

GC-MS/MS를 이용한 농산물의 잔류농약 분석법 연구(Ⅱ)

농산물 검사팀

정소영 · 함희진 · 황광호 · 한성희 · 김경식 · 김정현 · 박석기

Analysis of Pesticides using Gas Chromatography with Tandem Mass Spectrometry(Ⅱ)

Agricultural Products Inspection Team

**So-young Jung, Hee-jin Ham, Kwang-ho Hwang, Sung-hee Han,
Kung-sik Kim, Jung-hun Kim and Seog-gee Park**

Abstract

Gas Chromatography with MS-MS was employed for the identification of 20 pesticides in vegetable samples. The GC-MS/MS parameters were optimized in order to increase sensitivity and selectivity. With this method, the LODs of pesticides were 0.5~1.0 $\mu\text{g/L}$ and LOQs were 1.0~20 $\mu\text{g/L}$. Recoveries ranged from 60.7 to 122.7% and RSDs were in the range of 1.79 to 15.25% in welsh onion samples spiked at 0.2 $\mu\text{L/mL}$.

The specificity of GC-MS/MS provided spectral confirmation for the target compounds, which enabled the proposed method to be suitable for determination of pesticides in complex matrices such as welsh onions.

Key words : GC-MS/MS, pesticides, complex matrix

서 론

농약은 농산물의 생산성 및 품질개선 면에서 매우 중요한 농업용 자재 중의 하나로 그동안 많은 발전을 거듭해왔고, 앞으로도 식량을 안정적으로 공급하기 위해 불가피하게 사용될 것이다.

그러나 농산물의 경우 매일 섭취하는 식품이므

로 만성독성이 우려되고 저장성, 신선도 등의 문제로 단시간에 소비되는 특징이 있으므로 농약잔류에 의해 위해성이 우려되는 농산물은 유통을 차단시키는 것이 중요하며, 이를 위해서는 신속하고 정확한 분석이 필수적이다.

Gas chromatograph(GC)는 분석시간이 빠르고, 특정물질에 반응하는 검출기를 장착하여 좋은

감도를 나타낼 수 있어 잔류농약분석에 가장 널리 쓰이는 장비이다. Detector로는 질소나 인을 포함한 물질에 감도가 좋은 nitrogen phosphorous detector(NPD)와 할로젠화합물에 대해 감도가 좋은 electron capture detector(ECD)등이 가장 일반적으로 사용되고 있다. 그러나 다성분 농약을 동시분석할 경우, GC-NPD나 GC-ECD만 사용할 경우 머무름시간이 비슷한 물질의 분리와 정성에 문제가 있으며, 이 중 ECD는 다른 detector에 비해 sensitivity나 selectivity가 월등하게 좋지만 향을 포함하고 있는 채소류에서는 고유물질에 의한 peak의 방해로 인해 분석에 어려움이 있다.

따라서 잔류농약성분의 정확한 정성을 위해서는 GC에 mass spectrometer를 detector로 활용하는 GC-MSD의 활용이 필수적이 되었다. 최근에는 GC-MSD를 이용해서 정성 뿐 아니라 selected ion monitoring(SIM)을 이용한 동시분석 연구들도 많이 이루어지고 있다(1~3). 그러나 기존의 GC-MS로 정성을 실시하는 경우는 total ion chromatogram(TIC)에서 library를 이용하여 spectrum을 비교하는 것이므로 시료자체에서 가지는 방해성분으로 인한 peak가 많을 경우 정성에 어려움이 있다. 또한 감도를 높이고 정량에 이용하기 위해 (SIM)을 사용할 경우 full scan mode에 비해 정성정보를 거의 얻을 수 없게 된다.

이를 보완하여 근래에는 분리된 이온중 하나를 선택하여 한번 더 fragmentation과정을 거치는 GC-MS/MS가 많이 활용되고 있다(4~11). GC-MS/MS의 경우는 SIM mode로 정량을 하면서도 그에 따른 spectrum을 여러번 얻을 수 있으므로 확실한 정성도 할 수 있게 된다. GC-MS/MS는 mass analyzer의 종류에 따라 quardropole방식과 ion trap방식이 있는데 ion trap형은 quardropole형에 비해 이온의 fragmentation을 여러번 반복 수행할 수 있다는 장점이 있으나, trap안에서 이온들끼리의 상호작용으로 인해 고농도에서는 정량성이 떨어지는 단점이 있다. 그러므로 ion trap방식을 사용하여 정량을 할 경우는 정량성을 가지는 농도범위를 잘 고려해야 한다.

이에 본 실험에서는 진보(12)에 이어 기존에 GC-ECD에서 분석되고 있는 농약 20종에 대해

ECD에서 방해성분이 많아 분석에 어려움이 있는 파에서 대상 농약들의 회수율을 GC-MS/MS를 통해 알아보려고 한다. 또한 GC-MS/MS로 정성과 정량을 동시에 실시할 수 있는 분석조건을 설정하고 검출한계와 정량한계를 구하여 이들 농약에 대한 GC-MS/MS의 동시분석방법을 정립하고자 한다.

재료 및 방법

1. 시약

표 1에 본 실험에 사용된 농약의 종류와 구조식 등을 나타내었다. 추출에 사용한 acetonitrile은 B&J Brand사(USA)의 잔류농약분석용을 사용하였고, 표준용액제조에 사용한 acetone, hexane은 Cica-regent사(Japan)의 잔류농약용을 사용하였다. NaCl은 Junsei사(Japan)의 특급시약을 사용하였고 florasil cartridge는 Strata FL-PR를, filter는 E&K filter(USA)를 사용하였다. 표준품 20종과 내부표준물질은 순도가 확인된 Aldrich(Germany), Dr. Ehrenstorfer(Germany), Chem Service(USA)사의 제품을 사용하였다. 표준원액은 각각 100 mg/L 수준이 되도록 20% acetone 함유 hexane에 녹여 조제하고 같은 용액으로 희석해서 표준용액으로 하였다.

2. 장비

GC는 Trace GC 2000(Thermo Quest)를 사용하여 표 2과 같은 조건으로 실험하였고, MS/MS는 ion trap 방식의 GCQ Plus(Thermo Quest)로 EI mode를 사용하여 각각의 농약마다 full scan으로 실험하였다. 실험한 결과를 바탕으로 농약 20종에 대한 각각의 GC-MS/MS 조건을 표 3와 같이 구하였다.

GC-ECD는 Agilent사의 6890 GC를 사용하였으며 GC-ECD의 조건은 표 4와 같다.

3. 동시분석 방법

GC-ECD로 분석이 가능한 농약들을 대상으로 농약 20종에 대하여 0.5 µg/mL 수준의 혼합표준용

액을 만들어 표 5와 같이 분석조건을 농약별로 scan events를 주어 동시분석을 실시하였다. 동시 분석은 10분부터 시작하여 각각의 농약성분별 머무름시간에 맞추어 event에 1종부터 3종의 농약성분까지 조건을 설정하였다. 20종의 농약에 대해 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 농도로 각각 주입하여 검량선을 작성하여 직선성을 알아보았다.

4. 회수율 실험

회수율 실험은 농약이 잔류하지 않는 것으로 확인된 과를 분쇄하여 50 g을 취한 후 혼합표준용액을

첨가하였다. 혼합표준용액의 농도는 검량선의 실험에서 직선성이 확인된 농도인 0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 로 조제하였다. 시료는 식품공전 제7 일반시험법, 9. 식품 중 농약잔류시험법, 83) 동시다성분 시험법의 시험용액의 조제와 같이 시험하였다(13). 시험용액을 설정된 조건(표 3, 5)으로 GC-MS/MS로 분석하고 회수율을 측정하였다. 정량은 내부표준법으로 하였고, 내부표준물질로는 heptachlorepoxyde를 사용하였다. 회수율 실험은 면적비로 회수율을 계산하였고 3회 반복하여 대표표준편차를 구하였다.

Table 1. Formula, molecular weight and activity of 20 pesticides

No.	Compounds	Formula	Molecular weight	Activity
1	Quintozene	$\text{C}_6\text{Cl}_5\text{NO}_2$	295.3	Fungicides
2	Chlorothalonil	$\text{C}_8\text{Cl}_4\text{N}_2$	265.9	Fungicides
3	Vinclozolin	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_3$	286.1	Fungicides
4	Tolclofos-methyl	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{PS}$	300.0	Fungicides
5	Dichlofluanid	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{FN}_2\text{S}_2\text{O}_2$	332.0	Acaricides, Fungicides
6	Tolyfluanid	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{FN}_2\text{S}_2\text{O}_2$	346.0	Fungicides
7	Procymidone	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_2$	284.1	Fungicides
8	Endosulfan	$\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_3\text{S}$	406.9	Acaricides, Insecticides
9	Chlorfenapyr	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrClF}_3\text{N}_2\text{O}$	407.6	Acaricides, Insecticides
10	Diniconazole	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$	326.1	Fungicides
11	Nuarimol	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{ClFN}_2\text{O}$	314.8	Fungicides
12	Bifenthrine	$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{ClF}_3\text{O}_2$	422.1	Acaricides, Insecticides
13	Fenpropathrine	$\text{C}_{22}\text{H}_23\text{NO}_3$	349.2	Acaricides, Insecticides
14	Tetradifon	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_4\text{O}_2\text{S}$	353.9	Acaricides
15	Fenarimol	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$	331.2	Fungicides
16	Pyridaben	$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{OS}$	364.1	Acaricides, Insecticides
17	Pyridaryl	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{F}_3\text{NO}_3$	489.0	Insecticide
18	Azoxystrobin	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_5$	403.4	Fungicides

Table 2. Analytical conditions of GC (Trace GC 2000)

Column	HP-5MS(30.0 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
Inlet temp.	220 $^{\circ}\text{C}$
Oven temp.	100 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)-10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -280 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)
MS transfer line temp.	250 $^{\circ}\text{C}$
Carrier gas flow	1 mL/min(He)
Injection volume	2 μL (Splitless)

Table 3. GC-MS/MS parameters for pesticides

Compound	Precursor Ion(m/z)	Isolation width(amu)	Collision energy(V)	Product ion scan range(m/z)	Quantitative ions(m/z)
Quintozene	295	2	1.0(0.3)	225-275	237, 264
Chlorothalonil	266	6	4.3(0.45)	165-235	168, 170
Vinclozolin	285	6	0.9(0.3)	200-245	213, 241
Tolclofos-methyl	265	4	1.3(0.3)	240-270	250, 252
Dichlofluanid	123	2	1.8(0.45)	75-100	77, 96
Tolyfluanid	137	2	1.0(0.3)	80-130	91, 111, 122
I.S	353	2	1.0(0.3)	250-290	262, 260
Procymidone	285	6	1.8(0.3)	200-280	255
α -Endosulfan	241	6	2.5(0.3)	160-220	170, 206
Chlorfenapyr	364	6	1.9(0.45)	225-300	247, 282
β -Endosulfan	241	6	2.5(0.3)	160-220	170, 206
Diniconazole	268	2	1.3(0.3)	200-250	232, 234
Endosulfan sulfate	387	6	2.5(0.3)	210-295	217, 253, 289
Nuarimol	235	4	1.5(0.3)	110-160	111, 123, 139
Bifenthrine	181	3	1.8(0.45)	140-170	165
Fenpropathrine	181	3	2.5(0.45)	120-160	152
Tetradifon	356	6	1.1(0.3)	150-240	159, 227, 229
Fenarimol	139	4	1.5(0.45)	80-120	111
Pyridaben	309	2	1.1(0.3)	120-160	147, 132
Pyridaryl	204	3	1.3(0.3)	150-200	176, 164
Azoxystrobin	344	1	1.0(0.3)	260-335	329, 300

Table 4. Analytical conditions of GC-ECD

Column	HP-5(30.0 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m)
Inlet temp.	230 $^{\circ}$ C
Oven temp.	150 $^{\circ}$ C (2 min)-10 $^{\circ}$ C/min-240 $^{\circ}$ C (2 min) -15 $^{\circ}$ C/min-270 $^{\circ}$ C (20 min)
Detector temp.	280 $^{\circ}$ C
Carrier gas flow	1.5 mL/min (N ₂)
Injection volume	1 μ L (Splitless)

Table 5. Simultaneous determination scan events parameters of pesticides

Start time (min)	Scan events (Precursor ion)
10.0	MS, MSN(295)
12.9	MS, MSN(266)
13.6	MS, MSN(304), MSN(265)
14.5	MS, MSN(123)
15.2	MS, MSN(137), MSN(353), MSN(285)
16.3	MS, MSN(241), MSN(364), MSN(268)
18.0	MS, MSN(387), MSN(235)
19.0	MS, MSN(181), MSN(181), MSN(356)
20.2	MS, MSN(139), MSN(309)
22.0	MS, MSN(204)
25.0	MS, MSN(344)

결과 및 고찰

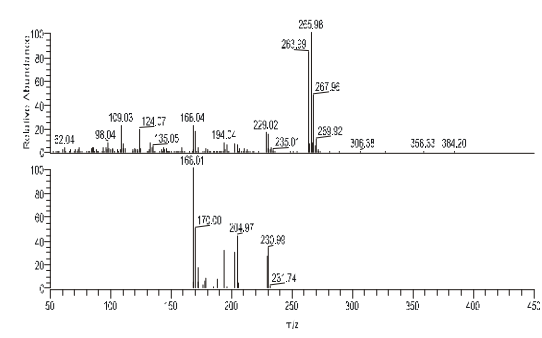
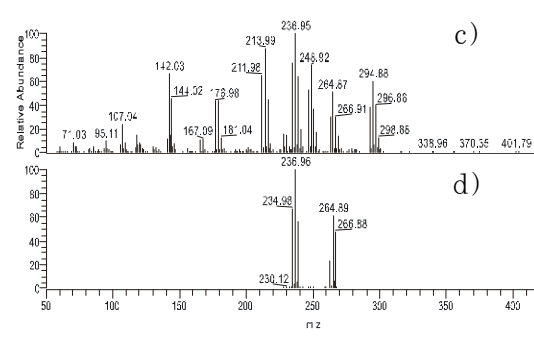
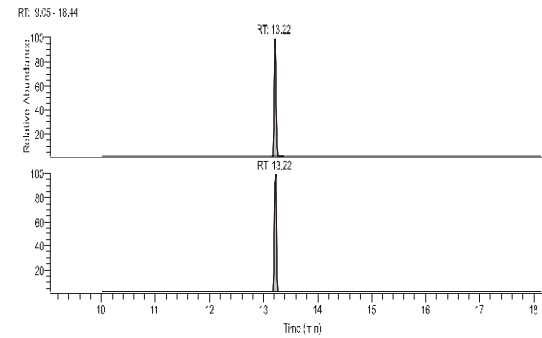
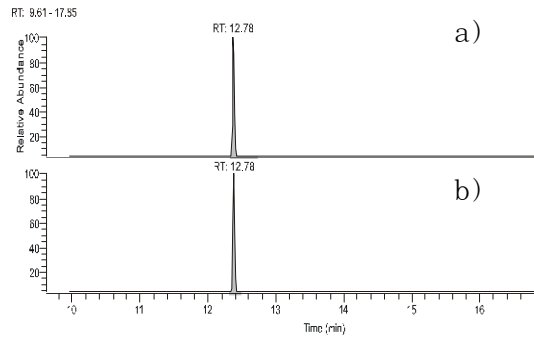
1. MS/MS 분석조건 설정

농약 20종에 대해 각각 5 µg/mL 수준의 표준용액을 조제하여 GC-MS의 full scan mode로 실험하였다. 실험한 결과를 바탕으로 표 3과 같이 precursor ion(m/z)과 collision energy(V), 그리고 product ion scan range를 설정하고 농약별 분석 method를 작성하였다. 각 농약의 TIC chromatogram과 각 target ion으로 filtering하여 나타낸 chromatogram을 그림 1에 나타내었다. 그림 1를 참고하여 다시 0.5 µg/mL 수준의 표준용액을 만들어 각각의 MS/MS method로 분석한 후 MS/MS spectrum을 확인하였다. 그 spectrum에서 감도가 큰 이온을 quantitative ion으로 선택하여 표 5와 같이 분석 method를 설정하였다. 내부표준물질로 사용한 heptachlor epoxide도 같은 농도에서 조건을 알아보았다.

2. 검량선 작성

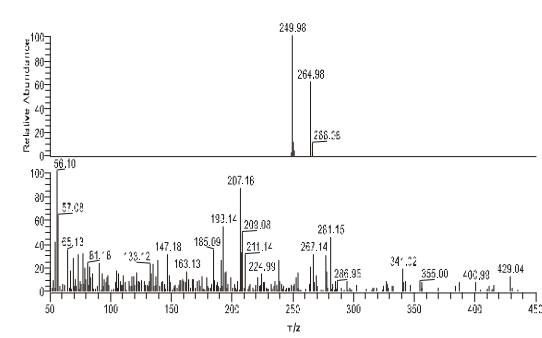
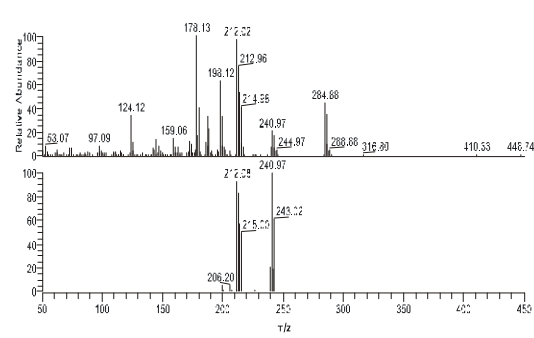
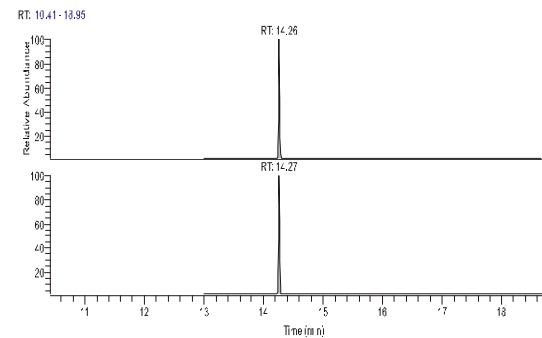
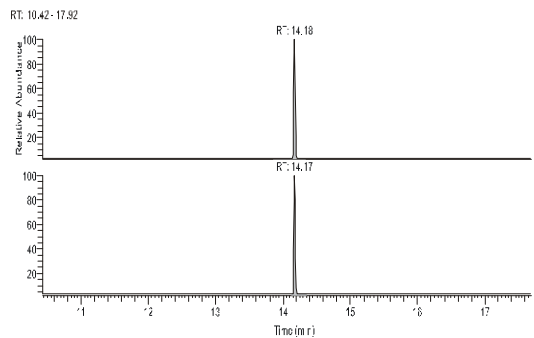
20종의 농약에 대해 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2 µg/mL 의 농도로 각각 주입하여 검량선을 작성하였다. r²값은 fenpropathrine이 0.97926으로 가장 낮았고, endosulfan sulfate는 0.9841, pyridaben이 0.9895였고 그 외 농약들은 모두 0.99 이상이였다. 또한 LOD는 S/N=5를, LOQ는 S/N=10을 기준으로 작성하였다. 가장 낮은 LOD는 tolclofos-methyl과 procymidone으로 0.5 µg/L 이였고, LOQ 역시 이 두 종이 1.0 µg/L로 가장 감도가 좋았다.

다른 농약들은 LOD가 1~10 µg/L, LOQ가 2~20 µg/L범위였다. 각 농약들에 대한 검량선의 r²값과 LOD와 LOQ를 표 6에 나타내었다. 각 농약별로의 LOD와 LOQ를 비교해볼때 vinclozolin이나 tolclofos-methyl, procymidone의 감도가 다른 농약들보다 좋았고, chlorothalonil, endosulfan등이 감도가 안 좋은 것이 Pang(4), Vidal(5)의 연구결과와 비슷하였다. 이는 농약들의 구조에 따라 MS에서의 이온화에 따른 감도 차이로 보여진다.



Quintozene

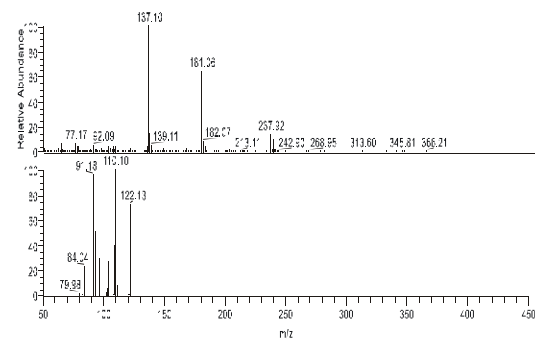
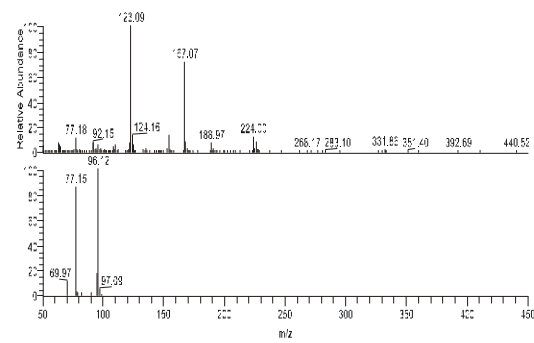
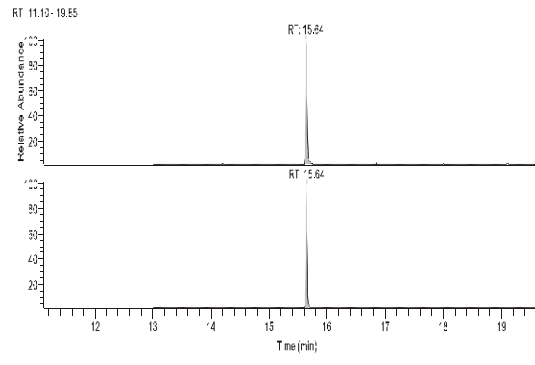
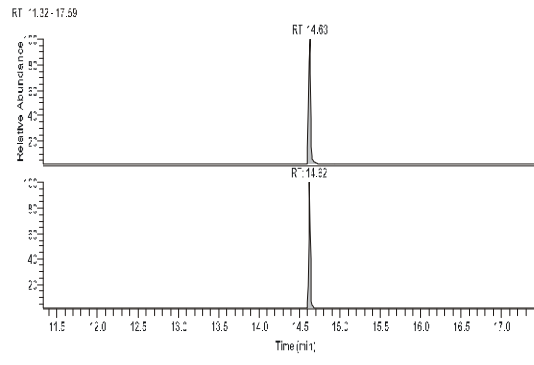
Chlorothalonil



Vinclozolin

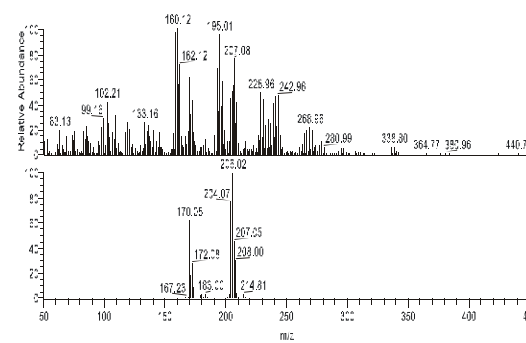
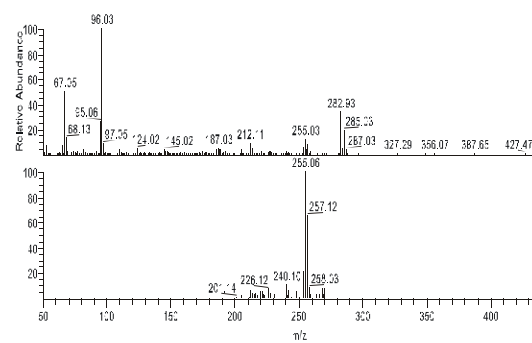
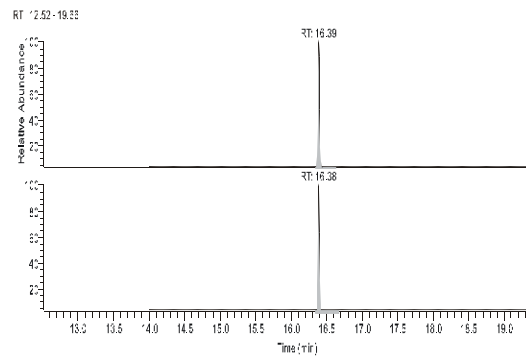
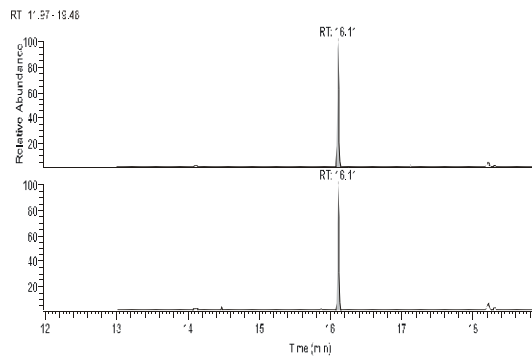
Tolclofos-methyl

Fig. 1. TIC chromatogram and spectrum of pesticides by GC-MS and MS/MS.
 a) Full scan TIC, b) MS/MS TIC, c) Full scan MS, d) MS/MS



Diclofluanid

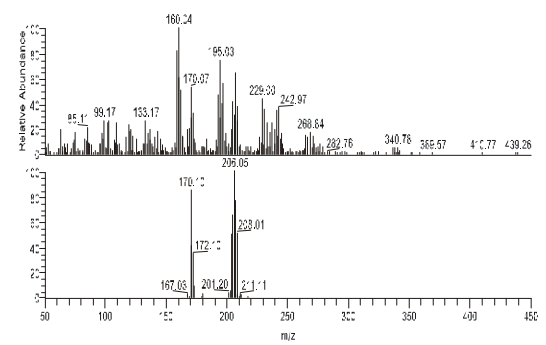
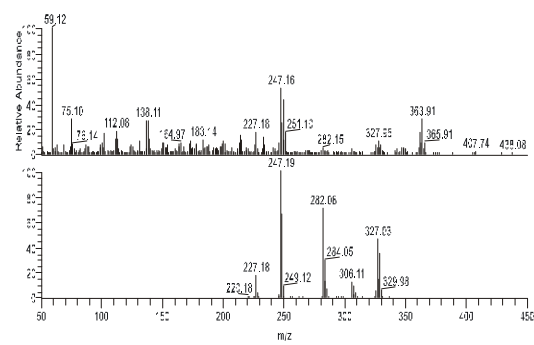
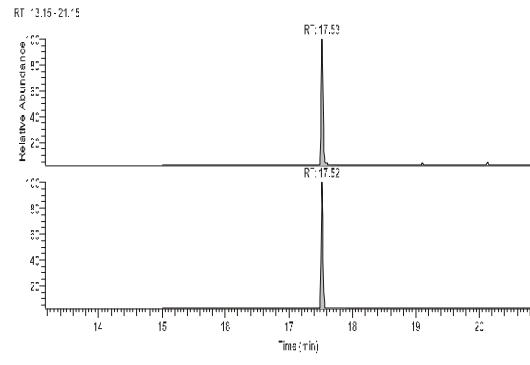
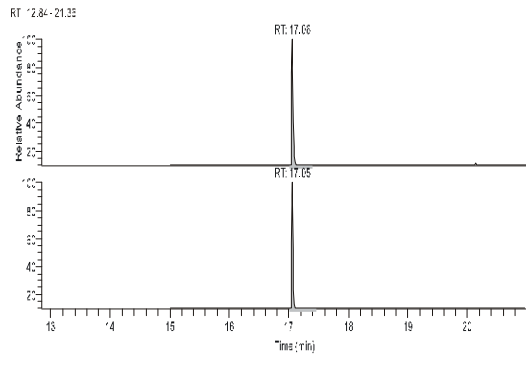
Tolyfluanid



Procymidone

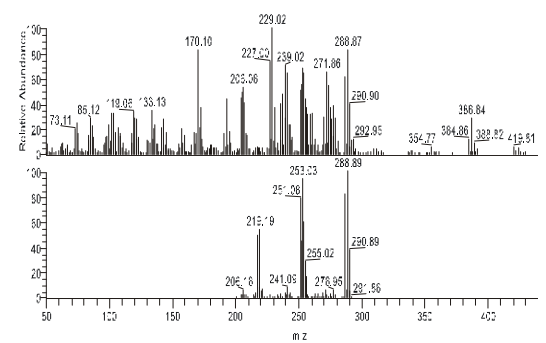
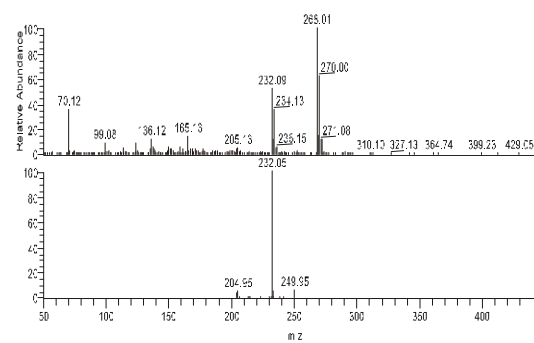
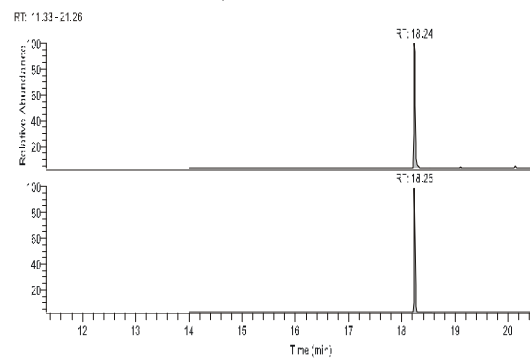
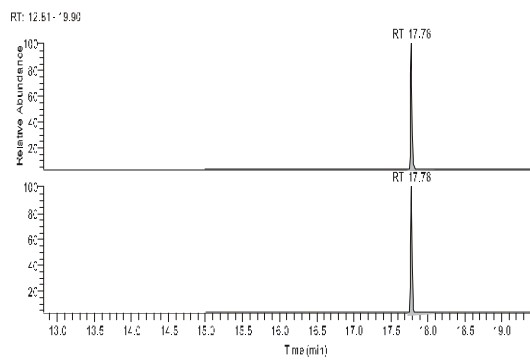
α -Endosulfan

Fig. 1. Continued.



Chlorfenapyr

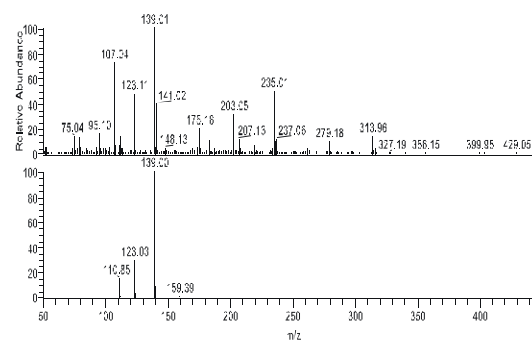
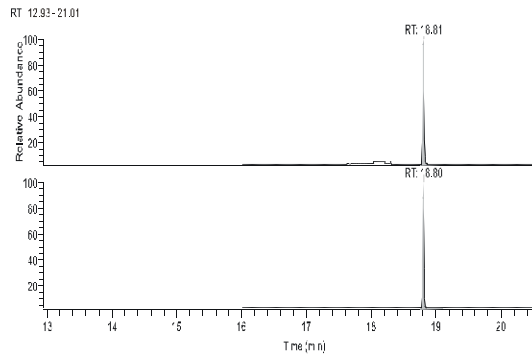
β -Endosulfan



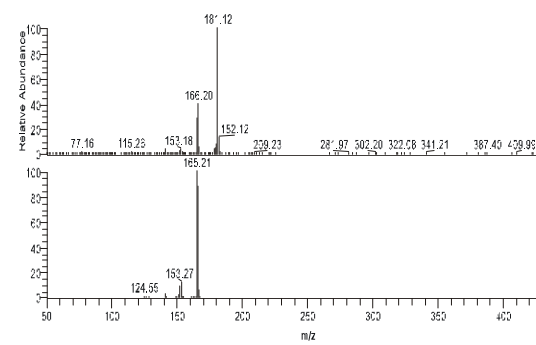
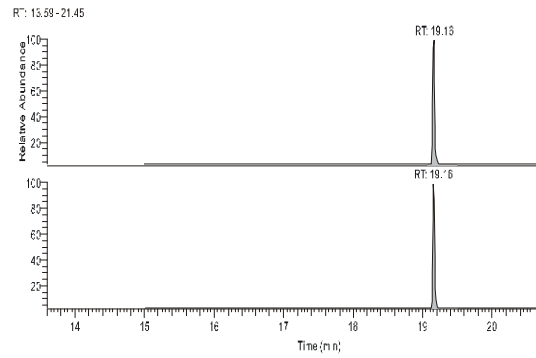
Diniconazole

Endosulfan sulfate

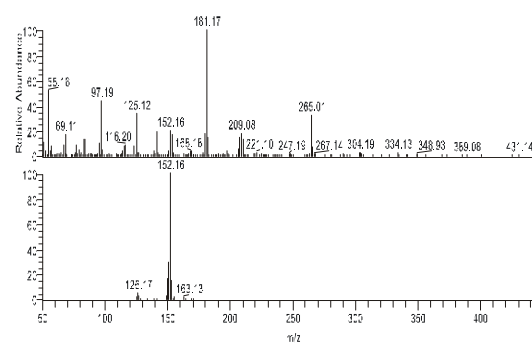
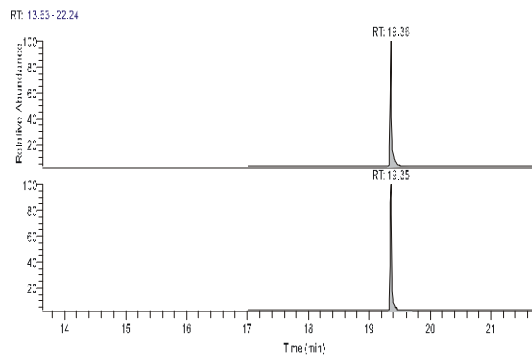
Fig. 1. Continued.



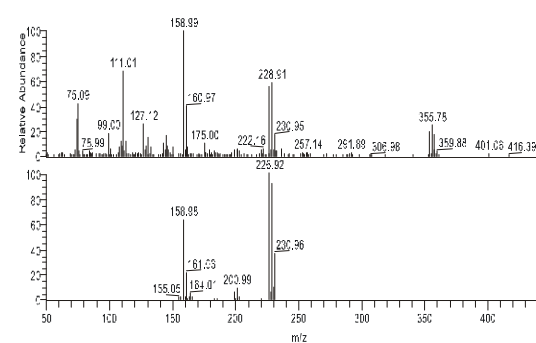
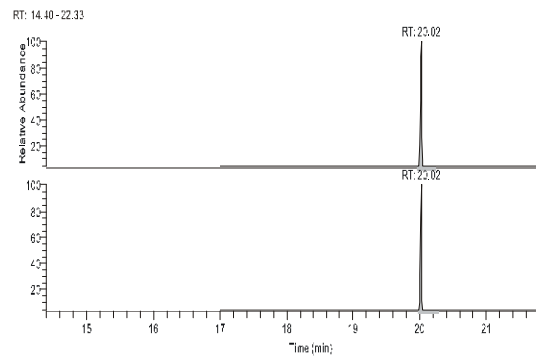
Nuarimol



Bifenthrin

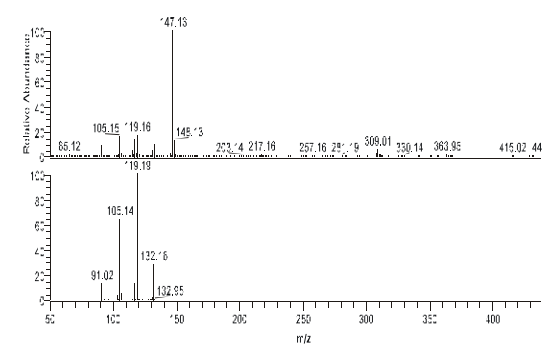
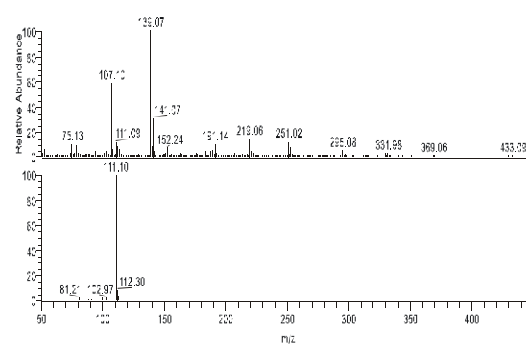
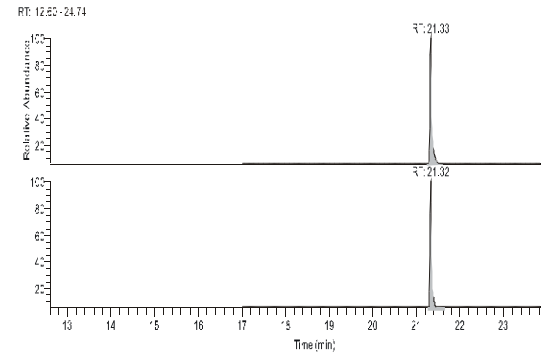
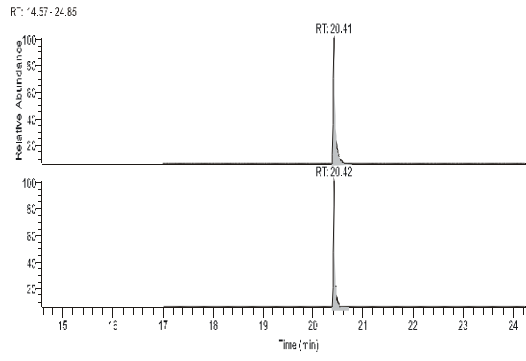


Fenpropathrine



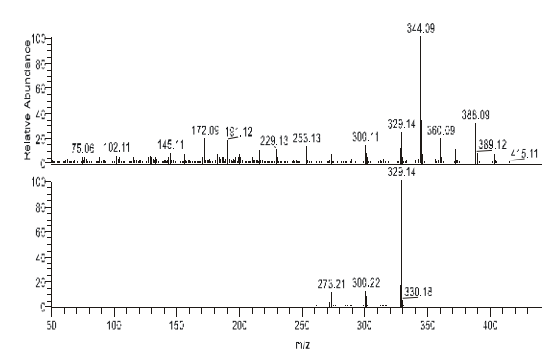
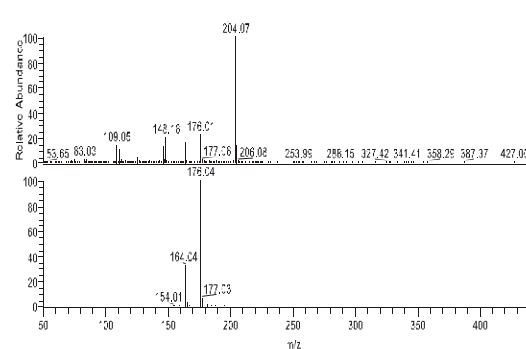
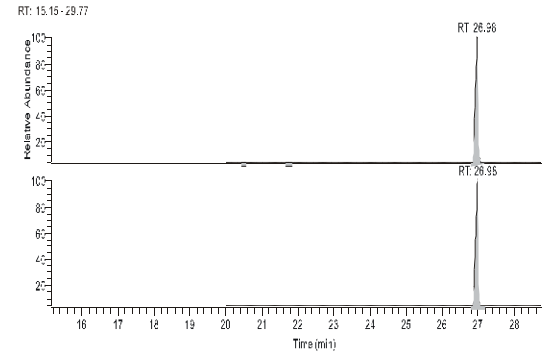
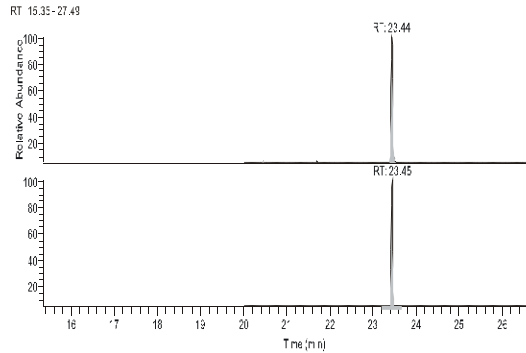
Tetradifon

Fig. 1. Continued.



Fenarimol

Pyridaben



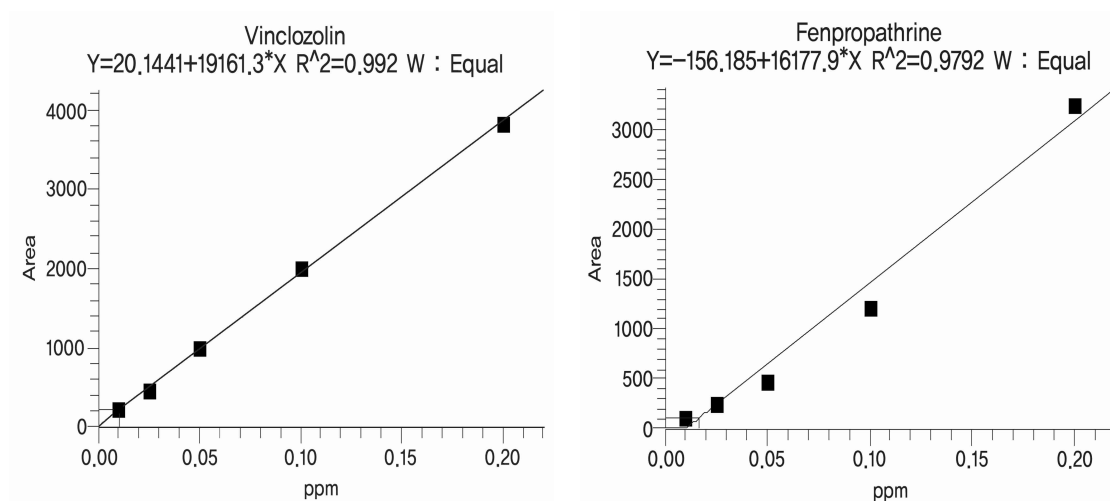
Pyridaryl

Azoxystrobin

Fig. 1. Continued.

Table 6. Calibration data and recoveries of pesticides by GC-MS/MS

Compound	LOD($\mu\text{g/L}$)	LOQ($\mu\text{g/L}$)	r^2	Recovery(%)	RSD(%)
Quintozene	5	10	0.9991	77.5	13.41
Chlorothalonil	10	20	0.9977	84.5	6.37
Vinclozolin	1	2	0.9992	92.5	5.70
Tolclofos-methyl	0.5	1	0.9974	99.0	2.81
Dichlofluanid	5	10	0.9979	67.3	6.05
Tolyfluanid	5	10	0.9966	73.2	6.85
Procymidone	0.5	1	0.9969	74.0	1.79
α -Endosulfan	5	10	0.9955	60.7	15.25
Chlorfenapyr	5	10	0.9911	117.8	15.12
β -Endosulfan	5	10	0.9953	122.5	4.97
Diniconazole	10	20	0.9917	89.7	13.71
Endosulfan sulfate	10	20	0.9841	93.7	9.43
Nuarimol	10	20	0.9977	108.0	11.74
Bifenthrine	5	10	0.9920	84.7	5.95
Fenpropathrine	10	20	0.9792	102.3	8.03
Tetradifon	5	10	0.9993	122.7	6.55
Fenarimol	10	20	0.9952	79.2	4.66
Pyridaben	10	20	0.9895	123.5	6.52
Pyridaryl	10	20	0.9991	77.8	7.98
Azoxystrobin	5	10	0.9955	98.2	9.17

**Fig. 2.** Calibration curve of vinclozolin and fenpropathrine by GC-MS/MS.

3. 동시분석 결과 및 회수율 실험

농약 20종에 대한 동시분석을 위해 0.2 µg/mL의 표준혼합용액을 조제하여 표 5과 같은 동시분석 방법을 작성하여 GC-MS/MS로 분석하였고, GC-ECD로도 분석하였다. 같은 농도수준이 되도록 시료에 2 µg/mL농도의 표준혼합용액 2 mL를 첨가하여 추출한 후 마지막에 2 mL로 정용하여 회수율 실험을 진행하였다.

각 성분에 대한 회수율과 상대표준편차는 표 6에 나타내었다. 회수율은 α-endosulfan이 60.7%로 가장 낮았고, 가장 높은 농약은 pyridaben으로 123.5%였다. 실험의 재현성은 procymidone의 RSD값이 1.79%로 가장 좋았고, α-endosulfan이 15.25%로 가장 안 좋았다. 상대표준편차는 감도가 좋은 procymidone이나 tolclofos-methyl이 상대적으로 적은 값을 나타내었다. Vidal등(5)의 연구에서는 GC-ECD에서의 감도가 10~250배정도 더 좋은 것으로 보고되었는데, 상대표준편차는 본 연구에서 GC-MS/MS에서의 값이 GC-ECD에서 인정하는 상대표준편차인 5%보다 큰 값을 가지는 농약이 16종으로 감도나 재현성 면에서는 역시 GC-ECD가 더 우수한 것으로 보인다. 그러나

향이 강한 채소인 파의 경우는 표준혼합용액을 GC-ECD에 첨가하여 얻은 chromatogram은 그림 3과 같이 고유성분 peak로 인해 정량분석이 어려웠다. 반면 농약 성분 각각의 분석조건별로 filtering한 MS/MS chromatogram은 표 3에서 설정한 정량이온만을 선택하여 나타내므로 그림 4에서 나타낸 것처럼 방해성분의 영향이 거의 없었다.

결론

GC-ECD로 분석되고 있는 농약 20종에 대해 GC-MS/MS를 이용하여 동시분석을 수행하고자 각 농약의 precursor ion(m/z)과 collision energy (V), quantitative ion(m/z)을 설정하였다. 설정된 조건으로 각 농약 표준용액을 0.01~0.2 µg/mL 범위에서 검량선의 직선성을 알아본 결과 0.9792~0.9993의 r²값을 얻었다. 분석조건에서의 감도는 tolclofos-methyl과 procymidone이 각각 LOD가 0.5 µg/L, LOQ가 1.0 µg/L으로 가장 낮았고, chlorotharonyl, diniconazole, endosulfan등은 LOD가 10 µg/L, LOQ가 20 µg/L로

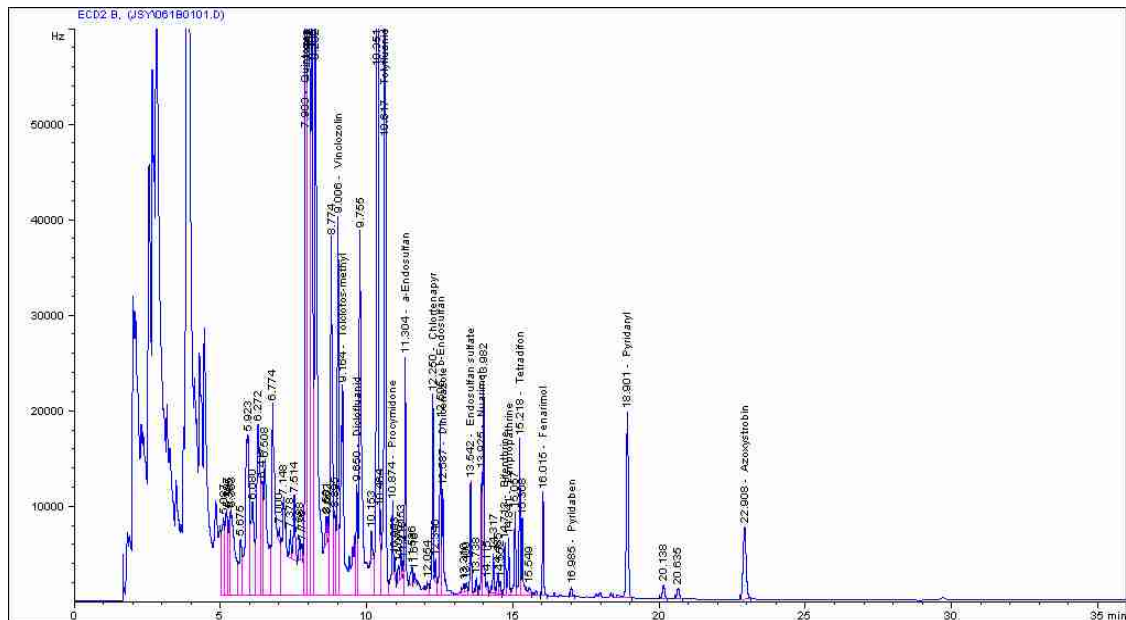


Fig. 3. Chromatogram of a welsh onion sample containing standard mixture by GC-ECD.

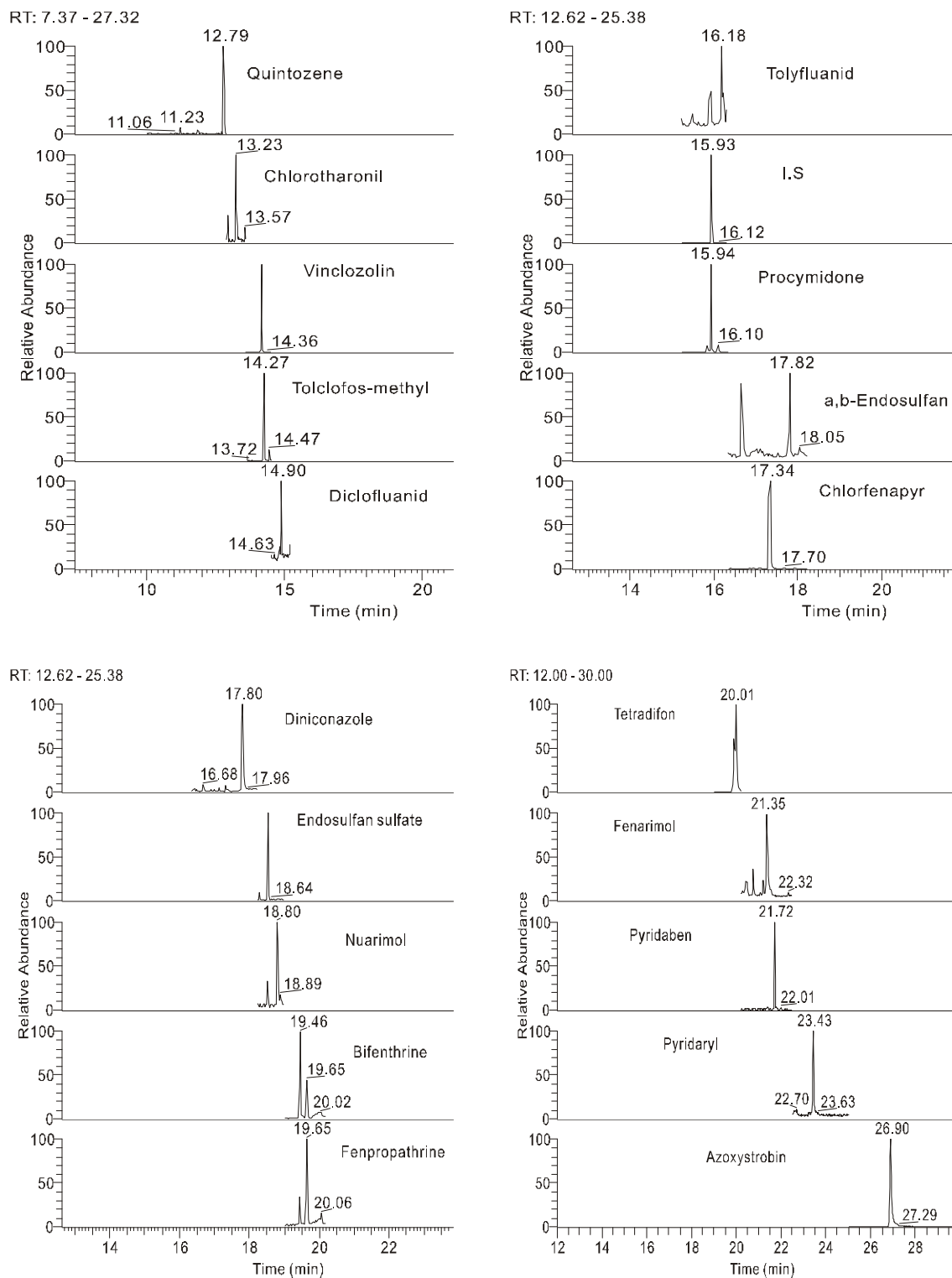


Fig. 4. Filtering chromatogram of a welsh onion sample containing standard mixture by GC-MS/MS.

높았다. 0.2 µg/mL 농도의 표준혼합용액을 파에 첨가하여 회수율실험을 하고, 3회 반복하여 상대표준편차를 구한 결과는 회수율이 60.7~122.7%였으며, RSD값은 1.79~15.25%였다.

GC-ECD와 비교해보았을 때, 감도나 재현성면에서는 안 좋았지만 GC-MS/MS를 이용한 분석법은 고유성분으로 인한 방해가 없으므로 ECD에서 matrix의 effect가 큰 파와 같은 채소에서의 정성, 정량분석에 필수적이라 생각한다.

참고문헌

1. Wong JW, Wester MG and Bezabeh DZ : Multiresidue determination of pesticides in malt beverages by capillary gas chromatography with mass spectrometry and selected ion monitoring. *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 52(21) :6361~6372, 2004.
2. Kawasaki M, Inoue T, Fukuhara K and Uchiyama S : Study on GC/MS(SIM) for determination of carbamate and organonitrogen pesticides in foods with simple clean up by SPE-method. *J. of Food Hyg. Soc. Japan*, 40:382~390, 1999.
3. Manirakiza P, Covaci A and Schepens P : Single step clean-up and GC-MS quantification of organochlorine pesticides residue in spice powder. *Chromatographia*, 52(11/12):787~790, 2000
4. Pang GF, Liu YM, Fan CL, Zhang JJ, Cao YZ, Li XM, Li ZY, Wu YP and Guo TT : Simultaneous determination of 405 pesticide residues in grain by accelerated solvent extraction then gas chromatography-mass spectrometry or liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Anal Bioanal Chem*, 384:1366~1408, 2006.
5. Vidal JLM, Arrebola FJ and Sanchez M : Application to routine analysis of a method to determine multiclass pesticide residues in fresh vegetables by gas chromatography/tandem mass spectrometry. : *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 16: 1106~1115, 2002.
6. Arrebola FJ, Vidal JLM, Mateu-Sanchez M and Alvarez-Castellon FJ : Determination of 81 multiclass pesticides in fresh foodstuffs by a single injection analysis using gas chromatography-chemical ionization and electron ionization tandem mass spectrometry. *Analytical Chimica Acta*, 484:167~180, 2003.
7. Gonzalez-Rodriguez MJ, Garrido-Frenich A, Arrebola FJ and Vidal JLM : Evaluation of low-pressure gas chromatography linked to ion-trap mass spectrometry for the fast trace analysis of multiclass pesticide residues. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 16:1216~1224, 2002.
8. Gamon M, Lleo C, Ten A and Mocholi F : Multiresidue determination of pesticides in fruit and vegetables by gas chromatography/tandem mass spectrometry. *J. of AOAC.*, 84:1209~1216, 2001.
9. Schachterle S and Feigel C : Pesticide residue analysis in fresh produce by gas chromatography-tandem mass spectrometry. *J. of Chromatography A*, 754:411~422, 1996.
10. Arrebola FJ, Aguado SC, Sanchez-Morito N, Frenich AG and Vidal JLM : Pesticide residue analysis in waters by solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical Letters*, 37:99~117, 2004.
11. Arrebola FJ, Vidal JLM, Gonzalez-Rodriguez MJ, Garrido-Frenich A and Morito NS : Reduction of analysis time in gas chromatography application of low-pressure gas chromatography-tandem

- mass spectrometry to the determination of pesticide residues in vegetables. J. of Chromatography A, 1005:131~141, 2003.
12. 윤은선, 정소영, 최채만, 이영주, 김경식, 채영주, 박석기 : GC-MS/MS를 이용한 농산물의 잔류농약 분석법 연구. 보건환경연구원보, 42:72~85, 2006.
13. 한국식품공업협회 : 식품공전, 문영사, 2005.