

근적외선 분광법을 이용한 퇴비의 비파괴 분석

南在焯[†] · 李相學^{*}

[†]농업과학기술원

경북대학교 자연과학대학 화학과

(2000. 4. 11 접수)

Non-destructive Analysis of Compost by Near Infrared Spectroscopy

Jae Jak Nam[†] and Sang Hak Lee^{*}

[†]National Institute of Agricultural Science and Technology, Suwon 441-707, Korea

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received April 11, 2000)

요 약. 퇴비 생산업체의 제조현장에서 직접 퇴비의 성분을 분석하기 위한 근적외선 분광법의 이용가능성에 대하여 조사하였다. 근적외선 분광법을 이용하여 부산물 퇴비 중의 총 질소 등 8개 성분을 비파괴 동시분석법으로 구한 분석결과는 기존의 화학분석 결과와 비교하여 10% 내외의 오차범위에서 일치하였다. 화학분석 결과와 비교한 각 성분의 오차는 총 질소 4.38%, 유기물 5.5%, 인산 11.6%, 총 탄소 3.2%, 구리 10.9%, 칼륨 10.6%, 나트륨 11.9% 및 수분 1.5%였다. 근적외선 분광법을 이용한 비파괴 분석은 시료의 조제과정이 간단하고, 여러 성분의 동시분석이 가능하므로 단위 공장의 품질관리에 적합할 것으로 판단되었다.

ABSTRACT. The feasibility of near infrared spectroscopy (NIRS) for the evaluation of the compost produced by composting swine excreta has been investigated. The analytes determined were total nitrogen, total phosphorus, organic matter, total carbon, moisture, Cu, K₂O and Na₂O. The ranges of concentration of the calibration samples obtained by the conventional chemical method for each component were 1.30-2.75%, 1.45-4.86%, 7.36-81.5%, 23.0-41.1%, 4.29-10.1%, 0.11-0.60 g/kg, 0.92-3.09 g/kg and 0.41-0.98 g/kg, respectively. Comparing to the conventional methods NIRS showed that the standard error of predictions (SEP) were 0.085, 0.4, 3.76, 1.12, 0.11, 0.048, 0.24 and 0.08, and the coefficient of variation was 4.38, 5.5, 3.2, 1.5, 10.9, 10.6 and 11.9% for total nitrogen, total phosphorus, organic matter, total carbon, moisture, Cu, K₂O and Na₂O, respectively. The overall results showed that NIRS can be used for a non-destructive and rapid determination of the analytes to evaluate the quality of compost samples.

서 론

우리나라에는 506개의 퇴비공장이 등록되어 있고,¹ 농협 지정 퇴비공장의 수만도 256개에 달하고 있다.² 이렇게 생산된 퇴비의 품질관리를 위해 "비료관리법"에서는 유기물 함량, 유기물대 질소비, 염분 및 중금속 6개 성분 등의 기준을 만들어 적용하고 있다.³ 그러나 생산·판매되고 있는 퇴비의 품질에는 많은 차이가 있으며,⁴ 판매되고 있는 퇴비에는 주성분도 표시되어 있

지 않은 경우도 많다.

퇴비 생산공장에서는 품질관리를 위해 한 달에 한 번씩 정기적으로 외부 분석업체에 의뢰하여 분석하고 있다. 그러나 이것은 주로 정부 규격안의 기준치만을 맞추기 위한 것으로서 현장에서 바로 측정하기 위한 품질관리에는 적합치가 않은 분석법이다. 그러므로 다른 공산품과 같이 균일한 품질의 퇴비생산을 위해서는 현장에서 원료배합과 부숙조건 등을 정밀하게 조절할 필요가 있으며, 이를 모니터링하기 위한 신속한 측정법

이 요구되고 있다. 그러나 현재까지 이를 만족하기 위한 분석법이 존재하지 않았으므로 이는 전적으로 작업자의 경험에 의존하는 수밖에 없었다. 그리고 불량재료의 혼입 등에 의해 작물의 피해를 유발하는 퇴비가 생산되기도 하여 생산자와 소비자인 농민이 모두 피해를 보는 사례도 많이 발생하였다.⁵ 그러므로 이를 사전에 예방하기 위해 품질관리에 적합한 새로운 분석법의 요구가 증대되고 있다.

근적외선 분광법이란 800~2500 nm 범위의 파장을 사용하는 분석법으로서 근적외선 영역에서는 적외선 영역에서 나타나는 O-H, C-H, N-H 및 C=O 진동의 overtone과 combination 진동이 나타난다.⁶ 근적외선 분광법은 식품, 사료, 석유화학, 제약분야의 품질관리와 공정관리를 위해 주로 사용되어 왔다.⁷⁻⁸ 농업분야에서도 토양의 비파괴분석 등의 분야에 적용하려는 노력이 있었으며,⁹ 우리나라에서도 건고추 및 잎담배의 품질측정에 활용하려는 시도가 있었다.¹⁰⁻¹² 中谷 등은 퇴비화 과정의 품질변화를 실시간으로 측정하기 위해 근적외선 분광법을 사용하여 농업분야에서도 그 유용성을 입증하였다.¹³ 근적외선 분광법은 분석에 필요한 장비가 간단하고 분석시간을 줄일 수 있으며, 분석비용이 저렴하기 때문에 현장에서의 품질관리에 적합한 분석법으로 알려져 있다.⁶ 그러나 각 재료마다 검정곡선을 다시 작성해야 하는 번거로움과 여러 가지 혼합된 재료의 변이를 포함하는 검정곡선 작성의 어려움 때문에 복잡한 매트릭스로 구성된 농업분야의 시료에는 적용이 어려웠다.

본 연구에서는 근적외선 분광법을 이용하여 퇴비의 품질관리에 필요한 성분들의 분석을 시도하였으며, 이 방법을 기존의 분석법과 비교하여 정확도를 검증하였다.

실 험

시료의 채취. 시료는 1997~1998년까지 2년에 걸쳐 경기도 용인과 평택에 있는 돈분·톱밥, 돈분·왕겨 발효퇴비공장에서 135점을 주기적으로 채취하였다. 채취지점은 공정라인의 각 지점별 및 발효 기간별로 달리 채취하여 다양한 시료의 특성이 반영되도록 하였다.

시료조제. 채취된 시료는 풍진 후, cyclone mill(체 눈 0.5 mm; Tecator Cyclotec 1093, Sweden)을 사용하여 분쇄하였다. 분쇄한 시료는 유리병에 담아 보관하면서 이 실험에 사용하였다. 시료는 재료의 화학적 특

성을 고려하여 102점을 검정곡선 작성에 사용하였고, 33점은 구해진 검정곡선의 확인을 위해 사용하였다.

분석. 퇴비의 화학분석은 토양화학분석법¹⁴과 비료분석법¹⁵에 준하여 분석하였다. 각 성분별 분석방법은 다음과 같다. 질소와 탄소는 원소분석기(Leco CHN-1000, USA)를 사용하여 분석하였고, 유기물의 함량은 회화법, 인산은 산 분해 후 비색법을, 그리고 기타 무기성분과 중금속은 산 분해 후, ICP 방출분광계(GBC Integra XMP, Australia)를 사용하여 분석하였다.

스펙트럼 측정. 근적외선 스펙트럼의 측정은 회전발형 근적외선 분광계(Bran+Luebbe InfraAnalyzer-500, Germany)를 사용하여 1100~2500 nm 범위의 파장을 4 nm의 간격으로 측정하였다. 시료는 석영유리로 된 시료용기에 채워 넣은 후, 600 rpm으로 회전하는 rotating cup drawer(Bran+Luebbe, Germany)를 사용하여 넓은 면적의 시료를 측정하도록 하여 시료 형태의 불균질성 때문에 기인하는 영향을 최소화하고자 하였다.

데이터 처리. 퇴비의 화학분석 자료와 스펙트럼 측정 자료는 chemometrics 소프트웨어인 Sesame ver. 3 (Bran+Luebbe, Germany)을 사용하여 처리하였다. 각 성분별로 흡광도나 1차 미분 스펙트럼¹⁶ 중, 증상관계수(multiple correlation coefficient, MCC)가 더 높게 나오는 것을 사용하였으며, MLR(multiple linear regression), PLSR(partial least squares regression) 중, 더 정확하다고 판단되는 방법을 시행착오를 통해 선택하였다.

결과 및 고찰

퇴비의 화학적 특성. 퇴비시료를 분석한 데이터는 Table 1과 같다. 총 질소, 유기물, 인산, 총 탄소, 구리, 칼륨, 나트륨 및 수분을 정량하기 위하여 검정곡선용 시료(calibration samples)는 102종을 사용하였고, 검증용 시료(validation samples)는 33종을 사용하였다. 각 성분의 표준편차는 10~33%였다.

퇴비의 근적외선 스펙트럼. 근적외선 분광계를 이용하여 퇴비시료를 측정된 스펙트럼의 예를 Fig. 1에 나타내었다. 먼저 흡수 스펙트럼을 얻은 후, 미분하여 1차 미분 스펙트럼을 얻었다. 퇴비의 근적외선 흡수 스펙트럼은 1960 nm 근처에서 흡수피크를 관찰할 수 있을 뿐 큰 특징은 없었다. 그러나 1차 미분 스펙트럼에서는 1400, 1900, 2050, 2250 nm 부근에서 특징적인 피크가 퇴비시료 마다 공통적으로 나타나고 있다. 1차

Table 1. Chemical composition of compost obtained by near infrared spectroscopy^a

Components	Calibration samples		Validation samples	
	Range	Average ^b	Range	Average ^c
Total nitrogen(%)	1.30~2.75	1.93(0.26)	1.40~2.75	1.94(0.28)
Organic matter(%)	7.36~81.5	69.0(9.10)	47.3~77.8	68.3(7.20)
P ₂ O ₅ (%)	1.45~4.86	3.27(0.70)	1.45~4.86	3.42(0.73)
Total carbon(%)	23.0~41.1	35.5(3.42)	23.0~39.4	34.7(3.60)
Cu(g kg ⁻¹)	0.11~0.60	0.42(0.14)	0.14~0.59	0.44(0.14)
K ₂ O(g kg ⁻¹)	0.92~3.09	2.22(0.53)	0.96~3.09	2.27(0.55)
Na ₂ O(g kg ⁻¹)	0.41~0.98	0.66(0.11)	0.49~0.98	0.67(0.11)
Moisture(%)	4.29~10.1	7.28(1.52)	4.39~9.62	7.46(1.51)

^aNumbers in parentheses are standard deviations. ^b102 samples for calibration. ^c33 samples for validation.

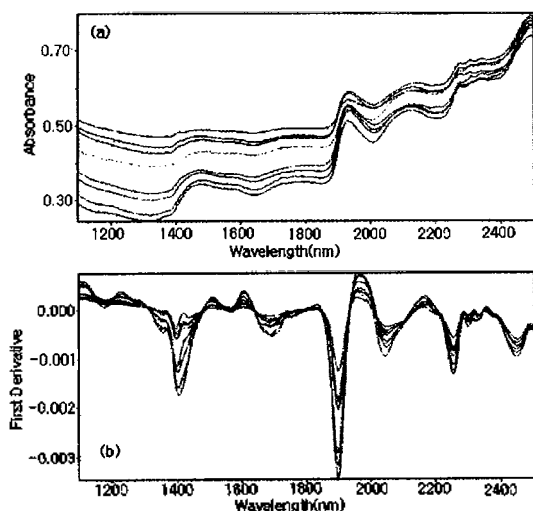


Fig. 1. Typical near infrared spectra of several composts used in this experiment: (a) absorbance, (b) first derivative.

미분 스펙트럼으로 각 피크의 원인을 파악할 수는 없지만, 1400 nm 부근의 피크는 O-H의 일차 overtone에 의해서, 그리고 1900 nm 부근의 피크는 수분 O-H

의 combination에 의한 것이 주된 원인으로 판단된다. 2050 nm 부근의 피크는 amide와 protein에 의한 N-H 결합의 신축진동이며, 그리고 2250 nm 부근에서는 탄수화물의 O-H에 의한 신축진동이 주된 원인으로 생각된다.⁶ 그러나 근적외선 분광법의 특성상 이러한 피크패턴은 이외에도 다양한 원인에 의해 영향을 받으므로 정확하게 예측하기는 어렵다.^{16,17}

데이터 분석, 스펙트럼과 각 성분들의 관계를 찾아 필요한 관계식을 구하기 위해 MLR 및 PLSR을 사용하였다. MLR에서 선택한 파장의 수와 파장은 chemometrics 소프트웨어에서 다양한 시도를 통하여 중상관계수(MCC)는 가장 크고 SEP(standard error of prediction)는 가장 작은 값을 가지는 것을 선택하였다. MLR과 SEP에 대한 관계식은 식 1, 2에 각각 나타내었다.¹⁷

$$C_a = A_{\lambda_1} P_{a,\lambda_1} + A_{\lambda_2} P_{a,\lambda_2} + \dots + A_{\lambda_j} P_{a,\lambda_j} + E_a \quad (1)$$

여기서 C_a 는 성분의 농도, E_a 는 농도오차의 매트릭스, A_{λ} 는 파장 λ 에서의 흡광도, $P_{a,\lambda}$ 는 파장 λ 에서의 매트

Table 2. Results of MLR and PLSR analyses for determining 8 components in compost samples by near infrared spectroscopy

Components	MCC ^a	SEP ^b	Calibration method ^c	Used spectrum
Total nitrogen(%)	0.96	0.085(4.38)	PLSR	1st derivative
Organic matter(%)	0.76	3.76(5.50)	MLR	1st derivative
P ₂ O ₅ (%)	0.88	0.4(11.6)	MLR	absorbance
Total carbon(%)	0.95	1.12(3.20)	MLR	absorbance
Cu(g kg ⁻¹)	0.96	0.048(10.9)	PLSR	1st derivative
K ₂ O(g kg ⁻¹)	0.95	0.24(10.6)	PLSR	1st derivative
Na ₂ O(g kg ⁻¹)	0.79	0.08(11.9)	PLSR	absorbance
Moisture(%)	0.97	0.11(1.50)	PLSR	absorbance

^aNumbers in parentheses are coefficient of variation. ^bMCC: multiple correlation coefficient. ^cSEP: standard error of prediction. ^dPLSR: partial least square regression, MLR: multiple linear regression.

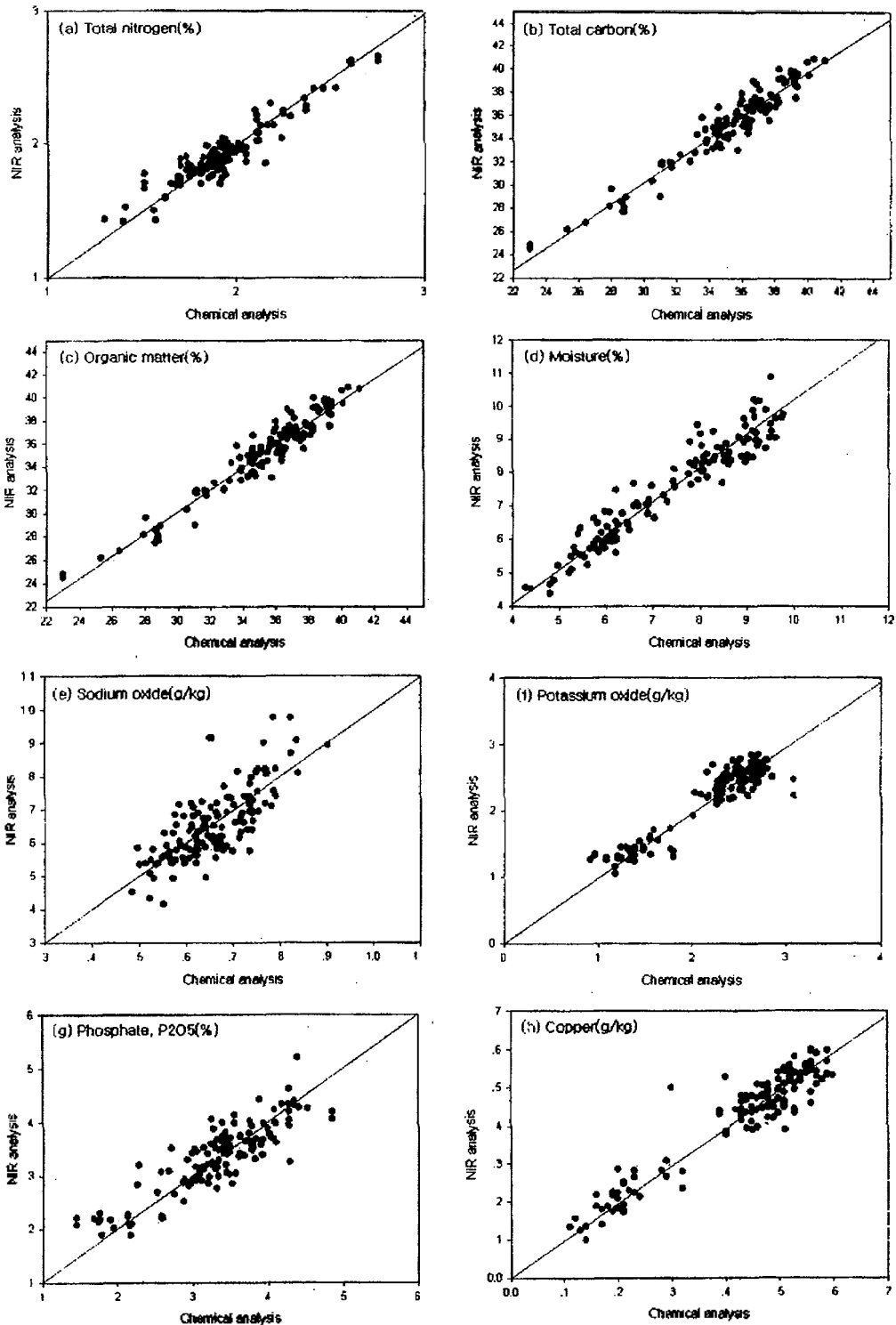


Fig. 2. Overall NIR calibration performance for compost analysis for compost analysis; (a) total nitrogen(%), (b) total carbon(%), (c) organic matter(%), (d) moisture(%), (e) sodium oxide(g kg⁻¹), (f) potassium oxide(g kg⁻¹), (g) phosphate, P₂O₅(%), (h) copper(g kg⁻¹).

릭스 계수를 나타낸다.

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}{n}} \quad (2)$$

여기서 d_i 는 근적외선 분광법에서 구해진 예측값, \bar{d} 는 기존 분석법에서 구해진 분석값, n 은 시료의 수를 나타낸다.

화학분석 자료와 스펙트럼 데이터를 MLR과 PLSR 모델을 사용하여 분석하여 중상관계수(식 3)와 SEP를 구하였다(Table 2).

$$R = \sqrt{1 - \frac{SEE^2 \cdot (n - k - 1)}{SD_{prop} \cdot (n - 1)}} \quad (3)$$

여기서 SEE 는 예측값의 표준오차, n 은 calibration set의 스펙트럼 수, k 는 선택된 파장(MLR)이나 인자(PLSR)의 수, SD_{prop} 는 성분분석 데이터의 표준편차를 나타낸다.

MCC는 스펙트럼 데이터를 이용하여 실제 화학분석 데이터를 가장 잘 예측하는 모델에서의 중상관계수를 나타내는 수치이고, SEP는 이렇게 구해진 모델을 이용하여 검증용 시료를 측정하였을 때의 예측오차를 나타낸다.

Table 2의 결과를 그림으로 나타내면 Fig. 2와 같다. 총 질소와 총 탄소, 수분, 그리고 유기물 함량 등은 검정곡선 작성에서 기존분석법과 비교하여 높은 상관관계를 보였고, SEP도 5% 이하였다. 이 결과는 이러한 성분들의 경우 근적외선 분광법이 기존의 분석법과 호환이 가능하다는 것을 말해주고 있다. 그러나 칼륨과 구리는 검정곡선 작성에서의 높은 상관관계에도 불구하고 실제 측정에서는 10% 이상의 오차를 보였는데, 이는 무기성분의 경우 PLSR 모델을 사용하여 검정곡선 작성시 높은 중상관계수 값을 구할 수 있었지만 실제측정에서는 미량성분을 예측하는데 있어서 큰 오차를 가지고 있었다. 그리고 유기물은 상관관계수 값은 낮았음에도 불구하고 높은 정확도를 보였는데, 이는 유기물 함량의 단위가 상대적으로 컸기 때문으로 생각된다. 피비에서 염분을 측정하기 위해 분석한 나트륨의 경우, 12% 정도의 오차를 보였는데 이는 분석에 사용한 시료의 성분범위가 0.5~0.9%로 제한되어 있기 때문으로 생각된다. 그리고 칼륨의 경우도 화학분석과의 오차가 약 11% 정도로 컸는데 이는 성분분포가 너무 편중(Fig. 2f)되었기 때문으로 판단되지만 이에 관해

확증할만한 데이터는 이 실험으로는 구하기 어려웠다.

본 연구를 통하여 근적외선 분광법이 피비의 분석에 있어서 유용함을 확인하였다. 유기물, 총 탄소, 총 질소, 그리고 수분의 함량 등은 비교적 정확하게 측정할 수 있었으나, 인산과 무기성분, 그리고 중금속 등의 측정에는 10% 이상의 오차가 발생하였다. 그러나 이를 보정하기 위한 노력이 진행된다면 근적외선 분광법은 분석의 신속성 및 분석비용의 절감¹⁸ 등에 있어서 기존의 분석법보다 뛰어나므로 현장에서의 품질관리에는 유용하게 사용할 수 있을 것으로 생각된다.

인용 문헌

1. 농촌진흥청 품질관리실태 평가를 위한 부산물 비료업체 판리기록 카드 1999.
2. 농협중앙회 부산물비료 생산업체 운용기준과 명부, 1998.
3. 농림부 비료관리법령 및 해설집, 1997.
4. 정이근 한국토양비료학회 유기성폐기물 비료화의 문제점과 대책 심포지엄, 1995; p 46.
5. 정광용 한국토양비료학회 유기성폐기물 비료화의 문제점과 대책 심포지엄, 1995; p 17.
6. Osborne, B. G.; Fearn, T. *Near Infrared Spectroscopy in food analysis*; Longman Scientific & Technical: New York, 1986; chp. 3.
7. 조래광 *식품과학(총설)*, 1987, 20(4), 4.
8. 오은경 *식품과학과 산업*, 1991, 24(4), 70.
9. Couillard, A.; Turgeon, A. J.; Weserhaus, M. O.; Shenk, J. S. *J. of Near Infrared Spectrosc.* 1996, 4, 201.
10. 조래광; 홍진환; 김현구; 박무현 *한국식품과학회지* 1990, 22(6), 675.
11. 조래광; 이정화; 이정환; 권영길 *한국농화학회지* 1994, 37(5), 349.
12. 조래광; 손미령; 안재진 *한국식품과학회지* 1991, 23(4), 447.
13. 中谷誠; 原田 靖生; 羽賀 清典; 長田 隆 *日本土壤肥料學雜誌* 1995, 66(2), 159.
14. 농업기술연구소 *토양화학분석법·토양·식물체·토양미생물*, 1988.
15. 김영일 *비료분석법 해설*, 1985.
16. Mark, H. *Advances in Near-Infrared measurements*; Patonay, G., Ed.; JAI press: London, England, 1993; p 55.
17. Galactic Industries Corporation *PLSplus/IQ user's guide for GRAMS32 and GRAMS386*; 1996; p 35.
18. Isaksson, T.; Hildrum, K. I. *Near Infra-red Spectroscopy, Bridging the gap between data analysis and application*; Ellis Horwood: London, England, 1992; p 299.