

## 축산 폐수의 생물화학적 산소요구량 자동 측정 방법에 관한 연구

김형모 · 김진경 · 신관석 · 김준형 · 정재철 · †김태진

수원대학교 화공생명공학과

(접수 : 2007. 11. 1., 게재승인 : 2008. 7. 15.)

### A Study on the On-Line Measurement of Biochemical Oxygen Demand of Livestock Wastewater

Hyoung-Mo Kim, Jin-Kyong Kim, Kwan-Suk Shin, Jun-Hyung Kim, Jae-Chil Jung, and Tai-Jin Kim†

Department of Chemical and Biochemical Engineering, The University of Suwon

(Received : 2007. 11. 1., Accepted : 2008. 7. 15.)

The Biochemical Oxygen Demand(BOD) is one of important parameters for the most widely used method of organic pollution in wastewater and wastewater treatment effluent. As the conventional BOD test needs 5-day long incubation period, it is thus incompatible with real time control of wastewater treatment plant. To resolve this problem, in the present study an on-line Dissolved Oxygen(DO) monitoring system was used to observe the transient change of dissolved oxygen concentration in livestock wastewater. The system was composed of BOD sensor, amplifier and computer. It was observed that the concentration of the microorganism in the livestock wastewater was relatively constant during the growth period of initial one hour, which allowed the assumption of the constant Oxygen Uptake Rate(OUR) within one hour of measurement. It was thus concluded that the present scheme provided a protocol for automatic measurement of BOD in livestock wastewater, which can be applicable to optimal control of livestock wastewater treatment plant.

**Key Words** : Biochemical Oxygen Demand, Oxygen Uptake Rate, Automatic Measurement, Dissolved Oxygen Sensor, Livestock Wastewater

#### 서 론

일반적으로 BOD는 20°C에서 배양기간을 5일로 하였을 때 소비된 산소의 양을 나타낸다. 그러나 이러한 BOD 측정방법은 5일이라는 시간이 소요되며, 실험하는 사람의 숙련도가 요구되기 때문에 빠르고 재현성 있는 방법이 요구되어지고 있다. 이를 위하여 시간-온도법, 상관법, 압력법, 특수 균주 접종법, 미생물 고정화법 등이 개발되었으나, 비교적 오랜 시간이 소요되며 공정시험방법과 비교할 때 정확한 값을 얻을 수 없으며, 재현성이 떨어지는 문제점을 가지고 있다. 특수 균주 접종법과 미생물 고정화법은 다량의 미생물이 함유된 축산폐수와 같은 생물폐수에서는 투여 및 고정화된 미생물

보다 자체 미생물이 소모하는 산소량이 크기 때문에 제 역할을 할 수 없다. 또한 미생물의 활성이 시간에 따라 달라지는 문제점과 미생물을 별도 배양하는데 문제점이 있어 생물폐수의 적용에 부적절하였다. 이와 같은 문제점을 보완하기 위하여 BOD 센서에 관한 연구가 활발하게 진행되었으며, 1977년 Karube에 의해서 최초의 BOD 센서가 연구되어 Clostridium butyricum-collagen membrane을 이용한 산소센서를 활용하여 최초의 BOD 센서를 개발하였다[Karube et. al., 1977]. 이후 Trichosporon cutaneum, Hansenula anomala, Pseudomonas sp, Escherichia coli, Bacillus subtilis, Thermophilic bacteria 등 다양한 미생물을 이용한 BOD센서가 연구되었으나, 여러 가지 유기화합물에 대한 감응도가 낮기 때문에 폐수중의 유기화합물의 종류에 따라 많은 영향이 있으며, 감응시간 15분 이상, 전류 회복시간 50분 이상 등 많은 시간이 소요되는 단점이 있다. 본 연구에서는 축산농가의 폐수에 존재하는 자체 미생물의 고유한 산소소모속도를 이용하여 축산 농가 폐수의 수질을 빠른 시간 내에 간편하게 연속적으로 측정하기 위한 BOD 연속측정 시스템을 실험실적 수준에서 연구하고자 하였다.

† Corresponding Author : Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Engineering, University of Suwon P.O. Box 77, Suwon 440-600, Korea  
Tel : +82-31-222-6166, Fax : +82-31-223-0017  
E-mail : tjkim@suwon.ac.kr

재료 및 방법

재료 및 장치

실험에 사용된 축산 폐수 시료는 경기도 수원시 오목천동에 위치한 축산연구소 내의 축산폐수 처리장에 유입되는 원수 및 방류수를 채취하였으며, 일차적으로 스크린 처리된 상태의 축산 폐수이었다. 채취장소는 10분 정도의 거리에 있어 운반도중의 폐수의 변질은 없다고 할 수 있으며, Whatman No. 1 여과지로 여과후 4℃냉장고에 보관하여 사용하였다.

또한 BOD를 측정하기 위하여 Fig. 1과 같은 센서를 구성하였는데, 용존산소 센서의 Cathode는 Au Disk를 사용하였으며, Anode는 Ag/AgCl을 사용하여 전극부를 제작 하였다. 전해액은 KCl을 기본으로 하고 부동성분을 첨가하여 사용하였으며, DC 12V 소형 모터를 내장하여 자체 구동 기능을 갖도록 하였다. 채취한 축산 폐수를 이용하여 다양한 농도의 축산폐수 시료를 인위적으로 제조하기 위하여 질소를 두시간 동안 폭기시킨 증류수와 일정비로 혼합하여 사용하였으며 그 농도는 Table 1과 같다. 제조된 시료를 3개의 BOD 병에 담고 그중 2개는 Winkler-Azide화 변법으로 BOD5를 계산하고, 나머지 1개는 BOD센서를 이용하여 미생물의 호흡에 따른 DO저등을 측정하여 최대 산소소모속도를 측정하고 전체적인 실험과정은 Fig. 2에 간단히 도시하였다.

Table 1. Sampling amount and dilution ratio of livestock wastewater

Volume of Original Sample (ml)	10	5	2.5	2	1.25	1
Dilution Ratio	100	200	400	500	800	1,000

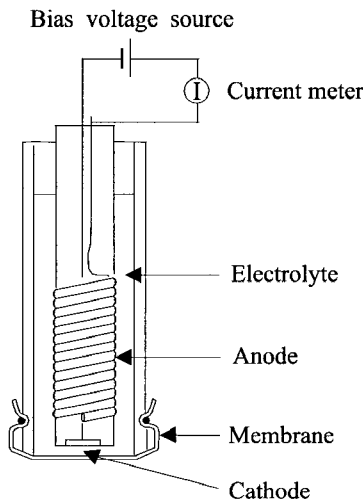


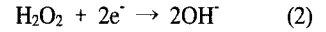
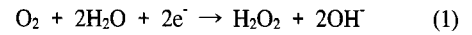
Figure 1. Basic arrangements for polarographic DO sensor.

용존산소 센서법의 원리

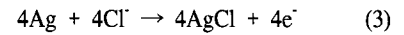
용존산소전극에는 크게 Polarographic Type과 Galvanic Type으로 구분되어진다[Lee et. al., 1979]. 본 연구에서는 재현성과 센서보정이 용이한 Polarographic Type의 용존산소센서를 사용하였다. Fig. 1과 같은 Polarographic type 용존산소센서는 선택적 투과막을 사용하여 용존산소를 투과시키고 측정대상물질과 분리시킨다. KCl 또는 NaCl 등의 전해액상에서 금, 백금, 은 등을 음극(cathode)으로 사용하고, Ag/AgCl을 양극(anode)으로 사용하여 전극을 구성한다[Kinoshita, 1992].

양극에 일정전압(-0.6~-0.8Volt)을 가해주면 멤브레인을 통과한 산소가 음극표면에서 환원된다[Minoura et al., 1979; Kim, 1989]. Polarographic type의 용존산소 센서에서 일어나는 화학반응은 다음과 같다.

Cathodic reaction :



Anodic reaction :



Overall reaction :

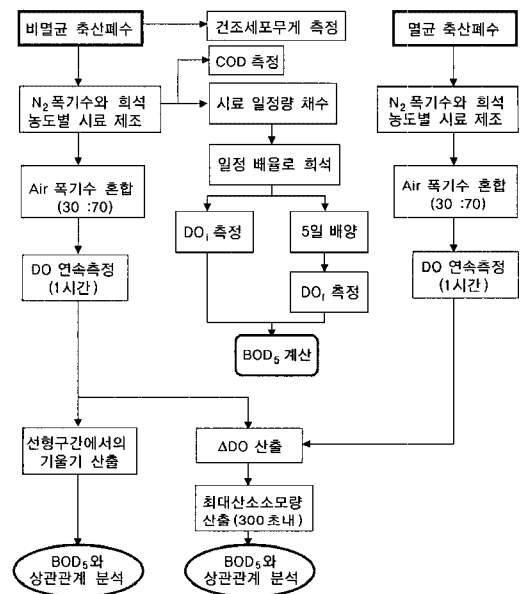
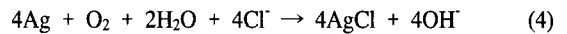


Figure 2. Schematic diagram of experimental method.

산소소모속도 (Oxygen Uptake Rate, OUR)

산소소모속도 (Oxygen Uptake Rate, OUR)는 미생물의 대사활성도 (metabolic activity)과정에 소모되는 산소 소모량을 말하며, 미생물을 배양하거나 scale-up하는데 중요한 인자이다. OUR을 측정함으로써 미생물의 산소요구량을 구하여 최적 운전조건을 찾을 수 있으며, 동물세포인 E. coli의 경우 최고 산소요구량은 6,480mM O<sub>2</sub> / l · h이다[Aiba et. al., 1973]. 일반적으로 OUR 측정은 반응기에 공기를 주입시키고 반응기 내에서 미생물에 의한 산소소모 후 반응기 외부로 유출되는 산소량을 측정함으로써 구할 수 있다. 이와 같은 공정은 다음과 같은 식으로 표현되어진다[Taguchi et. al, 1966].

$$OUR = Q_{O2,i} \cdot C_{O2,i} - Q_{O2,f} \cdot C_{O2,f} = Q_{O2} \cdot X \quad (5)$$

여기서, Q<sub>O2,i</sub>, Q<sub>O2,f</sub> = 단위시간당 반응기에 유입(i), 유출(f)되는 공기유량

C<sub>O2,i</sub>, C<sub>O2,f</sub> = 반응기에 유입 및 유출되는 산소농도  
X = 미생물의 농도

동적상태 (dynamic state)에서의 OUR 측정은 공기를 계속 공급하다가 차단하였을때, 미생물이 소모하는 산소의 양이 시간에 따라  $Q_{O_2} \cdot X$ 의 속도로 감소하며, 나타나게 된다[Fig. 3(a)]. 산소농도가 한계농도로 떨어졌을 때 다시 공기를 불어넣어 액중 산소의 농도를 원상 복귀시킨다. 이와같은 방법을 반복적으로 실험하여 미생물의 최적 산소요구량을 구하며, 시간에 따른 미생물의 산소소모는 일반적으로 용존산소 센서를 이용하여 측정한다. 동적 상태 (dynamic state)에서의 시간에 따른 산소 농도변화를 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} OUR &= -dC_L/dt = -d(DO)/dt \\ &= Q_{O_2} \cdot X \end{aligned} \quad (6)$$

여기서 미생물의 농도가 안정상태에서의 실험시간인 1시간 이내에 증가하지 않는다고 가정한다면, 일정량의 미생물이 소모하는 산소량도 일정하므로 OUR은 일정하다. 따라서,

$$Q_{O_2} \cdot X = OUR = Constant \quad (7)$$

Fig. 3(b)에서는 산소의 거동을 시간에 따라 미분  $(-d(\Delta DO)/dt)$  하여 최고점의 기울기와 시간을 구할 수 있다. 이러한 특성은 미생물의 농도와 미생물의 종류에 따라 각각 다르게 나타나며, 이 특성으로부터 BOD와의 상관관계를 찾는다.

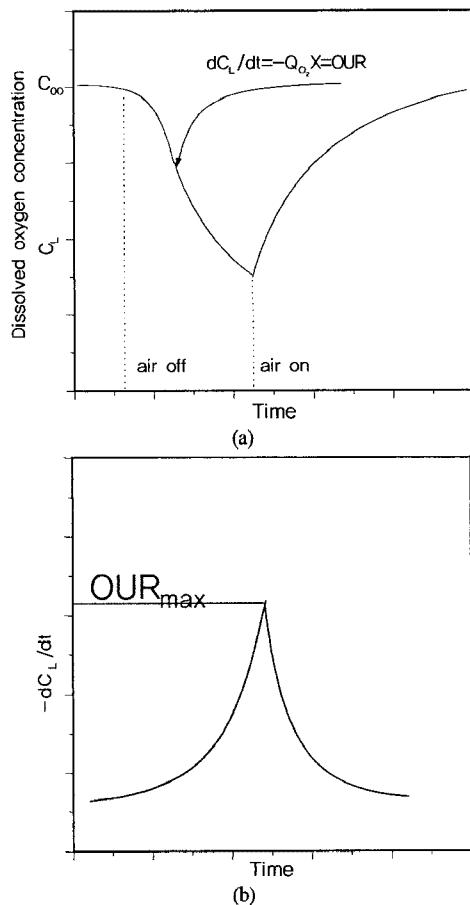


Figure 3. Dynamic measurement of oxygen uptake rate. (a) transient response of dissolved oxygen concentration under ungasged / regassed periods. (b) differentiated dissolved oxygen concentration with time.

### 결과 및 고찰

#### 축산 폐수의 자체 미생물 산소소모속도 측정

Fig. 4는 광학현미경 (Selopt SL8-M2, Seoul Optical, Korea) 과 Camera (CCD color, Toshiba, Japan)를 이용하여 축산폐수 배양액을 현미경으로 관찰한 결과 축산폐수 내에는 주로 bacillus 계통 및 coccus 계통의 균주들이 존재함을 확인하였다. 한편 Fig. 5와 Fig. 6에서 축산폐수를 원액의 농도별 (5, 10, 20, 30, 40, 50%, v/v)로 희석한 후 온도별 (20, 37℃) 성장곡선 (0~10hr)을 작성하였는데, 축산폐수의 자체 미생물 (X)은 온도 변화 및 1시간 이내에서 성장을 하지 않는 것을 확인할 수 있었다. 그러므로 본 과제에서 미생물이 소모하는 산소량도 일정하므로 측정시간 1시간 이내에서 OUR은 일정함을 알 수 있었다.

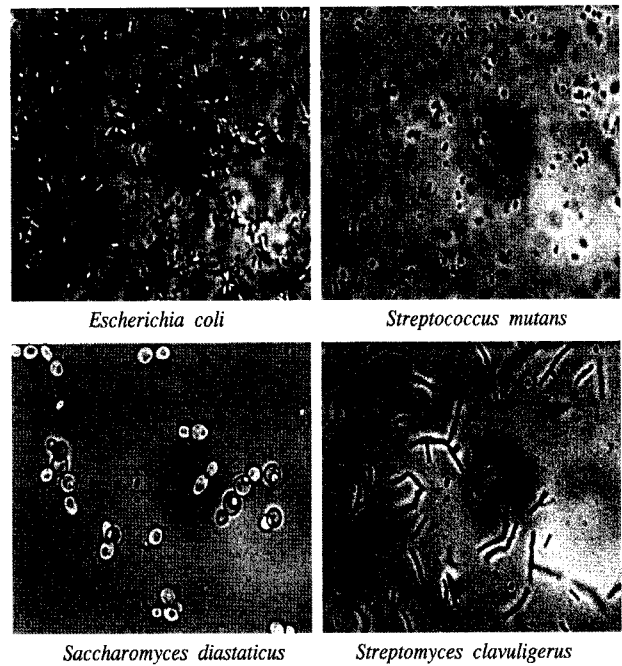


Figure 4. Pictures of microorganisms in livestock wastewater.

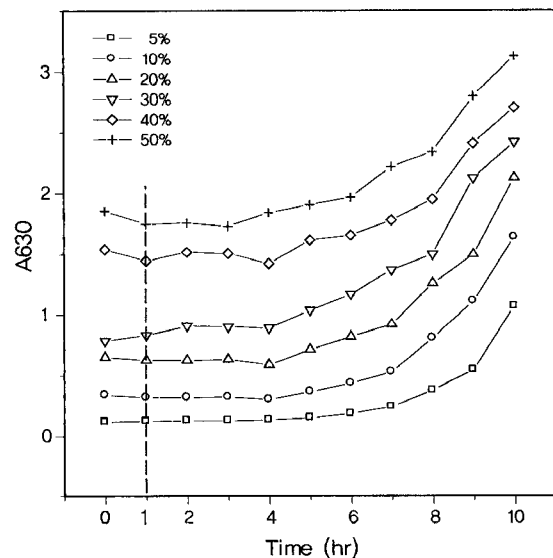


Figure 5. Growth curve of microorganisms in livestock wastewater at 20°C for 10 hours.

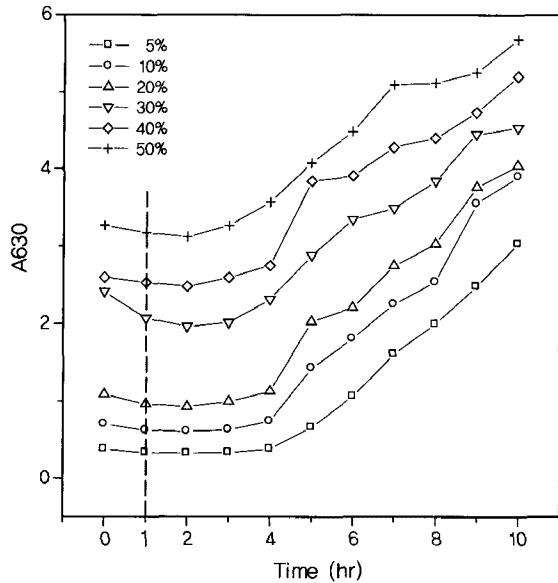


Figure 6. Growth curve of microorganisms in livestock wastewater at 37°C for 10 hours.

자체 구동장치를 갖는 BOD 센서의 평가

자체 구동장치를 갖는 BOD 센서의 평가를 위해서 안정성 평가, 응답성 평가, 재현성 평가 및 정확성 평가를 실시하였다. Fig. 7~Fig. 9는 각각 질소, 공기, 혼합가스 (질소 50%, 산소 50%)를 2시간동안 폭기한 상태에서의 센서의 출력값을 나타내었는데, 센서의 출력이 안정적인 출력을 나타내었으며, 센서 초기 값의 불일치는 전극부의 제작상의 문제점으로 전극의 상이성을 보정함으로써 일치시킬 수 있었다. Fig. 10은 센서의 응답성 평가를 나타낸 것으로 센서의 반응시간은 30초 이내에 안정한 상태에 이르는 것으로 나타났다. Fig. 11은 질소 상태에서 공기 상태까지 변화를 연속으로 주면서 안정화된 값을 평가하였으며,  $\pm 1\text{ppm}$  이내의 재현성을 갖는 우수한 결과를 얻었다. Fig. 12는 센서의 정확성을 평가한 결과로 선형성은 99%를 나타내었으며, 정확성은  $\pm 0.1\text{ppm}$ 의 결과를 나타내었다.

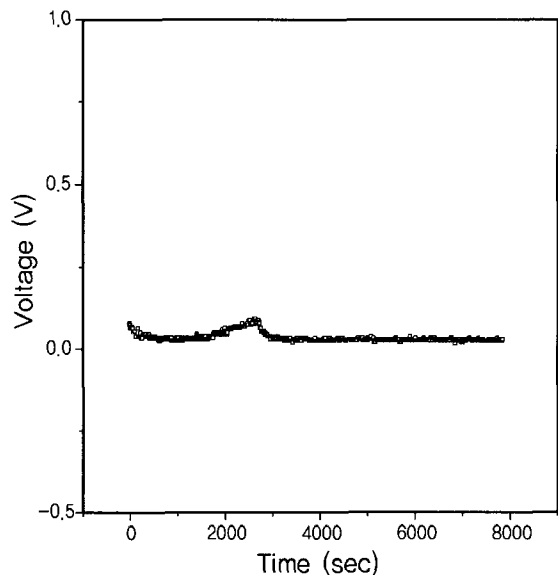


Figure 7. Relationship between time and voltage of BOD sensor under N<sub>2</sub> injection.

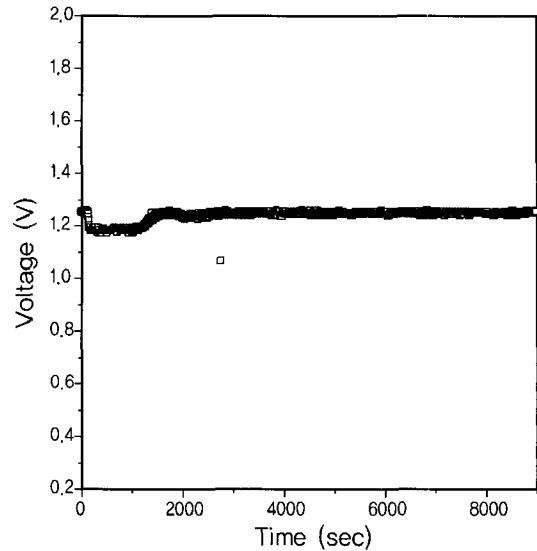


Figure 8. Relationship between time and voltage of BOD sensor under air injection.

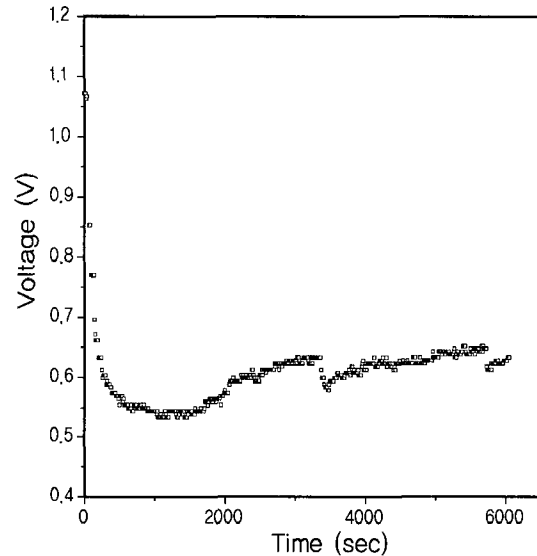


Figure 9. Relationship between time and voltage of BOD sensor under mixture of air(50%) and N<sub>2</sub>(50%).

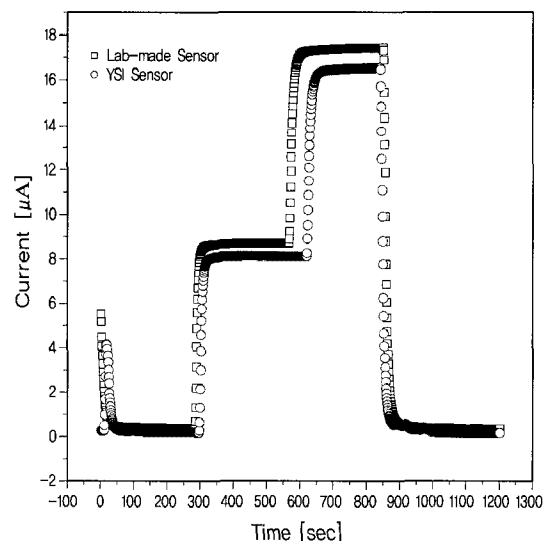


Figure 10. Response time curve of BOD sensor for commercial YSI Model and Lab-made Model.

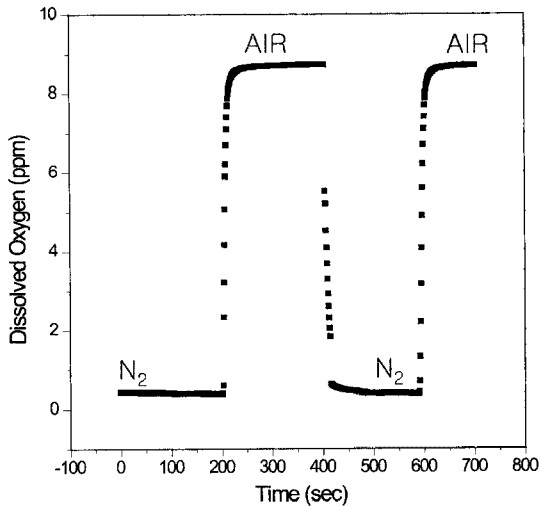


Figure 11. Reproducibility test of Lab-made BOD sensor at N<sub>2</sub> and Air injection.

**BOD<sub>5</sub>와의 상관식**

멸균된 축산폐수를 이용하여 비멸균 시료와 동일한 시료를 제조하여 1시간 동안 DO 거동을 모니터링 하였다. 희석시료를 멸균처리한 후 시간에 따른 DO 거동을 미생물과 관계없이 시스템적으로 소모되는 값으로 보상해 준 후 멸균처리 하지 않은 축산폐수의 시간에 따른 DO 거동의 값을 보정하면 Fig. 13와 같이 멸균폐수에 대한 다양한 농도의 보상에 따른 미생물만의 호흡 거동이 나타나게 된다. 또한, Fig 14에서 같이 DO 연속측정 시스템을 이용하여 비멸균 축산폐수의 DO 값을 희석농도에 따라서 연속측정으로 DO 거동을 구하고 시스템의 산소소모량을 멸균기법을 이용하여 제거하면 순수 미생물에 의한 DO 거동을 구할 수 있었다. 이를 시간에 따라 미분하면 순수한 미생물만이 소모하는 산소소모속도를 구할 수 있다. 이를 이용하여 최대 산소소모속도 (OUR<sub>max</sub>)를 구하였다. 동일한 방법으로 축산폐수 시료를 측정하여 각각의 최대 산소소모속도 (OUR<sub>max</sub>)를 구한 후 BOD<sub>5</sub>와 상관 관계를 Table 2에 요약하였다. 상관관계식은 BOD<sub>5</sub>(ppm) = -2,490 + 33,889(OUR<sub>max</sub>)(ppm/sec)을 얻었다. 선형도는 95.6%였다.

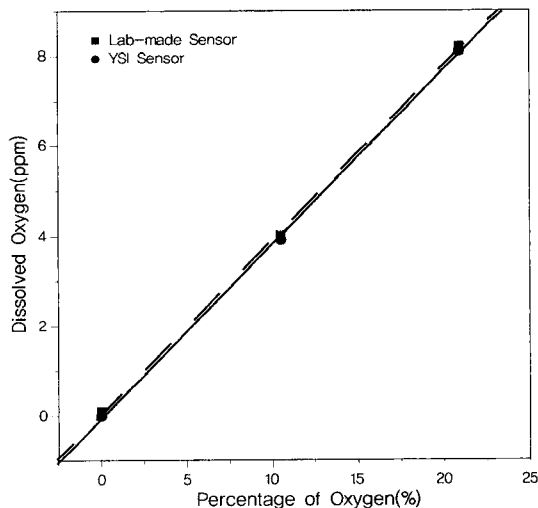


Figure 12. Relationship between percentage of oxygen in the air and dissolved oxygen of BOD sensor for comparison of the lab-made sensor with the imported YSI sensor.

Table 2. OUR<sub>max</sub> vs. BOD<sub>5</sub> at different dilution ratio

Percentage of wastewater (%)	Slope [s <sup>-1</sup> ]	OUR <sub>max</sub> [ppm/sec] (t <sub>max</sub> )	QO <sub>2max</sub> [mgO <sub>2</sub> /s · g cell]	BOD <sub>5</sub> [ppm]
10	0	0.102 (65 sec)	6.325	502
20	0	0.110 (97 sec)	3.412	1054
40	-0.186×10 <sup>-4</sup>	0.130 (89 sec)	2.016	2064
60	-0.746×10 <sup>-4</sup>	0.140 (55 sec)	1.447	3140
80	-1.460×10 <sup>-4</sup>	0.193 (55 sec)	1.496	3720
100	-1.980×10 <sup>-4</sup>	0.217 (85 sec)	1.346	4810

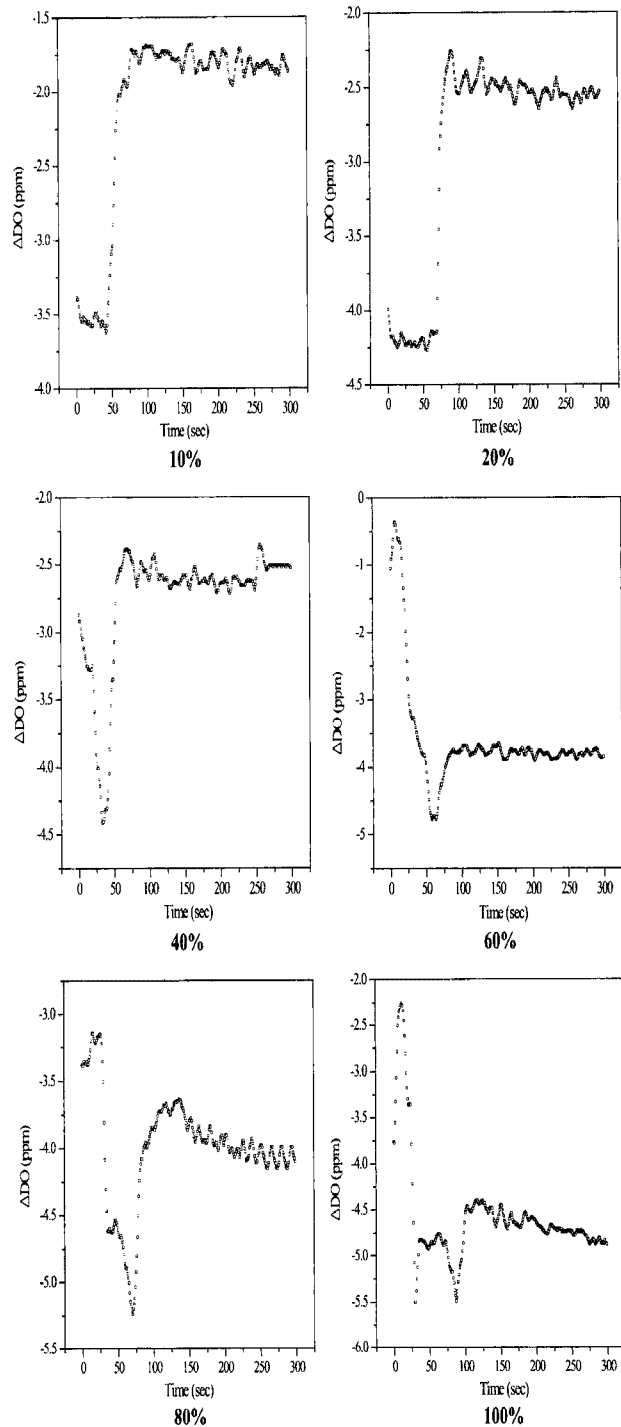


Figure 13. Time distribution of ΔDO at the different percentage of livestock wastewater(0~300sec). (ΔDO = DO<sub>unsterilized</sub> - DO<sub>sterilized</sub>).

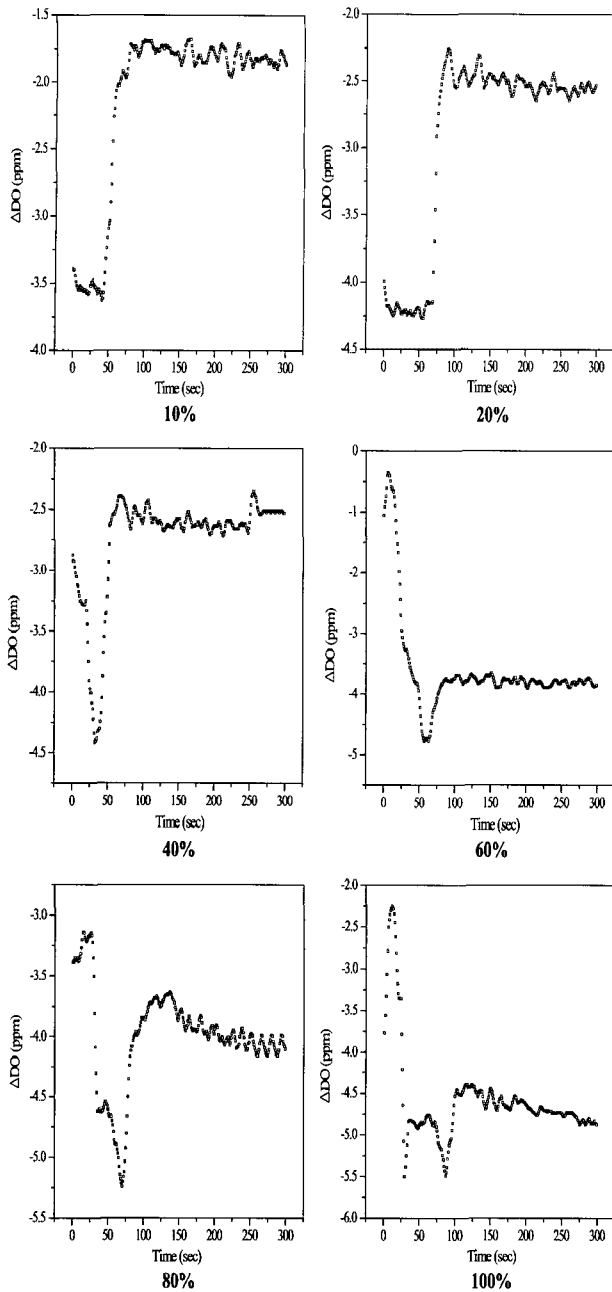


Figure 14. Time distribution of differential results at the different percentage of livestock wastewater(0~300sec).

**BOD On-Line Monitoring System의 구성**

BOD센서를 장착한 BOD on-line 계측 및 monitoring system의 개념도를 Fig. 15에 나타내었다. 전처리 장치인 filter system에서 마스터플렉스펌프를 이용하여 저류조인 폐수 탱크로 이동된다. 폐수 탱크에는 overflow관을 설치하여 리턴을 할 수 있게 하였고, 청소 등을 위하여 vent 라인을 설치하였다. 초기 setting과 평균 보정이 필요시 사용되는 UV평균 시스템은 정상시 close되어 있으며, 필요에 따라 제어기의 마이콤에 의해 제어 된다. 계측 시스템이 작동되면 일정비율로 반응기에 마스터플렉스 펌프로 폐수 및 포기 회석수가 input되고 level 센서에 의해 동작이 제어 된다. 펌프가 멈추게 되면 BOD센서의 회전축이 작동되게 되며, DO의 거동을 측정하여 제어기로 신호가 전달되어 컴퓨터에 기록 저장됨과 동시에 연산되어 최대 산소소모속도 (OUR<sub>max</sub>)를 측정하고, 입력되어진

BOD<sub>5</sub> 상관관계서 BOD값을 출력하게 설계하였다.

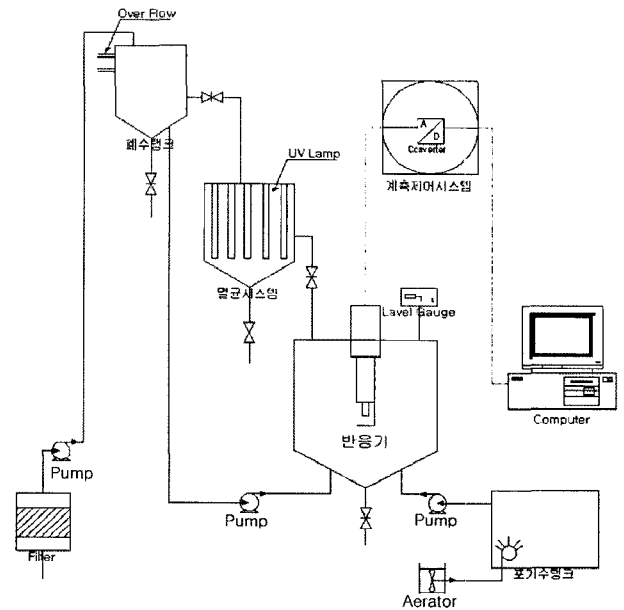


Figure 15. Schematic diagram of BOD on-line monitoring system.

**요 약**

본 연구를 통하여 자체 구동형 모터를 갖는 BOD 센서를 개발하였으며, 6,000초 이상 측정된 결과 안정적인 측정이 가능함을 확인하였다. 응답시간은 30초 이내, 재현성은 1 ppm 이내, 선형성은 99%의 우수한 성능을 갖는 BOD센서를 개발하였다. 최대 산소소모속도 (Maximum Oxygen Uptake Rate, OUR<sub>max</sub>)와 BOD<sub>5</sub> 상관관계는 BOD<sub>5</sub> (ppm)=2,490+33,889 (OUR<sub>max</sub>)로서, 95.6%의 우수한 선형성을 보였다. 자체구동형 BOD센서를 이용하여 시료의 전처리부터 BOD의 측정까지 자동으로 제어 및 측정되는 시스템을 구성하였다. 본 연구를 통하여 최대 산소소모속도 (OUR<sub>max</sub>)와 BOD<sub>5</sub> 상관관계를 구한 후 수분내에 BOD<sub>5</sub>값을 예측할 수 있었다.

**REFERENCES**

1. Aiba, S., Humphrey, A. E., and Millis, N. F. (1973), *Biochemical Engineering* 2nd ed., Academic press, 332-345.
2. Karube, I., Matsunaga, T., Mitsuda, S., and Suzuki, S. (1977), *Biotechnology Bioengineering*, 19, 1935.
3. Kim, T. J. (1989), A Steady-State One-Dimensional Analysis of an Oxygen Electrode in Stationary and Flowing Liquid, 4(2), 150-156.
4. Kinoshita, K. (1992), *Electrochemical Oxygen Technology*, Wiley Interscience, 392.
5. Lee, Y. H. and Tsao, G. T. (1979), Dissolved Oxygen Electrodes, *Biochemical Engineering*, 13, Springer Verlag, 38-81.
6. Minoura, N., Fujiwara, Y., and Nakagawa, T. (1979), Permeability of Synthetic Poly(α-amino Acid Membrane to Oxygen Dissolved in Water, *Industrial Products Research Institute*, Shimomaruko, Otaku, Tokyo, 146, Japan.
7. Taguchi, H. and Humphrey, A. E. (1966), Eynamic measurement of the volumetric oxygen transfer coefficient in fermentation systems, *Journal of Fermentation Technology*, Japan, 44, 881.