

## 고추중 잔류농약의 경감에 미치는 감광작용의 효과

이재구\* · 권정욱 · 안기창 · 박주형 · 이준수

충북대학교 농과대학 농화학과

### Effect of Photosensitization on the Diminution of Pesticide Residues on Red Pepper

Jae-Koo Lee\*, Jeong-Wook Kwon, Ki-Chang Ahn, Ju-Hyoung Park, and Jun-Su Lee (Department of Agricultural Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea, E-mail, jklee@cbucc.chungbuk.ac.kr)

**ABSTRACT** : Photosensitizing activities of some selected photosensitizers (PS) on the artificial diminution of pesticide residues on red pepper were investigated. Red peppers were sprayed 4 times with the three fungicides, dithianon, triflumizole, and triforine, according to the conventional method, followed by the application of photosensitizers once. Recoveries for the analyses of the pesticide residues were high (90.7~98.5%) except for dithianon (76.6~78.3%). In case of dithianon, after 1 day of the application of PS-1 (10 ppm), the residual amount was 76% of that of the control. For triflumizole, the residual amount after 3 days of the application of PS-4 (50 ppm) accounted for 48% of that of the control. In case of triforine, the residual amount after 1 day of the application of PS-3 (100 ppm) was 55% of that of the control. The results indicated that the photosensitizing activities of photosensitizers varied with chemicals and the matrices where pesticide residues are remaining.

**Key words** : photosensitizing activities, photosensitizers, pesticide residues, fungicides.

## 서론

이상적인 농약은 일정기간 농작물이나 토양중에 잔류하면서 유효하게 잔류한 후 바로 분해되어 소실되는 것이라 하겠다. 특히 식물체 표면에 잔류하는 비침투성 농약이 소실되는 것은 이른바 "weathering"으로 알려진 태양, 바람 그리고 비의 조합된 영향에 의하는 것이다<sup>1)</sup>. 태양과 관련된 분해경로는 광분해와 밀접한 관계가 있고, 비에 의한 소실은 그 농약의 수용해도와 깊은 관계가 있을 것이다.

광화학반응이 일어나기 위해서는 화합물이 직접 또는 간접적으로 광에너지를 흡수해야 한다. 이론적으로 지구상에 도달하기 어려운 290 nm이하의 파장만을 흡수하는 화합물은 포장상태에서 광화학반응이 일어나지 않을 것으로 보이나 제제중에 함유되어 있거나 천연적으로 존재하는 감광제(photosensitizer) 또는 광유도제(photoinducer)의 도움으로 광분해가 일어날 수 있다<sup>2)</sup>.

감광제에 의한 농약의 분해촉진에 관한 연구는 Ivie와 Casida의 첫 발표<sup>3)</sup> 이래 용액<sup>4,5,6)</sup>, silica gel plate<sup>7,8)</sup> 및 식물체의 잎 표면<sup>9)</sup>에서의 감광제에 의한 광분해 촉진을 발표하였다. 특히 광촉매제 TiO<sub>2</sub>를 이용한 가스상태의 acetaldehyde의 광산화적인 분해<sup>10)</sup> 및 증기상태의 benzene과 용축상태의 stearic acid의 광촉매적인 산화<sup>11)</sup>가 보고되었다.

Dithianon (5,10-dihydro-5,10-dioxonaphtho[2,3-b]-1,4-dithiine-2,3-dicarbonitrile)은 고추의 탄저병 예방 및 치료용으로 사용되는 quinone계 살균제이며, 수용해도는 0.14 mg/l (pH 7, 20°C)로 매우 낮다<sup>12)</sup>. Triflumizole ((E)-4-chloro- $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluoro-N-(1-imidazol-1-yl-2-propoxyethylidene)-o-toluidine)은 azole계 살균제이며, 고추의 잣빛곰팡이병 예방과 치료효과를 겸비한 강력한 침투성 살균제로서 이미 병원균이 침입한 후일지라도 균사의 신장을 억제하여 병반의 형성 및 확대와 포자형성을 저지시킨다. 수용해도는 12.5 g/l (20°C)로 매우 높으며, 수용액중 태양광에 의한 반감기는 29시간이다<sup>12)</sup>. 또한 식물체 및 광에 의하여 대사 및 분해가 되어 구조중 imidazole ring이 amino group으로 바뀐 형태의 대사산물이 형성된다고 하였다<sup>13)</sup>. Triforine (N,N'-[piperazine-1,4-diylbis(trichloromethyl)-methylene]diformamide)은 고추의 탄저병에 우수한 예방 및 치료효과를 겸비한 침투성 유기염소계 살균제이며, 수용해도는 9 mg/l (20°C)로 매우 낮다<sup>12)</sup>. 위의 살균제들은 현재 우리나라에서 생산·사용되고 있으며, 사용량이 계속해서 증가<sup>14)</sup>하고 있는 실정으므로 잔류에 대한 문제가 제기될 수 있는 농약이라 할 수 있다. 현재 국내외적으로 고추중 잔류수준에 관한 문헌은 없다. 독성(dithianon: WHO III, EPA III; triflumizole: WHO III, EPA III; triforine: WHO Table 5, EPA IV)<sup>12)</sup>은 그다지 높지 않지만 과량의 농약잔류물 존재시

안전성을 위협할 수 있다.

본 연구의 목적은 농작물에 잔류해 있는 농약을 수확 후 세척에 의해 제거하는 방법<sup>15)</sup>도 있으나 수확기에 임박한 농작물에 자연계에 존재하거나 합성화합물중에서 감광작용 및 광촉매작용이 있는 화합물을 선발하여 살포함으로써 농약잔류물을 경감시켜 보다 안전한 농산물을 생산하여 잔류농약에 의한 위해 가능성을 최소화하는데 있다.

## 재료 및 방법

### 시험농약

원예작물중 고추에 사용하는 살균제로 dithianon, triflumizole 및 triforine을 선정하였고, 포장시험시 dithianon은 델란수화제<sup>®</sup> (한국삼공, dithianon 75% 함유), triflumizole은 트리후민수화제<sup>®</sup> (Aventis, triflumizole 30% 함유), triforine은 트리포린액제<sup>®</sup> (한국삼공, triforine 19% 함유)를 사용하였다. 희수율 시험시 사용한 표준품의 순도는 각각 96.0, 99.9 및 99.7%이었으며, 구조식은 그림 1에서 보는 바와 같다. 시험작물로는 고추 (*Capsicum annuum* L., 마니파고추, 농우종묘)를 사용하였다.

### 시험농약의 광흡수 spectra

시험농약의 최대 광흡수파장( $\lambda_{max}$ )을 측정하기 위하여 각 농약을  $10^{-3}$  M (dithianon은  $10^{-4}$  M)의 농도로 조제 (dithianon은 n-hexane에, triflumizole과 triforine은 methanol에 용해)하고 이를 직경 1 cm의 quartz cell에 넣어 UV/Vis spectrophotometer (U-2000, HITACHI, Japan)를 이용하여  $\lambda_{max}$ 를 측정하였으며, 측정된 흡광도로부터 최대 흡광계수( $\epsilon_{max}$ )를 산출하였다.

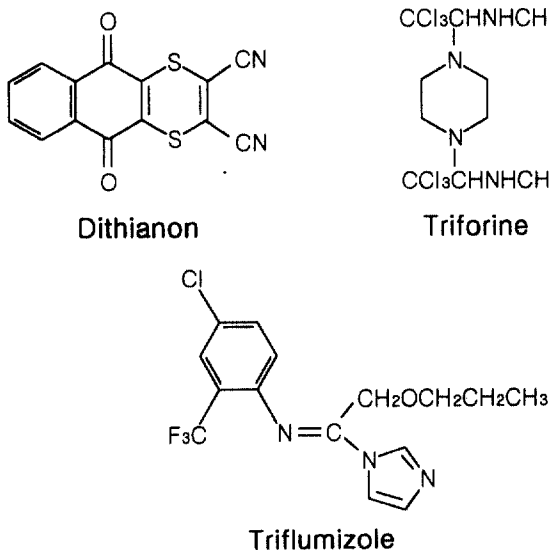


Fig. 1. Structural formulas of the fungicides used.

감광제/광촉매 (이하 감광제, PS라 부름) 선발시험 및 최적농도 결정

자연계에 천연적으로 존재하는 화합물과 합성된 유기 및 무기 화합물중에서 감광작용이 있을 것으로 예상되는 약 40여종의 물질중에서 특히 감광효과가 두드러진 6종의 감광제를 선발하여 다음과 같은 방법으로 검정하였고, 그 중에서 약제별로 효과가 우수한 3종을 선발하였다. 감광제의 선발방법은 2 mm체를 통과시킨 모래를 6N HCl로 세척하여 토양유기물을 비롯한 모든 불순물을 제거한 후 이 모래 20 g을 50 ml 비이커에 넣고 1 mg의 시험농약과 100 ppm의 감광제를 첨가한 후 잘 혼합하여 자연광 (15,000~86,000 Lux)하에서 2일 동안 (13시간) 노출시켰다. 이 시료를 유기용매로 추출하여 HPLC로 분석하였으며, 그 분석결과를 대조구와 비교하여 광분해 촉진효과가 큰 감광제를 선발하였다.

각 농약별로 선발된 감광제의 최적살포농도를 결정하기 위하여 감광제는 각각 100, 50, 20, 10 ppm으로 조제하여 상기와 같은 방법으로 감광효과를 검정하여 농도별로 큰 차이가 없을 경우에는 10 ppm으로, 농도간 차이가 있을 경우에는 효과가 높은 농도를 최적농도로 결정하였다.

### 시험농약 및 감광제 처리

위의 농약들을 수확기에 임박한 고추에 관행법에 따라 2~6일 간격으로 4회 살포하였으며, 포장의 규모는 처리구당 15 포기씩 하였다. 시험농약 살포 후 1일에 각 농약별로 선발된 3종의 최적농도 감광제 수용액을 충분히 흐르도록 살포하였고 대조구에는 동량의 증류수를 살포하였다. 감광제 처리 후 0, 1, 3, 7, 15일에 시료를 처리구당 약 1 kg을 채취하여 그 잔류량을 분석하고 그 결과로부터 감광제의 효과를 검정하였다.

### 작물중 농약잔류물 분석

**Dithianon의 잔류량 분석** : 분석방법은 농약잔류성시험법<sup>16)</sup>을 약간 변형하여 실시하였다. Dithianon은 극성용매중 알칼리성에는 매우 불안정<sup>12)</sup>하므로 세절한 고추 80 g에 4N HCl 8 ml을 가하여 산성화 한 후 마쇄하고 그 중 22 g을 취하여 acetone 80 ml을 가하고 10분간 초음파 추출하였다. 감압여과하고 여과액에 acetic acid 0.5 ml을 가하고 진공농축기를 이용하여 약 20 ml이 될 때까지 농축한 후 n-hexane partition을 실시하였다. 이어 florisil column chromatography를 실시하였다. Florisil 2 g을 mini column (65 mm L.×13 mm I.D.)에 충전하고 dichloromethane 10 ml로 미리세척한 후 dichloromethane 10 ml로 농축액을 column 상부에 옮겨 용출하여 버리고 계속해서 dichloromethane 30 ml로 용출하여 버렸다. 이어 n-hexane: ethyl acetate (8:2, v/v) 20 ml로 dithianon을 용출시켰다. 용출액에 acetic acid 0.2 ml을 가하여 농축건고하고 acetone 5 ml에 용해하여 HPLC로 분석하였다.

**Triflumizole의 잔류량 분석** : 마쇄한 고추시료 20 g에 acetone 80 ml을 가하여 10분간 초음파 추출하였다. 감압여과하고 농축한 후 dichloromethane partition을 실시하였다. 이어 florisil column

chromatography를 실시하였는데, 방법은 mini column (65 mm L. × 13 mm I.D.)에 florisil 2 g을 충전하고 n-hexane: acetone(95:5, v/v) 10 ml로 prewashing 한 후 시료농축액을 동혼합용매 10 ml로 용해하여 column에 옮겨 용출하여 버렸다. 이어 동혼합용매 30 ml로 용출하여 버리고 n-hexane: acetone(8:2, v/v) 20 ml로 triflumizole을 용출하고 농축건고하였다. 농축액을 acetone 5 ml에 용해하여 HPLC로 분석하였다.

Triforine의 잔류량 분석 : 마쇄한 고추시료 20 g을 triflumizole과 같은 방법으로 추출 및 분배를 행하고 silica gel column chromatography를 실시하였다. Silica gel 5 g을 n-hexane을 이용하여 유리 column (20 mm I.D. × 280 mm L.)에 습식충전하고 상부에 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 g을 가한 후 용매면이 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상부까지 오도록 하였다. 시료 농축액을 n-hexane: acetone (8:2, v/v) 10 ml을 이용하여 column에 옮겨 용출하여 버리고 이어 동혼합용매 50 ml로 계속해서 용출하여 버린 후 n-hexane: acetone (7:3, v/v) 35 ml로 triforine을 용출하였다. 용출액을 농축건고하고 methanol 5 ml에 용해하여 HPLC로 분석하였다.

회수율 시험

3종의 살균제 표준품 용액을 고추에 각각 1.0 (10 ppm 용액 3 ml)과 0.5 (5 ppm 용액 3 ml) mg/kg 되게 첨가한 후 각각의 분석법에 따라 분석하여 회수율을 구하였다.

기기분석조건

분석기기는 diode array detector (DAD, Hewlett Packard, U.S.A.)가 장착된 HPLC (HP 1100 Series, Hewlett Packard, U.S.A.)를 사용하였으며, column은 dithianon과 triflumizole 분석시에는 Lichrosorb RP-18 (200 mm L. × 4.6 mm I.D. × 5 μm particle size, Hewlett Packard, U.S.A.)을, triforine 분석시에는 μ Bondapak™ C<sub>18</sub> (300 mm L. × 3.9 mm I.D., Waters, U.S.A.)을 사용하였고, 이동상은 dithianon, triflumizole 및 triforine 각각 CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O(70:30, v/v), CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O(75:25, v/v) 및 CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O (from 50:50 to 70:30, by gradient for 10 min, v/v) 이었다.

결과 및 고찰

시험농약의 광흡수 spectra

일반적으로 UV/Vis spectroscopy용 용매로는 증류수, 95% ethanol 및 methanol과 때로는 n-hexane과 cyclohexane이 사용되고, 시료용액의 농도는 10<sup>-2</sup>~10<sup>-6</sup> M 범위로 조절한다<sup>17)</sup>. Dithianon, triflumizole 및 triforine의 최대흡수파장 (λ<sub>max</sub>)과 최대 몰흡광계수 (ε<sub>max</sub>)는 표 1에서 보는 바와 같다. Dithianon의 최대흡광파장은 297 nm이지만 약 290~360 nm까지 폭 넓게 광을 흡수하기 때문에 비교적 광분해가 쉽게 일어날 것으로 생각된다. Triflumizole은 흡수띠가 좁았고, 최대흡수파장은 304 nm로 광에

Table 1. Light-absorption characteristics of the three fungicides as determined with a UV/Vis spectrophotometer

Chemical	Solvent	Concentration (M)	λ <sub>max</sub> (nm)	ε <sub>max</sub>
Dithianon	n-Hexane	10 <sup>-4</sup>	297.0	2.490 × 10 <sup>4</sup>
Triflumizole	Methanol	10 <sup>-3</sup>	304.0	1.404 × 10 <sup>3</sup>
Triforine	Methanol	10 <sup>-3</sup>	265.0	2.459 × 10 <sup>3</sup>

의하여 어느 정도는 영향을 받을 것으로 생각되었다. Triforine의 흡광영역은 약 210~290 nm로 흡수띠는 넓었지만 비교적 짧은 자외선 영역이기 때문에 역시 직접적인 광분해는 어려울 것으로 생각된다. 그러나 상기의 살균제 모두 UV 또는 태양광선에 불안정하여 분해될 수 있다<sup>12)</sup>고 보고되었다. 흡광강도와 전위형태의 유용한 지표인 최대 몰흡광계수 (ε<sub>max</sub>)<sup>18)</sup>는 dithianon, triflumizole 및 triforine 모두 저강도 흡수(low intensity absorption) 영역에 속하였다.

감광제 선별시험 및 최적농도 결정

모래를 이용한 예비실험에서 감광제 PS-1 (방향족 ketone), PS-2 (방향족 amine), PS-3 (quinone), PS-4 (무기화합물), PS-5 (유기산염) 및 PS-6 (반도체 광촉매)이 선별되었다. 그림 2에서 보는 바와 같이 dithianon은 모든 시료에서 가장 낮은 분해율을 보여 비교적 광에 안정함을 알 수 있었다. Triflumizole과 triforine은 감광제의 종류에 따라 다른 분해율을 보였지만 모든 처리구에서 비교적 빠르게 분해되었다. 각 화합물별로 상위 3종의 감광제를 선별하고 그의 최적살포농도를 알아본 결과, dithianon의 경우 PS-1은 10 ppm, PS-2는 50 ppm, PS-6은 100 ppm, triflumizole의 경우 PS-3은 100 ppm, PS-4는 50 ppm, PS-6은 100 ppm, 그리고 triforine의 경우 PS-1, PS-3 및 PS-4 모두 100 ppm이었다.

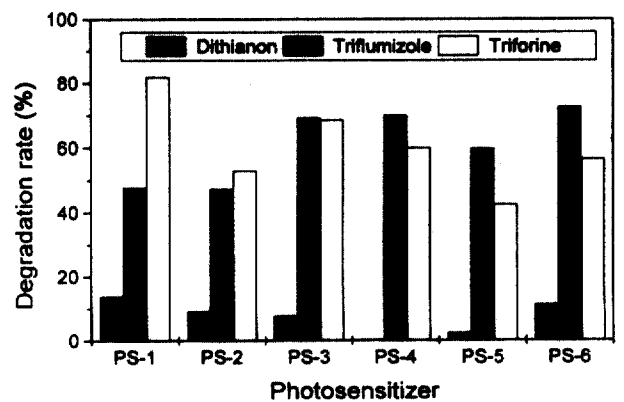


Fig. 2. Accelerated degradation of the three fungicides by photosensitizers/photocatalyst on sand.

회수율

Triflumizole의 회수율은 Shiga 등<sup>13)</sup>이 sweet pepper에서 얻은 회수율 (77±0.3%)보다 훨씬 높은 90.8±0.7%를 보였다. Triforine 역시 90.7~98.5%로 양호하였으나, dithianon은 76.6~78.3%로 낮은 회수율을 보였다. 회수율이 낮은 이유는 아마도 분석법의 복잡성과 농축시의 불안정성에 기인한 많은 손실 때문인 것으로 생각된다.

작물에서의 감광제 효과

그림 2에서 보는 것과 같이 모래를 이용한 예비시험에서 dithianon은 대조구 및 감광제 처리구 모두에서 3가지 살균제중 광에 가장 안정하여 광분해가 용이하지 않음을 알 수 있었다. 그러나 그림 3에서 보는 바와 같이 작물표면에 있는 농약잔류물의 광분해는 다른 양상을 보였다. 즉 모래에서 예비시험의 2일 (13시간)동안 dithianon의 분해율은 0.4~13.8%이었으나 고추에서 1일 동안 분해율은 42~67%이었다. 아마도 농약이 잔류하고 있는 매체 (matrix)의 차이때문인 것으로 생각된다. 즉 고추에는 감광작용을 할 수 있는 성분이 있어 dithianon의 광분해를 촉진하였을 것으로 생각된다. 고추에 살포된 dithianon의 감광제에 의한 잔류량 경감효과는 PS-1, PS-2 및 PS-6 각각 감광제 살포 후 1일에 그 잔류량은 대조구의 76, 64 및 63% 이었다. 본 결과로 미루어 볼 때 PS-1, PS-2 및 PS-6의 처리농도를 감안한다면 PS-1의 처리농도는 10 ppm (PS-2, 50 ppm; PS-6, 100 ppm)이므로 PS-1이 가장 큰 감광효과를 보였음을 알 수 있었다.

고추중 triflumizole 잔류물의 경감효과는 그림 4에서와 같이 PS-4 (50 ppm)를 처리한 시료에서 가장 우수한 효과를 보여 감광제 살포 후 1일에 잔류량은 대조구의 48%이었다. Triflumizole의 최대 흡수파장은 304 nm이다. 이 영역의 태양광선은 지표에 도달되어 농약의 광분해에 영향을 미칠 수 있다. Larson 등<sup>5)</sup>은 PS-4와 같은 무기염은 몇몇 광반응을 효과적으로 증진시킨다고

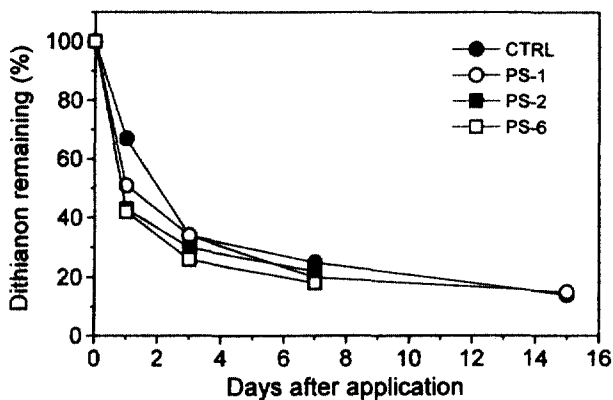


Fig. 3. Effect of the selected PS on the accelerated photolysis of dithianon residues on red pepper.

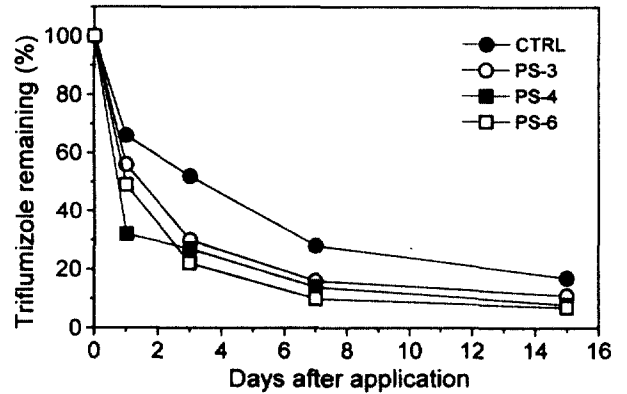


Fig. 4. Effect of the selected PS on the accelerated photolysis of triflumizole residues on red pepper.

하였다. Fe(III) 염은 유기화합물의 광분해를 일으킬 수 있는 반응성 종을 발생시킬 수 있다. 예를 들어 hydroxyl radical은 여기된 ferric ion과 물분자간의 전자전이에 의해 생성되며, triazine계 살균제의 광분해를 촉진한다고 하였다<sup>19)</sup>. Triflumizole 역시 PS-4의 ferric ion에 의하여 광분해가 촉진됨을 보여주었다. Triflumizole과 같은 azole계 살균제중 하나인 triadimefon은 UV 광조건에서 methanol, n-hexane 및 acetone에서 빠른 분해를 보였고, 용매에 따라 다른 분해율과 분해산물을 보인 바, 15종의 분해산물을 얻었다<sup>20)</sup>고 하였다.

고추에 살포된 triforine의 감광제에 의한 잔류량 경감효과는 그림 5에서 보는 바와 같이 PS-3 처리구에서 처리후 1일에 대조구의 55%로 감소하였고, 3일에는 검출한계 (0.5 mg/kg) 미만인 되어 비교적 광에 민감한 화합물임을 알 수 있었다. 또한 토양중에서도 비교적 분해가 빨라 약 3주의 반감기를 갖는다고 하였다<sup>12)</sup>. Triforine의 고추에 대한 최대잔류허용기준 (MRL)<sup>21)</sup>은 0.5 mg/kg이며, 안전사용기준은 발병일로부터 10일 간격으로 3회 이내,

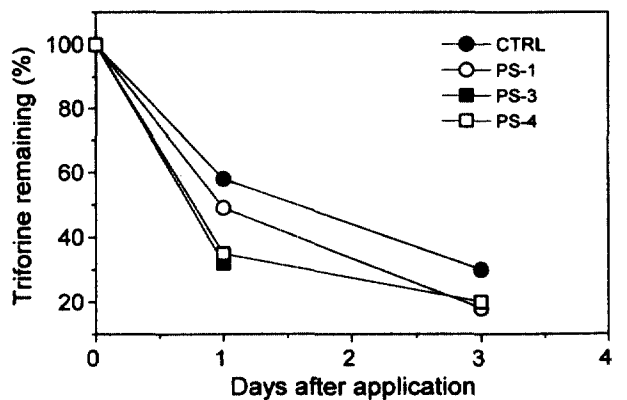


Fig. 5. Effect of the selected PS on the accelerated photolysis of triforine residues on red pepper.

수확 전 14일까지 살포하는 것으로 되어 있다<sup>22)</sup>. 본 실험에서는 triforine을 2~6일 간격으로 4회 살포하였고 감광제 PS-3의 처리 후 3일에 그 잔류량이 0.5 mg/kg미만이었다. 따라서 감광제를 살포함으로써 농약의 안전사용기준 설정시 농약의 살포횟수와 살포시기를 조정할 수 있고 잔류농약 오염에 의한 농산물의 품질저하를 방지하여 고부가가치의 농산물을 생산할 수 있을 것으로 생각된다.

## 요 약

재배중인 고추표면의 농약잔류물을 인위적으로 경감시키기 위하여 몇몇 감광제 (photosensitizer, PS)의 활성을 조사하였다. 살균제 dithianon, triflumizole 및 triforine을 고추에 4회 살포한 후 선발된 감광제를 1회 살포하고, 감광제 살포 후 0, 1, 3, 7, 15일에 시료를 채취하여 그 잔류량을 분석하였다. 회수율은 76.6~78.3%인 dithianon 외에는 90.7~98.5%로서 양호하였다. Dithianon의 경우, PS-1 (10 ppm) 살포 후 1일에 그 잔류량은 대조구의 76%이었다. Triflumizole의 경우, PS-4 (50 ppm) 살포 후 1일에 잔류량은 대조구의 48%이었다. Triforine의 경우, PS-3 (100 ppm) 살포 후 1일에 잔류량은 대조구의 55%이었다. 이들 결과로 미루어 볼 때 감광제의 작용은 농약의 종류 및 농약이 잔류해 있는 매체에 따라 달라짐을 알 수 있었다.

## 사 사

본 연구는 한국과학재단 지정 충북대학교 첨단원예기술개발연구센터의 지원에 의한 것입니다.

## 참 고 문 헌

1. Van Middlelem, C. H. (1966). Organic pesticides in the environment, Adv. Chem. Series 60. Amer. Chem. Soc., Washington, 228 pp.
2. Lee, J. K., Jung, I. S., Kwon, J. W., and Ahn, K. C. (1998). Diminution of pesticide residues on crops and soil by accelerated photolysis, Korean Journal of Environmental Agriculture, 17(2):107~116.
3. Ivie, G. W. and Casida, J. E. (1970). Enhancement of photoalteration of cyclodiene insecticide chemical residues by rotenone, Science, 167:1620~1622.
4. Burkhard, N. and Guth, J. A. (1976). Photodegradation of atrazine, atraton, and ametryne in aqueous solution with acetone as a photosensitizer, Pestic. Sci., 7:65~71.
5. Larson, R. A., Schlauch, M. B., and Marley, K. A. (1991). Ferric ion promoted photodecomposition of triazines, J. Agric. Food Chem., 39(11):2057~2062.
6. Pandit, G. K., Pal, S., and Das, A. K. (1995). Photocatalytic degradation of pendimethalin in the presence of titanium dioxide, J. Agric. Food Chem., 43(1):171~174.
7. Ivie, G. W. and Casida, J. E. (1971). Sensitized photodecomposition and photosensitizer activity of pesticide chemicals exposed to sunlight on silica gel chromatoplates, J. Agric. Food Chem., 19(3):405~409.
8. Lykken, L. (1972). Role of photosensitizers in alteration of pesticide residues in sunlight, Environmental Toxicology of Pesticides, edited by Fumio Matsumura, G. Mallory Boush, and Tomomasa Misato, Academic Press, New York and London, p. 449~469.
9. Ivie, G. W. and Casida, J. E. (1971). Photosensitizers for the accelerated degradation of chlorinated cyclodienes and other insecticide chemicals exposed to sunlight on bean leaves, J. Agric. Food Chem., 19(3):410~416.
10. Sopyan, L., Watanabe, M., Murasawa, S., Hashimoto, K., and Fujishima, A. (1996). An efficient TiO<sub>2</sub> thin-film photocatalysts : Photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation, J. Photochem. Photobiol. A : Chem., 98:79~86.
11. Sitkiewitz, S. and Heller, A. (1996). Photocatalytic oxidation of benzene and stearic acid on sol-gel derived TiO<sub>2</sub> thin film attached to glass, New J. Chem., 20:233~241.
12. Tomlin, C. (1997). The Pesticide Manual. 11th Ed., British Crop Protection Council.
13. Shiga, N., Matano, O., and Goto, S. (1987). Residues analysis of triflumizole and its metabolite in crops by high-performance chromatography, Chromatography, 39:327~335.
14. Agricultural Chemicals Industrial Association (1998). Agrochemical Year Book.
15. Yoon, C. H., Park, W. C., Kim, J. E., and Kim, C. H. (1997). Removal efficiency of pesticide residues on apple by ultrasonic cleaner, Korean Journal of Environmental Agriculture, 16(3):255~258.
16. National Institute of Agricultural Science and Technology (1992). Analysis of Pesticide Residues
17. Shugar, G. J. and Ballinger, J. T. (1990). Chemical Technicians' Ready Reference Handbook. 3rd Ed., McGraw-Hill, Inc.
18. Donald, L. P., Gary, M. L., and George, S. K. Jr. (1979). A Guide for Students of Organic Chemistry, In Introduction to Spectroscopy, W. B. Saunders Co., U.S.A., p. 186~187.
19. Weiss, J. J. (1969). Electron transfer processes in the

- mechanism of chemical reaction in solution, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 73:131-135.
20. Nag, S. K. and Dureja, P. (1997) Photodegradation of azole fungicide triadimefon, J. Agric. Food Chem., 45(1):294~298.
21. Korea Food & Drug Administration (1999). Food Code.
22. Agricultural Chemicals Industrial Association (1998). Agrochemicals Use Guide Book.