

Research Article



CrossMark

Open Access

축산물 중 CS₂ 포집방법을 이용한 Dithiocarbamate계 살균제 분석법 개발 및 검증

조형욱¹, 선정훈¹, 허효민¹, 이상협², 김장억², 문준관^{3*}

¹한경대학교 산학협력단 한살림농식품분석센터, ²경북대학교 응용생명과학부, ³한경대학교 식물자원조경학부

Development and Validation of Dithiocarbamates Fungicide Analytical Method using CS₂ Trap Method in Livestock Product

Hyeong-Wook Jo¹, Jung-Hun Sun¹, Hyo-Min Heo¹, Sang-Hyeob Lee², Jang-Eok Kim² and Joon-Kwan Moon³
(¹Hansalim Agro-Food Analysis Center, Hankyong National University Industry Academic Cooperation Foundation, Suwon 16500, Korea, ²School of Applied Biosciences, Kyongbuk National University, ³School of Plant Resources and Landscape Architecture, Hankyong National University, Anseong 17579, Korea)

Received: 9 June 2021/ Revised: 22 June 2021/ Accepted: 23 June 2021

Copyright © 2021 The Korean Society of Environmental Agriculture

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

ORCID

Hyeong-Wook Jo
<https://orcid.org/0000-0002-2271-9767>

Jung-Hun Sun
<https://orcid.org/0000-0003-1531-9690>

Hyo-Min Heo
<https://orcid.org/0000-0001-7987-3450>

Sang-Hyeob Lee
<https://orcid.org/0000-0002-5931-3947>

Jang-Eok Kim
<https://orcid.org/0000-0003-1412-9393>

Joon-Kwan Moon
<https://orcid.org/0000-0001-9944-7475>

Abstract

BACKGROUND: Dithiocarbamate fungicides have been used in crop cultivation for diseases protection and treatment. And cultivated agricultural products were used as feedstuff, and residual pesticides are likely to be absorbed and transferred to livestock. But the maximum residue limits (MRLs) were not established for dithiocarbamate fungicides in livestock products, and thus an analysis method was developed and validated for dithiocarbamate fungicides to establish MRLs.

METHODS AND RESULTS: Samples were prepared using CS₂ trap method and detected with UV/VIS spectrophotometer. Calibration line (0.1 ~ 10 µg/mL) was linear with $r^2 > 0.99$. For validation, the recovery tests were carried out at three

fortification levels (MLOQ, 10 MLOQ and 50 MLOQ) from livestock samples (egg, milk, beef, pork, and chicken). The results for mancozeb, propineb, and thiram ranged between 76.8 to 109.6%, 79.4 to 108.8%, and 80.2 to 107.8%, respectively and % RSD (relative standard deviation) values were below 9.5%. Furthermore, inter-laboratory analysis was performed to validate the method.

CONCLUSION: All values were corresponded with the criteria ranges requested by both the CODEX (CAC/GL 40-1993, 2003) and MFDS guidelines (2016). This might be used as an official analytical method for determination of dithiocarbamate fungicides at established MRLs and monitoring.

Key words: Livestock Product, CS₂ Trap Method, Dithiocarbamates, Fungicide, UV/VIS Spectrophotometer

*Corresponding author: Joon-Kwan Moon
Phone: +82-31-670-5083; Fax: +82-31-670-5089;
E-mail: jkmoon@hknu.ac.kr

서 론

Dithiocarbamate계 살균제는 낮은 독성과 높은 살균력으로 작물에 많이 사용되고 있는 농약이다[1,2]. 또한 작용기작이 특정되어 있지 않고 넓은 적용범위를 가지고 있어 다양한 작물과 다양한 병해에 대하여 예방 및 치료의 목적으로 사용되고 있다[3]. Dithiocarbamate계 농약은 ferbam, mancozeb, maneb, metiram, nabam, propineb, thiram, zineb 및 ziram 등이 있으며, 이 중 한국에서는 mancozeb, propineb 및 thiram 등 3종이 농산물 재배를 위하여 등록 및 사용되고 있다. Mancozeb는 단제와 합제를 포함하여 23품목이 감 등 26작물, 갈색무늬병 등 23병해에 대하여 사용되고 있고, propineb은 단제와 합제를 포함하여 14품목이 감 등 47작물, 갈색무늬병 등 28병해에 대하여 사용되고 있으며, thiram은 단제와 합제를 포함하여 7품목이 감 등 25작물, 갈색무늬병 등 22병해에 대하여 사용되고 있다. Dithiocarbamate계 살균제의 잔류물의 정의는 국내·외 기관 모두 CS₂로 정의하고 있으며, 한국에서는 농산물 중 가지 등 101품목에 대하여 0.05 ~ 7.0 mg/kg 범위로 설정(잠정허용기준 포함)되어 관리되고 있다. 하지만 잔류허용기준 초과에 따른 용도변경 및 재배 목적에 따라 가축의 사료로 이용될 경우, 작물에서 축산물로 잔류물질이 이행될 가능성을 가지고 있으며, 축산물에서도 허용물질관리제도(Positive List System, PLS) 시행이 예정되어 있어 축산물 중 잔류농약에 대한 관리가 필요하다[4]. CODEX에서는 축산물 중 dithiocarbamate계 농약들의 잔류허용기준(알 0.05 mg/kg, 우유 0.05 mg/kg, 포유류고기 0.05 mg/kg, 가금류고기 0.1 mg/kg, 가금류부산물 0.1 mg/kg)이 설정되어 있으나 국내 축산물 중 잔류허용기준은 설정되어 있지 않다. 또한 잔류물을 분석하기 위한 분석방법으로 식품공전에서는 농산물에 대한 분석법은 고시되어 있지만 축산물에 대해서는 고시가 되어 있지 않다. 국외에서 LC-MS/MS 또는 유도체화를 시켜 HPLC를 이용한 분석법이 있지만 단일성분만 분석하거나, PB group(propineb), EB group (mancozeb, maneb, milneb, zineb, polycarbamate) 또는 DD group (ferbam, nickel dimethyldithiocarbamate, thiuram, ziram) 등 그룹별로 분석하는 방법이기 때문에 잔류물의 정의에 따라 CS₂로 환산하기 까다롭거나 불가능한 경우가 많고[2,5-12], 특히 CS₂ 포집방법을 활용하여 축산물에 적용한 사례가 없다.

따라서 본 연구에서는 dithiocarbamate계 살균제를 분석할 수 있는 시험법을 축산물 5종(달걀, 우유, 소고기, 돼지고기, 닭고기)에 모두 적용할 수 있도록 개발하여 국내외의 사육 및 수입 축산물에 대한 안전관리의 기초자료로 활용하고자 하였다.

재료 및 방법

시약 및 재료

CS₂ (99.9%) 표준품은 Sigma-Aldrich (St. Louis, Mo, USA)에서 구입하여 사용하였다. 회수율시험에 사용한 농약은 다이센엠-45 수화제(mancozeb 75%, 팜한농)안트라콜 수화제

(propineb 70%, 바이엘크롭사이언스), 참조제 수화제(thiram 40%, 동방아그로)를 구매하여 사용하였으며, ethanol은 HPLC 등급으로 Fisher Scientific에서 구입하여 사용하였다. Sodium hydroxide beads (extra pure, 97%)은 대정화금 (Korea)에서 구매하였으며, Copper(II) acetate monohydrate (ACS reagent, ≥ 98%), diethanolamine (≥ 98%), Tin(II) chloride dihydrate (ACS reagent, ≥ 98%)는 Sigma-Aldrich (St. Louis, Mo, USA)에서 구입하여 사용하였다. Hydrochloric acid (35~40%, electronic grade)는 Chemi Top Co. (Korea)에서 구입하였고 nitric acid (96%, electronic grade)는 J.T Baker (PA, USA)에서 구입하여 사용하였다. 시험법 대상 축산물인 달걀, 우유, 등심, 삼겹살 및 닭다리살은 각각 축산물 대표 5종인 알, 우유, 소고기, 돼지고기 및 닭고기의 대표 축산물에 해당하며 모두 친환경인증 또는 무항생제 인증 축산물을 구입하였다. 달걀은 30알 이상 알끈을 제거하였고, 우유는 일반 우유, 고기류는 초저온 냉동고에 보관 뒤 드라이아이스를 이용하여 분쇄·균질화 한 후 폴리에틸렌병에 담아 -20℃ 이하에서 냉동보관 하였다.

표준검량선 용액 조제

CS₂ 표준물질 20.02 mg을 에탄올 5 mL가 포함되어 있는 20 mL 부피플라스크에 넣고 에탄올로 정용하여 첨가하여 1,000 µg/mL의 표준원액을 조제 (단, 휘발성이 강하므로 7일 마다 조제하여야 한다)하였으며, 1,000 µg/mL의 표준원액을 에탄올로 희석하여 100 µg/mL의 표준용액을 조제한 뒤, 발색시약 15 mL 및 표준용액 5 mL로 반응시켜 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 및 10.0 µg/mL의 농도로 검량선을 작성하였다. 발색시약은 식품공전 및 Cullen's 발색시약[13]을 참고하여 Cooper(II) acetate monohydrate 0.12 g과 diethanolamine 25 g을 에탄올에 용해시켜 250 mL로 조제한 후 냉장보관하여 사용하였다. 단, 발색시약은 5일마다 재조제하여야 하며, 검량선 작성 및 시료 전처리 시 발색반응이 일어난 뒤 30분 후에는 발색이 급속하게 감소하므로 이 시간내에 흡광도를 측정하여야 한다.

기기분석 조건

발색반응의 흡광도를 측정하기 위하여 Biochrom사 (UK)의 Libra S222 (software Ver.: Resolution Ver. 2.2.0.0)를 사용하였으며, 실험실간 교차검증을 위하여 사용한 UV/Vis spectrophotometer는 Scinco사 (Korea)의 S-3100을 사용하였다. 분석파장은 405 nm 및 435 nm로 측정하였으며, 모든 분석은 전처리 완료 후 30분 이내로 완료하였다.

전처리 시험법

Dithiocarbamate계 살균제들은 100℃ 이상에서 산분해 시, CS₂로 분해되는데 이를 포집하여 분석하여야 한다. 전처리에 사용되는 CS₂ 포집장치는 Fig. 1과 같으며, 삼구플라스크, trap A 및 trap B를 설치하였다. 500 mL 삼구플라스크에 시료 100 g과 6 N 황산용액 200 mL 및 Tin(II) chloride dihy-



Fig. 1. CS₂ trap.

drate 4 g을 차례로 가하고, trap A에는 황화수소를 포집하기 위한 10% NaOH 10 mL, trap B에는 CS₂를 포집하기 위한 Cullen 발색시약 15 mL를 넣어 모든 장치를 연결하였다. 삼구플라스크 한 쪽 입구는 마개로 막고 다른 쪽 입구는 공기 또는 질소를 불어줄 수 있는 튜브를 연결하여 trap B에서의 기포 속도가 초당 약 2~3 방울이 올라오도록 주입하였다. 각 장치들이 중간중간에 새지 않음을 확인한 후 냉각관에 냉각수를 흘려보내고 히팅멘틀로 가열하여 플라스크 내의 시료가 끓은 후 약 20분간 더 반응시켰다. 반응이 완료되면 약 5분간 방냉한 후 20 mL 용량의 플라스크에 trap B의 액을 받아 에탄올로 20 mL 표선까지 채운 후 8분간 반응시켜 시험용액으로 사용하였다.

시험법의 유효성검증

확립된 시험법의 유효성을 검증하기 위하여 CODEX의 가이드라인 및 식품의약품안전평가원의 '식품 등 시험법 마련 표준절차에 가이드라인'에 근거하여 직선성 (linearity), 기기상 검출한계 (instrument limit of detection, ILOD)와 방법 정량한계 (method limit of quantitation, MLOQ), 정확성 (accuracy) 및 반복성 (repeatability)에 대하여 검증하였다. 직선성은 검량선을 작성하고 검량선의 결정계수 (coefficient of correlation, r^2)를 구하여 평가하였으며, 바탕시료의 흡광도를 제외한 최저흡광도를 측정하여 기기상검출한계 및 방법 정량한계를 설정하였다. 시험의 정확성 및 반복성을 검증하기 위하여 무처리 시료에 시험농약을 첨가하여 회수율 시험을 진행하였다. 대표 축산물 5품목에 대하여 처리농도는 CS₂로 환산하여 0.025, 0.25 및 1.25 mg/kg이 되도록 첨가하여 각각 5반복 실험을 수행하였고 평균 회수율 및 상대표준편차 (relative standard deviation, RSD)를 산출하여 시험법의 정확성 및 반복성을 평가하였다. 또한, 경북대학교와 실험실간 유효성검증을 진행하여 시험법의 유효성을 확인하였다.

결과 및 고찰

기기분석조건 확립

발색반응의 흡광도를 405 및 435 nm에서 측정한 결과,

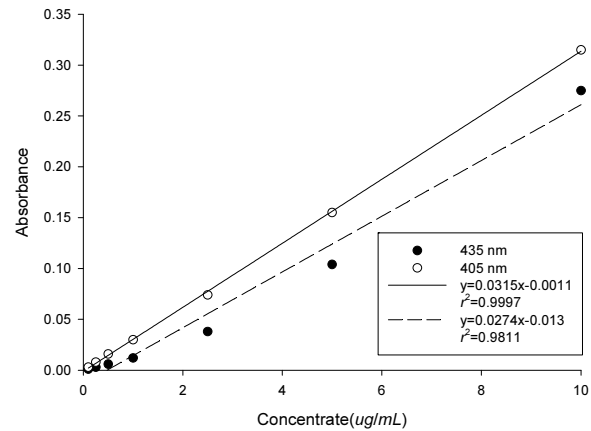


Fig. 2. CS₂ Standard curve.

식품공전 및 Cullen[13]은 435 nm에서 가장 높은 흡광도를 나타냈었지만 본 시험법에서는 405 nm에서 직선성이 양호하였다(Fig 2). 이는 Cu와 CS₂와 킬레이트 결합 시, 최적과장이 상이하다고 보고하였고[13], Cu²⁺/CS₂의 몰랄비율 효과에서 405 nm 부근이 1,1-chelate 및 1,2-chelate 결합의 효과가 증첩됨에 따라 본 연구에서 측정 시 405 nm에서 검량선의 직선성이 양호했던 것으로 판단된다. 따라서 흡광도 측정을 위한 405 nm를 최적과장으로 선택하였다.

전처리 시험법

식품공전에서는 농산물 중 dithiocarbamate계 살균제 전처리방법에서 산분해 시, 염산을 첨가하도록 되어 있지만 축산물을 대상으로 시험했을 경우, 우유에서는 3성분 (mancozeb, propineb 및 thiram)에 대하여 70 ~ 110% 범위를 만족하였지만, 돼지고기, 닭고기 및 달걀에서는 propineb 및 thiram에 대하여 유효성 범위를 만족하였고 mancozeb에 대해서는 만족하지 못하였으며 농도가 높을수록 회수율 효율이 저하되었다. 이는 축산물 시료에서는 고농도일 때, 산분해가 모두 되지 않아 회수율이 낮은 것으로 판단되었다. 이에 따라 기존 시험법 첨가량(시료 100 g, 6 N HCl 200 mL, SnCl₂ 4g)에서 산화제 첨가(염화주석의 함량, ascorbic acid 첨가) 및 질산 용액으로 변경하여 회수율 시험을 진행하였다. 산화제로 사용되는 염화주석의 함량을 기존 4 g에서 8 g, 12 g 및 16 g으로 변화를 주었지만 회수율은 변화가 없었으며, 기존 시험법에서 ascorbic acid 4 g을 추가로 첨가하였을 때에도 회수율은 저조하였다. 하지만 6 N 염산 대신 6 N, 9 N 및 12 N 질산으로 변경하여 시험을 진행하였을 경우, 50LOQ 수준에서 모두 70~110%를 만족하였다. 따라서 최종 전처리 시험법으로 6 N 염산 대신 6 N 질산 200 mL를 사용하여 분해하는 방법을 선택하였다.

시험법의 유효성검증

0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 및 10.0 μg/mL의 농도로 405 nm에서 검량선을 작성하여 직선성을 확인한 결과, 결정계수(r^2) 0.99이상으로 높은 직선성을 확인할 수 있었으며, 405 nm의 기기상 검출한계는 0.1 μg/mL이었으며, 농축배수

를 고려한 방법정량한계는 0.025 mg/kg이었다. 시험법의 정량한계, 정량한계 10배 및 정량한계 50배 수준인 0.025, 0.25 및 1.25 mg/kg의 처리농도로 5반복 회수율 시험 결과를 바탕으로 시험법의 정확성, 정밀도 및 반복성을 확인하였다. 그 결과 mancozeb의 평균 회수율은 79.0~108.1%, propineb의 평

균 회수율은 83.5~105.2%, thiram의 평균 회수율은 87.7~103.5% 이었고 RSD는 각각 8.3, 9.5 및 7.8% 이하로(Table 1, Fig. 3), CODEX 가이드라인 및 식품의약품안전평가원 가이드라인에 모두 만족하여 축산물 중 잔류하는 dithiocarbamate계 살균제를 분석하는데 적합함을 확인할 수 있었다.

Table 1. The recovery results of mancozeb, propineb and thiram in livestock product

Livestock	Compound	Fortification level(mg/kg)	Recovery					Ave. ^{a)} (%)	SD	RSD ^{b)} (%)	
			repeat 1	repeat 2	repeat 3	repeat 4	repeat 5				
Egg	Mancozeb	0.025	92.2	112.7	97.4	102.5	107.6	102.5	8.1	7.9	
		0.25	79.9	78.9	77.9	79.4	78.9	79.0	0.8	1.0	
		1.25	85.4	85.4	85.9	85.6	85.6	85.6	0.2	0.2	
	Propineb	0.025	99.9	110.2	99.9	102.5	97.4	102.0	4.9	4.8	
		0.25	90.4	91.2	91.2	91.0	91.0	90.9	0.3	0.4	
		1.25	101.1	103.2	100.7	98.1	100.0	100.6	1.9	1.8	
	Thiram	0.025	101.6	96.2	90.9	98.9	104.2	98.4	5.1	5.2	
		0.25	103.7	101.0	97.6	100.0	102.9	101.0	2.4	2.4	
		1.25	94.0	94.1	93.9	94.0	94.2	94.0	0.1	0.1	
	Milk	Mancozeb	0.025	98.9	107.0	109.6	104.2	101.6	104.3	4.2	4.1
			0.25	83.1	85.8	85.8	86.9	87.4	85.8	1.7	1.9
			1.25	100.8	101.2	101.6	101.7	101.9	101.5	0.4	0.4
Propineb		0.025	88.2	104.2	96.2	90.9	88.2	93.6	6.8	7.3	
		0.25	102.4	107.2	108.8	103.2	104.2	105.2	2.7	2.6	
		1.25	95.6	96.1	96.9	96.2	96.2	96.2	0.5	0.5	
Thiram		0.025	88.2	96.2	82.9	80.2	90.9	87.7	6.4	7.3	
		0.25	100.2	100.2	97.8	104.2	101.0	100.7	2.3	2.3	
		1.25	98.2	101.8	101.5	102.6	102.8	101.4	1.9	1.8	
Beef		Mancozeb	0.025	112.7	107.6	115.3	102.5	102.5	108.1	5.8	5.4
			0.25	81.0	82.5	82.0	81.7	81.7	81.8	0.6	0.7
			1.25	81.7	81.9	81.9	82.0	81.6	81.8	0.2	0.2
	Propineb	0.025	87.1	79.4	84.6	76.8	89.7	83.5	5.3	6.4	
		0.25	96.1	95.8	96.6	97.8	97.6	96.8	0.9	0.9	
		1.25	98.6	98.9	98.9	99.0	99.1	98.9	0.2	0.2	
	Thiram	0.025	94.8	105.0	92.2	110.2	107.6	102.0	8.0	7.8	
		0.25	107.0	102.5	102.2	102.2	101.4	103.1	2.3	2.2	
		1.25	102.7	103.3	101.9	104.1	105.7	103.5	1.5	1.4	
	Pork	Mancozeb	0.025	76.8	76.8	82.0	84.6	79.4	79.9	3.4	4.2
			0.25	104.2	103.4	107.0	105.0	108.1	105.6	1.9	1.8
			1.25	105.2	104.8	105.2	105.0	105.0	105.0	0.2	0.2
Propineb		0.025	102.5	107.6	87.1	89.7	105.0	98.4	9.3	9.5	
		0.25	95.0	96.8	93.5	99.6	100.2	97.0	2.9	2.9	
		1.25	101.3	100.6	101.4	100.9	102.0	101.2	0.6	0.6	
Thiram		0.025	82.9	96.2	98.9	88.2	104.2	94.1	8.5	9.1	
		0.25	104.8	99.4	107.8	95.4	105.6	102.6	5.0	4.9	
		1.25	102.2	104.0	102.4	102.3	103.0	102.8	0.7	0.7	
Chicken		Mancozeb	0.025	94.8	99.9	82.0	87.1	84.6	89.7	7.5	8.3
			0.25	94.8	100.6	96.6	94.8	96.1	96.6	2.4	2.5
			1.25	94.3	94.4	94.1	93.9	94.8	94.3	0.3	0.4
	Propineb	0.025	84.6	79.4	92.2	94.8	82.0	86.6	6.6	7.7	
		0.25	91.2	93.8	92.2	94.0	93.0	92.8	1.1	1.2	
		1.25	102.6	102.4	102.6	102.4	102.9	102.6	0.2	0.2	
	Thiram	0.025	93.5	85.5	90.9	98.9	88.2	91.4	5.1	5.6	
		0.25	101.3	98.4	100.2	102.4	101.6	100.8	1.5	1.5	
		1.25	99.6	91.5	90.9	100.3	100.0	96.4	4.8	5.0	

^{a)} Average

^{b)} Relative standard deviation

Table 2. Inter-laboratory validation result of analytical method for dithiocarbamates fungicides in samples

Livestock	Compound	Fortification level(mg/kg)	Average recovery \pm RSD ^{a)} (%)		Ave. ^{d)} (%)	RSD ^{e)} (%)
			Lab 1 ^{b)}	Lab 2 ^{c)}		
Egg	Mancozeb	0.025	102.5 \pm 7.9	84.5 \pm 4.8	93.5	13.6
		0.25	79.0 \pm 1.0	88.3 \pm 8.6	83.7	7.9
		1.25	85.6 \pm 0.2	87.0 \pm 5.0	86.3	1.1
	Propineb	0.025	102.0 \pm 4.8	84.9 \pm 3.5	93.5	12.9
		0.25	90.9 \pm 0.4	96.5 \pm 9.5	93.7	4.2
		1.25	100.6 \pm 1.8	93.0 \pm 8.1	96.8	5.6
	Thiram	0.025	98.4 \pm 5.2	89.6 \pm 6.6	94.0	6.6
		0.25	101.0 \pm 2.4	87.5 \pm 9.9	99.3	2.5
		1.25	94.0 \pm 0.1	93.0 \pm 9.9	93.5	0.8
Milk	Mancozeb	0.025	104.3 \pm 4.1	95.9 \pm 5.6	100.1	5.9
		0.25	85.8 \pm 1.9	90.9 \pm 9.9	88.4	4.1
		1.25	101.5 \pm 0.4	88.0 \pm 7.1	94.8	10.1
	Propineb	0.025	93.6 \pm 7.3	87.4 \pm 4.9	90.5	4.8
		0.25	105.2 \pm 2.6	95.8 \pm 9.9	100.5	6.6
		1.25	96.2 \pm 0.5	81.9 \pm 2.0	89.1	11.4
	Thiram	0.025	87.7 \pm 7.3	87.6 \pm 9.6	87.7	0.1
		0.25	100.7 \pm 2.3	98.2 \pm 9.9	99.5	1.8
		1.25	101.4 \pm 1.8	91.8 \pm 8.8	96.6	7.0
Beef	Mancozeb	0.025	108.1 \pm 5.4	87.8 \pm 5.5	98.0	14.7
		0.25	81.8 \pm 0.7	90.3 \pm 9.9	86.1	7.0
		1.25	81.8 \pm 0.2	83.8 \pm 3.5	82.8	1.7
	Propineb	0.025	83.5 \pm 6.4	85.8 \pm 5.7	84.7	1.9
		0.25	96.8 \pm 0.9	91.6 \pm 9.6	94.2	3.9
		1.25	98.9 \pm 0.2	82.2 \pm 1.2	90.6	13.0
	Thiram	0.025	102.0 \pm 7.8	108.1 \pm 5.4	105.1	4.1
		0.25	103.1 \pm 2.2	81.8 \pm 0.7	92.5	16.3
		1.25	103.5 \pm 1.4	81.8 \pm 0.2	92.7	16.6
Pork	Mancozeb	0.025	79.9 \pm 4.2	93.6 \pm 9.3	82.2	4.0
		0.25	105.6 \pm 1.8	87.7 \pm 3.1	99.6	8.5
		1.25	105.0 \pm 0.2	91.6 \pm 8.7	96.4	12.7
	Propineb	0.025	98.4 \pm 9.5	83.9 \pm 6.4	91.2	11.2
		0.25	97.0 \pm 2.9	91.6 \pm 9.2	94.3	4.0
		1.25	101.2 \pm 0.6	95.0 \pm 8.7	98.1	4.5
	Thiram	0.025	102.6 \pm 4.9	89.7 \pm 8.3	87.0	11.5
		0.25	102.8 \pm 0.7	96.6 \pm 2.5	104.1	2.0
		1.25	91.4 \pm 5.6	94.3 \pm 0.4	103.9	1.5
Chicken	Mancozeb	0.025	89.7 \pm 8.3	91.6 \pm 8.7	90.7	1.5
		0.25	96.6 \pm 2.5	89.6 \pm 8.9	93.1	5.3
		1.25	94.3 \pm 0.4	86.6 \pm 5.6	90.5	6.0
	Propineb	0.025	86.6 \pm 7.7	92.6 \pm 6.8	89.6	4.7
		0.25	92.8 \pm 1.2	88.1 \pm 4.9	90.5	3.7
		1.25	102.6 \pm 0.2	97.4 \pm 9.8	100.0	3.7
	Thiram	0.025	91.4 \pm 5.6	89.7 \pm 8.3	90.6	1.3
		0.25	100.8 \pm 1.5	96.6 \pm 2.5	98.7	3.0
		1.25	96.4 \pm 5.0	94.8 \pm 0.4	95.4	1.6

a) Average Mean values of 5 (Lab 1) or 3 (Lab 2) times repetitions with RSD

b) Hankyong National University

c) Kyongbuk National University

d) Average recovery of inter-laboratory

e) Relative standard deviation of inter-laboratory

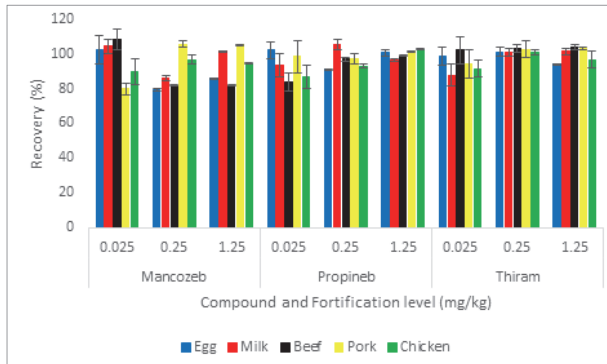


Fig. 3. The recovery results of mancozeb, propineb and thiram in livestock product.

실험실간 시험법 검증

시험법의 재현성을 검증하기 위하여 외부 기관인 경북대학교에서 동일한 방법으로 분석을 수행하였다. 검증기관이 수행한 3반복 회수율 시험의 회수율과 본 기관의 회수율간의 표준편차 및 RSD를 구하여 유효성을 평가하였다(Tabe 2, Fig. 4). 그 결과, 평균회수율 82.2 ~ 105.1%, RSD는 모두 16.6% 이하로 모든 성분 및 처리구에서 CODEX 가이드라인 및 식품의약품안전평가원 가이드라인에서 제시한 RSD 기준보다 낮아 적합한 것으로 확인되었다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgment

This research was supported by a grant (19162 MFDS564) from Ministry of Food and Drug Safety in 2020.

References

- Caldas ED, Conceição MH, Miranda MCC, de Souza LCK, Lima JF (2001) Determination of dithiocarbamate fungicide residues in food by a spectrophotometric method using a vertical disulfide reaction system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(10), 4521-4525. <https://doi.org/10.1021/jf010124a>.
- Kakitani A, Yoshioka T, Nagatomi Y, Harayama K (2017) A rapid and sensitive analysis of dithiocarbamate fungicides using modified QuEChERS method and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Pesticide Science*, 42(4), 145-150. <https://doi.org/10.1584/jpestics.D17-025>.
- Turner JA (Ed.) (2018) *The Pesticide Manual*, 18th edition,

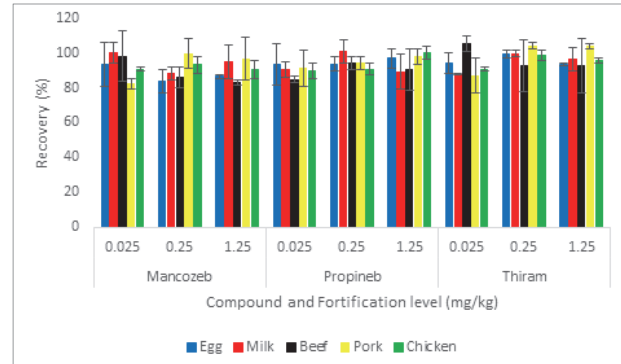


Fig. 4. Inter-laboratory validation result of analytical method for dithiocarbamates fungicides in samples.

pp 707~1141, BCPC, UK.

- Choe WJ, Kang HS, Chang HW, Lee SB, Ryu DG, Mo EJ, Jung YH, Oh JH (2020) Multiclass pesticides multiresidue methods for validation of 29 pesticides in livestock products using GC-MS/MS. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 24(2), 196-217. <https://doi.org/10.7585/kjps.2020.24.2.196>.
- Morwaki H, Yamaguchi Y, Fukushima M (2001) Direct detection of Ziram by liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 15(23), 2374-2376. <https://doi.org/10.1002/rcm.506>.
- Blasco C, Font G, Picó Y (2004) Determination of dithiocarbamates and metabolites in plants by liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1028(2), 267-276. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.12.002>.
- Crnogorac G, Schwack W (2007) Determination of dithiocarbamate fungicide residues by liquid chromatography/mass spectrometry and stable isotope dilution assay. *Rapid Communications in Mass Spectrometry: An International Journal Devoted to the Rapid Dissemination of Up-to-the-Minute Research in Mass Spectrometry*, 21(24), 4009-4016. <https://doi.org/10.102/rcm.3312>.
- Hayama T, Yada K, Onimaru S, Yoshida H, Todoroki K, Nohta H, Yamaguchi M (2007) Simplified method for determination of polycarbamate fungicide in water samples by liquid chromatography with tandem mass spectrometry following derivatization with dimethyl sulfate. *Journal of Chromatography A*, 1141(2), 251-258. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.12.038>.
- Ma JW, Pan CP, Zhang L, Zhang JF (2010) Research progress on residue analysis of dithiocarbamates (DTCs) fungicide. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 1. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1008-7303.2010.01.03>.

10. Crnogorac G, Schmauder S, Schwack W (2008) Trace analysis of dithiocarbamate fungicide residues on fruits and vegetables by hydrophilic interaction liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry: An International Journal Devoted to the Rapid Dissemination of Up-to-the-Minute Research in Mass Spectrometry*, 22(16), 2539-2546. <https://doi.org/10.1002/rcm.3646>.
11. Crnogorac G, Schwack W (2009) Residue analysis of dithiocarbamate fungicides. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 28(1), 40-50. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.10.008>.
12. Chen Y, Ke Z, Xu Z, Huang W, Sun Y, Lei H, Wei X (2021) Stabilization of maneb group by ethylenediamine and direct-determination by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, 345, 128774. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128774>.
13. Cullen TE (1964) Spectrophotometric determination of dithiocarbamate residues in food crops. *Analytical Chemistry*, 36(1), 221-224. <https://doi.org/10.1021/ac60207a067>.