

한약재중의 잔류농약 분석

한약재검사팀

조해전 · 황인숙 · 최병현 · 배청호 · 김명희

Determination of residual pesticides in crude drugs

Herb Medicine Inspection Team

Hae-jeon Cho, In-sook Hwang, Byung-hyun Choi, Chong-ho Bae and Myung-hee Kim

Abstract

This study was carried out to determine the 11 organochlorine, 7 organophosphorus residual pesticides in 251 crude drugs. Those Residual pesticides in herbal drugs were extracted with acetonitrile and this extracts were cleaned up via LC-florisil solid phase extraction column. The prepared samples were assayed for pesticide residues using GC-ECD, NPD with capillary column and identified by GC-MSD.

The results were as follows :

1. Recoveries were 63.9 ~ 111.5% in the organochlorine pesticides and 69.8 ~ 92.4% in the organophosphorus pesticides.
2. Detection limits were 0.001 ~ 0.65ppm in the organochlorine pesticides and 0.0009 ~ 0.0074ppm in the organophosphorus pesticides.
3. Pesticide residues were detected in 9 cases.
4. BHC(0.0608ppm), chlorothalonil(1.36ppm, 2.93ppm, 2.08ppm, 1.17ppm), chlorpyrifos(0.144ppm, 0.111ppm), pendimethalin(0.068ppm, 0.054ppm) were detected in Hoelen, Lycii Frutus, Cnidii Rhizoma and Alismatis Rhizoma.

서론

생약은 주로 식물성 자원에서 얻어지는 것이 많으며 식물성 생약은 생산방법에 따라 재배생약과 자연산 생약으로 나눌 수 있는데, 최근에는 날로 생약의 재배가 증가하고 있어 재배, 가공, 유통 과정에서 상당량의 농약을 사용하고 있으리라고 추정된다.

잔류농약이란 농약의 성분이 자연계에서 변화하여 생성된 분해물질 중 안정하여 장기간 잔류하는 것이나, 독성이 강한 것은 농약의 유효 성분과 마찬가지로 각종 법

률에 의한 규제대상으로 되고 있다¹⁾. 우리 나라에서는 1967년부터 농작물과 식품의 잔류농약에 관한 분석과 연구가 시작되었고²⁾, 1971년에는 안전 사용 기준을 마련하였으며 1996년부터 전 농산물에 대하여 203종의 농약에 잔류농약 허용기준을 설정하여 시행하기에 이르렀다. 생약에 대해서는 보건복지부 고시 제1995-45호 및 식품의약품안전청 고시 제1996-14호로 유기염소제 5종(BHC, DDT, aldrin, dieldrin, endrin)에 대한 기준 및 분석방법을 설정하여 생약 및 생약추출원료의약품의 농약 잔류량을 규제하기 시작하였고, 또한 수입의약품

품 등의 관리 규정(식품의약품안전청 고시 제 1998-95호)에 의해 잔류농약 오염 가능성이 큰 수입한약재에 대한 규제를 시행하고 있다. 그러나 규제되고 있는 유기염소계 5종은 토양·하천 등지에서도 안정하고 동물 체내에 축적되어 축산물을 오염시킨다든지 소위 먹이 사슬(food chain)에 의하여 생물체의 오염이 극단으로 농축화 되므로 그 피해가 커 1970년대에 생산 판매가 금지되었다¹⁾. 우리 나라에서는 예로부터 질병의 치료와 예방을 위해 한약을 광범위하게 사용하여 왔으며, 현재에도 탕액을 중심으로 환제, 산제, 및 한방 엑기스제 뿐만 아니라 건강식품 및 영양제 등에서도 생약을 원료로 한 제품의 생산·판매가 증가하고 있으며 가정에서는 기호 식품으로 건강차, 한약슬로 만들어 음용 하거나 인스턴트 차로 생활에서 쉽게 섭취하고 있다. 그러나 잔류농약에 대한 연구는 주로 곡물, 야채, 과일 등의 식품을 대상으로 한 연구가 대부분이고³⁾⁻⁶⁾, 1990년대 이후로 몇몇 연구자에 의해 한약의 잔류농약 분석에 대한 연구가 이루어져왔지만⁸⁾⁻¹¹⁾ 한약이 식품처럼 다양하게 사용되는 것에 비하면 그 연구가 미미한 실정이다. 현재 국내 검사기준 또한 우리 나라에서 시판되지 않는 농약에 대해 설정되어 있어 한약 중에 잔류할 수 있는 농약에 대해서는 무 방비한 상태라고 할 수 있다.

이에 본 실험에서는 경동 약령시장에서 수거한 검사용 국산 및 중국산, 북한산 생약을 대상으로 유기 염소계 농약 및 유기 인제 농약에 대한 농약 잔류량을 분석하여 생약의 잔류농약 오염 실태를 파악하고 생약의 안전성확보를 위한 기초자료로 제공하고자 본 연구를 시도하였다.

실험재료 및 방법

1. 시료

2000년 10월부터 2001년 2월까지 경동 약령시장에서 수거한 생약 중, 16종 251건(국산 154건, 중국산 91건, 북한산 6건)을 시료로 하여 실험하였다.

2. 시약

추출 및 유출 용매로 사용한 acetonitrile, hexane, acetone은 잔류농약 분석용(Wako)을 사용하였고, florisil column는 Altech사, NaCl는 Tedia사 제품이

며, 농약표준품은 Chem.Service 및 Dr. Ehrenstorfer 사 제품으로 그 종류는 다음과 같다.

α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, Aldrin, o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDT, endrin, aldrin dieldrin, chlorothalonil, quintozene, pentachloroanilin, methyl-pentachlorophenylsulfide, vinclozolin, captan, procymidone, α -endosulfan, β -endosulfan, endosulfan sulfate, etoprofos, diazinon, chlorpyrifos, fenitrothion, pendimethalin, methidathion, EPN

3. 실험방법

시료는 생약의 잔류농약 허용기준 및 시험 방법(식품의약품안전청 고시 제1999-5호)이 전처리 과정이 복잡하여 시간 소요가 많고 시약의 소모가 많은 것을 보완하고자 CDFA(California Department of Food and Agriculture)에서 사용하는 다성분 동시추출법을 수정하여 추출 정제하였다³⁾.

1) 표준액 조제

표준액 조제는 각 농약 표준품 약 10mg을 정밀하게 취하여 100ml volumetric flask에 넣고 hexane에 녹여 100ppm으로 조제하여 stock solution으로 한 후 이 용액을 다시 hexane으로 희석하여 일정한 농도가 되게 하여 사용하였다.

2) 추출 및 정제 방법

세절한 생약 시료 25g을 취해 아세트니트릴 100ml를 가하고 shaker로 15분간 추출한 다음 E&K filter로 NaCl 5g을 넣은 유리병에 여과한 다음 잘 흔들어 방치한다. 유기용매 층과 물 층이 분리되면 유기용매 층 20ml를 취하여 50℃ 수욕 상에서 증발 농축하였다. 이 잔사를 hexane 2ml에 재 용해한 후 LC-florisil cartridge를 이용하여 10%Acetone/hexane으로 정제하고 수욕조에서 질소를 이용하여 용매를 증발시키고 그 잔사에 hexane 5ml를 가하여 GC 분석용 시료액으로하였다¹²⁾.

3) 기기 분석조건

Table 1, 2, 3 과 같은 방법으로 잔류농약을 분석하였다.

3) 회수율 실험

분석시 잔류농약이 검출되지 않은 생약 시료(오미자)

Table 1. Analytical condition of GC(ECD)

Instrument	HP6890 series		
Detector Type	ECD		
Injector	HP6890 Injector		
Injection mode	splitless mode		
Column	Ultra-2	HP-1701	
Injector Temp.	230℃	230℃	
Detector Temp.	280℃	300℃	
Column Temp.	Initial Temp./time	100℃/0.5 min	100℃/0.5min
Program	rate 1	30℃	30℃
	final 1 Temp./time	190℃/0.2min	190℃/0.2min
	rate 2	1℃	1℃
	final 2 Temp./time	195℃/0.2min	195℃/0.2min
	rate 3	5℃	5℃
	final 3 Temp./time	210℃/0.2min	210℃/0.2min
	rate 4	1℃	1℃
	final 4 Temp./time	221℃/0min	221℃/0min
	rate 5	30℃	30℃
	final 5 Temp./time	270℃/8min	270℃/8min
N ₂ flow	1.0ml/min		
Injection volume	1.0 μ l		

Table 2. Analytical condition of GC(NPD)

Instrument	HP5890 series II		
Detector Type	NPD		
Injector	HP5890 Injector		
Injection mode	split mode		
Column	HP-5	PAS-1701	
Injector Temp.	210℃	210℃	
Detector Temp.	260℃	260℃	
Column Temp.	Initial Temp./time	100℃/1 min	100℃/1min
Program	rate 1	10℃	10℃
	final 1 Temp./time	230℃/1min	230℃/1min
	rate 2	6℃	6℃
	final 2 Temp./time	260℃/15min	260℃/15min
N ₂ flow	1.0ml/min		
Injection volume	1.0 μ l		

Table 3. Analytical condition of GC/MS

Instrument	HP-6890 interfaced to HP5973 MSD
Column Type	HP-5
Column flow	1.0ml/min
Injector	Autosampler with split mode(10:1)
Injector Temp.	260℃
Interface Temp.	280℃
Oven Condition	100℃(2min)→10℃/min→280℃(15min)
Ionization Mode	Electron Impact at 70eV
Scan Range	10 ~ 700amu(1.68scan/sec)
Solvent Delay time	5min
MS Source Temp.	230℃
MS Quad. Temp.	150℃

에 농약 표준품을 1ppm 수준으로 조제한 혼액을 5ml 첨가하여 위와 동일한 추출 정제 방법으로 시료 처리하여 최종 1ml로 하여 GC 분석하였다.

결과 및 고찰

1. 회수율 검토 및 검출 한계

농약이 검출되지 않은 검체(오미자)에 농약 표준품 혼액을 넣고 연구방법에 따라 실험하여 회수율을 측정 한 결과는 Table 4과 같았다. 유기염소제 농약의 회수율은 63.9 ~ 111.5%로 평균 87.0%이고, 유기인계 농약의 회수율은 69.8 ~ 92.4%로 평균 82.2%를 나타내어 비교적 우수한 회수율을 나타내었으며,¹³⁾ 검출한계는 유기염소제 농약은 0.001 ~ 0.65ppm이었고, 유기인계 농약은 0.0009 ~ 0.0074ppm이었다.

2. 생약 중의 잔류농약 분석

일반적으로 잔류농약을 분석하기 위해서는 시료로부터 농약을 추출하는 과정과 시료 추출물 중에 공존하는 여러 가지 방해 성분을 제거하는 과정을 거쳐야 하는데, 본 실험에서는 생약시료 추출에 효과적인 Acetonitrile을 사용하여 추출하였으며¹¹⁾ 추출물의 정제는 LC-florisil cartridge를 이용하여 10%acetone/hexane로 유출하는 정제과정을 거쳐 유기염소제 농약은 HP-1701과 Ultra-2칼럼을 사용하고 ECD(Electron capture detector)로, 유기인계 농약은 HP-5 및 PAS-1701칼럼을 사용하여 NPD(Nitrogen phosphorus detector)로 분석하였다. cross check를 통해 1차 확인하여 양쪽 칼럼에서 잔류농약이 확인된 경우 GC-MSD로 검출여부를 최종 확인하였으며 표준품의 chromatogram은 Fig. 1, 2, 3와 같다.

경동시장에서 유통 중인 한약재 16종 251건에 대한 농약 잔류량을 11종의 유기염소제, 7종의 유기인계에 대해 조사한 결과, 9건에서 잔류농약이 검출되었는데 BHC가 중국산 복령에서 검출되었고 chlorpyrifos가 국산 구기자과 택사에서, chlorothalonil이 국산 구기자 4종에서, pendimethalin이 국산 천궁 2종에서 검출되었다.(Table5) 생약에 대한 잔류농약 허용기준은 BHC($\alpha, \beta, \gamma, \delta$)는 0.2ppm, DDT(DDD 및 DDE)는 0.1ppm, aldrin, dieldrin, endrin은 각각 0.01ppm으

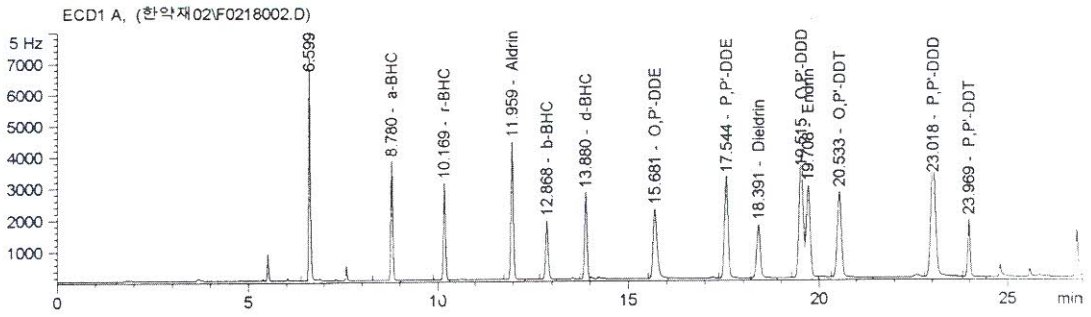


Fig. 1. Chromatogram of 5 kinds of organochlorine pesticides standard on HP-1701(ECD)

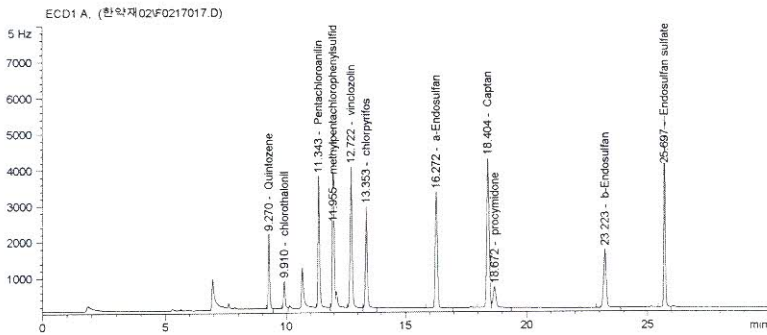


Fig. 2. Chromatogram of 7 kinds of organochlorine pesticides standard on HP-1701(ECD)

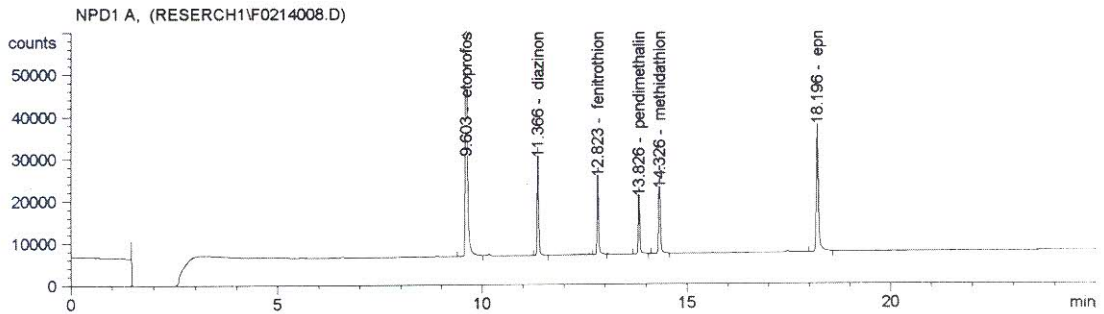


Fig. 3. Chromatogram of 6 kinds of organophosphorus pesticides standard on HP-5(NPD)

로, 검출된 농약 중 BHC만이 현재 규제 대상인 농약이고 나머지는 한약재에 대한 기준이 설정되어 있지 않은 농약이다.

BHC는 유기염소계 살충제로 7개의 이성체 중 γ -BHC가 가장 강력한 살충력을 가지고 있고 DDT에 비해 적용범위가 넓고 싼 가격으로 생산 될 수 있어 각종 농작물의 해충방제에 사용되어 왔다. 그러나 대부분의

나라에서는 잔류독성농약으로 지정되어 사용이 금지되어 있으며, 우리 나라에서도 1979년부터 생산 및 시판이 금지되었다. 쥐에 대한 γ -BHC의 급성경구독성 LD₅₀은 74mg/kg이고 인체에 대한 급성독성은 비교적 낮지만 만성독성의 염려가 있는 약제이다.

Chlorpyrifos는 유기인계 살충제로서 적용범위가 넓고 수도, 과수 및 채소의 해충방제에 효과적이며 주로

Table 4. Correlation coefficients, detection limits and Recovery yields of pesticides

Pesticides		Correlation coefficient	Recovery \pm SD(%)	Det. limit (ppm)
Organochlorine Pesticide	α -BHC	0.99986	69.1 \pm 1.9	0.00495
	β -BHC	0.99999	88.7 \pm 0.8	0.00560
	γ -BHC	0.99992	79.1 \pm 1.1	0.00525
	δ -BHC	0.99962	89.1 \pm 4.0	0.05450
	o,p'-DDE	0.99251	97.3 \pm 1.9	0.00279
	p,p'-DDE	0.99971	99.9 \pm 2.2	0.00280
	o,p'-DDD	0.99697	98.1 \pm 0.1	0.04225
	p,p'-DDD	0.99992	89.9 \pm 0.9	0.00534
	o,p'-DDT	0.99938	101.0 \pm 0.9	0.01265
	p,p'-DDT	0.99938	102.6 \pm 6.6	0.02617
	Aldrin	0.99965	88.7 \pm 0.4	0.00640
	Dieldrin	0.99898	93.0 \pm 7.8	0.00500
	Endrin	0.99876	111.5 \pm 6.5	0.00550
	Quintozene	0.99989	76.0 \pm 7.1	0.00413
	Methyl-pentachloro phenylsulfid	0.99847	86.0 \pm 3.7	0.00255
	Pentachloroanilin	1.00000	74.9 \pm 6.4	0.00227
	Chlorothalonil	1.00000	75.7 \pm 0.9	0.65000
	Vinclozolin	0.99919	70.8 \pm 7.7	0.001032
	Captan	0.99961	78.2 \pm 0.6	0.06350
	Procymidone	0.99209	90.1 \pm 3.4	0.00425
Organophosphorus pesticides	α -Endosulfan	1.00000	92.5 \pm 5.6	0.00274
	β -Endosulfan	1.00000	89.3 \pm 9.3	0.01098
	Endosulfansulfate	0.99950	63.9 \pm 9.5	0.05790
	Etoprofos	0.99561	73.2 \pm 4.1	0.00416
	Diazinon	0.93768	69.8 \pm 3.1	0.00468
	Fenitrothion	0.99814	91.3 \pm 4.1	0.00093
	Pendimethalin	0.99968	87.2 \pm 1.5	0.00468
	Methidathion	0.99973	78.3 \pm 4.0	0.00464
	EPN	0.99814	92.4 \pm 3.4	0.00740
	Chloropyrifos	0.99789	82.9 \pm 1.6	0.00597

접촉독에 의해 살충효과를 나타내며, 쥐에 대한 LD₅₀은 135 - 163mg/kg이고 토끼에 대한 급성경피독성 LD₅₀

Table 5. Classification by the place of origin and Pesticides detection rates of samples

Sample	origin		Total	
	Domestic	Imported	No. of Sa	No. of Det. (Det. rate%)
오미자(Schizandrae Fructus)	11	8	19	
감초(Glycyrrhizae Radix)		16	16	
백출(Atractylodis Rhizoma Alba)	2	16	18	
구기자(Lycii Fructus)	16	5(31.3%)	23	5(21.7%)
천궁(Cnidii Rhizoma)	8	2(25.0%)	11	2(18.2%)
산약(Dioscoreae Rhizoma)	10		10	
목향(Saussureae Radix)		14	14	
방귀(Angelicagigantis Radix)	22		22	
맥문동(Liriopsis Tuber)	17	2	19	
우슬(Achyranthis Radix)	2	9	11	
오가피(Acanthopnaeds Cotex)	7	4	11	
택사(Alismatis Rhizoma)	12	1(8.3%)	14	1(7.1%)
작약(Paeoniae Radix)	17	2	19	
갈근(Puerariae Radix)	9	4	13	
복령(Hoelen)	10	9	19	1(5.3%)
황기(Astragali Radix)	11	1	12	
Total	154	9(5.2%)	97	1(1.0%)

은 2,000mg/kg으로 독성이 강한 극물로 취급된다. chlorothalonil은 유기염소계 살균제로 인축에 대한 독성은 낮지만 체질에 따라서는 피부에 부작용이 일어나므로 피부에 닿지 않도록 주의해야하며 어독성이 심하다. Pendimethalin은 유기인제 제초제로 LD₅₀은 1,050 - 1,250mg/kg으로서 보통독성이다¹⁾.

복령에서 검출된 BHC의 농도는 0.0608ppm으로 보건복지부가 정한 '생약의 잔류농약기준' 이하였고,

Table 6. Data of detected pesticides in samples

pest.	BHC		Chlorpyrifos		Chlorothalonil		Pendimethalin	
	Number of det. sample	Det. range (ppm)	Number of det. sample	Det. range (ppm)	Number of det. sample	Det. range (ppm)	Number of det. sample	Det. range (ppm)
Lycii Fructus			1	0.111	4	1.17~2.93		
Cnidii Rhizoma							2	0.054~0.068
Alismatis Rhizoma			1	0.144				
Hoelen	1	0.0608						

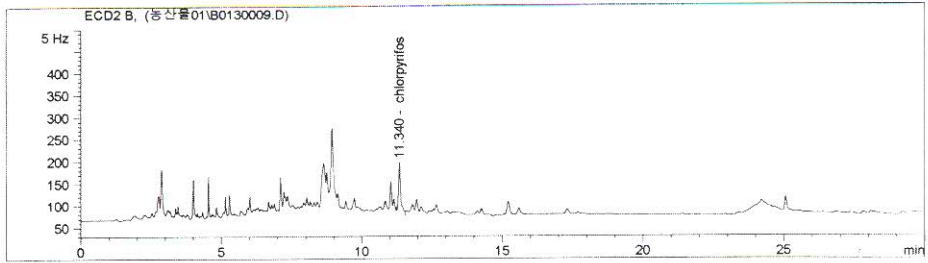


Fig. 4. Chromatogram of Alismatis Rhizom detected chlorpyrifos

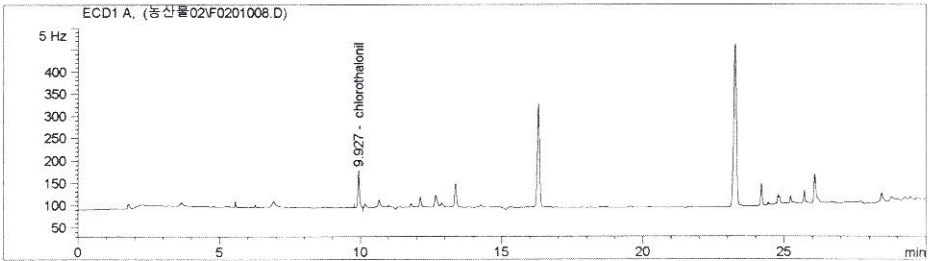


Fig. 5. Chromatogram of chlorothalonil detected Lycii Frutus

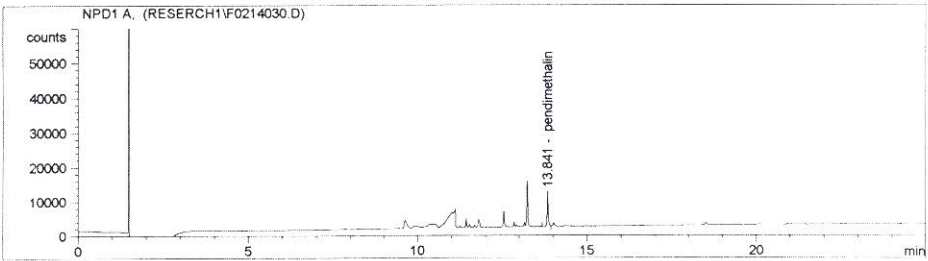


Fig. 6. Chromatogram of pendimethalin detected Cndii Rhizoma

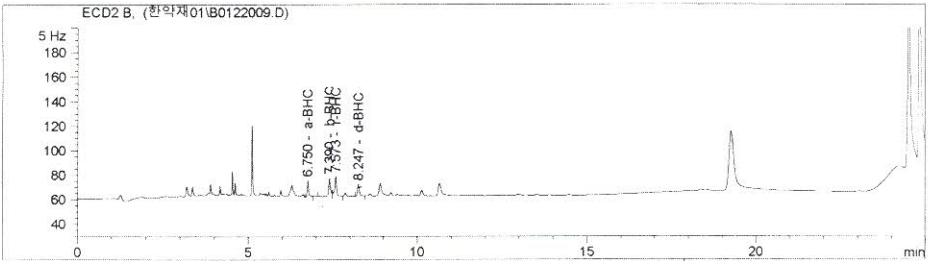


Fig. 7. Chromatogram of chlorothalonil detected Hoelen

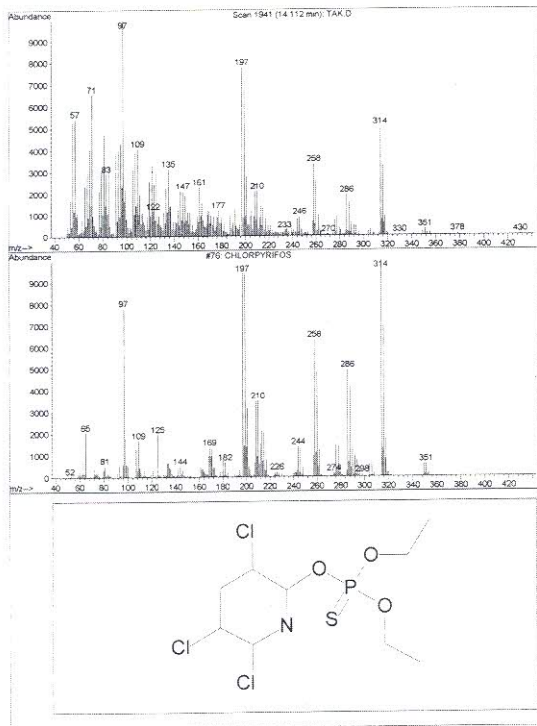


Fig. 8. GC-MSD Spectrum of chlorpyrifos from *Alismatis Rhizoma* and Structure of chlorpyrifos

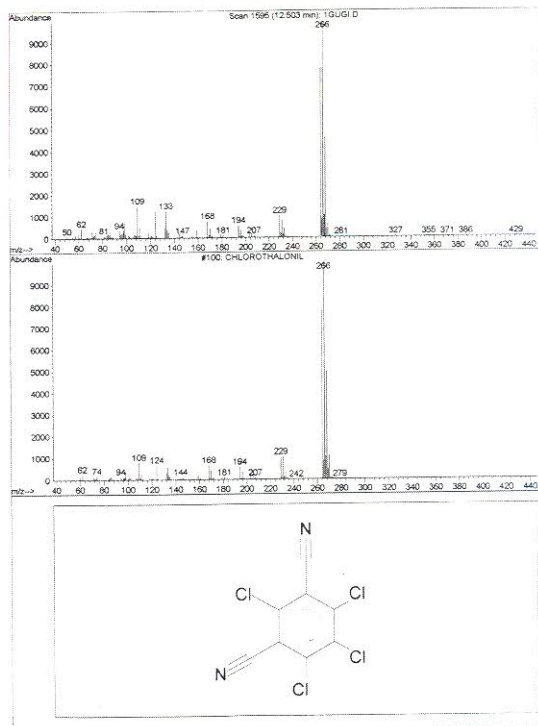


Fig. 9. GC-MSD Spectrum of chlorothalonil from *Lycii Fructus* and Structure of chlorothalonil

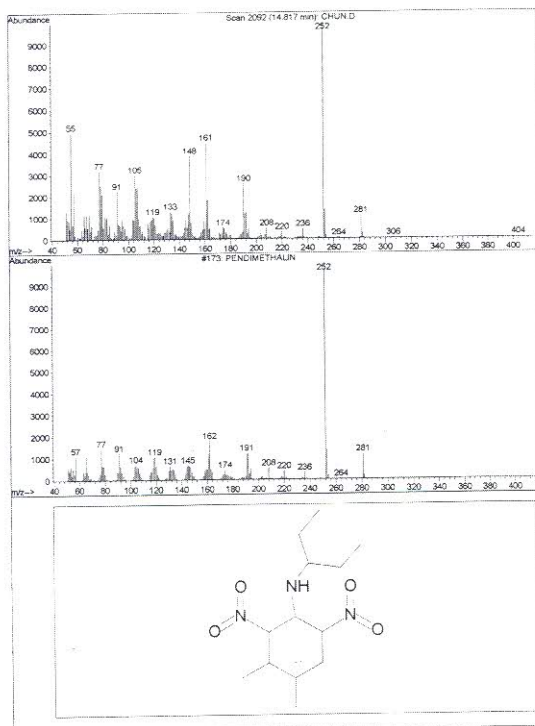


Fig. 10. GC-MSD Spectrum of pendimethalin from *Cnidii Rhizoma* and Structure of pendimethalin

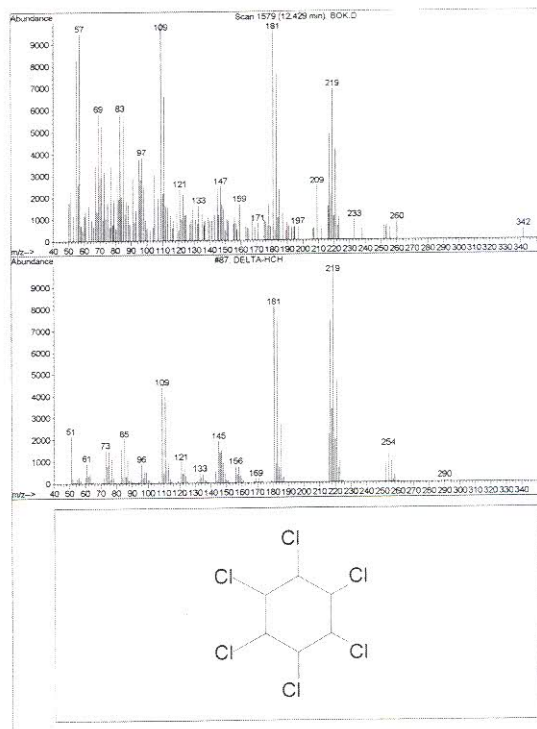


Fig. 11. GC-MSD Spectrum of δ -BHC from *Hoelen* and Structure of BHC

chlorothalonil은 구기자에서 각각 1.36ppm, 2.93ppm, 2.08ppm, 1.17ppm검출되었으며 유기인제 농약인 chlorpyrifos는 구기자와 택사에서 각각 0.111ppm, 0.144ppm검출되었고 pendimethalin은 천궁에서 각각 0.068ppm, 0.054ppm검출되었다. 농산물에서의 허용기준은 종류에 따라 chlorpyrifos가 0.01(쑥갓, 상추 등) - 2.0ppm(무우 뿌리 등)이고, chlorothalonil은 0.1(보리, 팥 등) - 5.0ppm(양배추, 케일 등), pendimethalin이 0.05(쌀) - 0.2 ppm(보리, 배추 등)으로 최소기준 적용할 경우 부적합이므로 비교적 많은 양이 검출되었음을 알 수 있다.(Table 6)

수입산 생약은 97건 중 1건만이 농약이 검출된 반면, 국산 생약에서는 154건 중 8건에서 잔류농약이 검출되었는데 이 결과는 수입하는 생약의 경우 수입의약품 등의 관리 규정(식품의약품안전청 고시 제 1998-95호)에 의해 중국에서 사용되는 유기염소계 5종 농약의 검사가 이루어지고 있어서 검사결과에 따라 유통이 차단되지만, 국산 생약의 경우는 국내에서 시판되지 않는 농약에 대한 규제만 이루어지고 있어서 현실적으로는 거의 한약재의 잔류농약에 대해 허용하고 있는 실정이기 때문이라고 추정된다. 또 잔류농약이 검출된 생약의 종류는 총 16종 중 보약재로 많이 사용되는 구기자, 천궁, 택사, 복령 4종에 집중되어 있었고, 복령을 제외하고 천궁, 구기자와 택사는 국산에서만 검출되었는데 천궁은 국산 8건 중에서 2건에서 잔류농약이 검출되어 국산에서의 검출율이 25.0%, 구기자는 국산 16 중에서 5건에서 검출되어 검출율이 31.3%, 택사는 국산 12건 중 1건에서 검출되어 8.3%였다. 이와 같은 결과는 국산 한약재의 잔류농약 오염 정도가 우려할 만한 수준에 이르렀음을 말해주는 것으로 재배에서 유통 단계까지 국산생약에 대한 특별한 관리가 있어야 할 것으로 사료된다.

생활수준이 높아짐에 따라 건강에 대한 관심이 증가하여 한약을 복용하는 사람들이 많아지고 있지만 농약의 사용은 지속적으로 증가하고 있어, 질병의 치료에 직·간접적으로 사용되는 한약재의 안전성 확보는 대단히 중요한 문제라고 할 수 있다. 앞으로도 한약재의 잔류농약에 대한 지속적인 관심과 연구가 진행되어야 할 것이며 관리 규정도 현실에 맞게 강화되어 국민들에게 양질의 한약재를 공급하여야 할 것이다.

결론

경동시장에서 유통중인 16종 251건의 한약재에 대해 유기염소계 11종 및 유기인제 7종의 농약을 다성분 동시분석법을 통해 GC(ECD, NPD)로 검사한 결과

1. 회수율은 유기염소계 농약은 63.9 ~ 111.5%로 평균회수율이 87.0%, 유기인제 농약은 69.8 ~ 92.4 %로 평균 회수율이 82.2%이었다.
2. 검출한계는 유기염소계 농약은 0.001 ~ 0.65ppm 이었고, 유기인제 농약은 0.0009 ~ 0.0074ppm이었다.
3. 중국산 97건 중 1건에서 국산 154건 중 8건에서 잔류농약이 검출되었다.
4. 중국산 복령에서 BHC가 0.0608ppm, 국산 구기자 5건에서 chlorothalonil이 각각 1.36ppm, 2.93ppm, 2.08ppm, 1.17ppm, chlorpyrifos가 0.111ppm 검출되었으며, 국산 천궁2건에서 pendimethalin이 각각 0.068ppm, 0.054ppm, 국산 택사에서 chlorpyrifos가 0.144ppm 검출되었다.

참고 문헌

1. 新農藥, 郷文社
2. 농촌진흥청: 농촌진흥청 식환시험연구보고서
3. S.Mark Lee: Multipesticide residue method for fruit and vegetables, Fresenius J. Anal 339:376-383(1991)
4. 이철원: 국산다류중 유기염소계 및 유기인제 농약의 잔류량, J. Fd Hyg.Safety 11(2): 99-105 (1996)
5. 노경아: 잔류농약 다성분 동시분석법: GC-MSD (SIM mode)를 사용한 분석, Korean J. Food Sci.Technol. 30(4): pp. 721-727 (1998)
6. Tomoko Itoyama: Simple and Rapid Systemic Determination of various pesticides in Brown Rice by Gas Chromatography, 食衛誌 36(4): 516-524 (1995)
7. 김양숙: 생약 및 생약 엑스제 중의 잔류농약 측정,

- 보건환경연구논문집 32: 83-89 (1996)
8. 이주현: 생약 중의 잔류농약 분석, 보건환경연구논문집, 33: 83-88(1997)
 9. 김장희: 식물성 생약제 원료의약품의 잔류농약검사, 보건환경연구논문집, 33: 64-82(1997)
 10. 박만기: 생약 중 잔류농약의 분석법: GC/MS에 의한 27종 잔류 규제 농약의 분석, 약학회지 40(2): 141 - 148(1996)
 11. 윤혜란: 생약 중 잔류농약의 분석법, 서울대학교원 학위논문 (1994)
 12. 조성자: GC-ECD에 의한 깻잎 중의 49종 잔류농약 동시다성분 신속분석, 보건환경연구논문집, 34: 183 - 189(1998)
 13. A.Ambrus: Application of multiresidue procedures in pesticides residues Analysis, Pure&Appl. Chem., 58(7): 1035-1062 (1986)