

## 자외선 형광반응을 이용한 오폐수 검출장치 개발

김병창\*<sup>#</sup>

\*경남대학교 기계공학부

### Development of a Wastewater Detection System using UV Fluorescence Reaction

ByoungChang Kim\*<sup>#</sup>

\*School of Mechanical Engineering, KYUNGNAM UNIV.

(Received 18 October 2020; received in revised form 11 November 2020; accepted 12 November 2020)

#### ABSTRACT

Oil-related products have provided many benefits to humanity, but are significant contributors to environmental pollution. As per the International Maritime Organization (IMO) requirements, in the future, all ships must be equipped with filtering equipment and 5ppm bilge alarms that can help remove or reduce oil products during wastewater treatment. In this study, a UV fluorescence measurement system that can detect the oil components in wastewater containing both water and oil was developed. When an excitation wavelength of 254nm was used to irradiate the wastewater, the amount of UV at a divergent wavelength of 360nm was measured to measure the contamination. Based on the measurement, it was concluded that this system is suitable for use as the 5ppm bilge alarm proposed by IMO.

**Key Words** : Bilge Water(빌지워터), UV Fluorescence Reaction(자외선 형광반응), Optical System(광학계), Phenanthrene(페나트렌), Wasterwater Detection(오염수 측정)

#### 1. 서 론

화석연료의 시대가 저물면서 친환경 에너지가 급격하게 부상하고 있다. 이는 기존 화석연료의 유용성이 낮아진 이유라기 보다는 환경문제에 기인한다.

1859년 에드윈 드레이크가 석유를 증유하여 등유를 만들면서 시작된 석유시대는 인류에게 달콤한 혜택을 선사하였지만, 환경오염이라는 문제를 남겨놓았다. 중요성이 더해져 가고있는 석유관련 오폐

수의 측정과 관리는 인류의 중요한 이슈가 되고있다. 특히 최근 국제해사기구(IMO;International Maritime Organization) 해양배출 규제치가 강화되면서 극소량 오폐수의 오염도 측정이 급격히 부각되고 있다. IMO규제 강화에 따라 대양을 운항하는 모든 선박은 5ppm급 빌지워터(Bilge water) 오폐수 정화장치 및 오염도 측정장치를 장착해야 하며, 관련 전세계 시장 규모는 100억불에 달할 것으로 예측된다. 현재의 배출규제 조건인 15ppm을 측정할 수 있는 측정기로는 독일 TriOS사 EnviroFlu 및 미국 NagMarine사 TD-107 등의 제품이 사용되고 있다<sup>[1]</sup>. 본 연구는 다양한 미세입자 측정방식 중 IMO에서 배출 규제 대상으로 지목한 석유성분만을 선별

# Corresponding Author : bckim@uok.ac.kr

Tel: +82-55-249-2666, Fax: +82-505-999-2160

Copyright © The Korean Society of Manufacturing Process Engineers. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-Noncommercial 3.0 License (CC BY-NC 3.0 <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.

적으로 측정할 수 있는 방법을 제안하며, 상용화 장비와의 비교측정을 통해 개발장비의 측정정밀도를 검증하고자 한다.

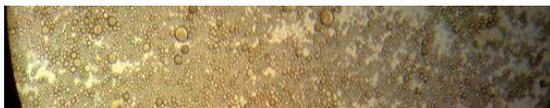
## 2. 측정이론

### 2.1 빌지워터 내 기름 검출방법

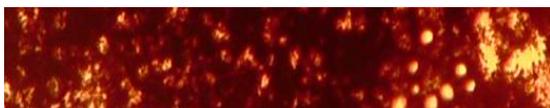
항해 중 선상에서 생성되는 생활 하수, 각종 폐수 및 폐유가 함유된 세척수 등은 빌지워터 저장소(Bilge Well, Bilge Water Tank)에 집결하며, 빌지워터는 유화 상태에 따라 Fig. 1과 같이 O/W(수중유), W/O(유중수)의 형태를 띤다. 선박에서 방출되는 오폐수에는 방향족 탄화수소(PAH : Polycyclic Aromatic Hydro carbon) 성분이 함유된다.

그림1(a)와 같이 물 속에 기름이 미소량 섞여 있을 때 기름 함유량을 측정하기 위한 방법은 Table 1과 같으며, 빛과 기름 상호간의 반응 및 신호 획득 방법에 따라 측정방법들이 구분된다. 광산란법(Light Scattering method)은 직진하는 광이 미세입자를 만나면서 산란되는 광의 양을 다양한 각도에서 측정함으로써 미세입자의 함유량을 측정하는 방식이다. 하지만, 물속에 존재하는 기름을 포함한 모든 입자들이 광산란되므로 기름만을 선택적으로 검출할 수 없는 한계를 가진다. 반면 특정 물질이 특정 파장에만 반응하는 검출방법을 활용하면 특정 미세입자만의 함유량을 측정할 수 있다<sup>[2]</sup>.

측정대상 물질에 특정 파장을 가진 자외선을 조사하고, 시료로부터 발생하는 광반응현상을 검출하는 방법으로는 자외선 흡광도측정(UV Absorbance), 자외선 형광반응(UV Fluorescence)법 등이 있다<sup>[3-6]</sup>.



(a) O/W(Oil in Water)



(b) W/O(Water in Oil)

Fig. 1 Mixing type with Oil and Water

Table 1 Comparison of measurement methods

Method	Characterics
Light Scattering	Difficult to distinguish between oil and other particles, but cost effective instrument
UV Absorbance	Quick analysis ability and easy to use for medicine or pharmacy analysis.
UV Fluorescence	High sensitivity, but need to be calibrated for materials

자외선 흡광도측정법은 시료에 자외선을 조사시키고 흡수된 광량을 측정하는 방법으로써 빠르고 쉽게 해석할 수 있는 특징이 있어 의약품 해석에 주로 활용된다. 자외선 형광반응법은 조사된 특정 파장의 자외선에 의해 특정 물질이 형광반응을 일으켜 빛을 방출할 때, 방출된 광량을 측정함으로써 측정 대상물질의 농도를 측정하는 방법이다. 본 연구에서는 3가지 방법 중에서 IMO의 규제 대상이 되는 빌지워터 내 PAH농도를 선택적으로 검출할 수 있으며, 검출 민감도가 높은 자외선 형광반응법을 채택하였다.

### 2.2 자외선 형광반응 검출법

물질은 특정파장의 빛을 흡수하면 전자궤도가 들뜬상태(Excitation)로 되었다가, 다시 바닥상태로 떨어지는 과정에서 특정 파장의 빛이 방출(Emission) 되는데, 이를 형광반응(Fluorescence)이라고 한다.

각 물질들은 Table 2와 같이 고유의 여기파장(Excitation wavelength)과 발산파장(Emission wavelength)을 가진다. 따라서 자외선 형광반응 검출장치

Table 2 Fluorescence wavelength for each material

Material	Exitation Wavelength	Emission Wavelength
Naphthalen [Naph]	277nm	330nm
Phenanthrene [Phe]	254nm	360nm
Fluoranthene [Flt]	310nm	450nm
Chrysene [Chry]	277nm	378nm

를 통해 특정 검출대상 물질의 함유량을 측정하기 위해서는 해당되는 여기파장을 광원으로 선택하여야 하며, 해당되는 발산파장을 측정할 수 있는 광검출기(Photo detector)가 요구된다.

본 연구에서는 선박 오폐수에 포함된 다환 방향족 탄화수소(PAH: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) 중 형광반응의 특성이 뛰어난 페나트렌(Phenanthrene) 성분을 검출대상으로 선정하였으며, 해당 물질의 형광반응을 검출하기 위해서는 254nm 여기파장과 360nm 발산파장이 요구된다<sup>7)</sup>.

### 3. 검출장비 개발

#### 3.1 광학 시스템 구성

선박 오폐수에 함유된 페나트렌(Phe) 기름성분의 함유량을 측정하기 위하여 Fig. 2와 같은 측정시스템을 구성하였다. 제논램프 광원(Light source)에서 출발한 광은 콜리메이팅 렌즈(Collimating lens)를 거쳐 평행광이 된다. 광분할기(Beam splitter)를 거치면서 투과(Transmission)와 반사(Reflection)로 50:50 광분할이 이루어진다. 투과한 광은 대물렌즈(Objective lens)를 통과하면서 기름 시료(Material)에 집광된다.

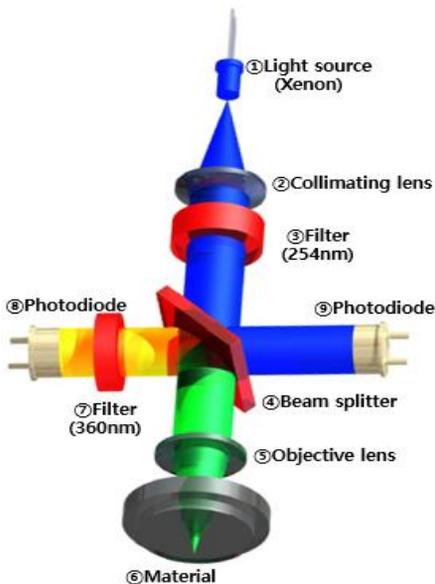


Fig. 2 Configuration of measurement system

시료 중 페나트렌 성분은 254nm파장의 집광에 대해 형광반응을 일으켜 360nm파장의 자외선을 방출하게 되며, 방출광은 동일한 광경로의 역방향으로 이동하여 광검출기(Photodiode)에 입사하게 된다.

여기파장 생성과 발산파장 검출을 위해 ③위치와 ⑦위치에 각각 254nm와 360nm의 광학식 필터를 삽입함으로써 특정 파장의 광만 선택적으로 통과를 시켰다. 광검출기에서 생성되는 전기신호의 양을 측정하면, 검출하고자 하는 페나트렌의 양을 알 수 있게 된다.

#### 3.2 측정시스템 구현

254nm 여기파장의 발생과 목표 시료(페나트렌)로부터 발산되어 나오는 360nm의 자외선 광량을 측정하기 위해 Fig. 3과 같은 시스템을 구현하였다.

254nm파장을 가진 광원을 구현하기 위해 모든 파장에서 고른 스펙트럼을 가진 제논필스광원과 254nm 중심파장을 가진 광필터를 활용하였다.

사용된 광필터는 FWHM(Full Width-Half Max)가 40nm로써 필터를 통과하는 광의 양을 충분히 확보하기 위해 비교적 넓은 대역폭을 선택하였다. 유체 유동에서 신호를 획득하기 위해서는 연속광보다는

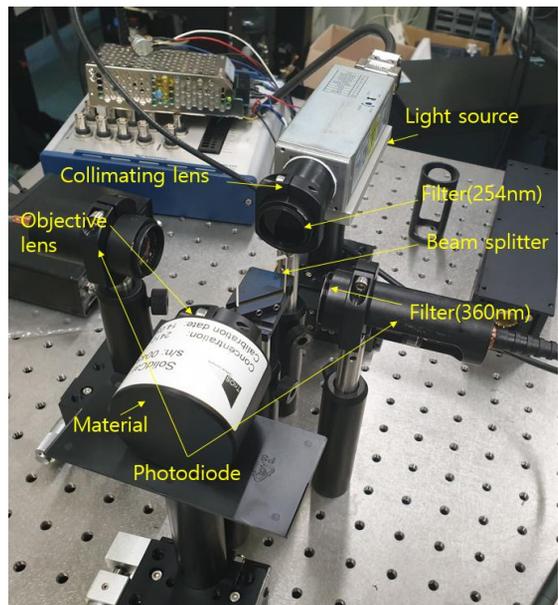


Fig. 3 System for wastewater detection

샘플링 신호를 활용하는 것이 유리하므로, 펄스타입의 광원을 활용하였다.

시료에 함유된 5ppm 이하의 극소량 페나트렌 성분을 검출하기 위해서는 노이즈로부터 매우 미약한 신호를 확보하기 위한 방법이 제시되어야 한다. SNR(signal-to-noise)를 향상시키기 위해 측정신호(measurement signal)에서 기준신호(reference signal)를 차감하는 방법을 구현하였으며, 이를 위해 2개의 광검출기를 사용하였다. 1개의 광검출기는 측정신호를 획득하며, 1개의 광검출기는 측정신호없이 광원으로부터 바로 획득된 신호를 검출하게 된다.

신호획득을 위해 Fig. 4와 같이 미국 NI(National Instrument) 회사의 8채널 동시 신호획득이 가능한 USB-6356를 선택하였다.

펄스광원을 사용하여 획득한 신호의 경우 순간

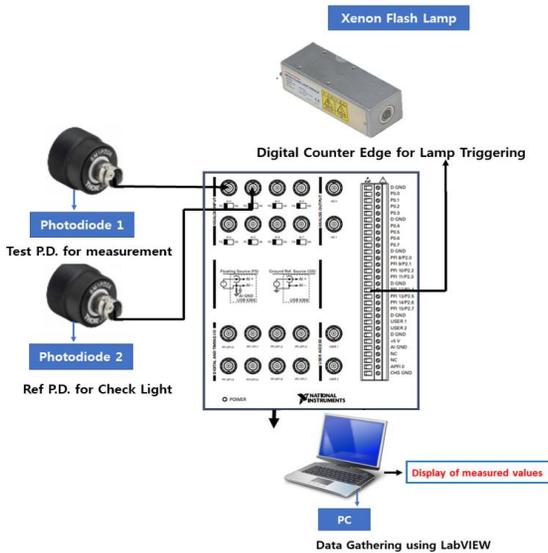


Fig. 4 Configuration of DAQ(Data Acquisition)

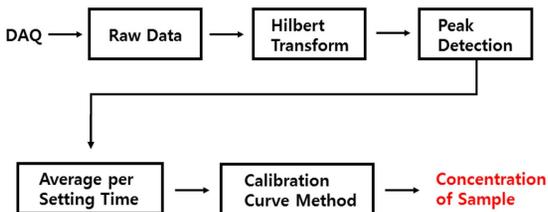


Fig. 5 Flow charter of Data analysis process

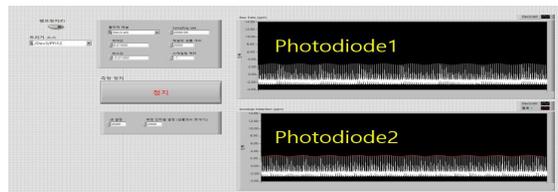
피크신호만을 검출해야 하므로 Fig. 5와 같이 원신호(Raw Data)로부터 힐버트변환(Hilbert Transformation)<sup>[8]</sup> 및 피크검출법(Peak Detection)<sup>[9]</sup>수행 후 일정샘플신호의 평균을 추출하는 과정을 수행함으로써 시료에서 발생하는 형광반응 신호를 결정하였다.

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4.1 실험결과

측정대상 시료로써 Fig. 3과 같이 독일 Trios에서 제공하는 정적(static) 기준시료(SolidCal-HC3)를 활용하였다. 유동(flowing) 시료의 경우 실제와 매우 유사하나 5ppm 부근의 정확한 기준 농도 확보가 매우 어렵기 때문에 검증된 정적샘플을 실험대상으로 채택하였다.

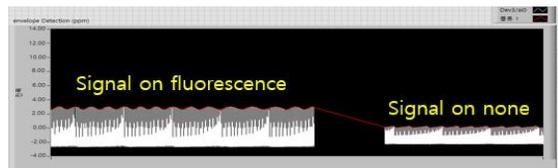
획득된 신호의 출력을 위해 Fig. 6(a)와 같이 미국 NI의 LabVIEW를 이용한 가상장비(Virtual Instrument)를 구성하였다. 펄스광원을 사용하였으므로 시료로부터 획득되는 신호는 Fig. 6(b)와 같이 펄스형태를 가지며, Fig. 6(c)와 같이 형광반응이 있



(a) LabVIEW



(b) Raw Data



(c) Signal change according to fluorescence

Fig. 6 Acquisition data

을 때와 없을 때의 피크신호가 변화하는 것을 확인할 수 있다.

### 4.2 측정 정밀도 검증

개발된 측정시스템의 측정정밀도 검증을 위하여 독일 Trio 회사에서 제공하는 기준장비 EnviroFlu와 비교측정 실험을 수행하였다.

샘플시료 3개(Sample A, Sample B, Sample C)에 대해 Trios기준장비와 개발장비로 각각 5회씩 반복측정한 결과 Table 3과 같은 측정값을 획득하였다. 독일 Trios사에서 제공되는 공인샘플시료는 각각 1.05ppm(1.0501~1.1018), 4.01ppm(3.9886~4.1228), 6.11ppm(6.0080~6.1127)로 대표 농도와 구간변화를 모두 가지고 있다. 시료의 농도가 시간에 따라 일정 변화가 예측되어, 5일 이상 안정화 시간을 두어 반복측정 시 농도변화 차이가  $\pm 0.1$ ppm 이상 변하지 않을 때 측정을 수행하였다.

Sample A 시료의 경우, 5회 반복측정 결과 기준장비와 개발장비의 측정 평균값이 2.45% 차이를 보이며, Sample B 시료의 경우 0.48% 차이, Sample C 시료는 0.61% 차이를 보였다. 농도가 적은 시료에 비해 높은 농도의 시료에 대해 측정 반복능과 오차정도가 낮아지는 현상을 볼 수 있다.

본 연구에서 개발된 오폐수 오염 측정 장치는 IMO규제 강화에 따라 5ppm을 기준으로 이하와 이상을 구분할 수 있는 것이 목적이기 때문에

Table 3의 측정결과는 매우 우수하게 구분할 수 있음을 확인시키는 결과로 평가될 수 있다.

### 5. 결론

본연구를 통해 개발된 빌지워터 오염측정 장비는 실험을 통해 다음과 같은 결론을 확보하였다.

1. IMO 규제에 따른 5ppm 측정장비로 활용가능하다.
2. 타 산업분야로 확대하고자 할 경우, 여기과장과 발산과장을 수정함으로써 농업, 음식료, 약학분석 분야에 활용이 가능하다.
3. 시료의 농도가 높을수록 SNR이 증가하여 측정정밀도가 향상됨을 알 수 있다.

### 후 기

“이 연구결과물은 2019학년도 경남대학교 대학특성화연구비 지원에 의한 것이며, 장비 개발동기를 주신 MTC 故 조영만 소장님과 실험에 도움을 준 김선혁군에게 감사를 표합니다”

### REFERENCES

1. "PAH, Oil-in-water using UV fluorescence,"(2013) <https://www.trios.de/en/enviroflu.html>(accessed 16, oct., 2020)
2. Kim, H. D., "Theory and Application of Dynamic Light Scattering", Journal of Polymer Science and Technology, Vol. 1, No. 5, pp. 289-307, 1990.
3. Choi, S. H., Hwang, J.-W., Jung, B.-G., "Optical Characteristic Analysis of Bilge Water for Developing an Oil Content Meter," Journal of Advanced Marine Engineering and Technology, Vol. 25, No. 2, pp. 81-90, 2001.
4. Wicaksono, B., Kong, H., Markova, L., Han, J. G., "Application of fluorescence emission ratio technique for transformer oil monitoring" Measurement, Vol. 46, pp. 4161-4165, 2013.
5. Park, H. J., Ahn, J. H., Hong, Y. J., Lee, J. H., Kim, S. H., "Development of the fluorescence

**Table 3 Measurement result of 3 samples**

Chart of measurement test		#1	#2	#3	#4	#5	Average
Sample A 1.05 (ppm)	Ref. (TriOS)	1.038	1.050	1.050	1.038	1.038	1.043
	Test	1.057	1.085	1.057	1.075	1.067	1.068
	Error (%)	1.85	3.36	0.67	3.56	2.81	2.45
Sample B 4.01 (ppm)	Ref. (TriOS)	3.99	3.997	3.997	4.000	3.992	3.994
	Test	3.907	4.068	4.021	4.039	4.030	4.013
	Error (%)	2.14	1.88	0.70	1.02	0.93	0.48
Sample C 6.11 (ppm)	Ref. (TriOS)	6.105	6.081	6.105	6.081	6.081	6.090
	Test	6.069	6.116	6.106	6.165	6.181	6.127
	Error (%)	0.60	0.58	0.02	1.38	1.66	0.61

- measurement system for agricultural chemical residues,” Proceedings of the Korean Society of Precision Engineering Conference, pp. 365-366, 2008.
6. Oh, S., Seo, D., Ann, K., Kim, J., Lee, M., Chun, T., & Seo, S., “Oil Fluorescence Spectrum Analysis for the Design of Fluorimeter,” Journal of the Korean Society for Marine Environment and Energy, Vol, 18, No. 4, pp. 304-309, 2015.
  7. Kim, S. H., “Development of Measuring System on Wastewater concentration using UV Fluorescence Detection,” A Thesis for a Master, Gyeongsang National University, Republic of Korea, 2019.
  8. Benitez, D., Gaydecki, P. A., Zaidi, A., Fitzpatrick, A. P., “The use of the Hilbert transform in ECG signal analysis,” Computers in Biology and Medicine, Vol. 31, pp. 399-406, 2019.
  9. Huang, K. C., Chang, C. L., Chang, H. C., Chang, C. H., “The pulse excitation of UV LED source for fluorescence detection,” 2011 IEEE International Instrument and Measurement Technology Conference, pp. 10-12, 2011.