

HPLC를 이용한 벌꿀 중 플루메쓰린 분석

원소영 · 정영지 · 이휘재 · 장혜숙 · 반경녀 · 강호일 · 김소희★

부산지방식품의약품안전청 시험분석센터

(2009. 9. 24. 접수, 2009. 11. 11. 승인)

Determination of residual flumethrin in honey products by HPLC

So-Young Won, Young-Ji Jeong, Hwee-Jae Lee, Hye-Sook Chang,

Kyeong-Nyeo Bahn, Ho-IL Kang and So-Hee Kim★

Center for Food & Drug Analysis, Busan Regional KFDA.

(Received September 24, 2009; Accepted November 11, 2009)

요 약: 벌꿀에 잔류하는 플루메쓰린을 분석하기 위하여 HPLC를 이용한 신속·정확한 시험법을 확립하였으며, 확립한 시험법을 사용하여 수입 및 국내 유통 중인 벌꿀에 대한 플루메쓰린 잔류량을 조사하였다. 균질화한 시료를 증류수와 아세트니트릴에 녹여 추출한 다음 실리카 카트리지를 사용하여 헥산과 디클로로메탄 혼합액(55:45)으로 용출시켜 정제한 후 HPLC로 분석하였다. 이동상으로는 85% 아세트니트릴을 사용하였으며, 검출파장은 266 nm로 하였다. 회수율은 90.2-97.8%, 검출한계는 0.003 mg/kg으로, 확립된 시험법은 직선성, 정밀성, 정확성을 측정하여 검증하였다. 국내 유통 중인 수입꿀 12건 및 국산꿀 118건을 대상으로 잔류하는 플루메쓰린을 분석한 결과 모두 검출한계 이하로 조사되었다.

Abstract: A new quantitative analytical method has been established for the rapid determination of flumethrin in honey products using high performance liquid chromatography (HPLC). Sample was dissolved and extracted in the mixture of water and acetonitrile (1:2). The extracts were purified with silica cartridge eluted by the mixture of hexane and dichloromethane (55:45) and analyzed at 266 nm using HPLC. The percentage recovery of flumethrin spiked in sample was found to be 90.2-97.8% and the limit of detection is 0.003 mg/kg. We validated the method for the linearity, the precision and the reproducibility. We investigated the residues of flumethrin in honey products retailed in market using the established method. Flumethrin was not detected at all among 130 samples of honey.

Key words: flumethrin, honey, mite, acaricide, HPLC

1. 서 론

벌꿀의 생산은 경제적 측면에서 볼 때 전체 양봉산업 중 약 20%를 차지하고 있으며, 그 수요도 지속적

으로 증대되고 있다. 최근 더욱 커지는 양봉 산업에서는, 수입된 꿀벌로부터 감염된 꿀벌응애(*Varroa jacobsoni*)를 비롯하여 중국가시응애(*Tropilaelaps clareae*) 및 작은꿀벌응애 등이 꿀벌의 애벌레, 번데기 그리고

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)51-610-6221 Fax : +82-(0)51-610-6199

E-mail : soheekim@kfda.go.kr

큰 벌에 기생하여 체액을 빨아 먹음으로 인하여 꿀벌의 정상적인 발육을 못하게 하고 심한 경우 봉군의 멸망 상태에 이르게 될 정도로 양봉 산업에 심각한 피해를 주고 있다.¹⁻³ 이러한 꿀벌에 발생하는 응애를 구제하고 치료하기 위하여 양봉 농가에서는 응애 구제약을 사용해 오고 있으며, 우리나라에서는 플루발리네이트(*fluvalinate*), 플루메쓰린(*flumethrin*), 코마포스(*coumaphos*) 및 아미트라즈(*amitraz*) 등을 비롯하여 16종의 약제가 양봉용 동물용의약품으로 허가되어 사용해 오고 있는 실정이다.^{4,7-8}

이러한 응애구제약 중 플루메쓰린(*(RS)- α -cyano-4-fluoro-3-phenoxybenzyl (1RS,3RS; 1RS,3SR)-(EZ)-3-(β ,4-dichlorostyryl)-2,2-dimethylcyclopropane carboxylate*)은 꿀벌응애(*Varroa jacobsoni*)를 비롯한 응애 등을 구제하기 위하여 사용되는 pyrethroid계 살충제로, 상업적으로는 Baybarol 이라는 약제로 판매되어 양봉 농가에서 많이 사용되고 있다(*Fig. 1*). 이 약제는 벌통 내 소비와 소비 사이에 설치하여 꿀벌의 접촉에 의하여 응애가 구제되거나 소비 사이에 플루메쓰린이 함유된 분무액을 뿌려서 구제하는 방법으로 사용된다. 플루메쓰린에 대한 독성은 반수치사량(*oral*)이 Rats-258 mg/kg bw이며 일일 최대 섭취 허용량은 0.004 mg/kg/day로 중간독성을 내는 비변이원성 물질로,⁹ 일반적으로 유기용매에 잘 녹으며, pH가 10이상인 수용액에서 분해가 일어나는 것이 특징이며¹⁰ 특히, 수생 무척추동물에 독성이 강하여 사용 후 폐기 시 주의가 요구되는 약제이다.

이렇게 꿀벌의 응애 구제를 위하여 지속적으로 사용해 온 약제는 약제 저항성이 유발되어 그 사용량이 점점 더 증가되고 있는 실정이며, 그로 인하여 벌꿀을 비롯한 양봉 산물 내에 이러한 약제가 잔류하게 되는 문제가 야기되어⁷ 그 피해는 벌꿀 및 양봉 산물을 섭취하는 사람에게도 영향을 미칠 수 있게 되었다.¹¹ 호주와 일본은 벌꿀에 잔류하는 동물용의약품에 대한 잔류허용기준을 플루발리네이트 및 플루메쓰린에 대하여 각각 0.05 mg/kg과 0.005 mg/kg로 기준을 정하고 있으며, 이탈리아와 독일은 0.01 mg/kg으로 기준을

정하고 있다. 현재 우리나라에서는 벌꿀에 잔류하는 동물용의약품에 대한 잔류허용기준을 아미트라즈(*amitraz*) 및 코마포스(*coumaphos*)에 대하여 각각 0.2 mg/kg, 0.1 mg/kg, 플루발리네이트(*fluvalinate*) 및 플루메쓰린(*flumethrin*)에 대하여 각각 0.05 mg/kg, 0.01 mg/kg으로 정하고 있다.¹²

이러한 응애구제약에 대한 일반적인 분석은 ECD(전자포획검출기)나 NPD(질소인검출기)를 사용한 기체크로마토그래피에 의한 분석법이 주로 사용되어 왔으나, 분석에 시간이 많이 걸리고 검출한계가 비교적 높은 단점을 갖고 있다.¹³⁻¹⁵ 또한, 외국의 문헌에 따르면 PDA 검출기를 이용한 HPLC에 의한 분석법은 분석시간은 단축되나 회수율이 71%에 불과한 것으로 나타났다.¹⁷ 현재 우리나라 식품공전에는 벌꿀 중 플루메쓰린 잔류량을 분석하기 위한 시험법이 전혀 확립되어 있지 않아 벌꿀의 안전성 관리에 어려움이 있으므로 공정하고 신속한 시험법 확립이 절실히 요구되고 있다. 따라서, 본 연구에서는 HPLC-PDA 검출기를 이용하여 벌꿀에 사용되는 동물용의약품 중 플루메쓰린을 분석하기 위한 시료의 전처리 조건을 최적화하고, 신속하고 정확한 분석을 위한 시험법을 확립하고자 하였다. 또한 본 연구에서 확립된 시험법을 바탕으로 국내에 유통되고 있는 국산 및 수입 벌꿀을 대상으로 플루메쓰린의 잔류량을 모니터링 하여 잔류량 실태조사를 하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기구

본 연구에 사용된 플루메쓰린(*flumethrin*) 표준품은 Riedel (No. 46417, Riedel-de Haen Co., Germany)에서 제조된 것을 구입하여 사용하였다. Sodium chloride, sodium sulfate는 Sigma Chemicals (St. Louis, MO, USA)에서 특급시약을 구입하여 사용하였고, 또한 acetonitrile, dichloromethane, ethyl acetate, hexane, methanol은 Merck Inc. (Darmstadt, Germany)에서 HPLC용으로 구입하여 사용하였다. 시료 용액의 정제에 사용하는 Sep-pak C₈ cartridge, silica cartridge, florisil cartridge, HLB cartridge 및 PSA cartridge는 각각 Waters Co. (Milford, MA, USA)와 Varian Co. (Palo Alto, CA, USA)에서 제조된 것을 구입하여 사용하였다.

2.2. 기기

고속액체크로마토그래프(High Performance Liquid

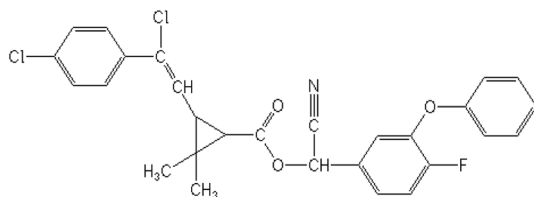


Fig. 1. Chemical structure of flumethrin (Mw : 510.4).

Chromatograph)는 photodiode array detector (PDA)가 장착된 Shiseido Nanospace SI-2 (Shiseido Fine Chemicals, Tokyo, Japan)을 사용하였다. 칼럼은 Capcell pak C₁₈ UG 120 (4.6 mm I.D.×250 mm, 5 μm, Shiseido Fine Chemicals, Tokyo, Japan)을 사용하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 표준용액의 조제

플루메쓰린 표준품 0.01 g를 정확하게 측정하여 acetonitrile을 가하여 녹이고 100 mL로 정용하여 표준 용액으로 한다(이 액 1 mL에는 플루메쓰린 100 μg를 포함한다). 표준 용액에 methanol을 가해 각각 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 μg/mL의 농도가 되게 표준 용액을 만들어 HPLC로 분석하고, 검량선을 작성하였다.

2.3.2. 기기 분석

HPLC 칼럼은 Capcell pak C₁₈ UG 120(4.6 mm I.D.×250 mm, particle size 5 μm)을 사용하였으며, 자외부흡광검출기(PDA)의 파장은 266 nm로 하였다. 이동상으로는 증류수와 acetonitrile 혼합액(15:85)을 사용하였으며, 시료는 20 μL를 주입하였고 유속은 1 mL/min로 하여 분석하였다. 분석결과 얻어진 각 피크의 머무름 시간을 비교하여 피크의 높이 또는 면적으로 검량선을 작성하여 시료 중 플루메쓰린 함량을 구하였다.

2.3.3. 시료의 전처리 방법 검토

플루메쓰린 분석을 위한 전처리 조건은 추출 용매를 증류수, acetonitrile, acetone, methanol 그리고 ethyl acetate 등을 사용하여 검토하였고, 시료 정제를 위해 cartridge의 종류 및 용출 용매의 종류 등을 변화시켜 최적의 전처리 조건을 확립하고 이를 HPLC로 분석하여 시료 전처리 조건을 확립하였다.

2.3.4. 분석방법 검토

플루메쓰린 표준용액을 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.05 μg/mL 농도로 하여 HPLC로 분석하여 얻어진 피크면적에 대해 검량선을 작성하여 각 시료의 농도를 측정하였다. 플루메쓰린 표준용액을 농도가 0.01~0.04 mg/kg되게 혼합하여 시료전처리를 하고 HPLC로 분석하여 회수율 및 검출한계를 검토하였다. 또한, HPLC 분석법에서 얻어진 결과의 정밀성을 알아보기 위하여 플루메쓰린 표준용액(0.04 mg/mL)을 10회 반복 실험하여

얻은 피크 면적과 머무름 시간을 이용하여 평균과 표준편차 및 상대표준편차(Relative standard deviation)를 구하였다.

2.3.5. 함유량 조사

국내 벌꿀은 아카시아꿀 37건을 비롯하여 잡화꿀 59건, 밤꿀 10건, 토종꿀 12건 등 118건 및 수입 벌꿀 12건을 대상으로 플루메쓰린 잔류량을 모니터링 하였다.

3. 결과 및 고찰

시료 5 g을 50 mL 원심관에 취하여 증류수에 녹인 다음, acetonitrile을 첨가하여 균질화하고 3,000 rpm, 4 °C에서 5분간 원심분리 하였다. 이때, 추출용매의 조성을 증류수와 acetonitrile의 비율을 달리하여 분석한 결과 증류수:acetonitrile=1:2에서 추출 효율이 높게 나타났다(Table 1). 추출한 상층의 acetonitrile을 새로운 원심관에 옮기고, 잔류물에 다시 acetonitrile을 가하여 3,000 rpm, 4 °C에서 5분간 원심분리한 뒤 상층액을 앞의 acetonitrile과 합하였다. 이렇게 합한 acetonitrile에 남아 있는 여분의 수분을 분리하기 위하여 sodium chloride 소량을 첨가하여 진탕 후 3,000 rpm, 4 °C에서 5분간 원심분리 한 결과, 여분의 수분을 분리할 수 있었다. 원심분리 후 수분으로부터 분리

Table 1. Recovery of flumethrin by various extraction solvents

Extraction Solvent	Recovery (%)
Acetonitrile	Insoluble
Ethyl acetate:D.W (1:1)	60.7 ± 4.1
Acetone:D.W (1:1)	44.1 ± 5.1
Methanol:D.W (1:1)	Not separated
Acetonitrile:D.W (1:1)	82.3 ± 2.1
Acetonitrile:D.W (2:1)	84.2 ± 1.7
Acetonitrile:D.W (3:1)	65.0 ± 3.4
Acetonitrile:D.W (5:1)	41.5 ± 4.2

(n=3)

Table 2. Recovery of flumethrin by various concentration solvents

Concentration Solvent	Recovery (%)
Hexane	93.5 ± 1.6
Acetone : Hexane (1:1)	93.1 ± 1.2
Acetone	86.6 ± 3.5
Acetonitrile	87.4 ± 2.5
Methanol	88.9 ± 2.3

(n=3)

Table 3. Recovery of flumethrin by various eluent

Cartridge	Eluent	Recovery (%)
	Hexane	90.2 ± 1.8
	Acetone	82.2 ± 3.2
Silica	Dichloromethane	83.4 ± 2.9
	Hexane : Acetone (1:1)	88.7 ± 2.1
	Hexane : Dichloromethane (1:1)	91.8 ± 1.5

(n=3)

Table 4. Recovery of flumethrin by various eluent

Cartridge	Eluent	Recovery (%)
Silica	Hexane : Dichloromethane (40 : 60)	86.2 ± 2.8
	Hexane : Dichloromethane (45 : 55)	88.4 ± 1.9
	Hexane : Dichloromethane (50 : 50)	91.8 ± 1.5
	Hexane : Dichloromethane (55 : 45)	93.8 ± 1.7
	Hexane : Dichloromethane (60 : 40)	89.0 ± 2.0

(n=3)

된 상층의 acetonitrile을 40 °C 이하의 수욕 중에서 감압농축하였다. 농축 잔류물은 hexane 5 mL에 녹였을 때 가장 회수율이 높게 나타났다(Table 2).

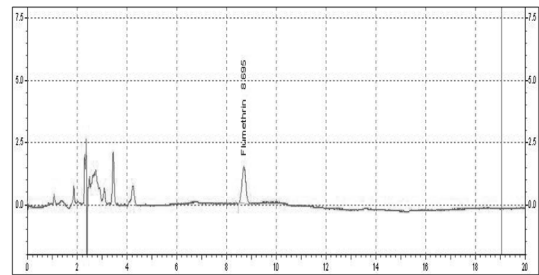
Hexane에 녹인 농축 잔류물의 정제를 위해 cartridge의 종류를 silica cartridge를 비롯하여, PSA (primary secondary amine) cartridge, florisil cartridge, C₁₈ cartridge 등으로 다양하게 변화시켜 본 결과 silica cartridge가 가장 좋은 회수율을 나타내었다. 미리 hexane 10 mL로 활성화시킨 silica cartridge (500 mg, 3 mL)에 앞의 추출액 2 mL를 흡착시키고, 용출용매를 변화시켜서 효율을 비교한 결과 hexane : dichloromethane 혼합액 (55:45) 10 mL로 하였을 때 가장 좋은 회수율을 얻을 수 있었다(Table 3, 4). 용출액은 40 °C 이하의 수욕 중에서 감압농축시킨 다음, 잔류물은 methanol 2 mL로 녹여 멤브레인 필터로 여과 후 시험용액으로 하여, 고속액체크로마토그래프 자외흡광검출기로 분석하였다.

회수율은 CODEX가 제시하는 수준에 따라,¹⁶ 플루메쓰린의 잔류허용기준 0.01 mg/kg의 1배, 2배, 그리고 4배에 해당하는 표준용액을 사용하였다. 시료(벌꿀)에 플루메쓰린 표준용액을 혼합하여 농도가 0.01~0.04 mg/kg되게 하여 확립된 시험법으로 시료 전처리를 하고 HPLC로 분석하여 회수율을 측정하였다. 그 결과 플루메쓰린의 회수율은 90.2~97.8%로 CODEX가 제시

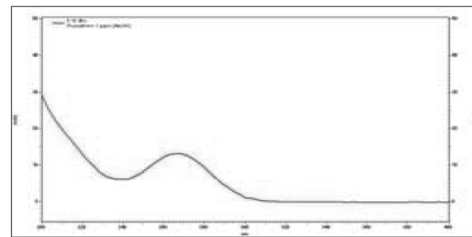
Table 5. Recovery of flumethrin in honey

Sample	Flumethrin		
	Spiked Conc. (mg/kg)	Mean recovery (%)	RSD (%)
Honey	0.01	90.2	3.1
	0.02	97.8	4.5
	0.04	94.5	2.3

(n=3)



(a)



(b)

Fig. 2. Chromatogram (a) and PDA spectrum (b) of flumethrin standard (0.05 µg/mL) analyzed by HPLC.

하는 수준에 만족할 만한 결과를 얻을 수 있었다 (Table 5). 플루메쓰린 표준품 각각 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 mg/kg의 6개의 농도에 대하여 HPLC로 분석한 결과, 머무름 시간 9.17분에서 표준품 피크를 확인하였으며, 최대흡광도는 266 nm이었다(Fig. 2). 각 농도의 피크 면적 비에 대한 검량선을 작성한 결과, $Y=310494X+281.77$ 이었으며, r (correlation coefficient)=0.9994로 CODEX에서 요구하는 0.95 이상의 좋은 직선성을 나타내었다. 플루메쓰린의 표준액 (0.04 mg/kg)을 10회 반복 실험하여 피크 면적비 및 머무름 시간을 측정된 결과 정밀성에 대한 상대표준편차(% RSD) 3.09로 나타났으며, 머무름 시간에 대한 상대표준편차(% RSD)도 0.08로 나타났다(Table 6). 플루메쓰린 분석에 대한 LOD (Limit of Detection)는 신호 대 잡음비 3으로 하여 0.003 mg/kg이었으며,

Table 6. Reproducibility of peak area and retention time for standards of flumethrin

Number	Peak Area	Retention Time (min)
1	12833	9.170
2	12259	9.178
3	12391	9.185
4	13005	9.182
5	12906	9.173
6	13477	9.180
7	13073	9.163
8	12739	9.178
9	12941	9.165
10	13496	9.170
Mean±SD	12912±399	9.174±0.007
RSD(%)	3.09	0.08

LOQ (Limit of Quantitation)는 신호 대 잡음비 10으로 하여 0.009 mg/kg로 벌꿀 중 플루메쓰린 분석에 적합한 수준이었다.

벌꿀 중 플루메쓰린 분석에 관한 많은 연구에서는, 주로 인산염 완충용액을 이용한 추출과 C₁₈ 카트리지를 이용한 정제에 의한 전처리 분석이 많았으며 분석 기기로는 ECD 검출기를 이용한 GC에 의한 분석이 대부분이었다.¹³ 이러한 분석법을 사용하였을 경우 분석에 소요되는 시간이 길었으며, LOD (Limit of Detection)은 0.05 mg/kg으로 비교적 감도가 좋지 않았다. 또한, PDA 검출기를 이용한 HPLC에 의한 분석법을 사용하였을 경우, LOD (Limit of Detection)은 0.002 mg/kg으로 비교적 높은 감도를 나타내었으나, 회수율이 최대 71%에 불과하였다.¹⁷ 이러한 ECD 검출기를 이용한 GC 분석에서 소요되는 많은 분석시간, 낮은 감도 및 검출한계와 또한, PDA 검출기를 이용한 HPLC 분석에서 나타나는 낮은 회수율을 향상시키기 위하여 본 연구에서는 아세트니트릴을 이용한 추출과 실리카 카트리지를 이용한 정제를 통하여 최적의 전처리 조건을 확립할 수 있었다. 그리하여 확립한 시험법에서는 LOD (Limit of Detection)는 0.003 mg/kg으로 GC 분석의 낮은 검출한계 및 긴 분석소요시간을 향상시켰으며, 회수율이 90.2~97.8%까지 향상된 PDA를 이용한 신속 정확한 HPLC 분석조건을 확립함으로써 벌꿀 중 플루메쓰린 분석을 위한 최적의 분석법을 얻을 수 있었다.

본 연구에서 확립된 분석법을 이용하여 국내에 유통되고 있는 벌꿀을 대상으로 플루메쓰린 잔류량 실태조사를 하였다. 사용된 시료는 전국 주요 도시에 유통되고 있는 국내 벌꿀 및 수입 벌꿀을 대상으로 하였으며, 각 도시마다 10~20여건씩 수거하여 전체 130여건을 수거하였다. 이 중에서 국내 벌꿀은 약 90%, 수입 벌꿀은 약 10%를 차지하였다. 벌꿀은 아카시아 꿀을 비롯하여 잡화꿀, 밤꿀, 토종꿀 등을 수거하였으며 벌꿀 집합지 및 소분지가 다른 곳을 중심으로 하여 수거하였다. 특히, 국내 잡화꿀과 국내 아카시아꿀의 비율이 각각 45%와 28%를 나타내었다. 벌꿀 130건을 수거하여 플루메쓰린 잔류량을 분석한 결과 모두 검출한계 이하로 조사되었다. 외국의 경우 2001년 New Zealand 문헌에 의하면, 벌의 소비에서 0.051 mg/kg의 플루메쓰린이 검출된 사례가 있었으며,¹⁸ 스위스에서는 프로폴리스 29종 중 2종에서 플루메쓰린이 2.4 mg/kg까지 검출된 예가 있다,¹⁹ 또한, 2006년 미국 EPA 보고에서도 벌꿀에 대한 플루메쓰린의 잔류량 조사 자료를 볼 수 있다.²⁰ 본 연구에서는 벌꿀에서 플루메쓰린이 검출되지 않았지만, 외국의 검출 사례를 통하여 벌꿀에 잔류하는 플루메쓰린 사용실태를 지속적으로 조사해야 할 것으로 판단되며, 벌꿀을 비롯한 양봉산물에 대하여도 모니터링 검사가 요구된다고 본다.

따라서 본 연구에서 확립한 벌꿀 중 플루메쓰린 분석 방법은 벌꿀에 잔류하는 플루메쓰린의 잔류실태를 조사하고, 국내 유통 중인 벌꿀의 안전성 확보에 매우 유용하게 적용될 수 있으리라 사료된다.

4. 결 론

벌꿀 중 플루메쓰린을 분석하기 위하여 균질화한 시료를 증류수와 아세트니트릴에 녹여 추출한 후 Silica cartridge를 이용하여 정제 한 뒤, PDA 검출기를 이용한 HPLC에 의한 신속정확한 시험법을 확립하였다. 본 연구에서는 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

첫째, 공시료에 표준물질을 첨가하여 회수율을 측정 한 결과 평균 회수율은 90.2~97.8%로 CODEX가 제시하는 수준에 만족할 만한 시험법을 확립하였다.

둘째, 플루메쓰린 표준물질 6개의 농도에 대하여 측정 분석한 결과 검량선의 식은 $Y=310494X+281.77$ 이었으며, $r(\text{correlation coefficient})=0.9994$ 로서 정량분석에 충분한 분석방법을 확립하였고, 검출한계는 0.003 mg/kg이었으며 정량한계는 0.009 mg/kg 수준으로 검출한계가 향상된 분석법을 확립할 수 있었다.

셋째, 본 연구에서 확립된 시험법을 사용하여 국내

유통 중인 수입꿀 12건 및 국산꿀 118건을 대상으로 잔류하는 플루메쓰린을 분석한 결과 모두 검출한계 이하로 조사되었다. 벌꿀 중 동물용의약품 잔류허용기준 관리를 위하여 앞으로 지속적인 모니터링이 요구되며 그 시험법으로 활용 가능성이 높을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2007년도 식품의약품안전청 자체연구개발과제의 연구개발비 지원(07181식품안024)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 김병호외 11명, '최신 양봉학', 1996년판, 270-280, 선진문화사, 1996.
2. 농축산기술지원연구소, 양봉 새 기술, 2007년판, 250-253, 내외출판사, 2002.
3. 정진교, 이만영, 마영일, 한국양봉학회지, **15**(2), 141-145(2000).
4. 이명렬, 최지영, 이만영, 김영수, 한국양봉학회지, **18**(2), 151-154(2003).
5. 최승윤, '양봉 꿀벌과 벌통', 2004년판, 252-280, 오성출판사, 2004.
6. F. Mutinelli, APIACTA, **38**, 149-155(2003).
7. 조도행, '양봉 사계절 관리법', 2006년판, 30-36, 오성출판사, 2006.
8. 이명렬, 이만영, 김영수, 남성희, 장승중, 유철형, 한국양봉학회지, **19**(1), 57-60(2003).
9. S. Frison, W. Breitreitz, R. Currie, D. Nelson, P. Sporns, Food Research International, **32**, 35-41(1999).
10. H. I. Assil, P. Sporns, Journal of Agricultural and Food Chemistry, **39**, 2206-2213(1991).
11. R. Rial-Otero, E.M. Gaspar, I. Moura, J.L. Capelo, Talanta, **71**, 1906-1914(2007).
12. 식품공전, 식품의약품안전청, 2007.
13. A. Kamel, A. Al-Ghamdi, Journal of Environmental Science and Health Part B, **41**, 159-165(2006).
14. S. Adamczyk, R. Lazare, A. Herrera, Analytica Chimica Acta, **581**, 95-101 (2007).
15. J. J. Jimenez, J. L. Bernal, M. J. del Nozal, C. Alonso, Journal of Chromatography A, **1048**, 89-97(2004).
16. Validation Guidelines, Codex Committee on Residues of Veterinary Drugs in Food, 11th Session (1998).
17. E. Korta, A. Bakkali, L. A. Berrueta, B. Gallo, F. Vicente, Journal of Chromatography A, **930**, 21-29 (2001).
18. The Horticulture & Food Research Institute of New Zealand Ltd, Apicata, 1-33(2003).
19. S. Bogdanov, V. Kilchenmann, A. Imdorf, Swiss Bee Research Center Report (1999).
20. 한국동물용의약품협회 DB 자료 (KAHPA, http://kapha.or.kr/indx_k.htm), 2005.