

## 벼 생엽의 질소함량 현장분석을 위한 NIRS 검량식 개발 및 검증

송영은<sup>\*†</sup> · 이덕렬<sup>\*</sup> · 조승현<sup>\*</sup> · 이기권<sup>\*</sup> · 정종성<sup>\*</sup> · 권영립<sup>\*</sup> · 조규재<sup>\*\*</sup>

\*전라북도농업기술원, \*\*케이씨테크

### NIRS Calibration Equation Development and Validation for Total Nitrogen Contents Field Analysis in Fresh Rice Leaves

Young-Eun Song<sup>\*†</sup>, Deok-Ryeol Lee<sup>\*</sup>, Seong-Hyun Cho<sup>\*</sup>, Ki-Kwon Lee<sup>\*</sup>, Jong-Seong Jeong<sup>\*</sup>, and Kyu Chae Cho<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Jeollabuk-do Agricultural Research & Extension Services, Iksan 570-704, Korea

<sup>\*\*</sup>Korea Cutting edge Technology, Bundang, Gyonggi-do 463-806, Korea

**ABSTRACT** This study was evaluated high end research grade Near Infrared Reflectance Spectrophotometer (NIRS) to field grade multiple Near Infrared Reflectance Spectrophotometer (NIRS) for rapid analysis at fresh rice leaf at sight with 238 samples of fresh rice leaf during year 2012, collected Jeollabuk-do for evaluate accuracy and precision between instruments. Firstly collected and build database high end research grade NIRS using with 400 nm ~ 2500 nm during from year 2003 to year 2009, seven years collected fresh rice leaf database then trim and fit to field grade NIRS with 1200 nm ~ 2400 nm then build and create calibration, transfer calibration with special transfer algorithm. The result between instruments was 0.005% differences, rapidly analysis for chemical constituents, Total nitrogen in fresh rice leaf within 5 minutes at sight and the result equivalent with laboratory data. Nevertheless last during more than 8 years collected samples for build calibration was organic samples that make differentiate by local or yearly bases etc. This strongly suggest population evaluation technique needed and constantly update calibration and maintenance calibration to proper handling database accumulation and spread out by knowledgeable control laboratory analysis and reflect calibration update such as powerful control center needed for long lasting usage of fresh rice leaf analysis with NIRS at sight. Especially the agriculture products such as rice will continuously changes that made easily find out the changes and update routinely, if not near future NIRS was worthless due to those changes.

Many research related NIRS was shortly study not long

term study that made not well using NIRS, so the system needed check simple and instantly using with local language supported signal methods global distance (GD) and neighbour distance (ND) algorithm. Finally the multiple popular field grades instruments should be the same results not only between research grade instruments but also between multiple field grade instruments that needed easily transfer calibration and maintenance between instruments via internet networking techniques.

**Keywords :** NIRS, calibration database transfer, rice fresh leaves, total nitrogen

벼의 성장에 있어 질소는 상당히 중요한 역할을 차지한다. 논 환경에서 질소 순환과 관련된 질화, 탈질화, 질소고정 등의 다양한 생화학과정이 일어난다. Ishii *et al.*(2011)는 논 토양에서 질화, 탈질화와 관련 연구 등을 종합하여 보고 하였다. 일반적으로 유수형성기 질소영양에 대한 연구는 Yoshida (1981), Hasegawa(1994) 및 Kropff(1994)에 의해 질소 흡수량과 유수 및 영화분화기의 품종 및 지역적으로 달라진다고 보고하였다. 이를 위하여 벼의 생육과 질소영양상태 진단을 위해 Kim *et al.*(2005)이 후대용 엽녹색도 측정기(SPAD)를 이용 연구 하였으나 질소영양결핍의 지표로만 고려해야 된다는 보고로 만족할 만한 결과를 얻지 못하였다. 이에 Kwon *et al.*(2005) 은 질소영양지수와 질소농도의 관련성 규명을 위한 생체엽신 질소함량 측정법을 개발 영양진단에 활용 연구를 수행 하였다. 또한 Kwon *et al.*(2005)은 근적

<sup>†</sup>Corresponding author: (Phone) +82-63-290-6132 (E-mail) sjm964@korea.kr

<Received 4 June, 2013; Revised 19 August, 2013; Accepted 20 August, 2013>

외선분광분석법을 이용 시 건조와 분쇄과정을 생략하며 시간과 비용을 줄일 수 있는 벼 생체엽신 질소 함량측정을 위한 연구를 수행하였으며 결과는 습식분석과 동일한 것으로 보고 되었다. Kwon *et al.*(2005)의 결과는 시료를 실험실로 가져와 연구용 NIR 장비를 이용 분석을 수행하였으나 향후 현장에서 직접 분석을 수행을 할 수 있는 현장용 NIR 장비를 이용하기 위해 연구용 장비의 검량식 데이터베이스를 현장용 장비에 이설하여 실용화 할 수 있는지의 여부를 검증하였다. 근적외선 분광분석법은 시료의 이화학적 특성 정보를 동시에 얻을 수 있을 뿐만 아니라 비파괴 적이므로 시료를 반복 사용할 수 있어 농산물뿐만 아니라 식품, 제약, 섬유와 화학분야에서 정량 및 정성분석에 널리 이용되고 있다. 근적외선 분석법의 활용은 Norris 및 Shenk *et al.*(1976)의 조사로 품질 평가 및 Williams(1987)의 농업 식품분야 적용과 농산물의 품질을 평가할 수 있는 방법으로 근적외선 분광분석법이 농업분야에서 많이 이용되고 있으며 특히, 생산현장에서 직접 품질평가가 가능한 현장용 근적외선분광기가 개발되어 보급되고 있다. 본 연구는 벼 생엽을 현장에서 신속하게 질소 분석을 위한 연구용 NIR 장비에서 수집된 검량식 및 데이터베이스를 현장용 NIR 장비에 검량선 이설 및 검증을 함으로서 현장 적용성을 평가하기 위하여 수행하였다.

## 재료 및 방법

### 벼 생엽의 수집

본 실험의 공시재료로는 벼 생엽을 2012년 전라북도에서 시험 재배한 일미, 남평, 온누리, 호품, 신동진, 신광, 신동, 미품, 진수미, 동안, 칠보, 하이아미, 삼광 등의 품종을 벼식물체를 최고 분열기와 출수기 사이에 반복당 1주씩 4회 채취하여 냉장고에 보관하였다.

### 벼 생엽의 NIR 스펙트럼 수집

냉장고에 보관한 수집 시료는 온도차에 의한 오차를 줄이기 위해 상온에 30분 이상 방치한 후 시료를 2엽 만 골라낸 후 가위로 7 cm 이하로 절단하여 하프컵을 연구용 근적외선 분광기(NIR Systems, FOSS 6500, Sweden)에서 2 nm 간격으로 흡광도를 측정하여 수집된 검량식 작성용 데이터베이스를 현장용 근적외선분광기(Spectrastar 2400, Unity scientific, USA)에 1 nm 간격으로 측정한 장비에 검량선을 이설하여 벼 생엽의 질소분석에 대한 예측정확성을 비교하였다.

### 벼 생엽의 총 질소 함량분석

NIRS로 측정한 시료를 오븐에서 90°C에서 2시간 건조 후 이를 다시 70°C에서 24시간 건조 한 후 이를 상온에서 방냉 시킨 후 1 mm 체가 달린 사이틀론 분쇄기로 분쇄하여 화학적 분석을 수행하였다. 총 질소 함량은 AOAC(1990)법에 의거하여 듀마스법(Elementar varioMAX System)를 이용하여 분석하였다.

### 검량식의 이설 및 검증

2003년부터 2009년까지 수집된 총 1107점의 벼엽 시료와 2012년도 수집한 258점 중 75점을 선별하여 기존 데이터베이스의 PCA 와 비교한 결과는 Fig. 1과 같이 기존의 데이터베이스 파란색과 2012년도 시료 녹색간의 차이가 있는 것으로 결과가 나타났다. 이는 시료의 변위 및 기타 여러 가지 원인으로 야기된 것으로 벼엽 자체가 유기적인 생명체이기 때문에 계속적인 변위를 가져오는 것이 주된 원인으로 보인다.

이러한 결과로 NIR분석의 경우 모집단의 해석을 이용하여 지속적인 검량식의 유지 관리가 필요하다. 연구용 모델에서 수집된 데이터베이스를 활용한 검량식의 유도 및 검증은 보편화된 방법을 통하여 시료의 크기, 불균일성, 밀도, 등등에 의한 다중산란효과 및 기준선의 변위를 최소화 하기 위하여 Standard Normal Variate and Detrend 및 흡광의 중첩으로부터의 분리를 위하여 미분처리(1, 8, 8, 1)를 이용할 필요로 변위를 최소화 한 후 교차검증(Cross Validation)을 이용 최적 검량식 유도법인 부분최소제곱법(Partial Least Square Regression) PLS 방법을 통하여 UniStar Ucal Software (Unity Scientific U.S.A)를 사용 하였으며 연구용 장비의 파장범위 650 nm ~ 2500 nm에서 얻어진 데이터베

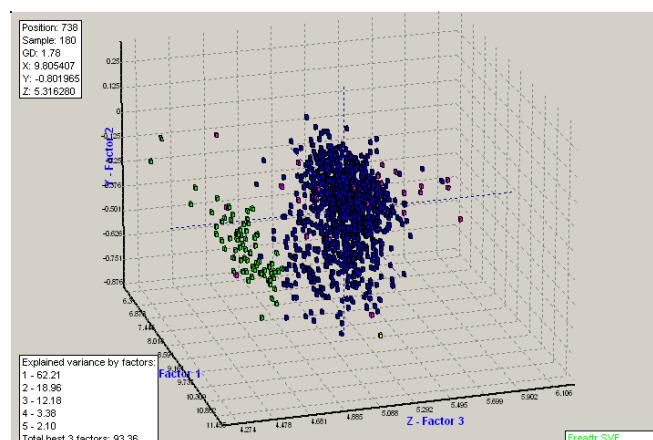


Fig. 1. 3D PCA Plot of original spectrum database (blue) vs. 2012 fresh rice leaf samples (green).

이스를 현장용 장비의 파장범위 1200 nm ~ 2400 nm로 파장을 자르고(Trim) 현장용 장비에 맞도록 Database를 업데이트 하여 작성하여 이를 검증 하였다.

## 결과 및 고찰

### NIR 장비간 스펙트럼 특성

두 장비간의 표준화를 위해 19점의 벼 생엽을 각각의 장비에서 얻은 스펙트럼은 Fig. 1, Fig. 2이다. 근적외선을 시료에 조사시 흡수는 기준진동의 배음 및 결합음에 의해 생기고 주로 수소원자가 관련하는 원자단에 의한 흡수가 주종을 이루며 파장이 큰 영역에서 흡광계수가 커져 흡광도의 변위가 생긴다고 보고 하였다.(Chung and Kim *et al.* 2000) Fig. 2에서 보는 바와 같이 400 nm~2500 nm 대역에서 전형적인 근적외스펙트럼을 얻을 수 있었으며, 수분이 많은 시료의 특성상 1940 nm 대역의 결합에 의한 수분과 1460 nm 대역의 수분이 대표적인 피크로 나타나고 있으며 이어서

970 nm 대역의 2차 배음대의 수분으로 대체적으로 1400 nm 이하에서는 피크들이 중첩되어 3차, 4차배음대로 나타나며 가시광선부근으로 갈수록 흡광도가 적어지고 중첩되는 현상을 보였다. 1400 nm 이상의 피크, 즉 1460 nm 부근의 O-H 1차 배음대, 1570 nm부근의 단백질과 관련된 N-H 영역 그리고 1787 nm부근의 C-H기를 갖는 영역에서 차이를 나타내었다. 그러나 이와 같이 얻어진 스펙트럼을 상대적 개념의 성분검출을 위한 검량식으로 유도하는데 사용하기는 어렵다. 동일한 시료의 벼엽 시료를 1200 nm ~ 2400 nm 대역의 장비에서 얻은 결과는 결합과 배음대역의 수분 피크의 양상은 비슷하나 장비간의 차이 때문에 흡광도의 일정성, 즉 Spectral Linearity가 다르기 때문에 서로 일치하지 않음을 알 수 있다. 이는 Cell 내의 시료의 분쇄정도 및 충진 밀도, 시료의 표면상태 그리고 장비의 변화에 따라서도 영향을 받게 된다. 이런 경우 스펙트럼의 피크가 겹치게 되고 피크의 면적도 broad한 단일극대 흡수양태로 가져와 흡광도 해석의 방해요인이 되고 있다. 이때 이들 원시 스펙트

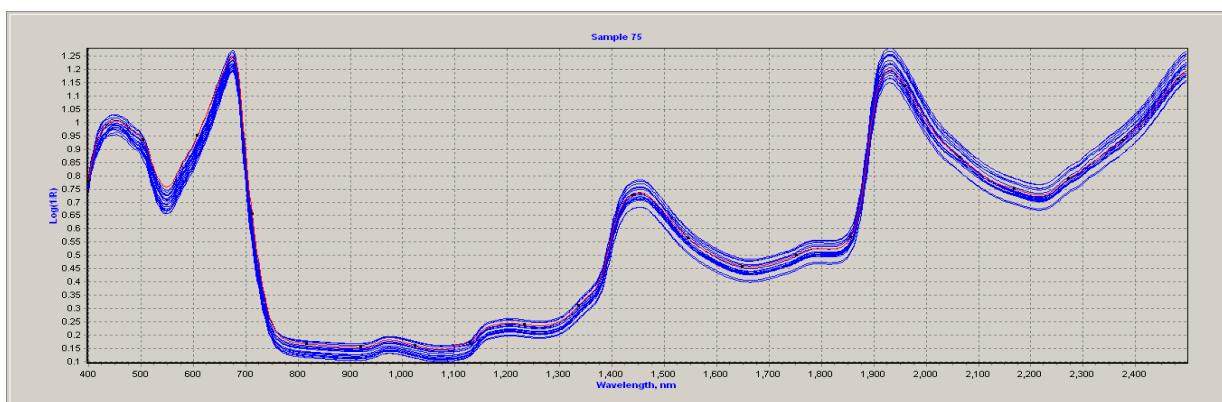


Fig. 2. 19 samples of rice leaf spectrum at 400-2500nm with foss model 6500.

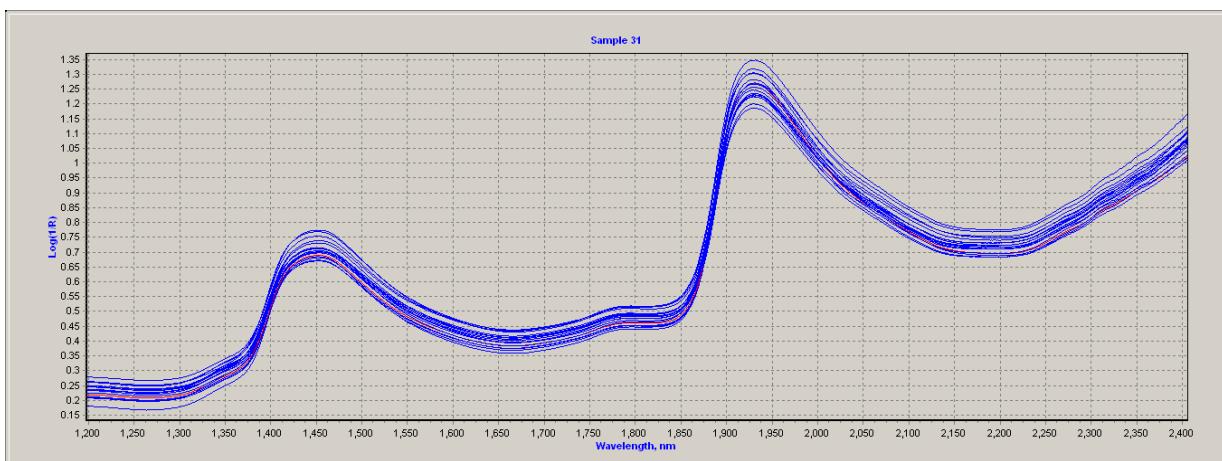


Fig. 3. 19 samples of rice leaf spectrum at 1200-2400nm with unity model 2400.

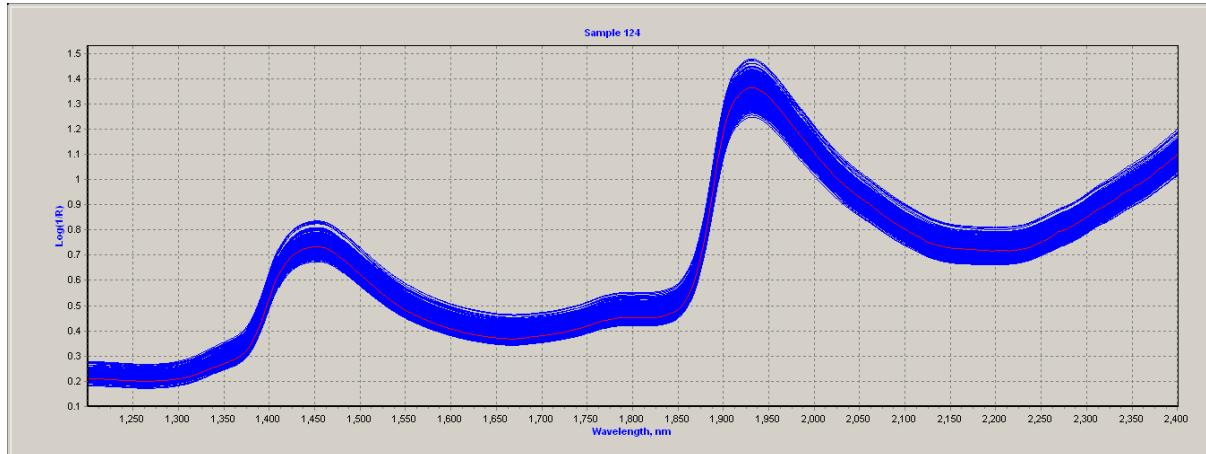


Fig. 4. Converted from research grade NIR (foss 6500) to field grade NIRS (unity 2400) spectrum database at 1200-2400 nm.

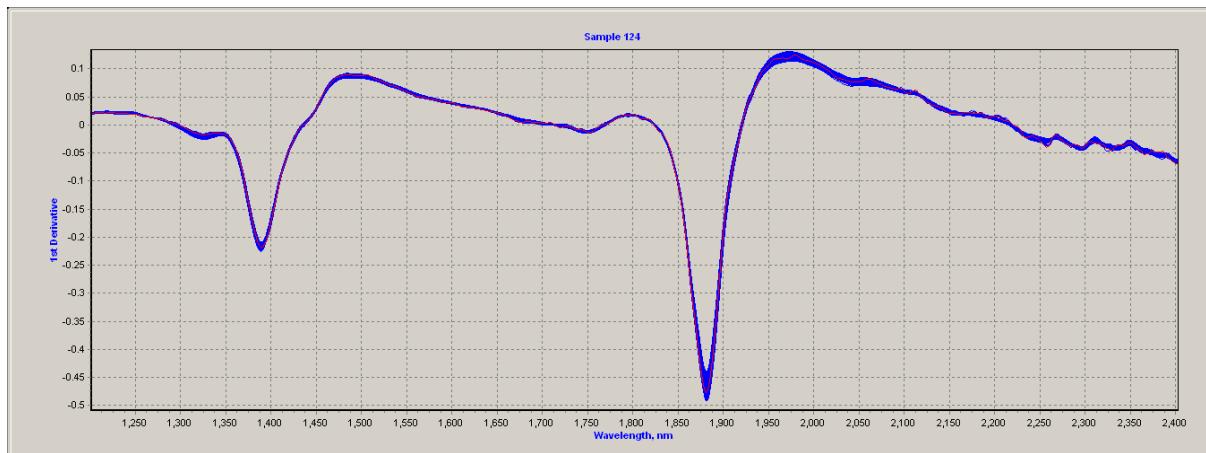


Fig. 5. SNV & Detrend, 1st dv. Math treatment Converted Spectrum Database at 1200-2400 nm.

럼(original spectrum)들에 대해 SNV & Detrend 처리를 하면 겹쳐져 있는 흡수대 및 Broad한 스펙트럼의 단일극대 스펙트럼의 위치확인 그리고 급격하게 상승하는 부분에 숨겨진 약한 흡수대 역시 확인할 수 있어 데이터 해석에 정확도를 기할 수가 있다. 이와 관련 Chung과 Kim(2000)은 고체시료의 산란 및 확산에 미분법 및 다중산란보정(MSC: Multiplicative Scatter Correction)의 효과를 보고하였다.

Fig. 5는 원시 스펙트럼들에 대해 SNV & Detrend 처리를 실시한 경우로서 스펙트럼의 피크가 좀더 세분화되어 있음을 알 수 있고 원시 스펙트럼에서 볼 수 없었던 피크도 선명히 나타남을 알 수 있다. 따라서 여타의 보고(Williams, P. C., 1987, Edward, 1994b, Shenk and Westerhaus *et al.*, 1996)에서처럼 균적외 파장에 대한 검량식 작성을 위해서는 스펙트럼 획득 후 수처리하여 사용하였다.

한편, 얻어진 스펙트럼으로 모집단 분포에 관련 보고한

Shenk and Westerhaus(1991)의 방법대로 주성분 분석(Principal Component Analysis)분석을 실행한 후 중심샘플로부터의 각 시료간 거리(Mahalanobis Distance)로 Fig. 6와 같이 3개의 주성분으로 얻어진 3차원 공간의 좌표를 볼 수 있다. 이에 따라 향후 미지 시료 분석 시 위치를 파악하여 예측치의 정확성 및 데이터베이스 확장의 여부를 파악할 수 있다.

#### 시료의 특성 및 검량선 유도

기존 2003년도부터 2009년까지 연구용 NIR장비(Foss 6500, Sweden)로 얻어진 총질소(TN) Data A 및 2012년 데이터베이스 확장 및 이설을 위한 현장용 NIR장비(Spectrastar 2400, USA)로 얻어진 총 질소(TN)함량 데이터에 대한 통계치는 Table 1에서 보는 바와 같다. 두개의 데이터 세트에서 보는바와 같이 데이터 A 세트는 총 1107개의 스펙트럼이 얻어졌으나 실제 총 질소 분석을 실행한 개체수는 454점

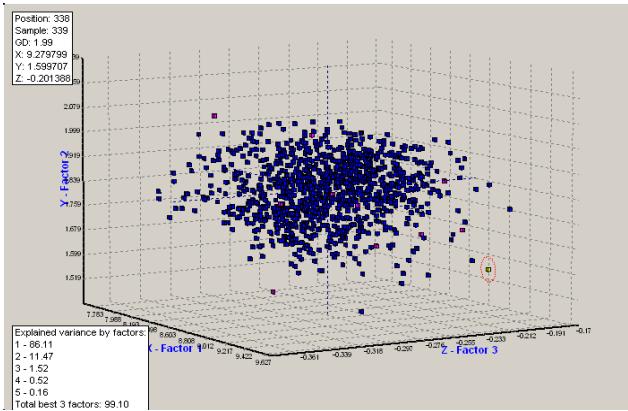


Fig. 6. 3D PCA Plot of Converted Spectrum Database.

Table 1. Statistical value on each group of total nitrogen in fresh rice leaves.

Variable	N	Minimum	Maximum	Standard Deviation	Average
A TN(%)	454	2.041	4.933	0.514	3.497
B TN(%)	258	2.180	3.690	0.279	2.712

Table 2. Comparison of equation statistics for the prediction each different set of total nitrogen in fresh rice leaves.

Variable	N	Mean	SEC	R <sup>2</sup>	SECV	RSQV	NDAv	Wavelength
A TN(%)	422	3.514	0.196	0.845	0.238	0.762	0.367	400~2500
B TN(%)	238	2.708	0.126	0.777	0.150	0.661	0.331	1200~2400

N : Sample numbers, SEC : Standard error of calibration, SECV : Standard error of cross validation, RSQV : Percentage of variation in the reference method values explained by NIRS. R<sup>2</sup> : Coefficient of determination of calibration.

이미 이의 범위는 2.041% ~ 4.933%로 비교적 넓은 범위이며 데이터 B 세트는 2012년 수집된 자료로서 총 258점의 스펙트럼을 얻고 이를 전체에 대한 총 질소분석을 실행하였으나 시료수집의 범위가 2.180% ~ 3.690%로 A 세트에 비해 좁은 범위의 시료임을 알 수 있다. 전체적으로 볼때 A 세트 시료의 평균이 3.497% 인데 비해 B 세트의 시료는 2.712%로 B의 시료가 상대적으로 낮은 군에 속해 있으나 A 세트에 비해 조밀한 분포를 갖는 데이터의 형태로 되어 있다. 이는 검량선 유도시 결정계수(R<sup>2</sup>) 및 표준오차(SEC)에 영향을 준다고 Edward(1994)의 연구보고가 있다. 두집단 모두 자연에서 유래되는 특정부위에 편중된 정규분포를 나타내고 있으며 Kang *et al.*(2005)도 이와 같은 결과를 보고 한 바 있다.

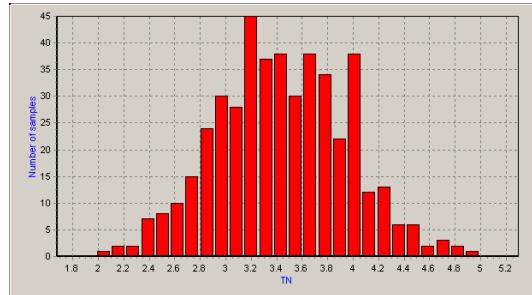


Fig. 7. A TN Histogram.

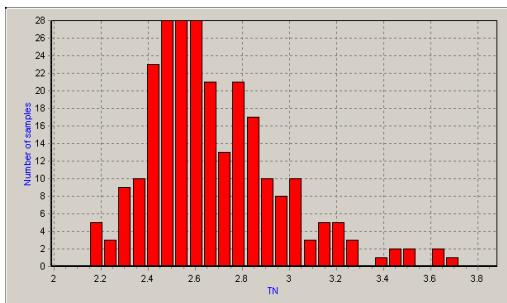
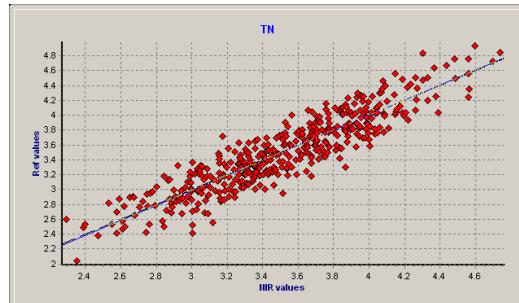
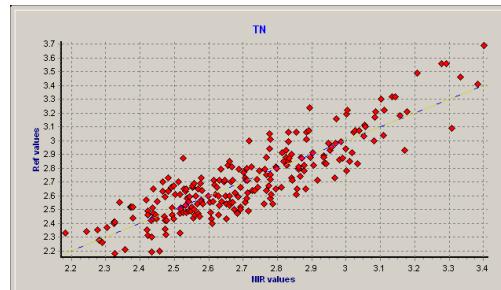


Fig. 8. B TN Histogram.



(a)



(b)

Fig. 9. Calibration plot for each set of total nitrogen in fresh rice leaves.

연구용 장비 400 nm~2500 nm 파장에서 얻어진 A 세트의 데이터베이스를 이용하여 유도된 검량식 결과와 현장용 장비 1200 nm~2400 nm 파장에서 얻어진 B 세트유도된

검량식의 총 질소 결과는 Table 2와 같다.

유도된 검량식의 결과 A 세트의 경우 분석치 간의 결정계수( $R^2$ )가 0.845, 검량식 작성시의 표준오차(SEC) 0.196이며 B 세트의 경우 각각 0.777 및 0.126으로 A는 B에 비하여 결정계수가 높지만 SEC는 B가 더 나은 결과로 이는 모집단의 분포에 기인하는 현상이다. 부분최소제곱법(PLS)을 이용한 검량식 작성결과 SECV는 각각 0.238, 0.150로 유도되었다.

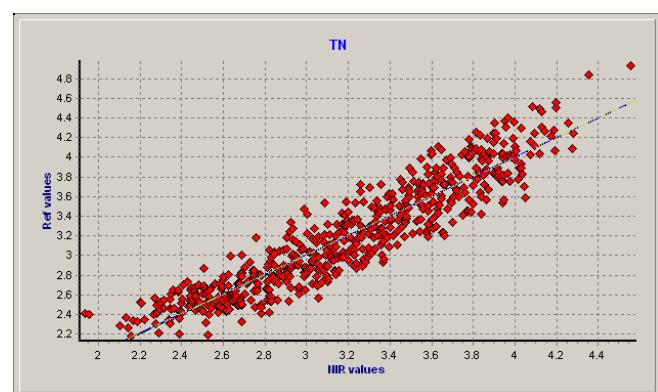
### 데이터베이스 확장 및 검량식 이설

연구용 장비의 400 nm~2500 nm 파장에서 얻어진 데이터베이스를 현장용 장비 1200 nm~2400 nm 파장에 맞도록 파장을 자르고(Trim) 장비간의 이설(Instrument transfer) 한 후 이를 현장용 장비에 맞도록 Database를 업데이트(File transfer)하여 2012년도 B 세트로 수집된 238점의 데이터베이스를 합하여 확장 된 데이터베이스를 가지고 검량식을 유도한 결과는 Table 3과 Fig. 10과 같다. 이는 Shenk *et al.*(2009)의 연구에서 검량선 이설 및 확장에 따른 것과 동일한 결과이다. 이를 확장 이설전의 결과와 비교 해 보면 결정계수( $R^2$ ) 0.880, 표준오차(SEC) 0.191로 각각 향상되었음을 알 수 있다. 또한 Fig. 11의 총 질소의 3차원 모집단 그래프를 보면 두개의 그룹으로 대별되어 지는데 이는 시료의 특성 및 스펙트럼의 차이와 TN값 등이 반영된 모집단으로 향후 미지시료를 분석할 경우 확장 필요한 시료의 판단자료로 사용된다. 연구용 근적외선분광기와 현장용 근적외선분광기의 벼생엽의 총질소에 대한 예측 정확성을 평가한 결과 기기간의 오차를 살펴보면 0.005%로써 양호하게 나왔다. 이를 활용함으로써 현장에서 시료를 간단히 절단하여 분석을 시행하는 정도의 수준으로 실용할 만한 분석의 결과를 얻을 수 있었으며 또한 분석대상의 총질소 성분이 N-H 밴드에서 유래된 결합 및 1차 배음대 위주에서 강하게 나옴으로 파장을 줄여도 결과는 유사함으로 현장 적용 장비에 이용 가능하여 현장용 근적외선분광기로 신속하게 총 질소 함량을 분석할 수 있는 것으로 판정되었다.

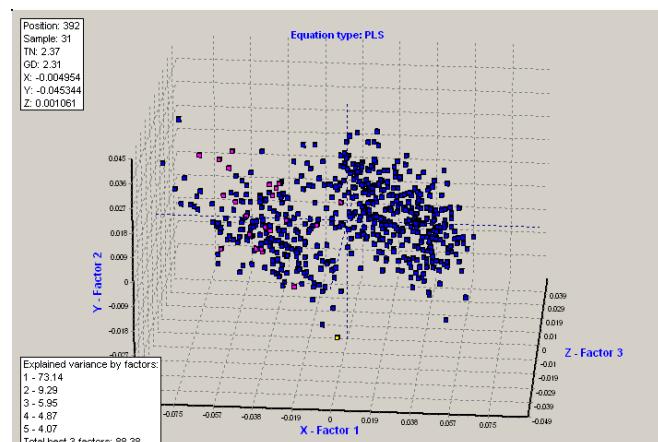
**Table 3.** Calibration expand and transferred equation statistics for the prediction total nitrogen in fresh rice leaves.

Variable	N	Mean	SEC	$R^2$	SECV	RSQV	NDAv	Wave-length
TN	593	3.186	0.191	0.880	0.200	0.859	0.182	1200~2400

N : Sample numbers, SEC : Standard error of calibration, SECV : Standard error of cross validation, RSQV : Percentage of variation in the reference method values explained by NIRS.  $R^2$  : Coefficient of determination of calibration.



**Fig. 10.** Calibration plot for expansion calibration transferred total nitrogen in fresh rice leaves.



**Fig. 11.** 3D PCA Plot of TN in Expansion Calibration Transferred Database.

**Table 4.** Validation result between research grade NIR calibration and cross validation vs field grade NIR statistics for total nitrogen and error between two instruments of fresh rice leaves.

Variable	n	A (400 ~ 2,500 nm)			B (1200 ~ 2,400 nm)			Error A and B
		SEC	$R^2$	SECV	SEC	$R^2$	SECV	
TN (%)	438	0.210	0.827	0.210	0.215	0.786	0.215	-0.005

\*SEC : Standard error of calibration, \*\* $R^2$  : Coefficient of determination of calibration, \*\*\* SECV : Standard error of cross validation.

## 적 요

연구용 NIR 장비에서 수집된 벼 생엽의 질소 함량 검량식 및 데이터베이스를 현장용 NIR 장비에 검량식을 이설, 검증함으로서 현장 적용 가능성을 평가하기 위해 수행한 결과는 다음과 같다.

1. 2003년부터 2009년까지 스펙트럼을 수집한 시료 중 선발 된 A 데이터 세트(개체수 454점)의 총 질소범위는 2.041%~4.933%, 2012년 수집된 B 데이터 세트(258점)는 2.180%~3.690%이며 각각의 전체 평균은 3.497%, 2.712%였다.
2. A, B 데이터 세트에서 유도된 검량식 결과 결정계수( $R^2$ )는 각각 0.845, 0.777, 표준오차(SEC)는 0.196, 0.126, SECV는 0.238, 0.150이었다.
3. 연구용 NIR 장비 400 nm~2500 nm 파장에서 얻어진 데이터베이스를 현장용 NIR 장비 1200 nm~2400 nm 파장에 맞게 잘라 이설한 후 2012년 데이터베이스에 업데이트 확장한 후 작성된 검량식 결과 결정계수( $R^2$ )는 0.880, 표준오차(SEC)는 0.191이었다.
4. 연구용 NIR 장비에 구축된 데이터베이스를 현장용 NIR 장비에 맞춰 데이터베이스를 확장 업데이트하고 검량식을 이설한 결과 연구용 장비와의 표준오차는 0.005%로 거의 동일한 수준의 결과를 얻었다.

## 인용문헌

- Ishii, S. S. Ikeda, K. Minamisawa and K. Senoo. 2011. Nitrogen cycling in rice paddy environments: past achievements and future challenges. *Microbes Environ.* 26 : 282-292.
- Yoshida, S. 1981. Fundamentals of rice crop science. International Rice Research Institute.
- Hasegwa, T., Y. Koroda, N. G. Seligman, and T. Horie. 1994. Response of spikelet number to plant nitrogen concentration and dry weight in padd rice *Agron. J.* 86 : 673-676.
- Kropp, M. J., K. G. Cassman, S. Peng., R. B. Matthews, and T. L. Setter. 1994. Quantitative understanding of yield potential. 21-38. In: K. G. Cassman(ed.). Breakin the yield barrier. International Rice Research Institute.

- Kim, M. H., J. C. Shin, and B. W. Lee. 2005. Applicability of vegetation index and SPAD reading to nondestructive diagnosis of rice growth and nitrogen nutrition status. *Korean J. Crop Sci.* 50 : 369-377.
- Kwon, Y. R., Y. E. Song, D. C. Choi, M. H. Baek, and T. O. Kwon. 2005. Changes of the nitrogen contents in fresh rice leaf and nitrogen nutrition index. *J. Lire Sci. & Nat. Res.* 28 : 77-93.
- Kwon, Y. R, M. H. Baek, D. C. Choi, J. S. Choi, and Y. G. Choi. 2005. Determination of calibration curve for total nitrogen contents analysis in fresh rice leaves using visible and near infrared spectroscopy. *Korean J. Crop Sci.* 50 : 394-399.
- Norris, K. H., R. F. Barnes, J. E. Moore, and J. S. Shenk. 1976. Predicting forage quality by near infrared reflectance spectroscopy. *J. Anim. Sci.* 43 : 889-897.
- Williams, P. C. 1987. Variables affecting near-infrared reflectance spectroscopic analysis. In: Williams, P., Norris, A.(Eds.), Near-infrared Technology in the Agricultural and Food Industries. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, 143-167.
- Chung H. I. and H. J. Kim. 2000. Near-Infrared Spectroscopy: Principles, analytical science and technology. 13 : 1-14.
- Edward V. Thomas. 1994. A primer on multivariate calibration. *J. Analytical Chemistry.* 66 : 795-804.
- Kang, C. H., D. H. Kim, S. W. Lee, K. J. Kim, K. C. Cho, and K. B. Shim. 2006. Non destructive fast determination of fatty acid composition by near infrared reflectance spectroscopy in sesame. *Korean J. Crop Sci.* 51 : 283-291.
- Murray, I. 1990. Application of NIRS in agriculture. In: Iwamoto, M., Kawano, S. Proceedings of the Second International Near Infrared Spectroscopy Conference. Korin Publishing Co. Ltd., Tokyo, Japan, 11-20.
- Shenk, J. S. and M. O. Westerhaus. 1991. Population definition, sample selection and calibration procedures for near infrared reflectance spectroscopy. *Crop Sci.* 31 : 469-474.
- Shenk, J. S. and M. O. Westerhaus. 1996. Calibration the ISI way. In: Davies, A.M.C., Williams, P., Near Infrared Spectroscopy: The Future Waves. NIR Publications, West Sussex, UK. 198-202.
- Phil Williams. 2009. How to set up a NIRS networking system for agricultural products. *Near Infrared Spectroscopy: Proceedings of the 14th International Conference.* 341-345.
- J. W. Shenk and J. S. Shenk. 2009. Near infrared 3rd party instrument networking. *Near Infrared Spectroscopy: Proceedings of the 14th International Conference.* 361-364.