서울特別市 保健環境研究論文集 第36號 (2000)
Report of S.I.H.E., 36:166~173 (2000)

Gas Chromatograph-Mass Selective Detector를 이용한 상추, 오렌지 및 토마토 중의 46종 농약의 동시분석

가락농수산물검사소 농산물검사팀

박주성 · 강희곤 · 조성자 · 신기영 · 김일영

Multiresidue method for 46 pesticides in leafy lettuce, tomato, and orange by gas chromatography-mass selective detector

Garak Agricultural Products Inspection Team

Ju-seong Park, Hee-gon Kang, Sung-ja Cho,
Kee-young Shin and Il-young Kim

Abstract

A multiresidue analytical methods was performed to develop a GC/MS(SIM) method using the ion trap mode for determination of 46 pesticides.

The pesticides were extracted from samples with acetonitrile.

Recoveries from leafy lettuce, orange, and tomato fortified with these compounds at the 1㎍/g level.

Recoveries of 38 pesticides and edifenfos, prothiofos, and carbophenothion in orange ranged from 70 to 120%, and 126 to 150%.

The recoveries of 41 pesticides and carbophenothion, edifenfos, prothiofos, pyraclofos, and pyridaben in tomato ranged from 70 to 114%, and 126 to 155%.

The recoveries of 36 pesticides and the other pesticides in leafy lettuce ranged from 70 to 118%, and from 120 to 140%.

Method detection limits ranged 0.01㎍/g in 42 pesticides, and below 0.01㎍/g in fipronil, pirimifos-ethyl and toclofos-methyl.

Recovery data were obtained by fortifying 3 samples(orange, leafy lettuce, and tomato) over 70%. In the case of orange, azinphos-methyl, EPN, pyraclofos, and pyrazophos did not detected.

서 론

1939년 Schrader에 의하여 유기인 화합물이 살충작용이 있다는 것이 밝혀진 이래 1945년 parathion이 등장하면서 강력하고 광범위한 살충력이 인정되어 전세계에 급속도로 보급되었으며 지난 반세기 사이에 지구상에 뿌려진 화학물질은 9만 여종으로 수억 톤에서 수 십억 톤에 달하고 있다.

이들 중 잔류농약 분석은 농산물에서 농약을 추출하는 액-액 분배과정을 통한 추출과정, Sep-Pack cartridge (florisil, silica gel)를 이용한 정제 과정, GC(Gas chromatography), LC(Liquid chromatography) 등을 이용한 분석 정성 및 정량 과정과 GC/MS(Mass Spectrometer)를 이용한 최종 확인 분석과정이 있다.

GC-MSD(Mass Selective Detector)[2~16]는 모든 유기화합물을 검출이 가능하고 물질의 구조에 대한 정보 또한 얻을 수 있으며 ion에 따른 대상물질을 특이적으로 검출할 수 있다는 장점을 이용하여 Filion[17]은 GC/MSD를 이용하여 201종의 농약을 대상으로 분석시간 등을 단축하여 분리보고 한 바 있으나 국내에 보고된 자료는 전무한 실정이다.

따라서 저자 등은 GC에서 분리되지 않고 겹치는 물질의 특정적 이온을 선택하여 분리할 수 있는 GC/MS의 SIM mode를 이용하여 간단한 추출과정으로 단시간 내에 작물에 표준용액을 첨가하여 잔류 농약의 정성 및 정량을 실시할 수 있는 분석법을 확립하였기 보고하고자 한다.

재료 및 방법

1. 재료

2000년 7월부터 10월까지 오렌지, 상추 및 토마토를 가락시장에서 구입하여 시료로 하였다.

2. 시약

표준품은 Table 1과 같으며, 46종의 농약에 대한 정량 및 첨가 회수율 시험을 위한 시험용액은 Group A에서 Group E로 나누어 조제하였다. 희석용매로는 acetone을 사용하여 원제를 100ppm으로 조제하여 stock solution으로 사용하였다. 추출과 정제에 사용된 시약은 잔류농약분석용〔和光純藥㈜, 일본〕 시약을 사용하였으며, 기타시약은 특급을 사용하였다.

3. 분석기기

GCQ/MS(Finnigan, 미국), GC-NPD〔Nitrogen phosphorus detector (6890 system, Hewlett Packed, 미국)〕, 분쇄기(Robot Coupe, 프랑스), 균질기(Omni, 미국), 농축기(Organomation Associates, 미국) 및 진공펌프(Waters, 미국)를 사용하였으며 잔류농약을 분석 및 정성확인을 위한 분석기기의 조건은 Table 2와 3과 같다.

Table 2. Analytical condition of GC-NPD

Column	HP -5(30m× 320㎛ ID× 0.25㎛ film thickness)
Oven Temp.	100℃(2min)-8℃/min-140℃-10℃/min-200℃(3min) -15/min-260℃(5min)
Injector Temp.	210℃
Detector Temp.	280℃
Gas flow	N_2 (1.5 ml/min)
	Air (60 ml/min)
	H_2 (20 ml/min)

Table 1. Pesticide groups analyzed by GC and GC/MSD

Group-A	Group-B	Group-C	Group-D	Group-E
Fenobucarb[Ⅲ]	Diphenylamine[Ⅲ]	Ethoprophos[Ⅳ]	Thiometon[Ⅲ]	Dimethoate[Ⅰ]
Terbufos[Ⅲ]	Diazinon[Ⅰ]	Etrimfos[Ⅲ]	Pirimicarb[Ⅱ]	Iprobenfos[Ⅱ]
Phosphamidone[Ⅳ]	Metribuzin[Ⅱ]	Chlorpyrifos-methyl[Ⅲ]	Metalaxyl[Ⅲ]	Parathion-methyl[Ⅰ]
Tolclofos-methyl[Ⅲ]	Chlorpyrifos[Ⅰ]	Prometryn[Ⅳ]	Pirimifos-methyl[Ⅰ]	Terbutryn[Ⅳ]
Fenitrothion[Ⅰ]	Fenthion[Ⅰ]	Malathion[Ⅱ]	Parathion[Ⅰ]	Pirimifos-ethyl[Ⅳ]
Diphenamide[Ⅳ]	Pendimethalin[Ⅲ]	Fipronil[Ⅳ]	Chlorfenvinphos[Ⅲ]	Triadimenol[Ⅲ]
Isofenphos[Ⅲ]	Methidathion[Ⅰ]	Fenamiphos[Ⅲ]	Hexaconazole[Ⅲ]	Isoprothiolane[Ⅱ]
Prothiofos[Ⅱ]	Flusilazole[Ⅳ]	Ethion[Ⅳ]	Carbophenothion[Ⅲ]	Triazophos[Ⅲ]
Edifenphos[Ⅲ]	EPN[Ⅱ]	Azinphosmethyl[Ⅰ]	Pyrazophos[Ⅲ]	Pyraclofos[Ⅳ]
Pyridaben[Ⅱ]				

Ⅰ Riedel-de Haen Company(독일)
Ⅱ Wako pure chemical(일본)
Ⅲ Dr. Ehrenstorfer GmbH(독일)
Ⅳ Chem Service(미국)

Table 3. Analytical condition of GC/MS

Column	DB-5(30 m × 250 ㎛ ID×0.25㎛ film thickness)
Injector Temp.	230℃
Detector Temp.	280℃
Oven Temp.	100℃(2min)-8℃/min-140℃(1min)
	-10℃/min-200℃(1min)-15℃/min-260℃(11min)
Gas flow	He (1 ml/min)
Ion source Temp.	180℃
Transfer line Temp.	275℃
Ion source	EI
Ion polarity	Positive
Multiflier	1425
Microscan	10
Injection mode	CT splitless
Operating system	Xcalibu

4. 실험방법

약 2kg의 시료를 분쇄하여 그 중 50g를 취한 후 100ml acetonitrile을 혼합하여 omni mixer로 2분 동안 균질화 하였다. 균질된 시료를 Shark skin(USA) 여지를 이용하여 10~15g의 NaCl을 넣은 유리병에 여과한 후 잘 흔들어 냉장상태에서 30분간 방치한다. 용매와 물 층을 분리한 후 용매 층에서 10ml를 비커에 취해 50℃의 수욕조에서 농축하였다. 이 농축액을 0.2㎛ nylon filter로 여과한 후 GC-NPD와 GC/MS로 분석하였다. 그 분석과정은 Fig. 1과 같다.

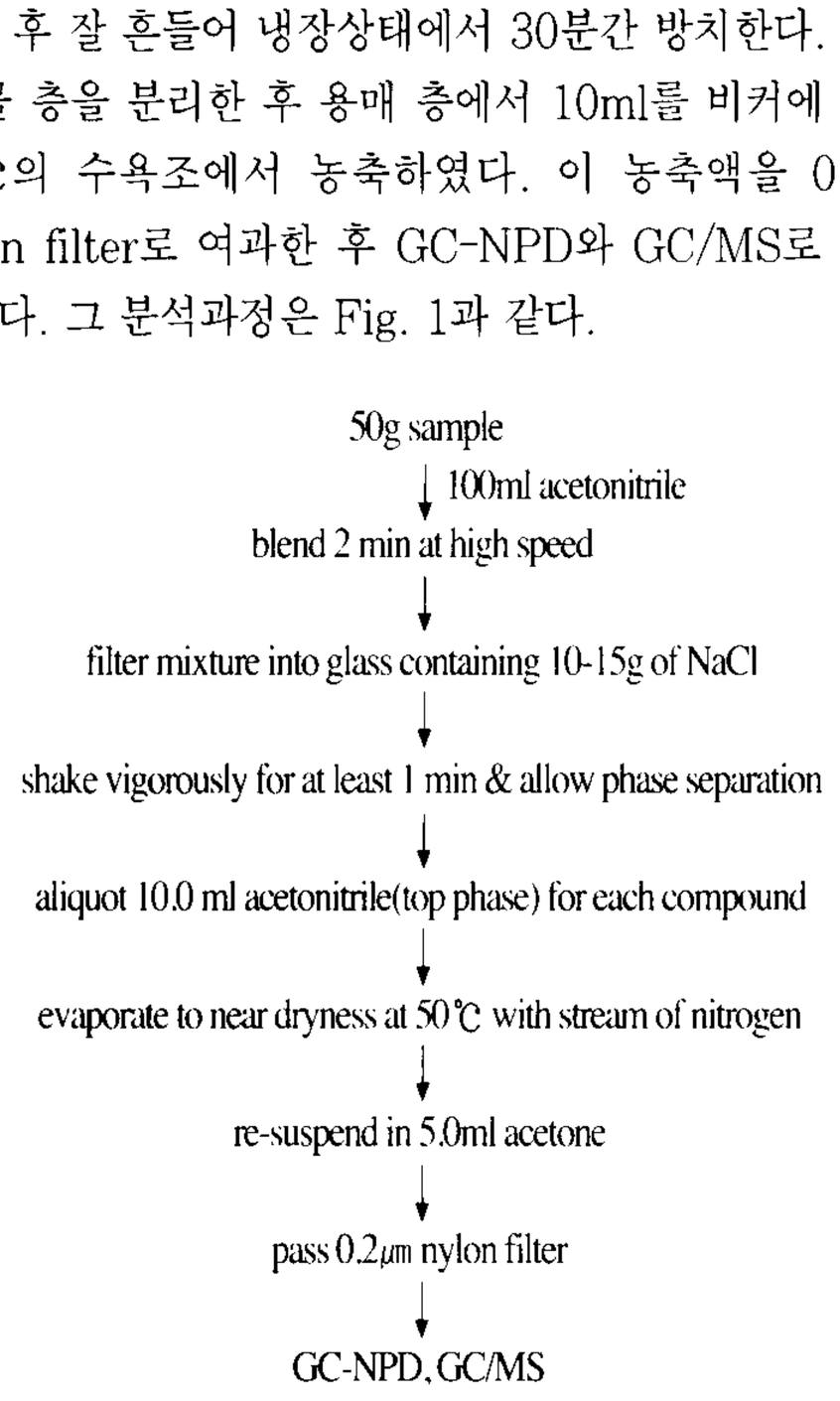

Fig. 1. Preparation of samples for multi-residue screen of pesticide

5. 회수율 시험

오렌지, 토마토 및 상추에 각각 1ppm 수준으로 46종 농약을 첨가한 후 Fig. 1과 같은 방법으로 회수율을 시험하였다.

결과 및 고찰

1. GC-NPD와 GC-MS에서의 RT 비교

46종의 농약성분에 대해 GC-NPD와 GC-MS에서 Table2, 3의 분석조건하에 유출되는 시간을 측정한 결과는 Table 4와 같다. 각각의 분석조건에서 GC-NPD는 25분 정도에 46종 농약 전체를 분석하였으며, GC-MS의 경우에도 30분 정도의 분석시간을 가져 5분 정도의 분석시간의 차이를 나타냈다. 따라서 GC-NPD에서 농약성분이 검출될 경우 이를 확인하고자 교차확인하는 과정이 필요한 반면 GC-MS의 경우에는 직접 확인이 가능하므로 분석시간을 단축할 수 있는 장점이 있다.

2. 회수율 시험

오렌지, 토마토 및 상추에 각각 1ppm 수준으로 46종 농약을 첨가한 후 회수율을 검토한 결과 Table 5와 같은 결과를 얻었다.

오렌지에서 chlorfenvinphos 외 38종이 70~110%의 양호한 회수율을 나타낸 반면 dimethoate, prothiofos 및 carbophenothion는 126~150%로 다소 높게 나타났다. Azinphos-methyl, EPN, pyraclofos 및 pyrazophos는 회수되지 않았다. 토마토의 경우 azinphos-methyl외 40종이 69~114%의 양호한 회수율을 나타낸 반면 carbophenothion, edifenfos, prothiofos, pyraclofos 및 pyridaben이 126~155%로 약간 높게 나타났다. 상추의 경우 azinphos-methyl외 36종이 70~118%의 양호한 회수율을 나타낸 반면 carbophenothion외 8종 농약이 120~140%의 약간 높은 회수율을 나타냈다.

Fig. 2는 부적합의 빈도수가 가장 높은 chlorpyrifos에 대하여 Scan, SIM 및 MS/MS를 동시에 실시한 chromatogram이다. 앞부분에서 유출된 chromatogram은 상기 3가지 기능을 동시에 실행하였으며, 두 번째 chromatogram은 Scan만을, 세 번째 chromatogram은 197, 314의 ion을 선택한 SIM의 결과이

Table 4. Retention time of analytical pesticides by GC-NPD and GC-MS

Compound	GC-NPD	GC-MS
Diphenylamine	11.535	13.71
Fenobucarb	11.552	13.36
Ethoprophos	11.699	13.85
Thiometon	12.677	15.05
Dimethoate	12.849	15.22
Isoprothiolane	13.298	19.59
Terbufos	13.417	15.56
Diazinon	13.720	16.05
Etrimfos	14.075	16.30
Iprobenfos	14.273	16.55
Pirimicarb	14.343	16.51
Phosphamidone	14.686	16.89
Metribuzin	14.707	16.89
Chlorpyrifos-methyl	14.923	16.83
Parathion-methyl	14.931	17.19
Tolclofos-methyl	15.070	17.20
Prometryn	15.289	17.39
Metalaxyl	15.335	17.16
Terbutryn	15.698	17.69
Pirimifos-methyl	15.879	17.60
Malathion	16.190	17.81
Chlorpyrifos	16.458	17.63
Fenthion	16.482	17.90
Parathion	16.589	18.10
Diphenamide	17.234	18.35
Pirimifos-ethyl	17.395	18.29
Fenitrothion	17.581	17.72
Pendimethalin	17.684	18.52
Fipronil	17.802	18.57
Chlorfenvinphos	17.965	18.67
Isofenphos	17.976	18.75
Triadimenol	18.039	18.73
Methidathion	18.415	19.02
Prothiofos	18.677	19.62
Fenamiphos	19.006	19.29
Hexaconazole	19.021	19.42
Flusilazole	19.594	19.65
Ethion	20.378	20.46
Triazophos	20.630	20.61
Carbophenothion	20.777	19.03
Edifenfos	20.861	21.21
EPN	21.919	22.79
Pyraclofos	23.115	26.11
Pyrazophos	23.236	25.65
Azinphos-methyl	22.572	24.22
Pyridaben	23.911	27.31

며, 마지막 chromatogram은 197 ion을 선택 한번 더 fragmentation을 실시한 결과이다. 이와같이 필요에 따라 기지의 한 성분에 대한 정보를 얻고자 할 경우 SIM이나 MS/MS기능을 선택, 낮은 검출한계 치를 얻을 수 있었으며, 또한 선택성이 뛰어나 농약의 존재여부를 명료하게 확인할 수 있었고, 1개의 precursor ion을 MS/MS하여 양호한 스펙트럼을 얻음으로써 미 정제된 시료에서 잔류농약의 정성과 정량분석이 가능하였다.

3. 검출한계 시험

각각의 농약 표준용액을 GC/MS를 이용하여 측정한 결과를 토대로 4개의 mass fragment ion을 선택하고, S/N ratio를 3이상으로 하여 검출한계를 측정한 결과는 Table 6과 같다. 46종 농약 중 chlorpyrifos외 41종의 검출한계는 0.01ppm으로 나타났으며, fipronil, pirimifos-ethyl 및 tolclofos-methyl 3종는 0.01ppm이하로 나타났다. 그러나 parathion은 0.025ppm으로 다소 높게 나타났다.

결 론

GC-NPD에서 분석되는 46종 농약을 상추, 토마토, 오렌지에 첨가하여GC/MS(ion trap)의 SIM 모드를 이용하여 동시분석을 행하였다.

46종 농약을 1ppm수준으로 상추와 토마토에 첨가하여 회수율을 측정한 결과 오렌지에서 chlorfenvinphos외 38종이 70 ~ 110%의 양호한 회수율을 나타낸 반면 dimethoate, prothiofos 및 carbophenothion는 126 ~ 150%로 다소 높게 나타났다. Azinphos-methyl, EPN, pyraclofos 및 pyrazophos는 회수되지 않았다. 토마토의 경우 azinphos-methyl외 40종이 70 ~ 114%의 양호한 회수율을 나타낸 반면 carbophenothion, edifenfos, prothiofos, pyraclofos 및 pyridaben이 126 ~ 155%로 높게 나타났다. 상추의 경우 azinphos-methyl외 36종이 70 ~ 118%의 양호한 회수율을 나타낸 반면 carbophenothion외 8종 농약이 120 ~ 140%의 다소 높은 회수율을 나타냈다.

46종 농약의 검출한계는 fipronil, pirimifos-ethyl 및 tolclofos-methyl 3종은 0.01ppm 미만의 양호한 검출감도를 나타냈고, chlorpyrifos 등 42종의 농약은

Table 5. Recoveries of 46 pesticides from agricultural products

No.	Pesticide	Molecular formula	MW	RT	Target ion	Seb-ion	Recovery(%)±SD		
							Orange	Tomato	Leafy lettuce
1	Aziphos-methyl	$C_{10}H_{12}N_3O_3PS_2$	317.1	24.28	132	160,77,104	-	70.1±3.4	72.5±3.1
2	Carbophenothion	$C_{11}H_{16}ClO_2PS_3$	342.9	21.13	145	85,302,93	150.1±32.8	135.5±10.4	140.4±17.7
3	Chlorfenvinphos	$C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$(E/Z)	359.6	18.66	267	323,269,295	78.9±18.5	74.6±3.6	88.1±18.7
4	Chlorpyrifos	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$	350.6	17.81	314	197,258,286	78.9±13.8	107.7±14.7	93.7±5.2
5	Chlorpyrifos-methyl	$C_7H_7Cl_3NO_3PS$	322.5	16.95	286	288,290,125	80.2±12.1	91.8±12.7	100.2±21.9
6	Diazinon	$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$	304.4	15.85	179	137,304,152	84.1±3.4	70.8±8.3	88.7±10.2
7	Dimethoate	$C_5H_{12}NO_3PS_2$	229.2	14.95	87	93,125,143	126.6±4.1	97.8±2.0	126.2±7.7
8	Diphenamide	$C_{16}H_{17}NO$	239.3	18.12	167	165,239,72	84.7±10.6	84.6±4.4	128.9±15.0
9	Diphenylamine	$C_{12}H_{11}N$	169.2	13.60	169	168,167,170	71.1±7.6	75.1±7.3	75.5±6.0
10	Edifenfos	$C_{14}H_{15}O_2PS_2$	310.4	20.97	310	191,109,186	110.6±21.8	155.0±16.2	127.6±11.1
11	EPN	$C_{14}H_{14}NO_4PS$	323.3	22.74	157	169,185,322	-	114.3±18.1	118.6±1.6
12	Ethion	$C_9H_{22}O_4P_2S_4$	384.5	20.43	231	383,97,203	104.0±2.9	113.0±13.1	102.4±21.8
13	Ethoprophos	$C_8H_{19}O_2PS_2$	242.3	13.82	200	158,97,159	71.2±3.4	71.6±11.7	73.7±8.9
14	Etrimfos	$C_{10}H_{17}N_2O_4PS$	292.3	16.31	292	181,153,277	77.9±0.8	77.0±4.0	75.8±5.8
15	Fenamiphos	$C_{13}H_{22}NO_3PS$	303.4	19.13	303	260,195,243	98.2±12.0	106.9±11.7	97.2±19.8
16	Fenitrothion	$C_9H_{12}NO_5PS$	277.2	17.40	277	260,127,143	100.8±12.1	71.3±2.7	123.4±8.3
17	Fenobucarb	$C_{12}H_{17}NO_2$	207.3	13.21	121	150,91,122	70.5±2.7	74.6±6.6	82.2±9.0
18	Fenthion	$C_{10}H_{15}O_3PS_2$	278.3	17.89	278	245,169,279	101.5±25.9	100.8±21.4	102.2±1.9
19	Fipronil	$C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$	436.0	18.52	367	369,351,420	108.2±19.3	92.7±14.0	105.8±9.1
20	Flusilazole	$C_{16}H_{15}F_2N_3Si$	315.4	19.67	233	155,315,155	70.2±8.8	88.0±18.4	76.2±4.4
21	Hexaconazole	$C_{14}H_{17}Cl_2N_3O$	314.2	19.48	214	216,82,175	83.3±6.6	69.9±8.8	84.6±7.7
22	Iprobenfos	$C_{13}H_{21}O_3PS$	288.3	16.40	204	91,246,288	82.1±14.5	84.9±10.6	98.1±5.8
23	Isofenphos	$C_{15}H_{24}NO_4PS$	345.4	18.46	213	185,255,121	89.7±8.4	98.0±20.9	93.8±21.2
24	Isoprothiolane	$C_{12}H_{18}O_4S_2$	290.4	19.39	118	204,290,189	81.9±6.3	90.7±3.8	70.5±6.3
25	Malathion	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	330.3	17.76	173	127,99,143	82.5±6.6	86.0±13.1	111.5±6.9
26	Metalaxyl	$C_{15}H_{21}NO_4$	279.0	17.27	206	160,234,190	76.9±14.5	79.6±13.0	101.8±18.9
27	Methidathion	$C_6H_{11}N_2O_4PS_3$	302.3	18.93	145	85,93,125	90.9±10.4	74.7±16.8	120.8±24.7
28	Metribuzin	$C_8H_{14}N_4OS$	214.3	16.88	198	199,182,141	70.9±8.3	70.1±6.0	95.6±3.9
29	Parathion	$C_{10}H_{14}NO_5PS$	291.3	18.03	291	109,97,263	99.7±8.5	89.6±14.0	99.5±18.0
30	Parathion-methyl	$C_8H_{10}NO_5PS$	263.2	16.97	263	127,246,288	113.3±15.4	86.4±6.6	100.2±13.5
31	Pendimethalin	$C_{13}H_{19}N_3O_4$	281.3	18.40	252	162,191,209	75.7±14.1	104.5±3.1	86.4±5.8
32	Phosphamidone	$C_{10}H_{19}ClNO_5P$(E/Z)	299.7	16.24	127	264,193,72	89.5±20.6	82.7±5.3	99.7±9.7
33	Pirimicarb	$C_{11}H_{18}N_4O_2$	238.3	16.49	166	238,72,193	87.0±14.5	87.5±3.5	93.3±18.2
34	Pirimifos-ethyl	$C_{13}H_{24}N_3O_3PS$	333.4	18.16	333	318,168,180	77.4±6.1	94.9±18.8	91.5±8.6
35	Pirimifos-methyl	$C_{11}H_{20}N_3O_3PS$	305.3	17.54	290	305,276,180	87.8±31.6	75.2±1.0	86.2±9.7
36	Prometryn	$C_{10}H_{19}N_5S$	241.4	17.33	241	184,226,199	71.6±5.7	95.3±22.8	92.9±2.6
37	Prothiofos	$C_{11}H_{15}Cl_2O_2PS_2$	345.2	19.31	309	267,239,311	127.7±1.4	126.6±23.5	113.1±21.2
38	Pyraclofos	$C_{14}H_{18}ClN_2O_3PS$	360.8	25.94	194	360,138,196	-	134.2±5.9	138.9±5.2
39	Pyrazophos	$C_{14}H_{20}N_3O_5PS$	373.4	25.46	221	265,232,373	-	111.0±13.5	127.7±6.7
40	Pyridaben	$C_{19}H_{25}ClN_2OS$	364.9	27.34	147	309,364,119	99.6±17.8	152.8±29.4	131.5±5.6
41	Terbufos	$C_9H_{21}O_2PS_3$	288.4	15.54	231	203,233,288	70.9±13.6	82.1±18.5	97.6±12.0
42	Terbutryn	$C_{10}H_{19}N_5S$	241.4	17.46	185	241,226,170	94.1±3.9	97.0±7.2	115.1±5.8
43	Thiometon	$C_6H_{15}O_2PS_3$	246.3	14.95	88	60,125,143	74.5±8.8	72.9±2.9	70.1±5.7
44	Tolclofos-methyl	$C_9H_{11}Cl_2O_3PS$	301.1	16.91	265	267,250,268	81.1±14.1	107.9±23.1	117.7±11.9
45	Triadimenol	$C_{14}H_{18}ClN_3O_2$	295.8	18.70	112	128,168,70	74.3±5.4	84.4±16.6	75.9±9.4
46	Triazophos	$C_{12}H_{16}N_3O_3PS$	313.3	20.66	162	172,257,161	106.4±12.1	84.1±11.4	85.5±9.1

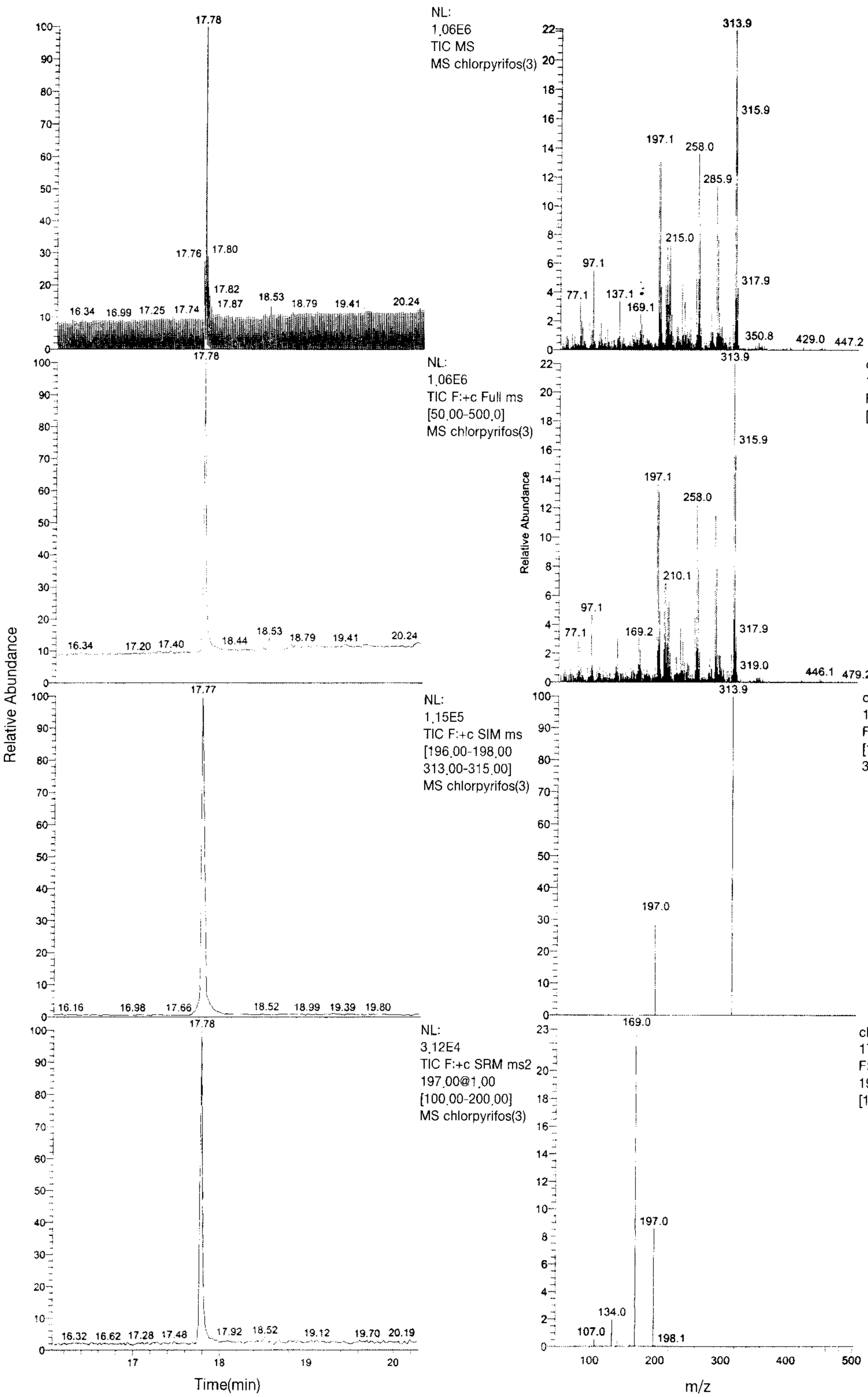

Fig. 2. Mass spectra of full scan, SIM, and mass/mass of chlorpyrifos in GC-MSD

Table 6. Detection limits of 46 pesticides in GC-MSD

Compound	Detection limit(ppm)	Compound	Detection limit(ppm)	Compound	Detection limit(ppm)
Azinphos-methyl	0.01	Fenobucarb	0.01	Pirimicarb	0.01
Carbophenothion	0.01	Fenthion	0.01	Pirimifos-ethyl	〈 0.01
Chlorfenvinphos	0.01	Fipronil	〈 0.01	Pirimifos-methyl	0.01
Chlorpyrifos	0.01	Flusilazole	0.01	Prometryn	0.01
Chloryprifos-methyl	0.01	Hexaconazole	0.01	Prothiofos	0.01
Diazinon	0.01	Iprobenfos	0.01	Pyraclofos	0.01
Dimethoate	0.01	Isofenphos	0.01	Pyrazophos	0.01
Diphenamide	0.01	Isoprothiolane	0.01	Pyridaben	0.01
Diphenylamine	0.01	Malathion	0.01	Terbufos	0.01
Edifenfos	0.01	Metalaxyl	0.01	Terbutryn	0.01
EPN	0.01	Methidathion	0.01	Thiometon	0.01
Ethion	0.01	Metribuzin	0.01	Tolclofos-methyl	〈 0.01
Ethoprophos	0.01	Parathion	0.025	Triadimenol	0.01
Etrimfos	0.01	Parathion-methyl	0.01	Triazophos	0.01
Fenamiphos	0.01	Pendimethalin	0.01		
Fenitrothion	0.01	Phosphamidone	0.01		

0.01ppm의 검출감도를 나타낸 반면 parathion은 0.025ppm으로 다소 낮은 검출 한계를 나타났다.

참 고 문 헌

1. 양환승, 이승찬, 이두형 : 신농약, 청화문화사, p255(1990)
2. Masaru Kawasaki, Tsuyoshi Inoue, Katsuharu Fukuhara, and Sadao Uchiyama : Study on GC/MS(SIM) for determination of carbamate and organonitrogen pesticides in foods with simple clean-up by SPE method, J. Food Hyg. Soc. Japan, 40:5, 382(1999)
3. H. R. Yoon, S. Y. Cho, J. M. Kim, I. B. Yoon, M. K. Park, and J. H. Park : Analysis of multi-component pesticide residues in herbal medicines by GC-MS with electron impact ionization and with positive- and negative-ion chemical ionization, Chromatographia 49:9/10, 525(1999)
4. Joseph Sherma : Pesticides, Anal. Chem., 67:12, 1R(1995)
5. 박성수, 박송자, 표희수, 조정희, 김혜수, 박택규 : GC/MS를 이용한 뇨중 몇가지 농약의 분석, 한국농약과학회지, 4:1, 1(2000)
6. 박만기, 박정일, 윤혜란, 윤인병, 조술연, 황귀서 : 생약 중 잔류 농약의 분석법 : GC/MS에 의한 27종 잔류 규제 농약의 분석, 약학회지, 40:2, 141(1996)
7. Gian Pietro Molinari, Sonia Cavanna, and Barbara Ferroni : Multiresidue method for determination of organophosphorus pesticides in vegetables, Food Additives and Contaminants, 15:5, 510(1998)
8. Yumiko Nakamura, Yasuhide Tonogai, Yukihiro Sekiguchi, Yukari Tsumura, Nobuyuki Nishida, Kazunori Takakura, Mamoru Isechi, Kazuo Yuasa, Munetomo Nakamura, Nobuyuki Kifune, Kohei Yamamoto, Shinji Terasawa, Tatsuyuki Oshima, Masahiro Miyata, Kazumasa Kamakura, and Yoshio Ito : Multiresidue analysis of48 pesticides in agricultural products by capillary gas chromatography,

J. Agric. Food Chem., 42, 2508(1994)
9. Antonio Gelsomino, Beatrix Petrovicova, Simona Tiburtini, Ermenegildo Magnani, and Marcello Felici : Multiresidue analysis of pesticides in fruits and vegetables by gel permeation vhromatography followed by gas chromatography with electron-capture and mass spectrometric detection, Journal of Chromatography A, 782, 105(1997)
10. Wenta Liao, Ton Joe, and William G. Cusick : Multiresidue screening method for fresh fruits and vegetables with gas chromatographic/mass spectrometric detection, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 74:3, 554(1991)
11. Julie Filion, Ralph Hindle, Mario Lacroix, and Jennifer Selwyn : Multiresidue determination of pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography-mass-selective detection and liquid chromatograhpy with fluorescence detection, Journal of AOAC International, 78:5, 1252(1995)
12. Makoto Miyahara, Yutaka Okada, Hisashi Takeda, Gaku Aoki, Akihiko Kobayashi, and Yukio Saito : Multiresidue procedures for the determination of pesticides in food using capillary gas chromatographic, flame photometric, and mass spectrometric techniques, J. Agric. Food Chem., 42, 2795(1994)
13. Hirotaka Obana and Shinjiro Hori : Latest analytical methods for the residual pesticides in foods, J. Toxicol. Environ. Health Japan, 42:1, 1(1996)
14. Robert S. Sheridan and John R. Meola : Analysis of pesticide residues in fruits, vegetables, and milk by gas chromatography/tandem mass spectrometry, Journal of AOAC International, 82:4, 982(1999)
15. E. Lacassie, M. F. Dreyfuss, J. L. Daguet, M. Vignaud, P. Marquet, and G. Lachatre : Multiresidue determination of pesticides in apples and pears by gas chromatography-mass spectrometry, Journal Chromatography A, 805, 319(1998)
16. Masahiro Miyata, Yoshichita Hirahara, Mikako Narita, Mika Kimura, Yoshinori Watanabe, Sumio Ito, Hisashi Takeda, Akihiko Kobayashi, Yasuhide Tonogai, Yumiko Nakamura, Yukari Tsumura, and Tadashi Shibata : Comparison for the simultaneous determination of pesticides residues in foods by GC and GC/MS, 食衛誌, 37:3, 158(1996)
17. Julie Filion : Analyzing 201 pesticides in fruits and vegetables. http://www.chem.agilent.com(1999)