

국내 유통 농산물의 농약 잔류실태 모니터링

김희연 · 윤상현* · 박형준 · 이진하¹ · 곽인신 · 문형실 · 송미례
장영미 · 이명숙 · 박종석 · 이광호

경인지방식품의약품안전청 시험분석센터, ¹대전지방식품의약품안전청 시험분석팀

Monitoring of Residual Pesticides in Commercial Agricultural Products in Korea

Hee-Yeon Kim, Sang-Hyeon Yoon*, Hyoung-Joon Park, Jin-Ha Lee¹, In-Shin Gwak, Hyung-Sil Moon,
Mi-Hye Song, Young-Mi Jang, Myoung-Sook Lee, Jong-Seok Park, and Kwang-Ho Lee

Center for Food and Drug Inspection, Gyeongin Regional Korea Food and Drug Administration

¹Test and Analytical Team, Daejeon Regional Korea Food and Drug Administration

Abstract We tested for residual pesticide levels in agricultural products purchased from 5 provinces within the middle region of Korea during 2006. A total of 488 samples of 23 different types of agricultural products were analyzed by GC/MS, GC-NPD, and LC/MS/MS. We used multi-analysis methods to analyze for 231 different pesticide types; a single analysis method was used for methamidophos, acephate, and pymetrozine. Among the selected agricultural products, residual pesticides were detected in 92 samples (18.9%), of which 9 samples (1.9%) exceeded the Korea Maximum Residue Limits (MRLs). We detected pesticide residue in more than 50% of the pepper leaf and Welsh onion samples. For the Welsh onions, 16 among the 30 analyzed samples contained pesticide residue, and 4 samples exceeded the Korea MRLs. Among the 234 kinds of pesticides we tested for, 42 were detected, and 21 of them were detected more than twice. Six pesticide residue types, including cypermethrin, iprodione, fludioxonil, ethoprophos, flutolanil, and lufenuron, exceeded the MRLs. No residual pesticides were detected in 396 of the samples (81.1%), and the residual pesticide levels in 83 samples (17.0%) were lower than the Korea MRLs, indicating that 98.1% of the samples were relatively safe.

Key words: pesticides, monitoring, agricultural products

서 론

병충해 및 잡초 등을 효과적으로 제거하기 위해 합성된 유기화합물인 농약은 현대 농업에서 농산물의 생산량 증대에 중요한 역할을 하여왔고, 농작물 재배에서 필수불가결한 자재로 사용되어져 왔다. 최근에는, 농약의 독성에 의한 환경오염 등을 방지하기 위해 미생물농약 등의 다양한 대안이 제시되고 있으나(1-4), 병해충 및 잡초 방제에 화학농약보다 더 저렴하면서도 효율적인 기술의 개발은 아직 미미한 수준이다.

농약은 식량의 안정적 생산을 위해 사용하고 있는 필수자재이기 때문에 그의 사용목적을 달성할 수 있도록 사용을 허가하고 있으나, 농약의 오남용을 방지하여 국민건강에 피해를 주지 않도록 각 농약별 사용량, 사용 횟수, 수확기에 따른 살포 횟수 및 시기 등에 관한 농약안전시용기준과 농약의 최대잔류허용기준을 설정하여 사용방법과 사용량을 엄격히 규제하고 있다(5-6).

세계 각국은, 지속적인 모니터링 검사 및 감시를 실시하여 잔류농약 오염실태 및 그 추이 변화를 파악하고, 그 결과를 식품정책의 기초 자료로 활용하고 있으며, 농약이 최대잔류허용기준 이상으로 잔류하고 있는 농산물을 폐기시킴으로써 유통농산물의 안전성을 보장하고 있다. 미국의 모니터링 사업은 FDA 주관으로 1987년부터 현재까지 운용되고 있으며 국내에서 생산되는 농산물과 가공식품뿐만 아니라 수입품에 대해서도 모니터링을 실시하여 매년 보고서를 공개함으로써 유통농산물의 안전성을 보장하고 있다(7-8). EU의 경우 각 회원국별로 자체적으로 모니터링을 실시하여 최종결과를 발표하고 있으며, EU 회원국들이 공동으로 참여하는 모니터링을 실시함으로써 안전성을 확보하고 있다(9-10). 일본은 국립의약품식품위생연구소 외에 지방위생연구소 등 20여 기관의 협력을 얻어 전국적인 식품중의 잔류농약 실태 조사를 실시하여 농약의 안전성과 잔류허용기준설정 등의 일을 수행하고 있다(11).

우리나라는 1968년부터 잔류농약 모니터링을 실시하였으며 1988년 9월 처음으로 17종 농약에 대한 잔류허용기준을 설정한 이후 18차례에 걸쳐 농약의 잔류허용기준을 신설, 개정함으로써 현재 총 370종의 농약성분에 대하여 농산물의 농약잔류허용기준을 설정하여 관리하고 있다(6). 식품의약품안전청(KFDA)은 검출이력이 있거나 집중관리가 필요한 225종의 농약을 수입 농산물의 무작위 검사항목으로 분류하여 관리하고 있으며, 이를 토대로 2001년부터 매년 잔류농약 모니터링 사업을 실시하고 그 결과를 식품위생정

*Corresponding author: Sang-Hyeon Yoon, Hazard Analysis Team, Center for Food and Drug Inspection, Gyeongin Regional Korea Food and Drug Administration, Juan-1dong, Nam-gu, Incheon 402-835, Korea

Tel: 82-32-442-4620

Fax: 82-32-442-4622

E-mail: xanga@kFDA.go.kr

Received February 12, 2007; accepted April 11, 2007

책에 반영하고 있다. 또한 농약의 검출빈도가 높은 농산물을 관련 기관에 그 결과를 통보하여 농민들이 농약사용에 있어 농약안전 사용기준을 준수하도록 지도, 계몽활동을 요청하고 있다(12-16).

농약을 분석하기 위한 방법은, 1990년대 이후 분석 장비의 급속한 발달로 식품중의 잔류농약 검출한계가 낮아지면서 농약 단성분 분석법만 아니라 동시 다성분 분석법의 혁신적 개선이 뒤따랐으며(17-19), 식품의약품안전청(KFDA)에서도 동시 다성분 분석법을 이용하여 225종의 농약에 대해 수입농산물 및 유통농산물에 대한 농약 잔류량 검사를 시행하고 있다.

본 연구는 시중에 유통 중인 농산물을 대상으로 동시 다성분 분석 가능 농약 231종 및 methamidophos, acephate, pymetrozine 등 234종의 농약을 대상으로 농약의 잔류실태를 조사하였다. 대상 시료는 식품공전에 분류되어 있는 곡류, 과실류, 채소류 및 견과류 등 주요 농산물을 대상으로 하였으며, 이를 통하여 축적된 자료를 토대로 재배자의 농약 적정사용을 유도하여 안전한 식품이 유통될 수 있도록 하며, 안전성 평가자료 및 농약 잔류기준 설정 시 기초 자료로 활용함으로써 국내 농산물의 잔류농약에 대한 안전성을 확보할 뿐 아니라 선진국의 생산 이력제에 대응하는 수출농산물의 안전성 확보에도 기여하고자 하였다.

재료 및 방법

시료

2006년 조사대상 시료는 23종이며 3-10월에 걸쳐 서울, 인천, 경기, 강원, 충북지역에서 유통 중인 농산물을 지역당 1-2 kg씩 2-3회 구입하여 총 488건의 시료에서 잔류농약을 분석하였다. 농산물의 최종 유통단계인 재래시장 및 대형마트 등에서 구매하였고, 구입 즉시 신속하게 운반하여 24시간 이내에 전처리 과정을 수행하였다. 구입지역, 시료 및 시료 수는 Table 1과 같다.

시약 및 기구

시료 내 잔류 농약의 추출을 위한 시약으로는 아세톤(acetone, Fisher Scientific, Pittsburgh, PA, USA), 염화메틸렌(dichloromethane, Merck, Haar, Germany), 석유에테르(petroleum ether, Merck), 무수 황산나트륨(sodium sulfate anhydrous, Duksan, Ansan, Korea) 그리고 염화나트륨(sodium chloride, Duksan)를 사용하였으며, 농축은 감압농축기 (Laboratory 4000, Heidolph, Kelheim, Germany)를 이용하였다. 농약성분은 GC/MS 및 LC/MS/MS에서 동시분석이 가능한 231종과 methamidophos, acephate, pymetrozine 등 234종을 대상으로 하였으며, 농약 표준품은 순도가 확인된 Chem Service, Inc(West Chester, PA, USA), Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany) 또는 AccuStandard(New Haven, CT, USA)의 제품을 사용하였다. 표준원액 및 표준용액은 각각의 농약 표준품을 아세톤(GC/MS 분석 대상 농약) 또는 메탄올(LC/MS/MS 분석 대상 농약)에 1,000 ppm으로 녹여 표준원액을 제조하고, 이 표준원액을 농도가 5 ppm이 되도록 희석하여 사용하였다.

시료의 전처리

231종 동시 다성분 분석 가능 잔류농약의 분석을 위해, 시료를 homogenizer로 균질화 한 후 그중 40 g을 아세톤 100 mL와 섞어 3분간 격렬히 진탕하고 여과하였다. 분리된 여과액을 분액여두에 옮겨 석유에테르 50 mL, 염화메틸렌 50 mL, 포화식염수 20 mL을 넣어 진탕하고 수용액 층을 버린 후, 유기용매 층을 무수황산나트륨으로 탈수 및 여과하였다. GC/MS 분석을 위해 여과된 유기용매 층을 35-40°C에서 감압 농축하고 아세톤에 녹여 최종부피

Table 1. Distribution of samples according to their sampling provinces

Commodity	Number of samples according to sampling provinces					
	Seoul	Kyunggi	Incheon	Kang-won	Chung-buk	Sum
Sweet Potato	8	6	3	3	3	23
Eggplant	8	7	3	3	4	25
Bracken	7	6	3	2	3	21
Pepper Leaves	6	3	3	2	2	16
Chard	9	7	3	3	3	25
Perilla leaves	10	6	3	3	3	25
Carrot	9	6	3	3	3	24
Bonnet bellflower	5	5	3	3	3	19
Acorn	2	0	0	1	1	4
Strawberry	2	2	1	0	0	5
Pear	9	6	3	3	3	24
Barley	8	6	3	3	3	23
Peach	7	7	4	3	3	24
Watermelon	4	4	4	3	3	18
Shinsuncho	8	5	3	3	3	22
Rice	8	6	3	3	3	23
Crown Daisy	11	6	3	3	3	26
Cabbage	8	6	3	3	3	23
Red Mustard	7	5	3	3	2	20
Welsh onion	10	9	4	3	4	30
Chamnamul	9	6	3	3	3	24
Chwinamul	7	6	3	2	3	21
Red Bean	8	6	3	3	3	23
Sum	170	126	67	61	64	488

가 4 mL이 되도록 하였다. LC/MS/MS 분석을 위해서는 감압 진조된 유기용매 층을 메탄올에 녹여 최종부피가 4 mL이 되도록 하였다. methamidophos, acephate 및 pymetrozine의 시료 전처리는 식품공전(6)에 제시된 방법에 의해 실시하였다.

기기분석조건

231종의 동시 다성분 분석 가능 농약 중 iprodion 등 192 항목은 Choi 등(20)의 방법에 의해 GC/MS를 이용하여 스크리닝을 실시하였으며, 검출된 농약에 대해서는 FID, NPD 또는 ECD가 장착된 GC를 이용하여 정량을 하였다. Fipronil, pymetrozine 등 40 개 항목은 LC/MS/MS를 이용하여 스크리닝 및 정량을 하였으며, methamidophos와 acephate는 GC-NPD를 이용하여 분석하였다.

GC/MS: Gas chromatograph(GC)는 CP8400 autosampler와 CP1177 injector가 부착된 CP3800(Varian, Palo Alto, CA, USA)를 사용하였다. 분석용 칼럼은 CP-8132 Rapid-MS 칼럼 (10 m × 0.53 mm, DF 0.25 μm, 5%-ph/95%-MeSi, Wide-Bore, Varian)를 사용하였다. Wide-Bore 칼럼을 사용하면서도 진공도 (~10⁻⁶ torr)를 유지하기 위해 GC 주입구와 칼럼 사이에 Restrictor (Narrow Bore Fused Silica Tubing, 0.6 m × 0.1 mm, Varian)를 사용하였다. 주입구 온도는 280°C, 주입량은 1 μL(split ratio 20 : 1) 이었으며 이동상으로는 헬륨(99.9995%+)을 사용하였고 유속은 1.2 mL/min으로 하였다. 오븐온도는 60°C에서 1분 30초 동안 유지하고, 280°C까지 분당 18°C의 속도로 승온 한 후 1분간 등온 시키

는 조건을 사용하였다. GC와 연결된 Mass Spectrometric Detector (MSD)는 Saturn2200(Varian)을 사용하였다. EI(electron ionization) mode에서, Scan time은 0.7 sec, emission current는 20 uamp이었으며 ionization time은 25 msec이었다. Ion trap, manifold, transfer line의 온도는 각각 230, 120, 220°C로 하였다.

LC/MS/MS: Liquid chromatograph(LC)는 Prostar(Varian)를 사용하였다. Cadenza CD-C18칼럼(ID 2 mm, Length 75 mm, Imtakt, Japan)을 사용하였으며 이동상으로는 0.1% 개미산(formic acid)과 20 mM 초산암모늄(ammonium acetate)의 첨가된 85% 메탄올을 사용하였다. 유속은 분당 0.25 mL이었으며 단일농도구매로 하였다. LC와 연결된 tandem mass spectrometric detector(MS/MS)는

Varian사의 1200L 모델을 사용하였다. MRM(multiple reaction monitoring) 방법을 이용하였으며, 각 농약별 분석 조건은 Table 2에 정리하였다. Drying gas는 20 psi의 질소를 사용하였고 collision gas로는 2.0 torr의 아르곤(positive) 또는 air(negative)를 사용하였다.

GC: Methamidophos와 acephate의 분석을 위해 NPD 검출기와 CP-8400 autosampler가 장착된 CP-3800(Varian)을 사용하였다. 분석용 칼럼은 CP-Sil 5CB 칼럼($15\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$, Varian)을 사용하였다. 주입구 온도는 280°C, 주입량은 1 μL (split ratio 10 : 1)이었으며, 오븐 온도는 50°C에서 1분 동안 유지하고, 280°C 까지 분당 30°C의 속도로 승온 한 후 5분간 등온 시키는 조건을 사용하였다.

Table 2. Multiple reaction monitoring (MRM) conditions for LC/MS/MS

Pesticides	MW	Ion type	Parent ion			Daughter ion (Collision energy, eV)			
tricyclazole	189	$\text{M}+\text{H}^+$	+190	\rightarrow 163	(-19.0)	\rightarrow 136	(-29.0)	\rightarrow 109	(-36.5)
pymetrozine	217	$\text{M}+\text{H}^+$	+218	\rightarrow 105	(-14.0)	\rightarrow 78	(-32.0)		
methabenzthiazuron	221	$\text{M}+\text{H}^+$	+222	\rightarrow 150	(-30.0)	\rightarrow 124	(-25.0)	\rightarrow 165	(-7.5)
acetamiprid	222	$\text{M}+\text{H}^+$	+223	\rightarrow 126	(-22.0)	\rightarrow 56	(-12.5)	\rightarrow 99	(-39.0)
ethiofencarb	225	$\text{M}+\text{H}^+$	+226	\rightarrow 107	(-11.0)	\rightarrow 169	(-4.0)	\rightarrow 77	(-34.0)
oxamyl	219	$\text{M}+\text{Na}^+$	+242	\rightarrow 72	(-14.0)	\rightarrow 242	(-4.0)	\rightarrow 90	(-5.5)
forchlorfenuron	247	$\text{M}+\text{H}^+$	+248	\rightarrow 129	(-13.0)	\rightarrow 155	(-11.0)	\rightarrow 94	(-12.5)
clothianidin	249	$\text{M}+\text{H}^+$	+250	\rightarrow 169	(-13.0)	\rightarrow 132	(-10.5)	\rightarrow 113	(-25.5)
thiacloprid	252	$\text{M}+\text{H}^+$	+253	\rightarrow 126	(-13.0)	\rightarrow 90	(-31.5)	\rightarrow 99	(-31.5)
vamidothion	287	$\text{M}+\text{H}^+$	+288	\rightarrow 146	(-10.0)	\rightarrow 118	(-20.0)	\rightarrow 288	(-4.0)
thiamethoxam	291	$\text{M}+\text{H}^+$	+292	\rightarrow 211	(-9.0)	\rightarrow 181	(-13.5)	\rightarrow 132	(-13.5)
cyazofamid	324	$\text{M}+\text{H}^+$	+325	\rightarrow 108	(-13.0)	\rightarrow 325	(-4.0)	\rightarrow 261	(-6.5)
azafenidin	337	$\text{M}+\text{H}^+$	+338	\rightarrow 302	(-10.0)	\rightarrow 264	(-26.0)	\rightarrow 338	(-5.5)
boscalid	342	$\text{M}+\text{H}^+$	+343	\rightarrow 307	(-15.5)	\rightarrow 140	(-16.5)	\rightarrow 272	(-31.5)
thiodicarb	354	$\text{M}+\text{H}^+$	+355	\rightarrow 88	(-11.0)	\rightarrow 163	(-6.0)	\rightarrow 108	(-14.5)
flumioxazine	354	$\text{M}+\text{H}^+$	+355	\rightarrow 327	(-25.0)	\rightarrow 355	(-4.0)	\rightarrow 299	(-46.0)
cinosulfuron	413	$\text{M}+\text{H}^+$	+414	\rightarrow 183	(-12.0)	\rightarrow 157	(-23.0)	\rightarrow 121	(-27.0)
pyrimethanil	199	$\text{M}+\text{H}^+$	+200	\rightarrow 107	(-7.5)	\rightarrow 82	(-23.5)	\rightarrow 80	(-26.0)
diuron	232	$\text{M}+\text{H}^+$	+233	\rightarrow 72	(-10.0)	\rightarrow 46	(-7.0)	\rightarrow 233	(-4.0)
fenothiocarb	253	$\text{M}+\text{H}^+$	+254	\rightarrow 72	(-12.0)	\rightarrow 160	(-6.0)	\rightarrow 254	(-4.0)
imazalil	296	$\text{M}+\text{H}^+$	+297	\rightarrow 159	(-19.5)	\rightarrow 255	(-14.0)	\rightarrow 176	(-17.0)
clofentezine	302	$\text{M}+\text{H}^+$	+303	\rightarrow 138	(-10.0)	\rightarrow 102	(-28.0)	\rightarrow 120	(-25.5)
diflubenzuron	310	$\text{M}+\text{H}^+$	+311	\rightarrow 158	(-13.0)	\rightarrow 141	(-30.0)	\rightarrow 181	(-12.0)
pyriproxyfen	321	$\text{M}+\text{H}^+$	+322	\rightarrow 96	(-12.0)	\rightarrow 185	(-18.5)	\rightarrow 119	(-27.0)
fenbuconazole	336	$\text{M}+\text{H}^+$	+337	\rightarrow 125	(-21.5)	\rightarrow 70	(-14.0)	\rightarrow 194	(-12.5)
tebufenozone	352	$\text{M}+\text{H}^+$	+353	\rightarrow 133	(-18.0)	\rightarrow 297	(-6.0)	\rightarrow 105	(-46.0)
oxaziclofeneone	375	$\text{M}+\text{H}^+$	+376	\rightarrow 190	(-19.5)	\rightarrow 376	(-10.0)	\rightarrow 161	(-32.0)
teflubenzuron	380	$\text{M}+\text{H}^+$	+381	\rightarrow 158	(-11.0)	\rightarrow 141	(-28.5)	\rightarrow 198	(-9.5)
dinocap	364	$\text{M}+\text{NH}_4^+$	+382	\rightarrow 86	(-6.0)	\rightarrow 69	(-4.0)		
pyraclostrobin	387	$\text{M}+\text{H}^+$	+388	\rightarrow 194	(-8.0)	\rightarrow 163	(-17.5)	\rightarrow 296	(-11.0)
dimethomorph	387	$\text{M}+\text{H}^+$	+388	\rightarrow 301	(-15.0)	\rightarrow 165	(-27.5)	\rightarrow 139	(-29.5)
trifloxystrobin	408	$\text{M}+\text{H}^+$	+409	\rightarrow 186	(-13.5)	\rightarrow 206	(-11.5)	\rightarrow 145	(-39.5)
pyrazolate	438	$\text{M}+\text{H}^+$	+439	\rightarrow 173	(-14.0)	\rightarrow 91	(-26.5)	\rightarrow 155	(-14.5)
hexaflumuron	460	$\text{M}+\text{H}^+$	+461	\rightarrow 158	(-27.5)	\rightarrow 141	(-30.0)	\rightarrow 113	(-45.5)
flufenoxuron	488	$\text{M}+\text{H}^+$	+489	\rightarrow 158	(-15.0)	\rightarrow 141	(-28.5)	\rightarrow 489	(-4.5)
lufenuron	510	$\text{M}+\text{H}^+$	+511	\rightarrow 158	(-13.0)	\rightarrow 141	(-29.0)	\rightarrow 328	(-12.0)
methomyl	162	$\text{M}+\text{H}^+$	+163	\rightarrow 88	(-7.0)	\rightarrow 106	(-9.0)	\rightarrow 65	(-7.5)
aldicarb	190	$\text{M}+\text{Na}^+$	+213	\rightarrow 89	(-14.0)	\rightarrow 158	(-7.5)	\rightarrow 89	(-16.0)
fluazinam	464	$\text{M}-\text{H}^+$	-463	\rightarrow 416	(+17.0)	\rightarrow 398	(+13.5)	\rightarrow 334	(+44.0)
fipronil	436	$\text{M}-\text{H}^+$	-435	\rightarrow 330	(+12.0)	\rightarrow 250	(+23.0)	\rightarrow 183	(+36.5)
flusulfamide	414	$\text{M}-\text{H}^+$	-413	\rightarrow 170	(+34.0)	\rightarrow 349	(+18.5)	\rightarrow 312	(+18.5)

Table 3. Recovery ratios of pesticides analysed by GC and GC/MS

No. ^{a)}	Pesticide	Recovery (%)	No.	Pesticide	Recovery(%)
39	methamidophos	86.3	174	formothion	87.9
21	dichlorvos	89.3	265	dimethenamid	98.5
24	dichlobenil	102.3	177	phosphamidon	87.2
34	mevinphos	94.9	132	chlorpyrifos methyl	92.5
73	acephate	70.7	187	propanil	84.2
6	nitrapyrin	93.0	72	acetochlor	102.0
269	metolcarb	64.7	44	metribuzin	93.0
272	molinate	95.2	202a	heptachlor	93.8
104	isoprocarb	76.0	139	tolclofos-methyl	95.6
136	tecnazene	91.3	155	parathion-methyl	74.8
93	omethoate	74.8	62	vinclozolin	89.8
216	fenobucarb	94.6	78	alachlor	98.9
191	propoxur	89.6	111	carbaryl	97.7
27	diphenylamine	101.0	38	metalaxyl	98.8
224	cymoxanil	84.2	184	prometryn	92.5
86	ethoprophos	87.8	120c	methyl pentachlorophenylsulfide	98.8
84	ethalfluralin	83.6	266	dithiopyr	94.3
130	chlorpropham	100.1	162	fenitrothion	95.6
52	bendiocarb	92.8	196	pirimiphos-methyl	87.6
148	trifluralin	79.6	134	terbutryn	92.9
110	cadusafos	96.3	304	probenazole	95.4
58a	BHC,alpha-	101.8	36	methiocarb	94.5
173	phorate	93.2	22	dichlofuanid	118.1
47	monocrotophos	81.3	30	linuron	81.7
108	thiometon	90.8	217	dimethylvinphos	89.1
23	dicloran	82.5	250	esprocarb	95.8
256	fluoroimide	102.8	76a	aldrin	99.1
14	dimethoate	86.1	56	bromacil	84.1
120a	quintozone	85.8	40	metolachlor	91.2
114	carbofuran	92.8	178	phoxim	95.1
58b	BHC,beta-	111.6	32	malathion	96.3
64	simazine	90.3	298	thiazopyr	92.0
58c	BHC,gamma-	107.5	131	chlorpyrifos	98.8
222	mepanipyrim	65.8	168	fenthion	91.8
294	terbutylazine	93.6	153	parathion	97.1
135	terbufos	95.5	307	fthalide	92.0
313	pyroquilon	84.2	220	diethofencarb	86.4
125	chlorothalonil	97.5	142	triadimefon	94.1
177	phosphamidon	87.2	310	flufenacet	94.1
8	diazinon	98.5	297	tetraconazole	85.4
15	disulfoton	95.9	28	diphenamid	92.2
58d	BHC,delta-	106.3	235	fosthiazate	88.1
289	isazofos	93.0	197	pirimiphos-ethyl	87.5
144	triallate	94.0	202b	heptachlor epoxide	101.0
88	etrimfos	98.5	163	pendimethalin	71.8
120b	pentachloroaniline	95.0	225	cyprodinil	92.4
205	iprobenfos	82.7	169	penconazole	87.5
333	tebupirimfos	93.1	138	tolylfluanid	107.6
195	pirimicarb	93.5	103	isofenphos	91.8
41	metobromuron	80.2	118	captan	80.3
82	ethiofencarb	92.8	129	chlorfenvinphos	85.8

^{a)}Registration number in Korea Food Code.

Table 3. (Continued)

No.	Pesticide	Recovery (%)	No.	Pesticide	Recovery (%)
170	phenthoate	86.0	192	propiconazole	83.3
322	dimepirerate	96.7	314	pyriminobac-methyl	85.3
37	mecarbam	93.6	199	hexazinone	84.7
179	folpet	72.2	295	thenylchlor	86.8
185	procymidone	92.1	241	nuarimol	83.8
141	triadimenol	74.9	133	tebuconazole	74.2
126a	chlordanate-trans	92.1	117	captafol	83.8
107	chinomethionat	90.2	25	diclofop-methyl	84.1
45	methidathion	67.1	189	propargite	85.3
149	triflumizole	99.7	316	pyributicarb	86.9
12c	DDE,2,4'-	96.9	258	pyridaphenthion	79.8
90a	endosulfan,alpha-	120.0	176	phosmet	92.5
126b	chlordanate-cis	92.0	106	EPN	88.0
156	paclobutrazol	86.6	57	bromopropylate	80.4
275	butachlor	89.1	274	benzoximate	63.9
4	napropamide	88.6	61	bifenthrin	93.3
211	prothifos	89.9	19	dicofo	96.3
159	fenamiphos	75.3	43	methoxychlor	80.2
309	flutolanil	99.7	240	fenoxycarb	87.2
76b	dieldrin	101.5	251	etoxazole	90.2
306	pretilachlor	88.4	171	fenpropathrin	87.6
204	isoprothioran	87.2	282	anilofos	89.3
190	profenofos	90.1	210	fenazaquin	89.3
238	fludioxonil	84.9	60	bifenox	74.4
200	hexaconazole	79.5	208	tebufenpyrad	90.5
12d	DDE,4,4'-	97.2	330	indanofan	76.5
12a	DDD,2,4'-	110.0	137	tetradifon	90.9
94	oxadiazon	97.5	175	phosalone	82.6
115	carboxin	87.3	75	azinphos-methyl	88.6
31	myclobutanil	90.6	300	pentoxazone	85.1
180	flusilazole	94.7	270	mefenacet	89.1
97	oxyfluorfen	90.5	279	cyhalofop-butyl	86.9
91	endrin	94.5	158	fenarimol	88.2
230	kresoxim-methyl	90.5	68	cyhalothrin	88.0
226	ciproconazole	79.5	193	pyrazophos	91.7
206	chlorfenapyr	86.9	285	acrinathrin	87.8
340	fenoxanil	77.7	213	pyraclofos	76.0
124	chlorbenzilate	87.3	157	permethrin	83.3
167	fensulfothion	69.1	59	bitertanol	69.5
314	pyriminobac-methyl	85.3	214	pyridaben	90.2
13a	DDT,2,4'-	98.3	186	prochloraz	74.2
12b	DDD,4,4'-	105.3	67	cyfluthrin	81.7
95	oxadixyl	81.6	119	quizalofop-ethyl	79.1
83	ethion	84.3	182	flucythrinate	86.4
244	mepronil	74.8	66	cypermethrin	84.7
143	triazophos	83.3	315	pyrimidifen	74.7
90c	endosulfan sulfate	95.2	164	fenvalerate	79.9
113	carbophenothion	81.0	181	fluvalinate	76.8
80	edifenphos	83.6	290	indoxyacarb	76.8
5	norflurazon	82.6	9	deltamethrin	74.6
301	fenhexamid	65.8	234	fenpyroximate	86.8
13b	DDT,4,4'-	83.5	253	imibenconazole	68.0

Table 4. Recovery ratios of pesticides analysed by LC/MS/MS

No. ^{a)}	Pesticide	Recovery (%)	No.	Pesticide	Recovery (%)
227	acetamiprid	83.5	262	hexaflumuron	61.3
77	aldicarb	81.3	100	imazalil	72.8
327	azafenidin	87.8	242	lufenuron	98.0
323	boscalid	72.6	243	methabenzthiazuron	107.0
280	cinosulfuron	90.2	35	methomyl	97.3
123	clofentezine	83.0	96	oxamyl	100.3
332	clothianidin	80.9	329	oxaziclomefone	86.5
325	cyazofamid	84.1	345	pyraclostrobin	86.9
29	diflubenzuron	74.2	344	pyrazolate	91.7
218	dimethomorph	81.9	259	pyrimethanil	106.4
11	dinocap	92.5	236	pyriproxyfen	86.2
16	diuron	96.5	207	tebufenozone	87.9
165	fenbuconazole	71.5	209	teflubenzuron	92.6
263	fenothiocarb	104.6	338	thiacloprid	85.8
215	fipronil	88.3	337	thiamethoxam	79.3
239	fluazinam	83.0	151	thiodicarb	94.1
212	flufenoxuron	95.0	232	tricyclazole	82.0
342	flumioxazine	81.7	335	trifloxystrobin	86.9
308	flusulfamide	89.1	48	vamidothion	67.5
303	forchlorfenuron	85.5	237	pymetrozine	74.8

^{a)}Registration number in Korea Food Code.

결과 및 고찰

회수율

농약을 배추에 첨가하여 각 농약의 회수율을 시험한 결과 61.3~120.0%의 회수율을 나타내었다(Table 3, Table 4).

잔류농약 실태분석

2005년 모니터링에서 부적합 수준의 농약이 검출되었던 농산물 8종(고춧잎, 참나물, 균대, 취나물, 신선초, 쪽파, 깻잎, 적겨자)을 포함하여 23종 488건의 농산물을 대상으로 잔류농약 모니터링을 실시하였다. 국내 각 지역에서 유통 중인 농산물의 실태를 파악하기 위한 것이므로, 샘플수거 시 농산물의 국산 또는 수입 여부 및 생산지는 고려하지 않았다. 동시 다성분 분석 가능 농약 231종 및 단성분 분석 농약 3종(methamidophos, acephate, pymetrozine)에 대한 모니터링 결과는 Table 5와 같다.

유통농산물 23종 중 보리와 도토리를 제외한 21종의 농산물에 농약이 잔류하였으며 이중 6종의 농산물에서 농약 잔류허용기준을 초과하였거나 농산물에 사용등록이 되지 않은 농약을 사용하여 농약잔류 잡정허용기준을 초과하였다. 초과 대상농산물은 쪽파 4건 및 취나물, 신선초, 고춧잎, 쑥갓, 팥 각 1건 등 모두 9건 이었다. 이들 6종의 농산물 중, 쑥갓, 취나물, 신선초, 고춧잎 등 4종이 엽채류로서 대부분을 차지하였으며 그 외 쪽파 및 팥이 기준을 초과하였다. 특히 고춧잎은 16건 중 10건에서 농약이 검출되어 검출률 62.5%로 최고의 검출율을 나타내었다. 전체적으로는 488건의 유통농산물 중 92건에서 농약이 검출되어 18.9%의 검출율을 나타내었다. 이러한 결과는 2001년 12.2%, 2002년 8.8%, 2003년 16.8%, 2004년 11.8%, 2005년 5.0%의 식품의약품안전청(KFDA) 잔류농약 모니터링 결과(12-16)와 비교시 농약의 검출율이 상당히 높게 나타난 것을 알 수 있다. 이는 올해 모니터링이 GC/MS 및 LC/MS/MS 등을 사용하여 검출한계를 낮출 수 있었기 때문으로 보인다. 실제 검출량 데이터에서도 전체 92건의 농산물

에서 확인된 139건의 검출사례 중 24건이 0.01 ppm 미만의 양으로서 GC-FID등 기존의 활용장비로는 메트릭스 간섭에 의해 검출 확인이 쉽지 않은 수준이었다.

잔류허용기준 또는 잡정허용기준을 초과한 농산물은 전체 488건 중 9건으로 1.9%의 비율을 나타내었다. 이전의 식품의약품안전청(KFDA) 모니터링 결과는 2001년 0.8%, 2002년 4.2%, 2003년 1.2%, 2004년 3.2%, 2005년 1.8%로서(12-16), 다소 변동 폭이 큰 것을 알 수 있는데, 이는 식품의약품안전청(KFDA)의 모니터링 계획에 의해 매년 대상 농산물의 종류와 조사건수 등이 다르기 때문에, 단순히 수치상으로 비교하는 것은 유의성이 없어 보이나, 여전히 농산물에 사용등록이 되지 않은 농약을 사용하는 경우가 빈번하여 농민들의 농약안전사용기준 준수를 위한 교육이 절실히 할 수 있었다. 그리고 올해 조사연구사업에서 잔류농약이 허용기준치를 초과한 농산물인 고춧잎과 신선초는 2004년 및 2005년 모니터링에서도 잔류허용기준을 초과한 농산물로 지속적인 관리가 필요한 것으로 나타났다(15-16).

한편, 미국 FDA의 자국 농산물 모니터링 결과를 보면 2002년 농약 검출율이 33.7%, 부적합율은 0.8%였고, 2003년에는 검출율이 34.9%, 부적합율은 2.4%로 보고한 바 있다(7-8). EU(유럽연합)는 신선식품, 채소류, 과실류, 곡류 등에 대한 모니터링 결과, 2003년의 경우 농약 검출율이 43.8% 이었으며 이중 5.4%가 잔류기준을 초과하였고, 2004년에는 검출율이 46.6%이며 5.0%가 잔류기준을 초과하였다고 보고하였다(9-10).

지역별 잔류농약 검출현황은 Fig. 1과 같으며 서울 및 강원의 검출율이 비교적 높았고, 경기북부의 검출율이 상대적으로 낮았다. 농약별 검출현황을 보면, 총 234종의 농약 중 42종의 농약이 1회 이상 검출되었으며, 그 중 21종의 농약은 2회 이상 검출되었다. 검출된 농약은 Table 6과 같다. 18회 검출로 가장 많이 검출된 cypermethrin은 전년도 모니터링 사업 중 검출 이력이 없었던 농약으로 올해 새롭게 부각되었다. Cypermethrin은 농약 허용기준수가 81개로서 식품공전에 등재된 농약 중 기준 설정수가 가

Table 5. Summary of pesticide residues monitoring in agricultural products

Commodity	No. Samples analyzed	No. Samples with residues (% ratio)	No. Samples with residues above MRLs ^{a)} (% ratio)
Sweet potato	23	1 (4.3)	- ^{b)}
Eggplant	25	3 (12.0)	-
Bracken	21	2 (9.5)	-
Pepper leaves	16	10 (62.5)	1 (6.3)
Chard	25	4 (16.0)	-
Perilla leaves	25	7 (28.0)	-
Carrot	24	3 (12.5)	-
Bonnet bellflower	19	1 (16.0)	-
Acorn	4	0 (0.0)	-
Strawberry	5	2 (40.0)	-
Pear	24	1 (4.2)	-
Barley	23	0 (0.0)	-
Peach	24	7 (30.4)	-
Watermelon	18	1 (5.6)	-
Shinsuncho	22	5 (22.7)	1 (4.6)
Rice	23	3 (13.6)	-
Crown daisy	26	6 (23.1)	1 (3.9)
Cabbage	23	4 (17.4)	-
Red mustard	20	4 (20.0)	-
Welsh onion	30	16 (53.3)	4 (13.3)
Chamnamul	24	5 (20.8)	-
Chwinamul	21	6 (28.6)	1 (4.8)
Red bean	23	1 (4.3)	1 (4.4)
Sum	488	92 (18.9)	9 (1.9)

^{a)}MRLs: Maximum Residue Limits (MRLs).^{b)}No samples with pesticides above MRLs.

장 많고 기타채소류, 기타과실류, 기타종실류, 기타견과류, 기타콩류등의 기준이 설정되어 있어, 사실상 모든 농산물에 사용이 허가된 농약이다(6). 따라서 cypermethrin은 광범위하게 사용될 가능성이 높은 농약으로, GC/MS 등의 사용으로 검출감도가 개선되어 검출빈도가 증가한 것으로 추정된다. Cypermethrin은 사람과 가축에 대한 급성독성은 낮지만 어독성이 강한 농약으로, 수도법 및 농약관리법에 의해 상수원 지역에서는 살포가 금지되어 있다. 기형 유발성 등은 없는 것으로 보고되고 있으나 미국 환경보호청(EPA)에서는 인간 발암 가능성이 있는 농약으로 분류하고 있다(21). Procymidone은 작년도 모니터링에서도 다빈도로 검출된 농약으로서, 식물체 내로의 침투력이 강하고 효과가 지속적이며 내우성을 지닌 특성으로 주로 예방제로 사용되며(22), 일본 후생성에서는 내분비계 장애물질에 해당하는 농약으로 분류하여 관리하고 있다.

잔류허용기준을 초과한 농약은 iprodione, fludioxonil, cypermethrin, ethoprophos, flutolanil, lufenuron 등 6종 이었으며, 총 10회 발생되었다(Table 7). 이중 cypermethrin 2회를 제외한 8회는 농약잔류허용기준이 설정되어 있지 않은 농산물에서 검출되었다. 식품공전(6)의 잔류농약 잡정기준 적용방법은 우리나라 농약잔류허용기준 중 해당농산물에 기준이 설정되어 있지 아니한 경우, 우선 Codex 기준과 유사 분류군의 농산물에 설정된 농약잔류허용기준을 적용하고, 위의 방법을 적용할 수 없는 경우 우리나라 농약잔류허용기준 중 해당 농약의 최저 기준을 적용하도록 되어

Table 6. Frequency of pesticide detection

Pesticides	Frequency of detections	Frequency of detections with residues above MRLs ^{a)}
Cypermethrin	18	2
Clothianidin	10	- ^{b)}
Iprodione	9	3
Procymidone	9	-
Dimethomorph	9	-
Tricyclazole	7	-
Lufenuron	6	1
Fenvalerate	6	-
Pyraclostrobin	6	-
Tebufenozide	6	-
Methamidophos	5	-
Acetamiprid	5	-
Boscalid	5	-
Azoxystrobin	3	-
Fludioxonil	2	2
Chlorothalonil	2	-
Deltamethrin	2	-
Fenazaquin	2	-
Fenitrothion	2	-
Trifloxystrobin	2	-
Cyazofamid	2	-
Ethoprophos, Flutolanil	1	1
Cabaryl, Chlofenapyr, DDT, Diethofencarb, Diflubenzuron, Diphenylamine, Flufenoxuron, Folpet, Halfenprox, Isoprocarb, Kresoxim-methyl, Metalaxyly, Oxadixyl, Pymetrozine, Teflubenzuron, Tetraconazole, Tetradifon, Thiamethoxam, Vamidothion	1	-
Sum	139	10

^{a)}MRLs: maximum residue limits (MRLs).^{b)}No samples with pesticides above MRLs.

있다. 따라서 해당 농산물에 사용등록이 되어있지 않은 농약을 사용할 경우, 그 농약의 최저기준을 적용하게 되므로 부적합 판정을 받을 가능성이 매우 높아진다. 그러므로 농민들의 농약안전 사용기준 준수에 대한 지도가 더욱 강화되어야 하겠다.

농산물별 농약잔류분포

농산물별 검출빈도는 고춧잎과 쪽파가 각각 50% 이상의 검출율을 나타내었고, 쭈갓, 참나물, 취나물, 신선초, 깻잎, 적겨자 등 대부분의 엽채류에서 20% 이상의 잔류농약 검출율을 나타내었다. 복숭아 또한 30%의 높은 검출율을 나타내었다(Table 5). 이러한 결과는 Kim 등(23)의 연구보고에서 보여준 엽채류의 결과 중 깻잎(60%), 시금치(29.2%), 상추(20.8%)의 결과와 비교할 때, 깻잎은 검출수준이 낮았지만 시금치와 상추의 검출율은 비슷한 수준이었다.

한편 농약 잔류허용기준을 초과한 농산물은 쪽파가 30건의 검

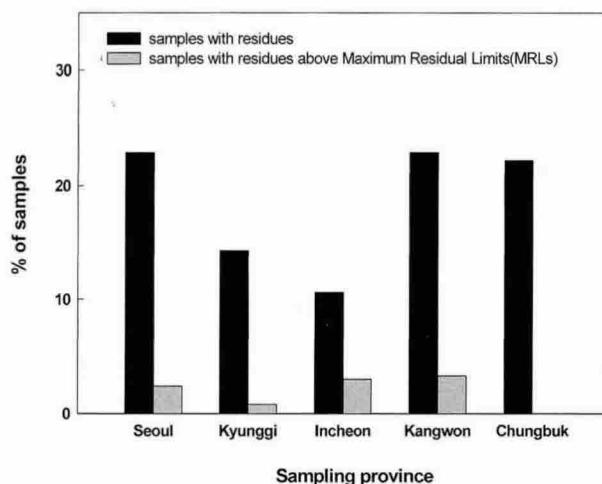


Fig. 1. Provincial distribution of samples with pesticide residues.

체 중 4건이 발생해 13.3%로서 가장 높았고, 그 외 쭈갓, 취나물, 신선초, 고춧잎, 팥 등이 1건씩 발생하였다. 특히 쪽파에서 발생한 4회의 부적합 사례 중 iprodione이 잔류허용량 이상으로 검출된 사례가 3회로서, 중북부지역에서 쪽파에 iprodione를 많이 사용하고 있는 것으로 파악된다. Iprodione은 주로 사과의 점무늬 낙엽병이나 배의 검은 무늬병 등을 목적으로 개발된 비침투성의 살균제로서, 식물체 내부로 침투하지 않고 식물체 표면에 얹은 피막을 형성하여 식물을 보호하는 보호살균제의 역할을 하므로 주로 엽면살포용으로 많이 사용된다(22). 특히 엽면살포용 농약의 경우는 관수에 의해 셋겨나가지 않고 표면에 계속 남아 지속적인 약효를 내기 위해 전작제를 같이 사용하므로(24), 농작물 수확기에 살포시기나 살포량등 농약의 안전사용기준을 준수하지 않을 경우 유통제품에 잔류할 가능성이 높은 약제이다. Iprodione의 잔류허용기준은 양상추, 복숭아, 사과, 살구, 포도, 딸기 등이 10 ppm, 오이, 토마토, 피망 등이 5 ppm으로 상당히 높은 편이나, 쪽파등의 엽경채류에는 사용등록이 되어 있지 않다(6). 따라서 사용이 등록된 약제만을 사용하는 등의 올바른 농약 사용을 위한 체계적이고 지속적인 지도가 절실히 요구된다. 이밖에도 cypermethrin과 fludioxonil이 각 2회, ethoprophos, flutolanil, lufenuron이 각 1회씩 잔류허용기준을 초과한 것으로 나타났다.

전체적으로는 검사대상 시료의 81.1%인 394건에서 농약이 검출되지 않았고, 농약이 검출된 92건 중 83건이 농약 잔류허용기준 미만으로 검출되는 등 98.1%가 적합한 수준이었다.

요 약

서울, 경기, 인천, 강원, 충북지역에 유통되고 있는 농산물 중 다소비 농산물 및 잔류농약 부적합 이력이 높은 쭈갓, 취나물, 쪽파 등 23종(488건)의 농산물을 대상으로, GC/MS, GC-NPD 및 LC/MS/MS를 사용하여 동시 다성분 검사대상 농약 231종 및 methamidophos, acephate, pymetrozine 등 234종의 농약에 대해서 모니터링 검사를 실시하였다. 488건의 농산물 중 92건(18.9%)의 시료에서 농약이 검출되었으며 그중 9건(1.9%)은 국내 농약잔류허용기준을 초과하였으며, 고춧잎과 쪽파는 50% 이상의 검출율을 나타내었다. 특히 쪽파에서는 30건의 시료 중 16건에서 농약이 검출되어 53.3%의 검출율을 나타내었으며 이 중 4건에서 농약잔류허용기준 이상의 농약이 검출되었다. 그 외에 숙갓, 취나물, 신선초, 깻잎, 적거자 등에서 20% 이상의 농약 검출율을 나타내었으나 검출량은 대부분 농약 잔류허용기준 이하였다. 총 234종의 농약 중 42종의 농약이 1회 이상 검출되었으며, 그 중 21종의 농약은 2회 이상 검출되었다. 잔류허용기준을 초과한 농약은 iprodione, fludioxonil, cypermethrin, ethoprophos, flutolanil, lufenuron 등 6종이었으며, 초과 대상농산물은 쪽파 4건 및 취나물, 신선초, 고춧잎, 쭈갓, 팥 각 1건 등 9건이었다. 전체 검사대상 시료의 81.1%인 394건에서는 농약이 검출되지 않았고, 농약이 검출된 92건 중 83건이 농약 잔류허용기준 미만으로 검출되는 등 98.1%가 적합한 수준이었다.

문 헌

- Rajeondran UM, Elango K, Anand N. Effect of a fungicide, an insecticide, and a biopesticide on *Tolypothrix scytonemoidse*. Pestic. Biochem. Phys. 87: 164-171 (2007)
- Yezza A, Tyagi RD, Valéro JR, Surampalli RY. Bioconversion of industrial waste-water and wastewater sludge into *Bacillus thuringiensis* in pilot fermentor. Bioresource Technol. 97: 1850-1857 (2006)
- Russell KH, Susan MB. Research initiatives in the art and science of biopesticide formulations. Soil Biol. Biochem. 38: 845-849 (2006)
- Boguslaw A, Liliana HC, Maria P, Iwona S, Marlinda S. Bacu-

Table 7. Distribution of pesticide residues above maximum residue limits (MRLs) in agricultural products

Pesticides	Commodity	Detection value (mg/kg)	Korea MRLs on corresponding commodity (mg/kg)	Minimum MRLs of corresponding pesticide in Korea Food Code (mg/kg)
Cypermethrin	Pepper leaves	2.3	2.0	
	Red bean	0.1	0.05	
Iprodione	Welsh onion	7.2		
	Welsh onion	2.4	none	0.1
	Welsh onion	0.3		
Lufenuron	Shinsuncho	2.3	none	0.2
Fludioxonil	Welsh onion	0.2	none	0.05
	Welsh onion	0.2		
Ethoprophos	Crown daisy	0.5	none	0.02
Flutolanil	Chwinamul	1.4	none	1.0

- loviruses-reemerging biopesticide. *Biotechnol. Adv.* 24: 143-160 (2006)
5. FAO. Codex Alimentarius Vol. 2 (suppl. 1). Pesticide residues in food. WHO. Rome, Italy (1993)
 6. KFDA. Korea Food Code. Seoul, Korea (2005)
 7. FDA. Food and drug administration pesticide program: Residue monitoring 2003. FDA/CFSAN, MD, USA (2005)
 8. FDA. Food and drug administration pesticide program: Residue monitoring 2002. FDA/CFSAN, MD, USA (2004)
 9. Commission of The European Communities. Monitoring of pesticide residues in products of plant origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein 2004. Brussels, EU (2006)
 10. Commission of The European Communities. Monitoring of pesticide residues in products of plant origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein 2004. Brussels, EU (2005)
 11. Good Sanitation Division and Food Chemistry Division. Pesticide residues in food. Ministry of Health and Welfare, Tokyo, Japan (1999)
 12. Woo GP, Hwang IG, Choi DM, Lee KB, Choi YI, Oh GS, Suh JH, Park SS. Pesticide residues monitoring in food. *Annu. Rep. KFDA.* 5: 491 (2001)
 13. Hong MK, Woo KP, Hwang IG, Choi DM, Lee KB, Oh GS, Suh JH, Hu SJ, Im MH, Jeong SY, Yoo JL, Lee KJ, Lee EK. Monitoring of pesticides in foods: In minor crop (vegetables), nuts & seeds, peas and potatoes. *Annu. Rep. KFDA.* 6: 67-75 (2002)
 14. Hong MK, Hwang IG, Choi DM, Lee KB, Oh GS, Lee EJ, Lee EK, Lee JS, Kim MC. Monitoring of pesticides in foods. *Annu. Rep. KFDA.* 7: 104-111 (2003)
 15. Chae GY, Lee YJ, Lee JO, Kim WS, Kim SH, Kang YS, Lee SH, Kim SY, Jeong DY, Kim HS, Kim YT, Kim HP, Choi JC, Ma JA, Choi LJ, Kim YS, Nam HS, Choi YH, Lee JH, Oh HS, Yoon SH, Hong HM, Lee JY, Choi SY, Bang OK, Ahn SG. Monitoring of pesticides in foods. *Annu. Rep. KFDA.* 8: 1960-1968 (2004)
 16. Chae GY, Kim WS, Lee SH, Kim HS, Kim YM, Kim HP. Monitoring of pesticides residues in agricultural products. *Annu. Rep. KFDA.* 9: 1502-1510 (2005)
 17. Arreola FJ, Martinez-Vidal JL, Mateu-Sanchez M, Alvarez-Castellon FJ. Determination of 81 multiclass pesticides in fresh food stuffs by a single injection analysis using gas chromatography-chemical ionization and electron ionization tandem mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 484: 167-180 (2003)
 18. Gamon M, Lleo C, Ten A, Mocholi F. Multiresidue Determination of pesticides in fruit and vegetables by gas chromatography/tandem mass spectrometry. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 84: 1209-1216 (2001)
 19. Martinez-Vidal JL, Arreola FJ, Mateu-Sanchez M. Application to routine analysis of a method to determine multiclass pesticide residues in fresh vegetables by gas chromatography/tandem mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Sp.* 16: 1106-1115 (2002)
 20. Choi YH, Yoon SH, Nam HS, Hong HM, Lee JH, Chae KY, Lee JO, Kim HY. Development of rapid analysis method for pesticide residues by GC-MS/MS. *Korean J. Pestic. Sci.* 9: 292-302 (2005)
 21. United States Environmental Protection Agency. Cypermethrin Pesticide Facts Sheet. US EPA, Washington, DC, USA (1989)
 22. Tomlin C. A World Compendium. The Pesticide Manual. Incorporating the agrochemicals handbook. 10th ed. Crop Protection Publications, Bungay, UK (1994)
 23. Kim YG, Lim TG, Park SS, Heo NC, Hong SS, A study on residual pesticides in commercial fruits and vegetables. *Korean J. Food Sci. Technol.* 32: 763-771 (2000)
 24. Foy CL, Pritchard DW. Pesticide Formulation and Adjuvant Technology. 1st ed. CRC Press LLC. Boca Raton, FL, USA (1996)