

잔류농약 다성분 동시분석을 위한 흡착 크로마토그래피의 적용

김찬섭* · 임양빈¹ · 최주현 · 이경미 · 이영득²

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부, ¹농촌진흥청 농자재관리과, ²대구대학교 생명환경학부

(2010년 11월 23일 접수, 2010년 12월 13일 수리)

Adsorption Column Chromatography for Simultaneous Determination of Multi-pesticide Residues

Chan-Sub Kim*, Yang-Bin Ihm¹, Ju-Hyun Choi, Kyoung-Mi Lee and Young-Deuk Lee²

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, Kyongsan, 712-714, Korea

Abstract

In order to develop the multi-residue purification method for 180 pesticides commonly used in Korea, many analytical methods on individual and multi-pesticide residues in the agricultural commodities and food product were examined. Through the modification of adsorption chromatographic methods used in Europe, the United States and Korea, the Florisil and silica-gel chromatographic systems were developed. Through these purification systems, elution profiles for all pesticides were examined. As the results, 145 pesticides were recovered in the range of 70-120% in Florisil clean-up system. The distribution of pesticides in the elution profile was 12 pesticides in the first fraction, 76 pesticides in the second fraction, 81 pesticides in the third fraction, 60 pesticides in the fourth fraction and 30 pesticides in the last fraction. And, in silica-gel system, 137 pesticides were recovered in the range of 70~120%. The distribution of pesticides in the elution profile was 22 pesticides in the first fraction, 59 pesticides in the second fraction, 102 pesticides in the third fraction, 46 pesticides in the fourth fraction and 8 pesticides in the last fraction.

Key words multi-pesticide residue, Florisil, silica-gel, chromatography

서 론

다성분 농약의 잔류분석법(Saywer 등, 1995; U.S. FDA, 1994; Ministry of public health, welfare and sport, 1996; Thier와 Kirchhoff, 1992; 農藥殘留分析法研究班; 1995, 정 등, 1992)은 시료매질에서 유래하는 분석 방해물질과 분석대상 잔류농약을 구분하기 위한 단계로서 시료추출 후 다양한 정제과정을 포함한다. 그 중 일반적으로 사용되는 방법은 분석대상물질의 유기용매와 물에 대한 용해도 차이를 이용하는

분배과정과 고정상과 이동상간의 분포의 차이를 이용하는 크로마토그래피법이다(Krynitsky와 Lehotay, 2003). 크로마토그래피 정제방법의 분리원리는 흡착, 분배, 겔-침투 및 이온 교환이며, 흡착 크로마토그래피와 겔-침투 크로마토그래피가 다성분 잔류농약분석에 있어 중요한 정제 수단으로 이용되고 있다(이, 2009; Hurtubise, 2001). 분자의 크기에 따라 화합물을 분리하는 겔-침투 크로마토그래피는 분자량이 큰 유지와 색소 등의 제거에 효과적이며, 유럽에서는 silica-gel 크로마토그래피와 조합하여 잔류농약 분석법의 근간으로 사용하고 있다(Thier와 Kirchhoff, 1992). 흡착제에 대한 친화도의 차이를 이용하는 흡착크로마토그래피의 흡착제로는 Florisil,

*연락처 : Tel. +82-31-290-0588, Fax. +82-31-290-0508

E-mail: chskim@korea.kr

silica-gel, alumina, 활성탄 등이 사용되는데, alumina와 활성탄은 흡착력이 매우 강하여 제한적으로 사용되며 Florisil과 silica-gel이 보편적으로 사용되는 흡착제이다(이, 2009). 독일과 네덜란드 등 유럽의 잔류농약 공정분석법은 주로 겔-침투 크로마토그래피를 행한 후에 silica-gel 크로마토그래피로 정제하는 방법을 채택하고 있어 방해물질의 제거효과는 크지만 겔-침투 크로마토그래피 추가에 따른 비용과 시간소요가 부담이 된다(Thier와 Kirchhoff, 1992; Ministry of public health, welfare and sport, 1996). 미국 PAM의 Florisil 흡착크로마토그래피방법은 silica-gel에 비하여 방해물질 제거효율은 우수하지만 중간극성과 비극성 농약을 대상으로 한정하고 있어(U.S. FDA, 1994), 극성 농약에 적절한 용출용매체계의 보완과 농약별 용출양상의 확인이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 잔류농약 다성분 동시분석을 위하여 국내에 등록되어 사용되고 있는 농약을 대상으로 서로 다른 흡착제를 사용하는 2종의 흡착크로마토그래피 체계를 확립함을 목적으로 하였다. 유럽과 미국, 우리나라의 흡착크로마토그래피 방법을 참고하여 Florisil과 silica-gel 크로마토그래피 용출용매체계를 정한 후 대상 농약성분별 용출양상을 확인하였다.

재료 및 방법

시험농약과 기기분석 조건

시험농약은 김 등(2009)이 기체 크로마토그래피 기기분석 조건과 용매별 분배추출효율 측정을 위하여 선정한 국내사용 농약(농약공업협회, 1998)과 동일하였다. 선정된 농약으로는 chlorpyrifos 등 유기인계 농약 47성분, carbofuran 등 카바메이트계 농약 19성분, bifenthrin 등 합성 피레스로이드계 농약 16성분, difenoconazole 등 트리아졸계 농약 13성분이었고 기타성분이 85종이었다(Appendix 1과 2 참조). 대부분의 농약은 주로 Dr. Ehrenstorfer, Riedel-de Haan, Chem. Service, Kanto Chemical, Wako Chemical 등의 농약표준품 제조사로부터 구입하였으나, 구입이 곤란한 농약의 표준품은 국내 농약제조사사를 통하여 입수한 표준품이나 원제를 사용하였다.

기체 크로마토그래피의 작동은 김 등(2009)이 사용한 조건과 동일하였다. 내경 0.25 mm, 길이 30 m, film 두께 0.25 μm 의 DB-5 모세관 칼럼을 장착하고, 전자포획검출기(ECD)와 질소-인검출기(NPD) 및 자동시료주입기로 구성된 HP 5890 Series II Plus 기체 크로마토그래프를 사용하였다. ECD, NPD 및 주입구의 작동온도는 각각 300°C, 270°C 및 230°C이었고, 분석칼럼은 60°C로 2분 동안 유지 후 분당 20°C의 속도로 120°C까지 상승시킨 다음 분당 5°C의 비율로 270°C까지 올

려 10분간 지속시켰다. 운반기체로 사용된 헬륨의 유속은 분당 35 cm, NPD의 연료가스로 사용된 수소와 공기의 유량은 각각 분당 3.5 mL와 100 mL이었고, ECD와 NPD의 보조기체로 사용된 질소의 유량은 각각 분당 50 mL와 30 mL이었다. 시료주입은 비분할 방식으로 하였는데 시료주입 1분 후 주입구의 기체분할 배출경로를 개방하였고 시료주입량은 ECD는 1 μL , NPD는 2 μL 이었다.

크로마토그래피 정제

Florisil 정제체계로는 국립농업과학원에서 주로 사용하는 미국 Food and Drug Administration(U.S. FDA) Pesticide Analytical Method(PAM, 1994)의 Alternative Florisil 정제체계에 극성농약 용출을 위하여 두 단계의 용출분획이 추가된 다섯 분획 정제체계를 채택하였다. 첫 번 용출용매는 hexane/dichloromethane(80/20, v/v), 둘째는 hexane/dichloromethane/acetone(49.65/50/0.35, v/v/v), 셋째는 hexane/dichloromethane/acetone(48.5/50/1.5, v/v/v), 넷째는 hexane/dichloromethane/acetone(45/50/5, v/v/v), 마지막 용출용매는 dichloromethane/acetone(50/50, v/v)이었다.

Silica-gel 정제체계는 독일 Deutsche Forschungsgemeinschaft(DFG)(Thier와 Kirchhoff, 1992) S-19 분석법의 용출용매체계를 그대로 적용하되 수분을 첨가하여 silica-gel의 활성을 약화시키는 과정은 생략하였다. 첫 번 용출용매는 hexane/toluene(65/35, v/v), 둘째는 100% toluene, 셋째는 toluene/acetone(95/5, v/v), 넷째는 toluene/acetone(80/20, v/v), 마지막 용출용매는 100% acetone이었다.

정제체계별 용출양상의 확인과정은 다음과 같이하였다. 내경 1 cm의 PTFE stopcock 부착 초자관에 glass wool 마개를 하고, 130°C에서 활성화시킨 Florisil 또는 silica-gel 5 g을 충전하고 그 위에 무수 황산나트륨을 1.5 cm 정도 되도록 가한 후 hexane 30 mL를 흘려 흡착제층을 세척하였다. Hexane에 녹인 10 mg L⁻¹ 표준품 혼합액 1 mL를 첨가하고 용출용매 50 mL를 순차적으로 가하여 각각의 용출분획을 수집하였다. 용출분획을 40°C 감압조건에서 농축하여 hexane 10 mL로 재용해한 후 기기분석에 공시하여 각 분획별 용출 회수율을 구하였다.

결과 및 고찰

농약성분 180종에 대한 Florisil 칼럼정제실험 결과(Appendix 1)를 요약하여 Table 1로 나타내었다. 검토결과 Florisil 체계의 회수율은 70-120% 범위가 145 성분, 50-70% 범위 10

성분, 50% 미만 22 성분 및 120% 초과가 3 성분이었다. 용출용매 분획별로 살펴보면 첫 번째 분획에서 12 성분이 용출되었으며, 두 번째 분획에서는 76 성분, 세 번째 분획에서는 81 성분, 네 번째 분획에서는 60 성분, 마지막 분획에서는 30 성분이 용출되었다(인접 두 분획에서 용출되는 성분은 중복 계수). 용출양상을 농약계통별로 살펴보면 합성 pyrethroid계

농약은 두 번째 분획에서 용출되었으며, azole계 농약은 대부분 네 번째와 마지막 분획에서 용출되었고, 가장 성분수가 많고 극성도에서 다양한 유기인계 농약은 전 분획에 걸쳐 용출되었다.

회수율이 저조한 22성분의 결과를 Table 2에 나타내었다. Dichlobenil, phorate, pyributicarb, demeton-S-methyl, amitraz,

Table 1. Summary on elution profiles of pesticides on Florisil column

Eluate	Recovery (%)					
	<30	30-50	50-70	70-80	80-120	>120
1				1		
1+2			1		10	
2	3		1	1	30	1
2+3	1	1	1	3	23	
3	2	1		5	14	
3+4		1	2	4	23	
4		2	1	1	9	1
4+5		1	2	1	11	1
5	3		2	2	7	
Total	16 (7) ^a	6	10	18	127	3

^a Numbers of pesticides not eluted.

Table 2. Lower recovered pesticides in Florisil chromatography system

Pesticide	Recovery in Florisil elution fraction (%)						Total, C.V. (%)
	1	2	3	4	5	total	
acephate	0	0	0	0	0	0	-
amitraz	0	0	25	0	0	25	15
cabaryl	0	0	45	0	0	45	15
carbosulfan	0	22	21	0	0	43	18
cymoxanil	0	0	0	0	47	47	19
demeton-S-methyl	0	6	4	0	0	10	2
diafenthiuron	0	0	0	0	0	0	-
dichlobenil	0	25	0	0	0	25	64
dichlorvos	0	0	0	0	0	0	-
fenthion	0	0	0	0	1	1	4
imibenconazole	0	0	0	41	0	41	16
methamidophos	0	0	0	0	0	0	-
methiocarb	0	0	17	0	0	17	87
methomyl	0	0	0	0	0	0	-
monocrotophos	0	0	0	0	5	5	173
omethoate	0	0	0	0	0	0	-
phorate	0	4	0	0	0	4	29
prometryn	0	0	22	22	0	43	7
pyributicarb	0	22	0	0	0	22	22
simetryn	0	0	0	48	0	48	9
trichlorfon	0	0	0	0	27	27	173
tricyclazole	0	0	0	0	0	0	-

methiocarb, fenthion, monocrotophos 및 trichlorfon의 9 성분이 30% 미만의 낮은 회수율을 나타내었으며, acephate와 diafenthiuron, dichlorvos, methamidophos, methomyl, omethoate, tricyclazole은 Florisil column으로부터 전혀 용출되지 않았다. 그러나 임 등(1991)과 임 등(1992)은 용출용매로 isooctane, toluene, hexane, ethyl acetate, methanol 혼합용매 조합을 사용하는 Florisil 정제체계를 사용하여 carbaryl, carbofuran, fenthion, methiocarb, monocrotophos 및 pyributicarb에 대하여 70% 이상의 양호한 회수율을 얻었다고 보고한 바 있다. 그리고 KIST(1989)는 PAM(U.S. FDA, 1994)의 ether-petroleum ether 용출용매 조합에 acetone과 methanol을 추가한 Florisil 정제체계를 적용하여 fenthion, omethoate, tricyclazole에 대하여 각각 40, 21, 79%의 회수율을 얻었다고 보고하였다. 따라서 회수율이 저조한 성분들에 대해서는 다양한 용출용매 조합의 적용이 필요할 것으로 생각되었다.

전체 대상성분에 대한 silica-gel 칼럼정제실험 결과(Appendix 2)를 요약하여 Table 3로 나타내었다. 검토결과 silica-gel 체계의 회수율은 70-120% 범위가 137 성분, 50-70% 범위 17 성분, 50% 미만 24 성분 및 120% 초과가 2 성분이었다. 용출용매 분획별로 살펴보면 첫 번째 분획에서 22개 성분이 용출되었으며, 두 번째 분획에서는 59 성분, 세 번째 분획에서는 102 성분, 네 번째 분획에서는 46 성분, 마지막 분획에서는 8 성분이 용출되었다(인접 두 분획에서 용출되는 성분은 중복 계수). 용출양상을 농약계통별로 살펴보면 Florisil 체계의 결과와 유사하게 합성 pyrethroid계 농약은 두 번째 분획에서 용출되었으며, azole계 농약은 대부분 네 번째와 마지막 분획에서 용출되었다.

회수율이 저조한 24성분의 결과를 Table 4에 나타내었다.

특히 amitraz, demeton-S-methyl, dichlobenil, fenthion, isofenphos, isoprothiolane, molinate, prometryn 및 pyridaben의 9 성분은 30% 미만의 낮은 회수율을 나타내었으며, carbosulfan, diafenthiuron, methamidophos, methiocarb, oryzalin 및 pyributicarb의 6 성분은 silica-gel column으로부터 전혀 용출되지 않았다. 그러나 임 등(1991)과 임 등(1992)은 용출용매로 isooctane, toluene, hexane, ethyl acetate, methanol 혼합용매 조합을 사용하는 silica-gel 정제체계를 사용하여 carbosulfan, demeton-S-methyl, dichlorvos, fenthion, methiocarb, molinate, pyributicarb 및 thiobencarb에 대하여 70% 이상의 양호한 회수율을 얻었다고 보고한 바 있다. 그리고 비활성화 silica-gel을 사용하는 DFG S-19 분석법(Thier와 Kirchhoff, 1992)에는 acephate, methamidofos 및 omethoate는 마지막 분획에서 각각 90%, 60%, 90%를 초과하는 회수율을 얻었고, dichlobenil과 fenthion은 첫째 또는 둘째 분획에서 각각 100%와 30%를 초과하는 회수율을 나타냈다고 보고하였다. 따라서 이러한 성분들의 잔류분석에는 다양한 용출용매 조합의 적용과 함께 면밀한 주의가 필요할 것으로 생각되었다.

두 정제체계 모두에서 diafenthiuron과 methamidophos 두 성분은 전혀 용출되지 않았고 amitraz, demeton-S-methyl, dichlobenil, fenthion, methiocarb 및 pyributicarb는 30% 미만의 낮은 회수율을 보여 개별적인 분석이 필요하다고 생각되었다. silica-gel 정제체계에서 30% 미만의 낮은 회수율을 보인 carbosulfan, isofenphos, isoprothiolane, molinate, oryzalin, prometryn 및 pyridaben은 Florisil 정제체계에서는 43-77% 정도가 용출되어 분석법의 적용이 가능하다고 판단되었고, Florisil 정제체계에서 낮은 회수율을 보인 acephate,

Table 3. Summary on elution profiles of pesticides on silica-gel column

Eluate	Recovery (%)					
	<30	30-50	50-70	70-80	80-120	>120
1				1	2	
1+2	1	2		1	15	
2	1		2		21	
2+3		1	1	2	11	1
3	6	2	7	7	41	
3+4		1	2	2	17	1
4	1		4	4	9	
4+5		1		1	3	
5		2	1			
Total	15 (6) ^a	9	17	18	119	2

^a Number of pesticides not eluted.

Table 4. Lower recovered pesticides in silica-gel chromatography system

Pesticide	Recovery in silica-gel elution fraction (%)					total	Total, C.V. (%)
	1	2	3	4	5		
acephate	0	0	0	0	49	49	14
amitraz	0	0	6	0	0	6	88
carbosulfan	0	0	0	0	0	0	-
demeton-S-methyl	0	0	3	0	0	3	19
diafenthiuron	0	0	0	0	0	0	-
dichlobenil	17	11	0	0	0	29	51
dichlorvos	0	0	40	6	0	46	16
dimethametryn	0	0	40	0	0	40	4
esprocarb	0	0	39	0	0	39	14
etridiazole	32	8	1	0	0	40	27
fenthion	0	1	0	2	0	3	3
isofenphos	0	0	12	0	0	12	51
isoprothiolane	0	3	0	0	0	3	89
methamidophos	0	0	0	0	0	0	-
methiocarb	0	0	0	0	0	0	-
molinate	0	0	6	0	0	6	5
omethoate	0	0	0	0	47	47	69
oryzalin	0	0	0	0	0	0	-
phorate	1	30	0	0	0	32	9
prometryn	0	0	23	0	0	23	27
pyributicarb	0	0	0	0	0	0	-
pyridaben	0	0	4	0	0	4	173
thiobencarb	0	1	39	0	0	40	7
tricyclazole	0	0	0	27	17	44	8

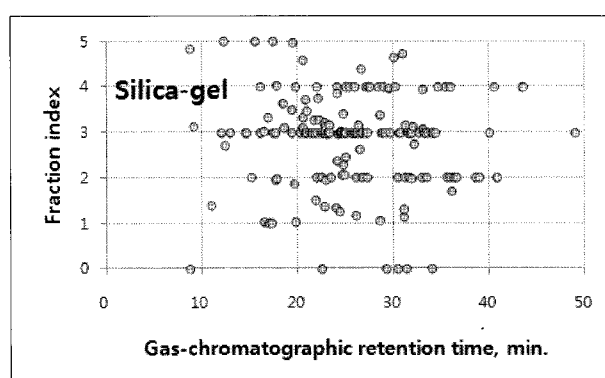
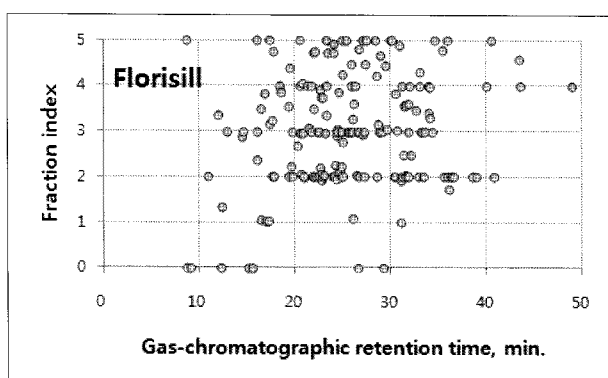


Fig. 1. Distribution of all pesticides analyzed in virtual chromatographic and gas-chromatographic matrix.

dichlorvos, monocrotophos, omethoate, trichlorfon 및 tricyclazole은 silica-gel 정제체계에서 44-105% 정도가 용출되어 특정 분석대상 성분에 따른 정제체계의 선택이 필요할 것으로 생각되었다.

이 결과를 전체성분을 가칭 크로마토그래피 분획지수와 GC 분석의 머무름시간의 평면에 그림으로 나타낸 결과는 Fig. 1

과 같다. 크로마토그래피 분획지수는 다섯 분획에 1부터 5까지의 숫자를 할당하고, 임의의 농약성분들이 첫째, 둘째, 셋째, 넷째 및 다섯째 분획에서 각각 모두 용출되면 그 농약들의 분획지수를 각각 1, 2, 3, 4, 5로 하였고 연속한 두 분획에 걸쳐 용출되는 경우에는 용출비율을 반영하여 분획지수를 계산하였다. 전혀 용출되지 않은 성분에는 분획지수 0을 할당

하였다. 분석대상 전 농약성분의 가상공간에서의 분포로 적절하게 분리되었음을 한 눈에 파악할 수 있었다.

>> 인 / 용 / 문 / 헌

Hurtubise, R. J. (2001) Adsorption chromatography. pp. 7~10, In Encyclopedia of chromatography(ed. Jack Cazes), Marcel Dekker, Inc., USA.

Krynitsky, A. J. and S. J. Lehotay (2003) Overview of analytical technologies available to regulatory laboratories for the determination of pesticide residues. pp. 753~786, In Handbook of residue analytical methods for agrochemicals (ed. Philip W. Lee), John Wiley and Sons Ltd., UK.

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.

U.S. FDA (1999) Pesticide analytical manual. vol. I. Multiresidue methods.

農藥殘留分析法研究班 (1995) 最新農藥の殘留分析法.

농약공업협회 (1998) 농약사용지침서.

김찬섭, 김진배, 임건재, 박현주, 이영득 (2009) 잔류농약 다성분 동시분석을 위한 기체 크로마토그래피 분석성능과 3종 분배용매에 의한 농약추출. 한국농약과학회지 13:133~147.

이영득 (2009) 식품공전 잔류농약 분석법 실무 해설서.

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.

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 흡착 크로마토그래피의 적용

김찬섭* · 임양빈¹ · 최주현 · 이경미 · 이영득²

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부, ¹농촌진흥청 농자재관리과, ²대구대학교 생명환경학부

요 약 잔류농약 다성분 동시분석을 위하여 국내에 등록되어 사용되고 있는 농약 180종을 대상으로 서로 다른 흡착제를 사용하는 2종의 흡착크로마토그래피 체계를 확립하고자 하였다. 유럽과 미국, 우리나라의 흡착크로마토그래피 방법을 참고하여 Florisil과 silica-gel 크로마토그래피 용출용매체계를 정한 후 농약성분별 용출양상을 확인하였다. 칼럼정제실험 결과 Florisil 체계와 silica-gel 체계에서 각각 대상농약의 145와 137종이 70-120% 범위의 회수율을 나타내었다. 인접분획에 걸쳐 용출된 경우를 중복 계수하여 얻은 용출분획별 분포율은 용출분획 순서별로 Florisil 체계의 경우 12, 76, 81, 60 및 30성분 순이었고, silica-gel 체계의 경우는 22, 59, 102, 46 및 8성분 순이었다.

색인어 잔류농약, Florisil, silica-gel, 크로마토그래피

Appendix 1. Distribution of pesticides in eluates from Florisil column

Pesticide	Recovery in Florisil eluates (%)					total	Total, C.V. (%)
	1	2	3	4	5		
acephate	0	0	0	0	0	0	-
acrinathrin	0	98	0	0	0	98	1
alachlor	0	0	95	7	0	102	1
alpha-cypermethrin	0	93	0	0	0	93	7
amitraz	0	0	25	0	0	25	15
anilazine	0	90	0	0	0	90	6
anilofos	0	0	41	53	0	95	6
azinphos-methyl	0	0	88	0	0	88	3
benfluralin	109	4	0	0	0	113	6
benfuracarb	0	0	51	23	0	74	6
betacyfluthrin	0	98	0	0	0	98	9
bifenox	0	94	4	0	0	98	3
bifenthrin	7	96	0	0	0	102	4
bitertanol	0	0	0	0	78	78	4
bromacil	0	0	0	24	69	92	7
bromopropylate	0	10	89	4	0	103	5
buprofezin	0	0	100	0	0	100	2
butachlor	0	0	100	0	0	100	1
cadusafos	0	0	73	22	0	96	2
captan	0	8	82	0	0	91	5
carbaryl	0	0	45	0	0	45	15
carbofuran	0	0	11	62	0	74	2
carbosulfan	0	22	21	0	0	43	18
carpropamid	0	7	87	0	0	94	6
chinomethionat	0	84	13	0	0	97	6
chlomethoxyfen	0	96	0	0	0	96	1
chlorfenapyr	0	96	0	0	0	96	2
chlornitrofen	0	97	0	0	0	97	1
chlorothalonil	0	78	24	0	0	101	2
chlorpyrifos	6	94	0	0	0	100	7
chlorpyrifos-methyl	2	93	0	0	0	95	6
cyfluthrin	0	99	0	0	0	99	11
cymoxanil	0	0	0	0	47	47	19
cypermethrin	0	99	0	0	0	99	3
cyproconazole	0	0	0	0	82	82	4
cyprodinil	0	0	99	0	0	99	2
deltamethrin	0	101	0	0	0	101	4
demeton-S-methyl	0	6	4	0	0	10	2
diafenthiuron	0	0	0	0	0	0	-
diazinon	0	2	93	0	0	95	4
dichlobenil	0	25	0	0	0	25	64
dichlorvos	0	0	0	0	0	0	-
dicofol	73	0	0	0	0	73	5
diethofencarb	0	0	48	26	0	74	7
difenoconazole	0	0	0	0	90	90	12

Appendix 1. (continued)

Pesticide	Recovery in Florisil eluates (%)					total	Total, C.V. (%)
	1	2	3	4	5		
dimepiperate	0	59	19	1	0	79	16
dimethametryn	0	0	9	49	0	57	18
dimethenamid	0	0	0	98	0	98	15
dimethoate	0	0	0	25	72	97	4
dimethomorph	0	0	0	35	49	84	21
dimethylvinfos	0	0	23	66	0	89	4
dithiopyr	0	125	0	0	0	125	37
edifenphos	0	0	70	14	0	84	3
EPN	0	77	0	0	0	77	7
esfenvalerate	0	92	0	0	0	92	8
esprocarb	0	84	7	0	0	91	9
ethalfluralin	111	6	0	0	0	116	2
ethoprophos	0	0	47	44	0	91	3
etoxazole	0	0	79	0	0	79	16
etridiazole	36	17	0	0	0	53	40
fenarimol	0	0	0	67	28	95	6
fenazaquin	0	0	0	97	0	97	4
fenbuconazole	0	0	0	0	75	75	10
fenclorim	91	2	0	0	0	93	1
fenitrothion	0	96	0	0	0	96	3
fenobucarb	0	0	93	0	0	93	8
fenothiocarb	0	0	87	0	0	87	8
fenoxycarb	0	0	29	39	0	69	9
fenpropathrin	0	95	0	0	0	95	3
fenthion	0	0	0	0	1	1	4
fenvalerate	0	89	0	0	0	89	2
ferimzone	0	0	0	0	57	57	28
fipronil	0	0	83	4	0	87	2
fluazinam	5	92	0	0	0	97	2
flucythrinate	0	93	0	0	0	93	7
fludioxonil	0	0	78	0	0	78	17
fluoromide	0	85	0	0	0	85	5
flupyrazofos	0	93	2	0	0	95	5
flusilazole	0	0	0	40	37	77	1
flutolanil	0	0	94	0	0	94	3
fluvalinate	0	84	0	0	0	84	15
folpet	0	84	8	0	0	92	3
fonofos	0	58	0	0	0	58	11
fosthiazate	0	0	0	4	49	52	9
fthalide	0	29	75	0	0	104	1
furathiocarb	0	0	50	43	0	93	3
halfenprox	31	81	0	0	0	113	9
hexaconazole	0	0	0	49	42	91	5
hexaflumuron	0	0	60	33	0	93	2
hexazinone	0	0	0	0	67	67	14

Appendix 1. (continued)

Pesticide	Recovery in Florisil eluates (%)					total	Total, C.V. (%)
	1	2	3	4	5		
imibenconazole	0	0	0	41	0	41	16
iprobenfos	0	0	0	94	0	94	9
iprodione	0	0	16	70	0	85	5
isazofos	0	30	62	0	0	92	5
isofenphos	0	56	16	0	0	72	2
isoprocarb	0	0	95	0	0	95	6
isoprothiolane	0	0	55	21	0	75	7
lamda-cyhalothrin	0	94	0	0	0	94	1
malathion	0	3	95	0	0	97	3
mecarbam	0	0	81	0	0	81	2
mefenacet	0	0	0	84	0	84	5
mepanipyrim	0	0	97	0	0	97	2
mepronil	0	0	103	0	0	103	4
metalaxyl	0	0	0	17	43	61	33
methabenzthiazuron	0	0	15	69	0	83	4
methamidophos	0	0	0	0	0	0	-
methidathion	0	0	89	0	0	89	1
methiocarb	0	0	17	0	0	17	87
methomyl	0	0	0	0	0	0	-
metobromuron	0	4	96	0	0	100	6
metolachlor	0	0	9	92	0	101	5
metolcarb	0	0	75	0	0	75	17
molinate	0	8	56	0	0	64	30
monocrotophos	0	0	0	0	5	5	173
myclobutanil	0	0	0	0	100	100	12
naproanilide	0	0	87	0	0	87	10
napropamide	0	0	0	102	0	102	9
nuarimol	0	0	0	55	46	101	2
ofurace	0	0	0	78	21	99	3
omethoate	0	0	0	0	0	0	-
oryzalin	0	0	0	55	0	55	26
oxadiazon	0	100	3	0	0	103	3
oxadixyl	0	0	0	0	98	98	19
oxyfluorfen	0	98	0	0	0	98	2
parathion	0	93	0	0	0	93	3
penconazole	0	0	0	24	68	92	3
pencycuron	0	0	68	13	0	81	21
pendimethalin	0	97	0	0	0	97	1
phenazine oxide	0	0	0	72	0	72	2
phenthoate	0	94	0	0	0	94	5
phorate	0	4	0	0	0	4	29
phosalone	0	51	49	0	0	100	3
phosmet	0	0	92	1	0	93	4
phosphamidon	0	0	0	0	88	88	6
piperophos	0	0	37	51	0	88	9

Appendix 1. (continued)

Pesticide	Recovery in Florisil eluates (%)					total	Total, C.V. (%)
	1	2	3	4	5		
pirimicarb	0	0	0	77	5	83	15
pirimiphos-ethyl	0	67	26	0	0	92	2
pirimiphos-methyl	0	69	17	0	0	85	8
pretilachlor	0	0	45	66	0	112	1
probenazole	0	0	87	0	0	87	2
prochloraz	0	0	0	31	115	146	40
procymidone	0	96	9	0	0	105	2
prodiamine	0	99	0	0	0	99	3
profenofos	0	0	77	0	0	77	1
prometryn	0	0	22	22	0	43	7
propanil	0	5	92	0	0	97	1
propaquizafop	0	0	0	87	0	87	14
propiconazole	0	0	0	29	62	91	1
prothiofos	92	9	0	0	0	100	4
pyraclofos	0	0	2	85	0	87	10
pyrazophos	0	0	58	39	0	97	3
pyrazoxyfen	0	0	0	97	0	97	8
pyributicarb	0	22	0	0	0	22	22
pyridaben	0	0	77	0	0	77	8
pyridaphenthion	0	0	0	99	1	100	18
pyroquilon	0	0	0	55	37	93	3
quinalphos	0	21	73	0	0	94	5
simazine	0	0	0	170	0	170	7
simetryn	0	0	0	48	0	48	9
tebuconazole	0	0	0	0	94	94	13
tebufenpyrad	0	0	38	58	0	96	2
tefluthrin	0	96	0	0	0	96	8
terbufos	0	82	6	0	0	88	3
terbuthylazine	0	0	43	52	0	94	4
tetradifon	0	99	0	0	0	99	1
thenylchlor	0	0	92	4	0	96	2
thiifluzamide	0	19	85	0	0	104	-
thiobencarb	0	70	2	0	0	72	4
tolclofos-methyl	0	95	0	0	0	95	2
tolyfluanid	0	100	0	0	0	100	2
tralomethrin	0	105	0	0	0	105	1
triadimefon	0	0	26	80	0	106	2
triadimenol	0	0	0	0	102	102	12
triazamate	0	0	0	91	0	91	17
triazophos	0	0	83	0	0	83	6
trichlorfon	0	0	0	0	27	27	173
tricyclazole	0	0	0	0	0	0	-
trifluralin	90	4	0	0	0	94	3
vinclozolin	0	97	0	0	0	97	1
zeta-cypermethrin	0	101	0	0	0	101	1

Appendix 2. Distribution of pesticides in eluates from silica-gel column

Pesticide	Recovery in silica-gel eluates (%)					total	Total, C.V. (%)
	1	2	3	4	5		
acephate	0	0	0	0	49	49	14
acrinathrin	0	101	0	0	0	101	1
alachlor	0	0	98	0	0	98	1
alpha-cypermethrin	0	94	0	0	0	94	6
amitraz	0	0	6	0	0	6	88
anilazine	0	62	38	0	0	99	3
anilofos	0	0	86	0	0	86	3
azinphos-methyl	0	0	82	0	0	82	3
benfluralin	95	0	0	0	0	95	14
benfuracarb	0	0	63	0	0	63	3
betacyfluthrin	0	103	0	0	0	103	2
bifenox	0	100	2	0	0	102	1
bifenthrin	80	35	0	0	0	115	1
bitertanol	0	0	0	71	0	71	6
bromacil	0	0	26	77	0	103	1
bromopropylate	0	30	78	3	0	111	1
buprofezin	0	1	82	0	0	83	11
butachlor	0	0	101	0	0	101	4
cadusafos	0	0	91	0	0	92	4
captan	0	0	92	0	0	92	1
carbaryl	0	0	62	0	0	62	10
carbofuran	0	0	52	6	0	58	24
carbosulfan	0	0	0	0	0	0	-
carpropamid	0	0	91	0	0	91	7
chinomethionat	0	69	28	0	0	97	3
chlomethoxyfen	0	96	0	0	0	96	1
chlorfenapyr	0	99	0	0	0	99	0
chlornitrofen	93	7	0	0	0	100	0
chlorothalonil	11	83	0	0	0	95	5
chlorpyrifos	71	40	0	0	0	111	4
chlorpyrifos-methyl	53	52	1	0	0	105	4
cyfluthrin	0	107	0	0	0	107	10
cymoxanil	0	0	0	74	0	74	2
cypermethrin	0	102	0	0	0	102	1
cyproconazole	0	0	0	76	0	76	2
cyprodinil	0	0	99	0	0	99	12
deltamethrin	0	103	0	0	0	103	2
demeton-S-methyl	0	0	3	0	0	3	19
diafenthiuron	0	0	0	0	0	0	-
diazinon	0	0	95	0	0	95	2
dichlobenil	17	11	0	0	0	29	51
dichlorvos	0	0	40	6	0	46	16
dicofol	65	11	0	0	0	76	3
diethofencarb	0	0	96	0	0	96	10
difenoconazole	0	0	0	80	0	80	18

Appendix 2. (continued)

Pesticide	Recovery in silica-gel eluates (%)					total	Total, C.V. (%)
	1	2	3	4	5		
dimepiperate	0	0	62	0	0	62	34
dimethametryn	0	0	40	0	0	40	4
dimethenamid	0	0	92	0	0	92	3
dimethoate	0	0	0	96	1	98	4
dimethomorph	0	0	0	66	0	66	27
dimethylvinfos	0	0	80	23	0	102	2
dithiopyr	0	100	0	0	0	100	1
edifenphos	0	0	93	0	0	93	3
EPN	0	92	0	0	0	92	2
esfenvalerate	0	102	0	0	0	102	13
esprocarb	0	0	39	0	0	39	14
ethalfluralin	103	4	0	0	0	106	9
ethoprophos	0	0	90	1	0	91	4
etoxazole	0	0	91	0	0	91	4
etridiazole	32	8	1	0	0	40	27
fenarimol	0	0	6	87	0	93	3
fenazaquin	0	0	65	10	0	75	28
fenbuconazole	0	0	0	69	0	69	20
fenclorim	91	0	0	0	0	91	5
fenitrothion	0	94	0	0	0	94	1
fenobucarb	0	0	89	0	0	89	8
fenothiocarb	0	0	60	0	0	60	13
fenoxycarb	0	0	57	0	0	57	24
fenpropathrin	0	64	0	0	0	64	87
fenthion	0	1	0	2	0	3	3
fenvalerate	0	86	0	0	0	86	13
ferimzone	0	0	0	62	0	62	16
fipronil	0	0	77	2	0	79	3
fluazinam	80	26	0	0	0	106	0
flucythrinate	0	93	0	0	0	93	4
fludioxonil	0	0	77	0	0	77	6
fluoromide	2	91	0	0	0	93	3
flupyrazofos	0	97	0	0	0	97	1
flusilazole	0	0	0	86	0	86	8
flutolanil	0	0	94	0	0	94	5
fluvalinate	0	108	0	0	0	108	26
folpet	0	93	8	0	0	101	1
fonofos	0	73	1	0	0	75	35
fosthiazate	0	0	12	68	0	81	1
fthalide	0	95	3	0	0	98	2
furathiocarb	0	0	91	0	0	91	4
halfenprox	34	80	0	0	0	114	3
hexaconazole	0	0	0	87	0	87	9
hexaflumuron	0	1	84	0	0	84	13
hexazinone	0	0	0	26	45	71	5

Appendix 2. (continued)

Pesticide	Recovery in silica-gel elusion fraction (%)						Total, C.V. (%)
	1	2	3	4	5	total	
imibenconazole	0	0	0	62	0	62	9
iprobenfos	0	0	66	31	0	97	9
iprodione	0	0	82	0	0	82	4
isazofos	0	0	96	0	0	96	17
isofenphos	0	0	12	0	0	12	51
isoprocarb	0	0	98	0	0	98	9
isoprothiolane	0	3	0	0	0	3	89
lamda-cyhalothrin	0	100	0	0	0	100	5
malathion	0	0	85	0	0	85	4
mecarbam	0	0	63	0	0	63	16
mefenacet	0	0	77	6	0	83	6
mepanipirim	0	0	101	0	0	101	21
mepronil	0	0	98	0	0	98	10
metalaxyl	0	0	0	94	0	94	35
methabenzthiazuron	0	0	59	29	0	88	18
methamidophos	0	0	0	0	0	0	-
methidathion	0	0	70	0	0	70	9
methiocarb	0	0	0	0	0	0	-
methomyl	0	61	0	0	0	61	6
metobromuron	0	0	107	0	0	107	9
metolachlor	0	0	95	0	0	95	4
metolcarb	0	0	82	0	0	82	5
molinate	0	0	6	0	0	6	5
monocrotophos	0	0	0	0	54	54	24
myclobutanil	0	0	0	89	1	89	16
naproanilide	0	0	97	0	0	97	10
napropamide	0	0	80	16	0	97	10
nuarimol	0	0	4	91	0	94	3
ofurace	0	0	65	39	0	104	2
omethoate	0	0	0	0	47	47	69
oryzalin	0	0	0	0	0	0	-
oxadiazon	0	42	73	0	0	115	3
oxadixyl	0	0	0	88	0	88	24
oxyfluorfen	0	103	0	0	0	103	2
parathion	3	97	0	0	0	100	6
penconazole	0	0	0	90	0	90	2
pencycuron	0	0	79	0	0	79	30
pendimethalin	73	39	0	0	0	111	1
phenazine oxide	0	0	75	13	0	88	2
phenthoate	0	33	28	0	0	61	7
phorate	1	30	0	0	0	32	9
phosalone	0	23	61	0	0	84	3
phosmet	0	0	77	0	0	77	3
phosphamidon	0	0	0	33	48	81	2
piperophos	0	0	92	0	0	92	19

Appendix 2. (continued)

Pesticide	Recovery in silica-gel elusion fraction (%)					total	Total, C.V. (%)
	1	2	3	4	5		
pirimicarb	0	0	26	64	0	90	35
pirimiphos-ethyl	0	2	75	0	0	77	7
pirimiphos-methyl	0	0	70	0	0	70	9
pretilachlor	0	0	101	0	0	101	1
probenazole	0	0	95	0	0	95	1
prochloraz	0	0	0	88	0	88	6
procymidone	10	30	83	0	0	123	1
prodiamine	27	86	1	0	0	114	2
profenofos	0	0	85	0	0	85	3
prometryn	0	0	23	0	0	23	27
propanil	0	0	95	10	0	104	3
propaquizafop	0	0	71	0	0	71	26
propiconazole	0	0	0	99	0	99	1
prothiofos	87	17	0	0	0	104	8
pyraclofos	0	0	87	0	0	87	24
pyrazophos	0	0	92	0	0	92	6
pyrazoxyfen	0	0	93	0	0	93	8
pyributicarb	0	0	0	0	0	0	-
pyridaben	0	0	4	0	0	4	173
pyridaphenthion	0	0	72	15	0	87	3
pyroquilon	0	2	11	82	0	94	3
quinalphos	0	0	96	0	0	96	19
simazine	0	0	68	113	0	181	9
simetryn	0	0	42	16	0	58	4
tebuconazole	0	0	0	75	0	75	15
tebufenpyrad	0	0	106	0	0	106	15
tefluthrin	93	3	0	0	0	96	4
terbufos	0	0	79	0	0	79	2
terbuthylazine	0	0	92	0	0	92	7
tetradifon	1	100	0	0	0	100	1
thenylchlor	0	0	95	0	0	95	1
thifluzamide	0	0	98	0	0	98	3
thiobencarb	0	1	39	0	0	40	7
tolclofos-methyl	40	43	0	0	0	83	2
tolyfluanid	0	99	7	0	0	106	10
tralomethrin	0	105	0	0	0	105	5
triadimefon	0	0	89	13	0	103	1
triadimenol	0	0	0	89	0	89	15
triazamate	0	0	86	0	0	86	2
triazophos	0	0	73	0	0	73	2
trichlorfon	0	0	6	12	87	105	13
tricyclazole	0	0	0	27	17	44	8
trifluralin	79	0	0	0	0	79	15
vinclozolin	3	93	3	0	0	99	6
zeta-cypermethrin	0	103	0	0	0	103	3