

# Spectrophotometer를 이용한 농약의 부착량 측정방법<sup>†</sup>

## Quantitative Measurement of Spray Deposit Using Spectrophotometer

이 중 용\*

안 성 용\*

정 창 주\*

정회원

정회원

J. Y. Rhee

S. Y. Ahn

C. J. Chung

### ABSTRACT

A measurement method for the deposition amount of spray, using tracer and spectrophotometer was developed. Food colors was selected as tracer, because it was cheap and easily treatable. Using NIRS(Near Infrared Reflection Spectrophotometer), regression curves between absorbance spectrum and concentration of the tracer were obtained.

Yellow food colors showed the peak of spectrum at 452nm, and absorbance of peak showed a tendency to increase as concentration increased. Also, the possibility of concentration control by heating was investigated.

**주요용어(Key Words):** 부착(Deposition), 분광광도계(Spectrophotometer), 추적물질(Tracer), 식용색소(Food dye), 농약살포(Pesticide spray)

### 1. 서 론

방제기의 방제성능을 평가하기 위하여 작물표면에 부착된 갈포입자의 양을 검출한다. 가장 널리 사용되는 감수지 이용법은 감수지에 나타난 분무입자의 입경과 개수를 측정하는 것으로서 부착량을 정량적으로 측정하는데 많은 기술적 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 영상처리기를 이용한 자동화를 시도하고 있으나, 아직은 완전한

단계에 이른 것은 아니다. 또한 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 분광광도계(spectrophotometer)를 사용하여 측정하는 방법을 개발하는 것으로서 추적물질을 선정하고 분광의 어떤 특성을 이용하여 농약의 부착량을 측정할 수 있는지 구체적인 방법을 제시하고자 한다.

<sup>†</sup> 본 연구는 1997년도 농촌진흥청 특정연구과제로 지원받아 수행되었음.

\* 서울대학교 농업생명과학대학 생물자원공학부 농업기계전공

국내에서는, 이(1996)가 수도작용 불방제기의 피복특성에 관한 연구에서 전면살포 및 기부살포의 피복특성을 비교하기 위하여 감수지를 이용하여 피복률과 입자밀도를 분석하였다.

국외의 경우, Derksen과 Gray(1995)는 미량영양원소를 포함하는 비료를 과수원용 공기송풍식 살포기로 살포하고, 팬의 속도, 주행속도, 살포분사패턴의 부착특성에 대한 영향을 분석하였다. 비료에 포함된 미량원소는 아연과 망간으로 이들은 광분해가 일어나지 않고, 사과 잎사귀에서 거의 검출되지 않는 원소라는 특성을 이용하여 argon plasma atomic emission spectrometer로 분석하였다.

Bouse(1994) 등은 농용항공기에서, 소용돌이형 원추 공형 노즐과 narrow-angle flat spray nozzle의 목화에 대한 살포부착 특성을 조사하면서, 0.1% v/v Triton X-100과 형광 색소를 물에 희석시켜 살포하였으며, 피복된 잎사귀를 증류수로 희석하여 fluorometer로 정량 분석하였다.

Gupta와 Duc(1996)은 손에 들고 작업하는 정전하 살포기의 부착특성을 조사하기 위해 콩을 대상으로, 살포액에 fluorescent sodium과 *Bacillus thuringensis*를 용해시켜 살포하였으며, 분석을 위해 분광광도계를 이용하였다.

Dante와 Gupta(1991)는 정전하-원심노즐의 부착특성에 관한 연구에서, 추적물질로 Fluorescein-Natrium을 이용하였으며, 살포 후 인공타겟으로부터 살포용액을 분리하여 digital fluorometer를 이용하여 분석하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 가. 추적물질의 선택

부착량 검출용 추적물질을 찾기 위해 소금, 설탕, 요소, 식용색소의 3가지 시료를 대상으로 흡광도 스펙트럼을 측정하였으며, 선정기준은 다음과 같다. 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.

잎사귀에 부착된 추적물질을 증류수에 세척하면 앞에 있는 물질이 용해되어 추적물질의 농도에 영향을 주는 지를 조사하기 위하여, 잎사귀를 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 희석액의 흡광도와 비교하였다.

### 나. 식용색소를 이용한 농도측정방법 개발

#### (1) 흡광도 측정

시료의 흡광도를 측정하기 위해 근적외선 분광광도계(NIRSystems model 6500, NIRSystem, Inc)를 이용하였다.

흡광도 측정원리는 다음과 같다. 일정한 농도를 갖는 시료에  $P_0$ 의 에너지를 갖는 빛을 방사하여, 빛이 그 물질을 통과하여 나올 때의 에너지가  $P$ 라면 투과도  $T$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$T = P/P_0 \dots\dots\dots (1)$$

흡광도는 투과도에 반대되는 개념으로서 투과도의 역수에 로그를 취한 값으로 나타낼 수 있다.

$$A = -\log_{10} T = \log \frac{P_0}{P} \dots\dots\dots (2)$$

물은 농도의 용액에 대해, 흡광도는 대체로 농도에 비례하는 경향을 갖는데, 이것을 Beer's law라고

하며, 식(3)과 같이 표시된다.

$$A = \log \frac{P_0}{P} = abc \dots\dots\dots (3)$$

$$A = \epsilon bc$$

여기에서 A : 흡광도            a : 비례상수  
 b : 시료의 두께        c : 용액의 농도  
 ε : 흡광계수

본 연구에서는 그림 1과 같은 NIR 분광광도계를 이용하여 용액의 흡광도를 측정하였으며, 측정된 흡광도스펙트럼 자료는 Excel로 분석하였다.

(2) 회귀식의 개발

농약부착량을 측정하는데 추적물질의 적정농도 범위를 알기 위하여, 추적물질로 선택된 황색 색소의 최대흡광도를 측정한 결과, 0.002g/ml 이상의 농도에서는 최대흡광도가 거의 변하지 않았다.

따라서 0.0002g/ml의 농도부터 0.0016g/ml까지 8 수준으로 나누어 각 수준당 2회씩 반복하여 측정된 실험결과로부터 최대흡광도와 농도에 대한 회귀식을 구하였다.

(3) 회귀식의 검증

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

와 실제 농도간의 오차를 측정하였다.

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 세척액의 부피가 100ml가 되도록 하여, 세척액의 농도가 0.0002g/ml부터 0.0002g/ml 단위로 0.001g/ml까지 5수준이 되도록 하였다. 회귀식의 평가는 R<sup>2</sup>와 농도오차의 크기를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 추적물질의 선정

그림 2는 소금, 설탕(백색과 황색), 요소, 식용색소(황색) 그리고 기준용액인 증류수에 대한 흡광도의 스펙트럼을 함께 나타낸 것으로 나머지 시료들의 스펙트럼은 기준용액과 거의 일치하는 반면, 식용색소는 450nm 부근에서 흡광도가 피크값을 나타내었다. 따라서, 특정한 파장대에서 뚜렷한 피크를 갖는 황색 식용색소가 추적물질로 적당함을 알 수 있다.

한편 잎사귀 성분의 용출로 인한 추적물질 농도의 오차 발생 정도를 검증하기 위한 실험결과를 그림 3에 나타내었다. 그림에서 잎사귀 절편의 세척액에 대한 흡광도 스펙트럼은 증류수의 스펙트럼과 거의 일치하였다. 최대 흡광도를 나타내는 452nm에서 잎사귀 세척액과 증류수와의 흡광도 오차를 살펴보면 0.001271로서 그 차이를 무시할 수 있다.

따라서 황색 식용색소를 추적물질로 이용할 경우

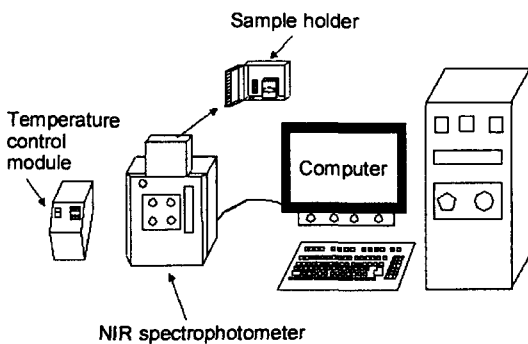


Fig. 1 NIR spectrophotometer.

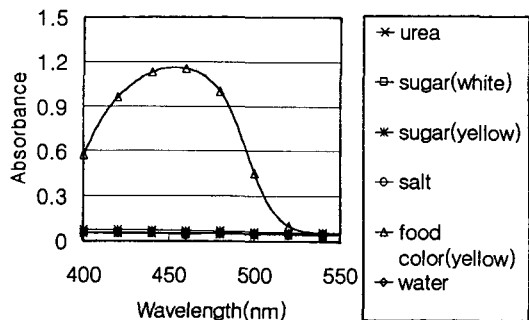


Fig. 2 Infrared spectrum of various solutions.

잎사귀를 잘라서 부착된 추적물질을 세척하더라도 잎사귀 용출물질로 인한 추적물질의 농도변화는 무시할 수 있음을 알 수 있다.

나. 농도에 따른 최대흡광도의 회귀식 유도

(1) 회귀식의 개발

농도에 따른 흡광도 스펙트럼의 변화를 400~550nm 범위만 확대해서 나타내면 그림 4와 같으며 농도와 최대 흡광도의 관계를 그림 5에 나타내었다.

그림에서 0.002g/ml 이상의 농도에서는 최대 흡광도의 증가가 매우 작기 때문에 용액의 최대흡광도를 이용하여 농도를 측정하기 위해서는 최대흡광도가 포화상태에 이르는 농도인 0.002g/ml 이내로 수용액을 조제해야 함을 알 수 있다.

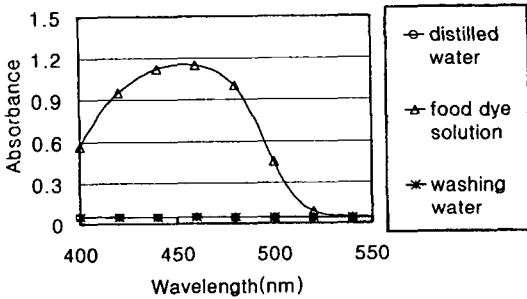


Fig. 3 Effect of leaf cutting and agitation in water on NIR spectrum of food dye solution between 400nm and 550nm.

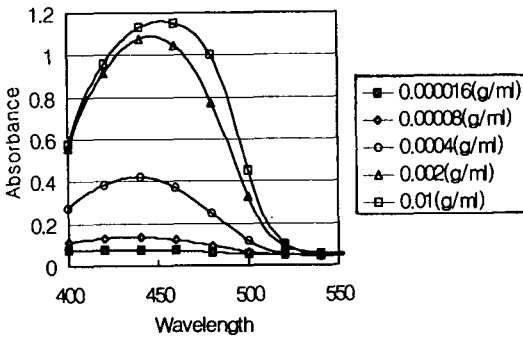


Fig. 4 Infrared spectrum between 400nm and 550nm for the food soluble dye of various concentration.

따라서, 0.0002~0.02g/ml까지 0.0002g/ml씩 10수준에 대해 최대흡광도 값을 다시 측정하였으며, 0.0002g/ml 이하의 농도는 앞의 실험결과를 이용하였다. 0.0016g/ml 이상의 농도에서는 증가폭이 작으므로, 0.0016g/ml까지에 대해 회귀곡선을 구하면 그림 6과 같다. 이 회귀곡선의 식은 식 (4)과 같으며, R<sup>2</sup> 값은 0.9947로 높은 값을 나타내었다. 그림에서 0.0002~0.0008g/ml 범위에 대해 회귀식을 구하면, 그림 7과 식(5)와 같다. 직선회귀식의 R<sup>2</sup> 값은 0.9933이었다. 식에서 A(c)는 흡광도, c는 농도를 가리킨다.

$$A(c) = -500275c^2 + 1487.6c - 0.0158 \dots\dots\dots (4)$$

$$A(c) = 1153.2c + 0.03 \dots\dots\dots (5)$$

회귀식을 검정하기 위해, 농도를 아는 용액을 실

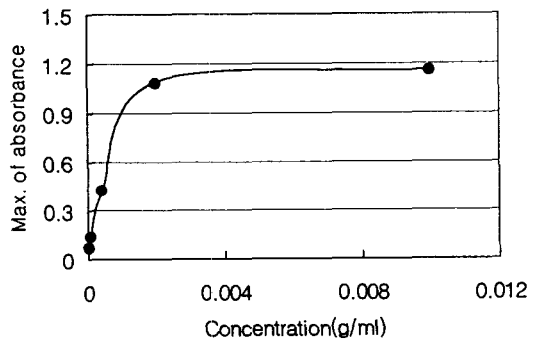


Fig. 5 Relation of concentration and maximum absorbance between 450nm and 550nm.

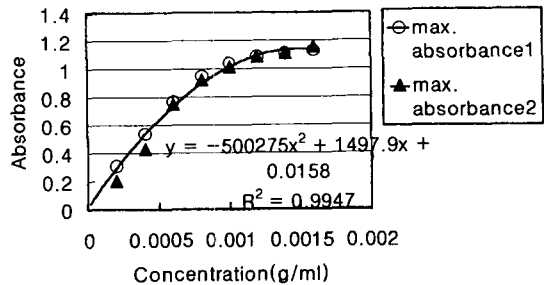


Fig. 6 Parabolic regression curve of concentration and maximum absorbance.

제 옆면살포 후 측정된 값을 회귀곡선과 비교하면 그림 8과 같다. 회귀식의 오차를 계산한 결과 평균 7% 내외로 표 1과 같다.

시료(황색색소)의 희석액을 가열한 용액과 가열하지 않은 용액을 같은 농도에 대해 흡광도 스펙트럼

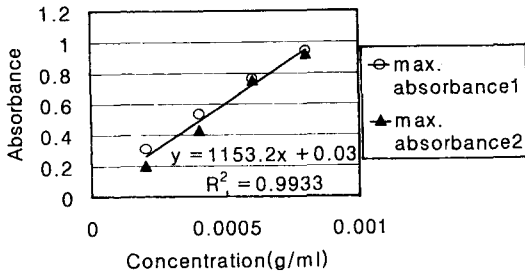


Fig. 7 Linear regression curve of concentration and maximum absorbance.

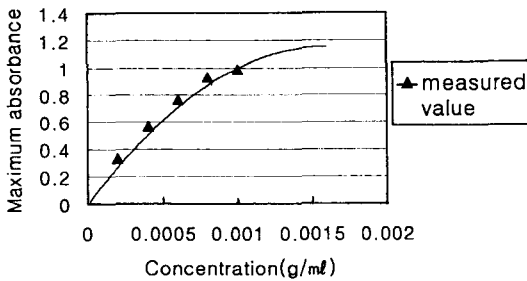


Fig. 8 Comparison of regression curve and measured value.

을 비교한 결과 그림 9과 같이 거의 차이를 보이지 않았다.

위와 같은 실험을 통하여, 추적물질의 적정농도는 0.0002~0.0008g/ml 임을 알 수 있다. 적정농도 이하에서는 오차가 크게 발생하며 이상에서는 최대흡광도가 포화되는 경향을 보이기 때문이다. 따라서 잎사귀당 세척액의 양을 조절하여 적정농도 범위에 오도록 하는 것이 필요하다. 또한, 세척액을 가열하여 농도를 조절하는 경우, NIR 기기용 cuvette의 측정부피 이상의 샘플량을 확보해야 한다. 본 실험에서 사용한 4mm 두께의 cuvette은 5ml의 부피를 갖는다.

황색색소가 아닌 다른 색소를 추적물질로 쓸 수 있는지 보기 위해, 분홍색과 녹색 색소에 대해 흡광도 변화를 관찰하였다. 이들의 흡광도 스펙트럼 및 회귀곡선을 그림 10부터 그림 13까지 나타내었다.

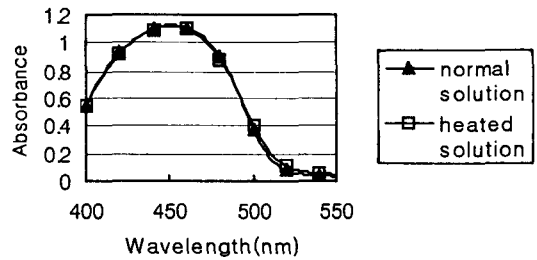


Fig. 9 Comparison of absorbance spectrum between normal solution and heated solution.

Table 1 Error value of regression equation

Max. of Absorbance	Predicted concentration A(g/ml)	Measured 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

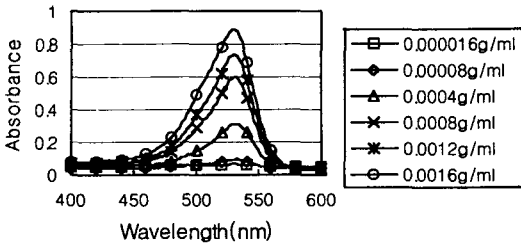


Fig. 10 Infrared spectrum for the solution of the pink dye.

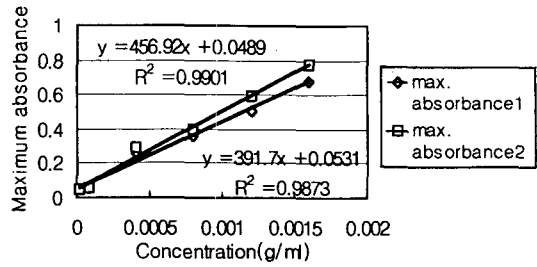


Fig. 13 Regression curve of concentration and max. absorbance of green dye.

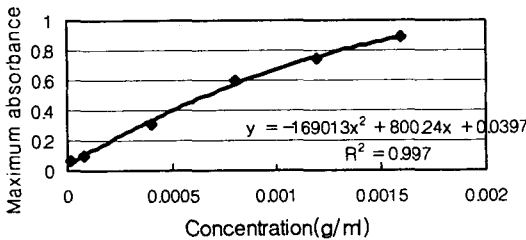


Fig. 11 Regression curve of concentration and maximum absorbance of pink dye.

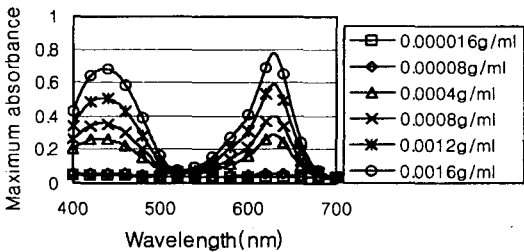


Fig. 12 Infrared spectrum for the solution of the green dye.

분홍색의 경우, 약 530nm(Purple - 자주색)에서 최대 흡광도를 가지며, 노란색에 비해 피크가 뾰족한 모양을 나타내었으며, 추적물질로 적합한 것으로 나타났다. 회귀식의 유도에서  $R^2$  값이 0.99로 큰 값을 가졌다.

녹색은 두 가지 색소의 혼합색이므로, 두 개의 피크값을 보였다. 약 440nm(yellow)와 635nm(blue-green)에서 최대흡광도를 갖는 것으로 나타났다. 두 개의 피크에 대해 각각 회귀식을 구하였으며, 둘 다 직선식으로 유도해도, 약 0.99에 해당하는 높은  $R^2$  값을 나타내었다.

다른 두께의 측정용기를 사용할 경우의 흡광도 변화를 관찰하기 위해, 두께 10mm의 cuvette에 대해 같은 실험을 반복하였다. 농도 0.0004g/ml부터 0.0016g/ml까지 네 수준으로 나누어 실험하였으며, 각각에 대해 두께 4mm일 경우와 비교하였다. 결과는 표 2에 요약하였다. 이 자료에 의하면 Beer's law가 성립하는 경우는 농도가 0.0004g/ml 일 때 뿐이었다. 농도가 커질수록, 배율은 점점 줄어드는 경향을 나타내었다. 따라서, cuvette의 두께가 다르면, 4mm

Table 2 Comparison of max. absorbances for 4mm and 10mm thickness cuvette

Concentration(g/ml)	0.0004	0.0008	0.0012	0.0016
Max. absorbance with 4mm cuvette	0.420842	0.920885	1.084198	1.154205
Max. absorbance with 10mm cuvette	1.06425	1.187701	1.191325	1.192516
Magnification ratio	2.528859	1.289739	1.098808	1.033193

두께의 cuvette에 대한 실험결과를 바로 이용할 수 없고, 실험에 의해 회귀곡선을 다시 만들어야 한다.

#### 4. 요약 및 결론

본 연구는 살포된 농약의 부착량을 추적물질질을 이용하여 정량 분석하는 방법을 개발하기 위하여 수행된 것으로서 황색 식용색소를 추적물질로 선정하여 이 색소의 농도를 근적외선 분광광도계를 이용하여 측정함으로써 부착량을 정량하는 방법을 제시하였다.

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

본 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 부착된 농약의 추적물질로서 소금, 설탕, 요소, 식용색소를 선정하여 각각의 용액의 근적외선 흡광량의 스펙트럼을 분석한 결과 황색 식용색소는 452nm 근처에서 뚜렷한 피크값을 보였다.

2) 황색색소를 증류수로 세척하는 동안에 잎사귀 성분의 용출로 인한 흡광량의 변화를 검토한 결과 황색 색소의 농도는 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

3) 황색색소 용액을 가열하여 농도를 증가시키면서 452nm 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/ml 이상의 농도에서

는 흡광량이 포화되는 현상을 보였으므로 분석가능한 황색색소 용액의 농도를 0.000016~0.0016g/ml까지로 정하여 회귀식을 유도하였다. 개발된 황색색소 용액의 농도(c)와 450nm 부근에서 최대흡광도와와의 회귀식은 다음과 같다. ( $R^2 = 0.9947$ )

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

5) 개발된 회귀식의 타당성을 검증하기 위해, 참값에 농도가 알려진 황색색소 수용액을 살포하여 부착량을 정량 분석한 결과 7% 내외의 오차를 보였다.

6) 분홍색 및 녹색의 색소에 대해 농도에 따른 흡광도 스펙트럼의 변화를 살펴본 결과, 황색색소와 마찬가지로 농도증가에 따라 흡광도의 피크값이 증가하는 경향을 보였으므로 추적물질로 사용이 가능하다고 판단된다.

7) 두께 10mm의 cuvette을 사용한 경우의 최대흡광도 값은 두께 4mm의 경우와 비교했을 때, 두께에 대한 비례관계를 갖지 않는 것으로 나타났다. 따라서 cuvette의 두께가 바뀔 경우 회귀식을 다시 만들어야 한다.

#### 참고 문헌

1. 이강걸. 1996. 수도작용 분방제기의 피복특성에 관한 실험적 연구. 서울대학교 대학원 석사학위논문.
2. Bouse, L. F., J. B. Carlton, I. W. Kirk and 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.
3. Dante, E. T. and C. P. Gupta. 1991. Deposition Studies of an Electrostatic Spinning Disc Sprayer. Trans. of ASAE 34(5):1927-1934.
4. Derksen, R. C. and R. L. Gray. 1995. Deposition and Air Speed Patterns of Air-Carrier Apple

- Orchard Sprayers. Trans. of ASAE 38(1):5-11.
5. Gupta, C. P. and T. X. Duc. 1996. Deposition Studies of a Hand-Held Air-Assisted Electrostatic Sprayer. Trans. of ASAE 39(5):1633-1639.
6. Peterson, D. L. and H. W. Hogmire. 1995. Evaluation of Tunnel Sprayer Systems for Dwarf Fruit Trees. Applied Engineering in Agriculture 11 (6):817-821.
7. Skoog, D. A., D. M. West and F. J. Holler. 1992. Fundamentals of Analytical Chemistry. Saunders Colledge Publishing.