

수정진동자를 이용한 적조예측 방법의 개발

김병철* · 김영한** · 장상목***

*동아대학교 대학원, **동아대학교 화학공학과 교수, ***동아대학교 화학공학과 교수

Development of Red-Tide Prediction Technique Using Quartz Crystal Oscillator

Byoung Chul Kim* · Young Han Kim** · Sang Mok Chang***

*Graduate school of Dong A University, Pusan 604-714, Korea

,Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea

요 약 : 해조류의 증식에 가장 큰 영향을 주는 것은 증식에 필요한 영양소와 적절한 수온 등 성장환경을 적절하게 유지시킬 필요가 있으나 해조류의 종류가 매우 다양하여 이를 각각에 개별적으로 대처하는 것이 매우 어렵다. 그러므로 본 연구에서는 실제의 미생물이 서식하고 있는 원수를 이용하여 적절한 온도를 유지시켜 미생물의 증식을 촉진시키고 이러한 미생물의 개체수를 측정하는 센서를 개발하였다. 이 센서를 이용하면 해조류의 양이 갑자기 증가하는 초기상황을 찾아낼 수 있으므로 해조류의 급격한 증식을 미리 예측할 수 있다.

핵심용어 : 수정진동자 센서, 해조류, 적조, 공진주파수

Abstract : The most important effects on algae multiplication are coming from maintaining the growth environment such as necessary nutrients and proper temperature, but it is difficult to adjust for every species individually. In this study, therefore, the environment is obtained using the local water where target organisms live, and their growth is promoted by raising the water temperature. A sensor to count the organism population is developed here. Because the early stage of a sudden increase of the algae population is detected using the sensor, it is available to predict the sudden increase of algae, a source of red tide.

Key words : Quartz Crystal Sensor, Algae, Red-Tide, Resonant Frequency.

1. 서 론

항만의 오염을 직접적으로 느끼게 하는 것 중에서 적조의 발생은 우리가 가장 우려하면서도 아직 그 해결책을 마련하지 못하고 있다. 이러한 적조의 발생을 미리 예측할 수 있으면 적절한 대처를 할 수 있고 또 발생에 따른 피해를 최소로 할 수 있다. 그러므로 적조발생의 예측을 위한 연속적인 관측은 해수의 모니터링을 위해 반드시 필요하다. 특히 항만에서의 오염상태를 관찰하기 위해서는 이러한 측정이 반드시 수반되어야 하고 이를 측정하는 항만에서의 오염과 생태변화의 현황을 파악하고 또 앞으로의 변화추이를 예측하는데 많은 도움을 줄 수 있다.

적조 미생물의 측정방법에 관한 연구로는 고감도 화학형광법을 이용한 측정법(Asai et al., 1999)이 발표된 바 있으며 이 방법은 현재 상용화되어 적조 미생물의 해수침적형 측정기가 시판되고 있으나 미생물의 농도가 상당히 높을 때 측정이 가능하여 적조발생의 조기예측이 어려운 단점을 갖고 있다. 또 실험실적으로 HPLC를 이용한 칼로로필의 측정방

법도 제안되었고(Wong, 2003), 원격 측정방법(Lam and Hodgkiss, 2002)도 발표된 적이 있으나 미생물 발생의 초기 상태에서 간편하게 측정할 수 있는 방법은 아직 개발되지 않고 있다.

이러한 용도의 해조류 증식 예측 시스템을 개발하여 간편하게 측정을 할 수 있으면 항만과 같이 상대적으로 좁은 영역에서의 생태변화를 쉽게 관측할 수 있어 비교적 빠른 변화를 수반하는 적조의 관측과 예방에 많은 도움을 줄 수 있는 기초 자료를 제공할 수 있다. 본 연구에서는 적조 발생의 원인이 되는 미생물을 적조발생 시와 유사한 환경을 만들어 미생물의 수를 늘리고 이를 수정진동자를 이용하여 개체의 증가현상을 추적하여 적조 예측을 하는 시스템을 구축하고자 한다.

적조 발생의 주요인으로 해수 내의 미생물 서식을 위한 영양분, 산소공급과 함께 미생물 서식을 위한 해수의 온도 등이 주요한 요인으로 알려져 있다. 그러나 실제로 1995년에서 2002년 사이의 우리나라 적조발생의 시기가 8월과 9월에 집중되고 있음은 평소에 영양분이나 산소농도가 적조발생에 적절

* 대표저자 : 김병철(정회원), kbc1010@hanmail.net 051)200-5539
** 정회원, yhkim@mail.donga.ac.kr 051)200-7723

한 상태로 유지되다가 수온이 적정해짐에 따라 적조미생물이 급격히 증식됨을 보여주고 있다. 그러므로 적조발생이 우려되는 지점의 해수를 대상으로 미리 수온을 적절하게 유지하여 적조 미생물이 증식되는 지를 관찰하면 수온이 상승하는 시기에 앞서 수온상승과 함께 적조가 발생할 수 있음을 예측할 수 있다. 본 연구의 미생물 개체수 측정방법은 기존의 미생물 개체수 측정방법에 비해 훨씬 적은 양의 개체수 변화를 측정할 수 있어 미생물 증식의 초기 단계를 탐지할 수 있다.

2. 이론

수정진동자의 표면에 도포된 탄성박막의 질량변화와 공진주파수 변화량(ΔF)과의 상관관계는 다음과 같이 표시될 수 있다 (장 등, 1996).

$$\Delta F = -\Delta m F^2 / (\mu \rho_Q)^{1/2} A \quad (1)$$

여기서, ΔF 는 공진주파수의 변화, F 는 공진 주파수, Δm 은 수정진동자 표면의 도포막의 질량변화, μ 는 수정진동자의 변형율, ρ_Q 는 수정진동자의 밀도, A 는 수정진동자의 표면적이다. 이러한 수정진동자가 액체 속에 담길 경우 액상과 접촉된 상태의 수정진동자의 주파수 변화량은 다음과 같이 표시된다.

$$\Delta F = -F^{3/2} (\rho_L \eta / \pi \mu \rho_Q)^{1/2} \quad (2)$$

여기서, η 는 액체의 점도, ρ_L 은 액체의 밀도이다. 또 수정진동자의 공진저항은 전기적 등가회로에 포함된 전기저항에 상응하며 액체와 접촉한 수정진동자의 공진저항은 다음과 같이 표시된다.

$$\Delta R = (2\pi F \rho_L \eta)^{1/2} A / k^2 \quad (3)$$

여기서, k 는 전기와 역학의 상관계수이다. 공진저항(R)은 수정진동자의 역학적인 저항을 나타내며, 정전용량(C)은 탄성도에 상응하며, 자기유도계수(L)은 수정진동자와 진동자에 부착된 총질량을 나타낸다. 등가회로를 사용하면, 수정진동자의 공진주파수는 $F = 1/(2\pi(LC))^{1/2}$ 으로 표현되며 수정진동자의 공진주파수 변화는 접촉하는 액체의 질량변화와 탄성변화에 기인한다는 사실을 알 수 있다. 또 공진주파수는 고정도로 측정할 수 있기 때문에 이들 특성의 미세한 변화를 연구하는데 이용할 수 있다.

적조미생물의 증식에 따라 수정진동자의 표면에 접촉된 액의 밀도가 미세하게 변화하게 되고 이는 식 (2)에서와 같이 공진주파수의 변화를 초래하게 되며 밀도의 증가는 공진주파수의 감소로 나타난다. 공진저항의 경우에도 밀도의 변화가 저항의 값을 증가시킬 수 있다.

3. 실험

3-1 시료 채취 및 배양

측정용 센서의 시료는 낙동강 하구언에서 하류쪽으로 약 100m지점에서 퇴적층과 원수를 같이 채취하여 이 실험에 적합한 배양용기에서 보관 및 배양하였다. 원수를 배양하는 것은 250mL 비이커에서 퇴적층 15g과 원수 200mL를 넣어 적정 온도(21-23 ℃)로 배양장치를 만들어 보관하였다. 이와 같은 배양으로 얻어진 우수종을 실험에서 사용하였다.

이와 같은 방법으로 얻어진 미생물은 Euplotes라는 근족충류 미생물이며 비교적 대형으로 부유성 또는 포복성 미생물로서 플러른 압밀성이 없으며 일부는 분산되어 있다. Fig. 1에 사용한 미생물의 사진(400배 확대, Olympus Microscope Model BH-2)이 있다. 충체는 평평한 원형 또는 타원형 전단에 3각형의 넓은 개구부가 있으며, 몸의 앞과 후부에 다른 종류의 미생물보다 많은 각모가 있다. 형태를 살펴보면 미생물의 크기는 대략 100 μm 인 난형으로 복면과 배면이 불룩하게 나와 있으며 극모는 우구부 오른쪽에 9개, 후방에 5개, 후단부에 4개가 있다. 우구부는 넓은 삼각형 하고 있고 전단에서 1/3정도 길이까지 확장되어 있다. 대핵과 소핵은 1개씩 있는데 대핵이 숫자의 3의 모양을 하고 있는 것이 특징이다. 수축포는 몸의 후방 오른쪽 옆에 1개 존재한다. 생태를 살펴보면 먹이원으로서 세균, 편모충류, 미소 섬모충류를 섭식한다. 하천에 주로 서식하며 유입수의 BOD농도가 낮고 BOD부하가 낮은 경우에 종종 출현하지만 그때의 BOD는 10mg/L 정도인 경우가 많다.

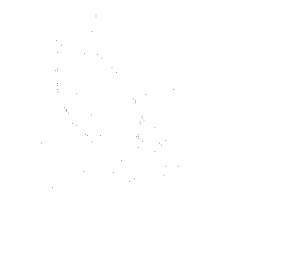


Fig. 1 Euplotes

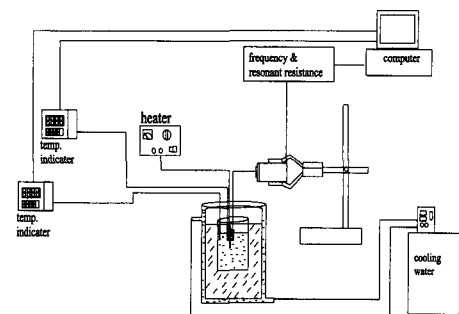


Fig. 2 Schematic diagram of experimental setup

3-2 실험 장치

실험 장치는 Fig. 2에서와 같은 유리 항온조에 항온을 시킬 수 있는 장치를 부착하였으며, 유리 항온조 안에 실험용 용기를 넣어서 항온이 유지하도록 하였다. 실험용 용기에는 온도를 측정할 수 있는 온도계가 안쪽과 바깥쪽으로 하나씩 있으며, 안쪽에는 미생물의 성장 및 번식을 할 수 있도록 환경을 조성하기 위하여 열 발생장치를 설치하였다.

측정용 센서가 있는 부분의 상세도는 Fig. 3과 같다. 측정셀의 온도를 적절히 조정하기 위하여 2중 구조의 셀을 사용하였고 셀의 외부온도는 항온장치에서 공급된 물을 연속 순환시켜 온도를 일정하게 유지하였다. 항온장치는 가열장치와 냉각장치가 따로 따로 작동하면서 항상 일정한 온도가 유지되도록 되어 있다. 또 셀 내부에는 아래에서 설명하는 히터를 설치하여 미생물의 증식이 용이한 온도를 유지하도록 조정하였다. 측정 센서부와 주위의 온도를 각각 측정하여 지시하는 지시계를 연결하였고 지시계에서 직접 전압신호를 컴퓨터로 입력할 수 있도록 A/D변환기를 사용하여 온도를 온라인으로 측정하였다.

측정용 센서는 수정 진동자(Sunny Electronics Co, Korea)이며 8 MHz의 기본 진동수를 가진 것으로 수정판크기가 약 8mm로 양쪽 면에 은 전극이 붙어 있으며 전극의 지름은 5mm로 상세도는 Fig. 4와 같다. 수정진동자를 물속에 직접 담가서 사용하여야 하기 때문에 수정 진동자의 한쪽 면에 폴리프로필렌 필름을 사용하여 수정 진동자 한쪽 면을 완전히 막아서 사용하였으며, 수정판과 폴리프로필렌 필름사이에 물이 스며들지 않도록 하기 위해 에폭시 수지를 수정판과 폴리프로필렌의 테두리 부분에 붙이고 24시간 건조시켰다. 이렇게 하여 에폭시 수지가 굳어 전극의 한쪽 면을 완전히 차단하고 물이 스며들지 못하도록 하였다. 그리고 측정용 센서가 용액수면에 잠기는 정도를 고려하여 수정진동자의 금속 연결부도 에폭시 수지를 도포하여 물의 영향을 받지 않도록 하였다. 이렇게 한쪽 면을 완전히 차단한 상태에서 반대편 전극이 물에 잠기어 미생물을 측정할 수 있게 물 쪽으로 노출되도록 하였다.

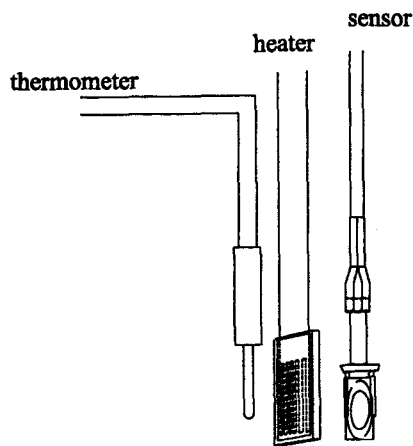


Fig. 3 Detailed diagram of sensing system

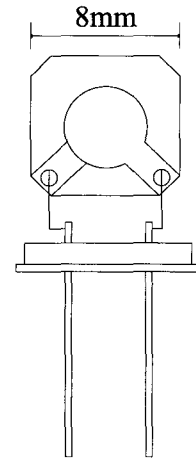


Fig. 4 Description of a Quartz Crystal

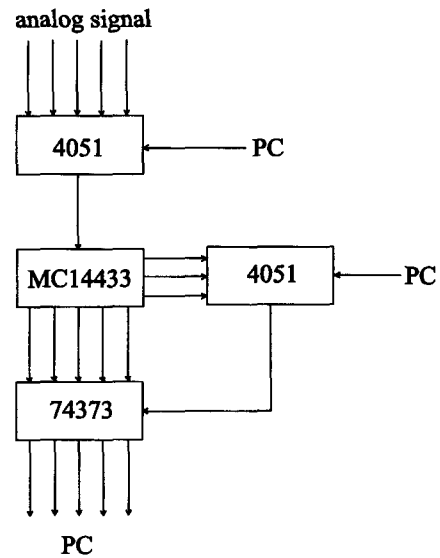


Fig. 5 Diagram of analog to-digital converter

온도계는 세라믹 온도센서(직경 0.9 mm, 길이 15 mm)의 마이크로형 백금저항 온도 센서로서 온도 조절지시계 (Autonics, Korea, Model TZ4W R4R)에 연결하여 온도를 지시하게 하고 출력은 4-20 ma 표준 신호에 의한 온도의 측정치를 발신하도록 하였다. 온도센서가 물에 잠기기 때문에 전기적 문제가 발생하는 것을 방지하기 위해서 물에 잠기는 온도 센서부분을 끝이 막혀 있는 얇은 유리관에 넣고, 온도센서 부분과 유리사이에 물이 스며들지 않도록 테프론 테이프를 이용하여 완전히 밀봉하여 사용하였다. 이 신호를 100Ω의 전기저항을 이용하여 전압신호로 바꾸고 이를 PC에 입력하기 위하여 A/D 변환기를 사용하였다. 온도의 디지털 값이 PC에 온라인으로 입력할 수 있도록 하였다. 본 실험에서 사용한 A/D변환기(정 과 김, 2003)의 구조가 Fig. 5에 설명되어 있다. 여기서 사용한 측정 속도는 고속이 아니므로 A/D변환기는 보통 시중에서 사용하는 고속의 변환기 대신 적분형의 저속 변환기를 자가 제작하여 사용하였다. 적분형 변환기는 변환속도가

느린 대신 측정신호에 포함된 잡음에 거의 영향을 받지 않는 이점이 있어서 이를 사용하였다. Fig. 5의 4051은 신호의 흐름을 조절하는 신호복합 IC이고 MC14433은 측정전압의 아날로그 값을 디지털 값으로 바꾸는 A/D변환기이며 74373 디지털 값을 PC에 보내기 전에 일시 자료를 보관하는 IC이다.

열원으로 사용된 히터는 0.1 mm 굵기의 스테인레스 강선을 사용하였다. 강선 약 5 cm의 양쪽 끝부분에 구리선을 압착하여 가로, 세로 1.5cm되는 정사각형 유리면에 열선이 완전히 고정되도록 붙이고 그 위를 다시 에폭시 수지로 얇게 도포하여 열선이 유리판에 고정되면 그 윗면에 한번 더 에폭시 수지를 도포하여 완전히 굳혔다. 이렇게 하면 물이 스며들어 열선이 합선되어 끊어지지 않도록 하였으며 여기에 수면에서의 높이를 고려하여 에폭시 수지를 수면 윗부분까지 노출된 연결선까지 완전히 도포하여 24시간 건조시켰다. 에폭시 수지가 완전히 건조되면 실험에 사용하였다.

본 실험에서 사용된 수정진동자의 공진주파수와 공진저항 그리고 전압신호를 자가 제작한 장비(Kim et al., 2003)를 사용하여 측정하였다. 이러한 신호처리의 순서를 Fig. 6에 나타내었다. 센서에서 발생한 약한 신호를 공진회로 (Oscillator IC, 7400)에서 완전한 신호로 만들어 주파수 카운터 (Frequency Counter, ICM 7226)에서 주파수를 측정하고 출력된 2진수의 측정값을 신호복합기 (Multiplexer IC, 4051)에서 출력신호의 순서를 조정하여 컴퓨터로 입력 시킨다. 이때 신호를 일시 대기시키기 위하여 신호저장 IC (Buffer IC, 74373)를 거쳐서 PC에 자료를 입력한다.

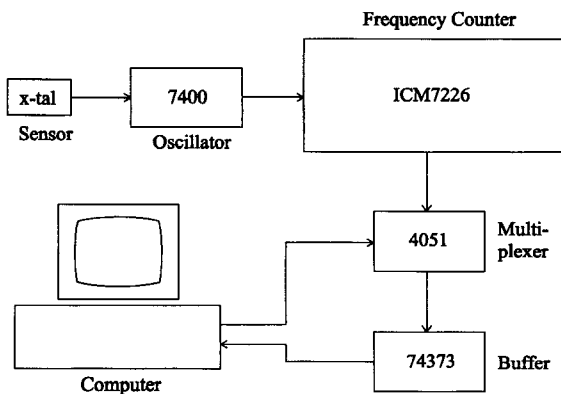


Fig. 6 Schematic diagram of frequency measuring device

3-3 실험방법

실험방법은 향운조(Daiel engineering, Korea, Model DTC - 312)를 이용하여 측정셀 외부의 온도가 20℃로 일정하게 유지되도록 하였으며, 그 안쪽으로 100mL 비이커에 원수를 약 80mL 담아서 그 비이커 중앙부에 열을 발생하는 장치를 설치하였고 열 발생부에서 약 5 mm 떨어진 부분에 측정용 센서를 위치시켰다. 열 발생부의 온도는 25℃를 유지하게 하였으며, 이러한 외부용기의 온도와 안쪽 비이커에 있는 열 발생부의

온도차이로 인해 원수로부터 배양한 시료로 채취 미생물이 적절한 환경을 찾아 측정용 센서 쪽으로 모이도록 유도하였다. 이때 용기 안쪽과 바깥쪽의 온도를 온도 지시계를 이용하여 온도를 측정하고 측정된 신호를 온라인으로 컴퓨터에 입력하였으며, 미생물 측정용 센서의 주파수와 공진저항을 동일하게 온라인으로 PC에 입력하였다. 실험 중의 측정 신호는 온라인으로 입력되며 온도측정값과 주파수 및 공진저항의 측정신호를 시간에 따라 동시에 메모리에 저장하였다. 측정은 10초 간격으로 실시하였다.

실제의 미생물 개체수를 확인하기 위하여 12시간 간격으로 측정용 센서 쪽의 시료를 각각 1 mL씩 채취하고 현미경으로 개체수를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1 측정결과

미생물 측정용 센서를 이용하여 측정한 측정신호를 온라인으로 PC에 입력하고 이렇게 입력된 신호를 정리한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 원수의 온도와 센서부근의 온도를 동시에 측정하면서 공진주파수와 공진저항이 어떻게 변하는지를 보여주고 있다. 시간이 지남에 따라 주파수가 약간씩 떨어지는 것은 미생물의 수가 증가되고 있음을 보여주는 것으로 주파수를 측정하여 미생물의 수를 알아낼 수 있음을 보여주는 것이다.

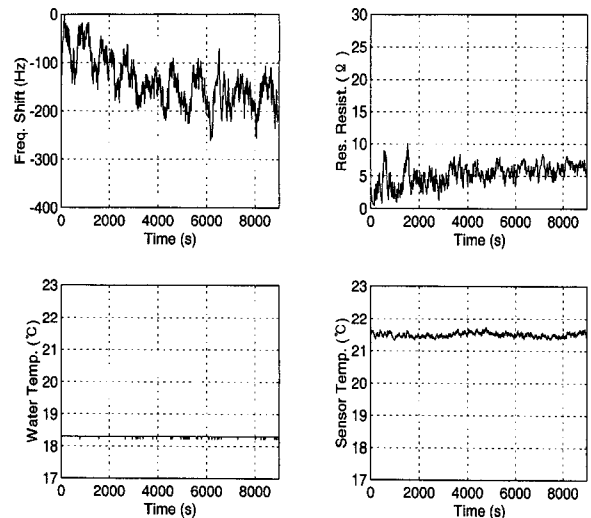


Fig. 7 Variation of frequency shift and resistance with temperatures of sensor and water

Fig. 7은 실제 미생물 측정이 4일간 연속적으로 측정된 것의 일부만 나타낸 것이다. 미생물의 개체수 증가에 따라 미생물이 존재하는 액체의 밀도가 증가하게 되고 이 액체와 접촉하고 있는 수정진동자의 표면에 영향을 이 밀도증가가 영향을 주어 수정진동자의 공진주파수가 감소하는 것을 보여 주고 있

으며 이는 식 (2)에서 나타낸 바와 같다. 공진저항의 경우 미세한 증가가 모여지고 있으나 그 정도는 공진주파수의 변화와 비교할 때 매우 적은 변화를 보이고 있다. 그림에서의 공진 주파수 변화폭(shift)의 의미는 수정진동자의 초기 기본주파수(8 MHz)로부터 얼마만큼 감소하는지를 나타낸 것이다. 이러한 공진주파수와 공진저항의 측정과 동시에 원수의 온도와 센서 부근의 온도 변화를 동시에 측정하여 나타내고 있으며 이들 온도는 거의 일정하게 유지됨을 보여주고 있다.

4-2 개체수와 공진주파수의 관계

이렇게 4일간 연속적으로 측정된 공진 주파수의 변화와 실제 미생물의 수를 현미경으로 관측하여 계측한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 현미경 관측에 의해 측정된 미생물의 개체수와 공진 주파수의 감소량을 나타낸 그림으로 미생물의 개체수가 증가함에 따라 공진주파수가 감소함을 보여주고 있고 이는 공진 주파수의 감소량을 측정함으로써 미생물의 개체수 변화를 알아낼 수 있음을 말한다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 공진 주파수로부터 미생물의 개체수를 알아낼 수 있고 이는 미생물이 증식하기 시작할 때 공진주파수만 연속적으로 측정하면 미생물의 증식을 미리 예측해 낼 수 있음을 보여 주는 것이다.

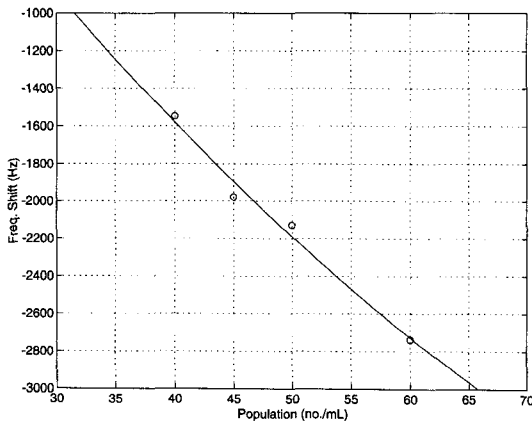


Fig. 8 Relation of frequency shift and microorganism population

4-3 고찰

또 본 실험에서 동시에 측정된 공진저항과 실제 미생물의 개체수를 비교한 것이 Fig. 9에 나타나 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 공진저항의 변화는 미생물 개체수 변화를 측정하는데 큰 효과를 낼 수 없음을 보이고 있다.

공진저항은 물의 점탄성 변화를 측정하는데 활용되는데 실제 미생물의 개체수가 약간 변하는 경우에는 물의 점탄성 변화가 크지 않으므로 공진저항의 변화가 크지 않은 것이다.

실제 적조의 측정에서 사용하는 현재의 방법들은 미생물의 수가 많은 수로 증식된 이후에만 측정이 가능하기 때문에 적조 예측의 적절한 시기를 놓치고 적절한 대처를 할 수 없게 된다. 예를 들어 적조 미생물이 급격히 증가하는 여러 가지 조건

중에 해수의 온도가 적절하여야 하므로 해수 중 이러한 미생물이 증식하기에 적당한 영양분이 들어 있을 경우 해수의 온도가 상승함에 따라 미생물이 급격하게 증식할 수 있어 이러한 환경을 인공으로 조성하여 미생물의 개체수를 쉽게 연속적으로 측정할 수 있다면 적조 발생의 순간을 미리 예측해 낼 수 있어 이러한 용도의 수정진동자 센서를 개발하기에 이르렀다.

적조발생이 예상되는 지점의 해수를 대상으로 해수의 온도를 적정으로 유지하여 적조미생물의 증식이 없다면 이 지점의 해수에는 미생물의 영양분이나 산소공급이 충분치 않으므로 수온이 상승하는 시기에도 적조발생의 우려가 없음을 알 수 있다. 그러므로 온도를 조절하여 미생물 개체수의 변화를 추적하는 것으로 적조예측에 활용을 할 수 있다.

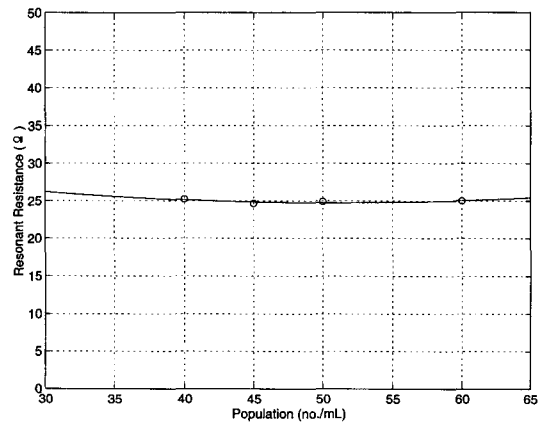


Fig. 9 Relation of resonant resistance and microorganism population

5. 결 론

적조 유발의 미생물 수를 간단히 측정할 수 있는 센서를 개발하여 적조예측용 센서시스템으로 활용할 수 있는 장치를 개발하였다. 본 장치는 수정진동자를 사용하여 공진주파수와 공진저항을 측정하도록 되어있으며 본 실험에서는 미생물이 서식하는 원수의 온도를 적절히 조절하여 미생물을 증식시키면서 미생물의 개체수 변화를 측정하였다. 본 실험에서 실험용 미생물의 개체수의 측정에 개발된 시스템을 활용한 결과 미생물의 개체수 측정에 용이하게 사용할 수 있음을 알았으며 이러한 시스템이 적조 예측용 시스템에 활용할 수 있음을 보였다.

후 기

본 연구는 동아대학교의 연구지원에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

[1] 장상목, 김영한, Muramatsu, H. (1996) “압전소자를 이용

- 한 범용성 센서시스템의 이론과 응용”, 화학공업과 기술, vol. 14, no. 5, pp.457-467.
- [2] 정옥진, 김영환(2003), “침적식 온라인 굴절계를 이용한 알코올 농도의 측정”, 제어자동화시스템공학논문지, vol. 9, no. 6, pp.473-477.
- [3] Asai, R., Matsukawa, R., Ikebukuro, K. and Karube, I. (1999), “Highly sensitive chemiluminescence flow injection detection of the red tide phytoplankton heterosigma carterae”, Anal. Chim. Acta, vol. 390, no. 1, pp. 237-244.
- [4] Kim, B. C., Kim, Y. H. and Fukui, K. (2003), “Crystallization monitoring in supersaturated solution with a quartz crystal sensor”, Anal. Chim. Acta, vol. 491, no. 1, pp. 71-80.
- [5] Lam, I. H. Y. and Hodgkiss, I. J. (2002), “Telemetry for early warning of red tides—novel approach for red tide studies, providing in situ real-time measurement”, Sea Tech., vol. 43, no. 6, pp.62-64.
- [6] Wong, C. K. (2003), “HPLC pigment analysis of marine phytoplankton during a red tide occurrence in Tolo Harbour, Hong Kong”, Chemosphere, vol. 52, no. 9, pp.1633-1640.

원고접수일 : 2004년 2월 22일

원고채택일 : 2004년 6월 21일