

## 論 文

## 꽃게(Blue Crab) 가공 식품 제조 공정상 발생된 폐수 및 폐기물의 혐기성 생분해 가능성(I)

## Anaerobic Bioconversion Potential of Blue Crab Processing Waste and Wastewater (I)

이 형 집\*

Hyung-Jib Lee

## Abstract

Disposal of blue crab wastes represents a significant problem to processors, who are limited with respect to acceptable disposal alternatives. Anaerobic bioconversion technology was investigated to determine an environmentally sound and economic disposal method for these wastes. In the study ultimate methane yield for total crab solid waste was  $0.180 \text{ m}^3/\text{kg VS}$  added and biodegradation rate constant was  $0.15 \text{ day}^{-1}$ . Methane yield of the bench-scale reactor operated on similar feedstock was  $0.189 \text{ m}^3/\text{kg VS}$  added and biodegradation rate constant was  $0.06 \text{ day}^{-1}$ . These results indicate that anaerobic bioconversion of blue crab wastes was technically feasible. Use of anaerobic bioconversion technology can be an attractive option for blue crab processing waste management. The by-product methane gas could be used for maintainign a number of processing operations (i.e., heat for cooking, or keeping temperature of digester constant).

## 1. 서 론

전세계적으로 갑각류와 연체류의 연간 총 어획량은 234만 톤에 달하며, 이렇게 어획한 게, 가재, 새우, 조개 등의 가공에서 발생하는 연간 폐기물량은 150만 톤에 이른다.<sup>1) 2)</sup> 우리나라는 근해 및 원양에서 63만 톤의 갑각류와 연체류를 어획하였으며, 이중 오징어, 조개, 새

우 등으로부터 5만 6천 톤의 가공품이 생산되었다.<sup>3)</sup> 갑각류와 연체류의 가공 공정상 발생하는 폐기물량은 선하량의 60-85%에 달한다.<sup>4)</sup> 이러한 폐기물의 조성은 60-80%의 수분과 20-40%의 고형분이며, 고형분은 건조 후의 무게를 기준으로 25-30%의 단백질/지방, 25-30%의 chitin, 40-50%의 탄산 칼슘( $\text{CaCO}_3$ ) 과 미량의 carotenoid 색소로 구성되어 있다.<sup>4), 5)</sup> 특히, chitin은 구조상 cellulose와 유사하지만 산과 알칼리에 대한 저항력이 강하고 용해가 쉽게 되지 않는 비교적 불활성

\*한국과학기술연구원 환경연구센터 선임연구원



의 물질이며 일반적으로 생분해가 매우 느리게 진행되므로, 갑각류와 연체류의 가공 공정상 발생하는 폐수 및 폐기물의 처리에 있어서 어려움을 발생시킨다.<sup>6)</sup> 갑각류와 연체류의 가공 공정상 발생하는 폐수 및 폐기물은 주로 매립 및 해양 투기에 의해 처리되었으나 짐차 이에 대한 법적 규제의 강화로 인해 수산 식품 가공업자에게 주된 어려움으로 되고 있다.

이러한 문제점들의 해결을 위해 본 연구에서는 꽃새의 가공 식품화 과정에서 발생하는 폐수 및 폐기물의 혐기성 생분해 가능성을 살펴보고, 이러한 폐수 및 폐기물의 처리 방안으로서 혐기성 처리 공정의 적용 가능성을 평가하고자 하였다. 또한, 본 연구는 더 나아가 갑각류와 연체류의 가공 공정상 발생하는 폐수 및 폐기물의 처리에 있어서 혐기성 처리 공정의 적용에 관한 기초 평가 자료로서 사용되어 질 수 있다.

## 2. 실험 재료 및 실험 방법

### 2.1 실험 재료

시료는 미국 플로리다 주의 Chiefland에 위치한 Gulf Stream Crab Company에서 채취되었다. 폐기물 시료는 개살이 채취된 후 버려진 산류물로부터 압밀 공정 이전에 채취하여 합성되었다. 합성된 폐기물 시료는 폴리에틸렌 봉지에 담아 얼음속에 넣어 실험실로 운반되었다. 가공 과정 중의 농축된 수증기와 재액을 포함하는 폐수 시료는 폐기물의 부패 감소를 위해 약 600 psi의 압력 하에서 행해진 압밀 과정 후에 채취되었다. 폐수 시료는 플라스틱 용기에 담아 얼음속에 넣어 실험실로 운반되었다. 운반된 폐기물 시료와 폐수 시료는 실험에 사용되기 전까지 냉장 또는 냉동하여 보관되었다.

### 2.2 실험 방법

시료의 성상을 분석하기 위해 총 고형물(TS), 휘발성 고형물(VS), 총질소(TKN), 암모니아성 질소, 총인(TP), 화학적 산소 요구량

(COD)이 Standard Methods<sup>7)</sup>에 의해 측정되었다.

혐기성 처리에 의한 최종 메탄 발생 가능량과 생분해율 상수를 평가하기 위해 폐기물 시료와 폐수 시료에 대한 생화학적 메탄 발생 잠재력 측정(Biochemical Methane Potential Assay)이 행해졌다. 생화학적 메탄 발생 잠재력 측정(Biochemical Methane Potential Assay)은 Owen 등에 의해 제안된 방법<sup>8)</sup>을 따랐으며, 용기내에서 휘발성 고형물의 초기 농도가 2g VS/l가 되도록 1.11g의 폐기물 시료와 2.8ml의 폐수 시료를 일정량의 배양액, 미생물 식종액과 함께 250ml 용기에 각각 담아 혐기성 상대로 35°C의 배양기에서 13주 동안 기체의 발생이 멈출 때까지 배양했다. 배양 기간 중 발생한 기체량과 기체 성분 분석을 계속적으로 행하였다. 기체 성분 분석은 Porapak Q로 충전된 컬럼과 열 전도도 감지기(Thermal Conductivity Detector)를 갖춘 GC(Gas chromatograph)로 행해졌다. 메탄 발생 누적량은 다음과 같은 1차 반응 동역학식을 따른다고 간주된다.

$$Y = Y_u \times (1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

여기서, Y = 메탄 발생 누적량(m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg VS)

Y<sub>u</sub> = 최종 메탄 발생 가능량  
(m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg VS)

k = 생분해율 상수(day<sup>-1</sup>)

t = 시간(day)

최종 메탄 발생 가능량과 생분해율 상수는 측정된 메탄 발생 누적량 값들을 사용하여 SigmaPlot 프로그램<sup>9)</sup>에 있는 비선형 회귀분석 프로그램에 의해 계산되었다.

혐기성 처리공정의 적용과 평가를 위해 20 liter 용량의 비혼합형 혐기성 소화조가 운전되었다. 혐기성 소화조의 직경은 20cm, 높이는 75cm였다. 발생한 기체량과 기체의 성분 분석을 위한 기체 시료 채취부와 유량계에의 연결부가 소화조 상단에 위치했으며, 침출수 순환을 위한 유입구와 유출구가 소화조의 상단



과 하단에 위치하였다. 침출수 저장조, 침출수 순환을 위한 펌프, 일정 온도를 유지하기 위한 열선과 온도 조절 장치, 발생 기체량을 재기 위한 유량계가 장착되었다. 2.72kg의 폐기물 시료를 넣고 생활 폐기물의 처리를 위해 운전되던 혐기성 소화조로부터 침출수 10liter를 식종함으로써 소화조의 운전을 시작하여 9주 동안 35°C에서 운전하였다. 휘발성 지방산(Volatile Fatty Acids)의 축적으로 인한 미생물 성장 저해 효과를 막기 위해 운전 시작 3일 후 침출수 전량을 배수하여 10liter의 증류수로 희석하여 침출수 저장조에 보관하였다. 이후 약 2주 동안 메탄 발생 정도가 안정될 때까지 하루 2회씩 50분 동안 200ml/min의 유속으로 침출수를 순환시키고 배수하여 침출수 저장조에 보관하였으며, 메탄 발생이 안정된 이후에는 침출수 전량을 소화조에 채우고 같은 유속으로 하루 1회씩 순환시켰다. 발생한 기체량과 조성비, 침출수의 pH와 휘발성 지방산 농도를 주기적으로 측정하였다.

### 3. 실험 결과

#### 3.1 폐수 및 폐기물의 특성

폐기물 시료와 폐수 시료의 성분 분석의 결과를 표 1에 나타냈다. 폐기물 시료의 총 고형물은 33%이었고, 휘발성 고형물은 총 고형물의 53%이었다. 이는 폐기물 시료가 꽤 많은

표 1. 폐수 및 폐기물의 특성

| 항 목                          | 농 도       |          |
|------------------------------|-----------|----------|
|                              | 폐기물 시료    | 폐수 시료    |
| 총 고형물(TS), %                 | 32-35     | 10-11    |
| 함수율, %                       | 65-68     | 89-90    |
| 휘발성 고형물(VS), %               | 50-56     | 72-78    |
| 작열 잔류물(FS), %                | 44-50     | 22-28    |
| 화학적 산소 요구량(COD), g/L or g/kg | 263.2g/kg | 256.0g/L |
| 총 인(P), %                    | 0.10      | 0.03     |
| 총 질소(TKN), %                 | 2.01      | 1.50     |
| 암모니아성 질소, %                  | 1.96      | 0.30     |

작열 잔류물을 함유하고 있으며, 많은 양의 탄산 칼슘 성분이 각질 부분에 존재함을 시사하여 준다. 폐기물 시료의 밀도는 1.08g/cm<sup>3</sup>였다. 폐수 시료의 경우에 있어서 총 고형물과 휘발성 고형물은 각각 10%와 75%였으며, 화학적 산소 요구량(COD)은 256g/L이었다. 이는 고농도의 유기물을 함유하고 있으며, 생분해의 가능성이 높은 물질임을 나타낸다. 폐기물 시료와 폐수 시료의 질소와 인 농도는 생물학적 분해에 필요한 양을 충족시킬 정도이다.

#### 3.2 생화학적 메탄 발생 잠재력

(Biochemical Methane Potential)

폐기물 시료와 폐수 시료에 대한 생화학적 메탄 발생 잠재력 측정의 결과는 그림 1과 그림 2에 나타냈다. 미선형 회귀분석을 통해 계산된 폐기물 시료의 최종 메탄 발생 가능량은 표준 상태(0°C, 1atm)에서 0.18m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg VS였으며, 생분해율 상수는 0.15day<sup>-1</sup>였다. 폐수 시료의 경우에 있어서 최종 메탄 발생 가능량은 표준 상태(0°C, 1atm)에서 0.37m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg VS였으며, 생분해율 상수는 0.20day<sup>-1</sup>였다. 폐기물 시료의 경우 생화학적 메탄 발생 잠재력 측정을 통해서 보여진 휘발성 고형물의 감소는 62%였다. 폐수 시료의 생분해율 상수는 폐기물의 생분해율 상수의 1.3배이었다. 이는 10일 동안 폐수 시료의 87% 정도가 생분해되고, 반면에 폐기물 시료는 78% 정도의 생분해가 이루어짐을 보여준다.

#### 3.3 혐기성 소화조의 운전

65일 동안 폐기물 2.72kg으로부터 혐기성 소화를 통해 발생한 기체의 총량은 184.9liter였으며(그림 3), 이 기체 중 메탄이 65-75%였다. 생화학적 메탄 발생 잠재력 측정 시에 비해 늦지만 30일 이내에 메탄 발생 잠재량의 약 80%가 발생했다. 혐기성 소화조의 운전에서 메탄 발생 누적량은 표준 상태에서 0.19m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg VS였으며, 이는 생화학적 메탄 발생 잠재력 측정 시에 얻은 값인 0.18m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg VS에 근사하다(그림 4). 혐기성 소화조의 운

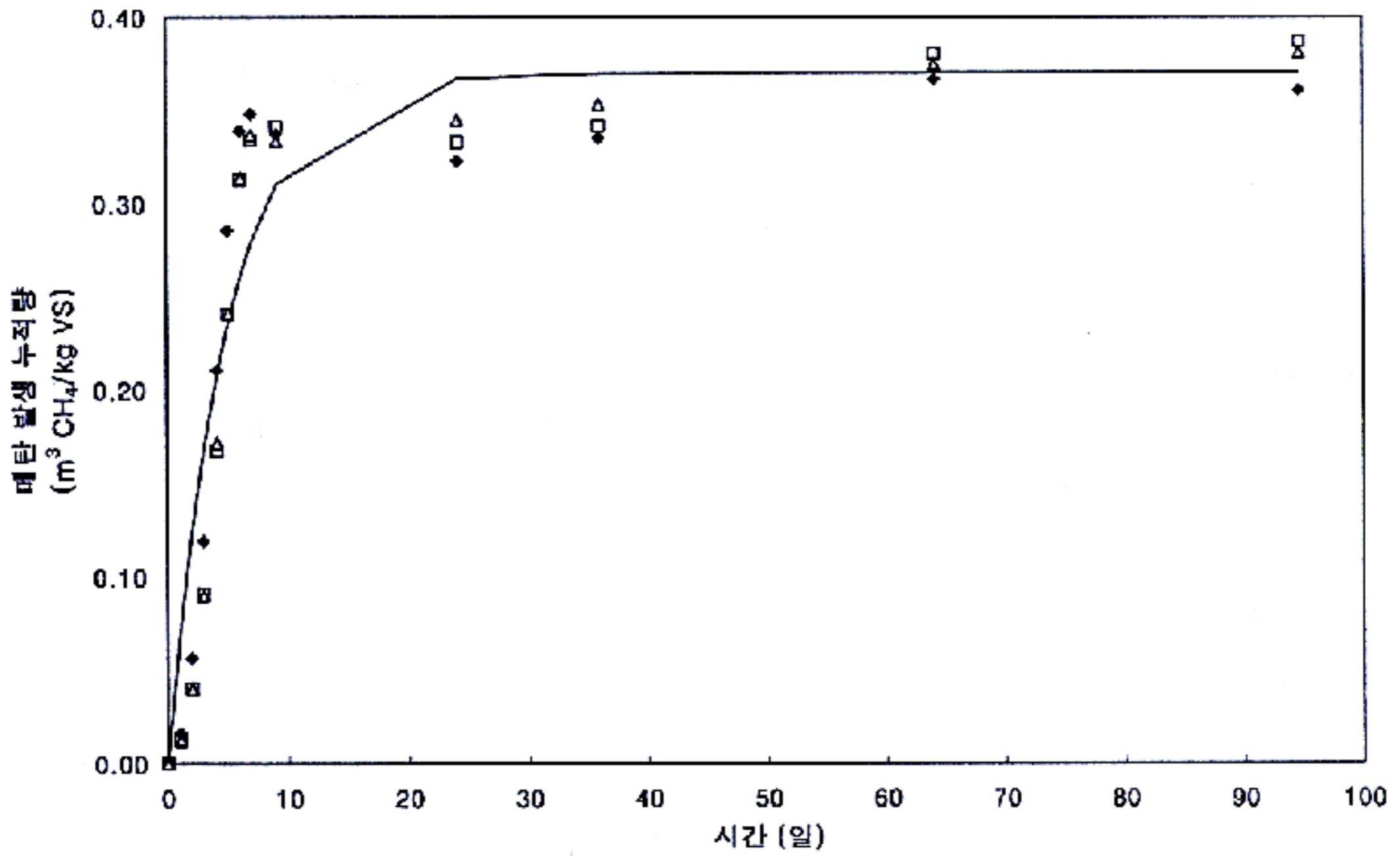


그림 1. 생화학적 메탄 발생 잠재력 측정에서 폐수 시료의 메탄 발생 누적량

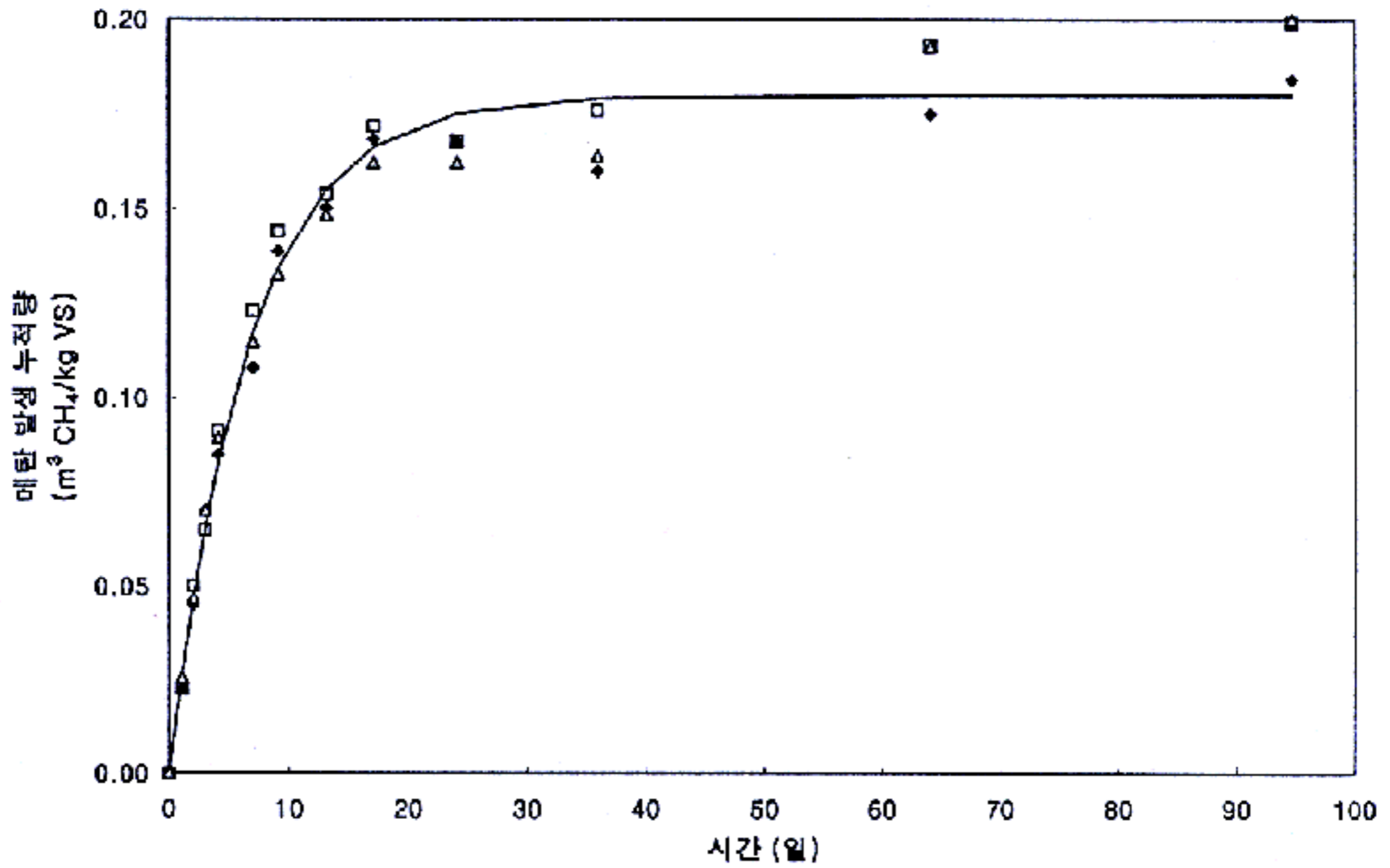


그림 2. 생화학적 메탄 발생 잠재력 측정에서 폐기물 시료의 메탄 발생 누적량

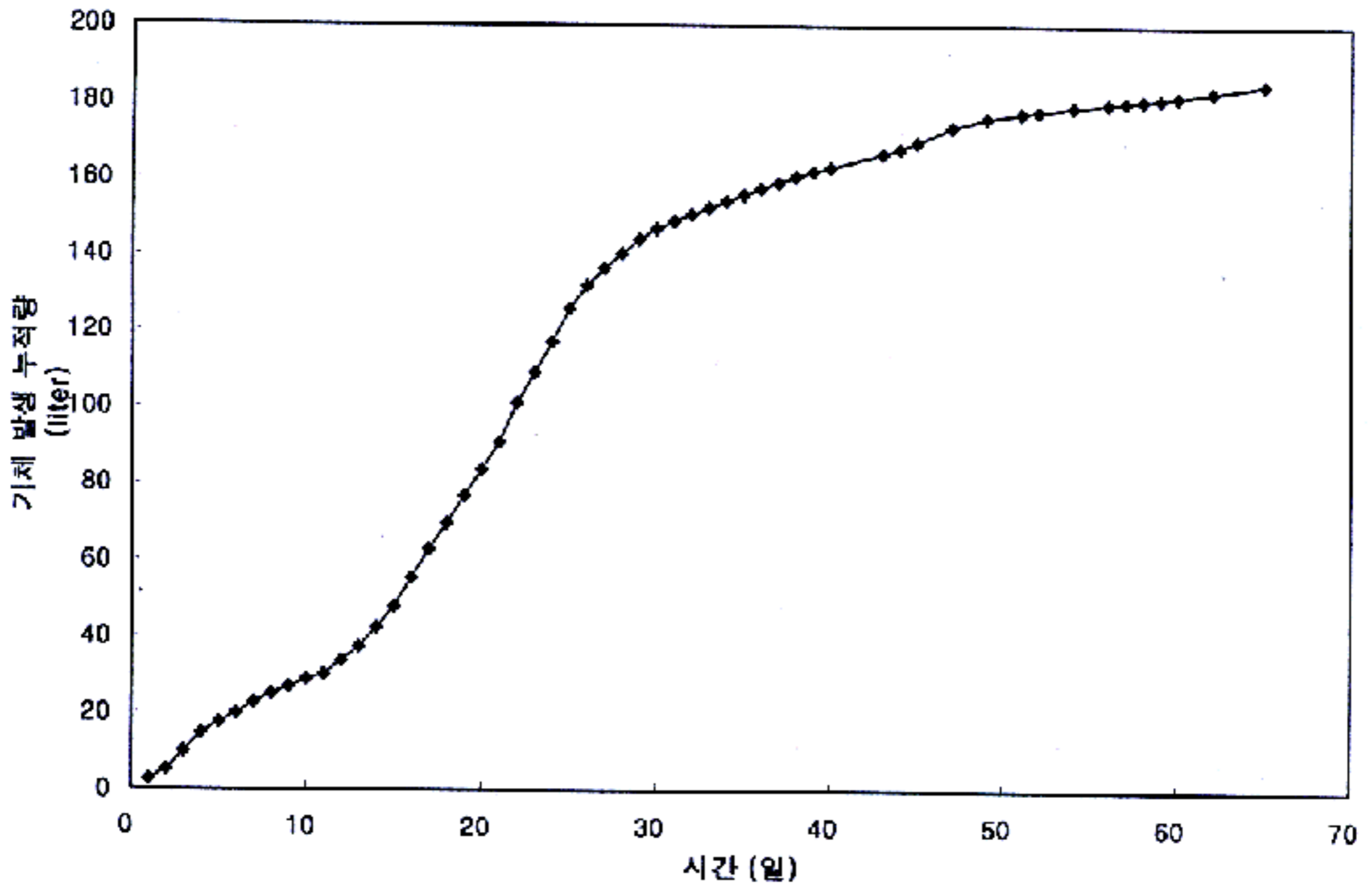


그림 3. 혐기성 소화조에서 발생한 기체의 총 누적량

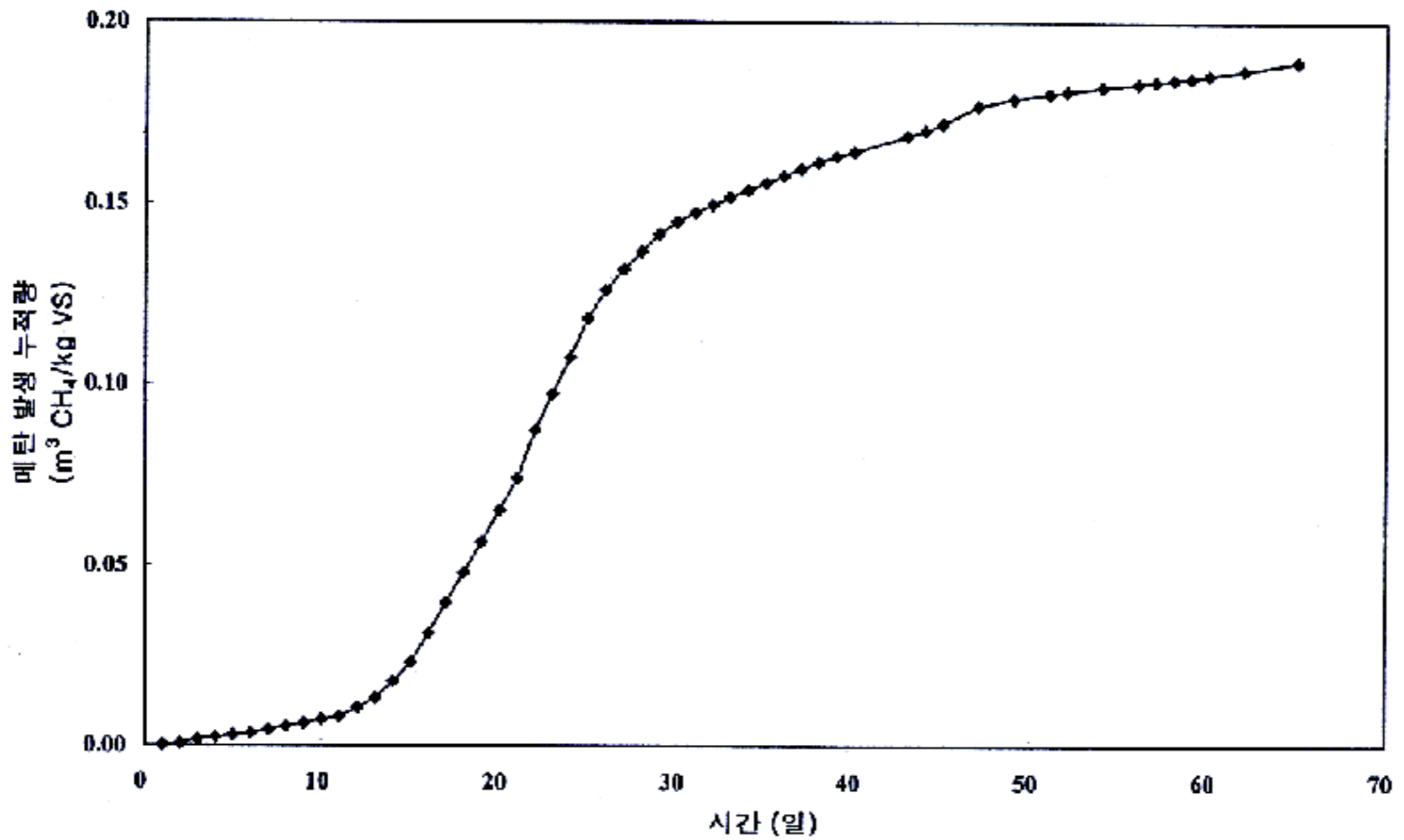


그림 4. 혐기성 소화조에서 발생한 메탄의 총 누적량



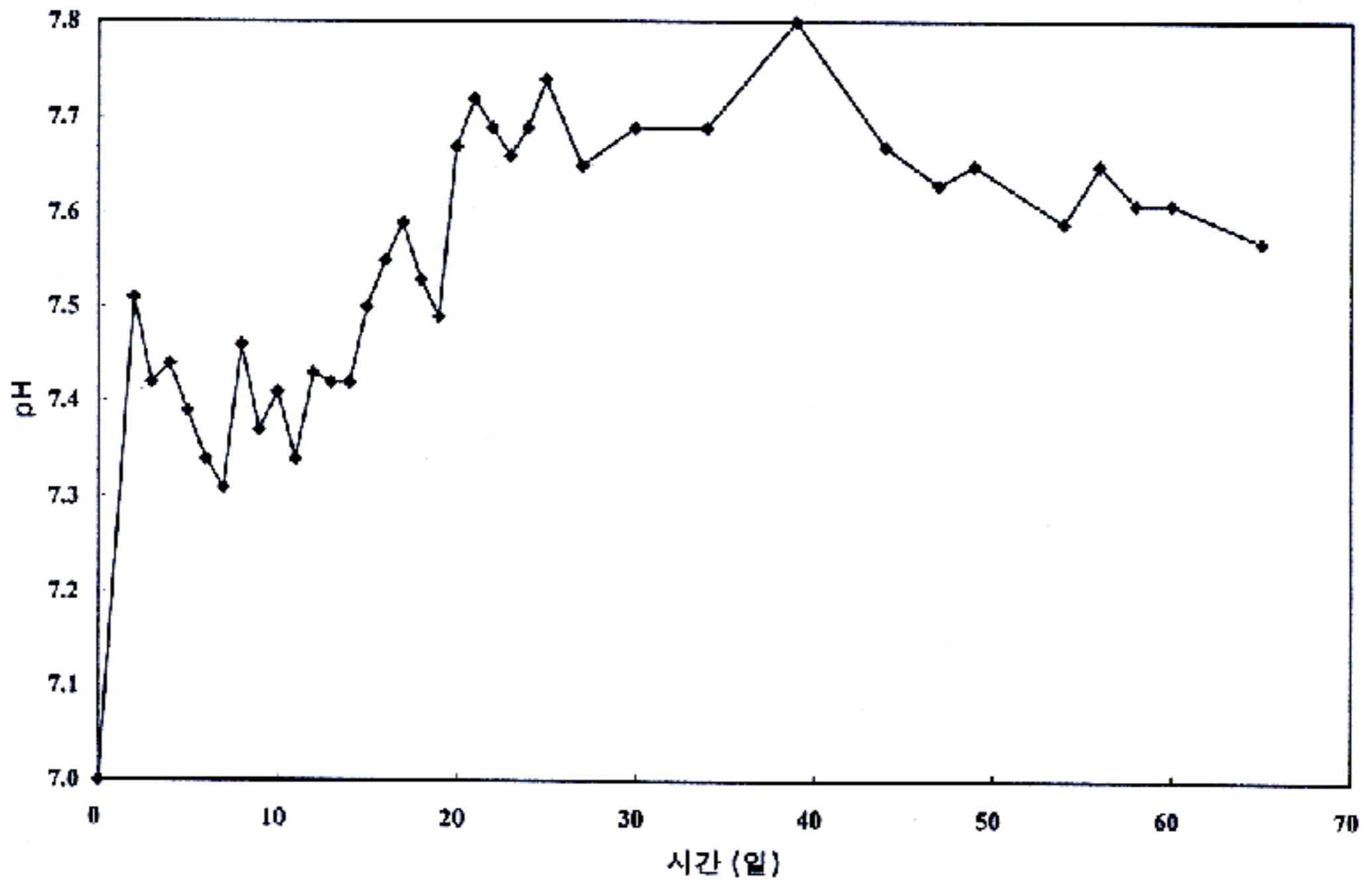


그림 5. 혐기성 소화조에서 pH의 변화

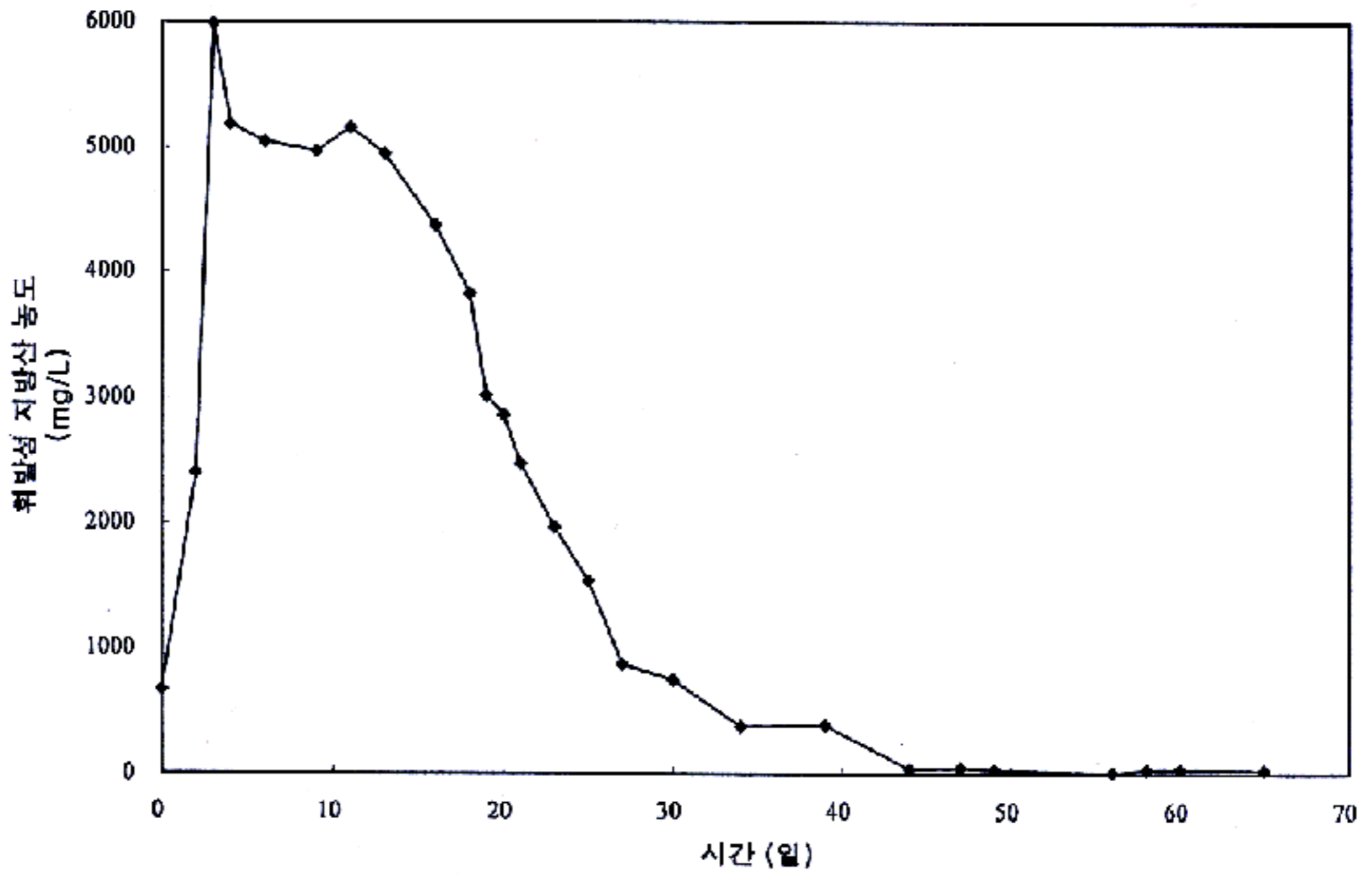


그림 6. 혐기성 소화조에서 휘발성 지방산 농도의 변화

전에서의 생분해율 상수는  $0.06\text{day}^{-1}$ 이었다. 운전 기간 동안 pH는 혐기성 소화에 적당한 범위(6.8-7.2) 이상을 유지하였다(그림 5). 이러한 pH는 알칼리도가 높음을 나타내며, 이는 많은 양의 탄산 칼슘이 폐기물에 내재하기 때문이다. 그림 6에서 나타난 바와 같이 침출수를 소화조 내에 축적하지 않고 일정 주기로 세척했던 처음 2주 동안의 휘발성 지방산 농도는 약  $5,000\text{mg/l}$ 였다. 메탄균의 성상이 활발해짐에 따라 휘발성 지방산의 소모가 빨라졌으며, 2주 정도 이후에  $1,000\text{mg/l}$ 로 감소하였다.

#### 4. 저울 혐기성 소화조의 설계

본 연구에서 얻어진 폐기물 시료의 특성, 생화학적 메탄 발생 잠재력 측정 및 실험실 규모의 혐기성 소화조의 운전 결과를 이용하여 꽃게 가공 공정상 발생하는 폐수 및 폐기물의 처리에 요구되는 저울 혐기성 소화조를 설계해 보았다. 대부분의 꽃게 가공 식품 제조업은 소규모로 운영되고 있으며, 폐기물 배출량은 약  $2\text{m}^3/\text{day}$ 라고 알려졌다.<sup>10)</sup> 본 연구에 사용되어진 폐수 시료는 배출된 폐기물의 부피를 감소시키기 위한 압밀 과정에서 얻어졌으므로, 저울 혐기성 소화 조의 사용은 압밀과정 및 이에 따른 별도의 폐수 처리 시설의 요구를 대체하는 잇점을 가질 것이다. 폐기물 배출량이  $2\text{m}^3/\text{day}$ 인 꽃게 가공 공정에 식용하기 위한 저울 소화조의 설계 및 발생하는 메탄의 연료로서의 가치 계산은 Reynolds와 Richards에 의해 제시된 바를 따랐다.<sup>11)</sup>

$2\text{m}^3/\text{day}$ 로 유입되는 폐기물은 밀도가  $1.08\text{g/cm}^3$ 이므로  $2.16\text{ton/day}$ 로 유입되는 것에 해당한다. 폐기물 시료의 특성 조사에서 얻어진 함수율 66.5%, 총 고형분 33.5%, 휘발성 고형분 53%, 직열 잔류물 47% 등을 이용하면 총 고형분은  $0.72\text{ton/day}$ , 휘발성 고형분은  $0.38\text{ton/day}$ , 직열 잔류물은  $0.34\text{ton/day}$ 로 계산된다. 생화학적 메탄 발생 잠재력 측정에서 밝혀진 혐기성 소화에 의한 휘발성 고형분 감소를 62%를 이용하면, 혐기성 소화후의

슬러지의 휘발성 고형분은  $0.14\text{ton/day}$ 이고, 총 고형분은  $0.48\text{ton/day}$ 이다. 수분 함유량은 혐기성 소화 전후에 큰 변화가 없다고 가정하면 수분 함유 슬러지량은  $1.88\text{ton/day}$ 이다. Reynolds와 Richards는 건조 슬러지 고형물의 비중과 수분 함유 슬러지의 비중을 산출하는 식을 다음과 같이 나타내었다.<sup>11)</sup>

$$S_s = 250 / (100 + 1.5 p_v) \quad (2)$$

여기서,  $S_s$  = 건조 슬러지 비중

$p_v$  = 휘발성 고형분 백분율 (%)

$$S = 100 S_s / (p_w S_s + (100 - p_w)) \quad (3)$$

여기서,  $S$  = 수분 함유 슬러지 비중

$p_w$  = 함수율 (%)

식 (2)와 (3)을 이용하여 혐기성 소화 전후의 수분 함유 슬러지와 건조 슬러지의 비중을 계산하면 혐기성 소화전의 수분 함유 슬러지의 비중은 1.10, 건조 슬러지의 비중은 1.39이다. 또한 혐기성 소화 이후의 수분 함유 슬러지의 비중은 1.12, 건조 슬러지의 비중은 1.74이다. 따라서, 혐기성 소화후의 슬러지의 부피는  $1.68\text{m}^3/\text{day}$ 로 계산된다. 혐기성 소화 중인 슬러지의 평균 부피, 혐기성 소화 중인 슬러지와 혐기성 소화가 끝난 슬러지의 총 부피는 다음과 같이 계산된다.<sup>11)</sup>

$$S_{avg} = V_1 - 2/3 (V_1 - V_2) \quad (4)$$

여기서,  $V_{avg}$  = 혐기성 소화 중인 슬러지의 평균 부피 ( $\text{m}^3/\text{day}$ )

$V_1$  = 매일 유입되는 슬러지 부피 ( $\text{m}^3/\text{day}$ )

$V_2$  = 매일 혐기성 소화가 끝난 슬러지 부피 ( $\text{m}^3/\text{day}$ )

$$V_s = V_{avg} \times t_d + V_2 \times t_s \quad (5)$$

여기서,  $V_s$  = 슬러지의 총 부피 ( $\text{m}^3$ )

$t_d$  = 슬러지 소화에 요구되는 시간 ( $\text{day}$ )

$t_s$  = 슬러지 저장에 요구되는 시간 ( $\text{day}$ )

식 (4)로부터 계산된 혐기성 소화 중인 슬러



지의 평균 부피는 1.79m<sup>3</sup>/day이다. 그림 (4)에서 살펴보면 14일 정도의 지체기를 기친 이후부터 급격히 메탄 발생 누적량이 증가하여 44일 정도에서 최종 메탄 발생 가능량의 90%인 0.17m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg VS에 도달함을 알 수 있다. 이는 슬러지 소화에 요구되는 시간이 약 30일 정도임을 시사한다. 한달에 한 번 정도 소화된 슬러지를 방출한다면 슬러지 저장에 요구되는 시간은 30일이다. 따라서, 식 (5)로부터 슬러지의 총 부피를 계산하면 105.3m<sup>3</sup>이다. 일반적으로 총 슬러지가 혐기성 소화조의 절반 하층부에 위치하고, 상층액이 절반 상층부에 위치한다는 점을 고려하여 실제상 요구되는 혐기성 소화조의 총 부피는 슬러지 총 부피의 2배라고 실성한다. 따라서, 최종적으로 설계상 요구되는 혐기성 소화조의 총 부피는 210.6m<sup>3</sup>이다. 대부분의 원통형 혐기성 소화조의 경우 지름은 4.6-38.1m, 깊이는 6.1-10.7m의 크기로 설계되므로, 지름이 6m이고 높이가 7.45m인 원통형 혐기성 소화조를 사용한다면 설계상의 요구 조건을 충족시킬 것이다.

메탄의 연료로서의 가치는 35,850kJ/m<sup>3</sup>이라고 알려져 있다.<sup>11)</sup> 생화학적 메탄 발생 잠재력 측정에서 폐기물 시료의 경우 최종 메탄 발생 가능량은 표준 상태(0°C, 1atm)에서 0.18m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg VS였고, 혐기성 소화조의 운전에서의 메탄 발생 누적량은 표준 상태에서 0.19m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg VS였다. 배출되는 폐기물로부터의 메탄 발생 가능량을 0.185m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg VS로 간주하고, 폐기물 시료의 특성 조사에서 얻어진 총 고형물 33.5%, 휘발성 고형물 53%을 이용하여 앞에서 설계된 혐기성 소화조를 운전할 경우에 발생하는 1일 메탄 발생량을 계산하면 70.3m<sup>3</sup>/day이다. 따라서, 이를 연료로서의 가치로 환산하면 2,520,000kJ/day이다. 이렇게 연료로서의 가치를 갖는 메탄은 가공 과정에서 꽃게를 삶는데 필요한 수증기를 만드는 공정 또는 동절기나 상온이 떨어졌을 때 유입되는 슬러지를 가온하여 혐기성 소화조를 일정 온도로 유지하는데 활용될 수 있다.

## 5. 결      론

생활 폐수 및 폐기물 또는 산업 폐수 및 폐기물과는 달리 수산 식품(갑각류와 연체류) 가공 업소로부터의 폐수 및 폐기물은 주로 높은 농도의 유기물로서 생물학적 처리에 저해를 주는 중금속 또는 기타 독성 물질을 포함하지 않는다. 본 연구는 혐기성 처리가 수산 식품(갑각류와 연체류) 가공 과정에서 발생하는 폐수 및 폐기물의 처리에 사용될 수 있다는 것을 보였다. 폐수 및 폐기물 내의 생분해가 가능한 유기물이 혐기성 처리에 의해 메탄으로 전환되고, 발생된 메탄은 가공 과정에서 필요한 수증기를 만드는 공정 또는 혐기성 소화조를 인성 온도로 유지하는데 활용될 수 있다. 혐기성 처리 후의 안정화된 산류물은 부취이며, 토양의 개선 재료로 사용할 수 있다. 또한 혐기성 처리 시스템은 지역적 규제에 맞게끔 처리 시스템의 크기를 조절할 수 있다는 장점이 있다. 따라서 혐기성 처리는 꽃게 가공 공정상 발생하는 폐수 및 폐기물의 처리, 더 나아가서는 수산 식품(갑각류와 연체류) 가공 공정상 발생하는 폐수 및 폐기물의 처리에 효과적으로 사용되어 질 수 있다.

## 참고문헌

1. FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), Fishery Statistics, FAO Fishery Series No.37, FAO Statistics Series No.101, v.69, 1991.
2. Knorr, D., Recovery and Utilization of Chitin and Chitosan in Food Processing Waste Management, Food Technology, v.45, p.114, 1991.
3. 농림수산부, 농림수산통계연보, p.272, 1996.
4. Allan, G.C., J.R. Fox and N. Kong, A Critical Evaluation of the Potential Sources of Chitin and Chitosan, In Muzzarelli, R.A.A. and E.R. Pariser, Eds., Proc. First Intl. Conf. OnChitin/Chitosan, MITSG 78-7, Mass. Inst. Tech., Cambridge, MA, 1978.
5. Swanson, G.R., E.G. Dudley and K.J.



- Williamson, The Use of Fish and Shellfish Wastes as Fertilizers and Foodstuffs, In Michael W. and M. Bewick, Eds., Handbook of Organic Waste Conversion, p.281, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1980.
6. Averbach, B.L., Chitin-Chitosan Production for Utilization of Shellfish Wastes, Conference Proceedings: Seafood Waste Management in the 1980's, Report No. 40, Florida Sea Grant Program, Univ. of Florida, Gainesville, 1981.
  7. APHA-AWWA-WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th Edition, American Public Health Association, Washington, D.C., 1992.
  8. Owen, W.F., D.C. Stuckey, J.B. Healy Jr., L.Y. Young and P.L. McCarty, Bioassay for Monitoring Biochemical Methane Potential and Anaerobic Toxicity, Water Research, v.13, p.485, 1979.
  9. Jandel Scientific Co., SigmaPlot for Windows Scientific Graphing Software Manual, ver. 1.0, San Rafael, CA, 1994.
  10. Andree, Scott, Alternatives for Wakulla County Management of Blue Crab Processing Solid Waste, Florida Sea Grant Extension Program, Technical Paper No. 53., Gainesville, 1988.
  11. Reynolds, T.D. and P.A. Richards, Unit Operations and Processes in Environmental Engineering, 2nd Ed., ITP Co., New York, 1995.