

GC-ECD를 이용한 flutianil 잔류량 분석법 개발 및 확인

권지은 · 도정아 · 박혜진 · 이지영 · 조운제 · 오재호 · 이규식 · 이상재 · 장문익*
식품의약품안전처 식품의약품안전평가원 식품위해평가부

Development and Validation of an Analytical Method for Flutianil Residue Identification Using Gas Chromatography-Electron Capture Detection

Ji-Eun Kwon, Jung-Ah Do, Hyejin Park, Ji-Young Lee, Yoon-Jae Cho,
Jae-Ho Oh, Gyu-Seek Rhee, Sang-Jae Lee, and Moon-Ik Chang*

Food Safety Evaluation Department, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, MFDS

Abstract A sensitive and simple analytical method to identify flutianil residues in agricultural commodities was developed and validated using gas chromatography-electron capture detection (GC-ECD) and mass spectrometry (GC-MS). The flutianil residues were extracted with acetonitrile, partitioned with dichloromethane, and then purified using a silica solid-phase extraction (SPE) cartridge. The method was validated using pepper, sweet pepper, mandarin, hulled rice, soybean, and potato spiked with 0.02 or 0.2 mg/kg flutianil. The average recovery of flutianil was 76.5-108.0% with a relative standard deviation of less than 10%. The limit of detection and limit of quantification were 0.004 and 0.02 mg/kg, respectively. The result of recoveries and relative standard deviation were in line with Codex Alimentarius Commission Guidelines (CAC/GL 40). These results show that the method developed in this study is appropriate for flutianil identification and can be used to maintain the safety of agricultural products containing flutianil residues.

Keywords: flutianil, fungicide, GC-ECD, GC-MS, agricultural commodities

서 론

농약은 농산물의 재배, 저장 시 병해충으로 인한 피해를 줄이고 수확량 증가, 생산비 감소, 노동력 절감 등에 기여한다(1). 그러나 작물에 살포된 농약은 그 특성이나 환경 조건에 따라 감소하지만 일부는 작물에 잔류하여 인체에 위해를 일으킬 수 있기 때문에(2) 각 농약에 대해 안전사용 기준이 설정되어 있더라도 국내 유통 농산물에 잔류할 수 있는 농약의 지속적인 모니터링이 필요하며 특히 신규 등록되는 농약의 경우에는 특성에 맞는 최적의 시험법 개발이 요구된다. 2013년 신규 등록 농약인 flutianil ((Z)-3-[2-fluoro-5-(trifluoromethyl)phenylthio]-2-[3-(2-methoxyphenyl)-1,3-thiazolidin-2-ylidene]acetonitrile)은 일본 Otsuka Agritechno사에서 개발한 thiazolidine계 살균제로 고추, 오이, 가지, 수박, 멜론, 호박, 딸기, 장미 등의 흰가루병에 대하여 높은 방제효과를 나타낸다(3). 분자량은 426.5, 증기압이 1.3×10^{-5} Pa (25°C), *n*-octanol/water 분배계수(log P_{ow} , 25°C)가 2.9로 상대적으로 중간극성 또는 비극성의 물리화학적 특성을 나타내며(4), 전자친화성 그룹에 속하는 fluoride (F)기를 4개 가지는 구조이다(Fig. 1). 유럽과 일본은 2009년에 flutianil 사용을 등록하였으며, 국내에서는

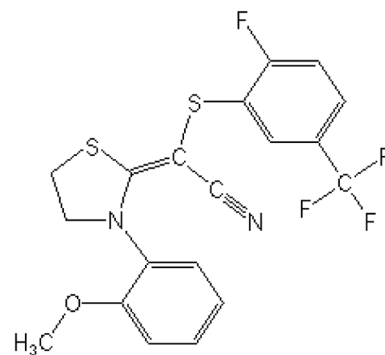


Fig. 1. Structure of flutianil.

flutianil의 가루병에 대한 농약품목등록시험, 약효약해시험, 제품 독성시험, 잔류시험 등을 거쳐 2012년에 사용 등록을 신청하였다. 국내의 독성평가결과, 장기적으로 노출되더라도 인체에 대한 안전성이 높은 것으로 나타났고, 식물체내 대사시험, 작물잔류시험에서는 약제 성분이 식물체에서 빠르게 분해되어 작물 잔류 정도가 낮으며 동물의 체내에서도 빠르게 대사, 배설됨을 확인하였다(5). 현재 국내 일일섭취허용량(acceptable daily intake, ADI)은 식품의약품안전처에서 2013년에 2.49 mg/kg b.w./day로 설정하였다(6). Codex (Codex Alimentarius Commission, 국제식품규격위원회), 미국, 유럽에서는 현재 flutianil에 대한 기준이 설정되지 않았으나 일본에서는 오이, 수박, 딸기 등의 작물에 대해 잔류허용기준(maximum residue limit, MRL)이 설정되어 있다(7). 국내에서는 고추, 피망, 오이, 참외에 잔류허용기준 설정이 추진 중인 신규농약으로 현재 이를 검사할 수 있는 분석법이 없으므로 본 연

*Corresponding author: Moon-Ik Chang, Food Safety Evaluation Department, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, MFDS, Cheongwon, Chungbuk 363-700, Korea
Tel: 82-43-719-5305
Fax: 82-43-719-5300
E-mail: jado@korea.kr
Received July 2, 2013; revised October 17, 2013;
accepted November 14, 2013

Table 1. GC-ECD operating conditions for the determination of flutianil residue

Instrument	GC-ECD (Agilent 6890, Agilent, USA)
Column	DB-5 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)
Carrier gas (Flow rate)	N ₂ , 1 mL/min
Oven temperature	200°C→5°C/min→290°C (10 min)
Injector temperature	260°C
Detector temperature	280°C
Injection volume	1 μL

Table 2. GC-MS conditions for the determination of flutianil residue

Instrument	GC-MS (Agilent Technologies 5973MSD, Agilent, USA)
Column	DB-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)
Carrier gas (Flow rate)	N ₂ , 1 mL/min
Oven temperature	200°C→5°C/min→290°C (10 min)
Injector temperature	260°C
Interface temperature	280°C
Injection volume	1 μL

구에서는 flutianil의 사용으로 인해 국내 유통 농산물에 잔류할 수 있는 flutianil의 안전관리를 위해 잔류분석 시험법을 확립하고자 하였다.

재료 및 방법

시약 및 재료

Flutianil 표준품(99.04%)은 Otsuka Agritechno사 (Tokyo, Japan)에서 제공받아 사용하였고, HPLC grade의 acetone, dichloromethane, *n*-hexane, acetonitrile 등 용매는 Merck (Darmstadt, Germany)에서 구입하여 사용하였다. SPE-silica 카트리지(Waters-certified Sep-Pack Silica Vac 6 cc, 1 g)는 Waters (Milford, MA, USA)로부터 구입하였고, sodium sulfate anhydrous, sodium chloride는 Wako (Osaka, Japan)에서 구입하여 사용하였다. 검체는 국내 유통 중인 고추, 피망, 감귤, 감자, 현미, 대두를 구입하여 균질화한 후 -50°C에서 보관하여 사용하였다. 표준원액은 flutianil 표준품 20.19 mg을 acetone 20 mL에 용해하여 1,000 μg/mL (1,000 ppm)으로 제조하였으며, 이를 acetone으로 희석하여 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 μg/mL의 표준용액을 제조하여 실험에 사용하였다.

추출 및 정제

검체 20 g에 acetonitrile 100 mL를 가하여 추출한 후 부흐너 깔때기로 흡인여과하였으며, acetonitrile 40 mL로 씻어내려 상기 여액과 합친 후 1 L 분액깔때기에 옮겼다. 여기에 증류수 250 mL, 포화식염수 30 mL, dichloromethane 150 mL를 가한 후 5분간 진탕하고 유기용매층을 sodium sulfate anhydrous 15 g에 통과시켜 탈수하였고, 다시 dichloromethane 50 mL를 가하여 위의 과정을 반복한 후 둥근 플라스크에 취하여 감압 농축하였다. 농축하여 건조한 검체를 *n*-hexane 3 mL로 용해하여 정제과정에 사용하였으며, *n*-hexane 10 mL로 활성화시킨 SPE-silica 카트리지에 loading

한 후 이를 acetone/*n*-hexane 혼합액(5/95, v/v) 10 mL로 씻어내고, acetone/*n*-hexane 혼합액(30/70, v/v) 10 mL로 용출시켜 받은 후 40°C 이하에서 감압농축하여 acetone 2 mL로 재용해하여 시험용액으로 사용하였다.

기기분석

Flutianil 분석을 위해 GC-ECD (gas chromatography-electron capture detection, Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA)를 사용하였으며, Table 1에 기기분석 조건을 나타내었다. 분석법의 신뢰성을 확보하기 위해 GC-MS (Agilent Technologies)을 이용하여 Table 2에 나타난 기기분석 조건에서 재확인 과정을 수행하였다.

결과 및 고찰

GC 분석조건 확인

Flutianil은 분자량이 426.5이고 증기압이 1.3×10^{-5} Pa (25°C)로 휘발성이 높다. Log P_{ow}는 2.9 (25°C)로 상대적으로 중간 극성 또는 비극성의 화합물이며(4), 분자 구조상 전자포화원자를 fluoride (F)기를 4개 가지고 있어 flutianil 분석을 위해 유기 할로젠 화합물에 적합한 검출기기인 GC-ECD를 분석기기로 선정하였다. 또한 칼럼은 flutianil이 비극성에 가까운 중간극성의 특징을 가지고 있는 것을 고려하여 기체크로마토그래프에서 여러 종류의 시료에 범용적으로 사용할 수 있는 비극성 칼럼인 DB-5를 사용하였다. Flutianil 분석 시 고추, 피망, 감귤, 현미, 대두, 감자 시료의 간섭물질과 겹치지 않는 머무름 시간을 확인하기 위해서 GC 칼럼의 승온 온도를 다양하게 조절하였으며, 200°C에서 분당 5°C씩 증가시켜 290°C에서 10분간 유지시키는 조건에서 flutianil의 우수한 분리능을 보여주었고, 18분대에서 안정적인 머무름 시간을 확인하였다.

추출, 분배 및 정제과정의 확립

Flutianil의 최적 추출 용매 선정을 위해 acetone, acetonitrile, methanol을 가지고 추출 효율을 비교하였다. 세 용매 모두 추출 효율은 95% 이상으로 좋았지만, methanol의 경우 돌비현상이 심하고 감압여과시 용매의 특성상 농축시간이 많이 소요되는 단점을 가지고 있으며 acetone의 경우, 추출 시 색소 및 지방 성분이 다량 추출되어 간섭물질 제거에 어려움을 가지고 있기 때문에 본 실험에서는 공추출물이 적고 추출 효율도 높은 acetonitrile을 추출 용매로 선정하였다. 첫 번째 정제과정에서는 액-액 분배법으로 dichloromethane 용매를 사용하여 극성의 간섭물질을 제거하였고, 두 번째 정제과정에서는 잔류농약 분석에 있어 널리 이용되고 있는 florisil, silica, amino-propyl 카트리지로 flutianil의 *n*-octanol/water 분배계수(log P_{ow}, 25°C)가 2.9임을 고려하여 acetone/*n*-hexane, ethyl acetate/*n*-hexane, dichloromethane/*n*-hexane (10/90, v/v)과 acetone/*n*-hexane, ethyl acetate/*n*-hexane, dichloromethane/*n*-hexane (30/70, v/v)의 용매 조성으로 정제 효율을 비교해 본 결과(Table 3), silica 카트리지가 florisil, amino-propyl 카트리지보다 높은 회수율을 보여 silica 카트리지를 본 실험의 정제 카트리지로 선택하였으며, 보다 효과적인 정제 효율을 알아보기 위해 용매의 극성도를 순차적으로 조절하여 정제 실험을 추가로 실시하였다. ① acetone/*n*-hexane (5/95, v/v), ② acetone/*n*-hexane (15/85, v/v), ③ acetone/*n*-hexane (20/80, v/v), ④ acetone/*n*-hexane (25/75, v/v), ⑤ acetone/*n*-hexane (30/70, v/v)으로 세분화하여 각 용매 조성에 대해 5 mL씩 4개의 fraction을 받아 정제 테스트를 진행한 결과 ① 0%, ② 103.1%, ③ 82.3%, ④ 70.32%, ⑤ 93.5%로 ②

Table 3. Comparisons of SPE cartridge for flutianil analysis

Solvent	Ratio	Fraction	Florisol (%)	Silica (%)	NH ₂ (%)
Acetone/ <i>n</i> -hexane	10/90	1 (loading 3 mL)	-	-	-
		2 (5 mL)	-	-	-
		3 (5 mL)	46.1	-	-
		4 (5 mL)	28.2	12.8	63.3
		5 (5 mL)	6.1	66.7	29.0
Total			80.4	79.5	92.3
Acetone/ <i>n</i> -hexane	30/70	1 (loading 3 mL)	-	-	-
		2(5 mL)	70.1	91.6	87.6
		3(5 mL)	4.9	10.1	5.9
		4(5 mL)	5.0	-	-
		5(5 mL)	5.2	-	-
Total			85.2	101.7	93.5
Ethyl acetate/ <i>n</i> -hexane	10/90	1 (loading 3 mL)	-	-	-
		2(5 mL)	-	-	-
		3(5 mL)	-	-	-
		4(5 mL)	-	-	-
		5(5 mL)	6.4	-	-
Total			6.4	-	-
Ethyl acetate/ <i>n</i> -hexane	30/70	1 (loading 3 mL)	-	20.1	-
		2(5 mL)	62.3	78.2	-
		3(5 mL)	11.8	6.3	42.0
		4(5 mL)	5.2	-	41.7
		5(5 mL)	-	-	7.5
Total			79.3	94.6	91.2
Dichlormethane/ <i>n</i> -hexane	10/90	1 (loading 3 mL)	-	-	-
		2(5 mL)	-	-	-
		3(5 mL)	-	-	-
		4(5 mL)	-	-	-
		5(5 mL)	-	-	4.3
Total			-	-	4.3
Dichlormethane/ <i>n</i> -hexane	30/70	1 (loading 3 mL)	-	-	-
		2(5 mL)	-	-	7.3
		3(5 mL)	-	-	82.7
		4(5 mL)	-	-	-
		5(5 mL)	-	-	-
Total			-	-	90.0

와 ⑤에서 90% 이상의 높은 회수율을 보였고, 이 중 용출시간 및 용매 사용량을 고려하여 두 번째 fraction에서 대부분 회수되는 ⑤를 용출용매로 선택하였다(Table 4). 따라서 acetone/*n*-hexane (5/95, v/v) 10 mL로 카트리지를 세척한 다음 acetone/*n*-hexane (30/70, v/v) 10 mL로 용출시켜 간접 물질을 최대한 제거한 후 flutianil을 효과적으로 정제해낼 수 있었다.

표준곡선의 직선성 및 상관계수

Acetone으로 희석하여 제조한 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 µg/mL의 표준용액을 위에서 제시한 GC 분석조건으로 측정된 결과, 표준곡선의 상관계수(R²)는 0.999로 양호한 직선성을 나타냄을 확인하였다(Fig. 2).

검출한계와 정량한계

본 연구에서 확립한 분석조건에서의 flutianil에 대한 분석기기의 검출한계(LOD, limit of detection)와 정량한계(LOQ, limit of quantitation)를 구하였다. 검출한계는 최소 검출량이 0.04 ng (S, signal/N, Noise=3)이었고 아래의 계산식에 따라 0.004 mg/kg으로 나타났으며, 정량한계는 최소 검출량이 0.2 ng (S/N=10)으로 아래의 계산식에 따라 0.02 mg/kg으로 나타났다. 국내 정량한계 범위는 국제기준을 수용하고 있으며, 유럽연합에서 규정하고 있는 분석법의 정량한계 기준에 따르면 본 시험법의 정량한계인 0.02 mg/kg이 국제 기준에 적합함을 확인할 수 있었다(4).

LOD 및 LOQ(mg/kg)

$$=(\text{최소검출량}(\text{ng})/\text{주입량}(\mu\text{L}))\times(\text{최종희석부피}(\text{mL})/\text{시료량}(\text{g}))$$

Table 4. Comparisons of elution solvents for flutianil analysis

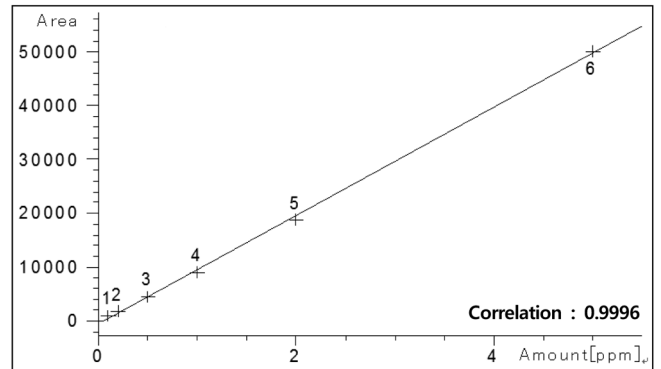
Solvent	Ratio	Fraction	Silica (%)
<i>n</i> -hexane	100	1 (loading 3 mL)	-
		2 (5 mL)	-
		3 (5 mL)	-
		4 (5 mL)	-
		5 (5 mL)	-
Total			-
Acetone/ <i>n</i> -hexane	5/95	1 (loading 3 mL)	-
		2 (5 mL)	-
		3 (5 mL)	-
		4 (5 mL)	-
		5 (5 mL)	-
Total			-
Acetone/ <i>n</i> -hexane	15/85	1 (loading 3 mL)	-
		2 (5 mL)	-
		3 (5 mL)	82.53
		4 (5 mL)	20.57
		5 (5 mL)	-
Total			103.1
Acetone/ <i>n</i> -hexane	20/80	1 (loading 3 mL)	-
		2 (5 mL)	5.00
		3 (5 mL)	76.78
		4 (5 mL)	3.49
		5 (5 mL)	-
Total			85.27
Acetone/ <i>n</i> -hexane	25/75	1 (loading 3 mL)	-
		2 (5 mL)	46.95
		3 (5 mL)	23.37
		4 (5 mL)	-
		5 (5 mL)	-
Total			70.32

분석법 확립을 위한 회수를 확인

분석법의 정확성과 재현성 및 효율성을 확인하기 위해 국내 잔류허용기준 예정작물인 고추, 피망, 포함하여 농산물 대표 시료인 곡류 중 현미, 과일류 중 감귤, 서류 중 감자, 콩류 중 대두에 대해 본 연구에서 개발한 분석법에 의해 정량한계 및 정량한계의 10배의 두 수준, 5반복 회수를 실험을 수행하였다. 실험에 적용한 모든 시료에서 flutianil의 머무름 시간대에 방해 peak가 존재하지 않아 본 분석법은 방해물질에 대한 간섭을 받지 않는 것으로 확인되었으며(Fig. 3), 측정 결과, 76.5-107.9% 범위의 회수율과 8.8 미만의 분석오차를 나타냄으로써(Table 5) 코덱스 가이드라인(Codex Alimentarius Commission Guideline, CAC/GL 40)인 회수율 70-120%, 분석오차 10 미만에 적합함을 보여주었다(8-10). 이러한 결과는 효율 비교를 통한 추출 용매의 선택과 약제 특성에 맞게 극성도를 조절하여 다양한 정제 실험을 하여 최적의 정제법을 선택하였기 때문이라고 판단된다.

GC-MS를 이용한 분석법의 재확인

질량분석기는 분석대상 성분의 분자구조로부터 유도되는 분자이온과 주요 fragment ion을 확인함으로써 보다 정확한 정성확인을 가능하게 한다(11-13). 본 연구에서 확립된 시험법을 이용하여

**Fig. 2. Calibration curve of flutianil standard solution.****Table 5. Results of recovery for flutianil residue**

Sample	Fortification (mg/kg)	Recovery±RSD ¹⁾ (%)	LOQ (mg/kg)
Pepper	0.02	96.32±0.84	0.02
	0.2	103.07±2.89	
Sweet pepper	0.02	100.45±2.58	
	0.2	107.93±5.04	
Mandarin	0.02	107.97±7.50	
	0.2	83.46±8.79	
Hulled rice	0.02	107.81±3.17	
	0.2	106.79±2.94	
Soybean	0.02	95.74±7.31	
	0.2	80.71±7.80	
Potato	0.02	76.53±3.23	
	0.2	81.35±4.87	

¹⁾Mean values of triplicates with relative standard deviation.

분석된 잔류분의 신뢰성을 확보하기 위해 재확인 과정을 수행하였다. 검체 중 flutianil의 재확인을 위해 GC-MS의 ion source에서 제공되는 70 eV의 electron beam으로 도입된 중성의 검체 화합물을 피폭시켜 분자 양이온(M⁺)과 분자의 일부가 떨어져 나가 fragment의 양이온이 생성되는 원리를 이용하여 분석하였으며, 분자량 범위 50-500 m/z의 scan mode에서 분자량이 426.5, exact mass가 426.0인 flutianil 표준용액(1 µg/mL)을 주입하여 total ion chromatogram (TIC)과 mass spectrum을 확인하여 최적 특성이온을 선정하였다. Flutianil 구조 중 탄소(C)와 황(S)의 단일결합이 끊어짐(426 m/z→231 m/z)을 예측할 수 있고, spectrum을 분석한 결과 flutianil은 231 m/z, 200 m/z에서 최적화됨을 알 수 있었고 이 때 위의 조건으로 분석한 결과 flutianil의 머무름 시간은 17.2 분이었다(Fig. 4).

요 약

Flutianil은 흰가루병에 높은 방제효과를 가지는 thiazolidine계 살균제로서 고추, 피망, 오이, 참외에 대해 flutianil의 사용등록이 신청됨에 따라 농산물 중 flutianil 잔류량을 측정하기 위한 검사법을 개발하였다. Flutianil 잔류물은 acetonitrile로 추출하여 포화 식염수와 dichloromethane을 이용한 액-액분배과정을 수행하였고, silica 카트리지를 이용하여 clean-up을 실시한 후 GC-ECD를 통해 기기분석을 수행하였으며, GC-MS로 재확인하였다. flutianil 표

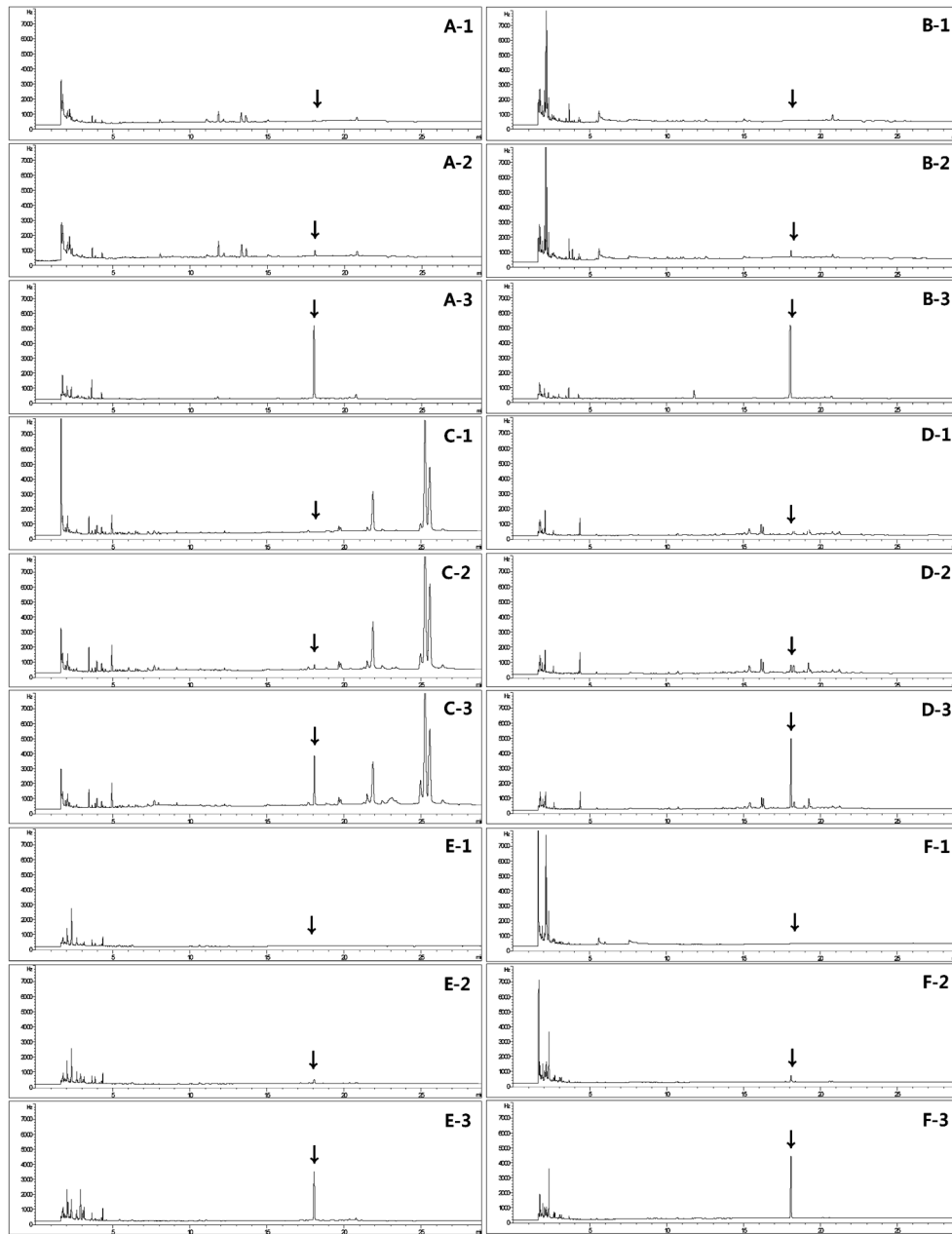


Fig. 3. Chromatograms of pepper A-1; control, A-2; at 0.02 mg/kg, A-3; 0.2 mg/kg, sweet pepper B-1; control, B-2; at 0.02 mg/kg, B-3; 0.2 mg/kg, mandarin C-1; control, C-2; at 0.02 mg/kg C-3; 0.2 mg/kg hulled rice D-1; control, D-2; at 0.02 mg/kg D-3; 0.2 mg/kg potato E-1; control, E-2; at 0.02 mg/kg E-3; 0.2 mg/kg soybean F-1; control, F-2; at 0.02 mg/kg F-3; 0.2 mg/kg.

준품의 직선성은 상관계수(R^2)가 0.999이상으로 우수하였고 고추, 피망, 감귤, 감자, 현미, 대두에 대한 flutianil의 회수율을 측정 한 결과, 76.5-108.0%의 범위로 10% 미만의 표준오차를 나타내었으며, 분석법의 검출한계는 0.004 mg/kg, 정량한계 0.02 mg/kg이었다. 이는 코덱스 가이드라인(CAC/GL 40)인 회수율 70-120%, 분석오차 10 미만에 적합함을 보여주어 분석법의 정확성을 확인하였다. 본 연구에서 개발한 시험법은 flutianil 분석을 위한 신속, 정확한 시험법으로, 국내에서 유통되는 농산물 중 flutianil 잔류물의 안전관리를 위한 공정시험법으로 활용될 예정이다.

감사의 글

본 연구는 2013년도 식품의약품안전처 연구개발과제의 연구개발비 지원(13161식품안001)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Lee YJ, Choe WJ, Lee HJ, Shin YW, Do JA, Kim WS, Choi

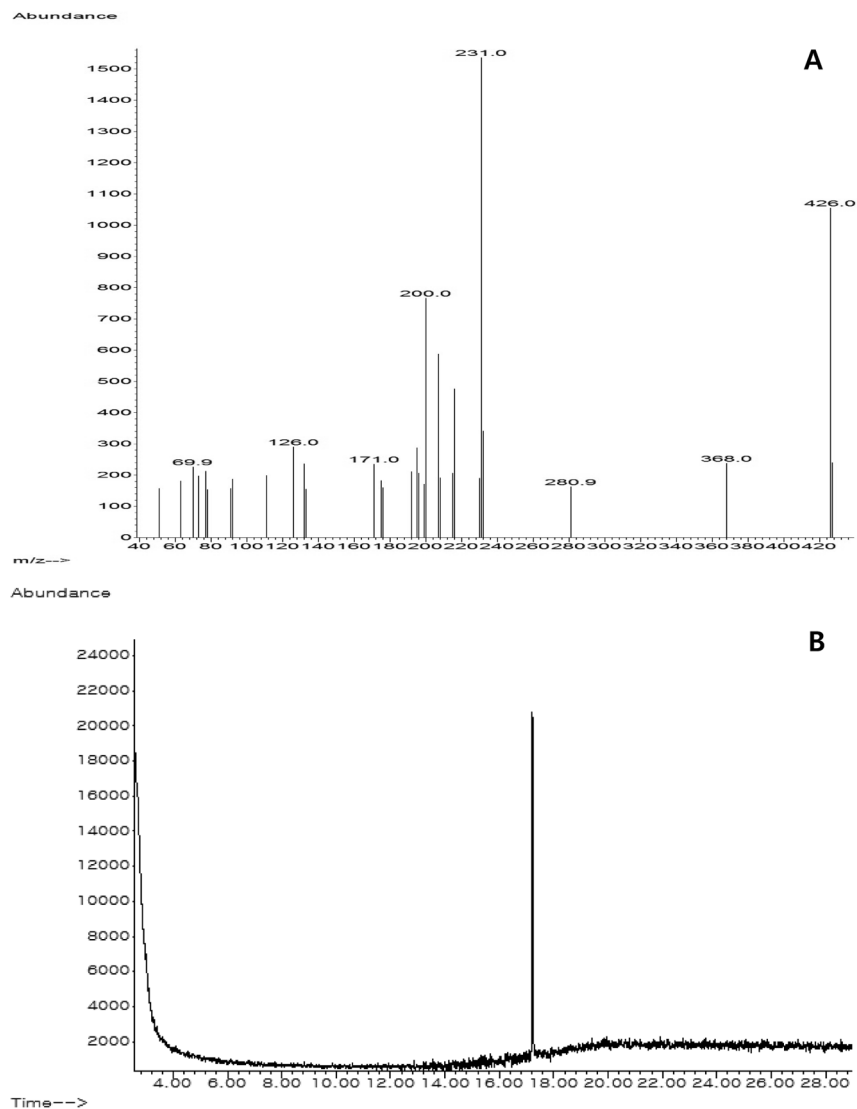


Fig. 4. Total ion chromatogram (A) and MS spectrum of flutianil (B).

- DM, Chae KR, Kang CS. Research on pesticides residue in commercial agricultural products in 2009. *J. Fd Hyg. Safety* 25: 192-202 (2010)
- Kim JB, Song BH, Jeon JC, Lim GJ, Lim YB. Effects of sprayable formulations on pesticide adhesion and persistence in several crops. *Korean J. Pestic. Sci.* 1: 35-40 (1997)
 - Korea Crop Protection Association. *Agrochemicals Use Guide Book*. Available from <http://www.koreacpa.org/new/sub.html?sub=2>. Accessed May 29, 2013.
 - Lee YD. *Practical book of Korea Food Code pesticide residue analysis method*. 3rd ed. KFDA, Cheongwon, Korea. pp. 22-23 (2012)
 - National Academy of Agricultural Science. *Setting of Flutianil ADI*. National Academy of Agricultural Science, Suwon, Korea. pp. 7-8 (2012)
 - Ministry of Food and Drug Safety. *Pesticide residue database*. Available from http://fse.foodnara.go.kr/residue/pesticides/pesticides_info.jsp Accessed May 24, 2013.
 - The Japan Food Chemical Research Foundation. *Maximum Residue Limits (MRLs) list of agricultural chemicals in foods*. Available from <http://www.ffcr.or.jp/zaidan/ffcrhome.nsf/TrueMainE?OpenFrameSet> Accessed May 20, 2013.
 - Codex Alimentarius Commission, *Guidelines on good laboratory practice in residue analysis*, CAC/GL 40-1993, Rome, Italy (2003)
 - Yang YS, Seo JM, Kim JP, Oh MS, Chung JK, Kim ES. A survey on pesticide residues of imported agricultural products circulated in Gwangju. *J. Fd Hyg. Safety* 21: 52-59 (2006)
 - Kwon SM, Park EH, Kang JM, Jo HC, Jin SH, Yu PJ, Ryu BS, Jeong GH. Pesticide residues survey on agricultural products before auction at whole market in Busan area during 2006-2008. *Korean J. Pestic. Sci.* 14: 86-94 (2010)
 - Lee SJ, Kim YH, Song LW, Hwang YS, Lim JD, Sohn EH, Im MH, Do JA, Oh JH, Kwon KS, Lee JK, Lee YD, Choung MG. Development of analytical method for fenoxycarb, pyriproxyfen and methoprene residues in agricultural commodities using HPLC-UVD/MS. *Korean J. Pestic. Sci.* 15: 254-268 (2011)
 - Kwon CH, Chang MH, Im MH, Choi DI, Jung SC, Lee JY, Yu YD, Lee JO, Hong MK. Determination of mandipropamid residues in agricultural commodities using high-performance liquid chromatography with mass spectrometry. *J. Anal. Sci. Technol.* 21: 518-525 (2008)
 - Do JA, Kwon JE, Kim MR, Lee EM, Kuk JH, Kwon KS, Oh JH. Development and validation of an analytical method for the determination of lepimectin residues by HPLC-PDA. *J. Anal. Sci. Technol.* 26: 142-153 (2013)