

# HPLC에 의한 Benzimidazole계 농약의 동시분석법 연구

농산물검사과

홍 미 선 · 강 희 곤 · 신 기 영 · 정 소 영 · 박 주 성

## The study of simultaneous analysis of benzimidazole pesticides by HPLC

*Agrochemical Analysis Divisione*

**Mi - Sun Hong, Hee-Gon Kang, Kee-Young Shin,  
So-Young Jung, Ju-Sung Park**

### = Abstract =

A rapid and simultaneous analytical method of benzimidazole pesticides in mushrooms and citrus fruits was developed. The pesticides extracted from the samples with acetonitrile were cleaned up with SPE cartridge. To increase extraction efficiency, the pH of homogenized citrus fruits were adjusted between 6 and 8 with NaOH. The recovery rate was the highest in the case of being used NH<sub>2</sub> - SPE cartridge among Diol, NH<sub>2</sub>, Florisil cartridges. As being fortified carbendazim, thiophanate methyl and thiabendazole into lemon, grape fruits, oyster mushroom and pine mushroom at 0.5 and .5.0 ppm, respectively. Recovery rates were above 80%. This developed method was applied to 113 market samples. carbendazim and thiabendazole were detected from 14 samples : 0.093 to 1.956 ppm and 0.116 to 0.569 ppm, respectively.

### 서 론

Systemic fungicide인 benzimidazole계 농약은 과일류와 채소류에 광범위하게 이용되는 post-harvest 농약으로 그 잔효성이 짧아 세계적으로 널리 사용되고 있다. 이들의 분석은 보편적으로 HPLC를

이용하는 방법이 알려져 있으나 최근에는 GC<sup>(1)</sup>나 TLC 및 enzyme immunoassay법<sup>(2,3)</sup>이 보고되고 있다. 일반적인 benzimidazole 살균제의 추출, 정제는 산-염기 액-액 분배 방법을 반복 사용하나 이는 회수율이 낮고 시간소비가 크므로, 근래는 absorption chromatography나 양이온 교환 chromatography를 이용한 방법, 초임계 유체 추출 장치(Supercritical

Fluid Extraction)를 이용한 방법<sup>4,5)</sup> 및 SPE를 이용한 방법<sup>6,7,8)</sup> 등이 보고되고 있다. 이들 중 carbendazim, benomyl, thiophanate methyl 및 thiabendazole의 4종 농약은 우리나라에서도 채소류 및 과실류에 그 잔류 허용 기준이 정하여져 있는 농약들로 현행 식품 공전에 carbendazim과 thiabendazole은 각각 단일 성분 분석법으로, benomyl과 thiophanate methyl은 carbendazim시험법에 따라 시험하도록 설정되어 있고, 기기 분석 조건은 HPLC - UV 와 Flourescence detector를 이용하여 정성 및 정량분석을 하도록 되어 있다<sup>9)</sup>. 그러나 그 전처리 방법은 산-염기 액-액 분배를 이용하는 것을 기본으로 하면서도 서로 다른 여러 번의 과정을 거치도록 되어 있어 이는 과량의 유기용매를 사용하고 많은 시간을 소비하는 단점을 갖고 있으며 또한 회수율면에서 만족스럽지 못한 결과를 보이고 있다.

분석대상 농약인 Benomyl은 유기용매 또는 물 중에서 즉각 분해되므로 분해산물인 methyl-2-benzimidazole(MBC, carbendazim)로 분석<sup>8,10)</sup>하는 현행 식품공전 방법이 무리가 없으나, thiophanate methyl(TM)의 경우는 자연 중, 특히 산성 조건에서 MBC로 전환되기는 하나 그 속도가 느리므로<sup>8)</sup> 현행 식품공전에서와 같이 carbendazim 시험법에 따라 전환과정 없이 산-염기 액-액 분배 하는 경우 소량은 MBC로 전환되지만 나머지는 전환되지 않고 TM자체로 남아있으므로 carbendazim으로 정성 및 정량 분석하는 것은 문제가 있다. 따라서 본 논문에서는 carbendazim, thiabendazole(TBZ), thiophanate methyl 3종의 농약을 대상으로 검사 시간을 단축하고 회수율을 높이기 위해 mini column을 사용한 SPE(Solid Phase Extraction) 정제법을 이용한 동시분석법에 대하여 검토하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 시료

실균제 사용이 비교적 많은 감귤류와 베涩류를 대상으로 그 중 레몬, 자몽, 느타리버섯 및 양송이버섯을 선택하여 표준품을 첨가한 후 3종의 SPE cartridge ( $\text{NH}_2$ , Diol, Florisil)를 사용 정제하여 회수 실험을 하고 그 결과를 검토하여 최적 분석 조건을 결정한 후

시중 유통중인 귤, 오렌지, 자몽, 레몬 등의 감귤류 및 팽이버섯, 양송이버섯, 느타리버섯 및 표고버섯 등의 버섯류를 대상으로 Benzimidazole계 농약의 잔류량을 조사하였다.

### 2. 시약

Acetonitrile, dichloromethane, methanol - 잔류 농약용(WAKO사, 일본)

Sodium chloride - 시약 특급(WAKO사, 일본)

Standard stock solution - carbendazim, thiophanate methyl, thiabendazole(Ridel-de Haen, 독일) 각 10mg을 methanol 100ml에 용해하여 표준용액으로 사용하였다.

SPE cartridge - Diol(Varian 500 mg),  $\text{NH}_2$ (Varian 500 mg), Florisil(Supelco 1 g)

Ion pairing solution - 1 g 1-decan sulfonate sodium salt(Aldrich, 미국) + 7 ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 10 ml triethylamine / distilled water 1 L

### 3. 기기 조건

HPLC(Waters사, 미국) - reodyne injector, 515 pump, 474 scanning fluorescence detector, 486 tunable absorbance detector,

Column - μBondapak C<sub>18</sub> (3.9×300 mm)

Mobile phase - Ion pairing solution : methanol(65 : 35 v/v%)

Flow rate - 1.5 ml/min

### 4. 실험 방법

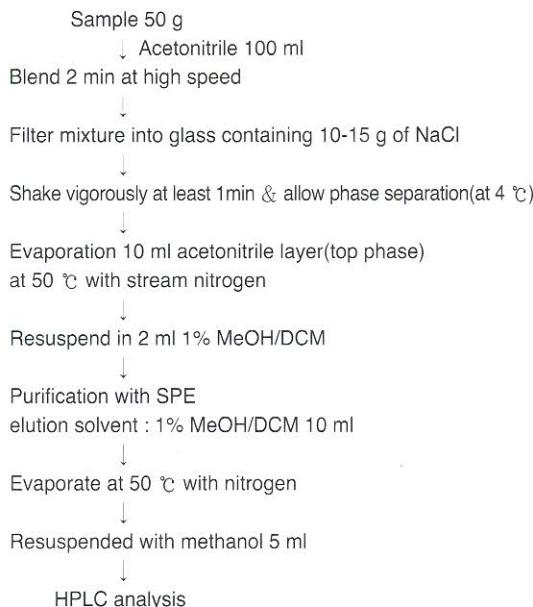
Fig. 1과 같이 전처리하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. HPLC 분석 조건

#### (1) column과 이동상의 선택

C<sub>18</sub>, C<sub>8</sub> 등을 사용한 역상 LC는 농약 분석에서 광범위하게 사용되는 분리형태이다. 그러나 benzimidazole 계 농약 등의 염기성 화합물들은 column 충진 물질중 고정상의 silanol잔기와 화학적으로 반응하여 peak broadening과 peak tailing현상을 발생하기도 한다.



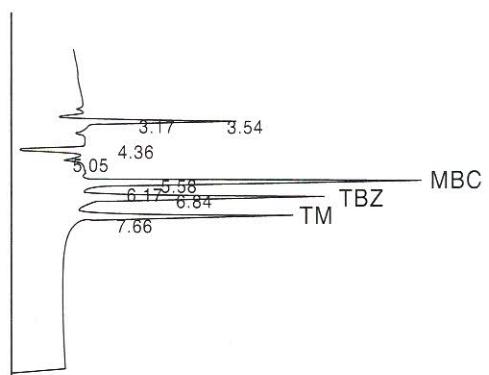
**Fig. 1.** Analysis procedure for benzimidazole pesticide.

이런 문제점들은 이동상에 amine(ammonia, triethylamine등)을 첨가하거나 완충용액의 첨가, pH 조절 등의 방법으로 개선할 수 있으나 이는 분석 column의 수명을 단축하는 원인이 된다. Hiemstra 등<sup>8)</sup>은 근래 사용되는 polymeric column은 이동상의 pH에 영향을 받지 않으므로 pH 0 ~ 14에 이르는 넓은 범위에서 사용 가능하다고 보고하고 있다. Benzimidazole계 농약중 특히 thiabendazole의 경우는 역상 LC사용시 이동상의 pH를 조정해주지 않으면 peak broadening 현상이 심하여 분석이 불가능하다. 그러므로 Arenas 등의 방법<sup>[12]</sup>에 따라 이동상에 phosphate buffer를 첨가하여 양호한 형태의 peak를 얻을 수 있었다. 그러나 carbendazim, thiophanate methyl 및 thiabendazole의 peak를 분리하여 동시 분석하는 것은 불가능했다. 이동상으로 acetonitrile, methanol과 물만을 사용하는 경우는 carbendazim과 thiophanate methyl은 양호한 형태의 peak shape으로 분리가 가능하지만 thiabendazole의 peak는 얻을 수 없었고, 이동상에 pH를 산성화하거나 완충액을 첨가할 경우는 thiabendazole의 peak는 양호하게 얻을 수 있지만 carbendazim과 thiophanate methyl의 peak 분리가 확실히 되지 않거나 thiabendazole과

thiophanate methyl peak가 분리되지 않는 등 3가지 농약성분의 분리가 확실하게 이루어지지 않았다. 또한 분석 column으로 NH<sub>2</sub> column을 사용하면 이동상을 변화시키지 않고도 양호한 모양의 thiabendazole peak를 얻을 수 있었다. 그러나 3가지 성분은 동시에 분리되지 않았다. 이에 본 논문에서는 carbendazim, thiophanate methyl과 thiabendazole 3종의 benzimidazole계 농약을 양호하게 분리하기 위하여 Gilvydis 등이 보고한 방법<sup>[13]</sup>에 따라 ODS column인 μBondapak C<sub>18</sub>과 이동상으로 ion pairing solution을 사용하였으며 그때의 분리 chromatogram은 Fig. 2와 같다.

## (2) 검출 조건

Benzimidazole계 살균제의 경우 열에 불안정하므로 GC 분석은 적합하지 않고 HPLC 분석이 많이 보고되고 있다. 이들은 UV spectrum에서 흡광하므로 주로 UV detector로 분석하는 방법이 많이 보고되고 있다. 여기서 분석하고자 하는 3가지 농약 성분의 최대 흡수 파장은 280 nm근처이므로 동시 분석 파장은 280 nm로 설정하였다(Fig. 2). Carbendazim과 thiabendazole의 경우는 형광반응성을 가지고 있어 fluorescence detector로도 분석이 가능하다. Hiemstra 등과 Bushway 등의 보고<sup>[8, 14]</sup>에 의하면 carbendazim은 285, 315 nm에서 thiabendazole은 305, 355 nm에서 좋은 감도를 나타내는 것으로 되어 있고 상기 2가지 성분은 305 및 355 nm에서 양



**Fig. 2.** Separation of benzimidazole fungicides at UV - 280 nm.

호한 감도를 나타내었다. 그러나 thiophanate methyl의 경우는 형광 반응성이 없어 형광 검출기를 사용하여 검출하는 것이 불가능하므로 3가지 성분의 동시분석은 UV detector를 이용하여 280 nm에서 실시하였다.

### (3) 검출한계

위의 실험에서 얻은 분석 조건으로 benzimidazole 계 농약의 검출한계를 구하였다. 검출한계는 S/N(signal to noise)=3을 기준으로 하여 carbendazim과 thiabendazole은 1 ng, thiophanate methyl의 경우는 3 ng이었다. Benomyl은 빠른 시간내에 carbendazim으로 분해하므로 따로 구하지 않고 carbendazim으로 측정하였다.

## 2. Cartridge별 회수율 검사

Benzimidazole계 농약의 분석에서 추출법은 주로

pH를 조절한 액-액 분배법이 사용되어져 왔으나 이는 과량의 유기용매를 사용하고 분석시간이 많이 소요되는 등 비경제적이므로 최근에는 SPE를 이용한 간단한 정제방법이 보고<sup>6,7,8)</sup>되고 있다. 본 논문에서는 회수율은 높이고 방해 peak는 제거할 수 있는 전처리법을 찾기 위해 베섯류와 감귤류에 표준품을 첨가하고 acetonitrile로 추출한 후 여러 가지 cartridge를 이용한 정제 효과와 회수율을 비교 검토하였다.

SPE cartridge로는 Diol, NH<sub>2</sub> 및 Florisil을 사용하였고 유출 용매로는 Lee 등<sup>11)</sup>이 보고한 CDFA 잔류 농약 분석법 중 카바메이트계 농약 분석법을 응용하여 1% methanol을 함유한 dichloromethane 12 ml를 사용하여 유출하였다.

### (1) 감귤류에서 회수율 검사

감귤류 중 레몬과 자몽에 3종의 benzimidazole계 농약을 각각 0.5, 5.0 ppm을 첨가하고 3종의

**Table 1.** Recovery rate(%) of pesticides by each cartridge in lemon

Pesticides	Fortified level(ppm)	Diol		NH <sub>2</sub>		Florisil	
		N. A pH <sup>1)</sup>	A pH <sup>2)</sup>	N. A pH	A pH	N. A pH	A pH
Carbendazin	0.5	12.1±5.3 <sup>3)</sup>	85.9±10.2	17.3±4.3	91.1±8.8	12.6±5.6	67.5±10.6
	5.0	10.2±4.3	82.3±12.0	15.3±3.8	90.0±9.5	11.7±4.8	55.9±8.7
Thiophanate Methyl	0.5	10.0±6.2	51.2±7.5	12.6±5.2	90.7±10.5	15.5±8.5	95.3±14.5
	5.0	11.5±3.2	76.8±6.8	13.5±6.7	92.4±4.8	14.5±6.5	88.7±11.2
Thiabendazole	0.5	17.7±7.3	95.5±10.5	15.5±5.9	101.3±8.9	6.8±2.7	75.3±13.2
	5.0	15.0±5.0	90.5±12.6	15.0±3.5	98.1±10.7	10.5±5.7	80.6±9.8

<sup>1)</sup> Not adjusted pH    <sup>2)</sup> Adjusted pH    <sup>3)</sup> Standard Deviation

**Table 2.** Recovery rate(%) of pesticides by each cartridge in grape fruit

Pesticides	Fortified level(ppm)	Diol		NH <sub>2</sub>		Florisil	
		N. A pH <sup>1)</sup>	A pH <sup>2)</sup>	N. A pH	A pH	N. A pH	A pH
Carbendazin	0.5	17.4±5.8	72.9±12.4	18.1±3.5	40.4±3.8	8.0±2.1	17.4±2.7
	5.0	51.8±10.4	97.2±11.8	35.2±7.2	95.6±11.5	8.5±3.1	87.0±7.3
Thiophanate Methyl	0.5	5.6±2.8	74.4±15.4	33.9±5.6	89.9±8.5	17.3±5.2	66.3±12.1
	5.0	27.1±7.1	141.2±10.2	40.4±3.2	101.6±13.5	28.8±4.7	92.3±9.5
Thiabendazole	0.5	27.7±4.8	51.1±10.8	26.2±4.3	86.5±12.2	15.4±1.5	60.2±8.6
	5.0	42.8±10.2	80.5±7.5	66.2±11.0	96.1±10.3	10.0±3.7	77.2±11.5

<sup>1)</sup> Not adjusted pH    <sup>2)</sup> Adjusted pH    <sup>3)</sup> Standard Deviation

SPE cartridge를 사용하여 Fig. 1의 방법에 따라 정제한 후 회수율을 시험한 결과 Table 1, 2와 같은 결과를 얻었다. Table 1과 2에서 보듯이 감귤류에서 benzimidazole계 농약의 추출은 시료의 액성이 중요하다. 구조적으로 약염기물질인 이들 농약은 액-액분배시 수용액총이 중성에서 알칼리성이어야만 유기용매총으로 전이된다. 그러므로 CDFA법을 응용한 acetonitrile 추출시 시료의 pH를 중성내지 알칼리로 조정해야만 이들을 회수할 수 있다. 감귤류의 경우 자체내 유기산 함량이 높아 레몬의 경우 pH 2.5, 자몽 pH 3.5, 오렌지, 귤등은 pH 4정도로 산성이므로 알칼리로 pH조정을 하지 않으면 양호한 결과를 얻을 수 없다. pH 조정을 위해서 phosphate buffer와 NaOH를 사용하여 비교한 결과 NaOH를 사용하는 편이 더 간편하고 시간 소비도 적어 본 실험에서는 1.0 N NaOH를 사용하였다.

Table 1의 경우 균질화 한 레몬에 pH를 조정하지 않고 용매 추출했을 경우는 3종의 농약 모두 5 ~ 20%의 낮은 회수율을 보였으나 1.0 N NaOH를 이용하여 pH를 8 ~ 10으로 조정한 후 실험한 결과 상

기 농약과 cartridge 종류에 따라 다소의 차이는 있으나 55 ~ 95%의 회수율로 향상되었다. 3종의 SPE cartridge(Diol, NH<sub>2</sub>, Florisil)를 비교하면 NH<sub>2</sub> cartridge를 사용해서 정제했을 경우가 회수율이 가장 높게 나타났다.

Table 2는 같은 방법으로 자몽에 표준품을 첨가하고 회수율 실험을 하였다. 자몽은 레몬보다는 자체 pH가 높아 pH를 조정하기전 회수율이 레몬보다는 높지만 만족할 정도는 못 되므로 NaOH를 첨가한 후 용매 추출하여 80%이상의 회수율을 얻었다. pH조정후 자몽과 레몬에서의 회수율도 41~141%로 유사한 양상으로 나타났다.

Table 1, 2로 보아 감귤류에서의 benzimidazole 계의 추출 정제에는 시료의 pH를 NaOH를 사용하여 중성이상으로 조정하고 acetonitrile로 추출한 후 NH<sub>2</sub> cartridge를 사용하여 정제하는 것이 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

## (2) 버섯류에서 회수율 검사

버섯류는 감귤류와는 달리 자체 시료의 pH가 중성이므로 pH 조정과정없이 바로 CDFA법으로 실험하

**Table 3.** Recovery rate(%) of pesticides by each cartridge in oyster mushroom

Pesticides	Fortified level(ppm)	Diol	NH <sub>2</sub>	Florisil
Carbendazim	0.5	88.3±5.3	93.0±2.5	85.8±12.4
	5.0	118.7±10.4	107.6±4.2	104.4±15.6
Thiophanate Methyl	0.5	58.7±8.6	66.3±8.5	68.9±2.9
	5.0	63.0±5.8	89.2±5.7	83.3±7.6
Thiabendazole	0.5	85.4±12.2	92.6±6.2	86.4±6.9
	5.0	99.8±9.8	100.9±11.3	92.8±5.4

**Table 4.** Recovery rate(%) of pesticides by each cartridge in pine mushroom

Pesticides	Fortified level(ppm)	Diol	NH <sub>2</sub>	Florisil
Carbendazim	0.5	76.9±5.2	85.4±4.8	79.3±10.2
	5.0	93.2±6.7	95.6±6.5	75.4±8.5
Thiophanate Methyl	0.5	53.6±7.8	60.3±8.3	58.6±5.4
	5.0	66.2±2.9	81.2±2.1	65.5±3.6
Thiabendazole	0.5	87.2±4.8	90.5±5.6	76.5±10.2
	5.0	88.3±10.2	97.8±3.7	72.3±6.4

였다. 느타리버섯과 양송이 버섯에 3종의 benzimidazole계 농약을 각각 0.5 및 5.0 ppm을 첨가하고 3종의 SPE cartridge를 사용하여 위의 방법에 따라 회수율을 시험한 결과 Table 3, 4와 같은 결과를 얻었다. Carbendazim과 thiabendazole은 3종의 cartridge 모두에서 85%이상의 회수율을 보였으나 thiophanate methyl은 58.7~89.2%로 다소 낮은 회수율을 보였다. Table 4는 양송이 버섯에 표준품을 첨가하여 얻은 결과로 느타리 버섯을 시료로 할 때보다 낮은 회수율을 보였다. 이는 양송이 버섯의 경우 같은 전처리 과정을 거치더라도 버섯 자체에 함유된 고유 성분들의 유출이 많아 정량에 영향을 주기 때문으로 생각된다. 3종의 cartridge를 비교했을 때 NH<sub>2</sub> cartridge가 가장 양호한 회수율을 나타냈다.

### 3. 시판품의 검사

시중 유통중인 버섯류와 감귤류 113건에 대해 상기와 동일한 방법으로 benzimidazole계 살균제의 잔류

량을 조사한 결과 Table 5와 같은 결과를 얻었다. 버섯류의 경우 총 80건을 검사한 결과 carbendazim 9건과 thiabendazole 1건 검출의, 4종 버섯류(팽이버섯, 양송이버섯, 느타리버섯, 표고버섯)에서 0.152 ~ 1.956 ppm이 검출되었으며 이중 표고버섯 1건에서 1.956 ppm, 느타리버섯 1건에서 1.180 ppm이 검출되어 버섯의 기준인 1.0 ppm을 초과하는 것으로 나타났다. Thiabendazole의 경우는 느타리 버섯 1건에서 0.116 ppm이 검출되었으나 버섯류의 기준인 40.0 ppm보다 낮은 수준이었다. 감귤류도 총 33건을 검사한 바 검출 건수는 4건이었으며 오렌지, 런, 자몽 각 1건에서 carbendazim이 0.093, 0.210, 1.017 ppm이 각각 검출되었으나 감귤류의 기준치 7.0 ppm보다 상당히 낮은 수준이었고, 레몬에서 thiabendazole이 0.569 ppm 검출되었으나 이는 기준치 10.0 ppm보다 훨씬 낮게 잔류되어 있는 것으로 나타났다.

**Table 5.** Result of the residue in mushrooms and citrus fruits

Commodity	No. of sample analyzed	No. of findings( detection level / tolerance level mg/kg)			
		carbendazim	thiophanate methyl	thiabendazole	
mushrooms	fine mushroom	21	3 (0.193, 0.389, 0.664 / 1.0)	-	-
	mushroom(pyogo)	11	1 (1.956 / 1.0)	-	-
	oyster mushroom	33	4 (0.489, 0.641, 0.762, 1.180 / 1.0)	-	1 (0.116 / 40.0)
	mushroom(pangi)	15	1 (0.152 / 1.0)	-	-
	Sub Total	80	9	-	1
citrus fruits	citrus fruit	13	1 (0.093 / 7.0)	-	-
	orange	8	1 (0.210 / 7.0)	-	-
	lemon	6	-	-	1 (0.569 / 10.0)
	grape fruit	6	1 (1.017 / 7.0)	-	-
	Sub Total	33	3	-	1
Total		113	12	-	2

## 결 론

Carbendazim(benomyl포함), thiophanate methyl 및 thiabendazole 3종의 benzimidazole계 농약의 신속한 동시 분석을 위해 SPE cartridge를 사용한 정제방법과 기기 분석 조건을 조사하여 최적 분석 조건을 선택하고, 자동과 느타리버섯에 표준품을 첨가하고 회수율을 검토한 후 시중 유통중인 감귤류와 버섯류에서 그 잔류량을 조사하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

1. Benzimidazole계 농약의 동시 분석을 위해서는 역상 HPLC에서 이동상으로는 ion pairing solution을 사용하였고, 검출기로는 UV 280 nm를 사용하였다.
2. 간편하고 빠른 정제를 위해 SPE cartridge로 NH<sub>2</sub>, Diol, Florisil을 비교한 결과 NH<sub>2</sub> cartridge에서 가장 양호한 결과를 얻었다.
3. 감귤류의 추출시 NaOH를 사용하여 시료의 pH를 6 ~ 8로 조정한 후 유기용매 추출하면 회수율을 80%이상으로 높일수 있었다.
4. 시중 유통중인 감귤류 33건과 버섯류 80건을 검사한 결과 감귤류 3건, 버섯류 9건에서 carbendazim이 0.093 ~ 1.956 ppm, 버섯류와 감귤류 각 1건에서 thiabendazole이 각각 0.569, 0.116 ppm 검출되었다. 이중 느타리버섯과 표고버섯 각 1건에서 carbendazim이 기준 이상 검출되었다.

## 참 고 문 헌

1. Mitsuo Oishi, Kazuo Onishi, Itsu Kano, Hiroyuki Nakazawa and Shinzo Tanabe : Capillary gas chromatographic determination of thiabendazole in citrus and apple juices. Journal of AOAC International., 77(5), 1293(1994)
2. Rodney J. Bushway, Barbara E.S. Young, Lance R. Paradis, Lewis B. Perkins, Susan K. Martin and Myrna P. Brown : Determination of methyl 2-benzimidazole carbamate in bulk fruit juice concentrates by competitive-inhibition enzyme immunoassay. Journal of AOAC International., 77(5), 1237(1994)
3. Rodney J. Busaway, Barbara E.S. Young, Lance R. Paradis and Lewis B. Perkins : Determination of thiabendazole in fruits and vegetables by competitive-inhibition enzyme immunoassay. Journal of AOAC International., 77(5), 1243(1994)
4. J. J. Jimenez, J. Atienza, J. L. Bernal and L. Toribio : Determination of carbendazime in lettuce samples by SFE-HPLC. Chromatographia, 38, 395(1994)
5. Nadav Aharonson, Steven J. Lehota and Medina A. Ibrahim : Supercritical fluid extraction and HPLC analysis of benzimidazole fungicides in potato, apple, and banana., J. Agric. Food Chem., 42, 2817(1994)
6. 秋山由美 : 固相抽出法を用いた農産物中残留農薬のGC/MSによる多成分一齊分析. 日本食品衛生學雑誌, Dec(1996)
7. 前川吉明 : 高速液體クロマトグラフィーによる果實中へ“ノミル及び”チオ ファネートメチルの近速同時分析. 日本食品衛生學雑誌, 35(1)8(1996)
8. Maurice Hiemstra, Jeannette A. Joosten and Andre de Kok : Fully automated solid-phase extraction cleanup and on-line liquid chromatographic determination of benzimidazole fungicides in fruit and vegetables., Journal of AOAC International., 78(5), 1267(1995)
9. 보건사회부 : 식품공전, 한일인쇄, 서울 743 (1996)
10. Raj P. Singh and Ian D. Brindle : Kinetic study of the decomposition of methyl [1-(butylcarbamoyl)-1H-benzimidazol-2-yl]carbamate (benomyl) to methyl 1H-benzimidazol-2-ylcarbamate(MBC). J. Agric. Food Chem., 38, 1758(1990)

11. S. Mark Lee, M. L. Papathakis, Hsiao-Ming C. Feng, G. F. Hunter and J. E. Carr : Multipesticide residue method for fruits and vegetables, California Department of Food and Agriculture., Frenius' J. Anal. Chem. 339, 376(1991)
12. Rene V. Arenas, Hafizur Rahman and Nelson A. Johnson : Determination of thiabendazole residues in whole citrus fruits by liquid chromatography with fluorescence detection., Journal of AOAC International 79(2), 579(1996)
13. Dalia M. Gilvydis and Stephen M. Walters : Ion pairing liquid chromatographic determination of benzimidazole fungicides in foods. J ASSOC. OFF. ANAL. CHEM. 73(5), 75(1990)
14. Rodney J. Bushway, Lei Li, Lance R. Paradis and Lewis B. Perkins : Determination of thiabendazole in potatoes, fruits and their processed products by liquid chromatography.. Journal of AOAC International 78(3), 579(1995)