

## LC-MS/MS법에 의한 포도주와 포도주스에서 오크라톡신 A 오염실태 조사

식품의약품부 생활보건팀

신재민 · 김옥희 · 이은순 · 김미선 · 류희진 · 윤은선 · 오영희

### **Determination of Ochratoxin A in Wine and Grape Juice by LC-MS/MS Method**

*Life & Health Research Team*

**Jae-min Shin, Ouk-hee Kim, Eun-soon Lee, Mi-sun Kim,  
Hoe-jin Ryu, Eun-sun Yun and Young-hee Oh**

#### **Abstract**

Ochratoxin A(OTA) content was measured using liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry(LC-MS/MS) and solid phase extraction column(SPE). The quantitative analysis of LC-MS/MS can be affected by the matrix effect. The best way to compensate for matrix effects is the use of the internal standard.  $^{13}\text{C}_{20}$ -OTA was used as an internal standard to normalize the matrix effect. Conditions for the sample preparation and LC-MS/MS parameters were optimized for this purpose. A total of 80 wine and grape juice samples were collected from the retail or outlet markets; 52 samples were wine and 28 were grape juice. The analytical method was validated by measuring samples fortified with OTA at various concentrations. Limits of detection (LOD) and quantification(LOQ) were 0.09 and 0.28  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , respectively. The recovery of OTA spiked with wine and grape juice ranged 99.33~107.22% and 91.80~102.27%, respectively. This optimized method was then used for the determination of OTA in 80 samples. Analytical results showed that 9 samples(11%) were contaminated with OTA, which was detected in the range of 0.07~0.28  $\mu\text{g}/\text{kg}$  in wine, 0.08~1.29  $\mu\text{g}/\text{kg}$  in grape juice. OTA contamination level(0.07~1.29  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) was found to be below the maximum limits(2.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) specified by the Ministry of Food and Drug Safety(MFDS).

**Key words** : Ochratoxin A, wine, grape juice, LC-MS/MS

## 서 론

곰팡이독소는 곰팡이가 생성하는 2차 대사산물로 지구의 기후변화 및 국가 간 무역으로 인해 곰팡이독소의 생성 및 오염가능성이 높아지고 있다. 이러한 곰팡이독소는 식품첨가물처럼 고의로 사용하는 물질이 아닌 자연적 오염으로부터 발생하는 비의도적 오염물질로 세계보건기구(World Health Organization, WHO)는 곰팡이독소를 잔류농약이나 식품첨가물보다 더 큰 위험물질로 분류하고 있으며(1), 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)는 오크라톡신 A를 인간에 대한 발암가능성이 확인된 2B 군(group II)으로 분류하고 있다(2, 3). 오크라톡신은 *Aspergillus*, *Penicillium* 속 곰팡이에 의해 생성되는 2차 대사산물로서 신장 및 간장에 독성을 나타내며 면역억제를 유발하는 것으로 알려져 있다(4, 5). 오크라톡신은 오크라톡신 A, 오크라톡신 B, 오크라톡신 C 등 17종의 유사체가 알려져 있는데 이중 가장 독성이 강한 것이 오크라톡신 A로 일반적으로 오크라톡신이라 하면 오크라톡신 A를 지칭한다.

현재 식품공전의 곰팡이독소 분석방법은 독소별 개별분석법으로 많은 비용과 시간이 소요되고 기준이 없는 식품 또한 존재하여(6, 7) 보다 효율적인 관리방안이 필요하다. 주요 곰팡이독소들은 면역친화성컬럼(immunoaffinity column, IAC)을 이용하여 정제하고, HPLC를 이용하여 정량하는 분석법이 여러 연구 및 공인분석법에서 많이 이용되고 있다(5). 이러한 분석법은 매우 정확하고 여러 매트릭스에 적용 가능하나 곰팡이독소별로 분석을 해야 하므로 분석 시간이 길고 고가의 면역친화성 컬럼이 독소별로 필요하며 독소에 따라 유도체화를 해야 하는 번거로움이 있다. 곰팡이독소 오염은 개별 독소별로 발생되지 않고 여러 곰팡이독소들이 동시에 오염되어 발견되는 경향이 있어 최근에는 LC-MS/MS를 이용한 곰팡이독소 동시 분석이 수행된다(5, 7, 8). LC-MS/MS를 이용한 곰팡이독소 분석법은 기존의 HPLC 분석법에 비해 시간과 비용 면에서 경제적이지만 매트릭스 효과가 있다. 매트릭스 효과란 목적성분이 공존성분

에 의해 영향을 받는 현상으로 분석물과 함께 용융된 화합물이 MS 검출기의 이온화 과정을 방해하여 이온화 억제(ion suppression) 또는 강화(ion enhancement)를 유발할 때 발생한다(9). 매트릭스 효과는 정확성, 재현성 및 감도에 해로운 영향을 미치기 때문에 액체 크로마토그래피-질량 분석법(LC-MS)에서 주요 관심사가 되고 있다. 이러한 매트릭스 효과를 최소화하기 위해 기존의 절대검정곡선법(external standard method) 보다는 표준물질첨가법(standard addition method), 매트릭스보정검량법(matrix-matched calibration), 내부표준법(internal standard method)을 활용하게 된다(10).

오크라톡신 A는 2009년 밀, 호밀, 보리, 커피에만 기준이 신설되었으나 2010년 메주, 고춧가루, 포도제품, 2012년 건조과일류로 확대되는 등 그 기준 및 규격이 선진화 되고 있는 추세이며 유럽은 현재 우리나라에는 기준이 없는 천연향신료 및 감초 뿌리에 오크라톡신 A 기준을 신설하였다(7).

오크라톡신을 생성하는 곰팡이 중 *Aspergillus carbonarius*는 신선한 포도, 건포도 및 커피에서 주로 검출되며 우리나라의 건포도, 포도주는 대부분 수입에 의존하고 있어 생산지역의 온도나 습도 및 보관 특성에 따라 곰팡이 오염우려가 있다(11~13). 특히, 유럽을 중심으로 커피나 와인 등의 오크라톡신의 오염 실태조사가 활발하게 진행되고 있어 본 연구에서는 국내에서 유통되는 포도제품의 오크라톡신 오염실태를 LC-MS/MS를 이용하여 내부표준법으로 분석하여 살펴보고자 한다.

## 재료 및 방법

### 1. 실험재료

본 연구에 사용된 시료는 2017년 10월부터 12월까지 서울시내 대형마트에서 포도를 원료로 하는 가공식품 80건을 구매 하였다. 포도주 52건, 포도주스 28건으로 총 80건을 대상으로 하였다. 검사대상 시료는 일정량을 취해 균질화한 후 밀봉, 냉동 보관하여 실험재료로 사용하였다.

**Table 1.** Operational parameters of LC-MS/MS for analysis of ochratoxin A

Instrument	Parameter	Conditions						
LC	Column	Xbrige C <sub>18</sub> (100 × 2.1 mm, 3.5 μm)						
	Mobile phase	A : Distilled water(0.1% formic acid) B : Methanol(0.1% formic acid)						
	Gradient	Time(min)	0	2	7	12	13	15
		Solvent A(%)	70	70	20	20	70	70
	Flow rate	0.2 mL/min						
Injection volume	5 μl							
MS	Curtain gas	20.0 psi						
	Ionspray voltage	5500 V(Positive)						
	Temperature	500°C						
	Ion source gas 1	50 psi						
	Ion source gas 2	45 psi						

## 2. 시약 및 기구

곰팡이 독소를 정제하기 위하여 ISOLUTE Myco column(60 mg/3 mL)은 Biotage(Sweden)에서 구입하였고, 곰팡이독소 분석을 위한 표준품으로 Ochratoxin A(10 μg/mL), 내부표준물질인 <sup>13</sup>C<sub>20</sub>-Ochratoxin A(10 μg/mL)는 Biopure(Tulln, Austria)에서 구입하여 사용하였다. Methanol(HPLC grade Fisher Scientific Korea), acetic acid는 Fluka 제품을 사용하였다. Xbrige C<sub>18</sub>(100×2.1 mm, 3.5 μm)(Waters, MA, USA)를 사용하였고, HPLC(Agilent, Foster City, CA, USA)와 질량분석기는 Qtrap-4000 triple-quadrupole tandem mass spectrometer(AB SCIEX, Framingham, MA, USA)를 연결하여 곰팡이 독소를 확인 및 정량 하였다.

## 3. 시료전처리 및 분석방법

ISOLUTE Myco column은 아세트니트릴 2 mL, 증류수 2 mL로 활성화 시킨 후 포도주, 포도주스는 5 g을 취해 분주하여 정제하였다. 이 후 증류수 3 mL, 10% 아세트니트릴 용액 3 mL로 세척하였다. 0.1% 개미산 함유 아세트니트릴 2 mL와 0.1% 개미산 함유 메탄올 2 mL을 이용하여 컬럼에 남아있는 독소를 용출하여 내부표준물질의 최

종 농도가 2 μg/kg이 되도록 첨가 한 후 50°C에서 질소로 건조 하였으며 최종 0.1% 개미산 함유 50% 메탄올 1 mL에 녹여 0.2 μm 멤브레인 여과지로 여과하여 질량 분석을 위한 시험용액으로 사용하였다. 오크라톡신 A가 검출되지 않은 포도주와 포도주스를 선택하여 위 과정을 똑같이 거쳐 매질효과를 보기위한 표준품 희석을 위한 용매로 사용하였다. 시험용액은 HPLC-MS/MS로 분석하였고 농도구배(gradient) 조건을 이용하였다(표 1). 이동상은 0.1% 개미산을 함유하고 있는 증류수와 메탄올을 각각 A와 B 용액으로 하였다. HPLC 컬럼은 Xbrige C<sub>18</sub>(100×2.1 mm, 3.5 μm)을 사용하였다. 질량분석을 위한 이온화 조건과 MRM은 표 2와 같다.

## 4. 유효성 검증

오크라톡신 A 표준품을 50°C에서 질소 건조 후 0.2~10 μg/kg의 범위에서 6단계로 희석하여 직선성을 나타내었다. 오크라톡신 A 면적의 표준편차와 검량선의 기울기에 근거하는 방법으로 검출한계(LOD), 정량한계(LOQ)를 구하였고, 정확성과 정밀성은 표준액 첨가법으로 3일간 회수율을 측정하여 나타내었다.

**Table 2.** MS/MS parameters for ochratoxin A detection using the multiple reaction monitoring (MRM) method

Analyte	MW <sup>1)</sup>	Parent ion <sup>2)</sup>	Product ion <sup>3)</sup>	DP <sup>4)</sup>	EP <sup>5)</sup>	CE <sup>6)</sup>	CXP <sup>7)</sup>
Ochratoxin A	403.08	404.137	239.1	66.0	10.0	33.0	12.0
			220.9	66.0	10.0	49.0	18.0
<sup>13</sup> C <sub>20</sub> -Ochratoxin A	423.08	424.261	250.0	66.0	10.0	33.0	20.0
			377.0	66.0	10.0	21.0	10.0

- 1) Molecular weight
- 2) Mass number/charge number(m/z) of precursor ion
- 3) Mass number/charge number(m/z) of product ions
- 4) Declustering potential
- 5) Entrance potential
- 6) Collision energy
- 7) Collision cell exit potential

## 결과 및 고찰

### 1. 매질효과(Matrix effect)

각각의 매질별 오크라톡신의 검량선을 표 1과 그림 1에 나타내었다. 오크라톡신이 검출되지 않은 포도주와 포도주스를 예비실험으로 선별한 뒤 ISOLUTE Myco column를 이용하여 정제한 액을 50℃에서 질소로 건조 한 후 0.1% 개미산 함유 50% 메탄올 1mL에 녹여 매질보정용액을 만들어 놓았다. 오크라톡신 A 표준품은 0.2~10 µg/kg의 농도로 6단계로 조제하여 건조 한 후 앞서 만들어 놓은 포도주 매질보정용액, 포도주스 매질보정용액에 채용해 하였고 또 0.1% 개미산 함유 50% 메탄올에 채용해하여 검량선을 그렸다. 0.1% 개미산 함유 50% 메탄올로 용해한 검량선은 절대검정곡선법(external standard method)으로 포도주와 포도주스 매질보정용액으로 용해한 검량선은 이온증감(ion enhancement) 효과가 나타났다. 실험을 할 때 마다 매질별로 검량선을 작성 하는 것은 번거롭고 시간이 소요되므로 이러한 매질효과를 최소화하기 위해 절대검정곡선법이 아닌 <sup>13</sup>C<sub>20</sub>-Ochratoxin A를 내부표준물질로 사용하는 내부표준법으로 포도주와 포도주스에서 오크라톡신 A 함량을 분석하였다.

### 2. 직선성, 검출한계 및 정량한계

직선성은 오크라톡신 A 표준품을 0.2~10 µg/kg의 농도로 6단계로 희석하고 내부표준물질을 2 µg/kg 희석하여 첨가한 후 5반복 실험을 하였고 그 결과는 표 4와 같이 상관계수(r<sup>2</sup>)는 0.9999였다. 오크라톡신 A의 검출한계는 0.09 µg/kg, 정량한계는 0.28 µg/kg였다. 본 연구처럼 오크라톡신을 정량함에 있어 내부표준물질 ochratoxin A-d4와 LC-MS/MS를 이용하여 구한 Roland(14)의 검출한계는 0.4 µg/kg, 정량한계는 1.6 µg/kg이었다.

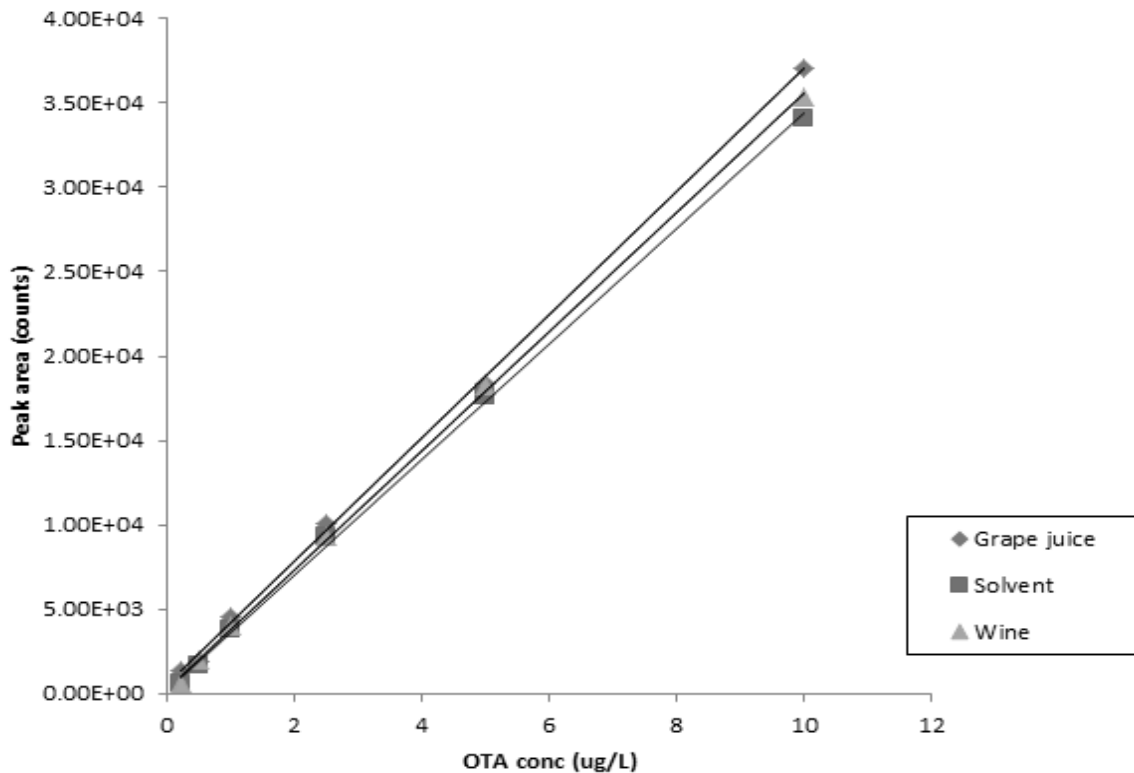
### 3. 정확성 및 정밀성

정확성은 실제시료에 일정 농도의 분석물질을 첨가하였을 때, 그 양을 정확히 측정하는 능력으로 평가하므로 분석회수율 결과로 판단하였다. 그래서 곰팡이독소가 검출되지 않은 포도주와 포도주스에 오크라톡신 표준액을 첨가하여 최종농도가 0.5, 3, 10 µg/kg가 되게 첨가하고 시료전처리 방법으로 분석하였다. 3일 동안 반복하여 정확성과 정밀성을 확인한 결과는 표 5와 같다. 포도주에서 오크라톡신의 일내 회수율은 99.33~107.22%로 측정되었고 일간 회수율은 101.02~106.07%였다. 포도주스에서는 일내 91.80~96.00% 일간

**Table 3.** Regression curves of ochratoxin A using solvent and matrix-matched

Matrix	Regression equation	Liner range( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	R <sup>2</sup>
Solvent <sup>1)</sup>	$y = 3406x + 288$	0.2 ~ 10	0.9993
Wine	$y = 3528x + 326$	0.2 ~ 10	0.9996
Grape juice	$y = 3640x + 599$	0.2 ~ 10	0.9993

1) 0.1% Formic acid in 50% methanol



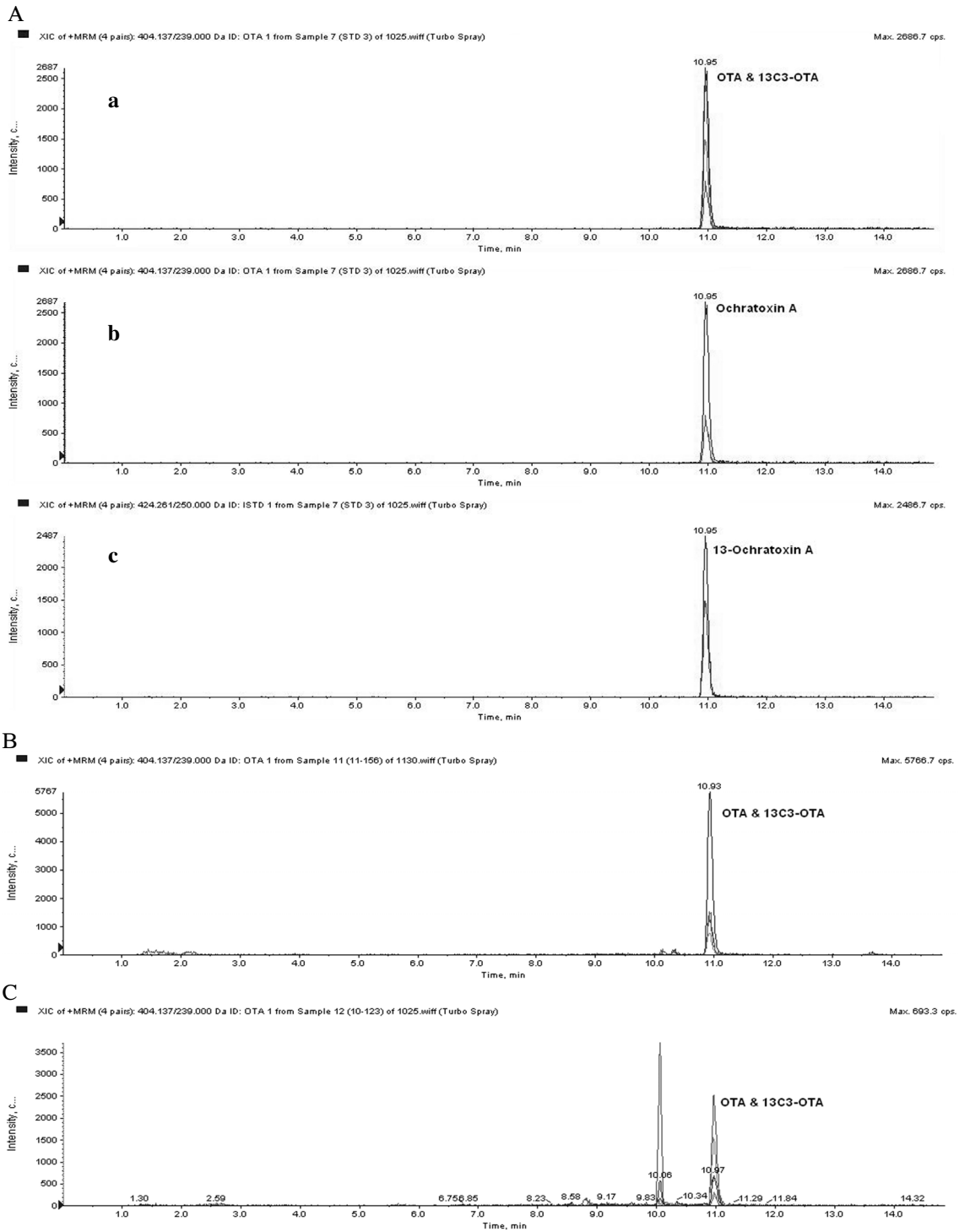
**Fig. 1.** Calibration curve of ochratoxin A.

95.63~102.27%였다. 정밀성은 반복적인 시험결과들 간의 근접한 정도(분산정도)로써 표준편차 또는 상대표준편차를 이용하여 판단한다. 본 실험에서 오크라톡신 A의 일내, 일간 정밀성을 나타내는 상대표준편차는 최대 12.79%로 이러한 수치는 EU의 가이드라인(15)에 적합하였다(표 6). 또 Mariño-Repizo(16)의 연구에서 UPLC-MS/MS를 이용하여 포도주의 오크라톡신A 회수율은 95.9~107.2%였고 일내, 일간 정밀성을 나타내는 상대표준편차의 최대치는 0.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$  농도에서 16.9%로 본 실험과 비슷한 수준이었다. Rodríguez-

Cabo(13)의 연구에서는 내부표준물질을 이용한 방법으로 회수율이 90~113%였고 내부표준물질 없이 구한 회수율은 91~121%로 내부표준물질을 이용한 방법의 회수율이 우수하였다.

#### 4. 곰팡이독소별 검사결과

서울시 대형마트에서 유통되고 있는 포도주와 포도주스를 수거하여 확립된 내부표준법으로 오크라톡신 A를 분석한 결과는 표 7과 같다. 총 80건 중 9건에서 오크라톡신 A가 검출되어 11.3%의 검출률을 나타내었고, 품목별로는 포도주 52건 중



**Fig. 2.** (A-a) LC-MS/MS chromatogram of OTA and  $^{13}\text{C}_{20}$ -OTA standard solution. (A-b) Extracted ion chromatogram of OTA, (A-c) Extracted ion chromatogram of  $^{13}\text{C}_{20}$ -OTA. (B) Chromatogram of OTA and  $^{13}\text{C}_{20}$ -OTA in a grape juice sample. (C) Chromatogram of OTA and  $^{13}\text{C}_{20}$ -OTA in a wine sample.

**Table 4.** Limit of detection(LOD) and limit of quantification(LOQ) of ochratoxin A

Concentration level( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	RSD(%)	$r^2$	LOD <sup>1)</sup>	LOQ <sup>2)</sup>
0.2	5.33			
0.5	7.69			
1.0	1.97			
2.0	3.35	0.9999	0.09	0.28
5.0	4.14			
10.0	1.27			

1) Limit of detection(LOD) =  $3.3 \times \delta/S$

2) Limit of quantitation(LOQ) =  $10 \times \delta/S$

$\delta$  : Standard deviation of response, S : slope of the calibration curves

**Table 5.** Recoveries of the developed method for samples spiked at different concentration levels

Spiked level ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Recovery(average $\pm$ RSD, %) (n=3)			
	Wine		Grape juice	
	Intra-day	Inter-day	Intra-day	Inter-day
0.5	99.33 $\pm$ 12.22	102.11 $\pm$ 10.61	91.80 $\pm$ 1.73	102.27 $\pm$ 12.79
3	107.22 $\pm$ 1.60	106.07 $\pm$ 7.24	96.00 $\pm$ 4.43	95.63 $\pm$ 1.77
10	101.93 $\pm$ 5.57	101.02 $\pm$ 3.17	95.23 $\pm$ 1.61	96.82 $\pm$ 2.78

**Table 6.** Performance criteria for mycotoxins established by the EU

Mycotoxin	Level( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	%RSD	Recovery(%)
OTA	<1.0	$\leq 40$	50~120
	1~10	$\leq 20$	70~110

**Table 7.** Occurrence and concentration of ochratoxin A in 80 samples

	No. of samples	Positive samples(%)	Detected range( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	MRL <sup>1)</sup> ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
Wine	52	7(13.5)	0.07~0.28	2.0
Grape juice	28	2(7.1)	0.08~1.29	2.0

1) MRL(Maximum residue limit) values are from Korean Food Standard Codex(Korea Ministry of Food and Drug Safety, 2017)

7건, 포도주스 28건 중 2건이 검출되었고 검출률은 각각 13.5%, 7.1%로 포도주스 보다 포도주에서 오크라톡신 A 검출률이 높았다. 우리나라의 포도주와 포도주스에서의 오크라톡신 A의 기준은 2.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  이하 인데 본 실험에서 포도주는 0.07~0.28  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 포도주스는 0.08~1.29  $\mu\text{g}/\text{kg}$  수준으로 검출되어 모두 기준 이내에서 검출되었다. Campone(17)는 58건의 포도주를 LC-MS/MS로 분석한 결과 적도포주에서 오크라톡신의 오염도가 크고 최고 농도는 0.27  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 였다. 또 HPLC로 포도주를 분석한 결과(18)에서는 오크라톡신 A의 검출률은 45%였고 검출범위는 0.08~0.27  $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 본 연구보다 검출률은 높고 검출범위는 비슷하였다. 포도주는 포도를 수확 후 태양열에 노출시켜 부분적으로 수분을 제거하여 조제 하는데 이러한 조건이 이차대사산물로 오크라톡신 A를 생산하는 곰팡이의 성장을 촉진시킨다고 한다(19). 오크라톡신 C는 알칼이 존재하는 조건에서 오크라톡신 A가 에스테르화 되어 생성되기에, 포도주 섭취 후 오크라톡신 C는 오크라톡신 A로 가수분해 되어진다고 알려져 있어 포도주 섭취자에게 있어 오크라톡신 A와 C는 비슷한 독성을 나타낸다고 한다(13). 본 실험에서는 오크라톡신 A의 오염도만 조사하였지만 추후 오크라톡신 C도 동시분석을 하는 추가적인 연구가 필요한 것으로 판단된다.

본 실험에 사용된 SPE는 아플라톡신, 제랄레논, 푸모니신 등 여러 가지 곰팡이 독소를 동시에 분석할 수 있어 기존의 면역친화컬럼을 사용하여 분석할 때 보다 시간과 비용 면에서 경제적이다. 곰팡이독소 오염은 개별 독소별로 발생되지 않고 여러 곰팡이독소들이 동시에 오염되어 발견되는 경향이 있기에(5, 7, 8), 향후에는 된장, 커피 등 오크라톡신의 오염이 우려되는 식품에 LC-MS/MS와 고체상추출컬럼(SPE)을 이용하여 오크라톡신 뿐만 아니라 여러 가지 곰팡이독소 동시분석을 진행하는 것이 효율적이라 판단된다.

## 결론

오크라톡신 A를 LC-MS/MS와 고상추출컬럼

(SPE)로 정량함에 있어 절대검정곡선법(external standard method) 보다 포도주와 포도주스 매질 보정용액으로 용해한 검량선(matrix-matched calibration)에서 이온증감(ion enhancement) 효과가 나타났다. 이러한 매질효과를 최소화하기 위해 절대검정곡선법이 아닌 내부표준법으로 포도주와 포도주스에서 오크라톡신 A 함량을 분석하였다.  $^{13}\text{C}_{20}$ -Ochratoxin A를 내부표준물질로 한 검량선의 상관계수( $r^2$ )는 0.999 이상이었으며 오크라톡신 A의 검출한계(LOD)는 0.09  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 정량한계(LOQ)는 0.28  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 였다. 포도주에서 오크라톡신 A의 회수율은 99.33~107.22%로 측정되었고 포도주스에서는 91.80~102.27%로 EU가 제시하는 유효성 검증을 위한 기준을 만족함으로써 시험법의 신뢰성을 확보할 수 있었다. 총 80건의 포도주와 포도주스 중 9건에서 오크라톡신 A가 검출되어 11.3%의 검출률을 나타내었고, 품목별로는 포도주 52건 중 7건, 포도주스 28건 중 2건이 검출되었다. 우리나라의 포도주와 포도주스에서의 오크라톡신 A의 기준은 2.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  이하 인데 본 실험에서 포도주는 0.07~0.28  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 포도주스는 0.08~1.29  $\mu\text{g}/\text{kg}$  수준으로 검출되어 모두 기준 이내에서 검출되었다. 기호 식품으로 포도주의 섭취가 늘고 있으므로 포도주 및 포도주스에 대한 지속적인 관리가 필요하며 확립된 분석법으로 추후 커피 및 건과일 등 오크라톡신 오염이 우려되는 식품에서 오크라톡신의 모니터링이 필요하다고 생각된다.

## 참고문헌

1. Safety Evaluation of Certain Mycotoxin in Food, WHO Food Additives Series 47/FAO Food and Nutrition paper 74, World Health Organization(WHO)/Food and Agriculture Organization of the United Nation(FAO). Geneva, Switzerland, 2001
2. Casegnaro M, Wild CP. IARC activities in mycotoxin research. Nat. Toxins



- 3:327~331, 1995.
3. IARC. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: Some naturally occurring substances, food items and constituents heterocyclic amines and mycotoxins. International agency for research on cancer, Lyon, France, p.489~521, 1993
  4. 박지은, 허석, 이미선, 김은정, 박종석, 오재호, 장영미, 김미혜 : 커피 및 과실류 가공품의 오크라톡신 A 모니터링, 한국식품과학회지, 42:263~268, 2010.
  5. 박지원, 유명상, 국주희, 지영애, 이진하 : 식품 중 아플라톡신과 오크라톡신 A의 동시분석법 개발 및 모니터링, 28:75~82, 2013.
  6. 식품의약품안전처, 식품공전 2014.
  7. 강길진, 김혜정, 이연경, 정경희, 한상배, 박선희, 오혜영 : 식품 중 곰팡이독소 안전기준 관리. 한국식품위생안전성학회지, 25:281~288, 2010.
  8. 김동호, 장한섭, 최규일, 김현정, 김호진, 김효린, 조현정, 이찬 : 한국산 곡류에서의 곰팡이독소 오염현황 및 동시분석. 한국식품과학회지, 45:111~119. 2013.
  9. Furey, A, Moriarty, M, Bane, V, Kinsella, B and Lehane, M : Ion suppression : A critical review on causes, evaluation, prevention and applications. Talanta, 115:104~122, 2013.
  10. N. Fabregat-Cabello, P. Zomer, J. V. Sancho, A. F. Roig-Navarro and H. G. J. Mol : Comparison of approaches to deal with matrix effects in LC-MS/MS based determinations of mycotoxins in food and feed. World Mycotoxin Journal, 9:149~161, 2016.
  11. Nguyen KTN and Ryu DJ : Concentration of ochratoxin A in breakfast cereals and snacks consumed in the United States. Food Control, 40:140~144, 2014.
  12. Ana Júlia Benites, Marlene Fernandes, Ana Rita Boleto, Sandra Azevedo, Sandra Silva, Ana Lúcia Leitão : Occurrence of ochratoxin A in roasted coffee samples commercialized in Portugal, Food Control, 73:1223~1228, 2017.
  13. T. Rodríguez-Cabo, I. Rodríguez, M. Ramil, R. Cela : Liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry selective determination of ochratoxin A in wine. Food chem, 199:401~408, 2016.
  14. Aurélie Roland, Pauline Bros, Anais Bouisseau, Florine Cavellier, Remi Schneider : Analysis of ochratoxin A in grapes, musts and wines by LC-MS/MS: First comparison of stable isotope dilution assay and diastereomeric dilution assay methods. Analytica Chimica Acta, 818:39~45, 2014.
  15. European Commission. Laying down the methods of sampling and analysis for the official control of the levels of mycotoxins in foodstuffs. Commission Regulation(EC) No. 401/2006. Brussel, Belgium. 2006.
  16. Leonardo Mariño-Repizo, Frank Kero, Victor Vandell, Adam Senior, M. Isabel Sanz-Ferramola, Soledad Cerutti, Julio Raba : A novel solid phase extraction-Ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the quantification of ochratoxin A in red wines. Food chem, 172:663~668, 2015.
  17. Luca Campone, Anna Lisa Piccinelli, Rita Celano, Imma Pagano, Mariateresa Russo and Luca Rastrelli : Rapid and automated on-line solid phase extraction HPLC-MS/MS with peak focusing for the determination of ochratoxin A in wine samples. Food chem, 244:128~135, 2018.
  18. Maria Luisa Savastano, Ilario Losito,

- Sandra Pati : Rapid and automatable determination of ochratoxin A in wine based on microextraction by packed sorbent followed by HPLC-FLD. Food Control, 68:391~398, 2016.
19. Covarelli L, Beccari G, Marini A and Tosi L : A review on the occurrence and control of ochratoxigenic fungal species and ochratoxin A in dehydrated grapes, non-fortified dessert wines and dried vine fruit in the Mediterranean area. Food Control, 26:347~356, 2012.