

## FT-NIR 및 FT-IR을 이용한 농약 원제 및 제품의 동일성 판별 연구

진정화\* · 이남이 · 박은성 · 김봉섭 · 홍수명

국립농업과학원 농자재평가과

### Study of Coidentity Verification of Pesticide Products and Active Ingredients through FT-NIR and FT-IR

Jung-Hwa Jin\*, Nam-Lee Lee, Eun-Seong Park, Bong-Seob Kim and Su-Myeong Hong

Agromaterial Assessment Division, National Institute of Agricultural Science  
Rural Development Administration, Wanju, 55365, Korea

(Received on November 10, 2018. Revised on December 6, 2018. Accepted on December 13, 2018)

**Abstract** In this study, Fourier Transform Infrared (FT-IR) and Near Infrared (FT-NIR) on feasibility tests of identification functionality of 48 commercial pesticide products and its 31 active ingredients (AIs). Regarding AIs, correlation between same AIs shown 98.33~99.99% and 97.56~99.95% among the same 22 AIs combination respectively for FT-NIR and FT-IR. Meanwhile, for the different 23 AIs combination, FT-NIR and FT-IR shown 0.00~69.86% and 0.00~24.70%. Regarding the commercial products, distinguish between same products, FT-NIR shown minimum correlation of comparison between two spectrum 73.42% and maximum 99.98% among 26 products combination while FT-IR shown between 8.98~99.97%. Meanwhile, for the different 18 products combination, FT-NIR and FT-IR shown 0.00~91.86% and 0.00~75.41%. This study suggests that both FT-IR and FT-NIR analytical solution can be applied in identification of pesticides and its AIs and rather recommends simultaneous use of both FT-IR and FT-NIR.

**Key words** Pesticide, verification, coidentity, FT-NIR, FT-IR

## 서 론

우리나라에서는 연간 농약 원제(신규 및 10년경과 포함) 250~300여건과 농약 품목 1,300~1,400여건이 검토·평가되고 있다. 이 중 이화학 분야에 있어서는 분야별 시험(약효·약해, 잔류, 독성 등)에 사용한 시료의 이화학 분석성적서와 함께 이화학 관련자료 및 품목등록을 위한 시험에 사용된 시료를 검토하고 있다. 이때 제출된 시료 중에서 10년 경과 농약 원제와 변경등록 품목 등에 대해서는 기 등록된 것과 동일한 지 여부를 확인하기 위해 색상, 색깔, 냄새 등 외관 검사를 실시하고 있다.

확보된 농약 원제 및 품목의 모든 시료에 대해 이화학적으로 정성 및 정량분석을 모두 감당하기에는 인력 및 시간 등에 한계가 있다. 이에 먼저 확보된 농약 원제 및 품목과

동일한 지 여부를 빠르게 검증할 수 있는 방법을 모색하고자 한다.

농약 원제 및 제품의 동일성을 확인할 수 있는 도구로 푸리에 변환 근적외선 분광 분석기(Fourier Transform Near Infrared Spectrometer, 이하: FT-NIR 분광기)와 푸리에 변환 적외선 분광 분석기(Fourier Transform Infrared Spectrometer, 이하 FT-IR)를 사용하였다. 이 중에 FT-IR 알파 모델 Germany, Bruker Optics GmbH)은 액체, 고체 등의 유기화합물 시료에 대한 정성적인 그리고 정량적인 분석을 하는 장비이다. 이 장비는 감쇄전반사(Attenuated Total Reflectance, 이하; ATR) 기능을 탑재하여, 액체 및 고체 시료에 대한 전처리 없이 분석이 가능하고, 산성시료 및 유기용매들에 대한 분석이 가능하다(Nel et al., 2010).

FT-NIR분광기는 별도의 시료 전처리가 필요 없고, 측정방법도 간편하고 빠르다는 장점 등이 있어 국내산 콩과 수입 콩의 판별 등 농산물의 원산지 판별(노 등, 2004; 안 등,

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

2012), 모조약품(Counterfeit-drug) 식별(Rodionova et al., 2010; Puchert et al., 2010), 검정콩 안토시아닌 함량 분석 등 농산물의 정량분석(김 등, 2004; 김 등, 2008) 뿐만 아니라 다양한 산업분야에서 원료 입고 확인시험 등에 활용되고 있다.

이전 FT-NIR 분광기를 활용한 농약 제품 관련 분석연구(최 등, 2006; 진 등, 2015)가 일부 있었으나 FT-NIR 및 FT-IR 분광기를 동시에 활용하여 농약 및 원제의 동일성을 판별하는 연구는 있지 않았다.

따라서 본 연구에서는 FT-NIR 및 FT-IR 분광기의 Ident (Correlation Coefficient 알고리즘을 통한 스펙트럼간의 상호 상관관계 및 비교 기능, Discriminating 분석법이라고 칭한다) 기능을 활용하여 등록 신청한 동일 농약 원제 시료 간과 동일 품목 시료 간의 스펙트럼 상관관계를 비교하고자 한다. 그리고 다른 원제 및 품목 간의 정성적인 동일성 판별도 가능한 지를 확인하기 위해 다른 농약 원제 시료 간과 다른 농약 등록 시료 간의 스펙트럼 상관관계도 비교하고자 한다. 이를 통하여 농약 원제 및 제품의 동일성(Identity) 판별에 FT-NIR과 FT-IR 분광기의 적용 가능성을 모색하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 재료

농약업체를 통해 확보한 2017. 6.~2018. 6.까지 농약 원제 및 품목 시료 중에서 임의로 동일 원제가 2종 이상인 원제 시료 31점과 다른 원제 간 비교를 위해 23가지 조합 형태를 선정하였다. 이중 원제 31점은 동일원제이지만 신청회사가 다른 경우나 제조장이 다른 경우를 하였다. 또한 동일 품목 시료 46점과 제조처방 변경 신청 품목 1점과 해당품목의 제조처방 변경 전 시료 1점을 합해 48점을 선정하였다. 그리고 농약의 유효성분이 다른 농약 품목 간의 비교를 위해 농약 품목 시료 중에서 제제형태가 같은 것을 위주로 18가지 조합 형태를 임의로 선정하였다.

### 방법

시료는 푸리에 변환 근적외선 분광분석기인 MPA (Germany, Bruker Optics GmbH)와 푸리에 변환 적외선 분광분석기인 ALPHA 모델(Germany, Bruker Optics GmbH)을 사용하여 측정하였다. MPA의 경우 광원으로는 텅스텐 할로겐 램프를 사용하고, 고체 유형의 시료를 분석하는 반

사 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  $\text{cm}^{-1}$ 의 영역에서 고체 혹은 투과가 불가능한 혼탁한 액체를 측정하였으며, 투과 측정은 12,800~4,000  $\text{cm}^{-1}$ 의 영역에서 액체 시료를 측정하였다. 분해능은 8  $\text{cm}^{-1}$ 으로 설정을 하였으며 이는 8  $\text{cm}^{-1}$  간격으로 스펙트럼을 Plotting하는 설정이다. 재현성 확보를 위하여 동일 시료를 3회 반복 측정하였으며, 평균한 것을 하나의 스펙트럼으로 나타내도록 16 scans를 설정하여 측정하였다.

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.

ALPHA 모델의 경우, 광원으로는 Globar 광원을 사용하고, 검출기는 DLATGS 검출기를 사용하였다. 측정은 4,000~400  $\text{cm}^{-1}$ 의 영역에서 측정하였고, 분해능은 2.0  $\text{cm}^{-1}$ 으로 설정을 하였으며 이는 2.0  $\text{cm}^{-1}$  간격으로 스펙트럼을 Plotting하는 설정이다. 동일 시료를 16 스캔하여 측정하였으며, 평균한 것을 하나의 스펙트럼으로 나타내도록 설정하여 측정하였다. 푸리에 변환 적외선 분광분석기인 ALPHA II로 농약 원제 및 품목시료를 측정하기 위해 3회에 걸쳐 한국 브루커 본사(성남)를 방문하여 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

### 동일 원제 시료 간의 FT-NIR 및 FT-IR 비교

표본으로 선정한 등록 신청 원제 31점의 원제별 표본 수는 Table 1과 같다.

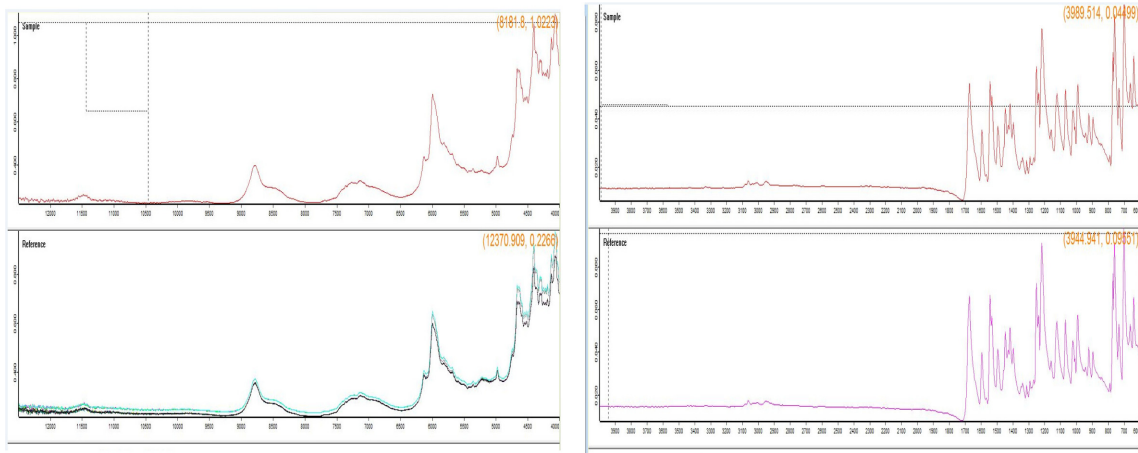
**Table 1.** Number of samples by active ingredient (name)

Active Ingredient Name	Glufosinate-ammonium	Pyra clostrobilin	Chlor fenapyr	Mefenacet	Pendi methalin	Diflu benzurion	Bifenazate	Dichlobenil	Dichlorvos	Total
No.	2	4	2	3	3	6	6	2	3	31

**Table 2.** Spectrum correlation values by Same Active ingredients

Division	FT-NIR (%)	FT-IR (%)	Threshold (%)	Division	FT-NIR (%)	FT-IR (%)	Threshold (%)
Glufosinate-ammonium (A-B)	99.63	99.82	95	Diflubenzuron (A-D)	99.95	99.88	95
Pyraclostrobin (A-B)	99.48	99.84	95	Diflubenzuron (A-E)	99.95	99.61	95
Pyraclostrobin (A-C)	99.26	97.77	95	Diflubenzuron (A-F)	99.93	99.51	95
Pyraclostrobin (A-D)	98.52	99.54	95	Bifenazate (A-B)	99.98	99.59	95
Chlorfenapyr (A-B)	99.72	98.07	95	Bifenazate (A-C)	99.98	99.93	95
Mefenacet (A-B)	99.81	98.84	95	Bifenazate (A-D)	99.98	99.75	95
Mefenacet (A-C)	99.95	99.95	95	Bifenazate (A-E)	99.98	99.63	95
Pendimethalin (A-B)	98.33	98.36	95	Bifenazate (A-F)	99.99	99.80	95
Pendimethalin (A-C)	98.94	97.56	95	Dichlobenil (A-B)	99.87	99.86	95
Diflubenzuron (A-B)	99.94	99.52	95	Dichlorvos (A-B)	99.84*	99.61*	95
Diflubenzuron (A-C)	99.95	99.85	95	Dichlorvos (A-C)	99.95	98.79	95

\* Same active ingredient but different manufacturing site.



FT-NIR Spectrum correlation value(99.81%)

FT-IR Spectrum correlation value(98.84%)

**Fig. 1.** FT-NIR and FT-IR Spectrum correlation values of Mefenacet A, B.

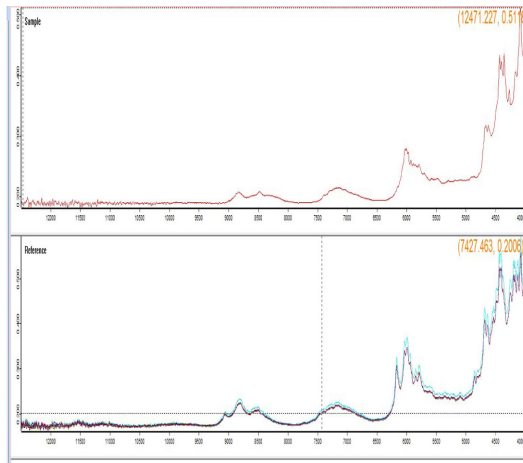
원제별 표본 수는 디플루벤주론(6점) = 비페나제이트(6점) > 피라클로스트로빈(4점) > 메페나셋(3점) = 펜디메탈린(3점) = 디클로로보스(3점) 순 등으로 나타났다. 그리고, 사용 목적별로 보면 살충제는 4성분(표본수: 17점)이며, 살균제는 1성분(표본수: 4점)이고, 제초제는 4성분(표본수: 11점)이다.

농약 원제별 동일성 검증을 위해 원제별로 표본 번호를 A, B, C 순 등으로 부여하였다. 예를 들어, 비페나제이트 원제는 비페나제이트 A, 비페나제이트 B, 비페나제이트 C, 비페나제이트 D, 비페나제이트 E, 비페나제이트 F로 번호를 표시하였다. 원제별 표본수가 3개 이상인 것은 임의로 부여한 해당원제 A를 기준으로 동일성을 검증하였다. 동일성 판별 상관관계 값의 한계치(Threshold)를 Standard Deviation of Population에서 주로 적용하는 95%로 정하였다. 원제별 1차 미분이 적용된 스펙트럼 간의 상관관계 값과 한계치(Threshold)는 Table 2와 같다.

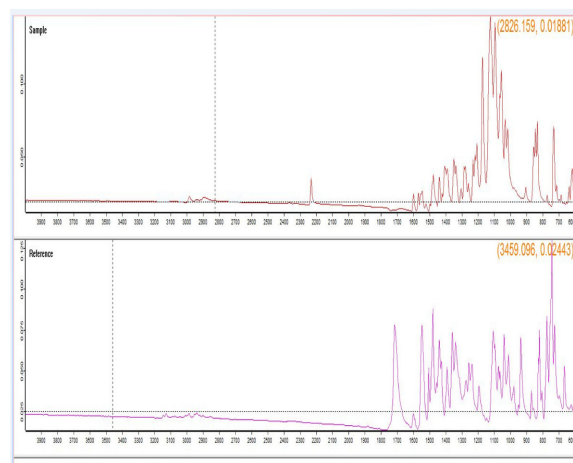
FT-NIR의 1차 미분이 적용된 스펙트럼 간의 유사성 상관관계 값은 98.33~99.99%로 나타났다. FT-IR의 1차 미분이 적용된 스펙트럼 간의 유사성 상관관계 값은 97.56~99.95%로 나타났다. 동일성 판별을 위해 1차 미분이 적용된 스펙트럼 간의 유사성 상관관계 값 95%를 적용하면 모두 적합으로 판정될 수 있을 것이다. 디클로로보스 원제의 경우 동일 원제지만 제조장이 다른 것을 분석한 결과 FT-NIR과 FT-IR 스펙트럼 유사성 상관관계가 각각 99.84%, 99.61%로 높게 나타났다. 원제 제조장이 다르더라도 동일 원제에 대해서는 높은 상관관계가 나타남을 알 수 있다. Fig. 1은 메페나셋 원제 A, B 간 FT-NIR과 FT-IR 스펙트럼 유사성 상관관계 값의 예를 나타낸다. 해당 원제에 1차 미분이 적용된 스펙트럼 간의 유사성 상관관계 값은 각각 99.81%, 98.84%로 나타났다.

**Table 3.** Spectrum correlation values by different ingredients

Number	Division	FT-NIR (%)	FT-IR (%)	Threshold (%)
1	Chlorfenapyr (A) - Diflubenzuron (A)	38.73	7.54	95
2	Chlorfenapyr (A) - Bifenazate (A)	25.03	2.42	95
3	Chlorfenapyr (A) - Dichlobenil (A)	0.00	0.00	95
4	Chlorfenapyr (A) - Dichlorvos (A)	24.38	15.71	95
5	Glufosinate-ammonium (A) - Mefenacet (A)	40.02	21.71	95
6	Glufosinate-ammonium (A) - Pendimethalin (A)	31.29	21.47	95
7	Glufosinate-ammonium (A) - Dichlobenil (A)	18.32	0.00	95
8	Glufosinate-ammonium (A) - Pyraclostrobin (A)	36.13	5.24	95
9	Glufosinate-ammonium (A) - Chlorfenapyr (A)	53.36	6.61	95
10	Glufosinate-ammonium (A) - Dichlorvos (A)	23.91	0.00	95
11	Pyraclostrobin (A) - Chlorfenapyr (A)	69.86	7.50	95
12	Pyraclostrobin (A) - Mefenacet (A)	55.50	0.77	95
13	Pyraclostrobin (A) - Pendimethalin (A)	0.49	4.86	95
14	Pyraclostrobin (A) - Diflubenzuron (A)	40.66	2.37	95
15	Pyraclostrobin (A) - Bifenazate (A)	28.84	11.97	95
16	Pyraclostrobin (A) - Dichlobenil (A)	30.55	0.00	95
17	Pendimethalin (A) - Diflubenzuron (A)	0.00	0.00	95
18	Pendimethalin (A) - Bifenazate (A)	0.99	24.70	95
19	Pendimethalin (A) - Dichlobenil (A)	0.00	0.00	95
20	Pendimethalin (A) - Dichlorvos (A)	17.38	0.00	95
21	Bifenazate (A) - Dichlobenil (A)	7.10	0.00	95
22	Bifenazate (A) - Dichlorvos (A)	0.00	0.00	95
23	Dichlobenil (A) - Dichlorvos (A)	14.39	12.04	95



FT-NIR Spectrum correlation value(69.86%)



FT-IR Spectrum correlation value(7.50%)

**Fig. 2.** FT-NIR and FT-IR Spectrum correlation values of Numer 11 case.

**다른 원제 시료 간 FT-NIR 및 FT-IR 비교**

다른 원제 시료 간 조합 23점에 대한 1차 미분이 적용된 FT-NIR 및 FT-IR 스펙트럼 간의 상관관계 값과 한계치 (Threshold)는 Table 3과 같다. 동일 원제 중 임의로 A시료를 선택하고, 각각 원제의 A시료 간에 스펙트럼의 유사성을

평가하였다. 동일성 판별 상관관계 값의 한계치(Threshold)를 Standard Deviation of Population에서 주로 적용하는 95%로 정하였다. 원제 조합 23점에 대한 1차 미분이 적용된 FT-NIR 스펙트럼 간의 유사성 상관관계 값은 0.00~69.86%로 나타났고, FT-IR 스펙트럼 간의 유사성 상관관계

값은 0.00~24.70%으로 나타났다. 동일성 판별을 위해 1차 미분이 적용된 스펙트럼 간의 유사성 상관관계 값 95%를 적용하면 모두 부적합으로 판정될 수 있을 것이다. 대부분의 경우 FT-IR의 경우가 스펙트럼 간의 유사성 상관관계 값이 낮게 나타났으나, 펜디메탈린 A시료와 비페나제이트 A 시료 간의 스펙트럼 상관관계 값이 FT-NIR 값 보다 높게 나타났다. 이를 통해 원제의 동일성을 판별함에 FT-NIR 분광기와 FT-IR 분광기가 상호 보완할 수 있음을 확인했다. Fig. 2는 Number 11 (피라클로스트로빈 A원제와 클로로페나피르 A원제 간 비교)의 FT-NIR과 FT-IR 스펙트럼 유사성 상관관계 값의 예를 나타낸다. 1차 미분이 적용된 스펙트럼 간의 유사성 상관관계 값은 FT-NIR 69.86%, FT-IR 7.5%로 나타났다.

**동일 품목(유효성분 함량과 제형이 같은 농약) FT-NIR 및 FT-IR 비교**

표본으로 선정한 유효성분과 제제형태가 같은 품목 간의 FT-NIR과 FT-IR의 1차 미분 적용 스펙트럼 간의 유사성 상관관계 값과 한계치는 Table 4와 같다. 다만 펜디메탈린 5% 입제의 경우는 동일업체의 농약 부자재 변경 신청 시료와

변경 전 제품 간의 스펙트럼 유사성 상관관계 값을 나타낸 것이다. 동일 품목 간의 1차 미분 적용 FT-NIR 및 FT-IR 유사성 상관관계는 각각 73.42~99.98%, 8.98~99.97%로 나타났다. 많은 경우 FT-NIR 및 FT-IR 유사성 상관관계 값이 높게 나타나는 경우 제조처방이 동일하거나 같은 부자재가 많은 경우에 높은 상관관계 값이 나타남을 확인할 수 있었다. 그리고, 동일품목(유효성분과 농약 제형이 같은 경우)이지만 농약 부자재의 종류가 많이 다른 경우에는 FT-NIR 및 FT-IR 유사성 상관관계 값이 95% threshold 미만으로 나타남을 확인할 수 있었다. 전반적으로 FT-IR 유사성 상관관계치가 낮게 나타나는 경우가 많으나 일부의 경우는 FT-NIR 상관관계치가 높게 나타났다. 특히 Number 1번(클리포시네이트 41% 액제 A, B 간 비교)의 경우 FT-IR의 상관관계 치가 높게 나타났다. 이를 통해 동일성 판별에 FT-NIR 및 FT-IR 기기를 함께 사용함이 유용하다고 판단된다. Number 1번의 경우 제조처방이 동일하지 않으나 동일한 부자재가 많아 상관관계 치가 높게 나타난 것으로 판단된다. Fig. 3에는 Number 9번(육비에이 0.3% 액제 A, B 간 비교)의 FT-NIR과 FT-IR 스펙트럼 유사성 상관관계 값을 나타낸다. 미분이 적용된 스펙트럼 간의 유사성 상관관계 값은 99.94%,

**Table 4.** Spectrum correlation values and thresholds of Agrochemical products which has same AI and formulation

Number	Division	FT-NIR (%)	FT-IR (%)	Number	Division	FT-NIR (%)	FT-IR (%)	Threshold (%)
1	Glyfosateammonium 41% SL (A-B)	93.83	99.70	14	Abamectin 1.8% EC (A-C)	84.08	36.81	95
2	Glufosinateammonium 18% SL (A-B)	99.83	99.07	15	Abamectin 1.8% EC (A-D)	86.49	33.34	95
3	Glufosinateammonium 18% SL (A-C)	99.81	99.16	16	Metrafenone 25.2% SC (A-B)	99.70	99.92	95
4	Glufosinateammonium 18% SL (A-D)	99.91	98.90	17	Metaflumizone 20% SC (A-B)	95.23	94.60	95
5	Glufosinateammonium 18% SL (A-E)	94.66	95.23	18	Metaflumizone 20% SC (A-C)	98.90	99.92	95
6	Glufosinateammonium 18% SL (A-F)	95.55	97.62	19	Ethofumesate 43.7% SC (A-B)	99.93	99.75	95
7	Imidacloprid 20% DC (A-B)	91.51	90.08	20	Azoxystrobin 21.7% SC (A-B)	99.95	97.93	95
8	Imidacloprid 20% DC (A-C)	99.01	98.94	21	Hexaconazole 2% SC (A-B)	98.04	99.90	95
9	6-Benzyl aminopurine 0.3% SL (A-B)	99.94	99.97	22	Carbosulfan 12% EW (A-B)	98.40	99.18	95
10	Emamectin benzoate 2.15% EC (A-B)	84.53	9.82	23	DithianonPyraclostrobin 16(12+4)% WG (A-B)	99.98	99.74	95
11	Emamectin benzoate 2.15% EC (A-C)	85.61	8.98	24	Pyraclostrobin 20% WG (A-B)	73.42	60.09	95
12	Emamectin benzoate 2.15% EC (A-D)	98.40	96.5	25	BuprofezinEtofenprox 23(15+8)% WG (A-B)	92.82	86.49	95
13	Abamectin 1.8% EC (A-B)	85.83	34.43	26	Pendimethalin 5% GR (A-B)*	98.46	97.00	95

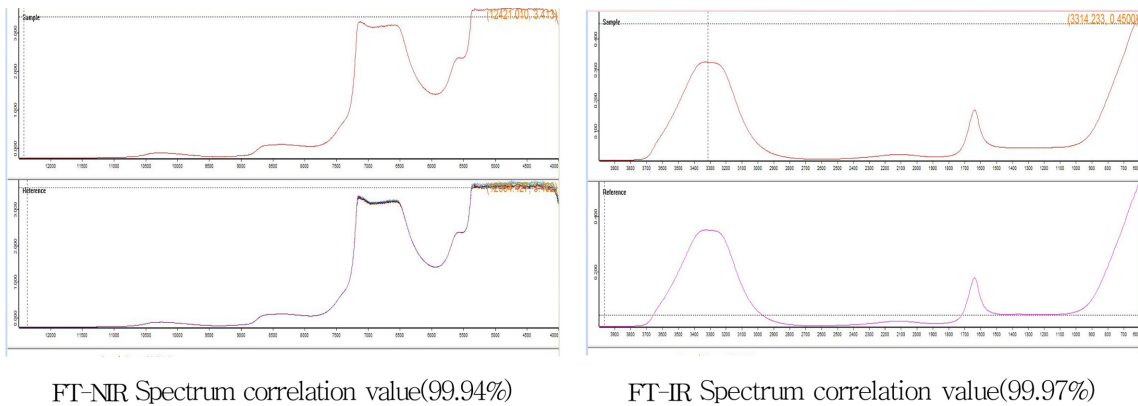


Fig. 3. FT-NIR and FT-IR Spectrum correlation values of Numer 9 case.

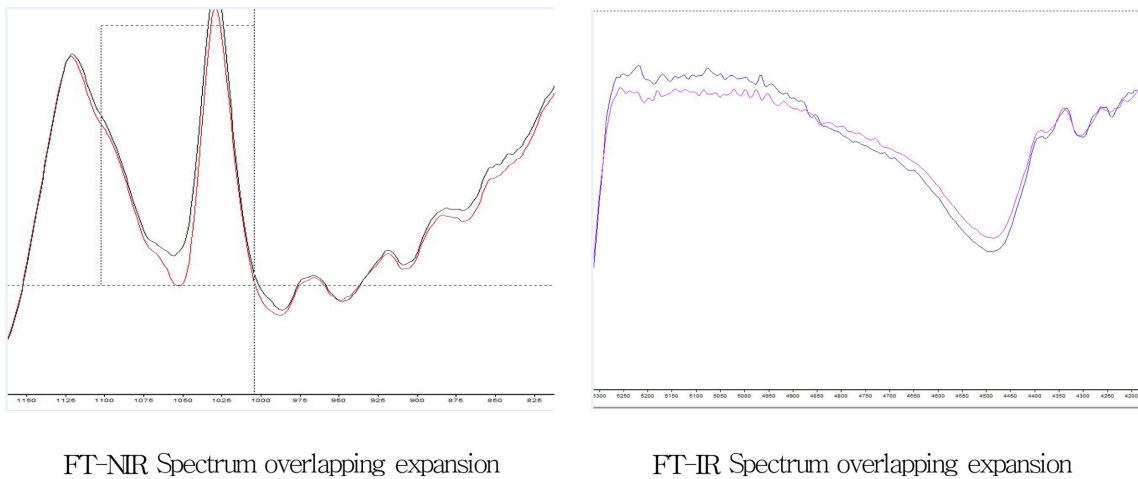


Fig. 4. FT-NIR and FT-IR Spectrum overlapping expansion of Number 26 case.

99.97%로 나타났다. 해당 품목의 경우 두 제품의 제조처방이 동일함을 확인할 수 있었다.

Fig. 4에는 Number 26번의 FT-NIR과 FT-IR 스펙트럼 겹친 것을 확대한 것이다. Table 4에서 FT-NIR과 FT-IR의 1차 미분이 적용된 스펙트럼 간의 유사성 상관관계 값은 각각 98.46%, 97.00%로 나타났다. 동일성 판별을 위해 1차 미분이 적용된 스펙트럼 간의 유사성 상관관계 값 95%를 적용하면 모두 합격으로 처리됐다. 해당제품의 제조처방 변경 사항을 살펴보니 원제 및 대부분의 농약 부자재가 일치하고 계면활성제만 약간 변동된 경우였다. 그러므로 유사성 상관관계 값도 높게 나타난 것으로 판단된다. 하지만 Fig. 4과 같이 Number 26번의 FT-NIR 및 FT-IR 스펙트럼 겹친 것을 확대할 경우 스펙트럼 차이는 부분이 존재함을 확인할 수 있었다. 약간의 제조처방 변경될 경우에도 스펙트럼 겹친 것의 확대를 통해 차이를 확인할 수 있음을 알게 되었다.

**농약의 유효성분이 다른 품목 FT-NIR 및 FT-IR 비교**

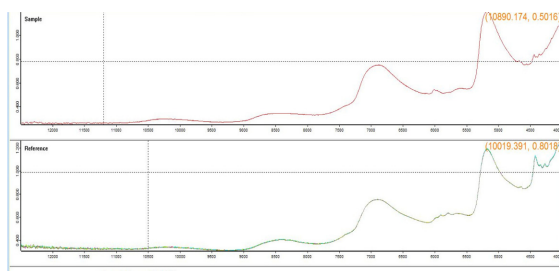
표본으로 선정한 농약의 유효성분이 다른 품목 간의 18개

의 조합에 대한 1차 미분이 적용된 FT-NIR 및 FT-IR 스펙트럼 간 유사성 상관관계 값과 한계치는 Table 5와 같다. 다른 품목 간의 1차 미분 적용 FT-NIR 및 FT-IR 유사성 상관관계는 각각 0.00~91.86%, 0.00~75.41%로 나타났다. 1차 미분이 적용된 유사성 FT-IR 상관관계 값이 FT-NIR의 상관관계 값보다 낮게 나왔으나, 합제의 경우와 7번 조합의 경우에만 FT-NIR의 상관관계 값이 더 낮게 나왔다. 다른 품목이지만 유사성 상관관계 값이 높게 나타난 경우는 원제는 다르지만 농약 부자재가 많은 부분 같은 경우임을 알 수 있었다. 유사성 상관관계의 차이를 확인함에 FT-IR이 더 유리한 면이 있으나 FT-NIR 기기를 함께 사용함이 동일성 여부를 확인함에 주요한 도구가 될 것으로 판단된다.

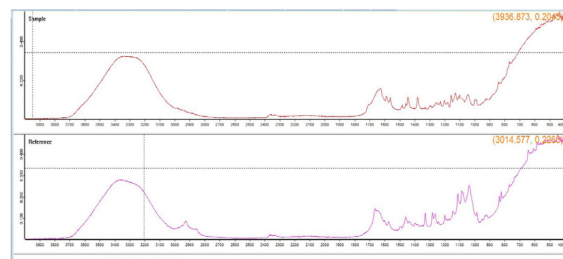
Fig. 5는 Number 10 (메트라페논 25.2% 액상수화제 A와 이족시스트로빈 21.7% 액상수화제 A간 비교)의 경우의 FT-NIR과 FT-IR 스펙트럼 유사성 상관관계 값을 나타낸다. 이 농약간의 1차 미분 유사성 상관관계 값은 각각 90.46%, 34.67%로 나타났다.

**Table 5.** Primary differentiated correlation values and thresholds of products which has different AI

Number	Division	FT-NIR (%)	FT-IR (%)	Threshold (%)
1	Glyfosinateammonium 41% SL (A) - Glufosinateammonium 18% SL (A)	86.46	13.54	95
2	Glyfosinateammonium 41% SL (A) - Imidacloprid 20% DC (A)	0.00	0.00	95
3	Glyfosinateammonium 41% SL (A) - 6-Benzyl aminopurine 0.3% SL (A)	52.07	26.01	95
4	Glufosinateammonium 18% SL (A) - Imidacloprid 20% DC (A)	10.98	5.12	95
5	Glufosinateammonium 18% SL (A) - -Benzyl aminopurine 0.3% SL (A)	55.36	57.28	95
6	Imidacloprid 20% DC (A) - 6-Benzyl aminopurine 0.3% SL (A)	0.00	0.00	95
7	Emamectin benzoate 2.15% EC (A) - Abamectin 1.8% EC (A)	53.58	32.49	95
8	Metrafenone 25.2% SC (A) - Metaflumizone 20% SC (A)	84.72	61.87	95
9	Metrafenone 25.2% SC (A) - Ethofumesate 43.7% SC (A)	85.28	36.42	95
10	Metrafenone 25.2% SC (A) - Azoxystrobin 21.7% SC (A)	90.46	34.67	95
11	Metrafenone 25.2% SC (A) - Hexaconazole 2% SC (A)	75.47	55.64	95
12	Metaflumizone 20% SC (A) - Ethofumesate 43.7% SC (A)	83.36	40.25	95
13	Metaflumizone 20% SC (A) - Azoxystrobin 21.7% SC (A)	87.23	57.59	95
14	Metaflumizone 20% SC (A) - Hexaconazole 2% SC (A)	90.83	75.41	95
15	Ethofumesate 43.7% SC (A) - Azoxystrobin 21.7% SC (A)	91.86	21.89	95
16	Ethofumesate 43.7% SC (A) - Hexaconazole 2% SC (A)	56.68	52.87	95
17	DithianonPyraclostrobin 16(12+4)% WG(A) - BuprofezinEtofenprox 23(15+8)% WG (A)	24.50	30.76	95
18	Pyraclostrobin 20% WG (A) - Pendimethalin 5% GR (A)	39.98	41.70	95



FT-NIR Spectrum correlation value(90.46%)



FT-IR Spectrum correlation value(34.67%)

**Fig. 5.** FT-NIR and FT-IR Spectrum correlation values of Number 10 case.

## 결론 및 제언

본 연구는 농약 원제 및 품목의 동일성 판별을 위한 도구로서 FT-NIR과 FT-IR의 적용 사례 연구를 하였다. 농약 원제 등록용으로 제출된 시료 31점과 농약 품목 등록 시료 48점(제조처방 변경 신청 품목 1점과 해당품목의 제조처방 변경 전 시료 1점 포함)에 대해 FT-NIR과 FT-IR의 적용 사례를 연구하였다. 동일 원제 22가지 조합과 원제 사용목적별 작용기구 간의 23가지 조합에 대해 FT-NIR과 FT-IR의 스펙트럼 상관관계를 조사하였다. 이를 통해 FT-NIR과 FT-IR 기기를 통해 농약 원제의 정성적으로 동일성 판별의 가능성을 확인할 수 있었다. 해당 기기를 함께 사용할 때 동일성 판별에 더 유용하리라 판단된다. 또한 동일 품목 26가지 조합과 유효성분이 다른 농약 간의 18가지 조합에 대해 FT-NIR과

FT-IR의 스펙트럼 상관관계를 조사하였다. FT-NIR과 FT-IR 기기를 통해 농약 품목의 정성적으로 동일성 판별의 가능성을 확인할 수 있었다. 특히 동일한 농약 품목이지만 농약 부자재가 약간 다른 것에 대해서도 스펙트럼 겹친 것을 확대함을 통하여 농약 품목의 동일성 판별 가능성을 확인할 수 있었다. 향후 FT-NIR과 FT-IR 기기 스펙트럼이 데이터베이스를 계속 축적하면 미지의 시료와 기존 데이터베이스와 어느 것이 유사한지에 대한 검토가 가능할 것으로 판단된다.

본 연구는 일부의 농약 원제 및 품목에 대해 동일성 판별을 시도한 것이므로 더욱 다양한 농약 원제 및 품목에 대한 후속연구가 필요할 것으로 판단된다. 또한 부정불량 농약이 배포되었을 때 FT-NIR과 FT-IR 스펙트럼 상관관계 차이는 것으로 신속한 초기 대응은 가능하나 원제나 동일 품목에 대한 명확한 분별을 위해서는 MS 및 NMR 장비 등의

정밀 분석방법을 추가한 더 심도 깊은 연구가 필요할 것으로 사료된다. 아울러 농약 원제의 정량을 확인하는 용도로써 FT-NIR 등의 기기를 활용할 수 있는 지도 검토할 필요가 있는 것으로 판단된다.

## 감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 국립농업과학원 농업과학기술 연구개발사업(과제번호 : PJ0117812018)의 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

## Literature cited

- Ahn, H. G. and Y. O. Kim (2012) discrimination of Korean Domestic and Foreign Soybeans using Near Infrared Reflection Spectroscopy. *Korean J. Crop Sci.* 57(3):296-300.
- 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.
- Jin, J. H., O. H. Baek, J. Y. Shin, D. S. Choi, S. E. Park, Y. B. Ihm and J. W. Hong (2015) Study of Feasibility Test: FT-NIR Spectrometer for Discrimination Analysis of Agrochemical Products. *Korean J. Pestic Sci.* 19(3):241-247.
- Kim, Y. H., H. K. Ahn, E. S. Lee and H. D. Kim (2008) development of Prediction Model by NIRS for Anthocyanin Contents in Black Colored Soybean. *Korean J. Crop Sci.* 53(1):15-20.
- 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.
- Noh, M. J., J. I. Jeong, S. S. Min, Y. S. Park and S. J. Kim (2004) a study on the determination of Adulteration of Sesame Oil by Near Infrared Spectroscopy. *Korean J. Food Sci. Technol.* 36(4):527-530.
- Nel, P., C. Lonetti, D. Lau, K. Tam, A. Sagona and R. S. Sloggett (2010) Analysis of adhesives used on the Melbourne University Cypriot pottery collection using a portable FTIR-ATR analyzer. *Vibrational Spectroscopy.* 53(1):64-70.
- 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.* 51(1):138-145.
- Rodionova, O. Y. and A. L. Pomerantsev (2010) NIR-based approach to counterfeit-drug detection, *Trends in Analytical. TrAC Trends in Analytical Chemistry.* 29(8): 795-803.

# FT-NIR 및 FT-IR을 이용한 농약 원제 및 제품의 동일성 판별 연구

진정화\* · 이남이 · 박은성 · 김봉섭 · 홍수명

국립농업과학원 농자재평가과

**요 약** 본 연구는 농약 원제 및 품목의 동일성을 판별함에 있어서 FT-NIR과 FT-IR의 적용 사례 연구를 하였다. 농약 원제 등록용으로 제출된 시료 31점과 농약 품목 등록 시료 48점(제조처방 변경 신청 품목과 해당품목의 제조처방 변경 전 시료 1점)에 대해 스펙트럼 간 상관관계를 조사하였다. 동일 농약 원제 22가지 조합과 다른 농약 원제 23 조합에 대해 FT-NIR과 FT-IR의 스펙트럼 간 상관관계를 조사하고 비교하였다. 그리고 동일 품목 26가지 조합과 유효성분이 다른 농약 간의 18가지 조합에 대해 FT-NIR과 FT-IR의 스펙트럼 간 상관관계를 조사하고 비교하였다. 동일 농약 원제 22가지 조합에 대한 FT-NIR과 FT-IR의 1차 미분이 적용된 스펙트럼 간의 유사성 상관관계 값은 각각 98.33~99.99%, 97.56~99.95%로 나타났다. 동일 원제에 대해 FT-NIR과 FT-IR의 스펙트럼 유사성 상관관계는 둘 다 높게 나타났다. 다른 농약 원제 간 FT-NIR과 FT-IR의 상관관계 값은 각각 0.00~69.86%, 0.00~24.70%로 나타났다. 대부분의 경우 FT-IR의 상관관계 값이 더 낮게 나타났으나 일부의 경우 높게 나타나는 경우도 있었다. 한편, 동일 품목(유효성분 함량과 제형이 같은 농약) 간 FT-NIR과 FT-IR의 유사성 상관관계 값은 각각 73.42~99.98%, 8.98~99.97%로 나타났다. 원제의 경우와 같이 대부분의 경우 FT-IR의 상관관계 값이 더 낮게 나타났으나 일부의 경우 높게 나타나는 경우도 있었다. 농약 부자재의 약간의 변동은 유사성 상관관계 값은 높게 나타났으나 FT-NIR과 FT-IR 스펙트럼 겹친 부분을 확대했을 때 차이는 부분을 확인할 수 있었다. 농약의 유효성분이 다른 농약 품목 18가지 조합에 대한 FT-NIR과 FT-IR의 유사성 상관관계 값은 각각 0.00~91.86%, 0.00~75.41%로 나타났다. 전반적으로 FT-IR의 유사성 상관관계 값이 더 낮게 나왔으나 디티아논피라클로스트로빈 합제의 경우와 일부 품목의 경우 높게 나타났다. 따라서 본 결과를 토대로 농약 원제 및 품목의 동일성을 판별함에 있어서 FT-NIR과 FT-IR 분광분석기를 함께 사용하면 농약 관리에 유용한 도구가 될 수 있음을 알 수 있었다.

**색인어** 농약, 근적외선분광분석기, 판별, 동일성, 적외선분광분석기