

Near Infrared Reflectance Spectroscopy(NIRS)에 의한 음식물 쓰레기 퇴비 분석에 관한 연구*

이 효 원** · 길 동 용***

Analysis on Food Waste Compost by Near Infrared Reflectance Spectroscopy(NIRS)

Lee, Hyo-Won · Kil, Dong-Yong

In order to find out an alternative way of analysis of food waste compost, the Near Infrared Reflectance Spectroscopy(NIRS) was used for the compost assessment because the technics has been known as non-destructive, cost-effective and rapid method. One hundred thirty six compost samples were collected from Incheon food waste compost factory at Namdong Indurial Complex. The samples were analyzed for nitrogen, organic matter (OM), ash, P, and K using Kjeldahl, ignition method, and acid extraction with spectrophotometer, respectively. The samples were scanned using FOSS NIRSystem of Model 6500 scanning monochromator with wavelength from 400~2,400nm at 2nm interval. Modified partial Least Squares(MPLS) was applied to develop the most reliable calibration model between NIR spectra and sample components such as nitrogen, ash, OM, P, and K. The regression was validated using validation set(n=30). Multiple correlation coefficient(R^2) and standard error of prediction(SEP) for nitrogen, ash, organic matter, OM/N ratio, P and K were 0.87, 0.06, 0.72, 1.07, 0.68, 1.05, 0.89, 0.31, 0.77, 0.06, and 0.64, 0.07, respectively. The results of this experiment indicates that NIRS is reliable analytical method to assess some components of feed waste compost, also suggests that feasibility of NIRS can be justified in case of various sample collection around the year.

Key words : food waste compost, Near Infrared Reflectance Spectroscopy(NIRS)

* 본 논문은 2004년도 한국방송통신대학 학술진흥재단의 지원을 받아 수행되었음.

** 대표저자, 한국방송통신대학교 교수

*** 사우스다코타주립대학교

I. 서 론

전국적에서 하루에 배출되는 음식물 쓰레기는 조사기관에 따라 다르나 약 15,000톤 정도이며 이 중 62%가 사료화 되며 38%는 퇴비화 되는 것으로 알려졌다. 한편 환경부에서는 2005년부터 폐기물관리법을 개정하여 음식물쓰레기의 직접적인 매립을 금지하도록 함에 따라 각 지자체는 적절한 처리법을 찾기에 고심하고 있으며 음식물쓰레기의 재활용 비율을 60%까지 끌어올릴 예정이다(이, 2001).

음식물 쓰레기는 일반적으로 80%가 넘는 수분 함량 때문에 처리·분석하는 데 어려움이 있기 때문에 발효에 의한 퇴비화가 일반적인 처리법이다. 그러나 최근에는 혐기성 소화, 가수병합, 지렁이 사육, 버섯재배, 탄화 등 다양한 방법이 동원되고 있다(정과 손, 2002). 퇴비화는 토양비옥도를 높여 토양화학성을 높이고 식물의 발아와 생육에 도움을 주어야 한다. 미숙퇴비를 사용하는 경우 특히 온실 내에서의 각종 가스 발생에 의해 여러 가지 장애를 수반할 수 있다. 또 하나의 부수적인 문제점은 염분으로 이는 음식물 쓰레기의 퇴비화 및 사료화 주된 문제점으로 지적되어 왔다(김 등, 1995). 음식물 퇴비는 연용하였을 때 작물생육에 그리 바람직하지 않은 것으로 보이며, 특히 3년 이상의 연용은 생육과 농산물의 품질에 나쁜 영향을 미쳤다는 보고도 있다(전 등, 2003).

현재 생산되는 음식물 쓰레기 퇴비 중 전국에서 생산되는 공장생산량의 50% 정도는 퇴비화 공정이 적절치 못하게 운영되고 있는 문제점이 있고 따라서 가치가 떨어지는 퇴비로 공급되고 있는 실정이다(류 등, 2004).

음식물쓰레기는 염분함량이 높기 때문에 퇴비의 원료로 직접 사용하는 것이 부적합하여 1998년 8월까지 퇴비의 원료로 30% 이상 혼입될 수 없도록 규제하였으나 현재는 1.0% 이하로 규제하고 있다(임 등, 2001). 염분농도는 작물의 생육에 크게 영향을 미쳐 습량기준 2~3%에서 영향을 나타나기 시작하여 6%까지 크게 나타나는 것으로 보고되었다(배 등, 2002).

음식물퇴비를 토양에 사용하였을 때 그 양을 2톤/ha에서 10톤으로 증가시켰을 때, 그리고 3년간 계속하여 연용하였을 경우 10톤 이상의 처리에서 고추수량이 감소하여 적정량의 시용이 무엇보다 중요함을 알 수 있었다(전 등, 2003). 벼에 음식물 퇴비를 과용했을 때 (40Mg와 20M/ha) 벼가 심각하게 시드는 현상을 나타내었고 벼의 수량도 감소하였다(이 등, 2000).

한편 이러한 퇴비의 품질평가방법은 물리, 화학 그리고 미생물적인 판정법이 있으나 흔히 많이 사용하는 화학적 방법은 시약, 기기 그리고 숙련된 분석자가 필요하고 또 시간과 비용이 많이 소요되는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해소할 수 있는 대안으로 근적외선 분광분석법이 추천되고 있다(고, 2004).

따라서, 본 연구는 음식물 쓰레기 퇴비의 분석방법의 대안을 찾기 위해 근적외선 분광분석법(NIRS) 적용의 가능성을 탐색하고자 실시하였다.

II. 재료 및 방법

1. 시료채취 및 분석

음식물 쓰레기 퇴비는 인천광역시 남동공단에 있는 음식물 쓰레기 퇴비공장에서 2004년 3월에서 9월까지 생산된 퇴비를 시료로 이용하였다. 총 136개의 1kg의 샘플을 공장에서 채취하여 분석용 시료로 이용하였다(농업과학기술원, 1997).

퇴비의 수분함량은 5g의 시료를 120°C에서 3시간 건조 후 중량 감소로 정량하였고, 유기물 및 회분 함량은 수분함량이 측정된 시료를 650°C 회화로에서 약 2시간 회화후 무게를 측정하는 방법(Ignition method)을 이용하였다(농업과학기술원, 1997). 인과 칼리의 함량은 회화후 남은 재를 염산과 질산을 가한 후 여과하여 여과액을 가지고 칼리는 원자흡광도계(Shimadzu, AA625, Japan)를 이용하여 분석하였고 인의 분석은 spectrophotometer (Hitachi, U-1100, Japan)를 이용하였다. 질소함량은 건조 분쇄한 퇴비 1g을 단백질/질소 분석기(Kjeltec 2200 system, Tecator Technology, Sweden)를 사용하여 켈달법으로 분석 후 수분함량을 보정하였다(AOAC, 1995). 또한 유기물 대 질소비(OM/N ratio)는 각각의 분석에서 얻어진 분석값으로 산출하였다.

2. 근적외선(NIR) 반사 스펙트럼 측정

입자의 크기를 균일하게 분쇄한 퇴비시료를 원형 표준시료 용기(standard sample cell : 38mm×10mm)에 충전시키고 근적외선 분광분석기(Foss-6500, NIR system, Inc., USA)를 사용하여 400nm에서 2,500nm의 파장대역에 걸쳐 2nm 간격으로 측정하였다. 석영 텅스텐-할로겐램프(quartz halogen tungsten lamp)를 광원으로 사용하여 단색화장기(monochromater)에서 단색화된 근적외선이 시료에 반사되어 실리콘(Si)과 황화납(PbS)의 막을 입힌 검출기에 감응하는 반사법(reflectance)을 채택하였고, 측정된 근적외 스펙트럼의 흡광도 데이터($\log 1/R$, R =반사율)와 화학적 방법에 의하여 분석한 각각의 자료를 ISI(WinISI Ver. 1.50, Infracsoft International Software, USA) 프로그램에 입력한 후 검량식 작성 및 검증(calibration and validation)에 이용하였다

3. 검량식 작성 및 검증

검량식 작성을 위해 136개의 시료의 스펙트럼을 사용하여 스코어링(Scoring)을 하여 파장이 같은 것은 제외한 52개와 30개의 검증용 더한 82개를 2반복 습식 분석하여 검량식을 작성하였다. 이 때 검량식이란 시료의 화학분석치와 파장율을 WinISI 프로그램을 이용하

여 파장과 각 성분과의 회귀식을 구한 것이다. 검량식 작성은 변형부분최소자승법(Modified Partial Least Squares; MPLS)를 이용하였다. 한편 작성된 검량식의 정확도를 예측하기 위하여 30개의 시료를 사용하여 검증 실시하였다. 이 방법의 정확도를 예측할 수 있는 수단으로는 다중상관계수(multiple correlation coefficient, R^2)를 그리고 표준오차(Standard Error of Calibration; SEC)를 사용한다. R^2 는 1에 가까울수록 그리고 SEC는 작을수록 검량식의 정밀도가 높다. 이 검량식을 이용하여 미지의 시료를 분석했을 때 얻을 수 있는 측정치의 정확도는 예측표준오차(Standard error of prediction; SEP)에 의해 평가하였다(고, 2004; 조, 1998).

Ⅲ. 결과 및 고찰

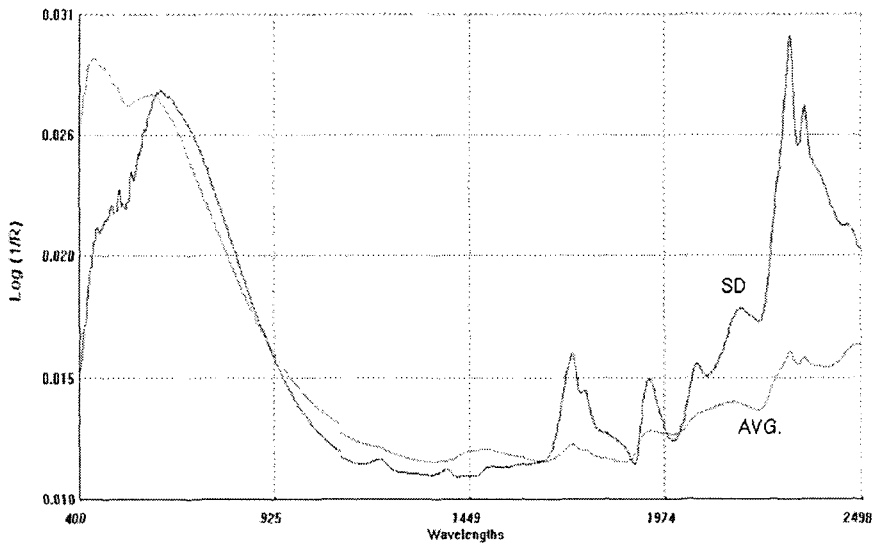
검량식 및 검증에 쓰인 모든 시료는 습식분석을 실시하였고 그 결과는 <표 1> 제시하였다. 이들 시료의 질소 성분 변이는 최저 4.31~8.61%, 회분은 60.60~71.53%, 유기물은 22.85~33.78%를, 유기물대 질소의 비율은 7.20~11.57의 범위였다. 그 밖에 인산과 칼리도 각 0.79~1.25% 그리고 0.21~0.86%의 함량을 가지고 있었다. 분석된 성분들의 함량은 그 변이가 매우 컸다. 본 조사에 나타난 각종 수치 중에서 유기물은 보통 퇴비기준인 25% 이하인 것도 상당부분 나타났으나 대신 유기물대 질소의 비율은 50%이하로 규격에 맞는 것이었다. 그러나 그린퇴비(1급)는 기준인 유기물 함량 40% 이상인 것은 전무하여 비록 유기물대 질소의 비율은 40 이하를 만족시킨다고 하더라도 고급유기비료로는 사용할 수 없음을 알 수 있었다. 인산과 칼리의 수준은 보통 수준이었다.

본 실험에서 조사된 음식물 쓰레기 퇴비의 각종 영양소 함량이 차이가 나는 것은 구매하는 채소나 과일이 계절별로 다르기 때문인 것으로 사료된다. 즉 겨울에는 배추나 무 그리고 사과나 귤 등을, 여름에는 참외나 수박 등을 사용하고 또 소비하는 생선도 다르기 때문에 이를 재료로 한 음식물 쓰레기도 그 성분이 상이하기 때문에 나온 결과다. 한편, 검증에 쓰인 시료의 분석 결과는 <표 1>의 오른쪽에 제시되었는데 회분, 유기물, 인산 그리고 칼리는 검량식 작성 시료와 유사한 성분함량을 나타내었다. 다만, 질소는 검량식 세트의 약 50% 수준을 나타내었다. 이것은 시료의 재료인 원료 음식물 쓰레기의 변이가 계절별로 커다란 차이가 있음을 간접적으로 설명해 주는 결과라 하겠다.

이러한 것은 축분퇴비에서도 마찬가지로 수분조절제, 첨가제 공정상 차이로 축분의 질도 다양하다는 것을 보고한 바 있다(Hsu와 Lo, 2001). 또한, 임 등(2001)의 보고에 의하면 식당의 종류별로도 생산되는 음식물 쓰레기 및 성분 함량이 차이가 있음을 보고한 바 있다.

〈Table 1〉 Chemical composition of food waste compost for calibration and validation

Constituents	Calibration set			Validation set		
	Range	Mean	SD ¹	Range	Mean	SD
Nitrogen (N)	4.31~8.61	5.58	0.83	1.79~3.02	2.29	0.37
Ash	60.60~71.53	66.31	9.68	65.46~71.44	68.04	1.67
Organic matter(OM)	22.85~33.78	26.79	2.29	20.93~30.23	25.86	2.55
OM/N	7.20~11.57	9.20	0.97	7.27~16.37	11.72	2.76
Phosphorus (P)	0.79~1.25	1.01	0.13	0.30~1.11	0.58	0.18
Potassium (K)	0.21~0.86	0.53	0.12	0.19~0.77	0.35	0.11

¹Standard Deviation

〈Fig. 1〉 NIR reflectance spectra of dried compost with different collection period

〈Fig. 1〉은 평균 파장을 비교한 것이다. 이 그림은 파장간의 표준편차를 제시하고 있다. 한편 이러한 차이는 성분의 차이가 아니라 입자의 차이에서 기인한다고 한다는 견해도 있다(이 등, 2001). 한편 파장의 특성을 명확하게 하기 위해서는 미분이 필요하며 성분이 다르면서도 피크의 차이가 나타나지 않는 경우도 있는데 이는 파장의 피크가 다른 성분에 의해 감춰질 수 있기 때문이다. 비료 가치의 평가에 중요한 유기물 구조인 C-H결합의 흡수는 1,204, 1,726, 2,112와 234nm 근처에서 흡수가 일어난다(이, 2004). 질소는 2,150nm의 파장이 가장 근접한 파장대역이라고 하였다(Murray, 1986). 이와 같이 근적외 파장은 여러 성분의

정보가 중첩되어 나타나므로 각각 성분에 대한 파장별 지정은 쉽지 않으나 동시에 다 성분을 측정할 수 있는 특성을 갖고 있기도 하다(이 등, 2003).

음식물 쓰레기 퇴비에서 얻은 파장과 이들의 습식분석치를 이용하여 중회귀 분석을 통해 얻은 값은 <Table 2>와 같다. 유도된 검량식평가는 검량식 결정 계수(R^2)와 검량식 표준 오차가 주로 이용되는데 질소는 0.87와 0.06, 회분은 0.72과 1.07, 유기물은 0.68 및 1.05, 질소대 유기물 비율은 0.89과 0.31, 인은 0.77과 0.06 그리고 칼리는 0.64와 0.07를 나타내고 있다.

<Table 2> The calibration and validation statistics for the prediction value of food waste compost

Constituents	Calibration				Validation	
	SEC ¹⁾	R ²	SECV ²⁾	1-VR ³⁾	SEP	R ²
- DM basis (%) -						
Nitrogen (N)	0.06	0.87	0.09	0.76	0.24	0.94
Ash	1.07	0.72	1.32	0.57	1.34	0.31
Organic matter(OM)	1.05	0.68	1.31	0.51	1.42	0.67
OM/N	0.31	0.89	0.54	0.67	1.24	0.80
Phosphorus (P)	0.06	0.77	0.08	0.63	0.10	0.76
Potassium (K)	0.07	0.64	0.09	0.45	0.09	0.06

- 1) Standard error of calibration(검량식 표준오차)
- 2) Standard error of cross validation(상호검정식 표준오차)
- 3) Multiple correlation coefficient of cross validation(상호검정식 다중 상관계수)
- 4) Standard error of prediction(예측치 표준오차)
- 5) Multiple correlation coefficient of validation(검정식 다중 상관계수)

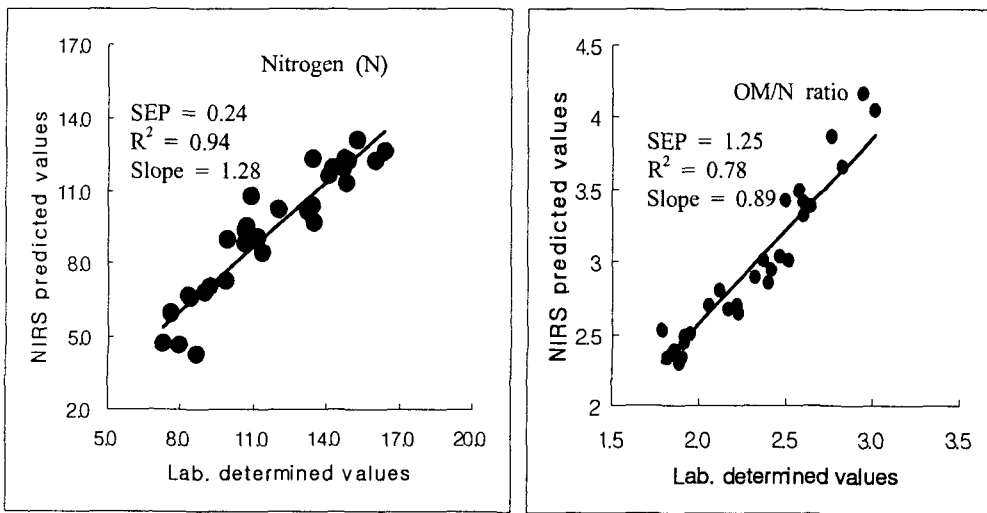
이러한 수치는 다른 연구자와의 결과와 비교 했을 때 낮은 값이었다. 특히 R^2 값은 이 식을 이용하여 미지의 사료를 분석 할 때의 정확도를 평가할 수 있는 것인데 전체적으로 낮은 값을 나타내었다. 즉, 고(2003)와 같은 중회귀식을 이용하여 R^2 값이 질소 0.92, 유기물 0.87, 유기물/질소 비율 0.87이었다고 발표한 바 있다. 또 고 등(2004)은 근적외분광분석법으로 분석이 잘 안 되는 것으로 알려진 중금속의 경우도 크롬이 0.91 그리고 가장 낮은 것은 납이 0.61로 보고한 바 있다.

작성된 검량식의 정확도를 검증하기 위해 미지의 사료를 이용하여 검량식으로 검증하였을 때의 결과를 오른쪽에 제시하였다(Table 2). 이에 의하면 R^2 값은 최고 0.94(질소)에서 최

하 0.06(칼리)로 나타났다. 이에 의하면 질소, 유기물/질소, 인 그리고 유기물 순으로 그 값이 낮았다. 이 표를 보면 NIRS로 질소를 정확히 측정할 수 있다는 것을 예증한다. 이와 같은 결과는 사일리지의 단백질(이 등 2001), TMR의 단백질(이 등 2003), 고 등(2003)도 검증식에서 질소 0.93, 유기물 0.89 그리고 유기물/질소 0.87을 나타낸 바 있다.

화학분석치와 NIR 분석치와 비료할 때 퇴비식 기율기는 1에 가깝고 45도 직선상에 두 값이 일치하는 것이 이상적이다. 화학분석치와 NIR에 의한 분석치 사이의 기율기는 <Fig. 2>와 같다. 본 연구에서는 질소가(a), 유기물/질소(b)로 나타났다. 이러한 값은 다른 연구자의 값이 조단백에서 0.98, ADF와 NDN의 0.95보다 낮은 값이었다(이, 2003).

본 실험의 결과를 근적외선 분광분석법에 의한 음식물 쓰레기 퇴비의 분석은 일부 성분에서 가능성이 확인되었다. 만약 시료를 1월부터 12월까지 모든 계절에 걸쳐 수집하여 분석하였으면 강고한 검량식의 작성이 가능할 것으로 사료된다. 따라서 음식물 쓰레기는 계절에 따라 다양한 쓰레기가 생산되고 전체의 특성을 모두 담보할 수 있는 음식물 쓰레기 퇴비의 수집 및 이의 정확한 화학 분석이 가장 중요한 선결과제로 생각된다.



<Fig. 2> Relationships between laboratory determined and NIRS predicted values for Nitrogen and OM/N using thirty samples for validation

IV. 요약 및 결론

본 연구는 음식물 쓰레기의 화학적 성분을 보다 신속하고 정확하게 측정할 수 있는 대안을 모색하기 위하여 수행되었다.

즉 근적외분광분석법을 이용한 분석가능성을 타진하기 위해 인천 남동공단에 있는 음식물 쓰레기 퇴비 공장에서 136점의 시료를 수집하여 파장의 수집, 화학 분석을 실시하였다. 파장과 쓰레기의 화학분석치를 이용하여 중회귀식을 작성하고 이것을 미지의 시료의 스펙트라를 사용하여 분석할 수 있는가를 검증하였다.

근적외선 분광분석법에서 흔히 쓰이는 기준은 결정계수(R^2)와 검량식 표준오차(SEC)이며, 본 실험의 결과는 질소는 0.87와 0.06, 회분은 0.72과 1.07, 유기물은 0.68 및 1.05, 질소 대 유기물 비율은 0.86과 0.31, 인은 0.77과 0.06 그리고 칼리는 0.64와 0.07를 나타냈다.

이상의 실험결과 근적외 분광분석법으로 음식물쓰레기 퇴비의 분석이 가능하며 특히 질소와 유기물/질소의 비율에서 그 가능성이 확인되었다. 또 어떤 성분은 성분변이가 심하여 검량식이 잘 맞지 않는 것으로 나타났다. 앞으로 1년간의 음식물 쓰레기 퇴비를 대표할 수 있는 시료의 파장수집, 보다 정확한 화학분석 그리고 적절 중회귀식을 개발한다면 근적외 분광분석법을 이용한 음식물쓰레기 퇴비의 성분 분석은 가능할 것으로 사료된다.

[논문접수일 : 2005. 6. 7. 최종논문접수일 : 2005. 9. 15.]

참 고 문 헌

1. 고한중. 2004. 축분퇴비 품질평가를 위한 NIRS 분석법의 적용 및 액비유래 악취, 질산태 질소의 오염원 구명에 관한 연구. 서울대학교 대학원 박사학위 논문
2. 김필주·장기운·민경훈. 1995. 음식물 찌꺼기 발효기에 의해 처리된 퇴비의 안정성 검토. 유기성자원학회. 춘계학술대회. 110-116.
3. 농업과학기술원. 1997. 비료의 품질검사방법 및 시료 채취 기준. 농촌진흥청 3-77.
4. 류지영·공규식·신대운·배재근. 2004. 음식물쓰레기 퇴비화시설의 설치 및 운영 현황분석개선방안. 유기성자원학회 12(3): 109-114.
5. 배재근·주요섭·박정수. 2002. 음식물쓰레기 염분(NaCl)농도가 퇴비화 및 식물성장에 미치는 영향. 한국유기성자원학회 10(4): 103-109.
6. 이기영. 2001. 음식물 쓰레기의 사료화 기술의 현황과 전망. 폐기물자원화 9(2): 7-14.
7. 이효원·박형수·김종덕. 2001. 사일리지용 옥수수의 근적외선 분석에 관한 연구. 한국동물자원과학회지 46(6): 981-988.
8. 이효원·박형수·이남진. 2003. 근적외선 분광법(Near Infrared Reflectance System)을 이용한 TMR의 사료가치 평가에 관한 연구. 대산논총 11: 177-184.
9. 이효원. 2004. 근적외선 분광분석법을 이용한 사료가치평가 : 그 가능성과 제한성. 한국

동물자원과학회 학술발표회 25-50

10. 임동규·소규호·엄기철. 2001. 유기성 퇴비의 수급현황과 음식물쓰레기 퇴비의 수요전망. 음식물 쓰레기 자원화 정책의 정착을 위한 심포지엄.
11. 전한기·장기운·홍성길·유영석·권혁영. 2003. 음식물 퇴비의 연용시비에 따른 고추의 생육과 수량에 미치는 영향. 폐기물자원화지 11(1): 129-135
12. 정재춘·손영목. 2002. 지자체의 음식물 쓰레기 순환 자원화시스템의 구축방안. 한국유기성자원학회 10(2): 33-39
13. 조규채. 1998. 근적외분광분석법(Near Infra Red Spectroscopy)의 농업분양 적용. 한국농업기계학회지 23(3): 195-205.
14. AOAC. 1995. Official Methods of Analysis(16th Ed.).Association of Official Analytical Chemist. Washington, DC, USA.
15. George, W. O. and Steel, D. 1995.Computing applications in molecular spectroscopy. Hartnolls Ltd., Bodmin, cornwall, UK. pp. 217-235.
16. Murray, I. 1986. The NIR spectra of homologous series of organic compounds. Proc NIR/NIT Conf. Budapest, pp. 13-28.
17. Sang-Eun Lee, Hyun-Jin Ahn, Seung-Kil Youn, Seak-Min Kim and Kang-Young Jung. 2000. Application Effect of Food Waste Compost Abundant in NaCl on the Growth and Cationic Balance of Rice Plant in Paddy Soil. Korean J. Soil Sci. & Fert. 33(2): 100-108.