

토양과 대두중 Haloxyfop-R 및 Haloxyfop-R-methyl의 기체크로마토그래피를 이용한 잔류분석

이 영 득
대구대학교 농화학과

Gas-Liquid Chromatographic Determination of Haloxyfop-R and Its Methyl Ester Residues in Soils and Soybeans

Young-Deuk Lee (Dept. of Agricultural Chemistry, College of Natural Resources, Taegu University, Kyungbuk 712-714, Korea)

Abstract : An analytical method was developed to determine residues of haloxyfop-R and its methyl ester in soils and soybeans using gas-liquid chromatography (GLC) with electron capture detector (ECD). Soil or soybean sample was acidified and extracted with acetone. The extract was then subjected to ion-associated partition to individually separate haloxyfop-R and the neutral methyl ester. One phase containing haloxyfop-R was methylated with BF_3 /methanol, partitioned to n-hexane and analyzed by GLC/ECD. The other phase containing the methyl ester was further purified by Florisil column chromatography prior to GLC determination. No cross contamination was found between two phases containing each of the acid and methyl ester, thus two compounds can be separately determined as the identical haloxyfop-R-methyl. Overall recoveries of haloxyfop-R from fortified samples averaged $88.2 \pm 3.9\%$ ($n=12$) and $88.3 \pm 4.0\%$ ($n=6$) for soils and soybeans respectively, and those of haloxyfop-R-methyl showed mean values of $89.2 \pm 4.0\%$ ($n=12$) and $85.6 \pm 5.6\%$ ($n=6$). Detection limits of both haloxyfop-R and its methyl ester were 0.005 mg/kg and 0.01 mg/kg for soil and soybean samples respectively.

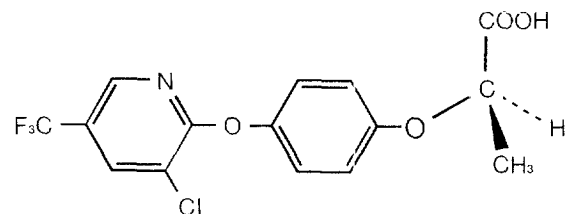
Key words : haloxyfop-R, haloxyfop-R-methyl, residue analysis, soil, soybean, GLC

서 론

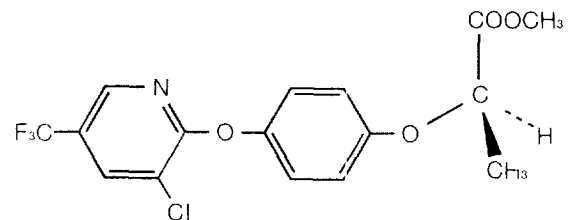
Haloxyfop-R[(R)-2-(4-(3-chloro-5-trifluoromethyl-2-pyridyloxy)phenoxy)propionic acid]은 최근에 개발된 이른바 'graminicides'의 일종으로 대두등 광엽 발작물재배시 일년생 화분과잡초 방제에 발아후 처리제로서 사용되고 있다^{1,2)}. 국내에서는 1990년 haloxyfop이 racemate의 형태로 도입, 사용되어 왔으며 1995년이후에는 정제된 R-isomer로서 제조활성과 안전성을 강화하여, 유효성분량 및 사용량을 40% 감소시킨 haloxyfop-R로서 재등록 사용하고 있다³⁾. 본 약제는 methyl 또는 2-ethoxyethyl ester 형태의 유효성분으로 유제로 제조되며, 국내에서는 methyl ester만이 사용되고 있는데 ester결합은 살포후 환경중에서 쉽게 분해되고 그 결과 발생한 acid 형태가 실질적인 제조활성성분으로 알려져 있다⁴⁾.

본 약제의 살포량은 methyl ester를 기준으로 할 때 0.006kg/10a (유효성분기준)으로 일반 제조제에

비하여 상당히 적으며⁵⁾ 이에 따라 환경 및 수확물 중 잔류수준 평가에 상당한 어려움이 있다. 즉 토양



Haloxyfop-R



Haloxyfop-R-methyl

10cm를기준으로 할 때 초기살포농도가 0.06mg/kg에 불과, 현행 잔류분석법 감도기준인 0.05mg/kg의 한계수준이므로 통상적 잔류분석법으로는 살포후 감소되는 잔류분의 추적이 어렵다. 또한 본 약제가 화분과 작물에 대하여는 약해를 유발하는 것으로 알려져 있어^{5,6)} 후작물에 대한 영향등 전이잔류분의 평가를 위하여는 고감도의 잔류분석법 개발을 요구하고있다. 따라서 본 연구에서는 haloxyfop-R 및 haloxyfop-R-methyl에 대하여 고감도이면서 개별적 정량이 가능하며 아울러 분석조작의 편의성을 고려한 잔류분석법을 개발하고자 하였다.

재료 및 방법

시약

Haloxyfop-R(순도 99.4%) 및 haloxyfop-R-methyl(순도 98.9%)의 분석용 표준품은 DowElanco International Co.로부터 분양 받았다. Boron trifluoride/methanol reagent(BF₃함량 14%이상)은 Sigma Chemical Co.(USA)에서 구입, 사용하였으며 Florisil(60~100mesh)은 J.T. Baker Inc.(USA)로부터 잔류분석용을 구입한 후 130℃에서 5시간이상 활성화하여 사용하였다. Acetone과 dichloromethane은 삼전순약(한국) 특급을 재증류하고 방해여부를 검정한 후 사용하였으며 diethyl ether, ethyl acetate, n-hexane 및 methanol은 J.T. Baker Inc. (USA) 잔류분석용을 사용하였다. Anhydrous sodium sulfate, sodium chloride 및 sodium hydroxide는 Wako Pure Chemical Co. (Japan) 특급을 사용하였다.

실험재료

본 연구에 사용한 토양은 경북 영천 및 경산 농가 밭포장에서 표토를 10cm 깊이로 채취, 풍건한 후 10mesh체를 통과시켜 사용하였으며 공시토양의 특성은 Table 1과 같다. 대두재료는 대구대학교 자연자원대학교 실험포장에서 은하콩을 농약무처리로 재배하여 수확한 종실을 분쇄, 40mesh 체를 통과시켜 사용하였다.

Table 1. Physicochemical characteristics of soils used in the study

Soil source	Soil texture	Soil separate(%)			pH	OM (%)	CEC (cmel/kg)
		Sand	Silt	Clay			
Youngchun	SL	79.5	5.5	15.0	5.5	1.0	15.3
Kyungsan	LS	84.0	3.0	13.0	6.1	1.4	9.2

시료추출 및 분배

토양 25g (oven-dry basis) 또는 분쇄 대두 20g에 각각 15ml 또는 20ml의 0.1M H₂SO₄수용액을 가한 후 10분간 방치하고 100ml acetone을 가하여 1시간동안 진탕, 추출 하였다. 추출물을 흡인여과하고 30ml acetone으로 잔사 및 용기를 씻어내려 앞서의 여액과 합하였다. 합친 여액에 여분의 acetone을 가하여 총부피가 150ml이 되도록 조절한 후 이중 30ml (토양 5g 해당량) 또는 15ml (대두 2g 해당량)를 50ml 마개시험관에 취하였다. 질소기류하 40℃에서 약 3ml이 남을 때까지 농축한 후 농축액을 125ml 분액여두에 옮겨 10ml 증류수, 3ml의 3M H₂SO₄수용액과 10ml 포화식염수를 가하였다. 수용액층을 dichloromethane으로 20ml씩 2회 분배 추출하여 50ml 시험관에 옮겼다. Dichloromethane 추출액을 각각 10ml과 5ml의 1M NaOH수용액으로 2회 분배 추출하여 별개의 50ml 시험관에 옮겼다. 이 과정에서 dichloromethane층은 10g anhydrous sodium sulfate에 통과시키고 40℃에서 감압농축, 건조하여 10ml의 n-hexane에 재용해한 후 haloxyfop-R-methyl 분석을위하여 Florisil column chromatography에 공시하였다.

NaOH추출액은 haloxyfop-R 분석을 위하여 5ml의 3M H₂SO₄수용액과 10ml 포화식염수를 가한 후 각각 10ml와 5ml의 ethyl ether로 2회 분배 추출하였다. Ether추출액을 25ml 마개시험관에 옮기고 질소기류하 40℃에서 농축, 건조한 후 methanol 1ml에 재용해하여 methylation과정에 공시하였다.

Methylation

앞서의 methanol농축액에 1ml의 BF₃/methanol reagent를 가하고 마개(PTFE-lined)를 닫은 후 80℃ 항온수조에서 5분간 반응시켰다. 반응물을 방냉하고 10ml의 5% sodium sulfate수용액, 5ml 증류수 및 5ml (토양) 또는 4ml (대두)의 n-hexane을 가한 후 1분간 격렬하게 진탕하였다. 정치 후 hexane층을 haloxyfop-R 분석을 위하여 GLC에 공시하였다.

Florisil column chromatography

Chromatographic column (11mm i.d. × 40cm l, PTFE stopcock부착)에 활성화시킨 Florisil 5g과 그 위에 2cm높이로 anhydrous sodium sulfate를 차례로 충전하고 25ml n-hexane으로 씻어 버렸다. Sodium sulfate층이 노출되기 직전에 앞서의 hexane추출액을 column에 가하고 잔사 및 용기를 여분의 2ml hexane으로 2회 씻어 내렸다. 표면이 노출되기 직전 50ml의 ethyl acetate/n-hexane

(6/94, v/v)으로 용출시켜 받았다. 이 분획을 40℃에서 감압농축, 건조한 후 5ml의 n-hexane에 재용해, haloxyfop-R-methyl 분석을 위하여 GLC에 공시하였다.

GLC 분석

본 연구에서 haloxyfop-R-methyl분석시 사용한 GLC분석조건은 다음과 같으며 이 조건하에서 haloxyfop-R-methyl의 머무름시간은 5.0분이었다.

비적으로 GLC/NPD, GLC/ECD 및 HPLC/자외흡광검출기(Novapak C₁₈, CH₃CN/water, 280nm)상에서의 특성을 조사한 결과, 모든 기기조건에서 대칭형의 Gaussian peak모양을 나타내었으나 감도상에는 조건간에 상당한 차이를 보였다. 즉 기기조건별로 최소검출량(3% full Scale deflection(ESD)기준)이 각각 0.1ng, 0.01ng 그리고 3ng으로 측정되었고 이에 따라 haloxyfop-R-methyl의 분석에는 GLC/ECD를 이용하는 것이 가장 바람직하다고 판

Instrument :	Hewlett Packard (USA) 5890 Series II Gas Chromatograph equipped with 3396 Series II Integrator		
Detector:	Electron capture detector (⁶³ Ni, 15mCi)		
Column :	2mm i.d. × 180cm glass column packed with 3% OV-17 on Chromosorb W HP (80-100mesh)		
Temperature :	Column oven	200℃	
	Detector block	270℃	
	Injection port	220℃	
Gas flow rate :	Carrier	nitrogen	30 ml/min
	Detector purge	nitrogen	4 ml/min
Sample size :	2 μl		
Chart speed :	0.5 cm/min		

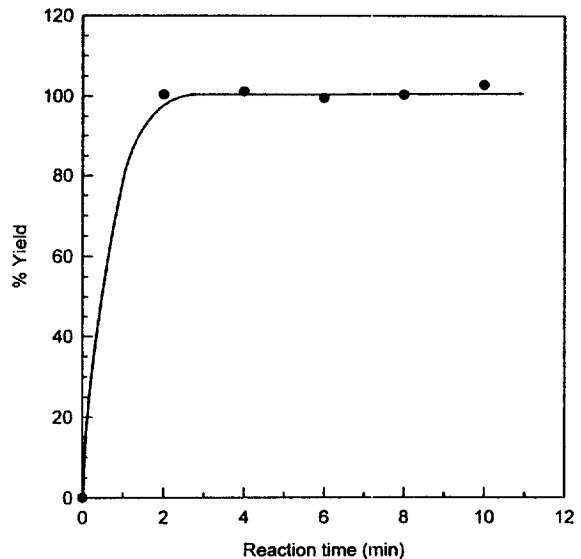
회수율

공시 무처리 토양과 대두시료에 각각 methanol 과 acetone에 녹인 haloxyfop-R 및 haloxyfop-R-methyl 표준용액을 토양의 경우 0.02 및 0.1mg/kg, 대두의 경우 0.025 및 0.125mg/kg이 되도록 각각 처리, 혼화하고 앞서의 분석과정을 수행하여 회수율을 산출하였다.

단되었다. 분리용 칼럼으로 3% OV-17 packed column을 등온조건으로 사용하였는데 이는 비록 칼럼효율이 모세관 칼럼을 온도제어법으로 사용했을 때에 비하여 열동하기는 하나 잔류분석의 공정적 측면을 고려할때 분석의 재현성과 기기조작의 편이

토양중 haloxyfop-R-methyl의 잔류특성

실험실조건에서 공시 무처리토양 500g (oven-dry basis)을 스텐제 해부용 판에 균일하게 깔은 후 acetone에 녹인 haloxyfop-R-methyl 표준용액을 0.2mg/kg 수준이 되도록 점적처리하였다. Acetone이 휘발된 직후 균일 혼합하고 시험관 (27mm i.d. X 18cm)에 25g (oven-dry basis)씩을 달아 넣은 후 포장용수량의 60%에 해당하는 증류수를 첨가, 혼합하여 27±1℃에서 항온처리하였다. 예정된 시료채취일에 2반복으로 시험관을 채취하고 잔류분석에 공시, 분석법의 교차오염유무 및 haloxyfop-R로의 전환정도를 조사하였다.



결과 및 고찰

Fig. 1. Effect of reaction time on the formation of methyl ester from haloxyfop-R. The acid standard solution (2 μg/ml) was methylated with BF₃/methanol at 80℃.

잔류분석법

Haloxypfop-R-methyl의 분자구조에 착안하여 예

성에서 더 유리하였기 때문이며 본 분석법 개발목적상 packed column으로도 충분한 분리와 감도를 얻을 수 있었다.

Haloxyfop-R을 GLC로 분석하기 위한 ester화로는 methylation을 이용하였는데 carboxylic acid기를 함유하는 다 농약분석의 경우, 보다 탄소수가 많은 ethylation이나 butylation이 불순물과의 분리에 더욱 적합하다는 연구보고⁷⁾도 있으나 본 분석법의 추출 및 정제과정을 거친 시료중에서 haloxyfop-R-methyl분석시 방해물질의 혼입을 발견할 수 없었으므로 시약입수의 용이성 등을 감안, methylation을 본 분석법에 적용하였다⁸⁾.

BF₃/methanol시약을 사용하여 haloxyfop-R에 대한 methylation 조건을 조사한 결과, Fig. 1에 나타낸 바와 같이 반응은 80°C에서 2분정도에 완결되었으며 재현성을 고려하여 반응시간을 5분으로 설정하였다.

Methylation종료후 직접분배법을 시도하고자 methanol, sodium sulfate 수용액 및 n-hexane의 부피를 달리하여 haloxyfop-R-methyl의 hexane층으로의 분배효율을 조사한 결과는 Table 2와 같다. Methanol의 부피가 2~4ml 범위에서 5% sodium sulfate수용액을 10ml이상 가하고 n-hexane 3ml이상으로 추출하였을 경우 완전 회수가 됨을 알 수 있었다. 그러나 methanol부피가 4ml일 경우 두 층간에 일부 혼입현상이 일어났으며 이로 인하여 GLC/ECD chromatogram상에 넓은 용매peak가 관찰되어 총 methanol의 부피를 2ml로 결정하였다. 이러한 방법은 반응액을 별개의 용기에 옮기지 않고 동일 시험관내에서 분배과정을 수행, 직접 GLC에 주입하므로써 분석과정을 간편화하는 장점이 있었다.

Table 2. Partition of haloxyfop-R-methyl between n-hexane and methanol/saline phases

Methanol(ml)	5% sodium sulfate(ml)	n-Hexane(ml)	% Partitioned*
2.0	10	3.0	97
3.0	10	5.0	10
3.0	15	5.0	101
4.0	15	5.0	110**

* n-Hexane phase

** Showed broad solvent peak

Florisil 칼럼상에서 ethyl acetate/n-hexane 혼합액의 조성을 달리하여 haloxyfop-R-methyl의 용출양상을 조사한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 혼합액 중 ethyl acetate비율의 최적치는 5~8% 사이에 존

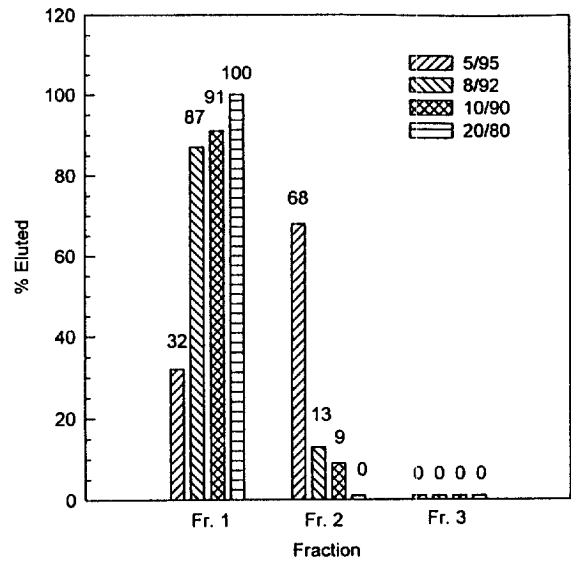


Fig. 2. Elution of haloxyfop-R-methyl on Florisil column.

The column was eluted with ethyl acetate/n-hexane mixtures (v/v) and collected by 25ml fraction.

재하는 것으로 나타나 분석법에 6%를 적용하였다. 이러한 조성의 용출용매를 사용하였을 때 시료추출액중 haloxyfop-R-methyl과 같이 용출되는 불순물은 그다지 많지 않았고 또한 분석시 간섭물질이 관찰되지 않았으므로 시료정제에 단일 용출용매만을 사용할 수 있었다.

Haloxyfop-R과 haloxyfop-R-methyl의 분리에 사용한 분배법은 약이온성 농약분석에서 시료정제에 많이 이용되는 pH제어 분배법을 응용하였다⁷⁻⁹⁾. 즉 알칼리조건에서 haloxyfop-R이 수용성이 되는 특성을 이용하여 dichloromethane과 NaOH수용액간 분배를 시도한 결과 haloxyfop-R-methyl은 유기용매층에, haloxyfop-R은 수용액에 각각 전량 분포하였다. NaOH수용액에 의한 haloxyfop-R-methyl의 일부 가수분해가 예상되었으나 분배과정을 신속히 수행할 경우(약 1시간) 가수분해는 관찰되지 않았고 이에 따라 상호간에 교차오염은 없었다. 이러한 두 화합물간 분획화과정에 의하여 haloxyfop-R이 methylation과정에 의하여 haloxyfop-R-methyl과 동일한 화합물로 변환, 정량됨에도 불구하고 각 화합물별로 개별적 분석이 가능하였다.

본 분석법에서 채용한 산성화시료의 유기용매 추출법은 carboxylic acid기를 함유하는 농약의 잔류분석시 흔히 사용되는 두가지 추출법, 즉 산성화시료의 비극성 용매추출법과 알칼리조건에서의 극성용

매 추출법중 전자를 변경한 방법이다⁷⁹⁾. 본 분석법의 목적상 중성과 산성화합물을 개별 정량하고자 하였으므로 후자의 방법은 추출과정중에 haloxyfop-R-methyl의 가수분해가 예상되어 사용할 수 없었다. 따라서 전자의 산성화시료의 용매추출법을 사용하되, 시료침투 및 추출효율을 높이기 위하여 일반적으로 사용하는 ether대신 극성이 높은 acetone을 사용하였으며 그 결과 중성 및 산성화합물 모두를

동시에 추출하는 것이 가능하였고 추출과정중 haloxyfop-R-methyl의 산가수분해는 관찰되지 않았다.

회수율 및 검출한계

토양과 대두시료중 haloxyfop-R 및 haloxyfop-R-methyl 잔류분석시 gas-liquid chromatogram의 예는 각각 Fig. 3 및 4와 같다. 토양 및 대두시료 추출액중 분석성분인 haloxyfop-R-methyl부근의 간

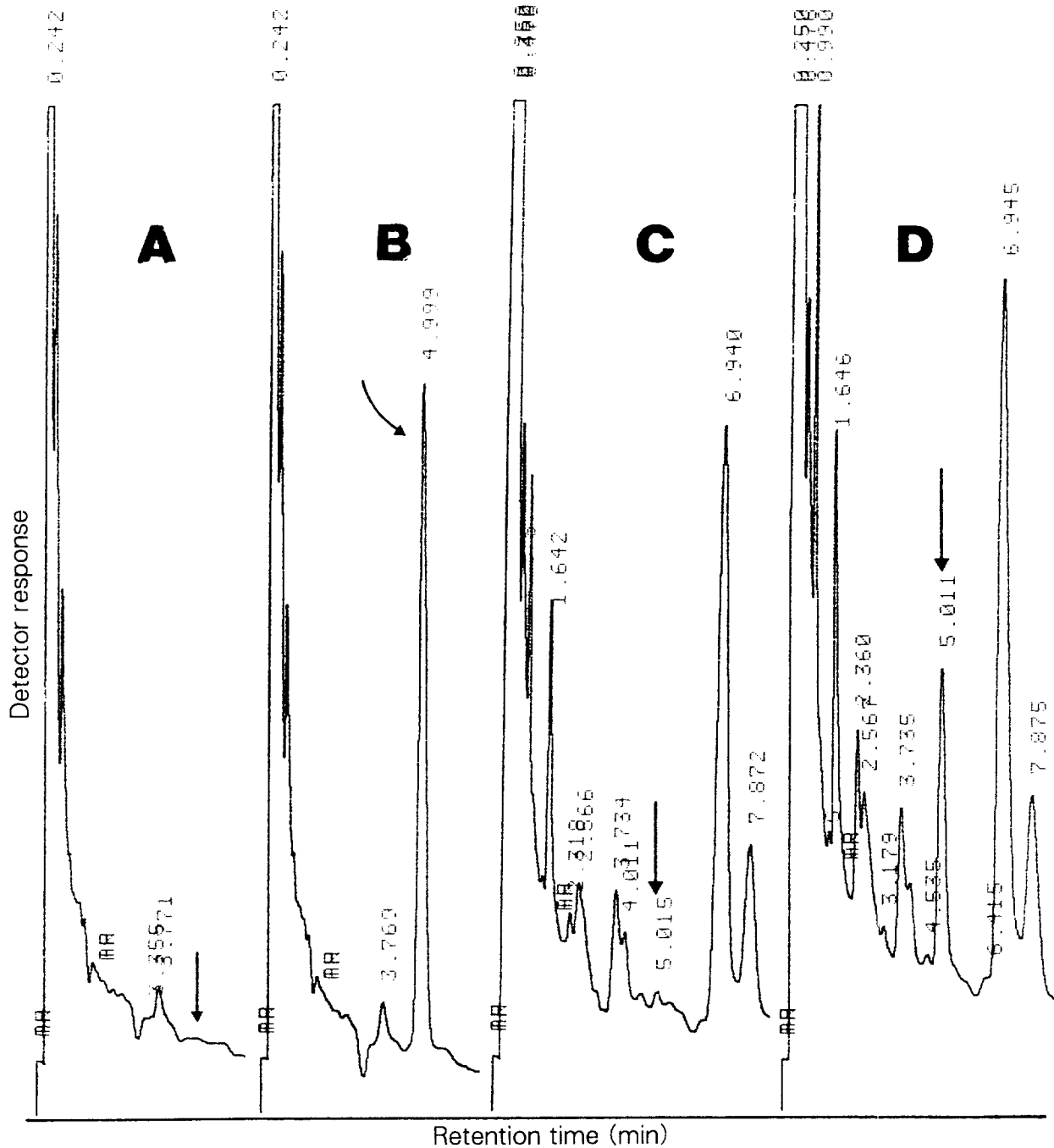


Fig. 3. Gas-liquid chromatograms for the analysis of haloxyfop-R residues in soils and soybeans, A:control soil, B:soil fortified with haloxyfop-R at 0.1mg/kg, C:control soybean, D:soybean fortified with haloxyfop-R at 0.125mg/kg

섭은 발견되지 않았고 또한 검출한계수준으로 처리한 시료중에서 haloxyfop-R-methyl의 peak를 명확히 관찰할 수 있었으므로 분석법의 검출한계를 최소검출량으로부터 직접 산출하는 것이 가능하였다. 최소검출량인 0.01ng (3% FSD)으로부터 산출된 검출한계는 토양 및 대두시료에 haloxyfop-R과 haloxyfop-R-methyl 모두 0.005mg/kg과 0.01mg/kg 이었다. 이러한 검출한계는 토양의 경우 초기살포농

도의 최소한 1/10을 검출할 수 있는 수준으로 살포 토양중 행적연구나 전이잔류분의 정량에 충분한 감도로 판단되며 대두의 경우에도 잔류허용량인 0.05mg/kg의 1/5을 검출할 수 있어 수확물중 안전성 판별에 충분히 이용가능 할 것으로 생각된다.

본 분석법을 이용하여 토양과 콩시료중 처리수준별 haloxyfop-R 및 haloxyfop-R-methyl의 회수율

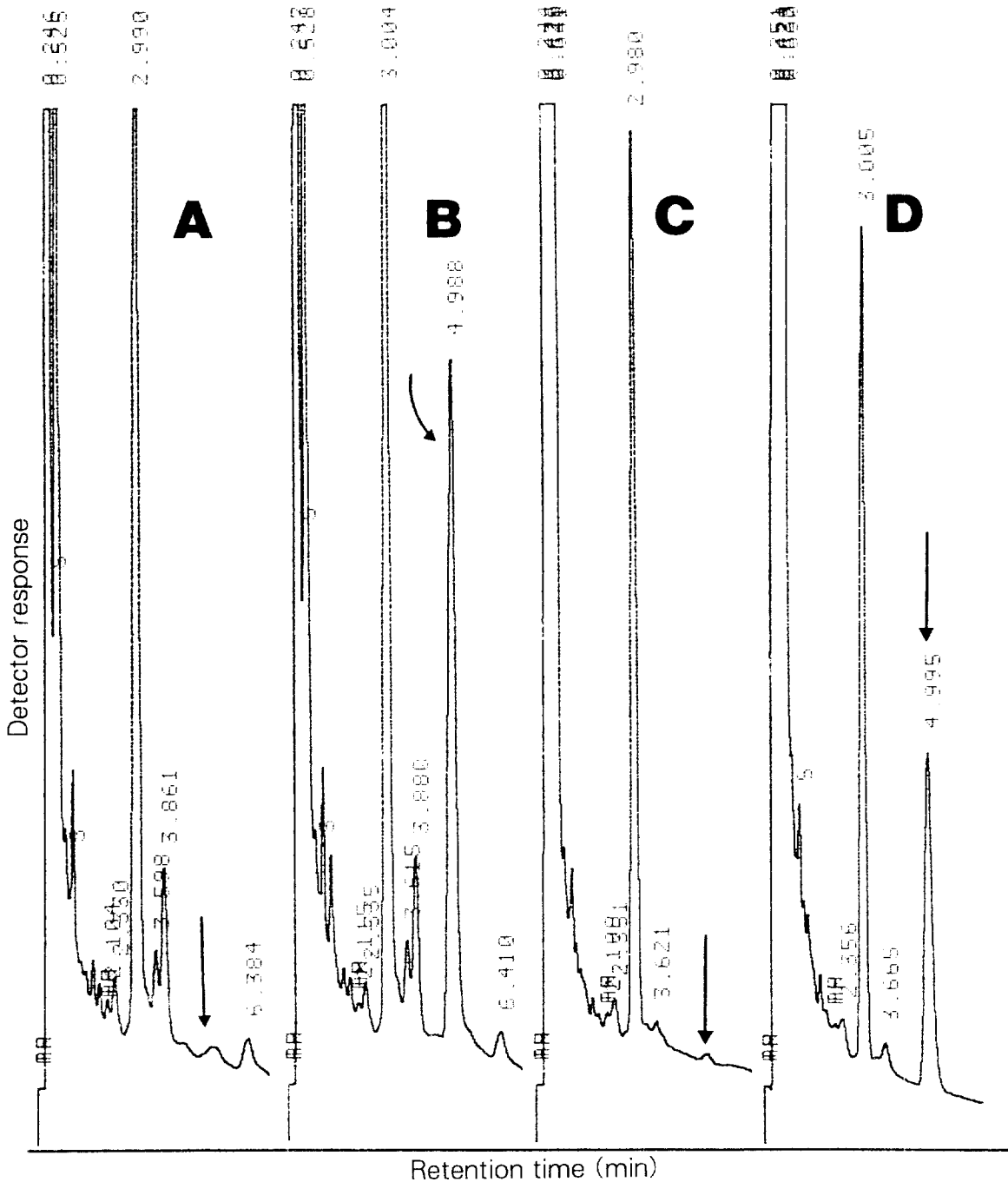


Fig. 4. Gas-liquid chromatograms for the analysis of haloxyfop-R-methyl residues in soils and soybeans, A: control soil, B: soil fortified with haloxyfop-R-methyl at 0.1mg/kg, C: control soybean, D: soybean fortified with haloxyfop-R-methyl at 0.125mg/kg

Table 3. Recovery of haloxyfop-R and haloxyfop-R-methyl residues from fortified soil and soybean samples

Sample	Fortification(mg/kg)	Recovery(%)*
Haloxyp-R		
Youngchun soil	0.02	84.3±3.5
	0.1	89.7±3.9
Kyungsan soil	0.02	91.8±2.9
	0.1	87.0±1.0
Soybean	0.025	90.1±5.3
	0.125	86.5±1.1
Haloxyp-R-methyl		
Youngchun soil	0.02	84.7±3.5
	0.1	90.2±1.2
Kyungsan soil	0.02	92.7±4.0
	0.1	89.3±2.8
Soybean	0.025	88.8±4.4
	0.125	82.3±5.3

*mean values for triplicate samples with standard deviations

을 조사한 결과는 Table 3과 같다. haloxyfop-R의 경우 2개 토양중 2처리수준에 따른 회수율은 80.5~93.9% 범위로 평균 88.2±3.9% (n=12)이었고 대두시료의 경우는 84.0~93.2% 범위로서 평균 88.3±4.0% (n=6)을 나타내었다.

Haloxyp-R-methyl의 경우는 토양시료에서 81.5~97.0% 범위로 평균 89.2±4.0%(n=12)이었고 콩시료의 경우는 76.3~93.2% 범위로서 평균 85.6±5.6% (n=6)을 나타내었다. 시료종류나 처리수준에 상관없이 haloxyfop-R과 haloxyfop-R-methyl의 회수율은 1개 콩시료에서 haloxyfop-R-methyl분석시 76.3%이었던 점을 제외하고는 모두 80%이상으로 나타났으며 변이계수도 각각 4.3% 및 5.5%로 10% 미만의 우수한 재현성을 나타내었다. 본 분석법은 검출한계, 회수율 및 분석오차면에서 잔류농약 분석법기준¹⁰⁾을 상회하고 있으며 분석과정의 편이성 등을 고려할 때 haloxyfop-R과 haloxyfop-R-methyl의 실용적 분석법으로서 충분히 활용될 수 있다고 판단된다.

토양중 haloxyfop-R-methyl의 잔류특성

실험실조건에서 토양에 haloxyfop-R-methyl을

Table 4. Persistence of haloxyfop-R-methyl in soils under laboratory conditions

Days after treatment	Residues (mg/kg)*		
	Haloxyp-R-methyl	Haloxyp-R**	Total**
Youngchun soil			
0	0.176	<0.005	0.176
1	0.080	0.104	0.184
3	0.005	0.130	0.135
7	<0.005	0.091	0.091
Kyungsan soil			
0	0.180	<0.005	0.180
1	0.073	0.105	0.178
2	0.005	0.115	0.120
7	<0.005	0.073	0.073

*Mean values for duplicate samples

**Calculated as haloxyp-R-methyl

0.2mg/kg 수준으로 처리하고 경시적으로 haloxyfop-R-methyl과 haloxyfop-R의 잔류분을 경시적으로 분석한 결과는 Table 4와 같다. 처리직후 토양중 잔류분은 전적으로 haloxyfop-R-methyl의 형태였으며 또한 분석된 잔류수준을 분석법의 회수율과 비교할 때, 본 분석과정중에 토양시료중 haloxyfop-R-methyl잔류분이 haloxyfop-R로 가수분해되지 않았음을 재확인할 수 있었다. 시간이 경과함에 따라 토양중 haloxyfop-R-methyl은 haloxyfop-R로 전환, 처리 7일 이후의 잔류분은 대부분 acid형태로서 존재함을 알 수 있었다. 따라서 개별적 분석특성, 분석효율과 편이성 등을 고려할 때 본 연구에서 개발된 분석법은 환경중 haloxyfop-R-methyl 약제살포 후 경시적으로 잔류분의 형태확인 및 잔류수준 평가 등 행적연구에 충분히 활용될 수 있다고 생각된다.

요 약

기체크로마토그래피를 이용하여 토양과 대두시료중 haloxyfop-R 및 haloxyfop-R-methyl의 잔류분석법을 개발하였다. 토양 및 콩시료를 산성화한 후 acetone으로 추출, 두 화합물을 동시에 추출하였으며 pH조절 분배법을 이용하여 각 화합물별로 분획화하였다.

Haloxyp-R 분획은 BF₃/methanol 시약에 의한 methyl화와 추가의 분배과정을 거쳐 기체크로마토그래피에 공시하였으며 haloxyfop-R-methyl 분획은 Florisil 흡착크로마토그래피로 추가 정제하였다. 기체크로마토그래피/전자포획검출기에 의한 haloxyfop-R-methyl의 최소검출량은 0.01ng이었으며 시료추출

액중 불순물에 의한 간섭은 관찰되지 않았고 이에 따른 분석법의 검출한계는 토양과 대두시료에서 각각 0.005mg/kg 및 0.01mg/kg이었다. 추출 및 분획 화과정중 두 화합물간의 교차오염과 haloxyfop-R-methyl의 가수분해는 관찰되지 않아 화합물별 개별 정량이 가능하였다. 분석법의 회수율은 haloxyfop-R의 경우 토양과 대두시료에서 각각 $88.2 \pm 3.9\%$ ($n=12$) 및 $88.3 \pm 4.0\%$ ($n=6$) 이었고 haloxyfop-R-methyl의 경우는 각각 $89.2 \pm 4.0\%$ ($n=12$) 및 $85.6 \pm 5.6\%$ ($n=6$)이었다. 개발된 분석법의 검출한계, 회수율 및 분석과정의 편이성을 고려할 때 haloxyfop-R과 haloxyfop-R-methyl 잔류분석에 실용적으로 활용될 수 있다고 판단되었다.

참고문헌

- Hassall, K.A. (1990). *The Biochemistry and Uses of Pesticides*, p.416~422, Macmillan Press, London, UK.
- Tomlin, C. (1994). *The Pesticide Manual*, 10th ed., p.551~554, British Crop Protection Council, Surrey, UK.
- 농약공업협회 (1996). 농약연보, 593pp.
- Taylor, W.S., Hixon, M., Chi, H., Marsilli, E., and Rendina, A.R. (1995). Inhibition of acetyl-coenzyme A carboxylase by coenzyme A conjugates of grass-selective herbicides, *Pestic. Sci.*, 43, 177~180.
- 농약공업협회 (1997). 농약사용지침서, 791pp.
- Voljkovic, B. (1995). The effect of herbicides fluazifop-*p*-butyl and haloxyfop-ethoxyethyl on primary root and shoot of wheat, barley and oat growth, *Pesticidi*, 10, 115~119.
- Purkayastha, R. (1974). Simultaneous determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, and 2-methoxy-3,6-dichlorobenzoic acid in soil and water by gas chromatography with electron capture detector, *J. Agric. Food Chem.*, 22, 453~458.
- 이영득, 이해근, 박영선 (1983). 토양중 2,4-D와 MCPP의 잔류특성, 한국환경농학회지, 2, 59~64.
- Clegg, B.S. (1987). Gas chromatographic analysis of fluazifop-butyl(Fusilade) in potatoes, soybeans, and soil, *J. Agric. Food Chem.*, 35, 269~273.
- 농촌진흥청 (1993). 농약의 시험기준과 방법, 농촌진흥청 고시 제41호.