

원저

GC/MS와 GC/ECD를 이용한 한약재 중 잔류 농약의 분석

김호경*, 박소연*, 고병섭*

ABSTRACT

GC/MS and GC/ECD Analysis of Residual Pesticides in Herbal drugs

Ho Kyoung Kim*, So Yeon Park*, Byoung Seob Ko*

* Department of Research, Korea Institute of Oriental Medicine, 129-11
Chungdam-dong Chungam Building Kangnam-Ku, Seoul 135-100, Korea

Analysis of residual pesticides in herbal drugs was performed by GC-ECD and GC-MS. Especially, selected ion monitoring(SIM) technique was applied to increase the GC/MS sensitivity. Analysis of residual pesticides was determined sensitivity and selectively without any internal standard by setting the SIM technique to their characteristic fragments for quantitation ion and confirmation ion. The combination of two detector, GC-ECD and MS-SIM technique, is available for determining a multiclass residual pesticides in herbal drugs. The average recoveries through the method were 65.9%~99.7% in herbal drugs.

The data of gas chromatographic analysis was compared with the limits of residual pesticides in herbal drugs and agricultural foods. 4, 4-DDT was detected above the limits to the residual pesticides in herbal drugs. Diazinon and EPN were detected, but the limits of residual pesticides were less than that of agricultural foods.

Key word : GC/MS, GC/ECD, residual pesticides, Selected ion monitoring(SIM)

I. 서론

최근 건강상의 위해물질에 대한 관심이 고조됨에 따라 한약재의 재배시에 살포되는 농약의 잔류와 무역의 자유화가 이루어짐으로 증가된 외국산 한약재의 안전성 문제가 제기되고 있으며 이에 따라 한약재 중의 잔류 농약에 대한 허용기준을 새롭게 설정하려는 움직임이 국내외적으로 대두되고 있다.¹⁻⁴⁾

현재 보건복지부에서 식품의약품안전청 제 1998-95호로 고시하고 있는 “생약(한약재)

의 잔류 농약 기준 및 시험방법”에서는 국내에서는 사용되고 있지 않은 유기염소계 농약을 시험항목으로 규제하고 있는 등 생약의 잔류 농약 규제기준 및 검사방법에 대한 검토가 필요한 실정이다.⁵⁻⁶⁾

의약품으로 사용되는 한약재(생약) 중의 잔류 농약 분석법에 대한 연구가 매우 미비하여 농산물이나 식품 중의 잔류 농약 분석법을 주로 응용하고 있으나 한약재 중의 잔류 농약 분석은 일반 농작물이나 식품에 비하여 훨씬 복잡한 양상을 보인다. 한약재 내의 잔

* 韓國韓醫學研究院

접수일: 99. 3. 31 연락처: 김호경 T. 02-3442-1994(교 253)

류 농약 분석에는 시료로부터 농약을 추출하는 용매 추출 과정, 시료 추출물 중 공존하는 방해 성분을 제거하는 정제 과정, 농약의 함량을 분석하는 gas chromatograph(GC)나 high performance liquid chromatograph(HPLC) 과정과 분석 결과를 재확인하는 과정이 통상적으로 포함된다. 식품의약품안전청의 “생약(한약재)의 잔류 농약 및 시험 방법”에서는 유기염소계 농약 5품목에 대해 이성체를 포함한 9종류의 화합물을 검출대상의 유해물질로 지정하고 GC를 이용하여 electron captured detector(ECD)로 검출하는 것으로 되어 있다. 그러나 다양해지는 농약의 종류와 분석기기의 발전으로 인하여 잔류 농약의 다성분 동시분석법에 대한 연구가 필요한 실정이다.⁷⁻¹⁰⁾

본 연구에서는 “생약(한약재)의 잔류 농약 허용 기준 및 시험방법”에서 고시된 검사방법

의 개선을 위한 기반연구의 일환으로써 GC/ECD상에서 분리가 용이하지 않은 화합물을 질량분석기(mass spectrometer, MS)의 분석법중하나인 선택이온검출법(selected ion monitoring, SIM)에 의해 한약재(생약) 중의 잔류 농약을 정확히 검출하는 방법에 대하여 검토하였다.

II. 실험 재료 및 방법

1. 실험재료 및 기기

1) 한약재

본 연구에서는 식품의약품안전청 제1998-95호로 “생약(한약재)의 잔류 농약 기준 및 시험방법”에서 규제 대상 한약재 중 처방에 사용 빈도가 높은 半夏, 白附子, 陳皮, 黃芩, 金銀花, 車前子, 天南星, 草烏 8종을 시료로 선정하였다(Table 1).

Table 1.
The list of the herbal drugs

한약재	학 명	생 약 명	원산지
금은화	<i>Lonicera japonica</i>	Lonicerae Flos	한국(강진), 중국
반 하	<i>Pinellia ternata</i>	Pinelliae Tuber	한국(제주), 중국
백부자	<i>Typhonium giganteum</i>	Typhonii Rhizoma	중국
진 피	<i>Citrus unshiu</i>	Aurantii nobilis Pericarpium	한국(제주)
차전자	<i>Plantago asiatica</i>	Plantaginis Semen	한국, 중국
천남성	<i>Arisaema amurense</i>	Arisaematis Rhizoma	한국, 중국
초 오	<i>Aconitum ciliare</i>	Aconiti ciliare Tuber	한국, 중국
황 금	<i>Scutellaria baicalensis</i>	Scutellariae Radix	한국(봉화), 중국

국내산은 원산지에서 직접 채집 또는 의뢰하여 수집하였으며 중국산은 경동 한약재 시장에서 구입하였고 본 연구원에서 분류, 검정하였으며 각종의 표본은 본 연구원 표본실에 보관하고 있다. 각 시료를 세절, 분쇄하고 그 분말을 100 mesh로 균질화하여 실험에 사용하였다.

2) 시약 및 분석기기

표준물질로 사용한 농약표준품(STD)은 Supelco, Chem service, Aldrich와 Dr. Ehrenstovfer GmbH의 제품을 사용하였으며 순도는 90.0%

에서 99.4%까지이고 Hexane, acetone, acetonitrile 및 ethylacetate 등 추출 및 정제에 사용된 용매는 Fisher scientific사의 HPLC급을 사용하였고 H₂O는 3차중류수를 사용하였다. Florisil은 60~100 mesh를 Aldrich사에서 구입하여 120℃에서 72시간 활성화시킨 후 사용하였다. 분석시료를 균질화하기 위해 IKA-A10 Grinding Mill로 분쇄하여 Standard sieve 100mesh를 사용하였고 시료농축장치로는 Sibata aspirator가 부착된 Büchi rotavapor를 사용하였다. GC는 AOC-20i autosampler

가 설치되어 있는 Shimadzu사의 GC-17A (ECD)를 사용하였고 GC/MS는 Shimadzu사의 QP5050A를 사용하였다.

2. 실험방법

1) 잔류 농약 성분의 추출

각 검체 약 10 g을 정밀히 달아 250 ml 삼각플라스크에 넣고 합수 30% acetone 100 ml를 넣어 진탕기에서 30분간 진탕한 다음 여과 보조제 cellite 545를 깔은 흡인여과기로 여과하였다. 회수를 실험의 경우는 시료에 농약표준시약을 첨가하였다. 잔류물은 다시 삼각플라스크에 넣고 합수 30% acetone 50 ml를 넣어 30분간 진탕한 다음 위와 같이 여과하였다. 여과액을 10% 염화나트륨 용액 100 ml를 넣은 분액깔때기에 옮기고 2회에 걸쳐 hexane 50 ml씩을 넣어 추출하였다. 두 hexane층을 합쳐 물 50 ml로 세척한 뒤 hexane층을 무수 황산마그네슘으로 탈수하고 30°C이하의 수욕상에서 감압하여 약 5 ml로 농축하였다. 농축액을 분액깔때기에 옮기고 용기를 소량의 hexane로 씻어 분액깔때기에 합하여 hexane의 양을 15 ml로 만든 뒤 hexane로 포화된 acetonitrile 20 ml를 넣은 다음 정치하여 acetonitrile층을 5% 염화나트륨용액 400 ml를 넣은 삼각플라스크에 옮겼다. hexane층은 hexane로 포화된 acetonitrile 20 ml씩을 넣고 위와 같이 2회 되풀이하여 얻어진 acetonitrile층을 앞의 분액깔때기에 모았다. hexane 100 ml를 넣고 5분간 격렬하게 진탕한 다음 정치하여 hexane층을 취한 뒤 수층에 다시 hexane 50 ml를 넣어 위와

같이 되풀이하였다. 두 hexane층을 합하고 이것을 증류수 100 ml로 세척한 후 hexane층을 무수 황산마그네슘으로 탈수하고 이를 40°C이하의 수욕상에서 감압하여 약 5 ml로 농축하였다.

2) 정제 및 검액의 제조

Florisil 7 g, 무수 황산마그네슘 5 g을 각각 hexane에 현탁시켜 칼럼을 florisil, 무수 황산마그네슘 순으로 충전한 다음 그 상단에 소량의 hexane이 남을 정도까지 유출시키고 위의 농축액 5 ml를 넣고 15% 에탄올 함유 hexane 150 ml로 용출한다. 용출액을 40°C이하의 수욕상에서 감압하여 5 ml로 농축하고 메스플라스크로 정확히 5 ml로 맞추어 검액으로 하였다.

3) 표준시약의 제조

표준시약(STD) 각 10 mg씩을 정확히 칭량하고 이것을 모두 합하여 10 ml의 메스플라스크에 넣고 소량의 acetone으로 녹인 뒤 10 ml 눈금선을 hexane으로 정밀히 맞춰 1000 ppm으로 만들었다. 그리고 이 1000 ppm 표준용액을 메스플라스크를 이용하여 hexane으로 희석하여 250 ppb와 25 ppb 용액을 만들어 검량선의 표준용액으로 사용하였다.

4) GC/ECD와 GC/MS 분석

GC/ECD와 GC/MS 분석조건은 Table 2와 같고 칼럼은 J&W Scientific사의 DB-1 capillary column(0.25 mm×30 m×0.25 μm)을 사용하였다. GC/MS분석에서 scanning mode의 scanning 범위는 40 - 350 aum.로 하였으며 Retention 시간에 따라 5개 ion set으로 구성하여 SIM프로그램을 수행하였다(Table 2).

Table 2.
GC/ECD and GC/MS conditions

GC	GC/MS
1) Detector : ECD	1) Detector : MSD
2) Injection Temp. : 280°C	SCAN and SIM mode
3) Detector Temp. : 300°C	2) Injection Temp. : 250°C
4) Column Temp. :	3) Column Temp. :
50°C (1 min.)→15°C/min.→120°C→	40°C (1 min.)→15°C/min.→230°C→
5°C/min.→300°C (0 min.)	5°C/min.→280°C (10 min.)
5) Carrier gas(He) : 150 kpa	4) Carrier gas(He) : 100 kpa
6) Make-up gas(N ₂) : 75 kpa	5) Injection volume : 2 μl
7) Injection volume : 2 μl	6) Total flow : 40 ml/min
8) Splitless mode(Split ratio 1: 80)	7) Splitless mode(Split ratio 1: 20)
9) Sampling time(min.) : 1	8) Sampling time(min.) : 1
10) Current : 0.05	9) Interface Temp. : 280°C
11) Range : 1	10) Mass range(m/z) : 40-350

III. 실험결과

1. GC/MS-SIM에 의한 검량선 작성

농약표준품 10종에 대해 GC/MS의 EI (electron impact) mode에서 얻어진 mass spectrum을 이용하였고 각 농약의 정량 및 확인을 위하여 base peak와 상대적 강도가 두 번째로 큰 이온을 선택하였으며 Endrin과 4, 4-DDT는 base peak만을 선택하였다.

Fig. 1은 STD를 GC/MS(EI)-SIM방법을 이용하여 분석한 결과를 total ion chromatogram (TIC)으로 나타낸 것이다. 250 ppb의 표준용액을 GC/MS에서 2회 반복하여 측정하고 그 면적비에 의하여 검량선을 얻었다.

GC/MS(EI)에서 표준시약의 농약은 성분별로 잘 분리되었을뿐 아니라 선택된 이온의 감도(%Rel.Int.)에 따라 정량 및 확인이 가능하였다(Table 3).

Table 3.
Selected ion and ion set for the SIM analysis of STD

Ion set	STD	RT ^{a)} window (min.)	RT	EI	
				Quantitation ion	Confirmation ion
1	α -BHC	11.6-13.6	12.28	181(100) ^{b)}	219(87) ^{c)}
	HCB		12.57	284(100)	286(84)
	γ -BHC		12.77	109(100)	181(109)
	δ -BHC		12.88	181(100)	109(91)
	Diazinon		13.10	137(100)	179(86)
2	Isodrin	15.1-15.8	15.15	193(100)	263(35)
3	p, p'-DDE	16.2-17.2	16.34	246(100)	318(75)
	Dieldrin		16.47	79(100)	82(31)
	Endrin		16.85	81(100)	-
4	4, 4-DDT	17.9-18.1	17.99	235(100)	-
5	EPN	18.7-19.2	19.06	157(100)	141(55)

a) RT : Retention time(Min.), b) () : %Rel.Int., C) () : %Rel.Int. to target

2. GC/ECD에 의한 표준농약의 검출 및 검량선 작성

표준농약의 GCECD에 의한 검출은 α -BHC, γ -BHC, δ -BHC, HCB, Aldrin, 4, 4-DDT와 EPN은 peak가 잘 분리되었으나 Dieldrin과 p, p'-DDE, Endrin과 p, p'-DDD

는 Retention time이 유사하여 peak가 중복되었고 Endrin은 2개 이상의 peak가 검출되었다(Fig. 2). 표준농약의 Retention time은 Table 4에 정리하였으며, 250 ppb와 25 ppb의 표준용액을 측정하여 검량선을 얻었다.

Table 4.
Retention time for GC/ECD analysis of pesticides

STD	Retention time(Min.)
α -BHC	16.50
HCB	17.26
γ -BHC	17.78
δ -BHC	17.98
Aldrin	23.85
Dieldrin + p, p'-DDE	26.75
4, 4-DDT	29.82
EPN	31.59

3. GC/ECD와 GC/MS-SIM의 비교분석

GC/MS-SIM에서는 검출된 이온의 비율과 Retention time이 일치하면 물질의 정량이 가능하다. GC/ECD 분석에서는 Dieldrin과 p, p'-DDE는 유사한 Retention time을 가지고 있어 peak가 중복하였고 Endrin은 peak가 p, p'-DDD와 겹치거나 2개 이상의 peak로 검출되어서 검출 감도의 확인이 불가능하였다. 그러나 SIM 분석에서는 선택된 이온의 감도에 따라 잔류농약의 확인 및 정량이 가능하였다. Diazinon은 3 ppm의 농도에서도 ECD에 의하여 검출되지 않아 GC/MS-SIM의 결과

에 의하여 분석하였다.

4. 한약재중의 잔류농약 분석

한약재중의 잔류농약의 판정은 GC/ECD와 GC/MS-SIM으로 분석한 결과를 기초로 하였다. 전처리를 거친 10종의 농약중 HCB의 회수율은 결과가 좋지 않아 분석결과를 인정하지 않았고 그 이외의 농약은 68.9~99.7%의 양호한 결과를 얻었다. GC/ECD와 GC/MS-SIM에 의하여 검출이 되면 잔류 농약이 검출된 것으로 판정하였으며 그 결과는 Table 5로 정리하였다.

Table 5.

Concentration of pesticide residues detected in herbal drugs

(unit : ppb)

Herbal drugs	α -BHC	γ -BHC	δ -BHC	Diazinon	Isodrin	p,p'-DDE	Dieldrin	Endrin	4,4-DDT	EPN
Lonicerae Flos(Kangjin-K ^a)	30.0	64.4	-	36.5	-	-	-	-	70.2	-
Lonicerae Flos(C ^b)	-	7.7	-	-	-	-	-	-	42.2	-
Pinelliae Tuber(Cheju-K)	-	-	-	30.5	-	-	-	-	101.1	-
Pinelliae Tuber(C)	-	-	-	-	-	5.0	-	-	95.5	-
Typhonii Rhizoma(C)	-	-	-	37.5	-	-	-	-	106.5	-
Aurantii nobilis Pericarpium (Cheju-K)	-	-	-	20.0	-	-	-	-	47.0	-
Plantaginis Semen(K)	-	-	-	-	-	-	-	-	80.5	-
Plantaginis Semen(C)	-	-	-	-	-	-	-	-	47.0	-
Arisaematis Rhizoma(K)	-	-	-	-	-	-	-	-	88.0	5.1
Arisaematis Rhizoma(C)	-	-	-	-	-	-	-	-	134.0	-
Aconiti ciliare Tuber(K)	-	-	-	-	-	-	-	-	88.0	-
Aconiti ciliare Tuber(C)	-	-	-	-	-	-	-	-	100.5	-
Scutellariae Radix (Pongwha-K)	-	-	75.5	71.0	-	-	-	-	119.0	-
Scutellariae Radix(C)	-	-	-	-	-	-	-	-	281.0	-

a) K : Korea b) C : China

유기염소계 잔류농약 허용기준으로서 “생약(한약재)의 잔류농약 허용기준 및 시험방법”에는 BHC(α , β , γ 및 δ -BHC)는 0.2 ppm, DDT(DDD 및 DDE)는 0.1 ppm, Aldrin, Dieldrin 및 Endrin은 0.01 ppm으로 허용기준을 제시하였는데 본 실험 결과 국내산 한약재에서 α -BHC와 γ -BHC가 검출된 것은 金銀花에서 각각 30.0 ppb와 64.4 ppb이며 δ -BHC가 검출된 것은 黃芩이었고 중국산 한약재에서 γ -BHC가 검출된 것은 金銀花(7.7 ppb)이며 半夏에서 p, p'-DDE(5.0 ppb)가 검출되었지만 모두 기준치 이하였다. 그러나, 4, 4-DDT는 국내산에서는 半夏(101.1 ppb)와 黃芩(119.0 ppb) 그리고 중국산에서는 白附子(106.5 ppb), 天南星(134.0 ppb), 草烏(100.5 ppb), 黃芩(281.5 ppb)에서 기준치를 초과하였고 나머지 약재에서는 기준치 이하로 검출되었으며 Dieldrin, Endrin 및 Isodrin은 검출되지 않았다.

유기인계 농약인 Diazinon과 EPN은 우리나라의 “농산물의 농약 잔류 허용 기준”에 고시된 기준 이하로 검출되었다. Diazinon의 경우는 국내산 金銀花, 半夏, 陳皮, 黃芩에서 20.0~71.0 ppb의 범위에서 검출되었고 중국산 白附子에서 37.5 ppb가 검출되었다. EPN은 국내산 車前子에서 5.1 ppb로 극히 소량이 검출되었다.

IV. 고 찰

한약재 중의 잔류 농약의 분석법은 식품에 비해 많은 연구가 이루어져있지 않으며 일반 식품보다 훨씬 복잡한 인자를 갖고 있기 때문에 한약재 중의 잔류 농약의 분석은 전처리에서부터 분석 방법, 결과의 해석까지 매우 세심한 주의가 요구된다. 잔류 농약의 분석은 통상 GC나 HPLC 등이 이용되는데 분석하려고 하는 농약의 특성에 맞추어 분석기기 및 검출기를 선택하게 된다. 식품의약품안전청 제1998-95호로 “생약(한약재)의 잔류 농약 기준 및 시험방법”⁵⁾에서 규제 농약으로 지정되어 있는 유기염소계 농약은 DDT, BHC, aldrin,

dieldrin, endrin이며 분석기기는 GC를 이용하고 ECD로 검출하도록 되어 있는데 잔류농약의 종류에 따라 분석조건이 변화하기 때문에 많은 인력과 시간이 소모되고 오차발생의 요인이 커지는 단점이 있었다. 본 연구에서는 이러한 단점을 보완하기 위해 GC/ECD와 질량분석기(GC/MS)의 동시 다성분분석법을 이용하여 한약재(생약) 중 잔류 농약을 검출하는 방법을 비교 검토하였다.

질량분석기(mass)는 물질의 구조에 관한 정보를 제공할 뿐만 아니라 분석대상물질의 특징이온만을 특이적으로 검출하는 선택이온 검출법(selected ion monitoring, SIM)을 이용하여 정확한 정량이 가능하다.¹¹⁾ 이를 이용하여 검토한 결과 GC/ECD상에서 Retention 시간이 유사하여 잘 분리되지 않는 Dieldrin과 p, p'-DDE의 특징적인 이온을 선택하여 대체로 높은 감도로 양호하게 분리할 수 있었다. 뿐만 아니라 농약 10종에 대한 회수율은 HCB를 제외하고 65.9%~99.7%로 대체로 양호하였고 Dieldrin은 회수율 126.5%로 나타났다. GC/MS-SIM 분석시에 Endrin과 4, 4-DDT 경우에는 선택한 이차이온의 base line이 너무 높아 검출이 불가능하여 이차이온을 제거하고 정량하였다.

검출방법에 따른 검출감도를 비교하면 GC/MS-SIM에서 γ -BHC, δ -BHC 및 Endrin이 background noise가 커서 검출한계가 매우 높은 경향을 보였고 GC/ECD에서 Endrin을 분석할 때 Endrin이 injection port를 통과하면서 경시변화를 일으켜 Endrin ketone과 Endrin aldehyde가 생성되었기 때문으로 생각된다. 또한 4, 4-DDT 등의 결과를 보면 GC/ECD에서 검출 함량이 매우 높았으나 GC/MS-SIM에서는 검출 함량이 높지 않은 것으로 보아 GC/ECD에서는 Retention time이 유사한 모든 물질을 4, 4-DDT로 인식하여 모두 검출하고 있다고 사료된다.

“생약(한약재)의 잔류 농약 기준 및 시험방법”에서 규제대상 한약재로 지정되어 있는 8종(半夏, 白附子, 陳皮, 黃芩, 金銀花, 車前子, 天南星, 草烏)의 한약재에서 미량이나마 다양

한 종류의 농약이 검출되었는데, 특히 4, 4-DDT의 경우 중국산에서 4종(白附子, 天南星, 草烏, 黃芩)과 한국산에서 2종(半夏, 黃芩)이 기준을 초과하였고 규제대상으로 지정되어 있지 않은 잔류 농약인 Diazinon이나 EPN 등이 검출되고 있어 현행의 유기염소계 농약뿐만 아니라 유기인계 농약 등의 잔류 농약 규제를 재검토할 필요성이 있다.

GC/MS-SIM은 선택된 이온의 특성에 따른 검출감도가 우수하였으며 retention time 과 선택한 두 이온의 비율이 일치하지 않으면 검출로 인정하지 않는 등 선택성이 매우 뛰어나 GC/ECD가 가지고 있는 결점을 보완할 수 있으며 한번의 측정으로 다성분의 농약이 분석이 가능한 장점을 가지고 있다.

V. 결 론

“생약(한약재)의 잔류농약 허용기준 및 시험방법”에는 유기염소계 잔류농약 허용기준으로서 BHC(α , β , γ 및 δ -BHC)는 0.2 ppm, DDT(DDD 및 DDE)는 0.1 ppm, Aldrin, Dieldrin 및 Endrin은 0.01 ppm으로 허용기준을 제시하였는데 본 실험 결과 Dieldrin, Endrin 및 Isodrin은 검출되지 않았으며 α -BHC, γ -BHC 및 p, p'-DDE는 그 허용기준 이하로 검출되었다. 그러나 4, 4-DDT는 국내산 반하, 황금과 중국산 백부자, 천남성, 초오, 황금에서 기준치를 초과하였다. 유기인계 농약인 Diazinon과 EPN은 우리나라의 “농산물의 농약 잔류 허용 기준”에 고시된 기준 이하로 검출되었다.

우리나라에서는 1972년에 DDT를, 1973년에는 Aldrin과 Endrin의 사용을 금지시켰으며 1979년에는 BHC의 전면 사용금지조치로 현재는 이들 잔류성농약을 생산 판매 할 수 없게 되었으나 현재까지도 이들의 토양내 잔류가 문제가 되고 있다.¹²⁾ 많은 한약재에서 이들 화합물이 검출되고 있을 뿐만 아니라 식품 중에서 규제하고 있는 32종 농약들의 한약재 내 잔류문제도 지속적인 모니터링이 필요하며 이를 수행하는데 가장 효과적이라 말

할 수 있는 다성분동시분석법의 지속적인 연구가 필요하다.

참고문헌

1. 이서래, 식품의 오염과 위해평가, 한국환경농학회지 12(3) : 325-333, 1993
2. 박용주, 한방정책의 현재와 미래-Research trends on traditional oriental medicine and future strategy for its development, 한국한의학연구원 국제학술심포지움 16, 1998.
3. 이선동, 산지별 다용한약재중 중금속, 농약의 오염현황 및 오염경로 파악에 관한 대책-제 1차 중간보고서, 제 2차 중간보고서, 대한한약사협회 용역보고서, 1998.
4. 문화회, 장성재, 장준식, 한순영, 김판기, 이유미, 신재호, 이미영, 박만기, 박정일, 조술연, 박일호, 용군금, 수입한약재의 안전성에 대한 연구, 국립보건안전연구원보 9(1) : 107-116, 1994
5. 식품의약품안전청고시 제 1998-95호(1998. 10. 2), 수입의약품등 관리국정증개정, [별표 1] 수입한약재 검사방법.
6. 채동규편, 최신약사관계법령집, 서울 : 보건법규사 853-855, 1996
7. 박만기, 박정일, 윤혜란, 이은정, 이수연, 노일협, 생약중 잔류농약분석(I) : GC에 의한 16종의 잔류규제 농약의 분석, 약학회지 37(1) : 54-60, 1993.
8. 박만기, 박정일, 윤혜란, 윤인병, 조술연, 황귀서, 생약중 잔류농약의 분석법 : GC/MS에 의한 27종 잔류규제 농약의 분석, 약학회지 40(2) : 141-148, 1996
9. 보건복지부, 식품공전, 서울 : 남형문화 744-747, 1995.
10. 김일영, 김복순, 신기영, 전옥경, 김성단, 장민수, 윤용태, 이은순, 강희곤, 농산물 중의 잔류농약 및 미량중금속에 관한 조사, 서울특별시 보건환경연구원보 32 : 163-170, 1996.
11. Oehme, M., Stekl, D. and Kmpfel, H. Comparison of the reproducibility of negative ion chemical ionization mass spectra obtained by different reagent on two commercial quadrupole instruments, Anal. Chem 58 : 554, 1986.

12. 유홍일, 이해근, 전성환, 농약잔류분석법, 도서출판 용화기술, 서울 15-17, 163-168, 1994