

## 근적외선 분광법을 이용한 돈분뇨 액비 성분분석기 개발을 위한 기초 연구

최동윤 ·곽정훈 ·박치호 ·정광화 ·김재환 ·송준익 ·유용희 ·정만순 ·양창범\*

농촌진흥청 축산과학원

### Basic Study on the Development of Analytical Instrument for Liquid Pig Manure Component Using Near Infra-Red Spectroscopy

Choi, D. Y., Kwag, J. H., Park, C. H., Jeong, K. H., Kim, J. H., Song, J. I.,  
Yoo, Y. H., Chung, M. S. and Yang, C. B.\*

National Institute of Animal Science, R.D.A., Suwon, 441-350, Korea

#### Summary

This study was conducted to measure Nitrogen(N), Phosphate( $P_2O_5$ ), Potassium ( $K_2O$ ), Organic matter(OM) and Moisture content of liquid pig manure by Near Infrared Spectroscopy(NIRS) and to develop an alternative and analytical instrument which are used for measurement of N,  $P_2O_5$ ,  $K_2O$ , OM, and Moisture contents for liquid pig manure. The liquid pig manure sample's transmittance spectra were measured with a NIRS in the wavelength range of 400 to 2,500 nm. Multiple linear regression and partial least square regression were used for calibrations. The correlation coefficient(RSQ) and standard error of calibration(SEC) obtained for nitrogen were 0.9190 and 2.1649, respectively. The RSQ for phosphate, potassium, organic matter and moisture contents were 0.9749, 0.5046, 0.9883 and 0.9777, and the SEC were 0.5019, 1.9252, 0.1180 and 0.0789, respectively. These results are indications of the rapid determination of components of liquid pig manure through the NIR analysis. The simple analytical instrument for liquid pig manure consisted of a tungsten halogen lamp for light source, a sample holder, a quartz cell, a SM 301 spectrometer for spectrum analyzer, a power supply, an electronics, a computer and a software. Results showed that the simple analytical instrument that was developed can approximately predict the phosphate, organic matter and moisture content of the liquid pig manure when compared to the analysis taken by NIRS. The low predictability value of potassium however, needs further investigation. Generally, the experiment proved that the simple analytical instrument was reliable, feasible and practical for analyzing liquid pig manure.

**(Key words :** Livestock, Liquid manure, Analyzer, NIRS)

---

\* National Veterinary Research Quarantine Service

Corresponding author : Choi, D. Y. Animal Environment and Systems Division, National Institute of Animal Science, R.D.A. 564 Omokchundong, Suwon, Korea.

Tel : 031-290-1715, E-mail : cdy5760@rda.go.kr

## 서 론

우리나라에서 사육되고 있는 가축으로부터 배출되는 분뇨는 142천톤/일 정도이며 이중 6%를 액비로 처리하고 있는 것으로 추정된다(환경부, 2003). 가축분뇨 액비는 속효성인 비료효과를 얻을 수 있어 작물의 양분 공급원으로 이용될 뿐 아니라 토양을 물리·화학적으로 개선하는 효과가 있다. 또한 처리시 노력시간, 처리비용이 퇴비화 처리방법에 비해 유리한 면이 있다. 그러나 액비는 많은 양의 비료성분을 함유하고 있어 농경지에 과다하게 사용할 경우, 작물피해(도복, 도열병 등) 및 토양오염을 유발하기 때문에 살포전에 반드시 액비의 성분을 정확히 파악하여 최적량을 시용해야 할 필요가 있다(농촌진흥청, 2002). 현재 가축분뇨 액비의 성분 분석은 실험실에서 습식분석법(Wet chemistry)에 의해서 이루어지고 있으며, 이 습식 분석법은 많은 시간과 비용이 소요된다. 따라서 가축분뇨 액비의 비료성분을 단시간내에 신속하고 정확하게 분석할 수 있는 방법이 요구되고 있으며 그 중 한가지 방법으로 비파괴분석법인 근적외선분광법(Near Infrared Spectroscopy; NIRS)을 이용한 성분분석 가능성이 모색되고 있다. 근적외선은 가시광선과 중적외선 사이에 존재하는 빛으로 400~2,500nm 사이에 존재하고 있으며, 가시자외선의 흡수가 주로 외곽전자에 의해 일어나는데 비하여, 적외선의 흡수는 분자진동에 의해 일어나는 것이 큰 차이점으로, 결국 가시광선보다는 흡수도가 높고 IR보다는 흡수도가 낮다는 특징이 있다. 근적외선분광법은 1960년대초 미국 농무성의 Karl Norris에 의해 농업분야에서 처음으로 실용화였고(Burns와 Ciurczak, 1997), 그 응용범위가 점차 확대되어 농업, 식품 및 사료분야 뿐만 아니라 화학, 생화학, 화장품, 의학, 석유화학, 제약, 고분자, 제지 및 섬유 분야까지 널리 보급되어 그 진가를 발휘하고

있다. 근적외선분광법은 정량 및 정성분석에 모두 사용할 수 있는데, 정량분석은 비어의 법칙을 사용하여 측정시료의 투과도 및 반사도를 가지고 선형방정식을 얻어 사용하게 되는데 시료를 수집하고 선택하여 시료에 조사된 빛의 산란효과를 보정한 후 회귀분석을 실시하여 검량선을 유도해 내고 이를 검증한 후에 적용을 하면 된다. 근적외선은 절대 정량분석법이 아니고 상대 정량분석법이며 화학량 뿐만 아니라 일반적인 물리량도 측정할 수 있다. 또한 근적외선을 이용한 시료분석은 비파괴분석, 신속한 분석, 전처리하지 않고 분석, 다성분 동시분석이 가능하고 고도의 정확도를 확보할 수 있다는 장점이 있다. 따라서 본 시험은 근적외선분광법을 이용한 돈분뇨 액비의 성분분석 가능성을 구명하고, 이를 활용한 분석기 개발의 기초기술을 확립할 목적으로 수행하였다.

## 재료 및 방법

근적외선분광법을 이용한 돈분뇨 액비의 비료성분(질소, 인산, 칼리), 수분 및 유기물의 분석 가능성과 분석기기 개발을 목적으로 2003년부터 2004년까지 2년간 축산과학원 가축분뇨자원화 연구실에서 수행하였다.

### 1. 공시재료

축산과학원 비육돈사의 돈슬러리 566점을 채취하여 분석용 시료로 사용하였으며, 근적외선분광분석기(Near InfraRed Spectrophotometer : FOSS社, Model 6500)를 이용하여 동일시료에 대한 스펙트럼을 수집하였다.

### 2. 분석항목 및 방법

#### 가. 수분 및 유기물 함량

돈분뇨 액비의 수분과 유기물 함량은 표준

사료성분분석법(1996)에 의해 측정하였다. 수분함량은 채취한 시료를 건조되기 전에 무게를 잰 항량병에 10ml정도 취하여 80℃ 건조기(dry oven)에서 10~16시간 또는 105℃에서 5시간 정도 건조시켜 데시케이터에 옮겨 30분간 식힌 후 평량하여 건조 전후의 무게를 측정하였다. 유기물함량은 수분함량을 측정한 시료를 전열판에서 연기가 나지 않을 때까지 태운 후 550℃ 전기회화로에서 2시간 정도 회화시키고, 데시케이터에 옮겨 30분간 식힌 후 평량하여 원래 시료무게에 대해 건조시료 무게에서 무기물(회분)의 무게를 빼고의 백분율을 유기물 함량으로 측정하였다.

#### 나. 비료성분

돈분뇨 액비의 비료성분인 질소, 인산, 칼리의 분석은 농촌진흥청 농사시험연구조사기준(1995)의 비료성분 분석방법에 준하였다.

#### 다. NIR 스펙트럼 수집

돈분뇨 액비의 수분, 유기물 및 비료성분(질소, 인산, 칼리)의 습식분석법에 이용된 동일시료를 대상으로 근적외선분광분석기를 이용하여, 400~2,500nm 범위에서 매 2nm의 간격으로 투과도를 측정한 후 검량식 유도를 위해서 흡광도로 변환시켜 수집하였다.

#### 라. 검량식 작성과 검증

검량식 작성 알고리즘은 시료의 스펙트럼에서 물리적 성질에 의한 오차를 보정하기 위해 SNV and Detrend를 이용하였고, 검량식은 부분최소제곱법(Partial Least Square)을 이용하여 분석하였다. 또한 통계적 처리는 WINISI(FOSS Systems) 버전 1.50을 이용하였다. 작성된 검량식의 평가는 결정계수( $R^2$ , Coefficient of multiple correlation), SEC(Standard Error of Calibration), SECV(Standard Error of Cross Validation)가 이용되었으며, 예측된 값들에 대한 정확도는 SEP(Standard Error of Prediction)으로 나타내었다.

#### 결과 및 고찰

##### 1. 돈분뇨 액비의 성분분석

돈분뇨 액비의 비료성분인 질소, 인, 칼리 및 수분, 유기물함량을 측정하기 위하여 총 566개의 시료를 채취하여 공정시험법으로 습식분석한 결과, 질소성분은 48~4,480mg/l로 평균 1,555mg/l였으며, 인산은 14~1,226mg/l로 평균 302mg/l, 칼리 18~1,735mg/l로 평균 240mg/l, 수분함량은 97.1~99.9%로 평균 98.8%, 유기물함량은 0.03~1.75%로 평균 0.53%를 나타내었다(Table 1). 습식분석과 근적외선 스펙트럼에 의해 분석된 시료의 이화학적 특성

Table 1. Chemical component of liquid pig manure for calibration

Components	Range	Average
Total nitrogen (mg/l)	48 ~ 4,480	1,555
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg/l)	14 ~ 1,226	302
K <sub>2</sub> O (mg/l)	18 ~ 1,735	240
Moisture (%)	97.1 ~ 99.9	98.8
Organic matter (%)	0.03 ~ 1.75	0.53

은 그 함량범위가 넓고 고른 분포를 나타내었다.

2. 돈분뇨 액비의 NIR 스펙트럼 분석

근적외선 분광분석기에 의해 얻은 돈분뇨 액비의 raw spectrum은 Fig. 1과 같은 결과를 보였다. Raw spectrum은 일반적으로 시료에 조사된 빛의 산란효과와 시료의 입도, 결합도, 밀도 등 물리적 요소들에 의해 base line의 변동이 있으므로 회귀분석의 변수를 줄이고 안정된 calibration curve를 작성하기 위하여 spectrum을 수학적으로 처리하였다. 또한 근적외선은 2,100nm 이상에서 빛의 산란효과

로 인하여 spectrum이 들뜨는 경향이 있으므로 이를 보정하기 위한 scatter correction은 대부분 SNV(Standard Normal Variate transformation) & detrend 처리를 하는 것이 RSQ ( $R^2$ , Coefficient of multiple correlation) 값을 높게 나타나게 한다(Martens과 Naes, 1989). 돈분뇨 액비의 검량식 작성을 위한 회귀분석 방법(Regression method)으로 다중회귀분석방법인 Partial Least Square Regression(PLSR, 부분최소제곱법), Principle Component Analysis (PCA, 주성분분석법) 및 Multiple Liner Regression (MLR, 다중선형회귀법) 등을 적용해 본 결과, PLS법이 가장 Standard Error of Calbration(SEC)이 적고 RSQ 값이 큰 검량식

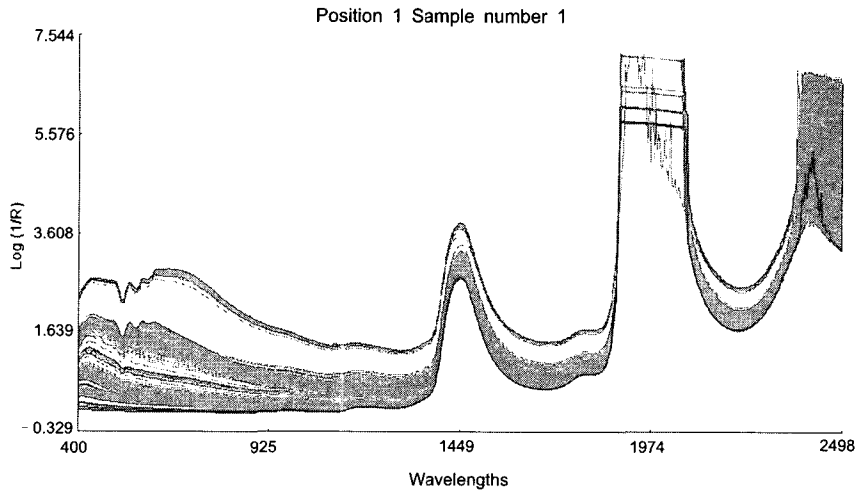


Fig. 1. Raw NIR spectrum of various liquid pig manure.

Table 2. Results of calibration and validation by PLSR

Component	SEC*	RSQ*	SECV*	SEP*
N	2.1649	0.9190	2.7104	3.5235
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.5019	0.9749	0.7011	0.9114
K <sub>2</sub> O	1.9252	0.5046	2.0225	2.6292
Moisture	0.1180	0.9883	0.1584	0.2060
OM	0.0789	0.9777	0.1030	0.1339

\* SEC : Standard Error of Calibration, RSQ :  $r^2$ , R, Coefficient of determination, SECV : Standard Error of Cross Validation, SEP : Standard Error of Prediction.

을 나타냈다.

돈분뇨 액비의 구성성분중 95% 이상을 차지하는 수분은 RSQ 값이 0.9883, SEC는 0.1180%로 매우 신뢰성 있는 결과를 얻었으며, 유기물 함량은 각각 0.9777, 0.0789%를 나타내 수분과 비슷한 결과를 나타내었다. 돈분뇨 액비내 비료성분인 질소, 인산 및 칼리의 RSQ 값은 각각 0.9190, 0.9749, 0.5046 이었으며, SEC는 각각 2.1649, 0.5019, 1.9252 로 나타나 질소와 인산에서 비교적 안정된 calibration curve를 얻을 수 있었으나 칼리는 상관성이 낮은 경향을 나타내었다(Table 2). 따라서 칼리에 대한 보다 안정된 calibration curve를 얻기 위해서는 더 많은 분석시료의 sample size를 확보하여 정확도를 더 높여야

할 것으로 사료된다.

### 3. 돈분뇨 액비 성분분석기 개발

#### 가. 액비성분 분석프로그램

돈분뇨 액비에 포함된 질소, 인산, 칼리, 수분 및 유기물 함량을 실시간으로 분석하고 가상의 액비 성분량을 자동 계산할 수 있는 알고리즘을 도입한 액비분석 프로그램을 개발하였다(Fig. 2). 분석 프로그램에 이용된 소프트웨어는 LabVIEW program을 이용하였으며, 근적외선 영역에서의 액비성분 분석 Algorithm이 포함된 소프트웨어 모듈이다. 본 프로그램은 기존의 장비를 대체할 수 있는

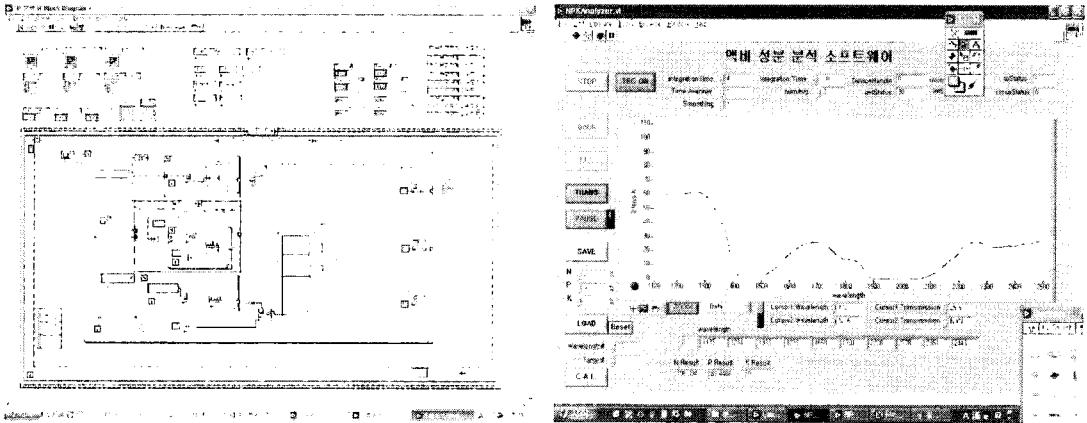


Fig. 2. The analysis program for liquid pig manure.

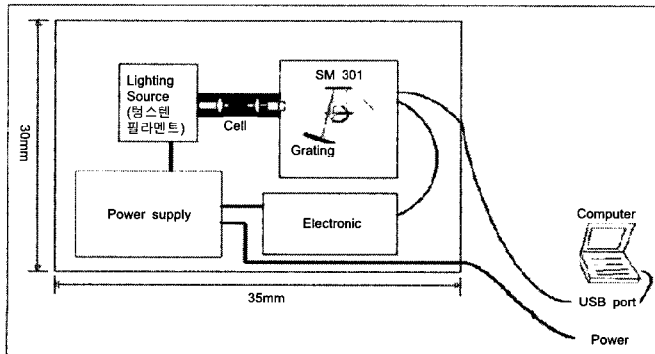


Fig. 3. Scheme of analyzer system for liquid pig manure.

측정 정밀도 보정이 가능한 다양한 Correlation 함수를 도입하여 편리한 데이터 저장 및 보존 기능을 구현하고 향후 액비분석 시스템에 적용 가능하도록 하드웨어와 인터페이싱할 수 있는 모듈을 구성하였다. 분석 프로그램의 구동 순서는 장비 실행(Run) → 실시간으로 분광 분포그래프가 나타남. → 장비 초기화(Initialize) → 자동으로 빛이 없는 상태의 Dark 측정(Shutter Closing) → 기준 광원에 대한 Reference 측정(Shutter Open) → 액비를 통과한 후 분광 분포그래프를 출력하는 것이다.

나. 돈분뇨 액비 성분분석기 시작기 설계 및 제작

돈분뇨 액비 성분분석기는 근적외선을 받아들여 실시간으로 액비성분의 흡수율을 측정하는 광검출장치(NIR Spectrometer), 근적외선 Light Source로부터 나오는 빛을 반사시키는 반사경, 액비성분 분석용 시료를 넣어 측정하는 Cell Mount, 400~2,500nm 대역의 가시광선-근적외선을 방출하는 Tungsten halogen lamp, NIR Spectrometer와 Tungsten halogen lamp로 전압을 입력시켜 주는 Power Supply Module 및 전체를 Black Anodizing한 외형으로 구성하였다.

NIR 광원으로는 400nm~2,500nm 대역을 기준 광원으로 하는 텅스텐 할로젠 램프 사용하였고(Fig. 4), 돈분뇨 액비의 시료 테스트를

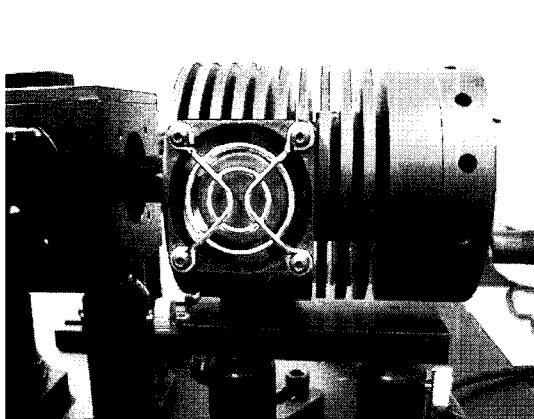


Fig. 4. Tungsten halogen lamp.

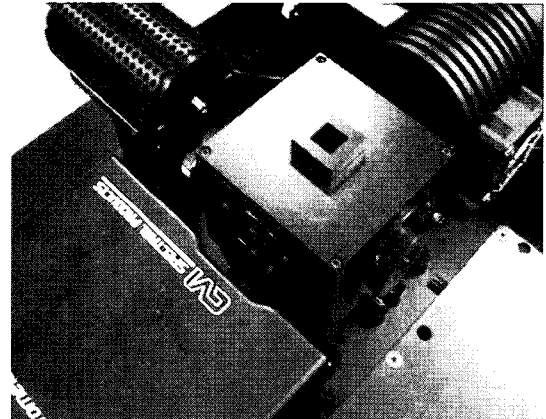


Fig. 5. Sample Holder.

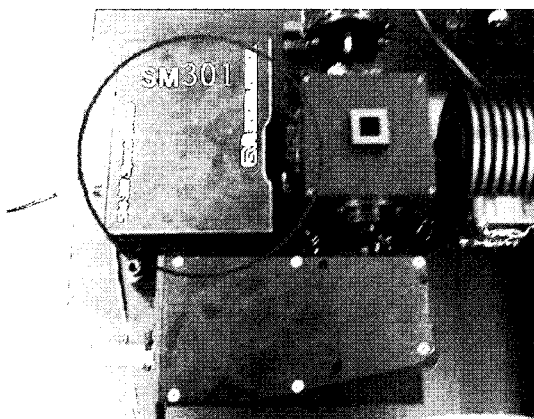


Fig. 6. Spectrum Analyzer.

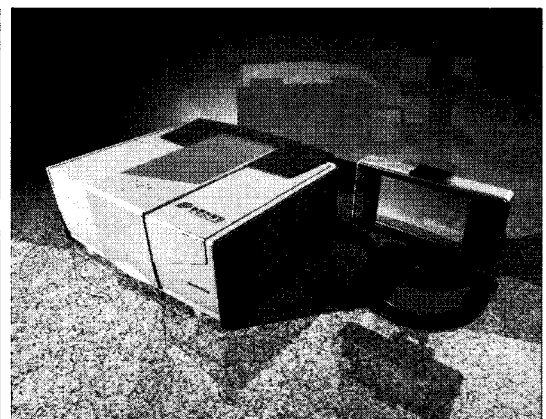


Fig. 7. Liquid manure analyzer.

위한 Cell mount는 Quartz Cell로 제작하였다 (Fig. 5). NIR을 이용한 돈분뇨 액비의 스펙트럼에 대한 실시간 흡광도를 측정하기 위해 최적의 Optical Detector Solution 조건을 가진 SM301을 사용하였다(Fig. 6).

## 적 요

본 시험은 근적외선분광법을 이용한 돈분뇨 액비의 질소, 인산, 칼리, 수분 및 유기물의 분석 가능성을 구명하고, 이를 활용한 분석기의 개발을 목적으로 수행하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. 돈분뇨 액비시료는 400~2,500nm 대역의 근적외선을 시료에 투과하여 측정하였으며, 동일시료에 대한 습식분석 결과, N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, 수분 및 유기물 함량은 각각 1,555mg/l, 302mg/l, 240mg/l, 98.8%, 0.53%로 조사되었다.
2. 근적외선 분광광도법을 이용한 분석에서 N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, 수분 및 유기물에 대한 RSQ (r<sup>2</sup>, R, Coefficient of determination)는 각각 0.9190, 0.9749, 0.5046, 0.9883 및 0.9777이었고 SEC(Standard Error of Calibration)는 2.1649, 0.5019, 1.9252, 0.1180 및 0.0789였다.
3. 액비에 대한 이화학적 습식분석과 NIR 흡수스펙트럼 측정결과를 비교·분석하여 돈분뇨 액비에 포함된 질소, 인산, 칼리, 수분 및 유기물 함량을 실시간으로 분석하고 액비 성분량을 자동 계산할 수 있는 알고리즘을 도입한 액비분석 프로그램을 작성하였다.
4. 액비 성분분석 시작기는 근적외선(NIR : Near InfraRed)을 받아들여 실시간으로 액비 성분의 흡수율을 측정하는 광검출장치(NIR Spectrometer), 근적외선 Light Source로부터 나오는 빛을 반사시키는 반사경, 액비성분 분석용 시료를 넣어 측정하는 Cell Mount, 400~2,500nm 대역의 가시광선-근적외선을 방출하는 Tungsten halogen lamp, NIR Spec-

trometer와 Tungsten halogen lamp로 전압을 입력시켜 주는 Power Supply Module 및 전체를 Black Anodizing한 외형으로 구성되었다.

5. 실험결과, 칼리를 제외한 액비내 모든 성분이 광을 흡수하는 강도는 성분의 농도에 비례하였으며 원시 스펙트럼의 중첩 제거 및 빛의 산란보정을 통해 액비의 질소, 인산성분, 수분 및 유기물 함량을 측정하는데 효과적으로 이용할 수 있을 것으로 사료되며, 분광분석법을 이용한 액비성분 분석기 개발이 완료되면 현장에서 신속하고 정확한 분석이 가능할 것으로 판단된다.

## 인 용 문 헌

1. A.O.A.C. 1990. Official Method of Analysis. 15th ed. Association of Official Analytical Chemists. Washington, D. C.
2. Barns, R. J., Dhanoa, M. S. and Lister, S. J. 1989. Correction to the description standard normal variate(SNV) and de-trend (DT) transformation in practical spectroscopy with applications in food and beverage analysis. Appl. Spectrosc. 43:772.
3. Burns, D. A. and Ciurczak, E. W. 1997. Handbook of Near-Infrared Analysis, 1-4.
4. Dryden, G. McL. 2003. Near Infrared Reflectance Spectroscopy: Application in Deer Nutrition. Rural Industries Research and Development Corporation.
5. Martens, H. and Naes, T. 1989. Multivariate calibration by data compression. In: Near-infrared Technology in the Agricultural and Food Industries. Willams, P. and Norris, K. H. (eds.). American Association of Cereal Chemists, USA.
6. Norris, K. H. and Ben-Gera, I. 1968. Direct Spectrophotometric Determination of Fat and Moisture in Meat Products. J. Food

- Sci., 33, 64-67.
7. Park, R. S., Agnew, R. E., Gorden, F. J. and Steen, R. W. J. 1998. The use of near infrared reflectance spectroscopy(NIRS) on undried samples of grass silage to predict chemical composition and digestibility parameters. *Animal Feed Science and Technology* 72: pp 155-167.
  8. 고한중. 2004. 축분퇴비 품질평가를 위한 NIRS 분석법 적용 및 액비유래 악취, 질산태질소의 오염원 구명에 관한 연구. 서울대학교 대학원, 농학박사학위논문.
  9. 농촌진흥청. 1989. 농사시험연구조사기준.
  10. 농촌진흥청. 2002. 가축분뇨 액비이용 기술.
  11. 박형수. 2004. 근적외선 분광법(NIRS)을 이용한 옥수수 사일리지의 발효품질 및 사료가치 평가. 서울대학교 대학원, 농학박사학위논문.
  12. 포스코리아. 2004. 근적외선 분광분석기(NIRS) 및 일반성분분석기 세미나.
  13. 환경부. 2003. 오수·분뇨 및 축산폐수 처리 통계.