



UPLC-MS/MS를 이용한 인삼 중 326종 농약의 동시분석

김성수* · 김경주 · 이민정 · 서수경 · 이용재

(주)한국인삼공사 R&D본부 분석연구소

Development of Multi-residue Analysis Method for 326 Pesticides in Fresh Ginseng using UPLC-MS/MS

Seong-Soo Kim*, Kyung-Ju Kim, Min-Jeong Lee, Su-Kyung Seo, Yong-Jae Lee

Analysis Research Team, Korea Ginseng Research Institute, Korea Ginseng Corp., 22, Gajeong-ro, Shinseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-805, Republic of Korea

(Received on November 14, 2019. Revised on March 16, 2020. Accepted on March 26, 2020)

Abstract A new analytical method has been developed to determine 326 pesticide residues in fresh ginseng. The extraction of pesticides was carried out by modified the Korean Food Standards Codex sample extraction and determination was performed using UPLC-MS/MS. During the pretreatment process of the test method, Solid-liquid separation was changed to centrifugation, and was performed without purification. also, LC-MS/MS analysis target pesticides were expanded from 151 pesticides to 326. Using matrix-matched calibration standards, it was demonstrated that a minimal concentration of $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ of analyte in the matrix is required for the consistent identification of targeted pesticides with two MRM transition. The method was validated by the precision and accuracy results. 326 kinds of pesticides spiked at two level 20, $200 \mu\text{g kg}^{-1}$ in fresh ginseng. The recoveries were within 70.1~120% with relative standard deviations of $\leq 18.7\%$, and the limit of quantification of method was $1.0\sim 8.0 \mu\text{g kg}^{-1}$. in fresh ginseng. The result showed that sample extraction and UPLC-MS/MS analysis in the study can be applied to multi-residue analysis of pesticides in fresh ginseng.

Key words Ginseng, Multi-residue analysis method, UPLC-MS/MS

서 론

고려인삼(*Panax ginseng* C. A. Meyer)은 오갈피나무과 인삼속에 속하는 다년생 초본 식물로서 한방에서는 그 뿌리를 인삼(*Ginseng radix*)이라 하며, 말리지 않은 수삼, 이를 증기 또는 기타 방법으로 찌서 익혀 말린 홍삼, 햇별 또는 열품 등의 방법으로 말린 건삼 등으로 분류한다. 인삼은 면역력 증진, 피로개선, 혈행개선, 기억력 개선, 항산화, 항암, 노화억제 등의 다양한 효능이 알려져 있으며(Park et al., 2007), 주성분인 사포닌은 중추신경계를 조절하고 항 스트레스, 당뇨 및 피로 등의 효능이 있는 것으로 알려지면서 생산량 및 소비량도 매년 지속적으로 증가하는 추세이다

(MAFRA, 2016). 또한 인삼은 고년근일수록 인삼의 주요 성분인 사포닌의 함량이 증가하는데 2년근 인삼 중 사포닌의 함량은 약 4.83%인데 비하여 6년근의 경우 약 8.06%이라고 보고되고 있어 6년근의 수요와 공급이 가장 활발하게 이루어지고 있다(Noh et al., 2012).

인삼은 동일한 경작지에서 최소 4년에서 6년 동안 재배하는 특성상 잘록병, 잿빛곰팡이병, 역병, 뿌리썩음병, 굽벙이, 조명나방 및 달팽이류 등의 발생가능성이 매우 높기 때문에 사전예찰 및 방제가 매우 중요하다(Kim, 2007). 강 등(Kang et al., 2007)의 보고에 의하면 인삼 재배지에서 발생하는 병해충 방제를 위해 35%가 농약에 의존, 17.5%가 친환경농자재, 16%가 해충의 천적 및 미생물 등을 이용한다고 하였으며, 또한 여러 가지 방제법을 혼용하는 것과 함께 농약에 전적으로 의존하고 있다. 인삼의 병해충 방제를 위해 품목 등록된 농약의 수는 살충제 98품목, 살균제 208 품목, 제초제

*Corresponding author
E-mail: ssk7796@kgc.co.kr

4품목으로 매년 꾸준히 증가하고 있는 실정이다(KCPA, 2018).

국립농산물품질관리원의 2016년 농산물 등 안전관리 추진 실적을 살펴보면, 농산물 176품목 11,272건에 대한 잔류농약 분석결과 512건의 부적합 농산물이 적발되었으며, 부적합률은 4.5% 수준이었다. 이 중 인삼에 대한 잔류농약 안전성 조사 결과 976건 중 19건의 부적합이 발생하였으며, 부적합률은 1.9% 수준이었다(NAQS, 2016). 김 등(2010)의 보고에 의하면 인삼의 부적합 발생 원인으로 인삼에 등록되지 않은 농약의 사용 및 안전사용기준 미 준수 그리고 국내에서 품목이 폐지된 농약 사용 등에 의한 것이며, 이로 인해 잔류허용기준을 초과한 인삼이 출하연기 등의 행정처분을 받는 사례가 빈번히 발생되고 있다(Kang et al., 2008).

최근 국민의 생활수준이 향상되고, 건강에 대한 관심이 증가함에 따라 농산물의 검사 및 규제에 관한 기준이 강화되면서 농산물의 안전성 관리는 더욱 중요해지고 있다(Park et al., 2007). 미국은 농산물 수입 시 Zero tolerance 제도에 입각하여 자국에 MRL이 설정되어 있지 않은 미등록 농약에 대해서는 불검출을 원칙으로 하고 있으며, 일본 및 EU는 positive list system (PLS) 제도에 따라 미등록 농약에 대해 0.01 mg/kg 이하의 일률기준을 적용하는 법을 정하고 있다(Park et al., 2014). 우리나라에서는 PLS 제도를 2019년부터 시행하고 있으며, 이에 따라 농산물 중 MRL 미설정 농약의 경우 0.01 mg/kg 이하로 규제하고 있다(Lee et al., 2019).

농산물에 있어 잔류농약 분석은 극미량의 잔류농약을 측정하는 기술로 전처리법과 기기분석으로 이루어진다. 잔류농약 분석은 1960년대 미국 FDA에서 잔류농약분석법의 기초를 처음 마련하였으며, 현재까지 수많은 농약 물질의 분석 전처리법과 분석장비가 등장하고 있다(Ock, 2009). 미국 AOAC (Association of Analytical Communities)에서는 2007년 1월부터, 유럽 표준위원회에서는 2007년 10월부터 QuEChERS (Quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) 법을 유럽 품질표준규격(European Standard: EN 15662)으로 인정하였다(Park et al., 2014). QuEChERS법이 등장한 이래로 세계적으로 이 전처리법을 이용하여 농산물별, 농약의 종류, 분석장비별로 최적의 방법을 찾으려는 많은 검증이 이루어지고 있다(Wilkowska, 2011).

현재 국내에서도 다중농약다성분 분석법들이 많이 개발되어 사용되고 있으며, 대표적으로 식품공전 중 다중농약다성분 분석법-제2법(MFDS, 2017)과 농산물품질관리원의 농산물 등의 유해물질 분석법 등이 있다. 식품공전 중 다중농약다성분 분석법-제2법 및 농산물품질관리원의 농산물 등의 유해물질 분석법은 아세토니트릴 추출법으로 전처리 한 후 GC-MS/MS, LC-MS/MS를 활용하여 기기분석하는 방법으로 유사성을 갖고 있으나 분석성분에는 다소 차이가 있었다. 식품공전 중 다중농약다성분 분석법-제2법의 분석대상성분은 GC-MS/MS 322종, LC-MS/MS 151종으로 총 473종, 농

산물품질관리원의 농산물 등의 유해물질 분석법은 GC-MS/MS 113종, LC-MS/MS 207종으로 총 320종의 농약을 대상으로 하고 있다(MOLEG, 2020). 따라서 본 연구에서는 식품공전 중 다중농약다성분 분석법-제2법의 전처리 방법을 일부 변형하여 전처리한 후 UPLC/MSMS로 분석가능한 성분을 확대하고자 문헌조사를 통한 분석가능성분 선정 및 각각의 기기분석 조건을 확립 후 분석하여 다중농약다성분 분석법의 인삼 중 적용가능성을 검증하였다.

재료 및 방법

다성분 분석 대상 농약 및 시약

시험 대상 농약은 식품공전에 수록되어 있는 분석법 및 국내 등록되어 있는 전체 농산물 중 MRL 설정 성분을 대상으로 문헌조사를 통해 LC-MS/MS로 분석 가능여부를 확인한 후 선정하였다(MFDS, 2017). 식품공전 시험법 중 다중농약다성분 분석법 제1법과 제2법, 다성분분석법, 단성분분석법으로 분석하고 있는 성분은 전체 약 669성분이며, 각각의 전처리 방법 중 염기성 및 산 조건하에서 추출하는 농약을 사전에 검토 대상에서 제외하였으며, 그 결과 살충제 178성분, 살균제 118성분, 제초제 163성분, 식물생장조절제 7성분 총 466성분을 선정하였다. 분석에 사용한 표준품은 Dr. Ehrenstorfer GmbH (Germany), Sigma-Aldrich (USA), Toronto Research Chemicals (Canada), Wako (Japan), AccuStandard® (USA)에서 구입하여 사용하였다. 각각의 농약 표준품은 용매에 따른 용해도를 고려하여 methanol, acetonitrile, acetone, DMSO로 1,000 mg/L의 stock solution을 제조하였다. 각각의 stock solution은 일정량을 취한 후 methanol로 표선하여 10 mg/L 혼합 working solution을 제조하였다. 시험에 사용한 methanol, acetonitrile, acetone, DMSO, formic acid ($\geq 98\%$ purity)는 Merck사(Germany)의 HPLC grade로 구입하여 사용하였으며, 3차 증류수는 Milipore사의 Mili-Q Direct8 system (USA)을 사용하였다.

전처리 방법

농산물 중 잔류농약을 분석하기 위한 전처리법은 적은 양의 시료를 짧은 시간동안 진탕추출하기 때문에 균질화된 시료의 확보가 무엇보다 중요하다. 따라서 균질화 측면에서 전처리 시험방법은 식품공전 중 다중농약다성분 분석법-제2법을 변형하여 사용하였다(MFDS, 2017). 식품공전 시험법 중 추출 후 감압여과 대신 원심분리를 통한 전처리방법을 적용하였으며, 본 시험에 사용한 시험법은 다음과 같으며, 자세한 전처리 과정은 Fig. 1에 나타내었다. 시험에 사용된 수삼 시료는 분쇄기를 이용하여 균질화한 후 Blank 시료 및 회수용 시료에 사용하였다. 균질화된 수삼 시료 30 g을 200 mL centrifuge용 bottle에 넣고 acetonitrile 90 mL를 가한 후

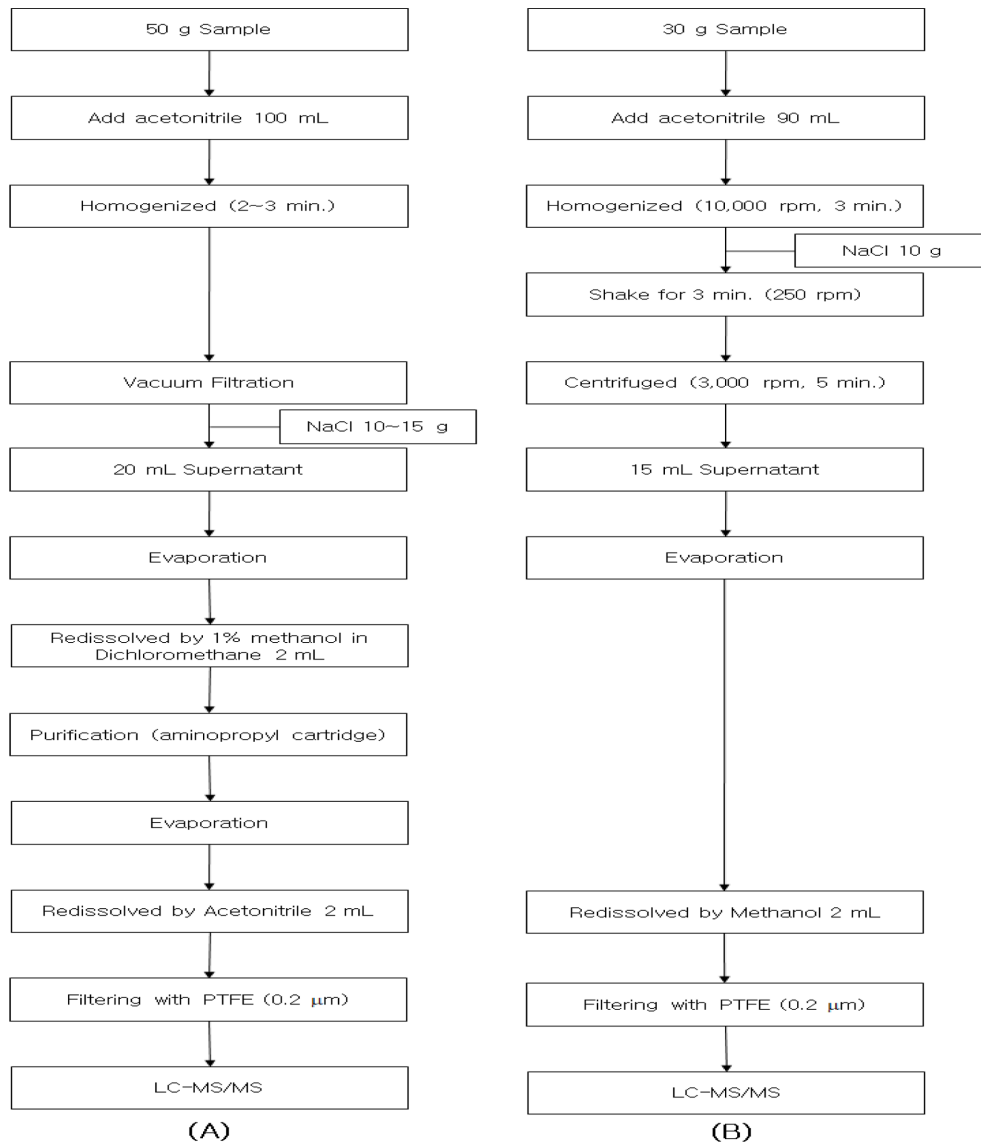


Fig. 1. A scheme for multi-residue analysis of pesticides in Fresh Ginseng: (A) The Korean Food Standards Codex sample extraction (B) Sample extraction method of this study.

homogenizer를 이용하여 10,000 rpm에서 3분간 마쇄-추출 하였다. 추출액에 10g의 sodium sulfate를 넣은 후 3분간 진탕하였으며, 진탕한 시료는 원심분리기를 이용하여 3000 rpm에서 5분간 원심분리를 하였다. 분리된 acetonitrile층 15 mL를 50 mL test tube에 취하여 40°C 이하의 수욕조 중에서 질소를 통과시키면서 용매가 소량 남을 때까지 농축한다. 농축된 시료는 methanol 2 mL로 재용해하여 0.2 μm syringe (PTFE) filter (Whatman®, USA)로 여과한 후 분석 시료로 사용하였다. 농약 성분의 정량분석을 위한 검량선은 각각의 표준품을 각각의 용매에 녹여 1,000 mg L⁻¹의 stock solution을 조제한 후 무처리 시료 추출액과 혼합하여 10, 20, 50, 100, 200 및 500 μg L⁻¹ 농도로 matrix matched calibration을 작성하였다.

기기분석 조건 확립

Liquid Chromatography-Tandem quadrupole mass spectrometer (LC-MS/MS)는 Ultra Performance Liquid Chromatography (UPLC)와 Xevo TQ-S Tandem quadrupole mass spectrometer (Water Co. Ltd, USA)를 사용하였고, 데이터 처리는 Masslynx 소프트웨어를 사용하였다. 각각의 농약의 Monitoring Reaction Method (MRM) 조건 확립하기 위하여 100 μg L⁻¹의 작업표준용액을 조제하였다. 이온화 조건은 Electrospray ionization (ESI) 방법을 사용하였으며, 각각의 작업표준용액을 Mass에 주입하여 cone voltage 및 collision voltage의 변화에 따라 감도가 가장 높은 이온 두 개를 선정하여 정량 및 정성이온으로 선택하였다. 그 결과 LC-MS/MS 분석조건은 이온화 조건에 따라 positive/negative

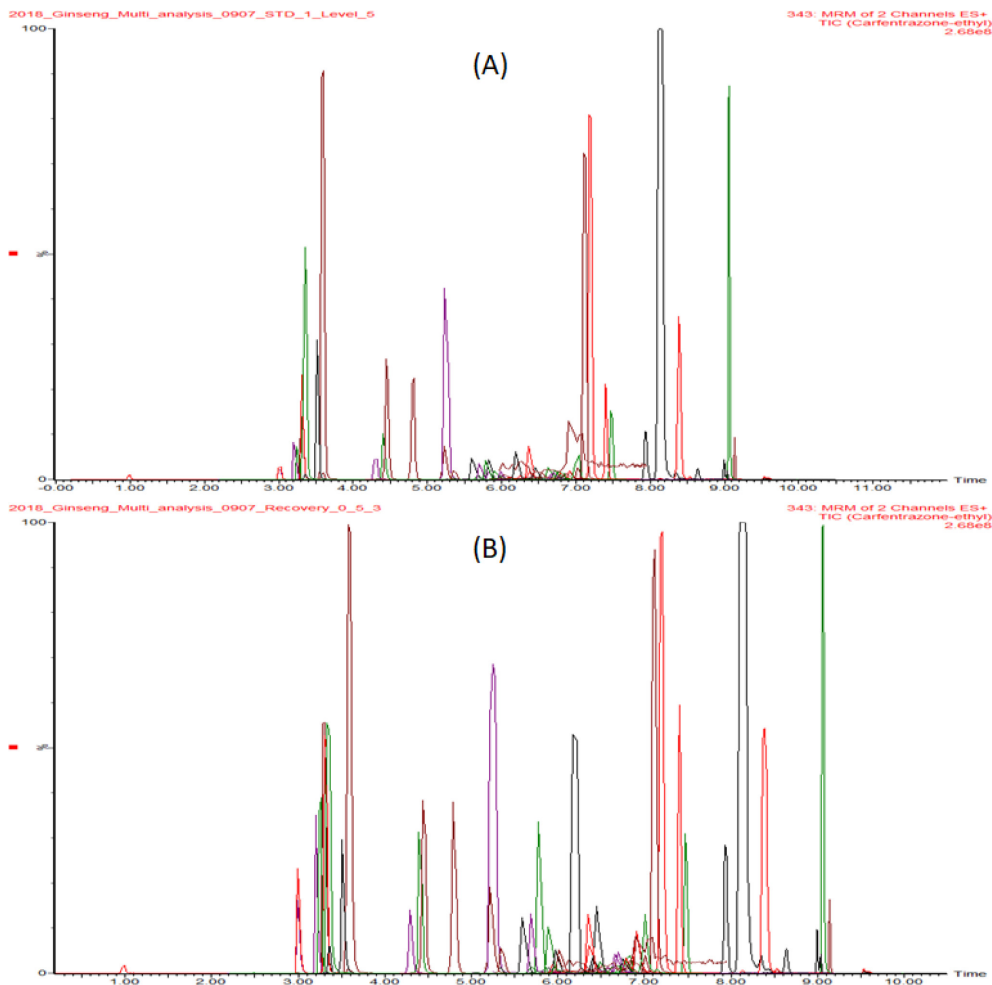


Fig. 2. Total ion chromatogram of LC-MS/MS: (A) Chromatogram of Matrix-matched standard chromatogram ($100 \mu\text{g kg}^{-1}$) (B) Chromatogram of fresh ginseng fortified at $200 \mu\text{g kg}^{-1}$.

mode로 각각의 MRM을 설정하였으며, LC-MS/MS 분석대상 농약에 대한 Total Ion Chromatogram (TIC)와 MRM 조건은 각각 Fig. 2, Table 1과 Table 2에 나타내었다.

회수율, 검출한계 및 정량한계의 측정

분석법의 효율성과 신뢰성을 검증하기 위하여 회수율 시험을 진행하였으며, 각 농약에 대한 회수율 시험은 20 및 $200 \mu\text{g kg}^{-1}$ 수준에서 5반복으로 각각 결과를 확인하였다. 검출한계(Limits of Detection, LOD)와 정량한계(Limit of Quantitation, LOQ)는 LC-MS/MS 상에서 측정 가능한 최소 검출량을 이용하여 아래 식에 따라 산출하였으며, LOD는 S/N ratio 3 이상, LOQ는 S/N ratio 10 이상을 기준으로 측정하였다.

$$\text{LOD (mg/kg)} = (\text{기기상의 최소검출량}(\mu\text{g}) / \text{시료주입량}(\mu\text{L})) \times (\text{최종부피}(\text{mL}) / \text{시료량}(\text{g}))$$

결과 및 고찰

검출한계 및 정량한계

각 농약별 LOD는 $0.4\text{--}4 \mu\text{g L}^{-1}$ 수준이었으며, LOQ는 $0.4\text{--}8 \mu\text{g L}^{-1}$ 범위를 나타내었다(Table 3). 이는 시료 중 함유된 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 수준의 미량의 잔류농약의 검출이 가능할 것으로 판단되었다. 각각의 표준용액으로부터 methanol로 희석하여 7단계의 농도별 분석용 작업표준용액을 제조하였으며, 이를 이용하여 UPLC-MS/MS에 주입하여 얻은 chromatogram의 피크면적을 이용하여 검량선을 작성하였다. 이를 통해 얻은 검량선의 직선성은 양호하였으며, 각각의 상관계수(r^2)는 모두 0.99이상의 결과를 나타내었다.

분석법의 농약별 회수율

본 연구에서는 식품공전 시험법의 전처리 과정을 변형하여 사용하였으며, 전처리 과정 중 변형하여 사용한 부분은 Fig. 1에 제시한 바와 같이 원심분리를 통한 고액분리, 정제

Table 1. Instrumental conditions of UPLC-MS/MS for the pesticides

Instrument	: Xevo TQ-S tandem quadrupole mass spectrometer with ACQUITY i-class UPLC			
Column	: ACQUITY UPLC BEH C18 (2.1×100 mm, 1.7 μm)			
Mobile phase A	: 0.1% formic acid in water			
Mobile phase B	: 0.1% formic acid in acetonitrile			
Gradient program	Time (min)	A (%)	B (%)	Flow (mL/min)
	Initial	90	10	0.5
	1.0	90	10	0.5
	2.5	60	40	0.5
	5.0	60	40	0.5
	5.5	30	70	0.5
	8.0	30	70	0.5
	8.5	0	100	0.5
	10.0	0	100	0.5
	10.5	90	10	0.5
12.0	90	10	0.5	
Injection volume	: 2 μL			
Column temperature	: 40°C			
Sample tray temperature	: 10°C			
Ionization mode	: ESI			
Capillary voltage	: 1.0 kV			
Extract voltage	: 3.0 V			
Source temperature	: 150°C			
Desolvation temperature	: 400°C			
Desolvation gas flow	: 1000 L/h			
Cone gas flow	: 150 L/h			
Nebuliser gas flow	: 7 bar			
Collision gas flow	: 0.15 mL/min			

Table 2. Selected MRM ions and the parameters for the mass spectrometer

No.	Pesticides	Ionization mode	Precursor ion (m/z)	Quantitation product ion (m/z)	Collision energy (V)	Conformation product ion (m/z)	Collision energy (V)	Cone volt (V)	Retention time (min)
1	2-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidinol	ESI+	153.1	84.2	16	-	-	2	1.2
2	3,4,5-Trimethacarb	ESI+	194.1	137.1	12	122.1	26	13	4.1
3	Abamectin B1a	ESI+	890.6	567.4	11	305.2	25	20	8.1
4	Acephate	ESI+	183.0	141.9	8	97.9	15	35	1.4
5	Acetamiprid	ESI+	223.1	126.2	18	56.2	14	36	2.7
6	Aldicarb	ESI+	191.1	89.1	12	116.1	4	12	2.7
7	Allethrin	ESI+	303.2	121.2	24	149.2	18	2	7.2
8	Allidochlor	ESI+	174.0	97.9	10	141.8	5	15	3.1
9	Ametoctradin	ESI+	276.3	176.2	36	149.2	36	16	5.5
10	Ametryn	ESI+	228.1	68.1	36	186.1	18	32	3.2
11	Aminocarb	ESI+	209.0	152.0	14	137.0	22	21	0.6
12	Amisulbrom	ESI+	466.0	108.0	26	227.0	22	28	6.8
13	Amitraz	ESI+	294.2	122.1	28	163.1	12	40	2.2
14	Anilofos	ESI+	367.9	198.9	15	124.9	34	21	6.4
15	Asulam	ESI+	230.9	155.9	12	92.0	22	13	1.5

Table 2. Continued

No.	Pesticides	Ionization mode	Precursor ion (m/z)	Quantitation product ion (m/z)	Collision energy (V)	Conformation product ion (m/z)	Collision energy (V)	Cone volt (V)	Retention time (min)
16	Atrazine	ESI+	216.1	96.1	23	174.1	18	30	3.7
17	Azaconazole	ESI+	300.0	231.1	18	159.0	28	25	3.9
18	Azamethiphos	ESI+	325.0	111.9	35	138.9	24	20	3.2
19	Azimsulfuron	ESI+	425.1	139.2	42	182.1	14	12	3.7
20	Azinphos-methyl	ESI+	318.1	160.1	8	261.1	8	8	5.5
21	Azoxystrobin	ESI+	404.2	372.3	14	344.3	24	6	5.9
22	Benalaxyl	ESI+	326.1	148.0	20	91.0	34	17	6.4
23	Bendiocarb	ESI+	224.1	167.2	8	109.2	16	16	2.6
24	Benomyl	ESI+	291.0	160.0	28	192.0	16	13	2.9
25	Benoxacor	ESI+	260.0	149.2	16	134.1	28	40	5.4
26	Bensulfuron-methyl	ESI+	411.1	182.0	20	149.0	22	27	3.0
27	Benthiavalicarb-isopropyl	ESI+	382.3	116.2	16	180.1	30	36	5.2
28	Benzoximate	ESI+	364.1	199.1	8	105.1	26	9	6.7
29	Bifenox	ESI+	341.9	188.9	22	309.9	10	7	6.0
30	Bioresmethrin	ESI+	339.2	171.2	12	128.2	36	42	8.8
31	Bistrifluron	ESI+	446.2	100.2	16	70.1	32	42	6.9
32	Bitertanol	ESI+	338.1	70.2	8	269.3	6	4	6.2
33	Boscalid	ESI+	343.1	140.1	20	307.2	16	2	5.9
34	Bromacil	ESI+	261.0	187.9	28	204.9	14	13	3.1
35	Bupirimate	ESI+	317.0	108.0	28	166.0	28	31	4.7
36	Buprofezin	ESI+	306.2	201.3	10	57.3	16	4	6.1
37	Butocarboxim	ESI+	213.0	75.0	15	156.0	10	21	2.9
38	Butralin	ESI+	296.2	240.2	12	222.2	20	2	7.7
39	Carbaryl	ESI+	201.1	116.2	6	57.3	12	56	6.1
40	Carbendazim	ESI+	192.1	132.2	28	160.2	18	50	1.2
41	Carbofuran	ESI+	222.1	123.2	20	77.2	38	16	3.4
42	Carbofuran-3-hydroxy	ESI+	238.1	181.2	10	163.2	16	2	2.5
43	Carbosulfan	ESI+	381.3	160.2	12	76.1	22	14	9.1
44	Carboxin	ESI+	236.0	87.0	22	143.0	16	25	3.7
45	Carfentrazone-ethyl	ESI+	414.1	348.1	20	386.1	12	8	6.3
46	Carpropamid	ESI+	334.0	138.9	18	103.0	40	22	6.4
47	Chlorantraniliprole	ESI+	482.0	284.0	12	112.2	64	6	4.6
48	Chlorbromuron	ESI+	292.9	203.9	18	182.0	16	24	5.5
49	Chlorfenvinphos	ESI+	358.9	155.0	12	99.0	30	18	6.3
50	Chlorfluazuron	ESI+	540.0	158.2	20	383.1	20	44	7.7
51	Chloridazon	ESI+	222.0	77.0	30	92.0	30	47	2.5
52	Chlorimuron-ethyl	ESI+	415.1	83.0	40	186.0	15	25	5.4
53	Chlorobenzuron	ESI+	309.0	155.9	14	138.9	31	40	6.4
54	Chloroxuron	ESI+	291.1	72.0	25	164.1	15	30	5.7
55	Chlorpropham	ESI+	214.1	172.0	8	154.0	18	9	4.2
56	Chlorsulfuron	ESI+	358.0	167.0	18	141.0	16	24	3.5
57	Chromafenozide	ESI+	395.2	339.3	4	175.2	16	12	6.2
58	Cinosulfuron	ESI+	414.0	157.0	24	183.0	16	27	3.3
59	Clethodim	ESI+	360.2	164.2	16	268.3	10	12	6.9

Table 2. Continued

No.	Pesticides	Ionization mode	Precursor ion (m/z)	Quantitation product ion (m/z)	Collision energy (V)	Conformation product ion (m/z)	Collision energy (V)	Cone volt (V)	Retention time (min)
60	Clofentezine	ESI+	303.0	138.1	14	102.1	34	6	6.5
61	Clomazone	ESI+	240.1	125.1	16	89.3	40	40	4.5
62	Cloquintocet	ESI+	238.0	192.1	20	179.1	24	74	6.8
63	Cloquintocet-mexyl	ESI+	336.1	192.0	30	238.0	16	21	6.8
64	Cloransulam-methyl	ESI+	430.1	153.0	40	398.1	15	27	4.2
65	Clothianidin	ESI+	250.0	169.2	12	132.1	16	2	2.4
66	Cruformate	ESI+	292.0	236.1	18	108.1	28	31	5.9
67	Cyanazine	ESI+	241.0	96.0	25	214.0	17	28	3.2
68	Cyanophos	ESI+	244.0	125.0	18	109.1	18	40	5.0
69	Cyantraniliprole	ESI+	473.0	283.8	15	441.9	20	35	3.9
70	Cyazofamid	ESI+	325.1	108.1	14	261.3	8	12	6.3
71	Cyclanilide	ESI+	272.0	124.0	38	160.0	20	20	3.1
72	Cycloate	ESI+	216.1	83.1	18	55.2	28	23	6.7
73	Cyclosulfamuron	ESI+	422.1	261.2	12	218.2	24	42	6.0
74	Cyenopyrafen	ESI+	394.2	254.2	32	310.2	22	40	8.1
75	Cyflufenamid	ESI+	413.2	295.2	14	241.2	22	18	6.7
76	Cyflumetofen	ESI+	448.2	249.2	6	173.2	26	18	7.3
77	Cyhalofop-butyl	ESI+	357.1	120.2	26	256.1	16	68	7.0
78	Cymoxanil	ESI+	199.0	128.0	8	111.0	18	14	2.8
79	Cyprazine	ESI+	228.1	79.0	26	108.1	24	2	3.7
80	Cyproconazole	ESI+	292.2	125.2	30	70.2	14	12	5.3
81	Cyprodinil	ESI+	226.2	108.3	26	93.1	30	8	4.3
82	Daimuron(Dymron)	ESI+	269.3	151.2	10	119.2	20	6	5.9
83	Diallate	ESI+	270.1	86.1	15	128.1	11	20	6.9
84	Dichlofenthion	ESI+	315.0	287.0	8	259.0	16	2	6.6
85	Dichlorvos	ESI+	221.0	109.1	18	79.1	24	36	3.2
86	Diclobutrazol	ESI+	328.0	158.9	38	70.0	20	25	5.9
87	Diclocymet	ESI+	313.2	173.1	16	137.1	30	2	6.2
88	Diclosulam	ESI+	406.1	378.0	15	161.0	30	37	4.4
89	Dicrotophos	ESI+	238.0	193.0	10	112.0	10	17	2.2
90	Diethatyl-ethyl	ESI+	312.1	238.2	14	162.2	26	2	6.2
91	Diethofencarb	ESI+	267.2	225.3	12	96.2	36	10	5.3
92	Difenoconazole	ESI+	406.1	251.2	26	337.2	16	8	6.4
93	Diflubenzuron	ESI+	311.1	141.1	28	158.2	12	34	6.2
94	Diflufenican	ESI+	395.1	266.1	24	218.1	44	70	6.7
95	Dimepiperate	ESI+	264.1	119.1	16	207.2	22	8	6.7
96	Dimethachlor	ESI+	256.2	224.2	15	148.2	25	20	4.4
97	Dimethametryn	ESI+	256.1	90.9	26	186.0	20	45	4.2
98	Dimethoate	ESI+	230.0	199.1	8	125.1	20	30	2.6
99	Dimethomorph	ESI+	388.2	165.2	30	301.2	22	16	5.2
100	Dimethylvinphos	ESI+	331.0	127.1	12	170.1	30	20	5.9
101	Diniconazole	ESI+	326.2	70.2	22	159.1	28	44	6.3
102	Dinotefuran	ESI+	203.1	129.2	10	113.4	8	24	1.1
103	Dioxacarb	ESI+	224.1	123.1	16	167.1	8	11	2.6

Table 2. Continued

No.	Pesticides	Ionization mode	Precursor ion (m/z)	Quantitation product ion (m/z)	Collision energy (V)	Conformation product ion (m/z)	Collision energy (V)	Cone volt (V)	Retention time (min)
104	Dioxathion	ESI+	478.9	271.1	13	96.9	45	30	7.3
105	Disulfoton-sulfone	ESI+	307.1	97.1	28	153.1	12	16	4.7
106	Disulfoton-sulfoxide	ESI+	291.0	97.0	31	185.0	14	15	3.6
107	Dithianon	ESI+	296.0	268.0	16	240.0	22	24	3.1
108	Diuron	ESI+	233.1	72.1	16	46.2	12	32	3.9
109	Edifenphos	ESI+	311.1	283.2	12	109.2	30	6	6.3
110	Emamectin benzoate B1a	ESI+	886.6	158.0	37	126.0	38	40	6.2
	Emamectin benzoate B1b	ESI+	873.5	82.2	68	158.3	30	90	6.1
111	Epoxiconazole	ESI+	330.0	121.0	22	101.0	50	25	5.9
112	Etaconazole	ESI+	328.0	159.1	28	205.1	16	6	5.9
113	Ethaboxam	ESI+	321.2	200.2	22	183.2	22	6	3.4
114	Ethametsulfuron-methyl	ESI+	411.2	168.1	30	196.1	15	25	3.6
115	Ethiofencarb	ESI+	226.1	107.1	16	164.1	8	20	3.8
116	Ethion	ESI+	385.0	170.9	15	198.9	9	35	7.5
117	Ethoprophos	ESI+	243.2	131.0	20	97.0	31	18	5.9
118	Ethoxyquin	ESI+	218.2	148.1	22	160.1	32	37	3.7
119	Ethoxysulfuron	ESI+	398.9	261.0	16	218.0	24	25	5.8
120	Etofenprox	ESI+	394.3	177.2	18	135.2	25	10	9.0
121	Etrimfos	ESI+	293.1	265.2	14	125.1	24	12	6.4
122	Famphur	ESI+	326.0	93.0	31	217.0	20	23	5.0
123	Fenamidone	ESI+	312.2	92.1	22	236.3	14	2	5.9
124	Fenamiphos-sulfone	ESI+	336.1	188.2	28	266.1	20	25	3.4
125	Fenamiphos-sulfoxide	ESI+	320.1	171.1	22	108.0	35	33	3.0
126	Fenarimol	ESI+	331.1	268.2	20	81.2	22	12	5.7
127	Fenbuconazole	ESI+	337.2	125.2	26	70.2	14	12	6.1
128	Fenfuram	ESI+	202.1	83.1	14	109.0	20	25	3.8
129	Fenhexamid	ESI+	302.1	97.3	22	55.2	24	26	6.0
130	Fenobucarb	ESI+	208.2	95.2	12	152.1	6	16	5.0
131	Fenothiocarb	ESI+	254.2	72.2	14	160.2	8	14	6.2
132	Fenoxaprop-P-ethyl	ESI+	362.1	288.2	16	91.2	28	6	6.8
133	Fenoxycarb	ESI+	302.2	88.1	14	116.2	8	16	6.2
134	Fenpropathrin	ESI+	350.1	97.0	34	125.0	14	15	7.7
135	Fenpropimorph	ESI+	304.2	57.2	30	147.1	28	41	4.2
136	Fenpyrazamine	ESI+	332.2	230.0	18	216.1	28	35	6.0
137	Fenpyroximate	ESI+	422.2	135.2	32	366.3	14	48	7.5
138	Fensulfothion	ESI+	309.0	173.1	22	157.1	25	25	4.1
139	Ferimzone	ESI+	255.2	91.1	34	124.0	20	84	2.9
140	Flonicamid	ESI+	230.1	148.1	26	203.2	18	42	2.2
141	Florasulam	ESI+	360.0	108.9	50	129.0	22	29	3.4
142	Fluazifop-P-butyl	ESI+	384.2	328.3	14	282.2	18	10	7.2
143	Fluazinam	ESI+	465.0	373.2	28	338.2	46	60	7.1
144	Flubendiamide	ESI+	681.1	254.1	30	274.1	16	20	6.2
145	Fludioxonil	ESI+	247.0	180.0	28	126.0	35	42	5.4
146	Flufenoxuron	ESI+	489.1	141.2	46	158.2	14	2	7.3

Table 2. Continued

No.	Pesticides	Ionization mode	Precursor ion (m/z)	Quantitation product ion (m/z)	Collision energy (V)	Conformation product ion (m/z)	Collision energy (V)	Cone volt (V)	Retention time (min)
147	Flumetsulam	ESI+	326.1	109.0	50	129.0	25	37	2.8
148	Flumiclorac-pentyl	ESI+	424.1	308.1	20	107.1	38	46	7.1
149	Flumioxazin	ESI+	355.1	299.2	30	327.3	18	56	5.3
150	Fluopicolide	ESI+	383.0	173.1	16	145.1	48	22	6.0
151	Fluopyram	ESI+	397.0	173.1	26	145.1	48	4	6.1
152	Fluquinconazole	ESI+	376.0	307.1	22	349.2	18	36	6.0
153	Fluridone	ESI+	330.1	290.0	35	309.2	40	15	4.9
154	Flusilazole	ESI+	316.2	247.3	16	165.3	26	74	6.1
155	Fluthiacet-methyl	ESI+	404.0	344.1	22	85.1	22	20	5.9
156	Flutolanil	ESI+	324.2	262.2	16	242.3	24	18	6.1
157	Flutriafol	ESI+	302.1	70.2	18	123.1	29	23	3.7
158	Fluxapyroxad	ESI+	382.0	342.0	20	362.0	20	30	6.0
159	Folpet	ESI+	313.0	271.0	17	167.1	23	30	3.1
160	Fonofos	ESI+	247.1	109.0	20	137.0	10	15	1.6
161	Forchlorfenuron	ESI+	248.2	93.1	34	129.1	18	8	3.6
162	Fosthiazate	ESI+	284.0	228.0	10	104.0	22	19	3.7
163	Halosulfuron-methyl	ESI+	435.1	83.0	40	182.1	20	25	5.8
164	Hexaconazole	ESI+	314.2	70.1	16	159.1	22	6	6.1
165	Hexaflumuron	ESI+	461.0	158.1	18	141.1	38	44	6.6
166	Hexazinone	ESI+	253.2	171.2	14	71.1	30	26	3.0
167	Hexythiazox	ESI+	353.1	228.1	12	168.2	24	16	7.4
168	Hymexazol	ESI+	100.0	54.2	12	44.2	10	34	1.0
169	Imazalil	ESI+	297.1	201.1	16	159.1	20	82	3.3
170	Imazamethabenz-methyl	ESI+	289.1	143.9	30	229.1	20	45	2.9
171	Imazamox	ESI+	306.2	246.2	22	86.2	24	12	2.5
172	Imazapic	ESI+	276.2	69.1	26	86.2	26	50	2.6
173	Imazaquin	ESI+	312.2	86.2	28	267.2	20	29	3.1
174	Imazethapyr	ESI+	290.2	177.1	28	86.2	22	38	2.9
175	Imazosulfuron	ESI+	413.1	156.2	18	153.1	10	10	4.4
176	Imibenconazole	ESI+	411.0	125.1	24	171.1	16	58	6.8
177	Imidacloprid	ESI+	256.1	175.1	20	209.1	15	23	2.5
178	Inabenfide	ESI+	339.2	80.1	28	321.1	15	24	4.0
179	Indanofan	ESI+	341.2	187.2	13	175.2	15	20	5.9
180	Iodosulfuron-methyl-sodium	ESI+	530.0	163.1	14	390.0	14	18	4.5
181	Iprobenfos	ESI+	289.1	91.2	24	205.2	8	26	6.1
182	Iprodione	ESI+	330.0	244.7	16	288.0	15	12	5.9
183	Iprovalicarb	ESI+	321.1	119.2	16	91.1	48	50	5.8
184	Isazofos	ESI+	314.0	96.8	35	119.9	35	45	6.6
185	Isocarbamid	ESI+	186.1	87.1	16	130.1	12	18	2.5
186	Isocarbofos	ESI+	291.1	231.1	13	121.1	30	12	4.8
187	Isoprocarb	ESI+	194.1	137.2	8	95.1	14	20	4.1
188	Isopropalin	ESI+	310.2	268.2	15	226.2	19	25	8.5
189	Isoprothiolane	ESI+	291.1	189.1	16	231.1	12	28	6.1
190	Isoproturon	ESI+	207.0	72.0	22	47.0	16	28	3.8

Table 2. Continued

No.	Pesticides	Ionization mode	Precursor ion (m/z)	Quantitation product ion (m/z)	Collision energy (V)	Conformation product ion (m/z)	Collision energy (V)	Cone volt (V)	Retention time (min)
191	Isoxaflutole	ESI+	360.0	250.9	14	219.9	40	22	5.7
192	Isoxathion	ESI+	314.1	104.9	14	96.9	35	22	6.6
193	Kresoxim-methyl	ESI+	314.2	70.2	14	159.1	28	30	6.1
194	Lenacil	ESI+	235.2	153.1	16	136.1	32	18	0.5
195	Leptophos	ESI+	410.9	77.1	46	171.1	16	42	3.6
196	Linuron	ESI+	249.0	182.2	16	160.0	14	38	5.2
197	Lufenuron	ESI+	511.0	158.1	20	141.1	42	22	7.0
198	Mandipropamid	ESI+	412.2	328.3	12	125.2	30	32	6.0
199	Mefenacet	ESI+	299.1	120.2	26	148.2	20	42	5.9
200	Mepanipyrim	ESI+	224.2	106.2	22	77.2	32	66	5.9
201	Mephosfolan	ESI+	270.1	140.0	24	75.1	22	25	3.1
202	Metaflumizone	ESI+	507.1	177.9	25	287.0	25	60	7.0
203	Metalaxyl	ESI+	280.2	220.3	10	192.3	16	30	3.9
204	Metamifop	ESI+	441.1	288.2	18	103.2	46	52	6.7
205	Metazachlor	ESI+	278.0	210.0	10	134.1	22	13	4.2
206	Metconazole	ESI+	320.2	125.2	26	70.1	18	12	6.1
207	Methabenzthiazuron	ESI+	222.1	150.2	28	165.2	14	28	3.5
208	Methidathion	ESI+	303.0	145.0	10	85.1	20	10	5.0
209	Methomyl	ESI+	163.0	88.0	10	106.0	10	17	1.8
210	Methoxyfenozide	ESI+	369.2	313.3	6	149.1	22	28	6.0
211	Metobromuron	ESI+	259.0	170.1	16	148.2	14	30	4.0
212	Metominostrobin	ESI+	285.2	166.2	28	196.2	12	2	4.5
213	Metoprotryne	ESI+	272.2	240.2	18	198.1	20	14	3.2
214	Metoxuron	ESI+	229.0	72.0	18	155.9	25	20	3.0
215	Metrafenone	ESI+	409.1	209.2	14	227.1	14	6	6.8
216	Metribuzin	ESI+	215.1	187.2	16	131.2	20	10	3.2
217	Metsulfuron-methyl	ESI+	382.0	198.9	22	167.0	16	22	3.3
218	Monocrotophos	ESI+	224.1	127.1	16	109.0	30	15	1.9
219	Monolinuron	ESI+	215.0	126.0	22	99.0	34	23	3.8
220	Myclobutanil	ESI+	289.2	70.1	14	125.2	34	26	5.9
221	Naled	ESI+	380.8	127.0	14	109.1	34	28	4.3
222	Napropamide	ESI+	272.3	171.2	18	199.2	12	12	6.0
223	Nicosulfuron	ESI+	411.0	182.0	22	106.0	32	26	3.0
224	Nitenpyram	ESI+	271.1	224.9	12	125.9	25	22	1.9
225	Norflurazon	ESI+	304.0	284.0	25	172.8	25	55	4.0
226	Novaluron	ESI+	493.1	158.1	18	141.1	46	14	6.7
227	Oecthilinone	ESI+	214.2	102.1	14	71.2	14	4	5.7
228	Omethoate	ESI+	214.1	183.1	11	125.1	22	16	0.9
229	Orysastrobin	ESI+	392.2	205.2	10	116.2	26	34	5.7
230	Oxadixyl	ESI+	279.2	219.2	10	132.2	34	31	3.1
231	Oxamyl	ESI+	237.2	72.0	12	90.1	12	20	3.9
232	Oxaziclomefone	ESI+	376.1	161.1	30	190.1	15	27	7.1
233	Oxycarboxin	ESI+	268.1	174.8	16	146.9	25	17	2.9
234	Penconazole	ESI+	284.2	159.1	20	70.1	12	8	6.1

Table 2. Continued

No.	Pesticides	Ionization mode	Precursor ion (m/z)	Quantitation product ion (m/z)	Collision energy (V)	Conformation product ion (m/z)	Collision energy (V)	Cone volt (V)	Retention time (min)
235	Pencycuron	ESI+	329.2	125.2	26	218.2	14	46	6.6
236	Pendimethalin	ESI+	282.2	212.2	10	194.1	17	12	7.4
237	Phenmedipham	ESI+	301.1	168.0	10	136.2	20	30	5.1
238	Phenothrin	ESI+	351.2	249.2	18	183.2	26	38	5.1
239	Phosalone	ESI+	367.9	181.9	14	110.9	42	12	6.6
240	Phosfolan	ESI+	256.0	140.0	20	168.0	20	17	2.8
241	Phosmet	ESI+	318.0	160.0	22	77.0	46	19	5.5
242	Phoxim	ESI+	299.0	129.0	13	153.0	7	12	6.6
243	Picolinafen	ESI+	377.0	238.0	28	359.0	21	29	6.9
244	Piperonyl butoxide	ESI+	356.3	176.9	11	119.0	37	17	7.0
245	Piperophos	ESI+	354.2	255.2	12	171.1	22	30	6.7
246	Pirimicarb	ESI+	239.2	182.2	14	72.1	16	28	2.4
247	Pirimiphos-methyl	ESI+	306.2	164.3	18	108.5	28	34	6.4
248	Pretilachlor	ESI+	312.2	252.2	14	176.3	24	12	6.7
249	Probenazole	ESI+	224.0	196.1	13	41.5	10	13	5.4
250	Prochloraz	ESI+	376.1	308.2	10	70.2	20	10	5.5
251	Prodiamine	ESI+	351.2	250.1	26	267.1	14	32	7.0
252	Profenofos	ESI+	372.9	302.6	20	127.9	40	25	6.8
253	Promecarb	ESI+	208.1	151.0	9	109.0	15	17	5.6
254	Promoetryn	ESI+	242.1	200.0	20	158.0	25	30	3.6
255	Propachlor	ESI+	212.1	94.1	25	170.1	14	22	4.2
256	Propamocarb	ESI+	189.2	74.2	20	102.2	14	38	1.0
257	Propaquinazop	ESI+	444.2	100.0	20	163.1	60	25	6.9
258	Propazine	ESI+	230.2	188.1	18	146.1	24	30	4.6
259	Propiconazole	ESI+	342.0	159.0	34	69.0	22	37	6.2
260	Propyzamide	ESI+	256.1	173.0	23	190.0	16	22	5.9
261	Pymetrozine	ESI+	218.1	105.2	16	104.6	16	8	0.6
262	Pyraclifos	ESI+	361.1	257.1	22	140.5	32	8	6.4
263	Pyraclostrobin	ESI+	388.1	164.0	16	194.2	12	14	6.5
264	Pyrazosulfuron-ethyl	ESI+	415.0	82.9	45	182.0	20	22	5.4
265	Pyrethrin	ESI+	373.1	299.1	18	91.1	26	40	6.8
266	Pyributicarb	ESI+	331.2	190.2	14	181.2	14	38	7.4
267	Pyridaben	ESI+	365.2	119.2	34	147.2	24	20	8.3
268	Pyridaphenthion	ESI+	341.2	189.2	20	92.1	34	38	6.0
269	Pyridate	ESI+	379.0	351.1	10	207.0	18	19	9.1
270	Pyrifenoxy	ESI+	295.0	67.2	60	93.1	22	29	3.4
271	Pyrifitalid	ESI+	319.1	139.2	26	179.1	26	12	5.7
272	Pyrimethanil	ESI+	200.2	82.2	24	107.2	20	22	3.4
273	Quinalphos	ESI+	299.0	162.9	24	96.9	30	15	6.3
274	Quinazalofop-ethyl	ESI+	373.1	299.2	18	91.2	28	54	6.8
275	Rimsulfuron	ESI+	431.9	182.1	22	325.1	14	27	3.5
276	Saflufenacil	ESI+	501.1	198.1	42	349.1	28	2	5.8
277	Schradan	ESI+	287.2	92.1	42	135.1	22	34	2.5
278	Sethoxydim	ESI+	328.2	178.2	18	220.3	10	34	7.1

Table 2. Continued

No.	Pesticides	Ionization mode	Precursor ion (m/z)	Quantitation product ion (m/z)	Collision energy (V)	Conformation product ion (m/z)	Collision energy (V)	Cone volt (V)	Retention time (min)
279	Silafluofen	ESI+	409.1	147.2	22	165.0	26	16	6.8
280	Simetryn	ESI+	214.1	124.2	18	96.2	22	12	2.8
281	Spinetoram(J)	ESI+	748.5	142.2	30	98.1	64	34	6.1
	Spinetoram(L)	ESI+	760.5	142.1	30	98.1	66	34	6.2
282	Spinosad A	ESI+	732.6	142.0	31	98.1	59	47	6.1
	Spinosad D	ESI+	746.5	98.1	53	142.0	31	42	6.1
283	Spiroclufen	ESI+	411.2	313.2	14	157.1	54	34	8.6
284	Spiromesifen	ESI+	273.2	131.2	28	67.1	28	40	8.3
285	Sulfotep	ESI+	323.0	171.0	15	97.0	32	17	6.6
286	Sulfoxaflor	ESI+	278.2	154.1	30	174.1	10	14	7.3
287	Sulprofos	ESI+	323.0	219.0	16	155.1	22	2	7.5
288	Tebuconazole	ESI+	308.2	70.1	18	125.2	24	8	5.4
289	Tebufenozide	ESI+	353.2	133.1	22	105.1	37	26	5.9
290	Tebufenpyrad	ESI+	334.2	117.2	34	147.5	24	16	6.9
291	Tebupirimfos	ESI+	319.2	231.2	26	153.3	24	12	7.3
292	Teflubenzuron	ESI+	381.0	158.2	14	141.2	42	8	6.6
293	Terbufos	ESI+	289.0	103.0	8	57.2	22	12	7.2
294	Terbumeton	ESI+	226.1	114.1	25	170.1	15	21	2.9
295	Terbutryn	ESI+	242.1	91.0	28	186.1	20	30	3.7
296	Tetrachlorvinphos	ESI+	364.8	127.0	16	238.9	20	21	6.2
297	Tetraconazole	ESI+	372.1	159.1	26	70.1	18	4	6.1
298	Tetramethrin	ESI+	332.2	164.1	24	135.2	16	18	7.1
299	Thiabendazole	ESI+	202.1	131.2	30	175.2	22	48	1.4
300	Thiacloprid	ESI+	253.1	126.2	18	90.2	32	6	2.9
301	Thiamethoxam	ESI+	292.1	211.2	10	132.1	18	20	2.2
302	Thidiazuron	ESI+	221.0	102.0	16	128.0	18	28	3.1
303	Thifensulfuron-methyl	ESI+	388.0	167.2	12	141.2	16	8	3.2
304	Thiodicarb	ESI+	355.1	88.1	10	108.1	18	20	3.4
305	Thionazin	ESI+	249.1	113.1	20	97.1	20	2	4.5
306	Thiophanate-methyl	ESI+	343.1	151.2	14	311.2	8	28	3.3
307	Tiadinil	ESI+	268.1	45.1	22	101.1	18	38	5.3
308	Tolfenpyrad	ESI+	384.2	197.2	26	154.1	38	2	6.9
309	Tralkoxidym	ESI+	330.2	138.1	19	284.3	13	22	7.3
310	Triadimefon	ESI+	294.2	197.2	12	69.2	16	30	5.9
311	Triadimenol	ESI+	296.1	199.2	12	227.2	12	12	5.9
312	Triallate	ESI+	304.0	142.9	28	86.0	18	23	7.7
313	Triazophos	ESI+	314.1	119.2	30	162.2	18	18	6.1
314	Tribufos	ESI+	315.1	113.0	18	169.1	14	2	8.5
315	Trichlorfon	ESI+	256.9	109.1	16	221.1	10	28	2.4
316	Tricyclazole	ESI+	190.1	163.2	20	136.2	22	58	2.7
317	Tridiphane	ESI+	315.1	57.2	20	169.1	14	2	8.5
318	Trifloxystrobin	ESI+	409.2	186.2	12	145.2	42	34	6.8
319	Triflumizole	ESI+	346.2	278.2	8	69.2	14	10	6.2
320	Triflumuron	ESI+	359.1	156.1	12	139.1	30	32	6.4

Table 2. Continued

No.	Pesticides	Ionization mode	Precursor ion (m/z)	Quantitation product ion (m/z)	Collision energy (V)	Conformation product ion (m/z)	Collision energy (V)	Cone volt (V)	Retention time (min)
321	Triflurosulfuron-methyl	ESI+	493.2	264.0	18	96.0	45	27	6.0
322	Trimethacarb	ESI+	194.1	137.1	12	132.1	26	13	4.1
323	Triticonazole	ESI+	318.1	124.9	35	70.1	16	20	5.4
324	Uniconazole	ESI+	292.2	70.1	20	125.1	26	2	5.3
325	Vamidotion	ESI+	288.0	146.0	10	118.0	28	17	2.4
326	Zoxamide	ESI+	336.0	187.1	25	159.0	38	27	6.4

Table 3. Recovery and RSDs of 326 pesticides spiked in fresh ginseng at two different concentrations with LC-MS/MS

No.	Pesticides	LOD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	20 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (n=5)		200 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (n=5)	
				Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
1	2-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidinol	0.8	2.0	74.4	15.6	75.8	13.1
2	3,4,5-Trimethacarb	0.8	2.0	106.7	5.4	96.2	6.7
3	Abamectin B1a	4.0	8.0	84.7	6.1	83.0	5.7
4	Acephate	4.0	8.0	76.1	8.0	83.9	3.0
5	Acetamiprid	0.8	2.0	85.6	2.1	86.1	3.6
6	Aldicarb	4.0	8.0	106.0	4.8	81.8	3.2
7	Allethrin	4.0	8.0	80.8	6.8	84.6	0.7
8	Allidochlor	2.0	4.0	92.5	3.8	102.1	11.6
9	Ametoctradin	0.4	1.0	78.9	18.7	70.4	8.2
10	Ametryn	0.8	2.0	87.2	15.4	83.6	14.7
11	Aminocarb	0.4	1.0	87.5	4.6	98.2	9.1
12	Amisulbrom	4.0	8.0	85.6	5.1	70.7	4.5
13	Amitraz	4.0	8.0	96.3	6.2	73.1	7.7
14	Anilofos	0.4	1.0	93.9	4.1	86.6	6.6
15	Asulam	0.8	2.0	82.5	1.4	89.9	1.7
16	Atrazine	0.8	2.0	106.7	5.4	96.2	6.7
17	Azaconazole	0.8	2.0	101.7	5.7	97.4	4.7
18	Azamethiphos	0.8	2.0	109.2	7.6	100.7	1.2
19	Azimsulfuron	0.4	1.0	105.3	9.6	105.5	7.3
20	Azinphos-methyl	0.4	1.0	94.8	2.6	94.7	6.2
21	Azoxystrobin	0.4	1.0	96.7	4.3	90.5	1.6
22	Benalaxyl	0.4	1.0	110.6	5.1	92.0	1.2
23	Bendiocarb	0.4	1.0	88.9	2.2	82.3	1.1
24	Benomyl	4.0	8.0	92.5	3.8	102.1	11.6
25	Benoxacor	2.0	4.0	95.0	6.3	86.4	5.6
26	Bensulfuron-methyl	0.4	1.0	112.5	8.5	101.7	14.3
27	Benthiavalicarb-isopropyl	0.4	1.0	94.3	2.1	77.6	1.5
28	Benzoximate	4.0	8.0	97.6	3.5	88.1	4.8
29	Bifenox	4.0	8.0	113.1	3.2	100.7	4.2
30	Bioresmethrin	2.0	4.0	70.8	5.8	73.3	9.4
31	Bistrifluron	0.4	1.0	95.0	4.6	86.6	1.3
32	Bitertanol	4.0	8.0	83.1	2.3	73.3	4.1
33	Boscalid	4.0	8.0	89.1	2.1	83.3	7.1

Table 3. Continued

No.	Pesticides	LOD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	20 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ($n=5$)		200 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ($n=5$)	
				Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
34	Bromacil	4.0	8.0	79.7	2.0	74.1	3.8
35	Bupirimate	0.4	1.0	97.2	3.6	89.8	3.8
36	Buprofezin	0.4	1.0	101.7	7.9	80.3	3.1
37	Butocarboxim	2.0	4.0	106.7	11.3	77.3	8.7
38	Butralin	0.8	2.0	90.6	3.8	83.9	4.2
39	Carbaryl	0.4	1.0	92.4	0.4	80.5	2.2
40	Carbendazim	0.4	1.0	78.6	10.3	79.8	1.0
41	Carbofuran	0.8	2.0	86.9	1.9	97.2	2.7
42	Carbofuran-3-hydroxy	0.4	1.0	104.4	6.4	84.9	13.9
43	Carbosulfan	4.0	8.0	70.1	4.8	85.3	6.4
44	Carboxin	0.4	1.0	103.1	8.6	91.9	9.5
45	Carfentrazone-ethyl	4.0	8.0	87.3	6.6	97.3	7.4
46	Carpropamid	4.0	8.0	100.6	4.8	89.2	7.8
47	Chlorantraniliprole	0.8	2.0	118.9	4.3	116.0	0.2
48	Chlorbromuron	0.4	1.0	104.4	1.8	95.9	1.2
49	Chlorfenvinphos	4.0	8.0	96.4	1.5	89.6	3.5
50	Chlorfluazuron	0.4	1.0	104.8	5.0	95.0	6.8
51	Chloridazon	0.8	2.0	97.2	6.9	77.5	17.5
52	Chlorimuron-ethyl	0.8	2.0	96.1	2.6	92.2	4.0
53	Chlorobenzuron	4.0	8.0	110.6	17.1	103.8	5.3
54	Chloroxuron	0.8	2.0	99.4	6.3	94.1	4.9
55	Chlorpropham	0.4	1.0	90.1	2.7	74.6	1.1
56	Chlorsulfuron	0.4	1.0	103.3	1.6	93.4	1.4
57	Chromafenozide	4.0	8.0	87.6	1.8	85.6	1.8
58	Cinosulfuron	2.0	4.0	120.0	5.6	111.9	9.5
59	Clethodim	0.8	2.0	78.4	5.5	87.2	2.2
60	Clofentezine	4.0	8.0	84.1	2.2	90.8	2.3
61	Clomazone	0.4	1.0	92	9.4	91.6	5.3
62	Cloquintocet	0.4	1.0	82.5	12.5	95.0	17.3
63	Cloquintocet-mexyl	0.4	1.0	102.5	17.2	102.8	12.9
64	Cloransulam-methyl	0.8	2.0	94.4	7.3	86.4	4.0
65	Clothianidin	2.0	4.0	89.6	2.9	76.9	1.1
66	Cruformate	0.4	1.0	105.8	15.4	103.7	11.7
67	Cyanazine	0.4	1.0	81.1	5.2	72.2	8.0
68	Cyanophos	4.0	8.0	87.9	11.5	87.3	18.6
69	Cyantraniliprole	0.4	1.0	87.2	15.4	83.6	14.7
70	Cyazofamid	4.0	8.0	80.5	4.9	82.1	3.1
71	Cyclanilide	4.0	8.0	90.3	12.4	85.2	10.4
72	Cycloate	2.0	4.0	104.4	4.9	99.1	5.3
73	Cyclosulfamuron	4.0	8.0	100.3	8.2	107.0	6.2
74	Cyenopyrafen	0.4	1.0	99.4	4.2	91.4	4.6
75	Cyflufenamid	2.0	4.0	95.2	1.8	82.6	1.9
76	Cyflumetofen	4.0	8.0	86.7	5.4	86.3	9.7
77	Cyhalofop-butyl	4.0	8.0	97.8	14.7	92.5	3.9

Table 3. Continued

No.	Pesticides	LOD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	20 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ($n=5$)		200 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ($n=5$)	
				Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
78	Cymoxanil	4.0	8.0	85.9	2.4	92.6	1.3
79	Cyprazine	0.4	1.0	116.7	2.0	101.6	2.9
80	Cyproconazole	0.4	1.0	81.9	3.2	79.7	1.4
81	Cyprodinil	0.8	2.0	89.1	3.5	72.3	4.5
82	Daimuron(Dymron)	0.4	1.0	85.6	6.2	97.7	4.0
83	Diallate	0.4	1.0	73.3	14.9	76.6	1.5
84	Dichlofenthion	4.0	8.0	97.2	14.6	83.4	15.4
85	Dichlorvos	2.0	4.0	108	5.2	104.4	5.1
86	Diclobutrazol	0.4	1.0	108.9	3.9	99.4	10.3
87	Diclocymet	4.0	8.0	75.0	9.4	90.7	10.2
88	Diclosulam	0.4	1.0	81.7	8.7	75.7	15.0
89	Dicrotophos	0.8	2.0	107.8	2.4	94.2	7.7
90	Diethatyl-ethyl	0.8	2.0	90.3	2.3	86.7	13.0
91	Diethofencarb	0.4	1.0	74.6	2.0	101.9	2.6
92	Difenoconazole	0.4	1.0	93.8	4.5	83.9	0.1
93	Diflubenzuron	4.0	8.0	70.2	6.0	94.4	3.7
94	Diflufenican	2.0	4.0	102.2	9.4	94.8	6.0
95	Dimepiperate	4.0	8.0	74.0	9.1	74.1	3.0
96	Dimethachlor	0.4	1.0	97.2	4.3	89.9	4.1
97	Dimethametryn	0.4	1.0	92.8	8.5	80.2	8.4
98	Dimethoate	0.8	2.0	84.0	2.1	85.6	3.2
99	Dimethomorph	0.8	2.0	98.2	1.2	72.6	5.3
100	Dimethylvinphos	4.0	8.0	87.1	1.7	81.6	2.1
101	Diniconazole	4.0	8.0	99.4	3.9	76.3	0.8
102	Dinotefuran	0.4	1.0	95.4	7.5	90.0	0.3
103	Dioxacarb	0.4	1.0	77.8	17.2	78.8	15.9
104	Dioxathion	4.0	8.0	92.5	3.8	74.1	1.2
105	Disulfoton-sulfone	0.8	2.0	101.7	4.3	96.7	5.7
106	Disulfoton-sulfoxide	0.4	1.0	106.7	1.6	96.5	4.7
107	Dithianon	4.0	8.0	119.6	8.0	103.8	5.5
108	Diuron	0.8	2.0	89.6	17.1	89.9	9.1
109	Edifenphos	2.0	4.0	86.9	5.0	79.4	2.8
110	Emamectin benzoate B1a	0.4	1.0	118.2	2.9	82.5	6.7
	Emamectin benzoate B1b	4.0	8.0	98.7	3.1	81.1	5.5
111	Epoxiconazole	0.4	1.0	97.8	4.3	82.7	5.1
112	Etaconazole	0.4	1.0	107.8	3.9	95.1	6.9
113	Ethaboxam	0.8	2.0	85.9	3.5	82.5	1.4
114	Ethametsulfuron-methyl	0.8	2.0	97.8	4.3	89.8	4.5
115	Ethiofencarb	0.4	1.0	109.5	1.4	82.7	1.4
116	Ethion	0.4	1.0	94.0	8.1	96.0	9.6
117	Ethoprophos	2.0	4.0	94.3	2.2	86.9	3.4
118	Ethoxyquin	0.4	1.0	95.8	8.4	97.2	14.2
119	Ethoxysulfuron	0.4	1.0	98.3	13.9	86.8	13.9
120	Etofenprox	4.0	8.0	73.8	4.3	75.3	5.4

Table 3. Continued

No.	Pesticides	LOD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	20 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ($n=5$)		200 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ($n=5$)	
				Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
121	Etrimfos	0.4	1.0	86.9	6.7	88.4	6.7
122	Famphur	0.8	2.0	100.0	1.7	92.4	2.6
123	Fenamidone	0.4	1.0	94.0	3.4	82.3	4.4
124	Fenamiphos-sulfone	0.8	2.0	98.3	2.4	78.4	15.3
125	Fenamiphos-sulfoxide	0.8	2.0	96.1	1.0	89.2	10.1
126	Fenarimol	0.4	1.0	94.1	1.4	85.9	4.2
127	Fenbuconazole	4.0	8.0	89.2	4.2	80.0	4.1
128	Fenfuram	0.8	2.0	89.4	10.9	85.4	9.1
129	Fenhexamid	4.0	8.0	112.7	4.5	106.0	6.5
130	Fenobucarb	0.4	1.0	114.4	3.4	79.8	3.9
131	Fenothiocarb	4.0	8.0	80.2	5.7	87.6	6.1
132	Fenoxaprop-P-ethyl	0.8	2.0	90.4	4.0	91.8	6.1
133	Fenoxycarb	4.0	8.0	108.8	1.0	98.8	8.2
134	Fenpropathrin	4.0	8.0	88.1	2.4	90.2	3.7
135	Fenpropimorph	0.4	1.0	103.9	1.9	91.5	1.8
136	Fenpyrazamine	0.8	2.0	79.5	8.5	81.1	5.8
137	Fenpyroximate	0.8	2.0	96.1	4.1	89.0	2.9
138	Fensulfothion	0.8	2.0	102.1	11.6	92.5	3.8
139	Ferimzone	0.4	1.0	78.6	2.0	80.8	2.9
140	Flonicamid	0.4	1.0	79.2	8.5	88.8	6.7
141	Florasulam	2.0	4.0	75.6	15.5	71.7	10.9
142	Fluazifop-P-butyl	0.8	2.0	98.8	3.4	81.8	2.3
143	Fluazinam	4.0	8.0	72.6	2.5	97.6	5.2
144	Flubendiamide	4.0	8.0	91.9	1.9	83.1	1.9
145	Fludioxonil	4.0	8.0	113.9	1.7	86.8	1.1
146	Flufenoxuron	0.4	1.0	108.9	2.1	89.2	1.4
147	Flumetsulam	2.0	4.0	105	14.1	100.3	6.0
148	Flumiclorac-pentyl	4.0	8.0	93.9	13.8	89.1	12.3
149	Flumioxazin	4.0	8.0	73.4	5.5	71.1	3.4
150	Fluopicolide	2.0	4.0	90.6	2.4	83.3	6.4
151	Fluopyram	2.0	4.0	95.0	17.4	83.4	18.7
152	Fluquinconazole	4.0	8.0	89.4	2.0	84.4	2.6
153	Fluridone	0.4	1.0	93.1	7.6	91.8	9.1
154	Flusilazole	4.0	8.0	103.8	3.6	82.4	3.1
155	Fluthiacet-methyl	0.4	1.0	83.9	3.0	78.6	3.4
156	Flutolanil	0.4	1.0	87.6	1.8	77.8	1.7
157	Flutriafol	0.8	2.0	107.2	5.0	98.2	2.9
158	Fluxapyroxad	4.0	8.0	71.2	5.3	77.7	8.4
159	Folpet	2.0	4.0	101.1	10.6	86.8	7.1
160	Fonofos	0.4	1.0	119.4	13.9	118.5	17.5
161	Forchlorfenuron	0.8	2.0	97.6	3.3	102.3	2.6
162	Fosthiazate	0.8	2.0	115.3	3.3	86.5	1.6
163	Halosulfuron-methyl	4.0	8.0	105.6	7.5	97.6	3.2
164	Hexaconazole	4.0	8.0	100.4	4.4	93.0	3.0

Table 3. Continued

No.	Pesticides	LOD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	20 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ($n=5$)		200 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ($n=5$)	
				Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
165	Hexaflumuron	4.0	8.0	86.1	4.8	87.5	5.9
166	Hexazinone	0.8	2.0	92.0	3.1	98.2	0.8
167	Hexythiazox	0.8	2.0	72.2	3.8	72.7	12.9
168	Hymexazol	4.0	8.0	92.8	8.5	80.2	8.4
169	Imazalil	0.4	1.0	98.4	5.4	87.3	7.5
170	Imazamethabenz-methyl	0.8	2.0	77.8	13.6	77.8	8.0
171	Imazamox	0.8	2.0	83.9	5.0	74.2	5.1
172	Imazapic	0.8	2.0	83.3	5.3	77.0	5.8
173	Imazaquin	0.8	2.0	92.8	6.8	82.5	2.2
174	Imazethapyr	0.8	2.0	94.4	3.7	86.6	8.6
175	Imazosulfuron	0.8	2.0	92.0	3.8	102.0	5.2
176	Imibenconazole	0.4	1.0	116.2	1.9	118.0	1.1
177	Imidacloprid	0.4	1.0	97.9	0.7	112.8	0.5
178	Inabenfide	0.8	2.0	80.6	9.8	80.1	5.5
179	Indanofan	4.0	8.0	86.1	4.1	75.8	3.1
180	Iodosulfuron-methyl-sodium	0.4	1.0	112.8	0.9	110.8	4.0
181	Iprobenfos	4.0	8.0	109.2	3.4	94.9	2.0
182	Iprodione	4.0	8.0	104.6	5.1	72.3	2.6
183	Iprovalicarb	0.8	2.0	96.0	1.4	92.9	3.3
184	Isazofos	0.4	1.0	96.1	1.0	89.2	10.1
185	Isocarbamid	0.8	2.0	94.4	2.0	85.4	4.5
186	Isocarbofos	0.4	1.0	102.2	15.1	88.4	4.1
187	Isoprocab	0.8	2.0	112.6	7.3	98.0	2.3
188	Isopropalin	2.0	4.0	92.8	3.7	87.5	2.2
189	Isoprothiolane	0.4	1.0	85.1	4.9	79.7	1.1
190	Isoproturon	0.8	2.0	94.4	7.3	85.8	5.5
191	Isoxaflutole	2.0	4.0	100.0	7.6	90.7	8.0
192	Isoxathion	0.8	2.0	94.2	9.0	89.6	8.1
193	Kresoxim-methyl	4.0	8.0	117.9	12.9	76.9	2.6
194	Lenacil	2.0	4.0	106.7	5.4	96.2	6.7
195	Leptophos	4.0	8.0	99.4	11.9	97.3	4.8
196	Linuron	0.4	1.0	108.3	2.9	85.9	2.5
197	Lufenuron	2.0	4.0	72.6	5.6	82.0	1.1
198	Mandipropamid	0.4	1.0	104.7	3.2	70.0	3.7
199	Mefenacet	0.4	1.0	103.3	4.5	97.0	1.5
200	Mepanipyrim	0.4	1.0	88.9	2.1	92.7	2.1
201	Mephosfolan	0.8	2.0	103.3	4.3	80.8	13.8
202	Metaflumizone	4.0	8.0	81.8	3.1	89.2	4.1
203	Metalaxyl	0.8	2.0	73.7	4.4	82.7	2.1
204	Metamifop	0.8	2.0	109.5	4.6	84.1	4.4
205	Metazachlor	0.8	2.0	109.4	4.7	94.5	2.0
206	Metconazole	4.0	8.0	87.8	2.9	84.7	3.1
207	Methabenzthiazuron	0.8	2.0	83.9	1.1	84.7	2.9
208	Methidathion	4.0	8.0	75.5	3.1	72.5	4.1

Table 3. Continued

No.	Pesticides	LOD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	20 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ($n=5$)		200 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ($n=5$)	
				Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
209	Methomyl	4.0	8.0	87.6	5.2	81.6	4.0
210	Methoxyfenozide	4.0	8.0	91.3	7.1	80.8	1.8
211	Metobromuron	0.4	1.0	109.7	2.4	86.3	4.2
212	Metominostrobin	0.4	1.0	105	2.7	94.3	4.3
213	Metoprotryne	0.8	2.0	95.8	1.2	73.9	5.8
214	Metoxuron	0.8	2.0	98.9	8.6	90.0	13.3
215	Metrafenone	0.4	1.0	101.0	2.6	95.0	6.0
216	Metribuzin	0.4	1.0	107.6	7.3	89.6	3.8
217	Metsulfuron-methyl	2.0	4.0	107.8	9.1	98.8	12.0
218	Monocrotophos	4.0	8.0	86.0	6.8	96.0	4.7
219	Monolinuron	0.4	1.0	92.8	4.5	86.1	5.1
220	Myclobutanil	4.0	8.0	85.2	2.9	80.5	4.8
221	Naled	4.0	8.0	92.5	3.8	102.1	11.6
222	Napropamide	0.8	2.0	78.3	3.0	85.2	5.7
223	Nicosulfuron	0.4	1.0	113.3	13.1	99.3	4.1
224	Nitenpyram	0.4	1.0	87.2	15.4	83.6	14.7
225	Norflurazon	0.4	1.0	99.7	3.8	102.1	11.6
226	Novaluron	4.0	8.0	107.7	3.9	92.9	2.0
227	Oethilnolone	0.8	2.0	78.3	6.0	76.1	4.4
228	Omethoate	0.4	1.0	83.6	10.7	87.2	9.4
229	Orysastrobin	0.4	1.0	108.3	8.7	84.3	8.6
230	Oxadixyl	0.4	1.0	79.2	5.3	84.8	1.4
231	Oxamyl	2.0	4.0	76.7	6.4	82.8	2.9
232	Oxaziclomefone	0.8	2.0	79.9	4.2	70.9	3.2
233	Oxycarboxin	0.4	1.0	111.1	3.8	92.8	7.2
234	Penconazole	2.0	4.0	72.6	4.4	74.3	1.5
235	Pencycuron	0.4	1.0	97.7	4.8	78.1	3.4
236	Pendimethalin	0.4	1.0	104.1	4.3	76.9	1.1
237	Phenmedipham	4.0	8.0	106.7	1.6	96.2	0.8
238	Phenothrin	0.8	2.0	87.5	4.6	98.2	9.1
239	Phosalone	4.0	8.0	76.3	6.1	82.1	3.1
240	Phosfolan	0.8	2.0	102.8	3.4	88.7	7.3
241	Phosmet	0.4	1.0	82.5	1.4	89.9	1.7
242	Phoxim	4.0	8.0	91.0	1.6	103.7	5.7
243	Picolinafen	0.4	1.0	101.1	9.1	85.7	10.3
244	Piperonyl butoxide	0.8	2.0	100.0	6.0	88.7	9.0
245	Piperophos	0.4	1.0	89.3	2.8	102.2	3.2
246	Pirimicarb	0.8	2.0	85.1	4.9	84.2	0.8
247	Pirimiphos-methyl	0.4	1.0	76.4	1.5	92.6	1.3
248	Pretilachlor	0.4	1.0	93.2	3.6	90.4	1.9
249	Probenazole	4.0	8.0	80.4	3.9	94.7	4.3
250	Prochloraz	0.4	1.0	72.0	4.6	71.2	3.8
251	Prodiamine	4.0	8.0	91.1	3.8	92.6	3.4
252	Profenofos	4.0	8.0	88.5	3.3	79.7	1.4

Table 3. Continued

No.	Pesticides	LOD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	20 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ($n=5$)		200 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ($n=5$)	
				Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
253	Promecarb	0.4	1.0	90.0	11.6	83.5	7.6
254	Promoetryn	0.4	1.0	98.0	1.4	89.9	1.7
255	Propachlor	0.8	2.0	88.3	5.3	74.8	5.0
256	Propamocarb	0.4	1.0	103.5	8.6	91.9	9.5
257	Propaquinazafop	0.4	1.0	101.1	6.7	89.4	4.3
258	Propazine	0.4	1.0	99.4	3.9	88.1	4.5
259	Propiconazole	0.4	1.0	98.6	8.5	80.2	8.4
260	Propyzamide	4.0	8.0	80.3	13.7	73.7	15.1
261	Pymetrozine	0.4	1.0	92.3	2.7	85.9	3.9
262	Pyraclufos	0.8	2.0	74.1	1.2	77.2	5.5
263	Pyraclostrobin	0.4	1.0	89.0	3.7	72.3	4.5
264	Pyrazosulfuron-ethyl	0.8	2.0	112.8	1.7	104.9	2.5
265	Pyrethrin	0.4	1.0	106.7	17.2	104.8	17.5
266	Pyributicarb	0.4	1.0	106.7	10.1	97.3	8.7
267	Pyridaben	0.8	2.0	80.2	3.2	101.9	2.6
268	Pyridaphenthion	2.0	4.0	77.4	4.4	72.9	6.1
269	Pyridate	0.4	1.0	88.3	10.7	75.3	7.7
270	Pyrifenoxy	4.0	8.0	86.7	11.7	79.5	18.0
271	Pyrifthalid	0.8	2.0	95.3	3.2	102.5	2.6
272	Pyrimethanil	0.8	2.0	87.2	0.4	83.9	0.1
273	Quinalphos	4.0	8.0	98.3	3.4	78.4	5.3
274	Quinazalofop-ethyl	0.4	1.0	89.5	3.4	95.8	4.0
275	Rimsulfuron	4.0	8.0	115.0	8.8	108.8	7.6
276	Saflufenacil	2.0	4.0	104.4	5.1	95.9	1.6
277	Schradan	0.8	2.0	113.3	1.5	79.2	4.1
278	Sethoxydim	0.4	1.0	83.6	14.7	97.8	3.9
279	Silafluofen	4.0	8.0	86.9	7.2	81.9	2.8
280	Simetryn	0.8	2.0	90.5	4.0	78.3	2.2
281	Spinetoram(J)	0.4	1.0	97.2	14.2	106.7	11.3
	Spinetoram(L)	0.4	1.0	83.9	3.0	78.6	3.4
282	Spinosad A	0.4	1.0	91.9	9.5	103.1	8.6
	Spinosad D	2.0	4.0	96.1	1.0	89.2	10.1
283	Spirodiclofen	2.0	4.0	98.8	6.8	79.7	3.6
284	Spiromesifen	0.4	1.0	102.4	2.1	84.5	7.8
285	Sulfotep	0.4	1.0	75.8	1.8	70.0	0.6
286	Sulfoxaflor	0.4	1.0	98.4	2.4	90.0	8.4
287	Sulprofos	0.4	1.0	63.3	14.3	77.3	9.5
288	Tebuconazole	4.0	8.0	85.2	3.2	94.4	3.7
289	Tebufenozide	4.0	8.0	83.5	2.9	92.9	3.3
290	Tebufenpyrad	0.4	1.0	88.9	3.0	98.0	2.3
291	Tebupirimfos	0.8	2.0	82.3	4.3	76.9	2.6
292	Teflubenzuron	4.0	8.0	103.8	5.3	117.5	4.6
293	Terbufos	4.0	8.0	77.9	6.2	70.0	3.7
294	Terbumeton	0.8	2.0	106.7	11.3	87.3	8.7

Table 3. Continued

No.	Pesticides	LOD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	20 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ($n=5$)		200 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ($n=5$)	
				Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
295	Terbutryn	0.4	1.0	102.8	12.9	115.8	8.4
296	Tetrachlorvinphos	4.0	8.0	76.7	12.3	80.9	5.7
297	Tetraconazole	2.0	4.0	89.7	3.2	92.7	2.1
298	Tetramethrin	0.4	1.0	109.4	2.3	94.2	3.1
299	Thiabendazole	0.4	1.0	82.5	6.0	88.9	4.5
300	Thiacloprid	0.8	2.0	94.6	4.1	82.7	2.1
301	Thiamethoxam	0.4	1.0	87.4	4.6	84.7	3.1
302	Thidiazuron	0.4	1.0	78.3	14.9	82.1	9.1
303	Thifensulfuron-methyl	0.8	2.0	82.7	2.8	81.6	6.7
304	Thiodicarb	0.4	1.0	89.2	10.1	98.3	2.4
305	Thionazin	0.8	2.0	75.8	7.8	78.2	6.6
306	Thiophanate-methyl	0.8	2.0	89.9	8.4	87.9	1.1
307	Tiadinil	4.0	8.0	77.8	13.6	77.8	8.0
308	Tolfenpyrad	0.4	1.0	102.2	2.5	97.1	11.3
309	Tralkoxidym	0.8	2.0	98.3	1.7	97.1	0.8
310	Triadimefon	4.0	8.0	86.8	5.8	84.7	2.9
311	Triadimenol	4.0	8.0	89.3	2.5	82.0	5.4
312	Triallate	0.4	1.0	83.3	17.4	75.2	18.0
313	Triazophos	0.4	1.0	76.7	3.7	72.5	4.1
314	Tribufos	0.4	1.0	99.4	1.0	92.3	3.8
315	Trichlorfon	0.4	1.0	76.8	1.1	71.8	2.2
316	Tricyclazole	0.8	2.0	81.9	3.0	81.6	4.0
317	Tridiphane	0.8	2.0	100.0	4.4	91.7	4.5
318	Trifloxystrobin	0.4	1.0	79.1	1.4	80.0	5.2
319	Triflumizole	2.0	4.0	86.0	5.2	83.0	2.5
320	Triflumuron	4.0	8.0	73.8	2.3	87.9	6.8
321	Triflusulfuron-methyl	4.0	8.0	89.2	18.1	75.8	15.5
322	Trimethacarb	0.8	2.0	103.1	8.6	91.9	9.5
323	Triticonazole	0.4	1.0	100.0	3.3	94.9	2.6
324	Uniconazole	0.4	1.0	101.4	14.1	91.8	1.8
325	Vamidotion	0.8	2.0	86.0	5.7	86.4	4.4
326	Zoxamide	0.4	1.0	97.8	3.9	77.4	6.0

과정 없이 바로 분석가능한지 여부와 LC-MS/MS 분석대상 성분 또한 151성분에서 326성분으로 확대하여 농약별 회수율 검증을 통한 인삼 중 적용가능성을 검토하였다. LC-MS/MS 분석 대상 농약 326성분의 인삼 중 회수율 시험결과 20 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 및 200 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 에서 회수율이 각각 70.1~120.0%, 70.0~118.5%였으며, 표준편차가 모두 20% 이내의 결과를 나타내었다. 국내의 분석법에 대한 적합성의 기준으로 회수율과 상대표준편차를 이용하여 판단하고 있으며, 국내 및 EU에서는 회수율 70~120%, 상대표준편차 20% 이하(RDA, 2012; European Commission, 2017) 이하로 규정하고 있다.

본 연구에서 LC-MS/MS를 이용한 다성분동시분석법은 위에서 제시한 회수율 및 상대표준편차에 대해 국내 및 국제 기준을 충족한 결과를 나타내었으며, 이 분석법을 이용한 인삼 중 잔류된 농약을 분석하는데 적용될 수 있을 것으로 판단되었다. LC-MS/MS 분석 대상 농약 중 abamectin, chlorfluazuron, etofenprox 등의 성분은 분석불가 성분으로 분류하였으나(Kwon etc. 2011), Hernando 등(2007) 및 김 등(2016)은 abamectin과 같은 macrocyclic lactone 화합물은 LC-MS/MS의 desolvation 온도에 따라 감도의 변화가 있다고 보고하였다. 이들의 연구결과를 바탕으로 desolvation 온

도를 600°C에서 400°C로 설정하여 회수율 시험하였을 경우는 abamectin의 회수율은 83~84.7%, chlorfluazuron 회수율은 95~104.8%, etofenprox의 회수율은 73.8~75.3%의 회수율을 보임으로써 회수율 기준인 70~120% 이내를 만족하는 결과를 나타내었다. 또한, 식약처(2010)의 보고에 의하면 QuEChERS 분석법을 이용할 경우 carbendazim, pymetrozine, tricyclazole 및 sulfonyleurea 계통의 농약은 다성분동시분석이 불가능한 농약들로 분류하였으나, 본 실험에서는 회수율은 각각 78.6~92.3% 및 상대표준편차 1.0~10.3%로 기준을 만족하는 결과를 나타내었다. 따라서, 본 연구에서 확립된 분석법을 활용하여 인삼 중 잔류농약의 분석이 가능하리라 판단되었다. 그러나 식품공전의 시험법 중 염기성 및 산 조건하에서 추출하는 농약(Dicamba, Diquat, Fentin, glyphosate, glufosinate-ammonium Thioclypr 등) 등은 사전에 문헌조사를 통해 사전에 배제한 바에 따라 검증하지 않았기 때문에 그러한 농약들에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

결 론

본 연구에서는 식품공전 시험법을 변형한 시료 전처리법을 적용하여 인삼 중 LC-MS/MS를 이용하여 잔류농약에 대한 다성분 동시분석 가능성을 확인하였다. 그 결과 LC-MS/MS 분석대상 농약 326성분에 대한 본 연구의 적용 시험을 통해 정성 및 정량이 동시에 가능함을 확인하였다. 또한 분석대상 326성분 모두 국내 및 국제기구에서 제시한 기준을 만족하며, 정성 및 정량이 가능한 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 제시한 잔류농약의 다성분동시분석법은 인삼 중 잔류농약 모니터링 연구에 적용될 수 있을 것으로 판단되었다.

Literature Cited

Angelika Wilkowska, Marek biziuk, 2011. Determination of pesticide residues in food matrices using the QuEChERS methodology. *Food Chem.* 125(3):803-812.

European Commission, 2017. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed. pp.42. SANTE/11813/2017, Rev.0.

Hernando MD, Suarez-Barcelona JM, Bueno MJM, Garcia-Reyes JF, Fernandez-Alba AR, 2007. Fast separation liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the confirmation and quantitative analysis of avermectin residues in food. *J. Chrom. A* 1155(1):62-73.

Hwang JI, Jeon YH, Kim HY, Kim JH, Ahn JW, et al., 2011.

Residue of fungicide boscalid in Ginseng treated different spraying methods. *Korean J. Pestic. Sci.* 15(4):366-373.

Kang HS, Kim OS, Kim S, 2008. Survey on pesticide use by ginseng growers and monitoring of pesticide residues in fresh Ginseng at Gangwon Farmland. *Korean J. Weed Sci.* 28(1):50-51.

Kim JH, 2007. Residue of Organophosphorus and Organochlorine Pesticides in Fresh Ginseng and Red Ginseng Extract. *Korean J. Environ. Agric.* 26(4):337-342.

Kim YH, 2010. Residue of Pesticides in Ginseng Sprayed by safe Use Guideline p. 33.

Korea Crop Protection Association (KCPA), 2018. Pesticide Use Guideline. p. 1522.

Kwon HY, Kim CS, Park BJ, Jin YD, Son KA, et al., 2011. Multiresidue Analysis of 240 Pesticides in Apple and Lettuce by QuEChERS Sample Preparation and HPLC-MS/MS Analysis. *Korean J. Pestic. Sci.* 15(4):417-433.

Lee SY, Paik MK, Kim NS, Park ES, Son EH, et al., 2019. A Survey on Pesticide Use by Farmers for Positive List System Settlement. *Korean J. Pestic. Sci.* 23(4):358-370.

Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2017. Pesticides MRLs in food (2017). Ministry of Food and Drug Safety: Korea.

Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2019. Maximum Residue Limits for Pesticides in Food Ministry of Government Legislation (2019) <http://www.moleg.go.kr>. Accessed 02 July 2019.

Ministry for Agriculture Food and Rural Affairs (MAFRA), 2016. 2016 Report for Quality Management of Agricultural Products p. 559.

Ministry of Government Legislation (MOLEG). 2020. <http://www.law.go.kr/LSW/eng/engMain.do?eventGubun=060124> (Accessed Mar. 26. 2020).

National Agricultural Products Quality Management Service (NAQS), 2017. 2016 Annual Report for Quality Management of Agricultural Products p. 19.

Noh HH, Lee JY, Park SH, Lee KH, Oh JH, et al., 2012. Residual characteristics of Azoxystrobin and Difenoconazole in ginseng. *Korean J. Pestic. Sci.* 16(2):131-136.

Ock HS, 2009. Developmental Trend of Analytical Methods for Pesticide Residues. *Korean J. Pestic. Sci.* 13(4):336-348.

Park CG, Kwak YS, Hwang MS, Kim SC, Do JH, 2007. Trends and Prospect of Ginseng Products in Market Health Functional Food. *Food Science and industry* 40(2):30-45.

Park JW, Kim AK, Kim JP, Lee H.H, Park DW, et al., 2014. Multi-residue analysis of pesticides using GC-TOF/MS, ECD, NPD with QuEChERS sample preparation. *Korean J. Pestic. Sci.* 18(4):278-295.

Rural Development Administration (RDA), 2012. Pesticide Act, Instruction and Directory.

UPLC-MS/MS를 이용한 인삼 중 326종 농약의 동시분석

김성수* · 김경주 · 이민정 · 서수경 · 이용재

(주)한국인삼공사 R&D본부 분석연구소

요 약 이 연구는 식품공전 시험법을 변형하여 전처리한 후 UPLC-MS/MS 분석조건을 확립하고 분석법을 검증하였다. 식품공전 시험법의 전처리 과정 중 고액분리는 감압여과 대신 원심분리를 적용하였고, 정제과정 없이 바로 기기분석하였으며, LC-MS/MS 분석대상성분 또한 151성분에서 326성분으로 확대하여 농약별 회수율 검증을 통한 인삼 중 잔류농약 분석 적용가능성을 검토하였다. 인삼 무처리 시료에 20, 200 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 수준으로 농약을 처리한 후 전처리하여 UPLC-MS/MS로 분석하고 matrix matched calibration을 이용하여 회수율을 조사하였다. 분석대상 농약 326성분의 LOD 및 LOQ는 각각 0.4~4 $\mu\text{g kg}^{-1}$, 1~8 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 이었으며, 회수율 시험 결과 20 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 및 200 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 수준 처리에서 각각 70.1~120.0%의 평균회수율과 0.1~18.7%의 상대표준편차를 나타내었다. 이는 국내 및 EU에서 규정하고 있는 유효회수율 70~120%, 상대표준편차 20% 이하를 모두 만족하는 결과를 보였다. 따라서 본 시험에서 사용된 전처리법과 UPLC-MS/MS 분석조건을 이용하여 인삼 중 326성분에 대한 잔류농약 분석이 가능할 것으로 판단되었다.

색인어 인삼, 다성분동시분석법, UPLC-MS/MS