

Research Article

Open Access

수입식품 중 국내 미등록 농약의 다성분 잔류분석법 적용

전영환,¹ 김효영,¹ 황정인,¹ 김지환,¹ 도정아,² 임무혁,² 오재호,² 권기성,² 이종근,³ 이영득,⁴ 김장억^{1*}

¹경북대학교 농업생명과학대학 응용생명과학부, ²식품의약품안전평가원, ³한국보건산업진흥원, ⁴대구대학교 생명환경대학 생명환경학부

Application of Multiresidue Analysis Method of Unregistered Pesticides in Korea for Imported Food

Young-Hwan Jeon,¹ Hyo-Young Kim,¹ Jeong-In Hwang,¹ Ji-Hwan Kim,¹ Jung-Ah Do,² Moo-Hyeog Im,² Jae-Ho Oh,² Ki-Sung Kwon,² Joong-Keun Lee,³ Young-Deuk Lee⁴ and Jang-Eok Kim^{1*} (¹School of Applied Biosciences, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea, ²National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Osong 363-951, Korea, ³Korea Health Industry Development Institute, Osong 363-951, Korea, ⁴Division of Life and Environmental Science, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea)

Received: 14 September 2011 / Accepted: 23 September 2011
© 2011 The Korean Society of Environmental Agriculture

Abstract

BACKGROUND: Recently in Korea, the import of agricultural products is rising due to the increasing amount of trade. Unregistered pesticides, allidochlor, propachlor, propham, cycloate, diallate and pebulate are widely used as pesticides for rice cultivation in foreign countries, while they are not registered in Korea. Therefore, the residue amount of imported agri-foods should be verified using the proper official analytical method for each of them that has not registered in Korea.

METHODS AND RESULTS: This work was conducted to apply the official method of Korea Food & Drug Administration (KFDA) for determining multi class pesticide multiresidues in agricultural commodities. Brown rice and orange which have different characteristics as a matrix were selected as representative samples for residue analysis. The recoveries of cycloate, diallate and pebulate by GC/MS in fortified brown rice and orange with levels of 0.04 ~ 0.4 mg/kg were ranged from 82.8% to 110.3%. The quantification limits of three pesticides in brown rice and orange were 0.04 mg/kg.

CONCLUSION: As a result, this method can surely be used as an official method for routine analysis of unregistered pesticides in Korea for imported agri-food.

Key Words: Allidochlor, Cycloate, Diallate, Pebulate, Propachlor, Propham

서론

농식품 중에 잔류된 농약의 정확하고 신속한 검사는 사람들의 건강과 직결되는 문제라 그 중요성이 크다고 할 수 있다. 자유무역협정(FTA) 타결 등으로 농식품의 수출입이 늘고 있는 현재 수입식품에 대한 정확한 농약잔류분석은 자국민의 안전성 확보를 위해서 중요하다(Park *et al.*, 2004).

세계 각국은 자국의 재배환경에 알맞은 농산물을 재배하게 되는데 재배환경이 다르기 때문에 재배기간 동안 발생하는 병해충의 종류도 달라서 이들을 방제하는 농약도 다른 경우가 많이 있다. 따라서 각 나라마다 사용되는 농약에 대하여 잔류허용기준(Maximum Residue Limits, MRL)을 설정하기 때문에 각 나라마다 MRL이 다를 수도 있고 없는 경우도 있을 수 있다. 이러한 상황에서 농산물을 수출할 때 잔류농약으로 인한 문제가 생길 수 있다. 현재 국내의 잔류허용기준 설정현황은 2005년 370개, 2007년 399개, 2010년 432개로 점차 증가하고 있다. 국외의 잔류허용기준 설정현황을 보면 Codex에서는 151개, 미국은 322개, EU은 426개, 일본은 580개, 중국은 148개로 설정되어 있다.

*교신저자(Corresponding author),
Phone: +82-53-950-5720; Fax: +82-53-953-7233;
E-mail: jekim@knu.ac.kr

미국과 일본, EU는 자국 내 미등록 농약에 대한 분석법을 가지고 있으며 자국 내 미등록 농약이 잔류 시 규제하는 제도 또한 마련되어져 있다. 일본 및 EU는 2006년부터 "Positive List System"을 시행함으로써 기존 규제대상 유해물질의 종류를 242종에서 750여종으로 확대하였다(Breen, 2007). 만약 허용기준치를 초과하는 농약이 살포된 농산물이 국내에 반입되어 유통될 경우에 국민들의 건강에 영향을 주게 된다.

또한 유전자 재조합 식품(Genetically Modified Organism, GMO)으로 인해 제초제 저항성 식품이 개발됨에 따라 농약에 대한 사용이 늘고 있다(Park, 2008). 하지만 국내 미등록 농약에 대한 분석방법이 확립되어 있지 않아 수입식품에 대한 안전성 확립이 시급한 상황이다. Allidochlor, cycloate, diallate, pebulate, propachlor 와 propham은 국내에서는 등록이 되어있지 않고 국외에서는 등록되었거나 연구가 수행된 농약들이다(Dugay *et al.*, 1998; Lambropoulou *et al.*, 2000; Pous *et al.*, 2001; Delgado *et al.*, 2001; Konstantinou *et al.*, 2002; Gilreath and Santos, 2004; Orejuela and Silva, 2004; Lehotay *et al.*, 2005; Lanyi and Dinya, 2005; Hirahara *et al.*, 2006; Mayer-Helm *et al.*, 2006; Mangnucka *et al.*, 2009; Nakamura *et al.*, 2010; Borrás *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2011; Zhao *et al.*, 2011).

따라서 본 연구는 국내에 미등록 된 allidochlor, cycloate, diallate, pebulate, propachlor 와 propham에 대한 잔류

분석법을 확립하여 수입식품의 안전성 평가에 기여하고자 한다.

재료 및 방법

약제 및 시약

Allidochlor (99.0%), cycloate (98.5%), diallate (97.0%), pebulate (96.8%), propachlor (99.0%) 및 propham (97.5%) 농약 표준품은 Dr.Ehrenstorfer GmbH (Germany)사의 것을 구입하여 사용하였다. Allidochlor 및 5종 농약에 대한 화학구조는 Table 1과 같다(Tomlin, 2006).

정제용 흡착제로는 solid phase extraction (SPE) cartridge 종류인 Varian Inc.(U.S.A.)사의 Bond elut-FL (500 mg, 3 mL)을 구입하여 사용하였다. 잔류농약의 분석법을 위한 acetone, acetonitrile, *n*-hexane은 Burdick & Jackson (U.S.A.)사로부터 농약잔류분석용 시약을 구입하여 사용하였다. Sodium chloride은 GR급으로 Junsei Chemical Co. (Japan)에서 구입하여 사용하였다.

대표작물 선정

대표 농산물은 지방함량이 2% 이상 함유한 지방성 농산물과 비지방성 농산물로 분류하고, 현미는 지방성 시료의 대표 농산물로 오렌지는 비지방성 시료의 대표 농산물로 선정하였다.

Table 1. Chemical structures and physicochemical properties of allidochlor, cycloate, diallate, pebulate, propachlor and propham

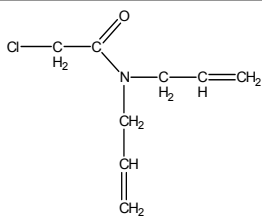
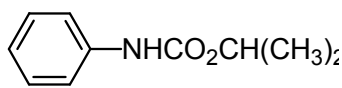
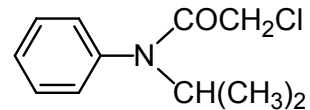
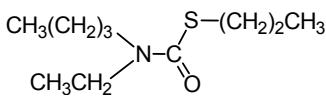
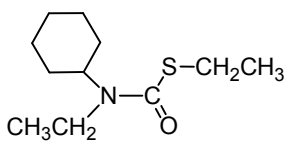
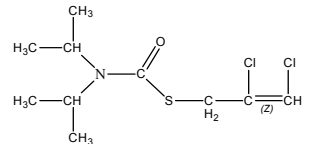
Group A			
Structure			
Name	Allidochlor	Propham	Propachlor
M.W.	176.3	179.2	211.7
log Kow	1.0		1.9
Solubility	In water 20 g/L (25 C).	In water 250 mg/L (20 C).	In water 580 mg/L (25 C).
Group B (Thiocarbamate)			
Structure			
Name	Pebulate	Cycloate	Diallate
M.W.	203.3	215.4	270.2
log Kow	3.8	3.9	3.3
Solubility	In water 60 mg/L (20 C).	In water 75 mg/L (20 C).	In water 14 mg/L (25 C).

Table 2. GC/MS operating condition of pesticides in brown rice and orange

Model	Shimadzu GC-2010 gas chromatograph
Detector	MSD
Column	J&W Scientific DM-5MS (30 m 0.25 mm i.d. 0.25 μ m)
Column temperature	100°C (2 min.) \rightarrow 10°C/min. \rightarrow 280°C (15 min.)
Injector port	260°C
Interface	280°C
Gas flow rate	He 0.9 ml/min.
Injection volume	1 μ l (Splitless)
Mass range	50~500
Ionization	EI, 70 eV

GC/MS 기기분석 조건

현미와 오렌지 중 allidochlor, cycloate, diallate, pebulate, propachlor 및 propham의 분석에 사용된 GC/MS는 Shimadzu (Japan)사의 GC-2010 MS를 사용하였고, 컬럼은 DB-5MS [30 m (Length) 0.25 mm (I.D.) 0.25 μ m (Film thickness)]을 사용하였고, 기타 분석조건은 Table 2와 같다.

정량한계(LOQ: Limit of Quantification)

Allidochlor 및 5종 제초제의 각 농약의 표준용액 0.01-0.1 mg/L을 1 μ l씩 GC/MS에 주입하여 크로마토그램의 signal과 noise의 비를 구하여 LOQ를 계산하였다.

표준검량선 작성

각 농약의 표준용액은 각각의 표준품을 1,000 mg/L가 되도록 acetone에 용해시켜 stock solution으로 사용하였다. 이를 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 및 2.0 mg/L의 농도가 되도록 희석하고 GC/MS에 1 μ l씩 주입하여 크로마토그램의 peak의 면적을 기준으로 표준 검량선을 작성하였다.

분석법의 분배과정 검토

Allidochlor, cycloate, diallate, pebulate, propachlor 및 propham의 분석법을 확립하기 위해 식품의약품안전청의 다중농약다성분 분석법-제2법의 분석방법에 적용하여 보았다. 다중농약다성분 분석법에는 acetone 추출법과 acetonitrile 추출법이 존재하는데 보다 효율적인 분석방법을 확립하고자 두 가지 분석법을 적용하여 비교하였다. 정제과정은 두 분석법 모두 SPE cartridge를 사용하였다.

농약의 잔류분석법

분석법은 현재 식품의약품안전청에 고시되어 있는 다중농약다성분 분석법(제2법)을 이용하였다. 현미와 오렌지 50 g에 acetonitrile 100 mL를 넣은 후 혼합추출분쇄기로 2~3분간 균질화하였다. 이를 감압여과 한 후 여액을 sodium chloride

10~15 g이 들어있는 150 mL의 분리병에 담고 마개를 막은 후 1분간 흔들여 섞어 주고 약 1시간 정치하여 acetonitrile층과 물층을 분리시켰다. 상등액인 acetonitrile층 20 mL를 취하여 감압 농축한 후 잔류물을 20% acetone 함유 *n*-hexane 4 mL에 재용해하였다. 정제는 미리 활성화시킨 Florisil SPE cartridge(3 mL, 500 mg)의 상단에 앞서 재용해한 시료액을 가하여 시험관에 받고 이어서 20% acetone 함유 *n*-hexane 5 mL로 용출하여 동일한 시험관에 받았다. 이 용출액을 감압 농축한 후 20% acetone 함유 *n*-hexane 4 mL에 재용해하여 GC/MS로 분석하였다.

회수율 시험

본 연구에서 확립한 잔류분석법의 효율 및 신뢰성을 검증하기 위하여 회수율 시험을 수행하였다. 무처리 시료 50 g에 allidochlor, cycloate, diallate, pebulate, propachlor 및 propham 표준용액을 LOQ 수준 및 10배 수준이 되도록 첨가한 다음 상기 잔류농약분석법에 따라 회수율을 시험하였다.

결과 및 고찰

GC/MS 분석조건 확립

Allidochlor, cycloate, diallate, pebulate, propachlor 및 propham은 octanol/water 분배계수(log K_{ow} , 20°C)가 0.97에서 3.88사이의 값을 가지는 중간극성인 화합물이다. 이들 농약은 모두 구조에 질소를 함유하고 있으나 질소인검출기(NPD)와 전자포획검출기(ECD)에 대한 감도가 낮기 때문에 질량분석기(MSD)로 분석을 실시하였다. 분석 농약들의 기기상 머무름 시간과 계통에 따라 두 그룹으로 나누어 분석조건을 확립하였다.

GC/MS 기기분석을 통해 total-ion chromatogram (TIC)을 분석하고 각 농약 성분의 EI (Electron ionization) mass spectrum을 얻어 각 화합물의 구조를 확인하였다. 각 농약의 TIC와 EI mass spectrum은 Fig. 1과 같다. EI mass spectrum으로부터 분석된 fragment ion들의 화학구조 반영 정도와 intensity를 고려하여 selected-ion monitoring (SIM) 분석을 위한 최적 fragment ion을 선정하였다. 기기분석 성분들의 머무름 시간 및 GC/MS SIM 분석을 위한 fragment ion의 질량 대 전하비(m/z) 값은 Table 3과 같다.

Table 3. Fragment ions of pesticides monitored by GC/MS

Group	Pesticide	Retention time (min)	Molecular Weight	Fragment monitored (m/z)	
				SIM 1	SIM 2
A	Allidochlor	7.1	173.6	138	56
	Propham	9.6	179.2	179	93
	Propachlor	11.4	211.7	120	77
B	Pebulate	9.4	203.3	128	72
	Cycloate	11.6	215.4	154	83
	Diallate	12.3, 12.5	270.2	234	86

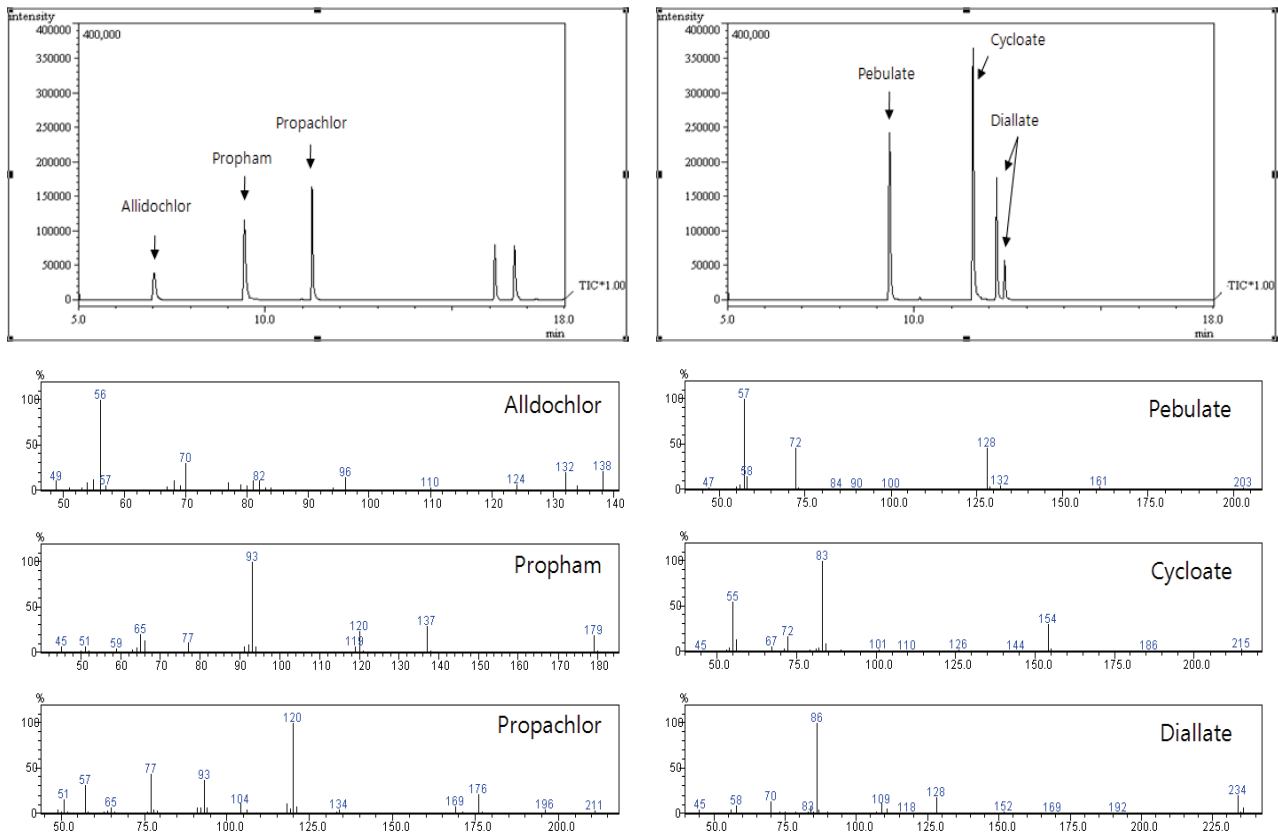


Fig. 1. Total-ion chromatograms (TICs) and electron ionization (EI) mass spectra of unregistered pesticides analyzed by GC/MS.

정량한계(LOQ)의 설정 및 재현성(Reproducibility) 검증

정량한계(LOQ)는 시료의 양과 분석조작 중의 희석배율 등을 감안하여 산출한 수치로, 실험에 적용된 전체적 분석방법이 신뢰성 있게 정량할 수 있는 한계를 의미하며 식품공전 잔류농약분석법 실무 해설서에는 0.05 mg/kg 이하 또는 MRL의 1/2 이하까지 정량이 가능하도록 권장하고 있다. 본 실험에 사용된 6종의 농약인 allidochlor, cycloate, diallate, pebulate, propachlor 및 propham의 분석 정량한계는 아래의 식에 따라 모두 0.04 mg/kg으로 산출되었고, 이는 잔류분석법 기준에 적합하였다(Lee *et al.*, 2009).

$$LOQ \text{ (mg/kg)} = \frac{[\text{기기의 정량한계(mg/kg)} \times \text{최종시험 용액량 (mL)}]}{[\text{GC 주입량 } (\mu\text{L}) \times \text{시료량 (g)}]}$$

검량선의 직선성

Allidochlor, cycloate, diallate, pebulate, propachlor 및 propham의 농도별 표준희석용액(0.04~2.0 mg/L) 각 1 μL씩을 GC/MS에 주입, 분석하여 얻은 검량선의 회귀방정식은 Table 4와 같았으며 검량선의 결정계수(coefficient of determination, R²)는 0.9987~1.000 이었다..

Table 4. Parameters of calibration curves for residue pesticides analysis

Group	Pesticide	Brown rice		Orange	
		Calibration curve	R ²	Calibration curve	R ²
A	Allidochlor	y = 18,738 x - 592	0.9998	y = 16,198 x - 399	0.9994
	Propham	y = 35,011 x - 1,387	0.9999	y = 31,290 x - 251	0.9996
	Propachlor	y = 34,069 x - 1,036	1.0000	y = 30,371 x + 166	0.9993
B	Pebulate	y = 42,083 x + 738	0.9989	y = 40,853 x + 3244	0.9999
	Cycloate	y = 67,803 x + 884	0.9987	y = 66,138 x + 397	1.0000
	Diallate	y = 44,754 x + 417	0.9993	y = 42,599 x + 449	0.9997

Table 5. Extraction efficiency of pesticides in brown rice by two different extraction solvents

Group	Pesticide	Fortification (mg/kg)	Recovery Mean ± SD(%)	
			Acetone	Acetonitrile
A	Allidochlor	0.4	93.2 ± 4.1	105.6 ± 2.6
	Propachlor	0.4	92.1 ± 3.1	98.7 ± 4.7
	Propham	0.4	94.3 ± 3.3	104.7 ± 3.4
	Pebulate	0.4	89.8 ± 3.5	93.5 ± 4.1
B	Cycloate	0.4	93.4 ± 4.2	94.8 ± 3.9
	Diallate	0.4	91.6 ± 3.7	95.1 ± 4.5

분석법의 추출 및 정제방법의 검토

추출용매의 선택에 따른 각 농약의 추출 효율을 비교하기 위하여 현미 시료에 6종의 농약을 처리하고 acetone 및 acetonitrile을 이용하여 회수율을 시험하였다. 그 결과는 Table 5와 같이 두 추출법 모두 양호한 회수율을 나타내었으며 기기 분석 시 크로마토그램 상에 간섭물질 또한 존재하지 않았다. 따라서 본 연구에서는 acetone 추출법에 비해 추출 과정이 신속하고 간편한 acetonitrile 추출법을 분석법에 적용하였으며 정제방법은 SPE cartridge를 이용한 정제방법을 적용하여 분석법을 확립하였다.

회수율 시험

현미 및 오렌지 무처리 시료에 allidochlor, cycloate, diallate, pebulate, propachlor 및 propham 표준용액을 LOQ 수준과 LOQ 수준의 10배의 농도가 되도록 첨가한 후 앞서 확립된 분석방법으로 회수율을 시험한 결과는 Table 6과 같았으며 LOQ 수준에서는 83.0~105.6%, LOQ 수준의 10배에서는 82.8~110.3%로 나타나 잔류농약 분석 기준인 70

~120% 이내의 회수율을 만족하였다. 변이계수(Coefficient of Variation, CV) 역시 전체 시료에서 9.2% 이하로 나타나 잔류분석 기준인 10% 이내를 만족하였다. 또한 GC/MS로 분석된 크로마토그램은 Fig. 2 및 Fig. 3과 같았으며 전체 시료에서 간섭피크는 확인되지 않았다.

따라서 현미와 오렌지가 수입 농산물의 대표 시료임을 감안할 때, 국외로부터 수입되는 농산물로부터 allidochlor 외 5종 농약의 잔류 분석에 대해 본 연구에서 확립된 분석법의 적용이 가능할 것으로 사료된다.

Table 6. Recoveries and LOQ of pesticides in brown rice and orange

Group	Pesticide	Fortification (mg/kg)	Recovery Mean ± SD(%)		LOQ (mg/kg)
			Brown rice	Orange	
A	Allidochlor	0.04	96.6 ± 2.5	87.7 ± 1.6	0.04
		0.4	105.6 ± 2.6	92.4 ± 2.1	
	Propachlor	0.04	95.6 ± 1.5	89.8 ± 1.7	
		0.4	98.7 ± 4.7	88.7 ± 3.0	
	Propham	0.04	98.5 ± 2.1	110.3 ± 1.4	
		0.4	104.7 ± 3.4	92.0 ± 5.1	
Pebulate	0.04	83.0 ± 4.5	91.5 ± 5.4		
	0.4	93.5 ± 4.1	97.3 ± 1.9		
B	Cycloate	0.04	80.7 ± 4.6	88.8 ± 4.0	0.04
		0.4	94.8 ± 3.9	97.7 ± 2.3	
	Diallate	0.04	83.7 ± 5.6	82.8 ± 9.2	
		0.4	95.1 ± 4.5	97.6 ± 2.1	

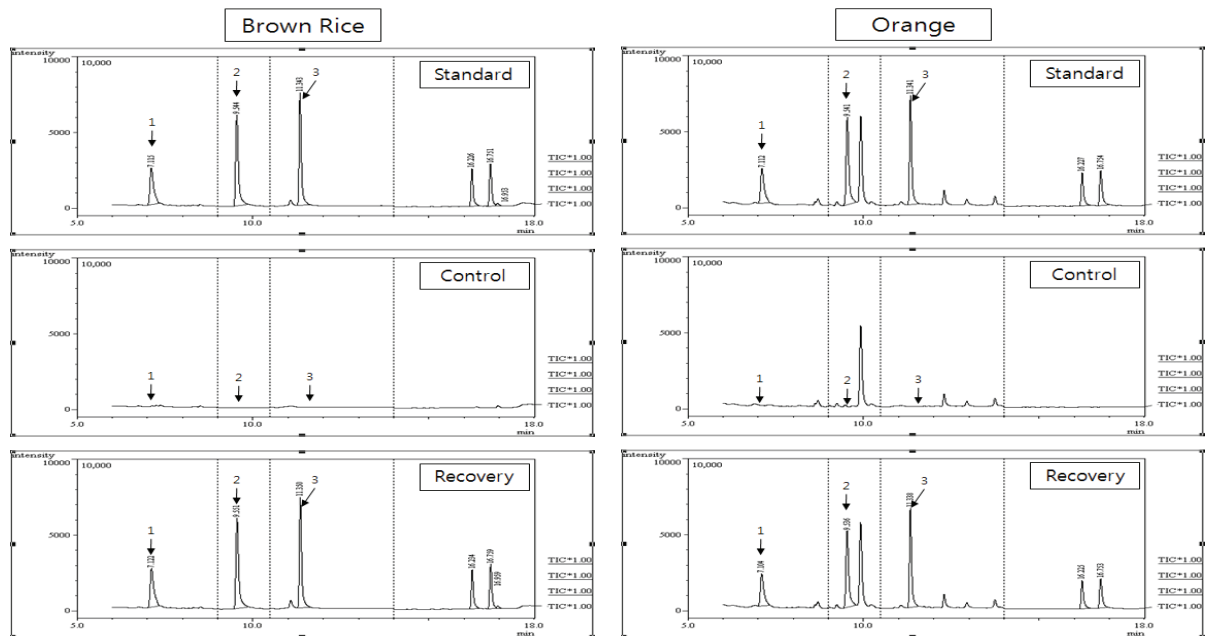


Fig. 2. Chromatograms of recovery tests for allidochlor, propachlor and propham in brown rice and orange (1: Allidochlor, 2: Propachlor, 3: Propham).

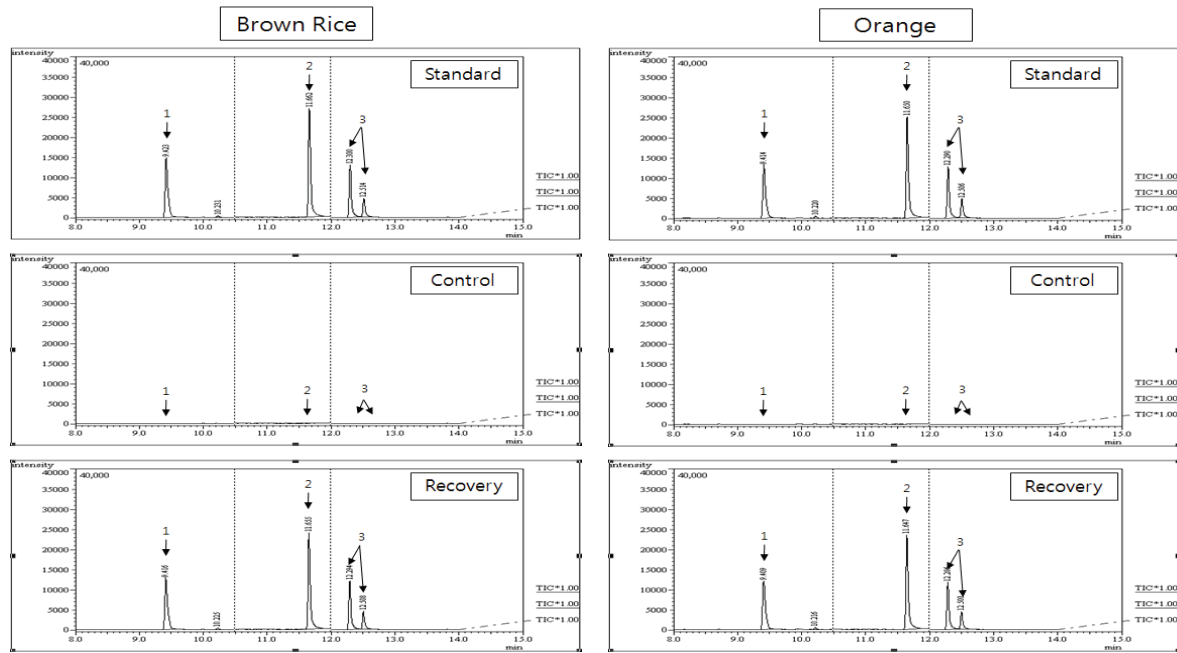


Fig. 3. Chromatograms of recovery tests for pebulate, cycloate and diallate in brown rice and orange (1: Pebulate, 2: Cycloate, 3: Diallate).

요약

국외로부터 수입되는 농식품에 대하여 국내에 미등록된 allidochlor, cycloate, diallate, pebulate, propachlor 및 propham 농약의 다성분 동시분석법을 확립하였다. 분석법은 식품의약품안전청에서 고시한 다중농약다성분 동시분석법-제2법을 적용하였으며 추출과정에 acetonitrile 추출법과 정제과정에 Florisil SPE cartridge를 사용하였다. 수입 농산물의 대표 시료로 선정된 현미와 오렌지로부터 전체 농약의 회수율은 정량한계 수준에서 83.0~105.6%, 정량한계 수준의 10배에서 82.8~110.3%로 나타났으며 변이계수는 전체 시료에서 9.2% 이하로 나타나 잔류농약분석 기준인 70~120%의 회수율과 10% 이내의 변이계수를 만족하였다. 따라서 본 연구에서 확립된 분석법은 수입 농산물 중 allidochlor 외 5종 농약의 잔류 분석에 적용이 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글

This work was supported in part from a 2010 project of 'Development of Multiple Analysis Method of Residual Pesticides for Imported Food' by National Institute of Food and Drug Safety Evaluation.

참고문헌

Borras, E., Sanchez, P., Munoz, A., Tortajada-Genaro L.A., 2011. Development of a gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of

- pesticides in gaseous and particulate phases in the atmosphere, *Analytica. Chimica. Acta.* 699, 57-65.
- Breen, J.L., 2007. International trade implications of pesticide residues in food, *Koreana J. Pesti. Sci.* 58-64.
- Delgado, M.J.S., Barroso, S.R., Fernandez-Tostado, G.T., Polo-Diez, M.J., 2001. Stability studies of carbamate pesticides and analysis by gas chromatography with flame ionization and nitrogen-phosphorus detection, *J. Chromatogr. A.* 921, 287-296.
- Dugay, J., Miege, C., Hennion, M.C., 1998. Effect of the various parameters governing solid-phase microextraction for the trace-determination of pesticides in water, *J. Chromatogr. A.* 795, 27-42.
- Gilreath, J.P., Santos, B.M., 2004. Herbicide dose and incorporation depth in combination with 1,3-dichloropropene plus chloropicrin for *Cyperus rotundus* control in tomato and pepper, *Crop Prot.* 23, 205-210.
- Hirahara, Y., Kimura, M., Inoue, T., Uchikawa, S., Otani, S., Hirose, H., Suzuki, S., Uchida, Y., 2006. Screening method for the determination of 199 pesticides in agricultural products by gas chromatography/ion trap mass spectrometry (GC/MS/MS), *Food Hyg. Saf. Sci.* 47, 213-221.
- Konstantinou, I.K., Sakkas, V.A., Albanis, T.A., 2002. Photocatalytic degradation of propachlor in aqueous TiO₂ suspensions. Determination of the reaction

- pathway and identification of intermediate products by various analytical methods, *Water Res.* 36, 2733-2742.
- Lambropoulou, D.A., Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., 2000. Determination of Herbicides in Natural Waters Using Solid Phase Microextraction (SPME) and Gas Chromatography Coupled with Flame Thermionic and Mass Spectrometric Detection, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 78, 223-240.
- Lanyi, K., Dinya, Z., 2005. Photodegradation study for assessing the environmental fate of some triazine-, urea- and thiolcarbamate-type herbicides, *Microchem. J.* 80, 79-87.
- Lee, E.M., Lee, H.R., Riu, M.J., Park, H.W., Na, Y.R., Song, H.H., Keum, Y.S., Zhu, Y., Kim, J.H., 2009. Establishment of analytical method of prochloraz in cabbage, apple, mandarin, pepper and hulled rice with GC-ECD, *Korean J. Environ. Agri.* 28, 427-434.
- Lehotay, S.J., Kok, A., Hiemstra, M., Bodegraven, P., 2005. Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection, *J. AOAC Int.* 88, 595-614.
- Magnucka, E.G., Suzuki, Y., Pietr, S.J., Kozubek, A., Zarnowski, R., 2009. Cycloate, an inhibitor of fatty acid elongase, modulates the metabolism of very-long-side-chain alkylresorcinols in rye seedlings, *Pest Manag. Sci.* 65, 1065-1070.
- Mayer-Helm, B., Hofbauer, L., Müller J., 2006. Development of a multi-residue method for the determination of 18 carbamates in tobacco by highperformance liquid chromatography/positive electrospray ionisation tandem mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 20, 529-536.
- Nakamura, M., Noda, S., Kosugi, M., Ishiduka, N., Mizukoshi, K., Taniguchi, M., Nemoto, S., 2010. Determination of dithiocarbamates and milnebyd residues in foods by gas chromatography-mass spectrometry, *Food Hyg. Saf. Sci.* 51, 213-219.
- Orejuela, E., Silva, M., 2004. Determination of Protham and Chlorprotham in Postharvest-Treated Potatoes by Liquid Chromatography with Peroxyoxalate Chemiluminescence Detection, *Analytical Letters.* 37, 2531-2543.
- Park, J.H., Kim, T.K., Oh, C.H., Kim, J.H., Lee, Y.D., Kim, J.E., 2004. Analysis of multiple pesticide residues in apples and pears using Gas-Liquid chromatography, *Korean J. Environ. Agri.* 23, 148-157.
- Park, S.H., 2008. Safety management system of GM food, *Food Sci. Indust.* 41, 5-15.
- Pous, X., Ruíz, M.J., Picó, Y., Font, G., 2001. Determination of imidacloprid, metalaxyl, myclobutanil, protham, and thiabendazole in fruits and vegetables by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* 371, 182-189.
- Tomlin, C.D.S., 2006. The Pesticide Manual (14th), pp. 232-233, 800-801, 870-871, 881-882, 1109, 1129.
- Yang, X., Zhang, H., Liu, Y., Wang, J., Zhang, Y.C., Dong, A.J., Zhao, H.T., Sun, C.H., Cui, J., 2011. Multiresidue method for determination of 88 pesticides in berry fruits using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry: Determination of 88 pesticides in berries using SPE and GC-MS, *Food Chem.* 127, 855-865.
- Zhao, Y.G., Shen, H.Y., Shi, J.W., Chen, X.H., Jin, M.C., 2011. Preparation and characterization of amino functionalized nano-composite material and its application for multi-residue analysis of pesticides in cabbage by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1218, 5568-5580.