

Research Article



CrossMark

Open Access

## LC-MS/MS를 이용한 농산물 중 식물생장조절제 Trinexapac-ethyl과 대사산물 Trinexapac의 동시분석법 개발

장 진, 김희정, 고아영, 이은향, 주윤지, 장문익\*, 이규식, 서세정

식품의약품안전처 식품의약품안전평가원 식품위해평가부 잔류물질과

### Development of a Simultaneous Analytical Method for Determination of Trinexapac-ethyl and Trinexapac in Agricultural Products Using LC-MS/MS

Jin Jang, Heejung Kim, Ah-Young Ko, Eun-Hyang Lee, Yunji Ju, Moon-Ik Chang\*, Gyu-Seek Rhee and Saejung Suh (Pesticide and Veterinary Drug Residues Division, Food Safety Evaluation Department, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Ministry of Food and Drug Safety, Chungju 28159, Korea)

Received: 17 August 2015 / Revised: 27 October 2015 / Accepted: 12 November 2015

Copyright © 2015 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

#### Abstract

**BACKGROUND:** Trinexapac-ethyl is a plant growth regulator (PGR) that inhibits the biosynthesis of plant growth hormone (gibberellin). It is used for the prevention of lodging, increasing yields of cereals, and reducing mowing of turf. The experiment was conducted to establish a determination method for trinexapac-ethyl and its metabolites trinexapac in agricultural products using LC-MS/MS.

**METHODS AND RESULTS:** Trinexapac-ethyl and trinexapac were extracted from agricultural products with methanol/distilled water and the extract was partitioned with dichloromethane and then detected by LC-MS/MS. Limit of detection(LOD) was 0.003 mg/kg and limit of quantification(LOQ) was 0.01 mg/kg, respectively. Matrix matched calibration curves were linear over the calibration ranges (0.01-1.0 mg/L) for all the analytes into blank extract with  $r^2 > 0.997$ . For validation purposes, recovery studies were carried out at three different concentration levels

(LOQ, 10LOQ, 50LOQ,  $n=5$ ). Recoveries of trinexapac-ethyl and trinexapac were within the range of 73.6-106.9%, 72.7-99.2%, respectively. The relative standard deviations (RSDs) were less than 9.0%. All values were consistent with the criteria ranges requested in the CODEX guideline(CAC/GL 40, 2003).

**CONCLUSION:** The proposed analytical method was accurate, effective and sensitive for trinexapac-ethyl and trinexapac determination and it can be used to as an official method in Korea.

**Key words:** LC-MS/MS, Maximum residue limits, Plant growth regulators(PGR), Trinexapac, Trinexapac-ethyl

#### 서론

식물생장조절제(PGR, Plant growth regulator)는 식물의 생육을 촉진시키거나 억제하여 생물 생육을 인위적으로 조절하는 물질로 농업 생산에서 경제적인 비용 절감을 위해 사용되는 화학물질이다(Lee *et al.*, 1993; Jeong *et al.*, 2004). Trinexapac-ethyl은 1995년에 Syngenta사에서 개발된 acylcyclohexanedione 유도체 계통의 생장조절제로 신장촉진 호르몬 gibberellin의 합성을 막아 작물 생장을 억제하는 작용을 하여 곡류나 잔디에 처리했을 때 도복 방지, 관

\*Corresponding author: Moon-Ik Chang  
Phone: +82-43-719-4204; Fax: +82-43-719-4200;  
E-mail: 1004@korea.kr



Table 2. Analytical conditions for the determination of trinexapac-ethyl and trinexapac

Instrument	LC-MS/MS (Xevo TQ-S, Waters, MS, USA)		
<b>HPLC conditions</b>			
Column	MGII C <sub>18</sub> (2.0 mm <i>i.d.</i> × 100 mm, 3 μm, Shiseido)		
Column temperature	40°C		
Flow rate	0.2 mL/min		
Injection volume	5 μL		
Mobile phase	A: 0.1% formic acid in distilled water B: 0.1% formic acid in methanol		
Gradient table	Time (min)	Mobile phase	
		A (%)	B (%)
	0	95	5
	3	95	5
	10	5	95
	13	95	5
	15	95	5
<b>MS/MS conditions</b>			
Ion mode	ESI positive mode		
Capillary voltage	3.0 kV		
Source temperature	150°C		
Desolvation temperature	600°C		
Desolvation gas flow rate	1000 L/hr		
Cone gas flow rate	150 L/hr		

물에도 적용이 가능하도록 곡류, 콩류, 과일류, 과채류, 서류의 종류별로 생산량이 많고 간섭물질이 많아 정제가 어려울 것으로 예상되는 대표농산물을 선정하여 분석법의 개발에 사용하였다. 각각의 대표 농산물은 현미, 대두, 감귤, 고추, 감자이며, 모두 무농약 농산물을 구입하여 균질화한 후 밀봉된 용기에 담아 -50°C에 보관하고 실험에 사용하였다.

#### 표준용액의 조제

Trinexapac-ethyl 및 trinexapac 표준품을 methanol에 용해하여 1,000 μg/mL의 혼합 표준원액을 조제하였다. 이를 무처리 추출물로 희석하여 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 및 1 μg/mL의 혼합 표준용액을 만든 후 모두 갈색병에 담아 4°C에 보관하여 실험에 사용하였다.

#### 분석법의 검증

본 연구에서는 CODEX 가이드라인(CAC/GL 40, 2003)에 따라 분석법의 직선성(linearity), 검출한계(LOD, limit of detection), 정량한계(LOQ, limit of quantification), 회수율 시험을 통한 정확성(accuracy), 정밀성(precision), 재현성(repeatability)을 평가하였다. 직선성 확인을 위해 trinexapac-ethyl 및 trinexapac 표준용액 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 및 1 μg/mL에 대한 각각의 peak 면적을 이용하여 검량선을 작성하였고 검량선의 결정계수 (coefficient of determination,  $r^2$ )를 구하였다. 검출한계(LOD) 및 정량

한계(LOQ)는 크로마토그램 상에서 신호 대 잡음비(S/N ratio)가 각각 3, 10 이상으로 하였다. 곡류, 콩류, 과일류, 채소류, 서류의 각 대표농산물인 현미, 대두, 감귤, 고추, 감자의 무처리 시료에 trinexapac-ethyl 및 trinexapac 표준용액을 첨가한 후 분석하여 회수율 실험을 진행하였다. 회수율 실험의 처리농도는 정량한계(LOQ), 정량한계의 10배(10LOQ), 정량한계의 50배(50LOQ) 해당하는 농도로 수행하였으며, 각각의 농도 및 시료에 대하여 5반복으로 수행하여 평균 및 상대표준편차(RSD, relative standard deviation)를 계산하여 분석법의 정확성과 정밀성 및 재현성을 평가하였다.

#### 결과 및 고찰

##### 최적기기분석조건 확립

현행 식품공전 분석법(4.1.4.91)에서는 trinexapac-ethyl이 280 nm 파장의 빛을 흡수하는 성질을 이용하여 HPLC-UV로 분석하였다. 대사산물인 trinexapac 또한 trinexapac-ethyl과 유사한 구조이므로 HPLC-UV의 적용이 가능할 것이라 판단하였고, 실제로 trinexapac 표준물질의 분리 및 검출에는 문제가 없었다. 하지만 시료에 적용하였을 때에는 시료에서 추출된 극성 간섭물질의 영향으로 분리능이 떨어져 분석법의 선택성 확보가 어려웠다. 이에 본 분석법에서는 trinexapac-ethyl과 trinexapac의 동시분석을 위해 액체크로마토그래프-질량분석기(liquid chromatograph-tandem mass spectrometer,

Table 3. Selected-ion of LC-MS/MS for trinexapac-ethyl and trinexapac

Compound	Retention time (min)	Molecular weight	Precursor ion (m/z)	Fragment monitored (m/z)	CE*
Trinexapac-ethyl	10.0	252.2	253.2	69**	21
				185	11
				207	11
Trinexapac	8.9	224.2	225.2	69**	15
				111	19
				165	17

\* Collision energy (eV)

\*\* Quantification ion

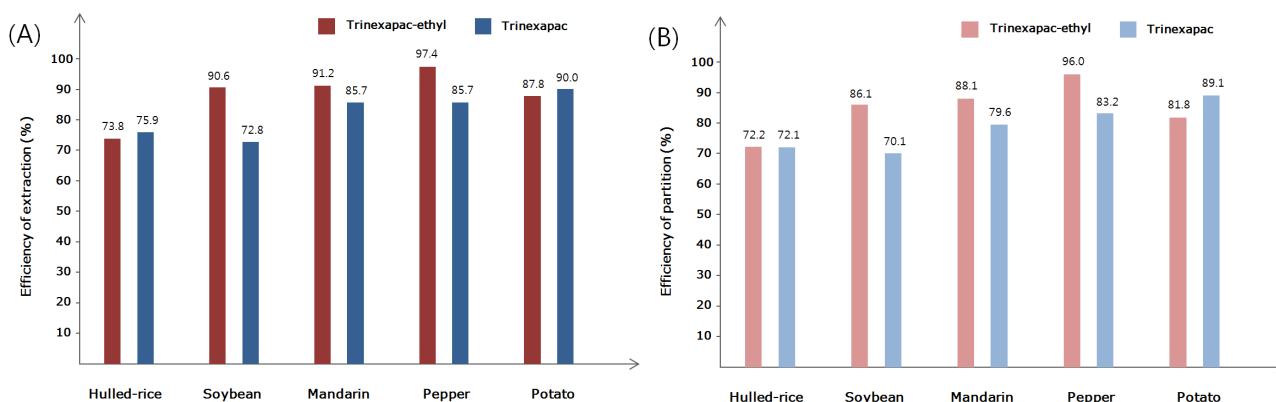


Fig. 2. Efficiency of methanol/distilled water extraction (A) and dichloromethane partition (B) of trinexapac-ethyl and trinexapac in agricultural products.

LC-MS/MS를 분석기기로 선정하였다.

분석용 칼럼은 분리 범위가 넓으며 trinexapac-ethyl과 trinexapac을 분리할 수 있는 C<sub>18</sub> 칼럼을 선택하였고, 용리 방식은 0.1% formic acid in distilled water와 0.1% formic acid in methanol을 이동상으로 사용하는 기체크로마토그래피 방식을 선택하였다. 이동상에는 formic acid를 proton source로서 첨가하여 분석 시 이온화를 용이하게 하였다. 또한 LC-MS/MS는 잔류분석법 개발 후 재확인을 위한 분석기기로 사용되므로 trinexapac-ethyl 및 trinexapac에 대한 잔류물의 정확성 및 신뢰성을 동시에 확보할 수 있었다.

Trinexapac-ethyl과 trinexapac을 이온화하기 위해 electrospray ionization (ESI)의 positive-ion mode를 사용하였고 Table 2에 나타난 분석조건을 바탕으로 total ion chromatogram (TIC)과 mass spectrum을 통해 selected-ion monitoring (SIM) 분석을 위한 최적 특성이온을 선정하였다. 질량이 252.2인 trinexapac-ethyl 표준용액(1 µg/mL)을 일정한 속도(10 µL/min)로 질량검출기에 직접 주입한 결과 질량이 [M+H]<sup>+</sup>형태인 253.2 mass 값을 확인하였고, 질량이 224.2인 trinexapac은 225.2 mass 값을 확인하였다. 이 때 cone voltage의 변화(10~70 V)에 따른 최적화 과정을 통해 trinexapac-ethyl의 경우 28 V에서, trinexapac의 경우 40 V에서 최대의 peak 강도가 나타남을 확인하였다. 최적화된 cone voltage상태에서 분석의 선택성과 검출강도

를 향상시키기 위하여 MS/MS 분석 시 MRM(multiple reaction monitoring) mode로 분석하였다. 이 때 collision cell에서 collision energy를 조절하여 최적의 precursor/product ion pair를 선정하였다. 또한 가장 좋은 감도를 보이는 product ion을 정량이온(quantification ion)으로 설정하였고, 다음으로 크게 검출되는 product ion을 정성이온(qualification ion)으로 설정하여 확인하였다. 이때 최적 기분석 조건은 Table 2에 나타내었고, 분석조건에서 선정된 특성 이온과 머무름 시간은 Table 3에 나타내었다.

#### 추출 및 정제조건의 확립

Trinexapac-ethyl의 현행분석법에서는 균질 검체에 methanol/phosphate buffer(pH 7)/distilled water 혼합액을 가해 2시간 진탕 추출하여 흡인여과한 뒤 pH를 낮추어 비이온성의 trinexapac-ethyl을 dichloromethane으로 분배하여 아민카트리지로 정제해 HPLC-UV로 분석하였다. 추출 및 정제 조건은 현행 식품공전의 분석법을 바탕으로 trinexapac을 동시에 분석할 수 있도록 개선하였다.

추출 과정에서 trinexapac-ethyl의 극성도를 높여 극성의 methanol/distilled water 혼합액에 대한 추출효율을 높이기 위해 사용한 phosphate buffer의 경우, buffer를 사용하지 않아도 중성의 pH가 유지되어 trinexapac-ethyl과 trinexapac이 일관되게 높은 추출효율(Fig. 2 (A))을 나타내

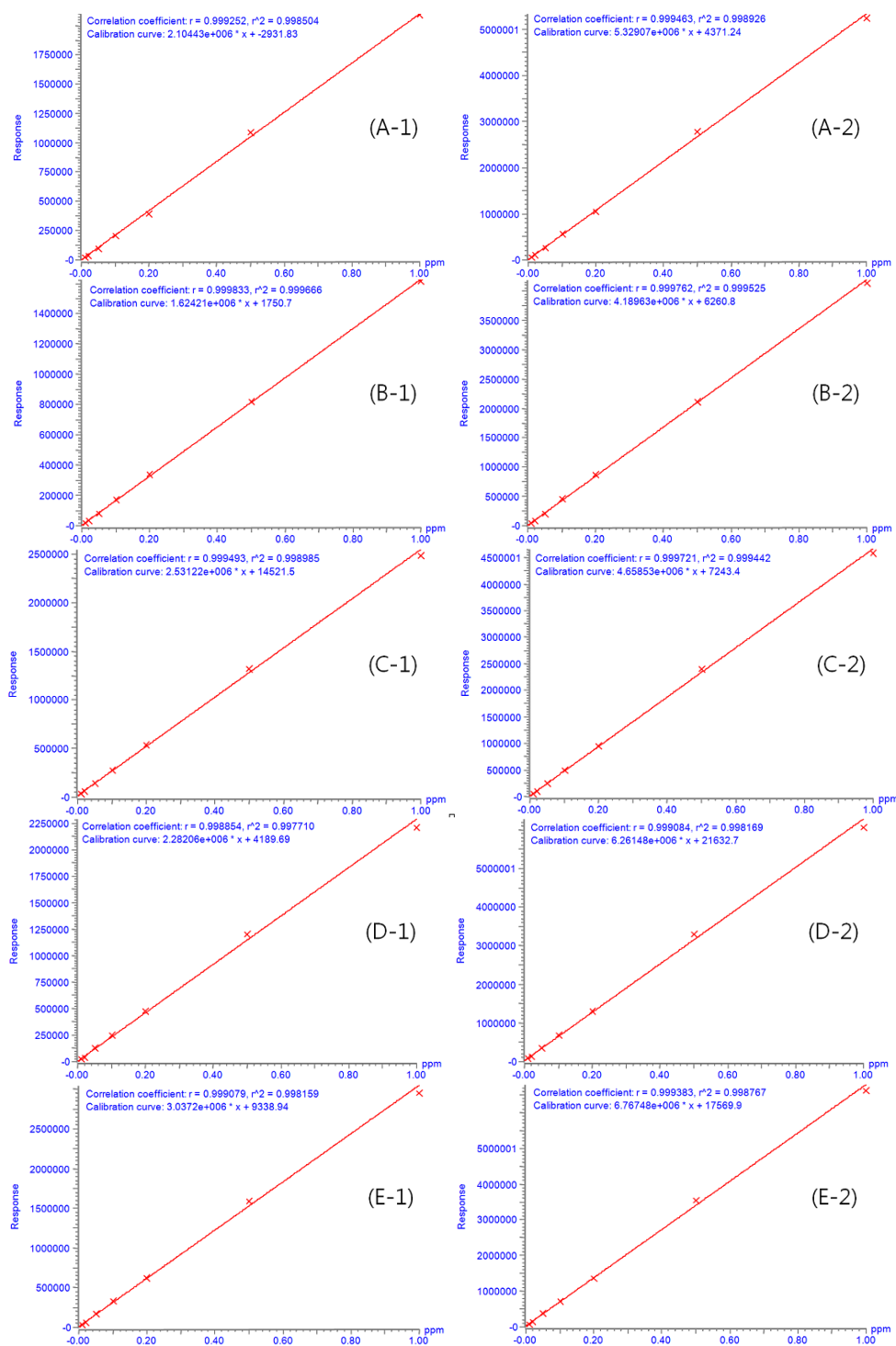


Fig. 3. Calibration curve of matrix matched standard of 1, trinexapac-ethyl ; 2, trinexapac in A, hulled rice; B, soybean; C, mandarin; D, pepper; and E, potato.

므로 phosphate buffer를 생략하였다. 또한, 동일한 분배용매 dichloromethane을 사용하였을 때에도 methanol/distilled water 추출물 중 trinexapac-ethyl 및 trinexapac에 대한 분배효율이 만족스러운 수준이었다(Fig. 2 (B)). 다만, 현미에 대한 추출 및 분배 효율이 다소 낮았으나 이는 각 추출 및 분배과정의 상대적인 효율을 비교하기 위해 각 단계

만 단회 수행한 것으로, 모든 과정을 연속하여 수행하고 반복 실험을 통하여 실험에 의한 오차가 줄어들 경우 정확도가 높아질 것으로 예상하여 정제 및 분석방법을 확정하였다.

Trinexapac-ethyl은  $pK_a$ 가 4.57, trinexapac은  $pK_{a1}$  5.32,  $pK_{a2}$  3.93이므로 1N HCl을 가하여 pH를 2.5 이하로 만들어 두 물질의 이온화를 막은 뒤 비극성 용매인

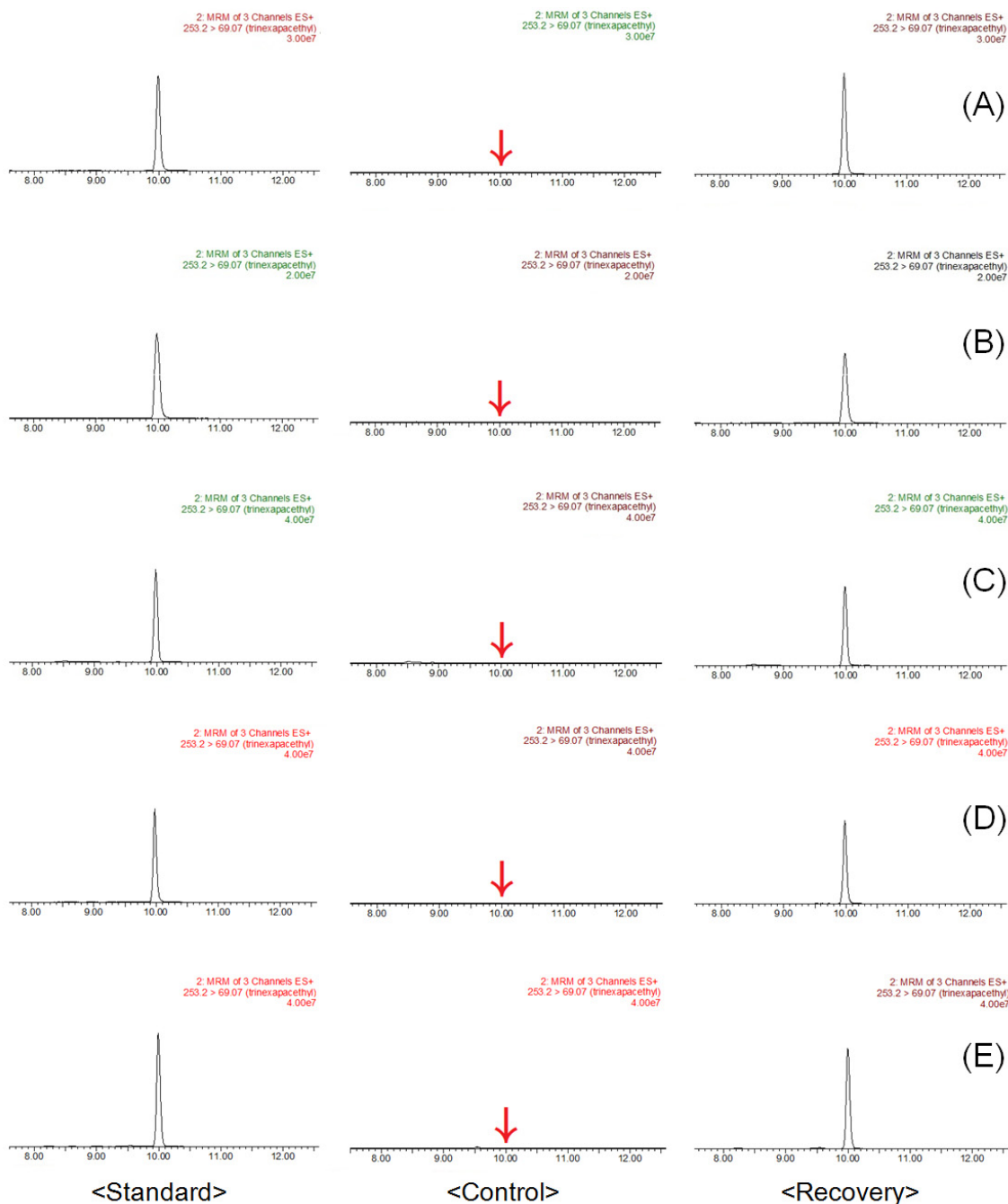


Fig. 4. Representative MRM (quantification ion) chromatograms of trinexapac-ethyl corresponding to: matrix matched standard (0.5 mg/kg), control, recovery (0.5 mg/kg) in A, hulled rice; B, soybean; C, mandarin; D, pepper; and E, potato.

dichloromethane으로 액액분배를 하여 극성의 간섭물질을 제거하였다. 이는 현행 식품공전 분석법 및 그간 보고된 trinexapac-ethyl 및 trinexapac 분석법에서 phosphorus acid(Syhre *et al.*, 1997) 및 phosphate buffer(Ciba-Geigy, 1991; MHLW, 2010; Hiemstra *et al.*, 2003)로 이온화를 억압하여 추출 및 분배효율을 높인 것과 같은 맥락이다.

현행 식품공전 분석법에서는 trinexapac-ethyl 분석 시 추출물 내 효과적인 약산성화합물 제거를 위해 아민카트리지를 사용했으나 대사산물 trinexapac은 trinexapac-ethyl의

ethyl carboxylate기가 carboxylic acid로 전환된 물질로 carboxylic acid기가 카트리지의 고정상과 강하게 결합하여 회수가 어려웠다(MFDS, 2013). 또한, 추출 및 액액분배만으로도 시료 중 간섭물질이 충분히 제거되는 것을 확인하였기 때문에 흡착 크로마토그래피를 통한 손실량을 최소화하고 분석에 소요되는 시간을 줄이기 위해 카트리리지정제는 생략하였다.

추출액 중 유지성분을 함유한 지방성 시료 대두 및 현미의 경우, 분배 추출물에 잔여물이 남아 회수율에 영향을 미쳤기 때문에 유지 및 비극성 성분의 정제를 위해 추가로 *n*-hexane/



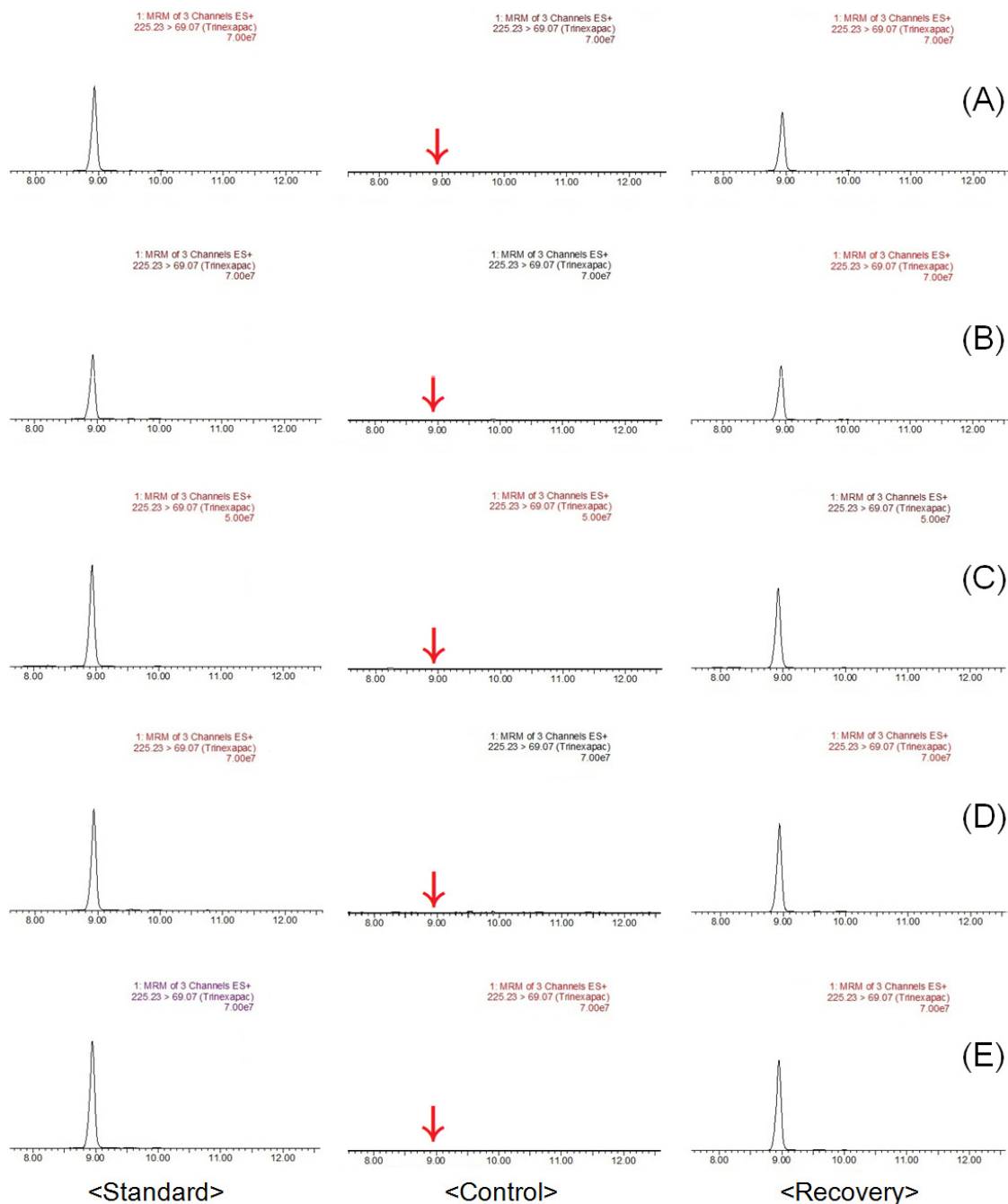


Fig. 5. Representative MRM (quantification ion) chromatograms of trinexapac corresponding to: matrix matched standard (0.5 mg/kg), control, recovery (0.5 mg/kg) in A, hulled rice; B, soybean; C, mandarin; D, pepper; and E, potato.

acetonitrile을 이용한 분배법을 적용하였다.

### 분석법의 검증

#### 선택성 및 직선성

개발된 분석법의 직선성(linearity)을 확인하기 위하여 trinexapac-ethyl 및 trinexapac 혼합 표준원액을 농산물 무처리 추출물로 희석(표준원액/무처리시료, 10/90, v/v)하여 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 및 1  $\mu\text{g/mL}$  5  $\mu\text{L}$ 를

LC-MS/MS에 주입하여 분석한 결과 모든 농산물 시료 표준 용액에서 결정계수( $r^2$ ) 0.999 이상으로 높은 직선성을 보여주었다(Fig. 3).

Trinexapac-ethyl 및 trinexapac의 선택성(selectivity)은 표준용액, 무처리 시료, 회수율 시료의 크로마토그램을 서로 비교함으로써 평가할 수 있었으며, 무처리 시료와 회수율 시료는 확립된 시험방법에 따라 시험용액을 준비한 후 LC-MS/MS로 분석하였다. 농산물 시료 중 trinexapac-ethyl 및 trinexapac의 머무름 시간에 검출되는 어떠한 방해물질도 검

**Table 4. Validation results of analytical method for the determination of trinexapac-ethyl and trinexapac residues in samples**

Sample	Fortification (mg/kg)	Average $\pm$ RSD (%)		LOQ (mg/kg)
		Trinexapac-ethyl	Trinexapac	
Hulled rice	0.01	106.9 $\pm$ 6.9	74.6 $\pm$ 3.6	0.01
	0.1	91.6 $\pm$ 4.0	86.1 $\pm$ 2.5	
	0.5	87.0 $\pm$ 7.1	84.3 $\pm$ 4.1	
Soybean	0.01	89.0 $\pm$ 7.8	76.7 $\pm$ 8.0	
	0.1	100.5 $\pm$ 7.8	76.5 $\pm$ 3.3	
	0.5	87.8 $\pm$ 4.5	82.2 $\pm$ 3.1	
Mandarin	0.01	73.6 $\pm$ 2.4	79.5 $\pm$ 3.2	
	0.1	87.7 $\pm$ 3.7	85.8 $\pm$ 9.0	
	0.5	86.4 $\pm$ 2.0	80.4 $\pm$ 2.2	
Pepper	0.01	88.6 $\pm$ 6.8	82.1 $\pm$ 8.5	
	0.1	101.0 $\pm$ 8.1	95.0 $\pm$ 4.9	
	0.5	98.5 $\pm$ 3.1	92.2 $\pm$ 2.7	
Potato	0.01	96.1 $\pm$ 8.2	72.7 $\pm$ 2.7	
	0.1	104.6 $\pm$ 3.6	99.2 $\pm$ 2.3	
	0.5	91.6 $\pm$ 8.3	93.3 $\pm$ 4.0	

출되지 않아 검체 중 trinexapac-ethyl 및 trinexapac을 분석하기 위해 개발된 분석법의 높은 분리능과 선택성을 확인할 수 있었다(Fig. 4, 5).

#### 검출한계와 정량한계

본 연구에서 확립한 시험용액 조제 및 기기분석법을 이용하여 검체 중 trinexapac-ethyl 및 trinexapac의 검출한계 및 정량한계를 구하였다. 검출한계는 최소검출량이 0.0015 ng (S/N>3)이었고 아래의 계산식에 따라 0.003 mg/kg으로 나타났다. 정량한계는 최소검출량이 0.05 ng (S/N>10)으로 아래의 계산식에 따라 0.005 mg/kg으로 나타났다.

$$\begin{aligned} \text{검출한계 (mg/kg)} &= \text{최소검출량 (ng)} \times \frac{1}{\text{시료량 (g)}} \times \frac{\text{최종희석부피 (mL)}}{\text{시료 주입량 (μL)}} \\ &= 0.015 \text{ (ng)} \times \frac{1}{5 \text{ (g)}} \times \frac{5 \text{ (mL)}}{5 \text{ (μL)}} = 0.003 \\ \text{정량한계 (mg/kg)} &= \text{최소검출량 (ng)} \times \frac{1}{\text{시료량 (g)}} \times \frac{\text{최종희석부피 (mL)}}{\text{시료 주입량 (μL)}} \\ &= 0.05 \text{ (ng)} \times \frac{1}{5 \text{ (g)}} \times \frac{5 \text{ (mL)}}{5 \text{ (μL)}} = 0.01 \end{aligned}$$

#### 분석법의 회수율

분석법의 정확성과 정밀성 및 재현성을 평가하기 위하여 LOQ, LOQ 10배, LOQ 50배 수준인 0.01, 0.1와 0.5 mg/kg의 처리농도로 trinexapac-ethyl 및 trinexapac의 회수율 실험을 5회 반복하여 수행하였다. 각 농도에서 trinexapac-ethyl의 평균 회수율은 73.6-106.9%이었고, trinexapac의 평균 회수율은 72.7-99.2%이었다. 이때 상대표준편차(RSD)는

모두 9.0% 미만으로 확인되어 잔류물 분석에 관한 CODEX 가이드라인(CAC/GL 40, 2003)의 잔류농약 검증 기준에 적합함을 확인할 수 있었다(Table 4). 아울러 LC-MS/MS를 이용하여 분석한 농산물 중 trinexapac-ethyl 및 대사산물 trinexapac의 회수율 크로마토그램은 Fig. 4, 5에 제시하였다.

개발된 분석법은 밀과 유채에만 적용 가능했던 Syhre 등 (1997)의 단성분 분석법과 달리 곡류, 과일류, 과채류, 서류, 콩류에 모두 적용이 가능하며, 정량한계가 10배 낮은 0.01 mg/kg으로 감도가 높다는 장점이 있다. 또한, 각 대표작물에 대한 회수율 결과는 밀의 trinexapac에 대해 최적화된 분석법(Hiemstra *et al.*, 2003)의 회수율 결과(71-94%)와 동등한 수준임을 확인하여 개발된 분석법의 정확성도 확인할 수 있었다.

이전의 두 연구(Shyre *et al.*, 1997; Hiemstra *et al.*, 2003)와 본 연구에서 공통적으로 trinexapc-ethyl에 비해 trinexapac의 회수율이 다소 낮게 나타났는데, 이는 trinexapac-ethyl이 trinexapac으로 대사되면서 ethyl carboxylate기가 carboxylic acid로 전환되며 분자의 극성이 강해지고 이에 따라 유기용매를 사용한 추출 및 분배의 효율이 낮아졌기 때문으로 판단된다.

#### 결론

본 연구에서는 농산물 중 trinexapac-ethyl의 잔류검사를 위하여 현행 식품공전 잔류농약 분석법을 모화합물 trinexapac-ethyl과 대사산물 trinexapac의 동시분석이 가능하도록 개선하였으며 최종 확립된 추출 정제 방법 및 분석조건은 다음과 같다(Fig. 6).



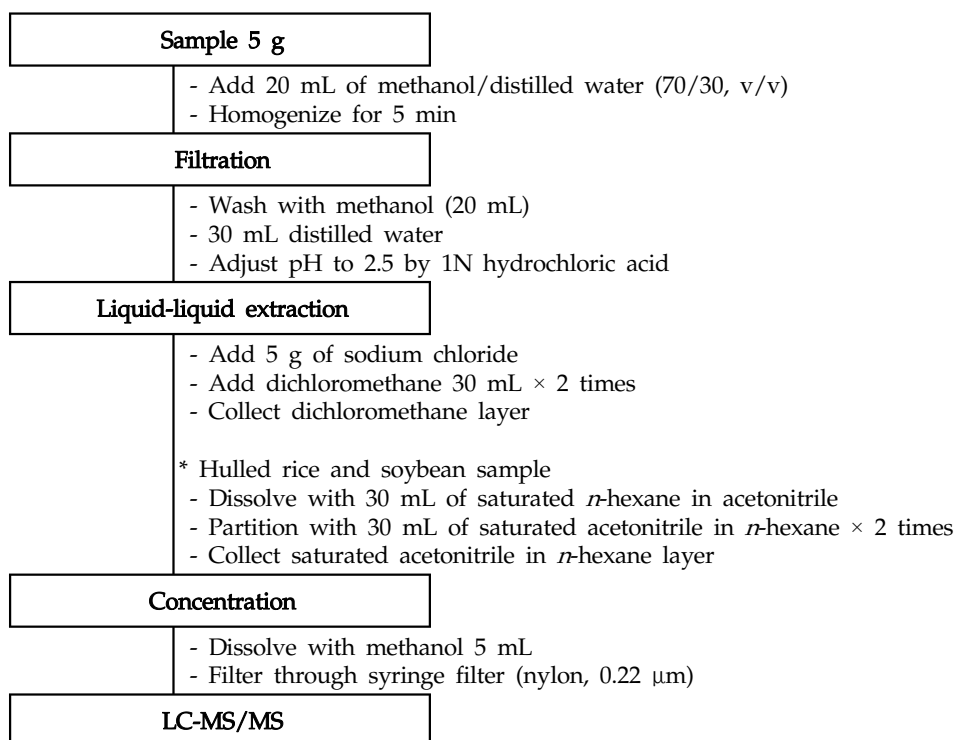


Fig. 6. Flow chart for trinexapac-ethyl and trinexapac analysis.

## 추출

농산물 검체를 분쇄하여 균질화한 후 5 g(곡류 및 콩류는 약 1 kg을 혼합하여 표준체 420 μm를 통과하도록 분쇄한 후 그 5 g, 과일류·채소류·서류는 약 1 kg를 잘게 갈아 혼합한 그 5 g)을 정밀히 달아 균질기 용기에 넣고 methanol/distilled water 혼합액(70/30, v/v) 20 mL를 가하여 진탕기에서 5분간 진탕하였다. 여과지가 깔려있는 부흐너깔때기로 여과보조제 (celite 545) 5 g을 이용해 흡인여과한 뒤 methanol 20 mL로 잔사 및 용기를 씻어내려 앞의 여액과 합하였다. 합친 여액에 distilled water 30 mL를 더하여 pH 미터기를 이용해 1N hydrochloric acid(HCl)를 첨가하여 pH 2.5로 조정했다.

## 액액분배

이를 250 mL 분액깔때기에 옮기고 sodium chloride 5 g 및 dichloromethane 30 mL를 차례로 가한 후 심하게 흔들여 층이 완전히 분리될 때까지 정치시킨 후 dichloromethane 층을 anhydrous sodium sulfate에 통과시켜 감압농축플라스크에 받는 과정을 2회 반복했다. 이를 40°C 이하의 수욕 상에서 감압하여 용매를 모두 날려버린 후, 잔류물에 methanol을 가하여 최종부피 5 mL가 되게 한 뒤 syringe filter(nylon, 0.22 μm)로 여과하여 시험용액으로 사용했다. 지방성 검체인 현미와 대두의 경우, 추가로 유지성분의 제거를 위해 미리 acetonitrile로 포화시킨 *n*-hexane 30 mL를 건고물에 가하여 재용해 후 250 mL 용량의 분액 여두에 옮기고 미리 *n*-hexane으로 포화시킨 acetonitrile 30 mL씩으로 2회 분배

추출하였다. 이를 감압 농축한 뒤 methanol을 가하여 최종 부피 5 mL가 되게 한 뒤 syringe filter(nylon, 0.22 μm)로 여과하여 시험용액으로 사용하였다.

## LC-MS/MS 분석조건

Trinexapac-ethyl 및 trinexapac은 액체크로마토그래프-질량분석기(LC-MS/MS, Acquity UPLC Xevo TQ-S, Waters, MS, USA)를 사용하였으며 기기 분석조건은 Table 2, 3에 나타내었다.

분석법의 검출한계(LOD)는 0.003 mg/kg이었고, 정량한계(LOQ)는 0.01 mg/kg으로 확인되었으며 분석법의 재현성, 정확성, 정밀성 등을 판단하기 위해 각 농산물의 대표시료(현미, 대두, 감귤, 고추, 감자)에 대해 회수율 시험을 진행하였다. LOQ, 10LOQ, 50LOQ 수준에서의 회수율 결과는 모든 농산물에서 trinexapac-ethyl 및 trinexapac이 각각 73.6-106.9%, 72.7-99.2%(*n*=5)로 나타나 농산물 시료 및 처리농도에 관계없이 모두 CODEX 가이드라인 (CAC/GL 40, 2003)의 조건을 만족하는 수준이었다. 따라서 본 연구에서 개발된 분석법은 국내 유통되는 농산물 중 trinexapac-ethyl 및 trinexapac의 안전관리를 위한 공정분석법으로 사용가능함을 확인하였다.

## 요약

Trinexapac-ethyl은 식물체 중 생장조절세포의 신장 촉진 호르몬인 gibberellin의 합성을 막아 곡류 및 잔디의 도복 방

지나 초장 억제용으로 사용되는 생장조절제이다. 본 연구에서는 일부 농산물에서 trinexapac-ethyl이 대사산물인 trinexapac으로 잔류함에 따라 현행 식품공전(4.1.4.91) trinexapac-ethyl 모화합물 분석법을 trinexapac-ethyl 및 trinexapac의 동시분석법으로 개선하였다. 대표 농산물 시료(현미, 대두, 감귤, 고추, 감자)를 methanol/distilled water 혼합액으로 추출하고 HCl로 pH를 2.5 이하로 낮춘 뒤 dichloromethane으로 액액분배하여 간섭물질을 제거하였다. 분석기기로는 모화합물과 대사산물을 동시분석하기에 적합한 LC-MS/MS를 사용하였고, 이에 따른 분석법의 검출한계(LOD) 및 정량한계(LOQ)는 각각 0.003, 0.01 mg/kg으로 확인되었다. 모든 농산물 및 처리농도와 관계없이 trinexapac-ethyl 및 trinexapac이 각각 73.6-106.9%, 72.7-99.2%의 평균 회수율을 보였으며 상대표준편차 또한 9.0% 이하로 나타나 잔류물 분석에 관한 CODEX 가이드라인(CAC/GL 40, 2003)을 만족하는 수준으로 확인되어 개발된 분석법의 재현성, 정확성, 정밀성 등을 검증하였다. 본 연구에서 개발된 분석법은 농산물 중 trinexapac-ethyl의 안전관리를 위한 공정분석법으로 사용되기에 적합할 것으로 판단된다.

### Acknowledgement

This study was carried out with the support of "Safety Evaluation and Analysis Method on Pesticide Residues in Foods-2015(15161MFDS042)" from Ministry of Food and Drug Safety, Republic of Korea in 2015.

### References

- González-Curbelo, M. Á., Herrera-Herrera, A. V., Ravelo-Pérez, L. M., & ernández-Borges, J. (2012). Sample-preparation methods for pesticide-residue analysis in cereals and derivatives. *Trends in Analytical Chemistry*, 38, 32-51.
- Hiemstra, M., & De Kok, A. (2003). Determination of trinexapac in wheat by liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(20), 5855-5860.
- Hong, B. S., & Tae, H. S. (2009). Heavy rough management of golf course by using of trinexapac-ethyl. *Korean Journal of Golf Studies*, 3(1), 99-103.
- Huang, H., Zhang, J., Xu, D., Zhou, Y., Luo, J., Li, M., Chen, S., & Wang, L. (2014). [Determination of 21 plant growth regulator residues in fruits by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry]. *Se pu= Chinese journal of chromatography/Zhongguo hua xue hui*, 32(7), 707-716.
- Jeong, Y. H., Kim, J. E., Kim, J-H, Lee, Y-D, Lim, C. H., & Hur, J-H. (2004). *The latest pesticide science (Revised)*, p. 251, Sigma Press, Seoul, Korea.
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS). (2013). *Analytical methods of pesticide residues in food (fourth edition)*, pp. 104-105, 689-692, MFDS, Seoul, Korea.
- Park, J. Y. (2006). Effect of trinexapac-ethyl treatment on growth and quality turfgrass species. Dankook University Master's thesis, 1-3.
- Sybre, M., Hanschmann, G., & Heber, R. (1997). Problems in analyzing trinexapac-ethyl—a new plant growth regulator. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(1), 178-179.
- Tae, H. S., Hong, B. S., Cho, Y. S., & Oh, S. H. (2010). Trinexapac-ethyl treatment for kentucky bluegrass of golf course during summer. *Asian Journal of Turfgrass Science*, 24(2), 156-160.