pISSN 1229-1153 / eISSN 2465-9223 *J. Food Hyg. Saf.*
Vol. 32, No. 2, pp. 141~146 (2017)
https://doi.org/10.13103/JFHS.2017.32.2.141

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

LC-MS/MS를 이용한 농산물 중 카벤다짐 분석

황래홍* · 이성득 · 김정곤 · 김지영 · 박소현 · 김지혜 · 박정현 · 한창호 · 김무상
서울특별시 보건환경연구원

Determination of Carbendazim in Commercial Agricultural Products by LC-MS/MS

Lae-Hwong Hwang*, Sung-Deuk Lee, Jeong-Gon Kim, Ji-Young Kim, So-Hyun Park, Ji-Hae Kim, Jung-Hyun Park, Chang-Ho Han, and Mu-Sang Kim
Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Gyeonggi, Korea
(Received December 16, 2016/Revised January 10, 2017/Accepted February 15, 2017)

ABSTRACT - A rapid and precise method using LC-MS/MS was developed for carbendazim analysis in agricultural products. This compound was extracted with acetonitrile from agricultural products and cleaned up by solid-phase extraction procedure. The limit of detection and quantification were 0.001 mg/kg and 0.004 mg/kg, respectively. The mean recoveries and precision from 4 agricultural products, soybean sprout and mungbean sprout were in the range of 83.3-86.4% and 0.2-3.0% spiked at 1.0 mg/kg and those were in the range of 77.3-90.1% and 1.3-3.8% spiked at 0.02 mg/kg. The present method is faster and more precise compared with the multi-residue method of Korean Food Code. Therefore, we conclude that this method is suitable for carbendazim determination in a wide range of agricultural products.

Key words : Carbendazim, Pesticide, LC-MS/MS, Agricultural products

생활수준의 향상과 국제 교역 증가에 따른 식품 수입의 증가는 국민 식생활과 학교급식의 질적 수준에 대한 재평가를 요구하게 되고 이에 따른 식품 원재료 특히 농산물에 대한 안전성 향상이 중요한 이슈가 되고 있다.

농산물에 잔류하는 유해물질 중 잔류농약은 생산성 증진과 농작물 재배의 편의성 등으로 인해 없어서는 안 될 중요한 약제로 사용되고 있는데 생산적인 측면에서 인력을 직접 투입하는 방법에 비해 저비용·고효율의 효과를 나타내고 있으나 과도한 잔류로 인한 오남용의 경우 농산물에 잔류하여 인체에 유해를 끼칠 우려가 있어 이들 농약에 대한 철저한 사후관리와 감시체계가 반드시 필요하게 된다[1-2].

카벤다짐은 곡류 및 과실 재배에 광범위하게 사용되는 벤지미다졸계 침투성 살균제로서 국내뿐만 아니라 수입과일에서 운송 중 방역용으로 빈번히 사용되는 수확 후 살균제로도 사용되고 있는데[3-6], 미국의 경우 이들 벤지미다졸계 농약이 간독성, 기형독성, 발암성 등에 대한 논란이 계속되고 있다[7-8]. 벤지미다졸계 농약의 독성 기전은 세포 수준에서 microtubule과 결합하여 진핵 세포내 물질 전달이나 spindle 형성을 억제하므로 세포분열의 기능을 저해하는 것으로 알려져 있다[7].

카벤다짐 등 벤지미다졸계 농약은 휘발성이 매우 낮고 극성이 높아 주로 HPLC를 이용하여 분석하고 있으나 검출감도가 낮고 불순물의 간섭이 관찰되어 많은 시간과 인력이 소모되고 있는 실정이다[1,9]. 농산물에 대한 잔류농약 검사는 특히 유통 중인 농산물이나 도매시장의 경매 농산물의 경우 신속한 검사가 이루어지지 못하면 수거·폐기가 불가능 하여 부적합 농산물의 유통을 사전에 방지하지 못하게 된다.

현재 식품공전상 카벤다짐 분석법은 전처리가 액-액 분배법에 의한 추출방법으로 많은 유기용매와 추출시간이 소요되고 UV검출기를 사용하여 분석하는 방법으로 신속하고 정밀한 분석이 불가능한 실정이다.

이에 본 연구에서는 최근 정밀 분석에 많이 사용되고 있는 LC-MS/MS를 이용하여[1,3,10-14] 보다 신속하고 정밀한 카벤다짐 분석방법을 연구하여 농산물에 대한 안전먹거리 확보에 기여코자 한다.

*Correspondence to: Lae-Hwong Hwang, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, 30, Janggunmaeul 3-gil, Gwacheon-si, Gyeonggi-do 13818, Korea
Tel: 82-2-2640-6600, Fax: 82-2-2640-6604
E-mail: chadoli64@seoul.go.kr

Materials and Methods

시험재료

시험에 사용한 농산물(상추, 엇갈이배추, 양배추, 근대)은 강서농산물도매시장에 출하된 농산물을 수거하여 예비시험을 거쳐 카벤다짐이 잔류하지 않은 것으로 확인된 시료를 시험에 사용하였다. 콩나물과 숙주나물은 시중 마트에서 판매하는 무농약 시료를 구매하여 예비시험을 통해 카벤다짐이 검출되지 않는 것으로 확인 후 시험에 사용하였다.

표준용액

카벤다짐 표준품(Dr. Ehrenstofer GmbH, 99.5%, Hamburg, Germany)을 methanol로 100 mg/kg의 농도로 제조하여 표준원액으로 사용하였다.

표준원액은 −20°C 이하에서 냉동 보관하고 사용 시 0.1% 포믹엑시드와 5 mM 포름산 암모늄을 함유한 메탄올/물 혼합용매(5/5, v/v)에 희석하여 표준용액으로 사용하였다.

시약 및 장비

시험에 사용한 용매인 acetonitrile은 J.T. Baker (Phillipsburg, NJ, USA)사의 HPLC grade 제품을 사용 하였으며, methanol과 dichloromethane은 KANTO CHEMICAL (Tokyo, Japan)사의 잔류농약용을 사용하였다. sodium chloride와 formic acid는 JUNSEI (Tokyo, Japan)사의 시약특급을 사용하였으며, ammonium formate (97%)는 Sigma-Aldrich (ST. Louis, MO, USA)사 제품을 구입하여 사용하였다.

전처리에 사용된 NH_2 SPE (solid-phase extraction) cartridge (1000 mg / 6 mL)는 Phenomenex사 제품을 사용하였으며, 시료의 분쇄와 균질화를 위해 Robot coupe와 Omni macro homogenizer를 사용하였다. 추출시료의 원심분리에는 Thermo Scientific사의 ST16 centrifuge를 사용하였으며 시료의 농축 건고에는 선일아이라(대한민국)의 EYELA MG-2200 제품을 사용하였다. 시험에 사용된 초자기구, 마이크로 피펫 및 전자저울은 모두 교정 받은 제품을 사용 하였으며, 분석에 사용된 LC-MS/MS는 Agilent사의 6495 Triple Quad LC/MSMS 제품을 사용 하였다.

시료의 전처리

본 시험의 전처리는 식품공전 다종농약 다성분 분석법 제2법의 전처리 방법[15]을 참조하여 카벤다짐 분석에 적합하도록 변형하여 시료 전처리에 적용하였다.

시료 약 1 kg을 분쇄기로 세절한 후 Fig. 1에 제시한 바와 같이 전처리를 수행하였다. 세절한 시료 50 g을 취하고 여기에 acetonitrile 100 mL를 가하여 2분간 균질기로 카벤다짐을 추출하였다. 추출물은 shark-skin filter로 여과 후 sodium chloride 5 g이 들어있는 50 mL 원심분리 관에 옮겨 담고 30초간 강하게 흔들어 준 다음 5500 rpm에서 10분간 원심분리하여 층을 분리시켰다. 분리된 상층 액 10 mL를 50 mL 농축용기에 취하여 55°C 이하의 수욕조에서 공기를 주입하면서 농축 건고 시키고, 농축 건고된 잔류물은 용출용액(0.1% 포믹엑시드를 함유한 메탄올/디클로로메탄 혼합액(1/9, v/v)) 3 mL로 용해한 다음, 용출용액 5 mL로 미리 활성화시킨 NH_2 SPE cartridge에 분 당 2~3 mL 유속으로 용출시켜 시험관에 포집하였다. 농축용기에 다시 4 mL의 용출용액을 가하여 세척 한 후 NH_2 SPE cartridge를 통해 용출시켜 시험관에 포집하였다. 포집된 용출액을 합하여 55°C 이하의 수욕조에서 공기를 주입하면서 농축 건고 시킨 후 acetonitrile 2 mL에 용해한 다음 0.2 μm PTFE syringe filter로 여과하고 이를 0.1% 포믹엑시드와 5 mM 포름산 암모늄을 함유한 메탄올/물 혼합용매(5/5, v/v)로 5배 희석하여 시험용액으로 하였다.

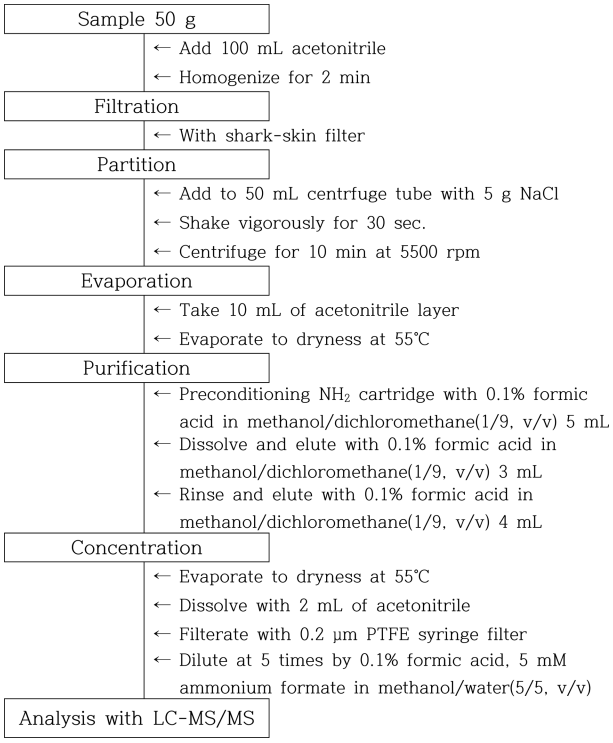


Fig. 1. Schematic sample preparation diagram for carbendazim analysis.

기기분석조건

본 시험에 사용된 기기분석 조건은 Table 1과 같으며, 정성 및 정량분석을 동시에 진행하기 위해 질량분석기를 통과한 precursor ion으로 부터 생성되는 product ion 2개를 선정 하였다. 이들 이온 중 강도가 높은 이온을 정량분석 이온으로 설정하고, 다른 이온을 정성분석 이온으로 설정하여 MRM (multiple reaction monitor)을 통한 positive mode 로 분석을 실시하였다(Table 2).

Table 1. Analytical conditions of LC-MS/MS.

Instrument	Agilent Technologies 6495 Triple Quad LC/MS		
Ionization mode	Electrospray ionization (AJS ESI, positive)		
Capillary voltage	4000 v		
Drying gas flow	11 L/min		
Drying gas temp.	250°C		
Nebulizer gas	45 psi		
Sheath gas flow	12 L/min		
Sheath gas temp.	350°C		
Scan type	MRM (multiple reaction monitoring)		
Column	poroshell 120 EC-C18 (3.0 × 50 mm, 2.7 μm)		
Column oven	40°C		
Injection vol.	1 μL		
Flow rate	0.5 mL/min		
Mobile phase	A: 0.1% formic acid, 5 mM ammonium formate in water		
	B: 0.1% formic acid, 5 mM ammonium formate in methanol		
Gradient program	Time (min)	A (%)	B (%)
	0.0	90	10
	0.5	90	10
	2.0	50	50
	3.0	5	95
	7.0	5	95
	7.5	90	10
	13.0	90	10

시험법 검증

본 연구에서는 시험방법 검증을 위해 상추 등 농산물 4종과 콩나물, 숙주나물 등 총 6종의 시료에 카벤다짐 표준액을 1.0 mg/kg과 0.02 mg/kg 두 가지 농도가 되도록 각각 첨가한 후 Fig. 1 및 Table 1에 제시된 전처리 방법과 기기조건으로 3회 반복 분석 후 회수율, 정밀성, 검출한계 및 정량한계를 측정하였다. 측정된 회수율 및 상대표준편차는 식품공전 잔류농약 분석법 실무해설서[16]에서 분석법 검증에 요구되는 회수율 70-120% 및 변이계수 20% 이하를 검증 기준으로 적용하였다.

또한 카벤다짐 표준용액을 0.001-0.2 ng/mL의 농도로 희석한 후 Table 1에 제시된 기기조건 하에 분석하여 검량선의 직선성을 확인하였다.

시험법 비교

본 연구에서 제시한 LC-MS/MS를 이용한 시험법과 식품공전 시험법[15]으로 농산물을 분석하여 분석시간, 유기용매 소요량, 회수율 및 정량한계 등을 비교하였다.

Results and Discussion

분석법의 검출한계 및 정량한계

본 시험방법에 따른 분석기기의 검출(S/N = 3) 및 정량(S/N = 10) 한계는 각각 0.0005 ng 및 0.002 ng으로 조사 되었으며 이를 식품공전 잔류농약 분석법 실무 해설서[16]에 제시된 분석법의 검출 및 정량한계 계산법에 따라 계산한 카벤다짐 분석법의 검출한계 및 정량한계는 각각 0.001 mg/kg, 0.004 mg/kg으로 조사되어 우수한 검출 감도를 나타내었다(Table 3, Fig. 2). 이러한 결과는 국내의 식품 중 잔류농약 분석법 검출한계로 규정하고 있는 0.05 mg/kg 이하를 만족하면서 동시에 잔류허용기준의 1/2~1/10 까지 검출하도록 하는 규정[16]을 충족시키는 것이었다. 정량한계의 경우 국내의 명문화된 규정은 없으나 대체적으로 국제기준을 수용하고 있는데 유럽연합의 경우 잔류허용기준이 0.05 mg/kg 미만인 경우 허용기준의 1/2 이하를 분석법의 정량한계로 규정하고 있어[16] 본 시험법의 정량한계가 유럽연합의 기준을 만족시키는 수준이라는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Kim 등[1]이 85종의 농약을 대상으로 모니터링 한 결과와 유사한 것으로 조사되었는데 이는 본 시험방법과 전처리 등 유사성이 많기 때문인 것으로 생각된다.

* 분석법의 검출 및 정량한계 =
(A/B) × (C/D) (mg/kg 또는 mg/L)
A: 분석기기의 검출 및 정량한계(ng)
B: 검체 주입량(μL)
C: 최종검체 용액의 부피(mL), D: 분석검체량(g)

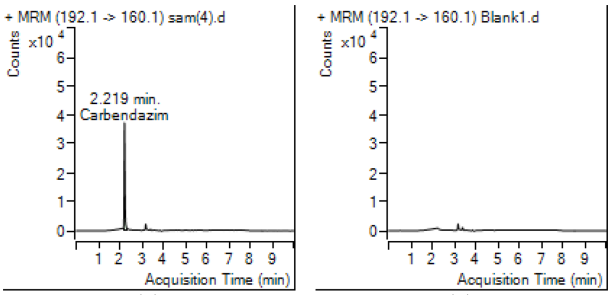
검량선, 회수율 및 정밀성

본 시험에서는 카벤다짐 표준용액을 0.001, 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 및 0.2 ng/mL의 농도로 희석하여 LC-MS/

Table 2. Analytical conditions of the multiple reaction monitor (MRM) transitions.

Compound name	RT (min)	Precusor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Fragmentor (V)	CE (V)	CA (V)	Polarity
Carbendazim	2.2	192.1	160.1	380	15	5	positive
Carbendazim	2.2	192.1	132.1	380	35	5	positive

RT = Retention time
CE = Collision energy
CA = Cell accelerator



(a) (b)

Fig. 2. MRM extracted ion chromatograms for carbendazim in lettuce extract. (a): spiked at 0.004 mg/kg (b): blank.

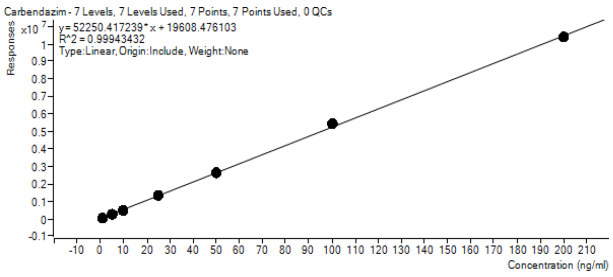


Fig. 3. Calibration curve for carbendazim.

MS로 분석후 검량선의 직선성을 확인한 결과 상관계수가 0.9994 로 양호한 직선상을 나타내는 것으로 조사되었다 (Fig. 3).

카벤다짐의 정량분석을 위해 상추 등 4종의 채소류와 콩나물, 숙주나물 등 총 6종의 시료에 각각 1.0 mg/kg, 0.02 mg/kg 2가지 농도로 카벤다짐 표준액을 첨가한 후 Fig. 1 및 Table 1에 제시된 전처리 방법과 기기조건으로 3회 반복 분석 후 회수율과 정밀성을 측정하였다. 그 결과(Table 3) 모든 시료에서 적정 회수율 범위 70~120%, 와 분석오차 즉 상대표준편차(RSD) 20%이하[16] 를 만족시키는 결과를 나타내었으며 우수한 정밀도를 보이는 것으로 조사되었다.

회수율의 경우 첨가농도가 1.0 mg/kg 고농도의 경우 최대 86.4%에서 최소 83.3%로 큰 차이가 없었으나 첨가농도가 0.02 mg/kg의 저농도에서는 최대 90.1%에서 최소 77.3%로 회수율이 어느 정도 차이가 발생 하였는데 이러한 차이는 저농도의 잔류농약의 경우 고농도의 잔류농약에 비해 상대적으로 분석대상 농산물 matrix의 영향을 많이 받기 때문인 것으로 생각된다. 또한 본 시험에서 측정된 회수율은 Nakamura 등[13]이 시험한 결과와는 유사하였으나 Kim 등[1]이 측정한 결과보다는 다소 낮았다. 그 원인으로는 본 실험에서는 농축이 미세농축이 아닌 에어기류에 의한 농축을 수행하여 회수율이 다소 감소했기 때문인 것으로 추정된다.

시험법 비교

본 연구에서는 기존 식품공전 시험법과의 비교를 위해 대표적인 농산물 중 하나인 상추를 대상으로 카벤다짐을 1.0 mg/kg 농도로 첨가하여 시험한 후 분석시간, 소요되는

Table 3. Recoveries, precision, LOQ and LOD of carbendazim using the determination method in the study by LC-MS/MS

Compound name	LOQ[1] (mg/kg)	LOD[2] (mg/kg)	Sample	MRL[3] (mg/kg)	Spiked level (mg/kg)	Recovery (%) ± RSD[4] (%) (n = 3)	Precision (%)
Carbendazim	0.004	0.001	Lettuce	5.0	1.0	84.9 ± 0.9	1.0
					0.02	87.8 ± 3.3	3.8
			Korean Cabbage	2.0	1.0	83.4 ± 1.3	1.5
					0.02	86.8 ± 2.3	2.7
			Cabbage	1.0	1.0	86.4 ± 1.7	2.0
					0.02	77.3 ± 1.2	1.5
			Chard	0.1	1.0	83.3 ± 0.2	0.2
					0.02	86.8 ± 1.7	2.0
			Soybean sprout	ND[5]	1.0	85.9 ± 2.6	3.0
					0.02	90.1 ± 1.2	1.3
			Mungbean sprout	ND[5]	1.0	83.3 ± 1.7	2.0
					0.02	85.9 ± 1.6	1.9

[1]LOQ: Limit of quantitation
[2]LOD: Limit of detection
[3]MRL: Maximum residue limit
[4]RSD: Relative standard deviation
[5]ND: Not detected

Table 5. Comparison of carbendazim analysis method

Analysis method	Analysis Time (min)	Using organic solvent (mL)	Recovery (%)	LOQ (mg/kg)	Instrument
LC-MS/MS method	120	119	85	0.004	LC-MS/MS
Multi-residue method	480	410	87	0.02	HPLC, LC/MS
Multi class pesticide multi-residue method (II)	120	114	14	0.02	HPLC, LC/MS

한 LC-MS/MS를 이용한 시험법이 기존 식품공전의 다성분분석법(Multi-residue method)[15] 이나 다종 농약 다성분분석법(Multi class pesticide multi-residue method)[15] 에 비해 매우 우수한 것으로 조사되었다(Table 5).

현재 식품공전 카벤다짐 시험법은 다성분분석법(Multi-residue method)이 적용되고 있는데 이 분석법은 전처리 방법이 액-액 분배법에 의한 것으로 많은 유기용매가 소모되며, 또한 낮은 정량한계로 인해 미량의 잔류농약을 정량 할 수 있어야 하는 유기농산물 등의 적용에 어려움이 있다. 식품공전 잔류농약 분석법 실무해설서[16]에 따르면 다성분 분석법에 의한 카벤다짐 분석 시 정량한계가 0.02 mg/kg이라고 하여 본 연구의 LC-MS/MS를 이용한 시험법에 의한 정량한계인 0.004 mg/kg 보다 매우 큰 차이가 나는 것으로 조사되었다. 분석시간에 있어서도 다성분분석법의 경우 약 8시간 이상 많은 시간이 소요 되어 출하 농산물에 대한 잔류농약 검사 후 부적합 농산물의 유통 방지를 위한 신속한 수거·폐기에 어려움이 따른다는 것을 확인할 수 있었다.

이러한 이유로 인해 현재 농산물이나 식품에 대한 잔류농약 분석 시 다종농약 다성분분석법(Multi class pesticide multi-residue method)을 많이 적용하고 있는데 이 방법은 SPE cartridge를 이용하여 유기용매 사용량을 줄이고 전처리 시간을 단축할 수 있는 장점이 있으나 휘발성이 낮고 극성이 높은 카벤다짐의 경우 분석 회수율이 매우 낮고 또 분석 장비에 HPLC를 이용함으로서 정량한계가 낮은 단점이 있어(Table 5) 시험법으로 적용할 수 없는 문제가 있다. 이러한 낮은 회수율은 전처리 과정에서 사용되는 SPE cartridge에 의한 clean-up시 용출용액(1% 메탄올 함유 디클로로메탄)의 극성도(polarity index = 3.12)가 낮아 NH_2 SPE cartridge 에 강하게 결합되어 있는 카벤다짐을 용출하지 못하기 때문인데 이는 다종농약 다성분분석법이 극성도가 낮은 농약 등 다양한 많은 농약을 동시분석 하기 위한 것이기 때문이다.

따라서 시험에서는 용출용액의 극성도를 증가시킨(polarity index = 3.30) 0.1% 포믹엑시드를 함유한 메탄올/디클로로메탄 혼합액(1/9, v/v)를 NH_2 SPE cartridge의 용출용액으로 사용하여 카벤다짐 회수율을 높일 수 있었다. 또한 용출용액의 극성도 증가에 따른 방해물질의 증가는 최종단계에서 0.1% 포믹엑시드와 5 mM 포름산 암모늄을 함유한 메탄올/물 혼합용매(5/5, v/v)를 사용하여 5배로 희석함으로서 상쇄 시킬 수 있었다. 카벤다짐 분석 장비로 일반 HPLC-UV에 비해 감도가 10-1000배 이상 높은 LC-MS/MS를 사용하여 정량함으로서 분석 결과에 대한 신뢰도를 대폭 향상 시킬 수 있었다.

이상 본 연구에서 제시한 LC-MS/MS에 의한 카벤다짐 시험법은 기존의 시험법에 비해 적절한 회수율과 정밀성, 우수한 검출감도 그리고 신속한 분석이 가능하여 부적합 농산물의 신속한 수거 및 폐기가 필수적인 유통 농산물이나 도매시장 출하농산물에 대한 카벤다짐 분석에 적합한 시험법이라고 생각된다.

국문요약

LC-MS/MS를 이용하여 신속하고 정밀한 카벤다짐 분석법을 연구하였다. 농산물 중 카벤다짐은 acetonitrile로 추출한 후 SPE cartridge을 이용하여 전처리를 수행하였으며, 최소 검출한계 및 정량한계는 각각 0.001과 0.004 mg/kg 이었다. 농산물에 각각 1.0 mg/kg 및 0.02 mg/kg 농도의 카벤다짐을 첨가하여 분석 시 회수율과 정밀성은 각각 상추가 84.9%, 1.0% 및 87.8%, 3.8% 얼갈이배추가 83.4%, 1.5% 및 86.8%, 2.7% 양배추가 86.4%, 2.0% 및 77.3%, 1.5% 근대가 83.3%, 0.2% 및 86.8%, 2.0 % 이었으며, 콩나물은 85.9%, 3.0% 및 90.1%, 1.3%, 그리고 숙주나물이 83.3%, 2.0% 및 85.9%, 1.9% 로 조사되었다. 본 연구의 시험법은 식품공전의 다성분분석법에 비해 신속하고 정밀한 분석법으로 농산물에 대한 카벤다짐 분석에 적합한 것으로 조사되었다.

References

1. Kim, I.Y., Uung, Y.M., Oh, H.S., Kang, S.T.: Monitoring and risk assessment of pesticide residues in commercial environment-friendly agricultural products distributed using LC-MS/MS in seoul metropolitan area. *Korean J. Food Sci. Technol.,* **47**(3), 306-320 (2015).
2. Tu, O.K., Jung, B.K., Kim, G.S., Jeong, E.G., Kim, J.G., Kim, M.H.: Efficiency of eluting solvents for solid-phase extraction during multiresidue analysis of 16 pesticides in cucumber. *Korean J. Environ. Agric.,* **21**, 90-95 (2002).
3. Chen, H., Liu, X., Wang, C., Wang, Q., Jiang, Y., Yin, P., Zhu, L.: Simultaneous determination of thiophanate-methyl

and its metabolite carbendazim in tea using isotope dilution ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatographic Sci*., **165**, 1-8 (2013).
4. Karunambigai, K., Saravanan, C., Sureshkumar, C.A., Kaveri, K., Thamizhmozhi.: Reverse phase high performance liquid chromatographic determination of residual carbendazim (fungicide) in raw and cooked indian cereals and pulses. *J. Pharmaceutical and Biomedical Sci*., **22**(20), 1-6 (2012).
5. Razzino, C.A., Sgobbi, L.F., Canevari, T.C., Cancino, J., Machado, S.S.: Sensitive determination of carbendazim in orange juice by electrode modified with hybrid material. *Food Chemistry*, **170**, 360-365 (2015).
6. Hamdan, A.E.: Determination of some benzimidazole fungicides in tomato puree by high performance liquid chromatography with SampliQ polymer SCX solid phase extraction. *Arabian J. Chemistry*, **4**, 115-117 (2011).
7. Lee, J. B., Shin, J. S., Jeong, M. Hye., Park, Y. K., Kang, K. Y., : The effect of fungicide carbendazim on hepatic detoxication systems of rat. *The Korean Soc. Pesticide Sci.*, **9**(4), 338-346 (2005).
8. Lee, J. B., Sung, P. N., Jeong, M. H., Shin, J. S., Kang, K. Y., : Effects of carbendazim on DNA, gene and chromosome. *The Korean Soc. Pesticide Sci.*, **8**(4), 288-298 (2004).
9. Kim, Y. G., Park, J. T., Hong, S. S., : Determination and confirmation of the carbendazim residue in soybean sprout. *The Korean Soc. Pesticide Sci.*, **2**(3), 79-84(1998).
10. Dujaković, N., Grujić, S., Radišić, M., Vasiljević, T., Laušević, M.: Determination of pesticides in surface and ground waters by liquid chromatography-eletrospray-tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. **678**, 63-72 (2010).
11. Dioumaeva, I., : LC/MS/MS of Fungicides and Metabolites in Orange Juice with Agilent Bond Elut Plexa and Poroshell 120. available at WWW.agilent.com/chem., 1-8 (2012).
12. Hollosi, L., Bousova, K., Ates, Ebru., Mittendorf, K.: Determination of carbendazim and benomyl residues in oranges and orange juice by automated online sample preparstion using TLX-LC-MS/MS. available at www.thermoscientific.com., 2-9 (2012).
13. Nakamura, M., Furuki, Y., Watanabe, F., Mizukoshi, K., Taniguchi, M., Nemoto, S.: Determination of carbendazim, thiophanate, thiophanate-methyl and benomyl residues in agricultural products by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Food Hyg. Saf. Sci*., **52**(3), 148-155 (2011).
14. Bienvenida, G.L., Lucīa, J.M., Juan, G.R., Marina, V.P., Laszlo, P., Natividad, R.M., Antonio, M.D.: Study on the occurrence of pesticide residues in fruit-based soft drinks from the EU market and morocco using liquid chromatography-mass spectrometry. *J. Food control*, **26**, 341-346 (2012).
15. Ministry of Food and Drug Safety : Korea food code, available at www.mfds.go.kr., 235-380 (2015).
16. Lee, Y. D., : Handbook for the pesticide residue analytical methods of food code, National Institution of Food and Drug Safety Evaluation, Cheongwon, pp. 78-82 (2012).