creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사 학위논문

코발트전극과 비색법을 이용한 양액 내 인산 이온 센싱 기술 개발

Development of Hydroponic Phosphate Sensing Technology using Cobalt Electrodes and Colorimetric Method

2020년 2월

서울대학교 대학원

바이오시스템 · 소재학부 바이오시스템공학전공

한 희 조

코발트전극과 비색법을 이용한 양액 내 인산 이온 센싱 기술 개발

Development of Hydroponic Phosphate Sensing Technology using Cobalt Electrodes and Colorimetric Method

한 희 조

국 문 초 록

인산은 작물의 성장에 있어 생장점의 중요한 요소 중 하나로, 수정과 개화에 직접적인 영향을 미치기 때문에 양액 내 적합한 인산 이온 농도를 유지하는 것이 중요하다. 현재 사용되고 있는 시스템은 전체 이온의 전기전도도(EC)를 측정하는데, 이는 전체 무기이온들의 총 합을 예측 하는 방법으로 모든 이온 성분을 비례적으로 증감시키기 때문에 작물의 성장에 따라 변하는 각 이온의 흡수 변화를 개별적으로 관리하기가 어렵다. 특히, 인산은 용액 내 pH 에 따라 다양한 이온 형태를 갖고, 인산 이온에 선택적으로 반응하는 감지 물질의 상용화가 이루어지지 않아 양액에 적용할 수 있는 인산 이온

측정 기술의 개발이 필요하다. 선행 연구에서 수행된 코발트 전극을 이용한 인산 측정은 넓은 농도 대역에서는 측정 가능성을 보였지만, 50 mg/L 내외의 저농도에서는 전극의 기전력 안정성이 떨어져 측정 성능이 저하되는 문제점이 나타났다. 인산을 측정하는 또 다른 방법으로, 인산에 대한 발색체 형성을 이용한 몰리브덴 비색법이 있는데, 저농도의 인산 이온 측정이 가능하지만, 상대적으로 고농도 구간에서는 감도가 낮은 문제가 존재한다. 본 연구에서는 실제 양액 측정에 활용할 수 있는 인산 이온 측정 기술을 개발하였으며, 몰리브덴 비색법과 코발트 전극을 각각 이용하여 측정 성능을 확인하였으며, 두 가지 방법을 합친 다중선형회귀 캘리브레이션 모델식을 개발하여 미지 양액 시료의 인산 이온 농도 측정 예측 성능을 검증하였다. 현재 사용되고 있는 양액과 배액의 농도를 고려하여 Hoagland 양액 조성을 기반으로 인산 이온에 대해 0 – 200 mg/L 범위를 갖는 시료들을 제작하여 몰리브덴 비색법을 적용하였을 때 스펙트럼 분석기를 이용하여 450 – 1100 nm의 파장대에서 양액 내 인산 이온 농도와 상관관계가 높은 파장 대역을 선별하였다. 선발된 파장을 기반으로 수립된 회귀식을 통해 미지의 양액 시료 농도를 예측하였을 때, 표준 분석실 분석 값 대비 예측 값 관계식은 결정계수가 0.89의 높은 선형성을 나타내었고 평균제곱근 오차는 20 mg/L를 보였다. 동일한 시료들을 기반으로 수행한 코발트 전극 기반 인산 농도 예측에서는2점정규화를 통해 전극의 신호 드리프트를 보정하여 결정계수(R^2) 0.93와 평균제곱근 오차(RMSE)는 13.0 mg/L으로 나타났다. 이에 두 방법의 장점을 갖춘 측정 방법으로 다중선형회귀인 MLR 기반으로 개발한 퓨전 모델을 적용하였을 때, 다중선형회귀 모델은 결정계수(R^2) 0.96와 평균제곱근 오차(RMSE)는 10.17 mg/L로 기존 측정방법 대비 개선된 성능을 나타내었다. 향후 퓨전 방식

기반의 현장형 인산 측정 시스템을 개발하여 양액 측정에 활용할 경우 양액 내 인산 관리를 보다 정밀하게 수행하여 작물 생육 및 생산성 증진에 기여할 수 있을 것으로 기대한다.

목 차

List of Figures i

List of Tables iv

1. 서론 1

1.1 연구배경 1

1.2 연구 목적 5

1.3 문헌 조사 6

2. 관련 이론 11

2.1 코발트 전극의 인산 이온 감지 11

2.2 비색법을 이용한 인산 이온 측정 14

3. 재료 및 방법 16

3.1 몰리브덴 비색법 인산 측정 성능 요인 연구 16

3.1.1 양액의 인산 이온 검출 파장 대역 선별 16

3.1.2 스펙트럼 전처리 20

3.1.3 Calibration model 개발을 위한 유효 파장대 선별 21

3.1.4 반응 시간에 따른 신호 안정 영향 23

3.2 코발트 전극의 인산 측정 성능 연구 25

3.2.1 코발트 전극 제작 및 센서 측정 성능 25

3.2.2 2점 정규화 방법 및 적용 효과 27

3.3 인산 이온 측정을 위한 퓨전 모델 개발 29

3.3.1 비색법과 코발트 전극을 이용한 인산 측정 모델 개발 29

4. 결과 및 고찰 31
4.1 비색법 인산 측정 실험 결과 31
4.1.1 선별된 파장에 따른 검출 성능 결과 31
4.1.2 반응 시간에 따른 검출 성능 결과 38
4.2 코발트 전극 성능 시험 결과 42
4.2.1 코발트 전극의 인산 이온 측정 결과 42
4.2.2 2점 정규화 에 따른 적용 결과 46
4.3 퓨전 모델 적용 실험 결과 49
5. 요약 및 결론 58
6. 참고문헌 61

List of Figures

Figure 2.1 Distribution of phosphate ions depending in pH level (Lindsay, 1979) 11

Figure 2.2 Response mechanism for the detection PO4 using cobalt electrode 12

Figure 3.1 Views of the full device for detecting absorbance peak of phosphate ion nutrient solutions samples 19

Figure 3.2 Views of stirring nutrient solution using magnetic stirrer in this study 24

Figure 3.3 View of the cobalt electrodes (a), and the diagram of the cobalt electrode (b) 25

Figure 3.4 Schematic diagram of two-point normalization method 28

Figure 4.1 The absorbance spectrum of Hoagland base nutrient solutions 32

Figure 4.2 Optimal wavelength selection derived by VIP 34

Figure 4.3 Calibration plot for colorimetric method in 790 nm of absorbance response PO4 concentration 35

Figure 4.4 Calibration plot for colorimetric method in 790 nm of

absorbance response PO4 concentration 36

Figure 4.5 Comparison between PO4 concentrations determined by standard analysis results and colorimetric method 37

Figure 4.6 Comparison between absorbance determined by 1minutes interval time and 2minutes interval using stirrer 39

Figure 4.7 Comparison between PO4 concentrations determined by standard analysis results and 6, 8, 10, 12 minutes stirring 41

Figure 4.8 Response of three cobalt electrodes to different PO4 concentration in time 43

Figure 4.9 Calibration plot for relating cobalt electrodes response to PO4 concentration 44

Figure 4.10 Comparison between PO4 concentrations determined by standard analysis results and cobalt electrodes 45

Figure 4.11 Response of three cobalt electrodes in low & high normalization solutions 47

Figure 4.12 Comparison between PO4 concentrations determined by standard analysis results and cobalt electrodes from two-point normalization 48

Figure 4.13 Relationships between PO4 determined by MLR calibration model and standard analysis 50

Figure 4.14 Relationships between PO4 in unknown samples determined by MLR model and standard analysis 51

Figure 4.15 Relationships between PO4 determined by MLR using two-normalization calibration model and standard analysis.....52

Figure 4.16 Relationships between PO4 in unknown samples determined by MLR using two-point normalization model and standard analysis 53

Figure 4.17 Comparison of residuals analysis results for single colorimetric method (a), single cobalt electrode (b), MLR fusion method (c) 55

Figure 5.1 Schematic of fusion based phosphate monitoring system 60

List of Tables

Table 3.1 Chemical components of Hoagland nutrient solution 17

Table 3.2 Phosphate ion concentrations of 24 samples analyzed via ion chromatography 17

Table 3.3 Settings condition of spectrometer to measure spectrum data 18

Table 4.1 PLS performance analysis results for various preprocessing methods applied to the colorimetric spectrum data 33

Table 4.2 Comparison results using stirrer to measure PO_4 concentrations by colorimetric and standard analysis 40

Table 4.3 Comparison results in single and fusion methods in this study 56

1. 서론

1.1 연구배경

인산은 작물의 성장과 발달, 수정과 개화에 중요한 요소로 작용하기 때문에 양액 내 적합한 인산 이온 농도를 유지하기 위해서는 인산 이온 모니터링의 중요성이 강조된다. 작물재배에 사용되는 양액 조제 및 공급 시스템은 대부분 비순환 방식으로 폐양액에 의한 환경오염 및 양액의 불필요한 사용의 문제점을 지니고 있다. 우리나라의 경우 폐양액을 규제하는 법이 따로 제정되지 않아, 하수에 그대로 유인된다. 작물 재배에 이용되는 인산 이온 농도는 보통 30 – 100 mg/L을 유지하고, 배액의 경우 그 이상의 고농도로 존재한다. 폐양액에 포함되어 있는 인산은 부영양화와 녹조 발생의 원인이 되고, 수질을 감소시키는 가장 큰 요인 중 하나로 알려져 있다.

작물 재배에 사용되는 양액은 작물 생육에 적합한 이온 농도 측정 기술이 필요한데, 현행시스템에서는 전체 이온의 전기전도도(EC)를 측정하여 상대적으로 고농도인 배액을 원수와 섞어 재사용하는 방식이 실용적으로 도입되고 있다. 이는 전체 무기이온들의 총 합을 예측하는 방법으로, 전기전도도 농도에 모든 성분을 비례적으로 증감시키게 되기 때문에, 작물의 성장에 따라 변하는 각 이온의 흡수 변화를 개별적으로 관리하기가 어렵다. 작물 재배 시설에서 양액 내 이온 농도를 요구하더라도, 분석 시스템에 갖춰진 곳에서 측정을 해야 하며, 이 방법은 짧게는 몇 일 길게는 몇 주간의 시간과 비용이 소요된다. 작물은 분석이 진행되는 동안에도 계속해서 변화하기 때문에 오랜 시간이 소요되는 분석 결과에 이온 농도 결과를 전적으

로 의존할 수 없는 것이 현실이다. 따라서 작물 재배 시설에서 양액 관리를 위해서는 신속하게 농도를 측정할 수 있는 시스템이 필요하다.

양액 내 존재하는 다량 원소 중 에서도 다양한 연구가 진행되어 상용화되어 있는 이온 선택성 전극은 질산 (NO_3), 칼륨 (K) 그리고 칼슘 (Ca) 3가지 이온에 대해서는 신뢰성을 갖는 것으로 보고되고 있고, 양액 내 자동측정 시스템도 상용화 단계에 이른다. 하지만, 인(P)에 대한 전극과 센서들은 개발 중에 있지만, 다른 이온들 과의 측정 간섭, 온도, pH 등 여러 요인들로 인해서 측정에 어려움을 겪고 있다. 특히 인산 이온은 용액의 pH 에 따라 여러 가지 형태의 이온으로 존재하고, 다른 주요 이온들과는 다르게 EC 값과의 유의성이 없어 EC를 통한 예측이 어렵다.

양액 내에서 작물에게 적합한 인산의 농도를 유지하려면 주기적으로 모니터링 하는 것이 중요하며, 인산 검출을 위한 방법으로는 이온선택성 전극 (Ion-selective electrode, ISE), 비색법 및 분광분석법이 존재한다 (Islam et al. 2016). 인산 이온의 결합 구조는 pH 조건에 따라 다른 이온들과 침전 반응을 일으키기 때문에, 이온투과체(ionophore)의 개발이 어려워 멤브레인(membrane) 형태를 가진 전극방식으로는 인산 측정에 어려움이 있다. 유사한 접근법으로 고체 코발트 전극이 인산 이온과 선택적으로 반응한다는 것이 보고되었는데 코발트 전극의 경우 인산이수소이온 ($H_2PO_4^-$) 형태가 적정 pH 에서 코발트 표면의 산화반응으로 농도에 따라 변하는 전극의 기전력 (Electro Motive Force, EMF)을 측정하여 농도를 예측하는

방법이다. 코발트 전극으로 양액 내 인산 이온 측정에 시도하였지만, 저농도에서 상대적으로 높은 측정 오차가 발생하였다. 선행 연구에서 진행한 감도 교정 식을 적용하는 기술이 제안되었지만, 다양한 이온들이 합쳐진 양액의 경우 이온 간 간섭이 크기 때문에 안정적인 측정이 어렵고, 측정 정확도가 일정하지 못한 한계가 있다(Jung et al., 2019; Kim et al., 2011, 2007). 이러한 이유로, 국내에는 현재까지 양액의 인산 이온을 실시간으로 측정하는 연구는 미흡한 실정이다.

비색법 및 분광분석법은 시료 용액에 발색 시약을 가하여 나타나는 농도에 따른 색을 비교하여 특정 성분을 찾아내는 방법으로 인산 이온 농도를 측정하는 방법 몰리브덴(Molybdenum blue) 시약을 사용하는 방법이 가장 널리 쓰여진다(Nagul et al. 2015). 몰리브데이트와 인산염과의 반응을 기본으로 아스코르빅 산과 반응하여 몰리브덴이 환원되었을 때의 발현되는 색을 측정하는 방법으로, 색을 발현시키는 단계마다 절차가 복잡하고 정확한 측정을 위해서는 스펙트럼을 분석하는 고가의 분광 분석 장치가 필요하다(Karadağ et al. 2018; Pu et al. 2014). 단계를 간소화시킨 휴대용 제품들이 출시되었지만, 색을 발현시키기 위해 사용되는 여러 가지 용액들을 첨가시켜, 일정시간 이상의 반응시간을 가지는 전처리 공정이 복잡하다. 또한, 인산 이온 농도 범위가 낮은 (0 – 10mg/L) 수질을 타겟으로 하기 때문에, 양액의 인산 이온 농도(30 – 100mg/L) 측정에 활용하기엔 제한적이다.

인산 이온 측정에 알려진 방법 중에서, 코발트 전극의 경우 전극

의 측정 안정성과 저농도 측정에 어려움이 있다는 보완점이 있고, 비색법 및 분광분석법의 경우 전체 스펙트럼을 측정해야 하고, 양액에 대한 적용성과 넓은 농도 범위에서의 측정에 보완점이 존재한다. 이로써 인산을 측정하는 방법들은 아직 개별적으로 단독 사용하기엔 각 방법마다 제한 점이 존재하고, 농도 범위가 다양한 양액에서의 측정은 선형 연구 결과가 보고된 바가 없다. 따라서, 인산 이온에 효과적인 측정법으로 알려진 코발트 전극과 비색법을 사용하여, 실제 양액 환경에서 인산 이온 농도를 측정할 수 있는 최적화된 방법이 제시되어야 한다.

1.2 연구 목적

본 연구는 양액 내 인산 이온 농도를 측정하기 위해서, 단일 접근에는 제한이 있는 코발트 전극과 비색법을 활용하여 기술을 개발하는데 그 목적이 있다. 비색법을 사용하여 인산 이온 측정에 대한 가능성을 확인 및 측정 검증을 진행하고, 코발트 전극을 같이 활용하여 두가지 방법을 모두 이용하여 퓨전으로 개발한 모델에 대한 검증으로 현장형 인산 이온 측정 시스템 구축을 위한 기술을 개발하고자 하였다.

1) 예비 실험과 기존 연구를 통해 코발트 전극을 활용한 인산 이온 측정 성능 확인과 문제점 파악

2) 비색법을 활용하여 양액 내 인산 이온 측정을 위한 스펙트럼 선별, 모델 개발과 측정 성능 평가

3) 코발트 전극과 비색법, 데이터 퓨전을 통해 통합 모델 개발과 측정 성능 평가

위의 연구 방법을 통해 비색법과 코발트 전극의 측정 방식의 통합으로 기존 센서들의 측정 성능을 향상시키고, 이를 통해 농업 현장에서 활용할 수 있는 측정 시스템을 제안하는 것이 최종적인 목적이다.

1.3 문헌 조사

양액 내 실시간 개별 이온 농도 측정과 제어에 관련된 연구는 활발히 진행되어 왔으며, 그 중 다량 원소 측정에 중점적으로 시스템이 개발되고 있다. 하지만, 다량 이온 중에서 NO_3, K, Ca 3가지 이온을 ISE 방식으로 측정하는 연구에 비해, 인산은 이온 농도 측정이 성공적으로 진행된 사례는 많지 않다. 인산을 측정하는 데에는 ISE 방식, 비색법 및 분광분석법이 알려져 있는데 (Islam et al., 2016; Kim et al., 2009), 그 중 Xiao (1995) 등이 처음으로 ISE 전극 중, 코발트가 인산 이온과 선택적으로 반응하여 인산 이온 농도의 변화 감지가 가능함을 보고하였다.

이후 Kim (2007) 등은 ISE 전극과 코발트 전극의 순도에 따라 Kelowna 토양 추출물 내의 인산과 K 이온의 측정이 가능함을 코발트 전극의 EMF 감도 값의 차이로 구명하였고, 또한, ISE 형식의 인산 이온 센서가 빠르게 반응하여 실시간 측정에 사용할 수 있는 가능성을 확인하였다.

또한, Kim (2006) 등은 ISE를 이용하여 양액과 같이 토양에 존재하는 NO3, K 이온 측정을 ISE 멤브레인 성분에 따라 측정 성능차이가 존재한다는 것을 규명하였고, 추가적으로 현장에 적용하는 기술로서의 가능성을 제시하였다.

Lee (2009) 등은 마이크로 코발트 전극을 이용하여 용존산소와 pH 가 다른 조건에서 인산 이온 측정 가능성을 제시하였지만, 마이

크로 코발트 전극의 제작 공정 환경에 제한이 있다는 것과 실시간 측정에는 제약이 존재한다는 점에서는 외부 환경에서 양액을 측정하기에는 다소 어려움이 있을 것으로 생각한다.

Kim (2011) 등은 자동측정방식으로 양액 내 다중 이온을 측정하고 분석하는 시스템을 구성하고, 그 중 인산 이온에 선택적으로 반응하는 코발트 전극을 이용하여 전극의 자동 세척과 센서 신호 수집이 가능하게 제작하여 효용성을 구명하였다. 하지만, 샘플 측정 결과로 측정 샘플들 간의 오프셋이 상대적으로 높게 나타나고, 이는 반복되는 측정에서 EMF 값의 차이가 발생하였기 때문이라고 보고하였다.

Jung (2019) 등은 양액 내 이온 농도 검증 실험에서 코발트 전극으로 인산 농도를 측정하였지만, 측정 과정이 수동으로 진행되었고, 이 과정에서 코발트의 표면을 자동으로 세척해주고 안정화 시키는 과정의 필요성을 제기하였다.

앞서 연구에서처럼 실제 작물 재배에 이용되는 양액을 측정하는 환경에서는 코발트 전극 측정 방식이 사용되어 오고 있지만, 코발트 표면에 산화 물질이 생겨, 추가적으로 센서의 표면 세척과 안정화 단계가 별도로 이루어지지 않으면, 센서의 감도가 떨어지고 센서 측정의 안정성이 감소하기 때문에 복합 이온이 포함되어 있는 양액에서의 실시간 이온 측정은 여전히 제한적이다.

인산 이온은 용액 내에 pH 에 따라서 여러 가지 형태로 존재하는데($H_2PO_4^-$, $H_2PO_4^{2-}$, $H_3PO_4^{3-}$ 등) 특정 이온 형태와 반응하여 발색

이 되는 원리를 기반으로 다양한 파장 대역에 따라 분광분석을 하면, 인산 이온의 농도를 알아낼 수 있다.

Murphy 와 Riley (1962) 가 처음으로 개발한 몰리브덴 비색법은 적정 pH 조건에서 인산 이온과 만나면 파란색이 발현됨을 확인하고, 바닷물의 인산 이온 농도를 측정할 수 있음을 보고 하였다. 이후 많은 연구자들이 몰리브덴 시약으로 인산 이온 농도를 확인하고 있으나, 60분 이상의 반응시간이 소요되고, 4가지 이상의 시약이 사용되기 때문에 현장에서 사용하기엔 한계가 있다. 또한, 이 방식의 경우 어떤 용액을 사용하는지에 따라 혹은 고농도의 인산이 함유된 경우에는 발색된 용액이 탁해지기 때문에 주의가 요구된다(Islam 등, 2016).

Ganesh 등 (2012)은 몰리브덴 비색법에서 Ascorbic acid 를 대신하여 더 적은 농도로 색을 발현하는 hydrazine sulfate 를 사용하여 수질과 토양 내 인산 측정이 가능함을 확인하였다. 더 나은 감도를 지닌 가시광 영역에서 측정이 가능했지만, 황의 이온 간섭으로 인하여 다른 이물질 반응이 존재한다고 보고하였다.

Moonrungsee 등 (2015)은 토양 내 존재하는 인산 이온 농도를 측정하기 위해 몰리브덴 시약을 기반으로 한 휴대폰 분광 측정 시스템과 어플을 개발한 사례가 있지만, 측정 타겟이 토양이다 보니 인산 이온 농도가 30 mg/L 미만 에서만 측정 성능을 확인하였고, pH 조절 없이 전체 인산 이온 농도를 확인 하였기 때문에, 작물이 흡수할 수 있는 이온 형태로의 고정시킬 수 없어 양액 환경에서 바로 사용하기에는 어려움이 존재한다.

이온 선택성 전극인 코발트 전극과 비색법 및 분광분석법으로 인산이온 측정 방법은 위에서 언급된 것처럼 코발트 전극의 경우 센서로서의 기술은 좋지만, 안정성에 제한점을 두고 있고, 분광분석법의 경우 센서로의 기술보다는 분석 기술을 지니고 있어서 두 방법을 합쳐서 센서로서의 측정에 활용하는 방법을 제안한 논문도 보고되었다.

La 등(2016)은 토양의 P, K 이온을 근적외선(VNIR, Visible and Near-infrared)과 코발트 전극으로 측정한 각각의 결과들을 부분최소제곱회귀(PLSR, Partial least square regression) 데이터 퓨전을 통하여 각각을 사용하는 방법보다(VNIR R^2 = 0.7, Cobalt electrode R^2 = 0.88, Fusion R^2 = 0.9) 더 높은 정확성을 높였고, 추가 연구로 센서 퓨전을 통하여 ISE 단독 사용보다 정확도 높은 측정 결과를 제공할 수 있다고 보고하였다.

Jung 등(2019)은 다양한 농도 대역에 존재하는 양액 샘플을 코발트 전극을 사용하여 측정한 결과와(R^2 = 0.58 ~ 0.66), 동일한 양액 샘플을 NIR 로 (904 - 1700 nm, R^2 = 0.64)로 측정한 결과를 머신러닝 모델과 PC-NN 모델을 이용하여 데이터 후 처리를 통해 R^2 = 0.90까지 학습시켜 코발트 전극과 NIR 로 인산 이온 농도 예측 성능을 높인 사례를 보고하였다. 하지만, 이 연구에서도 코발트 전극의 단독 측정에서는 R^2 = 0.58 ~ 0.66을 나타내어 코발트 안정화 과정이 필요함을 언급하였다.

하지만 이전 연구들의 수행 방법은 코발트 전극과 분광분석법의 측정 결과 데이터들을 각각 합하는 방법에서 각 VNIR(350 -

2500nm) 과 NIR(904 - 1700nm) 전체의 스펙트럼 데이터를 통해 분석을 하였다. 이는 실제 농도 분석을 위해서는 전체 스펙트럼 데이터가 필요하기 때문에, 실제 재배 환경에서의 사용은 다소 어려울 수 있다. 따라서, 인산 이온에 효과적으로 반응하는 비색법을 통하여 농도 변화에 따라 변하는 특정 스펙트럼을 선별하여 농도 예측에 활용할 수 있는 연구가 필요하다.

2. 관련 이론

2.1 코발트 전극의 인산 이온 감지

코발트가 인산에 존재하는 여러 이온 형태 중에 $H_2PO_4^-$ 와 선택적으로 효과적인 반응이 보인다는 연구가 진행된 이후(Xiao et al. 1995), 인산 측정에 코발트 금속이 활용되었다. 인산 이온은 수용액 상태에서 pH 에 따라 여러 형태의 이온으로 존재 하게 되는데, 그 중 $H_2PO_4^-$ 는 pH 는 아래 그림 2.1 에서 나타난 것처럼 pH 4 – 4.5 에서 가장 많이 존재한다.

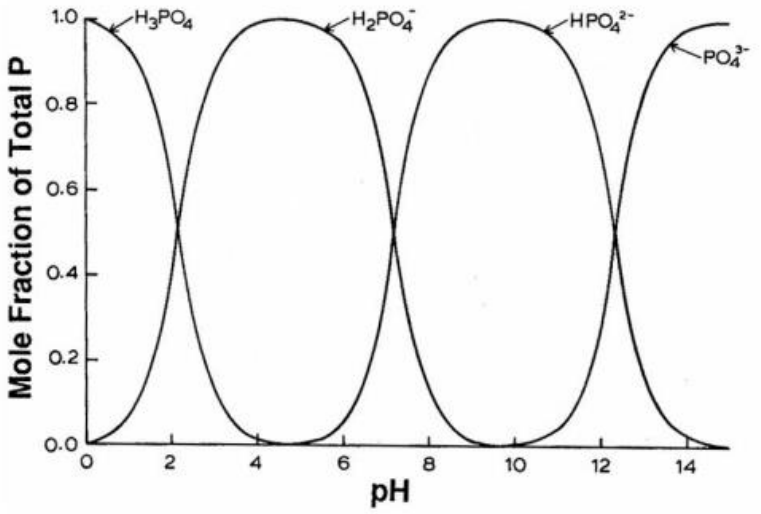

Figure 2.1 Distribution of phosphate ions depending in pH level (Lindsay, 1979)

코발트 전극은 Eq. (2-1) 처럼 수용액 내에서 물과 반응하여 표면이 산화되어 산화 코발트 층을 형성하여 아래 그림 2.2과 같이 나타낼 수 있다.

$$2CoO + 2H_2O = 2CoO + 4H^+ + 4e^-$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$$

$$2Co + O_2 \leftrightarrow 2CoO \qquad \text{----------} \quad \text{Eq. (2-1)}$$

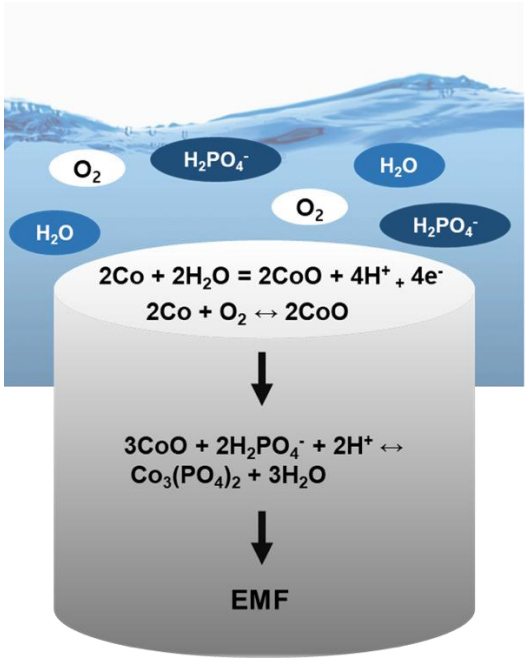

Figure 2.2 Response mechanism for the detection PO4 using cobalt electrode

산화코발트와 반응하는 인산 코발트는 용액의 pH 농도에 따라서 그 반응식이 변하게 되는데, Meruva 와 Meyerhoff (1996)는 아래와 같은 KHP(Potassium Hydrogen phthalate) buffer 용액을 사용하였을 때, 반응식을 비교 하였다.

pH 4.0 용액에 KHP 0.025 M 를 사용한 경우:

$$3CoO + 2H_2PO_4^- + 2H^+ \leftrightarrow Co_3(PO_4)_2 + 3H_2O \qquad \text{----} \quad \text{Eq. (2-2)}$$

pH 8.0 용액에 HEPPS 를 사용한 경우:

$$3\mathrm{CoO} + 2\mathrm{H}PO_4^- + 2H_2O \leftrightarrow Co_3(PO_4)_2 + 4OH^- \qquad \text{---- Eq. (2-3)}$$

pH 11.0 용액에 CAPS 를 사용한 경우:

$$3\mathrm{CoO} + 2PO_4^{3-} + 2H_2O \leftrightarrow Co_3(PO_4)_2 + 6OH^- \qquad \text{---- Eq. (2-4)}$$

인산 이온은 버퍼 (buffer)를 사용하지 않으면, 안정적인 이온 형태의 유지가 어렵기 때문에, 인산 이온의 버퍼 용액으로 알려진 KHP 0.025M 을 사용한다. 또한, 작물이 흡수할 수 있는 $H_2PO_4^-$ 의 형태로 측정할 수 있기 때문에, 수용액 상태에서 이온의 농도를 측정할 때에는 KHP buffer 용액의 사용으로 안정적인 농도 값 측정이 가능하다.

2.2 비색법을 이용한 인산 이온 측정

비색법(Colorimetric) 은 용액에 특정 시약을 첨가하여, 발색된 색을 분석하여 용액을 구성하고 있는 성분의 함량을 정량적으로 분석하는 방법이다. 인산 이온과 반응을 하는 몰리브덴은 아래 나열된 식과 같이 반응하여 적정 이온 농도에 따라 색을 나타낸다.

$$PO_4^{3-} + 12\mathrm{Mo}O_4^{2-} + 27H^- \rightarrow H_3PO_4(MoO_3)_{12} + 12H_2O$$

Eq. (2-5)

$$H_3PMo(VI)_{12}O_{40} + Reductant \rightarrow [H_4PMo(VI)_8Mo(V)_4O_{40}]^{3-}$$

Eq. (2-6)

Murphy 와 Riley (1962) 는 이와 같은 반응을 위해서 많은 연구자들이 사용할 수 있는 시약 제조 방법을 보고하였고, 방법은 다음과 같다.

Reagents

(1) Sulfuric Acid (5N) 75 ml

(2) Potassium antimonyl tartrate 0.1372 g in 50ml : 7.5 ml

(3) Ammonium molybdate 2g in 50ml : 22.5 ml

(4) Ascorbic acid 0.88g in 50ml : 45ml

위의 네 가지 용액을 순서대로 첨가하여 인산 이온과 반응하는 발색 시약을 제조할 수 있고, 양액 샘플과 발색 시약을 일정시간 이상 반응 시켜 발색된 용액을 분광 장치로 투과된 빛의 흡광도를 측정하여 농도를 결정하였다. 용액의 종류와 인산 농도에 따라 파장 대역의 차이는 발생하지만, 보고된 연구에서 권장하는 적정 파장은 880 nm 이다.

3. 재료 및 방법

3.1 몰리브덴 비색법 인산 측정 성능 요인 연구

3.1.1 양액의 인산 이온 검출 파장 대역 선별

몰리브덴 비색법을 흡수 스펙트럼을 이용하여 양액 내 인산 이온 농도를 예측하는 모델을 개발하는 실험에 사용한 양액은 전세계적으로 엽채류 재배에 많이 사용되는 Hoagland 처방 양액을 기준으로 제조하였다. 실험에 사용된 양액 시료는 총 24개로, 표 3.1 에 나타난 Hoagland 처방법에서 인산을 제외하고 나머지 A, B 용액을 제조한 후, 0 – 200 mg/L 사이에 균등하게 18개의 시료를 준비하였고, KIST 강릉분원, 충북대학교와 제주대학교 식물공장에서 실제 재배에 사용되고 있는 양액 시료를 가져와 미지 시료의 농도를 측정하는 데에 이용하였고 상세 내용은 아래 표 3.2에 나타내었다. 각각의 사용된 양액시료와 미지시료의 정확한 농도는 서울대학교 NICEM 에서 정확한 농도를 분석하였다.

Table 3.1 Chemical components of Hoagland nutrient solution

	Chemical constituents	Final concentration (mg/L)
A	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	1180
	Fe-EDTA	38.4
	NH_4NO_3	80
B	KH_2PO_4	0
	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	512.8
	K_2SO_4	348
	H_3BO_3	2.86
	$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	2.11
	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0.22
	$CuSO_4 \cdot 5H2O$	0.08
	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	0.03

Table 3.2 Phosphate ion concentrations of 24 samples analyzed via ion chromatography

No.	Concentrations(mg/L)	No.	Concentrations(mg/L)	Sample 출처
1	11.8	13	200	
2	16.6	14	26.7	
3	22.2	15	33.6	
4	31.3	16	62.9	
5	42.3	17	50.5	Hoagland 갯방풍 양액
6	50.5	18	98.6	Hoagland 양액 제조
7	78.1	19	78.5	야마자키 바질 양액
8	86.7	20	180	Hoagland 양액 제조
9	85.4	21	22.6	그로단 토마토 양액
10	123.9	22	32.4	Hoagland 갯방풍 양액
11	160	23	42.4	Hoagland 갯방풍 양액
12	95.8	24	114.3	그로단 파프리카 양액

스펙트럼 데이터 획득을 위해서 위 2.2 에서 설명한 인산 이온을 검출할 수 있는 발색 시약을 제조하고, 양액의 인산 이온 측정을 위해서 분광 광도계(USB 4000, Ocean Optics, USA) 를 이용하여 발색된 시약의 흡광도를 측정하였다. 기존의 방법(Murphy and Riley, 1962)에서 880 nm 파장 대역의 흡광도 peak 값으로 농도를 확인하였기 때문에, 가시광영역과 권장하는 영역인 근적외선을 포함하는 450 - 1100 nm 의 스펙트럼 대역을 이용하였다. 또한, 넓은 파장대역에서 데이터 수집을 위해 사용된 광원으로는 Halogen lamp(LS-1, Ocean Optics, USA) 를 사용하였고, 이 광원으로부터 나오는 빛을 시료에 집중하기 위하여 광섬유 다발 끝단의 집광 렌즈를 장착하여 사용하였고, 표 3.3 의 분광광도계 측정 조건에 따라 양액의 흡광도를 측정 하였다. 시료 발색을 위해서, 양액 샘플 10 ml 와 발색 시약 2 ml 를 Conical Tube 넣어 10분간 반응 시킨 후, cuvette 에 전체 용액 3ml을 옮겨 cuvette holder 에 그림 3.1 과 같이 넣고 통과된 광원으로 흡수 스펙트럼을 측정하고, 각 측정은 모두 3번씩 반복 진행하였다.

Table 3.3 Settings condition of spectrometer to measure spectrum data

	Integration time(ms)	Average	Boxcar
USB 4000	2000	1	5

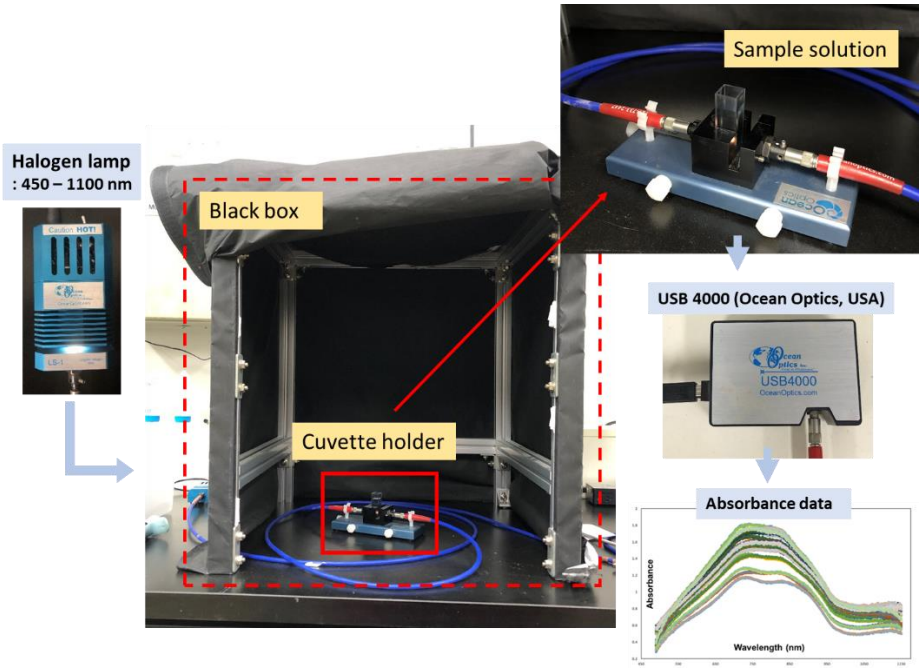

Figure 3.1 Views of the full device for detecting absorbance peak of phosphate ion nutrient solutions samples

3.1.2 스펙트럼 전처리

스펙트럼 분석을 위한 다변량 교정과 관련된 PLSR 기법을 사용하였고(Haaland 와 Thomas, 1988), 양액 내 인산 이온 농도의 변화에 가장 큰 관계를 나타나는 한 개의 파장에 대한 Calibration model 을 개발하기에 앞서 모든 스펙트럼은 전처리 과정을 통하여 측정 기기와 실험 환경으로부터 유입되는 노이즈를 제거하고 산란의 효과를 보정하고자 하였다. 본 연구에서 적용한 전처리는 총 4가지로, 스펙트럼의 영향을 제외한 모든 성분을 배제하기 위해서 MSC(Multiplicative scatter correction, 다산란보정)와 SNV(Standard normal variate, 표준정규화), 그리고 Savitzky-Golay 1차, 2차 미분 전처리 방법을 전처리 기법으로 사용하였으며, 스펙트럼 분석 소프트웨어로는 Matlab R2016a (MathWorks, Natick, USA) 가 이용되었다. 전처리 방법 중 최적의 전처리 방법의 선택은 명확한 피크가 나타나는 모형의 성능을 평가하는 검증 과정을 통하여 결정하였다.

3.1.3 Calibration model 개발을 위한 유효 파장대 선별

비색법을 이용하여 양액 내 인산 이온 농도를 측정하기 때문에, 측정된 전체 파장(450 nm – 1100 nm)에서 어떤 특정 파장이 인산 이온 농도 변화에 영향을 미치는지를 알아보기 위해서 파장 별 상관 계수를 살펴보았다. 스펙트럼 분석을 위한 소프트웨어는 위와 동일하게 Matlab R2016a (MathWorks, Natick, USA) 을 사용하였다. 먼저, PLS(partial least squares)를 이용하여 다수의 입력 변수인 전체 범위의 스펙트럼에 대하여 응답 변수인 인산 이온 농도에 대한 관계를 모델링을 만들었고, PLS 모델이 만들어지면, 전체 스펙트럼인 변수에 대한 중요도척도인 VIP(variable importance in projection)으로 양액 내 인산 이온 농도에 가장 큰 영향을 나타내는 파장을 선별하였다. Eq. (3-1) 에 나타난 VIP 는 스펙트럼인 변수가 농도 값을 모델링하는데 중요한지를 알아보는 변수로, 개별 독립변수들에 대한 k 번째 예측 변수의 중요성을 나타내는 척도이다 (Kim et al. 2017; Kim, Ryu, and Jay Liu 2012; Mehmood et al. 2012). a는 a번째 PLS 회귀 변수의 변수, SSY_a 는 인수를 사용하여 PLS 회귀모델에서 얻은 y 의 제곱의 합을 설명하고, SSY_t 는 y의 총 제곱의 합, m 은 예측 변수의 총 개수를 나타내며, W_{ak}는 a 번째 PLR 회귀 계수에서 k 번째 스펙트럼에 해당하는 coefficient 값, 즉 PLS 계수 값을 나타낸다 (Kawamura et al, 2017). 일반적으로 독립변수가 1.0 보다 큰 값을 가지면 y 를 설명하는데 보다 큰 변수로

의미가 있으며, 전체 파장 구간을 사용하는 경우와 비교하였을 때 적은 변수로도 예측 정확도를 향상시킬 수 있다(Kim et al, 2012).

$$VIP_k(\mathrm{a}) = \mathrm{m}\sum_a W_{ak}^2\left(\frac{SSY_a}{SSY_t}\right) \qquad \text{----------Eq. (3-1)}$$

3.1.4 반응 시간에 따른 신호 안정 영향

실제 농업 현장에서 양액 내 인산 이온 농도 측정에 활용하기 위해서 몰리브덴 비색법을 활용한 적정 반응 시간 결정이 필요하다. 본 논문에서는 비색법을 이용한 양액 내 인산 이온 측정에 소요되는 시간에 따른 농도 변화를 추가로 확인하였다. 10 ml 의 양액 샘플에 2ml 의 4가지 시약이 포함된 발색 시약을 추가한 후, 1분 간격으로 전제 범위의 스펙트럼의 흡광도를 측정하고, 이와 비교하기 위해 자석 교반기를 이용하여 반응 시간 단축에 대한 비교 실험을 진행하였다. 실험에 사용된 자석 교반기는 그림 3.2에 나타난 것처럼 MS-20D (Witeg, Germany) 를 사용하였고, 200rpm 의 속도로 교반을 진행하였고, 각 데이터 비교를 2분 간격의 데이터 세트에 대해 수행하였다.

Figure 3.2 Views of stirring nutrient solution using magnetic stirrer in this study

3.2 코발트 전극의 인산 측정 성능 연구

3.2.1 코발트 전극 제작 및 센서 측정 성능

양액 내 인산 이온은 작물의 생장에 큰 영향을 미치는 주 영양소로서 농도 관리가 필요하지만, 인산 이온 측정에 선택적으로 반응하여 사용할 수 있는 화학물질로는 코발트가 인산에 효과적으로 반응하는 것으로 보고된 바가 있다(Kim et al, 2007; Xia et al, 1995). 코발트 전극 제조는 순도 99.95% 지름 5 mm 코발트 막대를 길이 8mm 로 절삭하고, 1mm 구리선과 납땜을 하여 가공된 플라스틱으로 제작된 통에 삽입하여 아래 그림 3.3과 같이 제작하였다.

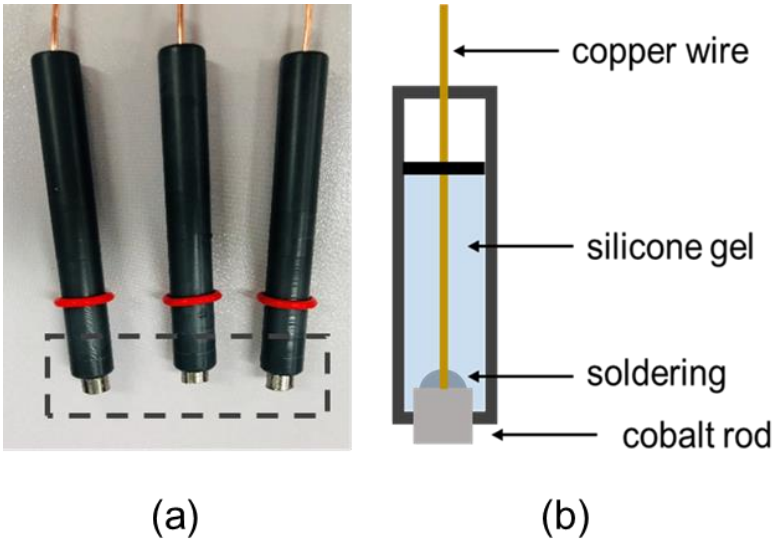

Figure 3.3 View of the cobalt electrodes (a), and the diagram of the cobalt electrode (b)

이후, 코발트 표면을 3종류의 연마지(100, 400, 1500 grit) 으로 순차적으로 표면을 연마한 후, 증류수에 20분 동안 컨디셔닝 후에 추가로 KHP 0.025M 에 20분간 컨디셔닝을 진행하여 3개의 코발트 전극을 제작하였다. 코발트 전극을 사용하여 양액 내 인산 이온을 측정하기 위해서는 선행 연구(Kim et al, 2007; Kim et al, 2011)에서 보고된 바와 같이 측정 샘플의 안정화를 위하여, 샘플 시료의 pH를 4 ~ 4.5 사이로 맞춰줘야 하고, 이를 위해서는 KHP 0.025M buffer 로 pH조절이 필요하다. Table 3.2 에 나타난 전체 양액 샘플 18 ml에 KHP 0.25M 2ml을 넣어 KHP 0.025M 의 농도를 맞추어 측정 시료의 안정화를 진행하였다. 전체 양액 샘플에 대한 측정은 3반복 하였으며, 여러 채널의 데이터 수집이 가능한 Data-logger(LXI-34972A, Agilent, USA) 를 이용하여 2Hz의 샘플링 속도로 데이터를 수집하였다.

3.2.2 2점 정규화 방법 및 적용 효과

현재 NO_3^-, K^+ 그리고 Ca^{2+} 의 3가지 이온에 대해서는 멤브레인형 전극으로 표면에 묻는 이물질에 의한 영향이 생겨, 현장에서 양액의 농도 예측은 선행 연구에서 수행한 바와 같이 2점 정규화 방법을 적용하였다. 고체형 전극인 코발트는, 연속적으로 사용하면 전극 표면에 생기는 산화 코발트로 인해서 drift 가 생긴다고 보고하였다(Kim et al, 2007; Kim et al, 2011; Jung et al, 2015). 따라서, 실제 농업 현장에서 양액 내 인산 이온 농도 예측을 위해서는 코발트 전극 측정 방식에도 2점 정규화로 drift 를 보정해야 할 필요가 있다.

그림 3.4 와 같이 정확한 농도를 아는 표준 시료를 2개 측정하고 변화된 기울기와 절편 값을 보상하여 기존의 검량선을 사용하는 방식으로, 코발트 전극 표면에 형성되는 산화 코발트로 인한 측정 EMF 드리프트 문제를 매번 샘플 측정 마다 2점 정규화를 하는 방법으로 문제점을 제거할 수 있다(Eq. (3-2 ~ 3-4). 정규화 방법을 통해 코발트 전극의 감도와 대역을 측정 시마다 반복적으로 보상하도록 하였고, 표준 시료 2가지는 저농도와 고농도를 나누어 각각 측정하였으며, 이때 측정된 농도는 앞서 제작하였던 양액 시료와 동일하게, Hoagland base 에 인산을 함유하여 저농도는 205.2 mg/L, 고농도는 2001.1mg/L 가 사용되었다.

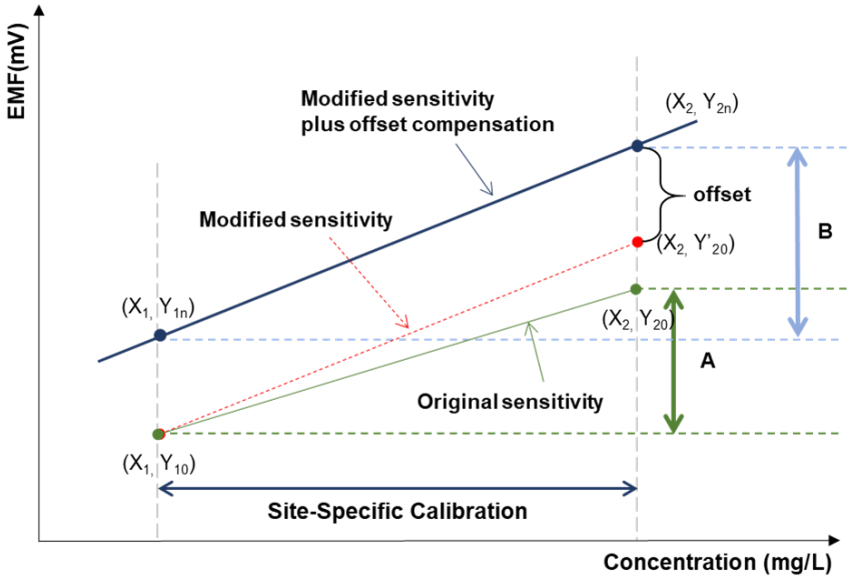

Figure 3.4 Schematic diagram of two-point normalization method

$$\text{ratio} = \frac{B}{A} = \frac{Y_{2n} - Y_{1n}}{Y_{20} - Y_{10}} \qquad \text{-----Eq. (3-2)}$$

$$\text{offset} = Y_{2n} - Y'_{20} \qquad \text{----Eq. (3-3)}$$

$$\text{Compensation} = (\text{EMF} \times \text{ratio}) + offset \qquad \text{Eq. (3-4)}$$

3.3 인산 이온 측정을 위한 퓨전 모델 개발

3.3.1 비색법과 코발트 전극을 이용한 인산 측정 모델 개발

수경재배 환경에서 양액 내 존재하는 인산 이온의 변화를 측정하기 위해서는 안정적인 농도 값을 얻을 수 있는 기술이 필요하다. 인산 이온에 효과적으로 선택적인 반응을 나타내는 코발트 전극은 비교적 저농도 구간에서 안정적인 값을 나타내기에 어려움이 있고, 몰리브덴 비색법을 이용하여 인산 이온 농도를 측정하는 방식은 고농도 구간 측정에 어려움이 있기 때문에, 전반적인 양액 농도가 포함이 되는 0 - 200 mg/L 농도 구간을 예측하기 위해서는 저농도에서 높은 정확성을 나타내는 비색법과 고농도 구간에서 높은 정확성을 나타내는 코발트 전극의 측정 방법의 혼합이 필요하다고 판단하였다.

따라서, 비색법으로 선별한 파장과 코발트 전극의 EMF 값으로 측정한 인산 이온 농도 값을 MLR(Multi Linear Regression), 다중 선형회귀를 이용하여 예측모델을 개발하고 검증을 해보았다. 이전 선행 연구들에서 사용했었던 퓨전 방법은 PLSR 을 사용 하였는데, PLSR 은 다량의 스펙트럼, 즉 변수가 존재할 때 사용하는 방법이다. 하지만, 본 연구에서는 선별된 파장 대역과 사용된 코발트 전극들의 EMF 값이 농도 변이에 대한 변수가 되어 PLSR 보다 MLR이 더 양액 내 인산 이온 농도 예측을 위한 최적 설계 방법으로 적합하다

고 판단하였다. MLR 은 다중선형회귀법으로 Eq. (3-5) 에 나타난 것처럼, 여러 개의 입력 변수 X 와 출력 변수 Y를 한 번에 분석할 수 있는 방법으로, 출력 변수와 관계가 깊을 것으로 판단되는 입력 변수가 2개 이상일 때 사용된다. 450 – 1100 nm 파장대역에서 양액 내 인산 이온 변화에 가장 큰 영향을 미치는 하나의 단파장을 선별하고, 코발트 전극으로 측정한 EMF 값으로 MLR 분석 법으로 미지시료의 농도 값을 예측하였다.

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + \cdots + a_px_p \qquad \text{------Eq. (3-5)}$$

where,

a_i = regression coefficients (i= 0, 1, 2, ⋯, p)

x_j = independent variables (i=1, 2, ⋯, p)

4. 결과 및 고찰

4.1 비색법 인산 측정 실험 결과

4.1.1 선별된 파장에 따른 검출 성능 결과

몰리브덴 비색법을 이용하여 양액 내 인산 이온 농도 모델을 개발하기 위해, 제작된 Calibration sample 들의 전체 스펙트럼에 대한 흡광도는 그림 4.1과 같다. 선행 연구에서는 수용액 내 인산 이온 농도를 확인하기 위해서는 880 nm 대역의 흡광도를 기준으로 삼았지만, 양액 내 다른 이온들의 존재로 인해, 0 – 200 mg/L 의 인산 농도 범위에서는 700 – 850 nm 사이에서 흡광도가 변하는 것을 알 수 있다.

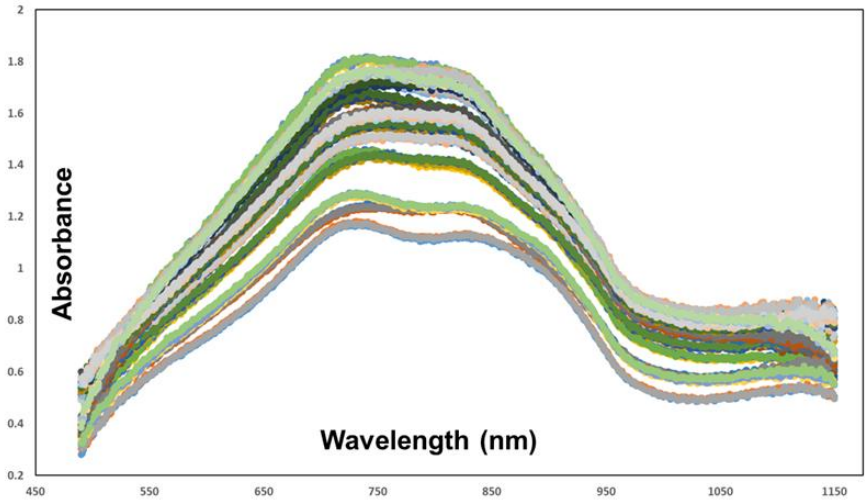

Figure 4.1 The absorbance spectrum of Hoagland base nutrient solutions

획득한 전체 흡광도 데이터에서 노이즈 제거를 위해 이전에 서술한 4가지의 전처리를 수행한 후, 전처리를 하지 않은 Raw data 와 함께 PLS 모델을 개발하고 그 모델의 성능을 검증하였다. 각 전처리 별로 Calibration, Validation, Test 를 각각 동일하게 나누어 각 검증 결과의 결정 계수(R^2) 와 RMSE를 정리한 결과는 아래 표 4.1 과 같다. Raw data 의 Test R^2 가 0.78로 가장 높았으며, RMSE 또한 가장 적게 나타났고, Calibration 모델의 결과 SNV 전처리를 한 것의 성능이 좋았지만, Test 에서 예측 성능이 낮아 전처리로써의 활용성은 떨어지는 것으로 판단되었다. 이는 위 그림 4.1 에서 알 수 있듯이, Raw data 가 명확한 형태의 피크 값을 나타내고 측정 환경에 따라 큰 노이즈 없이 취득 되었기 때문에, 다양한 전처리 방법에서 큰 차이가 없는 것으로 판단되었다.

Table 4.1 PLS performance analysis results for various preprocessing methods applied to the colorimetric spectrum data

Preprocessing Method	Calibration		Validation		Test	
	R_c^2	RMSEC (mg/L)	R_v^2	RMSEV (mg/L)	R^2	RMSE (mg/L)
Raw data	0.91	18.86	0.92	26.84	0.78	25.86
MSC	0.85	21.26	0.91	28.25	0.58	29.18
SNV	0.92	8.94	0.89	26.16	0.15	46.43
1_{st} derivate	0.94	10.89	0.58	52.93	0.44	38.54
2_{nd} derivate	0.90	14.48	0.33	61.73	0.15	44.64

따라서, Raw data 의 흡광도 데이터를 이용하여 최적의 파장대를 찾아내었고, 450 -1100 nm 의 전체 스펙트럼 범위에서 양액 내 인산 이온 농도 측정에 가장 관계가 있는 최적의 파장대를 찾기 위해서 VIP를 적용시킨 결과를 아래 그림 4.2 에 나타내었다. 전체 파장 대역 중 가장 높은 값을 나타내는 파장대는 790 nm로 나타났고, 이후 모델 개발을 위해 790 nm 파장대를 선택적으로 사용하였다.

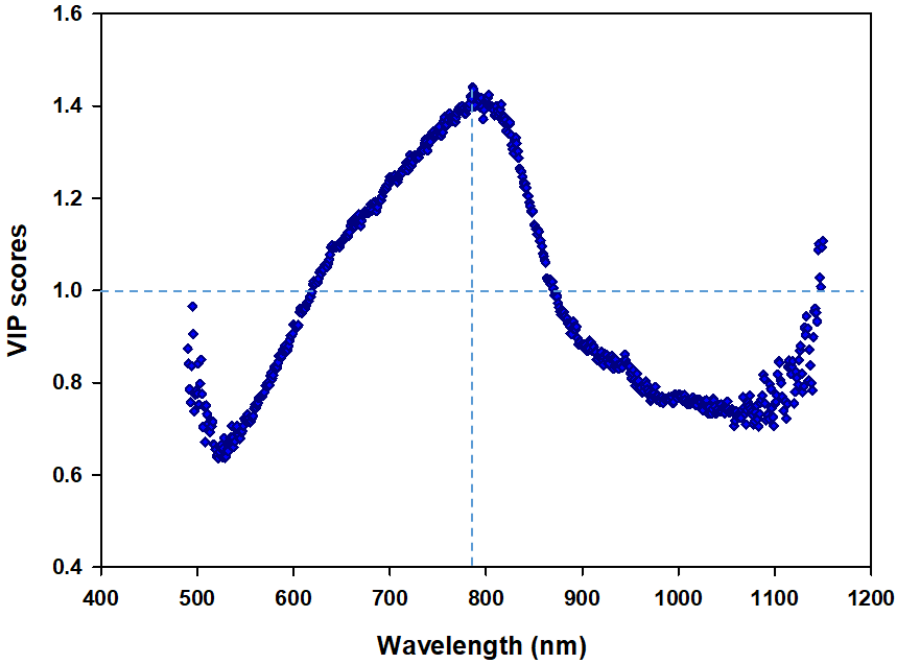

Figure 4.2 Optimal wavelength selection derived by VIP

선별된 파장을 통해, 16 개의 Hoagland 처방을 기반으로 한 양액 샘플에 대한 790 nm 파장에서 흡광도로 Calibration 회귀식을 개발하였고, 아래 그림 4.3 과 같이 나타났다. 먼저, 0 – 200 mg/L 전체 농도에서는 비선형적으로 흡광도가 변하는 특성을 나타나는데, 이는 일정 농도 이상의 인산이 포함된 용액에서는 흡광도의 변화가 낮게 나타나기 때문이다(Kweon et al., 2015).

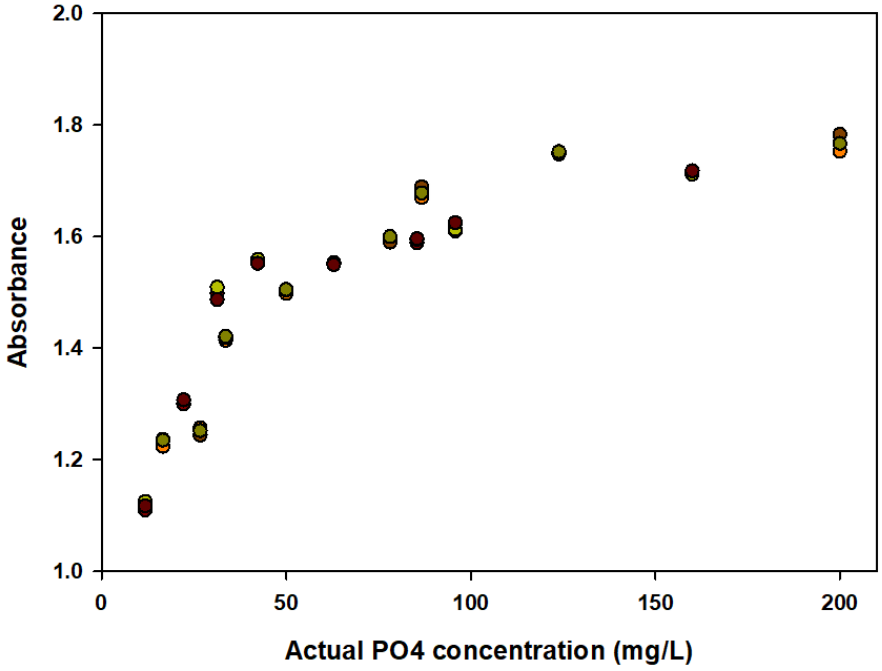

Figure 4.3 Calibration plot for colorimetric method in 790 nm of absorbance response PO4 concentration

790nm 에서의 흡광도와 농도 대역을 기반으로 코발트 전극 분석 방법인 이온 농도의 log 와 선형 관계를 나타내 calibration equation 은 Y = 0.527 log X + 0.602 이며, 이 때의 R^2 = 0.92 로 나타났다(그림 4.4).

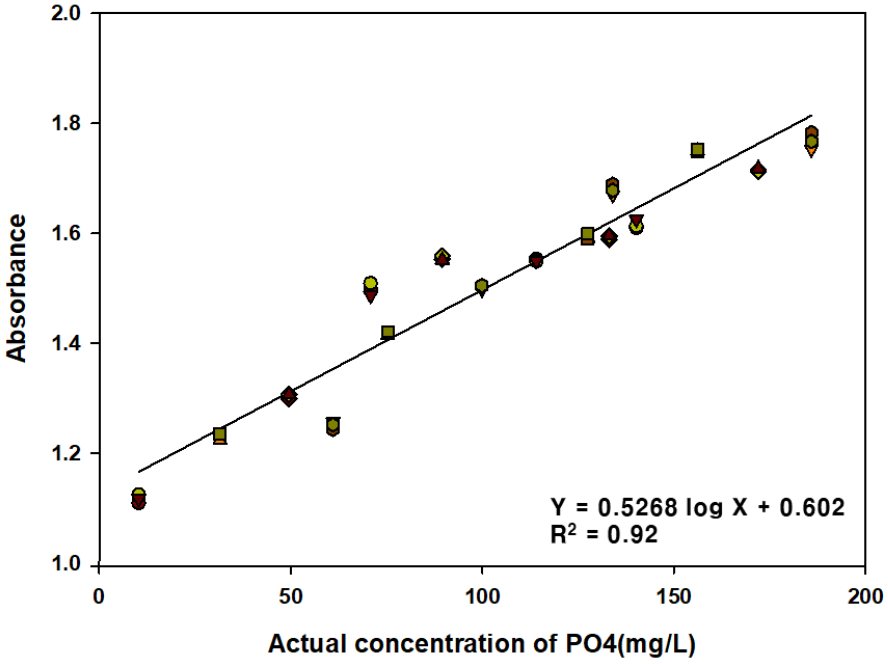

Figure 4.4 Calibration plot for colorimetric method in 790 nm of absorbance response PO4 concentration

그림 4.5은 8개의 실제 양액 샘플을 이용하여, 몰리브덴 비색법의 단일 파장을 통해 인산 이온 농도를 예측한 값을 분석 값과 1:1 비교하였다. 예측 성능은 RMSE = 18.21 mg/L, R^2 =0.89 를 갖는 결과를 얻었다. 미지 양액 시료가 다양한 이온이 포함된 점을 고려하면, 비색법의 단일 파장을 이용하여 양액 내 인산 이온 예측이 효과

적으로 적용가능 할 것으로 보인다. 하지만, 80 mg/L 이후에서의 농도 값에서는 비교적 큰 차이를 보이기 때문에 이후 코발트 전극과의 퓨전 모델로 개선될 여지가 있다.

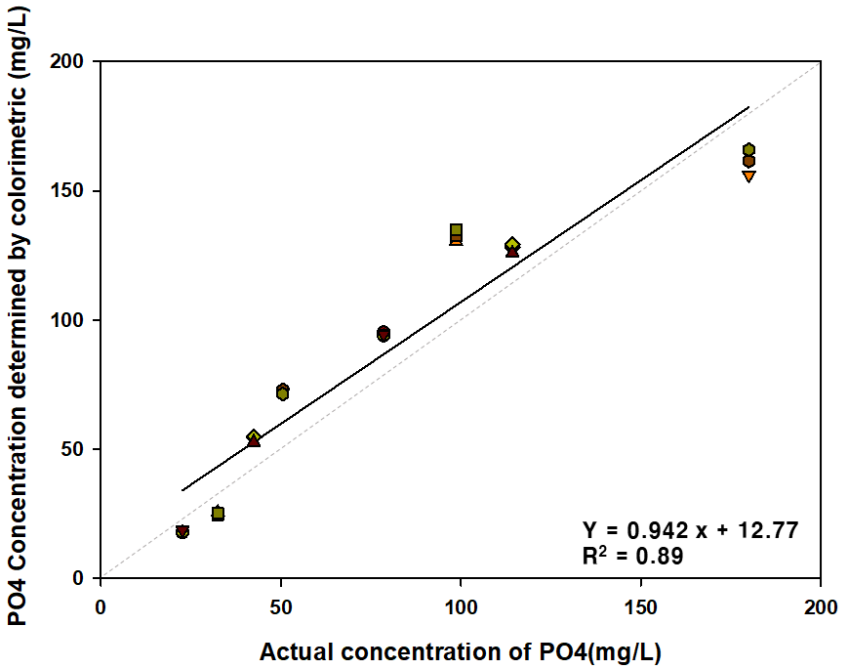

Figure 4.5 Comparison between PO4 concentrations determined by standard analysis results and colorimetric method

4.1.2 반응 시간에 따른 검출 성능 결과

반응 시간에 따른 검출 성능 결과는 실제 농업 현장에서 양액 내 인산 이온 농도를 예측하기 위해서 측정 시간에 소요되는 시간에 따른 농도 측정 성능을 판단하기 위해서 시행되었다. 실험 방법은 15 – 100 mg/L 범위의 Hoagland 처방 양액 샘플 6개를 1분 간격으로 전제 범위의 스펙트럼의 흡광도를 측정하고, 자석 교반기를 이용하여 2분간 간격을 두고 교반을 진행하여 반응 시간 줄인 결과와 아래 그림 4.6 처럼비교하였으며, 각각 쓰인 데이터는 위의 실험 결과에서 취득한 790 nm 의 흡광도를 기반으로 진행하였다. 1분 간격으로 취득한 양액 샘플의 흡광도를 실선으로 나타내었고, 2분간 교반을 진행한 스터러 흡광도를 점선으로 나타내어, 1분간 간격으로 진행한 10분데이터와 동일한 흡광도를 가지는 값을 교반기 데이터의 흡광도와 비교하였고, 이는 6분에서 8분 사이에 존재하는 것으로 나타났다. 교반기를 사용하면, 기존의 10분간 반응시간 대신에 6분에서 8분 사이로 단축시킬 수 있음을 알 수 있었다.

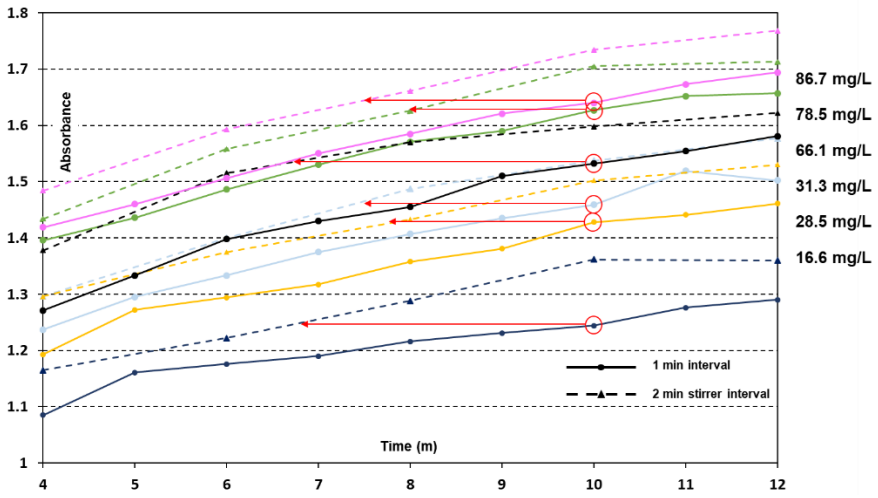

Figure 4.6 Comparison between absorbance determined by 1minutes interval time and 2minutes interval using stirrer

아래 그림은 1분 간격으로 측정한 흡광도와 2분간 교반을 시킨 흡광도 비교 결과에서 약 6-8 분 사이인 것을 찾아내었고, 이를 토대로 6, 8, 10, 12분 4개의 시간대의 흡광도로 calibration 식을 만들고, 이를 8개의 실제 미지시료의 인산 이온 예측 성능에 대해 확인해보았다. 표 4.1는 6, 8, 10, 12 분에 대한 모델 성능과 이를 토대로 샘플 농도를 예측해본 결과를 비교하였다. 8분과 10분에 대한 모델 결과로는 R^2 = 0.91 로 동일 하였고, RMSE 는 8분이 15.06 mg/L, 10분이 15.37 mg/L 로 나타났다. 실제 농업 현장에서 빠른 측정에 적용하기 위해 교반기를 통해 시간 별 회귀식으로 미지시료를 측정하여 적용시켰지만, 8분과 10분간 교반을 진행한 각각의 결과가 비슷한 성능을 지니는 걸 알 수 있었다. 2분의 교반 시간 차이가 존재하지만, 미지 시료 측정에서의 결과로써 교반기의 사용이

유의미한 성능을 보이지 못하였고, 또한 그림 4.7 에서 처럼 1:1 비교 성능에서 1에 가까운 slope 을 10분 데이터에서 알 수 있었기 때문에 이후 진행하는 퓨전 모델은 10분간 발색을 진행한 데이터로 개발하였다.

Table 4.2 Comparison results using stirrer to measure PO_4 concentrations by colorimetric and standard analysis

	6min	8min	10min	12min
Calibration equation	Y = 0.475 x + 0.665	Y = 0.469 x + 0.742	Y = 0.462 x + 0.746	Y = 0.478 x + 0.812
R^2	0.98	0.96	0.94	0.91
1:1 equation	Y = 1.237 x + 8.134	Y = 0.912 x + 5.275	Y = 0.971 x + 4.649	Y = 0.591 x + 4.112
R^2	0.90	0.91	0.91	0.90
RMSE	35.02 mg/L	15.06 mg/L	15.37 mg/L	35.35 mg/L

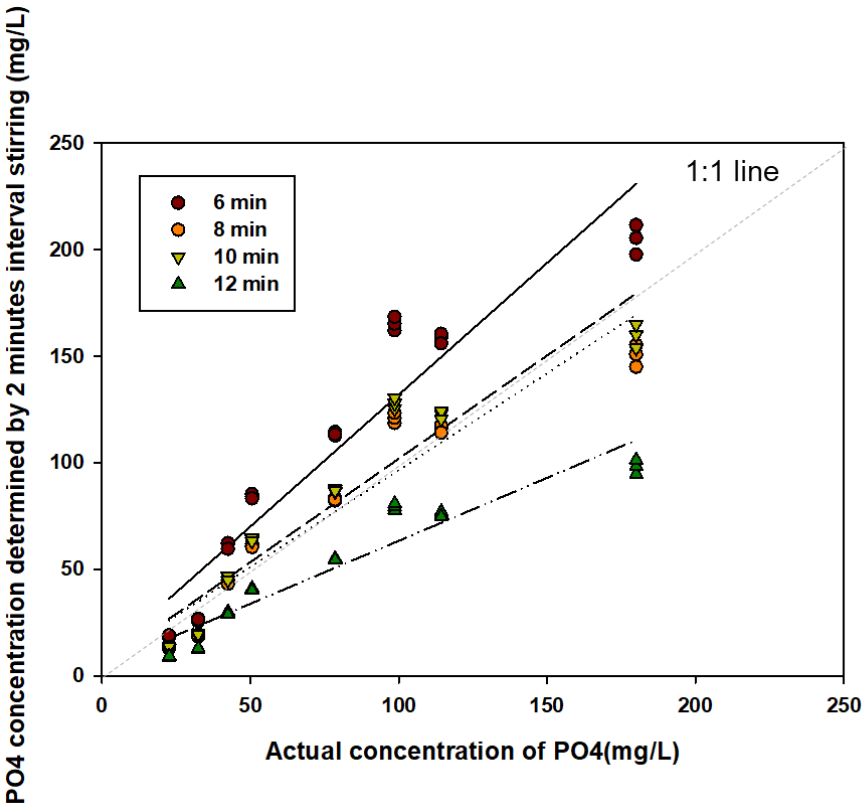

Figure 4.7 Comparison between PO4 concentrations determined by standard analysis results and 6, 8, 10, 12 minutes stirring

4.2 코발트 전극 성능 시험 결과

4.2.1 코발트 전극의 인산 이온 측정 결과

양액 내 인산 이온 농도를 측정을 위해 제작된 코발트 전극을 KHP 0.025M base buffer 를 이용하여 pH 를 조절 시킨 용액에 Hoagland 처방을 기반으로 KH_2PO_4 의 농도를 조절하여 반응 대역을 살펴 보았다. 제작된 코발트 전극은 표면에서 반응이 일어나기 때문에 농도에 따른 안정적인 EMF 값을 취득하기 위해서는 일정 시간 이상의 반응 시간을 필요로 한다. 그림 4.8은 코발트 전극이 인산 이온 농도를 달리한 각 용액들에 안정적인 반응을 나타내는 시간을 찾기 위하여 약 4분간 코발트 전극의 EMF 값을 나타냈다. 표 3.2 에 따른 16개의 용액의 EMF 값을 나타내며, 그림에 따라서 측정이 시작되고 약 1분 20초 모든 샘플 용액에서 안정적인 반응을 나타낸 것을 알 수 있다.

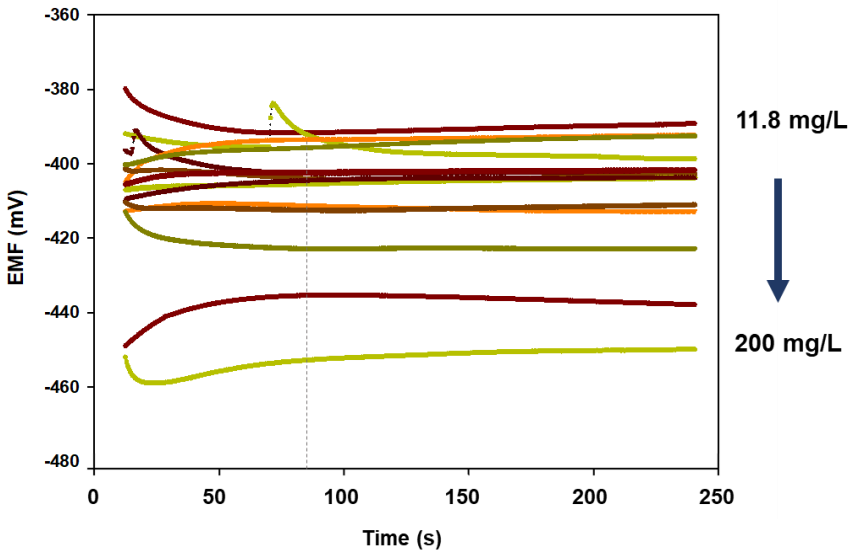

Figure 4.8 Response of three cobalt electrodes to different PO4 concentration in time

이때의 EMF 값으로 캘리브레이션 모델을 개발한 결과는 그림 4.9의 그래프 와 같으며, Y = -37.448 log X - 346.02 의 회귀식과 결정 결정 계수 0.77로 나타난다. 그래프에서 확인할 수 있듯이, 50 mg/L 이하의 인산 이온 농도를 가지는 양액에서는 코발트 전극이 인산 농도 변화에 따라 불안정한 EMF 값이 나오는 걸 알 수 있다.

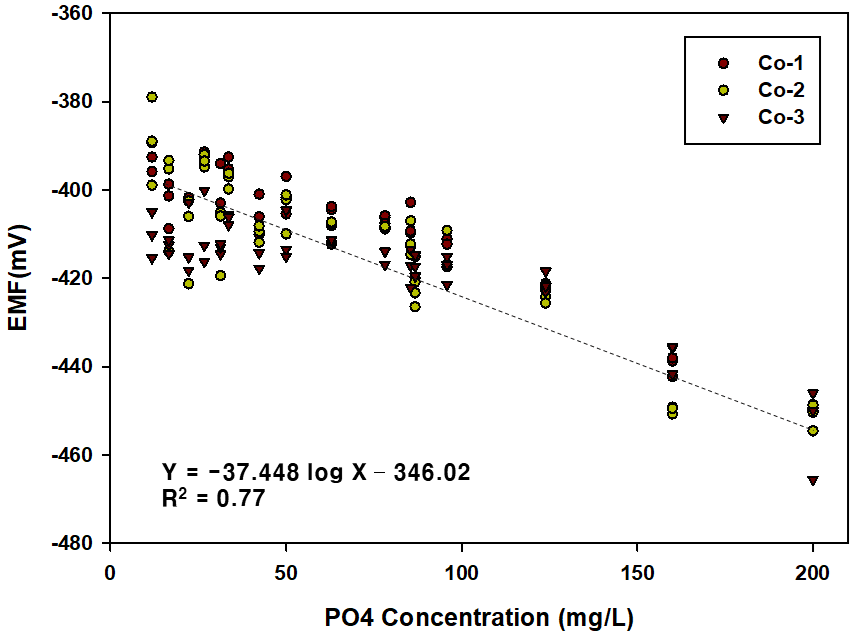

Figure 4.9 Calibration plot for relating cobalt electrodes response to PO4 concentration

그림 4.10은 8개의 실제 양액 샘플을 이용하여, 코발트 전극을 통해 인산 이온 농도를 예측한 검증 그래프이다. 예측 성능은 RMSE = 26.23 mg/L, R^2 = 0.84 를 갖는 결과를 얻었다. 하지만, 상대적으로 50 mg/L 이하의 농도에서 측정 편차가 존재하므로 저농도에 대한 측정 강화가 필요할 것으로 판단되었다.

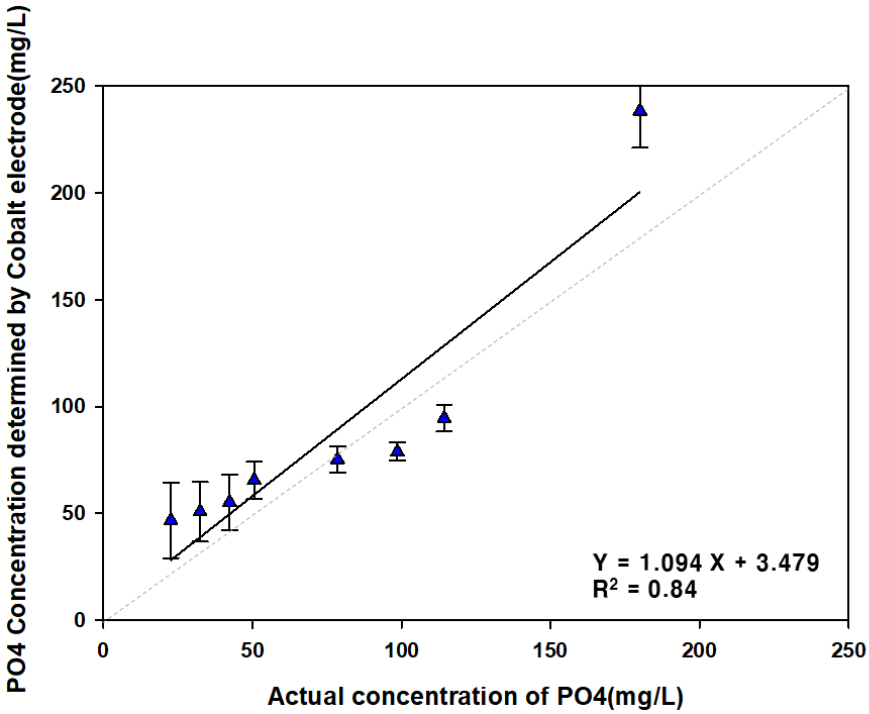

Figure 4.10 Comparison between PO4 concentrations determined by standard analysis results and cobalt electrodes

4.2.2 2점 정규화 에 따른 적용 결과

코발트 전극은 표면에 생기는 산화코발트로 인해 오랜 시간 측정을 진행하면 drift 가 발생하여 측정 값의 정확도가 떨어지는 경향을 나타내고, 이를 해결하기 위해서 선행 연구에서 이온선택성 전극에 적용되었던 Two-point normalization 을 코발트 전극에도 적용시켰다. 그림 4.11은 Hoagland 처방을 기반으로 제조된 저농도 & 고농도의 normalization solution 농도를 반복적으로 측정하였을 때 나타나는 EMF 변화를 나타냈고, 이는 Calibration equation 을 위해 샘플 측정 전에 각각 측정을 진행한 결과이다. Calibration sample 측정에도 모든 샘플에서 저농도 & 고농도 normalization 농도에 따라 약 30mV 이상의 EMF 값의 변화가 나타나기 때문에, 실제 샘플 측정에 적용시켜 양액 내 인산 이온 농도 보정 식으로 사용할 수 있다고 판단하였다.

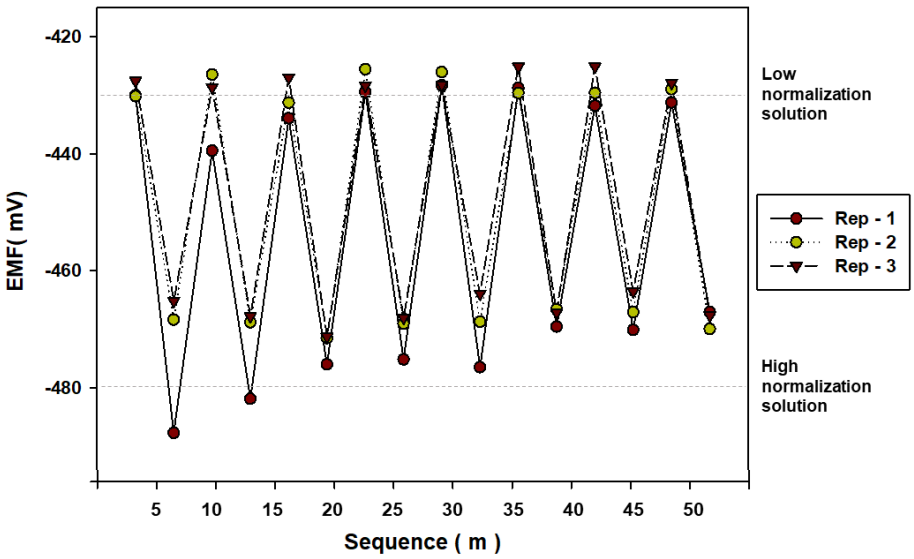

Figure 4.11 Response of three cobalt electrodes in low & high normalization solutions

앞서 Y = -37.448 log X - 346.02 의 calibration 식을 기반으로 샘플 측정 전 저농도 & 고농도 normalization 용액의 EMF 를 측정하여 Two-point calibration 을 적용한 결과를 아래 그림 4.12에 나타내었다. 2점 교정을 적용시킨 결과와 분석 값과 1:1 비교 하였고, Y= 1.118 x - 7.365, R^2 = 0.93, 그리고 RMSE 는 13.0 mg/L 로 나타나 적용을 시키 전 보다 개선된 측정 성능 결과를 얻었다. 이전 단독 코발트 전극 측정 성능과 비교하였을 때, 기울기가 1에 더 가까워진 것을 확인할 수 있다.

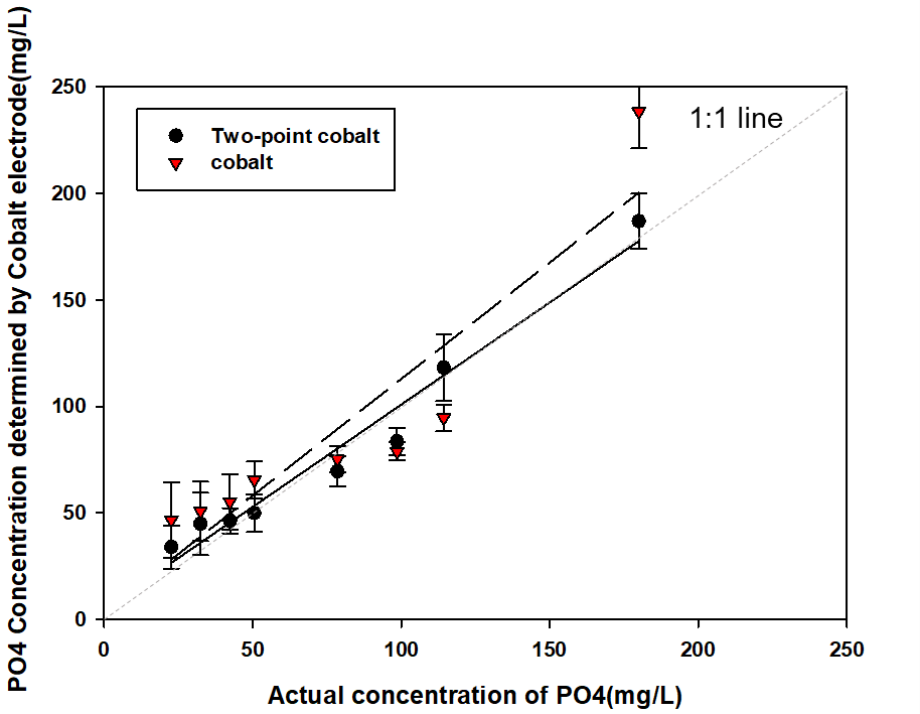

Figure 4.12 Comparison between PO4 concentrations determined by standard analysis results and cobalt electrodes from two-point normalization

4.3 퓨전 모델 적용 실험 결과

코발트 전극 3 개를 이용하여 측정한 EMF 데이터와 몰리브덴 비색법으로 진행하여, 790 nm 에서 취득한 흡광도 데이터를 이용하여 실제 인산 이온 농도 예측에 활용할 수 있는 퓨전 모델을 개발하였다. 표 3-2 에 나타난 것처럼 Hoagland base 의 양액의 인산 이온 농도를 달리한 16 개의 샘플을 캘리브레이션 모델 개발에 사용하였고, 8 개의 미지 양액 샘플을 각각 농도 예측 검증에 사용되었다. 첫 번째로는 MLR 을 이용하였고, 790nm 의 흡광도 데이터와 3 개의 코발트 전극 EMF 를 각 변수로 사용하였고, 이와 동일하게 2 점 교정을 적용시킨 코발트 전극의 보정 EMF 값을 각각 변수로 사용하였다. 아래 그림 4.13 는 개발된 MLR Calibration model 의 정확도를 나타냈다. MLR 모델의 식은 $Y = -2.112 + 1.618\,x_1 - 0.0041\,x_2$, $R^2 = 0.97$, RMSE = 10.13 mg/L 이며, 여기서 x_1 은 790 nm 에서 흡광도 데이터, x_2 는 3 개의 코발트 전극의 EMF 데이터 이다.

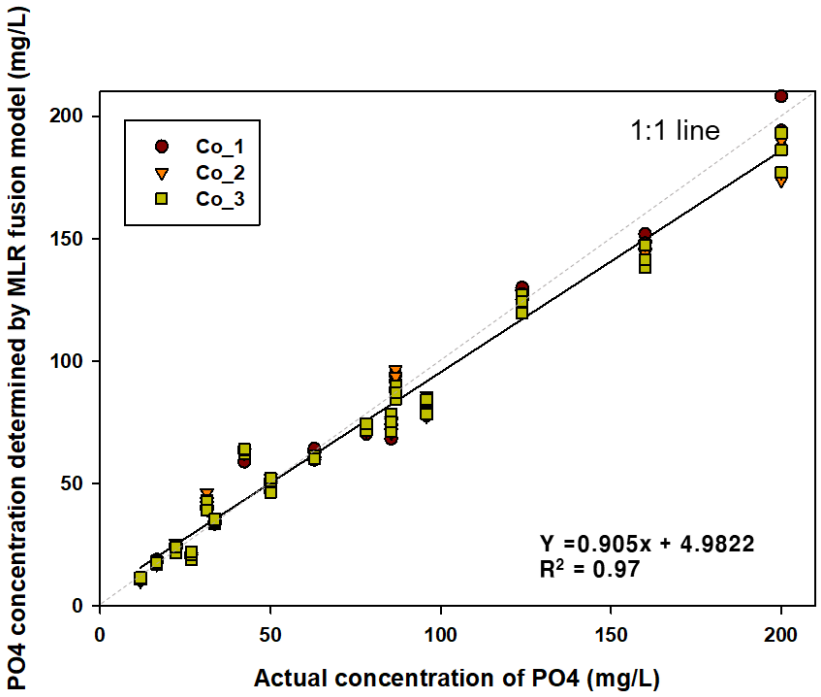

Figure 4.13 Relationships between PO4 determined by MLR calibration model and standard analysis

그림 4.14은 개발된 MLR 모델로 실제 미지 양액 샘플을 측정한 결과를 나타내었으며, 실제 분석기와의 성능 비교에서 Y = 0.984 x + 12.759, R^2 = 0.95, RMSE = 15.64 mg/L 를 나타내며 실제 농가에서 사용할 수 있는 측정 성능을 확인할 수 있었다.

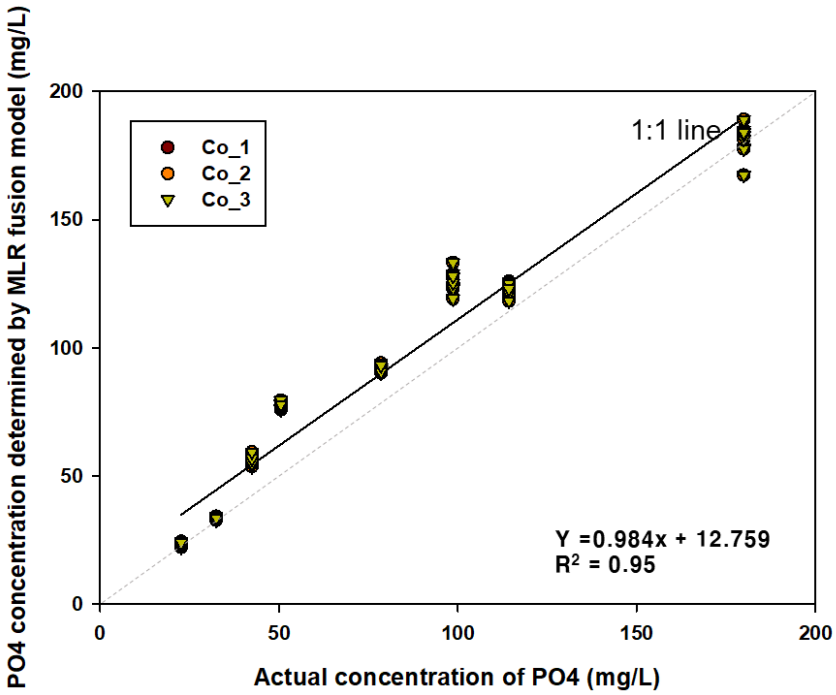

Figure 4.14 Relationships between PO4 in unknown samples determined by MLR model and standard analysis

이와 동일하게 790nm 흡광도 데이터와 Two-point normalization 을 적용시킨 cobalt 전극 보정 EMF 값을 각각 변수로 사용하여 MLR 모델을 개발하였고, 아래 그림 4.15 는 개발된 MLR Calibration model 의 성능을 나타냈다. MLR 모델의 식은 $Y = -5.728 + 1.248\ x_1 - 0.0034\ x_2$, $R^2 = 0.97$, RMSE = 9.18 mg/L 로 calibration 성능을 확인하였고, Two-point normalization 의 RMSE 가 약 6mg/L 감소하여 보정에 대한 효과를 확인할 수 있었다. 그림 4.16 는 개발된 MLR 모델로 실제 양액

미지시료를 측정한 결과이며, R^2 = 0.96, RMSE = 10.17 mg/L 로, 실제 양액 환경에서 사용할 수 있는 측정 성능을 확인하였다.

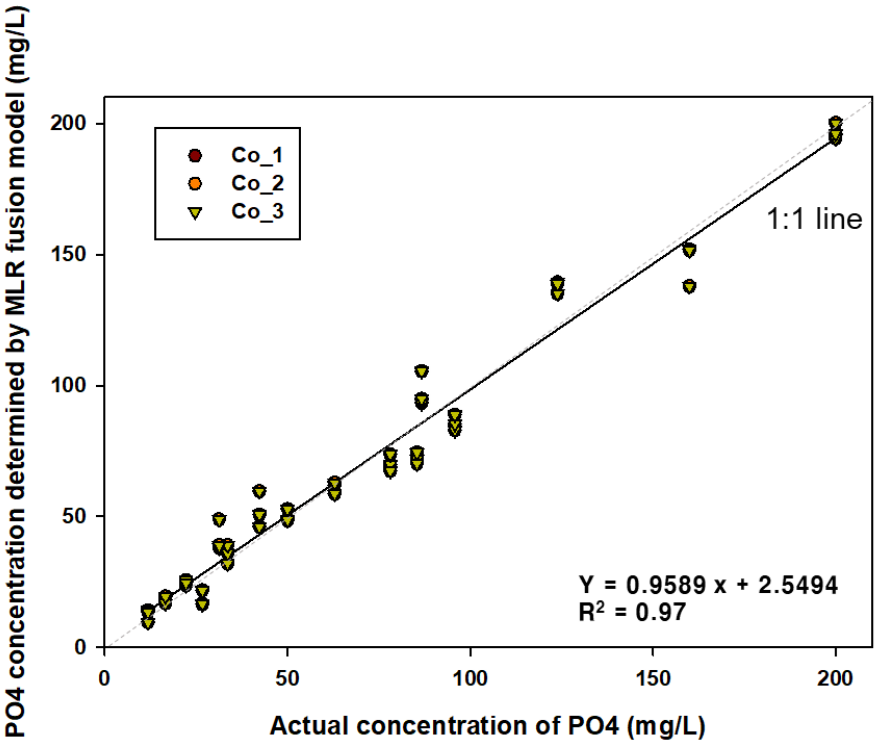

Figure 4.15 Relationships between PO4 determined by MLR using two-normalization calibration model and standard analysis

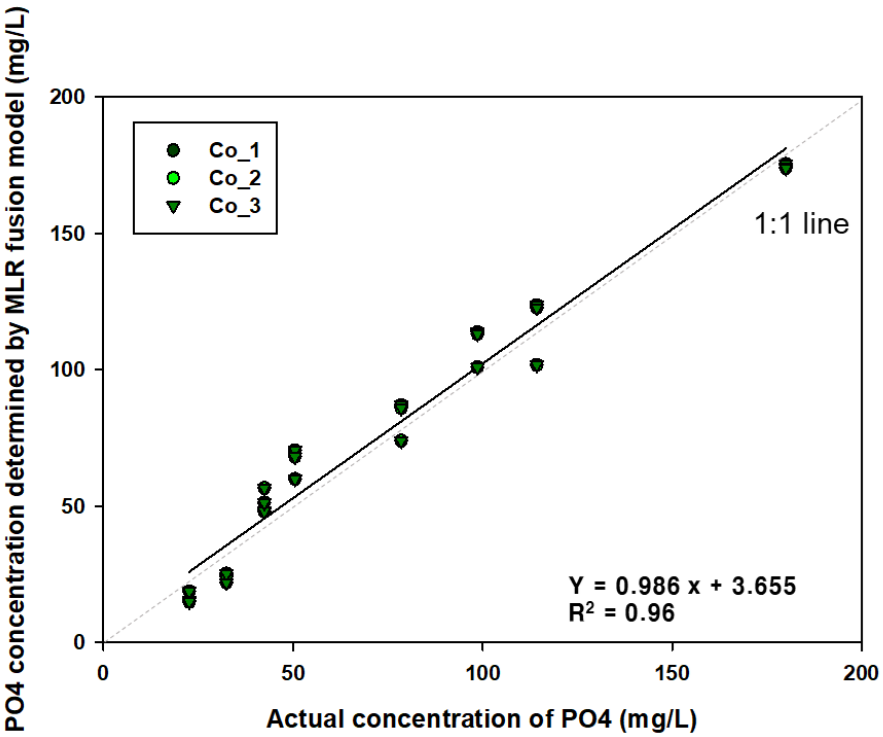

Figure 4.16 Relationships between PO4 in unknown samples determined by MLR using two-point normalization model and standard analysis

선행 연구에서 언급되었던 것처럼(Kweon et al. 2015) 비색법은 고농도 구간에서의 측정이 안정적이지 않고(80mg/L 이상), 코발트 전극은 상대적으로 고농도에서 안정적인 측정이 어렵기 때문에, MLR 퓨전 모델 개발을 통해 개선되었고, 이는 잔차도를 통해 아래 그림 4.17 에 나타냈다. 그림 4.17 (a) 에서 처럼 비색법의 단독 사용으로는 고농도 측정에서 큰 잔차를 나타내고, (b) 는 코발트 전극 만을 사용하였을 때는, 저농도 구간에서 잔차가 높은 것을 확인 할 수 있다. 마지막으로 (c) 에서는 두가지 방법을 합하여

나타낸 MLR 모델에서는 전체 농도 구간에서 측정 안정성이 개선된 것을 알 수 있다.

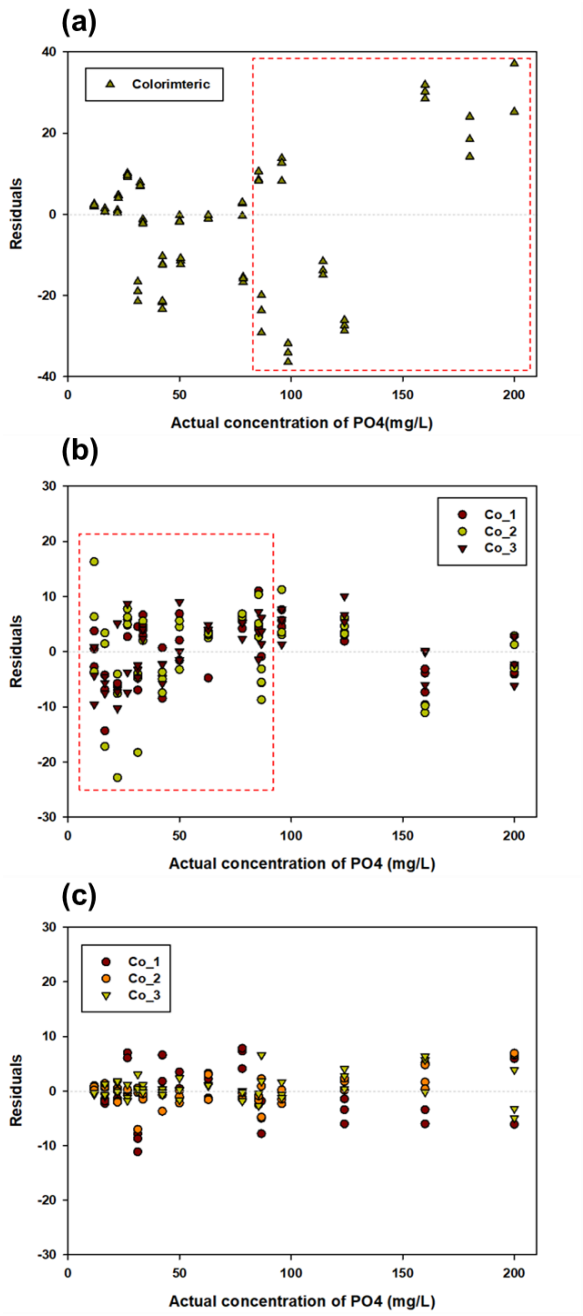

Figure 4.17 Comparison of residuals analysis results for single colorimetric method (a), single cobalt electrode (b), MLR fusion method (c)

표 4.3 에 나타낸 것처럼, 비색법을 이용하여 양액 측정에 적합한 하나의 파장 790 nm 과 코발트 전극을 이용하여 MLR 퓨전 모델을 개발하고, 미지시료를 측정한 결과 모든 모델에서 R^2 = 0.95 이상의 정확도를 보였다.

Table 4.3 Comparison results in single and fusion methods in this study

		R^2	RMSE(mg/L)	1:1 equation
Single Cobalt electrode	Cobalt electrode	0.84	26.23	Y = 1.094 x + 3.479
	Two-point normalization	0.93	13.0	Y = 1.118 x - 7.36
Single Colorimetric Method	Colorimetric - 790 nm	0.89	18.21	Y = 0.942 x + 12.77
MLR	MLR	0.95	15.64	Y = 0.984 x + 12.759
	MLR using Two-point normalization	0.96	10.17	Y = 0.986 x + 3.655

이를 통해, 양액 내 존재하는 다량 이온 중, 작물 생육과 생장에 가장 크게 관여하는 인산 이온을 정량적으로 측정할 수 있는 기술을 찾고, 각 기술이 가지고 있는 장단점을 보완하였다. 코발트는 저농도의 인산 이온이 포함된 양액에서 불안정한 값을 나타낸 점이 개선되었고, 비색법의 경우 고농도의 인산 이온이 포함된 양액에서 상대적으로 감도가 감소하는 점이 개선되었다. 또한, 양액 농도 변화에 영향을 미치는 단일 파장 대를 선별하였기 때문에, 실

제 농업 필드 측면에서는 전체 스펙트럼을 을 획득할 필요 없기 때문에, 실제 농업현장에서 양액 내 인산 이온 농도를 측정하기 위해서는, 선행연구에서 개발한 코발트 전극 자동 측정 장치와 함께 단일 파장의 흡광도를 읽을 수 있는 휴대용 분광장치, 포토다이오드를 추가하는 연구가 추후 필요하다.

5. 요약 및 결론

양액 내 인산 이온 정량 측정을 위해, 몰리브덴 비색법과 코발트 전극을 각각 이용하여 측정 성능을 확인하고, 두 가지 방법을 더해 퓨전 모델 개발을 통해 미지 양액 시료의 인산 이온 농도 측정을 진행하였다.

0 – 200 mg/L 의 인산 이온 농도를 가진 양액 샘플에서 몰리브덴 비색법에 사용되는 발색 시약을 제조하여 양액 샘플에 반응시켜, 450 – 1100 nm 의 파장대를 가지는 범위에서의 흡광도를 측정하였고, 전체 파장 대역 중 인산 이온 농도 변화와 가장 관계각 깊은 파장대를 790 nm 로 찾아내었다. 이후, 790 nm 파장대역에서 Calibration 회귀식을 구하고, 이를 미지 양액 샘플에 적용시켜 인산 이온 농도를 예측 하였을 때, R^2 = 0.89, RMSE = 20 mg/L 의 성능을 보였다. 100 mg/L 이상에서의 측정 정확도는 저농도 범위에서보다 다소 떨어지지만, 인산 이온 농도가 낮게 사용되는 작물 재배에서는 790nm 파장대에서 흡광도를 알 수 있는 휴대용 분석 장치로써 활용이 가능할 것으로 확인된다.

양액 내 인산 이온을 측정하기 위해서 사용된 3개의 코발트 전극은 안정적인 데이터 취득을 위해서 측정 안정 시간을 1분 20초로 두었고, 0 – 200 mg/L 의 인산 이온 농도를 가진 양액 샘플에서 $Y = -37.448 \log X - 346.02$ 의 회귀식과 결정 계수 0.77가 나타났고, 실제 양색 측정에서 RMSE = 26.23 mg/L, R^2 = 0.84 를 나타냈다. 이를 통해 측정 drift를 최소화 할 수 있는 Two-point

normalization 에 사용되었다. Two-point normalization 을 통해 보정을 거친 회귀식으로 미지 시료를 측정한 결과는 R^2 = 0.93, RMSE 는 13.0 mg/L으로 나타났다. 선행 연구에서 코발트 전극은 측정 안정성의 문제로 인해 인산 이온 측정에 어려움이 있었던 것으로 보고 되었지만, 2점 교정을 통해, 측정 성능이 개선된 것을 알 수 있다. 하지만, 아직 저농도의 인산 이온 측정에 있어서는 비교적 큰 오차를 지니기 때문에, 전체의 농도 범위를 아우를 수 있는 측정 방안이 필요하다.

몰리브덴 비색법과 코발트 전극은 각각의 장단점이 있지만, 실제 환경에서 높은 정확도를 지니는 인산 이온 측정 모델을 개발하기 위해 두 가지 측정 데이터를 합하여 퓨전 모델을 개발하였다. 다중 선형회귀인 MLR 을 통해 790 nm 의 흡광도와 3개의 코발트 전극을 통해 미지 양액 시료를 측정하였을 때, 전체 농도 범위에서 안정적인 측정 성능을 보였다. 2점 교정 방식을 적용시킨 MLR 모델은, R^2 = 0.96, RMSE 는 10.17 mg/L으로 가장 우수한 측정 성능을 나타냈다.

코발트는 저농도의 인산 이온이 포함된 양액에서 불안정한 값을 나타낸 점이 개선되었고, 비색법의 경우 고농도의 인산 이온이 포함된 양액에서 상대적으로 감도가 감소하는 점이 개선되었다. 또한, 양액 농도 변화에 영향을 미치는 단일 파장 대를 선별하였기 때문에, 실제 농업 필드 측면에서는 전체 스펙트럼을 을 획득할 필요 없이 790nm 파장대의 흡광도를 취득할 수 있는 포토다이오드를 활용할 수 있다. 또한, 코발트 전극은 선행 연구에서

자동 측정 장치 개발에 관한 연구가 진행되었기 때문에 그림 5.1에서 나타난 것처럼 두 가지 방법을 동시에 사용한다면, 농업 현장에서 활용할 수 있는 현장형 인산 이온 측정 센서로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

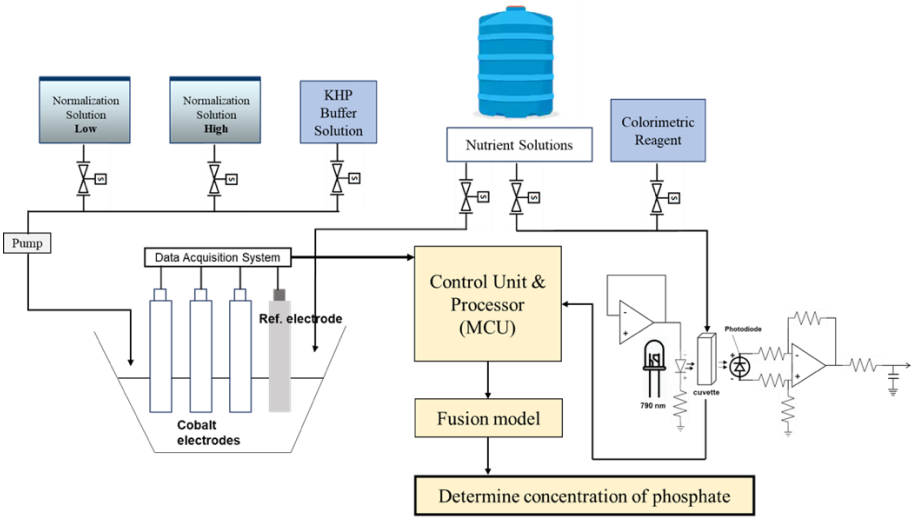

Figure 5.1 Schematic of fusion based phosphate monitoring system

6. 참고문헌

1. Ganesh, S., Fahmida Khan, M. K. Ahmed, P. Velavendan, N. K. Pandey, and U. Kamachi Mudali. 2012. "Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Phosphate in Water and Soil." *Water Science and Technology* 66(12):2653–58.

2. Haaland, David M. and Edward V. Thomas. 1988. "Partial Least-Squares Methods for Spectral Analyses. 1. Relation to Other Quantitative Calibration Methods and the Extraction of Qualitative Information." *Analytical Chemistry* 60(11):1193–1202.

3. Islam, Sumaiya, Nasim Reza, Jin-tae Jeong, and Kyeong-hwan Lee. 2016. "Sensing Technology for Rapid Detection of Phosphorus in Water : A Review." *Journal of Biosystems Engineering* 41(2):138–44.

4. Jung, Dae-Hyun, Hak-Jin Kim, S. Hyoung Kim, Jaeyoung Choi, D. Jeong Kim, and H. Soo Park. 2019. "Fusion of Spectroscopy and Cobalt Electrochemistry Data for Estimating Phosphate Concentration in Hydroponic Solution." *Sensors* 19(11).

5. Jung, Dae Hyun, Hak Jin Kim, Woo Jae Cho, Soo Hyun Park, and Seung Hwan Yang. 2019. "Validation Testing of an Ion-Specific Sensing and Control System for Precision Hydroponic Macronutrient Management." *Computers and Electronics in Agriculture* 156(December 2017):660–68.

6. Karadağ, Sevinç, Emine M. Görüşük, Ebru Çetinkaya, Seda Deveci, Koray B. Dönmez, Emre Uncuoğlu, and Mustafa Doğu. 2018. "Development of an Automated Flow Injection Analysis System for Determination of Phosphate in Nutrient Solutions." *Journal of the Science of Food and Agriculture* 98(10):3926–34.

7. Kim, Ghiseok, Suk Ju Hong, Ah Yeong Lee, Ye Eun Lee, and Sangjun Im. 2017. "Moisture Content Measurement of Broadleaf Litters Using Near-Infrared Spectroscopy Technique." *Remote Sensing* 9(12):1–14.

8. Kim, H. J., J. W. Hummel, and S. J. Birrell. 2006. "Evaluation of Nitrate and Potassium Ion- Selective Membranes for Soil Macronutrient Sensing." *Transactions Of The Asabe* 49(3):1–21.

9. Kim, H. J., J. W. Hummel, K. A. Sudduth, and S. J. Birrell. 2007. "Evaluation of Phosphate Ion Selective Membranes And Cobalt Based Membranes And Cobalt Based Electrodes for Soil Nutrient Sensing." *American Society of Agricultural and Biological Engineers ISSN 0001−2351* 50(2):415–26.

10. Kim, Hak-jin, Dong Wook Son, Soon Goo Kwon, Mi Young Roh, Chang Ik Kang, and Ho Seop Jung. 2011. "Determination of Inorganic Phosphate in Paprika Hydroponic Solution Using a Laboratory-Made Automated Test Stand with Cobalt-Based Electrodes." 36(5).

11. Kim, Hak Jin, Kenneth A. Sudduth, and John W. Hummel. 2009. "Soil Macronutrient Sensing for Precision Agriculture." *Journal of Environmental Monitoring* 11(10):1810–24.

12. Kim, Hyeonguk, Jun Hyung Ryu, and J. Jay Liu. 2012. "Development of On-Line Quantitative Analysis for Bioethanol Using Infrared Spectroscopy." *Applied Chemistry for Engineering* 23(1):35–41.

13. Kweon, G., E. D. Lund, C. Maxton, W. S. Lee, and D. B. Mengel. 2015. "Comparison of Soil Phosphorus Measurements." *Transactions of the ASABE* 58(2):405–14.

14. La, W. J., K. A. Sudduth, H. J. Kim, and S. O. Chung. 2016. "Fusion of Spectral and Electrochemical Sensor Data for Estimating Soil Macronutrients." *Transactions of the ASABE* 59(4):787–94.

15. Lee, Woo Hyoung, Youngwoo Seo, and Paul L. Bishop. 2009. "Characteristics of a Cobalt-Based Phosphate Microelectrode for in Situ Monitoring of Phosphate and Its Biological Application." *Sensors and Actuators, B: Chemical* 137(1):121–28.

16. Mehmood, Tahir, Kristian Hovde Liland, Lars Snipen, and Solve Sæbø. 2012. "A Review of Variable Selection Methods in Partial Least Squares Regression." *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 118:62–69.

17. Meruva, Ravi K. and Mark E. Meyerhoff. 1996. "Mixed Potential Response Mechanism of Cobalt Electrodes toward Inorganic Phosphate." *Analytical Chemistry* 68(13):2022–26.

18. Moonrungsee, Nuntaporn, Somkid Pencharee, and Jaroon Jakmunee. 2015. "Colorimetric Analyzer Based on Mobile Phone Camera for Determination of Available Phosphorus in Soil." *Talanta* 136:204–9.

19. Murphy J and Riley JP. 1962. "A Modified Single Solution Method for the Determination of Phosphate in Natural Waters." *Analytical Chemistry ACTA* 27:31–36.

20. Nagul, Edward A., Ian D. McKelvie, Paul Worsfold, and Spas D. Kolev. 2015. "The Molybdenum Blue Reaction for the Determination of Orthophosphate Revisited: Opening the Black Box." *Analytica Chimica Acta* 890:60–82.

21. Pu, Pan, Zhang Miao, Zhang Linan, Ren Haiyan, and Ding Lulu. 2014. "Design of a Semi-Automatic System for Soil Available Phosphate-P Detecion." *American Society of Agricultural and Biological Engineers Annual International Meeting 2014, ASABE 2014* 2:1143–51.

22. Xiao, Dan, Hong Yan Yuan, Jun Li, and Ru Qin Yu. 1995. "Surface-Modified Cobalt-Based Sensor as a Phosphate-Sensitive Electrode." *Analytical Chemistry* 67(2):288–91.

Abstract

Development of Hydroponic Phosphate Sensing Technology using Cobalt Electrodes and Colorimetric Method

Han, HeeJo

Department of Biosystems Engineering

The Graduate School

Seoul National University

It is important to maintain the proper concentration of phosphate ion in hydroponic nutrient solutions because phosphate ion is one of the important growth factors for crop growth, which is directly relating to pollination and flowering. Current hydroponic systems usually measure electrical conductivity (EC) of nutrient solutions, which is related to the total sum of ions in nutrient solutions. However, EC proportionally decreases or increases according to all ionic components, thereby limiting the precise management of nutrient ions that are differently affected by the crop growth. Particularly, it is needed to develop an accurate and precise phosphate ion measurement technology that can be applied to the

nutrient solution because phosphate has a variety of ionic forms depending on the pH in the solution and there is no commercial sensing material that can selectively react with phosphate ions in nutrient solutions.

In previous studies, phosphate measurement using the cobalt electrode showed the possibility of measurement in a wide concentration range. However, the EMF of the electrode was unstable at the concentration of about 50 mg/L, resulting in poor measurement performance. Colorimetric method using molybdenum measured the low concentration of phosphate ions, but showed a low sensitivity in a relatively high concentration range. In this study, we developed a phosphate ion sensing technology that can be used to measure the phosphate ions in actual nutrient solutions. The measurement performances of the colorimetric method and cobalt electrode method were evaluated respectively, then a fusion model based on the two methods was developed using a multi linear regression (MLR). The predictability of the fusion model for phosphate ion concentrations in nutrient solutions, several unknown nutrient solutions were sampled and measured. Specifically, the colorimetric method was applied to the samples with the range of 0 – 200 mg/L of phosphate ions, which were prepared based on the Hoagland's composition. Then, an optimal wavelength for predicting the

concentration of phosphate ions in nutrient solutions was investigated using a spectrometer with the spectrum range of VIS-NIR (450 – 1100 nm). After the determination of the optimal wavelength, the predicted phosphate concentrations based on the colorimetric method showed a linear relationship with a coefficient of determination (R^2) of 0.89 and a root mean square error (RMSE) of 20 mg/L for the actual phosphate concentrations of nutrient solution samples. In case of the cobalt electrode based measurements with the two-point normalization, it showed a R^2 of 0.93 and a RMSE of 13.0 mg/L. Compared to the conventional methods, the fusion model showed the improved predictability with a R^2 of 0.96 and a RMSE of 10.17 mg/L. The results showed the phosphate ion management in nutrient solutions can be performed more precisely by developing an on-site measurement system with the fusion model. Through the precise management of the phosphate ions in nutrient solutions, it would be possible to improve crop growth and productivity.

keywords : Nutrient solutions, Phosphate, Colorimetric, Cobalt electrode, Fusion
Student Number : 2018-29165