발간등록번호

11-1541000-001208-01

).7 /390 012-8 일 반 과 제

108115-3

양액의 주영양분 동시 실시간 측정을 위한 On-chip형 휴대용 분석시스템 개발

(Development of a portable on-chip-based analysis system for simultaneous real-time measurement of hydroponic macronutrients)

서울대학교 산학협력단

농림수산식품자료실 0004587

농림수산식품부

주 의

- 이 보고서는 농림수산식품부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입 니다.
- 2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림수산식품부에서 시행한 농림 기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
- 3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니 됩니다.

제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 "양액의 주영양분 동시 실시간 측정을 위한 On-chip형 휴대용 분석시스템 개발" 과제의 보고서로 제출합니다.

2012년 2월 일

주관연구기관명: 서울대학교 산학협력단 주관연구책임자: 김 학 진 연 구 원: 김 동 건, 김 원 경 연 구 원: 이 윤 택, 윤 경 록 협동연구기관명: 국립원예특작과학원 협동연구개관명: ㈜과학기술분석센타 협동연구책임자: 강 창 익

연구개발보고서초록

	(국문	-) 양액의 주영	양분	- 동시] 실시	간 🕯	측정을 위한 Or	n-chip형 휴대용	
र्ज्ञ यो म	분석시스템 개발								
과 세 명	(영문) Development of a portable on-chip-based analysis system for								
	simul	ltaneous real-t	ime	meas	surem	ent (of hydroponic	macronutrients	
주관연구기관	서울대학교 산학협력단			주 관 연 구 (소속) 바이오시스템·소재학부			시스템·소재학부		
참 여 기 업	(주)과학기술분석센타		책		임		(성명) 김 학 진		
	계	683,400천원	총	연	구 기	간	2008. 12. 2	0.~2011. 12. 19. (3년)	
총연구개발비	정부출연 연구개발비	510,000천원					총 인 원	19	
(801,000 천원)	기업부담금	173,400천원	총 연	총 참 견 구 원		여 수	내부인원	18	
	연구기관부담금	_					외부인원	1	

○ 연구개발 목표 및 내용

 연구목표 : 양액내의 주요 영양분(NO₃⁻, H₂PO₄⁻, K⁺, and Ca²⁺)의 개별 농도를 ISE(이온선택성 전극)와 ISFET(이온선택성 전계효과트랜지스터) 전자칩 기술을 이용하여 실시간으로 동시에 측정함으로써 개 별 무기이온 제어가 가능하고 폐양액의 재사용 효율을 높일 수 있는 정밀 양액 농도 측정기술을 개 발하고자 하였음.

2. 연구내용 : 다인자 영양분 동시검출을 위한 감지물질을 선정하고 ISE와 ISFET 및 미세유로구동 (FIA) 시스템 설계요인인 감도, 선택성, 검출한계 등의 센서 반응특성을 구명하고 양액 시료 적용실험을 통하여 양액 내 주영양분을 동시 검출할 수 있는 센서기술을 개발하였음. 이를 기반으로 휴대용 양 액분석 시작기를 개발하여 성능시험을 수행함. 또한, 작물재배를 통하여 양액제어방식별 무기이온의 수지변화를 구명하였으며 개발한 분석기의 활용도를 높이기 위하여 개별이온제어를 위한 조제프로 그램을 개발하였음.

○ 연구결과 : 양액 내 질산, 칼륨, 칼슘, 인산에 반응하는 감지물질을 선발하였음. 양액 내 주영양분 동시 검출 성능은 질산태 질소와 칼륨의 경우 결정계수 0.85로 유의한 높은 상관관계를 나타내었으나 질산태 질소의 경우 표준 분석법과 비교하여 28% 높게, 칼륨의 경우 25% 적게 예측되어 보다 정확한 예측성능을 확보하기 위해 반복 측정성능개선이 필요하였음. ISFET을 자동화 분석에 적용하기 위하여 플로우셀, 펌프, 밸브로 구성된 FIA 시스템을 구성하였으나 연구팀의 고유의 기술로 제작한 ISFET은 칩의 채널간에 절연이 불량하여 전류가 누전되는 문제가 발생하여 재 제작이 필요한 것으로 나타났음. ISE 전극기술을 이용한 양액 내 주영양분의 농도를 측정하는 휴대용 분석 시작기를 제작하였으며 질산 태 질소와 칼륨 농도 예측 실험결과 표준 분석기 측정 결과와 높은 상관관계((R² > 0.89)를 나타내어 양액 내 이온분석에 적용이 가능할 것으로 판단하였음. 분석기 시작기에서 측정한 개별이온의 농도값 을 기반으로 추가 비료염의 양을 결정하는 배양액 조제 프로그램을 개발하였음.

○ 연구성과 활용실적 및 계획 : 양액 내 영양소에 선택적으로 반응하는 감지물질을 선발하여 휴대용 양액 분석기를 설계제작하고 성능시험을 완료하였음. 향후 현장 실험을 통하여 개발한 휴대용 분석기 의 기술을 보완·완성하여 실용화 할 예정임. 개발한 이온 감지물질과 이온센서 자동시험장치 기술을 특 허 출원하였음. 개발된 캘리브레이션 기술을 다른 전기화학 센서기술에 적용하여 그 활용성을 높일 예 정임. 양액 내 질산태 질소, 칼륨, 무기인산의 개별 이온농도 검출 결과를 국내 학술지에 게재하였으며 보고된 기술을 바탕으로 수질, 토양 등 다른 환경 시료에 적용하여 개발기술을 발전시킬 예정임.

요 약 문

I.제 목

양액의 주영양분 동시 실시간 측정을 위한 On-chip형 휴대용 분석시스템 개발

Ⅱ. 연구개발의 목적 및 필요성

최근 안전하고 고품질의 농산물에 대한 높은 요구에 대응할 수 있고 자동화된 작물 재배가 가능한 기술로서 토양 없이 재배하는 양액재배 방법이 각광받고 있다. 하지만, 과거에 비해 양 분과 수분의 과다 사용으로 인한 환경오염 및 양분 유실을 방지하는 효율적 관리기술의 필요 성이 높아지고 있어 작물재배 과정 중에 배출되는 폐양액을 회수해 재활용하는 방식인 순환식 수경재배가 지속가능한 농업생산에서 중요한 기술로 요구되고 있다. 완전한 순환식 재배관리시 스템이 실현되기 위해서는 작물의 재배환경변화 및 생육단계에 달라지는 양액 내 다양한 영양 분의 농도를 개별적으로 측정하고 부족한 이온만 보충하는 정밀 배양액관리 기술이 중요하다.

국내에서는 양액재배면적이 증가하고 있음에도 불구하고 대부분 비순환 방식으로 재배를 하고 있으며 일부 순환식 양액재배장비를 갖춘 곳에서도 회수된 배액에 전기전도도(EC)를 기 준으로 미리 조성된 농축 양액을 첨가하여 일정한 전기전도도만 유지하고 있는 실정이다. 이러 한 EC 기반 농도제어는 양액 내 개별 이온의 농도를 알 수 없으며 특정 성분이 저하되거나 높 아지는 등 개별 이온 농도의 불균형이 발생할 수 있기 때문에 작물의 생육단계에 따라 부족성 분의 보충과 과잉성분의 배제 등 효율적 관리가 어렵다.

On-chip형 멤스(MEMS) 칩과 미세유체(micro fluid) 기술은 최근 첨단 전자기술의 비약적으 로 발전으로 혈액, 수질과 같은 다양한 시료 내 이온성분을 측정하는 센서로 활용되고 있다. 이러한 마이크로 칩 기술은 크기가 작아 분석에 필요한 시료 및 시약 소요량이 적을 뿐만 아 니라, 저비용으로 대량생산이 가능하기 때문에 휴대용 기술로 활용이 가능하다. 또한, 자동샘플 링 기능을 추가하기 용이하고 나노물질 사용으로 주변 노이즈에 대한 신호반응이 우수하여 순 환식 양액재배 시스템을 위한 양액 내 이온 농도 측정에 적용될 수 있는 기술이다.

본 연구에서는 마이크로 전자 칩 기술과 관련 센서 기술을 이용하여 양액 내 주요 영양분 인 질산태 질소, 칼륨, 무기인산, 칼슘의 개별 농도를 동시에 정량적으로 측정할 수 있는 기술 을 개발하고 산업체에서 제품화가 가능하도록 시작기를 설계·제작하고자 하였다. 이와 함께, 개 발하고자 하는 개별 이온 측정기술의 향후 효용성을 높이고자 배양액 조제 프로그램을 개발코 자 하였다. Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

- 주관기관에서 수행한 주요 연구 내용은 이온선택성 반응물질 특성시험을 통해서 다인자 영양분 동시검출을 위한 감지물질을 선정하고 이온선택성 전개효과 트랜지스터 (ISFET) 및 미세유로구동 (FIA) 시스템 설계요인을 구명하여 양액 내 주영양분을 동시 검출할 수 있는 센서기술을 개발하는 것이었다. 이를 위해 1차년도에는 질산, 인산, 칼륨 등 주 영양소에 선택적으로 반응하는 화학물질을 선발하여 이온선택성 전극(ISE)을 제작하고 감도, 선택성, 검출 한계 등의 센서 반응특성을 구명하였다. 2차년도에는 센서 신호검출회로를 구성하고 제작된 ISFET에 대한 센서 요인실험을 수행하였다. 3차년도에는 양액시료에 대한 적용시험을 통하여 주영양분 동시검출 기술을 구명하고 개발된 휴대용 분석장치의 양액 적용시험을 통하여 개발기술의 효용성을 실험적으로 구명하였다.
- 제1협동기관에서는 1차년도부터 3차년도까지 실제 양액재배 시험을 통하여 전기전도도 농 도제어방식과 무기이온 개별 농도제어방식 등 다른 제어방식에 따른 NO₃-N, PO₄⁻, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺등의 무기이온의 변화를 생육별로 관찰·분석하였다. 2차년도에는 단비를 이용하여 개별 이온제어를 위한 배양액 조제알고리즘을 연구하였고 3차년도에는 배양액 조제프로그램을 개발하였다.
- 제2협동기관에서는 양액내 주 영양분 동시실시간 측정을 위한 휴대용 분석시스템의 제품화 를 위한 시제품개발과 관련 부품 개발을 수행하였다. 1차년도에는 이온 동시측정을 위한 다 중이온 적용형 ISFET 마이크로칩을 NaNOFAB 센터와 공동으로 설계·제작하였다. 2차년도와 3차년도에는 시스템 자동화를 위한 미세유로 (FIA) 시스템에 필요한 마이크로 펌프와 밸브 부품을 선정·적용하였으며 ISFET을 장착할 수 있도록 플로우셀(Flow cell)을 설계제작하였다. 또한, 휴대용 분석기에 필요한 전극의 신호수집 회로와 알고리즘을 고안하였으며 주관기관 에서 설계된 센서 기술을 제품화 수준까지 이르도록 수정보완 제작을 수행하였다.

Ⅳ. 연구개발결과

- 양액 내 질산, 칼륨, 칼슘, 인산, 마그네슘에 선택적으로 반응하는 이온선택성 멤브레인 또
 는 물질을 제작한 자동화 시험장치를 통하여 감도, 선택성 등 반응특성에 대해 평가를 수 행하였으며 양액 측정에 필요한 조건을 만족하는 감지물질을 선발하였다. 하지만, 양액 내 존재하는 다양한 이온조건에서 마그네슘에 선택적인 감지 물질은 본 연구에서 선발하지 못 하여서 추후 연구에서 보완이 요구되었다.
- 양액 내 주영양분 동시 검출 성능은 질산태 질소와 칼륨의 경우 결정계수 0.85로 유의한 높
 은 상관관계를 나타내었으나 질산태 질소의 경우 표준 분석법과 비교하여 28% 높게, 칼륨
 의 경우 25% 적게 예측되어 보다 정확한 예측성능을 확보하기 위해서는 반복 측정성능개선
 과 2점 정규화방법외에 추가적인 보정기술의 채용이 필요하였다. 칼슘 전극은 다른 이온에
 의한 간섭영향성이 높아 만족스럽지 못한 예측성능을 나타내지 않아 추후 연구에서 다른
 검출물질을 적용하는 것이 필요한 것으로 나타났다.

- 본 연구팀의 고유의 기술로 ISFET을 설계·제작하였으며 제작된 ISFET을 자동화 분석에 적 용하기 위하여 플로우셀, 펌프, 밸브로 구성된 FIA 시스템을 구성하였다. 하지만, 제작한 ISFET은 성능시험 결과 칩의 채널별 절연이 불량한 것으로 나타나 개발한 FIA 시스템에 적 용하여 성능을 구명할 수 없는 문제점이 발생하였다.
- ISE 전극기술을 이용한 양액 내 주영양분의 농도를 측정하는 휴대용 분석 시작기가 설계·제 작되었으며 질산태 질소와 칼륨 농도 예측 실험결과 표준 분석기 측정 결과와 높은 상관관 계((R² > 0.89)를 나타내어 양액 내 이온분석에 적용이 가능할 것으로 판단하였다.
- 개발한 휴대용 양액 분석장치의 효용성을 높일 수 있도록 이온의 개별제어를 위한 배양액
 조제 프로그램을 개발하였다. 활용은 배액의 개별 이온의 농도를 휴대용 분석기를 이용하여
 여 현장에서 분석하고 그 결과를 이용하여 이온 별 부족 농도를 계산하여 보충할 비료염의
 양을 계산하는 방식이다. 향후 연구에서 조제 프로그램의 검증을 수행할 예정이다.

V. 연구성과 및 성과활용 계획

- 이온선택성 멤브레인 기술을 이용하여 양액 내 영양소에 선택적으로 반응하는 감지물질을 선발하였으며, 이를 이용하여 이온 센서인 휴대용 양액 분석기를 설계제작하고 성능시험을 완료하였다. 향후 현장 실험을 통하여 개발한 휴대용 분석기의 기술을 보완·완성하여 실용 화 할 예정이다.
- 개발한 이온 감지물질과 이온센서 자동시험장치 기술을 특허 출원하였으며 이후 특허 등록
 이 되도록 지속적으로 관리할 예정이며 연구에서 개발된 캘리브레이션 기술을 다른 전기화
 학 센서기술에 적용하여 그 활용성을 높일 예정이다.
- 양액 내 질산태 질소, 칼륨, 무기인산의 개별 이온농도 검출 결과를 국내 학술지에 게재하 였으며 보고된 기술을 바탕으로 수질, 토양 등 다른 환경 시료에 적용하여 개발기술을 발 전시킬 예정이다.
- 개발한 양액 내 질산태 질소와 칼륨의 동시 정량검출 기술 내용은 국외 학술지인 'Computers and Science in Agriculture'에 투고 게재할 예정이다.

SUMMARY (영문요약문)

I. Title

Development of a portable on-chip-based analysis system for simultaneous real-time measurement of hydroponic macronutrients

II. Goals and significance

To meet an increased demand for high quality and safe agricultural products, hydroponics, known as a soilless farming, has been considered to be an effective cultivation method in modern farming because the method can allow the efficient use of nutrients in growing plants in an automatically controlled-greenhouse. The need for protection and conservation of the environment requires the use of a closed system in hydroponic cultivation that can reuse nutrients and water while recirculating the nutrient solution. Automated sensing of nutrients in hydroponic solution would allow more efficient management of nutrients for crop growth. Currently, the commonly used automatic nutrient control systems are based on the measurement of EC and pH in the nutrient solution. Such a EC-control technique has a difficulty in managing the concentration of individual ions in the solution that feeds plants, thereby resulting in a high increase in total concentration of most of the nutrients and an imbalance of the nutrient salts. With recent advances in MEMS(Micro-Electro-Mechanical Systems) and micro fluid technology, current use of micro-chip based sensors provides the ability to detect various ions in blood and water because of their small size, rapid response, and ability to directly measure the analyte. Control of the concentration of individual ions in the solution that feeds plants in a greenhouse is feasible when a nutrient analyzer with ion-selective sensors is available to be used by growers on a practical scale.

The overall objectives of this study were 1) to investigate the applicability of ion-selective electrodes (ISEs) and ion-selective field effect transistors (ISFETs) based on various ion-selective membranes 2) to develop a portable on-chip-based analyzer and a dose program for nutrient supply that can be employed in an on-site nutrient management system based on automatic nutrient analysis.

III. Contents and scope

 \bigcirc The goal of the research team I was to develop sensing techniques to detect

macronutrients in hydroponic solutions based on ISE and ISFET technology. For this, during the 1^{st} year of research, various ion-selective membranes for nitrate, potassium, calcium, and magnesium and a cobalt-rod metal for phosphate were evaluated using an automated test stand with respect to their sensitivity and selectivity in standard solutions to identify combinations of sensing elements for hydroponic macronutrients. During the 2^{nd} year, the electric circuits for conditioning and collecting signals from ISE and ISFET sensors were developed and the sensing characteristics of the ISFETs fabricated by the research team III were characterized. During the 3^{rd} year, the ISEs and ISFETs fabricated were tested with real hydroponic samples and a portable nutrient analyzer consisting of ISEs and a home-made data collection system was developed and tested with other two cooperative teams using hydroponic samples having a range of concentrations.

- The research team II conducted research on the effect of nutrient control type (EC vs. individual ions) on plant growth and the nutrient uptake of plants over time by monitoring changes in various nutrients in hydroponic solution over time while growing paprika plants during the total period of research. Also, a fertilizer dose program for managing individual nutrient ions was developed which could be used in conjunction with the portable nutrient analyzer developed in this study.
- O During the 1st year of reserach, the research team III designed and fabricated a multi-ISFET chip suitable for use with ion-selective membranes for hydroponic nutrients. For use with the ISFET, during the 2nd year, a FIA(Flow Injection Analysis) system was built using a micro-pump and micro-valves. A flow cell was newly designed to attach the ISFET to the FIA system. Algorithms to operate the FIA system and the portable analyzer were developed.

IV. Results

- \bigcirc Optimum sensing elements based on PVC ion-selective membranes and cobalt material for sensing NO₃, K, Ca, and PO₄ were identified through the sensitivity and selectivity tests using an automated test stand. Further studies on the identification of a magnesium ion-selective membrane that shows a sensitive response to magnesium in the presence of calcium were needed.
- The ISE array consisting of the nitrate and potassium ion-selective membranes when using the automated test stand measured NO₃-N and K ions in hydroponic solutions with significantly linear relationships between the amounts determined by the ISEs and standard analyzers ($R^2 = 0.85$). Further studies on the difference in sensitivity in hydroponic samples were needed to improve the predictive ability of the ISE array. Also,

more research on Ca ISE to effectively measure calcium ions in the presence of other ions in hydroponic solution was needed.

- For use with the ISFET, a FIA system consisting of a micro-pump, micro-valves, and a flow cell was successfully built. However, the performance tests were not performed due to a problem of the ISFET fabricated in this study with a big current leakage across the silicon substrate due to a failure in the insulation process between individual source and drain channels.
- \bigcirc The use of the prototype ISE-based portable nutrient analyzer proved to be feasible in measuring nitrate-N and potassium ions in paprika hydroponic solution with almost 1:1 relationships and high coefficients of determination ($\mathbb{R}^2 > 0.85$) between the levels of nitrate-N and potassium obtained with the ISEs and standard analytical instruments. However, to obtain consistently good results with the prototype analzyer, an automated measurement technique was needed due to potential drifts of the ISEs observed over a period of time.

V. Research outcomes and utilization plans

- Optimum sensing elements for selectively measuring NO3-N, K, and PO4 were determined. Using the identified sensing elements, a prototype nutrient analyzer was successfully constructed which consists ISEs, electric circuits to collect electric signals from the ISEs and software to operate the system. More work is planned to achieve the stability and robustness of the prototype system.
- Since two patents on the ion-selective membranes and automated test stand have already been applied, work on the patent registration is planned. For near future, application for one more patent related to the prototype nutrient analyzer is planned.
- Two papers on the measurement of NO3-N and K, and PO4 in hydroponic solution obtained with the automated test stand were published in domestic journals. A manuscript to report the results on the simultaneous analysis of NO3-N nad K in hydroponic solution is being prepared to submit it to an international journal.

CONTENTS

(영 문 목 차)

Chapter 1 Outline of Research Development
Section 1 Necessity of Research Development17
Section 2 Purpose and Scope of Research
1. Purpose of Research Development
2. Scope and Contents of Research18
Chapter 2 Current Status of Technical Development20
Chapter 3 Contents and Results of Research Development23
Section 1 Development of ISE-based Hydroponic Analysis Technique
1. Evaluation of Ion-Selective Sensing Elements23
2. Application of Sensing Elements to Hydroponic Samples (NO3-N and K)
3. Application of Sensing Elements to Hydroponic Samples (PO ₄)
4. Analysis of Hydroponic NO $_3$, K and Ca Using Mixed Solutions43
5. Simultaneous Analysis of Hydroponic NO3, K and Ca Using Hydroponic Solutions47
Section 2 Development of an ISE-based Portable Hydroponic Nutrient Analyzer53
1. Introduction53
2. Preparation of Ion-Selective Electrodes53
3. Design and Construction of Signal-Conditioning System
4. Application to Hydroponic Samples61
Section 3 Study on ISFET-based Hydroponic Measurement Technique
1. Theory opf ISFETs64
2. Design and Fabrication of ISFETs66
3. Performance Tests71
4. Application of pH ISFET to Hydroponic Samples76
5. Construction of FIA System79
Section 4 Investigation of Nutrient Uptake and Nutrient Dose Program
1. Introduction ••••••89
2. Investigation of Nutrient Uptake by Hydroponic Control Type90
3. Development of Fertilizer Dose Program for Individual Nutrient Control97

Chapter 4 Objective Achievement Scale and Contribution Scale on Related Field \cdot	107
Section 1 Objective Achievement Scale	•••••107
Section 2 Contribution Scale on Related Field	·····109
Chapter 5 Research Performance and Utilization Plan	·····110
Chapter 6 International Scientific and Technical Information Collected in	
the Process of Research Development	•••••112
Chapter 7 References	•••••113

제1장 연구개발과제의 개요
제1절 연구개발의 필요성
제2절 연구개발의 목적과 연구범위
1. 연구개발 목적 ······18
2. 연구 범위 및 내용
제2장 국내외 기술개발 현황
제3장 연구개발수행 내용 및 결과
제1절 ISE용 양액 영양분 동시검출기술 개발
1. 이온선택성 감지물질의 평가23
2. 센서 감지물질 양액 적용시험 (질산태 질소와 칼륨 측정)
3. 센서 감지물질 양액 적용시험 (무기인산 측정)
4. 복합용액이용 양액 NO3, K, Ca, Mg 동시 정량검출 연구43
5. 양액적용 NO3, K, Ca, 동시 정량검출 기술 개발47
제2절 ISE 기반 휴대용 양액 분석기 개발
1. 연구개요
2. 감지물질의 제조 및 전극의 제작
3. 신호처리 시스템 설계 및 제작
4. 휴대용 분석기를 이용한 양액 적용시험61
제3절 ISFET 기반 양액 영양분 검출 기술연구64
1. ISFET의 개념 및 이론 ······64
2. 마이크로 칩 설계 및 제작66
3. 칩의 성능시험
4. pH ISFET을 이용한 양액 적용성 구명76
5. FIA(Flow injection analysis)시스템 설계제작
제4절 양액 무기이온 수지 구명 및 배양액 조제 프로그램 개발89
1. 연구개요
2. 양액제어방식에 따른 무기이온 수지 구명
3. 개별이온제어를 위한 배양액 조제 프로그램 개발

기여도	› 목표달성도 및 관련분야에의	제4장
107	l절 목표달성도	제1길
	2절 관련 분야의 기술 기여도	제2격
계획) 연구개발 성과 및 성과활용 ;	제5장
외과학기술정보	› 연구개발과정에서 수집한 해	제6장
	· 참고문헌 ······	제7장

제1장 연구개발과제의 개요

제1절 연구개발의 필요성

최근 안전하고 고품질의 농산물에 대한 높은 요구에 대응할 수 있고 자동화된 작물 재배가 가능한 기술로서 토양 없이 재배하는 양액재배 방법이 각광받고 있다. 이러한 양액재배 기술은 토양재배에 비하여 생육 속도가 빠르고 공간 활용을 극대화 할 수 있기 때문에 협소한 농지에 서의 생산성을 극대화 할 수 있는 장점이 있어 재배면적이 지속적으로 증가하고 있다. 특히, 과거에 비해 양분과 수분의 과다 사용으로 인한 환경오염 및 양분 유실을 방지하는 효율적 관 리기술의 필요성이 높아지고 있어 작물재배 과정 중에 배출되는 폐양액을 회수해 재활용하는 방식인 순환식 수경재배가 지속가능한 농업생산에서 중요한 요소로 부각되고 있다.

관련 통계에 따르면 순환식 수경재배는 비료염으로 인한 지하수 오염을 경감시킬 뿐만 아니 라 물과 비료의 사용량을 절감(물 30%, 비료 30~50%)할 수 있어 수자원보호 및 자원재활용 측면에 서 매우 효과적이라고 보고하고 있다. 이러한 추세에 맞추어 국외의 순환식 수경재배 비율은 네 덜란드 70%, 영국 50%, 독일 40%, 일본 45% 정도인 정도로 비교적 높은 수준인 반면, 우리나 라의 경우는 총 수경재배면적 1,252 ha('09) 중 약 5%인 62.6 ha 만이 순환식 수경재배 기술 을 채용하고 있는 것으로 나타났다. 특히, 일부 순환식 양액재배 장비를 갖춘 곳에서도 단지 회수된 배액에 전기전도도(EC)를 기준으로 미리 조성된 농축 양액을 첨가해 일정한 농도로만 유지시키고 있는 실정이다.

현재까지 국내외적으로 개발되어 보급되고 있는 순환식 양액재배 시스템은 배양액의 전기 전도도(EC, electric conductivity)를 측정한 뒤 기준 농도에 맞도록 농축배양액을 첨가하여 전체 적인 배양액 농도를 보정해 주는 방식이 주로 사용되고 있다(Kim, 2003). 하지만 이러한 전기 전도도 기반 농도제어는 양액 내 개별 이온의 농도를 알 수 없으며 특정 성분이 저하되거나 높아지는 등 개별 이온 농도의 불균형이 발생할 수 있기 때문에 작물의 생육단계에 따라 부족 성분의 보충과 과잉성분의 배제 등 효율적 관리가 거의 불가능하다.

보다 완전한 순환식 양액관리시스템이 실현되기 위해서는 배양액 내 개별 영양소의 농도를 측정하고 부족한 영양소만 보충하는 정밀 배양액관리 기술을 필요로 한다. 이를 통하여 작물의 재배환경이나 생육단계에 따라 양액 내 개별 부족성분의 보충과 과잉성분의 배제가 가능케 된 다. 일반적으로 양액 내 개별 이온 농도의 측정은 채취된 배양액 시료를 표준 분석실에서 고가 의 분석기를 이용하여 이루어지기 때문에 분석시간이 오래 걸리고 그 비용도 높기 때문에 작 물의 영양분을 적시에 조절하기 어려운 문제가 있다. 일부 현장에서 사용되는 이온선택성 전극 은 고가이면서 수입품으로 순환식 양액재배 보급에 주요 장애로 작용하고 있다.

최근 주변 첨단기술의 발전으로 On-chip형 멤스(MEMS) 칩과 미세유체(micro fluid) 기술은 혈액, 수질과 같은 다양한 시료에서 이온성분을 측정하는 기술로 개발이 되고 있음이 보고되고 있다. 이러한 마이크로 칩 기술은 크기가 작아 분석에 필요한 시료 및 시약 소요량이 적을 뿐 만 아니라, 저비용으로 대량생산이 가능하기 때문에 휴대용 기술로 활용이 가능하다. 또한, 자 동샘플링 기능을 추가하기 용이하고 나노물질 사용으로 주변 노이즈에 대한 신호반응이 우수 하여 센서에 적용하는 기술로 유리하다.

양액은 혈액과 수질 시료에 비교하여 다양한 이온을 함유하고 있으며 그 농도도 대체적으 로 100ppm 이상으로 고농도이기 때문에 각 이온들은 이온에 선택적으로 반응하는 물질에 높 은 영향을 나타낼 수 있다. 따라서, 개별 이온센서에 간섭영향성을 최소화 하면서 개별 이온의 농도를 정확하게 측정할 수 있는 기술의 개발이 필요하다.

제2절 연구개발의 목적과 연구범위

1. 연구개발 목적

본 연구에서는 양액 이용 효율의 극대화와 폐액의 환경오염 방지를 구현할 수 순환식 양액 재배 시스템을 위한 양액 내 다중이온(NO₃⁻, H₂PO₄⁻, K⁺, Ca²⁺)을 실시간으로 동시 정량 측정하 는 On-chip형 분석시스템을 개발하는 것이었다.

세부적인 목표로 1) 다인자 영양분 동시검출을 위한 감지물질 선정 및 신호처리기술 개발, 2) 양액제어방식별 배양액내 무기이온 변화구명, 3) On-chip 형 분석시스템 개발, 4) 영양분 개 별제어를 위한 배양액 조제 프로그램 개발을 주요 연구 목표로 설정하였다.

2. 연구 범위 및 내용

연차별 연구 범위와 관련 연구 내용은 다음과 같다.

구분	연구개발목표	연구개발 내용 및 범위
	이온 선택반응 물질 발굴 및 마이크로칩 센서요인설계	 이온선택성 반응물질 평가 - 감도, 선택성, 반복성 아이크로칩 센서설계요인 구명 - 크기, 채널 수, 시료투입 방식 등
1차 년도 (2009)	양액제어방식별 배양액내 무기이온 변화구명	 전이온농도와 개별 이온제어방식별 무기이온 수 지변화 비교분석 (1차) 파프리카 재배 네덜란드 PBG와 일본 야마자키 조성
	ISFET 마이크로칩 개발	○ 분석용 ISFET칩 설계제작 - 광식각 기술과 에칭 기술 적용 - MEMS 공정법 이용

구분	연 구 개 발 목 표	연구개발 내용 및 범위
2차 년도 (2010)	센서 감지물질 성능구명	○이온선택성막 간섭이온 영향성 연구 - 양액 내 다량 이온고려 ○복합용액이용 이온 검출 성능구명 - 감도 변화, 검량선 작성
	ISFET 칩 설계보완 및 신호검 출부 개발 미세유로구동시스템 설계요인	 ISFET 칩 설계보완 제작 절연층 개선- 게이트, 공정단순화 신호검출부 회로 설계 stage 별, 인가전압 및 전류검출 미세유로구동시스템 요소부품 설계
	- ⁸ 무기이온 수지 구명에 의한 개 별 제어의 효용성 구명	 양액제어방식별 무기이온수지 구명 (II) 네덜란드 PBG 조성
	배양액 조제 프로그램 요인 설 계	○배양액 조제 프로그램 알고리즘 고안 - 순서도 작성 - GUI환경의 팝업메뉴방식

구분 (연도)	연 구 개 발 목 표	연구개발 내용 및 범위
3차 년도 (2011)	ISFET칩 성능 요인시험	 센서 감도 및 선택성 시험 표준용액 이용 감도변화, 반복성 양액 다량이온 영향성 센서 양액적용 시험 캘리브레이션 및 측정시험
	ISE 센서어레이 양액 측정기술 개발	○복합용액이용 검량선 작성 기술 개발 ○희석 및 스파이킹 양액 시료 내 다중이온 동시 검출 기술 연구
	미세유로구동(FIA)시스템 제작 및 분석 시스템 최적화 - 시스템 자동화 공정 설계	○미세유로구동시스템 제작 ○정량펌프 제작 및 성능시험 ○ 신호수집부 및 시스템 설계 제작
	ISE 휴대용분석기 개발	 전극 설계 및 신호분석기 설계제작 캘리브레이션 모델 개발 운영 프로그램 개발 현장에서 채취된 양액 적용 성능시험
	배양액 조제 프로그램 개발	 작물별, 생육단계별 비료양 자동 계산 식 개발 오이, 토마토, 파프리카 등 GUI 환경의 프로그램 개발 사용자 입력형 방식

제2장 국내외 기술개발 현황

수경재배방식은 작물을 재배하면서 배출되는 배액(排液)의 폐기 또는 회수 여부에 따라 비 순환식 수경재배와 순환식 수경재배로 구분된다. 최근 들어 농업을 비롯한 모든 산업에서 환경 을 보전하기 위한 친환경 기술 개발이 활발히 진행되고 있고 수경재배에서도 작물 재배에 사 용하고 남은 폐양액의 배출을 최소화하기 위한 친환경 순환식 수경재배 기술 개발에 대한 연 구가 이루어지고 있다.

우리나라의 순환식 수경재배 면적은 전체 수경재배 면적의 5% 미만으로 네덜란드, 벨기에 등의 선진국에 비해 매우 낮은 비율만을 차지하고 있다. 농가에서 양액 제조에 소비되는 비료, 수자원 비용이나 환경적 측면에서 비순환식 수경재배에 비해 순환식 수경재배가 더욱 유리함 에도 불구하고 순환식 수경재배 이용이 저조한 것은 순환식 시스템에 적용되는 폐양액의 재사 용은 정밀하게 관리하지 않으면 작물의 생산량 및 품질에 악영향을 미칠 수 있는 위험성 때문 이다(Albery, 1985; Lopez, 1996; Savvas 등, 2007; Savvas와 Gizas, 2002; Zekki, 1996).

순환식 수경재배에서 배양액을 교체하지 않고 계속 사용하면 순환되는 배양액과 초기에 시용한 배양액간의 무기양분 비율 및 농도가 달라지므로(Bando 등, 1988; Sasaki와 Toshitaka, 1978; Yamashita와 Hayashi, 1997), 이러한 변화를 줄이기 위해서는 배양액조성에 대한 검토가 필요하다(Bando와 Machida, 1992). 순환식 수경재배시스템을 이용하여 배양액을 재순환할 경우, Zekki 등(1996)은 무기양분 비율간의 불균형이 신속하게 일어난다고 하였고, Sonneveld(1981, 2002)는 Ca²⁺, Mg²⁺ 및 SO₄²⁻와 같은 2가 이온들의 축적이 발생하여 배양액 내 무기양분 조성이 변화된다고 보고하였다.

순환식 수경재배를 위해서는 폐양액을 재활용할 수 있도록 폐양액의 물리화학적 특성을 회복시키고 병원균과 잔여물을 여과하는 처리가 필요하며 선진국에서는 이러한 기술이 안정화 단계에 이르러 수경재배면적의 대다수가 순환식 수경재배를 이용하고 있다. 우리나라의 경우 폐양액 재활용 처리에 대한 연구와 기술이 부족하고 산업적인 기술 기반이 확보되지 않아 폐 양액 재처리를 위한 분석과정이 복잡하고 느리며 비용이 많이 드는 실정이다. 이로 인해 농가 에서는 분석과정을 생략하고 간단히 양액의 전체 농도를 맞추어주는 수준의 재활용 처리를 하 여 작물 재배에 사용하고 있다. 이 경우 아무런 처리가 없는 경우보다는 재사용 시 부작용이 적지만 양액 내 이온 간의 균형이 깨져서 여전히 작물 생육에 악영향을 미칠 가능성이 있다 (Savvas와 Manos, 1999).

순환식 양액재배의 경우에 양액 관리는 양액의 전이온농도(EC)만을 제어하는 방식과 양액 내 무기이온농도를 제어하는 방식으로 이루어지고 있다. 전이온농도 제어에 의한 양액 관리에 서는 재배기간이 장기화됨에 따라 무기이온간의 균형이 붕괴되어 작물의 생육과 수량이 저하 되는 것이 종종 관찰된다. 그러므로, 적당한 시기에 양액을 반량 또는 전량 교체하여 양액조성 을 조절하고 있다. 이에 비하여, 양액을 분석한 후 무기이온농도를 보정하는 방식은 전이온농 도 제어에 비하여 일반적으로 양액 교환횟수가 줄어들고 수량이 증대되는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 양액 내 개별 이온 농도의 측정은 샘플링된 시료를 분석실에서 이온분석기를 이 용하여 이루어지기 때문에 분석시간이 오래 걸려 생육단계별로 필요한 무기이온의 농도를 실 시간 또는 적시에 조절하기 어려운 문제가 있다. 따라서, 전기전도도, pH 전극과 같이 질산태 질소(NO₃-N), 칼륨(K), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg) 등 작물생육에 필요한 다양한 영양분의 농도를 현장에서 쉽고 빠르게 측정하는 센서기술이 필요하며 이온선택성 전극(ISE, ion-selective electrode)은 시료에 직접 담가 다양한 이온의 농도를 개별적으로 측정할 수 있고 휴대용으로 작게 제작할 수 있기 때문에 현장적용형 기술로 유용하다(Kim et al., 2006a; 2006b).

Kim 등(2006b)은 이온선택성 전극기술을 토양 내 질산과 칼륨 측정에 적용이 가능한지 보고 하였으며 그 유용성을 확인하였다. 이온선택성 전극은 원리적으로 전극체 내부 충전용 액과 측 정 시료 사이의 고분자 막(멤브레인) 사이에 발생하는 기전력(EMF, electromotive force)이 특정 이온의 농도에 따라 바뀌는 원리를 이용하는 데, 고분자 막을 제조할 때 사용된 전기활성 물질 종류에 따라 용액 내 특정이온의 농도를 측정할 수 있다. 이러한 고분자 막 제조기술은 Craggs 등(1974)이 제안한 균일 PVC 멤브레인 제조기술을 기반으로 하여 최근에 활발히 실용화되고 있다. Kim(2003)은 양액 내 질산이온 분석을 위해서 내부전해질 용액이 필요 없는 스트립(Strip) 형 이온선택성 전극 센서를 개발하여 그 효용성을 보고하였다. 질산과 칼륨 영양분외에 인산의 경우도 식물체 성장에 필요한 주영양분으로 순환식 양액재배시스템에서 측정이 필요한 원소이 다. 하지만, 인산의 경우는 질산과 칼륨 이온과는 다르게 인산이온에 만족스럽게 선택적으로 반응하는 화학 물질은 아직까지 보고되지 않았다. 대신 코발트 물질이 인산에 효과적으로 반응 하는 것으로 보고되었다(Kim et al., 2007a; Xia et al., 1995).

최근에는 완전한 순환식 양액재배를 위해 암모니움(NH₄), 칼륨, 나트륨(Na), 질산 등 다양한 영양분을 동시에 온라인으로 측정하기 위한 전자혀(electronic tongue) 기술을 적용하는 사례가 보고되고 있다(Gutierrez et al., 2007). 이러한 자동 측정시스템과 함께 양액 자동조제 시스템 연구도 활발히 진행되고 있으며 국내의 경우 Kim et al.(2002)은 상용의 이온선택성 전극을 이 용하여 순환식 양액 자동 조제기술을 제안하였다. 또한 양액 내 다양한 무기이온 농도조건에서 특정이온을 선택적으로 정량측정하기 위한 연구로 Gutierrez et al.(2007)이 양액 내 다양한 무 기이온 농도조건에서 개별 이온을 선택적으로 측정할 수 있는 어레이(Array)기반 신경망 기반 측정모델을 제안하였으며 Gallardo et al.(2003; 2004)은 비선택적으로 반응하는 이온 전극 어레 이로 여러 물질이 혼합되어있는 수용액의 분석에 신경망분석 기술을 적용하여 질산과 암모니 움을 선택적으로 분석할 수 있는 모델을 제시하였다. 국내에서도 Bae and Cho(2002)가 나트륨, 칼륨, 칼슘 등과 선택적으로 반응하는 멤브레인 형태의 전기활성물질을 이용하여 맛을 정량화 하고 와인의 맛을 감별하는 전자혀 기술을 개발하였다.

이온선택성 전극은 연속해서 측정될 때 전극에서 측정되는 신호 표류(Drift) 문제로 반응의 안정성과 반복성이 문제가 될 수 있다(Dybko, 2001). 컴퓨터를 기반으로 전극을 자동으로 세척 하고 측정하는 방식은 시료준비의 일관성과 센서 캘리브레이션의 용이성으로 인하여 정확도와 정밀도를 개선할 수 있다(Kim et al., 2007b). 따라서, 자동 전극세척과 캘리브레이션이 가능한 어레이 형태의 센서시스템이 양액 내 주요영양분 실시간 측정에 적합한 형태가 될 수 있다. 이와 같이 앞서서 보고된 다양한 감지물질기술과 신호 처리기법 그리고 순환식 양액재배기 술에 대한 기술동향 정보를 기반으로 이온선택성 화학센서기술을 본 연구에서 실시간 주영양 분 동시검출 기술에 필요한 요소기술로 활용코자 한다.

제3장 연구개발수행 내용 및 결과

제1절 ISE용 양액 영양분 동시검출기술 개발

1. 이온선택성 감지물질의 선발

- 가. 재료 및 방법
- (1) 이온선택반응 물질 조성 및 전극제작
- (가) 감지물질의 선발 및 제조

질산(NO₃), 칼륨(K), 칼슘(Ca)와 마그네슘(Mg) 이온을 검출하기 위한 감지물질로서 고분자 (PVC) 지지체 막(matrix membrane) 형태의 이온선택성막 (ion selective membrane)을 선행연구 결과(Kim et al., 2007; Maj-Zurwsk et al., 1989; Muller et al., 1988)에 따라서 표 1-1과 같은 화학물질과 관련 조성비율을 근거로 유기용매인 THF(tetrahydrofuran)에 녹여서 제조하였다. 마 그네슘의 경우는 두 가지 다른 종류를 조제하여 실험에 적용하였으며 인(P)의 경우는 만족스러 운 성능을 갖는 이온선택성 막 형태는 아직까지 보고되지 않아 다른 형태의 물질을 검색하였 고 그 결과, 코발트(Co) 물질이 인을 검출할 수 있는 물질인 것으로 보고되어(Kim et. al, 2007) 본 연구에서는 99.95%의 순도를 갖는 코발트 물질을 인 감지물질로서 사용하였다.

Table 1-1.	Chemicals and	composition	used	for	the	preparation	of	ion-selective	membranes
for NO ₃ , K,	Ca, and Mg.								

Target Ion	Chemicals used	Composition	
	TDDA(Tetradodecylammonium nitrate)	15% wt (30mg)	
NO3-	NPOE (2-Nitrophenyl octylether)	40% wt (80mg)	
	PVC (Polyvinyl chloride high molecular weight)	45% wt (90mg)	
	Valinomycin	2% wt (4mg)	
V^+	KTpClPB (Potassium tetrakis(4-chloropheny)borate)	0.5% wt (1mg)	
N	DOS (Bis(2-ethyhexyl) sebacate)	64.7% wt (129.4mg)	
	PVC	32.8% wt (65.6mg)	
	Calcium Ionophore II	1.0% wt (2mg)	
Co ⁺⁺	KTpClPB	0.6% wt (1.2mg)	
Ca	NPOE	65.60% wt (131.2mg)	
	PVC	32.80% wt (65.6mg)	
	Magnesium Ionophore I	1.4% wt (2.8mg)	
$M_{\alpha^{++}(I)}$	KTpClPB	1.0% wt (2mg)	
Mg (I)	NPOE	64.5% wt (129mg)	
	PVC	33.1% wt (66.2mg)	
Mg++(11)	Magnesium Ionophore III	0.99% wt (1.98mg)	
	KTpClPB	0.64% wt (1.28mg)	
	Chloroparafin	65.58% wt (131.16mg)	
	PVC	32.79% wt (65.58mg)	

고분자막 전극은 건조제작된 PVC 막(Fig. 1-1(left))을 4 mm의 크기로 펀치해서 외경 6mm, 길이 40 mm에 내경 2.5 mm의 홈을 가진 플라스틱몸체 (Fig. 1-1(right)) 끝단에 THF를 이용 도 포하여 접착하였다. 전극 내부에는 질산, 칼륨, 칼슘, 마그네슘 이온과 은/염화은(Ag/AgCl)전극 을 위하여 각각 0.01M NaNO₃ + 0.01M NaCl, 0.01M KCl, 0.01M CaCl₂ 0.01 M MgCl₂ 용액을 주 입하였으며 Ag/AgCl 전극은 1 mm 직경의 99% Ag 전선에 AgCl을 코팅하여 제작하였다. 인산 측정을 위한 코발트전극(Fig. 1-1(right))은 먼저 이온선택막 전극에 사용된 플라스틱 몸체에 깊 이 6 mm, 지금 5 mm의 크기로 드릴가공하고 코발트(99.95%)를 삽입하였으며 몸체와 코발트 사이에 실리콘을 도포하여 이물질이 들어가지 않게 하였다. 개별 전극에서 발생하는 기전력 (mV)을 측정하기 위하여 BAS사의 유리접합기준전극(3M NaCl 내부용액)을 사용하여 각 이온센 서전극에 연결하였다.





<Fig. 1-1. Ion-selective membranes for N, K, Ca, and Mg(left) and Ion-selective electrode and cobalt electrode (right).>

(나) 전극 안정화 및 전처리

고분자막 전극의 안정화를 위하여 전극을 시험 전에 0.01M 농도를 갖는 각각의 NO₃, K, Ca, Mg 용액에 6 시간정도 담그어 두었다. P전극은 전극안정화 전에 BAS 3 µm 다이아몬드 연마가루액을 이용하여 1 분간 연마하고 초음파용액에 1 분 30 초간 담그어 코발트 면을 깨끗 이 하였으며 시험 전 증류수와 전해질 용액에 연속으로 20 분간 담그어 전극을 안정화시켰다.

(2) 센서 자동시험장치의 제작

질소, 인산, 칼륨, 칼슘, 마그네슘 5종의 이온센서를 장착하여 시험 용액에 존재하는 다양 한 이온의 농도를 동시에 반복적으로 측정하기 위하여 그림 1-2와 같이 컴퓨터를 기반으로 한 자동시험장치를 개발하였다. 이를 통하여 시험용액이 순차적으로 자동 공급되어 한번에 8 개의 센서에서 측정된 데이터를 컴퓨터에 자동 저장하도록 하였다. 장치의 구성은 전극을 세척하는 데 필요한 테프론 재질의 용기(Pan), 데이터 수집과 장치의 제어를 위한 컴퓨터와 데이터수집 보드, 전극의 캘리브레이션과 세척을 위한 스테인레스 버킷(bucket), 버킷내의 용액공급을 위한 정량펌프 및 3-way 솔레노이드 밸브, 시료용액의 교반과 전극 세척을 위한 모터와 회전속도 제어를 위한 모터드라이버로 구성하였다. 전극의 자동세척은 시료 용기 내에 일정 깊이로 설치된 전극에 세척용액이 자동으로 공급 (분당 62 ml)되고 일정시간 동안 팬을 저속(30 rpm)으로 회전시켜 전극 표면에 묻어있는 잔유 물을 제거하였으며 이후 고속(300 rpm)으로 회전시켜 기존에 담겨있는 용액을 원심력으로 배 출하도록 하였다. 모터의 속도는 그림 1-2(right)에 나타난 바와 같이 NI 모션제어보드와 모터 드라이버를 이용하여 설정된 명령에 따라 변경되도록 하였다. 용액의 자동 공급은 버킷에 담겨 진 시료 용액을 정량펌프 3방향 솔레노이드밸브와 밸브 릴레이를 이용하여 시료용기로 자동으 로 공급되도록 하였다 (Fig. 1-3). 각 구성품의 자세한 사양과 특징을 표 1-2에 나타내었다.

전극에서 측정되는 기전력(EMF) 값은 데이터로거를 통하여 표본 측정비율(sampling rate) 100 Hz의 조건으로 수집되었다. 컴퓨터에 저장되는 측정값은 시료용기에 용액이 공급된 후 60 초 시점에서 때 0.1 초 간격의 10 개의 데이터를 평균한 3 점의 값 즉, 60.0, 60.1, 60.2 초일 때의 값 을 컴퓨터에 저장하였다. 데이터 분석은 각 처리에서 얻어진 3점의 값을 평균하여 사용하였다.



Fig. 1-2. Automated test stand (left) and its schematic representation (right).



Fig. 1-3. Block diagram for controlling the test stand.

PC기반의 controller & data acquisition Motion Controller - NI PCI-7390 - 4-axis motion control A/D converter - NI PCI-6221 - input: 16bit - digital I/O: 24bit - 출력범위: ±5V
시료셀 시스템 Sample holder - Teflon 가공 - 시료용량: 200mL - 8개 전극적용 형 Servo motor - 미쓰비시 HC-KFS13(B)G1 - 감속비:1/5
스위치 및 전원컨트롤러 • 모터 컨트롤러 - 미쓰비시 R-J2S-10A - 전압: 단상AC220V - 입력: 50W - 속도제어범위 : 아날로그 1 : 2000 • 릴레이 스위치 - 5V>12V
■ 정량펌프 - Masterflex 77521-47 - 유량: 0.36 ~3400 ml/min - Power : 75W
 Solenoid Valve Model : HTV 0301-3 / KCC (Korea)) -사용 전압: DC-12V ETC -유체온도범위: 5 ~ 60℃ -주위허용온도: 40℃ -오리피스 치수: Φ3mm

Table 1-2. Specifications of components of the test stand.

자동시험장치는 크게 3 가지의 시험, 즉, 전극의 감도(Sensitivity), 선택성(Selectivity), 시료 적용시험(Sample test)이 반복적으로 수행되도록 전극세척과 측정이 그림 1-2와 같은 순서도에 기반하여 자동으로 이루어지도록 NI Labview (ver 9.1, National Instruments, USA) 소프트웨어 를 이용하여 그림 1-4와 같은 사용자 입력형 프로그램 환경에서 운용되었다. 또한, 개발된 프 로그램은 양액시료외에도 토양 추출물, 일반 용액 시료 등 다양한 시료에 적용될 수 있도록 메 뉴구성이 범용성을 갖도록 하였다. 즉, Rinse 메뉴에서는 전극을 측정 전에 세척용액을 자동으 로 투입하도록 하였고, Measurement 메뉴에서는 감도, 선택성 실험이 수행되도록 그리고 Soil Extract 메뉴에서는 세척용액은 자동으로 공급되고 측정시료는 작업자가 측정부에 직접 투입되 도록 하였다. 실제시료 측정에서 수동으로 시료를 투입한 이유는 제작된 자동시험장치는 시료를 담는 버킷이 8 개로 제한되어 있어 보다 많은 시료를 투입하는데 어려움이 있어 버킷대신 비이 커를 이용하여 보다 많은 시료를 측정하기 용이하게 하기 위해 반자동의 방식을 적용하였다.



Fig. 1-4. Flow charts for three different tests, sensitivity (left), selectivity (center), and sample measurement (right).



Fig. 1-5. View of the operating program used for the test stand.

(3) 센서 감도 (Sensitivity) 및 선택성 (Selectivity) 실험

각 이온반응물질의 농도변화에 따른 전기신호변화 특성시험은 농도를 10⁻⁶ M에서 10⁻¹ M 대역 을 갖는 6 가지 다른 용액을 자동시험장치를 이용하여 농도가 10 배씩 증가할 때 센서신호 값의 변 화를 구하였다. 검출코자 하는 이온에 대한 다른 간섭이온의 상대적인 반응특성을 구명하는 선택성 실험은 양액 제조에 사용되는 비료염을 조사한 결과를 근거로 양이온은 K, Ca, Mg, NH4, Na 5 종, 음이온은 NO₃, Cl, H₂PO₄, SO₄ 4종을 간섭이온으로 선정하여 실험을 수행하였다. 간섭이온이 측정코 자 하는 이온에 대한 상대적 반응정도를 비교하는데 유용한 이온선택성계수(K_{1/2} eq. 1-1)의 산출은 0.01 M의 측정이온의 농도와 0.1 M의 간섭이온의 농도에서 측정된 값을 이용하는 분리용액법 (Separate solution method, SSM, eq. 1-2)을 이용하여 수행하였다. 모든 실험 데이터는 실험마 다 8 개의 센서가 동시 이용이 가능하기 때문에 똑같은 센서를 추가로 설치하고 실험도 3 반 복으로 하여 측정 데이터수를 최대화 하였다.

$$EMF = E_{o} + E_{J} + S \log \left[a_{i} + \sum K_{ij} (a_{j})^{Z_{i}/Z_{j}} \right]$$
(1-1)

여기서

 Eo
 = 표준 전위 (mV)

 EJ
 = 액체접합 전위 (mV)

 S
 = Nernstian 기울기 (mV/decade)

 ai
 = 측정코자 하는 이온의 활성도 (M)

 aj
 = 간섭이온의 활성도 (M)

 Zi
 = 측정이온의 전하

 Zj
 = 간섭이온의 전하

 Kij = 선택성 계수

$$K_{i,j} = 10^{(E_j - E_i)/S} \frac{a_i}{a_j^{Z_i/Z_j}}$$
(1-2)

여기서

 a_i = 0.01M 농도의 주 이온의 활성도 (M)

 a_j = 0.1M 농도의 간섭 이온의 활성도 (M)

 E_i = 0.01M 농도의 주 이온 용액에서 측정된 EMF (mV)

 E_j = 0.1M 농도의 간섭 이온 용액에서 측정된 EMF (mV)

 S
 = 0.01M과 0.1M 농도에서 측정된 Nernstian 감도 (mV/decade)

나. 결과 및 고찰

(1) 감도(Sensitivity) 시험 결과 및 분석

(가) NO3 선택성 막의 반응특성

TDDA-NPOE 질산선택성 감응막은 질산(NO₃) 10⁻⁵ M~10⁻¹ M 대역에서 농도(로그)와 직선적 인 관계를 나타내었으며 3 반복 실험에 따른 EMF값의 변이도 표준편차 5 mV 이내로 안정적 인 반복성능을 나타내었다. 순수 SO4와 Cl 이온의 농도를 각각 다르게 하였을 때에도 질산선택 성 막은 10⁻⁴ M 농도범위까지 직선적 반응을 나타내었다(Fig. 1-6). 이러한 특징은 실험용액에 질산이 존재하지 않아 음이온에 반응하는 것으로 나타났다. 하지만, 0.025M KHP 용액에 H₂PO₄ 농도를 변경하였을 경우에는 뚜렷한 반응변화가 나타나지 않았다.



Fig. 1-6. Response of TDDA-NPOE electrode to different nitrate (a) and other anions (b) concentrations.

(나) P 선택성 코발트전극의 반응특성

코발트전극은 전해질이 없는 증류수에서는 H₂PO₄ 이온에 대해서 전극의 반응은 센서로서 필요한 반복성이 확보되지 않는 것으로 나타나 (그림에는 표시하지 않았음) 선행 논문결과에 근거하여 0.025 M KHP 용액에서 H₂PO₄ 이온의 농도를 바꾸면서 그 반응을 구명하였다. 그 결 과 그림 1-7에 나타난 바와 같이 NO₃ 선택성에 비해 일반적으로 반응기울기가 낮았지만 여전 히 10⁻⁴ M에서 10⁻¹ M까지 일정한 감도를 가지면서 P에 반응하는 것으로 나타났다. SO₄에 대해 서는 반응의 변화가 뚜렷하지 않았지만 NO₃이온의 경우는 10⁻⁴M에서 10⁻²M 대역에서 높은 반 응기울기를 나타내었다. 하지만 10⁻¹ M 농도에서 그 반응이 10⁻³ M 반응과 거의 같았다. 이는 일반적으로 설명하기 어려운 특이한 현상으로 앞서서 설명한 증류수에서 코발트 전극의 반응 이 문제가 되는 것과 같은 현상으로 코발트 전극은 전해질의 사용이 필요함을 의미한다.



Fig. 1-7. Response of cobalt electrode to different monobasic phosphate (a) and other anions (b) concentrations.

(다) K 선택성 막의 반응특성

Valinomycin을 감지물질로 하는 PVC 막의 칼륨에 대한 반응은 10⁻⁶ M에서 10⁻¹ M 농도까 지 기전력은 비례하면서 증가하였으며 양이온인 NH₄에도 반응이 K와 유사하였다(Fig. 1-8). 하 지만, Ca와 Mg의 변화에는 칼륨선택성 막의 기전력의 변화는 무시할 수준으로 큰 변화가 없었 다. 이러한 NH₄ 반응문제는 실험용액에 K 이온이 없기 때문에 발생하는 특성으로서 선택성 시 험에서 그 상대적 반응비교가 필요하였다.



Fig. 1-8. Response of valinomycin-DOS membrane to different potassium (left) and other cations (right) concentrations.

(라) Ca 및 Mg 선택성 막의 반응특성

Ca 선택성 막의 칼슘에 대한 반응은 전하(charge)의 수가 2 인관계로 K 전국에 비해 Nernstian 기울기가 반으로 줄었지만 일정하고 반복적인 특성이었다(Fig. 1-9). 하지만, Mg 이온 에 대해서 Ca 선택성 막은 10⁻⁶ M에서 10⁻¹ M까지 범위에서 50mV 내외의 변화로 그 영향이 작았다. Mg 선택성 막의 경우는 Mg I 이온담체(ionophore)를 이용 제조한 Mg 반응막은 Ca와 Mg 두 이온에 모두 직선적 반응이 나타났다. 하지만 Ca 이온에 대한 반응은 앞서서 나타난 NH₄의 K 영향성과 Cl의 NO₃ 영향성의 관계와 같이 선택성 시험에서 보다 구체적인 구명이 필 요한 것으로 나타났다.



Fig. 1-9. Response of Ca(left) and Mg(right) ion-selective membranes to different Ca and Mg concentrations.

(2) 선택성(Selectivity) 시험 결과 및 분석

(가) NO₃ 막의 선택성능

간섭이온의 NO₃ 이온에 상대적인 반응성 시험결과 그림 1-10에 나타난 바와 같이 0.01M NO₃ 용액에서 0.1M NO₃ 용액으로 NO₃가 증가할 때 앞선 감도실험에서 얻어진 바와 같이 NO₃ 전극의 절대 EMF 값은 증가 한 반면 Cl, SO₄, H₂PO₄ 이온 순으로 반응이 감소하는 경향을 나타내었다. 그 결과 평균 로그선택성계수(log*K*_i)는 Cl, SO₄, H₂PO₄ 각각 -2.49, -3.30, -4.48 값을 나타내었다. 이러한 실험결과를 고려하였을 때 NO₃ 전극은 NO₃ 이온이 Cl과 함께 존재할 때 NO₃ 이온이 약 300 배정도 높은 반응성능이 존재하여 NO₃ 이온측정에는 Cl이 큰 문제가 되지 않을 것으로 판단되었다. 다른 P, K, Ca, Mg 선택 감응막의 반응의 경우 K와 Ca 전극은 간섭이 온에 별다른 변화특성을 보이지 않았으나 P 전극의 경우는 H₂PO₄에 반응을 하고난 후 원래의 초 기치(0.01M NO3용액 반응값)로 복원되지 않는 문제와 Mg 선택성 막의 경우 음이온인 SO₄에 특 이하게 높은 반응특성을 보여 추후 연구에서 검토가 필요한 것으로 나타났다.



Fig. 1-10. Response of all N-P-K-Ca-Mg electrodes to various interference anions of 0.1M concentration and 0.01M NO₃ ion.

(나) P 코발트 전극의 선택성능

0.025 M KHP용액을 이용하여 얻어진 코발트전극의 선택성능결과는 그림 1-11에 나타난 바 와 같이 절대 EMF값이 H₂PO₄ 농도증가에 비례하는 반면 다른 SO4, Cl, NO₃ 이온 모두 반비례 하였다. 이는 코발트전극이 H₂PO₄에 높은 선택성을 보여주는 것으로 선택성계수 측면에서도 Cl, SO₄, NO₃ 이온에 각각 -2.49, -3.33, -4.48 값을 나타내었으며 Cl 이온에 대해서는 NO₃ 선택 성막의 경우와 유사한 선택성능을 나타내었다. 하지만, 코발트전극은 HPO₄ 이온에 대해서는 더욱 높은 반응을 보였다. pH 측정결과 0.025 M KHP용액에 시험 이온을 첨가하였을 때 pH는 4를 거의 유지한 반면 0.1 M HPO₄의 용액은 6.39로 변하여 특성을 비교하기 어려웠다. 다른 이온막의 경우 대부분의 반응은 0.025 M KHP 조성으로 반응의 변화가 거의 없었다.



Fig. 1-11. Response of all N-P-K-Ca-Mg electrodes to various interference anions of 0.1M concentration and 0.01M H2PO4 ion.

(다) K 고분자막의 선택성능

K 고분자막의 다른 간섭 양이온에 대한 반응특성은 그림 1-12에 나타난 바와 같이 K이온 의 농도증가에 K 고분자막의 반응은 증가한 반면 다른 이온에 대해서는 NH4, Na, Ca, Mg 순으 로 감소폭이 증가하였다. 이는 NH4가 시험 양이온중 K 고분자막에 상대적으로 가장 높은 영향 을 주는 것을 뜻하며 그 선택성 계수 값도 -2.01 값을 나타내어 NH4가 K에 약 1/100 배정도 반응감도를 나타내는 것으로 나타났다. 다른 전극의 경우 0.01 M에서 0.1 M로 농도가 반복적으 로 증가할 때 염소(Cl) 염의 사용으로 NO3 선택성 막과 코발트 전극은 일정한 반응변화를 나타내 었다. 특이한 점은 Mg 전극은 Ca와 Mg 두이온에 대해 높은 반응특성을 보인반면 Ca전극은 Ca 이온에서 별다른 반응을 나타내지 않아 이에 대한 보완 연구가 필요한 것으로 나타났다.



Fig. 1-12. Response of all N-P-K-Ca-Mg electrodes to various interference anions of 0.1M concentration and 0.01M K ion.

(라) Ca 고분자막의 선택성능

Ca 고분자막의 다른 간섭 양이온에 대한 반응특성은 그림 1-13에 나타난 바와 같이 0.01 M에서 0.1 M로 Ca 농도증가에 따라 EMF 값은 증가하지만 다른 이온인 Na, NH₄, K, Mg 의 0.1 M 농도에서는 EMF 값은 0.01 M의 농도에 비해 감소하는 특징을 나타내었다. 이러한 결과 는 Ca 선택성막은 Na, NH₄, K, Mg 이온에 비해 Ca에 상대적으로 높은 선택성을 나타내는 것 을 의미하며 선택성 계수 값도 -3.5 ~-6.97로 높은 선택성을 나타내었다.



Fig. 1-13. Response of all N-P-K-Ca-Mg electrodes to various interference anions of 0.1M concentration and 0.01M Ca ion.

(마) Mg 고분자막의 선택성능

두가지 다른 종류의 Mg 고분자 막 즉, Mg(I)과 Mg(III) 막 전극의 선택성 시험결과는 그림 1-14에 나타난 바와 같이 시험된 Mg 막의 Mg 이온에 대한 선택적 반응특성은 Mg(I) 막의 경우 Ca에 Mg(III) 막은 NH₄와 K에 오히려 더 높은 EMF 값의 증가를 보이면서 간섭이온에 더 반응 하는 문제가 존재하였다. 그러한 문제로 인하여 Mg 이온대비 Ca 이온에 대한 선택성 값도 1.01로 Mg(I)전극의 경우 Ca에 오히려 약 10 배정도 높은 선호성향을 나타내었다. 이러한 문제 는 앞선 그림 1-13의 Ca 이온존재에서 Mg(I) 막의 Ca 선호도가 높은 결과와 유사한 것으로 Ca 이온 존재에서 Mg에 높은 선택성을 갖는 새로운 물질의 발견이 필요한 것으로 나타났다.



Fig. 1-14. Response of all N-P-K-Ca-Mg electrodes to various interference anions of 0.1M concentration and 0.01M Mg ion.

2. 센서 감지물질 양액 적용시험 (질산태 질소와 칼륨 측정)

가. 재료 및 방법

(1) 감지물질 제조 및 전극 제작

질산선택성 멤브레인과 칼륨선택성 멤브레인의 제작은 앞선 절의 표 1-1의 조성비를 근거 로 아래 그림 1-15와 같이 질산과 칼륨 이온선택성 막은 각각 TDDA와 Valinomycin을 감지물 질로 하는 PVC 고분자 멤브레인 형태로 제작하였다. 제작된 고분자 막은 접착이 가능한 상용 전극체 (Philips IS-561)에 부착시키고 전극체 내부용액으로 질산선택성 전극의 경우 0.01 M 질 산나트륨(NaNO₃,SIGMA-Aldrich, USA)과 0.01 M 염화나트륨(NaCl, Junsei Chemical Co., JAPAN) 을 1 : 1 비율로 하는 혼합액을, K 전극은 0.01 M 염화칼륨(KCl, SIGMA-Aldrich, USA) 용액을 전극체 내부에 충전하였다. 기준전극은 이중접합 Ag/AgCl 기준전극(double junction reference electrode, Orion 90-02, USA)을 사용하였다. 이온선택성 전극과 기준전극 사이에 발생하는 기 전력 값은 상용 pH 미터(Orion 3-star plus, USA)를 이용하여 측정하였다.



Fig. 1-15. A membrane prepared with a glass ring (left) and cut in a diameter of 4.0 mm (right).

(2) 캘리브레이션 용액 및 양액 시료 제조

이온 농도와 전극의 발생 기전력 값을 관계시키는 검량선 작성, 즉, 캘리브레이션 (Calibration)은 질산칼륨(KNO₃)을 증류수에 희석시켜 3 ~ 400ppm 대역의 다른 농도를 갖는 7 개의 시료를 사용하여 수행하였으며 양액시료 적용시험은 표 1-3과 같은 영양분 조건을 갖는 네덜란드 PBG 파프리카 순환식 암면재배용 양액 제조에 사용되는 200 배 농축 배양액 (Sonneveld, 2002, Table 3-4)을 일정비율로 희석하여 질산태 질소와 칼륨의 농도가 1[~] 400 ppm 대역 내에서 9 수준의 다른 농도를 갖도록 제조하였다. 전극시험에 앞서서 직접 제조된 시료의 정확한 질산태 질소와 칼륨의 농도는 국립원예특작과학원 시설원예시험장 표준 분석실 에 의뢰분석하여 각각 이온크로마토그래피(Dionex LC-20, Idstein,Germany)와 ICP (Ion Coupled Plasma) 분석기(Optima 7000, Perkin -Elmer, Waltham, MA, USA)를 이용하여 얻어 내었다.

Table 1-3 Target concentrations of nutrients in hydroponic solution prepared for paprika (unit: ppm)

	NO ₃ -N	NH ₄ -N	Р	K	Са	Mg	S
Concentration	178.5	17.5	31	225	130	27	32
Tank		Amount (per 2L)					
------	------	---	---------				
A액		48 g					
		질산칼슘 5[Ca(NO₃)₂ · 2H₂O]NH₄NO₃	140.4 g				
		질산암모늄 NH4NO3	9.6 g				
		킬레이트철 EDTA-Fe(EDTAFeNa・3H ₂ O)	1.292 g				
B액		48 g					
		27.2 g					
		6.4 g					
		49.4 g					
	미량원소	붕산 H₃BO₃	0.31 g				
		황산망간 MnO₄ · 5H₂O	0.484 g				
		황산아연 ZnSO₄ · 7H₂O	0.228 g				
		황산구리 CuSO₄ · 5H₂O	0.04 g				
		몰리브덴산암모늄 (NH₄)6Mo7O₂₄ · 4H₂O	0.018 g				

Table 1-4 Compositions of chemical compounds used for preparing 200X concentrated solution for hydroponic cultivation of paprika (Sonneveld, 2002)

(3) 전극 캘리브레이션 및 농도예측 성능시험

전극의 캘리브레이션은 저농도(3ppm)에서 고농도(400ppm)로 점진적으로 증가시키면서 그 때의 기전력값을 기록하였으며 과정을 3 반복 수행하였다. 측정시점은 시료에 전극을 담근 후 신호가 안정되는 1 분 지난 시점에서 측정하였으며 측정 시 균일한 농도조건을 형성하기 위하 여 마그네틱 바를 이용하여 용액을 교반하였다. 시료를 바꿀 때 마다 증류수로 전극 표면을 세 척하여 다른 시료에 의한 영향을 최소화하였으며 이온강도 조정액(ISA, Ionic Strength Adjuster) 을 미량 첨가(40 ml 용액에 0.8 ml ISA)하여 농도별 이온강도계수를 일정하게 하여 감도가 최 대한 일정하게 유지하였다.

9 가지의 다른 농도 수준을 가진 양액 시료에 대한 이온선택성 멤브레인 전극의 농도 예측 성능 구명은 두가지 방법(직접 측정법과 표준물 첨가법)을 적용하여 이루어졌다. 직접측정법 (Direct potentiometry method)은 미지의 시료에서 얻어진 기전력 값을 미리 개발한 캘리브레이 선 식에 대입하여 농도를 예측하는 방법으로서 연속하여 시료를 측정하는데 유리한 방법이다. 두번째 방법은 다중 표준물 첨가법(Multiple standard addition)으로 미지 시료에 일정 농도를 가 진 질산 또는 칼륨용액을 일정 양씩 순차적으로 증가시키면서 그 때의 기전력 변화 값을 읽어 시료의 농도를 예측하는 방법이다. 본 연구에서는 질산태 질소 측정을 위해 14 ppm과 140 ppm 질산태 질소 농도를 갖는 10⁻³ M과 10⁻² M 질산나트륨 용액을 이용하였으며 칼륨 농도 측 정을 위해서 39ppm과 390ppm 칼륨 농도를 갖는 10⁻³ M과 10⁻² M염화칼륨 용액을 마이크로 피 펫을 이용하여 일정 양(40 ml 당 2 ~ 80 ul)을 시료에 주입하면서 5 수준의 농도대역까지 변하 도록 하였다. 표준물 첨가에 따른 농도변화 결과를 이용하여 시료 농도를 예측하는 방법은 식 1-3~1-5에 나타낸 바와 같이 Liberti와 Mascini(1969)에서 제시한 Gran Plot 기법을 이용하였다.

$$E = E_0 - \frac{2 \cdot 3RT}{F} \log \frac{(C_0 V_0 + CV)}{V_0 + V} - \frac{2 \cdot 3RT}{F} \log \gamma + E_j$$
(1-3)

where, E = equilibrium potential [V]

 E_0 = normal potential [V]

 E_i = liquid junction potential [V]

 C_0V_0 = the concentration and volume of the sample solution

CV = the concentration and volume of the standard solution

R = universal gas constant $[JK^{-1}mol^{-1}]$

T = absolute temperature [K]

F = Faraday constant [Cmol⁻¹]

 γ = the activity coefficient of the ion

위의 (2-1)식을 정리하면 아래와 같다.

$$(V_0 + V) \cdot 10^{E \frac{F}{2.3RT}} = 10^{(E_o + E_j) \frac{F}{2.3RT}} \cdot \gamma \cdot (C_0 V_0 + CV) \quad (1-4)$$
$$(V_0 + V) \cdot 10^{-E \frac{F}{2.3RT}} = 10^{-(E_o + E_j) \frac{F}{2.3RT}} \cdot \gamma \cdot (C_0 V_0 + CV) \quad (1-5)$$

위 식 1-4와 1-5에서 좌변은 Y, 첨가된 용액의 양 V는 X로 놓고 선형 회귀식으로 정리하면 직선의 추정 값은 X절편인 V = Ve인 계산 값으로 나타낼 수 있으며 그때 값은 0이 된다. 이 로써 C₀ = -CVe/V₀식을 이용하여 초기농도인 C₀를 결정할 수 있다. 예측하고자 하는 이온의 종 류가 양이온일 경우 (1-4)식에, 음이온일 경우 (1-5)식에 적용시켜서 알고자 하는 초기의 농도 를 예측 할 수 있다. 이러한 표준물 첨가법은 캘리브레이션 없이 시료에 표준물을 일정량 투입 하면서 시료 농도를 예측할 수 있기 때문에 현장적용성에 유리한 장점이 있다.

나. 결과 및 고찰

(1) 표준용액에 대한 전극의 감도특성

질산태 질소와 칼륨에 대한 이온선택성 막의 기전력 값의 변화는 그림 3-16에 나타난 바와 같이 측정 농도대역인 3 ~ 400ppm 범위에서 TDDA 질산태 멤브레인의 기전력 값은 질산농도 (로그 값)의 증가에 따라 직선적으로 감소하였으며 발리노마이신(Valinomycin) 칼륨선택성 멤브 레인은 농도에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 이유는 질산은 음이온이고 칼륨은 양 이온이기 때문이며 농도변화에 따른 감도는 질산, 칼륨에 대해 각각 -57.2, 53.2 mV/decade 값 을 나타내어 상온 23° C에서 이론적인 값인 Nernstian 기울기인, 59.12 mV/decade와 유사한 값 을 나타내어 정상적으로 반응하는 것으로 나타났다. 또한, 3 반복 측정결과를 이용하여 농도와 전극 기전력과의 캘리브레이션을 수행한 결과 관계식은 표준 캘리브레이션 오차(SEC, Standard Errors of Calibration) < 3.8 mV에 결정계수(R²) > 0.99으로 높은 선형관계를 나타내는 회귀식 을 얻었다. 수경재배를 위한 양액 내 이온농도를 고려하였을 때 표 1-3과 같이 파프리카 배양 액의 경우 전형적인 질산태 질소와 칼륨 농도의 값 즉, 각각 178.5ppm, 칼륨 225ppm 을 고려 하였을 때 그림 1-16의 직선적 값의 변화범위 내에 존재하여 파프리카 배양액 내 질산태 질소 와 칼륨은 정량적으로 측정이 가능할 것으로 판단되었다.



Fig. 1-16. Calibration curves for NO₃(left)and K(right) ISEs relating concentration(X) and electric potential(Y).

(2) 직접측정법을 이용한 이온농도 예측 실험결과

그림 1-17은 전극에서 직접 측정된 기전력 값을 캘리브레이션 식을 이용하여 농도를 예측 한 값과 표준 분석실에서 측정된 실제 농도 값을 관계시키는 그래프를 나타낸다. 이러한 직접 측정법은 캘리브레이션과 미지 시료 측정 시 다른 배경 용액에 의해서 발생하는 기본 기전력 값의 차이 문제를 한 점 보정(one-point compensation)기법을 함께 적용하여 그 문제를 최소화 하였다. 즉, 9 개의 시료 중 고농도 값을 갖는 질산태 질소와 칼륨 농도 400ppm의 시료에서 얻어진 기전력 값과 캘리브레이션 시 이용된 증류수에 존재하는 순수 질산태 질소와 칼륨 400 ppm 농도에서 얻어진 기전력 값의 차이 값을 나머지 8 개의 미지시료에 일괄적으로 반영하여 기전력 값을 보정하고 얻어진 캘리브레이션 식에 산입하여 미지시료의 농도를 예측하였다. 그 결과 그림에 나타난 바와 같이 두 값의 관계는 질산태 질소와 칼륨 예측 모두 R² > 0.97로 나 타나 예측 값과 실제 값과 매우 높은 상관관계를 나타내었으며 그 기울기도 1.04으로 이온선택 성 멤브레인을 이용하여 양액 내 질산태 질소와 칼륨 예측하는 것과 표준 분석실에서 측정하 는 실제 값에는 거의 차이가 없는 것으로 나타나 이온선택성 멤브레인은 양액내 질소와 칼륨 을 정량적으로 측정할 수 있을 것으로 기대되었다.





(3) 표준첨가법을 이용한 이온농도 예측실험 결과

Gran's plot 기법은 식 1-3 ~ 1-5 에서 기술한 바와 같이 농도 변화에 대한 전극의 기전 력 변화를 수식변환을 통하여 농도에 대한 전극반응의 관계가 선형관계가 되도록 하는 하나의 수학적 방법으로 본 연구의 시료에 적용한 결과 그림 1-18과 같이 원래의 시료에 5번 농도를 증가시켜 그때의 변화에 대한 관계가 결정계수 0.99 이상의 높은 선형성을 나타내는 회귀식을 얻을 수 있었다 즉, NO₃의 경우(Fig. 1-18, left)와 같이 그 기울기는 0.0013이면서 Y 절편은 0.0176으로서 X 절편에 해당하는 Ve 값은 -13.5 ml로 알고자 하는 Co, 즉, 미지 시료의 농도는 첨가한 표준용액의 농도 (C), 260ppm과 미지 시료의 체적 (V_o),40 ml을 고려하여 계산식 C_o = -CVe/V₀을 이용 C_o은 88ppm NO₃-N농도로 예측하였다. 마찬가지로 K 이온에 대해서는 Ve가 -8.86 ml로 미지시료의 농도는 79.8ppm으로 계산되었다.



Fig. 1-18. Determination of NO₃-N(left) and K(right) in hydroponic solution by the Gran' s plot-based multiple standard addition method.

하지만, Gran plot 기법을 기반으로 표준물 첨가법의 양액 시료의 농도를 예측한 성능은 그림 1-19와 같이 직접측정법과는 다른 결과를 나타내었다. 비록 표준첨가법을 이용하여 결정 된 농도값과 표준 분석실에서 측정된 실제 값과의 관계는 직접측정법에서 얻어진 결과와 같이 높은 선형관계 (R² > 0.94)를 나타내었으나 그 기울기는 질산태 질소와 칼륨 측정에 대해 각각 1.10, 0.59로 질산태 질소의 경우 표준 첨가법은 실제 값에 비해 평균 10% 높게 예측하였으며 칼륨의 경우는 오히려 약 41% 적게 예측되는 것으로 나타났다.

이러한 차이에 대한 명확한 원인을 찾지 못하였으나 한가지 가능성으로 표준물로 주입한 직접 제조한 농도대역, 즉, 10⁻³ M과 10⁻² M질산나트륨 용액과 10⁻³ M과 10⁻² M염화칼륨 용액내 의 질산태 질소와 칼륨의 실제 농도값에 대한 보정이 이루어지지 않았던 점이 하나의 원인일 수 있다고 판단하였다. 즉, 14ppm 질산태 질소 또는 39ppm 칼륨 농도의 용액으로 기대하고 이 용했지만 표준 분석실의 측정을 의뢰하지 않아 실제 값을 이용하지 않은 실수가 있었다. 따라 서, 추후 연구에서 제작한 용액 내 이온의 정확한 농도값을 적용하는 방법 또는 표준용액으로 판매보급되는 용액을 직접 이용하는 것을 고려하여 표준물 첨가법의 성능예측 오차의 문제점 을 구명하고 개선하는 것이 필요하다고 판단되었다.



Fig. 1-19. Relationships between hydroponic NO₃-N(left) and K(right) determined by TDDA-based NO₃(left) and valinomycin-based K(right) ion-selective membranes and standard instruments.

3. 센서 감지물질 양액 적용시험 (무기인산 측정)

가. 재료 및 방법

(1) 인산선택성 전극의 제조 및 데이터 수집

양액 내에서 인산이수소(H₂PO₄) 이온형태를 갖는 인산에 선택적으로 반응하는 물질로 본 연구에서는 선행 연구결과(Kim et al., 2007a)에 따라 코발트 (Cobalt) 금속 물질을 선발하였다. 원리적으로 코발트는 용액 내에 있는 인산이수소와 치환되면서 그 때 전위가 발생하는 원리를 이용한다(Xiao et al., 1995). 인산선택성전극 제조는 먼저, 순도 99.95% 지름 5 mm의 코발트 막대(Sigma-Aldrich)를 길이 6 mm로 절삭하고 1 mm 구리선과 납땜 연결하여 구성하였다. 구리 선과 연결된 코발트는 외경 6 mm, 내경 5 mm으로 가공된 PE 플라스틱몸체 내에 삽입하였으 며 코발트금속과 플라스틱 사이에는 다른 이물질이 접촉하는 것을 방지하기 위하여 실리콘을 충진하였다. 기준전극은 내부용액이 3M 염화나트륨인 BAS사의 기준전극(RE-5B)을 사용하였다. 코발트 전극은 용액 내에서 안정적 반응을 얻기 위하여 100 μm의 크기의 알루미늄 분말과 부 드러운 천을 이용하여 표면을 연마하였다. 표면이 연마된 코발트 전극은 사용하기 전 버퍼 용 액에 약 20 분간 먼저 담그어 기전력(EMF)이 일정하게 될 때까지 전극을 안정화시켰다. 데이 터 수집은 앞서서 개발한 다수개의 전극을 이용하여 자동으로 측정하는 컴퓨터 기반 자동시험 장치를 이용하여 수행하였다.

(2) 실험 용액 및 방법

코발트전극의 인산에 대한 감도와 선택성 실험은 선행 연구(Xiao et al., 1995; Kim et al., 2007a)에서 보고한 바와 같이 용액의 pH를 일정하게 유지시키기 위하여 0.025 M KHP(Potassium hydrogen phthalate) (pH = 4.0)를 버퍼 용액으로 사용하였다. 인산에 대한 감도 실험은 KH₂PO₄을 이용 PO₄-P의 농도를 10⁻⁶ M(0.031ppm)에서 10⁻¹ M(3,100ppm)까지 10 배 간격의 다른 인산농도를 갖는 6가지 용액을 조제하여 수행하였다. 시료의 측정순서는 자동화시험장치 의 6 개의 버킷에 개별적으로 담긴 용액 중 가장 낮은 농도인 10⁻⁶M 용액이 제일 먼저 측정이 되고 가장 높은 농도인 10⁻¹ M 농도는 마지막에 측정되도록 하였으며 3 반복 수행하였다. 이러 한 감도실험에서 시료를 저농도에서 고농도 순서로 투입한 이유는 저농도 시료 실험에서 고농 도에 의해 전극의 반응이 바뀔 수 있는 문제를 최소화하기 위해서였다. 선택성실험은 같이 양 액 내 인산이온 측정에 간섭을 줄 수 있는 음이온인 염소(CI⁻), 황(SO4²⁻), 질산(NO3⁻)을 선정하여 선행 연구결과에서 보고(Kim et al., 2006)한 바와 같이 0.1 M과 0.01 M 농도를 갖는 용액을 조성한 후 그 때의 기전력변화를 측정하여 선택성계수를 산출하는 분리용액법(Separate Solution Method, SSM)을 이용하여 수행하였다.

실제 양액적용시험은 코발트 전극의 발생 기전력과 인산이온 농도를 관계시키는 검량선 작 성, 즉 캘리브레이션과 미지의 시료를 측정하는 성능시험 크게 두 단계로 나누었다. 캘리브레 이션은 PBG 파프리카 순환식 암면재배용 양액 제조에 사용되는 양액의 인산농도를 회석 또는 증가시킨 3, 30, 300ppm PO₄-P 농도 수준의 3가지 용액을 이용하여 농도에 따른 코발트 전극 의 EMF 값 변화를 측정하여 전극의 반응특성을 학습하였으며 미지의 양액 시료에 대한 인산 농도측정은 캘리브레이션과 마찬가지로 양액의 인산농도를 임의로 회석 또는 증가시켜 농도대 역을 1 ~ 300ppm 대역 내에서 6 수준의 다른 농도를 갖도록 제조하여 수행하였다. 인산농도 를 회석 또는 증가 하기 전 원래의 PBG용 파프리카 양액에 조성된 이온과 농도는 각각, 질산 태 질소(NO₃-N) 178.5ppm, 암모니움 질소(NH₄-N) 17.5ppm, 인산(P) 31ppm, 칼륨(K) 225ppm, 칼 슘(Ca) 130ppm, 마그네슘(Mg) 27ppm 그리고 황(S) 31ppm 수준이었다. 전극의 성능시험은 실제 다양한 농도의 시료가 일정한 순서가 없이 측정되는 것을 고려하여 미지 시료의 투입 순서를 무작위로 정하여 자동화장치의 전극이 위치한 용기 내에 수동으로 시료를 직접 부어 공급하는 방식으로 진행하였다. 전극의 세척은 자동시험장치의 한 버킷에 0.03ppm 인산농도를 갖는 이 산화인산칼륨(KH₂PO₄)을 저장하고 양액시료를 측정하기 전에 전극을 자동으로 세척하도록 프 로그램을 구성하였다. 또한, 시료 측정에 앞서서 얻어진 캘리브레이션 식을 효율적으로 사용하 기 위하여 실험이 시작되는 단계에서 캘리브레이션에서 사용한 3ppm과 300ppm 농도용액을 다 시 측정하여 시간에 따른 감도변화를 보상하는 이점 정규화 방법(Two-point Normalization, Kim et al., 2007)으로 측정의 정확도를 높였다. 전극의 인산 예측성능은 국립원예특작과학원 시설원예시험장 표준 분석실의 ICP (Ion Coupled Plasma) 분석기(Optima 7000, Perkin -Elmer, Waltham, MA, USA)를 이용하여 분석된 제조한 양액 시료의 정확한 값과 단순선형회귀를 하여 검증을 하였다. 모든 실험은 3회 반복 측정하였다.

나. 결과 및 고찰

(1) 표준용액에 대한 코발트전극의 감도와 선택성 특성

KHP 버퍼(pH = 4) 용액 조건에서 10⁻⁶ M ~10⁻¹ M의 농도대역을 갖는 인산에 대한 코발트 전극의 기전력 변화는 그림 1-20(left) 나타난 바와 같이 3개의 코발트 전극(P-01, P-02, P-03) 과 3 반복 실험결과, 10⁻⁶ M에서 10⁻⁵ M 대역에서는 기전력의 변화가 거의 없었지만, 10⁻⁴ M ~ 10⁻¹ M 대역에서는 농도 증가에 따라 기전력 값이 일정한 기울기를 가지면서 반복적으로 감소 하는 특성을 나타내었다. 세 개의 전극은 농도별로 초기 기전력 값이 차이가 존재하였기 때문 에 전극별 감도변이를 분석하기 위해 그림 1-20(right)와 같이 첫번째 반복시험의 10⁻¹ M 농도 대역에서 측정된 세전극의 기전력 값을 -500 mV로 고정하고 각 전극의 측정값의 차이를 차감 (offset)하여 정규화 한 결과, 10⁻⁶ M ~10⁻¹ M 대역에서 얻어진 전극 측정값은 표준편차가 21 ~27 mV로 고농도 대역 11 ~13 mV에 비해 커서 저농도 대역에서 전극 간에 감도 차이가 큰 것으로 나타났다. 하지만, 양액재배에서 일반적으로 관리되는 인산 농도범위(Sonneveld, 2002) 인 30ppm 즉, 10⁻³ M 대역주변에서의 감도는 -40~50 mV/decade로 나타나 정량적으로 측정이 가능할 것으로 판단하였다.



Fig. 1-20. Response profiles of three cobalt electrodes to different KH_2PO_4 concentrations in KHP buffer of pH 4: The numbers in (left) identify the different KH_2PO_4 concentrations: (1) 10^{-6} ; (2) 10^{-5} ; (3) 10^{-4} ; (4) 10^{-3} ; (5) 10^{-2} ; (6) $10^{-1}M$.

코발트 전극의 인산에 대한 선택성능은 그림 1-21(left)에 나타낸 바와 H₂PO₄ 농도가 0.01 M에서 0.1 M 로 증가할 때 평균적으로 40 mV 감소하였다. 이는 인산이온이 음이온이기 때문 인 것으로 앞서서 얻어진 전극의 감도특성 실험 결과와 일치하였다. 반면에 0.01 M H₂PO₄에서 측정된 기전력 값에 비해 0.1 M 농도의 SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻ 다른 간섭이온에서 기전력 값은 약 60 ~80 mV 증가하였다. 이러한 증가된 기전력값은 H₂PO₄ 농도가 0.001 M 보다 낮을 때 얻어질 수 있는 값이기 때문에 실험결과로부터 코발트 전극은 H₂PO₄에 상대적으로 높은 선택적 반응 을 보인다고 판단하였다. 분리용액법에서 제시하는 방법을 근거로 산출한 선택성계수 (logK_{ij})(Fig. 3-21, right)는 Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ 이온에 각각 -2.49, -3.33, -4.48 값을 나타내었다. 선 택성계수의 의미는 예를 들면 선택성계수 값이 -1이면 간섭이온이 주이온인 인산에 비해 1/10 배 낮음을 의미한다. 즉, 전극의 인산에 대한 반응은 간섭이온에 비해 10 배 높음을 뜻하는 것 으로, 계산된 선택성계수 값을 근거로 분석하였을 때 코발트 전극은 Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ 이온에 비 해 상대적으로 인산에 각각 309, 2,137, 30,199 배 높게 반응하는 것으로 예측되었다. 이러한 결과로부터 코발트 전극은 수경재배 양액에 존재하는 Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ 의 다양한 농도범위에서 도 인산에 선택적으로 반응할 것으로 기대하였다.



Fig. 1–21. Response of cobalt electrodes to various interference anions of 0.1M concentration and 0.01M H_2PO_4 ion (left) and comparison of selectivity coefficients (logK_{ij}.) of cobalt-based electrodes over three interfering ions (right).

(2) 전극 캘리브레이션 및 농도예측 성능시험

양액 내 존재할 수 있는 인산의 농도대역을 3 ~ 300ppm으로 가정하였을 때 얻어진 3점에 대한 전극에 대한 반응을 3반복 실험하여 얻은 결과는 그림 1-22 (left)에 나타난 바와 같이 농 도와 전극의 기전력 사이에 로그관계(결정계수(R²) = 0.94)가 되는 니콜스키-아이즈맨 (Nicholskii-Eiseman) 식의 형태로 얻어졌다. 양액에 인산 농도를 임의로 스파이킹한 시료를 코 발트 전극으로 예측한 결과와 표준분석법에 측정된 결과와 상관시킨 결과, 그 기울기는 0.98인 직선 회귀식을 얻어 코발트전극은 ICP를 사용한 표준분석법과 유사한 값을 측정할 수 있는 것 으로 나타났다 (Fig. 1-22 (right)). 하지만 기대했던 결정계수(0.9이상) 보다는 미흡한 0.80의 값 과 오프셋 값이 30ppm으로 상대적으로 높게 나타났다. 이러한 문제는 3 반복에서 측정된 그 값의 변이가 기대했던 것보다 크게 나타나는 문제인 것으로 나타나 추후 연구에서 보완이 필 요한 것으로 나타났다.



Fig. 1-22. Calibration curve for relating electrode response to P concentration (left) and relationship between hydroponic P concentrations determined by cobalt electrodes and by standard analyzer (right)

4. 복합용액이용 양액 NO3, K, Ca, Mg 동시 정량검출 연구

가. 재료 및 방법

(1) 시험 전극 제작 및 복합용액 제조

양액 내 질산, 칼륨, 칼슘, 마그네슘 측정을 위해 TDDA-NPOE, Valinomycin-DOS, Calcium Ionophore II -NPOE, Magnesium Ionophore(I)-Chloroparafin을 기반으로 하는 각각의 PVC 멤브 레인 전극을 제조하였으며 각 전극의 캘리브레이션과 복합용액 내 이온별 선택적 정량 측정성 능을 구명하기 위하여 아래 표 1-5의 이온별 농도 대역을 기준으로 총 256(4x4x4x4) 개 경우의 수 중 66 개의 용액을 임의 선발하여 제조하였다. 제조된 복합용액의 실제 농도는 국립원예특 작과학원 시설원예시험장 이온분석실에서 측정하였다. 66 개의 샘플 중 39 개의 샘플을 임의로 선발하여 캘리브레이션에 사용하고 나머지 27 개의 용액은 측정에 사용하였다.

Table 1-5. Concentrations of mixed N-K-Ca-Mg solutions prepared in the study

	NO ₃ -N (ppm)	K(ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)
Low	30	30	30	30
Low-medium	150	300	150 / 200	100
High-medium	300	500	300	200
High	500	700	500	400

(2) 실험 방법

앞서서 개발한 자동화 시험장치에 N, K, Ca, Mg 이온선택성 전극을 2개씩 장착하고 하나 의 기준전극에 대한 상대적인 EMF 값을 측정하도록 하였다. 실험은 10⁻⁶M KNO₃ 기준 용액을 자동으로 전극 측정부에 주입하여 전극 세척과 그 때의 EMF 값을 측정하였으며 시료의 EMF 값은 기준 용액 측정후 자동으로 측정하고 다시 기준 용액의 EMF 값을 수집하였다. 이러한 과 정을 통하여 계속되는 시료 측정에 따라 전극의 EMF 값의 드리프트(drift) 여부를 확인할 수 있도록 하였다. 즉, Drift가 발생하지 않는 다면 기준 용액의 EMF 값은 변하지 않을 것으로 기 대하였다. 시료 투입순서는 3 반복 시험동안 계속 임의 배치하여 시료 투입순서에 따른 전극 출력값의 변화를 최대한 억제하도록 하였다.

나. 결과 및 고찰

그림 1-23에 나타난 바와 같이 EMF 값은 기준용액과 시료용액을 반복해서 측정하면서 단계 마다 3 점을 얻었다. 이를 통하여 기준용액의 EMF 값의 변화정도와 시료의 이온농도별 EMF 값을 알 수 있었다. 기준용액의 EMF 값은 측정 순서에 상관없이 대체적으로 일정하였으며 각 시점에서 측정된 3 점 값도 일정한 수준을 유지하는 것으로 나타났다.



Fig. 1-23. Changes in EMF of N-K-Ca-Mg ISEs measured in base and sample solutions during the test

이온 전극별 캘리브레이션의 결과는 그림 1-24에 나타난 바와 같이 이온전극별로 다른 경향 을 나타내었다. N 전극의 경우는 측정한 농도범위인 30 ~ 500ppm 대역에서 EMF 값의 변화는 농도(로그)와 직선적으로 반비례(기울기 = -54.3 mV/decade)하면서 결정계수 (R²) 0.96인 높은 설명력을 나타내는 회귀식을 얻을 수 있었다. 이는 다른 이온인 K, Ca, Mg 농도의 변화에 큰 영향을 받지 않고 N 이온농도에 높은 선택반응성을 나타내는 것으로 나타났다. K 전극의 경우 는 동일 연구진이 선행 연구결과에서 얻은 결과에 비해 측정값의 값의 변이가 농도에 따라 매 우 높았으며 그 기울기도 17.3 mV/decade 낮고 결정계수가 0.20으로 만족스럽지 않은 결과를 나타내었다. 이러한 결과의 원인으로 Ca, Mg와 같은 양이온이 측정값에 간섭효과를 나타나는 가능성외에도 그림 1-25에 나타낸 바와 같이 K 전극의 EMF 값이 시간에 따라 그 값이 크게 감소하는 문제에 의한 것으로 판단되었다. 즉, K 멤브레인의 전극과의 접착력 문제에 의한 내 부용액 누출 또는 멤브레인 자체의 품질결함이 하나의 원인이 될 수 있었다.



Fig. 1-24. Calibration curves of N(top-left), K(top-right), Ca(bottom-left), and Mg(bottom-right) ISEs relating concentrations of each ion to electrode potentials.



Fig. 1-25. Change in EMF of K ISE measured in base and sample solutions over time

Ca 전국의 경우는 캘리브레이션 식에서 얻어진 기울기 값이 21.8 mV/decade로서 전하가 2 일 때의 Nernstian 기울기인 29.6(=59.2/2) mV/decade에 근접하는 값을 얻었으나 반복과 다른 이온의 농도변화에 따라 그 변이는 마찬가지로 큰 수준으로 결정계수 0.53의 식의 모델 설명력 을 나타내어 다른 K, Ca 이온에 높은 간섭효과를 갖는 것으로 판단되었다. Mg 전국의 경우는 그림 3-23 (bottom-right)에 나타난 바와 같이 Mg 농도의 증가에도 의미있는 변화가 나타나지 않아 Mg 이온측정이 가능하지 않는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 앞선 멤브레인 반응성 시 험에서 우려하였던 다른 이온 특히, Ca 전국에 높은 간섭으로인한 문제인 것으로 판단되었다.

그림 1-26는 미지시료인 27 개의 복합용액에서 측정된 농도와 전국 EMF과의 관계 그래프 에 캘리브레이션식을 결합한 결과를 나타낸다. 그림 1-26(top-left)에 나타난 바와 같이 N 전국 의 측정값은 몇 점의 데이터 외에는 캘리브레이션 식 선상 또는 근접하게 위치하면서 그 분포 도 모여 있는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 N 전국은 복합용액에서도 다른 이온의 간섭없 이 N 전국을 정량측정할 수 있음을 의미한다. 하지만, K 전극의 경우는 캘리브레이션 식과 얻 어진 데이터는 서로 다른 위치를 차지하고 있으면서 그 데이터도 농도별로 변이가 높은 문제 가 존재하였다. 따라서, 제작된 K 전국은 복합용액에서 K 이온을 선택적으로 측정하기 어려운 것으로 나타났다. 이러한 결과는 선행 연구결과에 비해 만족스럽지 못한 결과로서 앞선 단락에 서 설명하였듯이 K 멤브레인의 제작이 잘못된 것으로 판단하였다. Ca 전국의 경우 측정 데이 터는 캘리브레이션 식에 인접하여 정량 가능성은 어느정도 있을 것으로 예상하였으나 농도별 데이터 변이가 높은 수준이어서 다른 이온의 간섭정도를 줄이는 방안의 고안이 필요하였다.



Fig. 1-26. Analysis of measurement results of N (top-left), K (top-right), and Ca (bottom-center) ISEs using the calibration curves.

5. 양액적용 NO₃, K, Ca 동시 정량검출 기술 개발

가. 재료 및 방법

(1) 시험 전극 제작 및 캘리브레이션 용액 제조

양액 내 질산, 칼륨, 칼슘 동시 측정을 위해 TDDA-NPOE, Valinomycin-DOS, Calcium Ionophore II -NPOE를 이온 감지물질로 하는 PVC 멤브레인 기반 전극을 제조하였으며 각 전극 의 캘리브레이션을 위해 각 전극에 영향을 줄 수 있는 마그네슘과 인산 이온을 포함한 3수준 대역(Table 1-6)에서 조합되는 243 개에서 요인설계법을 이용 27 개의 시료를 선발하여 제조하 였다. 제조된 복합용액의 실제 농도는 서울대학교 농생명과학공동기기원(NICEM)에 의뢰하여 측정하였다. 비료염 NaNO₃, KCl, CaCl₂, MgCl₂, NaH₂PO₄, KNO₃, Ca(NO₃)₂를 이용하여 NO₃⁻, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, PO₄⁻ 이온이 주어진 농도조건에 맞도록 올바르게 조합하여 용액을 제조하였다. 측 정은 앞서서 개발한 자동시험장치를 이용하여 수행되었으며 3 반복 측정되었다. 반복시마다 시 료의 시퀀스는 임의배치하여 시료순서에 의한 영향성을 제거하였다.

Nutriente	Concentration level				
Nutrients	L (low)	M (medium)	H (high)		
NO ₃ -	3	30	700		
K ⁺	3	30	700		
Ca ²⁺	3	30	500		
Mg ²⁺	3	30	300		
PO ₄ -	3	30	300		

Table 1-6. Concentration range of macronutrients for calibration (unit: ppm)

(2) 양액시료의 제조 및 농도예측

앞서 시행된 실험에서 calibration 식을 도출 한 후 실제 양액에서의 특성을 알아보기 위 해 실험적으로 제작된 양액샘플에서의 측정실험을 시행하였다. 양액은 실제 수경재배에서 사용 되고 있는 PBG 암면재배용 파프리카 양액을 사용하였고 본 양액을 dilution&spiking 하여 양액 샘플을 제작하였다. 보다 정확한 실험을 위해 농도 대역은 아래 표 1-7과 같이 각 이온 당 4개 의 농도대역으로 조성하였고 농도대역은 일반적인 수경재배에서 사용되는 100 ~ 400ppm 대 역을 포함하도록 하였다. 아래 표와 같이 조성된 64 개의 샘플 중 29 개를 임의 선발하였다. 미지 시료의 농도 예측은 멤브레인을 교체하면서 발생할 수 있는 측정시마다 검량선 작성을 해야 하는 문제를 제거하기 위하여 선행 연구에서 수행한 바와 같은 2 점 정규화 방법을 적용 하여 이루어졌다. 즉, 그림 1-27과 같이 표준 2 점에 시료를 측정하고 변화된 기울기와 절편 값을 보상하여 이미 작성된 검량선을 사용하는 방식이다.

Nutrionta	Concentration level					
Nutrients	LL (very low)	L (low)	H (high)	HH (very high)		
NO ₃ -	3	30	300	700		
K+	3	30	300	700		
Ca ²⁺	3	30	200	500		

Table 1–7. Concentration range of sample macronutrients prepared using Paprika solution for measurement (unit : ppm)



Fig. 1-27. Algorithm for the 2-point normalization method used to measure real samples.

나. 결과 및 고찰

(1) 정규화 검량선 작성

그림 1-28(left)은 5가지 다른 이온 즉, 질소, 인산, 칼륨, 칼슘, 마그네슘 복합용액에서 질산 전극의 농도에 따른 TDDA 멤브레인을 장착한 질산전극의 기전력을 관계시킨 결과를 나타낸 다. 측정대역인 1~1000ppm 농도에서 동시에 측정된 두 개의 N-01과 N-02 전극은 질산태 질 소의 농도증가에 따라 일정한 기울기를 가지면서 감소하는 경향을 나타내었다. 하지만 두 개의 전극은 같은 멤브레인을 이용하여 제작되었음에도 불구하고 서로 다른 EMF 값을 나타내었으 며 농도별 EMF 값도 대체적으로 높은 변이를 나타내었다. 질산과 칼륨 농도가 0.03 ppm인 세 척용액에서 측정된 값 즉, 베이스라인(baseline) 값과 측정용액과의 차이를 이용하는 기준용액 보정방식인 경우는 그림 1-28(right)에 나타난 바와 같이 전극간에 변이가 제거되는 특성을 보 여준다. 두 개의 전극 사이에 측정된 값을 정규화된 값으로 전환하는 2점 정규화방법을 적용한 결과 그림 1-29에 나타난 바와 같이 농도별 변이가 개선되어 질산전극을 대표하는 검량선 작 성에 사용하였다.



Fig. 1-28. Response curves of two N electrodes to different NO₃-N concentrations in mixed solution of N-P-K-Ca-Mg ions obtained using (left) direct measurement and (right) baseline correction methods.



Fig. 1-29. Response curves of two N electrodes to different NO_3 -N concentrations in mixed solution of N-P-K-Ca-Mg ions obtained using the 2-point normalization method.

복합용액 내 칼륨에 대한 칼륨 전극의 반응특성은 그림 1-30에 나타난 바와 같이 K-01과 K-02 전극에 대해 질산 전극의 경우와 다르게 전극 간에 EMF 값이 유사하고 변이도 크게 존재하지 않아 베이스라인 보정없는 직접측정값을 검량선 작성에 사용하였다. 칼슘전극의 반응은 그림 1-31(left)에 나타난 바와 같이 칼슘 농도변화에 칼슘 전극의 EMF 값은 뚜렷한 반응경향을 나 타내지 않아 복합용액 내에서는 칼슘 이온은 칼슘 이온에 선택적으로 반응하지 않고 다른 이 온에 높은 간섭 영향성을 받는 것으로 나타났다. 칼슘 전극의 EMF 값은 그림 1-31(right)에 나 타난 바와 같이 칼륨이온 농도에 비례하여 증가하는 문제점이 발생하였다. 이러한 특징은 관련 문헌 결과에 비해 예상하지 못한 결과로서 복합용액에서 칼슘 이온에 선택적으로 반응하는 다 른 이온선택성 멤브레인을 선발하는 것이 필요함을 발견하였다.



Fig. 1-30. Response curves of two K electrodes to different K concentrations in mixed solution of N-P-K-Ca-Mg ions obtained using the direct measurement method.



Fig. 1-31. Response curves of two Ca electrodes to different Ca (left) and K (right) concentrations in mixed solution of N-P-K-Ca-Mg ions obtained using the direct measurement method.

센서어레이의 전극별 캘리브레이션 식 개발을 위하여 수행된 이온들간의 상호 간섭효과 특성 구명은 그림 1-32와 같이 이온별 농도변화에 따른 3차원 반응표면 반응식을 최소자승법을 이 용 측정 EMF 값을 근사시켜 반응 표면의 형태를 이용하여 간접적 방식으로 이루어졌다. 즉, 질산태 전극의 서로 다른 질산과 칼륨에 대한 반응은 그림 1-32(a)에 나타난 바와 같이 질산에 경우는 일정하게 감소하는 경향을 나타낸 반면 칼륨에 경우에는 특별한 영향성을 관찰할 수 없었다. 칼륨전극의 경우도 칼륨에는 일정한 경향을 나타내면서 증가하였으나 칼슘에 대해선 반응변화가 거의 없었다. 하지만 칼슘전극의 경우는 칼슘과 칼슘 두 이온에 대해 반응변화를 나타내는 것으로 확인되었으나 그 변화기울기는 질산과 칼륨 전극에 비해 낮은 특성을 나타내 었다.





Fig. 1-32. Response surfaces of N (top-left), K (top-right), and Ca (bottom) electrodes to mixtures of NKCa ions with different concentrations.

정확한 전극별 이온의 영향 정도에 대한 SAS GLM 분석 결과 질산 전극의 경우는 질산에 만 유의한 반응을 나타내고 다른 이온은 간섭을 주지 않는 것으로 나타났다. 칼륨 전극빈응에 영 향을 주는 것으로 나타났다. 칼슘전극의 경우는 칼슘과 칼륨 두 이온 모두에 높은 반응을 나타 내고 칼륨 이온에 더 큰 반응변화가 발생하였다. GLM 분석법에서 선발된 영향 이온을 이용하 여 SAL REG 기법을 적용하여 각 전극의 캘리브레이션 식을 표 1-8과 같이 개발하였다. 표에 나타난 바와 같이 질산 전극은 질산이온의 농도와 관계시킨 식을 구하였으나 농도별 높은 변 이의 EMF값으로 인하여 칼륨전극에 비하여 낮은 결정계수값을 나타내었으며 칼슘 전극의 경 우는 칼륨이온과 칼슘 이온을 독립변수로 사용하였음에도 결정계수 값이 0.58 에 표준 오차 (SEC, Standard Error of Calibration) 값이 20.8 mV로 캘리브레이션 식이 기대하였던 것보다 미 흅한 것으로 나타났다. 칼륨전극의 경우는 GLM 통계분석에서 얻어진 K와 N 이온을 동시에 고 려하였을 때 결정계수가 0.98 로 매우 우수한 특성을 나타내었다. N 이온의 경우 그 기울기는 -2.5 로 60.4 mV/decade의 기울기를 갖는 K 이온과 비교하였을 때 매우 낮아 N 이온의 효과를 무시하였을 때 결정계수는 변화가 없고 SEC가 0.5정도 높아지는 것으로 나타나 N 이온의 효과 는 무시해도 무방할 것으로 판단하였다.

Table	1-8.	Regression	equations	between	N-P-K-Ca	concentrations	and	EMF	measurements	for	each
of NK	Ca e	lectrodes.									

Ion	Concentration (X_1 and X_2) vs. EMF (Y)	Regression equation	Coefficient of Determination (R2)	SEC
NO ₃ -N	$X_1 = N$	$Y = -40.67 \log X_1 - 58.7$	0.85	17.6
K	$X_1 = K$ $X_2 = N$	$Y = 60.4 \log X_1 - 2.5 \log X_2 - 59.1$	0.98	6.3
	X1= K	$Y = 60.8 \log X_1 - 62.7$	0.98	6.8
Ca	X1=Ca X2=K	$Y = 8.1 \log X_1 + 25.5 \log X_2 + 35.7$	0.58	20.8

(2) 이온선택성 전극을 이용한 양액 내 주영양분 정량 측정

파프리카 양액을 이용하여 농도조건을 바꾼 29개의 미지의 시료에 대하여 각 이온선택성 전극에서 측정된 EMF값을 개발한 캘리브레이션 식을 이용하여 예측한 결과와 표준분석실(서울 대학교 농생명과학공동기기원(NICEM))에서 측정한 각 시료의 실제 농도 값을 선형 관계시켜 구명한 결과는 그림 1-33과 1-34에서 보여준다.

N 전극의 경우 그림 1-33에 나타난 바와 같이 그 기울기는 1.28이며 표준 예측오차가 179.7ppm으로 N 전극은 분석기보다 평균적으로 28% 높게 예측하고 오차값도 약 200ppm 가량 높게 예측하는 것으로 나타났다. 그럼에도 불구하고 결정계수는 0.85로 통계학적으로 유의한 높은 상관 관계를 나타내어 파프리카 양액 내 질산태 질소는 N 전극을 이용하여 정량측정이 가능한 것으로 판단되었다. 하지만, 양액 내 질산태 질소의 농도는 150 ~ 200ppm 의 범위에 서 조절된다고 고려하였을 때 보다 반복적인 EMF 측정으로 정밀도를 높이는 것이 필요한 것 으로 나타났다. 칼륨 전극의 경우는 K와 N 이온 두가지 효과를 함께 고려한 캘리브레이션 식 을 적용한 경우(Fig.1-34(left))와 K 이온 효과만 적용(Fig. 1-34(right))하였을 때의 결과를 나타 낸 것으로 두가지 경우 모두 0.85 로 N 전극과 같은 결정계수 결과를 나타내었다. 하지만, N 전극의 경우와는 반대로 기울기가 0.74 ~ 0.75로 분석기 보다 평균적으로 25% 적게 예측되었 다. 반면에 표준 예측오차는 약 80ppm으로 N 전극의 경우보다 작았다. 이러한 차이는 K 이온 의 농도 대역이 0 ~ 700ppm으로 상대적으로 낮은 농도대역에 의한 것으로 판단하였다. 칼륨 전극의 경우는 개발한 캘리브레이션 식을 측정시험에서 적용한 결과 매우 불량한 예측성능을 나타내어 의미있는 상관결과가 나타나지 않아(관련 데이터를 나타내지 않음) 결과적으로 본 연 구에서 개발한 칼슘전극은 파프리카 양액 내에서 칼슘을 선택적으로 정량분석은 불가능한 것 으로 판단하였다. 낮은 상관관계의 캘리브레이션식과 다른 간섭이온에 의한 반복이지 못한 EMF 값 측정이 칼슘 전극의 예측성능 불만족의 원인이 되었다고 판단하였다.



Fig. 1-33. Relationship between hydroponic NO3-N determined by N ISEs and ion chromatography.



Fig. 1–34. Relationships between hydroponic K determined by K ISEs with calibration equations using the effects of both K and N (left) and the effect of only K ion and by ion chromatography.

제2절 ISE 기반 휴대용 양액 분석기 개발

1. 연구 개요

ISE 기반 휴대용 양액 분석장치는 선행 연구에서 선발한 PVC 멤브레인을 장착한 N 전극과 K 전극을 설계제작하고 마이크로 프로세서와 전자 부품 기술을 적용하여 전극에서 측정된 전 기적 신호를 수집하여 양액 내 질산태 질소와 칼륨의 농도를 정량적으로 측정 분석할 수 있는 상용화 전단계 수준의 시작기를 설계제작하여 그 성능을 구명하였다.

2. 감지물질의 제조 및 전극의 제작

질산(NO₃)과 칼륨(K) 이온을 검출하기 위한 감지물질로서 고분자(PVC) 지지체 막(matrix membrane) 형태의 이온선택성 막 (ion-selective membrane)을 표 2-1과 같은 화학물질과 관련

조성비율을 근거로 유기용매인 THF(tetrahydrofuran)에 녹여서 제조하였다.

Target Ion	Chemicals used for the membrane preparation	Composition
	TDDA(Tetradodecylammonium nitrate)	15% wt (30mg)
NO ₃ -	NPOE (2-Nitrophenyl octylether)	40% wt (80mg)
	PVC (Polyvinyl chloride high molecular weight)	45% wt (90mg)
	Valinomycin	2% wt (4mg)
V^+	KTpClPB (Potassium tetrakis(4-chloropheny)borate)	0.5% wt (1mg)
K	DOS (Bis(2-ethyhexyl) sebacate)	64.7% wt (129.4mg)
	PVC	32.8% wt (65.6mg)

Table 2-1. The chemicals and composition for nitrate and potassium ion-selective membranes

고분자막 전극은 건조 제작된 PVC 막을 4 mm의 크기로 펀치해서 외경 6 mm, 길이 40 mm에 내경 2.5 mm의 홈을 가진 플라스틱몸체 끝단에 THF를 이용 도포하여 접착하였다. 전극 내부에는 질산과 칼륨 이온과 은/염화은(Ag/AgCl)전극을 위하여 각각 0.01M NaNO₃ + 0.01M NaCl 과 0.01M KCl 용액을 주입하였으며 Ag/AgCl 전극은 1 mm 직경의 99% Ag 전선에 AgCl 을 코팅하여 제작하였으며 전극 몸체와 완전한 결합을 이루도록 나사산을 형성 견고하게 고정 될 수 있도록 하여 내부 용액이 증발에 의해 손실되지 않도록 하였다 (Fig. 2-1).



Fig. 2-1. The PVC electrode body (bottom) and internal reference electrode fabricated in the study.

전극 조합체(array)는 그림 2-2에 나타난 바와 같이 각 전극을 조합하여 동시에 측정할 수 있도록 원형 형태의 플라스틱 고정체에 원주를 따라 4 ~ 6 개의 측정전극을 장착하고 원주 가운데에는 기준전극이 위치하여 하나의 기준전극을 이용하여 다수개의 이온선택성 전극에서 측정되는 기전력을 동시에 측정할 수 있도록 하였다. 기준전극은 크기가 작고 다루기 용이한 BAS사의 유리접합기준전극(내부용액-3M NaCl)을 사용하였다.



Fig. 2-2. Prototype of sensor array consisting of mutiple ISEs.

3. 신호처리 시스템 설계 및 제작

가. 시스템 구성

신호분석 시스템은 그림 2-3에 나타난 바와 같이 마이크로 컨트롤러를 중앙처리장치로 활 용하여 총 6 개의 센서 입력신호를 수집하고 7인치 터치 모듈에 값을 표시하도록 하였다. 시료 측정은 캘리브레이션과 측정을 연속으로 수행하는 관행적인 캘리브레이션과 측정 연속방식과 기준 시료의 EMF 값 정보를 이용하여 데이터를 보정하여 실험실에서 작성된 look-up 형태의 캘리브레이션 식을 적용하여 시료의 농도를 예측하는 2점 정규화 방법 두가지를 사용하였다.



Fig. 2-3. Block diagram of the prototype portable analyzer.

나. 신호검출회로

전극의 발생되는 전위차는 굉장히 작은 에너지(수pW~수백pW)를 갖고 있다. 주변 노이즈에 의한 영향을 받기가 쉬우므로 신호처리를 위해 작은 에너지를 신호처리가 가능한 에너지로 바 꾸는 기술이 필요하며, 이에 동반되는 노이즈를 효과적으로 제거하는 것이 중요하다. 본 연구 에서는 연산증폭기(OPerational -AMP)를 사용하여 수집신호에 대해 버퍼링을 하고 필터를 적용 하여 노이즈를 제거하도록 하였다.

Voltage-Follower 회로는 그림 2-4와 같이 회로를 연결하여 부하(load)의 영향성을 제거하여 채널 당 입력임피던스가 10¹² 이상이 되도록 하였다. 이 증폭기 회로는 입력저항이나 귀환저항 이 없으며 출력을 바로 반전입력단자에 접속시켜 구성한다. 이 회로의 입력저항은 op-amp가 갖고 있는 높은 입력저항 그대로이며 출력저항은 증폭기가 갖고 있는 출력저항을 Zoi라 할 때 의 아주 낮은 값을 가지므로 이 회로는 입력임피던스는 높고(∞에 가깝다), 출력임피던스는 낮 다(≒0).



Fig. 2-4. Voltage Follower.

다수의 센서 신호를 수집하기 위하여 그림 2-5와 같이 OP AMP를 이용하여 채널별로 신호의 버퍼링(완충증폭)을 수행하고 입력과 출력을 같게 하면서 nA정도의 미소전류를 mA정도까지 공 급할 수 있도록 하여 신호 감쇄가 없이 측정되도록 하였다. 채널 별 출력값을 기준전극과 관계 시켜 그때의 EMF 값을 수집하여 A/D converter에 전달되도록 하였다.



Fig. 2-5. Circuit diagram for voltage source buffering and impedance transformation.

주변에서 쉽게 노출되는 60 Hz 전원 노이즈를 제거하고 센서 원신호(raw signal)에 최대한 영향을 주지 않도록 그림 2-6과 같이 2차 능동 Salley-Key 필터를 적용하였다.



Fig. 2-6. Sallen-Key Low Pass Filter.

- Design Name : Low-pass, Sallen Key, Butterworth

- Q-factor : 0.71
- Stages : 1
- Gain : 1 V/V (0 dB)
- Allowable Pass Band Ripple : 1 dB
- Pass Band Frequency : 16.4Hz
- Corner Frequency Attenuation : -3 dB

저항과 콘텐서의 값은 기존에 존재하는 값으로 하기 위해 5% 오차율로 선정하였다.

다. 신호처리 MCU 보드회로 제작

1) MCU (Micro-Control Unit)

Atmel사의 AVR계열의 디바이스를 MCU(Micro Control Unit)로 선정하였으며, 이 디바이스에 는 GPIO, USART, SPI, TWI, Timer, PWM 기능뿐만 아니라 EEPROM과 Flash, SRAM이 내장된 One-Chip 구조형태로서 휴대용 분석기에 적합한 형태이다.

2) ADC (Analog-Digital Converter)

ADC란 아날로그신호를 디지털신호로 변환해 주는 소자로서, 그림 2-7과 같이 본 시스템에 적용된 소자는 Analog Devices사의 AD7606을 사용하여 구현하였다.



Fig. 2-7. Interface of the AD7606 analog digital converter.

이 소자는 8 채널까지 동시 샘플링이 가능하고, 분해능도 16 bit이며 인터페이스는 직렬인 터페이스와 병렬 인터페이스가 가능하며 본 시스템에서는 실시간 처리를 위해 병렬 인터페이 스처리를 하였다. 병렬 인터페이스의 타이밍도는 그림 2-8과 같다.



Fig. 2-8. Timing for the parallel interface.

라. 개발된 신호분석기 화면

그림 2-9에 나타난 바와 같이 7인치 WinCE Touch Panel에는 캘리브레이션, 측정, 센서구 성, 결과값을 설정하거나 볼 수 있도록 구성하였다. 주 메인 메뉴는 측정, 캘리브레이션, 전극 설정, 결과값을 클릭하면 그림 2-9에 나타난 바와 같이 각 세부 메뉴 기능에 적합한 형태로 입 력 및 표시가 가능하도록 하였다.



(a) Main Menu





(c) Sensor setup

(b) Measurement



(d) Calibration 🚺 (주)과학기술분석센터 **Result Data** 키 12월 1일 목요일 ▼ OK rn to the M

(e) Results

Fig. 2-9. Screen view of the operation program developed in the study.

마. 고안된 캘리브레이션 기술

그림 2-10에 나타난 바와 같이 휴대용 분석기에 적용될 수 있는 두가지 캘리브레이션 방법 을 고안하였다. 하나는 실험실에서 이미 학습되어 만들어진 검량식을 현장에서 새롭게 장착된 전극에 바로 적용하기 위하여 실험실에서 측정되었던 두가지 시료를 현장에서 재측정하면서 얻어진 기울기와 절편값의 변화값을 보정하는 두지점 정규화방법(Fig. 2-10 (left))과 pH 측정기 에서 사용되는 관행적인 세 가지 시료 이상의 표준 시료를 측정하고 회귀식을 실시간으로 계 산하고 그 결과를 측정에 사용하는 방식이다. 이와 같이 두 가지 방식을 개발함으로써 사용자 가 선택하여 사용할 수 있도록 하였다.



Fig. 2-10. Flow charts showing two different calibration methods of (left) two-point normalization and (right) simple linear regression methods.

바. 제작된 휴대용 양액분석시스템

현장에서 사용이 가능하도록 그림 2-11과 같이 비교적 작은 크기로 휴대가 가능하고 밧데 리 전원을 사용할 수 있는 분석기를 제작하였으며 센서 프로브는 그림 2-12와 같은 디자인을 갖는 형태로 설계하였다. 프로브는 다수의 센서를 고정하여 동시 측정이 가능하도록 하였으며 실험에서는 디자인한 형태와 유사한 센서프로브를 간이로 제작하여 사용하였다.



Fig. 2-11. Prototype of portable analyzer showing the screen view (left) and the connection ports for the sensor array.



Fig. 2-12. Image view of the prototype sensor array.

4. 휴대용 분석기를 이용한 양액 적용시험

가. 실험 방법

휴대용양액 분석기(시제품)의 성능을 확인하기 위하여 선행 연구에서 개발된 N 전극과 K 전극을 휴대용 분석기를 분석기에 연결하였다. 전극의 세척과 드리프트 현상 및 반복 측정 성 능을 확인하기 위하여 0.3ppm KNO₃ 용액을 기본(base) 용액으로 사용하였다. 캘리브레이션은 선행 실험에 수행한 표 2-2와 같은 각 이온별 세가지 다른 농도대역을 갖는 시료 중에서 NO₃ 와 K의 농도가 저, 중, 고의 농도를 갖는 9 개의 시료를 선택하여 수행하였다. 본 실험에서는 고안한 캘리브레이션 중 관행적인 3점 지점 캘리브레이션 법을 사용하여 검량선을 작성하였다.

lons	Concentrations (ppm)				
	Low	Medium	High		
NO ₃ -	3	30	700		
K ⁺	3	30	700		
Ca ²⁺	3	30	500		
Mg ²⁺	3	30	300		
PO ₄	3	30	300		

Table 2-2. Concentration range of nutrients used for calibration.

시료의 측정은 앞선 실험에서 사용한 양액을 희석 또는 스파이킹한 29 개의 시료 중에서 임의로 9 개의 시료를 선정하여 3 반복 수행되었다. 시료 변경에 따른 전극 세척은 0.3ppm KNO₃ 용액을 앞선 실험에서 개발한 자동화시험장비의 모터제어 시스템을 이용하여 수행하였다.



Fig. 2-13. Experimental setup using the prototype portable analyzer (left) and the view of the data displayed on the screen (right).

나. 실험 결과 및 고찰

N 전극의 경우 다른 NO₃-N 농도 대역을 갖는 용액에 대하여 그림 2-14과 같이 직선적인 관계를 나타내면서 결정계수 0.97인 로그선형 관계식을 얻었다. 9 가지의 임의로 선발된 희석/ 스파이킹 양액을 N 전극을 이용하여 EMF 값을 측정하고 분석실에서 측정된 실제 농도값을 이 용하여 캘리브레이션 식에 겹쳐 도시한 결과 그림에 나타난 바와 같이 캘리브레이션 식 부근 에 존재하는 것으로 나타났다. 분석실에서 측정된 실제값과 상관을 시킨 결과 자동화시험장치 에서 측정된 결과와 유사한 결과로서 이온선택성 전극이 평균적으로 22% 정도 높게 예측하는 경향을 나타내었다. 하지만, 결정계수는 0.90으로 비교적 높은 값으로 휴대용 분석기에 장착된 이온선택성 전극은 분석기 측정값과 비교 결과 의미 있는 결과로서 시험양액 내 질산태 질소 측정에 적용이 가능한 것으로 나타났다.

칼륨전극의 경우 칼륨에 대한 전극반응성은 그림 2-15에 나타나 바와 같이 농도 증가에 따 라 선형적인 관계를 나타내면서 비례적으로 증가하였다. 하지만, 휴대용 분석기를 이용하여 얻 어진 K 전극의 감도는 33.8 mV/decade로 자동 시험장치에서 얻어진 감도에 비해 1/2수준으로 감소하였다. 그럼에도 불구하고 양액에 적용한 측정된 결과도 캘리브레이션식 선 부근에 존재 하였으며 실제 측정값과 비교한 결과에도 기울기가 1.07로 유사한 예측성능을 나타내었다.



Fig. 2-14. Response of N electrode to different NO3-N concentrations measured with the portable analyzer consisting of the TDDA membrane (left) and relationship between hydroponic NO3-N determined by the portable analyzer and by ion chromatography(right).



Fig. 2-15. Response of K electrode to different K concentrations measured with the portable analyzer consisting of the valinomycin membrane (left) and relationship between hydroponic K determined by the portable analyzer and by ICP(right).

제3절 ISFET 기반 양액 영양분 검출 기술연구

1. ISFET의 개념 및 이론

ISFET (Ion Selective Field Effect Transistor)은 이온선택성 전계효과 트랜지스터의 약자로 서 전계효과 트랜지스터 위에 H⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺ 등 이온에 선택적 반응을 하는 감응막(멤브레 인, membrane)을 n형 실리콘으로 구성된 소스(source)와 드레인(drain) 사이에 위치하는 p형 실 리콘 위 이산화규소(SiO₂)로 절연된 게이트(gate) 단자에 도포하여 이온 농도의 조건에 따라 소 스에서 드레인으로 흐르는 전류량을 변화시켜 포도당, 요소, 페니실린 등 이온을 측정하는 화 학센서이다. 트랜지스터 형태이기 때문에 크기가 작고, 경량이며 IC제조공정을 사용하기 때문 에 제품단가가 저렴한 장점이 있다 (Eggins, 2002). 대표적인 예로써 수소농도 측정용 ISFET, 즉 pH-ISFET이 있는데 그림 3-1과 같은 단면으로 구성되어 있다.



그림 3-1. 일반적인 pH-ISFET의 구조(1.실리콘 기판, 2. 절연체, 3. 수소이온 감응 막, 4. 소스, 5. 드레인, 6. 절연체 피복제, 7. 분석 용액, 8. 기준전극) (Eggins, 2002).

ISFET의 유효 게이트 전압은 $(V_R - V_T)$ 이다. 여기서 V_T 및 V_R 은 각각 문턱 전압(threshold voltage)이다. V_T 는 피측정용액과 이온감지막의 계면 전기화학적 전위차 (V_N) 가 V_T 에 더해진 것이다. 이 V_N 은 다음식 즉, Nernst식으로 주어진다.

$$V_N = V_0 \pm 2.303 \frac{RT}{nF} log\alpha_i \tag{3-1}$$

여기서, V_0 는 상수항이고, α_i 는 이온 활동도(ion activity)이다.

$$V_G - V_T \rightarrow V_R - V_T' = V_R - aX - b \tag{3-2}$$

여기서, $\alpha = 2.303 \frac{RT}{nF}$, $X = \log \alpha_i$, b는 V_T 및 기준전극과 용액과의 계면전위차 등을 포함 하지만 이온농도와는 무관한 상수항이라 볼 수 있다.

따라서 식(3-2)를 이용하여 ISFET의 전류-전압 특성식을 얻을 수 있다.

$$I_D = \beta (V_R - aX - b) V_D \quad (\pounds \ \delta \ \Theta \ \Theta) \tag{3-3}$$

$$I_D = \frac{\beta}{2} (V_R - aX - b)^2 \quad (포화영역) \tag{3-4}$$

여기서, $\beta = \frac{\mu W C_0}{L}$ 인데, μ 는 채널내의 캐리어 이동도, C_0 는 게이트 단위면적당 정전용량, W 및 L은 각각 게이트의 폭과 길이이다.

식 (3-3) 및 식 (3-4)에서 적당한 V_R 및 V_D 를 인가하고 일정온도를 유지시키면 이온농도의 변화는 곧 드레인 전류(Io)의 변화로 나타난다. 즉 I_D 의 변화를 측정함으로써 이온농도 변화를 구할 수 있다. 또한, 식 (3-4) 에서 ISFET를 일정 전류에서 작동하게 하면 (즉, I_D =일정) 다음 과 같이 된다.

 $V_R = aX + K \tag{3-5}$

여기서, K는 $(\sqrt{2\frac{I_D}{\beta}} + b)$ 로서 상수항이다. 즉, I_D = 일정이면 이온농도 변화가 직접적으로 기준전극 전위변화로 출력된다. I_D 를 일정하게 함으로써, 잡음원인 채널내의 Joule 열효과 및 자기효과 등을 배제 할 수 있다.이 경우의 감도(S)는 다음과 같다.

$$S = \frac{\delta V_R}{\delta X} = a = 2.303 \frac{RT}{nF}$$
(3-6)

즉, 수소이온의 경우 실온조건에서 S는 59 mV/pH이다.

이러한, 원리를 근거로 pH-ISFET의 $I_D - V_D$ 특성곡선과 pH의 감응특성곡선은 그림 3-2와 같이 나타난다.



그림 3-2. pH-ISFET의 I-V특성 및 pH 감응특성 곡선(예).

2. 마이크로 칩 설계 및 제작

Lab-on-a-Chip 기술을 적용한 분석용 마이크로칩 설계제작을 위하여 광식각기술 (photolithography)과 에칭(etching) 기술을 이용하였으며 이온 동시측정이 가능하도록 다중 이 온 적용형태의 칩으로 설계하였다.

가. 개발 방향 및 기본 설계

나노칩과 관련한 설계는 5종의 양액 측정용 이온선택성 물질과 기준전극을 연결하기 위한 미세회로로 설계하였으며, 아래 그림에 나타낸 바와 같이 향후 진행될 양액 측정용 다중 이온 센 서의 효율성을 위해 1개의 기준전극을 멀티전극에 동시 적용하도록 설계하였다. 설계요인으로 제 작될 칩의 주된 재료는 주관기관에서 연구된 양액의 검출 원리를 고려하여 현장 적용에 맞도록 SiO₂(실리콘) 웨이퍼와 백금 금속을 사용하였다. 이들 재료는 그 안정성이 충분히 검증된 재료들 로써 전극 반응을 전극성에서 전기 신호로 검출해내기 위해서 MEMS 공정에서 잘 검증된 방법을 사용하였으며, 백금 위에 박막 형태로 증착된 칩 형태를 고려하였다. 또한, 본 연구에서 사용한 백금 박막 patterning은 기존의 제조 공정을 응용하여 설계하였다. 개발방향에 맞추어 제작을 의 뢰한 KAIST NanoFAP센터(대전시 유성구)와 함께 결정한 ISFET 칩제작의 기본 설계 모식도를 그 림 3-5에 나타내었다.



그림 3-3. 다중 센서 Array형 IS-FET 센서(예).



그림 3-4. 양액 분석을 위한 Micro-array ISFET 시스템 (예).



그림 3-5. ISFET 칩 제작을 위한 기본 설계 모식도.

나. 마이크로 칩 제작을 위한 마스크 레이어(Mask Layer) 설계

기본 설계에 근거하여 마스크 레이어 설계제작은 아래 그림과 같은 순서로 이루어졌다. 회로 설계는 시뮬레이션을 바탕으로 아래와 같이 CAD를 이용하여 설계 하였다. 기판으로 사용된 웨이 피(wafer)는 한쪽 면만 연마(polishing)된 p-type의 Si 웨이퍼이다. Si 웨이퍼 위에 SiO₂를 증착하고 Si wafer와 전극부분을 절연하여 설계하였다. 또한 전기 분해 반응이 다른 금속에 비하여 덜 일 어나고 향후 소형펌프(micro-pump) 구동 연결 시 기타 양액 물질들과 접촉할 가능성이 높으므로 일반 물질에 안정적인 Au를 전극으로 증착 설계하였다. 또한 PR(Photo Resist)을 코팅하여 광식 각 공정을 진행하여 제작하였으며 반도체 공정에서 최상층 금속 배선 위를 덮는 보호막으로 사 용되는 Si₃N₄를 증착 설계하였다. Si₃N₄는 PECVD공정을 통하여 증착 제조하였다.



그림 3-6. 마스크레이어의 배치 순서.



그림 3-9. Key layer의 설계



그림 3-10. Key Layer의 치수도면

1.Key : align key		2. N⁺ laye	er 🛛	3. Contact layer
		II		
		11).j
]]		ļ]
4. Metal1 (Au)layer	5	i. Pad laye	-	6. Metal 2 (Pt) layer
		I		
		1		<u> </u>

그림 3-11. ISFET칩의 층별 공정 CAD 도면



그림 3-12. N layer(왼쪽)와 Contact layer(오른쪽) 치수도면



그림 3-13. Au (왼쪽), Pad (가운데), Pt (오른쪽) layers 치수도면

다. 제작된 칩

양액 분석 적용을 위한 회로 설계와 나노칩 제작을 위한 Masking 설계는 상기와 같이 완료 하여 대전 KAIST 나노종합팹센터에서 제작하였다.



그림 3-14. 제작된 마이크로 칩 모습

라. 와이어본딩과 에폭시 코팅

본딩 공정에서, 본딩(bonding)이란 다른 말로 Welding이라고 사용하는 와이어는 보통 금 또는 알루미늄을 사용하며, 구리를 사용하는 경우도 있다. 본 연구에서는 금을 사용하였으며 서울대학 교 반도체공동연구소에서 본딩을 수행하였다. 와이어 본딩된 칩은 불투명 에폭시 (그림 3-15) 또는 투명 에폭시 (그림 3-16)를 이용하여 본딩 된 와이어 부분이 도체와 노출되지 않도록 하였 다. 에폭시 코팅과정은 에폭시 주제(20 g)와 경화제 (4 g)를 5 : 1비율로 정량하여 5 분간 교반 하였다. 45 ~ 50분 정도가 되면 흘러내리지 않을 정도의 점도가 생기는데 이때 가림막을 이용 하여 와이어 본딩 된 부분을 도포한 후 가림막을 살짝 들어 PCB판 바깥 방향으로 움직이면서 가림막을 제거한 후 24 시간동안 상온에서 건조시켰다.



그림 3-15. 와이어본딩 된 ISFET 칩과 불투명 에폭시를 이용한 코팅 결과



그림 3-16. 와이어본딩 된 ISFET 칩과 투명 에폭시를 이용한 코팅 결과.
3. 칩의 성능시험

가. 재료 및 방법

(1) 이온선택성 멤브레인 제조 및 부착

본 연구에서는 ISE 전극 방식에서 적용하였던 PVC 멤브레인과 문헌상에서 칩표면에 부착 에 우수하다고 보고한 광경화성 멤브레인 기술 두가지를 적용하였다 (Artigas et al, 2003). 칼 륨, 질산, 칼슘에 선택적인 광경화성 막은 표 3-1과 같이 제시된 조성으로 성분을 정량화 한 후 150 μl THF(tetrahydrofuran)에 용해시켰다. 용해된 칵테일은 2 분간 초음파세척기에 담그어 완전하게 용해시켰으며 칩 표면의 게이트 지점에 2 μl 떨어뜨린 후 약 2 분 동안 UV선에 조 사하여 경화시켰다.

	К	NO ₃	Ca
ionophoro	valinomycin	TOAN	TMBPhPP
	2.3mg	<i>3.9mg</i>	4.1mg
Diasticizar	Dos	TOP	DOPP
	46.4mg	59.4mg	55.1mg
	Eb270+HDDA	Eb270+HDDA	Eb270+HDDA
Matrix/Polymer	48.4mg	34.7mg	38.4mg
(Photoinitiator)	(Irgacure651)	(Irgacure651)	(Irgacure651)
	2.3mg	2.0mg	2.4mg
Additive	KTpClPhB		
Auditive	0.6mg		

Table 3-1. Chemical composition of photocurable membranes used in the study

(2) ISFET의 신호처리 회로설계

ISFET의 전압인가와 전류 검출을 위한 신호처리 회로는 문헌 조사(Eggins, 2002)에 근거하 여 그림 3-16과 같이 OP 앰프를 이용하는 one stage 회로와 two stage 회로를 구성하여 사용 하였다. One stage 회로는 게이트 전압인 Vg를 일정하게 하고 드레인에서 소스로 흐르는 전류 I_D가 용액 농도에 따라 변하는 정도를 측정하는 방식이다. Two stage 회로는 일정한 I_D를 유지 하기 위해 V_G 값이 변하면서 그 변화된 V_G를 측정하여 용액의 농도와 관계시키는 방법이다.



그림 3-16. ISFET 신호검출을 위한 One Stage 회로와 Two stage 회로.

(3) ISFET 특성곡선 구명 및 감도실험

제작한 칩의 전류특성을 구명하기 위하여 Vgs와 Vds를 변화시키면서 그때의 발생한 Ids 전 류를 측정하였다. Vg는 1~5V, Vds는 0~5 V 사이의 전압을 인가하였다. 이온농도에 따른 칩 의 반응 감도를 확인하기 위하여 10⁻¹~10⁻⁶ M 대역인 NaNO₃,와 KCl 용액의 농도를 10 배 간격 으로 각각 6개의 시료를 제조하여 저농도에서 고농도로 증가시키면서 3 반복 수행을 하면서 전기신호 값을 NI 6009 데이터로거를 이용하여 수집하였다. 감도실험의 신호조건은 특성곡선에 서 구명된 조건을 근거로 Vds = 1.5 V와 Vg = 3 V 를 적용하였다. 게이트에 연결된 기준전극 은 제작한 칩에 적용될 수 있는 소형 미니전극(DriREF N-45, Microsens, Switzerland)을 사용하 였다.

(4) 채널 간 신호간섭 영향성 검토

ISFET 칩에 다중 채널을 적용하여 다중 이온을 동시에 검출할 수 있는 지를 구명하기 위 하여 그림 3-17과 같이 Source와 Drain을 하나의 채널로 보고 3개의 채널을 선정하여 각각의 지점을 source①, source②, source③, drain①, drain②, drain③ 으로 지정하여 source ①부분에 전압을 인가하였을 때의 Drain ①, ②, ③부분에서 검출되는 전류를 측정하였다. source②, ③도 마찬가지로 전압을 인가하고 Drain에서의 전류를 측정하여 칩의 연결상태를 확인하였다. 실험은 서울대학교 반도체공동연구소에서 HP parametric analyzer를 이용하여 I-V 곡선을 얻었다.



그림 3-17. I-V curve를 칩의 측정 지점 모습

나. 결과 및 고찰

(1) 특성곡선

그림 3-17에 나타난 바와 같이 일정 Vg 값에서 Vds를 증가시킬 때 초기에는 그 전류값이 급속히 증가하지만 Vds가 1 V 수준에서는 전류값은 일정해지는 경향을 나타냈다. Vds가 1.5 V 대역에서는 Id 전류가 포화되는 것을 그림에서 알 수 있다. 또한 Vg가 증가할 때 Ids도 선형적 으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 측정결과에 근거하여 ISFET 성능실험에서는 Vds = 1.5 V, Vg = 3 ~5 V 수준에서 인가하였다.



그림 3-18. ISFET 특성곡선(왼쪽 : Vds-Id curve, 오른쪽 : Vgs-Ids curve).

(2) 멤브레인 형태에 따른 반응특성

칼륨선택성 멤브레인을 도포한 ISFET 칩이 다른 농도의 칼륨 용액에서 측정된 실험 결과 는 그림 3-18과 같이 광경화성 멤브레인의 경우 10⁻³ M 이상에서 농도에 증가하는 경향을 보 였으며 10⁻³ M ~ 10⁻¹ M 농도대역에서 약 50 ~60 mV/decade의 감도가 얻어졌다. 하지만 PVC 멤브레인의 검출한계가 10⁻² M로 높아지고 반복성도 떨어지는 특성을 나타내었다. 명확한 이유를 밝히기는 어려웠지만 PVC 멤브레인이 칩표면과의 부착성이 상대적으로 떨어지는 문제 인 것으로 판단하였다.



그림 3-19. 칼륨 농도에 따른 K 광경화성 멤브레인(왼쪽) ISFET 반응과 PVC 멤브레인 반응특성(오른쪽).

(3) Second stage 회로를 이용한 ISFET 칩 반응 신호수집

Two stage 회로의 경우 Vset 값은 0.009V ~ 0.021V 대역에서 인가하였다. 그림 3-20에서 나타난 바와 같이 농도가 증가할 때 one-stage에서 얻어진 결과와는 반대로 전압값은 감소하 였는데 그 이유는 OP 앰프에 의한 반전효과 때문이다. 반복 측정 시 데이터의 변이가 존재하 였으며 감도도 만족스럽지 못하였다. 노이즈 제거, 신호의 안정성 확보를 위한 전자 요소 부품 의 적용이 필요한 것으로 나타났다.



그림 3-20. Second stage 회로를 이용한 K 농도 변화에 따른 K ISFET 반응신호 수집.

(4) 농도 및 채널 조건별 칩 반응특성

그림 3-21(왼쪽)은 단일 채널(N-1)에 NO₃ 광경화성 멤브레인이 도포된 ISFET 칩이 NO₃ 농 도변화에 따라 변화된 전압 값의 변화를 측정한 결과이며 오른쪽 그림은 세 개의 채널 (N-1, N-2, N-3)로 데이터를 수집한 결과이다. 그림에 나타난 바와 같이 단일 채널의 경우는 주어진 농도대역에서 90 mV 변화는 감도를 나타내었으나 다채널의 경우는 세 개의 채널 모두 50 mV 로 감소하는 현상이 나타났다. 이러한 특징은 채널간에 독립적인 데이터 수집이 안되고 채널간 에 신호의 간섭이 발생하고 있는 것으로 판단하였다. 칩 제작공정에서 고려한 채널간의 isolation이 확보되지 않은 문제인 것으로 판단하여 추후 I-V 특성곡선에서 그 문제점을 검토하 는 것이 필요한 것으로 나타났다.



그림 3-21. NO3 ISFET의 농도에 따른 신호변화: (왼쪽) 단일 채널, (오른쪽) 다채널의 경우.

그림 3-22는 단일 채널로 수집되는 K 칩의 반응 특성(왼쪽)과 세 채널에 수집되는 반응특 성(오른쪽)을 나타낸다. 앞선 N ISFET의 경우와 유사하게 단일 채널의 경우는 농도변화에 따라 칩의 반응은 10⁻³M 이상의 조건에서 일정 감도를 가지면서 변하는 경향이었지만 다채널의 경 우는 세가지 채널 중 한 채널만 반응을 하고 다른 채널은 반응하지 하는 것으로 나타났다. 또 한, 반응하는 채널의 감도도 단일채널의 경우보다 떨어지는 현상이 발생하였다. 이러한 결과는 앞선 NO₃ ISFET의 경우와 같이 칩 제작 시 채널별 독립적 반응을 확보하는 절연 공정에 문제 와 관련이 있는 것으로 판단하였으며 그 문제를 I-V 곡선에서 확인키로 하였다.



그림 3-22. K ISFET의 농도에 따른 신호변화: (왼쪽) 단일 채널, (오른쪽) 다채널의 경우

(5) 채널 간 신호간섭 영향성

FET 각 채널에 source와 drain 사이에 전압을 인가하고 그 때 발생하는 전류를 측정한 결 과는 그림 3-23(왼쪽)에 나타난 바와 같이 동일 채널에 연결된 1-1, 2-2, 3-3에서 측정된 전류 값과 다른 채널간에 연결되는 조건 1-2, 1-3 등에서 측정된 전류값은 전압 증가에 따라 비례적 으로 증가하였으며 그 값들도 유의한 차이가 발생하지 않았다. 이러한 결과는 채널 간에 절연 이 확보 되어 있지 않는 것을 의미하며 다채널로 독립적인 측정이 불가능함을 의미한다. 다른 문제점으로 인가 전압이 최대 5 V로 비교적 낮은 전압 대역임에도 불구하고 전류값은 10 μA 로 기대하였던 nA 보다 훨씬 높은 전류로 FET 본래의 기능에 부합하지 않는 결과가 확인되었 다. 결과적으로 약 2년동안 설계제작하고 실험한 상황에서 본 연구의 목적을 달성하기 위해서 는 재 제작이 이루어져야 하는 문제가 발생하였다. 주어진 기간에서는 소요시간 문제로 인하여 재 제작하는 것은 불가능하여 FET를 기 제작한 경우를 검색하여 기존 재료를 본 연구에 사용 하는 것이 필요하다고 판단하였다.



그림 3-23. 개발 FET의 측정된 I-V 특성

4. pH ISFET을 이용한 양액 적용성 구명

- 가. 재료 및 방법
- (1) pH ISFET와 신호수집 회로

경북대학교 연구팀에서 최근에 개발한 pH ISFET(Lee et al., 2011)을 이용하여 양액 내 주 영양분 검출에 적용할 수 있는 지를 구명하고자 하였다. 사용한 pH ISFET은 그림 3-24와 같이 게이트에 Al₂O₃가 도포된 상태였다. 본 연구팀에서는 NO₃와 K 광경화성 멤브레인을 도포된 면 위에 앞선 절에서 수행된 방식과 동일하게 하여 부착을 하였으며 신호수집 회로는 선행 pH ISFET 연구에서 사용한 회로(Fig. 3-25)를 사용하였다.



그림 3-24. Al₂O₃ 를 도포한 ISFET chip의 모습.



그림 3-25. pH ISFET 실험에 사용한 신호검출회로.

(2) 실험 방법

pH 4.01, 7.00, 10.01 buffer (Thermo)용액을 이용하여 pH 변화에 따른 pH-ISFET의 반응을 NI 6009(National Instrument) 데이터 수집 장치를 이용하여 3반복 측정하였으며 칩의 반응감도 를 확인하기 위하여 10⁻⁶M ~ 10⁻¹M NaNO₃와 KCI 표준용액에서의 농도별 전압신호를 3반복하여 측정하였다. 간섭이온에 대한 선택성을 확인하기 위하여 선택성 실험을 진행하였다. NO₃ 광경 화성 멤브레인의 경우 CI⁻, PO₄⁻이온에 대한 선택성을 알아보기 위하여 0.01M KNO₃용액과 0.1M KCl, KH₂PO₄용액의 전압신호를 번갈아가며 측정하였다. 또한 K 멤브레인의 경우 Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁻ 이온에 대한 선택성을 알아보기 위하여 0.01M KCl용액과 0.1M NaCl, CaCl₂, MgCl₂, NH₄Cl 용액의 전압신호를 번갈아가며 측정하였다.

표준용액에서의 ISFET 전극특성과 실제 양액에서의 ISFET 전극특성을 비교하기위해 실제 양액을 이용하여 실험하였다. 멤브레인의 성능을 확인하기 위해 앞에서 실험했던 방법과 동일 하게 표준용액(NaNO₃, KCl)에서의 전압특성실험을 한 후에 실제 농가에서 쓰이는 파프리카 양 액을 100배 희석한 용액에 1,000ppm NaNO₃, KCl 용액을 일정량 첨가하면서 변하는 전압 값을 측정하였다.

나. 결과 및 고찰

(1) pH 시험

그림 3-26에 나타난 바와 같이 용액 내 수소이온에 농도에 따라 pH ISFET칩에 의해 검출 된 전압신호가 직선성을 띄는 것을 알 수 있다. 1번 칩의 경우 반복성이 조금 떨어지는 현상을 보이지만 두 칩 모두 표준 버퍼용액에서 pH 변화에 ISFET 반응이 직선적으로 반응함을 알 수 있어 H 이온에 농도에 선택적으로 반응하는 것으로 나타났다.



그림 3-26 Al₂O₃가 도포된 ISFET 칩의 pH 농도별 전압특성.

(2) 감도 및 선택성 실험 결과

그림 3-27에 나타난 바와 같이 NO₃ 멤브레인과 K 멤브레인 모두 10⁻⁴M 대역이상에서 농 도에 따라 전압 값이 변하는 것을 알 수 있다. 하지만, 대체적으로 반복성은 떨어지고 상대적 으로 저농도에서 반응값의 변이가 높았다. 그럼에도 불구하고 감도 측면에서는 현재 수경재배 에서 사용하는 양액내의 K⁺ 이온과 NO₃⁻ 이온의 농도 대역이 10⁻⁴M ⁻ 10⁻²M 인 것을 고려하였 을 때 어느 정도의 활용 가능성을 나타내었다.



그럼 3-27. 표준용액(KCl, NaNO₃)에서 Direct Measurement 방법으로 측정한 K, NO3 photocurable membrane의 용액농도별 전압특성(왼쪽: NO₃⁻, 오른쪽 : K⁺).

선택성 실험의 경우는 그림 3-28에 나타난 바와 같이 이온의 종류에 따라 칩의 반응은 다 르게 나타나는 것을 확인하였다. 질산 선택성 멤브레인이 도포된 칩의 경우 상대적으로 CI, PO₄⁻ 간섭이온에 덜 반응하는 것을 나타내었다. 하지만, 반복성은 만족스럽지 못하였다. K의 경우도 모든 경우에 반복성이 문제가 되지만 예상했던 대로 NH₄⁺ 이온에는 다른 간섭이온에 비해 높은 반응성을 나타내었다. 두 칩에서 나타난 반복성 문제는 사용한 pH ISFET이 신호 드 리프트가 높게 나타나는 것을 의미한다. 실용화를 위해서는 이러한 신호 드리프트 문제를 해결 하기 위해서 동적 보정방식이 가능한 미세유로 흐름방식인 FIA 적용이 함께 고려되어야 함을 뜻한다.



그림 3-28. K, NO₃ 멤브레인 부착칩의 간섭이온에 대한 반응특성(왼쪽: NO₃⁻, 오른쪽 : K⁺).

(3) 양액 내 pH ISFET의 반응

그림 3-29에 나타난 바와 같이 NO₃의 경우 표준용액에서 나타나는 전압특성의 감도와 유 사하게 나타나지만 실제 측정대역이 차이가 나는 것을 알 수 있다. 이는 첫 지점을 잡아 offset 조정을 하는 것으로 해결할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 K의 경우는 표준용액에서 나타내 는 전압특성과 측정대역이 유사한 것을 확인할 수 있다. 하지만 NO₃ 멤브레인을 도포한 pH ISFET과 K 멤브레인을 도포한 ISFET 칩 모두 신호의 드리프트 문제가 해결이 되어야 실제 수 경재배에서 양액 내 이온농도 예측이 가능함을 확인하였다.



그림 3-29. 파프리카 배양액에서 Standard Addition 방법으로 측정한 NO₃, K photocurable membrane의 농도별 전압특성(왼쪽: NO₃⁻, 오른쪽 : K⁺).

5. FIA(Flow injection analysis)시스템 설계제작

가. 개요

ISFET 기술과 통합될 미세유로시스템 기술과 관련하여 시스템의 개념을 구상하고 관련 요 소 부품을 설계제작하였으며 최종적으로 시작기를 제작하였다. 하지만, 앞선 절에서 보고한 바 와 같이 설계제작한 ISFET이 기대했던 성능을 확보하지 못하여 ISFET-FIA 시스템의 성능실험 은 수행하지 못하였다. 추후 연구에서 ISFET을 성공적으로 제작하여 제작한 시작기에 적용 예 정이다.

나. 시스템 구성도

ISFET과 통합할 미세유로 구동시스템은 그림 3-30과 같다. 시료와 세척액을 마이크로 정량 펌프를 이용하여 자동으로 플로우 셀에 투입하고 측정된 신호값을 CPU에서 연산되어 측정값 을 계산하고 도시하는 방식이다. 유량 제어와 세척 공정은 별도의 컨트롤러를 구성하여 자동으 로 밸브와 펌프를 제어할 수 있도록 하였다.



그림 3-30. 미세유로시스템의 개념도.

다. FIA(Flow Injection Analysis) 시스템 설계

Flow injection analysis(FIA)은 자동화된 액체 조작 방법으로써 1975년 Ruzicka와 Hansen에 의해 소개되었고 나중에 Valcarcel 등은 이 기술의 원리와 적용을 확립했다. 정확한 양의 시료 가 연속적이고 분리되지 않도록 마이크로 펌프와 밸브를 사용하여 액체를 적절히 조절하도록 하는 시스템이다. 본 FIA 시스템에 적용된 MEMS칩의 측정에 필요한 양은 수 μl로 적은 양으 로 미세 유량을 정밀하게 조절 가능한 펌프와 밸브가 필요하다.

(1) 정량 자동공급을 위한 미세 유로라인 (Flow cell) 설계 및 제작

미세유로는 측정 용액의 흐름을 위한 필수적인 유체 통로로서 실리콘, 유리 혹은 수지 등 의 재료를 사용하여 마이크로머시닝 기술로 설계하였다. 제작 유로는 유체의 점성력과 관성력 을 고려하여 그림3-31과 같이 설계하였다. 1차로 제작한 버전은 Inlet, Outlet 부분에 Fitting연 결을 하였을 때 ISFET 칩이 덮개 고정용 지그와 간섭되는 문제가 있어 2차 수정버전에서는 Inlet, Outlet Fitting 부위를 위로 하여 덮개 고정용 지그가 걸리지 않도록 하였다. 그림 3-32는 각각에 대해 제작한 실물 모습을 보여주며 ISFEF칩과 플로우 셀의 조립은 그림 3-33과 같은 방식으로 이루어지도록 하였다.



그림 3-31. Flow Cell 제작 도면: (왼쪽) 1차 (오른쪽) 2차 버전.





그림 3-32. 제작한 Flow Cell 모습: (왼쪽) 1차 (오른쪽) 2차 버전.



6. 하부 고정몰드에 보드 삽입.







7. 센<mark>서</mark>보드와 고정몰드.

8. 고정몰드 상부와 하부 결합.

9. 고정몰드의 클램프 결박 .







10. 양액모듈 리크 테스트.

11. 양액모듈 확대사진.





그림 3-33. ISFET을 Flow Cell에 장착하는 순서를 보여주는 과정

(2) 마이크로 펌프

본 연구에서는 미소 유량 제어(µl 단위)가 가능하도록 펄스신호로 전기를 인가하여 단위 시간당 일정한 양의 액체를 송출하는 전기연동형 펌프 (Peristaltic Pump)를 선정하였다. 이 펌 프는 1 펄스(pulse)당 20 µl의 양을 정확하게 공급하며 펄스의 수와 주기에 따라 유량을 조절 할 수 있도록 되어 있다.



그림 3-34. 선정한 마이크로 펌프의 사양과 구조.

펄스에 따른 유량의 변화를 알아내고자 그림 3-35와 같이 파형발생기를 이용하여 펌프의 유량을 조절하고 초당 유량을 계산하였다. 0.5 Hz 펄스를 제외하고 측정오차를 고려하여, 펌프 는 pulse당 평균적으로 약 25 ~ 26μl 양을 정량적으로 펌핑할 수 있음을 확인하였다. 실험결과 데이터는 표 3-2에 기술되어 있다.



그림 3-35. 마이크로 펌프 유량 시험 광경 및 관련 회로.

그도머ㅅ	가동시간	1차 측정	2차 측정	평균	[m]/200]	Pulse당
ㅜ중철스	[sec]	[ml]	[ml]	[ml]	[IIII/Sec]	주입량
0.5Hz	120	2	2	2	0.017	0.034
1.0Hz	120	3	3	3	0.025	0.025
2.0Hz	120	6	6	6	0.050	0.025
3.0Hz	120	10	10	10	0.083	0.028
4.0Hz	120	12	12	12	0.100	0.025
5.0Hz	120	15	16	15.5	0.129	0.026
6.0Hz	120	19	19	19	0.158	0.026
	* 측정전	메스실린더	를 60ml로 ¦	눈금을 맞추.	고 시작함.	

표 3-2. 마이크로 펌프의 구동펄스에 대한 유량 측정 데이터.

(3) 마이크로 밸브

마이크로 밸브는 유체가 일정한 방향으로 흐르도록 만들거나, 유량을 조절하기 위해서 사 용된다. 본 연구에서는 마이크로 솔레노이드 밸브를 사용하였다. 평상시 닫혀 있는 밸브의 오 리피스를 열고 액체나 기체의 흐름을 가능하도록 하였다. 1차 버전에 적용한 밸브는 서는 크기 가 작아 소형화하기 용이하였으나, 내구성 및 액체에 대한 잦은 고장으로 2차 번전에서는 내구 성이 개선된 밸브(Part No. 100T3MP24-62)를 선정하여 적용하였다. 밸브의 동작에 필요한 전력은 4 W이고 오리피스 사이즈가 0.062" 으로 내부 용량은 87 μl이다.



그림 3-36. 마이크로 밸브가 장착된 마이크로 펌프.

라. 신호처리 시스템 제작

(1) 시스템 구성도

그림 3-37은 ISFET-FIA 시스템의 신호처리 블록선도를 보여주며 각각의 기능들은 다음과 같다.

- Buffer (완충증폭기) : 입력과 출력의 신호절연 역할

- LNA (저 노이즈 증폭기) : S/N (신호대잡음비)가 높은 소자를 사용하여 Noise의 영 향을 받지 않고 증폭

- LPF (저역통과필터) : 고주파 노이즈를 제거

- ADC (아날로그- 디지털 신호 변환) : 아날로그 신호를 디지털신호로 변환 (분해능

16bit)

- MCU (마이크로 컨트롤 유닛)
 - : 32bit 프로세서, ADC 제어, GPIO 제어, RTC제어, 시리얼 통신(UART)제어, 메모리 제 어, Ethernet 통신 등을 수행하는 소자로써, 마이크로 유로 시스템 구동에 필요한 밸 브제어, 펌프제어를 수행
- EEPROM (전기적 소거 가능한 PROM) 프로그램이 가능한 읽기 전용 메모리. 밸브제어시간, 검량데이터를 저장하는 역할
- #1, #2, #3 µ-Valve Drive : 마이크로 밸브를 구동하기 위한 드라이브 회로
- μ-Pump Drive : 마이크로 펌프를 구동하기 위한 드라이브 회로
- Pressure Sensor : 유로의 압력을 실시간으로 측정하여 모터의 오동작이나 밸브의 오동작 으로 인한 과잉 압력을 차단
- Flow Volume Sensor : 정량이 투입되도록 유량을 실시간으로 감시



그림 3-37. 신호처리시스템 Block Diagram.

(2) 작동기 구동회로 및 데이터수집 회로 설계

마이크로 밸브와 펌프의 구동을 위한 회로설계는 그림 3-38과 그림 3-39과 같이 12 V에서 구동될 수 있도록 설계하였으며 데이터 수집은 8 채널의 데이터를 16 bit 분해능에서 수집되도록 하였다.

(가) Micro Pump 구동회로

사용하고자 하는 마이크로 펌프의 인가전압은 24 V이므로 MCU의 출력전압은 5 V 최대10

mA 정도밖에 공급이 안 되어 직접적으로 제어할 수 없어 FET로 신호를 증폭하여 필요한 만큼 의 유량을 MCU의 PWM제어로 조절하였다. 또한 유량을 Check하여 주입되는 양을 일정하게 유지하도록 하였다.



그림 3-38. Micro-Pump 구동회로.

(나) #1, #2, #3 Micro Valve 구동회로



그림 3-39. #1, #2, #3 Micro Valve 구동회로.



그림 3-40. ADC 회로.

마. ISFET-FIA 시스템 운영 알고리즘 고안

자동 측정 시스템의 운영을 위한 순서는 먼저, 초기 전원을 기동하면 Flash 메모리에 있는 설정데이터 정보를 읽어 들여 설정된 시간에 맞게 자동으로 밸브를 동작시켜 양액과 세척액의 동작시간을 수행한다. 펌프는 전원기동과 동시에 1 mL/min의 조건으로 동작하며, 초기에는 세 척액을 통해 센서베이스 전압을 얻고 이후에 양액을 흘린다. 양액은 마이크로 유로를 거치면서 내부의 미세한 기포가 없어지게 되고 주입된 양액 또는 세척액은 센서의 감지영역을 지나면서 개별 멤브레인에 의해 양액의 주영양분의 신호를 검출하게 된다. 검출된 신호는 이미 검량된 식에 의해 농도로 환산되어 LCD 화면에 출력되게 된다. 만약 밸브의 오동작이나 이상 압력 값 또는 유량 값이 얻어지면 이상 메시지를 띄우며 측정자에게 메시지로 에러내용을 출력하는 구 조이다. 그림 3-41은 고안한 시스템 운영 프로그램 순서도를 나타낸다.



그림 3-41. 분석시스템의 프로그램 순서도.

바. ISFET-FIA 시스템 시작기 제작

각 요소부품에 대한 설계를 근거로 그림 3-42와 같이 미세유로 구동시스템 시작기를 제작 하였다. 본 시작기는 크게 4 부품으로 나뉘는데 마이크로 펌프작동부, 밸브구동부, 제어 및 데 이터수집을 위한 메인보드, 마이크로 칩을 장착하고 미세 유체를 주입하는 플로우셀(Flow cell) 로 구성되어 있다. 총 두 번의 시작기를 제작하였는데 1차 시작기에서는 기본 요소 부품을 구 성하여 문제점을 발굴하였다. 2차 시작기에서는 휴대가 간편하고 4.3 × touch screen을 적용하 여 활용상의 편의를 극대화 하고자 하였다. 특히 2차 시작기에서는 미세유로라인을 상단에 부 착하여 양액의 흐름을 직접적으로 관찰할 수 있도록 설계하고, 양액 용기를 외부에서 별도로 연결할 수 있도록 4 mm 튜브를 연결할 수 있는 커넥터를 연결하였다. 하지만, ISFET의 성능이 확보되지 않아 시작기를 제작하고 관련 실험은 수행을 하지 못하였다. 추후 관련 연구에서 ISFET 성능을 확보하여 성능실험을 수행할 예정이다.



그림 3-42 ISFET-FIA 시스템 1차 시작기.



그림 3-43 ISFET-FIA 시스템 2차 시작기 : (왼쪽)외관 모습, (오른쪽) 내부 고안 3D 이미지.

제4절 양액 무기이온 수지 구명 및 배양액 조제 프로그램 개발

1. 연구 개요

작물을 재배하면서 배출되는 물과 비료를 회수하여 재사용하는 시스템을 갖춘 순환식 수경 재배는 비료염에 의한 지하수의 오염을 방지할 뿐만 아니라 물과 비료의 사용량을 절감하여 수자원 보호와 자원 재활용 면에서 효과적이다(그림 4-1). 작물재배 과정 중에 배출되는 폐양 액을 회수해 재활용하는 방식인 순환식 수경재배는 지속가능한 농업생산에서 중요한 요소로 부각되는 환경보전과 자원절약을 동시에 해결할 수 있다.



그림 4-1. 비순환식 및 순환식 수경재배 비교

Sonneveld와 Straver(1994)가 제시한 파프리카 재배용 양액조성은 비순환식에서 NO₃ 15.5, NH₄ 1.25, H₂PO₄ 3.75, K 6.5, Ca 9.5, Mg 3.0, SO₄ 3.5 me L⁻¹, 순환식에서 NO₃ 12.75, NH₄ 1.25, H₂PO₄ 3.0, K 5.75, Ca 6.5, Mg 2.25, SO₄ 2.0 me L⁻¹이었다. 순환식 양액조성의 경우 비순 환식에 비하여 7가지 무기양분 모두에서 농도가 낮게 설정되고, 특히 양액이나 근권 내에서 많 이 집적되는 Ca, Mg 및 SO₄ 농도는 더욱 낮게 설정되어 비순환식과 순환식에서 사용하는 양액 조성을 각기 달리해야 함을 보고하였다.

그러나, 순환식 양액조성을 사용한다 하더라도 양액제어방식에 따라 근권 내 EC와 pH는 물론 무기이온농도 변화가 달라지게 된다. 순환식 수경재배 시스템을 이용하여 파프리카를 비 롯한 원예작물을 재배할 때, 전이온농도(EC) 제어방식보다는 1~2주 간격으로 근권 및 배액의 무기이온농도를 분석하여 보정해 주는 방식인 무기이온농도(NC) 제어방식을 이용하는 것이 근 권 내에서 Ca, Mg 및 SO₄ 등의 무기이온이 집적되는 경향을 감소시킬 수 있다. 또한, 무기이온 농도 제어방식, 즉 개별이온제어 방식을 채택하여 순환식 수경재배를 하고자 할 경우에는 그림 4-2에 나타낸 바와 같이 기존에 사용하고 있는 A, B 원액탱크 방식보다는 단비조제용 액비탱 크 방식을 이용하는 것이 효과적일 것으로 판단된다.



그림 4-2. 순환식 수경재배 시스템 (Gieling et al., 2005)

무기이온의 농도를 개별로 제어하기 위해서는 근권 및 배액의 무기이온농도의 측정치를 반영하여 급액의 무기이온농도를 계산하고, 그 결과치를 토대로 새로운 배양액을 조제해야 한 다. 네덜란드에서는 파프리카, 토마토, 오이 등 대부분의 과채류 재배에서 순환식 수경재배 시 스템을 도입하고 있으며, 1~ 2주 간격으로 근권이나 배액의 무기이온농도를 분석하여 급액의 무기이온농도를 계산한 후 새로운 배양액을 조제하여 작물에 공급하는 방식을 이용하고 있다. 이러한 일련의 절차, 즉 "분석 → 계산 → 처방 → 조제"의 절차를 단순화하기 위해서는 개 별이온제어를 위한 양액조제 알고리즘 작성 및 프로그램 개발이 필요하다.

2. 양액제어방식에 따른 무기이온 수지 구명

가. 재료 및 방법

국내 파프리카 수경재배농가에서 일반적으로 실시하고 있는 장기재배 작형에 맞추어, 파프 리카 'Cupra' 품종을 시험재료로 하여 2009년 7월 24일에 암면플러그에 파종하고 파종 후 본엽이 2장 전개된 8월 11일에 암면블럭(10×10×6.5cm)에 이식하였다. 또한, 본엽이 6~7장 전 개된 9월 2일에 암면슬라브(90×15×7.5cm, 용량 10.125L) 위에 3주씩 정식하여, 1반복당 24주 의 파프리카를 정식하였다. 베드는 1/200의 경사를 주었으며 암면슬라브가 담긴 정식 베드 아 랫부분에 배수구를 설치하여 배액탱크로 배액이 회수·수집되도록 하였다. 파프리카 순환식 수 경재배용 양액조성 처리구(화란 PBG 조성, 일본 야마자키 조성)별로 완전임의배치 3반복으로 처리하였으며, 양액조성은 다량원소와 미량원소에 대하여 각각 표 4-1과 4-2와 같다. 양액조성 처리구별로 급액 및 암면슬라브액의 무기이온농도를 측정하였다.

양액조성	무기이온농도(me·L ⁻¹)										
	NO ₃ -N	NH4-N	Р	K	Ca	Mg	S				
화란 PBG (순환식)	12.75	1.25	3.0	5.75	6.5	2.25	2.0				
일본 야마자키 (순환식)	9	0.8	2.5	6	3	1.5	1.5				

Table 4-1. 파프리카 순환식 수경재배용 양액조성의 다량원소별 무기이온농도

양액조성	무기이온농도(mg·L ⁻¹)									
	Fe	В	Mn	Zn	Cu	Мо				
화란 PBG (순환식)	0.84	0.27	0.55	0.26	0.05	0.05				
일본 야마자키 (순환식)	2.0	0.2	0.2	0.02	0.01	0.005				

Table 4-2. 파프리카 순환식 수경재배용 양액조성의 미량원소별 무기이온농도

2년차 시험에서는 파프리카 'Cupra' 품종을 시험재료로 하여 2010년 3월 29일에 암면 플러그에 파종하고 파종 후 본엽이 2장 전개되었을 때 암면블럭(10×10×6.5cm)에 이식하였다. 또한, 본엽이 6~7장 전개된 5월 19일에 암면슬라브(90×15×7.5cm, 용량 10.125L) 위에 3주씩 정식하여, 1반복 당 24주의 파프리카를 정식하였다. 베드는 1/200의 경사를 주었으며 암면슬라 브가 담긴 정식 베드 아랫부분에 배수구를 설치하여 배액탱크로 배액이 회수·수집되도록 하였 다. 전이온농도(EC) 제어구와 무기이온농도(NC) 제어구별로 완전임의배치 3반복으로 처리하였 다(그림 4-3). 양액조성은 다량원소와 미량원소에 대하여 각각 표 4-3과 4-4의 화란 PBG 순환 식 양액조성을 사용하였다. 6월 1일부터 양액제어방식 처리구(전이온농도 제어구, 무기이온농 도 제어구)별로 급액, 암면슬라브액 및 배액의 무기이온농도를 측정하였다.



<파프리카 순환식 수경재배 전경> 〈순환식 수경재배 급배액 측정〉 〈순환식 수경재배 배액수집탱크〉 그림 4-3. 파프리카 순환식 수경재배시 양액제어방식에 따른 무기이온 수지 구명 시험전경('10)

표 4-3. 파프리카 재배용 양액조성의 다량원소별 무기이온

양액조성	무기이온농도(me-L ⁻¹)									
	NO ₃ -N	NH4-N	Р	K	Ca	Mg	S			
화란 PBG (순 환 식)	12.75	1.25	3.0	5.75	6.5	2.25	2.0			
화란 PBG (비순환식)	15.5	1.25	3.75	6.5	9.5	3.0	3.5			

양액조성	무기이온농도(mg·L ⁻¹)									
	Fe	В	Mn	Zn	Cu	Мо				
화란 PBG (순 환 식)	0.84	0.27	0.55	0.26	0.05	0.05				
화란 PBG (비순환식)	0.84	0.33	0.55	0.33	0.05	0.05				

표 4-4. 파프리카 재배용 양액조성의 미량원소별 무기이온농도.

3년차 시험에서는 파프리카 'Cupra' 품종을 시험재료로 하여 2011년 2월 15일에 암면 플러그에 파종하고 파종 후 본엽이 2장 전개되었을 때 암면블럭(10×10×6.5cm)에 이식하였다. 또한, 본엽이 6~7장 전개된 4월 8일에 암면슬라브(90×15×7.5cm, 용량 10.125L) 위에 3주씩 정 식하여, 1반복당 24주의 파프리카를 정식하였다. 베드는 1/200의 경사를 주었으며 암면슬라브 가 담긴 정식 베드 아랫부분에 배수구를 설치하여 배액탱크로 배액이 회수·수집되도록 하였다. 전이온농도(EC) 제어구와 무기이온농도 제어구별로 완전임의배치 3반복으로 처리하였다(그림 4-4). 양액조성은 다량원소와 미량원소에 대하여 각각 표 4-3과 4-4의 화란 PBG 순환식 양액조 성을 사용하였다. 4월 19일부터 2~3 주 간격으로 양액제어방식 처리구(전이온농도 제어구(EC), 무기이온농도 제어구(NC))별로 급액, 암면슬라브액 및 배액의 무기이온농도를 측정하였다.



〈파프리카 순환식 수경재배 전경〉

<착과상태의 파프리카>

그림 4-4. 파프리카 순환식 수경재배시 양액제어방식에 따른 무기이온 수지 구명 시험전경('11)

나. 결과 및 고찰

1년차 시험에서 파프리카 순환식 수경재배시 양액종류별, 즉 화란 PBG 조성과 일본 야마자 키 조성에 따른 근권내 EC, pH 및 무기이온농도 차이를 조사한 결과, 두 양액조성 간에 큰 차 이가 없는 것으로 나타났다(그림 4-5).



그림 4-5. 파프리카 순환식 수경재배시 양액종류에 따른 급액 및 근권의 무기이온농도 변화('09)

따라서, 2년차 시험에서는 화란 PBG 조성을 기본양액으로 하여 양액제어방식, 즉 전이온농 도(EC; electrical conductivity) 제어방식 및 무기이온농도(NC; nutrient concentration) 제어방식 에 따른 근권내 EC, pH 및 무기이온농도 변화를 조사하였다(그림 4-6와 4-7). 근권의 EC 및 pH 변화를 살펴보면, 두 종류의 양액제어방식 모두에서 시험기간 동안 큰 차이를 나타내지 않 았다(그림 4-6). 근권의 무기이온농도 변화를 조사한 결과, 전이온농도 제어와 무기이온농도 제 어 방식간에 큰 차이를 나타내지는 않았으나 전반적으로 무기이온농도 제어구에서 PO₄, K, Ca 및 SO₄ 농도가 다소 낮은 결과를 나타내었다(그림 4-8). 전이온농도 제어구에 비해 무기이온농 도 제어구에서 NO₃-N, Ca, Mg, SO₄-S 등 근권 내에 축적되기 쉬운 무기이온들의 농도가 낮아 질 것으로 예측하였으나 실제적으로 얻어진 결과에서는 두 제어방식간에 큰 차이가 없는 것으 로 나타났으며, 이러한 결과에 대해서는 3년차 시험에서 좀 더 면밀히 검토해 볼 필요가 있을 것으로 판단되었다.



그림 4-6. 파프리카 순환식 수경재배시 양액제어방식에 따른 급액 및 근권의 EC 및 pH 변화('10)



그림 4-7. 파프리카 순환식 수경재배시 양액제어방식에 따른 급액 및 근권의 무기이온농도 변화('10)



그림 4-8. 파프리카 순환식 수경재배시 양액제어방식에 따른 급액 및 근권의 무기이온농도 변화('10)

3년차 시험에서는 화란 PBG 조성을 기본 양액으로 하여 양액제어방식, 즉 전이온농도(EC; electrical conductivity) 제어방식 및 무기이온농도(NC; nutrient concentration) 제어방식에 따른 근권 내 EC, pH 및 무기이온농도 변화를 조사하였다. 또한 줄기유인방법, 즉 1줄기유인과 2줄 기유인에 따른 근권내 EC, pH 및 무기이온농도 변화도 조사하였다(그림 4-9과 4-10).

양액제어방식에 따른 처리에서는 전이온농도 처리구가 무기이온농도 처리구에 비해 근 권 내의 EC, NO₃-N, K, Ca 및 Mg 농도가 다소 높아지는 경향을 나타내었다. 그러나, 두 처 리구간에 뚜렷한 차이를 나타내지는 않았는데, 이는 본 시험에서 시험구의 규모가 작고 또 한 대의 양액공급장치로 여러가지 처리를 동시에 실시한 것에 따른 실험오차라고 판단된다. 한편 줄기유인방법에 따른 근권내 무기이온농도 변화를 측정한 결과, 2줄기유인 처리구에 비해 1줄기유인 처리구에서 근권 내의 EC, NO₃-N, PO₄, K, Ca, Mg 및 SO₄ 농도가 높아지 는 경향을 나타내었다. 두 처리구에 동일한 양의 배양액을 공급했을 때, 2줄기유인 처리구 에 비해 1줄기유인 처리구에서 배액률이 현저히 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 1줄기유인 처리시 이러한 근권내 무기이온농도의 상승은 파프리카 작물의 수분흡수량 증가 에 기인한 것으로 판단하였다.



그림 4-9. 파프리카 순환식 수경재배시 양액제어방식 및 줄기유인방법에 따른 급액 및 근권의 EC 및 pH 변화('11).



그림 4-10. 파프리카 순환식 수경재배시 양액제어방식 및 줄기유인방법에 따른 급액 및 근권의 무기이 온농도 변화('11)

3. 개별이온제어를 위한 배양액 조제 프로그램 개발

양액조제 알고리즘과 프로그램은 그림 4-11에 나타낸 순서도와 작동 설명도를 기반으로 개 발하였다.



그림 4-11. 개별이온농도 제어 프로그램을 위한 flow chart

그림 4-12는 순환식 수경재배시 개별 무기이온의 공급농도를 계산하기 위한 일련의 계 산절차를 순차적으로 전개하는 과정을 나타낸 것으로, "순환식 수경재배용 양액조제 프로 그램" 내에 프로그램 언어로 구성하였다.

Element	Standard Recirc. Solution	Target in root env.	Analysis of root env.	Root env. Corr.	Corrections	Corrected	EC supply	Raw water	Corr. Raw water	Eq.Sum
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
EC	1.7	3.0	4.6			1.7	2.0		2.0	2.0
рН		5.5	5,6		_					
NH4	0.75	0,5	0			0.75	0.75		0.75	0.75
K	5.75	5.0	15.1	10.42	-2	3.75	4.41		4.41	4.41
Na			2.26		-					
Ca	3.5	8,5	11.07	7.64		3.5	4.12	0.66	3.46	3.46
Mg	1.125	3.0	4.16	2.87	-0.25	0.875	1.03	0.19	0.84	0.84
NO ₃	12.75	17.0	46.54	32.11	-2	10,75	12.65		12.65	11.79
CI			0.98							
SO4	1.0	3.0	5.22	3.60	-0.25	0.75	0.88	0.27	0.61	0.61
HCO3			0		20 T		-	-		
H ₂ PO ₄	1.0	1.2	2.79	1.93	-0.5	0.5	0.59	-	0.59	0.59
H ₃ O	ek ei				1950 - T					
Fe	15	15	0	0		15			15	15
Mn	10	5	0	0		10			10	10
Zn	4	7	0	0		4			4	4
В	25	80	0	0		25	0		25	25
Cu	0.75	0.7	0	0		0.75			0.75	0.75
Ma	0.5	0.5	0	0		0.5			0.5	0.5

Element	Standard for open system	Target in root enic	Analysis of root env	Analysis of drain water	Root env. Corr.	Corrections	Corrected	Drip EC	Drain supply	Raw water	Drain & Raw	Eq. sum
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
EC	2.2	3.0	4.5	4.4			2.2	2.0	1.0		1.0	1.0
pН		5.5	5.6	5.5								
NH4	0.75	0.5	ं0	0			0.75	0.75			0.75	0.75
K	6,5	5,0	15.1	14.69	10.42	-0.5	6	5.45	3.34		2.12	2.12
Na			2.26	2.03								
Ca	5,0	8.5	11.07	10.31	7.64	-0.5	4.5	4.09	2.34	0.66	1.09	1.09
Mg	15	3.0	4.16	3.93	2.87		1.5	1.36	0.89	0.19	0.28	0.28
NO	15.5	17.0	46.54	44.92	32.11		15.5	14.09	10.21		3.88	3.88
ÇI			0.98	0.91								
SO4	1.75	3.0	5.22	4.89	3.60		1.75	1.59	111	0.27	0.21	0.28
HCO:			0	0		1						
H2PO4	1.25	12	2.79	2.74	1.93		1.25	114	0.62		0.51	0.51
H ₃ O	1											
Fe	15	15	0	15	0		15	15	3.41		11.59	11.59
Mn	10	5	0	5	0		10	10	1.14		8.86	8.86
Zn	5	7	0	7	0		5	5	1.59		3.41	3,41
8	30	80	0	30	ō		30	30	18.18		11.82	11.82
Cu	0.75	0.7	0	0.7	0		0.75	0.75	0.16		0.59	0,59
Mo	0.5	0.5	0	0.5	Û	-	0.5	0.5	0.11		0.39	0,39

그림 4-12. 개별이온농도 제어를 위한 무기이온별 추가량 계산시트('10)

표 4-5, 4-6, 4-7과 4-8은 작물별 표준조성 설정 기준, 작물별 근권 목표값 설정 기준, 작물별 상하한 설정 기준 및 작물별 보정값 설정 기준도 "순환식 수경재배용 양액조제 프 로그램" 내에 기본자료로 입력되어 있어, 주요작물별로 순환식 수경재배를 위한 개별 무 기이온별 양액보정 계산이 가능하도록 하였다.

표 4-5. "순환식 수경재배용 양액조제 프로그램" 개발 시 개별이온농도 제어를 위한 작물 및 생 육단계별 양액의 표준조성 설정 기준('11)

	생 육	EC			무기이	온농도(mr	nol·L ⁻¹)		
삭 둘	단 계	(dS·m ⁻¹)	NH4	K	Са	Mg	NO ₃	SO ₄	H ₂ PO ₄
	0	1.7	1.0	6.5	2.75	1.0	11.75	1.0	1.25
	1		0.25	4.5	3.5	1.625	10.25	2.0	0.75
오 이	2		1.0	5.5	3.25	1.0	11.75	1.0	1.25
	3		1.0	8.0	2.0	1.0	11.75	1.0	1.25
	0	1.6	1.0	6.5	2.75	1.0	10.75	1.5	1.25
	1		0.0	3.0	4.0	2.0	9.25	2.5	0.75
	2		1.0	5.3	3.1	1.3	10.75	1.5	1.25
도미도	3		1.0	6.5	2.75	1.0	10.75	1.5	1.25
노마노	4		1.0	7.5	2.5	0.8	10.75	1.5	1.25
	5		1.0	10.0	1.5	0.5	10.75	1.5	1.25
	6		1.0	7.5	2.5	0.8	10.75	1.5	1.25
	7		1.0	6.5	2.75	1.0	10.75	1.5	1.25
	0	1.6	0.5	5.75	3.5	1.125	12.5	1.0	1.0
	1		0.0	3.75	4.5	1.375	11.0	2.0	0.5
ਹੀ ਹ ਹੀ ਹੀ	2		0.5	4.75	4.0	1.125	12.5	1.0	1.0
파드니가	3		0.5	6.75	3.0	1.125	12.5	1.0	1.0
	4		0.5	5.75	3.5	1.125	12.25	1.0	1.25
	5		0.5	5.75	3.5	1.125	12.5	1.0	1.0
	0	1.7	1.0	6.5	2.25	1.5	11.75	1.125	1.0
ן דן דן	1		0.0	5.0	3.0	2.0	10.75	1.625	1.0
	2		1.0	5.5	2.75	1.5	11.75	1.125	1.0
	3		1.0	7.5	2.25	1.5	12.75	1.125	1.0
	0	1.4	1.0	5.25	1.75	1.275	9.6	0.9	0.9
즈키니ㅎ바	1		0.0	3.75	2.75	1.525	8.1	1.9	0.4
기기의오역	2		1.0	4.25	2.25	1.275	9.6	0.9	0.9
	3		1.0	6.75	1.0	1.275	9.6	0.9	0.9
	0	0.7	0.8	2.2	0.8	0.6	4.3	0.5	0.5
	1		0.3	0.7	1.55	0.85	3.8	0.8	0.5
장 미	2		0.8	1.7	1.05	0.6	4.3	0.5	0.5
	3		0.8	2.7	0.55	0.6	4.3	0.5	0.5
	4		0.0	2.2	0.8	0.6	3.5	0.5	0.5
	0	1.1	0.75	4.5	1.6	0.4	7.25	0.7	0.6
거 베리	1		0.25	3.5	2.1	0.65	6.25	1.2	0.6
1144	2		0.75	3.5	2.1	0.4	7.25	0.7	0.6
	3		0.75	5.5	1.60	0.4	8.25	0.7	0.6

-7) II	생 육		무기]이온농도(µmol	·L ⁻¹)	
삭 둘	단 계	Fe	Mn	Zn	В	Cu
	0	15	10	5	25	0.75
	1	15	10	5	35	0.75
오 이	2	15	10	5	25	0.75
	3	15	10	5	25	0.75
	0	15	10	4	20	0.75
	1	15	10	4	30	0.75
	2	15	10	4	20	0.75
트레트	3	15	10	4	20	0.75
노막도	4	15	10	4	20	0.75
	5	15	10	4	20	0.75
	6	15	10	4	20	0.75
	7	15	10	4	20	0.75
	0	15	10	4	25	0.75
	1	15	10	4	35	0.75
ज ज ज ज ज	2	15	10	4	25	0.75
파드니가	3	15	10	4	25	0.75
	4	15	10	4	25	0.75
	5	15	10	4	15	0.75
	0	15	10	5	25	0.75
דן בן	1	15	10	5	40	0.75
	2	15	10	5	25	0.75
	3	15	10	5	25	0.75
	0	10	10	5	30	1.0
즈키니ㅎ바	1	10	10	5	40	1.0
1/1929	2	10	10	5	30	1.0
	3	10	10	5	30	1.0
	0	15	5	3	20	0.5
	1	20	5	3	27	0.5
장 미	2	15	5	3	20	0.5
	3	15	5	3	20	0.5
	4	15	5	3	20	0.5
	0	25	5	3	20	0.5
거베리	1	35	5	3	30	0.5
기배너	2	35	5	3	20	0.5
-	3	25	5	3	20	0.5

표 4-5(계속). "순환식 수경재배용 양액조제 프로그램" 개발 시 개별이온농도 제어를 위한 작물 및 생육단계별 양액의 표준조성 설정 기준('11)

표 4-6. "순환식 수경재배용 양액조제 프로그램" 개발 시 개별이온농도 제어를 위한 작물별 근권 목표값 설정 기준('11)

기 묘	EC	무기이온농도(mmol·L ⁻¹)								
작 굴	(dS•m ⁻¹)	NH ₄	K	Ca	Mg	NO ₃	SO ₄	Р		
오 이	2.7	0.5	8.0	6.5	3.0	18.0	3.5	0.90		
토마토	3.7	0.5	8.0	10.0	4.5	23.0	6.8	1.0		
파프리카	2.7	<0.5	5.0	8.5	3.0	17.0	3.0	1.2		
가 지	2.7	<0.5	6.2	6.2	4.5	20.0	3.0	0.9		
주키니호박	2.7	<0.5	8.0	6.5	3.0	18.0	3.5	0.9		
장 미	2.0	<0.5	5.0	5.0	2.5	12.5	2.5	0.9		
거베라	2.0	<0.5	6.0	5.0	2.0	13.0	2.5	1.0		

자므		Б Т	무기이온농도(mmol·L ⁻¹)						
~~ 같	Fe	Mn	Zn	В	Cu	Мо	Na	Cl	HCO ₃
오 이	25.0	7.0	7.0	50	1.5	0.50	8.0	12.0	1.0
토마토	25.0	7.0	7.0	50	0.7	0.5	8.0	12.0	1.0
파프리카	15.0	5.0	7.0	80	0.7	0.5	8.0	12.0	1.0
가 지	25.0	7.0	7.0	80	0.7	0.5	6.0	6.0	1.0
주키니호박	15.0	7.0	7.0	60	1.0	0.5	8.0	10.0	1.0
장 미	25.0	3.0	3.5	20	1.0	0.5	6.0	8.0	1.0
거베라	40.0	3.0	5.0	40	1.0	0.5	6.0	6.0	1.0

표 4-7. "순환식 수경재배용 양액조제 프로그램" 개발 시 개별이온농도 제어를 위한 작물별 상하 한 설정 기준('11)

	조절		무기	이온농	도(mmol	·L ⁻¹)			무기이원	은농도(μ	mol·L ⁻¹)
삭 둘	단계	K	Са	Mg	NO3	SO4	Р	Fe	Mn	Zn	В	Cu
	1	4.5	3.5	1.5	11.0	2.2	0.30	15	3.0	3.0	25	0.5
	2	5.9	4.9	1.5	13.4	2.2	0.59	17.9	3.0	4.9	39	0.8
오 이	3	10.0	8.0	4.0	24.0	4.5	1.20	35.0	10.0	10.0	70	2.3
	4	13.0	11.0	4.0	27.0	4.5	1.75	50.0	15.0	15.0	100	3.7
	5	13.0	11.0	4.0	27.0	4.5	1.8	50.0	15.0	15.0	100	3.7
	1	5.0	6.0	2.7	14.0	4.0	0.70	15	3.0	3.0	15	0.3
	2	6.4	7.9	2.7	16.9	4.0	0.70	17.9	3.0	4.9	34	0.4
토마토	3	10.0	12.0	6.5	28.0	9.0	2.00	35.0	10.0	10.0	65	1.5
	4	13.0	15.0	6.5	30.0	9.0	2.00	50.0	15.0	15.0	90	2.5
	5	13.0	15.0	6.5	30.0	9.0	2.00	50.0	15.0	15.0	90	2.5
	1	3.0	5.0	2.0	8.0	2.0	0.50	15.0	3.0	3.0	40	0.3
	2	3.9	5.9	2.0	9.9	2.0	0.89	17.9	3.0	4.9	59	0.4
파프리카	3	8.0	10.0	4.0	25.0	4.5	1.50	35.0	10.0	10.0	100	1.5
	4	9.5	11.5	4.0	27.0	4.5	1.90	50.0	15.0	15.0	120	2.5
	5	9.5	11.5	4.0	27.0	4.5	1.90	50.0	15.0	15.0	120	2.5
	1	4.0	3.5	3.5	12.0	1.5	0.50	15.0	3.0	3.0	35	0.3
	2	4.9	4.4	3.5	14.9	1.5	0.59	17.9	3.0	4.9	54	0.4
가 지	3	8.0	7.5	5.5	25.0	4.0	1.20	35.0	10.0	10.0	90	1.5
	4	10.0	10.0	5.5	27.0	4.0	1.75	50.0	15.0	15.0	120	2.5
	5	10.0	10.0	5.5	27.0	4.0	1.75	50.0	15.0	15.0	120	2.5
	1	4.5	3.5	1.5	11.5	2.2	0.30	6.0	3.0	3.0	25	0.3
	2	5.9	4.9	1.5	14.9	2.2	0.59	8.9	3.0	4.9	39	0.4
주키니호박	3	10.0	8.0	4.5	24.0	4.5	1.20	25.0	10.0	10.0	70	1.5
	4	13.0	11.0	4.5	27.0	4.5	1.75	40.0	15.0	15.0	100	2.5
	5	13.0	11.0	4.5	27.0	4.5	1.75	40.0	15.0	15.0	100	2.5
	1	3.0	3.0	1.5	6.0	1.5	0.30	15.0	1.0	2.0	5	0.30
	2	3.9	3.9	1.5	7.9	1.5	0.59	19.9	1.0	2.9	9	0.49
장 미	3	7.0	7.0	4.0	16.0	4.0	1.20	35.0	4.0	5.0	25	3.00
	4	9.0	9.0	4.0	18.0	4.0	1.75	50.0	6.0	8.8	30	4.00
	5	9.0	9.0	4.0	18.0	4.0	1.75	50.0	6.0	8.8	30	4.00
	1	4.0	2.5	1.0	6.0	1.5	0.30	20.0	1.0	3.0	20	0.3
	2	4.9	3.9	1.0	7.9	1.5	0.69	29.9	1.0	3.0	34	0.4
거베라	3	9.0	7.5	3.0	16.0	3.5	1.30	60.0	4.0	7.0	60	2.5
	4	11.0	8.5	3.0	23.0	3.5	2.00	70.0	6.0	13.0	80	4.0
	5	11.0	8.5	3.0	23.0	3.5	2.00	70.0	6.0	13.0	80	4.0

표 4-8. "순환식 수경재배용 양액조제 프로그램" 개발 시 개별이온농도 제어를 위한 작물별 보정 값 설정 기준('11)

	조절			보정값(r	nmol·L ⁻¹)		보정값(%)					
삭 둘	단계	K	Ca	Mg	NO3	SO4	Р	Fe	Mn	Zn	В	Cu	
	1	3.0	2.0		4.0		0.5	50.0		50.0	50.0	50.0	
	2	1.5	1.0	0.5	2.0	0.75	0.25	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	
오 이	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	4	-1.5	-1.0	-0.5	-2.0	-0.75	-0.25	-25.0	-25.0	-25.0	-25.0	-25.0	
	5	-3.0	-2.0		-4.0		-0.5	-50.0	-50.0	-50.0	-50.0	-50.0	
	1	4.0	2.0		4.0			50.0		50.0	50.0	50.0	
	2	2.0	1.0	0.8	2.0	0.75	0.25	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	
토마토	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	4	-2.0	-1.0	-0.8	-2.0	-0.75	-0.25	-25.0	-25.0	-25.0	-25.0	-25.0	
	5	-4.0	-2.0		-4.0			-50.0	-50.0	-50.0	-50.0	-50.0	
	1	3.0	2.0		4.0		0.5	50.0		50.0	50.0	50.0	
	2	1.5	1.0	0.5	2.0	0.75	0.25	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	
파프리카	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	4	-1.5	-1.0	-0.5	-2.0	-0.75	-0.25	-25.0	-25.0	-25.0	-25.0	-25.0	
	5	-3.0	-2.0		-4.0		-0.5	-50.0	-50.0	-50.0	-50.0	-50.0	
	1	3.0	1.5		4.0		0.5	50.0		50.0	50.0	50.0	
	2	1.5	0.75	0.5	2.0	0.5	0.25	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	
가 지	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	4	-1.5	-0.75	-0.5	-2.0	-0.5	-0.25	-25.0	-25.0	-25.0	-25.0	-25.0	
	5	-3.0	-1.5		-4.0		-0.5	-50.0	-50.0	-50.0	-50.0	-50.0	
	1	3.0	2.0		4.0		0.5	50.0		50.0	50.0	50.0	
	2	1.5	1.0	0.5	2.0	0.25	0.25	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	
주키니호박	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	4	-1.5	-1.0	-0.5	-2.0	-0.25	-0.25	-25.0	-25.0	-25.0	-25.0	-25.0	
	5	-3.0	-2.0		-4.0		-0.5	-50.0	-50.0	-50.0	-50.0	-50.0	
	1	1.25	0.75		2.25		0.25	50.0		50.0	50.0	50.0	
	2	0.625	0.375	0.2	1.125	0.25	0.125	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	
장 미	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	4	-0.625	-0.375	-0.2	-1.125	-0.25	-0.125	-25.0	-25.0	-25.0	-25.0	-25.0	
	5	-1.25	-0.75		-2.25		-0.25	-50.0	-50.0	-50.0	-50.0	-50.0	
	1	2.0	0.8		3.0		0.3	50.0		50.0	50.0	50.0	
	2	1.0	0.4	0.15	1.5	0.25	0.15	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	
거베라	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	4	-1.0	-0.4	-0.15	-1.5	-0.25	-0.15	-25.0	-25.0	-25.0	-25.0	-25.0	
	5	-2.0	-0.8		-3.0		-0.3	-50.0	-50.0	-50.0	-50.0	-50.0	









Statement farme associations



States another and the second

🚯 📾 📾 📾 🖏 ði 🔘 AN I MY INFRA-BUL REALBOY NAM I MARE I ANALE I ANALE I HAS 1000.000 -----200 KOND + - 101.444 40.04 -> A 10.0 - MANYA ILANOKA MUNI NAME OF BRIDE а в ма сталад релод с ма стала релод ×483 ×483 ×888 4) 35.200 1105 11.10011001 (11) 1111 **.10000000000000 ***** ***** ***** 11.0001001100 # 11 100 100 10 HARD.

41.95

15.10010.000

그림 4-13. "순환식 수경재배용 양액조제 프로그램" 구동화면 ('11).

Statementer (1 and 1 and

그림 4-14와 4-15는 최종적으로 개발된 "순환식 수경재배용 양액조제 프로그램"을 이용하여 파프리카 순환식 수경재배시의 비료량이 계산되는 프로그램 상의 절차를 나타낸 것이다. 개발된 프로그램을 이용하여 파프리카 순환식 수경재배 시에 필요한 비료량을 계 산하기 위해서는 EC, pH, 다량원소 및 미량원소에 대한 각각의 항목별로 세 가지 입력값이 필요하며, 그림 4-14의 근권분석값, 배액분석값 및 원도농도값이 세 가지 입력값에 해당된 다. 분석실에서 분석한 분석치나 개별이온센서를 이용 하여 측정한 측정치를 세 가지 입력 값에 입력한 후 완료버튼을 누르면 각각의 항목별로 최종설정값이 계산되며, 최종설정값을 기준으로 그림 4-15의 비료량이 계산된다. 파프리카 순환식 수경재배 농가에서는 제시된 비료량을 이용하여 A탱크와 B탱크로 나누어 비료액을 조제하면 된다.

설정		처방	다랑	원소 계산	미랑원	소 계산	비료	<u>श</u> ्व	비료 신	1택	소요비료	छ) ह	·축액 조기	91	사용법
처방 (B)	수정 (도)	완호	£ (E)											
19	급액배양액	근권목표값	근권분석값	배액분석값	근권보정값	보정이온값	보정배양액	설정농도값	배액농도값	원수농도값	원수고려값	최종설정걊			
C(dS/m)	1.6	2.7	4.6	4.4			1.6	2.6	1.364	0	1.236	1.236			
H		6.2	5.6	5.5						0		100000			
1114	0.5	0.5	0	0	0.00		0.50	0.50	0.00	0	0.50	0.50			
	6.75	5	15.1	14.69	9.32	-2	4.75	7.72	4.55	0	3.16	3.16			
la		8	2.26	2.03					3.0.1.52.1	0	10 1010 0				
a	3	8.5	11.07	10.31	6.83	-0.4	2.60	4.23	3,20	0.66	0.37	0.37			
/lg	1.125	3	416	3.93	2.57	0	1.13	1.83	1.22	0.19	0.42	0.42			
103	12.5	17	46.54	44.92	28.73	-3	9.50	15.44	13.93	0	1.51	1.51			
1		12	0.98	0.91						0					
04	1	3	5.22	4.89	3.22	0	1.00	1.63	1.52	0.27	-0.16	0			
4003		1	0	0						0					
12PO4	1	1.2	2.79	2.74	1.72	-0.3	0.70	1.14	0.85	0	0.29	0.29			
0	15	15	0	15	0.00		15.00	15.00	4.65	0	10.35	10.35			
4n	10	5	0	5	0.00		10.00	10.00	1.55	0	8.45	8.45			
'n	4	7	0	7	0.00		4.00	4.00	2.17	0	1.83	1.83			
	25	80	0	80	0.00		25.00	25.00	24.80	0	0.20	0.20			
u	0.75	0.7	0	0.7	0.00		0.75	0.75	0.22	0	0.53	0.53			
No	0.5	0.5	0	0.5	0.00		0.50	0.50	0.16	0	0.35	0.35			

그림 4-14. "순환식 수경재배용 양액조제 프로그램" 상의 분석값 입력 및 최종설정값 출력.

■ 해양액 보장 프로그램				
만든미(M) 시작(Q) 비료영계산(E) 프린트(E) 계	산기(C) 종료(Q)			
설정 처방 다량	원소계산 미량원소계산	비료령	비료 선택 소요비료량 농축액 조제 사용법	
배양액 A (1,000 L 당 함량)	배양액 B (1,000 L 당 혐 KNO3	령) 38.985 kg		
5[Ca(NO3)2-2H2O]NH4NO3 54 kg KNO3 38.985 kg NH4NO3 4 kg	MgS04-7H20	33.46 kg		
Fe-EDTA (13%) 0.65 kg	Lus04-5H20	18.75 g		
	H3803 MnS04-5H20 ZnS04-7H20 (NH4)2Mo7024-4H20	154.5 g 232 g 115 g 0 8.83 g	-배양액 C (산·알칼리 항량)	
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	원예환경전공/채소시설원예	친구실		

그림 4-15. "순환식 수경재배용 양액조제 프로그램" 상의 비료량 산출.
제4장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제1절 목표달성도

본 연구는 순환식 양액 재배를 위한 실시간 양분 측정기술에 관한 연구로서 주 영양분의 농도를 개별적으로 정량 측정하여 양액을 재사용하여 비료의 이용효율을 최대화하고 비료에 의한 환경 오염문제를 최소화 하는 것을 목적으로 수행되었다. 이를 위해 양액 내 주영양분인 NO3⁻, H₂PO4⁻, K⁺, Ca²⁺의 농도를 ISFET 전자칩과 ISE 전극을 이용하여 실시간으로 동시에 측정 하는 기술을 개발하고자 하였다. 주요 연구내용으로 다인자 영양분 선택 반응물질 구명, On-chip형 마이크로 분석시스템 개발, 휴대용 분석장치 시작기의 개발, 개발센서의 현장 양액 적용 및 성능 평가를 수행하였다. 모든 연구내용은 연차별 계획에 의거하여 수행하였으며 표 5-1과 같이 연차마다 내용별 달성도를 점검하였다. 검토 결과에 따르면 연구에서 주요한 목적 이었던 마이크로 칩인 ISFET 센서는 제작한 FET의 표면의 절연성이 불량하여 센서로서 만족 스러운 성능을 확보하지 못하여 양액 적용에 사용하지 못하였다. 그 대안으로 ISE 전극을 개발 하였으며 ISE 전극을 장착한 휴대용 분석 시작기를 제작하여 현장 성능 평가를 수행하였으며 사업화 가능성 있는 결과를 얻어냈다. 또한, 본 연구에서는 개발된 측정기술의 효용성을 높이 기 위하여 측정 개별 이온의 농도를 기반한 양액조제 프로그램을 개발하였다. 완전한 실용화를 목적으로 지속적인 현장 성능 평가를 통한 개발 분석기의 성능을 개선하고 사용자 요구 사항 을 반영할 예정이며 개발한 프로그램은 기존 방식의 결과와 프로그램 사용 결과의 비교를 통 하여 완전한 수준으로 보완할 예정이다.

구분	연구개발목표	연구개발 내용 및 범위	달성도 (%)
1차 년도 (2009)	이온 선택반응 물질 발굴 및 마이크로칩 센서요인설계	 이온선택성 반응물질 평가 - 감도, 선택성, 반복성 아이크로칩 센서설계요인 구명 - 크기, 채널 수, 시료투입 방식 등 	90
	양액제어방식별 배양액내 무기이온 변화구명	 전이온농도와 개별 이온제어방식별 무기이온 수지변화 비교분석 (1차) 파프리카 재배 네덜란드 PBG와 일본 야마자키 조성 	90
	ISFET 마이크로칩 개발	○ 분석용 ISFET칩 설계제작 - 광식각 기술과 에칭 기술 적용 - MEMS 공정법 이용	90

구분	연 구 개 발 목 표	연구개발 내용 및 범위	달성도 (%)
2차 연도 (2010)	센서 감지물질 성능구명	○이온선택성막 간섭이온 영향성 연구 - 양액 내 다량 이온고려 ○복합용액이용 이온 검출 성능구명 - 감도 변화, 검량선 작성	90
	ISFET 칩 설계보완 및 신호검출 부 개발	 ISFET 칩 설계보완 제작 - 절연층 개선- 게이트, 공정단순화 신호검출부 회로 설계 - stage 별, 인가전압 및 전류검출 	95
	미세유로구동시스템 설계요인 구명	○미세유로구동시스템 요소부품 설계 - 마이크로 펌프, Flow cell 등	85
	무기이온 수지 구명에 의한 개별 제어의 효용성 구명	○ 양액제어방식별 무기이온수지 구명 (II) - 네덜란드 PBG 조성	90
	배양액 조제 프로그램 요인 설계	○배양액 조제 프로그램 알고리즘 고안 - 순서도 작성 - GUI환경의 팝업메뉴방식	90

구분 (연도)	연 구 개 발 목 표	연구개발 내용 및 범위	달성도 (%)
3차 년도 (2011)	ISFET칩 성능 요인시험	 센서 감도 및 선택성 시험 표준용액 이용 감도변화, 반복성 양액 다량이온 영향성 센서 양액적용 시험 캘리브레이션 및 측정시험 	85
	ISE 센서어레이 양액 측정기술 개발	 > 복합용액이용 검량선 작성 기술 개발 > 희석 및 스파이킹 양액 시료 내 다중이온 동시 검출기술 연구 	90
	미세유로구동(FIA)시스템 제작 및 분석 시스템 최적화 - 시스템 자동화 공정 설계	 ○미세유로구동시스템 제작 ○정량펌프 제작 및 성능시험 ○ 신호수집부 및 시스템 설계 제작 	95
	ISE 휴대용분석기 개발	 전극 설계 및 신호분석기 설계제작 캘리브레이션 모델 개발 운영 프로그램 개발 현장에서 채취된 양액 적용 성능시험 	95
	배양액 조제 프로그램 개발	 작물별, 생육단계별 비료양 자동 계산 식 개발 오이, 토마토, 파프리카 등 GUI 환경의 프로그램 개발 사용자 입력형 방식 	85

제2절 관련 분야의 기술 기여도

양액 내의 주 영양분인 질산태 질소와 칼륨, 무기인산의 농도를 정량 측정할 수 있는 휴대 용 분석기를 개발함으로써 순환식 양액재배시스템을 위한 최적 배양액 관리에 필요한 핵심기 술로 사용이 가능할 것으로 기대된다. 특히, 현재 국내에서 네덜란드, 이스라엘 등 양액재배 선진국에서 수입하여 사용되고 있는 전기전도도 또는 이온성분 분석기를 국산으로 대체하는 효과를 가질 수 있을 것이다. 또한, 한국 농업조건에 맞는 배양액 관리 시스템 개발에 필요한 측정기에 적용이 되어 최근 정부가 적극적으로 추진하고 있는 수직형 식물공장 등 수경재배 기술의 선진화에 기여할 것이다. 개발된 기술을 농업뿐만 아니라 수질, 환경 분야 등 영양소의 이온 농도 측정이 필요한 분야로 적용을 확대시켜 업체의 개발비용의 회수를 보다 용이하게 하여 사업화의 가능성도 높을 것으로 기대한다.

제5장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

본 연구에서 개발된 실시간 양액 내 주영양분 동시검출 기술 및 휴대용 분석기는 참여 기업과 상품화를 통한 제작보급으로 순환식 양액재배의 양액 재활용을 위한 정밀 배양액관 리 의 요소기술로 발전시키고자 하며, 구체적인 연구개발 성과활용 계획은 다음과 같다.

제1절 실용화·산업화 계획

- 양액 내 영양소에 선택적으로 반응하는 이온선택성 감지물질 기술과 휴대용 양액 분석
 기 시작기를 개발하였으며, 이를 실용화 및 산업화에 응용할 수 있는 생산계획을 수립하였다.
- 생산되는 휴대용 양액분석기를 대량 생산하기에 앞서서 다양한 양액재배 현장 실험을
 통하여 개발 기술을 보완·완성하여 안정적인 기술로 발전시킬 예정이다.
- 참여기업인 ㈜과학기술분석센타는 2012년도 전반기에 개발한 시작기를 이용하여 적용 시 험 및 보완을 수행할 예정이며 후반기에는 도출된 보완 내용을 근거로 약 10대 정도 생산 보급할 계획이다.
- 개발한 배양액 조제프로그램을 실제 순환식 양액재배 현장에서 활용하면서 문제점을 보
 완할 예정이다.

제2절 교육·지도·홍보 등 기술확산 계획

- 개발한 휴대용 분석기를 양액재배 시험현장과 관련 기관에서 연시회를 통하여 홍보하고
 분석기 사용을 유도할 계획이다.
- 연구에서 구명한 양액제어방식별 무기이온 수지구명 자료를 활용하여 순환식 수경재배
 농가의 근권환경 관리기술 보급자료로 활용할 예정이다.
- 개발한 "순환식 수경재배용 양액조제 프로그램"을 농가 및 산업체에 보급하여 적용성
 검증을 통한 보완완성을 거쳐 최종적으로 순환식 재배를 위한 양액조제 지침서로 활용할
 예정이다.

제3절 특허, 논문 등 지식재산권과 학술성 확보계획

- 2010년에 특허출원한 이온센서 감지물질 기술은 추후에 등록될 수 있도록 지속관리 할 계획이며 개발한 휴대용 분석장치의 핵심기술은 2012년 2월에 특허 출원을 완료하여 기 술의 완성도를 높였다.
- 국내 저널에 질산태 질소, 칼륨, 무기인산 개별이온 측정에 관련 논문 게재를 완료하였으
 며 2012년도에 주영양분 동시 정량검출에 관한 결과를 이용하여 국제 SCI 저널에 게재가 완료되도록 할 예정이다.
- "순환식 수경재배용 양액조제 프로그램"을 개발하여 특허청에 프로그램 등록을 신청한

상태이며 "파프리카 순환식 수경재배 시 양액제어방식 및 줄기유인방법에 따른 근권 내 무기이온 변화 및 과실생육 특성"주제로 국내 저널에 논문게재를 계획하고 있다.

제6장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

본 연구의 문헌조사를 통하여 양액 주영양분 실시간 검출기술에 관한 해외과학기술 정보는 다 음과 같다.

- 이온선택성 전극을 이용한 이온농도 자동 측정 장치 개발 기술과 동향
- 순환식 양액재배시스템에 필요한 정밀 양액관리 기술과 연구동향
- 이온선택성 감지물질 최신 연구 동향과 수준과 활용 사례
- ISE 이온선택성 전극의 활용 사례와 성능개선 연구 동향
- ISFET 칩의 기술 발전동향과 적용사례
- FIA 시스템의 적용사례와 센서와 관련한 실용화 사례
- 순환식 양액재배의 제어방식별 재배효과 분석 사례
- 해외에서 수입되는 상용 이온센서와 개발현황과 성능

제7장 참고문헌

- Albery, W.J., B.G.D. Haggett and L.R. Svanberg. 1985. The Development of Sensors for Hydroponics. Biosensors 1. 369–397.
- Bae, Y. M. and S. I. Cho. 2002. Response of polymer membranes as sensing elements for an electronic tongue. Transactions of the ASAE 45(5): 1511–1518.
- Bando, K. 1991a. Recirculating rockwool culture of tomato [1]. Agr. Hort. 66:61–66 (in Japanese).
- Bando, K. and H. Machida. 1992. Establishment of the productive techniques of rock wool culuture on tomatoes IV. Effect of nutrient solution compositions on the quality and yield in circular solution system. Bull. Tokushima Agric. Exp. Stn. 28:35–42 (in Japanese).
- 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.
- Dybko, A. 2001. Errors in chemical sensor measurements. Sensors 1:29-37.
- Gallardo, J., S. Alegret, R. Munoz, M. De-Roman, L. Leija, P. R. Hernandez, and M. d. Valle. 2003. An electronic tongue using potentiometric all-solid-state PVC-membrane sensors for the simultaneous quantification of ammonium and potassium ions in water. Analytical and Bioanalytical Chemistry 377: 248–256.
- Gallardo, J., S. Alegret, and M. D. Valle. 2004. A flow-injection electronic tongue based on potentiometric sensors for the determination of nitrate in the presence of chloride. Sensors Actuators B 101: 72–80.
- Gieling, T.H., G. van Straten, H.J.J. Janssen, and H. Wouters. 2005. ISE and Chemfet sensors in greenhouse cultivation. Sensors and Actuators B: 74–80.
- Gutierrez, M., S. Alegret, R. Caceres, J. Casadesus, O. Marfa, and M. del Valle. 2007. Application of a potentiometric electronic tongue to fertigation strategy in greenhouse cultivation. Computers and Electronics in Agriculture 57(1): 12–22.
- Kim, G. 2003. Application of a strip ion-selective electrode sensor for hydroponic nutrient solution analysis NO₃ analysis-.Journal of the Korean Society for Agricultural Machinery 28(4): 335–342. (In Korean)
- Kim, H. J., J. W. Hummel, and S. J. Birrell. 2006a. Evaluation of nitrate and potassium

ion-selective membranes for soil macronutrient sensing. Transactions of the ASABE 49(3): 597-606.

- Kim, H. J., J. W. Hummel, and K. A. Sudduth. 2006b. Sensing nitrate and potassium ions in soil extracts using ion-selective electrodes. Journal of Biosystems Engineering. 31(6): 463-473.
- Kim, H. J., J. W. Hummel, K. A. Sudduth, and S. J. Birrell. 2007a. Evaluation of phosphate ion-selective membranes and cobalt-based electrodes for soil nutrient sensing. Transactions of the ASABE 50(2): 215–225.
- Kim, H. J., J. W. Hummel, K. A. Sudduth, and P. P. Motavalli. 2007b. Simultaneous analysis of soil macronutrients using ion-selective electrodes. Soil Science Society America Journal 71(6): 1867–1877.
- Lee, S.G., Y.S., Soh, and S.Y. Choi. 2011. Fabrication characteristics of Al₂O₃ pH-ion sensitive field effect transistor fabricated using atomic layer deposition and sputter, SENSOR LETTERS, 9: 1–4.
- Lopez, J., N. Tremblay, W. Voogt, S. Dube, and A. Gosselin. 1996. Effects of varying sulphate concentrations on growth, physiology and yield of the greenhouse tomato. Sci. Hort. 67: 207–217.
- Maj-Zurawsk, M., M. Rouilly, W. E. Morf and W. Simon. 1989. Determination of magnesium and calcium in water with ion-selective electrodes. Anal. Chim. Acta 218: 47–59.
- Muller, M., M. Rouilly, B. Rusterholz, M. Maj-Zurawska, Z. Hu and W. Simon. 1988. Magnesium selective electrodes for blood serum studies and water hardness measurement. Mikrochim. Acta 94: 283–290.
- Sasaki, K. and I. Toshitaka. 1978. Study on the establishment of hydroponic techniques on fruit vegetables IV. Effect of nutrient solution concentration on growth and yield of tomato. Bull. Kanagawa Hort. Exp. Stn. 25: 52–58 (in Japanese).
- Savvas, D., E. Stamati, I.L. Tsirogiannis, N. Mantzos, P.E. Barochas, N. Katsoulas, and C. Kittas. 2007. Interactions between salinity and irrigation frequency in greenhouse pepper grown in closed-cycle hydroponic systems. Agri. Water Manag. 91: 102–111.
- Savvas, D. and G. Gizas. 2002. Response of hydroponically grown gerbera to nutrient solution recycling and different nutrient cation ratios. Sci. Hort. 96: 267–280.

- Savvas, D. and G. Manos. 1999. Automated composition control of nutrient solution in closed soilless culture systems. J. Agric. Engng. Res. 73: 29–33.
- Sonneveld, C. 1981. Items for application of macro-elements in soilless culture. Acta Hort. 126: 187-195.
- Sonneveld, C. 2002. Composition of nutrient solutions. p. 179–210. In: D. Savvas and H. Passam (eds.). Hydroponic production of vegetables and ornamentals. Embryo publications, Athens, Greece.
- Sonneveld, C. and N. Straver. 1992. Voedingsoplossingen voor groenten en bloemen geteeld in water of substraten (Nutrient solutions for vegetables and flowers grown in water or substrates). Voedingsoplossingen glastuinbouw. No. 8. p. 15.
- Xiao, D., H. Y. Yuan, J. Li, and R. Q. Yu. 1995. Surface-modified cobalt-based sensor as a phosphate-sensitive electrode. Analytical Chemistry 67: 288-291.
- Yamashita, F. and G. Hayashi. 1997. Studies on the year-round production system of tomatoes in water culture IV. Effects of the nutrient solution prescription, density and quality of supply in the circulation system. Res. Bull. Aichi Agric. Res. Ctr. 29: 103-110 (in Japanese).
- Zekki, H., L. Gauthier and A. Gosselin. 1996. Growth, productivity, and mineral composition of hydroponically cultivated greenhouse tomatoes, with or without nutrient solution recycling. J. Am. Soc. Hort. Sci. 121: 1082–1088.