

UHPLC-QTOF을 이용한 수산물(바다장어, 넙치, 새우) 중 농약 273성분의 동시분석법 검증

김수민¹, 정문주^{1,2}, 이예진¹, 백재운¹, 이윤희¹, 장귀현², 이주희², 조형욱³, 문준관⁴, 신용호^{1*}

Simultaneous Analysis of 273 Pesticide Multiresidues in Seafood (Conger eel, Flatfish, and Shrimp) Using UHPLC-QTOF

Su-Min Kim ¹, Mun-Ju Jeong ^{1,2}, Ye-Jin Lee ¹, Jae-Woon Baek ¹, Yoon-Hee Lee ¹, Gui-Hyun Jang ²,
JuHee Lee ², Hyeong-Wook Jo ³, Joon-Kwan Moon ⁴ and Yongho Shin ^{1*}

¹동아대학교 생명자원과학대학 응용생명과학과, ²식품의약품안전평가원 식품위해평가부 잔류물질과,
³한경국립대학교 산학협력단 한살림농식품분석센터, ⁴한경국립대학교 식물자원조경학부

¹Department of Applied Bioscience, Dong-A University, Busan 49315, Korea, ²Pesticide and Veterinary Drug Residues Division, Food Safety Evaluation Department, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Ministry of Food and Drug Safety, Cheongju 28159, Korea, ³Hansalim Agro-Food Analysis Center, Hankyong National University Academic Cooperation Foundation, Suwon 16500, Korea, ⁴Department of Plant Resources and Landscape Architecture, Hankyong National University, Anseong 17579, Korea

* Correspondence: yong6103@dau.ac.kr

<https://doi.org/10.5338/KJEA.2024.43.29>

Korean J. Environ. Agric. 2024, 43, 301-315

Received: November 17, 2024

Revised: November 26, 2024

Accepted: November 29, 2024

Published: December 5, 2024

Online ISSN: 2233-4173

Print ISSN: 1225-3537



© The Korean Society of Environmental Agriculture 2024



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<https://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: This study developed and validated a method for the simultaneous analysis of 273 pesticide multiresidues in seafood, specifically targeting conger eel, flatfish, and shrimp, using UHPLC-QTOF. The QuEChERS method was employed for sample preparation, followed by d-SPE purification. Key performance parameters, including method limits of quantitation (MLOQ), linearity, and recovery rates, were evaluated. The results demonstrated that 97.4-98.5% (266-269 analytes) of the pesticides had MLOQs ≤ 0.01 mg/kg, meeting domestic regulatory standards. Linearity was confirmed with correlation coefficients (r^2) greater than 0.980 for 98.5-99.6% (269-272 analytes) of the pesticides, indicating strong relationships between concentration and response. Recovery rates for 92.7-98.9% (253-270 analytes) of the pesticides were within 30-140%, with relative standard deviation (RSD) values $\leq 20\%$, demonstrating the method's analytical suitability in diverse seafood matrices. This validated method provides a robust and efficient tool for monitoring pesticide multiresidues in seafood, contributing to enhanced food safety and public health protection.

Keywords: Food safety, Multiresidues, Pesticide, Seafood, UHPLC-QTOF

서론

수산물은 전 세계적으로 중요한 단백질 공급원으로 널리 소비되고 있으며[1], 양식 및 어획 과정에서 농약이 사용되거나, 강이나 하천 등 수계에서 농약이 흘러

들어와 바다로 유입되는 과정에서 수산물에 다양한 농약에 노출될 수 있다[2]. 이러한 농약 잔류물은 식품 안전성과 공중 보건에 심각한 위협을 미칠 수 있어, 신속하고 정확한 다성분 동시분석 기술의 필요성이 대두되고 있다[3]. 특히 수산물은 지방, 단백질 등 농산물 대비 복잡한 매질을 보유하고 있어, 이러한 매질과 구별되어 개별 농약 성분에 대한 정성 및 정량 분석이 가능한 분석법 기술이 필수적이다[4,5]. 수산물 중 농약 다성분 동시분석 기술은 공중 보건 보호 및 지속 가능한 수산업 발전을 위한 핵심 도구로 자리잡고 있다(식품의약품안전처, 2024).

수산물 중 바다장어, 넙치, 새우는 국내외에서 소비량이 많고 경제적 가치가 높은 대표적인 어종으로, 식품 안전 관리를 위해 잔류 농약 모니터링이 특히 요구된다. 바다장어는 지방 함량이 높아 농약의 매질 간 상호작용에 따른 분석의 복잡성을 반영할 수 있으며, 넙치는 대표적인 흰살생선으로서 지방 함량이 낮아 지방질 매질 특성의 영향을 최소화한 분석이 가능하다(국립수산물학원, 2024). 새우는 갑각류로서 단백질 함량이 풍부할 뿐만 아니라 키틴 등 독특한 성분을 포함하고 있어, 키틴을 외골격으로 하는 식용곤충에 대한 농약 다성분 분석법과도 비교해 볼 수 있다[4]. 이러한 다양한 매질 특성을 가진 수산물을 대표시료로 선정하는 것은 수산물에서의 다성분 동시분석법의 보편적 적용 가능성을 검증하는 데 적합하다. ‘식품등 시험법 마련 표준절차에 관한 가이드라인’(식품의약품안전평가원, 2016)에 따르면, 잔류물질 시험 시 대상 시료로 수산물의 경우 어류에서 넙치, 장어, 갑각류에서는 새우로 명시하고 있어 대표시료 선정의 타당성을 뒷받침한다.

Ultra-high-performance liquid chromatography (UHPLC)는 극성 및 비극성 분석물을 모두 포함하는 유기 화합물의 분리 및 검출에 효과적이다[6]. UHPLC는 식품 중 잔류하는 농약을 미량 수준으로 분석하고자 할 때 질량분석법(mass spectrometry; MS)과 결합하여 활용할 수 있다[7,8]. 이중 고해상도 질량분석법(high resolution MS; HRMS)은 농약 잔류물과 그 대사산물의 target 및 non-target 분석에 효율적인 방법이다[9]. 사중극자(quadrupole) MS 등 정수 수준 해상도(nominal resolution) MS 대비 HRMS는 소수점 3~5자리의 향상된 질량 정확도와 분해능을 제공하므로, 매우 유사한 질량 대 전하비(mass-to-charge ratio; m/z)를 가진 화합물의 정확한 식별 및 구별을 가능하게 한다[10,11]. 질량 단위에서의 고선택성은 위양성의 가능성을 최소화하고 단백질 또는 지방이 풍부한 복잡성 매질(complex matrix) 내에서의 분석 신뢰성을 향상시킨다[12]. 최근 상용화되고 있는 고해상도 질량분석기는 검출 감도를 대폭 향상시켜 농약, 마약과 같은 물질에 대한 극미량 분석이 필요한 분야에도 확대, 적용 중에 있다[13,14].

사중극자-비행시간 질량분석법(Quadrupole Time-of-Flight MS; QTOF MS)은 30,000 이상의 full width at half maximum (FWHM)를 바탕으로 국제적인 가이드라인 등에서 요구하는 질량 정확도(± 5 ppm 이내)를 제공하여 복잡한 유기 혼합물에서의 동위원소 분석에 널리 활용되고 있다[15]. QTOF는 MS1 수준의 full scan 분석에서도 목표 분석물의 정성이 가능하므로, MS2 수준을 요구하는 사중극자 탠덤 질량분석법(triple quadrupole MS)의 multiple reaction monitoring (MRM)과 같이 개별 농약의 프로파일링이 필요하지 않아 분석기기 최적화에 필요한 시간, 비용, 노동력이 절감된다는 장점이 있다. 또한 QTOF의 포괄적인 데이터 수집은 사후 데이터 분석을 가능하게 하며, 이는 시료를 재분석할 필요 없이 추가적이거나 새롭게 등장하는 오염 물질을 찾기 위해 획득된 데이터를 다시 검토할 수 있음을 의미한다[16,17]. 이러한 기능은 시간의 경과에 따라 새로이 주목해야 할 수 있는 미지 잔류물이나 오염물질을 식별하는 데 특히 가치가 있다. 따라서 HRMS는 농약 잔류물 분석의 다양성과 효율성을 향상시켜 포괄적인 식품 안전 모니터링을 위한 강력한 도구가 될 수 있다.

본 연구의 목적은 UHPLC-QTOF를 이용하여 대표적인 수산물인 바다장어, 넙치 및 새우에서 농약 273성분을 동시에 분석하고, 이 분석법의 정확도와 신뢰성을 검증하는 것이다. 전처리법으로는 QuEChERS 추출법을 활용하여 시료의 잔류 농약을 추출하고, d-SPE를 사용하여 정제하는 과정을 포함하였다. 분석법의 평가는 정량한계(MLOQ), 검량선의 직선성, 회수율 등의 기준을 통해 수행되었으며, 다양한 농약 성분에 대해 우수한 감도와 재현성을 확보하는 것을 목표로 하였다. 확립된 분석법은 수산물 중 잔류 농약의 효율적 모니터링을 가능하게 하고, 소비자 보호 및 식품 안전성 관리에 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

재료 및 방법

시약 및 재료

개별 농약 표준품(analytical grade) 및 표준원액(100–1000 $\mu\text{g/mL}$)은 Accustandard (New Haven, CT, USA), Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA), FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation (Osaka, Japan), LGC Standards (Wesel, Germany), HPC

Standards (Cunnersdorf, Germany) 및 Toronto Research Chemicals (Toronto, ON, Canada)에서 구매하였다. Ammonium formate (10 M, BioUltra grade)는 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)에서 구매하였으며, formic acid ($\geq 99.0\%$)와 methanol (LC-MS grade)은 Thermo Fisher Scientific (Waltham, MA, USA)에서 구매하였다. Acetonitrile (HPLC grade)은 Duksan Pure Chemical (Seoul, Republic of Korea)에서 구매하였으며, LC-MS grade water은 Merck (Darmstadt, Germany)에서 구매하였다. QuEChERS extraction pouch (4 g magnesium sulfate; MgSO_4 , 1 g sodium chloride; NaCl)와 d-SPE tube (150 mg MgSO_4 , 25 mg primary secondary amine; PSA, 25 mg C_{18})는 Agilent Technologies (Santa Clara, CA, USA)에서 구매하였다. 대표 수산물 시료인 바다장어, 넙치 및 새우는 부산 지역 수산시장에서 구입하였다.

표준용액 제조 및 매질보정 표준용액(matrix-matched standard solution) 제조

개별 농약 표준품은 acetone, acetonitrile, methanol 등에 용해하여 1,000 $\mu\text{g/mL}$ 표준원액으로 제조하였다. Indaziflam (purity: 99.6%), lepimectin (98.0%), pyribencarb metabolite (pyribencarb Z; 97.7%) 및 tefuryltrione (99.7%)은 별도로 100 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도가 되도록 제조하였다. 모든 표준원액은 백여 개씩 그룹화하여 10 $\mu\text{g/mL}$ 의 표준용액이 되도록 혼합하였으며, 이들을 추가로 혼합하여 개별 성분의 농도가 2 mg/kg인 혼합표준용액이 되도록 제조하였다. Acetonitrile을 사용하여 혼합표준용액을 200, 125, 100, 50, 25, 20, 12.5, 10, 5, 2.5 및 1.25 ng/mL이 되도록 단계 희석하였다. 매질보정 표준용액을 제조하기 위해 농약 무처리구 시료 추출물과 표준용액을 4:1 (v/v)의 비율로 혼합하였다. 모든 용액은 분석 전까지 -20°C 에서 보관하였다.

시료 전처리

마쇄한 시료 5 g을 50-mL 원심분리 tube에 넣고 acetonitrile 10 mL를 가한 후 고속진탕기(Mini-G 1600, SPEX SamplePrep; Metuchen, NJ, USA)로 1300 rpm에서 2분간 진탕하였다. 추출물에 MgSO_4 4 g 및 NaCl 1 g이 함유된 QuEChERS염을 처리한 후 1300 rpm에서 1분간 추가 진탕하였다. 원심분리기(LABOGENE 1248; LABOGENE, Lillerød, Denmark)를 사용하여 3500 rpm에서 5분간 건고물을 침전시킨 후, 상등액 1 mL를 취하여 MgSO_4 150 mg, PSA 25 mg 및 C_{18} 25 mg이 함유된 d-SPE tube에 넣고 1분간 혼합한 다음 마이크로원심분리기(X15R; Hanil Science, Incheon, Republic of Korea)를 사용하여 13000 rpm에서 5분간 원심분리하였다. 매질보정을 위해 상등액 0.4 mL를 acetonitrile 0.1 mL와 혼합하여 잘 섞어준 후, 그중 5 μL 를 취하여 UHPLC-QTOF에 주입한 다음 농약을 분석하였다.

UHPLC-QTOF 기기 조건

UHPLC-QTOF으로 Nexera X3 UHPLC (Shimadzu, Kyoto, Japan)가 결합된 X500R QTOF 질량분석기(AB SCIEX Co., Framingham, MA, USA)를 사용하였다. 물질 분리는 40°C 조건에서 Halo C_{18} 컬럼(2.1×150 mm, $2.7 \mu\text{m}$; Advanced Materials Technology, Wilmington, DE, USA)을 이용하여 수행하였다. 이동상 A와 B는 각각 0.1% formic acid 및 5 mM ammonium formate가 함유된 water와 0.1% formic acid 및 5 mM ammonium formate가 함유된 methanol이었으며, 이동상 유속은 0.2 mL/min으로 설정하였다. 이동상 B에 대한 시간에 따른 농도구배 조건은 다음과 같다: 5%에서 시작하여 0.2분 간 유지한 후, 0.3분 동안 50%로 빠르게 상승시킨 후 13.5분 동안 98% 비율이 되도록 조절하였다. 컬럼 세척을 위해 이동상을 3분간 98%에서 유지한 후 0.1분 동안 5% 비율로 빠르게 하강시킨 후 3.4분 동안 유지하여 초기 이동상 조건이 되도록 하였다. 개별 시료의 총 분석 시간은 20.5분이었고, 시료 주입량은 5 μL 였다.

질량분석을 위한 분석물의 이온화는 electrospray ionization (ESI) 방식을 사용하여 수행하였다. Ion spray (IS) 전압은 positive mode에서 +5500 V, negative mode에서 -4500 V였다. Ion source 온도는 550°C 였으며, curtain gas (CUR), collision-activated dissociation (CAD) 및 ion source gases 1 and 2 (GS1 and GS2) 압력은 각각 25, 10, 50, 50 psi였다. TOF MS의 m/z 범위는 100~1,000으로 설정하였으며, declustering potential (DP) 및 collision energy (CE)는 각각 80 V와 5 V로 설정하였다. 분석대상 농약 273성분 중 262성분의 분자식, monoisotopic mass (exact mass), 이온화 형태, m/z 이론값 및 머무름 시간(t_R)은 Jeong et al. (2024)의 연구를 참고하였으며[18], 나머지 11성분에 대한 세부 정보는 Table 1에 수록하였다.

Table 1. Chemical formulae, monoisotopic masses, ionization types, theoretical m/z, and retention times (t_R) for 11 pesticides using UHPLC-QTOF

Compound name	Molecular formula	Monoisotopic mass	Ionization type	Theoretical precursor ion	t_R (min)
Azinphos-methyl	C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₃ PS ₂	317.00577	[M+H] ⁺	318.01360	7.28
Benalaxyl	C ₂₀ H ₂₃ NO ₃	325.16779	[M+H] ⁺	326.17562	10.55
BTS 44596	C ₁₃ H ₁₅ Cl ₃ N ₂ O ₃	352.01483	[M+H] ⁺	353.02210	10.51
Oxamyl	C ₇ H ₁₃ N ₃ O ₃ S	219.06776	[M+NH ₄] ⁺	237.10159	3.06
Phenmedipham	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄	300.11101	[M+NH ₄] ⁺	318.14483	6.98
Prometon	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ O	225.15896	[M+H] ⁺	226.16679	6.08
Pymetrozine	C ₁₀ H ₁₁ N ₅ O	217.09636	[M+H] ⁺	218.10419	2.94
Pyrazolynate	C ₁₉ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₄ S	438.02079	[M+H] ⁺	439.02861	11.02
Secbumeton	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ O	225.15896	[M+H] ⁺	226.16624	6.02
Spirotetramat-enol	C ₁₈ H ₂₃ NO ₃	301.16779	[M+H] ⁺	302.17562	8.88
Terbumeton	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ O	225.15896	[M+H] ⁺	226.16679	6.24

분석법 검증

분석법상 정량한계(method limit of quantitation; MLOQ)는 여러 수준의 매질보정 표준용액 중 signal-to-noise ratio (S/N)이 10 이상을 만족하는 최소 농도(기기상 정량한계, instrumental LOQ)에 시료 분취량, 용매량, 희석배수 등을 고려하여 계산하였다. 검량선은 매질보정 표준용액의 목표 농도와 크로마토그램상의 시그널(area) 사이의 관계를 선형 회귀식(가중치: $1/x$)으로 나타내어 작성하였으며, 그 직선성은 상관계수(r^2)를 사용하여 결정하였다. 분석법의 정확도와 정밀도는 각 농도별 3반복 회수율로 결정하였다. 마쇄한 수산물 무처리 시료 5 g에 혼합표준용액을 처리하여 시료 중 개별 농약 농도가 0.01 mg/kg 및 0.1 mg/kg이 되도록 한 후 확립된 전처리법으로 농약을 추출하였다. 추출물은 UHPLC-QTOF에 주입 후 분석하여 개별 크로마토그램을 얻었으며, 목표 농도 대비 검량선상의 농도의 비율로 회수율을 결정하였다.

결과 및 고찰

UHPLC-QTOF에서의 농약 다성분의 분석법상 정량한계(MLOQ)

분석 대상 농약의 MLOQ를 결정하기 위해 여러 농도의 매질보정 표준용액을 UHPLC-QTOF에 주입하여 개별 크로마토그램을 얻은 후, 피크(peak)의 S/N이 10 이상을 만족하는 최소 농도로 결정하였다[7]. 바다장어, 넙치, 새우 시료 중 농약 273성분의 MLOQ의 분포는 Table 2와 같으며, 252-256성분(전체 중 92.3~93.8%)의 MLOQ가 0.0025 mg/kg으로 가장 우수한 감도를 나타내어, 확립된 분석법은 수산물 중 농약 MRL 추가 설정을 위한 모니터링 목적으로 충분한 감도를 가지고 있다.

농약 8-15성분(2.9~5.5%) 및 1-6성분(0.4~2.2%)은 각각 MLOQ 0.005 mg/kg 및 0.01 mg/kg를 나타내었다(Table 2). 따라서 전체 273성분 중 266-269성분(97.4~98.5%)은 MLOQ 0.01 mg/kg 이하로 확인되어, 2019년부터 농산물 중 농약에 적용되고 2024년 1월 1일부터 축산물 중 동물용 의약품(일부 농약 포함)에 적용되는 잔류허용물질목록 관리제도(positive list system; PLS)의 미등록 유효성분 허용 기준인 0.01 mg/kg 분석 수준을 충족하였다(식품의약품안전처, 2019; 2024). 향후 수산물에 대한 PLS가 신설될 경우 비슷한 수준의 허용치로 설정될 것으로 기대된다. 확립된 분석법은 수산물 시료에서 농약 다성분을 우수한 감도로 분석할 수 있는 방법을 확립했다는 점에 의의가 있다.

사중극자 탠덤 질량분석법에서의 농약 다성분의 정량한계 범위는 수 ppb에서 수백 ppb 정도이다[19,20]. 따라서 확립된 QTOF 기술은 다성분 분석의 주류 기술인 사중극자 탠덤 질량분석기술과 견줄 만한 검출 감도를 제공하며, 따라서 미량잔류분석이 가능하다. 최신 QTOF 분석법의 감도 우수성은 다양한 문헌에서 보고된 바 있다[18,21]. 또한 QTOF 기술은 높은 질량 분해능 데이터를 MS1 수준에서 제공하므로, 시료를 다시 주입하거나 분석하지 않고도 이전에 획득한 데이터를 재처리하여 비표적 또는 미지 화합물에 대한 후향적 분석이 가능하다는 장점이 있다[16,17]. 이는 사중극자 탠덤 질량분석기의 MRM mode로는 실현하기

Table 2. Distribution of method limits of quantitation (MLOQs) for 273 target pesticides in conger eel, flatfish, and shrimp samples

MLOQ (mg/kg)	Conger eel	Flatfish	Shrimp
	No. of pesticides (%)	No. of pesticides (%)	No. of pesticides (%)
0.0025	252 (92.3)	252 (92.3)	256 (93.8)
0.005	8 (2.9)	15 (5.5)	10 (3.7)
0.01	6 (2.2)	1 (0.4)	3 (1.1)
0.025	6 (2.2)	4 (1.5)	3 (1.1)
N.D. ^{a)}	1 (0.4)	1 (0.4)	1 (0.4)
Sum	273 (100.0)	273 (100.0)	273 (100.0)
MLOQ (mg/kg)	Conger eel	Flatfish	Shrimp
	Compound name	Compound name	Compound name
0.005	Azaconazole, Cyhalofop-butyl, Cymoxanil, Cyromazine, Demeton-S, MGK-264, Tebufenozide, Triticonazole (8)	Acetamiprid, BifenoX, Cyhalofop-butyl, Cymoxanil, Cyromazine, Dichlorvos, Ethiofencarb, Flubendiamide, Fluxametamide, Imidacloprid, Metolcarb, Oryzalin, Parathion-Methyl, Pymetrozine, Quizalofop-ethyl (15)	BifenoX, Chlorobenzuron, Diclofop-methyl, Flonicamid, Flubendiamide, Nitenpyram, Picolinafen, Pyrazolynate, Secbumeton, Tebufenozide (10)
0.01	BifenoX, Bistrifluron, Metolcarb, Oryzalin, Parathion-Methyl, Quizalofop-ethyl (6)	Diclofop-methyl (1)	Bistrifluron, Oryzalin, Oxamyl (3)
0.025	Diclofop-methyl, Fluxametamide, Oxamyl, Phenmedipham, Pymetrozine, Teflubenzuron (6)	Bromacil, Oxamyl, Phenmedipham, Pyrazolynate (4)	Fluxametamide, Phenmedipham, Teflubenzuron (3)
N.D.	Bromacil (1)	Teflubenzuron (1)	Bromacil (1)

^{a)} Not determined.

어려운 부분이다.

Bromacil과 teflubenzuron의 경우 MLOQ 0.025 mg/kg으로 비교적 감도가 낮거나 일부 시료에서 검출되지 않았다(Table 2). 이는 두 화합물에 포함된 브로민(Br), 염소(Cl), 플루오린(F)과 같은 할로겐 원소에 의한 영향으로 볼 수 있다[22]. 브로민과 염소는 질량수 79-Br, 81-Br (브로민) 및 35-Cl, 37-Cl (염소)와 같은 동위원소를 가지고 있다. 이러한 동위원소는 자연 존재비가 유사하기 때문에 다중 피크가 발생한다[23]. 이로 인해 질량분석기에서 이온의 신호가 여러 개로 분산되며, 전체적인 감도가 떨어지게 된다. 특히 TOF의 경우 질량 분해능이 30,000 이상으로 매우 뛰어나므로, 이러한 신호 분산은 사중극자 질량분석기 대비 극명히 나타난다. 브로민, 염소 및 플루오린은 또한 화합물 내에서 전자 친화도가 높아 이온화 과정에서 다른 원자나 작용기들과 상호작용할 가능성이 크다[24]. 이로 인해 원하는 이온의 형성이 저해되거나 이온화 효율이 낮아져 감도가 떨어질 수 있다. 마지막으로 브로민과 염소는 유기화합물 내에서 상대적으로 큰 원자량을 가지고 있어 특히 ESI 등에서 이온화 시 신호의 강도가 상대적으로 약해지는 경향이 있다. 이러한 높은 질량의 원자들이 포함된 화합물은 종종 낮은 감도의 신호를 발생시킬 수 있다. Bromacil과 teflubenzuron은 GC 계열 분석기기로도 검출 감도가 낮거나 열분해 등의 원인으로 분석이 불가하므로 분석에 주의를 요한다 (EURL-DataPool, 2024).

검량선의 검량 범위 및 직선성

수산물 시료(바다장어, 넙치, 새우)에 대한 273개 농약 성분의 검량 범위 분포는 Table 3에 제시된 바와 같다. 검량 범위는 LOQ-0.1 mg/kg 구간에서 바다장어 198성분(전체 중 72.5%), 넙치 174성분(63.7%), 새우 122성분(44.7%)으로 높은 비율을 나타냈다. LOQ-0.2 mg/kg 구간에서는 바다장어와 넙치에서 각각 3성분(1.1%) 및 2성분(0.7%)의 낮은 비율이 기록되었으며, 새우에서도 동일하게 2성분(0.7%)이 포함되었다. LOQ-0.25 mg/kg 구간에서는 새우가 148성분(54.2%)으로 가장 높은 비율을 보였으며, 이는 바다장어(71성분, 26.0%) 및 가자미(96성분, 35.2%)보다 현저히 높았다. 검량범위를 다르게 설정한 주요 이유는 고농도 표준용액

Table 3. Distribution of linear ranges and correlation coefficients (r^2) for 273 target pesticides in conger eel, flatfish, and shrimp samples

Linear range (mg/kg)	Conger eel	Flatfish	Shrimp
	No. of pesticides (%)	No. of pesticides (%)	No. of pesticides (%)
LOQ-0.1	198 (72.5)	174 (63.7)	122 (44.7)
LOQ-0.2	3 (1.1)	2 (0.7)	2 (0.7)
LOQ-0.25	71 (26.0)	96 (35.2)	148 (54.2)
N.D. ^{a)}	1 (0.4)	1 (0.4)	1 (0.4)
Sum	273 (100.0)	273 (100.0)	273 (100.0)
r^2	Conger eel	Flatfish	Shrimp
	No. of pesticides (%)	No. of pesticides (%)	No. of pesticides (%)
≥ 0.990	211 (77.3)	198 (72.5)	122 (44.7)
0.980-0.990	58 (21.2)	74 (27.1)	149 (54.6)
0.930-0.980	3 (1.1)	0 (0.0)	1 (0.4)
N.D.	1 (0.4)	1 (0.4)	1 (0.4)
Sum	273 (100.0)	273 (100.0)	273 (100.0)

^{a)} Not determined.

에서 검출기(detector)에서의 신호포화(signal saturation) 때문이다. 특정 농도 이상에서 질량분석기 검출기의 신호포화가 발생하게 되면, 농도와 신호 간의 비례 관계가 유지되지 않아 올바른 검량선을 작성하는 데 어려움이 있다[25]. 따라서 신호포화에 민감한 일부 농약은 검량범위가 좁게 설정될 수밖에 없다. 또한 시료의 매질에 따라 신호포화의 경향이 달라질 수 있다. 본 연구에서는 새우 시료에서 다른 시료들(바다장어, 넙치)에 비해 검량 범위가 상대적으로 넓은 농약 성분이 더 많았다. 이는 새우 시료의 매질 특성이 고농도에서의 신호포화에 영향을 덜 줬음을 시사한다. 따라서 시료의 특성에 따라 개별 성분의 검량 범위를 다르게 설정하여, 정확한 직선성 결과를 도출하였다.

검량선의 직선성 평가를 위해 각 농약 성분의 회귀곡선의 상관계수(r^2) 값을 도출하였다(Table 3). 분석대상 농약 273성분 중 r^2 0.990 이상인 농약의 비율은 바다장어가 77.3%(211성분)로 가장 높았고, 넙치 72.5%(198성분), 새우 44.7%(122성분)로 뒤를 이었다. 0.980~0.990 구간에서는 새우가 54.6%(149성분)로 높은 비율을 보였으며, 넙치(27.1%, 74성분)와 바다장어(21.2%, 58성분)가 그 뒤를 이었다. 따라서 r^2 0.980 이상인 농약은 전체 중 98.5~99.6%(269-272성분)로 다성분분석법에서 요구하는 검량선의 직선성 기준을 충족하였다[26,27]. 이는 확립된 분석법이 검량 범위 내에서 농도와 신호(signal) 사이에 높은 상관관계가 있음을 보여주며, 다양한 농약 성분에 대해 동시에 효과적으로 적용될 수 있음을 시사한다. 끝으로 상관계수 0.930~0.980으로 다소 낮은 직선성을 보이는 농약은 바다장어에서 3성분(azaconazole, cyanazine, cyproconazole) 및 새우에서 1성분(prometon)으로, 검량선 작성 시 해당 성분들에 대한 주의가 필요함을 의미한다.

수산물 시료에 따른 회수율 비교

바다장어, 넙치, 새우의 연구대상 농약 273성분에 대한 처리 농도 0.01 mg/kg 및 0.1 mg/kg에서의 회수율 시험 결과는 Table 4와 같다. 이중 carbendazim은 새우에서의 MLOQ가 0.0025 mg/kg임에도 불구하고 모든 회수율 농도에서 MLOQ 미만으로 측정되었다. 이는 바다장어, 넙치 시료에서의 회수율 범위(62.0~84.4%)와는 대비되는 결과이다. 특정 시료에서 특정 농약이 회수되지 않는 사례는 다양한 다성분 분석법에서 발견할 수 있는데, 그 원인은 시료에 존재하는 특정 성분이 농약을 빠르게 분해하여 회수율이 감소하는 경우가 있고 또 하나는 시료 매질이 농약을 강하게 흡착하여 추출 및 정제가 되지 않은 상태라 할 수 있다[28]. 보다 정확한 회수율 감소 요인을 파악하기 위해 추가적인 연구가 필요하다.

회수율 및 3반복 상대표준편차(relative standard deviation; RSD) 범위에 대한 농약 다성분의 분포는 Table 5와 같다. 바다장어에서 236-255성분(전체 중 86.4~93.4%), 넙치에서 245-249성분(89.7~91.2%), 새우에서 170-207성분(62.3~75.8%)이 회수율 70~120% 및 RSD 20% 이하로 대부분의 농약이 SANTE 가이드라인에서 허용하는 회수율 범위를 충족함을 확인하였다(SANTE/11312/2021, 2023). 새우 시료에서 허용 회수율 범위를 충족하는 농약 성분의 개수가 다소 적은데, 이는 55-81성분(20.1~29.7%)의

Table 4. Recovery rates and relative standard deviations (RSD) for 273 target pesticides in conger eel, flatfish, and shrimp at fortification levels of 0.01 mg/kg and 0.1 mg/kg

No.	Compound name	Recovery, % (RSD, %)					
		Conger eel		Flatfish		Shrimp	
		0.01 mg/kg	0.1 mg/kg	0.01 mg/kg	0.1 mg/kg	0.01 mg/kg	0.1 mg/kg
1	2,3,5-Trimethacarb	100.5 (5.6)	91.9 (2.3)	97.0 (3.8)	92.9 (2.4)	94.1 (2.9)	92.1 (1.7)
2	3,4,5-Trimethacarb	97.9 (3.4)	90.7 (1.8)	96.1 (3.0)	92.5 (3.1)	92.1 (3.0)	96.3 (1.2)
3	Carbofuran-3-hydroxy	95.4 (5.2)	89.2 (2.2)	102.0 (8.6)	93.6 (1.9)	86.8 (3.2)	99.8 (1.5)
4	Acetamiprid	100.1 (4.4)	86.6 (1.6)	86.8 (1.2)	89.3 (2.4)	99.8 (3.0)	86.9 (1.7)
5	Acibenzolar-S-methyl	89.3 (0.4)	94.6 (1.1)	86.9 (4.3)	95.0 (2.0)	60.0 (1.8)	77.5 (1.8)
6	Allethrin	99.2 (2.4)	100.2 (0.9)	96.4 (2.1)	100.2 (1.2)	62.9 (3.0)	69.3 (1.1)
7	Ametoctradin	96.6 (3.9)	99.1 (2.4)	97.0 (1.8)	98.4 (2.4)	66.7 (1.3)	64.8 (2.4)
8	Amisulbrom	96.5 (1.6)	98.4 (0.6)	91.2 (4.4)	96.0 (1.6)	56.7 (1.3)	71.5 (1.3)
9	Anilofos	101.2 (4.4)	89.9 (1.7)	100.0 (0.7)	90.9 (1.7)	78.9 (3.0)	83.6 (2.1)
10	Azaconazole	95.1 (3.3)	85.5 (1.4)	115.8 (1.7)	94.0 (2.5)	107.8 (1.3)	83.2 (1.9)
11	Azinphos-methyl	105.2 (6.8)	90.7 (3.7)	94.7 (4.7)	90.0 (5.3)	81.7 (5.2)	77.4 (5.8)
12	Azoxystrobin	99.2 (1.2)	92.5 (0.1)	99.4 (1.2)	93.5 (2.4)	84.8 (1.7)	93.7 (1.9)
13	Benalaxyl	97.3 (4.3)	89.7 (0.5)	95.1 (0.9)	90.2 (1.6)	76.1 (1.7)	88.6 (1.2)
14	Bendiocarb	101.3 (1.1)	88.5 (0.7)	102.7 (0.7)	92.7 (1.7)	103.5 (2.3)	100.5 (0.6)
15	Bensulide	100.8 (5.6)	89.0 (0.9)	96.5 (2.3)	89.7 (2.0)	67.2 (2.9)	73.2 (1.5)
16	Benthiavalicarb-isopropyl	100.5 (3.9)	88.8 (0.9)	99.3 (2.3)	90.1 (2.1)	89.5 (1.1)	81.2 (1.0)
17	Benzoximate	84.0 (2.6)	84.8 (0.6)	89.8 (4.5)	97.1 (2.9)	18.0 (4.4)	57.3 (2.0)
18	Benzyladenine	82.9 (3.1)	71.8 (4.7)	79.4 (1.8)	71.2 (0.5)	73.3 (2.3)	66.8 (1.5)
19	Bifenox	62.2 (7.6)	102.0 (2.7)	91.0 (6.5)	101.5 (1.1)	61.5 (12.1)	84.3 (1.4)
20	Bistrifluron	N.D. a)	111.9 (3.3)	132.8 (4.8)	98.5 (4.6)	6.2 (55.0)	69.0 (2.7)
21	Bitertanol	97.1 (2.9)	97.7 (1.5)	92.9 (2.6)	95.6 (2.4)	68.0 (3.5)	76.0 (1.6)
22	Bixafen	103.3 (4.9)	86.3 (1.0)	99.9 (2.5)	88.2 (2.7)	69.5 (3.1)	72.0 (0.8)
23	Bromacil	N.D. a)	N.D.	N.D.	99.8 (2.6)	N.D.	N.D.
24	BTS 44595	99.1 (2.6)	85.7 (1.6)	98.3 (0.8)	87.1 (0.9)	74.3 (2.0)	68.9 (0.9)
25	BTS 44596	101.6 (4.2)	89.8 (1.6)	99.9 (0.6)	90.6 (1.7)	80.0 (3.4)	83.7 (2.2)
26	Cafenstrole	105.7 (5.3)	86.5 (1.5)	100.2 (2.1)	89.1 (2.0)	86.5 (2.3)	76.2 (1.8)
27	Carbaryl	101.2 (3.8)	94.0 (5.0)	97.9 (0.9)	101.3 (3.2)	94.2 (5.3)	96.7 (2.7)
28	Carbendazim	65.3 (3.4)	73.3 (0.7)	62.0 (1.3)	84.4 (1.4)	N.D.	N.D.
29	Carbetamide	94.5 (4.0)	88.7 (3.2)	91.3 (2.2)	91.8 (1.4)	90.1 (1.5)	100.6 (2.0)
30	Carbofuran	69.9 (3.3)	127.5 (0.9)	163.0 (1.0)	131.1 (0.9)	150.2 (2.6)	122.4 (0.7)
31	Carbophenothion	98.3 (5.4)	90.7 (0.8)	88.5 (0.9)	88.7 (3.1)	58.1 (1.7)	62.6 (0.7)
32	Carfentrazone-ethyl	55.6 (6.6)	84.0 (0.9)	81.0 (3.3)	88.3 (2.1)	60.4 (8.3)	88.5 (0.3)
33	Carpropamide	98.4 (6.3)	87.0 (0.6)	96.0 (1.7)	87.8 (1.9)	69.3 (2.6)	72.0 (0.4)
34	Chlorantraniliprole	109.3 (4.3)	87.3 (1.7)	105.1 (2.8)	87.1 (2.4)	89.1 (1.5)	74.1 (3.0)
35	Chlorfenvinphos	99.3 (4.3)	102.0 (1.4)	95.1 (0.6)	102.0 (2.7)	75.6 (1.8)	87.8 (1.4)
36	Chlorfluazuron	92.4 (3.5)	93.0 (1.0)	93.5 (2.8)	95.2 (2.9)	52.0 (2.8)	61.0 (0.2)
37	Chloridazon	95.4 (2.7)	82.2 (2.4)	93.1 (1.5)	86.1 (1.0)	88.5 (1.4)	77.0 (1.1)
38	Chlorobenzuron	114.1 (5.5)	92.8 (0.9)	97.2 (1.8)	84.5 (1.1)	58.0 (1.2)	68.3 (0.3)
39	Chlorotoluron	95.3 (3.6)	87.0 (1.8)	95.3 (1.3)	86.9 (2.6)	87.0 (0.5)	76.4 (0.9)
40	Chloroxuron	98.7 (3.9)	88.3 (0.3)	96.3 (0.4)	89.1 (3.2)	79.0 (0.9)	73.4 (1.2)
41	Chromafenozide	102.1 (4.2)	90.2 (0.3)	99.1 (2.9)	90.0 (2.4)	75.2 (1.6)	77.9 (1.2)
42	Clethodim	69.1 (1.8)	70.2 (1.2)	65.9 (4.9)	65.6 (1.1)	54.1 (5.3)	53.3 (2.4)
43	Clethodim sulfone	64.4 (2.7)	58.7 (3.3)	53.8 (7.8)	59.9 (1.7)	43.7 (12.3)	49.9 (5.5)

No.	Compound name	Recovery, % (RSD, %)					
		Conger eel		Flatfish		Shrimp	
		0.01 mg/kg	0.1 mg/kg	0.01 mg/kg	0.1 mg/kg	0.01 mg/kg	0.1 mg/kg
44	Clethodim sulfoxide	36.5 (4.3)	35.8 (2.8)	25.9 (17.3)	34.7 (1.7)	14.8 (17.4)	26.8 (3.7)
45	Clofentezine	83.1 (7.5)	95.3 (1.3)	84.5 (2.4)	95.0 (2.2)	34.6 (2.7)	67.4 (1.9)
46	Clomazone	106.7 (2.9)	89.9 (1.3)	101.6 (1.9)	90.5 (1.4)	98.9 (0.7)	81.0 (1.3)
47	Clomeprop	97.4 (3.1)	89.6 (0.3)	98.2 (1.1)	89.9 (2.9)	60.9 (1.1)	79.0 (1.7)
48	Crufomate	98.0 (4.3)	87.8 (1.0)	94.6 (1.1)	87.2 (2.4)	80.0 (3.2)	74.4 (1.4)
49	Cyanazine	87.4 (3.0)	81.2 (2.3)	104.8 (1.5)	97.6 (2.6)	95.2 (2.6)	91.2 (3.9)
50	Cyantraniliprole	103.9 (1.1)	89.7 (2.4)	100.9 (1.7)	92.2 (1.3)	89.3 (0.8)	77.3 (1.6)
51	Cyazofamid	100.7 (5.5)	85.9 (1.7)	98.9 (3.7)	85.2 (2.7)	66.3 (2.2)	70.4 (3.2)
52	Cyclaniliprole	97.9 (3.5)	82.6 (2.3)	97.3 (1.2)	81.3 (1.7)	55.9 (4.9)	62.1 (2.3)
53	Cycloate	91.9 (1.6)	94.2 (0.7)	90.2 (2.8)	92.1 (2.2)	72.3 (1.2)	72.4 (1.3)
54	Cycloprothrin	95.3 (1.4)	96.0 (0.5)	92.6 (1.7)	94.4 (3.0)	92.1 (1.7)	63.5 (1.1)
55	Cyclosulfamuron	110.7 (6.0)	47.3 (3.7)	101.6 (9.5)	42.4 (2.6)	74.8 (8.7)	34.9 (10.7)
56	Cyenopyrafen	143.4 (2.6)	77.3 (0.6)	124.8 (0.6)	65.5 (0.9)	21.6 (2.0)	41.4 (4.6)
57	Cyhalofop-butyl	73.5 (7.8)	96.1 (0.1)	86.2 (7.9)	93.9 (0.7)	52.0 (5.9)	73.1 (0.7)
58	Cymoxanil	109.5 (3.2)	82.3 (2.0)	105.0 (0.7)	101.4 (2.7)	110.8 (2.6)	78.1 (0.3)
59	Cyproconazole	97.6 (16.7)	81.6 (5.2)	106.4 (12.4)	86.3 (5.6)	81.7 (14.1)	74.4 (6.5)
60	Cyromazine	64.7 (21.6)	30.1 (7.0)	51.7 (2.0)	23.8 (4.3)	63.5 (12.1)	33.5 (6.7)
61	Daimuron (Dymron)	103.6 (3.7)	88.5 (0.6)	102.1 (2.1)	91.9 (2.0)	83.0 (1.5)	73.2 (1.0)
62	Demeton-S	93.6 (3.1)	89.0 (1.4)	94.8 (2.7)	99.7 (3.7)	92.5 (2.6)	95.0 (2.3)
63	Demeton-S sulfone	97.5 (2.2)	89.5 (3.3)	97.7 (1.8)	107.6 (0.9)	92.6 (2.3)	83.0 (0.5)
64	Demeton-S-methylsulfone	89.8 (4.4)	82.9 (1.3)	87.9 (2.2)	84.7 (2.2)	85.6 (2.7)	79.6 (1.7)
65	Desmetryn	113.7 (1.9)	92.3 (1.8)	117.0 (1.4)	102.8 (1.9)	104.9 (1.6)	86.5 (3.0)
66	Dichlorvos	45.5 (2.9)	92.1 (0.6)	110.9 (0.3)	87.1 (1.5)	109.3 (10.1)	85.5 (9.0)
67	Diclobutrazol	97.1 (11.1)	83.0 (0.9)	116.1 (2.7)	82.3 (1.9)	85.2 (3.7)	66.1 (2.5)
68	Diclofop-methyl	N.D.	104.9 (1.9)	60.8 (14.0)	102.9 (4.0)	48.7 (5.9)	76.3 (1.7)
69	Dimepiperate	100.5 (1.5)	89.9 (1.3)	100.6 (1.6)	100.7 (0.9)	76.2 (1.1)	76.1 (1.1)
70	Dimethametryn	95.1 (2.2)	97.1 (0.5)	95.8 (1.4)	94.2 (2.2)	80.4 (1.6)	78.5 (3.3)
71	Dimethoate	97.8 (3.2)	91.7 (1.4)	93.4 (3.3)	95.7 (1.1)	93.7 (1.5)	90.9 (0.4)
72	Dimethylvinphos	103.0 (4.8)	86.3 (1.8)	100.3 (3.4)	87.0 (3.1)	85.4 (3.1)	74.0 (2.6)
73	Diphenamid	107.4 (2.0)	89.9 (1.3)	107.0 (1.1)	92.6 (1.5)	98.9 (1.7)	80.5 (3.0)
74	Disulfoton sulfone	100.9 (2.7)	92.9 (1.9)	98.9 (0.9)	92.9 (3.2)	91.2 (1.8)	82.2 (0.3)
75	Disulfoton sulfoxide	97.0 (2.0)	88.8 (1.6)	101.5 (0.9)	101.5 (0.6)	91.7 (0.8)	95.1 (0.9)
76	Diuron	80.8 (3.2)	84.9 (0.4)	79.1 (1.0)	86.2 (3.0)	71.2 (1.5)	73.9 (1.3)
77	Enamectin B1a	79.0 (1.1)	91.6 (1.9)	77.1 (0.7)	88.6 (1.6)	75.0 (1.8)	65.1 (1.5)
78	Esprocarb	98.8 (1.7)	90.0 (1.7)	97.2 (2.1)	90.8 (2.3)	67.6 (1.6)	78.7 (2.4)
79	Ethaboxam	76.3 (0.4)	93.7 (0.9)	110.7 (1.7)	94.9 (0.6)	116.6 (1.6)	77.2 (2.7)
80	Ethiofencarb	101.1 (2.1)	91.9 (0.4)	96.5 (5.2)	95.3 (0.8)	97.4 (1.4)	98.2 (1.0)
81	Etrimfos	97.3 (3.7)	102.8 (0.7)	96.4 (0.5)	100.5 (2.0)	74.5 (1.4)	83.3 (1.0)
82	Fenamiphos	100.8 (4.1)	88.4 (1.9)	99.2 (0.9)	90.1 (3.2)	89.6 (3.1)	78.7 (0.6)
83	Fenazaquin	75.2 (11.4)	81.0 (9.7)	146.3 (6.5)	66.3 (9.6)	86.1 (8.9)	53.5 (7.8)
84	Fenfuram	110.1 (2.6)	83.8 (1.1)	117.3 (1.6)	105.2 (1.0)	105.4 (0.6)	92.9 (1.6)
85	Fenhexamid	56.9 (14.0)	60.5 (9.5)	108.4 (8.2)	51.0 (5.0)	79.2 (10.5)	42.4 (16.6)
86	Fenothiocarb	103.8 (3.2)	89.8 (0.3)	101.7 (1.9)	91.5 (2.0)	92.9 (2.5)	91.3 (1.0)
87	Fenoxaprop-ethyl	89.1 (2.5)	90.8 (0.8)	96.2 (0.3)	92.3 (1.8)	60.6 (1.4)	84.9 (0.8)
88	Fenoxycarb	100.5 (6.5)	88.5 (1.0)	96.1 (2.0)	90.4 (1.3)	75.9 (1.7)	74.3 (0.8)

No.	Compound name	Recovery, % (RSD, %)					
		Conger eel		Flatfish		Shrimp	
		0.01 mg/kg	0.1 mg/kg	0.01 mg/kg	0.1 mg/kg	0.01 mg/kg	0.1 mg/kg
89	Fenpyroximate	94.0 (3.3)	98.7 (1.5)	90.5 (0.3)	93.2 (2.5)	107.4 (0.7)	69.5 (1.0)
90	Fensulfothion	101.7 (3.0)	87.0 (0.7)	99.1 (0.4)	89.0 (2.9)	91.3 (1.4)	78.1 (0.3)
91	Fentrazamide	103.3 (5.3)	92.2 (2.0)	97.6 (1.2)	92.5 (1.8)	75.0 (3.0)	88.9 (0.7)
92	Ferimzone	94.8 (1.3)	100.4 (0.9)	91.9 (1.0)	92.0 (1.4)	81.7 (2.0)	84.5 (1.7)
93	Flonicamid	70.6 (6.7)	71.8 (3.2)	67.8 (1.3)	73.1 (3.6)	49.2 (5.6)	70.7 (2.2)
94	Fluacrypyrim	100.1 (1.5)	93.7 (1.1)	100.0 (1.7)	102.2 (1.9)	69.7 (1.9)	81.6 (2.1)
95	Fluazinam	60.9 (1.6)	46.8 (0.3)	78.3 (2.3)	49.4 (1.3)	N.D.	37.2 (0.6)
96	Flubendiamide	93.7 (8.9)	98.1 (2.7)	88.5 (5.4)	93.2 (5.8)	112.3 (3.0)	80.1 (1.6)
97	Flufenoxuron	94.0 (4.2)	94.0 (0.4)	95.9 (1.3)	96.4 (2.3)	101.4 (1.1)	63.0 (1.5)
98	Flumioxazin	104.8 (5.9)	91.4 (1.3)	98.9 (4.2)	94.6 (2.3)	61.6 (3.8)	79.5 (0.8)
99	Fluometuron	96.1 (2.7)	88.3 (1.4)	92.6 (0.3)	86.1 (1.1)	88.7 (2.1)	80.4 (1.8)
100	Fluopicolide	101.3 (5.6)	86.4 (0.3)	99.4 (0.5)	87.2 (2.0)	78.3 (1.4)	73.7 (1.0)
101	Flupoxam	94.2 (4.9)	87.4 (1.6)	92.1 (1.4)	87.1 (1.2)	61.9 (1.3)	68.5 (1.1)
102	Flupyradifurone	108.6 (6.5)	98.0 (1.8)	102.4 (3.7)	94.9 (3.2)	101.3 (3.7)	90.8 (3.7)
103	Fluridone	96.4 (0.3)	91.3 (0.5)	93.4 (1.1)	92.3 (3.0)	77.2 (1.6)	83.8 (3.8)
104	Flusulfamide	88.8 (1.0)	103.6 (5.5)	80.2 (4.0)	84.2 (5.0)	115.2 (6.5)	59.6 (4.1)
105	Fluthiacet-methyl	69.6 (5.3)	86.9 (1.1)	93.3 (0.7)	96.2 (1.5)	12.0 (6.6)	65.3 (3.3)
106	Flutolanil	108.7 (5.3)	88.1 (1.0)	104.7 (2.6)	89.2 (1.3)	83.7 (2.8)	75.8 (0.8)
107	Flutriafol	102.7 (5.1)	90.8 (1.4)	118.8 (0.9)	95.1 (2.4)	106.2 (1.6)	80.8 (1.6)
108	Fluxametamide	N.D.	99.3 (4.2)	96.5 (7.6)	112.9 (4.3)	N.D.	63.5 (2.2)
109	Fonofos	103.1 (2.9)	98.3 (0.7)	99.2 (1.5)	97.1 (2.5)	78.7 (2.6)	76.9 (0.5)
110	Forchlorfenuron	93.3 (3.9)	78.1 (0.9)	89.9 (0.5)	79.8 (1.9)	72.9 (1.9)	63.4 (0.9)
111	Fosthiazate	106.8 (1.4)	99.7 (0.5)	104.5 (0.7)	102.3 (1.4)	98.7 (1.1)	92.8 (1.8)
112	Halosulfuron-methyl	70.8 (10.7)	71.0 (4.4)	70.0 (6.8)	67.6 (1.5)	52.4 (9.1)	62.7 (9.1)
113	Hexaconazole	112.3 (3.5)	91.8 (3.3)	96.7 (1.1)	99.3 (1.8)	72.3 (1.6)	65.1 (1.4)
114	Hexaflumuron	101.9 (4.5)	98.3 (1.8)	102.5 (3.9)	98.0 (2.2)	60.1 (1.8)	70.9 (1.7)
115	Hexazinone	105.0 (1.2)	84.8 (0.5)	107.3 (0.3)	87.4 (2.0)	99.4 (1.3)	79.0 (2.4)
116	Imazalil	99.6 (1.0)	96.2 (0.7)	98.0 (1.3)	101.4 (0.6)	77.8 (1.0)	77.2 (1.7)
117	Imibenconazole	94.3 (2.8)	91.6 (0.6)	95.1 (2.7)	93.1 (1.4)	51.5 (1.1)	63.3 (1.4)
118	Imicyafos	105.6 (1.7)	87.0 (0.8)	106.4 (1.0)	90.9 (0.4)	103.6 (1.2)	82.7 (2.2)
119	Imidacloprid	104.2 (3.5)	84.5 (0.4)	79.8 (2.6)	81.5 (1.3)	98.7 (3.0)	77.6 (1.3)
120	Inabenfide	99.6 (4.6)	80.7 (2.1)	91.3 (2.0)	82.5 (2.0)	78.4 (2.9)	68.2 (1.7)
121	Indanofan	101.9 (9.3)	85.8 (4.2)	97.2 (6.5)	83.5 (3.6)	79.7 (5.6)	71.8 (4.1)
122	Indaziflam	11.3 (3.7)	85.2 (1.2)	9.1 (1.5)	86.8 (3.0)	5.0 (3.2)	70.8 (2.2)
123	Ipfencarbazone	99.4 (7.4)	85.5 (1.2)	98.3 (0.6)	86.7 (2.9)	72.2 (3.2)	71.8 (1.5)
124	Iprovalicarb	99.5 (5.0)	89.9 (1.6)	93.8 (1.7)	90.7 (3.0)	88.5 (2.8)	95.6 (1.8)
125	Isazofos	106.8 (3.4)	90.4 (0.3)	103.5 (1.9)	93.3 (3.0)	91.6 (1.3)	93.3 (2.1)
126	Isoproturon	104.6 (3.1)	86.6 (0.2)	102.4 (1.5)	90.3 (0.7)	97.6 (1.4)	78.9 (1.2)
127	Isoxaben	98.8 (5.7)	88.4 (1.9)	97.1 (5.0)	86.4 (4.0)	78.4 (3.4)	73.1 (3.0)
128	Isoxathion	104.5 (3.0)	92.0 (3.6)	103.3 (0.8)	93.1 (1.5)	69.0 (2.7)	80.1 (1.4)
129	Lenacil	113.5 (5.8)	86.6 (0.7)	111.5 (1.4)	91.0 (2.4)	99.4 (3.5)	76.7 (2.0)
130	Linuron	102.2 (4.6)	86.5 (1.6)	98.5 (2.1)	90.0 (2.7)	93.0 (3.2)	88.8 (0.8)
131	Lufenuron	104.2 (3.9)	88.8 (0.5)	105.7 (1.7)	100.0 (2.0)	52.4 (1.8)	67.1 (3.2)
132	malaoxon	89.8 (1.0)	87.1 (0.9)	100.8 (1.1)	92.3 (2.1)	101.7 (3.0)	100.0 (0.5)
133	Malathion	95.4 (2.9)	87.5 (0.5)	102.0 (0.6)	90.2 (1.9)	87.7 (2.0)	78.7 (0.4)

No.	Compound name	Recovery, % (RSD, %)					
		Conger eel		Flatfish		Shrimp	
		0.01 mg/kg	0.1 mg/kg	0.01 mg/kg	0.1 mg/kg	0.01 mg/kg	0.1 mg/kg
134	Mandestrobin	101.3 (2.8)	88.6 (0.3)	101.3 (1.2)	90.9 (1.5)	82.0 (2.1)	86.1 (1.0)
135	Mandipropamid	106.3 (3.5)	89.8 (1.7)	100.7 (1.2)	91.1 (2.6)	78.2 (2.8)	75.5 (0.3)
136	Mecarbam	101.6 (3.8)	88.0 (1.8)	97.5 (1.7)	90.4 (2.1)	82.7 (3.6)	91.3 (1.2)
137	Mefenacet	102.8 (1.9)	88.0 (3.4)	103.1 (0.4)	90.8 (2.4)	87.3 (1.8)	88.4 (1.3)
138	Mefentrifluconazole	95.4 (6.5)	82.3 (1.0)	99.8 (3.0)	98.2 (2.4)	67.3 (1.1)	77.9 (0.6)
139	Mepanipirim	102.8 (3.0)	87.6 (2.4)	99.4 (1.1)	88.3 (3.4)	85.5 (1.8)	70.1 (2.8)
140	Mephosfolan	102.5 (2.4)	90.5 (1.3)	105.8 (0.4)	102.5 (2.0)	101.9 (1.6)	93.8 (1.4)
141	Mepronil	109.6 (5.4)	86.4 (0.5)	105.6 (0.5)	88.0 (1.7)	89.4 (2.3)	74.4 (2.3)
142	Metaflumizone	93.7 (2.6)	89.9 (1.5)	92.1 (0.6)	90.5 (1.2)	51.9 (1.9)	66.7 (2.2)
143	Metamifop	101.0 (2.0)	104.2 (0.9)	97.8 (0.6)	102.9 (2.3)	59.3 (2.0)	80.1 (0.4)
144	Metamitron	115.3 (2.9)	90.4 (2.5)	112.2 (2.7)	93.6 (1.3)	103.0 (2.4)	82.9 (1.3)
145	Metconazole	97.6 (6.2)	85.7 (0.9)	100.9 (1.9)	99.2 (1.8)	74.9 (3.4)	78.8 (0.3)
146	Methabenzthiazuron	103.7 (0.5)	85.5 (0.7)	102.6 (1.2)	88.8 (1.7)	95.9 (2.0)	76.9 (0.9)
147	Methiocarb	100.9 (6.7)	96.2 (4.2)	91.2 (5.2)	94.7 (3.6)	79.2 (2.5)	79.8 (5.1)
148	Methoxyfenozide	107.1 (4.0)	86.9 (1.6)	102.2 (1.0)	89.7 (1.5)	80.1 (2.9)	75.8 (2.0)
149	Metolcarb	92.2 (4.9)	99.9 (4.2)	97.0 (1.4)	101.1 (1.5)	101.4 (3.0)	97.4 (1.1)
150	Metominostrobin	104.3 (2.0)	89.2 (2.7)	102.8 (0.3)	93.3 (2.1)	97.8 (2.8)	93.6 (1.2)
151	Metrafenone	97.7 (2.2)	90.5 (0.8)	98.2 (1.2)	98.7 (1.7)	65.2 (1.7)	75.2 (2.1)
152	Mevinphos	79.9 (6.1)	96.7 (2.5)	76.7 (1.5)	96.9 (2.7)	78.5 (4.2)	96.2 (1.4)
153	MGK-264	107.8 (5.9)	91.0 (1.1)	110.2 (1.4)	90.5 (2.5)	90.2 (1.1)	85.7 (2.3)
154	Molinate	98.4 (2.5)	92.4 (1.5)	95.8 (1.5)	95.5 (1.1)	89.9 (3.0)	83.7 (2.1)
155	Napropamide	103.8 (1.6)	85.4 (1.7)	102.4 (1.5)	88.5 (3.1)	87.9 (2.8)	73.8 (1.5)
156	Neburon	103.0 (4.3)	85.9 (0.4)	101.1 (1.6)	88.1 (1.8)	77.7 (2.9)	71.2 (1.4)
157	Nitenpyram	75.1 (4.2)	67.8 (2.1)	73.0 (0.8)	66.5 (3.6)	63.8 (2.9)	68.9 (2.9)
158	Norea (Noruron)	94.6 (3.8)	85.8 (3.5)	90.7 (3.8)	94.9 (3.3)	82.3 (3.2)	82.0 (3.1)
159	Norflurazon	98.8 (3.2)	86.6 (1.3)	96.9 (1.2)	88.7 (2.5)	90.4 (1.6)	92.1 (1.6)
160	Novaluron	93.5 (3.5)	93.9 (0.1)	92.4 (2.1)	93.8 (2.6)	49.3 (4.8)	68.7 (1.2)
161	Ofurace	104.2 (2.9)	88.3 (0.4)	104.4 (0.7)	91.4 (2.1)	98.0 (2.3)	81.9 (0.4)
162	Omethoate	85.6 (23.9)	88.9 (10.4)	74.1 (3.3)	77.8 (7.7)	66.4 (14.0)	87.3 (10.3)
163	Orysastrobin	98.1 (1.8)	94.9 (0.4)	100.0 (0.9)	103.9 (1.6)	86.4 (1.1)	90.8 (1.3)
164	Oryzalin	85.6 (8.3)	100.1 (0.7)	98.8 (9.7)	102.4 (3.2)	70.0 (7.5)	75.2 (2.8)
165	Oxadiargyl	102.7 (3.2)	94.0 (1.4)	100.5 (3.8)	103.7 (1.8)	68.4 (4.7)	84.5 (0.8)
166	Oxamyl	N.D.	85.5 (4.9)	N.D.	84.1 (4.8)	80.3 (13.1)	85.8 (1.5)
167	Oxathiapiprolin	95.3 (4.1)	91.3 (1.4)	96.5 (2.9)	102.3 (2.6)	69.5 (2.5)	91.1 (1.5)
168	Oxaziclomefone	95.8 (3.0)	90.4 (1.4)	99.1 (0.6)	102.6 (1.6)	57.6 (1.3)	76.9 (0.4)
169	Oxycarboxin	94.8 (3.2)	88.0 (2.0)	91.0 (0.6)	88.8 (1.3)	82.1 (0.9)	79.5 (1.3)
170	Oxydemeton-methyl	88.7 (2.3)	77.9 (3.2)	88.4 (0.7)	78.2 (4.0)	84.0 (0.6)	74.1 (3.3)
171	Parathion-Methyl	61.1 (8.6)	92.5 (1.9)	78.8 (2.8)	96.4 (1.7)	180.5 (2.4)	80.5 (1.0)
172	Pebulate	95.5 (2.1)	95.3 (0.7)	96.0 (1.8)	94.2 (1.8)	72.2 (1.0)	75.9 (2.1)
173	Penconazole	103.9 (5.4)	84.8 (1.3)	98.8 (1.9)	84.1 (1.0)	84.1 (1.2)	69.4 (0.8)
174	Pencycuron	103.7 (3.6)	101.5 (2.3)	97.4 (0.4)	91.5 (1.4)	61.5 (1.3)	77.4 (3.2)
175	Phenmedipham	N.D.	98.0 (0.3)	N.D.	118.6 (2.5)	N.D.	92.0 (11.3)
176	Phenothrin	87.8 (7.3)	85.9 (0.6)	85.4 (3.2)	83.3 (1.7)	41.1 (2.1)	56.7 (1.4)
177	Phorate oxon	93.9 (3.8)	85.6 (1.3)	98.4 (1.0)	88.3 (1.8)	92.1 (0.4)	83.8 (0.7)
178	Phorate oxon sulfone	68.4 (4.5)	99.8 (4.0)	79.8 (1.9)	102.8 (2.0)	89.0 (5.4)	98.7 (1.5)

No.	Compound name	Recovery, % (RSD, %)					
		Conger eel		Flatfish		Shrimp	
		0.01 mg/kg	0.1 mg/kg	0.01 mg/kg	0.1 mg/kg	0.01 mg/kg	0.1 mg/kg
179	Phorate oxon sulfoxide	95.4 (5.6)	93.5 (5.8)	86.0 (1.6)	106.2 (20.3)	89.5 (9.1)	103.8 (4.5)
180	Phorate sulfone	102.3 (3.1)	89.5 (0.6)	99.0 (1.3)	92.4 (1.9)	99.4 (2.8)	100.7 (1.2)
181	Phorate sulfoxide	97.2 (1.5)	86.7 (1.7)	97.0 (0.3)	86.0 (2.3)	92.8 (1.1)	92.5 (0.9)
182	Phosfolan	99.5 (2.2)	88.9 (1.7)	98.5 (1.1)	94.3 (1.8)	96.8 (0.8)	95.6 (2.2)
183	Phoxim	99.0 (2.8)	90.3 (1.5)	97.0 (0.2)	92.9 (1.9)	59.4 (2.6)	81.9 (0.2)
184	Picarbutrazox	97.9 (1.7)	90.6 (1.6)	97.0 (0.6)	92.1 (2.3)	67.3 (1.5)	86.1 (0.8)
185	Picolinafen	104.8 (1.5)	92.6 (0.3)	105.6 (0.8)	94.0 (1.2)	41.0 (3.0)	78.4 (1.7)
186	Piperophos	101.7 (2.6)	100.2 (0.7)	98.6 (0.6)	101.8 (0.6)	73.4 (2.1)	80.4 (3.3)
187	Pretilachlor	96.1 (2.1)	97.4 (0.8)	64.7 (6.0)	56.2 (2.9)	62.5 (2.2)	70.7 (1.4)
188	Promecarb	99.7 (5.4)	93.0 (2.3)	94.8 (3.2)	90.7 (2.4)	83.3 (3.1)	92.3 (1.0)
189	Prometon	107.4 (0.9)	91.5 (0.8)	110.6 (1.2)	93.8 (2.7)	108.6 (16.6)	103.4 (15.2)
190	Prometryn	101.5 (3.0)	91.3 (0.1)	101.4 (1.5)	93.0 (1.7)	92.7 (1.1)	86.7 (3.0)
191	Propamocarb	47.1 (20.3)	48.0 (15.4)	36.4 (6.0)	37.3 (3.4)	20.4 (22.5)	45.1 (11.5)
192	Propazine	100.9 (2.7)	88.6 (1.4)	96.8 (0.4)	89.3 (2.2)	91.9 (3.1)	88.7 (2.2)
193	Propoxur	102.5 (4.0)	89.5 (1.5)	104.0 (2.6)	107.0 (1.0)	96.0 (2.5)	101.5 (0.9)
194	Propyrisulfuron	33.4 (8.8)	35.8 (6.2)	29.9 (18.0)	32.7 (5.3)	18.6 (15.3)	26.5 (12.4)
195	Proquinazid	86.0 (2.5)	87.6 (0.3)	82.5 (1.5)	84.6 (2.9)	46.6 (1.4)	57.4 (1.8)
196	Prosulfocarb	100.3 (2.6)	102.4 (2.0)	99.2 (1.4)	101.5 (3.4)	68.2 (1.6)	78.6 (1.3)
197	Pydiflumetofen	104.8 (3.9)	104.9 (0.3)	98.6 (0.9)	91.3 (2.5)	70.0 (1.8)	87.0 (1.7)
198	Pyflubumide	88.2 (3.6)	94.0 (1.0)	88.8 (0.6)	92.1 (1.1)	41.1 (1.4)	72.7 (1.8)
199	Pyflubumide-NH	92.1 (1.1)	97.6 (1.1)	93.3 (1.4)	99.5 (2.1)	57.3 (2.5)	76.2 (0.8)
200	Pymetrozine	N.D.	32.5 (8.9)	N.D.	38.3 (3.6)	43.1 (6.8)	35.9 (7.6)
201	Pyraclonil	87.7 (7.1)	95.8 (1.1)	92.5 (2.0)	100.2 (1.0)	100.6 (1.7)	82.0 (1.3)
202	Pyraflufen-ethyl	95.5 (5.4)	77.3 (0.3)	105.0 (1.0)	82.1 (2.4)	68.4 (2.6)	69.2 (0.9)
203	Pyraziflumid	96.8 (10.4)	84.2 (4.7)	86.1 (4.9)	79.6 (5.2)	67.9 (6.4)	70.3 (6.4)
204	Pyrazolynate	40.9 (0.2)	36.9 (0.7)	N.D.	38.7 (9.1)	N.D.	16.5 (7.1)
205	Pyrazosulfuron-ethyl	69.7 (8.1)	72.4 (2.0)	64.8 (5.3)	65.2 (1.3)	57.5 (7.2)	64.6 (7.5)
206	Pyrazoxyfen	90.7 (4.5)	83.1 (0.9)	91.5 (1.2)	83.9 (1.0)	47.5 (3.5)	68.0 (1.1)
207	Pyribencarb E	103.0 (1.6)	90.6 (0.8)	102.1 (1.4)	92.9 (1.4)	95.9 (1.7)	93.0 (1.6)
208	Pyribencarb Z (KIE-9749)	106.3 (2.2)	93.5 (1.3)	107.1 (1.1)	97.4 (1.9)	92.9 (1.7)	87.4 (1.3)
209	Pyribenzoxim	98.6 (3.8)	96.1 (4.0)	98.1 (2.2)	102.2 (1.3)	44.5 (2.1)	77.7 (1.3)
210	Pyributicarb	96.4 (3.7)	87.3 (2.4)	94.6 (1.2)	88.1 (3.0)	49.7 (3.4)	75.0 (1.2)
211	Pyridaben	92.6 (7.1)	92.6 (2.2)	89.3 (3.7)	87.9 (3.2)	44.1 (0.7)	63.6 (0.7)
212	Pyridaphenthion	101.7 (4.8)	85.1 (1.3)	89.1 (3.3)	97.2 (2.8)	89.1 (1.1)	78.7 (1.2)
213	Pyrifluquinazon	72.6 (9.5)	75.6 (6.0)	69.1 (6.0)	71.0 (5.5)	45.6 (9.7)	66.3 (8.2)
214	Pyriftalid	110.5 (0.9)	92.2 (1.3)	110.6 (1.5)	94.0 (3.6)	94.6 (0.8)	77.7 (1.3)
215	Pyrimidifen	97.0 (2.3)	84.8 (1.9)	95.1 (0.8)	85.0 (3.3)	65.8 (2.1)	68.5 (1.9)
216	Pyriminobac-methyl	104.6 (1.9)	90.6 (0.8)	104.2 (1.2)	92.5 (1.2)	102.2 (2.1)	95.5 (1.1)
217	Pyrimisulfan	64.8 (2.3)	64.9 (3.8)	60.2 (9.5)	62.4 (1.6)	53.6 (5.0)	56.7 (4.7)
218	Pyriofenone	102.7 (2.3)	90.7 (0.8)	101.9 (1.6)	91.3 (1.6)	73.9 (2.2)	85.6 (1.9)
219	Pyriproxifen	94.0 (4.7)	85.9 (2.0)	95.0 (1.7)	96.6 (3.0)	51.2 (1.6)	71.3 (3.5)
220	Pyroquilon	99.8 (2.1)	85.3 (2.3)	96.5 (2.3)	88.5 (2.6)	96.8 (1.8)	85.1 (0.8)
221	Quinoclamine	98.6 (3.4)	82.5 (1.0)	93.3 (1.5)	85.5 (2.8)	94.8 (4.8)	78.4 (0.5)
222	Quizalofop-ethyl	60.5 (3.8)	100.0 (2.2)	88.5 (2.8)	96.6 (1.4)	69.8 (4.4)	81.9 (2.3)
223	Resmethrin	84.2 (2.8)	80.3 (0.5)	74.7 (3.8)	75.8 (1.3)	40.9 (3.4)	55.6 (0.8)

No.	Compound name	Recovery, % (RSD, %)					
		Conger eel		Flatfish		Shrimp	
		0.01 mg/kg	0.1 mg/kg	0.01 mg/kg	0.1 mg/kg	0.01 mg/kg	0.1 mg/kg
224	Secbumeton	111.6 (0.9)	101.0 (0.7)	110.5 (0.7)	90.0 (4.8)	N.D.	N.D.
225	Sedaxane	105.2 (2.2)	86.6 (2.2)	104.6 (1.0)	91.6 (1.7)	83.0 (1.5)	75.3 (1.1)
226	Sethoxydim	78.0 (1.5)	82.6 (0.3)	76.3 (1.0)	78.5 (1.2)	62.9 (2.8)	70.5 (1.2)
227	Simazine	106.9 (1.8)	85.7 (0.5)	108.5 (1.6)	88.6 (1.0)	100.0 (0.8)	80.1 (0.7)
228	Simetryn	113.8 (1.9)	92.3 (1.8)	117.0 (1.4)	102.8 (1.9)	104.9 (1.6)	86.5 (3.0)
229	Spinetoram-J	84.6 (1.7)	89.4 (0.8)	84.9 (1.0)	90.4 (2.5)	46.8 (0.7)	67.9 (0.8)
230	Spinetoram-L	84.6 (2.1)	87.5 (0.3)	87.2 (0.5)	87.9 (1.0)	41.0 (1.8)	62.2 (2.3)
231	Spinosyn A	85.7 (3.8)	89.3 (2.6)	84.0 (0.7)	90.2 (2.4)	52.6 (3.2)	72.0 (1.5)
232	Spinosyn D	92.0 (2.6)	102.2 (1.4)	89.2 (0.5)	98.1 (1.6)	48.5 (4.6)	70.2 (1.0)
233	Spirodiclofen	56.7 (2.7)	57.5 (1.4)	39.2 (4.0)	33.7 (4.3)	N.D.	10.0 (9.2)
234	Spirotetramat	N.D.	26.7 (2.2)	N.D.	47.5 (3.3)	N.D.	29.2 (7.2)
235	Spirotetramat-enol	11.6 (3.5)	85.3 (1.3)	9.3 (1.0)	86.9 (3.1)	5.7 (1.2)	71.2 (1.9)
236	Sulfoxaflor	106.6 (3.3)	89.1 (2.6)	103.2 (2.4)	94.0 (1.4)	99.4 (3.7)	86.5 (0.5)
237	Sulprofos	95.5 (4.3)	90.6 (1.1)	93.0 (1.8)	91.1 (2.3)	49.5 (1.7)	69.5 (1.6)
238	Tebufenozide	100.9 (9.5)	92.5 (1.6)	96.6 (0.8)	98.5 (0.6)	78.0 (3.2)	74.6 (3.4)
239	Tebufloquin	66.5 (1.9)	95.6 (1.3)	83.0 (1.9)	94.8 (1.2)	38.4 (1.6)	82.1 (2.6)
240	Tebufloquin metabolite (M1)	127.3 (3.0)	96.1 (2.2)	113.4 (0.6)	96.5 (1.2)	115.2 (1.3)	82.5 (3.2)
241	Tebuthiuron	102.9 (1.5)	87.1 (0.7)	103.9 (0.6)	91.5 (1.2)	96.0 (0.4)	81.8 (0.7)
242	Teflubenzuron	N.D.	132.5 (2.1)	N.D.	N.D.	N.D.	82.7 (3.2)
243	Terbufos oxon	95.8 (6.1)	87.6 (2.7)	97.1 (3.7)	104.0 (2.7)	85.6 (2.0)	80.2 (3.2)
244	Terbufos oxon sulfone	72.9 (1.4)	87.9 (1.7)	77.0 (1.0)	101.4 (0.6)	93.5 (2.3)	98.2 (1.0)
245	Terbufos oxon sulfoxide	96.5 (0.2)	94.7 (1.4)	88.3 (0.9)	103.7 (1.3)	94.8 (2.7)	95.1 (0.4)
246	Terbufos sulfone	105.4 (2.7)	90.3 (1.6)	103.0 (0.8)	92.5 (1.8)	95.5 (2.0)	99.4 (1.3)
247	Terbufos sulfoxide	102.7 (0.9)	91.3 (1.7)	101.5 (0.6)	93.3 (2.2)	96.7 (0.9)	96.8 (1.5)
248	Terbumeton	106.3 (2.3)	90.6 (1.9)	111.0 (3.1)	98.2 (2.3)	97.9 (1.8)	78.5 (2.8)
249	Terbuthylazine	103.0 (3.3)	86.2 (2.4)	101.6 (1.8)	90.9 (2.4)	91.2 (1.5)	77.3 (0.7)
250	Terbutryn	101.2 (3.0)	90.5 (1.7)	103.6 (1.6)	103.6 (2.6)	91.1 (1.6)	84.2 (1.1)
251	Tetraniliprole	96.6 (7.9)	92.1 (2.1)	105.7 (1.2)	84.5 (3.3)	89.7 (1.5)	79.5 (0.8)
252	Thenylchlor	92.7 (4.5)	88.3 (2.5)	91.9 (4.1)	99.8 (3.1)	65.5 (2.1)	84.8 (1.7)
253	Thiabendazole	95.9 (2.4)	94.6 (0.8)	94.2 (1.6)	95.6 (1.3)	86.8 (1.8)	84.9 (1.6)
254	Thiacloprid	104.8 (3.3)	87.1 (1.8)	100.8 (2.0)	88.4 (2.7)	101.6 (1.8)	84.1 (0.5)
255	Thiamethoxam	93.5 (2.9)	77.3 (1.8)	90.9 (2.7)	79.7 (2.1)	85.7 (3.4)	73.5 (0.8)
256	Thiazopyr	105.5 (4.3)	90.1 (1.3)	102.0 (0.6)	90.6 (1.0)	77.7 (1.7)	76.7 (1.2)
257	Thiobencarb	101.4 (3.3)	89.2 (0.4)	99.2 (1.4)	91.0 (3.2)	73.3 (2.0)	82.9 (1.7)
258	Tiadinil	96.8 (13.8)	86.1 (4.8)	84.6 (6.5)	82.4 (5.1)	71.9 (12.0)	70.4 (7.9)
259	Tolfenpyrad	96.6 (4.0)	97.0 (1.2)	96.9 (0.7)	98.4 (1.2)	57.9 (1.6)	71.6 (2.2)
260	Triafamone	102.5 (2.2)	88.6 (1.7)	103.9 (0.8)	91.1 (2.0)	96.2 (2.8)	99.3 (1.8)
261	Tri-allate	95.7 (2.0)	91.5 (0.5)	92.0 (1.8)	90.9 (4.2)	59.2 (2.4)	60.6 (1.0)
262	Triazamate	77.8 (3.2)	88.4 (1.1)	97.3 (1.8)	91.6 (3.2)	88.6 (0.7)	94.4 (1.3)
263	Tribufos	94.9 (7.0)	93.2 (3.6)	88.2 (2.6)	87.5 (4.0)	47.2 (1.2)	65.1 (0.9)
264	Tricyclazole	99.4 (2.0)	94.7 (0.6)	98.3 (1.6)	98.1 (2.1)	93.1 (1.2)	90.1 (1.2)
265	Trifloxysulfuron	20.6 (11.2)	26.3 (5.9)	18.2 (26.4)	24.2 (3.3)	12.0 (17.9)	18.2 (9.8)
266	Triflumuron	103.6 (5.9)	93.6 (1.0)	100.1 (1.5)	92.5 (2.1)	64.5 (1.5)	82.4 (0.5)
267	Triticonazole	84.1 (13.0)	80.9 (4.4)	107.7 (7.9)	92.2 (3.0)	86.2 (6.4)	77.3 (3.4)
268	TZ-1E	102.6 (1.5)	91.9 (1.5)	104.4 (2.7)	93.7 (2.1)	69.4 (1.8)	88.1 (0.4)

No.	Compound name	Recovery, % (RSD, %)					
		Conger eel		Flatfish		Shrimp	
		0.01 mg/kg	0.1 mg/kg	0.01 mg/kg	0.1 mg/kg	0.01 mg/kg	0.1 mg/kg
269	Uniconazole	92.2 (14.8)	90.4 (3.1)	87.7 (2.8)	94.3 (3.3)	94.4 (2.8)	75.6 (1.1)
270	Valifenalate	105.2 (3.6)	90.2 (1.4)	104.1 (1.8)	91.8 (2.6)	88.2 (2.8)	81.5 (2.3)
271	Vamidothion	100.6 (5.7)	92.7 (3.9)	95.0 (1.5)	94.3 (2.0)	94.3 (5.1)	118.0 (23.8)
272	Vernolate	95.5 (2.1)	95.3 (0.7)	96.1 (1.9)	94.2 (1.8)	72.2 (1.5)	75.8 (2.0)
273	XMC	111.4 (0.3)	102.8 (2.1)	103.4 (1.3)	92.0 (0.3)	102.7 (4.0)	99.6 (1.7)

^{a)} Not determined.

Table 5. Distribution of recovery ranges at fortification levels of 0.01 and 0.1 mg/kg for 273 target pesticides in conger eel, flatfish, and shrimp samples

Range (%)	RSD (%)	Conger eel		Flatfish		Shrimp	
		0.01 mg/kg	0.1 mg/kg	0.01 mg/kg	0.1 mg/kg	0.01 mg/kg	0.1 mg/kg
	N.D. ^{a)}	9 (3.3)	1 (0.4)	7 (2.6)	1 (0.4)	10 (3.7)	3 (1.1)
	<30	3 (1.1)	2 (0.7)	5 (1.8)	2 (0.7)	10 (3.7)	6 (2.2)
30~70	≤20	20 (7.3)	13 (4.8)	12 (4.4)	19 (7.0)	81 (29.7)	55 (20.1)
	>20	2 (0.7)	0 (0.0)	0 (0.0)	0 (0.0)	0 (0.0)	0 (0.0)
70~120	≤20	236 (86.4)	255 (93.4)	245 (89.7)	249 (91.2)	170 (62.3)	207 (75.8)
	>20	1 (0.4)	0 (0.0)	0 (0.0)	1 (0.4)	0 (0.0)	1 (0.4)
120~140	≤20	2 (0.7)	2 (0.7)	4 (1.5)	1 (0.4)	2 (0.7)	1 (0.4)
Sum		273 (100.0)	273 (100.0)	273 (100.0)	273 (100.0)	273 (100.0)	273 (100.0)

^{a)} Not determined.

회수율 범위가 30~70%(RSD ≤20%)로 다소 낮은 회수율을 나타냈기 때문이다. 농산물의 경우 단백질이나 지방 함유량이 높은 대두에서 일부 비극성 농약이 매질에 흡착되어 회수율이 감소한 사례가 있다[18]. 세 종류의 수산물에 대한 영양성분을 비교하였을 때, 단백질 함량은 15~20% 내외로 유사하였으나, 지방 함량이 장어 9.9~17.1%, 넙치 2.1%, 새우 0.5~5.9%로 장어의 지방 함량이 가장 많았다(국립수산물연구원, 2024). 따라서 농산물과 달리, 단백질이나 지방 함량 외에 새우의 키틴 등 특정 매질에 의해 일부 농약의 회수율이 감소되었을 것으로 보이며, 이와 관련한 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다. 더불어 회수율 결과는 UHPLC-QTOF의 특성으로 기인한 것은 아니며, 시료 중 농약 추출 효율이 주요 요소로 작용하므로, 전처리과정에서 추출/분배/정제 방법의 최적화 및 매질 특성에 따른 조정으로 새우 시료에서의 낮은 회수율을 개선하고, 분석법의 신뢰성을 높일 수 있을 것으로 기대된다.

SANTE 가이드라인에서는 회수율 범위가 30~70% 및 120~140%인 농약에 대해서도 재현성(repeatability)이 양호할 경우 확립된 분석법은 활용 가능하다고 명시하고 있다(SANTE/11312/2021, 2023). 따라서 해당 회수율 범위를 포함한 30~140% 및 RSD ≤20%인 농약을 확인한 결과, 바다장어에서 94.5~98.9%(258~270성분), 넙치에서 95.6~98.5%(261~269성분), 새우에서 92.7~96.3%(253~263성분)에 이르는 농약이 본 연구에서 확립된 분석법으로 활용가능한 것으로 확인되었다(Table 5). 따라서 해당 분석법은 바다장어, 넙치, 새우 등 다양한 수산물 시료에서 250여 개가 넘는 농약 다성분을 UHPLC-QTOF를 사용하여 신뢰성 높은 수준으로 동시 분석할 수 있는 것으로 확인되었다. 이는 수산물의 잔류 농약 관리와 식품 안전성 평가에 중요한 도구로 활용될 수 있으며, 향후 수산물의 모니터링 프로그램 및 규제 기준 설정 등에 신뢰성 있는 자료를 제공할 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 다양한 매질 특성을 가진 수산물에서도 높은 회수율과 재현성을 확보함으로써 수산물 분야의 잔류농약분석에 대한 표준화된 방법을 결정하는 데 기여할 수 있을 것으로 사료된다. 나아가 MS1 수준의 full scan 형태로 제공되는 QTOF의 포괄적인 스펙트럼 데이터는 MS1 및 MS2 수준의 스펙트럼을 동시에 제공하는 Sequential Window Acquisition of All Theoretical Mass Spectra (SWATH) 분석법과 라이브러리 데이터베이스(library database) 등을 추가로 활용하여, 향후 수산물에서의 미지 농약이나 신종 오염물질의 검출 및 식별에 유용하게 활용될 수 있을 것으로 사료된다[29].

결론

본 연구에서는 UHPLC-QTOF를 이용하여 수산물(바다장어, 넙치, 새우) 중 농약 273성분을 동시에 분석하고 검증하였다. 전체 농약 성분의 97.4~98.5%(266-269성분)가 MLOQ 0.01 mg/kg 이하로 정량 가능하며, 국내 PLS에서의 식품 중 미등록 농약 허용 기준인 0.01 mg/kg을 충족함을 확인하였다. 특히 그중 92.3~93.8%(252-256성분)은 MLOQ 0.0025 mg/kg 이하로 검출되어 매우 우수한 감도를 나타냈다. 회수율 시험 결과, 바다장어에서 94.5~98.9%(258-270성분), 넙치에서 95.6~98.5%(261-269성분), 새우에서 92.7~96.3%(253-263성분)이 회수율 30~140% 및 RSD 20% 이하로 SANTE 가이드라인에서 제시하는 분석 적합도를 충족하였다. 이는 본 연구에서 개발한 분석법이 수산물 중 다수의 농약 성분을 신뢰성 있게 분석할 수 있음을 보여준다. QTOF의 포괄적인 데이터 수집 기능을 통해 시료를 재분석하지 않고도 새로운 오염 물질을 식별할 수 있는 후향적 분석이 가능하다는 점에서, 본 연구는 수산물의 안전성 모니터링에 유용한 도구로 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 이러한 결과는 수산물의 잔류농약 관리와 식품 안전성 평가에 중요한 기여를 할 것이며, 향후 수산물 모니터링 프로그램 및 규제 기준 설정에 신뢰성 있는 자료를 제공할 수 있을 것으로 사료된다.

Data Availability: All data are available in the main text or in the Supplementary Information.

Author Contributions: Conceptualization, G.H.J.; methodology, J.-W.B.; software, S.-M.K.; validation, M.-J.J.; formal analysis, Y.-J.L.; investigation, Y.-H.L.; resources, J.L.; data curation, M.-J.J.; writing—original draft preparation, S.-M.K.; writing—review and editing, Y.S.; visualization, H.-W.J.; supervision, G.H.J.; project administration, Y.S.; funding acquisition, J.-K.M.

Notes: The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgments: This research was supported by a grant (22194MFDS319) from the Ministry of Food and Drug Safety in 2024 and by the Biomaterials Specialized Graduate Program through the Korea Environmental Industry & Technology Institute (KEITI), funded by the Ministry of Environment (MOE).

Additional Information:

Supplementary information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.5338/KJEA.2024.43.29>

Correspondence and requests for materials should be addressed to Yongho Shin.

Peer review information Korean Journal of Environmental Agriculture thanks the anonymous reviewers for their contribution to the peer review of this work.

Reprints and permissions information is available at <http://www.korseaj.org>

References

- Hosomi R, Yoshida M, Fukunaga K (2012) Seafood consumption and components for health. *Global Journal of Health Science*, 4(3), 72. <https://doi.org/10.5539/gjhs.v4n3p72>.
- Rani R, Sharma P, Kumar R, Hajam YA. Chapter 3 - Effects of Heavy Metals and Pesticides on Fish. In: Dar GH, Bhat RA, Qadri H, Al-Ghamdy KM, Hakeem KR, editors. *Bacterial Fish Diseases*. Academic Press; 2022. pp. 59-86.
- Damalas CA, Eleftherohorinos IG (2011) Pesticide exposure, safety issues, and risk assessment indicators. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 8(5), 1402-1419. <https://doi.org/10.3390/ijerph8051402>.
- Shin Y, Kim CJ, Baek S, Kim L, Son K-A, Lee H-D, Kim D, Kim J-H, Noh HH (2020) Liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the simultaneous analysis of 353 pesticides in the edible insect *Tenebrio molitor* Larvae (mealworms). *Molecules*, 25(24), 5866. <https://doi.org/10.3390/molecules25245866>.
- Vázquez PP, Hakme E, Uclés S, Cutillas V, Galera MM, Mughari AR, Fernández-Alba AR (2016) Large multiresidue analysis of pesticides in edible vegetable oils by using efficient solid-phase extraction sorbents based on quick, easy, cheap, effective, rugged and safe methodology followed by gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1463, 20-31. <https://doi.org/10.1016/j.chroma>.

- 2016.08.008.
6. Dong MW, Zhang K (2014) Ultra-high-pressure liquid chromatography (UHPLC) in method development. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 63, 21-30. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.06.019>.
 7. Krueve A, Rebane R, Kipper K, Oldekop M-L, Evard H, Herodes K, Ravio P, Leito I (2015) Tutorial review on validation of liquid chromatography–mass spectrometry methods: Part I. *Analytica Chimica Acta*, 870, 29-44. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.02.017>.
 8. Krueve A, Rebane R, Kipper K, Oldekop M-L, Evard H, Herodes K, Ravio P, Leito I (2015) Tutorial review on validation of liquid chromatography–mass spectrometry methods: Part II. *Analytica Chimica Acta*, 870, 8-28. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.02.016>.
 9. Wang T, Duedahl-Olesen L, Lauritz Frandsen H (2021) Targeted and non-targeted unexpected food contaminants analysis by LC/HRMS: Feasibility study on rice. *Food Chemistry*, 338, 127957. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127957>.
 10. Roy-Lachapelle A, Sollic M, Sinotte M, Deblois C, Sauvé S (2015) High resolution/accurate mass (HRMS) detection of anatoxin-a in lake water using LDTD–APCI coupled to a Q-Exactive mass spectrometer. *Talanta*, 132, 836-844. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.10.021>.
 11. Nuñez A, Sapozhnikova Y, Lehotay SJ (2018) Characterization of MS/MS product ions for the differentiation of structurally isomeric pesticides by high-resolution mass spectrometry. *Toxics*, 6(4), 59. <https://doi.org/10.3390/toxics6040059>.
 12. Ojanperä S, Pelander A, Pelzing M, Krebs I, Vuori E, Ojanperä I (2006) Isotopic pattern and accurate mass determination in urine drug screening by liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 20(7), 1161-1167. <https://doi.org/10.1002/rcm.2429>.
 13. Kaufmann A (2012) The current role of high-resolution mass spectrometry in food analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 403(5), 1233-1249. [10.1007/s00216-011-5629-4](https://doi.org/10.1007/s00216-011-5629-4).
 14. Shin Y, Kim JY, Cheong JC, Kim J-H, Kim J-H, Lee HS (2020) Liquid chromatography-high resolution mass spectrometry for the determination of three cannabinoids, two (–)-trans- Δ^9 -tetrahydrocannabinol metabolites, and six amphetamine-type stimulants in human hair. *Journal of Chromatography B*, 1149, 122157. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2020.122157>.
 15. Aguilar-Alarcón P, Gonzalez SV, Mikkelsen Ø, Asimakopoulou AG (2024) Molecular formula assignment of dissolved organic matter by ultra-performance liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry using two non-targeted data processing approaches: A case study from recirculating aquaculture systems. *Analytica Chimica Acta*, 1288, 342128. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2023.342128>.
 16. López A, Coscollà C, Yusà V (2018) Evaluation of sampling adsorbents and validation of a LC-HRMS method for determination of 28 airborne pesticides. *Talanta*, 189, 211-219. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.06.078>.
 17. González-Gaya B, Lopez-Herguedas N, Bilbao D, Mijangos L, Iker AM, Etxebarria N, Irazola M, Prieto A, Olivares M, et al. (2021) Suspect and non-target screening: the last frontier in environmental analysis. *Analytical Methods*, 13(16), 1876-1904. <https://doi.org/10.1039/D1AY00111F>.
 18. Jeong MJ, Kim SM, Lee YJ, Lee YH, Eun HR, Eom M, Jang GH, Lee J, Jo HW, et al. (2024) Simultaneous analysis of 504 pesticide multiresidues in crops using UHPLC-QTOF at MS1 and MS2 levels. *Foods*, 13(21), 3503. <https://doi.org/10.3390/foods13213503>.
 19. Soler C, Picó Y (2007) Recent trends in liquid chromatography-tandem mass spectrometry to determine pesticides and their metabolites in food. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(2), 103-115. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2006.08.005>.
 20. Hernández F, Cervera MI, Portolés T, Beltrán J, Pitarch E (2013) The role of GC-MS/MS with triple quadrupole in pesticide residue analysis in food and the environment. *Analytical Methods*, 5(21), 5875-5894. <https://doi.org/10.1039/C3AY41104D>.
 21. Sivaperumal P, Anand P, Riddhi L (2015) Rapid determination of pesticide residues in fruits and vegetables, using ultra-high-performance liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry. *Food Chemistry*, 168, 356-365. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.072>.
 22. Turner JA (2021) *The Pesticide Manual: A World Compendium* (19th ed.). British Crop Production Council (BCPC). Cambridge, UK.
 23. Harris DC (2013) *Exploring Chemical Analysis* (5th ed.). New York, NY: W. H. Freeman and Company.
 24. Bruice PY (2016) *Essential Organic Chemistry* (3rd ed.). Upper Saddle River, NJ: Pearson.
 25. Shin Y, Lee J, Lee J, Lee J, Kim E, Liu KH, Lee HS, Kim JH (2018) Validation of a multiresidue analysis method for 379 pesticides in human serum using liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(13), 3550-3560. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b00094>.
 26. Zhang Z, Feng M, Zhu K, Han L, Sapozhnikova Y, Lehotay SJ (2016) Multiresidue analysis of pesticides in straw roughage by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(31), 6091-6099. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b05981>.
 27. Park E, Lee J, Lee HS, Kim J-H, Shin Y (2022) Simple and rapid method for 336 multiresidual pesticide analysis in saliva, determination of their chemical stabilities, and biomonitoring of farmers. *Chemosphere*, 309, 136725. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136725>.
 28. Lee J, Kim L, Shin Y, Lee J, Lee J, Kim E, Moon J-K, Kim J-H (2017) Rapid and simultaneous analysis of 360 pesticides in brown rice, spinach, orange, and potato using microbore GC-MS/MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(16), 3387-3395. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b00576>.
 29. Wang X, Yu N, Yang J, Jin L, Guo H, Shi W, Zhang X, Yang L, Yu H, Wei S (2020) Suspect and non-target screening of pesticides and pharmaceuticals transformation products in wastewater using QTOF-MS. *Environment International*, 137, 105599. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105599>.