

## 기체크로마토그래피를 이용한 잔류농약 동시다성분 분석법

최원조·최계선\*·이희정·원영준\*·박흥재\*\*·김우성

부산지방식품의약품안전청, \*식품의약품안전청, \*\*인제대학교 환경공학부  
(2009년 6월 17일 접수; 2009년 7월 20일 수정; 2009년 8월 5일 채택)

### Determination of Simultaneous Analytical Method of Residual Pesticides by Gas Chromatography

Won Jo Choi, Gye-Sun Choi\*, Hee Jung Lee,  
Young Jun Won\*, Heung-Jai Park\*\* and Woo Seong Kim

Busan Regional Food & Drug Administration, Busan 608-829, Korea

\*Korea Food & Drug Administration, Seoul 122-704, Korea

\*\*Department of Environmental Science, Inje University, Kimhae 621-749, Korea

(Manuscript received 17 June, 2009; revised 20 July, 2009; accepted 5 August, 2009)

#### Abstract

The simultaneous determination of residual pesticides was developed using a gas chromatography. In this study, a simple and reliable methodology was improved to detect 175 kinds of residual pesticides by a liquid-liquid extraction procedure, followed by chromatographic analysis by gas chromatography. The 175 kinds of residual pesticides was classified into 4 groups according to the chemical structure, column type, resolution and sensitivity. The soybean sample selected for recovery experiment was not detected any pesticides. The recovery rates were ranged from 70.6% to 119.7% in most pesticides. The relative standard deviation (RSD 0.3~5.6%) was lower than 5.6% in all cases. The limits of detection (LOD) was lower than the maximum residue levels established by Korean legislations. The method has been successfully applied to the analysis of approximately 130 real samples.

**Key Words** : Residual pesticides, Gas chromatography, Recovery, Relative standard deviation, Maximum residual level

#### 1. 서 론

농산물 중에 잔류하는 농약 중 유기염소계와 같은 일부 농약은 체내에 축적될 수 있다. 따라서 개별 농산물에 잔류하는 농약성분만이 아니고 식품 전체를 통해 매일 섭취하는 양이 고려되어야 한다. 농산

물 중의 최대잔류허용량(maximum residue level, MRL)은 농약의 만성독성에 근거한 1일 섭취허용량과 정상적인 경작 조건하에서 잔류성 시험을 수행하여 농산물 중의 실제적인 농약 잔류량을 조사하여 설정한다. 또한, 세계 각국의 농산물 수출입 정책의 활성화에 따라 식량의 세계적 차원에서 교류가 점차 확대될 전망이며 이처럼 각국이 식품을 수출, 수입하는 경우 식품 중의 잔류농약에 대한 허용기준의 차이에 따른 수출, 수입국간의 분쟁의 발생소지가

Corresponding Author : Woo Seong Kim, Busan Regional Food & Drug Administration, Busan 608-829, Korea  
Phone: +82-51-610-6140  
E-mail: kwsh1964@kfda.go.kr

있어 이들 기준에 대한 국제적인 조화의 필요성이 생겨나게 되었으며, 세계 공통의 규격을 설정하기 위하여 국제연합이 FAO (국제연합 식량농업기구)와 WHO (세계보건기구)에 위탁하여 식품규격위원회 (Codex Alimentarius Commission : CAC)를 설치하였으며 이 위원회의 잔류농약부회 (Codex Committee on Pesticide Residues : CCPR)에서 잔류농약 기준을 설정하여 국제기준으로서 각국에 제시하고 있다<sup>1)</sup>. 우리나라에서는 1988년에 잔류허용기준을 설정하기 시작하여 현재 식약청 고시 제 2008-70호로 399종의 농약에 잔류농약 허용기준이 설정되어 있다<sup>2)</sup>.

현재 잔류농약 분석 경향은 1회의 분석으로 다종의 농약을 screening하는 방법이 많이 알려져 있어 본 연구에서도 일련의 전처리 과정으로 농약을 분리·정량할 수 있는 다성분분석(multi-residue analysis)법을 제시하고자 한다. 이 방법은 많은 종류의 농약을 동시에 분석·정량할 수 있다는 장점이 있으나 천연물질을 농약으로 오인될 수 있는 단점이 있어 이를 확인하는 분석 장비가 필요하다<sup>3)</sup>.

한편, 연구자들은<sup>4)</sup> 잔류농약 분석 시 추출시간 단축과 분석자의 건강에 해로운 유기용매 사용량을 감소시켜 신속·정확하면서도 위해성이 적은 방법을 연구하였으며, 그 결과 간이속성법<sup>5)</sup>, 초임계유체 추출(supercritical fluid extraction, SFE)<sup>6,7)</sup>, 효소 면역학적방법(enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)<sup>8,9)</sup>, 고형상 미세추출 (solid phase microextraction, SPME)<sup>10)</sup>, 등과 같이 다양한 분석 방법들이 개발되었다. 하지만 이러한 기기장치를 이용한 전처리 방법은 고가의 분석 장비를 이용하여야 하므로 소규모 실험실에서는 적용하기 어렵다.

따라서 일반적으로 방해물질을 제거하고 분석하고자 하는 농약 성분만을 추출하는 전처리법으로 용매추출법(liquid-liquid extraction, LLE)이 널리 이용되고 있다. 이 방법은 수용액과 추출 용매 간 분배 계수의 차이를 이용하기 때문에 특별한 장치가 필요하지 않으며, 극성이 광범위한 유기화합물에 비교적 회수율이 높다는 장점이 있어 널리 이용되고 있다. Pang 등<sup>11)</sup>과 Miyahara 등<sup>12)</sup>은 유기염소계 농약을 florisil과 silica gel column chromatography로 용출 용매를 달리하여 정제한 후 동시다성분 분석법으로 회수율을 비교하였다. 그 외에도 GC-MSD (mass se-

lective detector)<sup>13,14)</sup>, AED (atomic emission detector)<sup>15-17)</sup>와 NPD (nitrogen phosphorous detector)<sup>18,19)</sup>, ECD (electron capture detector)<sup>20)</sup>, FPD (flame photometric detector)<sup>21)</sup> 비교, 잔류농약을 효율적으로 분석하기 위한 glass capillary column 제조<sup>22)</sup> 등의 많은 연구가 이루어져 왔다.

현 식품공전<sup>23)</sup>에 수재된 방법을 살펴보면 7. 일반 시험법, 9. 식품 중 농약잔류시험법 (58번, 83번) 및 다종다성분 농약 동시시험법(multi class pesticide multiresidue methods)에서는 시험용액의 조제 시 과실, 야채 등 비지방성 식품과 곡류, 두류, 및 종실류 등 지방성 식품으로 구분하여 전처리하고 있는 실정이다. 따라서 식품 유형군이 다른 농산물을 전처리 할 경우 각기 다른 전처리 법을 적용해야하는 등의 단점을 지니고 있다. 이러한 단점을 개선하기 위해 각 실험실에서는 되도록이면 1회의 전처리로 다종의 농약을 보다 신속하고 정확하게 검출할 수 있는 방법이 요구되고 있다.

본 연구에서는 비지방 및 지방성 식품에 상관없이 동일한 전처리로 짧은 시간 내 농산물에 잔류하고 있는 농약 성분을 검출하고자 하는데 목적이 있으며, 또한 농약 성분별, column 종류별 및 검출기에 따른 분리능(resolution)과 감도(sensitivity) 등을 조사하고, 잔류농약 표준물질을 이용한 회수율을 실험하여 최적의 분석 효율을 나타내는 잔류농약 다성분 분석법을 개발하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료 및 시약

175종 농약에 대한 회수율 실험 재료인 대두는 국내 유통 중인 중국산 1 kg을 구입하였고 그 외 상추 등 100여종의 농산물은 재래시장 및 마트에서 각 1 kg씩 구입하였다. 175종의 농약 표준품은 Dr. Ehrenstorfer (Augsbug, Germany)에서 구입하였으며, 추출 및 정제용매는 잔류농약용 acetone, methylene chloride, *n*-hexane (Merck Co.)과 특급시약 benzene, *tert*-butylmethylether (Merck Co.)를 사용하였다. Column chromatography의 정제용 충전제인 florisil (Sigma Co.)은 130°C에서 12시간 활성화시킨 후 데시케이터에서 건조 후 사용하였으며 무수황산나트륨(sodium sulfate anhydrous)는 Junsei 제품인 특급시

약을 사용하였다. 175종의 농약 표준품을 각각 500~1,000 mg/L의 농도로 acetone에 용해시켜 제조하였고 혼합표준용액은 group별 (STD #1~STD #4)로 1~10 mg/L 농도로 희석하여 사용하였다.

## 2.2. 실험 방법

### 2.2.1. 전처리방법

100여종의 농산물을 각각 Blender로 균질화시킨 후 검체(Sample : SA) 1 kg 중 50 g을 취한다. 그리고 70% acetone (AcOH) 100 ml로 추출하여 감압·여과 후 40°C 이하의 수욕상에서 농축하여 수용액상태로 만든다. 이를 500 ml 분액깔때기에 옮기고 methylene chloride (DCM) 100 ml로 2회 반복·추출하였다. 유기용매층을 무수황산나트륨으로 탈수, 여과하고 농축 후 잔류물에 methylene chloride 10 ml로 최종 희석하였다(A). 정제 과정을 위해 내경이 15 mm인 유리 column에 florisol 15 g과 무수황산나트륨 (sodium sulfate anhydrous :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 7 g을 methylene chloride에 현탁하여 충전하고 시료(A)를 loading 후 hexane : methylene chloride (1:1) 30 ml, *tert*-butylmethylether : hexane (9:1) 30 ml 및 acetone : methylene chloride (1:9) 30 ml을 순차적으로 용출시켜 받은 용액을 합쳐 감압·농축하여 acetone으로 정용한 후 GC 분석하였다(Fig. 1).

### 2.2.2. 기기분석장비와 조건

분석장비는 HP 7673 auto injector가 장착된 HP 5890 series II plus와 HP 6890(Hewlett Packard, USA)을 사용하였고 검출기는 ECD (STD #1, STD #4)와 NPD(STD #2, STD #3)를 사용하였다. STD #1 group은 Ultra-2 (50 m x 0.32 mm x 0.17  $\mu\text{m}$ ) capillary column으로 130°C(1 min) →180°C(5°C/min, 17 min) →195°C(5°C/min, 10 min) →290°C(5°C/min, 11 min) 오븐 온도 조건에서 분석하였다. 유속은 0.9 ml/min, split ratio는 30-40:1이었으며 주입구와 검출기의 온도는 280°C, 300°C로 설정하였다. STD #2 group은 상기의 Ultra-2 column으로 130°C(1 min) →180°C(10°C/min, 27 min) →230°C(5°C/min, 11 min) →290°C(10°C/min, 8 min) 오븐 온도 조건에서 분석하였다. 유속은 0.9 ml/min, split ratio는 10:1이었으며 주입구와 검출기의 온도는 280°C, 300°C로 설정하였다. STD #3 group은 Ultra-1 (50 m x 0.32 mm x 0.17  $\mu\text{m}$ )

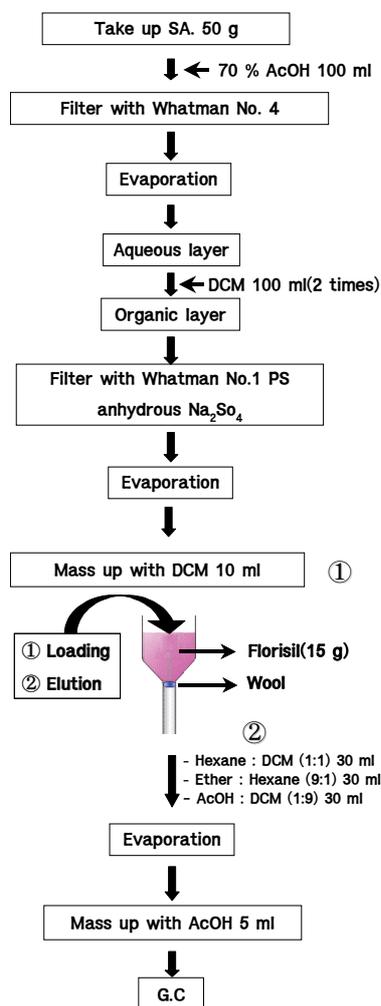


Fig. 1. Pretreatment procedure of residual pesticides.

capillary column으로 120°C(1 min) →150°C(10°C/min, 10 min) →195°C(5°C/min, 15 min) →300°C(10°C/min, 7 min) 오븐 온도조건에서 분석하였다. 유속은 1.1 ml/min, split ratio는 10:1이었으며 주입구와 검출기의 온도는 280°C, 300°C로 설정하였다. STD #4 group은 SPB-608 (60 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu\text{m}$ ) capillary column으로 230°C(16 min) →245°C(5°C/min, 8 min) →270°C(5°C/min, 5 min) →290°C(10°C/min, 24 min) 오븐 온도조건에서 분석하였다. 유속은 0.8 ml/min, split ratio는 30:1이었으며 주입구와 검출기의 온도는 270°C, 290°C로 설정하였다. Injection volume은 전부 1  $\mu\text{l}$ 로 하였다.

### 2.2.3. 회수율 실험과 잔류농약 모니터링

회수율 실험은 농약이 검출되지 않은 대두 시료에 group별 STD #1~STD #4가 포함된 혼합 표준용액을 검체에 0.1 mg/kg 농도가 되도록 각각 첨가한 후 3회 반복 처리하여 평균치로 나타내었다. 그리고 각 peak의 S/N 비를 구하여 검출한계(LOD, S/N=3)를 계산하였다. 또한 100여종 유통농산물에 대해 각각 175종의 농약의 잔류량을 본 연구에서 개발한 방법대로 전처리하고 기기분석하여 검토하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 농약 성분의 유형별 분류

검출기별(ECD, NPD)과 column별(Ultra-2, Ultra-1, SPB-608)로 나누어 175종의 농약 성분에 대한 감도와 분리능을 고려하여 각 농약의 물리적, 화학적 성질을 조사한 후 개별성분을 검출기와 column에 따라 분석하여 감도 및 분리도 등을 고려하여 농약 성분별로 4개의 group (STD #1, STD #2, STD #3, STD #4)으로 구분하였다. 그리고 짧은 시간 내 다성분 농약을 분석하는 방법을 개발하는 것이 목적이었기에 175종의 농약 성분을 1회에 최대한 분리하고자 하였다. 개별 농약 성분이 2개 이상 겹치지 않도록 조건을 설정하였으나 동일한 농도에서 감도가 현저히 낮은 농약 성분들은 1개의 피이크에서 두개 이상 성분이 겹쳐도 분석조건을 그대로 적용하였다. 따라서 미지 시료 분석 중 2개 이상 중첩된 피이크에서 농약성분이 검출될 경우 분석조건(column, 온도 프로그램 등)을 변경하거나 GC/MS나 GC/MS/MS 등을 이용하여 최종 확인하는 방법 등을 선택하여 농산물 중 잔류하고 있는 농약성분을 최종 확인한다. 식품공전에서 제시한 분석법<sup>23)</sup>은 동시분석이 가능한 농약 또는 개별 분석 농약으로 구분하여 방법이 제시되어 있어 농약 분석 시 화합물에 따라 전처리 과정이 다양하여 하나의 검체 분석에 상당한 시간이 소요된다. 하지만 본 연구에서 제시된 방법은 1회의 전처리 과정을 거쳐 다종의 농약 성분을 동시에 screening할 수 있는 방법으로 짧은 시간 내 농산물 중 잔류하고 있는 농약의 검출이 가능하리라 생각된다.

### 3.2. 농약 표준품의 동시다성분 분석

농약 성분을 검출하기 위해서는 GC/ECD, GC/

NPD 및 mass spectrometry가 오래전부터 분석에 널리 사용되어 왔다<sup>24,25)</sup>. 최근에는 이러한 농약성분의 최종 확인을 위해 GC/MS/MS를 이용하여 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 많은 연구가 시도되고 있다<sup>26-28)</sup>. 하지만 많은 농약 성분 중 카바메이트계나 벤즈이미다졸계와 같이 열적으로 불안정하거나 비휘발성 성분들은 다성분분석에 주로 LC/MS/MS가 이용되고 있다<sup>29-32)</sup>. 오늘날 고전적인 검출기인 gas chromatography와 mass spectrometry가 결합된 분석 장비 사용의 증가 추세에 있으며 또한 잔류농약의 정량 및 확인을 위해 널리 사용되고 있다<sup>33)</sup>. 따라서 본 연구에서는 LC/MS/MS나 GC/MS와 같은 고가의 분석장비를 확보하지 못한 소규모 실험실에서도 쉽게 이용할 수 있도록 GC를 이용한 다성분 분석이 가능한 최적의 분석조건을 제시하여 식품의 안전성 확보를 하고자 하였다.

STD #1은 53종으로 분리 및 감도가 좋았으나, 분자량이 크고 고온에서 분리되는 피레스린계 농약인 permethrin (2 peaks), cyfluthrin (4 peaks), cypermethrin (4 peaks), flucythrinate (2 peaks), fenvalerate (2 peaks), fluvalinate (2 peaks) 모두 이성체인 복수 피이크로 검출이 되었다. 특히 cypermethrin의 4번째 피이크와 flucythrinate의 첫번째 피이크, fenvalerate의 두번째 피이크와 fluvalinate의 첫번째 피이크가 분리되지 않았다. 따라서 STD #1 group에서는 분자량이 큰 피레스로이드계 농약이 이성체로 개별 농약 성분의 분리가 어려워 이런 성분들은 GC 분석에서 피레스로이드계 농약이 검출될 경우 GC를 이용한 분석조건 변경(column, 온도 프로그램 등) 및 GC/MS 등을 이용한 재확인이 요구된다.

STD #2는 45종으로 triadmenole과 cyproconazole은 이성체로서 2개의 피이크로 분리되었다. Cyproconazole의 두 번째 피이크와 kresoxime-methyl이 분리되지 않았으며, prothiofos와 flutolanil의 피이크도 분리되지 않았다. 또한, fenazaquin과 etoxazole의 피이크가 분리되지 않았으나, 그 외 농약 성분은 분리 및 감도가 매우 우수하였다. STD #3은 32종으로 prometryn과 metalaxyl, paclobutrazole과 fenothiocarb 그리고 napropamide와 fenamifos가 분리되지 않았다. STD #4는 45종으로서 SPB-608로 column length가 30 m인 column 2개를 서로 연결시켜 resolution을

조사하였다. Telflunazuron, flubenoxuron, zoxamide 및 propiconazole은 이성체로서 복수 피이크가 나타났으며, linuron은 GC로 분석 조건에서 6.086분에 degradation되는 피이크와 17.223분에 주 피이크가 나타났다. Vinclozolin과 acetochlor, dimethylvinphos와 triflumizole, pretilchlor와 oxadiazon 및 fluazinam가 myclobutanil이 분리되지 않고 겹쳐 나왔다. 두 개 이상의 농약 성분이 겹치지 않게 하기 위해서는 서로 다른 여러 종류의 컬럼을 사용해야 하는 단점이 있어 처음 1차 분석한 후 그 머무름 시간대 농약이 검출 될 경우 분석조건을 변경하거나 GC/MS를 이용하여 미지시료 중 농약성분을 최종적으로 확인한다.

3.3. Florisil chromatography에서 용매별 정제 효과  
농산물 중 잔류농약만을 검출하기 위해 불순물을 제거하는 칼럼 정제 과정이 필요하다. AOAC에서 현재 사용하고 있는 실험방법<sup>34)</sup>은 유기인계, 유기염소계, 카바메이트계 및 단성분으로 분류하여 추출, 정제 및 분석하는 방법이며 본 연구에서 적용하고 있는 방법도 이와 유사하다. 반면에 Holstege 등<sup>35)</sup>에 의한 잔류농약 분석에 있어서는 시료 추출 초기에 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 다량으로 가열하여 일부 극성이 큰 물질이 물과 결합하여 회수율이 떨어지는 문제점을 보정하고 색소에 의한 방해 작용을 최대한 억제시키는 방법을 제시하였다. 이 검사방법은 비교적 적은 규모의 실험실에서 적용이 가능하도록 최소한의 비용으로 많은 성분의 농약을 검출할 수 있는 방법을 제시하기 위한 것이다. 본 실험에서는 open column chromatography를 이용하여 florisil에 잔류하고 있는 농약 성분을 분리하기 위해 극성이 다른 용매 3종류를 선정하였다. 그리고 Table 1에 개별 용출용매에 따라 용출되는 농약 성분을 나타내고 있다. STD #2에 속하는 농약들은 모든 용출 용매에서 분리.확인 되었으나 STD #1의 tetraconazole, pyrimidifen, STD #3의 monocrotophos, omethoate 및 hexazinone 그리고 STD #4에서 bromacil, penconazole, triflumizole 및 dimethylvinphos는 open column을 이용한 경우 확인되지 않아 이러한 농약 성분들은 회수율 실험에도 문제가 될 것으로 생각된다.

#### 3.4. 대두의 농약성분 회수율

본 연구에서 개발된 전처리 방법의 효율성을 확

인하고자 국내 유통 중인 중국산 대두를 구입하여 175종 농약 성분에 대한 회수율을 구하였다. Table 2는 STD #1 group에 속하는 농약에 대한 머무름 시간과 회수율, 그리고 검출한계를 나타내었다. Table 3은 STD# 2 group, Table 4는 STD #3 group, Table 5는 STD #4 group의 농약에 대해 각각의 회수율을 나타내고 있다. STD #1에서는 tetraconazole의 회수율이 27.6%로 가장 낮은 회수율을 보였고, STD #2에서는 benfuracarb와 pyraclofos를 제외하고 모든 농약에서 73%의 이상의 회수율을 나타냈다. STD #3의 경우 omethoate, monocrotophos, hexazinone이 검출되지 않았으며 그 외의 농약은 70% 이상의 회수율을 보였다. STD #4에서는 fraction별 용출 용매 시 검출되지 않았던 bromacil 및 penconazole이 각각 15.9%와 46.9%의 회수율로 나타났으며, triflumizole 및 dimethylvinphos 역시 column 정제 과정에서 분리.확인되어 50% 정도의 회수율을 보였다. 그리고 flubenoxuron, fluoromide, dimethylvinphos 및 triflumizole을 제외한 대부분의 농약에서 좋은 회수율을 보였다. 따라서 전체적인 회수율 범위는 70.6~119.7%으로 비교적 양호하였으며, 검출한계(limit of detection, LOD)도 1~58 ppb (ECD), 1~13 ppb (NPD)로 식품공전에서 규정하고 있는 잔류농약허용기준에 비해 매우 낮게 나타났으며, RSD 또한 0.4~5.5로 매우 우수하였다. 또한, 식품공전 83번 분석법과 비교했을 때 회수율이 대부분의 농약에서 10~20% 정도 높은 것으로 나타났고 특히, captafol (STD #1), azinphos-Methyl (STD #2), formothion (STD #3), phosmet (STD #3), fluoroimide (STD #4)등 5종은 불검출 이었고 chlorthalonil (STD #1), folpet (STD #1), deltamethrin (STD #1), parathion-Methyl (STD #2), fenitrothion (STD #2), malathion (STD #2), triadimenol (STD #2), chinomethionat (STD #2), methidathion (STD #2), pyridafenthion (STD #2), pyrazofos (STD #2), dimethoate (STD #3), tolyfuanid (STD #3), edifenphos (STD #3), flufenacet (STD #4), anilofos (STD #4)가 아주 낮은 회수율을 보이는 것으로 확인되었다. 그리고 개발된 분석법은 식품공전법에 비해 전처리 과정이 짧아 보다 신속하게 잔류농약을 검출할 수 있을 것으로 생각된다.

**Table 1.** The comparison of order of elution solvent at cleanup procedure using open column chromatography

Group	Elution solvent	Detected pesticides
STD #1	hexane:methylene chloride (1:1)	BHC( $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ ), probenazole, quintozone, pentachloroaniline, DDT(DDE, DDD), methylenepentachlorosulfide, aldrin, methoxychlor(16 pesticides)
	tert-butylmethylether : hexane (9:1)	tri-allate, dieldrin, tolclofos-methyl, flupyrazofos, chlorpyrifos, endrin, tetradifon, cyhalothrin, permethrin, cyfluthrin, cypermethrin, flucythrinate, fenvalerate, fluvalinate, deltamethrin, $\alpha$ -endosulfan(16 pesticides)
	acetone : methylene chloride (1:9)	lufenuron, propanil, chlorothalonil, metobromuron, alachlor, folpet, propisochlor, dichlofluanid, triadimefon, captan, captafol, chlorfenvinphos, fenoxanil, bromopropylate, bifenox, mefenacet, $\beta$ -endosulfan, fenarimol, endosulfan-sulfate(19 pesticides)
STD #2	hexane : methylene chloride (1:1)	thiometon, fonofos, disulfon, fenthion, prothiofos, flutolanil (6 pesticides)
	tert-butylmethylether : hexane (9:1)	fenobucarb, diazinon, ethoprophos, chlorpropham, pencycuron, cadusafos, erbutylazine, isazofos, etrimfos, iprobenfos, triazofos, parathion-methyl, fenitrothion, parathion, terbutryn, pirimifos-methyl, malathion, EPN, pirimifos-ethyl, carboxin, phenthoate, methidathion, mepronil, etoxazole, cyproconazole, kresoxim-methyl, fenazaquin, benfuracarb, pyraclofos, triadimenol, dimepiperate(31 pesticides)
	acetone : methylene chloride(1:9)	methabenthiazuron, pyrimethanil, chinomethionat, simazine, simetryn, azinphos-methyl, pyridabenthion, pyrazofos(8 pesticides)
STD #3	hexane : methylene chloride(1:1)	diphenylamine, phorate, terbufos, ethion, carbophenothion (5 pesticides)
	tert-butylmethylether: hexane(9:1)	molinate, tebupyrifos, prometryn, metalaxyl, esprocarb, diethofencarb, pendimethalin, tolyfluanid, isofenfos, mecarbam, buprofezine, edifenphos, phosmet(13 pesticides)
	acetone: methylene chloride(1:9)	propoxur, dimethoate, formothion, diphenamide, cyprodinil, triazmate, napropamide, fenamifos, flusilazole, paclobutazole, fenothiocarb(11 pesticides)
STD #4	hexane:methylene chloride(1:1)	heptachlor, heptachlor epoxide, bifenthrin(3 pesticides)
	tert-butylmethylether: hexane(9:1)	telflubenzuron, tefluthrin, fluoroimide, dicloran, dithiopyr, vinclozoline, acetochlor, acrinathrin, thiazopyr, flufenacet, chlorpyrifos-methyl, metribuzin, linuron, fipronil, zoxamide, butachlor, pretilchlor, oxadiazon, trifluzamide, oxyfluorfen, profenofos, chlorfenapyr, fluazinam, myclobutanil, dicofol, chlorobenzilate, diclofop-methyl, fenamidone, procymidone (29 pesticides)
	acetone: methylene chloride(1:9)	flubenoxuron, dimethenamid, fthalide, isoprothiorane, anilofos, propiconazole, norflurazone, nuarimol, metolachlor, dimethylvinphos, triflumizide(11 pesticides)

Table 2. Recoveries and limit of detection in STD #1 group pesticides

Pesticides	Retention time	Method by developed in this study			Method by Food		Code(No.83)
		MEAN±SD(%)	RSD(%)	LOD(mg/kg)	MEAN±SD(%)	RSD(%)	
lufenuron	9.776	64.9±0.3	0.4	0.006	64.4±2.3	2.6	
α-BHC	15.967	66.6±3.2	4.9	0.004	64.1±4.2	4.8	
β-BHC	17.571	84.4±3.3	3.9	0.011	77.2±4.2	5.1	
γ-BHC	17.993	83.1±1.9	2.3	0.007	70.3±3.6	4.2	
quintozene	18.361	72.8±2.9	3.9	0.005	63.5±2.9	3.4	
δ-BHC	19.713	84.1±3.1	3.7	0.006	59.3±5.4	5.6	
chlorothalonil	20.126	93.8±3.3	3.5	0.01	31.9±4.1	4.8	
tri-allate	20.312	82.0±0.3	0.4	0.04	68.5±3.3	3.9	
metobromurone	21.391	64.3±3.6	5.6	0.026	66.0±2.1	2.9	
pentachloraniline	21.620	78.6±1.4	1.8	0.008	71.1±1.9	2.4	
propanil	22.442	73.6±2.8	3.7	0.058	74.0±3.2	3.6	
tolclofos-methyl	23.901	85.3±2.9	3.4	0.038	73.1±2.9	3.7	
alachlor	24.304	91.5±2.3	2.5	0.001	76.9±2.2	2.9	
propisochlor	24.804	92.9±2.2	2.4	0.04	77.5±3.0	3.6	
probenazole	26.887	84.7±3.4	3.9	0.023	61.2±3.1	3.4	
methylenepentachlorsulfide	27.315	93.1±2.9	3.1	0.008	67.9±3.3	4.0	
dichlofluanid	27.549	102.2±3.9	3.8	0.021	57.5±2.9	3.0	
aldrin	28.025	83.5±3.7	4.4	0.005	65.4±4.6	4.8	
flupyrazofos	28.676	95.9±4.9	5.1	0.005	78.2±4.2	4.3	
chlorpyrifos	29.451	95.9±3.6	3.7	0.001	76.9±3.8	3.7	
triadimefon	29.805	90.3±2.5	2.7	0.016	76.0±3.4	3.6	
tetraconazole	30.635	27.6±1.3	4.7	0.013	70.3±2.9	3.3	
captan	33.410	95.1±1.7	1.8	0.017	56.2±5.0	5.0	
chlorfenvinfos	34.041	96.0±3.6	3.8	0.002	74.4±3.9	3.8	
folpet	34.196	88.7±4.7	5.3	0.018	42.5±4.4	4.6	
o,p-DDE	36.257	87.9±4.3	4.8	0.013	74.8±4.6	4.2	
α-endosulfan	36.597	87.1±2.9	3.4	0.007	74.3±2.2	2.8	
dieldrin	40.269	87.2±4.4	5.1	0.007	77.0±4.2	4.6	
p,p-DDE	40.901	83.5±0.6	0.7	0.007	76.9±2.2	2.3	
o,p-DDD	42.028	89.1±2.7	3.1	0.006	76.3±3.6	3.7	
endrin	43.162	93.5±2.6	2.8	0.007	76.5±3.5	3.8	
β-endosulfan	44.314	88.9±3.8	4.3	0.008	80.7±3.3	3.6	
fenoxanil 1	44.666						
fenoxanil 2	44.758	114.8±3.7	3.2	0.041	66.3±4.2	4.3	
p,p-DDD	45.857	81.5±3.2	3.9	0.011	77.7±4.6	4.8	
o,p-DDT	46.075	93.0±1.7	1.9	0.013	81.7±4.0	4.2	
endosulfansulfate	48.288	88.6±4.1	4.6	0.009	64.8±4.9	4.8	
p,p-DDT	48.935	87.2±1.7	1.9	0.008	80.3±3.3	3.6	
captafol	50.189	97.2±2.5	2.5	0.014	-	-	
bromopropylate	52.366	74.5±2.9	3.9	0.018	79.3±3.1	3.6	
methoxychlor	52.877	86.9±1.0	1.1	0.014	77.8±2.9	2.8	
bifenox	53.467	81.7±2.9	3.5	0.009	70.0±3.1	3.3	
tetradifon	53.780	93.4±2.2	2.4	0.011	76.5±2.9	3.0	
mefenacet	54.884	77.7±2.4	3.1	0.003	74.1±2.5	2.8	
fenarimol	55.653	81.2±2.5	3.1	0.013	75.6±2.3	2.6	
cyhalothrin	55.790	85.6±3.0	3.5	0.009	75.6±3.7	3.6	
permethrin 1	57.470						
permethrin 2	57.774	85.8±4.1	4.8	0.025	80.2±4.0	4.1	
cyfluthrin 1	58.944						
cyfluthrin 2	59.165						
cyfluthrin 3	59.338	88.0±2.2	2.5	0.019	62.0±3.3	3.7	
cyfluthrin 4	59.431						
cypermethrin 1	59.641						
cypermethrin 2	59.863						
cypermethrin 3	60.025	86.4±4.7	5.5	0.014	72.5±4.0	4.6	
cypermethrin 4	60.127						
flucythrinate 1	60.127	88.9±3.3	3.7	0.023	62.6±3.6	3.8	
flucythrinate 2	60.583						
pyrimidifen	61.591	58.0±0.2	0.3	0.017	75.8±2.9	3.2	
fenvalerate 1	61.729						
fenvalerate 2	62.268	93.3±3.3	3.5	0.02	66.0±1.9	1.5	
fluvalinate 1	62.268						
fluvalinate 2	62.454	96.6±3.5	3.6	0.024	56.4±3.7	3.6	
deltamethrin	63.700	87.3±2.8	3.2	0.023	46.5±4.1	4.8	

**Table 3.** Recoveries and limit of detection in STD #2 group pesticides

Pesticides	Retention time	Method by developed in this study			Method by Food Code(No.83)	
		MEAN±SD(%)	RSD(%)	LOD(mg/kg)	MEAN±SD(%)	RSD(%)
fenobucarb	13.878	92.0±2.4	2.6	0.005	72.7±3.2	3.7
ethoprophos	14.532	96.5±2.0	2.0	0.001	75.3±3.7	3.7
chlorpropham	14.936	86.5±2.7	3.1	0.009	74.5±4.0	4.1
methabenthiazuron	15.312	82.1±3.9	4.7	0.033	80.2±2.5	2.8
pencycuron	15.891	96.4±1.9	1.9	0.002	86.2±2.7	2.4
cadusafos	16.039	96.2±1.7	1.7	0.001	77.3±4.2	4.6
thiometon	16.943	73.1±2.9	4.0	0.001	63.0±3.7	3.8
simazine	17.691	87.9±1.3	1.5	0.002	81.3±2.4	2.7
terbutylazine	19.154	87.4±1.8	2.1	0.001	86.3±2.0	2.3
fonofos	19.444	89.0±1.4	1.5	0.004	79.1±2.7	2.7
pyrimethanil	19.825	89.3±1.0	1.1	0.006	82.4±2.6	2.8
diazinone	20.210	96.2±2.1	2.1	0.001	81.8±2.7	2.9
disulfoton	20.525	76.1±3.1	4.1	0.002	79.3±3.9	3.8
isazofos	21.340	99.9±2.1	2.1	0.001	79.7±3.7	4.2
etrimfos	21.551	97.7±1.2	1.2	0.002	61.0±4.0	4.6
iprobenfos	22.013	89.4±0.7	0.8	0.004	86.1±2.0	2.7
parathion-methyl	24.689	97.6±0.9	0.9	0.005	28.8±2.4	2.5
symetryn	25.159	74.1±1.6	2.1	0.002	92.2±2.3	2.6
terbutryn	27.945	98.0±0.4	0.4	0.002	88.0±1.9	1.8
fenitrothion	28.252	98.0±1.6	1.7	0.002	33.2±1.3	1.7
pirimifos-methyl	28.783	99.6±2.7	2.8	0.001	73.0±4.7	4.7
malathion	30.170	99.8±2.2	2.2	0.003	38.1±4.3	4.6
fenthion	31.165	96.0±1.9	2.0	0.002	62.9±2.8	2.8
parathion	31.614	90.7±1.7	1.9	0.002	77.9±2.3	2.7
pirimifos-ethyl	36.258	86.3±2.7	3.1	0.003	89.1±2.4	2.9
dimepiperate	39.103	94.4±1.9	2.0	0.003	89.0±3.5	3.4
phenthoate	39.538	103.2±2.9	2.8	0.004	89.1±3.4	3.3
triadimenol 1	39.655	94.5±2.2	2.3	0.008	40.4±3.3	3.7
triadimenol 2	40.374					
chinomethionat	39.946	83.7±2.1	2.5	0.009	40.4±2.8	2.9
methidathion	40.788	94.0±1.5	1.6	0.013	28.2±2.7	2.5
prothiofos	43.140	88.1±1.8	2.1	0.001	82.0±3.3	4.0
flutolanil	43.140	87.6±2.0	2.2	0.001	98.5±2.7	3.7
carboxin	43.974	79.2±1.1	1.4	0.001	87.6±1.0	2.4
cyproconazole 1	44.889	84.0±3.6	4.3	0.004	97.9±5.1	4.9
cyproconazole 2	45.009					
kresoxim-methyl	45.009	85.6±2.9	3.4	0.007	124.2±3.1	3.2
mepronil	47.711	80.8±3.9	4.8	0.008	99.3±4.2	4.5
triazofos	48.086	94.1±1.4	1.5	0.002	55.8±2.7	2.7
pyridaphenthion	53.840	88.4±3.9	4.4	0.001	38.5±4.6	4.9
EPN	54.272	95.4±4.6	4.8	0.002	69.4±4.2	4.5
fenazaquin	55.751	81.5±2.7	3.3	0.001	95.5±3.8	3.8
etoxazole	55.751	81.2±2.7	3.3	0.001	101.0±3.4	3.7
azinphos-methyl	57.284	89.4±3.5	3.9	0.002	-	-
pyrazofos	60.241	95.3±4.6	4.8	0.001	48.0±4.1	4.4
benfuracarb	60.478	55.7±2.8	5.0	0.001	53.5±3.5	3.7
pyraclofos	60.559	56.4±3.1	5.5	0.001	53.5±3.7	3.9

**Table 4.** Recoveries and limit of detection in STD #3 group pesticides

Pesticides	Retention time	Method by developed in this study			Method by Food Code(No.83)	
		MEAN±SD(%)	RSD(%)	LOD(mg/kg)	MEAN±SD(%)	RSD(%)
molinate	16.888	98.4±0.8	0.8	0.001	136.7±2.4	2.7
omethoate	18.250	-	-	-	-	-
propoxur	19.743	98.8±0.4	0.4	0.001	78.3±2.2	2.8
diphenylamine	20.310	79.6±1.4	1.8	0.002	81.5±3.1	3.6
monocrotophos	21.710	-	-	-	-	-
phorate	23.031	96.3±1.1	1.1	0.003	75.5±3.4	3.7
dimethoate	23.349	95.9±0.6	0.6	0.001	15.6±2.7	2.8
terbufos	25.880	93.3±1.8	1.9	0.001	79.2±2.1	2.6
formothion	27.189	79.4±0.9	1.1	0.01	-	-
tebupyrifos	28.487	73.2±0.9	1.2	0.001	81.0±3.8	3.9
prometryn	30.705	78.9±1.5	1.9	0.001	87.3±2.2	2.7
metalaxyl	30.705	78.6±0.9	1.1	0.001	89.4±2.7	2.6
esprocarb	32.521	76.3±0.8	1.0	0.011	86.3±1.6	1.9
diethofencarb	33.826	72.8±1.9	2.6	0.013	71.4±1.4	1.7
diphenamid	35.054	78.4±2.0	2.5	0.002	90.7±3.4	3.8
cyprodinil	36.693	74.2±2.6	3.4	0.012	81.4±3.7	3.9
pendimethalin	37.306	78.4±2.4	3.0	0.01	79.5±3.1	3.3
tolyfluanid	37.583	82.5±2.5	3.0	0.009	37.0±2.9	3.2
isofenfos	38.472	76.1±2.6	3.4	0.005	88.1±2.7	2.9
mecarbam	38.685	80.4±2.8	3.4	0.012	80.3±2.9	2.8
paclobutrazole	40.747	79.6±1.5	1.2	0.007	87.4±3.3	3.6
fenothiocarb	40.747	80.9±1.6	4.6	0.001	87.4±3.7	3.4
triazamate	41.663	84.2±3.8	1.9	0.005	88.2±3.1	3.6
napropamide	42.338	76.6±1.5	1.2	0.003	86.5±2.0	2.4
fenamifos	42.338	79.3±1.0	1.3	0.001	80.5±1.7	2.1
flusilazole	44.024	73.6±1.0	1.3	0.001	85.8±2.0	2.6
buprofezine	44.237	83.9±1.1	1.8	0.001	84.8±1.9	2.3
ethion	45.913	80.4±1.8	2.2	0.005	53.3±2.3	3.1
deifenphos	46.627	91.2±1.5	1.7	0.002	37.6±3.0	3.4
carbophenothion	46.722	76.3±2.2	2.9	0.004	62.2±2.2	2.7
hexazinone	47.073	-	-	-	65.0±2.1	2.3
phosmet	48.520	70.6±1.5	2.1	0.032	-	-

3.5. 유통농산물에 대한 잔류농약 모니터링  
본 연구에서 제시된 방법을 근거로 100여종의 국내 유통 농산물을 재래시장 및 대형마트에서 구입하여 개발된 분석법을 적용하여 본 결과를 Table 6에 나타내었다. 상추에서는 procymidone (기준: 5.0 ppm)이 11.38 ppm으로 초과되었고 유기염소계인 endosulfan (기준: 1.0 ppm)도 0.03 ppm 검출되었다. 미나리에서는 diazinone (기준: 0.5 ppm)이 0.15 ppm 검출되었다. 또한, 취나물에서는 fenitrothion (기준: 0.2 ppm)이 0.43 ppm으로 기준치 이상 검출되었으며, chlorothalonil (기준: 1.0 ppm)이 오이에서 0.14 ppm, 쪽갯에서는 유기인계 농약인 metalaxyl (기준:

0.5 ppm)이 0.65 ppm으로 초과 검출되었다. 그리고 고추잎에서는 procimidone, chlorfenapyr, chlorthalonil이 검출되었으며 치커리의 경우 procymidone, 참나물에서는 procymidone, EPN이 검출되었다. 또한, 쪽파와 근대에서 chlorfenapyr가 검출되었다. 쪽갯에서는 endosulfan, metalaxyl이 검출되었고, 배추는 cyhalothrin, 깻잎에서는 chlorpyrifos 그리고 취나물에서는 fenitrothion이 각각 검출되었다. 이들 농산물에서 검출되었던 농약성분들은 GC/MSD로 각각 최종 확인 하였다. 그리고 콩류(대두, 완두콩, 팥, 강남콩)를 대상으로 30여 건 검사 결과 모든 품목에서 농약이 검출되지 않았다.

**Table 5.** Recoveries and limit of detection in STD #4 group pesticides

Pesticides	Retention time	Method by developed in this study			Method by Food Code(No.83)	
		MEAN±SD(%)	RSD(%)	LOD(mg/kg)	MEAN±SD(%)	RSD(%)
telflubenzuron 1	5.702					
telflubenzuron 2	6.659	75.8±3.0	3.9	0.005	50.7±3.2	3.5
tefluthrin	8.949	85.8±1.6	1.9	0.007	70.1±3.1	3.6
flubenoxuron 1	9.553					
flubenoxuron 2	11.444	55.2±2.6	4.7	0.003	67.0±2.8	2.9
fluoromide	10.625	58.5±1.4	2.4	0.003	-	-
dicloran	11.835	85.8±1.3	1.5	0.001	69.8±1.9	2.1
dithiopyr	12.918	83.8±1.8	2.1	0.003	78.7±2.1	2.4
vinclozolin	13.623	86.5±2.2	2.5	0.004	81.3±2.8	2.8
acetochlor	13.623	88.1±1.9	2.1	0.012	81.3±3.0	3.1
dimethenamid	14.047	90.7±3.4	3.8	0.012	82.3±4.1	4.1
heptachlor	14.463	87.7±2.8	3.1	0.005	64.7±2.8	2.7
thiazopyr	14.741	93.1±2.1	2.3	0.008	83.0±4.6	4.9
chlorpyrifos-methyl	15.156	108.8±4.1	3.9	0.005	51.9±3.8	3.7
flufenacet	15.884	93.2±0.9	1.0	0.001	40.0±2.6	2.6
metribuzin	16.417	119.7±1.3	1.0	0.001	66.7±2.4	3.1
metolachlor	16.868	97.3±4.3	4.5	0.003	83.3±3.1	3.3
linuron	17.233	82.0±2.0	2.5	0.003	77.0±2.7	2.7
fipronil	17.636	89.1±0.4	0.4	0.006	63.4±1.8	1.9
dicofol	18.735	86.9±1.5	1.7	0.001	90.6±2.6	2.6
dimethylvinphos	19.061	49.7±1.7	3.9	0.001	78.7±2.7	2.8
triflumizole	19.061	50.5±2.0	3.9	0.001	73.8±3.4	3.7
zoxamide 1	19.445					
zoxamide 2	34.661	92.2±3.0	3.3	0.025	93.5±1.9	2.2
bromacil	19.719	15.9±0.3	1.6	0.001	71.4±2.6	2.9
penconazole	20.046	46.9±1.4	2.9	0.013	81.1±3.7	3.7
hetptachlor epoxide	20.340	82.6±2.7	3.3	0.001	76.1±2.9	3.2
butachlor	20.789	90.3±2.5	2.7	0.011	82.2±2.0	2.4
procymidone	21.571	84.9±3.6	4.2	0.001	85.2±3.1	2.9
ftalide	22.177	85.1±2.8	3.3	0.008	76.8±4.1	4.6
pretilachlor	23.087	94.7±0.8	0.9	0.002	84.3±4.1	4.1
oxadiazone	23.087	93.1±1.4	1.5	0.001	83.3±2.5	2.8
trifluzamide	23.514	84.7±2.5	3.0	0.001	72.5±2.7	2.7
oxyfluorfen	23.694	85.1±1.8	2.1	0.001	80.6±0.8	1.9
profenofos	25.424	72.8±1.9	2.6	0.011	72.9±1.5	2.4
chlorfenapyr	26.309	90.2±2.0	2.2	0.004	70.3±1.3	2.3
fluazinam	27.581	67.3±2.7	4.0	0.002	79.2±3.0	3.4
myclobutanil	27.581	67.1±2.7	4.0	0.002	79.2±2.7	2.9
chlorobenzilate	27.986	66.6±1.2	1.9	0.002	83.2±2.2	2.5
isoprothiolane	29.609	94.1±1.5	1.6	0.002	81.8±2.4	2.6
propiconazole 1	32.765					
propiconazole 2	33.115	70.2±0.6	0.9	0.002	82.1±2.6	2.8
bifenthrin	34.047	94.0±2.3	2.4	0.027	81.7±2.7	2.7
diclofop-methyl	34.368	79.7±2.7	3.4	0.001	82.9±3.1	3.3
norfurazone	35.642	77.2±2.8	3.6	0.002	80.3±3.3	3.4
nuarimol	36.164	89.5±2.0	2.3	0.003	81.7±3.4	3.5
acrinathrin	37.483	88.2±2.8	3.2	0.031	59.0±2.7	2.8
anilofos	41.001	86.2±1.1	1.3	0.001	33.8±3.9	3.9
fenamidone	42.379	101.6±2.3	2.2	0.002	76.1±4.0	4.2

**Table 6.** Kinds of detected pesticides in agricultural products

Detected pesticides	No. of detected samples	MRL < exp. value
procymidone	8	1
chlorfenapyr	5	1
endosulfan	4	1
chlorthanoniil	1	-
EPN	1	-
cyhalothrin	1	1
diazinone	2	-
chlorpyrifos	2	1
metalaxyl	1	-
fenitrothion	2	1

식품공전에서 제시하고 있는 58번과 83번 분석법은 식품유형에 따라 전처리 법이 다르고 두류나 종실류와 같은 지방 식품은 비지방 함유식품에 비해 전처리 과정이 복잡하다. 하지만, 본 연구에서 제시한 방법은 식품 유형에 관계없이 농약 성분을 검출할 수 있는 방법이라 생각된다. 또한, 대부분 농약(160여종)의 회수율이 우수한 만큼 농산물에 잔류하고 있는 농약성분을 검출하는데 탁월한 분석법이라 생각되며, 또한 1회의 전처리 과정을 거쳐 다성분의 잔류농약을 검출할 수 있어 단시간에 많은 시료를 분석해야 하는 screening에는 매우 적합한 방법인 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

많은 종류의 잔류농약을 분석하기 위한 다성분 분석방법의 신속성과 효율성 향상을 위한 새로운 분석 방법을 정립하였다. 유기염소계, 유기인계, 피레스린계 등 175종의 농약을 검출기, 컬럼별 개별농약의 감도, 선택성 및 분리능을 고려하여 4개의 group (STD #1~STD #4)으로 구분하였다. 지방성분의 함유에 따라 다른 전처리방법이 적용되는 식품공전상의 58번 분석법에 비해 단순하고 간단한 전처리 방법으로 대두에서 대부분의 농약이 70% 이상의 우수한 회수율을 나타내는 것을 확인하였다. 또한 검출한계도 GC/ECD의 경우 1~58 ppb였고, GC/NPD에서는 1~13 ppb로 식품공전의 농약 허용기준치보다 낮았으며, RSD도 0.3~5.6로 매우 우수하였다. 짧은 시간 내에 1회의 전처리 과정을 거쳐

170여종의 농약 성분을 동시에 분리·확인하는 방법을 정립함에 따라 수입 및 국내유통 농산물의 안전성 확보가 가능할 것으로 생각된다. 또한, 매년 신규농약이 새로이 고시되고 있어 보다 신속하고 효율성이 고려된 분석법의 개발이 계속적으로 요구되어져 본 연구에서 개발한 방법이 매우 유용할 것으로 생각된다.

#### 참 고 문 헌

- Hathcock J. N., A. Z. Vary, S. Berger and A. Brzozowska, 1983, Evaluation of FAO/WHO pesticide standards in relation to Polish and Honduran diets, Regul. Toxicol. Pharmacol., 3, 216-223.
- KFDA, 2008, Korea Food and Drug Administration, Notice No., 2008-51, Seoul, Korea.
- Wang L., C. Li, C. Li, X. Li and C. Xu, 2008, A rapid multi-residue determination method of herbicides in grain by GC-MS-SIM, J. Chromatogr. Sci., 46, 424-429.
- Cairns T., M. A. Luke, K. S. Chiu, D. Navarro and E. G. Siegmund, 1993, Multiresidue pesticide analysis by ion-trap mass spectrometry, Rapid Commun. Mass Spectrum, 7, 971-988.
- Okumura D., R. Melnicoe, T. Jackson, C. Drefs, K. Maddy and J. Wells, 1991, Pesticide residues in food crops analyzed by the California Department of Food and Agriculture in 1989, Rev. Environ. Contam. Toxicol., 118, 87-151.
- Bertoncini F., D. Thiebaut, M. Caude, M. Gagean, B. Carraze, P. Beurdouche and X. Duteurtre, 2001, On-line packed column supercritical fluid chromatography-microwave-induced plasma atomic emission, J. Chromatogr. A, 910, 127-135.
- Zuin V. G., J. H. Yariwake and C. Bicchi, 2003, Fast supercritical fluid extraction and high-resolution gas chromatography with electron-capture and flame photometric detection for multiresidue screening of organochlorine and organophosphorus pesticides in Brazil's medicinal plants, J. Chromatogr. A, 985, 159-166.
- Yang J., H. Wang, Y. Jiang, Y. Sun, K. Oan, H. Lei, Q. Wu, Y. Shen, Z. Xiao and Z. Xu, 2008, Development of an enzyme-linked immuno-sorbent assay (ELISA) method for carbofuran residues, Molecules, 17, 871-881.
- Mercader J. V., C. Suarez-Pantaleon, C. Agullo, A. Abad-Somovilla and A. Abad-Fuentes, 2008, Production and characterization of monoclonal antibodies specific

- to the strobilurin pesticide pyraclostrobin, *J. Agric. Food Chem.*, 56, 7682-7690.
- 10) Yang X. M., O. Wang, M. Z. Wang, Y. X. Hu, W. N. Li and Z. Wang, 2008, Determination of metolcarb and diethofencarb in apples and apple juice by solid-phase microextraction-high performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. Sci.*, 46, 751-756.
  - 11) Pang G. F., Y. Z. Chao, C. L. Fan, J. J. Zhang, X. M. Li and T. S. Zhao, 1995, Modification of AOAC multiresidue method for determination of synthetic pyrethroid residues in fruits, vegetables, and grains. Part I : Acetonitrile extraction system and optimization of florisil cleanup and gas chromatography, *J. AOAC Int.*, 78, 1481-1488.
  - 12) Miyahara M., M. Murayama, T. Suzuki and Y. Saito, 1993, Silicagel chromatography cleanup procedure for organochlorine pesticide analysis with capillary gas chromatography, *J. Agric. Food Chem.*, 2, 221-226.
  - 13) Hu X., Y. Jianxin, Y. Zhigang, N. Lansun, L. Yanfei, W. Peng, L. Jing, H. Xin, C. Xiaogang and Z. Yibin, 2004, Determination of multiclass pesticide residues in apple juice by gas chromatography-mass selective detection after extraction by matrix solid-phase dispersion, *J. AOAC Int.*, 87, 972-985.
  - 14) Rhee J. S., H. M. Park and Y. W. Er, 1995, Study on the residue analysis of organophosphorus and organochlorine pesticides with ion trap and quadrupole mass spectrometer, *J. Kor. Chem. Sci.*, 39, 902-909.
  - 15) Tateishi Y., I. Takano, M. Kobayashi, Y. Tamura, S. Tomizawa, N. Sakai, K. Kamijo, T. Nagayama and K. Kamata, 2004, Analysis of pesticides including chlorine in welsh onions and mushrooms using gas chromatograph with an atomic emission detector (GC-AED), *Shokuhin Eiseigaku Zasshi*, 45, 319-324.
  - 16) Linkerhagner M. and H. J. Stan, 1994, Screening analysis of pesticide residues in plant foodstuffs by capillary gas chromatography using the DFG multiresidue method S19 : a comparison of customary detection by ECD/NPD with the novel atomic emission detector (AED), *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 198, 473-479.
  - 17) Lee S. M. and P. L. Wylie, 1991, Comparison of the atomic emission detector to other element-selective detector for the gas chromatographic analysis of pesticide residues, *J. Agric. Food Chem.*, 39, 2192-2199.
  - 18) Mercer G. E. and J. A. Hurlbut, 2004, A multiresidue pesticide monitoring procedure using gas chromatography/mass spectrometry and selected ion monitoring for the determination of pesticides containing nitrogen, sulfur, and/or oxygen in fruits and vegetables, *J. AOAC Int.*, 87, 1224-1236.
  - 19) Navarro S., N. Vela, C. Garcia and G. Navarro, 2003, Persistence of simazine and terbuthylazine in a semiarid soil after organic amendment with urban sewage sludge, *J. Agric. Food Chem.*, 51, 7359-7365.
  - 20) Mercer G. E., 2005, Determination of 112 halogenated pesticides using gas chromatography/mass spectrometry with selected ion monitoring, *J. AOAC Int.*, 88, 1452-1462.
  - 21) Podhorniak L. V., J. F. Negron and F. D. Griffith Jr., 2001, Gas chromatography with pulsed flame photometric detection multiresidue method for organophosphate pesticide and metabolite residues at the parts-per-billion level in representatives commodities of fruits and vegetable crop groups, *J. AOAC Int.*, 84, 873-890.
  - 22) Cooke M. and B. H. Ober, 1980, OV-17-QF-1 capillary column for organochlorine pesticide analysis, *J. Chromatogr. A*, 195, 265-269.
  - 23) KFDA, 2008, Korea Food Code, Korean Food and Drug Administration, Seoul, Korea, No., 58, 10-9-58-1-10-9-59-1pp,
  - 24) Careri M., F. Bianchi and C. Corradini, 2002, Recent advances in the application of mass spectrometry in food related analysis, *J. Chromatogr. A*, 970, 3-64.
  - 25) Pico Y., G. Font, J. C. Molto and Manes, 2000, Pesticide residue determination in fruit and vegetables by liquid chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 882, 153-173.
  - 26) Garrido Frenich A., P. Plaza-Bolanos and J. L. Martinez Vidal, 2008, Comparison of tandem-in-space and tandem-in-time mass spectrometry in gas chromatography determination of pesticides : application to simple and complex food samples, *J. Chromatogr. A*, 1203, 229-238.
  - 27) Okihashi M., S. Takatori, Y. Kitagawa and Y. Tanaka, 2007, Simultaneous analysis of 260 pesticide residues in agricultural products by gas chromatography/triple quadrupole mass spectrometry, *J. AOAC Int.*, 90, 1165-1179.
  - 28) Gamon M., C. Ileo, A. Ten and F. Mocholi, 2001, Multiresidue determination of pesticides in fruit and vegetables by gas chromatography/tandem mass spectrometry, *J. AOAC Int.*, 84, 1209-1216.
  - 29) Hernandez F., J. V. Dancho, O. Pozo, A. Lara and E. Pitarch, 2001, Rapid direct determination of pesticides and metabolites in environmental water samples at sub-microg/l level by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 939, 1-11.
  - 30) Takatori S., M. Okihashi, Y. Okamoto, Y. Kitagawa, S. Kakimoto, H. Murata, T. Surimoto and Y. Tanaka,

- 2008, A rapid and easy multiresidue method for the determination of pesticide residues in vegetables, fruits, and cereals using liquid chromatography/tandem mass spectrometry, *J. AOAC Int.*, 91, 871-883.
- 31) Matsumoto N., M. Yoshikawa, K. Eda, A. Kobayashi, M. Yokoshima, N. Murakami and H. Kanekita, 2008, Simple preprocessing method for multi-determination of 235 pesticide residues in cooked ingredients of foods by GC/MS and LC/MS/MS, *Shokuhin Eiseigaku Zasshi*, 49, 211-222.
- 32) Taylor M. J., K. Hunter, K. Unter, D. Lindsay and S. Le Bouhellec, 2002, Multi-residue method for rapid screening and confirmation of pesticides in crude extracts of fruits and vegetables using isocratic liquid chromatography with electrospray tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 982, 225-236.
- 33) Sherma J., 2001, Pesticide residue analysis (1999-2000) : a review, *J. AOAC Int.*, 84, 1303-1312.
- 34) AOAC, 2000, Pesticide and industrial chemical residues, *In* official method of analysis, 17th ed., AOAC International, Arlington, VA, USA, 1-88.
- 35) Holstege D. M., D. L. Scharberg, E. R. Tor, L. C. Hart and F. D. Galey, 1994, A rapid multiresidue screen for organophosphorus, organochlorine, and N-methyl carbamate insecticides in plant and animal tissues, *J. AOAC Int.*, 77, 1263-1274.