

LC-MS/MS를 이용한 잔류농약의 다성분 동시분석법 적용 연구

잔류농약검사팀

장미라* · 박경애 · 최채만 · 조성애 · 이경아
김윤희 · 박혜원 · 이상미 · 유인실 · 정 권

Development of the Multi-residue Analysis for Pesticides Using LC-MS/MS

Residue Pesticide Inspection Team

**Mi-ra Jang*, Kyung-ai Park, Chea-man Choi,
Sung-ae Jo, Kyung-ah Lee, Yun-hee Kim, Hae-won Park,
Sang-mi Lee, In-sil Yu and Kweon Jung**

Abstract

The possibility on the use of multi-residue analysis for 81 different pesticides was confirmed after the establishment of qualitative and quantitative analysis conditions that increased pesticide selectivity and detection sensitivity through the use of LC-MS/MS. Detection limits for all 81 pesticides satisfied the levels defined for domestic foods. The linearities of the calibration curves ranged between 0.9800 and 0.9999. Recovery for this analysis method was tested by applying it to Ssam cabbage and pepper with final concentrations of 0.05 to 0.1 mg/kg. This analysis was performed after the recovery experiments had been replicated three times. The recovery results were good even though there were small differences by vegetables and concentration levels. The pesticide levels for 239 samples in 43 vegetables were monitored using this analytical method. No pesticide exceeded the maximum residue limits(MRLs). However, 17 pesticides with levels that ranged between 0.02 and 5.86 mg/kg were detected by the monitoring process. Dimethomorph and Chlorantraniliprole had the highest detection frequency. This study confirmed that LC-MS/MS analysis can be applied to multi-residue pesticides in vegetables.

Key words : pesticide, multi-residue analysis, LC-MS/MS, vegetables

서 론

농약의 지속적인 사용은 농식품의 생산량 증가라는 긍정적인 측면을 갖지만, 환경과 작물, 가축 등에 잔류되어 결국 사람에게 영향을 주는 부정적인 면도 동시에 가지고 있다. 농산물 중 농약의 잔류는 식품 섭취에 의한 위해작용으로 연결되어 농산물을 포함한 식품 중 잔류농약 문제는 사회적 중요 이슈로 대두되고 있다(1, 2). 최근에 국제사회는 WTO체제의 출범과 각국 간 체결되는 FTA 등에 의해 농산물 분야를 포함한 모든 산업분야에서 국경없는 경쟁체제로 돌입하였다. 이에 세계 각국은 자국의 농업보호와 농산물 안전성 확보를 위하여 식품안전관리제도 및 검역을 강화하여 이를 기술적 무역장벽으로 활용하고 있다. 미국은 자국기준이 설정되지 않은 농약에 대하여 불검출 원칙인 “Zero Tolerance”를 적용하고 있으며, 일본, EU, 대만 등은 잔류기준이 설정되지 않은 농약 등이 일정량 이상 잔류하는 식품에 대한 판매 등을 원칙적으로 금지하는 “Positive List System (PLS)”를 시행하고 있다(3). 우리나라도 수입에 의존하는 견과종실류와 열대과일류에 대해 2016년 12월 1차로 농약 허용물질목록 관리제도(Positive List System, PLS)의 적용을 시작하여 2019년에는 모든 농산물에 대하여 확대 실시할 예정으로 농약관리기준을 강화하고 있다(4). 따라서 농산물의 생산단계 및 유통단계에서 지속적인 잔류농약 모니터링과 PLS 도입에 따른 안전성 관리를 위해서는 개별 분석법보다는 다성분 동시분석법이 적합하며, 이를 위한 분석법의 개발과 검증은 필수항목이라고 할 수 있다.

최근 농식품 중의 잔류농약 분석에서 미량정량, 정성확인, 다성분 동시분석 등이 중요한 요소이며, GC나 HPLC의 분리기능은 그대로 이용하면서 분석대상 성분의 분자량과 분자구조에 대한 정보를 동시에 제공하여 화합물에 대한 고감도 정성분석이 가능한 MS/MS(tandem mass spectrometry)가 보편화되고 있다. 특히 MS/MS는 불순물에 의한 방해와 분석대상 시료에 의한 간섭이 상대적으로 적어 그 응용범위가 넓으며, 감도 및 분리능은 10~1,000배 이상으로 개선되어 분석결과에 대한

신뢰도 역시 매우 향상되었다(5, 6). 또한 식품공전의 다중농약다성분 분석법에도 질량분석시스템이 도입되었으며, 잔류농약 분석을 위한 효율적인 기기 선택과 신속 정확한 분석법에 대한 필요성은 증가하고 있다.

따라서 본 연구에서는 고감도 질량분석기인 LC-MS/MS를 이용하여 다중농약다성분 동시분석에 대한 최적 분석법을 정립하였다. 정립된 방법을 바탕으로 채소류의 농약 검출현황을 모니터링하여 농산물에 대한 안전성 확보 및 관리를 위한 기초 자료로 활용하고자 한다.

재료 및 방법

1. 시험재료

2017년 7월부터 12월까지 서울 강북지역 농산물 전통시장과 대형마트에서 유통되고 있는 채소류 43품목 239건을 대상으로 잔류농약을 검사하였다.

2. 시약 및 기기

본 연구에서 분석대상 농약 표준품은 81종이며, 각 농약의 표준품은 Accustandard (New Heaven, CT, USA)사로부터 구입하여 사용하였다. 시료의 전처리 과정 중 추출 및 정제를 위하여 사용한 acetonitrile(J.T.Baker, Phillipsburg, NJ, USA), methanol(KANTO CHEMICAL, Tokyo, Japan), dichloromethane(KANTO CHEMICAL, Tokyo, Japan)등은 잔류농약용을 사용하였다. 시료 전처리에 사용된 NH₂ SPE(solid-phase extraction) cartridge(1,000 mg/6 mL)는 Agilent사 제품을 구입하여 사용하였다. 분석에 사용된 LC-MS/MS는 Agilent Technologies 6495 Triple Quad(Agilent, USA)이다.

3. 잔류농약 분석

시료 전처리 및 분석은 식품공전의 식품 등 잔류농약 시험법 4.1.2.2. 다중농약다성분 분석법(Multi class pesticide multi residue methods) 제2법 중 아세토니트릴 추출법에 따라 실시하였다(7).

81종 농약을 대상으로 한 기기분석 조건은 표 1과 같으며, 정성 및 정량분석을 동시에 진행하기 위해 질량분석기를 통과한 precursor ion으로부터 생성되는 product ion 2개를 선정하였다. 이들 이온 중 강도가 높은 이온을 정량분석 이온으로 설정하고, 다른 이온을 정성분석 이온으로 설정하여 Dynamic MRM(Multiple Reaction Monitoring)을 통해 분석을 실시하였다.

검증에 요구되는 회수율 70~130%, 분석오차(CV) 30%이하를 검증기준으로 적용하였다(8). 검출한계(limits of detection, LOD)와 정량한계(limits of quantification, LOQ)는 Standard method에서 제시한 각 표준용액 0.01 mg/kg 농도를 7번 분석하여 SD를 이용한 계산식으로 산출하였다(9). 또한 표준용액을 0.005~0.1 mg/kg의 농도로 희석한 후 표 1에 제시한 기기조건에서 분석하여 검량선의 직선성을 확인하였다.

4. 시험법 검증

다중농약다성분 시험법의 검증을 위해서 엇갈이 배추와 고추에서 회수율 실험을 수행하였다. 농약 성분에 대한 회수율 시험은 최종 농도 0.05 mg/kg 과 0.1 mg/kg 수준에서 3반복 분석하여 결과를 확인하였다. 측정된 회수율 및 상대표준편차는 식품공전 잔류농약 분석법 실무해설서에서 다성분 분석법

결과 및 고찰

1. LC-MS/MS 조건 확립

LC-MS/MS 기기분석 조건은 농약 81종에 대한 검출한계 및 정량한계를 고려하여 CE 값을 최적화하는 조건으로 확립하였으며, 매 분석시 81종

Table 1. Analytical conditions of LC-MS/MS

Instrument	Agilent Technologies 6495 Triple Quad LC-MS/MS		
Ionization	Electrospray ionization(AJS ESI)		
Capillary voltage	positive 4000 V, negative 3500 V		
Drying gas flow	11 L/min		
Drying gas temp.	250℃		
Nebulizer gas	45psi		
Sheath gas flow	12 L/min		
Sheath gas temp.	350℃		
Scan type	Dynamic multiple reaction monitoring		
Column	ZOBAX Eclipse plus C ₁₈ (2.1 × 100 mm, 1.8 μm)		
Column oven	40℃		
Injection vol.	5 μL		
Flow rate	0.3 mL/min		
Mobile phase	A: 0.1% formic acid, 5 mM ammonium formate in water		
	B: 0.1% formic acid, 5 mM ammonium formate in methanol		
Gradient program	Time(min)	A(%)	B(%)
	0.0	95	5
	1.0	95	5
	1.5	45	55
	5.0	40	60
	12.0	10	90
	12.1	2	98
	15.0	2	98
	15.5	95	5
	23.0	95	5

농약의 잔류된 양을 측정하기 위하여 ESI positive precursor ion, product ion 및 충돌에너지(CE)와 negative로 나누어 분석하였다. MS/MS 조건은 로 나타내었으며, 그 결과는 표 2와 같다.

Table 2. Analytical conditions of the dynamic multiple reaction transitions of pesticides

Compound	RT (min)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	CE1 (eV)	Product ion (m/z)	CE2 (eV)	Polarity
2,3,5-Trimethacarb	5.85	194	137	12	106.9	44	positive
Acetamiprid	3.17	223	126	17	56	13	positive
Amisulbrom	11.26	466	227	18	108	18	positive
Azamethiphos	4.04	325	182.9	16	111.9	40	positive
Azoxystrobin	7.09	404	372	5	344	21	positive
Bendiocarb	4.26	224	109	15	81	30	positive
Bensulide	9.51	398	157.9	24	77	56	positive
Benzoximate	10.47	364.1	199	5	105	21	positive
Bixafen	9.5	414	393.9	12	265.9	24	positive
Boscalid	7.6	343	307	17	139.9	17	positive
Carbaryl	4.62	202.1	145	5	127	25	positive
Carbetamid	3.97	237.1	192.1	5	118	10	positive
Carbofuran	4.31	222.1	165.1	5	123	17	positive
Chlorantraniliprole	6.53	482	450.9	13	283.9	5	positive
Chlorobenzuron	9.68	309	155.9	16	138.9	36	positive
Chlorotoluron	5.26	213.1	140.1	20	72	20	positive
Chromafenozide	8.64	395.2	339	1	175	20	positive
Cyazofamid	8.96	325.1	261	5	108	9	positive
Cycloprothrin	12.84	498.8	228.9	20	180.9	36	positive
Cymoxanil	3.4	199	128	5	111	15	positive
Diclotophos	2.92	238	127	5	112.1	15	positive
Dimethomorph	7.6	388.1	301	17	165	25	positive
Ethaboxam	5.07	321.1	200.1	21	183	17	positive
Fenpyroximate	12.91	422.2	366.1	9	138	25	positive
Ferimzone	6.55	255.2	124	20	116.9	32	positive
Fluacrypyrim	10.86	427.2	205	5	145	21	positive
Flubendiamide	9.76	681	274	12	254.1	20	negative
Flufenacet	8.78	364	152	30	124	12	positive
Flufenoxuron	12.57	489.1	158.1	17	141.2	35	positive
Fluometuron	5.06	233.2	160	20	72	20	positive
Fluquinconazole	8.55	376	307.1	23	108.1	69	positive
Fluridone	6.71	330	310	32	309	44	positive
Hexaflumuron	11.11	461	158	20	141	48	positive
Imibenconazole	11.89	411	170.9	20	124.9	36	positive
Ipconazole	11.14	334.1	125	45	70.1	22	positive
Isoproturon	5.73	207.2	165.1	15	72	15	positive
Isoxaben	7.84	333	164.9	20	106.9	60	positive
Lenacil	5.69	235	152.9	16	82	40	positive
Lufenuron	12.04	511	158	13	140.9	25	positive

Table 2. (Continued)

Compound	RT (min)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	CE1 (eV)	Product ion (m/z)	CE2 (eV)	Polarity
Malaoxon	4.29	315	126.9	8	98.9	28	positive
Mepanipyrim	8.42	224.1	106	25	77	25	positive
Metamifop	11.51	441.1	288	13	123	25	positive
Metamitron	3.27	202.9	175	15	103.9	25	positive
Methabenzthiazuron	5.44	222.1	165	9	150	25	positive
Methiocarb	7.27	226.1	169	5	121	13	positive
Methomyl	2.85	163.1	106	5	88	5	positive
Methoxyfenozide	8.08	369.2	313.1	5	149	9	positive
Metominostrobin	6.13	285	195.9	12	193.9	20	positive
Novaluron	11.29	493	158.2	16	141.2	52	positive
Oxamyl	2.75	237	90	5	72	5	positive
Oxaziclomefone	11.5	376.1	190	10	161	20	positive
Phenmedipham	6.51	301	168	5	136	20	positive
Pinoxaden	10.48	401	317.1	24	57.1	44	positive
Promecarb	7.62	208	151	10	109	10	positive
Propaquizafop	11.81	444	100	15	56	45	positive
Propoxur	4.26	210.1	111	9	93	21	positive
Prosulfocarb	11.27	252.1	128.2	15	91.2	15	positive
Pyraclonil	5.07	315	241	24	168.9	32	positive
Pyraclostrobin	10.31	388.1	194	5	163	21	positive
Pyraflufen-ethyl	9.97	413	338.9	20	252.9	36	positive
Pyrazolate	10.58	439	172.8	20	91	45	positive
Pyribenzoxim	11.87	610.1	413.1	5	180	30	positive
Pyributicarb	12.14	331.2	181	9	108	25	positive
Pyridate	13.51	379	351	5	207	10	positive
Pyrimethanil	6.64	200.1	107	25	82	25	positive
Pyriproxyfen	12.08	322.2	227.1	9	96	9	positive
Pyroquilon	4.14	174.1	132	25	117	25	positive
Quinoclamine	4.06	208	172	25	105	25	positive
Spirodiclofen	12.97	411.1	313	5	71.1	9	positive
Tebufenozide	9.43	353.2	297.1	5	133	5	positive
Tebuthiuron	4.52	229.1	172.1	18	116	30	positive
Teflubenzuron	11.84	380.9	158.1	10	141.1	40	positive
Thenylchlor	8.73	324	127	10	97	40	positive
Thiacloprid	3.34	253	186	10	126	15	positive
Thiamethoxam	2.86	292	211	5	181	17	positive
Thiodicarb	4.8	355.1	108	9	88	9	positive
Tiadinil	8.25	270	101	18	-	-	positive
	8.25	268	101	18	-	-	positive
Tricyclazole	3.55	190	162.9	21	135.9	25	positive
Tridemorph	9.76	298.2	130.1	25	98	30	positive
Trifloxystrobin	11.03	409	206	5	186	13	positive
Triticonazole	8.77	318.1	125.2	15	70.1	5	positive

2. 분석법의 검출한계 및 정량한계

각 표준용액 0.01 mg/kg 농도를 7번 분석하여 SD를 이용한 계산식으로 산출한 81종 농약에 대한 검출한계는 0.04~0.47 µg/kg, 정량한계는 0.13~1.56 µg/kg 범위로 나타났다. 따라서 시료 중에 함유된 µg/kg 수준의 미량 농약성분의 검출이 가능할 것으로 판단되었으며, 국내에서 식품의 경우 잔류농약 분석법의 정량한계로 규정하고 있는 0.05 mg/kg 이하 또는 잔류허용기준의 1/2 이하 까지 검출하도록 하는 규정을 만족하였다. 결과는 표 3과 같다.

3. 검량선, 회수율 및 정밀성

농약혼합 표준용액 1 mg/kg을 0.005, 0.010, 0.025, 0.05, 0.1 mg/kg의 농도로 희석하여 검량선의 직선성을 확인하였으며, 농약 81종의 직선성은 분석 농도 범위 안에서 상관계수 0.9800~0.9999로 양호한 직선성을 나타내었다. 시험법 검증을 위하여 엇갈이배추와 고추를 대상으로 회수율 실험을 수행하였다. 회수율 시험은 처리농도가 0.05, 0.1 mg/kg 되도록 하여 3반복으로 수행하였으며, 허용 회수율 범위는 70~130%, 반복 회수율 수치간 분석오차 30%이하로 하였다.

대상농약 81종 성분의 회수율은 대체적으로 70~130% 범위 안에 들어갔지만 일부 농약은 농산물에 따라 상이한 경향을 나타내었다. 회수율은 처리농도 0.05 mg/kg에서 엇갈이배추와 고추에서 유의한 차이가 나타났고($p < 0.000$), 처리농도 0.1 mg/kg에서도 유의한 차이가 나타났다($p = 0.019$). 또한 고추에서 회수율은 처리농도 0.05와 0.1 mg/kg 사이에서 유의한 차이가 나타났지만($p < 0.000$), 엇갈이배추에서는 처리농도 사이에 유의한 차이가 없는 것으로 나타났다($p = 0.236$). 이는 농산물 표면의 특성에 따른 농약 흡착의 차이로 나타난 결과인 것으로 보인다.

4. 유통 채소류 중 LC-MS/MS에 의한 농약 잔류량

서울 강북지역 대형마트 및 전통시장에서 채소류 43품목 239건을 무작위로 수거하여 LC-MS/MS로 분석 가능한 농약 81종에 대해 잔류농약 모니

터링을 실시하였다. 그 결과, 최대잔류허용기준을 초과한 농약은 없었으며 채소류 239건 중 69건에서 농약이 검출되어 28.8%의 검출률을 나타내었다(표 4).

허용기준치 이하로 검출된 농약성분은 81종 중 17종이었고, 가장 검출빈도가 높은 농약은 Dimethomorph와 Chlorantraniliprole이었다. 총 17종 검출농약의 분포는 그림 1과 같다. 김 등(10)의 연구에서도 검출빈도가 높은 농약으로 Flubendiamide, Trifloxystrobin, Lufenuron 등이 포함되어 본 연구와 비슷한 경향을 나타내었으며, 김 등(11)의 농약 성분별 모니터링 결과와도 유사한 경향을 나타내었다. 검출량은 0.02~5.86 mg/kg 수준을 나타내어, 채소류에 대한 농약사용이 허용기준 이내로 사용되고 있는 것으로 판단된다. 검출된 농약 중 2개의 성분이 함께 검출된 경우가 29%의 비중을 나타내었는데, 이는 살균 및 살충의 목적으로 농약을 사용할 경우 단일제를 반복해서 사용하면 병해충이 그 약제에 대해 내성이 생겨 약효가 떨어지기 때문에 작용성이 서로 다른 농약을 번갈아 사용하였거나 혼합제를 사용함으로써 방제효과를 높이려 했던 것으로 판단된다(12).

결론

LC-MS/MS를 이용하여 81종의 농약에 대한 정성 및 정량 분석 조건을 확립하고 잔류농약의 선택성과 검출 감도를 높이는 동시다성분 분석의 가능성을 확인하였다.

분석한 81종 농약에 대한 분석법의 검출한계는 국내에서 식품의 경우 규정하고 있는 수준을 만족하였다. 81종 농약에 대한 검량선의 직선성은 0.9800~0.9999로 양호한 수준을 나타내어 분석구간에서 정량분석이 가능함을 확인하였으며, 분석법의 신뢰도 검증은 엇갈이배추와 고추를 선정하여 최종 농도 0.05와 0.1 mg/kg 수준에서 3반복 회수율 시험을 실시하여 결과를 확인하였다. 그 결과 품목 및 농도 수준별로 조금씩 상이한 결과를 나타내었으나 대부분 양호한 결과를 나타내었다.

Table 3. Average recovery and RSD of pesticides spiked in Ssam cabbage and pepper with LC-MS/MS(n=3)

Compound	LOD ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	R^2	Recovery \pm RSD(%) Ssam cabbage		Recovery \pm RSD(%) Pepper	
				0.05 mg/kg	0.1 mg/kg	0.05 mg/kg	0.1 mg/kg
				2,3,5-Trimethacarb	0.18	0.59	0.9993
Acetamiprid	0.08	0.26	0.9991	71.3 \pm 7.1	70.8 \pm 5.3	78.8 \pm 2.9	71.7 \pm 3.9
Amisulbrom	0.17	0.55	0.9986	92.9 \pm 13.4	92.4 \pm 1.8	94.9 \pm 5.5	98.8 \pm 2.8
Azamethiphos	0.14	0.45	0.9987	72.5 \pm 6.4	70.0 \pm 1.4	68.0 \pm 1.8	63.6 \pm 3.2
Azoxystrobin	0.06	0.20	0.9990	77.7 \pm 6.7	81.7 \pm 4.7	81.8 \pm 6.9	84.0 \pm 2.3
Bendiocarb	0.15	0.49	0.9811	68.4 \pm 0.5	67.4 \pm 3.9	75.3 \pm 3.0	72.7 \pm 7.7
Bensulide	0.08	0.27	0.9910	97.1 \pm 9.2	97.2 \pm 3.7	100.5 \pm 6.4	89.4 \pm 2.1
Benzoximate	0.31	1.04	0.9872	123.5 \pm 7.6	115.9 \pm 1.8	124.2 \pm 9.2	124.4 \pm 1.2
Bixafen	0.09	0.31	0.9970	92.0 \pm 9.7	88.2 \pm 3.5	92.2 \pm 3.7	79.4 \pm 1.0
Boscalid	0.09	0.32	0.9979	89.1 \pm 5.7	92.2 \pm 2.5	94.2 \pm 6.0	95.3 \pm 1.8
Carbaryl	0.11	0.36	0.9965	97.3 \pm 5.4	98.5 \pm 4.8	103.9 \pm 5.6	99.0 \pm 1.5
Carbetamid	0.12	0.40	0.9962	71.2 \pm 4.8	70.2 \pm 0.4	80.3 \pm 6.3	69.3 \pm 1.5
Carbofuran	0.09	0.31	0.9918	67.8 \pm 4.5	70.3 \pm 2.3	72.7 \pm 7.6	71.0 \pm 6.2
Chlorantraniliprole	0.05	0.18	0.9947	74.4 \pm 6.8	73.5 \pm 6.1	80.2 \pm 6.8	76.5 \pm 1.8
Chlorobenzuron	0.15	0.48	0.9992	91.9 \pm 6.4	90.7 \pm 0.9	96.7 \pm 4.3	91.9 \pm 1.1
Chlorotoluron	0.05	0.16	0.9988	75.8 \pm 2.1	78.6 \pm 1.3	79.1 \pm 8.0	79.2 \pm 0.1
Chromafenozide	0.09	0.30	0.9951	92.2 \pm 6.9	91.0 \pm 6.8	104.0 \pm 8.9	103.8 \pm 0.5
Cyazofamid	0.08	0.28	0.9997	83.3 \pm 6.3	84.7 \pm 3.5	85.6 \pm 5.9	86.6 \pm 3.7
Cycloprothrin	0.11	0.37	0.9990	117.5 \pm 22.8	111.3 \pm 13.3	108.2 \pm 3.1	116.2 \pm 5.0
Cymoxanil	0.10	0.32	0.9896	86.8 \pm 4.2	71.0 \pm 0.6	90.3 \pm 3.6	80.6 \pm 5.0
Diclotophos	0.09	0.31	0.9960	97.2 \pm 14.0	102.2 \pm 5.4	109.0 \pm 12.5	100.7 \pm 6.0
Dimethomorph	0.05	0.18	0.9994	79.6 \pm 6.2	83.5 \pm 3.4	89.2 \pm 7.1	87.9 \pm 2.9
Ethaboxam	0.11	0.37	0.9937	69.7 \pm 7.5	68.6 \pm 2.4	75.8 \pm 2.9	76.6 \pm 4.9
Fenpyroximate	0.08	0.26	0.9951	92.0 \pm 8.9	88.9 \pm 2.6	103.7 \pm 9.6	95.0 \pm 0.9
Ferimzone	0.06	0.20	0.9998	66.3 \pm 1.2	66.5 \pm 2.2	62.5 \pm 5.0	61.3 \pm 6.9
Fluacrypyrim	0.09	0.31	0.9954	87.1 \pm 11.0	87.4 \pm 0.7	92.9 \pm 4.1	93.2 \pm 1.7
Flubendiamide	0.07	0.24	0.9995	69.6 \pm 5.4	69.4 \pm 5.8	74.2 \pm 5.7	80.7 \pm 2.5
Flufenacet	0.12	0.40	0.9970	84.4 \pm 7.8	79.0 \pm 0.7	89.5 \pm 4.6	86.5 \pm 3.6
Flufenoxuron	0.09	0.31	0.9999	94.7 \pm 14.6	89.4 \pm 9.4	91.9 \pm 6.0	87.9 \pm 5.5
Fluometuron	0.07	0.24	0.9970	72.1 \pm 2.7	72.9 \pm 1.7	73.0 \pm 3.4	73.4 \pm 3.3
Fluquinconazole	0.08	0.26	0.9996	86.3 \pm 12.3	80.5 \pm 5.3	71.2 \pm 2.3	60.6 \pm 0.6
Fluridone	0.06	0.19	0.9999	76.4 \pm 7.3	80.1 \pm 4.0	81.6 \pm 5.7	83.6 \pm 1.8
Hexaflumuron	0.20	0.68	0.9961	80.4 \pm 4.1	82.1 \pm 5.6	81.3 \pm 7.3	85.8 \pm 6.3
Imibenconazole	0.09	0.30	0.9975	77.9 \pm 9.8	77.5 \pm 2.6	72.5 \pm 9.3	73.3 \pm 13.3
Ipconazole	0.10	0.32	0.9981	83.4 \pm 7.0	81.0 \pm 2.5	97.9 \pm 8.3	95.5 \pm 1.1
Isoproturon	0.09	0.30	0.9966	79.6 \pm 3.3	76.2 \pm 1.7	81.7 \pm 7.4	79.2 \pm 1.7
Isoxaben	0.09	0.30	0.9971	84.0 \pm 7.3	85.2 \pm 3.8	93.4 \pm 8.3	92.9 \pm 1.8
Lenacil	0.08	0.26	0.9989	81.3 \pm 9.4	77.1 \pm 6.6	89.5 \pm 8.1	86.0 \pm 0.8
Lufenuron	0.18	0.60	0.9970	85.5 \pm 10.5	83.5 \pm 3.7	81.0 \pm 1.3	83.2 \pm 2.1
Malaoxon	0.13	0.43	0.9970	73.4 \pm 3.2	76.5 \pm 2.5	76.9 \pm 4.8	75.9 \pm 5.1

Table 3. (Continued)

Compound	LOD ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	R^2	Recovery \pm RSD(%)		Recovery \pm RSD(%)	
				Ssam cabbage		Pepper	
				0.05 mg/kg	0.1 mg/kg	0.05 mg/kg	0.1 mg/kg
Mepanipyrim	0.12	0.39	0.9931	82.9 \pm 4.5	85.4 \pm 3.1	81.9 \pm 3.7	80.9 \pm 0.7
Metamifop	0.15	0.49	0.9946	77.1 \pm 12.0	77.3 \pm 3.2	80.3 \pm 10.7	79.3 \pm 1.9
Metamitron	0.11	0.37	0.9956	43.8 \pm 3.2	55.6 \pm 2.6	72.5 \pm 2.4	74.2 \pm 2.6
Methabenzthiazuron	0.07	0.24	0.9943	79.6 \pm 3.9	84.6 \pm 1.4	86.4 \pm 5.6	87.1 \pm 2.6
Methiocarb	0.04	0.13	0.9986	86.3 \pm 4.2	85.0 \pm 4.0	93.6 \pm 5.6	92.3 \pm 1.2
Methomyl	0.11	0.38	0.9970	71.1 \pm 8.9	69.2 \pm 2.0	89.2 \pm 7.6	79.9 \pm 9.5
Methoxyfenozide	0.08	0.26	0.9955	97.8 \pm 8.8	99.1 \pm 7.1	101.9 \pm 7.0	98.7 \pm 3.5
Metominostrobin	0.04	0.14	0.9986	84.2 \pm 4.0	85.0 \pm 1.9	87.7 \pm 4.3	84.4 \pm 3.0
Novaluron	0.07	0.23	0.9964	91.3 \pm 10.5	86.4 \pm 6.4	94.0 \pm 4.4	91.4 \pm 1.5
Oxamyl	0.09	0.29	0.9989	80.6 \pm 15.1	88.8 \pm 12.0	76.9 \pm 7.5	78.0 \pm 3.6
Oxaziclofene	0.13	0.43	0.9808	103.0 \pm 5.4	99.0 \pm 2.5	112.8 \pm 3.7	103.0 \pm 2.1
Phenmedipham	0.10	0.33	0.9988	73.1 \pm 9.8	74.1 \pm 4.2	75.0 \pm 2.8	75.6 \pm 1.7
Pinoxaden	0.13	0.42	0.9855	70.0 \pm 6.5	69.9 \pm 2.1	72.9 \pm 6.8	69.7 \pm 3.1
Promecarb	0.06	0.19	0.9998	64.5 \pm 1.9	64.1 \pm 2.3	64.8 \pm 4.8	71.8 \pm 6.7
Propaquizafop	0.11	0.36	0.9989	85.0 \pm 7.5	82.2 \pm 2.1	88.5 \pm 10.0	89.9 \pm 2.5
Propoxur	0.10	0.33	0.9952	64.4 \pm 2.5	66.9 \pm 2.0	64.3 \pm 4.7	70.7 \pm 6.5
Prosulfocarb	0.07	0.25	0.9911	70.5 \pm 3.1	73.0 \pm 2.0	59.8 \pm 4.8	78.4 \pm 6.5
Pyraclonil	0.07	0.25	0.9988	88.2 \pm 5.0	85.2 \pm 3.7	89.3 \pm 9.2	85.4 \pm 3.1
Pyraclostrobin	0.11	0.37	0.9985	78.1 \pm 9.1	79.2 \pm 2.1	84.9 \pm 5.3	82.8 \pm 4.9
Pyraflufen-ethyl	0.16	0.55	0.9997	91.9 \pm 7.9	91.6 \pm 3.3	98.5 \pm 6.4	96.1 \pm 3.3
Pyrazolate	0.28	0.92	0.9938	70.1 \pm 6.1	70.5 \pm 1.5	60.8 \pm 2.8	63.0 \pm 1.5
Pyribenzoxim	0.10	0.34	0.9979	78.0 \pm 10.1	79.9 \pm 5.3	84.7 \pm 4.1	79.2 \pm 2.6
Pyributicarb	0.10	0.34	0.9899	83.6 \pm 9.4	84.0 \pm 4.4	89.8 \pm 7.9	87.4 \pm 0.7
Pyridate	0.47	1.56	0.9989	67.4 \pm 3.7	67.8 \pm 6.9	55.4 \pm 4.1	53.9 \pm 1.8
Pyrimethanil	0.06	0.20	0.9997	70.3 \pm 0.6	70.0 \pm 2.5	70.7 \pm 1.4	71.4 \pm 4.6
Pyriproxyfen	0.09	0.32	0.9800	94.3 \pm 3.3	88.0 \pm 2.2	101.0 \pm 6.3	87.8 \pm 1.7
Pyroquilon	0.12	0.41	0.9986	71.8 \pm 3.2	73.7 \pm 2.3	76.9 \pm 7.5	78.5 \pm 1.4
Quinoclamine	0.09	0.29	0.9957	88.5 \pm 4.4	79.7 \pm 2.1	92.8 \pm 10.6	85.7 \pm 4.3
Spirodiclofen	0.05	0.17	0.9929	106.0 \pm 8.6	100.5 \pm 1.3	111.5 \pm 5.2	107.1 \pm 3.1
Tebufenozide	0.06	0.20	0.9922	109.2 \pm 12.0	97.1 \pm 6.4	117.3 \pm 6.2	105.3 \pm 1.4
Tebuthiuron	0.09	0.30	0.9988	73.9 \pm 2.1	71.3 \pm 1.2	82.2 \pm 5.5	71.5 \pm 2.1
Teflubenzuron	0.34	1.12	0.9978	93.2 \pm 19.5	83.1 \pm 6.9	82.1 \pm 2.8	81.7 \pm 4.6
Thenylchlor	0.08	0.27	0.9976	92.9 \pm 8.0	88.8 \pm 3.7	101.6 \pm 8.6	93.9 \pm 2.1
Thiacloprid	0.13	0.44	0.9926	71.0 \pm 7.4	71.3 \pm 6.4	73.8 \pm 7.5	72.6 \pm 2.6
Thiamethoxam	0.09	0.30	0.9952	81.4 \pm 13.3	81.2 \pm 13.5	77.1 \pm 4.2	71.0 \pm 1.0
Thiodicarb	0.16	0.52	0.9994	74.8 \pm 11.0	77.9 \pm 9.6	52.9 \pm 3.1	45.9 \pm 19.5
Tiadinil	0.15	0.50	0.9990	98.2 \pm 12.5	98.0 \pm 5.6	96.3 \pm 6.5	87.4 \pm 2.2
Tricyclazole	0.12	0.41	0.9991	72.1 \pm 4.0	69.5 \pm 3.2	77.7 \pm 2.9	74.6 \pm 3.7
Tridemorph	0.07	0.23	0.9987	74.4 \pm 1.9	94.3 \pm 17.3	110.2 \pm 12.5	95.0 \pm 16.0
Trifloxystrobin	0.13	0.44	0.9925	94.9 \pm 6.5	90.9 \pm 2.0	117.3 \pm 4.0	118.6 \pm 4.3
Triticonazole	0.10	0.32	0.9972	77.9 \pm 6.1	75.9 \pm 6.6	90.6 \pm 5.4	85.9 \pm 2.2

Table 4. List of pesticides detected from commercial vegetables

Vegetables	Pesticides	Amount(mg/kg)	MRLs(mg/kg)
Mustard Leaf	Chlorantraniliprole	0.09	3.0
	Dimethomorph	0.14	30
Green & Red Pepper	Flufenoxuron	0.12	2.0
	Acetamiprid	0.06	2.0
	Boscalid	0.04	3.0
	Trifloxystrobin	0.03	2.0
	Dimethomorph	0.11	5.0
	Pyraclostrobin	0.03~0.07	1.0
Angelica Root Leaf	Dimethomorph	0.21	30
Sedum	Acetamiprid	0.02~0.08	20
Perilla Leaves	Amisulbrom	3.33~3.69	10
	Azoxystrobin	0.24~0.73	20
	Chlorantraniliprole	0.02	10
	Dimethomorph	2.46~4.68	20
	Flubendiamide	5.54~5.86	15
	Lufenuron	0.06~0.20	7.0
	Methoxyfenozide	0.21~0.34	30
	Butterbur	Azoxystrobin	0.22
Radish(Leaves)	Dimethomorph	0.10	7.0
Water Dropwort	Teflubenzuron	0.10	0.5
Bangpungnamul	Amisulbrom	0.30~1.60	1.0
Korean Cabbage, Head	Dimethomorph	0.05	0.7
	Flubendiamide	0.04	1.0
	Tebufenozide	0.02	0.3
Chines Chives	Azoxystrobin	0.21	3.0
	Boscalid	0.07~1.16	20
	Novaluron	0.15	10
	Pyraclostrobin	0.08~0.97	10
Lettuce(Leaf)	Acetamiprid	0.17~0.30	5.0
	Azoxystrobin	0.38	20
	Chlorantraniliprole	0.06	7.0
	Dimethomorph	1.20~4.76	20
	Flubendiamide	0.28	10
	Flufenoxuron	0.26	2.0
	Methoxyfenozide	0.61	20
Spinach	Chlorantraniliprole	0.06	5.0
	Flubendiamide	0.97~2.10	10
	Tebufenozide	0.16	1.0
Ssam Cabbage	Azoxystrobin	0.13~0.24	20
	Dimethomorph	0.05~1.39	5.0
Chicory(Endive)	Dimethomorph	0.60	30
Welsh Onion	Dimethomorph	0.02~0.05	3.0
	Flufenoxuron	0.07	1.0
	Tebufenozide	0.06	2.0

1) MRLs : maximum residue limits

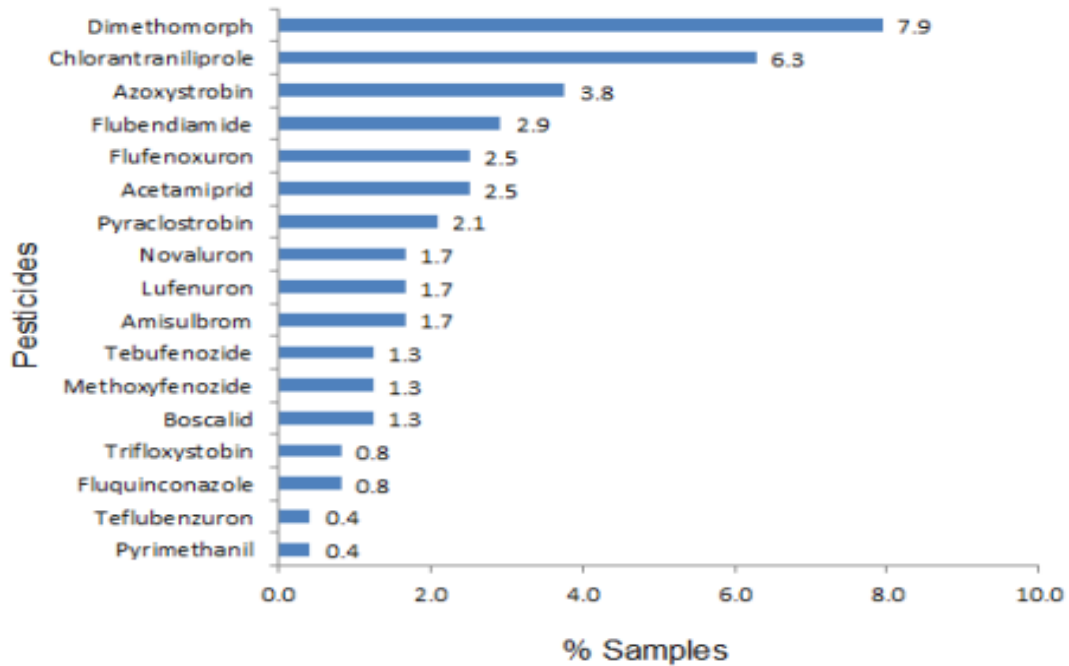


Fig. 1. Percentage of samples below the MRLs by pesticides.

이 분석법을 적용하여 채소류 43품목 239건에 대해 농약 잔류량을 모니터링한 결과, 최대잔류허용기준을 초과한 농약은 없었다. 검출농약은 17종이었으며 검출빈도가 가장 높은 농약은 Dimethomorph와 Chlorantraniliprole이었으며, 검출량은 0.02~5.86 mg/kg 범위이었다. 농약의 잔류량은 모두 잔류허용기준 미만으로 채소류에 대한 농약사용은 허용기준 이내로 사용되고 있는 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Keikothaile, BM, Spanoghe, P and Steurbaut, W : Effects of food processing on pesticide residues in fruits and vegetables. *Food and Chemical Toxicology*, 48:1~6, 2010.
2. Hercegova, A, Domotorova, M, Matisova, E, Kirchner, M, Otrekal, R and Stefuca, V : Fast gas chromatography with solid

phase extraction clean-up for ultratrace analysis of pesticide residues in baby food. *Journal of Chromatography A*, 1084, p.46~53, 2005.

3. 고두환 : LC-MS/MS를 사용한 동시다성분 잔류 농약 분석에서 검출 및 정량한계, 아주대학교, 2013.
4. 손성완, 김진숙, 권찬혁, 김효진 : 식품 중 잔류농약 안전관리를 위한 농약 허용물질목록 관리제도 도입, 한국환경농학회 학술발표논문집, p.11~12, 2016.
5. 김종율, 정유민, 오한슬, 강성태 : LC-MS/MS를 이용한 수도권에 유통되는 친환경 농산물의 잔류농약 모니터링 및 안전성 평가, 한국식품과학회지, 47(3):306~320, 2015.
6. 이형석 : LC-MS/MS를 사용한 잔류농약 분석에서 부추 Matrix의 영향분석, 아주대학교 중앙도서관, 2012.
7. 식품공전 시험법 I, 식품의약품안전처, p.257~265, 2015.
8. 식품공전 잔류농약 분석법 실무 해설서, 식품

- 의약품안전처 식품의약품안전평가원, 4:3~5, 2013.
9. 2015년 제3차 소급성 확보를 위한 방법, 102, 한국화학융합시험연구원, 2015.
 10. 김재영, 이상목, 이한진, 장문익, 강남숙, 김남선, 김희정, 조윤제, 정지윤, 김미경, 이규식 : 국내 유통 농산물의 잔류농약 모니터링 및 위해평가-2013년, *J Appl Biol Chem.*, 57(3):235~242, 2014.
 11. 김미옥, 황혜신, 임무송, 홍지은, 김순선, 도정아, 최동미, 조대현 : LC/MS/MS를 이용한 국내 유통 농산물의 잔류농약 실태조사. *한국식품과학회지*, 42(6):664~675, 2010.
 12. 김종율 : LC-MS/MS를 이용한 수도권에 유통되는 친환경 농산물의 잔류농약 모니터링 및 안전성 평가, 서울과학기술대학교, 2015.