

분광분석기를 이용한 수화제용액의 농도 측정

Concentration Measurement of Wettable Powder Solution Using Spectrophotometer

안성용* 이종용* 김영주*

정희원

S. Y. Ahn J. Y. Lee Y. J. Kim

1. 서론

방제기의 방제성능을 평가하는 한 방법으로, 잎사귀에 부착된 농약의 부착량을 측정하는 방법이 있으며, 이를 위해 감수지를 이용한 방법과 추적물질을 이용한 방법, GC나 LC 등의 분석기기를 이용한 방법이 이용되고 있다.

이러한 방법 중 국내에서 가장 널리 쓰이는 방법이 감수지를 이용한 방법으로서 여러 가지 문제점이 있다(안성용외,1998). 추적물질을 이용한 방법은 살포용액에 농약 대신, 분석이 용이한 시약을 혼합하여 살포한 후, 이를 살포대상으로부터 분리하여, 기기분석을 통해 그 양을 분석하는 방법이다. 추적물질로는 형광물질이나 색소가 널리 사용되고 있으며, 이의 분석을 위해 형광분석기나 분광분석기가 사용된다. 이러한 방법은, 분석이 간편하고, 짧은 시간에 많은 분석data를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 이 방법 역시 실제 농약을 살포한 것이 아니므로, 작물에 대한 부착특성이 다르다는 단점이 있다. GC나 LC를 이용한 방법은 실제 농약을 대상으로 한다는 점에서 가장 정확하고 신뢰할 만한 자료를 얻을 수 있다는 장점을 갖는다. 그러나 이 방법은 농약의 유효성분을 정량분석하는 방법으로 시간과 비용이 많이 소요된다는 단점이 있다.

이상의 세 가지 방법에 대한 고찰로부터, 실제농약을 대상으로 부착량을 검출하면서도 시간과 비용면에서도 합리적인 분석방법을 요구하게 되었으며, 이를 위해, 실제농약을 대상으로 농도에 따른 흡광도변화를 이용한 분석방법을 개발하였다(안성용외,1998). 본 실험은 수화제의 경우에 수화제가 가지는 혼탁도의 특성을 이용하여 별도의 추적물질을 사용하지 않고 농도를 측정할 수 있는지와 그 방법을 개발하기 위한 것이다.

2. 재료 및 방법

가. 실험재료 및 분석기기

예비실험을 위해, 유효성분이 없는 수화제(계면활성제와 증량제만 포함된 제제)를 사용하였으며, 실제 실험에서는 유효성분이 함유된 2종류의 수화제를 실험재료로 선택하여 흡광도 스펙트럼을 측정하였다. 유효성분이 없는 수화제의 경우, 계면활성제의 원료는 NK-NX-25r이며, 증량제의 원료는 phyropillite로, 두 성분의 증량비는 6 : 1로 설정하였다. 유효성분이 함유된 수화제의 경우, 펜시쿰 수화제(살균제, G사)와 아시트수화제(진딧물약, D사)를 사용하여 측정하였으며, 각 시료의 구성성분은 다음과 같다.

* : 서울대학교 농업생명과학대학 생물자원공학부

- 1) 펜시쿠론 : Pencycuron 25%, 계면활성제, 보조제 , 증량제 75%
- 2) 아시트 : 오,에스-디메칠아세틸 포스포 지오 에이트 50%, 계면활성제, 증량제 50%

나. 분무농도 특성분석

(1) 분무농도 분석방법

살포된 분무액의 분무농도를 측정하기 위해서, 분무농도를 측정할 적절한 방법이 필요하며, 흡광도에 의한 농도의 유추를 생각할 수 있다. 본 연구에서는 흡광도를 측정하기 위해서 근적외선 분광분석기(NIR Spectrophotometer)를 사용하였으며, 측정파장대는 400nm에서 1100nm의 가시광선 영역(Visible region)에 한하여 측정하였다. 흡광도는 용액에 광선을 주사했을 경우, 투광도의 역수에 로그(log)를 취한 값으로, 투광도는 주사한 빛의 양에 대한 투과된 빛의 양으로 식 (1)과 같이 표현된다. 흡광도는 묽은 농도의 용액에서 농도에 비례하며 흡광도가 용액의 농도 및 시료용기의 두께에 비례함을 나타낸 것이 Beer's law로, 식 (2)과 같다.

$$A = -\log_{10} T = \log \frac{P_0}{P} \quad \text{식 -1}$$

$$A = \epsilon bc \quad \text{식 -2}$$

여기에서,

- | | |
|-----------------------|-------------------|
| A : 흡광도 | ϵ : 비례상수 |
| T : 투광도 | b : 시료용기의 두께 |
| P_0 : 주사한 빛이 갖는 에너지 | c : 시료의 농도 |
| P : 투과된 빛이 갖는 에너지 | |

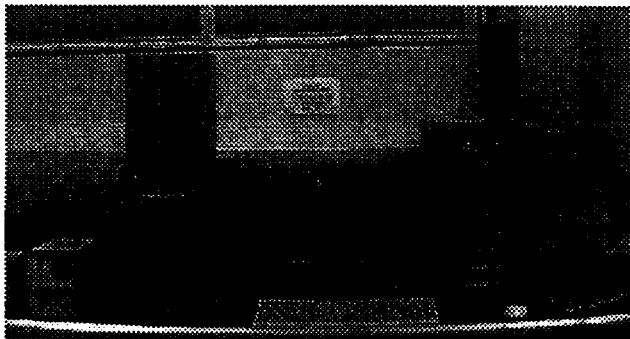


Fig.1. NIR Spectrophotometer

(2) 흡광도에 대한 농도의 회귀식 개발

분광분석기를 이용해서 흡광도를 측정했을 때, 이로부터 농도를 유추해내기 위해서는 먼저, 농도와 흡광도 사이의 회귀식이 작성되어야 하며, 이를 위해 농도를 알고 있는 시료를 대상으로 흡광도를 측정하였다.

먼저 농도와 흡광도의 회귀식을 구하기 위해 다음과 같은 실험을 수행하였다. 증류수와 유효성분이 없는 시료의 혼합액을 0과 1/100(g/ml)사이의 5단계의 농도로 조제하고, 1/1000의 농도를 추가하여 이들의 흡광도 스펙트럼을 다시 구하였다. 총 6수준으로 나누어 각 수준당 3회씩 반복하여 측정하여 6수준의 농도변화에 대해 흡광도 스펙트럼과 농도변화사이의 관

계식을 구하여, 시료의 흡광도 스펙트럼에 대한 측정결과를 알 때, 농도를 예측할 수 있도록 한다. 흡광도 스펙트럼과 농도변화사이에서 관계를 유도할 수 있다면, 실제 유효성분이 함유된 수화제를 대상으로 실험하여 흡광도 스펙트럼과 농도사이변화의 관계식을 구하여 부착량을 예측할 수 있도록 한다.

3. 결과 및 고찰

가. 유효성분이 없는 수화제에 대한 회귀식 개발

그림 (2)에서 스펙트럼은 농도의 증가에 따라 높이가 증가하는 경향을 보였으며 높이의 증가와 무관하게 피크값을 갖는 영역은 관찰되지 않았다. 따라서 스펙트럼의 높이와 시료의 농도 사이의 회귀식을 생각할 수 있으며, 전체 측정과장에 대한 높이의 증가를 대표할 수 있도록 동일 파장범위에서 높이에 비례하는 스펙트럼의 적분값을 취하였다.

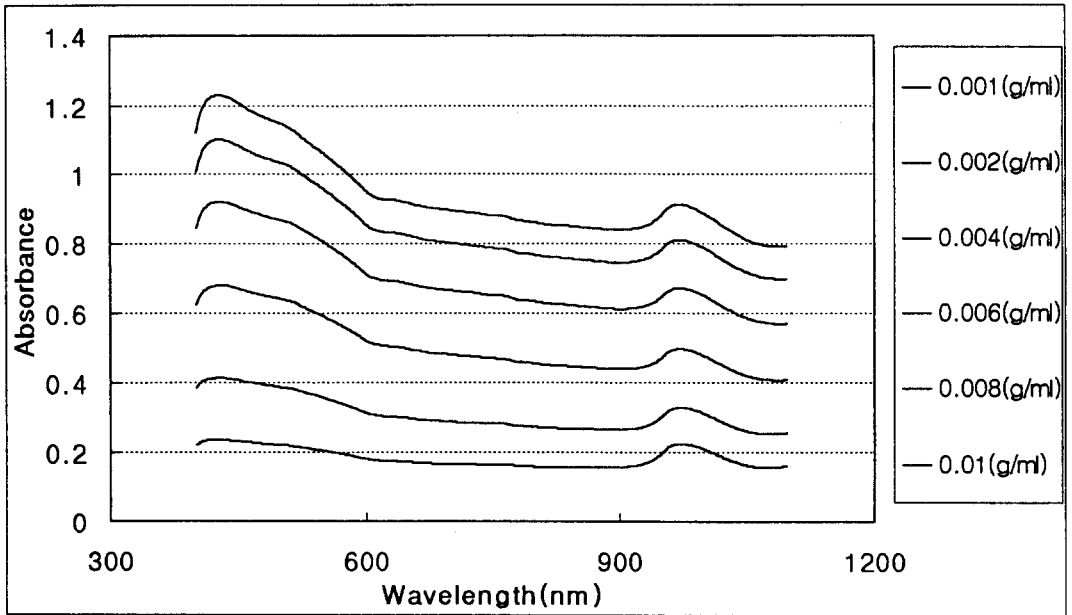


Fig. 2. Absorbance spectrum according to concentration of sample

적분범위는 400nm에서 1100nm까지의 가시광선영역(visible region)을 대상으로 하였다. 이로부터 농도에 따른 적분값의 변화를 볼 수 있으며, 이로부터 회귀식을 구하였다. 농도에 따른 적분값의 관계를 0.01g/ml까지의 농도범위에 대해 그래프로 나타내면 그림 (3)과 같다. 그래프에서 회귀식을 구하면 다음과 같이 같으며, R^2 값은 0.9989로 나타났다.

$$C = 1 \times 10^{-8} i^2 + 6 \times 10^{-6} i - 0.0001 \quad \text{식 - 3}$$

여기에서

C : 시료의 농도(g/ml)

I : 스펙트럼의 적분값(nm·abs)

그림 (3)과 같이 유효성분이 없는 시료에서 흡광도 스펙트럼과 농도변화사이의 관계식을 유추할 수 있음을 제시했다. 그러면 실제 유효성분이 함유된 수화제에서도 이런 경향이 나타난다면 관계식에서 흡광도 스펙트럼과 농도변화사이의 관계식을 유추할 수 있으리라 생각된다.

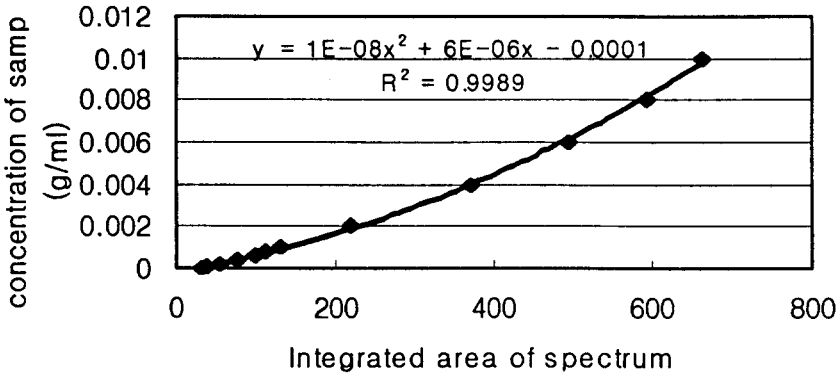


Fig. 3. Regression curve of integrated area of spectrum and concentration of sample

나. 유효성분이 있는 수화제에 대한 회귀식 개발

중류수와 유효성분이 있는 수화제 시료의 혼합액을 0에서 1/100(g/ml)로 5단계의 농도로 조제하고, 0.002g/ml이하를 다시 5단계로 나누어, 이들의 흡광도 스펙트럼을 다시 구하였다. 총 8수준으로 나누어 각 수준당 3회씩 반복하여 측정하여 8수준의 농도변화에 대해 흡광도 스펙트럼과 농도변화사이의 관계식을 구하였다. 펜시쿠론 수화제의 경우 흡광도가 높게 나타났지만, 아시트수화제의 경우는 같은 농도라도 펜시쿠론보다는 덜 혼탁하여 흡광도가 낮게 나타났다. 2종류의 수화제 시료의 흡광도 스펙트럼에 대한 측정결과를 알 때, 농도를 예측할 수 있도록 하였다. 유효성분이 함유된 수화제를 대상으로 실험하여 흡광도 스펙트럼과 농도사이변화의 관계식을 구하여 부차량을 예측하고 회귀식을 작성하였다.

그림 (3), (4)에서 스펙트럼은 유효성분이 없는 시료의 경우와 같은 경향을 나타내고 있다. 즉, 농도의 증가에 따라 스펙트럼이 증가하는 경향을 나타냈고, 높이의 증가와는 무관하게 어떤 파장대에서도 피크값은 관찰되지 않았다. 따라서 앞의 예비실험 결과와 같이 스펙트럼의 높이와 시료의 농도사이에서 전체 측정파장에 대한 높이의 증가를 대표할 수 있도록 가시광선영역 파장범위에서 높이에 비례하는 스펙트럼의 적분값을 취하였다. 이로부터 농도에 따른 값의 변화를 파악할 수 있으며, 이로부터 회귀식을 구하였다.

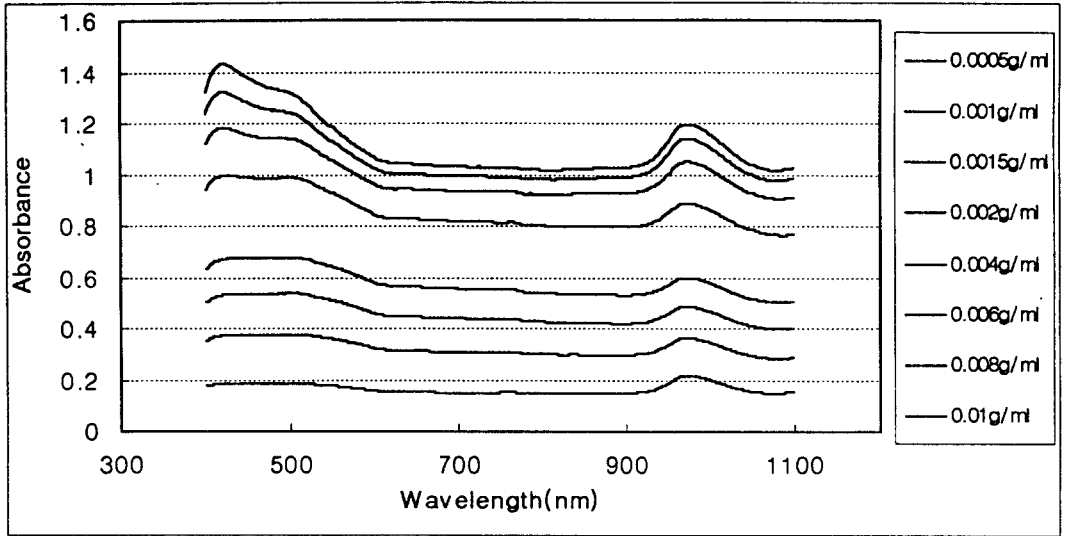


Fig. 4. Absorbance spectrum according to concentration of sample(펜시쿠론)

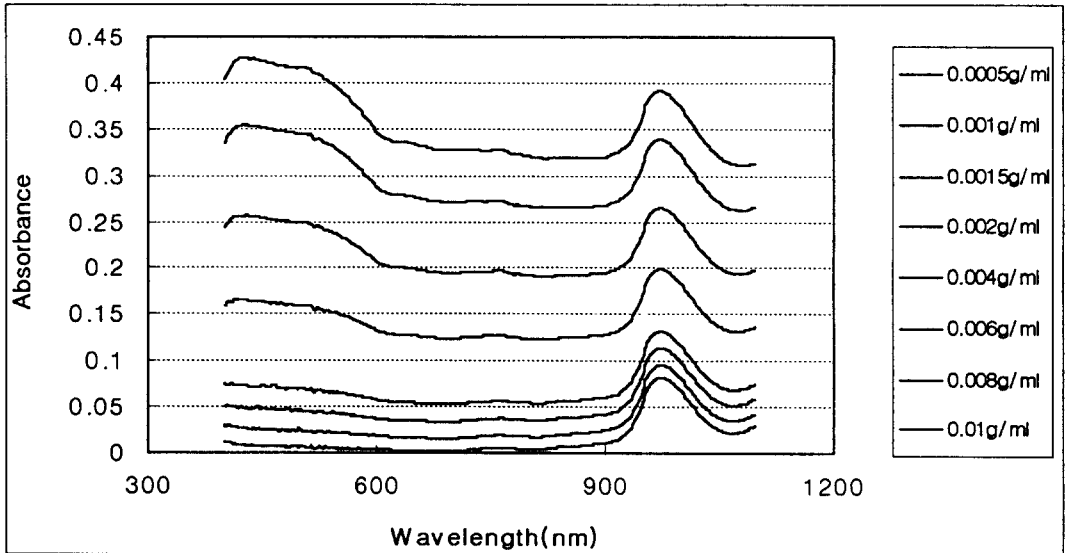


Fig. 5. Absorbance spectrum according to concentration of sample(아시트)

펜시쿠론과 아시트 수화제의 농도에 따른 적분값의 관계를 0.01g/ml까지의 농도범위에 대해 그래프로 나타내면 그림 (6), (7)과 같다. 증류수와 시료의 혼합액이 다소 혼탁한 펜시쿠론은 수화제는 직선적으로 증가하다가 증가하는 양이 둔화해지지만, 아시트 수화제의 경우는 계속 증가하지만 농도가 계속 증가시킨다면 증가하는 양이 둔화해질 것이다. 그래프에서 회귀식을 구하면 다음과 같다.

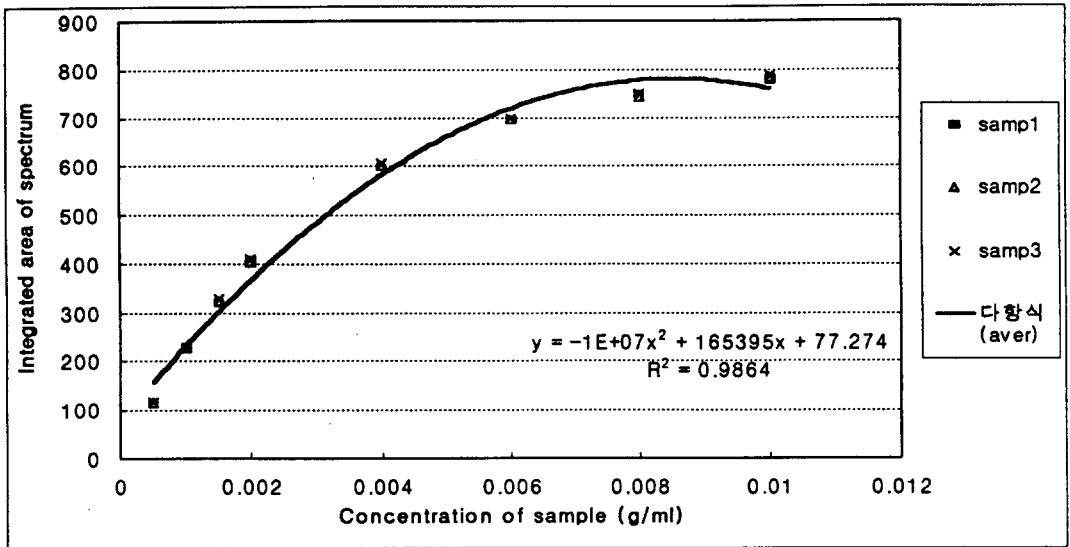


Fig. 6. Regression curve of integrate area of spectrum and of sample (펜시쿠론)

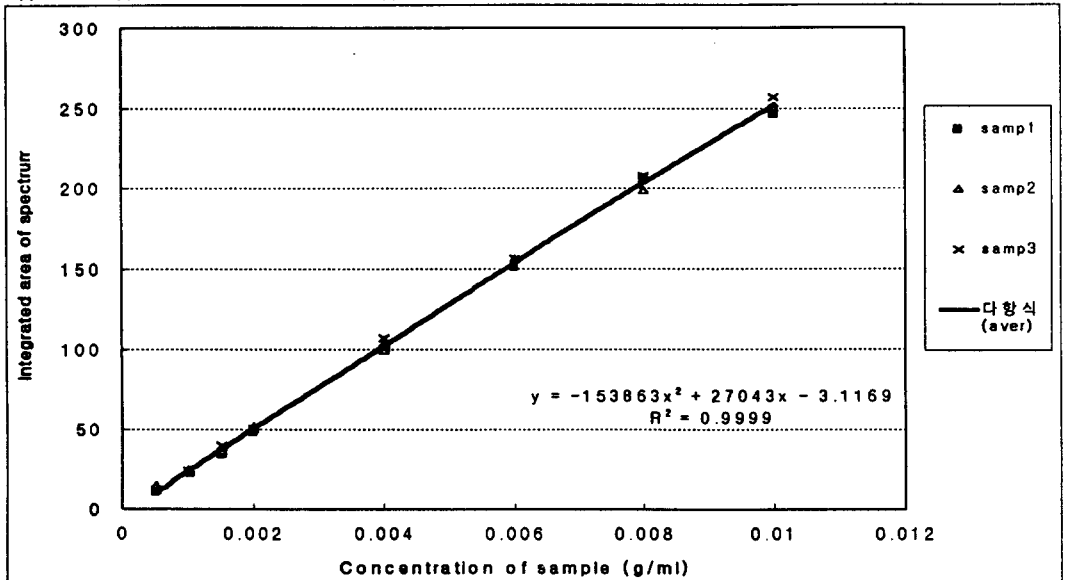


Fig. 7. Regression curve of integrate area of spectrum and of sample (아시트)

그림(6), (7)의 그래프에서 회귀식을 구하면 다음과 같으며, R²값은 펜시쿠론 수화제가 0.9864이고, 아시트 수화제는 0.9999로 높게 나타났다.

$$C = -1 \times 10^7 i^2 + 165395 i + 77.274 \quad (\text{펜시쿠론 수화제})$$

$$C = -153863 i^2 + 27043 i - 3.1169 \quad (\text{아시트 수화제})$$

여기에서

C : 시료의 농도(g/ml)

i : 스펙트럼의 적분값(nm·abs)

4. 요약 및 결론

본 연구는 살포된 농약의 부착량을 보다 간편하고 빠르게 측정하고자 수화제의 회석액을 대상으로 분광분석기를 이용하여 농도를 유추함으로써 부착량을 정량하는 방법을 개발하였다. 이 방법은 입자의 크기와 개수에 대한 정보를 제공하지는 않으나, 부착량을 비교적 정확하게 측정하면서도, 간편하게 파악할 수 있다는 이점이 있다.

본 연구의 중요한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 유효성분이 없는 수화제를 대상으로 예비실험을 했으며, 실험 결과 스펙트럼은 농도의 증가에 따라 높이가 증가하는 경향을 보였다.
2. 실제 유효성분이 함유된 수화제에서도 스펙트럼의 높이와 농도변화사이에서 회귀식을 구하였다. 각각의 R²값은 펜시쿠론 수화제가 0.9864이고, 아시트 수화제는 0.9999로 높게 나타났다.

$$C = -1 \times 10^7 i^2 + 165395 i + 77.274 \quad (\text{펜시쿠론 수화제})$$

$$C = -153863 i^2 + 27043 i - 3.1169 \quad (\text{아시트 수화제})$$

(C : 시료의 농도(g/ml), i : 스펙트럼의 적분값(nm·abs))

3. 실험을 통해, 흡광도와 농도사이의 회귀식이 존재함을 밝혀내었으며, 이로부터 실제농약을 대상으로 분광분석기를 이용하여 부착량을 측정할 수 있는 방법을 개발하였다. 이로부터, 입자의 농약(수화제)에 대해, 흡광도를 측정하였을 때, 이로부터 농도를 유추함이 가능함을 보였다.

6. 참고문헌

1. C.P. Gupta, T.X. Duc. 1996. Deposition Studies of a Hand-Held Air-Assisted Electrostatic Sprayer. Trans. of ASAE 39(5): 1633-1639
2. D.L. Peterson, H.W. Hogmire. 1995. Evaluation of Tunnel Sprayer Systems for Dwarf Fruit Trees. Applied Engineering in Agriculture 11(6): 817-821
3. R.C. Derksen, R.L. Gray. 1995. Deposition and Air Speed Patterns of Air-Carrier Apple Orchard Sprayers. Trans. of ASAE 38(1): 5-11
4. L.F. Bouse, J.B. Carlton, I.W. Kirk, T.J. Hirsch, Jr. 1994. Nozzle Selection for Optimizing Deposition and Minimizing Spray Drift for the AT-502 Air Tractor. Trans. of ASAE 37(6): 1725-1731.
5. 이강걸. 1996. 수도작용 분방제기의 피복특성에 관한 실험적 연구. 서울대학교 대학원 석사학위 논문.
6. 안성용, 이중용, 정창주. 1998. NIR Spectrophotometer를 이용한 농약의 부착량 측정방법 한국농업기계학회 하계학술대회 논문집