

## 식품공전 분석법 미설정 농약의 잔류분석법 확립(I) -Chlorthal-dimethyl, Clomeprop, Diflufenican, Hexachlorobenzene, Picolinafen, Propyzamide-

장희라, 강혜림, 김종환,<sup>1</sup> 도정아,<sup>2</sup> 오재호,<sup>2</sup> 권기성,<sup>2</sup> 임무혁,<sup>3</sup> 김균\*

호서대학교 안전성평가센터, <sup>1</sup>안전성평가연구소 환경독성연구센터, <sup>2</sup>식품의약품안전평가원 화학물질과, <sup>3</sup>식품의약품안전청 식품기준과

### Development of Analytical Method for the Determination and Identification of Unregistered Pesticides in Domestic for Orange and Brown Rice(I)

### -Chlorthal-dimethyl, Clomeprop, Diflufenican, Hexachlorobenzene, Picolinafen, Propyzamide-

Hee-Ra Chang, Hae-Rim Kang, Jong-Hwan Kim,<sup>1</sup> Jung-A Do,<sup>2</sup> Jae-Ho Oh,<sup>2</sup> Ki-Sung Kwon,<sup>2</sup> Moo Hyeog Im<sup>3</sup> and Kyun Kim\* (Environmental Chemistry, HTREC, Hoseo University, 165 Sechul, baebang, Asan, Chungnam, Korea,  
<sup>1</sup>Environmental Toxicology Center, Korea Institute of Toxicology, KRICT, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea,  
<sup>2</sup>National Institute of Food and Drug Evaluation, 643 Yeonje-ri, Gangoe-myun, Cheongwon-gun, Chungbuk, Korea,  
<sup>3</sup>Korea Food and Drug Administration, 643 Yeonje-ri, Gangoe-myun, Cheongwon-gun, Chungbuk, Korea)

Received: 4 June 2012 / Accepted: 25 June 2012

© 2012 The Korean Society of Environmental Agriculture

### Abstract

**BACKGROUND:** For the safety of imported agricultural products, the study was conducted to develop the analytical method of unregistered pesticides in domestic. The analytical method of 6 pesticides, chlorthal-dimethyl, clomeprop, diflufenican, hexachlorobenzene, picolinafen, and propyzamide, for a fast multi-residue analysis were established for two different type crops, orange and brown rice by GC-ECD and confirmed by mass spectrometry.

**METHODS AND RESULTS:** The analytical method was evaluated to limit of quantification, linearity and recoveries. The crop samples were extracted with acetonitrile and performed cleanup by liquid-liquid partition and Florisil SPE to remove co-extracted matrix. The extracted samples were analyzed by GC-ECD with good sensitivity and selectivity of the method. The limits of quantification (LOQ) range of the method with S/N ratio of 10 was 0.02~0.05 mg/kg for orange and brown rice. The linearity for

targeted pesticides were  $R^2 > 0.999$  at the levels ranged from 0.05 to 10.0 mg/kg. The average recoveries ranged from 74.4% to 110.3% with the percentage of coefficient variation in the range 0.2~8.8% at two different spiking levels (0.02 mg/kg and 0.2 mg/kg, 0.05 mg/kg and 0.5 mg/kg) in brown rice. And the average recoveries ranged from 77.8% to 118.4% with the percentage of coefficient variation in the range 0.2~6.6% at two different spiking levels (0.02 mg/kg and 0.2 mg/kg, 0.05 mg/kg and 0.5 mg/kg) in orange. Final determination was by gas chromatography/mass spectrometry/selected ion monitoring (GC/MS/SIM) to identify the targeted pesticides.

**CONCLUSION:** As a result, this developed analytical method can be used as an official method for imported agricultural products.

**Key Words:** Brown rice, GC-ECD, Mass Spectrometry, Multiresidue, Orange, Pesticide

\*교신저자(Corresponding author),

Phone: +82-41-540-9678; Fax: +82-41-540-9867;

E-mail: kkim@hoseo.edu

## 서 론

수입 식품 중 잔류농약의 안전성 확보는 빈번하게 발생되고 있는 크고 작은 사건 사고에서와 같이 항상 관심을 갖고 관리하는 것이 절대적으로 필요하다. 또한 선진국 수준의 잔류허용기준 관리를 통해 수입 식품에 대한 수입관리가 이루어져야 하며, 외국에서의 관리 동향에 대하여 정기적으로 관리하여야 할 것이다. 이에 따라 과학적인 자료를 근거로 기준을 설정하고, 국내에 유통 중인 수입농산물이 설정된 기준에 적합한지를 확인하기 위한 노력이 크게 요구되고 있는 상황이다.

현재 국내의 경우 수입 식품 중에 잔류할 수 있으나, 국내에 미등록된 농약의 분석법에 대한 종합적인 검토가 미비한 실정인 상황으로(식품공전, 2010) 현재 미 설정된 농약잔류허용기준 및 잠정 수입될 수 있는 농약 등에 대해 기준 설정에 필요한 과학적인 데이터를 생성하고 축적된 데이터를 토대로 위해 성평가 등이 이루어져야 할 것이다. 국내에 등록되어 있지 않지만 수입 식품 중 잔류 가능성이 있는 농약도 국내에서 제대로 관리해야 하며, 새로운 농약의 등록과 기존 농약에 대한 추가적 위해성 연구가 지속적으로 수행되기 위해서는 신뢰성 있는 공정 잔류분석법 확보가 필수적이라 할 수 있을 것이다.

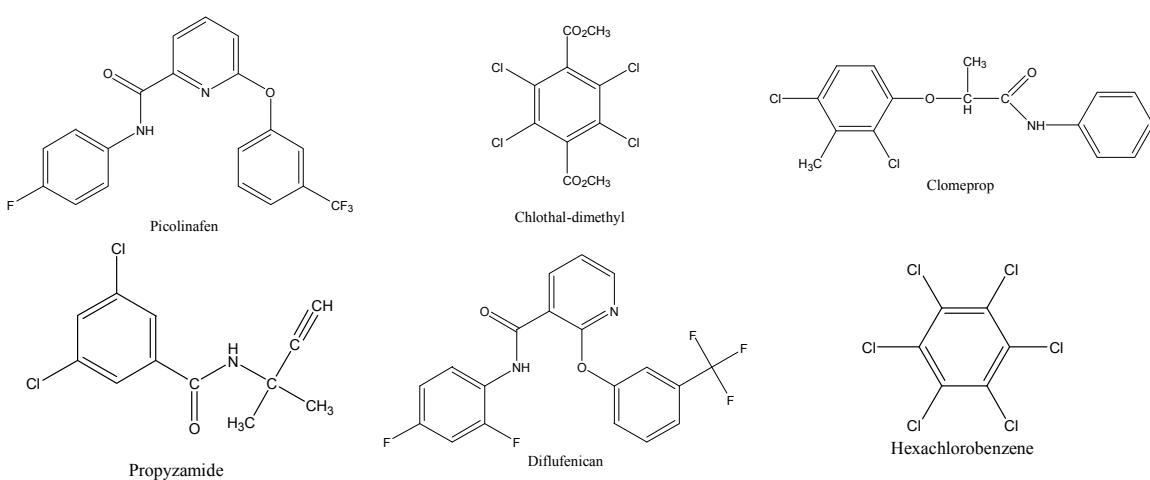
본 연구에서는 국내에 잔류허용기준이 미설정된 농약을 대상으로 공정분석법을 확립하고자 했다. 분석법 확립 대상농약의 선정은 국내에는 잔류허용기준 설정이 되어 있지 않고, 따라서 공정분석법이 미확립된 농약을 중심으로 이미 일본이나 미국 등에 잔류허용기준이 설정된 농약 중에서 다성분 분석이 가능한 농약 6종을 대상으로 분석법을 확립하고자 하였다. 선정된 대상농약은 chlorthal-dimethyl, clomeprop, diflufenican, hexachlorobenzene, picolinafen 및 propyzamide 등 6종이었다. 이를 농약은 국내에는 등록이 되어 있지 않고 국외에서는 등록되었거나 연구가 다수 수행된 농약들이다. 선

정된 대상 농약의 물리화학적 특성(Table 1)은 비해리성 중성화합물로 Log Pow 차가 3.0 이상인 비극성 화합물로서 물에 대한 용해도가 비교적 낮고, GC-ECD로 분석 가능한 기능기들을 갖고 있으며, 화학적 구조는 Fig. 1과 같다(Tomlin, 2009). 선정된 대상농약별 잔류허용기준 설정 현황을 보면 현재 일본에서는 분석대상 농약 9종에 대한 농산물 부류별(곡류, 과실류, 채소류, 두류 및 유지작물, 서류, 기타) 잔류허용기준이 모두 설정되어 있으며(The Japan Food Chemical Research Foundation, 2006) 미국(The Office of the Federal Register, 2010) 및 EU에서도 일부 잔류허용기준이 설정되어 있으나(European Commission, 2009) 우리나라 식품의약품안전청의 식품의 기준 및 규격 중 개정, 공고 제2008-51호(2008년)과 CAC(CODEX Alimentarius Commission, 2010)에는 대부분 농약의 잔류허용기준 설정이 되어 있지 않다. 일본의 경우 잔류허용기준 범위는 0.02~10 mg/kg 수준이었다.

**Table 1. Physicochemical properties of selected pesticides**

| Pesticide          | Vapor pressure<br>(mPa) | LogP <sub>ow</sub> <sup>1</sup> | pKa              |
|--------------------|-------------------------|---------------------------------|------------------|
| Chlorthal-dimethyl | 0.21                    | 4.28                            | non-dissociation |
| Clomeprop          | <0.0133                 | 4.8                             | non-dissociation |
| Diflufenican       | 4.25 X 10 <sup>-1</sup> | 4.9                             | non-dissociation |
| Hexachlorobenzene  | 1.45                    | -                               | non-dissociation |
| Picolinafen        | 1.7 X 10 <sup>-4</sup>  | 5.37                            | non-dissociation |
| Propyzamide        | 0.058                   | 3.3                             | non-dissociation |

<sup>1</sup> n-Octanol / water partition coefficient



**Fig. 1. Chemical structure of selected pesticides.**

## 재료 및 방법

### 약제 및 시약

다성분 동시 분석법 확립을 위해 선정한 6개 농약(chlorthal-dimethyl, clomeprop, diflufenican, hexachlorobenzene, picolinafen, propyzamide)의 표준품은 Dr. Erhenstorfer(독일)로부터 구입하여 사용하였으며, 분석을 위해 사용한 acetonitrile, acetone 및 n-hexane은 Burdick & Jackson사(미국)의 잔류분석용 시약을 구입하여 사용하였다. 시료의 정제를 위해서 SPE-florisil cartridge(0.5 g)는 Varian사(미국) 제품을 사용하였고, sodium sulfate(GR급) 및 sodium chloride(GR급)는 Junsei Chemical(일본) 제품을 구입하여 사용하였다.

### 대표작물 선정

현재 일본에서는 분석대상 농약 6종에 대한 농산물 부류별 잔류허용기준이 모두 설정되어 있으며 미국 및 EU에서도 일부 잔류허용기준이 설정되어 있으나 우리나라와 CAC에는 대부분 농약의 잔류허용기준 설정이 되어 있지 않다. 따라서 일본 및 미국의 농산물 유형별 잔류허용기준 설정현황에 기준하여 비지방성 농산물로는 오렌지를, 지방성 농산물로는 현미를 선정하여 분석법을 확립하였다.

### 분석법 기준 설정

분석법의 정량한계(limit of quantitation, LOQ)는 국내의 잔류허용기준이 설정되어 있지 않은 국내 미등록 농약의 기준으로 설정하고 있는 0.05 mg/kg을 초과하지 않도록 설정하였으며, LOQ는  $S/N \geq 10$  수준으로 설정하였다. 분석법의 회수율은 LOQ 수준과 LOQ 10배 수준의 처리농도에서 각각 3반복으로 측정하며 70~120% 범위를 만족하도록 하고, 분석오차 (CV = 회수율의 표준편차 / 회수율 × 100)는 30% 이하로 설정하였다(식품공전, 2009).

### 회수율시험

회수율 시험을 위한 분석법 확립은 식품공전상의 다종농약 다성분분석법 (4.1.2)과 일본 잔류농약분석법(武田明治 등, 2006)을 참고로 하여 실시하였고, 각 개별농약에 대한 분석법들을 참고로 하였다(Kobayashi et al., 1999; Murano et al., 2007; Kawata et al., 2005; Syngenta, 2004; Polese et al., 1998; Hirahara et al., 2005; Xu et al., 2009; Fenoll et al., 2007; Caballo-Lopez et al., 2006; JMHLW, 2006). 현미는 60메쉬 이하로 분쇄한 시료를 사용하였으며 오렌지는 1 kg을 대형분쇄기(Cutter mixer)에 넣고 분쇄하여 각각 50 g을 회수율시험에 사용하였다. 시험에 사용한 표준품은 acetone에 희석하여 사용하였다. hexachlorobenzene과 chlorthal-dimethyl 2개 농약은 표준용액을 0.02, 0.2 mg/kg이 되도록 처리하였고, 나머지 4개 농약은 0.05, 0.5 mg/kg이 되도록 처리한 다음 상온에서 1~2시간 동안 방치하여 용매가 휘산된 후 100 mL의 acetonitrile을 정확히 가

하여 20분간 300 rpm에서 진탕추출 하였다. 지방성이 높은 현미시료의 경우는 중류수 30 mL을 가하여 습윤화한 후 약 1시간 방치하였다. 추출물을 흡인여과하고 NaCl 15 g (습윤화된 고유지 시료는 50 g)을 가하여 약 2분간 격렬하게 진탕 후 정착하여 acetonitrile-water총을 분리하였다. Acetonitrile 총 중 20 mL을 취하여 40°C에서 약 1~2 mL이 남을 때까지 감압농축하고 질소기류 하에서 서서히 증발, 건고 한 후 건고물을 2 mL의 acetone/n-hexane(80/20, v/v)으로 재용해하여 SPE-Florisil cartridge (0.5 g)로 정제과정을 수행하였다.

SPE-Florisil cartridge는 먼저 n-hexane 5 mL과 acetone/n-hexane(80/20, v/v) 5 mL로 활성화하였다. 이 cartridge의 상부에 상기의 acetone/n-hexane(80/20, v/v) 2 mL로 재용해한 시료를 가하고, 계속해서 acetone/n-hexane(80/20, v/v) 5 mL로 용출시켰다. 용출액을 질소기류 하에서 0.5 mL이 남을 때까지 증발시킨 후, acetone으로 최종 volume 10 mL로 재용해하여 GC-ECD로 분석하였다.

### 기기분석 조건

현미와 오렌지 중 대상 농약의 분석은 ECD가 장착된 Agilent 6890 Gas Chromatograph를 사용하였고, 분석조건은 Table 2와 같았다.

**Table 2. Gaschromatographic conditions for the analysis of the selected pesticides**

|                  |  |
|------------------|--|
| GC system :      | Agilent 6890 GC  |
| Column :         | Varian VF-5 ms (0.25 mm i.d. x 30 m, 0.25 μm film thickness)                             |
| Temp. :          | Injector ; 260°C<br>Oven ; 80°C(2 min) → 10°C / min → 28 0°C(10 min)<br>Detector ; 280°C |
| Gas flow rate :  | Carrier ; N <sub>2</sub> 1.0 mL/min  |
| Injection vol. : | 1.0 μL   |
| Injection mode : | Split rate ; 50 : 1  |

### 대상농약 분석

시료 추출 및 분배, 시료정제 및 기기분석의 각 과정은 식품공전상의 다종농약 다성분분석법 (4.1.2)과 일본 잔류농약 분석법을 참고로 하여 실시하였으며, 회수율시험과 동일한 방법으로 분석하였다. 분석대상물질들의 잔류분석을 위하여 수행한 추출 및 정제 과정은 Fig. 2와 같았다.

### 분석법 확인

본 연구에서 gas chromatograph를 이용하여 확립한 분석법의 신뢰성을 확보하기 위하여 GC/MS에 의한 확인(confirmation)용 기기분석법을 확립하였다(Xu et al., 2009; Pang et al., 2006; Alder et al., 2006). GC/MS 분석조건은 Table 3과 같았다.

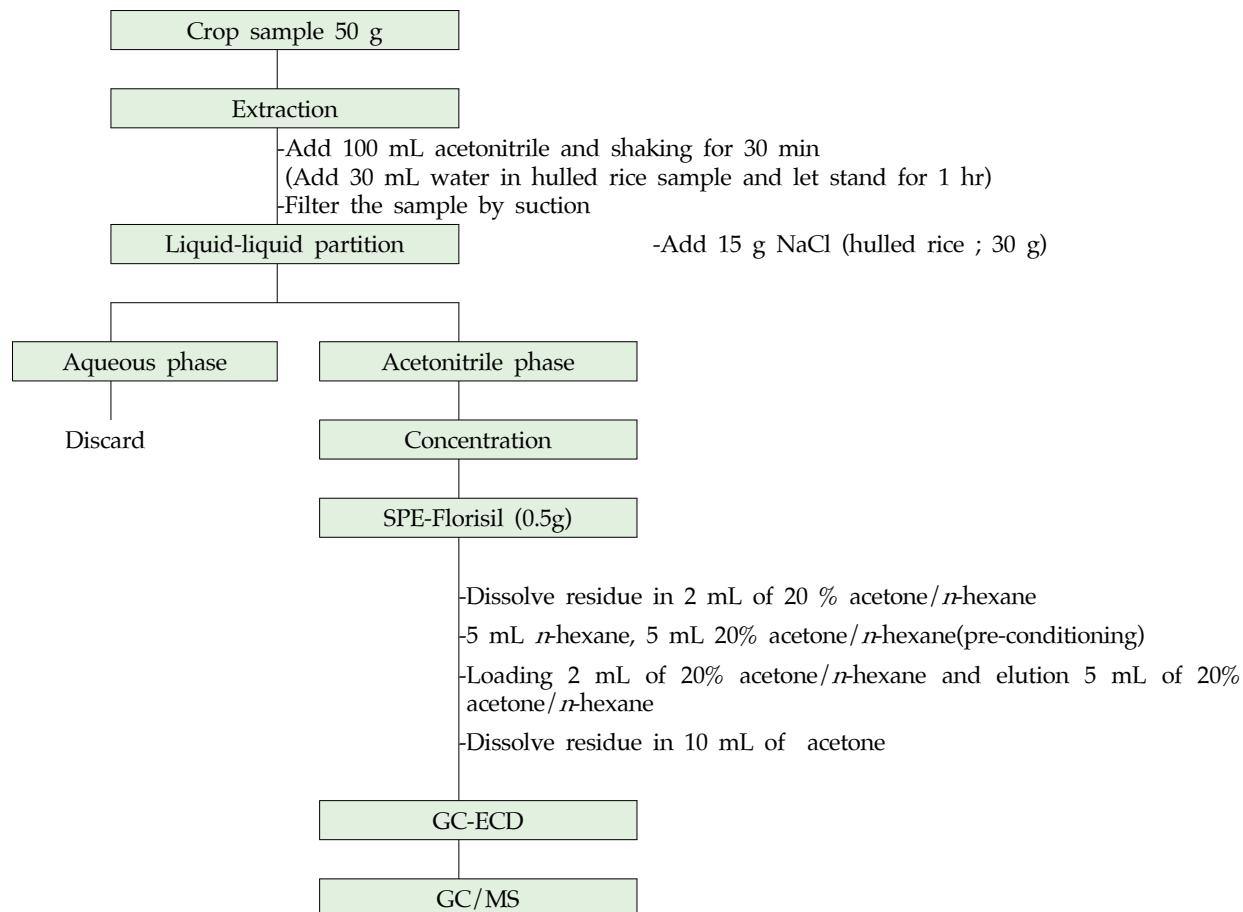


Fig. 2. A scheme for multiresidue analysis of 6 pesticides in brown rice and orange.

Table 3. GC/MS operating parameters for the confirmation of 6 pesticides

|                  |  |
|------------------|--|
| GC/MS system :   | Varian MS-300  |
| Column :         | Varian VF-5 ms (0.25 mm i.d. x 30 m, 0.25 $\mu$ m film thickness)  |
| Temp. :          | Injector ; 260°C<br>Oven ; 80°C(2 min) $\rightarrow$ 10°C/min $\rightarrow$ 280°C(10 min)<br>Source ; 200°C<br>Interface ; 250°C |
| Gas flow rate :  | Carrier ; He 1.0 mL/min  |
| Injection vol. : | 1.0 $\mu$ l  |
| Injection mode : | Splitless  |
| Mass range :     | 100~500  |
| Ionization :     | El, 70 eV  |

## 결과 및 고찰

### 회수율 및 검출한계

현미에 대한 분석법 확립결과 표준곡선의 직선성은 0.05 ~10.0 mg/kg 범위에서  $R^2 > 0.999$ 였고, 회수율 시험 결과는 Table 4와 같았다. 0.02, 0.2 mg/kg 수준에서 회수율 시험을 수행한 hexachlorobenzene과 chlorthal-dimethyl의 회수율은 90% 이상, RSD는 2.6~4.6%였고, 정량한계는 0.02 mg/kg으로 식품공전 상의 분석법 기준을 만족하였다. 처리농도 0.05, 0.5 mg/kg 수준에서 회수율 시험을 수행한 7개 농약의 회수율은 propyzamide 0.5 mg/kg 농도에서 74.4% 회수율을 제외하고는 90% 이상, RSD는 10% 미만이었고, 정량한계는 0.05 mg/kg으로 식품공전 상의 분석법 기준을 만족하였다. 분석대상 농약의 대표적인 크로마토그램은 Fig. 3과 같았다.

**Table 4. Recoveries and LOQ of selected pesticides in brown rice**

| Compound           | Fortification (mg/kg) | Recovery ± SD (%)* | RSD (%) | LOQ (mg/kg) |
|--------------------|-----------------------|--------------------|---------|-------------|
| Chlorthal-dimethyl | 0.02                  | 95.4 ± 4.4         | 4.6     | 0.02        |
|                    | 0.2                   | 91.2 ± 2.5         | 2.7     |             |
| Clomeprop          | 0.05                  | 100.5 ± 3.8        | 3.7     | 0.05        |
|                    | 0.5                   | 110.3 ± 9.7        | 8.8     |             |
| Diflufenican       | 0.05                  | 103.2 ± 1.6        | 1.6     | 0.05        |
|                    | 0.5                   | 101.3 ± 6.9        | 6.8     |             |
| Hexachlorobenzene  | 0.02                  | 91.1 ± 2.3         | 2.6     | 0.02        |
|                    | 0.2                   | 96.1 ± 2.7         | 2.8     |             |
| Picolinafen        | 0.05                  | 101.7 ± 3.3        | 3.2     | 0.05        |
|                    | 0.5                   | 106.3 ± 6.9        | 6.8     |             |
| Propyzamide        | 0.05                  | 105.7 ± 3.5        | 3.3     | 0.05        |
|                    | 0.5                   | 74.4 ± 1.4         | 1.9     |             |

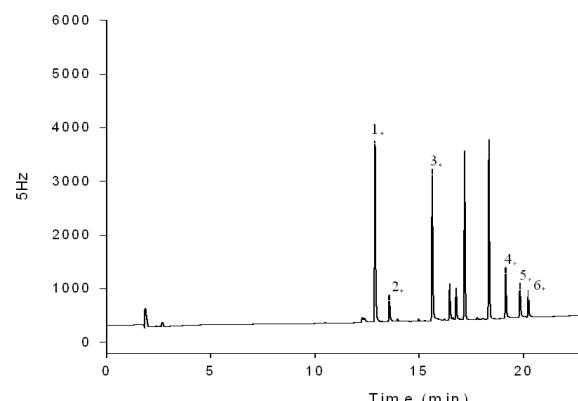
\* Mean values of triplicate samples with standard deviations.

오렌지 시료에 대한 분석법 확립 결과 표준곡선의 직선성은 0.05~10.0 mg/kg 범위에서  $R^2 > 0.999$ 였고, 회수율 시험 결과는 Table 5와 같았다. 0.02, 0.2 mg/kg 수준에서 회수율 시험을 수행한 hexachlorobenzene의 회수율은 0.02 mg/kg 처리수준에서 77.8±5.0%, 0.2 mg/kg 처리수준에서는 78.5±3.9%의 다소 낮은 회수율을 보였으나 식품공전 상에 제시된 기준은 만족시켰다. Chlorthal-dimethyl의 회수율은 각각 83.9±2.5, 94.3±3.8%였고, RSD는 3.0~6.5%였고, 정량한계는 0.02 mg/kg로 식품공전 상의 분석법 기준을 만족하였다. 처리농도 0.05, 0.5 mg/kg 수준에서 회수율 시험을 수행한 7개 농약의 회수율은 모두 90% 이상이었고, RSD는 6.6% 이하였고, 정량한계는 0.05 mg/kg 으로 식품공전 상의 분석법 기준을 만족하였다.

**Table 5. Recoveries and LOQ of selected pesticides in orange**

| Compound           | Fortification (mg/kg) | Recovery ± SD (%)* | RSD (%) | LOQ (mg/kg) |
|--------------------|-----------------------|--------------------|---------|-------------|
| Chlorthal-dimethyl | 0.02                  | 83.9±2.5           | 3.0     | 0.02        |
|                    | 0.2                   | 94.3±3.8           | 4.0     |             |
| Clomeprop          | 0.05                  | 111.6±5.0          | 4.5     | 0.05        |
|                    | 0.5                   | 113.2±3.9          | 3.5     |             |
| Diflufenican       | 0.05                  | 107.1±6.2          | 5.8     | 0.05        |
|                    | 0.5                   | 114.7±3.1          | 2.7     |             |
| Hexachlorobenzene  | 0.02                  | 77.8±5.0           | 6.5     | 0.02        |
|                    | 0.2                   | 78.5±3.9           | 5.0     |             |
| Picolinafen        | 0.05                  | 112.6±4.6          | 4.0     | 0.05        |
|                    | 0.5                   | 118.4±2.1          | 1.8     |             |
| Propyzamide        | 0.05                  | 93.3±6.1           | 6.6     | 0.05        |
|                    | 0.5                   | 90.9±3.3           | 3.6     |             |

\* Mean values of triplicate samples with standard deviations.

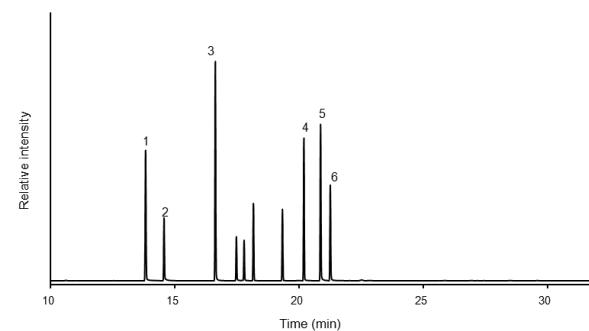
**Fig. 3. A typical gas chromatogram of 6 pesticides in brown rice and orange.**

1. Hexachlorobenzene, 2. Propyzamide, 3. Chlorthal-dimethyl, 4. Diflufenican, 5. Picolinafen, 6. Clomeprop

#### GC/MS에 의한 분석법 확인

GC/ECD로 확립한 분석법에 대한 검증을 위하여 GC/MS로 분석법 확인시험을 수행한 결과 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 total ion chromatogram(TIC)에서 얻은 각 분석성분의 mass spectrum으로부터 selected ion monitoring(SIM) 용 최적 fragment ion을 선정하였다.

GC/MS의 electron ionization(EI) 조건에서 분석대상 성분을 GC/MS로 재확인할 때 monitoring 하는 SIM channel의 수를 과다하게 설정하면 신호/잡음비가 낮아져 일상적 분석법과 대등한 감도에서 재확인 과정을 수행할 수 없었다. 따라서 성분별 SIM channel 설정 수는 2개 이내로 제한하는 것이 적정 감도를 위하여 필요하였으며 본 분석법의 잔류분의 정성적 재확인에는 1개 SIM으로도 충분하다고 판단되었다.

**Fig. 4. GC/MS total ion chromatogram of six pesticides standard.**

1. Hexachlorobenzene, 2. Propyzamide, 3. Chlorthal-dimethyl, 4. Diflufenican, 5. Picolinafen, 6. Clomeprop

대상성분들의 머무름 시간 및 fragment ion은 Table 6과 같았으며, 확인의 예는 Fig. 5와 같았다. 조작이 다소 복잡한 고가의 장비를 이용하여야 하는 단점은 있으나, 일상적 분석법과 대등한 감도에서 분석대상 성분의 분자구조로부터 유도

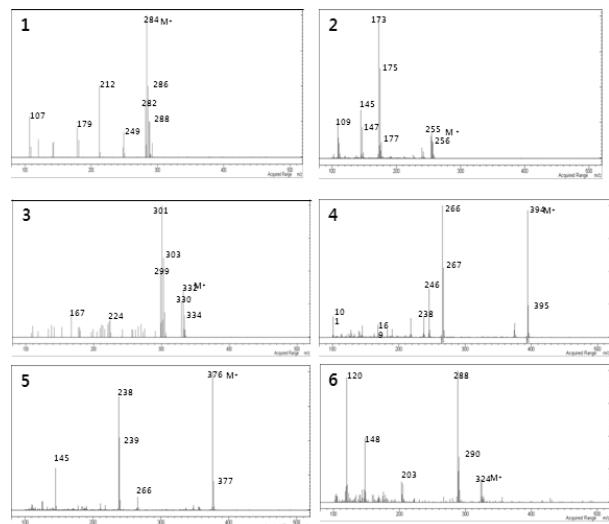
되는 분자 ion과 주요 fragment ion을 확인함으로써 보다 신뢰성 있는 정성확인이 가능하도록 하였다.

본 연구에서 확립된 분석법은 농산물에 대하여 잔류량 검정 및 평가에 충분히 적용이 가능할 것으로 판단되었다.

**Table 6. Fragment ions of 6 pesticides for GC/MS confirmation**

| Pesticide          | Retention time (min) | MW  | Fragment monitored( <i>m/z</i> ) |
|--------------------|----------------------|-----|----------------------------------|
| Hexachlorobenzene  | 13.7                 | 284 | <i>284*</i> , 212                |
| Propyzamide        | 14.5                 | 173 | <i>173</i> , 255                 |
| Chlorthal-dimethyl | 16.7                 | 332 | <i>301</i> , 332                 |
| Diflufenican       | 20.2                 | 394 | <i>394</i> , 266                 |
| Picolinafen        | 20.8                 | 376 | <i>376</i> , 238                 |
| Clomeprop          | 21.3                 | 324 | <i>288</i> , 120                 |

\* Bold italic figures in the "Fragment monitored" represent the quantitative ions(selected ion monitoring)



**Fig. 5. Mass spectra of 6 pesticides.**

1. Hexachlorobenzene, 2. Propyzamide, 3. Chlorthal-dimethyl, 4. Diflufenican, 5. Picolinafen, 6. Clomeprop

## 요약

수입 농식품에 대하여 국내에 등록되지 않아 식품공전상의 분석법이 미확립된 chlorthal-dimethyl, clomeprop, diflufenican, hexachlorobenzene, picolinafen, propyzamide 등 6종의 농약에 대해 GC-ECD로 다성분 동시분석법을 확립하였고, GC/MS로 확인하였다. 대상작물은 현미와 오렌지 2종을 선정하였고, 분석법은 식품의약품안전청에서 고시한 다종농약다성분 동시분석법을 적용하였다. 시료의 추출은 acetonitrile을 사용하였고 Florisil SPE 정제과정을 거쳤다. 분석법의 정량한계는 0.02~0.05 mg/kg 이었고, 직선성은 0.05~10.0 mg/kg 범위에서  $R^2 > 0.999$ 였다. 평균회수율은 정량한계 수

준에서 74.4~110.3%, 정량한계 수준의 10배에서 77.8~118.4%였으며, 변이계수는 전체시료에서 8.8% 이하로 잔류농약 분석기준인 회수율 70~120%와 10% 이내의 변이계수 조건을 충족시켰다. 이와 같이 확립된 6종의 다성분 분석법은 수입농산물 분석에 적용이 가능할 것으로 판단된다.

## 감사의 글

This work was supported in part from a 2010 project of "Development of multiple analysis method of residual pesticides for imported food(Project No. 2010-4-5)" by National Institute of Food and Drug Safety Evaluation.

## 참고문헌

- Alder L., Greulich K., Kempe G., and Vieth B., 2006. Residue analysis of 500 high priority pesticides: Better by GC-MS or LC-MS/MS?, *Mass Spectrometry Reviews* 25, 838-865.
- Caballo-Lopez A., Luque de Castro M.D., 2006. Gas chromatography-electron capture detection determination of Dacthal and its di-acid metabolite in soil after ultrasound-assisted extraction and in situ focused microwave-assisted derivatization, *Anal. Bioanal. Chem.* 386, 341-345.
- Codex Alimentarius, 2010. FAO/WHO Food Standard (<http://www.codexalimentarius.net/pestres/data/index.html?lang=en>)
- European Commission, 2009. DG Sanco 2008 European Commission Regulation(EC) No. 1107/2009 ([http://ec.europa.eu/sanco\\_pesticides/public/index.cfm?event=substance.selection](http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm?event=substance.selection))
- Fenoll J., Hellin O., Lopez J., Gonzales A., and Flores P., 2007. Determination of pesticide residues in lettuce by gas chromatography with electron-capture detection, *J. AOAC Int.* 90(6), 1670-1676.
- Hirahara Y., Kimura M., Inoue T., Uchikawa S., Otani S., Haganuma A., Matsumoto N., Hirata A., Maruyama S., Iizuka T., Ukyo M., Ota M., Hirose H., Suzuki S., and Uchida Y., 2005. Validation of multiresidue screening methods for the determination of 186 pesticides in 11 agricultural products
- Japan Ministry of Health, Labour and Welfare Department of Food Safety, 2006. Analytical Methods for Residual Compositional Substances of Agricultural Chemicals, Feed Additives, and Veterinary Drugs in Food(Syoku-An No.0124001, January 24, 2005. Final amendments were made on May 26, 2006.).

- Kawata K., Asada T., Tanabe A., Oikawa K., 2005. Runoff of clomeprop and oxaziclorfone from a paddy field, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 75, 922-928.
- Kobayashi K., Tsukasaki Y., Tongma S., and Shim I.S., 1999. Phytotoxic activity of clomeprop in soil and concentration of its hydrolysed metabolite DMPA in soil water, *Pesticide Science* 55, 474-478.
- Murano H., Kobayashi K., and Fujihara S., 2007. Residual activity of clomeprop and its downward movement under laboratory conditions, *Weed Biology and Management* 7, 201-208.
- Pang G.-F., Fan C.-L., Liu Y.-M., Cao Y.-Z., Zhang J.-J., Fu B.-L., Li X.-M., Li Z.-Y., Wu Y.-P., 2006. Multi-residue method for the determination of 450 pesticide residues in honey, fruit juice and wine by double-cartridge solid-phase extraction/gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Food Additives and Contaminants* 23(8), 777-810.
- Polese L., Ribeiro M.L., 1998. Methods for determination of hexachlorobenzene and penta-chlorophenol in soil samples, *Talanta* 46, 915-920.
- Syngenta, 2006. Determination of hexachlorobenzene and decachlorobiphenyl in technical and formulated chlorothalonil, Adapted from document 4377m, presented by Syngenta to the CIPAC meeting in Brno, June 2004.
- The Japan Food Chemical Research Foundation, Positive List System for Agricultural Chemical Residues in Food (<http://m5.ws001.squarestart.ne.jp/zaidan/search.html>)
- The Office of the Federal Register, Nation Archives and Records Administration, 2010. 40 Electronic Code of Federal Regulation Part 150 to 189, 180.1 to 180.2020.
- Tomlin, C.D.S, 2009. The Pesticide Manual (15th), pp208-209, 222-223, 362-363, 610-611, 908-909, 960-961.
- Xu X.-L., Li L., Zhong W.-K., He Y.-J., 2009. Multi-residue analysis of 205 crop pesticides using mini-solid phase extraction-large volume injection- GC-MS, *Chromatographia* 70(1/2), 173-183.
- Pesticide Residue Analytical Methods Research Committee, 2006. The Newest Pesticide Residue Analytical Methods, revised version.
- Korea Food and Drug Administration (KFDA), 2010. *Analytical methods of pesticide residues in foods.*