

FT-NIR을 이용한 농약제품분석

최달순* · 권오경 · 권혜영 · 홍수명 · 경석현¹ · 최주현

농업과학기술원 유해물질과, ¹건국대학교 분자생명공학과

요약 : 농업분야에서 FT-NIR은 또 다른 분석기기를 통하여 정량하고자 하는 대상을 분석하여 작성한 data set을 이용하는 계량분석학적 정량분석기술을 통하여 시료 전처리 없이 농산물의 품질관리에 사용하였다. 농약제품은 고분자 부자재와 다양한 제형의 기기분석적 문제점들 때문에 FT-NIR을 이용하는 기기분석적 검토가 거의 이루어지지 않았다. 본 연구에서는 FT-NIR의 spectrum calculator 모듈로 부터 계량분석화학적 기술을 이용하여 농약제품분석의 문제점을 해결할 수 있었다. (2006년 6월 5일 접수, 2006년 6월 20일 수리)

색인어 : 근적외선분광광도계, 농약제품, 계량분석화학

서 론

근적외선 분광분석법은 1970년대 농업분야에서 처음으로 실용화된 후 최근에는 응용범위를 확대하여 농산물, 식품, 사료분야에서 정성, 정량분석에 사용되는 새로운 기술이다. 특히 농업분야에서는 농산물의 수확 후 품질평가분야에서 구성화학적분량을 밝히기 위해 많이 사용되는 기술이다(Choung *et al.*, 2001a; Williams and Norris, 1987; Osborne *et al.*, 1993). 근적외선 영역의 스펙트럼은 피크봉우리가 넓고 중첩되어 스펙트럼만으로는 분석이 불가능하기 때문에 통계적인 방법을 사용하는데 이를 위하여 계량 분석 화학적(chemometrics) 프로그램을 사용한다. NIR에서 계량분석화학의 기능은 스펙트럼 데이터들과 calibration에 사용된 시료의 실험적 분석을 통해 얻어진 실험값 사이에서 통계적인 상호작용을 찾는 것이다(Ku *et al.*, 1998). 근적외선에서는 스펙트럼의 변위가 화학적, 물리적 성질의 변위에 비해 극히 미약하기 때문에 다양한 다 변량 회귀분석이 사용되고 있다. 이러한 분석 방법은 HPLC등 여러 가지 방법으로 얻어진 시료의 정량값과 NIR 스펙트럼의 상관관계를 찾아 작성된 검정곡선으로부터 미지의 정성, 정량 분석을 할 수 있는 것으로 MLR, PCR, PLS등 여러 가지 통계방법들이 사용되고 있다(Choung *et al.*, 2001b; Park *et al.*, 2001).

정량분석에 대해 다중선형 회귀(multiple linear regression, MLR), 주성분회귀(principal component regression, PCR), 부분최소자승법(partial least squares, PLS)

을 사용한다. MLR은 보통 시료의 구성이 단순할 때 적합하며 측정성분이 독특한 피크봉우리를 가질 때 유용하다. 이때 여러 파장에서 스펙트럼의 변위가 원하는 측정성분의 변위에 비례하도록 회귀식을 만든다. PCR이나 PLS는 피크봉우리의 중첩으로 스펙트럼이 복잡할 경우 많이 사용한다(Martens and Naes, 1998).

농약제품은 활성성분과 그 부자재로 구성되는 다성분의 복합체로 볼 수 있어 계량분석법을 이용한 다변량 회귀분석을 통하면 그 구성성분의 정성 및 정량이 가능할 수 있다. 그러나 검량선을 작성하기 위하여 사용되는 개별성분의 정량 과정에서 부자재로 사용하는 고분자 물질은 일반적인 분석기기를 통하여 분석하기가 곤란한 점이 있어 본 연구에서는 다른 분석기기를 통하지 않고 NIR 분석 프로그램을 이용한 검량선을 작성할 수 있는 방법을 찾고자 하였다.

재료 및 방법

시험재료

분석을 위해 solid, liquid probe가 장착된 FT-NIR spectrometer(Bruker Vector 22/N)을 사용하였고 농약제품에 부자재로 사용되는 일반 유기용제, 고분자성분인 계면활성제와 보조제 등의 화합물은 일반시중에서 순도를 확인할 수 있는 시약으로 구매했고 시중에서 구입할 수 없는 성분은 계면활성제 공급처를 통하여 확보했다.

시험방법

*연락저자

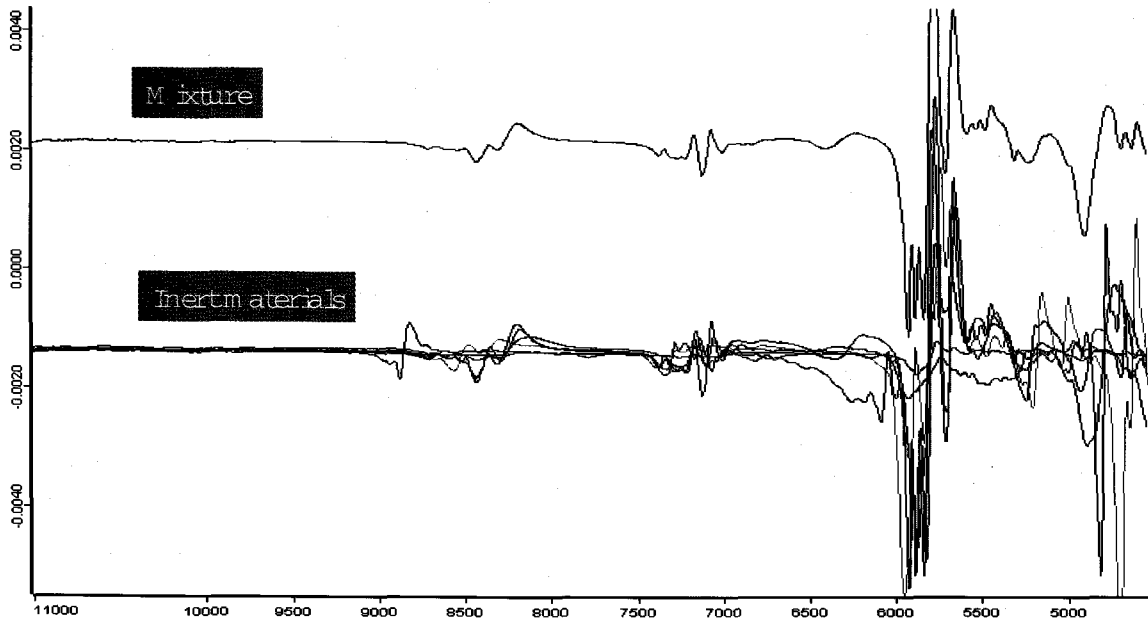


Fig. 1. Comparison of NIR spectra of inert materials and their mixture.

일반적으로 NIR을 이용하는 계량분석학적(chemometrics) 정량분석을 위해서는 data set을 선정하여 검량선을 먼저 작성해야한다. Data set은 간단한 혼합물인 경우에는 적어도 20개의 시료점수가 필요하고 일반적인 경우는 50~60, 복잡한 경우에는 150개 정도의 시료가 필요하다. 이와 같은 시료를 HPLC 등과 같은 정량분석이 가능한 장비를 통하여 각각의 개별 성분을 정량하고 정량값에 대한 NIR 스펙트럼과의 상관관계로부터 검량선을 작성하게 된다. 작성된 개별성분의 검량선에 의해 미지 시료의 개별 성분이 정량분석이 될 수 있다.

농약제품인 경우에는 부자재 성분 중 고분자 물질과 고형물질이 존재하기 때문에 HPLC 등과 같은 분석장비를 통하여 개별성분 모두를 정량할 수 없는 문제점이 있었다. 또한 다양한 제제형태로 제조되는 농약제품의 data set을 작성하는 것은 거의 불가능한 일이었다. 이를 해결하기 위하여 순도를 알 수 있는 개별 부자재의 표준품을 NIR을 이용하여 분석하고 분석된 스펙트럼을 프로그램상의 spectrum calculator에 의하여 농도에 따른 spectrum을 정량적으로 계산 도식하고 인위적인 data set을 프로그램상에서 작성하여 이를 바탕으로 다변량 회귀분석을 통하여 개별성분에 대한 검량선을 작성하였다.

결과 및 고찰

혼합물의 NIR 스펙트럼의 특징

NIR 스펙트럼은 그림 1에서 보는 바와 같이 개별 성분에 대한 피크가 NIR 범위의 파장에서 개별성분의 구조적인 특징에 따라 정량적인 특징을 가지고 혼합물의 전체 피크를 나타내고 있다.

그러나 여러 가지 성분을 혼합한 혼합물과 단성분간의 스펙트럼을 비교하여 보면 혼합물에서 나타나는 단성분의 피크는 다른 성분과 혼합되면서 농도에 따른 일정한 패턴으로 분석이 되지 않고 혼합된 성분의 특이적인 패턴으로 분석됨을 알 수 있었고 개별성분에 의한 혼합물의 정량은 이루어질 수 없음을 알 수 있었다. 하지만 혼합물 중 한 성분의 농도의 변화에 따른 스펙트럼의 변화는 그림 2에서 보는 바와 같이 정량적인 변화를 나타내었고 NIR을 이용한 정량분석이 가능함을 알 수 있었다.

표준물질의 혼합에 따른 data set 작성

혼합물 중 농도의 변화에 따라 개별성분의 정량이 가능한지를 알아보기 위하여 개별 부자재의 표준품을 제제형태와 유사하게 농도변화에 따른 data set을 20점을 제조하여 NIR spectrum을 얻었다. 얻어진 각각의 조성성분량과 스펙트럼과의 상관관계를 바탕으로 검량선을 작성하였다(그림 3).

얻어진 개별 성분의 검량선으로 개별성분의 조성을 알고 있는 혼합물의 NIR 분석을 통하여 유효성 검정을 하였다. 그림 3에서 보는 바와 같이 혼합물의 조성변화를 통한 data set의 작성으로 농약제품의 정량분석은 가능함을 알 수 있었으나 농약제품이 다양하

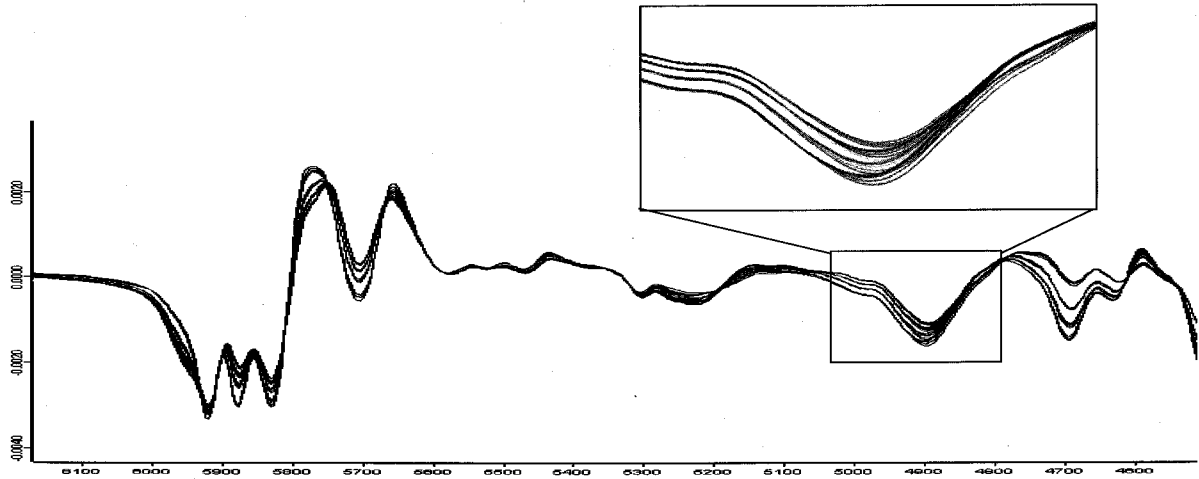


Fig. 2. Spectra of one component of mixture according to concentration gradient.

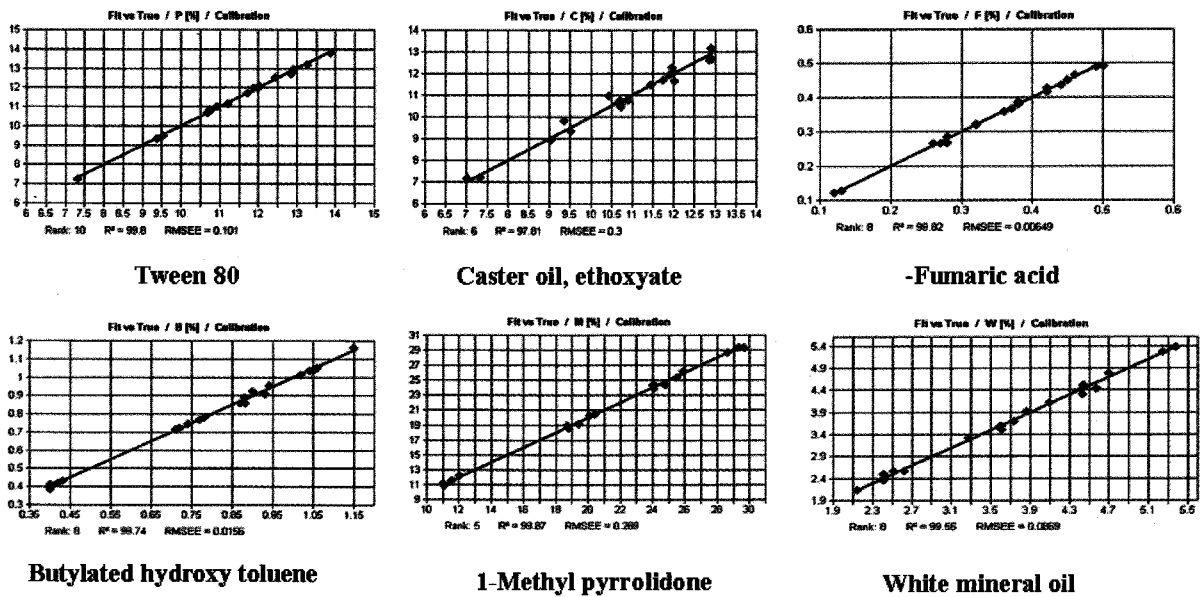


Fig. 3. Calibration curves of individual inert materials obtained from statistical calculation by NIR quantitative analytical method.

고 같은 제형이지만 조성성분이 조금씩 다를 수 있기 때문에 모든 제형에 대해 부자재의 조성을 달리한 제조에 의한 data set의 작성은 거의 불가능함을 알 수 있었다.

Spectrum calculator 모듈에 의한 스펙트럼 작성

농약제품은 실험실에서 쉽게 사용할 수 있는 기기로 분석이 안 되는 부자재 성분과 제제형태의 다양한 특징이 있어 일반적으로 농산물 등 농업적으로 이용되는 NIR분석방법으로는 검량선의 작성에 필요한 data set의 작성이 어렵기 때문에 새로운 data set의 작성방법을 찾았다. 그 방법으로 NIR 분광광도계 운영 프로그램 중 spectrum calculator 모듈을 이용하는 방법

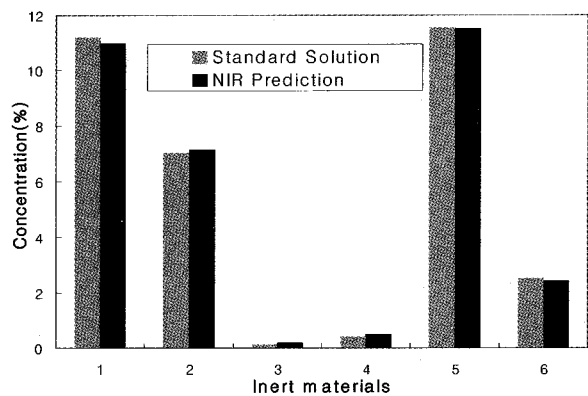


Fig. 4. Comparison of standard solution prepared with inert materials and predictive quantity calculated by NIR quantitative method.

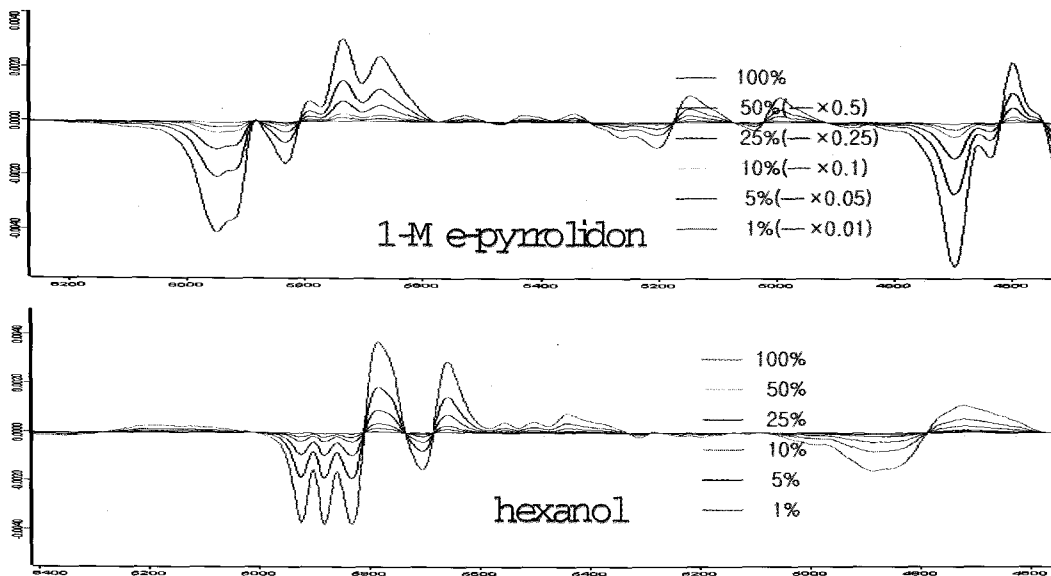


Fig. 5. NIR spectra according to dilution by spectrum calculator module.

을 검토하였다. 그림 5에서 보는 바와 같이 NIR 스펙트럼은 분석되는 파장의 범위 내에서 일정한 농도에 따라 정량적으로 분석이 됨을 알 수 있었고 이러한 농도에 따른 스펙트럼은 프로그램 중의 spectrum calculator에 의해서도 같은 농도로 계산된 스펙트럼을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

또한, 각각의 농도로 계산된 스펙트럼은 spectrum calculator에 의해 같은 해당농도의 계산된 스펙트럼으로 얻을 수 있음을 알 수 있었다(그림 6).

Spectrum calculator에 의한 data set 및 검량선 작성

Spectrum calculator에 의한 data set을 작성하기 위하여 개별 부자재의 표준물질을 NIR 분석하고 spectrum

calculator에 의해 농도별 계산된 스펙트럼을 얻었다. 여러 성분의 농도로 계산된 스펙트럼을 조합하여 data set을 만들었다(그림 7).

만들어진 data set에 따른 합산 프로그램에 의해 혼합물의 NIR 스펙트럼이 계산되었고 이러한 스펙트럼과 계산된 농도간의 검량선이 작성되었다(그림 9).

결론적으로 농약제품의 기기분석학적인 접근은 부자재의 기기분석적인 어려움과 다양한 제형에 따른 분석의 어려움으로 많이 이루어지지 않았다. 그러나 비파괴 검사이며 전처리가 거의 필요 없고 신속한 분석이 가능한 NIR을 이용한 농약제품분석은 많은 장점을 가지며 다른 분석기기를 통하지 않고 NIR만을 이용한 농약제품의 분석이 가능하다는 결과를 얻을 수 있었다.

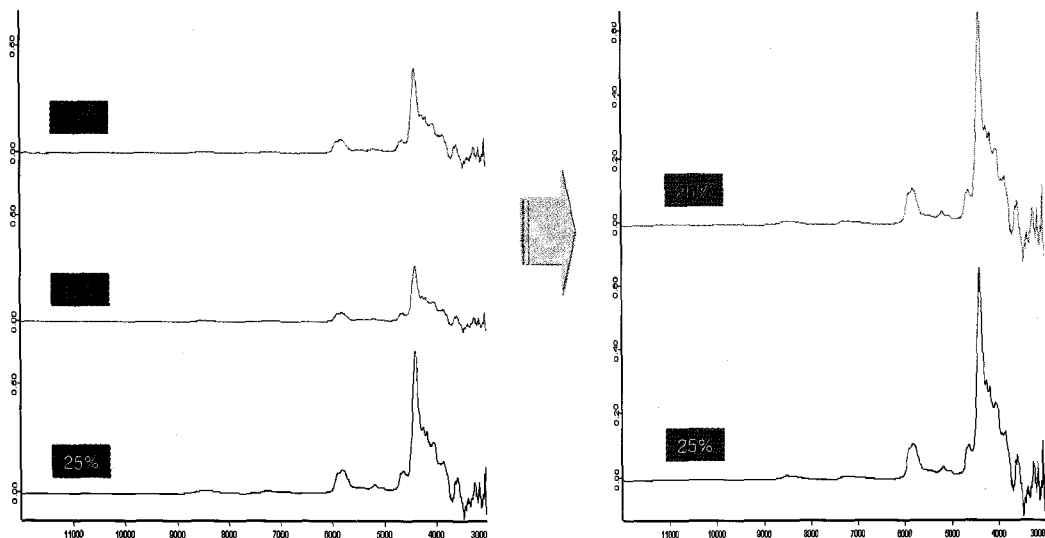


Fig. 6. NIR spectra by additive spectral calculation of spectrum calculator module.

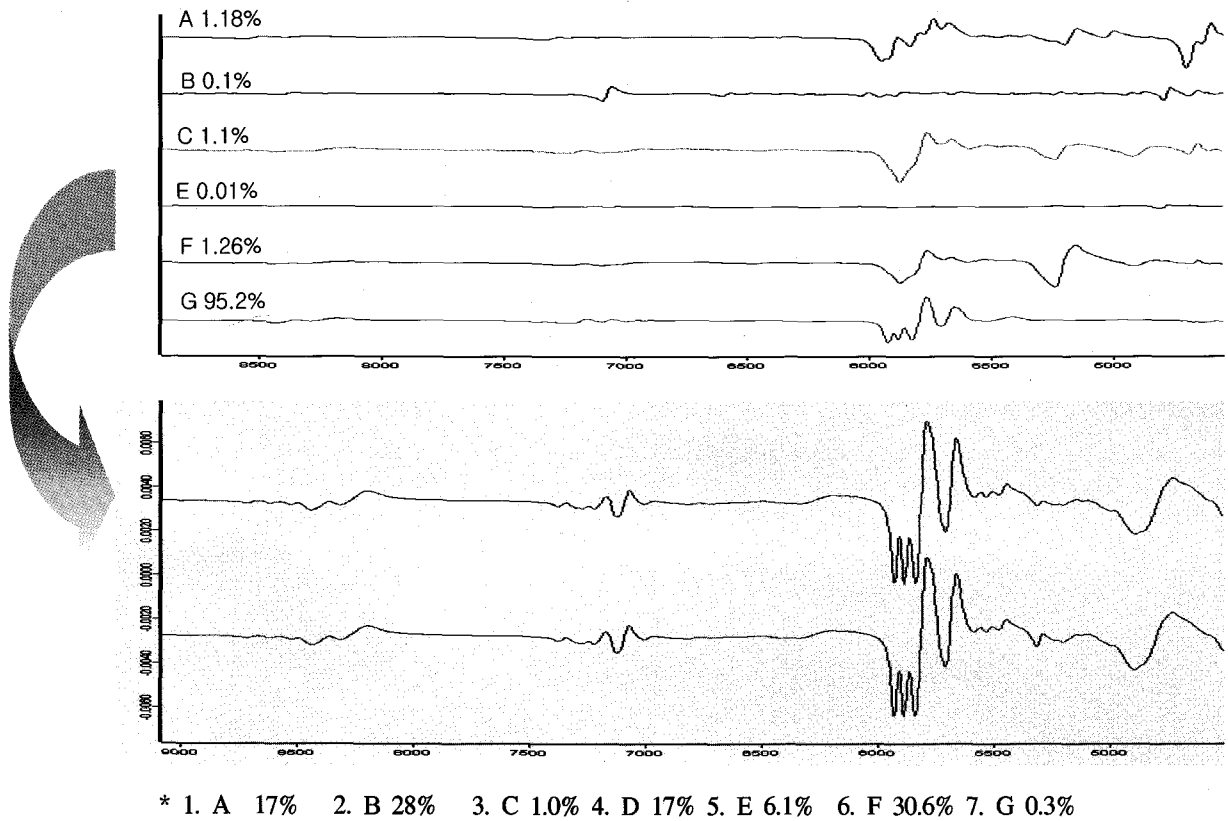


Fig. 7. Comparison of spectrum of mixture solution prepared with inert materials (upper) and spectrum obtained from additive spectral calculation by spectrum calculator module (lower).

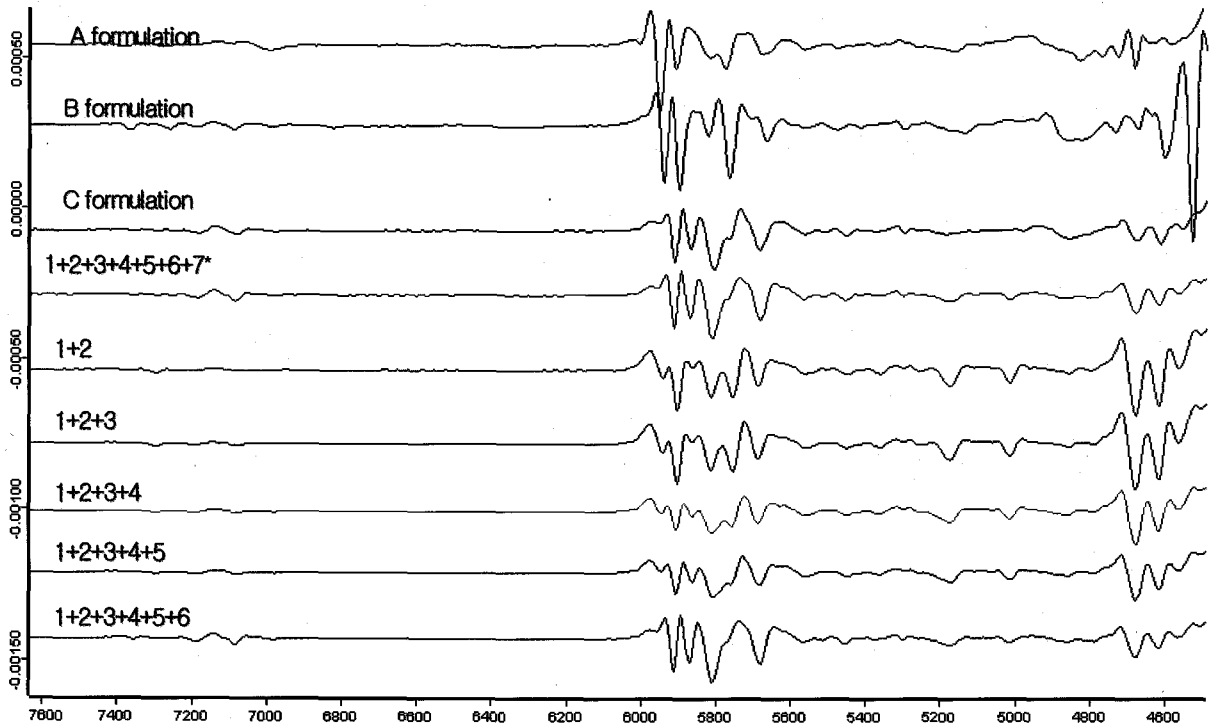


Fig. 8. Comparison of spectrum of mixture solution prepared with inert materials and spectrum obtained from additive spectral calculation by spectrum calculator module (first derivative).

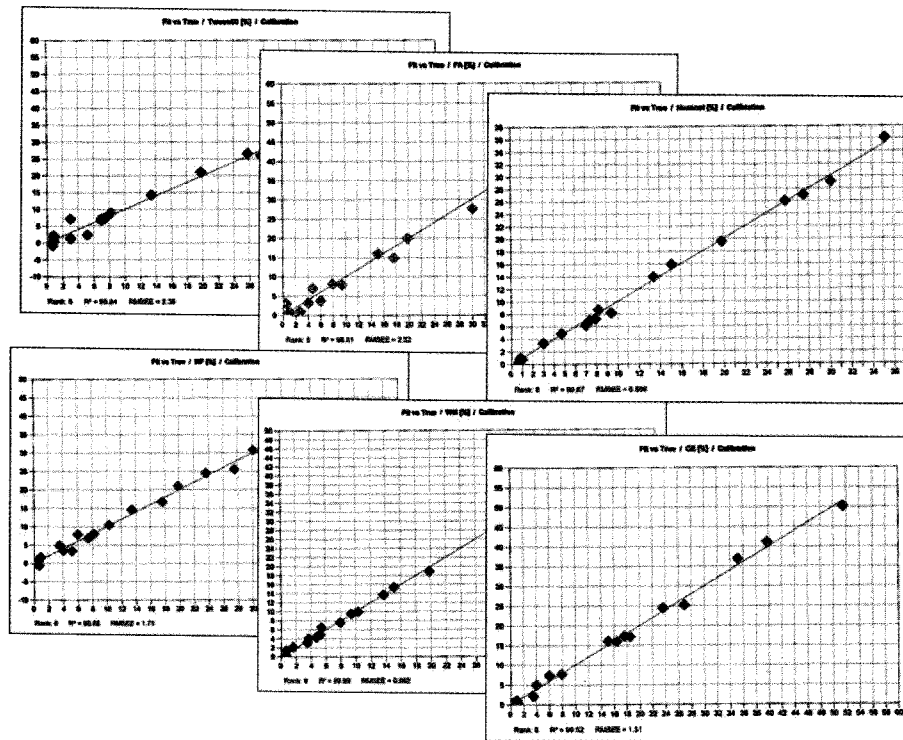


Fig. 9. Calibration curves for individual inert materials obtained from statistical calculation by spectrum calculator module.

NIR은 앞으로 농약 부자재로 사용하고 있는 고분자 계면활성제 등의 기기분석이 어려운 화합물에 대한 품질 관리 측면에서 상당히 유용한 장비로서 고려될 수 있으며 지속적인 연구가 이루어져야 하겠다.

인용문헌

Ku, M. S., H. I., Chung and J. S. Lee (1998) Rapid compositional analysis of naphtha by near-infrared spectroscopy. *Bull. Korea Chem. Soc.* 19:1189~1193.
 Choung, M. G., I. Y. Baek, S. T. Kang, W. Y. Han, D. C. Shin, H. P. Moon and K. H. Kang (2001a) Determination of protein and oil contents in soybean seed by near infrared reflectance spectroscopy. *Korean J. Crop Sci.* 46(2):106~111.
 Choung, M. G., I. Y. Baek, S. T. Kang, W. Y. Han, D. C. Shin, H. P. Moon and K. H. Kang (2001b) Non-destructive method for soybean lines contained

high protein and oil by near infrared reflectance spectroscopy. *Korean J. Crop Sci.* 46(5):106~111.
 Martens, H. and T. M. Naes (1989) *Multivariate Calibration*, John Wiley and Sons: New York, USA, p.116.
 Park, K. S., Y. H. Ko, H. Lee, C. H. Jun, H. Chung and M. S. Ku (2001) Near-infrared spectral data transfer using independent standardization samples: a case study on the trans-alkylation process. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 55:53~65.
 Osborne, S. D., R. Kunnemeyer and R. B. Jordan (1999) A low-cost system for the grading of kiwifruit. *J. Near Infrared Spectrosc.* 7:9~15.
 Williams, P. C. and B. D. Norris (1987) *Near-infrared technology in the agricultural and food industries*. American Association of Cereal Chemists, St. Paul. MN.

Analysis of Crop Protection Products using FT-NIR

Dal-soon Choi*, Oh-Kyung Kwon, Hye-Young Kwon, Su-Myeong Hong, Suk-Hun Kyung¹ and Ju-Hyun Choi
(*Hazardous Substances Division, NIAST, RDA, Suwon 441-707, and ¹Department of Molecular Biotechnology, Konkuk University, Seoul*)

Abstract : In the field of agriculture, FT-NIR mainly has been used in qualitative management of produces without sample preparation with a data set built from a quantitative value of sample components confirmed by another analytical instrument. On the other hand, inert materials of crop protection products nearly haven't examined instrumental analysis because of analytical problems of high-molecular inert materials and a variety of formulation type. This study, results make it possible to solve an analytical problems of crop protection products using FT-NIR chemometrics technique from spectrum calculator module.

Key words : FT-NIR, crop protection products, chemometrics

*Corresponding author (Fax : +82-31-290-0506, E-mail : dschoi@rda.go.kr)