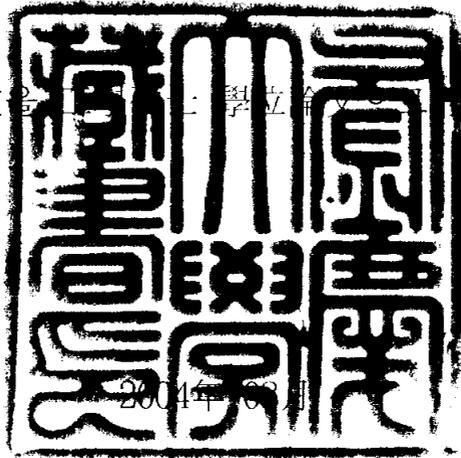


工學碩士學位論文

豚糞尿酸醱酵工程에서 암모니아性窒素와  
溫度 및 水理學的 滯留時間의 最適化

指導教授 李 柄 憲

이 論文을 工學碩士學位論文으로 提出함



釜慶大學校 大學院

地球環境工學·研 協同課程

孫 春 浩

# 孫 春 浩의 工學碩士 學位論文을 認准함

2004 年 06 月

主 審 理學博士 김 영 섭



委 員 理學博士 장 대 흥



委 員 工學博士 이 병 현



# Ammonia Nitrogen and Temperature and Hydraulic Retention Time Optimization for Acid Fermentation of Swine wastes

Chun Ho Sohn

*Interdisciplinary Program of Earth Environmental Engineering, Graduate School,  
Pukyong National University*

## **Abstract**

The anaerobic process can provide a cost-effective solution for the treatment of high strength waste such as swine wastewater due to the formation of methane and low sludge generation. It is a well known fact that the anaerobic process involves two distinct groups of microorganisms, organic acid production and methane producing microorganisms.

Almost all anaerobic research has aimed at maximizing methane production. most information about anaerobic digestion focuses on the methanogenic phase and very little information is available for the acidogenic phase. So this research was focused on acidogenic phase.

This research has been conducted based on the facts that (1) ammonia nitrogen concentration can be a toxic material for acidogens and (2) acetic and butyric acids are favorable substrates for methanogens. The primary objective was to optimize the partial acidogenesis of swine wastewater with respect to the

simultaneous effects of temperature and hydraulic retention time at uninhibitedly ammonia nitrogen concentration level.

Raw swine wastewater was pre-treated with ammonia stripping to enhance acidogenesis. The ammonia nitrogen concentration of less than 1.2g/L did not significantly affect the biochemical acidogenic potential of swine wastewater from Biochemical acidogenic potential test.

For, response surface analysis for acidogenesis of swine wastewater, a set of experiments were carried out to produce short chain volatile fatty acids(VFAs) in laboratory scale continuously stirred tank reactors. The production of acetic and butyric acids associated with simultaneous changes in hydraulic retention time(HRT) and temperature was investigated. Response surface analysis was successfully applied to approximate the responses of the VFA productions. The optimum physiological conditions where the maximum acetic and butyric acids production occurred were 2.5day HRT at 33°C and 2.19day HRT at 34°C respectively.

# 목 차

1. 서 론 .....	1
2. 문헌연구 .....	2
2.1 혐기성처리의 장점 .....	2
2.2 혐기성처리의 과정 .....	2
2.3 암모니아성 질소의 저해현상 .....	5
2.4 반응표면분석법 .....	5
2.5 회귀분석 .....	6
2.6 연구방향 .....	7
3. 실험장치 및 방법 .....	8
3.1 돈분뇨 .....	8
3.2 접종시스템 .....	8
3.3 암모니아 탈기 .....	10
3.4 생화학적 산형성도 시험 .....	10
3.5 분석방법 .....	12
3.6 변수의 선택과 최적화 계획 .....	14

4. 결과 및 고찰 .....	15
4.1 돈분뇨의 성상 .....	15
4.2 생화학적 산형성도 시험 (BAP Test) .....	18
4.3 반응표면분석법 .....	20
4.3.1 1차 반응모델 .....	23
4.3.2 2차 반응모델 .....	28
5. 결론 .....	41
참고문헌 .....	42

## List of Tables

Table 1. Analytical condition of Gas Chromatograph .....	13
Table 2. The physical characteristics of the swine wastewater .....	15
Table 3. The chemical characteristics of the swine wastewater .....	16
Table 4. Nitrogen characteristics of the swine wastewater .....	16
Table 5. The volatile fatty acid concentrations of swine wastewater .....	17
Table 6. VFAs production rate and maximum VFA production in BAP test .....	20
Table 7. Conditions of the central composite design and extended trials ..	21
Table 8. The $p$ value and residual SD of the first order model and parameter estimation for propionic acid production with first order model .....	24
Table 9. The $p$ value and residual SD of the first order model and parameter estimation for acetic acid production with first order model .....	26
Table 10. The $p$ value and residual SD of the first order model and parameter estimation for butyric acid production with first order model .....	26
Table 11. Acetic acid production in design boundary .....	30
Table 12. COD conversion for acetate .....	34

Table 13. The summary of optimum condition for acetic acid production	34
Table 14. Butyric acid production in design boundary	36
Table 15. COD conversion for butyric acid	40
Table 16. The summary of condition for butyric acid production	40

## List of Figures

Fig. 1 Schematic diagram of overall pathway of anaerobic metabolism .....	4
Fig. 2 Schematic diagram of the continuously stirred tank reactor used in this study .....	9
Fig. 3 Picture of Biochemical Acidogenic Potential test system .....	11
Fig. 4 Production of short chain organic acid as COD equivalent at different concentrations of initial ammonia nitrogen .....	19
Fig. 5 The first and second order experimental design boundary of this study .....	22
Fig. 6 Residual plot of linear models for propionic acid production .....	25
Fig. 7 Two-dimensional contour plots response surface of first order model for the production of propionic acid with respect to HRT and temperature .....	27
Fig. 8 Residual plot of the partial cubic model for acetic acid production in the expanded experimental region .....	31
Fig. 9 Two-dimensional response surface of the partial cubic model for the production of acetic acid with respect to HRT and temperature .....	32
Fig. 10 Three-dimensional response surface of the partial cubic model for the production of acetic acid with respect to HRT and temperature. ....	33

Fig. 11 Residual plot of the partial cubic model for butyric acid production .....	37
Fig.12 Two-dimensional response surface of the partial cubic model for the production of butyric acid with respect to HRT and temperature .....	38
Fig.13 Three dimensional response surface of the partial cubic model for the production of butyric acid with respect to HRT and temperature .....	39

## 1. 서 론

돈분뇨(豚糞尿)의 전통적인 처리방법으로는 여러 가지의 호기성처리 및 혐기성처리와 못(Pond)이 있다. 그러나 호기성처리의 경우 많은 슬러지의 발생량과 폭기로 인해 경제적이지 못하다. 못(Pond)의 경우 매우 긴 수리학적 체류시간으로 인해 넓은 부지가 필요하다. 이에 비해 고농도에서도 처리가 가능하며 부산물로 청정에너지를 만드는 혐기성처리가 돈분뇨 처리의 경우에 선호되고 있다(Speece, 1996). 혐기성처리는 부산물로 청정에너지원인 메탄가스를 발생시킬 뿐만 아니라 슬러지의 발생량을 감소시킴으로 인해 경제적인 처리방법이다. 또한 고농도의 유기물 폐수를 처리할 수 있다. 이러한 이유로 현재 하수종말처리장과 분뇨처리장에 혐기성처리 시설을 설치하는 곳이 증가하고 있다(Nikolaeva et al, 2002).

현재 우리나라는 돈분뇨를 인근해역에 투기하고 있는 실정이다. 그러나 환경적인 요인으로 인해 법적 규제가 강화되어가고 있기 때문에 돈분뇨 처리의 연구가 시급하다고 판단된다. 그중에서도 돈분뇨의 혐기성처리의 산형성 단계와 메탄형성 중에서 산형성 단계를 구체적으로 아는 것은 매우 중요하다. 돈분뇨의 경우 높은 암모니아성 질소의 농도로 인해 혐기성 미생물의 생장이 저해된다. 따라서, 이러한 암모니아성 질소의 농도에 따른 혐기성 미생물의 성장역학을 알고 혐기성 미생물의 생장에 저해를 끼치지 않는 최대의 암모니아성 질소의 농도를 조사할 필요가 있다고 판단된다.

이러한 관점에서 본 연구에서는, 혐기성처리에 저해물질로 알려진 암모니아성 질소의 저해 현상을 파악하고 차후에 혐기성처리의 운전조건 중 수리학적 체류시간(HRT : Hydraulic Retention Time)과 온도를 변수로 한 최적화 방안을 조사하였다. 최적의 운전조건을 찾는 방법으로는 통계 수학적 방법인 반응표면분석법(RSA : Response Surface Analysis)을 이용하였다.

## 2. 문헌연구

### 2.1 혐기성처리의 장점

혐기성처리는 1,000kg COD당  $12 \times 10^6$  BTU의 메탄가스를 발생시킨다. 또한 호기성 처리에서는 필요한 폭기가 필요 없기 때문에 1,000kg당 요구되어지는 500 ~ 2,000kw의 에너지를 절감할 수 있다. 그렇기 때문에 환경적으로 경제적으로 유용하다 (Speece, 1996; Brulla and Bryant, 1989; Chynoweth, 1994).

또한, 최종산소요구량( $BOD_L$ )이 미생물로 합성되어지는 비율이 상당히 낮다. 즉 세포전환계수가 낮기 때문에 슬러지의 발생량이 낮다. 혐기성처리의 경우  $BOD_L$ 의 5 ~ 15%만이 슬러지로 변화한다. 그렇기 때문에 슬러지 처분비용이 감소하게 된다.

마지막으로 혐기성처리의 유기물 부하가 상당히 높다. 전통적인 혐기성처리의 경우 5 ~ 10kg COD/ $m^3$ day의 부하량이 적당하다. 이와 같은 혐기성처리의 장점이 돈분노의 처리에 적합한 것으로 알려져 있다.

### 2.2 혐기성처리의 과정

혐기성처리는 호기성처리보다 화학 및 미생물학적으로 보다 복잡한 메커니즘을 가지고 있다. 혐기성처리 설계자는 이와 같은 혐기성 미생물의 메커니즘을 이해한 후에 사용하여야 성공적인 결과를 얻을 수 있을 것이다. 혐기성처리는 다단계공정이다. 즉 유기고분자가 저분자로 분해가 되고 저분자는 중간생성물인 휘발성유기산으로 변화되며 최종적으로 메탄가스를 발생하는 공정이 된다. 각 단계별 명칭으로는 가수분해, 산형성, 메탄형성 단계다 (Stronach et al., 1986; McCarty and Smith, 1986; Hwang et al., 2002).

혐기성처리에서 가장 중요한 미생물이 산형성 미생물과 메탄형성 미생물이다. 그런데, 이 두 미생물에 대한 최적의 성장조건이 서로 다르다. 이러한 이유로 현재 2단계 시스템의 연구가 활발히 진행 중에 있다 (Cselovszky et al.,

1992; Hickey et al., 1991; Rittmann and McCarty, 2001). 메탄형성 미생물의 경우 산형성 미생물에서 생성되어지는 휘발성 유기산을 사용한다. 이중에서 아세트산과 뷰트릭산의 사용을 가장 용이하게 하는 것으로 알려져 있으며, 프로피오닉산의 농도가 높을 경우 메탄형성 미생물의 성장을 저해한다고 한다. 그렇기 때문에 성공적인 혐기성처리를 위해서는 전단계인 산형성 미생물의 최적 성장조건에 대한 이해를 해야 한다(Nuri et al., 2001).

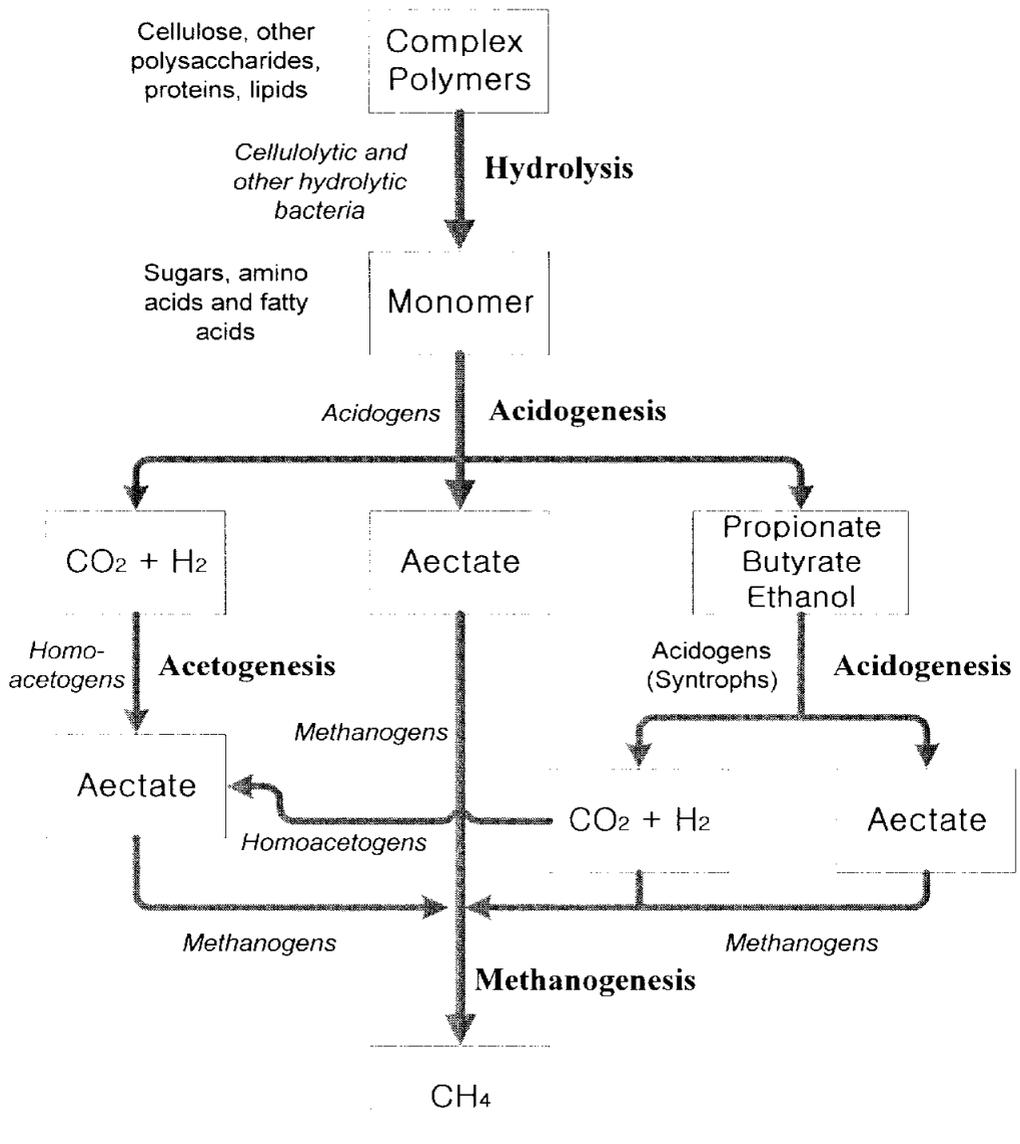


Fig. 1. Schematic diagram of overall pathway of anaerobic metabolism.

### 2.3 암모니아성 질소의 저해현상

많은 물질들이 생물학적 처리에 있어서 저해 물질로 작용한다. 특히 혐기성 미생물의 경우 높은 유기물질 농도로 인해 동시에 높은 다른 물질들이 많이 있으며, 혐기성 미생물의 경우 비성장률이 매우 낮기 때문에 저해물질에 대해 저항이 호기성 미생물에 비해 낮은 것으로 알려져 있다. 또한 회복시간도 호기성 미생물보다 길다. 이는 혐기성 미생물이 호기성 미생물에 비하여 저해물질에 대해 매우 민감하다는 의미이다.

특히 높은 농도의 암모니아성 질소의 경우 돈분뇨의 생물학적 혐기성처리에 상당한 저해 요인으로 알려져 있다. 혐기성처리에 있어 메탄형성의 경우 1.5~2.5g/L 이상에서는 암모니아성 질소 저해현상이 나타나는 것으로 알려져 있다 (Bonmati and Flotats, 2003; Angeladaki and Ahring, 1993). 그러나 산형성 미생물에 대한 암모니아성 질소의 저해 현상에 대한 연구는 미흡하다.

### 2.4 반응표면분석법

많은 과학적 현상은 수학 및 통계적 모델로 이해가 되어지기도 한다. 반응표면분석법(RSA : Response Surface Analysis)은 여러 독립변수에 의한 효과를 분석하는 유용한 수학적, 통계적 기술이다. 반응표면분석법은 여러 개의 독립변수가 복합적인 작용을 함으로써 어떤 반응의 변수(종속변수)에 영향을 주고 있을 때, 이러한 반응의 변화가 이루는 반응표면에 대한 통계적인 분석방법을 말한다(Yang et al., 2003).

이와 같은 반응표면분석법의 목적은 독립변수와 종속변수간의 함수 관계를 데이터로부터 추정하여 독립변수들의 값의 변화에 따라서 응답이 어떻게 달라지는가를 예측한다. 또한 독립변수들의 어떠한 값에서 반응량이 최적화가 될 것인가를 찾아내며 가장 적은 수의 실험으로 가장 좋은 정도를 주는 실험계획법이 무엇인가를 고찰하고 데이터 분석을 통하여 추정되는 적합한 반응표면의

통계적인 성질을 규명하는 것이다(Box and Draper, 1987). 반응표면분석법의 경우 독립변수와 반응과의 상관관계를 모르는 상태에서 우선적으로 독립변수에 의한 반응을 낮은 차수의 다항식으로 추정을 한다. 만약 1차 함수로 반응 묘사가 적합하다면 이와 같은 반응은 1차 반응모델이다. 그런데, 독립변수 구간에서 1차 반응모델로 묘사가 이루어지지 않는다면 구간 내에 곡률이 존재하는 것이며 보다 높은 차수로 묘사를 해야 한다. 여기서 최적조건은 다음의 식(1)과 같이 편도함수모텔용답으로 알 수 있다(Draper, 1982; Hwang and Hansen, 1997; Zolman, 1993).

$$\frac{\partial \eta}{\partial x_1} = \frac{\partial \eta}{\partial x_2} = \dots = \frac{\partial \eta}{\partial x_k} = 0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

**2.5 회귀분석**

어떤 조작이나 활동의 결과를 예측하거나 그 결과의 변동을 제어하기 위한 수법으로 통계적 다변량 해석의 하나이다. 조작이나 활동의 데이터와 그에 대응하는 결과의 데이터 조합을 여러 개 모아 예측의 대상으로 하는 양(목적변수 또는 종속변수라고 부른다)의 변동을 조작이나 활동의 데이터 가운데 그 변동을 설명하는 요인으로 생각되는 데이터(설명변수 또는 독립변수라고 부른다)에 의해 예측하기 위해 둘 사이의 관계를 구하는 일을 말한다.

회귀분석에서 종속변수 Y의 데이터  $y_i$ 에 대하여, 그 평균값 부근의 분산은 다음 식과 같이 분해 된다.

$$\sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum (\hat{y}_i - \bar{y} + e_i)^2 = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum e_i^2 \quad \dots\dots (2)$$

제1항은 추정된 값의 평균값 부근의 변동 제곱합(설명되는 제곱합)을 나타내고 있으며, 제2항은 잔여 제곱합을 나타내고 있다. 여기서 잔여  $e_i$ 란, 종속변수

의 값 중에서, 추정된 매개변수로는 설명할 수 없는 부분이다. 그래서 위의 식을 변형하여 다음 식(3)을 얻을 수 있다.

$$\frac{\sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2} = 1 - \frac{\sum e_i^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2} \quad \dots\dots (3)$$

이 식(3)은  $y_i$ 의 총변동합에 대한 변동합의 비율을 나타내며, 1에서  $y_i$ 의 총변동합에 대한 잔여 제곱합의 비를 감한 것으로서 나타나 있다. 이 식(3)의 값이 클수록 회귀식의 적합도는 높은 것으로 여겨진다. 그래서 이 값을  $R^2$ 으로 나타내고 결정계수라 이름 하여 회귀식의 적합도를 재는 척도로 하고 있다. 그리고 결정계수의 양의 제곱근을 중상관계수라 하며, 역시 적합도의 척도가 된다. 이와 같은 정식화에서도 명백한 바와 같이 결정계수는 그 값이 1에 가까울수록 회귀식의 적합도가 높아진다(Montgomery, 1976).

## 2.6 연구방향

앞에서 언급한 바와 같이 메탄형성에 가장 좋은 중간생성물이 아세트산과 뷰트릭산이다. 그렇기 때문에 2단계 시스템의 성공적인 운전을 위해서는 산형성 단계에서 아세트산과 뷰트릭산의 생성을 최대화 시키는 것이 무엇보다 중요하다. 이에 이번 연구의 목적은 다음과 같다.

(1) 암모니아성 질소의 농도에 따른 산형성 반응을 연구하며 산형성에 저해를 끼치지 않는 최고의 암모니아성 질소 농도를 알아보고자 한다.

(2) 통계·수학적 방법을 통하여 돈분뇨의 아세트산 및 뷰트릭산의 생성 반응표면을 도출하고자 한다.

### 3. 실험장치 및 방법

#### 3.1 돈분뇨

돈분뇨 중에서 고체상은 퇴비화를 통하여 재활용하여 사용되어지고 있으므로, 고액 분리기로부터 나오는 액상을 가지고 실험을 하였다. 어떠한 영양물질의 첨가도 없이 돈분뇨 원액을 사용하였다. 암모니아성 질소의 농도는 계속적으로 감시를 하였으며 600 $\mu$ m 체로 걸러서 사용하였다. 돈분뇨는 교반을 시켜서 균일하도록 하였으며 20L 통으로 냉동( 25 $^{\circ}$ C)보관을 하였다. 또한 증류수로 희석하여 80,000mg TCOD/L로 만들어주었다.

#### 3.2 집종시스템

산형성 집종의 상태에 따른 실험의 오차를 최소화하기 위하여 운전조건이 항상 일정한 집종시스템이 사용되었다. 산형성의 상태가 일정하지 않은 상태에서 형성되는 실험결과로는 정확한 실험결과를 도출하기가 어렵다. 따라서 운전조건이 일정한 집종시스템을 운영하는 것이 전체적인 실험에 있어서 매우 중요한 문제가 된다(Yang et al., 2003).

집종을 위한 종자는 하수종말처리장의 혐기조에서 구했으며, 실험이 진행되는 동안 연속적인 교반운전을 유지하여 항상성을 지닌 산형성 생성물이 공급되도록 하였다. 집종의 기질로는 유장을 20g/L (20,000mg total chemical oxygen demand/L)로 녹여서 사용하였다. 산형성 집종의 성공적인 운전을 위해서는 산형성과 메탄형성의 분리가 중요하다. 이와 같은 분리를 위하여 수리학적 체류시간을 0.5day로 하였으며 온도는 35 $^{\circ}$ C로 하여 산형성 집종을 위한 최적의 조건을 유지하여 운전을 하였다. pH를 6.0으로 항상 일정하게 운전하였으며 완충제로서 6N NaOH를 사용하였다. 산형성 집종시스템에서 발생하는 유출수를 받아서 실험에 사용하였다.

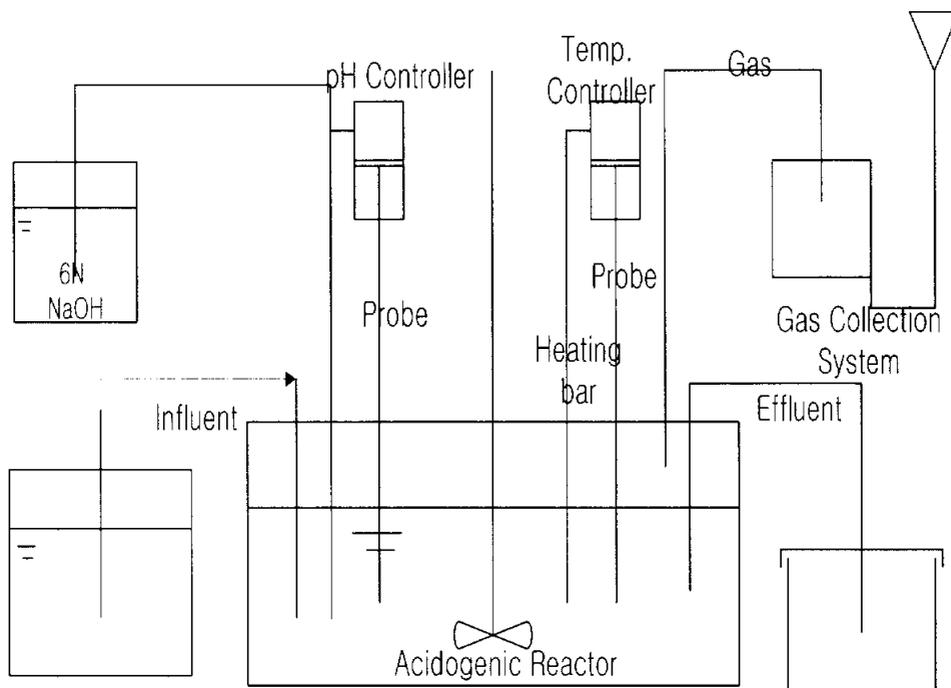


Fig. 2. Schematic diagram of the continuously stirred tank reactor used in this study.

### 3.3 암모니아 탈기

유리 암모니아의 농도는 다음과 같은 3가지 요인에 의하여 좌우된다. 암모니아성 총질소의 농도, 온도 그리고 pH이다. 많은 연구자들이 높은 암모니아 농도에서 메탄 발효의 경우 고온처리가 중온 처리보다 저해 현상이 보다 두드러지는 것으로 밝혀지고 있다. 이는 유리 암모니아의 농도는 온도의 증가에 따라 높아지는 것을 말한다. 또한 pH가 7에서 8로 증가하면 8배가량 유리 암모니아의 농도가 높아지는 것을 말한다.

암모니아 탈기는 폐수중의 암모니아와 암모니아성 질소를 가스형태로 변화시킨 후 대기 중에 날려 보내는 것이다. 돈분뇨의 암모니아 탈기를 위해서는 pH의 상승이 필요한데 이때 다량의 NaOH가 사용된다(Bonmati and Floats, 2003). 이때 Na에 의한 저해현상을 생각하여야 되는데 Na에 대한 혐기성 미생물의 저해현상은 약5g/L에서 시작되어지는 것으로 알려져 있다. 그래서 돈분뇨는 pH를 10.25로 고정을 하였으며 6N NaOH를 사용하였다(Feijoo et al., 1995). 이때 사용되어진 Na의 총량은 4.3g/L이며, 온도는 실온으로 약 25°C이다. 공기 흡입량은 15L/L/min 이다.

### 3.4 생화학적 산형성도 시험

유기물의 휘발성 지방산(VFA : Volatile Fatty Acid) 생성을 측정하는 것이 생화학적 산형성력(BAP : Biochemical acidogenic potential) 시험이다. BAP 시험은 시료를 VFA가 최대 생성될 때까지 혐기성 상태를 유지하면서 실험을 하는 것이다. 이는 혐기성 상태에서 발효될 수 있는 비율을 측정하는 실험이다. 돈분뇨의 BAP 시험을 위해 3개의 동일한 용량(3L)의 회분식 반응조를 사용하였다. 이 반응조는 pH 조절장치, 온도 조절장치가 설치되어 있다. pH와 온도는 각각 6, 35°C로 고정을 하여 실험하였다. 완충제로는 6N NaOH를 사용하였다. 사용되는 돈분뇨의 경우 각기 다른 암모니아 농도에 따라 생성되어지

는 VFA를 알아보기 위해 암모니아 탈기를 각기 달리하여 실험을 실시하였다. 또한 산형성 단계만을 연구하기 위해 Bromoethane sulfonate(BES) 1mM을 첨가하여 메탄형성의 저해 물질로 첨가하여 주었다(Ruel et al., 2000).

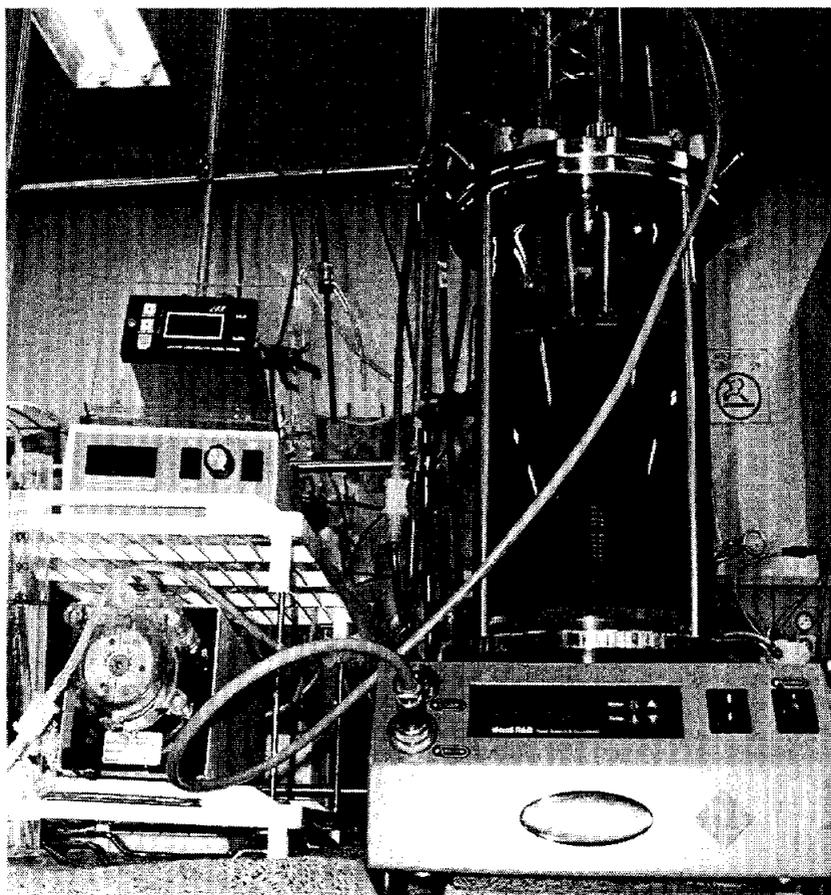


Fig. 3. Picture of Biochemical Acidogenic Potential test system.

### 3.5 분석 방법

#### 1) Chemical Oxygen Demand (COD)

유입수와 유출수에 대한 COD 분석은 Standard method에 제시된 closed refluxcolori metric 방법을 사용하였다.

#### 2) Solid

TSS(Total Suspended Solid)와 VSS(Volatile Suspended Solid) 농도는 Standard method 에 제시된 방법을 사용하였으며, 모든 실험에 있어 10ml 시료를 사용하였다.

#### 3) Phosphorus

Phosphorus는 Stannous chloride method를 사용하였다.

#### 4) Total carbohydrate (TC)

시료의 총 탄화수소의 농도는 Phenol-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 방법을 사용하여 분석하였다.

#### 5) Volatile fatty acids (VFAs)

유출수의 짧은 연쇄 유기산(아세트산, 프로피오닉산, 부트릭산, valerate, caporate)을 측정하기 위해 Hewlett Packard gas chromatograph (series 6890+)를 사용하였다. 칼럼은 HP innowax capillary column(film thickness: 0.5 $\mu$ m, length: 30mm, phase ratio: 160)을 사용하였으며 검출기는 Flame ionization detector(FID)를 사용하였다.

#### 6) Ions

샘플의 이온의 농도는 Dionex ion chromathograph (DX -120)을 사용하였다. 칼럼은 AS14는 음이온을 위해, CS12A는 양이온을 위해 사용하였다.

#### 7) TOC

TOC를 측정하기 위해 Shimadzu TOC analyzer (model: 5000-A)를 사용하였다.

#### 8) Biogas

메탄가스를 측정하기 위해 Hewlett Packard gas chromatograph (series

6890+)를 사용하였으며, 칼럼으로는 HP5 capillary column ( film thickness: 0.25 $\mu$ m, ID: 0.53mm, phase ratio: 3)이며 Flame ionization detector (FID) detector를 사용하였다. 또한 Helium을 운송가스로 사용하였다.

#### 9) Nitrogen and Protein

유출수와 유입수의 암모니아와 유기질소를 측정하기 위하여 Kjeldahl 방법을 사용하였으며 Labconco RapidStill II와 Rapid Digester를 이용하였다.

Table 1. Analytical condition of Gas Chromatograph (for VFAs)

<b>Items</b>	<b>Condition</b>
<b>Gas Chromatograph</b>	HP 6890 plus
<b>Column</b>	HP-INNOWax (30m $\times$ 0.32mm $\times$ 0.5 $\mu$ m)
<b>Oven</b>	60 $^{\circ}$ C (1min) $\rightarrow$ 10 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 220 $^{\circ}$ C (5min)
<b>Carrier gas</b>	Helium, 2.5ml/min, 11.75psi
<b>Injection mode</b>	Split (ratio 10:1)
<b>Injection volume</b>	1.0 $\mu$ l
<b>FID detector temp</b>	275 $^{\circ}$ C

### 3.6 변수의 선택과 최적화 계획

수리학적 체류시간은 혼합배양에 있어서 가장 중요한 변수이다. 수리학적 체류시간의 적용 범위는 반응기의 유형과 기질의 성상에 기준을 두고 결정을 해야 한다. 돈분뇨를 연속교반반응조로 운전할 경우 수리학적 체류시간을 1일에서 3일 정도로 적용하여 산형성의 활성화를 위한 충분한 체류시간을 주어야 한다(Banerjee et al., 1998).

대부분의 중온 미생물의 활동성은 30℃ 이상으로 운전을 해야 유지된다. 온도가 25℃ 이하의 경우에는 산형성 활동성이 급격하게 저하된다. 그래서 온도에 대한 영향을 알아보기 위하여 25 ~ 37.5℃ 범위에서 운전을 하였다(Cha and Noike, 1997).

pH의 경우에는 경제적인 이유로 인하여 전반적 규모로 하는 운전에는 제어를 하지 않았다. 따라서 이번 최적화 연구에서는 변수에서 제외시켰다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 돈분뇨의 성상

돈분뇨는 포항인근의 농장에서 구하였으며 고액분리기를 통해 구해진 액상의 돈분뇨를 사용하여 실험을 실시하였다. TCOD와 SCOD는 각각 130g/L과 60g/L이다. 또한 유기산은 COD로 약 45g/L로써 이는 SCOD의 약 75%를 차지하는 양이다. 또한 무엇보다 암모니아성 질소의 농도는 6.5g/L로 상당히 높은 값을 나타내고 있다.

Table 2. The physical characteristics of the swine wastewater

Parameters	Concentration(mg/L)	Stdev
TS	59,010	2,390
TSS	38,100	1,150
TDS	20,910	1,340
TVS	40,600	1,630
TFS	18,410	760
VSS	29,930	800
VFS	8,170	360
VDS	10,670	930
FDS	10,240	410

※ Stdev: 표준편차

Table 3. The chemical characteristics of the swine wastewater

Parameters	Concentration(mg/L)	Stdev
COD	130,770	3,020
SCOD	59,680	870
BOD	45,010	920
Soluble organic Carbon	20,710	150
C	21,540	140
H	2,170	40
N	2,290	40
Total carbohydrate	13,070	1,830
Soluble carbohydrate	9,080	9,080

Table 4. Nitrogen characteristics of the swine wastewater

Parameters	Concentration(mg/L)	Stdev
TKN	7,770	70
STKN	6,270	180
Kjeldahl as N(total)	6,490	150
Kjeldahl as N(soluble)	5,790	70
Organic N(total)	1,280	100
Organic N(soluble)	490	110

Table 5. The volatile fatty acid concentrations of swine wastewater

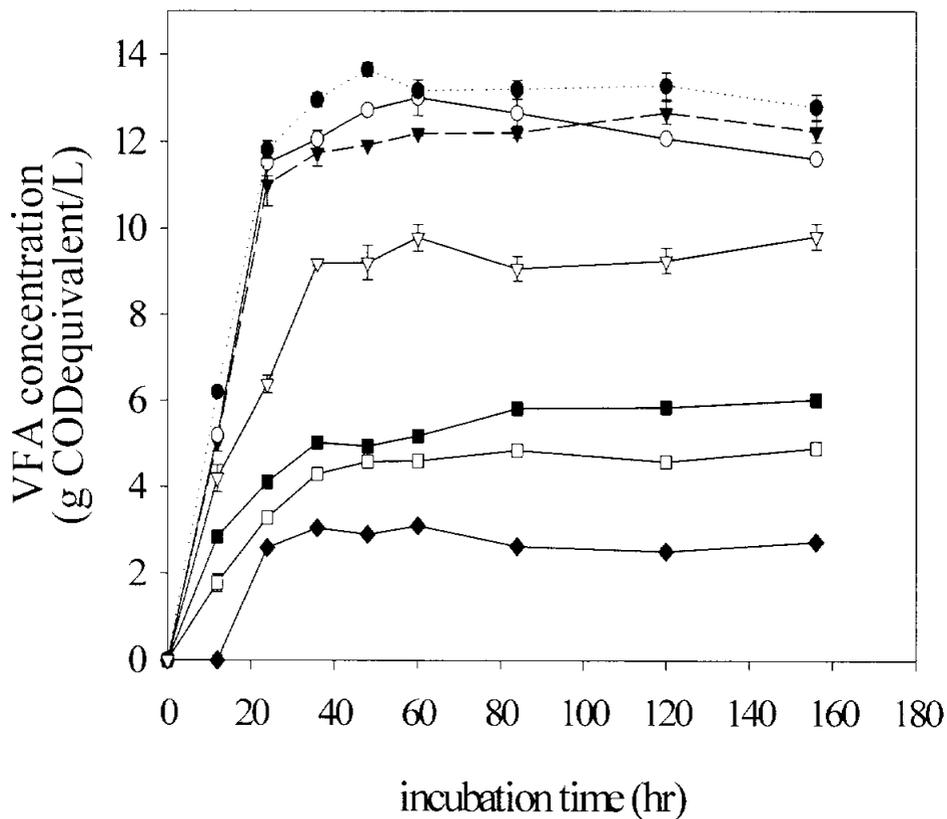
<b>Parameters</b>	<b>Concentration(mg/L)</b>	<b>Stdev</b>
<b>Acetate</b>	13,320	217
<b>Propionate</b>	4,430	2
<b>Butyrate</b>	6,670	2
<b>Iso -Butyrate</b>	1,290	1
<b>Valerate</b>	1,240	1
<b>Iso Valerate</b>	1,530	1
<b>Caporate</b>	1,910	9
<b>Etanol</b>	0	0

## 4.2 생화학적 산형성도 시험 (BAP Test)

돈분뇨를 0(control), 1, 2, 6, 24, 48 그리고 96시간 동안 탈기한 후의 최종 암모니아성 질소의 농도는 각각 4.0, 3.0, 2.4, 1.5, 1.2, 0.9, 0.8g/L 이다. 탈기를 96시간동안 할 경우 초기 암모니아성 질소의 농도는 약 80%가 제거된다. 암모니아 탈기 전후의 COD와 SS의 변화는 10% 미만이다. 이것은 암모니아의 탈기로 인한 유기물질의 변화가 없다는 것을 뜻한다.

그림(Fig. 4)은 각기 다른 암모니아성 질소 농도에 따라 생성되어지는 VFA의 농도를 COD 당량으로 나타낸 그래프이다. 메탄형성 활동은 메탄가스의 생성이 없는 것으로 알 수가 있듯이 활동성이 거의 없음을 알 수 있다. 돈분뇨의 산형성 활동은 약 48시간 안에 다 일어나는 것으로 나타났다. 이는 산형성 활동이 48시간 후에 평형에 도달하는 것을 알 수가 있다. 제어별로 비교하여 초기 암모니아성 질소의 농도가 0.8g/L에서 최종적으로 생성되어지는 유기산 농도가 약 4.7배라는 것을 알 수가 있다. 이것은 초기 암모니아성 질소의 농도가 유기산의 생성에 영향을 주고 있다는 것을 말하고 있다. 또한 암모니아성 질소의 농도가 1.2g/L이하에서는 생성되어지는 산형성량은 거의 비슷하다는 것을 알 수가 있다. 이는 여타 논문에서 제시하는 1.5g/L 이하의 암모니아성 질소 농도에서는 메탄형성의 활동성에 영향을 주지 않는다는 사실과 거의 일치한다(Angelidaki and Ahring, 1993).

다음 표(Table 6.)는 VFAs 생성속도와 최대의 VFAs 생성을 나타낸 것이다. 이 표를 통해서도 1.2g/L 이하의 암모니아성 질소 농도에서는 거의 같은 수치를 나타내고 있음을 알 수 있다. 즉, 1.2g/L 이하인 암모니아성 질소의 농도는 산형성의 활동에 큰 영향을 끼치지 않는다는 것을 알 수 있다. 이에 차 후에 진행되어지는 반응표면분석법에서는 암모니아성 질소의 농도를 1.2g/L로 고정하여 연구를 실시하였다.



(● 0.8g/L, ○ 0.9g/L, ▼ 1.2g/L, ▽ 1.5g/L, ■ 2.5g/L, □ 3.0g/L, ◆ 4.0g/L)

Fig. 4. Productions of short chain organic acids as COD equivalent at different concentrations of initial ammonia nitrogen.

Table 6. VFAs production rate and maximum VFA production in BAP test

Ammonia nitrogen concentration(g/L)	Production rate(mg/hr)	Maximum VFA production(g/L)
0.8	68	12.80
0.9	67	12.70
1.2	62	12.60
1.5	53	9.70
2.5	51	5.70
3.0	47	5.80
4.0	52	2.90

### 4.3 반응표면분석법

총 10번의 실험을 통하여 VFA의 생성 반응표면을 구하였고, 이를 통하여 아세트산, 프로피오닉산, 뷰트릭산 생성의 최적 점을 구하였다.

1차 반응모델을 위하여 수리학적 체류시간(1~3day)과 온도(25~35℃)구간에서 실험을 실시하였다. 표(Table 7)와 그림(Fig. 7)에 이번 연구의 전체 실험구간을 나타내었다. 중앙 점은 수리학적 체류시간 2day와 30℃의 온도이며, 3번의 반복실험을 통하여 전체 실험오차를 측정하였다.

Table 7. Conditions of the central composite design and extended trials

Trials	Conditions of variables	
	수리학적 체류시간(days)	Temperature(℃)
1	1	25.0
2	1	35.0
3	3	25.0
4	3	35.0
5 <sup>a</sup>	2	30.0
A 1 <sup>b</sup>	1	30.0
A 2	2	25.0
A 3	2	35.0
A-4	3	30.0
A-5	2	37.5

※a : Experiment was replicated 3times and the response represented average values (standard deviation)

b : Additional trials outside the orthogonal design

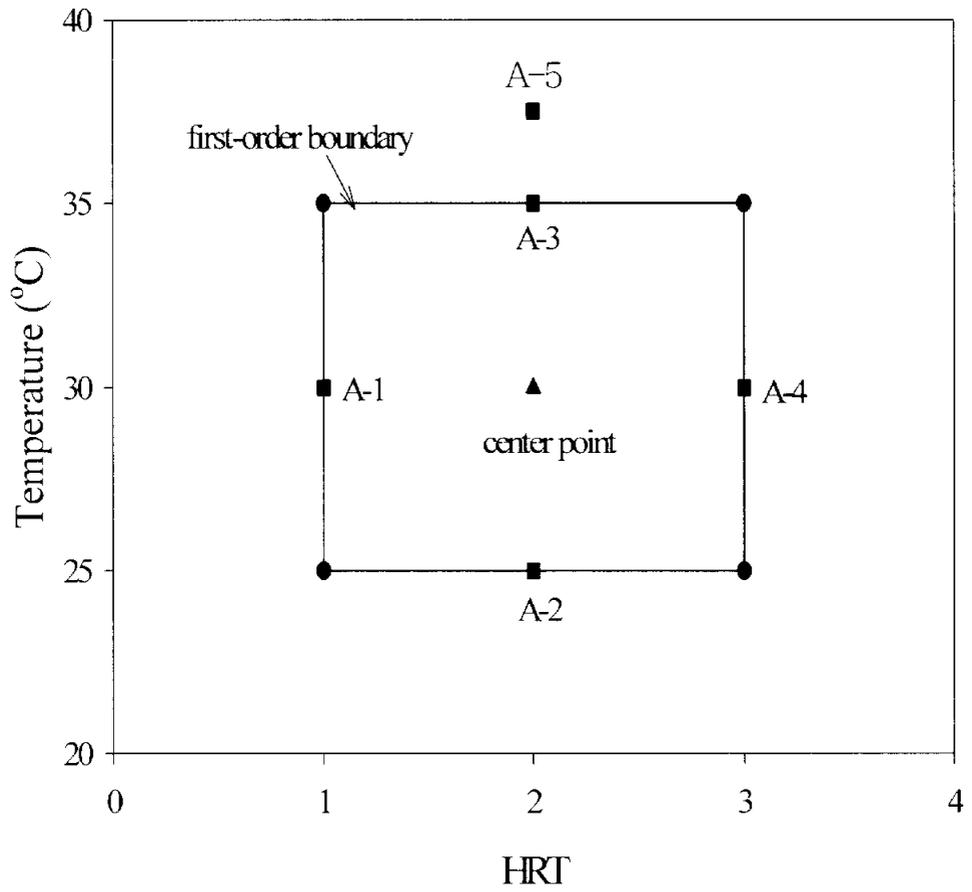


Fig. 5. The first and second order experimental design boundary of this study.

### 4.3.1 1차 반응모델

1차 반응모델,  $h_i = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2$  을 최소자승법으로 맞추었다. 다음의 모델은 각 산(acid)의 추세선이다.

$$h_{\text{acetate}} = 3,819 + 1,147 x_1 + 144 x_2 \dots\dots\dots (4)$$

$$h_{\text{propionate}} = -681 + 399 x_1 + 17 x_2 \dots\dots\dots (5)$$

$$h_{\text{butyrate}} = 733 + 239 x_1 + 44 x_2 \dots\dots\dots (6)$$

여기서,

- $h_i$  : the concentration of acid I  
(g i /L, where i = acetic, propionic, and butyric acids in order)
- $b_j$  : the coefficient values of jth term  
(mg i /L/ $x_j$  , where  $b_0$  = constant, j = 수리학적 체류시간과 온도)
- $x_j$  : the corresponding variable term  
(j = 수리학적 체류시간과 온도)

모델의 적합성은 조건결핍도,  $p$  value와 잔여구성도(Residuals plot)를 이용하여 판단하였다. 회귀방정식으로부터 계산되는 이론값의 움직임이 실제 관측값의 움직임에 얼마나 잘 들어맞느냐는 조건 결핍도를 통해 알아보았으며  $p$  value는 모델 값이 틀릴 확률을 나타내는 값이다. 또한 잔여물(Residuals)은 모델 값과 실측값과의 차이를 나타낸다.

아세트산과 뷰트릭산의  $p$  value는 각각 0.003과 0.002로 이는 1% $\alpha$  수준에서 인지가 된다는 의미가 된다. 그런데 프로피오닉산의 경우 0.1% $\alpha$  수준에서 인지가 된다. 또한 잔여구성도 역시 어떠한 규칙성 없이 분산되어지는 것을 알

수 있다. 그러므로 프로피오닉산만이 1차 반응모델에 적합하다는 의미가 된다. 프로피오닉산은 수리학적 체류시간과 온도가 증가함에 따라 생성량이 선형으로 증가하는 경향을 나타내고 있다.

Table 8. The p value and residual SD of the first order model and parameter estimation for propionic acid production with first-order model

Terms	p value
R-square	0.9920
$\beta_1$	0.0004
$\beta_2$	0.0096
Residual SD	38.6940

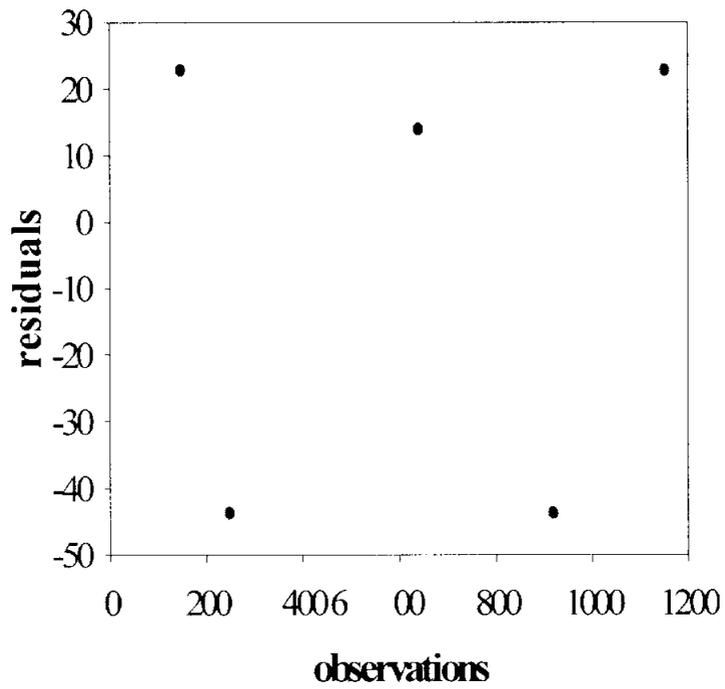


Fig. 6. Residual plot of linear models for propionic acid production.

Table 9. The  $p$ -value and residual SD of the first order model and parameter estimation for acetic acid production with first-order model

<b>Terms</b>	<b>p value</b>
<b>R- square</b>	0.4240
<b><math>\beta_1</math></b>	0.0015
<b><math>\beta_2</math></b>	0.0028
<b>Residual SD</b>	1,435.0000

Table 10. The  $p$  value and residual SD of the first order model and parameter estimation for butyric acid production with first order model

<b>Terms</b>	<b>p value</b>
<b>R square</b>	0.2700
<b><math>\beta_1</math></b>	0.0017
<b><math>\beta_2</math></b>	0.0019
<b>Residual SD</b>	527.4800

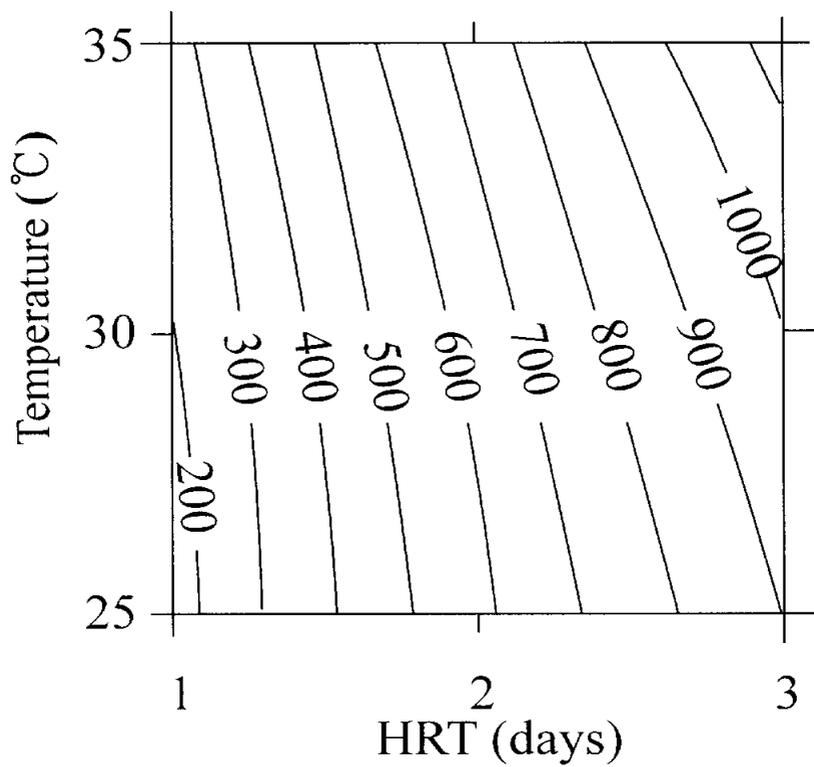


Fig. 7 Two-dimensional contour plots response surface of first order model for the production of propionic acid with respect to HRT and temperature.

### 4.3.2 2차 반응모델

아세트산과 뷰트릭산을 보다 정확하게 반응표면을 추정하기 위하여 추가실험을 실시하였다. 2차 반응모델은 표(Table 7.)에 있는 1부터 5까지 실험을 통하여 적용할 수 없다. 2차 반응모델의 실험범위에서 아세트산과 뷰트릭산의 반응표면상에 곡률이 존재한다. 이는 이와 같은 범위 상에서 최적점이 존재한다는 의미가 된다.

추가실험은 수정된 직교법을 기준으로 선정하였다. 매 추가실험은 1차 반응모델을 통하여 정하였다(Haefner, 1996). 매 실험이 완료되면 각 모델은  $p$  value, R-square, 조건결핍도 그리고 잔여구성도를 통하여 모델의 적합성을 평가하였다. 최종적으로 5개의 추가실험을 실시하였다.

## 아세트산을 위한 최적화

2차 방정식(Quadratic model)과 편도 3차 곡선모델(Partial cubic model)에서 0.1%  $\alpha$  수준에서 인정한 결과를 나타내었다. 또한 R-square 역시 각각 0.982와 0.997이다. 그리고 잔여 SD는 255.29와 120.57이다. 이는 편도 3차 곡선모델 이 보다 적합하다는 것이다.

2차 방정식

$$h_{\text{acetate } 1} = 4206 + 1227x_1 + 105x_2 + 64x_1x_2 - 1536x_1^2 - 22x_2^2 \dots\dots\dots (7)$$

편도 3차 곡선모델

$$h_{\text{acetate } 2} = 8355 - 15419x_1 - 772x_2 + 1295x_1x_2 - 260x_1^2 + 11x_2^2 - 17x_1x_2^2 - 41x_1^2x_2 \dots\dots\dots (8)$$

그러므로 아세트산의 반응표면을 위해서 편도 3차 곡선모델을 선정하였다. 식 (8)이 아세트산의 편도 3차 곡선모델이다. 잔여구성도(Residual plot) 역시 어떠한 규칙성이 없이 분포하는 것으로 보아 편도 3차 곡선모델이 아세트산을 적합하게 표현하는 또 다른 의미가 되겠다. 아세트산 3차원의 반응표면은 그림(Fig. 11)에 표현을 하였다. 이 모델을 통해 추정되어지는 최적의 운전조건으로는 수리학적 체류시간 2.5day와 온도 33°C가 됨을 알 수 있다. 또한 이때 추정되어지는 아세트산 생성량은 4.7g acetic acid/L이다.

Table 11. Acetic acid production in design boundary

<b>Trials</b>	<b>HRT(days)</b>	<b>Temperature(°C)</b>	<b>Acetic acid(mg/L)</b>
1	1	25.0	570
2	1	35.0	1,370
3	3	25.0	1,930
4	3	35.0	4,010
5	2	30.0	4,130
A-1	1	30.0	1,010
A-2	2	25.0	2,420
A-3	2	35.0	4,270
A-4	3	30.0	3,900
A-5	2	37.5	4,060

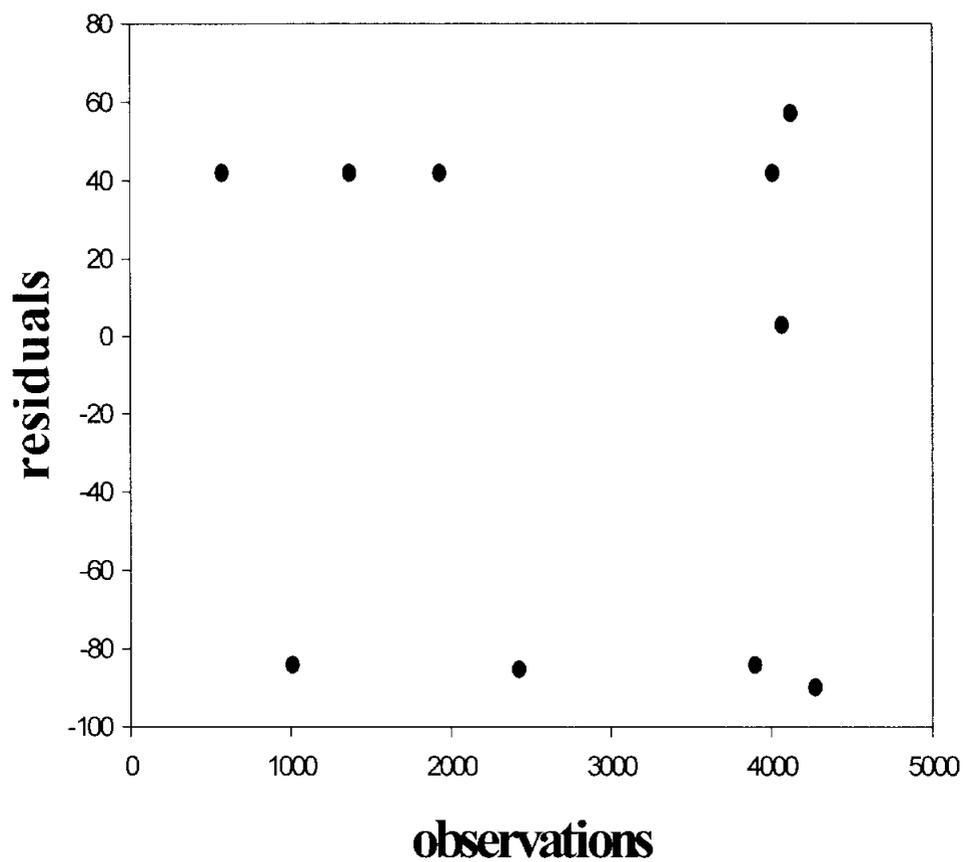


Fig. 8 Residual plot of the partial cubic model for acetic acid production in the expanded experimental region.

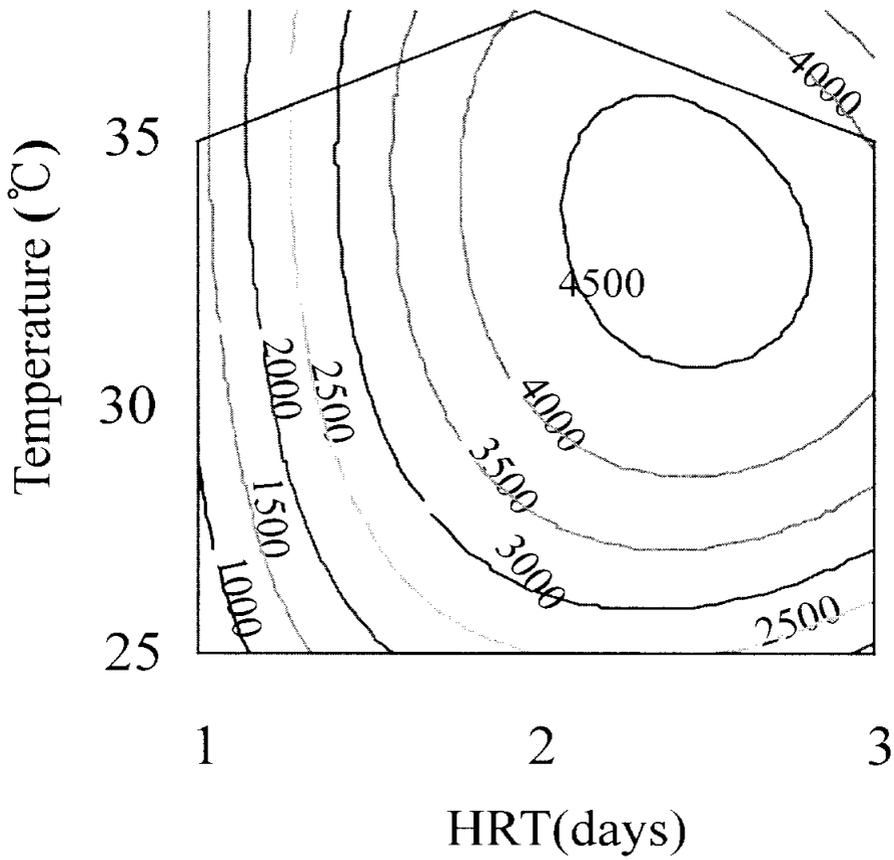


Fig. 9. Two-dimensional response surface of the partial cubic model for the production of acetic acid with respect to HRT and temperature in the expanded.

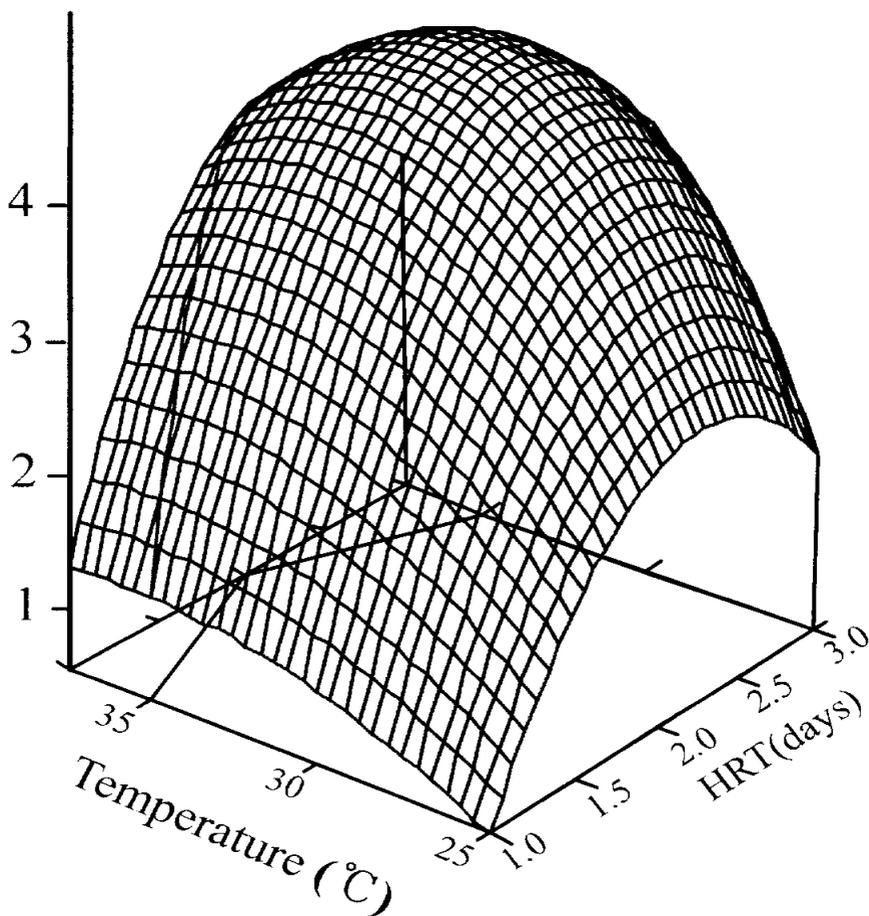


Fig. 10. Three-dimensional response surface of the partial cubic model for the production of acetic acid with respect to HRT and temperature in the expanded experimental region.

Table 12. COD conversion for acetate

<b>Trials</b>	<b>HRT(days)</b>	<b>Temperature(°C)</b>	<b>COD conversion(%)</b>
<b>1</b>	1	25.0	1.66
<b>2</b>	1	35.0	4.00
<b>3</b>	3	25.0	5.60
<b>4</b>	3	35.0	11.70
<b>5</b>	2	30.0	12.00
<b>A-1</b>	1	30.0	2.90
<b>A-2</b>	2	25.0	7.10
<b>A-3</b>	2	35.0	12.50
<b>A-4</b>	3	30.0	11.40
<b>A-5</b>	2	37.5	11.90

Table 13. The summary of optimum condition for acetic acid production

<b>Items</b>		<b>Conditions</b>
<b>Design condition</b>	<b>HRT</b>	1 ~ 3day
	<b>Temperature</b>	25 ~ 37.5°C
<b>Model</b>		Partial cubic model
<b>Optimum condition</b>	<b>HRT</b>	2.5
	<b>Temperature</b>	33°C
<b>Response</b>		4,715mg/L

## 뷰트릭산을 위한 최적화

2차 방정식과 편도 3차 곡선모델에서 0.1%  $\alpha$  수준에서 인식한 결과를 나타내었다. 또한 R-square 역시 각각 0.983과 0.991이다. 그리고 잔여 SD는 81.03과 71.78이다. 이는 편도 3차 곡선모델 이 보다 적합하다는 것이다.

2차 방정식

$$h_{\text{butyrate } 1} = 1600 + 234x_1 + 38x_2 - 3x_1x_2 - 640x_1^2 - 6x_2^2 \dots\dots\dots (9)$$

편도 3차 곡선모델

$$h_{\text{butyrate } 2} = 1616 + 244x_1 + 47x_2 - 5x_1x_2 - 653x_1^2 - 7x_2^2 - 1x_1x_2^2 - 21x_1^2x_2 \dots\dots\dots (10)$$

그러므로 뷰트릭산의 반응표면을 위해서 편도 3차 곡선모델을 선정하였다. 식 (10)가 아세트산의 편도 3차 곡선모델이다. 잔여구성도 역시 어떠한 규칙성 없이 분포하는 것으로 보아 편도 3차 곡선모델이 뷰트릭산을 적합하게 표현하는 또 다른 의미가 되겠다. 뷰트릭산 3차원의 응답표면은 그림(Fig. 11)에 표현을 하였다. 이 모델을 통해 추정되어지는 최적의 운전 조건으로는 수리학적 체류시간 2.19day와 온도 34℃에서 최적의 조건이었다. 또한 이때 추정되어지는 뷰트릭산의 생성량은 1.7g/L이다.

Table 14. Butyrate production in design boundary

<b>Trials</b>	<b>HRT(days)</b>	<b>Temperature(°C)</b>	<b>Butyrate(mg/L)</b>
<b>1</b>	1	25.0	305
<b>2</b>	1	35.0	781
<b>3</b>	3	25.0	808
<b>4</b>	3	35.0	1,211
<b>5</b>	2	30.0	1,588
<b>A-1</b>	1	30.0	607
<b>A-2</b>	2	25.0	989
<b>A-3</b>	2	35.0	1,666
<b>A-4</b>	3	30.0	1,108
<b>A-5</b>	2	37.5	1,620

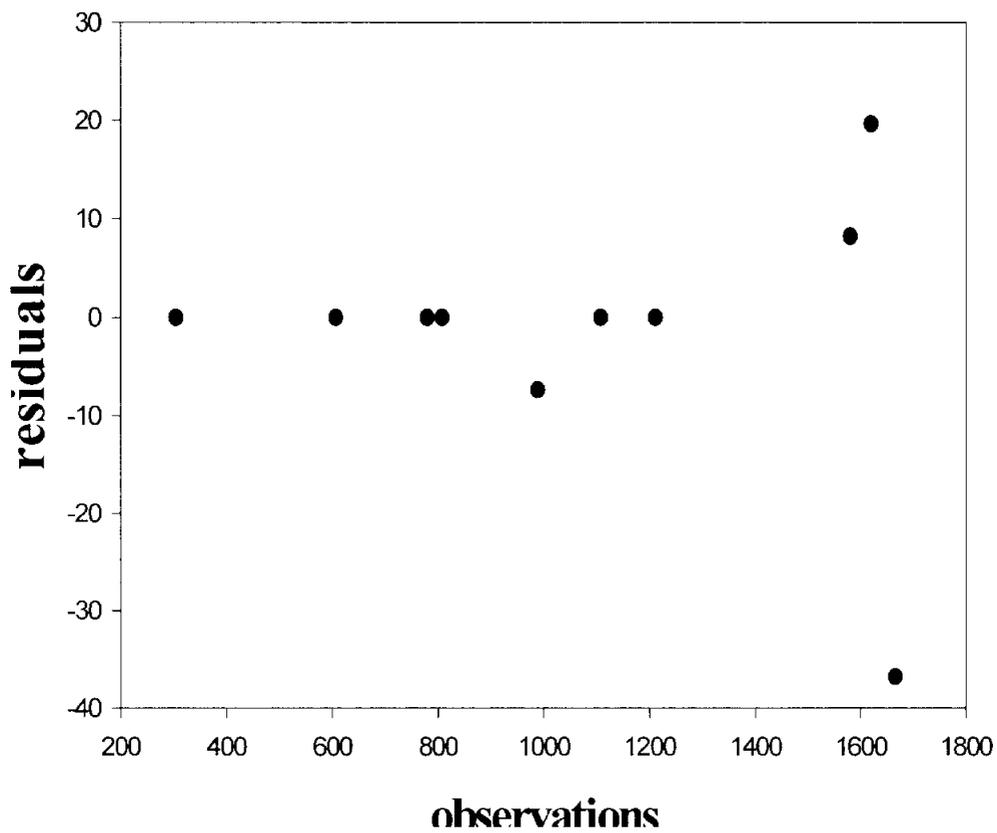


Fig. 11 Residual plot of the partial cubic model for butyric acid production.

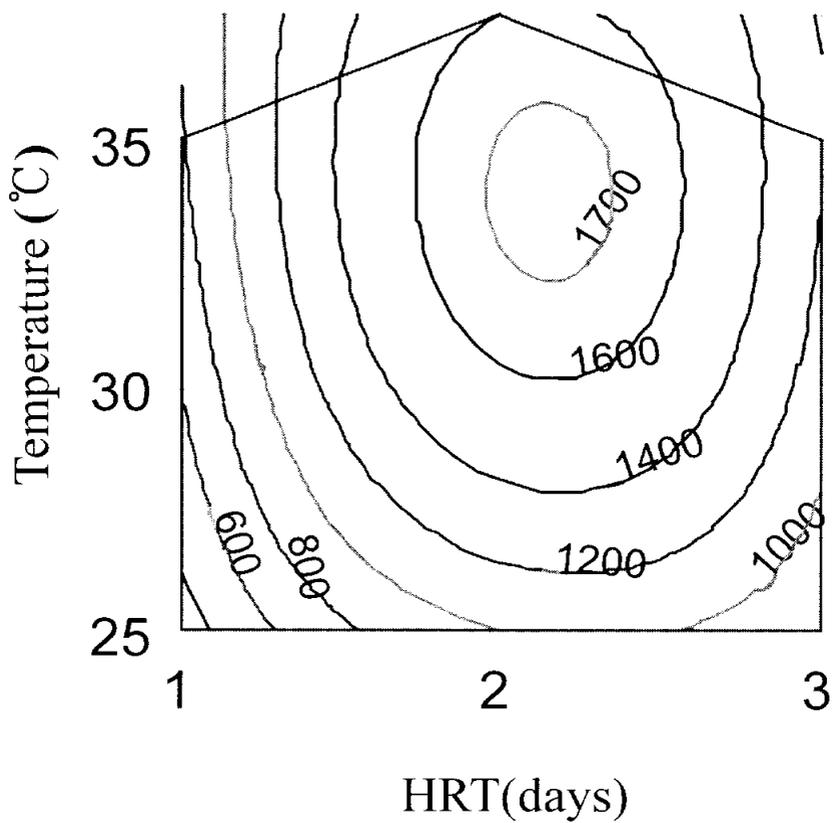


Fig. 12. Two-dimensional response surface of the partial cubic model for the production of butyric acid with respect to HRT and temperature in the expanded experimental region.

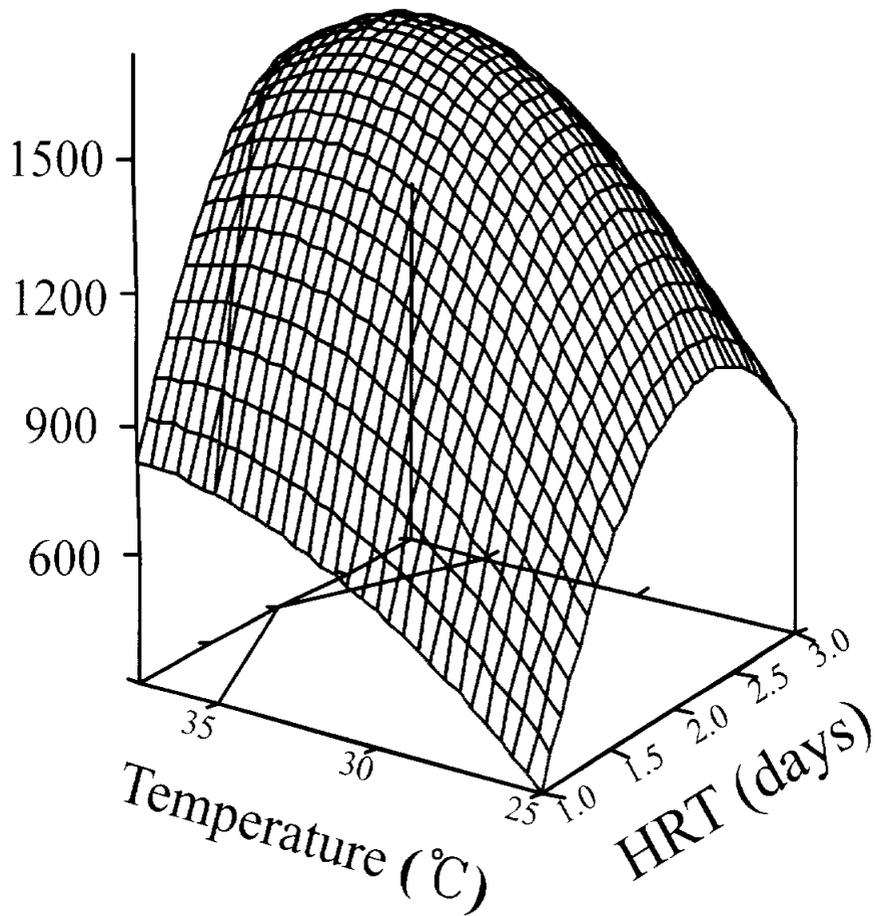


Fig. 13. Three-dimensional response surface of the partial cubic model for the production butyric acid with respect to HRT and temperature in the expanded experimental region.

Table 15. COD conversion for butyrate

<b>Trials</b>	<b>HRT(days)</b>	<b>Temperature(℃)</b>	<b>COD conversion(%)</b>
1	1	25.0	1.5
2	1	35.0	3.9
3	3	25.0	4
4	3	35.0	6
5	2	30.0	7.9
A-1	1	30.0	6.0
A-2	2	25.0	4.9
A-3	2	35.0	8.3
A-4	3	30.0	5.5
A-5	2	37.5	8.0

Table 16. The summary of condition for butyric acid production

<b>Items</b>		<b>Conditions</b>
<b>Design condition</b>	<b>HRT</b>	1 ~ 3day
	<b>Temperature</b>	25 ~ 37.5℃
<b>Model</b>		Partial cubic model
<b>Optimum Condition</b>	<b>HRT</b>	2.19
	<b>Temperature</b>	34℃
<b>Response</b>		1,729mg/L

## 5. 결론

이번 연구에서 돈분뇨의 산형성 미생물을 각각 다른 암모니아성 질소의 농도에서 실험을 실시하였으며 반응표면방법론 역시 성공적으로 나타났다.

1. 생화학적 산형성도 시험을 통해 각기 다른 암모니아성 질소 농도에서 실험을 실시하였으며 암모니아성질소는 1.2g/L 이하의 농도에서는 산형성 활동에 큰 영향을 끼치지 않는 것으로 나타났다.

2. 아세트산과 뷰트릭산의 최적 운전조건을 구하기 위하여 반응표면분석을 실시하였다. 아세트산 생성을 최적의 조건은 2.5day 수리학적 체류시간과 온도 33℃이며, 생성 아세트산은 4.7g/L이다. 뷰트릭산의 생성을 위한 최적의 조건은 2.19day 수리학적 체류시간이며, 온도는 34℃이다. 이때 생성되는 뷰트릭산은 1.7g/L이다.

3. 그러므로 돈분뇨의 산형성 미생물을 위해서는 암모니아성질소의 농도를 1.2g/L이하 에서 2.19 ~ 2.5day의 수리학적 체류시간 및 33 ~ 34℃ 의 온도에서 운전하는 것이 최적의 조건이다.

## 참고문헌

- Angelidaki I. and Ahring B. K. Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: effect of ammonia. *Apply microbiology and biotechnology*, 1993. 38(4): p, 560-564
- Banerjee A., Elefsiniotis P. and Tuhtar D, Effect of HRT and temperature on the acidogenesis of municipal primary sludge and industrial wastewater. *Water science and technology*, 1998. 38(8-9): p, 417-423.
- Bonmati A. and Flotats X., Air stripping of ammonia from pig slurry: characterization and feasibility as a pre- or post treatment to mesophilic anaerobic digestion. *Waste management*, 2003. 23(3): p, 261-273.
- Box G. E. P. and Draper N. R. *Empirical Model-Building and Response Surfaces*. John Wiley & Sons, 1987. New York
- Brulla W. J. and M. P. Bryant, Growth of the syntrophic anaerobic acetogen, strain PA-1, with glucose or succinate as energy source. *Applied and Environmental Microbiology*, 1989. 55(5): p, 1289-1290.
- Cha G. C. and Noike T., Effect of rapid temperature change and HRT on anaerobic acidogenesis. *Water science and technology*, 1997. 36(6-7): p, 247-253.

Chynoweth D. P. The anaerobic option for biosolids management. International Winter Meeting of The American Society of Agricultural Engineers. The American Society of Agricultural Engineers, 1994. Atlanta GA.

Csclovszky J., G. Wolf, and W. P. Hammes, Production of formate, acetate, and succinate by anaerobic fermentation of *Lactobacillus pentosus* in the presence of citrate. Applied Microbiology and Biotechnology, 1992. 37: p, 94-97.

Draper N. R., Response surface designs, in Encyclopedia of Statistical Sciences, S. Kotz and N. L. Johnson, Editors. John Wiley & Sons, 1982. New York. p, 107-119.

Feijoo G., Soto M., Mendez R. and Lema J. M., Sodium inhibition in the anaerobic digestion process: Antagonism and adaptation phenomena. Enzyme microbiology and technology, 1995. 17(2): p, 180-188.

Haefner J. W., Modeling Biological Systems: Principles and Applications. Chapman & Hill, 1996. New York

Hickey R. F. and S. Goodwin, Anaerobic processes. Research Journal Water Pollution Control Federation, 1991. 64(4): p, 398-406.

- Hwang S., Lee Y. and Yang K., Maximization of acetic acid production in partial acidogenesis of swine wastewater. *Biotechnology and bioengineering*, 2002. 75(5): p, 521-529.
- Hwang S. H. and C. L. Hansen, Modeling and optimization in anaerobic biocomversion of complex substrate to acetic and butyric acids. *Biotechnology and Bioengineering*, 1997. 54(5): p, 451-460.
- McCarty P. L. and D. P. Smith, *Anaerobic wastewater treatment*. *Environmental Science and Technology*, 1986. 20(12): p, 1200-1206.
- Montgomery D. C., *Design and Analysis of Experiments*. John Wiley and Sons Inc, 1976. New York.
- Nikolaeva S., E. Sanchez, R. Borja, L. Travieso, P. Weiland, and Z. Milan, Treatment of piggery waste by anaerobic fixed bed reactor and zeolite bed filter in a tropical climate: a pilot scale study. *Process biochemistry*, 2002. 38: p, 405-409.
- Nuri A., Ursillo P. and Speece R. E., Effect of process configuration and substrate complexity on the performance of anaerobic processes. *Water research*, 2001. 35(3): p, 817-829.

- Rittmann B. E. and McCarty P. L, Environmental biotechnology: principles and applications. New York: McGraw-Hill, 2001.
- Ruel M. S., Comeau Y., Heduit A., Deronzier G., Ginestet P. and Audic J. M., Operating conditions for the determination of the biochemical acidogenic potential of waste water. Water Research, 2000. 36(9): p, 2337-2341.
- Speece R. E, Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters. Archae Press, Nashville. 1996.
- Stronach S. M., T. Rudd and J. N. Lester, Anaerobic Digestion Processes in Industrial Wastewater Treatment, 1986. New York: Springer-Verlag Press. 184.
- Yang K., Yu Y. And Hwang S., Selective optimization in thermophilic acidogenesis of cheese whey wastewater to acetic and butyric acids: partial acidification and methanation. Water research, 2003. 37(10): p, 2467-2477.
- Zolman J. F., Biostatistics: Experimental Design and Statistical Inference, 1993. New York: Oxford University Press, Inc. 343.

## 감사의 글

논문이 잘 완성될 수 있도록 늘 가까이 계시면서 항상 챙겨주시고, 면밀하게 검토를 하시면서 아낌없는 조언을 해주신 이병현 교수님께 감사를 드립니다. 또한 부족한 논문이 보다 좀더 나은 논문이 될 수 있도록 전반적인 체계를 잡아주시고 지도를 해주신 김영섭 교수님과 심사를 위하여 지도와 조언을 아끼지 않으신 장대홍 교수님께 깊은 감사의 말씀을 드립니다. 곁에서 지난 2년의 석사과정 동안 보살피 주시고 학문의 길로 이끌어 주신 조규대 교수님과 옥 곧 교수님을 비롯한 모든 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

그리고, 어렵고 바쁜 와중에도 귀찮게 여기지 않고 항상 반갑게 맞아주시고 수많은 도움과 조언을 해주신 환경연구소, 다이옥신연구센터, 위성정보과학연구소, 해양산업개발연구소 및 지질환경연구소의 식구들에게도 감사를 드립니다. 마지막으로 묵묵히 지켜봐 주신 가족들과 직장동료 여러분들께 감사의 글과 함께 이 논문을 바칩니다.