

토양 및 식물 중 디캄바 측정법에 대한 연구

신 호 상★

공주대학교, 환경교육과, 약물남용연구소
(2009. 10. 16. 접수, 2009. 11. 2. 승인)

The measurement of dicamba in soil and plants

Ho-Sang Shin★

Department of Environmental Education, Drug Abuse Research Center,
Kongju National University, Kongju 314-701 Korea

(Received October 16, 2009; Accepted November 2, 2009)

요 약: 토양 및 식물 중 잔류하는 제초제 디캄바를 기체크로마토그래피-질량검출법으로 측정하는 방법을 개발하였다. 토양 또는 식물 시료를 pH 2로 조절한 후 diethyl ether로 추출한 다음 0.1 N HCl로 정제한 후 증발 건조시켰다. 잔류물에 10% 황산 메탄올 용액 1 mL를 가한 후 80 °C에서 2 시간 반응시켰다. 반응 후 탄산수소소듐 포화용액 4 mL를 서서히 가하여 중화시킨 후 diethyl ether 5 mL로 재 추출 한 다음 추출액을 농축시켜 GC/MS에 주입하여 분석하였다. 그 결과 1.0~100 µg/kg의 정량구간 내에서 R²=0.999 이상의 좋은 직선성을 보였다. 분석결과 총 32개 토양 시료 중 15개 토양에서 디캄바가 2.9-123.9 µg/kg의 농도범위로 검출되었다. 한편 식물에서는 총 10개의 시료 중 5 개 시료에서 디캄바가 43-33,252 µg/kg의 농도범위로 검출되었다. 따라서 소나무가 고사한 이유는 디캄바를 직접 나무에 또는 주변에 뿌렸기 때문으로 판단된다.

Abstract: The herbicide dicamba (2-methoxy-3,6-dichlorobenzoic acid) in soil and plants was determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). The samples were extracted with diethyl ether at pH 2, and washed with 0.1 N HCl, and then dried. The dried residue was derivatized in 1 mL of 10% H₂SO₄-MeOH for 2 hr at 80 °C. The reaction mixture was neutralized with 4 mL of sodium bicarbonate solution and re-extracted with 5 mL of diethyl ether. After the extract was concentrated, dicamba was determined by GC/MS-SIM mode. There was good linearity above 0.999 in the ranges of the 1.0~100 µg/kg. Total 42 sample including 32 soil samples and 10 plants samples were analyzed by developed method. Dicamba was detected in the concentration range of 2.9-123.9 µg/kg in 15 samples among 32 soil samples and in the concentration range of 43-33,252 µg/kg in 5 samples among 10 plants samples. A cause of the wither and die of the pine trees is suspected to spray dicamba around or directly to them.

Key words: dicamba, soil, plant, acidic methylation, GC/MS

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)41-850-8811 Fax : +82-(0)41-850-8810

E-mail : hshin@kongju.ac.kr

1. 서 론

디캄바 액제는 홀몬형 이행성 제초제로서 나무 등에 살포하게 되면 잎이나 새순이 꼬부라지거나 뒤틀리는 등 홀몬형 제초제의 특유의 증상인 기형을 나타낸다.^{1,2} 이 제초제는 토양 중에 수분에 의해 이동되는 능력이 매우 높은 농약으로서 수목에 직접 살포하지 않고 주위의 잡초제거를 목적으로 살포하였더라도 빗물이나 지하수를 통해 이동하여 뿌리로 흡수되어 피해를 주기도 한다. 일반적으로 활엽수보다 침엽수에서 피해가 더 크게 나타나는데, 침엽수는 경미하게 노출이 되더라도 새잎이나 새순이 마르고 몇 년간 이와 같은 증세가 지속되다가 회복되기도 하지만, 누적되어 고사하기도 한다. 특히 늦가을에서 이른 봄에 제초제를 살포했을 경우 소나무, 잣나무 등 잎과 순이 비대 성장하기도 한다. 한편 활엽수는 잎이나 줄기가 뒤틀리고 말리어 기형으로 되거나 타 들어가는 피해를 받지만 침엽수보다 회복속도가 비교적 빠르다.^{1,2}

디캄바는 제초 용도의 정상적인 목적으로 사용하는 것 이외에 원치 않는 나무를 고사시키는 목적으로 사용하기도 하여 특정 범죄에 악용되기도 한다. 따라서 종종 나무나 토양 중에 이 농약의 잔류 양을 조사하여 디캄바의 사용유무를 파악할 때가 있다. 이 경우 식물 또는 토양 중에 극미량 잔류하는 디캄바를 측정하여야 한다.

디캄바의 분석방법으로는 물시료의 경우 solid phase extraction (SPE)로 추출 후 유도체화과정을 거쳐 gas chromatography electron capture detector (GC-ECD)로 분석하는 방법,^{3,5} 지표수에서 gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)를 이용하여 분석하는 방법,⁶ high performance liquid chromatography (HPLC)로 분석하는 방법,⁷⁻¹⁰ ion chromatography (IC)로 분석하는 방법,¹¹ solid-phase microextraction (SPME)로 추출 후 유도체화 과정을 거쳐 GC-MS로 분석하는 방법,¹² Capillary electrophoresis (CE)로 분석하는 방법^{13,14}을 사용한다. 토양이나 식물 중 디캄바를 분석하는 방법은 거의 보고되지 않았으며 특히 GC를 사용한 방법은 전무한 상태이다. 본 연구에서는 토양 및 식물 중 디캄바를 용매 추출 후 산메틸화 시킨 후 GC-MS로 분석하는 방법을 개발하고자 하였다. 이 방법으로 디캄바의 사용유무가 민감한 지역에 적용하여 나무가 고사한 원인을 파악하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 표준용액

추출에 사용된 메탄올, 아세톤, 에틸에테르, 무수황산소듐은 E. Merck (Darmstadt, Germany) 제품을 사용하였으며, 디캄바(99.0%)와 내부표준물질인 2,4-dichlorophenylacetic acid (99.0%)는 Sigma-Aldrich (St Louis, MO, USA)에서 구입하여 사용하였다.

디캄바 표준 용액과 내부표준물질의 표준품을 10 mg을 정확하게 정량한 다음 메탄올 10 mL에 녹여 1000 µg/mL가 되도록 조제하였으며, 이를 메탄올로 희석하여 낮은 농도의 표준용액을 조제하여 사용하였다. 실험과정에서 사용한 모든 표준 원액 및 표준액과 혼합액은 밀봉하여 -20 °C의 암소에서 보관하여 사용하였다.

2.2. 시료채취 및 보관

2.2.1. 토양시료

토양 시료채취는 약 500 g을 500 mL 갈색유리병에 채취하여 마개를 닫고 추출하기 전까지 4 °C 냉암소에서 보관하였다. 모든 시료는 채취 후 14일 이내에 추출하고, 추출물을 4 °C에서 보관 할 때에는 7일 이내, -10 °C에서 보관 할 때에는 14일 이내에 분석하였다. 시료채취 위치는 기본적으로 토양오염개연성이 있다고 판단되는 지점을 중심으로 하되 임의 격자법을 최대한 고려하여 선정하였다.

조사지역은 농약이 살포된 A, B 및 C지역으로 구분할 수 있는데 전체 조사 대상 부지의 면적 약 1,500 평을 중앙 쪽의 위치에서 1줄로 약 5 m의 이격거리로 설정하여 총 32개 지점을 선정하였다.

농약이 살포되지 않은 D지역을 대조군으로 설정하였고 지역 내의 총 5개 지점을 선정하여 시료를 채취하였다. 시료채취법은 앞의 방법과 동일하게 하였다.

2.2.2. 식물시료

식물시료채취는 약 500 mL 갈색유리병에 시료를 채취하여 마개를 닫고 추출하기 전까지 4 °C 냉암소에서 보관한다. 모든 시료는 채취 후 14일 이내에 추출하고 추출물을 4 °C에서 보관 할 때에는 7일 이내에, -10 °C에서 보관 할 때에는 14일 이내에 분석하였다.

시료채취위치는 농약의 영향이 가장 심각한 것으로 판단되는 A, B 및 C지역의 솔나무의 잎사귀, 포플러 나무의 잎사귀 및 주변 풀들을 대상으로 하였고

총 10개의 시료를 채취하였다.

대조군으로 농약이 살포되지 않은 D지역에서 식생하는 나무의 잎과 꽃을 대상으로 총 3개 시료를 채취하였다.

2.3. 시료 전처리

2.3.1. 토양시료

토양시료 약 50 g을 정확히 정량하여 250 mL 삼각플라스크에 취하고 내부표준용액을 넣는다. 시료에 진한 염산 2.0 mL를 가하여 pH를 조절하고 무수황산소듐 25 g을 섞는다. Acetone 30 mL를 넣은 후 약 5분간 격렬히 흔들여 준 다음 ethyl ether 70 mL를 넣은 후 약 5분간 추가적으로 격렬히 흔들여 추출하여 추출액을 250 mL 분액깔때기에 옮긴다. 시료에 ethyl ether 70 mL를 추가적으로 넣은 후 약 5분간 격렬히 흔들여 추출한 다음 추출액을 250 mL 분액깔때기로 합친다. 추출액에 0.1 N HCl 30 mL를 넣은 후 약 5분간 흔들여 추출한 다음 염산 층을 버린 후 0.1 N HCl 30 mL로 정제과정을 반복한다. 두 층이 분리되면 아래 물 층은 버리고 위의 용매 층을 취한 다음 증발 건조시킨다. 잔류물에 10% 황산 메탄올 용액 1 mL를 가하여 80 °C에서 2 시간 동안 반응시킨다. 반응이 끝나면 식힌 후 탄산수소소듐 포화용액 4 mL를 서서히 가하여 중화시킨 다음 ethyl ether 5 mL를 넣은 후 약 5 분간 격렬히 흔들여 추출한 다음 추출액을 0.1 mL까지 농축하여 시험용액으로 한다.

2.3.2. 식물시료

식물시료 중에서 눈에 보이는 이물질은 제거한 후 약 15 g을 정확히 정량하여 250 mL 삼각플라스크에 취하고 내부표준용액을 넣은 다음 1시간을 상온에 방치한다. 시료에 acetone 30 mL를 넣은 후 homo-

genizer로 분쇄한다. 여기에 ethyl ether 70 mL를 넣은 후 약 5분간 격렬히 흔들여 추출한 다음 추출액을 250 mL 분액깔때기로 옮긴다. 시료에 ethyl ether 70 mL를 추가적으로 넣은 후 약 5분간 격렬히 흔들여 추출한 다음 추출액을 250 mL 분액깔때기로 합친다. 추출액에 0.1 N HCl 30 mL를 넣은 후 약 5 분간 격렬히 흔들여 추출한 다음 염산 층을 버린 후 0.1 N HCl 30 mL로 정제과정을 반복한다. 두 층이 분리되면 아래 물 층은 버리고 위의 용매 층을 취한 후 증발 건조시킨다. 잔류물에 10% 황산 메탄올 용액 1 mL를 가하여 80 °C에서 2 시간 동안 반응시킨다. 반응이 끝나면 식힌 후 탄산수소소듐 포화용액 4 mL를 서서히 가하여 중화시킨 후 ethyl ether 5 mL를 넣은 후 약 5분간 격렬히 흔들여 추출한 후 추출액을 0.1 mL까지 농축하여 시험용액으로 한다.

2.4. 분석기기의 조건

사용한 분석장비는 Agilent사의 Agilent 6890 GC/Agilent 5973 MSD이었으며 분석조건은 다음과 같다. 컬럼은 HP-5MS 모세관 컬럼으로 길이는 30 m, 내경은 0.25 mm, 정지상의 두께는 0.25 μ m 이었으며, 이동상 기체는 헬륨기체(99.999%)를 사용하였으며 유량은 0.8 mL/min 이었다. 오븐의 초기온도는 100 °C 이었으며 10 °C/min로 140 °C까지 승온시킨 후 5 °C/min로 170 °C까지 승온시킨 후 post run으로 300 °C에서 5분간 머무르게 하였다. 이온화에 사용한 전자에너지는 70 eV 이었고, 전처리된 시료들을 분석하기 위하여 질량 스펙트럼상의 특성 이온(characteristic ion)만을 선택하여 분석하는 selected ion-monitoring (SIM) 방법을 이용하였다. 자세한 GC/MS의 분석 조건은 Table 1과 같다.

Table 1. GC/MS operating parameters for the analysis of dicamba

Parameter	Conditions		
Column	HP-5MS (Cross-linked 5%phenylmethylsilicon), 30 m×0.25 mmI.D.×0.25 μ m F.T		
Carrier	He at 0.8 mL/min		
Oven Temp	10 °C/min	5 °C/min	post run
	100 °C (0 min) → 140 °C	→ 170 °C	300 °C (5 min)
Injector type	split mode (1:10)		
Injector Temp	250 °C		
Transfer line	280 °C		
Selected Ion	Group	Start time(min)	Selected Ions, m/z
Group	1	5.0	159, 183, 203, 205, 218, 234
	2	7.0	203, 205, 234

2.5. 정도관리

2.5.1. 표준검정 곡선 작성

검정 범위는 시료 내에 존재하는 대상 물질들의 농도에 따라 결정하여 농도가 1.0~100 µg/kg이 되도록 표준용액 첨가하고 ISTD는 20 µg/kg의 농도로 첨가하여 추출 과정을 거친 뒤 무수황소듐을 첨가하여 수분을 완전히 제거한 후 GC-MS로 분석하여 검정곡선을 작성하였다. 시료 중에 농도가 검정곡선의 범위를 벗어 날 경우에는 시료를 묽혀서 재 분석 하였다.

2.5.2. 정밀정확도 측정

시료 중도 및 디카바가 얼마나 정밀·정확하게 측정되는지를 알기 위해 시료에 표준물질을 일정 농도로 첨가한 다섯 개의 시료를 동일한 방법으로 추출한다. 추출 후 GC-MS로 분석하여 그들 간의 비교를 통해 정밀도를 측정하고 검정곡선에 대입하여 정확도를 측정하였다.

2.6. 농도계산

전처리에서 얻은 시험용액 1~2 µL를 기체크로마토그래프에 주입하여 각 시료 별 크로마토그램으로부터 각 물질에 해당되는 피크의 면적과 내부표준물질의 면적 비를 구한 다음 검정곡선 식으로부터 시료 중 디카바 농도 (µg/kg)를 계산한다. 여기에 함수율을 구하여 아래와 같이 계산한다.

$$\text{시료중 디카바이 농도}(\mu\text{g/kg}) = \frac{C}{(100 - W)}$$

여기서, C : 검정곡선에서 얻어진 분석시료의 디카바 농도(µg/kg)

W : 시료의 함수율(%)

함수율 보정을 위해 증발접시를 미리 105~110 °C에서 1시간 건조시킨 다음 황산테시케이터 안에서 식힌 후 사용하기 직전에 무게를 잰 다음, 토양 또는 식물 시료를 수욕상에서 수분을 거의 날려 보내고 105~110 °C의 건조기 안에서 4시간 완전 건조시킨 다음 황산테시케이터 안에 넣어 식힌 후 무게를 정확히 잰 후 건조 전 후의 무게로부터 함수율 (%)을 계산한다.

$$\text{수분}(\%) = \frac{(W_2 - W_3)}{(W_2 - W_1)} \times 100$$

여기에서,

W₁ = 평량병 또는 증발접시의 무게

W₂ = 건조 전의 평량병 또는 증발접시와 시료의 무게

W₃ = 건조 후의 평량병 또는 증발접시와 시료의 무게

3. 결과 및 고찰

3.1. 크로마토그램과 질량스펙트럼

앞에서 언급한 방법으로 추출 농축하여 황산 메틸화를 한 다음 얻은 크로마토그램과 디카바의 질량스펙트럼을 Fig. 1과 Fig. 2에 나타냈다.

3.2. 검출한계 및 검정곡선 작성

디카바의 토양 및 식물 중에 검출한계를 계산하기 위해 디카바가 검출되지 않는 것으로 확인한 토양 또는 식물에 1.0 µg/kg(S/N 비가 약 5인 농도)이 되도록 첨가한 7개 시료를 시료의 전처리 과정과 유도체화 과정을 거쳐 GC-MS로 측정하였다. 이 때 표준편차가 토양에서는 0.27 µg/kg이었으며 식물에서는 0.19 µg/kg이었고 여기에 3.14를 곱한 값을 방법 검출한계로 계산하였으며, 이때 토양의 경우 0.85 µg/kg 그리고 식물의 경우는 0.60 µg/kg이었다. 정량한계는 표준편차에 10배를 곱한 값으로 정의하였으며 토양의 경우 2.7 µg/kg이었으며 식물의 경우는 1.9 µg/kg이었다.

검정 범위는 시료 내에 1.0~100 µg/kg이 되도록 표준용액을 첨가하고 내부표준용액은 20 µg/kg의 농도로 첨가하여 추출 과정을 거친 뒤 GC-MS로 분석하여 검정곡선을 작성하였다. 시료 중에 농도가 이 범위를 벗어나면 시료의 양을 희석하여 재분석하였다. 그 결과 Fig. 3과 같이 y=0.0011x-0.0003 (r²=0.999)의 좋은 직선성을 보였다.

3.3. 정밀·정확도 및 회수율

실험실에서 동일 농도를 5개의 대조군 토양과 식물에 첨가하여 앞에서 설명한 방법과 동일하게 전처리 및 유도체화하여 분석한 결과는 Table 2와 같다. 식물에서는 정밀도가 2.8-3.7%, 정확도는 100-101%를 나타내 매우 우수한 정밀도 및 정확도를 보이고 있고, 토양에 첨가한 시료는 정밀도가 3.6-4.8%, 정확도는 92-94%를 나타내 정밀도는 좋으나 정확도가 좀 벗어나고 있으나 25%까지 허용하는 것을 감안할 때에는 매우 우수한 결과를 보이고 있다. 토양의 경우 정확도에서의 오차의 원인은 토양에 흡착성 때문으로 판단된다.

5개의 대조군 토양과 식물에 디카바를 50 µg/kg이 되게 첨가하여 앞에서 설명한 방법과 동일하게 전처

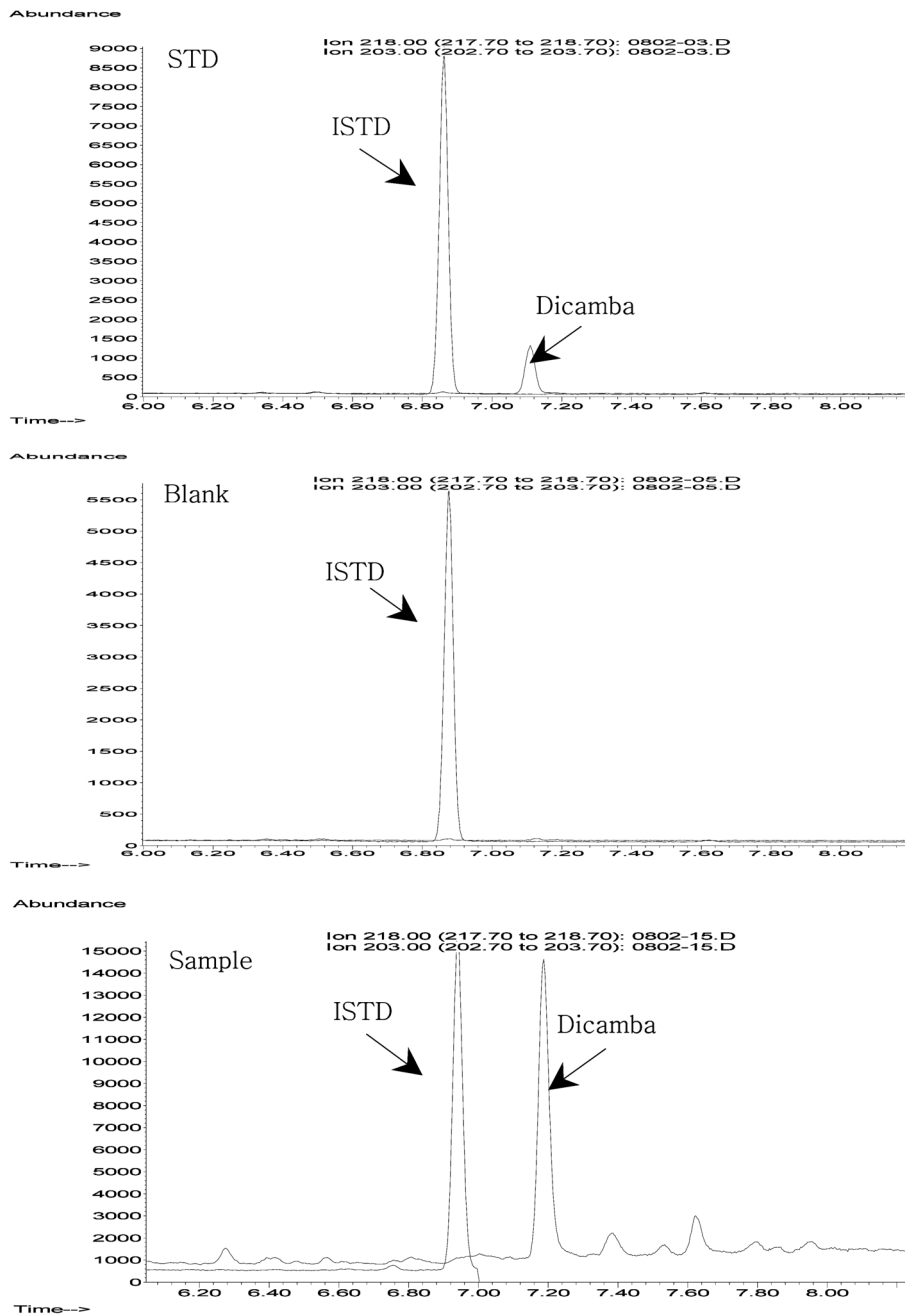


Fig. 1. Total ion chromatograms of standard solution (10 $\mu\text{g/L}$), reagent blank, and real sample (dicamba 124 $\mu\text{g/kg}$) by GC/MS-SIM.

리 및 유도체화하여 분석한 결과와 동일한 양을 유도체화하여 분석한 결과를 비교하여 회수율을 계산한 결과 식물에서는 97-101%를 나타냈으나, 토양에서는 85-89%를 나타내었다.

3.4. 적용실험

3.4.1. 토양 중 디캄바 잔류량 조사

정확히 무게를 잰 토양시료를 앞에 기술한 방법에 의해 추출, 유도체화하여 GC-MS (SIM)로 정량 분석

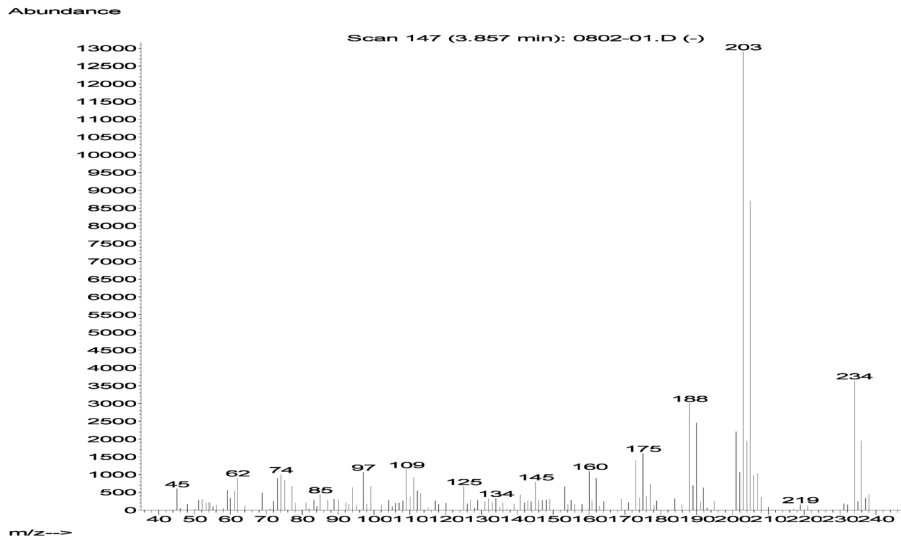


Fig. 2. Mass spectrum of dicamba-methyl ester.

Table 2. Precision and accuracy of dicamba in soil and plants (n=5)

Spiked amount (g/kg)	Matrix	Detected Conc (g/kg)	Mean (g/kg)	Accuracy (%)	Precision (%)
5.0	plant	4.8, 4.9, 5.2, 5.0, 5.1	5.0±0.1	100.0	2.83
	soil	4.6, 4.4, 4.8, 4.9, 4.7	4.7±0.2	93.6	3.67
50.0	plant	51.6, 50.9, 48.9, 48.7, 50.7	50.2±1.2	100.4	2.30
	soil	43.3, 47.2, 47.9, 44.6, 49.3	46.5±2.20	92.9	4.73
200.0	plant	204.5, 201.4, 198.6, 187.0, 208.4	200.0±7.3	100.0	3.63
	soil	187.1, 179.5, 193.5, 192.7, 176.9	185.9±6.7	93.0	3.63

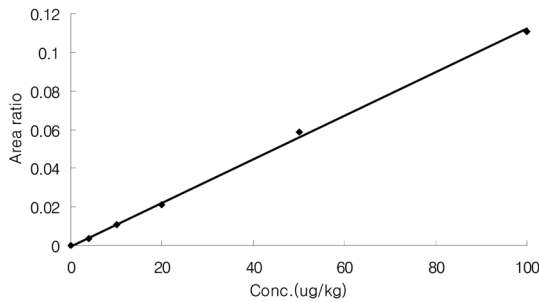


Fig. 3. Calibration curve of dicamba.

하였다. 총 32개 토양 시료를 분석하였는데 그 중 15개 토양시료에서 디캄바가 검출되었는데 이때 디캄바의 검출범위는 2.9-123.9 µg/kg이었다. 한편 대조군으로서 농약을 뿌리지 않은 지역의 시료 5개에서는

디캄바가 검출되지 않았다. Table 3에 토양 중 디캄바 분석 결과를 정리하였다.

3.4.2. 식물 중 디캄바 잔류량 조사

정확히 무게를 잰 식물시료를 앞에 기술한 방법에 의해 추출 및 유도체화하여 시험한 후 GC-MS (SIM)로 정량 분석한 결과 총 10개 식물 시료 중 디캄바가 검출된 시료는 5개 시료 이었고 검출범위는 43-33,252 µg/kg이었다. 특히 시료 3개의 시료에서 디캄바가 29-33 mg/kg로 높게 검출되었고 이들 모든 시료는 솔잎으로서 토양에서도 높게 검출된 지역과 상관성이 높았다. 특히 디캄바가 높게 검출된 소나무는 새순이 꼬부라지거나 뒤틀리는 등 디캄바의 독특한 증상을 보였다. 한편 대조군으로서 채취한 모든 시료에서는 디캄바가 검출되지 않았다. Table 3에 식물 중

Table 3. Analytical results of dicamba in soil and plants (n=5)

Sample No	Matrix	Results ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
S-01	Soil	ND
S-02	Soil	ND
S-03	Soil	3.7
S-04	Soil	ND
S-05	Soil	4.3
S-06	Soil	ND
S-07	Soil	12.9
S-08	Soil	76.7
S-09	Soil	9.6
S-10	Soil	123.9
S-11	Soil	19.6
S-12	Soil	7.3
S-13	Soil	6.5
S-14	Soil	ND
S-15	Soil	29.9
S-16	Soil	3.3
S-17	Soil	15.3
S-18	Soil	ND
S-19	Soil	2.9
S-20	Soil	ND
S-21	Soil	7.0
S-22	Soil	ND
S-23	Soil	ND
S-24	Soil	ND
S-25	Soil	ND
S-26	Soil	4.5
S-27	Soil	ND
S-28	Soil	ND
S-29	Soil	ND
S-30	Soil	ND
S-31	Soil	ND
S-32	Soil	ND
P-01	Poplar leaf	ND
P-02	Pine needles	28,944
P-03	glass	ND
P-04	glass	ND
P-05	glass	95
P-06	glass	ND
P-07	glass	43
P-08	glass	ND
P-09	Pine needles	32,135
P-10	Pine needles	33,252
Control-01	Soil	ND

Table 3. Continued

Sample No	Matrix	Results ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Control-02	Soil	ND
Control-03	Soil	ND
Control-04	Soil	ND
Control-05	Soil	ND
Control-06	대조군-풀	ND
Control-07	Pine needles	ND
Control-08	Poplar leaf	ND

디캄바 분석 결과를 정리하였다.

4. 결 론

토양시료 중에 디캄바를 분석한 결과 총 32개 시료 중 15개 시료에서 디캄바가 2.9-123.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 농도범위로 검출되었다. 특히 시료 2 개에서 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이상의 높은 농도로 디캄바가 검출되었다.

한편 식물시료 분석결과 총 10개 시료 중 5개 시료에서 디캄바가 43-33,252 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 농도로 검출되었다. 특히 시료 3 개 시료에서 디캄바가 29-33 mg/kg 의 높은 농도로 검출되었고 이들 모든 시료는 숲이었었다.

높게 검출된 식물 주변의 토양 중에서도 디캄바가 높게 검출됨에 따라 디캄바의 살포에 대한 타당성을 보여주고 있다. 특히 디캄바가 높게 잔류하는 소나무는 새순이 꼬부라지거나 뒤틀리는 등 디캄바의 독특한 고사 증상을 보였다. 한편 농약을 뿌리지 않은 지역의 대조군 토양 및 식물시료에서는 디캄바가 검출되지 않았다.

위의 결과로부터 조사 지역의 소나무가 새순이 꼬부라지고 뒤틀리는 증상을 나타내고 일부는 고사하는 등 원인모르는 피해를 입고 있었는데 해당 나무와 그 주변의 토양에서 디캄바가 검출됨에 따라 디캄바가 누군가에 의해 살포되었음을 시사하고 있다.

참고문헌

1. C. Cox, *J. Pestic. Reform.* **14**, 30-35(1994).
2. F. S. Crosswhite, W. R. Feldman and E. W. Minch, *Impact of herbicides on cacti. Desert Plants*, **11**, 9-31(1995).
3. M. Vink and J. M. van der Poll, *J. Chromatogr. A*, **733**, 361-366(1996).

4. J. A. Field and K. Monohan, *J. Chromatogr. A*, **741**, 85-90(1996).
5. M. K. Hong, M. C. Kim and A. E. Smith, *J. AOAC Int.*, **79**, 998-1004(1996).
6. E. M. Thurman, L. R. Zimmerman and D. S. Aga, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **79**, 185-198(2001).
7. J. C. Van Damme and M. Galoux, *J. Chromatogr.* **190**, 401-410(1980).
8. A. J. Krzyszowska and G. F. Vance, *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 1693(1994).
9. A. M. Fogarty, S. J. Traina and O. H. Tuovinen, *J. Liq. Chromatogr.*, **17** 2667-2674(1994).
10. V. M. A. Hakkinen, K. Grob and C. Burki, *J. Chromatogr.*, **473**, 353-358(1989).
11. N. D. Gangal, S. S. Bondre and P. S. Ramanathan, *J. Chromatogr. A*, **884**, 243-249(2000).
12. T. Henriksen, B. Svensmark, B. Lindhardt and R. K. Juhler, *Chemosphere*, **44**, 1531-1539(2001).
13. K. V. Penmetsa, R. B. Leidy and D. Shea, *J. Chromatogr. A*, **745**, 201-208(1996).
14. H. Liu, J. Song, P. Han, *J. Sep. Sci.*, **29**, 1038-1044(2006).