

HPLC-FLD 및 LC-MSD를 이용한 36종 카바메이트계 농약의 동시다성분분석법에 관한 연구

가락농수산물검사소 농산물검사팀

김복순 · 강희곤 · 신재영

Multiresidue analysis for 36 pesticides in agricultural products by HPLC-FLD and LC-MSD

Garak Agricultural Products Inspection Team

Bog-Soon Kim, Hee-gon Kang, and Jae-young Shin

Abstract

A method is described for determining residues in fruits and vegetables of 36 pesticides. Residues are extracted from samples with acetonitrile, and coextractives are removed with a miniaturized NH₂ cartridge cleanup.

Analysis is performed by HPLC with FLD and MSD.

Thirty two pesticides spiked at 1ppm, three pesticides(aldicarb, aminocarb, and butocarboxim) at 2ppm, and thiofanox at 5ppm in analysis of perilla leaf, leafy lettuce, rice, apple, and orange.

In case of 36 pesticides added perilla leaf and leafy lettuce, the recovery rate was 70~120%.

The recovery rate of 34 pesticides was 70~100% and butoxycarboxim and fenobucarb was less than 60% in rice.

In orange and apple with organic acid and sugar, the recovery rate of 3,4,5-trimethacarb, aldicarb sulfone, carbofuran, ethiofencarb sulfoxide, fenobucarb, methiocarb, methiocarb sulfone, promecarb, thiodi-carb, and thiofanox sulfone ranged from 70 to 110% while the recovery rate of the other 26 pesticides was less than 60%.

The detection limits were at 0.5ppm for thiofanox, at 0.1ppm for aldicarb, aminocarb, and butocarboxim, at less than 0.1ppm for the other 32 kinds of pesticides.

Key words : pesticides, agricultural products, multiresidue analysis, HPLC-FLD, LC-MSD

서론

농산물에 사용되고 있는 농약성분 중 유기염소계

BHC나 DDT 등은 독성과 잔류성이 높기 때문에 환경 오염이 사회적 문제가 되어 현재 사용금지 되어 있다.^{1,2)} 최근에는 잔류성이 낮고 저독성인 농약을 다량 사용하고

있으며, 이러한 농약성분 중의 하나인 카바메이트계 농약은 유기인계농약과 마찬가지로 약리적으로 곤충의 choline esterase를 저해하여 그 효력을 쉽게 발휘하지만 다른 천적들에게는 피해가 적고 열이나 광선에 의해 쉽게 분해되므로 점차 사용량이 증가되고 있다.

카바메이트계 농약은 Gas chromatography(GC)^{3-9,17)}나 High pressure liquid chromatography(HPLC)^{10,11)}등으로 분석이 가능하지만 열에 불안정한 물질이 많고 GC의 경우 측정에 사용되는 검출기인 Flame photometric detector(FPD)나 Nitrogen photometric detector(NPD) 등은 고온에서 태워주어야 하므로 쉽게 분해되고, FPD의 경우 농약성분 중 S나 P 원소를 가지고 있어야만 분석가능 반면에 일반적으로 카바메이트계 농약은 선택성이 좋고 감도가 좋아 형광검출기를 이용한 HPLC가 분석에 많이 사용되고 있다. 그러나 카바메이트계 농약성분 중 형광을 띄지 않는 것이 많아 post column에서 가수분해하여 분석해야 되는 번거로움이 있다. 또한 카바메이트계 농약은 유기인제나 유기염소제에 비해 잔류성이 낮고 분해가 쉬워 살포 후 산화되어져 대사물을 생성하며 이러한 대사물은 본 물질 이상으로 생물활성을 가지고 있다고 알려져³⁾ 안전성 확보에 문제가 되고 있다. 더욱이 농산물의 수입개방에 따라 수입농산물의 물량이 점점 증가되고 있고 각 나라별로 설정되어 있는 카바메이트계 농약종류나 기준이 서로 다르며^{12,13)} 또한 카바메이트계 대사물에 대한 분석법도 체계화 되어 있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구는 5종의 농산물을 대상으로 23종의 카바메이트계 농약과 13종의 대사물을 중심으로 다성분 동시분석법의 최적분석조건을 제시하고자 실시하였다.

재료 및 방법

1. 재료

서울 송파구에 위치한 가락동 도매시장 및 대형유통센터 등에서 판매되고 있는 농산물을 구입하여 시험재료로 사용하였다.

2. 시약

36종 농약성분의 표준품은 Dr. Ehrenstorfer와 CHEM SERVICE, (주)和光純藥(Japan)사 제품을 사

용하였고, 농약혼합표준용액은 Table. 1에 나타내었으며 그 외 추출용매인 acetonitrile과 dichlormethane은 (주)和光純藥(Japan)사 제품 잔류농약분석용을 사용하였고 NaCl 및 NaOH는 TEDIA (USA)사, OPA는 FLUKA사 제품을 그 밖의 분석시약은 잔류농약 분석용 시약 및 특급시약을 사용하였다.

여과 filter 는 E & K Filter(USA)사, Nylon syringe filter는 13mm 0.2um(Whatman 사) 제품을 사용하였고 Bond Elut Sep-Pak NH₂는 Varian사 제품 500mg/10ml을 사용하였다.

3. 장비

채소류의 분쇄기는 Robot Coupe Blixer 5 Plus (France), 곡류의 분쇄기는 Food mixer (한일)를 사용하였으며, 추출기는(Omni mixer, International Waterbury, USA)와 Water bath는 창신과학기술제작소(한국)의 제품을 사용하였다. 측정기기는 HPLC-FLD (AGILLANT)를 사용하여 분석하였고 검출농약성분의 확인에는 LC-MSD (APCI, AGILLANT)를 사용하였다.

4. 실험방법

1) 시험용액의 조제

시료는 균질하게 분쇄하여 그 중 50g를 취해 100ml의 acetonitrile을 혼합하여 omni mixer로 2분 동안 추출하였고 곡류는 Food mixer로 분쇄한 후 그중 20g을 취해 증류수 30ml를 넣고 혼합한 다음 2시간 동안 방치하여 처리한 후 Fig. 1의 분석법에 따라 시험용액으로 조제하여 사용하였으며 HPLC-FLD와 LC-MSD 측정 조건은 Table 2, 3과 같다.

2) 회수율 시험

색소함유량이 비교적 많고 수분함량이 비교적 적은 껌잎과, 상추, 유기산과 당 함량이 높고 수분함량이 많은 오렌지와 사과, 곡물로서 쌀을 대상으로 thiofanox는 5ppm, aldicarb, aminocarb, butocarboxim은 2ppm, 그 외 32종 농약은 1ppm 수준으로 표준용액을 각각 첨가하여 Fig. 1과 같이 3회 반복 실험한 후 HPLC-FLD 등을 이용하여 회수율 시험을 하였다. 단 오렌지와 사과의 경우는 수분의 일부를 제거, 회수율을 향상시키기 위하여 sodium sulfate anhydros를 가하여 시험하였다.

Table 1. CAS number, molecular weight, retention time, grouping and detection limits of 36 pesticides by HPLC-FLD

No.	Pesticide	CAS No.	M.W	RT	Group	D. Limit
1	2,3,5-trimethacarb	002686-99-9	193.2	7.739	C	0.01
2	3,4,5-trimethacarb	002655-15-4	193.2	7.941	A	0.01
3	3-keto-carbofuran	001563-38-8	221.3	5.320	C	0.05
4	aldicarb	001646-88-4	222.3	3.928	C	0.1
5	aldicarb sulfone	001646-87-3	206.3	2.331	A	0.05
6	aldicarb sulfoxide	000116-06-3	190.3	1.970	B	0.01
7	aminocarb	002032-59-9	208.1	8.845	E	0.1
8	bendiocarb	022781-23-3	223.1	6.404	C	0.01
9	benfuracarb	082560-54-1	410.5	6.478	D	0.01
10	butocarboxim sulfoxide	034681-24-8	206.3	1.879	E	0.01
11	butocarboxim	034681-10-2	190.1	5.090	D	0.1
12	butoxycarboxim	034681-23-7	222.1	2.242	F	0.01
13	carbanolate	000671-04-5	213.1	7.887	E	0.01
14	carbaryl	000063-25-2	201.1	6.932	B	0.01
15	carbofuran	001563-66-2	221.1	6.559	A	0.01
16	dioxacarb	006988-21-2	223.1	4.222	E	0.01
17	ethiofencab sulfoxide	053380-22-6	241.1	3.398	A	0.01
18	ethiofencarb	053380-23-7	257.1	7.178	C	0.05
19	ethiofencarb sulfone	029973-13-5	225.1	3.597	B	0.01
20	fenobucarb	003766-81-2	207.1	8.689	A	0.01
21	isoproc carb	002631-40-5	193.1	7.585	B	0.05
22	landrin	002655-15-4	193.1	7.825	F	0.01
23	methiocarb	002179-25-1	257.3	8.727	B	0.01
24	methiocarb sulfone	002635-10-1	241.3	4.684	A	0.05
25	methiocarb sulfoxide	002032-65-7	225.3	3.682	D	0.01
26	methomyl	016752-77-5	162.0	2.652	B	0.01
27	metolcarb	001129-41-5	165.2	5.753	D	0.01
28	mexacarbate	000315-18-4	222.3	9.729	D	0.01
29	oxamyl	023135-22-0	219.1	2.345	C	0.01
30	promecarb	002631-37-0	207.1	8.996	C	0.01
31	propoxur	000114-26-1	209.1	6.363	B	0.05
32	thiodicarb	059669-26-0	354.5	7.167	A	0.01
33	thiofanox	039196-18-4	218.3	7.293	D	0.5
34	thiofanox sulfone	039184-59-3	250.3	4.199	F	0.01
35	thiofanox sulfoxide	039184-27-5	234.3	3.469	E	0.01
36	XMC	002655-14-3	179.2	7.100	E	0.01

결과 및 고찰

23종 카바메이트계 농약과 그 대사물 13종을 6개 그룹으로 나누어 HPLC-FLD 와 LC-MSD로 분석한 결과는 Fig. 2~ 8과 같다. 분석 소요시간은 10분 이내로 모두 양호한 상태로 분리되어 정량이 가능하였으며 가장

빠른 시간내 검출된 농약은 1.879분의 butocarboxim sulfoxide, 가장 늦게 검출된 농약은 9.729분의 mexacarbate으로 나타났다.

36종의 농약에 대한 검출한계를 분석한 결과는 thiofanox 0.5ppm, aldicarb, aminocarb 및 butocarboxim 0.1ppm, aldicarb sulfone, ethiofencarb, isopro-

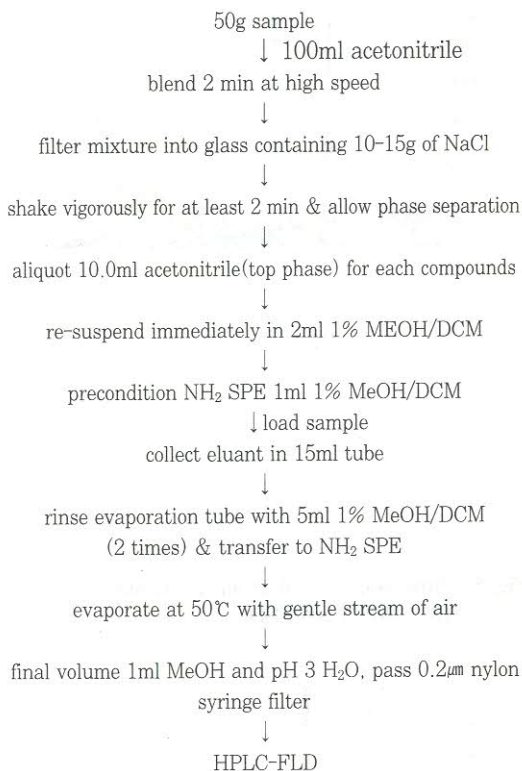


Fig. 1. Schematic diagram for multi-residue screen of pesticide

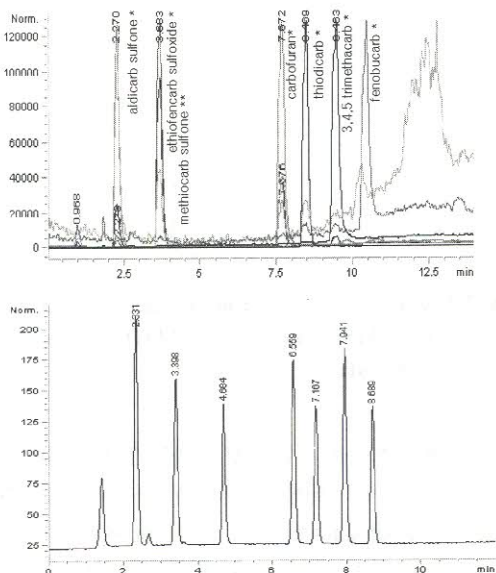


Fig. 2. Chromatograms of group A standard mixture by HPLC-MSD and FLD

Table 2. Analysis condition of 36 pesticides by HPLC-FLD

Column	carbamate analysis column(3.9X150mm Waters)
Detector	Fluorescence detector (Exciting:339nm, Emission:445nm)
Post column Reaction	o-phthal aldehyde, 0.05N NaOH
Mobile Phase	A:12% Methanol B:Methanol:acetonitrile:water (35:35:30)
Injection volume	50µl
Program	80% A:20% B 1.5ml(0 min) →100% B 1.5ml(2min) └..... 10 min┘

Table 3. Analysis condition of 36 pesticides by HPLC-MSD

Column	carbamate analysis column(3.9X150mm Waters)
Detector	Mass selective detector
Mobile Phase	A : 12% Methanol B : Methanol:acetonitrile:water(35:35:30)
Injection volume	50µl
Program	80% A:20% B 1.0ml(0 min) →100% B 1.0ml(2min) └..... 10 min┘
Ionization mode	APCI
Drying gas	3.0 l/min
Gas temperature	300°C
CID voltage	70 V
Quadropole temperature	100°C

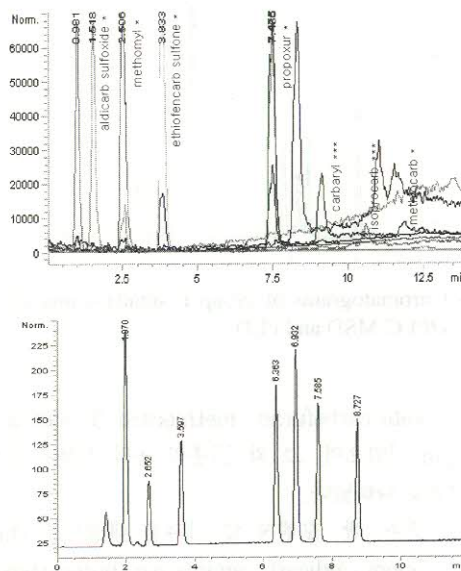


Fig. 3. Chromatograms of group B standard mixture by HPLC-MSD and FLD

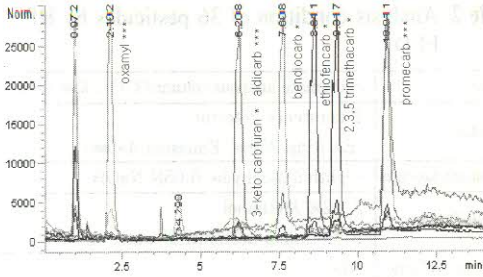


Fig. 4. Chromatograms of group C standard mixture by HPLC-MSD and FLD

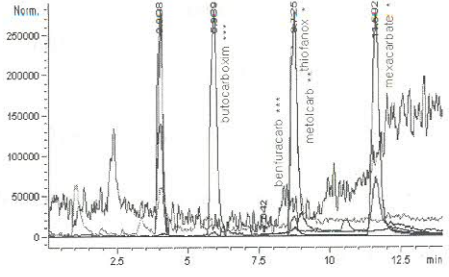
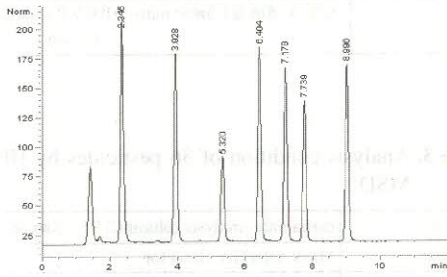


Fig. 5. Chromatograms of group D standard mixture by HPLC-MSD and FLD

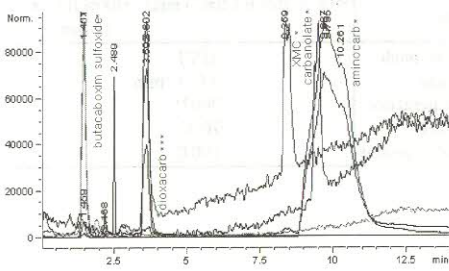
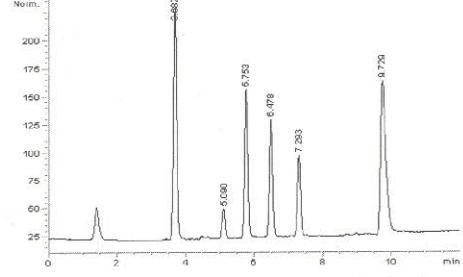


Fig. 6. Chromatograms of group E standard mixture by HPLC-MSD and FLD

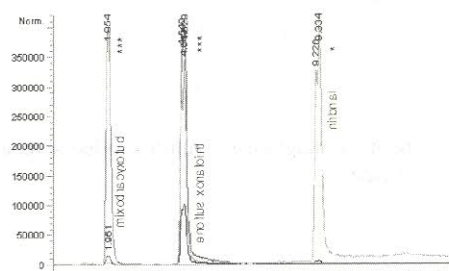
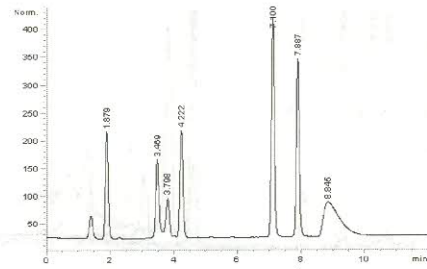
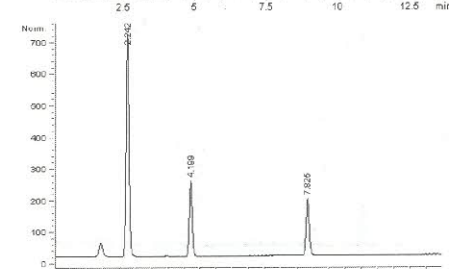


Fig. 7. Chromatograms of group F standard mixture by HPLC-MSD and FLD * [M+H]⁺. ** [M+Na]⁺ *** [M+NH₄]⁺



carb, 3-keto-carbofuran, methiocarb 및 sulfone은 0.05ppm 이었으며, 그 외 27종의 농약 성분은 0.01 ppm이하로 나타났다.

갯잎, 상추, 쌀, 오렌지 및 사과를 대상으로 thiofenox는 5ppm, aldicarb, aminocarb, butocarboxim 은 2ppm, 그 외 32종 농약은 1ppm 수준으로 표준용액

을 첨가하여 회수율 시험을 한 결과는 Table 4와 같다. 갯잎, 상추의 경우 36종의 농약성분 중 가장 낮은 회수율을 나타낸 dioxacarb로 67.2%와 66.8%로 각각 나타났다으며, 그 밖의 aldicarb 등 35종의 농약의 회수율은 70.5 ~ 105.1%의 양호한 결과를 나타내었다.

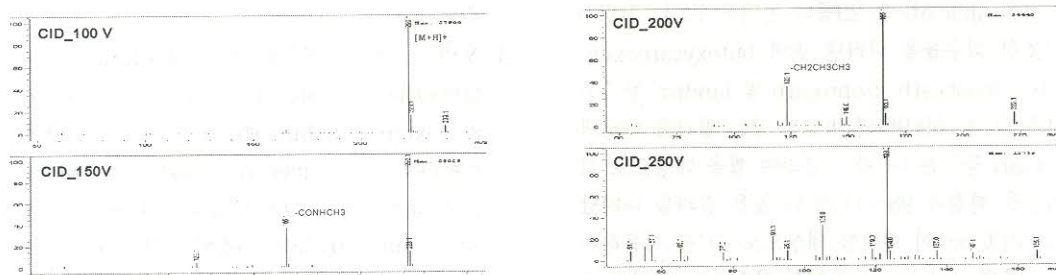


Fig. 8. Fragmentation patterns of carbofuran standard according to each collision induced dissociation(CID) voltage

Table 4. Recovery and standard deviation of 36 pesticides from fortified rice, lettuce, perilla leaf, apple, and orange

No.	Pesticide	Rice	Lettuce	Perilla leaf	Apple	Orange
		Recovery \pm SD(%)	Recovery \pm SD(%)	Recovery \pm SD(%)	Recovery \pm SD(%)	Recovery \pm SD(%)
1	2,3,5-trimethacarb	89.3 \pm 4.7	93.2 \pm 1.4	99.1 \pm 1.8	69.2 \pm 3.1	68.7 \pm 1.4
2	3,4,5-trimethacarb	83.2 \pm 5.9	90.3 \pm 5.0	97.3 \pm 5.1	76.4 \pm 2.9	74.5 \pm 3.8
3	3-keto-carbofuran	86.7 \pm 7.3	91.4 \pm 3.2	94.1 \pm 2.6	42.8 \pm 0.8	32.3 \pm 3.5
5	aldicarb sulfone	95.4 \pm 0.6	90.7 \pm 3.1	92.9 \pm 5.4	90.3 \pm 1.5	89.3 \pm 0.7
6	aldicarb sulfoxide	81.5 \pm 1.6	80.4 \pm 1.3	73.9 \pm 0.4	37.1 \pm 1.4	28.8 \pm 3.1
4	aldicarb	98.9 \pm 1.2	97.2 \pm 1.7	100.9 \pm 2.7	49.3 \pm 2.4	41.2 \pm 1.5
7	aminocarb	81.1 \pm 1.8	84.7 \pm 1.1	88.5 \pm 1.8	38.2 \pm 1.0	24.9 \pm 1.1
8	bendiocarb	93.4 \pm 4.3	96.4 \pm 1.4	100.0 \pm 3.5	67.3 \pm 2.1	63.6 \pm 1.6
9	benfuracarb	85.2 \pm 1.7	83.7 \pm 0.9	82.9 \pm 1.1	50.3 \pm 1.0	41.9 \pm 0.6
10	butocarboxim sulfoxide	63.5 \pm 0.5	70.5 \pm 2.2	71.5 \pm 2.2	47.6 \pm 1.2	35.6 \pm 1.0
11	butocarboxim	78.0 \pm 0.7	90.2 \pm 2.1	93.1 \pm 2.7	20.7 \pm 1.5	16.5 \pm 0.6
12	butoxycarboxim	50.4 \pm 0.4	78.4 \pm 3.0	91.5 \pm 2.2	32.7 \pm 1.4	21.6 \pm 2.8
13	carbanolate	81.6 \pm 1.3	92.7 \pm 1.7	101.0 \pm 1.6	30.4 \pm 0.9	16.5 \pm 0.8
14	carbaryl	92.9 \pm 5.0	94.8 \pm 3.2	97.7 \pm 5.1	70.3 \pm 2.7	67.6 \pm 2.5
15	carbofuran	86.2 \pm 3.7	90.5 \pm 1.8	102.4 \pm 2.3	81.2 \pm 2.2	78.2 \pm 1.7
16	dioxacarb	64.7 \pm 0.5	66.8 \pm 1.2	67.2 \pm 1.9	34.5 \pm 1.8	32.7 \pm 2.0
17	ethiofencab sulfoxide	95.8 \pm 1.6	97.5 \pm 0.9	92.6 \pm 3.9	90.7 \pm 3.1	84.4 \pm 3.4
18	ethiofencarb sulfone	100.8 \pm 1.0	103.1 \pm 4.0	108.2 \pm 2.2	47.2 \pm 2.3	35.9 \pm 3.4
19	ethiofencarb	78.0 \pm 3.9	76.1 \pm 5.1	73.7 \pm 5.9	70.4 \pm 1.5	62.8 \pm 1.1
20	fenobucarb	58.3 \pm 7.8	78.3 \pm 3.5	92.6 \pm 5.1	88.3 \pm 1.0	95.9 \pm 3.5
21	isoprocarb	67.8 \pm 3.6	70.4 \pm 1.8	73.6 \pm 5.9	60.4 \pm 2.1	56.3 \pm 2.6
22	landrin	68.6 \pm 2.7	76.2 \pm 3.1	82.5 \pm 3.3	50.7 \pm 2.5	44.4 \pm 1.4
23	methiocarb sulfone	86.4 \pm 0.6	90.2 \pm 1.9	97.7 \pm 3.2	80.4 \pm 2.0	78.7 \pm 1.9
24	methiocarb sulfoxide	76.4 \pm 2.6	89.1 \pm 4.0	88.7 \pm 3.4	37.1 \pm 2.7	22.7 \pm 2.6
25	methiocarb	88.2 \pm 1.1	86.7 \pm 3.2	85.3 \pm 4.7	80.2 \pm 0.9	76.8 \pm 4.4
26	methomyl	91.6 \pm 1.2	94.3 \pm 2.4	101.2 \pm 2.1	46.3 \pm 3.7	44.2 \pm 5.3
27	metolcarb	75.5 \pm 3.0	84.2 \pm 3.0	86.2 \pm 4.1	45.4 \pm 1.0	40.7 \pm 1.2
28	mexacarbate	74.5 \pm 2.6	87.1 \pm 2.5	100.0 \pm 4.7	66.7 \pm 2.1	64.7 \pm 2.3
29	oxamyl	96.7 \pm 1.4	98.5 \pm 1.1	98.5 \pm 1.0	43.7 \pm 0.9	40.6 \pm 1.0
30	promecarb	85.0 \pm 5.9	97.2 \pm 3.1	97.6 \pm 2.4	93.7 \pm 2.6	106.9 \pm 1.6
31	propoxur	80.4 \pm 3.7	88.7 \pm 1.0	91.4 \pm 4.3	58.4 \pm 2.3	53.3 \pm 2.4
32	thiodicarb	73.5 \pm 4.6	92.3 \pm 2.3	102.3 \pm 2.2	80.3 \pm 2.5	75.7 \pm 2.8
33	thiofanox	83.5 \pm 3.4	90.1 \pm 1.7	92.3 \pm 2.3	57.4 \pm 1.3	45.7 \pm 1.9
34	thiofanox sulfone	71.1 \pm 1.3	89.2 \pm 2.1	92.1 \pm 2.5	87.2 \pm 1.7	83.9 \pm 2.4
35	thiofanox sulfoxide	103.0 \pm 1.1	105.1 \pm 3.0	117.0 \pm 1.3	60.7 \pm 3.3	53.2 \pm 2.5
36	XMC	69.9 \pm 0.2	88.7 \pm 1.6	90.3 \pm 2.0	30.7 \pm 1.8	22.8 \pm 1.7

쌀의 경우 aldicarb 등 29종의 농약은 71.1~103.0%의 양호한 회수율을 나타낸 반면 butoxycarboxim, dioxacarb, fenobcarb, isoproc carb 및 landrin 등 7종의 농약은 50.4~69.9%의 비교적 낮은 결과를 나타냈다. Yoshiari 등¹⁶⁾은 GC를 이용하여 쌀을 대상으로 회수율 시험을 한 결과 98~112%의 높은 결과를 나타냈으며 秋山由美 등⁵⁾이 현미를 대상으로 GC를 이용하여 분석한 12종의 carbamate 농약의 회수율은 본 실험 결과와 비슷한 양상을 나타낸 반면에 宮田昌弘 등¹⁵⁾ 보다는 비교적 높은 회수율을 나타냈다.

유기산과 당의 함량이 높은 오렌지와 사과와 사과 경우 carbofuran, 3,4,5-trimethacarb, aldicarb sulfone, ethiofencarb sulfoxide, fenobucarb, methiocarb sulfone, methiocarb, promecarb, thiodicarb, thiofanox sulfone은 70~110%의 양호한 회수율을 나타낸 반면에 그 외 26종의 농약성분은 50% 미만의 수준으로 外海泰秀 등⁹⁾과 秋山由美 등⁹⁾이 GC로 분석한 오렌지나, 레몬의 회수율 보다 상당히 낮게 나타났다. 따라서 유기산과 당 등의 함량이 많은 농산물을 대상으로 회수율이 낮은 26종의 농약을 분석할 경우는 GC와 같이 cross 분석함으로써 분석의 정확도를 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.

결론

HPLC-FLD를 이용하여 다성분동시분석법으로 aldicarb, 등 36종의 카바메이트계 농약성분을 분석한 결과는 다음과 같다.

1. 검출한계는 thiofanox가 0.5ppm, aldicarb, aminocarb 및 butocarboxim 등 0.1ppm이었고 그의 농약 성분은 0.1ppm이하로 나타났다.
2. 깻잎, 상추, 쌀, 사과, 오렌지 등에 36종 농약성분을 첨가하여 회수실험을 한 결과 깻잎, 상추의 경우 35종의 회수율은 70.5~105.4%의 양호한 회수율을 나타내었다.
3. 쌀의 회수율의 경우 butocarboxim sulfoxide, butoxycarboxim, dioxacarb, fenobcarb, isoproc carb, landrin 및 XMC 등 7종은 50.4~69.9%의 비교적 낮은 결과를 나타내었고 aldicarb 등 29종 농약은 71.1~103.0%의 양호한 회수율을 나

타냈다.

4. 오렌지, 사과의 회수율 경우 carbofuran, 3,4,5-trimethacarb, aldicarb sulfone, ethiofencarb sulfoxide, fenobucarb, methiocarb sulfone, methiocarb, promecarb, thiodicarb, thiofanox sulfone은 70~110%의 양호한 회수율을 나타낸 반면에 aldicarb 등의 26종의 농약은 50% 미만으로 GC와 cross 분석함으로써 분석의 정확도 향상을 가져올 것으로 생각된다.

참고 문헌

1. W. Harvey Newsome, Benjamin P.-Y. Lau, and David Lewis ; Comparison of Liquid Chromatography Atmospheric Pressure Chemical Ionization / Mass Spectrometry and Liquid Chromatography -Postcolumn Fluorimetry for Determination of Carbamates in Food. Journal of AOAC International, 78(5):1312 (1995)
2. 村上保行, 堀伸二郎 ; 残留農薬の分析(3. カバメイト系農薬). 月刊 Food Chemical, 4 (1994)
3. Andre de Kok and Maurice Hiemstra ; Optimization, Automation, and Validation of Solid-Phase Extraction Cleanup and On-Line Liquid Chromatographic Determination of N-methylcarbamate pesticides in Fruits and Vegetables. Journal of AOAC International, 75(6):1063 (1992)
4. 永山敏廣, 小林麻紀, 伊藤正子, 鹽田寛子, 友松俊夫 ; 輸入果實加工品中の 残留農薬. 食衛誌, 37(2):127 (1996)
5. 秋山由美, 武田信幸, 足立一彦 ; 農産物中カバメイト系農薬の沈澱法による 精製及び Benzyl 誘導體化GC/MSによる 分析法の 検討. 食衛誌, 36(1):42 (1995)
6. 高橋那彦, 石井里枝, 飯島正雄, 星野庸二 ; 野菜及び果實中の有機リン系, ピレスロイド系及び含窒素系農薬の系統分析法の検討. 食衛誌, 36(5):607 (1995)

7. 宮田昌弘, 鎌倉和政, 平原嘉親, 成田美加子, 岡本浩一郎, 長谷川眞住, 鯉口智, 山名孝善, 外海泰秀, 三好智子 ; GCによる精米中の有機リン系, カバメイト系有機鹽素系及びピレスロイド系農薬の系統的分析法の検討. 食衛誌, 35(3):276 (1993)
8. 外海泰秀, 津村ゆかり, 中村優美子, 伊藤譽志男; 農作物中の9種カバメイト系及び12種有機リン系農薬の試験溶液の同時調製法についての検討. 食衛誌, 33(5):449 (1992)
9. 秋山由美, 失野美穂, 三橋隆夫, 武田信幸, 汁正彦 ; 固相抽出法用農産物中のGC/MSによる多成分一斉分析. 食衛誌, 37(6):351(1996)
10. 津村ゆかり, 中村優美子, 外海泰秀, 中塚一美, 紫田正 ; GCによる農産物中のプロモプチド脱臭素?及びジメピペレート等14種含窒素農薬の分析. 食衛誌, 36(5):613 (1995)
11. Antonio Di Corcia, Carlo Crescenzi, and Aldo Lagana ; Evaluation of a Method Based on Liquid Chromatography/ Electrospray/Mass Spectrometry For Analyzing Cabamate insecticides in Fruits and Vegetables. J. Agric. Food Chem., 1930 (1996)
12. 津村ゆかり, 中村優美子, 吉井公彦, 外海泰秀, 肥後眞美子, 紫田正 ; HPLCを用いる農産物中のN-methyl カバメイト系農薬21種及びそれらの代謝物12種の同時分析. 食衛誌, 39(6):357 (1998)
13. 日本食品衛生法
14. Codex 規格
15. 宮田昌弘, 鎌倉和政, 平原嘉親, 成田美加子, 岡本浩一郎, 長谷川眞住, 鯉口智, 山名孝善, 外海泰秀, 三好智子 ; GCによる精米中の有機リン系, カバメイト系有機鹽素系及びピレスロイド系農薬の系統的分析法の検討. 食衛誌, 35(3):276 (1993)
16. Yoshiari S, Mayumi O, Hitomi S, ; Simultaneous cleanup method for multi pesticide residue analysis by GC and HPLC. 食衛誌, 39(4):241 (1998)
17. Dirk M. H, David L. S, Elizabeth R, T, Laura C. H, and Francis D. G ; A Rapid Multiresidue Screen for Organophosphorus, Organochlorine, and N-methyl Carbamate Insecticides in Plant and Animal Tissues. Journal of AOAC International, 77(5):1263 (1994)