

근적외선 분광법에 의한 춘계 파종 사초의 성분추정

이 효 원

Prediction on the Quality of Forage Crop Seeded in Spring by Near Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS)

Hyo Won Lee

ABSTRACT

This study was conducted to find out an alternative way of rapid and accurate analysis of forage quality. Near Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS) was used to evaluate the possibility of forage analysis. 175 samples consisted of Italian ryegrass, whole crop barley and pea seeded spring in 2009 were collected. The samples were analyzed for moisture, crude protein (CP), crude ash (CA), acid detergent fiber (ADF), and neutral detergent fiber (NDF), and also scanned using NIRSystem with wavelength from 400~2,500 nm. Multiple linear regression was used with wet analysis data for developing the calibration model and validated unknown samples. The important index in this experiment were SEC, SEP. The r^2 value for moisture, CP, CA, ADF, and NDF in calibration set was 0.65, 0.97, 0.93, 0.99, and 0.97 and also was 0.15, 0.94, 0.96, 0.98 and 0.98 in validation set, respectively. The results of this experiment indicates that NIRS was reliable analytical method to assess forage quality for CP, CA ADF and NDF except moisture content in forage when proper samples incorporated into the equation development.

(Key words : Forage, NIRS, CP, CA, ADF, NDF, R^2 , SEP, SEC)

I. 서 론

한국 축산업이 가지고 있는 문제점 중의 하나는 볏짚과 농후사료 위주의 사양방식을 채택한 결과 전체 조사료의 52%가 볏짚과 같은 저질 조사료로 충당되고 있다는 점이다. 이러한 문제를 해결하기 위한 노력으로 정부는 답리작을 이용한 총체보리 재배면적을 '07년 164천 ha에서 '09년 241천 ha로 48% 확장시켰다. 이는 할당관세량을 '07년 817천 톤에서 '09년 682천 톤으로 저감시키는 효과를 가져왔다(신, 2010).

생산량의 증가와 상반되게 총체보리를 중심

으로 한 답리작 이용은 몇 가지 문제점을 야기하고 있다. 첫째는 품질의 안전성에 관한 문제이고, 둘째는 수요처와 공급처의 괴리에 따른 수송비 과다 현상이다. 이후, 품질의 안전성을 유지하기 위한 방안으로 마련된 것이 총체보리의 등급을 설정하는 것이다. 총체보리를 비롯한 각종 조사료는 그 성장단계나 종류 그리고 생산자에 따라서 그 질의 변화가 커서 유통조사료의 가격관정에 어려움을 겪고 있고, 단지 중량만으로 거래가 이루어지고 있다. 그 결과, 품질의 변이가 커서 사용자의 불만이 높은 것이 현실이다.

한국방송통신대학교 자연과학대학 농학과 (Dept. of Agricultural Science, Korea National Open Univ. Jongno-gu, Seoul, 110-791, Korea)

Corresponding author : Hyo Won Lee, Dept. of Agricultural Science, Korea National Open Univ. Jongno-gu, Seoul, 110-791, Korea, Tel: +82-02-3668-4634, Fax: +82-02-3668-4630, E-mail: hyowon@knou.ac.kr

일본의 경우 총체보리보다 총체벼에 더 많은 연구를 하고 있으며, 화학분석보다는 소화율에 근거한 TDN을 이용하는 것이 필요하다고 주장한다. 화학분석법으로는 근적외분석법의 활용이 고안되고 있다(野中, 2010). 한국에서도 청예 및 총체로 이용되는 사료작물을 근적외선 분광법으로 추정하는 분석 방법이 조사료의 성분 평가에 효과적이었음을 밝힌 바 있다(박 등, 2004).

근적외선분광법(NIRS, Near Infrared Reflectance Spectroscopy)은 노력을 줄이고 신속하게 시료를 분석할 수 있는 방법으로 알려져 있으며, 미국의 경우, 위스콘신주 사초시료의 80%, 전 미국 사초분석의 70%가 이 방법에 의해 분석된다(Kurt, 1999). 유기물의 관능기인 O-H, N-H, C-H 등에 기준하여 신축진동, 변각진동 등 광에너지 흡수에 따른 각 분자간의 진동에너지 변화 스펙트럼을 관찰하고, 이를 고찰하여 유기물질의 성분을 분석(김, 1996)하는 원리이다. 근적외선 분광법은 1960년대부터 컴퓨터 산업의 발전과 더불어 근적외선 스펙트럼의 해석이 가능해지면서 발전하기 시작하였고, 현재는 농산물뿐만 아니라 식품, 제약, 섬유와 화학 등에서 널리 이용되고 있다(김과 Barton, 1994). Norris 등(1976)은 NIRS를 북방형 및 남방형 다년생 사초의 사료가치 평가에 신속, 정확, 정밀하며, 비파괴적인 방법으로 효율적인 이용이 가능하다고 하였다. 또한 이 방법으로 화이트 클로버의 화학적 조성분석이 수행된 바 있다(Bernado, 1997).

사초의 성분 추정을 위한 근적외선 분광법은 우리나라에서 이 등(1996)에 의해 이탈리아 라이그래스를 재료로 연구되었는데, ADF와 NDF의 RSQ 값이 0.97로 성공적으로 성분추정이 가능한 것으로 입증된 바 있다. 그 후 이와 박(2001)은 벧질의 CP, CF, NDF 그리고 ADF에 대한 검량식을 작성하고, 이의 실용성 여부를 보고하였다. 사일리지용 옥수수에서 근적외선 분광법의 이용 가능성을 타진하여, 사일리지용

옥수수 196점으로 DM, NDF, ADF, ADL 및 CP에서 RSQ의 값이 0.84, 0.94, 0.91, 0.87 그리고 0.95가 되었다고 발표하였다(박 등, 2006). TMR 사료 분석에서도 이 방법의 유용성이 검증되었는데, RSQ 값은 조단백질 0.84, 조지방 0.94, TDN 0.94이라 보고하였다(이 등, 2003). 기타로 퇴비(고 등, 2001), 음식물 쓰레기 퇴비(이와 길, 2005) 등에 대한 연구결과도 보고된 바 있다. 그리고 이 등(2009)은 근적외선 분광분석법을 이용한 청예사초의 사료가치 평가를 하고, 이의 효용성을 증명하였다. 그러나 봄에 파종한 청예·총체사료를 대상으로 한 성분추정에 NIRS를 적용한 연구는 거의 없는 상황이다.

따라서 본 연구에서는 우리나라에서 봄에 파종하여 수확한 각종 사초를 수집하고, 이를 분석하여 근적외선 분광법에 의한 사료가치 추정 가능성 검토하고자 한다.

II. 재료 및 방법

1. 분석시료의 수집·조제

본 실험에 사용된 시료는 2009년 봄에 파종된 것으로 총 175점이었다. 같은 해에 수확한 이탈리아 라이그래스(줄기 36점, 이삭 12점)와 보리(줄기 36점, 이삭 36점), 청미완두 19점, 보리 36점(줄기+이삭)으로 구성되었다. 이들 시료 175점 전체를 검량식 작성에 이용하였으며, 검증용 시료는 이탈리아 라이그래스(줄기 6점, 이삭 2점), 보리(줄기 6점, 이삭 6점), 청미완두 3점, 보리 4점(줄기+이삭)을 합하여 총 27점이 사용되었다.

시료는 대형오븐에 넣어 65°C에서 72시간 건조한 후 건물을 구하고, 이를 분쇄하여 화학분석의 재료로 이용하였다. 시료를 건조한 후에 냉각시킨 후 1 mm 체에 걸러질 수 있도록 사이클론 분쇄기에 분쇄하였다. 회분은 550°C에서 6시간 동안 회화하여 구하였다. 수분, CP,

CA, ADF, NDF는 AOAC (1995) 방법에 따라 분석하였다.

2. 검량식 작성 및 검증을 위한 파장의 수집

분쇄된 시료는 가로 6.4 cm, 세로 5.1 cm인 각형 시료 컵에 충전하여 파장을 측정하였다. 이 때 이용한 근적외선 분광기(Near Infrared Spectroscopy)는 NIRSystems 6500 모델이며, 400~2,500 nm 사이의 파장에서 2 nm 간격으로 반사도를 측정한 자료를 수집하였다.

총 175점의 시료를 이용 검량식 작성에 이용하였고 별도로 27점의 시료를 작성된 시료의 정확도를 판정할 검증용으로 사용하였다. 유도된 검량식의 정확도는 다중상관계수(multiple correlation coefficient, R^2), 검량식 표준오차(standard error of calibration, SEC), 예측표준오차(standard error of prediction, SEP) 등으로 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 근적외선 분광기를 이용하여 시료에 근적외선을 조사한 후, 흡광도로 변화시킨(log 1/R : absorbance) 175점 시료의 평균 스펙트럼과 표준편차를 나타낸 것이다. 재료 및 방법에서 설명한 바와 같이 봄에 파종한 사료작물의 특성으로 다른 완두와 보리와의 혼파, 이탈리아 안 라이그래스와 완두의 혼파가 이루어졌다. 이들의 줄기, 이삭 등이 포함된 것으로 이 등(2009)이 보고한 사일리지용 옥수수, 귀리, 호밀 등에서 얻은 파장과는 다른 파장형태를 나타내고 있다. 본 실험의 결과, 1,449 nm 파장과 1,974 nm 대역에서 피크를 나타내고 있다. 이것은 이 등(2003)의 결과와는 차이를 보이는 것으로, 이 대역의 편차는 성분의 변이와 관련이 있는 것으로 생각된다. 또한, 본 실험의 결과는 음식물 쓰레기 퇴비와 같은 변이가 큰 시료의 결과와도 다른 패턴을 보였다(이와 같,

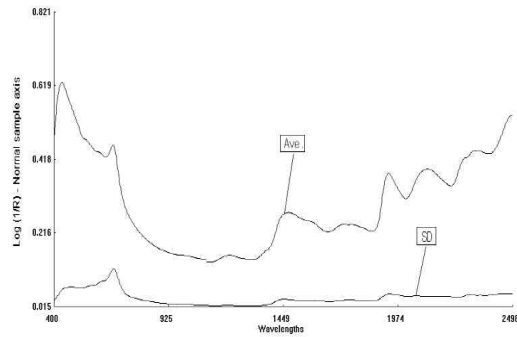


Fig. 1. Average NIR spectrum of all samples (upper) and standard deviation (lower line) (nm).

2005).

근적외선 배역대 내에서의 흡수 스펙트럼을 보면 사료가치 평가에서 가장 중요한 C-H 결합 유기물의 흡수는 1,204, 1,726, 2,112 및 2,344 nm 근처에서 이루어지고, 시료의 수분함량과 관련이 있는 O-H 결합의 흡수는 1,427과 1,932 근처에서, 단백질은 2,150 nm 영역이 가장 근접한 파장대역이라고 보고되었다(Murray, 1986).

이와 같은 파장은 여러 정보가 중첩된 것으로 각 성분에 대한 파장대역의 지정은 쉽지 않으나 동시에 다섯 성분을 측정이 가능하다는 특성이 있어 성분분석의 중요한 정보로 이용될 수 있을 것이다.

검량식 시료의 수분은 3.5~11.1%, 표준편차는 1.61이었다. 모든 시료의 화학분석치는 변이가 커서 조단백질의 경우 3.85~27.27%, 조회분의 경우 4.7~32.6%로 나타났다. 이 중 변이가 가장 큰 것은 NDF로 표준편차 11.0이었다. 이와 같은 결과는 시료 자체가 가지고 있는 화학적 다양성을 말해주는 것으로 성숙도와 종류가 다르기 때문에 생긴 결과로 사료된다.

검증용 시료에서의 결과는 검량식 시료와 유사하였다. 수분의 경우, 4.8%~11.29%, SD는 1.55이었다. 시료 중 편차가 가장 큰 것은 ADF로 최저 15.57%에서 45.84% 사이의 값을 나타내었고, 표준편차는 10.57이었다. 이와 같은 검

Table 1. Chemical composition of various sample for calibration and validation

	Calibration Set			Validation Set		
	Range	Mean	SD	Range	Mean	SD
Moisture	3.50~11.10	7.16	1.61	4.80~11.29	8.33	1.55
CP	3.85~28.27	9.85	5.92	4.09~23.36	8.84	5.08
CA	4.70~32.60	8.98	3.14	4.20~12.19	7.93	2.57
ADF	14.79~50.03	32.93	9.58	15.75~45.84	32.08	10.57
NDF	26.43~70.94	55.11	11.01	37.91~67.00	53.95	9.75

※ CP = crude protein, CA = crude ash, ADF = acid detergent fiber, NDF = neutral detergent fiber.

량 및 검증시료의 큰 변이는 이 등(2009)이 앞서 발표했던 검량식 작성시료 중 SD 6.52와 검증식의 SD 8.77보다 더 큰 변이를 나타낸 것으로 본 실험에 사용된 시료의 특성을 잘 나타낸 결과라 할 수 있다.

Table 2는 검량식과 검증식의 검량 표준오차 (SEC)와 다중상관계수 (r^2), 예측표준오차 (SEP)를 나타낸 것이다. 표준오차는 그 수치가 적을 수록, 그리고 다중상관계수는 1에 가까울수록 검량식이 정확함을 의미한다 (Marten 등, 1989). 본 실험의 결과는 ADF 및 NDF에서의 표준편차가 비교적 크며 (1.16, 1.79), r^2 은 수분에서 가장 낮았고, 그 외에 조단백질, 조회분, NDF, ADF는 만족할만한 수준 (0.9이상)이었다. 특히 ADF에서 r^2 값은 0.98로 고도의 상관이 있음을 나타내고 있다. 또한 검증식을 미지시료의 대상으로 분석한 예상 결과가 검증결과인데, 검량식에서 0.65의 r^2 를 나타내었던 수분의 경우, 검증결과에서도 0.15를 나타내어 NIR에 의한 순계과중 조사료의 수분 분석 추정에는 적합하

지 않음을 말해준다. r^2 을 높이기 위해서는 보다 많은 시료를 수집 분석하여 강고한 검량식을 만들어야 할 것으로 보인다.

이 결과는 r^2 값이 0.45를 보인 Valiente 등 (2004)과 같은 결과로 수분측정에서의 비정확성을 재검증한 것이다. 徐 등 (2007)은 단백질, 유기세포벽, 저소화유기물 등에서 0.90 이상의 r^2 값을 관찰하여 본 연구와 유사한 결과를 발표한 바 있다.

한편 고 (2004)는 퇴비 분석시 질소의 r^2 값이 0.93을 나타내었고, 이와 길은 (2005)에서는 0.94를 또 다른 연구에서는 질소에서 0.93을 나타내어, 본 실험보다 월등히 높은 값을 제시하고 있다. 본 연구와 다른 연구자들과의 차이는 시료나 검량식 작성에 사용된 회귀식 (MPLS, PLS, PCA)에서 유래된 것으로, 이를 재적용하거나 보다 많은 검량시료를 적용하여 그 정확도를 높여야 할 것으로 사료된다. 검량시료를 이용하여 만든 회귀식을 검증자료에 적용시켰을 때, 두 변수간의 관계를 그림으로 나타낸

Table 2. The calibration and validation statistics for the prediction value of various sample

	Calibration				Validation	
	SEC	r^2	SECV	1-VR	SEP	r^2
Moisture	0.92	0.65	0.95	0.62	1.56	0.15
CP	0.94	0.97	1.07	0.96	1.28	0.94
CA	0.55	0.93	0.62	0.91	0.66	0.96
ADF	1.16	0.99	1.33	0.98	1.85	0.98
NDF	1.79	0.97	1.93	0.97	1.56	0.98

※ CP = crude protein, CA = crude ash, ADF = acid detergent fiber, NDF = neutral detergent fiber, SEC = standard errors of calibration, SECV = standard errors of cross-validation, SEP = standard error of prediction.

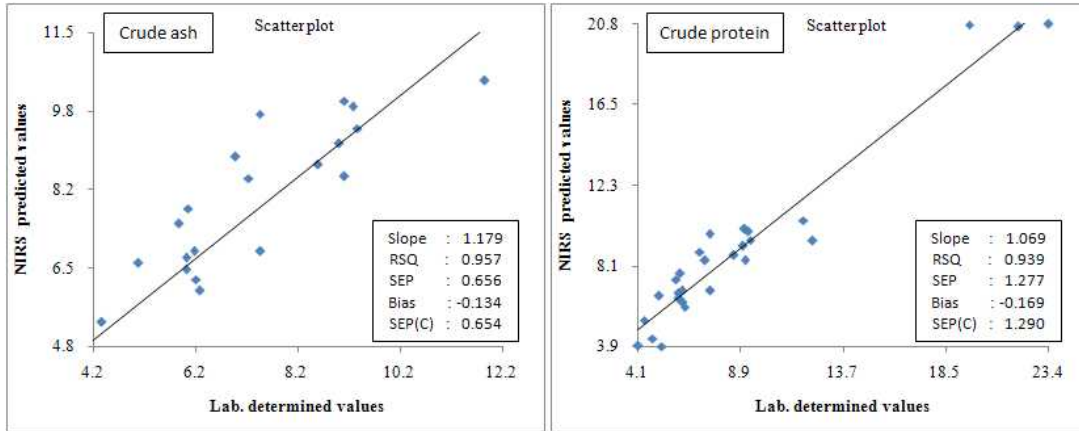


Fig. 2. Relationships between laboratory values and NIR predicted value for crude ash and crude protein.

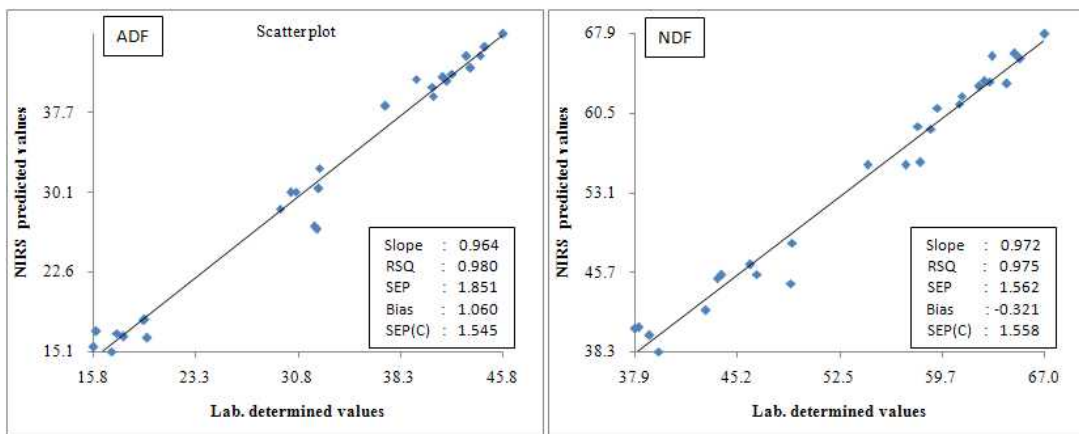


Fig. 3. Relationships between laboratory values and NIR predicted value for ADF and NDF.

것이 Fig. 2와 Fig. 3이다. CP, CA, ADF, NDF에 대한 습식분석치와 NIR 분석치 사이의 상관관계가 제시되어 있다.

IV. 요약

본 연구는 춘파용 사초의 사료가치를 신속하고 정확하게 측정할 수 있는 습식분석의 대안을 모색하기 위하여 수행하였다. 근적외선분광분석법을 이용한 사초의 분석 가능성을 타진하기 위해 2009년에 생산된 사초 175점을 시료로 사용하였다. 시료는 이탈리아 라이그라스와 보리, 그리고 완두를 혼파한 것으로 NIR System으로 400~2,400nm 사이의 파장을 얻었다. 그리

고 수분, 조단백질, 조회분, NDF, ADF를 분석한 다음, 파장과 습식분석치를 이용하여 중회귀식을 만들어 미지의 시료를 분석할 수 있는가를 검증하였다. 근적외선 분석법의 중요한 지표는 결정계수 r^2 와 표준오차이며, 본 실험의 결과에서 검량식의 r^2 는 수분, CP (crude protein), CA (crude Ash), ADF (acid detergent fiber), NDF (neutral detergent fiber)에서 각각 0.65, 0.97, 0.93, 0.99, 0.97을 보여주었다. 검증식은 그 값이 0.15, 0.94, 0.96, 0.98, 0.98이었다. 본 실험 결과, 근적외선 분광법을 이용한 춘계 파종 조사료의 품질 예측이 가능하며, 수분을 제외한 모든 성분에서 이 방법의 가능성을 보여주었다. 정확도를 높이기 위해서는 대표적인

시료가 검량식개발에 사용되어야 할 것으로 사료되었다.

V. 사 사

본 논문은 2010년도 한국방송통신대학교 학술연구비의 지원을 받아 작성된 것이며, 지원에 감사드립니다.

VI. 인 용 문 헌

1. 고한중, 최홍림, 이효원. 2001. 근적외선 분광분석법을 이용한 비파괴적인 퇴비의 성분 측정. 한국동물자원과학회지. 43(6):989-996.
2. 고한중. 2004. 축분퇴비 품질평가를 위한 NIRS 분석법의 적용 및 액비유래 악취, 질산태 질소의 오염원 구명에 관한 연구. 서울대학교 대학원 박사학위논문.
3. 김용옥, F.E. Barton. 1994. 근적외선 분광법을 이용한 제품 담배 판별연구. J. Korean Society of Tobacco Science. Vol. 16. No 3:163-170.
4. 김영봉. 1996. 근적외선 분광분석(NIR)에 의한 식욕 및 육제품의 성분 측정에 관한 연구. 서울대학교 대학원 박사학위논문.
5. 박형수, 이종경, 이효원. 2004. 조사료 가치 평가를 위한 근적외선 분광법(NIRS)의 활용. 한국조지조사료학회지. 24(1):81-90.
6. 박형수, 이종경, 이효원, 김수곤, 하종규. 2006. 근적외선분광법을 이용한 옥수수 사일리지의 소화율 및 에너지 평가. 한초지. 26(1):45-52.
7. 신현관. 2010. 조사료 생산·이용 활성화 대책. 총체벼 생산·이용 활성화를 위한 국제심포지엄. 농진청 축산과학원.
8. 이효원, 길동용. 2005. Near infrared reflectance spectroscopy (NIRS)에 의한 음식물쓰레기 퇴비 분석에 관한 연구. 한국유기농업학회 13(3):281-289.
9. 이효원, 김진동, 한건준, 김동암. 1996. NIRS를 이용한 목초의 품질평가. 1. 근적외선 방법을 이용한 이탈리아 라이그래스의 ADF 및 NDF의 검량식 작성과정. 한국방송통신대학교 논문집. 22:375-385.
10. 이효원, 박형수. 2001. 사료가치 추정을 위한 근적외선 분광법의 이용 연구. 한국방송통신대학교

논문집 32:205-213.

11. 이효원, 박형수, 이남진. 2003. 근적외선 분광법 분석법(near infrared reflectance spectroscopy)을 이용한 TMR의 사료가치 평가에 관한 연구. 대산논총 11집: 177-183.
12. 이효원, 김종덕, 김원호, 이종경. 2009. 근적외선 분광법에 의한 사초의 성분추정. 초지조사료지 29(1):31-36.
13. AOAC. 1995. Official Methods of Analysis(16th Ed). Association of Official Analytical Chemist. Washington, DC, USA.
14. Bernardo, N. 1997. Measuring Italian ryegrass quality by near infrared reflectance spectroscopy (NIRS). In: Murray I. and Cowe I. A. (eds). Making Light Work : Advances in near infrared spectroscopy. pp. 272-276. Weinheim, VCH.
15. Kurt, Gutknecht. 1999. Doubts persist about NIR forage tests. Wisconsin Agriculturist. May. pp. 12-16.
16. Marten, G.C., J.S. Shenk and F.E. Barton. 1989. Near infrared reflectance analysis of forage quality. USDA Agriculture Handbook. No 643 (revised), US Govt. Print. Office, Washington DC, USA.
17. Murray. L. 1986. The NIR spectra of homologous series of organic compounds. Proc. NIR/NIT Conf. Budapest. pp. 13-28.
18. Norris, K.H., R.E.F. Barnes., J.E. Moore and J.S. Shenk. 1976. Predicting forages quality by infrared reflectance spectroscopy. J. Anim. Sci. 43:889-897.
19. Valiente, O.I., D. Andueza, A. de Vega, G. Olmos and F. Munos. 2004. The use of NIRS for prediction of intake, digestibility and diet composition in sheep fed mixed grain:roughage diets. Journal of Animal and Feed Sciences, 13, Suppl. 1. 227-230.
20. 徐春城, 蔡義民, 守谷直子, 甘利雅擴, 村井勝, 小川増弘. 2007. 近赤外 分析法たよる無粉碎飼料イネの飼料成分の推定. 日草. 53(1):6-10.
21. 野中和久. 2010. 乳牛及び肉用牛に對する稻醱酵粗飼料の給與技術. 총체벼생산·이용 활성화를 위한 국제심포지엄. 농진청 축산과학원. (접수일: 2011년 9월 5일, 수정일 1차: 2011년 10월 11일, 수정일 2차: 2011년 10월 19일, 게재확정일: 2011년 10월 31일)