

이온선택성 멤브레인을 이용한 양액 내 질산태 질소 및 칼륨 측정

김원경 박두산 김영주 노미영 조성인 김학진

Sensing NO₃-N and K Ions in Hydroponic Solution Using Ion-Selective Membranes

W. K. Kim T. S. Park Y. J. Kim M. Y. Roh S. I. Cho H. J. Kim

Abstract

Rapid on-site sensing of nitrate-nitrogen and potassium ions in hydroponic solution would increase the efficiency of nutrient use for greenhouse crops cultivated in closed hydroponic systems while reducing the potential for environmental pollution in water and soil. Ion-selective electrodes (ISEs) are a promising approach because of their small size, rapid response, and the ability to directly measure the analyte. The capabilities of the ISEs for sensing nitrate and potassium in hydroponic solution can be affected by the presence of other ions such as calcium, magnesium, sulfate, sodium, and chloride in the solution itself. This study was conducted to investigate the applicability of two ISEs consisting of TDDA-NPOE and valinomycin-DOS PVC membranes for quantitative determinations of NO₃-N and K in hydroponic solution. Nine hydroponic solutions were prepared by diluting highly concentrated paprika hydroponic solution to provide a concentration range of 3 to 400 mg/L for NO₃-N and K. Two of the calibration curves relating membrane response and nutrient concentration provided coefficients of determination (R^2) > 0.98 and standard errors of calibration (SEC) of < 3.79 mV. The use of the direct potentiometry method, in conjunction with an one-point EMF compensation technique, was feasible for measuring NO₃-N and K in paprika hydroponic solution due to almost 1:1 relationships and high coefficients of determination (R^2 > 0.97) between the levels of NO₃-N and K obtained with the ion-selective electrodes and standard instruments. However, even though there were strong linear relationships (R^2 > 0.94) between the NO₃-N and K concentrations determined by the Gran's plot-based multiple standard addition method and by standard instruments, hydroponic NO₃-N concentrations measured with the ISEs, on average, were about 10% higher than those obtained with the automated analyzer whereas the K ISE predicted about 59% lower K than did the ICP spectrometer, probably due to no compensation for a difference between actual and expected concentrations of standard solutions directly prepared.

Keywords : Hydroponic solution, PVC Ion-selective membranes, Direct potentiometry, Gran's plot, Multiple standard addition method, NO₃-N, K

1. 서론

최근 안전하고 고품질의 농산물에 대한 높은 요구에 대응할 수 있고 자동화된 작물 재배가 가능한 기술로서 토양 없

이 재배하는 양액재배 방법이 각광받고 있다. 이러한 양액재배 기술은 토양재배에 비하여 생육 속도가 빠르고 공간 활용을 극대화 할 수 있기 때문에 협소한 농지에서의 생산성을 극대화 할 수 있는 장점이 있다. 하지만 현재 대부분의 농가

This study was financially supported by Korea Institute of Planning and Evaluation for Technology of Food, Agriculture, Forestry and Fisheries. The article was submitted for publication on 2010-09-28, reviewed on 2010-10-07, and approved for publication by the editorial board of KSAM on 2010-10-14. The authors are Won-Kyung Kim, Graduate Student, Dept. of Bio-Industrial Machinery Engineering, Pusan National University, Tu San Park, KSAM member, Researcher, Research Institute for Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Young-Joo Kim, KSAM member, Senior Researcher, Korea Institute of Industrial Technology, Mi-Young Roh, Junior Researcher, National Institute of Horticultural and Herbal Science, Seong In Cho, KSAM member, Professor, and Hak-Jin Kim, KSAM member, Assistant professor, School of Biosystems Engineering and Biomaterials Science & Research Institute for Agriculture and Life Sciences, Seoul National University. Corresponding author: H. J. Kim, Assistant Professor, School of Biosystems Engineering and Biomaterials Science & Research Institute for Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul, 151-921, Korea; Fax: +82-2-880-4604; E-mail: <kimhj69@snu.ac.kr>

에서는 한번 사용한 양액을 재사용하지 않는 비순환식 양액 재배 방법을 사용하고 있는 실정으로 환경적인 측면이나 비용적 측면에서 효율성이 떨어지는 문제가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 사용한 양액을 재 사용하는 순환식 양액재배 기술이 필요하며 이를 통하여 비료의 사용 효율을 최대화하고 지하수, 토양 등 주변 환경에 비료가 유입되어 생기는 환경문제를 최소화하는 것이 중요하다. 현재까지 국내외적으로 개발되어 보급되고 있는 순환식 양액재배 시스템은 배양액의 전기전도도(EC, electric conductivity)를 측정하여 뒤 기준 농도에 맞추도록 농축배양액을 첨가하여 전체적인 배양액 농도를 보정해 주는 방식이 주로 사용되고 있다(Kim, 2003). 하지만 이러한 전기전도도 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 부족성분의 보충과 과잉성분의 배제 등 효율적 관리가 거의 불가능하다.

일반적으로 양액 내 개별 이온 농도의 측정은 샘플링된 시료를 분석실에서 이온분석기를 이용하여 이루어지기 때문에 분석시간이 오래 걸려 생육단계별로 필요한 무기이온의 농도를 실시간 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 보고하였으며 그 유용성을 확인하였다. 이온선택성 전극은 원리적으로 전극체 내부 충전용액과 측정 시료 사이의 고분자 막(멤브레인)에 발생하는 기전력(EMF, electromotive force)이 특정이온의 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 내부

전해질 용액이 필요 없는 스트립(Strip)형 이온선택성 전극 센서를 개발하여 그 효용성을 보고하였다. 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 등(2002)은 상용의 이온선택성 전극을 이용하여 순환식 양액 자동 조제기술을 제안하였다. 또한 양액 내 다양한 무기이온 농도조건에서 특정이온을 선택적으로 정량 측정하기 위한 연구로 Gutierrez 등(2007)이 양액 내 다양한 무기이온 농도조건에서 개별 이온을 선택적으로 측정할 수 있는 어레이(Array)기반 신경망 기반 측정모형을 제안하였으며 Gallardo 등(2003; 2004)은 비선택적으로 반응하는 이온 전극 어레이로 여러 물질이 혼합되어있는 수용액의 분석에 신경망분석 기술을 적용하여 질산과 암모니움을 선택적으로 분석할 수 있는 모형을 제시하였다. 국내에서도 Bae와 Cho(2002)가 나트륨, 칼륨, 칼슘 등과 선택적으로 반응하는 멤브레인 형태의 전기활성물질을 이용하여 맛을 정량화 하고 와인의 맛을 감별하는 전자혀 기술을 개발하였다.

본 연구에서는 양액에서 부족하기 쉬운 다량이온 중 질산태 질소와 칼륨 이온을 현장에서 직접 측정할 수 있는 기술 개발을 목표로, 선행 연구(Kim et al., 2006a)에서 구명한 질산과 칼륨 이온선택성 물질을 기반으로 전극을 구성하고 상용 신호 수집기를 이용 양액 내 질산태 질소와 칼륨의 농도를 정량적으로 측정하기 위한 실용기술을 구명하고자 하였다. 이를 통하여 기 보고된 질산과 칼륨 이온선택성 멤브레인을 양액 내 이온농도측정에 적용할 수 있는지를 실험적으로 구명하고 전극 캘리브레이션 방법 또는 표준용액첨가 방법 등 현장에서 사용하기 위한 측정 프로토콜 기술을 제시하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

가. 시약 및 시험장치

질산선택성 멤브레인과 칼륨선택성 멤브레인의 제작은 선행 연구방법(Kim et al., 2006a)에 근거하여 표 1과 같이 여

Table 1 Compositions of NO₃ and K ion-selective membranes used in the study

	NO ₃ ion-selective membrane	Composition(wt%)	K ion-selective membrane	Composition(wt%)
Ionophore	TDDA ^[a]	15	Valinomycin	2
Plasticizer	NPOE ^[b]	40	DOS ^[c]	64.7
Matrix	PVC ^[d]	45	PVC	32.8
Additive			KTpCIPB ^[e]	0.5

^[a] Tetradodecylammonium nitrate, ^[b] 2-nitrophenyl octyl ether, ^[c] Bis(2-ethylhexyl)sebacate, ^[d] High-molecular-weight polyvinyl chloride,

^[e] Potassium tetrakis (4-chlorophenyl) borate

러 화학물질을 일정 비율로 혼합하여 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 질산나트륨(NaNO₃, Sigma-Aldrich, USA)과 0.01M 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 기전력 값은 상용 pH 미터(Orion 3-star plus, USA)를 이용하여 측정하였다.

PVC 고분자막은 Craggs 등(1974)이 제안한 방법에 따라 제작하였다. 즉, 먼저 전기활성물질, 가소제, PVC를 특정한 질량 비로 계량한 후에 유기용매인 THF(tetrahydrofuran)에 녹여서 주조용액(casting solution)을 만들고 투입된 물질이 완전히 용해될 때까지 충분히 섞은 후에 유리재질의 지름 25 mm 링(Sigma-Aldrich, USA) 안쪽에 부었다. 그리고 먼지가 고분자막 용액에 들어가지 못하도록 링의 윗부분에 계량용 종이(weighing paper)를 덮고 실온에서 24 h 이상 건조시켜 THF를 증발시킴으로써 틀 안에 PVC 멤브레인을 형성시켰다. 막 구성물질의 총 질량은 200 mg으로 통일하였고, THF의 양은 2 mL로 고정하였다. 그 결과 제작된 고분자막은 200~300 μm 두께로 형성되었다(Fig. 1).

이온 농도와 전극의 발생 기전력 값을 관계시키는 검량선 작성, 즉, 캘리브레이션(Calibration)은 질산칼륨(KNO₃)을 증류수에 희석시켜 3 ~ 400 mg/L 대역의 다른 농도를 갖는 7 개의 시료를 사용하여 수행하였으며 양액시료 적용시험은 표 2와 같은 영양분 조건을 갖는 네덜란드 PBG 파프리카 순환식 암면재배용 양액 제조에 사용되는 200배 농축 배양액(Sonneveld, 2002, Table 3)을 일정비율로 희석하여 질산태 질소와 칼륨의 농도가 1~ 400 mg/L 대역 내에서 9 수준의 다른 농도를 갖도록 제조하였다. 전극시험에 앞서서 직접 제조된 시료의 정확한 질산태 질소와 칼륨의 농도는 국립원예특작과학원 시설원예시험장 표준 분석실에 의뢰분석하여 각각 이온크로마토그래피(Dionex LC-20, Idstein, Germany)와 ICP (Ion Coupled Plasma) 분석기(Optima 7000, Perkin - Elmer, Waltham, MA, USA)를 이용하여 알아 내었다.



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

Table 2 Target concentrations of nutrients in hydroponic solution prepared for paprika (unit: mg/L)

	NO ₃ -N	NH ₄ -N	P	K	Ca	Mg	S
Concentration	178.5	17.5	31	225	130	27	32

Table 3 Compositions of chemical compounds used for preparing 200X concentrated solution for hydroponic cultivation of paprika (Sonneveld, 2002)

Tank	Chemical salt	Amount of Chemical (per 2L water)	
A solution	Potassium nitrate (KNO ₃)	48 g	
	Calcium nitrate (5[Ca(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O]NH ₄ NO ₃)	140.4 g	
	Ammonium nitrate (NH ₄ NO ₃)	9.6 g	
	Fe-EDTA (EDTAFeNa·3H ₂ O)	1.292 g	
B solution	Potassium nitrate (KNO ₃)	48 g	
	Dipotassium hydrogen phosphate (KH ₂ PO ₄)	27.2 g	
	Magnesium nitrate hexahydrate (Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O)	6.4 g	
	Magnesium sulfate heptahydrate (MgSO ₄ ·7H ₂ O)	49.4 g	
	Micro Elements	Boric acid (H ₃ BO ₃)	0.31 g
		Manganese sulfate pentahydrate (MnSO ₄ ·5H ₂ O)	0.484 g
		Zinc sulfate heptahydrate (ZnSO ₄ ·7H ₂ O)	0.228 g
		Copper sulfate pentahydrate (CuSO ₄ ·5H ₂ O)	0.04 g
		Ammonium molybdate tetrahydrate ((NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O)	0.018 g

나. 전극 캘리브레이션 및 농도에측 성능시험

전극의 캘리브레이션은 저농도 (3 mg/L)에서 고농도로 (400 mg/L) 점진적으로 증가시키면서 그 때의 기전력값을 기록하였으며 과정을 3반복 수행하였다. 측정시점은 시료에 전극을 담근 후 신호가 안정되는 1분 지난 시점에서 측정하였으며 측정 시 균일한 농도조건을 형성하기 위하여 마그네틱 바를 이용하여 용액을 교반하였다. 시료를 바꿀 때 마다 증류수로 전극 표면을 세척하여 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 최대한 일정하게 유지하였다.

9가지의 다른 농도 수준을 가진 양액 시료에 대한 이온선택성 멤브레인 전극의 농도 예측성능 구명은 두가지 방법(직접 측정법과 표준물 첨가법)을 적용하여 이루어졌다. 직접 측정법(direct potentiometry method)은 미지의 시료에서 얻어진 기전력 값을 미리 개발한 캘리브레이션 식에 산입하여 농도를 예측하는 방법으로서 연속하여 시료를 측정하는데 유리한 방법이다. 두번째 방법은 다중 표준물 첨가법(multiple standard addition)으로 미지 시료에 일정 농도를 가진 질산 또는 칼륨용액을 일정 양씩 순차적으로 증가시키면서 그 때의 기전력 변화 값을 읽어 시료의 농도를 예측하는 방법이다. 본 연구에서는 질산태 질소 측정을 위해 14 mg/L와 140 mg/L 질산태 질소 농도를 갖는 10^{-3} M과 10^{-2} M 질산나트륨 용액을 이용하였으며 칼륨 농도 측정을 위해서 39 mg/L과 390 mg/L 칼륨 농도를 갖는 10^{-3} M과 10^{-2} M 염화칼륨 용액을 마이크로 피펫을 이용하여 일정 양 (40 mL 당 2 ~ 80 μ L)을 시료에 주입하면서 5수준의 농도대역까지 변화도록 하였다. 표준물 첨가에 따른 농도변화 결과를 이용하여 시료 농도를 예측하는 방법은 식 (1)~(3)에 나타낸 바와 같이 Liberti와 Mascini(1969)가 제시한 Gran's Plot 기법을 이용하였다.

$$E = E_0 - \frac{2.3RT}{F} \log \frac{(C_0V_0 + CV)}{V_0 + V} - \frac{2.3RT}{F} \log \gamma + E_j \quad (1)$$

where, E = equilibrium potential [V]
 E_0 = normal potential [V]
 E_j = 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 [$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$]
 T = absolute temperature [K]
 F = Faraday constant [Cmol^{-1}]
 γ = the activity coefficient of the ion
 위의 식 (1)을 정리하면 식 (2)와 같다.

$$(V_0 + V) \cdot 10^{\frac{E}{2.3RT}} = 10^{(E_0 + E_j)} \frac{F}{2.3RT} \cdot \gamma \cdot (C_0V_0 + CV) \quad (2)$$

$$(V_0 + V) \cdot 10^{-\frac{E}{2.3RT}} = 10^{-(E_0 + E_j)} \frac{F}{2.3RT} \cdot \gamma \cdot (C_0V_0 + CV) \quad (3)$$

위 식 (2),(3)에서 좌변은 Y, 첨가된 용액의 양 V는 X로 놓고 선형 회귀식으로 정리하면 직선의 추정 값은 X절편인 $V = -C_0V_0/C$ 인 계산 값으로 나타낼 수 있으며 그때 $C_0V_0 + CV = 0$ 이 된다. 이로써 $C_0 = -CV_e/V_0$ 식을 이용하여 초기농도인 C_0 를 결정할 수 있다. 예측하고자 하는 이온의 종류가 양이온일 경우 식 (2)에, 음이온일 경우 식 (3)에 적용시켜서 알고자 하는 초기의 농도를 예측 할 수 있다. 이러한 표준물 첨가법은 캘리브레이션 없이 시료에 표준물을 일정량 투입하면서 시료 농도를 예측할 수 있기 때문에 현장적용성에 유리한 장점이 있다.

3. 결과 및 고찰

가. 표준용액에 대한 전극의 감도특성

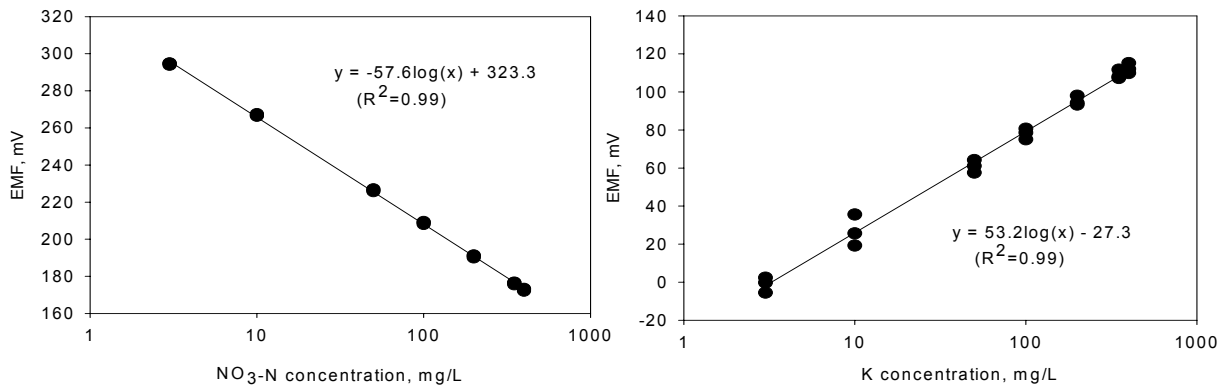


Fig. 2 Calibration curves for NO₃ (left) and K (right) ISEs relating concentration (X) and electric potential (Y).

질산태 질소와 칼륨에 대한 이온선택성 막의 기전력 값의 변화는 그림 2에 나타난 바와 같이 측정 농도대역인 3~400 mg/L 범위에서 TDDA 질산태 멤브레인의 기전력 값은 질산 농도(로그 값)의 증가에 따라 직선적으로 감소하였으며 발리노마이신(valinomycin) 칼륨선택성 멤브레인은 농도에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 이유는 질산은 음이온이고 칼륨은 양이온이기 때문이며 농도변화에 따른 감도는 질산, 칼륨에 대해 각각 -57.2, 53.2 mV/decade 값을 나타내어 상온 23°C에서 이론적인 값인 Nernstian 기울기(Kim et al., 2006a)인, 59.12 mV/decade와 유사한 값을 나타내어 정상적으로 반응하는 것으로 나타났다. 또한, 3반복 측정결과를 이용하여 농도와 전극 기전력과의 캘리브레이션 수행한 결과 관계식은 표준 캘리브레이션 오차(SEC, standard errors of calibration) < 3.8 mV에 결정계수(R^2) > 0.99으로 높은 선형관계를 나타내는 회귀식을 얻었다. 수경재배를 위한 양액 내 이온농도를 고려하였을 때 표 2와 같이 파프리카 배양액의 경우 전형적인 질산태 질소와 칼륨 농도의 값 즉, 각각 178.5 mg/L, 칼륨 225 mg/L을 고려하였을 때 그림 2의 직선적 값의 변화범위 내에 존재하여 파프리카 배양액 내 질산태 질소와 칼륨은 정량적으로 측정이 가능할 것으로 판단되었다.

나. 직접측정법을 이용한 이온농도 예측 실험결과

그림 3은 전극에서 직접 측정된 기전력 값을 캘리브레이션 식을 이용하여 농도를 예측한 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 한점 보정(one-point compensation)기법을 함께 적용하여 그 문제를 최소화하였다. 즉, 9개의 시료 중 고농도 값을 갖는 질산태 질소와 칼륨 농도 400 mg/L의 시료에서 얻어진 기전력 값과

캘리브레이션 시 이용된 증류수에 존재하는 순수 질산태 질소와 칼륨 400 mg/L 농도에서 얻어진 기전력 값의 차이 값을 나머지 8개 미지 시료에 일괄적으로 반영하여 기전력 값을 보정하고 얻어진 캘리브레이션 식에 산입하여 미지시료의 농도를 예측하였다. 그 결과 그림에 나타난 바와 같이 두값의 관계는 질산태 질소와 칼륨 예측 모두 $R^2 > 0.97$ 로 나타나 예측 값과 실제 값과 매우 높은 상관관계를 나타내었으며 그 기울기도 1.04으로 이온선택성 멤브레인을 이용하여 양액내 질산태 질소와 칼륨 예측하는 것과 표준 분석실에서 측정하는 실제 값에는 거의 차이가 없는 것으로 나타나 이온선택성 멤브레인은 양액내 질소와 칼륨을 정량적으로 측정할 수 있을 것으로 기대되었다.

다. 표준점기법을 이용한 이온농도 예측실험 결과

Gran's plot 기법은 식 (1)~(3)에서 기술한 바와 같이 농도 변화에 대한 전극의 기전력 변화를 수식변환을 통하여 농도에 대한 전극반응의 관계가 선형관계가 되도록 하는 하나의 수학적 방법으로 본 연구의 시료에 적용한 결과 그림 4와 같이 원래의 시료에 5번 농도를 증가시켜 그때의 변화에 대한 관계가 결정계수 0.99이상의 높은 선형성을 나타내는 회귀식을 얻을 수 있었다. 즉, NO₃의 경우(Fig. 4, left)와 같이 그 기울기는 0.0013이면서 Y절편은 0.0176으로서 X절편에 해당하는 Ve 값은 -13.5 ml로 알고자 하는 Co, 즉, 미지 시료의 농도는 첨가한 표준용액의 농도 (C), 260 mg/L와 미지 시료의 체적 (Vo), 40 mL을 고려하여 계산식 $Co = -Cve/Vo$ 을 이용 Co은 88 mg/L NO₃-N 농도로 예측하였다. 마찬가지로 K 이온에 대해서는 Ve가 -8.86 mL로 미지시료의 농도는 79.8 mg/L으로 계산되었다.

하지만, Gran's plot 기법을 기반으로 표준물 첨가법의 양액 시료의 농도를 예측한 성능은 그림 5와 같이 직접측정법

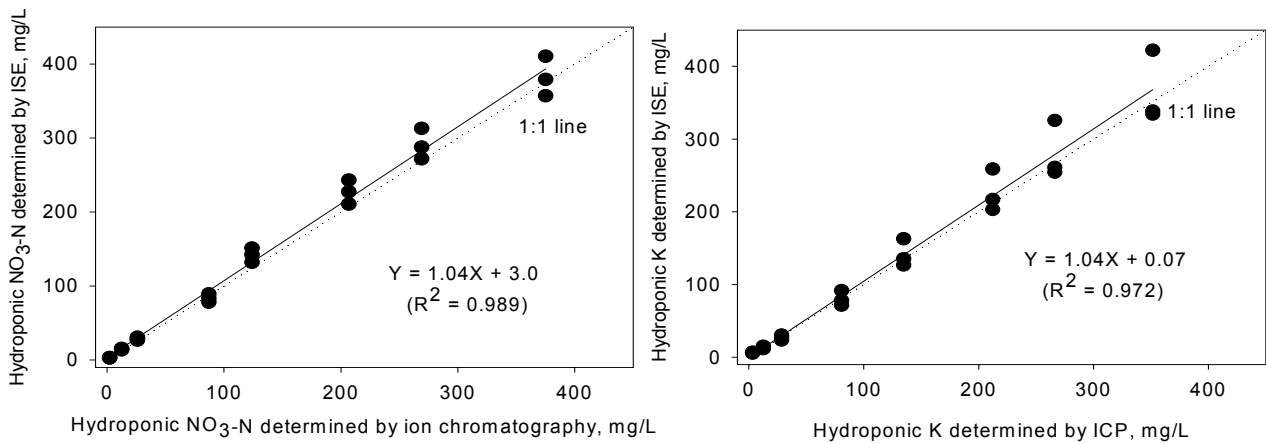


Fig. 3 Relationships between hydroponic NO₃-N and K determined by TDDA-based NO₃ (left) and valinomycin-based K (right) ion-selective membranes and by standard instruments in lonjunchon with the use of the direct potentiometry method.

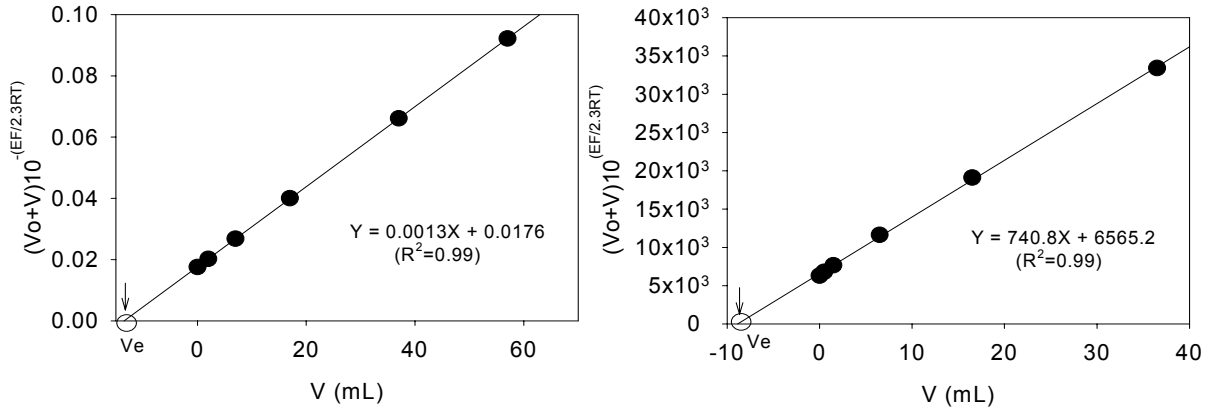


Fig. 4 Determination of NO₃-N (left) and K (right) concentrations in hydroponic solution by the Gran's plot-based multiple standard addition method.

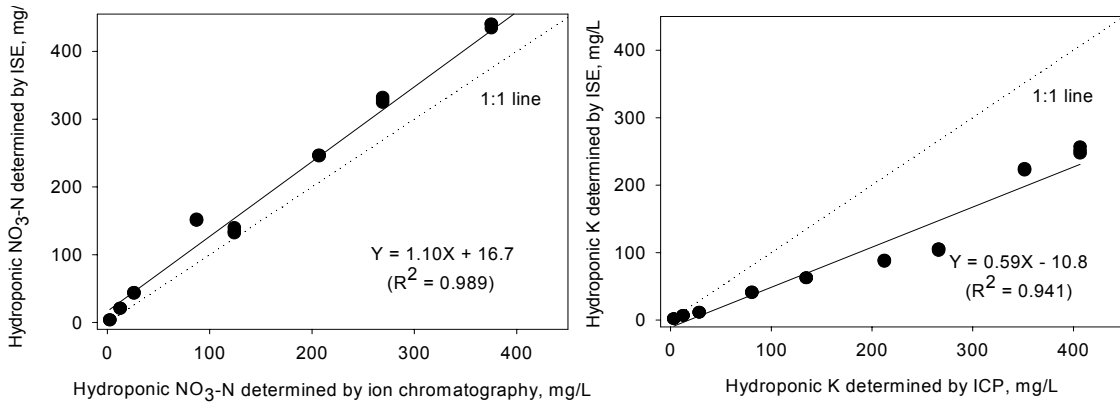


Fig. 5 Relationships between hydroponic NO₃-N and K determined by TDDA-based NO₃ (left) and valinomycin-based K (right) ion-selective membranes and by standard instruments in Ionjunction with the use of the multiple standard addition method.

과는 다른 결과를 나타내었다. 비록 표준 첨가법을 이용하여 결정된 농도값과 표준 분석실에서 측정된 실제 값과의 관계는 직접측정법에서 얻어진 결과와 같이 높은 선형관계 ($R^2 > 0.94$)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 표준용액으로 직접 제조한 농도대역, 즉, 10^{-3} M과 10^{-2} M 질산나트륨 용액과 10^{-3} M과 10^{-2} M 염화칼륨 용액내의 질산태 질소와 칼륨의 실제 농도 값에 대한 보정이 이루어지지 않았던 점이 하나의 원인일 수 있다고 판단하였다. 즉, 14 mg/L 질산태 질소 또는 39 mg/L 칼륨 농도의 용액으로 기대하고 이용했지만 표준 분석실의 측정을 의뢰하지 않아 실제 값을 이용하지 않은 실수가 있었다. 따라서, 추후 연구에서 제작한 용액 내 이온의 정확한 농도값을 적용하는 방법 또는 표준용액으로 판매보급되는 용액을 직접 이용하는 것을 고려하여 표준물 첨가법의 성능예측 오차의 문제점을

구명하고 개선하는 것이 필요하다고 판단되었다.

4. 요약 및 결론

양액 내 개별 이온에 대한 농도를 정확하게 측정할 수 있다면 양액 이용률을 극대화 할 수 있고 환경문제를 해결할 수 있는 순환식 수경재배시스템이 널리 보급될 수 있을 것이다. 본 연구에서는 선행 연구결과에서 선발된 PVC 고분자 멤브레인 전극을 이용하여 양액 내에 존재하는 질산태 질소와 칼륨 이온의 농도를 정량적으로 측정할 수 있는 실용기술을 구명하고자 하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 직접 제작한 질산과 칼륨 이온에 선택적으로 반응하는 TDDA 기반 질산 선택성 멤브레인과 발리노마이신 기반 칼륨 선택성 PVC 멤브레인 전극은 3 ~ 400 mg/L 범위의 농도 대역에서 발생 기전력과 높은 선형관계 ($R^2 > 0.99$)를 가지면서 기울기 53 mV/decade 이상의 감도를 나타내었다. 또한 검출가능 대역도 수경 재배

시 사용되는 질산태 질소와 칼륨의 농도대역도 포함하는 것으로 나타나 양액이온의 농도를 정량적으로 측정할 수 있는 감도특성을 나타내었다.

- (2) 미지의 시료에서 얻어진 기전력 값을 미리 개발한 캘리브레이션 식에 산입하여 농도를 예측하는 방법인 직접 측정법은 한점 보정기법을 함께 적용하였을 때 예측 값과 실제 값 사이에 높은 선형관계 ($R^2 > 0.97$)를 나타내면서 그 기울기도 1.04으로 나타나 유사한 측정성능을 나타내어 이온선택성 멤브레인을 예측하는 방법에 유용한 측정기술인 것으로 판단되었다.
- (3) 표준첨가법의 경우는 예측 농도값과 실제 농도값 사이에 높은 선형관계 ($R^2 > 0.94$)를 나타내었으나 그 기울기는 질산태 질소와 칼륨에 대해 각각 1.10, 0.59로 나타나 이온선택성 멤브레인을 이용한 예측 농도는 실제 농도에 비해 질산태 질소의 경우 10% 높게, 칼륨의 경우 41% 낮았다. 이러한 예측 값의 차이는 표준물로 첨가한 직접 제조한 농도대역, 즉, 10^{-3} M 또는 10^{-2} M NaNO_3 용액과 10^{-3} M 또는 10^{-2} M KCl 의 실제 농도값에 대한 보정이 이루어지지 않았던 점이 하나의 원인일 것으로 판단하였으며 추후 연구에서 분석실에서 캘리브레이션 용으로 사용되는 정확한 표준용액을 사용하거나 제조 표준용액을 분석 의뢰하여 실제값을 산입하는 보정 채용 등 보완이 필요한 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

- 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.
- 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.
- 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 and Actuators B* 101(1-2):72-80.
- Gallardo, J., S. Alegret, R. Munoz, M. De-Roman, L. Leija, P. R. Hernandez and M. del 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(2):248-256.
- 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 - NO_3 analysis-. *Journal of the Korean Society for Agricultural Machinery* 28(4):335-342. (In Korean)
- Kim, M. K., K. H. Ryu, Y. S. Jang and G. Y. Kim. 2002. Study on automatic mixing of nutrient solution using ion electrodes for closed-loop hydroponics. *Journal of the Korean Society for Agricultural Machinery* 27(5):425-432. (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.
- Liberti, A. and M. Mascini. 1969. Anion determination with ion selective electrodes using Gran's plots - application to fluoride. *Analytical Chemistry* 41(4):676-679.
- Sonneveld, C. 2002. Composition of nutrient solutions. In: *Hydroponic production of vegetables and ornamentals*, ed(s). D. Savvas and H.C. Passam. pp. 179-210. Athens, Greece: Embryo publications.