채도측정시스템을 이용한 암모니아성 질소의 정량방법

이형춘[†]

서원대학교 식품영양학과

Determination of Ammonia Nitrogen by Color Saturation Measurement System

Hyeong-Choon Lee[†]

Dept. of Food and Nutrition, Seowon University, Cheongju, Korea

ABSTRACT

Objectives: The objective of this study was to investigate whether the ammonia nitrogen concentration of aqueous samples such as drinking water can be determined by measuring the saturation of the samples colored by indophenol method.

Methods: A color saturation measurement system was constructed by connecting a notebook computer to an image acquisition device composed of a PC camera and a light source, and was then used to measure the saturation of samples colored by blue indophenol complex.

Results: Between two available light sources, a fluorescent lamp was selected due to its demonstrating better linearity between color saturation and ammonia nitrogen concentration. Prediction by quadratic regression was more accurate than by linear regression, and prediction by quadratic regression in the concentration range of 0.1-1.0 mg/l was more accurate than in the concentration range of 0.0-1.0 mg/l. Regression-based predictions over 0.25 mg/l, 0.55 mg/l and 0.75 mg/l concentrations were implemented both by spectrophotometric method and by measuring color saturation. In the case of 0.25 mg/l, the predicted concentration by spectrophotometric method was 0.256 ± 0.0076 mg/l and the predicted concentration by measuring color saturation was 0.246 ± 0.0086 mg/l ($p=0.051$). In the case of 0.55 mg/l, they were 0.561 ± 0.0068 mg/l and 0.564 ± 0.0166 mg/l ($p=0.660$). In the case of 0.75 mg/l, they were 0.755 ± 0.0139 mg/l and 0.762 ± 0.0088 mg/l ($p=0.215$).

Conclusions: There were no statistically significant differences ($p>0.05$) between the data from the two methods in all three of the concentrations. Therefore, the color saturation measurement method proposed in this paper may be considered applicable for determining the ammonia nitrogen concentration of aqueous samples such as drinking water.

Keywords: color saturation, ammonia nitrogen, camera

I. 서 론

암모니아성 질소는 먹는물 수질기준¹⁾ 항목 중 한 가지로서, 먹는물의 암모니아성 질소 농도가 높다는 것은 먹는물이 분변에 오염되었음을 나타낸다. 또한,

물맛에 영향을 주고, 냄새를 유발하며, 염소소독시 소독효과를 저하시킨다.²⁾

먹는물수질공정시험기준³⁾에 규정된 암모니아성 질소 측정방법은 인도페놀법에 의한 분광광도법과 이온크로마토그래피법이다.

[†]Corresponding author: Dept. of Food and Nutrition, Seowon University, Cheongju 361-742, Korea, Tel: +82-43-299-8744, Fax: +82-43-299-8744, E-mail: hlee@seowon.ac.kr

Received: 10 January 2012, Revised: 20 February 2012, Accepted: 28 February 2012

인도페놀법은 시료의 암모늄 이온이 차아염소산의 공존 하에서 페놀과 반응하여 생성하는 청색의 인도페놀의 흡광도를 630 nm에서 측정하는 방법이다.⁴⁾

HSV 색 공간은 색을 표현하는 하나의 방법이며, 색상(Hue), 채도(Saturation), 명도(Value)의 좌표를 써서 특정한 색을 지정한다.^{5,6)} 이 중 채도값은 특정한 색상의 가장 진한 상태를 100%로 하였을 때 진하기의 정도를 나타내며, 회색과 어느 정도 차이가 있는지에 따라 결정되는 색의 순도 측정의 기준이 된다.⁷⁾

따라서, 암모늄이온을 함유하는 액체시료를 인도페놀법으로 발색시켜 나타나는 청색의 질은 정도를 채도값으로 측정하였을 때 암모니아성 질소의 농도와 채도값이 비례관계를 나타낼 경우, 채도값 측정에 의하여 암모니아성 질소의 농도를 예측할 수 있다고 생각되었다. 만약, 먹는 물의 암모니아성 수질 기준 농도인 0.5 mg/l가 포함된 농도 범위에서 비례관계가 성립한다면 먹는 물의 암모니아성 질소 정량에 응용할 수 있다.

발색시료의 채도값은 컴퓨터와 연결한 디지털 카메라로 취득한 시료의 영상을 처리하여 측정할 수 있다. 이 경우, 카메라로서 저렴하고,⁸⁻¹⁰⁾ 성능이 많이 향상되었으며, 개인용 컴퓨터의 주변기기로 많이 보급된 PC 카메라를 사용할 수 있다면 경제적인 채도측정시스템을 구성할 수 있으므로 기존의 분광광도계에 의한 분광광도법을 대체할 수 있다.

채도측정시스템에 의한 농도 측정 방법은 먹는 물의 암모니아성 질소의 정량에 응용할 수 있을 뿐만 아니라 먹는 물 수질시험 항목 중 비색법으로 측정하는 색도, 잔류염소, 질산성 질소 등과 오염수 수질 시험 항목 중 비색법으로 측정하는 아질산성 질소, 질산성 질소, 인, 페놀, 시안, 불소, 기타 무기물 등에도 실험 결과에 따라 응용이 가능할 것으로 생각되어 연구의 의의가 크다고 생각되었다.

카메라로 취득한 컬러영상을 처리하여 먹는 물이나 오염수와 같은 액체시료에 함유된 성분의 농도를 정량한 연구는 거의 없으나, 고체 시료에 대한 것은 보고되어 있다. 즉, 조리한 소고기 영상을 처리하여 소고기의 수분함량을 예측하는 연구¹¹⁾와 망고의 영상으로부터 HSB 컬러공간을 사용하여 망고의 당도를 예측한 연구¹²⁾가 있으며, 옥수수잎의 디지털 카메라 영상을 취득하고 역시 HSB 컬러공간을 사용

하여 잎의 질소 함량을 측정한 연구¹³⁾도 있다.

이러한 관점에서 본 연구에서는 PC카메라와 컴퓨터로 구성된 채도측정시스템을 이용하여 인도페놀법으로 발색시킨 액체시료의 영상을 취득하고 채도값을 측정하였으며, 채도값으로부터 액체시료의 암모니아성 질소 농도를 예측할 수 있는가를 검토하였다.

II. 재료 및 방법

1. 발색시료 제조방법 및 발색도 측정방법

발색시료의 제조는 먹는물수질공정시험기준³⁾에 근거하였으며, 그 과정은 다음과 같다. NH₄Cl로 암모니아성 질소 농도 100 mg/l인 표준원액을 제조하고 희석하여 암모니아성 질소 농도 1.0 mg/l인 표준용액을 제조하였으며, 이 표준용액으로 암모니아성 질소 농도 0.0 mg/l에서 1.0 mg/l까지의 용액들을 0.1 mg/l 간격으로 제조하였다. 이 용액들에 phenol과 sodium nitroprusside를 혼합하여 제조한 발색시약과 sodium hypochlorite와 sodium hydroxide를 혼합하여 제조한 용액을 첨가한 다음 27.5°C로 60분 방치하여 발색시켜 사용하였다.

발색시료의 발색도는 흡광도와 채도로서 측정하였다. 흡광도는 분광광도계(Shimadzu Scientific Instrument, UV 1201)로 측정하였으며, 채도는 채도측정시스템으로 측정하였다.

2. 채도측정시스템

제작한 영상 취득 장치를 노트북컴퓨터(TG삼보컴퓨터, AVERATEC 8200(B))에 연결하여 채도측정시스템을 구성하였다.

영상취득 장치의 구성은 Fig. 1과 같다. 그림에서와 같이 PC카메라(Logitech, QuickCam S5500), 셀홀더, 시료셀, 확산기, 램프로 구성하였다. 모든 구성품을 뚜껑이 있는 ABS제 전기콘트롤박스(인성전기공업사, 500×400×160 mm) 속에 넣어서 제작하였으며, 채도값 측정시에는 박스의 뚜껑을 닫아 외부 빛의 영향을 차단하였다. 시료셀(sample cell)은 유리제 비색관(외경 24 mm)을 절단(길이 70 mm)하여 사용하였으며, 측정시 발색시료를 담은 비색관을 PPC제 원주형 플라스틱(높이 25 mm)을 가공하여 제작한 셀홀더에 끼워 넣어 고정하였다. 빛을 부드럽게 확산시키기 위하여 램프와 시료사이에 백색 아크릴

Fig. 1. Schematic diagram of image acquisition apparatus.

Fig. 2. The image showing color saturation measurement area as a 40×30 pixel rectangle on the cell containing blue colored solution of 0.5 mg/l $\text{NH}_3\text{-N}$ concentration.

Fig. 3. Flowchart of computer program for getting the color saturation from the image of blue colored sample solution.

판(높이 80 mm×폭 90 mm×두께 9 mm)으로 만든 확산기를 설치하였다. 램프는 형광램프(Philips, Tornado

5W)와 LED램프(SAMSUNG LED, ST11LW750040118 4.7W)를 비교하여 더 우수한 결과를 나타낸 형광램프를 선택하여 사용하였다.

3. 채도값 측정 방법

PC카메라로 640×480 픽셀 크기의 시료셀 영상(Fig. 2)을 획득한 후 영상의 RGB 색공간을 HSV 색공간으로 변환하였다. 다음으로 영상의 중심에 위치한 40×30 픽셀 영역(Fig. 2)을 구성하는 1200개 픽셀의 채도값들의 평균치를 산출하였다.

채도 측정 프로그램은 OpenCV(Ver. 1.0)를 설치한 Microsoft Visual C++ 2005로 작성하였으며, 흐름도를 Fig. 3에 나타내었다.

4. 통계분석

Microsoft excel 5.0으로 상관분석, 회귀분석 및 t-검정을 수행하였다. 회귀분석의 경우에는 농도값 예측 오차를 줄이기 위하여 표준용액의 농도값을 1000 배하여 도출한 회귀식으로 산출한 농도 예측치를 다시 1000으로 나누어 주었다. t-검정은 쌍체비교검정(paired t-test)으로 하였다.

III. 결과 및 고찰

암모니아성 질소 농도 0.0 mg/l부터 1.0 mg/l까지 0.1 mg/l 농도 간격으로 발색시킨 11개의 발색시료에 대하여 광원으로서 형광램프와 LED램프를 사용하여 채도값을 측정된 후 농도변화에 따른 채도값의 변화 양상을 Fig. 4에 나타내었다. 형광램프와 LED 램프 공히 먹는물의 암모니아성 수질기준 농도인

Fig. 4. Changes of color saturation taken by a saturation measurement system having a fluorescent lamp or a LED lamp as a light source on NH₃-N concentration.

0.5 mg/l을 중간으로 하는 0.0~1.0 mg/l의 농도범위에서 농도 증가에 따라 채도값이 거의 직선적으로 증가하였으므로 두가지 램프 공히 채도값 측정에 의한 먹는물 등의 암모니아성 질소 농도 예측에 사용 가능하다고 생각되었다. 직선성을 비교하기 위하여 상관계수(R)를 산출한 결과 형광램프의 경우 0.9974, LED램프의 경우 0.9951로 얻어져서 형광램프의 직선성이 더 우수하였으므로 계속된 실험에서는 형광램프를 사용하였다. 형광램프와 LED램프의 경우 농도가 높은 부분과 낮은 부분에서 직선성이 떨어지는 양상이었으며, 농도 낮을 경우가 직선성이 더 떨어졌다. 이 것은 청색도가 낮아질수록 채도값 측정시 배경 영상의 색의 영향을 더 많이 받기 때문이라고 생각되었으며, 배경 영상의 색을 변화시키는 방법으로 직선성을 증가시키는 연구가 필요하다고 생각되었다.

Fig. 4의 자료 중 형광램프에 대한 자료에 대하여 채도값으로부터 농도값을 예측하기 위한 회귀식을 도출할 목적으로 회귀분석을 수행한 결과는 Fig. 5와 같다. 그림에 나타난 결정계수값으로 판단하면, 선형회귀($R^2=0.9948$)보다 2차 다항식 회귀($R^2=0.9969$)의 경우가 예측의 정확도가 더 큰 것으로 나타났으

Fig. 5. Linear and quadratic regressions for predicting NH₃-N concentration from color saturation taken by saturation measurement system having a fluorescent lamp as a light source. Quadratic regressions were conducted in the concentration range of 0.0~1.0 mg/l (middle) and 0.1~1.0 mg/l (lower).

며, 2차 다항식 회귀의 경우에도 전체 농도 범위를 고려한 경우($R^2=0.9969$)보다 0.1 mg/l부터 1.0 mg/l까지의 농도 범위를 고려한 경우($R^2=0.9988$)가 예측의 정확도가 더 개선되는 것으로 나타났다.

전체 농도 범위를 고려한 2차 다항식 회귀와 0.1 mg/l부터 1.0 mg/l까지의 농도 범위를 고려한 2차 다항식 회귀의 차이를 더 분명히 알아보기 위하여, 9회에 걸쳐 암모니아성 질소 농도별로 채도값을 측정한 데이터를 사용하여 두가지 경우의 9개 결정계수들의 평균치를 서로 비교한 결과는 Table 1과 같다. 즉, 전체 농도 범위를 고려할 경우 결정계수들의 평균과 표준편차는 0.9954 ± 0.0021 였고, 0.1 mg/l

Table 1. Coefficient of determination of quadratic regression models for the prediction of $\text{NH}_3\text{-N}$ concentration in the concentration range of 0.0~1.0 mg/l and 0.1~1.0 mg/l

	$\text{NH}_3\text{-N}$ concentration range (mg/l)		t-value	p-value
	0.0~1.0	0.1~1.0		
Coefficient of determination	0.9954±0.0021 ¹⁾	0.9971±0.0019	3.780	0.0054

¹⁾mean±standard deviation for 9 replicates.

1.0 mg/l까지의 농도 범위를 고려할 경우 결정 계수들의 평균과 표준편차는 0.9971±0.0019였다. 이 데이터에 대하여 t-검정한 결과 양측검정의 p값이 0.0054이므로 전체 농도 범위를 고려할 경우보다 0.1 mg/l부터 1.0 mg/l까지의 농도 범위를 고려할 경우의 결정계수값이 유의하게 더 컸다($p < 0.05$). 환경 오염물질의 정량과 관련하여 2차 다항식 회귀모델을 사용한 예는 3자극 색차계(tristimulus colorimeter)를 사용한 대기 중 이산화황 농도 정량시 2차 다항식 회귀에 의하여 농도를 예측한 연구¹⁴⁾가 있다.

형광램프 사용한 채도측정시스템으로 합리적인 농도 예측이 가능한 지를 알아보기 위하여 채도측정시스템에 의한 예측치와 Shimadzu UV 1201 분광광도계를 이용한 분광광도법에 의한 예측치를 서로 비교하였다. 채도측정시스템에 의한 예측은 0.1 mg/l부터 1.0 mg/l까지의 농도 범위를 고려하여 도출한 2차 다항식 회귀식을 사용하였으며, 분광광도법에 의한 예측은 전체 농도 범위를 고려하여 도출한 선형회귀식을 사용하였다. 예측 대상 농도는 0.25, 0.55 및 0.75 mg/l로 하였으며, 0.25 mg/l와 0.75 mg/l의 경우에는 9회 예측치의 평균치를 비교하였고, 0.55 mg/l의 경우에는 6회 예측치의 평균치를 비교하였다. 결과를 Table 2에 나타내었다. 0.25 mg/l의 경우, 분광광도법에 의한 예측치는 0.256±0.0076 mg/l이고, 채

도측정에 의한 예측치는 0.246±0.0086 mg/l로서 t검정한 결과 양측검정의 p값이 0.051이고 두가지 방법 사이에 유의차가 인정되지 않았다($p > 0.05$). 0.55 mg/l의 경우에는 분광광도법에 의한 예측치와 채도측정에 의한 예측치가 각각 0.561±0.0068 mg/l와 0.564±0.0166 mg/l로서 p값이 0.660이고 유의차가 인정되지 않았다($p > 0.05$). 0.75 mg/l의 경우에는 분광광도법에 의한 예측치와 채도측정에 의한 예측치가 각각 0.755±0.0139 mg/l와 0.762±0.0088 mg/l로서 p값이 0.215이고 유의차 인정되지 않았다($p > 0.05$). 0.55 mg/l의 경우가 두 방법의 평균치의 차이가 가장 작은 것으로 나타났으며, 0.25 mg/l의 경우가 가장 큰 것으로 나타났다. 즉, 채도 측정에 의한 농도 예측의 오차가 중간 농도 범위에서 가장 작고, 낮은 농도에서는 오차가 커질 것으로 기대되었다. 낮은 농도에서 오차가 커진 것은 앞에서 언급한 바와 같이 청색도가 낮아질수록 배경 영상의 색의 영향을 더 받기 때문이라고 생각되었다.

0.75 mg/l 표준용액을 7회 분석하여 얻은 표준편차에 3.145를 곱하여 산출한 기기검출한계는 분광광도법의 경우에는 0.016 mg/l였고, 채도 측정법의 경우에는 0.021 mg/l로서 큰 차이가 없는 것으로 판단되었다.

이상의 결과로 본 연구의 채도 측정 방법이 개선

Table 2. Prediction of $\text{NH}_3\text{-N}$ concentrations by spectrophotometric method using Shimadzu UV 1201 and by measuring color saturation using saturation measurement system

$\text{NH}_3\text{-N}$ concentration (mg/l)	Predicted concentration		t-value	p-value
	Shimadzu UV 1201 ¹⁾	PC-camera system ²⁾		
0.25	0.256±0.0076 ³⁾	0.246±0.0086	2.290	0.051
0.55	0.561±0.0068 ⁴⁾	0.564±0.0166	-0.466	0.660
0.75	0.755±0.0139 ³⁾	0.762±0.0088	-1.348	0.215

¹⁾by simple linear regression in the $\text{NH}_3\text{-N}$ concentration range of 0.0~1.0 (mg/l).

²⁾by quadratic regression in the $\text{NH}_3\text{-N}$ concentration range of 0.1~1.0 (mg/l).

³⁾mean±standard deviation for 9 replicates.

⁴⁾mean±standard deviation for 6 replicates.

의 여지는 있으나, 먹는물의 암모니아성 질소 농도 측정에 사용 가능하다고 생각되었다. 또한, 서론에서도 언급한 바와 같이 먹는물의 수질시험 항목에서 비색법으로 측정하는 항목들과 오염수의 수질시험 항목에서 비색법으로 측정하는 항목들 중 채도값 측정에 의한 정량이 가능한 항목이 존재할 것으로 생각된다. 더 나아가 스마트폰의 카메라를 이용하고, 스마트폰용 영상처리 프로그램을 이용한 소형 측정 시스템을 개발한다면 더욱 저렴한 측정이 가능할 것이며, 현장에서의 측정도 가능할 것이다.

V. 결 론

PC카메라와 광원으로 제작한 영상입력장치에 컴퓨터를 연결하여 구성한 채도측정시스템을 이용하여 인도페놀법으로 발색시킨 액체시료의 영상을 취득하고 채도를 측정하였으며, 채도값으로부터 액체시료의 암모니아성 질소 농도를 예측할 수 있는가를 검토하였다. 측정 시스템의 광원은 측정 농도 범위에서 우수한 직선성을 보이는 형광램프를 채택하였다.

0.1 mg/l부터 1.0 mg/l까지의 농도 범위를 고려한 2차 다항식 회귀의 경우가 선형회귀나 전체 농도 범위를 고려한 2차 다항식 회귀의 경우보다 예측의 정확도가 더 우수하였다.

암모니아성 질소 농도 0.25 mg/l, 0.55 mg/l 및 0.75 mg/l인 시료에 대하여 채도측정시스템을 사용한 방법과 분광광도법에 의한 예측치를 서로 비교할 경우, 모든 경우에서 유의차가 인정되지 않았다($p > 0.05$). 따라서, 채도 측정 방법이 먹는물 등 액체시료의 암모니아성 질소 측정에 사용될 수 있다고 생각되었다.

참고문헌

1. National Law Information Center. Rules on the standards, examination, etc., of drinking water. Available: <http://www.law.go.kr/lsSc.do?menuId=0&p1=&subMenu=1&nwYn=1&query=%EB%A8%B9%EB%8A%94%EB%AC%BC+%EC%88%98%EC%A7%88%EA%B8%B0%EC%A4%80+%EB%B0%8F+%EA%B2%80%EC%82%AC+%EB%93%B1%EC%97%90+%EA%B4%80%ED%95%9C+%EA%B7%9C%EC%B9%99> &x=37&y=15#AJAX [accessed 9 January 2012].
2. World Health Organization. Guidelines for Drinking-Water Quality - Second Edition - Volume 2 - Health Criteria and Other Supporting Information - Addendum. Available: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/2edaddvol2a.pdf [accessed 9 January 2012].
3. Ministry of Environment. Standard for the examination of drinking water. Available: <http://www.me.go.kr/web/71/me/gosi/gosiUserList.do> [accessed 9 January 2012].
4. Chung HK, Kim BS. Determination of aqueous ammonia with indophenol method: comparison and evaluation for the reaction-rate, equilibrium and flow-injection analysis methods. *J Kor Environ Sci Soc.* 1995; 4(1): 91-103.
5. Sonka M, Hlavac V, Boyle R. Image processing, analysis, and machine vision, 3rd ed. Toronto: Thomson; 2008. p.38.
6. Choi YJ, Lee JS, You HS, Lee JW, Cho WD. A robust hand recognition method to variations in lighting. *KIPSTB.* 2008; 15-B(1): 25-36.
7. Sid-Ahmed MA. Image processing: theory, algorithms, and architectures, New York: McGraw-Hill; 1995. p.279.
8. Ritacco H. Wetting Experiments with a "Web Cam" in an Undergraduate Student Laboratory. *J Chem Educ.* 2006; 83(1): 114-116.
9. Ko JY, Shim JC, Kim HK. A system for improving fairness of online test using camera. *J Kor Multimedia Soc.* 2009; 12(10): 1427-1435.
10. Ji EM, Yoon HS, Lee SH. A new face detection method using combined features of color and edge under the illumination variance. *J KIISE; Software and Applications.* 2002; 29(11): 809-817.
11. Zheng C, Sun DW, Zheng L. Correlating colour to moisture content of large cooked beef joints by computer vision. *J Food Eng.* 2006; 77: 858-863.
12. Khairunniza-Bejo S, Kamarudin S, Chokanan Mango Sweetness Determination using HSB Color Space. *Third International Conference on Computational Intelligence, Modelling & Simulation.* September 20-22. 2011. Langkawi, Malaysia.
13. Roriea RL, Purcell LC, Karcher DE, C. King CA. The assessment of leaf nitrogen in corn from digital images. *Crop Sci.* 2010; 51(5): 2174-2180.
14. Pitschmann V, Kobliha Z, Halamek E, Tusarova I. Simple *in situ* visual and tristimulus colorimetric determination of sulfur dioxide in air. *Pak J Anal & Envir Chem.* 2006; 7(2): 120-124.