J Korean Soc Food Sci Nutr
38(12), 1779~1784(2009)

한국식품영양과학회지
DOI: 10.3746/jkfn.2009.38.12.1779

국내 유통 농산물 중 EBI계 농약 모니터링과 위해도 평가

이희정[1] · 최원조[1] · 이주영[1] · 조대현[2] · 강찬순[1] · 김우성[1†]

[1]부산지방식품의약품안전청 시험분석센터
[2]경인지방식품의약품안전청 시험분석센터

Monitoring of Ergosterol Biosynthesis Inhibitor (EBI) Pesticide Residues in Commercial Agricultural Products and Risk Assessment

Hee Jung Lee[1], Won Jo Choe[1], Ju Young Lee[1], Dae Hyun Cho[2], Chan Soon Kang[1], and Woo Seong Kim[1†]

[1]Test & Analatical Laboratory, Busan Regional Food & Drug Administration, Busan 608-829, Korea
[2]Test & Analatical Laboratory, Gyeongin Regional Food & Drug Administration, Incheon 402-835, Korea

Abstract

Establishment of simultaneous analysis method and monitoring for individually analyzing residual eight ergosterol biosynthesis inhibitors, EBI (difenoconazole, diniconazole, fenarimol, fenbuconazole, hexaconazole, myclobutanil, nuarimol and paclobutrazol) pesticides in commercial agricultural products, were conducted. The simultaneous analysis method for the pesticides was established using a GC/MS/MS for EBI pesticides. Residual amount of those pesticides were investigated in 989 commercial agricultural products (fifteen kinds of cereal grains, vegetables, beans, nuts, fruits and mushrooms) from seven metropolitan cities and eight provinces. In EBI pesticides analysis, linearity of GC/MS/MS analysis was 0.9974~0.9992, and that of recoveries were 86~135% with relative standard deviations (RSD) <20%. The limit of quantification (LOQ) of the method ranged from 0.5 to 5.0 mg/kg for eight EBI pesticides. According to the monitoring of the EBI pesticides in commercial agricultural products, difenoconazole, fenarimol, hexaconazole showed various residual levels (total frequency of 8/989 detection, 0.8%). Paclobutrazole showed in excess levels of the MRLs (maximum residue limits) for pesticides in one chard sample by the Korea Food Code. As a result of exposure assessment on the detected 8 individual pesticides, all pesticides (difenoconazole, fenarimol, hexaconazole, paclobutrazole) were evaluated as safe level in comparison to toxicologically acceptable daily intake.

Key words: EBI (ergosterol biosynthesis inhibitor) pesticides, pesticide residue, exposure assessment

서 론

농약은 병해충, 잡초 등의 방제에 사용되고, 농산물의 품질향상, 수확량 증대 및 노동력 절감을 위한 필수불가결한 농자재라는 유익성을 가지는 반면 인간에게 위해성을 주는 양면성을 가지고 있다. 농작물이나 토양에 살포된 농약은 강우, 광분해, 미생물 등에 의해 소실 분해되지만 아주 미량은 기주식물이나 토양에 잔류하게 된다. 농약의 위해성은 이러한 잔류에 의한 것이며 잔류양상은 농약의 물리화학적 특성, 작물의 종류, 재배방법, 농약제형, 살포방법 및 기상 등 다양한 요인에 의해 달라질 수 있다(1). Ergosterol biosynthesis inhibitor(EBI)계를 함유한 농약은 침투 이행성, 내우성 농약으로 예방 및 치료효과가 좋아 사용량이 많은데 비해 기존 식품공전에 개별성분 분석법으로 규정되어 있어서 다성분 분석 농약에 비해 잔류실태 연구결과가 매우 부족하였다. 뿐만 아니라 이 화합물들은 지속성 때문에 과일주스나 포도주와 같은 가공식품에도 쉽게 오염되어질 수 있다(2). 현재 사용량이 증가하고 있는 EBI계 농약(difenoconazole, diniconazole, fenarimal, fenbuconazole, hexaconazole, myclobutanil, nuarimol, paclobutrazol)은 대부분이 triazole(difenoconazole, diniconazole, hexaconazole, myclobutanil, nuarimol, paclobutrazol)계 화학구조로 이루어져 있는데, 1977년 fenarimol이 제품으로 출시되고 이어 nuarimol(1980년), hexaconazole(1989년), paclobutrazol(1986년), diniconazole(1987년), difenoconazole(1989년), myclobutanil(1989년) 및 fenbuconazole(1992년) 순으로 개발되어 사용되기 시작하였다(3). 그리고 EBI계 농약들은 isoprenoid 생합성 경로에 관여하여 병원성 미생물의 세포막 ergosterol 생합성을 저해하여 병원균 증식을 저해한다고 보고되었다(4). 그 외 주로 살균효과와 식물생리활성에 관한 보고들이

†Corresponding author. E-mail: kwsh1964@kfda.go.kr
Phone: 82-51-610-6140, Fax: 82-51-610-6159

있다(5-10). 그리고 triazole계 잔류농약 분석에 흔히 이용되는 방법은 ECD와 NPD를 이용한 GC 분석과 SIM(selective ion monitoring)이나 full scan mode에서의 GC-MS 정성분석법이 가장 많이 사용되고 있다(11,12).

따라서 본 연구에서는 개별성분 분석 농약인 EBI계 농약 8종에 대해 다성분 분석법으로 국내 22개 지역에서 유통 중인 농산물 중 채소류, 콩류, 곡류, 견과종실류, 과실류, 버섯류의 잔류량을 모니터링 함으로써 잔류농약 안전성 확보에 활용하고자 하였다.

재료 및 방법

재료 및 시약

우리나라의 지역별 인구분포를 고려하여 260,000명(0.6%) 이상이 거주하는 도시를 대상으로 총 22지역을 선정하였다. 서울특별시, 대구, 부산, 울산, 인천, 대전, 광주, 경상북도(포항, 구미), 강원도(원주), 경상남도(창원, 김해), 경기도(성남, 수원, 용인, 부천, 고양) 충청북도(청주), 충청남도(천안), 전라북도(전주), 전라남도(여수), 제주도(제주) 지역의 대형마트에서 종류별로 1~3 kg씩 채취하였다. 1지역에 1회 수거 시 15종류의 농산물을 1건씩 수거하는 것을 원칙으로 하고 인구수에 비례하여 수거 횟수를 결정하였으며, 매번 다른 지역구 마트에서 수거하도록 하였다. 또한, 옥수수나 완두콩과 같이 출하시기가 한정된 경우는 다른 검체에 비해 적게 수거되었으며, 파인애플, 레몬, 오렌지를 제외한 농산물의 경우는 국내산을 구입하여 농산물에 잔류되고 있는 농약을 분석하였다. 각 지역별 모니터링 시료 수는 Table 1과 같다. 조사대상 농산물은 쌀, 옥수수, 완두콩, 밤, 오렌지, 레몬, 파인애플, 시금치, 근대, 양파, 고구마줄기, 우엉, 멜론, 호박, 양송이버섯으로 총 989건이었다. 모든 농산물은 농산물별 1회 전처리하여 분석하였으며 기준치 초과 시료에 대해서는 3반복 실험하여 평균하였다. 시료는 -18°C 이하에서 저장하여 실온 상태에서 2시간 방치 후 검체로 사용하였다. EBI계 농약 8종은 Dr. Ehrenstorfer(Augsbug, Germany)에서 구입하였으며, difenoconazole과 paclobutrazole의 순도는 99.5%, fenbuconazole, nuarimol, myclobutanil은 99.0%, fenarimol hexaconazole, diniconazole은 각각 97%, 97.5%, 99.5%였다. 추출 및 정제용매는 잔류농약용 acetone, methylene chloride, ethylacetate(Merck Co., Darmstadt, Germany)을 사용하였고 정제용 cartridge는 Varian Florisil sepak(0.1 g, 6 mL, Lakeforest, USA)을 사용하였다. 그리고 무수황산나트륨(sodium sulfate anhydrous)은 Junsei 제품(Tokyo, Japan)인 특급시약을 사용하였다.

전처리 방법

검체 1 kg을 대형 분쇄기에 넣고 분쇄한 후 25 g을 정밀히 달아 혼합 추출분쇄기병에 넣고 아세톤 100 mL을 넣은 후 혼합추출 분쇄기로 2분간 균질화하였다. 이를 여지가 깔려있는 뷰흐너 깔때기로 감압여과하고 잔류물은 아세톤 40 mL로 씻어 위의 여액과 합하였다. 이를 NaCl 14 g, 증류수 220 mL, 디클로로메탄 50 mL가 들어있는 분액깔때기로 옮긴 후 심하게 흔들어 분배한다(2회 반복). 하층을 무수황산나트륨으로 탈수, 여과하고 감압, 농축하여 디클로로메탄 5 mL로 녹인다. 곡류의 경우 잔류물에 아세토니트릴로 포화된 헥산 30 mL를 건고물에 가하여 녹인 후 250 mL 분액깔때기에 옮기고 미리 헥산 포화 아세토니트릴 30 mL로 2회 분배하여 아세토니트릴층을 합하여 40°C에서 감압, 농축하고 잔사를 디클로로메탄 5 mL로 녹인다. 정제과정은 Florisil 카트리지(1 g)에 미리 디클로로메탄 5 mL으로 활성화시킨 후 시료를 로딩하고 에틸아세테이트와 디클로로메탄의 3:7(v/v)의 혼합용매 20 mL로 용출시켜 40°C 수욕 중에서 감압, 농축, 건고하고 아세톤 5 mL로 용해하여 GC/MS/MS 분석 시험용액으로 사용하였다(13).

Table 1. Collected sample number of agricultural products

Area \ Month	3	4	5	6	7	8	9	Total
Seoul		30	58		58	30	26	202
Busan		15	15		15		27	72
Daegu		16	15		14		14	59
Ulsan		15		16	14			45
Gangwon			15			16		31
Gyeongbuk		16	16		13	16		61
Gyeongnam	13			16	14		14	57
Incheon			20	15	20	20	75	75
Gwangju	15		18		12		45	45
DaeJeon		15	15		15		45	45
Gyeonggi		18/13	15/15	16/12	17/15	15/14	150	150
Chungbuk	15				15		30	30
Chungnam	15				15		30	30
Jeonbuk	15			14			29	29
Jeonnam	15			13		15	28	28
Jeju			15					15
Total	13	167	165	130	198	171	145	989

Table 2. GC/MS/MS ion scan conditions for EBI pesticides analysis

Ion polarity	Pesticide	Retention time (min)	Precursor ion (m/z)	Transition ion (m/z)	Collision energy (eV)
Positive (+)	Difenoconazole	17.157	323	202 265	30
	Diniconazole	11.573	268	150 232	20
	Fenarimol	14.452	251	111 139	25
	Fenbuconazole	15.892	198	102 129	20
	Hexaconazole	10.693	214	172 214	15
	Myclobutanil	10.925	179	125 152	10
	Nuarimol	12.6	235	123 139	25
	Paclobutrazol	10.325	236	125 167	10

분석기기와 조건

GC/MS/MS 시스템(Varian Inc., Walnut Creek, CA, USA)은 8200 autosampler가 장착된 CP-3800 가스크로마토그래피와 질량분석기로 구성된 triple quadruple MS/MS (1200 L)를 사용하였다. Injector는 splitless로 사용하였으며, 분석에 사용한 column은 VF-5MS(30 m×0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness, Varian Inc.)를 사용하였다. 오븐 온도는 초기 온도 150°C에서 1분간 머물렀다가 분당 10분씩 320°C까지 승온하여 4분간 머무르는 조건으로 설정하였다. Collision gas는 아르곤을 2.0 torr로 사용하였으며 injection volume은 1 μL, carrier gas는 He, 유속은 1.0 mL/min으로 하였다. EI 방식으로 분석하였고, inlet 온도는 250°C, source 온도는 200°C, transfer 온도는 250°C, manifolder 온도는 40°C 조건으로 설정하였다. 분석 감도의 향상을 위해 3개의 segment로 나누었고 각 segment의 dwell time은 0.4 second(1 segment), 0.3 second(2 segment), 0.2 second(3 segment)로 하였다(Table 2).

결 과

EBI계 농약에 대한 회수율

회수율 실험은 쌀, 메론, 시금치, 밤, 레몬의 5개 검체에 최종 농도가 약 0.1 mg/kg 되도록 표준품을 spiking하여 검증하였고, 각 peak의 S/N 비를 구하여 검출한계(LOD, S/N=3)와 정량한계(LOQ, S/N=10)를 계산하였다. 8종 농약 difenoconazole, diniconazole, fenarimol, fenbuconazole, hexaconazole, myclobutanil, nuarimol 및 paclobutrazol의 표준용액을 각각 0.031, 0.063, 0.125, 0.25, 0.5 및 1.0 mg/L 농도로 조제한 후 GC/MS/MS 분석하였다. 분석 결과 일차 회귀식으로부터 얻은 R^2값은 0.997356~0.999176로 나타나 8종 모두 양호한 직선성을 보였다(n=6). Difenoconazole은 107.8±2.8~129.6±3.3%, diniconazole은 88.3±1.1~109.4±2.1%, fenarimol은 98.1±6.9~107.5±3.6%, fenbuconazole은 104.7±1.8~134.8±10.2%, hexaconazole은 94.0±1.7~109.3±3.8%, myclobutanil은 86.1±2.3~107.2±6.6%, nuarimol은 93.0±5.1~105.9±1.2% 및 paclobutrazol의 경우는 95.5±7.3~116.4±12.1% 범위로 나타나 각 시료 및 성분에 따라 회수율에 차이가 나타났으며, 86~135% 수준으로 분석에 적절한 회수율 특성을 보였다(n=3). 검출한계의 경우 농약에 따라 0.1~1.5 ng/g, 정량한계는 0.5~5.0 ng/g 범위로 나타났다(Table 3).

유통 농산물 중의 EBI계 농약 잔류 모니터링

989건의 농산물에 대해 EBI계 농약을 분석한 결과 0.8%(8건)의 검출율을 나타내었고, 기준규격을 초과한 부적합 검체는 근대 1건이었다. 총 71건의 근대를 분석하였는데 그 중 1개의 검체에서 paclobutrazole이 기준(유사농산물 분류균 최저기준 적용) 0.05 ppm에 비해 3배 이상의 농약이 잔류하는 것으로 나타났다. 총 검체 989건 대비 부적합율은 0.1%였다. 검출율(0.8%)은 작년(1.87%)에 비해 많이 낮아졌으며, 부적합율은 비슷한 수준이었다(Table 4).

15종의 농산물 중 농약이 검출된 품목은 쌀, 근대, 멜론, 고구마줄기였으며 나머지 검체에서는 농약이 검출되지 않았거나 정량한계 이하로 검출되었다. 71건의 쌀 검체 중 4개에서 hexaconazole이 각각 검출되었다. 검출량은 0.02(2건), 0.12, 0.01 mg/kg로 기준규격 이하인 것으로 나타났다. 건조 고구마줄기 49건 중 1건에서 difenoconazole이 0.01 mg/kg 검출되었다. 고구마줄기에 대해 difenoconazole은 최대잔류허용기준(MRL)이 설정되어 있지 않아 잠정허용기준 0.05 mg/kg을 적용하였다. 메론에서는 fenarimol과 hexaconazole이 각각 0.05 mg/kg, 0.04 mg/kg로 기준 규격이하(MRL: fenarimol: 0.1 mg/kg, hexaconazole: 0.05 mg/kg)로 검출되었

Table 3. Recoveries and limit of quantification (LOQ) of EBI pesticides in agricultural products

Pesticide	Recovery (%)[1] and LOQ (ng/g)[2]				
	Rice	Chestnut	Spinach	Lemon	Melon
Paclobutrazol	95.5±7.3 (1.0)	112.5±4.7 (1.1)	116.4±12.1 (1.3)	100.3±7.0 (0.9)	95.9±1.0 (1.2)
Hexaconazole	94.8±6.6 (3.0)	108.9±6.2 (3.3)	109.3±3.8 (5.0)	98.8±6.8 (2.7)	94.0±1.7 (3.1)
Myclobutanil	90.0±6.8 (1.2)	98.0±9.8 (1.4)	107.2±6.6 (2.0)	95.2±4.0 (1.5)	86.1±2.3 (1.4)
Diniconazole	89.9±2.0 (1.5)	94.2±6.4 (1.5)	109.4±2.1 (2.1)	97.9±5.5 (1.2)	88.3±1.1 (1.4)
Nuarimol	99.0±10.5 (1.0)	103.4±15.8 (1.2)	105.9±1.2 (1.2)	101.9±1.2 (0.9)	93.0±5.1 (1.0)
Fenarimol	100.0±8.4 (1.3)	105.1±17.8 (1.7)	107.2±6.6 (1.4)	107.5±3.6 (1.2)	98.1±6.9 (1.4)
Fenbuconazole	114.6±6.9 (0.6)	119.4±7.3 (0.6)	134.8±10.2 (0.8)	116.5±5.0 (0.5)	104.7±1.8 (0.7)
Difenoconazole	124.3±7.3 (1.0)	129.6±3.3 (0.7)	122.6±5.2 (1.0)	119.2±7.6 (0.9)	107.8±2.8 (1.1)

[1]Mean±standard deviation, added standards amount of respective concentration (n=3).
[2]Parenthesis values are limit of quantification (ng/g). signal/noise=10.

Table 4. Detection ratio of pesticides residue in agricultural products

Commodity	No. of samples	No. of detected samples	No. of detected over MRL	Ratio over MRL (%)	Detection ratio (%)
Rice	71	4	0	−	5.6
Corn	63	−	0	−	−
Pea	48	−	0	−	−
Chestnut	72	−	0	−	−
Orange	64	−	0	−	−
Lemon	67	−	0	−	−
Pineapple	66	−	0	−	−
Chard	71	1	1	1.4	1.4
Spinach	70	−	0	−	−
Sweet potato stalk	49	1	0	−	2.0
Onion	70	−	0	−	−
Burdock	66	−	0	−	−
Pumpkin	72	−	0	−	−
Melon	73	2	0	−	2.7
Button mushroom	67	−	0	−	−
Total	989	8	1		0.8

다(Table 5). 타 연구에서는 1040건의 쌀을 QuEChERS 법으로 전처리하여 GC-MS로 분석한 결과 61개의 시료에서 농약이 검출되었고 그 중 hexaconazole이 0.05~1.7 ppm으로 24건 검출된 것으로 보고되었다(14,15). 검출된 농약 빈도수는 hexaconazole(5건)이 가장 높았으며 paclobutrazole, difenoconazole, fenarimol이 각각 1건씩 검출되었고 nuarimol, myclobutanil, diniconazole, fenbuconazole은 전혀 검출되지 않았다. 결론적으로 다소비 국내 유통 농산물에 대한 EBI계 잔류농약 분석결과 검출율 0.8%로 매우 낮았으며 7건의 검출농약(difenoconazole, fenarimol, hexaconazole)이 기준 규격이하로 안전한 것으로 확인되었다. 그리고 근대에서 검출된 paclobutrazole은 국내 미등록농약으로 농약안전사용에 대한 지도가 필요할 것으로 생각된다. GC/MS/MS를 이용한 다성분 분석법은 짧은 시간(22분) 내에 8종 농약을 정성·정량함으로써 989건의 많은 시료를 단시간에 분석할 수 있었다.

잔류농약 노출평가

농약은 식이 섭취와 함께 만성적으로 노출되어있는데 검출된 농약에 의한 위해도가 어느 정도인지 알아보기 위해 잔류농약 모니터링 결과에 대한 노출 평가를 실시하였다.

Table 5. Detection frequency of residual EBI pesticides in commercial agricultural products collected from 7 metropolitan cities and 8 provinces

Commodity (No. of detected and analyzed samples)	Detected pesticide (No. of detected samples)	Detecion range (mg/kg)	MRL[1] (mg/kg)	Detection frequency (%)
Rice (4/71)	Hexaconazole (4)	0.02, 0.12, 0.02, 0.01	0.3	5.6
Chard (1/71)	Paclobutrazole (1)	0.17	0.05	1.4
Sweetpotato stalk (1/49)	Difenoconazole (1)	0.01	0.05	2.0
Melon (2/73)	Hexaconazole (1)	0.04	0.05	2.7
	Fenarimol (1)	0.05	0.1	
Total (8/989)				0.8

[1]Excess MRLs (Maximum residue limits): Detected in 1 chard samples.

Table 6. Exposure assessment of pesticides in agricultural products

Pesticide	ALD (mg/kg)	AFC (kg/day)	ADE (mg)	EDI (mg)	(EDI/ADE) (%)
Difenoconazole	Sweet potato stalk: 2.0108E-04	0.0011	0.55	2.2449E-07	4.0816E-05
Fenarimol	Melon: 6.8493E-04	0.00045	0.55	3.0822E-07	5.6040E-05
Hexaconazole	Rice: 2.3944E-03	0.2366	0.275	Rice: 5.6652E-04	2.0610E-01
	Melon: 5.4795E-04	0.00045		Melon: 2.4658E-07	
Paclobutrazole	Chard: 2.3944E-03	0.0004	0.55	9.5776E-07	1.7414E-04

AFC: average food consumption, ALD: average level of detection, ADI: acceptable daily intake. ADE (acceptable dietary exposure, mg/person/day)=ADI (mg/kg)×Korean average adult weight (55 kg). EDI (estimated daily intake, mg)=AFC (kg food/person/day)×ALD (mg/kg). %ADI (%)=(EDI/ADE)×100.

각 농약의 1일 섭취허용량(acceptable daily intake: ADI, 인체에 평생 누적 시에도 건강에 영향을 미치지 않는 1일 섭취허용량)과 검출량을 바탕으로 1일 추정섭취량(estimated daily intake: EDI)을 계산하고, 국민 1일 평균 식품섭취량과 국민평균체중(55 kg)을 고려하여 몇 %에 해당하는 농약을 섭취하게 되는지 계산하였다. EBI계 농약 중 검출된 paclobutrazole, fenarimol, difenoconazole, hexaconazole에 대한 1인 1일 허용섭취량(ADE) 대비 추정섭취량(EDI)의 백분율은 1.7414E-04, 5.6040E-05, 4.0816E-05, 2.0610E-01%로서 매우 낮아 안전한 수준인 것으로 나타났다(Table 6). 기준규격이 초과된 근대의 경우도 %ADI가 1.7414E-04로 나타나 위해성이 매우 낮고 배추에 비해 매우 적게 섭취하는 채소로서 식품 안전에는 전혀 영향을 미치지 않을 것으로 생각된다. 또한 계산되어진 EDI는 실제 섭취량보다는 조금 높게 계산되어진 것이다. 왜냐하면 잔류농약 분석 시 신선한 농산물을 껍질을 깎거나 조리과정 없이 그대로 분석되어졌기 때문에 실제 EDI와는 약간 차이가 있을 것으로 생각된다.

고 찰

8종의 개별성분들에 대한 989건의 다소비 유통농산물에 대한 잔류농약 데이터베이스를 축적하여 농약관련 식품안전 정책 수립에 이용할 수 있는 자료를 축적하였고, GC/MS/MS를 이용한 효율적인 모니터링 기반을 확립하였다. 그리고 이 자료들은 농약 잔류허용기준의 제·개정 시 사용될 수 있고, 부적합 결과는 관련부서와 기관 등에 통보함으로써 농약안전사용법의 지도에 이용할 수 있다. 또한 대부분 기준규격 이하의 농약이 잔류하며 위해도가 미미한 수준인 것으로 나타남으로써 농약안전성과 관련된 대국민 홍보자료로 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

요 약

우리 국민의 주식이 되는 쌀(백미)과 콩류, 감귤류, 열대과일류, 엽채류, 엽경채류, 근채류, 과채류, 버섯류에 속하는 농산물(989건)에 대해 8종의 EBI계 농약의 잔류 여부를 분석하였다. 그 결과 8건의 검체에서 농약이 검출되었고 농약수는 5종이 검출되었다. 기준 미설정 농약은 2종이었으며, 곡류 134건 중 4건 검출로 3.0%, 채소류 471건 중 4건 검출로 0.8%의 검출율을 나타내었다. 그 외 콩류(48건), 견과종실류(72건), 과실류(197건), 버섯류(67건)에서는 전혀 검출되지 않았으며 부적합율은 0.1%로 나타났다. 국내 미등록농약인 paclobutrazole이 근대에서 잠정허용기준을 초과하는 것으로 확인되었다. 그리고 EBI계의 검출율은 0.8%로 매우 낮았으며 검출된 농약의 경우도 기준규격 이하로 안전한 수준이었다.

문 헌

1. Park HR, Kim SS, Ham HJ, Park DS, Hur JH. 2006. Residual analysis and establishment of standard for safe use of myclobutanil in the pear. *Inst Agr Sci Kangwon Nat'l Univ J Agric Sci* 17: 95-100.
2. Manclus JJ, Moreno MJ, Plana E, Montana A. 2008. Development of monoclonal immunoassays for the determination of triazole fungicides in fruit juices. *J Agric Food Chem* 56: 8793-8800.
3. Tomlin C. 2007. *The Pesticide Manual.* 14th ed. Britsh Crop Protection Council, Surrey, UK.
4. Wolf DC, Allen JW, George MH, Hester SD, Sun G, Moore T, Thai SF, Delkor D, Winkfield E, Leavitt S, Nelson G, Roop BC, Jones C, Thibodeaux J, Nesnow S. 2006. Toxicity profiles in rats treated with tumorigenic and nontumorigenic triazole conazole fungicides: propiconazole, triadimefon and myclobutanil. *Toxicol Pathol* 34: 895-902.
5. Kishorekumar A, Abdul Jaleel C, Manivannan P, Sankar B, Sridharan R, Murali PV, Panneerselvam R. 2007. Comparative effects of different triazole compounds on growth, photosynthetic pigments and carbohydrates metabolism of *Solenostemon rotundifolius*. *Colloids Surf B Biointerfaces* 60: 207-212.
6. Kishorekumar A, Abdul Jaleel C, Manivannan P, Sankar B, Sridharan R, Murali PV, Panneerselvam R. 2008. Comparative effects of different triazole compounds on antioxidant metabolism of *Solenostemon rotundifolius*. *Colloids Surf B Biointerfaces* 62: 307-311.
7. Manivannan P, Abdul Jaleel C, Kishorekumar A, Sankar B, Somasundaram R, Panneerselvam R. 2008. Protection of *Vigna unguiculata* (L.) Walp. plants from salt stress by paclobutrazol. *Colloids Surf B Biointerfaces* 61: 315-318.
8. Kyung KS, Lee BM, Lee JK. 2004a. Behavior of the soil residues of the fungicide hexaconazole in a rice plants-grown microsystem (pot). *Kor J Pesticide Sci* 8: 198-209.
9. Kyung KS, Lee BM, Ihm YB, Lee YD, Han SS, Choi JH, Kim JH, Ryu GH, Lee JK. 2004b. Adsorption and leaching characteristics of fungicide hexaconazole. *Kor J Pesticide*

Sci 8: 46-53.
10. Han SS, Kim IK. 1996. Gas chromatographic analysis on residual difenoconazole in apple and soil. *Anal Sci Technol* 9: 123-133.
11. Oliva J, Barba A, Vela N, Melendreras F, Navarro S. 2000. Multiresidue method for the rapid determination of organophosphorus insecticides in grapes, must and wine. *J Chromatogr A* 882: 213-220.
12. Correia M, Delerue-Matos C, Alves A. 2001. Development of a SPME-GC-ECD methodology for selected pesticides in must and wine samples. *Fresenius J Anal Chem* 369: 647-651.
13. KFDA. 2008. *Korea Food Code.* Korean Food and Drug Administration. Seoul, Korea. No. 71 p 10-9-71-1~10-9-72-1.
14. Nguyen TD, Han EM, Seo MS, Kim SR, Yun MY, Lee DM, Lee GH. 2008. A multi-residue method for the determination of 203 pesticides in rice paddies using gas chromatography/mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 619: 67-74.
15. Nguyen TD, Lee BS, Lee BR, Lee DM, Lee GH. 2007. A multiresidue method for the 5 determination of 109 pesticides in rice using the Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe (QuEChERS) sample preparation method and gas chromatography/mass spectrometry with temperature control and vacuum concentration. *Rapid Commun Mass Spectrom* 21: 3115-3122.

(2009년 8월 6일 접수; 2009년 11월 17일 채택)