

Development of analytical method for cyantraniliprole residues in welsh onion (*Allium* species)

Jung-Ah Do, Mi-Young Lee, Moon-Ik Chang, Jin-Hwan Hong and Jae-Ho Oh*

Pesticide & Veterinary Drug Residues Division, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation,
Food Safety Risk Assessment Division, Ministry of Food and Drug Safety, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do, 363-700, Korea
(Received April 4, 2015; Revised April 25, 2015; Accepted April 30, 2015)

대파(*Allium*속)에서 살충제 Cyantraniliprole 잔류분석을 위한 시험법 개발

도정아 · 이미영 · 장문익 · 홍진환 · 오재호*

식품의약품안전처 식품의약품안전평가원 잔류물질과
(2015. 4. 4. 접수, 2015. 4. 25. 수정, 2015. 4. 30. 승인)

Abstract: Cyantraniliprole, which is an ananthranilic diamide insecticide that was developed by the DuPont Corporation, was registered in the Republic of Korea in 2012. It offers exceptional insecticidal activity on a broad range of Lepidoptera, Coleoptera, Diptera, and Isoptera. The maximum residue limits are set to pepper, peach, apple, sweet pepper, welsh onion, and so on (0.2~2.0 mg/kg). Therefore, an analytical method for determining cyantraniliprole residue in agricultural products was developed to ensure food safety. In previous studies, welsh onions were among vegetables included in the allium species, which is a representative plant with sulfur organic compounds. In this study, the analytical method was developed and evaluated for the elimination of sulfur compounds from the test solution of allium species during pesticide residue analysis. In order to inactivate the enzyme allinase and produce sulfur compounds, sample extraction was made in the base state pH 10 by reducing the activity of the enzyme. The recoveries of the developed method ranged from 81.9% to 83.2%, and the relative standard deviations were less than 10%. Therefore, based on the results, the method developed in this study is accurate and appropriate for use in cyantraniliprole determination. It will be used as the official method for managing the safety of cyantraniliprole residues in agricultural products.

요 약: Cyantraniliprole은 DuPont사에서 개발한 anthranilic diamide계 살충제로 나비목 팔랑나비과 (*Lepidoptera*), 딱정벌레목(*Coleoptera*), 파리목(*Diptera*)과 흰개미목(*Isoptera*)과 같은 해충에 효과가 뛰어나다. 국내의 경우 고추, 대파, 복숭아, 사과, 피망 등 15 품목에 잔류허용기준(0.2~2.0 mg/kg)이 설정되어 있어, 본 연구에서는 대파 중에 잔류할 수 있는 cyantraniliprole의 잔류분석시험법을 HPLC-VUD를 이용하여 개발하고자 하였다. *Allium*속에 포함되는 조미채소인 대파는 함유황 유기화합물을 가지고 있는

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)43-719-5305 Fax : +82-(0)43-719-5300

E-mail : jado@korea.kr

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

대표식물로 이를 제거하기 위한 전처리법 개발이 아주 중요하다. 이를 위해 함유황 유기화합물을 생성하는 *allinase* 효소를 불활성화시키기 위해 pH 10의 염기상태로 만들어서 효소의 활성을 감소시켜 황화합물의 생성을 감소시켰다. 확립된 시험법 검증에 의해 회수율을 측정된 결과 본 시험법의 회수율은 81.9~83.2%로 나타났으며, 분석오차는 10% 미만으로 코텍스가이드라인에 적합하였다. Cyantraniliprole의 정량한계는 0.05 mg/kg이었으며, 추가적으로 LC-MS를 통한 재확인 과정을 확립하였다. 활용될수 있다고 생각된다.

Key words: cyantraniliprole, HPLC-UVD, LC-MS, insecticide, welsh onion

1. 서 론

Cyantraniliprole(3-bromo-1-(3-chloro-2-pyridinyl)-N-[4cyano-2-methyl-6-[(methyl-amino)carbonyl]-H-pyrazole-5-carboxamide)은 2012년 DuPont Crop Protection사에서 개발한 anthranilic diamide계 살충제로, 곤충의 먹이 공급을 중단시키며, ryanodine 수용체를 활성화하여 칼슘이온으로 인한 심장과 골격 근육 세포의 칼슘 흐름을 변화시켜 근육 마비, 혼수 및 무기력 등을 유발시키는 작용기작을 가지고 있다.¹ 특히, 나비목 팔랑나비과(Lepidopera), 딱정벌레목(Coleoptera), 파리목(Diptera)과 흰개미목(Isoptera)과 같은 해충의 경우 살충제 chlorantraniliprole보다 훨씬 효과가 뛰어난 것으로 보고되었다.² Cyantraniliprole의 독성은 개를 이용한 1년 만성독성시험 시험을 통해 일일섭취허용량(acceptable daily intake, ADI)이 0.057 mg/kg bw/day로 설정되었으며, 급성독성은 확인되지 않아 급성참고치(acute reference dose, aRfD)가 설정되지 않았다.³ 이러한 독성결과 검토를 통해 국내의 경우 2012년 고추(1.0 mg/kg), 복숭아(0.3 mg/kg), 사과(0.1 mg/kg), 피망(1.0 mg/kg), 대파(2.0 mg/kg)에 대해 잔류허용기준(maximum residue limits, MRLs)이 설정된 이래 2015년 현재 15개 농산물에 설정되어 있다. 또한 2013년 5월 미국 및 캐나다에서 엽채류, 과채류, 근채류에 각각 20.0, 2.0, 0.02 mg/kg으로 MRLs이 설정되었다.⁴

Cyantraniliprole의 시험법에 관한 연구로는 QuEChERS법을 이용해 UPLC-MS/MS를 이용해 청경채와 토양에서의 cyantraniliprole 함량을 분석한 연구⁵와 UPLC를 이용해 채소와 토양 중에 cyantraniliprole의 잔류량을 측정된 연구,⁶ QuEChERS법을 이용한 다중농약 잔류분석연구가⁷ 이루어졌다. 하지만 국내에서 MRLs이 설정된 대파에 대한 시험법이 전무한 실정이므로 본 연구에서는 대파 중 잔류할 수 있는 cyantraniliprole을 분석할 수 있는 방법을 개발하고자 하였

다. 양파, 대파 및 쪽파 등의 *allium*속류 작물은 *allin* 또는 *isoallin* 같은 황화합물이 포함되어 있어 분석의 간섭물질로 작용한다. 특히 시료 마쇄 · 파쇄시 세포에 있던 *allinase*의 효소작용에 의하여 *allicin* 등이 *thiosulfinates*로 전환된다고 보고되었다.⁸⁻¹¹ 효소에 의해 가수분해된 *thiosulfinates*는 화학적으로 매우 불안정하여 분자내 재배열에 의해, *allyl disulfide*, *diallyl sulfide*, *diallyl disulfide*, *dimethyl sulfide*, *2-vinyl-2,4-dihydro-1,3-dithiin*, *vinyl-3, 4-dihydro-1,2-dithiin*, *ajoene* 등의 다양한 황화합물을 생성시킨다.¹² 황화합물의 C-S 결합과 농약성분의 C-C결합의 극성 차이가 거의 없고 구조적으로 유사하며 비슷한 물리 · 화학적 특성을 가지고 있어¹³ *allium*속 작물 분석시 분석하고자 하는 농약 성분과 간섭물질이 중첩되거나 근접하여 분석에 어려움이 있으며, HPLC 분석시 제거 정제방법을 제시하고 있는 연구가 아직 미흡한 실정이다. GC 분석시 기존의 *solid-phase extraction* (SPE)에 사용한 Florisil에 AgNO₃를 처리하여 은이온을 흡착시킨 cartridge (*silver nitrate impregnated florisil cartridge*)를 조제하여 정제한 후 분석하는 방법을 제시하고 위 cartridge에 의한 황화합물제거 효과가 90% 이상으로 제시되었다는 보고가¹⁴ 있으나 본 연구에서는 cyantraniliprole이 극성의 증기압이 낮은 농약의 특성상 GC분석이 어려워 HPLC 분석법을 개발하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 대상시료

본 연구를 위해 사용한 대파는 무농약, 친환경 제품을 대형유통마트에서 구입하였다. 상하였거나 원형이 훼손되지 않은 것에 한하여 구입한 후 즉시 잔류농약 분석용 식품 전처리 방법(대파의 경우 겉에 있는 흙을 제거하기 위한 걸쭉질 및 잔뿌리를 제거하여 준비)에 준하여 수세 및 손질 후 균질화하여 밀봉된 용기에 담아 -50 °C에 보관하면서 실험에 사용하였다.

2.2. 시약 및 재료

Dichloromethane (DCM), acetone, acetonitrile, *n*-hexane, ethyl acetate (EtOAc) 등은 HPLC grade로 Merck사 (Darmstadt, Germany)에서 구입하여 사용하였다. Sodium chloride와 sodium sulfate anhydrous는 Wako사 (Osaka, Japan)로부터 구입하여 사용하였고 formic acid 및 0.1 N sodium hydroxide는 Sigma-Aldrich사 (St. Louis, Mo, USA)에서, 여과지는 silicone treated filter paper (IPS) 제품을 Whatman International Ltd. (London, England)으로부터 구입하여 사용하였다. 또한 추출물의 정제과정 시 사용되는 실리카(silica, 6 cc, 1 g) cartridge는 Waters사(Milford, MA, USA)로부터 구입하였으며 실험에 사용한 기타 일반시약은 특급시약을 사용하였다.

2.3. 표준용액조제

Cyantraniliprole 표준품(순도 99.28%)은 Dupont에서 제공받았으며, 20.16 mg을 acetonitrile 20 mL에 용해하여 1,000 µg/mL (1,000 ppm)의 표준원액을 조제하고 acetonitrile로 희석하여 표준용액을 조제하였다. 표준원액은 갈색병에 담아 4 °C에 보관하여 실험에 사용하였으며 표준용액은 분석시 acetonitrile로 희석하여 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 및 5.0 µg/mL가 되도록 제조하여 검량선을 작성하였다.

2.4. 기기분석

Cyantraniliprole을 분석하기 위하여 자외선흡광광도 검출기(UVD, Ultra Violet Detector)가 장착된 HPLC system (2695, Waters, USA)을 사용하였으며, 컬럼은

Capcell pak C₁₈(Shiseido, 250 mm × 4.6 mm I.D., 5 µm)을 사용하였다. 이동상은 acetonitrile과 water를 적절한 농도구배조건(55/45, v/v)으로 혼합하여 1.0 mL/min의 유속으로 사용하였다. 검출된 cyantraniliprole을 확인하기 위하여 LC-MS (Quattro Premier XE, Waters, USA)를 사용하였고, 컬럼은 HPLC packed column UG 120 C₁₈(Agilent, 150 mm × 2.0 mm I.D., 3 µm)를 사용하였다. 기기분석 조건은 Table 1 및 2에 나타내었다.

2.5. 시료 중 대상물질 추출 및 정제

검체 1 kg을 혼합하고 분쇄하여 균질화한 후 20 g을 정밀히 달아 acetonitrile 100 mL를 가하여 5분간 균질화하였다. 대파는 allinase 효소로 인한 간섭물질이 생성되기 때문에 이를 억제하기 위하여 추출 용매를 넣은 후 0.1 N sodium hydroxide를 첨가하여 염기 상태인 pH 10으로 맞추어 효소의 불활성화를 유도한 다음 실험을 진행하였다. 여과지가 깔려있는 부호너 깔때기로 흡인여과하여 여분의 acetonitrile로 잔사 및

Table 1. Analytical conditions for the determination of cyantraniliprole residues

Instrument	HPLC-UVD (2695, Waters, USA)
Column	Capcell pak UG 120 C ₁₈ (Shiseido, 250 mm × 4.6 mm I.D., 5 µm)
Mobile phase	Water/acetonitrile (55/45, v/v)
Flow	1.0 mL/min
Detection	Absorption (264 nm)
Injection volume	20 µL

Table 2. Confirmative conditions for cyantraniliprole

Instrument	UPLC-MS (Quattro Premier XE, Waters, USA)		
Column	HPLC Packed column C ₁₈ (Agilent, 150 mm × 2.0 mm I.D., 3 µm)		
Flow rate	0.2 mL/min		
	Time(min)	0.01% formic acid in water(%)	0.01% formic acid in acetonitrile(%)
	0	80	20
	2.5	80	20
Mobile phase	3.0	50	50
	4.0	10	90
	4.5	10	90
	5.0	80	20
	15	80	20
Column temperature	30 °C		
Ionization mode	ESI positive-ion mode		
Cone voltage	75 V		
Injection volume	10 µL		

용기를 씻어내려 앞의 여액과 합하여 40 °C 이하의 수욕상에서 감압농축하였다. 이를 물 80 mL로 씻어서 500 mL 분액깔때기에 옮기고 포화식염수 20 mL 및 DCM 100 mL를 차례로 가한 후 5 분간 격렬하게 진탕한 후 층이 완전히 분리될때까지 정치한 후 sodium sulfate anhydrous 15 g에 통과시켜 감압농축플라스크에 받는 과정을 추가 1회 반복하였다. 유기용매층을 합하여 40 °C 이하 수욕상에서 감압농축한 후 잔류물에 DCM 10 mL를 가하여 용해하였다. 실리카 카트리지에 DCM 10 mL를 2~3 방울/초의 속도로 유출하여 버린 다음 이를 활성화시키고 이어서 고정상 상단이 노출되기 전에 위 DCM 용액 10 mL를 카트리지 상단에 넣고 1~2 방울/초의 속도로 유출시켜 버린 다음 DCM/EtOAc(90/10, v/v) 용액 10 mL로 카트리지를 씻어 버린 후 DCM/EtOAc (60/40, v/v) 용액 15 mL로 용출시켜 감압농축플라스크에 취하였다. 이 용출액을 40 °C 이하 수욕상에서 감압농축하고 acetonitrile 2 mL에 녹여 GHP 시린지 필터(0.22 μ m, Miliford, USA)로 여과하여 시험용액으로 하였다.

2.6. 회수율 측정

대파에 표준용액을 첨가한 후 2 시간 이상 방치하여 cyantraniliprole을 조직 내부로 충분히 침투시켜 각 시료 중 cyantraniliprole 최종 농도가 0.05 및 0.5 mg/kg이 되도록 처리하여 회수율을 측정하였다. 회수율 측정은 각각의 농도 및 시료에 대하여 3번 반복하여 평균과 상대표준편차를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기기분석 조건 확립

Cyantraniliprole은 분자량(473.72)이 크고 증기압이 5.13×10^{-15} Pa (20 °C)로 휘발성이 매우 낮고 Log P_{ow} 가 1.94로 극성이어서 GC 분석이 어렵다.¹⁵ 또한 분자 구조상 긴 conjugation system이 내재하는 화학 구조(Fig. 1)에서 예상되는 바와 같이 UV에서 강한 흡광성을 나타낼 것으로 판단되어 HPLC-PDA (High Performance Liquid Chromatograph-Photo Diode Array)를 이용하여 210 nm에서 400 nm까지 스캔하였다. 그 결과 198 nm와 264 nm에서 최대흡광도를 보였으나 198 nm의 경우 단파장대로 간섭물질 및 분석시 용매의 cutoff 파장대에 속하므로 분석에 용이하지 않아 파장대를 간섭물질의 방해가 적은 장파장대인 264 nm로 선택하였

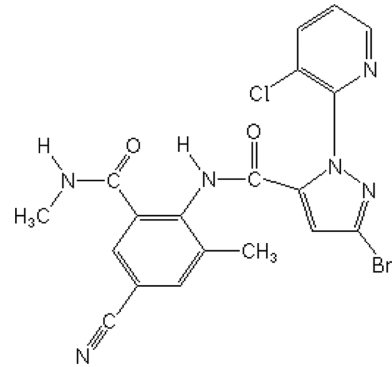


Fig. 1. Molecular structure of cyantraniliprole.

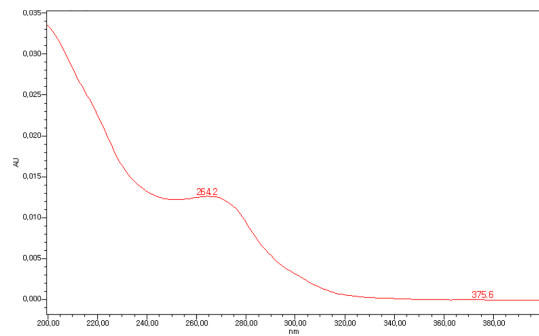


Fig. 2. HPLC-UVD spectrum of cyantraniliprole.

다(Fig. 2).

Cyantraniliprole의 직선성 (linearity)을 구하기 위하여 표준용액 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 및 5.0 μ g/mL, 20 μ L를 HPLC-UVD에 주입하여 직선성을 측정된 결과 결정계수(r^2)는 0.999 이상으로 적합하다고 판단되었다(Fig. 3).

3.2. 추출 용매 선택

시료 중 cyantraniliprole을 추출하기 위하여 추출용매로 acetone, acetonitrile, methanol의 추출 효율을 비교한 결과 methanol, acetone은 추출효율이 낮아 적합하지 않았으며, acetonitrile이 다른 두 용매에 비해 회수율이 좋았지만 대파의 황화합물에 의한 간섭작용으로 정확한 정량이 불가능하였다(Table 3). 대파는 *allium*속에 속하는 조미채소로 함유항 유기화합물을 포함하고 있는데 이는 세포 내 액포에 있는 효소 *alliinase*, S-alk(en)yl-L-cysteine sulfoxide lyase (E.C. 4.4.1.4)가 식물의 분쇄과정에 의해 유리된 전구물질인 S-alk(en)yl-L-cysteine-sulfoxide (ACSOs)류를 pyruvate,

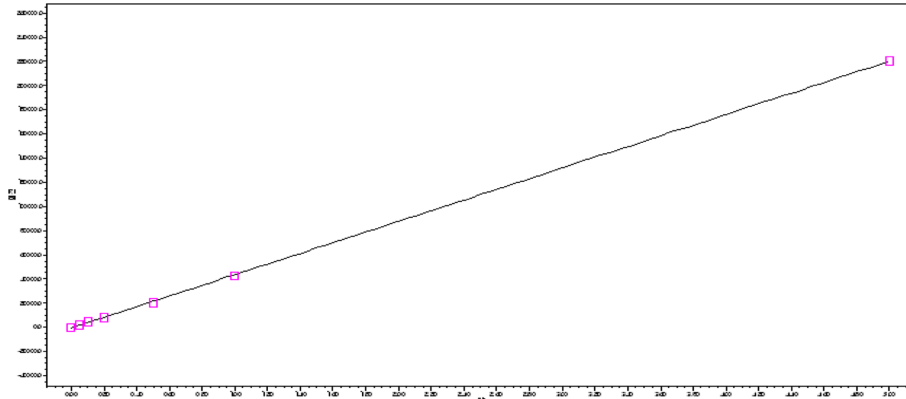


Fig. 3. HPLC-UVD calibration curve of cyantraniliprole standard.

Table 3. Comparison of solvent extraction efficiency for cyantraniliprole analysis

Solvent	Recovery (%)
Acetone	70%
	Interfering substances presence 27~34%
Acetonitrile	70%
	42~51 % 97~99%
Methanol	70%
	Interfering substances presence 32~44%

ammonia 그리고 수많은 alk(en)yl-thiosulfinate류 즉, 함유황 유기화합물을 가수분해하여 생성된다.^{16,17} *Alliinase*는 마늘(*A. sativum*), 양파(*A. cepa*), 부추(*A. porrum*), 쪽파(*A. scalonicum*), 대파(*A. fistulosum*), 동양부추(*A. tuberosum*), 락교(*A. chinense*), 램슨(*A. ursinum*)과 같은 *allium*속의 많은 식물에서 발견되는 homodimeric glycoprotein으로, C-S lyase 활성을 가지고 있기 때문에 amino acid cysteine의 sulfoxide 유도체 결합을 분해할 수 있다.¹⁸ Jianqin Zhou의 연구에서 *alliinase* 효소는 중성 pH 7에서 가장 높은 활성을 가지고 있고 염기성으로 될수록 효소의 활성이 급격하게 감소됨을 알 수 있었다.¹⁹

이러한 선행연구결과를 통하여 본 연구에서 간섭물질로 작용하는 황화합물을 제거하고자 *alliinase* 효소의 활성을 억제하기 위해 0.1 N sodium hydroxide 용액으로 pH 10 염기상태로 맞추어서 추출을 실시하였다. 그 결과 기기분석시 간섭물질로 작용한 황화합물이 제거되어 회수율을 구할 수 있는 정량이 가능한 피크를 얻을 수 있었다.

3.3. 정제 카트리지와 정제 용매 선택

Cyantraniliprole을 선택적으로 분리해 내기 위하여 Florisil, aminopropyl, silica 카트리지^{20,21}의 정제 효율을 비교하였다. 그 결과 Florisil 카트리지는 cyantraniliprole을 강하게 흡착하고 있어 회수율이 42~53%로 매우 낮게 나왔다. 이는 cyantraniliprole이 극성이므로 Florisil 카트리지가 극성 물질을 흡착하므로 회수율이 저조한 것으로 판단되었다.

Cyantraniliprole의 극성을 감안, 용출을 용이하게 하기 위하여 흡착력이 Florisil보다 약한 silica를 정제 카트리지로 선택한 경우 정제 용매의 조성을 acetone/*n*-hexane 용액과 DCM/EtOAc 용액으로 다양한 농도로 비교 실험한 결과 DCM/EtOAc (90/10, v/v) 용액으로 카트리지를 세척 후 DCM/EtOAc (60/40, v/v) 용액으로 용출시 간섭물질을 제거하고 정제시 cyantraniliprole을 줄일 수 있어 더 적합한 것으로 판단되었다(Table 4).

3.4. 정량한계 및 선택성

본 연구에서 확립한 시험법으로 검체 중 cyantraniliprole의 정량한계 및 검출한계를 구하였다. 정량한계 범위는 코덱스 가이드라인(codex alimentarius commissioin/guideline 40, CAC/GL 40)²²에 따라 수행하였으며, 아래 계산식에 따라 검출한계(LOD, Limit of Detection)와 정량한계(LOQ, Limit of Quantitative)를 구하였다. 검출한계는 최소검출량이 2.0 ng (S/N=3)이었고 아래의 계산식에 따라 0.01 mg/kg으로 나타났다. 정량한계는 최소검출량이 10 ng (S/N=10)으로 아래의 계산식에 따라 0.05 mg/kg으로 나타났다. 현재 식품공전 중의 잔류농약 시험법은 해당농약 MRLs의 1/2 이하의 농도이거나 0.05 mg/kg 이하의 정량한계를

Table 4. Comparisons of SPE cartridge and elution solvents for cyantranilprole analysis (unit: %)

Solvent	Ratio	Florisil				Silica			
		5 mL	+ 5 mL	+ 5 mL	Total	5 mL	+ 5 mL	+ 5 mL	Total
Acetone/n-hexane	90/10	0	0	0	0	0	0	0	0
	70/30	0	0	0	5.9	0	3.5	2.4	0
	60/40	0	1.2	6.2	29.7	2.1	12.1	15.5	7.4
	50/50	12.2	13.2	0.2	69.1	17.1	29.6	22.4	25.6
DCM/EtOAc	90/10	0	0	0	1	0	0	1.0	0
	70/30	0	0	0	45.9	13.2	24.5	8.2	0
	60/40	3.2	2.3	1.2	98.6	56.2	22.9	19.5	6.7
	50/50	8	13.8	4.9	77.1	37.1	19.6	20.4	26.7

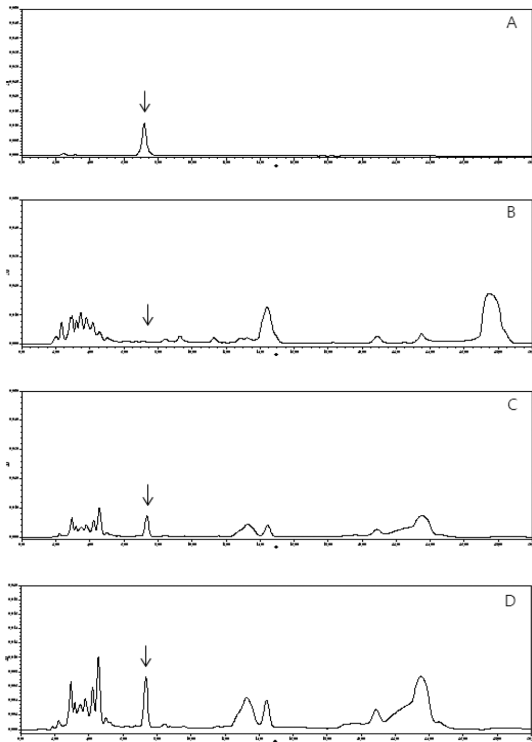


Fig. 4. HPLC-UVD chromatograms corresponding to: A, cyantranilprole standard at 1.0 µg/mL; B, control Welsh onion; C, spiked at 0.05 mg/kg; and D, spiked at 0.5 mg/kg.

요구하므로 정량한계가 가이드라인에 적합한 것으로 나타났다.

$$\text{LOD 및 LOQ(mg/kg)} = [\text{최소검출량(ng)/주입량(µL)}] \times [\text{최종희석부피(mL)/시료량(g)}]$$

Cyantranilprole의 선택성(selectivity)은 대파 무처리 시료와, 표준용액을 첨가한 회수율 시료의 크로마토그

Table 5. Validation results of analytical method for the determination of cyantranilprole residues in Welsh onion

Sample	Fortification (mg/kg)	Recovery* ± RSD(%)	LOQ (mg/kg)
Welsh onion	0.05	81.90±4.5	0.05
	0.5	83.19±1.7	

*Mean values of triplicates with standard deviation.

램을 서로 비교하여 측정하였다. 무처리 시료와 회수율 시료는 앞의 시험용액의 조제법에 따라 시험용액을 준비한 후 HPLC로 분석하였다. 무처리 시료 중 cyantranilprole과 같은 머무름 시간을 갖는 어떤 방해물질도 검출되지 않으므로 검체 중 cyantranilprole을 분석하기 위해 본 시험법이 높은 분리능과 선택성을 가짐을 확인할 수 있었다(Fig. 4).

3.5. 회수율 측정 결과

Cyantranilprole 표준용액을 정량한계 농도인 0.05 mg/kg, 고농도인 0.5 mg/kg 농도로 3반복 처리하여 회수율 시험을 수행한 결과, 각 농도에서 평균 회수율은 81.9~83.2%이었고, 이때 상대표준편차는 5% 미만으로 조사되어 재현성 또한 코덱스 가이드라인에 부합함을 확인할 수 있었다(Table 5).

3.6. 재확인 조건 확립

본 연구에서 확립한 시험법을 이용하여 분석한 잔류분의 신뢰성을 확보하기 위해 LC-MS를 이용하여 재확인 조건을 확립하였다.

Cyantranilprole 분자내에 ion pair를 갖고 있는 질소 원자가 다수 존재하여 protonation이 용이하므로 electrospray ionization법을 사용하였다. 소량의 formic

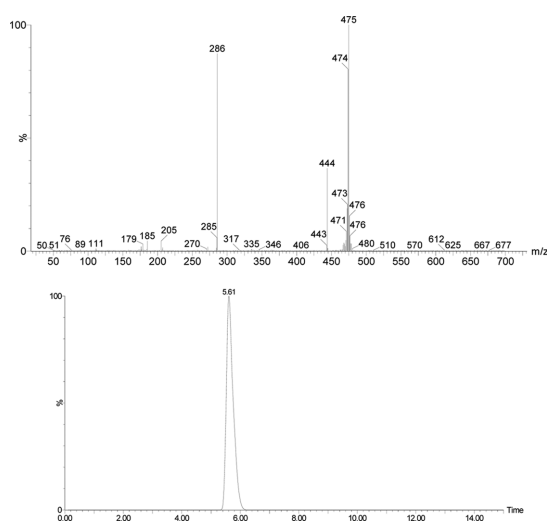


Fig. 5. Full scan mass spectrum of cyantraniliprole and chromatogram of standard solution at 1.0 $\mu\text{g/mL}$.

acid를 protonation enhancer로 첨가한 이동상 조건에서 $(\text{M}+\text{H})^+$ ion을 생성하여 특성이온을(SIM) 475 m/z로 선정하였으며, 특성이온이 최적화 되도록 mass tuning 작업을 통하여 기기조건을 설정하였다. 또한 피크 강도에 가장 큰 영향을 미치는 cone voltage를 확인하기 위하여 cone voltage의 변화에 따른 피크 강도의 차이를 조사한 결과 75 V에서 최대의 peak 강도가 나타나며 70 V 이전에서는 강도가 감소가 일어남을 확인할 수 있었으므로, 에너지값을 75 V로 설정하여 최적의 분석조건을 확립한 것으로 판단되었다 (Fig. 5).

감사의 글

본 연구는 2012년도 식품의약품안전처 용역연구개발과제의 연구개발비 지원(12161식품안016)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. A. L. Jacobson and G.G. Kennedy, *Crop Prot.*, **30**(4), 512-515 (2011).
2. B. S. Chai, X. M. He, J. F. Wang and Z. N. Li, *Agrochemicals*, **2010**(03), 167-169 (2010).
3. MFDS, <http://fse.foodnara.go.kr/residue/index.jsp>, Assessed 30 Apr 2015.
4. Pest Management Regulatory Agency Health Canada, Proposed Registration Decision PRD, Canada, 2013.
5. J. Sun, N. Feng, C. Tang and D. Qin, *Bull Environ Contam Toxicol.*, **89**(4), 845-852 (2012).
6. F. Dong, X. Liu, J. Xu, J. Li, Y. B. Li, W. Shan, W. Song and Y. Z., *Biomed. Chromatogr.*, **26**(3), 377-383 (2012).
7. T. Schwarz, T. A. Snow, C. J. Santee, C. C. Mulligan, T. Class, M. P. Wadsley and S. C. Nanita, *J. Agric. Food Chem.*, **59**(3), 814-821 (2010).
8. E. Block, *Angew. Chem.*, **31**(9), 1135-1178 (1992).
9. L. Lilia, M. Lagunas and F. Castaigne, *Food Chem.*, **111**(1), 56-60 (2008).
10. T. Miron, I. Shin, G. Feigenblat, L. Weiner, D. Mirelman, M. Wilchek, *Anal. Biochem.*, **307**(1), 76-83 (2002).
11. H. Wang, J. Li, Z. Wang, X. Zhang and Y. Ni, *J. Agric. Food Chem.*, **55**(14), 5429-5435 (2007).
12. V. Lanzotti, *J. Chrom. A.*, **1112**(1-2), 3-22 (2006).
13. G. Michael, H. Al-Rabiah, R. Kadmi and M. Al-Mojbet, *J. Liquid Chrom. & Related Technol.*, **30**(1), 1577-1601 (2007).
14. J.-W. Park, K.-M. Moon, Y.-W. Choi and Y.-G. Lee, *Journal of Life Science*, **20**(1), 60-65 (2010).
15. Pesticide manual, 15th ed, BCPC, British 2009.
16. A. I. Virtanen and G. G. Spaare, *Suomen Kem.*, B **34**, 2 (1961).
17. T. Moisio, C. G. Space and A. I. Virtanen, *Suomen Kem.*, B **35**, 29 (1963).
18. E. B. Kuettner, R. Hilgenfeld and M. S. Arch, *Biochem. Biophys.*, **402**, 192-200 (2002).
19. J. Zhou, *African Journal of Biotechnology*, **8**(7), 137-1342 (2009).
20. 'Pesticide and industrial chemical residues', 17th Ed., AOAC, Arlington, VA, USA, 2000.
21. 'Pesticide Analytical Manual', 3rd ed., FDA, USA, 1999.
22. "Guidelines on good laboratory practice in residue analysis", CAC/GL 40, Codex Alimentarius Commission, Rome. Italy, 2003.