

HPLC-UVD를 이용한 42종 농약성분의 동시다성분 분석법에 관한 연구

경동농수산물검사소 농산물검사팀
김복순 · 김남훈 · 승현정 · 김경식 · 김명희

Multiresidue Analysis for 42 Pesticides in Agricultural Products by HPLC-UVD

Kyeongdong Agricultural Products Inspection Team

**Bog-soon Kim, Nam-hoon Kim, Hyun-jung Seung,
kyung-sik Kim, and Myung-hee Kim**

Abstract

A simple and rapid method was developed for simultaneous determination of residues of 42 pesticides.

The procedure involved solvent extraction, anion exchange column clean up, and determination by liquid chromatography.

The most suitable wavelength was selected for the determination of 42 pesticides, compared with the official standard method.

The results obtained compare with the 200 and 254nm wavelength was that The former was better resolution and sensitivity than the later by HPLC-UVD(Ultra Violet Detector), except Acetamiprid, Cymoxanil and Pirimicarb.

Recoveries rate of residues spiked at 1ppm in agricultural products(lettuce, rice, and orange) were ranged 72.2% ~ 118.3%.

But Diethofenecarb, 3,4,5-trimethacarb, 2,3,5-trimethacarb were not detected in Orange.

The minimum limits of detection for Benomyl, Cymoxanil, Dimetomorph, Imidacloprid, Oxadixyl, and Teflubenzuron were 0.1ppm, 16 pesticides include Azoxystrobin were 0.05ppm and the others were 0.01ppm.

Finally 42 kinds of pesticide compounds were easily separated isocratically with in 15min at 200nm.

Key words : simultaneous analysis, pesticides, agricultural products, HPLC-UVD

서 론

농작물에 사용되고 있는 농약의 대부분은 병, 충, 잡초 등을 방제 할 수 있는 생물학적 활성을 가진 성분이기 때문에 유해 생물의 방제 후에도 토양, 수질 등을 오염시키고 농산물에 잔류되어 인간이 섭취할 경우 국민 건강을 위해할 우려가 있어 최근 21세기에 들어서 주요 관심사항이 되고 있으며 농작물에 잔류되어 있는 농약성분에 대한 분석이 개별시험법에서 다성분 분석법으로 전환됨에 따라 정밀분석 기기를 이용한 많은 분석법들이 개발되고 있다^{1,2,9)}.

유기염소계 농약인 BHC나 DDT 등은 독성과 잔류성이 높기 때문에 환경오염이 사회적 문제가 되어 중국 등 일부 국가를 제외하고는 그 사용량이 감소하거나 폐지되었고, 곤충의 choline esterase 를 저해하여 쉽게 효력을 발생하는 유기인계농약과 카바메이트계 농약 40여종은 간이속성검사법 등이 도입되어 현장에서 빠른 시간 내에 분석되어 그 유통이 제한 받고 있어 점차 사용량이 저하되고 있는 반면, 잔류성이 적고 저독성의 대체 농약 성분들의 개발이 증가되고 있는 실정이다.

유기인계나 유기염소계 농약성분은 대부분 Gas Chromatography를 이용하여 분석이 가능하나 최근 많이 사용되고 있는 카바메이트계나 아졸계 농약성분은 고온에서 분해되기 쉬워, Gas Chromatography(GC)를 이용한 분석보다는 용매를 이용하여 분석하는 High Pressure Liquid Chromatography(HPLC) 방법을 많이 채택하고 있다³⁻⁵⁾.

카바메이트계 농약성분은 선택성이 좋고 감도가 좋은 형광검출기(FLD)를 이용한 일체 분석법이 많이 사용되고 있지만 카바메이트계 농약성분중 형광을 띄지 않는 것이 많아 post column에서 가수분해 후 형광을 띄도록 하는 전처리 과정이 필요하다. 자외선검출기(Ultra Violet Detector)는 이러한 전처리 과정이 필요치 않아 최근에 UVD를 이용한 분석법의 개발이 많이 보고되고 있다⁶⁻⁸⁾.

우리나라에서도 UVD를 이용한 다성분 분석법이 2000년도에 3종에 불과하던 것이 2001년도에

9종, 2002년도에 6종이 식품공전에 고시되었고, 2003년도에 10종이 다시 추가될 예정으로 있어 점차적으로 확대되고 있는 실정이다. 따라서 식품공전에 수록된 Acetamiprid 등 23종 농약성분과 HPLC-UVD를 이용하여 동시분석이 가능한 농약 성분 19종을 합하여 총 42종의 농약성분을 동시 분석할 수 있는 방법을 검토한 결과, 그 결과가 양호하여 이를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

1. 재료

강북지역의 도매시장, 대형유통센터 등에서 판매되고 있는 농산물을 대상으로 시험하였다.

2. 시약

42종 농약성분의 표준품은 Dr. Ehrenstorfer 와 CHEM SERVICE, (주)和光純藥(Japan)사 제품을 사용하였고, 농약혼합표준용액은 Table 3에 나타내었으며 그 외 추출용매인 Acetonitrile 과 Methanol은 (주)和光純藥(Japan)사 제품 잔류농약분석용을 사용하였고 NaCl 및 그 외 분석시약은 잔류농약분석용시약 및 특급시약을 사용하였다.

여과를 위한 filter는 E & K Filter(USA), Nylon syringe filter는 13mm 0.2 μ m(Whatman)를 사용하였고 Bond Elut Sep-Pak NH₂는 Varian사 제품 500mg/10ml을 사용하였다.

3. 장비

채소류의 분쇄는 Robot Coupe Blixer 5 Plus (France)를, 곡류의 분쇄는 Food mixer (한일)를 사용하였으며, 추출기는(Omni mixer, International Waterbury, USA)와 Water bath는 창신과학기술제작소(한국)의 것을 사용하였다. 측정기기는 HPLC-UVD(Waters)를 사용하여 분석하였으며, 분석농약성분의 확인은 PDA(Photo Diode Array)검출기를 이용하였다.

실험방법

1. 시험용액의 조제

식품공전중의 다성분 동시 분석법에 의해 전처리를 행하였으며, 채소류와 과일류는 2kg의 시료를 분쇄하여 그 중 50g을 취해 100ml의 acetonitrile을 혼합하여 omni mixer로 2분동안 균질화하였고 곡류는 Food mixer로 분쇄한 후 그중 20g을 취해 증류수 30ml를 넣고 잘 혼합한 후 2시간 불린 다음 100ml의 acetonitrile을 혼합하여 omni mixer로 2분 동안 균질화하였다.(Fig. 1 참조) 균질화된 시료를 E & K filter(USA) 여지를 이용하여 10~15g의 NaCl을 넣은 유리병에 여과한 후 잘 흔들어 30분 이상 방치한 다음 acetonitrile층과 물층이 분리되면 acetonitrile층 10ml를 비이커에 취해 50℃의 수욕조에서 질소를 주입하면서 농축한 후 1% methanol 함유 dichloromethane 1ml에 녹여 미리 1% methanol 함유 dichloromethane 5ml 씩 2회 세척한 Bond Elut Sep-Pak NH₂에 붓고 1% methanol 함유 dichloromethane 5ml씩 2회 용출시킨 후 용출액을 질소퍼징 농축후 methanol 5ml에 녹인 후 Nylon syringe filter 13mm 0.2um(Whatman)를 사용, 여과하여 시험용액으로 하여 HPLC-UVD로 측정하였으며, 분석농약성분의 확인에는 HPLC-PDA(Photo Diode Array)검출기를 이용하여 표준물질의 스펙트럼과 검출물질의 스펙트럼을 비교하여 확인하였다.

2. 첨가 회수 실험

색소와 수분함량이 많은 채소류(상추)와 수분함량이 적은 쌀과 유기산 함량이 많은 오렌지를 대상으로 3회 반복 실험하여 그 회수율을 구하였다.

쌀은 분쇄하여 균일화한 시료 20g을 달아 물 30ml를 가해 2시간 불린 다음 농약표준용액 5ml와 95ml acetonitrile을 넣고 추출, 정제하여 시험용액으로 하였고 상추와 오렌지는 약 2kg의 시료를 균질화하여 그 중 50g을 취한 후 혼합 농약 표준용액 5ml와 95ml acetonitrile을 넣고 추출, 정제하여 시험용액으로 하였다.

시험용액 50 μ l를 HPLC-UVD에 주입하고 각 농약성분의 표준용액으로 부터 검량선을 작성하고 표준품을 첨가하여 회수율을 실험한 용액에서의 면적비로 농산물에 대해 회수율을 구하였다.

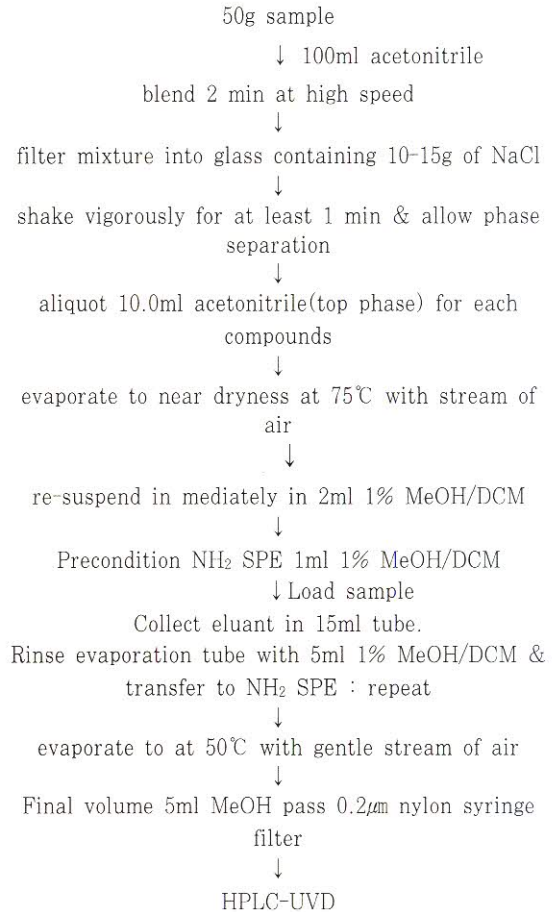


Fig. 1. Schematic diagram for multi-residue screen of pesticide.

결과 및 고찰

HPLC-UVD 및 HPLC-PDA의 분석조건(Table 1, Table 2) 및 42종 농약성분의 머무름 시간은 Table 3과 같다.

빠른 시간 내에 많은 성분의 농약분석을 위해 42종 농약성분을 표준물질 4그룹으로 나누어 분석하였으며, 식품공전에서는 HPLC-UVD분석 농약

Table 1. Analysis condition of 42 pesticides by HPLC-UVD

Column	Luna5 μ m C ₁₈ 250X460mm, Phenomenax		
Detector	Scanning Ultraviolet Detector		
Mobile Phase	A:100% Acetonitrile B:Water		
Flow rate	1.2ml/min		
Injection volume	50 μ l		
Program	Time(min)	A(%)	B(%)
	0.00	20	80
	2.00	40	60
	6.00	100	0
	10.00	80	20
	12.00	70	30
	15.00	40	60
	16.00	20	80

Table 2. Analysis condition of 42 pesticides by HPLC-PDA

Column	Cabamate analysis col. 3.9X150mm, Waters		
Detector	Photodiode Array Detector		
Mobile Phase	A:100% Acetonitrile B:Water		
Flow rate	1.2ml/min		
Injection volume	50 μ l		
Program	Time(min)	A(%)	B(%)
	0.00	20	80
	2.00	40	60
	6.00	100	0
	10.00	70	30
	11.00	40	60
	12.00	20	80

성분은 254nm에서 측정토록 되어 있으나, 표준품 구입시 각 농약 표준품 제조 회사들의 해당농약성분에 대한 Certification에 의하면 Tebufenpyrad와 Chlorfluazuron, Lufenuron 은 254nm에서 Tebufenozide, Fensulfothion은 230~240nm에서, 그 외 37종 농약성분들은 200nm에서 측정하고 있고, 또한 254nm보다는 200nm 근처에서 최대 흡

광치를 나타내는 성분들이 많아 200nm와 254nm 두 파장에서 측정한 결과, Fig. 2~5에서 보는 바와 같이 Acetamiprid, Cymoxanil, Pirimicarb를 제외한 39종의 농약성분들이 254nm보다는 200nm에서 측정할 것이 훨씬 감도가 좋은 것을 알 수 있었다. 따라서 200nm에서 측정할 42종 농약 성분들에 대한 표준 머무름 시간을 살펴보면 Benomyl이 6.453분에 처음으로, Pyridaben이 14.871분에 마지막 검출되어 15분 이내에 42종 농약성분을 모두 분리 확인 할 수 있었다.

200nm에서의 농약 성분들의 검출한계를 살펴보면 Benomyl, Cymoxanil, Dimetomorph, Imidacloprid, Oxadixyl, Teflubenzuron 등 6종 농약성분은 0.1ppm, Azoxystrobin, Clofentezine 등 16종 농약성분은 0.05ppm, 그 외 Chlorpropham, Hexaflumuron 등 20종 농약 성분은 0.01ppm 이하로 이는 Ana I. Valenzuela등¹⁾과 Satoshi takatsuki 등³⁾이 HPLC에서 구한 검출한계와 비슷하였으며, 이 등⁶⁾과도 비슷하였으나, Fenoxycarb의 검출한계를 이 등⁶⁾ 0.1ppm이었다고 하였으나 0.01ppm이하를 나타내었다.

1. 농산물에 대한 첨가 회수실험

상추, 사과, 오렌지에 Clofentezine 등 살충제 22종, Dimetomorph 등 살균제 15종, Norflurazon 등 제초제 5종의 혼합표준용액을 1ppm 수준으로 농산물에 첨가하여 회수율을 구한 결과는 Table 4와 같다.

상추에서는 Cymoxanil이 평균 77.9%로 가장 낮은 회수율을 나타내었고 Metribuzin이 가장 높은 111.3%의 회수율을 나타내었으며 42종의 농약성분이 모두 70% 이상의 회수율을 나타내었다.

이는 곤충의 성장에 관여하는 농약성분으로 동물체내에서 낮은 독성을 나타내는 insecticide로 Diflubenzuron, Teflubenzuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Chlorfluazuron 등과 같은 Benzophenylurea계 농약성분의 회수율 검정¹⁻⁷⁾ 및 Triadimenol Difenconazole, Imibenconazole, Fluquinconazole 등의 Azole계 살균제 농약성분들의 채소류와 과일류 등에서의 회수

Table 3. CAS number, molecular weight, detection limits, grouping and retention time of 42 pesticides by HPLC-UVD

No.	Pesticide	CAS No.	M.W	D. Limit	Group	RT
1	2,3,5-trimethacarb	002686-99-9	193.2	0.01	B	9.441
2	3,4,5-trimethacarb	002655-15-4	193.2	0.01	A	9.472
3	Acetamiprid	135410-20-7	222.7	0.01	D	7.237
4	Azoxystrobin	131860-33-8	403.4	0.05	D	10.013
5	Benfuracarb	082560-54-1	410.5	0.01	A	12.366
6	Benomyl	017804-35-2	290.3	0.1	C	6.453
7	Carbendazim	001605-21-7	191.2	0.01	A	6.568
8	Chlorfluazuron	071422-67-8	540.7	0.01	C	12.349
9	Chlorpropham	000101-21-3	213.7	0.01	B	10.603
10	Clofentezine	074115-24-5	303.1	0.05	B	11.534
11	Cymoxanil	057966-95-7	198.2	0.1	C	7.485
12	Diethofencarb	087130-20-9	267.3	0.01	B	10.040
13	Difenoconazole	119446-68-3	406.3	0.01	B	11.154
14	Diflubenzuron	035367-38-5	310.7	0.01	C	10.348
15	Dimetomorph	110488-70-5	387.9	0.1	D	9.606
16	Fenoxycarb	079127-80-3	301.3	0.01	A	10.627
17	Fenpyroximate	111812-58-9	421.5	0.01	D	13.257
18	Fensulfothion	000115-90-2	308.0	0.05	D	9.229
19	Flufenoxuron	101463-69-8	488.8	0.01	B	12.304
20	Fluquinconazole	136426-54-5	376.2	0.05	A	10.388
21	Hexaflumuron	086479-06-3	461.1	0.01	C	11.105
22	Hexythiazox	111812-58-9	421.5	0.01	B	13.032
23	Imibenconazole	086598-92-7	411.7	0.01	C	11.798
24	Imidacloprid	138261-41-3	255.7	0.1	B	7.049
25	Kresoxim-methyl	111812-58-9	421.5	0.05	A	11.089
26	Lufenuron	103055-07-8	511.2	0.05	D	11.806
27	Methabenzthiazuron	018691-97-9	221.3	0.05	A	8.802
28	Metribuzin	021087-64-9	214.1	0.05	C	8.514
29	Myclobutanil	088671-89-0	288.8	0.05	C	9.982
30	Norflurazon	027314-13-2	303.7	0.05	D	9.101
31	Oxadixyl	077732-09-3	278.1	0.1	D	8.212
32	Pirimicarb	023103-98-2	238.3	0.05	C	8.941
33	Prometryn	007287-19-6	241.1	0.05	D	10.623
34	Pyridaben	096489-71-3	364.1	0.01	A	10.615
35	Pyrimethanil	053112-28-0	199.3	0.05	A	10.180
36	Pyriproxyfen	095737-68-1	321.5	0.05	A	12.637
37	Tebufenozide	112410-23-8	352.5	0.01	D	10.884
38	Tebufenpyrad	119168-77-3	333.8	0.01	B	12.079
39	Teflubenzuron	083121-18-0	381.1	0.1	D	11.661
40	Thiobencarb	028249-77-6	257.8	0.05	A	11.897
41	Thiophanate-methyl	023564-05-8	342.4	0.01	B	8.433
42	Triadimenol	055219-65-3	295.1	0.05	C	9.635

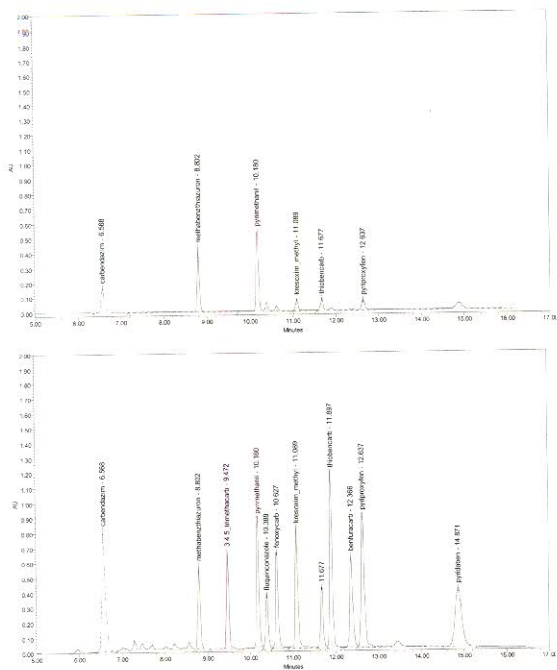


Fig. 2. Chromatograms of group A standard mixture by HPLC-UVD at 254nm and 200nm.

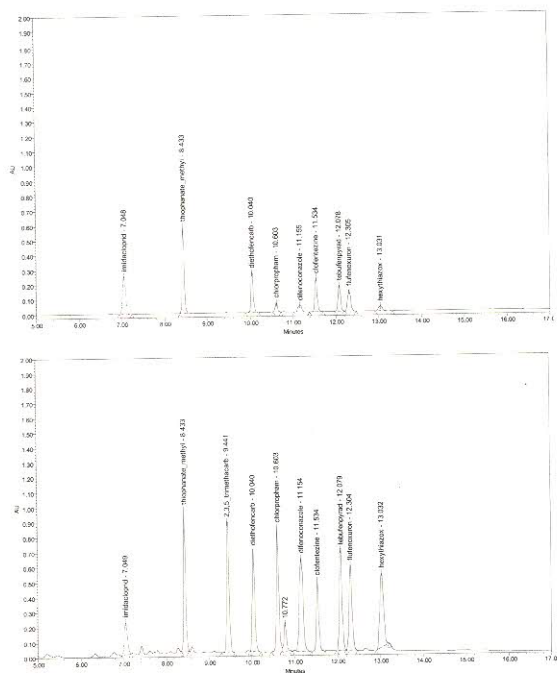


Fig. 3. Chromatograms of group B standard mixture by HPLC-UVD at 254nm and 200nm.

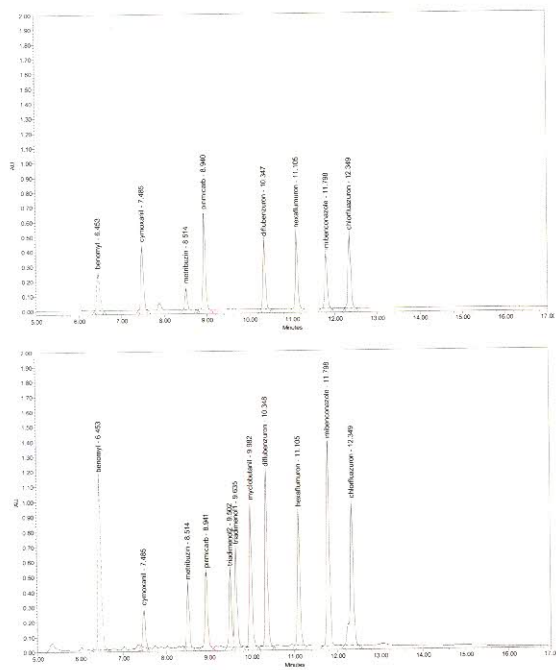


Fig. 4. Chromatograms of group C standard mixture by HPLC-UVD at 254nm and 200nm.

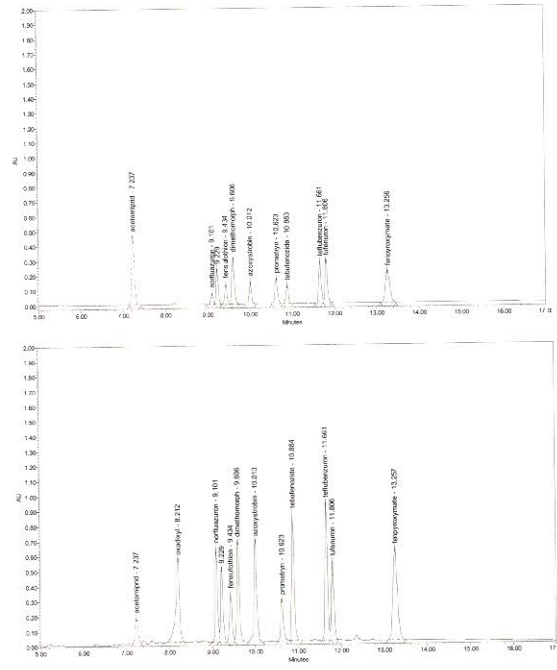


Fig. 5. Chromatograms of group D standard mixture by HPLC-UVD at 254nm and 200nm.

Table 4. Recovery and standard deviation of 42 pesticides from fortified lettuce, rice, and orange

No.	Pesticide	Lettuce	Rice	Orange	
1	2,3,5-trimethacarb	85.5 ± 6.1	73.3 ± 1.5	—	Insecticide
2	3,4,5-trimethacarb	100.8 ± 4.1	94.6 ± 1.7	—	Insecticide
3	Acetamiprid	93.1 ± 0.7	74.6 ± 3.8	73.5 ± 3.8	Insecticide
4	Azoxystrobin	83.2 ± 3.0	72.5 ± 4.1	—	Fungicide
5	Benfuracarb	90.4 ± 3.2	74.0 ± 2.7	111.6 ± 2.5	Insecticide
6	Benomyl	110.9 ± 3.3	88.2 ± 5.2	72.2 ± 1.7	Fungicide
7	Carbendazim	89.7 ± 4.2	82.6 ± 2.9	99.0 ± 1.2	Fungicide
8	Chlorfluazuron	95.7 ± 9.3	79.1 ± 4.5	84.8 ± 2.2	Insecticide
9	Chlorpropham	87.5 ± 6.3	81.0 ± 0.6	99.9 ± 0.6	Insecticide
10	Clofentezine	97.6 ± 0.2	89.9 ± 3.4	86.6 ± 1.5	Insecticide
11	Cymoxanil	77.9 ± 2.7	73.8 ± 2.0	74.1 ± 3.2	Fungicide
12	Diethofencarb	88.3 ± 5.4	70.2 ± 5.3	—	Fungicide
13	Difenoconazole	95.1 ± 6.4	87.2 ± 1.2	109.4 ± 1.0	Fungicide
14	Diflubenzuron	100.1 ± 0.7	93.8 ± 3.9	93.3 ± 1.2	Insecticide
15	Dimetomorph	80.4 ± 1.3	87.4 ± 0.9	83.6 ± 7.9	Fungicide
16	Fenoxycarb	93.5 ± 4.6	98.4 ± 1.5	98.7 ± 3.4	Insecticide
17	Fenpyroximate	98.9 ± 5.8	93.0 ± 0.7	101.7 ± 2.6	Insecticide
18	Fensulfothion	93.8 ± 3.2	90.7 ± 1.2	82.3 ± 2.5	Insecticide
19	Flufenoxuron	98.9 ± 1.1	94.4 ± 2.4	87.2 ± 5.7	Insecticide
20	Fluquinconazole	93.8 ± 3.2	81.6 ± 0.3	80.1 ± 3.2	Fungicide
21	Hexaflumuron	98.9 ± 1.1	87.1 ± 0.6	75.8 ± 5.0	Insecticide
22	Hexythiazox	84.9 ± 4.9	82.5 ± 0.7	100.8 ± 3.2	Insecticide
23	Imibenconazole	104.8 ± 3.8	92.6 ± 3.9	84.1 ± 1.9	Fungicide
24	Imidacloprid	83.6 ± 3.1	87.9 ± 1.5	85.0 ± 2.5	Insecticide
25	Kresoxim-methyl	91.9 ± 3.1	83.3 ± 1.7	100.3 ± 4.1	Fungicide
26	Lufenuron	101.1 ± 3.2	98.6 ± 3.6	83.4 ± 2.1	Insecticide
27	Methabenzthiazuron	81.5 ± 3.6	77.4 ± 1.2	118.3 ± 4.1	Herbicide
28	Metribuzin	111.3 ± 1.3	87.0 ± 0.9	89.3 ± 1.7	Herbicide
29	Myclobutanil	98.7 ± 2.3	80.3 ± 1.6	99.2 ± 4.7	Fungicide
30	Norflurazon	91.1 ± 4.3	90.8 ± 0.5	86.5 ± 3.3	Herbicide
31	Oxadixyl	94.7 ± 6.4	75.2 ± 0.1	86.5 ± 2.9	Fungicide
32	Pirimicarb	86.5 ± 2.3	83.7 ± 3.6	100.2 ± 3.1	Insecticide
33	Prometryn	100.5 ± 3.3	82.9 ± 1.9	78.4 ± 0.1	Herbicide
34	Pyridaben	89.8 ± 6.4	90.3 ± 2.1	98.3 ± 7.3	Insecticide
35	Pyrimethanil	103.1 ± 4.5	83.2 ± 2.2	86.3 ± 2.7	Fungicide
36	Pyriproxyfen	82.6 ± 7.3	92.3 ± 0.6	112.0 ± 1.5	Insecticide
37	Tebufenozide	97.6 ± 5.2	94.2 ± 2.3	93.3 ± 3.8	Insecticide
38	Tebufenpyrad	106.9 ± 8.8	86.7 ± 6.6	110.8 ± 6.8	Insecticide
39	Teflubenzuron	85.3 ± 2.6	95.7 ± 3.0	87.6 ± 4.1	Insecticide
40	Thiobencarb	83.8 ± 5.6	81.9 ± 0.8	89.6 ± 5.4	Herbicide
41	Thiophanate-methyl	89.7 ± 2.9	94.3 ± 3.9	82.9 ± 2.5	Fungicide
42	Triadimenol	93.5 ± 3.3	88.5 ± 2.7	105.6 ± 4.9	Fungicide

을 등¹²⁾과 유사하였으며, 쌀의 경우 Diethofencarb의 회수율이 70.2%로 가장 낮았고 Teflubenzuron의 회수율이 95.7%로 가장 높았으며 42종 농약성분 모두 70%이상의 회수율을 나타내었다. 벼농사에서 제초제로 많이 사용되고 있는 Thiobencarb, Metribuzin과 같은 herbicide의 경우 Masahiro 등⁹⁾의 쌀에서의 회수율 70~90%과 유사하였고, 유기산의 함량이 높은 오렌지 경우 Diethofencarb, Azoxystrobin, 3,4,5-

trimethacarb, 2,3,5-trimethacarb는 오렌지가 가지고 있는 성분들과 같은 시간대에 피크가 검출되어 확인이 불가능하였으며, 그 외 농약성분들은 72.2~118.3%의 회수율을 나타내었고 Benomyl, Cabendazim, Thiophanatemethyl 등 benzimidazole계 농약성분 등의 회수율은 70%~100%로 추출용매를 달리한 Amado R. 등^{13~15)}의 회수율과 비슷한 양상을 나타내었다.

또한 농산물 중 농약성분들이 HPLC-UVD로 검출되었을 경우 PDA 검출기를 이용하여 시료의 스펙트럼과 표준품의 스펙트럼을 비교하여 확인하였다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 깻잎에서 Pyriproxyfen이 검출되어 PDA 검출기를 이용하여 확인한 결과 두 스펙트럼이 일치하지 않아 Pyriproxyfen이 아님을 알 수 있었다.

결론

현재 우리나라 식품공전의 다성분동시분석법에 의해 고속액체크로마토그래피의 자외선검출기를 이용하여 농약 42종의 농약성분을 분석한 결과는 다음과 같다.

1. HPLC-UVD를 이용하여 42종의 농약성분을 분석한 결과 254nm 보다 200nm에서 Acetamiprid, Cymoxanil, Pirimicarb을 제외한 39종의 농약성분의 분리능이 좋게 나타났다.
2. HPLC-UVD를 이용하여 200nm에서 Acetamiprid 등 42종의 농약성분을 15분 이내에 분리 확인 할 수 있었으며 그 검출한계는 Benomyl, Cymoxanil, Dimetomorph, Imidacloprid, Oxadixyl, Teflubenzuron은 0.1ppm, Azoxystrobin, Clofentezine 등 16종 농약성분은 0.05ppm, 그 외 20종 농약성분은 0.01ppm이하였다.
3. 42종 농약성분을 상추, 쌀, 오렌지 등에 첨가하여 회수실험을 행한 결과 상추와 쌀에서는 42종의 농약성분이 평균 70% 이상의 회수율을 나타내었고, 오렌지의 경우는 Diethofencarb, 3,4,5-trimethacarb, 2,3,5-tri-

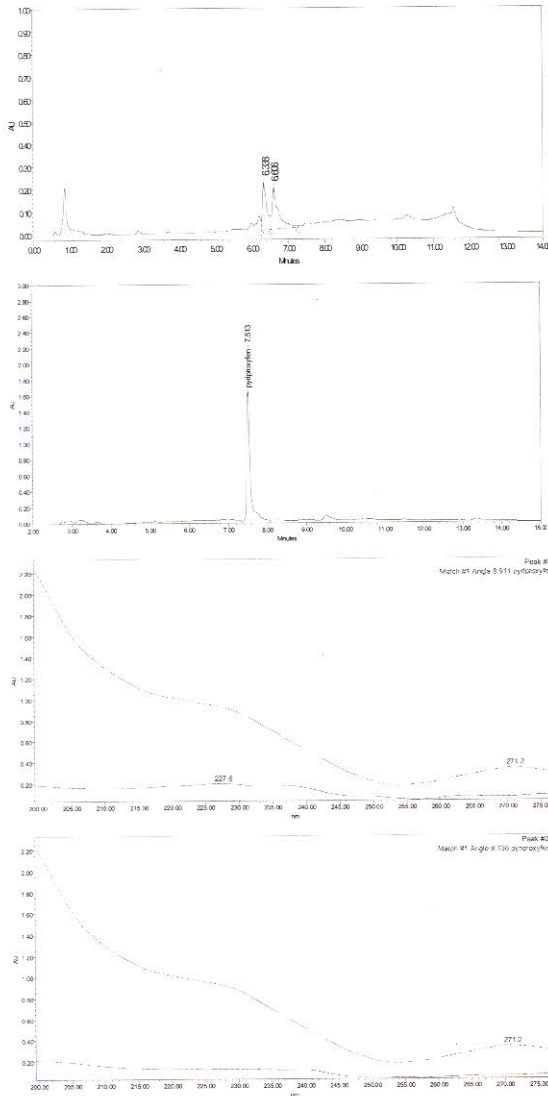


Fig. 6. Chromatograms of agricultural products by HPLC-UVD chromatogram of standard and match plot by HPLC-PDA.

methacarb, Azoxystrobin은 확인이 불가능 하였으며, 그 외 농약성분들은 72.2~118.3 %의 회수율을 나타내었다.

참고문헌

1. Ana, I.V., Yolanda, P., and Guillermina, F. : Determination of Five Pesticide Residues in Oranges by Matrix Solid-Phase Dispersion and Liquid Chromatography to estimate Daily Intake of Consumers. *Journal of AOAC international*, 84:901(2001)
2. Lee, Y.D., and Kwon, C.H. : Multiresidue analysis of eight acaricides in fruits. High Performance Liquid Chromatography. *J. Agric. chem. Biotechnol.* 42:191(1999)
3. Satoshi, T., Satoru, N., Rieko, M., Kumiko, S., and Masatake, T. : Determination of 21 pesticides in agricultural products by HPLC-Photodiode Array Detection. *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 40:314(1999)
4. Laurice, H., Arnold, T., and Andre, D.K. : Determination of Benzoylphenylurea Insecticides in Pome Fruit and Fruiting Vegetables by Liquid Chromatography with Diode Array Detection and Residue Data obtained in the Dutch National Monitoring Program. *Journal of AOAC international*, 82:1197(1999)
5. Nicholas, G.T. : Evaluation of Teflubenzuron residue levels in grapes exposed to field treatments and in the must and wine products from them. *J. Agric. Food chem.*, 47:4583(1999)
6. Lee, K.B., Shim, Y.S., Suh, Y.J., Hwang, I.G., Park, K.S., and Won, K.P. : Simultaneous Determination of 13 Pesticides in Agricultural Products by HPLC-UV Detection. 식품의약품안전청
7. Nicholas, G.T., Pipina, G.A., and George, E. M. : Determination of benzoylurea insecticides in apples and pears by solid-phase extraction cleanup in liquid chromatography with UV detection. *Journal of AOAC international*, 82:213 (1999)
8. Elizabeth, V.M., Alberto, A., Marinella, M., Filippo, M.P., and Paolo, C. : Determination of carbamate insecticides in apples, pears, and lettuce by LC with UV Detector. *Journal of AOAC international*, 80:1315(1997)
9. 宮田昌弘, 鎌倉和政, 平原嘉親, 成田美加子, 岡本浩一郎, 長谷川眞住, 鯉口智, 山名孝善, 外海泰秀, 三好智子 : GCによる精米中の有機リン系, カーバメイト系有機鹽素系及びピレスロイド系農薬の系統的分析法の検討. *食衛誌.*, 35:276(1993)
10. Matt, J.H., and Takayuki, S. : Development of a gas chromatographic method for fungicide cymoxanil analysis in dried hops. *J. Agric. Food chem.*, 49:570(2001)
11. Yuji, S., Shigetaka, S., and Wakana, S. : Determination of chlorfluazuron in feed by HPLC. *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 38:92(1997)
12. Yasuhide, T., Yukari, T., Yumiko, N., and Tadashi, S. : Simultaneous determination of pesticides and their metabolites in fresh fruits and vegetables by HPLC. *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 39:13(1998)
13. Amado, R.F., Ana, T., and Ana, A. : Determination of imidacloprid and benzimidazole residues in fruits and vegetables by liquid chromatography-mass spectrometry after ethyl acetate multiresidue extraction. *Journal of*

- AOAC international*, 83:748 (2000)
14. Maurice, H., Jeannette, A.J., and Andredde, K. : Fully automated solid-phase extraction cleanup and online liquid chromatographic determination of benzimidazole fungicides in fruit and vegetables. *Journal of AOAC international*, 78:1267(1995)
 15. Iwao, K., Yoshiaki, M., and Masashi, K. : Rapid and simultaneous analysis of benomyl and methyl in fruits by high performance liquid chromatography. *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 35:8(1994)
 16. Liu, C.H., Mattern, G.C., Yu, X., and Rosen, J.D.: Determination of benomyl by high performance liquid chromatography/mass spectrometry/selected ion monitoring. *J. Agric. Food chem.*, 38:167(1990)