

펄스 레이저 기반 담수용 미세 플라스틱 실시간 센서 모니터링 시스템 연구

한승헌 · 김대근 · 정행윤 · 김선훈⁺

Study on Real Time Sensor Monitoring Systems Based on Pulsed Laser for Microplastic Detection in Tap Water

Seung Heon Han, Dae Geun Kim, Haeng Yun Jung, and Seon Hoon Kim⁺

Abstract

Pulsed laser-based optical sensor monitoring systems for real time microplastic particle counting are proposed and developed in this study. To develop our real time monitoring system, we used a 450 nm pulsed laser and a photomultiplier with very high quantum efficiency. First, we demonstrated that the microplastic particle counting system could detect standard micro bead samples of 100, 250, and 500 μm in river water. We then performed research concerning pulsed laser-based optical spectral sensor systems for real time microplastic monitoring. Additionally, we demonstrated that the real time microplastic remote monitoring system using LoRa communications could detect microplastic in the tap water resource protection area.

Keywords: Microplastic sensors, Laser induced fluorescence, Micro fluidic, Photomultiplier

1. 서 론

미세 플라스틱은 5 mm 미만의 작은 플라스틱 입자로 정의하고 있으며, 이러한 미세한 입자들이 물 속에 존재하면서 수생 생물에 흡수되고 더 나아가 인간의 건강에 영향을 줄 수 있어 최근 크게 이슈가 되고 있다 [1].

현재까지 미세 플라스틱과 관련하여 국내외적으로 인증된 분석법이 제대로 정해져 있지 않아 더욱 우려가 되고 있다. 특히, 수중에 있는 미세 플라스틱의 위해성에 대한 논란이 있어 미세 플라스틱 검출 방법에 관한 더 많은 연구가 필요하다. 일반적인 미세 플라스틱 검출 방법은 샘플 채수 후 푸리에 변환 적외선 분광(FT-IR) 분석법을 주로 사용한다 [2-5]. FT-IR 분석 방식은 오래 전부터 사용되어 온 물질분석법 중의 하나로 알려져 있지만 채수지에서 채수한 후 측정까지 너무 많은 시간이 걸린다는 문제점이 있어, 이를 보완하기 위한 방법으로 형광 분석법이 최근 들어 알려지기 시작하여 이에 대한 연구가 차츰 진행되고 있

다 [6,7].

본 논문에서는 형광 분석법을 이용한 담수에 존재하는 미세 플라스틱을 검출하기 위한 실시간 센서 모니터링 시스템을 제안하였다. 기존 FT-IR 분석 방식과 달리 저수지와 같은 채수지 현지에서 바로 적용 가능하도록 소형 광학계를 탑재하여 형광 분석법을 이용한 광 신호 측정을 기반으로 미세 플라스틱을 검출하는 센서 시스템을 구현하였다. 또한 현지에 설치된 시스템에서 검출된 데이터는 저전력 원거리 통신 방식인 LoRa 통신을 이용해서 기지국을 통하여 전송되어 단말기나 노트북에서 실시간으로 확인 가능하도록 하였다.

2. 실험 방법

2.1 분광 분석 방식의 미세 플라스틱 검출 센서 구현

본 센서 모니터링 시스템은 상수원이나 해안가에서 측정된 미세 플라스틱 측정 데이터를 실시간으로 원격지로 전송이 가능하도록 구현하였다. 센서 모니터링 시스템의 내부 구조는 광학 센서부와 통신부로 크게 나뉘어 있고, 광학 센서부는 450 nm 펄스 레이저 광원과 광증배소자(Photomultiplier tube, PMT) 검출기를 사용하여 형광 특성을 갖는 플라스틱 재질에 대한 형광 산란 광을 측정하여 미세 플라스틱 입자를 검출할 수 있다. 광학 센서부의 주요 구성은 레이저 광원과 시료 검출용 플로우 셀, 시료 흡입 및 방출을 위한 실린지 펌프, 미세 신호 검출을 위

한국광기술원 광학렌즈연구센터(Optical Lens Research Center, Korea Photonics Technology Institute(KOPTI))
9 Chumdandbencheo-ro 108 beon-gil, Buk-gu, Gwangju 61007, Korea
⁺Corresponding author: shkim@kopti.re.kr
(Received: Sep. 16, 2019, Revised: Sep. 23, 2019, Accepted: Sep. 24, 2019)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

한 PMT 검출기로 이루어져 있다. 구현된 미세 플라스틱 검출 광학 센서부를 통해 실제 미세 플라스틱 시료가 포함된 유체를 흘려 미세 플라스틱 입자를 검출 가능하고, 검출된 미세 플라스틱 측정 데이터는 통신부에서 LoRa 통신을 통해 원격지의 단말기에서 확인이 가능하다.

2.1.1 PMT 검출기 기반의 형광 분석 센서 실험

첫번째로 구성된 광학 센서부는 미세 플라스틱의 형광을 생성하기 위한 광원과 생성된 형광 신호를 수신하기 위한 검출기로 구성되며, 미세 플라스틱 시료를 공급하고 형광 신호를 생성을 위해 펌프와 플로우 셀을 포함한다. 광원은 짧은 시간에 고출력의 광을 미세 플라스틱에 조사하기 위하여 450 nm 파장의 펄스 레이저를 사용하였으며, 검출기는 펄스 레이저 광원에 의해 생성된 미세 플라스틱의 미약한 형광 신호의 수신에 적합한 PMT 검출기를 사용하였다. 미세 플라스틱 시료는 일정량을 일정한 속도로 플로우 셀에 흘려 보내기 위해 5 mL의 실린지를 통해서 분당 최대 10 mL까지 흘려 보낼 수 있는 실린지 펌프를 사용하였으며, 펄스 레이저 광원에서 나오는 레이저 광과 플로우 셀에 흐르는 미세 플라스틱을 포함한 유체 시료 내의 미세 플라스틱 입자가 부딪혀서 산란되는 미약한 형광 신호의 세기를 PMT 검출기를 통해서 검출하였다.

그림 1에서는 펄스 레이저 광원과 PMT 검출기를 사용한 광학 센서부의 구조를 보여준다. 시료 검출용 플로우 셀과 광학 필터를 포함하는 큐벳 홀더를 중심으로 한편에는 레이저 광원과 다른 한편에는 수직으로 PMT 검출기를 배치하여 형광 산란되는 광을 수신하도록 하였다. 실린지 펌프를 통해 플로우 셀로 유입된 미세 플라스틱 입자는 펄스 레이저 광과 만나 형광 신호를 생성하게 되는데, 이때 생성된 신호를 측정하여 미세 플라스틱 입자를 계수하게 되고, 이 형광 신호의 크기에 따라 미세 플라스틱의 크기를 판별하게 된다.

그림 2에서는 광학 센서부에 사용된 시료 검출용 플로우 셀의 구조를 보여주고 있다. 설계된 플로우 셀의 유관 사이즈는 1.9 mm × 1.9 mm 이고 튜브와 결합되는 부분의 직경은 0.8 mm 로 측정 최대 허용치가 500 μm 에서 1 mm 이내로 500 μm 입자 시료가 유관 내에 쌓이지 않고 흐를 수 있도록 고려하여 설계하였다.

실험에 사용된 시료는 다음과 같다. Lab201사의 Polystyrene 계열의 100 μm (SN : FGP100K10), 250 μm (SN : FGP250K10), 500 μm (SN : FGP500K10)의 마이크로 비즈 시료를 각각 사용하였다. 각 시료는 총 10 mL 용액 안에 1 % 농도 함량으로 순수 증류수(DI Water)에 희석되어 있다. 실험에 사용된 시료는 DI Water에 희석하여 사용하였으며, 실제 검출 상황과 유사하도록 하기 위해 플로우 셀에 통과되는 시료의 양은 극히 미량이 흐르도록 하였다.

실린지 펌프에 사용된 실린지의 크기는 5 mL이고, 실린지 펌

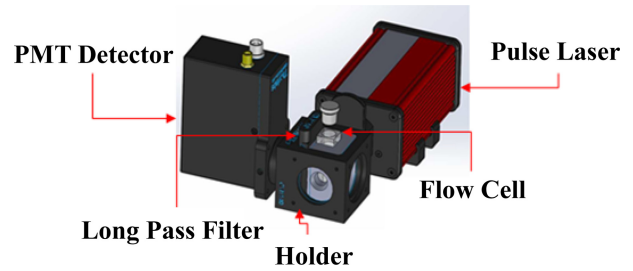


Fig. 1. Structure of the optical sensor system using PMT detector

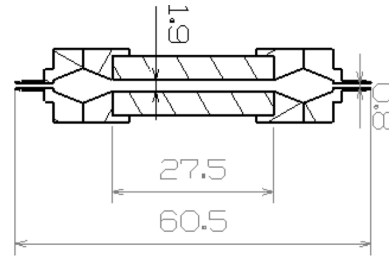


Fig. 2. Cross-sectional view of the flow cell in the optical sensor system

프의 유량은 2 mL/min으로 설정하였다. 실린지 펌프는 시료가 담긴 병에서 시료 용액을 흡입한 후 실린지로 채운다. 그 다음 실린지에 채워진 용액을 설정된 유량만큼 배출해 낸다. 배출된 용액은 튜브를 통해 플로우 셀로 보내지게 된다.

실험은 먼저 시료 크기별로 각각 10회 이상 진행한 후 직경별 계수를 수행하였고, 두번째로 32회 이상 반복 수행한 후 계수된 양의 재현성을 확인하였다. 또한 검출된 입자 크기 오차를 및 재현성 오차를 확인하여 미세 플라스틱 검출 센서 시스템의 성능을 검증하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PMT 검출기 기반의 분광 분석 방식 미세 플라스틱 검출 센서 구현 결과

PMT 검출기를 사용한 형광 분석 센서 모니터링 시스템으로 미세 플라스틱 입자 시료를 측정하였을 때의 센서 시스템 GUI 화면은 그림 3과 같다. GUI 화면의 구성은 좌측 메뉴 바에는 설정, 검사, 측정 시작 및 정지, 최종 결과 확인 버튼이 있고, 메인 화면에는 실시간으로 검출되는 미세 플라스틱 크기 구간마다 입자 개수를 누적 그래프와 표로 보여준다.

표 1에서와 같이, 직경 100 μm 크기의 마이크로 비즈 시료를 넣고 측정하였을 때, 센서 모니터링 시스템을 통해 측정되는 시료의 미세 플라스틱 입자 크기를 구분하여 계수한 결과이다. 입자 크기 측정 결과는 다음과 같고, 매 시행했을 때의 측정 오차는 최대 2.22 % 이하였다.

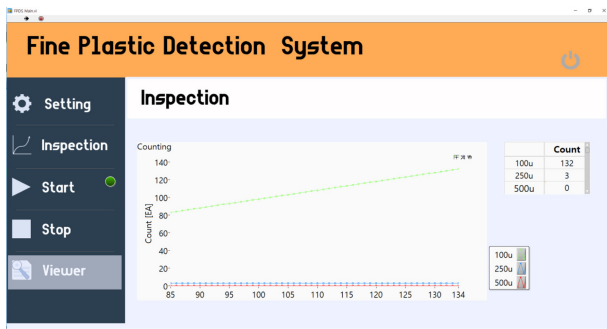


Fig. 3. GUI of microplastic optical sensor system

Table 1. Measurement results for size estimation of 100 μm microbeads

No.	Estimated microplastic size			Error rate (%)
	100 μm	250 μm	500 μm	
1	144	0	0	0.00
2	142	1	0	0.70
3	139	1	0	0.71
4	136	1	0	0.73
5	132	3	0	2.22
6	139	3	0	2.11
7	133	0	0	0.00
8	134	3	0	2.19
9	144	1	0	0.69
10	138	0	0	0.00
AVG	136	1	0	-

표 2와 3 또한, 직경 250 μm와 500 μm 크기의 마이크로 비즈 시료를 넣고 측정하였을 때, 센서 모니터링 시스템을 통해 측정되는 시료의 크기를 구분하여 계수한 결과이다. 매 시행했을 때의 입자 크기 측정 오차는 각각 최대 4.88%과 4.76% 이하였다.

미세 플라스틱 시료의 크기가 커질수록 측정 오차는 커지는데, 이는 유사한 농도라 하여도 용액 안에 존재하는 시료의 크기가 커질수록 입자 시료의 양이 적어지므로 검출 수 대비 오차가 커져서 그에 따른 오차율도 높아진다.

그림 4는 표준 시료 입자 크기별 재현성 시험을 한 결과이다. 시료당 총 32회씩 시험하여 측정 결과에 대한 측정 오차율을 계산하였다. 100 μm의 경우, 최소값과 최대값은 각각 132 개와 145 개였으며, 재현성 오차율은 ±4.69%이었다. 같은 방법으로 250 μm 크기의 시료는 각각 최대값과 최소값이 76 개와 83 개이고, 500 μm 시료는 20 개와 22 개였다. 250 μm 시료의 재현성 오차율은 ±4.40% 였고, 500 μm 시료의 재현성 오차율은 ±4.76% 였다.

다음은 각 시료별 32회씩 3주기 반복 실험한 결과의 매 주기별 평균값, 표준편차, 표준오차를 표현한 것으로 그림 4와 같다. 100 μm의 경우, 3주기 반복 실험한 결과 평균 138.78개, 표

Table 2. Measurement results for size estimation of 250 μm microbeads

No.	Estimated microplastic size			Error rate (%)
	100 μm	250 μm	500 μm	
1	4	78	0	4.88
2	1	80	0	1.23
3	2	79	0	2.47
4	0	79	0	0.00
5	0	77	0	0.00
6	3	76	0	3.80
7	2	79	0	2.47
8	2	78	0	2.50
9	0	78	0	0.00
10	2	77	0	2.53
AVG	1.6	78.1	0.0	-

Table 3. Measurement results for size estimation of 500 μm microbeads

No.	Estimated microplastic size			Error rate (%)
	100 μm	250 μm	500 μm	
1	0	0	20	0
2	0	0	22	0
3	0	0	21	0
4	0	0	21	0
5	0	0	20	0
6	0	1	20	4.76
7	0	1	22	4.35
8	0	0	22	0
9	0	0	22	0
10	0	0	20	0
AVG	0	0.2	21.0	-

준편차는 4.35, 표준오차는 0.77을 나타내고 있다. 250 μm 시료는 평균 79.29개, 표준편차는 2.91, 표준오차는 0.51을 나타내고 있으며, 500 μm 시료는 평균 20.94개, 표준편차는 2.09, 표준오차는 0.37을 나타내고 있다. 다른 시료에 비해 100 μm 시료의 표준편차가 큰 이유는 미세 신호로 인해 임계치 이하로 내려가 입자 계수할 때 감지 못하는 경우가 생긴 것으로 판단된다.

그림 5는 센서 시스템 실험을 통해 검출한 결과를 검증하기 위한 것으로, 표준 시료를 채취하여 현미경으로 실측하여 육안으로 계수한 것이다. 100 μm 시료의 경우, 5 mL의 용액 샘플 중 1.6 mL를 채취하여 현미경으로 측정된 결과 46개가 관측되었다. 측정 결과를 바탕으로 100 μm 시료 용액 5 mL내의 미세 플라스틱 수를 유추할 경우 대략 144개가 존재할 것으로 추정할 수 있다. 250 μm 시료의 경우도 동일하게 채취하여 측정된 결과 26개가 관측되어 시료 5 mL 내에는 약 82개가 존재할 것으로 추정된다. 이 추정치는 센서 모니터링 시스템을 통해 계수

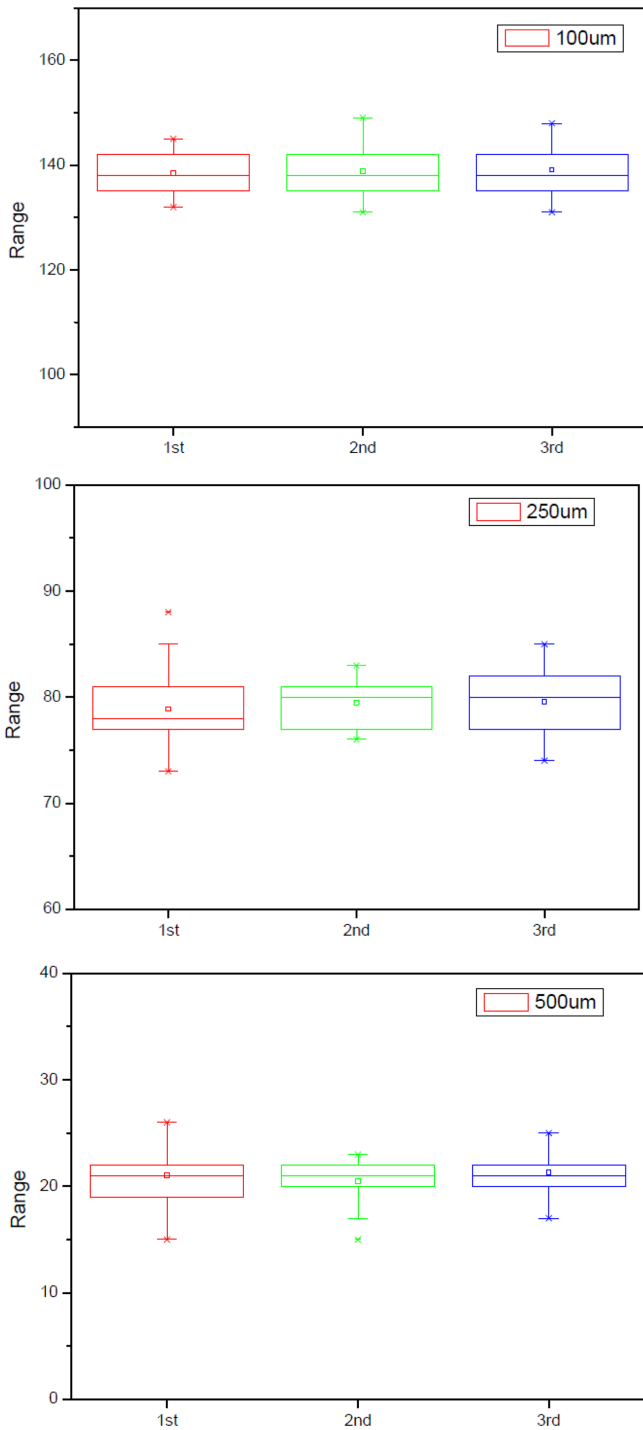


Fig. 4. Average and standard error of counting number and reproducibility error rate for 100 μm, 250 μm, 500 μm of the real-time microplastic monitoring system

한 미세 플라스틱 입자 수와 유사한 경향을 보인다.

그림 6은 500 μm 시료 용액에 대한 센서 모니터링 시스템을 실험적으로 30분 동안 테스트한 것으로서, 모니터링 시스템에서 LoRa 통신을 통해 전송된 데이터를 원격지의 단말기에서 수신하고 이를 시간에 따른 그래프로 표현하였다. 전송된 센서 데

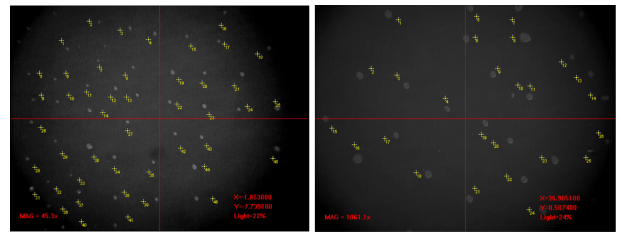


Fig. 5. Measurement results of 100 μm (left), 250 μm (right) microplastic beads by using microscope

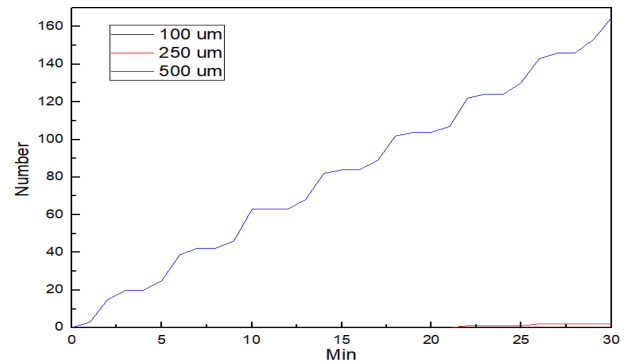


Fig. 6. Received sensor data through the LoRa communication from the real-time microplastic monitoring system for 500 μm microplastic beads

이터는 1분 간격으로 센서 시료의 크기별 누적된 계수 값을 보내준다. 500 μm 크기 구간에 대한 누적값 그래프 중 평평한 부분은 시료 용액을 실린지 펌프로 흡입하는 순간인 지점이다. 즉, 시료를 펌프로 흡입하는 동안에는 모니터링 시스템을 계수를 하지 않게 되므로 위와 같은 그래프 형태를 보이게 된다. 결과적으로 30분 동안 총 167개 계수 가운데 2개만 250 μm로 계수하고 나머지는 모두 500 μm로 계수하였다. 위 실험을 통해 미세 플라스틱 검출에 대한 원격 모니터링이 가능한 센서 모니터링 시스템의 실용화 가능성을 검증하였다.

4. 결 론

본 논문에서는 담수에서 적용 가능한 미세 플라스틱 검출 모니터링을 실시간으로 전송 가능한 센서 시스템을 제시하였다. 450 nm 레이저 광원과 PMT검출기를 사용한 광학 센서부를 통해서 형광 특성을 갖는 플라스틱 재질에 대한 형광 산란광을 측정함으로써 미세 플라스틱 입자를 검출할 수 있었다. 구현된 미세 플라스틱 검출 센서 시스템을 통해 실제 미세 플라스틱 표준 시료가 포함된 유체를 흘려 보내면서 실시간 미세 플라스틱 입자를 검출하였고, 검출된 미세 플라스틱 측정 데이터는 LoRa 통신을 통해 원격지의 단말기에서 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원이 지원 하는 광역협력권산업육성사업으로 수행된 연구 결과입니다. (p0000851)

REFERENCES

- [1] A. L. Andrady “Microplastics in the marine environment”, *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 62, No. 8, pp. 1596-1605, 2011.
- [2] A. G. Kim, J. H. Kim, J. H. Kim, S. I. Park, and E. J. Lee, “Comparison of microplastic analysis methods in drinking water by staining and FT-IR”, *Proc. of Korean Environ. Sci. Soc. Conf.*, Vol. 27, pp. 154, Gyungju, Korea, 2018.
- [3] D. H. Chae, I. S. Kim, Y. K. Song, S. Kim, and S. K. Kim, “Development of Analytical Method for Microplastics in Seawater”, *J. Korean Soc. Oceanogr.*, Vol. 19, No. 1, pp. 88-89, 2018.
- [4] Korea Ministry of Environment, National Institute of Environmental Research, *Studies on the investigation method of microplastic in the freshwater* (NIER-RP2016-282), pp. 9-11, 2016.
- [5] D.-H. Jeong, B. Ju, W. Lee, H. Chung, J. Park, and C. Kim, “A mini-review on discharge characteristics and management of microplastics in sewage treatment plants”, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, Vol. 32, No. 4, pp. 337-348, 2018.
- [6] T. Maes, R. Jessop, N. Wellner, K. Haupt, and A. G. Mayes, “A rapid-screening approach to detect and quantify microplastics based on fluorescent tagging with Nile Red”, *Sci. Rep.*, Vol. 7, pp. 44501(1)-44501(10), 2017.
- [7] M. Tamminga, E. Hengstmann, and E. K. Fischer, “Nile Red Staining as a Subsidiary Method for Microplastic Quantification: A Comparison of Three Solvents and Factors Influencing Application Reliability”, *SDRP J. Earth Sci. Environ. Stud.*, Vol. 2, No. 2, pp. 165-172, 2017.