

NIR Spectrophotometer를 이용한 농약의 부착량 측정방법

Quantitative Measurement of Spray Deposit Using NIR Spectrophotometer

안성용* 이종용* 정창주*

정희원 정희원

S. Y. Ahn J. Y. Lee C. J. Chung

1. 서론

방제기의 방제성능을 평가하는 방법 중의 하나는 작물표면에서의 살포입자의 부착량을 검출하는 것이다. 기존의 방법 중 가장 널리 쓰이는 방법은 감수지를 이용하는 것이다. 이 방법은 감수지에 살포된 분무입자의 입경과 개수를 측정하여 부착량을 예측하는데, 부착량을 정량적으로 설명하기에는 많은 기술적인 어려움이 있다. 즉 부착된 입자의 직경을 구하는 경우에 퍼짐계수를 이용하는데 퍼짐계수는 입경에 따라 다르고 부착방향에 따라서도 다르다. 또한 감수지에 두 개 이상의 입자가 겹치는 경우에 분석이 용이하지 않으며, 입자의 숫자를 측정하는 데에 많은 시간과 인력이 소요된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 영상처리를 이용한 자동화를 시도하고 있으나, 아직은 완전한 단계에 이른 것은 아니다. 끝으로, 감수지가 인조목표물이기 때문에 실제 대상작물의 물성과 일치하지 않아서, 살포입자의 부착특성도 실제의 경우와 차이가 있다.

입자의 부착량을 정확하게 분석하려면 살포 후 해당 성분을 정량 분석해야 하지만 시간과 비용이 많이 소요된다. 본 연구는 부착된 농약의 양을 편리하고 신속하게 측정할 수 있는 방법으로 추적물질을 이용하되 그 양을 NIRS(Near Infrared Reflectance Spectrophotometer)를 사용하여 측정하는 방법을 개발하는 것으로서 추적물질을 선정하고 이를 이용하여 농약의 부착량을 측정하는 방법을 구체적으로 제시하고자 한다.

2. 재료 및 방법

가. 추적물질의 선택

부착량을 검출하기 위한 tracer(추적물질)로 적합한 물질을 찾기 위해 소금, 설탕, 요소, 식용색소(식용황색색소, 보원식품(주))의 3가지 시료를 대상으로 흡광도 스펙트럼을 측정하였으며, 시료는 다음의 조건을 고려하여 선정하였다.

첫째, 추적물질은 물에 녹는 수용성이어야 한다.

둘째, 살포대상인 잎사귀의 성분이 추적물질의 흡광도 분석시 영향을 주지 말아야 한다.

셋째, 추적물질은 인위적인 농도조절(수용액의 증발이나 희석)에 의해 변성되지 말아야 한다.

* 서울대학교 농업생명과학대학 생물자원공학부 농업기계전공

앞사귀에 부착된 추적물질을 증류수에 세척하는 경우, 앞에 있는 물질이 용해되어, 추적물질의 농도에 영향을 살피는 지를 조사하기 위하여, 앞사귀를 가로, 세로 1cm 크기의 절편으로 만들어, 이를 50ml의 증류수에 넣고 5분간 교반한 후, 용액의 최대흡광도를 측정하여, 기준용액인 증류수와 식용색소를 혼합한 용액과 비교하였다.

세척한 용액의 농도가 과도하게 낮아 정확한 측정이 어려운 경우 물을 증발시키면, 농도를 높게 할 수 있다. 따라서, 추적물질이 열에 의해 변성되는지를 확인하였다. 이를 위해, 저농도(0.0001g/ml)의 황색 식용색소 용액 500ml를 끓이면서, 30분 간격으로 5회에 걸쳐 10ml씩을 채취하여, 그 흡광도를 측정하였으며, 이를 가열하지 않은 같은 농도의 회색액으로부터 측정된 흡광도와 비교하였다.

나. 식용색소를 이용한 농도측정방법 개발

(1) 회귀식의 개발

NIRS((Near Infrared Reflectance Spectrophotometer)는 근적외선을 이용하여 물질을 동정하는 데 쓰이는 기기로서, 본 연구에서는 그림 1과 같이 구성하여 용액의 흡광도를 측정하였다. 농약부착량을 측정하는데 추적물질의 적정농도 범위를 알기 위하여, 추적물질로 선택된 황색 색소의 농도를 0.000016g/ml, 0.0008g/ml, 0.0004g/ml, 0.002g/ml, 0.01g/ml의 다섯 수준으로 조제하여 450nm 파장대의 최대흡광도를 측정하였다. 실험 결과, 0.002g/ml이상의 농도에서는 최대흡광도의 변화가 거의 나타나지 않으므로, 다시 0.002g/ml의 농도까지 각각 0.0002g/ml단위로 10 수준으로 나누어 각 수준당 2회씩 반복하여 측정된 실험결과로부터 최대흡광도와 농도에 대한 회귀곡선과 회귀식을 구하였다.

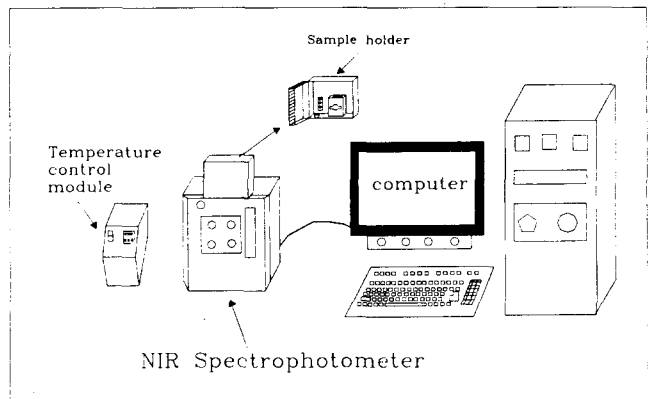


Fig 1. NIR Spectrophotometer

(2) 회귀식의 검증

이 회귀식의 타당성을 검증하기 위해서, 실제 잎(참깨)에 농도를 알고 있는 용액을 분무하여, 이를 분리하여 기기분석한 후, 회귀식을 이용하여 얻은 농도와 실제 농도 간의 오차를 살펴보았다.

앞에 분무하는 경우에는 10ml의 증류수에 각각 0.02g, 0.04g, 0.06g, 0.08g, 0.10g의 식용색소를 용해시켜 혼합액 전량을 분무하였으며, 분무 후 잎을 증류수로 세척하여, 그 세척액이 100ml가 되도록 하여, 세척액의 농도가 0.0002g/ml부터 0.0002g/ml단위로 0.001g/ml까지 5 수준이 되도록 하였다. 회귀식의 평가는 R^2 와 농도오차의 크기를 이용하였다.

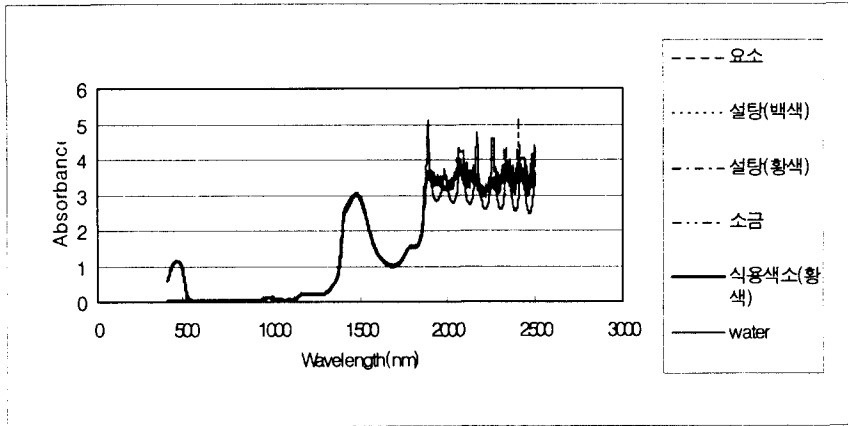


Fig 2. Infrared spectrum of Various Solutions

3. 결과 및 고찰

가. 시료의 선정

그림 2는 소금과 설탕(백색과 황색), 그리고 요소와 식용색소(황색), 기준용액인 물에 대한 흡광도의 스펙트럼을 함께 나타낸 것으로 나머지 시료들의 스펙트럼은 기준용액과 거의 일치하는 반면, 식용색소는 450nm부근에서 흡광도가 피크값을 나타내었다. 따라서, 특정한 파장대에서 뚜렷한 피크값을 갖는 황색 식용색소를 부착량 검출을 위한 추적물질로 사용할 수 있음을 알 수 있다.

한편 잎사귀 성분의 용출로 인한 추적물질 농도 측정시 오차 발생을 검증하기 위한 실험결과를 그림 3에 나타내었다. 그림에서 잎사귀절편의 세척액에 대한 흡광도 스펙트럼은 증류수의 스펙트럼과 거의 일치하였다. 최대 흡광도를 나타내는 452nm에서 잎사귀 세척액과 증류수의 흡광도 오차를 살펴보면 0.001271로서 그 차이를 무시할 수 있다. 따라서 황색식용색소를 추적물질로 이용할 경우 잎사귀를 잘라서 부착된 추적물질을 세척하더라도 잎사귀

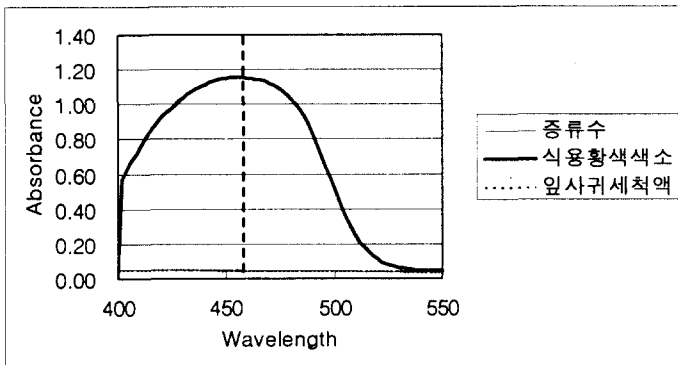


Fig 3. Effect of leaf cutting and agitation in water on NIR spectrum of food dye solution between 400nm and 550nm

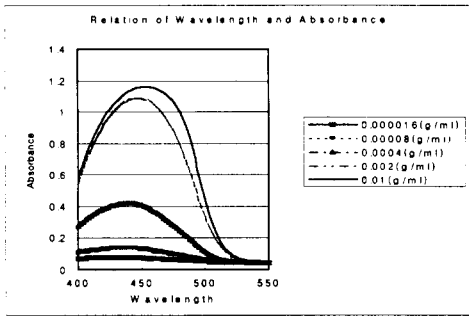


Fig 4. Infrared Spectrum between 400nm and 550nm for the Food Soluble Dye of Various Concentration

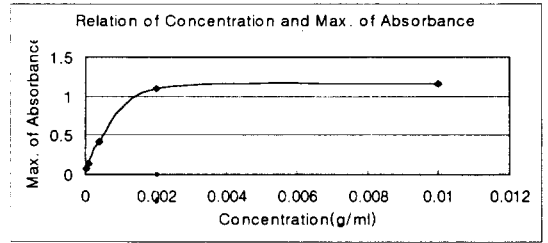


Fig 5. Relation of Concentration and Max. of Absorbance

나. 농도에 따른 최대흡광도의 회귀식 유도

(1) 회귀식의 개발

농도에 따른 흡광도 스펙트럼의 변화를 400nm와 550nm에 대해 확대해서 나타내면 그림 4와 같다. 이그림에 나타나는 농도와 흡광도 사이의 관계를 그림5에 나타내었다.

그림에서 0.002g/ml 이상의 농도에서는 최대흡광도의 증가가 매우 작기 때문에 용액의 최대흡광도를 이용하여 농도를 측정하기 위해서는 최대흡광도가 포화상태에 이르는 0.002g/ml 이내로 수용액을 조제해야함을 알 수 있다.

따라서, 0.0002g/ml부터 0.02g/ml까지 0.0002g/ml 단위로 10수준에 대해 최대흡광도의 값을 다시 측정하였으며, 0.0002g/ml이하의 농도는 앞의 실험결과를 이용하였다. 0.0016g/ml이상의 농도에서는 증가폭이 작으므로, 0.0016g/ml까지에 대해 회귀곡선을 구하면 그림 6과 같다. 회귀곡선으로부터 회귀식을 구하면 식 (1)과 같으며, R^2 값은 0.9947로 높은 값을 나타내었다. 그림에서 0.0002g/ml부터 0.0008g/ml까지에 대해 회귀곡선을 구하면, 대체로 직선의 식을 만족하며(그림 7), R^2 값은 0.9933으로나타났다. 회귀식은 식(2)와 같다. 식에서 A(c)는 흡광도, c는 농도를 가리킨다.

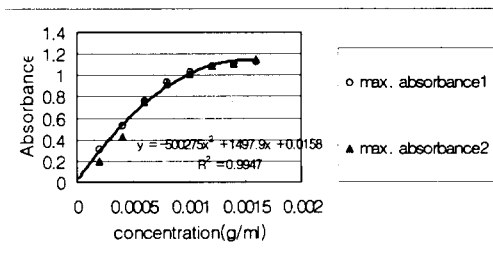


Fig 6. Regression Curve of Concentration and Max. of Absorbance

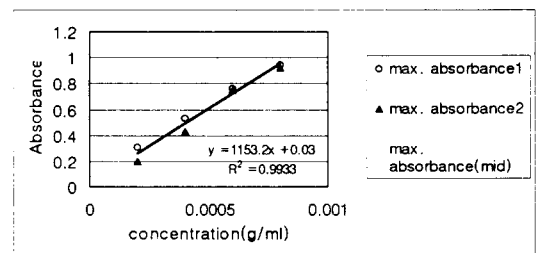


Fig 7. Regression Curve of Concentration and Max. of Absorbance

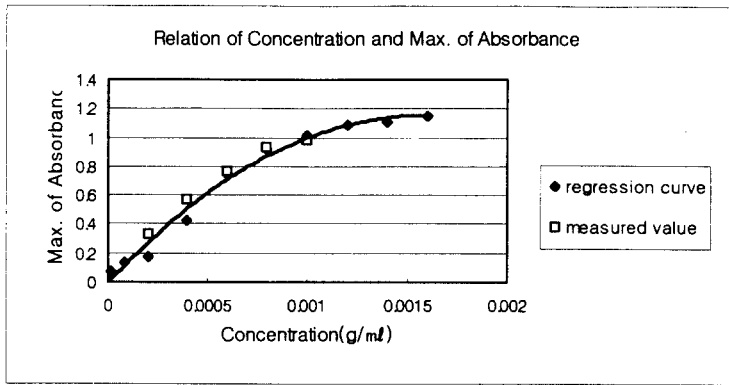


Fig 8. Regression Curve of Concentration and Max. of Absorbance and Measured Value

$$A(c) = -500275c^2 + 1487.6c - 0.0158 \quad (1)$$

$$A(c) = 1153.2c + 0.03 \quad (2)$$

회귀식을 검정하기 위해, 농도를 아는 용액을 실제 옆면살포 후 측정값을 회귀곡선과 비교하면 그림 8과 같으며, 회귀곡선과에서 유도된 농도와 오차를 구하면 평균 7%내외로 표 1과 같다.

시료(황색색소)의 희석액을 가열한 용액과 가열하지 않은 용액을 같은 농도에 대해 흡광도 스펙트럼을 비교하면 그림 9과 같으며, 거의 차이를 보이지 않았다.

위와 같은 실험을 통하여, 추적물질을 이용한 부착량 검출을 하고자 할 때, 측정의 정확도를 높이기 위한 적정농도범위는 0.0002g/ml에서 0.0008g/ml 사이라고 할 수 있는데, 이 농도 범위 이하에서는 오차가 크게 생길 수 있고, 이상에서는 포화의 경향을 보이기 때문이다. 따라서, 분무농도와 잎사귀당 살포량을 알 때, 세척액의 양을 조절하여 적정농도범위에 오도록 하는 것이 필요하다.

세척액을 가열하여 농도를 조절하는 경우, NIR기기용 cuvette의 측정부피 이상을 확보해야 한다. 본 실험에서 쓰인 4mm 두께의 cuvette은 5ml의 부피를 갖는다.

Table 1. Error Value of Regression Equation

Max. of Absorbance	Predicted concentration A(g/ml)	Real concentration B(g/ml)	Absolute error(g/ml) A-B	Relative error A-B / B × 100(%)
0.334450	0.000230	0.0002	0.000030	13.22
0.566770	0.000429	0.0004	0.000029	6.85
0.766485	0.000636	0.0006	0.000036	5.73
0.929857	0.000854	0.0008	0.000054	6.27
0.987908	0.000950	0.0010	0.000050	5.31

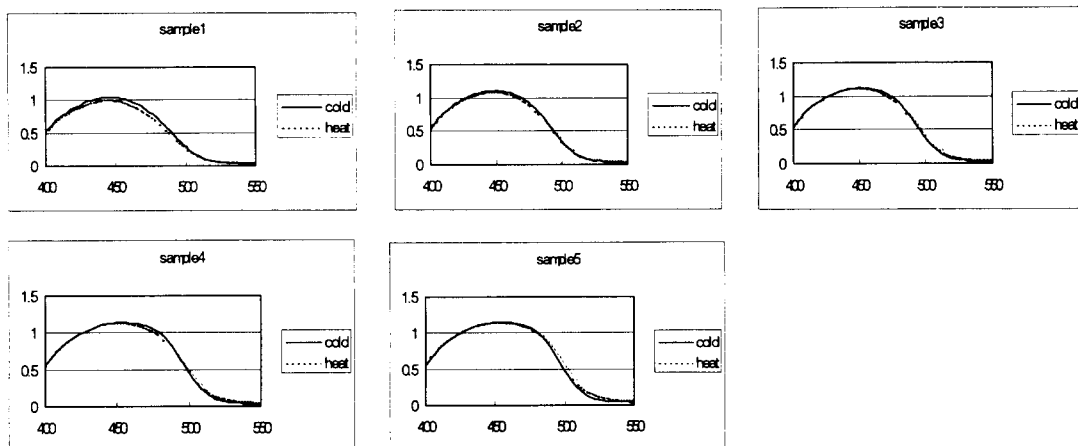


Fig 9. Comparison of Absorbance Curves between Standard Sample and Heated Solution

4. 요약 및 결론

본 연구는 살포된 농약의 부착량을 추적물질을 이용하여 정량분석하는 방법을 개발하기 위하여 수행된 것으로서 황색 식용색소를 추적물질로 선정하여 이 색소의 농도를 근적외선 분광분석기를 이용하여 측정함으로써 부착량을 정량하는 방법을 제시하였다.

황색색소와 NIRS를 이용하여 농약의 부착량을 측정할 경우 천연 목표물을 그대로 이용할 수 있으며 세척액의 농도가 낮은 경우에는 가열하여 농도를 높여 측정할 수 있으며, 단위면적당 부착량을 측정할 경우에는 천연목표물을 절단하여 측정할 수 있는 편리한 방법이 개발되었다. 이 방법은 입자의 크기와 개수에 대한 정보를 제공하지는 않으나 부착량을 간편하게 측정할 수 있는 이점이 있다.

본 연구의 중요한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 부착된 농약의 추적물질로서 소금, 설탕, 요소, 식용색소를 선정하여 각각의 용액의 근적외선 흡광량의 스펙트럼을 분석한 결과 황색 식용색소는 450nm 근처에서 뚜렷한 피크값을 보였다.
2. 황색색소를 증류수로 세척하는 동안에 잎사귀 성분의 용출로 인한 흡광량의 변화를 검토한 결과 황색 색소의 농도는 영향을 받지 않는 것으로 나타났으므로 잎사귀를 절단하여 황색색소를 세척하더라도 측정된 결과는 영향받지 않는 것으로 나타났다.
3. 황색색소 용액을 가열하여 농도를 증가시키면서 450nm 근처의 흡광도를 분석한 결과 가열에 의한 영향이 없는 것으로 나타났다. 따라서 용액의 농도를 정확하게 측정하기 위하여 인위적으로 가열하거나 희석하는 방법을 사용할 수 있다.
4. 황색색소 용액은 0.002g/ml이상의 농도에서는 흡광량이 포화되는 현상을 보였으므로 분석가능한 황색색소 용액의 농도를 0.000016~0.0016g/ml까지로 정하여 회귀곡선식을 유도하였다. 개발된 황색색소 용액의 농도(c)와 450nm 부근에서 최대흡광도와와의 회귀식은 다음과 같다. 이 식의 R^2 는 0.9947로서 매우 높은 예측의 정확도를 보이고 있다.

$$A(c) = -500275c^2 + 1487.6c - 0.0158$$

5. 개발된 회귀식의 타당성을 검증하기 위해, 참값 앞에 농도가 알려진 황색색소 수용액을 살포하여 부착량을 정량분석한 결과 7% 내외의 오차를 보였다.

6. 참고문헌

1. E.T. Dante, C.P. Gupta. 1991. Deposition Studies of an Electrostatic Spinning Disc Sprayer. Trans. of ASAE 34(5): 1927-1934.
2. D.L. Peterson, H.W. Hogmire. 1995. Evaluation of Tunnel Sprayer Systems for Dwarf Fruit Trees. Applied Engineering in Agriculture 11(6): 817-821
3. C.P. Gupta, T.X. Duc. 1996. Deposition Studies of a Hand-Held Air-Assisted Electrostatic Sprayer. Trans. of ASAE 39(5): 1633-1639
4. L.F. Bouse, J.B. Carlton, I.W. Kirk, T.J. Hirsch, Jr. 1994. Nozzle Selection for Optimizing Deposition and Minimizing Spray Drift for the AT-502 Air Tractor. Trans. of ASAE 37(6): 1725-1731.
5. R.C. Derksen, R.L. Gray. 1995. Deposition and Air Speed Patterns of Air-Carrier Apple Orchard Sprayers. Trans. of ASAE 38(1): 5-11
6. D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler. 1992. Fundamentals of Analytical
7. 이강걸. 1996. 수도작용 분방제기의 피복특성에 관한 실험적 연구. 서울대학교 대학원 석사학위 논문.