

농약 제품의 동일성 판별을 위한 FT-NIR 분석 사례 연구

진정화* · 백오현 · 신재연 · 하현영 · 최달순¹ · 박성은 · 임양빈 · 홍진환

농촌진흥청 농산물안전성부, ¹농촌진흥청 기획조정관실

Study of Feasibility Test: FT-NIR Spectrometer for Discrimination Analysis of Agrochemical Products

Jung-Hwa Jin*, Oh-Hyen Baek, Jae-Yeon Shin, Huen-Young Ha, Dal-Soon Choi, Sung-Eun Park, Yangbin Ihm and Jin-Whan Hong

Department of Agro-food Safety, National Academy of Agriculture Science, Rural Development Administration, Wanju, 55365, Korea

¹Rural Development Administration, Jeonju, 54975, Korea

(Received on August 31, 2015. Revised on September 17, 2015. Accepted on September 18, 2015)

Abstract This study has been conducted to verify the applicability of FT-NIR (Fourier Transform Near Infrared) to prove coidentity between market agrochemical products and registered prescriptions. The spectrum correlations were investigated on 83 registered samples and there market products, 23 products which had same formulation and active ingredients and 68 products which had different active ingredients. In 83 samples/products, the primary differentiated spectrum correlation values were 95.86~100%, which mean that all samples qualified over 95% threshold. In 23 products which had same active ingredients and formulations, correlation values were 29.09~99.83%. 3 products over 99.0% were proved to have same active/inert ingredients and formulations although they're from different manufacturers. The rest products except the 3 items were under 95%. In 68 products had different active ingredients, correlation values varied from 2.00% to 93.70%. Higher correlation is supposed to come from similarity of inert ingredients despite different active ingredients. They can be decided to unqualify under 95% threshold. So applicability of FT-NIR has been verified on qualitative distinction of coidentity between registered market agrochemicals.

Key words agrochemical, FT-NIR, discrimination, feasibility

서 론

농약은 작물의 생산성 향상을 위해 필수 불가결한 자재이다. 이런 농약을 국내에 판매하기 위해서는 농약제조·수입회사가 농약관리법에 따라 농촌진흥청장에게 등록하여야 한다. 농약을 등록하기 위해서는 이화학, 잔류, 독성, 약효·약해의 시험성적을 적은 서류 등을 농촌진흥청에 제출하여야 한다. 그리고 농약제조수입회사는 등록 시 제출한 제조처방에 따라 제조된 농약 제품을 국내에 유통해야 한다. 하지만 국내에 유통되던 일부 수입 완제품에서 등록

시 제출한 제조처방서 상에는 없던 물질인 유해성분 DMF (Dimethylformamide) 등이 검출되어 신문에 보도된 사례가 발생하였다(농민신문, 2013. 7. 26.). 이러한 사유 등으로 인하여 시판중인 농약 제품에 함유되어 있는 원제뿐만 아니라 부자재에 대한 관리 필요성도 더욱 대두되었다.

농약은 유효성분인 원제와 제제를 위한 보조제로 사용되는 부자재로 이루어져 있다. 농약 부자재로 사용되고 있는 물질 중 계면활성제과 같은 고분자물질은 칼럼 크로마토그래피에 의해 분리할 수 없는 물질이 대부분이다(최 등, 2004). 칼럼 크로마토그래피의 한계로 인하여 농약 제품의 정성을 확인할 수 있는 도구로 푸리에 변환 근적외선 분광 분석기(Fourier Transform Near Infrared Spectrometer, 이하: FT-NIR 분광기)를 검토하게 되었다. 기본적으로, FT-NIR

*Corresponding author
E-mail: Jinjh1213@korea.kr

분광기는, 유기질 분자 결합의 진동 중 배음(Overtone)과 컴비네이션 밴드(Combination bands)를 확인(조 등, 2010)하며 PLS (Partial Least Square)와 같은 알고리즘을 적용하여 다양한 산업분야에서 정량분석(조 등, 2012; 김 등, 2004)에 널리 사용되고 있다. 또한 Correlation coefficient 혹은 Conformity test 및 Euclidean distance와 Mahalanobis distance를 적용한 정성 식별에도 널리 사용되고 있다. FT-NIR분광기는 별도의 시료 전처리가 필요 없으며 비파괴 분석이 가능하고, 측정방법도 간편하고 빠른 장점을 가지고 있다. 그래서 국내외적으로 FT-NIR 분광기는 농산물의 원산지 검정(이 등, 2006; 김 등, 2003), 모조약품(Counterfeit-drug)(Rodionova et al, 2010; Puchert et al, 2010; Rodionova et al, 2005; Dowell et al, 2008)의 식별, 가짜 휘발유 판별 등에서 널리 활용되고 있으며, 화학 그리고 석유화학 및 제약, 식품 등의 다양한 산업분야에서 원료 입고 확인 시험 및 생산 제품의 품질관리에도 널리 활용되고 있다. 그러나 아직 국내 농약 생산 및 유통과정의 품질관리 관련 분야에서는 거의 사용되고 있지 않다.

이전 국내연구에서(농업과학기술원) FT-NIR 분광기의 Spectrum Calculator 모듈을 활용한 계량분석화학적 기술로 농약 제품 분석의 문제점 해결 방안을 모색한 연구가 있었다(최 등, 2006). 하지만 이것은 농약 원제와 부자재가 동일한 형태 즉 고체 원제 및 부자재 등에서만 사용이 가능하며, 원제와 부자재 형태가 액체, 고체로 섞여 있는 경우에는 사용할 수 없다. 그 이유는 액체를 분석하는 모듈과 고체를 분석하는 모듈이 서로 다르기 때문이며, 서로 다른 모듈에서 분석 및 측정된 근적외선 파장의 스펙트럼은 많은 차이를 보이며, 또한 가공이 끝난 대부분의 분말 완제품의 경우, 건조 과정을 통하여 액체 원료의 수분 증발현상이 발생하기 때문이다. FT-NIR 분광기를 활용하여 혼합물에서 다양한 성분의 동시적인 분석 가능성을 모색하는 연구도 있었다. 개별 부자재의 정성적인 식별은 확인이 가능하였으나 부자재의 혼합물에 존재하는 개별부자재의 정성은 어려운 것으로 나타났다(최 등, 2004). 해당 연구를 기반으로, FT-NIR 분광기의 비 파괴적이며 빠른 분석방법을 통하여, 국립농업과학원으로 제출된 등록용 제품이 제조처방서대로 동일하게 제조되어 판매 그리고 유통되는 지를 정성적으로 판별함에 적용 가능성 여부를 해당 논문에서는 서술하고자 한다.

따라서 본 연구에서는 FT-NIR 분광기의 Ident (Correlation Coefficient) 알고리즘을 통한 스펙트럼간의 상호 상관관계 및 비교 기능, Discriminating 분석법이라고 칭한다) 기능을 활용하여 등록 신청한 농약시료와 유통농약의 각각 스펙트럼 상관관계를 비교하고자 한다. 그리고 다른 유통농약들에 대해 FT-NIR 분광기가 정성적으로 동일하지 않음을 판별할 수 있는지를 확인하기 위해 농약의 유효성분은 같으나 그 농약에 사용된 부자재의 동일 여부는 알 수 없는 유통농약

간의 스펙트럼 상관관계 비교와 농약의 유효성분과 그 농약에 사용된 부자재의 동일성을 확인하지 않고 무작위로 선정한 유통농약 간의 스펙트럼 상관관계를 비교하고자 한다. 이를 통하여 농약 제품의 동일성(Identity) 판별에 FT-NIR 분광기의 적용 가능성을 모색하고자 한다.

재료 및 방법

재료

농약업체에서 2014. 8.~2015. 3.까지 제출한 등록 신청 농약 시료 중 임의로 83점을 선정하였다. 이 등록시료와 동일한 유통농약 제품 83점을 농약판매상에서 구입하였다. 또한 농약의 유효성분이 동일한 유통농약은 농약 사용 지침서에서 유효성분이 동일한 23점을 임의로 선정하여 해당제품을 농약판매상에서 구입하였다. 그리고 농약의 유효성분이 다른 유통농약은 농약판매상에서 구입한 유통농약 제품 83점 중 제제형태가 같은 것을 위주로 비교대상 68점을 임의로 선정하였다.

방법

시료는 푸리에 변환 근적외선 분광분석기인 MPA (Germany, Bruker Optics GmbH)를 사용하여 측정하였다. 광원으로는 텅스텐 할로겐 램프를 사용하고, 고체 유형의 시료를 분석하는 반사 측정법에는 Lead (III) Sulfide (PbS) 검출기 그리고 액체 유형의 시료를 분석하는 투과 측정법에는 Indium Gallium Arsenide (InGAs) 검출기를 사용하였다. 반사와 투과 측정법에 각각 다른 검출기를 사용하였기에, 반사 측정은 12,800~3,600 cm^{-1} 의 영역에서 고체 혹은 투과가 불가능한 혼탁한 액체를 측정하였으며, 투과 측정은 12,800~4,000 cm^{-1} 의 영역에서 액체 시료를 측정하였다. 분해능은 8 cm^{-1} 으로 설정을 하였으며 이는 8 cm^{-1} 간격으로 스펙트럼을 Plotting하는 설정이다. 재현성 확보를 위하여 동일 시료를 3회 반복 측정하였으며, 평균한 것을 하나의 스펙트럼으로 나타내도록 설정하여 측정하였다(32scans).

반사측정 모듈은 금 코팅(Gold coated Integrating sphere) 적분구에 직경 22 mm Glass vial을 삽입한 투과반사용 금 반사체(Reflection Standard)를 이용하여 시료에 직접 빛을 주사하는 방식으로 측정하였다. 투과 측정은 sample compartment에 직경 8mm vial을 사용하였다. 스펙트럼의 수집은 OPUS Ver. 7.5 (Bruker Optics GmbH)로 실시하였다. 액체 타입 중 샘플 색이 진하거나 탁한 샘플들은 빛이 투과되지 않기 때문에 반사를 이용하여 고체와 같은 형태로 샘플을 측정하였다. 동일성의 정성 판별을 위해 수집된 스펙트럼에 1차 미분(First derivative) 데이터 전처리 방법을 사용하였다. 1차 미분을 통해서 분광반사곡선의 변화에 대한 기울기를 얻을 수 있는데 기울기가 적다면 인접한 밴드간의

변화폭이 적다는 것을 의미한다. 밴드간의 변화폭을 이용하여 동일성 판별을 하였다.

결과 및 고찰

등록용 시료 및 유통농약 비교

표본으로 선정한 등록용 시료 및 유통농약 83점의 제제형태별, 유효성분 함량, 단계 및 합제 현황은 2종 이상의 유효성분을 가진 농약은 45점이었다. 83점 중에 단일의 유효성분을 가진 농약은 38점이었다. 조사 대상 83점의 제제형태별 현황자료는 Table 1과 같다. 제제형태별로는 액상수화제(33점) > 수화제(15점) > 입상수화제(8점) > 유제(6점) > 입

Table 1. Sample number by formulations

Formulation type	No.
Microemulsion (ME)	1
Dustable powder (DP)	1
Wettable powder (WP)	15
Water soluble powder (SP)	1
Suspension concentrate (SC)	33
Soluble concentrate (SL)	4
Emulsifiable concentrate (EC)	6
Suspension concentrate for slurry treatment direct application (SD)	2
Suspo-emulsion (SE)	5
Water dispersible granule (WG)	8
Granule (GR)	5
Tablets for direct application (DT)	2
Total	83

Table 2. Active ingredient ranges of sample formulations

Range	1~5	5~10	10~15	15~20	20~25	40~45	45~50	50~55	55~60	60~65	95~100	Total
No.	6	6	9	3	6	1	1	2	1	1	2	38

제(5점) = 유현탁제(5점) 순 등으로 나타났다.

그리고, 단일성분 38점의 제제형태별 현황자료는 Table 2과 같다. 단일성분 38점의 유효성분 함량별로는 10~15% (9점) > 1~5% (6점) = 5~10% (6점) = 20~25% (6점) > 15~20% (3점) > 50~55% (2점) = 95~100% (2점) 순 등으로 나타났다.

표본으로 선정한 등록용 시료 및 그와 동일한 유통농약 각각 83점의 1차 미분이 적용된 스펙트럼 간의 상관관계 값과 한계치(Threshold)는 Table 3과 같다. 등록용 시료를 표준으로 하여 유통농약의 동일성을 검증하였다. 등록시료는 이화학, 잔류, 독성, 약효·약해의 시험에 사용된 것이므로 이를 기준으로 삼아 등록시료와 유통농약의 동일성을 평가하였다. 동일성 판별 상관관계 값의 한계치(Threshold)를 Standard Deviation of Population에서 주로 적용하는 95%로 정하였다. 1차 미분이 적용된 스펙트럼 간의 유사성 상관관계 값은 95.86~100%로 나타났다. 동일성 판별을 위해 1차 미분이 적용된 스펙트럼 간의 유사성 상관관계 값 95%를 적용하면 모두 적합으로 판정될 수 있을 것이다. 아래의 Fig. 1은 스펙트럼 유사성 상관관계 값 및 두 개의 스펙트럼 겹친 모습의 예를 나타낸다. 해당 제품에 1차 미분이 적용된 스펙트럼 간의 유사성 상관관계 값은 99.75%을 나타냈다.

유효성분과 제형이 같은 유통농약 비교

표본으로 선정한 유효성분과 제제형태가 같은 유통농약의 1차 미분 적용 스펙트럼 간의 유사성 상관관계 값과 한계치는 Table 4와 같다. NIR 스펙트럼에서 일반적으로 1400~1450 nm와 1900~1950 nm는 수분 관련의 O-H 흡수를 나타

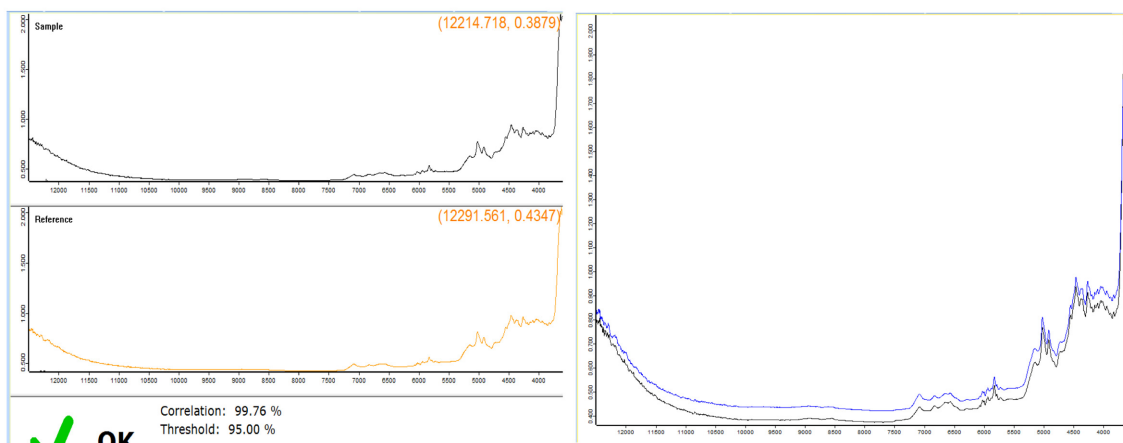


Fig. 1. Spectrum correlation values and their overlapping.

Table 3. Spectrum correlation values between registration samples and market products

Sample No.	Registration sample and product		Sample No.	Registration sample and product		Sample No.	Registration sample and product	
	Value (%)	Threshold (%)		Value (%)	Threshold (%)		Value (%)	Threshold (%)
1 products	100.00	95	29 products	99.77	95	57 products	99.31	95
2 products	100.00	95	30 products	99.76	95	58 products	99.29	95
3 products	99.99	95	31 products	99.76	95	59 products	99.27	95
4 products	99.99	95	32 products	99.76	95	60 products	99.27	95
5 products	99.99	95	33 products	99.74	95	61 products	99.27	95
6 products	99.98	95	34 products	99.73	95	62 products	99.26	95
7 products	99.95	95	35 products	99.73	95	63 products	99.22	95
8 products	99.93	95	36 products	99.73	95	64 products	99.17	95
9 products	99.91	95	37 products	99.73	95	65 products	99.02	95
10 products	99.91	95	38 products	99.73	95	66 products	98.90	95
11 products	99.89	95	39 products	99.73	95	67 products	98.87	95
12 products	99.89	95	40 products	99.72	95	68 products	98.85	95
13 products	99.88	95	41 products	99.70	95	69 products	98.81	95
14 products	99.88	95	42 products	99.69	95	70 products	98.81	95
15 products	99.88	95	43 products	99.68	95	71 products	98.69	95
16 products	99.87	95	44 products	99.67	95	72 products	98.58	95
17 products	99.87	95	45 products	99.66	95	73 products	98.56	95
18 products	99.87	95	46 products	99.65	95	74 products	98.48	95
19 products	99.84	95	47 products	99.63	95	75 products	98.29	95
20 products	99.84	95	48 products	99.63	95	76 products	98.12	95
21 products	99.83	95	49 products	99.62	95	77 products	97.92	95
22 products	99.82	95	50 products	99.54	95	78 products	97.72	95
23 products	99.82	95	51 products	99.52	95	79 products	97.41	95
24 products	99.81	95	52 products	99.48	95	80 products	96.78	95
25 products	99.80	95	53 products	99.45	95	81 products	96.20	95
26 products	99.79	95	54 products	99.42	95	82 products	96.18	95
27 products	99.79	95	55 products	99.40	95	83 products	95.86	95
28 products	99.77	95	56 products	99.39	95			

Table 4. Spectrum correlation values and thresholds of market products which have same A.I.s and formulations

Sample No.	Same A.I. and formulation market products		Sample No.	Same A.I. and formulation market products		Sample No.	Same A.I. and formulation market products	
	Value (%)	Threshold (%)		Value (%)	Threshold (%)		Value (%)	Threshold (%)
Comb (1)	29.09	95	Comb (9)	70.53	95	Comb (17)	90.49	95
Comb (2)	38.33	95	Comb (10)	73.93	95	Comb (18)	99.75	95
Comb (3)	50.94	95	Comb (11)	75.30	95	Comb (19)	91.73	95
Comb (4)	59.37	95	Comb (12)	78.04	95	Comb (20)	92.98	95
Comb (5)	60.88	95	Comb (13)	78.38	95	Comb (21)	93.07	95
Comb (6)	61.32	95	Comb (14)	80.00	95	Comb (22)	99.74	95
Comb (7)	65.49	95	Comb (15)	87.98	95	Comb (23)	99.83	95
Comb (8)	68.80	95	Comb (16)	89.87	95			

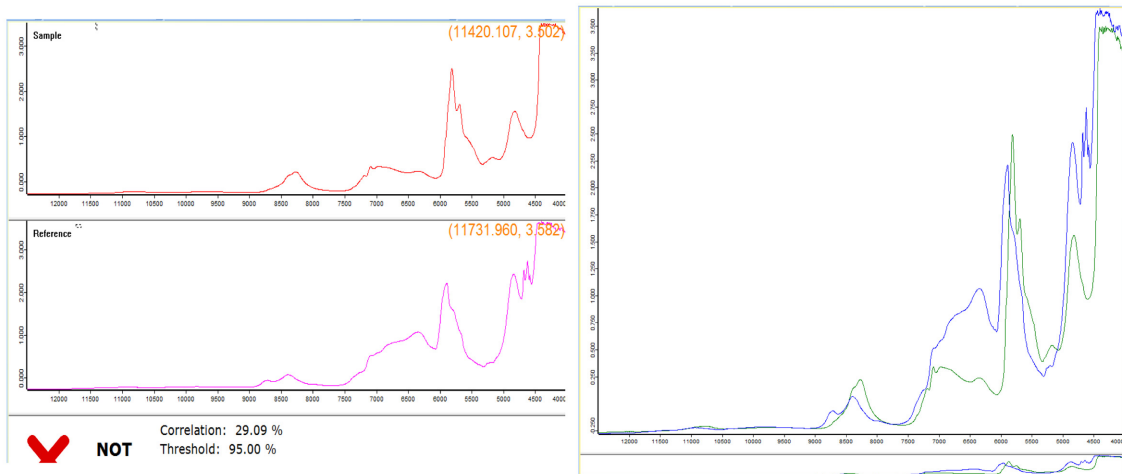


Fig. 2. Spectrum correlation values and their overlapping.

Table 5. Primary differentiated correlation values and thresholds of market products which have different A.I.s

Sample No.	Different A.I. market products		Sample No.	Different A.I. market products		Sample No.	Different A.I. market products	
	Value (%)	Threshold (%)		Value (%)	Threshold (%)		Value (%)	Threshold (%)
Comb 1	29.98	95	Comb 25	35.13	95	Comb 49	58.72	95
Comb 2	3.50	95	Comb 26	40.96	95	Comb 50	70.40	95
Comb 3	3.92	95	Comb 27	41.90	95	Comb 51	83.59	95
Comb 4	8.34	95	Comb 28	45.50	95	Comb 52	88.83	95
Comb 5	2.00	95	Comb 29	54.64	95	Comb 53	18.98	95
Comb 6	10.18	95	Comb 30	68.89	95	Comb 54	77.02	95
Comb 7	11.02	95	Comb 31	71.83	95	Comb 55	77.02	95
Comb 8	12.50	95	Comb 32	78.24	95	Comb 56	89.45	95
Comb 9	12.77	95	Comb 33	79.89	95	Comb 57	76.13	95
Comb 10	13.02	95	Comb 34	84.10	95	Comb 58	58.07	95
Comb 11	14.76	95	Comb 35	85.81	95	Comb 59	82.34	95
Comb 12	15.58	95	Comb 36	86.25	95	Comb 60	87.42	95
Comb 13	17.70	95	Comb 37	86.26	95	Comb 61	91.75	95
Comb 14	19.34	95	Comb 38	87.59	95	Comb 62	88.62	95
Comb 15	19.71	95	Comb 39	88.13	95	Comb 63	87.34	95
Comb 16	20.64	95	Comb 40	88.46	95	Comb 64	87.99	95
Comb 17	22.68	95	Comb 41	88.84	95	Comb 65	90.57	95
Comb 18	24.28	95	Comb 42	88.84	95	Comb 66	50.50	95
Comb 19	24.73	95	Comb 43	89.89	95	Comb 67	91.90	95
Comb 20	26.47	95	Comb 44	90.29	95	Comb 68	37.54	95
Comb 21	29.48	95	Comb 45	92.27	95			
Comb 22	30.03	95	Comb 46	92.64	95			
Comb 23	30.93	95	Comb 47	93.70	95			
Comb 24	32.53	95	Comb 48	65.68	95			

낸다(김 등, 2003). 액상수화제 등과 같이 water가 제조처방에 함유되어 있는 경우에는 수분이 나타나는 peak를 제외하였다. 스펙트럼 간의 유사성 상관관계 값은 29.09~99.83%

로 나타났다. 유사성 상관관계 값이 29.09%로 낮게 나온 것은 제품 간에 유효성분 함량 2.15%이며 제제형태는 유제로 같으나 사용된 부자재가 서로 다른데서 기인한 것으로 판단

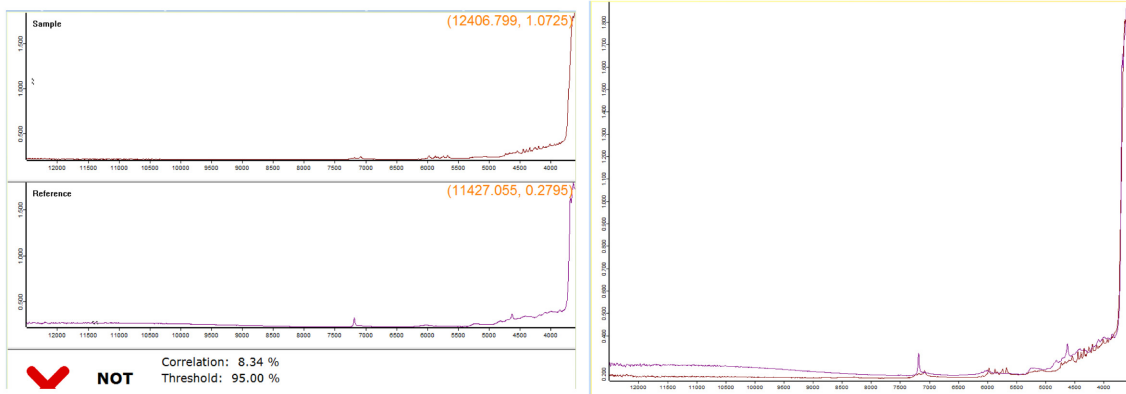


Fig. 3. Spectrum correlation values and their overlapping.

된다. 조합(18), 조합(22) 및 조합(23)의 상관관계 값이 99% 이상 높게 나온 것은 제조처방이 동일함 즉 농약의 유효성분과 부자재가 동일한 것으로 나타났다. Fig. 2에는 스펙트럼 유사성 상관관계 값 및 두 개의 스펙트럼을 겹친 모습의 예를 나타낸다. 해당 제품에 1차 미분이 적용된 스펙트럼 간의 유사성 상관관계 값은 29.09%를 나타냈다.

농약의 유효성분이 다른 유통농약 비교

표본으로 선정한 농약의 유효성분이 다른 유통농약 68점의 1차 미분이 적용된 스펙트럼 간 유사성 상관관계 값과 한계치는 Table 5와 같다. Table 5에 나오는 'comb'은 시중 농약판매소에서 구입한 유통농약 중에서 유효성분은 다르지만 제제형태가 같은 것을 위주로 비교 대상으로 선정한 것을 의미한다. 예를 들어, 구입한 유통한 농약 중에 캡탄 수화제 50%와 코퍼실페이트베이스 수화제 58 (CU32)를 비교대상으로 정한 것과 같은 것이다. NIR 스펙트럼에서 일반적으로 1400~1450 nm와 1900~1950 nm는 수분 관련 O-H 흡수를 나타낸다(김 등, 2003). 따라서 액상수화제 등과 같이 water가 제조처방에 함유되어 있는 경우에는 수분이 나타나는 peak를 제외하였다. 1차 미분이 적용된 유사성 상관관계 값이 93.70%로 높게 나타난 것은 농약의 유효성분은 다르지만 사용된 부자재의 유사성에서 기인한 것으로 추정된다. 유사성 상관관계 값이 2.00%로 아주 낮게 나타난 것은 유효성분이 다르고, 동일 부자재 1개를 제외한 나머지 부자재도 다르며, 동일한 부자재도 함량이 적기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 3은 조합 4의 스펙트럼 유사성 상관관계 값 및 두 개의 스펙트럼을 겹친 모습을 나타낸다. 이 농약간의 1차 미분 유사성 상관관계 값은 8.34%로 나타났다.

결론 및 제언

본 연구는 농약 제조 및 수입회사에서 등록을 위해 제출한 제조처방에 따라 농약을 유통판매하고 있는지를 확인함

에 있어서 FT-NIR의 적용 가능성을 알아보려고 하였다. 농약 등록용으로 제출된 시료와 유통 중인 농약 83점의 스펙트럼 간 유사성 상관관계를 조사하였다. 그리고 유효성분과 제형이 동일한 유통농약 23점과 유효성분이 다른 유통농약 68점의 스펙트럼 간 유사성 상관관계도 조사하였다.

스펙트럼 간 유사성 상관관계 결과를 통해 등록 농약과 유통 중인 농약의 동일성을 정성적으로 판별하는데 있어서 FT-NIR의 활용 가능성이 확인되었다. 연구는 일부의 농약에 대해 등록 및 유통제품의 동일성 판별을 시도한 것이므로 더욱 다양한 농약 제품에 대한 후속연구가 필요할 것으로 사료된다. 또한 이 연구에서는 동일성 판별을 위해 전처리 방법으로 1차 미분을 사용했지만, 분자식은 같으나 분자구조가 다른 이성질체 또는 분자의 구성은 같으나 분자량이 다른 물질들의 정확한 식별을 위한 2차 미분 사용 등의 추가적인 다양한 시도도 필요한 것으로 판단된다. 아울러, HPLC (High Performance Liquid Chromatography) 등의 다양한 분석법과 FT-NIR 분광기를 함께 활용한 농약제품과 관련된 더 심도 깊은 연구가 필요할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 국립농업과학원 농업과학기술 연구개발사업(과제번호 : PJ010047)의 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

Literature cited

- 최달순, 홍수명, 진용덕, 이해근, 류갑희 (2004) 농약제품분석의 도구로서 FT-NIR. 한국농약과학회 학술발표대회 논문집. 39.
- Choi, D. S., O. K. Kwon, H. Y. Kwon, S. M. Hong, S. H. Kyung and J. H. Choi (2006) analysis of crop protection products using FT-NIR. Korean J. Pestic Sci. 10(2):84-90.
- Kim, E. Y., J. H. Kim, N. Y. Lee, S. J. Kim and M. r. Rhyu

(2003) discrimination of geographical origin for Astragalus Root (*Astragalus membranaceus*) by capillary electrophoresis and near-Infrared spectroscopy. Korean J. Food Sci. Technol. 35(5):818-824.

Kim, Y. H., C. S. Kang and Y. S. Lee (2004) quantification of tocopherol and tocotrienol content in Rice Bran by near infrared reflectance spectroscopy. Korean J. Crop Sci. 49(3):211-215.

Cho, N. W., S. M. Jeon, S. H. Kang, K. H. In and D. H. Rie (2010) a study of identification test method for fire resistive paint in near-infrared spectroscopy. Korean J. Fire Sci. 24(3):20-24.

Lee, N. Y., H. R. Bae and B. s. Noh (2006) discrimination of geographical origin of mushroom (*Tricholoma matsutake*) using near infrared spectroscopy. Korean J. Food Sci. Technol. 38(6):835-837.

Cho, K. C., H. S. Lee, S. H. Lee, J. H. Choi, S. Seo and G. J. Choi (2012) transfer and validation of NIRS calibration models for evaluating forage quality in Italian Ryegrass Silages. Korean J Lives Hous & Env. 18(Suppl.):81-90.

Rodionova, O. Y. and A. L. Pomerantsev (2010) NIR-based approach to counterfeit-drug detection, Trends in Analytical 29(8):795-803.

Puchert, T., D. Lochmann, J. C. Menezes and G. reich (2010) near-infrared chemical imaging (NIR-CI) for counterfeit drug identification-A four-stage concept with a novel approach of data processing (Linear Image Signature), Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis:138-145.

Dowell, F. E., E. B. Maghirang, F. M. Fernandez, P. N. Newton and M. D. Green (2008) detecting counterfeit antimalarial tablets by near-infrared spectroscopy, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 48:1011-1014.

Rodionova, O. Y., L. P. Houmoller, A. L. Pomerantsev, P. Geladi, J. Burger, V. L. Dorofeyer and A. P. Arzamastsev (2005) NIR spectrometry for counterfeit drug detection A feasibility study. Analytica Chimica Acta 549:151-158.

● ● **농약 제품의 동일성 판별을 위한 FT-NIR 분석 사례 연구**

진정화* · 백오현 · 신재연 · 하현영 · 최달순¹ · 박성은 · 임양빈 · 홍진환

농촌진흥청 농산물안전성부, ¹농촌진흥청 기획조정관실

요 약 본 연구는 농약 제조수입회사에서 등록된 제조처방에 따라 농약을 유통판매하고 있는지의 동일성을 확인함에 있어서 FT-NIR의 적용 가능성을 알아보고자 하였다. 농약 등록용으로 제출된 시료와 유통 중인 농약 83점의 스펙트럼 간 상관관계를 조사하였다. 그리고 유효성분과 제형이 동일한 유통농약 23점의 스펙트럼 간 상관관계를 조사하였다. 또한, 유효성분이 다른 유통농약 68점의 스펙트럼 간 상관관계도 조사하였다. 등록용으로 제출된 시료와 유통 중인 농약 83점의 1차 미분 스펙트럼 간 상관관계 값은 95.86~100%로 나타났다. 상관관계 값 한계치를 Standard Deviation of Population에서 주로 적용하는 95%에는 모두 적합으로 판정될 수 있을 것이다. 한편, 농약의 유효성분과 제형은 동일한 유통농약 23점의 1차 미분 스펙트럼 간 상관관계 값은 29.09~99.83%로 나타났다. 99.0% 이상 높거나 낮은 3점은 제조사는 다르지만 유효성분과 제형 및 사용된 부자재까지 같은 농약임을 확인할 수 있었다. 3점을 제외한 나머지는 95% 미만으로 나타났다. 농약의 유효성분이 다른 68점의 스펙트럼 간 상관관계 값이 2.00~93.70%까지 다양하게 나왔다. 상관관계 값이 93.70%처럼 높게 나타난 것은 농약의 유효성분은 다르지만 사용된 부자재의 유사성에 기인한 것으로 추정된다. 동일성 판별 상관관계 값의 한계치 95%를 적용하면 모두 부적합으로 판정될 수 있을 것이다. 따라서 본 결과를 토대로 등록 농약과 유통 중인 농약의 동일성을 정성적으로 판별하는데 있어서 FT-NIR의 활용 가능성이 확인되었다.

색인어 농약, 근적외선분광분석기, 식별, 사례

● ●