

활성슬러지 농도에 따른 광학밀도와 광원파장의 상관관계

김도한 · 이창한^{1*} · 왕보권² · 서정호³ · 송승구⁴

울산전략산업기획단, ¹부산가톨릭대학교 환경공학과, ²미원상사, ³울산과학기술대학교 환경생활화학과, ⁴부산대학교 화학공학과

Relationship of Optical Density and Wavelength on Light Source for Activated Sludge Concentration

Do-Han Kim, Chang-Han Lee^{1*}, Bo-Kwon Wang², Jung-Ho Suh³, and Seung-Koo Song⁴

Ulsan Regional Innovation Agency, Ulsan Technopark, Ulsan 681-820, Korea

¹Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan, Pusan 609-757, Korea

²Miwon Commercial Co., Ltd., Ulsan 680-050, Korea

³Department of Environmental Life Chemistry, Ulsan College, Ulsan 680-749, Korea

⁴Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

Abstract In this study, we developed a comprehensive correlation for better prediction of the activated sludge concentration in the relationship between measurement of optical density by the Beer's law and sludge properties. Effects of activated sludge properties, which are sludge types and anaerobic storage time, show that absorbance deviation for sludge properties decreased on wavelength of light source near to 950 nm. We also developed a method to measure limitation with non-linear correlation on the measurement of high concentration by the Beer's law using a double layer probe cell and empirical equations.

Keywords: detector, activated sludge, wavelength, optical density, Beer's law

서 론

최근 생물학적 폐수처리공정은 DO, 활성슬러지 농도 (MLSS), pH, 온도, 유속, 슬러지 농도, ORP 및 호흡율과 같은 다양한 운전변수를 온라인 모니터링하여 계측하고 자동화된 시스템으로 운영되고 있다. 다양한 운전변수 중 활성슬러지 농도의 계측은 처리공정의 자동화에 있어 차지하는 비중이 매우 높다. 기존의 활성슬러지 농도 계측장치는 측정치의 안정성 및 활성슬러지 성상에 따른 민감도가 문제점으로 제시되고 있다.

일반적인 활성슬러지 농도의 계측은 건조중량과 흡광도를 비교하여 측정하는 분광학적인 방법을 일반적으로 사용하고 있다. 이 방법은 미생물이 아닌 고체 입자나 다른 물질에 의해서도 영향을 받을 수 있으며 특히 분광학적 방법은 입자의 크기나 형상 및 배경 효과에 의해 영향을 받

며, 이러한 영향은 시료의 전처리 [1] 또는 검량선 [2]을 통해 보정할 수 있다. 그리고 화학적 방법을 이용한 농도 측정 방법은 고체 입자에 존재해 살아있는 바이오매스뿐만 아니라 미생물 성분들 (Protein, DNA, RNA, ATP, N, P)을 측정하는데 사용된다 [3-8]. 하지만 이러한 방법은 대부분 시간이 많이 소비되고, 수작업이 많아 on-line 측정에 의한 자동화가 쉽지 않다. Coulter counter와 Flow cytometer는 미생물 개체 수를 세거나 크기를 재는데 사용된다 [9]. Flow cytometer [10-11]는 단일 셀의 성분 및 생존도 (viability)뿐만 아니라 혼합 미생물에도 사용 가능하며, 정확한 셀 농도 측정은 정의된 시료 부피를 분석함으로써 수행되지만, 자동화를 위해서는 여러 가지 문제점을 가지고 있다.

광학 센서는 미생물 농도 측정에 있어 가장 일반적인 방법으로 Nephelometric과 Fluorometric 방법의 센서들이 사용되고 있다. Nephelometric 방법은 탁도 유발 시료의 응답을 광 신호로써 모니터링 하는 방법으로, 탁도 (turbidity)는 액체 속에 존재하는 부유 cell 및 고체입자들에 의해 유발되며 cell 및 입자의 물리적인 크기 및 농도의 측정이 가능하다. Lee와 Lim (1980) [12]은 광학센서의 발광부

*Corresponding author

Tel: +82-51-510-0624, Fax: +82-51-510-0628

e-mail: chlee@cup.ac.kr

와 수광부의 구조에 따라 미생물의 건조 중량을 기준으로 2,000 mg/L까지 직선적으로 비례한다는 관계를 제시한 바 있다. Tatipamala 등 (1991) [13]은 적절한 광원의 투과거리를 선택함으로써 고농도에서 측정이 가능하다고 보고하였다. Lima와 Ledingham (1987) [14]에 의해 개발된 probe 들은 0.5 cm 이하로 조정될 수 있는 광 투과 길이를 가지고 있으며 미생물 측정 범위는 6,000 mg/L까지 선형화시켰다. LED 광 신호를 세분화함으로써 외부 광원에 의한 간섭을 배제시켰으며, 공기 방울에 의해 야기되는 문제들은 다소라도 공기 방울이 없는 위치에 센서를 위치시킴으로써 영향을 줄였다.

본 연구는 Beer's law에 기초를 둔 활성슬러지의 광학 밀도를 측정함에 있어 활성슬러지 농도, 성상 및 광원파장의 상관관계를 제시함으로써 광학적인 활성슬러지 농도 측정을 위한 기초자료를 제시하는데 목적이 있다.

재료 및 방법

실험 방법

활성슬러지

하슬러지 종류에 따른 영향을 고찰하기 위하여 부산광역시에 위치한 S 하수처리장 (생활 오수 처리), J 폐수처리장 (공장 폐수 처리), 그리고 울산광역시에 소재한 S업체 (염색 폐수 처리)의 폭기조 내 활슬러지를 채취하여 150 mesh의 채로 헹잡물을 제거한 후 사용하였다.

회석이중관 (double layer probe cell)

자체 개발 계측기의 광학적 회석효과를 내기 위해서 사용된 회석이중관은 외관 입구를 통해 중류수를 채워 밀봉하였으며, 내관을 통해 시료가 흐르도록 디자인하였다. Fig. 1은 계측기 측정부분에 포함된 회석이중관의 구조를 나타낸 것이다. 회석이중관은 Pyrex 7740 유리로 만들었으며, 400-800 nm의 파장범위에서 90% 이상의 투과율을 나타내었다.

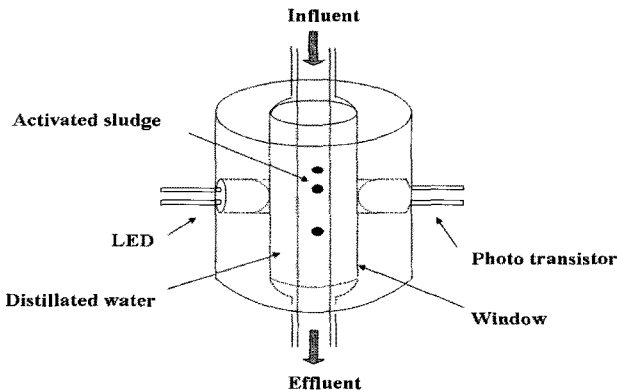


Fig. 1. Structure of measuring chamber including double layer probe cell.

계측기

본 실험에서 사용된 계측기 (S-7201 CPU)는 Fig. 2에 나타난 것과 같이 마이크로프로세서를 장착하여 수광부 (LED)와 발광부 (Photo transistor)의 측정치와 활성슬러지의 농도에 대한 검량선을 저장할 수 있는 자체 검량선 (auto calibration)과 통계 처리기능이 가능하도록 구성되어 있다.

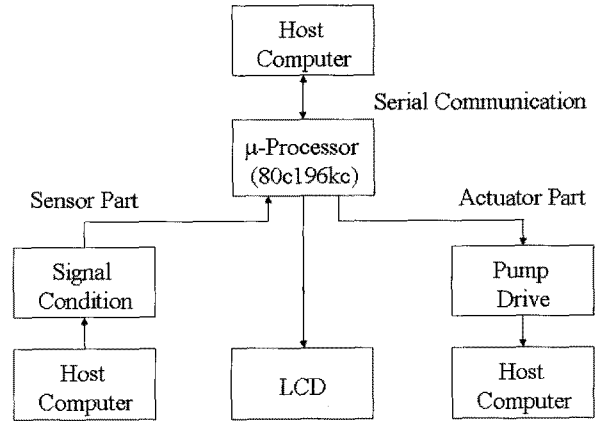


Fig. 2. Block diagram of MLSS meter (S-7201CPU).

실험 방법

활성슬러지 종류에 따른 영향

본 실험에서는 다양한 슬러지에 사용할 수 있는 계측기의 최적 광원 파장을 찾기 위해 슬러지 종류에 따른 영향에 따른 흡광도를 비교하였다.

활성슬러지는 25 L 폭기조에서 계속 폭기시켜 호기성 상태를 유지한 채, 슬러지 농도를 500 mg/L ~ 3000 mg/L 범위로 변화시키면서 각각 시료에 대한 파장에 따른 흡광도의 변화를 관찰하였다. 흡광도는 UV/VIS spectrometer (Lambda 20 : PERKIN ELMER)를 사용하여 측정하였다.

혐기성 보관시간에 따른 영향

활성슬러지 성상에 따른 영향을 비교하기 위하여 혐기성 보관시간에 따른 흡광도를 비교하였다. 이 실험은 2,000 mg/L 농도의 활성슬러지 부유액을 2 L 삼각플라스크에 1.5 L 정도 채운 후 30°C의 Shaking Incubator (IL SIN ENGINEERING CO.)에 혐기성조건에서 보관하면서 시간 별로 채취하여 UV/VIS spectrometer를 이용하여 각 시료마다 활성슬러지 건조중량과 파장별 흡광도에 대한 검량선을 구하고, 이를 기준으로 하여 활성슬러지 농도에 대한 흡광도를 비교하였다.

광학적 회석 효과

회석이중관은 시료를 통과하는 입사광의 투과길이를 변화시킴으로써 Beer's law의 적용범위를 증가시키고자 하는 것으로서, 즉 투과길이를 조절함으로써 고농도 시료의 흡광도를 저농도 시료의 흡광도처럼 관찰하자는 것이다. 이

것은 시료를 물리적으로 회석하는 것 (고농도의 시료에 증류수 등을 첨가하여 농도를 낮추는 것)과 같은 효과가 있다.

본 실험에서는 외관의 직경이 일정하고 (20 mm), 내관의 직경이 각각 5 mm, 8 mm, 10 mm, 12 mm, 15 mm인 5종류의 회석이중관을 제작하여 사용하였다 (Table 1). 활성슬러지 농도를 500 mg/L와 1,000 mg/L로 일정하게 유지시킨 후, 각각의 회석이중관이 설치된 계측기들이 나타내는 시료들의 흡광도를 관찰함으로써, 회석이중관의 유효 투과길이 (외관 직경-내관 직경)에 따른 광학적 회석효과를 실험하였다.

Table 1. Features of Pyrex 7740 cylinder glass used in making double layer probe cell

Inner tube diameter (mm)	Surface area (cm ²)	Rate (mL/min)	Flux (mL/min · cm ²)
5	0.0855	36	421.0526
8	0.2734	194	709.5830
10	0.4902	194	395.7568
12	0.7543	214	283.7067
15	1.2469	214	171.6256

결과 및 고찰

활성슬러지 종류에 따른 영향

Fig. 3은 동일한 슬러지 농도에서 활성슬러지 종류 (S sludge : 하수 처리, J sludge : 폐수 처리, 그리고 D sludge : 염색 폐수처리)에 따른 파장별 흡광도의 차이를 나타낸 것이다.

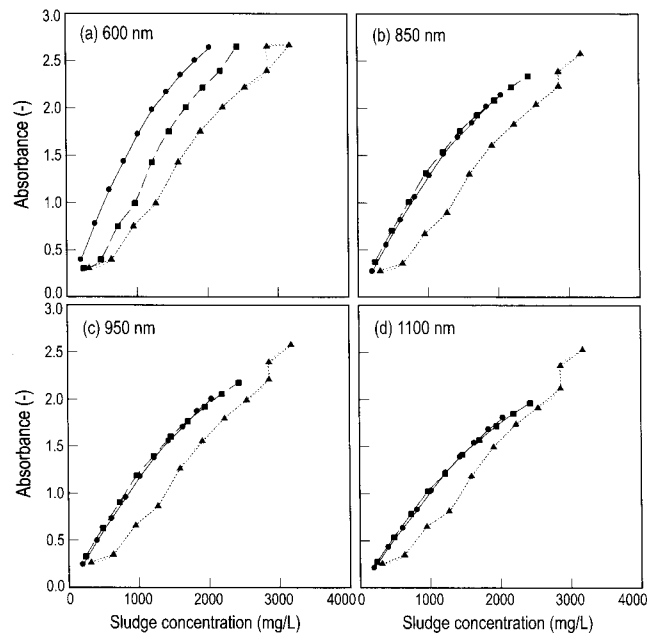


Fig. 3. Absorbance with respect to various activated sludge concentration in each wavelength. ● : S sludge, ■ : J sludge, ▲ : D sludge.

단파장인 Fig. 3(a) 600 nm의 파장은 활성슬러지 농도에 따라 S sludge, J sludge, 그리고 D sludge 순으로 흡광도가 높게 나타났다. (b) 850 nm과 (c) 950 nm의 파장은 S와 J sludge의 흡광도는 활성슬러지 농도에 따라 유사하게 변하였지만, D sludge는 흡광도가 낮았다. (d) 1100 nm의 파장은 단파장인 (a)와 중간파장이 (b)와 (c)에 비하여 활성슬러지의 종류에 따라 흡광도의 편차가 줄어든다는 것을 알 수 있었다. 동일한 활성슬러지 농도 (활성슬러지 건조중량 기준)에 대해 단파장인 (a)보다는 중간파장과 장파장인 (b), (c) 및 (d)에서 활성슬러지 종류에 따른 흡광도 변화가 적었다. 이 결과로부터 광원의 파장에 따른 활성슬러지 농도 측정은 장파장의 경우 활성슬러지 종류에 따른 영향을 적게 받을 수 있지만, 흡광도를 이용한 정확한 활성슬러지 농도 측정에 있어 감도가 낮아질 것이다.

혐기성 보관시간에 따른 영향

활성슬러지는 폭기 및 소화조건 (혐기성 보관시간)에 따라 성상이 달라진다. 혐기성 보관시간이 증가함에 따라 활성슬러지의 성상은 플록의 색상이 암갈색에서 짙은 검은색으로 변화되고 플록의 크기도 작아지는 경향을 보인다. 이 (2002) [15]는 혐기화 시간에 따라 활성슬러지 플록의 사상성 미생물의 증가와 같은 구조적인 변화 때문에 활성슬러지 플록의 비표면적, SVI, 그리고 제타전위가 변화된다고 하였다. 따라서 Fig. 4와 같이 S sludge의 혐기성 보관시간과 파장에 따른 흡광도의 변화를 비교하였다. 혐기성 보관시간이 1-7일까지 변화함에 단파장 (660 nm 부근)일 때보다는 장파장 (950 nm 부근)으로 갈수록 흡광도의 편차가 작아지는 것을 알 수 있었다. 이는 장파장을 광원으로 갖는 계측기가 혐기성 보관시간과 같이 활성슬러지 공정의 운전조건 및 슬러지 성상에 따른 영향이 적다는 것을 보여주고 있다.

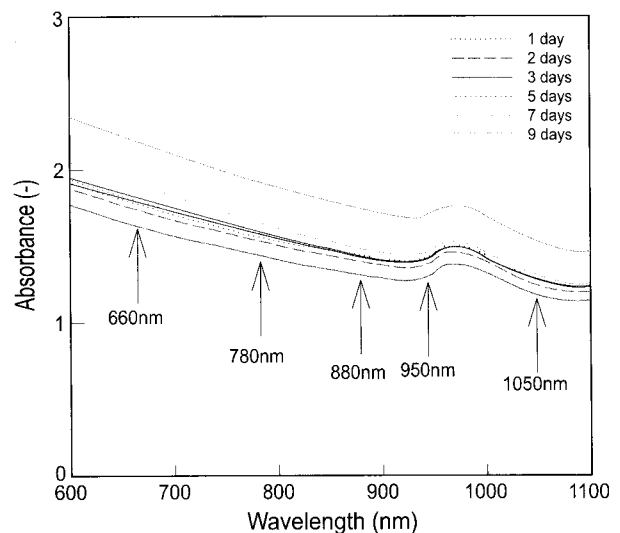


Fig. 4. Absorbance variation of S sludge during anaerobic storage time.

회석이중관에 의한 선형성 및 광학적 희석 효과

Fig. 3과 Fig. 4의 결과로부터 단파장에서 장파장으로 갈수록 슬러지 특성에 따른 편차가 적어짐을 알 수 있었다. 본 연구는 장파장 (880과 940 nm)의 발광부와 수광부를 사용한 계측기 (S-7201 CPU)를 제작하여 실험에 사용하였다. 투과광을 이용한 계측기는 Beer's law에 기초를 두고 있다. 하지만 Beer's law는 저농도에 한정된다는 단점이 있어 여러 가지 방안이 제시되고 있으며, 본 연구에서는 광학적 희석 효과를 갖는 새로운 장치인 회석이중관을 도입하여 이 단점을 해결하고자 하였다.

Fig. 5는 940 nm 파장의 S-7201CPU를 사용했을 때 농도와 투과도 (%T)의 관계를 나타낸 것으로서, 유효 투과길이 증가 (내관의 직경의 감소)에 따라 Beer's law가 적용되는 구간이 증가한다는 것은 알 수 있었지만, 슬러지 농도 2,000~3,000 mg/L까지만 선형성을 보인다. Tatipamala 등 (1991) [13]은 이 개선된 flow cell을 사용하여 고농도 (10,000 mg/L)에서 선형적으로 연속적인 농도 관찰이 가능하다고 하였다.

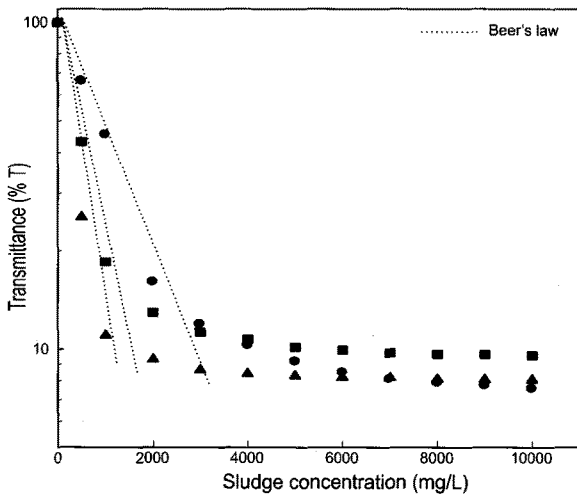


Fig. 5. Effect of activated sludge concentration on light transmittance according to Beer's Law (outer tube diameter 20 mm, S-7201CPU). ● : inner tube diameter, 5 mm, ■ : inner tube diameter, 8 mm, ▲ : inner tube diameter, 12 mm.

Beer's law에서 활성슬러지 농도에 따라 투과도는 감소한다. 또한 기준 농도에 대한 농도 증가비를 a라고 하고 그에 따른 투과도 감소비를 b라고 하면 슬러지 농도는 $C_0, C_{0a}, C_{0a^2}, \dots, C_{0a^n}$ 으로 나타낼 수 있으며 그에 따른 투과도는 $T_0, T_{0b}, T_{0b^2}, \dots, T_{0b^n}$ 으로 나타낼 수 있다 (여기서 C_0 는 기준농도이고, T_0 는 상관 투과도이다). 일반적으로 n 번째 자료는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_n = C_0 a^n \tag{1}$$

$$T_n = T_0 b^n \tag{2}$$

식 (1)과 식 (2)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\log\left(\frac{T_n}{T_0}\right) = \left(\frac{\log(b)}{\log(a)}\right) \cdot \log\left(\frac{C_n}{C_0}\right) \tag{3}$$

a와 b는 상관 관계되어 있기 때문에 $\frac{\log(b)}{\log(a)}$ 는 새로운 상수로써 표현 가능하다. 따라서 식 (4)는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\log\left(\frac{T}{T_0}\right) = K \cdot \log\left(\frac{C}{C_0}\right) \tag{4}$$

여기서 C와 T는 각각 슬러지 농도와 투과도를 나타낸다. 식 (4)는 식 (5)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\log(T) = K_1 + K_2 \cdot \log(C) \tag{5}$$

이 식은 고농도에서도 슬러지 농도와 투과도 사이의 선형관계를 만족시키는 경험식을 유도할 수 있다.

Fig. 6은 500 mg/L의 활성슬러지를 기준농도 (C_0)로 하여 식 (4)를 적용했을 때, 5,000 ~ 6,000 mg/L의 농도까지 Beer's law가 적용된다는 것을 알 수 있었다. 또한 유효 투과길이 증가함에 따라 기울기 (K)값의 절대값이 커지는데, 이것은 회석이중관에 의한 광학적 희석효과가 유효 투과길이의 증가에 따라 증가한다는 것을 나타낸다. Fig. 7은 증류수를 기준 용액으로 했을 때의 식 (5)을 적용한 그래프로써 고농도에서 Beer's law의 선형성이 가능함을 확인하였으며, 또 새롭게 적용한 식의 타당성을 확인할 수 있었다. 식 (4)와 식 (5)의 K, K_1 , K_2 값과 그때의 r^2 값을 Table 2에 제시하였다.

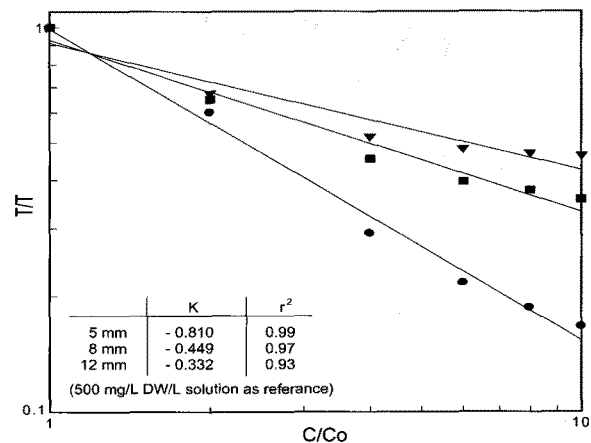


Fig. 6. Range of log transmittance and activated sludge concentration (distilled water as reference) : double layer probe cell design effects on constants in Eq. 4. ● : inner tube diameter, 5 mm, ■ : inner tube diameter, 8 mm, ▲ : inner tube diameter, 12 mm.

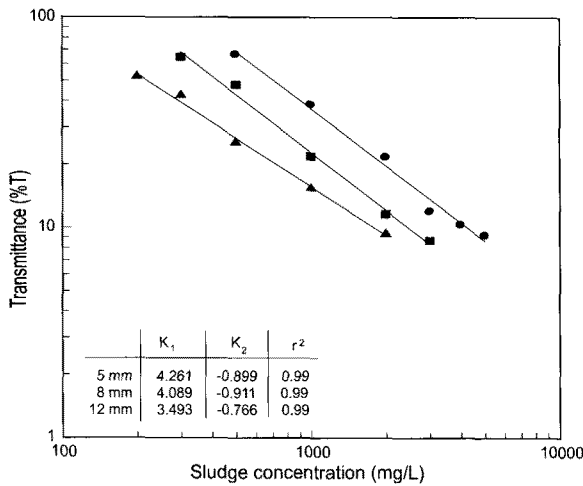


Fig. 7. Range of log transmittance and activated sludge concentration (distilled water as reference): double layer probe cell design effects on constants in Eq. 5. ● : inner tube diameter, 5 mm, ■ : inner tube diameter, 8 mm, ▲ : inner tube diameter, 12 mm.

Table 2. Comparison of numerical values of constants in Beer's law, Eq. 4 and Eq. 5

Double layer probe cell (OD 20 mm)	Eq. 4		Eq. 5		
	K	r^2	K_1	K_2	r^2
5 mm	-0.810	0.99	4.261	-0.899	0.99
8 mm	-0.449	0.97	4.089	-0.911	0.99
12 mm	-0.332	0.93	3.493	-0.766	0.99

결론

본 연구는 광학적 회석효과를 갖는 회석이중관을 이용하여 활성슬러지 농도에 따른 광학밀도와 광원파장의 상관관계를 실험한 것으로서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 다양한 종류의 활성슬러지 및 활성슬러지 성상의 변화에 따른 영향을 고려하여 계측기에 사용되는 최적 파장을 선택하였을 때, 각각에 대해서 단파장 (600 nm)에서 장파장 (950 nm)으로 갈수록 활성슬러지 특성에 따른 흡광도의 편차가 적어짐을 알 수 있었다.
- (2) Beer's law는 고농도 영역에서 비선형을 이루는 단점이 있으므로 회석이중관과 새로운 식 (5)을 적용하여, 선형화할 수 있었다. 5 mm [내관직경] - 20 mm [외관직경]의 회석이중관을 사용하였을 때, 활성슬러지의 농도 0~5,000 mg/L범위에서 식 (5)의 계수값, K_1 은 4.261, K_2 는 -0.899로 나타났고, 계측기 측정값과 활성슬러지의 농도는 0.99의 상관관계로 선형을 이루었다.
- (3) 동일 건조중량 활성슬러지에 대한 흡광도는 회석이중관의 내외관 직경 (유효투과길이)을 변화시킴에 따라 그 값이 변하였으며, 물리적 회석효과가 있음을 확인할 수 있었다.

감사

본 논문은 평생 후진양성과 연구에 전념하시고, 또한 인생의 지표가 되어주신 송승구 교수님의 정년을 기념하기 위해 작성되었으며, 그간의 노고와 배려에 감사드립니다.

접수 : 2009년 11월 15일, 게재승인 : 2009년 12월 11일

REFERENCES

1. Hong, K., R. D. Tanner, G. W. Malaney, and D. J. Wilson (1987) A spectrophotometric method for estimating the yeast cell concentration in a semi-solid state fermentation. *Process Biochem.* 22: 149-153.
2. Finguerut, J., E. T. L. Guarda, and E. Camargo (1978) Influence of the growth on the spectrophotometric determination of the yeast concentration in liquid hydrocarbon fermentation. *Biotech. & Bioeng.* 20: 1285-1286.
3. Huang, T. L., Y. W. Han, and C. D. Callihan (1971) Application of the Lowry method for determination of cell concentration in fermentation of waste cellulotics. *J. Ferment. Technol.* 49: 574-576.
4. Moreira, A. R., J. A. Phillips, and A. E. Humphrey (1978) Method for determining the concentration of adsorbed protein and cell biomass in cellulose fermentations. *Biotech. & Bioeng.* 20: 1501-1505.
5. Hysert, D. W., F. B. Knudsen, N. N. M. Morrison, G. Gheluwe, and T. Lom (1979) Application of a bioluminescence ATP assay in brewery wastewater treatment studies. *Biotech. & Bioeng.* 21: 1301-1314.
6. Solomon, B. O. and L. E. Erickson (1983) Estimation of biomass concentration in the presence of solids for the purpose of parameter estimation. *Biotech. & Bioeng.* 25: 2469-2477.
7. Kang, S. J., L. B. Pugh, and J. A. Borchardt (1984) ATP as a measure of active biomass concentration and inhibition in biological wastewater treatment processes. *44th Purdue Ind. Waste Conf.*, May 9-11. Indiana, USA.
8. Taya, M., N. Aoki, and T. Kobayashi (1986) Estimation of microbial mass concentration based on fluorometric measurement of cell protein. *J. Ferment. Technol.* 64: 411-417.
9. Kubitschek, H. E. (1969) Counting and sizing microorganisms with the Coulter counter : *Methods in Microbiology.* pp. 593-610. Academic Press, London, UK.
10. Hatch, R. T., C. Wilder, and T. W. Cadman (1979) Analysis of control of mixed cultures. *Biotech. &*

- Bioeng.* 9: 25-39.
11. Battye, F. L., W. Darling, and J. Beall (1985) A feast cell sampler for flow cytometer. *Cytometry.* 6: 492-495.
 12. Lee, C. and H. Lim (1981) New devices for continuously monitoring the optical density of concentrated microbial cultures. *Biotech. & Bioeng.* 22: 639-642.
 13. Thatipamala, R., S. Rohani, and G. A. Hill (1991) Spectrophotometric method high biomass concentration measurements. *Biotechnol. & Bioeng.* 38: 1007-1011.
 14. Lima Filho, J. L. and W. M. Ledingham (1987) Continuous measurement of biomass concentration in laboratory-scale fermenters using LED-electrode system. *Biotechnol. Tech.* 1: 145-150.
 15. Lee, C. H., Y. S. Na, D. H. Kim, S. W. Lee, and S. K. Song (2002) Changes of Physico-chemical properties of the activated sludge with anaerobic storage time. *Journal of Environmental Sciences.* 11: 339-346.