

## QuEChERS 전처리와 GC-MS/MS를 활용한 생약의 잔류농약 분석 가능성 연구

서고은<sup>1</sup> · 김아영<sup>1</sup> · 표병식<sup>2</sup> · 이경인<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>동신대학교 바이오센터, <sup>2</sup>동신대학교 한약재산업학과

### Analysis of Pesticides in Herbal Medicine by QuEChERS and GC-MS/MS

Go Eun Seo<sup>1</sup>, A Young Kim<sup>1</sup>, Byoung Sik Pyo<sup>2</sup>, and Kyoung in Lee<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Bio-Center, Dongshin University, Naju 58205, Korea

<sup>2</sup>Department of Oriental medicine materials, Dongshin University, Naju 58243, Korea

**Abstract** – The analysis method for qualitative analysis of the screening method that can be performed prior to the quantitative analysis of individual pesticide was reviewed in order to meet the safety standards that are being strengthened in the field of pesticide residue testing of herbal medicines. Among the residual pesticides presented in the Korean Pharmacopoeia, 56 pesticides, excluding 15 pesticides that need to be individually analyzed, were selected for analysis using QuEChERS pre-processing and GC-MS/MS, which are used in the existing agricultural products field. For each pesticide, the detection limit level of 0.001-0.005 mg/kg and the quantitative limit level of 0.002-0.017 mg/kg were confirmed. In the recovery test in which the standard was treated at a concentration of 0.02 mg/kg, it was confirmed that the proportion of pesticides satisfying the recovery of 70-120% was 85.7-96.4% for each herbal medicine, so it was confirmed that it was a level that could be reviewed by the screening method.

**Keywords** – Pesticides, QuEChERS, Herbal medicine, GC-MS/MS

잔류농약 분석은 화학 분석 중에서도 mg/kg 이하의 분석 대상성분을 고감도로 검출하고 정량하는 미량분석 분야이며, 다양한 검체 형태로부터 혼입되는 방해성분들의 제거방법이 복잡하여 가장 어려운 화학분석으로 인식되고 있다. 또한 원료 작물 채배 시 사용되는 농약의 종류는 매우 다양하여 수백 성분에 달하는 경우까지 있으므로 잔류농약 분석법은 그 분석 목적 및 1회당 분석성분 수에 따라 다성분 분석법과 개별 분석법으로 크게 구분할 수 있다. 다성분 분석법은 분석 1회당 검사가 가능한 농약수가 수십 가지 이상으로 분석효율은 매우 높지만 각 성분별 분석의 정밀도나 신뢰성은 다소 낮은 단점이 있다. 개별 분석법은 농약 성분별로 최적화시킨 분석법으로 다성분 분석법에 비하여 상대적으로 분석 효율은 낮지만 분석 감도, 정밀성 및 신뢰도가 보장될 수 있으므로 다성분 분석의 결과로 검출된 농약 성분을 보다 정확히 정성 및 정량할 필요가 있을 때 이용된다.<sup>1)</sup>

대한민국약전의 의약품 각조 제2부에는 생약에 대한 다양한 기준 규격을 제시하고 있으며, 유해물질로서 잔류농약의 허용기준을 생약별로 적게는 aldrin,  $\alpha$ -benzenehexachloride (BHC),  $\beta$ -BHC,  $\gamma$ -BHC,  $\delta$ -BHC, *p,p*-dichlorodiphenyldichloroethane(DDD), *p,p*-dichlorodiphenyldichloroethylene(DDE), *o,p*-dichlorodiphenyltrichloroethane(DDT), *p,p*-DDT, dieldrin, endrin을 포함하는 11종에서부터 많게는 31종까지의 농약 성분에 대하여 설정하여 제시하고 있다.<sup>2)</sup> 이러한 허용기준에 각 생약의 적합성 여부를 확인하기 위한 시험법으로서 대한민국약전의 일반시험법 중 생약시험법에 포함되어 있는 잔류농약 시험법에는 이성질체를 포함하여 50종 성분을 대상으로 하는 동시분석법 1개과 개별 및 다성분 분석을 위한 분석법 16개 등 총 17개의 잔류농약 시험법이 제시되어 있다. 생약의 잔류농약 시험법 중 1번 시험법인 다성분 분석법은 50종의 성분을 대상으로 전처리를 실시한 후 전자포획검출기(Electron captured detector, ECD)와 질소-인 검출기(Nitrogen-phosphorus detector, NPD)를 장착한 기체크로마토그래피(Gas chromatography, GC)로 분석을 실시하고

\*교신저자(E-mail): lki@dsh.ac.kr

(Tel): +82-61-336-3104

록 되어 있으며, 필요에 따라 기체크로마토그래피-질량분석기(Mass spectroscopy, MS)를 활용하여 정성분석을 보완하도록 제시하고 있다.<sup>2)</sup> 결과적으로 생약을 대상으로 하는 잔류농약 분석의 대상이 되는 성분을 이성질체를 포함하더라도 71종에 그치고 있으며, 이러한 시험법 및 허용기준을 근거로 하여 생약을 제조 및 검사하는 기관에서는 개별 생약별로 허용기준이 설정되어 있는 농약 성분에 대해서만 선택적으로 잔류농약 검사를 실시하고 있는 것이 현실이다.

최근 들어 생약의 원료가 되는 농산물에 대한 등록 농약이 증가되고 있으며, 유사한 농산물의 재배에 사용되는 농약의 혼용까지 빈번히 일어나는 상황을 감안하면 대한민국 약전에 제시되어 있는 잔류허용기준과 이에 따른 잔류농약 시험법만으로는 생약의 안전성을 확보하기가 점점 어려워지고 있다.<sup>3)</sup> 추가적인 농약 성분에 대한 개별 생약의 잔류허용기준 설정이 진행되기 위해서는 해당 농약 성분에 대한 시험법이 개발되어야 하는데 증가하는 생약 원료 농산물의 재배나 농약 사용에 대응하기에는 시간적인 문제가 있게 된다.

한편, 식품의약품안전처는 농산물이나 식품의 잔류농약 관리 강화를 위해 2016년부터 순차적으로 농약 허용물질목록 관리제도(Positive list system, PLS)를 도입하여 적용하고 있다.<sup>4)</sup> PLS는 각 농산물에 등록된 농약의 잔류허용기준이 없으면 일률적으로 0.01 mg/kg을 허용기준으로 적용하는 제도로서 우리나라 뿐만 아니라 대만이나 일본, 유럽 등 세계 각국에서 적용되고 있으며, 무역에 의한 수출입 단계에서도 수출 대상 국가의 기준으로서 적용되고 있다.<sup>5)</sup> 이러한 PLS의 도입 및 적용을 위해서는 개별 농산물에 허용기준이 설정되지 않은 농약에 대해서도 동시에 분석할 수 있는 분석법이 필요하게 되며, 현재 식품공전 등에 HPLC와 GC, GC-MS/MS와 LC-MS/MS 등의 분석기기를 활용하여 각각의 기기에서 동시에 수십~이백여 가지의 농약 성분을 분석할 수 있는 시험법이 제시되어 있다.<sup>6)</sup> 특히 GC-MS/MS와 LC-MS/MS를 활용한 분석법의 경우 매질에 따른 정량값의 편차가 존재하기는 하지만 유럽이나 미국 등 선진국에서도 기준 분석법으로 활용될 정도로 정성분석법으로서는 일정 수준의 신뢰성이 확인되었다.

일반적인 농산물을 대상으로 하는 잔류농약 분석법 연구는 꾸준히 수행되고 있으나 생약을 대상으로 한 잔류농약 분석에 대한 연구는 개별성분에 대한 것만 일부 있을 뿐 다 성분 동시 분석을 위한 스크리닝 분석에 대한 연구는 부족한 실정이다.<sup>7-11)</sup>

Triple quadrupole 구조를 기반으로 하는 범용의 GC-MS/MS는 기존의 GC-MS에서 수행될 수 있는 scan 및 selected ion monitoring(SIM) mode 분석 뿐 만이 아니라 특정 precursor ion으로부터 생성되는 product ion을 선택적으로 추적하여 검출하는 multiple reaction monitoring(MRM)

mode 분석이 가능한 질량분석 장비로서,<sup>12)</sup> 유사한 원리가 적용된 LC-MS/MS에 비해 초기 도입 비용 및 운용 기술적인 면에서 유리한 것이 일반적이다. 다만 각각의 장비에서 분석할 수 있는 성분에 제한성이 있어서 장기적으로는 GC-MS/MS와 LC-MS/MS 모두를 활용한 정밀한 잔류농약 검사가 요구되지만 현행 대한민국약전에 제시된 GC 기반의 부분적인 다성분 분석법을 개선하기 위한 방법의 하나로써 GC-MS/MS의 우선적인 활용이 고려될 수 있을 것이다.

이미 유럽이나 미국 등에서 표준적으로 채택되고 있는 QuEChERS(Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe)법의 잔류농약 전처리법은 국내에서도 이미 오래전부터 농산물 등 식품 분야의 잔류농약 전처리 단계에 사용되어 왔다.<sup>6,13)</sup> 그러나 생약은 일반적인 농산물과는 다르게 대다수가 건조물의 형태이기 때문에 동일한 기준으로 전처리를 실시하게 되면 추출액에 고형분량이 월등히 높아져서 농약 성분의 분석에 방해가 되는 경우가 빈번히 발생하게 된다.<sup>14)</sup> 이와 함께 생약에는 특유의 약효 및 정유 성분 등이 함유되어 있어 식품공전의 잔류농약 시험법을 그대로 적용하기 어려운 것이 현실이며, 이로 인해 국외의 생약 중 잔류농약 분석 관련 연구에서도 일반적인 농산물에 비해 시료의 사용량을 줄이는 방안이 검토되고 있다. 이와 관련하여 당삼 등 7가지 생약에 대하여 201종의 농약 성분 분석법을 적용한 연구가 해외에서 진행된 바가 있었으나 국내에서 생약에 적용되지 않은 성분이 다수 포함되었을 뿐만 아니라 대한민국약전에서 적용되고 있는 농약 성분 중 captan 등 14종이 포함되지 않아 국내의 생약 분석에 적용하기에는 부족함이 있다.<sup>14)</sup>

본 연구에서는 현행 대한민국약전에 제시되어 있는 검사 대상 농약 성분 중 QuEChERS 전처리와 GC-MS/MS를 활용한 동시분석법의 적용이 가능한 성분을 선별하여 생약 시료에 존재하는 잔류농약의 스크리닝 개념의 분석이 가능한지 검토해 보고자 하였다.

## 재료 및 방법

**실험재료** - 실험에 사용된 생약은 국내 생산량 및 부위 등을 감안하여 감초, 당귀, 맥문동, 비파엽, 산수유, 상백피, 작약, 천궁, 황기로 선정하였다. 각 생약은 전남 화순의 메가바이오에서 구입한 후 동신대학교 표병식 교수가 동정하였으며, 4°C 이하로 냉장보관하면서 사용하였다. 분석에 사용한 농약 표준품은 1 mg/L 농도로 만들어진 것을 AccuStandard®(USA)에서 구입하였으며, 각 농약 표준품은 시험 직전에 혼합하여 사용하였고 농도별 희석 용매로 acetonitrile을 사용하였다.

**생약추출액의 고형분 함량 측정** - 각 생약을 60 mesh 이하가 되도록 blender로 분쇄하여 5 g씩 칭량한 후 증류수

20 mL를 첨가하여 30분 동안 습윤 시킨 후 잔류농약 전처리 단계의 추출용매인 acetonitrile 20 mL와 MgSO<sub>4</sub> 4 g, NaCl 1 g, trisodium citrate dihydrate 1 g, disodium hydrogencitrate sesquihydrate 0.5 g을 혼합하여 1분간 진탕 추출하였다. 4,000 rpm에서 5분간 원심분리를 실시한 후 상층액 10 mL를 분취하여 40°C 이하 수욕조에서 감압농축한 후 고형분 함량을 구하였다. 일반 농산물과의 고형분 함량 비교를 위해 시중에 유통 중인 Table IV와 같이 농산물을 대상으로 습윤 과정을 제외한 상기의 방법을 수행하여 고형분 함량을 구하였다.

**전처리 방법** - 각 생약을 60 mesh 이하가 되도록 blender로 분쇄하여 2 g씩 칭량한 후 증류수 10 mL를 첨가하여 30분 동안 습윤 시킨 후 acetonitrile 10 mL와 MgSO<sub>4</sub> 4 g, NaCl 1 g, trisodium citrate dihydrate 1 g, disodium hydrogencitrate sesquihydrate 0.5 g을 혼합하여 1분간 진탕 추출하였다. 원심분리를 4,000 rpm에서 5분간 실시한 후 상층액 1 mL를 분취하여 MgSO<sub>4</sub> 150 mg, PSA 25 mg과 30초 동안 반응시켜 10,000 rpm에서 3분간 원심분리를 실시한 후 상층액 0.5 mL를 0.2 µm syringe filter로 여과하여 분석용 시료로 사용하였다.

**GC-MS/MS 분석** - 생약 중 잔류농약의 분석을 위한 GC-MS/MS로 DB-5MS column(30 m × 0.25 mm, 0.25 µm thickness, Agilent, USA)을 장착한 GC와 연동된 TQ-8040(Shimadzu, Japan)을 사용하였으며, 기기조건은 Table I과 같이 설정하였다. 대한민국약전의 개별 생약별로 허용기준이 설정된 농약 성분 중 GC-MS/MS에서 분석이 가능한 농약 성분 56종(동일 계열 성분 포함)에 대한 multiple reaction monitoring(MRM) 조건은 Table II에 나타내었다.

**유효성 검토** - 분석방법에 대한 기본적인 유효성 검토는 식품공전 잔류농약 분석법 실무해설서를 참고하여 실시하

였으며, 검출한계(limit of detection, LOD)와 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 0.001~0.2 mg/kg 농도 수준에서 7회 반복 측정된 검량선 결과를 바탕으로 아래와 같이 구하였다.

$$LOD = 3.3 \times \sigma/S$$

$$LOQ = 10 \times \sigma/S$$

$\sigma$  = The standard deviation of response

S = The slope of calibration curve

회수율 시험을 위한 표준품 처리 농도로써 각 농약 성분의 정량한계를 포함하는 0.02 mg/kg을 선정하였으며, 표준품 혼합 용액을 습윤 과정 전에 각 생약 시료에 처리하여 전처리를 실시한 후 3반복 결과를 확인하였다.

## 결과 및 고찰

**연구 대상 농약 성분** - 현재 대한민국약전의 의약품각조 제2부에는 식품공전의 기준을 별도로 적용받고 있는 건강 등 생약 11종과 모려 등 약재 특성 상 잔류농약 기준이 없는 생약 8종을 제외한 146종의 생약에 잔류농약에 대한 허용기준이 제시되어 있다. 다수의 생약이 기본 11종(aldrin,  $\alpha$ -BHC,  $\beta$ -BHC,  $\gamma$ -BHC,  $\delta$ -BHC, *p,p*-DDD, *p,p*-DDE, *o,p*-DDT, *p,p*-DDT, dieldrin, endrin)의 농약에 대해서만 허용기준이 설정되어 있으며, endosulfan 정도가 비교적 많은 생약에 추가되어 있는 상황이다.<sup>2)</sup> 대한민국약전에 제시되어 있는 잔류농약 시험법은 이성질체를 포함하여 50종 성분을 대상으로 하는 동시분석법 1개과 개별 및 다성분 분석을 위한 분석법 16개 등 총 17개이다. 이러한 분석법의 대상 농약 성분 중 GC-MS/MS 분석법 적용이 가능한 농약 성분을 Table III과 같이 사전 검토를 통해 선정하였다.

**Table I.** The analytical conditions of GC-MS/MS for pesticides

Device	Parameters	Conditions
GC	Instrument	Shimadzu GC 2010
	Column	DB-5MS (30 m × 0.25 mm, 0.25 µm thickness)
	Carrier gas	He, 1 mL/min
	Injection volume	1 µL
	Injection mode	Splitless
	Inject port temperature	260°C
	Oven temperature	80°C(1 min) → 10°C/min → 310°C(5 min)
MS/MS	Instrument	Shimadzu TQ 8040
	Collision gas	Ar
	Interface temperature	250°C
	Ion source temperature	200°C
	Detection mode	Multiple reaction monitoring(MRM)

**Table II.** Parameters for 56 pesticides residue analysis by GC-MS/MS

Peak No.	Pesticides	Minutes	Quantifier			Qualifier ion		
			Precursor ion	Product ion	CE <sup>1)</sup>	Precursor ion	Product ion	CE
1	Captan	10.06	151.1	80.1	10	151.1	123.1	5
2	Cadusafos	12.32	213.1	89.0	10	213.1	73.1	10
3	Pencycuron	12.35	209.1	180.1	10	209.1	125.1	20
4	$\alpha$ -BHC	12.49	180.9	144.9	14	180.9	182.9	8
5	$\gamma$ -BHC	13.05	180.9	144.9	16	180.9	182.9	8
6	Quintozene	13.09	294.8	236.8	16	294.8	264.8	12
7	$\beta$ -BHC	13.20	180.9	144.9	16	180.9	182.9	8
8	Terbufos	13.30	231.1	174.9	14	231.1	128.9	26
9	Pyrimethanil	13.54	199.1	183.1	30	199.1	158.1	30
10	Chlorothalonil	13.57	266.1	169.9	30	266.1	133.0	30
11	$\delta$ -BHC	13.82	180.9	144.9	16	180.9	182.9	10
12	Pentachloroaniline	14.13	265.1	193.1	25	265.1	229.1	15
13	Fenitrothion	15.04	277.1	260.1	6	277.1	109.1	14
14	Aldrin	15.13	262.9	193.0	28	262.9	191.0	34
15	Methyl pentachlorophenyl sulfide	15.13	296.1	263.1	15	296.1	246.1	25
16	Chlorpyrifos	15.35	314.1	285.9	10	314.1	257.9	10
17	Triadimefon	15.57	293.1	85.1	5	293.1	57.1	10
18	Fosthiazate	15.82	283.1	195.1	5	283.1	227.1	5
19	Pendimethalin	16.00	252.1	162.1	10	252.1	191.1	8
20	Cyprodinil	16.03	224.1	208.1	16	224.1	197.1	22
21	Tolyfluanid	16.19	346.1	181.1	10	346.1	137.1	20
22	Phenthoate	16.31	320.1	273.9	10	320.1	246.1	10
23	Procymidone	16.39	283.0	96.0	10	283.0	255.0	12
24	Triadimenol	16.40	168.1	70.0	12	168.1	112.1	10
25	Triflumizole	16.57	345.1	302.1	10	345.1	205.9	20
26	Methidathion	16.61	145.0	85.0	8	145.0	58.0	14
27	$\alpha$ -Endosulfan	16.92	195.0	125.0	25	195.0	160.0	8
28	Napropamide	17.05	271.0	128.3	10	271.0	72.2	10
29	Hexaconazole	17.14	214.0	152.0	30	214.0	145.0	30
30	Fludioxonil	17.16	248.1	182.1	10	248.1	154.1	10
31	Thiifluzamide	17.33	166.0	125.0	15	166.0	125.0	20
32	<i>p,p</i> -DDE	17.32	246.0	176.0	30	246.0	211.0	22
33	Myclobutanil	17.39	288.0	179.1	10	288.0	152.1	10
34	Kresoxim-methyl	17.45	313.1	206.1	10	313.1	116.1	10
35	Dieldrin	17.44	279.0	242.0	10	279.0	241.0	12
36	Chlorfenapyr	17.61	247.1	227.0	16	247.1	200.0	24
37	Fluazifop-butyl	17.78	383.0	282.1	10	383.0	254.0	30
38	Endrin	17.84	262.9	191.0	25	262.9	193.0	25
39	$\beta$ -Endosulfan	18.05	195.0	125.0	25	195.0	160.0	8
40	<i>p,p</i> -DDD	18.13	235.0	165.0	24	235.0	199.0	14
41	<i>o,p</i> -DDT	18.13	235.0	165.0	24	235.0	199.0	16
42	Triazophos	18.40	313.0	172.1	10	313.0	285.1	5
43	Endosulfan sulfate	18.77	271.8	236.9	18	271.8	252.9	10
44	<i>p,p</i> -DDT	18.83	235.0	165.0	24	235.0	199.0	20
45	Tebuconazole	19.09	307.1	250.1	10	307.1	163.1	20
46	Bifenthrin	19.69	181.0	166.1	10	181.0	165.2	10
47	Methoxychlor	19.85	344.1	227.1	20	344.1	212.1	30
48	Fenpropathrin	19.88	265.1	210.1	12	265.1	172.1	14
49	Tebufenpyrad	19.99	333.0	171.2	20	333.0	276.1	10
50	Tetradifon	20.25	355.9	228.9	12	355.9	159.0	18
51	Acetamiprid	20.90	221.1	107.1	20	221.1	79.1	30
52	Fenarimol	20.91	330.0	139.1	20	330.0	250.9	20
53	Prochloraz	21.69	180.1	69.0	20	180.1	138.1	20
		22.34						
54	Cypermethrin	22.44	163.1	127.1	6	163.1	127.1	22
		22.54						
		23.69						
55	Difenoconazole	23.75	323.0	265.0	14	323.0	202.0	28
56	Azoxystrobin	24.12	388.0	345.0	20	388.0	300.1	30

<sup>1)</sup>CE: collision energy.

**Table III.** Pesticides of Korean pharmacopoeia to be analyzed using GC-MS/MS

Pesticides	Method number of Korean pharmacopoeia	Number of specified herbal medicines	Major detector
Aldrin, BHC(sum of $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ and $\delta$ -BHC), DDT(sum of <i>p,p'</i> -DDD, <i>p,p'</i> -DDE, <i>o,p'</i> -DDT and <i>p,p'</i> -DDT), Dieldrin, Endrin	1	146	GC-ECD
Acetamiprid	1	2	GC-NPD
Azoxystrobin	1	4	GC-ECD
Bifenthrin	1	1	GC-ECD
Cadusafos	1	1	GC-NPD
Captan	1	2	GC-ECD
Chlorfenapyr	1	1	GC-ECD
Chlorothalonil	1	2	GC-ECD
Chlorpyrifos	1	3	GC-NPD
Cypermethrin	1	1	GC-ECD
Cyprodinil	1	1	GC-NPD
Endosulfan(sum of $\alpha$ , $\beta$ -endosulfan and endosulfan sulfate)	1	19	GC-ECD
Fenarimol	1	2	GC-ECD
Fenpropathrin	1	1	GC-ECD
Fludioxonil	1	1	GC-NPD
Fosthiazate	1	2	GC-NPD
Hexaconazole	1	2	GC-NPD
Kresoxim-methyl	1	1	GC-ECD
Methoxychlor	1	7	GC-ECD
Myclobutanil	1	2	GC-NPD
Napropamide	1	3	GC-NPD
Pendimethalin	1	4	GC-NPD
Prochloraz	1	1	GC-ECD
Procymidone	1	2	GC-ECD
Pyrimethanil	1	1	GC-NPD
Quintozene(sum of quintozene, pentachloroanilline and methyl pentachlorophenyl sulfide)	1	1	GC-ECD
Tebuconazole	1	1	GC-NPD
Tebufenpyrad	1	1	GC-NPD
Terbufos	1	1	GC-NPD
Tetradifon	1	2	GC-ECD
Thifluzamide	1	1	GC-ECD
Tolyfluanid	1	1	GC-ECD
Triadimefon	1	1	GC-ECD
Triadimenol	1	1	GC-ECD
Triflumizole	1	3	GC-NPD
Difenoconazole	5	2	GC-NPD
Fluazifop-butyl	14	1	LC-UVD
Pencycuron	16	1	GC-NPD
Fenitrothion	17	2	GC-NPD
Methidathion	17	2	GC-NPD
Phenthoate	17	2	GC-NPD
Triazophos	17	2	GC-NPD

**잔류농약 분석 조건의 설정** - 잔류농약을 검사하기 위한 전처리 과정은 시료 중에 존재하는 농약 성분을 추출하기 위해 acetonitrile과 같은 유기용매를 사용하게 된다. 추출의 과정에는 농약 성분 외에도 해당 용매에 용해될 수 있는 다양한 성분들이 함께 추출되어 나오게 되며, 성분의 종류나 함량에 따라 농약 성분의 분석에 방해 요소로 작용하게 된다.

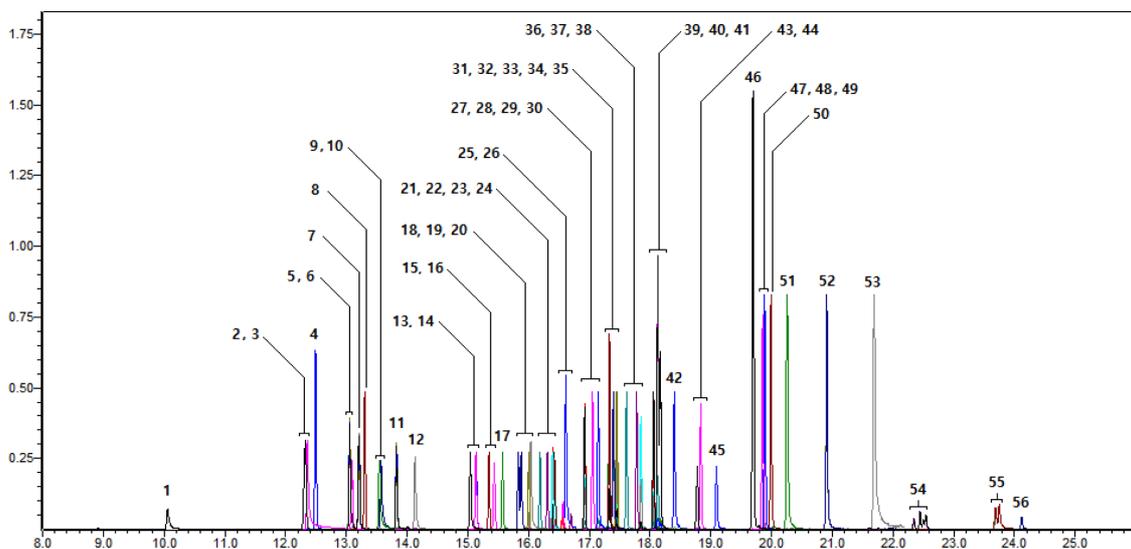
본 연구에서 사용된 생약 시료의 경우 수분을 일정 수준 이상 포함하고 있는 일반적인 농산물과 다르게 전처리 과정 중 추출되는 고형분 함량이 Table IV와 같이 현저히 높은 수준임을 확인할 수 있었다. 특히 감초나 작약, 천궁, 산수유 등은 농산물 중 가장 높은 고형분 함량을 나타낸 고춧잎의 3~12배 이상의 고형분 함량을 가지는 것으로 나타남에 따라 전처리 과정에 사용되는 생약 시료의 양을 적정한 수준으로 낮출 필요가 있다. QuEChERS 전처리와 GC-MS/MS를 활용한 생약의 잔류농약 분석 관련 기존 연구에서도 이러한 부분을 반영하여 시료 사용량을 2~4 g 수준이 되도록 검토하였으며,<sup>14)</sup> 본 연구에서도 사전 실험을 통하여 시료의 양이 일반적인 농산물의 잔류농약 검사의 QuEChERS 전처리에 사용되는 10 g의 1/5 수준인 2 g으로 설정하여 연구를 진행하였다.

전처리가 실시된 생약별 시료액을 분석하기 위해 사전 연구를 통해 각 농약 성분별로 최적화된 MRM 조건을 적용한 분석을 실시하였다. MRM mode의 질량분석을 실시할 경우 특정 precursor ion으로부터 생성되는 product ion만을 검출하는 특성으로 인해 시료 중에 존재하는 다양한 방해성분의 영향을 최소화할 수 있으며, 머무름 시간(retention time)이 겹치는 성분에 대해서도 선택적으로 분리하여 분석이 가능하게 되므로 Fig. 1과 같이 동시에 분석이 가능한 성분이 일반적인 GC나 LC 분석에 비해 상대적으로 많아지게 된다.

**Table IV.** Extraction yields in herbal medicine and agricultural product

Category	Samples	Extraction yields (%)
Herbal medicine	Glycyrrhizae Radix and Rhizoma	6.86
	Paeoniae Radix	2.70
	Cnidii Rhizoma	1.67
	Corni Fructus	1.57
	Mori Radicis Cortex	0.71
	Angelicae Gigantis Radix	0.63
	Astragali Radix	0.55
	Eriobotryae Folium	0.45
	Liriopis Tuber or Ophiopogonis Tuber	0.28
Agricultural product	Hot pepper (Leaf)	0.54
	Spring onion (Whole)	0.36
	Ginseng (Root)	0.36
	Lettuce (Leaf)	0.33
	Chicory (Leaf)	0.30
	Tomato (Fruit)	0.15
	Cucumber (Fruit)	0.15
	Pumpkin (Fruit)	0.06
	Egg plant (Fruit)	0.05

이와 같은 분석법을 적용하여 확인된 각 농약 성분의 검출한계는 0.001~0.005 mg/kg 수준으로 나타났으며, 정량한계의 경우 0.002~0.017 mg/kg 범위임을 확인할 수 있었다. 검량선의 범위는 성분별로 0.001~0.005 mg/kg을 최저 농도로



**Fig. 1.** MRM chromatogram of 56 pesticides standard by GC-MS/MS. Peak 1-56: pesticide standards(see Table II).

**Table V.** Validation parameters of analytical method

Peak No.	Pesticides	Range of linearity (mg/kg)	Correlation of determination ( $r^2$ )	LOD <sup>1)</sup> (mg/kg)	LOQ <sup>2)</sup> (mg/kg)
1	Captan	0.001-0.2	0.9989	0.001	0.004
2	Cadusafos	0.001-0.2	0.9982	0.002	0.006
3	Pencycuron	0.001-0.2	0.9993	0.001	0.002
4	BHC (alpha)	0.001-0.2	0.9998	0.001	0.003
5	BHC (gamma)	0.002-0.2	0.9996	0.003	0.008
6	Quintozene	0.002-0.2	0.9991	0.004	0.012
7	BHC (beta)	0.001-0.2	0.9997	0.002	0.006
8	Terbufos	0.001-0.2	0.9993	0.002	0.006
9	Pyrimethanil	0.001-0.2	0.9990	0.002	0.007
10	Chlorothalonil	0.002-0.2	0.9972	0.004	0.012
11	BHC (delta)	0.001-0.2	0.9995	0.002	0.005
12	Pentachloroaniline	0.001-0.2	0.9989	0.002	0.006
13	Fenitrothion	0.001-0.2	0.9973	0.001	0.003
14	Aldrin	0.001-0.2	0.9999	0.002	0.006
15	Methyl pentachlorophenyl sulfide	0.001-0.2	0.9991	0.002	0.007
16	Chlorpyrifos	0.001-0.2	0.9996	0.001	0.003
17	Triadimefon	0.002-0.2	0.9964	0.004	0.014
18	Fosthiazate	0.005-0.2	0.9941	0.005	0.017
19	Pendimethalin	0.002-0.2	0.9938	0.003	0.010
20	Cyprodinil	0.001-0.2	0.9996	0.002	0.006
21	Tolyfluandil	0.002-0.2	0.9959	0.004	0.012
22	Phenthoate	0.002-0.2	0.9963	0.004	0.014
23	Procymidone	0.002-0.2	0.9988	0.003	0.009
24	Triadimenol	0.001-0.2	0.9999	0.002	0.006
25	Triflumizole	0.005-0.2	0.9960	0.005	0.017
26	Methidathion	0.001-0.2	0.9954	0.001	0.003
27	Endosulfan-alpha	0.002-0.2	0.9996	0.004	0.012
28	Napropamide	0.001-0.2	0.9997	0.001	0.004
29	Hexaconazole	0.001-0.2	0.9990	0.002	0.006
30	Fludioxonil	0.001-0.2	0.9991	0.002	0.007
31	Thiifluzamide	0.001-0.2	0.9981	0.001	0.002
32	p,p-DDE	0.001-0.2	0.9996	0.002	0.005
33	Myclobutanil	0.001-0.2	0.9987	0.002	0.006
34	Kresoxim-methyl	0.002-0.2	0.9969	0.004	0.013
35	Dieldrin	0.002-0.2	0.9993	0.003	0.009
36	Chlorfenapyr	0.002-0.2	0.9965	0.004	0.014
37	Fluazifop-butyl	0.001-0.2	0.9977	0.002	0.005
38	Endrin	0.002-0.2	0.9995	0.004	0.012
39	Endosulfan-beta	0.005-0.2	0.9958	0.005	0.017
40	p,p-DDD	0.001-0.2	0.9982	0.001	0.002
41	o,p-DDT	0.001-0.2	0.9986	0.002	0.005
42	Triazophos	0.002-0.2	0.9989	0.003	0.009
43	Endosulfan sulfate	0.002-0.2	0.9999	0.003	0.009
44	p,p-DDT	0.001-0.2	0.9934	0.001	0.004
45	Tebuconazole	0.002-0.2	0.9948	0.004	0.013
46	Bifenthrin	0.001-0.2	0.9961	0.002	0.007
47	Methoxychlor	0.002-0.2	0.9962	0.004	0.009
48	Fenpropathrin	0.002-0.2	0.9959	0.004	0.013
49	Tebufenpyrad	0.001-0.2	0.9993	0.001	0.003
50	Tetradifon	0.002-0.2	0.9979	0.003	0.011
51	Acetamiprid	0.001-0.2	0.9995	0.001	0.004
52	Fenarimol	0.001-0.2	0.9991	0.002	0.006
53	Prochloraz	0.001-0.2	0.9955	0.002	0.007
54	Cypermethrin	0.001-0.2	0.9978	0.002	0.007
55	Difenoconazole	0.001-0.2	0.9980	0.002	0.005
56	Azoxystrobin	0.002-0.2	0.9952	0.003	0.009

<sup>1)</sup>LOD: Limit of detection. <sup>2)</sup>LOQ: Limit of quantification.

Table VI. Average recovery of 56 pesticides spiked in herbal medicines

Pesticides	Recovery (%)								
	BPY	CG	DG	GC	HG	JY	MMD	SBP	SSY
Captan	83.3±2.4	93.5±3.2	108.8±8.4	99.7±1.7	86.8±4.7	-	92.8±1.1	95.1±3.3	110.3±5.5
Cadusafos	81.1±1.2	89.6±6.9	104.3±8.0	96.4±3.4	83.1±5.4	89.3±3.9	91.0±3.0	84.3±6.5	104.0±5.0
Pencycuron	73.8±2.7	35.4±2.7	83.0±6.4	93.0±5.1	94.3±1.3	25.1±2.9	95.7±5.4	97.8±4.5	73.3±5.6
BHC (alpha)	73.0±3.6	59.0±4.5	86.7±6.7	92.5±1.1	82.6±6.4	90.3±4.9	86.6±4.7	84.5±2.5	88.9±6.8
BHC (gamma)	73.7±4.7	70.6±5.4	92.3±7.1	87.5±3.7	80.0±6.1	99.0±5.6	80.2±5.2	86.5±6.7	93.9±7.2
Quintozene	64.9±3.0	51.7±4.0	84.8±6.5	87.4±2.7	74.8±5.8	97.2±2.5	79.6±3.1	81.5±6.3	83.7±6.4
BHC (beta)	73.9±1.7	77.7±6.0	81.1±6.2	95.1±5.3	78.6±6.0	84.4±4.5	82.5±2.3	80.1±6.2	88.2±6.8
Terbufos	74.7±2.7	86.6±6.7	92.2±7.1	98.3±2.6	85.9±4.6	89.1±3.9	86.3±5.6	87.9±6.8	91.8±5.1
Pyrimethanil	87.2±3.2	88.1±6.8	120.0±7.2	92.0±3.1	94.3±2.3	89.0±6.8	94.1±4.2	86.8±6.7	97.5±4.5
Chlorothalonil	39.2±6.0	30.8±4.4	26.6±4.0	38.2±3.9	39.2±3.0	93.8±2.2	58.8±4.5	42.0±3.2	71.9±5.5
BHC (delta)	72.8±2.6	72.2±5.6	48.1±3.7	87.7±6.7	74.5±5.7	86.0±1.6	80.7±3.2	75.7±5.8	86.0±6.6
Pentachloroaniline	82.9±1.4	86.8±6.7	92.6±7.1	93.5±7.2	77.1±5.9	96.0±0.8	88.3±3.8	92.4±5.1	84.0±6.5
Fenitrothion	71.6±2.5	85.4±6.6	88.3±6.8	92.9±7.1	83.0±6.4	83.6±2.4	71.2±2.5	73.6±5.7	95.5±2.3
Aldrin	71.5±4.5	75.7±5.8	92.1±7.1	88.6±6.8	72.0±5.5	86.5±4.7	86.1±3.6	87.9±6.8	90.8±1.0
Methyl pentachlorophenyl sulfide	64.1±4.9	73.8±5.7	90.9±7.0	87.2±6.7	66.8±5.1	89.1±5.9	85.9±3.6	85.1±6.5	88.4±6.8
Chlorpyrifos	71.0±2.5	94.2±3.2	96.9±4.4	85.0±6.5	86.1±3.6	99.0±2.6	89.6±4.9	93.2±7.2	118.4±9.1
Triadimefon	109.4±8.4	119.7±9.2	115.5±8.9	113.6±8.7	98.8±4.6	95.0±1.3	84.9±2.5	98.6±4.6	112.0±8.6
Fosthiazate	52.8±4.1	67.7±5.2	75.7±5.8	70.2±5.4	82.1±6.3	45.6±6.5	66.4±5.1	79.0±6.1	91.4±7.0
Pendimethalin	73.6±2.7	98.3±2.6	104.1±8.0	87.2±6.7	77.4±5.9	84.3±4.5	79.2±1.1	91.0±7.0	99.1±4.6
Cyprodinil	93.0±2.1	85.7±6.6	101.0±7.8	93.7±7.2	92.4±3.1	93.1±2.2	98.4±3.6	87.2±6.7	100.8±7.8
Tolyfluanid	83.3±3.4	92.6±7.1	92.5±7.1	101.5±7.8	89.1±6.9	98.7±4.6	81.8±2.3	97.7±2.5	117.6±9.0
Phenthoate	104.4±8.0	87.2±6.7	112.3±8.6	111.7±8.6	91.7±5.1	102.3±7.9	87.4±4.7	101.9±4.8	110.8±6.5
Procymidone	106.1±5.2	90.0±4.9	112.7±8.7	99.8±7.7	94.1±4.2	91.0±2.4	98.2±3.6	91.3±1.0	110.0±8.5
Triadimenol	112.5±7.7	114.3±8.8	117.5±9.0	110.8±6.5	87.7±6.7	90.5±3.0	85.3±2.6	106.0±8.2	115.0±4.8
Triflumizole	75.6±3.8	97.9±2.5	97.7±7.5	138.8±8.7	70.9±5.5	96.6±1.4	60.7±4.7	87.2±6.7	118.7±3.1
Methidathion	65.4±5.0	81.2±6.2	91.3±7.0	70.2±5.4	89.9±6.9	68.1±5.2	81.6±6.3	77.3±5.9	90.8±7.0
Endosulfan-alpha	62.0±4.8	60.0±4.6	96.2±7.4	86.3±6.6	85.5±6.6	70.3±5.4	90.5±5.0	92.9±4.1	100.7±7.7
Napropamide	113.3±6.7	87.5±6.1	104.3±2.0	115.2±8.9	85.8±6.6	96.2±4.4	85.1±4.5	104.6±8.0	117.1±6.0
Hexaconazole	112.1±5.6	87.8±6.8	117.9±9.1	112.0±8.6	90.6±7.0	101.6±5.8	93.2±4.2	108.1±3.3	117.8±2.1
Fludioxonil	73.0±1.6	73.8±5.7	90.8±7.0	87.2±6.7	76.9±5.9	89.1±6.0	85.9±3.6	85.1±6.5	88.4±6.8
Thifluzamide	109.9±5.4	95.9±3.4	111.5±8.6	113.4±8.7	89.7±6.9	102.3±4.9	88.4±2.8	107.2±8.2	116.6±9.0
<i>p,p</i> -DDE	86.9±4.7	87.9±5.8	114.6±8.8	97.0±1.5	73.5±5.7	95.3±3.3	95.0±1.3	98.4±7.6	94.7±7.3
Myclobutanil	99.7±7.0	101.8±2.8	109.9±8.5	114.4±8.8	91.0±2.0	101.7±0.8	86.4±4.6	111.0±8.5	111.5±8.6
Kresoxim-methyl	85.8±6.6	98.8±2.6	88.3±6.8	106.6±8.2	87.0±3.7	99.6±1.7	99.6±3.7	89.3±6.9	120.2±7.2
Dieldrin	91.7±3.1	79.4±6.1	96.7±7.4	93.8±2.2	89.4±4.9	91.8±3.1	97.7±0.5	98.9±7.6	99.7±7.7
Chlorfenapyr	89.0±2.8	94.8±7.3	119.0±9.2	109.9±8.5	98.2±2.6	96.8±4.4	85.4±2.6	100.6±7.7	119.3±9.2
Fluazifop-butyl	88.9±4.8	87.8±6.7	114.0±8.8	98.6±2.6	97.1±1.5	92.5±3.1	97.4±3.5	87.7±6.7	105.0±4.1
Endrin	73.3±1.6	84.6±6.5	107.9±8.3	88.6±4.8	84.8±6.5	87.5±5.7	88.7±1.8	88.0±6.8	104.9±6.1
Endosulfan-beta	61.5±4.7	72.7±5.6	94.8±2.3	89.6±3.9	86.1±2.6	99.0±1.6	93.2±2.2	97.1±7.5	94.9±2.3
<i>p,p</i> -DDD	89.5±3.9	94.0±5.2	115.3±8.9	110.8±8.5	99.7±3.7	109.0±4.4	97.9±4.5	102.2±7.9	117.0±9.0
<i>o,p</i> -DDT	89.9±6.0	93.7±3.2	114.6±8.8	110.9±8.5	99.8±1.7	109.7±5.4	97.5±5.5	101.5±7.8	116.3±8.9
Triazophos	78.4±3.1	90.0±5.9	105.6±8.1	87.0±6.7	84.5±6.5	82.5±6.3	91.9±2.1	98.7±7.6	107.2±3.2
Endosulfan sulfate	77.8±4.0	72.3±5.6	60.7±4.7	97.4±5.5	88.9±6.8	89.7±6.9	95.0±4.3	84.1±6.5	96.8±5.4
<i>p,p</i> -DDT	85.5±2.6	90.9±1.0	98.4±3.6	113.8±8.8	83.2±2.4	98.6±4.6	85.2±6.5	100.4±7.7	84.3±6.5
Tebuconazole	101.3±4.8	135.3±8.1	158.2±8.4	132.1±7.2	97.1±5.5	100.6±3.7	92.9±7.1	113.7±8.7	125.6±9.7
Bifenthrin	97.0±2.5	117.3±7.0	132.5±9.2	122.0±6.4	101.0±6.8	116.8±9.0	119.0±9.2	116.3±8.9	126.7±9.7
Methoxychlor	96.6±4.4	94.8±2.3	99.4±1.6	115.5±8.9	99.6±4.7	97.0±5.5	89.0±2.8	110.5±8.5	110.9±4.5
Fenpropathrin	86.9±3.7	97.2±4.5	77.5±6.0	97.7±4.5	91.8±3.1	91.3±2.0	99.1±3.6	94.8±7.3	112.9±8.7
Tebufenpyrad	110.6±8.5	104.3±4.0	111.1±8.5	111.9±8.6	86.6±5.7	97.4±2.5	89.0±2.8	102.6±7.9	117.1±8.0
Tetradifon	77.9±4.0	78.8±6.1	102.5±7.9	87.6±6.7	88.6±4.8	86.6±6.7	90.3±5.9	98.7±7.6	99.8±1.7
Acetamiprid	109.1±6.4	92.4±1.1	114.4±6.8	119.3±9.2	91.8±3.1	83.9±3.4	89.3±3.9	109.1±8.4	112.6±6.7
Fenarimol	106.4±7.2	96.2±3.4	117.6±9.0	120.1±9.2	92.6±2.1	90.7±5.0	87.1±5.7	104.4±8.0	113.2±5.4
Prochloraz	29.0±5.6	49.5±5.8	20.7±7.6	57.2±4.4	98.1±4.5	21.3±4.6	97.8±2.5	89.4±6.9	71.7±5.5
Cypermethrin	96.7±4.4	97.2±7.5	97.8±5.5	103.6±8.0	96.4±5.4	96.3±4.1	84.8±4.5	98.3±2.6	120.4±7.3
Difenoconazole	119.9±7.2	115.9±8.9	103.9±8.0	156.1±9.1	121.2±9.3	121.7±9.4	103.8±8.0	124.5±9.6	153.0±8.8
Azoxystrobin	90.6±4.1	96.1±7.4	99.1±4.6	112.6±8.7	123.8±9.5	104.5±8.0	98.7±5.6	134.3±10.3	158.4±9.2

The data are expressed as the mean±standard deviation(n=3). BPY; Eriobotryae Folium, CG; Cnidii Rhizoma, DG; Angelicae Gigantis Radix, GC; Glycyrrhizae Radix and Rhizoma, HG; Astragali Radix, MMD; Liriope Tuber or Ophiopogonis Tuber, JY; Paeoniae Radix, SBP; Mori Radicis Cortex, SSY; Comi Fructus.

하여 0.2 mg/kg을 최고 농도로 적용할 수 있었으며, 직선성 ( $r^2$ )은 0.9934~0.9999로 정량분석에 적합한 수준으로 나타났다.

**생약별 회수율 분석** - 각 농약 성분별 정량한계 범위로 확인된 0.002~0.017 mg/kg을 감안하여 생약별로 0.02 mg/kg 농도의 표준품 혼합 용액을 처리하여 실시한 회수율 측정 결과에서 Table VI와 같은 수준의 회수율을 확인할 수 있었다. 회수율이 70% 미만인 경우는 비파엽에서 prochloraz 등 8종으로 가장 많았고, 천궁에서 chlorothalonil 등 7종, 작약에서 captan 등 5종, 당귀에서 prochloraz 등 4종, 감초에서 chlorothalonil 등 2종, 황기에서 chlorothalonil 등 2종, 맥문동에서 chlorothalonil 등 2종 순으로 나타났다. 상백피에서 chlorothalonil만 확인되었으며, 산수유에서는 70% 미만의 회수율을 가지는 성분이 없는 것으로 확인되었다. 회수율이 120%를 초과하는 경우로는 산수유에서 azoxystrobin 등 6종으로 가장 많았으며, 감초와 황기에서 difenoconazole 등 5종, 당귀에서 tebuconazole 등 2종, 상백피에서 azoxystrobin 등 2종 순으로 확인되었다. 작약과 천궁에서는 각각 difenoconazole과 tebuconazole 만이 120%를 초과하는 회수율을 나타냈으며, 비파엽과 맥문동은 120%를 초과하는 성분은 없었다.

회수율이 50% 미만인 경우 정량 분석뿐만이 아니라 정성 분석의 정확성에서 영향을 줄 수 있게 되는데, 작약에서 captan, fosthiazate, penycuron, prochloraz 등 4종, 천궁에서 chlorothalonil, penycuron, prochloraz 등 3종, 당귀에서  $\delta$ -BHC, chlorothalonil, prochloraz 등 3종, 비파엽에서 chlorothalonil, prochloraz 등 2종, 감초, 황기, 상백피에서 chlorothalonil 이 해당되는 것으로 나타났다. 또한 회수율이 150%를 초과하는 경우에도 정량 분석에 영향을 미칠 수 있

는데, 산수유에서 azoxystrobin, difenoconazole 등 2종, 감초, 당귀에서 azoxystrobin이 확인되었다.

이와 같은 결과를 회수율 범위별로 구분하여 살펴보면 70~120%의 회수율을 만족하는 농약 성분의 비율이 생약별로 85.7~96.4% 수준임을 확인할 수 있었다. 특히 농약 잔류허용 기준이 설정된 모든 생약에 공통적으로 적용되는 기본 11종 성분(aldrin,  $\alpha$ -BHC,  $\beta$ -BHC,  $\gamma$ -BHC,  $\delta$ -BHC, *p,p*-DDD, *p,p*-DDE, *o,p*-DDT, *p,p*-DDT, dieldrin, endrin)에 해당하는 농약 성분들은 천궁의  $\alpha$ -BHC 59.0%, 당귀의  $\delta$ -BHC 48.1% 등 2가지 경우를 제외한 모든 생약에서 적합한 수준의 결과를 나타냈다.

### 결론

생약의 원료가 되는 농산물 등 식품류의 잔류농약 검사 분야에서 PLS(positive list system)제도의 도입 및 적용확대에 따라 허용기준이 설정되어 있지 않은 유해물질에 대한 안전성기준이 강화되고 있는 추세에 있다.<sup>15)</sup> 그러나 생약을 제조 및 유통하는 단계에서 잔류허용기준이 설정되어 있는 농약성분만을 대상으로 검사업무를 수행하고 있는 기관들의 현재 분석장비 구축 및 전문인력 확보 상황 등을 고려하면 최신 분석기법의 일괄적인 도입 및 적용에는 무리가 따를 수밖에 없다. 따라서 생약의 잔류농약검사 분야에도 강화되고 있는 안전성기준의 충족을 위해 많은 생약과 농약 성분에 적용할 수 있는 분석법으로서 QuEChERS 전처리와 GC-MS/MS를 활용하여 개별 성분의 정량분석에 앞서 수행될 수 있는 스크리닝 개념의 정성분석을 위한 분석법을 검토하였다. 대한민국약전에 제시되어 있는 17개의 잔류농약 시험법의 대상 성분 중 azocyclostin, propineb 등과 같이 유

**Table VII.** Distribution of recovery range in each herbal medicine

Herbal medicine	Recovery range									
	< 50%		50~70%		70~120%		120~150%		150% <	
	Case	Percent	Case	Percent	Case	Percent	Case	Percent	Case	Percent
BPY	2	3.6	6	10.7	48	85.7	-	-	-	-
CG	3	5.4	4	7.1	48	85.7	1	1.8	-	-
DG	3	5.4	1	1.8	50	89.3	1	1.8	1	1.8
GC	1	1.8	1	1.8	49	87.5	4	7.1	1	1.8
HG	1	1.8	1	1.8	52	92.9	2	3.6	-	-
JY	4	7.1	1	1.8	50	89.3	1	1.8	-	-
MMD	-	-	2	3.6	54	96.4	-	-	-	-
SBP	1	1.8	-	-	53	94.6	2	3.6	-	-
SSY	-	-	-	-	50	89.3	4	7.1	2	3.6

BPY; Eriobotryae Folium, CG; Cnidii Rhizoma, DG; Angelicae Gigantis Radix, GC; Glycyrrhizae Radix and Rhizoma, HG; Astragali Radix, MMD; Liriopis Tuber or Ophiopogonis Tuber, JY; Paeoniae Radix, SBP; Mori Radicis Cortex, SSY; Corni Fructus.

도체화 전처리가 필요하거나 oxolinic acid, sethoxydim 등과 같이 HPLC 기반의 분석 조건 등 개별 분석법을 적용할 수밖에 없는 농약 성분 15종을 제외한 56종의 농약 성분을 GC-MS/MS를 활용하여 분석이 가능한 성분으로 선정하였다. 각 성분별로 0.001~0.005 mg/kg 수준의 검출한계와 0.002~0.017 mg/kg 수준의 정량한계를 확인하였으며, 0.02 mg/kg 농도로 표준품을 처리한 회수율 시험에서 70~120%의 회수율을 만족하는 농약 성분의 비율이 생약별로 85.7~96.4% 수준으로 나타남에 따라 스크리닝 분석법으로 검토가 가능한 수준임을 확인할 수 있었다. Chlorothalonil, fosthiazate, prochloraz와 같은 농약은 전반적으로 낮은 수준의 회수율을 나타냈으며, azoxystrobin, bifenthrin, difenconazole, tebuconazole 등의 성분은 120% 수준을 초과하는 회수율이 여러 생약 시료에서 확인되었다. 이러한 성분의 경우, 본 연구에서 적용하지 않았지만 무농약 생약 추출액을 표준품 희석 용매로 활용하는 매질보정 검량법(matrix matched calibration)을 활용하면 보다 정확한 분석 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단되었다. 또한 본 연구에서 사용한 생약뿐만 아니라 국내 생산 및 유통 현황 등을 감안하여 다른 생약에 대한 분석법 적용 연구가 필요할 것으로 판단된다.

### 인용문헌

1. 식품의약품안전처 (2017) 식품공전 잔류농약 분석법 실무 해설서. 식품의약품안전처 고시 제2017-57호.
2. 식품의약품안전처 (2019) 대한민국약전 제 12 개정. 식품의약품안전처 고시 제2019-102호.
3. Yu, I. S., Park, S. K., Choi, Y. H., Seoung, H. J., Jung, H. J., Han, S. H., Lee, Y. J., Kim, Y. H., Kim, K. S., Han, K. Y. and Chae, Y. Z. (2012) Monitoring of pesticide residues in dried medicinal plants used for food materials. *J. Food Hyg. Saf.* **27**: 224-232.
4. 식품의약품안전처 (2015) 식품의 기준 및 규격 일부 개정. 식품의약품안전처 고시 제2015-78호.
5. Kang, H. R., Park, Y. B., Do, Y. S., Jeong, J. A., Lee, S. B., Cho, S. H., Lee, H. K., Son, J. H., Lee, M. K., Lee, B. H., Park, J. H. and Yoon, M. H. (2018) A safety survey on pesticide residues in tropical fruits depending on implementation of positive list system. *J. Food Hyg. Saf.* **33**: 310-315.
6. 식품의약품안전처 (2020) 식품의 기준 및 규격 일부 개정. 식품의약품안전처 고시 제2020-3호.
7. Ahn, K. G., Kim, G. P., Hwang, Y. S., Kang, I. K., Lee, Y. D. and Chung, M. G. (2018) Simultaneous pesticide analysis method for bifenox, ethalfluralin, metolachlor, oxyfluorfen, pretilachlor, thenylchlor and trifluralin residues in agricultural commodities using GC-ECD/MS. *Korean J. Environ. Agric.* **37**: 104-116.
8. Ahn, K. G., Kim, G. H., Kim, G. P., Kim, M. J., Hwang, Y. S., Hong, S. B., Lee, Y. D. and Chung, M. G. (2014) Determination of amisulbrom residues in agricultural commodities using HPLC-UVD/MS. *Korean J. Pestic. Sci.* **18**: 321-329.
9. Hwang, J. I., Jeon, Y. H., Kim, H. Y., Kim, J. H., Ahn, J. W., Seok, D. R., Lee, Y. J., Park, J. Y., Kim, D. H. and Kim, J. E. (2011) Improvement of analytical method for residue pesticides in herbal medicines using macroporous diatomaceous earth column. *Korean J. Pestic. Sci.* **15**: 140-148.
10. Lee, J. H., Lee, Y. J., Kang, I. H., Kim, D. H., Kang, S. J., An, K. A., Lee, R. K., Suh, S. C. and Lee, J. R. (2014) Analytical methods of fenpyroximate in herbal medicines. *Korean J. Pestic. Sci.* **18**: 141-147.
11. Jeong, H. Y., Noh, H. H., Lee, J. Y., Park, H. K., Jin, M. J., Kim, J. C., Hong, S. M. and Kyung, K. S. (2017) Residual characteristics and safety assessments of bifenthrin, carben-dazim and metconazole in *Angelica gigas* Nakai. *Korean J. Pestic. Sci.* **21**: 97-105.
12. Na, E. S., Kim, S. S., Hong, S. S., Kim, K. J., Lee, Y. J., Lee, B. C. and Lee, S. K. (2020) Development of multi-residue analytical method for 261 pesticides in herbal medicines using GC-MS/MS and LC-MS/MS. *Korean J. Environ. Agric.* **39**: 142-169.
13. Park, J. W., Kim, A. K., Kim, J. P., Lee, H. H., Park, D. W., Moon, S. J., Ha, D. Y. and Seo, K. W. (2014) Multi-residue analysis of pesticides using GC-TOF/MS, ECD, NPD with QuEChERS sample preparation. *Korean J. Pestic. Sci.* **18**: 278-295.
14. Fu, Y., Dou, X., Zhang, L., Qin, J., Yang, M. and Luo, J. (2019) A comprehensive analysis of 201 pesticides for different herbal species-ready application using gas chromatography-tandem mass spectrometry coupled with QuEChERS. *J. Chromatogr. B Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.* **1125**: 121730.
15. Lee, H. K., Oh, M. S., Jeong, J. A., Kim, K. Y., Lee, S. B., Kim, H. T., Kang, H. R., Son, J. H., Lee, Y. M., Lee, M. K., Lee, B. H., Kim, J. W. and Park, Y. B. (2019) A safety survey on pesticide residues in dried agricultural products. *J. Food Hyg. Saf.* **34**: 340-347.

(2020. 8. 27 접수; 2020. 9. 9 심사; 2020. 9. 11 게재확정)