

양액의 영양분 분석을 위한 이온선택성 전극 센서의 응용

Application of ISE Sensors for Hydroponic Nutrient Solution Analysis

김기영*

정희원

G. Kim

1. 서론

국민소득 향상으로 인한 소비자의 고품질 청정채소 및 화훼류에 대한 수요가 증가하면서 시설재배와 수경재배 면적이 급속히 증가하고 있다. 수경재배는 기존 농법의 문제점인 농작물의 증금속 축적, 연작장해, 지력의 악화, 농약 및 화학비료의 남용으로 인한 토양생산성 및 농산물 안전성의 저하 등을 해결할 수 있는 작물 재배방식이지만 그에 상응하는 기계화 및 자동화는 매우 미흡한 실정이다.

현재 농가에서 사용되고 있는 양액조제 및 공급시스템은 대부분 비순환방식으로 배출양액의 잔여 비료성분으로 인한 환경오염 및 비료의 불필요한 과다사용의 문제점을 안고 있다. 양액재배 선진국인 유럽과 일본의 경우, 하천 및 호수의 부영양화와 토양 및 지하수의 오염을 막기 위하여 양액재배시 주변환경으로 배출되는 양액을 철저히 규제하고 있으며, 앞으로 우리나라 수경재배 농가의 양액재배 시스템도 점차 순환시스템(recycling system)으로 변경될 전망이다.

순환식 양액재배시스템은 양액 이용율의 극대화 및 환경문제 해결을 위하여 많은 관심을 받고 있으나, 재배 후 재활용되는 양액 내의 성분이온별 농도 측정 어려움으로 인하여 실용화가 늦어지고 있다. 양액재배 시 작물에 공급되는 배양액의 비료성분은 작물이 생육환경과 성장단계에 따라 흡수하는 이온의 양이 다르기 때문에 완전히 흡수 이용되기는 어렵다. 현재까지 국내외적으로 개발되어 시판되고 있는 양액 자동조제 공급 시스템은 대부분이 비순환식 재배방식이고, 순환식 재배방식이라 할지라도 배양액의 전기전도도(EC)를 측정하여 기준 농도에 맞도록 농축배양액을 첨가하여 전체적인 배양액 농도를 보정해 주는 방식에 불과했다.

양액재배 시스템에서 EC로만 배양액의 농도가 제어될 경우 나타나는 무기이온간의 불균형을 제거하고 부족한 비료성분을 알맞게 넣어주어 투입되는 비료량을 줄이고 배출되는 오염원을 극소화시키기 위해서는 배양액의 이온별 농도를 측정할 수 있는 양액의 온라인 계측 시스템의 개발이 필요하다. 용액내의 이온별 농도 측정을 위한 여러 가지 방법중 이온 선택성 전극 센서는 사용이 쉽고 제작이 용이하여 생리학, 공장제어, 환경분석 등 다양한 분야에서 널리 활용되고 있다. 이온 선택성 전극은, 하나의 이온에 대하여 선택적으로 반응하는 이온 선택성 막과 내부 보충용액 사이의 농도 변화로 인해 발생하는 전위차에 의해 용액속의

* 농업기계화연구소

특정이온의 농도를 측정한다. 의료진단(Zhu 등, 2000; Uhlig 등, 1996), 생체분석(Perez-Olmos 등, 2001; Legin, 1999), 공정제어(Hausser, 1995)를 위한 화학물 분석 등에 사용되던 이온 선택성 전극의 농업분야에의 응용(Hummel, 1996)에 관한 연구가 근래에 시작되고 있다. 본 연구는 이온선택성 전극(Ion Selective Electrode) 센서를 사용한 배양액의 이온 성분별 검출가능성을 구명하고자 수행되었다.

2. 재료 및 방법

배양액중의 이온의 농도는 용액내의 이온의 활동도에 따라 전위가 변화하는 이온 선택 전극과 시료조성에 관계없이 일정한 전위를 보유하는 기준전극을 조합하여 화학전지를 형성하고 그 기전력을 측정함으로써 구하였다.

가. 이온 선택성 전극 (Ion Selective Electrode)

여러 가지 형태의 이온선택성 전극중 PVC 막전극은 선택성이 우수하고, 감응속도가 빠르며, 제조와 소형화가 용이하여 생체 전해질 시료에 포함된 알칼리(Na^+ , K^+) 및 알칼리토금속(Ca^{2+}) 그리고 음이온(Cl^-)의 자동분석장치 등에 많이 사용되고 있다. 본 연구에서는 PVC 중합체에 가소제를 첨가하여 막의 지지체를 형성하고 이온선택성 전극물질(ionophore)을 첨가하여 이온에 대한 선택성을 갖도록 한 PVC 막전극을 사용하였다. NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} 를 위한 전극물질로는 TDMANO3, Nonactin, ETH1001, Valinomycin, Fluka Mg-IV를 각각 사용하였으며, PVC 중합체와 DOA 및 NPOE 가소제에 섞은 뒤 실크스크린 인쇄 방법을 이용하여 실리콘 기판위에 전극막을 형성하였다.

나. 시료

이온 선택성 전극의 반응 특성을 알아보기 위하여 NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} 이온의 농도 변화에 대한 이온 선택성 전극들의 기전력 변화를 조사하였다. 이들 이온들은 작물의 생장에 필요한 다량 원소로서 작물에 의해 흡수되는 양이 많아 양액재배시 결핍현상이 일어나는 경우가 많이 발생하여 그 농도를 측정하여 신속히 부족한 양을 공급해 줄 필요가 있다. 전극의 반응 특성 실험을 위한 개별 이온을 포함하는 표준용액은 양액재배 시 사용되는 고순도 비료염을 증류수에 용해시켜 조제하였다. 표준용액 조제를 위해 NH_4HO_3 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 염을 각각 증류수 200 ml에 녹여 10^{-1} 몰 용액으로 만든 다음, 그 용액중 일부분을 증류수에 10배씩 희석시켜 10^{-5} 몰 용액까지 조제하여 전극 반응 측정에 사용하였다.

다. 전위차 측정

외부 기준전극은 Ag/AgCl을 전극으로 사용하는 Orion사 제품(Model 90-02, USA)을 사용하였다. 각 이온의 $10^{-1} \sim 10^{-5}$ 몰 표준용액에 대한 이온 선택성 전극의 반응 신호를 16채널 A/D 변환기 및 증폭기(McScience, Korea)를 통해 퍼스널컴퓨터로 표시하고 저장하였다. 측정은 각 표준용액에 대하여 3회 반복하였으며, 우선 전극을 증류수에 넣어 안정화 시킨

다음 표준용액에 담그고 200초간의 신호를 측정하였다. 다음 측정을 위하여 전극을 증류수로 세척하고 다시 증류수에 넣어 200초가 지난 후 다음 표준용액에 대한 실험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

NH_4HO_3 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 염을 이용하여 만든 NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} 이온의 농도 변화에 대한 이온 선택성 전극들의 반응 특성을 조사하기 위하여 $10^{-1} \sim 10^{-5}$ 몰까지 각각의 농도에 대하여 3회씩 순서대로 반복 측정한 결과를 그림 1, 2, 3, 4, 5에 각각 나타내었다.

TDMANO3를 이온선택성 전극물질로 사용한 막전극은 NO_3^- 이온 농도 변화에 대하여 우수한 반응 특성을 나타내었다. 측정 반복성과 신호의 응답속도도 우수함을 알 수 있었다. 10^{-5} 몰로 용액중 이온의 농도가 희박하여 졌을 때 신호의 반응 속도가 느려지는 것으로 조사되었다.

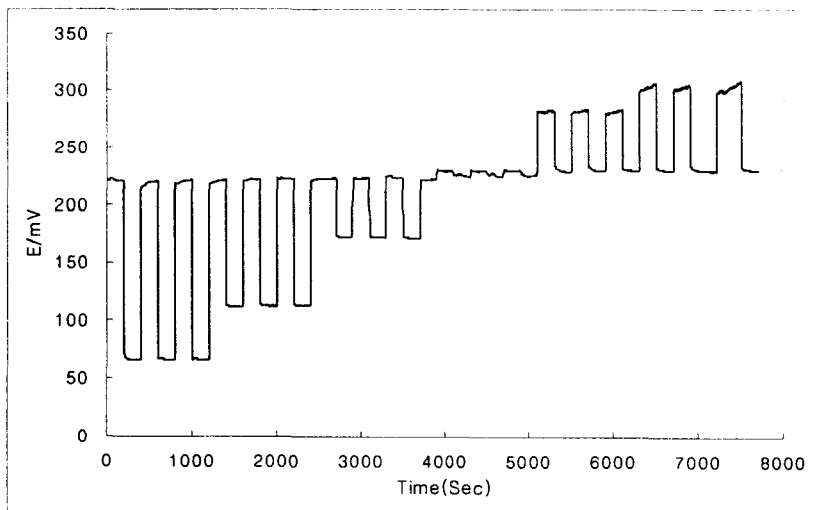


Fig. 1. Potentiometric responses of NO_3^- selective electrodes based on membranes containing ionophore TDMANO3.

NH_4^+ 막 전극의 경우 전극을 세척 후 증류수에 담갔을 때 전위차의 변화가 크게 나타나는 것을 제외하면 표준용액의 농도의 변화에 따라 전위차 변화도 잘 추종하는 것으로 조사되었다. Ca^{2+} , K^+ 막전극은 응답속도가 느려 평형상태에 이르는데 200초 이상이 소요되었으나 반복성은 우수한 것으로 나타났다.

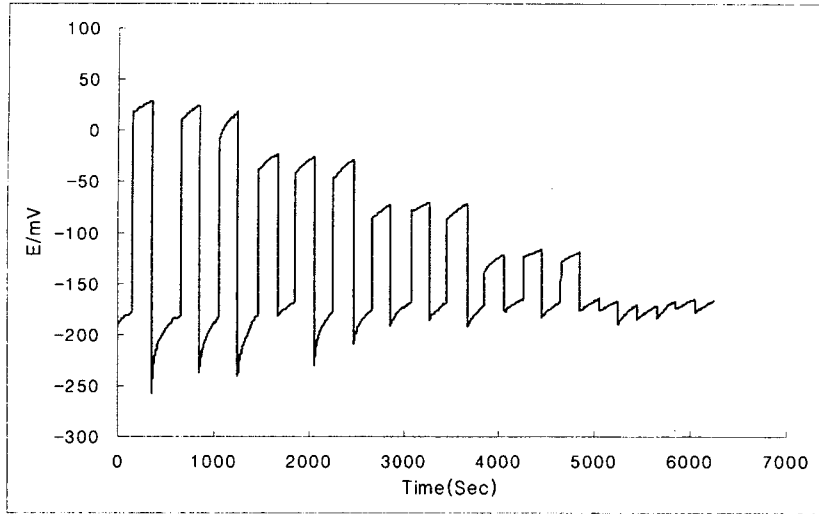


Fig. 2. Potentiometric responses of NH_4^+ selective electrodes based on membranes containing ionophore Nonactin.

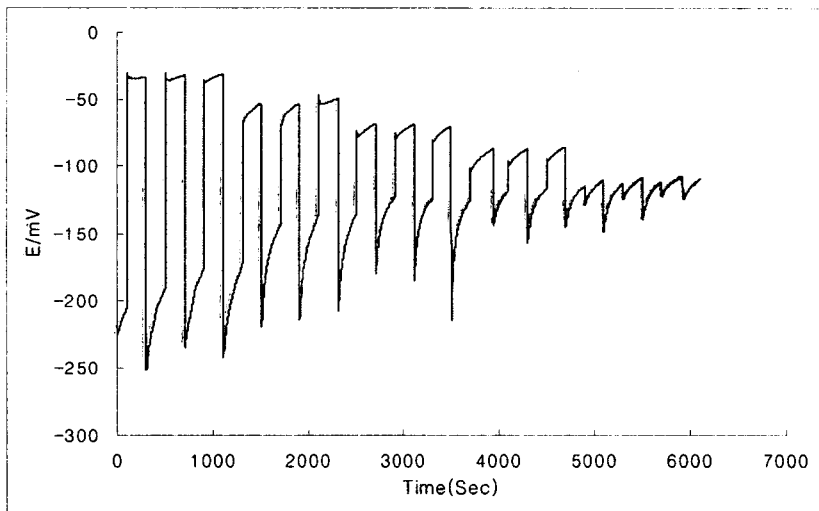


Fig. 3. Potentiometric responses of Ca^{2+} selective electrodes based on membranes containing ionophore ETH1001.

Mg^{2+} 이온 측정을 위한 막 전극의 반응 특성은 측정 초기의 오버샷을 고려하면 측정 반복간 차이가 크지 않았고, 농도 변화에도 우수한 반응을 나타내었다.

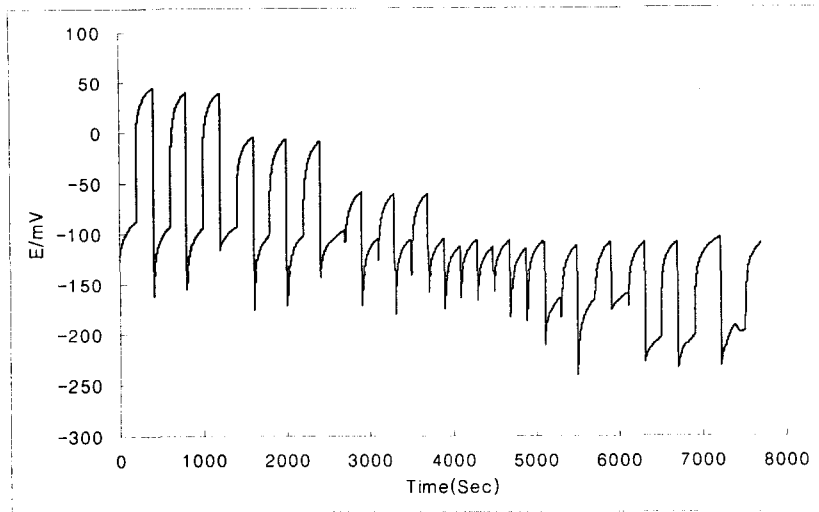


Fig. 4. Potentiometric responses of K^+ selective electrodes based on membranes containing ionophore Valinomycin.

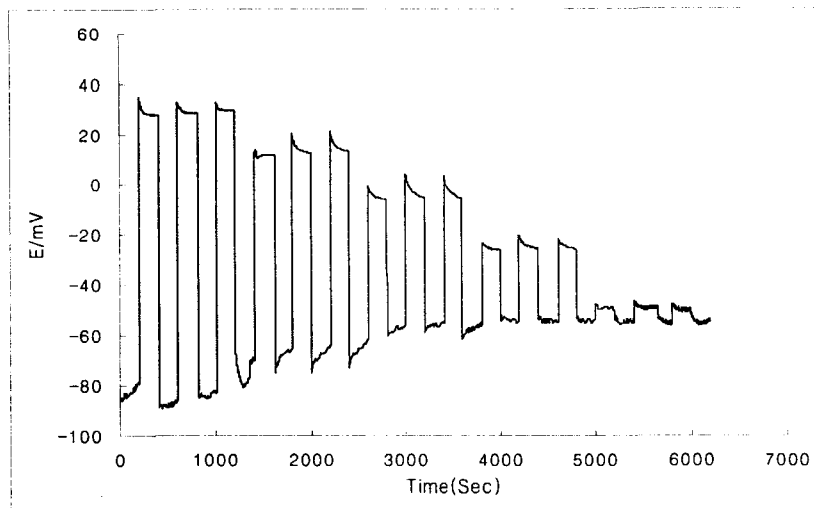


Fig. 5. Potentiometric responses of Mg^{2+} selective electrodes based on membranes containing ionophore Fluka Mg-IV.

이온 선택성 전극의 특성은 일반적으로 농도변화에 따른 전압 반응 특성뿐만 아니라 다른 간섭 이온이 용액 속에 존재할 때 그 이온의 활동도에 의해서도 영향을 받게 된다. 본 연구에서는 개별 막 전극의 반응특성 조사를 위하여 특정 이온만이 들어있는 표준용액을 사용하였으나 실제 배양액에서의 개별 이온의 농도 측정을 위한 가능성을 조사하기 위해서는 배양

액을 조성하는 여러 가지 비료성분이 포함된 용액에서의 막전극의 선택성 분석이 뒤따라야 할 것으로 판단된다.

4. 요약 및 결론

본 연구는 양액 이용율의 극대화 및 환경문제 해결을 위하여 많은 관심을 받고 있는 순환식 양액재배시스템의 보급을 저해하는 양액 내의 성분이온별 농도 측정 어려움을 해결하고자, 이온선택성 전극 센서를 이용한 이온 성분별 농도 측정 가능성을 구명하기 위하여 수행되었다. 작물 생장에 필요한 다량원소인 NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} 이온의 농도 변화에 따른 이온선택성 전극의 반응 특성을 다채널 A/D변환기와 전위차계를 이용하여 측정 및 분석하였다. 실험 결과 NO_3^- , NH_4^+ , Mg^{2+} 용 이온 선택성 전극의 반응 특성이 우수하여 배양액 중의 이들 이온의 측정에 사용이 가능한 것으로 판단되었다.

5. 참고문헌

1. Hauser, P.C, D.W.L. Chiang, and G.A. Wright. 1995. A potassium-ion selective electrode with valinomycin based poly(vinyl chloride) membrane and a poly(vinyl ferrocene) solid contact. *Analytica Chimica Acta*, 302:241-248.
2. Hummel, J.W., L.D. Gaultney, K.A. Sudduth. 1996. Soil property sensing for site-specific crop management. *Computers and electronics in agriculture*, 14:121-136.
3. Legin, A., A. Smirnova, A. Rudnitskaya, L. Lvova, E. Suglobova, Y. Vlasov. 1999. Chemical sensor array for multicomponent analysis of biological liquids. *Analytica Chimica Acta*, 385:131-135.
4. Perez-Olmos, R., A. Rios, J.R. Fernandez, R.A.S. Lapa, J.L.F.C. Lima. 2001. Construction and evaluation of ion selective electrodes for nitrate with a summing operational amplifier. Application to tobacco analysis. *Talanta*, 53:741-748.
5. Uhlig, A., F. Dietrich, E. Lindner, U. Schnakenberg, R. Hintsche. 1996. Miniaturised ion-selective sensor chip for potassium measurement in a biomedical application. *Sensors and Actuators B*, 34:252-257.
6. Zhu, J.Z., J.F. Xie, D.R. Lu, G.X. Zhang, Z.R. Zhang. 2000. Micromachined glucose sensor and K^+ ISE based on containment array. *Sensors and Actuators B*, 65:157-159.