

베이저언 기법을 이용한 수계 내의 독성물질 판단

On-line identification of the toxicological substance in the water system using Baysian technique

정하규¹ · 정종혁¹ · 이현욱¹ · 권원태^{2*} · 김상길³ · 전숙례³

Ha Kyu Jung¹ · Jong Hyuk Jung¹ · Hyun Wook Lee¹ · Won Tae Kwon^{2*}

Sang Gil Kim³ · Sook Lye Jeon³

1. 서울시립대학교 대학원, 2. 서울시립대학교 기계정보공학과, 3. (주) 환경바이오

(2007년 10월 6일 접수 ; 2008년 1월 21일 채택)

Abstract

Water resource can be examined using biological sensors. Algae has been one of the biological sensors used to evaluate and to monitor the water pollution. The monitoring system, however, has not been used to determine what kind of the toxicological substance is in the water. It needs additional expensive chemical test to figure out the cause of the water pollution. In this study, an endeavor is made to identify the toxicant in the water using the shape of the chlorophyll fluorescence induction curve(FIC) from algae using monitoring system. Fundamental curves are obtained from the experiments with specified amount of toxicant. Baysian method is utilized to determine the unknown toxicant in the water by comparing it with the fundamental curves. The results shows that the proposed method works fairly well.

Key words : Algae, Baysian technique, On-line monitoring, Water resource monitoring

주 제 어 : 조류, 베이저언 기법, 실시간 감시, 수질감시

기호설명 : Fm_r Maximum Fluorescence of the Reference

F_s Fluorescence of the Sample

F_r Fluorescence of Reference

Y_r Quantum Yield of the Reference

Fm_s Maximum Fluorescence of the Sample

Y_s Quantum Yield of the Sample

1. 서론

최근 우리 사회는 환경오염에 대한 관심이 커지고, 이에 관한 제품들도 많이 나오고 있다.

그래서 최근에 환경오염에 관한 수질, 토양, 대기를 검사하는 기관 및 업체들도 많이 등장하게 되었다. 이러한 제품들이 작동하는 원리들도 제품마다 다르다. 작동 원리는 크게

화학적인 방법과 생물학적인 방법으로 나눌 수 있다 (환경부, 2004), (황, 1997). 특히 수질을 검사하는 기관에서 사용되는 기기들은 대부분 화학 반응을 통해 수질을 오염시키는 원인 물질을 확인하는 방법을 사용하고 있다. 하지만 이런 화학 반응으로 인해 사용된 시료는 아주 작기는 하지만 또 다른 환경오염을 야기한다. 생물학적인 방법은 식물체를 이용한 실험방법(Greene, 1989)과 동물체를 이용한 방법

(Keddy, 1995)등이 있다. 수질의 안전성을 판단하는 생물경보장치는 화학경보장치보다 환경 친화 적이고 경제적이므로 그 사용이 확산되고 있다. 하지만 화학적인 방법으로 오염도를 측정하는 경우와 비교하면 생물경보장치는 수질을 오염시킨 독성물질을 판단하는데 한계가 있다.

이 연구에서는 생물경보장치를 이용하여 독성물질의 종류를 판단하는 방안을 제안하였다. 독성물질에 의하여 변하는 반달말의 광합성능력을, 오염되지 않은 반달말의 광합성 능력과 비교하여 독성물질을 판단하였다. 이를 위해 독성물질에 따른 광합성능력의 변화를 그래프로 도식화하여 기준 그래프로 하고 미지의 독성물에 의해 변화하는 광합성능력의 그래프와 비교하였다. 비교 방법으로 베이지안 법이 제안되었다.

2. 연구방법

2.1 실험장치

본 실험에 사용한 실험장치는 WEMS-M((주)환경바이오)이다. WEMS-M의 구성된 모습은 Fig 1과 같다. 기본원리는 조류가 광합성 과정 중 발생시키는 여분의 형광량이 독성물질이 침투될 때 변화를 보이는데 이를 감지해 정상 상태의 형광량의 변화(대조구)와 독성물질 유입시의 형광량(실험구)의 차이를 측정하여 나타내는 방식이다

2.2 실험방법 및 조건

측정되는 형광량을 다음과 같이 계산하여 WEM-TOX값을 구했다 (Juneau, 2003).

$$Y_R = \frac{F_{mR} - F_R}{F_{mR}} \quad (1)$$

$$Y_S = \frac{F_{mS} - F_S}{F_{mS}} \quad (2)$$

$$WEM - TOX = \frac{Y_S - Y_R}{Y_S} \quad (3)$$

실험장치의 WEM-TOX값은 맑은 물을 유입했을 때 Fig. 2와 같이 나타나고 독성물질이 유입되면 다르게 변화하게 된다. 사용한 독성물질은 Table 1과 같고 실험조건은 Table

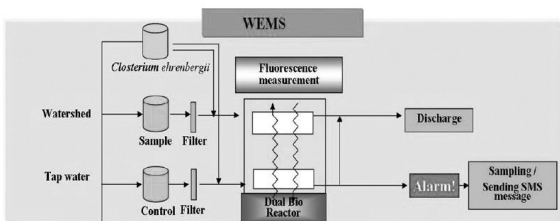


Fig. 1. Schematics of WEMS-M.

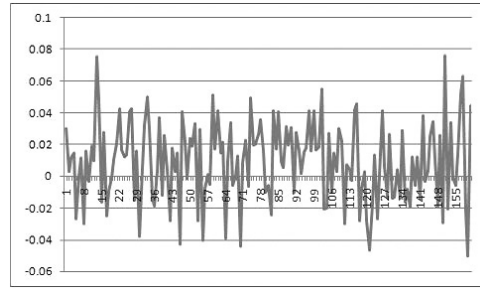


Fig. 2. Result of WEM-TOX value when water is clean.

Table 1. Toxicities and their quantity(ppm) used for the experiments

Cu	Diazinon	Cyanogen	Atrazine	Fe	Waste water
1	1	1	0.01	10	Rubber
10	10	5	0.1	20	Pigment
100	100	10	1		

Table 2. Experimental condition of water ecotoxicological monitoring system

Item	Condition
Organism	Closterium
Organism Quantity	1200 cell/ml
Amount of Light	1000~1500 Lux
Light Cycle	(L : D)12h : 12h

2와 같다.

실험은 각 독성물질마다 3회~5회를 반복해서 실험하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 실험결과의 커브피팅

독성물질 판단을 위해서 판단 기준이 될 그래프를 구했다. 그래프는 각 실험의 WEM-TOX값을 시간에 따른 이동평균으로 구하고 동일 독성물질을 사용한 실험들의 이동평균을 실험횟수에 대한 평균을 계산해서 커브피팅에 사용했다.

커브피팅은 Origin7.0 프로그램을 사용하여 구하였고 R²값과 Chi²/DoF값을 기준으로 그래프를 선택하였다. 선택한 그래프의 적합성을 확인하기 위해서 실험결과와 표준편차를 계산해서 다른 그래프들과 비교하였다.

3.2 베이지안 기법을 이용한 판단방법

실험에서 얻은 결과가 어떤 독성물질인지의 판단은 위에서 커브피팅을 통해 구한 그래프들 중에 실험결과와 가장 유사한 그래프를 선택하는 것으로 결정했다.

그래프들과 실험결과의 비교는 각 시간에서의 그래프들

의 값이 실험결과에 얼마나 가까운지 상대적인 비율을 계산하고 베이지안 기법을 사용해서 계산된 확률을 바탕으로 한다. 상대적인 비율의 계산은 다음과 같다.

3.2.1 그래프와 실험결과와의 거리의 비율계산

각 시간에서의 실험값과 그래프값의 차의 절대값(d), 실험에 사용된 모든 독성물질에 대한 d값의 합계(S)를 사용해서 비율을 계산한다.

이 값을 확률로 나타내기 위해서 식(4)을 사용하였다.

$$p = \frac{\frac{S-d}{S}}{\sum \frac{S-d}{S}} \quad (4)$$

식(4)을 사용하여 얻은 값은 하나의 시간에서의 확률값으로 한 점이 실험값에 근접한 정도를 나타낸다. 이러한 한 점에서의 값들로는 어떤 그래프가 실험값과 가장 비슷하다는 선택을 하는 기준이 될 수 없다. 기준이 되기 위해서는 한 점이 아닌 전체를 비교할 수 있는 결과로 나타나야 한다. 그것을 위해서 식(4)를 이용하여 얻은 결과를 베이지안 기법을 통해 누적된 하나의 확률로 구하였다.

3.2.2 베이지안 기법을 이용한 확률계산

베이지안 기법을 이용한 확률의 계산식을 식(5)와 같다(최, 2003).

$$P'_{ij} = \frac{P^{(i-1)j} \times p_{ij}}{\sum_{j=Toxicity}^n p^{(i-1)j} \times p_{ij}} \quad (5)$$

여기에서 p_{ij} 는 i 번째 시간에서의 j번째 독성물질일 확률이다. 식(5)는 사전 확률과 현재 시각에서의 확률의 곱을 모든 독성물질에 대해서 구한 값들로 나누어서 계산한 것이고 그 결과가 새로운 현재의 값이 되는 것을 나타낸다.

이 방법을 사용하여 확률을 계산할 때 결과의 정확성을 높이기 위해서 WEM-TOX의 평균이 0.3이상인 그룹과 0.3이하인 그룹 2개로 분류하였다. WEM-TOX의 평균이 0.1보다 작은 독성물질들과 0.4보다 큰 물질들로 볼 수 있기 때문에 그룹을 나누는 기준을 0.3으로 하고, 평균값이 0.26, 0.21인 구리100ppm, 다이아지논100ppm은 분류 기준인 0.3의 근처에 있으므로 두 그룹 모두에 포함시켰다. 이렇게 두가지 경우로 나눔으로써 판단의 정확도를 향상시켰다. Fig. 3은 각 독성물질별 WEM-TOX값의 평균을 나타낸다.

3.3 판단결과

Fig 4, 5, 6는 구리의 WEM-TOX값을 사용한 커브피팅

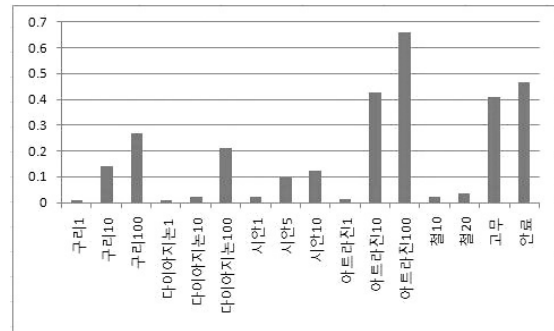


Fig. 3. The average of WEM-TOX value.

Table 3. Group 1 sorted by the magnitude of WEM-TOX value (ppm)

Cu	Diazinon	Cyanogen	Atrazine	Fe	Waste water
1	1	1	0.01	10	Rubber
10	10	5		20	
100	100	10			

Table 4. Group 1 sorted by the magnitude of WEM-TOX value (ppm)

Cu	Diazinon	Cyanogen	Atrazine	Fe	Waste water
			0.1		Rubber
100	100		1		Pigment

을 통해서 얻은 그래프들이다. Fig 4는 구리 1ppm이 포함된 수계에서 얻은 WEM-TOX값들을 바이페이즈(Biphasic) 커브로 피팅한 결과이고, Fig 5, 6는 구리 10ppm, 100ppm이 포함된 수계에서 얻은 WEM-TOX값들을 5차 폴리노미얼(Polynomial) 커브로 피팅한 결과이다. 이렇게 얻어진 커브들은 독성물질을 판단하는데 기본커브로 사용된다. 미지의 독성물질이 포함된 시험수가 유입되면 이때 얻어진 WEM-TOX값들을 기본커브와 비교하여 어느 기본커브에 가장 유사한지를 베이지안 방법으로 판단한다.

Table 5는 구리 10ppm을 베이지안 기법을 사용하여 얻은 결과를 시간경과에 따라서 나타낸 것이다. 실험을 시작했을 때 구리 10ppm의 실험이 구리 10ppm일 확률은 0.0832로 다른 독성물질일 확률보다는 높지만 그 차이가 매우 작다. 전체 실험시간의 1/3이 지난 시점에서 계산된 확률을 보면 구리 10ppm일 확률이 0.38로 확연히 증가했음을 볼 수 있다.

그리고 그 추세가 비슷한 구리100ppm도 0.32로 증가했음을 알 수 있다. 2/3이 경과한 시점에서의 확률은 구리 10ppm이 0.69로 더욱 증가하였고 구리100ppm은 0.019로 감소한 것을 볼 수 있다. 최종시간에서는 구리 10ppm의 확률이 0.838로 나타나고 다른 독성물질일 확률은 매우 작게

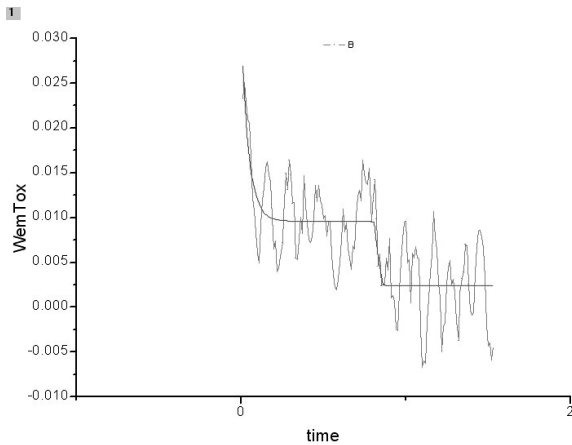


Fig. 4. The result of curve fitting of the data obtained when 1ppm of Cu is added to the water.

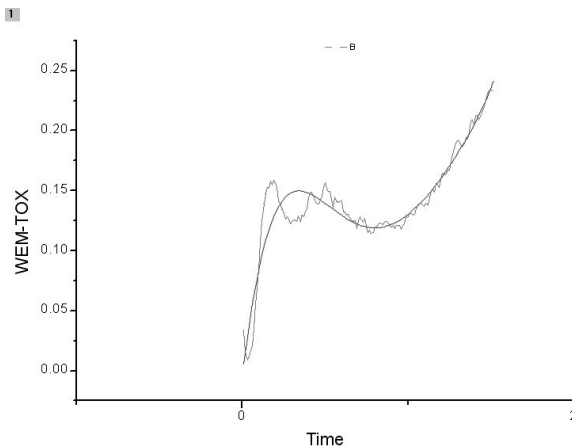


Fig. 5. The result of curve fitting of the data obtained when 10ppm of Cu is added to the water.

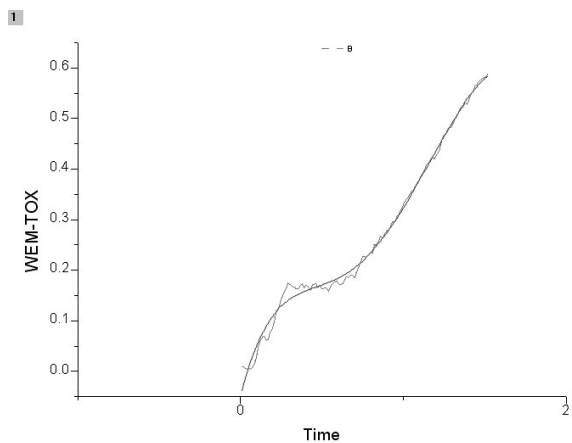


Fig. 6. The result of curve fitting of the data obtained when 100ppm of Cu is added to the water.

Table 5. Probability change of the water system with 10ppm of Cu as a function of time

	Time	start	1/3	2/3	end
Cu	1	0.0774	0.0075	0.00016	2E-6
	10	0.0832	0.3811	0.69405	0.83826
	100	0.0708	0.3207	0.01927	1.5E-5
Diazinon	1	0.0813	0.0074	0.00016	2.6E-6
	10	0.0779	0.0137	0.00058	1.4E-5
	100	0.0575	0.0091	0.00091	0.00052
Cyanogen	1	0.0823	0.0159	0.00064	1.2E-5
	5	0.0693	0.0494	0.00426	0.01331
	10	0.0753	0.1511	0.23815	0.1478
Atrazine	0.01	0.0812	0.0127	0.0004	6.4E-6
Fe	10	0.0821	0.0121	0.00048	1.3E-5
	20	0.0817	0.0139	0.00094	4.6E-5
Waste water	Rubber	0.08	0.0054	1E-8	5.3E-13

Table 6. Probability change of the water system with 1ppm of Cu as a function of time

Cu	1ppm	0.276
Diazinon	1ppm	0.268
Diazinon	10ppm	0.106
Atrazine	0.01ppm	0.14

Table 7. Probability change of the water system with 10ppm of Cu as a function of time

Cu	10ppm	0.838
Diazinon	100ppm	0.0005
Cyanogen	5ppm	0.013
Cyanogen	10ppm	0.148

Table 8. Probability change of the water system with 100ppm of Cu as a function of time

Cu	100ppm	0.98
Diazinon	100ppm	0.0002
Cyanogen	5ppm	0.0008
Cyanogen	10ppm	0.0084

나타나는 것을 볼 수 있다.

Table 6, 7, 8은 구리 1ppm, 10ppm, 100ppm의 최종시간에서의 확률을 일부 나타낸 것이다.

Table 9와 Table 10은 그룹1과 그룹2의 계산결과를 나타낸다. 구리 1ppm으로 실험한 결과를 사용해서 판단한 결과를 보면 실험값이 구리 1ppm일 확률이 0.276, 다이아지는 1ppm일 확률이 0.268, 다이아지는 10ppm일 확률이 0.106, 아트라진 0.01ppm일 확률이 0.14, 철 10ppm일 확



Table 9. Results of experiment to determine the toxicity in the water using Bayesian technique with Group1 data

Original toxicity in the water	Probability toxicity in the water	Cu			Diazino			Cyanogen			Atrazine	Fe		Rubber
		1	10	100	1	10	100	1	5	10	0.01	10	20	Rubber
Cu	1	0.276	0	0	0.268	0.106	0	0.104	0	0	0.14	0.081	0.022	0
	10	0	0.838	0	0	0	0.0005	0	0.013	0.148	0	0	0	0
	100	0	0.0065	0.98	0	0	0.0002	0	0.0008	0.0084	0	0	0	0
Diazinon	1	0.187	0	0	0.3	0.078	0	0.106	0	0	0.159	0.131	0.036	0
	10	0.097	0	0	0.092	0.249	0	0.191	0	0	0.159	0.149	0.059	0
	100	0	0.009	0.0001	0	0	0.98	0	0.0003	0.0025	0	0	0	0
Cyanogen	1	0.087	0	0	0.069	0.184	0	0.248	0	0	0.205	0.131	0.072	0
	5	0	0.0271	0	0	0.0002	0	0.0001	0.82	0.14	0	0.0001	0.0005	0
	10	0	0.062	0	0	0	0	0	0.107	0.83	0	0	0	0
Atrazine	0.01	0.103	0	0	0.127	0.128	0	0.179	0	0	0.203	0.184	0.072	0
Fe	10	0.053	0	0	0.075	0.168	0	0.151	0	0	0.125	0.233	0.19	0
	20	0.039	0	0	0.057	0.125	0	0.113	0.001	0	0.089	0.199	0.375	0
Waste water	Rubber	0	0.0003	0.005	0	0	0.004	0	0	0.0001	0	0	0	0.98

Table 10. Results of experiment to determine the toxicity in the water using Bayesian technique with Group2 data

Original toxicity in the water	Probability toxicity in the water	Cu	Diazino	Atrazine		Waste water	
		100	100	0.1	1	Rubber	Pigment
Cu	100	1	0	0	0	0	0
Diazinon	100	0	0.9999	0	0	0	0
Atrazine	0.1	0	0	1	0	0	0
	1	0	0	0	0.9996	0	0.0003
Waste water	Rubber	0	0	0	0	0.997	0.002
	Pigment	0	0	0	0	0.00029	0.9997

률이 0.081, 철 20ppm일 확률이 0.022로 나타난다.

그룹1에서는 구리 100ppm, 다이아진은 100ppm, 시안 5ppm, 10ppm, 고무의 폐수원료가 0.8 이상의 확률로 잘 맞는 것을 볼 수 있다. 이것들은 다른 물질들에 비해 독성이 강한 것들이다. 독성이 약한 물질들은 그래프의 특성이 잘 나타나지 않아서 잘 구분되어지지 않는다. 그룹2는 모두 독성이 강한 것들로 묶어 놓은 것으로 판단결과가 모두 잘 맞는 것을 확인할 수 있다.

3. WEM-TOX의 평균값이 0.1보다 커지면서 확률이 현저하게 증가하였고, 0.3이상인 독성물질들은 99%이상의 정확한 확률을 나타냄을 확인할 수 있다.
4. 같은 독성물질이라도 비교할 독성물질의 개수에 따라서 확률이 달라지는 것을 그룹1과 그룹2의 구리 100ppm과 다이아진은 100ppm으로 확인하였으며 비교대상의 수가 적을수록 확률이 증가하였다.



4. 결론

본 연구에서는 조류생물정보장치(WEMS-M)을 통해 감지되는 독성물질을 판단하기 위해서 베이지안 기법을 사용하는 방법을 제시하였다. 분석결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

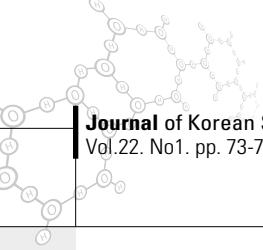
1. 베이지안 기법을 이용하여 독성물질을 판단할 때 WEM-TOX값의 크기에 따라 2개의 그룹으로 나누어 판정하면 옳게 판단할 확률이 상승하였다.
2. 독성물질의 WEM-TOX의 평균값이 0.05이하인 물질들에서는 피팅된 커브의 오차가 크게 나왔으며, 이 오차가 베이지안 기법을 통한 확률계산에 영향을 미쳐 정확한 판단이 어려웠다.

후기

본 논문은 2007년도 서울시립대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었습니다.

참고문헌

1. 최규정, 장인홍, 이장재, 이정화 (2003) **이공계를 위한 확률과 통계학**, pp. 55-58. 자유아카데미, 서울.
2. 환경부 (2004) **수질오염공정시험법**
3. 황인영 (1997) 생물학적 지시자에 의한 수질 오염 평가. **인제**



환경연구소 제 6회 심포지움 논문집, pp. 37-50

4. Greene, J.C. Bartels, C.J. Warren-Hicks, W.J. Park hurts, B.R. Linder, G.L. Peterson, S.A. and Miller, W.E. (1989) Protocol for short term toxicity screening of hazardous waste sites, *EPA*
5. Keddy, C.J. Greene, J.C. Bonnell, M.A. (1995) Review of whole-organism bioassay: soil, freshwater sediment and freshwater assessment in canada. *Ecotoxicology and Environment Safety*, pp. 221-254
6. Juneau, P., Sumito, Hi., Matsui S., Itoh S., Kim, S. G., and Popovic, R., (2003) Use of chlorophyll fluorescence of closterium ehrenbergii and lemna gibba for toxic effect evaluation of sewage treatment plant effluent and its hydrophobic components, *Ecotoxicology and Environments Safety*, 55, pp.1-8