大韓環境工學會誌 論文 - Original Paper 1038~1045, 2010

해산물 가공폐수내 염분농도가 혐기성 최종생분해도와 유기물 다중분해속도에 미치는 영향

Effect of the Salt Concentration in Seafood Processing Wastewater on the Anaerobic Ultimate Biodegradability and Multiple Decay Rate of Organic Matter

최용범 · 권재혁 · 임재명†
Yong-Bum Choi · Jae-Hyouk Kwon · Jay-Myung Rim†

강원대학교 환경공학과
Department of Environmental Engineering Kangwon National University

(2010년 9월 28일 접수, 2010년 11월 26일 채택)

Abstract : In this study, the anaerobic ultimate biodegradability and multiple decay rate of organic matter were evaluated according to various salt concentrations in seafood processing wastewater. The evaluation was also performed with various types of anaerobic bacteria and S/I (substrate/inoculum) ratios. After the S/I ratio was fixed at 0.9, the ultimate biodegradability values of the anaerobic digested sludge and granular sludge were became 72.0% and 92.0%, respectively. The multiple decay rate coefficients (k_1) coefficients of the anaerobic digested sludge and granular sludge were 0.0478~0.1252 day^{-1} and 0.0667~0.1709 day^{-1}, respectively. The optimum S/I ratio of the seafood wastewater, which was determined based on the ultimate anaerobic biodegradability and gas production, was 0.9. The organic matter removal rate never became less than 85.0% under a 3,000 mg/L chloride concentration. The multiple decay rate coefficients (k_1) were 0.1603~0.1709 day^{-1} under 3,000 $mgCl^-/L$, and 0.0492~0.0760 day^{-1} in more than 6,000 $mgCl^-/L$. The multiple decay rate coefficients (k_2) were 0.0183~0.0348 day^{-1} under 6,000 $mgCl^-/L$, and 0.0154 day^{-1} at 9,000 $mgCl^-/L$. With increasing chloride concentrations, the reaction rate (k_1, k_2) and ratio of the rapidly degraded organic matter (S_1) decreased.
Key Words : *Anaerobic Biodegradability, Seafood Processing Wastewater, Salt Conc., Multiple Decay Rate Coefficients*

요약 : 본 연구는 해산물 가공폐수를 대상으로 혐기성 미생물, S/I ratio (substrate/inoculum)와 염분농도에 따른 혐기성 최종 생분해도를 평가하였다. S/I ratio 0.9에서 혐기성 소화슬러지와 입상슬러지의 최종 생분해도는 각 72.0, 92.0%로 조사되었으며, 다중분해속도 상수 k_1은 소화슬러지가 0.0478~0.1252 day^{-1}, 입상슬러지는 0.0667~0.1709 day^{-1}로 조사되어 입상슬러지가 해산물 가공폐수의 혐기성 처리에 적합하였다. 혐기성 최종생분해도 실험을 통해 산정된 최적 S/I ratio는 0.9였으며, 염분농도에 따른 생분해도 실험 결과, 3,000 $mgCl^-/L$ 이하에서 85% 이상의 유기물 제거효율을 나타냈다. 다중분해속도 상수 k_1은, 3,000 $mgCl^-/L$ 이하에서는 0.1603~0.1709 day^{-1}, 6,000 $mgCl^-/L$ 이상에서 0.0492~0.0760 day^{-1}로 산정되었으며, k_2는 6,000 $mgCl^-/L$ 이하에서는 0.0183~0.0348 day^{-1}, 9,000 $mgCl^-/L$에서는 0.0154 day^{-1}로 조사되어, 반응속도 상수(k_1, k_2)는 Cl^- 농도가 증가할수록 감소하였으며, 빠르게 분해되는 유기물 비율(S_1)과 분해속도 또한 감소시키는 것으로 조사되었다.
주제어 : 혐기성 생분해도, 해산물 가공폐수, 염분농도, 다중분해속도 상수

1. 서 론

우리나라 해산물 가공업은 건제품, 염장품, 젓갈 등 보존식품 가공 형태에서 통조림, 조미 가공품, 연제품 등 부가가치가 높은 형태로 변화되고 있으며, 현재 축산분야의 질병발생빈도가 증가함에 따라 해산물 가공식품에 대한 수요는 점차 증가하고 있다.[1)]

일반적으로 해산물 가공공정에서 배출되는 폐수는 다량의 부유물질과 수용성 단백질, 유지 등을 함유하고 쉽게 부패되는 특징이 있으며,[2)] 가공원료로는 오징어, 명태, 문어 등 여러 가지가 있으나 그 가공공정은 해동, 할복, 탈리, 자숙, 조미등으로 구분된다. 또한 해산물 가공시 발생되는 폐수는 대부분 화학적 처리를 거친 후 재래식 활성슬러지 공법으로 적용하는 것이 일반적이다.[3,4)] 그러나 해산물 가공폐수는 어획량이 감소되는 비수기에는 폐수 발생량이 불규칙하기 때문에 재래식 활성슬러지 공정으로는 미생물들을 안정적으로 유지하기 어렵고,[4)] 염장 및 탈염공정에서 발생되는 염분은 포기조내 호염성 미생물들을 우점시키고, 원생동물 증식이 억제되어 슬러지 침강성이 불량해 진다. 또한 발생 폐수내에 포함된 염분은 생물 반응조내에서 삼투압 현상을 발생시켜 반응조내 미생물의 세포벽을 파괴시킴으로서 용존성 유기물($SCOD_{Cr}$) 농도를 증가시켜 안정적인 처리효율을 유지할 수 없다.[5,6)] 따라서 현재 주 처리 공정으로 적용되고 있는 재래식 활성슬러지공정을 반응조내 미생물을 안정적으로 관리할 수 있는 공정으로 전환하여 해산물 가공폐수의 특성에 적합한 공정개발이 필요한 실정이다.

비교적 최근 개발되어 현장에 활발하게 적용되고 있는 UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)공정과 같은 고

† Corresponding author E-mail: jmrims@kangwon.ac.kr Tel: 033-250-6352 Fax: 033-254-6357

율 혐기성공정들은 환경오염 방지 및 메탄(CH_4) 가스 회수를 통한 대체에너지 개발 측면에서에서도 각광받고 있는 공법들이다. 이러한 고율 혐기성 공정들은 수리학적 체류시간(HRT)과 무관하게 긴 슬러지 체류시간(SRT)을 유지할 수 있는데, 고율 혐기성 공정에 적용되는 입상슬러지(granular sludge)는 가장 각광받고 있는 미생물 보유수단이며 핵심기술로 평가되고 있다.[7] 입상슬러지는 형태학적 및 생화학적 특성으로 기질을 공급하지 않는 상태에서도 장기간 변화지 않는다고 보고되어[8,9] 해산물 가공폐수의 배출특성에 적합하다고 할 수 있다. 또한 신 등[7]은 입상슬러지 보존 특성 실험에서, 입상슬러지를 10개월 동안 상온 보관 상태에서 재운전하여 12일 만에 약 11.2 kgCOD/m^3 · day까지 부하를 증가시켰다고 하였으며, 상온보관 반응조의 처리효율과 메탄회수율이 냉장보관 반응조 보다 대체로 우수하다고 하였다.

한편 특정 폐수를 혐기성 공정으로 적용하기 위해서는 폐수의 최종생분해도(Ultimate Biodegradability; UAB)가 반응조의 설계 및 운영에 있어 중요한 요소인데, 분뇨 및 축산폐수를 비롯한 고농도 폐수의 혐기성 처리에 대해서는 많은 연구가 진행되었으나, 고농도 유기물과 염분을 함유한 해산물 가공폐수에 대한 연구는 현재까지 미비한 실정이다. 본 연구에서는 고농도 유기물과 염분을 함유하고, 계절적 요인으로 간헐적으로 배출되는 해산물 가공폐수를 혐기성 공정에 적용하기 위해 염분농도가 회분식 최종생분해도와 유기물 다중분해속도에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하였다. 본 연구에 적용한 해산물 가공폐수는 우리나라에서 가장 많이 생산 및 소비되는 대표적 어종인 오징어 가공 폐수를 대상으로 하였으며, 혐기성 미생물 종류, S/I ratio (substrate/inoculum)와 염분농도에 따른 실험을 통하여 해산물 가공폐수를 혐기성 공정에 적용하기 위한 설계인자를 도출하고자 하였다.

2. 연구방법

회분식 혐기성 최종 생분해도 실험은 Fig. 1과 Fig. 2에 제시된 바와 0.5 L 규모의 Erlenmeyer Flask를 사용하였으

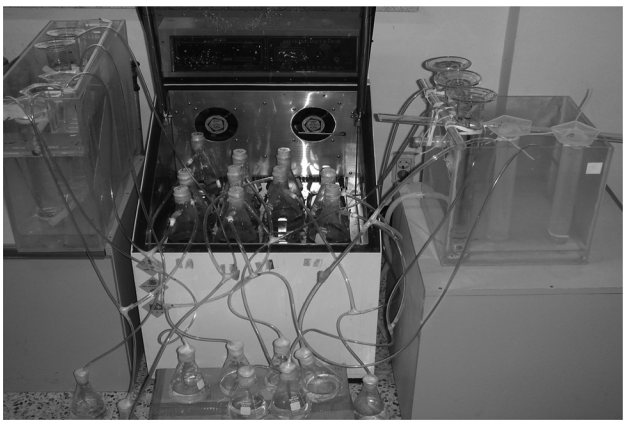

Fig. 1. Photograph of the laboratory unit.

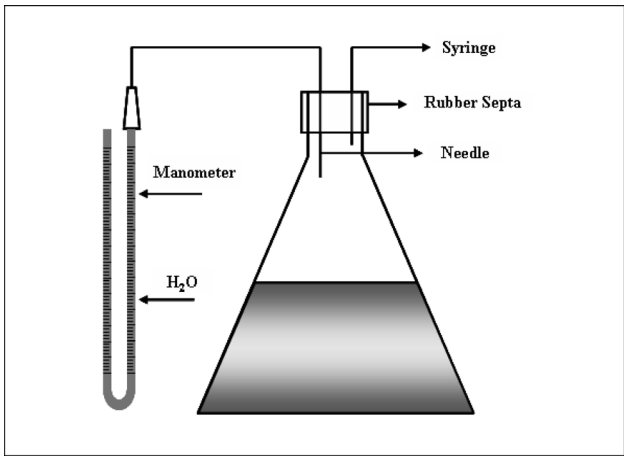

Fig. 2. Schematic diagram of the batch reactor for UAB test.

Table 1. Ingredient analysis of the seafood processing wastewater (Unit : mg/L, except pH)

Items	Range	Average
pH	7.0~7.7	7.4
TS	3,224~3,652	3,552
VS	2,651~3,031	2,869
$TCOD_{Cr}$	5,256~6,325	5,674
$SCOD_{Cr}$	2,300~3,500	2,956
T-N	200~256	263
NH_3-N	150~230	224
T-P	38~48	45
n-Hexane	72.0~296.9	174

며 실험에 적용된 유효용적은 0.4 L였다. 실험과정에서 발생하는 가스 측정은 Chiang and Dague가 제안한 U-type manometric 방법을 이용하였으며, 실험은 차광된 Shaking Incubator에서 항온온도 35±1℃, 교반속도 150 rpm을 유지하면서 수행되었다.[10,11] 혐기성 최종생분해도 실험에 사용된 미생물은 G 하수종말처리장에서 채취한 소화슬러지(digestion sludge)와 입상슬러지를 사용하였으며, 적용 시료는 동해안의 대표적어종인 오징어 가공공정에서 발생되는 폐수를 사용하였고, Table 1에는 폐수의 성상을 제시하였다.

실험 전 회분식 반응조 내부는 질소(N_2)가스를 5분간 주입하여 공기를 세척한 후 미생물과 기질을 투입한 후 밀봉하여 혐기성 조건을 유지시켰다. 또한 식종 과정에서 반응환경 제한요소를 최소화하기 위하여 항온상태를 유지시켰으며, 혐기성 반응이 진행되는 동안 생성되는 VFA (Volatile Fatty Acids) 축적에 따른 메탄 생성능 저하를 방지하기 위하여, 시료 1 L에 9 g의 $NaHCO_3$를 첨가하여 기질내 알칼리도를 충분히 공급하였다. 초기 pH는 0.1 N HCl을 이용하여 pH 7.3 정도로 조정하였으며, KH_2PO_4를 이용해 C:N:P 비를 유지하고, Trace Element를 미량 주입하여 혐기성 미생물 성장의 최적조건을 만족시켰다.[12] 그리고 혐기성 미생물 자체 분해에 의해 발생되는 가스량을 배제하기 위해 실제기질과 동일한 조건에서 바탕실험을 실시하였으며, 실험

Table 2. Experiment conditions

Items	Range
S/I ratio	0.3~0.9
Salt conc.	1,600~9,000 $mgCl^-/L$
Temperature	35±1℃
Speed control	150 rpm
Working volume	0.4 L

조건은 Table 2에 제시한 바와 같이 S/I ratio 0.3~0.9, salt conc. 1,600~9,000 $mgCl^{-1}/L$ 범위에서 수행되었다.

실험기간 발생되는 가스는 50% NaOH 수용액층을 통과시킨 순수 메탄가스 발생량을 제거량으로 환산하였으며, 초기 2일간 6 hr 간격으로 가스를 측정한 뒤 1일 1회씩 측정하였는데, 측정된 가스 부피는 DBF (Dry Biogas Factor)를 이용하여 표준상태(0℃, 1 atm)로 환산하였다.[13)]

3. 결과 및 고찰

3.1. 혐기성 미생물 반응특성

회분식 혐기성 최종 생분해도에 적용된 미생물은 혐기성 소화슬러지와 입상슬러지를 대상으로 하였으며, 실험은 S/I ratio (0.3~0.9)에 따른 혐기성 생분해도 특성과 다중분해속도를 산출하여 해산물 가공폐수에 적합한 혐기성 미생물을 선정하고자 하였다.

혐기성 생분해도 평가는 Kang and Tritt이 변형 개발한 Graphical statistic analysis 방법을 적용하였다. Graphical statistic analysis 방법은 운전시간이 무한대로 접근할 때, 특정시간에서 초기 총 휘발성 고형물(Initial Total Volatile Solids; TVSo)에 대한 반응 후 잔류하는 총 휘발성 고형물(TVSe)의 비율(TVSe/TVSo)을 이용하여 혐기성 최종생분해도를 평가하는 방법이다.[14,15)]

Fig. 3와 4은 혐기성 소화슬러지와 입상슬러지를 대상으로 해산물 가공폐수의 S/I ratio (0.3~0.9)에 따른 혐기성 최종생분해도 결과를 제시한 것이다. Graphical statistic analysis 방법에 의해 S/I ratio에 따른 생분해도 평가결과, TVSo의 제거효율의 경우 혐기성 소화슬러지는 S/I ratio 0.3과 0.6에서는 62.0%와 68.0%로 조사되었으며, S/I ratio 0.9에서는 72.0%를 나타냈다. 입상슬러지의 경우 S/I ratio (0.3~0.9)에 따른 TVSo의 제거효율은 각각 24.0, 85.0, 92.0%로 조사되어, 혐기성 소화슬러지 보다 입상슬러지가 유기물 제거효율에 있어 더 효과적인 것으로 조사되었다. 고농도 유기물에 대한 기존 연구결과[16)]와 비교하면 Potato Pulp의 생분해도(86~91.0%)와 Brewery Crain의 생분해도(76~78.0%)보다 본 연구에서의 제거효율이 높게 조사되었는데, 이는 해산물 가공공정에서 해동수와 세척수 등의 유입으로 다른 고농도 폐수보다 해산물 가공폐수가 유기물 농도가 낮기 때문으로 판단된다.

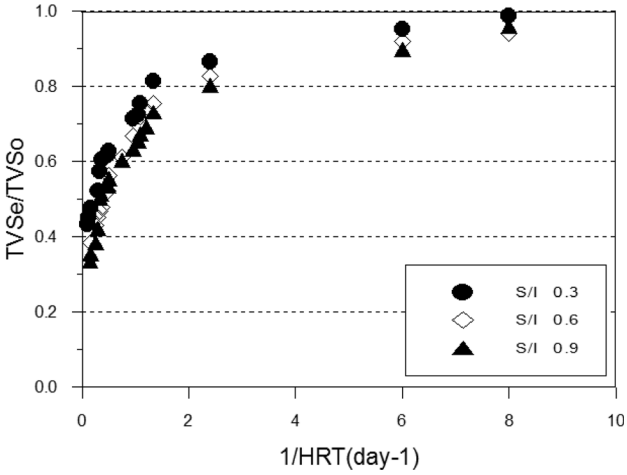

Fig. 3. Ultimate anaerobic biodegradability of anaerobic digestion sludge.

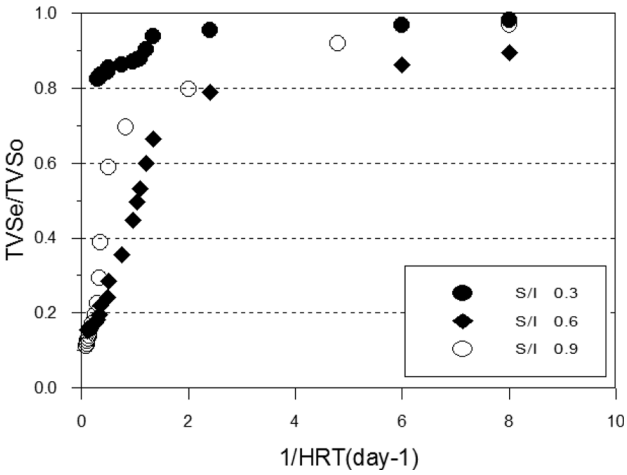

Fig. 4. Ultimate anaerobic biodegradability of granular sludge.

회분식 반응조내에서 생분해성 기질의 분해속도는 식 (1)과 같으며, 적분하여 시간에 대한 1차식으로 표현하면 식 (2)와 같다. 이상적인 회분식 소화조에서 ln (S_o/S_e)와 시간(t)은 직선을 나타내고 하나의 반응속도 상수를 가지게 된다.

$$\frac{dS}{dt} = -kS_e \quad (1)$$

$$\ln\frac{S_o}{S_e} = kt \quad (2)$$

where, S = Biodegradable Substrate Concentration (g/L or g/kg)

S_e = Biodegradable Substrate Concentration at Time t (g/L or g/kg)

S_o = Total Initial Biodegradable Substrate Concentration (g/L or g/kg)

k = First Order Decay Coefficient (day^{-1})

t = Operation Time (days)

그러나 실제 회분식 소화과정에서는 일정기간 직선관계를 유지하다 비선형 전이구간(Non-linear Transition)을 지난 후 낮은 기울기를 갖는 2차 선형구간이 나타난다.[16,17] 본 연구에서는 회분식 조건에서 분해초기 첫 번째 선형구간의 기울기를 k_o라 하고, 식 (3)을 통해 k_o의 기울기를 갖는 t_1 시간에서 남아 있는 기질의 양을 결정하게 되면 식 (4)와 같이 Multiple First Order Decay Rate인 k_1을 구할 수 있다. 또한 1차 선형구간 이후 나타나는 2차 선형구간의 분해속도(k_2)는 2차 선형부분의 기울기로부터 구할 수 있으며, S_2의 분율은 식 (5)를 통해서 산정할 수 있다.

$$S_e = S_o e^{-k_o t_1} \tag{3}$$

$$k_1 = \frac{\ln\frac{S_1}{S_o} - \ln(e^{-kt_1} - \frac{S_2}{S_o}e^{-k_2 t_1})}{t_1} \tag{4}$$

$$\frac{S_2}{S_0} = \frac{S_{2r}/S_o}{1-e^{-k_2 t_2}} \tag{5}$$

where, S_1 = Initial concentration of substrate that degrades with reaction rate coefficient k_1

S_2 = Initial Concentration of Substrate that degrades with reaction rate coefficient k_2

S_{2r}/S_o = Fraction of S_o removed at k_2 kinteics by time t_2

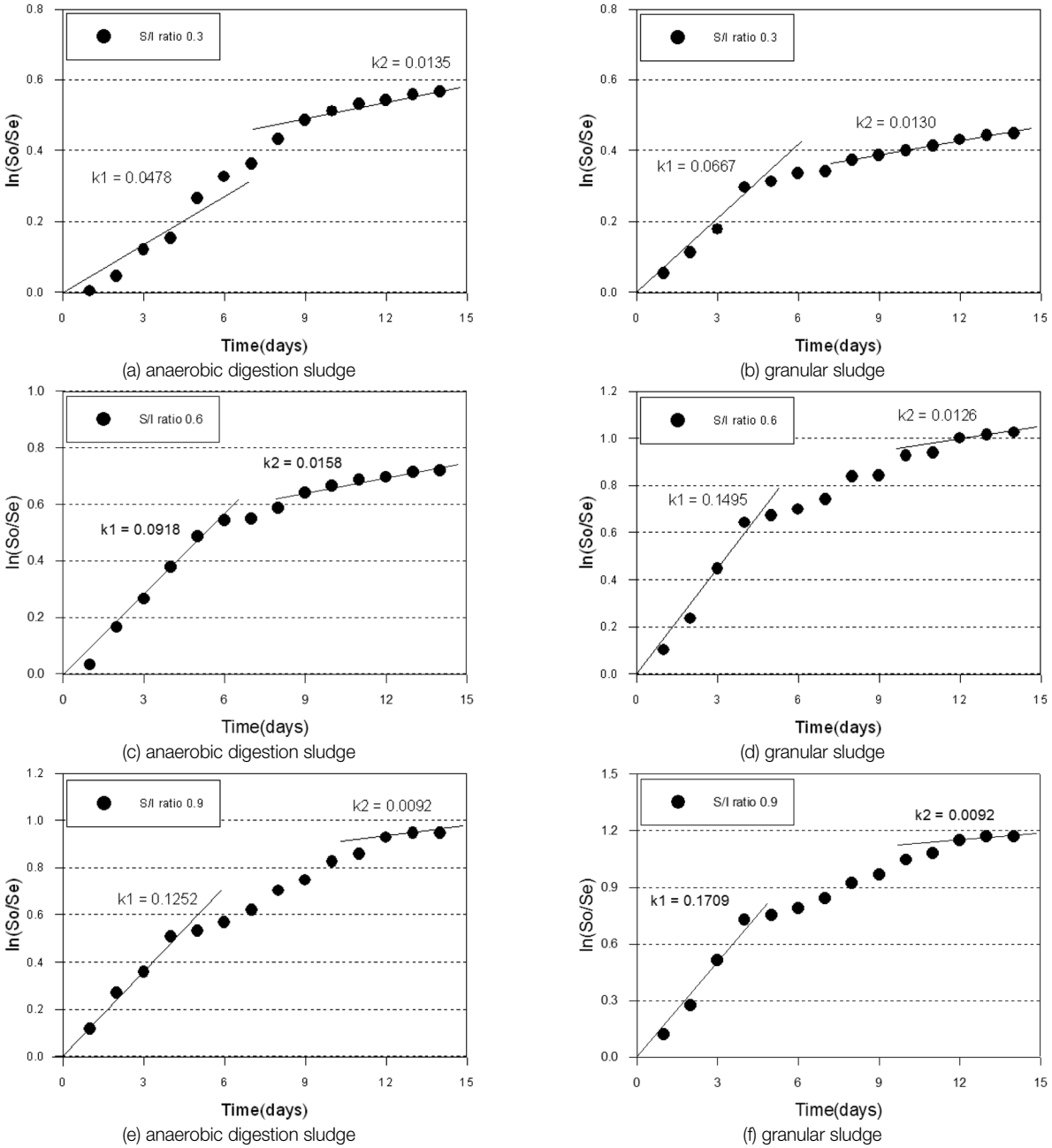

Fig. 5. Comparison of multiple decay coefficients according to S/I ratio.

k_o = Apparent initial rate coefficient; slope of initial linear portion of curve
k_1 = Reaction rate coefficient of S_1 portion of biodegradable substrate
k_2 = Reaction rate coefficient of S_2 portion of biodegradable substrate; slope of final linear portion of curve
t_1 = Operation time at end of initial k_o linear portion of $\ln(S_o/S_e)$ vs. curve
t_2 = Operation time at end of initial k_2 linear portion of $\ln(S_o/S_e)$ vs. curve

Fig. 5는 S/I ratio (0.3~0.9)에 따른 소화슬러지와 입상슬러지의 다중분해속도 산출 결과를 제시한 것이다. 소화슬러지는 S/I ratio 0.3에서 약 216 hr까지 0.0478 day^{-1}의 속도(k_1)로, 이후 336 hr까지는 0.0135 day^{-1} 속도(k_2)로 분해되었으며, S/I ratio 0.6과 0.9에서의 다중분해속도 상수 k_1은 각 144 hr에서 0.0918 day^{-1}, 96 hr에서 0.1252 day^{-1}였으며, k_2는 336 hr까지 0.0158 day^{-1}, 312 hr까지 0.0092 day^{-1} 속도(k_2)로 분해되었다. 입상슬러지는 S/I ratio 0.3에서 96 hr까지 0.0667 day^{-1}의 속도(k_1)로, S/I ratio 0.6과 0.9에서는 0.1495 day^{-1}, 0.1709 day^{-1}의 속도(k_1)로 분해가 진행되었으며, S/I ratio에 따른 k_2 0.0092~0.0126 day^{-1}의 범위로 분해되어 다중분해속도 상수 k_1과는 현격한 차이를 보였다. 실험결과 k_1은 소화슬러지와 입상슬러지 모두 S/I ratio가 증가할 수록 증가하였으며, 소화슬러지 보다 입상슬러지의 생분해도와 분해속도 모두 우수한 것으로 조사되었다.

3.2. 최적 S/I ratio 산정

해산물 가공폐수의 혐기성 처리를 위한 최적 S/I ratio를 산정하기 위하여 3.1절의 결과를 바탕으로 입상슬러지를 적용하여 회분식 혐기성 생분해도 실험을 약 400 hr에 걸쳐 수행하였다. 실험에 적용된 S/I ratio는 0.3~1.2 범위였으며, 각 반응조의 초기 유기물($TCOD_{Cr}$)은 S/I ratio 0.3과 0.6은 각각 3,502 mg/L와 3,910 mg/L, S/I ratio 0.9와 1.2는 각각 4,500 mg/L와 4,908 mg/L로 S/I ratio 증가에 따라 유기물 농도 또한 증가하였다.

Fig. 6은 해산물 가공폐수의 S/I ratio (0.3~1.2)에 따른 혐기성 최종 생분해도 결과를 제시한 것이다. Graphical statistic analysis 방법에 의한 S/I ratio에 따른 생분해도 평가 결과, S/I ratio 0.3과 0.6에서의 $TCOD_{Cr}$ 제거효율은 각각 24.0%와 85.0%로 나타났으며, S/I ratio 0.9와 1.2에서는 각각 92.0%와 37.0%의 제거효율을 보였다. S/I ratio에 따른 생분해도 경향은 S/I ratio가 증가할수록 제거효율이 증가하다가 S/I ratio 1.2에서는 급격히 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 S/I ratio가 증가 할수록 전체적인 반응속도는 느려지고 기질농도 증가가 미생물의 기질 소모율을 감소시킨다라고 보고한 Tritt and Kang의 결과와도 일치한다.[14] 실험기간동안 누적 가스발생량은 Fig. 7에 나타냈으며, S/I

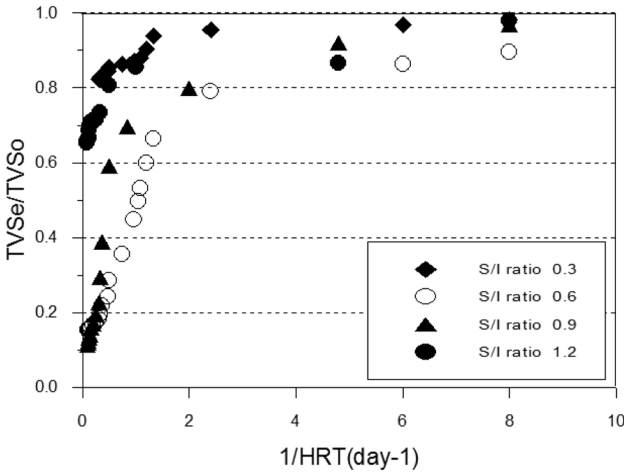

Fig. 6. Ultimate anaerobic biodegradability of raw wastewater.

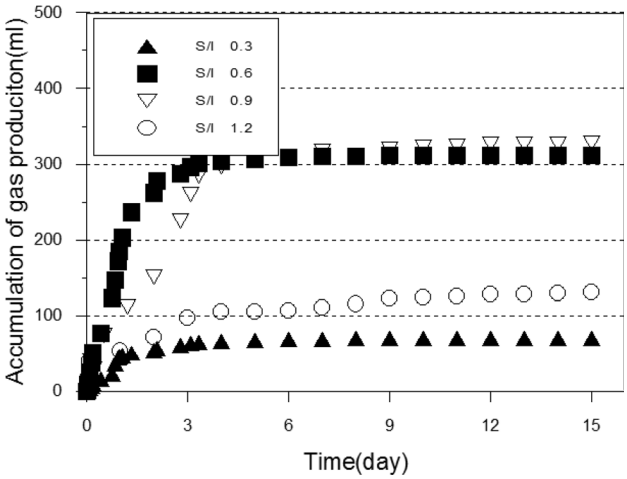

Fig. 7. Cumulative methane production according to S/I ratio.

ratio에 따른 누적 가스량은 S/I ratio 0.3과 0.6에서는 각각 70 mL와 311 mL, S/I ratio 0.9와 1.2에서는 각각 328 mL와 130 mL로 조사되어 S/I ratio가 증가함에 따라 누적 가스량 역시 증가하다 S/I ratio 1.2에서는 0.9 보다 가스발생량이 2배 이상 감소되는 것으로 조사되었다. 최적 S/I ratio를 산정하기 위한 혐기성 최종 생분해도 실험결과, 유기물 제거효율과 가스발생량을 고려하였을 경우 해산물 가공폐수 처리를 위한 최적 S/I ratio는 0.9로 산정되었다.

3.3. Cl^- 농도에 따른 분해특성

해산물 가공폐수는 처리공정에 따라 염분을 포함하게 되는데, 본 연구에서 산정된 최적 S/I ratio 0.9와 Cl^- 농도 (1,600~9,000 $mgCl^-/L$)에 따른 생분해도 실험을 수행하였다.

Cl^- 농도는 IC (Dionex, DX-500)를 이용하여 분석하였으며, Fig. 8은 Cl^- 농도에 따른 혐기성 생분해도 평가 결과를 제시하였다. Cl^- 농도에 따른 각 폐수의 NBDF (Nonbiodegradable)를 산정한 결과, 원폐수(Cl^- 1,600 $mgCl^-/L$)와 3,000 $mgCl^-/L$에서의 유기물($TOCD_{Cr}$) 제거효율은 각 88.0%와 85.0%로 나타났으며, 6,000 $mgCl^-/L$와 9,000 $mgCl^-/L$에

Table 3. Nitrogen and COD_{Cr} concentrations in this study (Unit : mg/L, except pH)

Item	Salt conc ($mgCl^-/L$).	pH		$TCOD_{Cr}$			$SCOD_{Cr}$			TKN		NH^3-N	
		Inf.	Eff.	Inf.	Eff.	Rem. (%)	Inf.	Eff.	Rem. (%)	Inf.	Eff.	Inf.	Eff.
S/I 0.9	1,600	7.5	7.5	4,410	770	82.5	2,800	359	87.2	224	196	182	210
	3,000	7.3	7.4	4,497	825	81.7	2,645	412	84.4	258	230	219	248
	6,000	7.3	7.5	4,523	1,100	75.7	2,381	462	80.6	207	189	176	192
	9,000	7.3	7.5	4,624	2,236	51.6	2,434	1,058	56.5	232	222	197	211

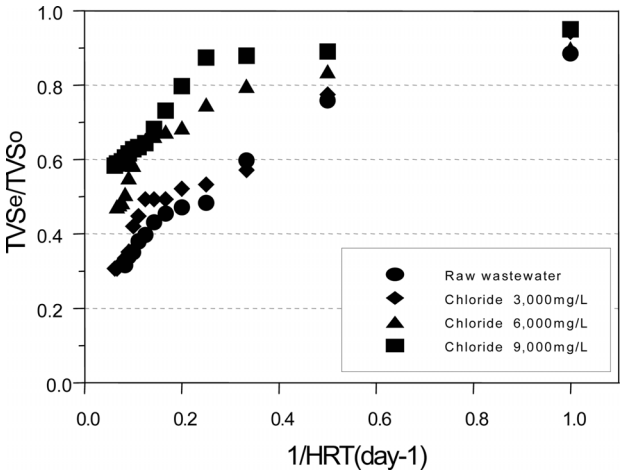

Fig. 8. Ultimate anaerobic biodegradability according to salt conc.

서는 각 78.0%와 55.0%로 조사되었다. 실험결과 원폐수와 3,000 $mgCl^-/L$ 이하에서는 85.0% 이상의 유기물 제거효율을 나타냈으나, Cl^- 농도가 증가할수록 유기물 제거효율은 감소하였다. Cl^- 농도에 따른 유기물 분해특성의 경우 폐수내 NaCl 8,000 mg/L 미만에서는 미생물에 영향을 주지 않으나 8,000 $mgCl^-/L$ 이상에서는 유기물 제거에 영향을 미친다고 보고되었는데[18] 본 연구에서도 유사한 경향을 보였다. 본 연구에서 Cl^- 농도에 따른 최종 생분해도 실험결과, 85% 이상의 유기물 제거효율을 얻기 위해서는 Cl^- 농도를 3,000 $mgCl^-/L$ 이하로 유지되어야 하는 것으로 조사되었다.

Table 3은 Cl^- 농도에 따른 실험기간동안의 유기물 및 질소 변화에 대하여 제시하였다. 실험초기 pH는 7.3~7.5, 반응 종료 시점에는 pH 7.4~7.5로 약간 상승하는 것으로 조사되었다. 초기 $TCOD_{Cr}$과 $SCOD_{Cr}$의 농도는 각 4,410~4,624 mg/L, 2,381~2,800 mg/L 범위였으며, 반응 후 제거효율은 각각 51.6~82.5%, 56.5~87.2% 범위로 조사되었다. 생분해도 전·후의 유기물 제거효율을 Graphical statistic analysis 방법에 의해 산정된 제거효율(55.0~88.0%)과 비교하면 약 5% 정도 낮게 조사되었는데 이는 실험과정 및 가스측정에 대한 요인에 의한 것으로 판단된다. 그러나 실험초기 $NaHCO_3$ 첨가를 통해 알칼리도를 충분하게 공급시킨 후 수행되었기 때문에, 실험기간동안 생성된 유기산에 의한 반응이 저해되거나, pH 변화에 따른 영향은 크지 않은 것으로 사료된다.

3.4. Cl^- 농도에 따른 다중분해속도

본 연구에서는 3.2와 3.3절의 실험결과를 바탕으로 해산물 가공폐수의 다중분해속도 상수(k_1, k_2)를 산정하였다.

Fig. 9는 3.2절 실험결과를 바탕으로 Cl^- 농도에 따른 다중분해속도 산출결과에 제시하였다. 원폐수는 약 96 hr까지 0.1709 day^{-1}의 속도(k_1)로, 이후 312 hr까지 0.0183 day^{-1} 속도(k_2)로 분해되었으며, 3,000 Cl^-mg/L에서는 k_1이 0.1603 day^{-1} 속도로 96 hr까지, k_2는 360 hr까지 0.0348 day^{-1} 속도로 분해되었다. 6,000 Cl^-mg/L와 9,000 Cl^-mg/L에서는 120 hr와 168 hr까지 k_1은 각각 0.0760 day^{-1}와 0.0565 day^{-1}이였으며 k_2는 각각 0.0284 day^{-1}와 0.0154 day^{-1} 속도로 분해되었다.

실험결과, k_1은 3,000 $mgCl^-/L$ 이하에서는 0.1603~0.1709 day^{-1}로 유사하였으나, 6,000 $mgCl^-/L$ 이상에서는 0.0565~0.0760 day^{-1}로 낮게 조사되었다. k_2는 6,000 $mgCl^-/L$ 이하에서는 0.0154~0.0284 day^{-1}로 유사하게 조사되었으나 9,000 $mgCl^-/L$에서는 0.0153 day^{-1}로 현격이 저하되었다. 이러한 다중분해속도는 폐수특성과 관계가 있는데, 3.3 절의 유기물 제거효율 결과와 비교하여 보다 명확히 알 수 있다. k_1은 유기물 제거효율이 80.0% 이상인 3,000 $mgCl^-/L$ 이하에서는 높게 나타났고, 상대적으로 제거효율이 낮은 6,000 $mgCl^-/L$ 이상에서는 감소되었으며, 이러한 경향은 k_2도 유사하게 조사되었는데, 이는 폐수내 포함된 염분이 유기물 제거 효율과 유기물 제거 반응속도에도 영향을 미친다는 것을 의미하며, Fig. 10에는 염분농도에 따른 분해속도 상수(k_1) 변화에 대하여 제시하였다. 본 연구에서 산정한 k_1과 k_2 값을 동일한 실험방법으로 적용한 결과와 비교하면, 김[11]은 슬러리형 축산폐기물을 적용하여 45 day 동안 S/I ratio 0.3~1.3 범위에서 k_1 값을 0.036~0.046 day^{-1}, k_2 값을 0.0166~0.0225 day^{-1}로 보고하였고,[11] 강[16] 등은 시멘트형 축산폐기물을 적용하여 46 day 동안 S/I ratio 0.4~1.0 범위에서 k_1 값을 0.155~0.209 day^{-1}, k_2 값을 0.023~0.0258 day^{-1}로 산정되었다고 보고하였다. 또한 강[16] 등은 폐활성슬러지를 적용하여 운전기간 50 day에서 S/I ratio 0.5~1.0 범위에서 k_1 값을 0.149~0.153 day^{-1}, k_2 값을 0.021~0.0222 day^{-1}로 산정하였다고 보고하였다.[16]

김[11]과 강[16] 등의 결과를 살펴보면, 반응시간이 46~70 day로 길었으며 반응속도 상수의 경우 슬러리형 돈사폐수가 시멘트형 돈사폐수에 비해 매우 낮은 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 슬러리형 돈사폐수가 시멘트형 돈사폐수보다 분해하기 어려운 물질이 많이 포함되어 있다는 것을 의미한다. 김[11]과 강[16] 등의 결과를 본 연구의 3,000 $mgCl^-/L$에서 산정한 k_1 (0.1603~0.1709) 값과 비교하면 강 등이 연구

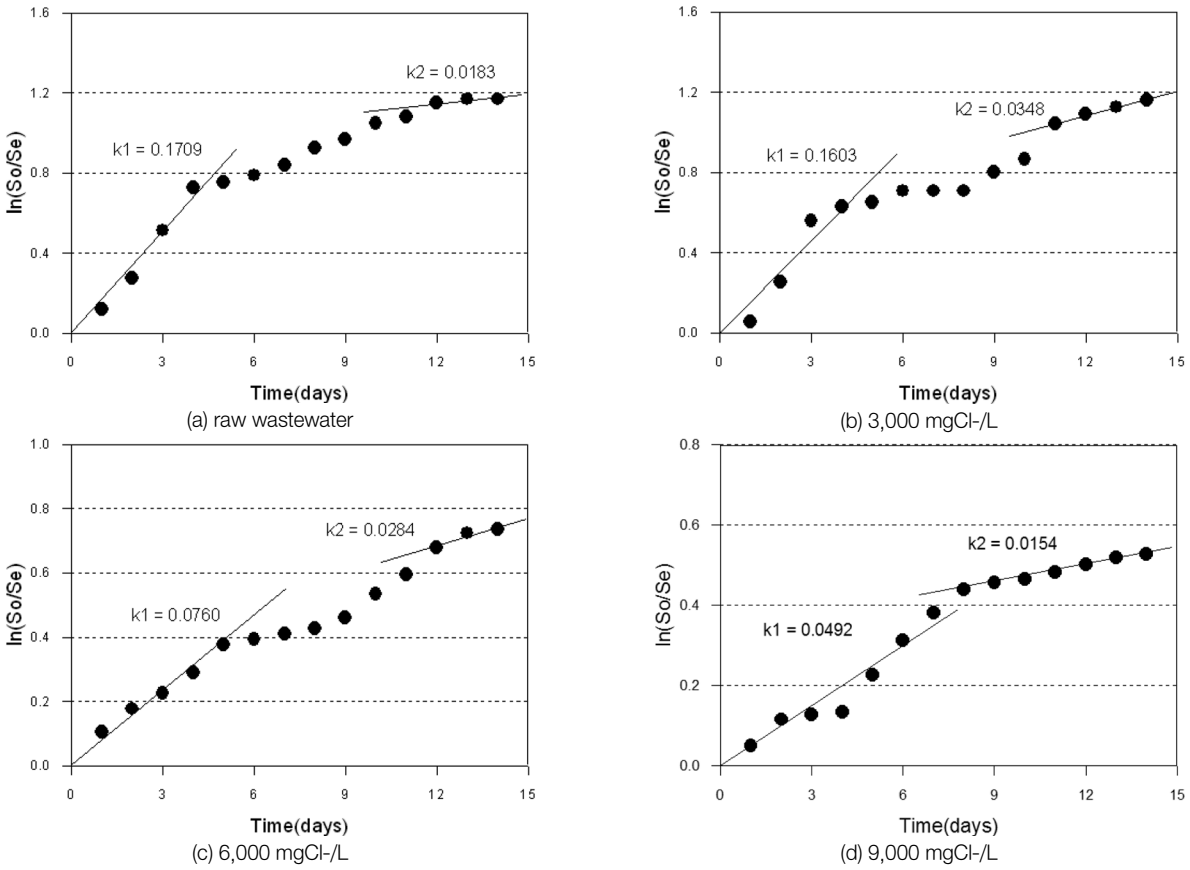

Fig. 9. Graphical determination of the multiple decay coefficients according to salt concentrations.

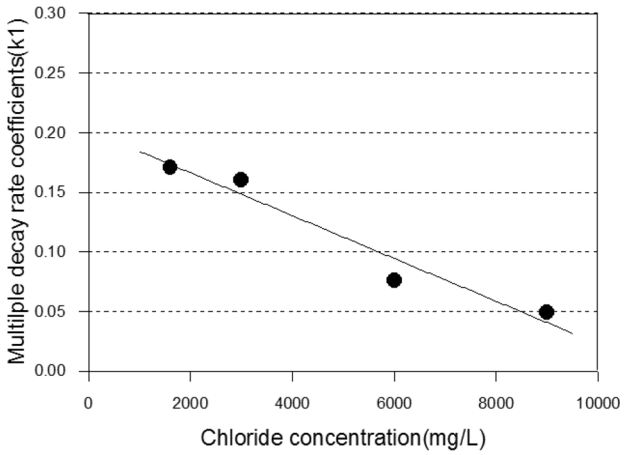

Fig. 10. Variations of the multiple decay coefficients according to salt concentrations.

Table 4. Comparison of the multiple decay coefficients according to wastewater type

Items		Multiple decay coefficients k_1 (day^{-1})	Multiple decay coefficients k_2 (day^{-1})	Duration (day)
Seafood wastewater (S/I ratio 0.9) (this study)	1,600 (Cl^-mg/L)	0.1709	0.0183	15
	3,000 (Cl^-mg/L)	0.1603	0.0348	
	6,000 (Cl^-mg/L)	0.0760	0.0284	
	9,000 (Cl^-mg/L)	0.0492	0.0154	
Slurry-type swine wastes (S/I ratio 0.3~1.3) (Kim, 2001)		0.036~0.046	0.0166~0.0225	70
Swine waste (S/I ratio 0.4~1.0) (Kang et al. 2005)		0.155~0.209	0.023~0.058	46
Waste activate sludge (S/I ratio 0.5~1.0) (Kang et al. 2005)		0.149~0.153	0.021~0.022	50

한 시멘트형 돈사폐수의 반응속도와 유사하게 나타났으나, 반응시간이 본 연구는 15 day에서 모든 반응이 종료되었으나, 강[16] 등은 46 day에서 반응시간이 종료되어 반응속도와 반응기간 모두를 고려하였을 경우 축산폐기물 보다 수산물 가공폐수의 분해속도가 빠르다는 것을 알 수 있다. 이러한 원인은 기질 특성으로 평가할 수 있는데, 수산물 가공폐수는 폐수발생 과정에서 해동수가 많이 사용되어 유기물 농도가 낮은 반면, 축산폐기물은 수산물 가공폐수보다 유기물 농도가 높아 분해속도가 느리기 때문인 것으로 판단된다.

본 연구에서는 Cl^- 농도에 따른 해산물 가공폐수의 생분해성 기질(So; Biodegradable substrate con.)중에서 k_1 속도로 분해가 진행되는 비율(S_1; Initial concentration of substrate that degrades with reaction rate coefficient k_1)과 k_2 속도로 느리게 분해가 진행되는 비율(S_2; Initial concentration of substrate that degrades with reaction rate coefficient k_2)을 산정하였다. 원폐수는 S_1과 S_2의 비율이 75.0%와 25.0%로, 3,000 Cl^-mg/L에서는 67.5, 32.5%로 조사되었으며, 6,000

Cl^-mg/L와 9,000 Cl^-mg/L에서의 S_1과 S_2의 비율은 각각 59.6, 40.4%와 76.3, 23.7%로 조사되었다. 각 기질의 S_1 성분은 Cl^- 농도가 증가할수록 감소되었는데, 9,000 Cl^-mg/L에서는 S_1이 다른 조건에서 보다 높게 나타났으나 반응시간이 168 hr로 가장 길었으며, 분해속도 또한 가장 느리게 나타났다.

4. 결 론

동해안 지역의 대표적인 어종인 오징어 가공공정에서 발생되는 폐수를 대상으로 혐기성 미생물 종류, S/I ratio, 염분농도에 따른 혐기성 최종생분해도와 다중분해속도에 미치는 영향을 파악한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) S/I ratio 0.9에서 혐기성 소화슬러지와 입상슬러지의 최종 생분해도는 각 72.0, 92.0%로 조사되었으며, 다중분해속도 상수 k_1은 소화슬러지가 0.1252 day^{-1}, 입상슬러지는 0.1709 day^{-1}로 조사되어 입상슬러지가 수산물 가공폐수의 혐기성 처리에 적합한 미생물로 판단된다.

2) S/I ratio 0.3과 0.6에 유기물($TCOD_{Cr}$) 제거효율은 각 24.0, 85.0%, S/I ratio 0.9와 1.2에서는 각 92.0, 37.0%로 조사되어, S/I ratio에 따른 최종생분해도 평가결과 해산물 가공폐수처리를 위한 최적 S/I ratio는 0.9로 조사되었다.

3) Cl^- 농도(S/I ratio 0.9, raw wastewater~9,000 mgCl^-/L)에 따른 유기물($TCOD_{Cr}$) 제거효율은 3,000 mgCl^-/L 이하에서는 80.0% 이상을, 6,000~9,000 mgCl^-/L에서는 55.0~78.1%로 조사되어 Cl^- 농도 증가에 따라 유기물 제거효율과 가스발생량 모두 감소되는 것으로 조사되었다.

4) S/I ratio 0.9에서 다중분해속도 상수 k_1은, 3,000 mgCl^-/L 이하에서 0.1603~0.1709 day^{-1}, 6,000 mgCl^-/L 이상에서 0.0565~0.0760 day^{-1}로 산정되었으며, k_2는 6,000 mgCl^-/L 이하에서는 0.0183~0.0348 day^{-1}, 9,000 mgCl^-/L에서는 0.0154 day^{-1}로 조사되어 Cl^-가 증가할수록 다중반응속도 또한 감소하였다

5) Cl^- 농도에 따른 수산물 가공폐수의 k_1의 속도로 분해되는 유기물 비율(S_1)과 k_2의 속도로 분해되는 유기물 비율(S_2)을 산정한 결과, 원폐수는 75, 25%, 3,000 Cl^-mg/L는 67.5, 32.5%, 6,000, 9,000 Cl^-mg/L에서는 각각 59.6, 40.4%와 76.3, 23.7%로 조사되었으며, S_1 성분은 Cl^- 농도가 증가할수록 감소되고 반응 시간 또한 증가하는 것으로 조사되었다.

KSEE

참고문헌

1. 박광서, "최근 국내수산물 소비동향 및 대응방안," 해양수산동향, 한국해양수산개발원, **1247**, 2~3(2007).
2. 김성주, 이대희, 박홍석, "SBR공정을 이용한 수산물 위판장 폐수에서 유기물 및 질소제거," 한국물환경학회지, **23**(1), 46~51(2007).
3. 백병천, 신항식, "연속회분식 반응기를 이용한 수산물 가공폐수처리," 대한상하수도학회지, **1**, 18~26(1994).
4. 정병철, 박권삼, 정병곤, "Entrapped Mixed Microbial Cell (EMMC) 공정을 이용한 수산물 가공폐수처리에서 유기물 및 질소 동시제거," 한국물환경학회지, **22**(3), 492~497(2006).
5. Olivier Lefebve., Rene Moletta., "Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review," *Water Res.*, **40**, 3671~3682(2006).
6. 최용범, 권재혁, 임재명, "수산물 가공폐수의 호기성 생분해도에 미치는 염분농도의 영향," 대한환경공학회지, **32**(3), 256~263(2010).
7. 신항식, 배병욱, 오세은, 김현열, "혐기성 입상슬러지의 보존 특성," 대한환경공학회지, **15**(3), 549-557(1993).
8. Wu, W. M., Hu, J. C. and Gu, X. S., "Properties of Granular Sludge in Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Reactors and Its Formation, In : Anaerobic Digestion," *Guangzhou, china.*, 339~3503(1985).
9. Shin, H. S., Bae, B. U., Paik, B. C. and Lee, J. J., "Anaerobic Digestion of Distillery Wastewater in a Two-phase UASB System," *Water Res.*, **25**, 361~371(1992).
10. Chiang, C. F. and Dague, R. R., "Determination of Acetoclastic Methanogenic Activity in Anaerobic Systems," 43re Purdeu Industrial Waste Conference Proceedings, 353~362 (1989).
11. 김병욱, "축산폐기물 처리 및 자원회수 시스템개발," 박사학위논문, 강원대학교(2001).
12. 문서연, "Anaerobic Filter를 이용한 축산폐수의 전처리 특성 연구," 석사학위논문, 충남대학교(2001).
13. Jewell, W. J., Richards, B. K., Cummings, R. J. and White, T. E., "Methods for Kinetic Analysis of Methane Fermentation in High Solids Biomass Digesters," *Biomass and Bioenergy*, **1**(2), 65~73(1991).
14. Kang, H. and Tritt, W. P., "Ultimate Biodegradibility and Decay Rates of Cow paunch Manure under Anaerobic conditions," *Bioresour. Technol.*, **36**, 161~165(1991).
15. 박상성, 김병욱, 한동준, 임재명, "슬러리형 돈사 폐기물의 혐기성 최종 생분해도," 추계학술연구발표회 논문집, 대한환경공학회, 179~180(1999).
16. 강호, 신경숙, Brian Richards, "유기성폐기물의 회분식 혐기성 최종생분해도와 다중분해속도 해석," 대한환경공학회지, **27**(5), 555~601(2005).
17. Owens, J. M. and Chynoweth, D. P., "Biochemical Methane Potential of Municipal Solid Waste (MSW) Components," *Water Sci. Technol.*, **27**(2), 1~4(1993).
18. 문병현, 윤조희, 서규태, 김상수, "SBR에서 염분농도와 C/N비가 오염물질의 제거에 미치는 영향," 대한환경공학회지, **24**(2), 251~260(2002).