

산업 고형유기폐물의 자원화에 관한 연구(제 1 보)
산업 고형유기폐물의 비료와 Humus 원으로서의
물리적 및 화학적 특성에 관하여

朴 來 正 · 金 容 仁

홍익대학교 이공대학 화학공학과

(1975. 4. 30 접수)

A Study on the Utilization of Industrial Solid Organic
Wastes(I). The Physical and Chemical Characteristics
of Industrial Solid Organic Wastes with Regard to
Fertilizer Value and Humus Sources

Nae Joung Park and Yong In Kim

Department of Chemical Engineering, Hong Ik University, Seoul, Korea

(Received April 30, 1975)

요 약. 유기폐물을 다량으로 배출하는 산업중에서 대표적인 제지·펄프공업, 제혁공업, 식품공업을 선택하여 고형유기폐물과 폐수처리오니의 합리적인 자원화 방법으로서 이들물질의 비료적 가치 및 humus 원으로서의 개발가치를 중심으로 이들 물질의 물리적 및 화학적 특성을 조사한 결과이다. 제지·펄프공업 유기고형폐물은 비료성분이 적고 lignin 함량이 높아 비료로서 보다는 humus 화하여 토양개량제로서 개발하는 것이 합리적이다. 제혁공업 폐수처리오니는 비료로서 효과도 기대되며 산성토양 개량효과도 기대되나 다량으로 함유한 Cr 으로 인해 오염효과가 문제가 된다. 식품공업의 고형 유기폐물 또는 폐수처리오니는 비료로서 또는 미량요소 공급원으로서 가치가 인정되며 수용성 당류의 양이 높거나 C/N 율이 20 이하로 낮은 물질은 축성 humus 화를 위한 첨가 재료로서의 가치도 인정된다.

ABSTRACT. The physical and chemical characteristics of solid organic wastes from paper and pulp industries, tanneries, and food processing industries were studied with regard to fertilizer value as well as humus sources as a rational method of waste utilization.

The pulp and paper mill wastes containing low mineral nutrients but high lignin may be utilized for soil amendments through humus preparation. Chemical treatment sludges of tannery waste water contained appreciable fertilizer nutrients and liming materials, but utilization as fertilizers or soil amendments depends on the pollution effect of high chromium content, which has not been well understood. Food processing wastes may be utilized as organic fertilizers or micronutrient sources for plant. Some wastes containing high water-soluble sugars or lower C/N ratio than 20 may be utilized as additives for rapid humus preparation.

서 론

원료물질로 부터 제품생산과정에서 유기폐물

을 다량으로 배출하는 공업으로서는 식품, 제지·펄프, 제혁, 직물 제조등의 공업을 대표적으로 들수 있으며 이들 공장에서부터 폐기되는 유기고

형폐물 및 폐수처리오니의 처분은 공장의 경제 부담을 가중하고 있는 실정므로 이들 유기폐물의 값싼 처분방법 내지는 자원화 방법에 대해 상당한 관심을 나타내고 있는 것은 당연한 일일 것이다.

비교적 자원이 넉넉치 못한 서구 유럽에서는 오래전부터 이들 폐물의 이용에 관하여 관심을 갖고 연구를 하여 왔고 1956년에 International Research Group on Refuse Disposal(IRGRD)¹를 조직하여 국제적인 수준에서의 연구협력과 자료 교환을 통하여 더 효율적인 연구개발을 도모하여 왔다. 그러나 비교적 자원이 풍부했던 나라에서는 이들 유기폐물을 태워버리거나 저지 매립에 사용하여 오던 것이 보통이었으나 요사이 환경 규제가 심하여지고 매립지 부족등으로 인하여 이들 폐기물의 처분은 점점 어려운 문제로 대두되고 있어 이들 폐물의 값싼 처분방법을 모색하고 있고 더 나아가서는 세계적인 자원 궁핍으로 말미암아 이들의 자원화방법에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

이들 유기질 물질을 자원화하는 방법은 그 자체가 사료적인 가치가 있을 경우 이를 사료로서 이용하는 방법², 섬유질물질을 산가분수해와 미생물 처리로서 땅을 얻어 이로부터 미생물을 생산하여 단백질 원으로 개발하는 방법^{3,4}, 이들 유기물질을 열분해하여 연료가스 또는 기름을 얻는 방법⁵, 혐기적 분해에 의한 연료메탄가스 생산하는 방법⁶ 그 자체를 비료로서 이용하거나 humus로 분해 안정화시켜 토양의 물리성을 개량하는 토양개량제로서 개발하는 방법^{7,8} 등을 들 수가 있다. 현재 이들 유기폐물의 사료 및 연료로서의 이용은 현재까지는 경제성 문제에 있어서 어려움이 있으나 우선 이들 물질의 비료 또는 토양개량제로서의 개발 이용은 손쉽고 현실성이 큰 것으로 생각되어 본 연구에서는 이들 유기폐물의 비료적 및 humus원으로서 이용할 수 있는가를 검토하기 위하여 서울 근교의 대표적인 제지·펄프, 제혁, 식품제조공장의 유기폐물을 수집하여 이들의 비료적가치와 humus원으로서의 개발가치를 중심으로 이들의 물리적 및 화학적 특성을 조사하였다.

실 험

시료의 수집 및 조제. 공시재료로서는 아래에 기술된바와 같이 제지·펄프, 제혁, 식품제조공장에서 배출되는 유기고형폐물, 폐수처리오니(廢水處理汚泥) 및 다량의 유기물을 함유한 폐수등을 수집하여 증진한 후 ball mill로 분쇄 100메쉬 체를 통과시켰다.

제지·펄프공업 폐물

1. 백수침강오니 : 쇠목펄프제지공장에서 배출되는 백수의 침강오니
2. 흑액증발잔사 : Kraft 법 펄프공장에서 배출되는 흑액의 증발잔사
3. 제지펄프침강오니 : 폐지를 Deinking 펄프화해서 종이를 재생하는 공장의 폐수처리침강오니.
4. 목피 : 펄프용 원목으로 부터 박피된 목피 제혁공업 폐물
5. 화학침강오니 (1) : 크롬제혁법에 의한 제혁공장 폐수의 침강오니
6. 화학침강오니 (2) : 크롬제혁법에 의한 제혁공장 폐수의 침강오니

식품제조공업 폐물

7. 맥주박 : 맥주발효후 걸러낸 고형잔사
8. 홉프박 : 맥주제조용 홉프로 부터 홉프성분을 추출해낸 잔사
9. 다비오카박 : 태국산 Tapioca 의주정 발효잔사
10. 커피추출잔사 : 커피두로부터 커피성분을 추출해낸 고형잔사
11. 효모공장 활성오니 : 효모배양, 폐액을 활성오니법에 의해 처리한오니
12. 장유공장 활성오니 : 장유공장 폐수처리 활성오니
13. 산분해잔사 (1) : 대두박을 염산분해한 잔사
14. 산분해잔사 (2) : Gluten 을 염산분해한 잔사
15. MSG 발효 폐액 증발잔사 : 당밀을 원료로 monosodium glutamate 를 발효, 결정물을 분리한 폐액을 증발 건조한 잔사
16. 폐활성탄 : 물엿제조시 탈색제로 사용하고 난 활성탄

실험방법. 수분은 $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 에서 3시간 건조하여, 회분은 $550 \pm 25^\circ\text{C}$ 에서 3시간 회화시켜 정량하고 휘발된량은 휘발성 물질로 계산하였고 가밀도는 기저용적의 용기에 담아 무게를 측정하여 계산하였다. 염도는 시료와 중류수를 1:5로하여 전도도계로 용액의 전기 전도도($\text{EC}_{25}^\circ\text{C}$)를 측정후 0.064를 곱하여 염도로 하였으며⁹ 산도는 이용액을 pH 4.5까지 알칼리도는 pH 8.3까지의 적정, 산 염기량을 시료 1그램당 CaCO_3 mg으로 표시하였다¹⁰.

전질소, 암모니아태질소, 질산태질소 분석은 AOAC법¹¹에 따랐고 기타 무기성분에 대해서는 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 혼합액으로 습식분해후 P_2O_5 는 Ammonium metavanadate 법으로 비색정량하고, K, Na는 염광분석법에 의해서, Ca, Mg는 EDTA 적정법으로, Zn, Cu, Mn, Fe, Pb, Cd, Cr은 원자흡광 분석법으로 정량하였다¹².

전탄소는 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 혼합액과 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 으로 습식분해하여 발생하는 CO_2 를 CO_2 흡수제인 Ascarite에 흡수시켜 정량하고¹³, 분해성탄소는 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 혼합액과 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaF로 습식분해 ferrous ammonium sulfate 용액으로 역적정하여 정량하였다¹⁴. 에테르 추출물은 soxhlet 추출기에서 8시간 에테르로 추출하고 당분은 에테르 추출후 95% 에탄올로 8시간 추출하여, 질분은 Soxhlet 추출기에서 중류수로 15시간 추출하여 각각 Anthrone 비색법으로 정량하였고 셀룰로오스는 $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3$ 로 분해후 벤젠, 아세톤, 메탄올로 씻어 정량하고, hemicellulose는 2% HCl 역류냉각기에서 5시간 끓여 추출하였다¹⁵. Lignin은 TAPPI(Technical Association of the Pulp and Paper Industry) 표준분석법에 의해 에테르, 온수추출후 72% H_2SO_4 로 분해시킨후 잔사를 lignin으로 하였다.

결과 및 고찰

서울근교의 몇개의 대표적인 제지·펄프공업, 제혁공업, 식품제조공업의 고형폐기물 및 폐수처리오니를 수집하여 이들의 주요 비료 성분함유량을 조사한것은 Table 1과 같다.

비료성분중에서 가장 중요한 비중을 차지하는 질소성분 함량을 보면 제지·펄프공업폐기물은 질소성분이 극히 낮을데 비하여 제혁 및 식품공업 폐기물은 비교적 높은 함유량을 나타내고 있으며 이 중에서 질소 함량이 2% 이상, C/N율이 22 이하로 되어 질소의 무기화가 쉽게 일어나므로서¹⁶ 질소비료를 나타낼 수 있는 것들로서는 맥주박, 홉박, 장유공장 활성오니, 대두박과 gluten의 산분해잔사, monosodium glutamate 발효폐액 건조잔사를 들수 있다. 특히 발효폐액 건조잔사중에는 식물에 바로 이용될 수 있는 암모니아태질소가 전질소의 반 이상이되어 질소비료로서의 가치가 크게 인정된다. 제혁공장 폐수처리오니는 질소함량이 2%에는 미치지 못하나 C/N율이 낮기 때문에 질소의 방출이 가능하므로 질소공급 효과가 기대된다.

주정발효공장 폐기물 다비오카박과 커피 추출잔사는 질소함량도 비교적 높고 C/N율이 각각 29.35로서 humus 화를 위한 최적 C/N율¹⁷ 26~35내에 들어가므로 이물질들을 부속화시켜 humus 원으로서 이용할 수 있을 것이다. Bollen 등¹⁸은 커피추출잔사를 유기질비료로 변형 가공하는 방법을 개발하였는데 이 유기질비료는 서서히 질소비료를 방출하는 효과와 아울러 토양개량의 효과가 있다는 것을 보고한 바를 보아서 구미에서도 이 커피추출잔사가 유기질비료 원료로서 이용되고 있다는 것을 알수 있다. 폐활성탄의 경우는 탄소가 대부분 원소형 탄소로서 전 탄소중에서 산분해성인 원소형탄소를 고려한다면 C/N율이 더 낮아질 것임으로 질소공급능력이 있을 것으로 기대된다. 趙동¹⁹이 수록한 성적으로부터 산출해보면 일반적으로 유기질비료로서 많이 사용되고 있는 가금분의 질소 함량은 2.27~3.70%, C/N율은 9~15이므로 여기에 조사된 유기폐물 중 질소 함량이 2% 이상이 되고 C/N율이 15 근방이되는 것은 질소성분면에 있어서는 가금분과 거의 같은 효과를 기대할 수 있을 것이다. 또 구미의 질소 함량은 전물량에 대하여 1.5~1.63%, C/N율이 30~35이고 퇴비의 질소 함량은 0.6%이고 C/N율은 20~30이므로 여기 조사된 유기물질중에서 제지·펄프공장 유기폐물을 제외하고 식품 및 제혁공장 유기폐물은 적어도

Table 1. Chemical composition of industrial solid organic wastes with regard to fertilizer sources (dry weight basis).

Samples	pH	Acidity or Alkalinity*	%							C/N ratio
			T-N	NH ₄ -N	NO ₃ -N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO	
Pulp and Paper Mill Wastes										
1. White water sludge	9.8	120	0.16	0.02	0.01	0.02	0.02	10.00	2.83	147
2. Black liquor residue	10.0	140	0.12	0.06	0.05	0.04	0.15	0.13	0.51	388
3. Recycled paper sludge	6.3	—	0.26	0.13	0.08	0.06	0.16	0.37	1.13	129
4. Bark	4.7	—	0.29	0.08	0.03	0.03	0.06	0.34	0.48	170
Average	7.7	130	0.21	0.07	0.04	0.04	0.10	2.71	1.24	209
Tannery Wastes										
5. Chemical treatment sludge (I)	7.2	—	1.62	0.02	0.01	0.10	0.28	4.19	3.38	16
6. Chemical treatment sludge(II)	8.7	95	1.87	0.04	0.01	0.03	0.30	4.53	4.05	8
Average	7.9	95	1.75	0.03	0.01	0.07	0.29	4.36	3.72	12
Food Processing Wastes										
7. Beer meal	5.9	—	3.33	0.04	0.02	0.48	0.21	0.27	0.63	12
8. Hop meal	5.9	—	3.09	0.05	0.01	0.23	0.01	2.06	0.32	14
9. Tapioca meal	4.8	3	1.26	0.02	0.01	0.13	1.13	0.95	0.54	29
10. Coffee ground	3.0	1	1.59	0.04	0.02	0.01	0.06	0.15	0.26	35
11. Activated sludge (yeast)	7.4	—	0.60	0.05	0.01	1.29	0.55	5.95	0.70	14
12. Activated sludge (soy sauce)	6.3	—	1.99	0.05	0.02	0.44	0.16	2.12	0.04	15
13. Hydrolysis residue(soybean)	1.5	50	2.77	0.13	0.06	0.07	0.08	0.37	0.43	17
14. Hydrolysis residue (gluten)	1.6	40	4.43	0.84	0.02	0.11	0.89	0.11	0.51	13
15. MSG waste water residue	3.3	131	9.02	5.01	0.16	0.34	8.24	0.38	1.60	4
16. Waste active carbon	4.7	3	1.66	0.03	0.01	0.20	0.06	6.36	0.46	24
Average	4.4	38	2.97	0.63	0.03	0.33	1.14	1.87	0.55	18

* Acidity or alkalinity is reported as CaCO₃ mg per gram samples.

퇴구비와 맞먹는 정도의 질소원은 된다고 볼 수 있다.

Poincelot¹⁷가 집계한 여러가지 산업폐기물의 질소함량과 C/N율에 있어서도 식품공업 유기폐물의 질소함량은 2~3% C/N율은 15, 종이목재는 0.07~0.2%의 질소와 170~700의 C/N율을 보이고 있어 이들 물질의 특성을 잘 나타내 주고 있으며 본연구에서 조사한 결과도 그와 같은 경향을 Table 1에서 볼 수 있다. 申⁶은 그가 인용한 산업폐수오니중의 질소함량은 0.4~2.52% 범위 C/N율은 12~15 범위로서 이 오니들은 비료로서 이용될 수 있다는 것을 지적하였는데 여기서 조사한 폐수오니도 이범위에 들어가는 것으로서 역시 비료로서 이용할 수 있을 것이다.

다음 인산성분은 효모공장 활성오니중에 1.29%의 인산함량이 함유되어 가금분에 함유된 인

산함량¹⁷에 해당하며 맥주박, 장유공장 활성오니 등에서 그보다는 낮으나 다른 것들보다 약간 높은 함량을 보일뿐이고 그의 다른 물질들의 인산함량은 극히 낮은 값을 보이고 있다. 따라서 이들 물질의 인산공급효과는 크게 기대할 수 없을 것이다.

이들 유기폐물중 칼륨성분 함량이 높은 것은 MSG 폐수 증발잔사이며 K₂O로서 8.24%나 되는 높은 함유량을 보이고 있어 이 물질을 고행분 비료 공급한다면 비료로서의 가치가 크게 인정된다. Jackson 등²⁰에 의하면 사탕무우 폐잔사 조각회분중에 K함량이 높아 K비료로서 이용되고 있다고 하며 이보다는 낮으나 사탕수수 폐잔사 중에도 K함량이 비교적 많이 함유되어 있음을 지적하였다. MSG 제조 원료로서 사용되고 있는 당밀은 사탕수수 폐잔사이기 때문에 역시 K성분

이 많은 것으로 본다.

그다음 Ca 함량과 Mg 함량은 백수오니중에 가장 높으며 pH도 9.8로서 높고 pH 4.5까지의 중화량으로서의 알칼리도 높아 다량 투입 되는 경우 산성토양개량 효과가 기대된다. 백수오니중에 함유된 Ca 이나 Mg 은 종이의 충진제로서 사용하는 CaCO₃와 talc로 인한 것으로 보인다. 다음으로 Ca와 Mg가 높은것은 제혁공장 화학침전 오니로서 pH도 높아 역시 토양개량제로서의 석회질 물질의 효과를 기대할 수 있을 것이다. 다음으로는 활성오니 중 Ca 함량이 높으나 pH는 중성으로서 산성토양 중화효과는 크게 기대할 수 없고 폐활성탄중에도 pH를 조정하기 위해 첨가된 탄산석회로 인한 Ca 함유량이 비교적 높으나 pH가 4.70으로 낮아 산성중화력은 기대할 수 없다.

이들 유기폐물중에 산분해잔사는 분해시 사용된 산으로 인해 pH가 극히 낮아 비료로서 사용하기 위해서는 산을 중화하지 않으면 안될 것이다. 그러나 pH 8.3으로 중화하는데 필요한 산도는 40~50 mg CaCO₃로 중화하는데 필요한 알칼리량은 많이 요구하지는 않는다. MSG 폐수건조잔사는 pH 3.3으로 산분해 잔사보다 높으나 완충능력이 커 산도는 산분해 잔사의 3배에 가까와 중화하는데 필요한 염기의 양은 131 mg CaCO₃/g이다.

알칼리도도 가장 높고 pH도 높은 Kraft 펄프 법흑액잔사는 Ca나 Mg는 거의 없고 증해액에 첨가되는 수산화나트륨으로 인해 Na 함량이 높아 석회물질로 이용될 수는 없다.

유기산업폐물중에서 특히 폐수처리오니에 있어서는 다량의 중금속을 함유하는 경우가 있어 이

Table 2. Chemical composition of industrial solid organic wastes with regard to micronutrient sources as well as pollution potential of heavy metals(dry weight basis).

Samples	Soluble salts (%)	ppm							
		Na	Zn	Cu	Mn	Fe	Cr	Cd	Pb
Pulp and Paper Mill Wastes									
1. White water sludge	1.44	0.04	173	278	167	422	N. D. *	—	—
2. Black liquor residue	22.83	19.20	16	27	69	905	N. D.	—	—
3. Recycled paper sludge	0.17	0.05	1,600	64	53	2,305	N. D.	2	76
4. Bark	0.06	0.03	9	11	34	201	N. D.	—	—
Average	6.13	4.83	450	95	81	958	N. D.	2	76
Tannery Wastes									
5. Chemical treatment sludge(I)	1.62	0.12	1,055	30	30	690	2,334	1	88
6. Chemical treatment sludge(II)	1.71	0.55	175	75	96	3,326	8,422	6	112
Average	1.67	0.34	615	53	63	2,008	5,378	4	100
Food Processing Wastes									
7. Beer meal	0.59	0.02	3	11	806	109	N. D.	—	—
8. Hop meal	0.40	0.05	275	160	23	195	N. D.	—	—
9. Tapioca meal	1.10	0.02	423	33	33	152	N. D.	—	—
10. Coffee ground	0.82	0.10	266	51	26	184	N. D.	—	—
11. Activated sludge(yeast)	1.08	0.25	444	222	539	101480	N. D.	3	112
12. Activated sludge(soy sauce)	0.33	0.14	764	403	117	4,327	N. D.	N. D.	81
13. Hydrolysis residue(soy bean)	23.39	8.08	58	66	28	521	N. D.	N. D.	75
14. Hydrolysis residue(gluten)	12.90	0.15	75	38	22	131	N. D.	—	—
15. MSG waste water residue	21.16	0.57	15	23	103	171	N. D.	—	—
16. Waste active carbon	0.46	0.09	407	61	51	417	N. D.	—	—
Average	6.22	0.95	273	107	175	10,769	N. D.	1	89

* N. D. denotes non-detectable.

들은 식물생육에 필요로하는 미량요소의 공급원으로²¹ 이용될 수도 있으며 때로는 오염원으로²² 작용할 수 있을 것으로 생각하여 이를 조사한 결과는 Table 2와 같다.

식물의 미량요소로서 Zn 함유량을 보면 특히 높은 함유량을 보인 것은 폐지펄프오니와 제혁공장 화학침전오니(I)이었고 다음으로는 장유공장 활성오니이었다. Bowen²³에 의하면 동식물중에 함유된 것은 50~400 ppm으로 이들 유기 폐물이 동식물로 부터 유래했다고 생각하면 이들 폐지펄프오니나 제혁공장 화학침전오니(I), 경유공장 활성오니 중의 Zn은 오염 또는 집적상태로 볼수 있어 미량 요소로서의 Zn공급원으로 이용될 수 있을 것으로 본다. 또 Cu함량은 장유공장 활성오니, 백수침강오니, 효모공장 활성오니 중에 약간 높은 함유량을 보이고 있는데 동식물 중의 7~300 ppm에 비해서 큰 차이가 없는 것으로 생각되어 미량요소로서 Cu공급원으로 특별히 이용할 수는 없겠으며 Mn에 있어서도 동식물중의 25~630 ppm과 비교할 때 큰 차이를 나타내지 않고 있다. Fe 함유량은 효모공장 활성오니중에 약 10.2%나 되는 높은 함유량을 보이고 있고 장유공장 활성오니 0.43%, 제혁공장 폐수처리오니 0.33%, 폐지펄프오니 0.23%로서 그 외의 시료들 보다 높은 함량을 보이고 있다. 그 나머지는 동식물중의 Fe 함유량인 20~120 ppm 범위내에 들어가 특별히 집적했다고 볼수는 없다. 특히 Fe는 토양중 0.7~5.5%(평균 3.8%) 함유되어 있어 식물에 있어서 Fe의 결핍을 일으키는 경우는 토양이 알칼리성이 되어 Fe의 유효도가 떨어지기 때문으로서²⁴ 만일 이들 유기폐물의 Fe와 chelate를 이룬 상태로 공급하면 철비료로서 유효하므로²⁵ 이들 유기폐물중 Fe가 chelate를 이룬상태로 존재한다면 특히 Fe 함유량이 높았던 유기폐물은 철비료로서 이용될 수도 있을 것이다. 특히 효모공장 활성오니의 경우 Fe의 집적 현상이 뚜렷하며 이는 비철재료로서 철결핍 토양에 철공급 재료로서 이용할 수 있을 것이다.

다음으로 식물생육에 필요한 요소가 아니고 오히려 식물자체나 "food chain"을 통하여 인체에

피해를 줄수 있는 물질들도 Table 2에 조사되어 있다. 물론 식물의 미량요소 자체로 이것을 과잉으로 공급할 경우에는 피해를 줄수도 있으므로오염원으로도 생각할 수가 있다.

여기서 조사한 가용성염류는 현탁액의 전기전도도로부터 환산한 값으로 특히 높은 염도를 보인것은 흑액증발잔사, 산분해박, MSG 폐액 증발잔사이었다. 그러나 이들중 Na함량이 높은것은 흑액 증발잔사와 대두박 산분해 잔사로서, 이들이 토양에 투여되었을 때 토양교질을 악화시킴으로서⁹ 오염원으로 생각할 수 있다. Gluten의 산분해잔사와 MSG 폐액 증발잔사는 이들의 pH가 낮고 MSG 폐액 증발잔사에 있어서는 암모니아태 질소가 많아 분해시 사용한 산이나 배양액에 잔존한 암모늄염으로 인한 것으로 생각되므로 이들 물질에 의한 염의 오염은 크게 문제가 되지 않을 것이다.

중금속으로서 오염으로 인한 문제가 있을 것으로 생각되는 것 중에 Cr은 제혁폐수오니 중에만 다량 검출되었는데 이것은 크롬제혁공장에서 침적액에 첨가되는 Cr으로 인한 것으로 이들의 식물이나 음식물을 통한 인체에의 피해 문제는 아직까지 잘알려져 있지 않으나 長谷²⁶에 의해 조사된 자료에 의하면 Cr은 식물에 있어서 필수원소는 아니나 소량일 경우 식물의 생육에는 좋은 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 그리고 Niemitz²⁷는 산업폐수오니를 농작물 비료로 이용하였을 경우 유독화합물의 특성의 정도를 구분하던 Cr³⁺에 비해서 Cr⁶⁺은 피해가 큰 중금속으로 분류하였는데 과연 이 폐수처리오니 중에 전체 Cr의 몇%가 6가로서 존재하는지는 조사되지 않았으나 Cr⁶⁺이 유기물과 같이 섞여 있을 때 산화제로서 작용하여 쉽게 Cr³⁺로 될 것으로 추측된다. 따라서 Cr제혁법 폐수처리오니는 이것을 농토에 투여되었을때 Cr이 토양에서 얼마만큼 용해 되어 식물에 흡수되고 "food chain"을 따라서 인체로 이전되어 피해를 줄지에 관해서는 아직 상세히 알려지지 않고 있어 유기폐물의 오염 가능성에 대해서는 판단하기 어렵다.

특히 중금속으로서 Cd은 일본에서 논토양에

오염되어 이 토양에서 재배된 쌀을 통하여 인체로 이전하므로 크게 문제를 일으켰으며 토양중 1ppm 이상일 경우 오염상태로 규제하고 있다²⁶. 본 조사에서는 Cd의 집적가능성이 있는 물질에 대해서 Cd 함량을 조사한 결과 1~6 ppm의 범위에 있었다. Bowen²³의 동식물중에 Cd의 함유량은 보통 0.1~4 ppm으로 되어 있으며 Smith²⁸가 조사한 정상으로 볼수 있는 도시 나무중의 Cd 함유량도 0~5 ppm으로 되어 있어 여기 조사된 물질중의 Cd 함유량도 오염된 것으로 보기는 어렵다.

이들 산업유기폐물중 오염가능성이 큰 물질의 Pb의 함유량은 75~112 ppm으로서 평균 91 ppm에 이르렀다. 이것은 Bowen²³의 동식물중의 Pb 함유량 0.13~50 ppm 보다는 약간 높은 값으로 생각된다. 그러나 이들 물질은 토양에 사용하였을 때 이중에 함유된 Pb가 얼마정도 식물로 이전되어 피해를 줄것인가에 대해서는 아직

잘 알려지지 않고 있으며 Stone¹⁵의 유기폐물중 중금속의 분석치에 있어서도 500 ppm를 검출한 것으로 봐서 이들 유기 폐물중 500 ppm이하의 오염원으로 보기는 어렵다.

미연방 수질오염방지연구보고서²²에서도 지적된 바와 같이 이들 산업유기폐물을 이용하고자 할 경우 이들 폐기물의 환경오염 효과가 큰 문제인데 이 문제에 관해서는 아직 많은 연구가 되어 있지 않는 상태로서 이들물질의 분석만으로 평가하기가 어려운 점이 있다. 그러나 현재까지 밝혀진 결과로서는 비료나 토양개량제로서 이용할 가치가 있는 산업유기폐물은 경작토양에 사용하여 이종의 중금속이 음식물로 이전되고 다시 인체에 이전되어 피해를 주었다는 사례는 아직까지 보고되지 않았다.

이들 유기산업폐물은 비료함량이 높고 환경오염을 일으킬만큼 높은 함량의 중금속이 포함되어 있지 않을 경우, 비료로서 이용될 수 있으나

Table 3. Physical properties and chemical composition of industrial solid organic wastes with regard to preparation of humus(dry weight basis).

Samples	Bulk density (-g/cc)	%										
		Moisture	Ash	Volatile solids	T-C	BDC*	Ether extract	Sugar	Starch	Hemi-cellulose	Cellulose	Lignin
Pulp and Paper Mill Wastes												
1. White water sludge	0.67	48.6	63.0	37.0	22.9	18.6	4.9	—	—	6.3	18.3	7.3
2. Black liquor residue	0.89	—	52.0	48.0	47.9	27.3	0	0.8	14.0	2.2	3.3	28.3
3. Recycled paper sludge	0.20	15.7	18.6	81.4	33.0	31.3	5.9	—	—	10.4	47.9	18.9
4. Bark	0.22	14.4	4.8	95.5	49.5	49.1	4.9	2.1	1.6	7.1	43.6	43.2
Average	0.49	26.2	34.6	65.4	38.3	31.6	5.2	1.5	7.8	6.5	28.3	24.4
Tannery Wastes												
5. Chemical treatment sludge(I)	0.74	57.1	50.5	49.5	25.6	19.7	13.5	—	—	3.8	10.0	17.3
6. Chemical treatment sludge (II)	0.70	16.8	61.4	38.6	15.6	9.0	0.1	—	—	0.8	—	16.0
Average	0.72	36.9	55.9	44.1	20.6	14.4	6.8	—	—	2.3	10.0	16.7
Food Processing Wastes												
7. Beer meal	0.40	62.6	4.7	95.3	39.9	38.3	11.9	0.3	3.6	16.2	47.2	15.2
8. Hop meal	—	72.1	4.4	95.6	44.6	39.1	4.8	0.2	—	30.9	54.0	2.1
9. Tapioca meal	0.45	59.3	10.5	89.5	36.7	35.5	4.5	2.5	11.1	23.7	35.9	7.8
10. Coffee Ground	0.54	57.3	2.8	97.2	57.8	43.7	22.1	—	—	16.4	45.5	7.5
11. Activated sludge (yeast)	0.76	15.2	78.2	21.8	21.0	20.1	3.3	0.2	0.9	1.9	10.7	2.2
12. Activated sludge (soy sauce)	0.72	19.3	50.1	49.9	29.2	20.9	5.7	—	—	0	12.8	23.3
13. Hydrolysis residue (soybean)	0.37	31.9	12.1	87.9	48.1	12.1	0.1	0.1	0.9	0.8	9.3	69.8
14. Hydrolysis residue (gluten)	0.25	22.7	4.8	95.2	57.2	37.0	0.9	—	—	1.5	8.9	72.2
15. MSG waste water residue	—	—	17.5	82.5	31.9	16.1	0.9	1.9	7.4	—	18.2	31.3
16. Waste active carbon	0.54	37.1	28.0	72.0	40.2	23.9	1.1	8.4	6.2	0	4.8	49.5
Average	0.50	41.9	21.3	78.7	40.7	28.7	5.5	1.9	5.0	10.2	24.7	28.1

* Biodegradable Carbon

민일 비르함유량이 낮을 경우에도 이들 유기 폐물은 대부분이 셀룰로오스나 리그닌성분으로 되어 있어 이들을 humus화시켜 토양의 물리적 및 화학적 성질을 개량할 수 있는 토양개량제로서 이용할 수 있기 때문에 Table 3에서는 이들 산업유기폐물의 humus화를 위한 물리적 및 화학적 성질을 조사한 것이다.

가밀도에 있어서는 무기성분함량이 많을 수록 가밀도가 높은 값으로 민일 이질적인 이들 유기 폐물을 혼합 분해하여 humus화 하고자 할 때에는 가밀도가 서로 비슷한 것들이 서로 균일하게 혼합될 수 있을 것이다. 그러나 민일 것은 상태로 바로 혼합을 할 경우는 건물에 대한 가밀도는 별로 의미가 없을 것이다. 수분함량은 어떤 물질은 기진상태로 수집된 것도 있어 일정하지 않으나 수분 함량의 차이가 많아 이들을 humus화할 때에는 수분함량을 50~60%로 조절할 필요가 있으므로 수분함량이 서로 다른 물질들을 적당히 혼합함으로써 이들 유기폐물의 탈수 및 습윤시키는 조작을 생략할 수도 있는 이점이 있다.

유기물 함량을 측정하는데 있어서 때로는 회분을 제한 휘발성 고체로서 대신하는 경우도 있으나 휘발성 무기염이 다량 함유되어 있을 경우는 오차를 가져오기 때문에 전탄소 함량을 정량하여 표시하기도 하고 동일체종의 유기물인 경우 알려진 유기물중 C함량에 따라 유기물로 환산하는 경우도 있으나 본 조사에서는 이들 물질이 이질적이기 때문에 휘발성고체와 함께 탄소함량으로 표시하였고 가분해성 유기물도 가분해성 탄소로 표시하였다.

Table 3에서 보는 바와 같이 대부분의 경우 전탄소 함량과 분해성 탄소함량은 비슷한 값으로 이들 유기물질중에 함유된 유기물은 거의 모두가 미생물에 의해 분해될 수 있는 물질이라는 것을 알 수 있다. 그런데 흑액증발잔사, 커피추출잔사, 산분해잔사, MSG 증발잔사, 폐활성탄은 분해성 탄소함량이 전탄소 함량보다 훨씬 낮은 값을 나타내고 있다. 이들은 공통적으로 검은 색깔을 띄우고 있었는데 이들물질중의 산분해성 물질은 탄화된 원소형태의 탄소 때문인 것으로 생각되며

역시 이들 원소형 탄소는 미생물에 의해 더디게 분해될 것으로 기대된다.

알코올가용성 당분과 수용성 전분 함유량을 보면 맥주박, 다비오까박, 흑액증발잔사, MSG 증발잔사 폐활성탄 중에 비교적 많은 양이 함유되어 있는데 맥주박, 다비오까박, MSG 증발잔사중의 당은 발효잔당이고 흑액증발잔사중의 당은 섬유질의 일부 가수분해 당으로 상당히 높은 함유량을 보이고 있다.

폐활성탄중에 당과 전분함량이 높은 것은, 이 활성탄은 물엿제조시 탈색제로 사용된 것이기 때문에 활성탄에 흡착된 것일 것이다. 발효공업 폐기물중 잔당은 셀룰로오스와 함께 사료로서 이용되기도 하고 펄프제조시 알칼리 가수분해당은 폐수처리방법으로서 알코올 발효나 효모배양에 이용되는 경우가 있으나²⁹ 아직까지 경제적으로 합리화 하기가 어려운 실정에 있다.

에테르 추출 지방분은 커피추출잔사에 있어서 22%나 되어 높은 함량을 보이고 있어 지방추출원료로 이용될 가능성도 있으며 다음으로는 제혁공장 폐수오니 (I)중에 약간의 지방이 함유되었는데 이것은 우피중에 묻었던 지방이 제거된 것으로 이용하기 어려운 상태이고 제혁폐수오니(II)에서는 처리후 오래 경과한 것으로 지방질이 분해되었기 때문에 거의 지방이 없는 상태이다. 발효폐기물과 커피추출잔사는 대부분이 셀룰로오스나 hemicellulose가 대부분이고 소량의 lignin이 함유된데 반하여 제지공업 유기폐물은 hemicellulose 함량에 비해 cellulose lignin 함량이 높은 경향이다. 활성오니 산분해잔사 폐활성탄 등은 lignin 함유량이 높는데 여기에 사용한 lignin 분석법이 산으로 hemicellulose와 셀룰로오스를 분해, 제거하고 남은 성분을 lignin으로 하여 탄화된 원소형 탄소도 이에 포함되어 정량되었기 때문이다. 특히 흑액증발잔사 중의 유기물질은 고급지를 만들기 위하여 제거된 lignin으로서 산에 쉽게 침전되어 분리시킬 수가 있었는데 이 물질을 제염하면 지속성 Humus원으로 이용할 수 있을 것이다.

Humus는 유기물질의 분해과정에서 산분해성의 lignin과 미생물의 합성물인 단백질과의 복합체

로서 단일 이들 유기산업 폐물을 humus 원으로 이용하고자 할 경우 가능한 lignin 함량이 높을수록 토양중에 오래동안 지속할 수 있는 humus³⁰의 수득률이 높을 것이다. 그러나 lignin이 많을 경우 즉 제지펄프공업 폐기물과 같은 물질은 그 대로는 분해속도가 극히 느리기 때문에¹³, humus화 하는데 어려움이 있다. 유기물의 분해속도를 결정하는 인자로서는 또 C/N율이 문제가 되는데 식품 및 제혁공업 유기폐물의 C/N율은 4~35로서 낮은데 비해 제지펄프공업 유기폐물은 129~388로서 극히 높아 분해되기가 어렵다는 것을 알 수 있다.

Poincelot¹⁷에 의하면 빠른 속도로 humus화 하는데 있어서 C/N율이 30정도가 가장 이상적으로 보아 C/N율이 높은 것은 원료물질에 N함량이 높고 C/N율이 낮은 다른 유기물이나 무기질소 원으로서 황산암모늄, 요소등을 첨가하여 30정도로 조절하는 것을 제시하고 있다. 이들 식품 및 제혁공업 폐기물은 C/N율이 낮아 humus화 하는 경우 별도의 질소공급이 필요치 않을 것이며 완전히 안정된 humus의 C/N율인 10~15에 이르는 것도 많아 앞에서 기술한 바와 같이 그 자체를 비료로서 사용할 수도 있으며 C/N율이 높은 물질을 분해시킬 때 첨가 물질로서도 이용할 수 있을 것이다. 그러나 일부 식품공업폐기물중 탄화물이 많이 함유된 물질은 lignin과 같이 분해성 면에 있어서는 산분해성으로 집적될 것이나 이 물질이 humus와 같은 토양의 물리성 및 화학성 개량에 효과가 있을지는 의문시되고 기대하기 어렵다.

단백질이나 아미노산 및 수용성 당류는 미생물에 의해 가장 빨리 공격을 받기 때문에³² 빠른 시일내에 유기물질을 humus화 하고자 할 때 이들 당류를 첨가함으로써 미생물반응을 촉진시킬 수가 있을 것으로 생각됨으로 여기 조사된 유기폐물중에서 당류함량이 높은 것은 그와 같은 목적의 첨가물로서도 이용될 수도 있을 것이다.

결 론

일반적으로 제지·펄프공업 유기고형폐물은 비료성분이 극히 낮고 C/N율이 높아 그대로 비료

로서 이용할 수 있는 가치는 없으나 lignin 함량이 높아 humus화 시켜 토양개량제로서 개발할 가치가 인정된다. 이중 백수침강오니는 석회의 성분이 많고 pH가 높아 산성토양 개량제로서의 효과가 기대되며 흑액증발잔사는 비료성분은 거의 없고 가용성 염류 함량이 높고 Na 함량이 높으며 강알칼리성으로서 비료로서는 이용할 수 없으나 lignin 함량이 높아 제염을 한다면 humus 원으로서 개발할 수 있을 것이다.

제혁공업 폐수처리오니는 N함량이 높고 C/N율이 낮아 그 자체를 비료로서 이용할 수도 있으며 Ca, Mg 함량이 높고 알칼리성으로 산성토양 개량효과도 기대된다. 그러나 중금속으로서 Cr 함유량이 극히 높기 때문에 이성분에 의한 식물이나 "food chain"을 통한 인체에의 이전, 피해여부가 밝혀짐에 따라 이들의 이용가치가 결정될 것이다.

식품공업 유기고형폐물로서 맥주박, 홉프박은 N함량이 높고 C/N율이 낮아 질소비료적인 면에 있어서 가금분에 대응한 정도의 비료적 가치가 있으며 다비오까박과 커피추출잔사는 약간의 분해과정을 통하여 질소공급원로서나 humus 원으로 개발할 가치가 인정된다. 장유 및 효모공장 폐수처리 활성오니나 N함량도 비교적 높으며 C/N율이 낮고 풍부한 광물질로서 Ca, Mg, P, 미량요소 등이 함유되어 비료 또는 토양개량제로서 이용될 수 있을 것이다. 대두박 및 gluten의 산분해박은 N함량이 높고 C/N율이 낮아 질소비료적 가치가 있으나 잔존 산으로 인해 강산성으로서 비료로 이용하기 위해서는 산의 제거가 필요하다.

MSG 발효 폐수증발잔사는 특히 N함량과 K함량이 상당히 높고 바로 식물에 이용될 수 있는 암모니아태 질소함량이 높고 C/N율이 극히 낮아 비료로서 이용가치가 높다. 그러나 산성이 강하여 이를 중화하여야 하고 산도가 높아 중화하는데 필요한 염기의 양이 많이 필요할 것으로 기대된다. 물엿공장 폐활성탄은 N함량이나 C/N율로 보아서는 퇴구비와 동등한 가치가 인정된다. 이것은 또 산분해잔사, MSG 발효폐액 증발잔사와 함께 탄화된 원소형의 난분해성 탄소가

많이 함유되어 토양에서 지속성 효과가 있을 것
이나 지속성 humus 와 같은 정도의 효과를 기대
할 수는 없을 것이다. 이들 식물 공업유기폐물
중 수용성 당류가 높고 C/N 율이 극히 낮은 것
들은 C/N 율이 높고 lignin 함량이 높은 물질의
humus 화에 있어서 분해촉진 첨가제로서 이용
가치도 인정된다.

본 연구는 산학협동재단 학술연구비에 의하여
이루어진 것으로 이에 사의를 표하는 바이다.

인 용 문 헌

1. International Research Group on Refuse Disposal, "Organization and First Session of the International Research Group on Refuse Disposal," Information Bulletin No. 1(1956), P. 1, U. S. Government Printing Office Washington, D. C., 1969.
2. M. Katsuyama, N. A. Olson, R. L. Quirk and W. A. Mercer, "Solid Waste Management in the Food Processing Industry," U. S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 1973.
3. C. G. Golueke and P. H. McGauhey, "Comprehensive Studies of Solid Waste Management-First and Second Annual Reports," U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1970.
4. F. H. Meller, "Conversion of Organic Solid Wastes into Yeast: An Economic Evaluation," U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1969.
5. D. A. Hoffman, "Pyrolysis of Solid Municipal Wastes," U. S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 1973.
6. 申丘徹, 名取眞, "下廢水汚泥の處理", P. 313, コナ社, 1972.
7. C. G. Golueke and H. B. Gotaas, *Amer. J. Public Health*, **44**, 339(1954).
8. D. J. Hagerty, J. L. Pavoni and J. E. Heer, Jr., "Solid Waste Management," Van Nostrand Reinhold Co., N. Y., 1973.
9. L. A. Richards, "Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils," U. S. D. A. Agr. Handb. 60, P. 16, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1954.
10. U. S. Environmental Protection Agency, "Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes," U. S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 1971.
11. A. O. A. C., "Official Methods of Analysis", 8th Ed. Assoc. Offic. Agr. Chemists, Washington, D. C., 1955.
12. H. D. Chapman, "Methods of Analysis for Soil, Plant and Water," Univ. Calif., Berkeley, 1961.
13. L. E. Allison, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **24**, 36(1960).
14. P. A. Vesilind, "Solid Waste Engineering Laboratory Manual," P. 11, Dept. Civil Engineering, Duke University, 1974.
15. G. E. Stone and C. C. Wiles, "Joint USPHS-TVA Composting Project, Interim Report," Appendix 1, P. 183, U. S. Environmental Protection Agency Cincinnati, Ohio, 1972.
16. W. M. Iritani and C. Y. Arnold, *Soil Sci.* **89**, 74(1960).
17. R. P. Poincelot, *Comp. Sci.* **15**, 24(1974).
18. W. B. Bollen and K. C. Lee, *Agr. and Food Chem.*, **9**, 9(1961).
19. 趙成顯, 李東碩, 陸昌洙, "新制肥料學", P. 258, 郷文社, 1972.
20. C. A. Jackson and G. T. Lines, *Water Pollution Control*, **69**, 381(1969).
21. F. C. Gerretsen, "On the content and Value of Trace Elements in Urban Refuse Compost, International Research Group on Refuse Disposal (IRGRD) Information Bulletin No. 6 (1959), P. 1, U. S. Government Printing Office, Washinton, D. C., 1969.
22. American Water Works Association Research Foundation, "Disposal of Wastes from Water Treatment Plants," FWPCA Water Pollution Control Research Series ORD-2, 1969.
23. H. J. M. Bowen, "Trace Elements in Biochemistry," P. 68, Academic Press, London, 1966.
24. J. M. Oades, *Soils Fert.* **26**, 69(1963).
25. N. J. Park, "Natural Chelates as Fe Fertilizers," Ph. D. Thesis, Colorado State University, 1971.
26. 長谷川弘道, "公害関連物質の毒性", 講談社, 1974.
27. W. Niemitz, "Giftstoffe in Abwasserschlämm," P. 1, Muell-und Abfall-beseitigung, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1964.

28. W.H. Smith, *Environ. Sci. Technol.*, **7**, 631 (1973).
Bulletin No. 1(1956), P. 16, U.S. Government Printing Office Washington, D.C., 1969.
29. N.L. Nemerow, "Liquid Wastes of Industry," P. 376, Addison-Wesley Publishing Co., 1971.
30. U. Springer, "The Evaluation of Organic Matter in Humus Fertilizer," IRGRD Information
31. C.S. Boruff and A.M. Buswell, *Ind. Eng. Chem.* **22**, 931(1934).
32. S. Peat, *Adv. Enzymol.*, **11**, 339(1951).