

발간등록번호
11-1480523-002145-01

 환경부  
NIER-RP2014-272

# 환경오염 현안대응 다매체 오염원 탐색 및 추적기법 정립 (I)

환경기반연구부 환경측정분석센터

최종우, 이원석, 황종연, 김지영, 이해리, 이두희, 김혜성, 이진선, 고상호,  
박재선, 김명진, 임보라, 이성수, 박종혁, 박진수, 안준영, 권오상

## **Establishment of pollutant screening and tracking methods in multimedia system for responding to environmental issue**

Jong-Woo Choi, Wonseok Lee, Jongyeon Hwang, Jee-Young Kim, Hyeri Lee,  
Doo Hee Lee, Hye Sung Kim, Jin Seon Lee, Sang-Ho Go, Jae Seon Park,  
Myoung-Jin Kim, Bo Ra Lim, Sungsu Rhee, Jong-Hyounk Park,  
Jin-Su Park, Joon-Young Ahn, Oh-Sang Kwon

Environmental Measurement & Analysis Center  
Fundamental Environment Research Department  
National Institute of Environmental Research

2014



국립환경과학원  
National Institute of Environmental Research



---

# 목 차

---

목차 .....	i
표목차 .....	ii
그림목차 .....	iii
Abstract .....	iv
I. 서 론 .....	1
II. 연구내용 및 방법 .....	3
1. 연구배경 및 목적 .....	3
가. 연구배경 .....	3
(1) 환경오염물질의 다성분 동시 분석방법 확립 .....	3
(2) 안정동위원소를 이용한 환경오염물질의 오염원 추적 .....	4
(3) 환경오염분쟁에서 안정동위원소비의 법적 적용 사례 .....	5
나. 연구목적 .....	6
2. 연구 방법 .....	7
가. LC-MS/MS 139종 및 GC-MS/MS 108종의 다성분 동시 분석방법 .....	7
(1) 대상성분 및 기기분석 조건 .....	7
(2) 전처리 방법 .....	9
(3) 방법검출한계, 정량한계 및 회수율 시험 .....	10
(4) 수질시료의 적용평가 .....	11
나. 혈(血) 중 유·무기 수은 동위원소비 동시 분석방법 .....	11
(1) MC/ICP/MS를 이용한 수은 동위원소 분석 프로그램 설정 .....	11
(2) 생체 시료의 준비 및 전처리 .....	13
다. LA-ICP/MS를 이용한 나무 나이테의 중금속 분포 및 안정동위원소 분석 .....	15

(1) 시료채취 .....	15
(2) 나무 나이테 중 탄소, 질소 및 황 안정동위원소 분포 분석 .....	15
(3) Laser ablation-ICP/MS system 구축 및 중금속 분석 .....	16
(4) 나무 나이테별 중금속 분포 특성조사 .....	18
(5) Laser ablation-MC/ICP/MS system를 이용한 나무시료 납 동위원소비 분석 ..	19
<b>III. 연구결과 및 고찰 .....</b>	<b>21</b>
1. 미지오염물질 탐색 및 다성분 분석시스템 구축 .....	21
가. LC-MS/MS 139종 및 GC-MS/MS 108종의 다성분 동시 분석방법 정립 .....	21
(1) 직선성(Linearity) 검증 .....	21
(2) 방법검출한계(MDL) 및 정량한계(LOQ) 산출 .....	21
(3) 정확도 및 정밀도 산출 .....	21
(4) 수질시료의 적용평가 .....	23
2. 안정동위원소의 환경오염원 추적기법 연구 .....	23
가. 혈(血) 중 유·무기 수은 동위원소 비 동시 분석방법 정립 .....	23
(1) GLS-MC/ICP/MS 이용 무기수은 동위원소비 분석의 정확도 및 정밀도 평가 .....	23
(2) 생체 시료(혈액) 적용 연구 .....	25
나. LA-ICP/MS를 이용한 나무 나이테의 중금속 분포 및 탄소, 납 안정동위 원소 분석을 통한 오염이력 추적 .....	28
(1) 제련소 인근 식생조사 및 나무 시료 동정 .....	28
(2) <i>Pinus densiflora</i> sp.의 탄소 안정동위원소비 분포 특성 .....	28
(3) Laser ablation-ICP/MS 이용 중금속 분석의 정확도 및 정밀도 .....	30
(4) 나무 나이테 중금속 원소 및 동위원소비 분포 특성 분석 .....	33
<b>IV. 결 론 .....</b>	<b>36</b>
<b>참고문헌 .....</b>	<b>38</b>

## 표 목 차

<Table 1> Instrumental condition of LC-MS/MS for multiresidue method	8
<Table 2> Instrumental condition of GC-MS/MS for multiresidue method	8
<Table 3> Example of matrix matched standard for multiresidue method	10
<Table 4> Instrumental condition of GLS-MC/ICP/MS	12
<Table 5> Instrumental condition of GC-MC/ICP/MS	13
<Table 6> Detector configuration for Hg and major interferences	13
<Table 7> Instrumental condition of laser ablation and ICP/MS	16
<Table 8> Laser ablation condition for scan mode	19
<Table 9> Instrumental condition of laser ablation and MC/ICP/MS	20
<Table 10> Number of target pesticides for recovery and coefficient of variation (C.V.) ranges	22
<Table 11> Concentrations and LOQs of detected pesticides in water samples	23
<Table 12> Bias and precision of Hg isotope ratios (50 ng/mL) with GLS system	24
<Table 13> Mercury isotope ratio $\delta$ values and $\Delta$ values of NIST 1641d	25
<Table 14> The pearson correlation coefficient matrix of the $\delta^{13}\text{C}$ (‰) among the tree ring samples in the zinc refinery (SN1, S6) and background (B3) areas	29
<Table 15> The pearson correlation coefficient matrix of the $\delta^{13}\text{C}$ (‰) for tree ring samples and the weather parameters	30

## 그림 목 차

<Figure 1> Scheme of multiple reaction monitoring (MRM) .....	4
<Figure 2> Total ion chromatogram (TIC) of multiresidue analysis (A; LC-MS/MS, B; GC-MS/MS (Group 1) C; GC-MS/MS (Group 2) .....	9
<Figure 3> Sample preparation procedure for multiresidue analysis .....	10
<Figure 4> Scheme of mercury phenylation for whole blood .....	14
<Figure 5> Sampling of wood core (A) The map of sampling site nearby zinc refinery (B) The method of wood core sampling (C) An example of wood core samples .....	15
<Figure 6> Laser ablation-ICP/MS system .....	16
<Figure 7> Laser ablation-MC/ICP/MS system .....	19
<Figure 8> $^{202}\text{Hg}$ signal of phenylated MeHg at varying MeHg concentration .....	26
<Figure 9> $\Delta^{199}\text{Hg}$ (‰) versus $\delta^{202}\text{Hg}$ (‰) for phenylated whole blood samples .....	27
<Figure 10> $\Delta^{199}\text{Hg}$ (‰) versus $\Delta^{201}\text{Hg}$ (‰) for phenylated whole blood samples .....	27
<Figure 11> The comparison of $\delta^{13}\text{C}$ (‰) for the tree ring samples in the zinc refinery (SN1, S6) and background (B3) areas from 1968 to 2014 .....	28
<Figure 12> Photomicrograph of spot analysis in glass standard and the signal of ICP/MS .....	31
<Figure 13> Change in intensity of $^{208}\text{Pb}$ with varying He flow rate .....	32
<Figure 14> Results of signal stability test for 7 metals analysis by LA-ICP/MS .....	33
<Figure 15> Dendrochemical patterns in the chronology of a site affected by a zinc refinery .....	34
<Figure 16> Pb isotopic ratio for early and late wood sample by LA-MC/ICP/MS .....	35

## Abstract

In order to respond to environmental accidents and issues, screening and tracking methods were carried out by IC, LC-MS/MS, GC-MS/MS, ICP/MS, MC/ICP/MS, GL-MC/ICP/MS, GC-MC/ICP/MS, LA-ICP/MS, LA-MC/ICP/MS and EA-IRMS.

A rapid and simple LC-MS/MS(139) and GC-MS/MS(108) method for analyzing multi-residue pesticides was developed as QuEChERS method applied to water samples. As a result of applying to this method, the MDLs were found to range from 0.04 to 0.56 ng/mL (LC-MS/MS), and from 0.25 to 2.87 ng/mL (GC-MS/MS). The recoveries ranged between 50% and 150% with C.V less than 30%. In the field samples, bentazone (4.95  $\mu\text{g/L}$ ), isoprothiolane (0.59  $\mu\text{g/L}$ ), and hexaconazole (5.29  $\mu\text{g/L}$ ), methoxyfenozide (6.85  $\mu\text{g/L}$ ) were detected.

The stable isotope ratio analysis techniques for organic mercury and inorganic mercury in blood were evaluated by GC-MC/ICP/MS and GL-MC/ICP/MS. The bias values ranged between 0.004 ( $^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ ) and 0.086 ( $^{204}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ )%, and the precision values ranged from 0.079 ( $^{199}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ ) to 0.161( $^{200}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ )%, with SRM (NIST 3133) under the concentration of 50 ng/mL. The values of NIST 1641d (SRM) were  $\Delta^{204}\text{Hg} -1.02 \pm 0.54$ ,  $\Delta^{201}\text{Hg} -3.63 \pm 0.42$ ,  $\Delta^{200}\text{Hg} -4.92 \pm 0.13$ , and  $\Delta^{199}\text{Hg} -3.36 \pm 0.13$ . The stable isotope ratios of organic Hg ( $\delta^{202}\text{Hg}$ ; -45.84 ~ -41.68 ‰, average; -44.71 ‰) and inorganic Hg ( $\delta^{202}\text{Hg}$ ; -35.95 ~ -32.37 ‰, average; -34.08 ‰) differed from each by as much as 10.68 ‰.

The tracking method of the pollution history using pine tree rings nearby a refinery was investigated by EA-IRMS, LA-ICP/MS and LA-MC/ICP/MS. The value of  $\delta^{13}\text{C}$  in the zinc refinery area(SN1, S6) and background area (B3) had substantially increased from 1968 to 1988 and the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{B3}}$  was significantly ( $p<0.01$  and  $P<0.05$ ) positive when correlated with the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{S6}}$  and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{SN1}}$ . But since 1988, the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{SN1}}$  was significantly ( $P<0.05$ ) negative when correlated with the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{S6}}$ . The concentrations of five heavy metals during the 1980s and

1990s were 2 ~ 10 times higher than those in recent five years. In case of zinc, the maximum concentration in history was 28.4  $\mu\text{g/g}$ , whereas its recent concentration was 12.1  $\mu\text{g/g}$ . Ever since 1970, when refinery construction was completed, the distribution of heavy metals may have been related with environmental pollution history. When the Pb isotope ratios of spring woods and autumn woods were compared with each other, the former was found higher than the latter.

As a result, a screen system of 247 pesticides was set up for water pollution accidents, and the tracking techniques using stable isotopes and tree rings laid the foundation for environmental science investigation.

# I. 서 론

1991년 대구 폐놀유출사고 이후, 크고 작은 환경오염사고가 끊임없이 발생하고 있으며, 이에 따라 사회적으로 환경오염문제가 지속적으로 대두되고 있다. 특히, 최근 캠프캐롤의 고엽제 매립 추정(2011), 가축 매몰지의 침출수 판정 시비(2011), 구미 화학공장의 불산 누출(2012), 여수 울촌 검은비(2013), 대구 안심 연료단지 분진에 의한 주민피해(2014), 금강·낙동강 물고기 집단폐사(2014) 등 환경오염문제가 발생하고 있으며, 과거에 발생한 사건일지라도 현재까지 계속적으로 영향을 미칠 수 있는 우려가 있어 이에 대한 대비책 마련이 필요하다.

환경오염 피해자에 대한 보상과 원인 규명, 해결책 마련을 위하여 [환경오염 피해 배상책임 및 구제에 관한 법률] (2014.12.31.)이 제정되었으며, 이에 따라 국가는 실효성 있는 환경오염피해 구제수단 마련과 피해자 배상을 위한 원인 규명에 대한 책무를 가지고 있다. 따라서 환경오염 사건의 정확한 원인 규명을 위하여 오염물질 분석과 오염원 추적에 대한 기반 연구가 필수적으로 수행되어야 한다. 기존의 환경 조사는 오염물질의 농도 분석에 기초하여 어디에서 무엇이 왔는가에 대한 추적 조사를 하였다. 그러나 다중 발생원을 가지는 오염물질의 경우, 어떤 오염원이 정확한 발생원인지 구분하는 것이 어렵고, 오염 경로와 이력에 따라서 다양한 변이가 발생할 가능성이 있어 기존의 방법으로는 환경오염 문제를 해결하는데 한계점을 가지고 있다. 또한, 화학 산업의 발달로 인하여 오염물질의 종류는 점차 다양해지고, 극미량 오염물질로도 치사율이 높은 화합물의 합성도 가능해지고 있다. 이러한 한계점을 극복하기 위하여 최근 고도 분석 장비를 이용한 극미량 오염물질 분석기법의 개발과 안정동위원소를 오염 추적자로 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

국내에서는 퇴적물, 폐광산 지역의 납, 카드뮴 안정동위원소비를 이용한 오염원 추적연구<sup>1,2</sup>, 농경지 토양<sup>3</sup> 또는 하천퇴적물<sup>4</sup>의 C, N 안정동위원소비를 이용한 유기물 유입기원 추적연구, LC-HRMS를 이용하여 비표적 미량오염물질 및 생물학적 전환물질을 스크리닝하는 기법연구<sup>5</sup> 등이 수행되고 있다. 또한, 국외에서는 미세먼지 (PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>)의 TOC중  $\delta^{13}\text{C}$ 를 이용한 대기오염물질 배출기

원 추적연구<sup>6</sup>, 하천 및 인근지역 퇴적물의  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  분석을 통한 계절별 질소 유입기원 추적연구<sup>7</sup>, 수은 동위원소비를 이용한 광산 퇴적물의 영향권 조사와 수은 거동 추적연구<sup>8,9</sup>, 광산과 화학공장 인근에 서식하는 소나무와 사시나무의 C:N 안정동위원소비를 이용한 CO<sub>2</sub> 증가와 NOx 배출 영향을 추적하는 연구<sup>10</sup>, GC/QTOF-MS를 이용한 무연탄 중 미지오염물질 탐색과 2종의 유기황화합물 확인연구<sup>11</sup>, LC-QqQlinear ion-trap을 이용한 의약품과 독성물질 중 5종의 미량물질 확인연구<sup>12</sup> 등이 수행되고 있다. 또한, 국내 EA-IRMS 보유기관이 증가함에 따라 농림, 식품 분야에서 원산지 확인에 이용되고 있고, 국립환경과학원을 포함한 MC/ICP/MS 보유기관(국내 총 5기관)에서는 중금속 오염원 추적 지문(Fingerprint)으로 활용하는 오염물질 배출원 추적연구가 진행중이나 아직까지는 시작하는 단계이다.

안정동위원소비를 활용하는 연구 결과가 원인자에게 책임(배상/보상)을 부여하는 환경과학수사 결과물로 인정받기 위해서는 법원의 증거 채택 여부가 매우 중요하다. 2003년 미국 Lockformer회사의 TCE 지하수 노출 분쟁에서 제시된 안정동위원소를 이용한 분석 결과는 법원에서 법정 증거로 채택되지 못하였다<sup>13</sup>. 그러나 2007년 미국 Chino 분지 지하수층의 과염소산 오염<sup>14</sup>, 2013년 미국 Okeechobee 호수 영양염 유입원 추적<sup>15</sup> 케이스에서는 안정동위원소 분석 방법의 적용과 결과가 법적 증거로는 채택되지 않았으나, 과학적인 방법을 기초로 하여 다른 과학자들에 의해 실행되고 관련분야의 적용이 가능하게 되면 신뢰할 수 있는 결과라고 인정함으로써 안정동위원소의 법적인정 가능성을 시사하였다.

본 연구에서는 환경사고 유형별 신속한 대응을 위하여 환경오염물질의 다성분 동시 분석시스템과 미지오염물질 탐색기법을 정립하고, 안정동위원소를 이용하여 환경오염물질 배출원 추적연구 인프라를 구축하고자 효율적인 전단계 분석장치(coupling system) 시스템 구축과 응용을 통한 새로운 분석기법을 시도하였다. 이를 통하여 미지/기지 오염물질의 탐색기법과 오염원/섭취원, 오염이력, 이동경로 등의 추적연구 역량을 강화하여 환경오염과 피해의 인과관계 입증을 위한 환경과학수사 연구 이행기반을 구축하고자 한다.

## II. 연구내용 및 방법

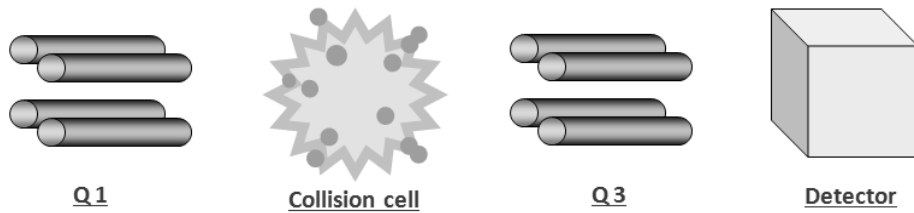
### 1. 연구배경 및 목적

#### 가. 연구배경

환경오염 및 사고의 원인을 규명하기 위해서는 미지오염물질 탐색 기법과 추적자(마커 및 지문) 개발이 필수적이며, 환경동위원소는 원인 규명의 강력한 추적자로서 활용이 가능하다. 선진국에서는 환경과학수사 연구가 이미 활성화 되어 있으나, 국내에서는 이제 시작하는 단계로 환경오염원 추적기법 개발을 위한 다양한 시도가 필요한 실정이다.

#### (1) 환경오염물질의 다성분 동시 분석법 확립

잔류농약을 체계적으로 관리하여 농산물의 안전성을 확보하고자 현재까지 416종의 농약에 대해 잔류허용기준이 설정<sup>16</sup>되어 있으나, 토양이나 수질과 같은 환경시료에 대해서는 별도의 기준이 없는 실정이다. 또한 증산위주의 정책추진으로 매년 대량의 농약살포가 반복적으로 이루어지고 있으며, 이로 인해 농경지에 대한 농약오염이 전국적으로 확산되어 하천수, 지하수 등으로의 이행이 우려되는 상황이다. 현재 수질오염공정시험의 유기인계농약 5종, 골프장의 농약사용량 조사 및 농약잔류량 검사방법 등에 관한 규정에 따른 농약분석법이 고시되어 있고, 위 방법은 GC, HPLC, GC-MS(SIM) 등을 사용하고 있기 때문에 여러 성분을 분석하려면 여러 그룹으로 나누어 분석해야 하므로 시간과 시약 등이 많이 소모되는 단점이 있다. 따라서 고성능 분석기기인 GC-MS/MS 또는 LC-MS/MS를 사용하면, 많은 종류의 다성분 농약을 분석하면서도 분석시간을 단축시키고 분석 감도를 크게 향상시켜 극미량의 잔류농약도 검출할 수 있으며, 전처리 과정을 짧게 하면서도 분자량에 따른 높은 선택성으로 정밀한 분석이 가능하다. 최근에는 tandem mass spectrometry, 일명 MS/MS라 하여 이온화를 통한 분자량 확인 과정을 두 번 거치게 하여 선택성이 훨씬 뛰어난 분석기기를 이용한 성분분석이 널리 이용되고 있다(Figure 1).



<Figure 1> Scheme of multiple reaction monitoring (MRM).

따라서 본 연구에서는 LC-MS/MS와 GC-MS/MS를 이용하여 농약류의 신속하고 정확한 다성분 동시 분석법을 확립하고 환경오염 사건대응 체계의 분석기반 시스템으로서 활용하고자 하였다.

## (2) 안정동위원소를 이용한 환경오염물질의 오염원, 발생원 추적

안정동위원소비는(SIA : Stable isotope analysis) 다양한 매개체에 따라서 그 범위가 다양하여, ① 여러 가지 유기물의 공급원을 추적하고, ② 오염원의 이동 경로 및 기원을 파악하는 등 다양한 분야에서 적용되고 있다<sup>17</sup>. 이러한 특성을 이용하여 최근 환경생태학 분야에서는 나이트를 이용한 오염이력 추적 및 기후 변화 연구<sup>10</sup>, 인체에 유해한 수은의 거동 연구<sup>8,9</sup> 등이 활발히 진행 중이다.

나무 나이트에서의 안정동위원소비는 대기 오염에 의한 환경변화 이력을 시기별로 기록하고 있어 나이트가 형성될 당시의 성장환경을 파악 하는데 효율적이며, 안정동위원소비를 활용하여 대기오염이 산림환경에 미치는 영향, 기후변화와 환경요인(강수량, 기온, 가뭄 등)과의 상관성 등이 연구되고 있다. 본 연구에서는 제련소 건립 전과 후 주변지역의 대기환경 변화 이력을 추적하고자 인근의 소나무 나이트별로 탄소, 질소, 황 및 납 안정동위원소비 분석을 수행하였다.

한편, 수은 오염에 관한 관심이 높아짐에 따라 국내외적으로 수은의 저감 및 배출량을 제한하는 국제협약이 발효될 것으로 예상되고 있다. 우리나라는 수은 배출 세계 8위이며, 국민 혈중 수은농도 4.34  $\mu\text{g/L}$ 로 미국, 독일 등의 4 ~ 5배에 이르고 있어 기존 수은 잔류량 모니터링 보다 한 차원 높은 연구의 필요성이 대두되고 있다. 수은은 일반적으로 원소수은과 무기수은의 상태로 대기와 토양, 수질 등에 배출되며 생태계의 먹이연쇄 과정을 거치면서 유기수은으로

변화되어 추적되는 특성을 가지고 있으며<sup>18</sup>, 그로인해 농축산물 및 수산물의 섭취경로를 통하여 인체로 유입된다고 알려져 있다. 이에 따라 수은의 노출 정도와 거동과약을 위한 기반연구로 혈액 중 수은 안정동위원소비 분석기법을 정립하고자 하였다.

### (3) 환경오염분쟁에서 안정동위원소비의 법적 적용 사례

환경오염 추적을 위한 효율적인 방법으로 안정동위원소 방법이 점차 활발하게 사용되고 있으며 법적으로 적용된 외국의 사례를 살펴보았다.

첫째, 2003년 미국에서 Lockformer회사가 연방환경법을 위반하고 TCE (trichloroethylene)를 노출했다고 주장하는 집단 소송사건이 발생하였다. 원고는 피고 Lockformer 회사에서 발견된 TCE와 원고 거주지에서 획득한 휘발성 유기물 사이에 안정동위원소비를 비교하였다. 피고측 변호인은 원고측 토양과 지하수 시료에서 탄소와 염소 안정동위원소비를 비교한 결과 염소 안정동위원소가 일치하지 않으므로 원고측 지역의 지하수가 Lockformer 회사에서 기원하지 않은 것으로 판명되었으나 판사는 이 안정동위원소를 활용한 증거가 신뢰성을 충족하지 않아 법적 증거로 채택하지 않았다<sup>13</sup>.

둘째, 에버글레이드 습지의 주요 수괴인 Okeechobee 호수에서 영양염의 농도가 너무 높아 습지의 자연종이 사라지고 수괴내 산소를 감소시켜 매너티와 물고기를 죽이는 원인이 되는 환경문제가 대두되었다. 이 호수에 영양염이 어떻게 유입되었는지를 규명하기 위해 florida Atlantic 대학 Brian Lapointe 교수는 질소 안정동위원소 측정법을 활용하였다. 비료로부터 기원한 질소는 호수 환경에서 자연적으로 생성된 질소 또는 사람과 동물의 분뇨에서 기원한 질소와는 안정동위원소비가 다르다는 원리를 활용하여 호수 북쪽에 위치한 목장에서 비료가 아니라 주 오염원은 하수처리장의 정화조로부터 기원했음을 밝히는데 유용하게 활용되었다. Lapointe 교수는 DNA를 활용한 수사가 형사사법 분야에 중요한 증거로 활용되게 된 것처럼 안정동위원소비를 이용한 추적기법 또한 중요한 법적 증거로 활용될 것이라 주장하였다<sup>15</sup>.

마지막으로 2007년 캘리포니아 공중보건 학과는 Chino 분지의 지하수층이 법적 허용수준을 초과하는 최대 오염 수준으로 과염소산에 의해 오염된 것을 발견

하였다. 이 도시는 우물을 차단하고 다른 경로로 물을 구입하였고, 오염 제거를 위한 장기적인 계획을 위해 기술자 등을 고용하였으며 이 비용을 회수하기 위해 지하수층을 오염시킨 회사로 예상되는 SQM을 고소하였다. SQM은 1920년대부터 1950년까지 칠레로부터 질산나트륨을 수입한 칠레 회사이며, 칠레의 Atacama 사막은 자연적으로 수십년 동안 과염소산이 발생하는 지역으로 알려진 유일한 기원지이다. 원고측 전문가인 닐(시카고 일리노이 대학 환경동위원소 지구화학 연구소 이사)은 Atacama 사막의 과염소산 기원을 식별하기 위해 안정동위원소 분석법을 사용하였다. 그러나 미국지방법원 판사는 닐의 증거가 EPA에서 인증되지도 않았고 이중분석도 없으며 Atacama 동위원소를 확인하는데 사용된 과염소산염의 소스가 너무 제한적이라는 이유로 이 증거를 인정하지 않았다. 이에 원고는 판사의 판결을 항소하였는데 EPA 인증이 없다는 것으로 안정동위원소법이 틀렸다고 인정할 수는 없고, 닐과 다른 연구실의 과학자들이 “염소와 산소의 안정동위원소 분석을 사용한 지하수의 과염소산 염의 법의학 분석을 위한 지침 메뉴얼”을 집필하여 검토가 가능하게 함으로써 다른 연구실에서도 닐의 작업을 교정하고 확인할 수 있게 하였다. 이에 따라 다른 연구실에서 수행된 결과를 얻을 수 있었고 닐의 연구방법은 12-peer-review 간행물에 모두 공개되었다. 따라서 분석에 활용된 방법이 EPA의 인증이 없음에도 불구하고 닐의 안정동위원소 방법과 결과는 과학적인 방법을 기초로 하여 다른 과학자들에 의해 실행되고 관련분야의 적용 가능하면 신뢰할 수 있는 결과라고 인정함으로써 향후 안정동위원소의 법적인정 가능성을 시사하였다<sup>14</sup>.

#### 나. 연구목적

LC/MS/MS, GC-MS/MS, MC/ICP/MS, IRMS, LA-ICP/MS 등을 이용한 환경오염 물질 탐색 기법을 정립하고, 환경동위원소를 추적자로 활용하여 오염 배출원 추적, 기여율 산정, 특정지역의 과거 오염이력을 과학적으로 제시함으로써 오염과 피해의 인과관계 규명을 통한 환경분쟁 해결의 과학수사 연구기반을 구축하고자 한다.

## 2. 연구 방법

### 가. LC-MS/MS 139종 및 GC-MS/MS 108종의 다성분 동시 분석방법

#### (1) 대상성분 및 기기분석 조건

식품의약품안전처<sup>16</sup> 등에서 수행하고 있는 농약다성분 동시분석방법을 참고하여 대상성분을 선정하고, LC-MS/MS(139항목) 및 GC-MS/MS(108항목(120성분)) 분석대상 성분을 분류하였다(Appendix 1). 분석대상 항목은 분석기기, 용도에 따라 나타내었으며, 화학적 성분에 따라 amide, aromatic, azole, carbamate, diphenyl, neonicotinoid, organochlorine, organophosphate, phenoxypropionic, pyrethroid, pyridine, pyrimidine, strobilurin, triazine, urea, unclassified 계열로 구분하였고 이에 속하지 않는 그 외의 물질은 기타(others)로 분류하였다<sup>19</sup>. 분석대상 항목의 분석기기의 분류는 식품의약품안전처 고시<sup>20</sup>에서 분류된 LC 및 GC를 참고하여 MS/MS 최적화조건을 확인하고, LC-MS/MS(139항목) 및 GC-MS/MS(108항목(120성분))으로 나누었다.

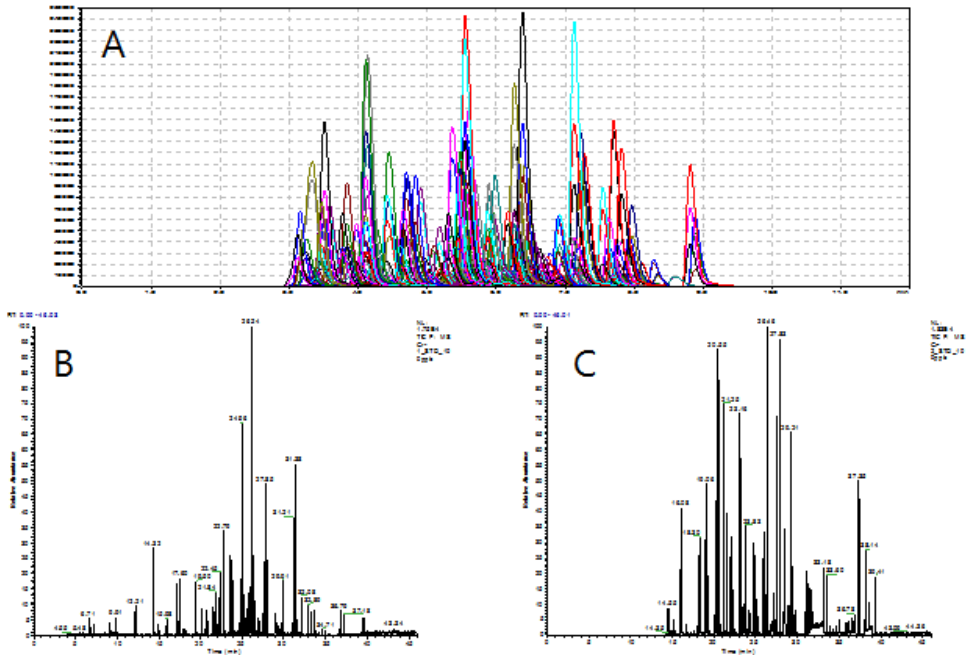
각 농약성분을 분류된 분석기기에 따라 Full scan > Product ion scan 순서에 따라 감도와 선택성을 고려하여 정량(Quantifier)이온과 정성(Qualifier)이온을 선정하여 성분별 최적 MRM 조건을 확립하였으며(Appendix 2), LC-MS/MS의 경우 scheduled MRM 분석이 가능하여 segment에 따른 성분의 개수의 제한을 받지 않고 각 성분의 머무름 시간에 맞추어 MRM 분석을 진행하였다. 또한 분석대상성분의 peak 분리와 모양을 최적화 할 수 있도록 LC 및 GC 조건을 확립하였다(Table 1, 2, Figure 2, Appendix 2-4).

<Table 1> Instrumental condition of LC-MS/MS for multiresidue method

LC parameters				
Instrument	Shimadzu 8030 with Nexera UHPLC			
Column	Kinetex, C18, 2.1 × 100 mm, 2.6 μm			
Mobile phase	A; Methanol (0.1% formic acid, 5 mM ammonium formate), B; Water (0.1% formic acid, 5 mM ammonium formate)			
	Time(min)	Mobile A(%)	Mobile B(%)	Flow(mL/min)
	0.5	0	100	0.2
	1.0	55	45	0.2
	8.0	95	5	0.2
	10	95	5	0.2
	12	0	100	0.2
	15	0	100	0.2
Column oven temp.	40 ° C			
Injection volume	5 μL			
Total run time	15 min			
MS parameters				
Ionization	Electrospray ionization mode			
Nebulizing gas flow	3 L/min			
DL temperature	250 ° C			
Heat block temp.	400 ° C			
Drying gas flow	15 L/min			

<Table 2> Instrumental condition of GC-MS/MS for multiresidue method

GC parameters	
Instrument	Polaris Q with Trace GC (Gas chromatography/ion-trap mass spectrometry)
Injection mode	Splitless, 2 μL at 260° C
Column	DB-5MS (30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness)
Carrier gas	He, 1.0 mL/min
Oven temp.	80° C (3 min), 20° C/min to 150° C, 5° C/min to 300° C (4 min)
Total run time.	40 min
Transfer line temp.	280° C
MS parameters	
Ionization	EI, -70 eV
Source temperature	230° C
Interface temp.	280° C
Q2 collision gas	Helium
Collision pressure	1.50 mTorr



<Figure 2> Total ion chromatogram (TIC) of multiresidue analysis (A; LC-MS/MS, B; GC-MS/MS(Group 1) C; GC-MS/MS(Group 2).

## (2) 전처리 방법

250 mL의 centrifuge tube에 수질시료 50 mL를 넣은 후 acetonitrile 50 mL를 첨가하고 250 rpm에서 5분 동안 shaking 한다. 여기에 NaCl 25 g을 추가로 첨가하고 다시 250 rpm에서 5분 동안 shaking 한 후 3,000 rpm에서 5분 동안 원심분리한다. 그 후 상등액 20 mL를 취하여 질소농축기를 사용하여 건조한다. 건조물을 1 mL의 acetonitrile에 재용해하여 분석시료로 하였다. 이를 GC-MS/MS로 분석하거나, Table 3의 matrix matched standard 시료 조제방법과 같이 이 시료용액 400  $\mu$ L와 1% formic acid(ACN) 50  $\mu$ L, acetonitrile 50  $\mu$ L를 합하여 LC-MS/MS로 분석하였다(Figure 3).

<Table 3> Example of matrix matched standard for multiresidue method

Calibration level	Standard 0 (Control)	Standard 1 (2 ng/mL)	Standard 2 (5 ng/mL)	Standard 3 (10 ng/mL)	Standard 4 (50 ng/mL)	Sample
Standard solution	0 ng/mL (Acetonitrile 50 $\mu$ L)	20 ng/mL 50 $\mu$ L	50 ng/mL 50 $\mu$ L	100 ng/mL 50 $\mu$ L	500 ng/mL 50 $\mu$ L	0 ng/mL (Acetonitrile 50 $\mu$ L)
1% Formic acid /acetonitrile	50 $\mu$ L	50 $\mu$ L	50 $\mu$ L	50 $\mu$ L	50 $\mu$ L	50 $\mu$ L
Matrix	400 $\mu$ L	400 $\mu$ L	400 $\mu$ L	400 $\mu$ L	400 $\mu$ L	400 $\mu$ L (Sample)

Water sample 50 mL	
	Add acetonitrile 50 mL
Shaking extraction (250 rpm, 5 min)	
	Add sodium chloride 25 g
Shaking extraction (250 rpm, 5 min)	
	Centrifugation (3000 rpm, 5 min)
Supernatant 20 mL	
	Supernatant 20 mL collection
Concentration with nitrogen stream	
	Dissolved with acetonitrile (1 mL)
LC-MS/MS(matrix matched) or GC-MS/MS analysis	

<Figure 3> Sample preparation procedure for multiresidue analysis.

### (3) 방법검출한계, 정량한계 및 회수율 시험

위의 기기분석 조건 및 전처리 방법에서 확립된 조건을 이용하여 방법검출한계(MDL; Method detection limit) 및 정량한계(LOQ; Limit of quantification)를 산출하고 회수율 시험을 수행하였다.

방법검출한계 산출은 LC-MS/MS의 경우 증류수에 0.5 ng/mL 및 1 ng/mL 수준으로, GC-MS/MS의 경우 5 ng/mL의 수준으로 첨가하여 수행하였으며, 증류수에 대상성분을 첨가한 7개의 반복시료를 위의 방법(Figure 3)으로 전처리하고

기기분석하였다. 7번 반복한 결과의 표준편차에 3.14를 곱하여 방법검출한계를 산출하고, 여기에 3을 곱하여 정량한계를 산출하였다.

회수율 시험은 LC-MS/MS의 경우 증류수에 1 ng/mL 및 5 ng/mL 수준으로 GC-MS/MS의 경우 5 ng/mL 및 25 ng/mL의 수준으로 첨가하여 수행하였으며, 3개의 반복시료를 위와 같은 방법으로 전처리하고 기기분석하였다.

LC-MS/MS 분석대상 시료는 매트릭스효과(matrix effect)에 의한 간섭을 줄이고자 matrix matched standard(Table 3)를 이용하여 검정곡선을 작성하고, 같은 방법으로 시료를 희석하여 분석하였다.

#### (4) 수질시료의 적용평가

확립된 분석법의 적용성을 확인하기 위하여 수원에 위치한 경작 증인 논에서 수질시료를 채취하여 분석하였다. 수질시료는 농업용수로 사용하고 있는 지하수(유입수)와 논에 대어져 있는 논 수질을 갈색유리병에 1 L가량 채취하였으며, 실험실까지 냉장 상태로 운반하여 분석 전까지 4 °C에서 보관하였다. 채취한 시료는 Figure 3의 전처리 방법에 따라 전처리 하고 기기분석을 하였다.

#### 나. 혈(血) 중 유·무기 수은 동위원소 비 동시 분석방법

##### (1) MC/ICP/MS를 이용한 수은 동위원소 분석 프로그램 설정

##### (가) GLS-MC/ICP/MS를 이용한 무기 수은 동위원소비 분석

수은 안정동위원소비 분석을 위하여 Multiple-collector ICP/MS(Nu plasma II, UK)를 이용해 연차별로 다양한 hypernate를 적용한 최적의 정밀 분석 방법을 정립하였다. '13년도에는 MC/ICP/MS의 시료 도입부에 Wet plasma, DSN-100 desolvating system(Nu), Cold-Vapor Generator(CVG)을 부착하여 최적의 분석 조건을 확보하였고, '14년도에는 CVG와 같은 Hydride generation 방법 중 하나인, Gas Liquid Separator(GLS) 시스템을 도입하여 최적의 분석 조건을 확보하였다(Table 4). 무기수은 표준물질은 NIST 3133(Hg)을 사용하였고, 분석의 정확도를 확인하기 위한 Secondary House Standard(NIST 1641d)을 구입하여 분석을 진행하였다.

<Table 4> Instrumental condition of GLS-MC/ICP/MS

Instrument settings	
RF power	1300 W
Acceleration voltage	6000 V
Coolant gas flow	18.0 L/min
Auxiliary gas flow	0.8 L/min
Cone (sampler + skimmer)	Ni
Analyzer pressure	$6.0 \times 10^{-9}$ mbar
Signal intensity	32 ~ 354 V/ ppm
Sample introduction	
Desolvation system	GLS (Gas Liquid Separator)
Nebulizer type	GE micromist nebulizer
Nebulizer pressure	30.5 psi
Mix gas flow (GLS)	0.05 L/min
Analysis	
Scan	25 Scans (1 block)
Mass bias correction	Internal standard correction (NIST 997 Tl standard)
Instrument drift	< 0.3%

(나) GC-MC/ICP/MS를 이용한 유·무기 수은 동시분석 조건

메틸수은 및 에틸수은 등의 유기 수은과 무기 수은을 동시 분석하는 시스템 구축을 위하여 기본 MC/ICP/MS 시스템의 시료 도입부에 gas chromatography (Agilent 7890A, USA)를 장착하였다. GC에서 MC/ICP/MS 시스템의 플라즈마로 도입되는 연결부는 GC에 의해 분리된 유기 수은이 응축되거나 흡착되는 것을 방지하기 위하여 heating coil로 연결부의 온도를 250 °C까지 유지하였다. 수은 동위원소비의 최적 분석 감도를 확보하기 위한 기기조건은 Table 5와 같다.

본 연구에서 사용된 Nu II MC/ICP/MS의 경우 16개의 faraday detector와 3개의 ion counter가 있어 총 19개의 원소를 동시 분석 가능하다. 수은 안정동위원소를 분석하기 위한 다중 검출기의 분석 원소 설정은 Table 6과 같다. 수은 동위원소 중  $^{204}\text{Hg}$ 에 대해  $^{204}\text{Pb}$ 의 동질량 간섭효과가 있는 것으로 알려져 있기 때문에,  $^{206}\text{Pb}$ 를 H4에 할당하여 분석 결과를 보정하였다. 또한, 기기적 질량분별을 보정하기 위해 NIST 997 탈륨(Tl)을 분석 시료에 내부 표준물질로 50 ng/mL 씩 주입하고, 각  $^{205}\text{Tl}$ 과  $^{203}\text{Tl}$ 을 H3과 H1에 할당하여 분석하였다. Tl을 이용한 수은 질량편향 보정 계산식은 Appendix 5와 같다.

<Table 5> Instrumental condition of GC-MC/ICP/MS

GC parameters	
Instrument	Agilent 7980A (Gas chromatography/FID)
Injection mode	Splitless, 5 $\mu$ L at 250° C
Column	Restek MXT-1 (30 m $\times$ 0.53 mm i.d., 1.0 $\mu$ m film thickness)
Carrier gas	30.0 mL/min
Oven temp.	50°C (2 min), 15°C/min to 300°C (2 min)
Make up gas flow	300 mL/min
MC/ICP/MS parameters	
Instrument	Nu Plasma II
RF power	1300 W
Analyzer pressure	$6.0 \times 10^{-9}$ mbar
Coolant gas flow	13.0 L/min
Auxiliary gas flow	0.8 L/min
Nebulizer type	GE micromist
Nebulizer pressure	16.0 psi
Mix gas (Ar)	1 L/min
Pump speed	18 rpm
Cone	Ni
Analyzer pressure	$6.0 \times 10^{-9}$ mbar
Mass resolving power	~ 8000

<Table 6> Detector configuration for Hg and major interferences

	H4	H3	H2	H1	Ax	L1	L2	L3	L4	IC0	L5
Hg			204		202	201	200	199	198		196
Spike Tl		205		203							
Isobar Pb	206		204								

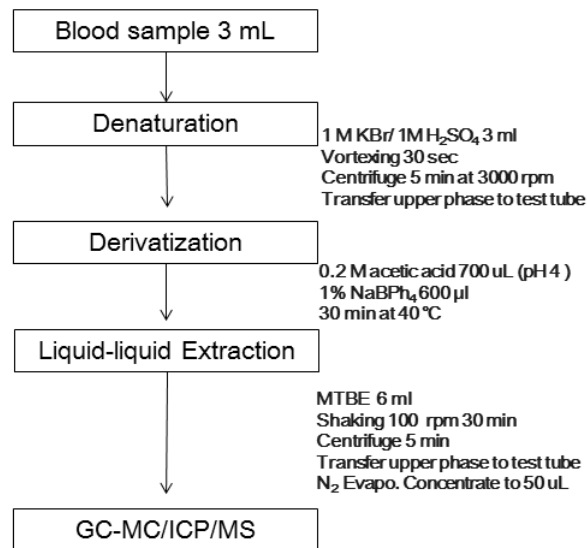
(2) 생체 시료의 준비 및 전처리

혈액 중 수은의 존재비는 70 ~ 90%이 유기수은으로 이루어져 있고 나머지는 무기수은으로 존재하고 있다고 알려져 있다. 이러한 수은은 체내에 유입되어 인간의 중추신경, 신장, 간 등에 높은 독성을 일으키며, 유기수은은 지용성으로 세포질 및 막투과성 높고 축적이 잘 되는 것으로 알려져있다.. 이에 따라, 본 연구에서는 수은의 체내 유입 정도를 확인하는 생체 지표로서 혈액 중 수은의 동위원소비 분석을 진행하였다<sup>18</sup>. 혈액 중 유·무기 수은의 안정동위원소비를 측정하기 위해, BIO-RAD 사의 Whole Blood Metal Control을 구입하여 무기 수

은에 해당하는 NIST 3133과 유기 수은에 해당하는 MeHgCl을 각각 5, 10, 20, 50 ng/mL의 농도 수준으로 주입하여 분석 시료로 사용하였다.

혈액 중 유·무기수은의 추출과 유도체화 과정(Phenylation)은 아래 방법과 같다(Figure 4).

➤ *Blood preparation procedure*



<Figure 4> Scheme of mercury phenylation of whole blood.

다. LA-ICP/MS를 이용한 나무 나이테의 중금속 분포 및 안정동위원소 분석

(1) 시료채취

중금속 오염원(아연 제련소) 인근 지역의 환경오염 이력을 조사하기 위하여, 오염원을 중심으로 하류 10 km까지 12지점의 식생 조사를 실시하고, 그 결과를 토대로 소나무(*Pinus densiflora* sp.) 1종을 선정하여 코어시료를 채취하였다(Figure 5).



<Figure 5> Sampling of wood core (A) The map of samplein site nearby zinc refinery (B) The method of wood core sampling (C) An example of wood core samples.

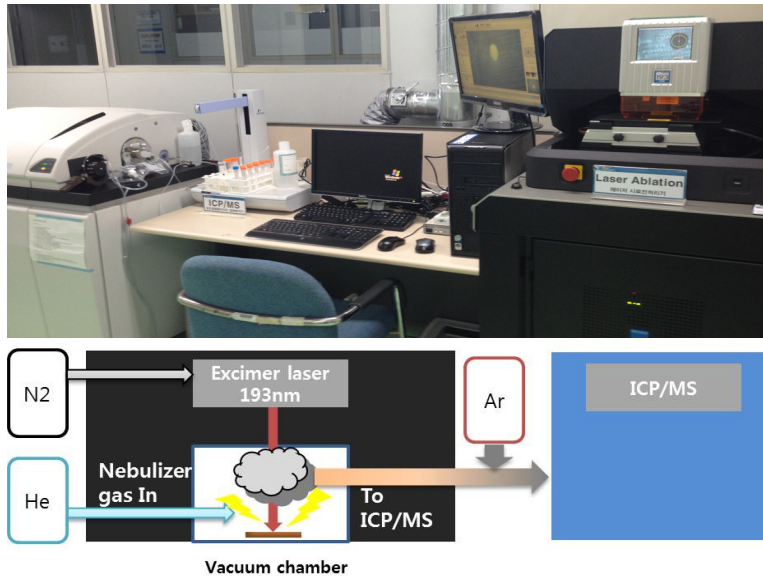
### (2) 나무 나이테 중 탄소, 질소 및 황 안정동위원소 분포 분석

아연제련소 인근지점 (SN1), 제련소 하류지점 (S6), 배경지역 (B3)의 세 지점에서 채취된 나무코어를 나이테에 따라 1년 단위로 절단하였다.. 나무 시료 내의 무기탄산염의 제거를 위해 1N 염산으로 12시간 반응 시킨 후 증류수로 3회 세척하여 시료내의 잔류염산을 제거하였다. 무기탄산염이 제거된 나무 시료는 동결건조하여 Tin capsule에 봉하고 EA-IRMS (Elemental Analyzer-Isotope Ratio Mass Spectrometry, Vario Micro cube-Isoprime 100, Elementar-GV Instrument, U.K, 안정동위원소 분석기)를 이용하여 시료를 분석하고, 질소 및 황 안정동위원소비 분석 시에는 염산처리를 하지 않은 상태의 나무를 Tin capsule에 봉하여 분석을 수행하였다.

### (3) Laser ablation-ICP/MS system 구축 및 중금속 분석

#### (가) Laser ablation-ICP/MS 시스템 구축

본 연구에서 사용된 Laser ablation(Figure 6)은 ArF Excimer laser 타입으로, UV 파장(193 nm)을 emit하여 고체 표면의 입자를 분산 및 이동시킬 수 있다. 고체 시료의 특정 부분에 laser beam을 조사하여 입자가 ablation 되면 He 가스(carrier gas)가 Ar 가스와 혼합되어 ICP/MS로 도입될 수 있도록 하였다. Laser ablation의 기기 조건과 ICP/MS의 기기조건은 아래 Table 7과 같다.



<Figure 6> Laser ablation-ICP/MS system.

<Table 7> Instrumental condition of laser ablation and ICP/MS

Laser ablation	ESI NWR193UC
Laser	ArF 193 nm Coherent Eximer laser
Pulse width	<5 ns
Repetition rate	1 ~ 200 Hz
Laser beam purging gas	N <sub>2</sub> , 2 mL/sec
Beam spot size	2 ~ 150 μm
Resolution	<1 um resolution
Sample stage	100 mm XY stage movement
Camera	CCD Resolution of 1024 × 1280 pixel
Sample carrier gas	He
ICP/MS	Elan DRC-e
RF power	1300 W
Coolant flow rate	19 L/min
Auxillary flow rate	1.3 L/min
Nebulizer flow rate	1 L/min

#### (나) Laser ablation-ICP/MS 분석 조건 최적화

Laser ablation-ICP/MS 연계 시스템의 기기 조건 최적화 작업을 위하여 Metal in glass 표준물질(NIST SRM 612)을 이용하여 Laser ablation 조건 (He flow rate, rep. rate) 및 분석 원소(Pb, Cd, Sr, Zn, Cr, Mn, Fe) 종류별 신호강도를 비교하여 최적의 ablation 조건을 설정하였다.

레이저 빔에 의한 crater가 생성될 때, 시간별로 crater의 깊이가 깊어질수록 각 원소의 이동속도가 달라지는 특징을 보이기 때문에 carrier gas인 He의 유속을 조정하여 최적의 ablation 조건을 찾는 것이 필요하다. 따라서 He의 유속을 각 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 L/min으로 변화를 주어 crater의 생성 시간동안  $^{208}\text{Pb}$ 의 신호강도를 측정하여 slope값을 비교 분석하였다. 또한, Rep. rate는 10, 20, 30, 40, 50 Hz로 주어 crater의 모양 및 신호강도의 안정성을 분석하여 최적의 Rep. rate를 선정하였다. 세 번째로, 레이저 빔 에너지 세기를 조정(10, 20, 30, 40, 50%)하여 위와 동일하게 최적의 조건을 선정하였다.

원소별 안정성 분석은 설정된 laser ablation 최적조건 하에 NIST SRM 612를 이용하여 10회 반복분석(spot) 하고, 각 분석 원소(Pb, Cd, Sr, Zn, Cr, Mn, Fe)별 intensity를 비교하여 어떤 원소가 가장 안정적인 값을 가지는지 확인하였다. 또한 표준물질(NIST SRM610, 612, 614)을 이용하여 중금속(Pb, Cd, Sr, Zn, Cr, Mn, Fe)별 Standard curve를 작성하였다.

#### (다) 나무 나이트 중금속 정량 분석용 표준물질 제조

나무 중금속 정량을 위하여 나무 재질의 주 구성 성분인 Cellulose powder에 중금속 표준원액을 농도별로 spiking 하여 matrix matched calibration 물질을 제작하였다. Cellulose(sigma-aldrich) 2 g을 미량 금속 분석용 20%  $\text{HNO}_3$  15 mL 과 4시간 동안 교반하여 파우더 내에 존재하는 잔류 중금속을 용출시키고, 0.45  $\mu\text{m}$  PVDF filter로 걸러 케이크 상태로 만든 뒤, 1,000 class 청정부스에서 건조하여 아게이트로 3분간 곱게 갈았다. 건조된 cellulose powder 2 g에 각 10, 50, 100, 200, 500 mg/L 의 중금속 multi 표준 용액(Accustandard, Korea) 13 mL을 혼합하여 4시간 동안 교반하여 흡수하도록 하였으며, 다시 위와 동일한 조건으로 필터링하여, 건조 및 분쇄하였다. 곱게 분쇄된 가루상태의 표준 시료를 압

축 성형기(Perkin elmer, UK)를 이용하여 120 bar에서 10분 동안 압력을 가하여 직경 13 mm pellet상태의 고형 물질로 제조하였다. 만들어진 시료는 약 0.1 g을 175 °C에서 질산과 과산화수소로 3시간동안 완전히 산분해하여 ICP/MS를 이용하여 중금속 농도를 분석 후, LA-ICP/MS 분석용 표준물질로서 나무 중금속 정량에 사용하였다.

#### (4) 나무 나이트레일 중금속 분포 특성조사

##### (가) 중금속 분포 특성 분석을 위한 나무시료 전처리

중금속 분포 분석을 위한 나무 코어 시료의 전처리는 1,000 class clean booth에서 24시간 이상 상온 건조하고 한쪽 면을 silicon carbide 1,500 grit 사포로 1 ~ 2 mm 평평하게 갈아 표면을 고르게 하고, 1% 질산과 증류수로 2회 반복 세척한 뒤, 다시 위와 동일한 조건으로 건조하여 분석 시료로 사용하였다.

##### (나) Laser ablation ICP/MS를 이용한 나무 나이트레일 중금속 분포특성 분석

전처리 된 나무 코어의 평평한 면을 시료 챔버에 고정 삽입하여, 챔버를 완전히 밀봉하고 N<sub>2</sub>로 30 분간 flushing한 후, ICP/MS 플라즈마를 켜고 He flow를 2 ml/min씩 0.7 L/min까지 천천히 올려주었다. 시료를 분석하기 전, 레이저 tuning을 위하여 NIST612를 이용하여 최적조건하에서 3회 이상 분석 후 목표값(<sup>208</sup>Pb : 200,000 cps)을 만족하면 분석을 시작하였다. 나무 시료 분석 모드는 2가지 타입으로 선형 분석(Line scan)과 점 분석(Spot scan) 두 모드를 이용하였으며, 두 조건은 다음 Table 8과 같다. 나무 시료의 경우, 각 나무 시료 부분별 정도와 성상이 차이가 나기 때문에 내부 표준물질로서 <sup>13</sup>C을 함께 분석하고, 분석 대상 원소들을 normalization 하여 적용하였다.

<Table 8> Laser ablation condition for scan mode

	Line scan	Spot scan
Rep rate		20 Hz
He flow		0.7 L/min
Energy	30%	30%
Beam size		100 $\mu$ m
Scan speed	5 $\mu$ m/sec	Fixed
Beam focusing	Z auto movement	Manual(fixed)

(5) Laser ablation-MC/ICP/MS를 이용한 나무나이트셀 납 동위원소비 분석

(가) Laser ablation-MC/ICP/MS 시스템 구축

고체상 시료의 중금속 동위원소비 분포를 분석하기 위하여 multi-collector ICP/MS를 laser ablation에 직접 연결하여(Figure 7), 나무 나이트 시료 등의 환경시료 분석 적용성을 확인하였다.



<Figure 7> Laser ablation-MC/ICP/MS system.

레이저에서 발생시킨 흡을 MC/ICP/MS로 직접 주입하기 위하여 내경 3.0 mm PE 재질 샘플링 튜빙을 MC/ICP/MS의 glass torch에 직접 연결하였다. 납 동위원소비 분석의 기기적 질량편향 보정을 위하여, 내부표준물질인 탈륨(NIST997 Tl)을 cyclonic chamber를 통해 기화시키고, t-connector를 이용하여 레이저 흡과 함께 MC/ICP/MS로 주입되도록 하였다. 레이저 생성 조건은 ICP/MS와 동일한 조건으로 하였으며, MC/ICP/MS의 기기 최적 조건 설정을 위하여 분석 전

NIST 981 Pb와 NIST 997 Tl을 Wet plasma 상태로 주입하면서 laser ablation 시스템의 He rate와 MC/ICP/MS의 Ar flow rate 비율을 조절하여 최적의 가스 주입 비를 설정해주었다(Table 9).

<Table 9> Instrumental condition of laser ablation and MC/ICP/MS

Laser ablation	ESI NWR193UC
Laser	ArF 193 nm Coherent Eximer laser
Pulse width	< 5 s
Repetition rate	1 ~ 200 Hz
Laser beam purging gas	N <sub>2</sub> 2 mL/ec
Beam spot size	2 ~ 150 μm
Resolution	< 1 μm resolution
Sample stage	100 mm XY stage movement
Camera	CCD Resolution of 1024 × 1280 pixel
Sample carrier gas	He
MC/ICP/MS	Nu Plasma II
RF power	1300 W
Analyzer pressure	6.0 × 10 <sup>-9</sup> mbar
Coolant gas flow	13.0 L/min
Auxiliary gas flow	0.8 L/min
Nebulizer type	GE micromist
Nebulizer pressure	16.0 psi
Mix gas (Ar)	1 L/min
Pump speed	18 rpm
Cone	Ni
Analyzer pressure	6.0 × 10 <sup>-9</sup> mbar
Mass resolving power	~ 8000

(나) Laser ablation-MC/ICP/MS를 이용한 나무 시료 납 동위원소비 분석

Matrix matched calibration cellulose standard를 이용하여 LA-MC/ICP/MS 분석 신호강도 테스트를 수행하고, 실제 나무시료는 제련소 인근 코어시료를 이용하여 동일한 년도의 춘재/추재 부분에 대해 spot 분석을 3반복으로 실시하고, 각 부분의 납 동위원소값을 측정하였다. 측정 결과는 시료와 함께 주입한 탈륨을 이용하여 기기질량편향을 보정하고 결과값을 산출하였다.

## III. 연구결과 및 고찰

### 1. 미지오염물질 탐색 및 다성분 분석시스템 구축

가. LC-MS/MS 139종 및 GC-MS/MS 108종의 다성분 동시 분석방법 정립

#### (1) 직선성(Linearity) 검증

확립된 기기분석 조건을 이용하여 LC-MS/MS는 2 ~ 200 ng/mL 수준에서, GC-MS/MS는 10 ~ 1,000 ng/mL 수준에서 검정곡선을 작성하였다. 직선성은 결정계수( $r^2$ )를 이용하여 나타내었으며, 대부분의 성분에서 0.99이상의 높은 직선성을 보였다(Appendix 6).

#### (2) 방법검출한계(MDL) 및 정량한계(LOQ) 산출

물 시료에 0.5 ng/mL, 1 ng/mL(LC-MS/MS) 및 5 ng/mL(GC-MS/MS)의 수준으로 첨가하여 방법검출한계 및 정량한계를 산출하였다. LC-MS/MS의 경우 방법검출한계는 0.04 ~ 0.56 ng/mL이었으며, 정량한계는 0.12 ~ 1.79 ng/mL이었다. 또한 GC-MS/MS의 경우 방법검출한계는 0.25 ~ 2.87 ng/mL이었으며, 정량한계는 0.74 ~ 8.62 ng/mL이었다(Appendix 7, 8).

#### (3) 정확도 및 정밀도 산출

정확도와 정밀도 산출을 위하여 1  $\mu$ g/L와 5  $\mu$ g/L (LC-MS/MS) 및 5  $\mu$ g/L와 25  $\mu$ g/L (GC-MS/MS)의 2수준으로 첨가하여 3반복으로 회수율 시험을 하고, 정확도(회수율평균) 및 정밀도(변이계수, C.V)를 산출하였다.

LC-MS/MS의 경우 1  $\mu$ g/L와 5  $\mu$ g/L 수준에서 각각 56.2 ~ 143.2%(C.V; 0.5 ~ 31.1%), 50.1 ~ 132.0%(C.V; 0.4 ~ 36.4%)이었으며, GC-MS/MS의 경우 5  $\mu$ g/L와 25  $\mu$ g/L 수준에서 각각 33.9 ~ 167.6%(C.V; 0.5 ~ 18.5%), 37.2 ~ 124.9%(C.V; 2.5 ~ 24.3%) 이었다(Appendix 9). LC-MS/MS의 결과에서, bentazone은 1  $\mu$ g/L 수준에서 mevinphos 5  $\mu$ g/L 수준에서 저회수율이 나타났으며, bentazone의 경우 감도가 낮아서 낮은 농도에서의 회수율이 떨어지는 것으로 생각되고,

mevinphos는 현재의 전처리방법에서 다소 회수가 잘되지 않는 것으로 생각된다. 전처리 방법은 버퍼를 이용하는 QuEChERS 방법인 AOAC<sup>21</sup> (또는 EN15662<sup>22</sup>)의 방법을 응용함으로써 개선이 가능할 것으로 생각된다. GC-MS/MS의 결과에서, aldrin, BHC- $\alpha$ , diphenylamine, ethalfluralin, heptachlor, molinate, phorate에서 다소 낮은 회수율(33.9 ~ 49.5%)을 보였으며, lufenuron은 다소 높은 회수율(123.6 ~ 167.6%)을 보였으나, 변이계수가 크지 않고, 스크리닝 분석법에 만족하는 50 ~ 150% 범위 부근이므로, mevinphos와 마찬가지로 전처리방법을 개선함으로써 회수율도 개선될 것으로 생각된다. 따라서 분석대상성분 대부분은 스크리닝 분석법<sup>23</sup>에 만족하는 50 ~ 150%(C.V <30%)의 정확도 및 정밀도를 보였다(Table 10).

<Table 10> Number of target pesticides for recovery and coefficient of variation (C.V.) ranges

<LC-MS/MS>						
1 $\mu\text{g/L}$ C.V (%)	Recovery (%)			Total		
	50 ~ 70	70 ~ 120	120 ~ 150			
<20		92		92		
20-30	6	2	38	46		
>30		1		1		
<b>Total</b>	<b>6</b>	<b>95</b>	<b>38</b>	<b>139</b>		
5 $\mu\text{g/L}$	50 ~ 70	70 ~ 120	120 ~ 150	Total		
<20		99		99		
20-30	3	2	31	36		
>30		4		4		
<b>Total</b>	<b>3</b>	<b>105</b>	<b>31</b>	<b>139</b>		
<GC-MS/MS>						
5 $\mu\text{g/L}$ C.V (%)	Recovery (%)					Total
	<50	50 ~ 70	70 ~ 120	120 ~ 150	>150	
<20	4	3	103	2	1	113
20-30						
>30						
<b>Total</b>	<b>4</b>	<b>3</b>	<b>103</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>113</b>
25 $\mu\text{g/L}$	<50	50 ~ 70	70 ~ 120	120 ~ 150	>150	Total
<20	3	2	102	3		110
20-30	3					3
>30						
<b>Total</b>	<b>6</b>	<b>2</b>	<b>102</b>	<b>3</b>	<b>0</b>	<b>113</b>

(4) 수질시료의 적용평가

확립된 분석법의 적용성을 확인하기 위하여 농경지 유입수(지하수)와 논 수질을 확립된 전처리방법과 기기조건으로 분석하였다. 정량한계이상으로 검출된 농약은 유입수에서는 bentazone과 isoprothiolane이었고, 논 수질에서는 hexaconazole과 methoxyfenozide가 검출되었다. 검출된 농도는 유입수에서는 각각 4.95, 0.59  $\mu\text{g/L}$ 이었고, 논 수질에서는 각각 5.29와 6.85  $\mu\text{g/L}$ 이었다 (Table 11, Appendix 10-12). 이는 먹는물 수질기준<sup>24</sup>의 농약 중 가장 낮은 기준인 0.02 mg/L (diazinon)보다도 낮은 농도 이었다.

<Table 11> Concentrations and LOQs of detected pesticides in water samples

Underground water			Paddy water		
Name	Concentration ( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ ( $\mu\text{g/L}$ )	Name	Concentration ( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ ( $\mu\text{g/L}$ )
Bentazone	4.95	0.70	Hexaconazole	5.29	4.30
Isoprothiolane	0.59	0.35	Methoxyfenozide	6.85	0.37

2. 안정동위원소비를 이용한 환경오염원 추적기법 연구

가. 혈(血) 중 유·무기 수은 동위원소 비 동시 분석방법 정립

(1) GLS-MC/ICP/MS 이용 무기수은 동위원소비 분석의 정확도 및 정밀도 평가

(가) NIST 3133을 이용한 무기 수은 안정동위원소비 분석 정확도 및 정밀도

정밀도는 인증표준물질인 NIST 3133(수은) 50 ng/mL을 10회 반복 분석하여 상대표준편차(%RSD)를 산출하였다. 정밀도의 계산 방법은 수은 안정동위원소비 평균값(X)과 표준편차(s)를 Eq.(1)~(2)에 대입하여 상대표준편차를 산출하였다.

$$X = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \tag{1}$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \left[ \sum_{i=1}^n (X_i - X)^2 \right]} \tag{2}$$

정확도는 NIST 3133 50 ng/mL을 10회 반복 분석하여 NIST 인증값에 대해 bias(%)로 나타내었다(Table 12). 수은 기화 장치(Gas Liquid Separator)를 이용한 수은 안정동위원소 분석의 정확도 및 정밀도 측정결과를 Table 13에 제시하였다. 일반적으로 오염원 추적 연구에서 사용되는 수은 동위원소비로서  $^{200}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ ,  $^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ ,  $^{199}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ <sup>8,25,26</sup>의 측정값을 제시하였으며,  $^{196}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ 는 주요 분석 인자로 사용하기에 적절하지 않은 것으로 판단되어 측정값에서 제외하였다. 또한, 이전 연구<sup>27</sup>에서 진행한 Wet plasma (precision; 0.8 ~ 4.5, bias; 0.1 ~ 0.9), DSN desolvating system (precision; 0.03 ~ 0.2, bias; 0.4 ~ 1.5), CVG system(Cold Vapor Generator) (precision; 0.02 ~ 0.2, bias; 0.02 ~ 0.6)의 정확도 및 정밀도 값과 비교한 결과, 수은의 동위원소비 측정에 적합함을 확인 할 수 있었다.

<Table 12> Bias and precision of Hg isotope ratios (50 ng/mL) with GLS system

	$^{204}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$	$^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$	$^{201}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$	$^{200}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$	$^{199}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$
Mean	0.6807	2.9613	1.3115	2.3032	1.6864
Precision (%)	0.145	0.152	0.133	0.161	0.079
Bias (%)	0.086	0.004	0.045	0.063	0.047

**(나) NIST 1641d (Secondary House Standard)을 이용한 수은 동위원소비 분석**

수은 동위원소비는 기준물질의 동위원소비에 대한 시료의 동위원소비의 편차로 표기하기 때문에 동일한 기준물질을 사용하여 분석한 자료에 대해서만 직접적인 비교가 가능하다. 지금까지 기준 물질로 사용되어 온 물질 중에서는 NIST 3133(Hg) 이 가장 적합한 것으로 알려져 있다. 이번 연구과제에서는 J. D. Blum et al.(2007)에서 제시된 것과 같이 50 ng/mL Hg의 NIST3133 표준용액 (zero 표준물질)과 NIST 1641d 표준용액을 반복하여 교차 분석 한 후, NIST 1641d 표준용액의 수은 동위원소비를 기존 문헌값<sup>28</sup>과 비교하였다. NIST 1641d의 수은 동위원소비를 확인하기 위하여 사용된 방법은 다음과 같다.

$$\delta^{xxx}\text{Hg}(\%) = \left\{ \left[ \frac{({}^{xxx}\text{Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{unknown}}}{({}^{xxx}\text{Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{SRM3133}}} \right] - 1 \right\} \times 1000$$

$$\begin{aligned} \Delta^{199}\text{Hg} &= 1000 \times (\{\ln[(\delta^{199}\text{Hg}/1000)+1]\} - 0.2520 \times \{\ln[(\delta^{202}\text{Hg}/1000)+1]\}) \\ \Delta^{200}\text{Hg} &= 1000 \times (\{\ln[(\delta^{200}\text{Hg}/1000)+1]\} - 0.5024 \times \{\ln[(\delta^{202}\text{Hg}/1000)+1]\}) \\ \Delta^{201}\text{Hg} &= 1000 \times (\{\ln[(\delta^{201}\text{Hg}/1000)+1]\} - 0.7520 \times \{\ln[(\delta^{202}\text{Hg}/1000)+1]\}) \\ \Delta^{204}\text{Hg} &= 1000 \times (\{\ln[(\delta^{204}\text{Hg}/1000)+1]\} - 1.4930 \times \{\ln[(\delta^{202}\text{Hg}/1000)+1]\}) \end{aligned}$$

NIST 1641d을 이용하여 수은 동위원소비를 확인한 결과 기존 문헌<sup>28</sup>과 유사한 값을 보여, 본 연구에서 사용한 분석 방법의 정확성을 검증할 수 있었다 (Table 13).

<Table 13> Mercury isotope ratio  $\delta$  values and  $\Delta$  values of NIST 1641d

		$^{204}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$	$^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$	$^{201}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$	$^{200}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$	$^{199}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$
This Study (NIST 3133)	Mean $\pm$ 2SD	0.68071 $\pm$	2.96130 $\pm$	1.31150 $\pm$	2.30324 $\pm$	1.68642 $\pm$
		0.00099	0.00449	0.00175	0.00371	0.00134
	Certification	0.68012	2.96141	1.31209	2.30468	1.68721
	NIST 1641d	2.10 $\pm$ 0.27	2.09 $\pm$ 0.21	-2.06 $\pm$ 0.33	-3.86 $\pm$ 0.16	-2.83 $\pm$ 0.16
		$\Delta^{204}\text{Hg}$		$\Delta^{201}\text{Hg}$	$\Delta^{200}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$
NIST 1641d	-1.02 $\pm$ 0.54		-3.63 $\pm$ 0.42	-4.92 $\pm$ 0.13	-3.36 $\pm$ 0.13	
		$^{204}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$	$^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$	$^{201}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$	$^{200}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$	$^{199}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$
Joel D. Blum et al. (2007)	NIST 3133	0.68012 $\pm$	2.96141 $\pm$	1.31209 $\pm$	2.30468 $\pm$	1.68721 $\pm$
		0.00019	0.00031	0.00010	0.00013	0.00007

## (2) 생체 시료(혈액) 적용 연구

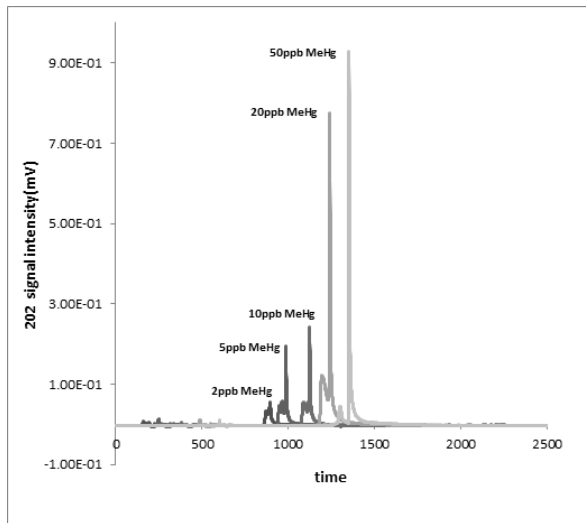
### (가) 혈중 유기 수은의 페닐-유도체화 확인

혈액 중 메틸수은의 유도체화를 확인하기 위하여, 전혈 시료에 메틸수은을 첨가하고 sodium tetra phenyl borate (NaBPh<sub>4</sub>)로 비극성화 시키는 phenylation 유도체 과정을 거친 후 GC-MS로 분석하였다. 그 결과 phenyl기로 치환된 methyl phenyl mercury 분자이온인 *m/z* 294 값을 확인하였다(Appendix 13).

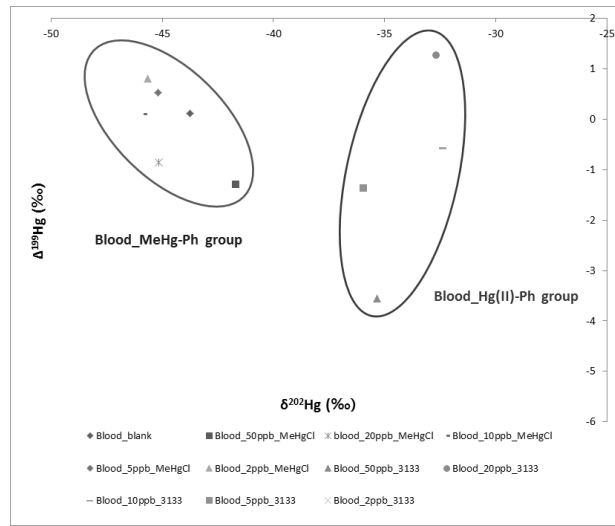
### (나) 혈액 중 유기수은 및 무기수은 안정동위원소비 분석

혈액 중 유·무기수은의 안정동위원소비를 확인하기 위하여, 전혈시료에 각각 유기수은(MeHgCl; 2, 5, 10, 20, 50 ng/mL), 무기수은(NIST 3133; 2, 5, 10, 20, 50 ng/mL)을 주입하고 phenylation(NaBPh<sub>4</sub>이용) 유도체화한 후 GC-MC/ICP/MS

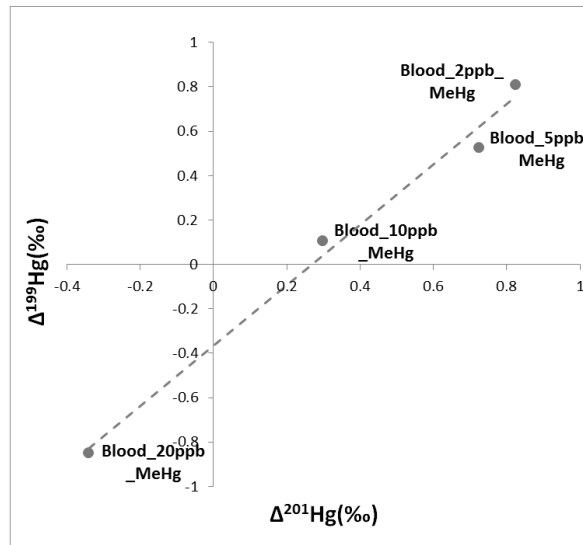
로 동위원소비를 분석하였다. 그 결과, 농도에 따라 수은 동위원소값이 일정하게 증가하였으며(Figure 8), 유기수은( $\delta^{202}\text{Hg}$ ; -45.84 ~ -41.68%, average; -44.71 %)과 무기수은( $\delta^{202}\text{Hg}$ ; -35.95 ~ -32.37%, average; -34.08%) 동위원소비 값이 10.63% 정도로 구분되어 나타남을 보였다(Figure 9).  $^{202}\text{Hg}$ 의 분석 값을 기준으로, 본 연구에 사용된 유기수은(MeHgCl) 시약의 수은 동위원소비가 NIST3133 무기수은의 동위원소비보다 가벼운 값을 나타냄을 확인하였다. 차후, 수은 동위원소비 인증값을 가지는 유기수은 인증표준물질을 분석하여, 본래의 유기수은이 가지는 동위원소 비가 가벼운 값을 나타내는지, 유기수은 전처리 과정 중에 나타나는 fractionation에 의한 이동인지를 확인할 필요가 있다. 또한, 유기수은의 경우 농도에 따라  $\Delta^{201}\text{Hg}$ 과  $\Delta^{199}\text{Hg}$  사이의 상관성을 보여 MeHg-phenylation의 농도 의존적인 fractionation을 확인할 수 있었다(Figure 10).



<Figure 8>  $^{202}\text{Hg}$  signal of phenylated MeHg at varying MeHg concentrations.



<Figure 9>  $\Delta^{199}\text{Hg}$  (‰) versus  $\delta^{202}\text{Hg}$  (‰) for phenylated whole blood samples.



<Figure 10>  $\Delta^{199}\text{Hg}$  (‰) versus  $\Delta^{201}\text{Hg}$  (‰) for phenylated whole blood samples.

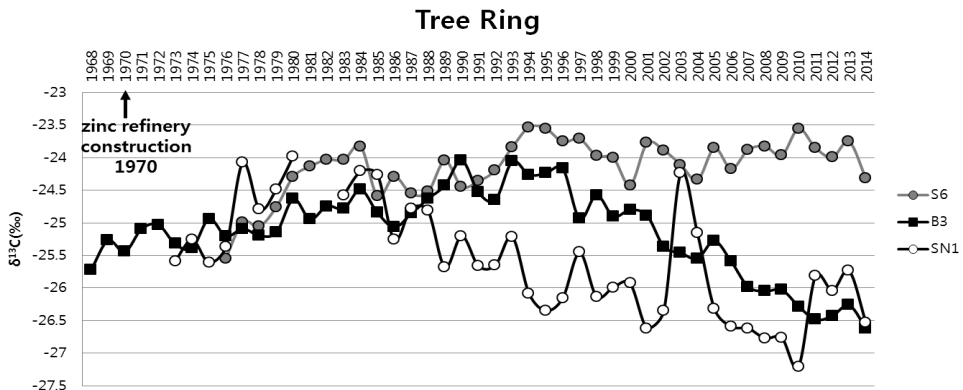
나. LA-ICP/MS를 이용한 나무 나이테의 중금속 분포 및 탄소, 납 안정동위원소 분석을 통한 오염이력 추적

(1) 제련소 인근 식생조사 및 나무 시료 동정

오염원(아연 제련소) 하류방향 10 km 까지 지점별 식생 조사 및 동정을 실시하였다. 총 17지점의 주요 식생은 *Abies firma*, *Pinus densiflora*, *Larix leptolepis*, *Pinus koraiensis* 으로, 이중 *Pinus densiflora*가 11지점에 위치하여 분석 대상 수종으로 선택하였다(Appendix 14). 분석대상 수종인 *Pinus* sp.는 침엽수의 대표종으로 생리학적으로 활엽수보다 목재부에서 중금속의 방사형 이동이 적은 것으로 보고되고 있다<sup>29</sup>.

(2) *Pinus densiflora* sp.의 탄소 안정동위원소비 분포 특성

제련소 인근(SN1), 하류(S6), 배경지역(B3)의 세 지점에 서식하는 소나무(*Pinus densiflora* sp.)의 나이테별 탄소 안정동위원소비를 분석하였으며, 질소 및 황 안정동위원소비는 농도가 너무 낮아 분석이 불가하였다.



<Figure 11> The comparison of δ<sup>13</sup>C (‰) for tree ring samples in the zinc refinery (SN1, S6) and background (B3) areas from 1968 to 2014.

제련소 인근 소나무(SN1)의 탄소 안정동위원소비는 1973년 -25.6 %부터 증감을 반복하여 1987년 -24.8 %로 무거워 지는 경향을 보이다가 이후 2014년 -

26.5 %까지 점점 가벼워지는 경향을 보였다. 제련소 하류(S6)의 탄소 안정동위원소비는 1976년 -25.6 %부터 증감을 반복하여 2014년 -24.3 %까지 점점 무거워지는 경향을 나타냈고 배경지역의(B3)에서는 1968년 -25.7 %부터 증감을 반복하여 1990년 -24.0 %까지 무거워지는 경향을 보였으나 이후 2014년 -26.6 %로 가벼워지는 경향을 보이고 있다(Figure 11).

세 지점에서의 탄소안정동위원소비의 변동은 1987년까지 점점 무거워지는 경향을 보이나 1988년 이후는 지역별 차이가 뚜렷하게 나타났다. 이에 따라 1968년부터 1987년까지 통계분석결과에 따르면 제련소 하류(S6)지점은 배경지역(B3)과 양의 상관관계(p<0.01)를 보이고 배경지역(B3)는 제련소 인근(SN1)지점과도 양의 상관관계(p<0.05)를 보였다. 그러나 1988년 이후부터 2014년까지 세 지점의 통계분석 결과는 제련소 하류(S6)지점이 제련소 인근(SN1)과 음의 상관관계(p<0.05)를 나타내고 있다(Table 14).

1980년대 이후 탄소안정동위원소비가 배경지역(B3)과 제련소 인근지점(SN1)에서 감소하는 경향은 Sakata(2001)에 의해 발표<sup>30</sup>된 일본 탄자와산 너도밤나무의 지난 50년 동안 성장에 따른 탄소안정동위원소비의 감소와 일치하며 이러한 경향은 인간 활동에 의한 이산화탄소의 방출이 증가하여 대기 중 <sup>13</sup>C의 감소로 인한 결과일 것으로 해석 된다<sup>31,32</sup>.

<Table 14> The pearson correlation coefficient matrix of the  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) among the tree ring samples in the zinc refinery (SN1, S6) and background (B3) areas

Pearson correlation coefficient		SN1	S6	B3
1968 ~ 1987	SN1	1	.401	<b>.621*</b>
	S6	.401	1	<b>.813**</b>
	B3	<b>.621*</b>	<b>.813**</b>	1
1988 ~ 2014	SN1	1	<b>-.469*</b>	.374
	S6	<b>-.469*</b>	1	-.077
	B3	.374	-.077	1

\*\*Significant correlation at P < 0.01 level

\*Significant correlation at P < 0.05 level

나이테의 안정동위원소비는 기후변화에 민감하고 성장시기의 온도, 습도, 일조량 등과 같은 다양한 기후 인자들의 지표로 활용 가능하다고 알려져 있다<sup>33,34,35,36,37,38</sup>. 이에 따라 1988년 이후 현장에서 관측된 기후자료(여름 평균기온, 겨울 평균기온, 강수량)와 각 세 지점 나이테의 탄소 안정동위원소비를 통계 분석한 결과 배경지역(B3) 나이테의 탄소 안정동위원소비가 겨울 평균기온과 0.05 수준에서 양의 상관관계를 보였으나 다른 두 지역에서는 기후자료와 유의한 상관관계가 없음을 확인 하였다. 따라서 제련소(SN1)와 제련소 하류(S6) 지점에 서식하는 나무는 이들의 탄소 안정동위원소비 변화에 기후 인자들 외에 영향을 미치는 다른 요인이 있음을 알 수 있다(Table 15). 그 가능성으로는 다양한 환경적 요인들 중에 영양염(특히 질소)의 고갈<sup>39</sup>과 산성비<sup>40</sup>는 이산화탄소의 광합성 동화작용을 감소시켜 탄소 안정동위원소비가 가벼워지는데 영향을 미칠 수 있으며 또한 광산지역에서는 이산화탄소와 함께 공동으로 배출되는 황 및 질소 산화물의 대기오염물질이 나무 기공의 폐쇄를 유도하여 탄소 안정동위원소비가 무거워지는데 영향을 주는 것으로 알려져 있다<sup>41</sup>.

<Table 15> The pearson correlation coefficient matrix of the  $\delta^{13}C$  (‰) for tree ring samples and the weather parameters

Pearson Correlation coefficient	Average temperature (1988 ~ 2014)		Precipitation (1988 ~ 2014)
	June	Jan	
S6	.318	-.243	-.178
1988 ~ 2014 B3	.000	<b>.401*</b>	-.055
SN1	-.247	-.024	.009

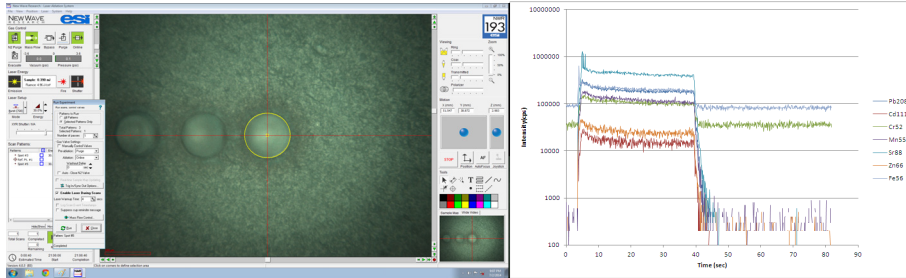
\*Significant correlation at  $P < 0.05$  level

### (3) Laser ablation-ICP/MS 이용 중금속 분석의 정확도 및 정밀도

#### (가) Laser ablation-ICP/MS 시스템 구축

Laser ablation-ICP/MS의 분석 조건 최적화를 위하여 NIST SRM 612를 이용하여 spot 분석(beam size 100  $\mu$ m)을 반복 수행하고, 안정된 신호값을 얻기 위

한 조건 변화 시험을 실시하였다(Figure 25). Laser에서 생성된 시료 흡은 ICP/MS로 주입되어 실시간으로 아래와 같은 신호값을 수집하고, 안정성 있는 데이터 구간을 계산하여 바탕값을 보정해주었다(Figure 12).



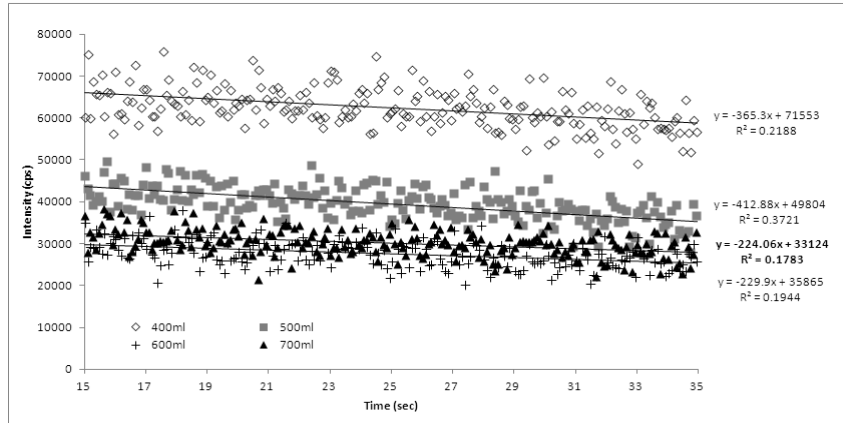
<Figure 12> Photomicrograph of spot analysis in glass standard and the signal of ICP/MS.

#### (나) Laser ablation-ICP/MS 분석 조건 최적화 및 정확도 및 정밀도

##### 1) 기기 조건 최적화

Laser ablation -ICP/MS 연계 시스템의 기기 조건 최적화를 위하여 Metal in glass 표준물질(NIST SRM 612)을 이용하여 laser ablation 조건 (He flow rate, rep. rate) 및 분석 원소(Pb, Cd, Sr, Zn, Cr, Mn, Fe) 종류별 신호값을 비교하고 가장 최적의 ablation 조건을 설정하였다. 첫 번째 조건으로 He 유속 조건으로 각 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 L/min으로 주었을 때, 분석 신호값의 slope 값이 가장 작고 (224.06) 신호 강도가 높은( $^{208}\text{Pb}$  : average 3560 cps) 조건인 0.7 L/min로 최적조건을 설정하였다(Figure 13). 두 번째는 rep. rate를 10, 20, 30, 40, 50 Hz로 주어 crater의 모양 및 신호값의 안정성(%RSD)을 분석한 결과, 20 Hz일 때, 50 Hz일 때보다 절대 신호값은 낮으나, 신호안정성이 3.2배 이상 낮아 20 Hz로 rep. rate를 선정하였다. 세 번째로, 레이저 빔 에너지 세기를 조정(10, 20, 30, 40, 50%)하여 위와 동일하게 최적의 조건을 선정하였다. 에너지 30% 이상일 때, crater 경계부 주변의 blurring 현상이 심화되어(Figure 26), 크레이터의 모양이 일정하지 않은 것을 확인하여 가장 강도가 높고 blurring 현상이 낮은 30%로 최적조건을 설정해주었다. 따라서 최적조건 : He flow 0.7 L/min, rep. rate 20 Hz,

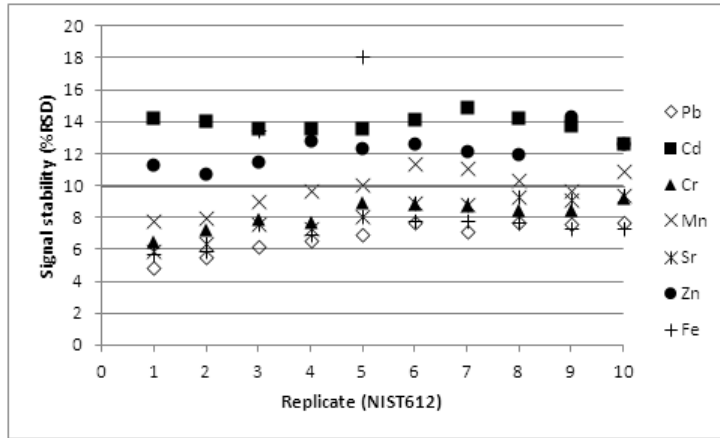
energy 30% (4.95 J/cm<sup>2</sup>)로 36 sec ablation (표면 cleaning 5 sec 포함)으로 설정하였다.



<Figure 13> Change in intensity of <sup>208</sup>Pb with varying He flow rate.

## 2) Laser ablation-ICP/MS 분석의 정확도 및 정밀도

LA-ICP/MS의 분석 정밀 정확도를 확보하기 위하여 설정된 최적조건 하에 NIST SRM 612를 대상으로 분석 원소(Pb, Cd, Sr, Zn, Cr, Mn, Fe)별 신호 안정성을 비교하였다. 각 원소별 10회 반복 분석하여 각 신호값의 상대표준편차(%RSD)를 비교한 결과, 납이 신호안정성이 가장 좋게 나타났으며(4.8 ~ 7.7%), 카드뮴과 아연의 경우 신호 안정성이 낮은 것(11 ~ 15 %)으로 나타났다(Figure 14). 차후, 카드뮴, 아연 분석 시에 나타나는 isobaric interference 및 레이저 반응에 의한 원소의 state 전이 현상 등을 검토하여 이러한 현상을 보완 하고자 한다.



<Figure 14> Results of signal stability test for 7 metals analysis by LA-ICP/MS.

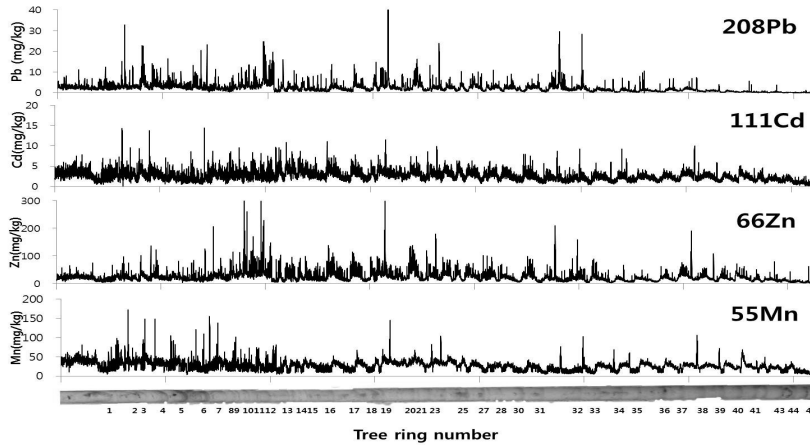
### 3) 검정곡선 작성

중금속 유리 표준물질 3종(NIST SRM610, 612, 614)의 중금속 7종 (Pb, Cd, Sr, Zn, Cr, Mn, Fe) 검정곡선을 작성하여, 상관계수 0.9999~1.0000의 좋은 선형성을 보이는 것을 확인하였다(Appendix 15). 또한, 나무 나이테별 중금속 정량을 위하여 cellulose 중금속 표준물질을 제조하고, 5단계로 9종 중금속(Pb, Cd, Cr, Mn, Sr, Zn, Fe, Co, Ni)의 검정곡선을 작성하였으며, 상관계수는 최대 0.9890(Co)에서 최소 0.9142(Fe)로 나타났다(Appendix 16).

### (4) 나무 나이테의 중금속 원소 및 동위원소 분포 특성 분석

#### (가) Laser ablation ICP/MS를 이용한 나무 나이테 중금속 분포특성 분석

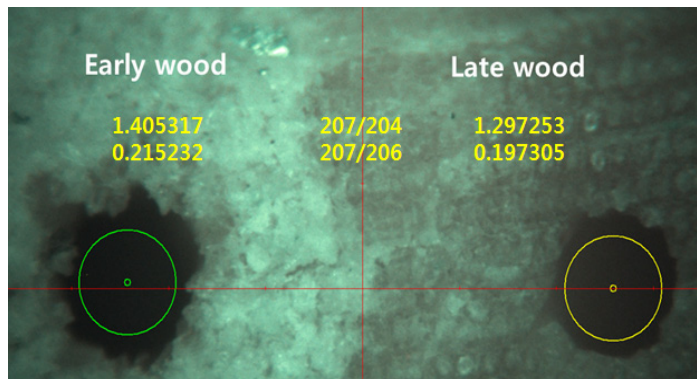
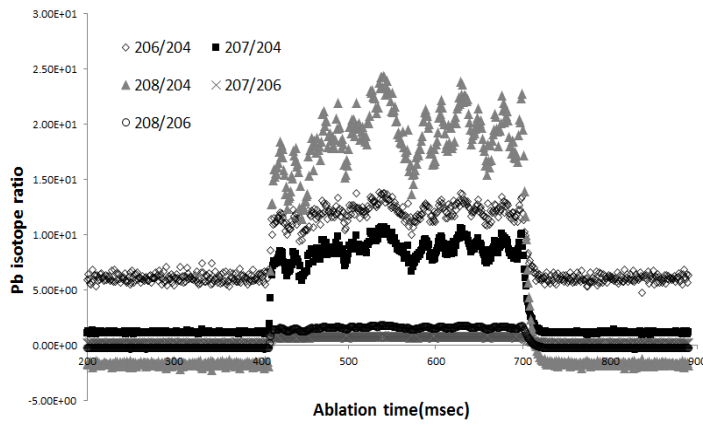
중금속 오염원(아연 체련소) 인접 지점(0.5 km) 나무 1종 나이테별 중금속 분포 분석 결과, 5종 중금속(Pb, Cd, Cr, Mn, Zn)에서 최근 5년보다 '80 ~ '90년대 2배(Cd 3.1  $\mu\text{g/g}$ ) ~ 10배(Pb 3.1  $\mu\text{g/g}$ ) 높았으며, 아연의 경우 최고 28.4  $\mu\text{g/g}$ 으로 최근까지도 높게(12.1  $\mu\text{g/g}$ ) 나타났다(Figure 15). 체련소 완공 시점인 1970년을 기점으로 현재까지 중금속 농도 분포는 환경오염 이력과 상호 연관성을 보여주고 있다.



<Figure 15> Dendrochemical patterns in the chronology of a site affected by a zinc refinery.

(나) Laser ablation-MC/ICP/MS system를 이용한 나무시료 납동위원소비 분석

나무 시료의 납 동위원소비 분포를 분석하기 위하여 multi-collector ICP/MS를 laser ablation에 직접 연결하고, ICP/MS에서 설정되었던 최적 조건(He flow 0.7 L/min, Ar pressure 13.5 psi, rep. rate 20 Hz, energy 4.22 J/cm<sup>2</sup>, spot scan(50 μm), 300 sec)을 적용하였다.(Figure 16). 춘재와 추재 납동위원소비를 비교 분석한 결과 춘재의 납 동위원소비(<sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 1.405314, <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 0.215232)가 추재(<sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 1.297253, <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 0.197305)보다 높은 것을 확인하였다. 위 결과로 보아, 봄과 가을 시기별로 납의 유입원이 다를 수 있는 가능성을 확인하였으나, 봄과 가을 시기의 나무 자체의 활성도 차이에 따른 중금속 흡수 기작으로 기인한 결과로도 볼 수 있다. 차후, 나무의 높이 및 각 부분에 대한 정밀 분석을 통하여 명확한 해석이 가능할 것이다.



<Figure 16> Pb isotopic ratio for early and late wood sample by LA-MC/ICP/MS.

## IV. 결 론

본 연구에서는 환경 오염사고 대비를 위한 미지오염물질 탐색 기법 정립 및 안정동위원소를 활용한 환경오염원 추적기법을 정립하여 환경오염과 피해 상호간 상관성 규명을 통한 환경과학수사 연구기반을 구축하고자 하였다.

### 1. LC-MS/MS(139종) 및 GC-MS/MS(208종)를 이용한 수질 중 독성물질 동시 탐색 시스템을 구축

가. LC-MS/MS 및 GC-MS/MS를 이용하여 최적 MRM 분석조건을 확립하고, 방법검출한계를 산출하였으며, 회수율 시험을 통하여 정확도/정밀도를 산출하였다. 방법검출한계는 0.04 ~ 0.56 ng/mL (LC-MS/MS) 및 0.25 ~ 2.87 ng/mL (GC-MS/MS)이었으며, 대부분의 성분에서 50 ~ 150% (C.V<30%)의 스크리닝법에 만족하는 정확도/정밀도를 확인하였다.

나. 논토양 수질 시료를 이용하여 적용성을 확인한 결과, 유입수(지하수)에서는 bentazone(4.95  $\mu\text{g/L}$ )과 isoprothiolane(0.59  $\mu\text{g/L}$ )이 논 물에서는 hexaconazole(5.29  $\mu\text{g/L}$ )과 methoxyfenozide(6.85  $\mu\text{g/L}$ )가 검출되었다.

### 2. 혈(血) 중 유·무기 수은 동위원소 비 분석을 위한 전처리 및 분석 방법 정립

가. GLS(Gas Liquid Separator)을 이용한 무기 수은 동위원소비 분석의 정확도는  $0.004(^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}) \sim 0.086(^{204}\text{Hg}/^{198}\text{Hg})$  %으로 우수한 정확도를 보였고, 정밀도는  $0.079(^{199}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}) \sim 0.161(^{200}\text{Hg}/^{198}\text{Hg})$  %의 값을 보였다.

나. NIST 1641d 표준용액의 수은 동위원소비를 확인한 결과  $\Delta^{204}\text{Hg}$ 는  $-1.02 \pm 0.54$ ,  $\Delta^{201}\text{Hg}$ 는  $-3.63 \pm 0.42$ ,  $\Delta^{200}\text{Hg}$ 는  $-4.92 \pm 0.13$ ,  $\Delta^{199}\text{Hg}$ 는  $-3.36 \pm 0.13$ 으로 기존 연구결과와 비교하여 유사하게 나타나, 본 연구의 정확성을 입증하였다. 유기 수은과 무기 수은의 동위원소비 동시 분석 시스템으로 GC-MC/ ICP/MS system을 구축하여 혈액 중 수은 동위원소비를 분석한 결과, 유기수은( $\delta^{202}\text{Hg}$ ;  $-45.84 \sim -41.68$  %, average :  $-44.71$  %)과 무기수은( $\delta^{202}\text{Hg}$ ;  $-35.95 \sim -32.37$  %, average :

-34.08 %) 동위원소비 값이 10.63 % 의 차이를 보였다.

### 3. 나무 나이테의 LA-ICP/MS 이용 중금속 분포 및 탄소, 납 안정동위원소 분석을 통한 오염이력 추적 조사

가. IRMS를 이용하여 나무 나이테를 분석한 결과, 제련소 주변(SN1), 제련소 하류(S6), 배경지역(B3)에서의 C 안정동위원소비는 1980년대 중반까지 무거워지는 경향을 나타냈으며 1980년대 중반 이후에는 제련소 하류(S6)지점이 제련소 인근(SN1)과 음의 상관관계( $p < 0.05$ )를 보였고 배경지역(B3)은 겨울 평균 기온과 양의 상관관계( $p < 0.05$ )를 보였다.

나. LA-ICP/MS를 이용하여 나무 나이테의 연대별 중금속 분포 특성 분석 결과, 5종 중금속(Pb, Cd, Cr, Mn, Zn)의 농도는 최근 5년보다 제련소 완공시점(1970)과 가까운 '80 ~ '90년대에 2배(Cd 3.1  $\mu\text{g/g}$ ) ~ 10배(Pb 3.1  $\mu\text{g/g}$ ) 높았으며, 아연의 경우 최고 28.4  $\mu\text{g/g}$ 으로 최근까지도 높게(12.1  $\mu\text{g/g}$ ) 나타나, 제련소와 환경오염이력이 관련이 있음을 확인하였다.

다. LA-MC/ICP/MS를 이용하여 나무 나이테 중 춘재와 추재 부분의 납 안정동위원소비를 비교한 결과, 춘재의 납 동위원소비( $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  1.405314,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  0.215232)가 추재( $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  1.297253,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  0.197305)보다 높은 것을 확인하여, 연중 계절별로(봄과 가을) 납의 유입원이 다를 수 있는 가능성을 확인하였다.

따라서 본 연구에서는 LC-MS/MS와 GC-MS/MS를 이용한 환경 중 오염물질의 다성분 분석법을 확립하여 환경사고시 신속하게 대응할 수 있는 분석기법을 확립하였고, 혈액 중 수은 안정동위원소비와 나무나이테 중 탄소, 납 안정동위원소비를 이용하여 오염원, 섭취원 추적기법을 정립하였다. 이를 기반으로 환경오염과 피해 간 상관성 규명을 위한 환경과학수사 연구의 기초를 마련하였다.

## 참 고 문 헌

1. M. Choi, H. Yi, S.Y. Yang, C. Lee, and H. Cha, Identification of Pb sources in Yellow Sea sediments using stable Pb isotope ratios, *Marine Chemistry*, **2007**, 107, 255-274.
2. E.J. Yoo, J.A. Lee, J.S. Park, K.H. Lee, W.S. Lee, J.S. Han, J.W. Choi, Tracing lead pollution sources in abandoned mine areas using stable Pb isotope ratios, *Environmental Monitoring and Assessment*, **2014**, 186, 781-789.
3. J.K. Kim, B.C. Kim, S.M. Jung, C.G. Shin and Y.Y. Lee, The distribution of DOM and POM and the composition of stable carbon isotopes in streams of agriculture and forest watershed located in the Han river system, Korea, *Korean Journal of Ecology and Limnology*, **2007**, 40(1), 93-102.
4. Y.J. Lee, J. Hur, K.H. Shin, Characterization and source identification of organic matter in view of land uses and heavy rainfall in the Lake Shihwa, Korea, *Marine Pollution Bulletin*, **2014**, 84(1-2), 322-329.
5. J. Jeon, Suspect/non-target screening for micropollutants and their transformation products using LC-HRMS, The Korea society for Environmental Analysis Symposium, 2014년 5월
6. D. Lopez-Veneroni, The stable carbon isotope composition of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in Mexico City Metropolitan Area air, *Atmospheric Environment*, **2009**, 43(29), 4491-4502.
7. O. Oren, Y. Yechieli, J.K. Bohlke, A. Doby, Contamination of

- groundwater under cultivated fields in an arid environment, central Arava Valley, Israel, *Journal of Hydrology*, **2004**, 290, 312-328.
8. X. Fung, D. Foucher, H. Hintelmann, H. Yan, T. He, G. Qiu, Tracing Mercury Contamination Sources in Sediments Using Mercury Isotope Compositions, *Environmental Science & Technology*, **2010**, 44, 3363-3368.
  9. R. Yin, X. Feng, W. Shi, Application of the stable-isotope system to the study of sources and fate of Hg in the environment: A review, *Applied Geochemistry*, **2010**, 25, 1467-1477.
  10. K.H. Jung, W-J. Choi, S.X. Chang, and M.A. Arshad, Soil and tree ring chemistry of *Pinus banksiana* and *Populus tremuloides* stands as indicators of changes in atmospheric environments in the oil sands region of alberta, Canada, *Ecological Indicators*, **2013**, 25, 256-265.
  11. Y.G. Wang, X.Y. Wei, H.L. Yan, Z.K. Li, S.K. Wang, F.J. Liu, P. Li, X. Fan, Z.M. Zong, Identification of unknown organosulfur compounds with GC/QTOF-MS in the water-soluble portion from mildly oxidized Jincheng No. 15 anthracite, *Fuel*, **2014**, 135, 188-190.
  12. P. Marquet, F. Saint-Marcoux, T.N. Gamble, J.C. Leblanc, Comparison of a preliminary procedure for the general unknown screening of drugs and toxic compounds using a quadrupole-linear ion-trap mass spectrometer with a liquid chromatography-mass spectrometry reference technique, *Journal of chromatography B*, **2003**, 789(1), 9-18.

13. J.R. Ehleringer and S.M. Matheson, Jr, **2010**, Stable Isotopes and Courts. Utha law review, 385-441.
14. 9th Circuit revives Ponom water pollution suit, expert's methodology
15. The Palm Beach Post, **2013**, Tests provide growing promise in pinpointing water pollution sources.
16. 식품의약품안전처, 식품의 기준 및 규격, 식품의약품안전처고시 제 2013-174호 2014.10.21
17. B. Fry, Stable isotope ecology, **2008**, 3rd, Springer, USA.
18. UNEP(United Nations Environment Programme), Mercury-Time to Act, 2013, DTI/1623/GE.
19. C.D.S. Tomlin, The pesticide manual, **2009**, 15th, British Crop Production Council, UK.
20. 식품의약품안전처, 농산물 등의 유해물질 분석법, 식품의약품안전처 고시 제2013-138호, 2013.04.05.
21. S.J. Lehotay, K. Maštovská, A.R. Lightfield, Use of buffering and other means to improve results of problematic pesticides in a fast and easy method for residue analysis of fruits and vegetables, Journal of AOAC International, **2005**, 88(2), 615-629.
22. Foods of plant origin - Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and cleanup by dispersive SPE -

- QuEChERS-method, prEN 15662:2007, 2007.
23. 서울대학교, 질량분석기를 활용한 재배환경 중의 잔류농약 다성분 스크리닝 분석법 정립, **2013**.
  24. 환경부, 먹는물 수질기준 및 검사 등에 관한 규칙, 환경부훈령 제 276호, 2008.2.4.
  25. J. Carignan, N. Estrade, J.E. Sonke, O.F.X. Donard, Odd isotope deficits in atmospheric Hg measured in lichens, *Environmental Science & Technology*, **2009**, 43, 5660-5664.
  26. N. Estrade, J. Carignan, O.F.X. Donard, Isotope tracing of atmospheric mercury sources in an urban area of northeastern France, *Environmental Science & Technology*, **2010**, 44, 6062-6067.
  27. 국립환경과학원, GC-MC/ICP/MS 시스템 구축 및 수은의 안정동위원소 분석기법 정립, **2013**, 14-21.
  28. J.D. Blum, B.A. Bergquist, Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2007**, 388, 353-359.
  29. D.J. Brabander, N. Keon, R.H..R. Stanley, and H.F. Hemond, Intra-ring variability of Cr, As, Cd, and Pb in red oak revealed by secondary ion mass spectrometry: Implications for environmental biomonitoring, *Proceedings of the National Academy of Science*, **1999**, 96(25), 14635-14640.
  30. M. Sakata, K. Suzuki, and T. Koshiji, Variations of wood  $\delta^{13}\text{C}$  for the past 50 years in declining Siebold's beech (*Fagus*

- crenata) forests, *Environmental and Experimental Botany*, **2001**, 45, 33-41.
31. D. Bert, S.W. Leavitt, and J.L. Dupouey, Variations of wood  $\delta^{13}\text{C}$  and water-use efficiency of *Abies alba* during the last century, *Ecology*, **1997**, 78, 1588-1596.
32. E.C. February, and W.D. Stock, Declining trend in the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio of atmospheric carbon dioxide from tree rings of South African *Widdringtonia cedarbergensis*, *Quaternary Research*, **1999**, 52, 229-236.
33. D. McCarroll, N.J. Loader, Stable isotopes in tree rings, *Quaternary Science Reviews*, **2004**, 23, 771-801.
34. K.S. Treydte, D. Frank, J. Esper, L. Andreu, Z. Bednarz, F. Berninger, T. Boettger, C. D'Alessandro, N. Etien, M. Filot, M. Grabner, M. Guillemin, E. Gutierrez, M. Haupt, G. Helle, E. Hilasvuori, H. Jungner, M. Kalela-Brundin, M. Krapiec, M. Leuenberger, N.J. Loader, V. Masso-Delmotte, A. Pazdur, S. Pawelczyk, M. Pierre, O. Planells, R. Pukiene, C. Reynolds-Henne, K.T. Rinne, A. Saracino, M. Saurer, E. Sonninen, M. Stievenard, V.R. Switsur, M. Szczepanek, E. Szychowska-Krapiec, L. Todaro, Signal strength and climate calibration of European tree-ring isotope network, *Geophysical Research Letter*, **2007**, 34, 10.1029/2007GL031106.
35. W.M. Buhay, S. Timsic, D. Blair, J. Reynolds, S. Jarvis, D. Petrash, M. Rempel, D. Bailey, Riparian influences on carbon isotopic composition of tree rings in the Slave River Delta, Northwest Territories, Canada. *Chemical Geology*, **2008**, 252, 9-20.

36. S. Holzkamper, P. Kuhry, S. Kultti, Gunnarson, B.E., Sonninen, E., Stable isotopes in tree rings as proxies for winter precipitation changes in the Russian Arctic over the past 150 years. *Geochronometria*, **2008**, 32, 37-46.
37. A.V. Kirilyanov, K.S. Treydte, A. Nikolaev, G. Helle, G.H. Schleser, Climate signals in tree-ring width, density and  $\delta^{13}\text{C}$  from larches in Eastern Siberia (Russia). *Chemical Geology*, **2008**, 252, 31-41.
38. J. Esper, D.C. Frank, G. Battipaglia, U. Buntgen, C. Holert, K. Treydte, R. Siegwolf, M. Saurer, Low-frequency noise in  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  tree ring data: a case study of *Pinus uncinata* in the Spanish Pyrenees. *Global Biogeochemical Cycles*, **2010**, 24, GB4018.
39. J.P. Sparks and J.R. Ehleringer, Leaf carbon isotope discrimination and nitrogen content for riparian trees along elevational transects, *Oecologia*, **1997**, 109, 362-367.
40. T.H.E Heaton and A. Crossley, Carbon isotope variations in a plantation of Sitka spruce, and the effect of acid mist, *Oecologia*, **1995**, 103, 109-117.
41. M.M. Savard, Tree-ring stable isotopes and historical perspectives on pollution - an overview. *Environmental Pollution*, **2010**, 158, 2007-2013.



---

부  
속

---



## 부 록 목 차

<Appendix 1> Target pesticides lists of analysis for LC-MS/MS and GC-MS/MS .....	1
<Appendix 2> Retention time ( $T_r$ ) and MRM transitions of target pesticides for LC-MS/MS and GC-MS/MS .....	8
<Appendix 3> MRM chromatograms of target pesticides for LC-MS/MS ..	15
<Appendix 4> MRM chromatograms of target pesticides for GC-MS/MS ..	24
<Appendix 5> Method of mass bias correction for MC/ICP/MS .....	31
<Appendix 6> Linearity of target pesticides for LC-MS/MS and GC-MS/MS .....	33
<Appendix 7> MDLs (ng/mL) and LOQs (ng/mL) of target pesticides for LC-MS/MS and GC-MS/MS .....	40
<Appendix 8> Recoveries of target pesticides for LC-MS/MS and GC-MS/MS .....	47
<Appendix 9> TIC of real water samples by LC-MS/MS .....	54
<Appendix 10> TIC of real water samples by GC-MS/MS (Group 1) ..	55
<Appendix 11> TIC of real water samples by GC-MS/MS (Group 2) ..	56
<Appendix 12> TIC and spectrum of phenyl methyl mercury by GC-MS/MS .....	57
<Appendix 13> Sampling sites and species identification of wood samples by the zinc refinery .....	58
<Appendix 14> Standard curves of 9 heavy metals for Glass SRMs .....	59
<Appendix 15> Standard curves of 9 heavy metals for matrix matched calibration cellulose materials .....	60



## &lt;Appendix 1&gt; Target pesticides lists of analysis for LC-MS/MS and GC-MS/MS

No.	Name	Instrument	Usage	Classification
1	Acetamiprid	LC-MS/MS	Insecticide	Neonicotinoid
2	Aldicarb	LC-MS/MS	Insecticide	Carbamate
3	Anilofos	LC-MS/MS	Herbicide	Organophosphate
4	Azinphos-methyl	LC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
5	Azoxystrobin	LC-MS/MS	Fungicide	Strobilurin
6	Bendiocarb	LC-MS/MS	Insecticide	Carbamate
7	Bentazone	LC-MS/MS	Herbicide	Unclassified
8	Benthiavalicarb-isopropyl	LC-MS/MS	Fungicide	Amide
9	Benzobicyclon	LC-MS/MS	Herbicide	Unclassified
10	Benzoximate	LC-MS/MS	Insecticide	Unclassified
11	Bitertanol	LC-MS/MS	Fungicide	Azole
12	Boscalid	LC-MS/MS	Fungicide	Amide
13	Buprofezin	LC-MS/MS	Insecticide	Others
14	Cadusafos	LC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
15	Carbaryl	LC-MS/MS	Insecticide	Carbamate
16	Carbendazim	LC-MS/MS	Fungicide	Carbamate
17	Carbofuran	LC-MS/MS	Insecticide	Carbamate
18	Chlorfenvinphos	LC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
19	Clofentezine	LC-MS/MS	Insecticide	Others
20	Clothianidin	LC-MS/MS	Insecticide	Neonicotinoid
21	Cyazofamid	LC-MS/MS	Fungicide	Amide
22	Diazinon	LC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
23	Difenoconazole	LC-MS/MS	Fungicide	Azole
24	Dimepiperate	LC-MS/MS	Herbicide	Unclassified
25	Dimethametryn	LC-MS/MS	Herbicide	Triazine
26	Dimethenamid	LC-MS/MS	Herbicide	Amide
27	Dimethoate	LC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
28	Dimethomorph	LC-MS/MS	Fungicide	Others
29	Dimethylvinphos	LC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
30	Dinotefuran	LC-MS/MS	Insecticide	Neonicotinoid
31	Diphenamid	LC-MS/MS	Herbicide	Amide
32	Diuron	LC-MS/MS	Herbicide	Urea
33	Dymron	LC-MS/MS	Herbicide	Urea
34	Edifenphos	LC-MS/MS	Fungicide	Organophosphate
35	Esprocarb	LC-MS/MS	Herbicide	Carbamate
36	Ethion	LC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
37	Etoazole	LC-MS/MS	Insecticide	Unclassified
38	Etrinfos	LC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
39	Fenamidone	LC-MS/MS	Fungicide	Azole
40	Fenamiphos	LC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
41	Fenazaquin	LC-MS/MS	Insecticide	Unclassified

No.	Name	Instrument	Usage	Classification
42	Fenbuconazole	LC-MS/MS	Fungicide	Azole
43	Fenobucarb	LC-MS/MS	Insecticide	Carbamate
44	Fenothiocarb	LC-MS/MS	Insecticide	Carbamate
45	Fenoxanil	LC-MS/MS	Fungicide	Amide
46	Fenoxaprop-p-ethyl	LC-MS/MS	Herbicide	Phenoxypropionic
47	Fentrazamide	LC-MS/MS	Herbicide	Amide
48	Ferimzone	LC-MS/MS	Fungicide	Pyrimidine
49	Fluacrypyrim	LC-MS/MS	Insecticide	Strobilurin
50	Flubendiamide	LC-MS/MS	Insecticide	Amide
51	Fluopicolide	LC-MS/MS	Fungicide	Pyridine
52	Fluopyram	LC-MS/MS	Fungicide	Pyridine
53	Flusilazole	LC-MS/MS	Fungicide	Azole
54	Flutolanil	LC-MS/MS	Fungicide	Amide
55	Forchlorfenuron	LC-MS/MS	Herbicide	Urea
56	Fosthiazate	LC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
57	Furathiocarb	LC-MS/MS	Insecticide	Carbamate
58	Hexythiazox	LC-MS/MS	Insecticide	Others
59	Imazalil	LC-MS/MS	Fungicide	Azole
60	Imicyafos	LC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
61	Imidacloprid	LC-MS/MS	Insecticide	Neonicotinoid
62	Iprobenfos	LC-MS/MS	Fungicide	Organophosphate
63	Iprovalicarb	LC-MS/MS	Fungicide	Carbamate
64	Isofenphos	LC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
65	Isoprocarb	LC-MS/MS	Insecticide	Carbamate
66	Isoprothiolane	LC-MS/MS	Insecticide	Unclassified
67	Isopyrazam	LC-MS/MS	Fungicide	Amide
68	Kresoxim-methyl	LC-MS/MS	Fungicide	Strobilurin
69	Mandipropamid	LC-MS/MS	Fungicide	Amide
70	Mecarbam	LC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
71	Mefenacet	LC-MS/MS	Herbicide	Amide
72	Mepanipyrim	LC-MS/MS	Fungicide	Pyrimidine
73	Mepronil	LC-MS/MS	Fungicide	Amide
74	Metalaxyl	LC-MS/MS	Fungicide	Amide
75	Metamifop	LC-MS/MS	Herbicide	Phenoxypropionic
76	Metazosulfuron	LC-MS/MS	Herbicide	Urea
77	Metconazole	LC-MS/MS	Fungicide	Azole
78	Methabenzthiazuron	LC-MS/MS	Herbicide	Urea
79	Methidathion	LC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
80	Methiocarb	LC-MS/MS	Insecticide	Carbamate
81	Methomyl	LC-MS/MS	Insecticide	Carbamate
82	Methoxyfomezide	LC-MS/MS	Insecticide	Others
83	Metobromuron	LC-MS/MS	Herbicide	Urea

No.	Name	Instrument	Usage	Classification
84	Metolcarb	LC-MS/MS	Insecticide	Carbamate
85	Metribuzine	LC-MS/MS	Herbicide	Others
86	Mevinphos	LC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
87	Naprophamid	LC-MS/MS	Herbicide	Amide
88	Ofurace	LC-MS/MS	Fungicide	Amide
89	Oxamyl	LC-MS/MS	Insecticide	Carbamate
90	Oxaziclomefon	LC-MS/MS	Herbicide	Unclassified
91	Penconazole	LC-MS/MS	Fungicide	Azole
92	Pencycuron	LC-MS/MS	Fungicide	Urea
93	Pendimethalin	LC-MS/MS	Herbicide	Pyrimidine
94	Penthiopyrad	LC-MS/MS	Fungicide	Amide
95	Phenthoate	LC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
96	Phosalone	LC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
97	Phosphamidone	LC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
98	Picoxystrobin	LC-MS/MS	Fungicide	Strobilurin
99	Piperophos	LC-MS/MS	Herbicide	Organophosphate
100	Pirimicarb	LC-MS/MS	Insecticide	Carbamate
101	Prochloraz	LC-MS/MS	Fungicide	Amide
102	Prometryn	LC-MS/MS	Herbicide	Triazine
103	Propoxur	LC-MS/MS	Insecticide	Carbamate
104	Pyraclufos	LC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
105	Pyraclostrobin	LC-MS/MS	Fungicide	Strobilurin
106	Pyrazophos	LC-MS/MS	Fungicide	Organophosphate
107	Pyribenzoxim	LC-MS/MS	Herbicide	Unclassified
108	Pyridaben	LC-MS/MS	Insecticide	Unclassified
109	Pyridaphenthione	LC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
110	Pyrimethanil	LC-MS/MS	Fungicide	Pyrimidine
111	Pyrimidifen	LC-MS/MS	Insecticide	Others
112	Pyrimisulfan	LC-MS/MS	Herbicide	Amide
113	Pyriproxyfen	LC-MS/MS	Insecticide	Others
114	Pyroquilon	LC-MS/MS	Fungicide	Unclassified
115	Quinoclamine	LC-MS/MS	Herbicide	Unclassified
116	Quintozen	LC-MS/MS	Fungicide	Aromatic
117	Simazine	LC-MS/MS	Herbicide	Triazine
118	Simetryn	LC-MS/MS	Herbicide	Triazine
119	Spiromesifen	LC-MS/MS	Insecticide	Others
120	Sulfoxaflo	LC-MS/MS	Insecticide	Others
121	Tebuconazole	LC-MS/MS	Fungicide	Azole
122	Tebufenozide	LC-MS/MS	Insecticide	Others
123	Tebufenpyrad	LC-MS/MS	Insecticide	Azole
124	Tebupirimfos	LC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
125	Terbutryn	LC-MS/MS	Herbicide	Triazine

No.	Name	Instrument	Usage	Classification
126	Terbutylazine	LC-MS/MS	Herbicide	Triazine
127	Tetraconazole	LC-MS/MS	Fungicide	Azole
128	Thiabendazole	LC-MS/MS	Fungicide	Azole
129	Thiacloprid	LC-MS/MS	Insecticide	Neonicotinoid
130	Thiamethoxam	LC-MS/MS	Insecticide	Neonicotinoid
131	Thiobencarb	LC-MS/MS	Herbicide	Carbamate
132	Tiadinil	LC-MS/MS	Fungicide	Amide
133	Tolyfluanid	LC-MS/MS	Fungicide	Amide
134	Triadimefon	LC-MS/MS	Fungicide	Azole
135	Tricyclazole	LC-MS/MS	Fungicide	Unclassified
136	Trifloxystrobin	LC-MS/MS	Fungicide	Strobilurin
137	Triflumizole	LC-MS/MS	Fungicide	Azole
138	Triflumuron	LC-MS/MS	Insecticide	Urea
139	Uniconazole	LC-MS/MS	Fungicide	Azole
1	Acrinathrin	GC-MS/MS	Insecticide	Pyrethroid
2	Alachlor	GC-MS/MS	Herbicide	Amide
3	Aldrin	GC-MS/MS	Insecticide	Amide
4	BHC_ $\alpha$	GC-MS/MS	Insecticide	Organochlorine
5	BHC_ $\beta$	GC-MS/MS	Insecticide	Organochlorine
6	BHC_ $\gamma$	GC-MS/MS	Insecticide	Organochlorine
7	BHC_ $\delta$	GC-MS/MS	Insecticide	Organochlorine
8	Bifenox	GC-MS/MS	Herbicide	Others
9	Bifenthrin	GC-MS/MS	Insecticide	Pyrethroid
10	Bromobutide	GC-MS/MS	Herbicide	Amide
11	Bromopropylate	GC-MS/MS	Insecticide	Diphenyl
12	Butachlor	GC-MS/MS	Herbicide	Amide
13	Carbophenothion	GC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
14	Chinomethionat	GC-MS/MS	Insecticide	Others
15	Chlordane-cis	GC-MS/MS	Insecticide	Organochlorine
16	Chlordane-trans	GC-MS/MS	Insecticide	Organochlorine
17	Chlorfenapyr	GC-MS/MS	Insecticide	Others
18	Chlorfluazuron	GC-MS/MS	Insecticide	Urea
19	Chlorobenzilate	GC-MS/MS	Insecticide	Diphenyl
20	Chlorothalonil	GC-MS/MS	Fungicide	Aromatic
21	Chlorpropham	GC-MS/MS	Herbicide	Carbamate
22	Chlorpyrifos	GC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
23	Chlorpyrifos-methyl	GC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
24	Clomazone1	GC-MS/MS	Herbicide	Unclassified
	Clomazone2	GC-MS/MS	Herbicide	Unclassified
25	Cyflufenamid	GC-MS/MS	Fungicide	Amide
26	Cyfluthrin1	GC-MS/MS	Insecticide	Pyrethroid
	Cyfluthrin2	GC-MS/MS	Insecticide	Pyrethroid

No.	Name	Instrument	Usage	Classification
	Cyfluthrin3	GC-MS/MS	Insecticide	Pyrethroid
	Cyfluthrin4	GC-MS/MS	Insecticide	Pyrethroid
27	Cyhalofop-butyl	GC-MS/MS	Herbicide	Phenoxypropionic
28	Cyhalothrin-L	GC-MS/MS	Insecticide	Pyrethroid
29	Cypermethrin1	GC-MS/MS	Insecticide	Pyrethroid
	Cypermethrin2	GC-MS/MS	Insecticide	Pyrethroid
	Cypermethrin3	GC-MS/MS	Insecticide	Pyrethroid
	Cypermethrin4	GC-MS/MS	Insecticide	Pyrethroid
30	Cyproconazole	GC-MS/MS	Fungicide	Azole
31	Cyprodinil	GC-MS/MS	Fungicide	Pyrimidine
32	DDD(2,4')	GC-MS/MS	Insecticide	Organochlorine
33	DDD(4,4')	GC-MS/MS	Insecticide	Organochlorine
34	DDE(2,4')	GC-MS/MS	Insecticide	Organochlorine
35	DDE(4,4')	GC-MS/MS	Insecticide	Organochlorine
36	DDT(2,4')	GC-MS/MS	Insecticide	Organochlorine
37	DDT(4,4')	GC-MS/MS	Insecticide	Organochlorine
38	Deltamethrin1	GC-MS/MS	Insecticide	Pyrethroid
	Deltamethrin2	GC-MS/MS	Insecticide	Pyrethroid
39	Dichlofluanid	GC-MS/MS	Fungicide	Amide
40	Diclofop-methyl	GC-MS/MS	Herbicide	Phenoxypropionic
41	Dicloran	GC-MS/MS	Fungicide	Aromatic
42	Dicofol	GC-MS/MS	Insecticide	Diphenyl
43	Dieldrin	GC-MS/MS	Insecticide	Organochlorine
44	Diniconazole	GC-MS/MS	Fungicide	Azole
45	Diphenamid	GC-MS/MS	Herbicide	Amide
46	Diphenylamine	GC-MS/MS	Fungicide	Diphenyl
47	Dithiopyr	GC-MS/MS	Herbicide	Pyridine
48	Endosulfan-alpha	GC-MS/MS	Insecticide	Organochlorine
49	Endosulfan-beta	GC-MS/MS	Insecticide	Organochlorine
50	Endosulfan-sulfate	GC-MS/MS	Insecticide	Organochlorine
51	Endrin	GC-MS/MS	Insecticide	Organochlorine
52	EPN	GC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
53	Esprocarb	GC-MS/MS	Herbicide	Carbamate
54	Ethalfuralin	GC-MS/MS	Herbicide	Others
55	Ethoprophos	GC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
56	Fenarimol	GC-MS/MS	Fungicide	Pyrimidine
57	Fenitrothion	GC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
58	Fenpropathrin	GC-MS/MS	Insecticide	Pyrethroid
59	Fenthion	GC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
60	Fenvalerate1	GC-MS/MS	Insecticide	Pyrethroid
	Fenvalerate2	GC-MS/MS	Insecticide	Pyrethroid
61	Fipronil	GC-MS/MS	Insecticide	Azole

No.	Name	Instrument	Usage	Classification
62	Flucythrinate1	GC-MS/MS	Insecticide	Pyrethroid
	Flucythrinate2	GC-MS/MS	Insecticide	Pyrethroid
63	Fludioxonil	GC-MS/MS	Fungicide	Others
64	Folpet	GC-MS/MS	Fungicide	Others
65	Fthalide	GC-MS/MS	Fungicide	Unclassified
66	Heptachlor	GC-MS/MS	Insecticide	Organochlorine
67	Heptachlor epoxide	GC-MS/MS	Insecticide	Organochlorine
68	Hexaconazole	GC-MS/MS	Fungicide	Azole
69	Indanofan	GC-MS/MS	Herbicide	Unclassified
70	Indoxacarb	GC-MS/MS	Herbicide	Others
71	Iprodione	GC-MS/MS	Fungicide	Azole
72	Lufenuron	GC-MS/MS	Insecticide	Urea
73	Malathion	GC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
74	Mepronil	GC-MS/MS	Fungicide	Amide
75	Methoxychlor	GC-MS/MS	Insecticide	Organochlorine
76	Methyl-pentachloro phenyl sulfide	GC-MS/MS	Fungicide	Aromatic
77	Molinate	GC-MS/MS	Herbicide	Carbamate
78	Myclobutanil	GC-MS/MS	Fungicide	Azole
79	Nuarimol	GC-MS/MS	Fungicide	Pyrimidine
80	Oxadiazone	GC-MS/MS	Herbicide	Others
81	Oxyfluorfen	GC-MS/MS	Herbicide	Others
82	Paclobutrazol	GC-MS/MS	Herbicide	Others
83	Parathion	GC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
84	Parathion-methyl	GC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
85	Pendimethalin	GC-MS/MS	Herbicide	Others
86	Pentachloroaniline	GC-MS/MS	Fungicide	Aromatic
87	Permethrin1	GC-MS/MS	Insecticide	Pyrethroid
	Permethrin2	GC-MS/MS	Insecticide	Pyrethroid
88	Phorate	GC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
89	Pirimiphos-ethyl	GC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
90	Pirimiphos-methyl	GC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
91	Probenazole	GC-MS/MS	Fungicide	Azole
92	Procymidone	GC-MS/MS	Fungicide	Others
93	Profenofos	GC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
94	Propanil	GC-MS/MS	Herbicide	Amide
95	Propiconazole1	GC-MS/MS	Fungicide	Azole
	Propiconazole2	GC-MS/MS	Fungicide	Azole
96	Prothiofos	GC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
97	Pyrifluquinazon	GC-MS/MS	Insecticide	Unclassified
98	Pyriminobac-methyl(E)	GC-MS/MS	Herbicide	Others
99	Pyriminobac-methyl(Z)	GC-MS/MS	Herbicide	Others
100	Silafluofen	GC-MS/MS	Insecticide	Pyrethroid

No.	Name	Instrument	Usage	Classification
101	Tebupirimfos	GC-MS/MS	Insecticide	Organophosphate
102	Tefluthrin	GC-MS/MS	Insecticide	Pyrethroid
103	Tetradifon	GC-MS/MS	Insecticide	Pyrethroid
104	Thiazopyr	GC-MS/MS	Herbicide	Pyridine
105	Thifluzamide	GC-MS/MS	Fungicide	Amide
106	Tolclofos-methyl	GC-MS/MS	Fungicide	Aromatic
107	Tralomethrin	GC-MS/MS	Insecticide	Pyrethroid
108	Zoxamide	GC-MS/MS	Fungicide	Amide

<Appendix 2> Retention time (T<sub>r</sub>) and MRM transitions of target pesticides for LC-MS/MS and GC-MS/MS

<LC-MS/MS>

No.	Name	T <sub>r</sub>	Ionization	Precursor ion > Product ion (CE, eV)	
				Quantifier ion	Qualifier ion
1	Dinotefuran	3.069	ESI+	203.2 > 129.25 (-13)	203.2 > 87.25 (-17)
2	Oxamyl	3.117	ESI+	236.8 > 72.1 (-14)	236.8 > 90.1 (-9)
3	Methomyl	3.207	ESI+	163 > 88.15 (-11)	163 > 106.2 (-12)
4	Carbendazim	3.332	ESI+	191.8 > 160.25 (-20)	191.8 > 132.2 (-32)
5	Imidacloprid	3.344	ESI+	256 > 209.25 (-15)	256 > 175.35 (-17)
6	Thiamethoxam	3.348	ESI+	292.1 > 211.3 (-14)	292.1 > 181.3 (-22)
7	Clothianidin	3.352	ESI+	250.1 > 169.3 (-14)	250.1 > 132.25 (-17)
8	Acetamiprid	3.441	ESI+	223 > 126.3 (-20)	223 > 56.3 (-16)
9	Mevinphos	3.450	ESI+	224.8 > 127.15 (-17)	224.8 > 193.15 (-9)
10	Dimethoate	3.483	ESI+	230.1 > 199.2 (-10)	230.1 > 125.25 (-23)
11	Thiabendazole	3.518	ESI+	201.7 > 175.2 (-26)	201.7 > 131.25 (-34)
12	Sulfoxaflor	3.534	ESI+	278 > 174.3 (-10)	278 > 154.3 (-29)
13	Thiacloprid	3.561	ESI+	253.1 > 126.3 (-22)	253.1 > 99.25 (-45)
14	Tricyclazole	3.744	ESI+	189.7 > 136.15 (-30)	189.7 > 163.2 (-24)
15	Aldicarb	3.813	ESI+	208 > 116.1 (-9)	208 > 89.15 (-18)
16	Imicyafos	3.863	ESI+	304.8 > 201.35 (-22)	304.8 > 235.3 (-18)
17	Phosphamidone	3.882	ESI+	299.8 > 174.4 (-14)	299.8 > 127.4 (-29)
18	Bentazone	3.915	ESI-	239.3 > 132.1 (29)	239.3 > 133.15 (27)
19	Metolcarb	3.958	ESI+	166 > 109.2 (-12)	166 > 94.2 (-31)
20	Quinoclamine	4.053	ESI+	208.1 > 105.25 (-27)	208.1 > 77.3 (-42)
21	Ofurace	4.080	ESI+	282 > 254.25 (-12)	282 > 160.35 (-26)
22	Pyroquilon	4.097	ESI+	174 > 132.25 (-25)	174 > 117.2 (-35)
23	Bendiocarb	4.098	ESI+	224 > 167.35 (-10)	224 > 109.3 (-18)
24	Propoxur	4.123	ESI+	210.2 > 111.25 (-15)	210.2 > 168.3 (-10)
25	Carbofuran	4.124	ESI+	222 > 165.35 (-13)	222 > 123.3 (-22)
26	Metribuzine	4.219	ESI+	215 > 187.35 (-20)	215 > 49.3 (-28)
27	Pirimicarb	4.237	ESI+	238.8 > 72.3 (-21)	238.8 > 182.35 (-17)
28	Simazine	4.257	ESI+	202 > 124.25 (-20)	202 > 132.2 (-21)
29	Carbaryl	4.332	ESI+	202 > 145.25 (-12)	202 > 127.2 (-29)
30	Imazalil	4.439	ESI+	297.1 > 159.3 (-22)	297.1 > 69.4 (-21)
31	Fosthiazate	4.479	ESI+	283.9 > 228.2 (-11)	283.9 > 104.3 (-21)
32	Simetryn	4.497	ESI+	213.7 > 68.25 (-35)	213.7 > 124.35 (-21)
33	Metobromuron	4.623	ESI+	258.9 > 148.25 (-16)	258.9 > 170.2 (-21)
34	Isoproc carb	4.69	ESI+	194.2 > 95.2 (-16)	194.2 > 137.25 (-12)
35	Methabenzthiazuron	4.720	ESI+	221.8 > 165.3 (-17)	221.8 > 150.25 (-34)
36	Metalaxyl	4.742	ESI+	279.9 > 220.35 (-15)	279.9 > 192.35 (-19)
37	Forchlorfenuron	4.756	ESI+	247.8 > 129.3 (-17)	247.8 > 93.3 (-36)

## 〈LC-MS/MS〉

No.	Name	T <sub>r</sub>	Ionization	Precursor ion > Product ion (CE, eV)	
				Quantifier ion	Qualifier ion
38	Pyrimisulfan	4.815	ESI+	419.8 > 255.4 (-29)	419.8 > 370.35 (-19)
39	Diuron	4.856	ESI+	232.9 > 72.1 (-21)	232.9 > 46.15 (-17)
40	Methidathion	4.956	ESI+	303.1 > 145.3 (-9)	303.1 > 85.35 (-22)
41	Diphenamid	4.970	ESI+	239.8 > 134.35 (-22)	239.8 > 167.3 (-24)
42	Azinphos-methyl	5.014	ESI+	318.1 > 160.4 (-9)	318.1 > 132.4 (-16)
43	Azoxystrobin	5.144	ESI+	403.8 > 372.35 (-15)	403.8 > 344.35 (-25)
44	Metazosulfuron	5.192	ESI+	476 > 182.15 (-20)	476 > 295.1 (-16)
45	Fenobucarb	5.227	ESI+	208.2 > 95.3 (-15)	208.2 > 152.3 (-10)
46	Ferimzone	5.254	ESI+	254.8 > 132.35 (-22)	254.8 > 91.3 (-34)
47	Pyrimethanil	5.305	ESI+	199.7 > 107.1 (-26)	199.7 > 82.1 (-28)
48	Fenamidone	5.332	ESI+	311.7 > 236.4 (-15)	311.7 > 92.4 (-27)
49	Boscalid	5.382	ESI+	343.1 > 307.1 (-20)	343.1 > 140 (-22)
50	Methiocarb	5.394	ESI+	226 > 169.3 (-10)	226 > 121.3 (-20)
51	Dimethenamid	5.429	ESI+	276 > 244.25 (-15)	276 > 168.35 (-26)
52	Mandipropamid	5.452	ESI+	411.9 > 328.15 (-15)	411.9 > 125.15 (-35)
53	Dimethomorph	5.491	ESI+	387.8 > 301.05 (-22)	387.8 > 165.15 (-34)
54	Flutolanil	5.521	ESI+	324.2 > 242.3 (-27)	324.2 > 262.35 (-21)
55	Benzobicyclon	5.533	ESI+	447 > 257.45 (-27)	447 > 229.5 (-41)
56	Terbutylazine	5.581	ESI+	229.9 > 174.3 (-17)	229.9 > 96.3 (-29)
57	Fluopicolide	5.593	ESI+	382.7 > 173 (-23)	382.7 > 145.05 (-53)
58	Isoprothiolane	5.630	ESI+	291 > 231.2 (-12)	291 > 189.2 (-23)
59	Mepronil	5.630	ESI+	270.2 > 119.3 (-24)	270.2 > 228.3 (-16)
60	Triadimefon	5.665	ESI+	294 > 197.3 (-17)	294 > 69.4 (-22)
61	Benthiavalicarb -isopropyl	5.667	ESI+	382.1 > 180.35 (-32)	382.1 > 116.45 (-25)
62	Methoxyfemozide	5.679	ESI+	369.1 > 149.4 (-17)	369.1 > 313.4 (-9)
63	Dymron	5.680	ESI+	268.8 > 151.3 (-14)	268.8 > 91.3 (-43)
64	Prometryn	5.730	ESI+	241.7 > 158.3 (-24)	241.7 > 200.3 (-19)
65	Dimethylvinphos	5.743	ESI+	331 > 127.15 (-14)	331 > 170.1 (-40)
66	Pyridaphenthione	5.767	ESI+	341 > 189.45 (-22)	341 > 205.35 (-22)
67	Tiadinil	5.774	ESI-	266.1 > 71 (25)	266.1 > 238.15 (11)
68	Terbutryn	5.789	ESI+	241.6 > 186.1 (-19)	241.6 > 91.1 (-28)
69	Mefenacet	5.793	ESI+	298.8 > 148.4 (-15)	298.8 > 120.4 (-27)
70	Iprovalicarb	5.951	ESI+	320.9 > 119.45 (-20)	320.9 > 203.45 (-9)
71	Fluopyram	5.953	ESI+	396.6 > 173.15 (-28)	396.6 > 208.1 (-24)
72	Quintozen	5.994	ESI+	294.2 > 70.1 (-21)	294.2 > 135.2 (-22)
73	Mecarbam	6.004	ESI+	330 > 227.3 (-9)	330 > 199.35 (-15)
74	Mepanipyrim	6.015	ESI+	223.6 > 106.15 (-27)	223.6 > 77.1 (-43)
75	Cyazofamid	6.047	ESI+	325.1 > 108.1 (-14)	325 > 261.45 (-10)
76	Naprophamid	6.084	ESI+	272.1 > 129.4 (-17)	272.1 > 171.3 (-19)

<LC-MS/MS>

No.	Name	T <sub>r</sub>	Ionization	Precursor ion > Product ion (CE, eV)	
				Quantifier ion	Qualifier ion
77	Tetraconazole	6.098	ESI+	372.1 > 159.15 (-29)	372.1 > 70.1 (-23)
78	Fenbuconazole	6.120	ESI+	337 > 125.35 (-30)	337 > 70.4 (-21)
79	Uniconazole	6.197	ESI+	292.2 > 70.1 (-24)	292.2 > 43.1 (-25)
80	Flusilazole	6.212	ESI+	315.7 > 247.05 (-19)	315.7 > 165.1 (-28)
81	Fenoxanil	6.232	ESI+	329 > 302.35 (-12)	329 > 86.45 (-22)
82	Fenamiphos	6.271	ESI+	304.2 > 217.25 (-24)	304.2 > 202.3 (-38)
83	Dimethametryn	6.304	ESI+	255.7 > 186.3 (-21)	255.7 > 43.35 (-40)
84	Fenothiocarb	6.376	ESI+	254.2 > 72.3 (-15)	254.2 > 160.3 (-10)
85	Picoxystrobin	6.417	ESI+	368.2 > 205.4 (-11)	368.2 > 145.45 (-23)
86	Flubendiamide	6.428	ESI+	682.8 > 407.95 (-10)	682.8 > 274.1 (-31)
87	Phenthoate	6.428	ESI+	321.1 > 247.25 (-11)	321.1 > 275.3 (-7)
88	Tebufenozide	6.428	ESI+	352.8 > 133.15 (-20)	352.8 > 297.2 (-9)
89	Penconazole	6.483	ESI+	284.1 > 70.35 (-17)	284.1 > 159.25 (-30)
90	Iprobenfos	6.491	ESI+	289 > 91.3 (-21)	289 > 205.25 (-11)
91	Kresoxim-methyl	6.491	ESI+	314.2 > 267.35 (-8)	314.2 > 206.4 (-7)
92	Penthiopyrad	6.542	ESI+	360.2 > 276.25 (-16)	360.2 > 177.35 (-34)
93	Anilofos	6.594	ESI+	368.1 > 199.3 (-15)	368.1 > 125.4 (-35)
94	Fentrazamide	6.605	ESI+	350.2 > 197.5 (-8)	350.2 > 83.45 (-27)
95	Edifenphos	6.615	ESI+	311.1 > 283.2 (-14)	311.1 > 109.4 (-37)
96	Tebuconazole	6.634	ESI+	308.2 > 70.4 (-24)	308.2 > 125.3 (-35)
97	Etrimfos	6.665	ESI+	292.7 > 125.25 (-26)	292.7 > 265.25 (-18)
98	Chlorfenvinphos	6.683	ESI+	359 > 155.2 (-15)	359 > 99.05 (-32)
99	Diazinon	6.744	ESI+	304.6 > 153.4 (-21)	304.6 > 169.5 (-21)
100	Triflumuron	6.821	ESI+	359.1 > 156.35 (-16)	359.1 > 139.2 (-34)
101	Metconazole	6.834	ESI+	320.2 > 70.4 (-25)	320.2 > 125.4 (-40)
102	Prochloraz	6.843	ESI+	376.1 > 308.25 (-13)	376.1 > 70.45 (-30)
103	Pyraclostrobin	6.855	ESI+	387.8 > 163.45 (-26)	387.8 > 194.5 (-14)
104	Phosalone	6.858	ESI+	367.9 > 182.05 (-14)	367.9 > 111.1 (-46)
105	Pyraclufos	6.917	ESI+	361.1 > 257.35 (-22)	361.1 > 140.3 (-40)
106	Bitertanol	6.971	ESI+	338.1 > 269.4 (-10)	338.1 > 99.45 (-17)
107	Pyrazophos	6.978	ESI+	374 > 194.35 (-36)	374 > 222.45 (-22)
108	Isofenphos	7.011	ESI+	346.2 > 245.3 (-14)	346.2 > 287.3 (-7)
109	Clofentezine	7.021	ESI+	303.1 > 138.3 (-14)	303.1 > 102.4 (-38)
110	Benzoximate	7.032	ESI+	364 > 199.35 (-10)	364 > 105.4 (-26)
111	Thiobencarb	7.052	ESI+	258.1 > 125.25 (-17)	258.1 > 89.25 (-54)
112	Pencycuron	7.09	ESI+	329.2 > 125.4 (-25)	329.2 > 218.4 (-17)
113	Difenoconazole	7.183	ESI+	406 > 251.35 (-26)	406 > 188.5 (-52)
114	Isopyrazam	7.221	ESI+	359.9 > 244.35 (-22)	359.9 > 340.4 (-15)
115	Cadusafos	7.258	ESI+	271 > 159.2 (-16)	271 > 215.25 (-11)
116	Fluacrypyrim	7.259	ESI+	427.1 > 205.5 (-11)	427.1 > 145.5 (-27)

## &lt;LC-MS/MS&gt;

No.	Name	T <sub>r</sub>	Ionization	Precursor ion > Product ion (CE, eV)	
				Quantifier ion	Qualifier ion
117	Piperophos	7.315	ESI+	353.8 > 171.3 (-25)	353.8 > 255.35 (-14)
118	Dimepiperate	7.344	ESI+	264.2 > 146.3 (-9)	264.2 > 119.4 (-20)
119	Trifloxystrobin	7.362	ESI+	408.8 > 186.5 (-19)	408.8 > 145.5 (-49)
120	Triflumizole	7.429	ESI+	346 > 278.3 (-12)	346 > 73.45 (-19)
121	Tolyfluanid	7.486	ESI+	347 > 279.3 (-11)	347 > 73.45 (-18)
122	Fenoxaprop-p-ethyl	7.575	ESI+	362 > 288.1 (-20)	362 > 91.1 (-45)
123	Metamifop	7.612	ESI+	441.2 > 288 (-19)	441.2 > 123.15 (-35)
124	Oxaziclofefon	7.693	ESI+	376.2 > 190.45 (-15)	376.2 > 161.4 (-30)
125	Furathiocarb	7.774	ESI+	383.1 > 195.4 (-19)	383.1 > 252.35 (-14)
126	Tebufenpyrad	7.775	ESI+	334.2 > 147.5 (-24)	334.2 > 171.5 (-24)
127	Esprocarb	7.832	ESI+	266.2 > 91.3 (-22)	266.2 > 196.3 (-15)
128	Pyribenzoxim	7.864	ESI+	609.9 > 413.05 (-12)	609.9 > 180.25 (-21)
129	Buprofezin	7.872	ESI+	305.7 > 201.4 (-12)	305.7 > 57.45 (-25)
130	Pyrimidifen	7.902	ESI+	377.7 > 184.45 (-23)	377.7 > 150.45 (-38)
131	Tebupirimfos	7.944	ESI+	318.9 > 277.3 (-16)	318.9 > 153.45 (-32)
132	Ethion	8.033	ESI+	384.9 > 199.4 (-13)	384.9 > 171.4 (-19)
133	Pyriproxyfen	8.072	ESI+	321.8 > 96.4 (-16)	321.8 > 227.45 (-15)
134	Hexythiazox	8.169	ESI+	353.2 > 228.3 (-16)	353.2 > 168.4 (-27)
135	Pendimethalin	8.251	ESI+	282.2 > 212.3 (-12)	282.2 > 194.25 (-20)
136	Spiromesifen	8.329	ESI+	371.3 > 273.2 (-11)	371.3 > 255.2 (-25)
137	Etoazole	8.447	ESI+	359.6 > 141.4 (-31)	359.6 > 177.5 (-21)
138	Pyridaben	8.948	ESI+	365.2 > 309.3 (-14)	365.2 > 147.5 (-27)
139	Fenazaquin	9.041	ESI+	306.8 > 161.45 (-17)	306.8 > 57.45 (-24)

## &lt;GC-MS/MS&gt;

No.	Name	T <sub>r</sub>	Precursor ion > Product ion (CE, eV)	
			Quantifier ion	Qualifier ion
1	Lufenuron	9.19	203 > 175(0.9)	203 > 140(0.9)
2	Molinate	12.23	126.1 > 98.1(0.7)	126.1 > 83(0.7)
3	Diphenylamine	14.35	169.1 > 167.1(0.9)	169.1 > 168.1(0.9)
4	Ethoprophos	14.61	157.9 > 114 (0.8)	157.9 > 130 (0.8)
5	Ethalfluralin	14.97	276 > 202.1(1.1)	276 > 248(1.1)
6	Chlorpropham	15.18	153 > 125 (0.9)	153 > 90.1 (0.9)
7	Phorate	16.01	231 > 202.9(1.2)	231 > 175(1.2)
8	BHC_α	16.12	181 > 145 (0.8)	181 > 146 (0.8)
9	Dicloran	16.70	205.9 > 176(1)	205.9 > 148(1)
10	BHC_β	17.26	181 > 145 (0.8)	181 > 146 (0.8)
11	Clomazone1	17.50	125 > 89.1(0.8)	125 > 99.1(0.8)
12	BHC_γ	17.64	181 > 145 (0.8)	181 > 146 (0.8)
13	Probenazole	17.65	130.1 > 103(1.3)	130.1 > 77(1.3)
14	Clomazone2	17.70	204 > 107 (1.2)	204 > 91 (1.2)

<GC-MS/MS>

No.	Name	T <sub>r</sub>	Precursor ion > Product ion (CE, eV)	
			Quantifier ion	Qualifier ion
15	Chlorothalonil	18.32	265.9 > 231(1.4)	265.9 > 205(1.4)
16	BHC_δ	18.94	181 > 145 (0.8)	181 > 146 (0.8)
17	Tefluthrin	19.12	177.1 > 127.1(1)	177.1 > 137(1)
18	Tebupirimfos	19.43	234.1 > 126 (0.8)	234.1 > 206 (0.8)
19	Pentachloroaniline	19.53	265 > 194(1.6)	265 > 230(1.6)
20	Propanil	20.13	163 > 136(1)	163 > 90.1(1)
21	Chlorpyrifos-methyl	20.28	286 > 271 (1.1)	286 > 208 (1.1)
22	Bromobutide	20.29	119.1 > 91 (1)	119.1 > 116.1 (1)
23	Parathion-methyl	20.55	263 > 246(0.7)	263 > 136(0.7)
24	Tolclofos-methyl	20.58	265 > 250 (1.1)	265 > 220 (1.1)
25	Alachlor	20.64	188.1 > 160.1 (0.7)	188.1 > 132.2 (0.7)
26	Heptachlor	20.80	271.8 > 236.9 (1.3)	271.8 > 235 (1.3)
27	Dithiopyr	21.29	306 > 286(1)	306 > 258(1)
28	Pirimiphos-methyl	21.63	290 > 233(1)	290 > 262.1(1)
29	Methyl-pentachlorophenyl sulfide	21.65	295.9 > 263(1)	295.9 > 261(1)
30	Fenitrothion	21.66	260 > 125(1.1)	260 > 217.1(1.1)
31	Dichlofluanid	21.89	123 > 96(0.8)	123 > 77(0.8)
32	Esprocarb	22.03	222 > 151(0.5)	222 > 117.1(0.5)
33	Malathion	22.15	173 > 127 (0.9)	173 > 145 (0.9)
34	Thiazopyr	22.18	327.1 > 277(1.2)	327.1 > 252(1.2)
35	Aldrin	22.27	262.9 > 278 (1.4)	262.9 > 193 (1.4)
36	Chlorpyrifos	22.32	197 > 169(1.3)	197 > 134(1.3)
37	Fenthion	22.50	278 > 245(1.5)	278 > 135.1(1.5)
38	Parathion	22.64	291 > 263(1.1)	291 > 142(1.1)
39	Fthalide	22.83	242.9 > 215 (1.2)	242.9 > 179 (1.2)
40	Dicofol	22.87	139 > 111(1.1)	139 > 75.1(1.1)
41	Diphenamid	23.23	167.1 > 165.1(0.8)	167.1 > 152.1(0.8)
42	Pirimiphos-ethyl	23.31	318.1 > 182.1(1.7)	318.1 > 246(1.7)
43	Pendimethalin	23.64	252 > 162.1(0.9)	252 > 191.1(0.9)
44	Cyprodinil	23.68	225.1 > 209.1(1)	225.1 > 223.1(1)
45	Heptachlor epoxide	23.87	352.9 > 263(0.9)	352.9 > 316.9(0.9)
46	Fipronil	23.90	367 > 245.2(1.5)	367 > 213.1(1.5)
47	Zoxamide	24.21	187 > 159 (1.3)	187 > 123.1 (1.3)
48	Procymidone	24.42	283 > 255.1(1.3)	283 > 268(1.3)
49	Folpet	24.5	260 > 232(1.1)	260 > 130(1.1)
50	Chlordane-trans	24.82	372.9 > 266 (1.4)	372.9 > 300.9 (1.4)
51	Chinomethionat	24.83	206 > 148 (1.1)	206 > 121.1 (1.1)
52	DDE(2,4')	25.00	246 > 176.1(1.2)	246 > 211.1(1.2)
53	Paclobutrazol	25.12	236 > 125.1(1.1)	236 > 218(1.1)
54	Butachlor	25.32	160.1 > 132.1 (1.2)	160.1 > 145.2 (1.2)

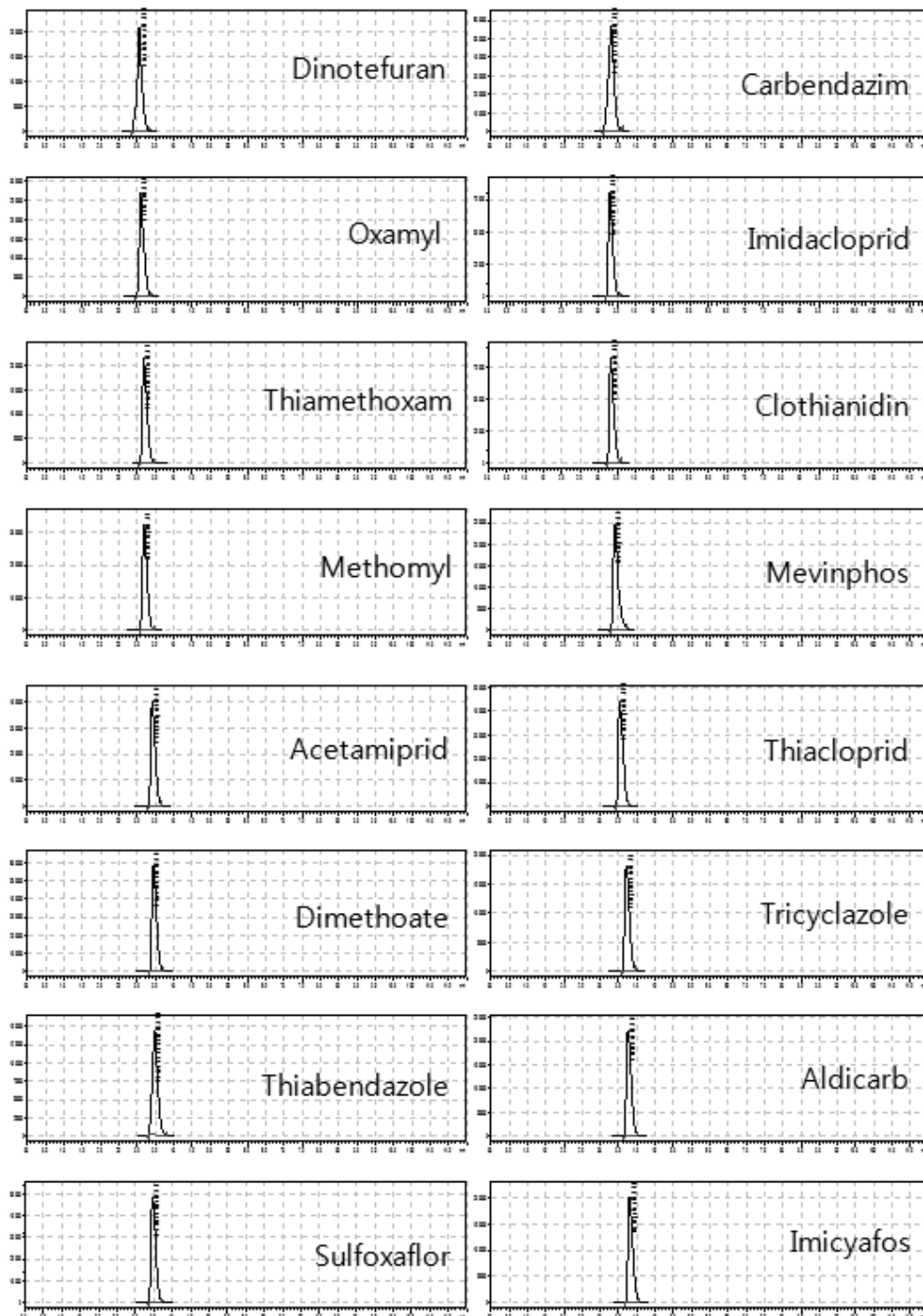
## 〈GC-MS/MS〉

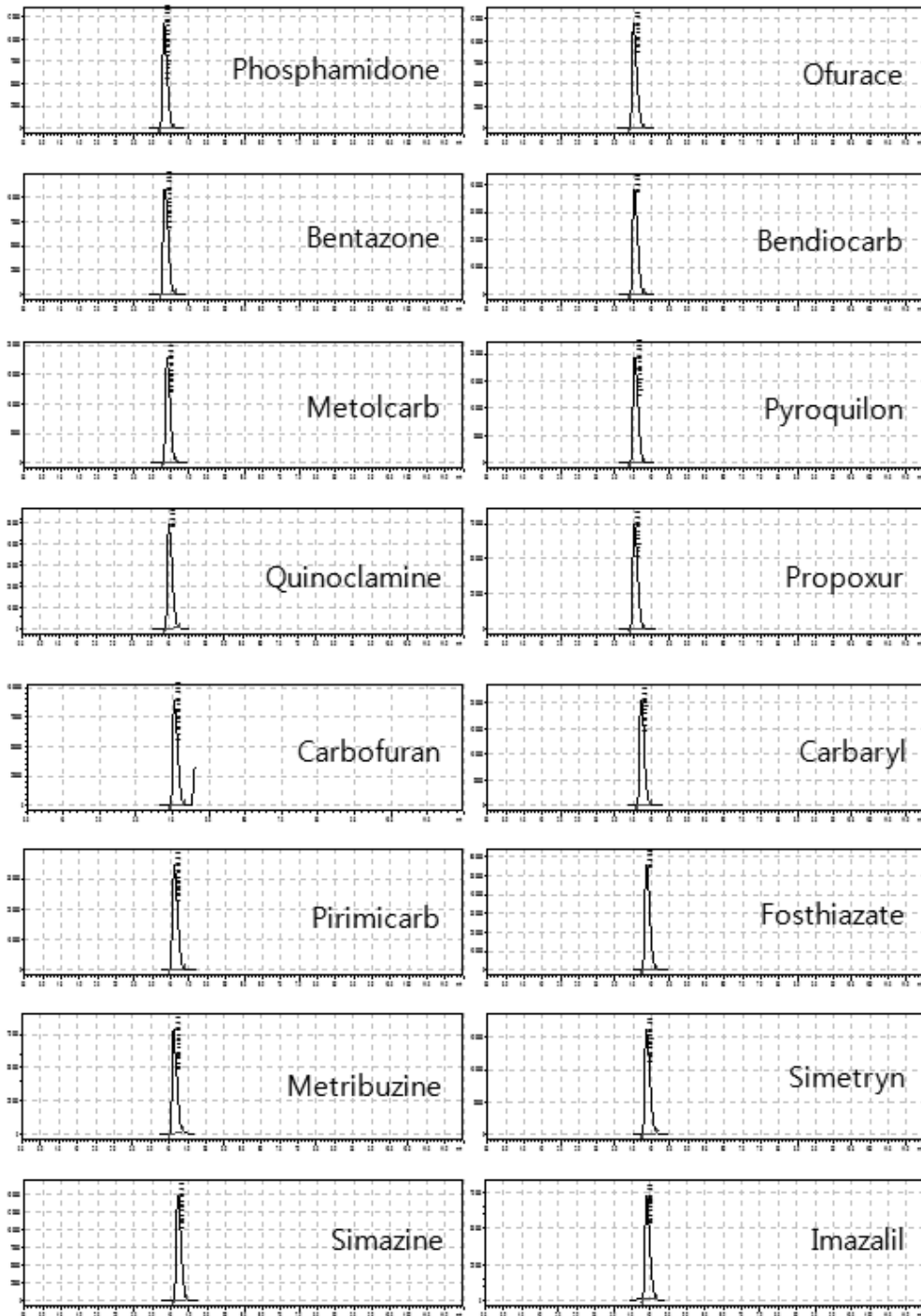
No.	Name	T <sub>r</sub>	Precursor ion > Product ion (CE, eV)	
			Quantifier ion	Qualifier ion
55	Chlordane-cis	25.32	372.9 > 300.9 (1)	372.9 > 266 (1)
56	Endosulfan-alpha	25.32	241 > 206(1.3)	241 > 170(1.3)
57	Chlorfluazuron	25.61	321 > 304(1.4)	321 > 286.1(1.4)
58	Hexaconazole	25.90	214 > 172 (1.2)	214 > 187 (1.2)
59	Fludioxonil	25.98	248 > 127.1(1.1)	248 > 154.1(1.1)
60	Prothiofos	25.98	309 > 280.9(1.1)	309 > 239(1.1)
61	Profenofos	26.17	338.9 > 269(1.3)	338.9 > 310.9(1.3)
62	DDE(4,4')	26.29	246 > 176.1(1.2)	246 > 211.1(1.2)
63	Dieldrin	26.37	263 > 193(1.4)	263 > 228(1.4)
64	Oxadiazone	26.44	175 > 147(1.1)	175 > 112(1.1)
65	Thifluzamide	26.44	194 > 166 (1.2)	194 > 125 (1.2)
66	Myclobutanil	26.49	179 > 125(0.8)	179 > 152(0.8)
67	DDD(2,4')	26.52	235 > 165.1(1)	235 > 199.1(1)
68	Oxyfluorfen	26.66	252.1 > 196.1(1.2)	252.1 > 224.1(1.2)
69	Chlorfenapyr	26.97	247.1 > 227.1 (1.1)	247.1 > 200.1 (1.1)
70	Cyproconazole	27.03	222 > 125.1(0.8)	222 > 153(0.8)
71	Cyflufenamid	27.09	294 > 91 (0.6)	294 > 65.1 (0.6)
72	Endrin	27.16	281 > 245(1.3)	281 > 209(1.3)
73	Endosulfan-beta	27.59	241 > 206(0.9)	241 > 170(0.9)
74	Chlorobenzilate	27.61	139 > 111 (1)	139 > 102.1 (1)
75	Pyriminobac-methyl(Z)	27.64	302 > 256.1 (1.3)	302 > 230.2 (1.3)
76	Diniconazole	27.71	268 > 232(1.2)	268 > 245(1.2)
77	DDD(4,4')	27.89	235 > 165.1(1.1)	235 > 199.1(1.1)
78	DDT(2,4')	27.96	235 > 165.2(1.2)	235 > 199.1(1.2)
79	Mepronil	28.51	119 > 91(0.7)	119 > 65.1(0.7)
80	Carbophenothion	28.92	199 > 171 (1)	199 > 143 (1)
81	Endosulfan-sulfate	29.05	271.9 > 236.9(1.3)	271.9 > 235(1.3)
82	Propiconazole1	29.07	173 > 145(1.2)	173 > 109.1(1.2)
83	Pyriminobac-methyl(E)	29.27	302.1 > 256.1(1.2)	302.1 > 230.2(1.2)
84	Propiconazole2	29.30	173 > 145(1.2)	173 > 109.1(1.2)
85	DDT(4,4')	29.36	235 > 165.2(1.2)	235 > 199.1(1.2)
86	Nuarimol	29.72	235 > 139.1(1.5)	235 > 123(1.5)
87	Diclofop-methyl	29.97	253 > 162.1(1.4)	253 > 190.1(1.4)
88	Pyrifluquinazon	30.48	315.1 > 246.1(1.1)	315.1 > 297(1.1)
89	Iprodione	30.87	314 > 245(1.4)	314 > 271(1.4)
90	EPN	31.17	157 > 63(0.9)	157 > 139.1(0.9)
91	Bromopropylate	31.23	183 > 155 (1.2)	183 > 183 (1.2)
92	Bifenthrin	31.28	181.1 > 166.1 (1)	181.1 > 165.2 (1)
93	Methoxychlor	31.44	227.1 > 212.1 (1.5)	227.1 > 181.2 (1.5)
94	Fenpropathrin	31.60	181.1 > 152.1 (1.3)	181.1 > 127.2 (1.3)

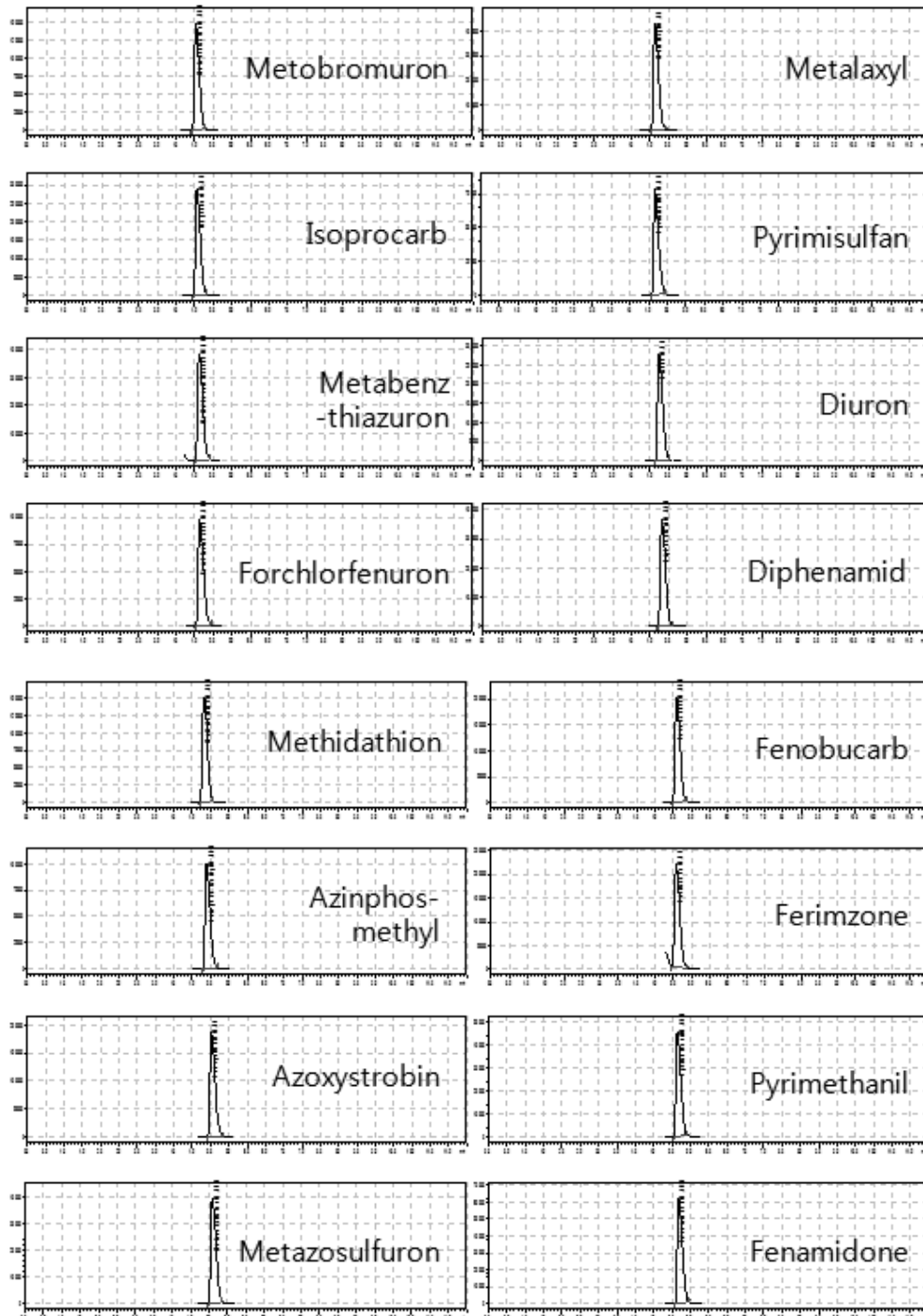
<GC-MS/MS>

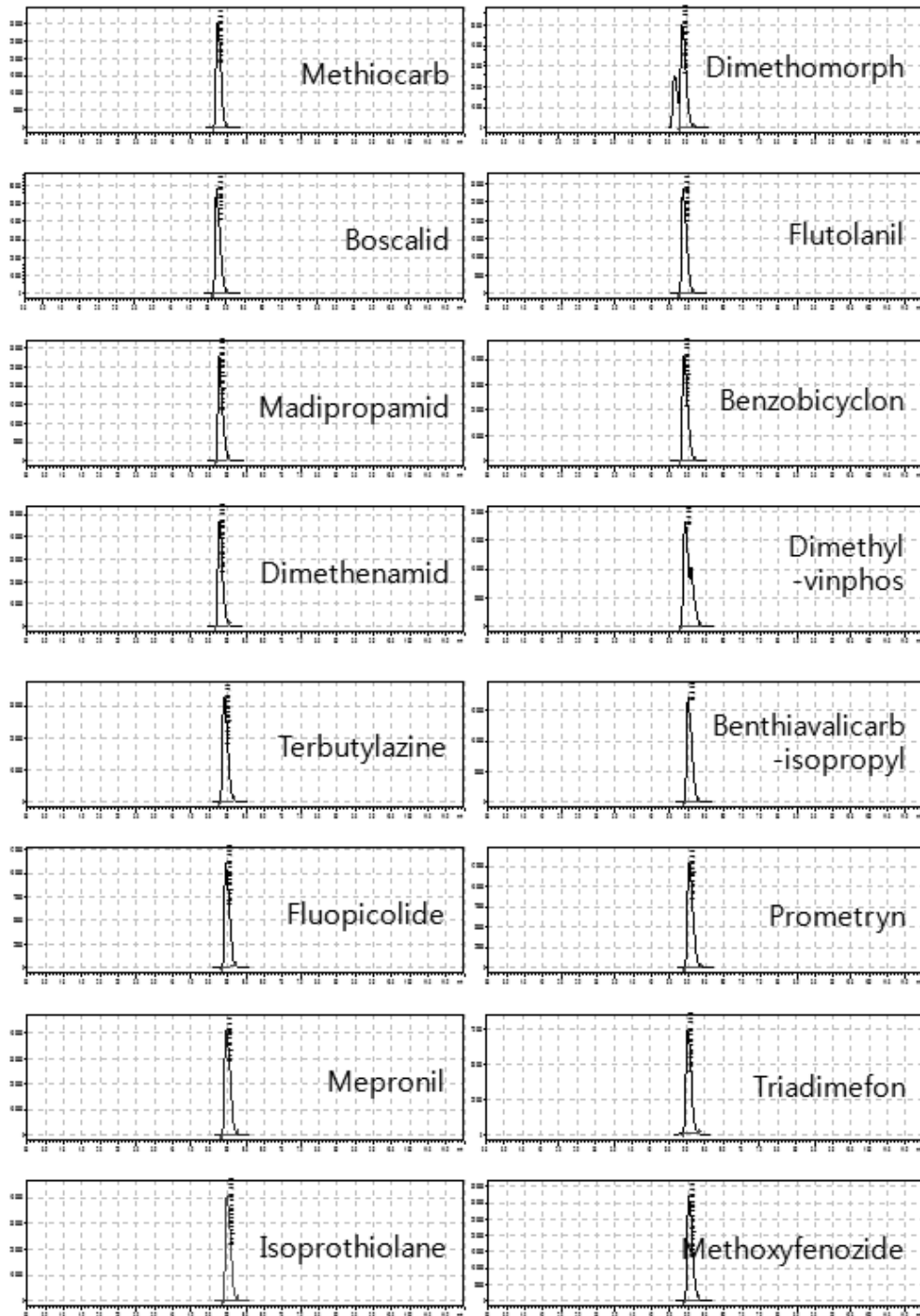
No.	Name	T <sub>r</sub>	Precursor ion > Product ion (CE, eV)	
			Quantifier ion	Qualifier ion
95	Indanofan	31.67	139 > 111.1 (1)	139 > 102.1 (1)
96	Bifenox	31.80	341 > 325 (0.9)	341 > 253 (0.9)
97	Tetradifon	32.11	228.9 > 201 (0.9)	228.9 > 167 (0.9)
98	Cyhalofop-butyl	32.94	256 > 120(1.3)	256 > 228.1(1.3)
99	Cyhalothrin-L	33.25	181.1 > 152.1(1.2)	181.1 > 151.1(1.2)
100	Fenarimol	33.40	139 > 111 (1.1)	139 > 75.2 (1.1)
101	Tralomethrin	33.68	181.1 > 152.1 (1.3)	181.1 > 127.1 (1.3)
102	Acrinathrin	33.69	188.1 > 152.1 (1.2)	188.1 > 151.1 (1.2)
103	Permethrin1	34.76	183.1 > 165.1(1.3)	183.1 > 153.2(1.3)
104	Permethrin2	35.02	183.1 > 165.1(1.3)	183.1 > 153.2(1.3)
105	Cyfluthrin1	35.86	206 > 151.1(1.2)	206 > 179.1(1.2)
106	Cyfluthrin2	36.06	206 > 151.1(1.2)	206 > 179.1(1.2)
107	Cyfluthrin3	36.17	206 > 151.1(1.2)	206 > 179.1(1.2)
108	Cyfluthrin4	36.26	206 > 151.1(1.2)	206 > 179.1(1.2)
109	Cypermethrin1	36.49	181.1 > 152.1(1.1)	181.1 > 151.1(1.1)
110	Cypermethrin2	36.70	181.1 > 152.1(1.1)	181.1 > 151.1(1.1)
111	Cypermethrin3	36.80	181.1 > 152.1(1.1)	181.1 > 151.1(1.1)
112	Flucythrinate1	36.83	199.1 > 157 (1.2)	199.1 > 171.1 (1.2)
113	Cypermethrin4	36.90	181.1 > 152.1(1.1)	181.1 > 151.1(1.1)
114	Flucythrinate2	37.24	199.1 > 157 (1.2)	199.1 > 171.1 (1.2)
115	Silafluofen	37.43	258.1 > 243.1(1.4)	258.1 > 181.2(1.4)
116	Fenvalerate1	38.22	225.1 > 147.1 (1)	225.1 > 119 (1)
117	Fenvalerate2	38.62	225.1 > 147.1 (1)	225.1 > 119 (1)
118	Indoxacarb	39.47	264 > 232(1.1)	264 > 176(1.1)
119	Deltamethrin1	39.64	181.1 > 152.1(1.3)	181.1 > 151.1(1.3)
120	Deltamethrin2	39.77	181.1 > 152.1(1.3)	181.1 > 151.1(1.3)

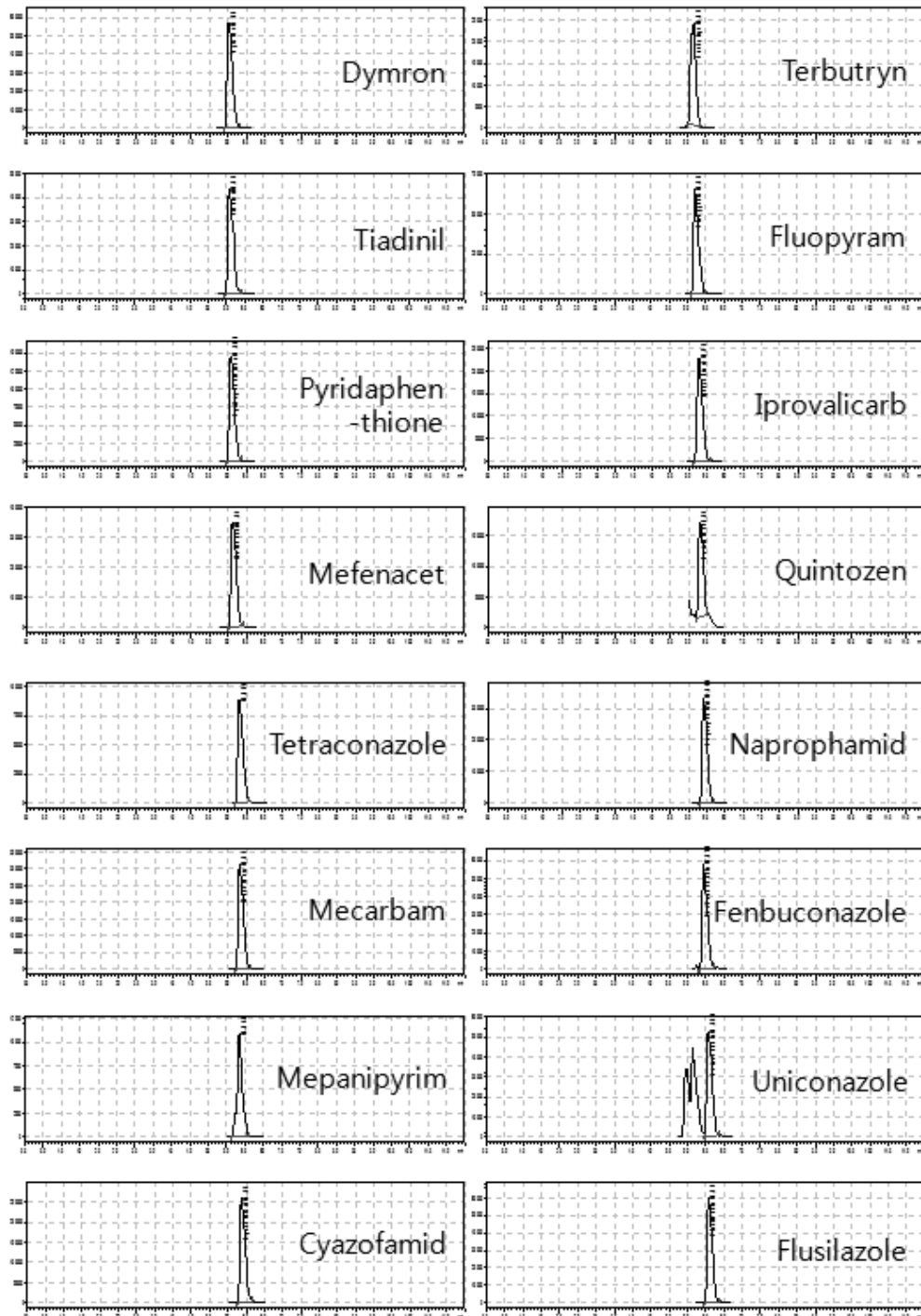
## &lt;Appendix 3&gt; MRM chromatograms of target pesticides for LC-MS/MS

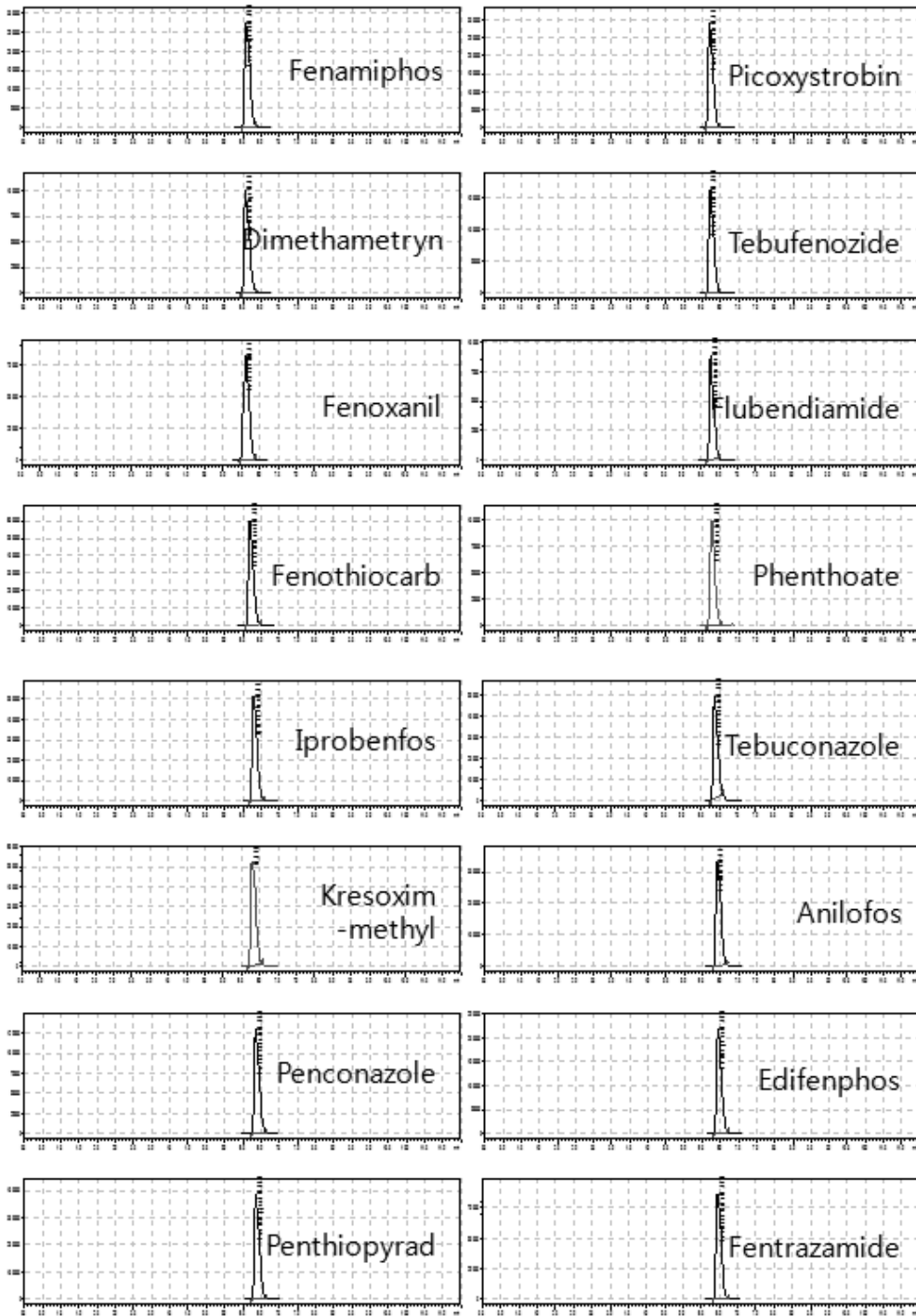


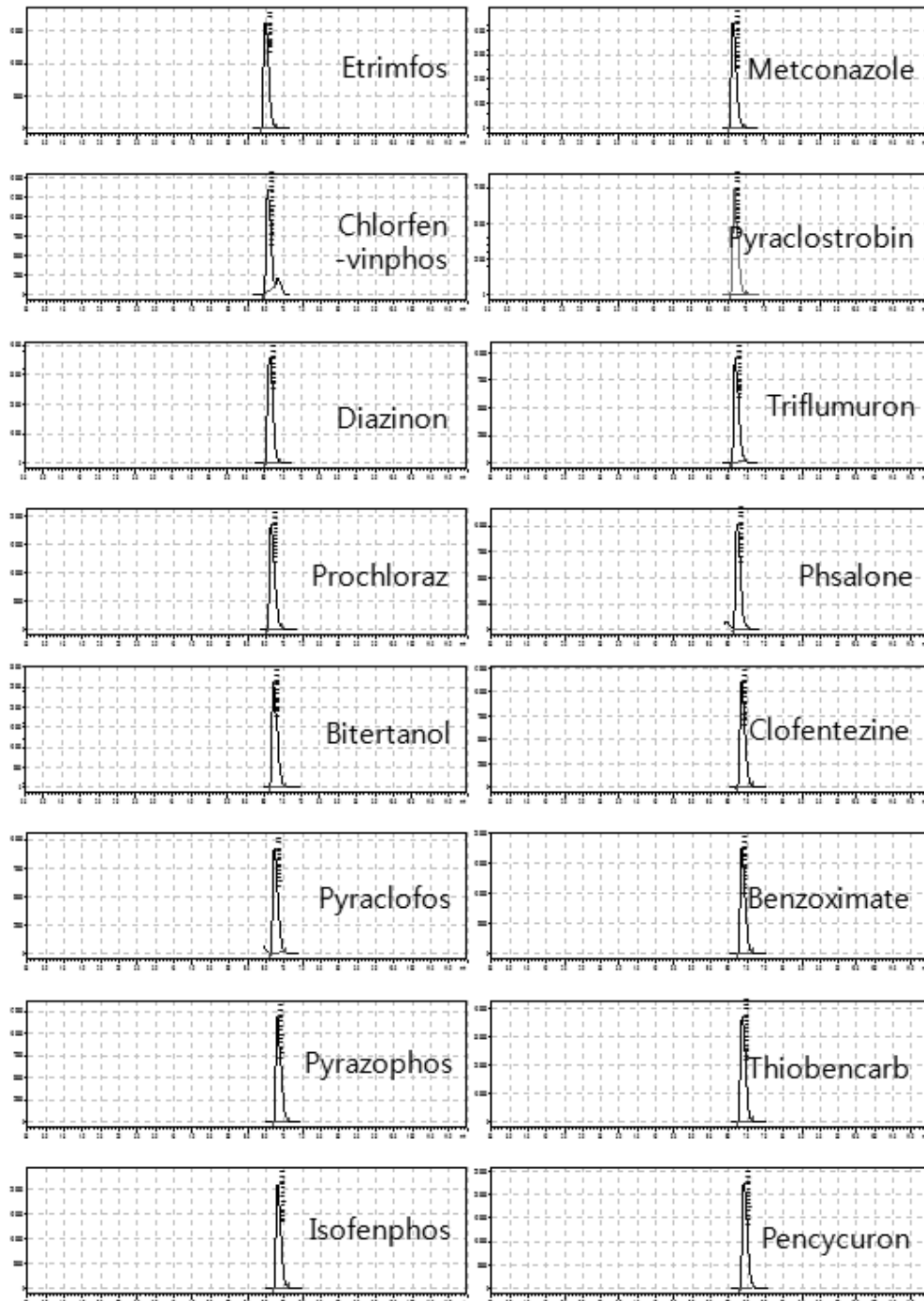


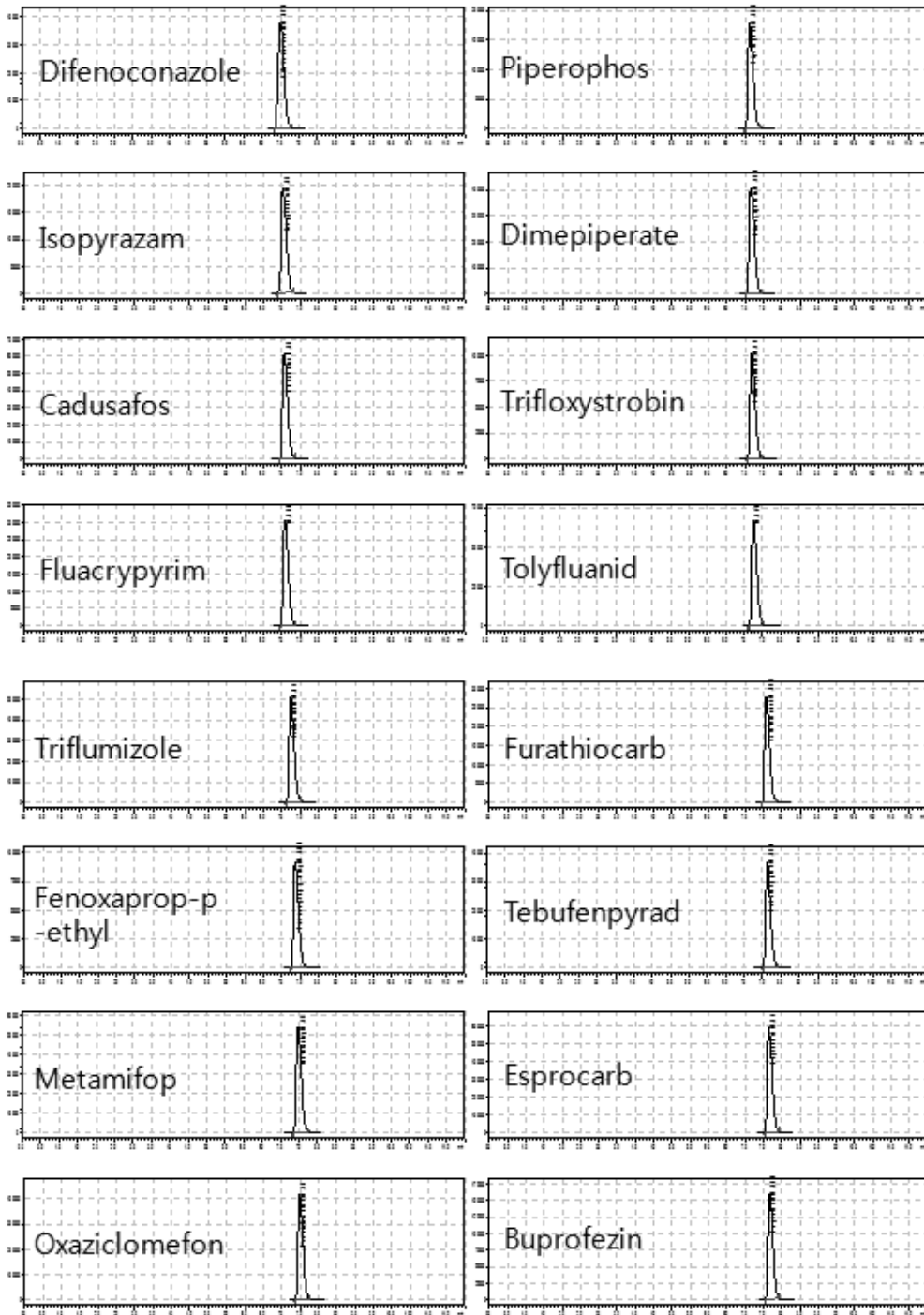


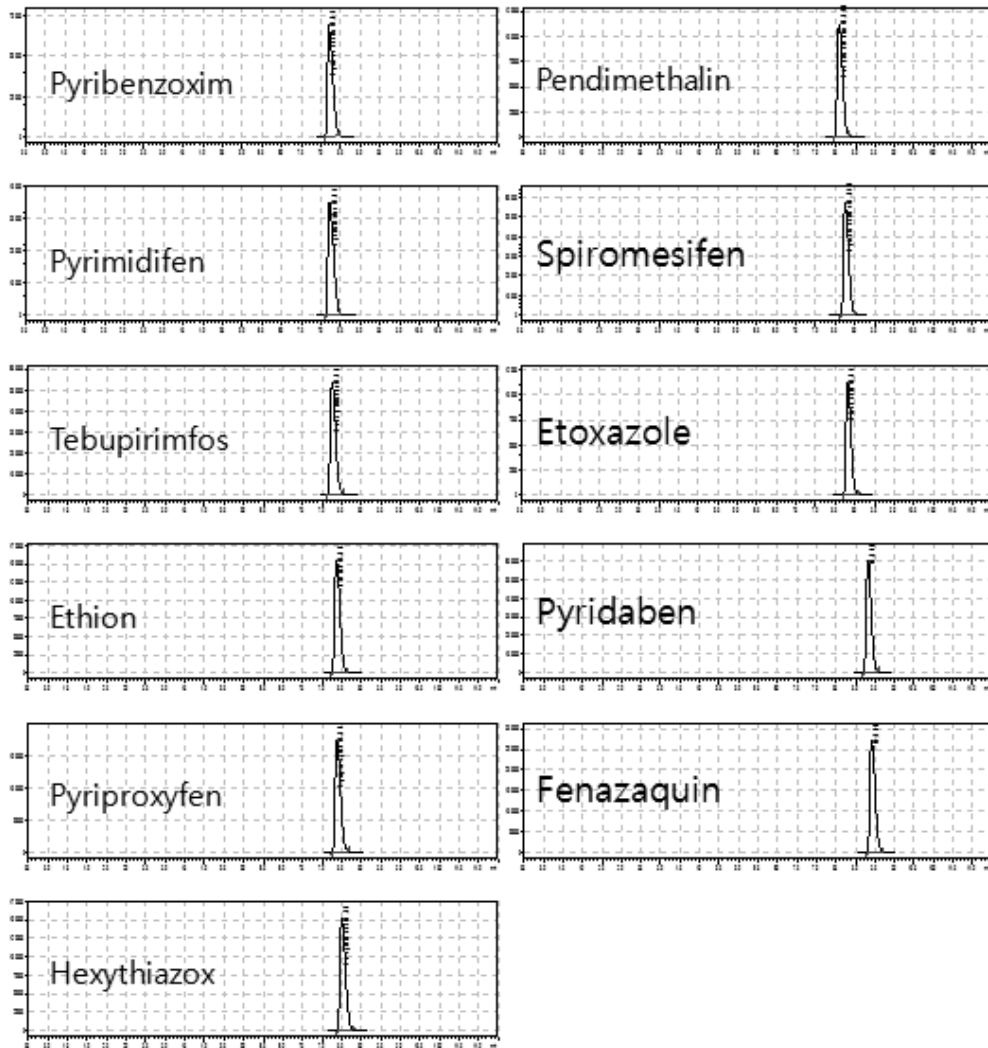






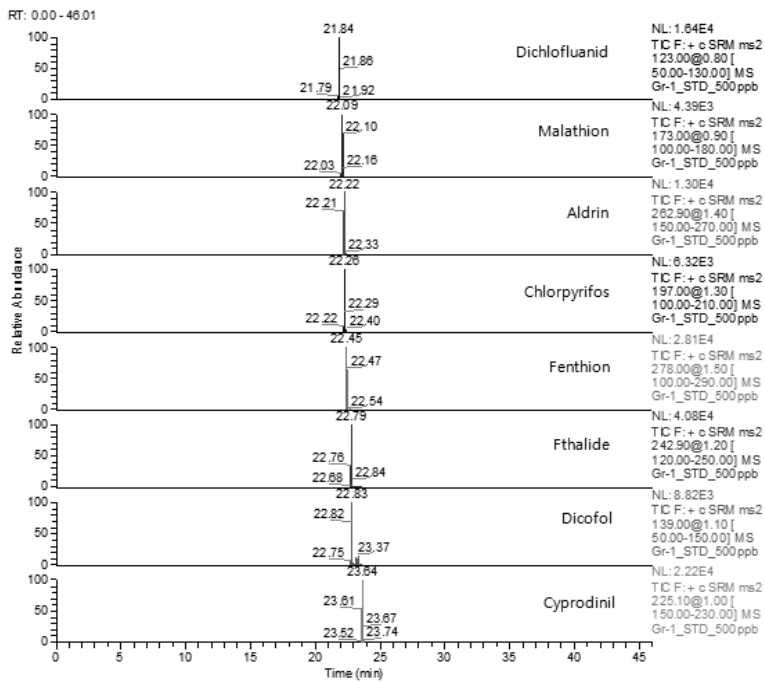
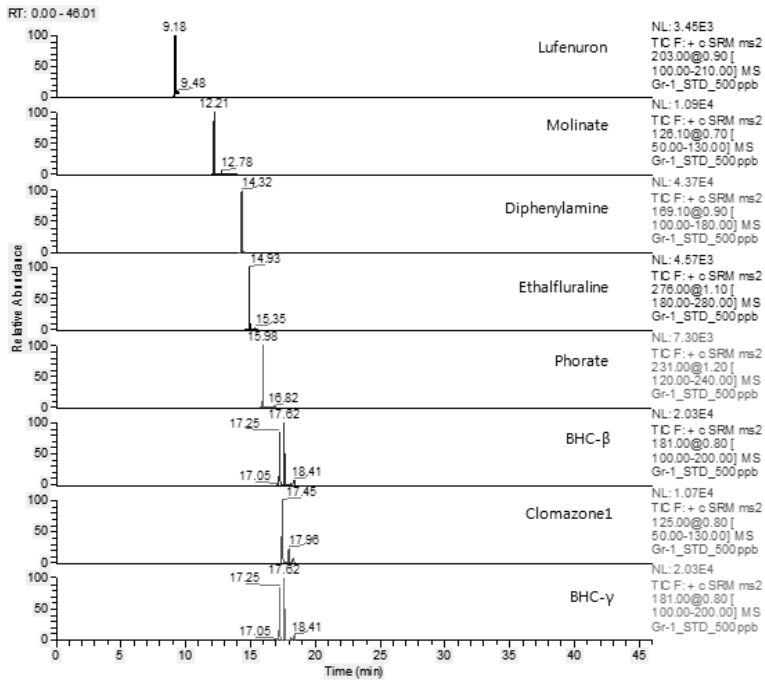


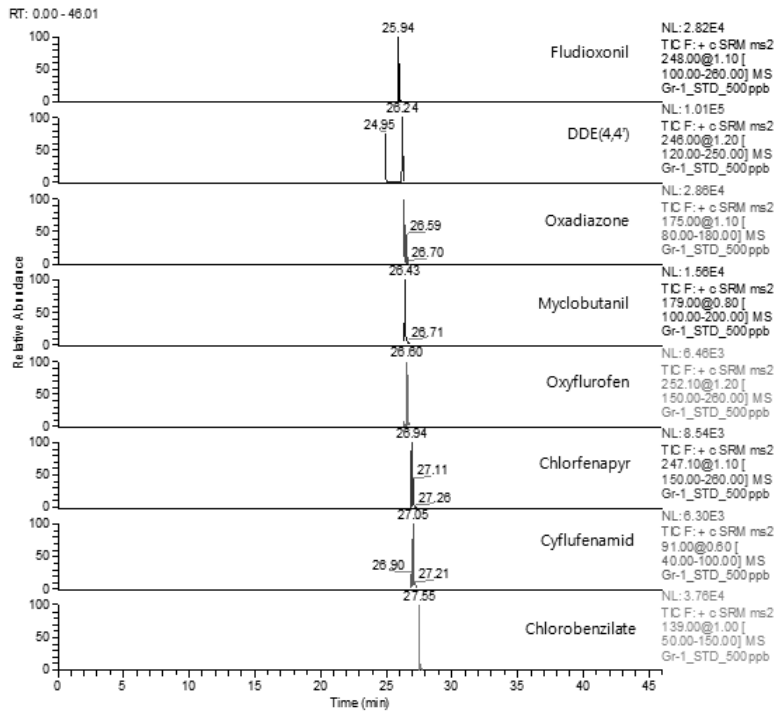
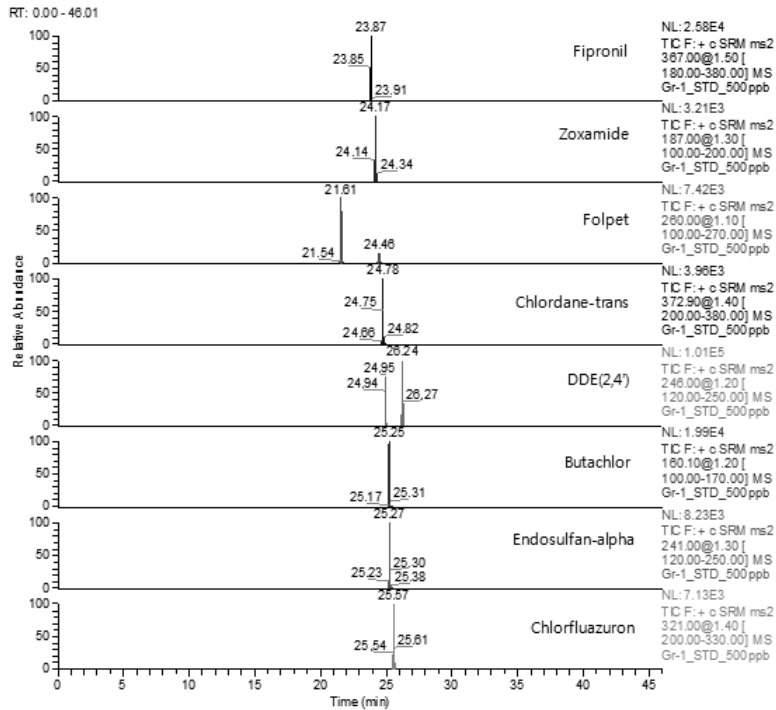




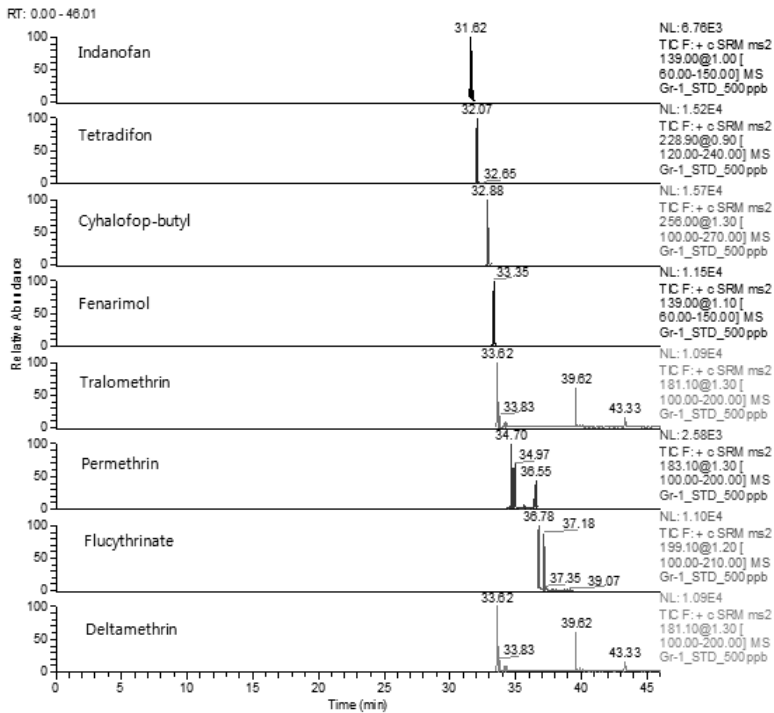
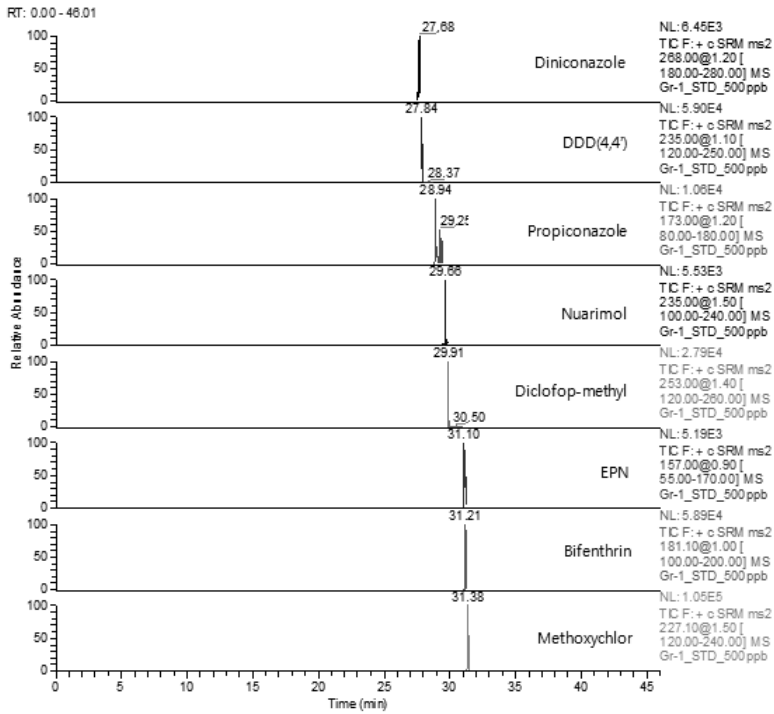
<Appendix 4> MRM chromatograms of target pesticides for GC-MS/MS

<GC-MS/MS; Group 1>

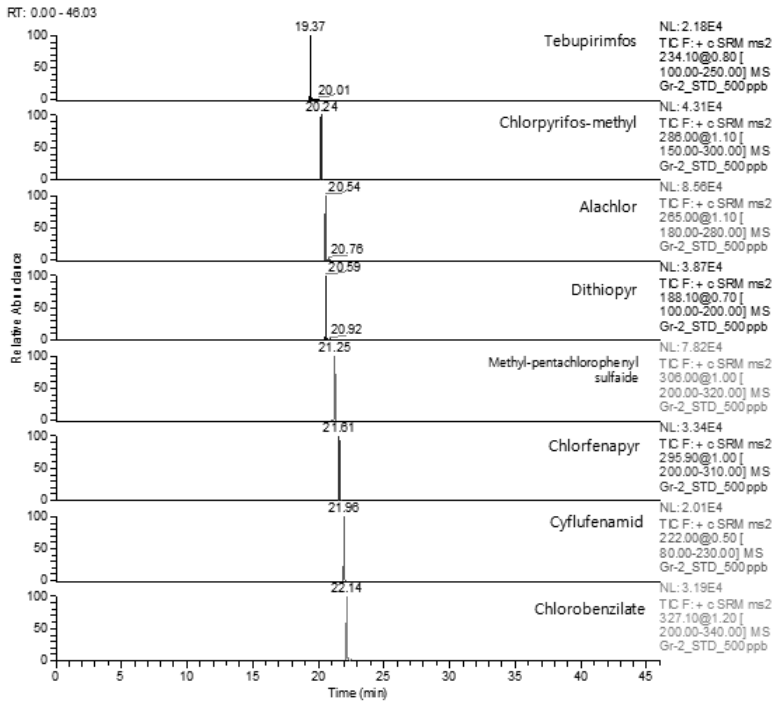
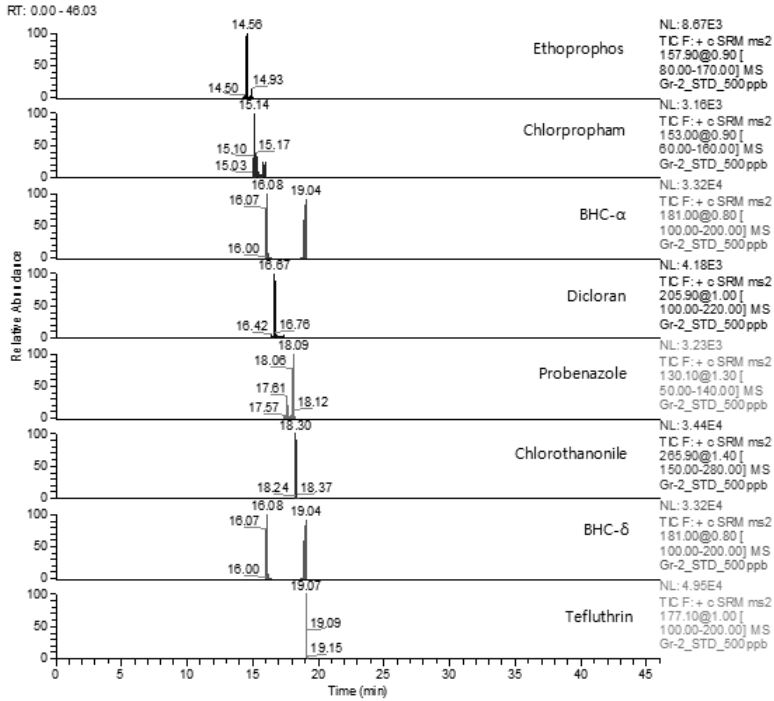




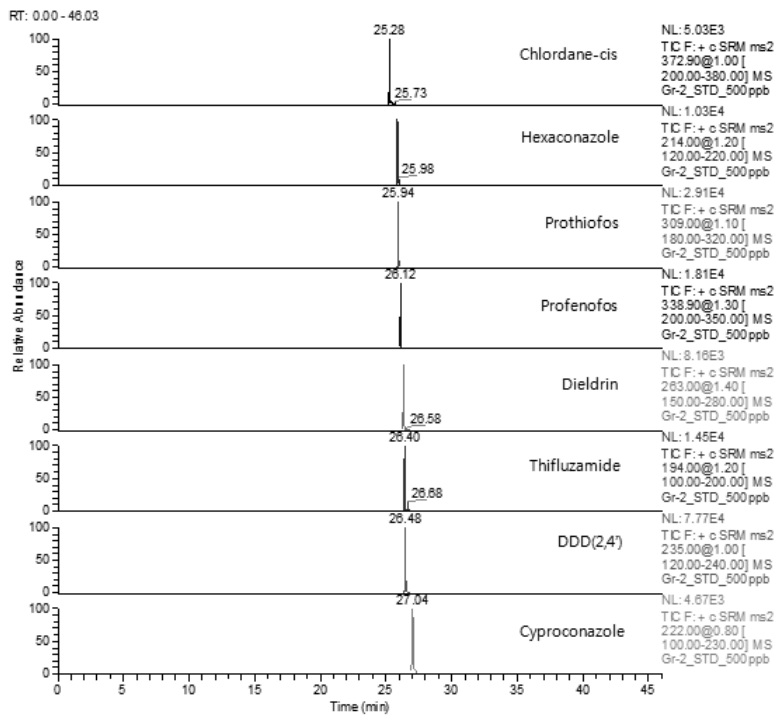
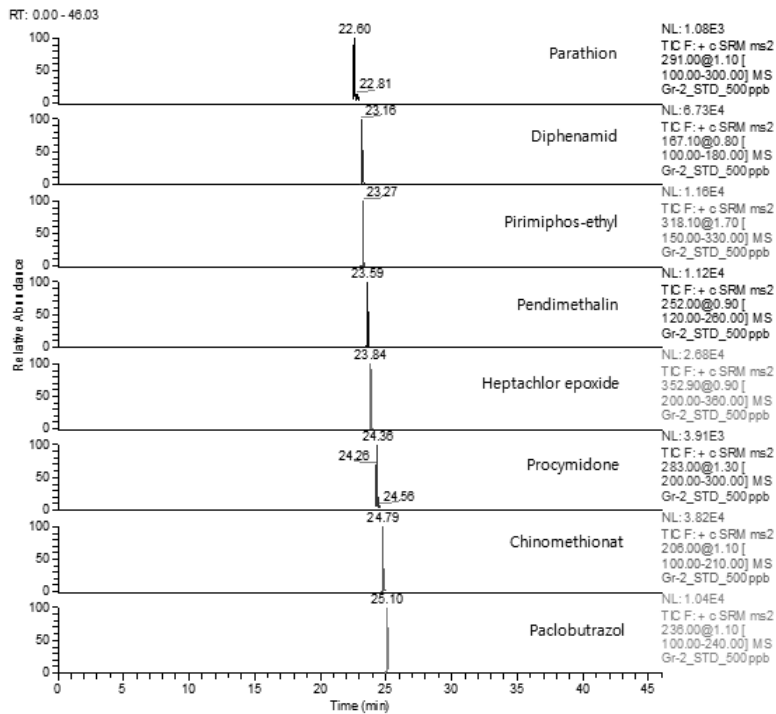
■ 환경오염 현안대응 다매체 오염원 탐색 및 추적기법 정립(I)

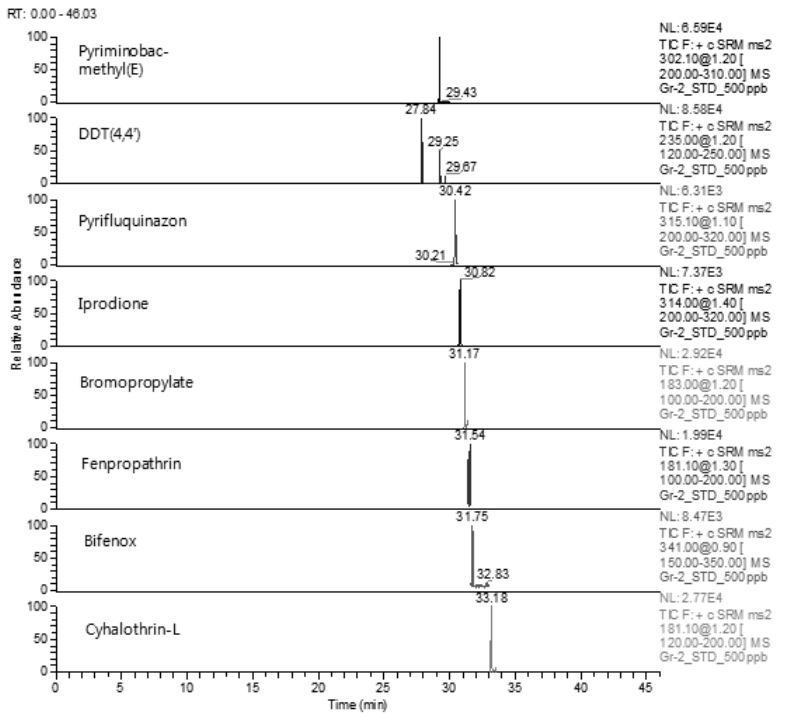
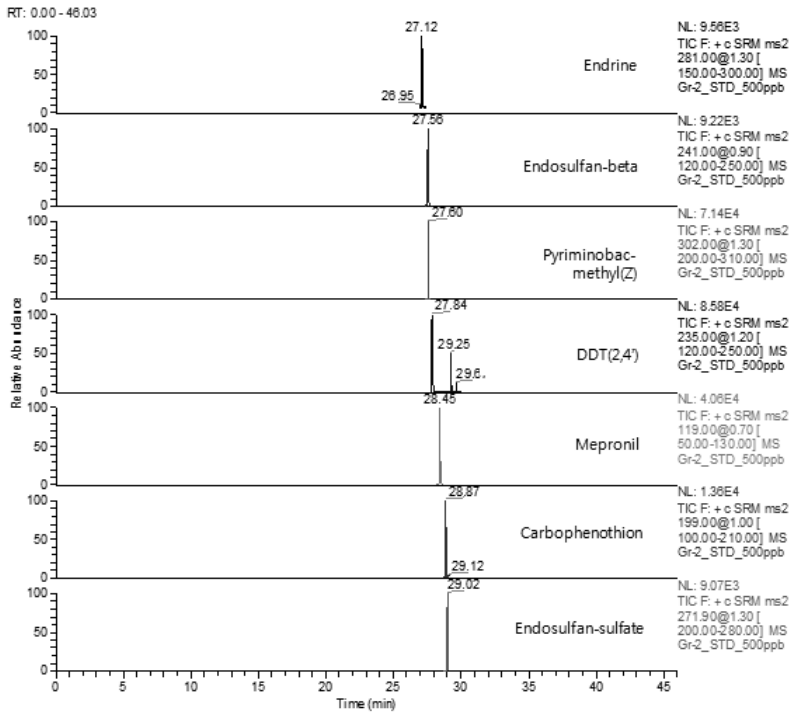


## &lt;GC-MS/MS; Group 2&gt;

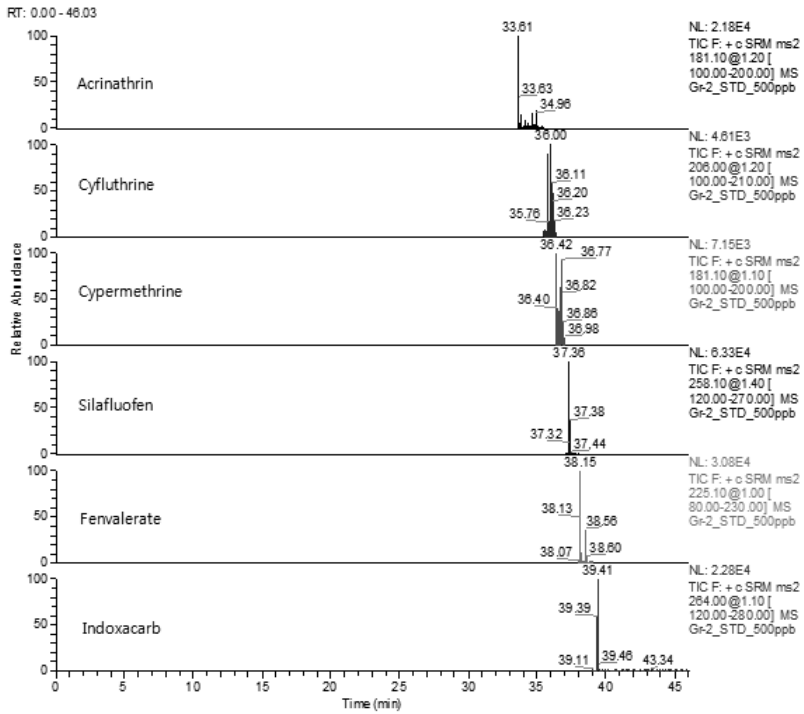


■ 환경오염 현안대응 다매체 오염원 탐색 및 추적기법 정립(I)





■ 환경오염 현안대응 다매체 오염원 탐색 및 추적기법 정립(I)



## &lt;Appendix 5&gt; Mass bias correction for MC/ICP/MS

MC/ICP/MS 분석 과정에서 기기 특성상 분석원소의 질량변이(Mass fractionation)가 발생하기 때문에 이에 대한 보정이 필수적으로 요구된다<sup>1,2</sup>. 따라서 기존의 연구를 통해 Double/Triple spike, Internal standardization, External standard-sample bracketing 등 다양한 보정 방법이 제시된 바 있다<sup>3</sup>.

NIST 981(Pb)과 NIST 3133(Hg)을 이용한 납, 수은 안정동위원소비 분석에는 안정동위원소비가 알려져 있는 NIST 997 Tl SRM(50 ng/mL)을 분석시료와 함께 주입하여 Pb-Tl, Hg-Tl 안정동위원소를 함께 측정하는 Internal standardization method을 사용하였고, Standard-Sample-Standard의 분석을 통해 수은 동위원소비가 알려진 표준시료에서 나타나는 질량 분별 계수를 시료 분석 결과에 적용하여 보정하는 External standard-sample bracketing를 NIST 1641d의 수은 안정동위원소비 분석에 사용하였다.

### 1. Tl Internal standardization method

Weiss et al. (2004)에 따르면 MC/ICP/MS 분석과정에서 발생하는 안정동위원소의 질량변이가 지수함수(exponential law)에 따라 발생하는 것으로 알려졌다. 따라서 Eq. (1)에 의해 분석시료에 주입한 Tl 안정동위원소의 질량변이 상수(mass fractionation coefficient)를 계산할 수 있다.

$$f_{Tl} = \frac{\ln(R_{Tl}/r_{Tl})}{\ln(M_{205}/M_{203})} \quad (1)$$

위 공식에서  $f_{Tl}$ 는 분석과정의 질량변이 상수이며,  $R_{Tl}$ 과  $r_{Tl}$ 은 각각 Tl 표준물질의 실제 안정동위원소비( $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ )와 MC/ICP/MS로 분석한 안정동위원소비를 의미한다. 또한  $M_{205}$ ,  $M_{203}$ 은 각각  $^{205}\text{Tl}$ 과  $^{203}\text{Tl}$ 의 정확한 질량을 의미한다. Pb, Hg와 Tl은 거의 동일한 질량변이 상수를 가진다는 가정 하에, 분석 시료의 정확한 납, 수은 안정동위원소비  $R_{Pb}$ ,  $R_{Hg}$ 는 MC/ICP/MS로 분석한

납, 수은 안정동위원소비  $r_{Pb}, r_{Hg}$ 와 Eq. (1)에서 계산한 TI의 질량변이 상수, 그리고 수은 동위원소의 질량( $M_1, M_2$ )을 이용하여 Eq. (2)와 같이 계산할 수 있다.

$$R_{Pb, Hg} = r_{Pb, Hg} \left( \frac{M_1}{M_2} \right)^{f_n} \quad (2)$$

## 2. External Sample-Standard bracketing method

표준물질-시료 교차 분석 보정방법(SSB: standard-sample bracketing method)은 미지시료 분석 전후에 동위원소비를 알고 있는 표준물질을 분석하고 이를 통해 계산한 질량편향 계수를 미지시료에 적용하여 보정하는 방법이다. 이 방법은 다른 보정방법과 같이 시료에 표준물질을 주입할 필요가 없기 때문에 시료 전처리가 간편하다는 장점이 있다. 그러나 SSB 보정방법을 사용하기 위해서는 표준물질과 시료의 질량편향이 동일하다는 조건이 충족되어야 한다. 따라서 표준물질과 시료 내 분석원소의 농도가 동일해야 하며, 시료로부터 분석원소 이외의 매질원소를 완전히 제거하는 전처리 과정이 요구된다. 또한, 표준물질과 시료간의 분석 시차가 발생하기 때문에 분석 장비의 상태가 일정한 상태로 유지되어야만 정확한 질량편향 보정이 가능하다<sup>4</sup>.

## &lt;Appendix 6&gt; Linearity of target pesticides for LC-MS/MS and GC-MS/MS

&lt;LC-MS/MS&gt;

No.	Name	r <sup>2</sup>	Calibration equation	Calibration range
1	Acetamiprid	0.999	y = 20532.08x + 9884.773	2 ~ 200
2	Aldicarb	0.999	y = 25028.79x + 8990.719	10 ~ 200
3	Anilofos	0.999	y = 23926.14x + -13319.82	2 ~ 200
4	Azinphos-methyl	1.000	y = 6114.173x + -2706.412	5 ~ 200
5	Azoxystrobin	1.000	y = 17132.66x + -19260.94	2 ~ 200
6	Bendiocarb	0.998	y = 25156.44x + 539.5903	2 ~ 100
7	Bentazone	0.998	y = 5622.511x + 16703.58	10 ~ 100
8	Benthiavalicarb-isopropyl	0.999	y = 9106.715x + -3114.595	5 ~ 200
9	Benzobicyclon	1.000	y = 17557.73x + 7109.578	5 ~ 100
10	Benzoximate	1.000	y = 16080.84x + 492.407	5 ~ 200
11	Bitertanol	0.996	y = 1921.786x + -18775.38	10 ~ 200
12	Boscalid	0.994	y = 4155.973x + 12834.11	10 ~ 200
13	Buprofezin	0.999	y = 12771.36x + -17223.16	5 ~ 200
14	Cadusafos	0.997	y = 63611.65x + 12651.79	2 ~ 100
15	Carbaryl	0.999	y = 15798.04x + 6658.16	2 ~ 200
16	Carbendazim	0.999	y = 50297.25x + 124477	5 ~ 200
17	Carbofuran	0.998	y = 57024.32x + 7305.838	2 ~ 100
18	Chlorfenvinphos	0.996	y = 7804.778x + 14211.8	5 ~ 200
19	Clofentezine	0.999	y = 3266.559x + 17526.58	10 ~ 200
20	Clothianidin	0.999	y = 3655.861x + 4902.26	5 ~ 100
21	Cyazofamid	0.999	y = 25120.62x + 3600.195	5 ~ 100
22	Diazinon	0.999	y = 7027.72x + -16660.15	10 ~ 200
23	Difenoconazole	0.999	y = 3386.531x + -19498.75	10 ~ 200
24	Dimepiperate	0.999	y = 48950.72x + -23351.34	2 ~ 200
25	Dimethametryn	0.998	y = 11098.11x + -38767.05	5 ~ 200
26	Dimethenamid	1.000	y = 51831.36x + 66012.38	5 ~ 200
27	Dimethoate	0.998	y = 34307.66x + 5044.592	2 ~ 100
28	Dimethomorph	0.996	y = 4032.361x + 3412.823	5 ~ 200
29	Dimethylvinphos	1.000	y = 36460.72x + -5009.167	2 ~ 100
30	Dinotefuran	0.999	y = 20639.31x + 3079.307	2 ~ 200
31	Diphenamid	1.000	y = 34911.26x + -27571.46	2 ~ 200
32	Diuron	1.000	y = 27661.82x + -2066.56	2 ~ 200
33	Dymron	1.000	y = 61477.79x + 38046.55	2 ~ 100
34	Edifenphos	1.000	y = 19189.54x + 18000.35	2 ~ 200
35	Esprocarb	0.997	y = 61579.32x + -21020.14	2 ~ 100
36	Ethion	0.999	y = 13864.63x + 6047.951	2 ~ 100
37	Etoxazole	1.000	y = 3486.308x + 3313.383	2 ~ 200
38	Etrimfos	0.999	y = 12853.14x + -13272.42	10 ~ 200
39	Fenamidone	0.998	y = 3365.296x + -17314.69	10 ~ 200

<LC-MS/MS>

No.	Name	r <sup>2</sup>	Calibration equation	Calibration range
40	Fenamiphos	0.998	y = 26415.63x + 16392.44	2 ~ 200
41	Fenazaquin	1.000	y = 20247.91x + -2109.277	2 ~ 100
42	Fenbuconazole	0.998	y = 2490.144x + -4761.434	10 ~ 200
43	Fenobucarb	1.000	y = 16909.35x + -10730.75	5 ~ 200
44	Fenothiocarb	0.999	y = 57393.82x + 36259.67	2 ~ 200
45	Fenoxanil	0.999	y = 5350.571x + 12981.72	10 ~ 200
46	Fenoxaprop-p-ethyl	0.999	y = 11132.95x + -22133.51	5 ~ 200
47	Fentrazamide	0.995	y = 5230.008x + -11666.53	5 ~ 100
48	Ferimzone	0.997	y = 7134.51x + -30578.26	5 ~ 200
49	Fluacrypyrim	0.997	y = 14674.74x + 10036.01	2 ~ 200
50	Flubendiamide	0.997	y = 1725.561x + -4984.604	10 ~ 200
51	Fluopicolide	0.998	y = 15050.53x + 7268.533	5 ~ 100
52	Fluopyram	1.000	y = 7462.955x + -5630.554	5 ~ 200
53	Flusilazole	0.997	y = 4411.674x + -4239.814	10 ~ 200
54	Flutolanil	0.999	y = 16592.85x + 46455.21	5 ~ 100
55	Forchlorfenuron	0.999	y = 5161.914x + -1848.158	2 ~ 200
56	Fosthiazate	0.999	y = 35386.32x + -936.8517	2 ~ 200
57	Furathiocarb	0.994	y = 18060.89x + -17228.06	2 ~ 100
58	Hexythiazox	1.000	y = 5371.073x + -6152.29	5 ~ 200
59	Imazalil	0.999	y = 3316.932x + -4794.307	2 ~ 200
60	Imicyafos	1.000	y = 14913.59x + -13782.93	2 ~ 200
61	Imidacloprid	0.998	y = 2935.571x + -1822.305	2 ~ 200
62	Iprobenfos	1.000	y = 62908.16x + 19360.8	2 ~ 200
63	Iprovalicarb	0.999	y = 21195.24x + -25823.86	5 ~ 200
64	Isofenphos	0.999	y = 15013.22x + -12568.5	2 ~ 200
65	Isoprocarb	0.999	y = 23143.2x + -16802.47	2 ~ 200
66	Isoprothiolane	0.999	y = 62191.81x + 113360.8	5 ~ 200
67	Isopyrazam	0.995	y = 14518.61x + -28862.72	5 ~ 100
68	Kresoxim-methyl	1.000	y = 9250.37x + -13601.41	5 ~ 100
69	Mandipropamid	1.000	y = 15809.14x + -32904.61	5 ~ 200
70	Mecarbam	0.999	y = 31940.51x + 51121.17	5 ~ 200
71	Mefenacet	1.000	y = 30405.51x + 429.9745	2 ~ 200
72	Mepanipyrim	0.999	y = 3580.615x + -8628.778	10 ~ 200
73	Mepronil	0.998	y = 52115.26x + 135183.3	5 ~ 100
74	Metalaxyl	1.000	y = 26442.25x + -10593.88	2 ~ 200
75	Metamifop	0.998	y = 3256.381x + -8012.437	5 ~ 200
76	Metazosulfuron	1.000	y = 1711.472x + -3929.109	10 ~ 200
77	Metconazole	1.000	y = 2598.762x + -9844.903	10 ~ 200
78	Methabenzthiazuron	0.999	y = 33447.97x + 29456.54	2 ~ 200
79	Methidathion	0.999	y = 7261.441x + 3161.2	2 ~ 200
80	Methiocarb	0.999	y = 18441.18x + -21129.4	2 ~ 200

## 〈LC-MS/MS〉

No.	Name	r <sup>2</sup>	Calibration equation	Calibration range
81	Methomyl	1.000	y = 20339.13x + -8705.67	2 ~ 200
82	Methoxyfenezide	0.996	y = 18857.25x + 52936.56	5 ~ 200
83	Metobromuron	0.999	y = 9299.283x + -14766.74	5 ~ 200
84	Metolcarb	0.999	y = 22253.53x + -17649.47	10 ~ 200
85	Metribuzine	1.000	y = 6861.387x + 6238.659	2 ~ 200
86	Mevinphos	0.999	y = 16804.02x + -29709.21	5 ~ 200
87	Naprophamid	1.000	y = 27004.39x + -546.2469	5 ~ 200
88	Ofurace	0.999	y = 7404.147x + -1191.037	2 ~ 200
89	Oxamyl	0.999	y = 27951.21x + -32684.77	2 ~ 200
90	Oxaziclomefon	0.999	y = 28934.48x + 6031.405	2 ~ 200
91	Penconazole	0.999	y = 7308.367x + 454.5287	5 ~ 200
92	Pencycuron	1.000	y = 13805.29x + -13493.21	5 ~ 200
93	Pendimethalin	0.999	y = 8084.314x + -8704.805	5 ~ 200
94	Penthiopyrad	0.999	y = 33870.82x + 7135.644	2 ~ 100
95	Phenthoate	0.997	y = 11506.02x + 1360.411	5 ~ 100
96	Phosalone	0.997	y = 9659.88x + -1553.599	5 ~ 100
97	Phosphamidone	0.999	y = 8804.211x + -13141.98	5 ~ 200
98	Picoxystrobin	0.999	y = 19452.42x + -37749.78	5 ~ 200
99	Piperophos	0.999	y = 9555.151x + -16641.86	5 ~ 200
100	Pirimicarb	1.000	y = 22476.18x + -23915.2	2 ~ 200
101	Prochloraz	0.998	y = 13260.53x + 7881.978	5 ~ 200
102	Prometryn	0.999	y = 10559.33x + -21960.68	5 ~ 200
103	Propoxur	0.997	y = 58835.64x + 2985.466	2 ~ 100
104	Pyraclofos	0.997	y = 3915.568x + -8759.444	10 ~ 200
105	Pyraclostrobin	1.000	y = 7159.049x + -8013.138	5 ~ 200
106	Pyrazophos	0.996	y = 4530.484x + -27357.03	10 ~ 200
107	Pyribenzoxim	0.998	y = 10883.13x + -3264.11	5 ~ 200
108	Pyridaben	0.999	y = 29692.23x + 13107.97	2 ~ 100
109	Pyridaphenthione	0.997	y = 8875.341x + 4083.421	5 ~ 100
110	Pyrimethanil	0.997	y = 3474.493x + -12412.32	5 ~ 200
111	Pyrimidifen	0.998	y = 4029.775x + -3480.44	2 ~ 200
112	Pyrimisulfan	0.999	y = 3098.492x + -9801.409	10 ~ 200
113	Pyriproxyfen	0.999	y = 16083.14x + 776.2098	2 ~ 200
114	Pyroquilon	0.999	y = 12992.14x + 7332.917	2 ~ 200
115	Quinoclamine	0.997	y = 1119.973x + 69.16579	5 ~ 100
116	Quintozen	0.999	y = 14081.59x + 6463.258	2 ~ 100
117	Simazine	0.995	y = 11517.01x + -1511.145	2 ~ 100
118	Simetryn	0.998	y = 7051.974x + -15563.38	2 ~ 200
119	Spiromesifen	1.000	y = 8838.523x + -5608.138	2 ~ 200
120	Sulfoxaflor	0.997	y = 3415.751x + 73.89416	5 ~ 200
121	Tebuconazole	0.998	y = 2710.76x + -11207.78	10 ~ 200

<LC-MS/MS>

No.	Name	r <sup>2</sup>	Calibration equation	Calibration range
122	Tebufenozide	0.999	y = 20739.51x + -28563.56	10 ~ 200
123	Tebufenpyrad	0.995	y = 2152.417x + -1990.382	5 ~ 200
124	Tebupirimfos	0.997	y = 36940.9x + 4080.757	10 ~ 100
125	Terbutryn	0.999	y = 17217.6x + -1637.592	2 ~ 200
126	Terbutylazine	0.999	y = 40489.9x + 113486.6	5 ~ 100
127	Tetraconazole	0.999	y = 7104.965x + -2230.55	5 ~ 200
128	Thiabendazole	0.999	y = 12081.18x + -23232.81	5 ~ 200
129	Thiacloprid	1.000	y = 25462.93x + 11151.36	2 ~ 200
130	Thiamethoxam	0.998	y = 10463.15x + 16150.12	5 ~ 200
131	Thiobencarb	0.998	y = 26238.9x + 16777.83	2 ~ 100
132	Tiadinil	0.993	y = 3155.52x + -23003.99	10 ~ 200
133	Tolyfluanid	0.998	y = 6321.761x + -15476.17	5 ~ 200
134	Triadimefon	1.000	y = 5544.421x + -5292.203	5 ~ 200
135	Tricyclazole	0.999	y = 14550.51x + -10240.48	2 ~ 200
136	Trifloxystrobin	0.999	y = 3587.994x + -3361.456	5 ~ 200
137	Triflumizole	1.000	y = 44110.45x + -21542.04	2 ~ 200
138	Triflumuron	0.996	y = 1771.902x + 3460.014	5 ~ 100
139	Uniconazole	0.998	y = 7185.28x + -23309.04	5 ~ 200

<GC-MS/MS>

No.	Name	r <sup>2</sup>	Calibration equation	Calibration range
1	Acrinathrin	0.9903	Y=-7146.16+117.636*X	50 ~ 1000
2	Alachlor	0.9963	Y=-5883.65+256.994*X	10 ~ 1000
3	Aldrin	0.9897	Y=-1312.58+99.5382*X	10 ~ 1000
4	BHC_α	0.9943	Y=-3451.62+234.837*X	10 ~ 1000
5	BHC_β	0.9921	Y=-6424.21+188.066*X	20 ~ 1000
6	BHC_γ	0.9912	Y=-8294.23+233.252*X	20 ~ 1000
7	BHC_δ	0.9909	Y=-5453.93+191.264*X	20 ~ 1000
8	Bifenox	0.9985	Y=-3286.54+46.5987*X	50 ~ 1000
9	Bifenthrin	0.9881	Y=-11748.2+463.359*X	10 ~ 1000
10	Bromobutide	0.9987	Y=-1135.12+58.3429*X	20 ~ 1000
11	Bromopropylate	0.9977	Y=-6908.81+184.518*X	20 ~ 1000
12	Butachlor	0.9927	Y=-7923.5+235.695*X	20 ~ 1000
13	Carbophenothion	0.993	Y=-3856.8+86.8091*X	20 ~ 1000
14	Chinomethionat	0.9924	Y=-14161.2+297.901*X	20 ~ 1000
15	Chlordane-cis	0.9946	Y=-1077.44+32.2504*X	50 ~ 1000
16	Chlordane-trans	0.9962	Y=-1660.88+42.7394*X	50 ~ 1000
17	Chlorfenapyr	0.9907	Y=-2358.45+72.0913*X	20 ~ 1000
18	Chlorfluazuron	0.999	Y=-77.1915+62.9811*X	20 ~ 1000
19	Chlorobenzilate	0.9895	Y=-7346.23+395.557*X	10 ~ 1000
20	Chlorothalonil	0.9891	Y=-11285.2+278.918*X	20 ~ 1000

## 〈GC-MS/MS〉

No.	Name	r <sup>2</sup>	Calibration equation	Calibration range
21	Chlorpropham	0.996	Y=-159.123+20.1752*X	50 ~ 1000
22	Chlorpyrifos	0.9855	Y=-2166.08+57.833*X	20 ~ 1000
23	Chlorpyrifos-methyl	0.9913	Y=-8726.43+293.915*X	10 ~ 1000
24	Clomazone1	0.988	Y=-2842.35+99.9892*X	20 ~ 1000
	Clomazone2	0.9899	Y=-3473.55+125.758*X	20 ~ 1000
25	Cyflufenamid	0.9886	Y=-2932.78+62.5414*X	50 ~ 1000
26	Cyfluthrin	0.9954	Y=-1958.58+26.9747*X	50 ~ 1000
27	Cyhalofop-butyl	0.9898	Y=-5647.2+150.459*X	20 ~ 1000
28	Cyhalothrin-L	0.9953	Y=-6784.15+161.96*X	20 ~ 1000
29	Cypermethrin	0.9888	Y=-3767.17+40.191*X	50 ~ 1000
30	Cyproconazole	0.9782	Y=-3681.98+58.0829*X	50 ~ 1000
31	Cyprodinil	0.9989	Y=-1666.05+186.452*X	10 ~ 1000
32	DDD(2,4')	0.9921	Y=-9900.62+596.562*X	10 ~ 1000
33	DDD(4,4')	0.9886	Y=-13695.9+473.807*X	10 ~ 1000
34	DDE(2,4')	0.9949	Y=-6723.55+592.372*X	10 ~ 1000
35	DDE(4,4')	0.9939	Y=-11566.8+876.409*X	10 ~ 1000
36	DDT(2,4')	0.9956	Y=-20223.5+943.587*X	10 ~ 1000
37	DDT(4,4')	0.9955	Y=-11277.9+277.768*X	20 ~ 1000
38	Deltamethrin1	0.9972	Y=-4557.16+64.395*X	50 ~ 1000
	Deltamethrin2	0.9972	Y=-4557.16+64.395*X	50 ~ 1000
39	Dichlofluanid	0.993	Y=-1287.81+115.577*X	20 ~ 1000
40	Diclofop-methyl	0.9877	Y=-7936.62+231.634*X	20 ~ 1000
41	Dicloran	0.9811	Y=-2733.62+37.3516*X	50 ~ 1000
42	Dicofol	0.9817	Y=-3934.96+97.4502*X	20 ~ 1000
43	Dieldrin	0.9977	Y=-877.924+60.0925*X	20 ~ 1000
44	Diniconazole	0.9857	Y=-1267.03+56.9073*X	20 ~ 1000
45	Diphenamid	0.99	Y=-14629+558.35*X	10 ~ 1000
46	Diphenylamine	0.9899	Y=-10487+403.549*X	10 ~ 1000
47	Dithiopyr	0.995	Y=-10590.6+500.088*X	10 ~ 1000
48	Endosulfan- $\alpha$	0.9923	Y=-2453.44+77.7187*X	20 ~ 1000
49	Endosulfan- $\beta$	0.9995	Y=-731.284+70.2136*X	20 ~ 1000
50	Endosulfan-sulfate	0.9981	Y=-1175.41+58.4153*X	20 ~ 1000
51	Endrin	0.993	Y=-2417.64+64.0489*X	50 ~ 1000
52	EPN	0.9732	Y=-2477.39+53.5939*X	20 ~ 1000
53	Esprocarb	0.9913	Y=-3674.04+145.822*X	10 ~ 1000
54	Ethalfuralin	0.9931	Y=-2467.63+77.7706*X	20 ~ 1000
55	Ethoprophos	0.9903	Y=-1847.58+61.9353*X	20 ~ 1000
56	Fenarimol	0.9925	Y=-3961.66+118.427*X	20 ~ 1000
57	Fenitrothion	0.9888	Y=-4225.83+107.675*X	20 ~ 1000
58	Fenpropathrin	0.9959	Y=-6256.49+105.728*X	50 ~ 1000
59	Fenthion	0.9903	Y=-8675.86+204.459*X	20 ~ 1000

<GC-MS/MS>

No.	Name	r <sup>2</sup>	Calibration equation	Calibration range
60	Fenvalerate	0.9943	Y=-8154.52+201.91*X	20 ~ 1000
61	Fipronil	0.9892	Y=-6539.21+254.903*X	10 ~ 1000
62	Flucythrinate1	0.9933	Y=-2877.21+95.8749*X	20 ~ 1000
	Flucythrinate2	0.9981	Y=-1358.7+68.2615*X	20 ~ 1000
63	Fludioxonil	0.9858	Y=-10571.1+257.501*X	20 ~ 1000
64	Folpet	0.9999	Y=-1067.72+20.582*X	50 ~ 1000
65	Fthalide	0.9914	Y=-8397.32+388.597*X	10 ~ 1000
66	Heptachlor	0.9924	Y=-3549.61+90.9968*X	20 ~ 1000
67	Heptachlor epoxide	0.9958	Y=-4016.5+250.142*X	10 ~ 1000
68	Hexaconazole	0.99	Y=-5993.32+90.2304*X	50 ~ 1000
69	Indanofan	0.9888	Y=-2642+67.0488*X	20 ~ 1000
70	Indoxacarb	0.9847	Y=-8049.88+167.203*X	20 ~ 1000
71	Iprodione	0.9996	Y=-1024.17+43.2144*X	50 ~ 1000
72	Lufenuron	0.9997	Y=562.385+50.369*X	20 ~ 1000
73	Malathion	0.997	Y=-2997.82+40.559*X	50 ~ 1000
74	Mepronil	0.9876	Y=-15392.8+315.84*X	20 ~ 1000
75	Methoxychlor	0.9662	Y=-36643.6+1090.07*X	10 ~ 1000
76	Methyl-pentachloro phenyl sulfide	0.9905	Y=-5236.69+251.199*X	10 ~ 1000
77	Molinate	0.9952	Y=-2378.24+105.217*X	20 ~ 1000
78	Myclobutanil	0.9904	Y=-7488.29+207.11*X	20 ~ 1000
79	Nuarimol	0.9874	Y=-944.02+39.4134*X	20 ~ 1000
80	Oxadiazone	0.993	Y=-2754.23+211.891*X	10 ~ 1000
81	Oxyfluorfen	0.9833	Y=-4320.91+99.4867*X	20 ~ 1000
82	Paclobutrazol	0.9916	Y=-3815.96+75.406*X	50 ~ 1000
83	Parathion	0.9818	Y=-301.096+6.85184*X	50 ~ 1000
84	Parathion-methyl	0.9931	Y=-2124.01+32.0905*X	50 ~ 1000
85	Pendimethalin	0.9813	Y=-4800.86+86.2118*X	20 ~ 1000
86	Pentachloroaniline	0.9918	Y=-4859.13+190.33*X	20 ~ 1000
87	Permethrin1	0.9906	Y=-450.202+19.2851*X	20 ~ 1000
	Permethrin2	0.9998	Y=-901.445+15.7678*X	50 ~ 1000
88	Phorate	0.9924	Y=-6389.17+62.5618*X	20 ~ 1000
89	Pirimiphos-ethyl	0.994	Y=-2630.07+77.1734*X	20 ~ 1000
90	Pirimiphos-methyl	0.9907	Y=-4411.08+119.333*X	20 ~ 1000
91	Probenazole	0.9921	Y=-1254.77+24.0868*X	50 ~ 1000
92	Procymidone	0.9977	Y=-239.029+21.5278*X	20 ~ 1000
93	Profenofos	0.9833	Y=-6858.6+122.673*X	20 ~ 1000
94	Propanil	0.9944	Y=-5127.3+55.8871*X	50 ~ 1000
95	Propiconazole1	0.9947	Y=-2117.72+71.1659*X	20 ~ 1000
	Propiconazole2	0.9777	Y=-2421.72+55.8987*X	20 ~ 1000
96	Prothiofos	0.995	Y=-3199.87+198.348*X	20 ~ 1000

## &lt;GC-MS/MS&gt;

No.	Name	r <sup>2</sup>	Calibration equation	Calibration range
97	Pyrifluquinazon	0.9962	Y=-2831.12+43.4958*X	100 ~ 1000
98	Pyriminobac-methyl(E)	0.9945	Y=-11703.3+405.428*X	10 ~ 1000
99	Pyriminobac-methyl(Z)	0.9919	Y=-12670.7+492.938*X	10 ~ 1000
100	Silafluofen	0.9919	Y=-15121.6+430.172*X	20 ~ 1000
101	Tebupirimfos	0.9864	Y=-6345.06+148.844*X	20 ~ 1000
102	Tefluthrin	0.9887	Y=-8408.86+199.864*X	20 ~ 1000
103	Tetradifon	0.9945	Y=-3531.04+132.332*X	20 ~ 1000
104	Thiazopyr	0.9927	Y=-9000.65+211.413*X	20 ~ 1000
105	Thifluzamide	0.9898	Y=-4088.63+96.2718*X	20 ~ 1000
106	Tolclofos-methyl	0.9959	Y=-12490+605.21*X	10 ~ 1000
107	Tralomethrin	0.9913	Y=-3571.08+105.285*X	20 ~ 1000
108	Zoxamide	0.9945	Y=-444.364+19.5878*X	20 ~ 1000
108	Zoxamide	0.9945	Y=-444.364+19.5878*X	20 ~ 1000

<Appendix 7> MDLs (ng/mL) and LOQs (ng/mL) of target pesticides for LC-MS/MS and GC-MS/MS

<LC-MS/MS>

No.	Name	1	2	3	4	5	6	7	MDL	LOQ
1	Acetamidiprid	0.46	0.47	0.47	0.42	0.45	0.48	0.48	0.07	0.21
2	Aldicarb*	0.63	0.58	0.66	0.55	0.69	0.62	0.61	0.15	0.47
3	Anilofos	0.44	0.40	0.41	0.50	0.41	0.45	0.49	0.12	0.39
4	Azinphos-methyl	0.36	0.37	0.45	0.44	0.32	0.32	0.37	0.16	0.52
5	Azoxystrobin	0.50	0.55	0.56	0.48	0.54	0.56	0.57	0.10	0.32
6	Bendiocarb	0.25	0.30	0.27	0.25	0.36	0.37	0.36	0.17	0.53
7	Bentazone*	0.83	0.77	0.88	0.95	0.79	0.93	0.93	0.22	0.70
8	Benthiavalicarb-isopropyl	0.45	0.43	0.46	0.33	0.46	0.52	0.51	0.20	0.64
9	Benzobicyclon	0.43	0.47	0.45	0.34	0.47	0.46	0.46	0.15	0.47
10	Benzoximate	0.45	0.38	0.48	0.45	0.41	0.47	0.44	0.11	0.35
11	Bitertanol*	1.27	1.29	1.15	1.13	1.05	1.17	1.20	0.26	0.81
12	Boscalid*	0.93	0.98	0.89	0.79	0.85	0.95	0.84	0.21	0.68
13	Buprofezin	0.34	0.44	0.51	0.58	0.35	0.45	0.54	0.29	0.93
14	Cadusafos*	0.50	0.44	0.51	0.39	0.41	0.44	0.54	0.17	0.54
15	Carbaryl	0.40	0.42	0.43	0.41	0.45	0.46	0.46	0.08	0.24
16	Carbendazim	0.44	0.46	0.47	0.45	0.48	0.47	0.50	0.06	0.20
17	Carbofuran	0.34	0.38	0.37	0.35	0.45	0.40	0.45	0.14	0.46
18	Chlorfenvinphos	0.52	0.54	0.50	0.51	0.52	0.53	0.54	0.04	0.14
19	Clofentezine*	0.91	1.07	1.04	1.14	0.88	0.99	0.99	0.28	0.88
20	Clothianidin	0.36	0.37	0.34	0.32	0.28	0.36	0.33	0.10	0.31
21	Cyazofamid	0.44	0.48	0.46	0.43	0.53	0.49	0.53	0.13	0.41
22	Diazinon*	0.60	0.54	0.64	0.40	0.67	0.53	0.65	0.29	0.93
23	Difenoconazole*	1.06	0.85	0.92	0.85	0.84	0.86	0.90	0.24	0.76
24	Dimepiperate	0.29	0.33	0.28	0.39	0.40	0.37	0.39	0.16	0.52
25	Dimethametryn	0.40	0.43	0.44	0.39	0.46	0.49	0.35	0.15	0.47
26	Dimethenamid	0.31	0.34	0.30	0.37	0.43	0.38	0.35	0.14	0.43
27	Dimethoate	0.38	0.41	0.37	0.40	0.39	0.39	0.41	0.04	0.12
28	Dimethomorph	0.38	0.45	0.39	0.39	0.39	0.38	0.41	0.08	0.27
29	Dimethylvinphos	0.38	0.37	0.28	0.37	0.46	0.33	0.46	0.20	0.64
30	Dinotefuran	0.32	0.33	0.36	0.34	0.35	0.33	0.41	0.09	0.29
31	Diphenamid	0.43	0.48	0.49	0.41	0.47	0.49	0.50	0.10	0.33
32	Diuron	0.47	0.46	0.50	0.45	0.50	0.53	0.54	0.11	0.36
33	Dymron	0.53	0.52	0.44	0.46	0.50	0.52	0.54	0.11	0.36
34	Edifenphos	0.32	0.31	0.26	0.33	0.33	0.39	0.41	0.16	0.51
35	Esprocarb	0.21	0.24	0.21	0.37	0.35	0.31	0.31	0.21	0.66
36	Ethion	0.38	0.39	0.41	0.48	0.44	0.43	0.47	0.12	0.39
37	Etoazole	0.46	0.43	0.42	0.55	0.43	0.48	0.38	0.18	0.56
38	Etrimfos*	0.50	0.50	0.66	0.48	0.48	0.55	0.51	0.20	0.62

## 〈LC-MS/MS〉

No.	Name	1	2	3	4	5	6	7	MDL	LOQ
39	Fenamidone*	0.91	0.77	0.94	0.77	0.86	0.98	0.88	0.25	0.81
40	Fenamiphos	0.44	0.40	0.34	0.41	0.24	0.40	0.40	0.20	0.65
41	Fenzaquin	0.51	0.50	0.50	0.69	0.42	0.45	0.43	0.29	0.92
42	Fenbuconazole*	1.12	0.92	1.08	1.14	1.05	1.09	1.06	0.23	0.74
43	Fenobucarb	0.24	0.25	0.22	0.30	0.34	0.27	0.29	0.13	0.41
44	Fenothiocarb	0.45	0.45	0.42	0.54	0.46	0.51	0.48	0.13	0.41
45	Fenoxanil*	0.99	1.08	0.87	1.10	1.07	1.13	0.87	0.34	1.08
46	Fenoxaprop-p-ethyl	0.48	0.54	0.56	0.49	0.51	0.50	0.54	0.09	0.30
47	Fentrazamide	0.45	0.45	0.40	0.44	0.37	0.46	0.42	0.10	0.31
48	Ferimzone	0.43	0.41	0.47	0.41	0.45	0.49	0.54	0.15	0.47
49	Fluacrypyrim	0.42	0.39	0.45	0.52	0.49	0.46	0.50	0.14	0.45
50	Flubendiamide*	1.07	0.99	1.00	1.15	1.10	1.25	1.26	0.34	1.09
51	Fluopicolide	0.46	0.56	0.50	0.48	0.51	0.44	0.56	0.15	0.47
52	Fluopyram	0.47	0.37	0.42	0.41	0.45	0.54	0.50	0.18	0.57
53	Flusilazole*	1.25	0.86	1.11	1.11	1.15	0.95	0.82	0.50	1.59
54	Flutolanil	0.55	0.51	0.44	0.54	0.53	0.51	0.58	0.14	0.43
55	Forchlorfenuron	0.43	0.49	0.48	0.27	0.44	0.45	0.44	0.23	0.72
56	Fosthiazate	0.41	0.42	0.36	0.41	0.44	0.43	0.46	0.10	0.31
57	Furathiocarb	0.46	0.45	0.45	0.52	0.44	0.51	0.52	0.11	0.35
58	Hexythiazox	0.51	0.58	0.55	0.68	0.53	0.53	0.55	0.18	0.57
59	Imazalil	0.42	0.39	0.50	0.39	0.46	0.40	0.42	0.13	0.42
60	Imicyafos	0.46	0.47	0.44	0.44	0.47	0.47	0.47	0.05	0.14
61	Imidacloprid	0.43	0.50	0.52	0.42	0.44	0.43	0.49	0.13	0.40
62	Iprobenfos	0.33	0.39	0.33	0.36	0.39	0.37	0.32	0.09	0.30
63	Iprovalicarb	0.46	0.48	0.48	0.44	0.44	0.44	0.48	0.06	0.20
64	Isofenphos	0.35	0.32	0.31	0.37	0.38	0.39	0.42	0.12	0.39
65	Isoprocarb	0.24	0.29	0.25	0.27	0.35	0.29	0.27	0.11	0.37
66	Isoprothiolane	0.43	0.41	0.45	0.48	0.43	0.50	0.49	0.11	0.35
67	Isopyrazam	0.50	0.43	0.53	0.53	0.50	0.31	0.53	0.26	0.82
68	Kresoxim-methyl	0.43	0.47	0.46	0.42	0.38	0.53	0.55	0.19	0.61
69	Mandipropamid	0.42	0.40	0.42	0.50	0.53	0.46	0.42	0.15	0.48
70	Mecarbam	0.38	0.39	0.40	0.38	0.43	0.49	0.49	0.16	0.49
71	Mefenacet	0.42	0.45	0.40	0.49	0.45	0.38	0.47	0.12	0.38
72	Mepanipyrim*	1.08	1.00	1.03	1.02	1.10	1.11	1.06	0.13	0.43
73	Mepronil	0.45	0.44	0.39	0.45	0.45	0.48	0.47	0.09	0.28
74	Metalaxyl	0.46	0.43	0.43	0.46	0.44	0.42	0.43	0.05	0.16
75	Metamifop	0.63	0.54	0.59	0.36	0.62	0.58	0.62	0.30	0.96
76	Metazosulfuron*	0.85	0.82	0.58	0.85	0.84	0.98	0.66	0.42	1.33
77	Metconazole*	0.88	0.74	0.94	0.90	0.93	0.92	0.82	0.23	0.72
78	Methabenzthiazuron	0.42	0.44	0.44	0.42	0.48	0.47	0.49	0.09	0.29
79	Methidathion	0.37	0.40	0.35	0.39	0.47	0.42	0.50	0.18	0.56

<LC-MS/MS>

No.	Name	1	2	3	4	5	6	7	MDL	LOQ
80	Methiocarb	0.40	0.45	0.42	0.44	0.45	0.51	0.51	0.13	0.42
81	Methomyl	0.40	0.44	0.43	0.42	0.45	0.44	0.44	0.05	0.17
82	Methoxyfemozide	0.40	0.38	0.39	0.38	0.44	0.44	0.48	0.12	0.37
83	Metobromuron	0.34	0.35	0.39	0.38	0.45	0.43	0.49	0.17	0.54
84	Metolcarb*	0.59	0.42	0.57	0.40	0.59	0.50	0.54	0.25	0.79
85	Metribuzine	0.38	0.41	0.45	0.33	0.42	0.44	0.45	0.14	0.45
86	Mevinphos	0.28	0.30	0.27	0.32	0.34	0.31	0.24	0.11	0.34
87	Naprophamid	0.42	0.46	0.41	0.44	0.46	0.46	0.41	0.07	0.24
88	Ofurace	0.42	0.43	0.46	0.46	0.38	0.47	0.45	0.10	0.33
89	Oxamyl	0.41	0.44	0.47	0.41	0.45	0.45	0.49	0.09	0.30
90	Oxaziclomefon	0.46	0.45	0.47	0.59	0.44	0.49	0.46	0.15	0.49
91	Penconazole	0.36	0.38	0.28	0.48	0.45	0.44	0.47	0.23	0.73
92	Pencycuron	0.33	0.45	0.42	0.39	0.52	0.43	0.52	0.21	0.68
93	Pendimethalin*	0.88	0.80	0.77	0.66	0.82	0.85	0.75	0.23	0.72
94	Penthiopyrad	0.43	0.46	0.44	0.50	0.44	0.48	0.45	0.08	0.26
95	Phenthoate*	1.03	1.00	0.78	0.55	1.01	1.01	0.84	0.56	1.79
96	Phosalone	0.28	0.43	0.48	0.65	0.45	0.49	0.48	0.35	1.11
97	Phosphamidone	0.27	0.19	0.21	0.25	0.36	0.38	0.29	0.22	0.70
98	Picoxystrobin	0.40	0.48	0.45	0.41	0.43	0.43	0.44	0.08	0.27
99	Piperophos	0.50	0.38	0.30	0.53	0.23	0.33	0.39	0.33	1.06
100	Pirimicarb	0.40	0.41	0.39	0.41	0.43	0.42	0.40	0.04	0.12
101	Prochloraz	0.45	0.45	0.49	0.50	0.52	0.46	0.54	0.11	0.36
102	Prometryn	0.31	0.33	0.29	0.32	0.31	0.27	0.34	0.08	0.26
103	Propoxur	0.28	0.34	0.30	0.32	0.38	0.34	0.35	0.10	0.33
104	Pyraclofos*	1.16	1.03	1.04	0.91	0.86	0.97	0.78	0.39	1.25
105	Pyraclostrobin	0.43	0.40	0.53	0.64	0.55	0.51	0.52	0.25	0.79
106	Pyrazophos*	1.21	0.95	0.99	0.91	0.95	1.05	0.96	0.32	1.01
107	Pyribenzoxim	0.45	0.41	0.46	0.56	0.51	0.52	0.53	0.17	0.54
108	Pyridaben	0.57	0.57	0.55	0.58	0.39	0.44	0.41	0.27	0.85
109	Pyridaphenthione	0.48	0.58	0.54	0.56	0.51	0.54	0.65	0.17	0.55
110	Pyrimethanil	0.42	0.36	0.32	0.39	0.46	0.41	0.39	0.14	0.44
111	Pyrimidifen	0.37	0.42	0.44	0.60	0.39	0.51	0.52	0.26	0.81
112	Pyrimisulfan*	0.92	0.80	0.94	0.97	0.96	0.97	0.89	0.19	0.61
113	Pyriproxyfen	0.42	0.43	0.42	0.53	0.46	0.43	0.44	0.13	0.40
114	Pyroquilon	0.22	0.33	0.21	0.26	0.34	0.28	0.24	0.16	0.50
115	Quinoclamine	0.34	0.50	0.40	0.35	0.36	0.49	0.54	0.26	0.83
116	Quintozen	0.37	0.32	0.28	0.48	0.44	0.43	0.50	0.26	0.82
117	Simazine	0.27	0.36	0.34	0.35	0.45	0.43	0.46	0.22	0.70
118	Simetryn	0.41	0.39	0.41	0.40	0.46	0.48	0.41	0.10	0.32
119	Spiromesifen	0.49	0.50	0.49	0.60	0.50	0.49	0.43	0.16	0.50
120	Sulfoxaflor	0.50	0.49	0.54	0.45	0.51	0.46	0.45	0.10	0.33

## 〈LC-MS/MS〉

No.	Name	1	2	3	4	5	6	7	MDL	LOQ
121	Tebuconazole*	1.11	0.90	0.90	1.02	0.82	0.94	1.02	0.31	0.99
122	Tebufenozide*	0.99	1.00	1.02	1.00	0.98	1.10	0.91	0.17	0.55
123	Tebufenpyrad	0.49	0.50	0.54	0.36	0.45	0.42	0.47	0.18	0.58
124	Tebupirimfos*	0.53	0.43	0.53	0.33	0.53	0.42	0.42	0.24	0.78
125	Terbutryn	0.41	0.43	0.39	0.49	0.52	0.50	0.58	0.21	0.66
126	Terbutylazine	0.27	0.25	0.29	0.31	0.45	0.35	0.40	0.22	0.71
127	Tetraconazole	0.45	0.45	0.41	0.44	0.46	0.45	0.57	0.16	0.52
128	Thiabendazole	0.41	0.38	0.45	0.29	0.36	0.41	0.46	0.18	0.58
129	Thiacloprid	0.46	0.46	0.48	0.41	0.47	0.50	0.49	0.09	0.29
130	Thiamethoxam	0.42	0.45	0.44	0.43	0.47	0.45	0.47	0.07	0.21
131	Thiobencarb	0.28	0.30	0.27	0.41	0.44	0.41	0.43	0.23	0.74
132	Tiadinil*	1.10	1.04	1.05	1.07	0.96	1.03	1.06	0.14	0.44
133	Tolyfluanid	0.41	0.31	0.40	0.47	0.44	0.45	0.38	0.17	0.55
134	Triadimefon	0.62	0.47	0.48	0.50	0.46	0.42	0.55	0.21	0.67
135	Tricyclazole	0.42	0.47	0.41	0.40	0.46	0.37	0.47	0.12	0.39
136	Trifloxystrobin	0.35	0.55	0.52	0.65	0.48	0.48	0.53	0.28	0.89
137	Triflumizole	0.41	0.40	0.43	0.49	0.43	0.44	0.46	0.10	0.31
138	Triflumuron	0.70	0.75	0.69	0.76	0.67	0.66	0.81	0.17	0.56
139	Uniconazole	0.40	0.47	0.53	0.34	0.38	0.49	0.47	0.21	0.68

\* water samples were fortified at 1 ng/mL for MDL test

## 〈GC-MS/MS〉

No.	Name	1	2	3	4	5	6	7	MDL	LOQ
1	Acrinathrin	6.28	5.35	5.37	6.04	5.67	5.97	6.08	1.10	3.29
2	Alachlor	3.07	3.82	4.02	3.35	4.04	4.00	4.00	1.17	3.51
3	Aldrin	1.19	1.67	2.11	1.40	1.94	1.67	1.12	1.11	3.32
4	BHC_α	1.75	1.89	2.29	1.65	2.12	1.96	1.47	0.84	2.52
5	BHC_β	3.70	4.93	4.81	3.88	4.35	4.13	3.80	1.47	4.40
6	BHC_γ	2.68	3.62	3.82	2.92	3.42	3.27	2.49	1.49	4.46
7	BHC_δ	4.51	4.87	4.91	4.76	4.74	4.93	5.77	1.20	3.59
8	Bifenox	6.92	6.13	6.41	6.81	6.12	6.95	7.93	1.89	5.67
9	Bifenthrin	3.99	4.66	4.57	4.46	4.36	4.09	3.98	0.84	2.53
10	Bromobutide	4.13	5.44	5.17	4.30	5.16	4.42	4.74	1.51	4.53
11	Bromopropylate	4.96	4.44	4.88	4.91	4.83	5.01	5.30	0.77	2.30
12	Butachlor	3.62	4.77	4.48	3.90	4.33	3.96	3.96	1.19	3.56
13	Carbophenothion	4.95	4.54	4.90	4.84	4.89	5.12	5.17	0.62	1.85
14	Chinomethionat	4.06	4.20	4.38	3.71	4.30	4.38	4.35	0.73	2.19
15	Chlordane-cis	3.69	4.41	5.57	4.37	4.50	4.77	5.46	1.97	5.92
16	Chlordane-trans	3.15	4.40	3.29	4.14	3.53	3.31	3.56	1.40	4.20
17	Chlorfenapyr	3.99	4.86	4.62	4.22	4.18	4.02	3.87	1.08	3.24
18	Chlorfluazuron	4.12	4.65	3.59	3.71	3.79	2.94	3.15	1.72	5.17

<GC-MS/MS>

No.	Name	1	2	3	4	5	6	7	MDL	LOQ
19	Chlorobenzilate	3.33	4.09	4.09	3.34	3.67	3.61	3.35	1.01	3.02
20	Chlorothalonil	3.38	3.71	4.14	3.56	3.98	3.98	3.46	0.88	2.64
21	Chlorpropham	4.27	4.14	4.24	2.65	4.04	3.47	4.07	1.77	5.32
22	Chlorpyrifos	3.06	4.26	4.19	3.22	3.97	3.57	3.37	1.44	4.33
23	Chlorpyrifos-methyl	2.44	3.20	3.36	2.81	3.36	3.23	3.00	1.01	3.03
24	Clomazone1	2.44	3.72	3.74	2.63	3.35	3.07	2.47	1.69	5.06
	Clomazone2	2.52	3.40	3.64	2.61	3.18	2.99	2.51	1.36	4.07
25	Cyflufenamid	4.78	5.24	5.19	4.63	5.02	5.02	4.45	0.88	2.64
26	Cyfluthrin	7.64	6.35	6.21	6.53	6.48	6.73	7.24	1.54	4.63
27	Cyhalofop-butyl	3.85	4.42	4.31	3.99	4.26	4.05	4.08	0.59	1.78
28	Cyhalothrin-L	5.37	4.66	4.91	5.24	4.89	5.22	5.67	1.02	3.07
29	Cypermethrin	7.38	6.92	6.73	7.21	7.28	7.95	6.80	1.26	3.79
30	Cyproconazole	5.59	5.67	5.82	5.35	5.31	6.31	6.18	1.16	3.47
31	Cyprodinil	3.85	5.45	5.40	3.88	4.88	4.48	4.34	1.97	5.92
32	DDD(2,4')	4.99	4.63	4.81	4.84	4.63	5.12	6.08	1.50	4.51
33	DDD(4,4')	4.70	7.32	6.69	6.64	5.91	5.90	4.92	2.87	8.62
34	DDE(2,4')	2.24	3.62	3.36	2.52	3.16	2.62	2.62	1.51	4.53
35	DDE(4,4')	2.66	3.96	3.49	2.82	3.23	2.98	2.82	1.38	4.14
36	DDT(2,4')	4.91	4.52	4.82	4.63	4.60	5.07	5.63	1.15	3.44
37	DDT(4,4')	5.45	4.86	5.49	5.08	5.03	5.60	6.37	1.51	4.54
38	Deltamethrin1	6.27	6.71	5.95	6.21	6.56	6.15	6.53	0.81	2.42
	Deltamethrin2	6.27	6.71	5.95	6.21	6.56	6.15	6.53	0.81	2.42
39	Dichlofluanid	2.60	4.40	4.20	3.11	4.03	3.57	3.16	1.98	5.94
40	Diclofop-methyl	4.08	4.68	4.81	4.19	4.36	4.21	4.22	0.82	2.47
41	Dicloran	4.54	5.17	5.45	5.17	5.24	5.05	5.64	1.04	3.11
42	Dicofol	3.32	4.15	4.15	3.25	3.88	3.50	3.46	1.15	3.44
43	Dieldrin	3.95	4.58	4.42	4.46	4.80	5.22	4.89	1.21	3.64
44	Diniconazole	3.63	3.75	3.80	3.71	3.25	3.76	3.62	0.56	1.68
45	Diphenamid	4.37	4.54	4.44	4.35	4.43	4.85	5.26	1.00	3.00
46	Diphenylamine	1.88	2.42	2.44	1.92	2.40	2.18	1.94	0.77	2.30
47	Dithiopyr	2.72	3.56	3.69	3.22	3.79	3.74	3.75	1.18	3.53
48	Endosulfan-alpha	2.84	4.29	4.47	3.26	4.12	3.79	3.46	1.77	5.32
49	Endosulfan-beta	5.64	5.08	4.87	5.13	5.11	5.58	5.62	0.94	2.82
50	Endosulfan-sulfate	6.19	5.00	5.45	5.42	5.15	5.71	6.39	1.55	4.65
51	Endrin	4.97	4.84	5.08	4.88	4.80	5.27	5.51	0.78	2.34
52	EPN	5.49	6.16	6.32	5.72	6.18	6.53	5.27	1.40	4.20
53	Esprocarb	2.77	3.74	3.95	3.35	3.91	3.97	3.72	1.30	3.91
54	Ethalfuralin	1.99	2.41	2.47	1.99	2.39	2.29	1.94	0.69	2.06
55	Ethoprophos	2.76	3.25	3.62	2.91	3.62	3.65	3.53	1.10	3.30
56	Fenarimol	4.17	4.71	4.37	4.49	4.41	4.29	4.39	0.51	1.53
57	Fenitrothion	3.40	4.69	4.33	3.55	4.22	3.86	3.72	1.38	4.15

## &lt;GC-MS/MS&gt;

No.	Name	1	2	3	4	5	6	7	MDL	LOQ
58	Fenpropathrin	5.71	5.15	5.17	5.36	5.35	5.58	5.88	0.83	2.49
59	Fenthion	3.42	4.48	3.95	3.81	4.33	4.18	4.04	1.06	3.17
60	Fenvalerate	5.29	4.39	4.96	5.20	4.93	5.31	6.10	1.55	4.66
61	Fipronil	3.52	4.24	4.26	3.49	3.96	3.78	3.86	0.92	2.76
62	Flucythrinate1	4.45	4.63	4.66	4.27	4.09	4.24	4.47	0.63	1.89
	Flucythrinate2	4.39	4.83	4.59	4.36	4.53	4.40	4.33	0.53	1.59
63	Fludioxonil	4.31	5.18	5.00	4.40	4.79	4.53	4.50	0.97	2.91
64	Folpet	4.58	5.60	5.66	4.69	6.11	5.71	4.75	1.83	5.48
65	Fthalide	3.29	4.21	3.99	3.13	3.95	3.59	3.53	1.19	3.57
66	Heptachlor	2.46	3.24	3.71	2.73	3.39	2.96	2.40	1.47	4.41
67	Heptachlor epoxide	3.34	3.90	4.04	3.61	4.17	4.23	4.22	1.02	3.07
68	Hexaconazole	6.20	5.45	5.84	5.99	5.62	6.39	6.85	1.43	4.30
69	Indanofan	4.67	4.85	4.77	4.73	4.85	4.63	4.66	0.27	0.82
70	Indoxacarb	5.60	4.97	5.36	5.27	5.26	5.59	6.14	1.11	3.34
71	Iprodione	5.78	4.53	5.03	5.23	5.22	5.60	6.19	1.62	4.87
72	Lufenuron	3.92	3.79	3.51	3.63	3.56	3.88	3.47	0.55	1.64
73	Malathion	5.32	5.94	5.78	5.14	5.66	5.71	5.65	0.83	2.49
74	Mepronil	5.66	5.22	5.32	5.41	5.30	5.77	5.90	0.78	2.35
75	Methoxychlor	4.94	5.65	5.75	5.36	5.16	4.99	4.99	1.00	3.00
76	Methyl-pentachloro phenyl sulfide	1.87	2.30	2.72	2.00	2.57	2.33	1.81	1.05	3.15
77	Molinate	1.56	1.64	1.61	1.44	1.62	1.58	1.45	0.25	0.74
78	Myclobutanil	4.53	5.56	4.90	4.52	4.81	4.48	4.65	1.14	3.41
79	Nuarimol	4.45	4.63	4.94	4.18	4.78	4.46	4.61	0.74	2.22
80	Oxadiazone	3.80	5.02	4.58	3.32	4.33	3.99	4.10	1.65	4.95
81	Oxyfluorfen	5.10	5.74	5.20	4.92	5.46	5.17	4.66	1.05	3.16
82	Paclobutrazol	5.60	5.39	5.28	5.51	5.05	5.69	6.77	1.65	4.96
83	Parathion	4.75	5.68	5.89	5.30	6.07	6.42	4.90	1.85	5.56
84	Parathion-methyl	4.98	5.49	5.47	4.97	5.25	5.49	5.02	0.74	2.21
85	Pendimethalin	4.42	5.06	5.00	4.63	5.17	5.01	5.23	0.89	2.66
86	Pentachloroaniline	2.14	3.16	3.11	2.30	2.97	2.68	2.13	1.36	4.08
87	Permethrin1	3.62	3.73	4.19	3.64	3.61	3.39	4.09	0.86	2.58
	Permethrin2	4.37	4.80	4.89	5.00	4.73	5.09	4.93	0.71	2.14
88	Phorate	5.64	5.80	5.93	5.67	5.73	5.72	5.46	0.43	1.29
89	Pirimiphos-ethyl	3.96	4.55	4.37	4.00	4.80	4.48	4.96	1.12	3.36
90	Pirimiphos-methyl	3.09	4.31	4.11	3.30	3.96	3.72	3.37	1.37	4.12
91	Probenazole	4.03	4.32	4.80	4.07	4.20	4.57	4.62	0.89	2.66
92	Procymidone	5.10	4.57	4.71	4.80	5.07	5.24	6.56	2.00	5.99
93	Profenofos	4.85	4.68	5.08	4.79	5.20	4.89	5.63	0.97	2.92
94	Propanil	5.58	5.74	5.68	5.30	5.64	5.54	5.64	0.43	1.29
95	Propiconazole1	4.46	6.47	5.50	4.54	5.18	4.78	6.07	2.31	6.93

<GC-MS/MS>

No.	Name	1	2	3	4	5	6	7	MDL	LOQ
	Propiconazole2	4.32	5.20	5.44	4.29	4.31	4.62	4.10	1.54	4.62
96	Prothiofos	3.88	4.24	4.40	4.02	4.33	4.61	4.89	1.03	3.09
97	Pyrifluquinazon	6.73	6.02	6.13	5.88	6.38	7.06	7.69	1.95	5.85
98	Pyriminobac-methyl(E)	5.37	4.65	4.87	4.86	4.70	5.29	5.68	1.16	3.49
99	Pyriminobac-methyl(Z)	5.10	4.64	4.66	4.70	4.84	4.84	5.31	0.75	2.24
100	Silafluofen	4.82	4.23	4.37	4.94	4.55	4.87	5.76	1.51	4.53
101	Tebupirimfos	2.90	3.64	4.01	3.27	3.75	3.73	3.48	1.09	3.26
102	Tefluthrin	3.16	4.08	3.91	3.42	4.12	3.76	3.41	1.11	3.32
103	Tetradifon	4.42	5.03	5.08	4.66	4.52	4.31	4.37	0.94	2.83
104	Thiazopyr	3.93	4.67	4.73	4.51	4.49	4.48	5.06	1.03	3.08
105	Thifluzamide	5.76	5.23	5.46	5.41	5.13	5.92	6.41	1.34	4.03
106	Tolclofos-methyl	2.63	3.42	3.47	2.97	3.42	3.42	3.24	0.95	2.84
107	Tralomethrin	3.94	4.26	3.99	4.05	3.96	3.95	3.85	0.39	1.17
108	Zoxamide	3.90	4.10	3.91	3.80	3.76	3.45	3.87	0.59	1.77

## &lt;Appendix 8&gt; Recoveries of target pesticides for LC-MS/MS and GC-MS/MS

## &lt;LC-MS/MS&gt;

No.	Name	1 $\mu$ g/L		5 $\mu$ g/L	
		Recovery (%)	C.V.(%)	Recovery (%)	C.V.(%)
1	Acetamiprid	111.8	0.5	116.3	1.1
2	Aldicarb	60.9	4.3	70.0	23.8
3	Anilofos	114.5	8.6	114.3	2.0
4	Azinphos-methyl	107.0	8.3	109.8	5.6
5	Azoxystrobin	124.3	2.5	119.6	1.6
6	Bendiocarb	89.9	24.0	97.9	16.1
7	Bentazone			82.9	10.0
8	Benthiavalicarb-isopropyl	122.7	4.6	119.4	1.5
9	Benzobicyclon	108.4	5.0	109.8	3.7
10	Benzoximate	114.9	4.0	119.9	2.2
11	Bitertanol	139.3	12.0	109.1	7.2
12	Boscalid	117.8	1.2	117.4	1.8
13	Buprofezin	121.0	7.5	119.3	2.3
14	Cadusafos	56.8	6.8	50.1	25.1
15	Carbaryl	113.5	12.7	121.1	5.5
16	Carbendazim	107.7	2.2	127.4	2.2
17	Carbofuran	98.3	17.3	103.8	11.1
18	Chlorfenvinphos	116.6	9.5	123.8	2.5
19	Clofentezine	129.9	17.0	116.7	4.8
20	Clothianidin	107.6	9.2	108.9	2.6
21	Cyazofamid	122.2	3.9	112.0	4.9
22	Diazinon	72.9	9.5	62.9	30.9
23	Difenoconazole	143.2	4.5	113.0	2.8
24	Dimepiperate	91.2	14.2	94.9	13.8
25	Dimethametryn	121.6	4.5	117.4	3.9
26	Dimethenamid	78.6	7.6	89.1	17.6
27	Dimethoate	95.9	2.2	100.9	9.2
28	Dimethomorph	101.5	14.0	124.2	7.4
29	Dimethylvinphos	93.3	3.5	99.6	12.5
30	Dinotefuran	85.3	3.0	90.5	2.8
31	Diphenamid	114.2	9.0	116.4	4.3
32	Diuron	113.4	1.9	123.5	3.9
33	Dymron	129.1	1.5	129.2	1.8
34	Edifenphos	112.8	6.3	116.8	3.3
35	Esprocarb	78.8	16.8	78.4	21.2
36	Ethion	111.1	9.8	114.6	3.7
37	Etoazole	126.5	2.5	128.4	4.2
38	Etrimfos	68.1	19.6	64.8	31.4

<LC-MS/MS>

No.	Name	1 $\mu$ g/L		5 $\mu$ g/L	
		Recovery (%)	C.V(%)	Recovery (%)	C.V(%)
39	Fenamidone	128.1	8.9	110.2	5.5
40	Fenamiphos	85.1	15.5	110.8	1.2
41	Fenzaquin	128.1	2.5	125.2	1.7
42	Fenbuconazole	115.8	7.3	118.9	1.9
43	Fenobucarb	74.1	19.5	75.4	20.0
44	Fenothiocarb	112.5	10.2	112.2	2.9
45	Fenoxanil	102.2	10.3	121.8	1.9
46	Fenoxaprop-p-ethyl	128.9	1.8	117.1	3.3
47	Fentrazamide	101.3	3.7	111.1	9.3
48	Ferimzone	130.6	14.0	102.3	12.8
49	Fluacrypyrim	109.1	4.3	116.9	3.5
50	Flubendiamide	106.9	15.2	112.5	5.3
51	Fluopicolide	127.1	0.5	120.9	4.5
52	Fluopyram	123.9	10.0	126.8	5.1
53	Flusilazole	119.5	13.9	122.1	8.9
54	Flutolanil	123.1	2.4	124.7	1.5
55	Forchlorfenuron	113.1	2.7	119.1	2.4
56	Fosthiazate	116.3	2.9	116.5	3.2
57	Furathiocarb	111.5	1.0	113.7	1.8
58	Hexythiazox	123.0	4.5	112.3	2.5
59	Imazalil	114.7	7.3	112.4	3.8
60	Imicyafos	114.1	7.2	119.8	2.6
61	Imidacloprid	113.3	3.3	112.2	4.7
62	Iprobenfos	81.2	11.4	87.2	15.9
63	Iprovalicarb	123.6	10.0	121.4	1.8
64	Isofenphos	98.4	13.6	111.5	7.1
65	Isoproc carb	70.8	16.6	65.4	24.5
66	Isoprothiolane	111.3	2.8	119.9	2.2
67	Isopyrazam	127.8	4.2	117.5	2.1
68	Kresoxim-methyl	118.3	8.8	108.1	3.2
69	Mandipropamid	127.2	2.6	121.0	0.5
70	Mecarbam	103.5	10.5	115.6	2.9
71	Mefenacet	112.5	3.8	121.7	5.0
72	Mepanipyrim	116.5	4.7	111.9	6.8
73	Mepronil	125.4	3.8	126.9	1.1
74	Metalaxyl	108.9	3.5	110.3	5.8
75	Metamifop	127.2	5.2	116.4	3.1
76	Metazosulfuron	87.1	31.1	123.0	1.6
77	Metconazole	116.2	11.6	112.0	8.5
78	Methabenzthiazuron	105.5	9.7	115.7	4.0

## &lt;LC-MS/MS&gt;

No.	Name	1 $\mu$ g/L		5 $\mu$ g/L	
		Recovery (%)	C.V(%)	Recovery (%)	C.V(%)
79	Methidathion	94.3	5.7	104.7	7.2
80	Methiocarb	114.2	7.0	121.8	4.3
81	Methomyl	97.4	4.9	99.7	10.5
82	Methoxyfemozide	112.5	2.7	129.1	4.4
83	Metobromuron	112.0	17.9	107.6	12.6
84	Metolcarb	65.8	17.7	55.8	31.6
85	Metribuzine	94.6	26.5	109.5	0.7
86	Mevinphos	56.2	3.8		
87	Naprophamid	102.7	12.0	112.7	2.9
88	Ofurace	119.2	3.7	123.7	1.9
89	Oxamyl	105.9	3.6	108.5	2.2
90	Oxaziclomefon	107.3	6.0	114.1	0.7
91	Penconazole	107.6	16.4	116.7	2.3
92	Pencycuron	126.3	5.2	128.1	2.3
93	Pendimethalin	94.9	9.7	87.6	10.8
94	Penthiopyrad	121.3	6.0	113.0	2.2
95	Phenthoate	88.1	16.3	100.1	6.0
96	Phosalone	124.4	7.3	114.9	2.2
97	Phosphamidone	98.2	5.3	96.6	11.5
98	Picoxystrobin	117.5	8.2	108.9	2.2
99	Piperophos	92.3	18.4	116.7	3.9
100	Pirimicarb	91.2	9.0	93.0	16.3
101	Prochloraz	118.1	4.7	123.2	2.9
102	Prometryn	107.9	15.5	118.1	12.1
103	Propoxur	79.1	18.1	82.4	18.8
104	Pyraclufos	108.4	2.4	115.6	4.4
105	Pyraclostrobin	124.1	4.4	122.8	2.8
106	Pyrazophos	127.2	7.6	115.2	2.1
107	Pyribenzoxim	121.4	4.0	125.6	0.5
108	Pyridaben	129.9	7.9	132.0	3.4
109	Pyridaphenthione	114.9	6.3	111.7	2.2
110	Pyrimethanil	81.1	9.2	83.7	23.5
111	Pyrimidifen	121.7	9.3	126.8	4.1
112	Pyrimisulfan	122.5	5.2	104.0	5.0
113	Pyriproxyfen	113.8	2.5	116.2	0.4
114	Pyroquilon	87.1	7.6	85.7	19.5
115	Quinoclamine	121.6	3.6	104.4	12.8
116	Quintozen	117.1	6.0	113.0	7.2
117	Simazine	107.2	14.1	106.8	10.7
118	Simetryn	113.6	4.2	110.8	7.8

<LC-MS/MS>

No.	Name	1 $\mu$ g/L		5 $\mu$ g/L	
		Recovery (%)	C.V(%)	Recovery (%)	C.V(%)
119	Spiromesifen	129.3	1.2	122.9	3.2
120	Sulfoxaflor	125.7	5.6	126.3	1.3
121	Tebuconazole	114.0	7.2	109.8	9.1
122	Tebufenozide	128.9	0.7	128.8	1.6
123	Tebufenpyrad	108.5	11.5	116.6	1.7
124	Tebupirimfos	57.9	14.3	53.3	36.4
125	Terbutryn	111.3	9.0	113.0	10.9
126	Terbutylazine	95.1	10.7	99.3	13.0
127	Tetraconazole	116.2	14.7	116.9	8.1
128	Thiabendazole	109.4	5.4	102.1	9.9
129	Thiacloprid	117.9	2.5	123.6	2.3
130	Thiamethoxam	102.7	4.7	109.5	2.4
131	Thiobencarb	92.4	16.8	85.0	18.3
132	Tiadinil	122.0	7.7	119.6	1.4
133	Tolyfluanid	112.0	11.9	110.9	1.8
134	Triadimefon	117.2	2.0	118.6	4.4
135	Tricyclazole	108.4	4.2	117.1	5.0
136	Trifloxystrobin	114.3	3.7	119.1	5.2
137	Triflumizole	111.9	4.9	112.9	1.6
138	Triflumuron	117.4	10.2	109.2	10.3
139	Uniconazole	120.4	2.4	112.0	7.0

<GC-MS/MS>

No.	Name	5 $\mu$ g/L		25 $\mu$ g/L	
		Recovery (%)	C.V(%)	Recovery (%)	C.V(%)
1	Acrinathrin	113.4	5.3	107.0	9.8
2	Alachlor	80.4	0.5	82.3	10.9
3	Aldrin	52.2	10.3	45.6	21.8
4	BHC_ $\alpha$	43.6	9.4	45.0	12.0
5	BHC_ $\beta$	89.6	4.4	83.2	11.8
6	BHC_ $\gamma$	80.6	7.2	77.6	8.1
7	BHC_ $\delta$	97.2	2.1	91.7	9.8
8	BifenoX	129.8	6.5	120.7	6.2
9	Bifenthrin	80.3	1.7	79.6	5.2
10	Bromobutide	97.1	12.0	94.9	6.6
11	Bromopropylate	98.1	1.9	98.4	5.0
12	Butachlor	81.8	3.4	80.2	6.2
13	Carbophenothion	99.4	2.6	101.4	6.0
14	Chinomethionat	87.1	1.1	83.2	9.6
15	Chlordane-cis	99.0	11.2	98.9	5.0

## &lt;GC-MS/MS&gt;

No.	Name	5 $\mu$ g/L		25 $\mu$ g/L	
		Recovery (%)	C.V(%)	Recovery (%)	C.V(%)
16	Chlordane-trans	82.9	13.2	79.1	9.8
17	Chlorfenapyr	89.7	7.8	85.9	9.3
18	Chlorfluazuron	76.7	6.1	74.5	7.4
19	Chlorobenzilate	82.5	6.0	81.4	5.6
20	Chlorothalonil	80.7	2.3	82.4	10.8
21	Chlorpropham	82.4	2.7	85.4	12.6
22	Chlorpyrifos	82.8	8.5	86.7	13.9
23	Chlorpyrifos-methyl	77.6	18.5	71.9	12.2
24	Clomazone1	82.8	10.5	81.3	7.7
	Clomazone2	98.2	14.7	93.1	9.4
25	Cyflufenamid	91.4	9.6	86.5	9.6
26	Cyfluthrin	129.5	4.0	124.9	8.0
27	Cyhalofop-butyl	77.5	10.4	80.4	12.6
28	Cyhalothrin-L	100.1	3.8	96.5	8.0
29	Cypermethrin	106.4	0.9	108.9	11.0
30	Cyproconazole	109.9	8.0	98.2	17.9
31	Cyprodinil	102.3	5.5	93.9	13.5
32	DDD(2,4')	97.1	5.1	93.2	8.3
33	DDD(4,4')	90.7	6.0	91.0	9.0
34	DDE(2,4')	88.1	7.3	85.8	7.7
35	DDE(4,4')	101.0	10.4	92.7	10.3
36	DDT(2,4')	96.6	4.8	96.0	8.4
37	DDT(4,4')	107.4	5.6	101.3	7.1
38	Deltamethrin1	96.4	10.0	90.6	7.3
	Deltamethrin2	97.0	9.9	86.1	15.6
39	Dichlofluanid	83.0	4.1	77.2	8.5
40	Diclofop-methyl	85.7	8.0	78.4	10.9
41	Dicloran	104.9	3.8	95.3	11.8
42	Dicofol	85.9	5.8	78.7	10.6
43	Dieldrin	96.3	8.3	92.4	6.3
44	Diniconazole	101.4	5.6	100.3	7.9
45	Diphenamid	91.4	5.2	81.9	14.0
46	Diphenylamine	43.7	10.6	46.8	18.5
47	Dithiopyr	74.8	1.4	71.2	6.4
48	Endosulfan-alpha	84.9	11.6	85.4	9.2
49	Endosulfan-beta	103.7	7.0	105.9	10.7
50	Endosulfan-sulfate	108.8	5.2	97.5	17.4
51	Endrin	101.0	4.7	92.4	14.0
52	EPN	95.4	4.5	100.6	14.8
53	Esprocarb	78.9	0.7	81.5	12.0

<GC-MS/MS>

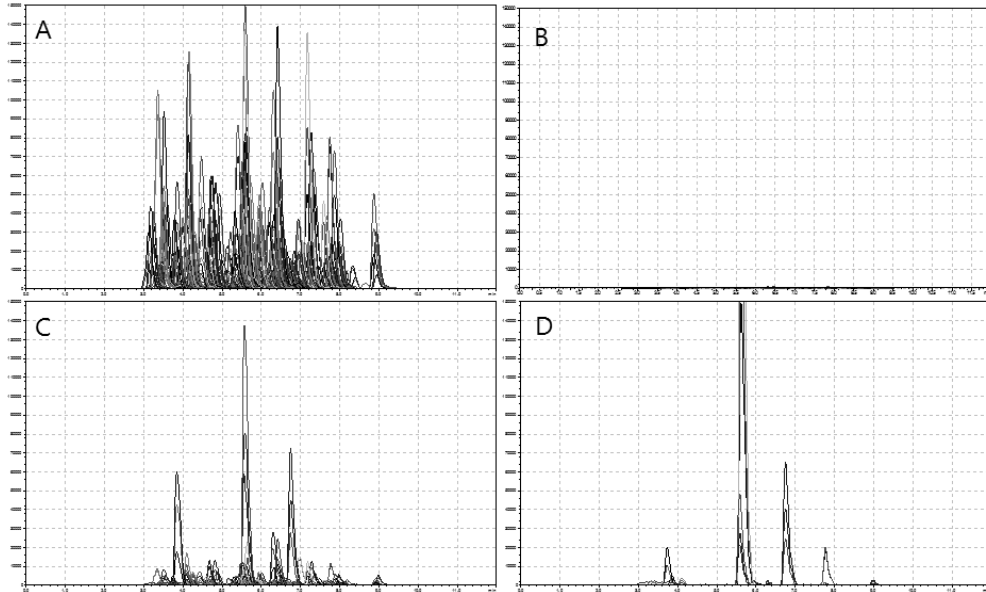
No.	Name	5 $\mu$ g/L		25 $\mu$ g/L	
		Recovery (%)	C.V(%)	Recovery (%)	C.V(%)
54	Ethalfuralin	52.5	18.0	49.5	19.9
55	Ethoprophos	72.5	0.5	71.3	7.8
56	Fenarimol	83.3	6.2	83.1	8.5
57	Fenitrothion	98.2	14.7	92.4	10.2
58	Fenpropathrin	107.3	3.8	107.9	10.8
59	Fenthion	101.2	2.1	94.3	11.3
60	Fenvalerate	101.3	4.1	96.6	8.8
61	Fipronil	89.5	6.2	87.2	7.7
62	Flucythrinate1	87.2	11.3	83.4	8.5
	Flucythrinate2	90.2	12.7	88.9	7.8
63	Fludioxonil	85.5	4.9	78.8	12.8
64	Folpet	110.1	8.6	111.5	9.9
65	Fthalide	94.2	5.1	90.7	8.1
66	Heptachlor	35.3	9.4	39.8	24.3
67	Heptachlor epoxide	83.0	2.4	73.9	18.4
68	Hexaconazole	115.2	6.3	112.5	7.7
69	Indanofan	92.0	3.5	86.6	10.2
70	Indoxacarb	108.1	3.2	106.3	7.8
71	Iprodione	105.6	5.5	105.7	8.7
72	Lufenuron	167.6	17.7	123.6	12.5
73	Malathion	97.3	9.1	105.1	18.2
74	Mepronil	109.3	4.8	101.3	12.1
75	Methoxychlor	80.3	4.9	76.3	9.0
76	Methyl-pentachlorophenyl sulfide	50.8	7.8	54.8	18.2
77	Molinate	33.9	10.6	37.2	20.7
78	Myclobutanil	89.1	7.1	84.0	10.0
79	Nuarimol	83.4	4.7	84.6	3.4
80	Oxadiazone	80.9	5.9	81.7	3.6
81	Oxyfluorfen	101.4	7.2	101.9	3.9
82	Paclobutrazol	106.8	6.0	112.2	6.8
83	Parathion	108.8	11.5	104.4	10.7
84	Parathion-methyl	93.6	4.6	91.1	8.3
85	Pendimethalin	101.2	1.8	104.9	5.0
86	Pentachloroaniline	91.7	17.9	86.3	14.1
87	Permethrin1	86.5	7.4	83.8	9.0
	Permethrin2	90.7	7.0	93.3	4.1
88	Phorate	111.8	2.0	50.8	13.1
89	Pirimiphos-ethyl	91.1	4.9	96.9	8.7
90	Pirimiphos-methyl	94.6	11.4	102.5	11.5
91	Probenazole	90.5	6.7	85.4	13.6

## &lt;GC-MS/MS&gt;

No.	Name	5 $\mu$ g/L		25 $\mu$ g/L	
		Recovery (%)	C.V(%)	Recovery (%)	C.V(%)
92	Procymidone	100.1	5.3	103.2	4.3
93	Profenofos	101.1	3.1	98.3	8.5
94	Propanil	118.4	2.9	112.2	12.8
95	Propiconazole1	95.4	14.6	96.8	3.4
	Propiconazole2	86.6	7.6	85.7	2.5
96	Prothiofos	88.9	3.3	84.0	13.4
97	Pyrifluquinazon	113.8	8.2	104.0	14.1
98	Pyriminobac-methyl(E)	99.1	6.2	91.1	13.3
99	Pyriminobac-methyl(Z)	95.6	2.2	94.3	7.9
100	Silafluofen	91.9	5.5	89.4	7.7
101	Tebupirimfos	76.6	4.0	73.4	8.4
102	Tefluthrin	78.6	4.6	74.4	9.4
103	Tetradifon	84.6	9.1	83.5	7.9
104	Thiazopyr	91.3	3.1	96.3	14.9
105	Thifluzamide	106.6	6.1	105.7	8.1
106	Tolclofos-methyl	78.7	16.7	72.9	12.1
107	Tralomethrin	85.6	4.4	87.5	2.6
108	Zoxamide	106.2	4.9	100.5	10.4

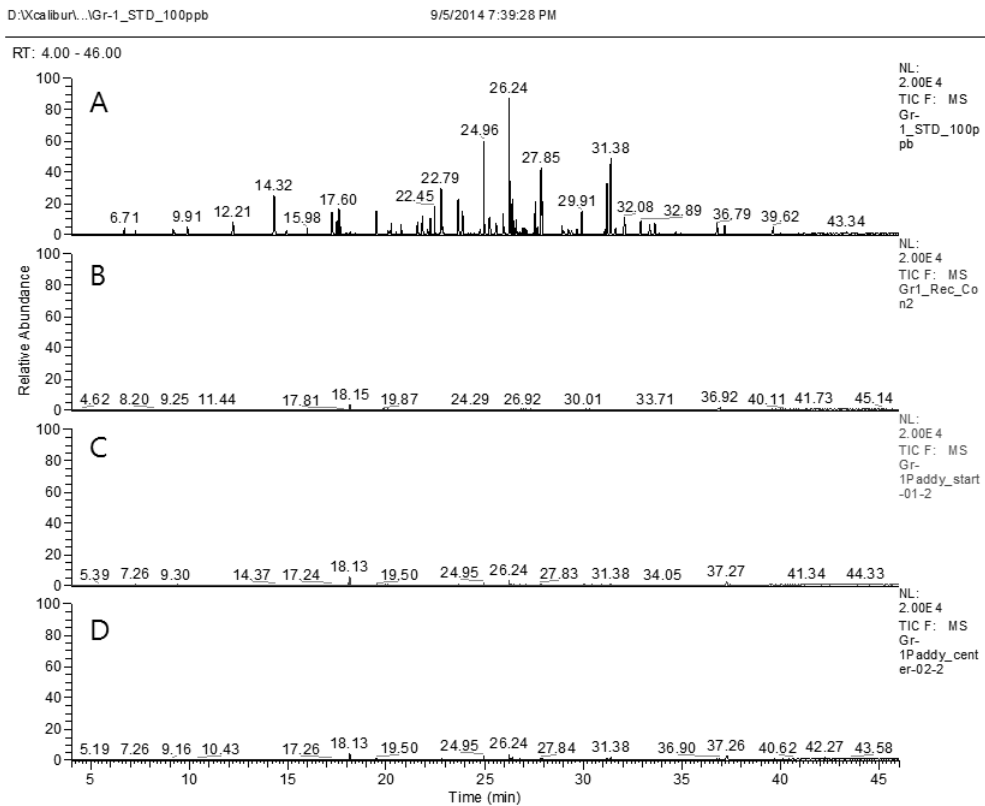
<Appendix 9> TIC of real water samples by LC-MS/MS

(A : Matrix matched standard 100 ng, B: Water control, C: Underground water sample, D: Paddy water sample)



<Appendix 10> TIC of real water samples by GC-MS/MS (Group 1)

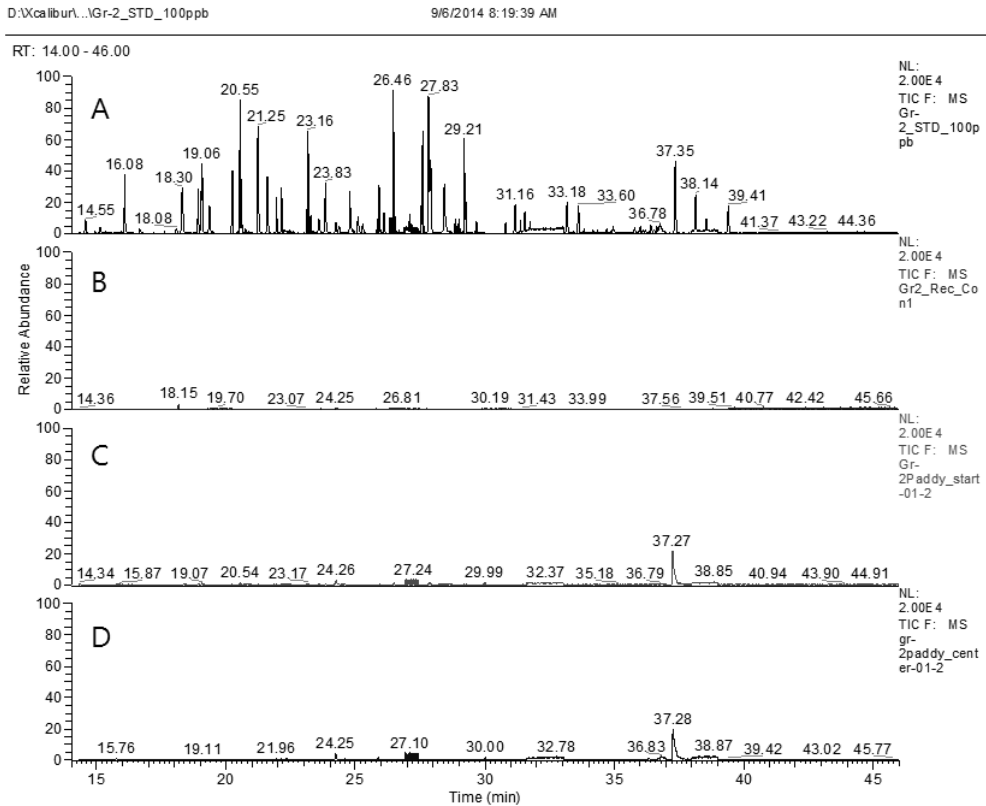
(A : Matrix matched standard 200 ng, B: Water control, C: Underground water sample, D: Paddy water sample)



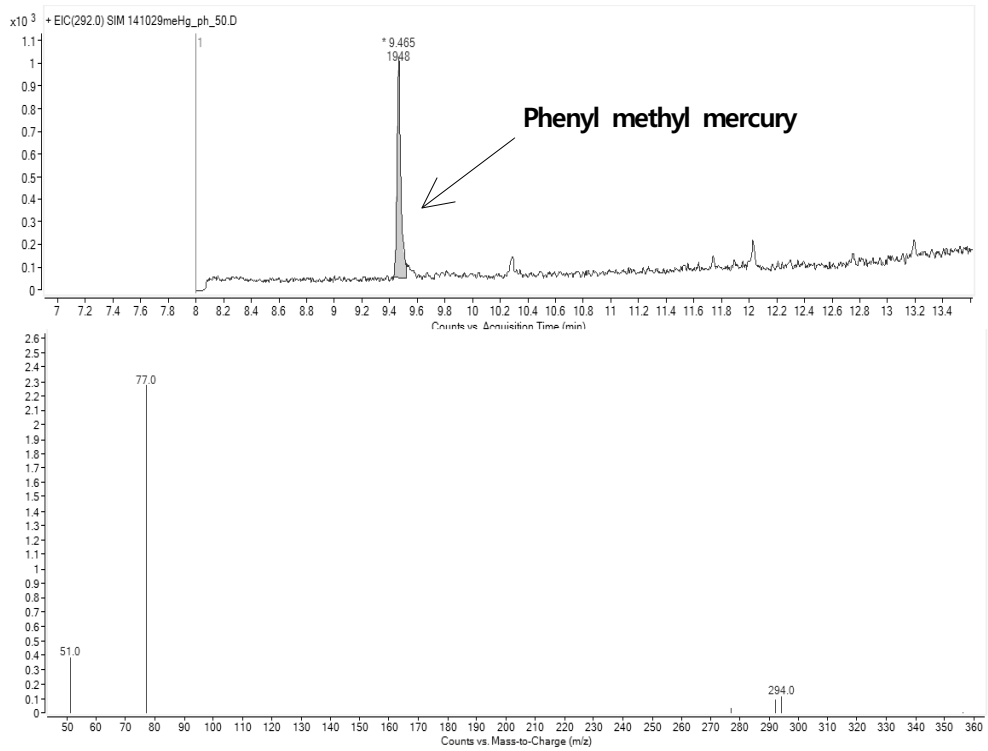
■ 환경오염 현안대응 다매체 오염원 탐색 및 추적기법 정립(I)

<Appendix 11> TIC of real water samples by GC-MS/MS (Group 2)

(A : Matrix matched standard 200 ng, B: Water control, C: Underground water sample, D: Paddy water sample)



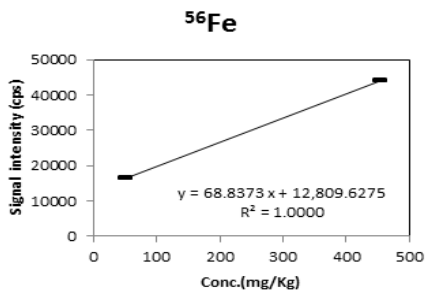
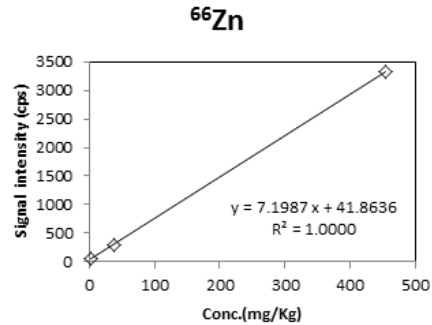
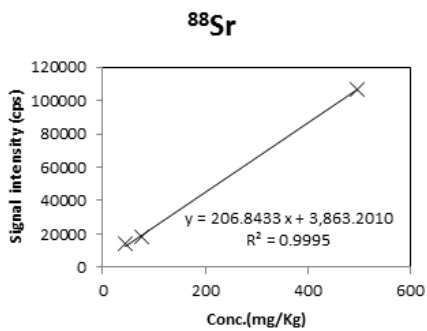
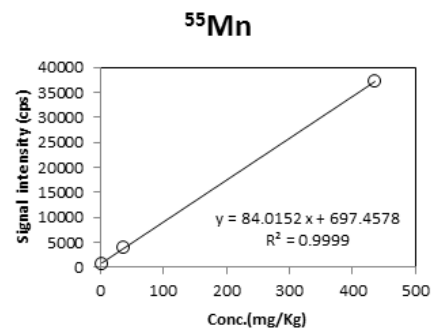
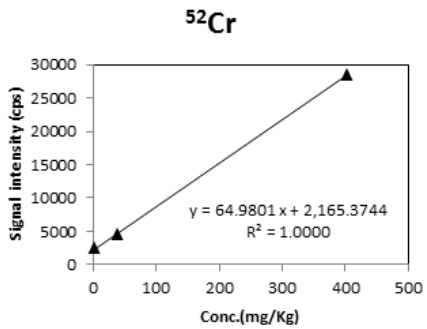
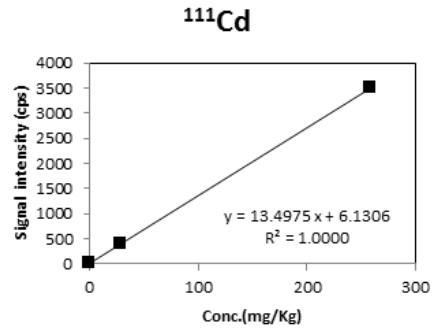
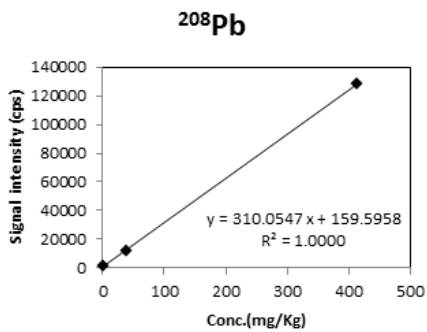
## &lt;Appendix 12&gt; TIC and spectrum of phenyl methyl mercury by GC-MS/MS



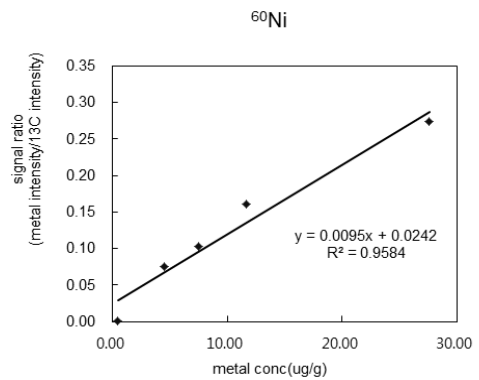
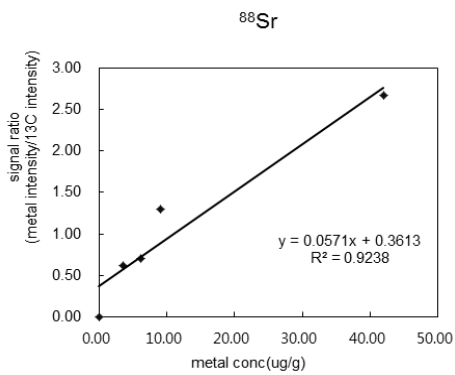
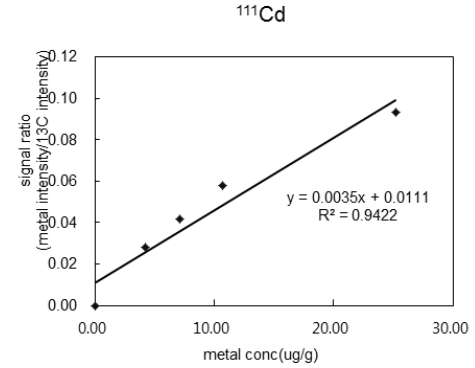
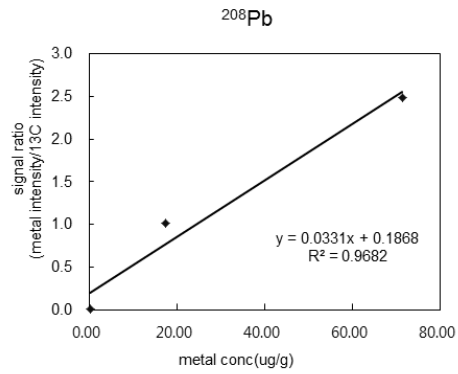
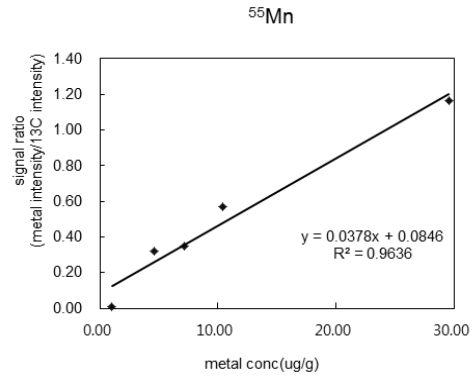
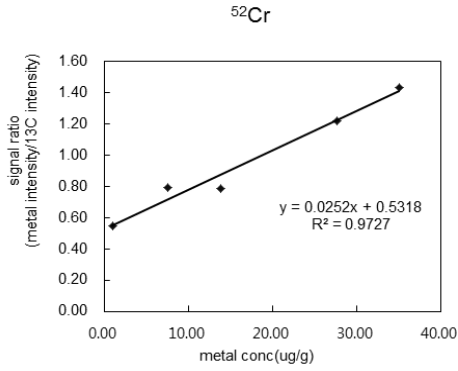
<Appendix 13> Sampling sites and species identification of wood samples by the zinc refinery

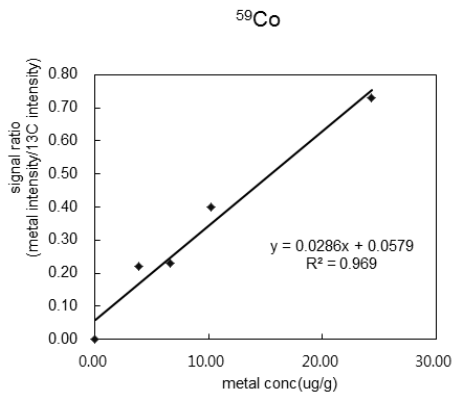
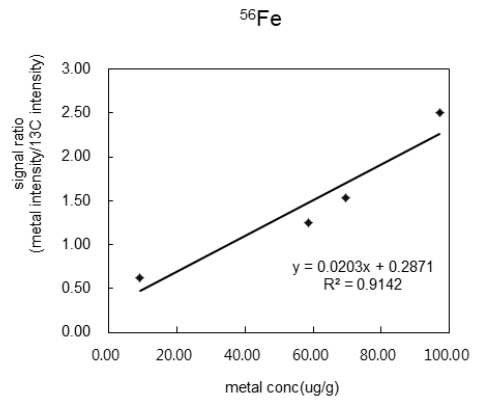
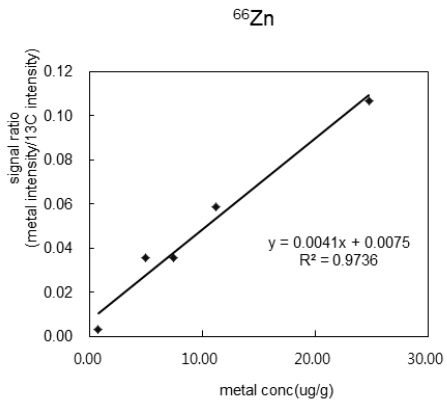
Code	GPS	Note	Species
S1	37 2 ' 43 "N 129 3 ' 41 "E	Station A	Momi Fir Japanese Fir <i>Abies firma</i> S. etZ
SN1	37 2 ' 41 "N 129 3 ' 43 "E	The north site of zinc refinery	Pine <i>Pinus densiflora</i>
S2	37 2 ' 35 "N 129 3 ' 40 "E	The east site of zinc refinery	Japanese larch <i>Larix leptolepis</i>
S3	37 2 ' 23 "N 129 3 ' 38 "E	The south site of zinc refinery	Pine <i>Pinus densiflora</i>
S4	37 2 ' 30 "N 129 3 ' 40 "E	The south site of zinc refinery	Japanese larch <i>Larix leptolepis</i>
S5	37 2 ' 8 "N 129 3 ' 21 "E	GT plant (2.43 km south of zinc refinery)	Pine <i>Pinus densiflora</i>
S6	37 1 ' 55 "N 129 3 ' 42 "E	2.6 km south of zinc refinery	Pine <i>Pinus densiflora</i>
S7	37 1 ' 22 "N 129 4 ' 17 "E	3.95 km south of zinc refinery	Pine <i>Pinus densiflora</i>
S8	37 1 ' 25 "N 129 4 ' 12 "E	4.21 km south of zinc refinery	Pine <i>Pinus densiflora</i>
S9	37 1 ' 25 "N 129 4 ' 12 "E	5.7 km south of zinc refinery	Korean pine <i>Pinus koraiensis</i>
S10	37 0 ' 50 "N 129 4 ' 21 "E		Pine <i>Pinus densiflora</i>
S11	37 0 ' 19 "N 129 4 ' 24 "E	6.93 km south of zinc refinery	Pine <i>Pinus densiflora</i>
S12	37 0 ' 7 "N 129 4 ' 44 "E	8.74 km south of zinc refinery	Pine <i>Pinus densiflora</i>
S13	36 59 ' 30 "N 129 5 ' 1 "E	Station B (10.12 km south of zinc refinery)	Pine <i>Pinus densiflora</i>
B1	37 1 ' 36 "N 128 58 ' 59 "E	The mountain C (6.4 km west of zinc refinery)	Korean pine <i>Pinus koraiensis</i>
B2	37 1 ' 36 "N 128 58 ' 59 "E		Japanese larch <i>Larix leptolepis</i>
B3	37 1 ' 36 "N 128 58 ' 59 "E		Pine <i>Pinus densiflora</i>

## &lt;Appendix 14&gt; Standard curves of 9 heavy metals for Glass SRMs



<Appendix 15> Standard curves of 9 heavy metals for matrix matched calibration cellulose materials





## 참 고 문 헌

1. F. Wombacher, M. Rehkämper, K. Mezger, C. Münker, Stable isotope compositions of cadmium in geological materials and meteorites determined by multiple-collector ICPMS, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2003**, 67(23), 4639-4654.
2. D.J. Weiss, B. Koberc, A. Dolgoplova, K. Gallagher, B. Spiro, G. Le Roux, T.F.D. Mason, M. Kylander, B.J. Coles, Accurate and precise Pb isotope ratio measurements in environmental samples by MC-ICP-MS, *International Journal of Mass Spectrometry*, **2004**, 232(3), 205-215.
3. L. Yang, Accurate and precise determination of isotopic ratios by MC-ICP-MS: A review, **2009**, 28(6), 990-1011.
4. A.J. Pietruszka and A.D. Reznik, Identification of a matrix effect in the MC-ICP-MS due to sample purification using ion exchange resin: An isotopic case study of molybdenum, *International Journal of Mass Spectrometry*, **2008**, 270, 23-30.