Printed in the Republic of Korea
ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 26, No. 3, 174-181, 2013
http://dx.doi.org/10.5806/AST.2013.26.3.174

Development and validation of analytical methods for pyrifluquinazon residues determination on agricultural commodities by HPLC-UVD

Jung-Ah Do[1], Ji-Eun Kwon[1], Mi-Ra Kim[2], Eun-Mi Lee[2], Ju-Hee Kuk[3], Yoon-Jae Cho[1], Moon-Ik Chang[1], Kisung Kwon[4] and Jae-Ho Oh[1,★]

[1]Pesticide & Veterinary Residues Division, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, MFDS, Osong, Cheongwon, Chungbuk 363-700, Korea
[2]Daejeon Regional FDA, Daejeon 302-828, Korea
[3]Gwangju Reginal FDA, Gwangju 500-480, Korea
[4]Busan Reginal FDA, Busan 608-080, Korea
(Received February 27, 2013; Revised June 12, 2013; Accepted June 12, 2013)

HPLC-UVD를 이용한 농산물 중 pyrifluquinazon 잔류시험법 개발 및 검증

도정아[1] · 권지은[1] · 김미라[2] · 이은미[2] · 국주희[3] · 조윤제[1] · 장문익[1] · 권기성[4] · 오재호[1,★]

[1]식품의약품안전처 식품의약품안전평가원 잔류물질과, [2]대전지방식품의약품안전청 유해물질분석팀
[3]광주지방식품의약품안전청 유해물질분석팀, [4]부산지방식품의약품안전청 시험분석센터
(2013. 2. 27. 접수, 2013. 6. 12. 수정, 2013. 6. 12. 승인)

Abstract: Pyrifluquinazon is classified with a quinazoline insecticide that regulates food intake by controling the feeding behavior acting on the endocrine or nervous system of pests such as aphids and white fly. To keep safety on pyrifluquinazon residues in agricultural commodities a simple, accurate and rapid analytical method was developed and validated using high performance liquid chromatograph (HPLC-UVD). The pyrifluquinazon residues acidified with 1% formic acid in samples were extracted with acetonitrile and partitioned with hexane subsequently to dichloromethane then purified with silica solid phase extraction (SPE) cartridge. The purified samples were detected using HPLC-UVD. The method was validated using apple and pear spiked with pyrifluquinazon at 0.02, 0.05 and 0.1 mg/kg and hulled rice, pepper, soybean at 0.05 and 0.1 mg/kg. Average recoveries were 70.5~107.9% with relative standard deviation less than 10%. The result of recoveries and overall coefficient of variation of a laboratory results in Gwangju regional FDA and Daejeon regional FDA was followed with Codex guideline (CODEX CAC/GL 40). This method is appropriated at pyrifluquinazon residues determination and will be used as official method of analysis.

요 약: Pyrifluquinazon은 quinazoline 계통의 살충제로 진딧물, 흰파리 등 해충에 대해 음식섭취를 조절하는 신경계 또는 내분비계에 작용하여 섭식행동을 제어하고 또한 식물조직에 추가적 손상을 방지, 식물체 바이러스 확산을 막는 역할을 한다. 국내에는 2012년 사과와 배에 신규 사용등록되어 식품의약품안

★ Corresponding author
Phone : +82-(0)43-719-4207 Fax : +82-(0)43-719-4200
E-mail : jado@korea.kr

전처에서 잔류허용기준을 설정하였다. 본 농약은 분자량이 464.3으로 큰 편이며, 증기압이 낮아 분석을 위한 기기로 HPLC-UVD를 선택하여 잔류허용기준 준수여부 확인을 위한 시험법을 확립하였다. 추출용매는 간섭물질의 추출이 비교적 적은 acetonitrile을 사용하였으며, pyrifluquinazon의 Log P_{ow}값이 3.12로 극성에 가까운 물리화학적 특성을 감안하여 액-액 분배를 위한 용매로 dichloromethane을 사용하였다. 간섭물질 제거를 위한 clean-up과정에서는 silica 카트리지를 사용하였고, acetone으로 용출하여 최적의 정제조건을 확립하였다. 분석 결과 회수율은 70~120%로 나타났으며, 분석오차는 10% 미만, 실험실간 편차 (RSD_R(%)) > 0.01 mg/kg, ≤0.1 mg/kg 범위에서 3.40~15.4%로 코덱스 가이드라인 기준에 적합함을 확인하였다. 또한 본 시험법의 재현성 및 선택성을 추가로 확보할 수 있도록 LC-MS를 통한 정성시험법을 추가로 확립하였다. 본 시험법은 신규 등록된 pyrifluquinazon 분석을 위한 신속 정확한 공정 시험법으로 식품공전에 등재되어 활용되고 있다.

Key words: pyrifluquinazon, HPLC-UVD, agricultural commodities, pesticide

1. 서 론

Pyrifluquinazon은 2007년 일본 Nihon Nohyaku사에서 개발한 quinazoline 계통의 살충제로, 진딧물(사과혹진딧물, 조팝나무진딧물, 복숭아혹진딧물), 흰파리, 매미충, 총채벌레목, 깍지벌레류, 노린재류 등 해충의 음식섭취를 조절하는 신경계 또는 내분비계에 작용하여 섭식행동을 제어하며 식물조직에 추가적 손상을 방지하고 식물체 바이러스 확산을 막는 역할을 한다. 현재 pyrifluquinazon nano type에 대한 복숭아혹진딧물 (*Myzus persicae*)의 섭식행동과 살충효과 연구에 대한 국내 논문이 발표되었으며, 이 논문에서는 여러 가지 처리 조건에서 복숭아혹진딧물에 대한 pyrifluquinazon의 높은 살충효과를 확인할 수 있다.[1] Pyrifluquinazon의 화학식은 $C_{19}H_{15}F_7N_4O_2$이고(*Fig.* 1) 공식 IUPAC name은 1-acetyl-1,2,3,4-tetrahydro-3-[(3-pyridylmethyl)amino]-6-[1,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluoromethyl)ethyl]quinazolin-2-one이며, 분자량은 464.3, Log P_{ow}값은 3.12 (pH 6.31, 25 °C)이다. 2009년 일본 식품안전위원회에서 발행한 농약 평가서에 의하면 pyrifluquinazon의 독성은 주로 고환, 간, 혈액에 유효하며, 신경독성, 유전독성에는 유의적이지 않는 것으로 나타났다.[2] 일본에서 개를 이용한 1년간 만성 독성 시험 등에서 무독성량의 최솟값이 0.5 mg/kg · bw/day 이었기 때문에 이를 근거로 안전 계수 100을 적용하여 2009년 ADI (일일섭취허용량, Acceptable Daily Intake)값을 0.005 mg/kg · bw/day으로 설정하였으며, 국내에서도 2012년 0.005 mg/kg · bw/day로 동일한 ADI를 설정하였다. 국내에는 주성분 함량이 10%인 pyrifluquinazon 입상 수화제의 형태로 최초 등록되었으며, 미국에서는 20% pyrifluquinazon가 액상수화제의 형태로 2012년에 최초 등록되었다.[3] Pyrifluquinazon과 같은 quinazolin계 농약으로는 살응애제로써 액상수화제의 형태로 1995년 사용 등록된 농약인 fenazaquin이 있으며,[4] 식품공전 제 10. 일반시험법 중 4. 1. 3. 14 다성분 시험법 등으로 분석할 수 있다. 일본의 pyrifluquinazon 잔류허용기준은 pyrifluqionazon과 대사체 B [1,2,3, 4-tetrahydro-3-[(3-pyridylmethyl)amino]-6-[1,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluoromethyl)ethyl]quinazolin-2-one] 잔류물의 합으로 사과, 배, 감자 등에 각각 0.5, 1, 0.2 mg/kg으로 설정되어 있으며,[5] 국내에서도 사과 및 배에 대한 농약잔류허용기준을 모두 0.05 mg/kg으로 설정하였다[고시 제 2011-23호, 제 2. 5. 10]. 따라서 국내 유통 농산물의 안전 관리를 위해 pyrifluquinazon의 시험법을 개발하고자 하였다. 농산물의 생산을 위해 사용되는 농약은 모화합물, 대사산물, 분해산물 등의 형태로 작물 및 환경에 잔류한다. 잔류성분에 포함되는 화합물의 수는 농약에 따라 다양하며, 모화합물만이 잔류하는 경우도 있는 반면, 10여종 이상의 대사산물을 생성하는 경우도 있다.[6] 국내에서는 농약잔류물질 정의에 대한 지침을 설정하기 위해

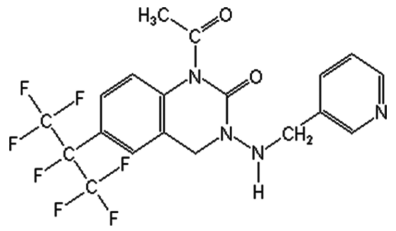

Fig. 1. Structure of Pyrifluquinazon.

OECD 농약잔류화학전문가단 (Residue Chemistry Export Group)에서 개발한 농약잔류물질정의 지침서 (Guidance Document on the definition of residue)[7]를 수집하여 검토하며 OECD에서는 농약의 잔류성분에 모화합물, 대사산물, 분해산물 및 변형물질을 모두 포함시키고 있다. Pyrifluquinazon의 경우 모화합물과 대사산물인 NNI-0101-1H의 사과에 대한 잔류시험 결과, pyrifluquinazon 및 NNI-0101-1H의 잔류량이 약제 살포시기 및 횟수에 관계없이 모든 시료에서 검출한계 미만으로 보고되어[8] 본 연구에서는 모화합물에 초점을 두어 시험법을 개발하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 재료

Pyrifluquinazon 표준품 (96.4%)은 국내 (주)경농연구소에서 제공받아 사용하였고, acetonitrile과 acetone, ethyl-acetate, dichlormethane, hexane은 HPLC grade로써 Merck (Darmstadt, Germany)에서 구입하여 사용하였다. Formic acid는 Fluka (Switzerland), phosphoric acid는 Wako (Banpaka, Osaka, Japan), 실리카 카트리지 (SPE-Silica, 6 cc, 1 g)는 Waters (U.S. Silica Corporation, USA)로부터 구입하여 사용하였다. 검체는 기준이 설정된 농산물인 배, 사과 외에 농산물 대표 시료인 곡류 중 현미, 채소류 중 고추 그리고 콩류 중 대두를 구입하여 균질화한 후 폴리에틸렌 지퍼백에 담아 -50 ºC에 보관, 실험에 사용하였다. 표준원액은 pyrifluquinazon 표준품 (96.4%) 12.97 mg을 acetonitrile 25 mL에 용해하여 500 μg/mL (500 ppm)으로 제조하였으며, 이를 acetonitrile로 희석하여 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 및 5.0 μg/mL의 표준용액을 제조하였다. 표준원액은 갈색병에 담아 4 ºC에 보관하여 사용하였고, 표준용액은 실험 시 바로 조제하여 사용하였다.

2.2. 추출 및 정제과정

검체 20 g을 정밀히 달아 균질기 용기에 넣고 1% formic acid 20 mL로 산성화한 후 acetonitrile 80 mL를 첨가하여 2분간 균질화하였다. 이를 부흐너깔때기로 흡인여과하고 acetonitrile 30 mL로 잔사 및 용기를 씻어 상기 여액과 합한 후 분액깔때기에 옮기고 포화식염수 50 mL와 물 400 mL를 가한 후 hexane 100 mL로 분배 세척하였다. 수용액층을 dichlormethane 50 mL로 가한 후 5분간 진탕하고 유기용매층을 sodium sulfate anhydrous 15 g에 통과시켜 탈수하였고, 위의 과정을 2회 반복하여 둥근 플라스크에 취한 후 40 ºC 이하 수욕상에서 감압 농축하였다. 농축하여 건고한 검체를 dichlormethane 10 mL로 용해하여 정제과정에 사용하였으며 정제과정은 실리카 (SPE-Silica, 6 cc) 1 g이 충전된 카트리지를 사용하여 미리 dichlormethane 10 mL로 활성화시키고 고정상 상단이 노출되기 전 추출과정에서 얻은 dichlormethane 용액 10 mL를 카트리지에 loading하였다. 고정상 상단이 노출되기 전에 ethyl acetate/dichlormethane 혼합액 (50/50, v/v) 10 mL를 가하여 유출시켜 버린 후 acetone 10 mL로 용출시켜 받아 40 ºC 이하의 수욕상에서 감압농축한 후 잔류물을 10 mM phosphoric acid/acetonitrile 혼합액 (60/40, v/v)을 가하여 최종부피를 2 mL가 되게 한 후 시험용액으로 사용하였다.

2.3. 기기분석

Pyrifluquinazon 분석을 위해 HPLC-PDA (High Performance Liquid Chromatograph-Photo Diode Array)를 사용하여 최대흡광파장 (λ_{max})을 250 nm로 선정하여 UVD (Ultraviolet Detector)로 분석하였다. *Table* 1에

Table 1. HPLC-UVD operating conditions for the determination of pyrifluquinazon residue

Instrument	HPLC-UVD (Waters Alliance 2695, waters, USA)
Column	Imtact C_{18} (250 mm × 4.6 mm, i.d., 5 μm)
Oven temperature	40 ºC
Mobile phase	10 mM phosphate solution/acetonitrile (60/40, v/v)
Flow	1.0 mL/min
Detection	Absorption (250 nm)
Injection volume	20 μL

Table 2. LC-MS confirmative conditions for the determination of pyrifluquinazon residue

Instrument	UPLC-MS (Quattro Premier XE, Waters, USA)
Column	ACQUITY UPLC™ BEH C_{18} (50 mm × 2.1 mm, i.d., 1.7 μm)
Flow	0.3 mL/min
Mobile phase	0.1% phosphoric acid/acetonitrile (50/50, v/v)
Column temperature	40 ºC
Ionization mode	ESI positive-ion mode
Cone voltage	35 V
Injection volume	1 μL

기기분석 조건을 나타내었으며, 시험법의 신뢰성을 확보하기 위해 LC-MS (Liquid Chromatograph-Mass Spectrometer)를 이용하여 *Table* 2에 나타낸 기기분석 조건에서 재확인 과정을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기기선정과 HPLC 분석조건 확인

Pyrifluquinazon은 분자량이 464.3로 큰 편이며 증기압이 4.91×10^{-10} mPa로 낮아 분석을 위한 기기로 HPLC를 선택하였다. HPLC-PDA를 이용하여 pyrifluquinazon 표준용액을 210 nm에서 400 nm 범위에서 스캔한 결과, 250 nm을 최적흡수파장으로 확인하여 (*Fig.* 2) 분석을 위한 파장으로 선택하였다. 이동상으로는 10 mM phosphate 용액과 acetonitrile을 사용하였으며 isocratic 조건에서 이동상 비율을 조절하여 측정한 결과, 60/40 (v/v) 비율에서 11.5분대의 안정적인 머무름 시간을 확인할 수 있었다.

3.2. 추출 및 정제과정의 확립

분석을 위한 최적의 추출용매를 선정하기 위해서 고려해야할 사항에는 분석 대상 성분의 극성, 대상성분의 추출용매에 대한 용해도 등이 있다.[9] 본 시험법의 추출용매 선택에서는 pyrifluquinazon의 Log P_{ow}값이 3.12 (pH 6.31, 25 ºC)로 비극성의 물리화학적 특성을 가진다는 것을 고려하여 추출용매에 의한 간섭물질의 추출은 최대한 줄이고 pyrifluquinazon의 추출효율이 비교적 우수한 용매인 acetonitrile을 선택하였다. 효과적인 분배와 정제과정을 확립하기위해 추출하기 전 pyrifluquinazon을 수용액층에 대한 용해도를 높이기 위해 1% formic acid로 산성화하였으며, hexane을 첨가하여 비극성의 간섭물질을 제거하였고, 수용액층에 다시 dichloromethane을 첨가하여 pyrifluquinazon을 유기용매층으로 이동시켜 극성의 간섭물질을 효과적으로 제거하였다. Clean-up을 위해 silica 카트리지를 선택하였는데 silica 카트리지는 pH의 영향을 많이 받아 pH의 변화에 따라 흡착효율이 다른 특성을 나타내지만 추출 전 산성 조건으로 맞춘 pyrifluquinazon은 silica 카트리지로 정제 시 우수한 회수율을 보였기 때문에 silica 카트리지를 본 분석을 위한 최적의 카트리지로 선정하였다.

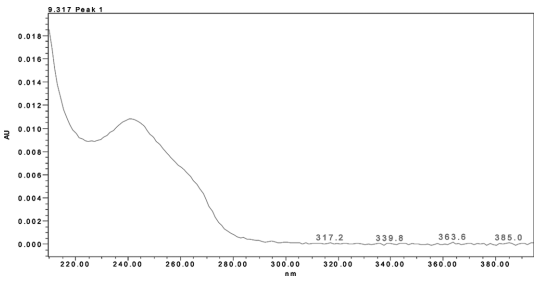

Fig. 2. HPLC-PDA spectrum of pyrifluquinazon.

3.3. 표준곡선의 직선성과 상관계수

Acetonitrile로 희석하여 제조한 0.05, 0.1 0.5, 1.0 및 5.0 μg/mL의 표준용액을 위에서 제시한 HPLC 분석조건으로 측정한 결과, 표준곡선의 상관계수 (R^2)는 0.99991로 우수한 직선성을 보였다(*Fig.* 3, 4).

3.4. 검출한계와 정량한계

국내 정량한계 범위는 국제기준을 수용하고 있으며,[10] 본 연구에서 개발한 pyrifluquinazon의 신규 시험법이 기준에 적합한지 확인하기 위해 아래의 계산식에 따라 검출한계 (LOD, Limit of Detection)와 정량한계 (LOQ, Limit of quantitation)를 구하였다. 본 연구에서 확립한 분석조건에서 검출한계는 최소검출량이 0.5 ng (S, signal/N, Noise=3)이었고 아래의 계산식에 따라 0.005 mg/kg으로 나타났으며, 정량한계는 최소검출량이 0.2 ng (S/N=10)으로 아래의 계산식에 따라 0.02 mg/kg으로 나타났다. 현재 식품공전 중의 잔류농약 시험법은 해당농약 MRL의 1/2 이하의 농도이거나 0.05 mg/kg이하의 정량한계가 요구되고 있어 본 농약의 MRL이 사과 및 배에서 0.05 mg/kg임을 감안할 때 본 연구에서 설정한 정량한계 0.02 mg/kg은 적합한 것으로 판단된다.

LOD 및 LOQ(mg/kg) = [최소검출량(ng)/주입량(μL) × [최종희석부피(mL)/시료량(g)]

3.5. 시험법 확립을 위한 회수율 확인

본 연구에서 개발한 시험법의 정확성과 재현성 및 효율성은 회수율 실험을 통해 확인하였다. 국내 잔류허용기준이 0.05 mg/kg으로 신설 고시된 사과, 배를 포함하여 농산물 대표 시료인 곡류 중 현미, 채소류

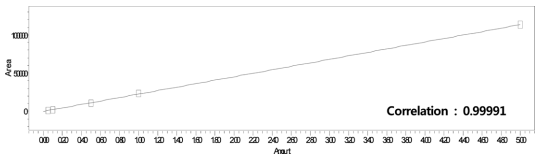

Fig. 3. Calibration curve of pyrifluquinazon standard solution.

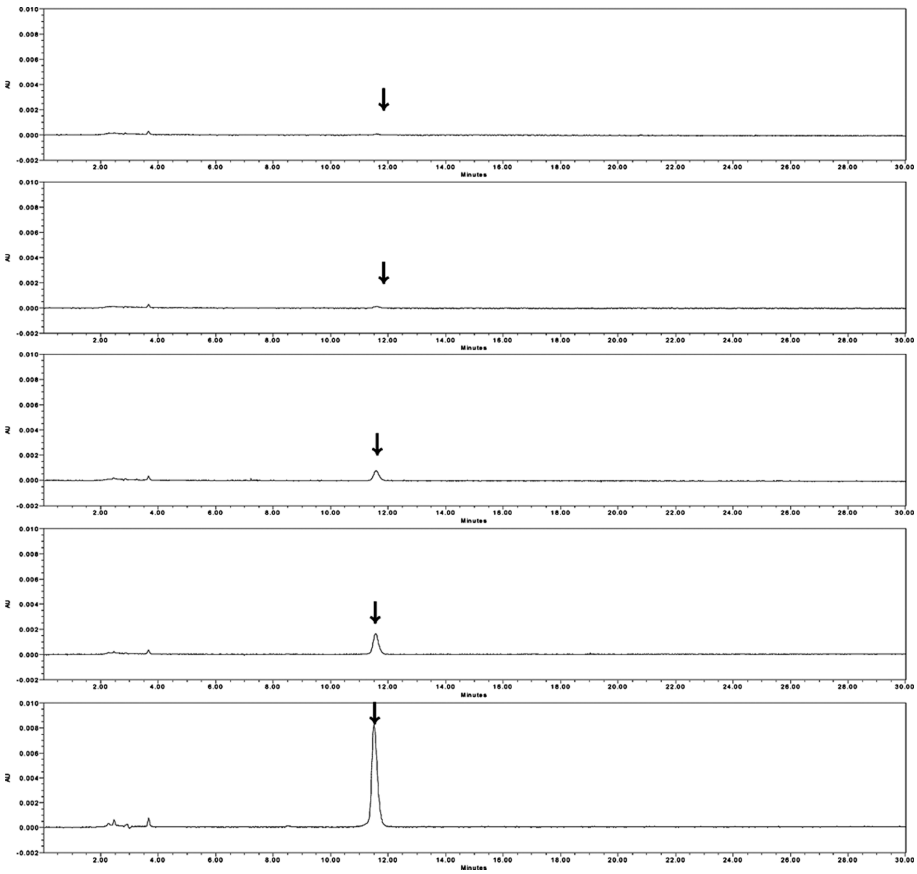

Fig. 4. Chromatogram of pyrifluquinazon standard at A; 0.05 mg/kg, B; 0.1 mg/kg, C; 0.5 mg/kg, D; 1.0 mg/kg, E; 5.0 mg/kg.

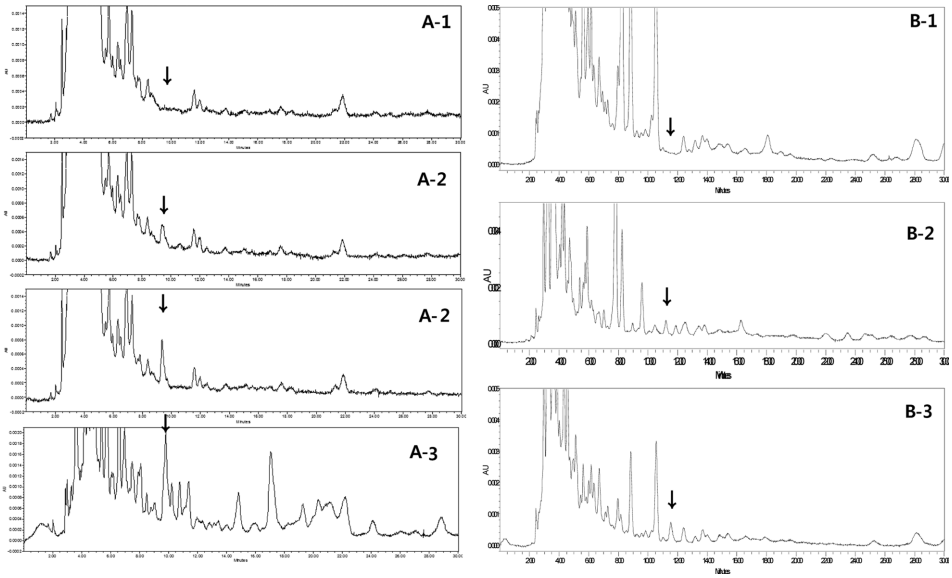

Fig. 5. Chromatograms of apple A-1; control, A-2; at 0.02 mg/kg, A-3; 0.05 mg/kg, A-4; 0.1 mg/kg, soybean B-1; control, B-2; at 0.05 mg/kg B-3; 0.1 mg/kg.

중 고추, 콩류 중 대두에 대해 각각 무처리군과 pyrifluquinazon 표준용액 0.02, 0.05, 0.1 mg/kg (사과, 배) 또는 0.05, 0.1 m/kg (현미, 고추, 대두)로 처리하여 이에 대한 회수율 실험을 수행하였으며, 시험법의 정확성을 확인하기 위해 각 시료 및 농도에 대해 3반복 실시하였다. 농산물은 특성상 간섭물질을 제거하는 것이 매우 어렵다. 본 연구에서도 pyrifluquinazon의 머무름 시간 전후로 다양한 matrix가 존재하였지만 앞서 확립한 추출 및 정제조건을 적용한 결과, pyrifluquinazon이 검출되는 머무름 시간대에는 간섭물질이 존재하지 않아 비교적 안정적 peak를 보여주었다 (*Fig.* 5). 분석 결과, 70.5~107.9% 범위의 회수율과 9.2% 미만의 분석오차를 나타냄으로써 (*Table* 4) 코덱스 가이드라인 (CAC/GL 40)인 회수율 70~120%, 분석오차 10% 미만에 적합함을 보여주었으며,[10] 이를 통해 pyrifluquinazon에 대한 본 시험법의 적합성을 확인할 수 있었다.

3.6. LC-MS를 이용한 시험법의 재확인

LC-MS (Liquid Chromatograph-Mass Spectrometer) 분석은 분석대상 성분의 분자구조로부터 유도되는 분자이온과 주요 fragment ion을 확인함으로써 보다 정확한 정성확인을 가능하게 한다.[11,12] 따라서 본 연구에서 개발한 신규 시험법에 대한 신뢰성과 pyrifluquinazon에 대한 선택성을 검증하기 위해 LC-MS를 이용하여 *Table* 2의 조건에서 본 시험법을 재확인하였다.

Table 3. Selected ion of LC-MS for pyrifluquinazon

Retention time (min)	Molecular weight	Fragment monitored (m/z)
1.59	464	465

Table 4. Results of recoveries for pyrifluquinazon residue

Sample	Spiked (mg/kg)	Recovery* (%)
Apple	0.02	103.8±7.7
	0.05	84.2±2.2
	0.1	70.6±6.4
Pear	0.02	98.8±9.2
	0.05	75.8±6.4
	0.1	70.5±1.4
Hulled rice	0.05	107.9±8.8
	0.1	78.9±4.4
Pepper	0.05	102.1±7.8
	0.1	81.3±8.6
Soybean	0.05	93.6±8.4
	0.1	90.2±6.0

*Mean values of triplicates with standard deviation.

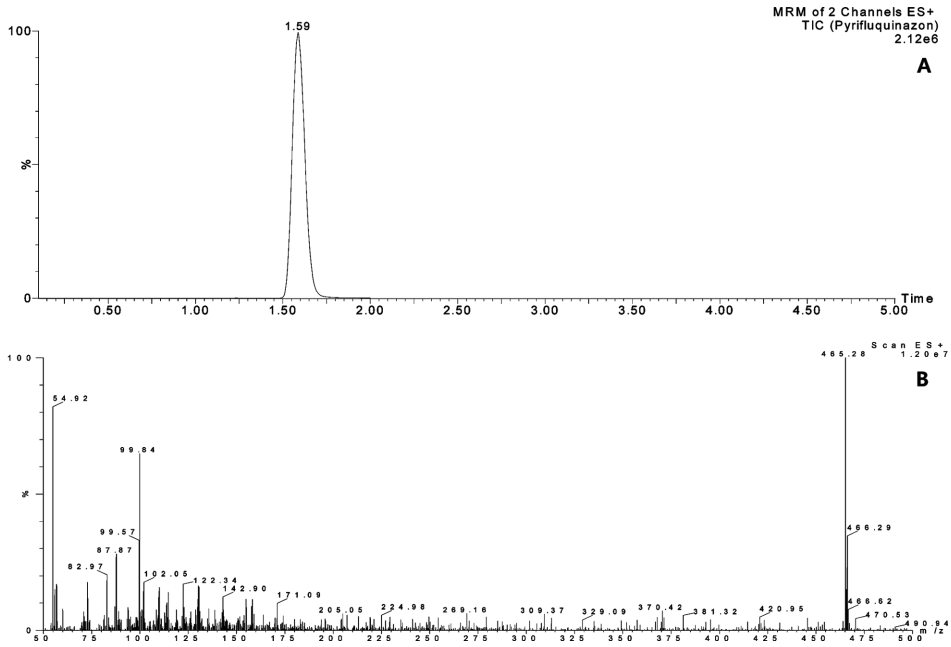

Fig. 6. A; Total ion chromatogram and B; ms spectrum of pyrifluquinazon.

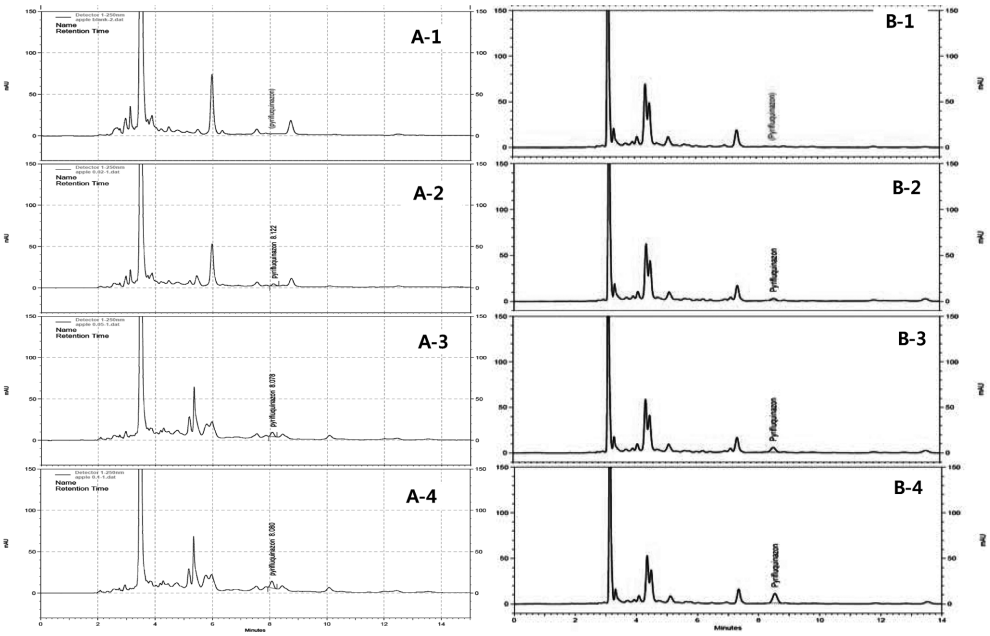

Fig. 7. Chromatograms of apple A-1; control, A-2; at 0.02 mg/kg, A-3; 0.05 mg/kg, A-4; 0.1 mg/kg Apple B-1; control, B-2; at 0.02 mg/kg, B-3; 0.05 mg/kg, B-4 (Kwangju and Daejeon regional FDA).

50~500 m/z 분자량 범위에서 full scan mass spectrum 분석 결과 (*Fig.* 6) 정량을 위한 pyrifluquinazon의 특성이온은 m/z 465가 최적화됨을 알 수 있었다. Pyrifluquinazon의 분자량은 464.3으로 positive조건에서 측정되었으며, 특성이온의 m/z값은 *Table* 3에 나타내었다. 본 시험법의 머무름 시간은 1.59분대이었고, 사과, 배, 현미, 고추 및 대두의 모든 시료에 대해 LC-MS 분석 결과 동일한 머무름 시간대에 peak를 확인함으로써 본 연구에서 개발한 시험법에 대한 높은 신뢰성과 정확성을 확보할 수 있었다.

3.7. 시험법 검증

개발한 시험법의 재현성을 확인하기 위해서는 시험법을 개발한 실험실 이외의 기관에서 시험법 검증이 필요하다. 재현성 확인은 동일한 SOP (Standard Operration Procedure)를 각 기관에 제공하여 동일한 조건에서 이루어지며, 본 연구에서는 광주청, 대전청 2개의 각 지방식약청에서 시험법 검증을 실시하였다. 실험실간 편차 (RSD_R; Relative Standard Deviation on Reproducibility)를 측정함으로써 시험법의 적합성을 판단할 수 있으며, 코덱스 가이드라인 (CAC/GL 40)에서는 RSD_R (%)가 >0.01 mg/kg, ≤1 mg/kg 범위의 농도에서 32% 이하, >0.1 mg/kg 농도의 범위에서 23% 이하이면 실험실 간 재현성이 우수하다고 제시하고 있다. 검증 결과, 사과, 배에 대한 회수율을 측정한 결과 (*Fig.* 7), 75.2~82.3% (광주청), 70.6~88.9% (대전청)의 회수율과 10% 미만의 분석오차를 보였다 (*Table* 5, 6). 본 연구에서의 회수율 결과와 광주청 및 대전청에서의 결과에 대한 RSD_R (%)는 >0.01 mg/kg, ≤0.1

Table 5. Results of recovery for pyrifluquinazon residue (Kwangju Regional FDA)

Sample	Spiked (mg/kg)	Recovery* (%)
Apple	0.02	75.2±6.3
	0.05	82.3±2.8
Pear	0.02	79.5±4.6
	0.05	80.2±3.6

*Mean values of triplicates with standard deviation.

Table 6. Results of recovery for pyrifluquinazon residue (Daejon Regional FDA)

Sample	Spiked (mg/kg)	Recovery* (%)
Apple	0.02	79.6±2.9
	0.05	88.9±6.8
Pear	0.02	81.2±7.7
	0.05	70.6±6.3

*Mean values of triplicates with standard deviation.

mg/kg범위에서 3.40~15.4%로 코덱스 가이드라인 기준인 32% 이하를 나타내어 개발된 시험법이 재현성, 정밀성 측면에서 매우 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2011년도 식품의약품안전처 용역연구개발과제의 연구개발비 지원 (11161식품안034)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. K. Min, Insecticidal activity and feeding behavior of green peach Aphid, *Myzus persicae* against Nano type of Pyrifluquinazon, Master Thesis, Chungnam National University (2011).
2. 農評書, ピリフルキナゾン, Food Safety Commission (2009).
3. Andy Beer: Agrow US EPA to OK Nichino's Pyrifluquinazon (2012) available at http://www.agrow.com/newproducts/US-EPA-to-OK-Nichinos-pyrifluquinazon.
4. Palmer C and Vea E.: IR-4 Ornamental Horticulture Program, Pyrifluquinazon, Crop Safety and Efficacy (2010).
5. The Japan Food Chemical Research Foundation, available at http://www.m5.ws001.squarestart.ne.jp/foundation/search.html
6. 국립농업과학원, 농산물 중 농약잔류분 정의 및 분석방법 정리, avaliable at http://www.naas.go.kr/_Include/down.asp?idx=8608&fileMode=0&dnGubun=1&tg=1
7. GUIDANCE DOCUMENT ON THE DEFINITION OF RESIDUE, OECD Residue Chemistry Export Group.
8. Pyrifluquinazon WG의 작물(사과) 잔류성 시험 보고서 요약본, ㈜ 경농(2008).
9. 이영득: 식품공전 잔류농약 분석법 실무해설서 (2012)
10. Codex Alimentarius Commission, Guidelines on good laboratory practice in residue analysis. CAC/GL 40-1993. Rome. Italy (2003).
11. S. J. Lee, Y. H. Kim, L. W. Song, Y. S. Hwang, J. D. Lim, E. H. Sohn, M. H. Im, J. A. Do, J. H. Oh, K. S. Kwon, J. K. Lee, Y. D. Lee and M. G. Choung: Development of analytical method for Fenoxycarb, Pyriproxyfen and Methoprene residues in agricultural commodities using HPLC-UVD/MS, *Korean Journal of Pesticide Science*, **15**(3), 254-268 (2011).
12. C. H. Kwon, M. H. Chang, M. H. Im, D. I. Choi, S. C. Jung, J. Y. Lee, Y. D. Yu, J. O. Lee and M. K. Hong: Determination of mandipropamid residues in agricultural commodities using high-performance liquid chromatography with mass spectrometry, *Anal. Sci. Technol*, **21**(6), 518-525 (2008).