

# 분광학을 이용한 농산물의 잔류농약 측정에 관한 기초연구\*

## Measurement of Pesticides Residues Using Spectroscopy

김일웅\*      김용록\*\*      노상하\*

정희원

Y. W. Kim    Y. R. Kim    S. H. Noh

### 1. 서론

농산물에 존재하는 잔류농약은 허용치 이상 섭취했을 경우 인체에 치명적인 피해를 줄 수 있으며 특히 체내에 축적될 경우에는 더욱 위험하게 된다. 잔류농약의 문제는 이미 선진국에서는 1963년부터 농약 등록, 농약 사용에 관한 엄격한 규제들이 시행되기 시작하였고 우리나라에서는 농산물 중의 잔류농약 검사를 1967년부터 시작되었다. 최근 국민생활의 향상과 더불어 식품의 안전에 대한 관심이 고조되고 있으며 개방화로 인한 외국 농축산물의 수입 또한 늘고 있어 잔류농약의 정확하고 신속한 검출이 크게 요구되고 있다. 현재 잔류농약의 성분 및 농도를 측정하는 방법으로는 주로 HPLC 또는 GC-MASS 등의 방법이 사용되고 있으나 검출방법이 복잡하고 분석결과를 확인하기까지 많은 시간이 소요되어 신선도를 유지해야하는 청과물의 경우에는 더욱 문제가 되고 있다. 김(1998)등은 대부분의 농약성분에  $\pi$  conjugation system이 존재하여 가시선 혹은 자외선 영역에서 쉽게 빛에너지를 받아서 전자전이를 일으키고 그 전자전이는 그 분자의 물리 화학적 특성에 따라 형광을 방출하게 된다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 보다 신속하고 간편하게 잔류농약을 검출할 수 있는 장치를 개발하기 위한 기초연구로서 분광학을 이용한 잔류농약 검출의 가능성을 조사하고자 하였다. 잔류농약은 주로 청과물의 표면이나 껍질부분에 존재하는 것으로 알려져 있어 분광학을 이용하여 검출이 가능하리라 판단하였다. 본 연구의 구체적인 목적은 다음과 같다.

1. 청과물에 주로 사용하는 농약(살균제, 살충제)의 광 투과 특성에 의한 흡수파장을 밝히고
2. 각 농약의 흡수 파장에 의한 형광특성을 조사하고
3. 광 투과도 또는 형광 특성에 의한 잔류농약의 검출 가능성을 제시하고자 한다.

---

+ 본 연구는 한국과학재단에서 지원한 "청과물 및 축산물의 광학적/전기적 특성구명"으로 수행되었음.

\* 서울대학교 농업생명과학대학 생물자원공학부

\*\* 연세대학교 화학과

## 2. 재료 및 방법

### 가. 공시재료

본 연구에서는 국내에서 생산되는 농약(살균제, 살충제)중 4종류를 구입하여 사용하였으며 이들에 대한 유효성분 및 특성은 표 1에 나타내었다. 증류수에 희석하여 원하는 농도의 시료를 만들어 사용하였다.

Table 1 Pesticides used for the experiments.

No	Pesticides	Nomenclature(%)	Class
1	Konido Wettable Powder	Imidacloprid (10%)	insecticide
2	Fenari Wettable Powder	Fenarimol (12%)	fungicide
3	Nusta Wettable Powder	Flusilazol (2.5%)	fungicide
4	Fenari Emulsifiable Concentration	Fenarimol (12.5%)	fungicide

### 나. 실험장치

#### (1) 투과도 측정 장치

투과도 측정 장치는 시료에 광을 공급하는 광원부, 액상시료를 넣을 수 있는 샘플 홀더, 투과광 또는 형광을 검출부까지 전달하는 광섬유, 전달된 광을 각 파장별로 분광시키는 분광기 및 광 정보를 처리하는 컴퓨터로 구성하였다(Fig. 1). 광원으로는 UV 램프(AIS Model, Ocean Optics, U.S.A.), 200nm부터 750nm까지 스펙트럼 측정이 가능한 PDA 방식의 Instaspec II Spectrometer(Oriel, U.S.A.)를 사용하였다.

#### (2) 형광 측정 장치

형광 측정 장치의 구성은 기본적으로 투과도 측정 장치와 같지만 형광은 보통 투과 신호에 비해 매우 미약하기 때문에 투과광의 영향을 배제하고 형광만을 얻기 위해 광원의 입사 방향과 형광 감지부가 직각을 이루도록 구성하였으며 형광 신호를 향상시키기 위해 알루미늄 코팅 거울이 장착된 CUV-FL-DA Cuvette 홀더와 S2000FL 형광 Spectrometer(Ocean Optics, U.S.A.)를 사용하였다(Fig 1).

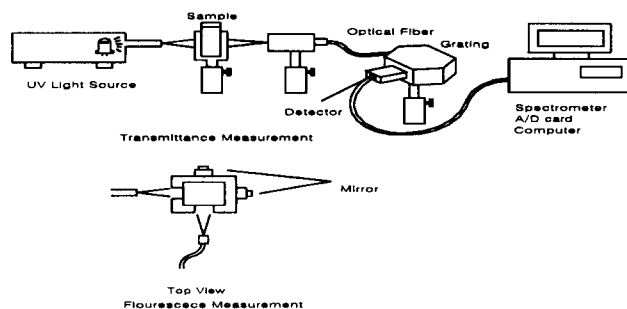


Fig. 1 The schematic diagram of the spectrophotometer system

## 다. 실험방법

### (1) 농약의 농도별 투과 및 형광 특성

제시된 4종류의 농약에 대해 농도를 4수준으로 증류수에 희석하여 투과스펙트럼을 측정하고 이 값들을 1차, 2차 미분하여 흡수과장을 구명하였다. 이들 흡수과장에서 투과도와 농도와의 상관관계를 구명하였다. 또한 농약시료의 농도별 형광스펙트럼을 측정하고 실제 농약이 도포된 사과의 표면을 긁어서 만든 용액으로부터 얻은 형광스펙트럼과 비교하였다.

### (2) 잔류농약 검출

농약을 5000ppm으로 희석하여 사과에 분무한 후 건조시키고 사과 표면의 반사도를 측정하여 농약을 도포하기 전의 반사도와 비교하였다. 또한 농약이 도포된 사과의 표면을 긁어서 잔류하고 있는 농약 성분을 증류수를 이용하여 용액상태로 만들고 투과 및 형광스펙트럼을 측정하여 잔류농약 검출 가능성을 살펴보았다.

## 3. 결과 및 고찰

### 가. 농약의 농도별 투과 특성

농약의 흡수과장을 찾기 위해 증류수에 희석한 농약의 투과도를 측정한 결과 농약의 종류에 따라 각각 다른 과장에서 광을 흡수하여 투과도가 감소하는 것을 알 수 있었다. <그림 2>는 코니도수화제의 농도별 투과도를 나타낸 것이고 <그림 3>은 각 농약의 특정 농도에서의 투과스펙트럼을 나타낸 것이다. <그림 4>와 <그림 5>는 이들에 대한 2차 미분값을 나타낸 것이다. <표 2>는 각 농약의 흡수과장과 그 흡수과장에서 투과도와 농도와의 상관관계를 나타내었다.

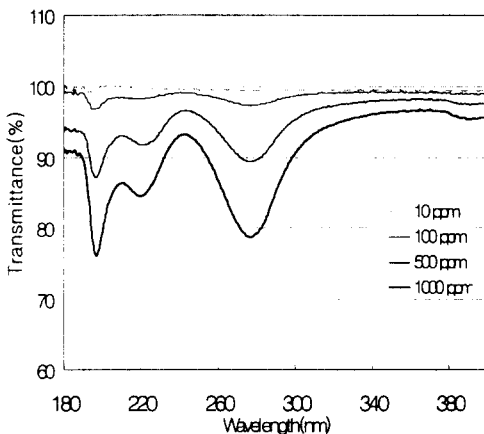


Fig. 2 Transmittance of Konido solution by concentration

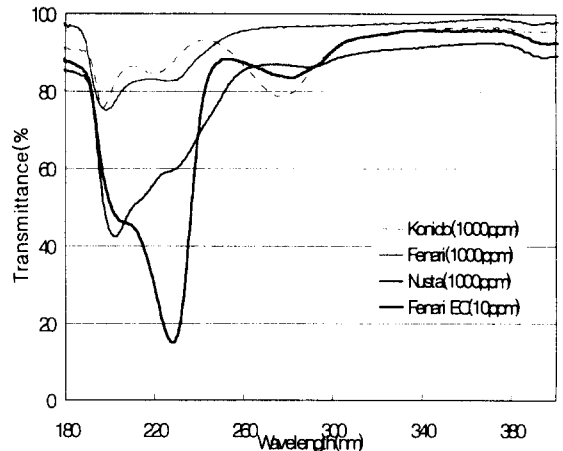


Fig. 3 Transmittance spectra of pesticides slolutions

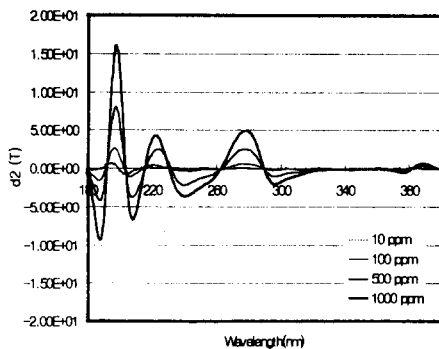


Fig. 4 2nd derivative spectra of Konido transmittance in UV range

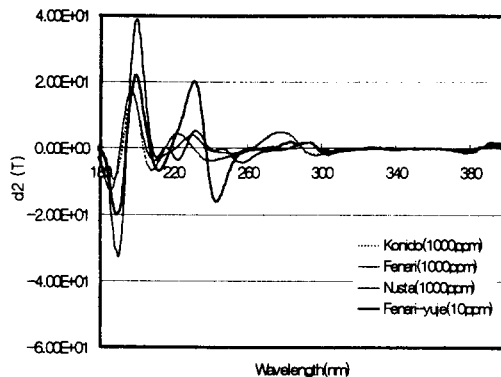


Fig. 5 2nd derivative spectra of pesticide transmittance in UV range

Table 2 Correlations between transmittance and concentration at absorption wavelength

Pesticides	wavelength(nm)	Rgression Equ.	R <sup>2</sup>
Konido WP	220, (276)	Y=-48.1 X + 4792.4	0.9997
Fenari WP	(225)	Y=-22.9 X + 2282.1	0.9268
Nusta WP	(287)	Y=-75.1 X + 7492.3	0.9956
Fenari EC	(227), 282	Y=14.186 exp(-0.0075 X)	0.8400

\*( ) : the values used for regression equations

#### 나. 농약의 농도별 형광 특성

농약시료의 형광스펙트럼을 측정한 결과 농약의 종류에 관계없이 유사한 파장대역에서 형광이 발생하였으나 스펙트럼의 모양과 형광의 세기에 차이가 있었다. <그림 6>는 코니도수화제의 농도별 형광의 세기를 나타낸 것이고 <그림 7>은 각 농약의 특정 농도에서의 형광의 세기를 나타낸 것이다.

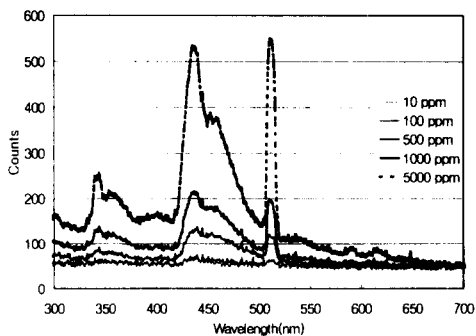


Fig. 6 Fluorescence intensity of Konido solutions

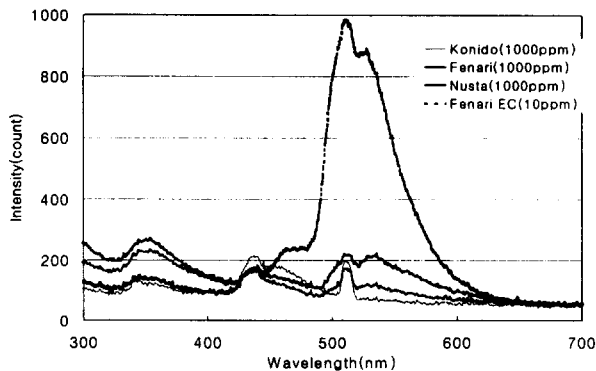


Fig. 7 Fluorescence intensity of pesticides solutions

### 다. 잔류농약 검출

#### (1) 사과와 반사특성

반사도 측정용 프루브를 사용하여 UV대역에서 사과와 표면에 농약을 도포하기 전과 도포한 후의 반사스펙트럼을 측정하고 이들간의 스펙트럼 특성을 비교한 결과 각 농약의 흡수 파장에서 반사도에 별다른 차이를 발견할 수 없었다. 이들을 2차 미분하여 분석하였으나 차이를 발견할 수 없어 반사도를 가지고 잔류농약을 검출하는 것은 현재로서는 어려울 것으로 판단된다. <그림 8>은 코니도수화제의 사과 표면 반사스펙트럼을 <그림 9>는 2차 미분값을 표시한 것이다.

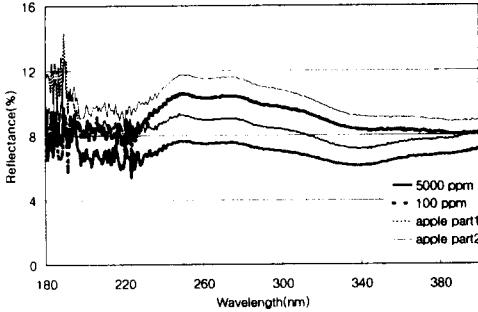


Fig 8 Reflectance spectra of apples with and w/o Konido application

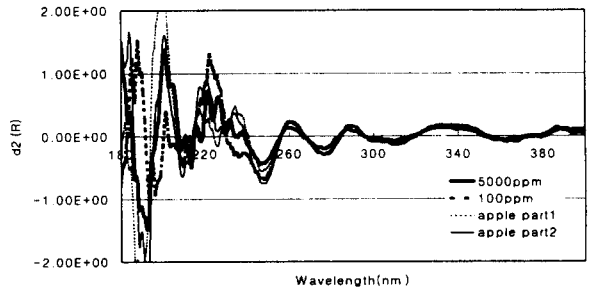


Fig. 9 2nd derivative spectra of apple reflectance with and w/o Konido application

#### (2) 사과 표면으로부터 추출한 용액의 투과 특성

사과시료에 농약을 도포하기 전과 후에 표면을 꺾어서 수용액으로 만든 시료를 대상으로 투과스펙트럼을 측정한 결과 주요 흡수 파장이 뚜렷하게 보이지 않았으며 원액을 희석하여 측정한 흡수 파장과 정확하게 일치하지 않고 이동함을 알 수 있었다. 그 원인은 원액을 희석하여 만든 경우와 달리 사과 표면을 꺾을 경우 이물질이나 사과표면에 존재하는 왁스 성분 등이 수용액에 함께 존재하여 광을 산란시킴으로 형광이 발생한다 하더라도 산란에 의해 감지할 수 없는 상태가 된 것으로 생각된다. <그림 10>과 <그림 11>에 각 농약에서 추출한 용액을 사용하여 측정한 투과도의 2차 미분값을 나타내었다.

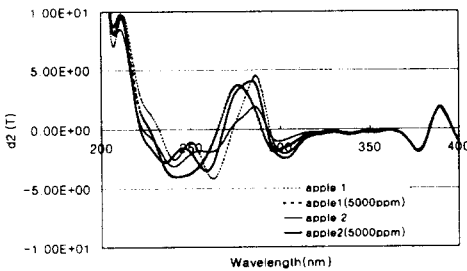


Fig. 10 2nd derivative spectra of transmittance of Konido residue solution

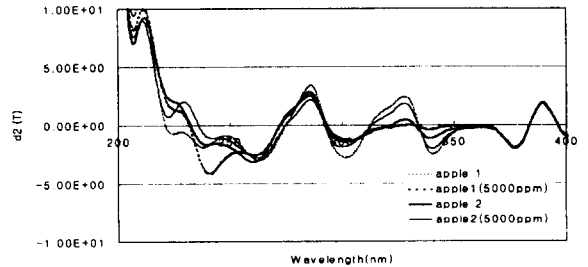


Fig. 11 2nd derivative spectra of transmittance of Fenari residue solutions

### (3) 사과 표면으로부터 추출한 용액의 형광 특성

추출한 용액에 대해 형광 특성을 측정한 결과는 <그림 12> 와 같다. 농약 원액을 희석하여 얻은 형광스펙트럼과 비교할 때 형광이 나타나는 파장이 서로 일치하며 그 모양도 일치하는 결과를 얻었다. 그러나 농약을 도포하지 경우도 같은 모양의 형광 특성을 나타내고 있어 잔류농약에 의한 형광만의 정보인지 분명하지가 않다. 이 경우 역시 투과와 마찬가지로 농약 성분 이외의 물질들의 산란에 의한 영향이 주요 원인인 것으로 생각된다.

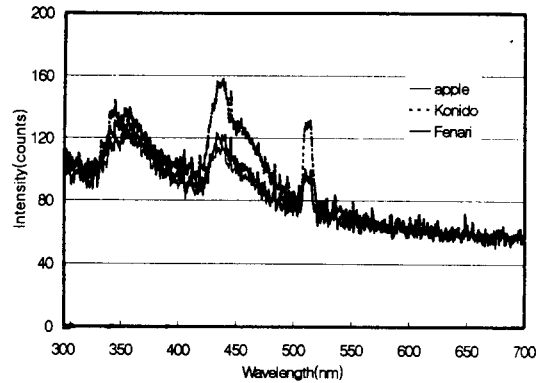


Fig. 12 Fluorescence intensity of pesticides

## 4. 요약 및 결론

본 연구는 보다 신속하고 간편하게 잔류농약을 검출할 수 있는 장치를 개발하기 위한 기초연구로서 분광학을 이용한 잔류농약 검출의 가능성을 조사하고자 수행되었다. 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. UV 대역에서 각 농약마다 서로 다른 흡수파장이 존재하며, 이들 흡수파장에서 농약의 농도와 투과도 사이에 높은 상관관계가 있음을 알 수 있었다.
2. 각 농약의 형광스펙트럼을 측정한 결과 농약의 종류에 따라 유사한 파장대역에서 형광이 검출되었으며 스펙트럼의 모양과 형광의 세기에 차이가 있었다.
3. 잔류농약 검출에 있어서는 형광을 측정하는 것이 가장 유리할 것으로 판단된다. 용액 내의 미립자에 의한 산란의 영향을 제거하고 보다 정확한 형광 특성을 측정하기 위해서는 300nm 이하의 UV광만을 조사할 수 있는 광원을 사용하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

## 6. 참고문헌

1. 김용록. 1998. 분광학을 이용한 농축산물의 비파괴 잔류농약 측정기술. 한국과학재단 연구보고서.
2. Izquierdo, A 1996. Chromatographia 42, 206
3. Hecht, E. 1987. Optics, Addison-Wesley.
4. Lakowicz, J. R. 1983. Principle of Fluorescence Spectroscopy, Plenum.