

GOVP1200210064

최 종  
연구보고서

# 비파괴 측정법을 응용한 토양이화학성 자동측정기 개발

Development of soil analyzer using  
nondestructive method

연구기관

영남대학교

농 립 부

## 제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “비파괴 측정법을 응용한 토양 이화학성 자동 측정기 개발” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2001년 11월 24일

주관연구기관명 : 영남대학교

총괄연구책임자 : 김 복 진

협동연구책임자 : 유 관 식

협동연구책임자 : 조 태 광

책임 연구원 : 박 우 철

연구원 : 이 승 호

연구원 : 박 진 숙

연구원 : 손 미 령

연구원 : 서 상 현

# 요 약 문

## I. 제 목

비파괴 측정법을 응용한 토양 이화학성 자동 측정기 개발

## II. 연구개발의 목적 및 중요성

### 1. 연구개발의 목적

현행 토양 이화학성분의 측정 방법은 장시간, 고경비 소요의 단점 및 분석을 위한 전문인력이 필요하므로 단기간 내에 기술의 지도보급과 농가의 수익증대 및 국제 경쟁력을 향상시키기 위해서는 복잡한 분석조작을 거치지 않고, 여러 분석 결과를 단시간에 동시에 알 수 있는 새로운 토양 이화학성 분석 방법이 필요하며, 이러한 요구에 만족을 줄 수 있는 비파괴 측정법을 응용한 분석 기술이 필요할 것으로 생각된다.

이에 본 연구진은 근적외 분광분석법을 이용하여 1분 이내에 토양 이화학성, 특히 humic acid, pH, CEC, 유효인산, 치환성K, Ca, Mg의 함량을 측정할 수 있는 측정기기를 개발을 하고자 한다.

### 2. 연구개발의 중요성

본 연구에서 개발된 토양 이화학성의 비파괴 측정 장치는 현행 방법에 비해 다음과 같은 점을 개선할 수 있다.

- 토양분석시 한 두개의 키 조작으로 비전문가라도 조작 가능
- 토양분석시 화학약품을 전혀 사용하지 않아 환경오염방지

- 고속화된 분석속도로 기존 분석시간을 95%이상 절감
- 친환경농업에서 토양검정에 의한 재배 적지 선정
- 작물별, 토양별 시비량 산출에 필요한 시비 처방서를 필지마다 1분  
이내 발급 가능
- 기업농 및 농민단체들이 작목 전환시 최적 시비량 즉시 판단 가능
- 토양의 전 자동분석으로 기존 분석인력을 1/10~1/20 정도로 대폭  
절감
- Humic acid, pH, CEC, 치환성Ca, Mg, K, 유효인산 분석을 하루 500  
점 측정 가능하므로 연간 15만점 분석시 53억원 절감(5,000원×7성  
분×15만점=53억원)
- 토양 이화학성 분석 결과를 측정과 동시에 제공할 수 있게 되어 영  
농의 과학화와 대농민 지도사업을 신속·정확하게 수행
- 토양 이화학성 측정 전용 비파괴 장치가 개발됨에 따라 국제 수준의  
정밀 농업 경쟁력 보유국으로 성장

### Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

구 분	연구개발목표	연구개발 내용 및 범위
1차년도 (1999)	토양 이화학성의 자동 측정을 위한 다변량 해석	기존 토양의 humic acid, pH, CEC, 치환성 K, Mg, Ca 및 유효인산등의 분석 데이터와 근적외 스펙트럼 데이터간의 다변량 해석에 의한 검량식 작성 및 미지토양 시료에 대한 검증
	현지 토양에 맞는 토양 이화학성 자동 측정식의 정확도 확인	토양의 humic acid, pH, CEC, 치환성 K, Mg, Ca 및 유효인산 등에 대한 근적외 스펙트럼 특성 해석 및 귀속 연구
	비파괴 토양 이화학성 자동 측정기의 개선	토양 입자크기, 측정시료의 온도와 함수량 차이, 토양시료 보존조건 등의 영향에 의한 근적외분석의 정확도 차이를 비교하여 Smoothing, 미분 등의 데이터 처리한 후 MLR, PLSR, PCR 등에 의한 정확도 향상을 시도함 토양의 이화학성 비파괴 측정장치를 시험 제작키 위해 문제점 해결 및 필요한 요소 기술 확립
2차년도 (2000)	현지 토양에 맞는 범용 비파괴 검량식 작성	다양한 토양 및 주요작물 재배지 토양에 응용할수 있는 universal calibration 작성
	현지 토양에 맞는 토양 이화학성 자동 측정식의 정확도 확인	다양한 토양 및 주요 작물재배지 토양에 응용 가능한 검량식 작성을 위한 측정 토양 조건의 규격화 및 다변량 해석법을 달리한 비파괴 측정 정확도 향상 연구
	비파괴 토양 이화학성 자동 측정기의 개선	다양한 토양 및 주요 작물 재배지 토양에 응용 가능한 고성능이며 저가인 현장용 근적외 토양 자동검정기 개발

#### IV. 연구개발결과 및 활용에 관한 건의

##### 1. 연구개발 결과

1) 다양한 지역(영남지역, 하우스 토양, 제주지역, 일본지역)에서 채취한 토양을 사용해 근적외 분광분석법에 의한 토양 이화학성의 측정이 가능하였으며 특히, 개발한 토양 비파괴 측정 장치를 이용하더라도 현장에 활용 가능한 정확도를 얻을 수 있었다.

2) 연구용 분석기 및 현장용 분석기에 의한 1100~2500nm의 전영역 스펙트럼 중 1450nm, 1940nm 그리고 2200nm 부근의 영역에서 뚜렷한 흡수피크를 나타내는데 1450nm와 1940nm는 물분자의 O-H기에 기인한 흡수영역으로 잘 알려져 있어 토양 중의 수분에 의한 흡수피크임을 알 수 있다. 2200nm 부근의 영역은 토양 중에 함유된 단백질이나 섬유소 등에 의한 흡수피크가 겹쳐서 나타나는데 영역을 보다 세분화하고 미분처리 함으로써 스펙트럼의 특징해석을 위한 유용한 정보를 발견할 수 있을 것으로 판단되었다.

3) 원 스펙트럼에서는 시료들의 입도차이 등 시료상태에 따른 스펙트럼 차이로 인해 실제 성분차이에 의한 파장을 관찰하기 힘들지만 2차미분한 경우 시료간의 흡수차이를 보다 쉽게 관찰할 수 있었다.

4) 토양의 2차미분 스펙트럼의 경우 2000nm, 2150nm, 2250nm 및 2350nm 영역 부근에서 양이온 함량에 따른 스펙트럼 차이를 나타내었는데 이 영역은 모두 starch, cellulose, protein에 근거한 흡수파장들이다. 토양 중의 양이온은 무기상태가 아닌 유기물과 결합된 유기형태로 존재할 가능성이 크

므로 이러한 유기물의 관능기를 통한 양이온 함량의 간접측정이 가능할 것으로 판단되었다.

5) 연구용 분석기 및 현장용 분석기에서 다양한 회귀분석법 적용 및 스펙트럼 전처리를 행한 결과 비파괴 측정 정확도가 향상되었으며 토양 이화학성 측정용 검량식은 전체적으로 높은 정확도를 나타내었다.

6) 특정지역의 토양으로 작성된 검량식에 다른 지역의 토양을 적용하는 것이 가능한지를 조사하기 위하여 영남지역의 토양시료로 작성한 검량식에 타 지역의 토양을 적용시킨 결과 다른지역 토양의 적용이 가능하였지만 시료채취 지역에 따른 영향을 최소화하기 위하여 범용 검량식의 작성이 필요할 것으로 판단되어 여러지역의 토양으로 범용검량식을 작성한 결과 측정 정확도가 향상되었다.

7) 본 연구에서 개발된 현장용 토양 이화학성 비파괴 측정장치는 자동화된 시스템으로 NIR SENSOR를 탑재한 측정부에 분석할 토양 시료컵이 연속 공급 가능한 구조로서 시료 충전, 폐기 등 전처리과정이 필요 없으며, 고속화된 분석 속도에 종래의 분석시간을 95%이상 절감이 가능하고, 분석결과는 1 시료 당 1분 이내에 출력되며, 한번에 여러 성분이 동시에 측정 가능하였다.

8) 개발된 현장용 토양 이화학성 비파괴 측정장치에 사용된 소프트웨어인 SP-3 프로그램(STA)은 토양 성분을 분석하기 위한 설비의 제어와 분광기로부터 수신된 데이터를 평균/분산의 통계치를 이용하여 토양속에 포함된 성분의 수치 데이터를 얻기 위한 프로그램으로 사용자는 입력한

CALIBRATION에 해당하는 테스트 결과값을 얻을 수 있고, CALIBRATION GROUP에서 지정한 GROUP의 전체 데이터의 평균과 분산 결과값을 그래프 및 수치적으로 확인 가능하며, 별다른 도움말 기능 없이 사용자가 사용할 수 있도록 INTERFACE가 구성되어 있는 프로그램이다.

## 2. 활용에 관한 건의

- 1) 현행 토양 이화학성의 분석은 측정 항목마다 전문 분석기술이 요구되고 많은 인력과 긴 조작시간이 소요될 뿐만 아니라 분석 약품에 의한 심각한 환경오염이 우려되고 있어 이러한 단점을 보완할 새로운 이화학성 분석방법이 보급될 필요성이 있음.
- 2) 기업농이나 농민단체들이 재배적지 선정, 최적 시비량 조사 또는 토양 비옥도를 판정하기 위해서는 pH, CEC, 치환성 양이온, 유효인산의 함량 등을 신속 정확하게 측정할 수 있는 자동화 기술이 확보되어야 하며 이를 통해 토양의 이화학성을 신속히 파악함으로써 친환경 농업의 전환 및 최적 시비량 판정 등 선진농업을 실현할 수 있음.
- 3) 상기의 필요성에 의해 본 연구진이 개발한 근적외 분광분석법을 이용한 토양이화학성 비파괴 측정장치는 1분 이내에 토양 이화학성 특히 humic acid, pH, CEC, 유효인산, 치환성K, Ca, Mg의 함량을 측정할 수 있으므로 각 시군의 토양검정센터 등에 설치 활용할 필요성이 있음.



4) 친환경농업 비파괴 토양 이화학성 분석장치가 도입될 경우 토양검정에 의한 재배 적지 선정 및 작물별, 토양별 시비량 산출에 필요한 시비 처방서를 필지마다 수분내 발급하는데 활용 할 수 있음.

5) 개발된 비파괴 토양 측정 장치대로 토양 이화학성 분석시 humic acid, pH, CEC, 치환성Ca, Mg, K, 유효인산 분석을 연간 15만점 분석시 53억원 절감( $5,000\text{원} \times 7\text{성분} \times 15\text{만점} = 53\text{억원}$ )하는 효과를 거둘 수 있을 것임.

6) 토양 이화학성 비파괴 측정기를 활용한다면 토양 분석 결과를 측정과 동시에 제공할 수 있게 되어 영농의 과학화와 대농민 지도사업을 신속·정확하게 수행 할 수 있을 것이며 국제 수준의 정밀 농업 경쟁력 보유국으로 성장하게 할 수 있을 것임.



# SUMMARY

## I. Theme

Development of soil analyzer using nondestructive method

## II. Purpose and its Importance

Traditional wet analysis method is still the most widely used for determining the physico-chemical properties of the soils. However, they often take hours and costs to make conflict and labour, and generate harmful pollutant materials. These methods considered to be undesirable for the field soil measurement. Over the years researchers have sought a rapid analytical method measuring physico-chemical properties of soil, nondestructively.

The purpose of this research was to develop a the reflection technique with near infrared(NIR) radiation for estimating physico-chemical properties in soil.

NIR reflectance spectra was measured with InfraAlyzer 500(Bran & Luebbe Co.) and Soil Analyzer. The soil samples from field soil and house soil of different crops and land-use in Korea were used to obtain mean diffuse reflection of the soil for the calibration and validation of the calibration set in estimating humic acid, pH, K, Ca, Mg, CEC, phosphorus of the soils.

### III. Contents and Results

1. The physico-chemical properties of field soil, house soil, Jeju soil place and Japan soil according to sampled were shown various composition.

2. NIR technique has been a useful tools in determining soil properties. Near infrared reflectance spectra of soil was obtained by InfraAlyzer 500 and Soil Analyzer.

3. Partial Least Squares Regression(PLSR) and Multiple linear regression(MLR) was used to evaluate the correlation of NIR spectroscopy method.

4. The NIR spectroscopy could be used as a soil testing method in estimating physico-chemical properties in soil samples simultaneously. Applicability of NIR spectra technique may allow for the analysis of several soil components simultaneously within a few seconds.

5. For making of stable calibration, factors such as soil sampled in different place must be considered.

6. Newly developed the Soil Analyzer of filter type showed the good accuracy and the rapid analysis to estimate the soil properties.

# CONTENTS

<b>Chapter 1. Introduction</b> .....	17
Section 1. Trends of the study .....	19
Section 2. Purpose and contest of the study .....	25
<b>Chapter 2. Possibility of destructive determination of physico-chemical properties in soil</b> .....	29
Section 1. Background of the study .....	31
Section 2. Materials and Methods .....	32
Section 3. Results and discussion .....	34
<b>Chapter 3. Characteristics of NIR spectra on soil</b> .....	79
Section 1. Background of the study .....	81
Section 2. Materials and Methods .....	82
Section 3. Results and discussion .....	83
<b>Chapter 4. Improvement of destructive determination accuracy of physico-chemical properties in soil</b> .....	95
Section 1. Background of the study .....	97
Section 2. Materials and Methods .....	97
Section 3. Results and discussion .....	101

<b>Chapter 5. For making of stable calibration for factors such as soil sampled in different place .....</b>	<b>115</b>
Section 1. Background of the study .....	117
Section 2. Materials and Methods .....	117
Section 3. Results and discussion .....	119
<b>Chapter 6. The manufacture of soil analyzer for nondestructive determination on physico-chemical properties in soil .....</b>	<b>141</b>
Section 1. Background of the study .....	143
Section 2. Materials and Methods .....	143
Section 3. Results and discussion .....	144
<b>Reference .....</b>	<b>167</b>

# 목 차

제 출 문 .....	1
요 약 문 .....	3
SUMMARY .....	11
CONTENTS .....	13
목 차 .....	15
제 1장 서 론 .....	17
제 1절 연구의 배경 .....	19
제 2절 연구개발의 필요성 및 목표 .....	25
제 2장 토양 이화학성의 비파괴 측정 가능성 .....	29
제 1절 서 설 .....	31
제 2절 재료 및 방법 .....	32
제 3절 결과 및 고찰 .....	34
제 3장 토양 이화학성의 근적외 스펙트럼 특징 해석 .....	79
제 1절 서 설 .....	81
제 2절 재료 및 방법 .....	82
제 3절 결과 및 고찰 .....	83

<b>제 4장 토양 이화학 성분의 비파괴 측정정확도 향상 .....</b>	<b>95</b>
제 1 절 서 설 .....	97
제 2 절 재료 및 방법 .....	97
제 3 절 결과 및 고찰 .....	101
<b>제 5장 현지토양에 맞는 범용 비파괴 측정식 작성 .....</b>	<b>115</b>
제 1절 서 설 .....	117
제 2절 재료 및 방법 .....	117
제 3절 결과 및 고찰 .....	119
<b>제 6장 토양 이화학성 비파괴 측정기 제작 .....</b>	<b>141</b>
제 1절 서 설 .....	143
제 2절 재료 및 방법 .....	143
제 3절 결과 및 고찰 .....	144
<b>참고문헌 .....</b>	<b>167</b>



# 제 1 장 서 론

# 여 백

# 제 1 장 서 론

## 제 1 절 연구의 배경

작물을 재배함에 있어서 토양의 양분을 일정 수준으로 유지하는 것은 매우 중요한 기술이며 이러한 기술은 토양중의 이화학 성분을 분석하여 토양의 비옥도를 판단한 후 그 토양에서 모자라는 성분을 보충하는 시비관리에 의존하고 있다.

우리나라의 경우 환경 친화형 농업을 위한 토양 검정 사업 및 토양 비옥도 판정에 따른 합리적인 토양관리를 위한 bulk blend(BB)비료에 대한 작물별 시비처방에는 토양 필지별로 1점의 토양시료를 채취한다고 하여도 1년에 수십만 내지 수백만 점의 토양시료를 분석 항목별로 분석하여야 하며 필지별 또는 재배작물별로 비옥도를 조절하기 위해서 토양시료는 이보다도 더 많은 시료를 채취하여 토양 이화학성을 분석하여야 한다.

이러한 토양시료를 전국의 각 시, 군 농업기술센터에서 분석한다고 해도 각 센터마다 수 만점의 토양시료가 되므로 이러한 토양시료를 모두 작물 재배시기에 맞추어 토양시료 분석을 통해 시비 관리함이 이상적인 방법인 줄은 알지만 실제로 적용하기는 어려운 일이라고 할 수 있겠다. 따라서 이러한 이상적인 토양관리를 위해서는 토양 또는 작물별 단위로 토양 이화학성을 매 작물 재배시기 마다 분석할 필요가 있는데 기존 사용하고 있는 이화학적 측정 방법은 복잡한 분석조작을 거쳐야 하므로 시간이 많이 소요되며 분석에 종사하는 전문인력과 여러 종류의 분석시약으로 인해 공해를 유발하며 분석폐기물 처리에도 어려움이 있으며 각각의 이화학성 분석을 동시에 진행할 수 없어 분석결과 취득시 까지는 많은 시간이 소요되므로 농

업현장에서 필요시마다 즉시 토양 이화학성분의 분석결과를 알 수 없는 등 어려움이 많이 따르고 있다.

이러한 여러 가지 문제점을 가지고 있는 현행 토양 분석법을 대폭 개선하여 단기간내에 기술의 보급과 농가수익의 증대 및 국제 경쟁력 향상을 위해서는 복잡한 분석조작을 거치지 않고 여러 분석결과를 동시에 취득할 수 있는 방법 및 그 기술의 개발이 절실히 요구되며, 이러한 요구에 만족을 줄 수 있는 기술로서는 근적외선을 이용한 비파괴 측정기술이 있다.

비파괴 분석법이란 농산물이나 토양과 같은 측정 대상을 외부에서 광, 진동, 음파 등의 물리적 에너지를 투과 혹은 반사시킬 때 이때 생기는 에너지 변화를 해석하여 시료의 이화학적 특성이나 성분을 분석하는 간접적인 질 측정 방법으로; 분해, 추출, 정제, 농축, 가열 등 시료의 전처리를 필요로 하는 종래의 화학 분석에 비해 화학 약품이나 숙련된 기술자를 필요로 하지 않고 동일 시료를 반복하여 사용할 수 있을 뿐 아니라 다양한 품질 성분을 동시에 분석할 수 있다. 근적외 분광분석법은 상기 비파괴방법 중 가장 진전된 방법으로 알려져 있다.

상기와 같이 비파괴 측정에 활용되고 있는 분광학적 원리들을 간략히 소개하면 전자파 영역 중 자외·가시 분광법은 외곽원자의 에너지 충격에 대한 여기 현상을 응용하고 있으며, 적외 분광법에서는 물질을 구성하는 분자의 진동에 의해 분석 목적으로 투입된 에너지가 감소되는 현상을 이용하고 있다.

적외영역은 근적외, 중적외 및 원적외 영역으로 나눌 수 있는데(Fig. 1-1) 그 중 중적외 영역을 일반적으로 적외선이라고 부른다.

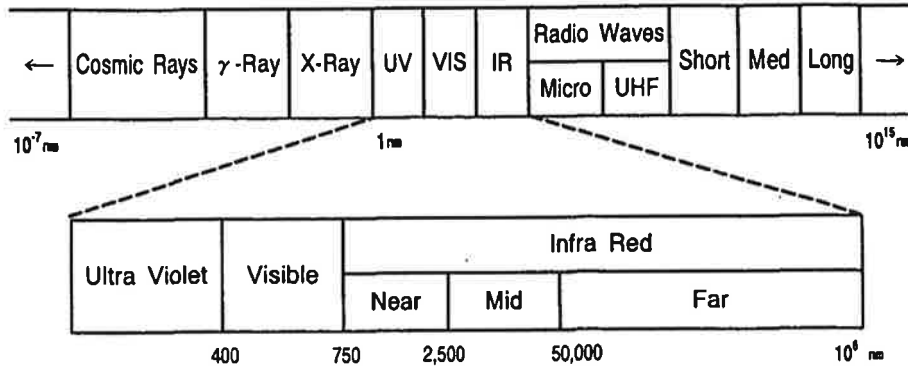


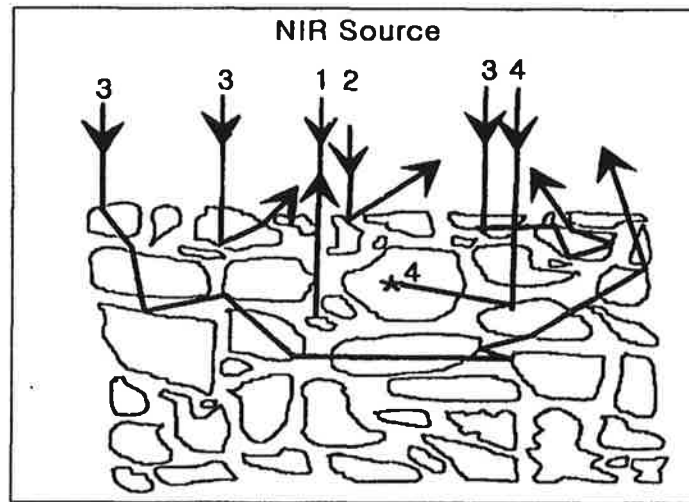
Fig. 1-1. Near infrared region in the electromagnetic spectrum

중적외선을 이용한 분석법은 스펙트럼의 흡수피크로부터 물질의 구성 관능기를 알 수 있으나, 수분의 O-H에 대한 민감성 때문에 수분을 많이 함유한 시료의 정량 및 정성분석에는 부적합하다. 근적외 영역에는 중적외 영역에서 분자의 여기현상에 따른 기본 진동음의 배음(overtone) 및 결합음이 겹쳐서 나타나는데 이러한 겹침현상으로 인해 1960년대에는 관능기의 유래를 특정 파장에 귀속하기 어렵다는 점이 근적외에 대한 결점으로 간주되었으나, 1970년대에 들어와서는 오히려 좁은 영역의 근적외 스펙트럼을 단시간에 측정하여 다성분을 동시에 측정할 수 있다는 장점으로 강조되었다. 또한 특정 파장에 있어서 흡광도가 극히 낮아 즉 광학밀도가 낮기 때문에 시료를 희석치 않고 그대로 측정할 수 있는 특징으로 인정되었다.

근적외선을 이용한 품질 평가법은 식품이나 농산물을 구성하는 성분들의 관능기인 C-H, C-O, O-H, N-H 등이 근적외 영역에서 나타내는 흡수를 응용한 것으로서 수분, 탄수화물, 지질, 단백질 및 섬유소 등의 화학 성분뿐만 아니라 탁도, 경도 등의 물리적 특성의 계측에도 사용되고 있다.

근적외 광원으로부터 방출된 빛이 시료에 조사되면 여러 경로를 거쳐 확산반사 되는데, 즉 조사된 방향으로 즉시 반사되어 되돌아가거나(Fig.

1-2.의 1) 표면이나 세포 내부에서 확산반사 되기도 하며(Fig. 1-2.의 2와 3) 세포 내에서 흡수되어 반사되지 못하는(Fig.1-2.의 4) 등 여러 경로를 거친다.



- 1. Specular(not detected)    2. Specular(detected)
- 3. Diffuse reflections        4. Absorption

Fig. 1-2. Several pathways of diffuse reflection.

근적외선법의 개략적인 원리는 측정하고자 하는 시료에 전자파 에너지가 투입되고 반사될 때 생기는 에너지 차이를 수량화하여 모양이나 퇴비, 농산물 등의 이화학 성분에 관계되는 물질과의 상관관계로서 정량분석을 가 능케 할 수 있다는 것이다.

정량에 구사하는 다변량 해석 과정의 보기는 Fig 1-3과 같다.

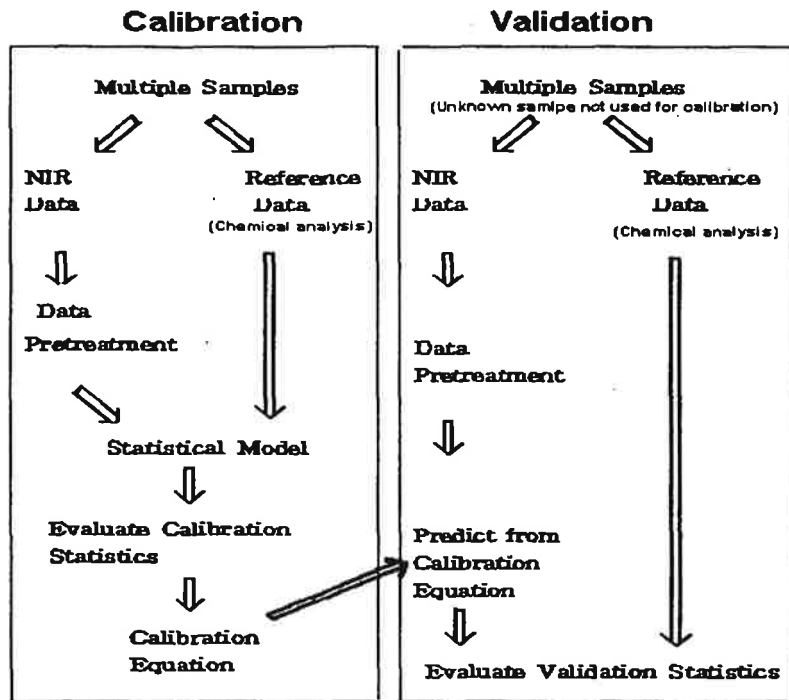


Fig. 1-3. Procedure for calibration and its validation of NIRS.

근적외 분석법은 미국의 K. Norris(1963)가 곡류나 유량종자의 수분 측정을 위해 특별히 설계한 근적외 분석계를 사용하여 700-2400nm 영역에서 부과 스펙트럼을 측정된 것을 시초로 하며, 근적외선을 이용한 비파괴 측정은 식품이나 농산물을 구성하는 성분들의 관능기인 CH, OH, NH 등이 근적외 영역에서 나타내는 흡수를 이용한 것으로 각종 이화학 성분뿐만 아니라 경도 등의 물리적 특성의 계측에도 사용되고 있으며 곡류(Hwang 등 1994, Amari 등 1991, Kim 등 1996, Kays 등 1996), 옥류(Oh 등 1992, Kim 등 1994, Hildrum 등 1995), 청과물(Cho 등 1995, Kawano 등 1991, Ootake 1992, Guthrie 1998, McGlone 등 1997), 등의 농산물뿐만 아니라

식품(Iwamoto 등 1984, Bae 등 1998, Ozaki 등 1992, Cho 등 1991), 토양 (Ryu 등 1998, Ben-Dor 등 1995, Kano 등 1985, Morra 1991), 사료(Lee 등 1998, Wilkin 등 1986) 등에도 널리 적용되고 있다.

선진국인 캐나다의 경우 유독 약품의 소모가 많은 켈달법의 사용을 금지하고 대안으로 근적외법을 적극 장려하고 있으며 내수면 퇴적지의 토양 이화학성을 근적외 분광법으로 측정하는 등 환경지도 분야에 활용하고 있고, 미국의 경우 인공위성에 탑재한 근적외 분광기를 응용하여 토양 이화학성 관리 및 수확잔여 농작물에 의한 오차를 검토하고 있으며 스웨덴도 농작업기와 연계시켜 작업 중 최적 시비를 할 수 있는 현장실험이 진행되고 있다. 일본의 경우 근적외 분광법으로 토양 이화학성 분석성적을 생산농가의 지도용으로 활용할 준비단계에 있으며 일본 전체를 관리할 수 있는 검량식과 실용화 비파괴장치 개발을 정책 수립기관과 일선 지도기관이 희망하고 있는 실정이다. 이러한 국제 정세에 비추어 볼 때 우리나라도 농업 현장에 응용될 수 있는 비파괴 토양 이화학성 자동측정기의 개발 및 보급에 박차를 가해야 할 실정이다.



## 제 2 절 연구개발의 필요성 및 목표

### 1. 연구개발의 필요성

#### 가. 기술적 측면

- 현행 토양 이화학성의 분석은 측정 항목마다 전문 분석기술이 요구되고, 많은 인력과 긴 조작시간이 소요되므로, 재배적지 선정 및 최적 시비량 조사를 토양 필지마다 실시할 때 신속히 분석할 수 있는 측정 기술의 자동화가 요구되고 있음.

- NIR 분광분석법을 이용하여 토양유기물, 수분, 전질소 측정기는 이미 본 연구진이 개발하였으며, 토양 검정이나 비옥도를 일시에 판정하기 위해서는 토성, pH, CEC, 치환성 양이온, 유효인산의 함량이 동시에 측정할 수 있는 측정기기가 절실히 필요함.

#### 나. 경제·산업적 측면

- 기업농 및 농민단체들이 토양검정에 의한 토양의 이화학성을 신속히 파악하여 친환경 농업의 전환 및 최적 시비량 판정 등에 쉽게 활용할 수 있는 자동측정기를 개발하여 지원할 필요가 있음.

- 화학분석 과정에서 배출되는 유해물질을 사용하지 않고 토양 이화학성을 저렴하게 측정할 수 있는 첨단 광선공학 및 전자공학 기술을 이용한 비파괴 장치를 개발하여 보급할 필요가 있음.

#### 다. 사회·문화적 측면

- 농림부 작물 통계자료에 의하면 시설 재배 면적은 60,000ha로 급증하여 무, 배추, 오이, 상추, 고추, 호박, 참외, 수박, 딸기 및 토마토 등

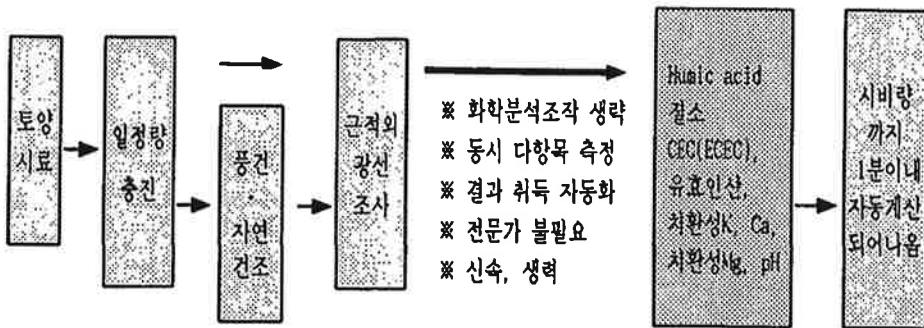
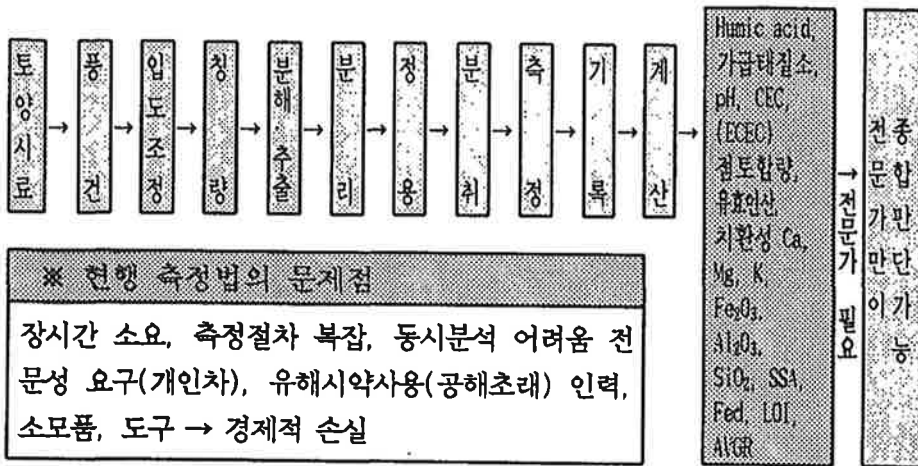
10개 작목이 90%의 면적을 차지하고 있으며, 1년에 3, 4회 연속적으로 집약적 재배를 실시하므로 노지 토양 환경 조건과는 달리 많은 비료를 투입하고 있음.

- 시설에 의한 강우차단과 고온에 의한 표면 증발 및 작물의 왕성한 증산 작용으로 인해 표토의 염류 과다 집적을 유발하게 되어 염류에 의한 농도 장애로 작물 생장이 불량해져서 하우스 시설을 다른 경작지로 바꾸게 되는데 시설 제거 지역의 토양에 과량으로 함유되어 있는 비료 성분들이 수자원의 오염을 초래하고 있음. 따라서 시설재배 지역의 염류 집적을 억제하고 합리적인 시비법 계산에 활용할 수 있는 토양 이화학성 간이 측정기의 개발이 필요함.

## 2. 연구개발 목표

현행 토양 이화학성의 분석은 측정 항목마다 전문 분석기술이 요구되고 많은 인력과 긴 조작시간이 소요될 뿐만 아니라 심각한 환경오염이 우려되고 있다. 기업농이나 농민단체들이 재배적지 선정, 최적 시비량 조사 또는 토양 비옥도를 판정하기 위해서는 pH, CEC, 치환성 양이온, 유효인산의 함량 등을 신속 정확하게 측정할 수 있는 자동화 기술이 확보되어야 하며 이를 통해 토양의 이화학성을 신속히 파악함으로써 친환경 농업의 전환 및 최적 시비량 판정 등 선진농업을 실현할 수 있게 된다.

이에 본 연구진은 NIR 분광분석법을 이용하여 수분 내에 토양 이화학 성 특히, humic acid, pH, CEC, 유효인산, 치환성 K, Ca, Mg의 함량을 측정할 수 있는 측정기기를 개발을 하고자 한다.



# 여 백

**제 2 장**  
**토양 이화학성의**  
**비파괴 측정 가능성**

# 여 백

## 제 2 장 토양 이화학성의 비파괴 측정 가능성

### 제 1 절 서 설

근적외 분석법은 식품이나 사료 등의 판별 및 정량 분석 목적에 널리 쓰이고 있으나 토양시료에 대한 적용은 뒤늦게 시작되어 아직은 그에 대한 연구보고가 많은 편은 아니다.

토양시료의 근적외 스펙트럼을 측정된 보고는 Bower이 분광광도계를 이용해 토양의 가시 및 근적외 영역의 연속 스펙트럼을 측정하여 토양시료의 수분 입경 유기물 함량에 대한 스펙트라의 영향을 조사한 이래로 松永은 밭 토양에 대해 토양 이화학성의 근적외선법에 의한 정량 가능성을 보고하였으며, Fox 등은 옥수수 재배지 토양의 질소 성분 검정이 기존의 이화학 분석법에 의한 방법에 비해 손색없이 정량 할 수 있음을 보고하였다. Morra 등은 토양을 입경구분하여 전질소 및 전탄소를 비파괴 측정하여 입도에 따른 비파괴 측정 검량식의 정확도 차이를 보고하였으며, Sudduth 등은 야외에서 신속히 토양을 분석할 수 있는 성능을 시험한 결과 여러 토양 시료에 대해 정밀 연구용 분광광도계와 스펙트럼에서 거의 차이가 없음을 보고하여 현장용으로 비파괴 측정이 응용 가능함을 보고하였다. Ben-Dor는 근적외 분석 기술이 소위 정밀농업이라고 할 수 있는 토양조사에 의한 농업에 이용할 수 있으면 forward multiple regression analysis로 토양분석에 신속히 이용할 수 있다고 하였다. 이와 같은 근적외 분광 분석법에 의한 토양의 이화학성을 측정하려는 시도는 여러 가지가 있었으나 대부분이 실험실 내에서의 측정가능성 등에 대한 연구 검토에 그치고 있으므로 이러한 기술을 현장기술로 활용하기 위한 연구가 필요하다고 할 수 있겠다.

이에 본 연구에서는 현장에 적용할 수 있는 비파괴 측정기 개발을 목표로 연구용 및 현장용 근적외 분광분석기로서 토양 성분의 비파괴 측정 가능성에 대해 조사하였다.

## 제 2 절 재 료 및 방 법

### 1. 공시재료

본 연구에서 사용한 토양시료는 영남지역의 논 토양, 밭 토양, 과수원 토양, 산림 초지 등 노지 토양을 총 550점, 하우스토양 120점, 경기, 강원, 충청도 지역에서 290점 및 일본에서 들여온 토양시료 130점의 시료를 채취하여 토양 검정이나 비육도를 판정 및 비파괴 측정 검량식 작성에 사용하였다. 각 지역별에서 채취한 토양시료는 근적외 스펙트럼의 분석 정확도를 높이기 위해 토양시료의 입도를 균일화하는 작업을 수행하였는데 즉, 풍긴한 토양을 0.2mm체에 통과시키고 통과되지 않고 남은 토양은 물리적인 분쇄작업을 거쳐 0.2mm체에 통과된 것을 실험에 사용하였다.

### 2. 이화학성 분석

토양의 이화학성 분석은 농촌진흥청 농업과학기술원에서 고시한 토양 이화학성 분석 방법 및 시료채취 기준에 준하여 실험을 수행하였다.

토양 중 humic acid, pH, CEC, 치환성K, Mg, Ca 및 유효인산의 함량을 분석 하였는데 Humic acid 함량은 농촌진흥청에서 고시한 토양화학분석법의 부식의 분별정량방법에 준하여 측정하였고, pH는 pH-meter(Orion 410A)를 사용하여 측정하였는데 일정 토양을 증류수로 현탁한 후 정치시켜 상징액을 사용하거나 KCl을 사용하여 각각 측정하였다. CEC와 치환성K 함량은  $\text{NH}_4\text{OAc}$  방법으로 측정하였다. Mg와 Ca 함량은  $\text{NH}_4\text{OAc}$  방법과 KCl 방법으로



각각 분석하였으며 유효인산은 spectrometer를 사용하여 Bray NO.1법에 의해 측정하였다.

### 3. 비파괴 측정법

#### 가. 근적외 스펙트럼 측정

상기 풍건한 토양을 0.2mm 체를 통과시킨 후 근적외 스펙트럼을 측정하였는데 토양 시료의 근적외 스펙트럼 측정에는 두 가지 장치를 사용하였다. 정형화 된 밀폐용 시료컵(closed cup)에 충전한 후 1100~2500nm까지 2nm간격으로 확산반사방식(reflectance mode)으로 측정하는 연구용 근적외 분광기(InfraAlyzer 500)와 현장에서 사용할 수 있도록 flow cell 타입으로 제작되어진 '토양 이화학성 비파괴 측정 장치'(Soil Analyzer)를 각각 사용하여 근적외 스펙트럼을 측정하였다(Soil Analyzer에 대해서는 제6장에 별도로 설명함).

#### 나. 데이터 분석

측정된 원 스펙트럼(raw spectrum)은 SESAME Ver 3.0 (BRAN+LUEBBE Co. Ltd, Germany) 소프트웨어를 이용하여 통계분석을 하였는데 연구용 근적외 분광기(InfraAlyzer 500)인 경우에는 수식 전처리방법으로서 second derivative (segment : 1, gap size : 1) 후, 최소부분자승회귀분석(PLSR: partial least squares regression)을 행하여 검량식을 작성하였으며 토양 이화학성 비파괴 측정 장치(Soil Analyzer)인 경우에는 pretreatment로 absorbance를 취하여 normalization를 한 후, 중회귀분석(MLR : multiple linear regression) 및 최소부분자승회귀분석(PLSR : partial least squares regression)을 행하여 검량식을 작성하였다. 또한 검량식의 정확도는 중상관계수(R), RMSEC(root mean standard error of calibration) 및 RMSEP(root mean standard error of prediction)를 기준하여 검정하였다.

### 제 3 절 결과 및 고찰

#### 1. 노지 토양 성분의 이화학분석 결과

##### 가. 토양성분의 이화학분석 결과

실험에 사용한 토양의 Humic acid, pH, CEC, 치환성 양이온(K, Mg, Ca) 및 유효인산의 이화학분석 데이터를 요약하여 Table 2-1에 나타내었다.

Table 2-1. Physico-chemical properties of the soil

	Experiment method	Min	Max	Mean
Humic acid (mg/kg)	extraction	0.002	1.914	0.394
pH	H <sub>2</sub> O	3.86	8.15	5.813
	KCl	3.09	7.24	4.72
CEC (cmol/kg)	NH <sub>4</sub> OAc	5	27	12.093
K (mg/kg)	NH <sub>4</sub> OAc	79.90	602.1	155.7
Mg (mg/kg)	NH <sub>4</sub> OAc	23.3	507.8	152.73
	KCl	45.7	1262.7	438.35
Ca (mg/kg)	NH <sub>4</sub> OAc	102.7	2297	859.34
	KCl	158.8	5200	1839.16
P (mg/kg)	Spectrophotometer	8.9	736.9	207.16

토양 중 humic acid 함량의 범위는 0.002~1.914mg/kg이었으며 평균값은 0.394mg/kg이었다. pH의 범위도 토양에 따라 넓은 분포를 나타내었는데 증류수를 사용하여 측정된 경우 3.86~8.15의 범위에서 평균 5.8을, KCl을 사용한 경우 3.09~7.24의 범위에서 평균 4.72를 나타내었다. CEC의 함량은 5~27cmol/kg의 범위에서 평균 12cmol/kg을 나타내었으며, NH<sub>4</sub>OAc법으로

측정한 K 함량의 경우 79.9~602.1mg/kg의 범위로 시료간의 함량차이가 크게 나타났으며 평균값은 155.7mg/kg 이었다. Mg과 Ca 함량의 측정을 위해서는 두가지 방법을 사용하였는데 Mg를 NH<sub>4</sub>OAc법으로 측정한 경우 23.3~507.8mg/kg의 범위내에서 평균 152.73mg/kg을 보였으며 KCl법으로 측정한 경우 45.7~1262.7mg/kg의 범위내에서 평균 438mg/kg를 나타내어 측정방법에 따른 분석치의 차이가 많음을 알 수 있다. Ca 함량도 NH<sub>4</sub>OAc법으로 측정한 경우 102.7~2297mg/kg의 범위 내에서 평균 859mg/kg을 나타내었고 KCl법으로 측정한 경우 158~5200mg/kg의 범위 내에서 평균 1839mg/kg를 나타내었다. 유효인산의 함량은 8.9~736.9mg/kg의 범위 내에서 평균 약 207mg/kg을 나타내었다.

## 2. 노지 토양의 이화학성분을 위한 비파괴 측정기 위한 검량식 작성

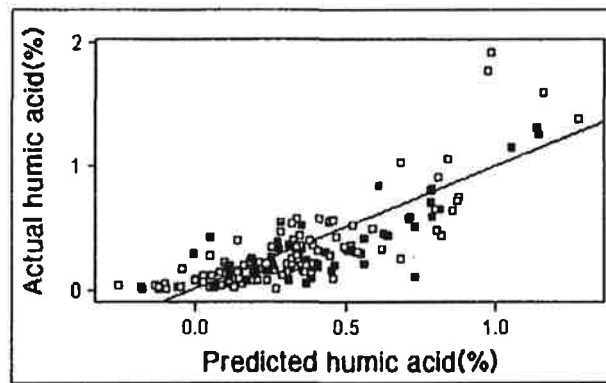
연구용 근적외 분석기(IA 500) 및 현장용 토양 측정기를 사용하여 토양 중 humic acid, pH, CEC, 치환성 양이온(K, Mg, Ca), 유효인산 성분 등을 비파괴 측정할 수 있는 검량식을 작성하여 상호 비교하였다. 데이터의 회귀분석은 PLSR을 기본으로 하였으며 연구용 분석기의 경우 전처리 수단으로 2차 미분처리를 하였다.

### 가. Humic acid의 비파괴분석 결과

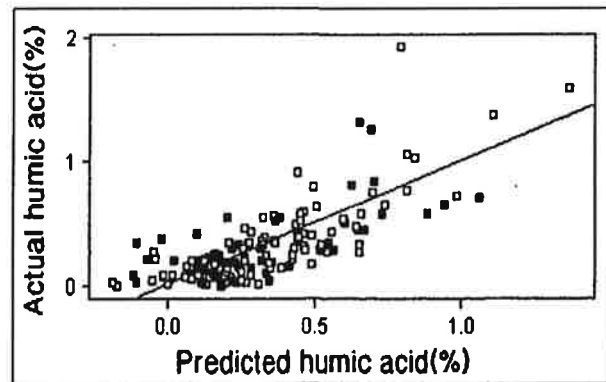
노지 토양중 humic acid를 비파괴 측정기 위한 검량식을 작성하고 미지 시료에 대한 측정 정확도를 조사한 결과는 Table 2-2와 같다.

Table 2-2. The result of MLR and PLSR analysis between NIR spectra data and humic acid content of soil

Instrument	Method of Chemometrics	Data Pretreatment	Trem number (wavelength munber)	R	RMSEE	RMSEP
Soil Analyzer	PLSR	Normalization	1	0.31	0.32	0.28
	MLR	Normalization	(5)	0.80	0.20	0.21
InfraAlyzer 500	PLSR	2nd Derivative	6	0.83	0.21	0.19



(a) InfraAlyzer 500



(b) Soil Analyzer

Fig. 2-1. NIR predicted versus measured humic acid content in soil  
(Calibration : □, Prediction : ■)

연구용 분석기의 경우 최소부분 자승 회귀분석(PLSR)으로 검량식을 작성하였을 때 0.83의 증상관계수와 0.19의 측정오차를 나타내어 비교적 높은 정확도를 나타내었다. 그러나 현장용 분석기의 경우 증상관계수(R)가 0.31로 낮고 측정오차(RMSEP)는 0.28로 높아 정확도는 상당히 낮은 편이었다. 그러므로 연구용 분석기를 사용하여 토양 중 humic acid 함량을 비파괴 측정하는 것이 가능함을 알 수 있으나 현장용 분석기의 경우 정확도 개선이 필요한 것으로 판단되어 최소부분 자승 회귀분석이 아닌 중회귀분석 5과장으로 구분된 검량식을 작성한 결과 증상관계수는 0.80과 측정오차 0.21로 연구용 분석기와 거의 비슷한 결과를 나타내므로 현장 간이 측정용으로 활용 가능할 것으로 판단되었다. humic acid 함량의 실측치 및 근적외 예측치 간의 상관관계를 Fig. 2-1에 나타내었다.

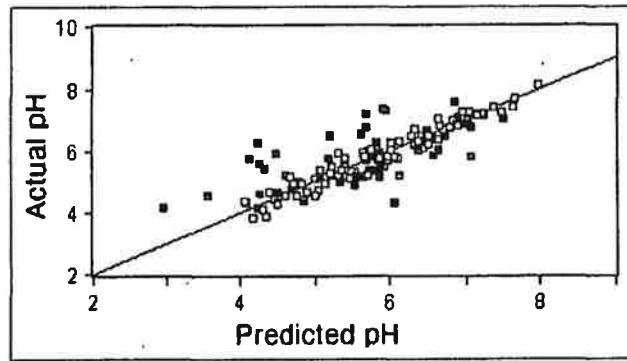
#### 나. pH의 비파괴분석 결과

중류수와 KCl 방법으로 각각 노지 토양중의 pH 실측치를 구하여 비파괴 검량식을 작성하고 미지시료를 대상으로 측정 정확도를 검정한 결과 Table 2-3과 같다. 현장용 분석기의 경우 중류수법과 KCl법의 측정오차가 0.80로 같았으나 증상관계수(R)가 중류수법의 경우 좀더 높았다. 중류수법에 의한 분석치를 사용하여 연구용 분석기로 비파괴측정한 결과, 증상관계수(R)는 0.97, 측정오차는 0.82로서 상당히 높은 정확도를 나타내어 pH의 비파괴 측정은 pH 측정시 일반적으로 사용되고 있는 중류수법으로 측정된 분석치를 이용하는 것이 비파괴 정확도를 높일 수 있을 것으로 판단되어 추가 실험은 중류수법에 준하여 실험하였다.

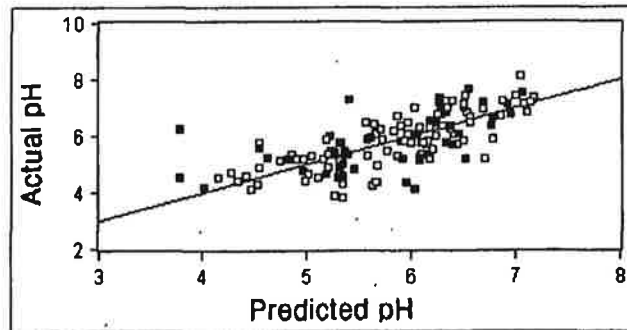
현장용 분석기의 경우 연구용 분석기보다 증상관계수는 0.78로서 다소 낮았지만 측정오차는 0.80으로 거의 비슷한 결과를 나타내므로 현장 간이 측정용으로서 활용 가능할 것으로 판단되었다. 토양 pH의 실측치 및 근적외 예측치간의 상관관계를 Fig. 2-2에 나타내었다.

Table 2-3. The result of PLSR analysis between NIR spectra data and pH of soil

Instrument	Method	Data Pretreatment	Term number	R	RMSEE	RMSEP
Soil Analyzer	H <sub>2</sub> O	Normalization	10	0.78	0.61	0.80
	KCl	Normalization	10	0.72	0.72	0.80
InfraAlyzer 500	H <sub>2</sub> O	2nd Deriv.	9	0.97	0.23	0.82



(a) InfraAlyzer500



(b) Soil Analyzer

Fig. 2-2. NIR predicted versus measured pH in soil  
(Calibration : □, Prediction : ■)

#### 다. CEC 함량의 비파괴분석 결과

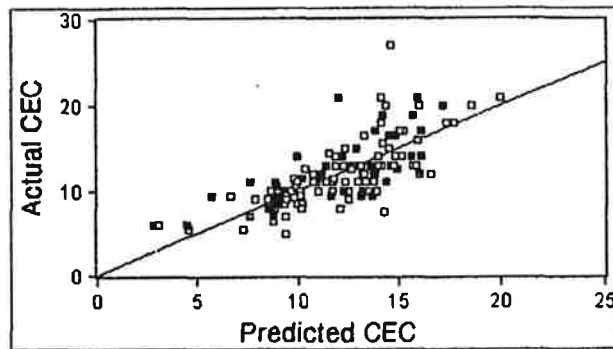
노지 토양시료의 CEC함량의 비파괴 측정키 위한 검량식을 작성하여 미지시료를 대상으로 CEC의 비파괴 측정정확도를 조사한 결과는 Table 2-4와 같다.

현장용 분석기와 연구용 분석기의 경우 각각의 증상관계수는 0.74와 0.75로 비슷하며 측정오차는 연구용이 2.54로 현장용의 2.74보다 조금 낮았으나 정확도는 비슷하였다.

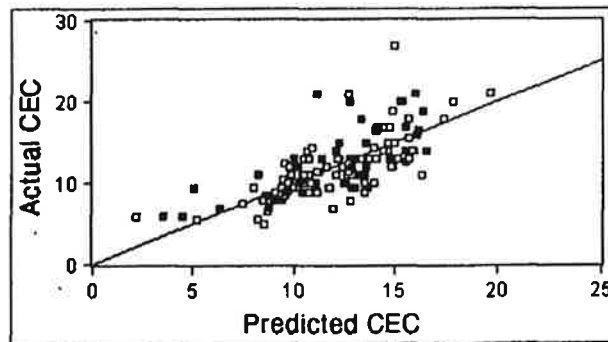
CEC의 비파괴 측정시 높은 정확도는 아니지만 노지 토양층의 CEC 함량이 높고 낮음을 판단하는 용도로는 충분히 사용 가능할 것으로 판단되었으며 추가로 비파괴 정확도를 높이는 실험을 통해 그 정확도를 높일 수 있을 것으로 판단되었다. CEC함량의 실측치와 근적외 예측치간의 상관관계를 Fig. 2-3에 나타내었다.

Table 2-4. The result of PLSR analysis between NIR spectra data and CEC of soil

Instrument	Data Pretreatment	Term number	R	RMSEE	RMSEP
Soil Analyzer	Normalization	10	0.74	2.61	2.74
InfraAlyzer 500	2nd Derivative	4	0.75	2.60	2.54



(a)InfraAlyzer 500



(b) Soil Analyzer

Fig. 2-3. NIR predicted versus measured CEC in soil  
(Calibration : □, Prediction : ■)



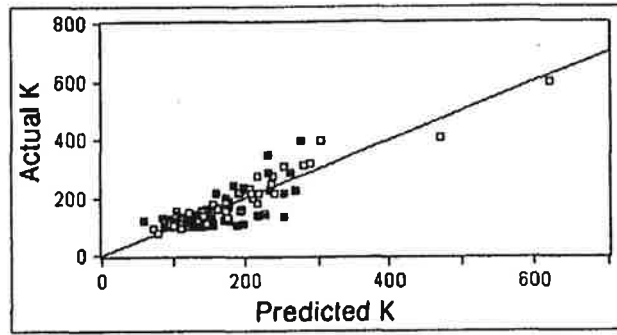
#### 라. 치환성 K 함량의 비파괴분석 결과

노지 토양시료의 치환성K 함량을 비파괴 측정기 위한 검량식을 작성하고 미지시료에 적용시켜 비파괴 측정한 정확도를 확인한 결과는 Table 2-5와 같다.

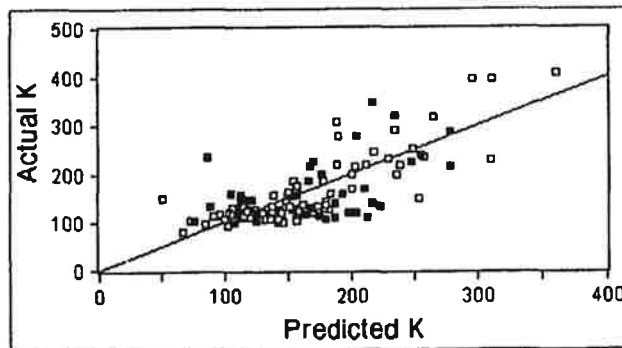
현장용 분석기의 경우 중상관계수는 0.84, 측정오차는 51.95이었으며 연구용 분석기의 경우 중상관계수는 0.95, 측정오차는 48.17로 연구용 분석기에 의한 정확도가 현장용 분석기보다 좀 더 높았으나 K함량의 높고 낮음을 판단하기 위한 척도로는 현장용 분석기도 활용 가능하다고 생각된다. 치환성K 함량의 실측치 및 근적외 예측치간의 상관관계를 Fig. 2-4에 나타내었다.

Table 1-5. The result of PLSR analysis between NIR spectra data and K content of soil

Instrument	Data Pretreatment	Term number	R	RMSEE	RMSEP
Soil Analyzer	Absorbance	10	0.84	61.40	51.95
InfraAlyzer 500	2nd Derivative	7	0.95	55.75	48.17



(a) InfraAlyzer 500



(b) Soil Analyzer

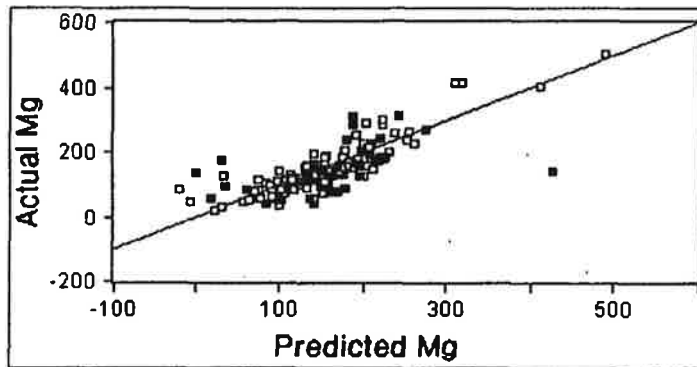
Fig. 1-4. NIR predicted versus measured K content in soil  
(Calibration : □, Prediction : ■)

#### 마. 토양 중 Mg 함량의 비파괴분석 결과

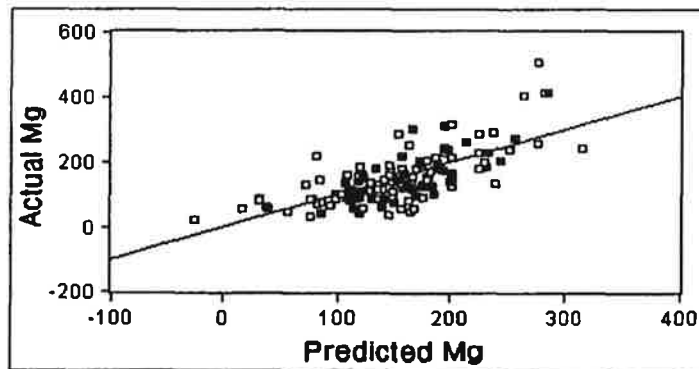
노지 토양시료의 토양 중 Mg 함량을 비파괴 측정기 위한 검량식을 작성하고 미지시료에 적용시켜 비파괴 측정한 정확도를 확인한 결과는 Table 2-6과 같다. 현장용 분석기를 사용하여  $\text{NH}_4\text{OAc}$ 법으로 분석한 경우 중상관계수(R)는 0.69, 측정오차는 51.65이었으며, KCl법으로 분석한 경우 중상관계수(R)는 0.80, 측정오차는 166.95이었다.  $\text{NH}_4\text{OAc}$ 법에 의한 분석결과는 KCl법에 의한 것 보다 중상관계수(R)는 낮으나 측정오차가 현저히 낮아 KCl법에 의한 데이터를 사용한 경우보다 좋은 검량식으로 판단하였다. 동일한 분석법에 의한 데이터를 사용하여 연구용 분석기로 회귀분석한 결과 중상관계수는 0.9이었으며 측정오차는 65.99를 나타내었다. 그러므로 Mg의 비파괴 측정은  $\text{NH}_4\text{OAc}$ 법으로 측정된 분석치를 이용하여 추가로 현장용 분석기의 정확도를 높인다면 현장 간이용 측정용으로 활용 가능할 것으로 판단되었다. 토양 중 Mg함량의 실측치 및 근적외 예측치간의 상관관계를 Fig. 2-5에 나타내었다.

Table 2-6. The result of PLSR analysis between NIR spectra data and Mg content of soil

Instrument	Method	Data Pretreatment	Term number	R	RMSEE	RMSEP
Soil Analyzer	NH <sub>4</sub> OAc	Absorbance	6	0.69	61.57	51.65
	KCl	Absorbance	10	0.80	126.46	166.95
InfraAlyzer 500	NH <sub>4</sub> OAc	2nd Deriv.	5	0.90	39.16	65.99



(a) InfraAlyzer 500



(b) Soil Analyzer

Fig. 2-5. NIR predicted versus measured Mg content in soil  
(Calibration : □, Prediction : ■)

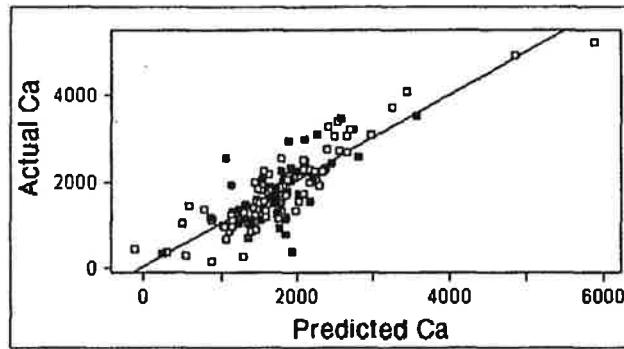
#### 바. Ca 함량의 비파괴분석 결과

노지 토양시료의 Ca 함량을 비파괴 측정기 위한 검량식을 작성하고 미지시료에 적용시켜 비파괴 측정한 정확도를 확인한 결과는 Table 2-7과 같다. Ca 함량의 검량식 작성은  $\text{NH}_4\text{OAc}$ 법보다 KCl법으로 얻은 분석치를 사용하여 분석한 경우가 보다 좋은 검량식으로 판단하였다.

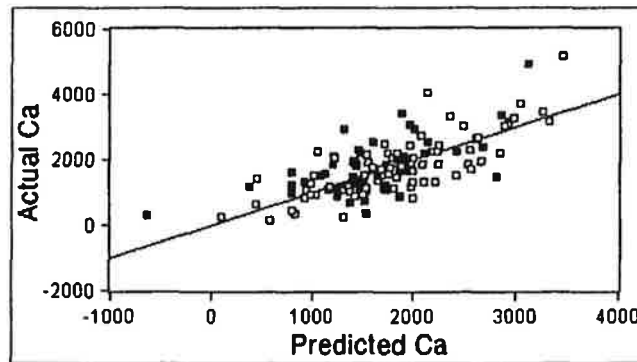
현장용 분석기를 사용한 경우 6개의 주성분으로 검량식이 작성되어 증상관계수(R)는 0.77, 측정오차는 565.41이었으며 연구용 분석기의 경우 역시 증상관계수(R)는 0.90, 측정오차는 516.46으로 좀더 정확하였다. 연구용 분석기에 의해 보다 높은 정확도를 얻을 수 있으나 현장용 분석기도 Ca 함량의 높고 낮음을 판단하기 위한 척도로 활용이 가능할 것으로 판단되었다. 토양 중 Ca함량의 실측치 및 근적외 예측치간의 상관관계는 Fig. 2-6에 나타내었다.

Table 2-7. The result of PLSR analysis between NIR spectra data and Ca content of soil

Instrument	Method	Data	Term number	R	RMSEE	RMSEP
Soil Analyzer	NH <sub>4</sub> OAc	Normalization	3	0.73	299.13	339.13
	KCl	Normalization	6	0.77	604.73	565.41
InfraAlyzer 500	KCl	2nd Derivative	6	0.90	402.02	516.46



(a)InfraAlyzer 500



(b) Soil Analyzer

Fig. 2-6. NIR predicted versus measured Ca content in soil  
(Calibration : □, Prediction : ■)

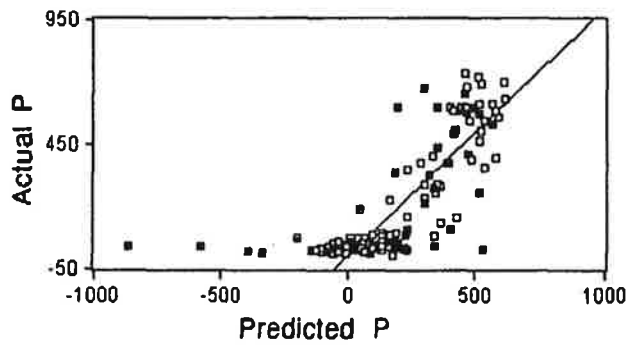
#### 사. 유효인산 함량의 비파괴분석 결과

노지 토양시료의 유효인산 함량을 비파괴 측정키 위한 검량식을 작성하고 미지시료에 적용시켜 비파괴 측정한 정확도를 확인한 결과는 Table 2-8과 같다.

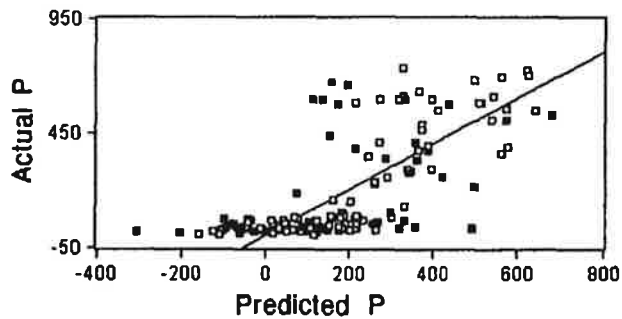
현장용 분석기의 경우 증상관계수(R)는 0.82, 측정오차는 213.48이었으며 연구용 분석기의 경우 증상관계수(R)는 0.90, 측정오차는 229.37이었다. 측정정확도는 연구용 분석기가 현장용 분석기 보다 좀 더 높았으나 측정오차는 비슷하므로 유효인산 함량의 높고 낮음을 판단하기 위한 척도로 현장용 분석기로 활용 가능할 것으로 판단되었다. 토양 중 유효인산함량의 실측치 및 근적외 예측치간의 상관관계는 Fig. 2-7에 나타내었다.

Table 2-8. The result of PLSR analysis between NIR spectra data and P content of soil

Instrument	Data Pretreatment	Term number	R	RMSEE	RMSEP
Soil Analyzer	Normalization	10	0.82	134.19	213.48
InfraAlyzer 500	2nd Derivative	8	0.90	105.53	229.37



(a)InfraAlyzer 500



(b) Soil Analyzer

Fig. 2-7. NIR predicted versus measured P content in soil  
(Calibration : □, Prediction : ■)



### 3. 하우스 토양성분의 이화학분석 결과

하우스 토양 중 CEC, 치환성 양이온(K, Mg, Ca) 및 유효인산의 이화학 분석 데이터를 요약하여 아래 Table 2-9에 나타내었다.

Table 2-9. Physico-chemical properties of the house soil

	Experiment method	Min	Max	Mean
CEC(me/100g)	NH <sub>4</sub> OAc	4.75	20	10.298
K(me/100g)	NH <sub>4</sub> OAc	0.23	1.24	0.5929
Mg(me/100g)	NH <sub>4</sub> OAc	0.24	3.56	1.1873
	KCl	0.06	0.99	0.3576
Ca(me/100g)	NH <sub>4</sub> OAc	1.90	9.13	4.9692
	KCl	0.19	2.43	1.1560
P(mg/kg)	Bray NO.1	0	753.08	359.74
	Lancaster	37.49	1569.43	644.94

하우스 토양의 CEC의 범위는 4.75~20(me/100g)이었으며 평균값은 10.298(me/100g)이었다. NH<sub>4</sub>OAc법으로 측정된 K의 경우는 0.23~1.24(me/100g)으로 시료간의 함량 차이가 크게 나타나지 않았으며 그 평균값은 0.5929(me/100g)이었다. Mg와 Ca 함량의 측정을 위해서는 두가지 방법이 사용되었는데 Mg를 NH<sub>4</sub>OAc법으로 측정된 경우 0.24~3.56(me/100g)의 범위내에서 평균 1.1873(me/100g)을 보였으며, KCl법으로 측정된 경우 0.06~0.99 (me/100g)의 범위내에서 평균 0.3576(me/100g)을 나타내어 측정방법에 따른 분석치의 차이가 많음을 알 수 있다. Ca 함량도 NH<sub>4</sub>OAc법으로 측정된 경우 1.90~9.13(me/100g)의 범위 내에서 평균 4.9692(me/100g)을 나타내었고 KCl법으로 측정된 경우 0.19~2.43(me/100g)의 범위 내에서 평균 1.1560(me/100g)을 나타내었다. 유효인산의 함량은 Bray NO.1법으로

측정한 경우 0~753.08mg/kg의 범위 내에서 평균 359.74mg/kg를 나타내었고 Lancaster법으로 측정한 경우 37.49~1569.43mg/kg의 범위내에서 평균 644.94mg/kg을 나타내어 시료간의 함량차이가 크게 나타났다.

#### 4. 하우스 토양의 이화학성 자동 측정을 위한 비파괴 검량식 작성

하우스 토양의 경우에 시료수가 많지 않아서 검량식 작성용과 검정용으로 나누지 않고 시료 전체를 검량식 작성용으로 사용하고 또한 전체를 검정용으로 사용하여 비파괴 측정 가능성을 조사하였다. 그러므로 검량식의 정확도는 증상관계수(R)와 측정오차(RMSEP : Root Mean Standard Error of Prediction)로 검정하였다.

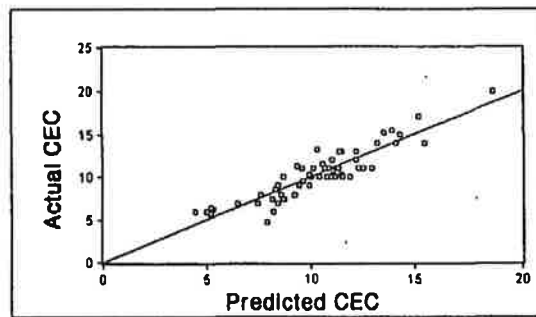
##### 가. 하우스 토양 중 CEC의 비파괴 분석 결과

하우스 토양 중의 CEC 함량을 비파괴 측정키 위한 검량식을 작성한 결과는 Table 2-10과 같다. 현장용 분석기의 경우 스펙트럼 데이터를 전처리를 하지 않은 것이 Normalization 전처리 한 것 보다 증상계수(R)가 0.825, 측정오차가 1.671로 정확도가 좀 더 높았다. 연구용 분석기의 경우 증상관계수(R)가 0.912, 측정오차가 1.213으로 더 정확하여 현장용 분석기보다 정확도가 높았으며, 하우스 토양의 CEC 함량의 높고 낮음은 판단하기 위한 척도로는 현장용 분석기도 활용 가능하다고 판단된다.

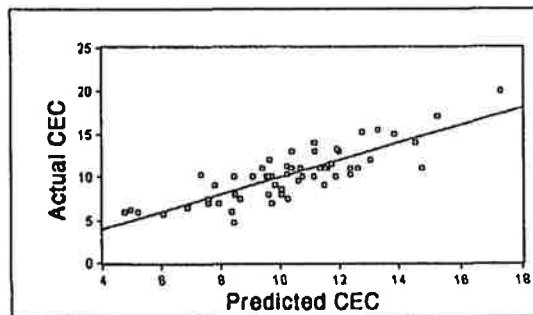
하우스 토양에서 CEC 함량의 실측치와 근적외 예측치간의 상관관계는 Fig. 2-11에 나타내었다.

Table 2-10. The result of PLSR analysis between NIR spectra data and CEC of house soil

Instrument	Method of Chemometrics	Data Pretreatment	Term number	R	RMSEP
Soil Analyzer	PLSR	Absorbance	10	0.825	1.671
		Normalization	7	0.822	1.687
InfraAlyzer 500	PLSR	2nd Derivative	8	0.912	1.213



(a) InfraAlyzer 500



(b) Soil Analyzer

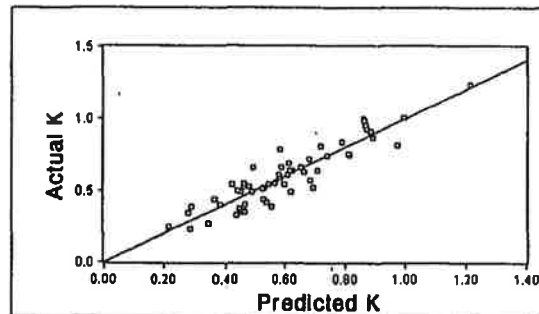
Fig. 2-8. NIR predicted versus measured CEC in house soil

#### 나. 하우스 토양 중 치환성K 함량의 비파괴분석 결과

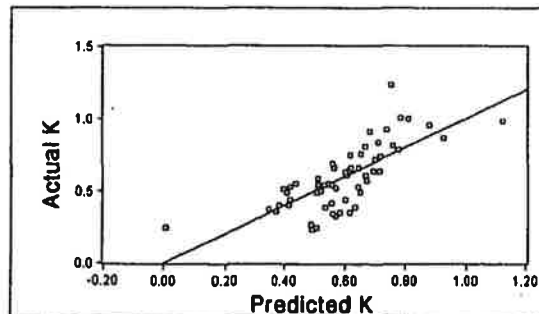
하우스 토양 중 치환성 양이온K의 함량을 비파괴 측정키 위해서 검량식을 작성한 결과는 Table 2-11과 같다. 연구용 분석기의 경우 최소부분자승 회귀분석(PLSR)으로 분석했을 때 증상관계수(R)가 0.206, 측정오차가 0.213으로 검량식의 정확도가 상당히 낮았다. 정확도를 개선시키기 위하여 중회귀분석으로 9파장으로 구성된 검량식을 작성한 결과 증상관계수(R)가 0.923, 측정오차가 0.084로 좋은 결과를 얻었다. 현장용 분석기의 경우 데이터 전처리로 Normalization한 것이 전처리하지 않은 것보다 증상관계수가 0.743과 측정오차 0.146으로 더 좋은 결과를 나타내었다. 연구용분석기에 의한 정확도가 현장용 분석기보다 좀더 높았으나 노지 토양과 같이 높고 낮음을 판단하기 위한 척도로는 현장용 분석기로도 활용 가능성을 알 수 있다. 하우스 토양에서 K 함량의 실측치와 근적외 예측치간의 상관관계는 Fig. 2-9에 나타내었다.

Table 2-11. The result of MLR and analysis between NIR spectra data and K content of house soil

Instrument	Method of Chemometrics	Data Pretreatment	Term number (wavelength number)	R	RMSEP
Soil Analyzer	PLSR	Absorbance	4	0.463	0.193
		Normalization	10	0.743	0.146
InfraAlyzer 500	PLSR	2nd Derivative	1	0.206	0.213
	MLR	2nd Derivative	(9)	0.923	0.084



(a) InfraAlyzer 500



(b) Soil Analyzer

Fig. 2-9. NIR predicted versus measured K content in house soil

#### 다. 하우스 토양 중 Mg 함량의 비파괴분석 결과

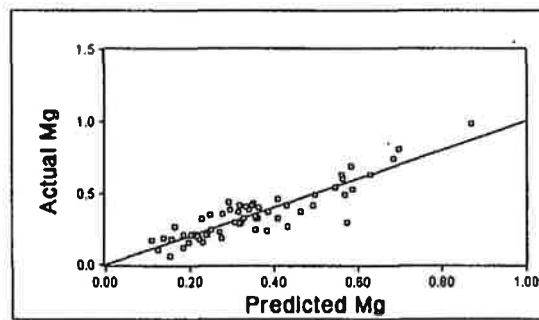
하우스 토양 중 치환성 양이온Mg 함량을 비파괴 측정기 위해서 검량식을 작성한 결과는 Table 2-12와 같다. 연구용 분석기의 경우  $\text{NH}_4\text{OAc}$ 법에 의한 분석치를 이용한 것보다 KCl법을 이용한 것이 중상관계수(R)이 0.899와 측정오차 0.078로 높은 정확도를 나타내었다. 현장용 분석기의 경우에도  $\text{NH}_4\text{OAc}$ 법에 의한 분석치를 사용한 것보다 KCl법을 이용한 것이 정확도가 좀 더 높았으며, Normalization으로 데이터 전처리를 한 것보다 전처리를 하지 않은 것이 중상관계수(R) 0.766과 측정오차 0.114로 더 좋은 결과를 보였다.

연구용 분석기로 하우스 토양 중 Mg 함량의 비파괴 측정이 가능함을 알 수 있었으므로 현장용 분석기의 경우도 추가로 비파괴 정확도를 높이는 실험을 통해 정확도를 높일 수 있을 것으로 판단되었다.

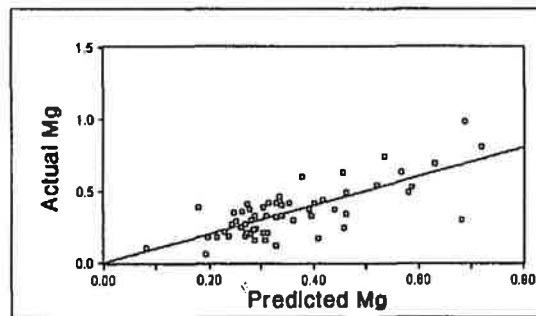
하우스 토양에서 Mg 함량의 실측치와 근적외 예측치간의 상관관계는 Fig. 2-10에 나타내었다.

Table 2-12. The result of PLSR analysis between NIR spectra data and Mg content of house soil

Instrument	Method of Chemometrics	Method	Data Pretreatment	Term number	R	RMSEP
Soil Analyzer	PLSR	NH <sub>4</sub> OAc	Absorbance	4	0.663	0.423
			Normalization	4	0.676	0.417
		KCl	Absorbance	7	0.766	0.114
			Normalization	2	0.674	0.132
InfraAlyzer 500	PLSR	NH <sub>4</sub> OAc	2nd Derivative	7	0.868	0.281
		KCl	2nd Derivative	7	0.899	0.078



(a) InfraAlyzer 500



(b) Soil Analyzer

Fig. 2-10. NIR predicted versus measured Mg content in house soil

#### 라. 하우스 토양 중 Ca 함량의 비파괴 분석 결과

하우스 토양 시료의 치환성 양이온Ca 함량을 비파괴 측정기 위해서 검량식을 작성한 결과는 Table 2-13과 같다.

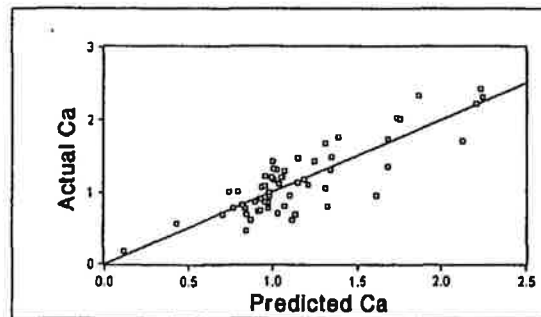
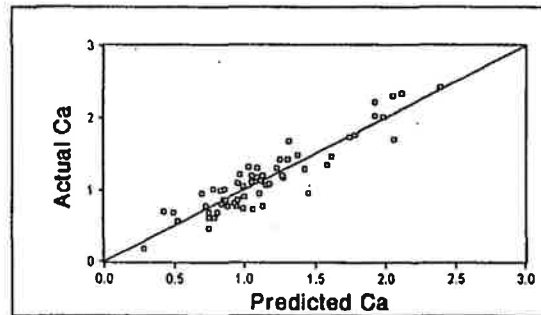
연구용 분석기의 경우에  $\text{NH}_4\text{OAc}$ 법에 의한 분석치를 이용한 것보다 KCl법을 이용한 것이 증상관계수(R)가 0.924와 측정오차가 0.184로 정확도가 더 높았다. 현장용 분석기의 경우에도 KCl법을 이용한 것이 정확도가 더 높았으며, Normalization 데이터 전처리를 한 것보다 전처리를 하지 않은 것이 증상관계수 0.853과 측정오차 0.252로 더 좋은 결과를 보였다. 연구용 분석기에 의해 보다 높은 정확도를 얻을 수 있었으나 현장용 분석기도 하우스 토양의 Ca 함량의 높고 낮음을 판단하기 위한 척도로는 충분히 활용이 가능할 것으로 보였다.

하우스 토양에서 Ca 함량의 실측치와 근적외 예측치간의 상관관계는 Fig. 2-11에 나타내었다.



Table 2-13. The result of PLSR analysis between NIR spectra data and Ca content of house soil

Instrument	Method of Chemometrics	Method	Data Pretreatment	Trem number	R	RMSEP
Soil Analyzer	PLSR	NH <sub>4</sub> OAc	Absorbance	7	0.800	1.028
			Normalization	5	0.767	1.100
		KCl	Absorbance	8	0.853	0.252
			Normalization	7	0.813	0.281
InfraAlyzer 500	PLSR	NH <sub>4</sub> OAc	2nd Derivative	7	0.869	0.846
		KCl	2nd Derivative	7	0.924	0.184



(b) Soil Analyzer

Fig. 2-11. NIR predicted versus measured Ca content in house soil

#### 마. 하우스 토양 중 유효인산 함량의 비파괴 분석 결과

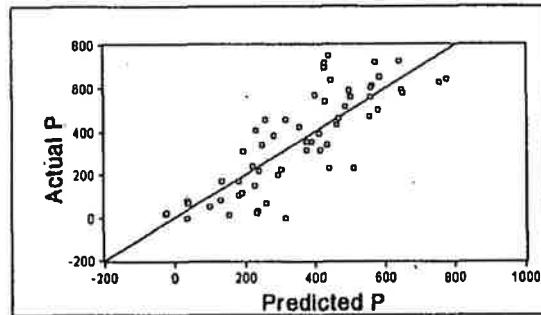
하우스 토양 중 유효인산 함량을 비파괴 측정기 위하여 검량식을 작용한 결과는 Table 2-14와 같다.

연구용 분석기의 경우 Lancaster에 의한 분석치를 이용한 것 보다 Bray NO.1법을 이용한 것이 증상관계수(R)는 0.824와 측정오차 130.8로 정확도가 높았다. 비록 Bray NO.1법이 0.824가 Lancaster법으로 분석한 증상관계수 0.846과 비슷하게 나타났지만 range를 감안한 측정오차에서는 Bray NO.1법이 Lancaster법보다 훨씬 더 정확성이 높았다. 현장용 분석기의 경우에도 Bray NO.1법에 의한 분석치를 이용하여 분석한 것이 더 측정오차에서 정확도가 높았으며 전처리하지 않은 것이 Normalization으로 전처리한 것 보다 증상관계수(R) 0.782와 측정오차 143.6으로 더 정확했다. 이러한 증상관계수(R)와 측정오차가 매우 좋은 것은 아니지만 추가연구를 통해 정확도를 개선시키면 하우스 토양 중에 유효인산의 함량의 높고 낮음을 판단하기 위한 척도로는 현장용 분석기로 충분히 사용 가능할 것으로 판단된다.

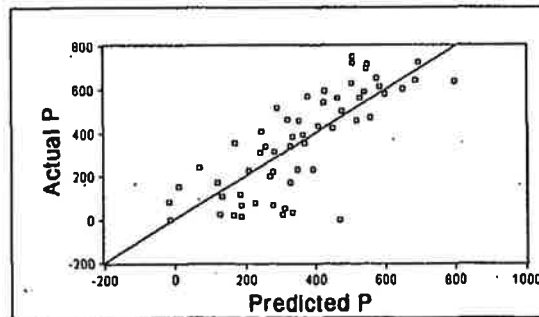
하우스 토양에서 유효인산 함량의 실측치와 근적외 예측치간의 상관관계는 Fig. 2-12에 나타내다.

Table 2-14. The result of PLSR analysis between NIR spectra data and P content of house soil

Instrument	Method of Chemometrics	Method	Data Pretreatment	Trem number	R	RMSEP
Soil Analyzer	PLSR	Bray NO.1	Absorbance	10	0.782	143.6
			Normalization	8	0.694	165.7
		Lancaster	Absorbance	8	0.785	282.7
			Normalization	9	0.750	301.9
InfraAlyzer 500	PLSR	Bray NO.1	2nd Derivative	7	0.824	130.8
		Lancaster	2nd Derivative	7	0.846	243.5



(a) InfraAlyzer 500



(b) Soil Analyzer

Fig. 2-12. NIR predicted versus measured P content in house soil

## 5. 제주 토양 성분의 이화학분석 결과

### 가. 토양성분의 이화학분석 결과

제주 토양은 내륙 토양과는 다른 토양 구성성분으로 이루어져 있다. 이에 본 연구에서는 개발하고자 하는 토양 성분의 비파괴 측정장치가 여러 토양에 대해서도 비파괴 측정이 가능한 지를 알아보고자 제주 토양에 비파괴 측정 가능성에 대해 알아보았다.

CEC, 치환성 양이온(K, Mg, Ca) 및 유효인산의 이화학분석 데이터를 요약하여 Table 2-15에 나타내었다.

Table 2-15. Physico-chemical properties of the Jeju soil

	Experiment method	Min	Max	Mean
CEC (cmol/kg)	NH <sub>4</sub> OAc	18.0	33.5	24.76
K (me/100g)	NH <sub>4</sub> OAc	0.16	2.26	1.11
Mg (me/100g)	NH <sub>4</sub> OAc	0.11	2.58	1.09
Ca (me/100g)	NH <sub>4</sub> OAc	0.04	16.09	5.64
P (me/100g)	Bray NO. 1	275	1808	1003.03

제주 토양 중 CEC는 18.0~33.5cmol/kg의 범위로 평균값은 24.76이었는데 노지 토양이나 하우스 토양에 비해서 그 함량이 높게 나타났다. NH<sub>4</sub>OAc 방법으로 측정된 K의 함량은 0.16~2.26me/100g로서 평균값은 1.11me/100g로 나타났으며, 시료간의 함량차이가 크게 없었다.

Mg 함량을 측정된 결과는 0.11~2.58me/100g, 평균값 1.09me/100g로 나

타났고 Ca함량을 측정한 결과 0.04~16.09me/100g의 범위에서 평균값은 5.64me/100g로 노지 토양이나 하우스토양에 비해서 그 함량이 높았으며 시료간의 함량 차이도 크게 났다.

Bray NO.1법에 의한 유효인산 함량은 275~1808mg/kg이고 평균값은 1003.03me/100g로 시료간의 함량 차이가 가장 크게 나타났다.

#### 6. 제주 토양의 이화학성 측정을 위한 비파괴 검량식 작성

제주 토양은 현장용 측정기를 사용하여 측정하였는데 시료수가 많지 않아 토양 전체로 검량식을 작성하고 검증하는 방식으로 비파괴 측정 가능성을 조사하였다.

##### 가. 제주 토양 중 CEC의 비파괴 분석 결과

제주 토양 중 CEC 함량을 비파괴 측정하기 위해서 검량식을 작성한 결과는 Table 2-16과 같다.

부분최소자승 회귀분석(PLSR)으로 분석했을 때, 전처리 방법에 상관없이 측정오차가 2.86로 검량식의 정확도가 상당히 낮았다.

중회귀분석(MLR)의 경우에는 normalization으로 전처리를 한 것 보다 전처리를 하지 않은 것이 증상관계수(R) 0.63과 측정오차 2.59로 가장 좋은 결과를 보였다. 이러한 증상관계수와 측정오차가 정확도가 좋지는 않지만 CEC 함량의 비파괴 측정이 가능함을 알 수 있으므로 추가 실험을 통해서 정확도를 높일 수 있을 것으로 판단된다.

제주 토양 중 CEC의 실측치 및 근적외 예측치간의 상관관계를 Fig. 2-13에 나타내었다.

Table 2-16. The result of MLR and PLSR analysis between NIR spectra data and CEC of Jeju soil

Instrument	Method of Chemometrics	Data Pretreatment	Term number (Wavelength number)	R	RMSEP
Soil Analyzer	PLSR	Absorbance	1	0.46	2.86
		Normalization	1	0.35	2.86
	MLR	Absorbance	9	0.63	2.59
		Normalization	9	0.61	2.65

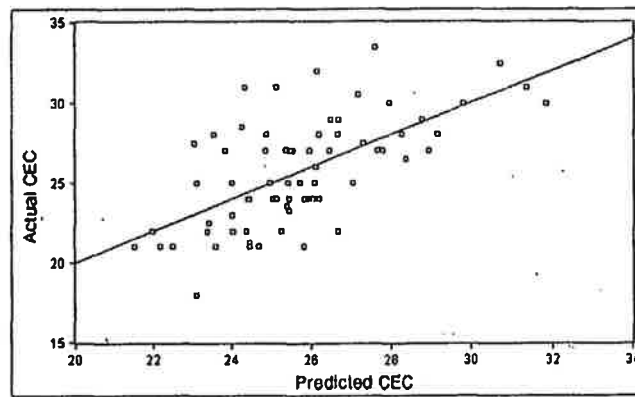


Fig. 2-13. NIR predicted versus measured CEC in Jeju soil

#### 나. 제주 토양 중 치환성K의 비파괴 분석 결과

제주 토양 중 치환성K 함량을 비파괴 측정기 위해 검량식을 작성한 결과는 Table 2-17과 같다.

부분최소 자승 회귀분석(PLSR)의 결과 전처리에 상관없이 증상관계수가 0.36과 0.33, 측정오차가 0.43과 0.42로 검량식의 정확도가 상당히 낮았다. 정확도를 향상시키기 위해서 중회귀분석(MLR)을 한 경우에는 Normalization으로 전처리 한 것보다 전처리를 하지 않은 경우가 증상관계수(R) 0.67과 측정오차 0.34로 더 정확하였으며, 제주 토양 중 치환성K 함량도 현장용 분석기를 통하여 비파괴 측정이 가능한 것으로 판단되었다. 제주 토양 중 K 함량의 실측치 및 근적외 예측치간의 상관관계를 Fig. 2-14에 나타내었다.

Table 2-17. The result of MLR and PLSR analysis between NIR spectra data and K of soil

Instrument	Method of Chemometrics	Data Pretreatment	Term number	R	RMSEP
Soil Analyzer	PLSR	Absorbance	2	0.36	0.43
		Normalization	1	0.33	0.42
	MLR	Absorbance	9	0.67	0.34
		Normalization	9	0.62	0.36

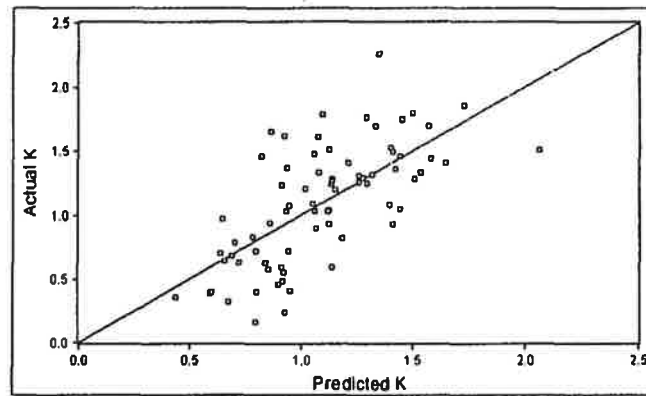


Fig. 2-14. NIR predicted versus measured K content in Jeju soil



#### 다. 제주 토양 중 Mg의 비파괴 분석 결과

제주 토양 중 Mg 함량을 비파괴 측정기 위해서 검량식을 작성한 결과는 Table 2-18과 같다.

제주 토양의 Mg 함량은 부분최소 자승 회귀분석(PLSR)을 한 경우보다 중회귀분석(MLR)을 한 경우가 증상관계수가 더 높고 측정오차가 낮아 더 정확한 검량식 임을 나타내고 있다. Mg의 경우에도 Normalization으로 전처리한 것 보다 전처리를 하지 않은 것이 증상관계수(R) 0.64와 측정오차 0.57로 더 좋은 결과를 보였다.

전처리를 하지 않은 중회귀분석을 통하여 현장용 측정기로 제주 토양 중 Mg 함량의 비파괴 측정이 가능함을 알 수 있었으며 추가적인 실험을 통해서 정확도를 더욱 높일 수 있을 것으로 판단된다. 제주 토양 중 Mg 함량의 실측치 및 근적외 예측치 간의 상관관계를 Fig. 2-15에 나타내었다.

Table 2-18. The result of MLR and PLSR analysis between NIR spectra data and Mg of soil

Instrument	Method of Chemometrics	Data Pretreatment	Term number	R	RMSEP
Soil Analyzer	PLSR	Absorbance	3	0.53	0.63
		Normalization	4	0.47	0.63
	MLR	Absorbance	9	0.64	0.57
		Normalization	9	0.62	0.58

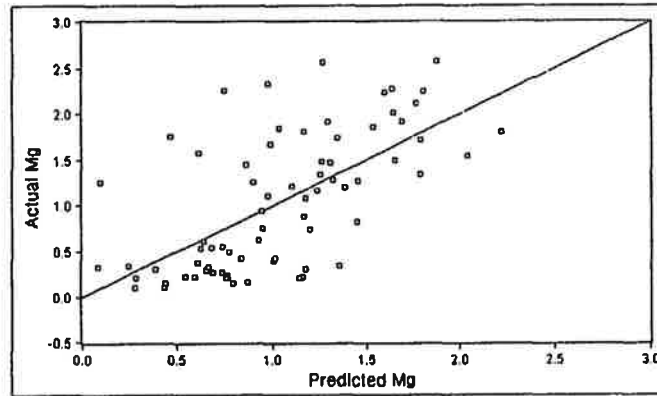


Fig. 2-15. NIR predicted versus measured Mg content in Jeju soil

#### 라. 제주 토양 중 Ca의 비파괴 분석 결과

제주 토양 중 Ca 함량을 비파괴 측정기 위해서 검량식을 작성한 결과는 Table 2-19와 같다.

전처리를 하지 않고 부분최소자승 회귀분석(PLS)을 한 결과가 중회귀분석(MLR)을 한 결과와 비슷한 정확도를 나타내었으나 그 중에서 Normalization으로 전처리를 하고 중회귀분석(MLR)을 한 경우가 중상관계수 0.66과 측정 오차 3.48로 가장 높은 정확도를 나타내었다.

이로써 현장용 분석기로 제주 토양 중 Ca 함량의 비파괴 측정이 가능함을 알 수 있었으며 추가로 비파괴 정확도를 높이는 실험을 통해 그 정확도를 높일 수 있을 것으로 판단되었다. 제주 토양 중 Ca 함량의 실측치 및 근적외 예측치간의 상관관계를 Fig. 2-16에 나타내었다.

Table 2-19. The result of MLR and PLSR analysis between NIR spectra data and Ca content of soil

Instrument	Method of Chemometrics	Data Pretreatment	Term number	R	RMSEP
Soil Analyzer	PLSR	Absorbance	4	0.60	3.63
		Normalization	1	0.34	4.27
	MLR	Absorbance	9	0.63	3.61
		Normalization	9	0.66	3.48

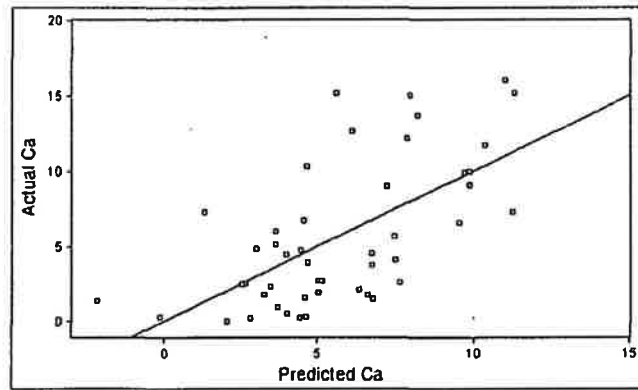


Fig. 2-16. NIR predicted versus measured Ca content in Jeju soil

#### 마. 제주 토양 중 유효인산의 비파괴 분석 결과

제주 토양 중 유효인산 함량을 비파괴 측정기 위해 검량식을 작성한 결과는 Table 2-20과 같다.

부분자승회귀분석(PLSR)의 결과 전처리에 상관없이 증상관계수가 0.24와 0.11 그리고 측정오차가 313.72와 321.31로 검량식 정확도가 상당히 낮았다. 정확도 향상을 위해서 중회귀분석(MLR)을 한 경우에는 전처리하지 않은 것이 Normalization으로 전처리 한 것보다 증상관계수 0.59와 측정오차 274.33으로 더 정확하였다. 이로써 현장용 분석기로 제주도 토양 중 유효인산 함량의 비파괴 측정이 가능함을 알 수 있었으며 추가적인 비파괴 측정 정확도를 높이는 실험을 통해 정확도를 더욱 높일 수 있을 것으로 판단되었다.

제주 토양 중 유효인산 함량의 실측치 및 근적외 예측치간의 상관관계는 Fig 2-17에 나타내었다.

Table 2-20. The result of MLR and PLSR analysis between NIR spectra data and P of Jeju soil

Instrument	Method of Chemometrics	Data Pretreatment	Term number	R	RMSEP
Soil Analyzer	PLSR	Absorbance	2	0.24	313.72
		Normalization	1	0.11	321.31
	MLR	Absorbance	9	0.59	274.33
		Normalization	9	0.57	278.88

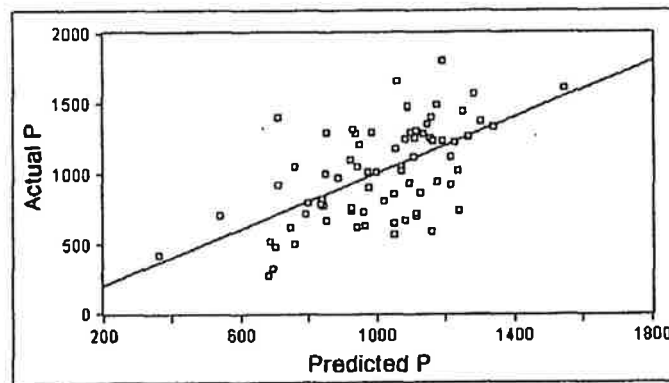


Fig. 2-17. NIR predicted versus measured P content in Jeju soil

## 7. 일본 토양의 이화학성 분석 결과

### 가. 토양 성분의 이화학 분석 결과

일본 토양은 작물의 재배조건, 자연환경이 다르므로 우리나라의 토양과 구성성분이 다른 것으로 생각되어진다. 이에 본 연구에서 개발하고자 하는 토양 성분의 비파괴 측정장치가 일본 토양에서도 적용 가능한지를 알아보 고자 일본토양에 대해서 검량식을 작성하여 비파괴 측정 가능성을 알아보 았다. pH, CEC, 치환성 양이온(K, Mg, Ca) 및 유효인산의 이화학 분석 데 이터를 요약하여 Table 2-21에 나타내었다.

Table 2-21. Physico-chemical properties of the Japan soil

	Experiment method	Min	Max	Mean
pH	H <sub>2</sub> O	5.07	7.73	6.44
CEC (me/100g)	NH <sub>4</sub> OAc	10.50	54.25	27.71
K (mg/kg)	NH <sub>4</sub> OAc	140.2	2263.4	705.64
Mg (mg/kg)	NH <sub>4</sub> OAc	15.14	142.92	50.93
Ca (mg/kg)	KCl	986.70	9949.3	4457.42
P (mg/kg)	Bray NO.1	0	708.4	167.1

일본 토양의 pH는 5.07~7.73범위로 평균값은 6.44였는데 시료간에 큰 차이는 없었다. CEC의 함량은 10.5~54.25me/100g의 범위에서 평균 27.71me/100g을 나타내었는데 시료간에 함량차이도 컸으며 제주 토양처럼 노지 토양이나 하우스 토양보다 그 함량이 높게 나타났다. NH<sub>4</sub>OAc법으로 측정한 K 함량의 경우 140.2~2263.4mg/kg의 범위로 시료간의 함량 차이가

크게 나타났으며 평균값은 705.64mg/kg 이었다. NH<sub>4</sub>OAc법에 의해 Mg 함량을 측정된 결과 15.14~142.92mg/kg 범위에 평균값 50.93으로 나타났고, KCl 법에 의해 측정된 Ca는 986.70~9949.3mg/kg 범위에 평균값 4457.42mg/kg 으로 시료간의 함량 차이가 역시 크게 나타났다. Bray NO.1에 의한 유효인산의 함량은 0~708.4mg/kg의 범위이고 평균값은 약 167.1mg/kg을 나타내었다.

#### 8. 일본 토양의 이화학성 측정을 위한 비파괴 검량식 작성

일본 토양에 현장용 측정기를 사용하여 토양 이화학성을 비파괴 분석한 후 그 결과를 비교하였다. 스펙트럼 데이터는 The Unscramble(Camo ASA, USA)을 통하여 부분최소자승 회귀분석(PLSR)으로 분석하였으며 정확도는 증상관계수(R)와 측정오차(RMSEP: Root Mean Standard Error of Prediction)로 검정하였다.

##### 가. 일본 토양 중 pH의 비파괴 분석 결과

일본 토양 시료의 pH를 비파괴 측정기 위해서 검량식을 작성한 결과는 Table 2-22와 같다. 현장용 분석기의 측정결과 검량식은 증상관계수(R) 0.70과 측정오차(RMSEP)는 0.437의 정확도를 보였는데 일본 토양 중 pH의 비파괴 측정이 가능함을 알 수 있었으며 추가적인 실험을 통한다면 정확도를 높일 수 있을 것으로 판단된다. 일본 토양 중 pH의 실측치 및 근적외 예측치간의 상관관계를 Fig 2-18에 나타내었다.



Table 2-22. The result of PLSR analysis between NIR spectra data and pH of Japan Soil

Instrument	Chemometrics	Term number	R	RMSEP
Soil-Analyzer	PLSR	9	0.70	0.437

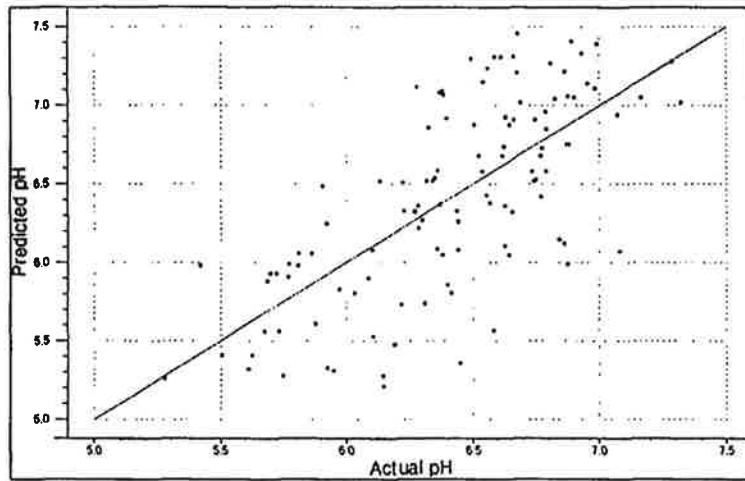


Fig 2-18. NIR predicted versus measured pH in Japan soil

나. 일본 토양 중 CEC의 비파괴 분석 결과

일본 토양 시료의 CEC를 비파괴 측정기 위해서 검량식을 작성한 결과는 Table 2-23과 같다.

CEC 측정결과 증상관계수(R)는 0.88, 측정오차(RMSEP)는 4.62로 정확도가 높은 비파괴 측정 검량식을 얻을 수 있어 현장용 분석기로 일본 토양 중 CEC의 비파괴 측정이 가능함을 알 수 있었다. 일본 토양 중 CEC의 실측치 및 근적외 예측치간의 상관관계는 Fig 2-19에 나타내었다.

Table 2-23. The result of PLSR analysis between NIR spectra data and CEC of Japan soil

Instrument	Chemometrics	Term number	R	RMSEP
Soil-Analyzer	PLSR	9	0.88	4.62

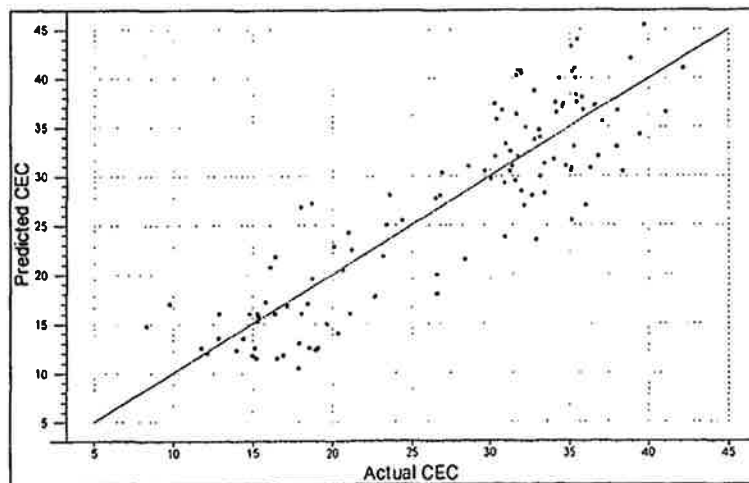


Fig. 2-19. NIR predicted versus measured CEC in Japan soil

**다. 일본 토양 중 K 함량의 비파괴 분석 결과**

일본 토양 중 치환성 양이온 K 함량을 비파괴 측정기 위해서 검량식을 작성한 결과는 Table 2-24와 같다.

현장용 분석기의 측정결과, 증상관계수(R)는 0.74, 측정오차(RMSEP)는 262.46으로 비파괴 측정 검량식을 얻을 수 있어 현장용 측정기로도 K 함량의 비파괴 측정이 가능함을 알 수 있었으며, 추가적인 실험을 통한다면 정확도를 더욱 높일 수 있을 것으로 판단된다. 일본 토양 중 K 함량의 실측치 및 근적외 예측치간의 상관관계를 Fig 2-20에 나타내었다.

Table 2-24. The result of PLSR analysis between NIR spectra data and K content of Japan soil

Instrument	Chemometrics	Term number	R	RMSEP
Soil-Analyzer	PLSR	8	0.74	262.46

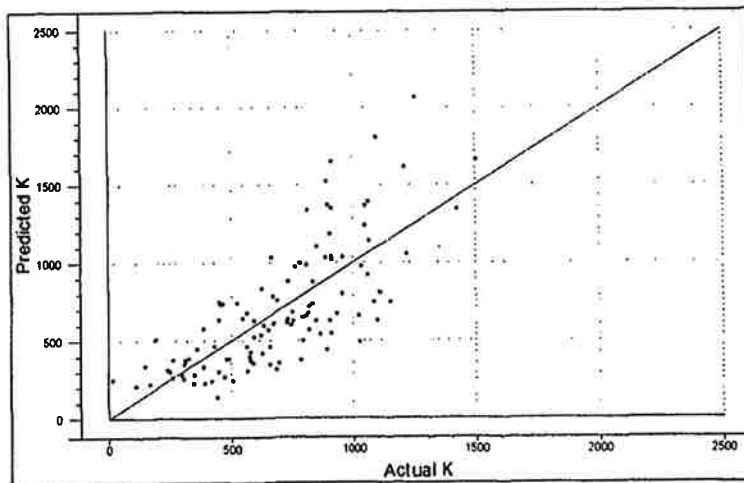


Fig. 2-20. NIR predicted versus measured K content in Japan soil

라. 일본 토양 중 Mg 함량의 비파괴 분석 결과

일본 토양 중 Mg 함량을 비파괴 측정기 위해서 검량식을 작성한 결과는 Table 2-25와 같다.

측정결과, 중상관계수는 0.71, 측정오차(RMSEP)는 15.86의 정확도를 보여 추가적인 실험을 통한다면 정확도를 높일 수 있을 것으로 판단된다. 이로써 현장용 분석기로 일본 토양 중 Mg의 비파괴 측정이 가능함을 알 수 있었다. 일본 토양 중 Mg의 실측치 및 근적외 예측치간의 상관관계를 Fig 2-21에 나타내었다.

Table 2-25. The result of PLSR analysis between NIR spectra data and Mg content of Japan soil

Instrument	Chemometrics	Term number	R	RMSEP
Soil-Analyzer	PLSR	9	0.71	15.86

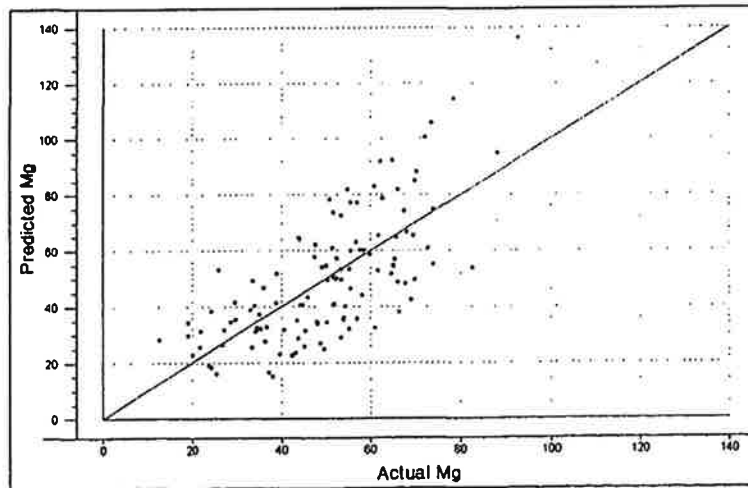


Fig. 2-21. NIR predicted versus measured Mg content in Japan soil

마. 일본 토양 중 Ca 함량의 비파괴 분석 결과

일본 토양 중 Ca 함량을 비파괴 측정기 위해서 검량식을 작성한 결과는 Table 2-26과 같다.

Ca 측정결과, 증상관계수(R)는 0.83, 측정오차(RMSEP)는 934.21의 비파괴 측정 검량식을 얻을 수 있어 현장용 분석기로 일본 토양 중 Ca 함량의 비파괴 측정이 가능함을 알 수 있었으며 추가적인 실험을 통하여 측정오차를 낮춘다면 정확도를 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 판단되었다. 일본 토양 중 Ca 함량의 실측치 및 예측치간의 상관관계를 Fig 2-22에 나타내었다.

Table 2-26. The result of PLSR analysis between NIR spectra data and Ca of Japan soil

Instrument	Chemometrics	Term number	R	RMSEP
Soil-Analyzer	PLSR	9	0.83	934.21

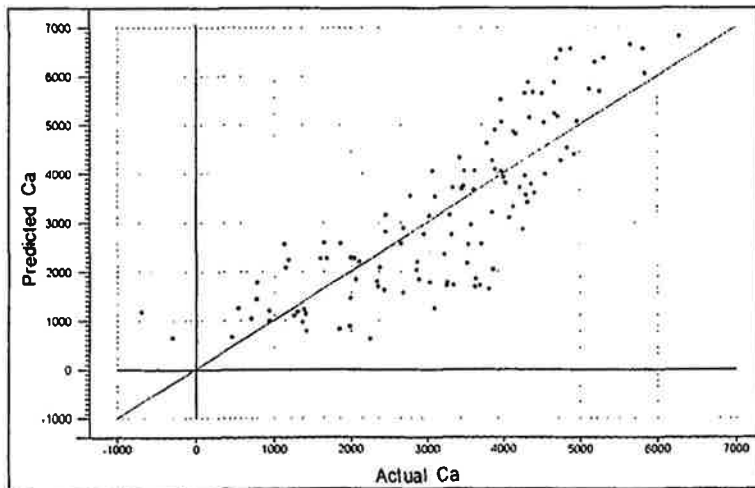


Fig. 2-22. NIR predicted versus measured Ca content in Japan soil

바. 일본 토양 중 유효인산 함량의 비파괴 분석 결과

일본 토양시료 중 유효인산을 비파괴 측정키 위해서 검량식 작성한 결과는 Table 2-27과 같다.

유효인산을 측정한 결과, 중상관계수는 0.87, 측정오차(RMSEP)는 94.71로 정확도가 높은 비파괴 측정 검량식을 얻을 수 있어서 현장용 분석기로 유효인산 함량의 비파괴 측정이 가능함을 알 수 있었다. 일본 토양 중 유효인산 함량의 실측치 및 예측치간의 상관관계를 Fig 2-23에 나타내었다.

Table 2-27. The result of PLSR analysis between NIR spectra data and P content of Japan soil

Instrument	Chemometrics	Term number	R	RMSEP
Soil-Analyzer	PLSR	9	0.87	94.71

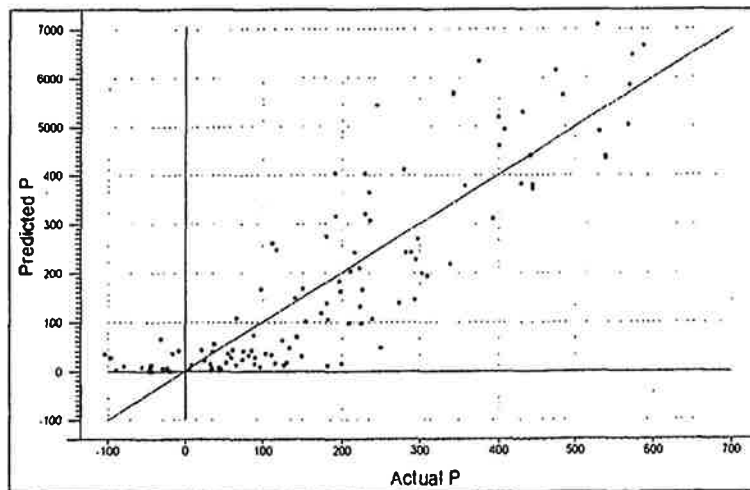


Fig. 2-23. NIR predicted versus measured P content in Japan soil

**제 3 장**  
**토양 이화학성의 근적외**  
**스펙트럼 특징 해석**

# 여 백



## 제 3 장 토양 이화학성의 근적외 스펙트럼의 특징해석

### 제 1 절 서 설

식품이나 사료는 그 조성의 대부분이 단백질, 탄수화물, 지질 등의 유기물인데 비해 토양은 부식성분이 주를 이루는 일부 유기물을 제외하고는 나머지 대부분이 모래(sand), 미사(silt) 등의 1차 광물과 점토(clay) 등의 2차 광물로 이루어져 있다. 그러므로 토양 시료에 근적외 분석법을 적용할 때는 이제까지 응용 빈도가 높았던 식품이나 사료에 비해 그 구성적인 차이가 크므로 그 적용을 위해서 다양한 연구가 선행되어야 할 것으로 판단된다.

근적외 분광분석법을 응용한 토양 이화학성의 비파괴 측정에서 근적외 스펙트럼에서 나타나는 흡수가 토양 성분 중 어떤 물질에 귀속되는지에 대해 살펴봄으로서 비파괴 측정에 따른 정성 및 정량 분석의 가능성을 확인하고 또한 이를 근거로 비파괴 측정 정확도를 높일 수 있을 가능성에 대해 연구할 필요성이 있다.

본 연구에서는 토양시료를 연구용 및 현장용 근적외 분광분석기로 스펙트럼을 취득하여 각 토양 성분에 따른 근적외 스펙트럼을 분석하여 토양 이화학성에 대한 스펙트럼의 특성을 해석하고 검량식 작성 모델에 사용된 파장들의 근거를 고찰하였다.

## 제 2 절 재료 및 방법

### 1. 공시재료

본 연구에서 사용한 토양시료는 영남지역의 논토양, 밭토양, 과수원 토양, 산림 초지 등에서 채취한 토양을 중심으로하여 이화학성을 분석한 결과 각 성분별로 차이가 큰 시료를 선별하여 이를 공시 재료로 사용하였다. 토양시료는 근적외 스펙트럼의 분석 정확도를 높이기 위해 토양시료의 입도를 균일화하는 작업을 수행하였는데 즉, 풍긴한 토양을 0.2mm 체에 통과시키고 통과되지 않고 남은 토양은 물리적인 분쇄작업을 거쳐 0.2mm sieve에 통과시킨 후 실험에 사용하였다.

### 2. 이화학성 분석

토양의 이화학성 분석은 농촌진흥청 농업과학기술원에서 고시한 토양 이화학성 분석 방법 및 시료채취 기준에 준하여 실험을 수행하였다.

토양 중 humic acid, pH, CEC, 치환성 K, Mg, Ca 및 유효인산의 함량을 분석하였는데 Humic acid 함량은 농촌진흥청에서 고시한 토양화학분석법의 부식의 분별정량방법에 준하여 측정하였고 pH는 pH-meter(Orion 410A)를 사용하여 측정하였는데 일정 토양을 증류수로 현탁한 후 정치시켜 상정액을 사용하거나 KCl을 사용하여 각각 측정하였다. CEC와 치환성K 함량은  $\text{NH}_4\text{OAc}$  방법으로 측정하였다. Mg와 Ca 함량은  $\text{NH}_4\text{OAc}$  방법과 KCl 방법으로 각각 분석하였으며, 유효인산은 spectrometer를 사용하여 Bray NO.1법에 의해 측정하였다.

### 3. 비파괴 측정법

#### 가. 근적외 스펙트럼 측정

상기 풍건한 토양을 0.2mm 체를 통과시킨 후 근적외 스펙트럼을 측정하였는데 토양 시료의 근적외 스펙트럼 측정에는 연구용(InfraAlyzer 500)과 현장용(Soil Analyzer)의 두 가지 측정장치를 사용하여 근적외 스펙트럼을 측정하였다.

얻어진 근적외 원 스펙트럼(raw spectrum)은 SESAME program(Version 3.0, BRAN+LUEBBE Co. Ltd. Germany)을 이용하여 2차미분 하였으며 이차미분의 조건은 segment 값을 1, gap size를 0으로 하였다.

## 제 3 절 결과 및 고찰

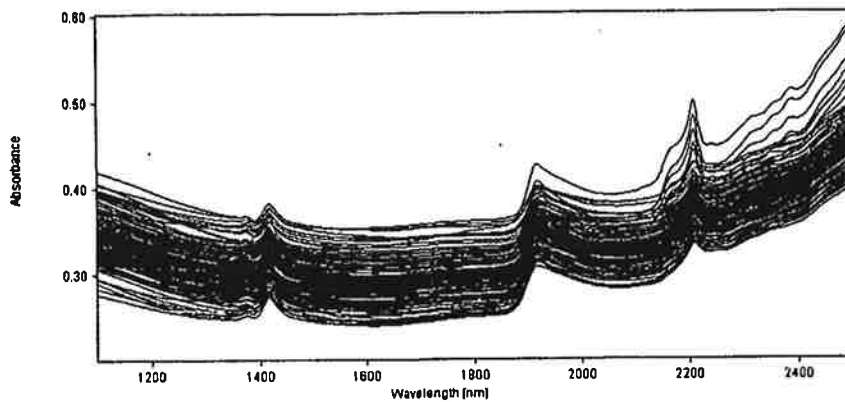
### 1. 토양 이화학성의 근적외 스펙트럼 특성 해석

본 연구에서는 토양 시료의 근적외 스펙트럼을 분석하여 토양 이화학성에 대한 스펙트럼의 특성을 해석하고 검량식 작성 모델에 사용된 파장들의 근거를 고찰하였는데 토양시료간의 스펙트럼 차이를 보다 명확히 관찰하기 위하여 원 스펙트럼(raw spectrum)은 모두 2차 미분처리 하였다.

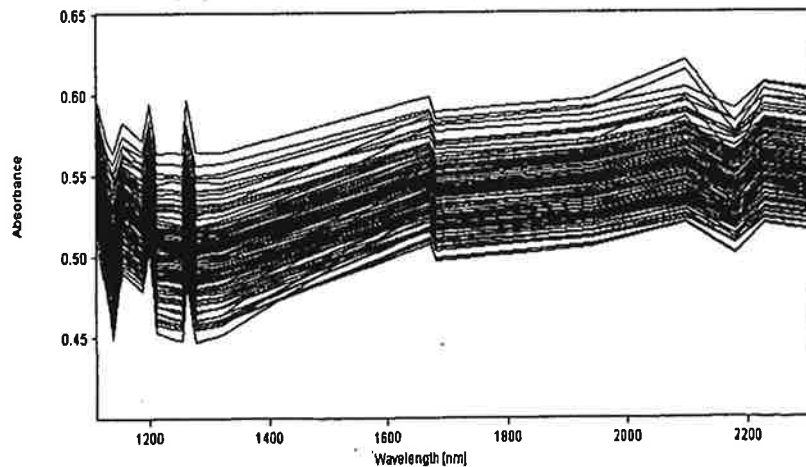
#### 가. 토양시료의 근적외 스펙트럼

토양시료에 대해 연구용 분석기 및 현장용 분석기에 의한 근적외 스펙트럼을 Fig 3-1에 나타내었다. 연구용 분석기에 의한 1100~2500nm의 전영역 스펙트럼 중 1450nm, 1940nm 그리고 2200nm 부근의 영역에서 뚜렷한 흡수 피크를 나타내는데 1450nm와 1940nm는 물분자의 O-H기에 기인한 흡수영역으로 잘 알려져 있어 토양 중의 수분에 의한 흡수피크임을 알 수 있다. 2200nm 부근의 영역은 토양 중에 함유된 단백질이나 섬유소 등에 의한 흡

수 피크가 겹쳐서 나타나는데 영역을 보다 세분화하고 미분처리 함으로써 스펙트럼의 특징해석을 위한 유용한 정보를 발견할 수 있을 것으로 판단된다. 현장용 분석기는 사용된 파장수가 19개인 필터타입이므로 19개 파장에 대한 각각의 흡광도 값이 연결되어 스펙트럼으로 표시되었다.



(a) InfraAlyzer 500

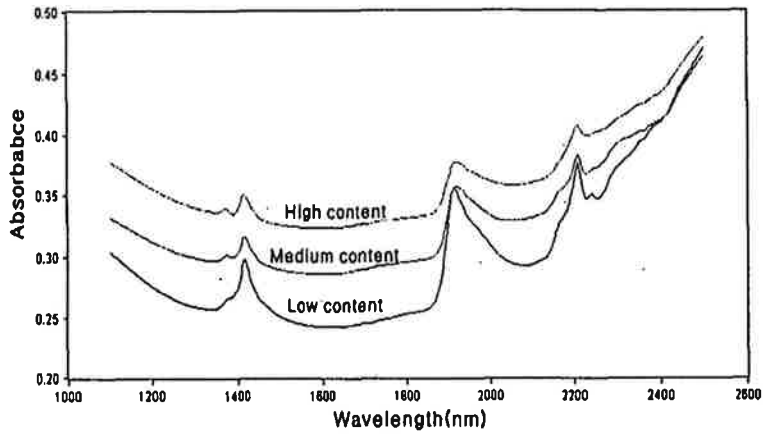


(b) Soil Analyzer

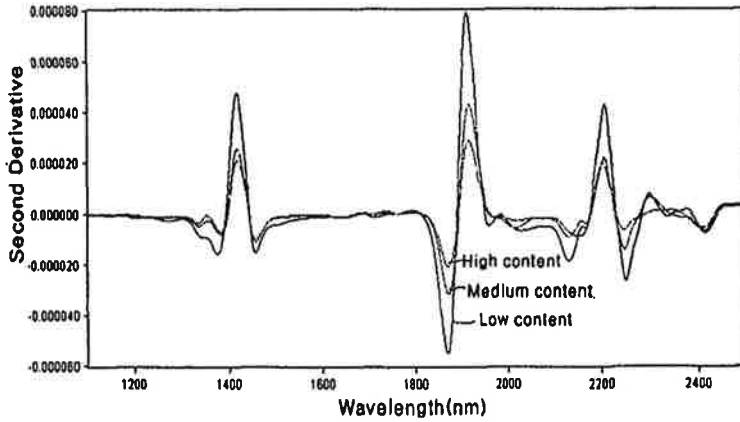
Fig. 3-1. Near infrared reflectance spectra obtained from the soil

나. 토양 중 humic acid 관련 스펙트럼 및 파장근거 고찰

토양시료 중 humic acid 함량이 비교적 높은 시료와 낮은 시료 그리고 중간정도의 시료를 각각 3개씩 선택하여 평균한 후 이들의 원 스펙트럼(a) 과 2차미분 스펙트럼(b)을 Fig. 3-2에 나타내었다.



(a) Raw spectra



(b) 2nd Derivative spectra

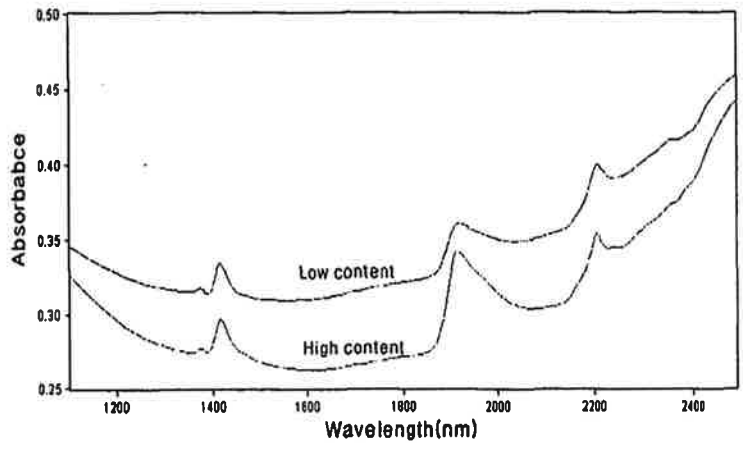
Fig. 3-2. The second derivative NIR spectra of soil according to humic acid content

원 스펙트럼에서는 시료들의 입자차이 등 시료상태에 따른 스펙트럼 차이로 인해 실제 성분차이에 의한 파장을 관찰하기 힘들지만 2차미분한 경우 시료간의 흡수차이를 보다 쉽게 관찰할 수 있다. Humic acid 함량에 따른 토양시료간의 흡수차이를 나타내는 파장은 주로 2000nm 이상의 영역인데 이 영역은 cellulose, starch, protein 등의 관능기에 근거한 흡수파장으로서 토양 중 부식물질들에 의한 흡수를 의미한다.

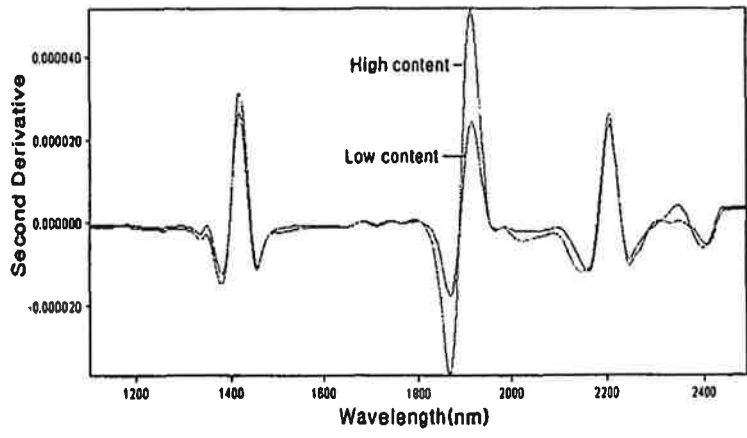
#### 다. 토양 중 Ca 관련 스펙트럼 및 파장근거 고찰

Ca 함량이 차이나는 시료들의 평균 스펙트럼을 Fig. 3-3에 비교하였다.

2차미분 스펙트럼의 경우 2000nm, 2150nm, 2250nm 및 2350nm 영역에서 Ca 함량에 따른 스펙트럼 차이를 나타내었는데 이 영역은 모두 starch, cellulose, protein에 근거한 흡수파장들이다. 토양 중의 Ca 는 무기상태가 아닌 유기물과 결합된 유기형태로 존재할 가능성이 크므로 이러한 유기물의 관능기를 통한 Ca 함량의 간접측정이 이루어진 것으로 추정할 수 있다.



(a) Raw spectra



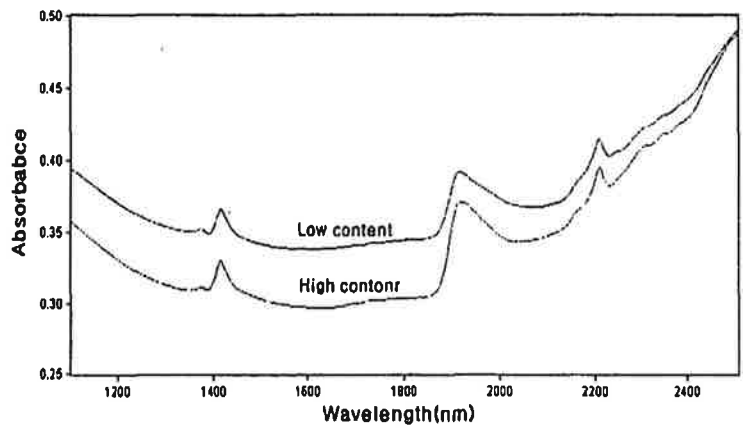
(b) 2nd Derivative spectra

Fig. 3-3. The second derivative NIR spectra of soil according to Ca content

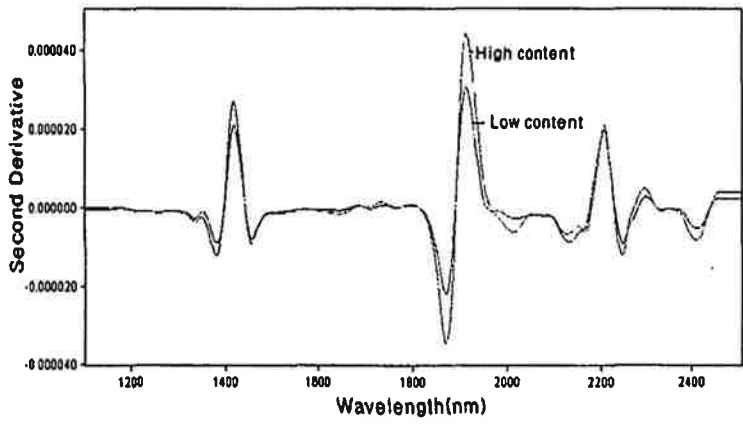
#### 라. 토양 중 K 관련 스펙트럼 및 파장근거 고찰

토양 중 K 함량이 차이나는 시료들의 평균 스펙트럼을 Fig. 3-4에 비교하였다. 2차 미분 스펙트럼의 경우 2000nm이상의 영역에서 K 함량에 따른 스펙트럼 차이를 나타내었는데 이 영역은 모두 starch, cellulose, protein에 근거한 흡수파장들이다. 토양 중의 K는 Ca와 마찬가지로 무기상태가 아닌 유기물과 결합된 유기형태로 존재할 가능성이 크므로 이러한 유기물의 관능기를 통한 K 함량의 간접측정이 이루어진 것으로 추정할 수 있다.





(a) Raw spectra

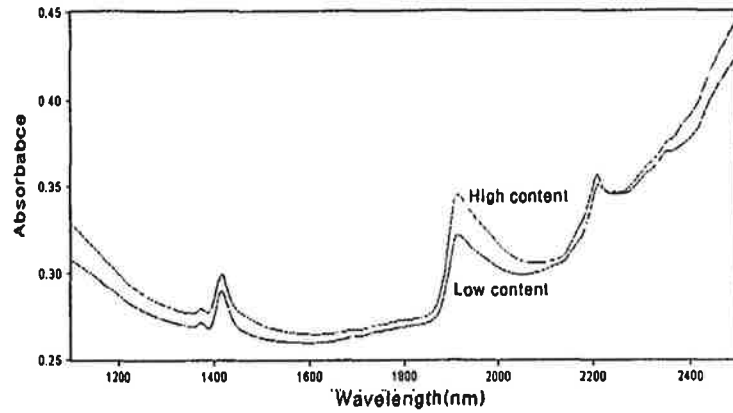


(b) 2nd Derivative spectra

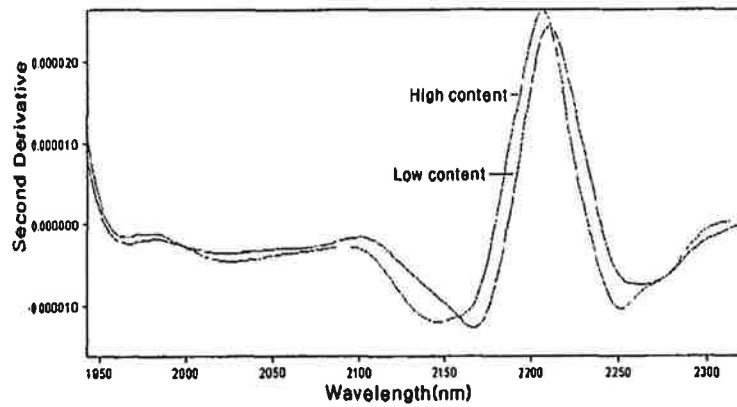
Fig. 3-4. The second derivative NIR spectra of soil according to K content

마. 토양 중 Mg 관련 스펙트럼 및 파장근거 고찰

Mg 함량이 차이는 시료들의 평균스펙트럼을 Fig. 3-5에 비교하였다.



(a) Raw spectra



(b) 2nd Derivative spectra

Fig. 3-5. The second derivative NIR spectra of soil according to Mg content

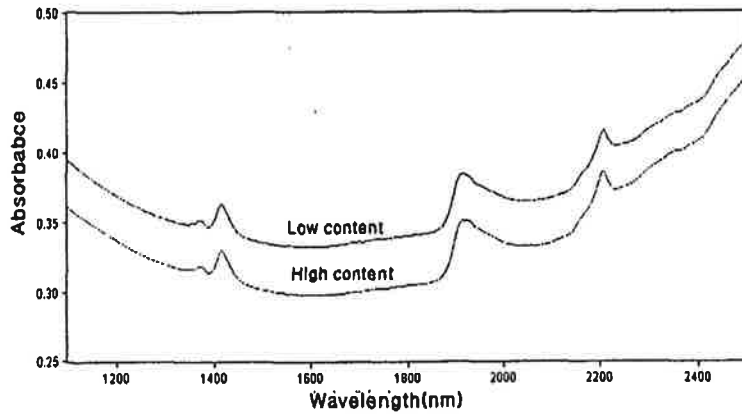
2차미분 스펙트럼의 경우 2000nm이상의 영역에서 Mg 함량에 따른 스펙트럼 차이를 나타내었는데 이 영역은 모두 starch, cellulose, protein에 근거한 흡수파장들이다. 토양 중의 Mg는 K나 Ca와 마찬가지로 무기상태가 아닌 유기물과 결합된 유기형태로 존재할 가능성이 크므로 이러한 유기물의 관능기를 통한 Mg 함량의 간접측정이 이루어진 것으로 추정할 수 있다.

#### 바. 토양 중 유효인산 관련 스펙트럼 및 파장근거 고찰

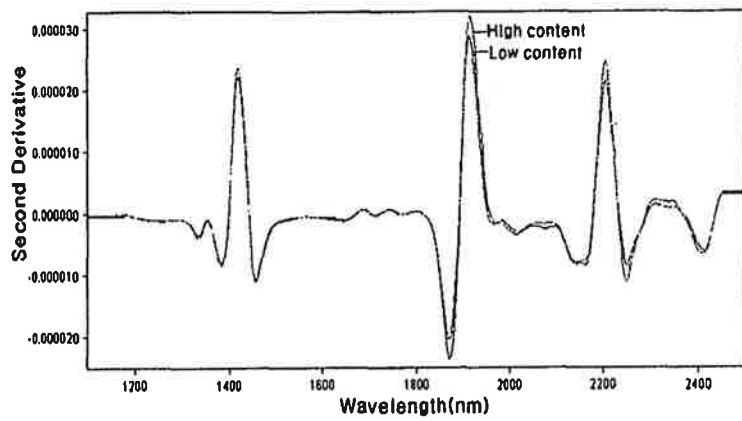
유효인산(P) 함량이 높은 시료와 낮은 시료의 근적외 스펙트럼을 Fig. 3-6에 나타내었다.

2차 미분 스펙트럼 중 함량에 따른 스펙트럼 흡수차이를 나타낸 파장들은 주로 2050nm, 2150nm 및 2240nm인데 이 영역은 모두 protein, CONH<sub>2</sub> 그리고 amino acid 구조의 N-H 혹은 C=O기에 관련된 흡수파장들이다. 유효인산도 Ca, K, Mg 등의 치환성 양이온과 마찬가지로 토양 중에서 무기형태로 단독으로 존재하는 것이 아니라 단백질 분자나 다른 유기물과 결합된 상태로 존재하기 때문에 단백질을 통한 유효인산(P)의 간접측정이 이루어진 것으로 추정할 수 있다.

치환성 양이온인 Ca, K, Mg 등과 유효인산(P) 등이 토양 중에서 유기물과 어떠한 형태로 결합되어 존재하는지 현재로서 정확히 알 수 없으며 보다 세부적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.



(a) Raw spectra

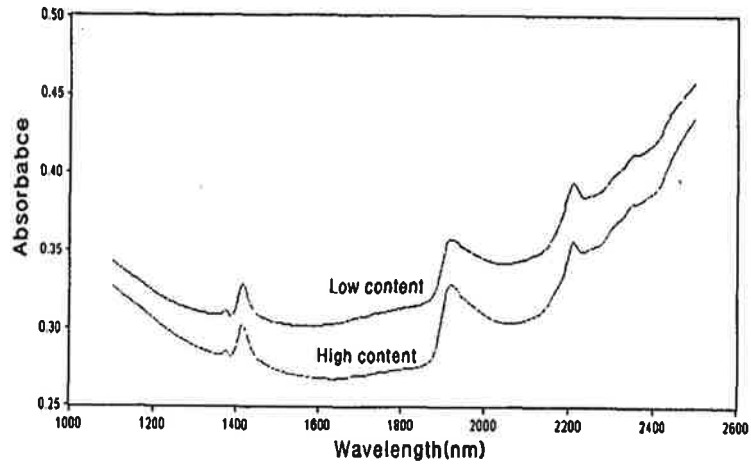


(b) 2nd Derivative spectra

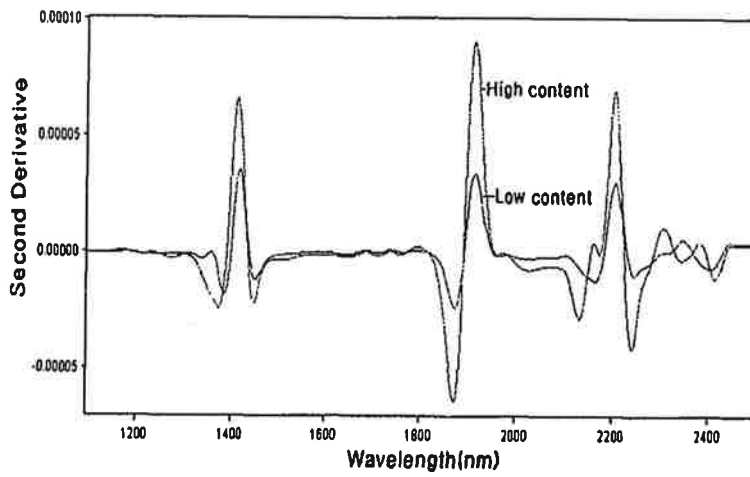
Fig. 3-6. The second derivative NIR spectra of soil according to P content

#### 사. 토양 중 CEC 관련 스펙트럼 및 파장근거 고찰

CEC가 높은 시료와 낮은 시료의 근적외 스펙트럼을 Fig. 3-7에 나타내었다. 2차미분 스펙트럼 중 함량에 따른 스펙트럼 흡수차이를 나타낸 파장들은 2150nm, 2240nm 및 2300nm 영역에서 CEC 함량에 따른 스펙트럼 차이를 나타내었는데 이 영역은 모두 protein, cellulose, amino acid 구조의 N-H 혹은 C=O기에 관련된 흡수파장들이다. CEC 즉, 양이온 치환용량은 Ca, K, Mg 등의 치환성 양이온과 관련이 있는 토양 이화학성이므로 양이온의 정량에서와 비슷한 파장 영역부근에서 비파괴 측정이 가능할 것으로 판단되었다.



(a) Raw spectra



(b) 2nd Derivative spectra

Fig. 3-7. The second derivative NIR spectra of soil according to CEC

제 4 장  
토양 이화학 성분의  
비파괴 측정 정확도 향상

# 여 백



## 제 4 장 토양 이화학 성분의 비파괴 측정 정확도 향상

### 제 1 절 서 설

토양 성분 자동성분 측정을 위해 개발된 검량식의 정확도를 보다 향상시키기 위하여 본 연구에서는 토양의 스펙트럼을 측정 후 smoothing, normalization, absorbance, 1차 혹은 2차 미분처리 등 다양한 전처리를 행하여 재 작성한 후 측정 정확도를 상호 비교하였다. 근적외 분석기로 측정된 스펙트럼에는 노이즈 성분이 많이 포함되어 있으므로 보다 정확한 검량식 작성을 위해서는 분석에 앞서 스펙트럼의 전처리 과정이 필수적일 것으로 판단된다. 또한 토양성분의 이화학 분석치와 근적외 스펙트럼 데이터 간의 회귀분석을 최소부분자승회귀분석(PLSR) 뿐만 아니라 중회귀분석(MLR)을 행하여 비교함으로써 검량식의 안정화와 측정 정확도를 향상시키고자 노력하였다.

### 제 2 절 재료 및 방법

#### 1. 재료

본 연구에서 사용한 토양시료는 영남지역의 논 토양, 밭 토양, 과수원 토양, 산림 초지 등에서 채취한 토양을 중심으로 하여 이화학성을 분석한 결과 각 성분별로 차이가 큰 시료를 선별하여 이를 공시 재료로 사용하였

다. 토양시료는 근적외 스펙트럼의 분석 정확도를 높이기 위해 토양시료의 입도를 균일화하는 작업을 수행하였는데 즉, 풍건한 토양을 0.2mm 체에 통과시키고 통과되지 않고 남은 토양은 물리적인 분쇄작업을 거쳐 0.2mm sieve에 통과시킨 후 실험에 사용하였다.

## 2. 다변량 해석

근적외 분광분석법은 다변량 해석을 필수로 하는 분야라고 볼 수 있는데 다변량 해석, 즉 chemometrics에서 가장 중요한 것은 검량식 작성이라고 할 수 있다. 검량식 작성 방법에는 다양한 통계적 방법이 있으나 분류 분석과 정량 분석으로 나누어서 설명할 수 있다. 본 연구에서는 정량분석을 하는 것을 목적으로 하고 있어 정량분석에 국한해서 다변량 해석을 실시하였으며 각 성분치를 IDAS, SESAME 프로그램으로 다변량 해석하여 비파괴 측정을 할 수 있는 검량식을 작성하여 사용하였다.

### 가. NIR 패턴 분석

측정된 근적외 스펙트럼 데이터는 IDAS 프로그램 및 SESAME (BRAN+LUEBBE, Co., Ltd, Germany) 프로그램으로 데이터의 전처리를 수행하였다. 스펙트럼의 패턴 관찰을 위한 데이터 전처리로는 2차 미분 방법이 주로 사용되고 있는데, 2차 미분 조건은 segment를 1로 gap size를 0으로 하였다.

2차 미분 스펙트럼은 각 피크가 아래로 돌출할수록 흡수가 강함을 의미하는데 이는 화학관능기별로 흡수 패턴을 근적외 스펙트럼으로 확인하기 위해 유용한 데이터 전처리 방법의 하나이다.

#### 나. 중회귀 분석(MLR)

중회귀 분석은 근적외 스펙트럼 데이터와 같이 변수가 매우 많은 경우에 사용되는 회귀 분석 방법으로서 본 연구에서는 grating type NIR 장치의 경우 1100nm에서 2500nm까지 2nm간격으로 근적외 스펙트럼 데이터를 수집하였으므로 701개의 데이터가 있고, filter type NIR 장치는 19개의 고정 필터를 사용하여 19개의 변수가 있을 수 있다. 따라서 701개의 데이터 중 물리화학적 성분과의 상관관계가 있는 유용한 파장의 흡광도 값만을 이용하여 검량식을 작성하는 방법이다.

본 방법은 변수를 선택하는 방법에 따라 다양한 방법이 있는데, 본 연구에서는 forward step wise 방법으로 calibration set에 대한 중상관계수 (R)와 검량식의 오차(SEE)를 계산하였다. Forward step wise search 방법은 701개소의 근적외 데이터 값 중 유용한 파장을 선택함에 있어 처음 2파장은 combination search 방법에 의해 선택하고 점차적으로 유용한 파장을 1개씩 증가하는 방법이다. 이 때, 이미 선택된 파장은 고정되는 것이 아니라 추가로 선택되는 파장에 의해 검정되어 재수정을 이루는 forward step up search 방법의 개량 방법이라고 할 수 있다. Test set에 의한 검정 오차를 RMSEP로 나타내었다. 이들의 계산 방법은 다음과 같다.

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

*n* : number of spectra in the calibration set

*k* : number of search wavelengths

*SD<sub>prop</sub>* : Standard Deviation of the reference property values

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum (y_{pred} - y_{ref})^2}{n - k - 1}}$$

*n* : number of spectra in the calibration set

*k* : number of search wavelengths

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum (y_{pred} - y_{ref})^2}{n}}$$

#### 다. 부분최소자승 회귀분석(PLSR)

주성분을 추출하여 회귀분석을 행하는 방법으로 추정하고자하는 모집단의 보다 정확한 모델을 개발하기 위해 시료로 선택되어진 sample의 추정값, 즉 물리화학적 데이터도 모델에 이용하여 검량식을 만드는 방법이다. 검량식 작성에 계산되어지는 결과 값은 모델의 추정 값을 입력하여 계산되어진다.

### 제 3 절 결과 및 고찰

#### 1. 스펙트럼 전처리 및 회귀분석법의 검토를 통한 humic acid 측정용 검량식의 정확도 영향

Humic acid 측정 정확도에 다양한 데이터 전처리 조작과 회귀분석법을 검토한 결과는 Table 4-1에 나타내었다. Table 4-1에서 보는 바와 같이 연구용 분석기를 사용하여 PLSR 회귀분석을 행한 결과, 스펙트럼의 전처리에 따라 상관계수와 측정오차가 조금 차이가 있기는 하나 큰 변화는 보이지 않았다.

Table 4-1. The result of chemometrics between NIR spectra data and humic acid content of soil

Instrument	Chemometrics	Data Pretreatment	Weavlength Number	R	RMSEE	RMSEP
InfraAlyzer 500	PLSR	Absorbance	10	0.81	0.21	0.19
		2nd Deriv.	6	0.83	0.21	0.19
		Normalization	9	0.80	0.22	0.22
		1st Deriv.	5	0.75	0.24	0.21
		Smoothing	9	0.77	0.23	0.20
		2nd Deriv. + Nor.	10	0.87	0.18	0.18
Soil Analyzer	PLSR	Absorbance	1	0.31	0.32	0.28
		Normalization	2	0.37	0.34	0.24
	MLR	Normalization	9	0.80	0.20	0.21

다양한 전처리 방법 중 2차미분과 normalization을 병행하여 처리한 후 작성된 검량식에서 중상관계수는 0.87, 측정오차(RMSEP)는 0.18로 가장 낮

아 다양한 측정모델 중 가장 정확도가 높은 검량식으로 채택되었다. 현장용 분석기의 경우, PLSR보다 MLR에 의한 정확도가 훨씬 높았다. PLSR의 경우 상관계수가 0.5이하로 상당히 낮은 반면 중회귀분석(MLR)에 있어서는 중상관계수가 0.8로 높아지고 측정오차는 낮아져 검량식의 정확도는 한층 향상된 것을 알 수 있다.

## 2. 스펙트럼 전처리의 검토를 통한 pH 측정용 검량식의 정확도 영향

토양 pH 측정 정확도에 다양한 데이터 전처리 조작을 검토한 결과는 Table 4-2에 나타내었다.

pH 측정용 검량식에서 연구용 분석기를 사용한 경우 2차 미분처리와 2차 미분과 normalization을 병행하여 처리한 모델의 중상관계수가 0.97로 다른 검량식에 비해 상당히 높은 상관성을 나타내었다.

Table 4-2. The result of chemometrics between NIR spectra data and pH of soil

Instrument	Chemometrics	Data Pretreatment	Weavelength Number	R	RMSEE	RMSEP
InfraAlyzer 500	PLSR	Absorbance	10	0.81	0.57	0.87
		Second Derivative	9	0.97	0.23	0.82
		Normalization	8	0.79	0.59	0.85
		First Derivative	10	0.91	0.39	0.83
		Smoothing	10	0.82	0.56	0.91
		2D +Nor.	9	0.97	0.24	0.71
Soil Analyzer	PLSR	Absorbance	10	0.74	0.66	0.87
		Normalization	10	0.78	0.61	0.80

두 모델의 측정오차는 각각 0.82와 0.71로 normalization 처리를 한 경우 검량식의 정확도가 더 향상됨을 확인할 수 있다. 현장용 분석기의 경우 역시 normalization 처리한 경우가 absorbance 처리한 경우보다 검량식의 정확도가 더 높았다.

### 3. 스펙트럼 전처리 및 회귀분석법의 검토를 통한 CEC 측정용 검량식의 정확도 영향

CEC 측정 정확도에 다양한 데이터 전처리 조작과 회귀분석법을 검토한 결과는 Table 4-3에 나타내었다.

토양 CEC 측정용 검량식에 있어서 연구용 분석기를 사용한 경우 전처리에 따른 정확도의 큰 영향은 없었으나 다양한 처리모델 중 normalization 처리한 경우 증상관계수가 0.78로 가장 높았으며 absorbance 처리한 경우 측정오차가 2.39로 가장 낮았다. 1차 미분처리한 모델의 경우도 유사한 결과를 나타내었다. 현장용 분석기를 사용하여 PLSR 분석을 행한 경우 absorbance와 normalization 처리한 경우 동일한 결과를 나타내었으며, 중회귀분석(MLR)을 행한 경우 증상관계수가 0.74에서 0.75로 조금 향상되었고 측정오차는 2.74에서 2.54로 감소되어 미약하지만 검량식의 정확도가 향상된 것을 알 수 있다.

Table 4-3. The result of chemometrics between NIR spectra data and CEC of soil

Instrument	Chemometrics	Data Pretreatment	Weavlength Number	R	RMSEE	RMSEP
InfraAlyzer 500	PLSR	Absorbance	7	0.75	2.60	2.39
		2nd Deriv.	4	0.75	2.60	2.54
		Normalization	9	0.78	2.46	2.41
		1st Deriv.	5	0.74	2.63	2.40
		Smoothing	7	0.73	2.67	2.52
		2nd Deriv. + Nor.	4	0.71	2.76	2.52
Soil Analyzer	PLSR	Absorbance	10	0.74	2.61	2.74
		Normalization	10	0.74	2.61	2.74
	MLR	Normalization	9	0.75	2.72	2.54

#### 4. 스펙트럼 전처리 및 회귀분석법의 검토를 통한 K함량 측정용 검량식의 정확도 영향

토양 K 함량 측정 정확도에 다양한 데이터 전처리 조작과 회귀분석법을 검토한 결과는 Table 4-4에 나타내었다.

K 함량 측정용 검량식은 전체적으로 높은 정확도를 나타내었다. 연구용 분석기에 의한 PLSR 분석모델에 있어서 2차 미분처리와 2차 미분과 normalization을 병행처리한 경우 중상관계수가 각각 0.95과 0.93으로 높았으며 측정오차는 각각 48.17과 47.83으로 유사하였다. 이 결과는 미분처리에 의한 정확도의 영향을 나타내며 1차 보다는 2차 미분처리 효과가 더 좋을 수 있다. 현장용 분석기에 의한 PLSR 모델에 있어서 absorbance 처리한 경우 normalization 보다 향상된 결과를 나타내었으며 PLSR과 MLR에 의한 결과가 유사하게 나타나 회귀분석에 의한 나타나 정확도의 영향은 없는 것으로 판단되었다.



Table 4-4. The result of chemometrics between NIR spectra data and K content of soil

Instrument	Chemometrics	Data Pretreatment	Wavelength Number	R	RMSEE	RMSEP
InfraAlyzer 500	PLSR	Absorbance	7	0.80	48.76	49.18
		2nd Derivative	7	0.95	55.75	48.17
		Normalization	7	0.83	46.01	46.02
		1st Derivative	7	0.87	40.40	51.94
		Smoothing	6	0.78	51.49	51.67
		2D + Nor.	7	0.93	29.96	47.83
Soil Analyzer	PLSR	Absorbance	10	0.84	61.40	51.95
		Normalization	10	0.82	39.69	58.86
	MLR	Absorbance	9	0.85	39.21	51.96

#### 5. 스펙트럼 전처리 및 회귀분석법의 검토를 통한 Ca함량 측정용 검량식의 정확도 영향

토양 Ca 함량 측정 정확도에 다양한 데이터 전처리 조작과 회귀분석법을 검토한 결과는 Table 4-5에 나타내었다.

Ca함량 측정용 검량식은 다양한 처리모델에 있어서 모두 중상관계수가 0.87이상으로 높은 정확도를 나타내었다. 연구용 분석기에 의한 PLSR 분석 모델 중 가장 정확도가 높은 검량식은 2차미분과 normalization을 병행처리한 경우이었으며 이때의 중상관계수는 0.96이었다. 현장용 분석기의 경우 연구용 분석기보다 정확도가 다소 낮았다. PLSR 분석에 있어서 absorbance 처리와 normalization처리의 중상관계수가 각각 0.78과 0.77로 유사하며 측정오차는 normalization 처리의 경우 좀 더 낮아 보다 나은 검량식으로 판단되었다.

Table 4-5. The result of chemometrics between NIR spectra data and Ca content of soil

Instrument	Chemometrics	Data Pretreatment	Weavlength Number	R	RMSEE	RMSEP
InfraAlyzer 500	PLSR	Absorbance	9	0.87	461.19	501.36
		2nd Derivative	6	0.90	402.02	516.46
		Normalization	9	0.90	396.08	488.94
		1st Derivative	7	0.88	432.69	473.71
		Smoothing	9	0.87	458.42	507.35
		2D +Nor.	7	0.96	260.41	581.76
Soil Analyzer	PLSR	Absorbance	8	0.78	551.75	621.00
		Normalization	6	0.77	604.73	565.41

#### 6. 유효인산 함량 측정용 검량식의 정확도 영향

토양 중 유효인산 함량의 정확도 향상을 위해 다양한 분석 방법에 대한 스펙트럼의 영향을 검토해 보았다.

유효인산 전량을 HClO<sub>4</sub> 법에 의해 측정한 결과는 Table 4-6에 나타내었으며 검량식을 작성한 결과 토양 중 유효인산 함량은 평균 1384.7 mg kg<sup>-1</sup>이었으며 227.2 - 3675.9 mg kg<sup>-1</sup>의 범위를 가지고 있었으며 작성된 검량식을 사용해 토양 49점에 대해 prediction 한 결과 평균 1376.0 mg kg<sup>-1</sup>이며 326.1 - 3511.3 mg kg<sup>-1</sup>의 인산함량을 나타내었다. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>법에 의해 토양 중 인산함량을 측정해 검량식을 작성한 결과 평균 1713.1 mg kg<sup>-1</sup>의 인산함량을 나타내었으며 418.6 to 3544.1 mg kg<sup>-1</sup>의 범위를 가지고 있었으며 prediction한 결과 평균 1713.1 mg kg<sup>-1</sup>이며 473.3 to 3828.7 mg kg<sup>-1</sup>의 범위를 나타내었다.

Table 4-6. Total and available phosphorus(mg/kg of soil) determined by various extractants of the soil used for statistics in the soil.

type of phosphorus		Calibration(99)		Prediction(49)	
		Mean (mg kg <sup>-1</sup> )	Range (mg kg <sup>-1</sup> )	Mean (mg kg <sup>-1</sup> )	Range (mg kg <sup>-1</sup> )
total P	HClO <sub>4</sub>	1384.7	227.2~3675.9	1376.0	326.1~3511.3
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1713.1	418.6~3544.1	1713.1	473.3~3828.7
available P	Bray 1	213.7	16.9~911.6	205.5	8.0~888.3
	Lancaster	413.7	36.5~1490.2	389.7	8.4~1131.4

토양 중 유효인산 전량을 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>법으로 측정한 결과가 HClO<sub>4</sub>법에 의한 경우보다 그 함량치가 높게 나타났다. 이것은 인산전량 분석시 사용용매에 따라서 규산염광물 내에 있는 인 성분이 용해된다는 보고(Kuo, 1996)가 있었는데 이러한 영향에 의한 것으로 추측된다. 토양 중 가용성 인의 경우 Table 4-6에 나타난 바와 같이 Bray 1법에 비해 Lancaster법에 의한 경우가 가용성 인의 함량이 더 높은 것으로 나타났다.

토양의 가용성 인산 분석치는 Bray 1, Olsen and Truog법의 추출용매에 의해 각각 얻어졌으며 그 결과는 표 1에서 보듯이 큰 차이를 나타내고 있다.

Shin et al.(1996) 한국토양에서의 Ca-P, Al-P and Fe-P의 조성비율을 보고하였다. Ca-P는 토양 pH가 5.5보다 낮을 경우 평균보다 더 낮으며 pH 5.5이상에서는 평균보다 더 많이 분포한다고 하였으며, Al-P는 토양 pH가 감소할 때 약간 증가하고, Fe-P는 토양 pH가 6.5이상 및 4.5 이하에서 가장 작은 수준을 나타낸다고 하였다. Al-P와 Fe-P의 토양 pH에 연관된 차이는 Ca-P와 비교하였을 때 더 작게 나타났다.

인으로서 3% 수준이 되게 Ca, Fe, Al 인산용액을 토양과 섞은 후 근적외 스펙트럼에서 Ca, Fe, Al-P에 관련된 관능기들에서 유래되는 흡수는 그림 1에서 보듯이 큰 차이가 없다.

Al에 결합된 인산은 Fig. 4-1.에서 보듯이 명확하지는 않지만 근적외 원 스펙트럼이나 2차미분 스펙트럼에서 이러한 부분의 아주 작은 변화는 확인 되었다. 이러한 차이는 토양이 Olsen, Bray 1 과 Truog 추출법을 사용하여 추출한 토양에서도 이러한 관능기의 근적외 스펙트럼에서도 작은 차이를 나타낸다

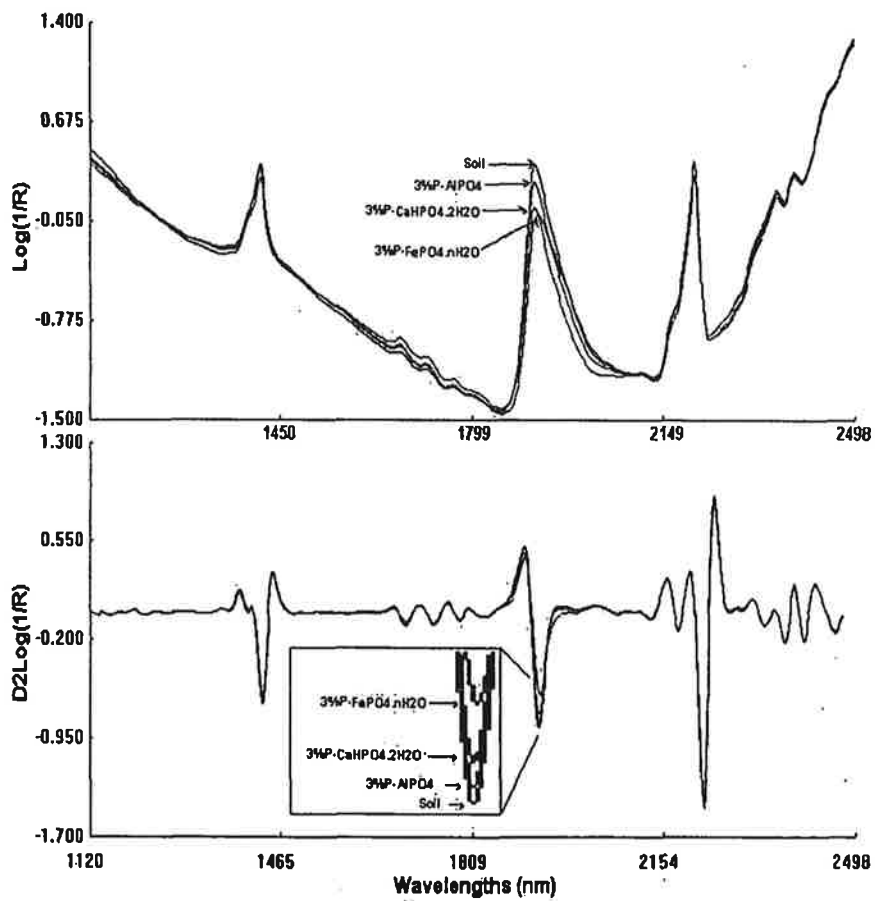


Fig 4-1. Raw and corresponding 2nd derivative spectra after adding various phosphate(as 3% of phosphorus) compound solution to a soil and mixed through.

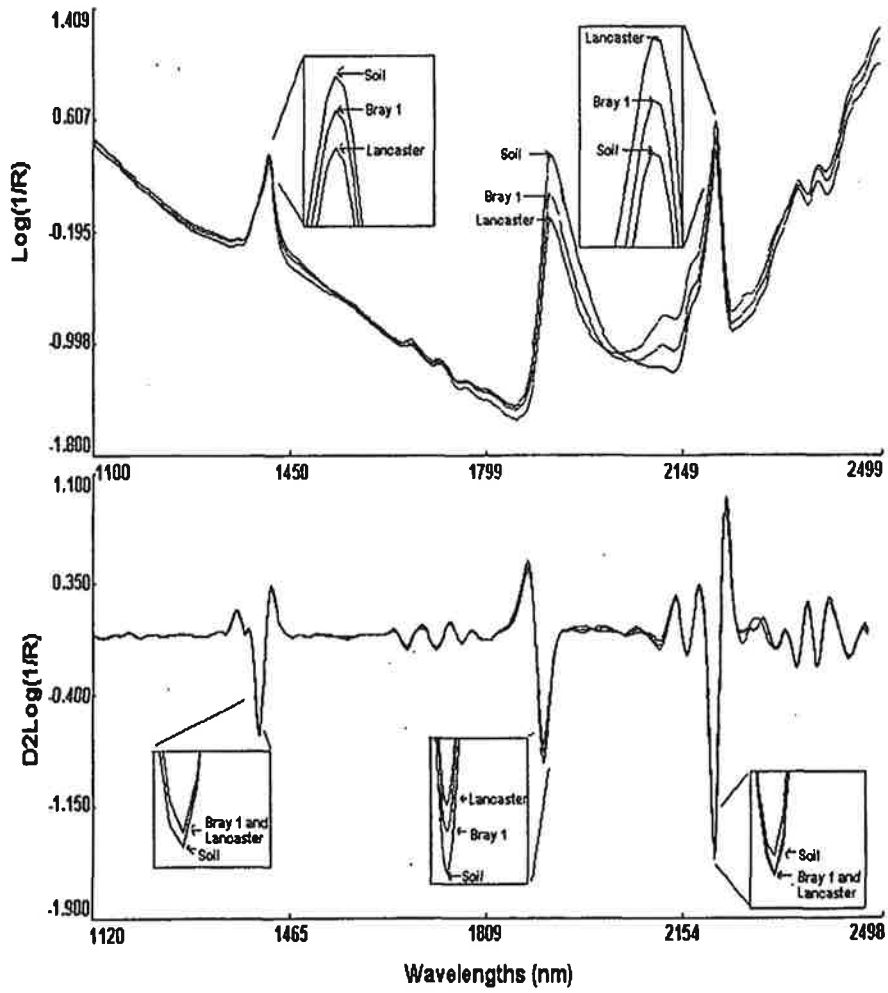


Fig 4-2. Raw and corresponding 2nd derivative spectra of a soil after extraction by different extractants and washed with distilled water

Fig 4-2는 Al, Ca and Fe에 결합한 인산에 대한 2차미분 스펙트럼으로 확대해보면 1930nm 부근에서 차이를 가지고 있음을 알 수 있다. Bray 1의 추출액과 같이 회석된 강산의 용액은 Ca, Al에 결합된 인산을 용해시킬 수 있으며 Olsen test는 Bray 1법 보다 더 낮은 수준으로 인산이 추출되어 졌으며 Kuo(1996)가 말한 Al-P와 더 연관성이 있었다

Fig. 4-3은 이러한 습식화학 분석법과 근적외에 의한 예측치 간에 의해 이러한 연구들을 사용하였을 때 정확한 측정치를 얻을 수 있음을 보여준다.

각각의 측정법과 예측치 간의 다양한 추출용매 추출시간 토양특성에서 인산화합물의 복잡한 효과의 기능인 것으로 보인다. 그림에서 보듯이 복잡한 토양 인산 분석에서도 예측치는 상대적으로 좋게 나타났으나 Truog-P test 은 토양 인산이 200ppm 이하일 경우 상당히 낮은 상관관계를 나타내는 것으로 나타났다.

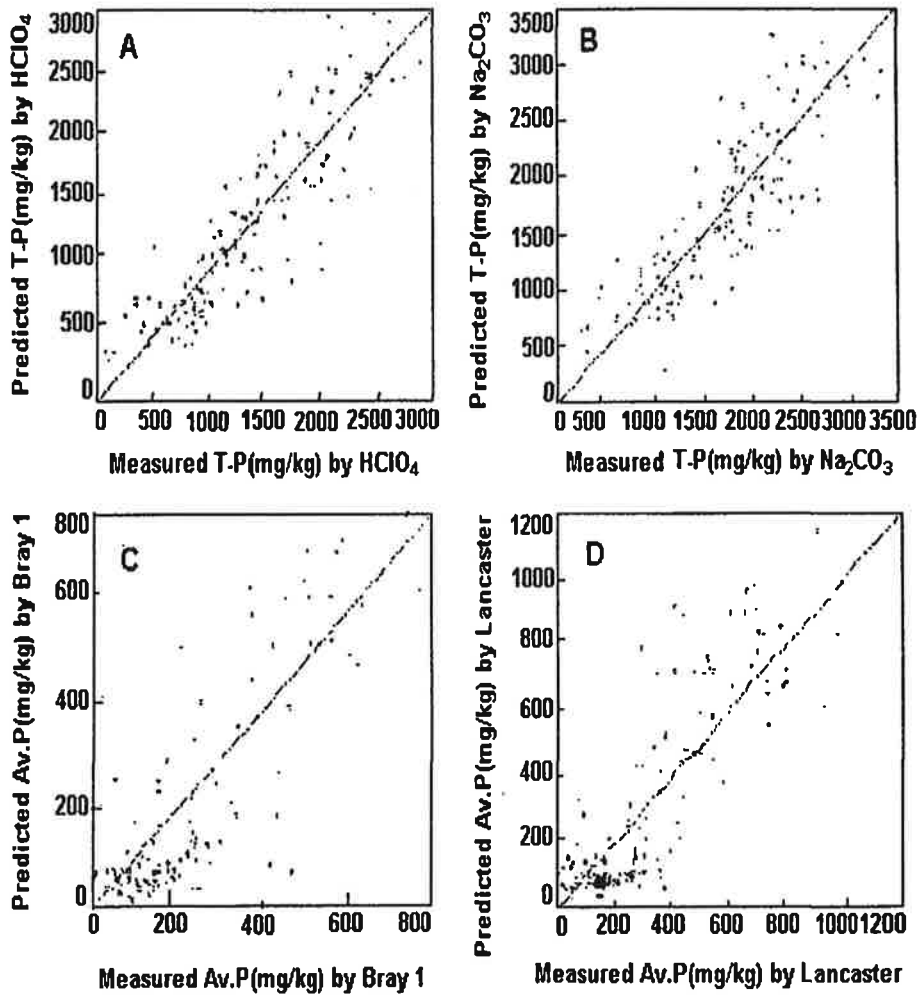


Fig 4-3. Relationship between measured phosphorus by HClO<sub>4</sub> digested total phosphorus(A), and Bray 1(B), Olsen(C) and Truog(D) available phosphorus, and predicted value by NIR in soils.



Table 4-7. Calibration and prediction statistics of multiple linear regression for total and available phosphorus( $\text{mg kg}^{-1}$  of soil) by the various extractants.

Extractant	Spectrum	Terms	R	SEE	SEP	Bands used for calibration
$\text{HClO}_4$ P	Raw	9	0.91	329.0	429.7	1100, 1920, 1978, 2160, 2172, 2284, 2300, 2308, 2464
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ P	Raw	9	0.88	400.4	530.5	1100, 1736, 1750, 1872, 1934, 1980, 2158, 2172, 2498
Bray 1	2D	9	0.82	146.4	162.3	1242, 1252, 1330, 1742, 1962, 1990, 2140, 2252, 2344
Lancaster	1D	9	0.88	170.5	247.6	1196, 1292, 1310, 1838, 1928, 2166, 2294, 2304, 2414

Terms: Number of wavelengths used for calibration,

R: Multiple correlation coefficient

Raw: raw spectrum, 1D: 1st derivative spectrum,

2D: 2nd derivative spectrum

SEE: Standard Error of Estimation,

SEP: Standard Error of Prediction

인산의 측정을 위해 개발된 검량식은 Table 4-7에서 나타낸 바와 같이 인산 전량을 나타내는 경우 상관계수가 0.91로 가장 좋았으며 다음으로 가용성인산의 Bray 1 P 가 상관계수가 0.82 , Olsen P 가 0.80. 이며 Trough P 가 가장 낮은 0.76으로 나타났다.

# 여 백

**제 5 장**  
**현지도양에 맞는**  
**범용비파괴 검량식 작성**

# 여 백

## 제 5 장 현지토양에 맞는 범용비파괴 측정식 작성

### 제 1 절 서 설

토양의 이화학성을 비파괴 측정을 위한 검량식 작성에서 고려되어야 할 다양한 영향인자 중 채취된 지역이 다를 경우 검량식에 영향을 줄 수 있을 것으로 생각된다. 이러한 인자에 의한 상호적용 가능성과 이를 극복할 수 있는 범용 비파괴 측정 검량식을 작성하는 것이 비파괴 측정법에서 정확도를 높이는 비결이라 할 수 있다. 본 연구에서는 이와 같은 영향인자에 대한 비파괴 측정 검량식의 정확도 유무를 검정하여 그 측정 정확도를 높이 고자 하였다.

### 제 2 절 재료 및 방법

#### 1. 공시재료

토양시료는 각 지역별로 영남지역 150점, 강원도 40점, 경기도 95점, 충청도 98점을 채취하여 실험에 사용하였다. 토양시료는 근적외 스펙트럼의 분석 정확도를 높이기 위해 토양시료의 입도를 균일화하는 작업을 수행하였는데 즉, 풍진한 토양을 0.2mm 체에 통과시키고 통과되지 않고 남은 토양은 물리적인 분쇄작업을 거쳐 0.2mm sieve에 통과시킨 후 실험에 사용하였다.

## 2. 이화학성 분석

토양의 이화학성분석은 농촌진흥청 농업과학기술원에서 고시한 토양 이화학성 분석 방법 및 시료채취 기준에 준하여 실험을 수행하였다.

토양 중 pH, CEC, 치환성K, Mg, Ca 함량을 분석하였는데 pH는 일정 토양을 증류수로 현탁한 후 정치시켜 상징액을 사용하거나 KCl로 처리하여 각각 pH-meter(Orion 410A)로 측정하였다. CEC와 치환성 K 함량은  $\text{NH}_4\text{OAc}$  방법으로 측정하였다. Mg와 Ca 함량은  $\text{NH}_4\text{OAc}$  방법과 KCl 방법으로 각각 분석하였다.

## 3. 비파괴측정법

### 가. 근적외 스펙트럼 측정

0.2mm 체를 통과시킨 풍건 토양을 현장에서 사용할 수 있도록 flow cell 타입으로 제작한 '토양 이화학성 비파괴 측정 장치'(Soil Analyzer)를 사용하여 근적외 스펙트럼을 측정하였다.

### 나. 데이터 분석

얻어진 근적외 스펙트럼(raw spectrum) 그 자체를 absorbance로 하고 이에 대해 smoothing, normalization 등 다양한 전처리는 SESAME 프로그램 (Version 3.0, BRAN+LUEBBE Co, Ltd. Germany)을 이용하여 행하였다. 영남 지역 토양의 근적외 스펙트럼 데이터와 이화학분석법으로 얻은 측정치간에 최소부분자승회귀분석(Partial Least Squares Regression)을 행하여 검량식을 작성한 후 강원, 경기, 충청지역의 토양시료에 대한 적용 가능성을 확인하였다.

### 제 3 절 결과 및 고찰

#### 1. 토양시료 채취 지역별 적용성

특정지역의 토양으로 작성된 검량식에 다른 지역의 토양을 적용하는 것이 가능한지를 조사하기 위하여 영남지역의 토양으로 작성한 검량식에 강원, 경기, 충청의 3개 지역에서 채취한 토양시료를 적용시켜 가능성을 조사 하였다.

가. pH의 지역별 적용

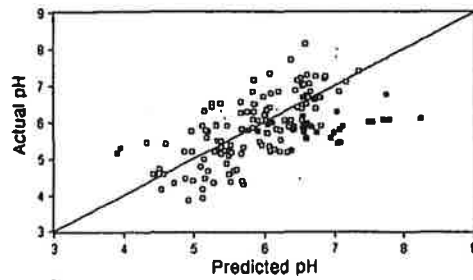
영남지역의 토양시료로 작성한 pH 검량식에 강원, 경기, 충청지역의 시료를 적용시킨 결과는 table 5-1과 같다.

영남지역의 토양으로 작성한 pH 검량식에 각 지역의 토양의 적용성을 살펴본 결과 측정오차(RMSEP)가 강원지역의 경우는 1.12, 경기지역의 경우는 1.06, 충청지역의 경우는 1.01로 나타났다. 이런 측정오차는 검량식에 대해서 큰 차이를 내지 않으므로 영남지역의 pH 검량식에 다른 지역의 토양 검정이 적용될 수 있을 것으로 판단되었다. 그러나 영남지역의 토양으로 작성한 검량식의 오차(RMSEE)가 0.69로 다른 지역 토양을 적용시킨 측정오차보다 훨씬 작으므로 범용 검량식이 작성되면 검량식 작성에 있어서 토양 시료의 채취 지역에 따른 영향을 최소화시킬 수 있어 더 정확성이 높은 검량식을 작성할 수 있을 것으로 판단된다. 영남지역의 토양으로 작성된 pH 검량식에 강원, 경기, 충청지역의 토양을 적용시켜 실측치 및 예측치간의 상관관계를 Fig. 5-1에 나타내었다.

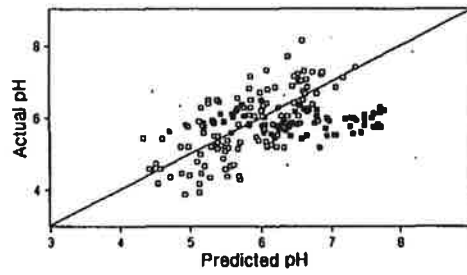
Table 5-1. The result of prediction of soil sample from different place using pH calibration developed from Yeungnam area soil samples.

Yeungnam soil					Location	RMSEP
Instrument	Chemometrics	Data Pretreatment	R	RMSEE		
Soil Analyzer	PLSR	Normalization	0.71	0.69	Kangwon soil	1.12
					Kyounggi soil	1.06
					Chungcheong soil	1.01

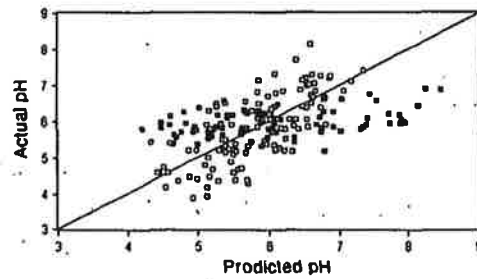




(a) Kangwon soil



(b) Kyounggi soil



(c) Chungcheong soil

Fig. 5-1. NIR predicted versus measured pH of soil sample from different place using calibration developed from Yeungnam area soil samples(Yeungnam area soil: □)

나. CEC의 지역별 적용

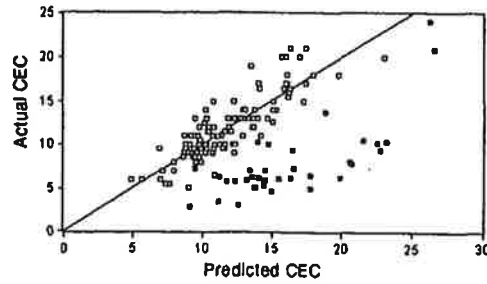
영남지역의 토양시료로 작성한 CEC 검량식에 강원, 경기, 충청지역의 토양 시료를 적용시킨 결과는 Table 5-2와 같다.

영남지역의 토양으로 작성된 CEC 검량식에 각 지역의 토양을 적용시킨 측정오차는 강원지역의 경우 9.09, 경기지역의 경우 7.34, 충청지역의 경우는 6.51로 나타나 검량식에 대해서 차이를 나타내므로 바로 영남지역 토양으로 작성한 검량식에 타지역의 토양을 적용하기는 어려울 것으로 판단되었으며, 범용 검량식이 작성된다면 지역적인 차이에 생긴 오차를 최소화시킬 수 있을 것으로 판단된다.

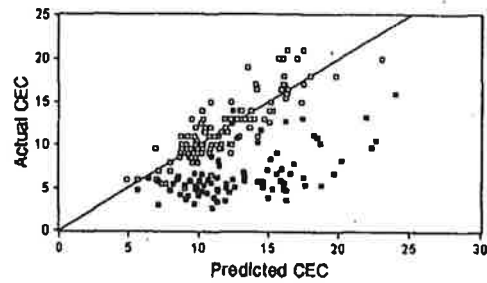
영남지역의 토양으로 작성된 CEC 검량식에 강원, 경기, 충청지역의 토양을 적용시켜 실측치 및 예측치간의 상관관계를 Fig. 5-2에 나타내었다.

Table 5-2. The result of prediction of soil sample from different place using CEC calibration developed from Yeungnam area soil samples.

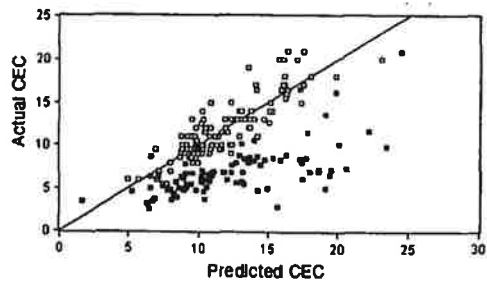
Yeungnam soil					Location	RMSEP
Instrument	Chemometrics	Data Pretreatment	R	RMSEE		
Soil Analyzer	PLSR	Absorbance	0.86	1.804	Kangwon soil	9.093
					Kyounggi soil	7.339
					Chungcheong soil	6.510



(a) Kangwon soil



(b) Kyounggi soil



(c) Chungcheong soil

Fig. 5-2. NIR predicted versus measured CEC of soil sample from different place using calibration developed from Yeungnam area soil samples(Yeungnam area soil: □)

다. K의 지역별 적용

영남지역의 토양 시료로 작성한 치환성 양이온K의 검량식에 강원, 경기, 충청지역의 토양 시료를 적용시킨 결과는 Table 5-3과 같다.

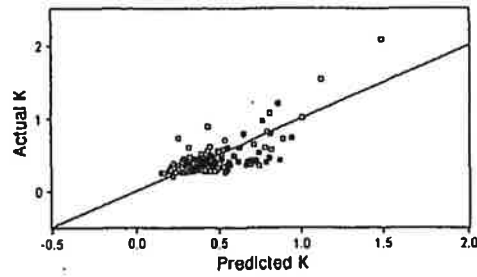
강원지역을 적용시킨 경우 측정오차가 0.203, 경기지역의 경우 0.221, 충청지역의 경우 0.268로 나타났다.

이러한 측정오차는 검량식에 대해서 큰 차이를 내지 않으므로 영남지역의 K 검량식에 다른 지역의 토양 검정이 적용될 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 영남지역의 검량식 오차(RMSEE)가 0.142로 다른 지역 토양을 적용시킨 측정 오차 보다 더 작으므로 범용 검량식을 작성하면 채취지역에 대한 영향을 최소화시킬 수 있어 정확성이 더 높은 검량식을 작성할 수 있을 것으로 판단된다.

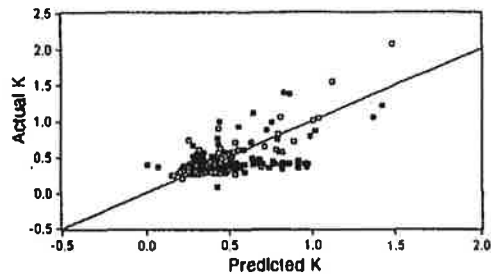
영남지역의 토양으로 작성된 양이온K의 검량식에 강원, 경기, 충청지역의 토양을 적용시켜 실측치 및 예측치간의 상관관계를 Fig. 5-3에 나타내었다.

Table 5-3. The result of prediction of soil sample from different place using K calibration developed from Yeungnam area soil samples.

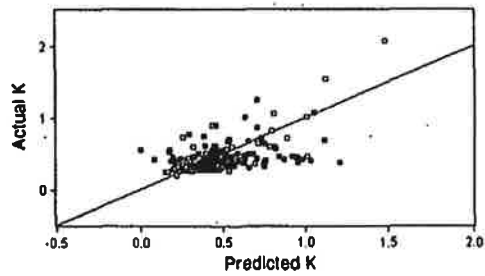
Yeungnam soil					Location	RMSEP
Instrument	Chemometrics	Data Pretreatment	R	RMSEE		
Soil Analyzer	PLSR	Absorbance	0.81	0.142	Kangwon soil	0.203
					Kyunggi soil	0.221
					Chungcheong soil	0.268



(a) Kangwon soil



(b) Kyounggi soil



(c) Chungcheong soil

Fig. 5-3. NIR predicted versus measured K content of soil sample from different place using calibration developed from Yeungnam area soil samples(Yeungnam area soil: □)

라. Mg의 지역별 적용

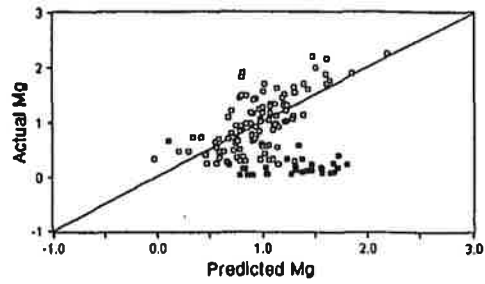
영남지역의 토양시료로 작성한 Mg 검량식에 강원, 경기, 충청 지역의 토양시료를 적용시킨 결과는 Table 5-4와 같다.

강원지역의 토양을 적용시킨 경우 측정오차가 1.16, 경기지역의 경우 1.14, 충청지역의 경우는 0.98로 나타났는데 이러한 측정오차는 검량식 오차(RMSEE) 0.387과 비교했을 때 검량식에 대해서 다소 차이가 나타나므로 영남지역 토양으로 작성한 검량식에 타 지역의 토양을 바로 적용하기는 어려울 것으로 판단된다. 그러나 범용의 검량식이 작성된다면 지역적인 차이에 생긴 오차를 최소화시킬 수 있을 것으로 생각되어진다.

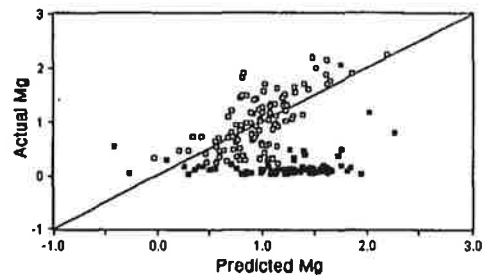
영남지역의 토양으로 작성된 Mg의 검량식에 강원, 경기, 충청 지역의 토양을 적용시켜 실측치 및 예측치간의 상관관계를 Fig. 5-4에 나타내었다.

Table 5-4. The result of prediction of soil sample from different place using Mg calibration developed from Yeungnam area soil samples.

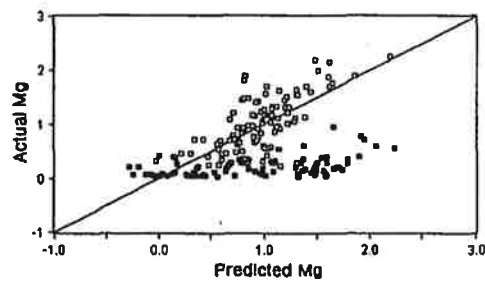
Yeungnam soil					Location	RMSEP
Instrument	Chemometrics	Data Pretreatment	R	RMSEE		
Soil Analyzer	PLSR	Normalization	0.65	0.387	Kangwon soil	1.161
					Kyounggi soil	1.141
					Chungcheong soil	0.981



(a) Kangwon soil



(b) Kyounggi soil



(c) Chungcheong soil

Fig. 5-4. NIR predicted versus measured Mg content of soil sample from different place using calibration developed from Yeungnam area soil samples(Yeungnam area soil: □)

마. Ca의 지역별 적용

영남지역의 토양시료로 작성한 Ca 검량식에 강원, 경기, 충청 지역의 토양시료를 적용시킨 결과는 Table 5-5와 같다.

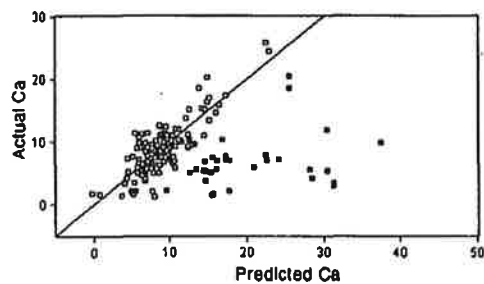
Ca의 경우, 강원지역의 토양을 적용시킨 측정오차가 14.33, 경기지역의 경우 16.03, 충청지역의 경우는 13.51로 나타났는데 이러한 측정오차는 검량식 오차(RMSEE) 2.38와 비교했을때 검량식에 대해서 차이가 나므로 영남 지역 토양으로 작성한 Ca 검량식에 타 지역의 토양을 바로 적용하기는 어려울 것으로 판단된다. 그러나 범용의 검량식이 작성된다면 지역적인 차이에 생긴 오차를 최소화시킬 수 있을 것으로 생각되어진다.

영남지역의 토양으로 작성된 Ca의 검량식에 강원, 경기, 충청 지역의 토양을 적용시켜 실측치 및 예측치간의 상관관계를 Fig. 5-5에 나타내었다.

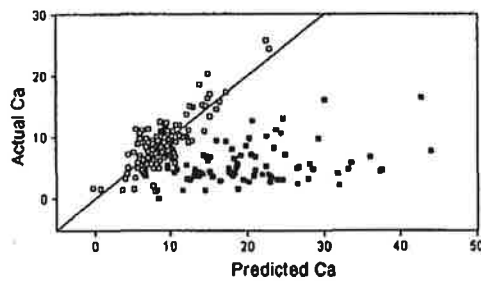
Table 5-5. The result of prediction of soil sample from different place using Ca calibration developed from Yeungnam area soil samples.

Yeungnam soil					Location	RMSEP
Instrument	Chemometrics	Data Pretreatment	R	RMSEE		
Soil Analyzer	PLSR	Normalization	0.828	2.38	Kangwon soil	14.335
					Kyounggi soil	16.031
					Chungcheong soil	13.511

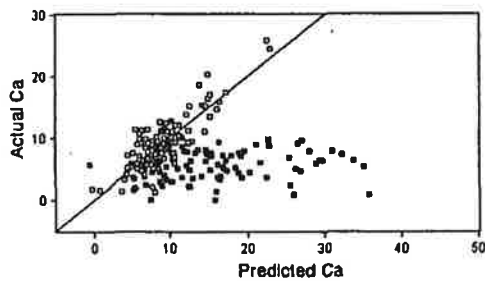




(a) Kangwon soil



(b) Kyounggi soil



(c) Chungcheong soil

Fig. 5-5. NIR predicted versus measured Ca content of soil sample from different place using calibration developed from Yeungnam area soil samples(Yeungnam area soil: □)

## 2. 범용 검량식 작성

앞의 결과에서 살펴보았듯이 토양 이화학성을 비파괴 측정하기 위해서 특정지역의 토양으로 작성된 검량식에 다른 지역의 토양을 적용시킨 것보다 지역적인 차이를 감안한 범용 검량식을 작성하는 것이 정확도를 더욱 높일 수 있을 것으로 판단하였다. 그래서 우리나라 토양에 적합한 비파괴 검량식을 작성하기 위해 영남, 경기, 강원, 충청지역 모든 토양시료의 데이터 파일을 합하여 검량식을 작성한 후 미지시료에 적용시켜 비파괴 측정 정확도를 검증하였다.

### 가. pH의 범용 비파괴 검량식 작성

pH 측정시 지역적 검량식의 차이를 극복할 수 있는 비파괴 검량식 작성을 위해 전체 지역의 토양시료로 작성한 검량식을 작성한 후 각 지역별 토양을 사용해 비파괴 측정 정확도를 살펴본 결과는 Table 5-6과 같다.

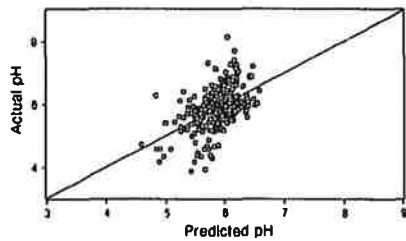
범용 pH 검량식에 강원지역 토양을 대입했을 경우 측정오차가 0.331, 경기지역 토양은 0.361, 충청지역 토양은 0.379로 측정오차가 작아져서 특정지역의 토양으로 작성된 검량식에 적용시킨 것보다 여러 지역의 토양을 사용해 범용 검량식을 작성하여 각 지역의 토양을 적용시키는 것이 비파괴 측정 정확도가 증가하는 것을 관찰 할 수 있었다.

그러므로 좋은 정확도를 가진 현장용 비파괴 측정장치를 만들기 위해서는 여러 지역의 범용 검량식을 사용하여 비파괴 측정하는 것이 타당할 것으로 판단된다.

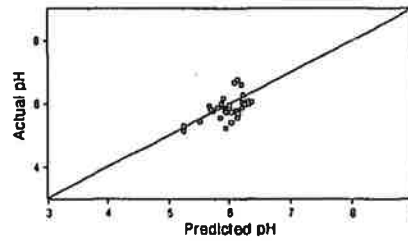
범용 pH 검량식과 그리고 범용 검량식에 각 지역의 토양시료를 대입하여 검증한 결과는 Fig 5-6에 나타내었다.

Table 5-6. The result of PLSR analysis between NIR spectra data and pH of soil

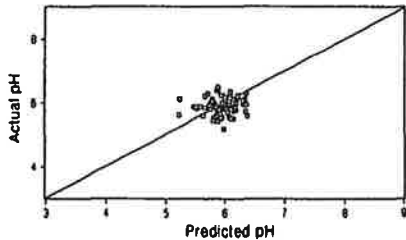
Location	Instrument	Chemometrics	Range	R	RMSEP
Kangwon soil	Soil Analyzer	PLSR	3.86~8.15	0.572	0.331
Kyunggi soil				0.572	0.361
Chungcheong soil				0.572	0.379



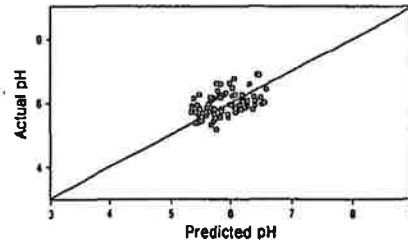
(a) Universal calibration



(b) Kwangwon soil



(c) Kyunggi soil



(d) Chungcheong soil

Fig. 5-6. NIR predicted versus measured pH of soil sampled different place using universal calibration

#### 나. CEC의 범용 비파괴 검량식 작성

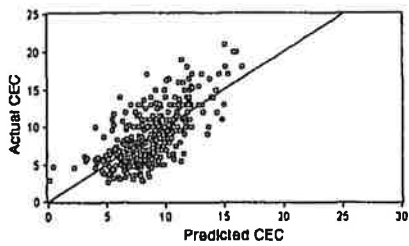
토양 중 CEC 측정시 지역적 검량식의 차이를 극복할 수 있는 비파괴 검량식 작성을 위해 전체 지역의 토양시료로 검량식을 작성한 후 각 지역별 토양을 사용해 비파괴 측정 정확도를 살펴본 결과는 Table 5-7과 같다.

범용 CEC 검량식에 강원지역의 토양을 적용했을 경우 CEC의 비파괴 측정 오차가 2.801, 경기지역의 토양은 2.728, 충청지역의 토양은 2.214로 측정 오차가 작아져서 전체 토양을 사용해 범용 검량식을 작성하였을 때 비파괴 측정 정확도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 그러므로 현장용 비파괴 측정장치에는 전체 토양으로 작성한 범용 검량식을 사용하여 비파괴 측정하는 것이 타당할 것으로 판단된다.

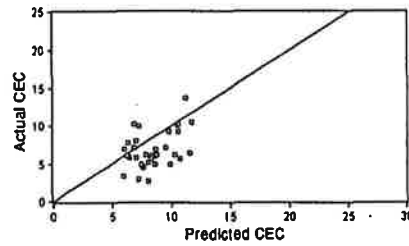
범용 CEC 검량식과 범용 검량식에 각 지역의 토양시료를 대입하여 검정한 결과는 Fig. 5-7에 나타내었다.

Table 5-7. The result of PLSR analysis between NIR spectra data and CEC of soil

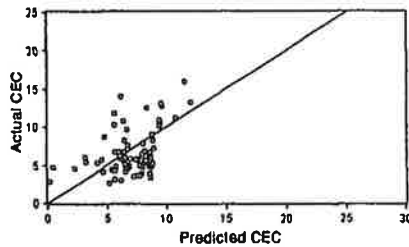
Location	Instrument	Chemometrics	Range	R	RMSEP
Kangwon soil	Soil Analyzer	PLSR	2.7~21	0.692	2.801
Kyunggi soil				0.692	2.728
Chungcheong soil				0.692	2.214



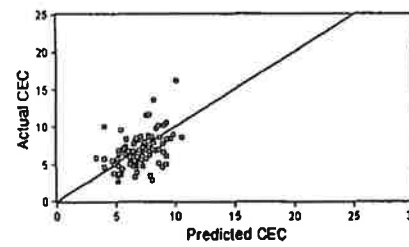
(a) Universal calibration



(b) Kwangwon soil



(c) Kyunggi soil



(d) Chungcheong soil

Fig. 5-7. NIR predicted versus measured CEC of soil sampled different place using universal calibration

#### 다. K의 범용 비파괴 검량식 작성

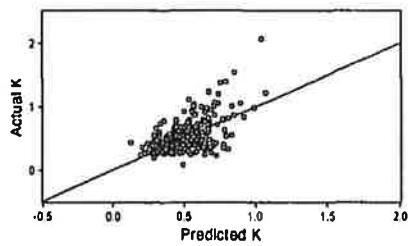
토양 중 치환성 양이온 K의 측정시 지역적 검량식의 차이를 극복할 수 있는 비파괴 검량식 작성을 위해 전체 지역의 토양시료로 검량식을 작성한 후 각 지역별 토양을 사용해 비파괴 측정 정확도를 살펴본 결과는 Table 5-8과 같다.

범용 K 검량식에 강원지역의 토양을 대입했을 경우 K의 비파괴 측정오차가 0.181, 경기지역의 토양은 0.205, 충청지역의 토양은 0.164로 측정오차가 작아져서 특정지역의 토양으로 작성된 검량식에 적용시킨 것보다 전체 토양을 사용해 범용 검량식을 작성하였을 때 비파괴 측정 정확도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 그러므로 현장용 비파괴 측정장치에는 전체 토양으로 작성한 범용 검량식을 사용하여 비파괴 측정하는 것이 타당할 것으로 판단된다.

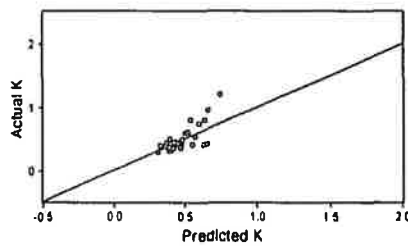
범용 양이온K 검량식과 범용 검량식에 각 지역의 토양시료를 대입하여 검정한 결과는 Fig 5-8에 나타내었다.

Table 5-8. The result of PLSR analysis between NIR spectra data and K content of soil

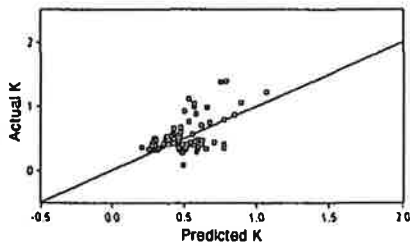
Location	Instrument	Chemometrics	Range	R	RMSEP
Kangwon soil	Soil Analyzer	PLSR	0.089~2.077	0.612	0.181
Kyunggi soil				0.612	0.205
Chungcheong soil				0.612	0.164



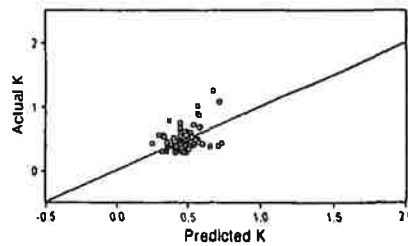
(a) Universal calibration



(b) Kwangwon soil



(c) Kyunggi soil



(d) Chungcheong soil

Fig. 5-8. NIR predicted versus measured K of soil sampled different place using universal calibration

#### 다. Mg의 범용 비파괴 검량식 작성

토양 중 Mg의 측정시 지역적 검량식의 차이를 극복할 수 있는 비파괴 검량식 작성을 위해 전체 지역의 토양시료로 검량식을 작성한 후 각 지역 별 토양을 사용해 비파괴 측정 정확도를 살펴본 결과는 Table 5-9과 같다.

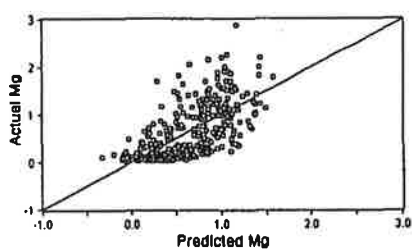
범용 Mg 검량식에 강원지역의 토양을 대입했을 경우 Mg의 비파괴 측정 오차가 0.355, 경기지역의 토양은 0.328, 충청지역의 토양은 0.282로 측정 오차가 작아져서 특정지역의 토양으로 작성된 검량식에 적용시킨 것보다 전체 토양을 사용해 범용 검량식을 작성하였을 때 비파괴 측정 정확도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 그러므로 현장용 비파괴 측정장치에는 전체 토양으로 작성한 범용 검량식을 사용하여 비파괴 측정하는 것이 타당할 것으로 판단된다.

범용 양이온 Mg 검량식과 범용 검량식에 각 지역의 토양시료를 대입하여 검정한 결과는 Fig 5-9에 나타내었다.

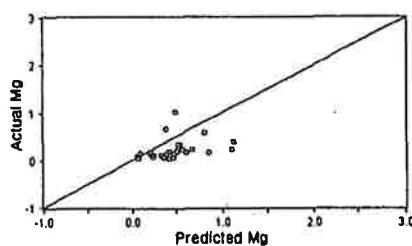


Table 5-9. The result of PLSR analysis between NIR spectra data and Mg of soil

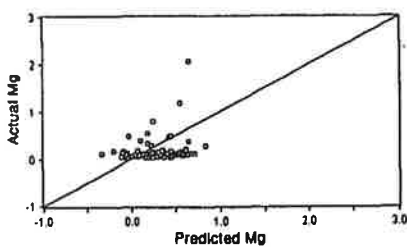
Location	Instrument	Chemometrics	Range	R	RMSEP
Kangwon soil	Soil Analyzer	PLSR	0.028~2.89	0.679	0.355
Kyunggi soil				0.679	0.328
Chungcheong soil				0.679	0.282



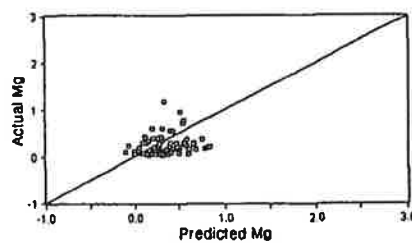
(a) Universal calibration



(b) Kwangwon soil



(c) Kyunggi soil



(d) Chungcheong soil

Fig. 5-9. NIR predicted versus measured Mg of soil sampled different place using universal calibration

#### 라. Ca의 범용 비파괴 검량식 작성

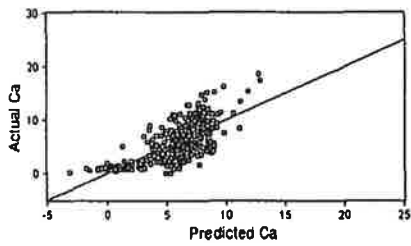
토양 중 Ca의 측정시 지역적 검량식의 차이를 극복할 수 있는 비파괴 검량식 작성을 위해 전체 지역의 토양시료로 검량식을 작성한 후 각 지역 별 토양을 사용해 비파괴 측정 정확도를 살펴본 결과는 Table 5-10과 같다.

범용 Ca 검량식에 강원지역의 토양을 대입했을 경우 Ca의 비파괴 측정 오차가 2.455, 경기지역의 토양은 2.673, 충청지역의 토양은 2.058로 측정 오차가 작아져서 특정지역의 토양으로 작성된 검량식에 적용시킨 것보다 전체 토양을 사용해 범용 검량식을 작성하였을 때 비파괴 측정 정확도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 그러므로 현장용 비파괴 측정장치에는 전체 토양으로 작성한 범용 검량식을 사용하여 비파괴 측정하는 것이 타당할 것으로 판단된다.

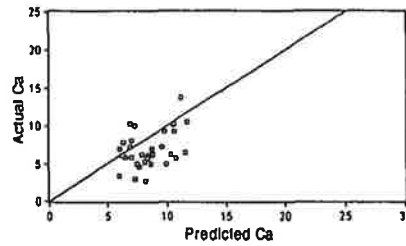
범용 양이온 Ca 검량식과 범용 검량식에 각 지역의 토양시료를 대입하여 검정한 결과는 Fig 5-10에 나타내었다.

Table 5-10. The result of PLSR analysis between NIR spectra data and Ca of soil

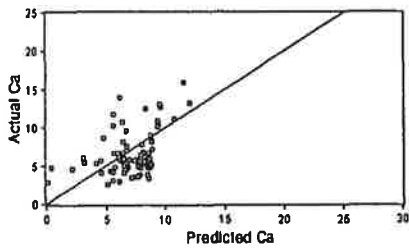
Location	Instrument	Chemometrics	Range	R	RMSEP
Kangwon soil	Soil Analyzer	PLSR	0.125~18.621	0.725	2.455
Kyunggi soil				0.725	2.673
Chungcheong soil				0.725	2.058



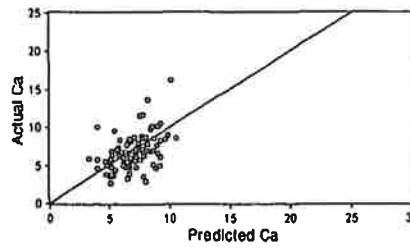
(a) Universal calibration



(b) Kwangwon soil



(c) Kyunggi soil



(d) Chungcheong soil

Fig. 5-10. NIR predicted versus measured Ca of soil sampled different place using universal calibration

# 여 백

**제 6 장**  
**토양 이화학성**  
**비파괴 측정기 제작**

# 여 백

## 제 6 장 토양 이화학성 비파괴 측정기 제작

### 제 1 절 서 설

현행 토양 이화학성의 분석은 측정 항목마다 전문 분석기술이 요구되고 많은 인력과 긴 조작시간이 소요될 뿐만 아니라 심각한 환경오염이 우려되고 있다. 기업농이나 농민단체들이 재배적지 선정, 최적 시비량 조사 또는 토양 비옥도를 판정하기 위해서는 pH, CEC, 치환성 양이온, 유효인산의 함량 등을 신속 정확하게 측정할 수 있는 자동화 기술이 확보되어야 하며 이를 통해 토양의 이화학성을 신속히 파악함으로써 친환경 농업의 전환 및 최적 시비량 판정 등 선진농업을 실현할 수 있을 것으로 생각된다.

이에 본 연구진은 NIR 분광분석법을 이용하여 수분 내에 토양 이화학성 특히 humic acid, pH, CEC, 유효인산, 치환성K, Ca, Mg의 함량을 비파괴 측정할 수 있는 현장용 비파괴 측정 장치를 개발하고자 아래와 같은 연구를 진행하였다.

### 제 2 절 재료 및 방법

1. 현장용 토양 비파괴 측정 장치 개발을 위해 아래와 같은 두 가지 방향을 중심으로 연구를 수행하였다.

- 토양 비파괴 측정 소프트웨어 개발
- 토양 비파괴 측정 장치 제작

### 제 3 절 결과 및 고찰

#### 1. 토양 이화학적 자동 측정 소프트웨어의 개발

토양 중 humic acid, pH, CEC, 치환성 K, Mg, Ca 및 유효인산의 함량뿐만 아니라 토양중의 전질소와 유기물함량 그리고 수분의 함량까지도 동시에 가시화 할 수 있는 소프트웨어를 아래 Fig. 6-1과 같이 나타내었다. 이 소프트웨어는 토양 시료의 측정을 통하여 검량식을 작성하고 이것을 라이브러리(Library)로 만들어 자료를 축적한 후 실제 시료를 측정하여 미리 만들어 놓은 라이브러리에 대입하여 토양의 성분 함량을 알아낼 수 있다.

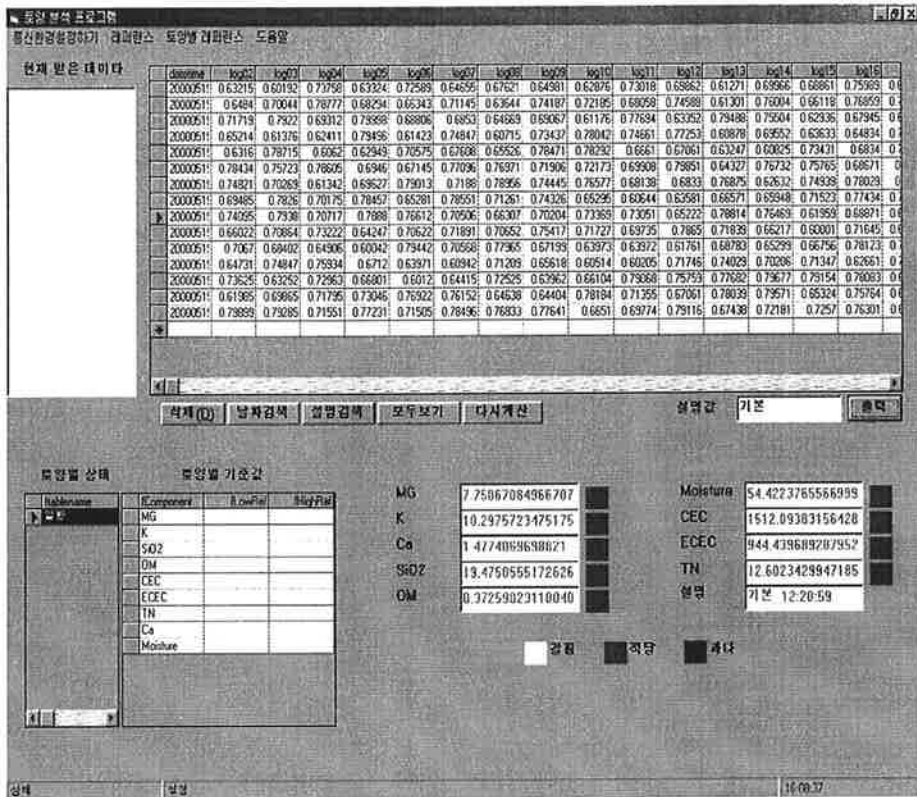


Fig 6-1. The view of developed soil analyzer program



이 소프트웨어를 자세히 살펴보면 토양의 이화학적 비파괴 측정장치 (Soil Analyzer)로부터 log값으로 데이터 값을 받아서 앞에서 작성한 검량식에 맞도록 이 소프트웨어에서 계산되어져 토양 속의 humic acid, pH, CEC, 치환성K, Mg, Ca 및 유효인산의 함량뿐만 아니라 토양중의 전질소와 유기물함량 그리고 수분의 함량이 수치로 나타나게 된다.

이때 Fig. 6-2에서 보는바와 같이 토양을 분석할 때 날짜와 시간이 자동으로 기록되어지고 분석하고자 하는 토양에 대해서 comment도 부가할 수 있도록 되어있다. 그러므로 필요에 따라 날짜별로, comment별로 측정된 시료에 대해서 다시 검색할 수 있는 장점을 가지고 있으며 검량식에 넣는 equation도 손쉽게 교체할 수 있다.

Sample	log1	log2	log3	log4	log5	log6	log7	log8	log9	log10	log11	log12	log13	log14	log15
2000051	0.63215	0.60192	0.73758	0.63324	0.72589	0.64655	0.67621	0.64381	0.62876	0.73018	0.63862	0.61271	0.63966	0.68861	0.75889
2000051	0.6484	0.70044	0.78777	0.68294	0.66343	0.71145	0.63644	0.74187	0.72195	0.68058	0.74588	0.61301	0.78004	0.66118	0.76959
2000051	0.71719	0.7922	0.89312	0.79999	0.68806	0.6953	0.64689	0.69067	0.61176	0.77694	0.63252	0.79488	0.95604	0.62936	0.67945
2000051	0.65214	0.61376	0.62411	0.79496	0.61423	0.74847	0.68715	0.73437	0.78042	0.74661	0.77253	0.68878	0.69552	0.63633	0.64834
2000051	0.6318	0.78715	0.6062	0.62949	0.70575	0.67508	0.65526	0.78471	0.78292	0.6661	0.67061	0.63247	0.68025	0.73431	0.6834
2000051	0.78434	0.75723	0.78605	0.6946	0.67145	0.77096	0.78971	0.71966	0.72173	0.69808	0.78851	0.64327	0.76732	0.75765	0.68871
2000051	0.74821	0.70269	0.61342	0.69627	0.79013	0.7188	0.78956	0.74445	0.76577	0.68138	0.6833	0.76875	0.62632	0.74839	0.78029
2000051	0.69485	0.7826	0.70175	0.78457	0.65281	0.78551	0.71261	0.74326	0.65295	0.60644	0.63981	0.66571	0.69348	0.71522	0.77434
2000051	0.74095	0.7938	0.70717	0.7888	0.76612	0.70506	0.66307	0.70204	0.73368	0.73051	0.65222	0.78814	0.76463	0.61953	0.68871
2000051	0.66022	0.70864	0.73222	0.64247	0.70622	0.71891	0.70652	0.75417	0.71727	0.69735	0.7885	0.71839	0.66217	0.60001	0.71645
2000051	0.7067	0.68402	0.64906	0.60042	0.79442	0.70568	0.77995	0.67199	0.63973	0.63972	0.61761	0.68783	0.65299	0.66756	0.78123
2000051	0.64731	0.74847	0.75934	0.6712	0.63971	0.68942	0.71209	0.65618	0.60514	0.60205	0.71746	0.74029	0.70206	0.71347	0.62661
2000051	0.73629	0.63252	0.72963	0.68881	0.6012	0.64415	0.72525	0.63962	0.66104	0.79068	0.75759	0.77682	0.73677	0.79154	0.78883
2000051	0.61985	0.63865	0.71795	0.73846	0.76322	0.76152	0.64638	0.64404	0.78184	0.71355	0.67061	0.78039	0.79571	0.65324	0.75764
2000051	0.79899	0.79285	0.71551	0.77231	0.71905	0.78496	0.78833	0.77641	0.6651	0.63774	0.79116	0.67438	0.72181	0.7257	0.76301

Fig 6-2. The view of data input on soil analyzer program

Fig. 6-3은 Fig. 6-2에서 계산되어진 결과 값이 나오는 곳으로 여기에

서는 분석 성분의 함량 값을 알려준다.

MG	9.899		Moisture	26.101	
K	9.092		CEC	171.834	
Ca	2.115		ECEC	1310.329	
SiO <sub>2</sub>	40.158		TN	7.06950	
OM	24.471		설명	기본_12:14:55	

결핍     적당     과다

Fig 6-3. The view of data output on soil analyzer program

또한 그 토양에 들어있는 성분에 따라 각각 다른 색의 버튼이 켜지는데 즉, 토양 중 성분치의 함량이 결핍상태이면 상아색 버튼이, 정상상태이면 청색 버튼이, 과잉상태이면 적색 버튼이 각각 켜져 현재 토양의 상태를 눈으로 손쉽게 알 수 있도록 되어있다. 그러나 토양성분 함량은 논, 밭·초지, 하우스, 과수원 등 재배지 별로도 요구하는 성분의 함량이 다르며 작물별로 요구하는 성분의 함량도 다르므로 우선 재배지 별로 토양 성분의 최대 값과 최소 값을 정하여 입력하고 거기에서 작물별 요구량을 추가로 삽입할 수 있는 프로그램을 작성하면 토양을 분석했을 경우에 Fig. 6-3에 서와 같이 쉽게 토양의 상태와 작물의 시비 량을 알 수 있게 된다. 이것을 장치 데이터베이스(database)화 하여 시비 량을 결정하기 위하여 출력하면 Fig. 6-4에서 보는 것과 같이 된다.

토양별 상태		토양별 기준값		
ftablename	fComponent	fLowRef	fHighRef	
▶ 일반	MG			
	K			
	SiO2			
	OM			
	CEC			
	ECEC			
	TN			
	Ca			
	Moisture			

Fig 6-4. The view of data output on soil analyzer program according to soil and crop

이러한 연구개발의 필요성은 현행 토양 이화학 분석의 경우 측정항목 목마다 전문 분석 기술이 요구되고 많은 인력과 긴 조작시간이 소요될 뿐만 아니라, 재배 적지 선정 및 최적 시비량 조사를 토양 필지마다 실시할 때 신속히 분석할 수 있는 측정 기술의 자동화가 필요하기 때문이므로 이 토양의 이화학성 비파괴 측정장치(Soil Analyzer)의 사용자는 바로 현장에서 농사를 짓고 있는 농민이 될 것이다. 그러므로 분석장치는 분석하기에도 편리하여야 할 것이며 프로그램도 누구나 쉽게 접할 수 있어야 하고 최종의 분석 결과는 누가 보더라도 한눈에 알아 볼 수 있는 것이어야 하므로 Fig. 6-5와 같이 간단명료하게 도표화하여 나타낼 수 있다.

# 토 양 분 석 결 과

2000년 10월 1일

종류	값	결 과	
분석날짜	20000519	토양종류	일반
설명_분석시간	기본_12:14:55	기본_12:14:55	
Ca	2.115	적당	
K	9.092	적당	
Mg	9.899	적당	
SiO2	40.158	적당	
Moisture	40.158	적당	
TN	7.069	적당	
OM	24.471	적당	
CEC	171.834	적당	
ECEC	1340.329	적당	

Fig 6-5. The printed data of physico-chemical properties by soil analyzer

## 2. 토양 이화학성 자동 측정장치 설계도

Fig. 6-6과 Fig. 6-7은 토양 이화학성 자동 측정장치의 전면 및 후면 설계 도면을 나타내며 각 부분의 명칭은 Table 1-6에 나타내었다. 장치의 핵심부인 센서의 도면은 Fig. 6-8과 같다.

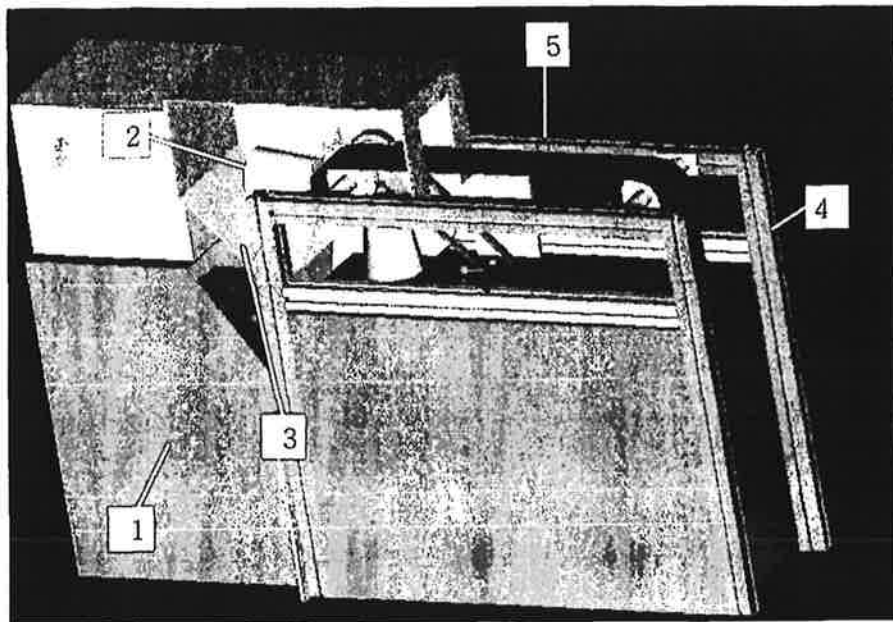


Fig. 6-6. The design drawing in front of soil analyzer

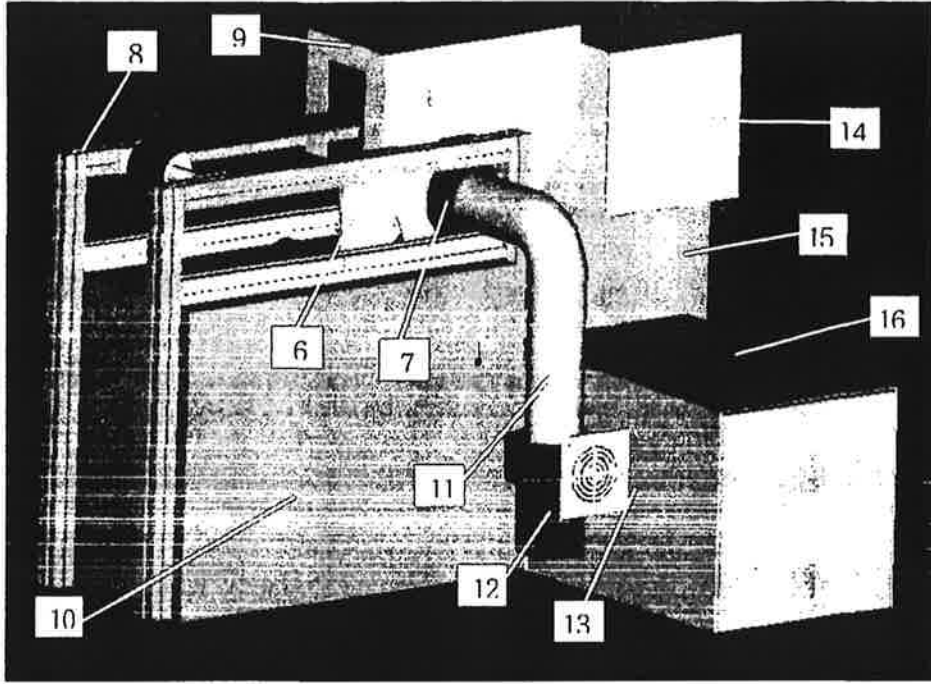


Fig. 6-7. The design drawing in the side of soil analyzer

Table 6-1. The part name of the design drawing on soil analyzer

번호	명칭	번호	명칭
1	센서부	12	흡진 모터
2	시료 이송	13	흡진 필터부
3	시료 투입부	14	프린터
4	동력부	15	센스부 박싱부
5	프레임	16	PC ROOM
6	모터 지지부		
7	흡진부	A	광원부
8	지지 프레임	B	광원 지지부
9	슈트 박싱부	C	시료 슈트
10	컨트롤 박스	D	시료 측정호퍼
11	흡진 닥트	E	시료 배출관

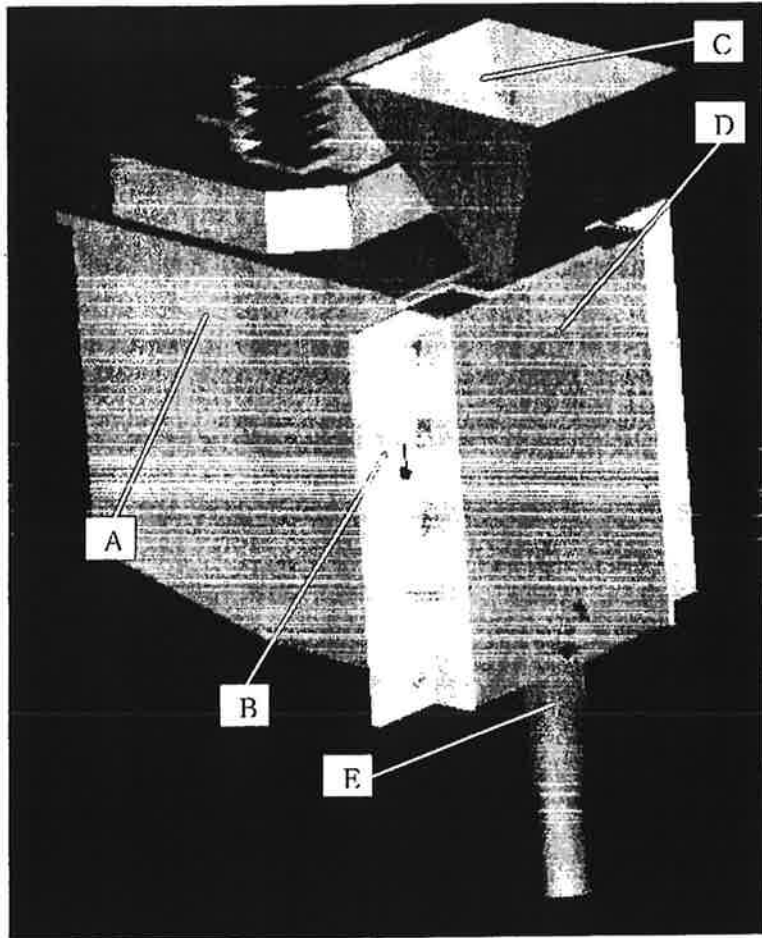


Fig. 6-8. The inner design drawing of soil analyzer



### 3. Soil analyzer의 개요

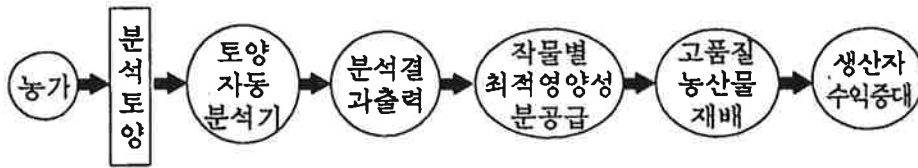
본 연구에 의해 개발된 현장용 토양 이화학성 측정 장치는 화학약품을 일절 사용하지 않고 농작물의 성장에 따른 필요한 토양의 이화학 성분을 신속하게 자동 분석하는 장비로 아래와 같은 특징을 가지고 있다.

#### 가. 특징

- 1) 자동화된 시스템 구성으로 고속화된 분석 속도에 종래의 분석시간을 95%이상 절감이 가능하고, 분석결과는 1 시료 당 1분 이내에 출력된다.
- 2) 한번에 여러 성분(TN, OM, HUMIC ACID, MG, K, Ca, EC, CEC, P, Mg, pH)을 동시에 측정이 가능하다.
- 3) NIR SENSOR를 탑재, 비파괴 분석 방법을 이용하여 분석함으로써 시료의 전 처리 과정이 필요 없어 환경오염의 방지가 가능하다.
- 4) 한, 두개의 키 조작으로 시스템 운영이 가능해 초보자도 시스템을 운영할 수 있다.
- 5) 본 연구에서 개발하고자 하는 토양 이화학성 비파괴 분석장치는 기존의 화학분석법에 비해 토양 이화학성 분석 방법을 비교하면 아래와 같은 장점 이외에도 수분이내에 다성분을 동시에 분석할 수 있는 장점이 있다.

	풍건	입도 조정	청량	추출	분리	정용	분취	측정	기록	계산	소요시간	항목별결과
화학 분석법	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	3~48시간	1성분
토양 분석법	×	×	×	×	×	×	×	○	×	×	1분	다성분

6) 토양자동 분석기의 활용 방안



나. Soil analyzer의 구성도와 흐름도

본 장치는 SYS-K040 I/O 보드를 이용하여 COMPUTER와 SYSTEM간의 운영 및 제어를 가능하게 했고, RS-232C SERIAL INTERFACE를 사용 DETECTOR(IR)로 측정된 DATA를 획득 및 처리가 가능하도록 했다.

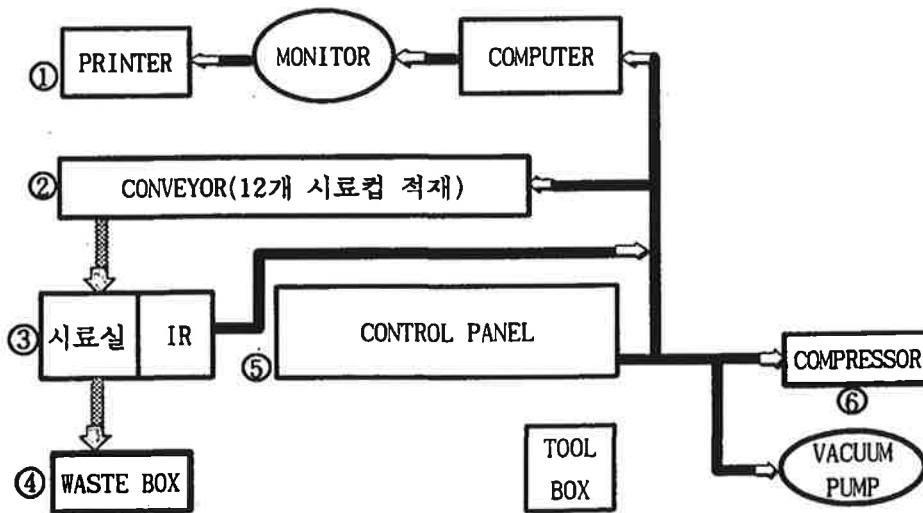


Fig. 6-9. The flowchart of data treatment on soil analyzer

➡ : System control signals

➡ : Sample transfer

SYSTEM의 구성은 COMPUTER부, CONVEYOR부, DETECTOR부, 시료실, CONTROL BOX부, 측정 후 시료를 받는 BOX 등으로 구성되어 있다.

SYSTEM의 흐름을 살펴보면 ⑤번의 CONTROL PANEL의 START 스위치를 누르면 ①COMPUTER로부터 ②컨베어의 구동 부를 구동시켜 컨베어에 실린 시료 컵을 ③시료실로 이송시키면 분광기가 START가 시작되면서 스펙트럼이 CHECK되어 DATA가 ①COMPUTER 로 전송되어 본사에서 개발한 STA PROGRAM으로 각 원소의 함량을 계산해낸다. 측정이 끝나면 시료 실 하단부에 있는 AIR SOL의 동작으로 측정을 끝낸 시료는 ④시료 배출부로 배출된다.

이렇게 해서 하나의 시료가 측정이 완료되고 자동으로 다음시료를 측정하기 위해 다시 위의 과정을 반복하게 된다.

다. Soil analyzer 외형도 및 설명

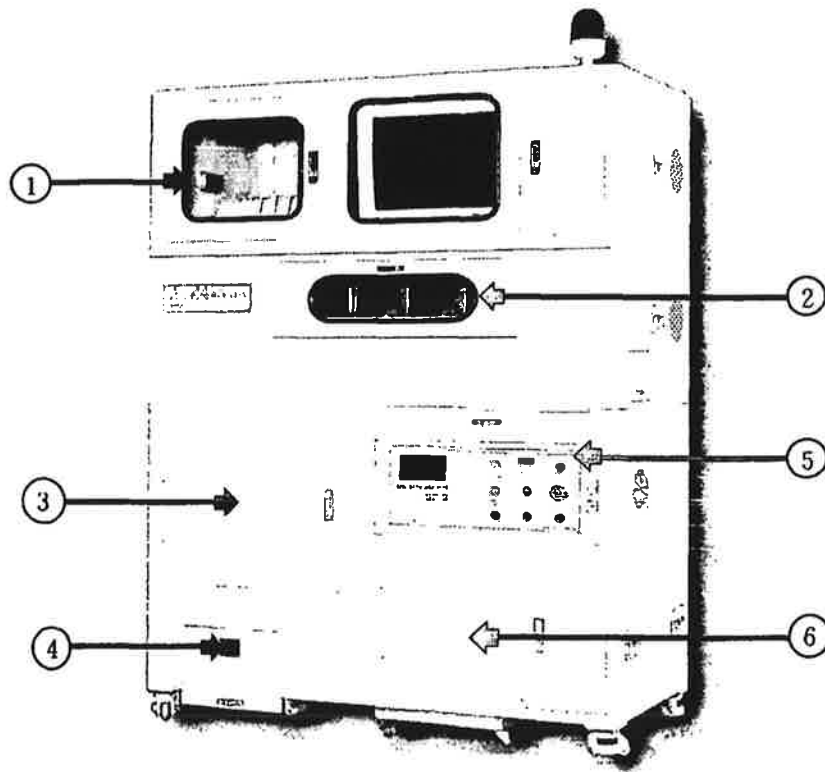


Fig. 6-10. The view of soil analyzer

1) 각 부분의 명칭

- ① : COMPUTER 부
- ② : CONVEYOR 부
- ③ : 시료 실 및 DETECTOR부
- ④ : 시료 배출부
- ⑤ : 제어 PANEL

## 2) 각 부분의 설명

- ① : 시스템 전반을 제어 및 측정된 DATA를 처리하는 COMPUTER부이다.
- ② : 시료 컵을 탑재하는 컵 HOLDER가 12개있고, 이를 운송하는 CONVEYOR 부가 있으며, SPEED를 제어하는 SPEED CONTROL BOX가 있다.
- ③ : 시료 실과 DETECTOR(NIR 분광기)가 위치한 부로서 본 장비의 핵심 부분으로서 시료 실은 CONVEYOR부로부터 이송 되어온 시료가 LOAD (탑재)되는 곳이며 시료 량은 시료 컵의 반이상 정도만 되면 이를 광 SENSOR가 작동하여 측정 신호를 START 하도록 되어 있다.  
IR(NIR 분광기)은 시료 실에 탑재된 시료를 실지로 측정하여 스펙 트럼을 얻는 곳이다. 이 분광기는 재현성, 안정성, 내구성이 뛰어난 공인된 SENSOR임.
- ④ : 측정이 완료된 시료를 배출하는 곳이며 시료가 배출하면서 외부로 분진이 분출되지 않도록 가능한 한 분진을 일으키지 않도록 심혈을 기울여 놓았다.
- ⑤ : 본 시스템의 운영에 사용되는 각종 키 및 전원 장치가 있으며, SYSTEM 제어에 필요한 PARTS가 위치하고 있다.
- ⑥ : 시스템 내부에 위치하고 있으며 COMPRESSOR는 측정이 끝난 시료를 WASTE BOX에 배출시키기 위해 AIR SOL의 밸브동작을 위한 것이며 VACUUM PUMP는 장비내의 시료 오염이 있는 부분에 오염된 시료를 흡입하는 CLEANING 역할을 한다.

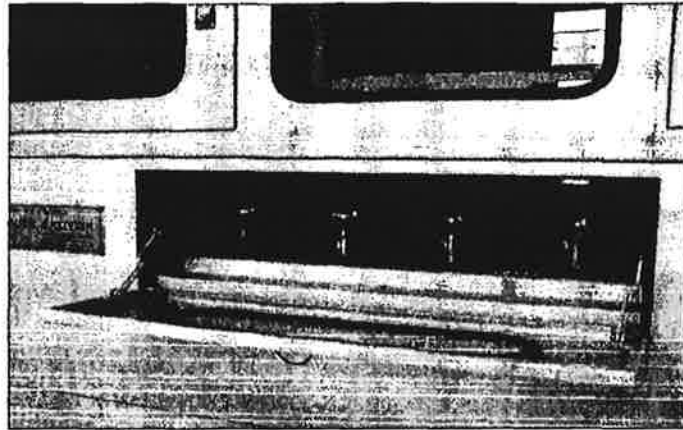


Fig. 6-11 The view of CONVEYOR

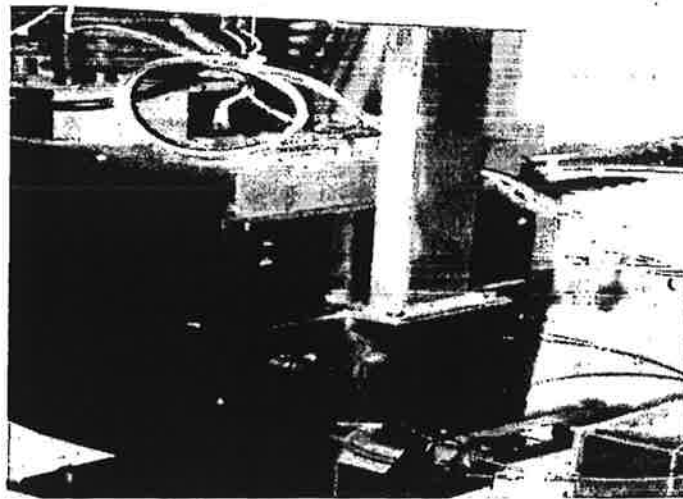


Fig. 6-12. The view of inside on sample room

라. SYSTEM 운영을 위한 SOFT-WARE(STA)

1) STA PROGRAM 설명

본 SP-3 프로그램(STA)은 토양 성분을 분석하기 위한 설비의 제어와 분광기로부터 수신된 데이터를 평균/분산의 통계치를 이용하여 토양속에 포함된 성분의 수치 데이터를 얻기 위한 프로그램이다.

본 프로그램은 IBM 호환 컴퓨터 기반에서 제작되었으며, 운영체제는 윈도우 기반에서 정상적인 동작이 이루어지도록 설계되어 있다. 따라서, 윈도우 이외의 운영체제 및 IBM 호환 PC 이외의 PC에서는 프로그램이 수행되지 않는다.

사용자는 입력한 CALIBRATION에 해당하는 테스트 결과값을 얻을 수 있고, CALIBRATION GROUP에서 지정한 GROUP의 전체 데이터의 평균과 분산 결과값을 그래프 및 수치적으로 확인 가능하다.

STA는 별다른 도움말 기능 없이 사용자가 사용할 수 있도록 INTERFACE가 구성되어 있으며, 본 프로그램의 사양은 다음과 같다

- 윈도우 98(영문)
- 삼성전자 MAGIC STATION M4700 기종
- I/O BOARD(SYS-K040, 테크무브(주)) : DIRECT MEMORY ACCESS 방식

2) STA PROGRAM의 FLOWCHART

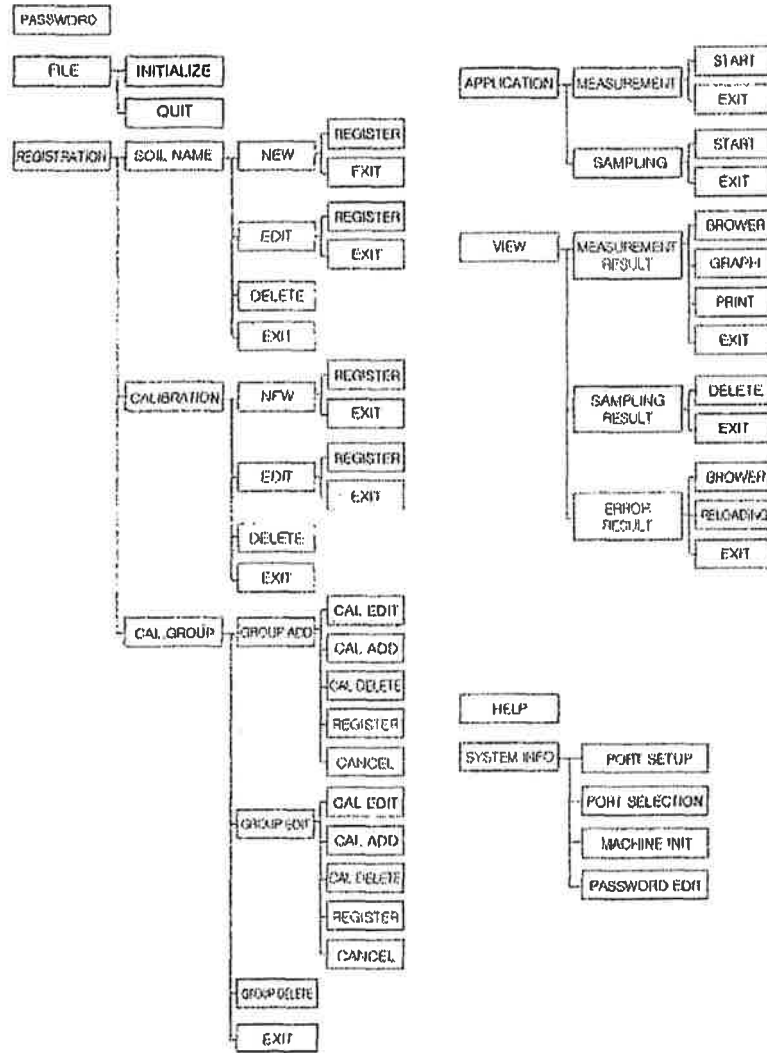


Fig. 6-13 The flowchart of STA Program



### 3) 측정 MODE 설명 및 ERROR 감지기능

MEASUREMENT MENU는 토양 시료를 충전하여 실제 근적외 분광기에 의해 측정하는 모드로서 화면 구성은 아래 그림 Fig. 6-14에 나타난 바와 같이 정형화 된 틀로서 나타난다.

The screenshot shows a software window titled "MEASUREMENT DIALOG". It is divided into several sections:

- Analysis Config:** Contains four input fields: "SOIL NAME" (with a dropdown menu showing "TEST1"), "SOIL CODE" (value "1"), "CAL.GROUP" (value "400"), and "TIME" (value "10:40:00").
- Analysis Status:** Contains three status indicators: "LINE STATUS" (value "OK"), "TOTAL.CNT" (value "0"), and "CUR.CNT" (value "0"). There is also a "RESET" button with a red 'X' icon.
- Data Table:** A table with 8 columns labeled "NO", "WL2", "WL3", "WL4", "WL5", "WL6", "WL7", and "WL8". The table is currently empty.
- Bottom Bar:** Contains two buttons: "START[S]" on the left and "EXIT[X]" on the right.

Fig. 6-14 The view of calculator mode and error sensing

Analysis Config 부분에서 사용자는 SOIL NAME COMBOBOX에서 측정하기 원하는 SOIL NAME을 선택한다. 나머지 SOIL CODE, CAL.GROUP은 등록된 SOIL NAME에 대한 내용들이 자동으로 DISPLAY 되며, Analysis Status부분은 측정 상태를 나타내기 위한 부분이며, LINE STATUS는 측정 도중 에러가 발생시 "ERROR" 메시지와 함께 RED COLOR로 DISPLAY 된다. 이때, 사용자는 적절한 조치를 취해주어야 하며(에러 메시지에 따른 조치 사항은 아래에 설명하기로 한다), 사용자의 조치에 의해 상태가 정상적인 상태로 되면 자동으로 "OK" 메시지와 함께 초기 상태로 복귀하게 된다.

TOTAL.CNT 는 측정 당일의 총 누적 COUNT이며, 날짜가 바뀌면 자동으로 "0"으로 SETTING 된다. CUR.CNT는 측정 모드 상태에서의 측정 횟수를 나타내며, <RESET> BUTTON 은 COUNT를 "0"으로 SETTING 한다.

아래의 CALIBRATION DISPLAY 화면은 사용자가 SOIL NAME을 선택시, 해당 SOIL NAME 에 포함된 CALIBRATION이 동적으로 표현되어 지며, 분광기로부터 측정 결과 값이 수신되면 CALIBRATION의 각 COEFFICIENT 값과 연산된 결과 값들이 보여 진다.

<START>버튼은 PC에서 설비를 START할 수 있게 되어 있으며, <EXIT> BUTTON은 MEASUREMENT DIALOG를 종료하는 기능을 수행한다.

#### 4) ERROR 상태표시와 조치방법

장비의 이상 발생시 측정 화면상에 ERROR 상황을 확인 할 수 있고, 어느 부분에 문제가 발생하였는가를 알려 주는 LED LAMP가 장착되어 있어 TROUBLESHOOTING을 쉽게 할 수 있고 내용은 다음과 같다.

Table 6-2. Statues of LED display

	내 용
LED1	비상 스위치를 눌렀을 때
LED2	MAIN MOTOR 과부하
LED3	FLOW CELL 상단 감지 SENSOR(SAMPLE량이 적을 경우 LED가 LIGHT ON) ERROR 발생
LED4	FLOW CELL 하단 감지 SENSOR(측정이 끝난후 BLOW 동작이 있음에도 SAMPLE이 빠지지 않을 경우 LED가 LIGHT ON)
LED5	통신 ERROR
LED6	FLOW CELL의 상단 PHOTO SENSOR의 작동유무
LED7	FLOW CELL의 하단 PHOTO SENSOR의 작동유무

## 가. 에러 메시지별 조치 요령

### 1) Alert Switch Operation : All System Stop

- 사용자가 비상 스위치를 PUSH 한 경우이다. 이 경우 설비의 EMERGENCY SWITCH를 해제하면 에러 메시지는 자동으로 복귀한다.

### 2) Motor System Alert : All System Stop

- SOIL CUP POSITION 오류 등으로 인해 컨베이어가 멈춘 상태에서 모터가 계속 작동하는 경우 발생하며, 이 경우 모터는 자동으로 정지를 시킨다. 설비의 모터 과부하 버튼 조작으로 에러 처리 가능하다.

### 3) Soil Insufficiently : All System Stop

- 이 메시지는 분광기에서 SOIL을 측정하기 위한 최소한의 SOIL 요구 량에 미치지 못하는 경우 발생된다. 이러한 메시지가 발생한 경우 해당 SOIL에 대한 측정은 불가능하며, 분광기에서 SOIL을 빼내야 한다. 설비 패널의 실린더 조작 스위치를 우측(실린더 부분)으로 돌리고, 만약 바로 에러 해제가 안 되는 경우 원위치 한 뒤 다시 한번 우측으로 돌리면 자동으로 해제된다.

### 4) Spectra Not Empty

- 분광기에서 분석이 완료된 뒤 SOIL 이 완전히 제거되지 못한 상태이거나, 비산 먼지로 인해 분광기의 PHOTO SENSE에 시료가 끼어 있는 경우이다. 프로그램에서 자동으로 5회까지 분광기 실린더 CLEAR를 시도하지만 만약, CLEAR 가 안 되는 경우는 위 3번과 같이 실린더 조작 스위치를 조작해 보고, 이러한 조작에도 불구하고 CLEAR 가 되지 않는다면 측정 모드를 탈출하여 MACHINE INIT MODE에서 설비를 CHECK 하면 된다.

#### **5) Serial Receive Data Incorrect : All System Stop**

분광기로부터 수신된 측정 DATA가 정확하지 않는 경우이다. 이 경우 해당 SOIL 에 대한 측정 결과치는 무효가 되며, 사용자는 3번에서 설명한 방법으로 실린더 조작 스위치를 조작하여 분광기로부터 SOIL을 제거하고 CLEAR 해 주어야 한다.

# 여 백

## 참고문헌

# 여 백



## 참고문헌

- Amari, M., A. Abe, S. Kawano, and R. K. Cho. 1991. Near infrared reflectance spectra of fibrous constituents in forages and rice straw, Rep. Natl. Inst. Anim. Indust., Japan, 51 : 17-27
- Bae, M. J., E. S. Han, and S. H. Hong. 1998. Use of NIRS in quality control of red pepper powder, J. Near Infrared Spectrosc., 6 : A333-A335
- Ben-Dor, E. and A. Banin. 1995. Near-infrared analysis as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties, Soil Sci. Soc. Am. J., 59(2) : 364-372
- Ben-Dor E. : Visible and Near Infrared Analysis of Arid Soils, Spectroscopy- Sensors - Chemometrics , 8th International Conference on Near-Infrared Spectroscopy, 1997, LIO.
- Bowers S. A. and R. J. Hanks : Reflection of radiant energy from soils, *Soil Science*, 1965, 100(2), 130-138.
- Cho, R. K., M. R. Sohn, and J. J. Ann. 1991. Rapid determination of seed and stem content in red pepper powder by near-infrared reflectance spectroscopic analysis, Korean J. Food Sci. Technol., 23(4) : 447-451
- Cho, R. K., Y. K. Kwon, and K. H. Lee. 1995. Application of near infrared spectroscopy for quality evaluation of an intact apple, Proc. 7th Inter. NIRS Conf., pp. 629-631
- Clark D. H., E. E. Cary, and H. F. Mayland : Analysis of Trace

- Elements in Forages by Near Infraed Reflectance Spectroscopy,  
 Agro, J. 1989, 81 : 91-95
- Clark D, H., H. F. Mayland, and R. C. Lamb : Mineral Analysis of  
 Forages with Near Infraed Reflectance Spectroscopy, Agro. J.  
 1987, 79 : 485-490.
- Dalal R. C., and R. J. Henry . Simultaneous determination of  
 moisture, organic carbon, and total nitrogen by near infrared  
 reflectance spectrophotometry, Soil Sci. Soc. Am. J.,1986, 50.  
 120-123.
- Davis T. 1998 Overview of near infrared spectroscopy: in the  
 symposium for "Strategies for improvement of agricultural  
 environment and creation of the venture business from  
 agricultural chemistry, p203-214, by the KSACB and KSEC(1998).
- Day M. S. and F. R. B. Fearn . Near infra-red reflectance as an  
 analytical technique. Part 1. History and Development. LABORATORY  
 PRACTICE, 1982, 31: 328-330.
- Day M. S. and F. R. B. Fearn : Near infra-red reflectance as an  
 analytical technique. Part 2. Design and development of practical  
 NIR instruments, LABORATORY PRACTICE, 1982 31: 439-443.
- Fearn F. R. B. : Near infra-red reflectance as an analytical  
 technique. Part 3. New advances. LABORATORY PRACTICE. 1982, 31 :  
 658-660.
- Fox R. H., J. S. Shend, W. p. Piekielek, M. O. Westerhaus, J. D. Toth  
 and K. E. Macneal : Comparison of near infrared spectroscopy and  
 other soil nitrogen availability quick tests for corn,7fron

- J., 1993, 85, 1094-1053.
- Guthrie, J. B.. 1998. Wedding, and K. Walsh, Robustness of NIR calibrations for soluble solids in intact melon and pineapple, J. Near Infrared Spectrosc., 6 : 259-265
- Hildrum, K. I., T. Isaksoon, T. Næs, B. N. Nilson, M. Rodbotten, and P. Lea. 1995. Near infrared reflectance spectroscopy in the prediction of sensory properties of beef, J. Near Infrared Spectrosc., 3 : 81-87
- Hwang, H. G., R. K. Cho, J. K. Sohn, and S. K. Lee. 1994. Rapid evaluation of chemical components of rice grain using near infrared spectroscopy, J. Crop Sci., 39(1) : 7-14
- Inoue N., T. Asai, K. Yamada and M. Higuchi. Hokuriku Gakkaiho, 26:104-108(1991).
- Iwamoto, M., R. K. Cho, J. Uozumi, and K. Iino. 1984. Near infrared reflectance spectrum of red pepper and its application to determination of capsaicin content, Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 31(2) : 120-125
- Kano, Y., W. F. McClure, R. W. Skaggs. 1985. A near infrared reflectance soil moisture meter, Transactions of ASAE, pp.1852-1855
- Kawano, S., T. Sato, and M. Iwamoto. 1991. Determination of sugars in satsuma orange using NIR transmittance, Proc. 4th Inter. NIRS Conf., pp.387-393
- Kays, S. E., W. R. Windham, and F. E. Barton. 1996. Prediction of total dietary fiber in cereal products using near-infrared

- reflectance spectroscopy, J. Agric. Food Chem., 44(8) : 2266-2271
- Kim, B. J., E. H. Park, and C. S. Jung. 1996. Effects of chemical contents variation in covered barley seed on near infrared reflectance spectroscopy, Korean J. Corp Sci., 41(1) : 354-361
- Kim, Y. B. and I. J. Yoo. 1994. Non-destructive measurement of protein and moisture content of beef by NIR spectroscopy, Proc. 4th Inter. NIRS Conf., pp.296-299
- Krischenko V. p., V. G. Efrentsev, N. G. Efrentsev and N. P. Khomitch : Application of Pattern recognition methods to NIR spectra of differe: soils. Interagrotech-Mos.-USSR, lord ffjvff? spec7ros77py proc.,, 1992, 619-622.
- Krishnan p., J. D. Alexander, B. J. Butler, and J. W. Hummel : Reflectance technique for predicting soil organic matter, Soil Sci. Soc. Am. J., 1980, 44, 1282 ~ 1285.
- Krischenko V.P., S.G. Samokhvalov, L.G. Fomina and G.A. Novikova, Use of infrared spectroscopy for the determination of some properties of soil. Making light work : Advances in Near Infrared Spectroscopy, Edited by I. Murray and I.A. Cowe, VCH, 239-249(1992)
- Kuo, S. Phosphorus in the Methods of soil analysis. Part 3, Chemical method , SSSA, 869- 919(1996).
- Lee, N. J. 1998. Application of near infrared spectroscopy in feed industry, International symposium of the Kor. Soc. Agric. Chem. Biotechnol. and Kor. Soc. Environ. Agric., pp. 222-226
- Malley D. F. : Near-infrared spectroscopy and the environmental

- Progressing from research to environmental monitoring and commercial applications , Spectroscopy- Sensors -Chemometrics, 8th International Conference on Near-Infrared Spectroscopy, 1997, L9.
- McGlone, V. A., H. Abe, and S. Kawano. 1997. Kiwi fruit firmness by near infrared light scattering, J. Near Infrared Spectrosc., 5 : 83-89
- Meyer J. H. : Rapid simultaneous ration of soil texture, organic matter, total nitrogen and nitrogen mineralization potential by near infrared reflectance, S. Afri. J. Plant Soil, 1989, 6(1), 59 ~63
- Morra, M. J., M. H. Hall, and L. L. Freeborn. 1991. Carbon and nitrogen analysis of soil fractions using near-infrared reflectance spectroscopy, Soil Sci. Soc. Am. J., 55(1) : 288-291
- Norris, K.H. etal : Proc. 1963 International Symp. on Humidity and Moisture, 1963, Vol. 4, 19.
- Oh, E. K. and D. Grossklaus. 1992. Studies on the near infrared diffuse reflection spectroscopy for meat components, Korean J. Food Sci. Technol., 24(5) : 404-407
- Ootake, Y. 1992. The applicability for measurement of japanese aplicot of organic acid by NIRS, Abstract of the 7th symposium on NIRS, Tokyo, pp.37-41
- Osborne B.G. and FEarn, T : Near Infrared Spectroscopy in Food Analysis. Longman Scientifice & Technical, 1986, p. 35.
- Ozaki, Y., R. K. Cho, K. Ikegaya, S. Muraishi, and K. Kawauchi. 1992.

- Potential of near-infrared fourier transform raman spectroscopy in food analysis, *Applied Spectroscopy*, 46(10) : 1503-1507
- Palmborg C., and A. Nordgren : Modelling microbial activity and biomass in forest soil with substrate quality measured using near infrared reflectance spectroscopy, *Soil Biol. Biochem*, 1993, 25(12), 1713~1718,
- Ryu, K. S.. 1998. Application of NIR Spectroscopy in measurement of soil characteristics, International symposium of the Kor. Soc. Agric. Chem. Biotechnol. and Kor. Soc. Environ. Agric., pp.227-233
- Ryu K.S., B. S. Kim, W. C. Park and R. K. Cho, in *Near Infrared Spectroscopy* Ed by A.M.C. Daves and R. Giangiacomo, NIR Publications, Chichester, P593-597, (1999)
- Shin, C.W., J.J.Kim and I.S.Ryu, *Korean Society of Soil Science and Fertilizer* 23(1) 15-20, 1990,
- Sudduth K. A., J. W. Hummel : Portable, near infrared spectrophotometer for rapid soil analysis, *Trans. ASAE*, 1993, 36, 185.
- Wetzel. D. L. : Near-infrared reflectance analysis. Sleeper among spectroscopic techniques. *ANALYTICAL CHEMISTRY*, 1983, 55(12) : 1165-1176.
- Wilkin, D. R., I. A. Cowe, B. B. Thind, J. W. McNicol, and D. C. Cuthbertson. 1986. The detection and measurement of mite infestation in animal feed using near infrared reflectance, *J. Agric. Sci.*, 107 : 439-448

이동우 : 농토배양기술, 표준영농교본-78, 1992, 농촌진흥청

김유학, 이춘수, 안운수, 박백균, 정병간 : 소득작목 주산단지 적지파장과  
개량대책연구-시비처방프로그램개선연구, 농업과학기술원 시험연구보  
고서, 1994, 378 ~ 385.