

잔류농약 다성분 동시분석을 위한 기체 크로마토그래피 분석성과 3종 분배용매에 의한 농약추출

김찬섭* · 김진배 · 임건재 · 박현주¹ · 이영득²

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부, ¹농촌진흥청 농자재관리과, ²대구대학교 생명환경학부

(2009년 9월 9일 접수, 2009년 9월 19일 수리)

Gas Chromatographic Performances for Simultaneous Determination of Multi-pesticide Residues and Extraction of Pesticides with Three Partition Solvents

Chan-Sub Kim*, Jin-Bae Kim, Geon-Jae Im, Hyun-Ju Park¹ and Young-Deuk Lee

Department of Agro-food Safety, National Academy of Agriculture Science, Rural Development Administration, Suwon, 441-707, Korea, ¹Agro-materials Management Division, Rural Development Administration, Suwon, 441-707, Korea, ²School of Life and Environmental Science, Daegu University, Kyungsan, 712-714, Korea

Abstract

In order to develop the simultaneous analytical method for pesticide residues which ones in soil are rapidly and inexpensively measured by, many analytical methods for individual pesticide residue and several methods for multi-pesticide residues in agricultural commodities and food were reviewed. Various gas chromatographic conditions and pre-treatment procedures were intensively investigated and modified. And then new optimum procedure was established and its proficiency was validated. The response on detectors of simultaneous determination of 180 pesticides out of pesticides used in Korea was tested. The number of pesticides that their limits of detection (LOD) equal or lower than 0.05 mg kg⁻¹ were 137 pesticides on ECD, 170 pesticides on NPD and 179 pesticides on ECD/NPD integrated. The retention times of most pesticides ranged appropriately between 10 minutes and 40 minutes in the proposed chromatographic conditions. But about 90 pesticides eluded between 20 minutes and 30 minutes and so they were not resolved enough. In partition with dichloromethane, ethyl acetate/hexane (1:1) and ethyl acetate, number of pesticides whose extraction efficiency ranged from 70% to 120%, were 163, 154 and 147, respectively.

Key words pesticide residue, simultaneous determination, limit of detection, partition

서론

토양과 물을 포함한 환경은 농약이 최종적으로 도달하는 곳으로 인간을 포함한 동식물의 생활처이며 작물이 재배되는 공간으로 물질순환계의 중심이라 할 수 있다. 따라서 농약의 분해, 대사를 망라하는 잔류소장과 흡착, 용탈 및 표면이동의

결과에 의한 토양 및 수계 중의 농약 잔류수준을 지속적으로 분석 감시함으로써 재배중인 작물의 오염 및 환경생물에 대한 위해 가능성을 사전에 차단할 수 있고 음용수 자원의 보호가 가능할 것이다(김 등 2007). 따라서 환경 중에 잔류할 가능성이 있는 농약의 행적을 전체적으로 파악할 수 있는 잔류 분석법의 필요성이 대두된다.

*연락처 : Tel. +82-31-290-0588, Fax. +82-31-290-0508
E-mail: chskim@korea.kr

그러나 Association of Analytical Communities(AOAC) (Sawyer 등, 1995)와 미국(U.S. FDA, 1994), 유럽(Ministry

of public, welfare and sport, the Netherlands, 1996; Thier와 Kirchoff, 1992), 일본(農藥殘留分析法研究班, 1995) 등의 잔류농약분석법은 대부분 농산물이나 식품을 대상으로 하고 있어 환경시료를 대상으로 하는 잔류농약 분석법(Thier와 Kirchoff, 1992; U.S. EPA, 2003)은 많지 않다. 그러나 환경시료 잔류농약 분석법은 잔류성이 긴 유기염소계 살충제(U.S. EPA, 1994)나 독성이 큰 유기인계 농약(U.S. EPA, 1996) 등을 대상으로 하거나, 물 중 다성분 잔류분석법(U.S. Geological Survey(GS), 1995; U.S. GS 1996)으로서 이미 위해성이 알려진 농약 수십 성분을 대상으로 하고 있어 새롭게 개발된 농약(U.S. EPA, 2009)의 잔류성 파악에는 적절하지 못하다. 그리고 시공간적으로 다양한 작부체계가 공존하고 집약적인 우리나라 영농 특성 등을 고려할 때 환경시료를 대상으로 하는 잔류농약분석법은 사용 중인 농약성분을 가능한 한 많이 포함하여야 할 필요성이 있다. 농산물 시료를 대상으로 하는 다성분 동시분석법(the Netherlands, 1996; Thier와 Kirchoff, 1992; U.S. FDA, 1994; 한국과학기술연구원, 1989)들은 백 수십에 달하는 많은 농약을 분석대상으로 하는 경우도 있으나 환경시료의 다성분 분석법으로 적용하기는 곤란한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 환경시료 중 잔류농약 다성분 동시 분석을 위하여 국내에 등록되어 사용되고 있는 농약을 대상으로 기체 크로마토그래피 다성분 분석체계의 적용 가능성을 검토하여 각 농약의 검출기에 대한 감응성과 머무름 시간 분포를 파악하고, 기기분석 조건 확립 후 농축과정의 손실 가능성과 분배용매별 추출효율을 파악하였다.

재료 및 방법

시험농약

유도체화 과정 등을 거치지 않고 원래의 농약성분을 기체 크로마토그래프를 이용하여 잔류분석이 가능한 농약성분 중 국내 사용농약 180종(농약공업협회, 1998)을 기체 크로마토그래프 다성분 분석법의 대상 농약으로 선정하였다. 선정된 농약으로는 유기인계 농약은 chlorpyrifos 등 47성분, 카바메이트계 농약은 carbofuran 등 19성분, 합성 피레스로이드계 농약은 bifenthrin 등 16성분, 트리아졸계 농약은 difenoconazole 등 13성분이었고 그 외 성분이 85종이었다.

시험방법

미국 Food and Drug Administration(U.S. FDA, 1994), 독일 Deutsche Forschungsgemeinschaft(DFG)(Thier와 Kirchoff, 1992), AOAC(Sawyer 등 1995) 분석법, 화란(Ministry of public, welfare and sport, 1996) 및 일본(農藥殘留分析法研究班, 1995) 등 외국의 다성분 분석법과 개별 분석법을 참고하고 국내분석법으로는 한국과학기술연구원(1989)과 농약연구소(임 등, 1991; 임 등, 1992; 임 등 1993; 정 등, 1992) 및 농업과학기술원(임 등, 1995; 임 등, 1997)의 다성분 분석법 및 개별 분석법(김 등, 1995; 김 등, 1996; 김 등, 1997a; 김 등, 1997b; 김 등, 1998; 정 등, 1992)을 조사하여 검출기별 감응성과, 액-액 분배 추출방법을 정리하여 전처리 과정을 결정하였다.

Table 1. Gas chromatographic conditions selected

Gas chromatograph	HP 5890 series II plus with 7673 auto-sampler		
Detector	ECD (Electron capture detector)		
	NPD (Nitrogen phosphorus detector)		
Capillary Column	DB-5, 0.25 mm × 30 m, film thickness 0.25 μm		
Temperature	Detector	ECD	300°C
		NPD	270°C
	Injection port	230°C	
	Column oven	60°C (2 min) → 20°C min ⁻¹ → 120°C → 5°C min ⁻¹ → 270°C (10 min)	
Flow	Carrier	Helium	35 cm sec ⁻¹
	Fuel (NPD)	Hydrogen	3.5 mL min ⁻¹
		Air	100 mL min ⁻¹
	Make-up	ECD	Nitrogen 50 mL min ⁻¹
		NPD	Nitrogen 30 mL min ⁻¹
Sampling mode	Splitless (purge on : 1 min after injection)		
Sample volume	ECD	1 μL	
	NPD	2 μL	

기기분석 조건 확립

문헌검토 결과 설정된 기기분석조건 초안에 의하여 예비 실험으로 각각의 농약성분별 1 mg L⁻¹ 용액을 분석하여 얻은 농약별 머무름시간과 검출기별 감응성에 의하여 최종 확정된 기기분석조건은 Table 1과 같다.

농축과정 중 손실측정

농축조건을 세 가지로 달리하여 분배 및 칼럼정제 후 용매 농축과정에서의 손실 정도를 확인하였다. 농축조건은 용매휘발 후 10분간을 추가로 농축하거나 정확히 용매가 제거되는 시점까지 또는 용매가 1 mL 정도 남을 때까지로 하였다. 분배용매 3종 (dichloromethane, ethyl acetate 및 ethyl acetate/hexane(1/1) 혼합용매) 100 mL에 10 mg L⁻¹ 표준품 혼합액 1 mL를 첨가하여 반복 없이 실험하였다.

분배용매별 추출 효율

국립농업과학원에서 주로 사용하는 dichloromethane 분배 체계를 기본으로 하고 이를 대체할 분배용매로 ethyl acetate 와 ethyl acetate/hexane(1/1) 혼합용매를 사용하여 3반복으로 시험농약별 분배추출 효율을 검토하였다. Acetone 토양 추출액을 acetone을 제거하지 않고 유기용매로 분배하여 농약을 추출하는 과정을 모사하기 위하여, acetone 100 mL, 포화식염수 50 mL 및 증류수 500 mL를 넣은 1 L 분액여두에 acetone에 녹인 10 mg L⁻¹ 표준품 혼합액 1 mL를 첨가한 후 분배용매 50 mL로 분배추출하고 추출용매를 무수 황산나트륨층에 통과시켜 수분을 제거하였다. 분배추출액을 40°C에서 감압농축하여 hexane 10 mL로 재용해한 후 기기분석에 공시하여 농약별 분배추출 회수율을 구하였다. 첫 번 추출 후 남은 수용액층에 분배용매 50 mL를 가하고 앞의 과정을 반복하여 두 번째 분배의 추출효율을 구하였다.

결과 및 고찰

국내사용농약 중 GC로 분석이 가능한 농약 180성분에 대하여 검출기별 감응성을 검토한 결과를 Fig. 1과 Appendix 1에 나타내었다.

ECD의 경우 최소검출량 0.01 ng 이하는 chlorothalonil 등 22성분, 0.01 ng 초과 0.05 ng 이하는 alachlor 등 62성분, 0.05 ng 초과 0.5 ng 이하는 metolachlor 등 53성분, 0.5 ng 초과 1 ng 이하는 tebuconazole 등 6성분이었고 최소검출량이 1 ng을 초과하거나 검출되지 않는 농약은 37성분이

었다. NPD의 경우는 최소검출량 0.02 ng 이하는 diazinon 등 9성분, 0.02 ng 초과 0.1 ng 이하는 fenobucarb(BPMC) 등 102성분, 0.1 ng 초과 1 ng 이하는 tricyclazole 등 58성분, 1 ng 초과 2 ng 이하는 carpropamid 등 2성분이었고 최소검출량이 3 ng을 초과하거나 검출되지 않는 성분은 9종이었다.

시료농축비율을 5배로 가정하고 최종 시료용액의 분석기기 주입량을 ECD는 1 µL, NPD는 2 µL라고 하면, ECD의 경우 84성분, NPD의 경우 113 성분이 예상검출한계 0.01

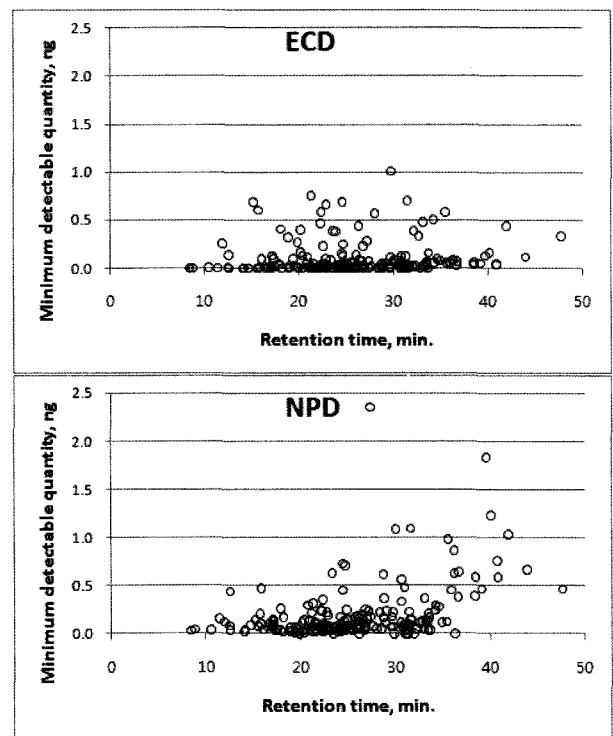


Fig. 1. Distribution of retention times and detection responses for 180 pesticides on the gas chromatographic condition selected.

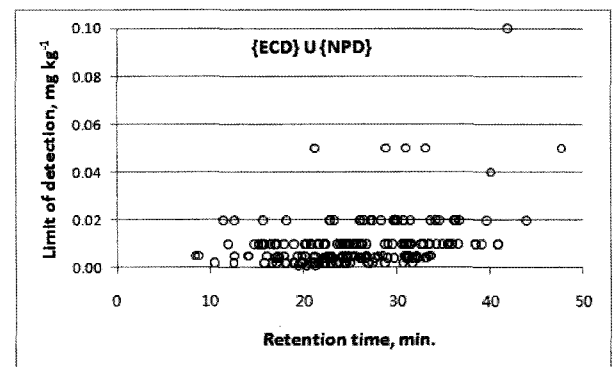


Fig. 2. Distribution of retention times and limits of detection on ECD or NPD for 180 pesticides on the gas chromatographic condition selected. Sample concentration ratio : 5/1, sample volume injected into : ECD 1 µL, NPD 2 µL

mg kg⁻¹ 이하이었으며 ECD와 NPD를 종합하면 검출한계 0.01 mg kg⁻¹ 이하인 성분은 148종이었다. 검출한계 0.05 mg kg⁻¹ 이하인 농약성분은 ECD의 경우 137성분 및 NPD의 경우 170성분이었으며, 두 검출기의 결과를 종합하면 179성분에 예상 검출한계 0.05 mg kg⁻¹ 이하였다. 검출한계 0.01 mg kg⁻¹을 초과하는 32성분 중 25종의 검출한계는 0.02 mg kg⁻¹이었으며 검출한계 0.02 mg kg⁻¹을 초과하는 성분에는 검출한계 0.1 mg kg⁻¹로 검출능이 가장 낮은 dimethomorph와 carbaryl, diafenthiuron, fenoxycarb, naproanilide, propaquizafop, pyrazoxyfen이 포함되었다(Fig. 2와 Appendix 1).

농약성분 peak의 분리도와 분석소요시간을 고려하여 최종 선정한 기기분석 조건(Table 1)에서의 머무름 시간 분포를 Fig. 1, 2와 Appendix 1에 나타내었고, 일부 농약성분의 크로마토그램을 Fig. 3으로 나타내었다. Pyrethroid계 등 이성체가 존재하여 여러 개의 peak로 검출되는 성분은 먼저 검출된 peak의 머무름 시간을 기준으로 나타내었다. 시험농약 전체의 기기분석 머무름 시간 분포를 살펴보면 8분경에 검출되

는 dichlorvos와 methamidophos를 선두로 10분과 20분 사이에 35성분, 20분과 30분 사이에 90성분, 30분과 40분 사이에는 47성분이 검출되었고 imibenconazole 등 6성분은 40분 이후에 검출되었다. 대부분의 분석성분이 시료주입 후 10분에서 40분 사이에 검출되어 적절하게 분포된 것으로 생각되었으나, 20분과 30분사이의 머무름 시간대에는 90여 성분이 분포하여 많은 성분이 충분히 분리가 되지 않았다. 따라서 정성 확인을 위해서는 질량분석방법의 적용(U.S. GS, 1995)이나 분리양상이 다른 분리관을 이용한 확인분석(the Netherlands, 1995; Their와 Kirchhoff, 1992), 정제 크로마토그래피에 의한 분획 확인(the Netherlands, 1995; Their와 Kirchhoff, 1992, 임 등, 1991) 등이 필요할 것으로 판단되었다.

농축과정 중 손실 가능성 확인실험 결과, 대부분의 농약은 3종 용매에 의한 회수율이 모두 70%를 상회하였으나 일부 농약은 시험조건에 따라 농축과정 중에 손실되는 것으로 나타났다. 농축과정 최소회수율이 70%에 미달하는 24성분의 실험 결과를 Table 2에 나타내었다. 회수율 저조 24성분의 증기압

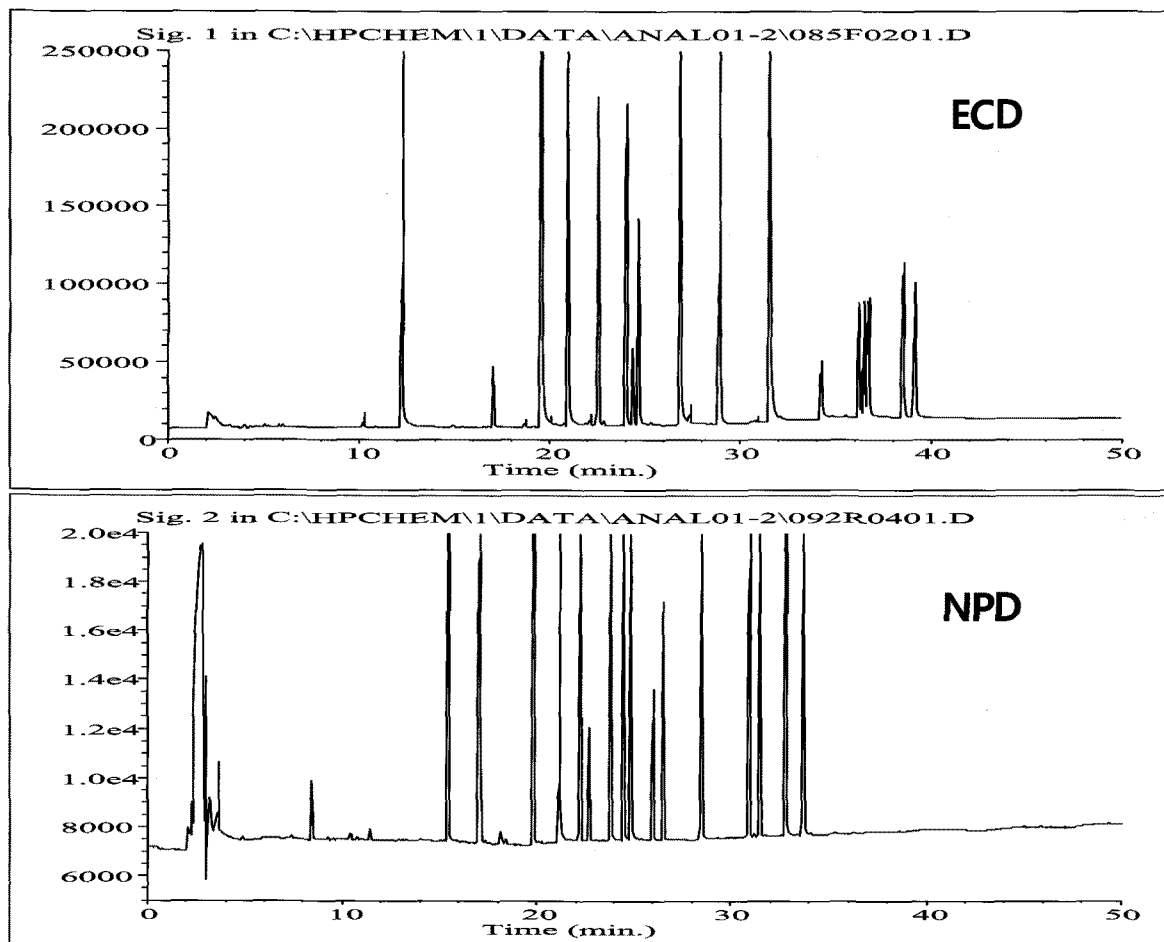


Fig. 3. Representative chromatogram of some mixed pesticides on electron capture detector and nitrogen phosphorus detector.

Table 2. Lower recovered pesticides with solvent-drying conditions during the concentration under reduced pressure

Pesticide	Dichloromethane			Ethyl acetate			Ethyl acetate/hexane ^{a)}			Min.	Max.
	10MAD ^{b)}	JD ^{c)}	DT1ML ^{d)}	10MAD	JD	DT1ML	10MAD	JD	DT1ML		
acephate	47	55	44	73	37	27	63	41	40	27	73
butachlor	99	45	46	102	45	45	101	45	45	45	102
demeton-S-methyl	98	86	90	56	50	39	94	93	95	39	98
diafenthiuron	137	168	180	74	49	90	122	117	137	49	180
dichlobenil	11	75	57	53	81	61	52	74	51	11	81
dichlorvos	93	88	39	69	86	52	89	86	47	39	93
dimethomorph	84	108	137	63	106	131	67	109	140	63	140
ethalfuralin	96	70	70	104	67	65	96	66	67	65	104
etridiazole	27	99	73	12	56	61	17	20	56	12	99
fenbuconazole	92	80	64	83	76	73	83	72	78	64	92
methamidophos	58	62	59	81	70	63	54	65	46	46	81
methomyl	66	55	75	108	101	75	78	85	71	55	108
metolcarb	87	97	89	76	95	68	86	93	66	66	97
molinate	63	98	90	81	75	76	7	65	109	7	109
monocrotophos	77	58	68	96	81	69	69	78	63	58	96
omethoate	61	71	77	20	79	81	49	74	83	20	83
oryzalin	11	16	13	48	28	22	38	59	53	11	59
oxadixyl	101	82	101	99	80	61	94	79	46	46	101
phenazine oxide	61	137	122	86	121	116	133	131	122	61	137
phosphamidon	86	51	66	99	102	93	88	94	89	51	102
simazine	11	17	53	42	24	43	47	48	65	11	65
tefluthrin	98	133	132	101	13	129	101	134	128	13	134
trichlorfon	62	59	52	61	50	69	7	37	22	7	69
tricyclazole	78	92	88	89	64	63	116	77	77	63	116

^{a)}Ratio ethyl acetate to n-hexane: 1/1, ^{b)}drying in 10 min. after dryness, ^{c)}just to dryness, ^{d)}drying to 1 min. before dryness.

은 $5.9 \times 10^{-4} \sim 2.1 \times 10^3$ mPa 범위로 폭넓게 나타나 휘발에 의한 손실 뿐 아니라 다양한 원인에 의하여 손실되는 것으로 짐작되었다. 회수율이 30%에 못 미치는 9성분 중 etridiazole과 molinate의 증기압은 각각 1430, 746 mPa(25°C)이었으나 oryzalin과 simazine의 증기압은 각각 1.3×10^{-3} , 2.9×10^{-3} mPa(25°C)에 불과하였고 acephate, omethoate, tefluthrin, trichlorfon의 증기압은 0.226~8.4 mPa(25°C)이었다(Tomlin, 2003). 그리고 농축 정도에 따른 손실증가 경향이 뚜렷한 etridiazole의 경우와 어느 정도 감소경향을 나타낸 molinate와 omethoate 외에는 농축 정도와 손실의 연관성은 뚜렷하지 않았다.

분배용매별 추출실험 결과를 Fig. 4와 Appendix 2로 나타내었다. 전체 농약에 대한 분배과정의 회수율은 대등한 것으로 판단되었으며 양호한 회수율(70-120%)을 나타낸 경우는 dichloromethane 추출이 163성분으로 가장 많았다. 그 다음

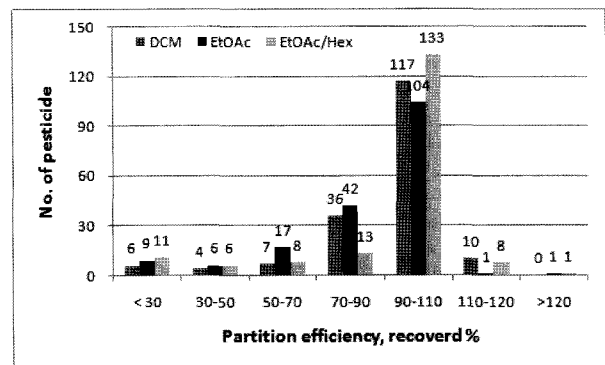


Fig. 4. Summary on extraction efficiency of pesticides with three partition solvents.

은 ethyl acetate/hexane 혼합용매로 시험대상 성분의 약 85%에 달하는 154성분에 대하여 70-120% 범위의 회수율을 나타내었고 ethyl acetate만을 사용하는 용매체계는 147성분이

70-120% 범위의 회수율을 보여 앞의 두 분배용매체계에 비하여 분배추출효율이 약간 낮은 것으로 나타났다. 그러나 90-110%의 우수한 추출효율을 나타낸 성분 수는 ethyl acetate/hexane(1/1) 혼합용매가 133종으로 dichloromethane의 117종보다 많은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 극성지수(polarity index)(Gani 등, 2005; Godfrey, 1972)와 용매의 수용해도(Budavari 등, 1989) 차이에 의한 것으로 생각된다. Dichloromethane의 Snyder polarity index는 3.4이고 ethyl acetate와 n-hexane의 값은 각각 4.3과 0.0이다. 따라서 ethyl acetate/

hexane 혼합용매의 값은 2.15가 되어 상대적으로 극성도가 높은 농약에 대한 추출효율은 dichloromethane에 비하여 다소 떨어지지만 극성도가 낮은 농약에 대한 추출효율은 증가한 것으로 생각된다. 극성도가 높은 농약에 대한 추출력이 클 것으로 기대되었던 ethyl acetate의 추출효율이 dichloromethane에 비하여 낮은 이유는 물에 대한 용해도가 1/10로 dichloromethane의 1/50에 비하여 매우 높아 유기용매층의 부피가 현격하게 줄어들기 때문인 것으로 생각된다. 세 분배용매체의 추출효율의 차이가 크지 않으므로 현재 분배용매로 주

Table 3. Comparison of extraction efficiencies with three partition solvents on low-recovered pesticides

Pesticide	Dichloromethane				Ethyl acetate				Ethyl acetate/hexane			
	Average %			C.V. %	Average %			C.V. %	Average %			C.V. %
	1st	2nd	Total		1st	2nd	Total		1st	2nd	Total	
acephate	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
carbofuran	81	8	89	11	56	15	71	13	48	18	65	12
cymoxanil	62	11	73	4	36	15	52	15	23	13	36	9
demeton-S-methyl	68	8	76	6	29	7	36	23	39	11	50	8
diafenthiuron	87	21	108	4	36	16	53	23	43	15	57	21
dichlobenil	67	6	73	7	36	2	38	47	36	3	39	68
dichlorvos	40	5	45	51	43	19	62	35	37	17	53	27
difenoconazole	69	0	69	15	68	0	68	8	93	0	93	6
dimethoate	65	29	93	3	38	33	70	13	16	12	28	5
etridiazole	64	4	68	26	46	4	50	21	62	1	64	14
fenbuconazole	70	2	72	7	56	4	60	6	88	5	93	47
ferimzone	50	1	51	20	53	14	67	22	55	16	71	5
fludioxonil	54	7	61	9	57	12	69	20	81	10	91	3
fosthiazate	81	14	95	3	48	13	61	14	53	25	78	3
hexazinone	65	9	74	12	14	8	23	20	9	4	13	4
isoprocarb	81	7	88	4	57	5	63	21	82	10	93	8
metalaxyl	78	17	95	6	48	20	69	18	48	24	72	2
methabenzthiazuron	81	8	89	2	55	16	71	19	47	20	67	9
methamidophos	0	0	0	173	0	0	0	0	0	0	0	0
methomyl	21	8	29	34	7	4	11	14	8	0	8	13
metobromuron	78	11	89	8	62	7	69	11	82	14	96	4
metolcarb	69	10	79	7	44	18	62	19	44	14	58	2
molinat	74	12	86	4	39	12	51	11	38	8	46	29
monocrotophos	3	0	3	87	0	0	0	0	0	1	1	87
omethoate	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
oryzalin	20	2	22	46	16	3	19	41	67	1	68	15
oxadixyl	58	17	75	19	27	22	49	7	12	10	22	5
phenazine oxide	42	6	48	4	24	6	31	21	28	7	35	12
phosphamidon	49	14	63	11	26	15	41	15	9	5	14	9
pirimicarb	77	17	94	6	44	19	63	18	51	22	73	2
propaquizafop	61	4	66	3	91	6	97	4	100	6	105	5
pyroquilon	69	20	89	4	22	15	37	3	21	14	35	3
simazine	23	20	43	29	37	19	56	4	40	21	61	21
simetryn	78	8	86	8	55	7	61	18	78	14	92	5
trichlorfon	34	17	51	31	14	8	22	38	0	0	0	0
tricyclazole	39	11	50	6	11	8	18	25	3	1	4	26

로 사용되고 있는 dichloromethane을 다른 두 분배용매체계로 대체하는 것이 가능할 것으로 사료된다.

분배추출효율이 낮은 36성분에 대한 성적은 별도로 Table 3에 나타내었다. 검토된 3종의 분배용매체계 모두에서 acephate, methamidophos, monocrotophos, omethoate 등은 높은 수용성으로 인하여 거의 추출되지 않아 수용해도가 높은 농약을 주요한 분석대상 성분으로 할 경우에는 추출과정에서 사용된 acetone을 농축, 제거하여 수용액량에 대한 분배용매 비를 늘리고 분배회수를 증가시키는 과정이 필요할 것으로 판단되었다. Ethyl acetate가 포함된 두 용매체계에서 30% 이하의 낮은 분배추출효율을 보인 hexazinone, trichlorfon 및 tricyclazole은 dichloromethane 용매체계에 의하여 50% 이상의 추출효율을 보였다. Oryzalin의 경우에는 ethyl acetate/hexane 혼합용매가 68%의 상대적으로 높은 회수율을 나타내어 20% 수준의 낮은 회수율을 보인 다른 두 용매에 비하여 효율적인 분배용매로 판단되었다.

>> 인 / 용 / 문 / 헌

Budavari, S., M. J. O'Neil, A. Smith and P. E. Heckelman (1989) The Merck Index, an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. 11th edition.

Gani, R., C. Jimenez-Gonzalez and D. J. C. Constable (2005) Method for selection of solvents for promotions of organic reactions. Computers and Chemical Engineering 29:1661~1676.

Godfrey, N. B. (1972) Solvent selection via miscibility number. Chemtech. 359~363.

Ministry of public health, welfare and sport, the Netherlands (1996) Analytical methods for pesticide residues in foodstuffs. 6th edition.

Sawyer, L. D., B. M. McMahon and W. H. Newsome (1995) Pesticide and industrial chemical residues. AOAC official methods of analysis.

Thier, H.-P., and J. Kirchoff (1992) Manual of pesticide residue analysis. vol.II. DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft.

Tomlin, C. (2003) The pesticide manual 13th ed. British Crop Protection Council.

U.S. FDA (1994) Pesticide analytical manual. vol.I. Multiresidue methods.

U.S. EPA (1994) Organophosphorus compound by gas chromatography: capillary column technique. EPA Method 8141A.

U.S. EPA (1996) Organochlorine pesticides by gas chromatography. EPA Method 8181A.

U.S. EPA (2003) Index to EPA test methods. <http://www.epa.gov/region1/info/testmethods/pdfs/testmeth.pdf#page=71>.

U.S. EPA (2009) Pesticides: Analytical Methods & Procedures: Environmental chemistry methods. <http://www.epa.gov/oppbead1/methods/ecminindex.htm>.

U.S. GS (1995) Determination of pesticides in water by C-18 solid-phase extraction and capillary-column gas chromatography/mass spectrometry with selected-ion monitoring. USGS Method 95-18.

U.S. GS (1996) Determination of pesticides in water by Carbopak-B solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography. USGS Method 96-216.

農藥殘留分析法研究班 (1995) 最新農藥の殘留分析法.

김진배, 임건재, 임양빈 (1995) 잔류농약의 정밀잔류분석법 확립. 농업과학기술원 시험연구사업보고서 작물보호부편 699~709.

김진배, 송병훈, 임양빈, 임건재 (1996) 농작물 중 잔류농약 정밀분석법 확립. 농업과학기술원 시험연구사업보고서 작물보호부편 1035~1045.

김진배, 임양빈, 임건재 (1997a) 농작물 중 잔류농약 정밀분석법 확립. 농업과학기술원 시험연구사업보고서 작물보호부편 976~984.

김진배, 임건재, 김남숙, 한대성 (1998) 신규등록 농약의 잔류농약 정밀분석법 확립. 농업과학기술원 시험연구사업보고서 작물보호부편 870~882.

김찬섭, 이병무, 박현주 (1997b) 환경시료 중 잔류농약 정밀분석법 연구. 농업과학기술원 시험연구사업보고서 작물보호부편 985~990.

김찬섭, 이희동, 임양빈, 임건재 (2007) 인공강우와 콩재배 포장 라이스메타를 이용한 endosulfan의 유출량 평가. 한국환경농학회지 26(4):343~350.

농약공업협회 (1998) 농약사용지침서.

임건재, 송병훈, 임양빈, 이영득 (1991) 잔류농약 다성분 신속분석법 개발. 농약연구소 시험연구보고서 175~182.

임건재, 송병훈, 임양빈, 김진배, 이진광 (1992) 잔류농약 다성분 신속분석법 개발. 농약연구소 시험연구보고서 355~367.

임건재, 송병훈, 정영호 (1993) 현미 중 잔류농약 다성분 동시 분석법 개발. 농약연구소 시험연구보고서 453~460.

임양빈, 정영호, 김진배 (1995) 사과용 농약의 다성분 동시 잔류분석법 개발. 농업과학기술원 시험연구사업보고서 작물보호부편 709~729.

임양빈, 송병훈, 김진배, 임건재 (1997) 엽채류 중 잔류농약 다성분 동시분석법 확립. 농업과학기술원 시험연구사업보고서 작물보호부편 991~1006.

정영호, 송병훈, 최주현, 임건재, 김찬섭, 임양빈 (1992) 농약잔류성 시험법. 농약연구소.

한국과학기술연구원 (1989) 다성분 잔류농약 동시 분석법에 관한 연구 (3차) 보고서. 과학기술처 연구용역보고서.

잔류농약 다성분 동시분석을 위한 기체 크로마토그래피 분석성과 3종 분배용매에 의한 농약추출

김찬섭* · 김진배 · 임건재 · 박현주¹ · 이영득²

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부, ¹농촌진흥청 농자재관리과, ²대구대학교 생명환경학부

요 약 토양 중 농약잔류량을 신속하고 저렴하게 분석할 수 있는 다성분 동시분석법을 개발하기 위하여 작물체 중 잔류농약 분석법 및 개별성분 분석법을 조사하고 확인하여 기기분석 조건을 확립하였고 분배과정의 용매별 효율성을 조사한 결과는 다음과 같았다. 국내사용농약 중 GC로 분석 가능한 성분 180 성분에 대하여 검출기별 감응성 검토결과 ECD의 경우 84 성분 및 NPD의 경우 113 성분이 예상검출한계 0.01 mg kg⁻¹ 이하이었으며 ECD와 NPD를 종합하면 148 성분이었다. 검출한계 0.05 mg kg⁻¹ 이하인 농약성분은 ECD 137 성분 및 NPD 170 성분이었으며, 두 검출기의 결과를 종합하면 179 성분이 예상 검출한계 0.05 mg kg⁻¹ 이하이었다. 농약성분 peak의 분리도와 분석소요시간을 고려하여 선정한 기기분석 조건에서의 머무름 시간 분포를 살펴보면 대부분의 성분이 시료주입 후 10 분에서 40 분 사이에 검출되어 적절하게 분포되었으나, 20 분과 30 분사이의 머무름 시간대에는 90 여 성분이 분포하여 많은 성분이 충분히 분리가 되지 않을 것으로 판단되었다. 분배과정의 회수율은 dichloromethane이 가장 우수하였으며, 그 다음은 ethyl acetate/hexane 혼합용매, ethyl acetate 순으로 각각 시험대상 성분의 90%, 85% 및 81%가 70-120% 범위의 회수율을 나타내었다. 따라서 dichloromethane을 두 분배용매체제로 대체하는 것이 가능할 것으로 사료된다.

색인어 잔류농약, 동시분석, 검출한계, 분배

Appendix 1. Retention times and minimum detectable quantities of pesticides

Pesticide	Retention time		MDQ (ng)	
	R.T. (min)	R.R.T. ^{a)}	ECD	NPD
acephate	11.96	0.519	0.5	0.1
acrinathrin	33.47	1.453	0.05	0.2
alachlor	21.51	0.934	0.05	0.1
alpha-cypermethrin	36.62	1.590	0.05	0.5
amitraz	32.83	1.425	-	0.1
anilazine	24.22	1.052	0.05	0.2
anilofos	31.69	1.376	0.02	0.1
azinphos-methyl	33.42	1.451	0.05	0.1
benfluralin	17.12	0.743	0.01	0.1
benfuracarb	33.59	1.458	-	0.2
betacyfluthrin	35.92	1.560	0.05	0.5
bifenox	31.62	1.373	0.01	-
bifenthrin	31.19	1.354	0.05	-
bitertanol	34.21	1.485	0.5	0.2
bromacil	22.26	0.966	0.02	0.2
bromopropylate	31.01	1.347	0.02	-
buprofezin	26.80	1.164	0.2	0.05
butachlor	25.70	1.116	0.05	0.2
cadusafos	17.16	0.745	0.1	0.1
captan	24.45	1.062	0.01	0.1
carbaryl	21.31	0.925	1	0.5
carbofuran	18.22	0.791	-	0.2

^{a)}Relative to parathion.

Appendix 1. Retention times and minimum detectable quantities of pesticides (continued)

Pesticide	Retention time		MDQ (ng)	
	R.T. (min)	R.R.T. ^{a)}	ECD	NPD
carbosulfan	30.97	1.345	-	0.1
carpropamid	27.37	1.189	0.1	2
chinomethionat	24.99	1.085	0.01	0.1
chlomethoxyfen	30.67	1.332	0.01	0.5
chlorfenapyr	27.39	1.189	0.01	0.2
chlornitrofen	28.75	1.248	0.01	0.5
chlorothalonil	19.77	0.858	0.01	0.05
chlorpyrifos	23.01	0.999	0.02	0.05
chlorpyrifos-methyl	21.17	0.919	0.02	0.1
cyfluthrin	35.56	1.544	0.05	1
cymoxanil	15.71	0.682	0.5	0.2
cypermethrin	36.21	1.572	0.1	1
cyproconazole	27.17	1.180	0.5	0.2
cyprodinil	23.93	1.039	-	0.1
deltamethrin	40.80	1.771	0.05	1
demeton-S-methyl	15.78	0.685	-	0.1
diafenthiuron	28.83	1.252	-	0.5
diazinon	19.46	0.845	0.02	0.01
dichlobenil	10.52	0.457	0.01	0.05
dichlorvos	8.80	0.382	-	0.05
dicofol	31.27	1.358	0.02	-
diethofencarb	22.82	0.991	-	0.2
difenoconazole	39.63	1.721	0.1	2
dimepiperate	24.59	1.068	1	0.1
dimethametryn	24.20	1.051	-	0.05
dimethenamid	20.91	0.908	0.1	0.1
dimethoate	17.93	0.778	0.05	0.05
dimethomorph	41.91	1.820	0.5	1
dimethylvinfos	22.93	0.996	0.01	0.1
dithiopyr	22.18	0.963	0.01	0.2
edifenphos	28.95	1.257	0.02	0.1
EPN	31.03	1.347	0.02	0.1
esfenvalerate	38.44	1.669	0.05	0.5
esprocarb	22.35	0.971	0.5	0.1
ethalfuralin	16.69	0.725	0.01	0.1
ethoprophos	16.08	0.698	0.1	0.05
etoxazole	31.45	1.366	-	0.2
etridiazole	12.53	0.544	0.01	0.1
fenarimol	33.20	1.441	0.02	0.1
fenazaquin	31.55	1.370	-	0.1
fenbuconazole	35.44	1.539	0.5	0.1
fenclorim	17.46	0.758	0.02	0.05
fenitrothion	22.20	0.964	0.02	0.1
fenobucarb	15.57	0.676	-	0.1
fenothiocarb	25.33	1.100	-	0.1
fenoxycarb	30.98	1.345	-	0.5
fenpropathrin	31.38	1.362	0.05	0.1
fenthion	22.91	0.995	1	0.05
fenvalerate	38.44	1.669	0.05	0.5
ferimzone	24.91	1.082	-	0.1
fipronil	24.60	1.068	0.01	0.05

^{a)}Relative to parathion.

Appendix 1. Retention times and minimum detectable quantities of pesticides (continued)

Pesticide	Retention time		MDQ (ng)	
	R.T. (min)	R.R.T. ^{a)}	ECD	NPD
fluazinam	24.49	1.063	0.05	0.5
flucythrinate	36.72	1.594	0.1	0.5
fludioxonil	26.31	1.142	0.5	0.1
fluoromide	17.90	0.777	0.05	0.5
flupyrazofos	22.72	0.987	0.02	0.05
flusilazole	26.81	1.164	-	0.1
flutolanil	26.07	1.132	0.1	0.2
fluvalinate	39.11	1.698	0.05	0.5
folpet	24.69	1.072	0.02	1
fonofos	19.06	0.827	0.02	0.02
fosthiazate	23.59	1.024	0.5	0.1
fthalide	23.50	1.020	0.01	-
furathiocarb	32.10	1.394	0.5	0.05
halfenprox	36.32	1.577	0.1	-
hexaconazole	26.02	1.130	0.02	0.1
hexaflumuron	15.83	0.688	0.01	0.5
hexazinone	29.53	1.282	-	0.1
imibenconazole	43.92	1.907	0.1	1
iprobenfos	20.18	0.876	0.5	0.1
iprodione	30.68	1.332	0.1	0.5
isazofos	19.89	0.864	0.5	0.05
isofenphos	24.55	1.066	0.1	0.05
isoprocarb	14.15	0.614	-	0.05
isoprothiolane	26.19	1.137	0.05	-
lamda-cyhalothrin	33.05	1.435	0.02	0.05
malathion	22.65	0.983	0.05	0.05
mecarbam	24.59	1.068	0.05	0.05
mefenacet	32.61	1.416	0.5	0.1
mepanipyrim	25.55	1.109	-	0.05
mepromil	28.36	1.231	-	0.2
metalaxyl	21.68	0.941	-	0.1
methabenzthiazuron	16.53	0.718	-	0.1
methamidophos	8.43	0.366	-	0.05
methidathion	25.10	1.090	0.05	0.05
methiocarb	22.17	0.963	-	0.1
methomyl	14.70	0.638	-	0.1
metobromuron	20.38	0.885	0.1	0.1
metolachlor	22.86	0.993	0.1	0.2
metolcarb	12.58	0.546	-	0.05
molinate	14.11	0.613	-	0.05
monocrotophos	16.98	0.737	-	0.1
myclobutanil	26.66	1.158	0.1	0.05
naproanilide	33.08	1.436	0.5	0.5
napropamide	25.94	1.126	-	0.1
nuarimol	29.70	1.290	0.02	0.1
ofurace	28.72	1.247	0.05	0.2
omethoate	15.19	0.660	1	0.1
oryzalin	34.24	1.487	0.05	0.5
oxadiazon	26.63	1.156	0.02	0.1
oxadixyl	28.01	1.216	0.5	0.05
oxyfluorfen	26.84	1.165	0.01	0.3

^{a)}Relative to parathion.

Appendix 1. Retention times and minimum detectable quantities of pesticides (continued)

Pesticide	Retention time		MDQ (ng)	
	R.T. (min)	R.R.T. ^{a)}	ECD	NPD
parathion	23.03	1.000	0.05	0.05
penconazole	24.23	1.052	0.02	0.05
pencycuron	17.03	0.740	-	0.1
pendimethalin	24.21	1.051	0.05	0.05
phenazine oxide	23.34	1.013	0.1	0.5
phenthoate	24.64	1.070	0.05	0.05
phorate	17.30	0.751	0.1	0.05
phosalone	32.26	1.401	0.02	0.05
phosmet	30.83	1.339	0.05	0.05
phosphamidon	19.45	0.844	0.1	0.05
piperophos	31.21	1.355	0.1	0.05
pirimicarb	20.41	0.886	-	0.01
pirimiphos-ethyl	23.88	1.037	0.5	0.02
pirimiphos-methyl	22.33	0.969	0.5	0.02
pretilachlor	26.42	1.147	0.1	0.2
probenazole	22.38	0.972	0.05	0.5
prochloraz	34.90	1.515	0.1	0.1
procymidone	24.87	1.080	0.05	0.5
prodiamine	22.40	0.972	0.01	0.05
profenofos	26.28	1.141	0.02	0.1
prometryn	21.65	0.940	-	0.02
propanil	20.79	0.903	0.05	0.3
propaquizafop	47.67	2.070	0.5	0.5
propiconazole	29.06	1.262	0.05	0.2
prothiofos	26.20	1.138	0.02	0.05
pyraclofos	33.67	1.462	0.2	0.05
pyrazophos	33.46	1.453	0.05	0.05
pyrazoxyfen	40.12	1.742	0.2	1
pyributicarb	30.58	1.328	0.05	0.1
pyridaben	34.59	1.502	0.1	0.5
pyridaphenthion	30.80	1.337	0.1	0.1
pyroquilon	18.98	0.824	-	0.1
quinalphos	24.60	1.068	0.1	0.05
simazine	18.14	0.788	0.5	0.02
simetryn	21.29	0.924	-	0.05
tebuconazole	29.66	1.288	1	0.2
tebufenpyrad	31.46	1.366	1	0.1
tefluthrin	19.93	0.866	0.01	-
terbufos	20.22	0.878	0.2	0.05
terbuthylazine	18.93	0.822	0.5	0.02
tetradifon	31.93	1.386	0.02	-
thenylchlor	29.70	1.290	0.1	0.2
thifluzamide	26.99	1.172	0.01	0.2
thiobencarb	22.60	0.981	0.2	0.05
tolclofos-methyl	21.33	0.926	0.05	0.01
tolyfluanid	24.38	1.059	0.01	0.05
tralomethrin	40.81	1.772	0.05	0.5
triadimefon	23.16	1.005	0.02	0.05
triadimenol	24.64	1.070	0.2	0.1
triazamate	25.53	1.109	0.05	0.05
triazophos	28.52	1.238	-	0.05

^{a)}Relative to parathion.

Appendix 1. Retention times and minimum detectable quantities of pesticides (continued)

Pesticide	Retention time		MDQ (ng)	
	R.T. (min)	R.R.T. ^{a)}	ECD	NPD
trichlorfon	12.58	0.546	0.1	0.5
tricyclazole	26.14	1.135	-	0.2
trifluralin	17.03	0.739	0.02	0.1
vinclozolin	21.19	0.920	0.01	0.2
zeta-cypermethrin	36.22	1.573	0.1	0.5

^{a)}Relative to parathion.**Appendix 2.** Partition efficiency of pesticides with three solvent systems

Pesticide	Dichloromethane				Ethyl acetate				Ethyl acetate/hexane			
	Average			C.V.	Average			C.V.	Average			C.V.
	1st	2nd	Total		1st	2nd	Total		1st	2nd	Total	
acephate	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
acrinathrin	87	13	100	2	83	19	102	5	94	10	104	1
alachlor	93	19	111	2	81	9	90	8	90	15	105	2
alpha-cypermethrin	89	11	99	3	88	18	107	5	89	11	100	10
amitraz	102	9	112	5	150	13	163	2	130	14	144	1
anilazine	82	15	97	4	83	18	101	0	88	15	103	2
anilofos	85	15	99	6	87	17	104	2	92	14	106	3
azinphos-methyl	92	12	104	1	87	17	104	5	93	15	108	3
benfluralin	87	18	105	2	82	20	102	1	86	17	103	3
benfuracarb	82	11	93	5	79	4	84	4	98	8	106	9
betacyfluthrin	89	13	102	5	85	4	89	14	97	7	104	1
bifenoxy	90	15	105	4	86	5	92	13	97	8	105	1
bifenthrin	95	17	112	2	91	8	99	5	93	12	105	4
bitertanol	76	4	80	6	71	9	80	10	85	6	91	8
bromacil	79	17	95	2	59	30	89	14	54	28	83	0
bromopropylate	92	16	108	2	87	6	93	11	97	10	107	3
buprofezin	84	7	91	6	82	3	85	15	100	5	104	7
butachlor	89	17	106	4	86	19	105	2	89	18	107	1
cadusafos	83	12	95	3	72	5	76	12	84	8	92	5
captan	88	12	100	1	77	20	97	9	89	14	102	1
carbaryl	76	10	85	12	65	13	79	5	70	17	86	6
carbofuran	81	8	89	11	56	15	71	13	48	18	65	12
carbosulfan	80	12	93	9	81	11	92	3	94	10	104	4
carpropamid	87	9	96	3	87	11	98	3	88	12	101	1
chinomethionat	85	18	102	2	82	12	94	6	92	12	104	1
chlomethoxyfen	84	9	94	2	88	12	100	2	90	13	103	1
chlorfenapyr	90	14	104	3	86	20	107	4	87	18	105	1
chlornitrofen	87	11	98	1	90	13	104	3	90	14	105	1
chlorothalonil	85	12	98	2	82	18	100	5	84	15	99	2
chlorpyrifos	90	18	108	4	85	19	104	3	88	19	107	0
chlorpyrifos-methyl	89	16	105	2	84	18	102	4	87	17	104	1
cyfluthrin	88	14	102	8	90	16	106	2	95	13	107	3
cymoxanil	62	11	73	4	36	15	52	15	23	13	36	9
cypermethrin	89	12	101	2	83	18	101	6	94	10	104	2
cyproconazole	77	6	84	3	70	13	83	10	78	10	88	6
cyprodinil	86	6	92	6	81	3	84	15	100	5	105	6
deltamethrin	89	12	100	3	83	17	100	5	94	10	104	2
demeton-S-methyl	68	8	76	6	29	7	36	23	39	11	50	8

Appendix 2. Partition efficiency of pesticides with three solvent systems (continued)

Pesticide	Dichloromethane				Ethyl acetate				Ethyl acetate/hexane			
	Average			C.V. %	Average			C.V. %	Average			C.V. %
	1st	2nd	Total		1st	2nd	Total		1st	2nd	Total	
diafenthion	87	21	108	4	36	16	53	23	43	15	57	21
diazinon	88	7	94	1	80	12	92	3	83	7	90	6
dichlobenil	67	6	73	7	36	2	38	47	36	3	39	68
dichlorvos	40	5	45	51	43	19	62	35	37	17	53	27
dicofol	86	8	93	5	86	15	101	6	88	9	96	9
diethofencarb	85	7	92	6	75	4	79	14	96	7	104	6
difenoconazole	69	0	69	15	68	0	68	8	93	0	93	6
dimepiperate	89	15	104	5	83	8	91	9	93	9	102	3
dimethametryn	81	9	90	16	75	15	90	9	84	12	96	2
dimethenamid	81	10	91	13	69	18	86	11	79	15	95	1
dimethoate	65	29	93	3	38	33	70	13	16	12	28	5
dimethomorph	80	13	93	3	62	10	73	20	61	20	81	3
dimethylvinfos	89	12	102	3	81	21	102	6	84	20	103	1
dithiopyr	89	12	101	3	86	20	105	4	87	12	98	10
edifenphos	91	11	102	3	85	19	104	4	87	16	104	1
EPN	87	8	96	13	87	13	100	4	105	8	113	2
esfenvalerate	87	12	100	3	84	18	102	3	85	16	101	2
esprocarb	83	14	97	6	81	13	94	1	93	11	104	5
ethalfluralin	91	17	107	2	87	19	106	4	91	19	110	2
ethoprophos	82	9	90	10	60	15	74	13	76	10	86	1
etoxazole	84	9	93	15	80	15	95	9	87	12	99	3
etridiazole	64	4	68	26	46	4	50	21	62	1	64	14
fenarimol	87	14	102	3	81	16	97	3	85	18	103	0
fenazaquin	89	7	96	6	78	12	90	4	93	10	104	34
fenbuconazole	70	2	72	7	56	4	60	6	88	5	93	47
fenclorim	85	5	90	1	82	7	89	5	86	9	95	2
fenitrothion	90	17	107	3	85	19	104	2	88	19	107	1
fenobucarb	84	11	96	4	67	6	73	14	83	11	94	3
fenothiocarb	66	6	72	7	89	8	97	1	98	8	106	1
fenoxycarb	88	5	94	6	70	10	80	9	90	8	98	40
fenpropathrin	89	10	99	1	90	13	102	2	90	14	104	1
fenthion	90	10	100	1	79	12	91	7	86	10	96	3
fenvalerate	94	12	106	1	85	15	101	7	93	13	106	1
ferimzone	50	1	51	20	53	14	67	22	55	16	71	5
fipronil	77	13	90	4	78	19	98	7	86	17	103	1
fluazinam	97	16	112	2	89	7	96	7	92	12	103	4
flucythrinate	86	9	95	1	88	11	100	2	91	12	104	3
fludioxonil	54	7	61	9	57	12	69	20	81	10	91	3
fluoromide	76	11	87	5	66	14	79	11	70	11	81	2
flupyrazofos	90	13	104	3	87	22	110	3	89	13	102	11
flusilazole	82	5	87	9	84	10	94	7	103	7	109	3
flutolanil	84	7	91	6	86	11	97	5	103	8	111	2
fluvialinate	87	13	100	5	80	14	94	2	85	15	100	3
folpet	90	14	104	4	82	5	87	11	95	9	104	1
fonofos	84	15	100	4	82	8	89	4	89	8	97	2
fosthiazate	81	14	95	3	48	13	61	14	53	25	78	3
fthalide	91	14	105	1	81	22	103	5	92	14	106	1
furathiocarb	83	12	96	4	81	6	86	4	97	9	105	6
halfenprox	86	23	109	1	86	16	102	5	94	16	110	3
hexaconazole	89	11	101	5	80	5	85	13	95	8	103	1

Appendix 2. Partition efficiency of pesticides with three solvent systems (continued)

Pesticide	Dichloromethane				Ethyl acetate				Ethyl acetate/hexane			
	Average			C.V. %	Average			C.V. %	Average			C.V. %
	1st	2nd	Total		1st	2nd	Total		1st	2nd	Total	
hexaflumuron	88	9	97	1	91	12	103	12	99	12	110	1
hexazinone	65	9	74	12	14	8	23	20	9	4	13	4
imibenconazole	71	3	74	11	80	6	86	8	87	3	90	10
iprobefos	83	12	95	5	77	14	91	2	90	12	102	1
iprodione	85	18	103	5	80	20	100	4	83	20	103	2
isazofos	87	10	97	1	80	13	93	10	86	10	97	3
isofenphos	87	8	95	1	84	14	98	4	87	8	95	7
isoprocarb	81	7	88	4	57	5	63	21	82	10	93	8
isoprothiolane	95	17	113	2	83	9	93	6	92	15	107	3
lamda-cyhalothrin	88	11	99	3	85	17	102	3	86	15	101	1
malathion	83	13	96	2	79	5	84	8	92	9	101	3
mecarbam	87	11	98	2	89	14	102	2	90	15	105	0
mefenacet	82	7	89	4	77	14	91	6	84	11	94	7
mepanipyrim	86	10	96	1	82	12	94	9	86	10	96	6
mepronil	83	6	89	8	80	2	82	18	96	5	101	5
metalaxyl	78	17	95	6	48	20	69	18	48	24	72	2
methabenzthiazuron	81	8	89	2	55	16	71	19	47	20	67	9
methamidophos	0	0	0	173	0	0	0	0	0	0	0	0
methidathion	87	11	98	2	81	20	101	6	85	14	100	8
methiocarb	87	8	95	5	85	11	95	12	88	10	99	4
methomyl	21	8	29	34	7	4	11	14	8	0	8	13
metobromuron	78	11	89	8	62	7	69	11	82	14	96	4
metolachlor	88	12	99	1	83	15	98	5	88	17	105	0
metolcarb	69	10	79	7	44	18	62	19	44	14	58	2
molinate	74	12	86	4	39	12	51	11	38	8	46	29
monocrotophos	3	0	3	87	0	0	0	0	0	1	1	87
myclobutanil	69	10	79	18	70	11	81	2	87	12	100	5
naproanilide	76	12	88	12	79	12	92	3	95	9	104	6
napropamide	79	14	93	10	76	15	91	2	89	14	104	3
nuarimol	85	15	101	3	79	18	98	4	80	21	102	1
ofurace	75	22	97	0	65	22	87	14	60	33	92	2
omethoate	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
oryzalin	20	2	22	46	16	3	19	41	67	1	68	15
oxadiazon	89	18	107	3	85	20	105	3	88	19	108	0
oxadixyl	58	17	75	19	27	22	49	7	12	10	22	5
oxyfluorfen	96	17	114	2	90	8	98	5	93	13	105	3
parathion	88	19	107	3	88	22	109	1	91	19	110	2
penconazole	86	12	99	3	81	15	95	4	85	15	100	1
pencycuron	84	14	98	4	88	7	96	5	94	8	102	2
pendimethalin	91	15	106	1	86	19	105	3	91	16	107	1
phenazine oxide	42	6	48	4	24	6	31	21	28	7	35	12
phenthoate	85	8	93	7	80	12	92	4	89	11	100	12
phorate	87	3	89	2	73	5	78	4	79	3	82	3
phosalone	83	18	101	1	84	12	95	4	93	12	104	1
phosmet	90	14	104	2	84	20	104	5	89	18	108	2
phosphamidon	49	14	63	11	26	15	41	15	9	5	14	9
piperophos	91	15	106	4	79	9	88	13	91	9	101	6
pirimicarb	77	17	94	6	44	19	63	18	51	22	73	2
pirimiphos-ethyl	87	8	94	1	84	14	98	3	85	8	93	10
pirimiphos-methyl	68	7	74	4	87	8	95	1	95	9	104	2

Appendix 2. Partition efficiency of pesticides with three solvent systems (continued)

Pesticide	Dichloromethane				Ethyl acetate				Ethyl acetate/hexane			
	Average %			C.V. %	Average %			C.V. %	Average %			C.V. %
	1st	2nd	Total		1st	2nd	Total		1st	2nd	Total	
pretilachlor	92	15	107	1	85	20	106	4	94	17	111	2
probenazole	90	16	106	3	69	11	80	13	82	22	104	1
prochloraz	79	0	79	9	83	3	86	15	77	3	80	4
procymidone	96	22	118	2	86	12	98	7	93	18	111	2
prodiamine	89	21	110	1	89	14	103	6	96	14	110	1
profenofos	88	11	99	2	89	14	103	1	90	15	105	1
prometryn	63	7	70	10	88	9	96	3	100	10	109	2
propanil	82	12	95	3	79	22	101	6	84	16	100	7
propaquizafop	61	4	66	3	91	6	97	4	100	6	105	5
propiconazole	93	7	100	2	82	13	95	6	90	11	101	1
prothiofos	86	21	106	1	86	14	100	5	92	14	107	2
pyraclofos	94	13	107	3	79	8	87	14	91	8	99	4
pyrazophos	82	7	89	7	85	3	88	19	99	5	104	4
pyrazoxyfen	91	14	105	4	85	7	92	13	97	7	104	1
pyributicarb	90	12	102	2	88	20	109	3	88	12	101	11
pyridaben	90	16	107	3	88	23	111	3	90	21	111	1
pyridaphenthion	87	8	95	3	74	15	90	10	84	13	97	0
pyroquilon	69	20	89	4	22	15	37	3	21	14	35	3
quinalphos	89	10	99	1	85	13	97	7	87	11	98	1
simazine	23	20	43	29	37	19	56	4	40	21	61	21
simetryn	78	8	86	8	55	7	61	18	78	14	92	5
tebuconazole	72	8	80	14	70	8	78	3	88	8	96	5
tebufenpyrad	89	11	99	3	85	12	98	6	85	10	95	4
tefluthrin	78	14	91	20	83	15	98	3	87	15	101	1
terbufos	89	8	97	2	85	13	97	3	100	7	108	4
terbuthylazine	88	7	95	5	79	12	90	10	97	9	106	1
tetradifon	90	16	106	1	84	22	106	5	94	13	107	1
thenylchlor	89	14	104	0	83	22	104	5	94	14	107	1
thifluzamide	81	20	101	1	85	14	99	6	92	14	106	0
thiobencarb	89	7	96	5	83	11	94	5	97	7	104	1
tolclofos-methyl	88	8	97	5	82	13	95	5	100	8	107	3
tolyfluanid	82	7	89	8	83	3	86	16	102	5	107	7
tralomethrin	97	14	111	3	90	6	96	8	92	9	102	5
triadimefon	83	20	103	2	81	14	95	8	91	15	107	1
triadimenol	71	11	83	15	68	13	81	3	86	15	100	5
triazamate	80	9	90	15	73	16	88	10	84	13	97	1
triazophos	86	7	93	9	84	12	96	5	100	8	108	3
trichlorfon	34	17	51	31	14	8	22	38	0	0	0	0
tricyclazole	39	11	50	6	11	8	18	25	3	1	4	26
trifluralin	88	14	103	3	84	21	106	5	95	13	107	1
vinclozolin	89	14	104	1	84	19	103	4	91	16	107	3
zeta-cypermethrin	98	15	113	2	91	6	97	7	92	10	102	5