
(-)	Flubendiamide	680.8	254.0	-36	274.0	-24	4.9	
(-)	Fludioxonil	247.0	126.0	-42	180.1	-38	4.3	
(+)	Fluopicolide	382.9	172.9	29	109.0	85	7.5	2
(+)	Flusilazole	316.1	247.3	23	165.2	39	7.5	1
(+)	Flutolanil	324.1	262.3	25	242.3	35	7.8	1
(+)	Fluxapyroxad	382.1	342.2	27	362.2	19	7.3	2
(-)	Haloxifop	359.9	288.0	-26	196.0	-54	4.6	
(+)	Haloxifop-R-methyl	376.0	316.1	23	272.1	47	9.3	3
(+)	Hexaconazole	314.1	70.0	33	159.1	43	7.7	1
(+)	Imidacloprid	256.0	175.0	25	209.0	21	3.4	1
(+)	Iprobenfos	289.1	91.1	29	205.1	15	7.7	1
(+)	Isofenphos	346.1	245.1	17	217.1	31	9.3	2
(+)	Isoprocarb	194.2	95.2	25	137.3	13	6.3	2
(+)	Isoprothiolane	291.1	189.0	29	231.1	17	7.8	2
(+)	Isopyrazam	360.3	244.1	31	340.2	21	8.8	3
(+)	Kresoxim-methyl	314.1	116.2	27	222.1	21	8.3	3
(-)	Linuron D6 (IS)	252.9	161.8		217.9		4.6	
(+)	Malathion	331.0	127.2	17	285.1	13	7.8	3
(-)	MCPA	198.8	140.8	-20	142.8	-20	4.0	
(+)	Mepronil	270.2	119.1	33	91.1	59	7.7	2
(+)	Metalaxyl	280.2	220.3	19	192.3	23	5.9	1
(+)	Methamidophos	142.0	94.1	19	125.1	17	1.2	1
(+)	Methidathion	303.0	145.1	15	85.0	25	7.1	2
(+)	Methiocarb	226.1	169.2	13	121.2	27	6.9	1
(+)	Methomyl	163.1	88.2	13	106.0	13	2.1	1
(+)	Methoxyfenozide	369.2	149.0	21	313.2	13	7.6	1
(+)	Metolachlor	284.1	252.3	21	176.3	37	7.9	2
(+)	Molinate	188.2	126.2	19	83.2	25	7.5	1
(+)	Myclobutanil	289.1	70.1	33	125.1	43	7.2	2
(+)	Orysastrobin	392.2	205.2	19	116.1	35	7.2	3
(+)	Oxaziclomefone	376.1	190.3	21	161.2	41	9.9	1
(+)	Oxolinic acid	262.1	244.2	23	216.1	39	4.1	1
(+)	Paclobutrazol	294.1	70.1	33	125.1	49	6.6	3
(+)	Pencycuron	329.1	125.2	35	218.3	23	8.8	2
(+)	Pendimethalin	282.2	212.1	15	194.3	25	10.5	2
(+)	Penoxsulam	484.1	195.2	37	194.2	45	6.3	1
(+)	Phosphamidon	300.1	127.1	33	174.2	19	4.4	1
(+)	Pirimicarb	239.2	182.4	21	85.2	37	3.7	1
(+)	Pirimicarb D6 (IS)	245.2	78.2	35	185.1	21	3.6	
(+)	Pirimiphos-methyl	306.1	108.1	43	164.3	29	9.2	3
(+)	Prochloraz	376.0	308.2	17	310	17	7.7	3
(-)	Prohexadione	211.1	123.0	-20	167.1	-24	3.4	

Table 4. Continued

Mode	Compound name	Precursor ion (m/z)	Quantifier	CE (v)	Qualifier	CE (v)	Retention time (min)	Group
(+)	Propargite	368.1	231.3	15	175.1	21	11.1	3
(+)	Propiconazole	342.0	159.1	41	69.1	31	8.0	3
(+)	Pymetrozine	218.2	105.0	33	78.0	57	1.1	1
(+)	Pyraclostrobin	388.1	194.1	19	163.1	29	8.7	1
(+)	Pyrimethanil	200.2	107.1	33	82.2	35	6.5	3
(+)	Pyriminobac-methyl	362.0	330.1	19	284.2	43	7.5	3
(+)	Pyriproxyfen	322.2	185.2	31	129.2	45	10.2	2
(+)	Pyroquilon	174.1	132.3	33	117.2	53	4.4	2
(+)	Quinoclamine	208.1	105.1	35	77.2	51	5.1	1
(+)	Saflufenacil	501.0	198.1	59	349.1	35	7.2	1
(+)	Simazine	202.2	104.1	35	132.2	27	4.8	2
(+)	Simeconazole	294.1	70.1	31	73.0	43	7.0	1
(+)	Spinosyn A	732.3	142.3	43	98.1	91	6.7	1
(+)	Spinosyn D	746.3	142.2	41	98.1	95	7.2	1
(+)	Spirodiclofen	411.1	313.1	19	157.0	87	12.6	1
(+)	Spirotetramat	374.1	216.2	49	302.3	21	6.8	1
(+)	Sulfoxaflor	278.0	174.1	17	154.1	39	4.7	3
(+)	Tebuconazole	308.2	70.0	37	125.2	53	7.4	3
(+)	Tebufenozide	353.2	133.3	27	297.3	15	8.1	3
(+)	Tebupirimfos	319.1	153.2	41	277.3	19	10.5	3
(+)	Thiabendazole	202.1	175.1	37	131.1	43	1.7	1
(+)	Thiacloprid	253.1	126.1	31	99.2	57	4.4	1
(+)	Thiamethoxam	292.1	211.2	17	181.2	29	2.4	2
(-)	Thifluzamide	526.8	124.7	-70	165.9	-32	4.8	
(+)	Thiobencarb	258.1	125.2	25	89.2	73	8.9	3
(-)	Tiadinil	265.7	71.0	-32	70.3	-20	4.6	
(+)	Triadimefon	294.1	197.3	21	99.1	63	7.3	3
(+)	Trichlorfon	273.9	257.1	13	109.0	29	2.7	1
(+)	Tricyclazole	190.1	136.1	39	163.1	31	3.8	1
(+)	Trifloxystrobin	409.1	186.2	25	145.2	69	9.1	2
(+)	Triphenylphosphate (IS)	327.1	77.1	55	152.2	49	8.5	

Table 5. GC-MS/MS operating condition for analysis

Instrument	Agilent GC-MS/MS 7000C
Analytical column	DB-5MS UI 20 m × 0.25 mm i.d, 0.25 µm film thickness
PTV condition	Agilent PTV (Programmable temperature vaporization) initial 60°C (hold 0.35 min); 900°C/min to 280°C (hold for 15 min); 900°C/min to 300°C 50 mL/min of solvent vent flow for 1.5 min
Injection volume	5 µL
Carrier gas	Ultra-high purity helium at 2 mL/min of constant flow
Oven temperature	initial 60°C (hold 1.5 min); 50°C/min to 150°C; 8°C/min to 240°C; 50°C/min to 280°C (hold 2.5 min); 100°C to 290°C (hold 1.1 min)
Ion source	280°C, EI (-70 eV), Detector voltage 1850 V
Transferline	280°C
Total run time	19.2 min

Table 6. Detection ions and retention time of pesticide ingredients for GC-MS/MS analysis

Compound name	Precursor ion (m/z)	Quantifier	CE (v)	Qualifier	CE (v)	Retention time (min)
Alachlor	188.1	160.0	10	130.0	40	9.2
Aldrin	262.9	192.9	35	190.8	35	10.0
Atrazine D5 (IS)	220.0	205.1	10	58.0	20	7.6
Azoxystrobin	343.9	329.1	20	172.0	40	18.6
Benfuresate	163.1	91.0	25	77.0	25	8.9
BHC (alpha)	219.0	182.9	5	180.9	5	7.2
BHC (beta)	218.9	182.9	10	108.9	10	7.7
BHC (delta)	218.9	182.9	10	146.9	15	8.4
BHC (gamma)	181.0	144.9	20	109.0	25	7.8
Bifenazate	184.1	141.0	20	115.0	40	15.1
Bifenthrin	181.1	166.1	15	165.1	35	15.0
Bitertanol	170.0	141.0	25	115.0	40	16.1
Boscalid	140.1	112.0	10	76.0	30	16.9
Bromobutide	232.1	176.4	10	114.0	10	9.0
Buprofezin	172.0	83.1	20	57.1	15	12.4
Cadusafos	159.0	96.9	25	64.9	40	7.1
Captan	151.0	80.0	5	79.0	20	5.6
Carfentrazone-ethyl	312.0	151.0	25	122.0	35	13.7
Carpropamid	138.9	103.0	10	77.0	25	12.8
Chlorantraniliprole	278.0	249.0	30	215.0	30	15.1
Chlorfenvinphos	267.0	158.9	25	80.9	25	11.0
Chlorobenzilate	251.0	139.0	15	110.9	40	13.0
Chlorothalonil	266.0	169.9	30	132.9	40	8.2
Chlorpropham	127.1	65.0	30	39.1	40	6.8
Chlorpyrifos	196.9	168.9	15	106.9	40	10.0
Chlorpyrifos-methyl	286.0	93.0	25	63.0	40	9.0
Clethodim	240.0	212.0	10	98.0	25	14.3
Cyantraniliprole	268.9	239.9	25	112.0	15	16.1
Cyfluthrin	162.9	127.0	10	91.0	20	16.6
Cyhalofop-butyl	256.1	120.0	10	91.1	40	15.6
Cyhalothrin (gamma)	181.0	151.9	25	127.0	25	15.6
Cyhalothrin (lambda)	180.9	152.0	25	77.0	45	15.6
Cypermethrin	162.9	127.0	10	91.1	20	16.9
Cyproconazole	221.9	125.0	25	82.0	10	12.7
Cyprodinil	224.1	222.1	25	208.1	25	10.8
DDD (p,p')	235.1	199.0	20	165.1	25	13.1
DDE (p,p')	246.0	176.0	40	175.0	40	12.2
DDT (o,p')	235.1	199.0	15	165.1	30	13.1
DDT (p,p')	235.0	199.0	25	165.1	25	14.0
Deltamethrin	252.8	93.0	20	77.0	40	18.4
Diazinon	179.1	137.1	20	121.0	40	8.1
Dichlorvos	185.0	93.0	15	63.0	25	4.4
Dieldrin	262.8	227.9	35	192.8	45	12.7
Difenoconazole	322.9	265.0	20	202.0	45	18.2
Diflubenzuron	113.0	74.0	35	63.0	10	4.7

Table 6. Continued

Compound name	Precursor ion (m/z)	Quantifier	CE (v)	Qualifier	CE (v)	Retention time (min)
Dimethametryn	212.1	94.0	25	68.0	40	10.9
Dimethenamid	154.1	121.0	15	111.0	15	8.9
Dimethoate	87.1	46.0	15	42.0	10	7.5
Disulfoton	88.1	60.0	10	45.0	25	8.2
Edifenphos	173.0	109.0	10	65.0	40	13.9
Endrin	262.8	192.9	35	190.9	35	12.7
EPN	157.1	77.0	30	51.0	40	15.0
Epoxiconazole	192.1	138.0	10	111.0	25	14.6
Ethoprophos	158.0	96.9	15	80.9	15	6.6
Etofenprox	163.1	135.1	10	107.1	20	17.1
Etoxazole	141.0	113.0	20	63.0	35	15.1
Famoxadone	329.9	224.1	10	196.1	15	18.8
Fenbuconazole	129.0	102.0	15	78.0	20	16.5
Fenhexamid	177.0	113.0	15	78.0	30	14.0
Fenitrothion	277.0	125.0	15	109.0	15	9.7
Fenobucarb	121.1	77.0	20	51.0	40	6.3
Fenoxanil	188.9	154.0	10	125.0	10	12.8
Fenpropathrin	265.0	210.1	10	89.1	25	15.1
Fenthion	278.1	169.0	20	109.0	20	10.1
Fenvalerate	124.9	89.0	20	63.0	40	17.7
Fipronil	366.9	254.9	30	212.9	35	10.9
Flubendiamide	206.0	156.0	35	109.0	35	3.8
Fludioxonil	248.1	182.0	15	127.0	35	12.2
Fluopicolide	209.0	182.0	20	146.0	25	14.1
Flusilazole	209.0	151.0	15	137.0	20	12.4
Flutolanil	173.1	145.1	20	75.0	40	12.1
Fluxapyroxad	159.1	43.0	25	42.1	25	15.0
Halosulfuron-methyl	126.0	70.0	15	57.1	25	4.6
Haloxypop-R-methyl	316.0	272.0	20	91.1	20	11.5
Heptachlor	271.9	236.8	15	234.8	15	9.2
Heptachlor epoxide	352.9	262.9	20	218.9	45	10.8
Hexaconazole	175.0	111.0	15	75.0	40	12.0
Indoxacarb	202.9	134.0	10	77.9	40	18.3
Iprobenfos	204.1	121.0	40	91.1	10	8.6
Isofenphos	213.1	121.0	15	65.0	40	10.9
Isoprocarb	136.0	121.0	10	77.0	40	5.8
Isoprothiolane	118.0	89.9	20	57.9	25	12.1
Isopyrazam	159.0	139.0	15	42.1	10	15.9
Isotianil	296.9	179.9	10	90.9	45	14.1
Kresoxim-methyl	116.1	89.0	20	63.0	25	12.5
Linuron D6 (IS)	254.0	160.0	30	67.1	10	9.9
Malathion	173.1	99.0	15	71.0	30	9.9
Mepronil	269.1	119.0	15	91.1	40	13.5
Metaflumizone	273.0	204.1	15	176.0	45	8.6
Methidathion	145.1	85.0	10	58.0	10	11.4

Table 6. Continued

Compound name	Precursor ion (m/z)	Quantifier	CE (v)	Qualifier	CE (v)	Retention time (min)
Methiocarb	153.1	109.1	5	45.0	25	5.9
Metolachlor	162.2	133.1	15	91.0	30	9.9
Molinate	187.1	126.1	5	55.1	25	5.8
Myclobutanil	179.0	125.0	15	90.0	30	12.4
Orysastrobin	221.0	132.0	10	77.0	35	15.2
Paclobutrazol	236.1	132.0	20	125.0	20	11.6
Parathion-ethyl	291.1	109.0	10	80.9	40	10.2
Parathion-methyl	109.0	79.0	10	62.9	25	9.1
Pencycuron	125.1	99.0	25	89.0	25	7.2
Pendimethalin	252.2	191.0	10	162.0	10	10.7
Permethrin	183.1	153.0	25	77.0	25	16.2
Phenthoate	274.0	125.0	15	121.0	10	11.1
Phorate	75.1	47.0	10	41.1	10	7.1
Phosphamidon	127.1	109.0	15	95.0	15	8.9
Phthalide	242.9	214.9	20	178.8	30	10.3
Pirimicarb	166.1	71.0	25	55.0	25	8.6
Pirimicarb D6 (IS)	244.0	166.1	10	78.1	35	8.6
Pirimiphos-methyl	290.1	233.0	10	125.0	25	9.6
Probenazole	159.0	130.0	25	77.0	40	7.8
Prochloraz	180.0	138.0	10	69.0	20	16.3
Propargite	135.0	107.0	20	77.0	35	9.5
Propiconazole	172.9	109.0	30	74.0	40	13.9
Pyrimethanil	198.1	183.1	20	118.0	40	8.2
Pyriminobac-methyl	302.1	256.1	15	230.0	15	14.0
Pyriproxyfen	136.1	78.0	25	41.1	20	15.5
Pyroquilon	173.1	144.0	25	130.0	25	8.1
Quintozene	236.8	142.9	35	118.9	35	7.7
Silafluofen	179.1	151.0	10	91.1	25	17.2
Simazine	201.0	173.0	5	44.1	10	7.7
Spirodiclofen	99.1	71.2	10	43.0	10	16.1
Sulfoxaflor	173.9	154.0	10	76.9	40	6.5
Tebuconazole	250.0	125.0	25	70.0	10	14.3
Tebufenozide	278.0	193.2	10	133.0	20	15.7
Tebupirimfos	261.0	153.0	15	137.0	20	8.5
Tefluthrin	177.1	127.0	20	87.0	35	8.3
Terbufos	231.0	128.9	25	64.9	40	7.9
Thiamethoxam	212.0	138.9	10	125.0	10	10.8
Thiobencarb	100.2	72.0	5	44.0	10	10.0
Tralomethrin	252.8	93.1	20	77.0	30	18.4
Triadimefon	208.0	111.0	25	99.0	30	10.3
Triadimenol	160.9	134.0	10	77.0	25	13.6
Trifloxystrobin	116.1	89.0	20	63.0	25	13.9
Triphenylphosphate (IS)	326.0	215.0	25	169.0	35	14.4

최대한 많은 농약이 EU 가이드라인(SANTE 11945/2015)의 잔류분석법 기준(회수율: 70~120%, RSD: ≤20%)을 만족할 수 있는 최저의 첨가농도를 정량한계(limit of quantitation, LOQ)로 정하였으며 LOQ를 기준으로 LOQ, 2.5LOQ 및 10LOQ 수준으로 회수율 실험을 진행하였다. 시료에 5, 12.5 및 50 µg/mL의 혼합표준용액을 각각 100 µL씩 첨가하여 각각 0.17, 0.425 및 1.7 µg/g의 첨가농도수준에서 회수율 실험을 실시하였다.

결과 및 고찰

Matrix 영향 검증

Matrix matched standard와 reagent blank standard를 비교하여 matrix 영향을 산출한 결과 LC-MS/MS에서는 117 성분 중 44 성분이 0%~20%, 38 성분이 20%~50%였으며, 약 70%의 성분이 주로 0%~50%의 수준으로 enhancement 되는 경향을 보였다. GC-MS/MS에서는 -50%~0%와 0%~50%의 수준의 농약 성분이 각각 54 성분, 55 성분으로 비슷한 양상을 보였으며 129 성분 중 약 84%였다. Matrix 영향 판단 시 ±20%의 수준은 영향이 미비한 수준이고, ±20~50%의 수준은 약간의 영향을 받는 수준이며, 그 이상은 matrix에 강한 영향을 받는 수준으로 평가한다

(Niessen et al., 2006; Gwon et al., 2014). 따라서, 대부분의 성분이 -50%~50%의 수준으로 벼짚의 matrix 영향을 받기 때문에 matrix matching이 필요할 것으로 판단된다(Fig. 1).

표준 검량선 작성

정량분석을 위해 matrix matched standard를 조제하여 혼합표준곡선을 작성하였으며, 각 농약성분의 결정계수 R²은 최소 0.990 이상으로 양호하였다.

시료량 및 첨가 물량의 결정

7지역에서 채취한 벼짚 사일리지의 수분함량 측정 결과는 16.3~66.5% (Table 7)로 시료마다 편차가 심하였다. 가장 수분함량이 적은 7번 시료를 기준으로 50 mL 원심분리관을 사용하는 QuEChERS 분석이 가능하도록 시료의 양과 그에 따른 첨가해야 할 물의 양을 비교하였다(Fig. 2). 시료의 양은 3 g과 5 g을 칭량하여 비교하고 첨가해야 할 물의 양은 시료 3 g에 물 15 mL 첨가, 3 g에 물 10 mL 첨가, 그리고 5 g에 물 10 mL를 첨가하여 육안으로 비교하였다. 시료의 양은 시료의 수분함량이 매우 적어 50 mL 원심분리관에 5 g 칭량으로도 많은 부피를 차지하는 것을 확인할 수 있었다. 첨가해야 할 물의 양은 시료 3 g에 물 15 mL를 첨가하였을 때 물이 과다하여 시료와 물이 분리가 되었고, 시료

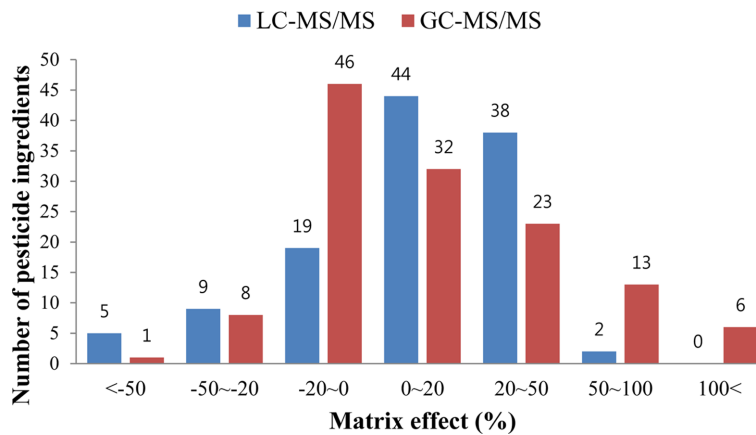


Fig. 1. Matrix effect of rice straw silage in LC-MS/MS and GC-MS/MS.

Table 7. Moisture content of rice straw samples

	Sampling area	1st	2nd	Average ± RSD (%)
1	Gimhae	67.2	65.8	66.5 ± 0.7
2	Hamyang	42.3	41.3	41.8 ± 0.5
3	Iksan	34.2	34.2	34.2 ± 0.0
4	Miryang	47.0	45.9	46.5 ± 0.6
5	Mungyeong	22.1	21.7	21.8 ± 0.0
6	Mungyeong	25.5	23.4	24.5 ± 1.1
7	Sangju	67.2	65.8	16.3 ± 0.1
8	Sangju	42.3	41.3	17.6 ± 0.0

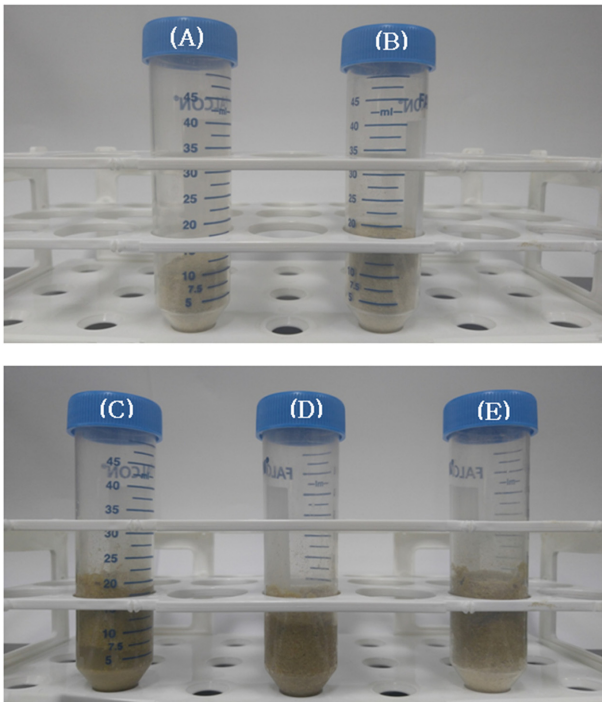


Fig. 2. Comparison of the amount of rice straw and distilled water applied to the study (A: sample 3 g, B: sample 5 g, C: sample 3 g and distilled water 15 mL, D: sample 3 g and distilled water 10 mL, E: sample 5 g and distilled water 10 mL).

5 g에 물 10 mL를 첨가하였을 때는 물의 양이 적어서 시료 전체를 습윤화시키지 못하였으며 시료 3 g에 물 10 mL를 첨가하였을 때 적절하게 습윤화되었다. 따라서, 시료의 양은 3 g으로, 첨가해야 할 물의 양은 10 mL로 설정하였다.

회수율 및 정량한계

회수율을 구하기 위하여 첨가한 내부표준물질 중 LC-MS/MS positive mode에서는 pirimicarb D₆, negative mode는 linuron D₆, GC-MS/MS는 atrazine D₅를 사용하여 회수율을 산출하였다. 각 농약 성분의 피크면적을 내부표준물질의 피크면적으로 나눈 면적비로 회수율을 산출하였으며 QC 용액(triphenylphosphate)은 정량에 이용하지 않았다.

분석 대상 농약성분 171 성분 중 LC-MS/MS에서 분석이 가능한 성분은 117 성분이었다. 첨가농도 0.17, 0.425 및 1.7 µg/g에서의 회수율은 52.8~129.0%였으며 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)는 모든 성분에서 30% 미만이었다(Table 8). 세 농도 수준 모두 회수율 70~130%와 상대표준편차 30% 이하를 만족하는 농약성분은 114 성분이었으며 GC-MS/MS와 중복되는 농약을 제외하고는 39 성분이었다. Clofentezine, dichlorvos, quinochloramine 및 trichlorfon은 감도가 낮아 LOQ 수준에서는 기기상으로 검출 되지 않았으며, 특히 quinochloramine은 2.5LOQ 수준에서도 정량이 되지 않았다.

분석 대상 농약성분 171 성분 중 GC-MS/MS MRM 조건을 설정한 농약은 129 성분으로, 첨가농도 0.17, 0.425 및 1.7 µg/g에서의 회수율은 30.6~129.0%였고, 상대표준편차는 isotianil이 24.3%로 가장 높았으며 나머지는 모두 20% 이하였다(Table 9). 세 농도 수준에서 127~128개의 성분이 다 성분 동시분석 회수율 70~130%와 상대표준편차 30% 이하를 만족하였다. 세 농도 수준에서 3개 시료 모두 회수율 70~130%와 상대표준편차 30% 이하를 만족하는 농약성분의 수는 127 성분이었으며 LC-MS/MS와 중복되는 농약을 제외하고는 52 성분이었다. 그러나 침투성 약제인 probenazole은 30.6~53.1%의 낮은 회수율을 보였는데 probenazole은 극성이 다소 높아 LC로 분석하기에 적합하나 GC에서는 재현성이 저조하였던 것으로 판단되었다.

분석 대상 농약 성분 171 성분 중 식품공전상 가이드라인 수준인 회수율 70~130%, RSD 30% 이하를 벗어나는 성분은 probenazole, quinochloramine, silafluofen, thiabendazole, tiadinil으로 총 5성분이었다.

5성분 중 세 농도 수준 모두 가이드라인을 벗어나는 probenazole을 제외하고 quinochloramine은 1.7 µg/g 수준에서 68.6%, thiabendazole은 0.17 및 0.425 µg/g 수준에서 각각 63.6% 및 66.0%, silafluofen은 0.425 µg/g 수준에서 68.1%으로 약간 낮은 회수율을 보였으나 나머지 농도 수준에서는 회수율과 상대표준편차 가이드라인을 만족하여 본 분석방법의 적용이 가능할 것으로 판단된다. 또한 tiadinil의 경우 가장 낮은 LOQ 수준인 0.17 µg/g 수준에서 52.8%의 회수율을 보였으나 국내 사료용 벧짚의 잔류농약 허용기준이 15 ppm으로 높게 설정되어 있으므로 본 분석 방법을 적용할 수 있을 것으로 보인다. 추가적으로 EU 가이드라인(SANTE 11945/2015)의 잔류분석법 기준(회수율: 70~120%, RSD: ≤20%)을 벗어나는 농약은 famoxadone, isotianil, methoxyfenozide, oxolinic acid, parathion-ethyl, triadimenol로 famoxadone을 제외한 대부분의 농약이 높은 LOQ 수준에서 120% 이상의 회수율을 보였다. 그러나 식품공전상 다성분 분석 기준(회수율: 70~130%, RSD: ≤30%)은 만족하므로 국내 사료용 벧짚의 잔류농약 모니터링 목적으로는 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

Pymetrozine은 citrate buffer로 추출하였을 때 36.4~47.9%의 낮은 회수율을 보였으나, citrate buffer 대신 acetate buffer를 사용하여 추출하였을 때 73.9~91.0%의 높은 회수율을 보였다. Pymetrozine은 QuEChERS 전처리 방법을 사용할 때 pH에 따라 회수율이 달라지는 농약으로 citrate buffer를 사용했을 때 회수율이 70% 미만이어서 주로 AOAC 2007.01법을 이용하고 있다(EURL-SRM, 2016). Pymetrozine은 pH 5를 초과할 때 회수율이 70% 이상을 보이므로 pH를 높이기 위하여 citrate buffer를 acetate가 함유된 NaOAc나 MgOAc로 대체하여 추출을 한 결과 회수율

Table 8. Recoveries and RSDs of pesticide ingredients at three spiking levels by LC-MS/MS

Pesticide	Spiking level (µg/g)	Rec (%)	RSD (%)	Pesticide	Spiking level (µg/g)	Rec (%)	RSD (%)
2,4-D	0.17	84.6	11.7	Carbofuran	0.17	89.4	3.3
	0.425	83.8	5.4		0.425	92.9	2.2
	1.7	85.5	1.1		1.7	96.7	5.2
Abamectin	0.17	104.0	0.8	Carbofuran (3-Hydroxy)	0.17	97.1	1.4
	0.425	107.0	4.1		0.425	98.3	2.6
	1.7	108.7	6.1		1.7	94.8	1.2
Acephate	0.17	75.9	12.9	Carfentrazone-ethyl	0.17	106.7	8.1
	0.425	85.1	0.6		0.425	93.2	8.5
	1.7	90.2	1.2		1.7	93.6	2.6
Alachlor	0.17	70.9	4.0	Carpropamid	0.17	110.3	4.9
	0.425	91.1	12.1		0.425	95.9	1.5
	1.7	92.5	13.4		1.7	100.6	1.3
Aldicarb	0.17	107.0	4.6	Chlorantraniliprole	0.17	91.3	6.4
	0.425	102.8	4.9		0.425	92.3	3.7
	1.7	92.0	3.4		1.7	90.7	1.5
Azoxystrobin	0.17	104.0	2.2	Chlorfenvinphos	0.17	118.7	1.3
	0.425	111.3	7.4		0.425	107.0	10.3
	1.7	95.1	3.3		1.7	93.8	2.4
Bensulfuron-methyl	0.17	103.8	12.6	Chromafenozide	0.17	92.4	5.9
	0.425	99.5	6.9		0.425	94.5	10.9
	1.7	93.4	10.1		1.7	91.2	12.1
Bentazone	0.17	80.4	14.5	Clethodim	0.17	95.5	4.7
	0.425	90.2	7.3		0.425	87.4	4.9
	1.7	91.4	17.9		1.7	87.6	7.0
Bitertanol	0.17	82.8	5.6	Clofentezine	0.17	ND	-
	0.425	89.5	5.4		0.425	109.7	5.3
	1.7	97.0	4.4		1.7	97.5	11.4
Bromobutide	0.17	106.7	1.9	Clothianidin	0.17	83.3	7.1
	0.425	108.0	2.9		0.425	101.2	1.4
	1.7	95.1	5.3		1.7	99.8	5.4
Buprofezin	0.17	92.6	2.8	Cyantraniliprole	0.17	91.3	2.9
	0.425	90.5	0.9		0.425	94.1	2.1
	1.7	78.1	4.5		1.7	92.2	1.6
Cadusafos	0.17	96.0	3.8	Cyproconazole	0.17	90.7	7.3
	0.425	99.8	2.4		0.425	95.8	1.7
	1.7	94.4	2.8		1.7	99.1	2.8
Carbaryl	0.17	87.1	4.5	Cyprodinil	0.17	103.2	12.0
	0.425	101.5	2.3		0.425	94.4	6.4
	1.7	101.7	3.9		1.7	82.1	0.9
Carbendazim	0.17	81.4	1.3	Daimuron	0.17	82.3	7.0
	0.425	88.1	3.4		0.425	109.7	2.1
	1.7	87.6	2.2		1.7	91.5	6.8
Diazinon	0.17	98.7	5.7	Fenbuconazole	0.17	95.5	7.8
	0.425	101.9	2.6		0.425	86.9	12.8
	1.7	98.4	2.6		1.7	84.2	7.8

Table 8. Continued

Pesticide	Spiking level ($\mu\text{g/g}$)	Rec (%)	RSD (%)	Pesticide	Spiking level ($\mu\text{g/g}$)	Rec (%)	RSD (%)
	0.17	73.8	14.2		0.17	111.5	16.4
Dicamba	0.425	87.0	13.5	Fenhexamid	0.425	97.2	12.6
	1.7	91.4	7.1		1.7	87.1	9.9
	0.17	ND	-		0.17	91.9	3.2
Dichlorvos	0.425	92.1	4.6	Fenobucarb	0.425	95.9	6.5
	1.7	100.8	6.5		1.7	102.3	3.4
	0.17	85.6	2.1		0.17	111.7	4.2
Difenoconazole	0.425	90.1	4.2	Fenoxanil	0.425	96.7	4.6
	1.7	93.5	3.4		1.7	97.2	0.5
	0.17	102.9	6.0		0.17	99.8	3.0
Diflubenzuron	0.425	95.8	12.2	Ferimzone	0.425	102.0	1.4
	1.7	76.5	3.2		1.7	86.5	4.7
	0.17	89.6	12.6		0.17	117.0	5.1
Dimethametryn	0.425	87.0	6.8	Flubendiamide	0.425	106.2	6.8
	1.7	89.8	1.6		1.7	88.1	5.5
	0.17	98.3	4.5		0.17	94.4	12.9
Dimethenamid	0.425	111.7	7.4	Fludioxonil	0.425	104.0	3.6
	1.7	95.4	10.4		1.7	95.7	5.6
	0.17	95.5	2.1		0.17	97.1	4.2
Dimethoate	0.425	95.9	0.8	Fluopicolide	0.425	103.9	7.2
	1.7	94.1	2.0		1.7	97.4	3.4
	0.17	98.7	5.2		0.17	102.2	2.5
Dinotefuran	0.425	103.3	0.9	Flusilazole	0.425	102.4	5.8
	1.7	103.2	2.7		1.7	96.3	10.4
	0.17	113.3	2.6		0.17	116.0	11.3
Edifenphos	0.425	112.0	8.3	Flutolanil	0.425	114.7	13.3
	1.7	100.2	1.9		1.7	89.4	3.6
	0.17	95.7	5.2		0.17	100.5	20.1
Epoxiconazole	0.425	99.9	14.2	Fluxapyroxad	0.425	90.9	5.7
	1.7	89.3	8.3		1.7	94.6	8.9
	0.17	97.3	3.2		0.17	106.0	7.9
Ethoprophos	0.425	96.4	6.5	Haloxypop	0.425	106.5	5.9
	1.7	88.7	3.8		1.7	97.0	5.0
	0.17	84.7	2.7		0.17	98.3	7.0
Etofenprox	0.425	89.5	2.9	Haloxypop-R-methyl	0.425	93.3	1.1
	1.7	85.9	7.2		1.7	97.9	1.9
	0.17	88.8	3.2		0.17	82.2	8.4
Etoazole	0.425	96.5	3.2	Hexaconazole	0.425	91.1	4.2
	1.7	92.5	4.6		1.7	82.4	2.1
	0.17	99.3	1.3		0.17	103.7	2.1
Imidacloprid	0.425	100.3	3.5	Methomyl	0.425	108.3	2.5
	1.7	98.4	2.8		1.7	105.9	4.7
	0.17	83.6	9.5		0.17	104.7	11.2
Iprobenfos	0.425	92.5	3.2	Methoxyfenozide	0.425	110.6	6.7
	1.7	92.4	7.6		1.7	127.4	5.9

Table 8. Continued

Pesticide	Spiking level (µg/g)	Rec (%)	RSD (%)	Pesticide	Spiking level (µg/g)	Rec (%)	RSD (%)
	0.17	100.3	7.6		0.17	73.7	9.2
Isofenphos	0.425	105.6	9.5	Metolacholr	0.425	109.7	2.6
	1.7	98.6	7.3		1.7	99.7	2.8
	0.17	93.2	1.6		0.17	118.6	20.5
Isoprocab	0.425	94.5	1.8	Molinate	0.425	93.1	7.6
	1.7	98.7	3.5		1.7	75.5	7.3
	0.17	93.9	8.5		0.17	79.4	8.8
Isoprothiolane	0.425	102.7	17.0	Myclobutanil	0.425	92.6	13.8
	1.7	93.3	5.5		1.7	91.9	8.9
	0.17	93.3	3.2		0.17	99.7	5.3
Isopyrazam	0.425	102.9	4.6	Orysastrobin	0.425	101.3	3.4
	1.7	90.2	1.4		1.7	94.2	2.8
	0.17	95.2	4.2		0.17	100.1	4.4
Kresoxim-methyl	0.425	98.6	4.0	Oxaziclomefone	0.425	113.7	0.5
	1.7	94.9	1.9		1.7	108.3	3.9
	0.17	90.2	2.5		0.17	109.8	3.7
Malathion	0.425	104.8	8.3	Oxolinic acid	0.425	129.0	3.6
	1.7	101.8	7.3		1.7	122.3	6.9
	0.17	85.2	16.4		0.17	95.2	0.8
MCPA	0.425	102.3	10.5	Paclobutrazol	0.425	94.4	4.8
	1.7	104.1	2.7		1.7	92.5	1.5
	0.17	92.9	11.5		0.17	81.4	3.2
Mepronil	0.425	96.4	8.0	Pencycuron	0.425	95.6	2.9
	1.7	92.3	5.2		1.7	97.2	3.4
	0.17	89.8	7.9		0.17	117.0	7.3
Metalaxyl	0.425	99.2	4.6	Pendimethalin	0.425	96.9	4.3
	1.7	86.4	3.8		1.7	89.5	6.7
	0.17	78.3	1.9		0.17	112.0	6.7
Methamidophos	0.425	83.3	3.5	Penoxsulam	0.425	113.0	0.8
	1.7	86.1	1.3		1.7	105.7	4.1
	0.17	89.0	13.0		0.17	102.0	4.3
Methidathion	0.425	100.4	6.2	Phosphamidon	0.425	100.1	2.9
	1.7	105.5	5.2		1.7	98.0	3.6
	0.17	81.6	5.3		0.17	96.6	2.4
Methiocarb	0.425	98.2	10.2	Pirimicarb	0.425	96.1	1.2
	1.7	101.7	13.7		1.7	92.8	0.8
	0.17	86.3	10.0		0.17	108.3	7.5
Pirimiphos-methyl	0.425	99.2	4.1	Simeconazole	0.425	86.2	5.6
	1.7	98.8	5.3		1.7	100.5	10.2
	0.17	92.6	3.5		0.17	91.5	14.6
Prochloraz	0.425	84.8	3.6	Spinosyn A	0.425	92.1	3.7
	1.7	89.0	3.2		1.7	88.8	7.8
	0.17	84.0	9.9		0.17	82.1	6.4
Prohexadione	0.425	94.4	7.9	Spinosyn D	0.425	89.9	4.0
	1.7	82.6	4.7		1.7	89.2	1.8

Table 8. Continued

Pesticide	Spiking level ($\mu\text{g/g}$)	Rec (%)	RSD (%)	Pesticide	Spiking level ($\mu\text{g/g}$)	Rec (%)	RSD (%)
Propargite	0.17	92.6	2.6	Spirodiclofen	0.17	118.3	3.3
	0.425	89.1	4.1		0.425	116.0	3.7
	1.7	91.1	2.5		1.7	107.0	4.3
Propiconazole	0.17	98.6	4.9	Spirotetramat	0.17	104.5	5.5
	0.425	95.5	5.4		0.425	112.7	5.3
	1.7	85.9	4.2		1.7	100.2	3.6
Pymetrozine	0.17	91.0	0.6	Tebuconazole	0.17	88.2	0.4
	0.425	82.3	6.1		0.425	99.3	2.3
	1.7	73.9	3.9		1.7	90.4	2.5
Pyraclostrobin	0.17	100.4	5.7	Tebufenozide	0.17	91.2	8.5
	0.425	104.7	1.3		0.425	93.9	4.5
	1.7	97.7	1.1		1.7	89.3	3.8
Pyrimethanil	0.17	87.1	0.8	Tebupirimfos	0.17	95.5	1.5
	0.425	90.0	0.9		0.425	94.2	2.5
	1.7	90.0	2.3		1.7	95.1	2.7
Pyriminobac-methyl	0.17	90.6	3.1	Thiabendazole	0.17	63.6	1.5
	0.425	101.7	3.1		0.425	66.0	4.1
	1.7	90.2	1.4		1.7	70.0	1.7
Pyriproxyfen	0.17	90.9	6.7	Thiacloprid	0.17	75.1	1.9
	0.425	93.8	4.5		0.425	80.7	3.3
	1.7	88.4	4.5		1.7	84.0	3.4
Pyroquilon	0.17	88.6	2.1	Thiamethoxam	0.17	86.2	1.4
	0.425	90.5	0.7		0.425	92.7	0.2
	1.7	91.9	2.0		1.7	89.5	4.0
Quinoclamine	0.17	ND	-	Thifluzamide	0.17	85.9	9.4
	0.425	ND	-		0.425	93.3	4.8
	1.7	68.6	5.7		1.7	71.2	1.5
Saflufenacil	0.17	92.9	2.8	Thiobecarb	0.17	100.9	1.8
	0.425	93.4	7.3		0.425	94.7	3.8
	1.7	93.6	5.9		1.7	92.5	8.6
Simazine	0.17	92.0	4.1	Tiadinil	0.17	52.8	4.5
	0.425	90.3	1.9		0.425	74.8	10.7
	1.7	91.7	1.6		1.7	70.3	3.5
Triadimefon	0.17	96.0	6.9	Tricyclazole	0.17	82.6	2.2
	0.425	96.4	2.0		0.425	84.7	2.5
	1.7	92.2	3.1		1.7	82.6	2.0
Trichlorfon	0.17	ND	-	Trifloxystobin	0.17	91.6	0.4
	0.425	91.1	3.5		0.425	105.3	4.0
	1.7	89.4	3.2		1.7	94.0	2.3

이 개선되었다(EURL-SRM, 2016). 이는 pymetrozine의 회수를 시험시 acetic acid가 1% 함유된 acetonitrile을 사용하여 하는 AOAC 2007.01법으로 하지 않아도 추출단계에서 acetate buffer만 이용하면 70% 이상의 양호한 회수율을 얻을 수 있다고 판단되었다.

2016년 7월 1일에 고시된 「사료 등의 기준 및 규격」에서 벧죠히의 잔류허용기준을 조사한 결과 carbaryl, diazinon 및 phorate은 잔류허용기준이 0.05였으나, 본 실험의 첨가농도는 가장 낮은 농도가 0.17 $\mu\text{g/g}$ 으로써 잔류허용기준보다 높았다. 그러나 세 성분 모두 회수율이 확보되었으므로 본 실험

Table 9. Recoveries and RSDs of pesticide ingredients at three spiking levels by GC-MS/MS

Pesticide	Spiking level (µg/g)	Rec (%)	RSD (%)	Pesticide	Spiking level (µg/g)	Rec (%)	RSD (%)
Alachlor	0.17	93.5	2.2	Cadusafos	0.17	105.7	6.9
	0.425	108.6	6.0		0.425	115.6	1.4
	1.7	101.4	0.7		1.7	110.3	4.3
Aldrin	0.17	73.1	0.9	Captan	0.17	104.4	3.9
	0.425	71.7	1.6		0.425	94.5	6.0
	1.7	74.9	1.8		1.7	115.6	2.6
Azoxystrobin	0.17	113.5	6.9	Carfentrazone-ethyl	0.17	107.0	7.4
	0.425	109.7	5.5		0.425	113.9	2.0
	1.7	107.1	6.6		1.7	113.4	2.1
Benfuresate	0.17	100.3	1.4	Carporpamid	0.17	96.1	3.2
	0.425	100.2	1.0		0.425	103.6	8.4
	1.7	102.8	0.7		1.7	102.2	2.7
BHC (alpha)	0.17	96.3	0.5	Chlorantraniliprole	0.17	106.7	7.3
	0.425	98.0	1.2		0.425	107.8	4.9
	1.7	99.4	0.4		1.7	102.3	4.3
BHC (beta)	0.17	97.0	1.5	Chlorfenvinphos	0.17	105.0	8.3
	0.425	95.0	1.5		0.425	106.3	5.4
	1.7	99.5	0.4		1.7	99.5	1.4
BHC (delta)	0.17	97.9	2.9	Chlorobenzilate	0.17	100.3	0.9
	0.425	98.8	2.0		0.425	98.6	1.3
	1.7	101.4	0.2		1.7	99.2	0.2
BHC (gamma)	0.17	81.6	2.2	Chlorothlonil	0.17	81.7	4.0
	0.425	86.5	1.6		0.425	71.9	5.7
	1.7	92.6	1.1		1.7	82.8	3.0
Bifenazate	0.17	80.0	7.3	Chlorpropham	0.17	108.2	7.4
	0.425	70.7	2.7		0.425	115.6	2.6
	1.7	78.5	1.2		1.7	115.6	2.1
Bifenthrin	0.17	83.7	1.6	Chlorpyrifos	0.17	96.9	1.3
	0.425	84.3	5.7		0.425	96.4	1.4
	1.7	80.8	0.7		1.7	97.6	0.7
Bitertanol	0.17	108.5	7.1	Chlorpyrifos-methyl	0.17	103.6	2.3
	0.425	110.3	2.9		0.425	100.2	4.4
	1.7	105.6	3.5		1.7	104.5	1.8
Boscalid	0.17	105.9	4.2	Clethodim	0.17	84.4	5.7
	0.425	100.9	3.1		0.425	82.4	5.7
	1.7	107.6	2.4		1.7	76.5	2.5
Bromobutide	0.17	90.5	3.1	Cyantraniliprole	0.17	96.1	6.0
	0.425	104.5	1.5		0.425	108.5	4.9
	1.7	102.6	3.5		1.7	111.9	2.5
Buprofezin	0.17	94.1	10.0	Cyfluthrin	0.17	103.4	4.1
	0.425	99.7	6.8		0.425	99.6	7.2
	1.7	94.2	2.6		1.7	98.7	11.3
Cyhalofop-butyl	0.17	108.6	1.3	Difenoconazole	0.17	100.9	4.6
	0.425	101.8	5.0		0.425	109.6	5.7
	1.7	104.5	2.1		1.7	107.8	7.6

Table 9. Continued

Pesticide	Spiking level ($\mu\text{g/g}$)	Rec (%)	RSD (%)	Pesticide	Spiking level ($\mu\text{g/g}$)	Rec (%)	RSD (%)
	0.17	95.2	2.2		0.17	100.5	8.3
Cyhalothrin (gamma)	0.425	87.0	1.6	Diflubenzuron	0.425	92.4	4.2
	1.7	99.7	0.6		1.7	103.2	2.8
	0.17	95.5	1.6		0.17	90.8	5.3
Cyhalothrin (lambda)	0.425	86.5	1.9	Dimethametryn	0.425	98.7	4.0
	1.7	99.1	0.1		1.7	93.7	1.9
	0.17	101.9	6.0		0.17	92.5	2.8
Cypermethrin	0.425	85.9	4.7	Dimethenamid	0.425	104.8	1.1
	1.7	97.9	4.5		1.7	98.8	2.2
	0.17	92.3	4.2		0.17	93.7	5.8
Cyproconazole	0.425	99.8	3.3	Dimethoate	0.425	101.9	4.7
	1.7	98.2	5.2		1.7	99.4	5.5
	0.17	89.0	3.3		0.17	101.4	3.9
Cyprodinil	0.425	93.8	4.8	Disulfoton	0.425	96.9	1.4
	1.7	88.0	2.5		1.7	97.7	1.6
	0.17	92.7	1.9		0.17	96.2	14.8
DDD (p,p')	0.425	87.7	0.9	Edifenphos	0.425	96.5	2.8
	1.7	92.1	0.6		1.7	94.4	4.1
	0.17	71.2	1.0		0.17	102.8	3.6
DDE (p,p')	0.425	74.0	1.7	Endrin	0.425	95.9	2.7
	1.7	76.3	1.1		1.7	100.5	2.0
	0.17	92.7	1.9		0.17	93.9	5.9
DDT (o,p')	0.425	87.7	0.9	EPN	0.425	115.9	5.2
	1.7	92.1	0.6		1.7	111.1	2.0
	0.17	83.3	4.1		0.17	106.0	8.6
DDT (p,p')	0.425	74.3	5.3	Epoxiconazole	0.425	111.9	1.8
	1.7	105.7	10.6		1.7	108.7	7.3
	0.17	93.0	6.6		0.17	96.3	1.1
Deltamethrin	0.425	79.5	3.8	Ethoprophos	0.425	101.3	8.8
	1.7	111.2	4.6		1.7	113.0	2.9
	0.17	103.8	4.7		0.17	100.0	14.0
Diazinon	0.425	98.0	4.2	Etofenprox	0.425	100.4	3.3
	1.7	98.3	1.1		1.7	96.4	8.1
	0.17	93.7	17.1		0.17	78.8	7.3
Dichlorvos	0.425	81.7	2.1	Etoxazole	0.425	89.9	1.9
	1.7	76.3	7.5		1.7	96.1	1.0
	0.17	101.7	3.4		0.17	127.3	15.1
Dieldrin	0.425	93.5	2.2	Famoxadone	0.425	98.8	11.1
	1.7	100.4	1.9		1.7	102.7	3.4
	0.17	99.9	7.9		0.17	109.2	5.1
Fenbuconazole	0.425	100.6	2.3	Fluxapyroxad	0.425	117.7	1.9
	1.7	104.5	3.4		1.7	107.9	2.8
	0.17	101.6	6.8		0.17	107.5	7.6
Fenhexamid	0.425	80.5	2.8	Halosulfuron-methyl	0.425	89.7	5.0
	1.7	86.7	3.5		1.7	90.8	6.9

Table 9. Continued

Pesticide	Spiking level (µg/g)	Rec (%)	RSD (%)	Pesticide	Spiking level (µg/g)	Rec (%)	RSD (%)
Fenitrothion	0.17	101.3	8.9	Haloxfop-R-methyl	0.17	93.3	8.7
	0.425	75.3	0.7		0.425	109.1	9.4
	1.7	97.4	2.7		1.7	115.4	2.1
Fenobucarb	0.17	86.6	6.5	Heptachlor	0.17	94.3	7.5
	0.425	103.2	1.5		0.425	101.5	5.7
	1.7	105.0	12.1		1.7	98.0	2.2
Fenoxanil	0.17	102.5	12.7	Heptachlor epoxide	0.17	91.6	1.0
	0.425	105.7	4.9		0.425	91.1	1.4
	1.7	100.1	1.9		1.7	93.7	0.9
Fenpropathrin	0.17	93.8	0.2	Hexaconazole	0.17	94.0	6.3
	0.425	92.2	2.3		0.425	78.1	4.2
	1.7	93.6	0.7		1.7	75.0	0.4
Fenthion	0.17	105.2	2.1	Indoxacarb	0.17	105.5	12.3
	0.425	103.6	3.2		0.425	110.5	8.7
	1.7	105.7	1.9		1.7	117.5	4.0
Fenvalerate	0.17	100.5	4.5	Iprobenfos	0.17	106.4	2.7
	0.425	86.4	5.7		0.425	100.4	3.9
	1.7	105.9	3.7		1.7	100.1	4.0
Fipronil	0.17	106.4	7.1	Isofenphos	0.17	92.9	5.6
	0.425	108.5	4.3		0.425	103.3	8.6
	1.7	105.8	6.9		1.7	101.2	2.2
Flubendiamide	0.17	99.3	7.0	Isoprocarb	0.17	74.3	5.3
	0.425	106.5	1.0		0.425	104.1	6.4
	1.7	106.0	4.2		1.7	103.3	5.8
Fludioxonil	0.17	106.7	8.0	Isoprothiolane	0.17	94.9	8.4
	0.425	106.8	6.4		0.425	101.1	6.4
	1.7	113.3	1.7		1.7	95.5	2.6
Fluopicolide	0.17	98.9	6.7	Isopyrazam	0.17	107.0	10.0
	0.425	106.9	1.5		0.425	111.6	2.1
	1.7	105.0	6.7		1.7	106.2	5.6
Flusilazole	0.17	97.3	6.4	Isotianil	0.17	111.7	8.5
	0.425	87.6	3.9		0.425	129.0	24.3
	1.7	86.0	0.7		1.7	120.5	7.9
Flutolanil	0.17	106.3	7.0	Kresoxim-methyl	0.17	98.2	8.8
	0.425	90.7	4.9		0.425	104.9	8.8
	1.7	87.5	1.6		1.7	98.2	4.4
Malathion	0.17	99.3	2.6	Permethrin	0.17	89.0	0.5
	0.425	108.3	5.9		0.425	79.4	1.7
	1.7	103.7	4.5		1.7	83.9	1.1
Mepronil	0.17	101.4	7.8	Phenthoate	0.17	100.0	7.1
	0.425	105.0	2.6		0.425	100.6	7.5
	1.7	101.9	5.6		1.7	106.5	3.5
Metaflumizone	0.17	88.6	6.5	Phorate	0.17	105.1	2.7
	0.425	88.0	2.0		0.425	101.2	2.0
	1.7	86.8	3.1		1.7	103.9	1.4

Table 9. Continued

Pesticide	Spiking level ($\mu\text{g/g}$)	Rec (%)	RSD (%)	Pesticide	Spiking level ($\mu\text{g/g}$)	Rec (%)	RSD (%)
	0.17	97.1	4.8		0.17	111.3	2.2
Methidathion	0.425	102.8	4.5	Phosphamidon	0.425	112.0	3.6
	1.7	101.2	5.0		1.7	110.4	3.4
	0.17	106.7	8.7		0.17	106.7	2.4
Methiocarb	0.425	114.7	3.7	Phthalide	0.425	94.6	6.5
	1.7	114.1	5.2		1.7	99.2	0.9
	0.17	98.5	5.6		0.17	106.1	1.2
Metolachlor	0.425	99.1	1.2	Pirimicarb	0.425	106.4	2.8
	1.7	96.9	4.6		1.7	98.7	1.2
	0.17	101.2	4.8		0.17	103.5	6.9
Molinate	0.425	86.0	3.3	Pirimiphos-methyl	0.425	113.0	8.0
	1.7	84.7	6.6		1.7	93.7	10.3
	0.17	95.4	4.8		0.17	53.1	4.9
Myclobutanil	0.425	102.4	4.1	Probenazole	0.425	38.0	4.2
	1.7	99.5	5.7		1.7	30.6	9.8
	0.17	95.6	4.3		0.17	99.5	7.7
Orysastrobin	0.425	93.9	1.6	Prochloraz	0.425	112.0	4.0
	1.7	112.7	1.8		1.7	105.0	7.4
	0.17	97.5	11.3		0.17	86.7	5.0
Paclobutrazol	0.425	101.6	3.5	Propargite	0.425	99.5	10.3
	1.7	96.7	3.0		1.7	93.8	3.2
	0.17	106.7	3.4		0.17	93.1	8.1
Parathion-ethyl	0.425	91.1	4.8	Propiconazole	0.425	97.0	6.7
	1.7	121.1	3.6		1.7	97.0	3.6
	0.17	94.7	5.3		0.17	86.1	5.1
Parathion-methyl	0.425	89.5	11.0	Pyrimethanil	0.425	98.0	1.2
	1.7	119.5	7.1		1.7	92.6	2.9
	0.17	99.0	10.4		0.17	101.1	6.4
Pencycuron	0.425	79.2	1.7	Pyriminobac-methyl	0.425	111.2	2.7
	1.7	89.8	6.4		1.7	107.6	3.9
	0.17	97.7	4.3		0.17	92.4	4.7
Pendimethalin	0.425	107.3	3.4	Pyriproxyfen	0.425	105.1	1.1
	1.7	110.3	2.5		1.7	98.5	2.7
	0.17	90.7	2.4		0.17	88.0	0.9
Pyroquilon	0.425	95.0	0.7	Tefluthrin	0.425	92.4	1.6
	1.7	91.5	2.0		1.7	91.3	0.7
	0.17	89.8	2.2		0.17	102.4	2.2
Quintozene	0.425	83.7	2.0	Terbufos	0.425	100.5	2.2
	1.7	93.0	0.2		1.7	104.4	1.1
	0.17	70.2	1.3		0.17	98.6	9.1
Silafuofen	0.425	68.1	2.2	Thiamethoxam	0.425	99.0	2.4
	1.7	71.5	1.8		1.7	102.5	5.8
	0.17	96.1	3.1		0.17	98.0	5.4
Simazine	0.425	98.0	2.8	Thiobencarb	0.425	103.9	1.6
	1.7	94.9	1.1		1.7	100.2	6.2

Table 9. Continued

Pesticide	Spiking level (µg/g)	Rec (%)	RSD (%)	Pesticide	Spiking level (µg/g)	Rec (%)	RSD (%)
Spirodiclofen	0.17	103.7	7.3	Tralomethrin	0.17	88.4	6.1
	0.425	94.4	5.7		0.425	101.8	9.1
	1.7	111.5	3.0		1.7	107.0	1.9
Sulfoxaflor	0.17	97.7	2.0	Triadimefon	0.17	97.0	7.7
	0.425	103.4	3.8		0.425	100.9	4.9
	1.7	100.2	1.1		1.7	96.5	3.0
Tebuconazole	0.17	94.0	4.5	Triadimenol	0.17	111.8	14.9
	0.425	99.4	3.3		0.425	127.0	15.7
	1.7	100.5	6.3		1.7	123.5	5.4
Tebufenozide	0.17	91.5	4.0	Trifloxystrobin	0.17	110.9	4.4
	0.425	93.8	2.2		0.425	100.5	2.8
	1.7	93.7	5.6		1.7	100.0	6.0
Tebupirimfos	0.17	99.6	5.1				
	0.425	107.6	4.6				
	1.7	97.9	6.6				

험에서 사용된 기기보다 고감도의 기기를 사용한다면 분석이 가능할 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 국립농업과학원 농업과학기술 연구개발사업(과제번호 : PJ01091401)의 지원에 의해 수행되었음.

Literature Cited

Anastassiades, M., S. J. Lehotay, D. Štajnbaher and F. J. Schenck (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: 412-431.

EURL-SRM-analytical observations report (2016) Analysis of Pymetrozine by the QuEChERS Method-Impact of pH on Recovery Rate.

Gwon, J. H., T. K. Kim, E. K. Seo, S. M. Hong, H. Y. Kwon, K. S. Kyung, J. E. Kim and N. J. Cho (2014) Multiresidue analysis of 124 pesticides in soils with QuEChERS extraction and LC-MS/MS. *Journal of Pesticide Science*. 18(4):296-313.

Ju, O. J., H. Y. Kwon, B. J. Park, C. S. kim, Y. D. Jin, J. B. Lee, S. H. Yun, K. A. Son, S. M. Hong and G. J. Im (2011) Analysis of 236 pesticides in apple for validation of multiresidue method using QuEChERS sample preparation and PTV-GC/TOFMS analysis. *Journal of Pesticide Science*. 15(4):401-416.

Koesukwiwat, U., S. J. Lehotay, K. Mastovsaka, K. Dorweiler

and N. Leepipatpiboon (2010) Extension of the QuEChERS Method for Pesticide Residues in Cereals to Flaxseeds, Peanuts, and Doughs. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2010, 58:5950-5958.

Korea Rural Economic Institute (2014) Development and application of statistical survey method for forage.

Kwon, H. Y., C. S. Kim, B. J. Park, Y. D. Jin, K. A. Son, S. M. Hong, J. B. Lee and G. J. Im (2011) Multiresidue analysis of 240 pesticides in apple and lettuce by QuEChERS sample preparation and HPLC- MS/MS analysis. *Journal of Pesticide Science*. 15(4):417-433.

Mastovska, K. and S. J. Lehotay (2004) Evaluation of common organic solvent for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticides, *Journal of Chromatography A* 1040:259-272.

Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs (2015) NAQS, Feed residue pesticide safety management is responsible! Reported 04 December 2017.

Ministry of Food and Drug Safety (2016) Korea Food Code, Republic of Korea.

Ministry of Food and Drug Safety (2016) Pesticide Analytical Residues Manual in Food Code, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Republic of Korea.

Niessen, W. M. A., P. Manini and R. Andreoli (2006) Matrix effects in quantitative pesticide analysis using liquid chromatography-mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews*, 25:881-899.

Rural development administration (2013) Forage-Agricultural technology assistant 91(revised edition).

Rural development administration (2011) Standard Farming Textbook-Forage.

SANTE/11945/2015 Guidance document on analytical quality

control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed, http://ec.europa.eu/food/plant/docs/plant_pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_11945_en.pdf

Vidal, J. L. M., F. J. Arrebola, A. G. Frenich, J. M. Fernandez

and M. M. Sanchez (2004) Validation of a gas chromatographic-tandem mass spectrometric method for analysis of pesticide residues in six food commodities. Selection of a reference matrix for calibration. *Chromatographia*, 59(5-6): 321-327.

벼짚 사일리지에 대한 잔류농약 다성분 동시분석

김지원 · 권혜영* · 홍수명 · 심재한¹ · 이효섭 · 김단비 · 문병철

농촌진흥청 국립농업과학원 화학물질안전과, ¹전남대학교 농식품생명화학부

요약 본 연구는 벼짚조사료의 잔류농약 다성분 동시분석법을 확립하고자 수행하였다. 분석대상 시료는 벼짚 사일리지이며 분석대상 농약은 171 성분을 선정하였고 LC-MS/MS와 GC-MS/MS를 이용하여 분석법을 확립하였다. 시료의 전처리법은 농약의 특성에 따라 3가지 방법으로 나누어 확립하였다. 각각의 방법은 첫째로 citrate buffer로 추출하고 MgSO₄, C₁₈ 및 PSA로 정제하는 방법, 둘째로 acidic pesticides의 회수율을 확보하기 위하여 citrate buffer로 추출하고 MgSO₄, C₁₈ 및 PSA로 정제하는 방법, 셋째로 pymetrozine의 분석을 위해 acetate buffer로 추출하고 MgSO₄, C₁₈ 및 PSA로 정제하는 방법이었다. 분석법의 검증을 위한 회수율 실험은 3개의 첨가농도 수준으로 이루어졌는데 LC-MS/MS 분석의 회수율은 117 성분에 대하여 52.8~129.0% 범위에 분포하였으며, 114개의 농약성분이 다성분 동시분석법 적정범위인 회수율 70~130%과 상대표준편차 30% 이하를 만족하였다. GC-MS/MS 분석의 회수율은 129 성분에 대하여 30.6~129.0% 범위에 분포하였으며, 127 성분이 다성분 동시분석 회수율 70~130%과 상대표준편차 30% 이하를 만족하였다. 결과적으로 선정된 171 성분 중 probenazole을 제외한 모든 농약은 LC-MS/MS와 GC-MS/MS를 이용한 본 분석법 적용이 가능하며, 본 연구 결과는 조사료의 잔류농약 안전성 향상에 기여할 것이다.

색인어 조사료, 벼짚, 사일리지, 다성분, 잔류농약, QuEChERS