

수입 축산식품에서의 잔류농약 동시분석법 개발에 관한 연구

김종수 · 김곤섭 · 하대식*

경상대학교 수의과대학(경상대학교 부속 농어촌 개발연구소)
경남보건환경연구원*
(1996년 7월 18일 접수)

Study on the development of simultaneous-rapid screening methods for residues pesticides in livestock products

Jong-shu Kim, Gon-sup Kim, Dae-sik Hah*

College of Veterinary Medicine, Gyeongsang National University(Inst. Agri. Fish. Develop.)
Gyeongnam Provincial Government Institute of Health and Environment*

(Received June, 18 1996)

Abstract : A simple and rapid method known as matrix solid phase dispersion(MSPD) for simultaneous determination of 11 pesticide(2,4,5,6-tetrachlor m-xylene, α -BHC, γ -BHC, δ -BHC, aldrin, chlorfulazuron, heptachloroepoxide, dieldrin, endrin, endosulfan sulfate, and tetradifon) in beef fat was established. Beef fat(0.5g) was fortified by adding the 11 pesticides and dibutylchloroedate as internal standard, and blended with 2g bulk C₁₈ in pestle and mortar.

Pesticides were eluted from an extraction column composed of C₁₈/ fat matrix blend and 2g activated Florisil by addition of 8ml acetonitrile. Then 2 μ l portion of the acetonitrile elute was directly analyzed by gaschromatography with electron capture detection. Unfortified blank control were treated similarly. Recovery rate were ranged from 83 \pm 5.4% to 94.2 \pm 7.6%, intra-assay variability and inter-assay variability were ranged from 2.3% to 7.4%(n=5 for each insecticides) and from 6 \pm 1% to 12 \pm 3%(n=10 for each insecticides), respectively.

These results indicated that the MSPD methodology is acceptable for the extraction, determination and screening of residues 11 chorniated pesticides in beef fat.

서 론

유기염소계 살충제 aldrin, dieldrin, endrin, chlordane,

heptachlor, DDT 등은 잔류성 독성문제로 생산과 사용이 엄격히 제한되고 있지만 농축산물 생산제고와 각종 곤충매개질병 퇴치목적으로 사용량이 증가하여 오늘날 생태계 파괴와 자연환경을 오염시키고 축적되어 먹이사

이 논문은 한국학술진흥재단 지방대 육성과제 연구비에 의하여 수행되었음.

Address reprint requests to Dr. Jong-shu Kim, college of Veterinary Medicine, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Gyeongnam, Republic of Korea.

슬, 물, 피부 등의 경로를 통하여 사람과 동물의 건강을 위협하고 있으며²⁻⁵ 몇몇 농약은 발암물질로 추정되고 있는 실정이다⁶. 현재 우리나라에는 외국으로부터 각종 농축산물이 수입되고 있는 실정이다. 국내로 수입되는 농축산물은 장기간 수송과 보존을 위하여 많은 농약을 사용하게 되고^{7,8} 이러한 농축산물이 국민식생활 식탁에 올려지게 되면 국민건강에 커다란 위협이 될 수 있다. 수입 농축산물이 일정한 검정절차를 거치지만 현재의 검정절차는 여러단계의 복잡한 전처리과정, 많은 경비와 시간의 소모, 분석시 간섭현상, 많은 유기용매 사용 등 복잡하고 까다로운 절차를 거쳐야 한다. 잔류농약 monitoring 계획에 이용되어지는 분석방법에는 lindane, heptachlor, dieldrin, endrin 등은 300ng/g fat 수준까지 검출할 수 있어야 하고⁹⁻¹¹ TDE, DDE, DDT 등은 7µg/g fat 이하까지 검출하여야 하는데¹²⁻¹⁴ 현재의 분석기기로 이 수준까지 분석은 가능하나 잔류농약 분석에 있어서 가장 문제점은 잔류농약의 농도분석이 아니라 복잡한 생체구조로 되어 있는 지방조직과 근육조직으로부터 잔류농약을 추출하는 기법에 어려움이 있는 것이다^{8,15}. 따라서 본 연구자는 농약을 비롯한 여러 잔류독성물질을 선진국의 기술을 응용하여 단순, 신속하고 저렴한 경비, 소량의 유기용매 사용 등 간편한 새로운 분석방법을 확립하고자 본 실험을 수행하였다.

재료 및 방법

시약 :

1) 용매 : 사용된 유기용매는 잔류농약 시험용을 사용하였다.

2) 유기염소계 표준농약 : 본 실험에 사용된 표준농약은 2,4,5,6-tetrachlor-m-xylene(Chem Service), α-BHC(Lab. Dr. Ehrenstorfer), γ-BHC(Lab. Dr. Ehrenstorfer), δ-BHC(Lab. Dr. Ehrenstorfer), aldrin(Lab. Dr. Ehrenstorfer), chlorfluazuron(Wako), heptachlorepoxyde(Lab. Dr. Ehrenstorfer), ieldrin(Lab. Dr. Ehrenstorfer), endrin(Lab. Dr. Ehrenstorfer), endosulfansulfate(Lab. Dr. Ehrenstorfer), tetradifan(Lab. Dr. Ehrenstorfer)을 사용하였다.

3) 내부표준물질 : 내부표준물질로는 dibutylchlorendate(Chem Service)을 사용하였다.

4) 표준농약 용액과 내부표준용액 준비 : 각 표준농약을 200µg/ml 되도록 n-hexane에 녹인 다음(chlorofluazuron은 acetone에 녹였다) 섞어서 혼합한 후 1.3, 2.5, 5.0, 10,

20µg/ml 농도로 희석하였고, 내부표준용액을 25µg/ml로 녹여 사용하였다.

Buck C₁₈ column packing : octadecylsily derivatized silica, 40µm, 60A, 21% load(Sigma H-8261)분말을 column에 충전시키고 HPLC용 hexane, dichloromethane(DCM)과 methanol을 순서대로 음압하에서 흘러내리게 하여 세척한 뒤 건조시켰다. 이 C₁₈은 사용할 때까지 갈색 유리병에 밀봉하여 보관하였다.

추출칼럼 준비 : 10ml 주사기를 따뜻한 비눗물로 씻고 이차 증류수로 세척하고 건조시켰다. 주사기 밑바닥에 whatman filter paper(No. 1, 1.5cm)을 2장 놓고 활성화된 Florisil 2g을 넣고 다시 filter paper 1장을 덮은 다음 칼럼 내용물을 3.5ml로 압축하였다.

시료추출 : 세척된 bulk C₁₈ 2g을 유발에 넣고 그 위에 지방 0.5g을 넣은 다음 표준농약 혼합액을 각각 25µl과 내부표준용액 5µl를 넣었다. 이때 첨가한 농약의 최종농도는 65, 125, 250, 500, 1000ng/g fat이 되게 하였으며, 내부표준용액은 250ng/g fat로 되게 하였다. 표준농약 혼합액을 첨가하지 않은 대조군도 같은 방법으로 시행하였다. 표준농약을 첨가한 지방을 5분간 방치한 후 균질화시켰다. 균질화된 혼합물을 미리 준비하여둔 활성화된 Florisil 2g이 들어있는 칼럼용 10ml 주사기에 충전하고 그 위에 여과지 2장(whatman No. 1, 1.5cm)을 넣어 부피가 약 7.5ml 되도록 압축 충전시켰다. 칼럼에서 용출용매의 잔류시간을 증가시키기 위하여 100µl 플라스틱 마이크로 피펫팁을 칼럼 끝에 부착하고 8ml의 acetonitrile을 가하여 농약을 용출하여 원심분리 시험관에 모았으며, 용출시간은 평균 25분 정도였고, 용출이 완전히 중지된 이후 칼럼에 남아있는 용매를 용출하기 위하여 칼럼 윗부분에 양성 압력을 가하여 용매를 완전히 용출하였고 용출된 최종용량을 5ml 맞추었다.

최종용출된 용매가 들어있는 시험관을 밀봉하여 3~4차례 거꾸로 흔들어 완전하게 혼합한 뒤 2µl를 gas chromatography(GC-CED)에 주입하여 분석하였다.

시료분석 : 시료분석은 내부표준용액으로 dibutylchlorendate를 사용하였으며 검량선은 내부표준물질에 대한 분석물질에의 면적비율로서 산출하였다.

표준곡선 작성 : 각 농도별 표준농약에 내부표준농약을 첨가한 후 GC에 주입하여 얻어진 표준농약과 내부표준농약의 peak area 값의 비를 plotting하여 작성하였다.

회수율 시험 : 동일한 조건의 GC에서 얻어진 시료 용

출농약 peak area와 표준농약 peak area를 비교하여 회수율을 구하였다.

재현성 조사 : 본 실험계의 재현성을 조사하기 위하여 측정간 변동계수(inter-assay)는 각 농도 3.1, 6.3, 12.5, 25, 50µg/ml를 10회 반복, 2µl씩 GC에 주입하여 측정한 결과를 평균±표준편차(means±standard deviation; SDS)와 변이계수로 나타내었으며, 측정내 변동계수(intra-assay coefficient of variation)은 동일시료를 5번 반복하여 조사하였다.

GC 분석조건 :

HP-5890 series II plus

HP-5 column, 30m×0.32mm id, 0.25µm coating 5% phenylsubstituted methylpolysiloxane

Initial Temp : 180℃/3 min holding

2℃ rate Temp/min

Final Temp : 230℃/7 min holding

Injection Temp : 220℃

Detector : ECD, 250℃

Carries gas : N₂, flow rate : 1ml/min

결과 및 고찰

여러가지 혼합물로부터 특정한 유해잔류물질인 항생제, 농약 등을 보다 효율적이고 간편하게 분리정량한 기술적 방법이 최근에 많이 소개되고 있으며^{16,17} 이러한 분석방법들은 전처리과정을 단순화시켜 칼럼에 바로 적용하며, 시료를 다루는데 용이하고 광범위한 중합체가 고체지지체에 쉽게 부착할 수 있도록 분석방법들을 개발하고 있다¹⁸. 그러나 아직까지 생체구조와 같이 복잡한 구조를 가지고 있는 지방이나 조직과 같은 시료는 추출이 어려울 뿐아니라 추출된 피크의 모양의 변화가 다양하며, 분석상 여러가지 문제점들이 나타난다. 최근 축산물의 교역확대로 인하여 많은 량의 축산물이 수입되고 있고 이러한 축산물은 장기간 수송을 요하므로 각종 유기염소계 농약의 사용 가능성이 높다^{7,8}. 이러한 축산물 즉, 지방은 생체가 가지는 복잡한 혼합물의 구조를 가지고 있으므로 이를 기존의 방법으로 잔류농약을 분석하려면 시료에 많은 유기용매를 가하여 균질화한 후 탈수과정, 원심분리, 분리된 것을 다시 액상분배하여 분획하고 유기용매를 증발시키고 농축하여 다시 유기용매로 희석하여 칼럼크로마토 그래피에 공하여 분리정제하였

다. 이러한 기존 방법은 복잡한 전처리 과정, 많은 유기용매 사용, 많은 시간의 낭비에도 불구하고 검출율과 회수율은 높지 않으며 동시에 여러종류의 농약을 분석할 수 없다는 단점이 있다. 본 연구에서는 지방과 같은 복잡한 생체구조를 가지고 있는 시료에서 11종의 표준농약을 보다 간편하고 신속하며, 동시에 다량의 농약을 검출할 수 있는 방법으로 Matrix Solid Phase Dispersion (MSPD)과 GC-ECD 추출방법을 응용하였다. MSPD 방법에서 C₁₈은 친지성이 아주 강하므로 이 점을 이용하여 지방시료 0.5g을 C₁₈과 균질화하면 지방성분이 C₁₈의 친지성 때문에 결합되고 또 지방이 acetonitrile에 농약보다도 용해성이 낮으므로 농약에 비해 상대적으로 늦게 용출됨으로써 분리가 일어나며 C₁₈에서 분리가 일어나서 acetonitrile 용액중에 남아있는 수분과 지방성분은 보조칼럼으로 사용된 활성 Florisil 층을 통과하면서 제거되기 때문에 원하는 농약은 머물리지 않고 방해가 최소한으로 출면서 곧바로 용출된다. 이와같은 방법으로 11종의 표준농약 혼합용액의 농도 1.3, 2.5, 5, 10, 20µg/ml 2µl를 GC/EDC에 공하여 얻은 피크는 Fig 1과 같다. 표준농약 혼합용액의 피크면적을 Y축으로, 표준용액의 농도를 X축으로 산정하여 회귀방정식에서 각 농약의 상관계수 r 값을 구하였으며, 검량선은 유의상관을 보이는 양호한 직선을 나타내어 식육에 잔류하는 각종 농약의 량 및 회수율 산정에 이용하였다(Table 1). 대조군으로 예비실험에서 농약이 검출되지 않은 쇠고기 지방을 acetonitrile 용매로 추출하고 이를 GC에 공하여 얻은 크로메토그램은

Table 1. Calibration equation of 12 pesticides from mixed standard solution

Compounds	concentration	Y = ax+b		r
		a	b	
2,4,5,6-TCMX ^a	0.03-0.05	2.16 _e +004	8.91 _e -013	1.000
α-BHC	0.03-0.2	4.13 _e +004	3.05 _e +003	0.995
γ-BHC	0.03-0.2	9.48 _e +004	-8.07 _e +003	0.994
δ-BHC	0.03-0.2	4.13 _e +004	-6.65 _e +003	0.998
Aldrin	0.03-0.2	7.91 _e +004	-4.19 _e +003	0.998
Chlorfluazuron	0.2-0.15	7.08 _e +003	5.61 _e +003	0.987
Heptachlorepoide	0.05-0.4	4.17 _e +004	-3.78 _e +003	0.999
Dieldrin	0.03-0.2	4.3 _e +004	-5.3 _e -001	0.999
Endrin	0.03-0.2	4.3 _e +004	-5.30 _e -001	0.999
Endosulfansulfate	0.03-0.2	4.1 _e +004	-2.14 _e -002	0.999
Tetradifan	0.03-0.2	7.9 _e +004	-2.23 _e +003	0.999
Dibutylchlorendate	0.03-0.2	3.38 _e +004	2.47 _e -002	0.998

a : 2,4,5,6-tetrachlor-m-xylene

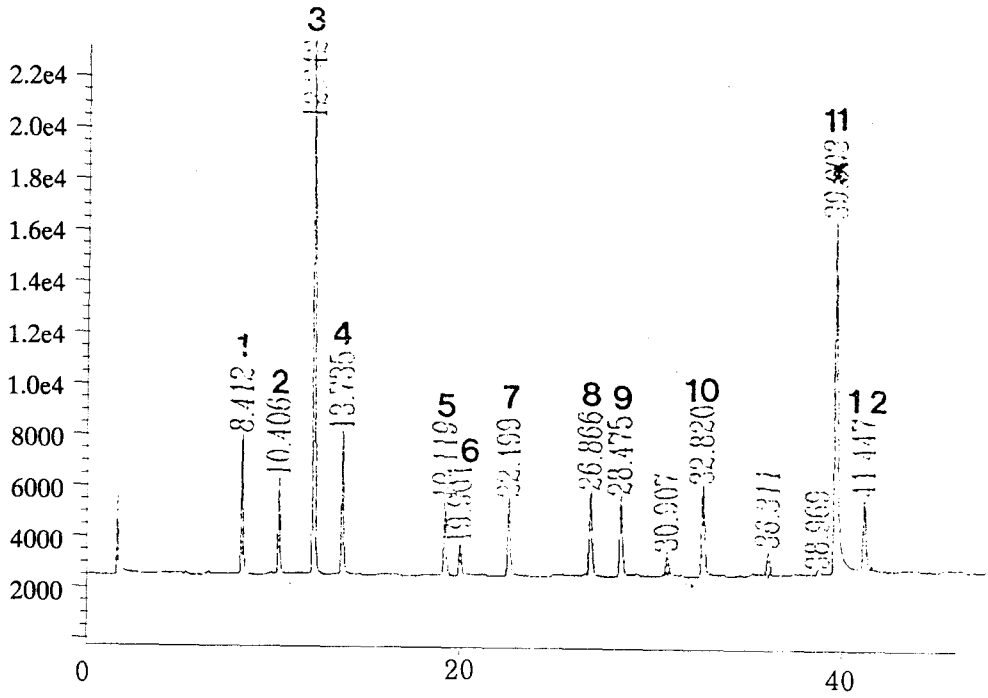


Fig 1. Gas chromatogram of standard organochlorinated pesticides mixture. Peak identities are 2,4,5,6-tetrachlor-m-xylene(1), α -BHC (2), γ -BHC(3), δ -BHC(4), aldrin(5), chlorfluazuron(6), heptachlorepoixide(7), dieldrin(8), endrin(9), endosulfansulfate(10), tetradifon (11), and dibutylchloredate(12).



Fig 2. Gas chromatogram of acetonitrile extracted blank control beef fat *. Ret. time 41.470 is internal standard(dibutylchloredate)

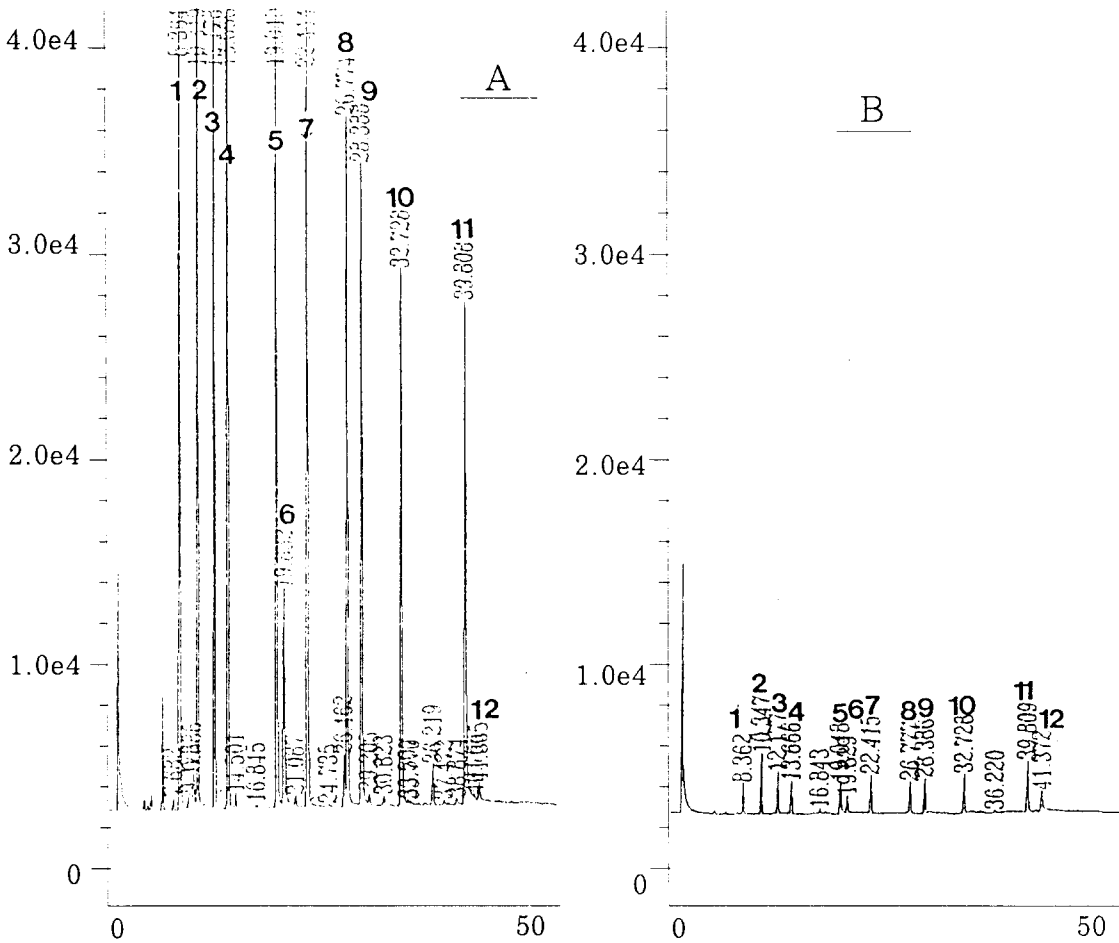


Fig 3. Gas chromatograms obtained from the ECD analysis of the acetonitrile extract of beef fat fortified with pesticides at(A) 500ng/g and 65ng/g. Peak identities are 2,4,5,6-tetrachlor-m-xylene(1), α -BHC(2), γ -BHC(3), δ -BHC(4), aldrin(5), chlorfluzuron(6), heptachlorepoixide(7), dieldrin(8), endrin(9), endosulfansulfate(10), tetradifon(11), and dibutylchlorendate(12)

Fig 2와 같이, 농약을 첨가한 지방시료를 acetonitrile로 추출하여 얻은 GC 크로마토그램을 대조군(Fig 2)과 비교검토하였다(Fig 3).

내부표준물질로 사용한 dibutylchlorendate는 지방에서 다른 유기염소에 농약추출과 마찬가지로 양호한 회수율(91.0 \pm 4.1%)을 나타내었으므로 내부표준물질로서 적당하였다. 시중에서 시판중인 수입쇠고기 60예를 대상으로 하여 이 방법으로 검출한 결과 전예에서 검출되지 않았으며 이 방법에 의한 11종의 유기염소계를 첨가하여 분석한 결과 평균 회수율은 83 \pm 5.4%에서 94.2 \pm 7.6%로 안정적으로 나타났는데 회수율이 평균 80% 이상 나타나

므로 분석시에 신뢰성을 인정할 수 있는 것으로 판단되며, 본 실험의 회수율은 식육내 잔류검사방법으로 적당한 것으로 생각된다. 또한 측정내 변동계수와 측정간 변동계수는 2.5-7.4%와 6 \pm 1-12 \pm 3%로 나타나 이 또한 쇠고기 지방내 각종 농약을 스크린하고 정량하는데 적당한 방법임을 뒷받침해주고 있다(Table 2).

본 실험결과 acetonitrile로 농약을 추출시 방해피크가 기존의 방법보다 훨씬 적게 나타났는데 이는 MSPD 추출방법과 활성화된 Florisil 칼럼 사용으로 인하여 나타난 효과로 생각되어지며 지방의 용해도는 acetonitrile에서 어느 정도 한계가 있고 지방은 친지성인 C₁₈에 아주 친화성이

Table 2. Relative percent recoveries, average percent recoveries, and intra-and interassay variability percents for the 11 chlorinated hydrocarbon pesticides isolated from fortified beef fat

Con. ng/g	Recovery %					
	2,4,5,6-tetra chlor-m-xylene	α -BHC	β -BHC	δ -BHC	aldrin	chlorfluazuron
65	82±10	86±15	87±15	82±13	86±16	90±5
125	94±7	84±16	83±12	90±10	92±14	86±11
250	90±11	90±6	89±10	92±7	96±8	85±10
500	102±15	96±12	90±11	98±4	98±10	90±9
1000	98±12	96±8	94±7	90±10	92±9	83±14
Av. % rec ^a	93.2±7.6	90.4±5.5	88.6±4.3	90.4±5.7	92.8±4.6	84.8±3.7
LAV, % ^b	5.2	4	3.1	2.5	4.2	3.7
IRV, % ^c	12±2	10±4	9±3	11±5	10±3	8±6
r ^d	1.000±0.004	0.995±0.003	0.995±0.003	0.994±0.004	0.998±0.004	0.987±0.004

Con. ng/g	Recovery %				
	heptachlor-epoxide	dieldrin	endrin	endosulfan-sulfate	tetradifon
65	85±14	86±12	85±9	88±15	98±7
125	89±16	95±8	98±13	80±11	85±13
250	85±5	91±8	96±8	75±9	90±11
500	95±12	96±3	104±14	87±10	82±5
1000	90±7	89±5	88±3	85±8	87±6
AV, % rec ^a	88.8±4.1	91.4±4.1	94.2±7.6	83±5.4	88.4±6.1
LAV, % ^b	7.4	4.8	4.1	6.1	5.8
IRV, % ^c	7±3	6±1	9±3	11±4	12±3
r ^d	0.999±0.003	0.999±0.003	0.999±0.004	0.999±0.003	0.999±0.003

a : average percent recover(n=10)

b : Intra-assay variability, n=5

c : Inter-assay variability, n=10

d : Correlation coefficient from linear regression analysis

있음에도 불구하고 칼럼으로부터 지방 주성분의 추출없이 농약은 지방으로부터 잘 분리되어 나오며 또한 활성화된 Florisil은 농약추출의 크로마토그래피 cleanup용으로 작용하며 극성물질을 제거해주는 역할을 한다. 따라서 이러한 칼럼은 지방과 같이 복잡한 생체구조를 가지고 있는 시료에서 많은 종류의 농약을 검출하는데 효과적인 추출칼럼이라고 생각된다. MSPD 방법을 응용한 본 실험에서 C₁₈과 활성화된 Florisil 칼럼을 응용하여 얻은 최종 추출 용액을 세척과정이나 농축과정을 거치지 않고 곧바로 2μl를 GC/ECD에 직접 주입하여 분석한 결과 최소 검출한계치는 26pg(65ng/g)으로 나타났는데 이는 기존의 검

출방법보다 높은 검출율을 나타내었다^{19,20}. MSPD 방법을 응용한 본 실험결과 MSPD 법에 의한 잔류농약 분석법은 적은 량의 분석시료 사용, 소량의 유기용매 사용, 간단한 전처리 단계, 분석에 소요되는 많은 시간과 경비절감 등 기존 분석방법의 단점을 극복할 수 있어서 각종 생체구조와 같이 복잡한 구조를 가지고 있는 시료로부터 잔류물질을 분석하는데 적당한 방법이라 생각되어진다. 하지만 본 실험은 복잡한 생체구조인 fat 내에 잔류하고 있는 농약분석을 위해 시료내 농약을 첨가하여 회수율과 표준곡선을 얻은 실험방법이었기 때문에 생체구조가 다른 복잡한 물질을 분석시 회수율이 영향을 받을 것으로 예측

된다. 따라서 각종 동물생체를 구성하고 있는 조직과 지방의 구성성분 및 분포상태가 다른 수산물과 같은 시료를 분석하고 최상의 회수율을 얻기 위해서는 본 실험에 사용된 추출용매인 acetonitrile과는 다른 새로운 추출용매를 응용한 실험이 필요할 것이라고 생각되어진다.

결 론

본 연구에서는 지방에 축적 잔류성이 높은 11종의 유기염소계 농약(2,4,5,6-tetrachlor m-xylene, α -BHC, γ -BHC, δ -BHC, aldrin, chlorfluazuron, heptachlorepoide, dieldrin, endlin, endosulfan sulfate, and tetradifon)을 선정하여 MSPD 법을 이용한 간편하고 신속한 동시다계 분석법을 확립하였다. 쇠고기 지방 0.5g에 11종의 표준농약 혼합액을 첨가하고, 내부표준물질로는 dibutylchlorendate을 첨가한 후 2g의 bulk C_{18} 과 균질화시켰다. 균질화된 C_{18} /fat 혼합물을 Florisil 2g이 충전된 칼럼에 충전시키고 8ml의 acetonitrile을 가하여 농약을 추출하였다. Acetonitrile 추출용액중 2 μ l을 즉시 GC-ECD에 공하여 분석하였으며 동시에 농약을 첨가하지 않은 대조군도 같은 방법으로 시행하였다.

11종의 유기염소계 농약을 첨가한 회수율 시험에서 회수율은 $83 \pm 5.4\%$ 에서 $94.2 \pm 7.6\%$ 이었으며, 측정내 변동계수는 2.3~7.4%로 나타났고, 측정간 변동계수는 $6 \pm 1 \sim 12 \pm 3\%$ 로 나타났다. 이러한 결과로 보아 MSPD 법은 생체구조와 같은 복잡한 구조를 가지고 있는 시료로부터 잔류 유기염소계 농약을 추출, 분리, 정량하는데 적합한 방법이었다.

참 고 문 헌

1. Arvind KC, David JK, Rao NGS. Metabolic aspects of the toxicology of mixture of parathion, toxphene and 2,4-D in mice. *J Applied Toxicology*, 11 : 245~251, 1991.
2. De-Jong G. Long term health effects of ardrin and dieldrin. A study of exposure, health effects and mortality of works engaged in the manufacture and formulation of the insecticides aldrin and dieldrin. *Toxico-Lett*, 1~206, 1991.
3. David JK, Rao NGS, Arvind KC *et al.* Toxicity of

mixtures of parathion, toxaphene and 2,4-D in mice. *J Appl Toxicology*, 10 : 257~266, 1990.

4. Miliadis GE. Gas chromatographic determination of pesticides in nature waters of Greece. *Bull-Environ Conta. Toxicol*, 50 : 247~252, 1993.
5. Takashi S, Kiyosh I, Nobutoshi S, *et al.* Determination of chlorinated pesticides residues in foods. I. Rapid screening method for chlorinated pesticides in milk. *J Assoc Off Anal Chem*, 62 : 681~684, 1979.
6. Garrett NE, Stack HF, Jackson MA. Genotoxic and carcinogenic potential of anticholinesterase. In clinical and experimental toxicology of anticholinesterase, eds. B. Lond. *Butterworths*, 1990.
7. Lopes JL, Casanova IC, Nather FC, *et al.* Anodotites : a biological monitor of organochrine pesticides. *Arch Environ Contam Toxicol*. 23 : 351~354, 1992.
8. Nair A, Dureja P, Pillai MK. Aldrin and dieldrin residues in human fat, milk and blood seruw colected from Delhi. *Hum Exp Toxicol*, 11 : 43~45, 1992.
9. Hei ML, Steven A, Barker. Matrix solid phase dispersion extraction and Gas chromatographic screening of 14 chlorinated pesticides in oysters. *J AOAC International*, 76 : 67~72, 1993.
10. Austin RL, Michael DC, Steven A, Baker, *et al.* Multiresidues matrix phase dispersion extraction and Gas chromatographic screening of nine chlorinated pesticides in catfish muscle tissue. *J Assos Off Anal Chem*, 74 : 667~670, 1991.
11. Austin RL. Matrix solid phase dispersion extraction and gas chromatographic screening of nine chlorinated pesticides in beef fat. *J Assoc Off Anal Chem*, 74 : 493~496, 1991.
12. Rodriguez P, Permanyer J. Confirmation method for the identification and determination of some organophosphorus and organochlorine pesticides in coca beans by gas chromatography-mass spectrometry. *J Chromatography*, 562 : 547~553, 1991.
13. Kodavanti PR, Romana RK. Studies on some kinetic parameter of aldolases in selected tissue of the fresh water fish under the toxic impact of methyl parathion. *J Appl Toxicol*, 9 : 419~426, 1989.

14. Rodriguez OM, Desideri PG, Checchini L, *et al.* Simultaneous separation and determination of hydrocarbons and organochlorine compound by using a two-step microcolumn. *J Chromatogr*, 55 : 221~228, 1991.
 15. Lott HM, Barker SA. Extraction and gas chromatographic screening of 14 chlorinated pesticides in crayfish hepatopancreas. *J AOAC Int*, 76 : 663~668, 1993.
 16. Kutz FW, Wood PH, Bottimore DP. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in human adipose tissue. *Rev Environ Contam Toxicol*, 120 : 1~82, 1991.
 17. Saady JJ, Poklis A. Determination of chlorinated hydrocarbon pesticides by solid phase extraction and capillary GC with electron capture detection. *J Anal Toxicol*, 14 : 301~304, 1990.
 18. Steven A, Barker, Austin RL, *et al.* Isolation of drug residues from tissue by solid phase dispersion. *J Chromatography*, 475 : 353~361, 1989.
 19. Milton AL, Jerry EF, Herber TM. Extraction and cleanup of organochlorine, organophosphate, organonitrogen, and hydrocarbon pesticides in produce for determination by Gas-Liquid chromatography, *J AOAC*, 55 : 1020~1026, 1975.
 20. Philip GM. Sulfuric acid for cleanup of animal tissue for analysis of acid-stable chlorinated hydrocarbon residues. *J AOAC*. 55 : 1360~1363, 1972.
-