J. Fd Hyg. Safety 11(2), 89 - 97(1996)

미강유의 정제과정중 잔류농약의 감소

이철원† · 신효선*

*국립보건원 식품화학과, *동국대학교 식품공학과*

Removal of Pesticide Residues in Rice Bran Oil by Refining Process

Chul-Won Lee† and Hyo-Sun Shin*

Division of Food Chemistry, National Institute of Health, Seoul, 122-020, Korea

**Department of Food Sci. & Technol. Dongguk University, Seoul, 100-715, Korea*

ABSTRACT—This study was carried out to determine the pesticide residues in rice bran, crude rice bran oil and the oil of various stages of refining process. Each samples were analyzed for 41 pesticide residues by multiclass multiresidue methods with GC-ECD, NPD and identified by GC-MSD. Rice bran were detected cypermethrin, diazinon, dichlofluanid, and its level were ranged from 0.01~0.122 ppm. Crude rice bran oil were detected cypermethrin, diazinon, dichlofluanid, dimethoate, etrimfos, flucythrinate, and its level were ranged from 0.015~0.654 ppm. Crude rice bran oil has the higher level of pesticide residues and more varieties of pesticides than rice bran. But pesticide residues in the crude rice bran oil was found to be almost removed when pigment was decolorized by absorption using active carbon and clealy removed by thermolysis for deodorization.

Key words □ Multiclass multiresidue methods, Pesticide residue, Rice bran, Rice bran oil

미강유는 벼를 도정할 때 생기는 쌀겨로부터 얻는다. 우리나라와 같이 쌀을 주식으로 하는 나라에서는 미강유가 중요한 유지자원의 하나가 된다. 우리나라의 쌀 생산량은 1994년도에 약 506만 M/T[1]으로 여기서 8~9%의 쌀겨가 나오며, 이중 유지 함량은 14~18%[2]이므로 이로부터 얻을 수 있는 미강유는 년간 약 8.2만 M/T으로 추정된다. 실제로 국내 미강유의 생산량은 1990년도에 11,476 M/T으로 같은 해 식물성유지의 총생산량인 49,088 M/T의 23.4%를 차지하고 있으며 단일 종류의 식물성 유지로는 최고의 생산량이다.[3] 벼의 재배에는 약 120여종의 농약이 사용되며 1988년에는 9,728 M/T이 사용되었고, 그 양은 전체 농약의 약 26%에 해당된다.[4,5] 따라서 우리나라에서는 벼의 재배에 가장 많은 종류와 양의 농약이 사용되며, 이로 인하여 벼의 비식용부위인 쌀겨에는 많은 양의 농약이 잔류할 가능성이 많다. 또한 쌀겨로부터 얻는 미강유에는 농약이 이행될 가능성이 충분하다. 그러나 쌀겨로부터 착유하여 얻은 미강원유는 탈산, 탈색, 탈취등의 정제과정을 거친 후 식용으로 소비된다. 따라서 정제과정중 잔류농약의 거동은 매우 흥미있는 과제이다. 유지의 정제과정중 잔류농약의 변화에 대하여는 주로 대두유중의 염소계 농약에 대한 몇편의 연구가 보고되었다. 즉 Chaudry 등[6]은 대두유 정제과정중 aldrin과 dieldrin은 탈취과정에서 전부 제거된다고 보고하였으며, 콩중의 잔류농약은 배축부, 껍질부, 자엽부 순으로 잔류량이 적게 축적되며, 각종 염소계농약은 탈취과정에서 전부 제거된다고 보고하였다.[7] 그러나 현재까지 미강유의 정제과정중 잔류농약의 동태에 관한 연구는 국내외에서 찾아보기 힘들다. 따라서 본 연구는 미강원유에 잔류하는 각종 농약이 정제과정에서 제거되는지의 여부를 조사할 목적으로 시험한 것이다. 즉, 쌀겨와 그로부터 착유한 미강원유중의 각종 잔류농약은 GC-ECD, NPD를 사용하여 다종농약 동시 분석법(multiclass multiresidue method)으로 정량하고, 유지의 각 정제단계에서 잔류농약의 거동에 대하여 연구하였다.

† Author to whom correspondence should be addressed.

재료 및 방법

재료

이 실험에 사용한 시료는 전북지역에서 생산된 쌀겨, 미

Table 1. Concentrations of standard solution(ppm)

Pesticides	Concentration
Acephate	3.25
Aldrin	0.5
BHC[a]	0.15, 0.15, 0.18, 0.20
Bitertanol	4.40
Chinomethionate	2.54
Chlorfenvinphos	5.07
Chlorpyrifos	1.5
Chlorpyrifos-methyl	0.80
Cyfluthrin	2.01
Cyhalothrin	0.21
Cypermethrin	0.96
DDT[b]	0.50, 0.50, 0.65
Deltamethrin	0.99
Diazinon	1.00
Dichlofluanid	0.32
Dieldrin	0.40
Dimethoate	0.50
Endosulfan[c]	1.0, 1.0, 1.5
Ethion	1.41
Ethoprophos	1.71
Etrimfos	2.00
Fensulfothion	2.60
Fenthion	1.00
Flucythrinate	2.00
Isofenphos	1.00
Malathion	3.00
Methidathion	1.00
Metribuzin	0.21
Omethoate	3.0
Parathion-methyl	1.96
Pendimethalin	2.00.
Phorate	1.05
Permethrin	0.99
Phenthoate	1.00
Phosmet	3.56
Propiconazole	6.00
Pyrethrin	0.49
Terbufos	1.23
Tralomethrin	5.00
Triadimenol	2.00

[a]Concentration of α-, β-, γ- and δ-BHC
[b]Concentration of p,p'-DDD, p,p'-DDE and p,p'-DDT
[c]Concentration of α-, β-endosulfan and endosulfan sulfate

강원유와 미강원유를 탈검, 탈산, 탈색, 탈납, 탈취의 각 공정별로 정제한 것을 사용하였으며, 이는 동일지역에 소재해 있는 현미유공장으로부터 구입하여 냉장고에 보관하면서 사용하였다.

시약 및 표준용액

Acetonitrile, acetone, n-hexane, diethyl ether 등 유기용매는 잔류농약시험용(Wako Chemical Inc., Japan)을 사용하였고, 기타 시약은 특급을 사용하였다. Column chromatography용 충진제는 florisil(60~100 mesh, Sigma Co., U.S.A.)을 450°C에서 12시간 가열 활성화 시킨 후 130°C에서 보관하다가 사용 직전 데시케이타에서 실온으로 방냉하여 사용하였다. 농약의 표준품으로는 acephate, aldrin, BHC, bitertanol, chinomethionate, chlorfenvinphos, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, cyfluthrin, cyhalothrin. cypermethrin, DDT, deltamethrin, diazinon, dichlofluanid, dieldrin, dimethoate, endosulfan, ethion, ethoprophos, etrimfos, fensulfothion, flucythrinate, fenthion, isofenphos, malathion, methidathion, metribuzin, omethoate, parathion-methyl, pendimethalin, phorate, permethrin, phenthoate, phosmet, propiconazole, pyrethrin, terbufos, tralomethrin, triadimenol (Chem Service Inc., U.S.A.)을 사용하였으며, 표준용액은 각 농약의 표준원액(100 mg/kg)을 만들어 냉장고에 보관하면서 사용시 ECD(전자포획형 검출기) 분석용의 각각의 표준원액을 n-hexane에 희석하여 사용하였고, NPD(질소, 인 검출기)용의 acetone으로 희석하여 사용하였으며 각각의 표준용액의 농도는 Table 1과 같았다.

실험방법

분석시료를 PAM(Pesticide Analytical Manual)[8]의 지방성 식품분석법에 따라 추출 및 acetonitrile partition을 행한 후 40°C 이하의 수욕상에서 회전증발농축기로 농축하고 잔류물을 n-hexane 약 5 m*l*에 녹였다. 이 농축액을 florisil 20 g을 충진한 다음 그 위에 1 cm되게 무수황산나트륨을 넣은 chromatography column(내경 22 mm)에 넣고 n-hexane과 diethyl ether 혼합액(7 : 3, v/v) 200 m*l*로 2~3 drops/sec의 속도로 용출하고 감압농축한 후 acetone 3 m*l*에 녹여 시험용액으로 하였다. GC/mass용은 aceton 3 ml를 다시 1 m*l*로 농축하여 시험용액으로 하였다.

정량방법

표준용액 및 시험용액을 1 μ*l*씩 gas chromatograph(GC, Hewlett-Packard series II, Hewlett Packard, U.S.A.)에 주입하여 얻은 chromatogram을 peak 면적법으로 계산하여 정량하였다. ECD에는 PAS-1701(polysiloxane, 14% cyanopropylphenyl 86% methyl, Hewlett-Packard, U.S.A.,

Table 2. Analytical condition for GC-ECD and NPD

Detector	ECD		NPD
Column	HP-1/Ultra-2	HP-5	HP-608
Pesticides	Aldrin, BHC, DDT. Chlorpyrifos, Fenthion, Chlorpyrifos-methyl, Dichlofluanid, Dieldrin, Dimethoate, Etrimfos, Endosulfan, Isofenphos, Malathion, Metribuzin, Pendimethalin,	Cyhalothrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Tralomethrin, Flucythrinate, Fluvalinate, Permethrin, Pyrethrin	Acephate, bitertanol. Chinomethionate, Chlorfenvinphos, Diazinon, Ethion, Ethoprophos, Fensulfothion, Methidathion, Omethoate, Parathion-methyl, Phenthoate, Phorate, Phosmet, Propiconazole, Terbufos, Triadimenol,
Column Temp.	Init. temp. 170°C(3 min) 2°C/min Final temp. 230°C(2 min)	250°C	Init. temp. 170°C(5 min) 20°C/min Final temp. 230°C(10 min)
Injector Temp.	250°C	270°C	250°C
Detector Temp.	300°C	270°C	250°C
Carrier gas, flow rate	N_2 1.2 m*l*/min	N_2 1.2 m*l*/min	N_2 20 m*l*/min
Injection vol.	1 μ*l*	1 μ*l*	1 μ*l*
Split ratio	1/65	1/50	splitless

25 m × 0.32 mm)과 Ultra-2(polysiloxane, 5% phenyl 95% methyl, Hewlett-Packard, U.S.A., 25 m × 0.32 mm)에 HP-1(polysiloxane, 100% methyl, Hewlett-Packard, USA, 25 m × 0.22 mm)이 연결된 capillary column을 사용하였으며 NPD에는 HP-608(fused silica, Hewlett-Packard, U.S.A., 30 m × 0.53 mm)를 사용하였다. 이때 GC의 분석조건은 Table 2와 같았다. GC/MSD는 Hewlett-Packard 5890 GC에 5970 MSD와 HP 7959B MS Chemstation을 사용하였으며 칼럼은 Ultra-2를 사용하여 splitless로 하였다. 주입부 온도와 interface 온도는 250°C, 280°C로 하였고 오븐 온도는 승온조건으로 처음온도 170°C에서 10분간 유지하였고 20°C/분의 속도로 280°C까지 승온하여 20분간 유지하였다. Carrier gas는 헬륨을 1 m*l*/분의 속도로 하였고 solvent delay time(시료 주입 후 일정 시간동안 vent 시키고 그 이후부터 MSD로 흐르게 하는 기능)은 8분으로 하였다.

결과 및 고찰

회수율과 검출한계

미강원유 3 g에 Table 1의 혼합 표준용액 1 m*l*를 첨가한 후 이 실험방법에 따라 실험하여 회수율과 검출한계[9]를 측정한 결과는 Table 3과 같다. 회수율은 농약에 따라서 차이는 있으나 75~97%였으며, 본 연구에서와 같이 많은 종류의 농약을 동시에 분석하는 multiclass multiresidue method를 사용하여 잔류농약을 분석할 때 회수율이 70% 이상이면 잔류분석으로서 만족할만한 수준이라는 점[10]을 감안한다면 아주 좋은 결과인 것으로 생각되었다. 검출한계에 있어서는 분석용 시료를 적은 량(3 g)으로 취하고 최종 시험용액을 3 m*l*로 하였으므로 기기의 최소 검출량의 수준에서 검출한계가 정해졌기 때문에 비교적 높은 수준을 나타냈다. 특히 NPD로 측정한 농약의 경우 농약의 종류에 따라서 검출기에 대한 감도가 낮은 acephate, bitertanol, pendimethalin, phosmet, propiconazole 등은 표준용액의 농도를 다른 종류의 농약에 비하여 높게 사용하였으므로 검출한계가 0.05 ppm으로 다소 높았으나 법적인 잔류허용기준치 정도의 분석에는 문제가 없었다. 본 연구대상의 농약 중 ethion, fensulfothion, parathion-methyl, permethrin의 4종 농약은 현재 우리나라에서 사용고시 되어있는 농약은 아니나 잔류허용기준은 설정되어 있으며 본 연구방법에 따라 동시분석이 가능한 농약이므로 이 연구대상에 포함시켰으며 수입식품등에 대한 농약검사를 하는데 참고할 수 있다고 생각된다.

쌀겨 및 미강원유중의 농약잔류량

Gas chromatogaph ECD, NPD를 사용하여 분석한 농약

Table 3. Recovery yield and detection limits of pesticidesa

Pesticides	Recovery yield(%)	Detectionc limit(ppm)
Acephate	75	0.005
Aldrin	95	0.003
BHC[a]	97	0.003
Bitertanol	80	0.05
Chinomethionate	87	0.05
Chlorfenvinphos	89	0.05
Chlorpyrifos	90	0.01
Chlorpyrifos-methyl	90	0.05
Cyfluthrin	82	0.01
Cyhalothrin	83	0.01
Cypermethrin	85	0.01
DDT[b]	94	0.003
Deltamethrin	87	0.01
Diazinon	90	0.01
Dichlofluanid	93	0.002
Dieldrin	95	0.003
Dimethoate	88	0.01
Endosulfan	90	0.006
Ethion	90	0.01
Ethoprophos	89	0.006
Etrimfos	89	0.01
Fensulfothion	90	0.08
Fenthion	91	0.05
Flucythrinate	85	0.02
Isofenphos	89	0.05
Malathion	90	0.05
Methidathion	90	0.05
Metribuzin	94	0.007
Omethoate	88	0.04
Parathion-methyl	90	0.01
Pendimethalin	83	0.05
Phorate	82	0.05
Permethrin	87	0.01
Phenthoate	90	0.01
Phosmet	85	0.01
Propiconazole	80	0.05
Pyrethrin	87	0.01
Terbufos	89	0.01
Tralomethrin	78	0.05
Triadimenol	86	0.01

[a]Each result of recovery is the average of five sample measurements.

[b]The percentage is calculated using the calibration curves of n-hexane and acetone standard.

[c]Estimated detection limits were obtained from the dilution of fortified samples.

의 standard chromatogram은 Fig. 1, Fig. 2 및 Fig. 3과 같으며, 미강원유에서 검출된 cypermethrin, diazinon, dimethoate, etrimfos, dichlofluanid, flucythrinate은 너무 낮은 미량이어서 GC-MSD의 scan mode로는 확인이 불가능하였으므로 각 농약의 혼합표준용액으로 scan하고 이를 library로 확인한 후 각각 농약의 base peak 2개와 분자량 peak 등 3개의 peak를 이용하여 SIM(Selective Ion Monitoring) mode를 사용하여 확인하였다. SIM mode 분석에 사용한 각각 농약의 선택 이온 peak는 Table 4와 같으며 미강원유중 낮은 잔류량을 나타낸 dimethoate, etrimfos에 대한 mass spectrum은 Fig. 4와 같다.

본 연구에 사용된 쌀겨 및 미강원유에 대한 농약잔류량 측정결과는 Table 5와 같다. 나머지 분석대상 농약 acephate, aldrin, BHC, bitertanol, chinomethionate, chlorfenvinphos, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl cyhalothrin.

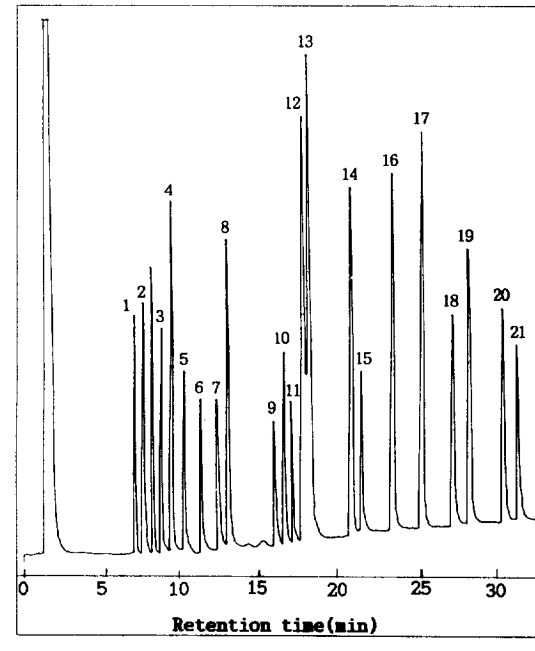

Fig. 1. Standard gas chromatogram of 22 pesticides separated on HP-1/ Ultra-2 capillary column by GC-ECD. 1, α-BHC; 2, dimethoate; 3, β-BHC; 4, γ-BHC; 5, δ-BHC; 6, etrimfos; 7, metribuzin; 8, chlorpyrifos-methyl; 9, fenthion; 10, dichlofluanid; 11, malathion; 12, aldrin; 13, chlorpyrifos; 14, pendimethalin; 15, isofenphos; 16, α-endosulfan; 17, dieldrin + p,p'-DDE; 18, β-endosulfan; 19, p,p'-DDD; 20, endosulfan sulfate; 21, p,p'-DDT.

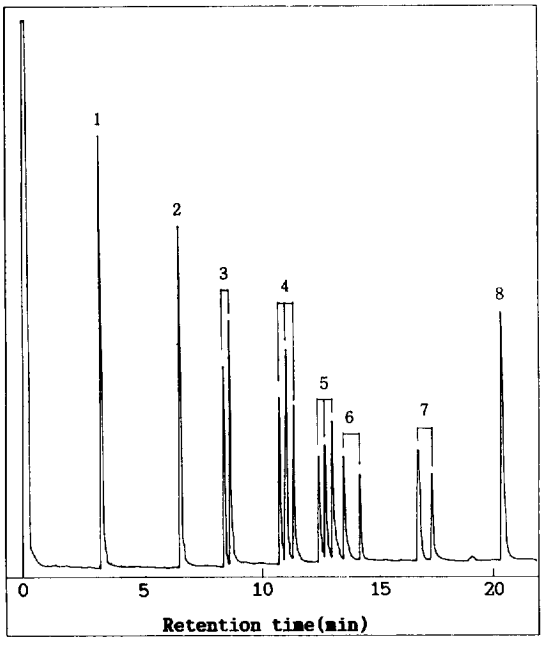

Fig. 2. Standard gas chromatogram of 8 pesticides separated on HP-608 capillary column by GC-ECD. 1, pyrethrin; 2, cyhalothrin; 3, permethrin; 4, cyfluthrin; 5, cypermethrin; 6, flucythrinate; 7, deltamethrin; 8, tralomethrin.

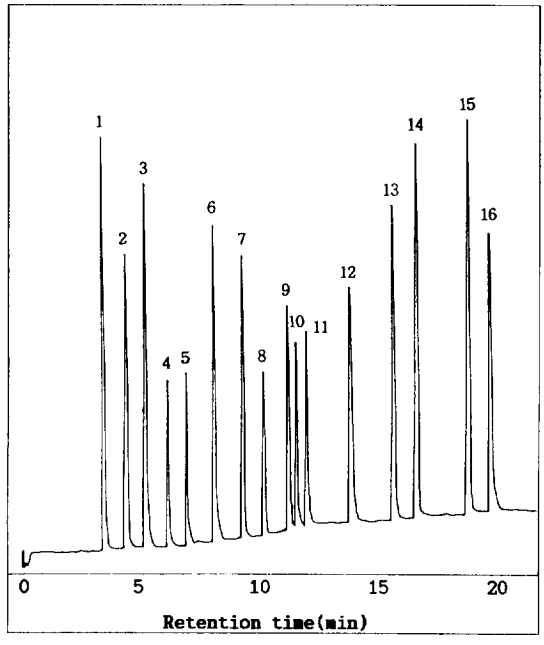

Fig. 3. Standard gas chromatogram of 16 pestcides separated on HP-608 capillary column by GC-NPD. 1, acephate; 2, omethoate; 3, ethoprophos; 4, phorate; 5, terbufos; 6, diazinon; 7, parathion-methyl; 8, triadimenol; 9, chlorfenvinphos; 10, chinomethionate; 11, phenthoate; 12, methidathion; 13, ethion; 14, fensulfothion + propiconazole; 15, phosmet; 16, bitertanol.

cyfluthrin, DDT, deltamethrin, dieldrin, endosulfan, ethion, ethoprophos, fensulfothion, fenthion, isofenphos, malathion, methidathion, metribuzin, omethoate, parathion-methyl, pendimethalin, phorate, permethrin, phenthoate, phosmet, propiconazole, pyrethrin, pyrethrin, terbufos, tetradifon, tralomethrin, triadimenol은 쌀겨 및 미강원유에서 공통적으로 검출되지 않았다. 쌀겨에서는 3종의 농약이 검출되었고 미강원유에서는 6종의 농약이 검출되었으며 각 시료별 검출범위는 쌀겨에서는 ND~0.122 ppm이었고 미강원유에서는 0.015~0.654 ppm이었다.

Table 4. Selected ion peak from each pesticides for GC/MSD analyzed

Pesticides	Retention time (min)	Selected ion peak (base peak, base peak, molecular peak)
Cypermethrin	23.436, 23.566	163, 181, 415
Diazinon	12.670	137, 179, 304
Dichlofluanid	14.932	123, 167, 332
Dimethoate	11.034	87, 125, 299
Etrimfos	13.131	181, 277, 292
Flucythrinate	23.773, 24.092	157, 199, 451

미강원유의 정제공정별 농약잔류량

미강원유의 정제공정에 따른 각 농약의 잔류량은 Table 6와 같다. 탈검처리 후의 각 농약의 잔류량은 원유와 거의 차이가 없었으며, 탈산공정에서는 dichlofluanid를 제외한 모든 농약의 잔류량이 원유에 비하여 높은 농도를 나타내었다. 탈산공정에서는 일반적으로 원유에 존재하는 불검화물, 검질, 유리지방산 및 인지질 등이 가수와 알카리 처리에 의하여 일부 중성지질과 함께 제거되나 유용성인 농약은 잔존해서 결과적으로 농약성분이 농축되어 원유보다 잔류량이 높게 나타난 결과로 생각된다. Uhnak 등[11]은 식용유지중의 잔류농약은 탈산공정까지는 잔류량이 증가하나 탈색공정 이후에는 점차 감소되어 대부분의 농약이 제거된다고 보고하였다. 그러나 dichlofluanid는 탈산공정에서 원유에

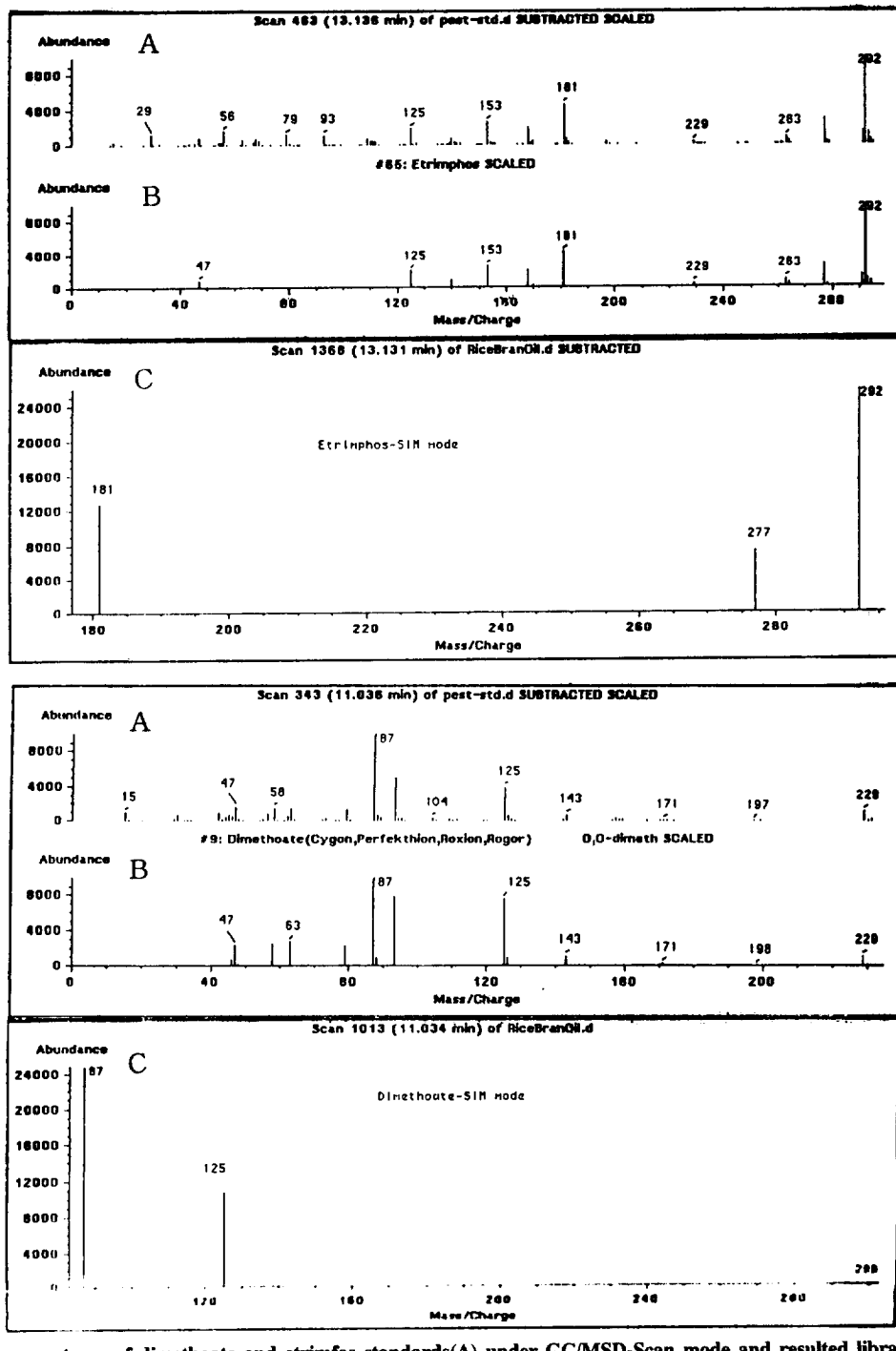

Fig. 4. Mass spectrum of dimethoate and etrimfos standards(A) under GC/MSD-Scan mode and resulted library searching (B) and selected ion monitoring spectrum of rice bran oil(C).

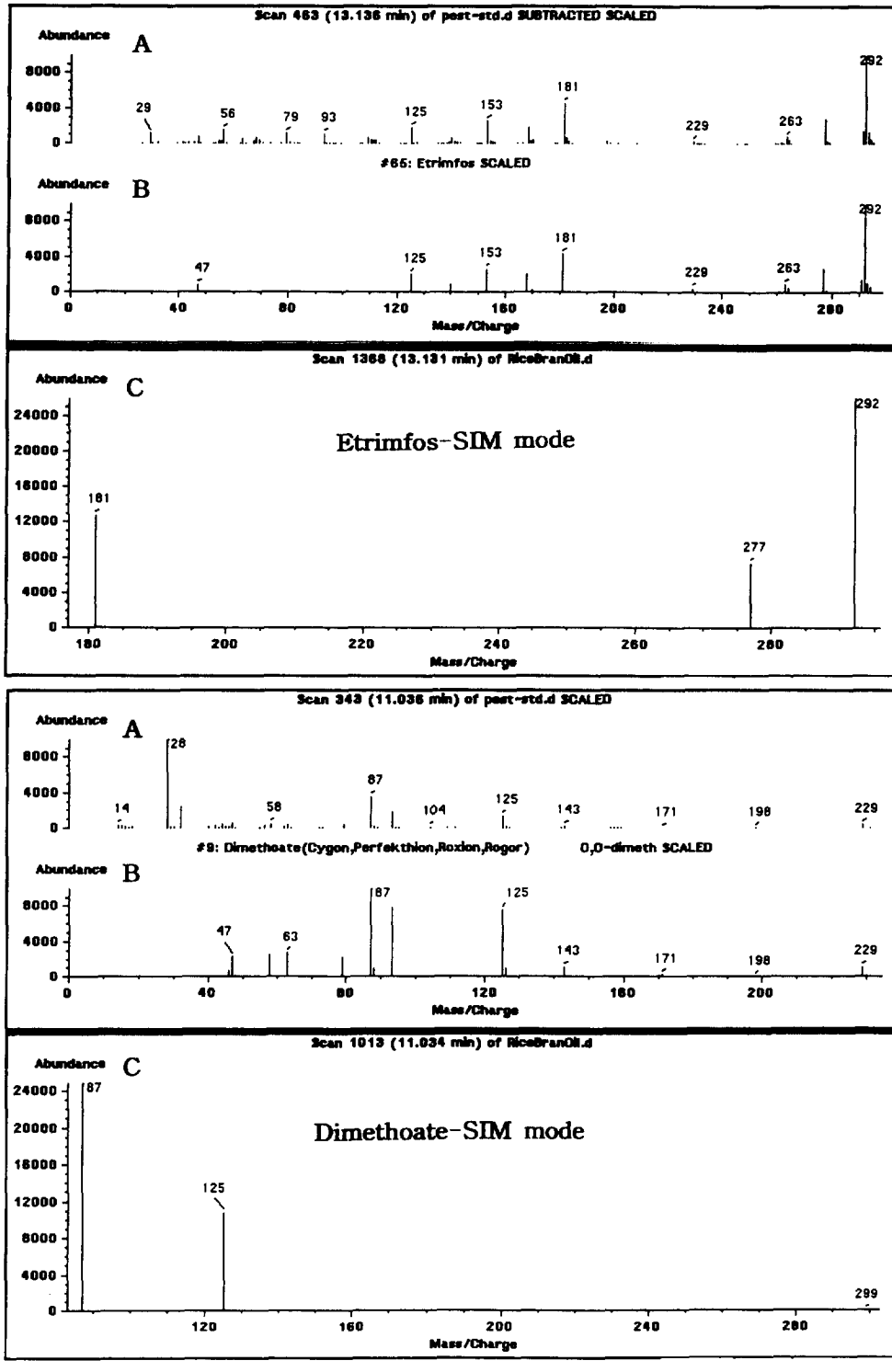

Fig. 4. Continued.

비하여 63.2%가 제거되었다. 이는 dichlofluanid가 탈산공정의 알카리처리에 의한 농축효과 보다는 이 농약이 알카리하에서 불안정하여 분해, 소실된 때문으로 생각되었다.[11] 탈색공정에서는 유기인계 농약인 dimethoate, etrimfos은 모두 제거되어 불검출 되었으며, diazinon은 80%이상이 제거되었으며 이는 탈색시 사용하는 활성탄이 특히 유기인계 농약을 잘 흡착시키는 성질 때문일 것이다. 또 탈색공정에서 cypermethrin, flucythrinate는 원유에 비하여 약 50%정도 제거되었다. 이후 탈납공정에서는 탈색공정까지 미량 잔류하고 있던 diazinon이 제거되었으며 cypermethrin, flucythrinate, dichlofluanid는 조금 감소하는 경향을 나타냈으며 탈취공정 후에는 모든 농약이 검출되지 않았다. 이는 탈납공정에서는 농약감소 요인이 거의 없으나 탈취공정에서는 약 260°C에서 2~3 torr의 감압상태에서 2시간 탈취하므로[12]고온에 의해 잔존 농약이 모두 분해, 소실되는 것으로 생각되었다.

Table 5. Pesticide residues in rice bran and crude rice bran oil (ppm)

Pesticides	Rice bran	Crude rice bran oil
Cypermethrin	0.122	0.654
Diazinon	0.010	0.054
Dichlofluanid	0.020	0.163
Dimethoate	ND	0.021
Etrimphos	ND	0.015
Flucythrinate	ND	0.079

이상의 결과로 보아 쌀겨를 원료로 가공되는 미강원유는 쌀겨보다 많은 종류의 농약이 높은 농도로 잔류하였으나 원유의 정제공정에 의하여 본 연구의 잔류수준 정도의 농약은 전부 제거되는 것으로 나타냈다. 정제공정중에서도 특히 탈색과정중 활성탄에 의한 흡착과 탈취공정중 높은 온도로의 가열에 의한 열분해로 인하여 분해 및 소실이 되는 것으로 생각되었다.

Table 6. Pesticide residues in rice bran oil various stages of refining process (ppm)

Pesticides \ Stage of process	Crude oil	Degummed oil	Deacidified oil	Decolorized oil	Dewaxed oil	Deodorized oil
Cypermethrin	0.654	0.631	0.659	0.313	0.204	ND
Diazinon	0.054	0.053	0.059	0.011	ND	ND
Dichlofluanid	0.163	0.160	0.060	0.035	0.030	ND
Dimethoate	0.021	0.020	0.028	ND	ND	ND
Etrimfos	0.015	0.013	0.020	ND	ND	ND
Flucythrinate	0.079	0.077	0.082	0.042	0.079	ND

국문요약

쌀겨와 이로부터 추출한 미강원유중의 잔류농약과 원유를 탈검, 탈산, 탈색, 탈납 및 탈취한 각 정제유중 농약의 잔류량 변화를 연구하였다. Acephate, aldrin, BHC, bitertanol, chinomethionate, chlorfenvinphos, chlorpyrifos, chlorpyrifos- methyl, cyfluthrin, cyhalothrin, cypermethrin, DDT, deltamethrin, diazinon, dichlofluanid, dieldrin, dimethoate, endosulfan, ethion, ethoprophos, etrimfos, fensulfothion, flucythrinate, fenthion, isofenphos, malathion, methidathion, metribuzin, omethoate, parathion-methyl, pendimethalin, phorate, permethrin, phenthoate, phosmet, propiconazole, pyrethrin, terbufos, tralomethrin, triadimenol등 41종의 잔류농약을 GC-ECD, NPD를 사용하여 multiclass multiresidue methods로 분석하였다. 쌀겨에서는 cypermethrin, diazinon, dichlofluanid가 0.01~0.122 ppm 검출되었고 미강원유에서는 cypermethrin, diazinon, dimethoate, dichlofluanid, etrimfos, flucythrinate이 0.015~0.654 ppm 검출되었다. 미강원유는 쌀겨보다 많은 종류의 농약이 높은 농도로 잔류하였으나 원유의 정제공정에 의하여 본 연구의 잔류수준 정도의 농약은 전부 제거되었다. 특히 탈색과정중 활성탄에 의한 흡착과 탈취공정중 높은 온도의 가열에 의한 열분해로 잔류농약이 전부 소실되었다.

참고문헌

1. 농림수산부: 농림수산통계연보, p. 104(1995).
2. 권태완: 우리나라의 유지수급 추세와 전망. 한국식품과학회 유지분과위원회 공개강좌(1984).
3. 신효선: 우리나라 식용유지 산업의 현황과 발전방향. 식품과학과 산업, **23**, 3-12(1990).
4. 鄭永浩: 農藥의 安全性과 新農藥開發, 農産物의 農藥殘留問題討論會, pp. 17-40 (1989).
5. 農藥工業協會: 95 農藥使用指針書(1995).
6. Chaudry, M. M., A. I. Nelson and E. G. Perkins: Distribution of aldrin and dieldrin in soybean, soybeans oil, and by-products during processing. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**, 695-697(1976).
7. Chaudry, M. M., A. I. Nelson and E. G. Perkins: Distribution of chlorinated pesticides in soybeans, soybean oil, and its by-products during processing. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 851-853(1978).
8. FDA: Pesticide analytical manual Vol. I, U.S.A.(1995).
9. Shinko, G. and K. Seiya: Analytical Method of Pesticide Residues, Soft science Co., p. 61(1980).
10. California Dept. of Food and Agric.: Multi-Residue Screening List Criteria., Sacramento(1987).
11. Uhnak, J., M. Venningerova and I. Horvathova: Chlorinated pesticides residues in the production of edible oil. *Lebensm-wiss. u-technol.*, **16**, 323-325(1983).
12. 官川高明: 食用ついりのかの賞之書(その⑪)精製工程の實際(5). 油脂, **39**, 98-105(1986).