

최 중
연구보고서

실시간 양수분 흡수 추적에 의한 순환식
자동배액관리 시스템 개발

Development of an Automatic Control
System of Discharged Nutrient Solution by
Monitoring Real-Time Absorption

주관연구기관 : 전남대학교

협동연구기관 : 서울대학교

위탁연구기관 : 전남농업기술원

농 림 부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “ 실시간 양수분 흡수 추적에 의한 순환식 자동배액관리 시스템 개발 ” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2006 년 10 월 24 일

주관연구기관명 : 전남대학교

총괄연구책임자 : 최 영 수

서 상 룡

유 수 남

정 종 훈

박 상 서

최 성 문

협동연구책임자 : 조 성 인

박 두 산

김 민 수

위탁연구책임자 : 김 희 곤

최 경 주

김 선 국

임 형 기

정 종 모

요 약 문

I. 제 목

실시간 양수분 흡수 추적에 의한 순환식 자동배액관리 시스템 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

양액재배에 있어서는 배액을 재사용 하여 양액의 흡수를 극대화하고, 토양으로의 비료 유입을 최소화하는 폐쇄계시스템(closed recycling system)이 이상적인 양액재배시스템으로 평가받고 있다. 즉, 작물의 재배환경변화 및 생육단계에 따라 달라지는 양액내 이온흡수율 추적함으로써 양액조제에 있어 개별 양수분의 혼합 비율과 양액과 배액의 혼합 농도를 자동 조절하는 순환식 양액 관리 시스템이 이상적 양액관리시스템으로 인식되고 있다.

국내에서는 양액재배면적이 증가하고 있음에도 불구하고 아직까지 일부 순환식 양액재배장비를 갖춘 곳에서도 단지 회수된 배액에 EC를 기준으로 미리 조성된 농축양액을 첨가해 일정한 농도로만 유지시키고 있는 실정이다. 따라서 양액내 특정 성분이 저하되거나 높아져서 성분의 심한 불균형을 초래하고 있는 실정이며, 무기성분의 과잉축적, 영양의 불균형 등을 해소하기 위해서는 작물의 재배환경이나 생육단계에 따라 양액내 개별 부족성분의 보충과 과잉성분의 배제 등의 관리가 필요하다.

본 연구에서는 양액 이용 효율의 극대화와 폐액의 환경오염 방지를 구현할 수 있는 환경친화적 온실 내 순환식 양액 재배를 위하여 실시간 양수분 흡수 추적에 의한 자동 순환식 배액관리 시스템과 선택적 이온농도 측정 전극을 개발하고자 하였다.

III. 연구개발 내용 및 범위

1. 순환식 배액관리 시스템 개발

- 기존 순환식 양액재배 시스템의 특성 및 문제점 분석
- 최종 개발 목표 시스템 설계

2. 순환식 배액 조제장치 개발

- 이온 조성비 제어장치 개발
 - 양액 산도 제어장치 개발
3. 배액 혼입 양액 공급장치 개발
 - 배액 공급장치 개발
 - 농축액 공급장치 개발
 - 양액 공급장치 개발
 - 배액 살균장치 개발
 4. 순환배액의 최적 관리기술 개발
 - 배액혼입 양액의 이온농도제어 알고리즘 개발
 - 순환식 양액공급 알고리즘 개발
 - 생육단계와 생장환경에 따른 양액조제 지식베이스 구축
 - 순환식 배액관리 자동화 프로그램 개발
 5. 양액 조제 및 공급 제어기 개발
 - PC based controller 개발
 - 모니터링 프로그램 개발
 6. 개발시스템의 현장 적용실험 및 성능평가
 7. 이온선택 전극 개발
 - 고분자 막 신호 처리부 개발
 - 센서의 성능 평가
 - 상용 이온 센서에 대한 분석
 - 센서의 양액 내 수명 평가
 - 경제성 분석

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

1. 연구개발 결과

성능 평가실험을 통해 실제 급액되어 나온 양액의 이온 성분량과 급액의 성분별 목표치와를 비교 분석 하였다. 그 결과 Ca와 Mg와 같이 단일 비료에 의하여 결정되는 이온성분의 경우 초기 설정 필요치와 투입양액에 의한 이온

성분량이 $R^2=0.99$ 이상의 선형관계를 보여 거의 동일한 결과를 보였으며, 나머지 $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$, $\text{SO}_4\text{-S}$, $\text{NH}_4\text{-N}$, K 등에서도 모두 $R^2=0.9$ 이상으로 정확한 양액비료의 투입량 설정이 가능하였다. 그러나 배액율이 45% 이상이 되면 $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$, $\text{SO}_4\text{-S}$, K 등의 이온성분별 필요량에 대한 실제 양액 투입 비료량에 의한 이온성분량의 비율이 일반적인 허용오차($\pm 10\%$)를 벗어나 추가적인 연구 보완이 필요한 것으로 판단되었다.

또한, 배액을 이용한 양액조제 효과를 평가하기 위하여 개발된 시스템에 의해 조제·공급되는 경우(자동조제)와 배액을 단순히 표준 양액조제법에 의해 만들어진 배양액에 섞어 공급할 경우(단순혼합)를 가정하여 비교하였다. 전체적으로는 성능이 비슷한 것으로 나타나 개발된 시스템에 의한 배액의 효율적 관리 가능성을 충분히 보여주는 결과라 판단되었다.

온실 내의 순환식 양액재배를 위한 시스템 개발을 위해 양액 내에서 높은 비중을 갖는 K^+ , Ca^{2+} , NO_3^- 의 세 가지의 무기이온 농도를 측정하는 센서를 개발하였다. 전반적으로 개발된 막의 선택성은 우수하였다. 수명 증가를 위해 만든 칼슘막의 경우 민감도가 떨어지는 단점이 있었다. 칼슘과 질산 선택성 막의 경우 민감도를 어느 정도 유지하면서 수명을 강화시키는데 성공하였으나, 수명 증가를 위해 만든 칼륨막의 수명은 오히려 짧았다.

2. 활용에 대한 건의

개발된 시스템의 성능 향상과 실용화를 위한 최우선 과제는 성능이 우수하면서도 저가의 이온전극 개발이다. 본 연구에서 선택성 이온전극 개발이 수행되었으나, 상용화를 위해서는 측정 이온의 종류도 다양화해야 하고, 성능과 가격도 더욱 향상시켜야만 한다. 따라서 새로운 이온전극에 관한 연구가 지속적으로 추진되어야 한다.

본 연구에서 개발된 자동 배액관리 시스템은 다양한 작목과 재배 환경에서의 추가 성능시험 및 재배시험을 통한 적응성 연구, 상품화 개발 추진이 필요하며 아울러 활용 확대를 위한 적극적인 홍보로 실용화의 여건 조성을 추진할 계획이다.

SUMMARY

I. Subjective

Development of an automatic control system of discharged nutrient solution by monitoring real-time absorption.

II. Background and Objectives of the Study

1. Background

A closed recycling system has been considered as the most effective system in hydroponics because the system helps plants absorb fertilizer in nutrient solution and can contribute environmental pollution by deducing direct discharging of surplus fertilizer in fields. For the development of a closed recycling system, an automatic control system of discharged nutrient solution by monitoring real-time absorption is necessary in order to control inorganic ions individually and exclude surplus inorganic ions in nutrient solution.

In the closed recycling system of hydroponics, measurement of ion concentration in nutrient solution is most important in order to control inorganic ions. Therefore, the improvement and localization of the sensor is highly necessary. Development of ISEs(ion selective electrodes) were studied.

2. Objectives

This study was carried out to develop an automatic control system of discharged nutrient solution by monitoring real-time absorption, which can apply to the closed recycling system of hydroponics.

III. Scope and Contents of the Study

1. Design of automatic control system of discharged solution
2. Development of mixing & supplying device for nutrient solution
 - Real-time measuring system of ion-concentration
 - Main controller, pH controller
 - Tanks and pipe laying, Pumping devices
 - Filter, Sterilizer
3. Development of controller and sensors
 - Controller, Temperature & relative humidity probe
 - Pyranometer, Frequency analysis of measuring signal
 - Multi-channel interfacing
4. Optimum control of nutrient solution
 - Knowledge basis for nutrient solution control
 - Algorithm for ion-concentration control with discharged solution
 - Algorithm for supply control of nutrient solution
 - Program for mixing & supply control of nutrient solution
 - Program for recycling control of discharged solution
5. Application tests to greenhouse
6. Development of ion selective electrodes
 - Signal processor for ion selective electrodes
 - Estimation of sensor developed
 - Analysis of common ion selective electrodes
 - Life estimation in nutrient solution
 - Feasibility analysis

IV. Results of the Study

Hardware and software were developed for an automatic control system of discharged nutrient solution by monitoring real-time absorption.

Performance test for the developed system was carried out by culture experiment with tomatoes in greenhouse. The results showed that actual measured ion-concentrations in nutrient solution were highly related to target ion-concentrations calculated. However, the modification of the algorithm was needed when discharged solution was mixed at the rate of over 45% in nutrient solution.

Also, comparing with the case that discharged solution is mixed with nutrient solution without control, the performance test showed the developed system could be applied to a closed recycling system.

We developed sensors for three inorganic ions - K, Ca, NO₃ - which have high portions in the nutrient solution. We measured the difference of electric potential caused by polymer membranes which react through specific ions. Most of developed membrane's selectivity was good. However, the calcium membrane for increasing life time had less sensitivity. The developed calcium and nitrate selective membranes have not only good sensitivity, but also good endurance. However, potassium membrane for increasing life time caused to decrease life time.

CONTENTS

| | | |
|-----------|---|----|
| Chapter 1 | General scope of the study | 12 |
| Section 1 | Background | 12 |
| Section 2 | Objectives | 14 |
| Chapter 2 | State of arts | 22 |
| Section 1 | Foreign researches | 22 |
| Section 2 | Document research trend and related technology | 24 |
| Chapter 3 | Contents and results of the study | 26 |
| Section 1 | Design of automatic control system of discharged solution | 26 |
| Section 2 | Mixing device for nutrient solution | 37 |
| 1. | Outline of design | 37 |
| 2. | Real-time measuring system of ion-concentration | 37 |
| 3. | Main controller | 40 |
| 4. | pH controller | 42 |
| Section 3 | Supplying device of nutrient solution | 42 |
| 1. | Basic design concepts | 42 |
| 2. | Tanks and pipe laying | 43 |
| 3. | Sterilizer | 48 |
| Section 4 | Development of controller | 50 |
| 1. | Controller | 50 |
| 2. | Temperature & relative humidity probe | 51 |
| 3. | Pyranometer | 53 |
| 4. | Frequency analysis of measuring signal | 54 |
| 5. | Multi-channel interfacing | 58 |
| Section 5 | Optimum control of nutrient solution | 59 |
| 1. | Knowledge basis for nutrient solution control | 59 |

| | |
|---|-----|
| 2. Algorithm for ion-concentration control with discharged solution | 62 |
| 3. Algorithm for supply control of nutrient solution | 71 |
| 4. Program for mixing & supply control of nutrient solution | 75 |
| 5. Program for recycling control of discharged solution | 82 |
| Section 6 Application tests to greenhouse | 83 |
| 1. Materials and methods | 83 |
| 2. Results and discussions | 85 |
| Section 7 Development of ion selective electrodes | 100 |
| 1. Introduction | 100 |
| 2. Present Technology | 101 |
| 3. Production of ion selective electrodes | 102 |
| 4. Signal processor for ion selective electrodes | 110 |
| 5. Estimation of sensor developed | 115 |
| 6. Analysis of common ion selective electrodes | 139 |
| 7. Life estimation in nutrient solution | 141 |
| 8. Feasibility analysis | 143 |
| Section 8 Conclusions | 145 |
| Chapter 4 Achievements and contributions | 148 |
| 1. Achievements | 148 |
| 2. Contributions to related area | 148 |
| Chapter 5 Scheme to utilize research results | 152 |
| Chapter 6 Acquired foreign technical informations | 154 |
| Chapter 7 References | 155 |
| Appendices | 161 |

목 차

| | |
|--------------------------------------|----|
| 제 1 장 연구개발과제의 개요 | 12 |
| 제 1 절 연구개발의 필요성 | 12 |
| 1. 기술적 측면 | 12 |
| 2. 경제·산업적 측면 | 13 |
| 3. 사회·문화적 측면 | 14 |
| 제 2 절 연구개발의 목표와 내용 | 14 |
| 1. 연구개발 목표 | 14 |
| 2. 연구개발 내용 | 16 |
| 3. 연차별 연구 개발 내용 | 20 |
| 제 2 장 국내외 기술개발 현황 | 22 |
| 제 1 절 국외 기술개발 현황 | 22 |
| 제 2 절 국내 기술개발 현황 | 23 |
| 제 3 절 관련 기술의 앞으로의 전망 | 24 |
| 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 | 26 |
| 제 1 절 순환식 배액관리시스템 설계 | 26 |
| 1. 순환식 양액시스템의 특성 및 문제점 분석 | 26 |
| 2. 최종 개발 시스템 설계 | 32 |
| 제 2 절 배액을 이용한 양액 조제장치 개발 | 37 |
| 1. 배액을 이용한 양액 조제장치의 개요 | 37 |
| 2. 실시간 배액 이온농도 측정장치 | 37 |
| 3. 제어기 | 40 |
| 4. 양액 pH 제어 장치 | 42 |
| 제 3 절 순환식 배액 혼입 양액 공급장치 개발 | 42 |
| 1. 공급시스템 구성 | 42 |
| 2. 비료 농축액통, 배액통, 용수통, 급액통 및 배관 | 43 |
| 3. 배액 살균장치 | 48 |
| 제 4 절 양액 조제 및 공급 제어기 개발 | 50 |
| 1. 제어기 | 50 |
| 2. 온습도계 | 51 |
| 3. 일사량계 | 53 |
| 4. 센서 신호처리를 위한 주파수 분석 | 54 |

| | |
|---------------------------------------|-----|
| 5. 다중채널 인터페이싱 | 58 |
| 제 5 절 순환 양액의 최적관리기술 개발 | 59 |
| 1. 생육단계와 성장환경에 따른 양액조제 지식베이스 구축 | 59 |
| 2. 배액혼입 양액의 이온농도제어 알고리즘 개발 | 62 |
| 3. 순환식 양액공급 알고리즘 개발 | 71 |
| 4. 순환식 양액 조제 및 공급 프로그램 개발 | 75 |
| 5. 순환식 배액관리 자동화 프로그램 개발 | 82 |
| 제 6 절 시스템 성능 평가 및 현장 적용 실험 | 83 |
| 1. 재료 및 방법 | 83 |
| 2. 결과 및 고찰 | 85 |
| 제 7 절 양액 내 이온농도 측정 센서 개발 | 100 |
| 1. 연구개요 | 100 |
| 2. 국내외 기술개발 현황 | 101 |
| 3. 이온 센서 제작 | 102 |
| 4. 고분자 막 신호 처리부 개발 | 110 |
| 5. 센서의 성능 평가 | 115 |
| 6. 상용 이온 센서에 대한 분석 | 139 |
| 7. 센서의 양액 내 수명 평가 | 141 |
| 8. 경제성 분석 | 143 |
| 제 8 절 요약 및 결론 | 145 |
| 제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도 | 148 |
| 1. 목표달성도 | 148 |
| 2. 관련분야에의 기여도 | 148 |
| 제 5 장 연구개발 결과의 활용계획 | 152 |
| 제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술 정보 | 154 |
| 제 7 장 참고문헌 | 155 |
| 부 록 | 161 |

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 필요성

1. 기술적 측면

양액재배에 있어서는 배액을 재사용 하여 양액의 흡수를 극대화하고, 토양으로의 비료 유입을 최소화하는 폐쇄계시스템(closed recycling system)이 이상적인 양액재배시스템으로 평가받고 있다. 즉, 작물의 재배환경변화 및 생육단계에 따라 달라지는 양액내 이온흡수를 추적함으로써 양액조제에 있어 개별 양수분의 혼합 비율과 양액과 배액의 혼합 농도를 자동 조절하는 순환식 양액관리 시스템이 이상적 양액관리시스템으로 인식되고 있다.

국내에서는 양액재배면적이 증가하고 있음에도 불구하고 아직까지 완전한 순환식 양액재배시스템이 사용되는 사례는 거의 없으며, 일부 순환식 양액재배장비를 갖춘 곳에서도 단지 회수된 배액에 EC를 기준으로 미리 조성된 농축 양액을 첨가해 일정한 농도로만 유지시키고 있는 실정이다. 따라서 양액내 특정 성분이 저하되거나 높아져서 성분의 심한 불균형을 초래하고 있다.

무기성분의 과잉축적, 영양의 불균형 등을 해소하기 위해서는 작물의 재배환경이나 생육단계에 따라 양액내 개별 부족성분의 보충과 과잉성분의 배제 등의 관리가 필요하며, 이를 위해서는 배액 이온농도의 측정이 반드시 필요하다.

최근 유(1997), 정(1997), 이(2000, 2003) 등에 의해 양액관리 시스템의 자동화 관련 연구가 활발히 수행되어 왔으나 모두 양액조제에 있어 EC와 pH 상태를 기준한 양액조제에 관한 기술 뿐으로서 개별 무기이온들의 조절은 불가능하며, 배액 이온농도의 실시간 측정에 의한 최적 순환식 양액제조에 관한 연구는 전무한 실정이다.

양액내 이온성분 변화를 측정하기 위하여 EC의 변화에 따른 개별 이온의 변화를 구명하는 연구 등이 시도되기도 하였으나 이는 간접적인 방법으로서 EC만으로 개별 이온의 성분 변화를 추적하는데는 한계가 존재할 수 밖에 없다. 따라서 개별 무기이온의 실시간 계측과 같은 직접적인 방법에 위한 순환식 양액조제 및 공급이 필요하다.

식물공장내 재배환경과 생육단계에 따른 양액관리기술개발에 관한 연구에서 품종, 일사량, 온도, 상대습도, CO₂ 농도, 근권환경 등에 따른 양액관리기술을 개발하기도 하였으나 이들 결과는 모두 개별 요인에 따른 영향만을 분석하였을 뿐 복합적인 개별이온의 농도를 고려한 양액관리기술에 관한 결과는 나타난 바 없다.

양액내 이온농도 자동 측정장치는 배액의 재순환 활용에 필수적인 장비이나, 사용되는 선택성 이온전극은 고가일 뿐 아니라 수입에 의존하고 있어 장비의 국산화에 따른 순환식 양액재배 보급에 주요 장애로 작용하고 있다. 양액 내의 이온들과 비선택적으로 반응하여 신호를 출력시키는 고분자 막 센서를 개발함으로써 양액이온농도 측정에 적합한 경제적이고 실용화 가능한 양액의 이온농도 자동 측정장치를 구성할 수 있다

따라서 실시간 양수분 흡수 추적에 의한 순환식 자동 배액관리시스템의 개발은 폐순환식 양액재배 자동화 시스템 개발에 있어 새롭고 효과적인 결과를 도출할 수 있을 것으로 기대된다.

2. 경제·산업적 측면

순환식 양수분의 효율적 관리를 유발하여 수자원과 비료의 막대한 손실 방지할 수 있을 것으로 기대된다. 양액재배면적은 2002년 기준으로 780ha이므로, 이를 기준으로 연간 4,800 ton 정도의 화학비료 손실을 막을 수 있으며 이는 금액으로 환산하면 약 13억원에 이를 것으로 추정된다.

적정 배액 혼입을 결정 및 양액 조제를 가능케 하여 작물생산비 감소 및 생산량증가를 초래하며, 순환식 자동 배액관리시스템의 국산화와 수출 가능하다. 또한, 시설원예 첨단 국내 기술 확보로 시설원예 사업의 활성화로 농가소득 증대와 영농 의욕 고취 및 농업선진화에 기여할 수 있으며, 경제적이고 정밀도가 높은 선택성 이온전극을 개발함으로써 순환식 양액재배 농가가 늘고, 이에 따른 비료 투여의 최소화, 소득 증대, 환경오염의 최소화를 동시에 구현할 수 있다. 각각의 이온들과 선택적으로 반응하는 전기 활성물질의 개발 및 센서의 개발에 의한 기술의 보급 및 수출 가능할 것으로 기대된다.

3. 사회·문화적 측면

시설원예 농업에서 양액재배는 자본이 많이 드는 최고의 기술 집약적 농업으로 고품질 농산물을 안정적으로 생산할 수 있는 장점이 있어 최근 재배면적이 급격히 증가하고 있으나 재배후의 폐양액과 배지의 처리가 문제시되고 있다. 따라서 이러한 역기능을 해소할 수 있는 친환경 순환식 재배시스템의 보급이 시급함. 구체적인 예를 들면 양액재배 면적은 1990년에 2.8ha 였던 것이 2002년에는 780ha로 증가하였다.

국내 양액재배면적의 60%정도가 폐액식 양액재배 시스템을 채용하고 있어 폐양액으로 인한 토양 및 수질 등의 심각한 환경오염 문제 대두되고 있다. 예를 들어 20%배액의 경우 지하수에 연간 2,900m³/ha정도가 흘러 들어가게 된다고 가정했을 때 이는 화학비료로 환산했을 경우 8,800 kg/ha에 이르는 양이 된다.

환경오염에 대한 규제의 강화는 세계적인 추세로서 우리나라의 경우 농림부의 농약비료 사용량 절감목표는 2004년까지 30%절감에 이르며, 네덜란드의 경우는 2,000년부터 모든 양액 재배를 폐쇄시스템 형태로 전환토록 규제하고 있는 실정이다.

제 2 절 연구개발의 목표와 내용

1. 연구개발 목표

본 연구에서는 양액 이용 효율의 극대화와 폐액의 환경 오염 방지를 구현할 수 있는 환경친화적 온실 내 순환식 양액 재배를 위하여 실시간 양수분 흡수 추적에 의한 자동 순환식 배액관리 시스템을 개발하였다.

개발한 자동 순환식 배액관리 시스템에서는 크게 순환식 배액관리장치와 시스템의 소프트웨어 관련 연구로서 순환 배액의 최적 관리기술의 내용을 포함하였다. 순환식 배액관리장치 개발에서는 배액 혼입을 이용한 양액의 조제 및 공급장치를 개발하였으며, 장치의 기본 구조는 순환식 양액희석기를 이용하

였다. 배액내의 이온농도에 따른 배액 혼입 양액을 관리하기 위해서 이온 조성비 제어부와 배액 및 농축양액 공급부를 중점적으로 설계·개발하였다. 배액의 최적 순환관리기술 개발에서는 배액관리장치의 성능을 극대화하기 위한 관리 소프트웨어를 개발하였다. 여기에는 배액 재사용을 위한 양액제어 알고리즘과 사용자의 양액조제·공급의 최적관리가 가능한 GUI 기반의 지능형 순환식 배액관리 자동화 프로그램 개발이 포함되었다.

이상적인 순환식 양액재배를 위해서는 배액내의 이온 성분 조절과 아울러 양액의 순환에 따른 재사용으로 인해 발생하는 병해를 방지하기 위한 살균장치가 필수적이지만, 본 연구에서는 배액의 혼입을 통한 양액 이용효율의 극대화에 그 목표가 있으므로 배액관리시스템 개발에 연구의 중점을 두고 수행되었다. 본 배액관리 시스템은 컨트롤러로서 PC가 이용되어 시스템 요소 구성의 유연성과 타작물애의 적응성을 제고시킬 수 있도록 개발하였다. 개발된 시스템은 양액 재배 농가에서의 적용 실험을 통하여 그 성능 평가와 상용화 가능성을 확인하였다.

온실 내의 순환식 양액 재배를 위한 실시간 양수분 흡수 추적에 의한 자동 순환식 배액관리 시스템 개발에 있어, 양액 내에 높은 비중을 갖는 각종 이온 농도를 개별적으로 측정하는 위한 센서 개발을 수행하였다. 본 연구에서는 K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 세 가지 무기이온 농도를 측정하는 센서를 개발함으로써, 제1세 부과제의 순환식 배액관리장치 개발에서 배액 공급장치의 이온농도제어에 센서부 역할을 지원하도록 하였다.

각 센서는 고분자 막에 의해 발생하는 전위차를 측정하는 원리를 이용하며, 각각의 이온과의 반응을 나타내는 선택성 막의 개발 및 막 성능의 분석을 주로 요하며, 이로서 전극을 개발함으로써, 순환식 자동 배액관리시스템에 적용하고자 하였다. 이에 센서 내부 전해질의 개발 및 선택, 지지관 도선의 개발, 이온농도조절 용액의 개발이 수행되었다. 센서를 통한 입력 신호는 완충회로, 증폭회로, 필터링 회로를 통해 센서의 출력을 정확히 받아들일 필요가 있다. 따라서 이에 대한 신호 처리부를 설계 및 개발을 수행하였다. 개발된 센서는 개별 이온 용액, 혼합 이온 용액에서 적용 실험을 통해 성능 평가를 하며, 경

제적인 센서로서의 역할 가능성에 대한 평가를 실시하였다.

개발될 시스템은 시설재배 품종에 직접 적용될 수 있도록 범용성을 갖는 구조로 개발될 예정이나 본 연구에서는 대표적 시설원에 재배 작물인 토마토를 대상으로 순환식 배액관리시스템을 개발하였다.

2. 연구개발 내용

개발하고자 하는 순환식 배액관리시스템은 양액 재배에 있어 완전 폐쇄순환(closed recycling) 시스템에의 범용적 적용을 궁극적 목표로 하고 있다. 일반적으로 재배 작물의 종류, 재배 환경, 생육단계에 따라 양액의 조성과 작물의 이온 흡수율은 다르지만 양액 조제기술의 발달로 현재 비교적 적절한 양액 조성이 이루어지고 있다고 볼 수 있다. 따라서 순환식 양액 재배시스템에서의 배액 내 이온농도의 변이는 작물이나 재배 환경에 따라 크지 않을 것으로 추정된다. 다만, 널리 공인된 양액 조제법이라 하더라도 재배환경에 따라 배액 내 이온성분은 달라질 수 있으므로 배액 최적관리기술은 반드시 필요하다. 따라서 본 연구에서는 대표적 시설원에 재배 작물인 토마토의 양액 재배를 대상으로 순환식 자동 배액관리시스템을 개발하고 그 성능을 현장 적용 실험을 통하여 평가하게 된다. 배액내 실시간 측정 대상 이온은 양액내 다량원소인 K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , S^{-2} , NO_3^- 등이며, 최적조제법도 이 다량원소를 제어하도록 개발된다.

가. 순환식 배액 관리 시스템 설계

- 문헌과 현장방문을 통해 현재 보급되어 있는 순환식 양액관리 시스템들의 특성을 조사하여 그 문제점 분석
- 실용성과 경제성을 고려하여 농가에 직접 보급될 수 있는 배액관리시스템의 규모 및 목표 성능 설정
- 대상작물: 토마토
- 자동화를 통한 사용자의 편의성, 관리프로그램의 모듈화를 통해 타작물

에의 적응성을 우선적으로 고려

나. 순환식 배액 조제장치 개발

- 농도 제어 이온은 다량원소를 기준으로 하며, 경제성, 내구성 및 적응성을 높일 수 있도록 부품교체가 용이한 이온 조성비 제어장치 개발
- 정량의 배액과 농축양액 토출이 가능한 정량펌프 선정 및 교반장치 구성
- 적정 토마토 재배 양액의 산도인 pH 5.6~6.2 범위의 양액 산도 제어장치 구성

다. 순환식 배액 공급장치 개발

- 배지를 순환한 양액은 배액통에 수거되며, 배액통내의 배액은 주기적으로 농축양액과 혼입됨. 따라서 양액내 정밀 이온제어를 위해서는 배액 및 농축양액의 공급장치가 양액조제 성능에 직접적 영향을 미치게 되며, 다음 설계기준을 충족하는 공급장치를 개발함.
 - 농가 보급이 가능한 경제적 모델
 - 공급시간과 토출량의 선형적 관계
 - 내화학적 재질
- 배액 공급장치와 농축양액 공급장치 개발: 정량펌프와 유(1997) 등이 개발한 오버플로우식 액제 정밀계량장치 고려
- 정량펌프를 이용한 양액 공급장치 구성
- 배액살균장치 구성

라. 순환 배액의 최적 관리기술 개발

- 폐쇄형 양액재배를 위한 배액 혼입 양액의 이온농도 제어 알고리즘 개발
- 일사비례제어와 timer 제어방식을 이용한 순환식 양액공급 알고리즘 개발

- 타작물에의 이식성을 높일 수 있는 구조의 생육단계와 성장환경에 따른 양액조제 지식베이스 구축

마. 양액 조제 및 공급 제어기 개발

- 배액 이온농도 자동측정장치와 컨트롤러 인터페이싱
 - 배액 내 농도 측정대상 이온: K^+ , Ca^{+2} , S^{-2} , NO_3^-
- 생육환경 측정 요소: 온도, 일사량, 양액의 EC와 pH
- PC based controller 개발
- 배액 이온농도측정장치 모니터링 프로그램 링크
- 순환식 배액관리 자동화 프로그램 링크

바. 순환식 배액관리 자동화 프로그램 개발

- 요소장치 작동 상태를 포함한 공정 모니터링 기능
- 순차적 측정 공정의 진행과 완전한 단위 공정 수행을 위한 시간 관리 등을 수행할 수 있는 계측 공정 관리 알고리즘 개발
- 주기적인 제반 데이터 자동 백업 기능
- 배액 농도 및 농축양액 배합 비율 현황 및 변화 추이 표시 기능
- 이온농도 임계값 도달, 농축액 부족 및 공정 오작동 감시 기능

사. 양액 이온농도 측정 센서 개발

- PVC 고분자 막에 각종 전기 활성 물질을 도핑한 기능성 막을 이온 전극의 감응 소자로 사용하여 이온에 선택적으로 반응하는 전극 개발 (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 이온)
- 비선택성 센서 어레이는 여러 가지 대상 물질들과 반응하여 전기 신호를 출력하는 감응 소자를 어레이로 구성한 것으로 기준 전극을 포함하여 총 6개의 어레이 센서를 개발
- 센서 내부의 전해 용액에 대한 선정과 도선의 개발로서 센서부를 설계하여 양액의 이온 농도 측정 센서 개발을 목표로 함

- 고분자 막의 임피던스가 높기 때문에 일반 전압계를 이용할 경우에 전위차를 측정할 수 없기 때문에 완충회로를 구성하여 전압계에 입력되는 신호의 임피던스를 낮춰서 신호를 받아들임. 따라서 완충회로를 구성
- 고분자 막 전극과 기준 전극은 고입력 증폭 장치에 의해 신호를 증폭하며, 신호의 저장을 위해 A/D 보드를 사용함
- 노이즈 발생과 이에 대한 처리를 위해 하드웨어 혹은 소프트웨어 방식의 필터링을 하여 신호의 잡음 제거
- 양액에서 이온전극과 기준 전극간에 생기는 전위차는 이온강도의 영향을 받아 변동되기 때문에 용액중의 이온강도를 일정하게 유지해야할 필요가 있음. 따라서 분석대상 이온과 반응하지 않고 전극전위에 영향을 일으키지 않는 염류를 이온강도 조절용 완충액으로서 개발

아. 현장 적용 실험 및 성능 평가

- 개발된 순환식 자동 배액 관리시스템의 성능 평가 실험 및 문제점 분석
- 폐액식 양액재배 농가의 양액회수율 측정을 통한 개발 시스템의 성능비교
- 이온농도 분석은 토마토 재배온실의 배액통에서 시료를 채취하여 이온 크로마토그래피나 AA 분석기 등의 정밀 이온 분석기를 이용하여 실험실 분석.
- 개발 시스템의 문제점 보완과 수정 시스템의 성능 평가 실험

3. 연차별 연구 개발 내용

| 구 분 | 연구 개발 목표 | 연구개발 내용 및 범위 |
|----------------|-----------------------|---|
| 1차년도 (2004) | 순환식 배액관리시스템 설계 | <ul style="list-style-type: none"> · 기존 순환식양액시스템의 특성 및 문제점 분석 · 최종 개발 목표 시스템 설계 |
| | 순환식 배액 조제장치 개발(I) | <ul style="list-style-type: none"> · 이온 조성비 제어장치 개발 |
| | 배액 혼입 양액공급장치 개발(I) | <ul style="list-style-type: none"> · 배액 공급장치 개발 · 농축양액 공급장치 개발 · 양액 공급장치 구성 |
| | 순환 배액의 최적 관리기술 개발(I) | <ul style="list-style-type: none"> · 배액혼입 양액의 이온농도제어 알고리즘 개발 · 순환식 양액공급 알고리즘 개발 · 생육단계와 성장환경에 따른 양액조제 지식베이스 구축 |
| | 배액 이온농도 자동 측정장치 인터페이싱 | <ul style="list-style-type: none"> · 배액 이온농도 자동측정장치와 컨트롤러 인터페이싱 |
| | 양액 조제 및 공급 제어기 개발 | <ul style="list-style-type: none"> · PC based controller 개발 · 배액이온농도측정장치 모니터링프로그램 링크 |
| | 센서의 설계 | <ul style="list-style-type: none"> · 문헌과 실제 상용 센서에 대한 센서의 특성 분석 및 성능분석 · 상용 센서의 제조 방법 및 기술에 대한 분석 · 센서 개발안 수립 |
| | 고분자 막의 개발 | <ul style="list-style-type: none"> · 고분자 막, 재료, 전기 활성물질의 선정 을 위한 분석 · 고분자 막의 제조 · 고분자 막의 감응 특성 평가 |

| 구 분 | 연구 개발 목표 | 연구개발 내용 및 범위 |
|--------------------|--|---|
| 2차년도 (2005) | 순환식 배액 조제장치 개발(Ⅱ) | · 양액 산도 제어장치 구성 |
| | 배액 혼입 양액공급장치 개발(Ⅱ) | · 배액 살균장치 구성 |
| | 순환 배액의 최적 관리기술 개발(Ⅱ) | · 순환식 배액관리 자동화 프로그램 개발 |
| | 요소 장치 통합 | · 순환식 배액 관리장치와 배액의 최적 순환 관리기술의 통합 |
| | 개발시스템의 현장 적용 실험 및 성능 평가 | · 개발된 순환식 자동 배액 관리시스템의 성능 평가 실험 및 문제점 분석 |
| | 센서의 개발 | · 기준 센서의 설계 및 제작 · 각 이온 센서 내부의 전해 용액의 개발 · 센서 지지관, 도선의 설계 및 제작 · 각 센서의 통합형 개발 |
| | 신호 처리부 개발 | · 임피던스 완충회로 설계 및 제작 · 신호 증폭 회로 설계 및 제작 · 잡음 처리 방법의 설계 및 제작 |
| | 센서의 성능 평가 | · 이온 농도 조절 용액 개발 · 센서의 개별 이온에 대한 농도별 성능평가 · 어레이 센서의 개별 이온에 대한 농도별 성능평가 · 어레이 센서의 혼합 양액에 대한 이온 농도별 성능평가 |
| 시스템 보완 및 최종 시작기 개발 | · 개발 시스템의 문제점 보완 · 수정 시스템의 성능 평가 실험 | |

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국외 기술개발 현황

국외에서는 이미 양액 재배 시 양액과 다른 화학제가 지표면으로 유출되는 것을 막기 위해서 2000년대에는 모든 양액재배시스템을 폐쇄순환방식을 채택하도록 유도하고 있다. 일례로서 북유럽에서는 현재 토마토 시설재배의 경우 ha당 약 147kg의 N, 71kg의 P, 282kg의 K, 126kg의 Ca, 60kg의 Mg, 그리고 2200ton의 수분이 해마다 손실되는 것으로 알려져 있다.

외국에서는 최근 양수분의 과다 사용으로 인한 환경 오염 및 양분 유실을 방지하기 위하여 양수분 공급의 독립적인 제어, 작물의 생육단계에 맞는 수분과 양분의 공급, 적절한 작물생장과 품질을 저해하지 않는 범위 내의 양액 관리를 위한 on-line 경고시스템 개발 등에 관한 연구가 진행 중에 있다.

Maecelis et al.(2000). 또한 온실 내에서의 작물의 양수분 흡수 모델 개발에 관한 연구 (Heinen. 1997)도 이루어지고 있으나 아직 일부 비료 성분에 대한 고찰이 대부분이며, 양액 이온농도의 자동측정은 이용하지 못하고 있는 실정이다.

선진국에서도 현재 완전한 폐쇄순환방식의 양액관리시스템은 아직 개발되지 못한 실정이다. 그 주요 이유로는 환경변화 및 작물 생육 단계에 따른 양분 성분별 예측 제어 기술과 개별 무기 양분의 실시간 계측이 현재 불가능하기 때문이다.

그러나 생육 단계와 환경에 따른 양액 흡수율 추적에 의해서 개별적인 양분의 비율을 자동제어하고 또한 양액과 배액의 혼입 농도를 조절하는 순환식 양액관리 시스템이 이상적으로 인식되어 이 분야의 연구가 적극 수행되고 있다.

선택성 이온전극에 관해서는 Kurihara 등(1986)은 각종 무기염류에 대한 선택성의 자극을 비선택적인 막 전위차의 발생 메커니즘을 이용하여 측정하였다. 이를 이용하여 비선택적으로 반응하는 이온 전극을 어레이(array)로 구성하여 여러 물질이 혼합되어 있는 수용액의 분석에 이용하려는 연구가 진행되기 시작(Otto and Thomas, 1985)하였다. 또한, Ruzicka 등(1973), Didina 등(1994)은

칼슘, 납 이온에 대하여 정량적 분석이 가능한 전기활성물질 도핑의 고분자 막 전극을 개발한 바 있다.

제 2 절 국내 기술개발 현황

현재 국내에서도 양액 재배 자동화시스템에 관한 연구가 수행된 바 있으나 대부분이 온실 내의 환경제어와 연계해서 전체적인 시스템 개발의 일부로서 연구되고 있다.

양액 재배에 있어 온도나 상대습도 등의 환경제어를 위한 시스템 구성 및 제어기 개발에 관한 연구는 비교적 활발히 이루어졌으나 순환식 양액조제에 핵심적인 양액 이온농도 자동측정장치 개발에 관한 연구는 전무한 실정이다.

양액 관리 시스템에 관한 연구 사례로서 정(1997) 등은 자동양액관리 시스템의 국산화를 위한 연구를 수행하였으며, 김(1995) 등은 PLC에 의한 양액의 pH 및 EC 자동조절에 관한 연구 결과를 발표하였다. 또한 류(1997) 등은 무인 양액 관리 시스템 및 활용기술 개발에 관한 연구를 수행하였다.

류(2000) 등은 구역별로 원소별 성분 농도와 급액량 제어가 가능한 연속식의 다구역 재배용 양액 자동공급 시스템을 개발하였다. 이 시스템은 양액 이온성분의 자동 측정장치와 연계되면 개별 양분제어 완전 자동화가 가능하게 되어 폐쇄형 양액재배 시스템에 근접한 시스템을 개발하였다고 할 수 있다.

손(1992) 등은 양액재배를 위한 양액 지원 시스템의 개발을 위하여 양액의 혼합성에 따른 전기전도도의 예측식을 유도하였고, 2000년에는 투입 비료염 및 각 이온농도에 의한 양액의 전기전도도에 관한 연구를 수행하였으나 전기전도도만으로는 양액내 이온 성분의 측정에는 미흡하였다.

황(1998) 등은 퍼지제어를 이용한 양액의 농도와 공급량의 예측 및 조제 알고리즘 개발을 시도하였다. 일사량, 온도, 상대습도, EC의 상태에 따른 농도와 공급율의 예측은 전문가의 지식을 바탕으로 추론하였으나 이러한 요인에 따른 실제 양분의 흡수량에 따른 양액 농도 변화는 고려하지 못하여 실용성에는 기대에 미치지 못하였다.

이(2000, 2003) 등은 식물공장에 적합한 양액재배시스템 및 양액 종합관리에

관한 소프트웨어 개발에 관한 연구에서 재배환경, 생육단계별 양액 관리에 관한 expert system을 개발하였지만, 개발된 시스템은 상황의 변화에 대한 적응 제어(adaptive control)가 아니라 비례제어의 초기 설정 방식임. 또한, 종합적인 개별이온의 농도 제어를 고려한 양액관리기술에 관한 결과나 성능검정은 미흡하여 그 실용성은 확인된 바 없다.

홍 등(1995)은 칼륨 이온에 대하여 정량적 분석이 가능한 고분자 막 전극을 개발하였으며 이들 고분자 막에 기능성을 부여하기 위해 각종 전기활성물질들을 도핑하여 개발하였으며,

조 등(2002)은 짠맛, 단맛과 관계하는 이온에 대한 선택적으로 반응하는 전기활성물질을 이용하여 맛을 감별하는 맛센서를 개발하였다.

배(2001)는 Na^+ , K^+ , Mn 을 선택적으로 반응하는 막과 전기활성물질을 개발하여, 맛센서를 개발하여 맛을 정량화 하였으며, 와인의 맛을 감별하는 기술 개발한 바 있다.

제 3 절 관련 기술의 앞으로의 전망

2002년 기준 우리나라의 시설원예 생산액 중 시설채소만 고려하더라도 32,780억원으로 농업 전체(200,840억원)의 16%를 초과하고 있으며 이중 양액 재배 면적은 2002년 기준 780ha로서 1990년에 비해 무려 280배 이상 증가하였음. 양액 재배 면적의 증가에 따라 폐액에 의한 환경 오염 방지와 양액 이용 효율 극대화를 위해서는 친환경적 순환식 양액재배시스템으로의 전환은 필연적이다.

수질뿐만 아니라, 농업으로 인한 토양의 오염도 측정 또한 선택적 혹은 비선택적으로 반응하는 고분자 막 센서를 이용하여 충분히 가능한 기술이며 이는 인간의 삶과 직결되는 환경의 문제로서 농업의 분야에서 고분자 막 센서의 개발은 필수적이다.

세계적으로 양분의 유출에 의한 환경 오염은 엄격히 규제될 전망(예로서 네덜란드에서는 NO_3^- 의 최대허용량을 25mg/l 로 제약할 예정임)이므로 양분의

유실을 막을 수 있는 환경친화적인 폐쇄순환식 양액관리시스템 개발은 세계적 추세이다.

개발하고자 하는 실시간 양수분 흡수 추적에 의한 순환식 자동 배액관리시스템 순환식 양액재배에 직접적으로 이용될 수 있을 뿐 아니라 작물생육 모델링, 영양 장애 진단 등의 연구나 자동 수질 분석 장치 등에 폭넓게 응용될 수 있어 국내외적으로 파급 효과가 클 것으로 기대된다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 순환식 배액관리시스템 설계

1. 순환식 양액시스템의 특성 및 문제점 분석

양액재배 현황 및 관리방법의 조사는 문헌 및 농가 현장조사를 통하여 수행하였으며, 특히 전남 화순 및 영광의 과채류 양액재배단지를 집중적으로 조사 분석하였다. 주요 조사내용은 현재 양액시스템과 양액혼합방법, 양액 급액방법 등을 조사하였다. 양액시스템은 순환식 및 비순환식 공급 방법, 양액혼합방법은 직접주입 방식, 혼합후 공급방식 및 연속혼합 공급방식으로 나누어 조사하여 각 방법별 문제점을 조사하였으며, 양액공급방법은 타이머 제어, 일사제어 및 중량제어의 방법 등을 조사 하였다.

가. 양액재배 현황 및 관리방법 분석

우리나라의 양액재배 면적은 작업의 편의성과 생산성의 증대, 품질의 고급화 등의 이유로 2000년 700ha에서 2004년 847ha로 약 21% 증가하였다. 특히 채소작물을 위주로 재배가 이루어지고 있으면 작물별로는 토마토가 253ha를 가장 많이 재배되고 있고 화훼류인 장미가 173ha의 면적을 차지하고 있다.

표 3-1. 전국 연도별 양액재배 현황

| 구분 | '00 | '01 | '02 | '03 | '04 |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 면적(ha) | 700 | 736 | 780 | 811 | 847 |
| 농가수(호) | 1,944 | 2,008 | 2,068 | 2,121 | 2,176 |

※ 참조 : 2004년 농촌진흥청

표 3-2. 분야별 양액재배 현황('04)

| 구분 | 총계 | 채소류 | | | | | 화훼류 | | | |
|--------|-------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|
| | | 계 | 토마토 | 단고추 | 고추 | 기타 | 계 | 장미 | 국화 | 기타 |
| 면적(ha) | 847 | 608 | 253 | 76 | 40 | 239 | 239 | 173 | 13 | 53 |
| 농가수(호) | 2,176 | 1,529 | 694 | 127 | 134 | 574 | 647 | 394 | 39 | 214 |

※ 참조 : 2004년 농촌진흥청

그러나 이러한 양액재배중 순환식으로 재배 되고 있는 것은 32.6%에 불과한 상태이다. 특히나 순환식의 대부분은 장미, 국화등 화훼작물을 위주로 추진되고 있으며, 양액재배면적의 대부분을 차지하고 있는 차지하고 있는 채소작물에서는 대부분 비순환식 양액재배 시스템을 이용 하고 있는 상태이다.

표 3-3. 전국 양액시설 유형별 현황('04)

| 구분 | 계 | 순환식 | 비순환식 |
|--------|-------|------|------|
| 면적(ha) | 847 | 277 | 570 |
| 비율(%) | 100.0 | 32.6 | 67.4 |

※ 참조 : 2004년 농촌진흥청

양액혼합(조성) 시스템은 대부분의 농가들이 혼합후 공급 방식과 연속 혼합 후 주입방식을 적용 하고 있다. 아직 국내에서 M사의 제품이나 자체 제작된 혼합후 공급 방식이 많이 사용되고 있는데 이유는 양액조성이나 pH관리가 비교적 용이하고 연속혼합공급 방식에 비하여 기술적인 용이성이 있기 때문이라 판단된다. 그러나 이러한 혼합후 공급 방식은 기본적으로 시설규모(양액공급 통)가 커지고, 1회 공급 시간이 20~30분으로 현재 농가들이 구별별 관리를 하는 경우, 다음 관수 시간이 지연 되는 문제점이 있다. 따라서 최근 들어 연속 혼합후 주입방식의 국내 양액기가(D사) 생산되면서 그 면적이 늘어가고 있는 추세이다. 연속혼합 주입 방식인 네덜란드 P사의 제품을 사용하는 경우도 있으나 2천만원 이상의 고가의 장비로 국내 양액기에 비하여 2배 이상으로 구입해야하는 부담이 있다.

표 3-4. 양액혼합 방법별 재배 현황

| 구분 | 계 | 직접 투입방식 | 혼합 후 공급방식 | 연속혼합 주입 방식 |
|--------|-----|---------|-----------|------------|
| 농가수(호) | 40 | 2 | 21 | 17 |
| 비율(%) | 100 | 5 | 52 | 43 |

※ 전남지역 자체 조사

양액공급 방식에 있어서도 대부분의 농가들은 타이머 제어 방식을 활용하고 있다. 중량비례의 경우 아직 까지 기술적 적립이 미흡할 뿐 아니라, 시설 설치에도 문제가 있기 때문이며, 일사비례제어의 경우에도 아직까지는 안정적인 기술이 마련되지 않은 상태이다. 특히 농가에서 일사비례제어가 어려운 이유로는 현재 농가들의 시설 규모상 재배 구역을 나누어 공급하는 데, 기존의 혼합후 공급 방식으로는 1회 양액조성의 시간이 20~30분 정도가 소요되어 다음 관수 타임이 지연될 수 있기 때문이기도 한다. 또한 급액량의 설정에도 계절별, 생육단계별로 급액량을 조정하여 주어야 하나 이러한 관리기술이 농가현장에서 접목될 정도로 안정적인 기술이 확립되어 있지 않은 상태이다.

표 3-5. 양액공급 방법별 재배 현황

| 구 분 | 계 | 타이머 | 일사비례 | 중량제어 |
|--------|-----|------|------|------|
| 농가수(호) | 40 | 39 | 1 | 0 |
| 비율(%) | 100 | 97.5 | 2.5 | 0 |

※ 전남지역 자체 조사

나. 기존 순환식 양액시스템의 특성 및 문제점 분석

1) 순환식 양액재배에 따른 양액조성 변화

현재 순환식으로 양액재배를 하는 경우, 여러 가지 문제점 중의 하나는 순환식재배에 의한 병해 발생의 우려이다. 이것은 시설 과채류에서 문제가 되며, 청고병, 시들음병 등에 의한 피해의 위험성이 일반 비순환식 재배에 비하여 매우 높다 할 수 있다. 그러나 이러한 문제는 모래여과기, 자외선살균 등, 양액소독에 대한 기술개발이 전반적으로 이루어짐으로써 해결할 수 할 수 있는 부분으로 판단된다. 그러나 순환식 양액재배에서 가장 큰 문제로 지적되는 것은 재배기간이 경과함에 따라서 이온 성분의 불균형이 발생하는 것이다. 이러한 문제를 해결하기 위하여, 여러 부분에서 연구 되고 있으나, 실제 근원적인 해결 방법은 현재의 EC에 의한 농도 제어에서 각각의 이온에 의한 이온제어 방식으로 전환되어야 만 한다.

그림 3-1 에서와 같이 순환식 양액 처리후 15일 간의 양액내 이온의 성분농도 변화를 조사한 결과, $\text{NO}_3\text{-N}$ 와 Ca 의 이온의 경우 초기 성분 농도에 비하여 생육기간이 지나면서 점차 증가하는 경향이였고, K와 Mg, $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 경우에는 반대로 경과 일수에 따라서 감소되는 추세를 보였다.

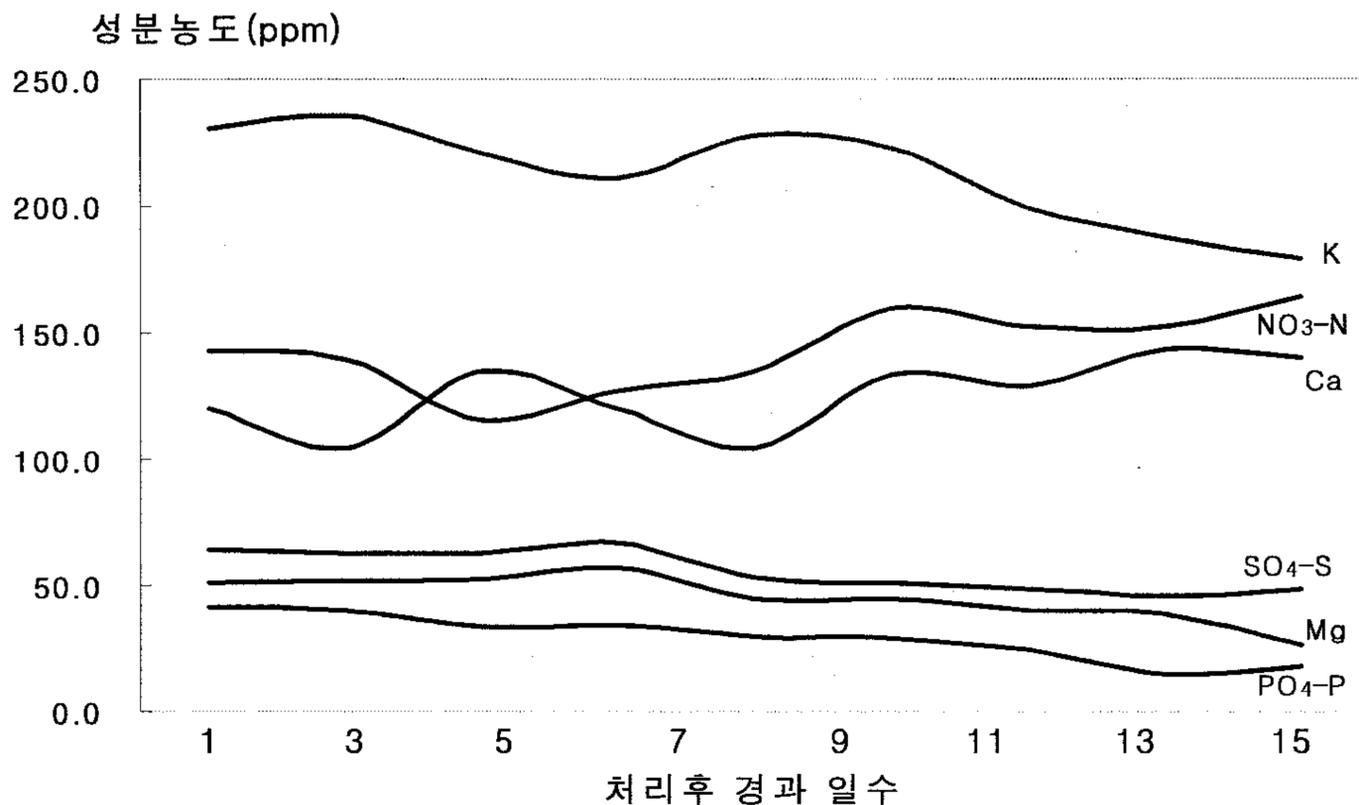


그림 3-1. 순환식 양액 처리후 경과 일수에 따른 이온 성분농도의 변화

또한 그림 3-2 에서와 같이 이온의 성분 비율에서도 Ca의 경우 초기 총 성분량의 20% 수준 이였으나, 생육이 진전됨에 따라서 증가하여 15일 후에는 약 25% 수준에 도달하였다. $\text{NO}_3\text{-N}$ 도 초기 22% 수준에서 15일 후에는 총 성분량의 28% 수준으로 증가하였다. 특히 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 증가는 양액의 pH 조정을 위한 질산의 이용으로도 증가한 것으로 판단된다. 반대로 K와 $\text{PO}_4\text{-P}$, Mg의 경우에는 초기에 각각 35%, 6%, 8% 수준 이였으나 점차 감소하여 31%, 3%, 5% 수준이 되었다. 상대적으로 $\text{SO}_4\text{-S}$ 의 경우 생육기간 내에 비교적 일정한 수준의 이온 농도를 보였다.

이처럼 순환식 재배에 따른 양액 내 이온성분의 변화는 기간이 증가 할수록 초기의 성분 목표 값에서 차이가 커지는 것을 알 수 있으며, 재배기간이 길어 질수록 작물의 생육에도 영향을 주리라 판단된다.

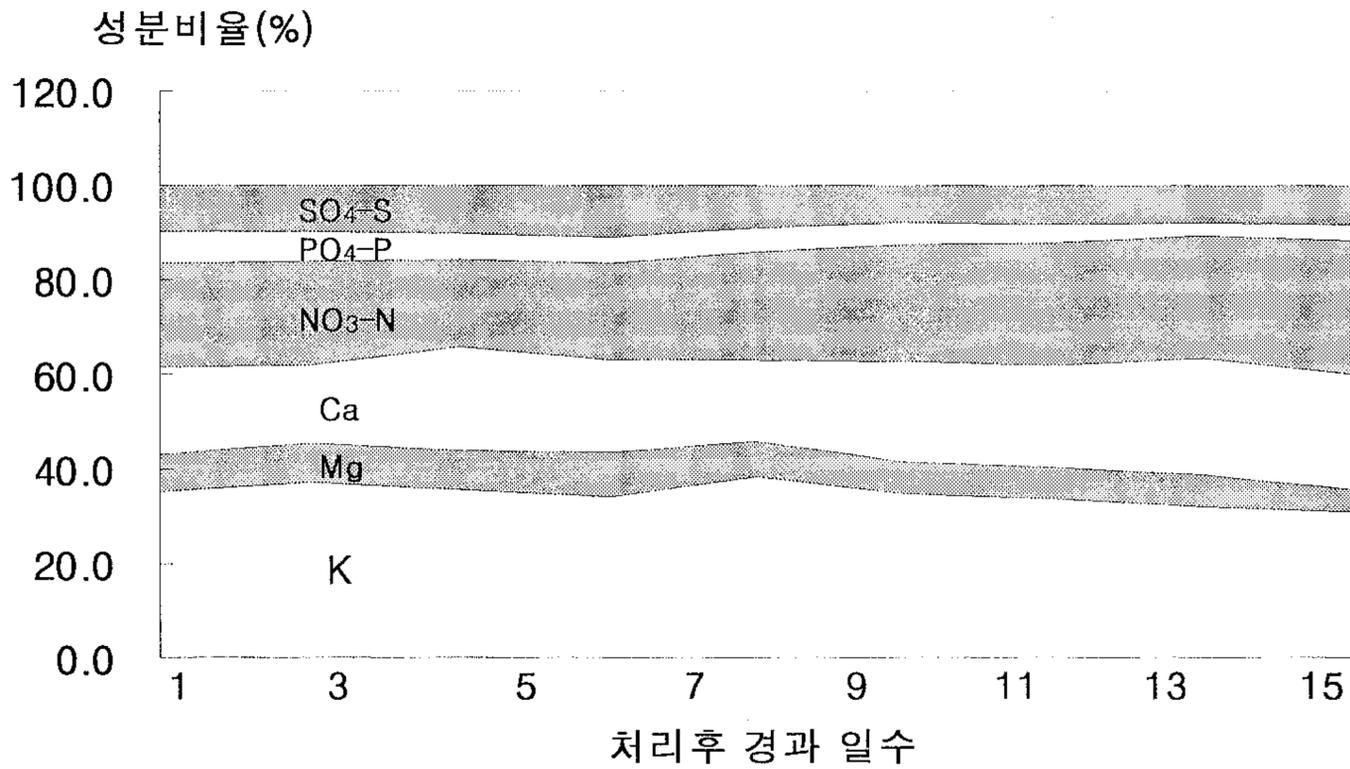


그림 3-2. 순환식 양액 처리후 경과 일수에 따른 이온 성분농도 비율의 변화

2) 타이머, 일사비례 제어에서 급액량 설정 방법 및 문제점

타이머에 의한 양액의 공급관리는 현재 농가들이 가장 선호하는 방법이며, 가장 간단한 방법이기도 하지만 기온 및 배지의 특성을 고려한 급액이 곤란하고 재배 기간 중의 날씨에 따라 급액량의 과부족 현상이 나타나기 쉽다. 특히 일사량이 낮은 경우에는 재배자가 임의적으로 급액시간을 조정해야 하는 불편함이 있다. 이러한 타이머에 의한 보완점으로 식물체의 수분 흡수율과 직접적인 상관 관계를 가지고 있는(그림 3-3) 일사량에 의한 급액 횟수를 조정하는 방법이 연구되고 있으며 부분적으로는 농가 현장에 사용되고 있는 상태이다. 그러나 이러한 일사제어도 사용상에 몇 가지 문제점을 가지고 있다.

먼저 첫째 공급시간의 지연이다. 일반적으로 배지의 수분 상태는 아침에 가장 낮은 수분 상태를 유지 한다(그림 3-4). 만일 누적일사량의 급액시점을 250Wh/m^2 로 기준으로 할 경우 평균적으로 여름철에는 오전 8:00, 겨울철에는 11:20에 급액이 이루어지게 된다. 따라서 식물체가 본격적으로 수분을 흡수하기 시작하기 위한 시점에서 가장 낮은 상태의 배지 수분 상태를 유지하게 된다.

또 다른 문제점의 하나로는 일몰전의 급액 공급이다. 현재 작물 재배중 단수

의 시기는 야간의 배지내 수분 상태를 결정하는 요인으로, 일몰전 급액이 이루어지게 되면 작물의 수분 흡수율이 떨어진 상태에 있기 때문에 배지의 과습 상태를 초래 하게 된다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해서는 일사량의 누적 시간을 임의로 조정 할 필요가 있다.

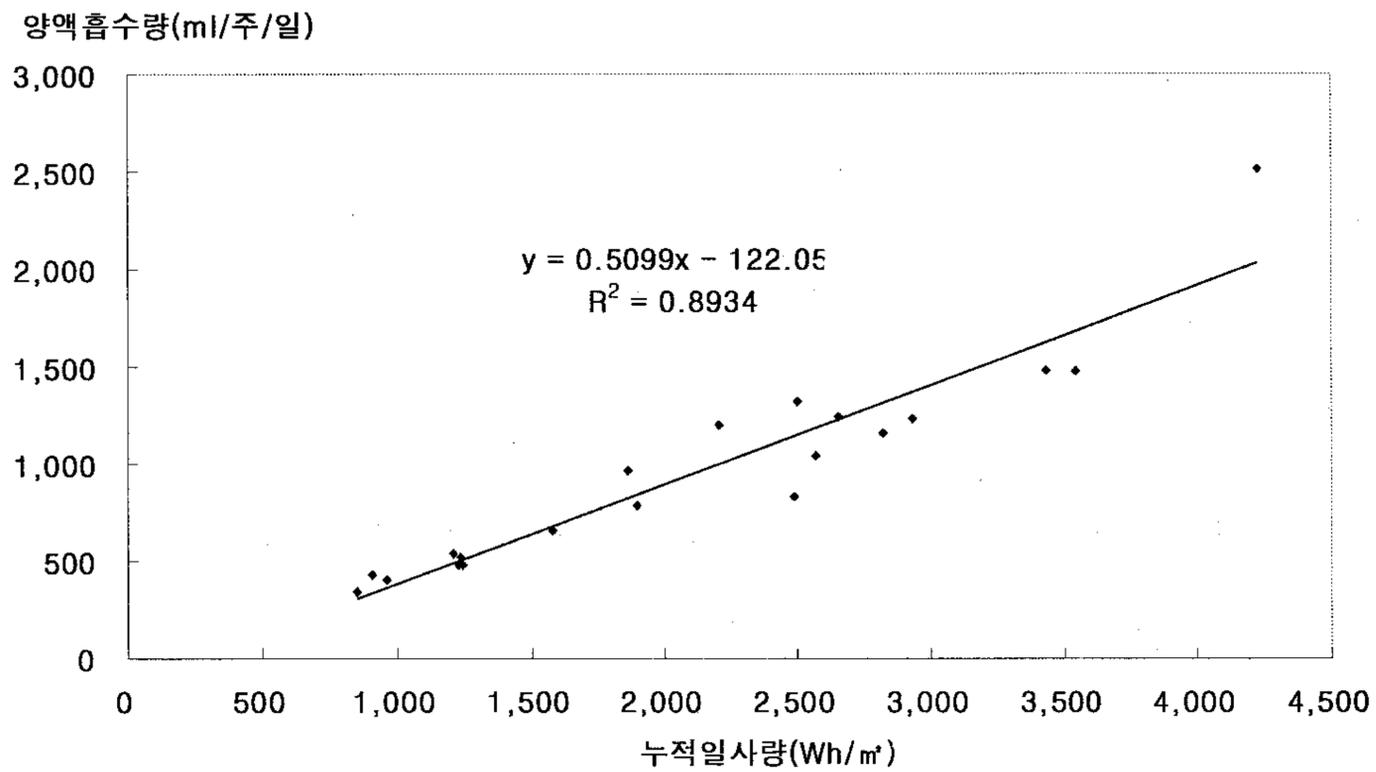


그림 3-3. 누적일사량에 따른 토마토 양액 흡수량의 변화

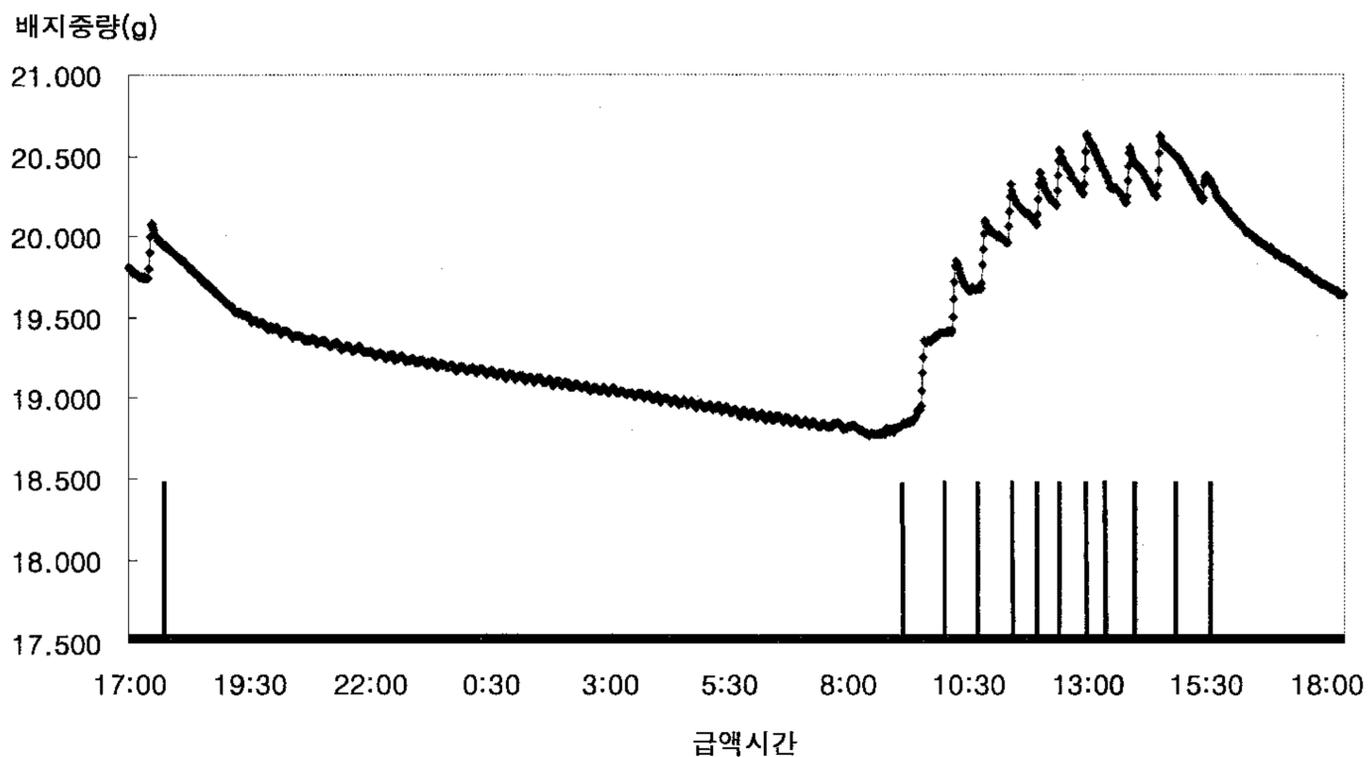


그림 3-4. 일사량에 따른 모터 급액시간과 배지중량 변화(2005. 3. 5)

또한 기존 타이머에 일사비례제어 등 양액관리의 문제점 중의 하나는 급액량의 설정이다. 급액량의 설정에 관한 연구는 기존 연구에서도 많이 진행되어 왔지만 실제 현장에 적용되기 어려운 것은 실제 재배농가의 관리방법과 시설 환경, 작물의 상태와 생육단계, 또한 사용하는 배지의 상태에 따라서 상당한 차이를 보이고 있다. 따라서 이러한 문제를 극복하기 위해서는 재배자 스스로 재배환경과 작물의 상태에 맞게 급액량을 설정하는 방법이 타당하리라 판단되며 양액시스템의 개발도 이러한 문제점을 해결하는 방향으로 개발되어야 할 것으로 보인다.

3) 혼합 후 공급방식에 의한 급액 시간의 지연

현재 농가들이 선호하는 양액재배 방식 중의 하나는 양액 혼합 후 타이머에 의한 구역별 공급 방식이다. 이러한 혼합 후 공급 방식은 연속혼합 주입 방식에 비하여 양액기의 가격이 상대적으로 저렴할 뿐 아니라, 기기의 오작동이나 양액조성이 상대적으로 안정적인 경향이 있다. 그러나 혼합후 구역별 공급 방식은 1회 양액을 공급하기 위한 준비 시간 과 공급시간을 합하여 20~30분이 소요되어 다음 관수 시간이 지연되는 경가 많다. 따라서 타이머에 의한 양액 공급은 비교적 용이하나, 일사비례제어에 의한 양액 공급은 공급시간의 지체로 정상적인 양액 공급이 불가능하다.

2. 최종 개발 시스템 설계

개발하고자 하는 순환식 배액관리시스템은 양액 재배에 있어 완전 폐쇄순환(closed recycling) 시스템에의 범용적 적용을 궁극적 목표로 하고 있다. 일반적으로 재배 작물의 종류, 재배 환경, 생육단계에 따라 양액의 조성과 작물의 이온 흡수율은 다르지만 양액 조제기술의 발달로 현재 비교적 적절한 양액 조성이 이루어지고 있다고 볼 수 있다. 따라서 순환식 양액 재배시스템에서의 배액 내 이온농도의 변이는 작물이나 재배 환경에 따라 크지 않을 것으로 추정된다. 다만, 널리 공인된 양액 조제법이라 하더라도 재배환경에 따라 배액 내 이온성분은 달라질 수 있으므로 배액 최적관리기술은 반드시 필요하다. 따라서

본 연구에서는 대표적 시설원에 재배 작물인 토마토의 양액 재배를 대상으로 순환식 자동 배액관리시스템을 개발하고 그 성능을 현장 적용 실험을 통하여 평가하였다. 배액내 실시간 측정 대상 이온은 양액내 다량원소인 K^+ , Ca^{+2} , S^{-2} , NO_3^- 등이며, 배액을 이용한 양액조성제어도 이 다량원소를 중심으로 이루어지도록 설계되었다. 그림 3-5는 개발된 순환식 배액관리시스템의 개략도이다.

표 3-6. 개발 software(프로그램)의 주요기능

| 구 분 | 주 요 기 능 |
|-----------------|---|
| 양액 이온성분 제어 프로그램 | <ul style="list-style-type: none"> · 이온성분 및 배액량 측정에 의한 혼입 이용 배액량 설정 · 원수 및 농축양액 추가량 설정 · 양액공급시 실시간으로 양액조성이 가능 · 양액기(컨트롤)내 양액 조성 프로그램 기능 탑재 |
| 양액공급 제어 프로그램 | <ul style="list-style-type: none"> · 연속혼합방식에 의한 실시간 양액 공급 · 타이머에 의한 강제 급액 설정 가능 · 누적일사 적용 시간 설정 가능 · 일사비례제어시 Feed Back 방식에 의한 자체적 적정 공급량 설정 |

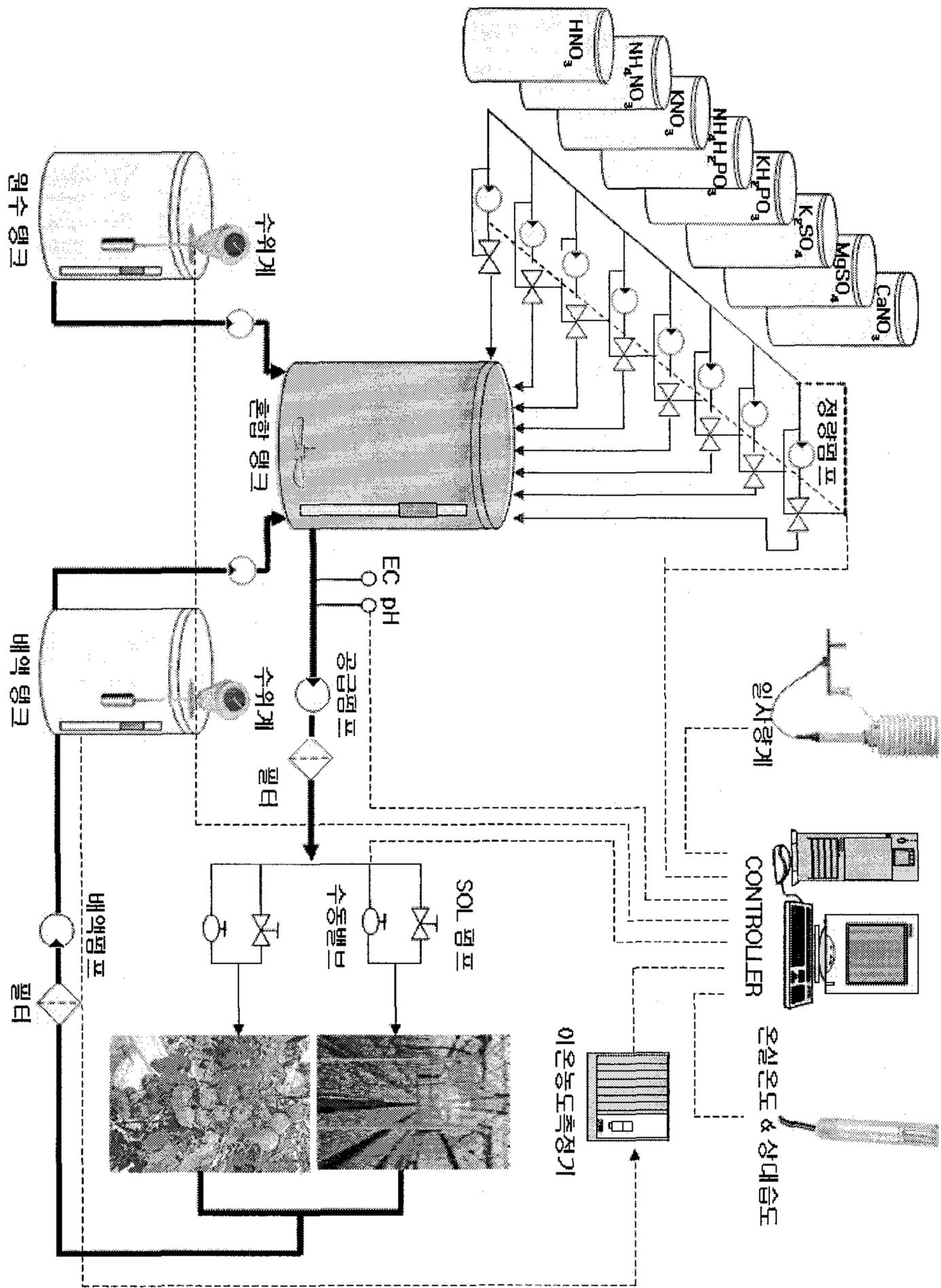


그림 3-5. 개발된 순환식 배액관리시스템의 개략도

본 시스템의 주요장치는 배액을 이용한 양액조제장치, 양액공급장치, 이온농도 자동측정장치 그리고 배액과 양액관리를 위한 제어장치 등으로 구성되었으며, 제어장치는 계측과 공정제어를 위한 제어부, 센서 및 작동기 인터페이싱부로 구성되었다. 제어부에는 PC를 이용한 양액관리의 공정 제어와 환경 모니터링을 수행하는 전자동 양액관리 프로그램이 개발·탑재되었다. 제어부는 전용 계측 및 제어기(CR1000)를 사용하였으며, 프로그램의 개발과 공정 모니터링을 위해 PC와 연동하여 구성하였다. 또한 제어기와 작동기간의 인터페이싱부 탑재와 수동 제어모드가 가능하도록 하는 배전반을 별도로 구성하였다. 실시간 배액내 다량원소의 이온농도측정을 위한 장치는 선택성이온전극을 이용한 전위차법을 이용하였으며, K^+ , Ca^{+2} , S^{-2} , NO_3^- 등의 농도 측정을 목표로 설계되었다. 무엇보다도 본 시스템은 실용화에 궁극적인 목적이 있으므로 최대한 단순구조로 구성되어 수리·보수가 용이한 단순구조를 갖고, 사용이 용이하며, 요구되는 측정 정밀도 내에서 최대한 경제성 있는 시스템이 되도록 설계하였다.

이상과 같은 설계방향을 고려하여 본 연구에서는 다음과 같은 특징과 주요 기능을 갖는 실시간 양수분 흡수추적에 의한 순환식 자동 배액관리 시스템을 개발하고자 하였다.

- 측정이온: 다량원소 K^+ , Ca^{+2} , S^{-2} , NO_3^-
- 배액을 이용한 순환식 양액 조제장치 개발
 - 농도 제어 이온은 다량원소를 기준으로 하며, 경제성, 내구성 및 적응성을 높일 수 있는 이온 조성비 제어장치 개발
 - 정량의 배액과 농축양액 토출이 가능한 정량펌프 선정 및 교반장치 구성
 - 적정 방울토마토 재배 양액의 산도인 pH 6.5~6.7 범위의 양액 산도 제어장치 구성
- 순환식 양액 공급장치 개발
 - 배액 공급장치와 농축양액 공급장치 개발
 - 정량펌프를 이용한 양액 공급장치 구성

- 배액살균장치 구성
- 순환 배액의 최적 관리기술 개발
 - 폐쇄형 양액재배를 위한 배액 혼입 양액의 이온농도 제어 알고리즘 개발
 - 일사비례제어와 timer 제어방식을 이용한 순환식 양액공급 알고리즘 개발
 - 타작물에의 이식성을 높이는 구조의 생육단계와 성장환경에 따른 양액조제 지식베이스 구축
- 양액 조제 및 공급 제어기 개발
 - 배액 이온농도 자동측정장치와 컨트롤러 인터페이싱
 - 생육환경 고려 요소: 온도, 일사량, 양액의 EC와 pH
 - PC based controller 개발
 - 배액 이온농도측정장치 모니터링 프로그램 링크
 - 순환식 배액관리 자동화 프로그램 링크
- 순환식 배액관리 자동화 프로그램 개발
 - 공정 모니터링 기능
 - 주기적인 제반 데이터 자동 백업 기능
 - 배액 농도 및 농축양액 배합 비율 현황 및 변화 추이 기록 기능
- 양액 이온농도 측정 센서 개발
 - PVC 고분자 막에 각종 전기 활성 물질을 도핑한 기능성 막을 이온 전극의 감응 소자로 사용 (K^+ , NO_3^- , Ca^{2+} 의 이온)
 - 기준 전극을 포함하여 총 6개의 어레이 센서 개발
 - 센서 내부의 전해 용액에 대한 선정과 도선의 개발
 - 고분자 막의 임피던스가 높기 때문에 완충회로를 구성하여 전압계에 입력되는 신호의 임피던스를 낮춰서 A/D 변환기를 통해 입력
 - 필터링을 통한 신호의 잡음 제거
 - 분석대상 이온과 반응하지 않고 전극전위에 영향을 일으키지 않는 염류를 이온강도 조절용 완충액으로서 개발

제 2 절 배액을 이용한 양액 조제장치 개발

1. 배액을 이용한 양액 조제장치의 개요

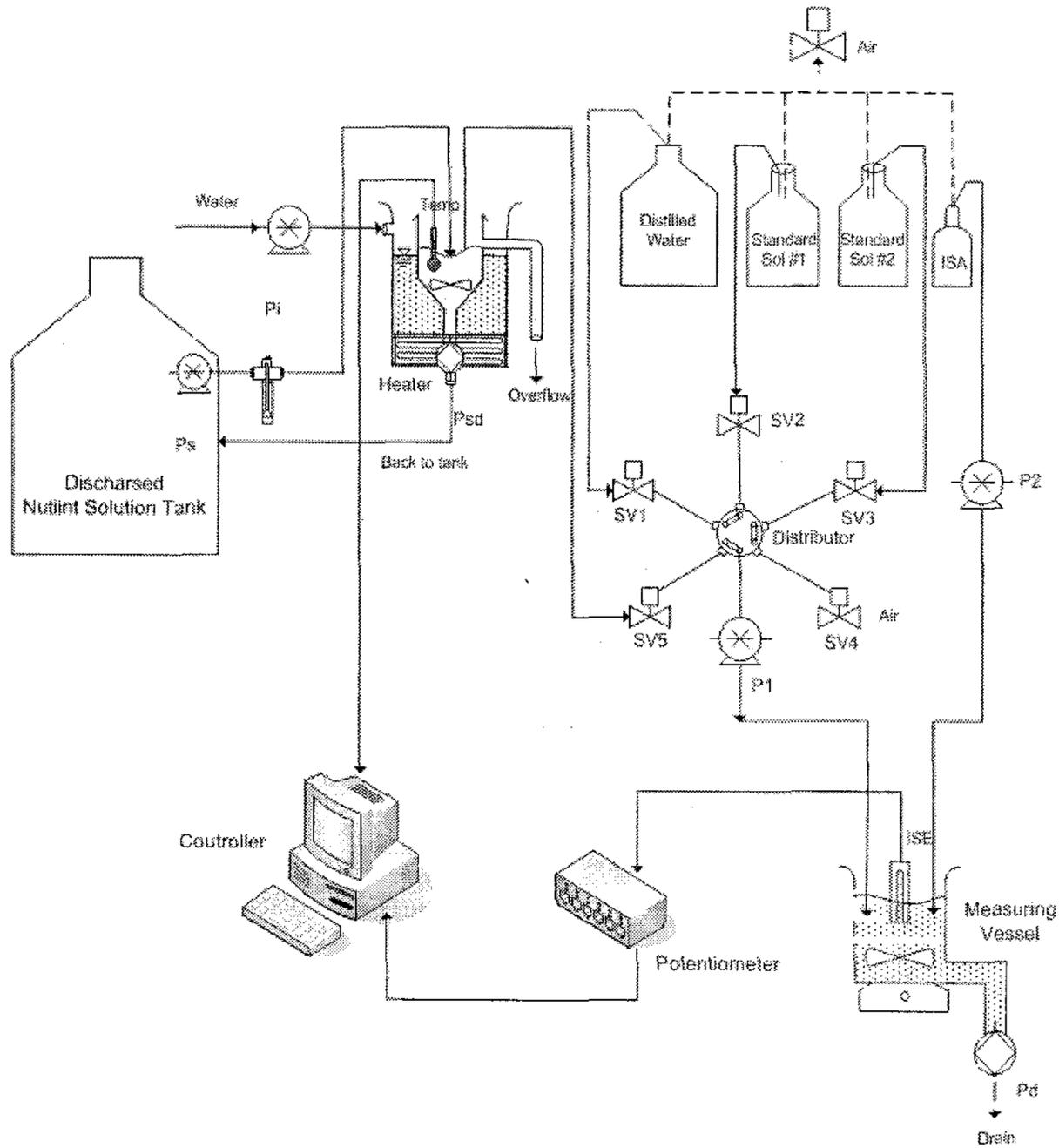
본 연구에서 개발하고자 한 시스템의 핵심적인 목표는 실시간으로 배액내 다량이온의 농도를 측정하여 새로운 적정양액의 조성에 배액을 재사용하는 순환식 양액재배시스템을 개발하는데 있다. 이러한 시스템의 구성에는 실시간 배액이온농도 측정장치, 제어기, 양액조제장치 그리고 양액공급장치 등이 필요하다. 특히 제어기는 최적의 양액 조제와 공급 제어에 필요한 프로그램이 탑재되어야 하며 재배환경과 작물의 종류 및 생육상태에 따라 정밀하고도 유연하게 적용될 수 있도록 PC 기반 전용 제어기를 사용하였다.

2. 실시간 배액 이온농도 측정장치

본 측정장치의 주요부는 배액 샘플링장치, 교반장치, 자동 전극 세척장치, 표준용액 및 ISA 자동 관리장치, 배액 공급장치, 등의 주요 공정 자동화 장치와 계측과 공정제어를 위한 전위차계와 제어부, 센서 및 작동기(actuators) 인터페이스부로 구성되어 있다.

제어부로는 데스크탑 PC를 이용하며, 센서와 작동기의 인터페이스는 최소한의 port를 사용하여 compact한 구조와 기능을 갖도록 설계되었다. 측정하고자 하는 이온의 수가 4개 이므로 4개의 독립적인 장치가 병렬적으로 필요하다. 그러나 각 채널의 공정은 동일하므로 각 공정은 하나의 제어신호로 하나의 작동기에 의해서 수행되도록 하여 최대한 시스템이 단순화될 수 있도록 설계되었다.

그림 3-6은 사용된 실시간 배액이온농도 측정장치의 전체 구성도를 나타내고 있다. 이 구성도는 1개 이온에 대한 one channel을 나타낸 것이고, 전체 4개 이온(K^+ , Ca^{+2} , S^{-2} , NO_3^-)에 대한 것은 이 구성의 작동기가 병렬적으로 연결되도록 구성하였다. 4가지 이온의 농도 측정은 그 측정방법이 동일하여 각 공정이 같은 작동기와 원리로 동작한다. 본 장치는 이온농도와 pH, EC 등을 측정할 수 있는 전위차계 1개, PC를 이용한 컨트롤러 1개, 배액 채취장치 1개,



SV1 : solenoid valve for distilled water

SV2 : solenoid valve for standard solution #1

SV3 : solenoid valve for standard solution #2

SV5 : solenoid valve for discharged nutrient solution

SV4 : solenoid valve for air Pi : intake pump

P1 : tubing pump #1 P2 : tubing pump #2

Ps : sampling pump Psd : discharging pump of sampled solution

Pd : discharging pump of measured solution

그림 3-6. 실시간 배액이온농도 측정장치의 구성도

튜브펌프 2개, 직류 다이어프램 펌프 6개, 각 이온에 필요한 표준용액과 ISA, 증류수, 각 이온에 필요한 배분기와 교반기로 전체 시스템이 구성되어있다.

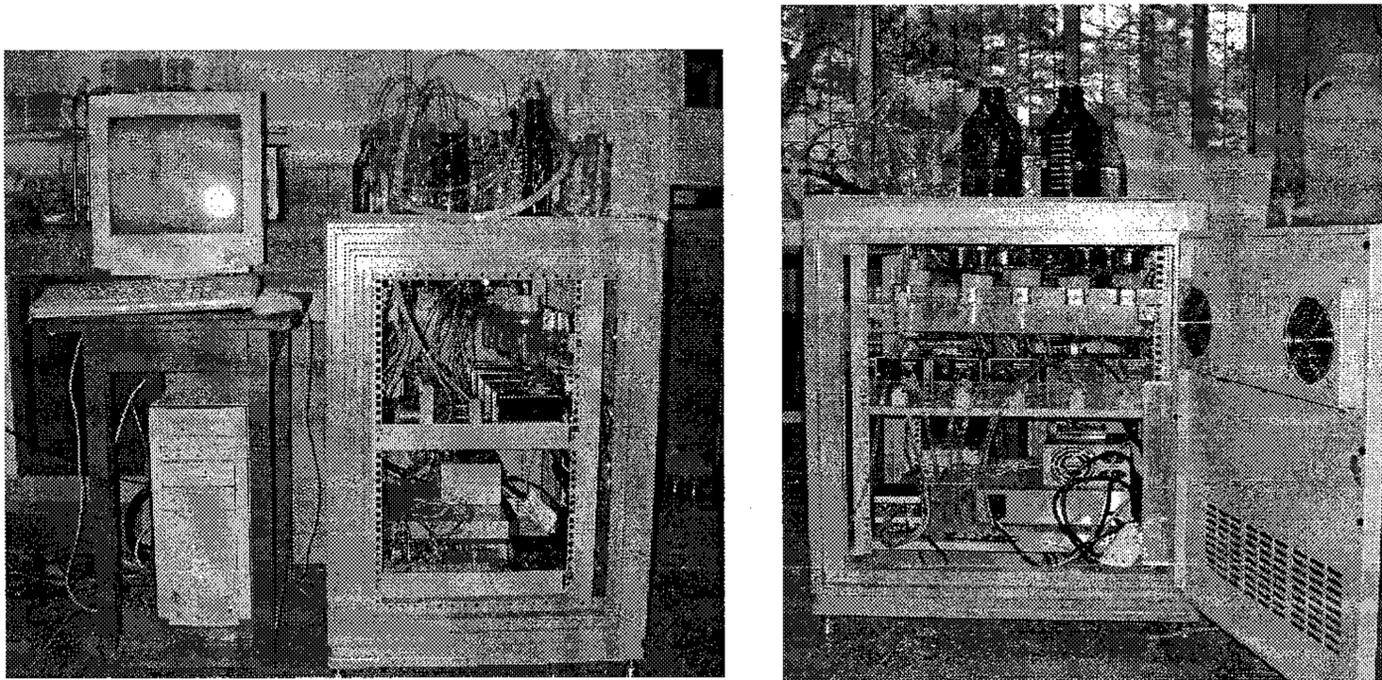


그림 3-7. 실시간 배액이온농도 측정장치의 정면도와 측면도

본 장치에서 튜빙펌프는 2개가 사용되었는데 1개는 배분기에 의해 토출통로가 결정되는 표준용액 2가지와 증류수, 배액을 토출하는 기능을 하며, 또 하나의 튜빙펌프는 ISA만을 토출하는 기능을 담당한다. 배분기에 연결되어 다양한 시료 토출에 사용된 튜브의 직경은 2.06 mm(flow rate: 2.2~220 ml/min) 이며, ISA에 대한 튜브의 내경은 0.89 mm(flow rate: 0.44~44 ml/min) 이다.

배분기는 공정에 따라 필요한 표준용액(2가지)이나 증류수 및 배액을 토출하는 기능을 담당한다. 따라서 배분기는 4개의 통로를 제어기의 신호에 따라 순차적으로 결정해주게 되며, 이 통로의 결정은 솔레노이드밸브에 의해 수행된다. 사용된 솔레노이드밸브의 전체적인 크기는 58 Height x 35 Diameter(mm) 이다. 배분기는 솔레노이드밸브와 fitting으로 구성되었다.

배액채취에 이용되는 튜빙 펌프는 4개 채널의 카트리지가 장착되어 4가지 튜브가 연결되며 각각 튜브가 각 이온에 대한 시료를 토출하게 된다. 이때 중요한 것은 각 채널마다 동일한 시료가 토출되어야한다는 점인데, 토출량은 카

트리지의 텐션에 의해 결정되므로 장착 전에 미리 각 카트리지의 텐션을 조정해 동일한 양이 토출될 수 있도록 조정하였다.

본 장치는 초기에 설정값을 변경하지 않는 한 설정값에 의해 전자동으로 이온농도 계측이 수행된다. 모든 공정의 작동은 작동시간을 기준으로 동작하며, 각 공정에 필요한 시간은 미리 각 요소의 성능평가 결과에 의해 결정되었다.

배액채취장치와 각 반응용기에는 교반기를 설치하여 측정의 안정화와 시료 교체시 세척 효과를 기하였으며, 직류 12V로 구동되는 배출펌프(다이어프럼 펌프)를 부착하여 측정 용액이나 세척 증류수, 보관액 등의 drain 기능을 담당하도록 되어있다.

3. 제어기

제어기로 사용된 datalogger는 Campbell Scientific Inc. 의 CR1000 이 사용되었으며, 계측과 제어가 가능하다. CR1000의 프로세서는 16-bit A/D Converter 를 내장하고 있으며, 측정속도는 100Hz 로서 아날로그 입력채널로는 16개의 SE 채널, 8개의 Diff 채널을 갖고 있다. 동작온도는 -25 ~ 50°C 또는 -55 ~ 85°C(선택사항) 이며, 입력전압범위 : $\pm 5,000\text{mV}$ 이다. 또한, 펄스신호 입력은 2개 채널이 가능하고, 여기전압 공급채널은 3개, 콘트롤 포트(제어기능)는 8개를 각각 보유하고 있다. 전력소모량은 100Hz 측정에서 최대 27.6mA이며, 통신방법으로는 직접연결, CDMA, Ethernet, 전화선, 전용선, RF 무전기, bluetooth, 위성이 가능하다. 주요 특징으로는 RS232 포트 기본 내장형을 갖고 있어, RS232 센서 연결가능하고 대용량 메모리(2M), 완전 밀폐형 및 분리형 보드, 강력한 내구성 그리고 무선 센서/데이터로거 네트워킹을 들 수 있다. 이외의 CR1000 특징을 정리하면 다음과 같다.

- 2~4 Mbytes standard memory
- 16-bit H8S Hitachi Microcontroller with 32-bit internal CPU architecture
- Temperature compensated real-time clock
- Background system calibration for accurate measurements over time and temperature changes
- Single DAC used for excitation and measurements to give ratiometric

measurements

- Gas Discharge Tube (GDT) protected inputs
- Data values stored in tables with a time stamp and record number
- Battery-backed SRAM memory and clock ensuring data, programs, and accurate time are maintained while the CR1000 is disconnected from its main power source

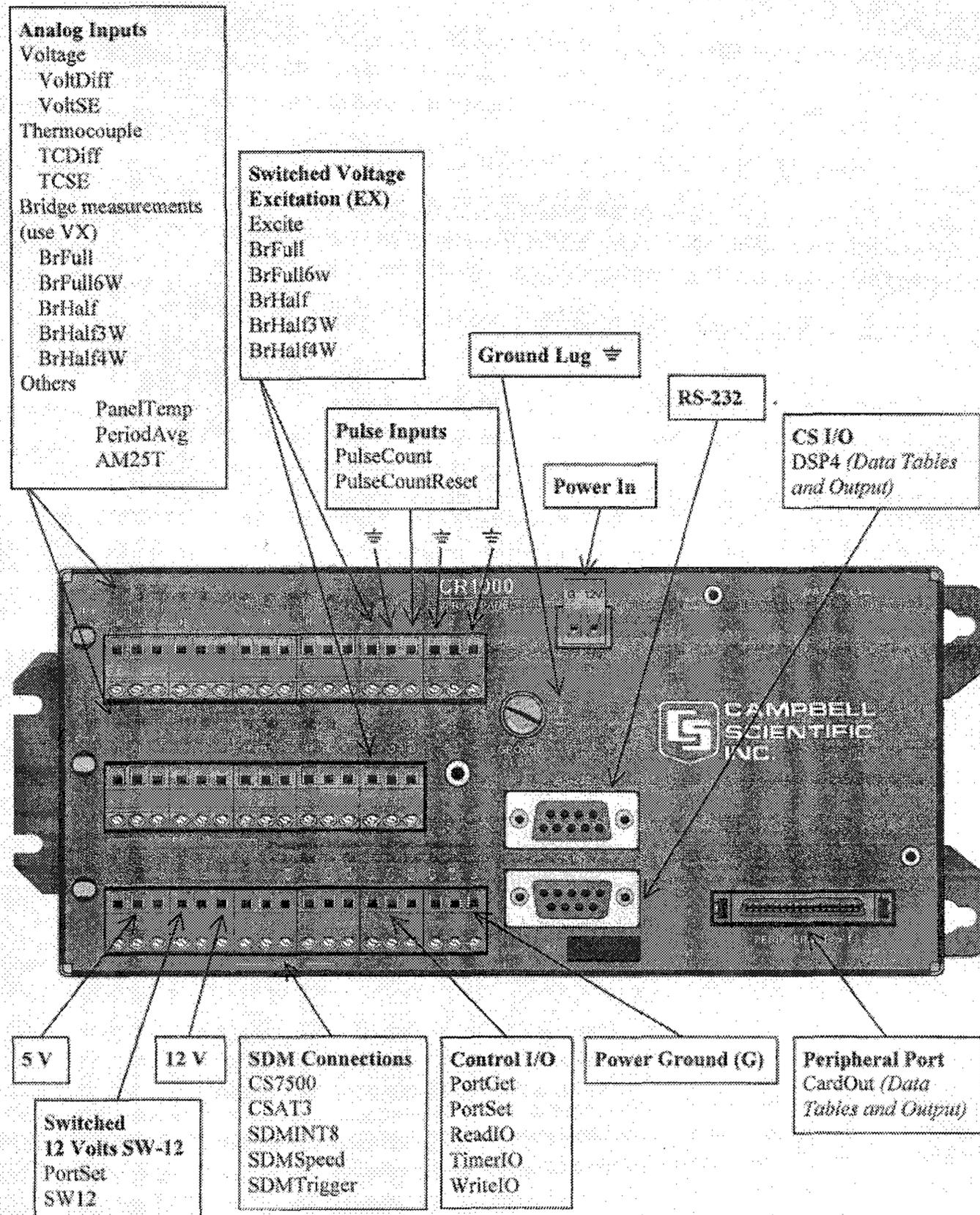


그림 3-8. 제어기 (CR-1000)의 주요 구조

4. 양액 pH 제어 장치

일반적으로 양액의 pH는 5.5~7.0의 범위라면 생육에 큰 영향이 없는 것으로 알려져 있다. 양액의 pH가 낮을 때에는 음이온의 흡수가 좋고, 반대로 pH가 높을 때에는 양이온의 흡수가 좋은데, 다량이온의 흡수에는 pH 6이 가장 적합하고, Fe, Cu, Mn, Zn과 같은 미량 원소에는 pH 5~6, Mo에는 pH 6.5~7이 가장 적합하다. 본 연구에서 실증실험 대상으로 하고 있는 토마토의 경우(양액 . 일본 원시 처방액 4수염 사용) 박과식물에 비해 pH가 높아지기 쉬운데 그 이유는 양이온인 Ca이나 Mg보다도 음이온인 NO₃ 이나 인산을 K와 함께 많이 흡수하기 때문이다.

양액 조성에 지하수를 사용하는 경우에는 pH를 적정하게 맞추기 위해 미리 pH 교정에 필요한 황산량의 완충곡선을 파악할 필요가 있다. 이는 황산이 pH를 낮추는 기능을 하지만 더불어 양액의 흡수를 느리게 하기 때문이다. 본 연구에서는 pH 제어를 위한 별도의 하드웨어는 구성하지 않았으며, 양액 조성시에 양액 이온조성 알고리즘에서 질소원으로 질산(HNO₃)를 사용하여, 농축액통과 같은 용량의 질산통으로부터 pH가 목표치인 6.5 이하일 때 목표치에 도달하도록 조절되게 하였다. 여기에 필요한 하드웨어 및 소프트웨어는 농축액의 경우에서 설명한 바와 같이 동일하게 적용되었다.

제 3 절 순환식 배액 혼입 양액 공급장치 개발

1. 공급시스템 구성

공급시스템은 양액조성을 위한 배액, 용수, 농축양액 공급장치, 양액을 작물에 공급하는 양액공급장치, 배액살균장치로 이루어져 있다. 이 시스템의 세부 요소로는 제어기, 비료 농축액통, 배액통, 용수통, 급액통과 각 통을 연결하는 배관 그리고 용수펌프, 액비펌프 등의 펌프로 구성된다. 따라서 본 공급장치에 관해서는 구성요소인 비료 농축액통, 배액통, 용수통, 급액통 및 배관, 용수펌프, 배액펌프 및 액비펌프, 배액살균장치를 중심으로 기술한다.

2. 비료 농축액통, 배액통, 용수통, 급액통 및 배관

배액통, 용수통, 급액통은 같은 크기(400l)의 내화학성의 PVC 재질의 통을 사용하였고, 농축액통은 그보다 작은 200l 크기를 사용하였다. 표 3-7에는 사용된 각통의 제원을 나타내었다. 배관도 PVC 재질의 관을 사용하였으며, 그림 3-9에는 장착된 배관의 모습을 보여주고 있다.

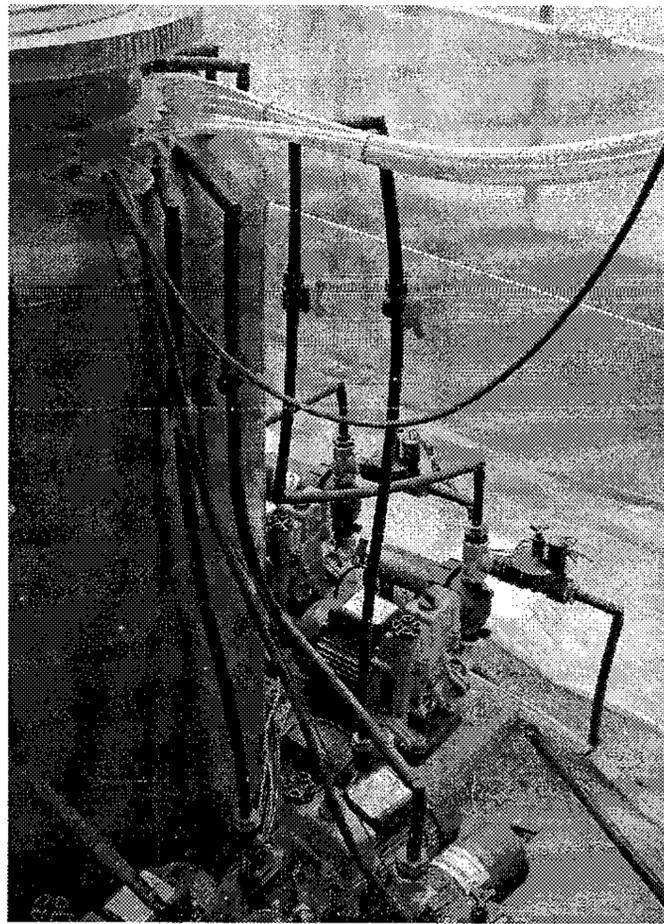


그림 3-9. 급액통의 배관

배액통, 용수통, 급액통에는 수위계를 장착하였으며, 이는 배액을 이용한 양액 조제에 있어 공급량을 제어하는 기준신호로 활용하기 위해서였다. 즉, 실시간 배액 이온농도를 측정하여 그에 따른 배액과 농축액을 급액통에서 배합하는 과정에서 제어기는 각 통의 수위를 측정하여 그 측정치를 기준으로 필요한 각 농축액, 배액 그리고 용수의 공급량을 계산하게 된다. 사용된 수위계로는 D사의 다이얼 기어식 수위계 DGS-100 을 사용하였다. 다이얼 기어식 수위계는 float가 수면에 떠있을 때 발생하는 부력은 와이어를 통하여 전달되고 스프링은 부력의 반작용으로 평행상태를 유지하게 된다. 그 때 스프링과 연결된 내부

의 기어는 float가 상하로 움직인 만큼 와이어를 감거나 풀면서 회전하여 수위를 지시하게 된다. 본 수위계는 액체의 액위를 순시적으로 지시하고 경보를 사용하기에 적합하며, 천정고가 없는 곳에 설치가 간편하고 원격지시가 가능하다. 또한, 2선 타입이며 4~20mA의 전류출력을 내주므로 콘트롤러와의 연결이 쉽고 간단하다는 특징을 갖고 있다. 표 3-8에는 사용된 DGS-100 수위계의 특성을, 표 3-7에는 제원을 각각 나타내었다.

표 3-7. 양액 조제통의 제원

| 구분 | 용량(ℓ) | 실용량(ℓ) | 직경(cm) | 재질 | 비고 |
|-------------------|-------|--------|--------|-----|----|
| 배액통 용수통 급액통 | 400 | 307 | 70 | PVC | |
| 농축액통 | 200 | 170 | 35 | PVC | |

표 3-8. 수위계 제원

| 항목 | 사양 | 항목 | 사양 |
|------|--------------------------------------|------|-----------|
| 종류 | Remote indicator | 입력전압 | DC 24V |
| 사용압력 | A.T.M | 출력전류 | DC 4~20mA |
| 설치형태 | 수직 | 측정길이 | 6m |
| 재질 | 하우징: ADC, 와이어: SUS304, float: SUS304 | | |

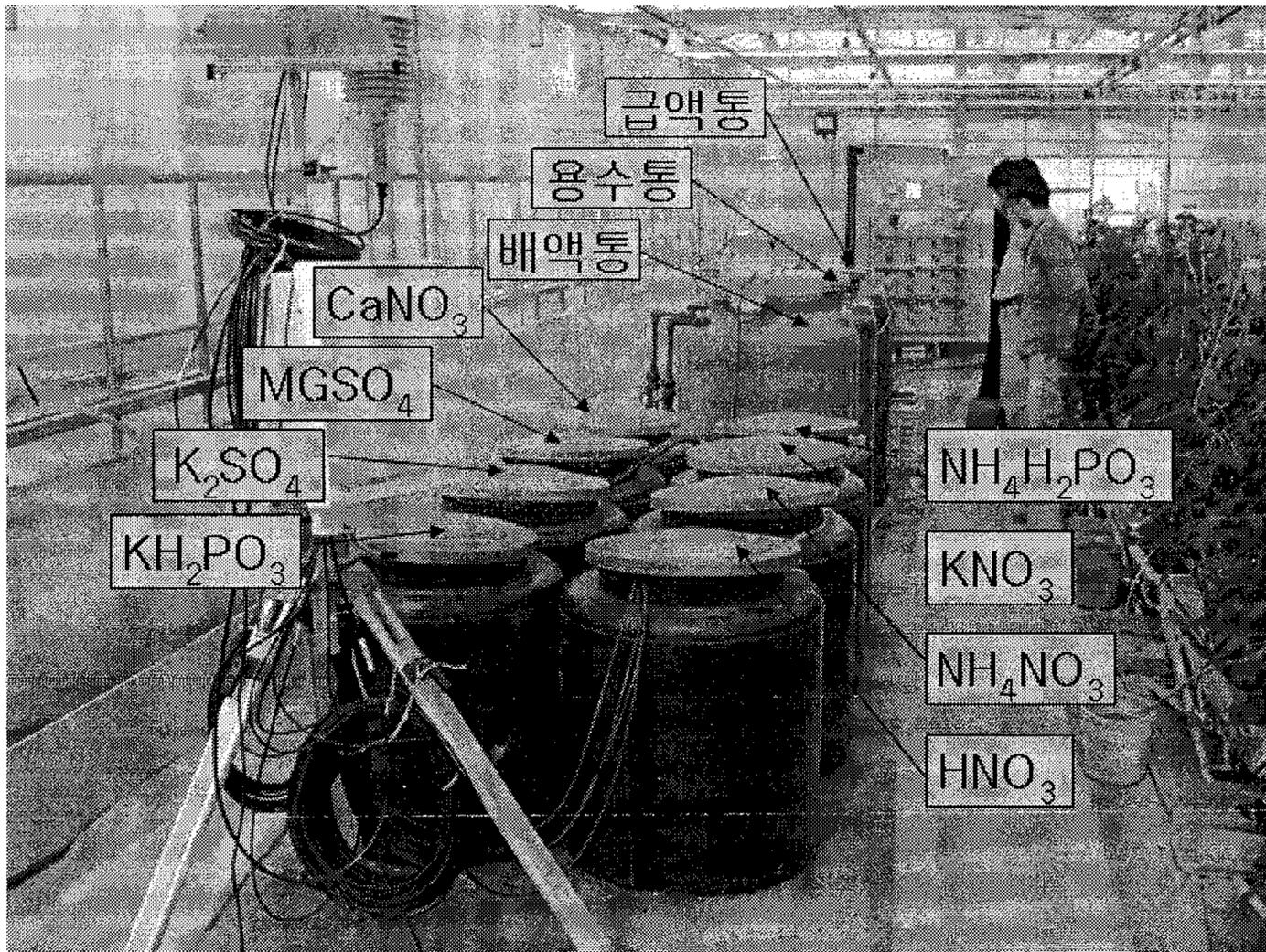


그림 3-10. 비료 농축액통, 배액통, 용수통, 금액통

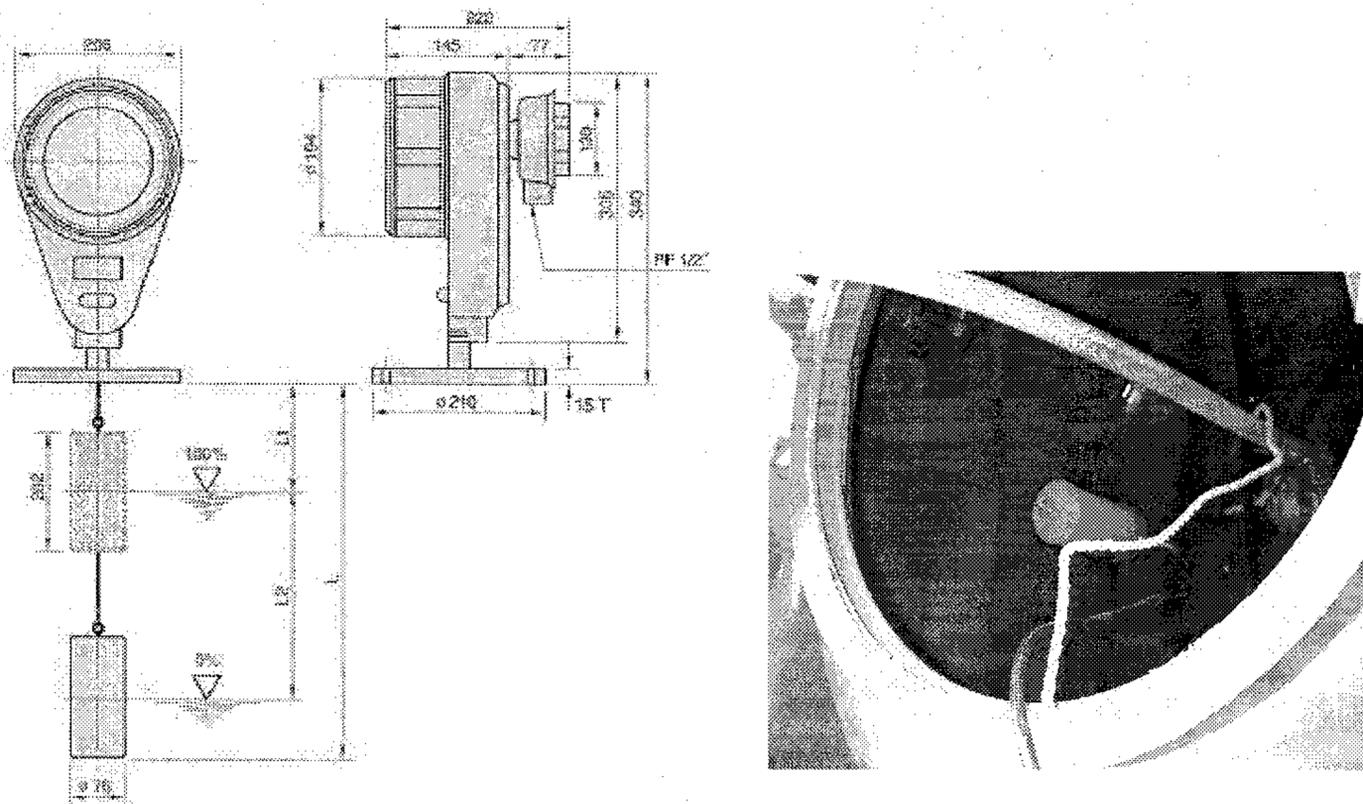


그림 3-11. 수위센서 제원과 설치된 플로트

2) 용수펌프, 배액펌프 및 액비펌프

양액조제는 배액의 이온농도 측정결과를 바탕으로 용수, 배액 및 농축액을 적정 농도가 되도록 배합하게 된다. 이를 위한 각 용액의 토출은 정량펌프를 이용하였으며, 특히 농축액의 경우는 상대적으로 용수나 배액에 비하여 그 혼합량이 적으므로 보다 정밀도가 높은 정량펌프를 사용하였다.

용수 및 배액의 토출은 일반적으로 양액재배시스템에 널리 사용되고 있는 양정 12m 일 때 18ℓ/min 인 W사의 PW-200M 급수용 펌프를 사용하였다. 표 3-9에는 용수 및 배액의 토출에 사용된 펌프의 사양을 나타내었다.

표 3-9. 용수 및 배액 토출펌프 사양

| 종류 | 유체펌프 | 모델 | PW-200M |
|--------|------|-------|-------------|
| 정격전압 | 220V | 흡상높이 | 8m |
| 정격주파수 | 60Hz | 압상높이 | 13m |
| 정격출력 | 200W | 최소양정 | 0.5m |
| 정격소비전력 | 320W | 흡입토출관 | 20mm(3/4'') |
| 정격전류 | 1.5A | 양수량 | 18ℓ/min |

농축액의 토출은 flow rate 300cc/min (60Hz) 인 다이어프림 펌프를 사용하였다. 본 펌프는 Induction motor로 구동되며, condenser run induction motor (콘덴서 운전형 유도전동기) 형식이다. 이 모터는 기동시 뿐만 아니라 운전 중에도 항시 보조권선과 콘덴서를 사용하며, 일반적으로 기동 토크는 높지 않지만 구조가 간단하고 신뢰성이 높고, 효율도 높게 나타나는 특성을 지녔다. 부하의 크기에 따라 MOTOR의 정격회전수는 변하게 되며, 속도 제어가 필요치 않는 용도에 사용한다. 본 연구에서는 60Hz에서 300cc/min flow rate 인 AK-300 을 사용하였으며, 예비실험을 통하여 토출량은 유량조절부를 조정하여 결정하였다. 표 3-10에는 농축액 및 질산용액 토출에 사용된 정량펌프의 사양을 나타내었다.

표 3-10. 농축액 토출 정량펌프 사양

| 구동모터 | | 정량펌프 | |
|---------|------------------------------|----------------|----------------------|
| 형식 | Induction motor (단상유도전동기) | 형식 | 다이어프램펌프 (AK-300) |
| 모터정격전압 | 220V | 최대토출량 | 360cc/min |
| 모터정격주파수 | 60Hz | 최대토출압 | 5kgf/cm ² |
| 모터정격출력 | 25W(0.15A) | Diaphragm dia. | 30mm |

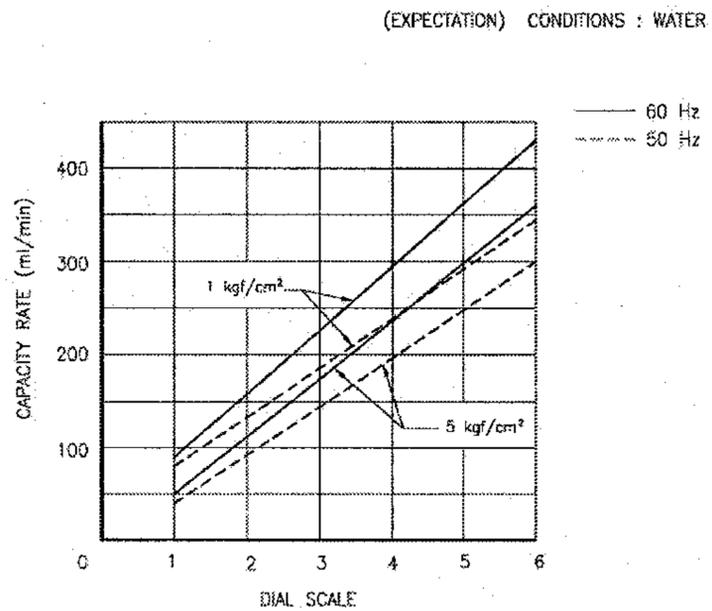
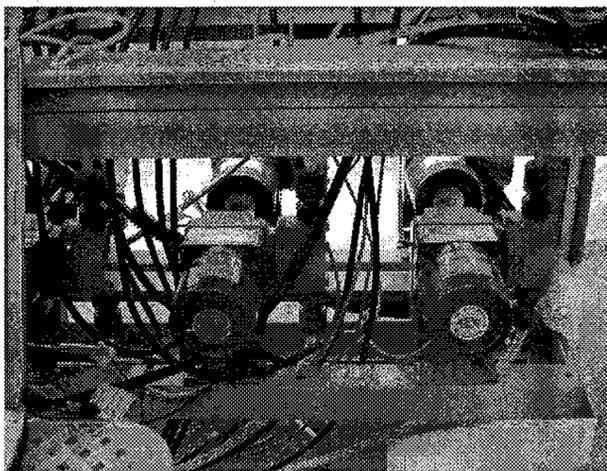


그림 3-12. 농축액 토출 정량펌프와 성능곡선

3) 필터

혼합된 양액의 공급은 필터를 통과하여 수행되게 구성하였다. 사용된 필터는 폴리프로필렌으로 제작된 NETAFIM 사의 Arkal leader filter로서, 견고한 디자인으로 최대압력 10bar까지 사용이 가능하다. 본 필터는 염분기 있는 물, 높거나 낮은 pH 농도에도 부식되지 않는 특성을 갖고 있다. 여과망은 120mesh(130micron), 여과용량 1,225cm³이고 수직, 수평으로 설치가 가능하며, 플랜지 타입도 있다.

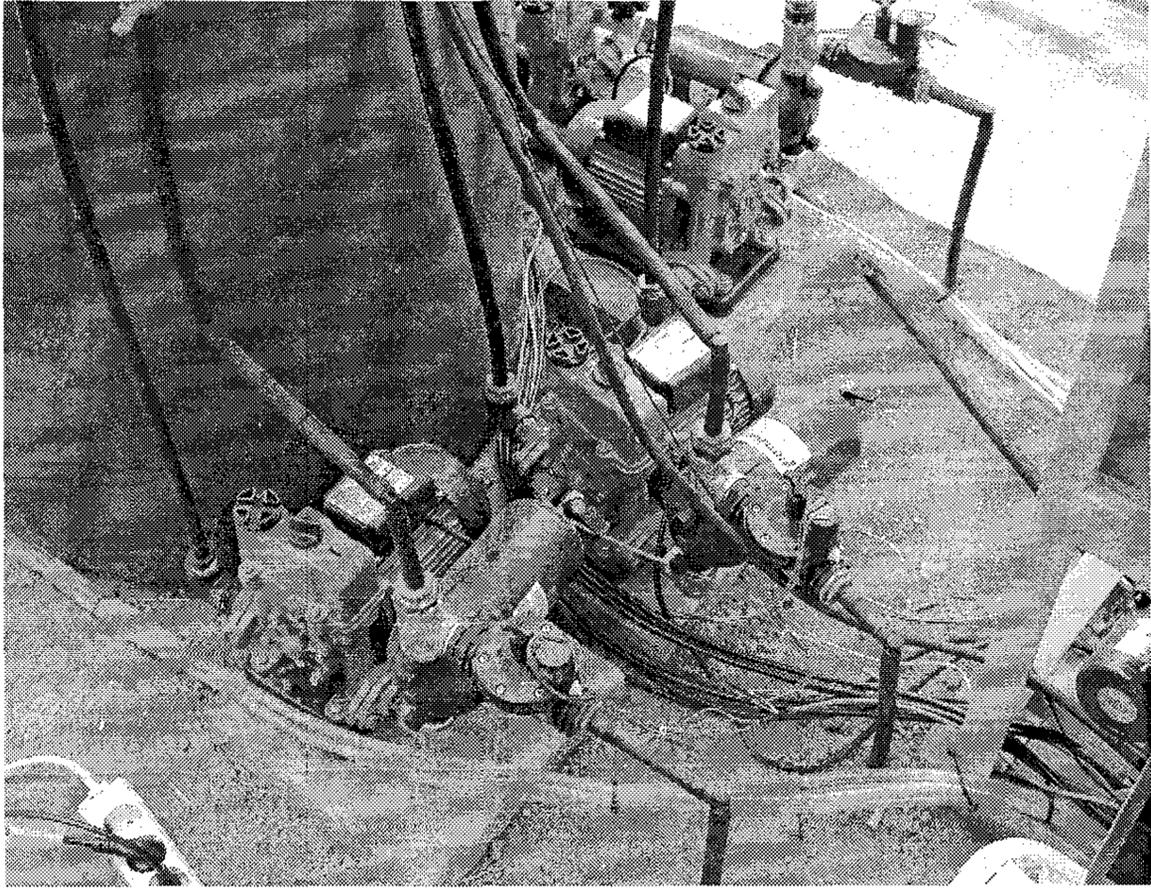


그림 3-13. 양액 공급부 및 필터

3. 배액 살균장치

환경친화적 양액재배라는 측면에서 양액재배 시스템은 초기의 비순환식에서 폐쇄순환식으로 점차적으로 발전되어 가고 있다. 폐쇄순환식 양액재배에서는 양액 조절기술, 배지 살균과 더불어 양액의 살균기술이 가장 중요한 문제로 대두되고 있다. 폐쇄순환식 양액재배에서 배액을 살균하여 재이용하는 목적은 배액에 의한 생태계 오염방지와 양액조제용 비료의 투입량 절감으로 자원, 비용 및 노력 등을 절감하는데 있다. 화란의 경우 1994년부터 배액 배출 가이드라인을 설정하여 물과 비료의 소비량을 엄격히 규제하고 있으며, 2000년까지 완전한 폐쇄순환식 양액재배를 계획하고 있다. 양액재배는 토양에 비하여 미생물의 조성이 단순하고 근권완충력이 낮기 때문에 *Fusarium* sp., *Pythium* sp., *Phytophthora* sp., 및 *Rhizoctonia* sp. 등의 유해한 병원성 미생물이 발생하여 양액과 더불어 순환되면 병원균이 급속히 확산될 수 있는 위험성이 항상 내재되어 있다. 이것은 근권의 배지 성질이 물리화학적으로 균일할 뿐만 아니라, 병원균이 양액순환과 더불어 근권완충능이 낮은 모든 양액재배 작물의 뿌리에 전염되어 급속히 발병되는 결과로 생각된다. 이러한 뿌리전염성 병원균으로 인한 피해는 고품배지경보보다는 비고형

배지경에서 더 크고, 배액식보다는 순환식에서 더 큰 것으로 보고되고 있어 이에 대한 대책이 필요한 실정이다.

순환식 양액재배에서 작물의 종류에 따라 다르지만 일반적으로 배액량은 전체 급액량의 15~35% 정도인데, 양액의 살균 소독후 재이용하는 양은 전체 양액의 15~20% 정도로 하는 것이 좋다. 배액을 재활용하는 장치는 배액을 여과하여 살균소독한 후 양액을 적정수준으로 보정해 주어야 하기 때문에 배액에 대한 집액 탱크 → 소독장치 → 새로운 양분보정 및 급액장치 등을 구비해야 한다.

현재, 순환식 양액재배에서 발생하는 뿌리전염성 병원균을 방제하기 위하여 물리·화학 및 생물적 방제법에 대한 이용성이 다양한 측면에서 검토되고 있다. 지금까지 개발된 양액살균기술을 보면 자외선조사법, 오존처리법, 모래여과법, 열처리법, 박막여과법, 과산화수소처리법, 요오드처리법, 초음파처리법과 화학약제를 양액내에 처리하는 물리화학적 방제법이 개발되어 일부 실용화되고 있다. 또한 항균성 길항미생물을 이용하는 생물적 방제법도 소개되고 있다.

그 중에서 많이 이용되고 있는 주요 양액 살균기술을 보면 자외선 살균은 253.7 nm의 파장에서 살균효과가 가장 효과적이며, 살균효과는 순환하는 양액의 유속과 병원균의 종류에 따라 각각 다른데, 일반적으로 세균>사상균>바이러스 순으로 높은 조사에너지를 필요로 한다. 자외선 살균시에는 양액중의 Fe와 Mn이 산화되어 유효성분 함량이 감소하게 되므로, 처리후 2주부터는 Fe와 Mn을 적정수준으로 보정해 주어야 한다. 오존처리법은 오존의 강력한 산화력을 이용하여 살균시키는 방법으로 일반적으로 양액 1톤당 6~10g의 오존을 발생시켜 양액살균에 이용한다. 오존살균법은 처리후 Fe와 Mn의 성분량을 보정해야 한다. 열처리법은 처리온도와 시간에 따라 다르지만 95℃ 조건에서 30초간 살균하면 바이러스를 포함한 거의 모든 병원성 미생물이 사멸되며, 세균과 사상균은 55~60℃에서 5분이면 사멸된다. 열처리법은 처리온도와 시간에 따라 다르지만 거의 완전한 살균이 가능하며, 비교적 양액량이 적은 방식에 적합하다. 모래여과법은 모래를 채운 여과부와 침전조로 구성하여 양액을 살균하는 시스템으로 양액을 3~7m/일의 저속으로 여과하여 살균하는데, 소규모의 시설에서 효과적이며, 설치비용이 저렴하다. 박막여과법은 역삼투압원리를 이용하여 병원균을 제거하는데, 양액여과 시 비료

성분까지 여과되는 경우가 있어 양액살균에는 적합하지 않다. 또한 0.7ppm의 요오드나 400ppm의 과산화수소의 처리를 양액살균에 이용되기도 한다.

본 연구에서는 양액온도조절기와 연계된 가열살균기와 자외선살균장치를 개발하였다. 가열살균기의 경우 양액온도조절기의 가열탱크와 연결되어 온도조절에 필요한 열원을 공유하며 살균온도(60~95℃)의 임의조절이 가능하다. 자외선 살균기는 살균램프의 구입이 용이한 규격을 사용하였으며, 양액이 통과하는 수로부와 점등부가 분리되어 만일 램프가 파손되어도 처리수에 이물질이 혼입되지 않도록 하였으며 접속부의 보수가 용이하다. 또한 구조가 간단하여 정착이 용이하고 처리용량에 따라 병렬연결이 가능하다

제 4 절 양액 조제 및 공급 제어기 개발

1. 제어기

제어기는 앞에서 설명한 바와 같은 CR1000을 사용하였으며, 자동 및 수동 조작과 제어기 장착을 위하여 판넬을 제작하였다.

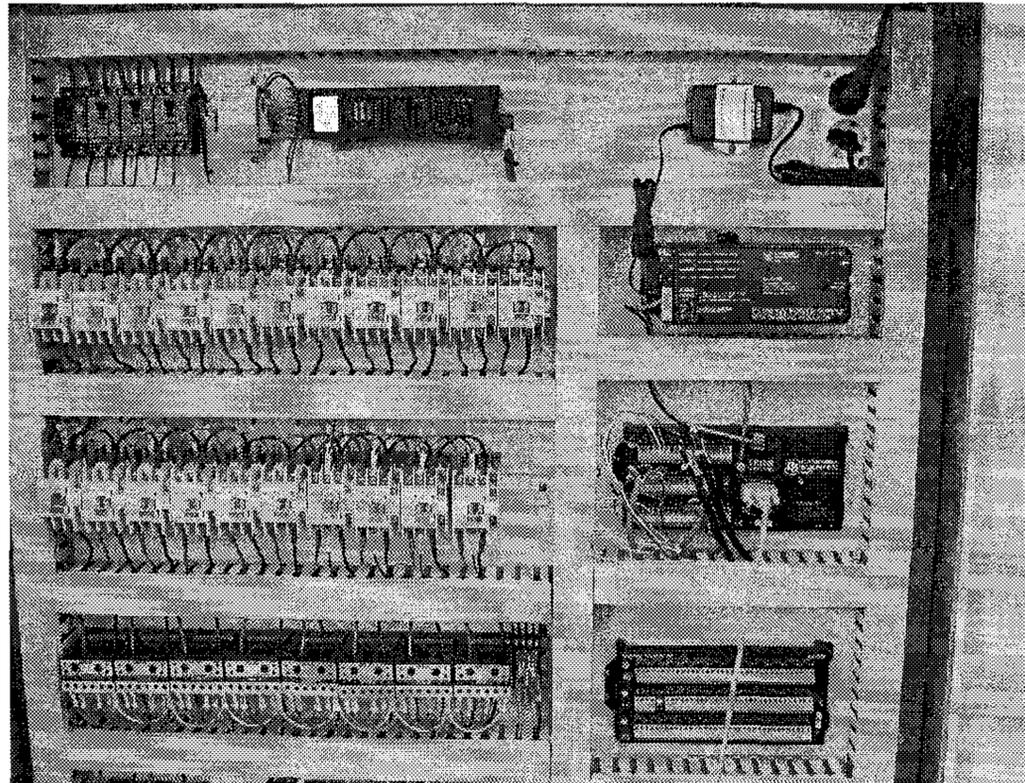


그림 3-14. 제어기 판넬 내부

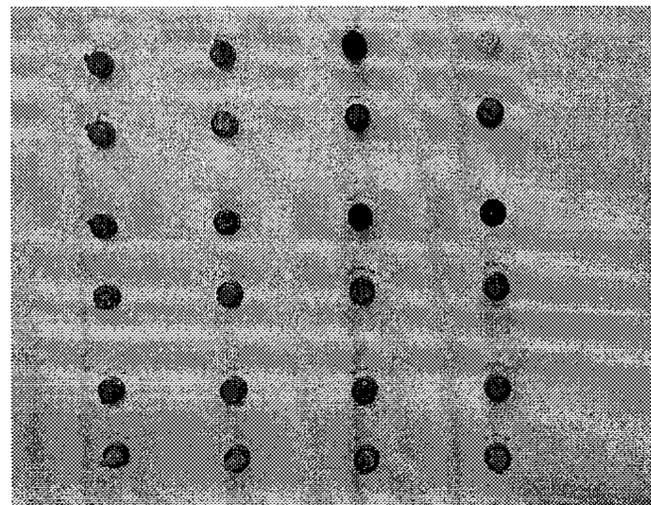
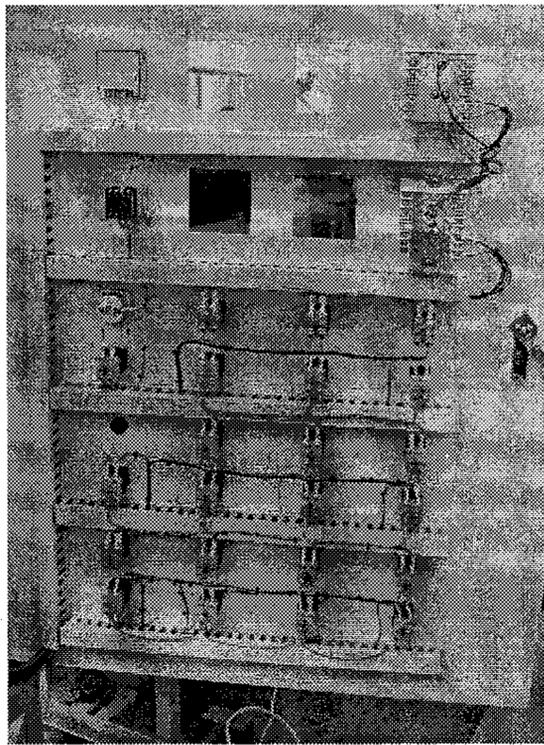


그림 3-15. 제어기 패널의 자동/수동 조작부

2. 온습도계

온실의 온도, 상대습도의 기상 측정을 위해 두 센서 일체형인 Campbell Scientific Inc. 사의 HMP45C 를 사용하였으며, 그 특성은 다음과 같다.

RELATIVE HUMIDITY

Sensor: HUMICAP H-chip

Measurement range: 0.8 to 100% RH, non-condensing

Output Signal Range: 0.008 to 1 Vdc

Accuracy at 20°C:

 against factory refernce: ±1% RH

 field calibrated against references: ±2% RH(0-90% RH)

 field calibrated against references: ±3% RH(90-100% RH)

Temperature Dependence: ±0.005% RH/ °C

Typical Long-Term Stability: Better than 1% RH per year

Response Time (at 20°C, 90% response): 15s with membrane filter

Setteng Time: 500ms

Supply Voltage: 12 Vdc Nominal

Current Consumption: ≤4 mA (Active)

Operating Temperature: -40°C to + 60°C

TEMPERATURE

Sensor: 1000Ω PRT

Measurement Range: -39.2° to +60°C

Output signal range: 0.008 to 1.0 V

Accuracy:

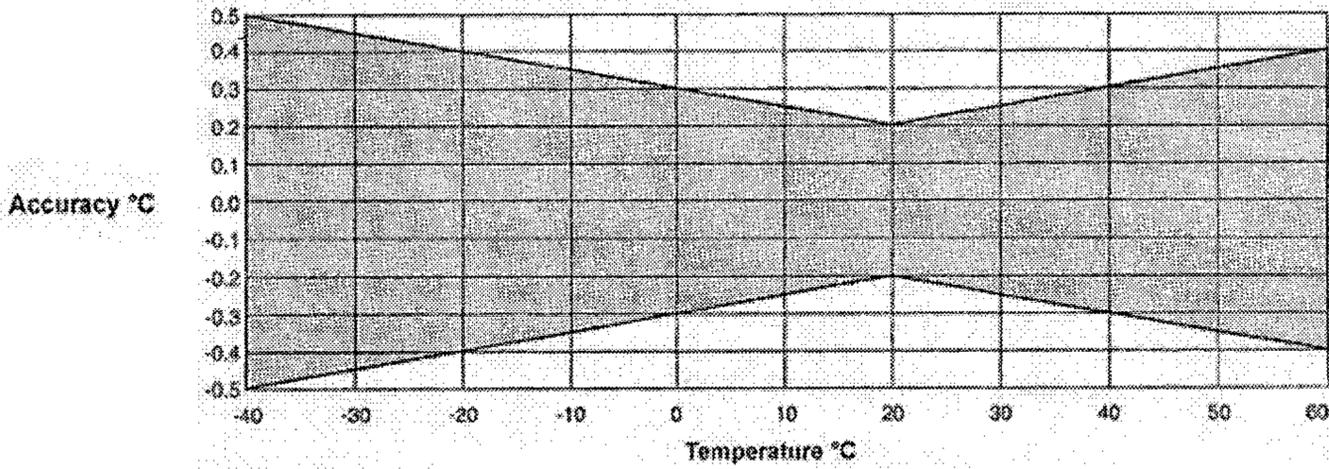


그림 3-16. 온습도계의 온도특성곡선

3. 일사량계

양액 공급제어를 위해 번 연구에서는 타이머제어, 일사량제어를 사용하였으며, 일사량 측정을 위해 사용된 일사량계는 Campbell Scientific, Inc 사의 LI200X Silicon Pyranometer 였다. 이 센서는 silicon photovoltaic detector를 갖고 있으며, 케이블내의 shunt resistor가 μA 단위의 전류를 mV 단위로 변환하여준다. 그림 에는 사용된 일사량계의 외형과 광학적 특성을 나타내고 있으며, 다음은 이 일사량계의 특성을 요약한 것이다.

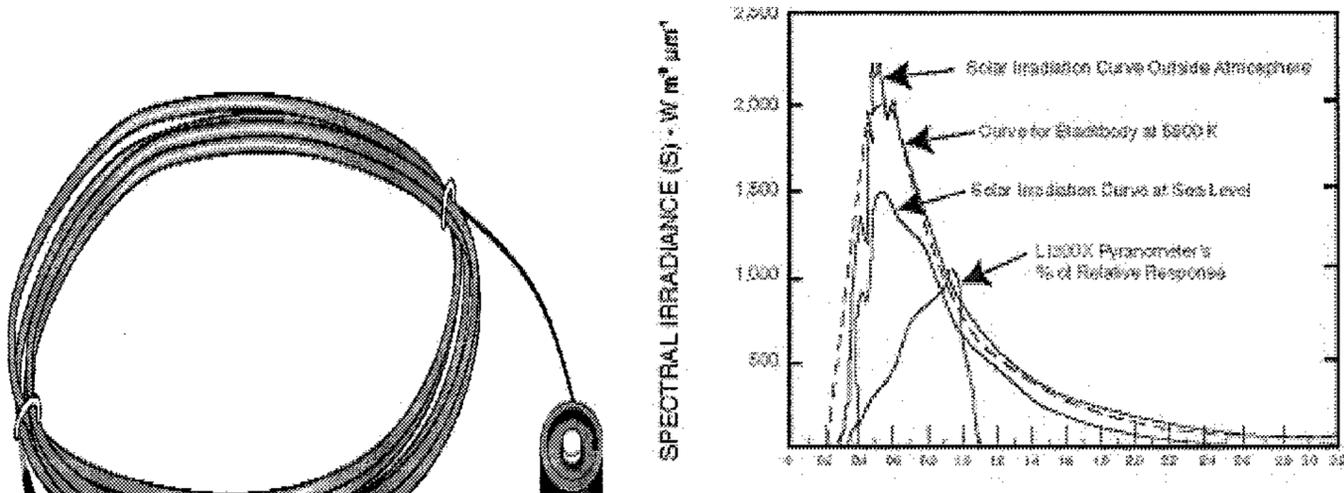


그림 3-17. 일사량계와 Spectral response

Stability: $<\pm 2\%$ change over a 1 year period

Response Time: 10 μs

Temperature Dependence: 0.15% per $^{\circ}\text{C}$ maximum

Cosine Correction: Cosine corrected up to 80°C angle of incidence

Operating Temperature: -40° to $+65^{\circ}\text{C}$

Relative Humidity: 0 to 100%

Size: 0.94" dia \times 1.00" H(2.38 \times 2.54 cm)

Weight: 1 oz. (28g)

Accuracy: Absolute error in natural daylight is $\pm 5\%$ maximum; $\pm 3\%$ typical

Sensitivity: 0.2 $\text{kW m}^{-2} \text{mV}^{-1}$

Linearity: Maximum deviation of 1% up to 3000 W m^{-2}

Shunt Resistor: Adjustable, 40.2 to 90.2 Ω , factory set to give the above sensitivity
Light Spectrum Waveband: 400 to 1100 nm

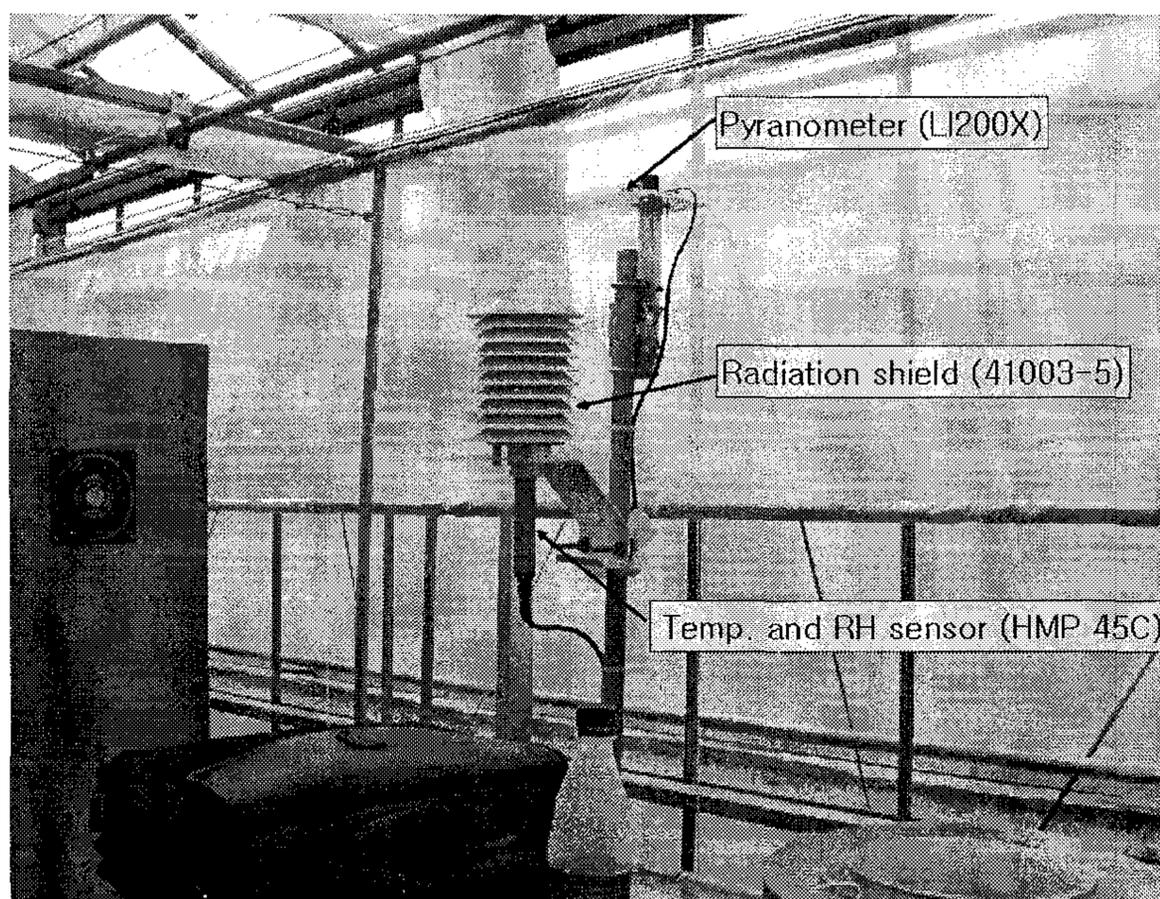


그림 3-18. 설치된 온도&상대습도계, 일사량계

4. 센서 신호처리를 위한 주파수 분석

아날로그데이터를 디지털로 변환하는 과정에서 원 신호에 노이즈가 추가된

다. 이러한 경우 하드웨어적인 필터링을 계속하는 것만으로는 정확한 신호의 측정이 쉽지 않으므로 데이터의 주파수 분석을 통한 소프트웨어 적인 노이즈 필터링을 사용하였다.

가장 기본적으로 사용되는 데이터 처리 방법으로 데이터를 평균하는 방법이 있다. 그러나 데이터를 평균하여 이용할 경우 평균하는 데이터의 범위에 따라 정확한 데이터의 측정이 어렵게 된다. 특히 양액의 조제에 사용되는 측정은 정밀한 측정이 요구되므로 전극의 간단한 신호 처리방법으로는 요구되는 성능을 만족할 수가 없다. 전송된 데이터를 주파수분석을 통하여 데이터가 10Hz미만의 주파수 성분을 가지는 데이터만을 이용하여 데이터를 처리하였다.

본 연구에서는 데이터의 주파수 변환을 통한 주파수 분석을 통하여 데이터로부터 노이즈를 제거하는 방법을 사용하였다. 데이터의 노이즈 분석을 위한 주파수 분석은 아래식과 같은 DFT를 사용하였다. 타임도메인에서 측정한 값 $x(t)$ 를 주파수 도메인의 값 $X(f)$ 로 바꾸어 데이터를 분석 하게 된다.

$$X(k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} x(n)W^{kn}$$

$$x(n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=0}^{N-1} X(k)W^{-kn}$$

단, $k=0,1,2,\dots,N-1, \quad W = e^{-j\frac{2\pi}{N}}$

$$e^{jx} = \cos x + j \sin x$$

$$W^{kn} = e^{-j\frac{2\pi kn}{N}} = \cos\left(\frac{2\pi}{N}kn\right) - j \sin\left(\frac{2\pi}{N}kn\right)$$

윗 식에서 N은 데이터의 수를 나타내고, k=데이터의 순서를 나타낸다. 윗 식을 프로그램에 코딩한 것이 아래의 프로그램 소스이다. 프로그램에서는 100mS 간격으로 획득한 50개의 데이터를 이용하여 이산푸리에 변환하여 데이터에서 노이즈를 제거 하였다.

<이산푸리에 변환 알고리즘>

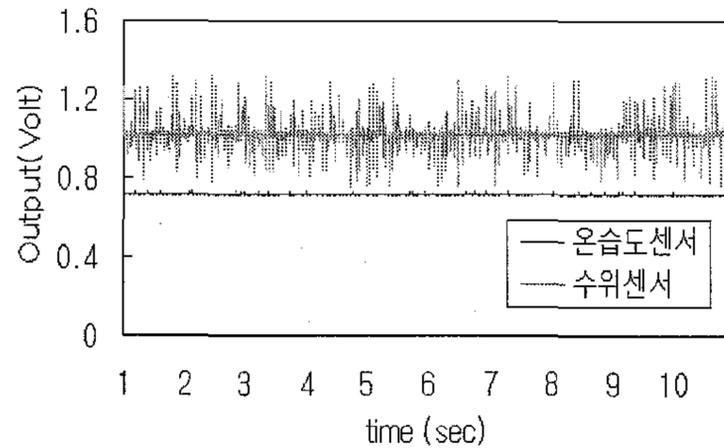
```
function;  
FT,FTmag,FTang <> ft,N,Ts  
/*  
  [FT,FTmag,FTang] = clfft(ft,N,Ts)  
  Compute the DFT approximation of the Fourier Transform  
  Inputs:  
  ft      Sampled function of time f(nTs)  
  N       Number of sample points  
  Ts      Sample interval in seconds  
  Outputs:  
  FT      Approximate Fourier transform using DFT  
  FTmag   Magnitude of spectrum  
  FTang   Phase in degrees  
  Determine the two-sided spectrum  
*/  
FT1=Ts*(fft(ft,N));           // Scale to approximate FT  
FT=fftshift(FT1);             // Shift 0 to center  
// Compute the magnitude and phase for the frequency values  
//   in hertz fs=1/(N*Ts); fmax=1/(2*Ts)  
FTmag=abs(FT);                // Magnitude  
FTang=(180/pi)*angle(FT);     // Phase in degrees
```

그 결과 데이터에 포함됨 주파수 성분이 저주파수대역과 고주파수 대역으로 양분되어 있는 것을 알 수 있었다. 본 연구에서 측정하고자 하는 데이터는 주로 저주파대역에 존재하는 데이터이므로 DFT변환된 데이터의 앞부분 데이터를 측정함으로써 노이즈가 제거된 데이터를 구할 수 있다.

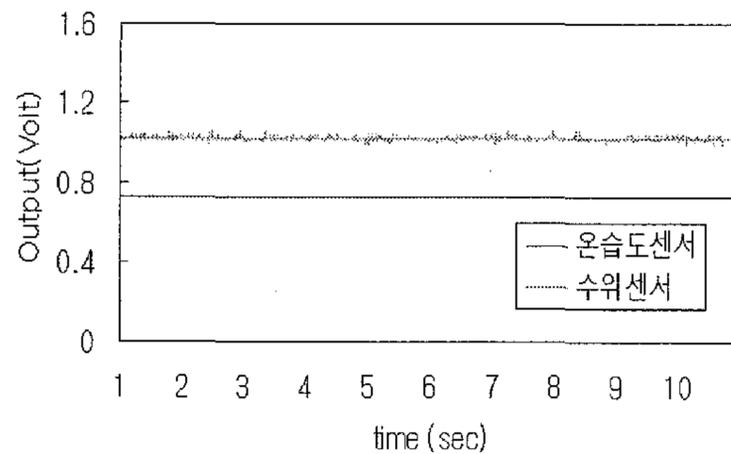
주파수 대역 분석결과 DFT변환식의 $k=0$ 인 경우의 값을 이용하여도 이온의 농도를 측정할 수 있으므로 계산 시간을 충분히 단축할 수 있는 주파수 분석결과를 얻었다. 그러므로 본 연구에서는 50개의 측정데이터를 이산푸리에 변환을 통하여 주파수 대역으로 변환한 후 $k=0$ 일 때의 값을 측정값으로 사용하였다.

개발된 시스템의 실제 성능평가 실험을 위해 설치된 상태에서 각 센서들의

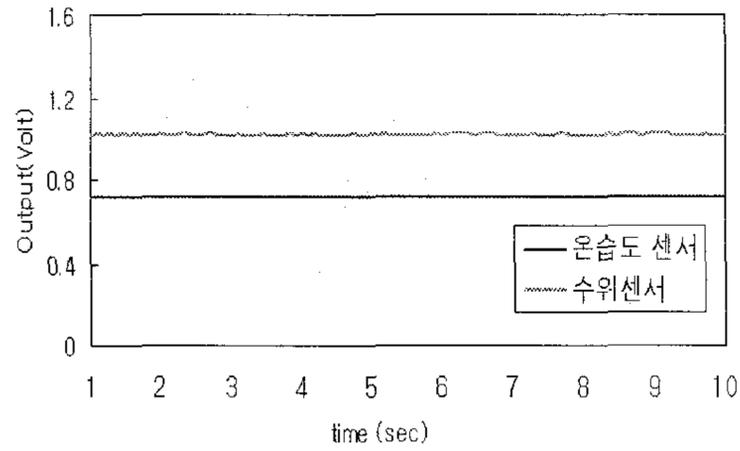
신호를 측정하여 실시간 센서신호의 특성을 파악하고자 하였다. 이를 위해 온·습도 센서, 일사량 센서, 그리고 배액통, 용수통, 급액통의 수위계 센서의 출력을 1ms 간격으로 10sec 동안 10,000개의 데이터를 수집하였다. 모든 용액통의 수위센서는 동일한 것을 사용하였으므로 여기에서는 온습도 센서와 배액통 수위센서 출력을 중심으로 그 특성을 분석하였다. 전반적으로 온습도 센서의 출력은 극히 안정된 값이 측정되었으나 수위 센서의 출력은 변위가 심한 것으로 나타났다. 따라서 수위센서 수위는 소프트웨어적인 처리가 필요하였으며, 그 경향을 파악하기 위해 원 데이터(a)를 10ms(b), 100ms(c) 간격으로 평균하여 데이터 그림 3-19에 각각 나타내었다. 표 3-12는 그림 3-19에 나타낸 데이터의 통계적 특성을 나타낸 것으로 1ms동안 수집한 data값의 표준편차 범위가 ± 0.027955 에서 10ms로 동안의 평균치로 변환하였을 때, ± 0.002117 로 표준편차 오차의 범위가 줄어드는 경향을 보였다. 따라서 온도센서의 sampling time은 1ms로 했을 때, 수위센서 신호는 10ms이상으로 data를 재처리하는 것이 필요하다고 판단되었다.



(a) Sampling time 1ms



(b) Sampling time 10ms



(c) Sampling time 100ms

그림 3-19. 센서출력신호 특성

표 3-12. 센서신호 특성분석

| | 온도센서 (1ms) | 수위센서 (1ms) | 온도센서 (10ms) | 수위센서 (10ms) | 온도센서 (100ms) | 수위센서 (100ms) |
|------|---------------|---------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 평균 | 0.720711 | 1.022599 | 0.720711 | 1.022599 | 0.720708 | 1.022543 |
| 최대값 | 0.734 | 1.326 | 0.72111 | 1.0292 | 0.7227 | 1.0593 |
| 최소값 | 0.711 | 0.753 | 0.72027 | 1.01567 | 0.7192 | 0.9989 |
| 표준편차 | 0.002117 | 0.027955 | 0.000154 | 0.002117 | 0.000629 | 0.008698 |

5. 다중채널 인터페이싱

개발 목표로 하고 있는 실시간 양수분추적에 의한 배액관리시스템은 궁극적으로 현장적용 가능한 시스템 개발을 목표로 하고 있고, 현재 양액 재배 시설에 널리 보급되어 있는 양액 조제장치를 비롯한 관리 시스템이 PC를 이용하고 있는 점을 감안하여 센서와 전위차계의 입출력 특성을 고려한 PC 인터페이스를 설계하였다.

본 시스템의 제어기 입력신호로는 온습도, 일사량, EC, pH, 배액내 각 다량이온의 농도, 수위 등과 출력으로 7개의 농축액, pH조절을 위한 질산, 배액, 용수, 그리고 양액의 공급을 위한 펌프구동신호 출력을 포함하는 많은 입출력 채널의 인터페이싱이 필요하다. 본 시스템 개발에 있어 가장 주안점으로 고려되고 있는 사항은 정밀도와 더불어 실용화를 위한 제작비 절감이다. 일반적으로

다중 채널의 아날로그 입력수가 많아질수록 DAQ board 가격은 올라가게 된다. 따라서 본 연구에서는 이온 농도의 측정을 위해 개발될 전위차계가 다중채널의 입력을 받아 그 신호를 DAQ board를 통한 입력과 더불어 RS232C를 통하여 PC와 통신이 가능하도록 하였다. 이러한 목적으로 mV 단위의 전위차를 RS232C를 통하여 받아드리는 소프트웨어를 개발하였으며, 측정된 값을 모니터링하는 데이터로깅 기능 및 제로와 스펜 교정을 할 수 있도록 설계하였다. 이 통신방법에서는 입력된 아날로그값을 string으로 바꾼 후 PC로 전달하고 PC에서는 그 string으로부터 다시 mV 단위의 전위차로 환산하게 된다.

제 5 절 순환 양액의 최적관리기술 개발

1. 생육단계와 성장환경에 따른 양액조제 지식베이스 구축

문헌 및 자료 조사를 통하여 현재 상용화되고 있는 작목별 양액조제 방법을 수집하였으며, 주요 작물에는 생육단계에 따른 양액조제 데이터를 구축 하였다.

45개 작물에 대한 140 종류의 양액조제법을 조사하였다. 현재 재배 작물에 대한 양액의 조성은 주로 양액재배가 발달한 네덜란드와 일본 그리고 일부 작물에 대한 국내 연구기관의 양액조제 방법이 이용되고 있다. 그러나 현재 우리나라의 주요 양액재배작물은 과채류에서는 토마토, 단고추(피망, 파프리카 포함), 고추, 오이, 상추 멜론, 딸기, 가지, 호박 등이 주로 재배되고 있으며, 화훼류에서는 장미 양란, 분화류, 국화, 거베라, 백합, 카네이션 등이 주로 재배되고 있다. 이러한 재배 작물 중 생육단계와 성장환경에 따른 양액관리의 세분화된 연구는 토마토, 단고추, 장미, 국화등 주요 작물에 한정된 상태이다. 따라서 작물의 생육단계와 성장환경에 따른 양액관리에 대한 기술개발은 향후 꾸준히 연구 개발되어야 할 과제라고 판단된다.

표 3-13. 작물별 양액조성법

(단위: ppm)

| 구분 | 양액종류 | 작물별 | 배지 | N (No3) | N (NH4) | P | K | Ca | Mg | S | Fe | Mn | Zn | Cu | B | Mo |
|-----|----------|------|-------------|------------|------------|----|-----|-----|----|-----|------|------|------|------|------|------|
| 1 | 벨지움EVRDC | 가지 | NFT | 226 | 0 | 50 | 332 | 164 | 53 | 51 | 1.45 | 0.82 | 0.32 | 0.05 | 0.30 | 0.05 |
| 2 | 벨지움EVRDC | 가지 | 배지경 | 226 | 0 | 50 | 332 | 164 | 53 | 51 | 1.45 | 0.82 | 0.32 | 0.05 | 0.30 | 0.05 |
| 3 | 네덜란드 PBG | 가지 | 암면재배 | 217 | 21 | 39 | 264 | 130 | 61 | 48 | 0.83 | 0.54 | 0.32 | 0.05 | 0.32 | 0.05 |
| 4 | 네덜란드 PBG | 가지 | 암면, 순 환식 | 165 | 14 | 31 | 254 | 90 | 36 | 36 | 0.83 | 0.54 | 0.32 | 0.05 | 0.22 | 0.05 |
| 5 | 네덜란드 PBG | 거베라 | 암면 재배 | 158 | 21 | 39 | 215 | 120 | 24 | 40 | 1.95 | 0.27 | 0.26 | 0.05 | 0.32 | 0.05 |
| 6 | 네덜란드 PBG | 거베라 | 암면, 순 환식 | 102 | 11 | 19 | 176 | 64 | 10 | 22 | 1.39 | 0.27 | 0.19 | 0.03 | 0.22 | 0.05 |
| 7 | 손네벨트 | 결구상추 | NFT | 133 | 7 | 31 | 195 | 90 | 18 | 16 | 1.95 | 0.27 | 0.19 | 0.03 | 0.22 | 0.05 |
| 8 | 벨지움EVRDC | 고추 | - | 356 | 0 | 51 | 660 | 202 | 40 | 53 | 1.03 | 0.42 | 0.05 | 0.02 | 0.50 | 0.01 |
| 9 | 한국원시 | 고추 | - | 154 | 14 | 31 | 274 | 80 | 24 | 32 | 3.00 | 0.50 | 0.50 | 0.05 | 0.02 | 0.01 |
| 10 | 네덜란드 PBG | 고추 | - | 193 | 18 | 92 | 410 | 170 | 49 | 120 | 3.04 | 0.42 | 0.05 | 0.02 | 0.50 | 0.01 |
| 11 | 손네벨트 | 관엽식물 | 암면 | 140 | 7 | 46 | 215 | 120 | 18 | 32 | 1.95 | 0.54 | 0.19 | 0.03 | 0.22 | 0.05 |
| 12 | 손네벨트 | 국화 | 암면 | 147 | 7 | 31 | 195 | 120 | 24 | 32 | 3.35 | 1.09 | 0.19 | 0.03 | 0.22 | 0.05 |
| 13 | 네덜란드 PBG | 국화 | 순수 수경 | 175 | 18 | 31 | 293 | 100 | 24 | 32 | 3.35 | 1.09 | 0.19 | 0.03 | 0.22 | 0.05 |
| 14 | 네덜란드 PBG | 꽃상추 | 순수 수경 | 266 | 18 | 62 | 352 | 201 | 36 | 36 | 2.23 | 0.27 | 0.26 | 0.05 | 0.32 | 0.05 |
| 15 | 원예원시 | 딸기 | 펠라 이트 | 83 | 1 | 21 | 137 | 60 | 12 | 16 | 2.28 | 0.54 | 0.05 | 0.03 | 0.52 | 0.05 |
| 16 | 네덜란드 PBG | 딸기 | 피트경 | 161 | 14 | 31 | 215 | 130 | 30 | 48 | 1.11 | 0.54 | 0.45 | 0.05 | 0.27 | 0.05 |
| 17 | 네덜란드 PBG | 딸기 | 순수 수경 | 140 | 7 | 39 | 205 | 110 | 27 | 36 | 1.11 | 0.54 | 0.26 | 0.05 | 0.21 | 0.05 |
| 18 | 벨지움EVRDC | 멜론 | - | 253 | 0 | 50 | 306 | 243 | 32 | 47 | 6.53 | 0.46 | 0.26 | 0.03 | 0.21 | 0.05 |
| 19 | 시즈오카대학 | 멜론 | - | 176 | 17 | 37 | 411 | 160 | 49 | 161 | 3.04 | 0.42 | 0.05 | 0.02 | 0.50 | 0.05 |
| 20 | 일본원시 | 멜론 | - | 225 | 18 | 40 | 313 | 160 | 49 | 64 | 3.04 | 0.42 | 0.05 | 0.02 | 0.50 | 0.05 |
| 21 | 네덜란드 PBG | 멜론 | 암면 재배 | 228 | 14 | 39 | 293 | 190 | 30 | 48 | 0.55 | 0.54 | 0.26 | 0.03 | 0.22 | 0.05 |
| 22 | 네덜란드 PBG | 멜론 | - | 182 | 19 | 41 | 235 | 140 | 37 | 48 | 3.00 | 0.50 | 0.50 | 0.05 | 0.02 | 0.01 |
| 130 | 네덜란드 PBG | 피망 | 암면 재배 | 217 | 18 | 39 | 254 | 190 | 36 | 56 | 0.83 | 0.54 | 0.32 | 0.05 | 0.32 | 0.05 |
| 140 | 네덜란드 PBG | 피망 | 암면, 순 환식 | 179 | 18 | 31 | 225 | 130 | 27 | 32 | 0.83 | 0.54 | 0.26 | 0.05 | 0.27 | 0.05 |

표 3-14. 주요작물의 생육단계별 양액조성법

| 작목 (품종) | 양액 종류 | 생육단계 | 다량원소 함량(ppm) | | | | | | | EC (ds/m) |
|----------------------|-----------------|--------------|--------------|-------|------|-------|-------|------|-------|--------------|
| | | | NO3-N | NH4-N | P | K | Ca | Mg | S | |
| 토마토 (모모타로, 꼬꼬) | 야마 자끼 | 생육 초기 | 68.8 | 6.5 | 14.3 | 109.4 | 42.1 | 17.0 | 22.4 | 0.7 |
| | | 최성기 | 186.7 | 17.6 | 38.8 | 297.1 | 114.3 | 46.3 | 60.8 | 1.9 |
| | | 후기 | 147.4 | 13.9 | 30.7 | 234.5 | 90.3 | 36.5 | 48.0 | 1.5 |
| 토마토 (유럽계) | 네달 란드 PBG | 생육 초기 | 125.2 | 11.4 | 25.2 | 221.9 | 110.5 | 31.6 | 78.2 | 1.3 |
| | | 최성기 | 221.5 | 20.1 | 44.5 | 392.5 | 195.5 | 55.9 | 138.3 | 2.3 |
| | | 후기 | 192.6 | 17.5 | 38.7 | 341.3 | 170.0 | 48.6 | 120.2 | 2.0 |
| 토마토 | 원광대 | 생육 전기 | 99.4 | 9.8 | 21.7 | 156.4 | 62.1 | 14.6 | 19.2 | 1.0 |
| | | 생육 후기 | 91.0 | 9.8 | 23.7 | 132.9 | 62.1 | 13.4 | 17.6 | 0.9 |
| 장미 | 네달 란드 PBG | 정식~ 제1회적심 | 123.3 | 14.0 | 31.0 | 156.1 | 112.0 | 14.6 | 32.1 | 1.2 |
| | | 어린잎형 성기 | 143.8 | 16.3 | 36.1 | 182.1 | 130.7 | 17.0 | 37.4 | 1.4 |
| | | 1회적심 ~ 채화 | 184.9 | 21.0 | 46.5 | 234.1 | 168.0 | 21.9 | 48.1 | 1.8 |
| | | 2회적심 ~ 채화 | 200.3 | 22.8 | 50.3 | 253.6 | 182.0 | 23.7 | 52.1 | 2.0 |
| | | 휴면 | 184.9 | 21.0 | 46.5 | 234.1 | 168.0 | 21.9 | 48.1 | 1.8 |
| 장미 | 시립대 | 고온기 | 95.2 | 9.8 | 21.7 | 132.9 | 68.1 | 17.0 | 22.4 | 0.9 |
| | | 저온기 | 135.9 | 11.2 | 24.8 | 207.2 | 90.2 | 21.9 | 28.9 | 1.3 |
| 오이 | 원예 연구소 | 생육 전기 | 210.1 | 18.2 | 41.3 | 312.8 | 140.3 | 48.6 | 64.1 | 2.0 |
| | | 생육 후기 | 168.1 | 14.0 | 31.0 | 234.6 | 120.2 | 36.5 | 48.1 | 1.7 |

2. 배액혼입 양액의 이온농도제어 알고리즘 개발

가. 이온농도제어 개요

이온 농도 제어에 의한 양액 공급을 위해서는 가장 중요한 부분은 이온 농도의 정확한 측정이며, 이러한 측정된 이온 성분에 따라서 양액조성을 목적하는 성분치에 가장 적합하게 조성하는 것을 목적으로 이온농도제어 알고리즘 개발하였다. 기본적으로 배액중 이온별 성분 농도 측정 후, 현재 남아있는 배액량 중 배액을 최대한 사용하도록 하였으며. 이에 따른 각각의 이온성분량과 양액비료의 필요량, 그리고 최종적으로 농축액비 필요량을 계산하도록 하였다.

나. 추가 농축액량 결정 알고리즘

이온농도제어에 의한 양액조성을 위해서는 첫째로 급배액 현재 물량 및 양액 조성시 필요한 급배액량을 결정한다. 수위센서에 의하여 측정되어진 값에 의하여 각각의 급배액통의 현재 물량을 계산하며, 공급되어질 배액량과, 전체 급액통에서 현재 물량을 환산하여 추가로 공급되어야 할 원수의 물량을 계산한다. 목적하는 농도수준에 맞게 양액조성에 필요한 총 이온성분량이 결정이 되면 배액에서 추가 되는 이온성분량을 계산하고, 그 결과로 농축액비를 통하여 새로이 추가되는 이온별 성분량을 결정한다. 추가되는 이온별 성분량 결정이 되면 최종적으로 실제 이온성분을 조성할 수 있는 투입 양액비료 양을 결정하여야 한다. Ca와 Mg 경우에는 단일 양액비료로 조성이 되므로(흐름도 1 단계) 그러나 이온 성분중 $\text{NO}_3\text{-N}$, K, $\text{PO}_4\text{-P}$ 및 $\text{NH}_4\text{-N}$ 등의 이온들은 2종 이상의 양액비료들이 서로 연관되어 작용하므로 최적의 투입 비료량을 결정하기에 어려움이 있다. 따라서 투입 양액비료의 양을 결정함에 있어서 1차적으로 양액조성의 오차 즉 한계치를 설정하였다. 그 값은 “(투입양액비료에 의하여 조성된 총 이온성분량 - 농축액비에서 공급받도록 계산된 이온성분량) / 농축액비에서 공급받도록 계산된 이온성분량”으로 설정하여, 설정 한계를 초기 0.01(1%)의 수준에서 시작하여 점차적으로 그 설정치를 높여서 투입량을 탐색하도록 하였다. 또한 적정 양액비료의 투입량의 예상되는 초기값과 최대값을 설정하여 프로그램 운영의 효율을 높이도록 하였다. 최대값은 “양액조성에 필

요한 이온성분량 × 1.1(10%, 양액조성 오차 한계)/해당 양액비료에 대한 이온 성분의 함유율” 설정하였다. 탐색 순서는 질산칼륨과 질산암모늄(흐름도 2단계), 그 다음 인산칼륨과 인산암모늄에 대하여 한계 오차를 만족하는 값을 탐색한다(흐름도 3단계) 그리고 2단계에 탐색된 질산칼륨과, 인산칼륨, S를 기준 설정된 황산칼륨을 종합적으로 고려하여 필요한 K의 함량을 만족 시키는 최종적인 양액비료의 필요량을 결정하고, 3단계에서 탐색된 인산암모늄과 질산암모늄 중에서 NH₄-N의 수준을 만족 시키는 각각의 비료량을 결정한다(흐름도 4단계) 그리고 현재의 허용 오차내에서 투입 비료량을 결정 하지 못하는 경우에는 다시 2단계부터 허용 오차를 1%씩 증가시켜서 2단계부터 최종적으로 10%의 허용 오차까지 탐색하도록 하였다.

표 3-15. 양액조성에 사용되는 비료의 종류

| 구분 | 일반명 | 구분 | 일반명 |
|----|--|----|---|
| n1 | 질산칼슘 5[Ca(NO ₃) ₂ *2H ₂ O] NH ₄ NO ₃ | n5 | 인산칼륨 KH ₂ PO ₄ |
| n2 | 질산칼륨 KNO ₃ | n6 | 인산암모늄 NH ₄ H ₂ PO ₄ |
| n3 | 질산암모늄 NH ₄ NO ₃ | n7 | 황산칼륨 K ₂ SO ₄ |
| n4 | 황산마그네슘 MgSO ₄ *7H ₂ O | n8 | 황산마그네슘 Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O |

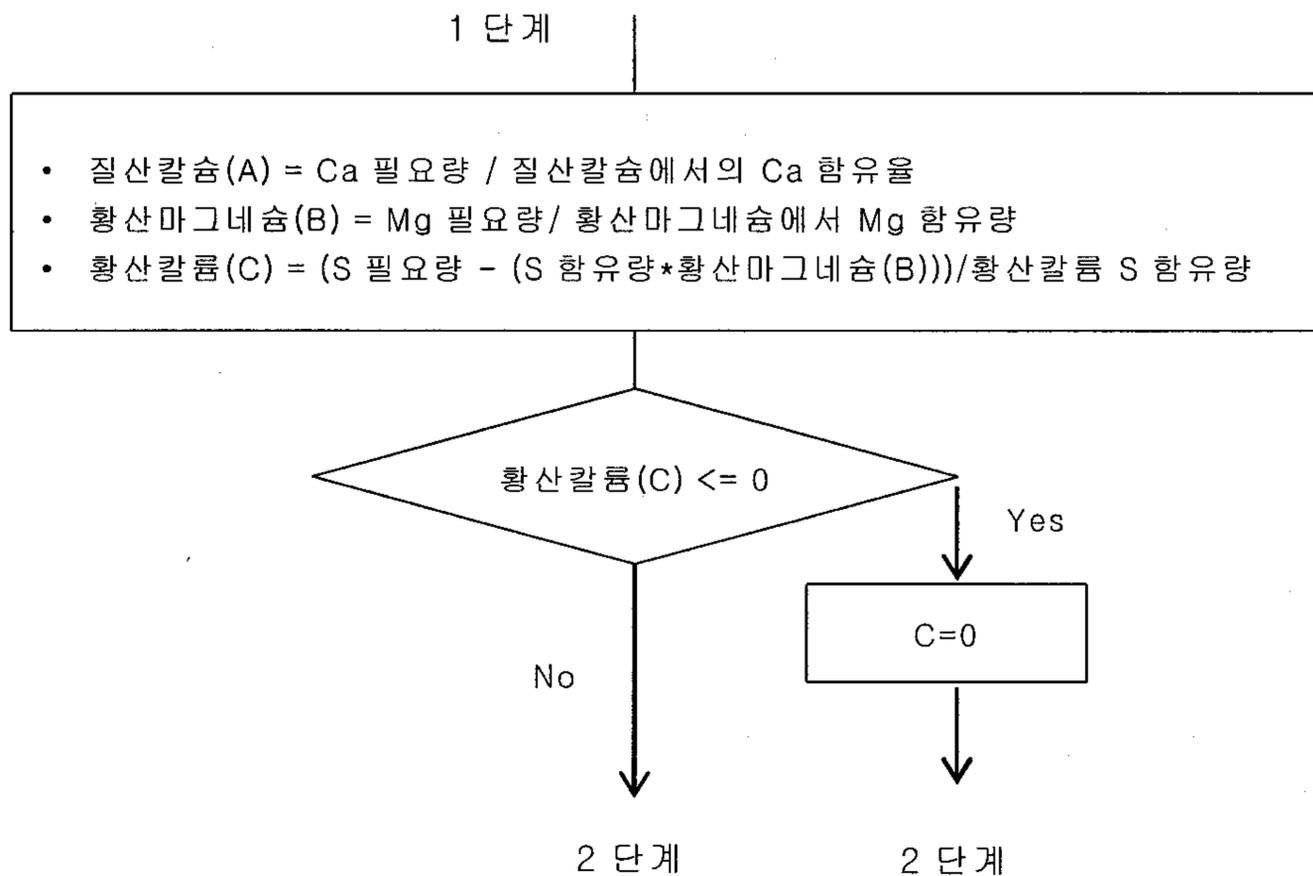


그림 3-20. 이온농도제어 순환식 양액공급을 위한 양액비료량 결정 흐름도(1단계)

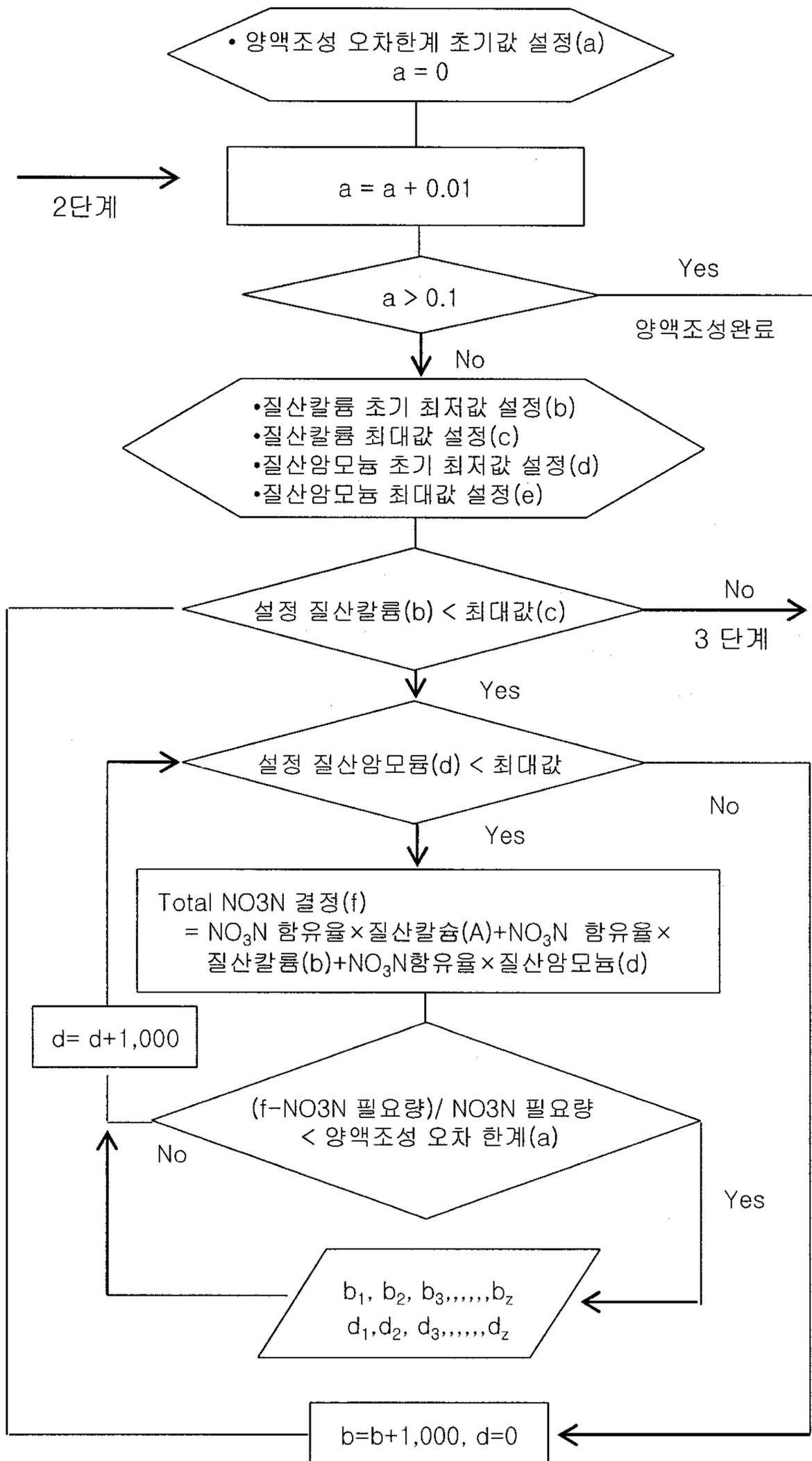


그림 3-21. 이온농도제어 순환식 양액공급을 위한 양액비료량 결정 흐름도(2단계)

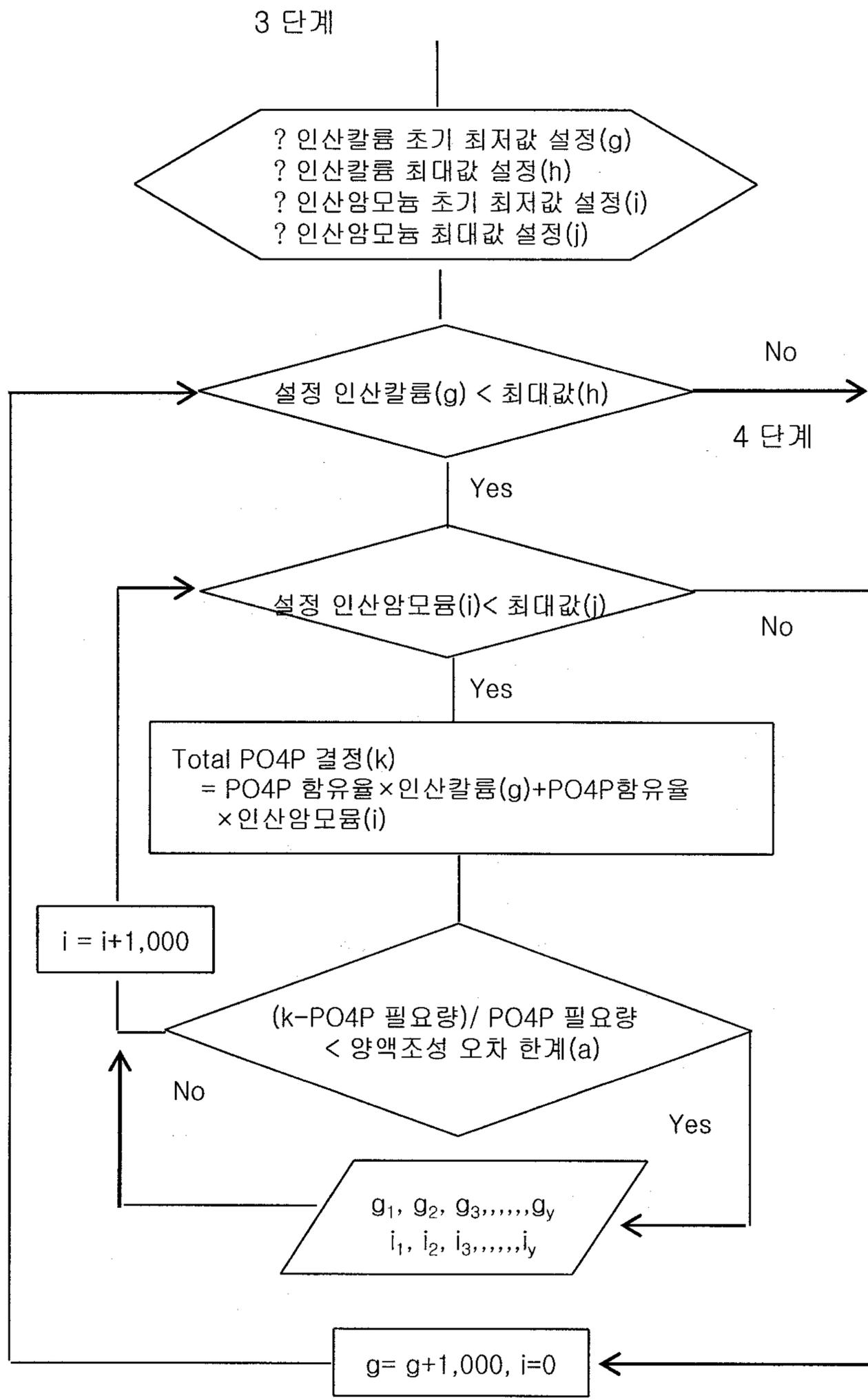


그림 3-22. 이온농도제어 순환식 양액공급을 위한 양액비료량 결정 흐름도(3단계)

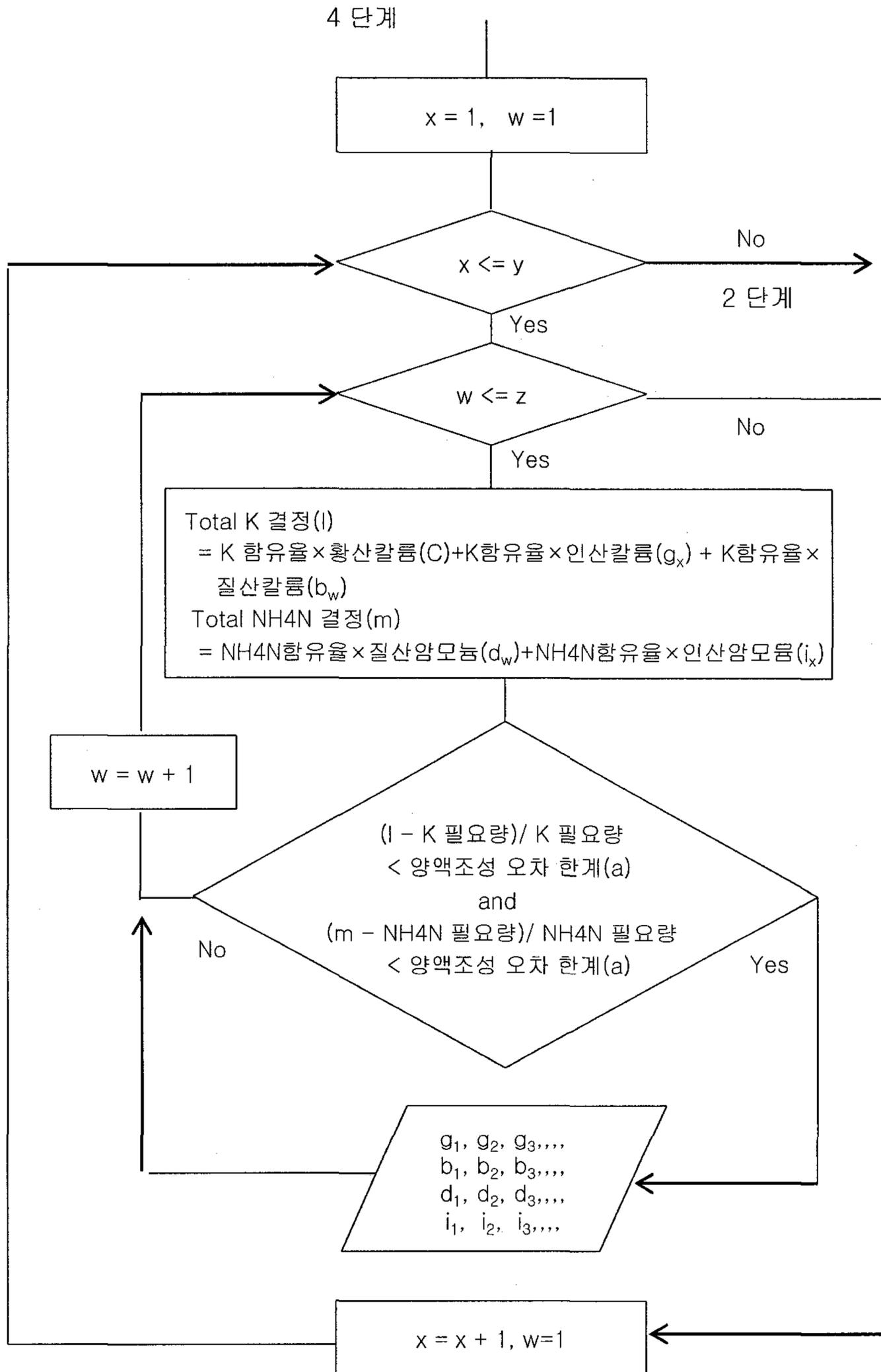


그림 3-23. 이온농도제어 순환식 양액공급을 위한 양액비료량 결정 흐름도(4단계)

나. 추가 농축액량 결정 알고리즘 (수치적 선형대수법)

배액을 이용한 양액조제를 위해서는 배액내 이온농도를 측정하여 양액조성에 필요한 이온의 양을 계산하고, 이를 바탕으로 양액조제를 위해 첨가할 각 농축액량을 계산하게 된다. 이때, 필요한 이온들은 비료 속에 화합물로 존재하며, 여러 비료 속에 동시에 존재할 수 있으므로 필요한 이온의 농도가 되도록 각 비료를 적절히 배합해 주어야만 한다. 이를 위해 일반적인 방법으로는 단일 비료에만 들어가는 다량이온을 기준으로 먼저 비료량을 계산하고, 두가지 이상의 비료속에 존재하는 이온은 목표농도의 허용범위 내에서 적절히 서로 다른 비료의 양을 조절한다. 이는 선형연립방정식의 해를 구하는 것과 같지만, 조건보다 미지수가 많게 되어 유일한 해는 구하기 어렵다. 이를 위해 본 연구에서는 수치적 선형대수법을 이용하여 필요 비료량을 구하고자 하였다.

이온량 결정과 같이 방정식의 개수와 미지수의 개수가 다를 경우에는 즉, m 개의 미지수를 갖는 n 개의 선형 독립방정식을 갖고 $m < n$ 이라면, 우리는 n 개의 기본 변수와 $n-m$ 개의 자유 변수를 구할 수 있다. 기본 변수들은 방정식의 좌변에, 모든 자유 변수들은 방정식의 우변에 배열함으로써, 자유 변수들의 항으로 기본 변수들에서의 n 개의 방정식 집합에 대한 해를 구할 수 있을 것이다.

기본 변수들을 선택함에 있어서 단지 요구되는 것은, 기본 변수에서의 n 개의 방정식이 특이식이 아니어야 한다는 것이다. 결과적으로 기본 변수의 선택이 반드시 유일하지 않다는 것이다. 어떤 변수들이 기본변수가 될 수 있는지는 쉽게 파악되지 않는다. 그럼에도 불구하고, $m \times n$ 행렬에서 개정된 가우스(또는 가우스-조르단)소거법을 이용함으로써 구할 수 있다.

가우스-조르단 소거법은 $N(=n=m)$ 개의 방정식이 다음과 같이 나타내어질 때,

$$\begin{aligned} a_{1.1} x_1 + a_{1.2} x_2 + a_{1.3} x_3 + \dots + a_{1,m} x_m &= y_1 \\ a_{2.1} x_1 + a_{2.2} x_2 + a_{2.3} x_3 + \dots + a_{2,m} x_m &= y_2 \\ &\vdots \\ & \hspace{15em} (3-1) \end{aligned}$$

$$a_{n.1} x_1 + a_{n.2} x_2 + a_{n.3} x_3 + \cdots + a_{n,m} x_m = y_n$$

여기서 $a_{i,j}$ 는 계수, x_i 는 미지수, 그리고 y_i 는 비동차항으로 불려지는 값을 알고 있는 항이다. 위 식은 선형 방정식의 가장 일반적인 형식으로 보통 미지수의 개수와 방정식의 개수가 같다. 가우스 소거법은 전진 소거(forward elimination)법과 후진 대입(backward substitution)법으로 구성된다. 전진 소거법은 다음과 같다.

첫 번째 방정식의 $a_{2,1}/a_{1,1}$ 배를, 두 번째 방정식의 항을 소거하기 위하여 두 번째 항으로부터 뺀다; $i>2$ 인 모든 방정식의 첫항도 마찬가지로, 첫 번째 방정식을 $a_{2,1}/a_{1,1}$ 배 한 것으로 뺌으로써 소거된다. 그러면 방정식들은 다음과 같아진다.

$$\begin{aligned} a_{1.1} x_1 + a_{1.2} x_2 + a_{1.3} x_3 + \cdots + a_{1,N} x_N &= y_1 \\ a'_{2.2} x_2 + a'_{2.3} x_3 + \cdots + a'_{2,N} x_N &= y'_2 \\ &\vdots \\ a'_{N.2} x_2 + a'_{N.3} x_3 + \cdots + a'_{N,N} x_N &= y'_N \end{aligned} \quad (3-2)$$

단, $a'_{i,j} = a_{i,j} - (a_{i,1}/a_{1,1})a_{i,j}$ 이다.

첫 번째 방정식은 변하지 않았음에 주목하라. 다음으로, 세 번째부터 마지막 방정식까지 모든 방정식의 두 번째 항($i>2$)은 두 번째 방정식을 $a'_{i,2}/a'_{2,2}$ 배 하여 뺌으로써 소거된다. 이 단계가 완결된 다음에, 네 번째부터 마지막 방정식까지의 세 번째 항이 소거된다. 전진 소거법이 끝났을 때, 방정식들은 다음과 같은 모양이 된다.

$$\begin{aligned} a_{1.1} x_1 + a_{1.2} x_2 + a_{1.3} x_3 + \cdots + a_{1,N} x_N &= y_1 \\ a'_{2.2} x_2 + a'_{2.3} x_3 + \cdots + a'_{2,N} x_N &= y'_2 \\ a''_{3.3} x_3 + \cdots + a''_{3,N} x_N &= y''_3 \\ &\vdots \\ a^{(N-1)}_{N,N} x_N &= y^{(N-1)}_N \end{aligned} \quad (3-3)$$

앞 방정식들의 제일 첫 항들을 피벗(pivot)이라 한다. 각각의 방정식은 첫항의 계수로 나눔으로써 정규화(normalization)되어 질 수 있다. 그러나 가우스 소거법에서는 정규화를 하지 않는다. 그것의 주요한 이유는 방정식의 정규화가 전체적인 계산시간을 증가시키기 때문이다. 후진 대입법은 마지막 방정식부터 시작한다. x_N 은 마지막 방정식으로부터 얻어진다.

$$x_N = y_N^{(N-1)} / a_{N,N}^{(N-1)}$$

계속하여

$$\begin{aligned} x_{N-1} &= [y_{N-1}^{(N-2)} - a_{N-1,N}^{(N-2)} x_N] / a_{N-1,N-1}^{(N-2)} \\ &\vdots \\ x_1 &= [y_1 - \sum_{j=2}^N a_{1,j} x_j] / a_{1,1} \end{aligned} \quad (3-4)$$

따라서 가우스 소거법이 완료된다. 가우스 소거법은 계수들과 우변항만을 배열식으로 씌으로써 실행될 수 있다. 방정식(3-1)의 배열식은,

$$\begin{aligned} a_{1,1} & \quad a_{1,2} \quad a_{1,3} \quad \cdots \quad a_{1,N-1} \quad a_{1,N} \quad y_1 \\ a_{2,1} & \quad a_{2,2} \quad a_{2,3} \quad \cdots \quad a_{2,N-1} \quad a_{2,N} \quad y_2 \\ & \quad \vdots \\ a_{N,1} & \quad a_{N,2} \quad a_{N,3} \quad \cdots \quad a_{N,N-1} \quad a_{N,N} \quad y_N \end{aligned} \quad (3-5)$$

이다. 전진 소거법의 모든 중간 단계들도 배열식으로 쓰여 진다. 전진 소거 후의 배열은 다음과 같다:

$$\begin{aligned} a_{1,1} & \quad a_{1,2} \quad a_{1,3} \quad \cdots \quad a_{1,N-1} \quad a_{1,N} \quad y_1 \\ 0 & \quad a'_{2,2} \quad a'_{2,3} \quad \cdots \quad a'_{2,N-1} \quad a'_{2,N} \quad y'_2 \\ 0 & \quad 0 \quad a''_{3,3} \quad \cdots \quad a''_{2,N-1} \quad a''_{2,N} \quad y''_2 \\ & \quad \vdots \\ 0 & \quad 0 \quad 0 \quad \cdots \quad a^{(N-2)}_{N-1,N-1} \quad a^{(N-2)}_{N-1,N} \quad y^{(N-2)}_{N-1} \\ 0 & \quad 0 \quad 0 \quad \cdots \quad 0 \quad a^{(N-1)}_{NN} \quad y^{(N-1)}_N \end{aligned} \quad (3-6)$$

가우스 - 조르단 소거법은 가우스 소거법의 변이이고, 가우스 소거법과 전진 소거과정은 같으나 후진 과정이 다르다. 가우스- 조르단 소거법의 후진 과정은 후진 소거법이라 불리 운다. 방정식(3-6)으로부터 시작하여 후진 소거법은 피벗 위치에서 계수가 1이 되게 만들고, 모든 다른 계수들을 소거한다. 첫째, 마지막 가로열을 $a_{N,N}^{(N-2)}$ 으로 나누면

$$0 \quad 0 \quad 0 \quad \cdots \quad 1 \quad \overline{y_N}$$

이 되고, 여기서

$$\overline{y_N} = y_N^{(N-1)} / a_{N,N}^{(N-1)} \quad (3-7)$$

마지막 가로열을 제외한 각 가로열의 N번째 계수는, 방정식(7)에 1번째 가로열의 N번째 계수배 하여 뺄으로써 소거된다.

$$\begin{array}{cccccccc} a_{1,1} & a_{1,2} & a_{1,3} & \cdots & a_{1,N-1} & 0 & \overline{y_1} \\ 0 & a'_{22} & a'_{23} & \cdots & a'_{2,N-1} & 0 & \overline{y_2} \\ 0 & 0 & a''_{33} & \cdots & a''_{3,N-1} & 0 & \overline{y_3} \\ \vdots & & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & a^{(N-2)}_{N-1,N-1} & 0 & \overline{y_{N-1}} \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & & \overline{y_N} \end{array} \quad (3-8)$$

$$\text{단, } \overline{y_i} = y_i^{(i-1)} - a_{i,N}^{(i-1)} \overline{y_N}$$

지금, 방정식(3-8)은 마지막 가로열과 N번째 세로열을 제외하고는 방정식(3-6)과 같은 구조를 가진다. 그러므로 (N-1)번째 가로열은 정규화될 수 있고, (N-1)번째 세로열은 유사한 방법으로 소거될 수 있다. 우리는 (N-1)번째 가로열을 $a_{N-1,N-1}^{(N-2)}$ 로 나눈다. 그러면 (N-1)번째 가로열에 곱하여 뺄으로써 소거될 수 있다:

$$\begin{array}{ccccccc} a_{1,1} & a_{1,2} & a_{1,3} & \cdots & 0 & 0 & \overline{y'_1} \\ 0 & a'_{22} & a'_{23} & \cdots & 0 & 0 & \overline{y'_2} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc}
0 & 0 & a''_{3.3} & \dots & 0 & 0 & \overline{y_3} \\
\vdots & & & & & & \\
0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 0 & \overline{y_{N-1}} \\
0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & \overline{y_N}
\end{array} \quad (3-9)$$

소거과정을 반복함으로써 마침내 배열은

$$\begin{array}{ccccccc}
1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \overline{y_1^{(N-1)}} \\
0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & \overline{y_2^{(N-2)}} \\
1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \overline{y_3^{(N-3)}} \\
\vdots & & & & & & \\
0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 0 & \overline{y_{N-1}} \\
0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & \overline{y_N}
\end{array} \quad (3-10)$$

가 된다. 이렇게 해서 후진 소거가 끝난다. 방정식(10)에서 두가지가 인식되어야 한다. 첫째로, 피벗은 1이고, 그 밖의 모든 계은 0이다. 둘째로, 방정식(3-10)이 방정식의 배열 형태이기 때문에, 각 가로열은 다음과 같이 쓰여질 수 있다.

$$x_i = \overline{y_i^{(N-1)}}$$

즉, 가장 오른쪽 세로열이 최종해가 된다.

3. 순환식 양액공급 알고리즘 개발

양액공급의 방법은 기존의 타이머 방식을 일사비례제어에 의한 공급 방식을 목적으로 하였으며, 현재 일사비례제어의 문제점을 분석하여 초기 급액시점과 급액량을 재배자와 프로그램 내에서 스스로 결정 하도록 하는 Feed Back 방식을 적용 하였다. 또한 양액의 일사비례제어에 의한 문제점을 분석하기 위하여 자체적으로 토마토를 이용하여 일사제어에 의한 급액량의 변화 양상을 조사 하였다. 이러한 조사 분석을 위하여 데이터로거(CR1000)를 이용하여 일사량을 측정하고 자체적인 운영 프로그램을 작성하여 누적일사량에 의한 급액시점과 급액량을 관리하였다. 또한 그런 급액에 의한 배지의 수분상태를 조사하

기 위하여 배지 중량측정기(SMC 40TS) 설치하여 일별 배지의 수분 변화량을 조사 분석하였다.

양액관리에서 중점적으로 문제시 되는 것의 하나는 급액시점과 급액량의 설정이다. 현재까지 이러한 분야에 대하여 많은 연구가 되고 있다. 토마토의 경우 누적일사량의 공급점을 250Wh/m^2 로, 오이와 착색단고추의 경우에도 250Wh/m^2 전후로 공급기준을 설정하는 보고가 있다. 그러나 이러한 기준점은 계절별 일사량의 변동에 의하여 그 기준점이 달라지게 되며, 더욱 문제시 되는 것은 급액량의 설정이다. 누적일사량의 설정은 계절별로 그 기준을 설정 할 수 있으나 공급되는 양액량은 식물의 상태, 근권부의 환경, 배지종류, 기상조건, 식물체의 생육단계 등 그 결정 요인이 매우 다양하여 명확한 기준 설정이 난해하다. 토마토의 경우 전 생육 기간에 따라서 주당 $0.5\sim 2.0\ell/\text{일}$ 공급량을 공급하는데 이러한 급액량의 설정은 재배자가 임의로 작물의 상태에 따라서 그 기준을 설정하고 있다.

현재 일반적으로 급액량의 설정은 주로 배액량을 기준으로 하고 있으며, 관행적으로 20~30% 내외의 배액량을 가장 안정적인 급액기준으로 설정하고 있다. 따라서 현재까지 임의적인 급액량 설정방식의 문제점을 해결하기 위해서는 양액시스템에서 양액의 하루 배액량을 측정 한 후, 이러한 누적 값으로 재배 기간중의 급액량을 재설정하는 양액공급 방식이 이러한 문제를 해결하여주는 한 방법이라 판단된다.

양액재배시 주당 양액의 흡수량은 그림 3-3에서와 같이 일사량에 비례하여 증가 하였으며, 결과적으로 단위 누적일사량에 대한 양액의 흡수량은 일사량의 변화에 상관없이 거의 균일한 결과를 나타내었다(그림 3-24). 따라서 양액의 공급량의 결정은 재배환경이 급변하지 않는 이상 일사량과 가장 밀접한 관련을 가짐을 알 수 있다.

그러나 배액율은 초기 급액량의 설정에 따라서 그림 3-25에서와 상당한 차

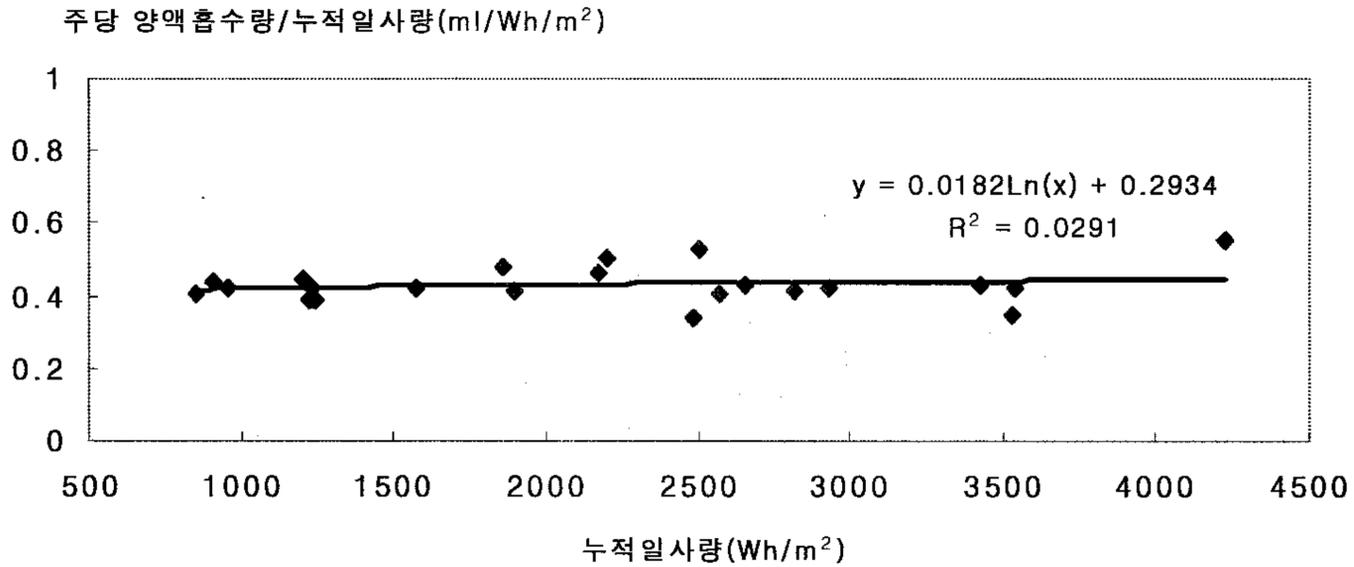


그림 3-24. 일일 누적일사량에 대한 양액흡수율 변화

이를 보였다. 그림 3-25는 토마토 재배시 전개엽 절수를 22개로 제한하고 누적일사량 급액시점을 250Wh/m²로 설정하여 1회 급액량을 100ml, 150ml, 200ml에서 각각의 배액율을 조사한 것이다. 그 결과 1회 급액량 100ml에서는 초기 5~10%의 배액율을 보이다가 후기에는 배액이 전혀 나오지 않았으며, 반면 150ml와 200ml의 급액에서는 약 20~40, 40~55%의 배액 상태를 보였다. 따라서 토마토 재배시 배액율 30%를 목표로 급액을 할 경우 급액시점을 250Wh/m², 1회 급액량을 150ml으로 설정하는 것이 타당 하다고 할 수 있다. 그러나 이러한 경우는 본 연구의 시험과 동일한 작물 상태와 근권부의 조건을 갖추었을 때의 결과이며, 실제 농가에서와 같이 작물의 생육단계가 변하고 다양한 근권의 조건에서는 급액량의 설정이 달라 질 수밖에 없다.

따라서 그림 3-26과 같이 Feed Back 방식에 의한 양액공급량을 설정함으로써 재배자의 작물 상태와 재배 조건에 맞는 급액량을 설정 할 수 있으리라 본다. 이러한 시스템을 갖추기 위해서는 기본적으로 배액량을 조사할 수 있는 측정부가 필요하며, Feed Back 방식에 의한 급액량의 설정은 초기의 함수식을 설정 할 수 있는 데이터가 누적 이 되면 자체적으로, 지속적인 공급량을 설정 할 수 있으며, 재배자 각각의 재배환경과 식물의 생육 상태, 배지 등의 근권 환경에 맞는 공급량 조절이 가능하리라 판단된다.

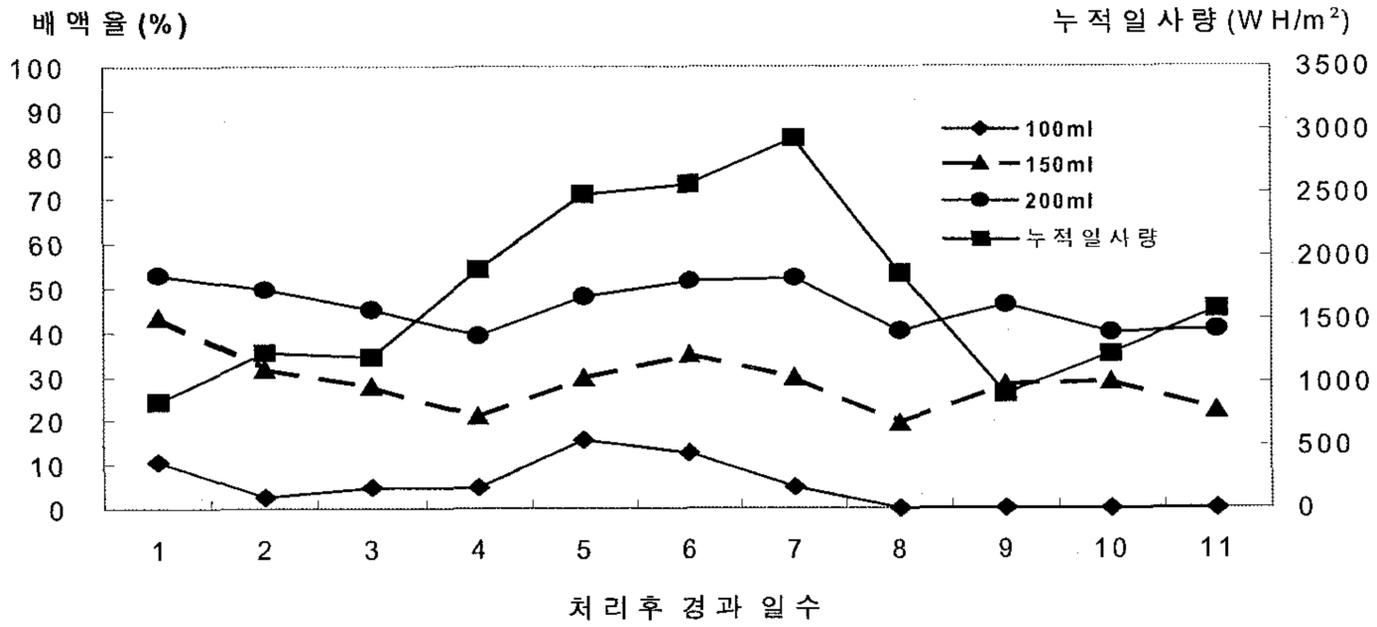


그림 3-25. 누적일사량과 1회 급액량에 따른 배액율 변화

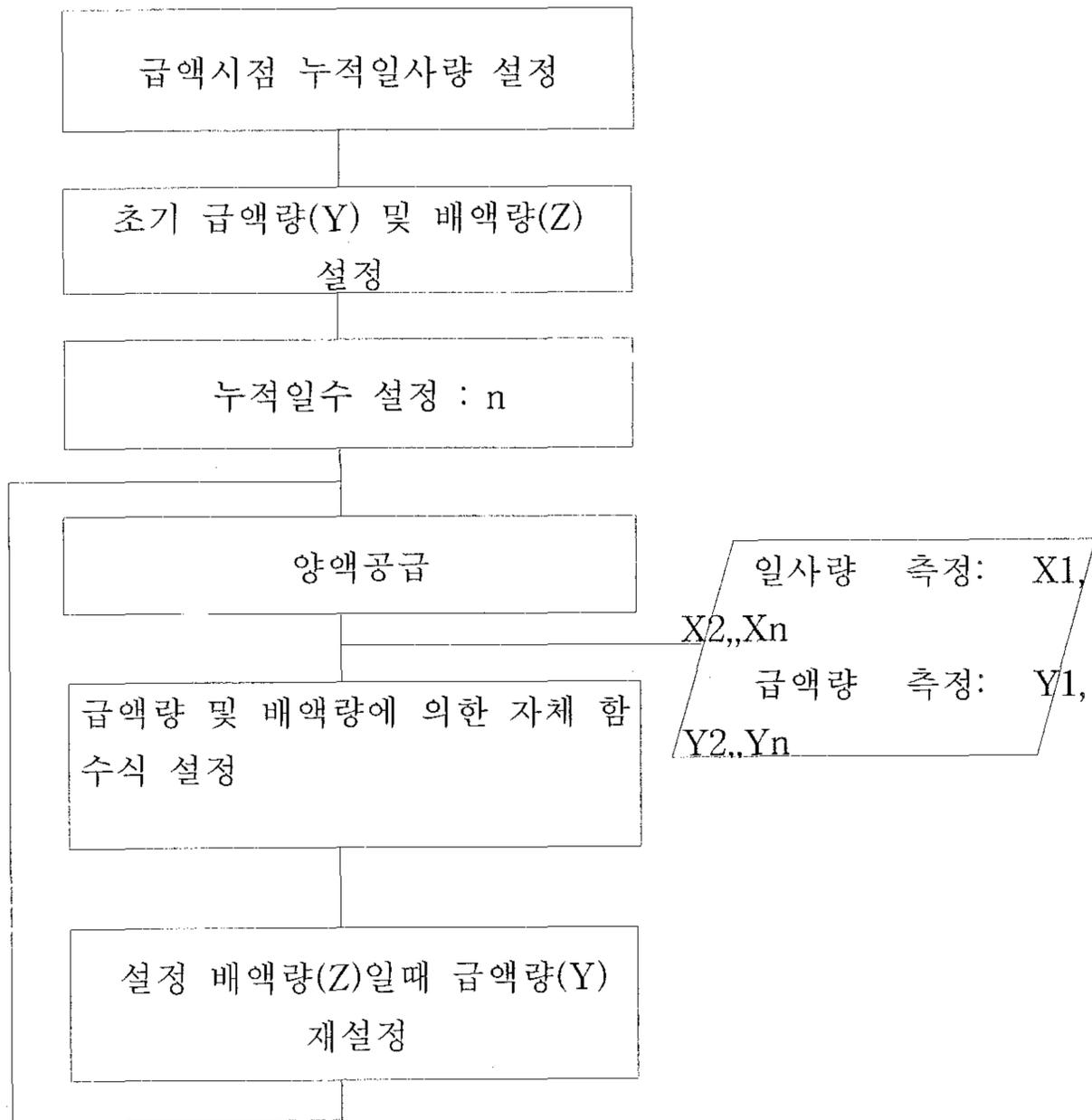


그림 3-26. Feed Back 방식에 의한 일사제어 양액공급 순서도

4. 순환식 양액 조제 및 공급 프로그램 개발

개발된 순환식 양액 조제 및 공급 프로그램을 다음과 같이 순서대로 정리하였다.

- 1) 입력센서 단위 및 변수 선언
- 2) 현재의 급액 및 배액량과 양액조성을 위한 변수 선언
- 3) 이온별 목표농도 설정을 위한 변수 선언
- 4) 배액의 이온성분 농도 입력을 위한 변수 선언
- 5) 원수의 이온성분 농도 입력을 위한 변수 선언
- 6) 양액조성시 원수의 이온성분 농도를 고려한 목표 이온농도의 변수 선언
- 7) 농축액비를 조성하기 위한 투입양액 비료량 변수 선언
- 8) 양액비료에서 이온의 성분 함량 상수 선언
- 9) 양액조성을 위해 필요한 이온성분별 총량 변수 선언
- 10) 양액조성을 위해 필요한 배액의 이온성분별 총량 변수 선언
- 11) 양액조성을 위해 필요한 원수에서 유입되는 이온성분별 총량 변수 선언
- 12) 양액조성시 각각의 투입 양액비료에서의 이온성분 총량 변수 선언
- 13) 양액조성에 필요한 양액비료 변수 선언
- 14) 투입양액 비료량 저장 변수 선언
- 15) 양액조성을 위하여 공급되는 농축액비량 변수 선언

- 16) 양액조성시 농축액비량을 공급하기 위한 모터 가동시간 변수 선언
- 17) 양액조성시 조성의 오차에 대한 한계 변수 선언
- 18) 모터의 제어 설정
- 19) 프로그램 단계별 동작 시그널 변수 선언
- 20) 프로그램 단계별 타임설정 변수 선언
- 21) 양액조성시 pH 조절을 위한 HNO_3 의 공급 시간, 공급량, 대기시간 변수 선언
- 22) 일사비례제에 의한 양액공급시 누적일사량 변동 시간 선언
- 23) 일사비례제에 의한 양액공급시 누적일사량 변수 선언
- 24) 시간 제어에 의한 양액공급시 변동 시간 선언
- 25) 시간 제어에 의한 양액공급 시간 변수 선언
- 26) 양액조성 시스템의 기상, pH, EC 및 급배액의 변화 data 수집 선언
- 27) 양액조성을 위한 목표 이온, 투입비료량 및 양액조성의 오차 등 data 수집 선언
- 28) 양액조성에 필요한 급배액 및 농축양액통 크기 설정
- 29) 양액 pH의 최대 및 최소 초기값 설정
- 30) pH 조절을 위한 HNO_3 의 1회 투입량 및 대기 시간 설정
- 31) 공급양액의 이온별 목표농도 초기값 설정 . 일본원시 EC1.7 수준
- 32) 배액의 이온별 성분량 초기값 설정

- 33) 원수의 이온별 성분량 초기값 설정
- 34) 원수의 이온농도를 고려한 공급양액의 이온별 목표농도 값 설정
- 35) 농축액비를 조성하기 위한 투입 양액비료량 초기값 설정
- 36) 양액공급 시간대별 누적일사량 초기값 설정
- 37) 누적일사량 양액공급 1회 급액시간 초기값 설정
- 38) 타이머 양액공급 1회 급액시간 초기값 설정
- 39) 양액조성시간 설정 : 하루 중 양액이 조성되는 시간은 양액의 급액과 배액이 완료된 20시에 동작하도록 하였으며, 그 동작시간 동안의 급액의 목표치와 연산된 농축액비의 투입비료량, 그리고 그 양액조성의 오차를 저장 할수 있도록 한다.
- 40) 급배액 현재 물량 및 양액 조성시 필요한 급배액량 계산 : 수위센서에 의하여 측정되어진 값에 의하여 각각의 급배액통의 현재 물량을 계산하며, 전체 급액통의 크기에서 현재 물량을 환산하여 추가로 조성되어야 할 양액의 양을 계산한다. 또한 급배액의 수위의 이상이 있을 경우 그 양액시스템의 작동을 정지 시키도록 한다. 또한 배액통의 현재 물량이 배액의 최소 물량보다 작아 배액의 공급량이 마이너스의 값을 갖는 경우, 임의로 배액의 공급량을 "0"로 설정하여 투입양액 계산시의 연산의 오류를 회피 하도록 하였다. 또한 공급될 배액량이 조성해야할 양액의 양을 초과 할 경우에는 강제적으로 공급배액량을 조성될 양액의 양과 동일하게 설정하여 배액의 초과 공급에 의한 시스템의 오류를 방지 하였다. 추가될 원수의 양은 양액조성의 양에서 추가되는 배액의 양을 제외한 양으로 설정 하였다.
- 41) 양액조성에 필요한 이온별 성분량 결정
- 42) 공급되는 배액량에서 추가되는 이온별 성분량 결정
- 43) 농축액비에서 공급되어야 할 이온성분량 결정 . 추가 되어야 할 농축액비

에서의 이온 성분의 양은 전체 필요한 이온 성분의 양에서 배액에서 공급되는 이온 성분의 양을 제외한 것으로, 배액의 이온 농도가 높아 농축액비의 이온 성분의 양이 마이너스가 나오는 경우에는 강제적으로 “0”의 값을 갖게 하여 연산 과정의 에러를 방지 하였다.

44) 양액조성에 필요한 양액비료량 결정 1 : 농축액비에서 공급되어야 할 이온 성분량이 결정 되면 이 값을 가지고 양액조성에 필요한 양액비료량을 결정 하여야 한다. 먼저 질산칼슘의 경우 Ca의 함유 비율에 의하여 단독으로 결정 하였으며, 황산마그네슘의 경우에도 Mg의 함유 비율에 의하여 단독으로 결정하였다. 황산칼륨의 양은 일차적으로 황산 마그네슘에 의하여 결정된 S의 잔여 양으로 그 투입량을 결정한다. 이러한 방법에 의한 황산칼륨 투입량의 결정은 상대적으로 S의 성분량이 많이 되는 유럽식 양액에서는 문제가 되지 않으나 일본식 양액조성에 있어서는 마이너스의 값을 갖는 경우가 많다. 따라서 황산칼륨의 값이 마이너스로 나오는 경우에는 “0” 값을 갖도록 하여 양액조성시 연산의 오류를 방지하였다.

45) 양액조성에 필요한 양액비료량 결정 2 : 실제 이온제어 방식의 양액을 조성함에 있어서 가장 난해한 부분은 투입 양액비료 양을 결정하는 것이다. $\text{NO}_3\text{-N}$, K, $\text{PO}_4\text{-P}$ 및 $\text{NH}_4\text{-N}$ 등의 이온들은 2종 이상의 양액비료들이 서로 연관되어 작용하므로 최적의 투입 비료량을 결정하기에 어려움이 있다. 따라서 투입 양액비료의 양을 결정함에 있어서 1차적으로 양액조성의 오차 즉 한계치를 설정하였다. 그 값은 “(투입양액비료에 의하여 조성된 총 이온성분량 - 농축액비에서 공급받도록 계산된 이온성분량) / 농축액비에서 공급받도록 계산된 이온성분량”으로 설정하여, 설정 한계를 초기 0.01(1%)의 수준에서 시작하여 점차적으로 그 설정치를 높여서 목적치의 최대 10% 수준까지 적정 양액비료의 투입량을 탐색하도록 하였다. 또한 적정 양액비료의 투입량의 예상되는 초기값과 최대값을 설정하여 프로그램 운영의 효율을 높이도록 하였다. 최대값은 “양액조성에 필요한 이온성분량 \times 1.1(10%, 양액조성 오차 한계)/해당 양액비료에 대한 이온성분의 함유율” 설정하였으며, 초기 값 즉 최소 값에서는 질산칼륨의 경우 양액조성에 필수 비료이므로 전체 K 요구량의 50% 수준에서 시작하도록 하였으며, 나머지 양액비료는 초기 값을 “0”로 하여 시작하도록 하였다. 탐색 순서는 질산칼륨은 K를 기준으로, 질산암모늄은 $\text{NH}_4\text{-N}$ 를 기준으로 투입비료량의 한계치를 넘지 않는 범위내에서, 전체 $\text{NO}_3\text{-N}$ 이온성분량이 현재 설정된 양액조성의 허용 오차를 만족하는 값을 찾는다(Do문 ②와 ③) 그다음, 인산칼륨과 인산암모늄은 $\text{PO}_4\text{-P}$ 를 기준으로 투입비료량의 한계치를 넘지

않는 범위 내에서 전체 PO₄-P 이온성분량이 양액조성의 허용 오차를 만족하는 값을 탐색한다(Do문 ④와 ⑤) 그리고 최종적으로 현재의 허용 오차내에서 NO₃-N을 기준으로 탐색된 질산칼륨과 PO₄-P을 기준으로 탐색된 인산칼륨, 그리고 S를 기준 설정된 황산칼륨을 종합적으로 고려하여 필요한 K의 함량을 만족 시키는 최종적인 양액비료의 필요량을 결정한다. 또한 PO₄-P을 기준으로 탐색된 인산암모늄과 NO₃-N를 기준으로 탐색된 질산암모늄 중에서 NH₄-N의 수준을 만족 시키는 각각의 비료량을 결정한다(Do문 ⑥와 ⑦) 그리고 현재의 허용 오차내에서 투입비료량을 결정 하지 못하는 경우에는 허용 오차를 1%씩 증가시켜서 최종적으로 10%의 허용 오차까지 탐색하도록 하였다.(Do문 ①)

```
limit_percent = 0 'reset
```

```
① Do
```

```
    limit_percent = limit_percent + 0.01 'initial limit percent is 0.01
```

```
    NO3K = j4_source_K * 1.42 'initial val
```

```
    NO3NH4 = 0 'initial val
```

```
    rec_countNO3KNO3NH4 = 0
```

```
    Do while NO3K < j4_source_K * 2.84 'end val
```

```
        ③ Do while NO3NH4 < j2_source_NH4_N * 6.29
```

```
            k1_total_NO3N = g2_NO3_N * NO3Ca + g6_NO3_N * NO3K  
            + g4_NO3_N * NO3NH4
```

```
            if ( (abs(k1_total_NO3N - j1_source_NO3_N) / j1_source_NO3_N)  
                <= limit_percent ) then
```

```
                rec_countNO3KNO3NH4 = rec_countNO3KNO3NH4 + 1
```

```
                NO3K_can(rec_countNO3KNO3NH4) = NO3K
```

```
                NO3NH4_can(rec_countNO3KNO3NH4) = NO3NH4
```

```
            EndIf
```

```
            NO3NH4 = NO3NH4 + 1000
```

```
        ③ Loop
```

```
            NO3K = NO3K + 1000'100 'increment is .....
```

```
            NO3NH4 = 0 'initial val
```

```
    ② Loop
```

```
    PO4K = 0 'initial val
```

```
    PO4NH4 = 0 'initial val
```

```

rec_countPO4KPO4NH4 = 0
④ Do while PO4K < j3_source_PO4_P * 4.83 'end val
    ⑤ Do while PO4NH4 < j3_source_PO4_P * 4.09 'end val
    k3_total_PO4P = g11_PO4_P * PO4K + g13_PO4_P * PO4NH4
    If ( (abs(k3_total_PO4P - j3_source_PO4_P) / j3_source_PO4_P)
        <= limit_percent ) then
        rec_countPO4KPO4NH4 = rec_countPO4KPO4NH4 + 1
        PO4K_can(rec_countPO4KPO4NH4) = PO4K
        PO4NH4_can(rec_countPO4KPO4NH4) = PO4NH4
    EndIf
    PO4NH4 = PO4NH4 + 1000
⑤ Loop
    PO4K = PO4K + 1000
    PO4NH4 = 0 'reset PO4NH4 to return it initial val
④ Loop
rec_count1 = 1
rec_count2 = 1
final_count = 0
⑥ Do while rec_count1 <= rec_countPO4KPO4NH4
    ⑦ Do while rec_count2 <= rec_countNO3KNO3NH4
        k4_total_K = g14_K * SO4K + g10_K * PO4K_can(rec_count1) +
            g7_K * NO3K_can(rec_count2)
        k2_total_NH4N = g12_NH4_N * PO4NH4_can(rec_count1) +
            g4_NO3_N * NO3NH4_can(rec_count2)
        If ( ( (abs(k4_total_K - j4_source_K) / j4_source_K) <= limit_percent
            ) and ( (abs(k2_total_NH4N - j2_source_NH4_N) /
                j2_source_NH4_N) <= limit_percent ) ) then
            final_count = final_count + 1
            PO4K_can_final(final_count) = PO4K_can(rec_count1)
            NO3K_can_final(final_count) = NO3K_can(rec_count2)
            PO4NH4_can_final(final_count) = PO4NH4_can(rec_count1)
            NO3NH4_can_final(final_count) = NO3NH4_can(rec_count2)
        EndIf
        rec_count2 = rec_count2 + 1
    ⑦ Loop

```

rec_count1 = rec_count1 + 1

rec_count2 = 1 'reset

⑥ Loop

If ((final_count >= 1) or (limit_percent >= 0.1)) then

Exitdo

EndIf

① Loop

46) 농축양액 혼입량(ml) 결정 . 위 단계에서 결정된 투입비료량에 따라서 투입비료의 희석 배수등을 고려하여 실제 농축액비통에서 혼입된 양을 결정한다.

47) 농축액비 흡입량을 고려한 급액통의 크기 설정

48) 농축양액 혼입량에 따른 액비공급 모터 시간 결정

49) 양액조성을 위한 배액과 원수의 공급 : 양액조성을 위한 모든 연산이 완료되면 최초 배액의 공급부터 시작된다. 또한 배액, 원수 및 농축 액비의 공급과 pH의 교정시에는 항상 교반모터를 작동 하도록 하였다. 배액의 공급은 정상적으로 배액의 최소량에 도달 했을 때 완료되도록 하였으며, 만일의 경우에 기계적 이상이나 센서상의 오류로 공급 양액의 물량이 초과될 경우와 공급모터가 10분 이상 가동될 경우에는 강제로 작동을 멈추도록 하였다. 원수의 공급은 배액의 공급후 자동으로 공급되면 현재의 물량이 공급액통 전체량에 액비공급량을 제외한 수준에 도달하였을 때 정지 하도록 하였으며, 또한 기기상의 고장 등으로 모터 가동이 10분을 초과 할 경우에도 작동을 멈추도록 하였다.

50) 양액조성을 위한 농축액비의 공급 : 배액과 원수의 공급후 연산과정을 통하여 계산된 액비량과 모터 작동시간에 따라서 농축액비를 동시에 공급하도록 한다.

51) pH 교정 : 농축액비의 공급으로 양액의 조성이 완료되면 최종적으로 pH를 교정하도록 한다. pH의 교정은 질산에 의하여 교정하도록 하였으며, 현재 pH의 값이 최대치를 초과하는 경우 적정량의 질산을 공급하고, 다시 대기 시간을 두어 pH 변화 값을 측정하고, 그 값의 적정 범위 유무에 따라서 다시 질산을 공급 하도록 하였다.

5. 순환식 배액관리 자동화 프로그램 개발

양액시스템을 운영함에 있어서 사용자의 편의를 위한 모니터링 프로그램을 개발하였다. 모니터링 프로그램은 CR1000 Datalogger의 운영 프로그램의 하나인 Logger net 3.3을 이용하여 작성 하였으며, 일반 PC 단말기와 메인 컨트롤러를 연결하여 기기의 상태와 기상 환경 등을 점검 할 수 있게 하였다. 시설내의 기온, 습도 광 환경을 실시간으로 확인 할 수 있으며, 현재의 급배액의 상태도 확인 할 수 있도록 하였다. 양액의 pH와 EC는 그 일별 변화량을 계속적으로 모니터링 할 수 있도록 하였다. 또한 원수, 급액, 배액의 성분 농도를 사용자가 입력하여 양액조성을 제어 할수 있도록 하였고, 양액의 공급시 누적일량과 급액시간, 그리고 타이머 제어시의 급액시간을 설정하여 양액공급을 제어 할 수 있도록 하였다.

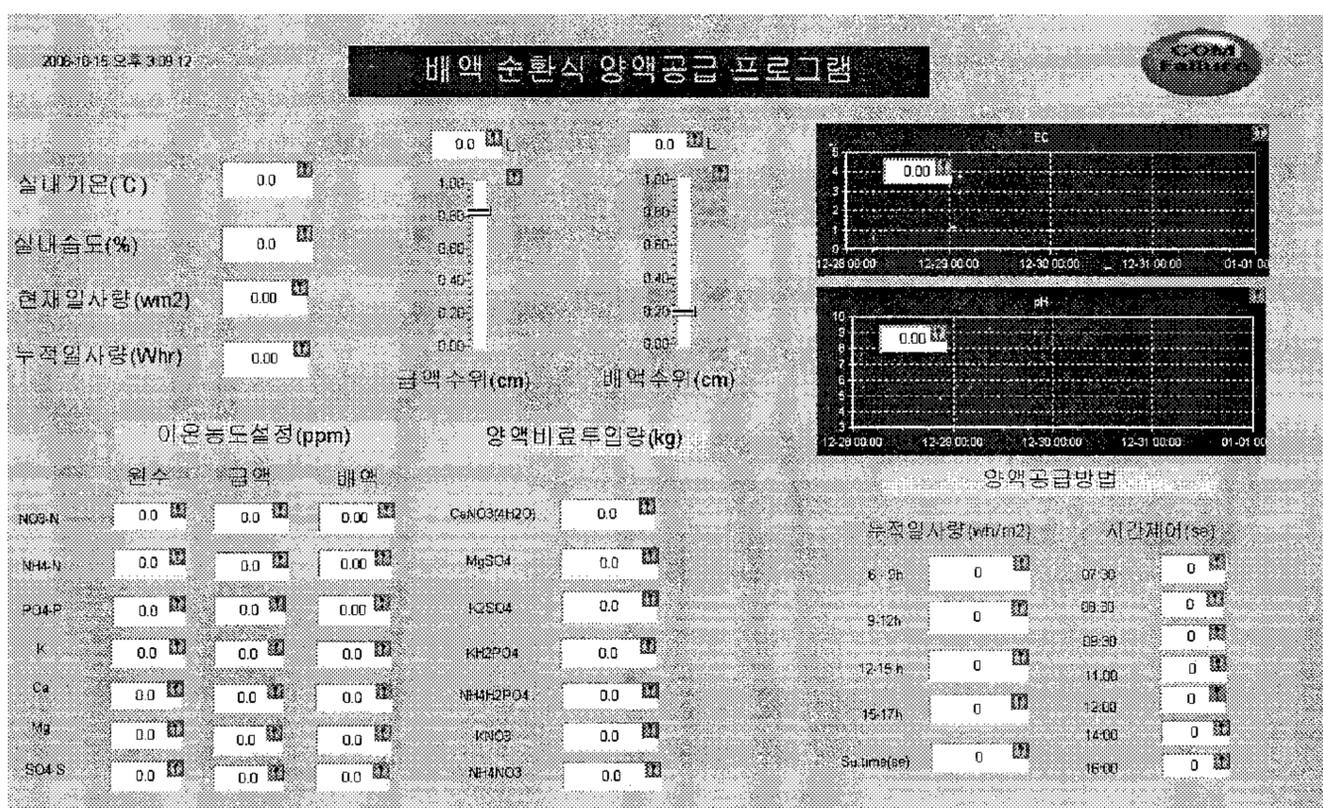


그림. 배액 순환식 양액공급 시스템의 모니터링 프로그램

제 6 절 시스템 성능 평가 및 현장 적용 실험

본 연구에서 개발된 실시간 양수분 흡수 추적에 의한 자동배액관리시스템 성능을 구성 요소의 성능실험과 현장 적용 실험을 통하여 그 성능을 평가하였다.

1. 재료 및 방법

개발된 순환식 시스템을 점검하고자 토마토를 이용하여 시스템을 점검하였다. 토마토 텐텐 품종을 2006년 2월 15일에 파종하여 27일간 육묘한 뒤에 3월 14일에 암면 슬라브 배지에 정식 하였다. 양액은 일본원시양액을 이용하였으며 정식 후 4월 15일까지는 EC 1.0~ 1.5ds/m 수준으로 비순환식으로 재배하였으며, 4월 16일부터 6월 21까지 이온농도 조절에 의한 순환식 양액재배시스템으로 관리하였다. 순환식 양액관리에 있어서 pH 6.0~6.5 수준으로 설정하였고, 각각의 이온농도는 EC 1.7ds/m 수준으로 하여, NO₃-N 168.7ppm, NH₄-N 14.4ppm, PO₄-P 31.3ppm, K⁺ 234.9ppm, Ca⁺ 161.2ppm, Mg⁺ 37ppm, SO₄⁻-S 49.1 ppm으로 설정하여 양액시스템을 운영하였다. 양액조성을 위한 양액비료는 질산칼슘(4수염), 황산마그네슘, 인산칼륨, 인산암모늄, 질산칼륨, 질산암모늄, 황산칼륨 등 7종을 이용하여 각각의 농축 양액통에 일본원시양액의 100배 수준으로 사용하였으며, pH를 조절하기 위한 질산을 추가로 공급할 수 있도록 하였다. 미량원소는 질산칼륨의 농축 양액통에 같이 투입하였다. 순환식 양액시스템의 운영에 있어서 배액의 이온농도의 측정은 Rqflex plus reflectometer(Merk)를 이용하여 양액의 급액과 배액이 완료된 시점이 오후 5시에 배액의 샘플을 채취하여 NO₃-N, NH₄-N, PO₄-P, K⁺, Ca⁺ 및 Mg⁺ 등의 6종의 다량원소를 측정 후, 그 분석 값을 바로 PC 단말기를 이용하여 입력하였다. 순환식 양액시스템의 양액조성의 정확성과 성능을 점검하기 위하여 생육기간동안의 양액의 pH와 EC를 조사하고, 실제 양액조성시 실제 필요한 각 다량원소의 성분별 필요량과, 이 필요량에 의하여 컨트롤내부에서 자동 연산된 양액비료 투입량에 의한 성분량을 비교 하였으며, 최종적으로 실제 급액되어 나온 양액의 이온 성분량과 급액의 성분별 목표치와를 비교 분석 하였다.

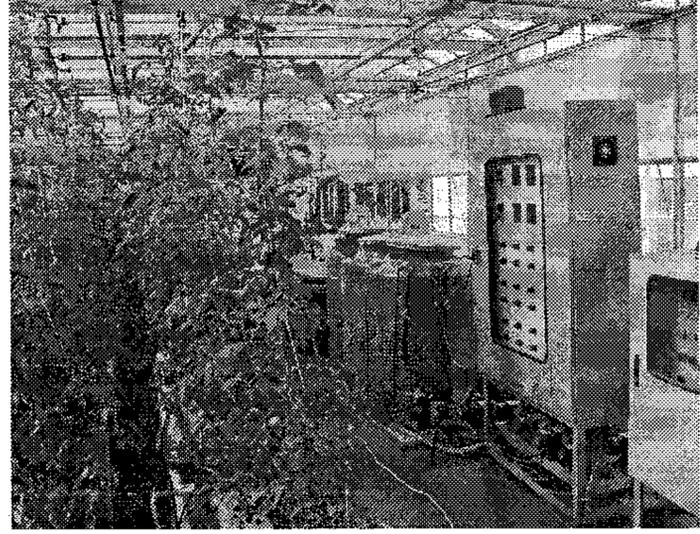


그림 3-27. 실증실험 재배온실 및 장비

본 연구에서 목표로 하였던 실시간 배액이온농도 측정을 통한 배액관리시스템 개발을 위해서는 배액이온농도 자동측정장치를 이용하고자 하였다. 그러나 계획하였던 배액이온농도 자동측정장치의 현장적용 시 성능면에서 만족스런 결과를 얻지 못하여 차선책으로 배액의 이온농도의 측정은 휴대용 이온농도 측정기인 Rqflex plus reflectometer(Merk)를 이용하였다. 따라서 본 연구에서는 배액을 이용한 자동 양액 조제 및 공급 시스템의 성능과 그 가능성 분석을 목표로 하였다. 양액의 급액과 배액이 완료된 시점이 오후 5시에 배액의 샘플을 채취하여 NO₃-N, NH₄-N, PO₄-P, K⁺, Ca⁺ 및 Mg⁺ 등의 6종의 다량원소를 측정 후, 그 분석 값을 바로 PC 단말기를 이용하여 입력하였다. 순환식 양액시스템의 양액조성의 정확성과 성능을 점검하기 위하여 생육기간동안의 양액의 pH와 EC를 조사하고, 실제 양액조성 시 실제 필요한 각 다량원소의 성분별 필요량과, 이 필요량에 의하여 컨트롤내부에서 자동 연산된 양액비료 투입량에 의한 성분량을 비교 하였으며, 최종적으로 실제 급액되어 나온 양액의 이온 성분량과 급액의 성분별 목표치와를 비교 분석 하였다.

그림 3-27에는 현장 성능평가 실험을 실시한 온실과 장비들을 나타내었으며, 표 3-16에는 배양액 조성목표 농도를 나타내었다. 표 3-16에서 사용한 토마토용 일본원시 4수염 양과 설정함 이온농도가 다른 것은 재배상황에 따라 EC를 조절하였기 때문이다.

표 3-16. 배양액 조성목표 농도 (ppm)

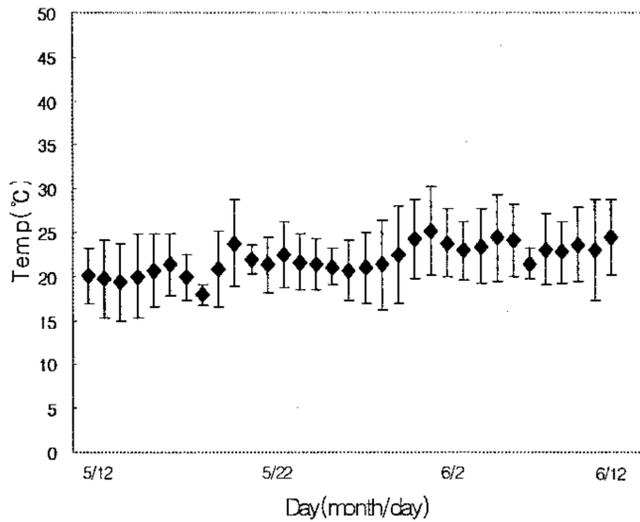
| 이온 | NO ₃ | NH ₄ | H ₂ PO ₄ | K | Ca | Mg | SO ₄ |
|------|-----------------|-----------------|--------------------------------|-------|-------|------|-----------------|
| 일본원시 | 224.9 | 18.9 | 41.7 | 313.2 | 161.2 | 49.3 | 65.4 |
| 원수성분 | 3.04 | - | 0.14 | 1.63 | 14.31 | 2.13 | 1.36 |
| 목표농도 | 168.7 | 14.2 | 31.3 | 234.9 | 120.9 | 37.0 | 49.1 |

2. 결과 및 고찰

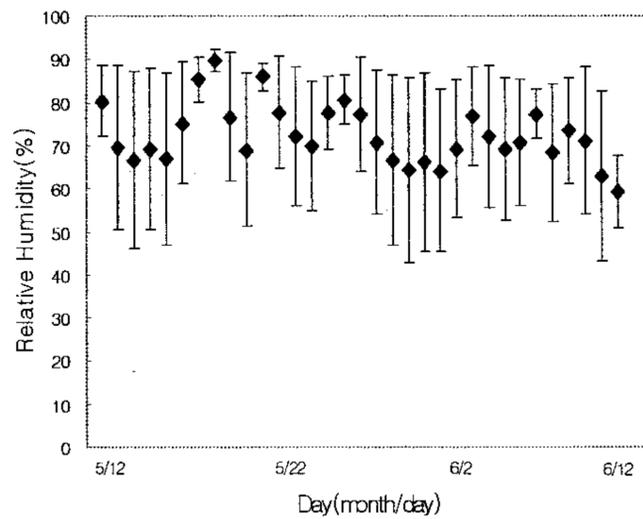
개발된 시스템의 성능분석을 위해 사용된 실험결과는 2006. 5. 12 ~ 2006.

6. 12일까지의 1개월 데이터를 사용하여 분석하였다. 분석항목은 온실내 기상 자료와 배액 및 조제양액 내의 각 이온농도로서 궁극적으로 배액을 이용한 양액조제 성능을 평가하고자 하였다.

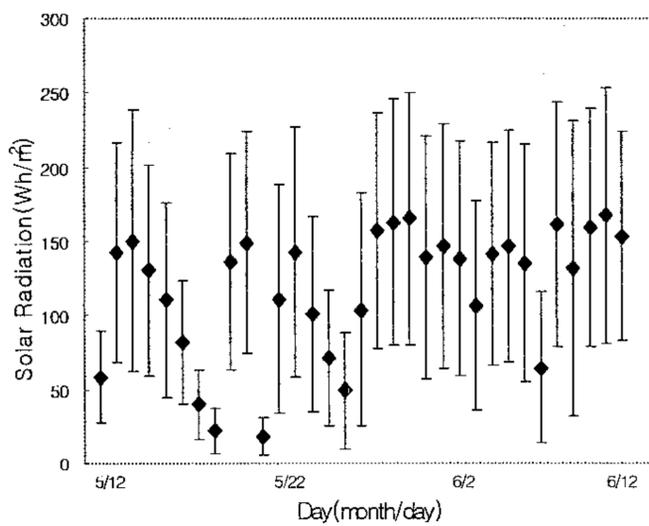
가. 기상변화



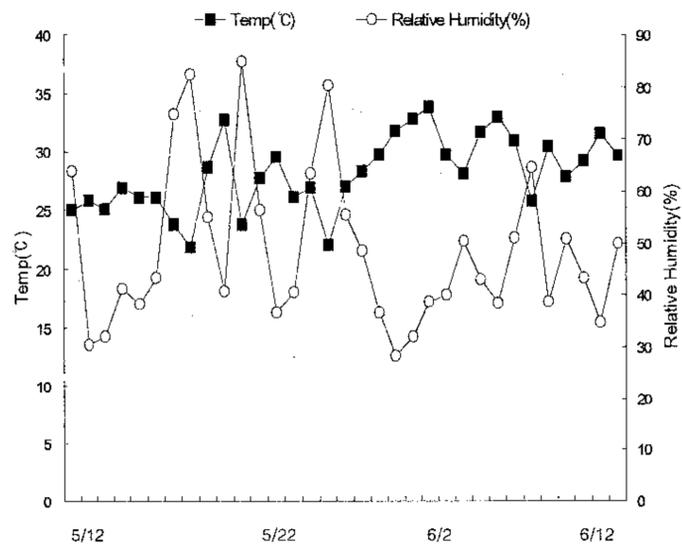
(a) Temperature



(b) Relative Humidity



(c) Solar radiation



(d) Daily Temp. & RH at 3 p.m.

그림 3-28. 실증실험 기간 온실 기상변화

온실의 작물이 양분을 흡수하는 양은 작물의 생육단계나 재배환경에 따라 달라진다. 따라서 온실의 온도, 상대습도, 일사량 등의 기상조건은 양분흡수 분석에 중요한 자료를 제공하게 된다. 하지만 본 시스템은 환경에 따른 양액재배의 최종 결과라 할 수 있는 배액의 이온농도에 따라 적정 양액을 조제, 공급하는데 그 목적이 있으므로 기상자료는 단지 이온농도 측정성능 측면에서 고찰

하고자 한다. 그림 3-28은 온도, 상대습도, 일사량(오전 6시~오후 6시)을 실험 기간 동안 일별 평균치와 표준편차의 변이로 나타낸 것으로 평균온도는 21.9℃, 평균상대습도는 72.5%. 평균일사량은 64.5 Wh/m² 이었다.

비록 본 실증실험에서 자동배액이온농도 측정장치를 사용하지는 못했지만 궁극적인 본 연구의 목적은 자동배액이온농도 측정장치를 이용한 순환식 양액 관리시스템에 있으므로, 자동배액이온농도 측정장치 성능에 영향을 미치는 온도와와의 관계를 정리하고자 하였다.

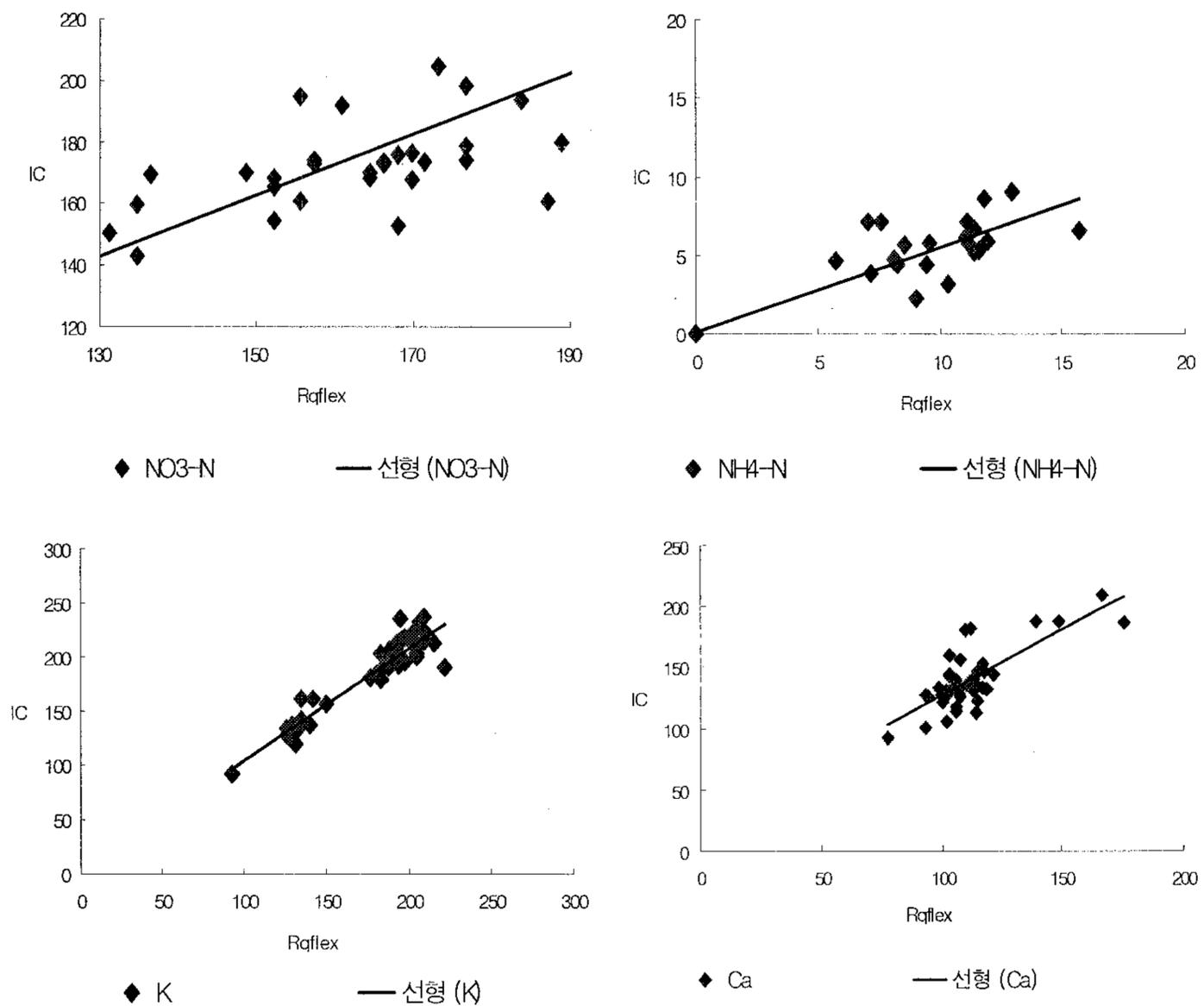
샘플링 용기 내에서 온도를 측정하여 온도변화에 따른 보정을 실시하더라도 가능한 한 배액과 표준용액의 온도가 동일한 상태에서 측정하는 것이 측정의 정확도를 높일 수 있다. 이온농도의 측정은 실온(20~25℃) 상태에서 이루어지는 것이 일반적이므로, 과도한 배액의 온도 상승이나 하강시에는 시료의 온도를 적정온도로 유지시켜주는 장치가 필요하게 된다. 이를 위하여 샘플링 용기에 온도에 따라 시료의 가열 및 냉각이 가능한 장치를 설치하였다. 특히 기초 실험 결과 여름철에는 온실 내부의 온도가 40℃ 부근까지 상승해도 배액의 온도는 25~26℃ 범위를 유지하는 것으로 나타났으며, 온실 내부 온도가 여름철보다 낮은 25℃ 부근일 때도 이보다 약간 낮은 22~23℃를 유지하는 것으로 나타나 배액의 온도는 하루주기 동안 큰 변화는 없는 것으로 나타났다. 또한 그림 3-28의 (d)는 온실 기온이 하루 중 최대로 올라가는 오후 3시의 온실기온, 온실의 상대습도를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 온실기온과 온실의 상대습도는 반비례 관계를 나타내고, 온실기온의 변화에도 배액의 온도는 차이가 없이 거의 일정한 것으로 나타났다.

나. 배액 이온농도 측정 성능

1) 배액이온농도 측정장치 성능 평가

배액이온농도 측정장치에 사용된 RQflex의 측정성능을 평가하기 위하여 실험실내에서 농도를 알고 있는 양액(수준: EC 0.68, 1.12, 1.59, 2.04 mS/cm)에 대해서 분석한 결과와 실제 현장적용실험 결과를 이용하여 분석하였다. 분석이온은 S와 P를 제외한 다량원소이었고, 동일 시료에 대해 RQflex와 IC의 분

석결과의 상관관계를 분석하였다. 그림 3-29 에는 현장적용실험 결과를 나타내었으며, 표 3-17에는 각 이온에 대한 1차 회귀식의 결정계수를 정리하였다. 기지의 농도의 경우는 RQflex와 IC의 분석결과가 서로 높은 상관관계를 갖고 있어, RQflex의 측정성능을 신뢰할 수 있는 것으로 나타났다. 하지만, 현장적용실험 결과를 통한 분석 결과는 다른 양상을 보여주었다. 즉, K, NO₃-N, NH₄-N 이온의 경우는 R² 이 0.8을 상회하여 비교적 높은 상관관계를 나타내었으나 Ca이나 Mg의 경우에는 상대적으로 낮은 상관관계를 보였다. 따라서 배액내 이온농도 측정에 사용된 휴대용 측정기인 RQflex는 사용이 가능한 것으로 판단하였다.



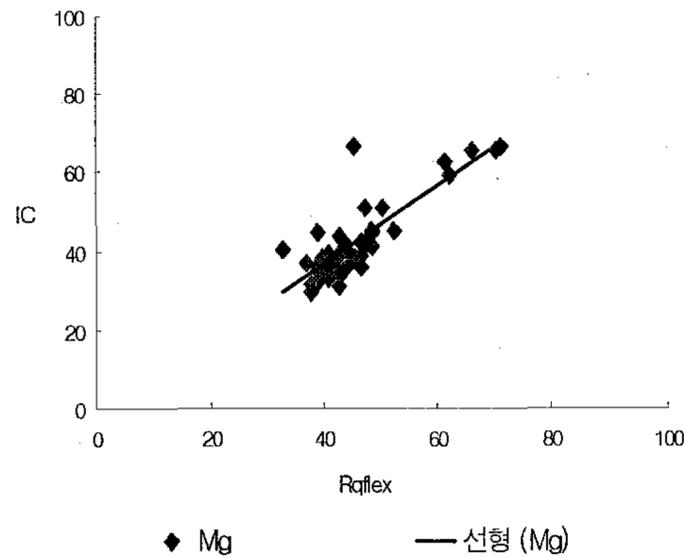


그림 3-29. RQflex와 IC 측정치의 상관관계

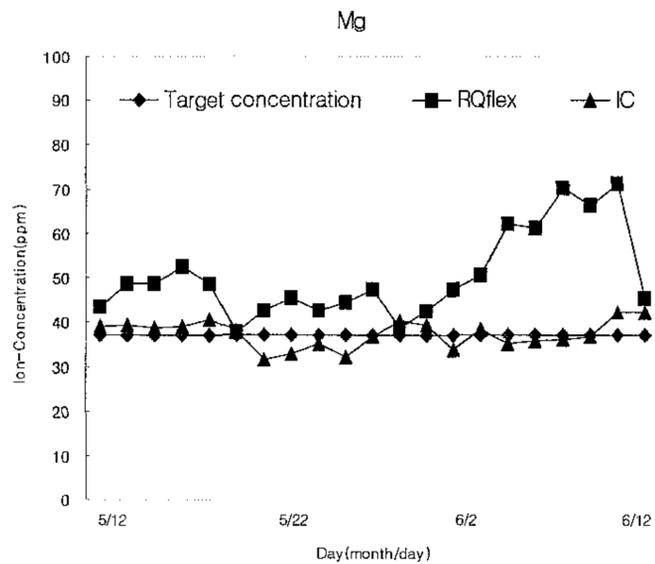
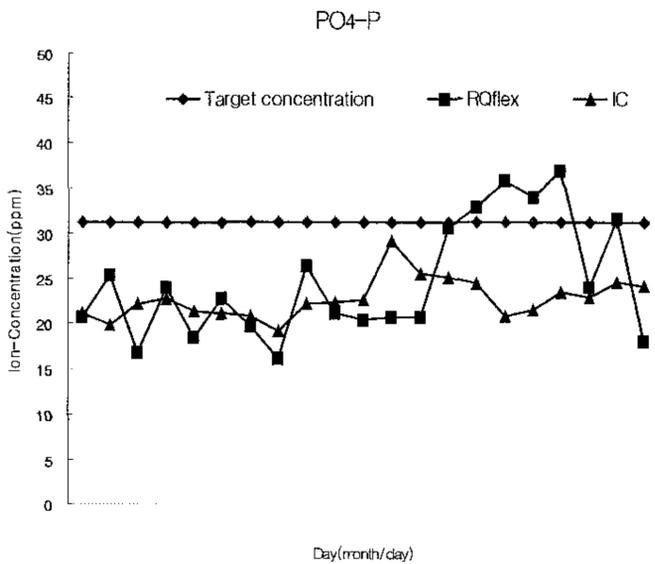
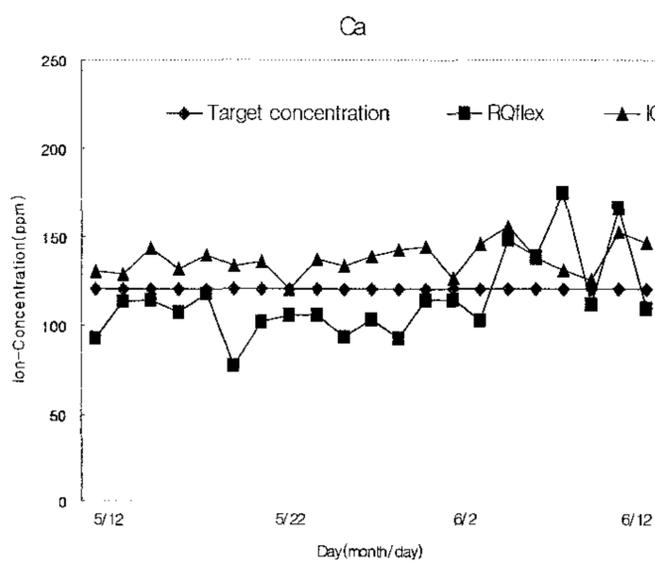
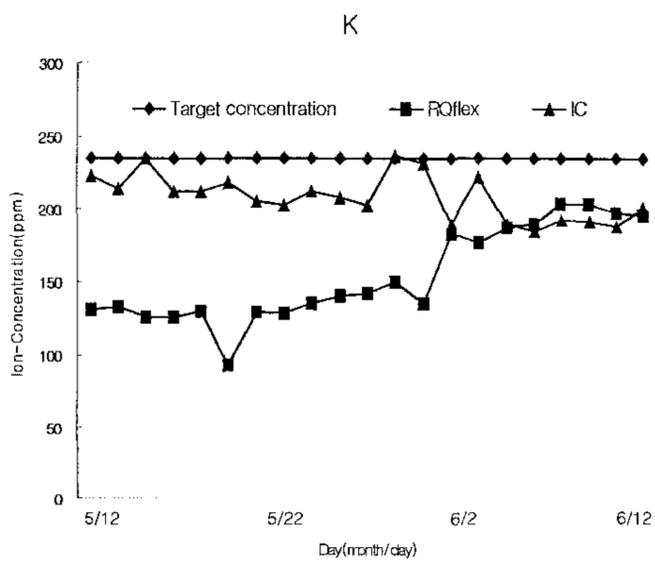
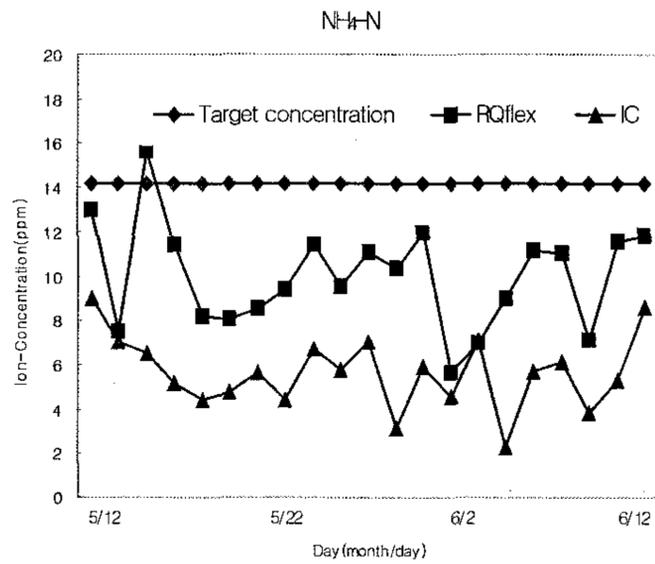
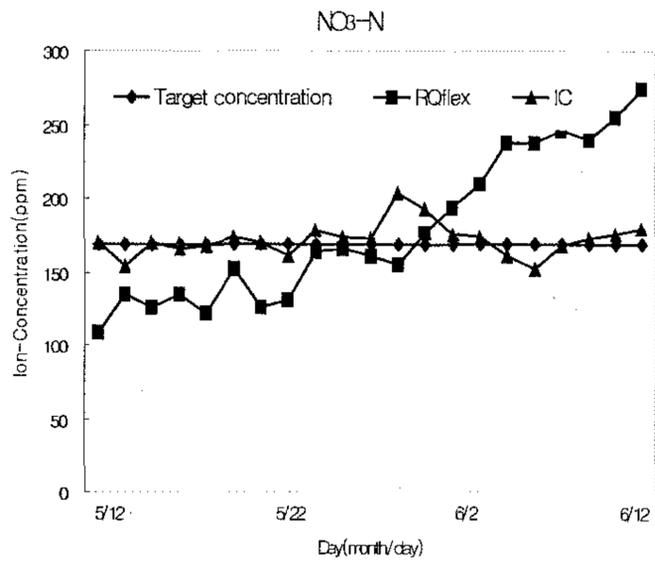
표 3-17. RQflex와 IC 측정치의 상관관계 (회귀식의 R^2)

| 이온 | 기지농도 양액, R^2 | 실증실험 양액, R^2 |
|--------------------|----------------|----------------|
| NO ₃ -N | 0.9350 | 0.8165 |
| NH ₄ -N | 0.9057 | 0.8650 |
| K | 0.9991 | 0.8863 |
| Ca | 0.9887 | 0.5936 |
| Mg | 0.9465 | 0.6962 |

2) 배액 및 양액 이온농도 측정 성능

본 시스템의 핵심적인 내용은 실시간으로 배액의 다량이온의 농도를 측정하여 그 값을 기준으로 비료농축액, 용수, 배액을 적절히 혼합하여 원하는 농도의 배양액을 조성하는 것이다. 배액의 이온농도는 원래 조성된 배양액내의 농도와는 다르게 되지만 이상적으로는 배액을 이용하여 조제되어 공급되는 양액내 이온농도는 목표치와 동일해야 한다. 계획서상의 연구방법에서는 배액내 측정이온으로는 다량원소인 K, Ca, S, NO₃ 이온이었으나 휴대용 이온농도 측정기인 RQflex를 사용하게 됨으로써 S 를 제외한 다량원소인 NH₄-N, Mg, P도 동시에 측정하였다. 따라서 원래 목표하였던 상기한 4가지 다량원소 농도 측정에 의한 양액조제와는 정확히 일치하지 않으나 전체적인 균형 면에서는 큰 차이가 없는 것으로 가정하였다. 조제되어 공급되는 양액내 이온농도 측정은 보

다 정밀한 측정을 위하여 Ion-Chromatography를 이용하여 분석하였다. 그림 3-30에는 각 이온에 대하여 배액내 농도와 급액내 농도, 그리고 조제 양액내 목표 이온농도를 함께 나타내었다.



S

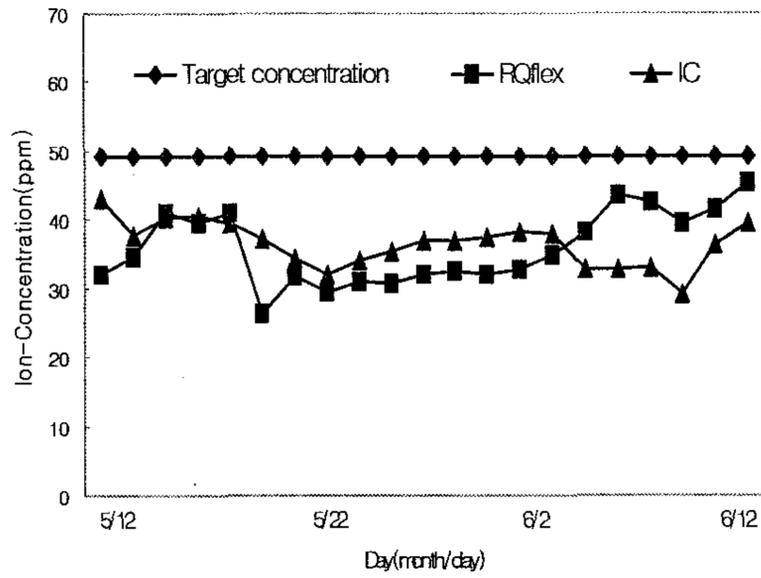


그림 3-30(a). 다량이온농도의 변화

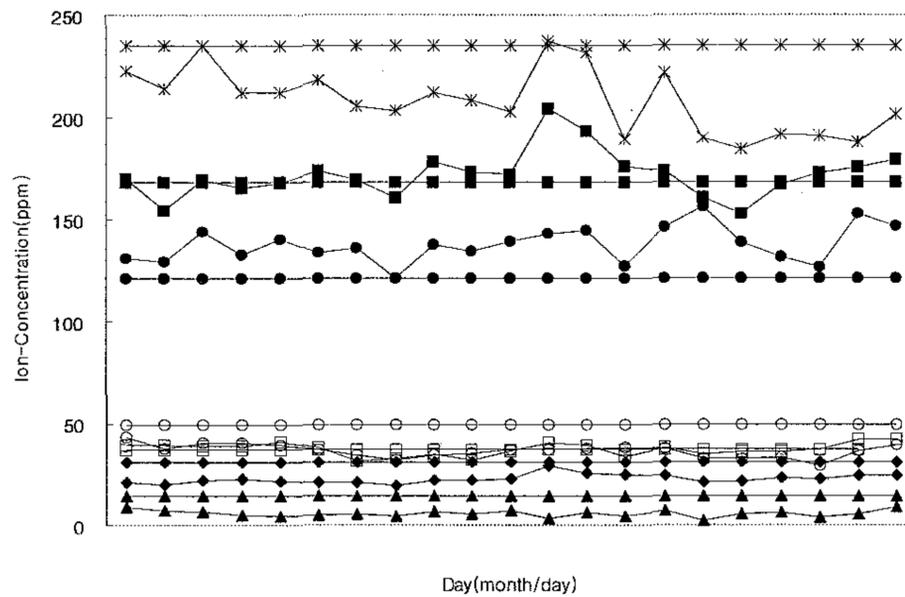
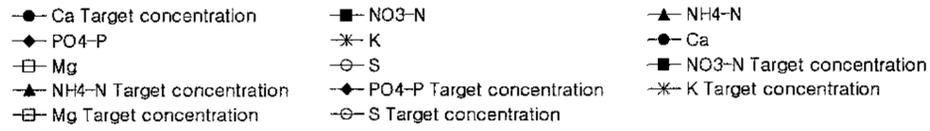


그림 3-30(b). 다량 및 미량 이온농도의 변화

다. 양액 조제성능

배액을 첨가한 양액조제 성능은 여러 가지 요인에 의하여 영향을 받게 된다. 배액내의 이온농도 측정 정밀도, 제어기 성능, 양액 조제 및 공급 제어알고리즘, 정량펌프, 수위계센서 출력 등 수많은 요인에 의해 그 성능이 좌우된다. 하지만 시스템의 종합적인 성능 평가는 조제된 양액의 이온성분이 목표치에 얼마나 일치하느냐로 판단할 수 밖에 없다. 이러한 판단을 위해 각 이온의 조제

오차율을 식 (3-11)과 같이 정의하고, 양액내 이온농도 목표치에 대한 표준편차를 식 (3-12)와 같이 정의하여 성능 판단의 기준으로 삼고자 하였다.

$$\text{이온의 조제오차율} = \frac{|\text{목표농도} - \text{조제된 양액내 농도}|}{\text{목표농도}} \quad (3-11)$$

$$\text{목표치에 대한 표준편차, } \sigma_T = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (x_k - x_T)^2} \quad (3-12)$$

여기서, x_T 는 목표 이온농도

모든 이온에 대해 RQflex의 정확도는 IC보다 떨어진다고 가정하더라도 배액내 이온의 변화는 조제 양액내 이온의 농도보다 목표치에 못 미치고 있음을 알 수 있었다. 표 3-18에는 정의한 이온의 조제오차율을 나타내었으며, 상대적으로 농도가 높은 NO₃-N, K, Ca 이온의 오차가 낮은 것으로 나타났다. 특히 Mg은 0.8%로 목표농도에 가장 근접하게 나타났으며, NH₄-N의 경우는 거의 60%에 이르러 오차가 가장 크게 나타났다. 기준치에 대한 산포정도를 나타내는 표준편차의 경우 NO₃-N와 Ca 의 경우는 측정치의 평균값에 대한 표준편차, σ 와 목표농도에 대한 측정치의 표준편차, σ_T 가 일치하는 것으로 나타나 다량원소 중 가장 조제성능이 뛰어난 것으로 판단되었다. 같은 측면에서 상대적으로 K 이온의 경우는 조제성능이 불량한 것으로 나타났다.

표 3-18. 조제 양액내 이온의 조제성능

| 이온 | 평균(ppm) | 표준편차(σ) | 목표치에 대한 표준편차(σ_T) | 조제오차율(%) |
|--------------------|---------|------------------|----------------------------|----------|
| NO ₃ -N | 172.2 | 11.5 | 11.7 | 2.1 |
| NH ₄ -N | 5.7 | 1.6 | 8.6 | 59.8 |
| PO ₄ -P | 22.7 | 2.3 | 8.8 | 27.5 |
| K | 208.4 | 15.8 | 30.7 | 11.3 |
| Ca | 137.7 | 8.9 | 18.9 | 13.9 |
| Mg | 37.3 | 3.1 | 3.0 | 0.8 |
| S | 36.5 | 3.3 | 13.0 | 25.6 |

그림 3-31에는 조제된 양액의 pH와 EC를 나타낸 것이다. 전 실험구간에 대하여 목표치를 유지하는 것으로 나타나 pH와 EC 유지는 우수한 것으로 판단되었다.

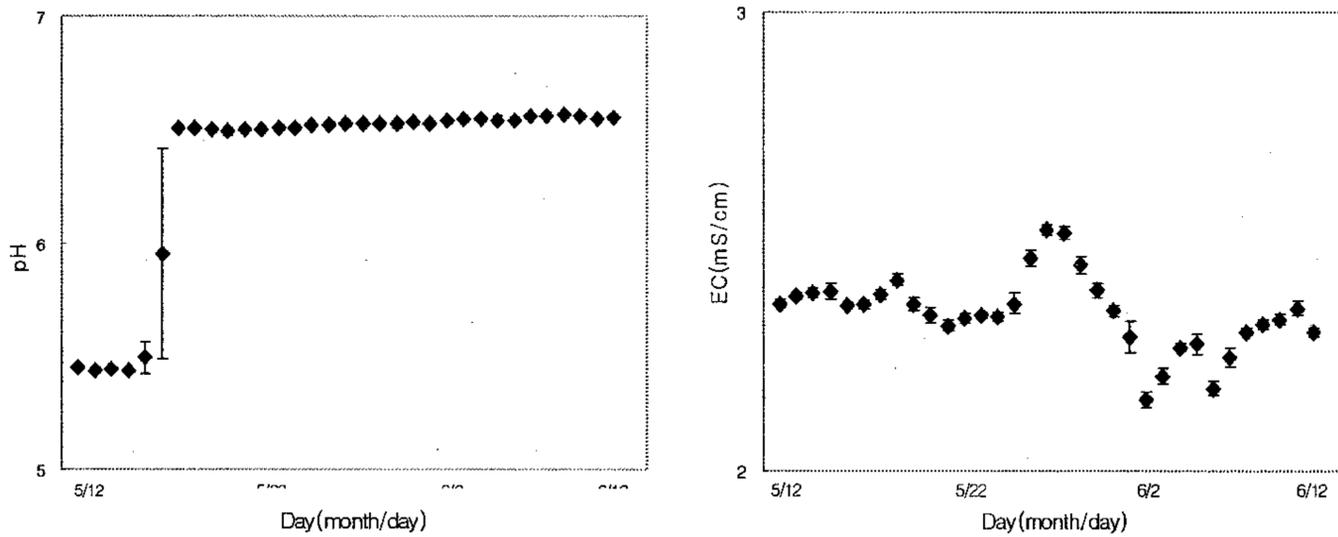


그림 3-31. 조제된 양액내 pH와 EC 변화

라. 배액을 이용한 양액조제 효과

실제로 본 연구에서 개발된 시스템의 효과를 평가하기 위해서 다음과 같은 분석을 수행하였다. 즉, 개발된 시스템에 의해 조제·공급되는 경우(자동조제)와 배액을 단순히 표준 양액조제법에 의해 만들어진 배양액에 섞어 공급할 경우(단순혼합)를 가정하여 비교하였다. 이때, 단순혼합은 배액을 이온농도에 상관없이 양액에 혼합하여 사용하는 경우는 양액과 배액을 7:3의 비율로 사용하는 것이 일반적으로 알려져 있으므로 이 비율을 적용하였다. 배액의 이온농도는 휴대용 이온농도 측정장치가 아닌 IC를 이용한 측정값을 사용하였다. 표 3-19와 그림 3-32에는 그 결과를 나타내었으며, 전체적으로는 성능이 비슷한 것으로 나타났다. NO₃-N, Mg 이온의 경우는 자동조제가 우수하였으며, K와 Ca의 경우는 단순혼합이 더 낮게 나타났으나 그 차이는 크지 않았다. 이는 비록 배액의 다량이온 농도를 고려한 양액조제 성능이 완벽하지는 못하더라도 기존의 단순 배액혼합 방법에 비해서는 배액의 효율적 이용의 가능성을 충분히 보여주는 결과라 판단되었다.

표 3-19. 양액 자동조제와 단순혼합에 의한 양액 조제성능

| 이온 | 자동조제 | | 단순혼합 | |
|--------------------|---------|----------------------------|---------|----------------------------|
| | 평균(ppm) | 목표치에 대한 표준편차(σ_T) | 평균(ppm) | 목표치에 대한 표준편차(σ_T) |
| NO ₃ -N | 172.2 | 11.7 | 365.6 | 18.3 |
| K | 208.4 | 30.7 | 271.1 | 24.9 |
| Ca | 137.7 | 18.9 | 263.2 | 11.9 |
| Mg | 37.3 | 3.0 | 84.6 | 4.79 |

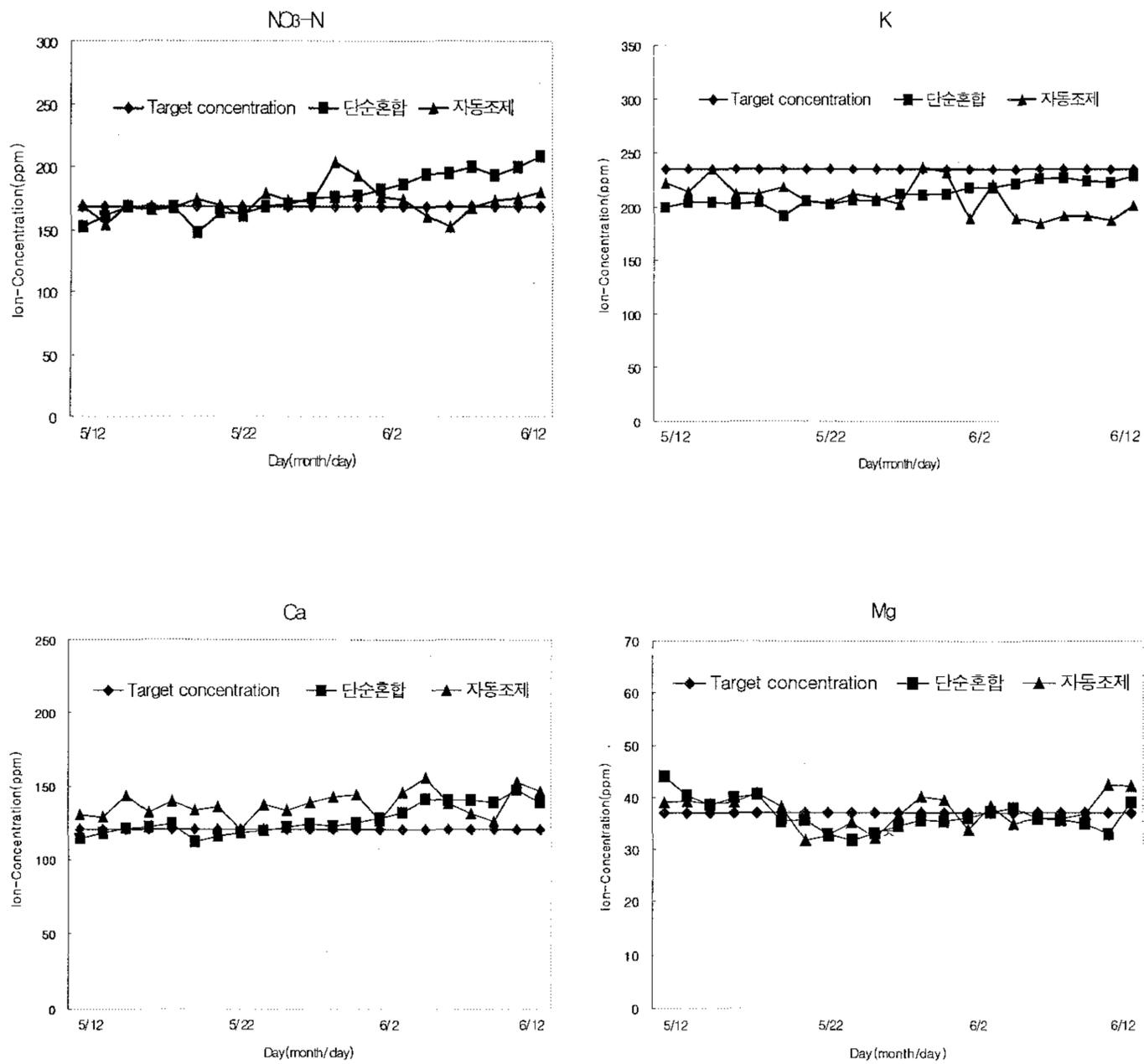


그림 3-32. 양액 자동조제와 단순혼합에 의한 양액 조제성능 변화

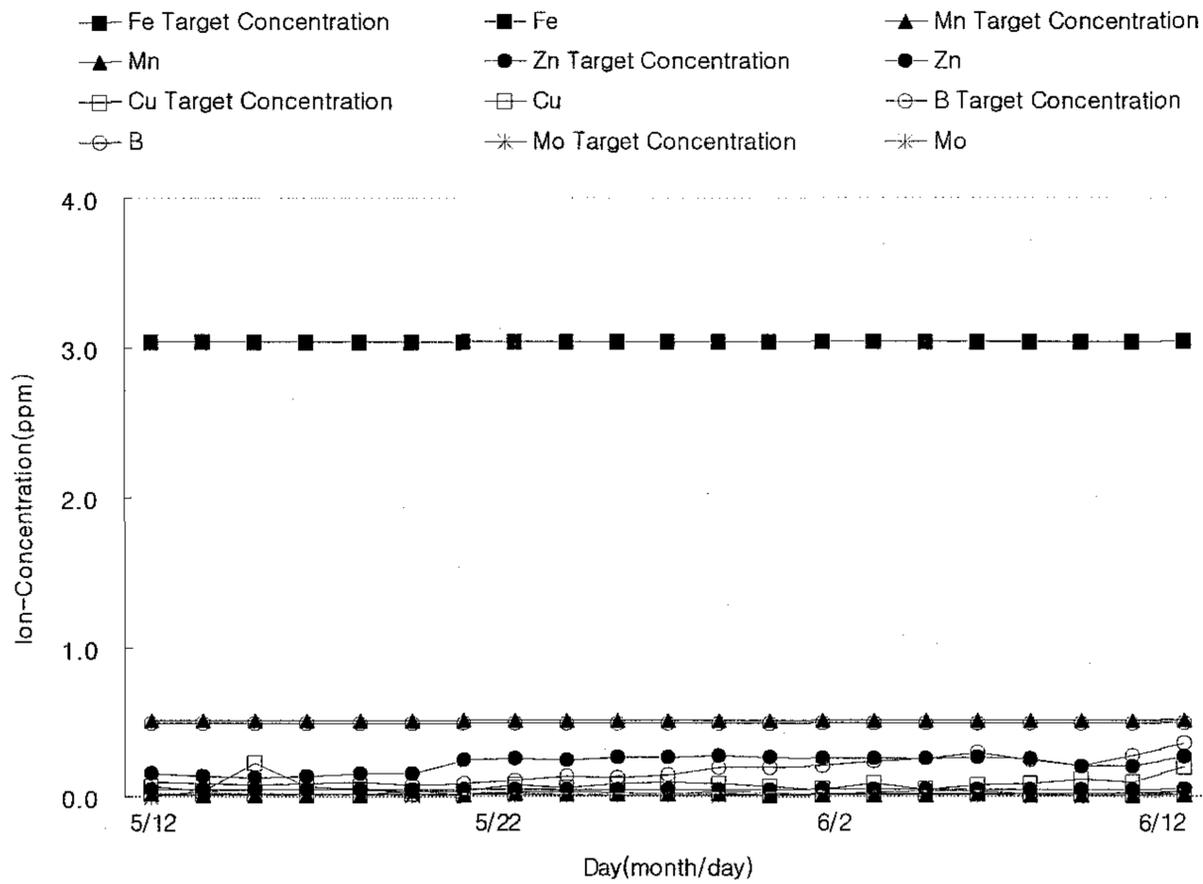


그림 3-33. 자동 조제된 양액내의 미량원소 분포

마. 양액조성을 위한 투입양액비료의 정확도 검정

양액조성시 원수와 배액의 각각의 이온 성분량과 공급하고자 하는 양액의 이온 성분량, 그리고 추가되는 원수의 량이 설정이 되면 양액조성을 위하여 필요한 각각의 이온성분이 결정 된다. 또한 이러한 이온성분별 필요량을 바탕으로 실제 양액 투입 비료 량이 결정 된다. 양액조성을 위한 일별 비료 투입량은 표 3-20과 같다. 양액시스템의 자동연산과정을 통하여 투입 비료량을 결정한 결과, 사용된 질산칼슘(4수염), 황산마그네슘, 인산칼륨, 인산암모늄, 질산칼륨, 질산암모늄, 황산칼륨 등 7종의 양액비료 중에서, 황산칼륨을 거의 사용하지 않았으며, 인산암모늄의 경우에는 양액조성의 조건에 따라서 투입되지 않는 경우도 있었다. 실제 이온성분의 필요량과, 이 필요량에 의하여 컨트롤내부에서 자동 연산된 양액비료 투입량에 의한 성분량을 비교한 양액조성의 오차는 전반적으로 이론치의 10% 이내로 양액조성이 가능하였으나 배액량이 많은 날의 경우에는 10%를 초과하는 경우가 있었다. 그 결과를 그림 3-34와 같이 살펴보면 Ca와 Mg와 같이 단

일 비료에 의하여 결정되는 이온성분의 경우 R^2 이 0.99이상으로 초기 설정 필요치와 투입양액에 의한 이온성분량이 거의 동일한 결과를 보였다. 나머지 $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$, $\text{SO}_4\text{-S}$, $\text{NH}_4\text{-N}$, K 등과 같은 경우에는 2종 이상의 양액투입 비료가 서로 관여하고 있어 Ca와 Mg에 비하여 상대적으로 낮은 결과를 보였으나 모두 R^2 이 0.9 이상으로 양액을 조성하는 데는 문제가 없는 것으로 판단되었다. 다만 그림과 같이 배액율이 45% 이상이 되면 $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$, $\text{SO}_4\text{-S}$, K 등의 이온성분별 필요량에 대한 실제 양액 투입 비료량에 의한 이온성분량의 비율이 일반적인 허용오차($\pm 10\%$)를 벗어나 추가적인 연구 보완이 필요 하리라 판단된다.

표 3-20. 양액조성을 위한 일별 비료투입량

| 월. 일 | 질산칼슘 (4수염) (mg) | 황산 마그네슘 (mg) | 인산칼 륨 (mg) | 인산 암모늄 (mg) | 질산칼륨 (mg) | 질산 암모늄 (mg) | 공급 양액 잔량 (ℓ) | 배액량 (ℓ) | 양액 조성 오차율 (%) |
|------------|-----------------------|--------------------|------------------|-------------------|--------------|-------------------|-----------------------|------------|------------------------|
| 2006-04-26 | 61,128 | 31,720 | 12,000 | 1,000 | 48,561 | 7,000 | 213.1 | 37.3 | 3 |
| 2006-04-26 | 61,128 | 31,720 | 12,000 | 1,000 | 48,561 | 7,000 | 223.9 | 87.3 | 3 |
| 2006-04-27 | 78,420 | 34,116 | 12,000 | 1,000 | 48,561 | 7,000 | 116.5 | 134.2 | <11 |
| 2006-04-28 | 47,264 | 23,715 | 12,000 | 1,000 | 48,561 | 7,000 | 225.8 | 50.0 | 5 |
| 2006-04-29 | 37,435 | 16,653 | 12,000 | 1,000 | 48,561 | 7,000 | 220.0 | 78.5 | <11 |
| 2006-04-30 | 49,123 | 24,797 | 8,000 | 2,000 | 35,188 | 6,000 | 224.3 | 48.1 | 6 |
| 2006-05-01 | 52,715 | 27,085 | 8,000 | 3,000 | 44,619 | 5,000 | 220.8 | 45.0 | 5 |
| 2006-05-02 | 52,161 | 26,436 | 11,000 | 0 | 44,916 | 7,000 | 217.3 | 49.6 | 4 |
| 2006-05-03 | 49,717 | 26,437 | 9,000 | 1,000 | 42,747 | 6,000 | 222.3 | 48.1 | 3 |
| 2006-05-04 | 57,373 | 29,771 | 12,000 | 0 | 45,807 | 7,000 | 218.9 | 34.2 | 3 |
| 2006-05-05 | 40,385 | 19,657 | 9,000 | 1,000 | 39,553 | 6,000 | 223.1 | 62.3 | 4 |
| 2006-05-07 | 12,136 | 3,910 | 4,000 | 1,000 | 21,441 | 4,000 | 248.5 | 82.7 | 11 |
| 2006-05-08 | 49,443 | 24,246 | 10,000 | 1,000 | 43,342 | 7,000 | 213.5 | 56.5 | 2 |
| 2006-05-09 | 29,213 | 12,945 | 6,000 | 1,000 | 32,647 | 6,000 | 223.5 | 76.5 | 3 |
| 2006-05-10 | 24,314 | 9,684 | 5,000 | 1,000 | 27,934 | 7,000 | 215.8 | 105.0 | <11 |
| 2006-05-11 | 37,696 | 17,861 | 6,000 | 2,000 | 35,263 | 6,000 | 218.1 | 76.9 | 6 |
| 2006-05-12 | 29,390 | 11,813 | 5,000 | 2,000 | 29,200 | 6,000 | 218.1 | 86.5 | 4 |
| 2006-05-13 | 51,872 | 26,115 | 9,000 | 2,000 | 44,045 | 6,000 | 216.9 | 49.2 | 2 |
| 2006-05-14 | 43,294 | 21,329 | 7,000 | 2,000 | 36,375 | 5,000 | 226.2 | 54.2 | 3 |
| 2006-05-15 | 47,880 | 22,404 | 8,000 | 2,000 | 42,822 | 6,000 | 215.8 | 55.0 | 3 |
| 2006-05-16 | 48,686 | 23,409 | 11,000 | 0 | 40,609 | 7,000 | 218.5 | 51.2 | 3 |
| 2006-05-17 | 39,193 | 14,790 | 9,000 | 0 | 37,025 | 7,000 | 219.8 | 65.5 | 2 |
| 2006-05-21 | 47,456 | 22,701 | 9,000 | 1,000 | 38,945 | 6,000 | 220.8 | 56.7 | 5 |
| 2006-05-22 | 28,693 | 10,048 | 8,000 | 0 | 30,340 | 7,000 | 222.8 | 81.1 | 3 |
| ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ |
| 2006-06-07 | 39,157 | 14,941 | 7,000 | 5,000 | 34,960 | 4,000 | 213.4 | 64.4 | 9 |
| 2006-06-08 | 28,528 | 5,421 | 7,000 | 5,000 | 34,960 | 4,000 | 204.8 | 84.0 | <11 |
| 2006-06-09 | 50,450 | 26,830 | 4,000 | 8,000 | 44,162 | 3,000 | 202.9 | 60.8 | 6 |
| 2006-06-10 | 57,331 | 30,130 | 7,000 | 6,000 | 48,717 | 4,000 | 203.4 | 51.3 | 3 |
| 2006-06-11 | 51,338 | 27,291 | 5,000 | 8,000 | 44,577 | 3,000 | 201.5 | 60.8 | 6 |
| 2006-06-12 | 66,905 | 34,527 | 12,000 | 2,000 | 54,447 | 7,000 | 202.8 | 38.9 | 3 |
| 2006-06-13 | 69,593 | 34,054 | 14,000 | 1,000 | 57,524 | 9,000 | 185.2 | 47.8 | 2 |
| 2006-06-16 | 54,971 | 23,525 | 5,000 | 7,000 | 53,560 | 5,000 | 186.4 | 61.8 | 6 |
| 2006-06-17 | 81,055 | 42,060 | 14,000 | 3,000 | 66,872 | 8,000 | 182.5 | 32.9 | 3 |
| 2006-06-18 | 44,140 | 15,798 | 8,000 | 4,000 | 43,555 | 6,000 | 187.7 | 71.9 | 10 |
| 2006-06-19 | 71,961 | 35,611 | 12,000 | 3,000 | 60,311 | 8,000 | 183.9 | 46.3 | 2 |
| 2006-06-20 | 39,086 | 12,183 | 12,000 | 3,000 | 60,311 | 8,000 | 188.3 | 76.6 | <11 |

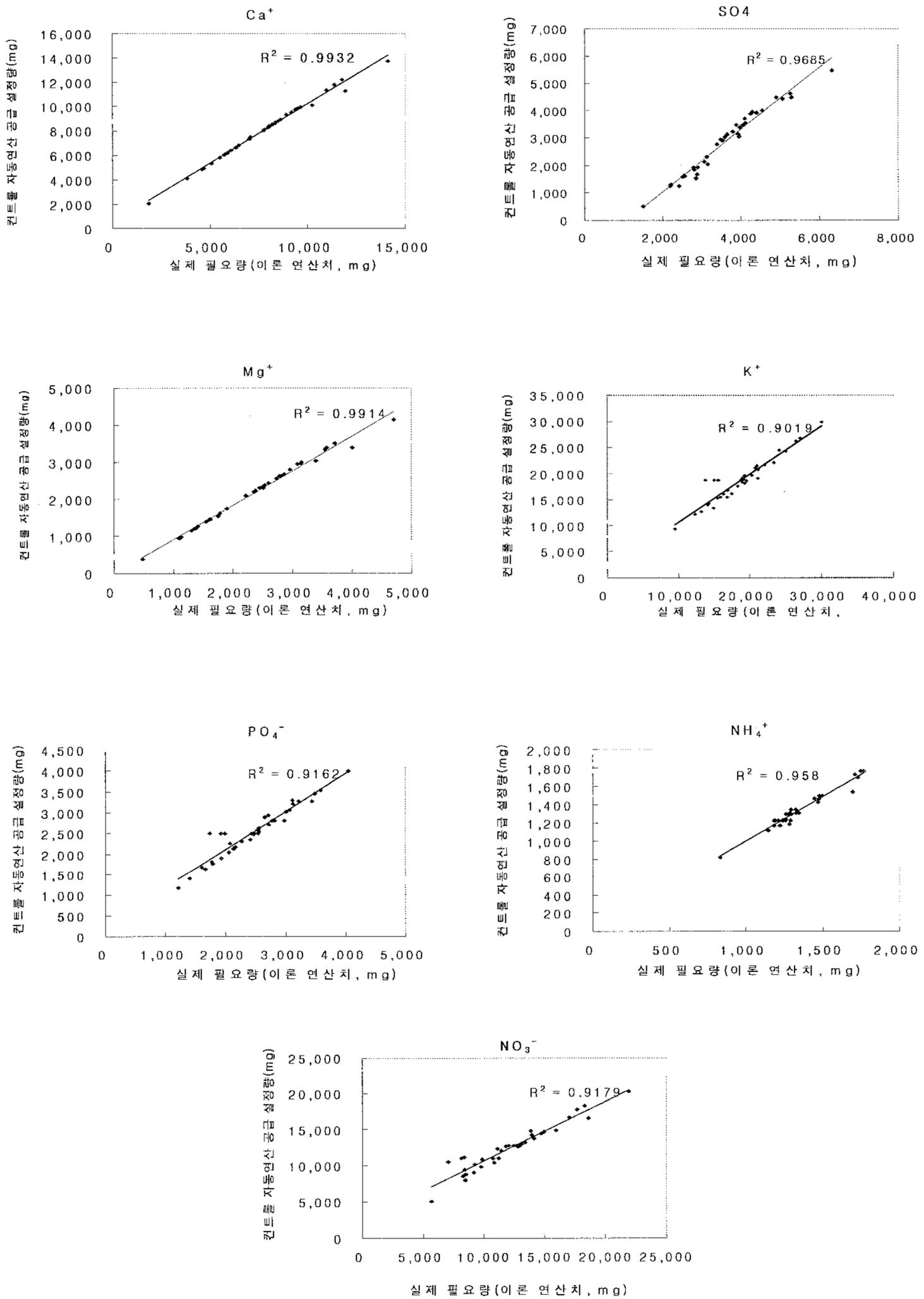


그림 3-34. 양액조성시 이온성분별 필요량과 양액투입비로 설정량에 따른 이온 성분량 비교

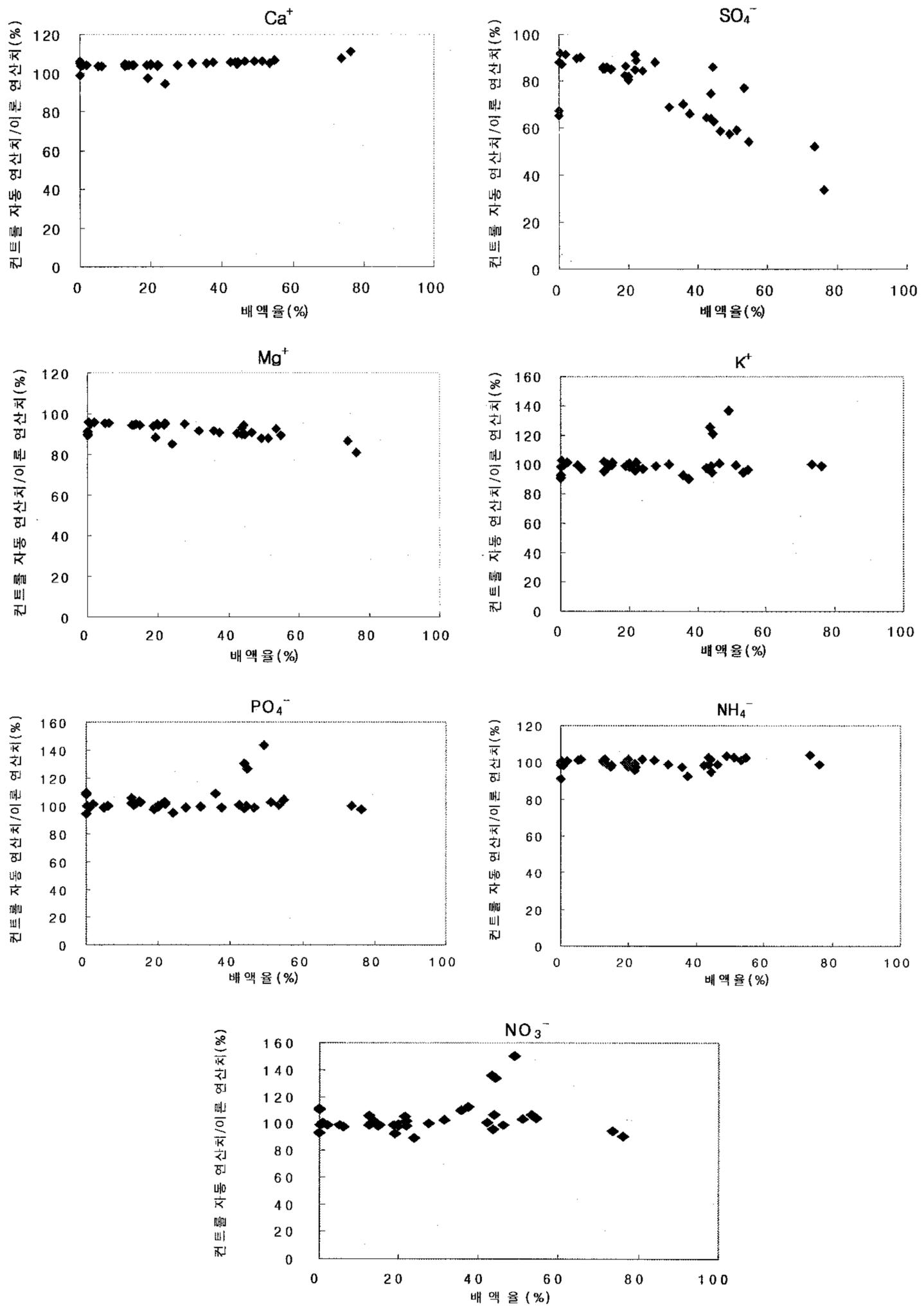


그림 3-35. 배액률에 따른 이온성분별 필요량과 양액투입비료 설정량에 의한 이온성분량의 비율 변화

제 7 절 양액 내 이온농도 측정 센서 개발

1. 연구 개요

양액 내 이온농도 자동 측정 장치는 배액의 재순환 활용에 필수적인 장비이다. 선진국의 경우 순환식 양액재배 시스템은 오래전부터 실용화되고 있으며, 대부분의 하드웨어 부분은 일정 수준의 기술력을 보유하고 있어 국내에서 사용하는 주요장비는 수입하고 있는 실정이다. 특히 센서인 이온 선택성 전극은 고가일 뿐 아니라 수입에 의존하고 있어 장비의 국산화에 따른 순환식 양액재배 보급에 주요 장애로 작용하고 있다.

본 연구에서는 양액에서 부족하기 쉬운 다량 이온 중 K^+ , Ca^{2+} , NO_3^- 이온을 선정하여 각각의 이온을 선택적으로 측정할 수 있는 이온 선택성 전극을 개발하였다. 전극의 핵심 부품인 양액 내의 이온들과 선택적으로 반응하여 신호를 출력시키는 고분자 막을 개발함으로써 양액이온농도 측정에 적합한 경제적이고 실용화 가능한 양액의 이온농도 자동 측정 장치를 구성하였다. 또한 센서로부터 발생하는 미세한 전기신호를 증폭하여 측정할 수 있는 신호처리부를 개발하였다. 그리고 개발된 전극을 이용하여 양액 내에서 각각의 이온을 측정하여 성능을 평가하고, 이온 선택성 전극의 취약점인 수명에 대한 연구를 실제 양액을 이용하여 수행하였다.

특히 고분자막 개발에 있어서 상용센서에 주로 사용되는 물질로 만든 막과 고분자 막의 내구성을 향상시키는 기능을 하는 물질을 첨가하여 만든 막 두 가지를 제조하여 성능을 비교하였다.

고분자막의 성능 평가방법에 있어서는 양액의 환경에 적합한 성능 측정법인 확장 고정 간섭법을 적용하였다. 분리 용액법, 고정 간섭법은 측정이 간편한 장점이 있지만, 실제적인 적용환경, 특히 양액과 같이 다양한 이온이 존재하는 용액 내에서의 선택성에 대한 평가방법으로는 부적절한 면이 있었는데, 확장 고정 간섭법은 이러한 약점을 보완하여 실제 양액에서의 선택성을 측정하여 평가할 수 있었다.

고분자막에서 발생하는 전위차를 계측하기 위해서는 기존의 증폭장치보다 입력 임피던스가 훨씬 높은 증폭장치가 필요하였고, 본 연구에서는 신호처리부

를 직접 설계하고 개발하였다.

경제적이고 수명을 증가시킨 이온 선택성 전극 개발을 통해 순환식 양액재배 농가가 늘어날 뿐 아니라 이에 따른 비료 투여의 최소화 및 소득 증대, 그리고 환경오염의 최소화를 동시에 구현할 수 있을 것이다.

2. 국내외 기술개발 현황

이온 선택성 전극은 1950년대 후반 Eisenman 등이 개발하기 시작하여 1966년 Ross등이 우수한 균일 고체막형 전극을 개발함으로써 실용화하기에 이르렀다. 이미 시판되고 있는 ISE(Ion Selective Electrode, 선택성 이온전극)의 종류만 해도 50 여종 이상이며 각종 산업 시설 및 환경 시설에 적용하여 사용하고 있다. 현재에도 새로운 ISE의 개발이 분석화학, 전자공학 등의 분야에서 이루어지고 있으며, 의학, 약학, 생화학분야에도 ISE가 응용되고 있다.

ISE는 선택성 감응막을 가진 일종의 막(형) 전극(membrane[type] electrode)이며 고체상/액체상 또는 액체상/액체상의 경계면에 생기는 전위차를 측정하는 것이다. 감응막을 이루고 있는 기저물질의 종류에 따라 ISE를 분류하면, ISE의 효시인 유리전극, 할로젠화은 등의 난용성 염류나 플루오르화란탄 등의 단결정을 감응 막으로 쓰는 고체막 형 전극, 이온쌍을 형성하는 이온교환체나 알칼리(토) 금속 등의 이온과 착이온을 이루는 중성운반체를 유기용매에 녹여 막으로 쓰는 액체막 형 전극, 액체막 활성물질을 고분자 중합체에 가소제와 함께 녹여 막으로 만든 고분자막 형 전극, 기체 감응막 형 전극, 효소막 형 전극, 이온 선택성 전계효과 트랜지스터(ISFET, 기타 MOSFET, MISFET, IGFET 등) 등이 있다. 본 연구에서 사용한 전극은 액체 막 활성물질을 녹여 막으로 만든 고분자막 형 전극이다.

Kurihara 등(1986)은 각종 무기염류에 대한 세포막의 자극을 비선택적인 막 전위차의 발생 메커니즘을 이용하여 측정하였다. 이를 이용하여 비선택적으로 반응하는 이온 전극을 어레이(array)로 구성하여 여러 물질이 혼합되어 있는 수용액의 분석에 이용하려는 연구가 진행되기 시작(Otto and Thomas, 1985)하였다. Ruzicka 등(1973), Didina 등(1994)은 칼슘, 납 이온에 대하여 정량적

분석이 가능한 전기활성물질이 도핑된 고분자 막 전극을 개발하였다.

국내에서는 홍 등(1995)이 칼륨 이온에 대하여 정량적 분석이 가능한 고분자 막 전극을 개발하였으며 이들 고분자 막에 기능성을 부여하기 위해 각종 전기활성물질들을 도핑(dopping)하여 개발하였다. 배(2001)는 Na⁺, K⁺, Mn을 선택적으로 반응하는 막과 전기활성물질을 이용, 맛 센서를 개발하여 맛을 정량화하였으며, 와인의 맛을 감별하는 기술 개발하였다. 조성인 등(2002)은 짠맛, 단맛과 관계하는 이온에 대한 선택적으로 반응하는 전기활성물질을 이용하여 맛을 감별하는 맛 센서를 개발하였다.

직접적으로 양액센서로 사용한 사례는 김 등(2002)이 상용의 이온전극을 이용하여 순환식 양액 자동 조제에 관한 연구를 수행한 것이 있다. 김(2003)은 양액 내 질산이온 분석을 위해서 내부전해질 용액이 필요 없는 Strip형 이온선택성 전극 센서를 개발하는 연구를 수행하였다.

3. 이온 센서 제작

가. 이온 선택 전극의 개념 및 원리

Craggs 등(1974)이 PVC(poly vinyl chloride) 고분자 막에 각종 전기활성물질을 도핑한 기능성 막을 이온 전극의 감응 소자로 이용한 이래, 고분자 막을 이용한 전극의 개발에 관한 수많은 연구가 진행되고 있다. 고분자 막에 각종 전기활성물질(electroactive substance)을 도핑하여 제조한 기능성 고분자 막은 이온들과 반응하여 막 전위차(membrane potential)를 발생시키며, 막 전위차에는 이온의 정량적 정보가 담겨 있다. 이것을 공식화 한 것이 식(3-13)의 Nernst 방정식이다.

$$E = E_0 + 2.303 \frac{RT}{Z_A F} \log a_A \quad (3-13)$$

; $E_0 = \text{constant}$, $E = \text{막 전위차(V)}$,

$R = \text{기체상수}$, $T = \text{절대온도}$, $F = \text{패러데이상수}$,

$Z_A = \text{분석이온의 전하}$, $a_A = \text{분석이온의 활동도}$

$2.303RT/Z_A F$ 는 Nernst 계수라고 불리는데, 이온전하가 1 이고, $T = 298K(25^\circ C)$ 일 때에는 0.05916 volt의 값을 가진다. 만약 용액에 다른 방해이온이 섞여 있을 경우에는 선택계수 K^{pot} 를 도입하여 식(3-14)와 같이 Nicolsky-Eisenman 방정식을 사용한다.

$$E = E_0 + 2.303 \frac{RT}{Z_A F} \log [a_A + \sum_B K_{A,B}^{pot} (a_B)^{\frac{Z_A}{Z_B}}] \quad (3-14)$$

그림 3-35는 고분자 막 장치의 개략도이다. 고분자 막 장치는 기준전극, 이온 선택 전극, 고분자막, 그리고 전압계로 이루어져 있다. 막의 전위를 직접 측정할 수 없기 때문에, 기준전극과 ISE의 전위차를 측정하여 농도의 로그스케일에 대한 전위차 변화 그래프를 얻게 된다.

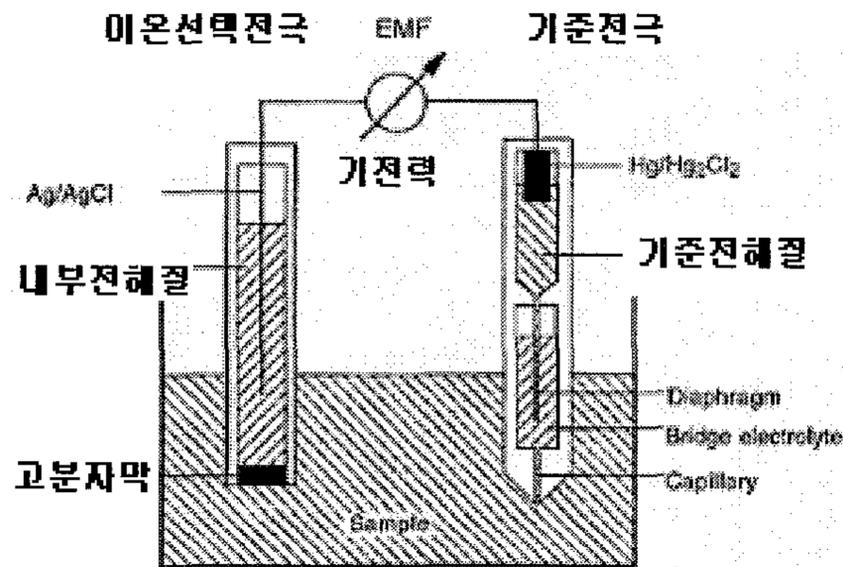


그림 3-35. 이온 전극 셀의 구성도

나. 전극 및 내부 전해질 용액 선정

본 연구에서는 상용의 기준 전극을 그대로 사용하였다. 사용한 기준전극은 Orion사의 Ag/AgCl Double Junction Reference Electrode(P/N 900200) 이다. 고분자막을 장착할 장치로 전극체(electrode body)를 사용하였다. 사용한 전극체는 Phillips사의 IS-561(Glasblaserei M Iler, Zurich)이다.

내부 전해질 용액의 경우 적용하는 환경에 따라 약간의 차이는 있지만, 주로 사용되는 내부 전해질의 종류는 각 이온 전극마다 거의 정해져 있었으며, 측정 범위에 따라 전해질 용액의 몰농도만 달라진다. 사용한 내부전해질 용액은 표 3-21과 같다.

표 3-21. 이온 전극에 사용한 내부 전해질 용액

| 이온 전극 | 전해질 종류 | 몰농도(M) |
|-----------------|-------------------|--------|
| K | KCl | 0.1 |
| Ca | CaCl ₂ | 0.1 |
| NO ₃ | KNO ₃ | 0.01 |

다. 고분자 막 제작 방법

고분자 막은 크게 세 가지 물질로 이루어져 있다. 고분자 지지체, 가소제, 그리고 전기활성물질로 이루어져 있다.

고분자 지지체(polymer matrix)로는 PVC를 주로 이용한다. PVC는 전기 화학적 특성이 우수하며, 수용액 속에서 안정적인 전위차를 발생시킨다. 또한, 고분자 막의 제작이 용이하기 때문에 고분자 막 이온 센서 분야에서 가장 많이 사용하고 있는 지지체이다.

가소제(plasticizer)는 고분자 막의 가공이 용이하도록 유연성을 제공하며, 전기 활성 물질과 수용액 속의 이온과의 전기 화학 반응을 도와주는 역할을 하기도 한다.

전기 활성 물질의 종류에 따라 전해질에 대한 고분자 막의 전기 화학 반응 양상이 달라지는데, 전하를 가지고 있지 않는 중성의 구조 운반체(ionophore)와 전하를 가지는 이온 교환체(ion changer) 등이 있다.

주요 물질 세 가지 외에도 첨가제라는 것이 있는데, 이는 막의 친수성을 조절하기 위한 염류이다. 주로 KTpClPB(potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate)가 많이 쓰인다.

고분자 막을 제조하는 일반적인 방법으로 최근까지의 고분자 막 센서의 개발에 널리 이용되고 있는, Craggs 등(1974)이 제안한 방법에 따라 고분자 막을 제작한다. 그림 3-36의 순서와 같이 먼저 전기 활성 물질, 가소제, PVC를 특정한 질량비로 계량한 후에 유기 용매인 THF(tetrahydrofuran)에 녹여서 주조 용액(casting solution)을 만든다. 그리고 약 1시간 이상 주조 용액을 섞어 준 후에 지름 2.5cm의 링타입의 틀에 붓는다. 그리고 먼지가 고분자 막 용액에 들어가지 못하도록 링의 윗부분을 여과지로 막고 24시간 이상 동안 THF를 증발시킴으로써, 틀 안에 PVC 고분자 막(master membrane)을 형성시킨다. 막 구성물질의 총질량은 200mg으로 통일하였고, THF의 양은 녹는 정도에 따라 3ml ~ 5ml로 변화시켰다. 제작된 고분자 막은 약 300 μ m 두께로 형성되었으며, 링 틀에서 분리한 후 유리병에 담아 저장하였다.

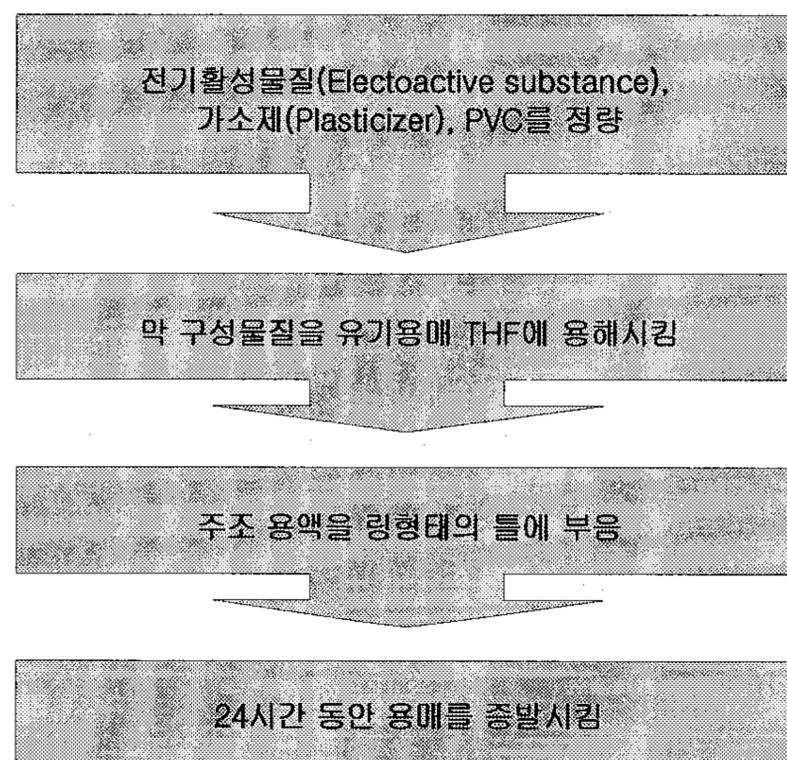


그림 3-36. 고분자 막 제조 공정

본 연구에서는 고분자막의 성능을 개선하기 위해 K, Ca, NO₃ 이온 각각에 대해 두 종류의 막을 제작하였다. 하나는 상용 센서에 사용되는 구성물질들을 이용한 막으로 이온이름 뒤에 숫자를 붙여 'K_1', 'Ca_1', NO₃_1'으로 지칭하였다. 다른 하나는 수명을 늘리는 것으로 알려진 구성물질들을 이용한 막으로

'K_2', 'Ca_2', NO₃_2'라고 지칭 하였다. 이 물질에 대한 정보는 Fluka사의 ionophore에 대한 자료를 참고하였다.

1) 칼륨 이온 측정을 위한 고분자 막

일반적으로 칼륨에 대한 전기 활성 물질로는 valinomycin을 사용하는데, 이 물질은 칼륨에 대한 선택성이 매우 높고 아미노산과 하이드록시산이 교대로 구성된 원형 모양의 거대 분자 구조를 가진다. 가소제로는 DOA(bis(2-ethylhexyl)adipate)와 DOS(bis(2-ethylhexyl)sebacate)를 이용하였다. 그리고 부가물질로 KTpClPB를 넣어주기도 하였다.

앞서 언급한 바와 같이, K_1은 상용센서에 사용되는 구성물질로 만들었으며, K_2는 수명을 개선하기 위한 구성물질로 만들었다. 각각의 구성물질들을 정량한 후 THF를 3ml 사용하여 녹였다. 새롭게 선정된 막의 구성물질은 표 3-22와 같다. 제작된 칼륨 이온 선택성 막의 모습은 그림 3-37과 같다.

표 3-22. 칼륨 이온 선택성 막의 구성 물질 비교(Fluka, co)

| | K_1 | 구성비(%) | K_2 | 구성비(%) |
|--------|-------------|--------|-------------|--------|
| 전기활성물질 | valinomycin | 1 | valinomycin | 2 |
| 가소제 | DOA | 66 | DOS | 64.7 |
| 고분자지지체 | PVC | 33 | PVC | 32.8 |
| 첨가제 | | | KTpClPB | 0.5 |



그림 3-37. Valinomycin이 도핑된 PVC 막.

2) 칼슘 이온 측정을 위한 고분자 막

고분자 지지체는 일반적으로 사용되는 PVC를 사용하고, 가소제는 o-NPOE(o-nitrophenyloctyl ether)나 DOS 혹은 DOPP (Di-n-octylphenylphosphonate)를 사용하며, 전기 활성 물질로는 ETH1001((-)-(R,R)-N,N'-(Bis(11-ethoxycarbonyl)undecyl)-N,N'-4,5-tetramethyl-3,6-dioxaoctanediamide) 그리고 Bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]phosphate Calcium salt를 사용하였다. THF를 3ml 사용하여 녹였다. 본 연구에서 사용한 두 종류의 막의 구성물질은 표 3-23과 같다.

표 3-23. 칼슘 이온 선택성 막의 구성 물질 비교(Fluka, co)

| | Ca_1 | 구성비(%) | Ca_2 | 구성비(%) |
|--------|----------|--------|---|--------|
| 전기활성물질 | ETH 1001 | 3.3 | Bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]phosphate Calcium salt | 7.02 |
| 가소제 | DOS | 63.7 | DOPP | 63.16 |
| 고분자지지체 | PVC | 30.9 | PVC | 29.87 |
| 첨가제 | KTpClPB | 2.1 | | |

3) 질산 이온 측정을 위한 고분자 막

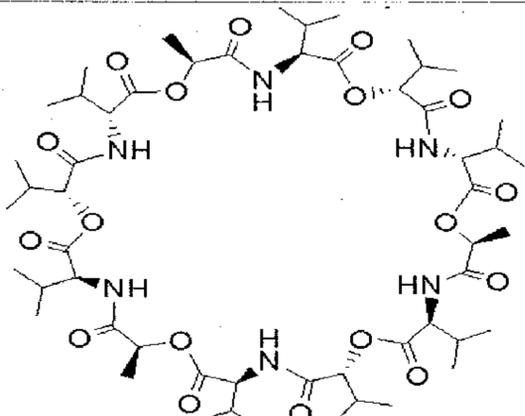
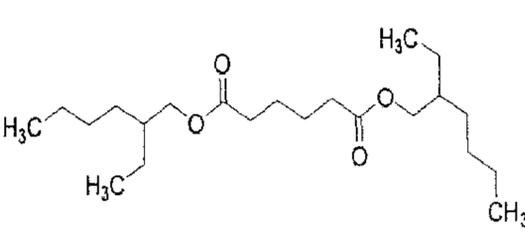
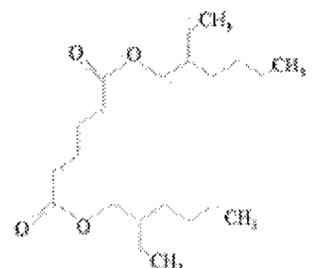
고분자 지지체는 일반적으로 사용되는 PVC를 사용하고, 가소제는 o-NPOE 혹은 DOS를 사용하였으며, 전기 활성 물질은 TDMA NO₃ (Tridodecylmethylammonium nitrate)와 TDDA NO₃ (Tetradodecylammonium nitrate)를 사용하였다. 잘 녹지 않기 때문에 5ml의 THF에 용해시켰고 두 시간 가량 섞어 주었다. 본 연구에서 사용한 두 종류의 막의 구성물질은 표 3-24와 같다.

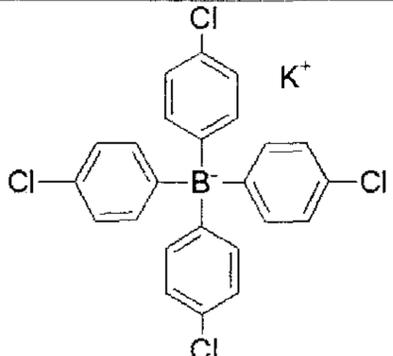
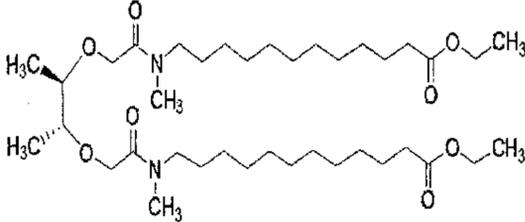
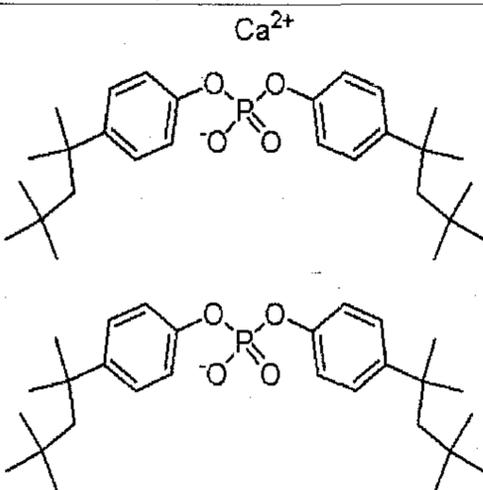
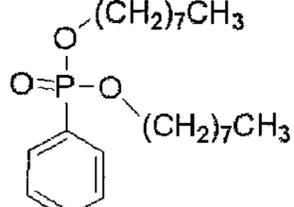
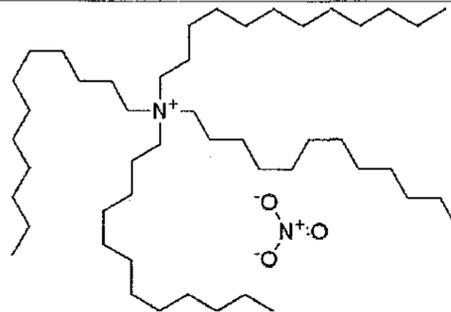
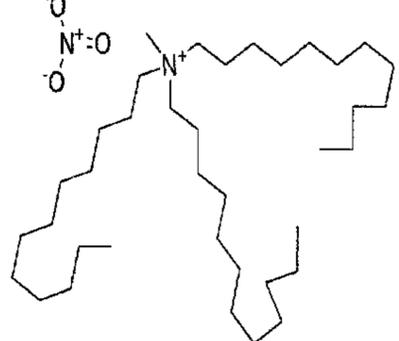
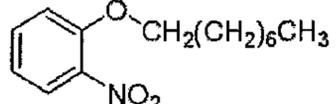
표 3-24. 질산 이온 선택성 막의 구성 물질 비교(Fluka, co)

| | NO ₃ _1 | 구성비(%) | NO ₃ _2 | 구성비(%) |
|--------|----------------------|--------|----------------------|--------|
| 전기활성물질 | TDMA NO ₃ | 6 | TDDA NO ₃ | 4 |
| 가소제 | o-NPOE | 65 | DOS | 64 |
| 고분자지지체 | PVC | 29 | PVC | 32 |

본 연구에서 사용한 모든 화학 물질의 구조와 화학식은 표 3-25에 정리하였다.

표 3-25. 이온 선택성 막 제작에 사용한 화학 물질의 구조

| 이름 | 기능 | 구조 | 분자식 |
|-------------|----------------|--|--|
| Valinomycin | 전기 활성 물질 |  | C ₅₄ H ₉₀ N ₆ O ₁₈ |
| DOA | 가소제 |  | $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_2$ |
| DOS | 가소제 |  | $[-(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_2$ |

| | | | |
|---|----------------|--|--|
| KTpClPB | 첨가제 |  | $(\text{ClC}_6\text{H}_4)_4\text{BK}$ |
| ETH 1001 | 전기 활성 물질 |  | $\text{C}_{38}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_8$ |
| Bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]phosphate Calcium salt | 전기 활성 물질 |  | $\text{C}_{56}\text{H}_{84}\text{CaO}_8\text{P}_2$ |
| DOPP | 가소제 |  | $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})[\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_2$ |
| TDMA NO_3 | 전기 활성 물질 |  | $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}]_3\text{N}(\text{NO}_3)\text{CH}_3$ |
| TDDA NO_3 | 전기 활성 물질 |  | $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2]_4\text{N}(\text{NO}_3)$ |
| o-NPOE | 가소제 |  | $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ |

4) 양액 조제

본 연구에서 사용한 배양액은 야마자키 토마토 1/2 배양액이다(표 3-26). 도프사의 양액비료를 지원받아 성분별로 조합하여 사용하였다.

표 3-26. 야마자키 양액 (토마토, 1/2) 조성 성분 (단위 : mg/L=ppm)

| | | | | | | | | | | |
|------|------------------|---|--|---|---------------|--------------------------------|---|--|--|---|
| 화학식 | KNO ₃ | Ca(NO ₃) · 4H ₂ O | MgSO ₄ · 7H ₂ O | NH ₄ · H ₂ PO ₄ | EDTA -Fe | H ₃ BO ₃ | MnSO ₄ · H ₂ O | ZnSO ₄ · 7H ₂ O | CuSO ₄ · 5H ₂ O | Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O |
| 이름 | 질산 칼륨 | 질산 칼슘 | 황산 마그 네슘 | 인산 암모늄 | 킬레 이트 철 | 붕산 | 황산 망간 | 황산 아연 | 황산 구리 | 몰리브덴 산나트륨 |
| 성분함량 | 404 | 354 | 246 | 76 | 16 | 1.2 | 0.625 | 0.09 | 0.04 | 0.0125 |

4. 고분자 막 신호 처리부 개발

가. 막 전위차 계측 장치 구성

고분자 막의 임피던스가 매우 높기 때문에 일반적인 전압계를 이용할 경우, 막 경계면에서 분극현상이 발생하여 막 전위차를 계측할 수 없다(이 등, 1987). 따라서, 전압계에 연결하기 전에 완충 회로(buffer circuit)를 구성하여 전압계에 입력되는 신호의 임피던스를 낮춰 주어야 한다. 이를 위해서는 입력 임피던스가 매우 높은 OP 앰프를 이용하여야 하며, 본 실험에서는 CA3160을 이용하였다(표 3-27).

표 3-27. 고입력 증폭기 명세표

| | |
|---------|----------|
| 항목 | 명세 |
| 제품 번호 | CA3160 |
| 제조원 | intersil |
| 입력 임피던스 | 1.5 TΩ |
| 입력 전류 | 5 pA |

CA3160을 이용한 증폭 회로는 그림 3-38과 같다.

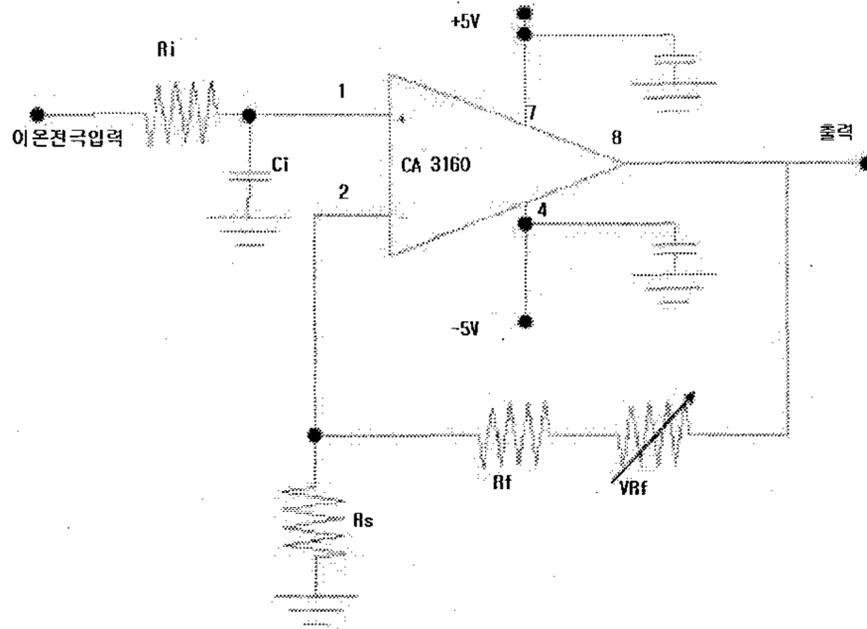


그림 3-38. 고입력 증폭 회로

연산 증폭기의 입력 단자에서의 입력 전류를 최소화하기 위해서는 연산 증폭기의 입력 단자(3번)를 회로 기판으로부터 절연시켜야 한다. 이를 위해서 입력 단자에 테프론 관을 씌운 후에 외부 입력선과 연결하였다. 최종적으로 위의 회로를 16개 병렬로 연결하여 16채널의 고입력 증폭 회로를 완성하였으며, BNC 케이블을 이용하여 고분자 막 전극의 출력 단자와 접속하도록 하였다(그림 3-39).

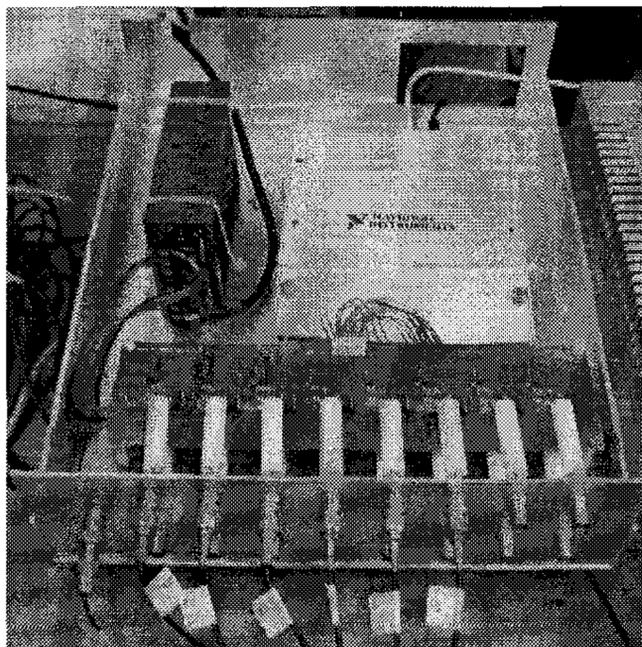


그림 3-39. 16채널 막 전위차 계측 장치의 내부

막 전위차의 계측 장치를 그림 3-40과 같이 구성하였다.

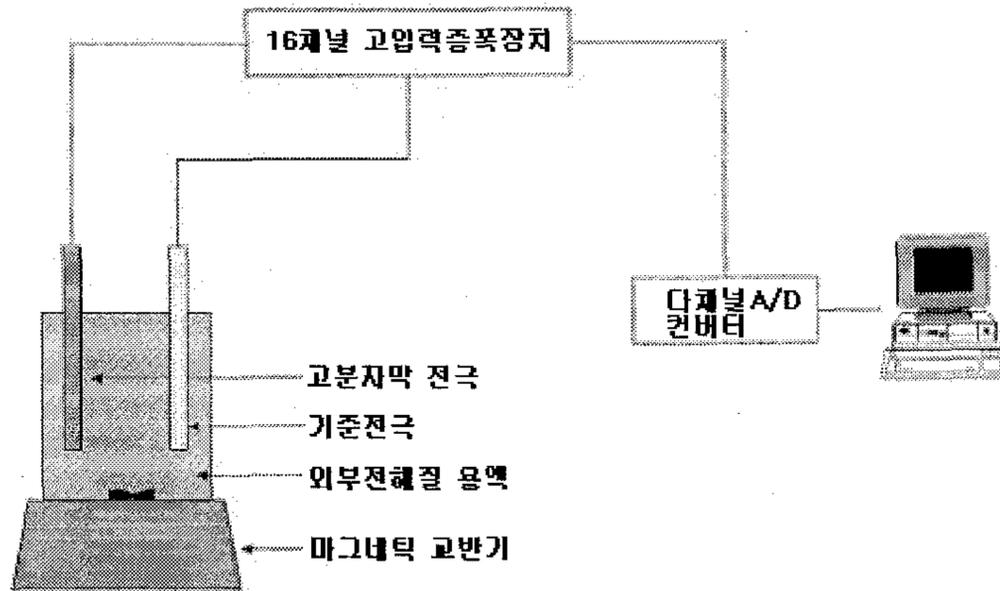


그림 3-40. 막 전위차 계측 장치의 구성

고분자 막 전극과 기준 전극은 고입력 증폭 장치에 연결되며, 증폭된 신호를 컴퓨터에 저장하기 위해서 다채널 A/D 보드를 이용하였다. 다채널 A/D보드는 National Instrument Co.의 모델명 AT-MIO-16E-10 보드를 이용하였으며, 이를 구동하기 위해서 LabView 8.0(National Instrument Co.)를 이용하였다. 그림 3-41은 막 전위차 계측 장치의 전체 모습이다.

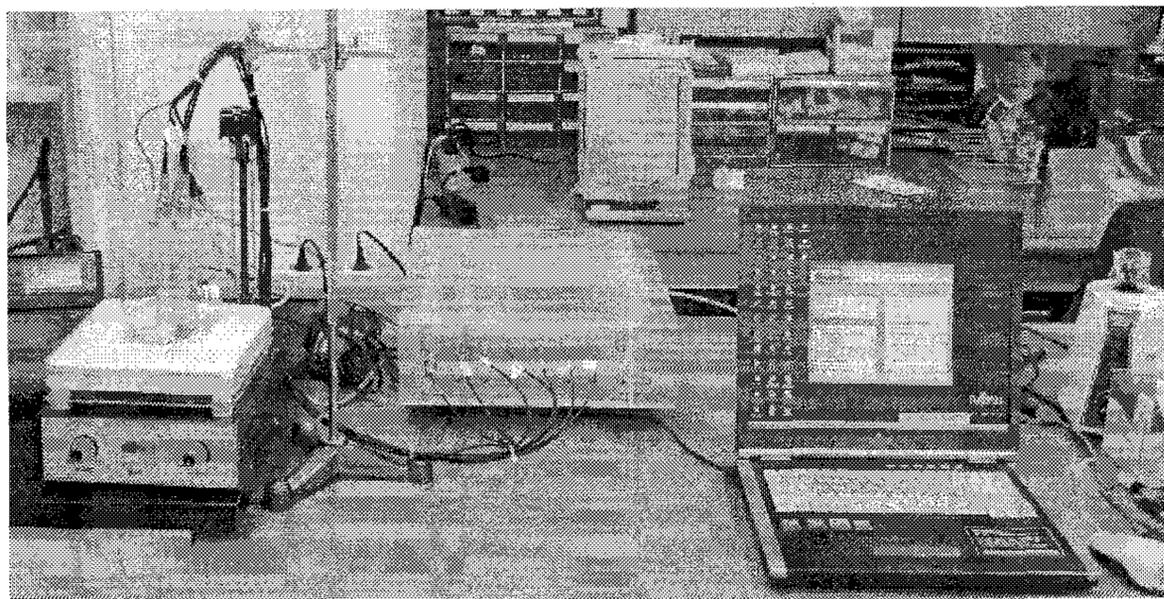


그림 3-41. 막 전위차 계측 장치 실제 모습

나. 막 전위차 계측 장치 성능 평가

계측 장치의 신뢰도를 평가하기 위해서 0.001M CaCl₂ 수용액에 대해 ETH 1001 막을 감응시켰으며, 1000Hz의 속도로 데이터를 입력받았다. 22초 지점에서 CaCl₂ 용액을 떨어뜨렸으며 그림 3-42, 3-43, 3-44은 각각 대한 10개, 100개, 1000개의 데이터의 평균값을 그린 것이다.

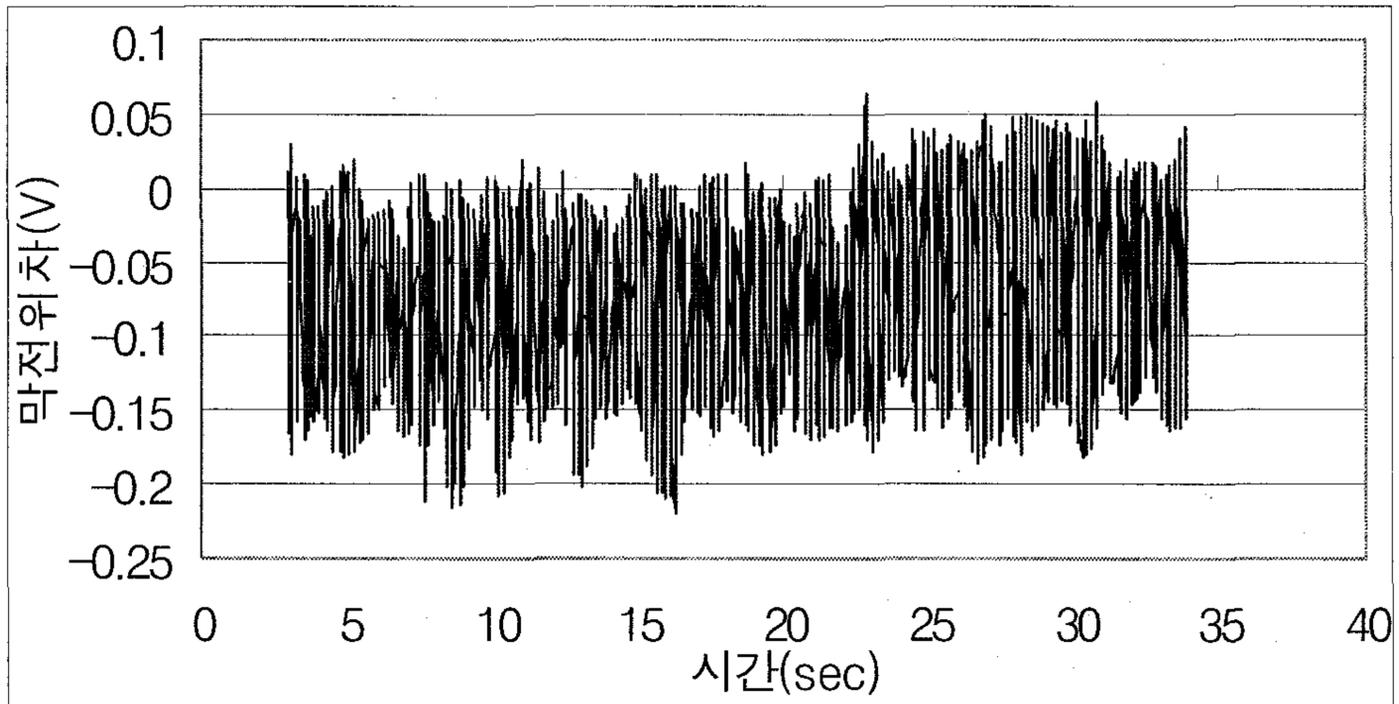


그림 3-42. 1000Hz 샘플링 데이터의 10개 평균 그래프

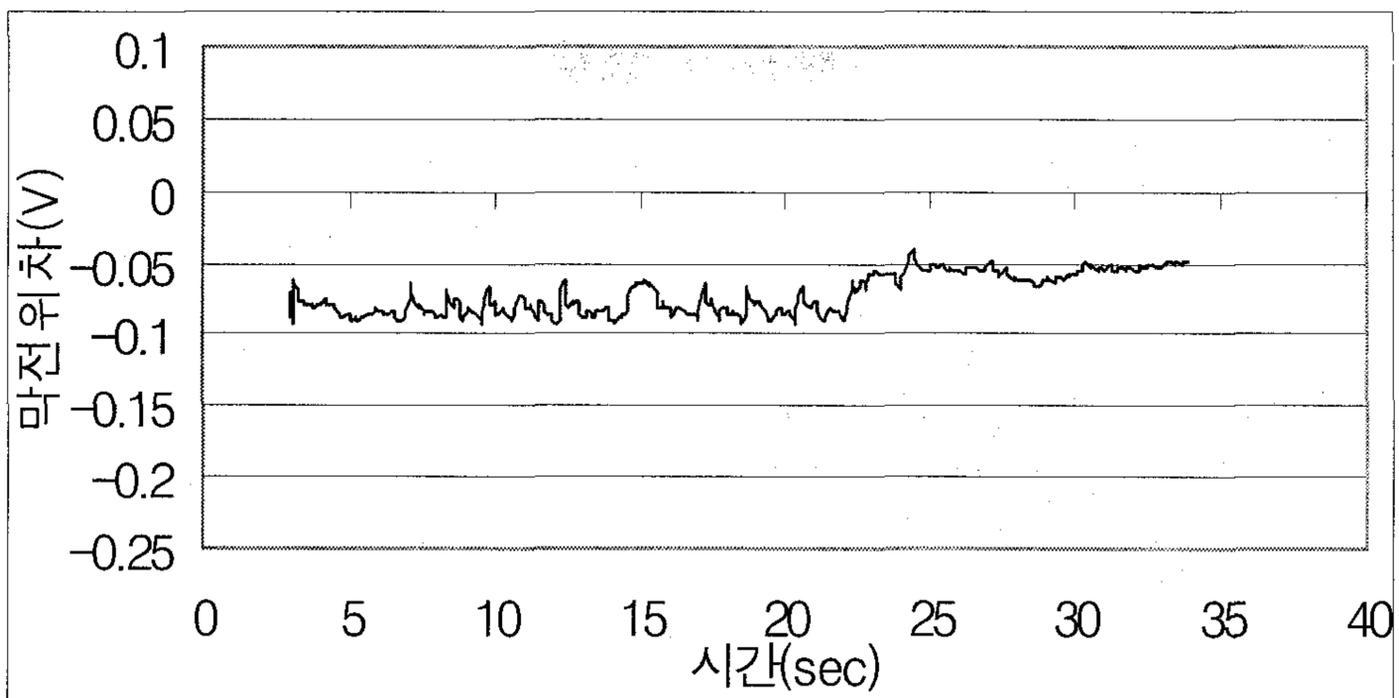


그림 3-43. 1000Hz 샘플링 데이터의 100개 평균 그래프

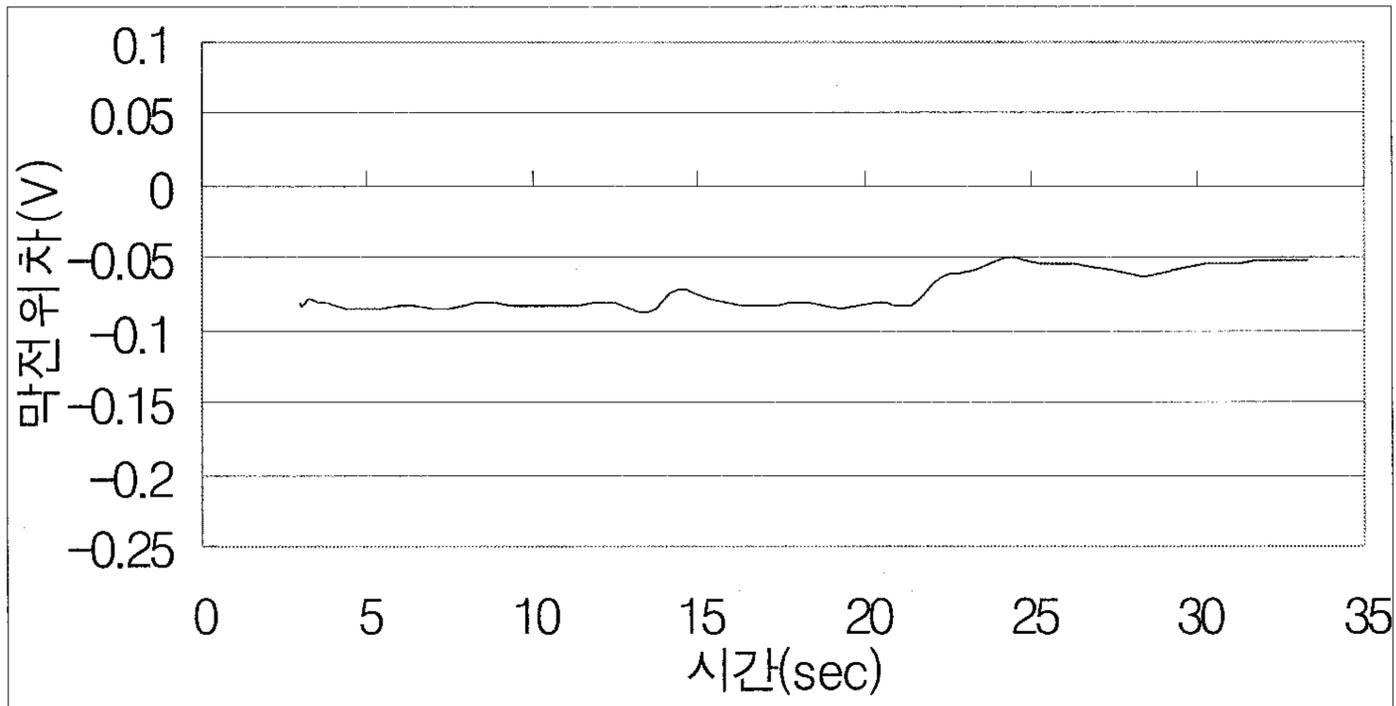


그림 3-44. 1000Hz 샘플링 데이터의 1000개 평균 그래프

1000Hz의 10개 평균 데이터에서는 많은 노이즈가 포함되어 있는 것을 볼 수 있으나, 연속된 1000개의 데이터를 평균한 값에서는 노이즈가 대부분 제거됨을 확인할 수 있었다. 연속된 10개, 100개, 1000개의 데이터 평균을 계산하고, 각각의 S/N 비(박, 1994)를 계산하였다(표 3-28).

표 3-28. 평균 구간 개수에 따른 막전위차의 S/N 비와 표준편차 (1000Hz 샘플링)

| | 10개 평균 | 100개 평균 | 1000개 평균 |
|----------|----------|----------|----------|
| 입력신호(V) | -0.08127 | -0.08126 | -0.08121 |
| 소음(V) | 0.09787 | 0.01964 | 0.008599 |
| S/N비(dB) | -1.61439 | 12.33487 | 19.50364 |
| 표준편차(mV) | 51.26 | 6.9 | 3.3 |

데이터의 개수가 증가함에 따라 S/N 비가 증가하는 것을 볼 수 있으며 10개, 100개, 1000개의 데이터 평균값에서 표준 편차가 각각 51.26mV, 6.9mV, 3.3mV를 나타내었다. 따라서 막 전위차 측정 실험에서는 연속된 1000개의 데

이터의 평균값을 저장하기로 하였다.

전위차 측정 장치의 정확도를 평가하기 위해서 본 연구에서 사용한 6개의 채널에 6개의 이온전극을 연결한 상태에서 양액에 담가 1분간 전위차 측정을 하였다. 각 채널당 60개의 데이터에 대한 표준편차를 표 3-29에 제시한 바와 같이 1.5mV이내의 편차를 보였다. 이 편차는 막 전위 측정 장치 자체의 오차이며, 이후 실험결과들에 있어서 1.5mV이내의 편차는 허용할 수 있다.

표 3-29. 막 전위차 측정 장치의 6개 채널의 입력신호에 대한 표준편차

| 채널 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 표준편차(mV) | 1.376 | 1.278 | 0.897 | 1.154 | 1.308 | 1.473 |

5. 센서의 성능 평가

가. 센서의 성능평가 방법

1) 이온 세기 조절 용액 선정

기본적으로 모든 측정 실험에는 이온 선택성 전극의 안정화를 위해 pHoenix사에서 제시한 이온 선택성 전극 관리법에 따라 각 이온에 대한 ISA(ion strength adjuster)가 사용되었다(표 3-30). 시료 100ml 당 2ml를 사용하였다.

표 3-30. 각 이온 센서에 사용된 ISA와 몰농도

| 이온전극 | K | Ca | NO ₃ |
|----------|----------|---------|--|
| ISA(몰농도) | NaCl(5M) | KCl(4M) | (NH ₄) ₂ SO ₄ (2M) |

2) 전극 기울기(slope of the electrode) 결정방법

측정대상 이온의 활동도가 10배 증가할 때 일어나는 막전위차의 변화 값으로 정의하지만, 0.1M보다 낮은 이온 농도에서는 이온 활동도를 이온의 몰농도와 같은 값으로 간주한다. 그림 3-45와 같이 분석이온의 몰농도의 변화에 따른 막전위차에 대한 그래프에서 농도를 증가시켜도 기전력에 변화가 없는 구

간이 Region I에 해당하며, Region I 이후에 선형적인 증가를 보이는 구간이 Region II이며, Region II에 대해서 선형회귀모델을 적용하여 결정계수 R^2 이 0.99이상 나올 때의 기울기 값을 전극 기울기로 결정하였다. 본 연구에서는 증류수 상태에서 시작하여 10^{-6} M부터 10^{-1} M까지 10배씩 증가시켜가며 실험하였다.

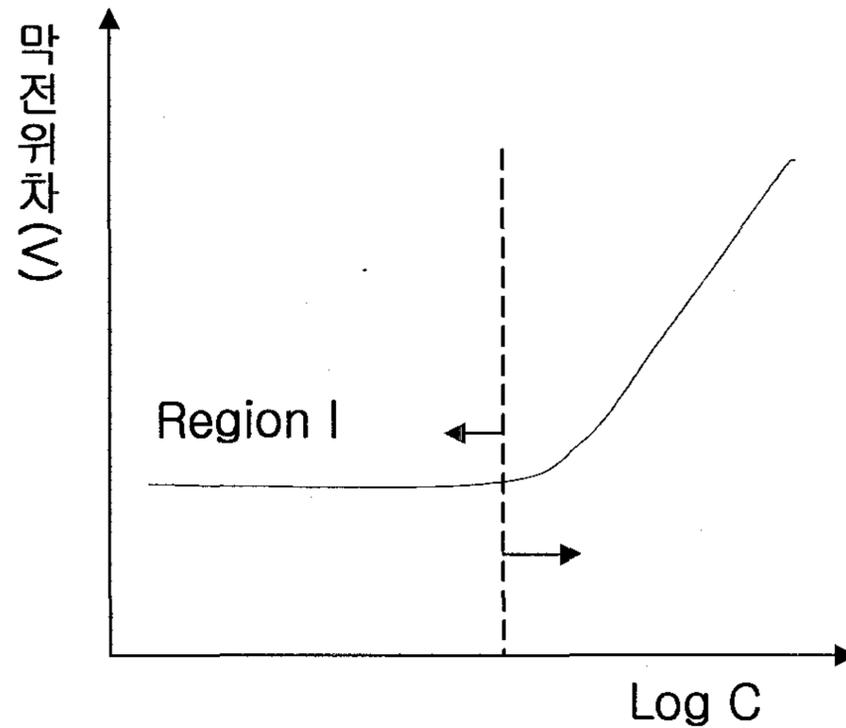


그림 3-45. 전극 기울기 결정방법

3) 최저 감응한계(Limit of Detection) 결정방법

Region I과 Region II의 선형부분을 연장시킨 교점이 만나는 곳을 말한다.

4) 측정범위 결정방법

전극 기울기를 구한 구간으로 Region II에서 결정계수가 0.99 이상으로 유지되는 선형 부분의 몰농도 범위를 말한다.

5) 반응시간 결정방법

반응시간이란, 이온전극이 용액에 접촉하는 순간부터 반응이 거의 끝나가는 시점까지 걸리는 시간을 말한다. 본 연구에서는 정확한 기준을 두진 않았다.

6) 선택계수(selectivity coefficient) 결정방법

International Union of Pure and Applied Chemistry(IUPAC)에서는 선택계수 결정방법을 크게 분리 용액법(Separate solution methods)과 혼합 용액법(mixed solution methods)의 두 가지로 나누고 있다. 분리 용액법은 널리 사용되는 방법이지만 분석이온과 방해이온이 공존하는 경우가 대부분이기 때문에 실제 상황에 적용하기에는 문제가 있다. 그러나 빠른 시간 내에 간편하게 선택성 계수를 알고자 할 때 널리 쓰이며 어쩔 수 없이 분리 용액법을 사용해야 하는 경우도 있다. 본 연구에서는 혼합 용액법 중 고정간섭법과 확장고정간섭법의 두 가지로 선택성을 평가하였다.

가) 고정 간섭법(fixed interference methods)

한 용액 내에 방해이온의 농도는 고정시키고, 분석대상이온의 농도만을 변화시켜가면서 선택성 계수를 측정하는 방법이다. 널리 쓰이는 방법으로서 실제 상황을 고려해 주는 이점이 있으나 모든 경우를 다 고려해 주지는 못한다. 식 (3-15)와 같이 선택계수를 계산하는데, A의 이온 활동도 a_A 는 막전위차 변화 그래프의 두 선형부분을 연장시켰을 때의 교점에 해당하는 값을 말한다(그림 3-46).

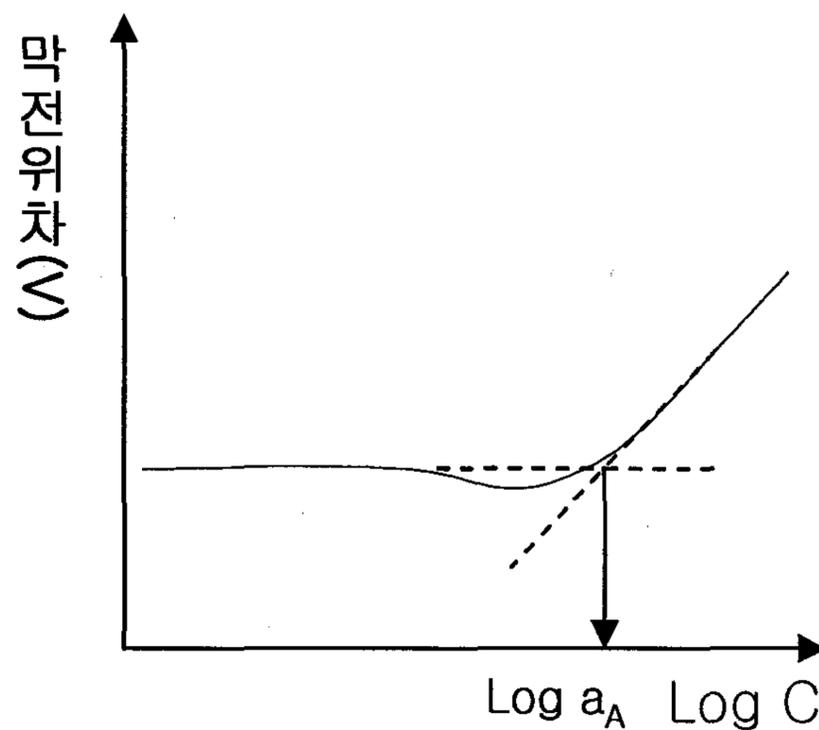


그림 3-46. 고정 간섭법 에서의 분석이온농도 계산법

$$K_{A,B}^{pot} = \frac{a_A}{(a_B)^{\frac{Z_A}{Z_B}}}; a_A = \text{분석 이온 활동도}, a_B = \text{방해 이온 활동도} \quad (3-15)$$

나) 확장 고정 간섭법(extended fixed interference methods)

고정 간섭법을 응용한 것으로, 다양한 방해이온이 존재할 경우에 대한 방법이다. 가장 방해가 되는 이온과 그렇지 않은 이온을 나누어서 측정한다. 먼저 한 쪽에는 모든 방해이온이 고정적으로 존재하며, 분석이온을 다양한 농도로 변화시켜가며 측정한다. 이 실험군을 Solution I 이라고 지칭한다. 나머지 한 쪽에는 분석이온이 아예 없으나 방해이온이 고정적으로 존재하며, 가장 방해가 되는 이온의 농도만 변화시켜가며 측정한다. 이 실험군을 Solution II 라고 지칭한다. Solution I의 결과로부터 A의 이온 활동도를, Solution II의 결과로부터 B의 이온 활동도를 구하되, 앞서와 마찬가지로 선형 부분 연장 그래프의 교점을 이용하여 구하며 B'의 이온 활동도는 분석이온 A를 변화시키는 경우에 고정시킨 방해 이온 농도이다. 다음 식(3-16)에 대입해서 구한다.

$$K_{A,B}^{pot} = \frac{a_A}{(a_B)^{\frac{Z_A}{Z_B}} + (a'_B)^{\frac{Z_A}{Z_B}}} \quad (3-16)$$

표 3-31은 본 연구에서 확장 고정 간섭법 측정을 위해 사용한 각 이온 전극별 용액 조성이다. I은 Solution I 실험군을 말하며, II는 Solution II 실험군을 말한다. ‘가변’이라고 한 것은 몰농도를 10^{-6} M ~ 10^{-1} M까지 변화시켰다는 의미이며, ‘없음’은 아예 넣지 않았다는 뜻이다. 질산 전극의 경우에만 특이하게 칼슘염을 아예 제외 시켰는데 이는 질산 성분의 측정을 KNO_3 로만 사용하기 위해서였으며, 칼슘의 농도는 질산전극의 측정에 거의 영향을 미치지 않기 때문에 결과에는 지장이 없다고 판단하였다. 마찬가지로의 이유로, 칼슘 전극의 실험에서 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 로 몰농도를 변화시키지 않고 $CaCl_2$ 로 변화시켰다.

표 3-31. 확장고정간섭법 측정에 사용한 용액의 조성 (단위 . mM)

| 화학식 | | KNO ₃ | Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O | MgSO ₄ · 7H ₂ O | NH ₄ · H ₂ PO ₄ | 비고 |
|-----------------------|----|------------------|---|---------------------------------------|--|-------------------------------|
| K 전극 | I | 가변 | 3 | 2 | 0.67 | |
| | II | 없음 | 3 | 2 | 가변 | |
| Ca 전극 | I | 4 | 가변* | 2 | 0.67 | * CaCl ₂ 로 가변시킴 |
| | II | 4 | 없음 | 가변 | 0.67 | |
| NO ₃ 전극 | I | 가변 | 없음 | 2 | 0.67 | |
| | II | 없음 | 없음 | 2 | 가변 | |

7) 반복성(repeatability) 평가방법

같은 막에 대해 같은 실험을 3번 반복하여 측정범위에 해당하는 구간의 전위차에 대해 표준편차를 구하였다.

8) 재현성(reproducibility) 평가방법

1개의 마스터 membrane으로부터 3개의 조각을 떼어 내어 같은 실험을 함으로써 측정범위내의 전극 기울기에 대한 표준편차를 구하였다.

9) 양액 내에서의 예측성능 평가방법

앞서 언급한 야마자키 양액(토마토, 1/2)을 3가지 농도로 구분하였다. 원래의 양액을 4/4로 보고 희석하여 3/4, 2/4의 농도를 만들어 각각에서 전위차 측정을 하여 성능을 평가하였다. 예측에 사용된 모델은 확장고정간섭법 측정 시 개발된 것으로, 측정범위에 대해서 선형성을 가지기 때문에, 선형회귀모델을 적용하였다.

10) 양액 내에서의 수명 평가방법

각각의 이온센서 종류마다 1개씩 총 6개의 전극을 4/4 양액에 계속 담가두고, 3일에 한번 간격으로 전극 기울기를 측정하였다. 각 이온에 해당하는 표준용액 0.001M과 0.01M을 이용하여 측정하였다. 전극 기울기가 95%로 떨어지는 시점까지를 수명으로 평가하였다.

나. 센서의 성능 평가

1) K이온 측정 고분자 막 성능 평가

가) 실시간 측정 평가

그림 3-47에 칼륨 이온 선택성 전극의 실시간 측정 그래프가 나타나 있다. 최저 감응한계는 $10^{-5}M$ 로 동일하며, $10^{-3}M$ 에서부터 전위차가 서로 비슷해지는 것을 확인할 수 있으며, 반응시간은 비슷하다.

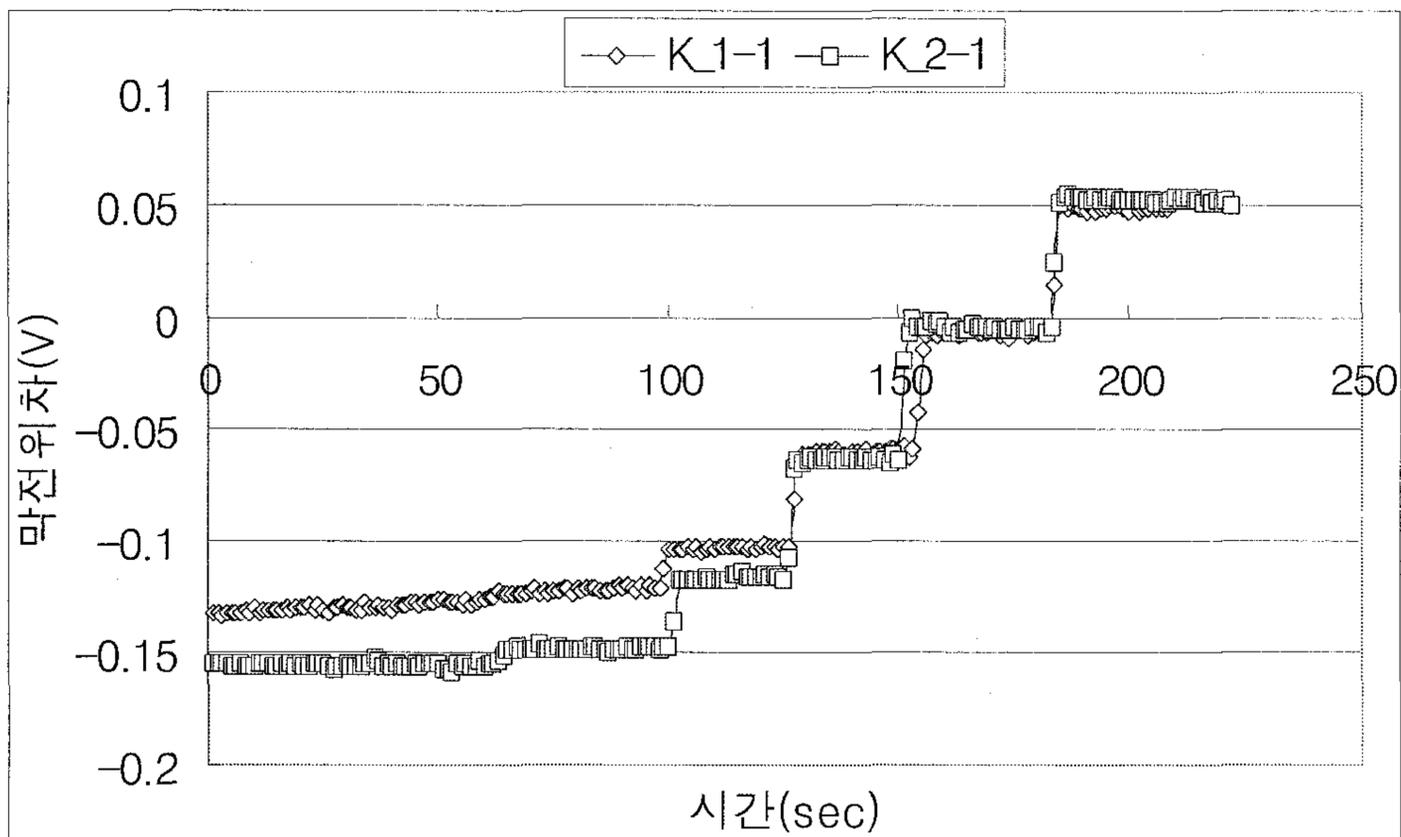


그림 3-47. 칼륨이온 선택성 전극의 실시간 측정

그림 3-48을 보면, 수명연장을 위해 제작된 K_2막의 분해능이 더 좋다는 것을 알 수 있다.

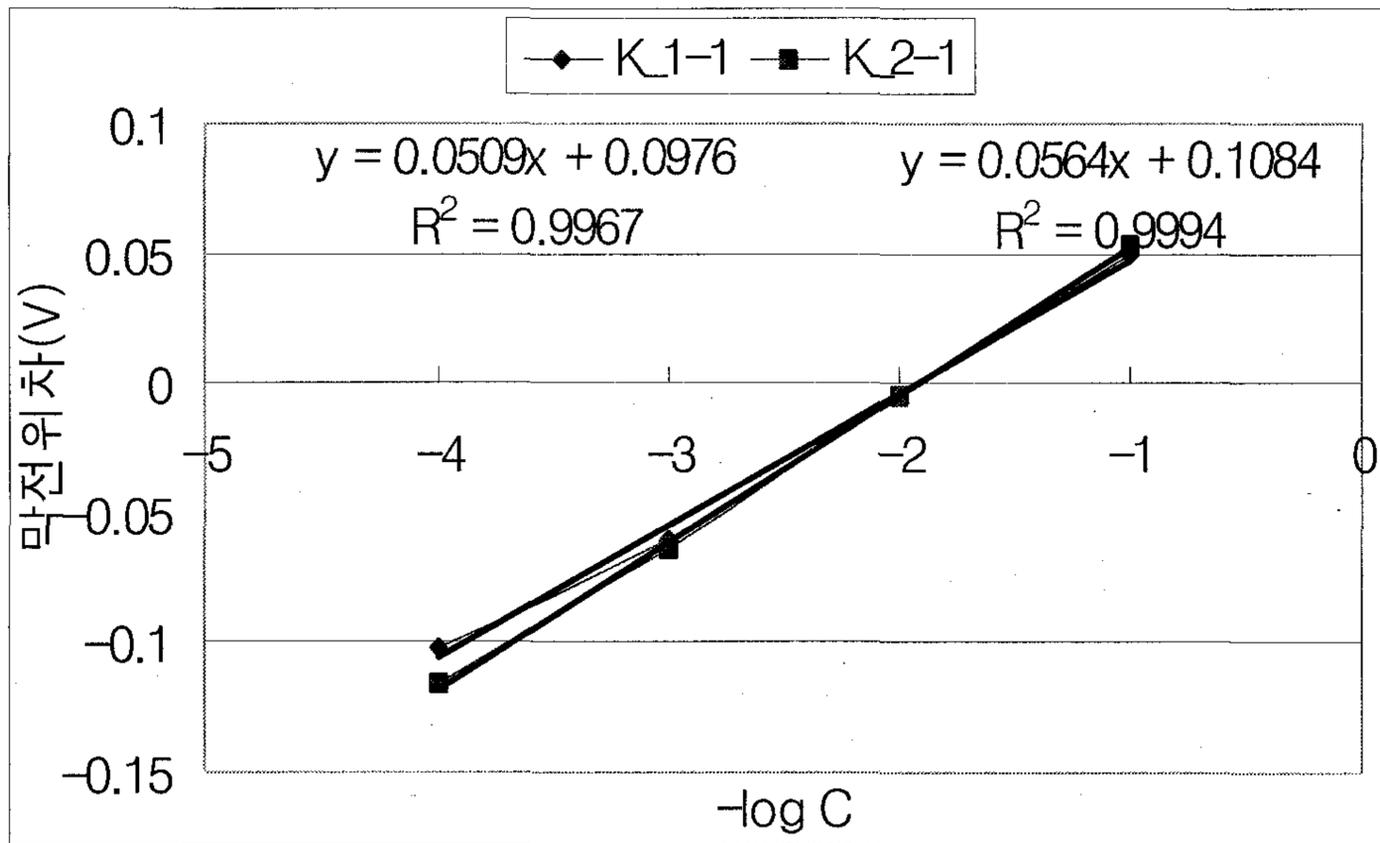


그림 3-48. 칼륨이온 선택성 전극의 기울기 결정

결론적으로 K_2막의 성능은 K_1과 비슷하거나 상회하는 수준이다. 실제 양액에서 칼륨의 농도 변화는 50~ 250 % 범위에 있으므로 야마자키 양액의 칼륨 농도가 4mM 이라면 2mM ~ 10mM의 변화를 일으킨다는 것이며, 이는 K_2전극에서도 가장 안정된 측정 구간이다. 양액 내에서 센서로 사용되는 데에는 부족함이 없다고 판단된다. 두 전극의 성능을 표 3-32에 정리하였다. 팔호안의 값은 Fluka사에서 제시한 값이며 동일한 막 조성이 아니라면 표시하지 않았다.

표 3-32. 칼륨 이온 선택성 전극의 성능 비교

| 막 종류 | K_1 | K_2 |
|---------------|--------|----------|
| R^2 | 0.9967 | 0.9994 |
| 최저감응한계(-logC) | 5 | 5 |
| 전극기울기(mV/dec) | 50.9 | 56.4(58) |
| 측정범위(-logC) | 1~4 | 1~4 |
| 반응시간(s) | < 5 | < 5 |

나) 선택계수 평가

(1) 고정 간섭법 평가

그림 3-49는 칼륨막의 고정 간섭법 측정 결과이다. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 이용하여 NH_4^+ 이온이 0.001M로 고정되었으며, KCl 용액을 이용하여 K^+ 이온의 농도를 $10^{-6} \text{ M} \sim 10^{-1} \text{ M}$ 까지 변화시켜가며 측정하였다.

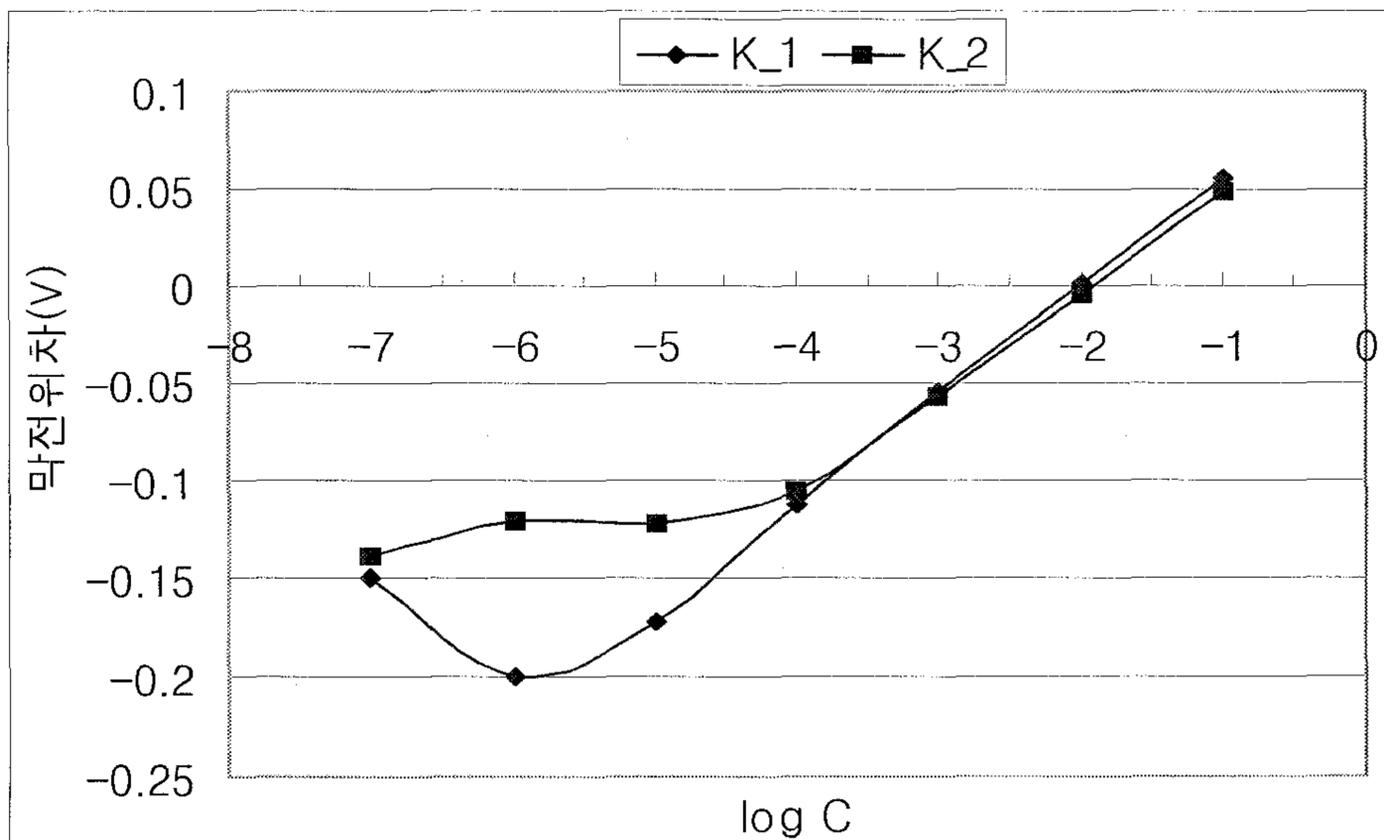


그림 3-49. 칼륨막의 고정간섭법 측정 결과

표 3-33의 결과를 보면 K_1막의 선택계수가 더 높는데 이는 방해이온에 대한 선택성이 더 높다는 것을 의미한다. IUPAC에서 제시한 전위차계 측정에 의한 선택 계수 표에서 두 막과 비슷한 조성의 막에 대한 선택계수를 참고로 하여 비교해 보았다. IUPAC의 기준에 비하면 약간 떨어지는 선택성을 보이고 있으나 양액에서의 성능 비교가 더 중요하며 실제로 더 나은 성능을 보인다.

표 3-33. 칼륨막의 고정간섭법에 의한 선택계수 비교

| 막 종류 | $\log a_A$ | $\log K_{K, NH_4}^{pot}$ | IUPAC 기준 |
|------|------------|--------------------------|----------|
| K_1 | -4.75 | -1.75 | -1.85 |
| K_2 | -4.55 | -1.55 | -1.9 |

(2) 확장 고정 간섭법 평가

측정결과는 그림 3-50, 3-51과 같다. 고정 간섭법에서와 마찬가지로 두 선형 부분을 연장한 교점을 이용해 선택계수를 구하여 표 3-34에 정리하였다.

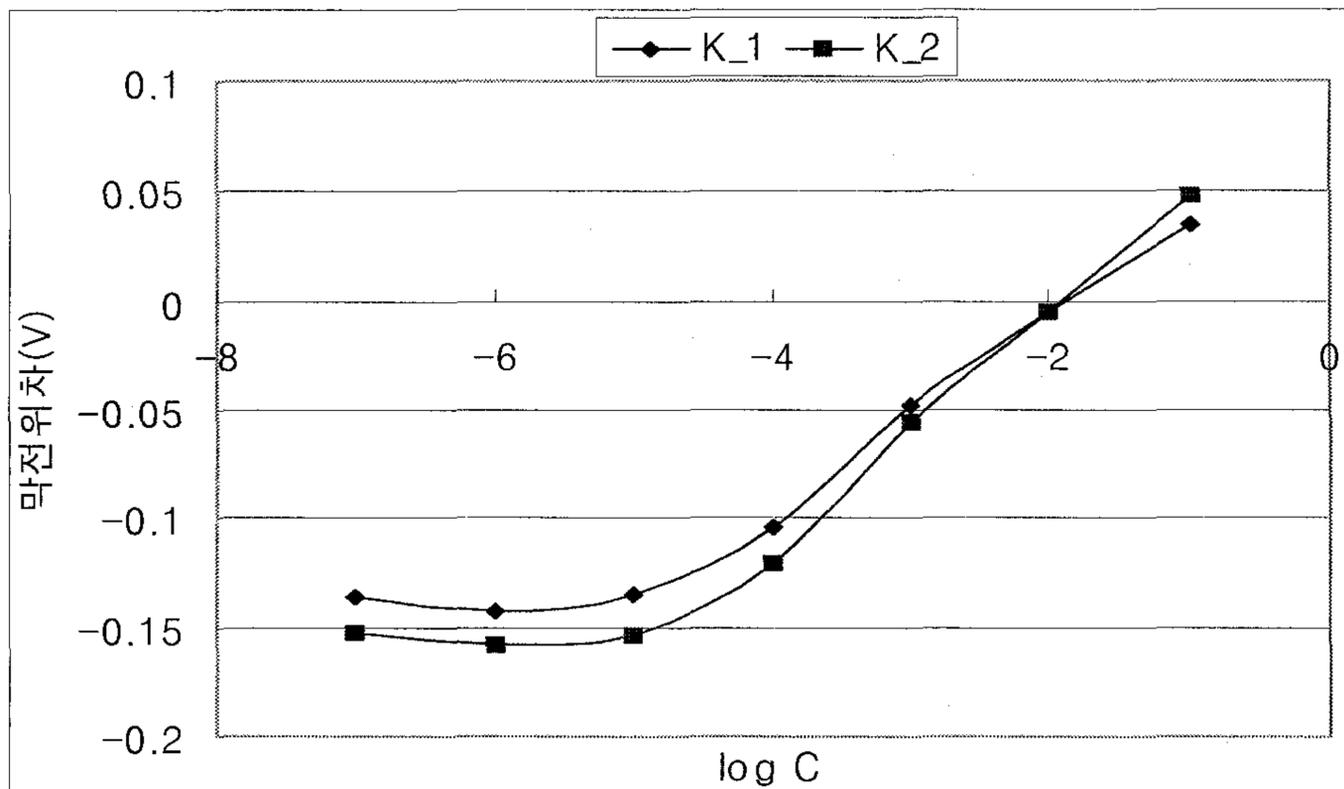


그림 3-50. 칼륨 확장 고정 간섭법 Solution I

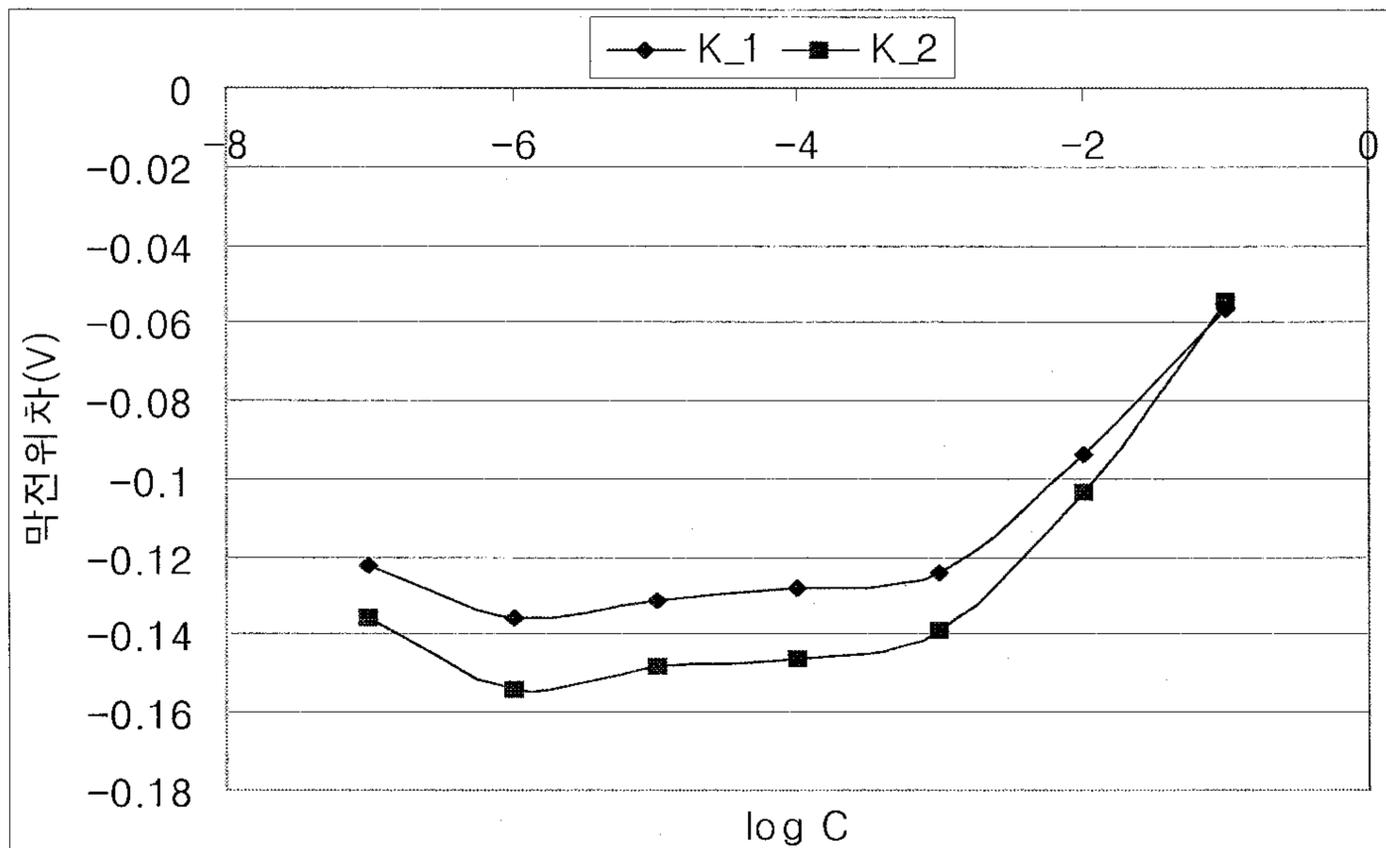


그림 3-51. 칼륨 확장 고정 간섭법 Solution II

앞서 고정간섭법의 측정 결과보다 다소 높은 선택계수를 보이고 있다. 두 막 간의 차이가 거의 없으나 K_1이 근소하게 더 나은 선택성을 보이고 있다.

표 3-34. 칼륨막의 확장 고정 간섭법에 의한 선택계수 비교

| 막 종류 | $\log a_A$ | $\log a_B$ | $\log K_{K, NH_4}^{pot}$ |
|------|------------|------------|--------------------------|
| K_1 | -4.74 | -3.0 | -2.04 |
| K_2 | -4.6 | -2.9 | -1.95 |

다) 반복성(repeatability) 평가

K_1, K_2 전극 모두 만족스러운 반복성을 보여주고 있다(표 3-35). 기기측 정오차인 1.5mV 내외의 값들이다. 0.0001M의 저농도의 경우는 상대적으로 크지만, 주요한 측정범위에 대해서는 우수한 반복성을 나타낸다는 것을 알 수 있다.

표 3-35. 칼륨 이온 선택성 전극의 반복성

| KCl 농도(M) | 0.0001 | 0.001 | 0.01 | 0.1 | 평균 |
|-------------------------------|--------|-------|------|------|------|
| K ₁ 전극 표준편차(mV) | 1.29 | 0.7 | 0.24 | 0.89 | 0.82 |
| K ₂ 전극 표준편차(mV) | 1.41 | 0.75 | 0.07 | 0.04 | 0.85 |

라) 재현성(reproducibility) 평가

K₁ 보다 K₂ 전극이 더 나은 재현성을 보여주고 있다(표 3-36). K₂ 전극의 경우 기기측정 오차인 1.5mV 안쪽의 값이지만, K₁전극의 경우는 기기측정 오차를 넘어선다. 막이 불균일하게 제조되었음을 알 수 있다. 막 제작 시 충분한 교반 시간을 가진다면, 충분히 극복할 수 있는 문제이다.

표 3-36. 칼륨 이온 선택성 전극의 재현성

| KCl 농도(M) | 0.0001 | 0.001 | 0.01 | 0.1 | 평균 |
|-------------------------------|--------|-------|------|------|------|
| K ₁ 전극 표준편차(mV) | 5.35 | 3.05 | 1.77 | 1.53 | 2.54 |
| K ₂ 전극 표준편차(mV) | 2.16 | 1.64 | 1.11 | 0.58 | 1.50 |

마) 양액 내에서의 예측성능 평가

예측에 사용된 회귀모델은 그림 3-52와 같다. K₁막의 경우 전극 기울기가 45.8 mV로 급격하게 떨어졌으나, K₂막의 경우 기울기가 거의 떨어지지 않고 유지되고 있는 것을 볼 수 있다.

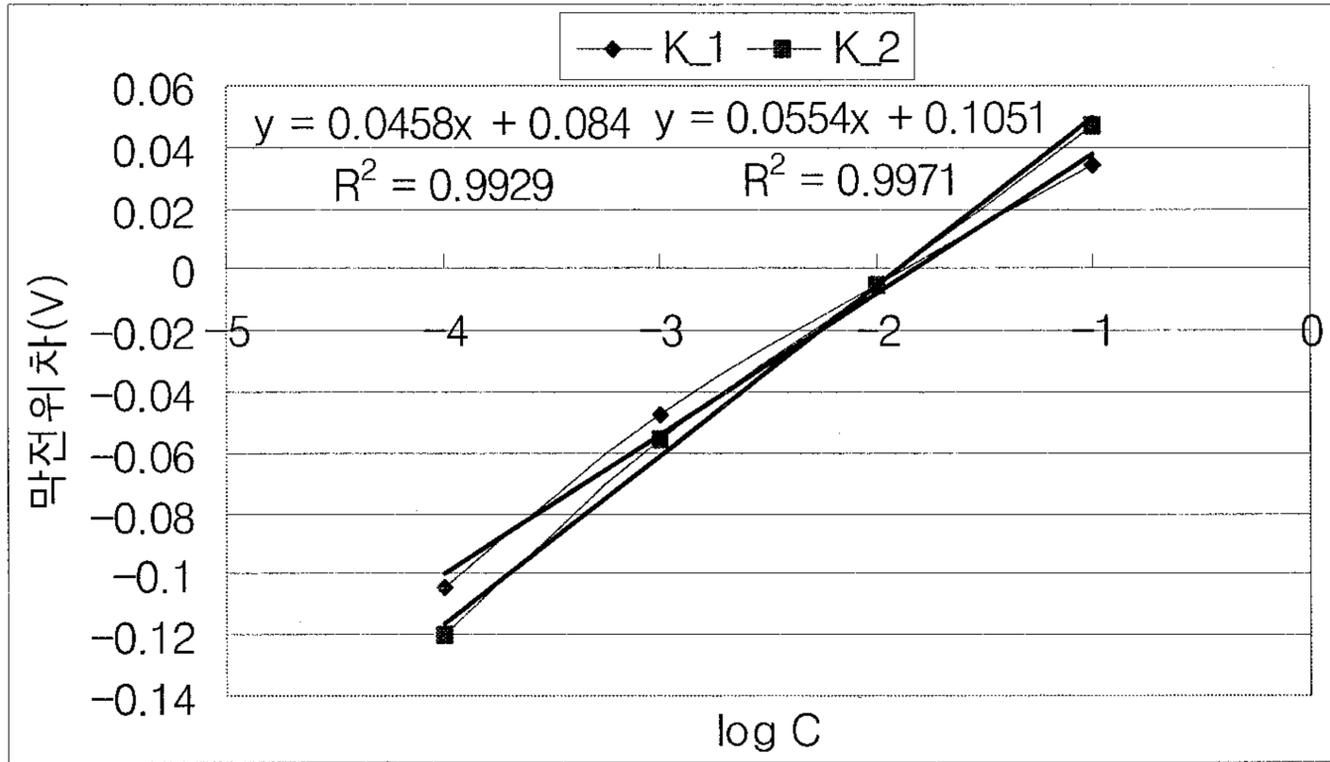


그림 3-52. 칼륨막의 선형회귀모델

예측성능에 있어서도 K_1전극 보다 K_2전극이 더 우수한 성능을 보여주고 있다(표 3-37). 선형회귀모델에 가중치를 두어 3/4 희석율의 농도를 기준으로 보정하였다. 최종적으로 보정된 식은 다음과 같다.

$$\log (y - 0.00519) = \frac{(x - 0.084)}{0.0458} ; y = \text{이온농도(M)}, x = \text{막전위차(V)} \quad (3-17)$$

$$\log (y - 0.001552) = \frac{(x - 0.1051)}{0.0554} \quad (3-18)$$

표 3-37. 칼륨 이온 선택성 전극의 양액 내 예측성능

| 양액 농도 | | K_1 전극 | | K_2 전극 | |
|-------|----------|--------|--------|--------|--------|
| 희석율 | 이온농도(mM) | 예측 | 오차율(%) | 예측 | 오차율(%) |
| 2/4 | 2 | 1.59 | -20.53 | 2.22 | 11.19 |
| 3/4 | 3 | 3 | 0.01 | 2.99 | -0.01 |
| 4/4 | 4 | 5.87 | 46.65 | 3.4 | -14.95 |

2) Ca 이온 측정 고분자 막 성능 평가

가) 실시간 측정 평가

그림 3-53에 두 칼슘 이온 선택성 전극의 농도변화에 따른 실시간 측정 그래프를 나타내었다. 두 전극이 현저히 차이가 난다는 것을 알 수 있다.

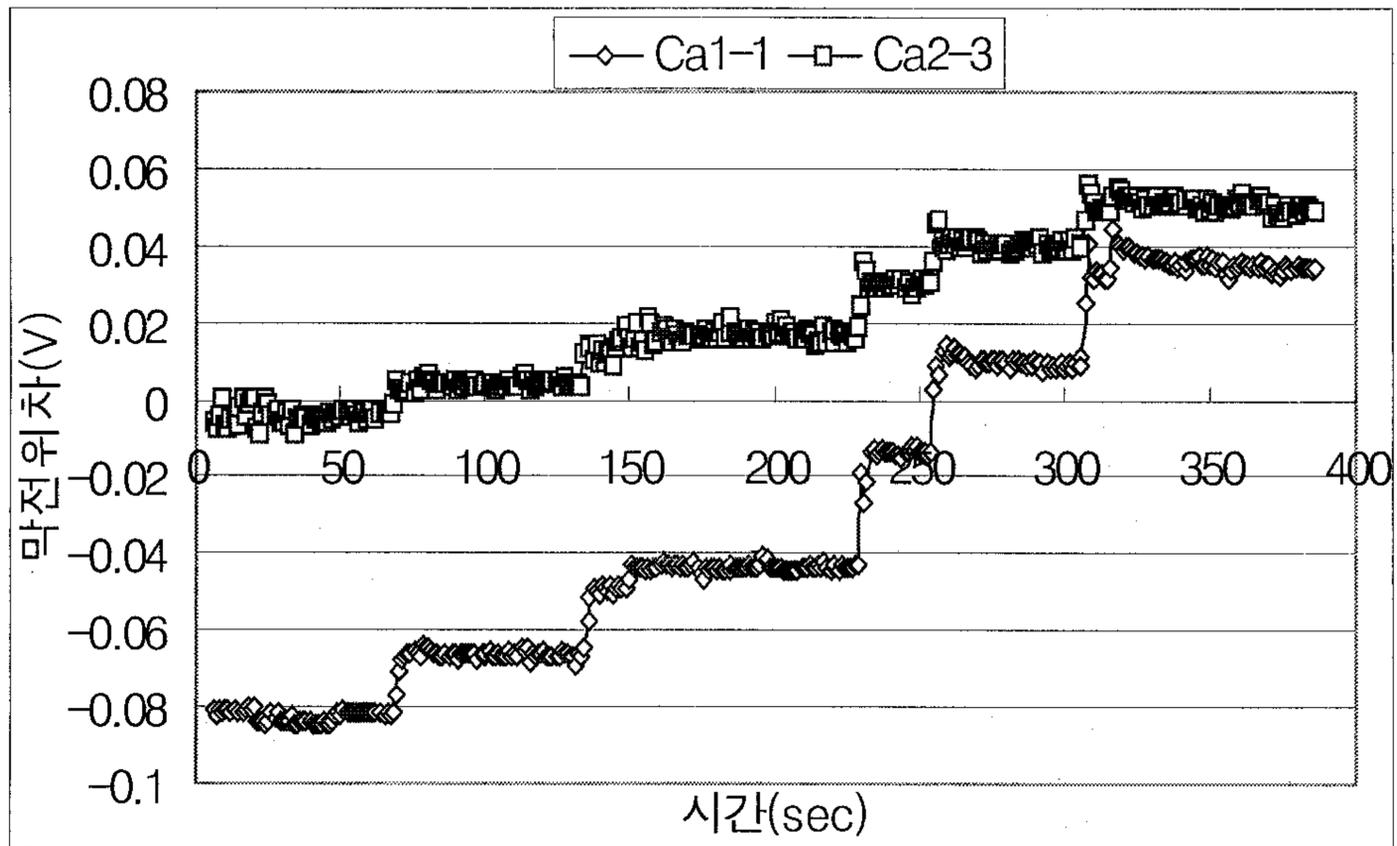


그림 3-53. 칼슘 이온 선택성 전극의 실시간 측정

가장 큰 차이는 전극의 기울기 차이이다(그림 3-54). 거의 2배 이상 차이가 나는 값이다. 그러나 수명 측정에 쓰인 Ca₂막의 경우는 정상적인 기울기를 가지고 있었다. 부분적으로 막의 조성이 일정하지 않았기 때문으로 보이며, 추가적인 보완이 필요하다.

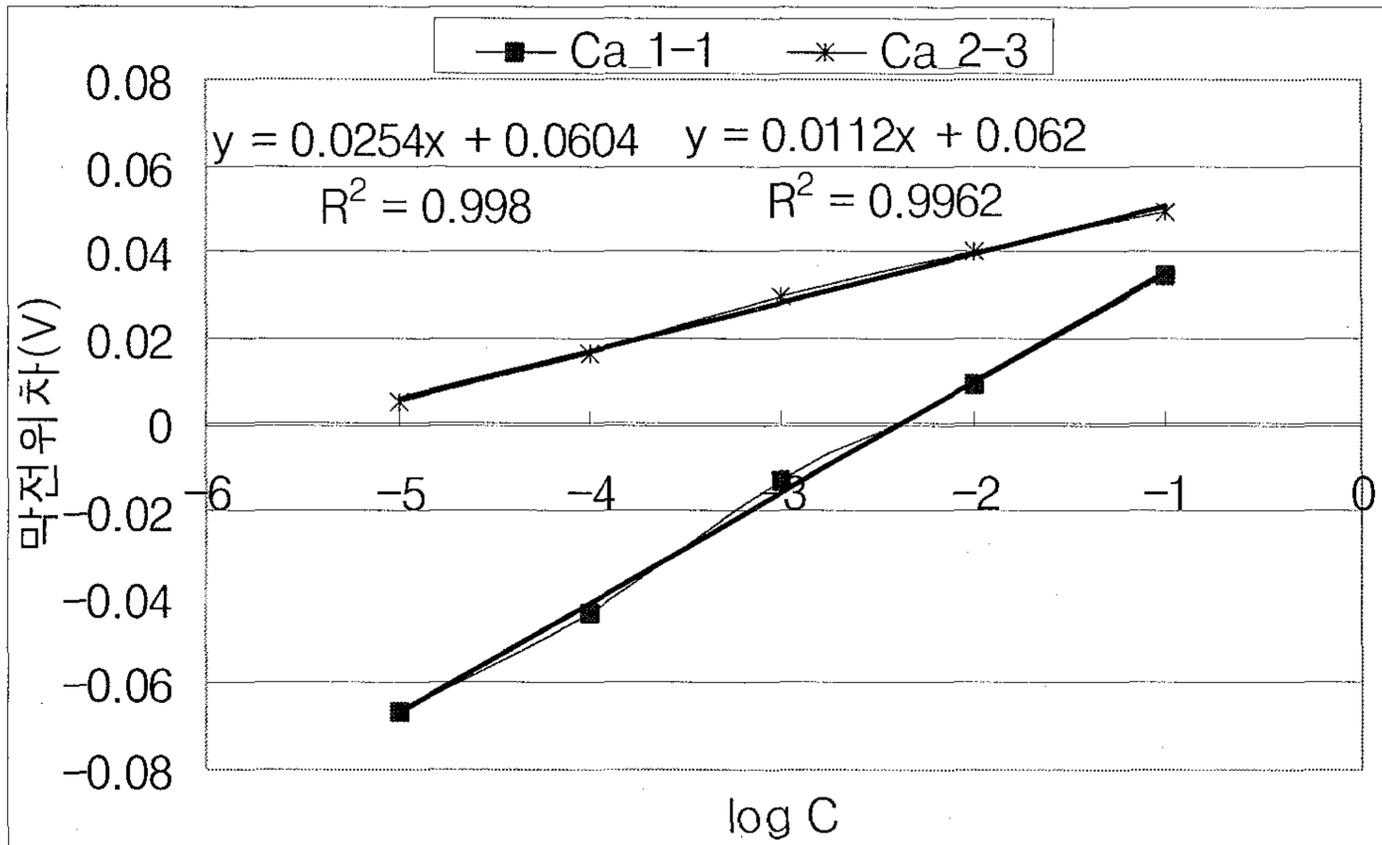


그림 3-54. 칼슘 이온 선택성 전극의 기울기 결정

반응시간, 측정범위 등의 다른 성능에 있어서는 두 전극 모두 비슷하였다(표 3-38).

표 3-38. 칼슘이온전극의 성능 비교

| | Ca_1 | Ca_2 |
|---------------|-------|--------|
| R^2 | 0.998 | 0.9962 |
| 최저감응한계(-logC) | 6 | 6 |
| 전극기울기(mV/dec) | 25.4 | 11.2 |
| 측정범위(-logC) | 1~5 | 1~5 |
| 반응시간(s) | < 5 | < 5 |

나) 선택계수 평가

(1) 고정 간섭법 평가

Ca_1막의 선택계수가 더 우수했지만, 큰 차이는 없다고 할 수 있다(표

3-39). ETH 1001을 이용한 Ca_1막의 경우는 IUPAC의 기준을, Ca_2막의 경우 Fluka사에서 제시한 기준을 참고하였으며, IUPAC과 FLUKA 둘 다 분리 용액법으로 측정한 결과이기 때문에 정확한 비교가 되긴 어렵다.

표 3-39. 칼슘막의 고정 간섭법에 의한 선택계수 비교(* : Fluka사 기준)

| 막 종류 | $\log a_A$ | $\log K_{Ca, Mg}^{pot}$ | IUPAC 기준 |
|------|------------|-------------------------|----------|
| Ca_1 | -5.45 | -2.45 | -4.1 |
| Ca_2 | -5.35 | -2.35 | -4.9* |

(2) 확장 고정 간섭법 평가

그림 3-55와 3-56의 결과에서 보듯이 Ca_1막은 방해이온의 영향을 받아 측정한계의 하한만이 아니라 상한까지 나타나고 있다.

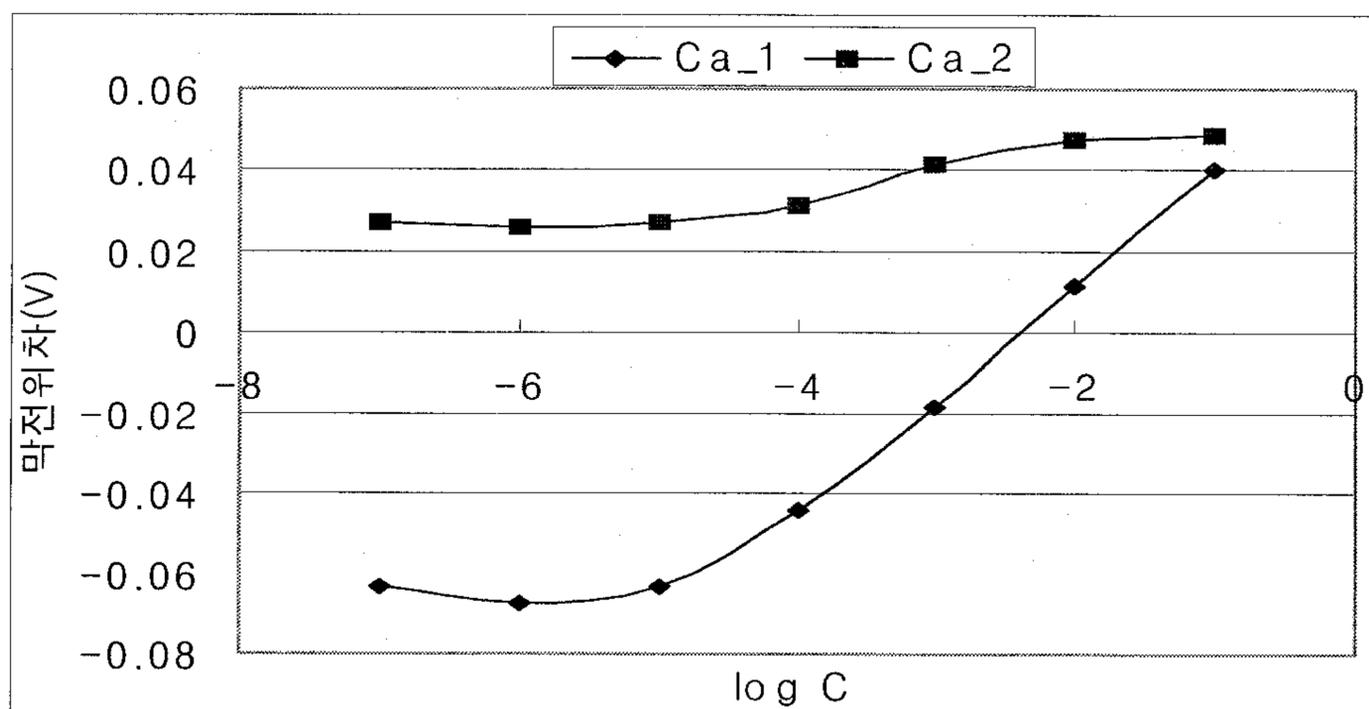


그림 3-55. 칼슘 확장고정간섭법 Solution I

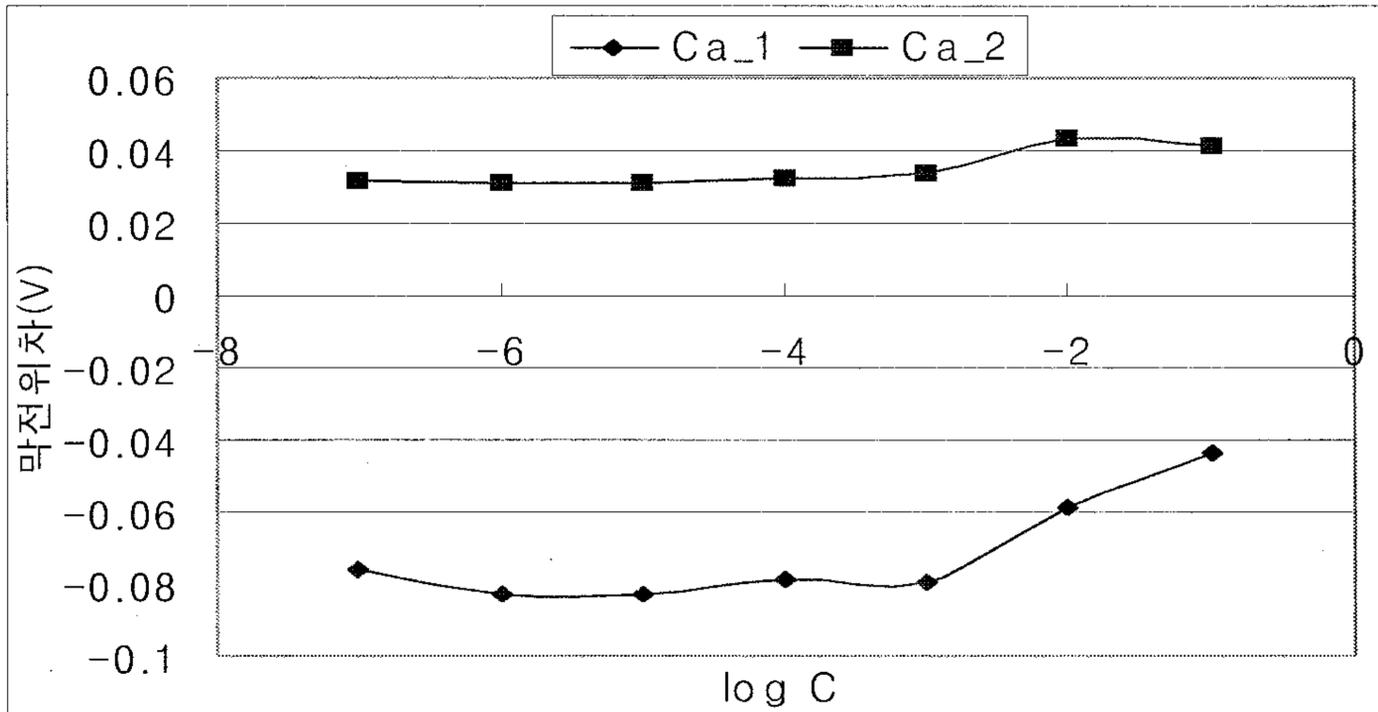


그림 3-56. 칼슘 확장고정간섭법 Solution II

선택계수는 두 막 모두 비슷한 수준이다(표 3-40).

표 3-40. 칼슘막의 확장고정간섭법에 의한 선택계수 비교

| 막 종류 | $\log a_A$ | $\log a_B$ | $\log K_{Ca, Mg}^{pot}$ |
|------|------------|------------|-------------------------|
| Ca_1 | -4.5 | -3.0 | -1.80 |
| Ca_2 | -4.6 | -3.2 | -1.81 |

다) 반복성 평가

표준편차가 두 전극 모두 기기측정 오차 범위인 1.5mV 내외로 우수한 반복성을 보이고 있다(표 3-41).

표 3-41. 칼슘 이온 선택성 전극의 반복성

| CaCl ₂ 농도(M) | 0.00001 | 0.0001 | 0.001 | 0.01 | 0.1 | 평균 |
|--------------------------------|---------|--------|-------|------|------|------|
| Ca ₁ 전극 표준편차(mV) | 1.33 | 1.89 | 0.55 | 0.22 | 0.65 | 0.94 |
| Ca ₂ 전극 표준편차(mV) | 1.07 | 0.27 | 0.22 | 0.78 | 0.41 | 0.79 |

라) 재현성(reproducibility) 평가

전체적으로 재현성이 떨어진다고(표 3-42). 기기측정오차의 두 배 가까이 오차가 나오고 있는데, 이는 칼슘막 제조 시 골고루 섞이지 않았기 때문으로 보인다. 그러나 사용하는데 있어서는 큰 무리는 없다고 판단된다.

표 3-42. 칼슘 이온 선택성 전극의 재현성

| CaCl ₂ 농도(M) | 0.00001 | 0.0001 | 0.001 | 0.01 | 0.1 | 평균 |
|--------------------------------|---------|--------|-------|------|------|------|
| Ca ₁ 전극 표준편차(mV) | 4.66 | 3.77 | 3.04 | 2.94 | 2.84 | 3.04 |
| Ca ₂ 전극 표준편차(mV) | 4.11 | 3.62 | 2.92 | 2.91 | 2.48 | 3.01 |

마) 양액 내에서의 예측성능 평가

칼슘막의 선형회귀모델은 그림 3-57과 같다. Ca₂ 전극의 10⁻¹M 농도에서의 값은 측정한계로 인해 선형에서 벗어나기 때문에 제외했다. Ca₁전극은 우수한 성능을 보여주고 있으나, Ca₂전극은 전극 기울기가 더 떨어졌다.

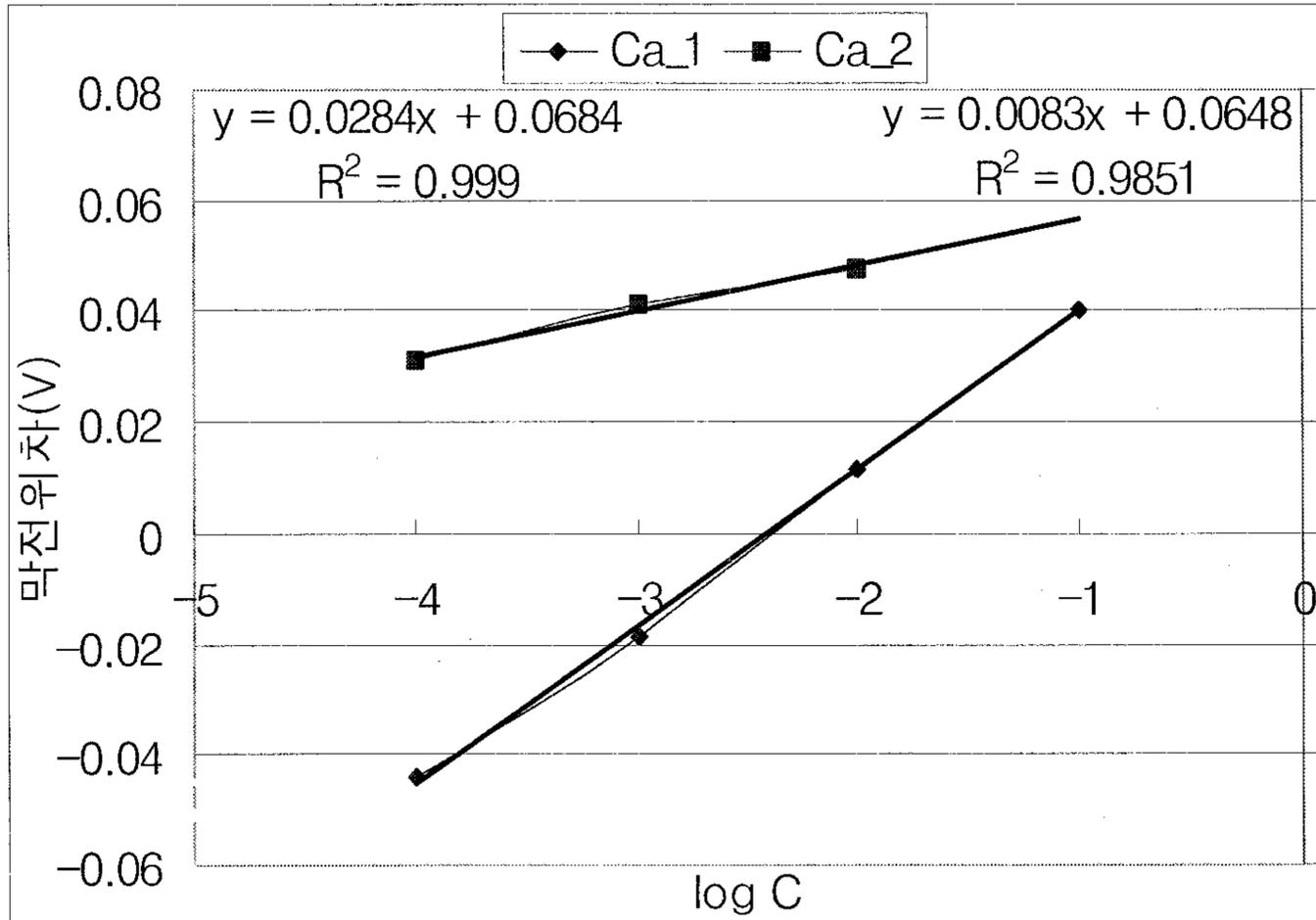


그림 3-57. 칼슘막의 선형회귀모델

회귀모델을 적용하여 양액 내에서의 예측성능을 평가하였다. 칼륨막과 달리 로그스케일에 대한 보정치를 적용하였고 최종적으로 보정된 식은 다음과 같다.

$$\log y = \frac{(x - 0.0684)}{0.0284} + 0.562837; y = \text{이온농도(M)}, x = \text{막전위차(V)} \quad (3-19)$$

$$\log y = \frac{(x - 0.0648)}{0.0083} + 6.330923 \quad (3-20)$$

이 회귀모델을 적용하여 칼슘이온의 농도를 예측한 결과는 표 3-43에 정리하였다. Ca_1이 더 오차율이 크다는 것을 알 수 있으며, Ca_2전극은 분해능이 떨어지기 때문에 로그스케일 보정을 위해 상당히 큰 값을 적용하였지만 예측 성능은 오히려 낮다고 할 수 있다.

표 3-43. 칼슘 이온 선택성 전극의 양액 내 예측성능

| 양액 농도 | | Ca_1 전극 | | Ca_2 전극 | |
|-------|----------|---------|--------|---------|--------|
| 희석율 | 이온농도(mM) | 예측 | 오차율(%) | 예측 | 오차율(%) |
| 2/4 | 3 | 3.8 | 27.66 | 3.1 | 1.72 |
| 3/4 | 4.5 | 4.5 | 0 | 4.5 | 0 |
| 4/4 | 6 | 5.3 | -11.19 | 4.8 | -19.61 |

3) NO₃ 이온 측정 고분자 막 성능 평가

가) 실시간 측정 평가

질산 이온 전극의 실시간 측정 평가는 그림 3-58과 같다. 최저감응한계, 전극기울기, 측정범위, 반응시간 모두 비슷하다.

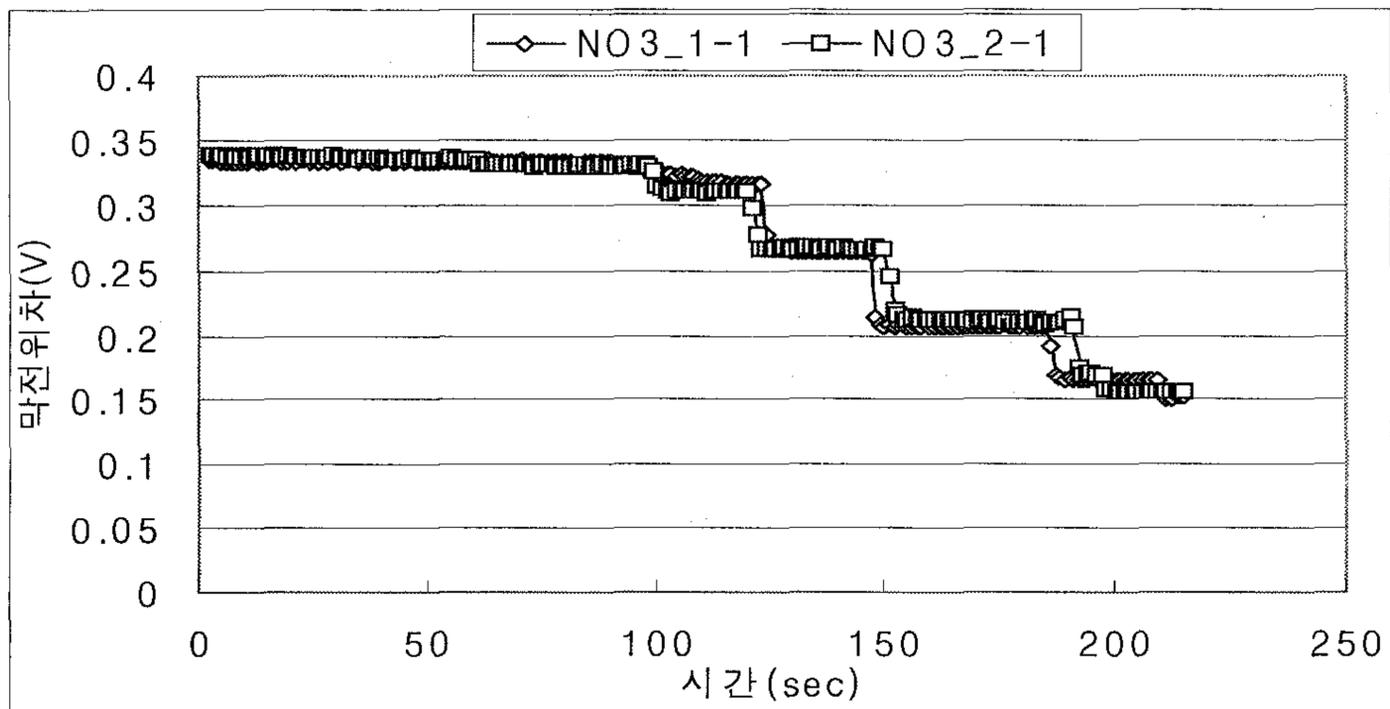


그림 3-58. 질산 이온 선택성 전극의 실시간 측정

그림 3-59에서 두 전극의 기울기가 비슷하다는 것을 알 수 있다. 실제의 양액에서 NO₃ 이온은 가장 농도 변화가 심하며 가장 많이 필요한 양분으로서, 주로 사용되는 측정범위가 10⁻³M ~ 10⁻²M 범위인데 두 전극 모두 좋은 성능을 보여주고 있다.

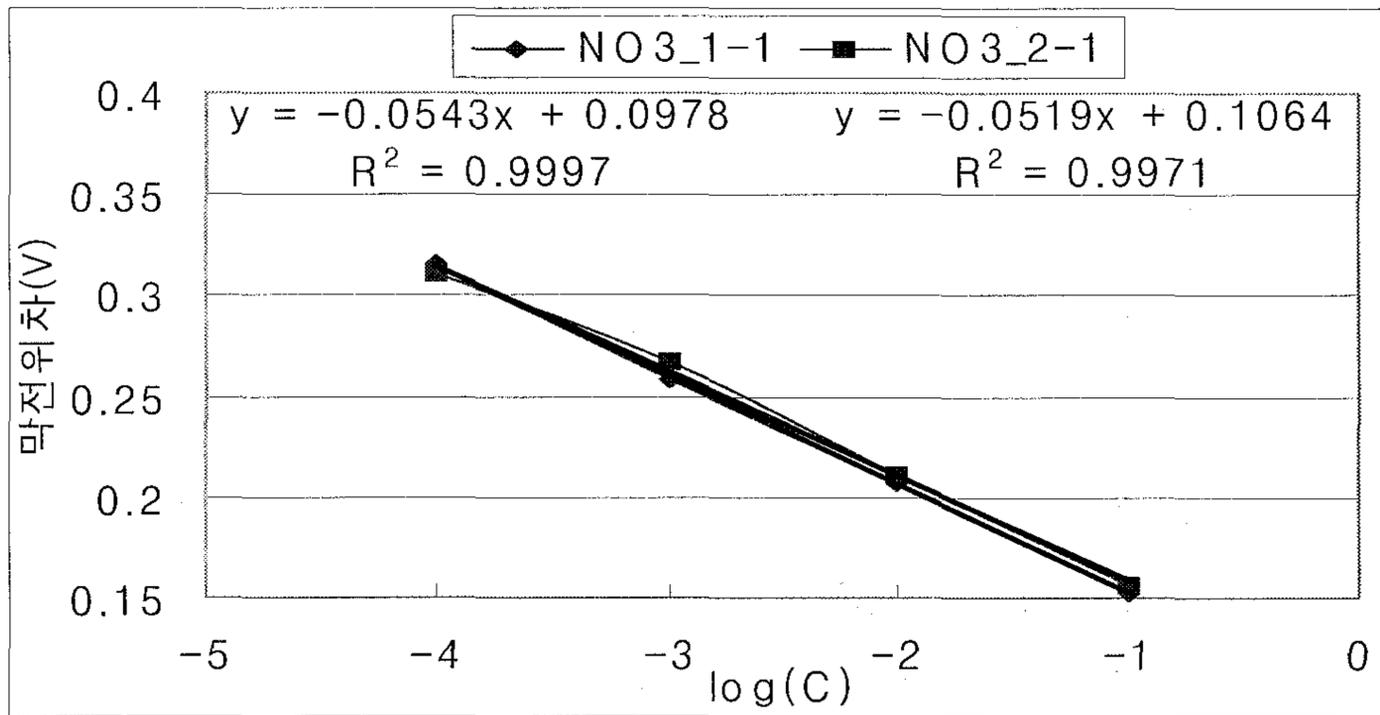


그림 3-59. 질산 이온 선택성 전극의 기울기 결정

표 3-44에서 정리한 결과와 같이 두 전극 모두 이온센서로서 안정적인 성능을 가진다고 할 수 있다. 특히 NO₃_2 전극은 Fluka사에서 제시한 전극 기울기 값과 동일한 성능을 보여주고 있다.

표 3-44. 질산 이온 전극의 성능 비교

| | NO ₃ _1 | NO ₃ _2 |
|----------------|--------------------|--------------------|
| R ² | 0.9997 | 0.9971 |
| 최저감응한계(-logC) | 4 | 5 |
| 전극기울기(mV/dec) | -54.3(-60) | -51.9(-51.9) |
| 측정범위(-logC) | 1~4 | 1~4 |
| 반응시간(s) | < 10 | < 10 |

나) 선택계수 평가

(1) 고정 간섭법 평가

그림 3-60에서 두 전극의 기울기와 측정한계가 거의 비슷한 것을 볼 수 있다. NO₃_2 전극 쪽의 10⁻⁷M에서 왜곡 현상이 있는 것을 제외하고는 안정적인

성능을 가진다.

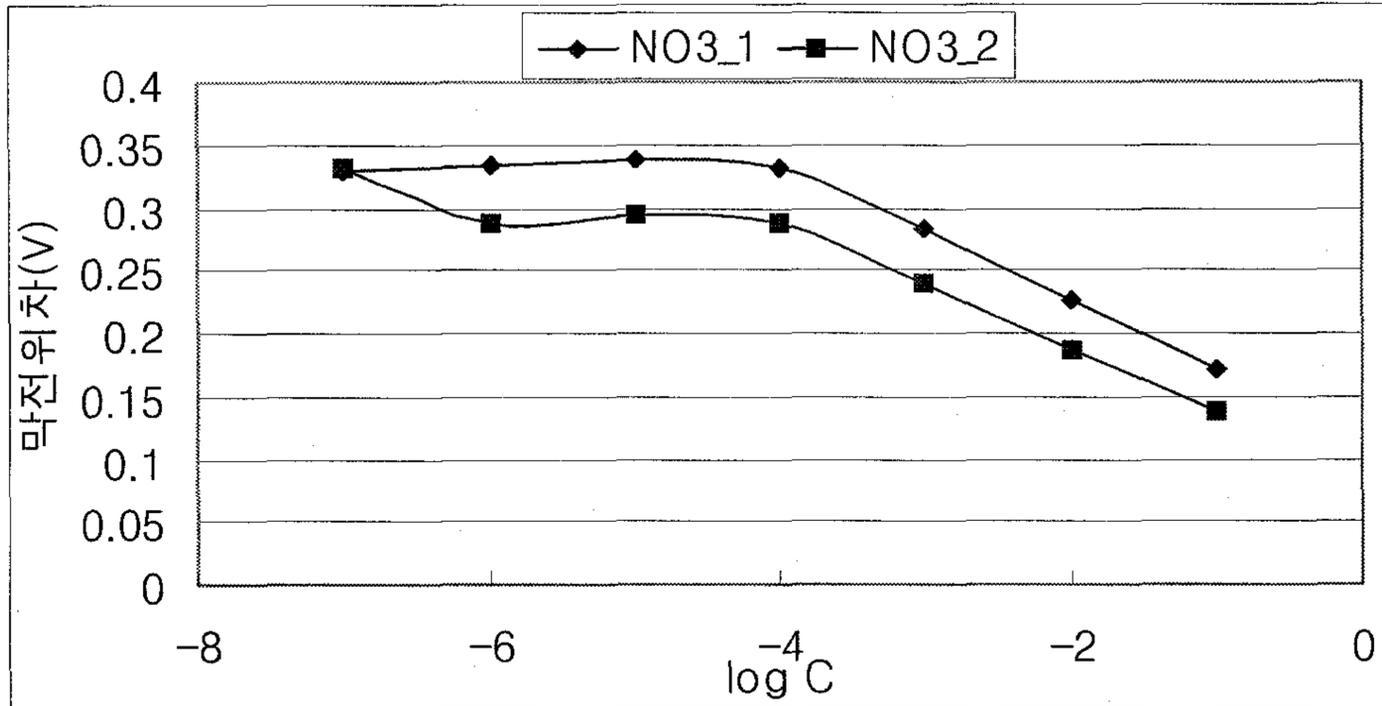


그림 3-60. 질산막의 고정 간섭법 측정 결과

표 3-45에서 두 전극의 고정간섭에 대한 성능은 상당히 떨어지는 것을 알 수 있다. NO₃_2 전극 쪽이 좀더 나은 선택성을 보이고 있지만, 왜곡현상이 없었다면 NO₃_1 전극과 비슷하였을 것이다. 질산 전극의 경우 IUPAC의 기준이 없기 때문에, Fluka사의 정보를 참고하였다. 고정 간섭법으로 측정된 기준이지만, 고정방해이온의 농도가 0.1M로 측정된 값이다.

표 3-46. 질산막의 고정 간섭법에 의한 선택계수 비교

| 막 종류 | $\log a_A$ | $\log K_{NO_3, H_2PO_4}^{pot}$ | Fluka 기준 |
|--------------------|------------|--------------------------------|----------|
| NO ₃ _1 | -3.8 | -0.8 | -2.13 |
| NO ₃ _2 | -4.65 | -1.65 | -2.6 |

(2) 확장 고정 간섭법 평가

그림 3-61의 결과를 보면 고정 간섭법 측정 시 보다 왜곡이 없이 안정적인 결과를 보이고 있다. 그러나 그림 3-62에서 방해이온의 변화에 대한 측정 결과는 비선형적인 결과를 보이고 있다.

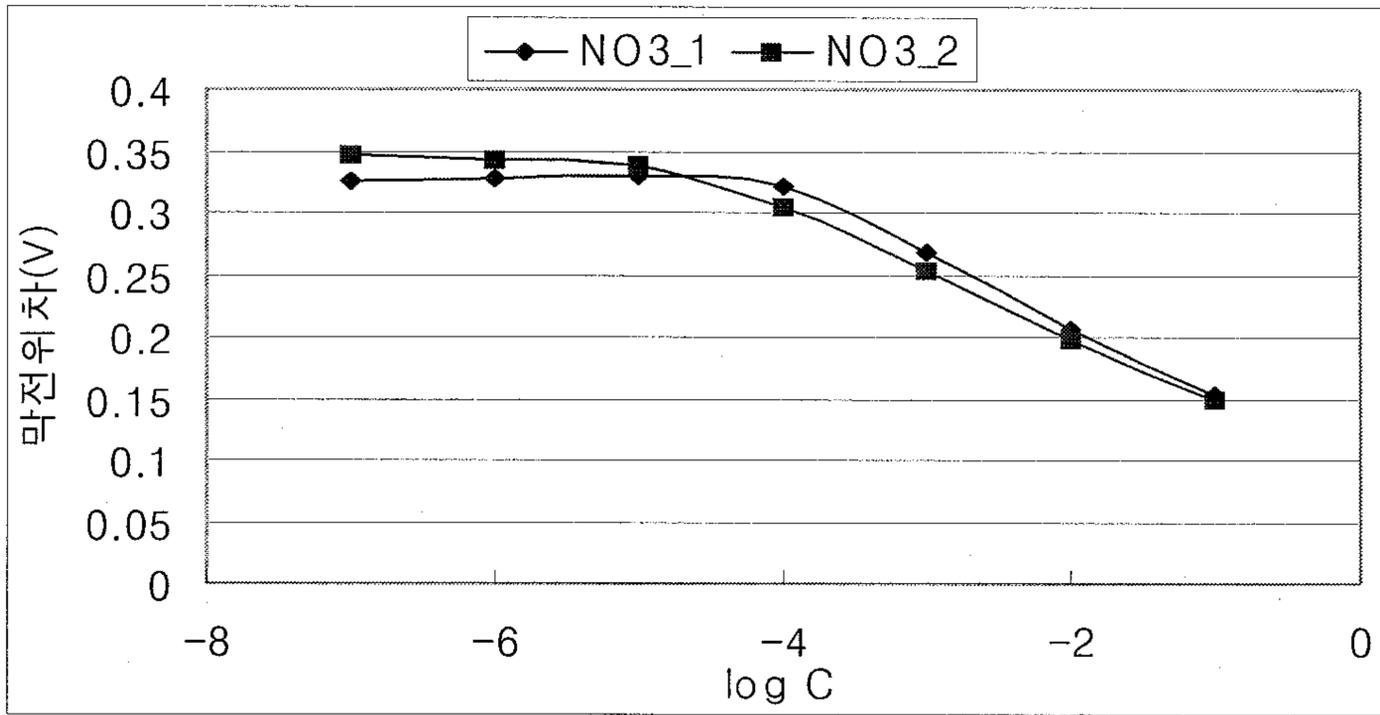


그림 3-61. 질산 확장고정간섭법 Solution I

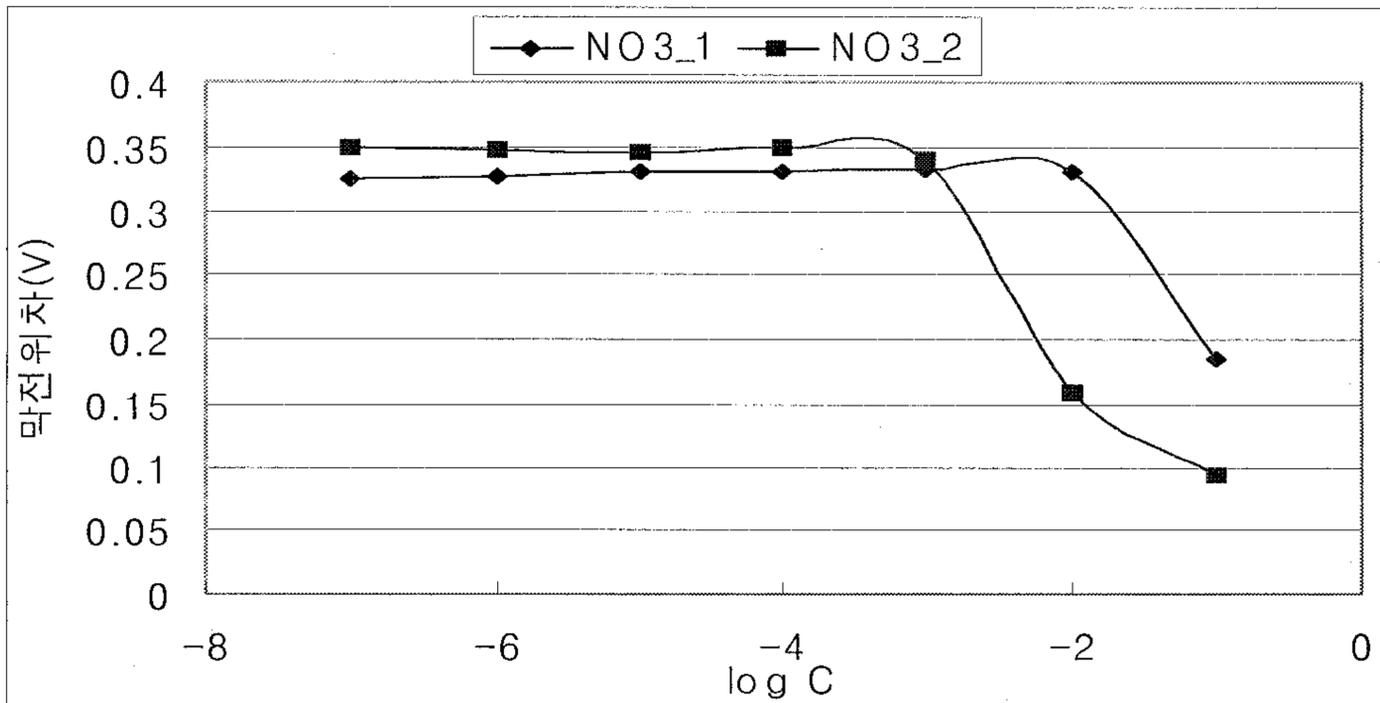


그림 3-62. 질산 확장고정간섭법 Solution II

표 3-46에서 정리된 선택계수를 비교하면 양액에서의 선택성은 상당히 우수하다고 할 수 있다. NO₃_2 전극의 선택성이 더 우수하다는 것은 특기할 만한 사항이다.

표 3-46. 질산막의 확장 고정 간섭법에 의한 선택계수 비교

| 막 종류 | $\log a_A$ | $\log a_B$ | $\log K_{NO_3, H_2PO_4}^{pot}$ |
|--------------------|------------|------------|--------------------------------|
| NO ₃ _1 | -3.94 | -2.0 | -1.98 |
| NO ₃ _2 | -4.8 | -3.05 | -2.08 |

다) 반복성 평가

표 3-47에서 볼 수 있듯이 두 전극은 거의 흡사한 반복성을 보여주고 있다. 기기측정 오차를 웃도는 표준편차 값을 보이고 있는데, 주된 측정 범위에서는 역시 안정적인 성능을 보여준다고 할 수 있다.

표 3-47. 질산 이온 선택성 전극의 반복성

| KNO ₃ 농도(M) | 0.00001 | 0.0001 | 0.001 | 0.01 | 0.1 | 평균 |
|-----------------------------------|---------|--------|-------|------|------|------|
| NO ₃ _1 전극 표준편차(mV) | 2.67 | 2.16 | 1.63 | 1.1 | 0.57 | 1.86 |
| NO ₃ _2 전극 표준편차(mV) | 2.67 | 2.16 | 1.63 | 1.1 | 0.58 | 1.86 |

라) 재현성(reproducibility) 평가

표 3-48에서와 같이 반복성과 비슷한 결과임을 알 수 있다. 기본적으로는 재현성이 반복성보다 큰 오차를 보여야 하지만, 질산 이온 전극의 경우 막 제조와 반복실험에서 모두 적절한 오차를 보여주었다.

표 3-48. 질산 이온 선택성 전극의 재현성

| KNO ₃ 농도(M) | 0.00001 | 0.0001 | 0.001 | 0.01 | 0.1 | 평균 |
|-----------------------------------|---------|--------|-------|------|------|------|
| NO ₃ _1 전극 표준편차(mV) | 2.67 | 2.16 | 1.63 | 1.1 | 0.58 | 1.86 |
| NO ₃ _2 전극 표준편차(mV) | 2.66 | 2.15 | 1.63 | 1.1 | 0.58 | 1.85 |

마) 양액 내에서의 예측성능 평가

그림 3-63에서 평가에 사용된 선형회귀모델을 보여주고 있다. 두 막의 전극 기울기 모두 단일이온측정시의 전극 기울기를 상회하고 있다.

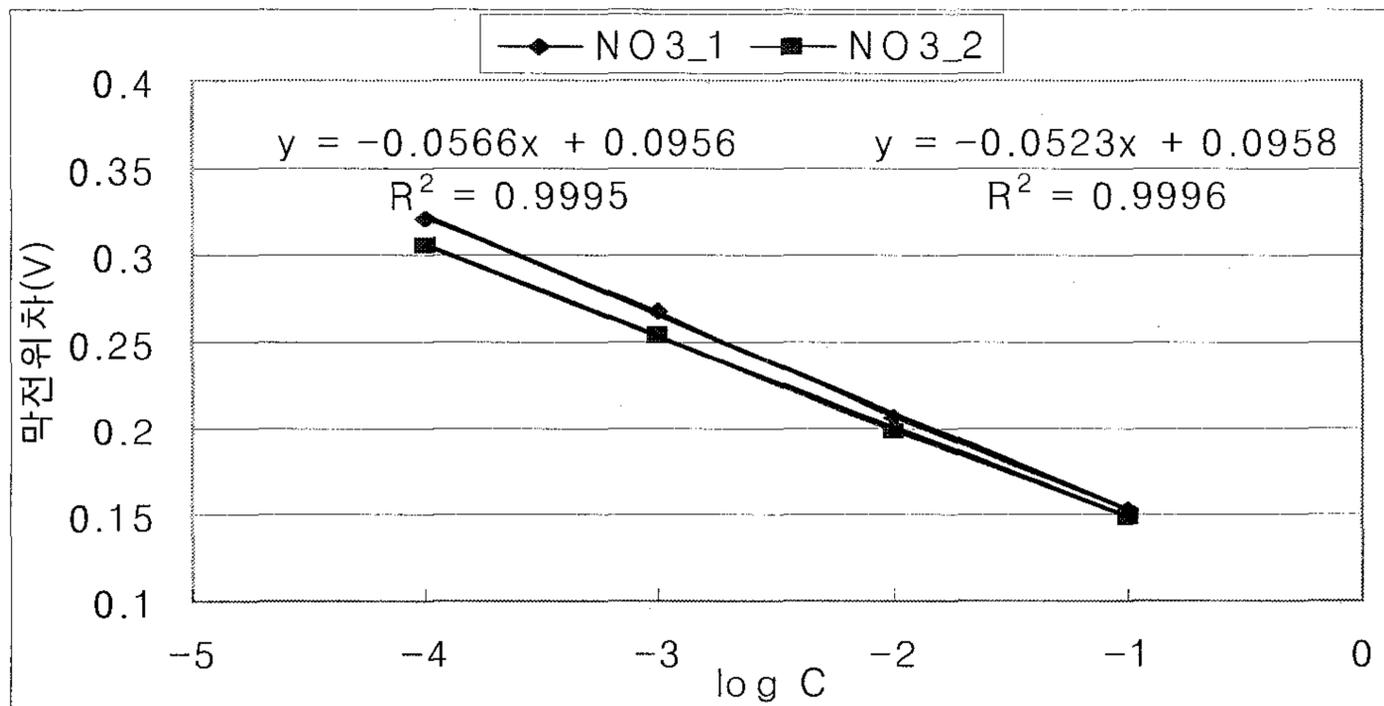


그림 3-63. 질산막의 선형회귀모델

표 3-49에 위의 회귀모델에 따른 예측 성능에 대한 평가사항을 정리하였다. NO₃_1 전극은 회귀모델과 실제농도 값의 차이만큼 보정치를 두었고, NO₃_2 전극은 로그스케일로 보정치를 두었다. 최종적으로 보정된 식은 다음과 같다.

$$\log(y + 0.001112) = \frac{(x - 0.0956)}{-0.0566}; y = \text{이온농도(M)}, x = \text{막전위차(V)}$$

(3-21)

$$\log y = \frac{(x - 0.0958)}{-0.0523} + 1.825959 \quad (3-22)$$

두 전극 모두 저농도에서 상당히 오차가 있으나, 질산이온의 경우 대부분 고농도에서 유지되므로 양액 내에서 사용가능하다고 판단된다.

표 3-49. 질산 이온 선택성 전극의 양액 내 예측성능

| 양액 농도 | | NO3_1 전극 | | NO3_2 전극 | |
|-------|----------|----------|--------|----------|--------|
| 희석율 | 이온농도(mM) | 예측 | 오차율(%) | 예측 | 오차율(%) |
| 2/4 | 3.5 | 4.93 | 40.95 | 5.14 | 46.95 |
| 3/4 | 5.25 | 5.25 | 0 | 5.25 | 0 |
| 4/4 | 7 | 6.86 | -2.03 | 6.03 | -13.86 |

6. 상용 이온 센서에 대한 분석

가. 상용 이온 센서의 측정범위

통상적으로는 $1 \sim 5 \times 10^{-7}$ M 까지 측정이 가능하며 측정 이온의 종류에 따라서는 최저 10^{-10} M 까지 측정하는 센서가 있다. 작동조건은 pH 2~12, 온도는 $5 \sim 40^\circ\text{C}$, 압력은 1~10 psia 정도이며, 각 센서마다 방해이온의 최대허용농도가 측정되어 표로 제시되고 있다. 미국 ASTI사의 K^+ 센서의 경우 $\text{Na}^+(4 \times 10^3)$, $\text{Li}^+(4 \times 10^3)$, $\text{NH}_4^+(60)$, $\text{Mg}^{2+}(5 \times 10^5)$, $\text{Ca}^{2+}(1.5 \times 10^4)$ 이 방해이온으로 측정되어 있으며 팔호안의 값이 방해이온의 영향이 나타나기 시작하는 몰농도이다. Ca^{2+} 센서는 $\text{Na}^+(10^2)$, $\text{K}^+(167)$, $\text{Mg}^{2+}(5 \times 10^3)$ 이다.

NO_3^- 센서는 측정범위가 $1 \sim 10^{-5}$ M 정도로 다소 떨어지며, 방해이온은 $\text{ClO}_4^-(10^{-3})$, $\text{ClO}_3^-(0.2)$, $\text{Br}^-(6.7)$, $\text{Cl}^-(10^2)$, $\text{HCO}_3^-(10^{-1})$, $\text{H}_2\text{PO}_4^-(10^3)$, $\text{F}^-(10^3)$ 로서 상당히 민감하게 영향을 받는다고 할 수 있다. 대부분의 음이온에 대한 센

서들은 특정 이온에 대한 선택성이 양이온 센서에 비해서 떨어진다.

아래의 표 3-50은 최근까지 제작된 센서들의 최저 감응 한계에 대해서 정리한 것이다.

표 3-50. 현재까지 알려진 초미량분석을 위한 전위측정센서들의 최저 감응 한계 (Potentiometric sensors for trace-level analysis, p. 201)

| Analyte ion | LOD(M) | Membrane Composition and comments |
|------------------------------|-----------------------|--|
| K ⁺ | 5×10 ⁻⁹ | Polymeric; resin in inner solution |
| Ca ²⁺ | ca. 10 ⁻¹⁰ | Polymeric; microparticles in membrane |
| | 3×10 ⁻⁹ | Polymeric; EDTA ^a in inner solution |
| | 2×10 ⁻⁹ | Polymeric; resin in inner solution |
| | ca. 10 ⁻¹¹ | Polymeric; EDTA in inner solution |
| | 3×10 ⁻⁹ | Filled monolithic column |
| NO ₃ ⁻ | 10 ⁻⁵ | Polymeric; resin in inner solution |

^aEDTA = ethylene diamine tetra acetic acid

나. 상용 이온 센서의 한계 및 개선점

칼륨과 칼슘에 대한 상용 이온센서에 대해 회사에서 제시한 측정한계와 성능은 양호하지만, 양액에서 사용할 경우 상당히 달라진다. 토마토 재배시 사용되는 양액의 농도는 야마자키 토마토 1/2양액 기준으로 N-P-K-Ca-Mg = 7-6-4-3-2 me/l 으로서, 순환식 양액 재배시 변화되는 농도는 K⁺와 Ca²⁺의 경우 약 10⁻³M 내외, NO₃⁻는 10⁻²M 내외로서, 상용센서의 측정한계가 K⁺와 Ca²⁺에 대해서는 약 10⁻⁷M정도, NO₃⁻에 대해서는 10⁻⁵M 정도이므로 충분히 사용가능하다고 생각할 수 있지만, 양액 내의 다량이온 중 양이온에 의한 간섭으로 인해 측정성능이 떨어지며, 양액 내 다량이온 중 음이온인 NH₄⁻, SO₄⁻, H₂PO₄⁻, Cl⁻, HCO₃⁻ 등이 NO₃⁻센서의 방해이온으로서 상당한 영향을 미치기 때문에 상용 센서는 양액센서로는 적합하지 않다. 또한 그 수명에 있어서는 양액이라는 환경 속에서 급격하게 줄어들기 때문에 경제적인 비용 또한 문제라

고 할 수 있다.

7. 센서의 양액 내 수명 평가

양액 내에서의 수명 평가는 2006년 9월 16일부터 10월 10일 까지 약 한 달의 기간을 두고 실험하였다. 결과는 표 3-51과 같다.

표 3-51. 양액 내에서의 날짜별 전극 기울기 측정 결과 (단위 : mV/dec)

| 날짜 | K_1 | K_2 | Ca_1 | Ca_2 | NO_1 | NO3_2 |
|---------|------|------|-------|------|-------|-------|
| 09월 16일 | 54.5 | 56.4 | 31.3 | 31.3 | -61.5 | -55.3 |
| 09월 19일 | 54.4 | 55.3 | 31.2 | 31.3 | -61 | -54.3 |
| 09월 22일 | 55.1 | 54.3 | 31.3 | 31.5 | -61.4 | -54.1 |
| 09월 25일 | 54.5 | 52 | 31.1 | 31.4 | -61.7 | -54.2 |
| 09월 28일 | 54.7 | 44.2 | 16.7 | 31.2 | -58.1 | -53.1 |
| 10월 01일 | 54.8 | 36.1 | 2.4 | 30.5 | -54.5 | -50.6 |
| 10월 04일 | 55.2 | 31.2 | -25.5 | 30.4 | -51.2 | -49.9 |
| 10월 07일 | 54.5 | 25 | -26.8 | 29.8 | -49.5 | -48.1 |
| 10월 10일 | 55.1 | 19.9 | -26.3 | 29.5 | -47.1 | -47 |

그림 3-64에서 보는 바와 같이 칼륨막의 수명 측정 결과는 K_2 막이 예상외로 10일 정도의 수명으로 측정되었고, 오히려 K_1막의 수명은 한 달 이상으로 측정되었다.

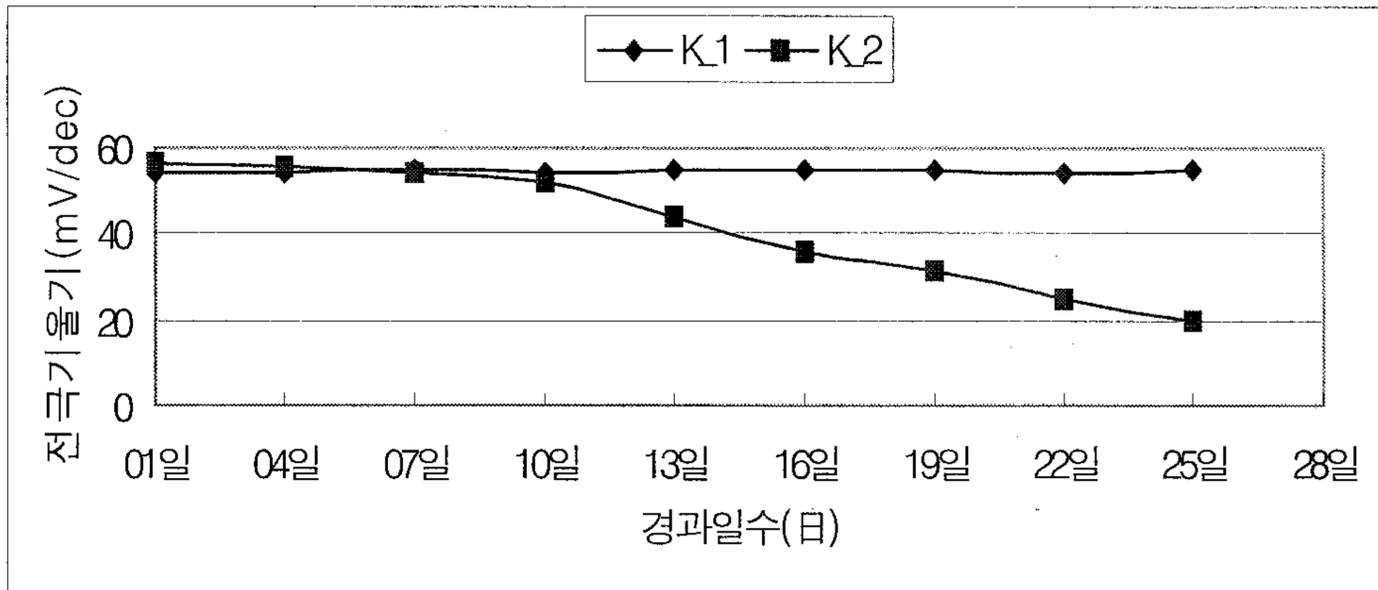


그림 3-64. 칼륨막의 수명 측정 결과

그림 3-65에서 칼슘막의 경우는 Ca₂막의 수명은 25일 정도로 측정 되었고, Ca₁막의 경우는 기울기가 마이너스로 뒤바뀌면서 10일 정도의 수명을 가진 것으로 측정되었다.

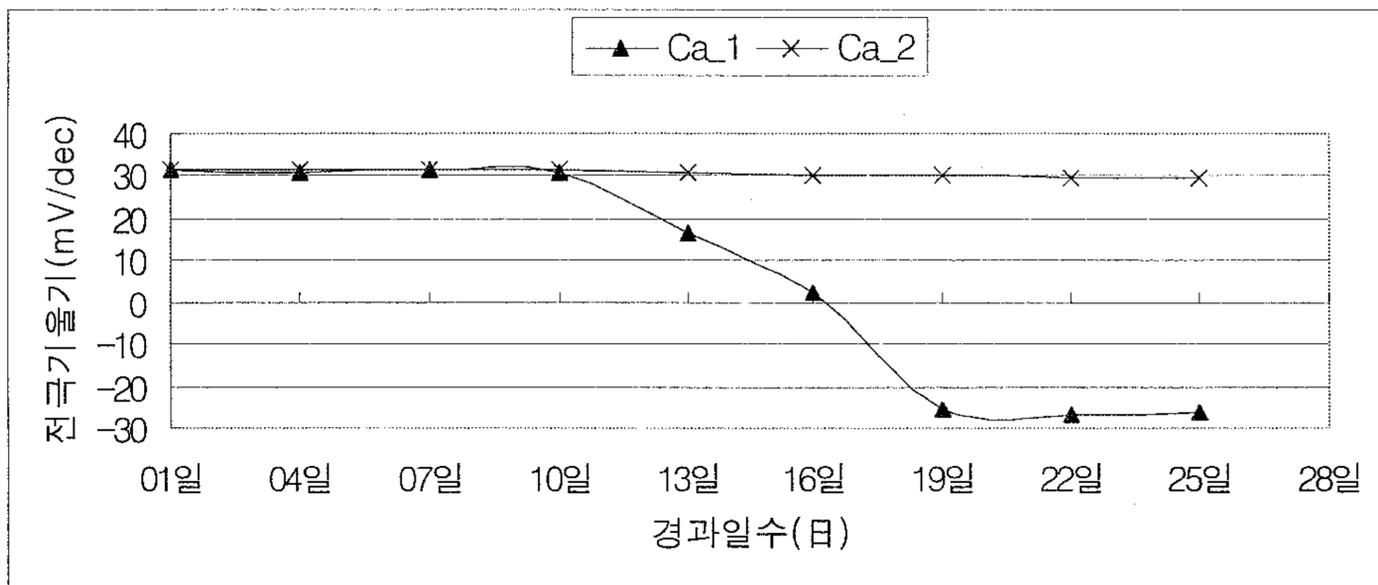


그림 3-65. 칼슘막의 수명 측정 결과

그림 3-66에서 질산의 수명측정 결과 NO₃₁막은 10일이었고, NO₃₂막은 15일로 평가되었다.

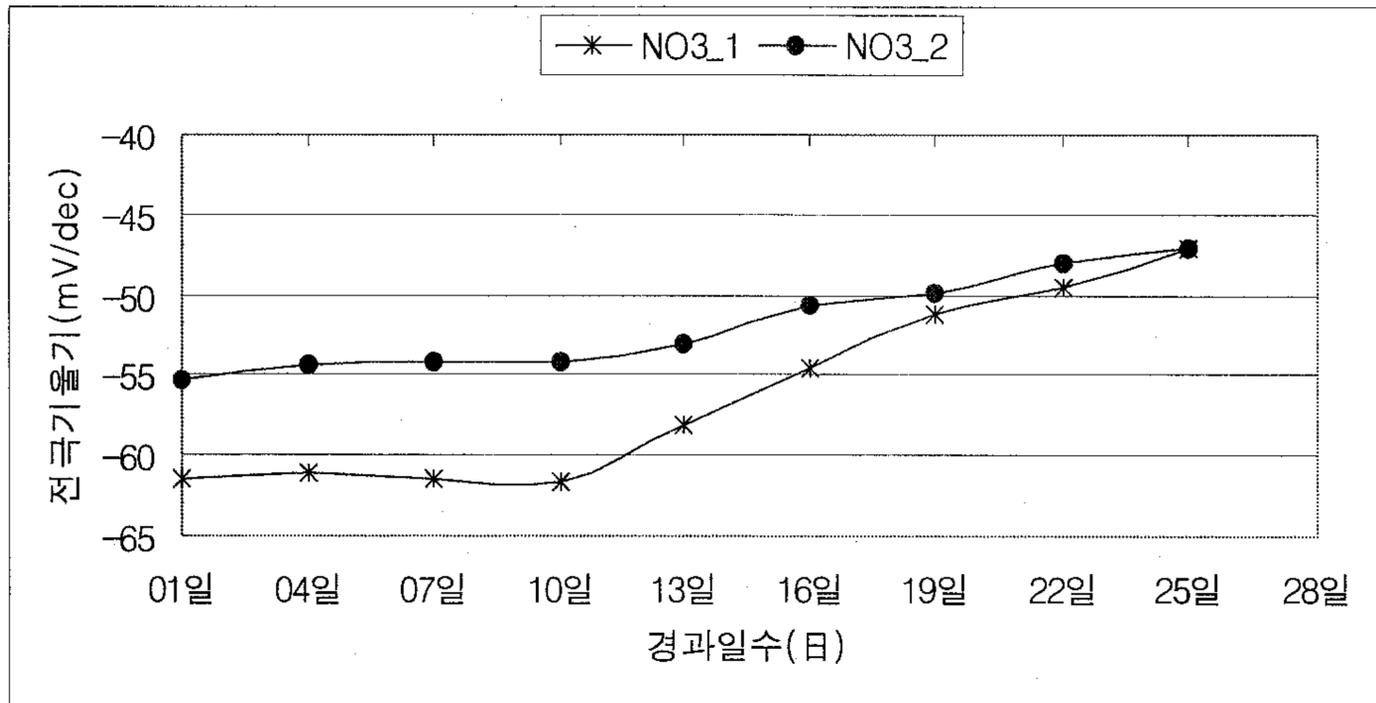


그림 3-66. 질산막의 수명 측정 결과

8. 경제성 분석

이온 선택성 전극 한 개에 들어가는 고분자막의 가격을 알기 위해서 사용된 구성물질들의 중량 당 단가를 계산하고 한 개의 마스터 멤브레인 으로부터 10 개 정도의 고분자막을 추출할 수 있다고 보고 고분자막 한 개당 가격을 계산 하였다(표 3-52). Ca_1 을 제외하고는 비슷한 비용이 든다고 할 수 있다. 막의 수명이 짧아 2주 마다 교체해 주어야 한다고 한다면 작물재배기간을 16주라고 했을 때 8개의 막이 필요하며 여분의 막을 2개 정도 더 둔다고 하면 작물재배 기간 중 10개씩이 필요하다고 할 수 있다. K_1, Ca_1, NO₃_1을 사용한다고 하면 98,343원의 비용이 들며, K_2, Ca_2, NO₃_2을 사용한다고 하면 41,565원의 비용이 든다. 수명 증가를 위해서 만든 막이 오히려 경제적이라고 할 수 있다.

표 3-52. 제조된 고분자 막 1개당 가격표

| 막 종류 | 구성물질 | 비율(%) | 중량(mg) | 단가(원) | 가격(원) | 막 1개 가격 |
|------|-------------|-------|--------|-------|-------|---------|
| K_1 | Valinomycin | 1 | 2 | 3,569 | 7,138 | 882 |
| | DOA | 66 | 132 | 10 | 1,343 | |
| | PVC | 33 | 66 | 5 | 342 | |

| | | | | | | |
|--------------------|---|-------|--------|--------|--------|-------|
| | 합 계 | | | | 8,823 | |
| K_2 | Valinomycin | 2 | 4 | 3,569 | 14,276 | 1,637 |
| | KTpC1PB | 0.5 | 1 | 181 | 181 | |
| | DOS | 64.7 | 129.4 | 12 | 1,578 | |
| | PVC | 32.8 | 65.6 | 5 | 340 | |
| | 합 계 | | | | 16,375 | |
| Ca_1 | CA 1001 | 3.3 | 6.6 | 11,520 | 76,032 | 7,867 |
| | DOS | 63.7 | 127.4 | 12 | 1,554 | |
| | KTpC1PB | 2.1 | 4.2 | 181 | 760 | |
| | PVC | 30.9 | 61.8 | 5 | 320 | |
| | 합 계 | | | | 78,666 | |
| Ca_2 | PVC | 29.87 | 59.74 | 5 | 309 | 1,865 |
| | DOPP | 63.16 | 126.32 | 47 | 5,900 | |
| | BIS(4-(1,1,3,3-TETRAMETHYL BUTYL)PHENYL)PHOSPHATE CA-SALT | 7.02 | 14.04 | 886 | 12,439 | |
| | 합 계 | | | | 18,649 | |
| | | | | | | |
| NO ₃ _1 | TDMA NO ₃ | 6 | 12 | 767 | 9,204 | 1,085 |
| | o-NPOE | 65 | 130 | 10 | 1,350 | |
| | PVC | 29 | 58 | 5 | 300 | |
| | 합 계 | | | | 10,854 | |
| NO ₃ _2 | DOS | 64 | 128 | 12 | 1,561 | 654 |
| | PVC | 32 | 64 | 5 | 332 | |
| | TDDA NO ₃ | 4 | 8 | 581 | 4,648 | |
| | 합 계 | | | | 6,541 | |

제 8 절 요약 및 결론

본 연구에서는 양액 이용 효율의 극대화와 폐액의 환경 오염 방지를 구현할 수 있는 환경친화적 온실 내 순환식 양액 재배를 위하여 실시간 양수분 흡수 추적에 의한 자동 순환식 배액관리 시스템과 선택적 이온농도 측정 전극을 개발하고자 하였다. 개발된 시스템은 현장 적용 실험을 통하여 그 성능을 평가하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. 순환식 배액 관리 시스템 설계

가. 기존 순환식 양액시스템의 특성 및 문제점 분석 : 순환식 양액재배의 문제점으로 양액의 경제적이고 효율적인 소독으로 병해를 방제 하는 것이며, 현재까지의 순환식 양액시스템은 EC 제어를 기본으로 하고 있었고 공급 방식은 타이머 제어에 의한 유량제어 또 모터작동 시간제어로 실시하였다. 이러한 순환식 양액재배의 문제점으로, 생육기간 경과에 따른 양액조성 변화와, 타이머제어에 의한 급배액의 불균일, 첫 급액 시점의 지연과 급액량 설정의 문제점 등을 파악할 수 있었다.

나. 시스템의 규모와 성능 설정 및 시스템 설계 : 기존의 순환식 양액재배의 문제점인 양액 조성의 변화, 배액량의 불균일, 급액시간의 지연과 급액량 설정 등의 문제를 보완하는 것을 목표로, 이온제어 순환식 공급 시스템을 설정하였으며, 양액의 공급 방식은 기존 일사제어를 이용한 Feed Back 수정 방식을 적용하여 구성하였다.

2. 배액을 이용한 순환식 양액조제 및 공급장치 개발을 수행하였으며, 주요 구성 요소로는 제어기, 양액조제장치, 양액공급장치, pH 제어장치, 용액통 및 배관, 정량펌프, 필터, 배액설균장치 등이 포함되었다.

3. 순환 배액의 최적 관리기술 개발

가. 생육단계와 성장환경에 따른 양액조제 지식베이스 구축 : 45개 작물에 대한 140 종류의 양액조성법을 조사하였다. 또한 토마토, 장미, 오이 등의 주

요 작목에 대한 생육단계별 이온조성을 조사하여 양액시스템의 운영에 활용될 수 있도록 하였다.

나. 배액혼입 양액의 이온농도제어 알고리즘 개발 : 이온 농도 제어에 의한 양액 공급을 위한 이온농도제어 알고리즘 개발하였다. 이는 기본적으로 일일 배액을 최대로 사용하여 양액혼입 전 배액 성분 이온의 측정하여 사용할 배액의 량, 공급될 원수 및 농축 양액의 양을 사전에 결정 하도록 하였다. 또한 양액조성을 위한 투입 양액비료의 양을 결정함에 있어서 양액조성의 오차 한계치를 설정하였으며 초기 0.01(1%)의 수준에서 시작하여 점차적으로 그 설정치를 높여서 최적의 양액비료량을 탐색하도록 하였다.

다. 순환식 양액공급 알고리즘 개발 : 양액공급의 방법은 일사비례제어를 기본으로 하되 현재 일사비례제어에서 문제시 되는 초기 급액시점과 급액량의 결정을 재배자와 프로그램 내에서 스스로 결정 하도록 하는 Feed Back 방식을 적용하였다. Feed Back 방식의 일사량 제어는 초기의 급액량을 사용자가 설정한 후, 급배액의 테이타가 누적이 되면 자체적인 함수 계산에 의하여 적정 공급량을 결정할 수 있도록 하였다.

라. 순환식 배액관리 자동화 프로그램 개발 메인 컨트롤인 CR1000 Datalogger의 운영 프로그램인 CR Basic을 이용하여 순환식 배액관리 자동화 프로그램을 개발하였다. 양액의 조성은 하루 중 양액이 조성되는 시간은 양액의 급액과 배액이 완료되는 시간에 동작하도록 하였으며, 그 동작 시간 동안의 급액의 목표치와 연산된 농축액비의 투입 비료량, 그리고 그 양액조성의 오차를 저장 할 수 있도록 하였다. 양액의 이온제어를 목적으로 한 본 양액 프로그램은 먼저 급배액 현재 물량 및 양액 조성시 필요한 급배액량 계산하여 농축액비에서 공급되어야 할 이온성분량 결정하도록 하고, 이 필요한 이온성분량에 의해 양액조성에 필요한 양액 비료량을 결정하도록 하였다. 양액 비료량의 결정은 이온성분별 목표치와 실제 양액투입에 의한 이온성분량을 비교하여 그 오차를 1% 수준에서부터 탐색하여 최적의 양액조성이 되도록 구성하였다.

4. 성능 평가실험을 통해 실제 급액되어 나온 양액의 이온 성분량과 급액의 성분별 목표치와를 비교 분석 하였다. 그 결과 Ca와 Mg와 같이 단일 비료에 의하여 결정되는 이온성분의 경우 초기 설정 필요치와 투입양액에 의한 이온 성분량이 $R^2=0.99$ 이상의 선형관계를 보여 거의 동일한 결과를 보였으며, 나머지 $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$, $\text{SO}_4\text{-S}$, $\text{NH}_4\text{-N}$, K 등에서도 모두 $R^2=0.9$ 이상으로 정확한 양액비료의 투입량 설정이 가능하였다. 그러나 배액율이 45% 이상이 되면 $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$, $\text{SO}_4\text{-S}$, K 등의 이온성분별 필요량에 대한 실제 양액 투입 비료량에 의한 이온성분량의 비율이 일반적인 허용오차($\pm 10\%$)를 벗어나 추가적인 연구 보완이 필요한 것으로 판단되었다.

5. 또한, 배액을 이용한 양액조제 효과를 평가하기 위하여 개발된 시스템에 의해 조제·공급되는 경우(자동조제)와 배액을 단순히 표준 양액조제법에 의해 만들어진 배양액에 섞어 공급할 경우(단순혼합)를 가정하여 비교하였다. 전체적으로는 성능이 비슷한 것으로 나타나 개발된 시스템에 의한 배액의 효율적 관리 가능성을 충분히 보여주는 결과라 판단되었다.

6. 온실 내의 순환식 양액재배를 위한 시스템 개발을 위해 양액 내에서 높은 비중을 갖는 K^+ , Ca^{2+} , NO_3^- 의 세 가지의 무기이온 농도를 측정하는 센서를 개발하였다. 전반적으로 개발된 막의 선택성은 우수하였다. 수명 증가를 위해 만든 칼슘막의 경우 민감도가 떨어지는 단점이 있었다. 칼슘과 질산 선택성 막의 경우 민감도를 어느 정도 유지하면서 수명을 강화시키는데 성공하였으나, 수명 증가를 위해 만든 칼륨막의 수명은 오히려 짧았다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

1. 목표달성도

본 연구는 순환식 양액 재배에 있어 폐쇄계 양액재배 시스템 구축을 위한 실시간 양수분 흡수 추적에 의한 자동 배액관리시스템 개발을 통한 배액의 최적 재활용과 그에 따른 환경오염 감소를 목적으로 수행되었다. 주요 내용인 배액을 이용한 양액 조제장치, 배액 혼입 양액공급장치, 순환배액의 최적관리기술, 제어기 등을 개발하였다. 모든 연구 내용은 계획에 의거하여 목표치를 달성하였으며, 실용화를 목적으로 지속적인 현장 성능 평가를 통한 성능 개선과 사용자 편의 사항을 보완해 나갈 예정이다. 연차별 연구목표 및 연구내용에 대한 달성도는 표 4-1과 같다.

이온전극개발에 관한 연구는 순환식 양액 재배 시스템에서 개별 이온을 선택적으로 측정할 수 있는 이온 선택성 전극을 개발하고자 하는 목적으로 수행하였다. K^+ , Ca^{2+} , NO_3^- 의 세가지의 이온에 대해서 각각 두 종류의 막을 선정하여 측정 성능을 비교하고 평가하였다. 특히 양액 내에서 이온 전극의 가장 큰 약점인 수명을 개선하고자 수명을 증가시키는 것으로 알려진 물질들을 이용한 막과 기존의 막의 두 가지를 선정하여 분석하였다. 분석 방법에 있어서는, 기존의 연구에서 사용된 분리용액법이나 고정간섭법이 다양한 이온이 존재하는 양액의 환경을 제대로 고려해 줄 수 없는 점을 감안하여 확장고정간섭법을 이용한 성능 평가를 시도하였다. 또한 실제 양액에서의 예측 성능을 평가하여 실제적인 적용 가능성을 타진할 수 있도록 하였다. 특히 기존에 단일 이온 용액에서의 수명 평가와 달리 양액 내에서의 수명에 대한 평가 실험을 수행하여 실제적인 수명을 타진할 수 있도록 하였다. 마지막으로 이온 선택성 전극을 개발하는 과정에서 사용된 비용을 토대로 경제성 분석을 하여 실제 농민들이 부담할 수 있는 수준의 비용인지를 판단할 수 있도록 하였다.

2. 관련분야에의 기여도

양액재배에 있어서는 배액을 재사용 하여 양액의 흡수를 극대화하고, 토

양으로의 비료 유입을 최소화하는 폐쇄계시스템이 이상적으로 평가받고 있다. 즉, 무기성분의 과잉축적, 영양의 불균형 등을 해소하기 위해서는 작물의 재배환경이나 생육단계에 따라 양액내 개별 부족성분의 보충과 과잉성분의 배제 등의 관리가 필요하다. 이를 위해서는 실시간 양수분 흡수 추적에 의한 순환식 자동 배액관리시스템이 반드시 필요하게 된다. 구체적인 관련분야에 예상되는 기여는 다음과 같다.

- 양수분 흡수율 추적에 의한 최적 양액 개별 성분 제어 가능
- 양액 이용 효율 극대화를 통한 토양이나 수질 등의 환경 오염 방지
- 국내의 실시간 양수분 흡수 추적에 의한 순환식 자동 배액관리시스템 개발의 원천 기술 확보
- 환경친화적 양액 재배를 위한 순환식 양액관리 시스템의 보급 확대
- 최적 양액 이온 성분 조성에 의한 작물 생산량 증대
- 양액관리시스템의 자동화를 통한 작업의 편의성 증대와 영농 의욕 고취

이온전극 개발에 관해서는 고분자 막을 이용한 이온 센서의 개발로 인하여 순환식 양액재배 시스템의 센서 장치로서의 역할을 수행할 수 있을 것으로 보인다. 순환식 양액관리 시스템에서 부족한 성분을 개별적으로 측정하는데, 정밀한 측정값을 통해 양액의 손실 및 과잉, 과소 첨가로 인한 경제적 낭비와 해를 피할 수 있다. 또한, 양액 뿐 아니라 수질 환경과 관련된 센서로 활용될 수도 있을 것이다.

표 4-1 연차별 목표 및 연구내용에 대한 달성도

| 구 분 | 연구 개발 목표 | 연구개발 내용 및 범위 | 달성도 |
|----------------|-----------------------|---|------|
| 1차년도 (2004) | 순환식 배액관리시스템 설계 | <ul style="list-style-type: none"> · 기존 순환식양액시스템의 특성 및 문제점 분석 · 최종 개발 목표 시스템 설계 | 100% |
| | 순환식 배액 조제장치 개발(I) | <ul style="list-style-type: none"> · 이온 조성비 제어장치 개발 | 100% |
| | 배액 혼입 양액공급장치 개발(I) | <ul style="list-style-type: none"> · 배액 공급장치 개발 · 농축양액 공급장치 개발 · 양액 공급장치 구성 | 100% |
| | 순환 배액의 최적 관리기술 개발(I) | <ul style="list-style-type: none"> · 배액혼입 양액의 이온농도제어 알고리즘 개발 · 순환식 양액공급 알고리즘 개발 · 생육단계와 성장환경에 따른 양액조제 지식베이스 구축 | 100% |
| | 배액 이온농도 자동 측정장치 인터페이싱 | <ul style="list-style-type: none"> · 배액 이온농도 자동측정장치와 컨트롤러 인터페이싱 | 90% |
| | 양액 조제 및 공급 제어기 개발 | <ul style="list-style-type: none"> · PC based controller 개발 · 배액이온농도측정장치 모니터링 프로그램 링크 | 100% |
| | 센서의 설계 | <ul style="list-style-type: none"> · 문헌과 실제 상용 센서에 대한 센서의 특성 분석 및 성능분석 · 상용 센서의 제조 방법 및 기술에 대한 분석 · 센서 개발안 수립 | 100% |
| | 고분자 막의 개발 | <ul style="list-style-type: none"> · 고분자 막, 재료, 전기 활성물질의 선정을 위한 분석 · 고분자 막의 제조 · 고분자 막의 감응 특성 평가 | 100% |

| 구 분 | 연구 개발 목표 | 연구개발 내용 및 범위 | 달성도 |
|--------------------|--|---|------|
| 2차년도 (2005) | 순환식 배액 조제장치 개발(Ⅱ) | · 양액 산도 제어장치 구성 | 100% |
| | 배액 혼입 양액공급장치 개발(Ⅱ) | · 배액 살균장치 구성 | 100% |
| | 순환 배액의 최적 관리기술 개발(Ⅱ) | · 순환식 배액관리 자동화 프로그램 개발 | 100% |
| | 요소 장치 통합 | · 순환식 배액 관리장치와 배액의 최적 순환 관리기술의 통합 | 100% |
| | 개발시스템의 현장 적용 실험 및 성능 평가 | · 개발된 순환식 자동 배액 관리 시스템의 성능 평가 실험 및 문제점 분석 | 100% |
| | 센서의 개발 | · 기준 센서의 설계 및 제작 · 각 이온 센서 내부의 전해 용액의 개발 · 센서 지지판, 도선의 설계 및 제작 · 각 센서의 통합형 개발 | 100% |
| | 신호 처리부 개발 | · 임피던스 완충회로 설계 및 제작 · 신호 증폭 회로 설계 및 제작 · 잡음 처리 방법의 설계 및 제작 | 100% |
| | 센서의 성능 평가 | · 이온 농도 조절 용액 개발 · 센서의 개별 이온에 대한 농도별 성능평가 · 어레이 센서의 개별 이온에 대한 농도별 성능평가 · 어레이 센서의 혼합 양액에 대한 이온 농도별 성능평가 | 90% |
| 시스템 보완 및 최종 시작기 개발 | · 개발 시스템의 문제점 보완 · 수정 시스템의 성능 평가 실험 | 100% | |

제 5 장 연구개발 결과의 활용계획

본 연구에서 개발된 실시간 양수분 흡수 추적에 의한 순환식 자동 배액관리 시스템은 참여기업과 상품화 제작을 통한 보급으로 순환식 양액재배의 양액 재활용을 통한 최적 양액관리와 환경오염 방지 등을 위해 실용화를 추진하고자 하며, 구체적인 활용계획은 다음과 같다.

- 기업에 개발된 순환식 자동 배액관리시스템에 관한 H/W, S/W 기술을 이전하여 실용화를 위한 경제성 있는 시스템을 제작하여 이를 보급한다.
- 개발된 순환식 자동 배액관리시스템의 제어장치, 배액 및 양액 조제·공급장치에 관련한 특허를 출원한다.
- 연사회 등에 참여하여 개발된 실시간 양수분 흡수 추적에 의한 순환식 자동 배액관리시스템을 이용한 성능과 실용성을 참여 양액재배 관련 전문가와 농민에게 적극 홍보한다.
- 시설원예의 환경제어 등 생산 자동화 기술 및 작물 생육모델 수립의 핵심 기술로 확대 활용한다.
- 타 작물을 대상으로 개발될 양액재배장치에도 직접적인 적용이 가능토록 개발해야 할 것이다. 이를 위해서 센서의 데이터 처리에 필요한 소프트웨어의 개발이 필요하다. 특히 다양한 양액에 대한 실험을 통해 작물별 농도 예측 모델을 각 이온 전극 마다 제작하여야 하며, 신뢰성에 대한 검증을 실시한다.
- 전기활성물질을 도핑하여 고분자막을 제조하는 방법에 있어서 대량생산을 위한 기계화 및 자동화가 이루어져야 한다.

- 농업뿐만 아니라 다른 여타 분야에서도 응용할 수 있는 기술로 적용 가능하다. 수질환경 측정, 토양환경 측정 등 다양한 이온이 존재하여 상용 이온 센서의 적용이 어려운 경우에 적용한다.
- 경제성 및 효율성 제고를 위해 센서의 소형화를 위한 연구가 추진되어야 할 것이다. 막 제조에 필요한 고가의 화학 약품 비용을 절감할 수 있을 뿐 아니라, 간편하게 사용할 수 있는 크기로 줄여야 한다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술 정보

본 연구의 문헌조사를 통하여 실시간 양수분 흡수 추적에 의한 순환식 자동 배액관리시스템에 관련된 해외과학기술 정보는 다음과 같다.

- 선택성 이온전극을 이용한 흐르는 시료의 이온농도 자동 측정 장치 개발 동향과 기술
- 순환식 양액재배시스템 관련 최신 양액 조제 및 관리 프로그램 개발 동향
- 순환식 양액재배시스템 관련 양액 조제·공급을 위한 H/W, S/W 등의 개발 현황과 기술
- 폐쇄계 양액재배 시스템 개발을 위한 자동 양액 관리 시스템 개발 기술
- 자동 수질측정장치를 이용한 pH, EC, DO 및 이온농도측정장치 개발 기술
- 이온 선택성 전극의 개발 추이와 동향
- 해외에서 수입되는 상용 이온센서의 개발 현황과 성능
- 순환식 양액 재배 시스템에 대한 해외의 개발 현황과 기술 수준
- 수명을 증가시키는 막 구성 물질에 대한 정보
- 이온 선택성 전극의 성능을 평가하는데 있어서 국제적인 기준과 새로운 선택성 평가 방법
- 고분자 막을 제조하는 데 드는 비용과 경제성 분석을 위한 기초 자료

제 7 장 참고문헌

1. 고태균, 최창현, 이대원, 김재민, 김채웅. 1997. 다동온실의 복합환경 제어를 위한 하드웨어 시스템 개발. 학술발표 대회 논문집. 2(1).
2. 김기영, 류관희, 전성필. 1999. 영상제어를 이용한 자동화 온실에서의 작물생장 상태 파악에 관한 연구. 한국농업기계학회지. 24(1).
3. 김기영, 2003, 양액의 영양분 분석을 위한 Strip형 이온선택성 전극 센서의 응용, 한국농업기계학회지, vol.28, no.4, pp. 335-342.
4. 김동익, 조한근, 김형준. 1998. PLC를 이용한 온실의 환경제어. 한국농업기계학회지. 23(6).
5. 김민규, 2002, 이온전극을 이용한 순환식 양액 자동 조제에 관한 연구, 한국농업기계학회지, vol.27, no.5, pp. 425-432.
6. 김민규. 2002. 이온센서를 이용한 순환식 양액 자동 조제에 관한 연구. 서울대학교 농 공학과 농업기계전공 석사학위논문.
7. 김진현, 김철수, 구건호, 이기명. 1995. 마이크로컴퓨터에 의한 시설재배의 자동화에 관한 기초 연구(Ⅲ). 한국농업기계학회지. 20(2).
8. 김진현, 김철수. 1995. 마이크로컴퓨터에 의한 시설재배의 자동화에 관한 기초 연구(Ⅳ). 한국농업기계학회지. 20(3).
9. 김형준, 김진한, 남윤일. 1995. 토마토의 양액재배시 Programmable Logic Controller에 의한 pH와 EC 의 자동조절. 식물생산시설환경. 4(2).
10. 류관희, 김희구, 김기영. 1999. 작물생장모델을 이용한 온실 최적설정 온도 탐색 알고리즘 개발. 학술발표대회논문집. 4(1).
11. 배영민. 2001. 고분자 막 전극 센서 어레이를 이용한 전자 혀 개발. 서울대학교 공학박사학위논문.
12. 손정익, 김문기, 남상운. 1992. 양액재배를 위한 양액관리 지원시스템의 개발.(2. 신경회로망에 의한 전기전도도의 추정). 생물생산시설환경. 1(2).
13. 손정익, 이병일, 이용범, 김기선. 2000. 원예작물의 순환양액재배 시스템. 한국학술진흥재단 연구보고서.

14. 오길근, 류관희, 홍순호, 김효중. 1995. 원칩 마이크로 컴퓨터를 이용한 양액 자동 조제 장치의 개발. 한국농업기계학회지. 20(4).
15. 오길근, 류관희, 홍순호. 1995. 점적 급액 방식에서의 양액공급량 예측 프로그램의 개발. 한국농업기계학회지. 20(4).
16. 이규철, 류관희, 노선하, 홍순호. 1992. 완전제어형 실험용 작물생육장치의 개발(I).(온·습도 제어 시스템). 한국농업기계학회지. 17(1).
17. 이규철, 류관희, 이정훈, 김기영, 황호준. 1997. 액제 정밀계량 장치를 이용한 양액 자동조제 시스템 개발. 한국농업기계학회지. 22(4).
18. 이기명, 이주성, 선철호, 장익주, 송재관, 구건효. 1990. 수정재배의 양액 관리 자동화 시스템 개발. 한국농업기계학회지. 15(4).
19. 이성재 外 2인. 1999. 순환식 양액재배시 양액재활용에 관한 연구. 경기도 농업기술원원예연구과. (농촌진흥청)
20. 이종원 外 5인, 2005, 이온 미소전극의 미세유동 장치에의 적용, 한국물 환경학회 및 대한상하수도학회, 877-880.
21. 최영수, 2004, 전위차법을 이용한 배액 이온농도 자동측정 시스템 개발, 농림부
22. 홍옥선, 권혜경, 차근식, 남학현, 장승현, 정광보. 1995. 벤조티아졸기를 갖는 벤조크라운에테르를 전극물질로 사용한 K⁺ 이온선택성 전극, 대한 화학회지 39(9):698-704.
23. 황호준, 류관희, 조성인, 이규철, 김기영. 1998. 퍼지제어를 이용한 양액 자동공급 시스템 개발. 한국농업기계학회. 23(4).
24. Advanced Sensor Technologies, Inc., 2003. Ion Selective Sensors and Electrodes Technologies for Industrially, Environmentally and Biologically Significant Ion Measurements.
25. Ali Reza Asghari, Mohammad Kazem Amini, Hassan Rahimi Mansour, Masoud Salavati-Niasari. 2003. A tetra-coordinate nickel(II) complex as neutral carrier for nitrate-selective PVC membrane electrode. Talanta 61 : 557-563.

26. A. Lisowska-Oleksiak, U. Lesinska, A.P. Nowak and M. Bochenska, 2006, Ionophores in polymeric membranes for selective ion recognition: impedance studies, *Electrochimica Acta*, 51: 2120-2128.
27. Avissar, R. and Y. MaHrer. 1992. Verification study of a numerical greenhouse microclimate model. *Trans. of the ASAE*. 25.
38. Basudam Adhikari, 2004, Polymers in sensor applications, Materials Science Centre, Indian Institute of Technology, *Prog. Polym. Sci.* Vol.29, p.699-766.
29. Cecylia Wardak, Barbara Marczewska and Joanna Lenik, 2006, Influence of ionic and nonionic surfactants on analytical parameters of ion-selective electrodes based on chelating active substances, *Electrochimica Acta*, 51 : 2267-2272.
30. Chi, S. H., Y. Shinohara, and Y. Suzuki. 1991. Effect of concentration of nutrient solution on vegetative growth tomato plants. *Environ Control in Biol(Japan)*. 29(4).
31. Craggs A., G.J. Moody, and J.D.R. Thomas, 1974, PVC matrix membrane ion-selective electrodes, *Journal of Chemical Education*, 51(8) : 541- 544.
32. D. Calvo, J. Bartroli and M. del Valle, 2006, EIS study of potentiometric membranes selective to Ca²⁺ employing the new ionophoric antibiotic tetronasin, *Electrochimica Acta*, 51: 1569-1575.
33. Eric Bakker and Erno Pretsch, 2002, The New Wave of Ion-Selective, *Anal. Chem. A-Pages*, Vol.74 No.15, p.420A-426A.
34. Eugenia Totu, Ana Maria Josceanu, and Arthur K. Covington, 2001, Improved potassium-selective membrane using valinomycin as ionophore for ion-selective microdevices, *Materials Science and Engineering C*, 18 : 87-91.
35. Farzad Deyhimi, 1999, A method for the determination of

- potentiometric selectivity coefficients of ion selective electrodes in the presence of several interfering ions, *Talanta*, 50 : 1129-1134.
36. Gareth J. Price and Philip L. Drake, 2006, Potassium selective acrylic copolymers: Synthesis and application to chemical sensors, *Reactive & Functional Polymers*, 66 : 109-121.
37. G.S. Gohil, V.V. Binsu and Vinod K. Shahi, 2006, Preparation and characterization of mono-valent ion selective polypyrrole composite ion-exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, MEMSCI-7104.
38. Heinen M., 1997. Dynamics of water and nutrients in closed recirculating cropping systems in glasshouse horticulture with special attention to lettuce grown in irrigated sand beds. PhD Thesis Wageningen Agricultural University, The Netherlands, 270p.
39. Honjo, T. and T. Takakura. 1991. Identification of water and nutrient supply to hydroponic tomato plants by using neural nets. IFAC/ISHS workshop on mathematical and control application in agriculture and horticulture.
40. Iwona Bedlechowicz and etc., 2005, Calcium ion-selective electrodes under galvanostatic current control, *Sensors and Actuators B*, 108 : 836-839.
41. Iwona Bedlechowicz, Magdalena Maj-Zurawska, Tomasz Sokalski, Adam HuLanicki. 2002. Effect of plasticizer on the detection limit of calcium-selective electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 537:111-118.
42. J. Artigas and etc., 2001, Development of a photopolymerisable membrane for calcium ion sensors Application to soil drainage waters, *Analytica Chimica Acta*, 426 : 3-10
43. Kindelan, M. 1980. Dynamic modeling of greenhouse environment.

- Trans of the AEAE. 23.
44. Michael A. Plesha and etc., 2006, Measuring quaternary ammonium cleaning agents with ion selective electrodes, *Analytica Chimica Acta*, 570 : 186-194.
 45. Morimoto, T. and Y. Hasimoto. 1991. Application of fuzzy logic and neural networks to the process control of solution pH in deep hydroponic culture. IFAC/ISHS workshop on mathematical and control application in agriculture and horticulture.
 46. Murase, H, R. Yamauchi, and N. Honami. 1992. Simultaneous control of temperature and humidity in a confined space using Kalman filter neural networks-system identification. *Environ Control in Biol.(Japan)*. 30.
 47. Okano, T., T. Hoshi and H. Terazoe. 1998. Development of hydroponic system and adaptation of microcomputer for a commercial size vegetable factory. *Acta Horticulure*. 232.
 48. Peter Watkins and Graeme Puxty, 2006, A hybrid genetic algorithm for estimating the equilibrium potential of an ion-selective electrode, *Talanta*, 68 : 1336-1342.
 49. Shih-Han Wang and Tse-Chuan Chou, 2000, Immobilized Ionophore Calcium Ion Sensor Modified by Montmorillonite, *Electroanalysis*, Vol.12, No.6, p.468.
 50. S. Capelo and etc., 2006, In situ continuous monitoring of chloride, nitrate and ammonium in a temporary stream Comparison with standard methods, *Talanta*, TAL-8608.
 51. Son, J. E and T. Takakura. 1987. A study on automatic control of nutrient solutions in hydroponics, *J. Agr.Met.* 43.(in Japanese with English summary).
 52. Takakura, T. , K. A Jordan and L. Boyd. 1971. Dynamic simulation

- of plant growth and environment in the greenhouse. Trans of the ASAE. 14.
53. V.I. Adamchuk and etc., 2005, Direct measurement of soil chemical properties on-the-go using ion-selective electrodes, Computers and Electronics in Agriculture, 48 : 272-294.
 54. Vladimir V. Egorov and Alexander A. Bolotin, 2006, Ion-selective electrodes for determination of organic ammonium ions: Ways for selectivity control, Talanta, TAL-8357.
 55. Walton J. Cabrera and etc., 2003, Effect of phenols on the potentiometric response of a nitrate-ion-selective electrode, Journal of Colloid and Interface Science, 265 : 44-48.
 56. Yoshio Umezawa and etc., 2000, POTENTIOMETRIC SELECTIVITY COEFFICIENTS OF ION-SELECTIVE ELECTRODES-PART I. INORGANIC CATIONS (Technical Report), IUPAC, vol. 72, No. 10, pp.1851-2082.
 57. You Ra Kang and etc., 1995, Determination of Nitrate in Chromium Plating Solution with Nitrate-Selective Electrodes, Korean Chemical Society, 16 : 221-226.

부 록

배액을 이용한 양액 조제 및 공급 알고리즘

“ Cycling Nutrient Solution System ”

입력센서 단위 및 변수 선언

```
Public batt_volt, air_T, RH, solar_wm2, solar_MJ, solar_WHr, solar_WHr_tot
Units air_T = degC
Units RH = %
Units solar_wm2 = W_m2
public pH, EC, pH_max, pH_min
```

현재의 급액 및 배액량과 양액조성을 위한 변수 선언

```
public b1_supply_wtr_vol : 급액통 크기
public b2_real_supply_wtr_vol : 급액통 크기-(농축양액 공급시 추가되는 물량)
public b3_supply_wtr_lev : 급액통 현재 수위
public b5_supply_wtr_emp_vol : 급액통 현재 물량
public b4_supply_wtr_vol : 급액통에 채워야 할 물량(비어있는 물량)
public b6_recyc_wtr_vol : 배액통 크기
public b7_recyc_wtr_lev : 배액통 현재 수위
public b8_recyc_wtr_vol : 배액통 현재 물량
public b9_min_supply_wtr : 배액통에 최소 남겨둘 물량
Public b10_recyc_wtr_supply : 공급될 배액량
Public b11_under_wtr_supply : 추가될 원수 공급량
public b12_source_wtr_vol : 농축액 통 용량(170)
```

이온별 목표농도 설정을 위한 변수 선언

```
public c1_target_NO3_N, c2_target_NH4_N, c3_target_PO4_P, c4_target_K,
c5_target_Ca, c6_target_Mg, c7_target_S
```

배액의 이온성분 농도 입력을 위한 변수 선언

```
public d1_recyc_NO3_N, d2_recyc_NH4_N, d3_recyc_PO4_P, d4_recyc_K,
d5_recyc_Ca, d6_recyc_Mg, d7_recyc_S
```

원수의 이온성분 농도 입력을 위한 변수 선언

```
public e1_under_NO3_N, e2_under_NH4_N, e3_under_PO4_P, e4_under_K,
e5_under_Ca, e6_under_Mg, e7_under_S
```

양액조성시 원수의 원수의 이온성분 농도를 고려한 목표 이온농도의 변수 선언

```
public c1_e1_target_NO3_N, c2_e2_target_NH4_N, c3_e3_target_PO4_P,  
c4_e4_target_K, c5_e5_target_Ca, c6_e6_target_Mg, c7_e7_target_S
```

농축액비를 조성하기 위한 투입양액 비료량 변수 선언

```
public f2_src_CaNO3, f3_src_MgSO4, f4_K2SO4, f5_KH2PO4, f6_NH4H2PO4,  
f7_KNO3, f8_NH4NO3
```

양액비료에서 이온의 성분 함량 상수 선언

```
Const g1_Ca = 0.16872 ' 질산칼슘(4수염)에서의 Ca 함유율  
Const g2_NO3_N = 0.11863 '질산칼슘(4수염)에서의 NO3-N 함유율  
Const g3_NH4_N = 0.0 '질산칼슘(4수염)에서의 NH4-N 함유율  
Const g4_NO3_N = 0.17499 '질산암모늄에서의 NO3-N 함유율  
Const g5_NH4_N = 0.17499 '질산암모늄에서의 NH4-N 함유율  
Const g6_NO3_N = 0.13854 '질산칼륨에서의 NO3-N 함유율  
Const g7_K = 0.38672 '질산칼륨에서의 K 함유율  
Const g8_Mg = 0.09861 '황산마그네슘에서의 Mg 함유율  
Const g9_S = 0.13010 '황산마그네슘에서의 S 함유율  
Const g10_K = 0.28730 '인산칼륨에서의 K 함유율  
Const g11_PO4_P = 0.22760 '인산칼륨에서의 PO4-P함유율  
Const g12_NH4_N = 0.12177 '인산암모늄에서의 NH4-N 함유율  
Const g13_PO4_P = 0.26928 '인산암모늄에서의 PO4-P함유율  
Const g14_K = 0.44873 '황산칼륨에서의 K 함유율  
Const g15_S = 0.18401 '황산칼륨에서의 S 함유율  
Const g16_NO3_N = 0.10925 '질산마그네슘에서의 NO3-N 함유율  
Const g17_Mg = 0.09479 '질산마그네슘에서의 Mg 함유율
```

양액조성을 위해 필요한 이온성분별 총량 변수 선언

```
Public h1_target_NO3_N, h2_target_NH4_N, h3_target_PO4_P, h4_target_K,  
h5_target_Ca, h6_target_Mg, h7_target_S
```

양액조성을 위해 필요한 배액의 이온성분별 총량 변수 선언

```
Public i1_recyc_NO3_N, i2_recyc_NH4_N, i3_recyc_PO4_P, i4_recyc_K,  
i5_recyc_Ca, i6_recyc_Mg, i7_recyc_S
```

양액조성을 위해 필요한 원수에서 유입되는 이온성분별 총량 변수 선언

```
Public j1_source_NO3_N, j2_source_NH4_N, j3_source_PO4_P, j4_source_K,
j5_source_Ca, j6_source_Mg, j7_source_S
```

양액조성시 각각의 투입 양액비료에서의 각각의 이온성분 총량 변수 선언

```
public k1_total_NO3N, k2_total_NH4N, k3_total_PO4P, k4_total_K
```

양액조성에 필요한 양액비료 변수 선언

```
Public NO3Ca, SO4Mg, SO4K, PO4K, PO4NH4, NO3K, NO3NH4
```

※ NO3Ca=질산칼슘(4수염), SO4Mg=황산마그네슘, SO4K= 황산칼륨,
PO4K=인산칼륨, PO4NH4=인산암모늄, NO3K=질산칼륨, NO3NH4=질산암
모늄

투입양액 비료량 저장 변수 선언

```
public rec_countNO3KNO3NH4, rec_countPO4KPO4NH4
public NO3K_can(1000) '
public NO3NH4_can(1000)
public PO4K_can(1000)
public PO4NH4_can(1000)
public rec_count1, rec_count2, final_count
public NO3K_can_final(500)
public NO3NH4_can_final(500)
public PO4K_can_final(500)
public PO4NH4_can_final(500)
```

양액조성을 위하여 공급되는 농축액비량 변수 선언

```
public i2_sol_CaNo3_ml, i3_sol_MgSO4_ml, i4_sol_K2SO4_ml, i5_sol_KH2PO4_ml,
i6_sol_NH4H2PO4_ml, i7_sol_KNO3_m, i8_sol_NH4NO3_mll
```

양액조성시 농축액비량 공급하기 위한 모터 가동시간 변수 선언

```
public m4_CaNo3_sec, m5_MgSO4_sec, m6_K2SO4_sec , m7_KH2PO4_sec,
m8_NH4H2PO4_sec, m9_KNO3_sec m10_NH4NO3_sec
```

양액조성시 조성의 오차에 대한 한계 변수 선언

public limit_percent

모터의 제어 설정

```
public motor16ac(16)
Alias motor16ac(1) = un_wtr_pump_1
Alias motor16ac(4) = re_wtr_pump_1
Alias motor16ac(7) = mixing_motor1
Alias motor16ac(9) = mixing_motor3
Alias motor16ac(10) = m11_HNO3_pump
Alias motor16ac(11) = m4_CaNO3_pump
Alias motor16ac(12) = m5_MgSO4_pump
Alias motor16ac(13) = m6_K2SO4_pump
Alias motor16ac(14) = m7_KH2PO4_pump
Alias motor16ac(15) = m8_NH4H2PO4pump
Alias motor16ac(16) = m9_KNO3_pump
```

프로그램 단계별 동작 시그널 변수 선언

```
public un_flag(1), re_flag(1), source_flag(1), pH_flag(1), supply_flag(1),
flag_ctrldata
```

프로그램 단계별 타임설정 변수 선언

```
public et1, et2, et3, et4, et5 'read elapsed time of each timer
```

양액조성시 pH 조절을 위한 HNO3의 공급 시간, 공급량, 대기시간 변수 선언

```
public a14_HNO3_supply_sec, a13_HNO3_supply_ml, a15_HNO3_wait_sec
```

일사비례제에 의한 양액공급시 누적일사량 변동 시간 선언

```
public solar_mode1, solar_mode2, solar_mode3, solar_mode4
```

일사비례제에 의한 양액공급시 누적일사량 변수 선언

```
public sol_mode1_bdr, sol_mode2_bdr, sol_mode3_bdr, sol_mode4_bdr
```

시간 제어에 의한 양액공급시 변동 시간 선언

```
public timer_mode1, timer_mode2, timer_mode3, timer_mode, 4timer_mode5,
```

timer_mode6, timer_mode7

시간 제어에 의한 양액공급 시간 변수 선언

```
public supply_sec_3ea, supply_0730_1ea, supply_0830_1ea, supply_0930_1ea,  
supply_1100_1ea, supply_1200_1ea, supply_1400_1ea, supply_1600_1ea
```

양액조성 시스템의 기상, pH, EC 및 급배액의 변화 data 수집 선언

DataTable (data5min,1,-1)

 DataInterval (0,5,Min,10)

 sample(1,air_T,fp2)

 Sample (1,RH,FP2)

 Sample (1,solar_wm2,fp2)

 sample (1,b3_supply_wtr_lev,fp2)

 sample (1,b7_recyc_wtr_lev,fp2)

 sample (1,b4_supply_wtr_vol,fp2)

 sample (1,b8_recyc_wtr_vol,fp2)

 sample (1,pH,fp2)

 sample (1,EC,fp2)

 sample (1,solar_Whr,fp2)

 sample (1,solar_Whr_tot,fp2)

EndTable

양액조성을 위한 목표 이온, 투입비료량 및 양액조성의 오차 등 data 수집 선언

DataTable (ctrlData,flag_ctrldata,-1)

 DataInterval (0,5,Min,10)

 sample (1,c1_target_NO3_N,IEEEE4)

 sample (1,c2_target_NH4_N,IEEEE4)

 sample (1,c3_target_PO4_P,IEEEE4)

 sample (1,c4_target_K,IEEEE4)

 sample (1,c5_target_Ca,IEEEE4)

 sample (1,c6_target_Mg,IEEEE4)

 sample (1,c7_target_S,IEEEE4)

sample (1,d1_recyc_NO3_N,IEEE4)
 sample (1,d2_recyc_NH4_N,IEEE4)
 sample (1,d3_recyc_PO4_P,IEEE4)
 sample (1,d4_recyc_K,IEEE4)
 sample (1,d5_recyc_Ca,IEEE4)
 sample (1,d6_recyc_Mg,IEEE4)
 sample (1,d7_recyc_S,IEEE4)
 sample (1,b7_recyc_wtr_lev,FP2)
 sample (1,b3_supply_wtr_lev,FP2)
 sample (1,b4_supply_wtr_vol,fp2)
 ample (1,b8_recyc_wtr_vol,fp2)
 sample (1,b10_recyc_wtr_supply,FP2)
 sample (1,b11_under_wtr_supply,FP2)
 sample(1,NO3Ca,IEEE4)
 sample(1,SO4Mg,IEEE4)
 sample(1,SO4K,IEEE4)
 sample(1,PO4K_can_final(1),IEEE4)
 sample(1,PO4NH4_can_final(1),IEEE4)
 sample(1,NO3K_can_final(1),IEEE4)
 sample(1,NO3NH4_can_final(1),IEEE4)
 sample(1,limit_percent,IEEE4)

EndTable

BeginProg 'Main Program

SequentialMode

양액조성에 필요한 급배액 및 농축양액통 크기 설정

b1_supply_wtr_vol = 307 'liter , volume of supply solution

b6_recyc_wtr_vol = 307 'liter , volume of recycled solution

b9_min_supply_wtr = 38 'liter , volume of minimum recycled solution

b12_source_wtr_vol = 170 'liter, volume of source solution

양액 pH의 최대 및 최소 초기값 설정

pH_max = 6.7

pH_min = 6.0

pH 조절을 위한 HNO₃의 1회 투입량 및 대기 시간 설정

a13_HNO3_supply_ml = 50 'ml

a15_HNO3_wait_sec = 30 'sec

공급양액의 이온별 목표농도 초기값 설정 : 일본원시 EC1.7 수준

c1_target_NO3_N = 168.7 'ppm

c2_target_NH4_N = 14.2

c3_target_PO4_P = 31.3

c4_target_K = 234.9

c5_target_Ca = 120.9

c6_target_Mg = 37.0

c7_target_S = 49.1

배액의 이온별 성분량 초기값 설정

d1_recyc_NO3_N = 121.9 'ppm

d2_recyc_NH4_N = 0

d3_recyc_PO4_P = 24.5

d4_recyc_K = 135

d5_recyc_Ca = 110

d6_recyc_Mg = 39

d7_recyc_S = 29

원수의 이온별 성분량 초기값 설정

e1_under_NO3_N = 1.9

e2_under_NH4_N = 0

e3_under_PO4_P = 0

e4_under_K = 1

e5_under_Ca = 11.1

e6_under_Mg = 3.7

e7_under_S = 1.8

원수의 이온농도를 고려한 공급양액의 이온별 목표농도 값 설정

$c1_e1_target_NO3_N = c1_target_NO3_N - e1_under_NO3_N$
 $c2_e2_target_NH4_N = c2_target_NH4_N - e2_under_NH4_N$ '
 $c3_e3_target_PO4_P = c3_target_PO4_P - e3_under_PO4_P$
 $c4_e4_target_K = c4_target_K - e4_under_K$
 $c5_e5_target_Ca = c5_target_Ca - e5_under_Ca$
 $c6_e6_target_Mg = c6_target_Mg - e6_under_Mg$
 $c7_e7_target_S = c7_target_S - e7_under_S = 1.8$

농축액비를 조성하기 위한 투입 양액비료량 초기값 설정

$f2_src_CaNO3 = 18.0$
 $f3_src_MgSO4 = 9.4$
 $f4_K2SO4 = 2.4$
 $f5_KH2PO4 = 2.4$
 $f6_NH4H2PO4 = 1.4$
 $f7_KNO3 = 15.4$
 $f8_NH4NO3 = 1.2$

양액공급 시간대별 누적일사량 초기값 설정

$sol_mode1_bdr = 150$
 $sol_mode2_bdr = 200$
 $sol_mode3_bdr = 250$
 $sol_mode4_bdr = 300$

누적일사량 양액공급 1회 급액시간 초기값 설정

$supply_sec_3ea = 150$ 'sec

타이머 양액공급 1회 급액시간 초기값 설정

$supply_0730_1ea = 100$
 $supply_0830_1ea = 120$
 $supply_0930_1ea = 150$
 $supply_1100_1ea = 120$
 $supply_1200_1ea = 100$
 $supply_1400_1ea = 100$
 $supply_1600_1ea = 100$

Scan (1,Sec,100,0) ' scan rate should be 1 sec for timer and controls

누적일사량 및 온습도 측정

If (sol_produce_on = 0) then 'analog measurment should not be executed during solution produce

Battery (Batt_volt)

VoltSe (air_T,1,mV2500,1,1,0,250,.1,-40)'hmp45C temp sensor

VoltSe (RH,1,mV2500,2,1,0,250,.1,0)'hmp45C RH sensor

VoltDiff (solar_wm2,1,mV7_5,2,True ,0,250,200,0)

If (solar_wm2 < 0) then

solar_wm2 = 0

EndIf

solar_MJ = solar_wm2 * 0.000001

solar_WHr = solar_wm2 / 3600 'unit conversion

solar_WHr_tot = solar_WHr_tot + solar_WHr

급배액 수위 측정

Voltse (b7_recyc_wtr_lev,1,mV2500,5,True ,0,250,0.00063,-0.252)

Voltse (b3_supply_wtr_lev,1,mV2500,7,True ,0,250,0.00063,-0.252)

b3_supply_wtr_lev = 1.21212 * b3_supply_wtr_lev - 0.254545

b7_recyc_wtr_lev = 1.15942 * b7_recyc_wtr_lev - 0.243478

pH 및 Ec 측정

VoltDiff (pH,1,mV2500,5,True ,0,250,0.00875,-3.5)

VoltDiff (EC,1,mV2500,6,True ,0,250,0.00313,-1.252)

LCount = LCount + 1

양액조성시간 설정

If (Iftime (20,24,hr)) then

flag_ctrlData = 1

endif

callable ctrlData

If (Iftime (21,24,hr)) then

flag_ctrlData = 0

```

endif
calltable data5min
If ( Iftime(20,24,hr) ) then
  If ( disable_flag(1) = false ) then
    sol_produce_on = 1
  Endif
EndIf

```

급배액 현재 물량 및 양액 조성시 필요한 급배액량 계산

```

b8_recyc_wtr_vol = b7_recyc_wtr_lev * 35*35*3.14*0.1
b4_supply_wtr_vol = b3_supply_wtr_lev * 35*35*3.14*0.1
b5_supply_wtr_emp_vol = b1_supply_wtr_vol - b4_supply_wtr_vol
If ( (b3_supply_wtr_lev <= 0) or (b3_supply_wtr_lev > 1) or
(b7_recyc_wtr_lev <= 0) or (b7_recyc_wtr_lev > 1) ) then
  disable_flag(1) = true
Else
  disable_flag(1) = false

```

```

Endif

```

```

b10_recyc_wtr_supply = b8_recyc_wtr_vol - b9_min_supply_wtr      If (
b10_recyc_wtr_supply <= 0 ) then

```

```

  b10_recyc_wtr_supply = 0

```

```

Endif

```

```

If ( b10_recyc_wtr_supply >= b5_supply_wtr_emp_vol ) then

```

```

  b10_recyc_wtr_supply = b5_supply_wtr_emp_vol

```

```

Endif

```

```

b11_under_wtr_supply = b5_supply_wtr_emp_vol - b10_recyc_wtr_supply

```

양액조성에 필요한 이온별 성분량 결정

```

h1_target_NO3_N = b5_supply_wtr_emp_vol * c1_e1_target_NO3_N

```

```

h2_target_NH4_N = b5_supply_wtr_emp_vol * c2_e2_target_NH4_N

```

```

h3_target_PO4_P = b5_supply_wtr_emp_vol * c3_e3_target_PO4_P

```

```

h4_target_K = b5_supply_wtr_emp_vol * c4_e4_target_K

```

```

h5_target_Ca = b5_supply_wtr_emp_vol * c5_e5_target_Ca

```

```

h6_target_Mg = b5_supply_wtr_emp_vol * c6_e6_target_Mg

```

$$h7_target_S = b5_supply_wtr_emp_vol * c7_e7_target_S$$

공급되는 배액량에서 추가되는 이온별 성분량 결정

$$i1_recyc_NO3_N = d1_recyc_NO3_N * b10_recyc_wtr_supply'$$

$$i2_recyc_NH4_N = d2_recyc_NH4_N * b10_recyc_wtr_supply$$

$$i3_recyc_PO4_P = d3_recyc_PO4_P * b10_recyc_wtr_supply$$

$$i4_recyc_K = d4_recyc_K * b10_recyc_wtr_supply$$

$$i5_recyc_Ca = d5_recyc_Ca * b10_recyc_wtr_supply$$

$$i6_recyc_Mg = d6_recyc_Mg * b10_recyc_wtr_supply$$

$$i7_recyc_S = d7_recyc_S * b10_recyc_wtr_supply$$

농축액비에서 공급되어야 할 이온성분량 결정

$$j1_source_NO3_N = h1_target_NO3_N - i1_recyc_NO3_N$$

If (j1_source_NO3_N <= 0) then

$$j1_source_NO3_N = 0$$

Endif

$$j2_source_NH4_N = h2_target_NH4_N - i2_recyc_NH4_N$$

If (j2_source_NH4_N <= 0) then

$$j2_source_NH4_N = 0$$

Endif

$$j3_source_PO4_P = h3_target_PO4_P - i3_recyc_PO4_P$$

If (j3_source_PO4_P <= 0) then

$$j3_source_PO4_P = 0$$

Endif

$$j4_source_K = h4_target_K - i4_recyc_K$$

If (j4_source_K <= 0) then

$$j4_source_K = 0$$

Endif

$$j5_source_Ca = h5_target_Ca - i5_recyc_Ca$$

If (j5_source_Ca <= 0) then

$$j5_source_Ca = 0$$

Endif

$$j6_source_Mg = h6_target_Mg - i6_recyc_Mg$$

If (j6_source_Mg <= 0) then

$$j6_source_Mg = 0$$

```

Endif
j7_source_S = h7_target_S - i7_recyc_S
If ( j7_source_S <= 0 ) then
    j7_source_S = 0
Endif

```

양액조성에 필요한 양액비료량 결정 1

```

NO3Ca = j5_source_Ca / g1_Ca
SO4Mg = j6_source_Mg / g8_Mg
SO4K = (j7_source_S - (g9_S*SO4Mg))/g15_S

```

```

If ( SO4K <= 0 ) then
    SO4K = 0
EndIf

```

양액조성에 필요한 양액비료량 결정 2

```
limit_percent = 0 'reset
```

① Do

```
limit_percent = limit_percent + 0.01 'initial limit percent is 0.01
```

```
NO3K = j4_source_K * 1.42 'initial val
```

```
NO3NH4 = 0 'initial val
```

```
rec_countNO3KNO3NH4 = 0
```

```
Do while NO3K < j4_source_K * 2.84 'end val
```

③ Do while NO3NH4 < j2_source_NH4_N * 6.29

```

k1_total_NO3N = g2_NO3_N * NO3Ca + g6_NO3_N * NO3K
+ g4_NO3_N * NO3NH4

```

```

if ( (abs(k1_total_NO3N - j1_source_NO3_N) / j1_source_NO3_N)
<= limit_percent ) then

```

```
rec_countNO3KNO3NH4 = rec_countNO3KNO3NH4 + 1
```

```
NO3K_can(rec_countNO3KNO3NH4) = NO3K
```

```
NO3NH4_can(rec_countNO3KNO3NH4) = NO3NH4
```

```
EndIf
```

```
NO3NH4 = NO3NH4 + 1000
```

③ Loop

NO3K = NO3K + 1000'100 'increment is

NO3NH4 = 0 'reset NO3NH4 to return it initial val

② Loop

PO4K = 0 'initial val

PO4NH4 = 0 'initial val

rec_countPO4KPO4NH4 = 0

④ Do while PO4K < j3_source_PO4_P * 4.83 'end val

⑤ Do while PO4NH4 < j3_source_PO4_P * 4.09 'end val

k3_total_PO4P = g11_PO4_P * PO4K + g13_PO4_P * PO4NH4

If ((abs(k3_total_PO4P - j3_source_PO4_P) / j3_source_PO4_P)

<= limit_percent) then

rec_countPO4KPO4NH4 = rec_countPO4KPO4NH4 + 1

PO4K_can(rec_countPO4KPO4NH4) = PO4K

PO4NH4_can(rec_countPO4KPO4NH4) = PO4NH4

EndIf

PO4NH4 = PO4NH4 + 1000

⑤ Loop

PO4K = PO4K + 1000

PO4NH4 = 0 'reset PO4NH4 to return it initial val

④ Loop

rec_count1 = 1

rec_count2 = 1

final_count = 0

⑥ Do while rec_count1 <= rec_countPO4KPO4NH4

⑦ Do while rec_count2 <= rec_countNO3KNO3NH4

k4_total_K = g14_K * SO4K + g10_K * PO4K_can(rec_count1) +
g7_K * NO3K_can(rec_count2)

k2_total_NH4N = g12_NH4_N * PO4NH4_can(rec_count1) +
g4_NO3_N * NO3NH4_can(rec_count2)

If (((abs(k4_total_K - j4_source_K) / j4_source_K) <= limit_percent

) and ((abs(k2_total_NH4N - j2_source_NH4_N) /
j2_source_NH4_N) <= limit_percent)) then

final_count = final_count + 1

PO4K_can_final(final_count) = PO4K_can(rec_count1)

```

NO3K_can_final(final_count) = NO3K_can(rec_count2)
PO4NH4_can_final(final_count) = PO4NH4_can(rec_count1)
NO3NH4_can_final(final_count) = NO3NH4_can(rec_count2)
EndIf
rec_count2 = rec_count2 + 1

```

⑦ Loop

```

rec_count1 = rec_count1 + 1
rec_count2 = 1 'reset

```

⑥ Loop

```

If ( (final_count >= 1) or (limit_percent >= 0.1) ) then
Exitdo
EndIf

```

① Loop

농축양액 혼합량(ml) 결정

```

i2_sol_CaNo3_ml = ( NO3Ca * b12_source_wtr_vol ) / ( f2_src_CaNO3 * 1000 )
i3_sol_MgSO4_ml = ( SO4Mg * b12_source_wtr_vol ) / ( f3_src_MgSO4 * 1000 )
i4_sol_K2SO4_ml = ( SO4K * b12_source_wtr_vol ) / ( f4_K2SO4 * 1000 )
i5_sol_KH2PO4_ml = ( PO4K_can_final(1) * b12_source_wtr_vol ) / ( f5_KH2PO4 * 1000 )
i6_sol_NH4H2PO4_ml = ( PO4NH4_can_final(1)* b12_source_wtr_vol ) / (
f6_NH4H2PO4 * 1000 )
i7_sol_KNO3_ml = ( NO3K_can_final(1)* b12_source_wtr_vol ) / ( f7_KNO3 *
1000 )
i8_sol_NH4NO3_ml = ( NO3NH4_can_final(1)* b12_source_wtr_vol ) / (
f8_NH4NO3 * 1000 )

```

농축액비 흡입량을 고려한 급액통의 크기 설정

```

b2_real_supply_wtr_vol = b1_supply_wtr_vol - ( (i2_sol_CaNo3_ml
+i3_sol_MgSO4_ml +i4_sol_K2SO4_ml + i5_sol_KH2PO4_ml
+i6_sol_NH4H2PO4_ml +i7_sol_KNO3_ml +i8_sol_NH4NO3_ml)/1000 )

```

농축양액 혼합량에 따른 액비공급 모터 시간 결정

```

m4_CaNo3_sec = ( 60 * i2_sol_CaNo3_ml ) / 300
m5_MgSO4_sec = ( 60 * i3_sol_MgSO4_ml ) / 300
m6_K2SO4_sec = ( 60 * i4_sol_K2SO4_ml ) / 300

```

```

m7_KH2PO4_sec = ( 60 * i5_sol_KH2PO4_ml ) / 300
m8_NH4H2PO4_sec = ( 60 * i6_sol_NH4H2PO4_ml ) / 300
m9_KNO3_sec = ( 60 * i7_sol_KNO3_ml ) / 300
m10_NH4NO3_sec = ( 60 * i8_sol_NH4NO3_ml ) / 300

```

```

sol_produce_on = 0
un_flag(1) = high

```

양액조성을 위한 배액과 원수의 공급

```

If ( un_flag(1) = high ) then
    mixing_motor1 = 1'PortSet (6,1 )
    Timer (1,Sec,0) 'start
    et1 = Timer(1,Sec,4) 'read
    If ( b8_recyc_wtr_vol <= 38 or b4_supply_wtr_vol >=307 )
        re_wtr_pump_1 = 0
    Else
        re_wtr_pump_1 = 1
    EndIf
    If ( et1 >= 600 or re_wtr_pump_1 = 0 ) then
        Timer (1,Sec,3) 'reset
        et1 = 0
        un_flag(1) = low
        re_flag(1) = high
        i = 1
        Do while i <= 16 'reset SDM-CD16AC
            motor16ac(i) = 0
            i = i + 1
        Loop
    EndIf
        SDMCD16AC (motor16ac(1),1,0)
EndIf
If ( re_flag(1) = high ) then
    mixing_motor1 = 1'PortSet (6,1 )
    Timer (1,Sec,0) 'start
    et1 = Timer(1,Sec,4) 'read

```

```

If ( b4_supply_wtr_vol >= b2_real_supply_wtr_vol )
    un_wtr_pump_1 = 0
Else
    un_wtr_pump_1 = 1
EndIf
If ( et1 >= 600 or un_wtr_pump_1 = 0 ) then
    Timer (1,Sec,3) 'reset
    et1 = 0
    re_flag(1) = low
    source_flag(1) = high
    i = 1
    Do while i <= 16
        motor16ac(i) = 0
        i = i + 1
    Loop
EndIf
EndIf

```

양액조성을 위한 농축액비의 공급

```

If ( source_flag(1) = high ) then
    mixing_motor1 = 1'PortSet (6,1 )
    Timer (1,Sec,0) 'start
    et1 = Timer(1,Sec,4) 'read
    If (et1 >= m4_CaNo3_sec) then
        m4_CaNO3_pump = 0
    Else
        m4_CaNO3_pump = 1
    Endif
    If ( et1 >= m5_MgSO4_sec ) then
        m5_MgSO4_pump = 0
    Else
        m5_MgSO4_pump = 1
    EndIf
    If ( et1 >= m6_K2SO4_sec ) then
        m6_K2SO4_pump = 0
    EndIf

```

```

Else
    m6_K2SO4_pump = 1
EndIf
If ( et1 >= m7_KH2PO4_sec ) then
    m7_KH2PO4_pump = 0
Else
    m7_KH2PO4_pump = 1
EndIf
If ( et1 >= m8_NH4H2PO4_sec ) then
    m8_NH4H2PO4pump = 0
Else
    m8_NH4H2PO4pump = 1
EndIf
If ( et1 >= m9_KNO3_sec ) then
    m9_KNO3_pump = 0
Else
    m9_KNO3_pump = 1
Endif
If ( et1 >= m10_NH4NO3_sec ) then
    portset(4,0)'m10_NH4NO3_pump = 0
Else
    portset(4,1)'m10_NH4NO3_pump = 1
EndIf
    If ( (et1 >= 1200) or ( m4_CaNO3_pump = 0 and
m5_MgSO4_pump = 0 and m6_K2SO4_pump = 0 and
m7_KH2PO4_pump = 0 and m8_NH4H2PO4pump = 0 and
m9_KNO3_pump = 0 and et1 >= m10_NH4NO3_sec) ) then
'after 20 min, reset SDM-CD16AC
    Timer (1,Sec,3) 'reset
    et1 = 0
    source_flag(1) = low
    pH_flag(1) = high
    i = 1
    Do while i <= 16
        motor16ac(i) = 0

```

```

        i = i + 1
    Loop

EndIf

EndIf

```

pH 교정

```

If ( pH_flag(1) = high ) then
    mixing_motor1 = 1'PortSet (6,1 )
    a14_HNO3_supply_sec = ( 60 * a13_HNO3_supply_ml ) / 300
    If ( pH_once = 0 ) then 'initial judgement is executed
        If ( pH >= pH_max ) then
            Timer (2,Sec,0) 'start supply timer
            m11_HNO3_pump = 1
            pH_once = 1
        Else
            pH_flag(1) = low
            pH_once = 0
        EndIf
    EndIf
    et2 = Timer (2,Sec,4) 'read supply timer
    If ( et2 >= a14_HNO3_supply_sec ) then
        m11_HNO3_pump = 0
        Timer (2,Sec,3) 'reset supply timer
        et2 = 0 'reset read val
        Timer (3,Sec,0) 'start waiting timer
    EndIf
    et3 = Timer (3,Sec,4) 'read waiting timer
    If ( et3 >= a15_HNO3_wait_sec ) then
        Timer (3,Sec,3) 'reset waiting timer
        If ( pH <= pH_min ) then
            m11_HNO3_pump = 0
            pH_flag(1) = low
            pH_once = 0
        EndIf
    EndIf
EndIf

```

```

        Else
        Timer (2,Sec,0) 'start supply timer
        m11_HNO3_pump = 1
        EndIf
    EndIf
If ( pH_flag(1) = low ) then
    i = 1
    Do while i <= 16          'reset
        motor16ac(i) = 0
        i = i + 1
    Loop
    mixing_motor1 = 0'PortSet (6,0 )
    supply_flag(1) = high
EndIf
EndIf

```