

BMP(Biochemical Methane Potential) test를 통한 도심하천 퇴적물의 최종메탄발생수율 및 생분해도 산정

Estimation of Ultimate Methane Yields and Biodegradability from Urban Stream Sediments Using BMP Test

송재홍¹⁾ · 김석구²⁾ · 이준기³⁾ · 고태훈⁴⁾ · 이태윤[†]

Song, Jaehong · Kim, Seogku · Lee, Junki · Koh, Taehoon · Lee, Taeyoon

ABSTRACT : The main objective of this study was to offer informations about the current conditions of stream sediments and to evaluate biochemical methane potentials of stream sediments from the urban streams in Busan city using conventional BMP tests. First we select total 5 urban streams and collect sediment samples. Then, COD, proximate analysis, volatile solid, organic carbon content and elemental analysis were conducted to determine characteristics of the sediments. Results show that COD, volatile solid and organic carbon content are determined in the range of 15.20~75.07 mg g⁻¹, 2.34~11.54% and 1.28~34.21%, respectively. Also, several biochemical methane potential tests were performed in a laboratory. As a result, pH values of the reactors generally increased and then stabilized at 7.11~7.35. In addition, C/N ratio, ultimate methane and carbon dioxide yield (mL/g VS) and biodegradability (%) were determined to 1.05~10.27, 10.1~179.4, 10.3~34.4 and 4.0~30.1, respectively. For the determination of the correlations between ultimate methane yield and ultimate carbon dioxide yield, C/N ratio, COD, volatile solid and organic carbon content, a linear model was fitted to the data using a least-squares algorithm. As a result, except for COD ($r^2=0.7586$) and volatile solid ($r^2=0.7876$), Linear model was well fitted to each data with good values of the correlation coefficient ($r^2=0.9795\sim0.9858$). Finally, we propose empirical equations, which contain C/N ratio or TOC, for the prediction of ultimate methane yield for the urban streams in Busan city.

Keywords : Sediments, Urban stream, Sediment analysis, BMP test

요 지 : 본 연구는 부산시에 위치한 하천퇴적물에 대한 현재의 오염상태와 혐기성 상태에서의 잠재메탄발생량을 평가하기 위해 실시하였다. 먼저 부산시 하천중 총 5곳을 선정하였고 대상하천의 퇴적물을 채집하였다. 그리고 퇴적물특성을 알아보기 위해 퇴적물의 화학적산소요구량, 강열감량, 총 유기탄소에 대해서 분석을 실시하였고 그 결과 각각 15.20~75.07mg g⁻¹, 2.34~11.54%, 1.28~34.21%로 나타났다. 또한 실험실규모의 BMP Test를 실시하였고 그 결과 pH가 약간 증가하다가 약 7.11~7.35에서 평형을 이루었으며, C/N, 최종메탄 및 이산화탄소수율 그리고 생분해도는 각각 1.05~10.27, 10.1~179.4, 10.3~34.4, 4.0~30.1을 나타내었다. 그리고 최종메탄수율과 C/N비, 최종이산화탄소수율, COD, 강열감량, 총유기탄소와의 상관관계를 알아보기 위해 선형모델에 최소자승법을 적용해 평가하였고 그 결과, COD($r^2=0.7586$)와 강열감량($r^2=0.7876$)을 제외한 나머지 모든 항목에서 최종메탄수율과 높은 상관관계를 뵈을 수 있었다($r^2=0.9795\sim0.9858$). 따라서 C/N 또는 TOC 분석결과를 통해 메탄발생수율을 예측 가능할 것으로 판단된다.

주요어 : 퇴적물, 도심하천, 퇴적물 분석, BMP 테스트

1. 서 론

우리나라는 1970년대 이후 도시집중, 산업발달 및 도시화 등으로 인해 생활용수, 공업용수 등이 공공수역으로 유입되는 양이 해마다 증가하는 추세에 있고 이로 인해 도심하천의 수질은 점차 악화되고 있으며 무산소 환경의 하천퇴적토에서 복잡한 미생물 군집이 유기물을 혐기분해 함으로써 온실기체인 메탄 및 이산화탄소를 방출시킨다(Persson,

1982; Smith와 gilbert, 1995; Dawson, 1998; Pouria 등, 1998; 김미경 등, 2001).

지금까지 공공수역에 대한 수질관리는 주로 산업폐수 및 생활오수 등을 완전히 처리하여 방류하는 것과 배출량을 줄이는 것 등에만 관심을 기울여 왔고 퇴적물에서의 오염물질 용출과 같은 하천퇴적물과 수질과의 관계 및 온실가스 발생에 관한 연구가 미흡한 실정이다(윤병석 등, 2006).

특히 메탄은 이산화탄소 다음으로 기후변화를 일으키는

1) 정회원, 홍보산업 주식회사 대표이사

2) 비회원, 한국건설기술연구원 건설환경연구실 책임연구원

3) 정회원, 부경대학교 환경해양대학 환경공학과 대학원

4) 정회원, 한국철도기술연구원 신소재틸팅열차시스템연구단 선임연구원

† 정회원, 부경대학교 환경해양대학 환경공학과 조교수(E-mail : badger74w@pknu.ac.kr)

중요한 온실기체로서 그 방출량의 80%가 가축의 반추위, 논 및 자연습지, 하천 등에서 발생하는 것으로 알려져 있으며, 그 중 20%정도가 습지 및 하천에서 발생된다(Khalil과 Rasmussen, 1994).

하천퇴적물에 포함된 유기물질은 메탄생성균(methanogens)의 대사작용에 의해 저분자화 되고 이로부터 더욱 분해가 진행됨으로써 이루어지며(Rees 등, 1980; Christophersen 등, 1996), 이러한 혐기성반응은 산 형성균과 메탄형성균으로 분류되는 혐기성 미생물에 의해 진행된다.

일반적으로 혐기성 분해반응은 가수분해단계, 아세트산 생성단계, 메탄형성단계와 같이 3단계로 나눌 수 있으며, Gujier(1983)은 생분해성 고형폐기물의 혐기성 분해경로를 6단계로 세분화 하였다.

위와 같은 혐기성 분해반응에 영향을 미치는 인자에는 pH, 온도, 영양물질, 독성물질 등이 있으며, 일반적인 메탄 생성 미생물의 경우, pH 6~8.3사이에서 혐기성 소화과정을 하고, 7~8 사이일 때 혐기성소화의 최적조건이 되며, 낮은 pH에서는 수용액으로의 중금속농도 증가로 인한 타 영향인자와의 상승작용으로 혐기성 반응의 효율이 저하된다(Angelidaki와 Ahring, 1994). 온도의 경우, 내성온도 이상이 되면 미생물의 물질대사와 증식속도는 효소의 변성 때문에 정지하게 되며 고온소화(55°C) 조건에서는 중온소화(35°C)에 비해 메탄생성속도가 약 2배정도 빠르다.

영양물질의 경우도 송선호 등(2004)은 메탄생성균이 타 세균보다 민감하고 혐기성소화에서 탄소와 질소의 비인 C/N이 약 12~16일 때 소화가스 발생량이 가장 많아지며, 미생물의 활동이 활발해져 신세포 형성이 많아진다고 보고한 바 있다.

BMP test는 유기물의 잠재 메탄발생량을 평가하는 혐기성 회분식 실험방법으로 혈청병(serum bottle)에 혐기성 분해과정에서 필요로 하는 미생물 및 영양물질을 주입하고 외부온도, pH등 최적조건을 유지하면서 가스발생량과 조성변화를 파악하는 실험이다(Owen 등, 1979; Shelton 과 Tiedje, 1984; Chen 등, 1995). BMP test는 실험시 사용되는 기질의 크기 및 농도, 미생물의 종류 및 주입량, 배양조건 등에 따라 잠재메탄 발생량이 다르게 측정될 수 있음이 보고된 바

도 있지만, 유기성폐기물로부터 발생 가능한 메탄발생량을 측정할 수 있는 간단하고 경제적인 방법이다. 국내에서는 김미경 등(2001)에 의해 ‘팔당호 연안대 저질토에서 배양온도에 따른 메탄발생 경로의 변화’라는 제목으로 연구가 수행된 바 있다.

본 연구에서는 부산시에 위치한 총 5개의 하천에 대해 퇴적물 시료를 채취하고 COD, 강열감량, 총 유기탄소 등 유기물 지표항목들에 대해 분석을 실시하였고 최종적으로 BMP test를 실시하여 잠재 메탄 발생량 측정과 동시에 각 유기물 지표항목들과의 상관관계에 대해 평가해 보았다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 시료채취 및 연구범위

본 연구에서는 부산지역 총 44개소의 크고 작은 지방2급 하천 중 접근성, 복개현황, 주거시설 및 공업시설 현황 등을 종합적으로 고려하여 총 5개소 하천에 대하여 2009년 3월부터 5월까지 3회에 걸쳐 각 하천의 퇴적물 시료를 채취하여 퇴적물 분석을 실시하였고 부산발전연구원에서 실시한 “부산지역도시하천의 실태분석과 환경관리방향에 관한연구, 2006”의 내용을 토대로 시료채취 대상지점 및 특성을 표 1에 각각 나타내었다(송교욱 등, 2006). 퇴적물 시료는 시료의 균일성을 위해 상류, 중류, 하류 3지점에서 채취하여 균질하게 혼합 후 실험실로 운반하여 4°C에서 냉장보관 후 필요한 실험을 실시하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 물리·화학적 특성 분석

본 연구에서는 먼저 퇴적물에 대한 물리·화학적 특성을 살펴보기 위해 pH, COD_{Mn}, 강열감량, 공업분석, 원소분석, 유기탄소에 대한 분석을 실시하였다. 공업분석의 경우 국내에는 KS규격, 그리고 미국의 경우 ASTM이라는 규격이 있으며 본 연구에서는 KS규격의 E-3705의 방법에 준하여 실시하였다. pH, COD_{Mn}, 강열감량은 해양오염공정시험방법

표 1. 시료채취 대상지점 및 특성

하천명	총연장(km)	면적(Km ²)	연평균 수자원 부존량(10 ⁶ m ³)	유출율(%)
보수천	3.80	8.17	11.19	55.7
구덕천	0.6	1.8	2.74	55.7
만화천	2.50	8.15	12.73	58.9
은천천	14.13	56.28	86.67	57.7
송정천	4.70	17.14	23.22	55.9

에 따라 실시하였고 원소분석과 유기탄소의 분석은 각각 건조, 분쇄와 같은 전처리를 한 후 각각 Vario Macro and Micro Elemental Analyzer(Elementar, Germany)와 TOC-Vcph Total Organic Carbon Analyzer(Shimadzu, Japan)을 사용하여 분석을 실시하였다.

2.2.2 이론적 가스발생량 계산

폐기물의 화학적 조성자료로부터 구한 분자식과 아래와 같은 Buswell's equation 식을 이용하여 화학양론적인 메탄 발생량의 계산이 가능하다(Tchbanoglous 등, 1993; Owen 등, 1979). 이 방법은 생물학적으로 분해 가능한 유기성 폐기물에 대해 원소분석을 실시하여 화학식을 도출한 다음 아래의 식과 같이 유기물이 모두 이산화탄소와 메탄으로 전환 된다고 가정하여 발생할 수 있는 총 소화가스의 양을 추정하는 방법이다. 이 식은 탄소와 수소 몰 함량이 높은 유기물은 메탄수율이 상대적으로 크게 평가 되지만, 유기물의 화학조성 중에서 산소와 질소 성분은 이산화탄소의 생성 분율과 관계가 깊은 것으로 알려져 있다.

원소분석의 결과를 식 (1)에 대입하여 각각 화학양론적인 메탄, 이산화탄소, 암모니아, 황화수소의 이론적인 발생량을 계산하였다.

$$C_nH_aO_bN_cS_d + (n - \frac{a}{4} - \frac{b}{2} + \frac{7c}{4} + \frac{d}{2})H_2O \rightarrow (\frac{n}{2} - \frac{a}{8} + \frac{b}{4} - \frac{3c}{8} - \frac{d}{4})CO_2 + (\frac{n}{2} - \frac{a}{8} - \frac{b}{4} - \frac{3c}{8} - \frac{d}{4})CH_4 + cNH_3 + dH_2S \quad (1)$$

여기서 n=C의함량(%)/12, a=H의 함량(%)/1, b=O의 함량(%)/16, c=N의 함량(%)/14, d=S의 함량(%)/32을 의미한다.

표 2. BMP 테스트를 위한 영양배지 조제

시약명		주입농도(g L ⁻¹)
Phosphate buffer (adjusted to pH 7.0)	KH ₂ PO ₄	0.27
	K ₂ HPO ₄	0.35
Mineral salts	NH ₄ Cl	0.53
	CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.075
	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.100
	FeCl ₂ ·4H ₂ O	0.020
Trace metals	MnCl ₂	0.0005
	H ₃ BO ₃	0.00005
	ZnCl ₂	0.00005
	CuCl ₂	0.00003
	NaMo ₄	0.00001
	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.0005
	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.00005
	Na ₂ SeO ₃	0.00005

2.2.3 영양배지 및 식종액 준비

BMP test에서 혐기성 미생물이 이용할 영양물질의 공급을 위하여 Shelton과 Tiedje(1984)의 방법에 따라 영양배지를 조제하였으며 조제 시 사용된 성분 및 양을 표 2에 나타내었다. 제조된 영양배지는 고압멸균기를 이용하여 약 10분 정도 멸균시키고 미생물 배지에 포함된 산소를 배출시킨 후, 상온으로 냉각시키는 과정에서 산소의 유입을 막기 위해 가스 상태의 질소를 주입하였다. 그리고 혐기성 미생물을 접종하기 위한 식종액은 부산시에 위치한 남부하수처리장에서 2차소화슬러지를 실험 시작 전에 채취하여 200번 체로 여과 처리한 여액을 사용하였다.

2.2.4 BMP test

본 연구에서는 500mL(실용량 635mL)의 serum bottle에 질소가스를 주입한 후 미생물 배지 300mL와 식종슬러지 30mL를 주입하였다. 또한 시료의 양은 가수분해 및 산 형성 미생물에 의한 급격한 초기 유기산의 축적으로 인해 메탄생성이 저해되지 않는 범위에서 비율을 결정해야하며, 본 실험에서는 Owen(1979)에 의해 사용된 2g volatile solid(VS)/L를 기준으로 퇴적물 시료를 주입하였다. 또한 반응조의 pH를 7.0(중성)으로 만들기 위해 1N NaOH와 1N HCl을 넣어서 조절하였으며, 산형성에 의한 pH 저하를 막기 위해 알칼리도 물질인 중탄산염(NaHCO₃)을 1.2g L⁻¹ 주입하였다. 최종적으로 질소가스를 주입한 후 35°C의 항온조에서 폐기물의 혐기성 분해를 유도하였다. 실험 시작 후 serum bottle 내부의 온도가 35°C가 되는 시간을 측정하여 그 시점을 실험 시

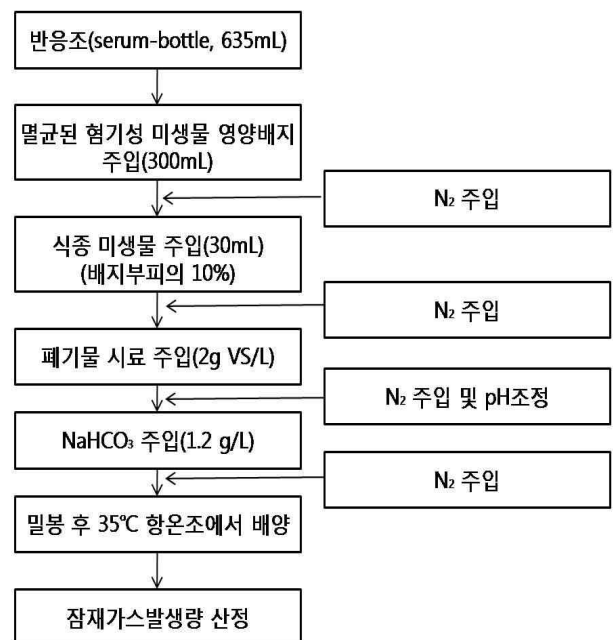


그림 1. BMP 테스트의 실험과정

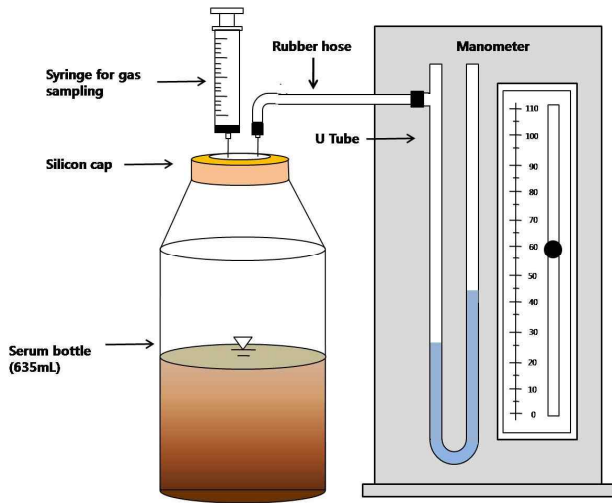


그림 2. BMP 테스트 실험장치 및 구성

표 3. 가스크로마토그래피(TCD)의 분석조건

항목	분석조건
GC	5890 series II(HP, USA)
Column	80/100 POCAPAK Q(8ft × 1/8IN S.S.)
Detector	TCD(Thermal Conductivity Detector)
Carrier gas	He gas, 50mL/min
Injector temp.	100°C
Detector temp.	200°C
Oven temp.	40°C

작시간으로 하여 실험을 실시하였다. BMP test의 수행과정을 그림 1에 도시하였다.

총 가스발생량은 그림 2에 도시된 바와 같이 실리콘 마개(Silicon cap)에 유리제 syringe와 마노미터를 이용하였다. 가스가 발생하게 되면 일정한 액면을 유지하고 있던 마노미터 내의 액이 압력차로 인하여 액면차가 발생하게 되므로 주사기를 이용하여 최초 일정한 액면 상태까지 생성된 가스를 제거시키는 방법을 이용하였다.

또한 가스 내 메탄 및 이산화탄소 농도는 GC용 syringe로 0.1mL 채취 후 TCD(Thermal conductivity detector)가 장착된 GC(gas chromatograph, HP 5890 series II, USA)를 이용하여 메탄과 이산화탄소의 농도를 분석하였다. 검량선은 가스를 분석할 때마다 새롭게 작성하였으며, GC-TCD의 분석 조건은 표 3과 같다. 표준가스는 CH₄ 45.4%, CO₂ 44.6%, H₂ 3%, N₂ 7%인 표준가스를 사용하여 분석하였다.

2.2.5 누적가스발생량 계산

메탄가스 발생량은 투입된 폐기물의 휘발성 고형물(VS) 당 발생하는 메탄가스의 양을 산출하여 mL CH₄/g VS로 표시하는 것이 일반적이다. 측정기간 동안의 메탄발생량(V_{CH₄})은 식 (2)에서와 같이 물질수지식을 이용하여 해당 가스시

료의 채취시간 전에 반응조 상단부 공간(headspace)에 존재했던 메탄의 양을 보정하였다.

$$V_{CH_4}(35^\circ C) = C_1(V_1 + V_0) - C_0V_0 \quad (2)$$

여기서,

- V_{CH₄} = produced methane volume(mL)
- C₁ = methane content(%) at sampling time
- C₀ = methane content(%) at previous sampling time
- V₁ = biogas volume measured by syringe(mL)
- V₀ = gas phase volume of the reactor(mL)

위의 식에서 계산된 메탄발생량은 다시 식 (3)을 이용하여 0°C, 1기압의 표준상태로 전환시킨 후 누적 메탄발생량을 계산할 수 있다. 이는 건조상태의 가스발생량을 구하기 위하여 35°C에서의 포화수증기압 42.2mmHg를 빼주었으며, 폐기물 시료만의 순수 누적가스 발생량을 측정하기 위해 식중액만을 포함한 바탕시험용 시료의 누적가스 발생량을 측정, 식중액으로 인한 누적가스 발생량 부분을 보정해 주었다.

$$V_{CH_4}(STP) = V_{CH_4}(35^\circ C) \frac{273}{273 + 35} \times \frac{760 - 42.2}{760} \quad (3)$$

2.2.6 최종메탄수율(B_u)과 메탄발생속도상수(k)

일반적으로 미생물에 의한 유기물의 분해를 해석할 때 기질이 제한인자 이고 미생물농도에 의한 영향이 없다고 가정할 때, 다음 식 (4)와 같이 시간에 따른 기질의 분해속도는 일차식으로 표현된다.

$$-\frac{dS}{dt} = kS \quad (4)$$

여기서,

- S = substrate concentration(g VS/L)
- k = kinetic constant(d⁻¹)
- t = time(d⁻¹)

한편 소비된 기질은 바로 메탄생성으로 볼 수 있으므로 기질과 메탄 생성량과의 관계식은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$(B_u - B)/B_u = S/S_0 \quad (5)$$

여기서,

- B_u = ultimate methane yield(mL CH₄/g VS)
- B = accumulated methane yield(mL CH₄/g VS)

식 (4)와 (5)를 조합하여 정리함으로써 식 (6)과 같이 시간의 함수형태로 표현되는 메탄발생량 B_u (mL CH₄/g VS) 의 식을 얻을 수 있다.

$$B = B_u(1 - e^{-kt}) \quad (6)$$

결과적으로 다양한 종류의 물리적 조성별 폐기물에 대하여 BMP test를 실시함으로써 폐기물의 특징변화에 따른 반응속도상수(k) 변화와 평가가 가능하다.

2.2.7 생분해도 평가

잠재가스발생량 조사를 위한 실험결과를 이용하여 퇴적물의 생분해도를 평가하고 분해과정에 대하여 확인하였다. 생분해도란 용어는 여러 문헌에서 혼용되고 있으므로 본 연구에서는 최종메탄수율과 이론메탄발생량의 비로서 정의하였다. 즉, Buswell's equation을 이용하여 계산된 이론메탄발생량과 본 연구의 누적메탄발생량을 이용하여 산출한 최종메탄수율을 통해 생분해도를 평가 하였다(Symons와 Buswell, 1933).

$$\text{생분해도}(\%) = \frac{\text{최종메탄수율}(B)}{\text{이론메탄발생량}(A)} \times 100 \quad (7)$$

여기서,

- A = 화학적조성을 이용하여 Buswell's equation으로 산정
- B = BMP test의 누적메탄발생량을 이용하여 구한 값

3. 실험결과 및 해석

3.1 물리·화학적 특성 분석 결과

하천퇴적물에 대한 pH, COD_{Mn}, 강열감량, 공업분석, 원소분석, 유기탄소, 그리고 C/N비에 대한 분석을 실시하였고 그 결과를 각각 표 4에 나타내었다.

pH의 경우 6.32~7.95로 나타나 하천별 편차가 심한 것으로 조사 되었다. 공업분석 결과 역시 수분함량이 31.6~91.0%로 하천별로 차이가 크게 나타났으며 시료중의 무기물 함량, 즉 불연성 광물질에 해당하는 회분 역시 3.2~66.2%로 매우 큰 차이를 보였다. 이러한 회분함량의 차이는 하천 퇴적물별 구성입자크기의 차이에 의한 것으로 보인다. 예를 들어 퇴적물 입자가 굵은 모래, 자갈과 같이 큰 광물입자로 이루어져 있을 경우 점토로 이루어진 경우보다 회분함량이 상대적으로 커지기 때문이다.

그리고 퇴적물의 유기물 오염의 지표인 COD, 강열감량 그리고 총 유기탄소 함량을 분석한 결과 각각 15.20~75.07 mg g⁻¹, 2.34~11.54% 및 1.28~34.21%로 나타났다.

혐기성 소화과정은 일반적으로 pH6~8.3일 때 일어나며, 메탄생성균의 경우 이보다 좁은 pH7~8이 최적조건인 것으로 알려져 있다(Speece, 1996). 표 4에 본 연구의 BMP test 과정에서의 pH 측정결과와 기존문헌의 연구결과를 나타내었다. 각 반응조의 초기 pH는 모두 7이며 본 실험의 모든 반응조는 최종 pH가 7.11~7.35 범위로서 이 값들은 메탄생성균의 pH조건을 만족시키므로 실험과정에서 pH에 의

표 4. pH, 원소분석, 공업분석, COD, 강열감량, 총유기탄소, C/N비 분석결과

항목	보수천	구덕천	만화천	온천천	송정천	
pH	6.32	6.34	7.39	7.95	7.66	
원소분석 (건기준, %)	N	3.46	2.24	1.41	1.59	1.30
	C	35.54	16.06	2.10	2.31	1.36
	H	5.10	3.62	0.43	0.62	0.63
	S	1.09	0.77	0.33	0.23	0.22
	O	19.38	28.46	0	2.81	0.96
공업분석 (%)	수분	91.0	88.2	31.6	55.4	38.5
	휘발분	5.8	6.0	2.2	3.3	2.8
	고정탄소	0.02	0.02	0	0.06	0
	회분	3.2	5.8	66.2	41.3	58.7
COD _{Mn} (mg g ⁻¹)		73.07	75.07	18.93	38.00	15.20
강열감량 (%)		11.54	11.34	1.33	5.25	2.34
총유기탄소 (%)		34.21	23.13	1.96	2.67	1.28
BMP test에서의 pH변화	초기pH	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
	최종pH	7.11	7.15	7.29	7.30	7.35
C/N ^{a)} 비		10.27	7.17	1.49	1.45	1.05

^{a)} 건조중량을 기준으로 한 C/N 비

한 가스발생의 방해는 없었던 것으로 판단된다.

또한 각종 도시폐기물에 대한 BMP test를 실시했던 배성진(2005)의 연구결과와인 음식물(Final pH 7.2), 분뇨(Final pH 7.3), 플라스틱과(Final pH 7.2)도 비슷한 경향을 나타내었다.

표 4의 결과를 정리해 보면 초기pH보다 최종 pH가 높은 경향을 나타내었으며 이는 실험에 사용된 폐기물이 알칼리성 물질이고 pH완충능력을 갖기 때문인 것으로 보이며, pH 조정 이후 중탄산염과 같은 충분한 알칼리도 물질을 조정해 주기 때문인 것으로 판단된다.

미생물의 생존에 필요한 여러 가지 무기영양물질 중 가장 중요한 것이 탄소와 질소이다. 탄소는 미생물의 에너지 원이며, 질소는 미생물의 영양분이면서 미생물체를 구성하고 있는 인자이므로, C/N비는 미생물 단위 개체당 먹이가 어느 정도 공급되는가 하는 척도를 나타낸다.

본 연구에서는 보수천(10.27), 구덕천(7.17), 만화천(1.49), 온천천(1.45), 송정천(1.05) 등의 순으로 C/N비가 높았으며 이러한 결과는 이론적 메탄가스발생량과 정비례 하는 결과였다. 이는 보수천과 구덕천과 달리 나머지 3하천의 경우 유기물 분해가 어느 정도 안정화 되었다는 것을 의미하며 실제 BMP test를 실시했을 경우에도 이론적 메탄발생가능량의 양상과 비슷한 결과가 나올 것이라 예측할 수 있다.

3.2 BMP test 결과

3.2.1 누적가스발생량 계산결과

부산시 5개 하천(보수천, 구덕천, 만화천, 온천천, 송정천)에 대한 누적 메탄 발생량과 누적 이산화탄소 발생량의 실험결과 대부분의 퇴적물 시료는 실험시작 후 전체가스의 90% 이상이 약 5일 안에 발생되었고 6일 이후 더 이상 발생하지 않았다.

위의 실험결과는 각 시료별로 2번씩 실험을 하여 평균한 값으로 누적 가스 발생량의 편차가 5% 이내로 매우 우수한 재현성을 보였다. 메탄의 경우, 보수천(137.98mL CH₄/g VS), 구덕천(94.22mL CH₄/g VS), 송정천(23.63mL CH₄/g VS) 만화천(21.74mL CH₄/g VS), 온천천(9.81mL CH₄/g VS)으로 나타났으며, 이산화탄소의 경우도 이와 유사한 보수천(32.94mL CO₂/g VS), 구덕천(27.21mL CO₂/g VS), 만화천(12.29mL CO₂/g VS), 송정천(10.62mL CO₂/g VS), 온천천(9.83mL CO₂/g VS)으로 나타났다.

또한 BMP test에서 유기물 분해는 식 (6)과 같은 1차반응으로 나타낼 수 있고 발생속도상수(k)는 유기물의 분해속도를 의미한다. 그림 3에 위의 1차 반응을 가정한 메탄(a) 및 이산화탄소(b) 발생 모델의 선형회귀 결과를 나타내었는데,

그림에서 측정점은 실제로 BMP test에 의해 측정된 값을 나타내며, 선들은 모델에 의해 예측된 값들을 나타낸다.

또한 표 5는 하천퇴적물별 선형회귀식으로부터 얻어진 최종수율(B_u) 및 발생속도상수(k)를 기존 연구문헌들의 데이터와 함께 비교하여 나타내었다.

메탄발생량의 경우, 보수천(179.4mL CH₄/g VS), 구덕천(112.4mL CH₄/g VS), 송정천(24.3mL CH₄/g VS) 만화천(21.3 mL CH₄/g VS), 온천천(10.1mL CH₄/g VS)의 순서로 나타났으며, 이산화탄소는 보수천(34.4mL CO₂/g VS), 구덕천(28.1mL CO₂/g VS), 만화천(12.5mL CO₂/g VS), 송정천(10.9mL CO₂/g VS), 온천천(10.3mL CO₂/g VS)의 순서로 나타났다.

본 연구에서 분석을 실시한 5개 하천퇴적물에서는 메탄수율이 10.1mL~179.4mL CH₄/g VS로 하천별로 약 18배까지 차이가 나는 것을 확인 할 수 있었고 이산화탄소의 경우도 수율이 10.3mL~34.4mL CO₂/g VS로 약 3배까지 차이가 나는 것을 확인할 수 있었다.

또한 기존의 BMP test를 사용하여 분석한 결과치는 대부분 도시생활 폐기물에 대한 결과로써 직접적인 비교는 어려우나 간접적으로나마 비교를 하였다.

먼저 메탄수율이 가장 높았던 보수천(179.4mL CH₄/g VS)과 구덕천(112.4mL CH₄/g VS)의 경우, 생선찌꺼기(277mL CH₄/g VS) 보다는 약간 낮고 종이류(144.3mL CH₄/g VS)보다는 약

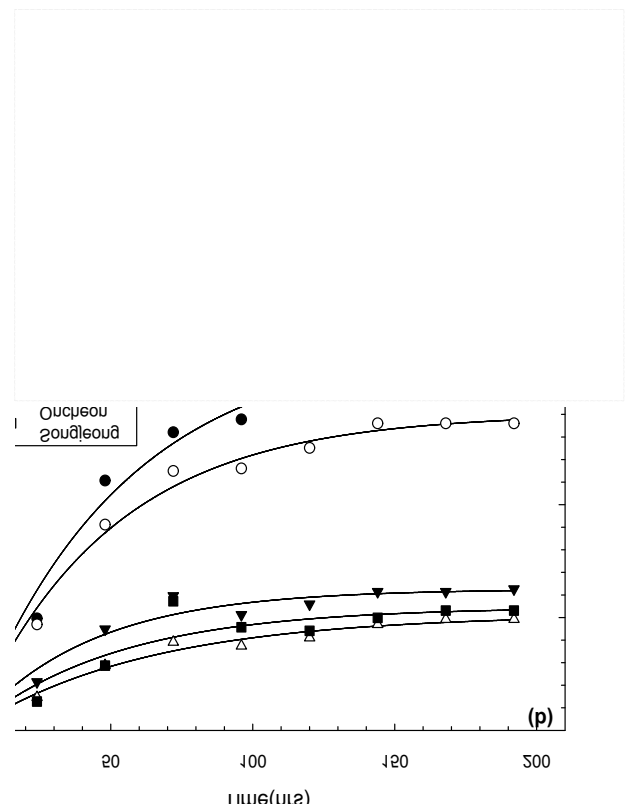


그림 3. 식 (6)을 이용하여 산정한 누적 (a) 메탄 및 (b) 이산화탄소발생량

표 5. 하천 퇴적물 및 고품폐기물 종류별 최종메탄수율 및 이산화탄소 수율

시료명	최종메탄수율 (B _u , mL CH ₄ /g VS)	메탄생성반응의 반응속도상수 (k, 1/day)	최종이산화탄소수율 (B _u , mL CO ₂ /g VS)	이산화탄소생성반응의 반응속도상수 (k, 1/day)	
하천 퇴적물 (in this study)	보수천	179.4	0.222	34.4	0.447
	구덕천	112.4	0.285	28.1	0.489
	만화천	21.3	0.784	12.5	0.489
	온천천	10.1	0.864	10.3	0.386
	송정천	24.3	0.410	10.9	0.470
신항식 등, 1993	채소	27	0.16	-	-
	육류	505	0.10	-	-
조재경 등, 1993	생선찌꺼기	277	0.37	-	-
수도권매립지운영관리조합, 1997	음식물	315	0.10	-	-
	목재류	127	0.03	-	-
	비닐류	82	0.03	-	-
송선호 등, 2004	고무류	9.0	0.714	-	-
	종이류	144.3	0.079	-	-
	섬유류	19.51	0.120	-	-
	굴착토양	4.61	0.128	-	-

간 높은 수치를 보였다. 하지만 나머지 하천 퇴적물(송정천, 만화천, 온천천)들은 메탄수율이 각각 24.3mL CH₄/g VS, 21.3mL CH₄/g VS, 10.1mL CH₄/g VS로써 채소류(27mL CH₄/g VS), 섬유류(19.51mL CH₄/g VS)와 비슷하였지만 매립지 굴착토양(4.61mL CH₄/g VS) 보다는 다소 높은 수치를 나타내었다. 이러한 결과는 위의 C/N비에서도 확인 하였듯이 하천퇴적물 내의 유기물이 안정화되었으나 그렇지 못하나에 기인한 것으로 판단된다. 메탄발생속도상수(k)를 비교해 보면 본 연구에서 실시된 하천퇴적물의 메탄발생속도상수(k, day⁻¹) 값은 0.222~0.864로 나타났으며 이러한 결과는 기존의 타 연구결과 보다는 다소 높았고 조재경 등(1993)의 연구결과인 생선찌꺼기의 메탄발생속도상수(0.37 day⁻¹)와 유사한 결과였다.

3.2.2 생분해도 평가결과

Buswell's equation을 이용하여 계산된 이론메탄발생량과 본 연구의 누적메탄발생량을 이용하여 산출한 최종메탄수율을 통해 생분해도를 산출 하였고 그 결과는 표 6과 같다.

결과를 살펴보면 보수천과 구덕천의 경우 메탄발생수율과 마찬가지로 타 하천에 비해 월등히 높음을 알 수 있다. 이러한 결과는 메탄발생량의 차이에 대한 원인이었던 C/N 비 등을 통해 알아낸 퇴적물의 안정화 여부와는 달리, 퇴적물 내의 유기물이 난분해성 유기물이나 그렇지 않느냐에 따라 결정되게 된다.

즉, 보수천과 구덕천의 경우 퇴적물 오염도 평가에서도 타 하천들에 비해 월등히 오염된 것으로 판정되었던 하천들

표 6. 하천 퇴적물과 고품폐기물 종류별 생분해도 비교

시료명		생분해도(%)	
하천 퇴적물 (in this study)	보수천	30.1	
	구덕천	42.2	
	만화천	4.0	
	온천천	4.0	
	송정천	5.8	
배성진 (2005)	생활폐기물	음식물류	68.2
		종이류	69.6
		플라스틱류	6.6
		목재류	43.9
		고무류	4.6
		가죽류	24.3
	슬러지	반입슬러지	29.1
		고화슬러지	17.9
		탈수케이크	6.0

이며 이들 하천은 인간의 활동 등에 의해 고농도의 생활오수, 산업폐수 등이 유입되어 있을 가능성이 매우 크다. 이러한 원인에 기인해 보수천과 구덕천은 이분해성 유기물이 다량 함유된 것으로 판단되며, 이와 반대로 온천천, 송정천, 만화천은 상대적으로 난분해성유기물질 비율이 클 것이라 판단된다.

3.2.3 퇴적물 오염도와 누적가스발생량과의 상관관계 평가결과

BMP test는 pH, 온도, 영양물질 등 메탄생성균의 영향인자를 모두 동일하게 조정후 실험하는 방법이므로 퇴적물

내의 유기물질이 가장 주요한 변수라 할 수 있다. 이에 최종적으로 위에서 실시한 퇴적물의 유기물 지표와 메탄발생량과의 상관관계를 살펴보았다. 이에 앞서 먼저 최종메탄수율을 각각 이산화탄소수율과 C/N 등과 비교하여 그림 4의 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. 그 결과 메탄발생수율과 이산화탄소발생수율과의 상관관계는 $R^2 = 0.9795$ 로써 상당히 높은 상관관계를 보였다. 이는 메탄과 이산화탄소가 혐기성반응에서 메탄생성균의 반응 산물이므로 이러한 높은 상관관계를 보인 것으로 보인다. 또한 메탄수율과 C/N을 비교한 그래프(b) 역시 $R^2 = 0.9858$ 로써 상당히 높은 상관관계를 보였는데 위에서 언급한 바와 같이 C/N은 하천퇴적물의 안

정화 여부의 판단기준이므로 결국 퇴적물의 안정화 여부에 의해 메탄발생량이 어느 정도 영향을 받음을 알 수 있다. 그리고 각 하천퇴적물의 유기물 지표인 총유기탄소(c), 강열감량(d), COD(e)등과 메탄발생수율과의 관계를 살펴본 결과, 총 유기탄소의 경우, $R^2 = 0.9851$ 로써 매우 높은 상관관계를 보인 반면, 강열감량과 COD는 상대적으로 낮은 상관관계를 보였다.

이는 유기탄소의 경우는 미생물이 직접 이용할 수 있는 유기물의 양을 의미하는 것에 반해, 강열감량과 COD는 난분해성 유기물까지 포함하고 있기 때문에 하천퇴적물의 난분해성유기물 함량 여부에 따라 상관관계가 위의 결과처럼

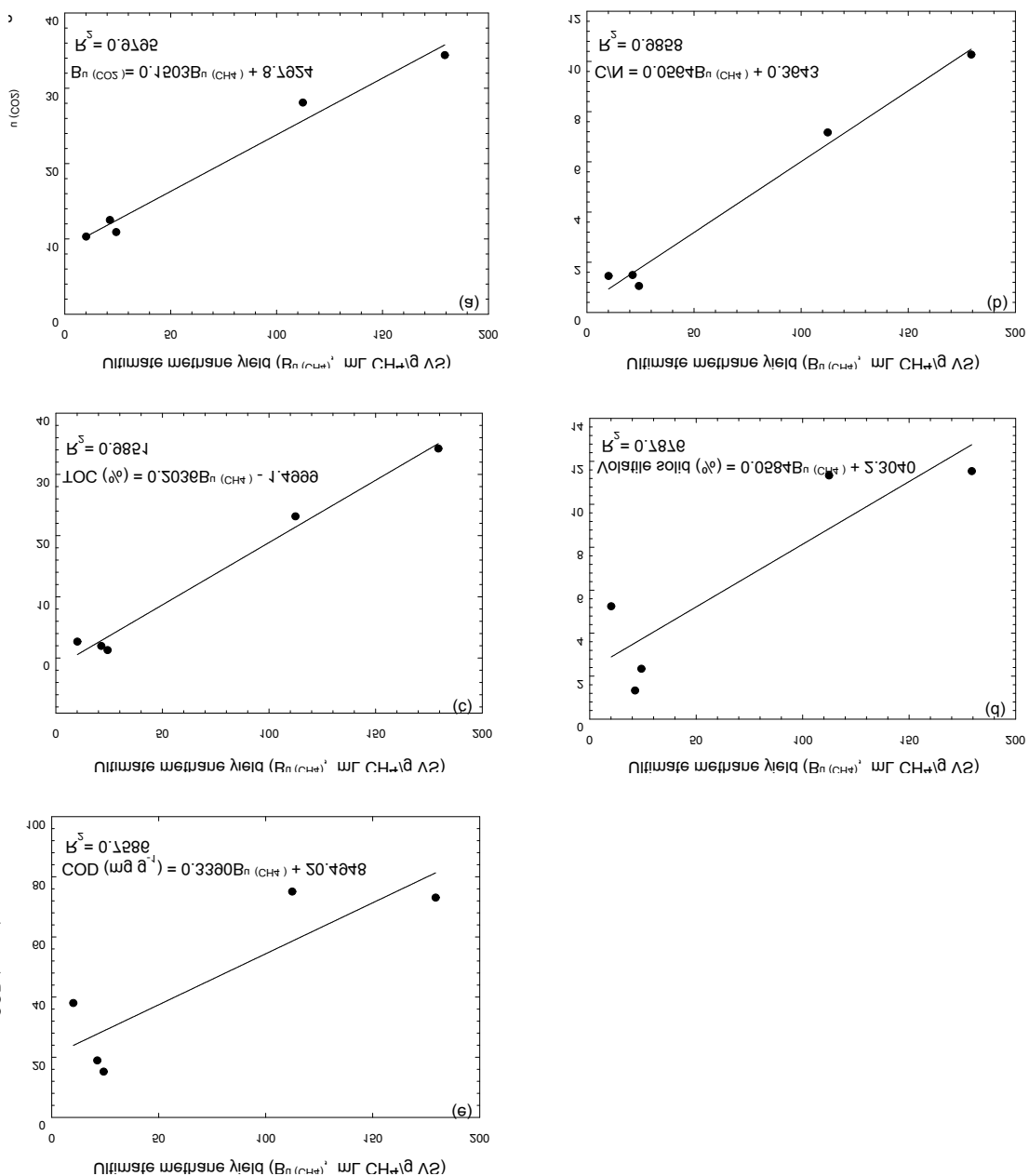


그림 4. 최종메탄수율과 (a) 최종이산화탄소수율, (b) C/N비, (c) COD, (d) 강열감량, (e) 총유기탄소와의 상관관계

매우 떨어질 수 있다고 판단된다. 이에 항 후 연구에 있어서 유기물 함량을 통해 간접적으로 메탄발생가능량을 어느 정도 예측하기 위해서는 COD와 강열감량 보다는 총유기탄소 분석결과를 통하는 것이 바람직하며, 혹은 원소분석을 통해 C/N비를 측정할 필요가 있다.

예를 들어 C/N의 경우 'C/N=0.0564B_{u(CH₄)} + 0.3643'과 같은 관계식에 의해 C/N이 증가함에 따라 메탄발생수율(B_u)도 정비례하여 증가하는 양상을 띠고 있으며, TOC또한 'TOC(%)=0.2036B_{u(CH₄)} - 1.4999'와 같이 정비례함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 부산시 총 5곳의 도심하천을 대상으로 BMP Test를 실시하여 각 하천의 메탄 및 이산화탄소 발생수율과 생분해도 등의 데이터를 얻었고 이와 동시에 퇴적물의 유기물 오염 지표항목인 COD와 강열감량, 총 유기탄소 등의 분석을 실시하여 최종적으로 이들의 상관관계를 살펴보았으며 그 결과는 다음과 같다.

- (1) 각 하천의 pH 분석결과 6.32~7.95, 퇴적물의 유기물 오염의 지표인 COD, 강열감량, 그리고 유기탄소 함량을 분석한 결과 각각 15.20~75.07mg g⁻¹, 1.33~11.54% 및 1.28~34.21%로 나타났다.
- (2) BMP Test를 실시하여 누적메탄발생량을 측정한 결과 실험시작 후 약 5일 안에 전체가스의 90% 이상이 발생되었고 6일 이후에는 더 이상 발생하지 않았다. 또한 얻어진 데이터를 선형회귀식으로 최종 메탄수율 및 이산화탄소수율을 산정하였으며 그 결과 각각 10.1~179.4 mL CH₄/g VS, 10.3~34.4mL CO₂/g VS을 나타내었다.
- (4) 각 하천 퇴적물에 대한 생분해도 평가결과, 보수천과 구덕천이 타 하천들에 비해 약 7-10배로 월등히 높은 것으로 조사되었으며 이는 보수천과 구덕천의 퇴적물은 이분해성 유기물이 다량 함유된 것으로 판단되며, 이와 반대로 온천천, 송정천, 만화천은 상대적으로 난분해성유기물질 비율이 클 것이라 판단된다.
- (5) 최종적으로 위에서 실시한 퇴적물의 유기물 지표와 최종 메탄수율과의 상관관계를 살펴보았다. 그 결과 C/N비, 최종이산화탄소수율과의 상관관계는 각각 R² = 0.9858과 R² = 0.9795로써 상당히 높은 상관관계를 보였다. 또한 유기물 오염지표인 COD, 강열감량, 총유기탄소 데이터와 비교해 본 결과 총 유기탄소와는 R² = 0.9851로 높은 상관관계를 보인 반면 COD와 강열감량과는 각각 R² = 0.7586과 R² = 0.7876으로 상대적으로 낮은 상관관계를

보였는데 이는 유기탄소의 경우는 미생물이 직접 이용할 수 있는 유기물의 양을 의미하는 것에 반해, 강열감량과 COD는 난분해성 유기물까지 포함하고 있기 때문에 하천 퇴적물의 난분해성유기물 함량 여부에 따라 상관관계가 위의 결과처럼 매우 떨어질 수 있다고 판단된다.

- (6) 항 후 연구에 있어서 유기물 함량을 통해 간접적으로 메탄발생가능량을 어느 정도 예측하기 위해서는 COD와 강열감량 보다는 총유기탄소 분석결과를 통하는 것이 바람직하며, 혹은 원소분석을 통해 C/N비를 측정할 필요가 있다. 예를 들어 C/N의 경우 'C/N=0.0564B_{u(CH₄)} + 0.3643'과 같은 관계식에 의해 C/N이 증가함에 따라 메탄발생수율(B_u)도 정비례하여 증가하는 양상을 띠고 있으며, TOC또한 'TOC(%)=0.2036B_{u(CH₄)} - 1.4999'와 같이 정비례함을 알 수 있다.

감사의 글

이 연구는 기상청 기상지진기술개발사업(CATER 2009-4110)의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. 김미경, 조강현 (2001), 팔당호 연안대 저질토에서 배양온도에 따른 메탄발생 경로의 변화, *Korean J. Limnol.*, Vol. 34, No. 1, pp. 54~61.
2. 배성진 (2005), *BMP 실험에 의한 도시폐기물 조성별 최종메탄수율 산정*, 석사학위논문, 서울시립대학교, pp. 1~15.
3. 송교욱 등 (2006), *부산지역 도시하천의 실태분석과 환경관리 방향에 관한 연구*, 연구보고서, 부산발전연구원, pp. 10~25.
4. 송선호 (2004), *매립폐기물의 안정화 평가지표로서 생분해도의 활용성에 관한 연구*, 석사학위논문, 안양대학교, pp. 4~6.
5. 윤병석, 김은미, 김학철, 이재희, 정상기, 이상태 (2006), *담수 퇴적물의 분석법간 비교 분석*, *대한환경공학회지*, Vol. 28, No. 11, pp. 1207~1212.
6. 조재경, 이진석, 박순철, 장호남 (1993), *주방폐기물의 Biochemical Methane Potential 측정*, *한국폐기물학회지*, Vol. 10, No. 2, pp. 211~217.
7. Angelidaki, I. and Ahring, B. K. (1994), *Anaerobic Digestion of Manure at Different Ammonia Loads : Effect of Temperature*, *Water Res.*, Vol. 28, No. 3, pp. 727~731.
8. Chen, H., Ecke H., Kylefors, K. and Bergman, A. (1995), *Biochemical Methane Potential Assays of Solid Waste Samples*, *Proceedins Sardinia 95, First International Landfill Symposium*, Cagliari, Italy, pp. 615~627.
9. Christophersen, T. H., Kjeldsen, P. and Lindhardt, B. (1996), *Gas-generating Process in Landfills*, E & FN SPON, London, pp. 24~49.
10. Dawson, R. M. (1998), *The Toxicology of Microcystins*, *Toxicon*, Vol. 36, No. 7, pp. 953~962.
11. Gujier, W. and Zehnder, A. J. B. (1983), *Conversion Process*

- in Anaerobic Digestion, *Wat. Science Technology*, Vol. 15, pp. 127~167.
12. Khalil, M. A. K. and Rasmussen, A. (1994), Global Emissions of Methane during the Last Several Centuries, *Atmospheric Environment*, Vol. 29, No. 8, pp. 833~842.
 13. Owen, W. P., Stuckey, D. C., Healy, J. B., Young, L. Y. and McCarty, P. L. (1979), Bioassay for Monitoring Biochemical Methane Potential & Anaerobic Toxicity, *Water Res.*, Vol. 13, No. 6, pp. 485~492.
 14. Persson, P. E. (1982), Muddy Odour : a Problem Associated with Extreme Eutrophication, *Hydrobiologia*, Vol. 86, No. 1-2, pp. 161~164.
 15. Pouria, S., de Andrade, A., Cavalcanti, R. L., Barreto, V. T. S., Ward, C. J., Preiser, W., Poon, P. K., Neild, G. H. and Cood, G. A. (1998), Fatal Microcystin Intoxication in Haemodialysis Unit in Caruaru, Brazil, *The Lancet*, Vol. 352, No. 9121, pp. 21~26.
 16. Rees, J. M. (1980), The Fate of Carbon Compounds in the Landfill Disposal of Organic Matter, *J. of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 30, No. 1, pp. 161~175.
 17. Shelton, D. R. and Tiedje, J. M. (1984), General Method for Determining Anaerobic Biodegradation Potential, *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 47, No. 4, pp. 850~857.
 18. Smith, B. A. D. and Gilbert, J. J. (1995), Relative Susceptibilities of Rotifers and Cladocerans to *Microcystis Aeruginosa*, *Arch Hydrobiol.*, Vol. 132, No. 3, pp. 309~336.
 19. Speece, R. E. (1996), *Anaerobic Biotechnology for Industrial Waste Waters*, Archae Press, Nashville, U.S., pp. 29~31.
 20. Symons, G. E. and Buswell, A. M. (1933), The Methane Fermentation of Carbohydrates, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 55, No. 5, pp. 2028~2036.
 21. Tchobanoglous, G., Theisen, H. and Vigil, S. A. (1993), *Integrated Solid Waste Management: Engineering Principles and Management Issues*, Mc-Graw Hill, Singapore, pp. 381~417.

(접수일: 2009. 10. 7 심사일: 2009. 12. 7 심사완료일: 2009. 12. 26)