pISSN 1229-1153 / eISSN 2465-9223 *J. Food Hyg. Saf.*
Vol. 40, No. 6, pp. 414~428 (2025)
https://doi.org/10.13103/JFHS.2025.40.6.414

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

LC-MS/MS를 이용한 농산물 내 잔류농약 매질효과 분석 및 저감을 위한 연구

서현정* · 송성민 · 선유정 · 이동건 · 권미진 · 김정임 · 장진섭
인천광역시보건환경연구원 남촌농수산물검사소

Study on Matrix Effects in Pesticide Residue Analysis of Agricultural Products Using LC-MS/MS

Hyun-Jung Seo*, Sung-Min Song, Yoo Jung Sun, Dong Gun Lee, Mi Jin Kwon, Jung-Im Kim, Jin-Seob Jang
Namchon Agricultural and Fishery Products Inspection Center, Incheon Metropolitan City Institute of Public Health and Environment, Incheon, Korea

(Received August 18, 2025/Revised October 21, 2025/Accepted October 21, 2025)

ABSTRACT - In this study, we aimed to improve pesticide residue quantification by addressing the limitations of the widely used QuEChERS method at national agricultural inspection centers. Although QuEChERS allows for fast and simple sample preparation and accounts for matrix effects, it introduces multiple unintended interfering substances that can hinder accurate quantification, especially in samples with strong matrix effects. We evaluated the matrix effects in nine agricultural products (i.e., green onion, coriander, onion, garlic chive, green pepper, perilla leaf, lettuce, leaf beet, and water parsley) and classified them into three groups based on SANTE/2020/12830 guidelines: soft , medium, and strong groups. Lettuce, garlic chive, and water parsley exerted soft matrix effects; garlic chive, green pepper, and perilla leaf displayed medium effects; and green onion, coriander, and onion exhibited strong effects. For the strong group, the quantification results were compared at different matrix concentrations (10%, 50%, and 90%), which confirmed that the matrix effects decreased with higher dilution and lower matrix content. Moreover, by mixing these strong-effect samples with lettuce samples exhibiting low matrix effects, the matrix effects further decreased, and the quantification accuracy improved as the proportion of lettuce increased. In conclusion, solvent dilution and sample mixing methods significantly mitigated strong matrix effects, providing practical and effective approaches to enhance pesticide residue analysis accuracy in frontline testing environments that require rapid and reliable results.

Key words: Matrix effect, QuChERS, Agricultural products, LC-MS/MS

농약은 농업 생산성 향상에 기여하는 중요한 물질이지만, 인체에 노출될 경우 급성 독성 뿐만 아니라 장기간 노출 시 발암성, 내분비계 교란, 신경계 이상 등 만성 독성을 유발할 수 있어, 국제적으로 엄격히 관리되고 있다[1,2].

특히 잔류농약은 식품 섭취를 통해 인체에 직접적으로 노출될 수 있어, 다른 노출 경로에 비해 건강 위해 가능성이 높다. 이에 따라 식품 중 잔류농약을 정확하게 분석하기 위해 전통적으로는 액-액 추출법(liquid-liquid extraction, LLE), 고체상 추출법(solid phase extraction, SPE), 젤투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography, GPC) 등이 널리 사용되었다. 그러나 이들 방법은 전처리 과정이 복잡하고 많은 용매와 시간이 소요된다는 한계가 있다[3]. 이러한 한계를 보완하기 위해, 2021년 식품의약품안전처는 '식품공전' 중 '제 8. 일반시험법의 다성분 시험법-제2법'을 개정하며, QuEChERS법과 질량분석기를 이용하여 수 백 여종의 잔류농약을 동시에 분석하는 시험법을 고시하였다[4]. QuEChERS 시험법은 Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe의 약어로 2003년 Association of Official Analytical Chemists (AOAC) 저널에서 처음 보고되었다[5]. 해당 시험법은 쉽고 빠르게 시료 전처리가 가능하고 회수율이 높다는 장점이 있지만[5], 정제 과정을 거치더라도 최종 추출물에 비의도적 간섭 물질이 다수 포함될

*Correspondence to: Hyun-Jung Seo, Namchon Agricultural and Fishery Products Inspection Center, Incheon Metropolitan City Institute of Public Health and Environment, Incheon 21620, Korea
Tel: +82-32-440-8515, Fax: +82-32-440-8801
E-mail: hyunjung7041@korea.kr

Copyright © The Korean Society of Food Hygiene and Safety. All rights reserved. The Journal of Food Hygiene and Safety is an Open-Access journal 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.

수 있는 특징을 가진다[6]. 시료 추출물 내 간섭 물질은 주로 질량분석기를 이용한 기기분석에서 매질효과(matrix effect)를 유발하며, 이는 시그널 억제(suppression) 혹은 시그널 증가(enhancement) 현상으로 관찰된다[7]. 매질효과는 liquid chromatograph-tadem mass spectrometry (LC-MS/MS) 분석에서 흔히 발생하며[8], 시료와 성분에 따라 정량 결과에 부정적인 영향을 미칠 수 있고, 때로는 정확성과 신뢰성을 떨어뜨리는 결정적인 장애 요소가 될 수 있다[9]. 매질효과를 보정하기 위한 방법의 하나로, 매질 보정 검량법(matrix-matched calibration)이 있다. 이 방법은 분석 시료와 동일한 매질을 가진 blank 시료를 이용하여 표준용액을 제조하고, 이를 바탕으로 검량선을 작성하여 분석 시료의 농도를 결정하는 방식이다. GC-MS와 LC-MS 모두에 적용 가능하며, 방법이 비교적 단순하여 실험실에서 흔히 사용되는 보정 방법이다[10]. 이상적인 조건에서 매질 보정 검량법은 매질효과를 효과적으로 보정 할 수 있다. 그러나 실제 분석 현장에서는 이상적인 조건을 구현하기가 쉽지 않다. 분석 시료와 완전히 동일한 매질의 blank 시료를 확보하는데 한계가 있기 때문에, 일반적으로 유사한 매질 특성을 가진 농산물을 대체 blank 시료로 사용하는 경우가 많으며, 이 경우 농산물 간 매질 특성 차이로 인해 매질효과가 제대로 보정되지 않을 위험성이 있고[11], 이는 검량선의 정확도 저하로 나타날 수 있다. 결과적으로 매질 보정 검량법은 매질효과 보정에 좋은 방법이나, blank 시료 선택이 잘못될 경우, 신뢰성 있는 정량 분석이 어려워질 수 있다. 이처럼 적절한 blank 시료가 없는 경우 '표준물질 첨가법(standard addition)'을 이용하기도 한다. 표준물질 첨가법은 분석하고자 하는 시료에 일정량의 표준품을 첨가하여 분석하는 기법으로, 시료 자체를 이용해 매질효과를 보정하기 때문에 별도의 blank 시료가 필요 없으며, 보다 정확한 매질 보정이 가능하여 신뢰성 높은 결과를 도출할 수 있다[12]. 하지만 시간이 오래 걸리고 번거로워, 신속한 결과 판정이 필요한 일선 현장에서는 실용적이지 않을 수 있다.

따라서, 간편하면서도 신속하고 효과적인 매질효과 보정법의 연구가 요구된다. 본 연구에서는 전국 보건환경연구원 농산물검사소에서 일률적으로 사용 중인 잔류농약 분석법(QuEChERS)의 한계점을 보완하고자, LC-MS/MS를 이용하여 다소비 농산물 9종의 매질효과를 평가하였고, 그중에서 매질효과가 강하게 나타난 농산물을 선별하여, 이를 대상으로 매질효과를 개선할 수 있는 최적의 보정 방법을 탐색함으로써, 실제 검사소 현장에서 현실적으로 적용 가능한 신뢰성 있는 잔류농약 분석법을 제안하고자 하였다.

Materials and Methods

농산물 시료

실험에 사용된 농산물 시료(파, 고수, 양파, 근대, 고추, 깻잎, 상추, 부추, 미나리)는 시중에서 유통 중인 친환경 농산물을 구입하였으며, 실험에 사용하기에 앞서 LC-MS/MS를 이용해 223종의 농약 성분을 검사하여 모든 성분이 검출되지 않음을 확인 후, 실험에 사용하였다.

분석 대상 농약 및 표준품

분석 대상 농약 성분은 인천광역시 보건환경연구원에서 분석 가능한 472종 농약 성분 중, LC-MS/MS에 해당하는 223종을 대상으로 하였다. 분석에 사용한 표준품은 Accustandard (New Heaven, CT, USA)에서 혼합 표준품(100 μg/mL)을 구입하여, 표준 원액으로 사용하였고 검량선은 표준 원액을 단계적으로 희석하여, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1 mg/L 농도로 제조 후 사용하였다.

시약 및 소모품

추출 및 정제

시료의 전처리 단계에서 사용한 acetonitrile은 HPLC 등급으로 Burdick & Jackson (Muskegon, MI, USA)사에서 구매하여 사용하였다. 추출과 정제 과정에서는 CHROMAtific (Heidenrod, Germany)의 QuEChERS kit를 구매하여 사용하였다. 추출 단계에서는 CHROMAtific사의 QuEChERS Extract kit ($MgSO_4$, NaCl, Na_2 HCit·1.5H_2O, Na_3Cit·2H_2O)를, 그리고 정제단계에서는 CHROMAtific 사의 QuEChERS dispersive solid phase extraction (dSPE) clean-up kit ($MgSO_4$, primary secondary amine (PSA))를 구매하여 사용하였다. 이후, 0.2 μm PTFE filter vial (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)을 이용하여 여과 후 사용하였다.

기기분석

잔류농약 분석에 사용된 이동상 용매는 LC-MS/MS 등급의 0.1% 포름산이 함유된 물과 0.1% 포름산이 함유된 메탄올(Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA)을 구매하여, Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA)사의 ammonium acetate를 최종 농도 5mM이 되도록 첨가한 후 제조하여 사용하였다.

시료 전처리 및 제조

바탕 시료(blank 시료)

친환경 농산물 시료 9종을 대상으로 QuEChERS (EN15662) 방법을 적용하여 바탕 시료를 준비하였다(Fig. 1). 농산물 시료를 균질화시킨 후 10 g을 정밀히 달아 50 mL 용량의 원심분리관에 넣는다. 여기에 acetonitrile 10 mL을 넣은 뒤 1분간 진탕하고, 이 액에 $MgSO_4$ 4 g, NaCl 1 g, Na_2 HCit·1.5H_2O 0.5 g, Na_3 Cit·2H_2O 1 g을 넣고 1분간 강하게 흔들어 섞는다. 이후 4°C, 4,000×g에서 10분간 원심 분리한다. 그리고 상층액을 1 mL 취하여 PSA 25 mg, $MgSO_4$

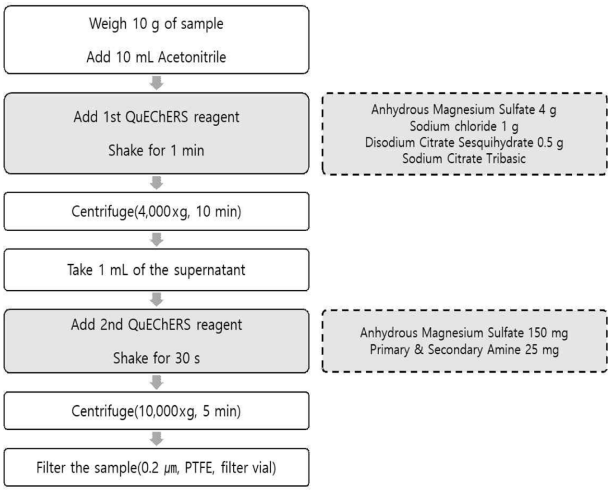


Fig. 1. Work-flow of QuEChERS method.

150 mg이 미리 담겨진 2 mL 원심분리관에 넣고 30초간 강하게 흔들어 준 다음 10,000×g에서 5분간 원심 분리한다. 이후 상층액을 여과한 후 시험용액으로 하였다.

분석시료

분석에 사용한 농산물 시료는 친환경 농산물 바탕시료(blank 시료)에 표준 원액을 첨가하여 최종 농도 0.05 mg/kg이 되도록 제조하였으며, 바탕 시료는 전체 부피의 90% 이상 함유되도록 하였다.

기기분석

잔류농약 분석에 사용한 LC-MS/MS는 TSQ Altis 모델(Thermo Fisher Scientific, Singapore)을 사용하여 분석하였으며, 분석 조건은 Table 1과 같다.

시험법 유효성 확인

본 연구에서 사용된 시험법의 유효성은 식품의약품안전평가원의 '식품 등 시험법 마련 표준절차에 관한 가이드라인(2016)'에 준하여 평가하였다[13]. 직선성(linearity)은 표준용액을 5단계 농도(0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1 mg/L)로 제조하여 각 농도별 3반복 측정 후 검량선을 작성하였으며, 회귀선 상관계수(correlation coefficient, R^2)를 확인 하였다. 회수율(recovery rate)은 상추 무처리 시료에 농약 혼합 표준용액을 첨가(spiking)하여 최종농도 0.05 mg/kg로 제조 후, 5회 반복 실험을 수행하였다. 실험 결과로부터 평균 회수율(%)과 상대표준편차(RSD,%)를 산출하였으며, 회수율은 70-120%, RSD는 20% 이하를 기준으로 삼았다. 검출한계(limit of detection, LOD)와 정량한계(limit of detection quantification, LOQ)는 International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use (ICH) 가이드라인[14]에 따라, 낮은 농도의 시료 반복측정으로 얻은 표준편차(σ)와 검량선의 기울기(S)를 이용해 각각 다음 식으로 계산하였다.

$$LOD=3.3\times\sigma/S$$
$$LOQ=10\times\sigma/S$$

Table 1. Analytical conditions of LC-MS/MS

Instrument	Thermo Fisher Scientific TSQ Altis		
Column	Thermo Fisher Scientific accucoretm aQ (100 mm×2.1 mm, 2.6 µm)		
Mobile phase	A: 5 mM Ammonium acetate in methanol with 0.1% formic acid B: 5 mM Ammonium acetate in water with 0.1% formic acid		
Gradient	Time (min)	A (%)	B (%)
	0.0	Run	
	0.5	95.0	5.0
	2.5	30.0	70.0
	9.0	5.0	95.0
	12.0	5.0	95.0
	12.1	95.0	5.0
	15.0	Stop Run	
Flow rate	0.2 mL/min		
Column temperature	40°C		
Injection volume	2 µL		
Pos ion spray voltage (V)	3,800		
Neg ion spray voltage (V)	3,500		
Ion transfer tube temp.	250°C		
Vaporizer temp.	350°C		

매질효과 분석

매질효과 분석을 위해 표준용액(1000 mg/L)을 acetonitrile로 희석하여 5단계 농도(0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 mg/L)로 준비하였다. Acetonitrile을 이용하여 최종 농도 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1 mg/L가 되도록 제조 후 '용매 기반의 표준용액 검량선'을 작성하였고, 9종의 농산물 무처리 시료를 이용하여 각각 최종 농도 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1 mg/L가 되도록 희석함으로써 9종 농산물에 대한 '매질 시료 기반의 표준용액 검량선'을 각각 그렸다. 이후, '용매 기반의 표준용액 검량선'과 '매질 시료 기반의 표준용액 검량선'을 비교하여 아래와 같은 식에 따라 매질효과를 계산하여 산출하였다[15].

$$\text{매질효과}(\%)=\left(\frac{\text{Slope matrix}}{\text{Slope solvent}}-1\right)\times 100$$

*Slope matrix: 매질 시료 기반 검량선의 기울기
*Slope solvent: 용매 기반 검량선의 기울기

Results

분석법 유효성 검증

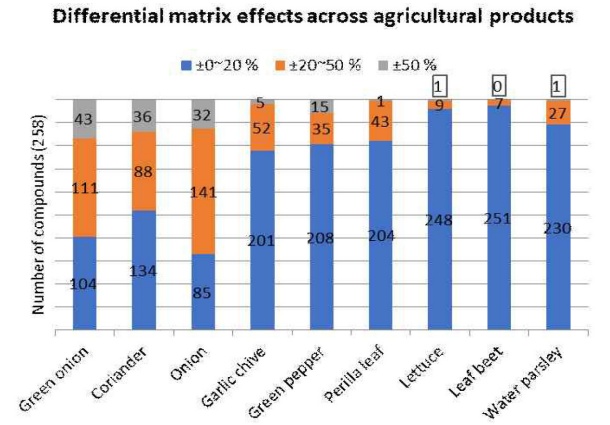
본 시험법의 유효성 검증 결과는 부록에 제시하였다. 검량선의 직선성(R^2)은 모두 0.99 이상이었으며, LOD는 0.0001-0.0010 mg/kg, LOQ는 0.0004-0.0030 mg/kg 범위였다. 0.05 mg/kg 농도에서 회수율은 70-120 %로 식품 등 시험법 마련 표준절차 및 Codex에서 제시하는 기준에 모두 적합하였다[16,17].

농산물 품목별 매질효과 분석

매질효과는 '유럽연합 식품안전청의 가이드라인'인 'SANTE/11312/2021'에 준하여 산출하였다[15]. '용매 기반의 검량선'과 '매질 시료 기반의 검량선'을 비교하여 매질효과(%)를 계산한 결과, ±20% 수준은 매질 영향이 거의 없는 soft range, ±20-50% 수준은 약하게 매질 영향이 있는 medium range, ±50% 이상은 매질효과가 강한 것으로 판단한다[18-20]. 이와 같은 기준으로 유통 농산물 9종(파, 고수, 양파, 근대, 고추, 깻잎, 상추, 부추, 미나리)에 대한 잔류농약 223종(이성질체 등 구분한 258항목)의 매질효과를 분석하여 Fig. 2에 나타내었다. 파, 고수, 양파는 총 258개의 잔류농약 성분 중 85-134개가 soft range (±20% 이하)로 절반 이상의 농약 성분에서 상당한 매질효과를 보이는 것으로 나타났다. 근대, 고추, 깻잎은 258개 항목 중 201-208개가 soft range로, 파, 고수, 양파보다는 약하지만, 매질효과가 일부 있는 것으로 확인되었다.

마지막으로 상추, 부추, 미나리는 총 258개 잔류농약 성분 중 230-251개 항목이 soft range에 해당하는 것으로 나타나, 대부분의 농약 성분에서 매질효과가 미미한 것으로 나타났다.

유럽연합 가이드라인(SANTE/2020/1283)에 따르면 매질효과가 20% 이상일 경우 매질을 보정해야한다고 제시하고 있다[5]. 이에 우리는 Fig. 2의 결과를 바탕으로, soft range (ME (%):±20% 이하)에 해당하는 농약 성분의 비율에 따라, 9종의 농산물을 세 가지 그룹(soft group, medium group, strong group)으로 분류하였다(Table 2).



ME(%)	Green onion	Coriander	Onion	Garlic chive	Green pepper	Perilla leaf	Lettuce	Leaf beet	Water parsley
Soft (±0~20)	104/258 (40.3%)	134/258 (51.9%)	85/258 (32.9%)	201/258 (77.9%)	208/258 (80.6%)	196/258 (76.0%)	248/258 (96.1%)	251/258 (97.3%)	230/258 (89.1%)
Medium (±20~50)	111/258 (43.0%)	88/258 (34.1%)	141/258 (54.7%)	52/258 (20.2%)	35/258 (13.6%)	50/258 (19.4%)	9/258 (3.5%)	7/258 (2.7%)	27/258 (10.5%)
Strong (±50)	43/258 (16.7%)	36/258 (14.0%)	32/258 (12.4%)	5/258 (1.9%)	15/258 (5.8%)	12/258 (4.7%)	1/258 (0.4%)	0/258 (0.0%)	1/258 (0.4%)

Fig. 2. Analysis of matrix-effects in agricultural products.

Table 2. Classification of agricultural products based on matrix-effects

Group name	Classification criteria	Agricultural products
Soft group	Soft range, above 90%	Lettuce, Leaf beet, Water parsley
Medium group	Soft range, above 70%	Garlic chive, Green pepper, Perilla leaf
Strong group	Soft range, below 50%	Green onion, Coriander, Onion

매질 함량에 따른 매질효과 변화 분석

매질 함량에 따른 매질효과의 차이를 비교하기 위해, 농산물 별로 바탕시료의 함량(10%, 50% 90%)을 달리 준비

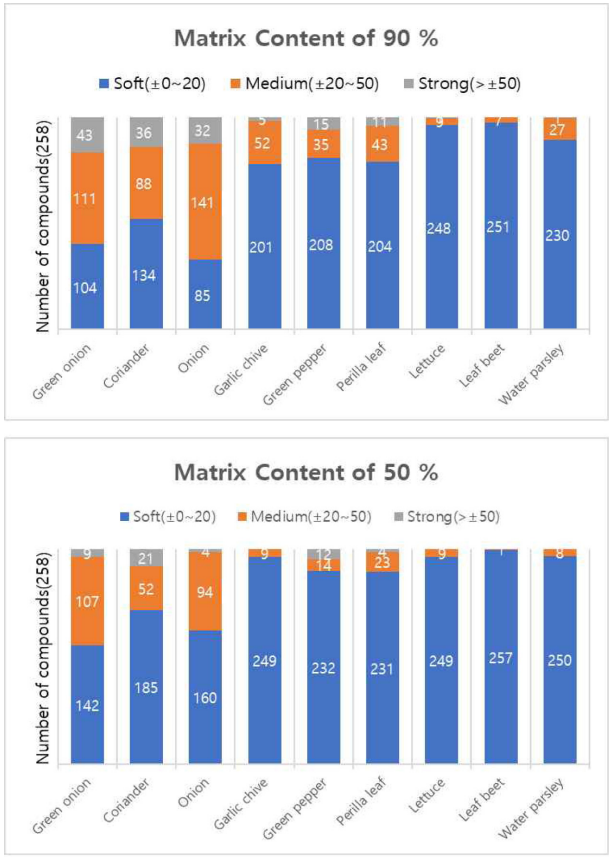


Fig. 3. Variation of matrix effects according to matrix content.

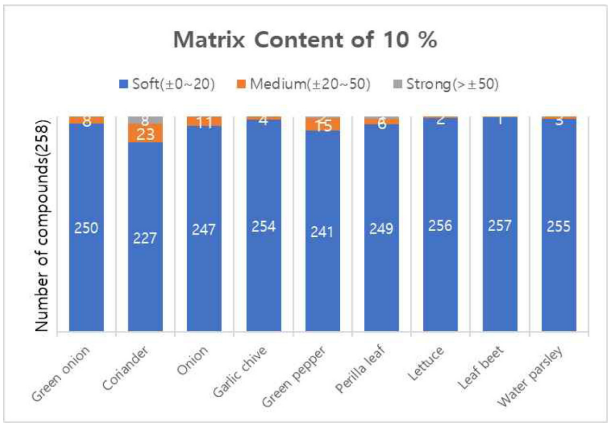


Fig. 3. (Continued) Variation of matrix effects according to matrix content.

하여 매질효과를 분석하였다(Fig. 3). 분석 결과, 9종 농산물 모두 바탕 매질이 적게 포함될수록 매질효과는 개선되는 것으로 확인되었으며, 특히 매질 효과가 강한 그룹일수록, 매질효과가 개선되는 폭 또한 커짐을 확인하였다.

용매 희석에 따른 잔류농약 정량값의 정확도

바탕 매질 시료(blank 시료)의 함량이 적어질수록, 매질효과가 감소 되는 현상을 기초로, QuEChERS 시험법으로 전처리한 시료에 용매희석법을 적용하여 매질효과 보정 가능성을 확인해 보았다(Fig. 4). 용매 희석법 적용을 위해, 표준물질은 잔류농약(223종) 표준 원액을 일반 용매(acetonitrile)로 희석하여 최종 농도 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1 mg/L가 되도록 제조 후 검량선을 작성하였다. 농산물 시료는 일반 용매(acetonitrile)로 바탕 매질을 희석(원액, 2배 희석, 10배 희석)후, 잔류농약 표준품(223종)을 최종 농도 0.05 mg/kg 가 되도록 spiking 하여 LC-MS/MS로 분석하였다. 9종의 농산물 모두, 용매의 희석 배수가 높아질수록 잔류농약 정량값의 정확도는 향상되었으며, 정도의 차이는 달랐다. Soft group (상추, 부추, 미나리)은 용매 희석에 따른 정확도 차이가 크지 않았으나, 매질효과가 강한 그룹은 용매 희석 배수가 높아지며 잔류농약 정량값의 정확도 역시 크게 증가하는 현상을 보였다. 이는 용매 희석법이 매질 보정 검량법(matrix-matched calibration)의 대안이 될 수 있음을 시사한다.

혼합법을 적용한 잔류농약 정량값의 정확도

용매 희석법은 일반 용매로 시료를 희석함으로써 매질효과를 감소시키는 것으로 판단 된다. 그러나 이 방법은 표준물질이 일반 용매만으로 제조되기 때문에, 실제 농산물 시료에서 나타나는 매질효과를 완전히 보정 하지 못할 가능성이 존재한다. 특히 시료 내 성분이 복잡할수록 정량 분석의 정확도가 저하될 우려가 크기 때문에, 우리는 매질효과가 적은 상추 무처리 시료를 택하여 용매 대신

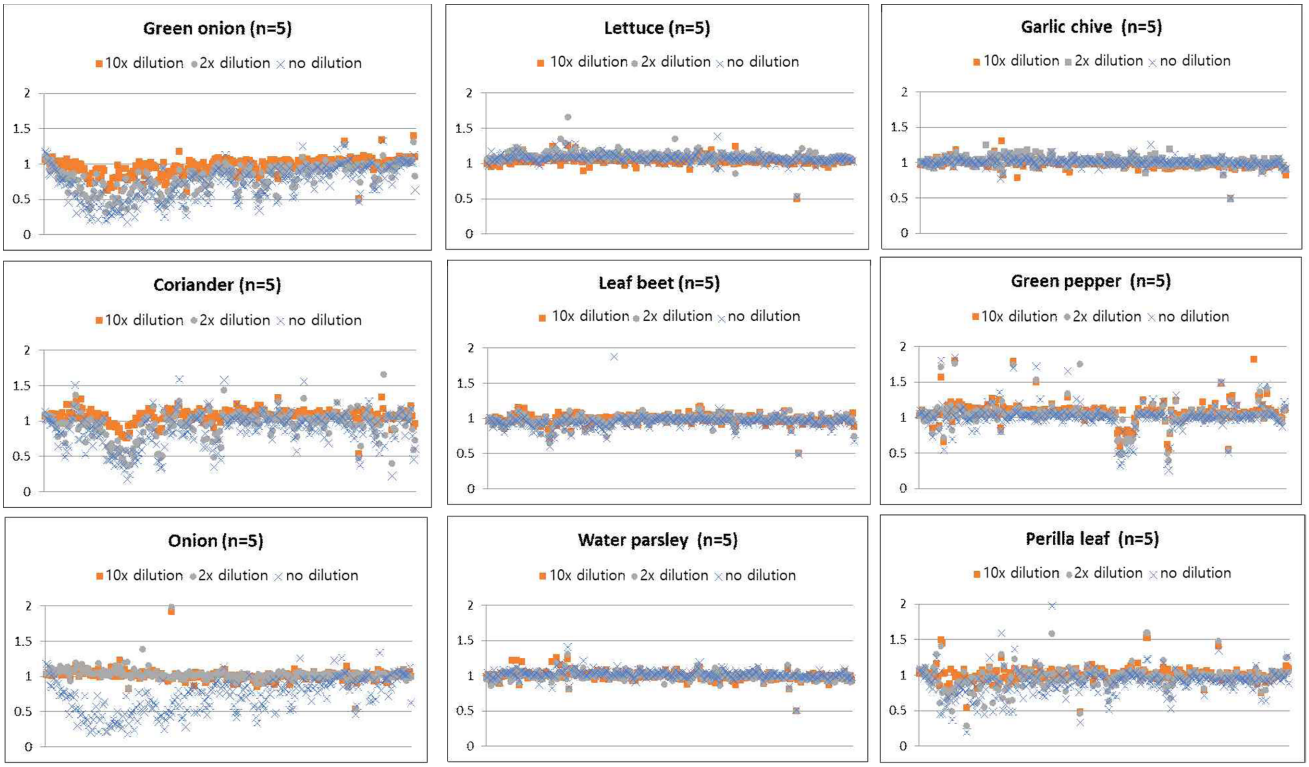


Fig. 4. Accuracy of pesticide residue quantification based on solvent dilution for different agricultural products.

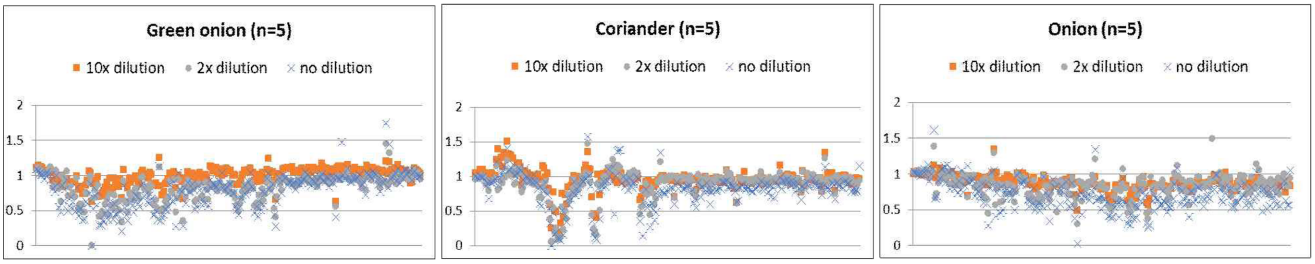


Fig. 5. Accuracy of Pesticide residue quantification using the mix method.

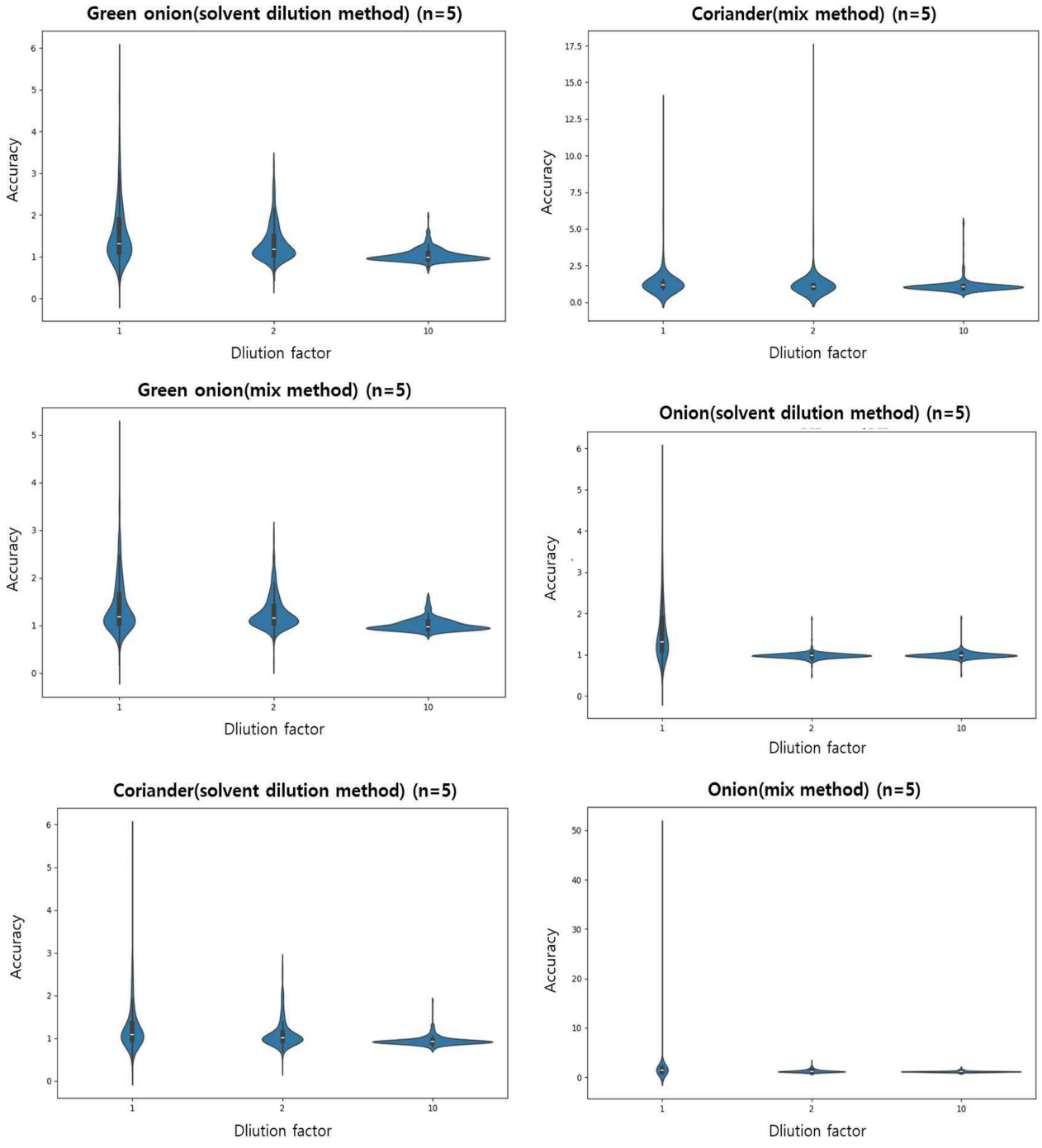


Fig. 6. Analysis of variance (ANOVA) of the association between dilution factor and pesticide residue quantification accuracy.

희석제로 활용하는 혼합법을 적용함으로써, 보다 정확한 정량을 도출하고자 하였다. 혼합법 적용을 위해, 상추 무처리 시료를 이용하여 표준물질을 제조, 검량선을 작성하였고, 분석 시료는 매질효과가 강한 그룹에 속하는 농산물 3종(파, 고수, 양파)에 집중하였다. 각각의 농산물 시료에 상추 무처리 시료를 여러 농도(원액, 2배 희석, 10배 희석)로 첨가하여 준비하고, 여기에 잔류농약(223종) 표준품을 최종 농도 0.05 mg/kg가 되도록 spiking 하여 LC-MS/MS로 분석하였다. 혼합법을 적용한 파, 고수, 양파의 잔류농약 정량값 정확도는 Fig. 5에 나타내었다. 결과적으로, 파, 고수, 양파 모두 상추 무처리 시료의 혼합비율이 증가함에 따라 정확도가 향상되었으며, 용매 희석법과 유사한 결과를 보였다.

희석 배수와 잔류농약 정확도의 연관성 분석

본 연구에서 제시한 두 시험법(용매 희석법 및 혼합법)을 대상으로, 희석 배수와 정량 결과값의 정확도 간 연관성을 분석하기 위해 분산분석(ANOVA)를 수행하였다(Fig. 6). Strong group (파, 고수, 양파)을 대상으로 분석한 결과, 세 가지 농산물 모두, 희석 배수가 증가함에 따라 잔류농약 정량값의 정확도는 통계적으로 유의미하게 향상되었으며 (P<0.05), 두 시험법 모두 희석 배수와 정확도 간에 양의 상관관계가 존재함을 확인하였다.

시험법 간 잔류농약 정량값의 정확도 비교

본 연구에서 시험한 두 가지 방법 중, 최적의 매질 보정 시험법을 선택하기 위해 용매희석법과 혼합법의 정확도를 비교하였다. 두 방법 모두, 정확도가 가장 높게 나온 10배 희석 시료의 결과값을 토대로 비교 분석한 결과를 그래프로 나타내었다(Fig. 7). Fig. 7에 따르면, 매질효과가 비교적 적은 상추 무처리 시료를 이용하는 혼합법보다, 단순히 용매를 사용하여 분석 시료를 희석하는 용매 희석법이 더 높은 정확도를 나타내었다.

Discussion

매질효과는 잔류농약 분석 과정에서 발생할 수 있는 주요 오류 요인으로, 분석 신호의 억제 또는 상승을 유발하여 시료 내 잔류농약 농도를 과대 혹은 과소 평가하게 만든다. 이는 실제 위해성과 무관한 과잉 부적합 판정으로 이어질 수 있으며, 동시에 위해성이 존재하는 시료가 적합으로 잘못 분류되는 오류도 초래할 수 있다.

2019년 1월 1일부터 허용 물질 목록 관리제도(Positive List System, PLS)가 시행되었다. PLS는 기존의 일부 농약만을 제한적으로 규제하던 방식과 달리, 모든 농약 성분을 포괄적으로 관리함으로써 소비자의 안전성을 강화하기 위해 도입된 제도이다[21,22]. 해당 제도는 잔류농약 허용기준이 별도로 설정되지 않은 모든 농산물에 대해 일률적으로 0.01 mg/kg 이하의 엄격한 기준을 적용한다. 이는 사실상 분석법의 검출한계 수준에 해당하는 매우 낮은 농도로, 분석 과정에서 매질효과가 적절히 보정되지 않을 경우 결과 판정의 오류 가능성이 높다. 즉, 검출한계 수준에서 적부 판정을 요구하는 PLS의 특성상, 매질효과 보정의 정확성이 결과의 신뢰성을 좌우하게 된다.

실제로 2023부터 2024년까지 2년간 인천시 보건환경연구원에서 부적합 판정을 받은 농산물의 약 60%가 PLS 기준을 위반한 것으로 나타났다. 부적합 판정 사례의 상당 부분이 PLS 기준 위반임을 고려할 때, 정확하고 신뢰성

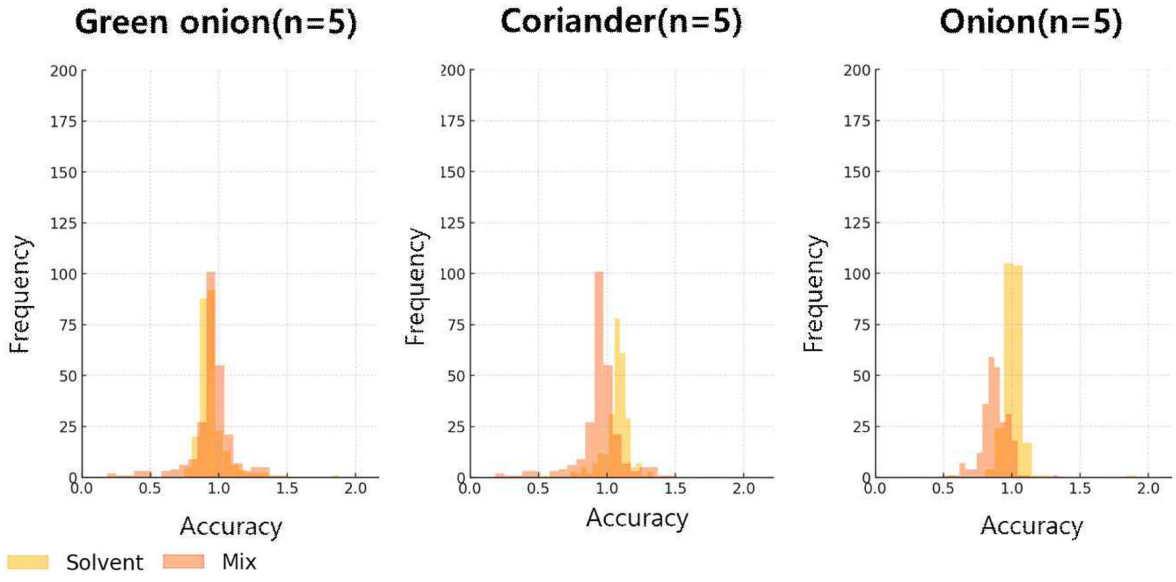


Fig. 7. Comparison between solvent dilution and mix methods.

있는 매질 보정기법은 잔류농약 분석에서 핵심적인 과제라 할 수 있다.

검사 현장에서는 매질효과 보정을 위해 매질 보정 검량법 및 표준물질 첨가법을 적용하고 있으나, 두 방법 모두 실용성 면에서 한계점을 지닌다. 따라서 본 연구에서는 매질 보정법의 대체 방안으로서 용매 희석법과 혼합법의 적용 가능성을 평가하고자 하였다. 연구 결과를 바탕으로, 용매 희석법은 매질효과 보정을 위한 간편하면서도 효과적인 대안이 될 수 있음을 제시한다. 혼합법 역시 일정 부분 매질효과 보정에 기여할 수 있으나, 매질효과가 강한 시료에서는 정확도가 상대적으로 낮아 적용에 한계가 있으며, 매질효과가 적은 시료에 한해 활용 가능성이 있는 보조적 방법으로 판단된다. 용매 희석법은 혼합법에 비해 매질효과 보정 능력과 정량 정확도가 전반적으로 우수하였지만, 해당 방법은 희석 과정이 필요하다는 점에서 저농도 시료에는 적용이 어렵다는 한계가 존재한다.

결론적으로, 시료의 특성과 분석 환경에 따라 용매 희석법과 혼합법을 적절히 병행 적용한다면, QuEChERS 시험법의 매질효과 문제를 보완할 수 있으며, 정확성과 신속성이 요구되는 분석 현장에서 신뢰도 높은 결과를 도출하는 유효한 전략이 될 수 있을 것으로 판단된다.

국문요약

본 연구는 전국 보건환경연구원 농산물검사소에서 일률적으로 사용 중인 QuEChERS법의 한계를 극복하고, 농산물 잔류농약 정량 분석의 정확도를 높이기 위한 목적으로, 개선 방안을 모색하고자 하였다. QuEChERS법은 간편하고 신속한 시료 전처리와 매질 효과 보정이 가능하나, 비의도적 간섭물질이 포함되어 특히 강한 매질 효과가 존재하는 시료에서는 정확한 정량이 어려운 문제가 있다. 인천 지역에서 유통되는 9종 농산물(대파, 양파, 고수, 들깻잎, 부추, 풋고추, 미나리, 상추, 근대)을 대상으로 매질 효과를 평가하였고, SANTE/2020/12830 지침에 근거하여 매질 효과에 따른 세 그룹(soft, medium, strong)으로 분류하였다. 강한 매질 효과가 나타난 파, 고수, 양파 시료(strong group)에 대해 바탕 매질 농도별(10%, 50%, 90%) 정량값을 비교하였으며, 매질 효과가 약한 상추 시료와 혼합하는 방법도 적용하여 매질 효과 저감 여부를 확인하였다. 연구 결과, 용매희석법과 상추 무처리 시료를 이용한 혼합법 모두, 강한 매질 효과를 보이는 시료의 정량 정확도가 향상되는 것으로 나타났다. 결론적으로, 용매 희석법과 시료 혼합법 모두, 매질 효과를 완화하는 데 효과적임을 확인하였으며, 이는 신속하고 정확한 잔류농약 부적합 판정이 요구되는 현장 검사 환경에서 분석 결과의 신뢰도를 높이는 실용적인 대안이 될 수 있음을 제안한다.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest.

ORCID

Hyun-Jung Seo https://orcid.org/0000-0001-4023-7323
Sung-Min Song https://orcid.org/0000-0001-5164-3725
Yoo Jung Sun https://orcid.org/0000-0000-6378-1498
Dong Gun Lee https://orcid.org/0000-0002-8493-5641
Mi Jin Kwon https://orcid.org/0009-0002-1787-8074
Jung-Im Kim https://orcid.org/0000-0002-5493-7769
Jin-Seob Jang https://orcid.org/0000-0002-5375-5947

References

1. World Health Organization (WHO), 2011. Pesticide residues in food – 2010: toxicological evaluations, WHO, Rome, Italy.
2. European Food Safety Authority (EFSA), Medina-Pastor, P., Triacchini, G., The 2018 European Union report on pesticide residues in food. *EFSA J*., **18**, 6057 (2020).
3. Lehotay, S.J., de Kok, A., Hiemstra, M., Van Bodegraven, P., Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection. *J. AOAC Int*., **88**, 595-614 (2005).
4. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), Korean Food Code, MFDS, Cheongju, Korea (2022).
5. Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Stajnbaher, D., Schenck, F.J., Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *J. AOAC Int*., **86**, 412-431 (2003).
6. Williams, M.L., Olomukoro, A.A., Emmons, R.V., Godage, N.H., Gionfriddo, E., Matrix effects demystified: Strategies for resolving challenges in analytical separations of complex samples. *J. Sep. Sci*, **46**, e2300571 (2023).
7. Kangwon National University, 2022. A study on representative matrices for multi-residue analysis of pesticides in various agricultural products (Research report no. REP-2022-01112974093), Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), Cheongju, Korea.
8. Kruve, A., Herodes, K., Leito, I., Accounting for matrix effects of pesticide residue liquid chromatography/electrospray ionisation mass spectrometric determination by treatment of background mass spectra with chemometric tools. *Rapid Commun. Mass Spectrom,* **25**, 1159-1168 (2011).
9. Gómez-Ramos, M.D.M., Rajski, Ł., Lozano, A., Fernández-Alba, A.R., The evaluation of matrix effects in pesticide multi-residue methods via matrix fingerprinting using liquid chromatography electrospray high-resolution mass spectrometry. *Anal. Methods,* **8**, 4664-4673 (2016).
10. Hajšlová, J., Zrostlíková, J., Matrix effects in (ultra)trace

analysis of pesticide residues in food and biotic matrices. *J. Chromatogr. A*, **1000**, 181-197 (2003).
11. Kwon, H.Y., Reduction of matrix effect in QuEChERSbased pesticide residue analytical methods. Doctoral dissertation. PHK thesis, Chungbuk National University, Cheongju, Korea (2017).
12. Andersen, J.E.T., The standard addition method revisited. *Trends Anal. Chem*., **89**, 21-33 (2017).
13. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), Guide-lines on standard procedures for preparing analysis method, MFDS, Cheongju, Korea (2016).
14. International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use (ICH), (2025, October 21). Validation of analytical procedures: text and methodology Q2(R1). Retrieved from https://database.ich.org/sites/default/files/Q2%28R1%29%20Guideline.pdf
15. European Commission, (2024, May 14). SANTE/11312/2021 Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. Retrieved from https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlALL/SANTE_11312_2021.pdf
16. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), Analytical manual for pesticide residues in foods, 5th ed., MFDS, Cheongju, Korea, pp. 78-82 (2017).
17. Codex Alimentarius Commission (CAC), (2024, May 14). CAC/GL 40-1993 Guidelines on good laboratory practice in pesticideresidue analysis. Retrieved from https://www.yumpu.com/en/document/view/12327508/guidelines-on-good-laboratory-practice-inresidue-analysis-codex-
18. Ferrer, C., Lozano, A., Agüera, A., Girón, A.J., Fernández-Alba, A.R., Overcoming matrix effects using the dilution approach in multiresidue methods for fruits and vegetables. *J. Chromatogr. A,* **1218**, 7634-7639 (2011).
19. Domínguez, M., Romero-González, R., Garrido Frenich, A., Martínez Vidal, J.L. , Analysis of tomato matrix effect in pesticide residue quantification through QuEChERS and single quadrupole GC/MS. *Chil. J. Agric. Res.*, **74**, 148-156 (2014).
20. Mohammed, A., Ramadan, G.A., Abdelkader, A.I., Gadalla, S.A., Ayoub, M.M., Alabdulmalik, N.A., Al Baker, W.A., Evaluation of method performance and matrix effect for 57 commonly used herbicides in some vegetable families using LC-MS/MS determination. *Cogent Food Agric*., **6**, 1815287 (2020).
21. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2019. Pesticides MRLs in agricultural commodities, MFDS, Cheongju, Korea.
22. Choi, H.J., Kim, Y.S., Kim, S.T., Park, N.J., Choi, Y.M., Yoo, N., Han, Y.L., Seo, J.H., Son, J.S., Park, M.K., Monitoring of pesticide residues in commonly consumed medicinal agricultural products. *J. Food Hyg. Saf.*, **38**, 112-122 (2023).

Appendix 1. Linearity, recovery rate, LOD and LOQ of pesticieds detected

NO.	Pesticides	Correlation coefficient (R^2)	Recovery±RSD (%) (0.05 mg/kg) (n=3)	LOD (mg/kg) (n=3)	LOQ (mg/kg) (n=3)
1	Methamidophos	0.9979	104±2.27	0.0003	0.0009
2	Acephate	0.9988	102±1.99	0.0002	0.0006
3	Omethoate	0.9986	100±1.14	0.0002	0.0006
4	Oxamyl oxime	0.9947	100±1.14	0.0004	0.0012
5	Propamocarb	0.9977	106±2.97	0.0006	0.0018
6	Dinotefuran	0.9992	102±2.29	0.0009	0.0028
7	Oxamyl	0.9987	102±1.14	0.0009	0.0028
8	Nitenpyram	0.9972	104±4.19	0.0005	0.0015
9	Oxydemeton-methyl	0.9983	104±1.96	0.0006	0.0018
10	Methomyl	0.9954	118±6.72	0.0008	0.0023
11	Demeton-S-methyl-sulfone	0.9969	106±6.66	0.0002	0.0007
12	Flonicamid	0.9946	118±11.69	0.0006	0.0017
13	Thiamethoxam	0.9928	104±4.13	0.0008	0.0025
14	Monocrotophos	0.9957	104±3.99	0.0001	0.0004
15	Carbendazim	0.9935	118±1.72	0.0005	0.0014
16	Imidacloprid	0.9964	106±9.39	0.0007	0.0021
17	Clothianidin	0.9985	104±6.02	0.0008	0.0024
18	Vamidothion	0.9978	100±13.87	0.0006	0.0018

Appendix 1. (Continued) Linearity, recovery rate, LOD and LOQ of pesticieds detected

NO.	Pesticides	Correlation coefficient (R^2)	Recovery±RSD (%) (0.05 mg/kg) (n=3)	LOD (mg/kg) (n=3)	LOQ (mg/kg) (n=3)
19	Flupyradifurone	0.9954	108±7.37	0.0004	0.0012
20	Phorate	0.9942	106±8.45	0.0003	0.0010
21	Phorate oxon sulfoxide	0.9944	112±8.54	0.0007	0.0022
22	Metamitron	0.9928	110±8.98	0.0008	0.0025
23	Acetamiprid	0.9975	100±9.42	0.0010	0.0030
24	Thiabendazole	0.9966	96±3.29	0.0005	0.0014
25	Dimethoate	0.9963	98±6.12	0.0003	0.0010
26	Trichlorfon	0.9977	76±10.3	0.0006	0.0017
27	Chloridazone	0.9945	98±9.42	0.0009	0.0026
28	Demeton-S-sulfoxide	0.9939	98±5.29	0.0008	0.0023
29	Sulfoxaflor	0.9950	104±5.37	0.0006	0.0019
30	Phorate oxon sulfone	0.9970	98±5.69	0.0003	0.0008
31	Demeton-S-sulfone	0.9915	102±8.6	0.0006	0.0017
32	Oxycarboxin	0.9965	104±1.1	0.0007	0.0021
33	Thiacloprid	0.9932	104±4.8	0.0009	0.0026
34	Mevinphos	0.9992	102±5.48	0.0005	0.0015
35	Tricyclazole	0.9919	102±4.64	0.0004	0.0012
36	Phosfolan	0.9961	96±1.21	0.0004	0.0013
37	Terbufos oxon sulfoxide	0.9982	96±5.27	0.0008	0.0023
38	Butocarboxim	0.9978	96±5.27	0.0005	0.0015
39	Aldicarb	0.9942	100±3.53	0.0007	0.0021
40	Terbufos oxon sulfone	0.9981	98±0	0.0010	0.0029
41	6-Benzylaminopurine	0.9969	96±4.19	0.0002	0.0005
42	Imicyafos	0.9946	100±1.16	0.0002	0.0005
43	Probenazole	0.9950	94±4.08	0.0006	0.0017
44	Cyanazine	0.9943	96±3.53	0.0006	0.0017
45	Carbetamide	0.9947	92±8.43	0.0004	0.0013
46	Metolcarb	0.9946	104±6.72	0.0007	0.0022
47	Azamethiphos	0.9977	100±9.07	0.0006	0.0017
48	Mephosfolan	0.9960	104±5.1	0.0007	0.0021
49	Fenamiphos sulfoxide	0.9902	92±3.29	0.0005	0.0014
50	Malaoxon	0.9966	100±2.34	0.0008	0.0024
51	Thidiazuron	0.9908	100±2.37	0.0004	0.0012
52	Fenamiphos sulfone	0.9949	106±5.62	0.0009	0.0028
53	Triafamone	0.9954	106±2.97	0.0004	0.0012
54	Propoxur	0.9936	102±4.27	0.0003	0.0008
55	Ofurace	0.9954	112±8.11	0.0009	0.0026
56	Bendiocarb	0.9941	108±6.1	0.0007	0.0020
57	Penoxsulam	0.9920	104±5.18	0.0004	0.0013
58	Pyroquilon	0.9974	118±4.46	0.0002	0.0006
59	Dichlorvos	0.9984	106±4.77	0.0004	0.0011

Appendix 1. (Continued) Linearity, recovery rate, LOD and LOQ of pesticieds detected

NO.	Pesticides	Correlation coefficient (R^2)	Recovery±RSD (%) (0.05 mg/kg) (n=3)	LOD (mg/kg) (n=3)	LOQ (mg/kg) (n=3)
60	Sulfentrazone	0.9913	104±3.46	0.0003	0.0008
61	Simazine	0.9980	104±1.11	0.0007	0.0020
62	Bromacil	0.9982	104±4.87	0.0008	0.0024
63	Hexazinone	0.9954	104±1.1	0.0006	0.0017
64	Cyantraniliprole	0.9928	106±5.08	0.0008	0.0024
65	Demeton-S-methyl	0.9959	102±1.96	0.0008	0.0025
66	Tebuthiuron	0.9984	104±0	0.0006	0.0018
67	Thiodicarb	0.9977	94±2.12	0.0006	0.0017
68	Diclosulam	0.9959	104±3.39	0.0007	0.0022
69	Carbaryl	0.9992	104±2.27	0.0009	0.0028
70	Pyraclonil	0.9975	102±2.29	0.0003	0.0008
71	Ethaboxam	0.9991	98±2.08	0.0005	0.0014
72	Fosthiazate	0.9964	104±1.12	0.0004	0.0011
73	Ethiofencarb	0.9972	96±6.51	0.0006	0.0017
74	XMC	0.9957	106±2.97	0.0008	0.0023
75	Diuron	0.9948	100±1.13	0.0007	0.0020
76	Fluometuron	0.9951	102±3.9	0.0002	0.0006
77	Disulfoton sulfoxide	0.9945	108±1.88	0.0009	0.0028
78	Phorate sulfoxide	0.9972	96±4.55	0.0008	0.0025
79	Disulfoton sulfone	0.9960	102±2.97	0.0007	0.0020
80	Flutriafol	0.9951	100±2.27	0.0006	0.0019
81	Chlorotoluron	0.9978	104±1.11	0.0005	0.0015
82	Phorate sulfone	0.9941	102±3.46	0.0009	0.0026
83	Tetraniliprole	0.9982	100±8.92	0.0009	0.0028
84	Metobromuron	0.9917	96±11.36	0.0009	0.0026
85	Fensulfothion	0.9932	100±2.24	0.0005	0.0014
86	Pyrimisulfan	0.9991	98±4.39	0.0004	0.0011
87	Forchlorfenuron	0.9963	100±1.96	0.0009	0.0028
88	Methabenzthiazuron	0.9990	102±1.14	0.0005	0.0014
89	Lenacil	0.9928	100±4.99	0.0008	0.0025
90	Isoproturon	0.9971	100±1.99	0.0003	0.0008
91	Norflurazon	0.9915	106±2.95	0.0004	0.0011
92	Chlorantraniliprole	0.9935	102±2.97	0.0004	0.0012
93	Phenmedipham	0.9951	84±7.01	0.0004	0.0013
94	Saflufenacil	0.9946	104±1.11	0.0005	0.0015
95	Triforine	0.9917	100±4.1	0.0007	0.0020
96	Metominostrobin	0.9941	102±3.92	0.0009	0.0026
97	3,4,5_Trimethacarb	0.9963	104±0	0.0007	0.0022
98	2,3,5_Trimethacarb	0.9939	104±1.96	0.0009	0.0028
99	Azinphos-methyl	0.9926	102±2.23	0.0009	0.0026
100	Fluridone	0.9989	108±5.88	0.0006	0.0019

Appendix 1. (Continued) Linearity, recovery rate, LOD and LOQ of pesticieds detected

NO.	Pesticides	Correlation coefficient (R^2)	Recovery±RSD (%) (0.05 mg/kg) (n=3)	LOD (mg/kg) (n=3)	LOQ (mg/kg) (n=3)
101	Phorate oxon	0.9933	108±2.91	0.0005	0.0016
102	Secbumeton	0.9984	104±3.46	0.0008	0.0025
103	Imazalil	0.9982	104±2.24	0.0005	0.0015
104	Azoxystrobin	0.9943	102±3.07	0.0005	0.0014
105	Fomexafen	0.9950	86±2.37	0.0005	0.0016
106	KIE-9749	0.9962	104±1.96	0.0008	0.0025
107	Demeton-S	0.9972	102±1.13	0.0007	0.0020
108	Terbufos sulfone	0.9948	102±4.13	0.0005	0.0015
109	Ferimzone_E	0.9995	100±4.02	0.0007	0.0022
110	Terbufos sulfoxide	0.9968	106±3.92	0.0008	0.0023
111	Oxathiapiprolin	0.9956	104±2.27	0.0007	0.0021
112	Inabenfide	0.9977	98±1.99	0.0004	0.0011
113	Mandipropamid	0.9974	98±2.29	0.0005	0.0016
114	Tebufloquin M1	0.9970	100±1.99	0.0003	0.0008
115	Ferimzone_Z	0.9967	104±1.12	0.0006	0.0019
116	Linuron	0.9986	104±2.24	0.0010	0.0030
117	Crotoxyphos	0.9957	102±2.97	0.0001	0.0004
118	Methiocarb	0.9973	102±1.99	0.0003	0.0008
119	Benzobicyclon	0.9979	106±4.05	0.0004	0.0012
120	Isoxaben	0.9967	106±4.58	0.0006	0.0017
121	Flutolanil	0.9915	108±2.91	0.0009	0.0026
122	Terbuthylazine	0.9968	108±1.88	0.0010	0.0029
123	Orysastrobin	0.9961	100±2.97	0.0007	0.0022
124	Noruron	0.9946	104±2.95	0.0008	0.0025
125	Fludioxonil	0.9980	94±6.06	0.0007	0.0022
126	Malathion	0.9949	104±1.96	0.0006	0.0019
128	Benthiavalicarb-isopropyl (R+S)	0.9956	98±2.29	0.0009	0.0028
129	Fluopicolide	0.9941	104±1.1	0.0008	0.0025
130	Pyribencarb	0.9981	102±0	0.0005	0.0015
131	Methoxyfenozide	0.9961	102±1.14	0.0008	0.0023
132	Valifenalate	0.9952	104±1.12	0.0009	0.0026
133	Daimuron	0.9938	104±1.96	0.0006	0.0018
134	Promecarb	0.9986	106±10.94	0.0003	0.0009
135	Pyridaphenthion	0.9937	100±2.24	0.0005	0.0015
136	Cafenstrole	0.9945	108±5.88	0.0008	0.0024
137	Tepraloxydim	0.9934	98±7.75	0.0007	0.0021
138	Sedaxane_cis	0.9953	100±0	0.0005	0.0016
139	Mefenacet	0.9995	98±1.16	0.0010	0.0029
140	Chromafenozide	0.9972	100±1.99	0.0007	0.0022
141	Pyraziflumid	0.9984	98±3.03	0.0009	0.0026
142	Iprovalicarb	0.9981	102±2.9	0.0006	0.0019

Appendix 1. (Continued) Linearity, recovery rate, LOD and LOQ of pesticieds detected

NO.	Pesticides	Correlation coefficient (R^2)	Recovery±RSD (%) (0.05 mg/kg) (n=3)	LOD (mg/kg) (n=3)	LOQ (mg/kg) (n=3)
143	Chloroxuron	0.9971	102±1.13	0.0008	0.0023
144	Tiadinil	0.9948	114±7.95	0.0009	0.0028
145	Pyrifluquinazon	0.9982	102±1.14	0.0008	0.0024
146	Triazamate	0.9986	100±1.16	0.0009	0.0027
147	Fenhexamid	0.9909	92±5.39	0.0009	0.0028
148	Mecarbam	0.9968	96±5.39	0.0005	0.0014
149	Flufenacet	0.9968	106±3.39	0.0006	0.0018
150	Terbufos oxon	0.9968	100±1.96	0.0006	0.0018
151	Thenylchlor	0.9978	102±5.17	0.0007	0.0020
152	Picarbutrazox	0.9986	102±1.99	0.0006	0.0018
153	Triticonazole	0.9976	102±2.29	0.0004	0.0011
154	Cyclaniliprole	0.9949	98±4.39	0.0009	0.0027
155	Napropamide	0.9991	100±3.39	0.0007	0.0020
156	Oryzalin	0.9966	102±3.82	0.0005	0.0015
157	Cyazofamid	0.9947	100±1.16	0.0010	0.0029
158	TZ-1E	0.9974	100±5.06	0.0002	0.0005
159	Sedaxane_trans	0.9972	102±1.13	0.0006	0.0018
160	Fenamiphos	0.9962	98±7.47	0.0007	0.0020
161	Diflubenzuron	0.9956	104±1.11	0.0010	0.0029
162	Bensulide	0.9935	98±0	0.0005	0.0016
163	Flubendiamide	0.9922	96±4.27	0.0004	0.0013
164	Tebufenozide	0.9972	102±1.13	0.0006	0.0017
165	Fenoxycarb	0.9918	104±5.73	0.0008	0.0025
166	Uniconazole	0.9958	100±1.16	0.0010	0.0029
167	Cyproconazole_I	0.9957	102±1.13	0.0005	0.0016
168	Cyproconazole_II	0.9957	102±1.13	0.0007	0.0020
169	Bixafen	0.9959	100±3.99	0.0008	0.0025
170	Flupoxam	0.9973	100±2.27	0.0006	0.0018
171	Crufomate	0.9982	104±1.96	0.0004	0.0011
172	Neburon	0.9983	104±1.96	0.0006	0.0018
173	Fluthiacet-methyl	0.9988	98±2.32	0.0005	0.0014
174	Chlorobenzuron	0.9961	110±4.41	0.0007	0.0021
175	Ipfencarbazone	0.9970	102±1.14	0.0007	0.0021
176	Thiazopyr	0.9957	96±4.27	0.0005	0.0016
177	Fentrazamide	0.9969	102±10.72	0.0008	0.0025
178	Pyrazoxyfen	0.9945	102±0	0.0009	0.0028
179	Tebufloquin	0.9984	102±1.14	0.0004	0.0012
180	Etrimfos	0.9978	102±1.99	0.0006	0.0018
181	Flusulfamide	0.9979	104±6.27	0.0006	0.0019
182	Mandestrobin	0.9993	100±1.99	0.0010	0.0030
183	Carpropamide	0.9985	102±0	0.0008	0.0023

Appendix 1. (Continued) Linearity, recovery rate, LOD and LOQ of pesticieds detected

NO.	Pesticides	Correlation coefficient (R^2)	Recovery±RSD (%) (0.05 mg/kg) (n=3)	LOD (mg/kg) (n=3)	LOQ (mg/kg) (n=3)
184	Benalxyl	0.9984	102±3.01	0.0005	0.0014
185	Famoxadone	0.9968	100±3.07	0.0007	0.0021
186	Chlorfenvinphos (E)	0.9969	100±1.16	0.0003	0.0008
187	Pyraclostrobin	0.9995	102±1.14	0.0007	0.0020
188	Chlorfenvinphos (Z)	0.9969	100±1.16	0.0005	0.0015
189	Mefentrifluconazole	0.9957	108±4.9	0.0010	0.0030
190	Triflumuron	0.9972	100±2.24	0.0002	0.0006
191	Phoxim	0.9985	102±3.01	0.0003	0.0008
192	Isoxathion	0.9992	98±2.32	0.0006	0.0018
193	Oxadiargyl	0.9924	106±5.66	0.0003	0.0009
194	Clofentezine	0.9980	94±5.73	0.0004	0.0012
195	Metconazole	0.9990	100±1.96	0.0006	0.0018
196	Cymoxanil	0.9995	98±1.99	0.0005	0.0015
197	Benzoximate	0.9970	100±1.14	0.0003	0.0008
198	Hexaconazole	0.9967	106±2.23	0.0004	0.0012
199	Pyrazolate	0.9980	94±3.16	0.0004	0.0012
200	Spinosyn A	0.9939	104±1.96	0.0005	0.0016
201	Metrafenone	0.9985	102±1.11	0.0007	0.0021
202	Thiobencarb	0.9918	104±1.88	0.0009	0.0026
203	Pyriofenone	0.9969	102±2.91	0.0004	0.0011
204	Pencycuron	0.9962	104±1.96	0.0008	0.0025
205	Disulfoton	0.9941	104±8.71	0.0008	0.0024
206	Pydiflumetofen	0.9908	98±10.76	0.0003	0.0008
207	Pebulate	0.9957	98±1.18	0.0007	0.0021
208	Vernolate	0.9957	98±1.18	0.0005	0.0015
209	Dodine	0.9986	92±8.97	0.0009	0.0028
210	Piperophos	0.9963	78±6.08	0.0009	0.0026
211	Metaflumizone_E	0.9989	92±5.34	0.0007	0.0022
212	Metaflumizone_Z	0.9929	94±8.38	0.0007	0.0021
213	Cycloate	0.9940	92±2.47	0.0009	0.0026
214	Hexaflumuron	0.9914	106±11.88	0.0008	0.0025
215	Ametoctradin	0.9907	86±6.19	0.0005	0.0015
216	Prosulfocarb	0.9957	112±8.33	0.0006	0.0017
217	Spinosyn D	0.9938	74±19.5	0.0007	0.0021
218	Fenoxaprop-ethyl	0.9972	118±6.3	0.0006	0.0018
219	Spinetoram_J	0.9940	108±5.8	0.0006	0.0018
220	Cyflumetofen	0.9971	104±6.27	0.0009	0.0027
221	Amisulbrom	0.9959	108±5.51	0.0008	0.0025
222	Metamifop	0.9981	112±13.22	0.0009	0.0028
223	Sethoxydim	0.9938	104±9.75	0.0008	0.0024
224	Oxaziclomefone	0.9964	106±8.03	0.0006	0.0019

Appendix 1. (Continued) Linearity, recovery rate, LOD and LOQ of pesticieds detected

NO.	Pesticides	Correlation coefficient (R^2)	Recovery±RSD (%) (0.05 mg/kg) (n=3)	LOD (mg/kg) (n=3)	LOQ (mg/kg) (n=3)
225	Pyribenzoxim	0.9977	96±11.05	0.0005	0.0016
226	Pyflubumide NH	0.9910	100±5.98	0.0006	0.0018
227	Terbufos	0.9996	104±3.26	0.0008	0.0025
228	Clomeprop	0.9988	104±9.61	0.0009	0.0028
229	Esprocarb	0.9986	106±14.18	0.0006	0.0018
230	Tolfenpyrad	0.9952	88±14.52	0.0007	0.0022
231	Picolinafen	0.9987	96±8.61	0.0008	0.0023
232	Pyrimidifen	0.9957	104±1.09	0.0006	0.0018
233	Imibenconazole	0.9977	102±1.92	0.0010	0.0029
234	Allethrin	0.9950	112±5.72	0.0009	0.0026
235	Fluazinam	0.9975	98±1.99	0.0005	0.0015
236	Pyributicarb	0.9948	104±2.91	0.0003	0.0008
237	Lufenuron	0.9917	98±4.87	0.0007	0.0020
238	Spinetoram L	0.9941	104±5.29	0.0005	0.0015
239	Emamectin B1a	0.9981	98±3.13	0.0009	0.0028
240	Teflubenzuron	0.9989	104±1.92	0.0006	0.0018
241	Pyflubumide	0.9964	102±1.14	0.0005	0.0014
242	Fluxametamide	0.9976	96±3.53	0.0006	0.0018
243	Sulprofos	0.9957	98±0	0.0009	0.0026
244	Flufenoxuron	0.9969	100±1.16	0.0005	0.0015
245	Bistrifluron	0.9953	94±3.6	0.0007	0.0020
246	Cycloprothrin	0.9971	92±3.6	0.0006	0.0018
247	Fenpyroximate	0.9947	104±3.99	0.0009	0.0028
248	Spirodiclofen	0.9937	98±1.18	0.0005	0.0014
249	Proquinazid	0.9950	102±1.13	0.0006	0.0017
250	Cyenopyrafen	0.9984	94±4.27	0.0003	0.0010
251	Chlorfluazuron	0.9990	92±5.39	0.0009	0.0027
252	Pyridaben	0.9991	98±4.19	0.0007	0.0022
253	Tribufos	0.9956	102±2.29	0.0006	0.0018
254	Fenazaquin	0.9996	98±1.17	0.0006	0.0018
255	Quinoclamine	0.9965	88±9.99	0.0004	0.0012
256	Phenothrin_cis	0.9980	100±2.04	0.0007	0.0021
257	Phenothrin_trans	0.9994	100±1.16	0.0006	0.0018
258	Etofenprox	0.9984	102±1.14	0.0008	0.0024