서울特別市 保健環境硏究院報 第54號 (2018)
Report of S.I.H.E., 54:90~99 (2018)

LC-MS/MS를 이용한 채소류 중 이미다클로프리드 분석

농산물검사팀

정희정 · 이명숙 · 윤용태 · 손여준 · 김미선 · 최부철
곽재은 · 권은영 · 지정윤 · 신기영 · 김무상

Analysis of Imidacloprid in Vegetables by LC-MS/MS

Agricultural Products Inspection Team

Hee-jeong Jeong, Myung-sook Lee, Yong-tae Yoon, Yeo-jun Son, Mi-sun Kim, Bu-cheol Choi, Jae-eun Kwak, Eun-young Kwon, Jung-yoon Ji, Gi-young Shin and Moo-sang Kim

Abstract

This study aimed to improve the speed and accuracy of imidacloprid assays. Vegetables were assessed for imidacloprid contamination using the multi class pesticide multi-residue method(Ⅱ), QuEChERS method, the multi-residue method, and LC-MS/MS. Standard calibration curves were produced based on matched matrix standards and the associated correlation coefficients were each higher than 0.999. Recovery studies were carried out using seven spiked vegetables and two contaminant concentrations(0.04 and 0.4 mg/kg). The recovery of the multi class pesticide multi-residue method(Ⅱ) was 16.9 ~96.3% and that of the multi-residue method was 23.6~52.2%. In addition, the recovery of the QuEChERS method was 92.7~112.4% with < 5% RSD. These results suggest that the QuEChERS method and LC-MS/MS were most suitable for use in imidacloprid analyses.

Key words : Imidacloprid, LC-MS/MS, QuEChERS, Vegetables

서 론

농약은 농업에 있어 병해충 및 잡초 방제를 위한 필수적인 약제로 농작물에 살포된 농약은 사용 목적을 달성한 후 환경에서 분해되어 잔류하지 않는 것이 가장 이상적이지만 농약은 대부분 유기합

성물질로서 자체의 물리화학적 특성에 따라 농작물 및 토양 등 재배환경 중에 잔류하게 된다. 이로써 농산물 중 잔류농약에 의한 위해 유발 가능성이 제기되고 있으며, 따라서 농산물 안전성 확보를 위한 잔류농약에 대한 관리가 필요하다(1~3).

이미다클로프리드는 neonicotinoid계통의 살충제로 곤충의 시냅스 후막(postsynaptic membrane) 중 니코틴 아세틸콜린 수용체(nicotinic acetylcholine receptor)에 대한 선택적 길항체로 작용, 신경전달을 저해함으로써 해충을 치사시키는 작용기작을 나타내며, 이 계열의 살충제들은 침투이행성이 높아 흡즙성 해충에도 높은 살충활성을 나타낸다. 특히 기존에 많이 사용되고 있는 유기인계, 카바메이트계 및 합성 pyrethroid계 살충제와는 그 기작이 상이하여 이들 살충제에 저항성을 나타내는 해충에 대하여 저약량으로도 높은 살충효과를 나타내어 이미다클로프리드는 액제, 입제, 수화제 등 다양한 제제 형태로 매우 광범위하게 사용되고 있다(4). 서울시농수산식품공사의 안전성 검사 종합 통계에 따르면 전국공영도매시장의 검출 농약 성분 분석 결과 2017년에는 75종의 검출된 농약 중 이미다클로프리드가 11번째로 많이 검출되었고, 2016년에는 76종의 검출된 농약 중 25번째로 많이 검출되었다(5).

이미다클로프리드는 식품공전 상 다성분 분석법 대상 농약으로 전처리 방법이 추출과 분배 및 정제 단계를 따로 거쳐야 하므로 전처리 시간이 많이 걸려 신속한 분석이 이루어지지 않고 있는 실정이다. 농산물에 대한 잔류농약 검사는 특히 유통 중인 농산물이나 도매시장의 경매 농산물의 경우 신속한 검사가 이루어지지 못하면 수거·폐기가 불가능하여 부적합 농산물의 유통을 사전에 방지하지 못하게 된다(6).

이에 본 연구에서는 LC-MS/MS를 이용하여 식품공전 다종농약 다성분 분석법 제2법의 전처리 방법, QuEChERS(Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) 전처리 방법, 다성분 분석법의 전처리 방법을 비교·분석하여 이미다클로프리드를 보다 신속하고 정밀하게 분석하는 방법을 검토하고자 한다.

재료 및 방법

1. 시험 재료

채소류의 소분류에 따라 결구 엽채류 중에서는 배추를, 엽채류 중에서는 들깻잎과 상추를, 엽경채류 중에서는 부추를, 근채류 중에서는 당근을, 박과 과채류 중에서는 오이를, 박과 이외의 과채류 중에서는 가지를 선정하였다. 시험에 사용한 들깻잎과 상추는 가락농수산물도매시장에 출하된 농산물을 이용하였으며, 부추, 오이, 당근, 배추, 가지는 대형마트에 유통되는 농산물을 이용하였다. 이들 시험 재료는 본 실험에 앞서 예비 실험을 통해 이미다클로프리드가 검출되지 않는 것임을 확인하였다.

2. 농약표준용액 및 시약

분석에 사용한 이미다클로프리드의 표준품은 Dr. Ehrenstofer GmbH(99.5%, 독일) 제품을 구입하였으며 methanol을 이용하여 약 100 mg/kg의 농도로 제조하여 표준원액으로 사용하였다. 표준원액은 -20℃ 이하에서 냉동 보관하고 실험 시 희석하여 사용하였다. 분석에 사용된 용매인 methanol은 J.T. Baker(미국)사의 HPLC grade 제품을 사용하였으며, formic acid는 Fisher Scientific(체코)사의 LC-MS grade 제품을 사용하였으며, ammonium formate(≥99.0%)는 Sigma Aldrich(미국)사 제품을 사용하였다. 시료 추출 및 정제를 위해 사용한 methanol과 dichloromethane, acetone, n-hexane은 Kanto Chemical(일본)사의 잔류농약용을 사용하였으며, acetonitrile은 Wako Pure Chemical(일본)사의 잔류농약용을 사용하였다.

다종농약 다성분 분석법 제2법의 전처리에 사용된 NH_2 SPE cartridge(1g/6 mL)와 다성분 분석법의 전처리에 사용된 Florisil SPE cartridge (5g/20 mL)는 Agilent(미국)사 제품을 사용하였다. 그리고 QuEChERS법 추출을 위해서는 anhydrous magnesium sulfate 6g과 anhydrous sodium acetate 1.5g이 파우치 형태로 된 Agilent의 QuEChERS Extract Pouches,

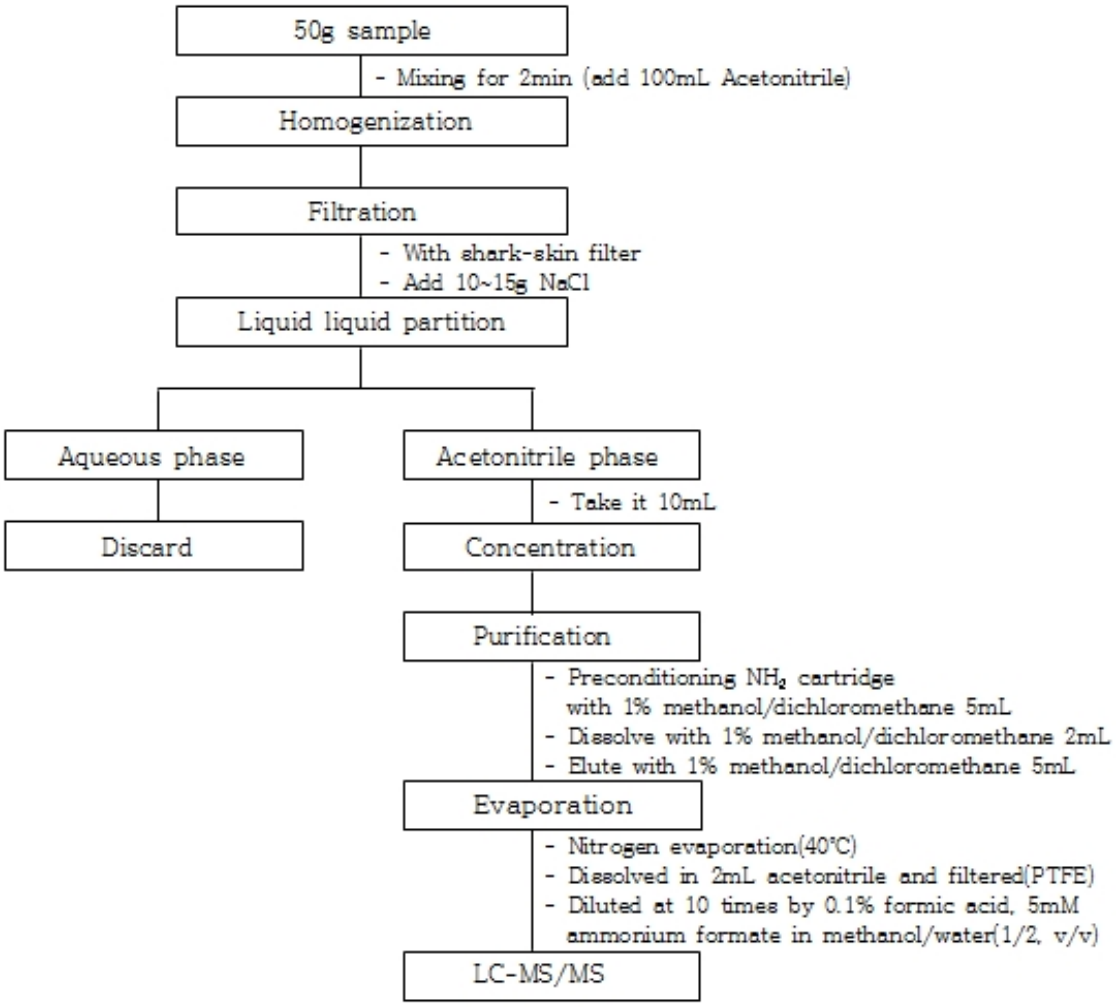


Fig. 1. Flow chart of sample preparation for the analysis of imidacloprid using multi class pesticide multi-residue method(Ⅱ).

AOAC Method(6g $MgSO_4$, 1.5g NaOAc)를 사용하였고, 정제를 위해서는 Agilent의 Dispersive 15 mL Universal kit(PSA 400 mg, end-capped C_{18} 400 mg, graphitized carbon black 45 mg, magnesium sulfate 1,200 mg)을 사용하였다.

3. 시료의 전처리

1) 다종농약 다성분 분석법

7. 식품 중 잔류농약 분석법 7.1 식품일반 7.1.2.2 다종농약다성분 분석법-제2법(그림 1)을 사용하였다.

2) QuEChERS법

QuEChERS 분석법은 2003년 AOAC저널에 처음 발표된 분석법으로 고체상의 분말을 시료에 직접 주입하여 원심분리를 통해 농약성분을 추출해 내는 d-SPE 방법이다(7). 이는 고체상의 분말인 NaOAc와 $MgSO_4$를 사용하여 극성의 불순물이 용매 층에 전이되는 것을 최소화하고 극성농약들을 용매 층에 잘 전이될 수 있도록 대상 물질과의 친화력의 차이를 이용하였으며, 정제를 위해 카트리지칼럼 대신 C_{18}, PSA, GCB 등을 흡착제로 사용하였고(8), 이 전처리 과정을 그림 2에 제시하였다.

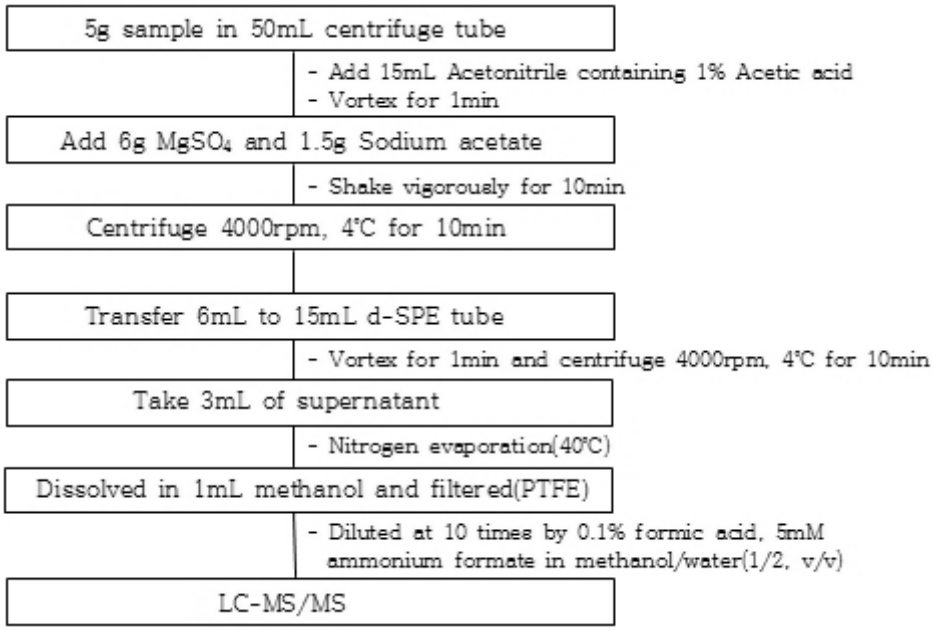


Fig. 2. Flow chart of sample preparation for the analysis of imidacloprid using QuEChERS method.

3) 다성분분석법

7. 식품 중 잔류농약 분석법 7.1 식품일반 7.1.3 다성분 분석법 7.1.3.6 디노테푸란, 아세타미프리드, 이미다클로프리드, 크로치아니딘, 티아크로프리드, 티아메톡삼 분석법(그림 3)을 사용하였다.

4. LC-MS/MS 기기분석 조건

분석에 사용한 기기는 Waters ACQUITY UPLC I-Class에 Waters Xevo TQ-S(Waters, MA, 미국)가 장착된 LC-MS/MS를 이용하였고, 이동상은 물과 methanol로 농약 성분의 분석 시 이온화를 돕는 ammonium formate와 formic acid를 각각 5 mM과 0.1% 수준으로 하여 사용하였다. 분석 column은 CORTECS®UPLC®C_{18}+ (2.1 × 100 mm, 1.6 μm, Waters, 아일랜드)을 사용하였으며 기타 기기분석 조건은 표 1과 2에 나타내었다.

5. 검출한계 및 정량한계

분석을 위한 검출한계(limit of detection, LOD)와 정량한계(limit of quantitation, LOQ)를 측정하기 위해 이미다클로프리드 표준용액을 약 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 및 10 mg/L 농도로 조제한 후 무처리 시료 추출액으로 10배 희석하여 측정하였으며, 각각 3회 반복하여 분석하였다. 검량선의 y절편의 표준편차와 기울기를 이용하여 아래 식에 의해 검출한계와 정량한계를 구하였다.

- LOD(limit of detection) = 3.3 × σ/S
- LOQ(limit of quantitation) = 10 × σ/S

S : 검량선의 기울기
σ : 반응의 표준편차

6. 회수율 시험

본 연구에서는 각 분석법의 전처리방법의 효율을 비교하기 위해 회수율 시험을 진행하였다. 회수율 시험은 배추 등 7종의 시료에 시험농약이 0.04 mg/kg과 0.4 mg/kg이 되도록 표준용액을 첨가한 다음 그림 1~3에 제시된 전처리방법에 따라 각 회수율 시험을 3회 반복 수행하였다.

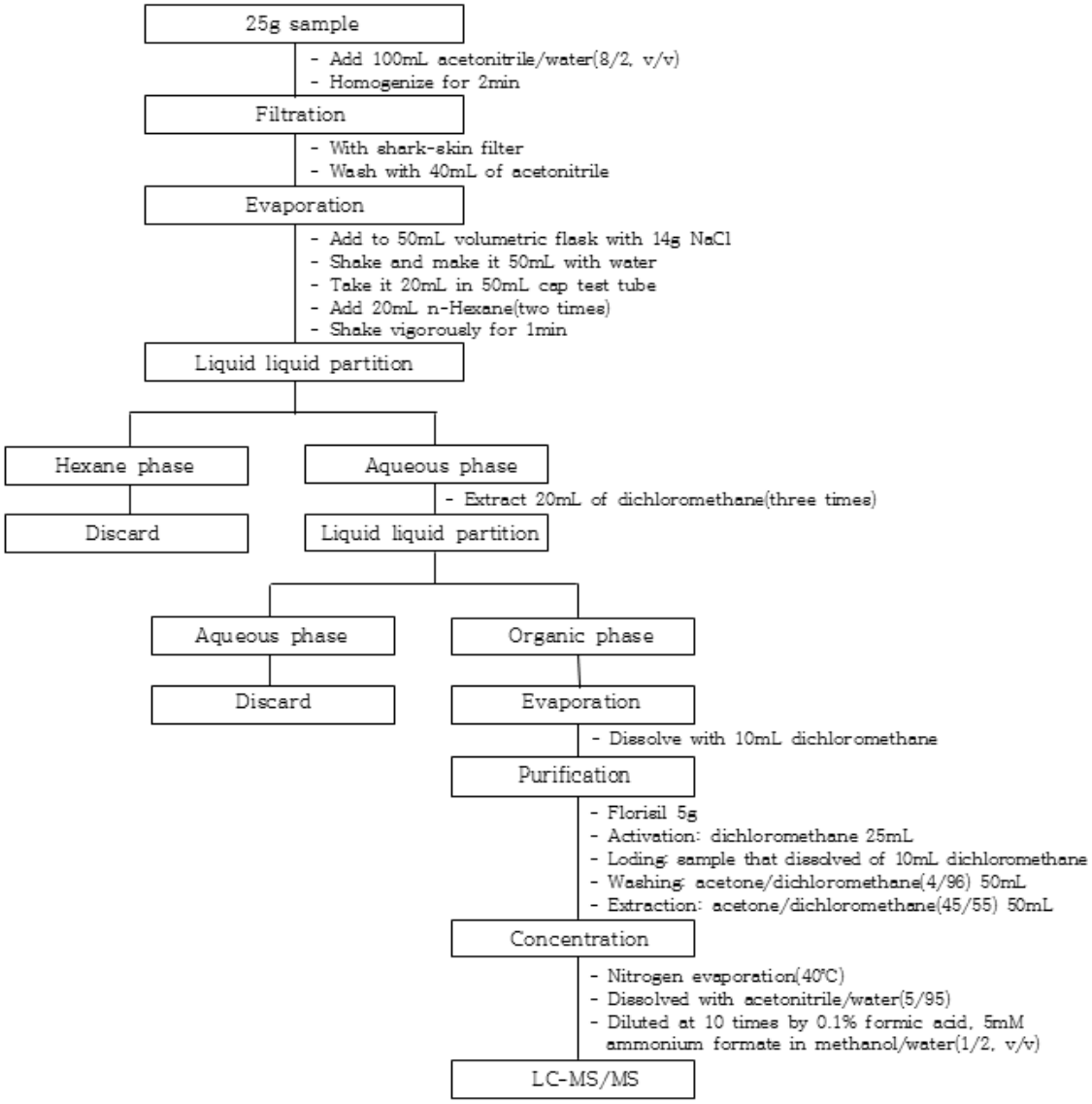


Fig. 3. Flow chart of sample preparation for the analysis of imidacloprid using multi-residue method.

결과 및 고찰

1. LC-MS/MS 조건 확립

이미다클로프리드에 대한 이온 조건을 설정하기 위해 컬럼을 통과하지 않고 바로 MS로 주입시켜 MS scan mode에서 모분자 이온(parent ion)을 확인하고 collision cell을 통과시키는 MS/MS 조건에서 정량, 정성을 위한 2개의 자분자 이온(daughter ion)을 확인하였다. 이들 이온 중 강도가 높은 이온 209.0 m/z을 정량분석 이온으로 설정하고 175.0 m/z 이온을 정성분석 이온으로 설정하여 MRM 조건을 확립하였다. 분석 결과 이미다클로프리드의 total ion chromatogram은 그림 4와 같다.

LC-MS/MS 분석 시 product ion confirmation scan 기능을 이용하여 쪼개짐 이온의 MS spectrum 정보를 통해 이미다클로프리드의 정성적 데이터를 확보하였다(그림 5).

Table 1. Analytical conditions of LC-MS/MS for the analysis of imidacloprid

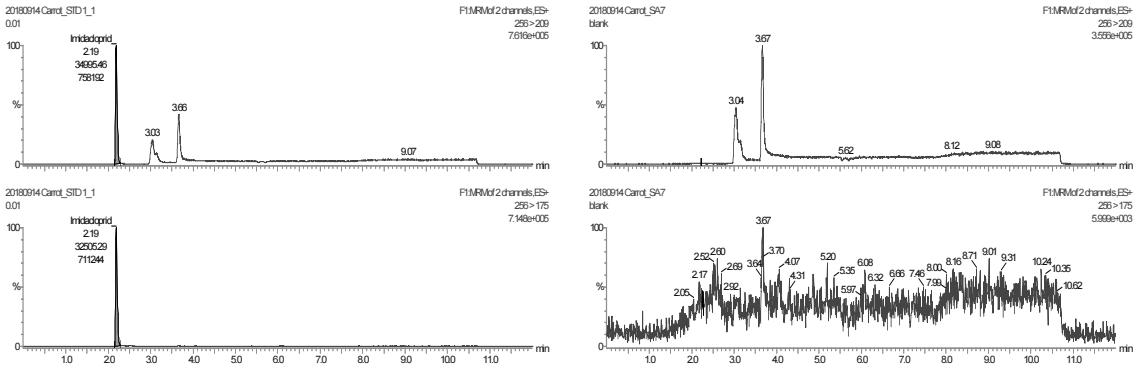
Instrument	Waters ACQUITY UPLC I-Class Waters Xevo TQ-S		
Ionization mode	Electrospray ionization(ESI, positive)		
Capillary voltage	1.0 kV		
Source temp.	150 ℃		
Desolvation temp.	450 ℃		
Desolvation gas flow	900 L/hr		
Cone gas flow	150 L/hr		
Nebulizer gas flow	7.0 bar		
Scan mode	MRM(multiple reaction monitoring)		
Column	CORTECS®UPLC®C_{18}+(2.1 × 100 mm, 1.6 μm)		
Column oven	40℃		
Injection vol.	1 μL		
Flow rate	0.4 mL/min		
Mobile phase	A : 0.1% formic acid, 5 mM ammonium formate in water B : 0.1% formic acid, 5 mM ammonium formate in methanol		
Gradient program	Time(min)	A(%)	B(%)
	0.0	85	15
	0.5	85	15
	1.5	60	40
	7.0	15	85
	7.5	0	100
	10.0	0	100
	12.0	85	15

Table 2. Analytical conditions of the multiple reaction monitoring(MRM) transition of LC-MS/MS

Compound	Retention time (min)	Parent ion (m/z)	Daughter ion (m/z)	Dwell time (s)	Cone voltage (V)	Collision energe (eV)	Polarity
Imidacloprid	2.19	256.0	175.0	0.130	30	17	positive
	2.19	256.0	209.0	0.130	30	15	positive

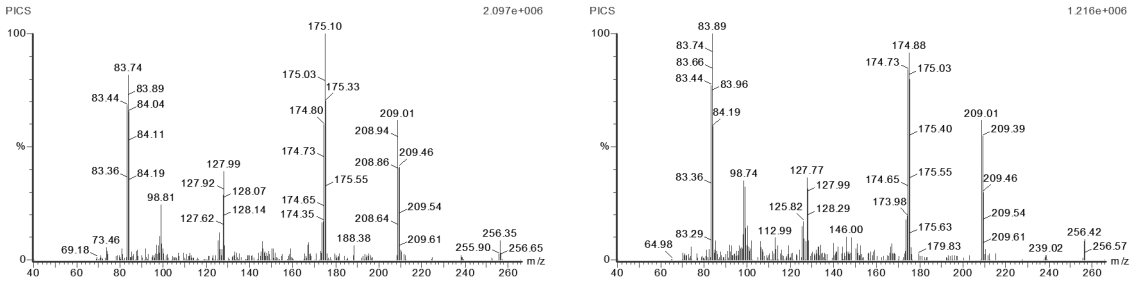
2. 검량선, 검출한계 및 정량한계

검량선을 작성하기 위해 이미다클로프리드 표준용액을 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 mg/L 농도 수준으로 측정하였다. MS/MS는 장비의 특성상 ion suppression 현상이 크게 나타나므로 matrix의 간섭을 배제할 수 없어 matrix matched calibration을 적용하기 위해(9) 배추, 상추, 부추, 당근, 오이, 가지의 6가지 시료를 blank로 하



(a) (b)

Fig. 4. Total ion chromatograms for imidacloprid in carrot.
(a) Standard of 0.01 mg/kg, (b) Untreated sample.



(a) (b)

Fig. 5. Product ion confirmation spectra for Imidacloprid in carrot.
(a) Standard of 0.05 mg/kg, (b) Sample of spiked at 0.042 mg/kg.

여 각 전처리방법에 따라 처리하여 무처리 시료추출액을 조제한 후 약 0.1~10 mg/L 농도의 표준용액을 이 무처리 시료추출액으로 10배 희석하여 분석하였다. 검량선의 직선성을 확인한 결과 상관계수가 0.9990~0.9998로 양호하였으며, 시료와 전처리방법 간 직선성 비교에서는 차이가 없었다(표 3).

검출한계는 표 3에 제시한 바와 같이 다종농약다성분 분석법 제2법에서 0.001~0.003 mg/kg이었고 QuEChERS법에서는 0.001~0.006 mg/kg이었으며 다성분 분석법에서는 0.003~0.005 mg/kg이었다. 정량한계는 다종농약다성분 분석법 제2법에서 0.003~0.008 mg/kg이었고 QuEChERS법에서는 0.002~0.017 mg/kg이었으며 다성분 분석법에서는 0.008~0.016 mg/kg으로 3가지 분석법 모두 검출한계와 정량한계는 양호한 수준으로 조사되었다.

3. 전처리 방법 간 회수율 비교

본 연구에서는 전처리방법 간 회수율을 비교하기 위해 배추, 들깻잎, 상추, 부추, 당근, 오이, 가지에 대해 각 시료별 0.04 mg/kg과 0.4 mg/kg의 두 가지 농도 수준으로 이미다클로프리드 표준액을 첨가한 후 그림 1~3 및 표 1~2에 제시된 전처리 방법과 기기조건으로 3회 반복 분석하였으며, 그 결과는 표 4에 나타내었다.

배추 등 7종의 시료에서의 다종농약다성분 분석법 제2법의 전처리 방법의 회수율이 16.9~96.3%이었고 QuEChERS법의 전처리 방법의 회수율은 92.7~112.4%, 다성분 분석법의 전처리 방법의 회수율은 23.6~52.2%로 시료에 따른 전처리 방법 간 회수율을 살펴보면 그 차이가 크게 나타났

Table 3. Calibration curve linearity, LOD and LOQ for matrix-matched of samples

Sample	Multi class pesticide multi-residue method(Ⅱ)			QuEChERS method			Multi-residue method		
	R^2	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	R^2	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	R^2	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
Korean Cabbage	0.9998	0.001	0.004	0.9990	0.001	0.004	0.9994	0.003	0.008
Lettuce	0.9998	0.001	0.004	0.9995	0.001	0.002	0.9998	0.004	0.012
Leek	0.9998	0.003	0.008	0.9991	0.001	0.003	0.9991	0.005	0.015
Carrot	0.9998	0.002	0.006	0.9991	0.003	0.008	0.9997	0.005	0.015
Cucumber	0.9998	0.002	0.005	0.9991	0.002	0.005	0.9997	0.004	0.013
Eggplant	0.9996	0.001	0.003	0.9993	0.006	0.017	0.9997	0.005	0.016

Table 4. Average recovery and RSD of imidacloprid spiked in vegetables at two different concentrations with LC-MS/MS

Analysis method	Fortified conc. (mg/kg)	Recovery(%) ± RSD(%)(n=3)						
		Korean cabbage	Perilla leaf	Lettuce	Leek	Carrot	Cucumber	Eggplant
Multi class pesticide multi-residue method(Ⅱ)	0.04	49.5 ± 16.3	16.9 ± 23.1	57.9 ± 10.5	82.6 ± 0.5	91.8 ± 7.7	88.8 ± 5.9	89.8 ± 2.4
	0.4	60.8 ± 10.1	20.9 ± 27.4	63.8 ± 9.6	83.1 ± 3.2	96.3 ± 3.5	93.1 ± 2.3	89.5 ± 2.8
QuEChERS method	0.04	106.9 ± 0.7	97.6 ± 2.8	93.0 ± 3.7	95.6 ± 2.6	96.7 ± 1.3	93.7 ± 3.0	92.7 ± 1.2
	0.4	112.4 ± 4.2	102.8 ± 3.3	96.0 ± 2.0	95.3 ± 3.4	97.1 ± 3.8	99.8 ± 0.9	96.7 ± 1.2
Multi-residue method	0.04	48.5 ± 5.4	25.4 ± 25.4	28.3 ± 6.9	44.8 ± 20.0	36.7 ± 7.9	51.6 ± 9.5	42.2 ± 24.0
	0.4	51.9 ± 6.5	23.6 ± 22.9	47.5 ± 2.5	52.2 ± 18.6	46.1 ± 26.4	49.2 ± 11.4	46.2 ± 14.5

다. 그러나 고농도와 저농도 간의 회수율 차이는 3가지 전처리 방법 모두 크게 차이가 나지 않았다. 또한 다종농약다성분 분석법 제2법의 전처리 방법은 시료 간 회수율의 차이가 크게 나타났으며, 다성분 분석법의 전처리 방법은 회수율이 상대적으로 낮았으며 상대표준편차(RSD)도 높은 수치를 나타내었다. 이에 반해 QuEChERS법의 전처리 방법은 시료 간 회수율 차이가 적었으며, 상대표준편차도 모두 5% 미만을 나타내었다.

각국 및 국제기구 등에서 연구수행에 활용된 분석방법에 대한 적합성은 회수율과 상대표준편차 등의 범위를 이용하여 판단하고 있으며, 국내는 회수율 70~120% 및 상대표준편차 20% 이하(10), 유럽연합에서 제시한 회수율은 70~120%와 상대표준편차 20% 이하, 국제식품규격위원회는 회수율 60~120%와 상대표준편차 15~30% 이하(11)로 규정하고 있다. 본 연구결과에서 국내 및 국제적 기준을 충족하는 분석법은 QuEChERS법 전처리 방법이었다.

현재 이미다클로프리드 분석법으로 식품공전에 제시된 다성분 분석법의 전처리 방법이 회수율이 낮은 이유는 시료자체의 수분의 함량 및 극성 등

에 따른 추출 효율의 저하와 추출액의 분배와 농축, 정제 등의 과정이 복잡하여 그 단계를 거치는 동안 농약성분이 유실되기 때문인 것으로 판단된다. 그리고 이 전처리 방법은 많은 유기용매가 소모되며 분석하는데 걸리는 시간도 많이 소요되는 단점이 있다. 추출 단계에서 사용되는 유기용매인 dichloromethane 등은 발암성을 유발할 가능성이 있어 인체에 장시간 노출될 경우 실험자에게 건강적인 문제를 일으킬 수 있다고 알려져 있다(12). 이러한 단점을 보완하기 위해 농산물 잔류농약 분석 시 다종농약다성분 분석법을 많이 적용하고 있는데 이미다클로프리드 분석에 다종농약다성분 분석법의 전처리법을 활용하기에는 시료 간 회수율의 차이가 커 무리가 있어 보이며, 시료의 수분과 향 및 색 등 매트릭스에 대한 NH_2 SPE cartridge 효율에 대한 연구가 더 필요할 것으로 판단되었다.

QuEChERS법 전처리 방법의 경우, 추출 용매로 acetonitril만을 사용하기 때문에 분석 과정 중에 소모되는 유기용매 및 실험 후 배출되는 유기용매의 양 또한 기존 방법에 비해 적었고, 분석시간도 약 1/4 정도 단축되므로 실험 단계가 비교적 간편하고 신속하면서도 휘발되는 유기용매에 실험자가 노출되는 부분이 적어 보건환경적 측면에서 유리한 방법임을 알 수 있었다(13).

따라서 이미다클로프리드 분석에 적절한 회수율과 정밀성을 갖춘 QuEChERS법 전처리 방법을 사용하고 HPLC-UV에 비해 감도가 높은 LC-MS/MS를 사용함으로써 분석 결과에 대한 신뢰도를 향상시키며 부적합 농산물의 신속한 수거 및 폐기를 가능케 할 것으로 판단되었다.

결 론

본 연구는 LC-MS/MS를 이용하여 다종농약다성분 분석법 제2법의 전처리 방법, QuEChERS법의 전처리 방법, 다성분 분석법의 전처리 방법을 비교·분석하여 이미다클로프리드를 보다 신속하고 정밀하게 분석하는 방법을 검토하고자 하였다. 검량선 작성은 matrix matched calibration을 적용하기 위해 배추 등 6가지 시료를 blank로 하여 각 전처리방법에 따라 처리하여 무처리 시료추출액을 조제한 후 약 0.1~10 mg/L 농도의 표준용액을 이 무처리 시료추출액으로 10배 희석하여 분석하였다. 검량선의 직선성을 확인한 결과 상관계수가 0.9990~0.9998로 양호하였으며, 시료와 전처리방법 간 직선성 비교에서는 차이가 없었다. 검출한계와 정량한계는 3가지 전처리법 모두 양호한 수준으로 조사되었다. 전처리방법 간 회수율을 비교하기 위해 배추, 들깻잎, 상추, 부추, 당근, 오이, 가지에 대해 각 시료별 0.04 mg/kg와 0.4 mg/kg의 두 가지 농도 수준으로 이미다클로프리드 표준액을 첨가한 후 분석한 결과 다종농약다성분 분석법 제2법의 전처리 방법의 회수율이 16.9~96.3%이었고 QuEChERS법의 전처리 방법의 회수율은 92.7~112.4%, 다성분 분석법의 전처리 방법의 회수율은 23.6~52.2%로 시료에 따른 전처리 방법 간 회수율을 살펴보면 그 차이가 크게 나타났다. 다종농약다성분 분석법 제2법의 전처리 방법은 시료 간 회수율의 차이가 크게 나타났으며, 다성분 분석법의 전처리 방법은 회수율이 상대적으로 낮았고 상대표준편차(RSD)도 높은 수치를 나타내었다. 이에 반해 QuEChERS법의 전처리 방법은 시료 간 회수율 차이가 적었으며, 상대표준편차도 모두 5% 미만을 나타내었다. 이로써 QuEChERS법의 전처리 방법과 LC-MS/MS 분석기기의 사용으로 이미다클로프리드의 분석효율을 높이고 분석시간을 단축함으로써 분석결과에 대한 신뢰도를 향상시키며 부적합 농산물의 신속한 수거 및 폐기를 가능케 할 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. Do, JA, Lee, HJ, Shin, YW, Choe, WJ, Chae, KR, Kang, CS and Kim, WS : Monitoring of pesticide residues in domestic agricultural products. J. of the Korean Society of Food Science and Nutrition, 39(6):902~908, 2010.
2. Lee, EY, Noh, HH, Park, YS, Kang,

KW, Jo, SY, Lee, SR, Park, IY, Kim, TH, Jin, YD and Kyung, KS : Monitoring of pesticide residues in agricultural products collected from markets in Cheongju and Jeonju. Kor. J. Pest. Sci., 12(4):357~362, 2008.
3. 김남국, 이승화, 남유정, 문경미, 박민호, 윤문희, 김미영, 장현민, 신봉식 : UPLC-MS/MS를 이용한 경남지역 파프리카 중 neonicotinoid계 농약 잔류 모니터링. 농약과학회지, 15(1):15~21, 2011.
4. 조경원, 박현주, 배철한, 김연식, 신동찬, 이승열, 이석희, 정창국, 박연기, 김병석, 이규승 : Bifenthrin과 Imidacloprid의 작물잎에서의 잔류량과 꿀벌에 대한 독성. 농약과학회지, 14(3):226~234, 2010.
5. 서울시농수산식품공사 2017년 안전성 검사 종합 통계 : http://www.garak.co.kr
6. 황래홍, 이성득, 김정곤, 김지영, 박소현, 김지혜, 박정현, 한창호, 김무상 : LC-MS/MS를 이용한 농산물 중 카벤다짐 분석. 한국식품위생안전성학회지, 32(2):141~146, 2017.
7. Choi, DS : Development of pesticide multi-residue analysis and monitoring on Ginseng using QuEChERS. MS Thesis, Dongguk University, p.1~4, 2010.
8. Koesukwiwat, U, Lehotay, SJ, Mastovska, K. Dorweiler, KJ and Leepipatpiboon, N : Extension of the QuEChERS method for pesticide residues in cereals to flaxseeds, peanut, and doughs. Food Chemistry, 58:5950~5958, 2010.
9. 이혜정 : 과일 및 재소 중 농약 다성분 동시분석을 위한 QuEChERS법과 식품공전 다종농약 다성분 분석법의 효율성 비교. 중앙대학교 의약식품대학원 석사논문, 2012.
10. Rural Development Administration Bulletin of Pesticide Registration Investigator (guidance of pesticide residue test) : Notice of Rural Development Administration No. 2009-1. Suwon, Korea, 2009.
11. 국제식품규격위원회 : Codex Alimentarius Commission Guidelines on Good Laboratory Practice in Residue Analysis, Rev.1. http://www.codexalimentarius.net. p.25 CAC/GL 40-1993, 2003.
12. Choi, GS : Monitoring and development of pesticide multi-residue analysis using GC-MS/MS. ph.D. Thesis, Chosun University, p.1~8, 2009.
13. 김양현, 홍수명, 손경애, 이주영, Zaw Win Min, 권혜영, 김택겸, 경기성 : QuEChERS 시료 처리법을 활용한 엽채류 중 잔류농약분석. 농약과학회지, 16(2):121~130, 2012.