

Evaluation of brine reuse on salting of chinese cabbage using electrochemical process

전기화학적 처리에 의한 배추 절임염수 재이용 가능성 평가

Heesuk Jung¹ · Eunsil Lee^{1*} · Seongkuk Han¹ · Eungsoo Han²

정희숙¹ · 이은실^{1*} · 한성국¹ · 한응수²

¹Clean Energy team, Plant Engineering center, Institute for Advanced Engineering · ²World Institute of Kimchi

¹고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터 청정에너지팀 · ²세계김치연구소

Abstract : The pickling brine generated from the salting process of kimchi production is difficult to treat biologically due to very high content of salt. When pickling brine is treated and discharged, it cannot satisfy the criteria for effluent water quality in clean areas, while resources such as the salt to be recycled and the industrial water are wasted. However, sterilization by ozone, UV and photocatalyst is expensive installation costs and operating costs when considering the small kimchi manufacturers. Therefore there is a need to develop economical process. The study was conducted on the sterilization efficiency of the pickling brine using electrochemical processing. The electrochemical treatment of organic matters has advantages over conventional methods such as active carbon absorption process, chemical oxidation, and biological treatment because the response speed is faster and it does not require expensive, harmful oxidizing agents. This study were performed to examine the possibility of electrochemical treatment for the efficient processing of pickling brine and evaluated the performance of residual chlorine for the microbial sterilization.

Key words : Pickling brine, Reuse, Electrochemical, Sterilization

주제어 : 절임염수, 재이용, 전기화학, 살균

1. 서론

2012년 기준 전체 김치 시장 규모는 2조 4,254 억원으로 전년 2조 3,681억원 대비 2.4%가 증가하였다. 또한 Ahn and Lee(2012)의 보고서에 따르면 2012년 상품김치 시장은 9,142억원으로 전년 대비 2.0% 성장하였으며, 2007년 이후 연평균 4.5% 성장하였다. 그러나 김치제조업체 수는 2007년에는 1,614개소였으나 2008년에 크게 감소하여 2009년 946개소로 감소하였다.(Lee et

al., 2011) 이것은 김치 원재료 가격의 상승과 값싼 중국산 김치의 수입이 2010년 배추 파동 이후 증가하였기 때문으로 생각된다. 대부분이 영세한 김치제조업체의 상황을 고려하면 김치원재료 가격 상승과 중국산 김치의 수입에 대응할 수 있는 경쟁력 확보가 시급한 실정이다. 대한염업조합의 연도별 천일염 가격변동 자료에 의하면 2008년 대비 2010년 기준으로 약 14.5% 상승하였다. 김치제조공정의 절임공정에서 사용되는 천일염은 가격이 꾸준히 증가하는 추세이나 보통 재활용되지 못하고 폐기되고 있어 경제적, 환경적 손실을 초래하고 있다. 절임염수는 염의 농도

* Received 16 July 2014, revised 12 September 2014, accepted 15 September 2014.

* Corresponding author: Tel : 031-330-7209 E-mail : les0302@iae.re.kr

가 매우 높기 때문에 생물학적 처리에 어려움이 많으며 이러한 염수를 처리하여 방류하는 경우 청정지역의 방류수 수질기준을 만족하기 어렵고 재사용할 수 있는 염과 용수 등의 자원을 낭비하게 된다. 따라서 절임염수를 재이용하여 김치제조공정의 경제성을 높이고 고농도 염분으로 인한 난분해성 폐수 발생을 줄임으로써 환경오염 부하를 낮출 수 있는 공정개발이 필요하다. 특히 2008년도부터 김치생산공정의 HACCP(위해요소중점관리기준)이 점차 법적 의무화 되고 있기 때문에 이에 대한 대응 방안이 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 김치제조공정의 절임공정에서 발생하는 절임염수를 재이용할 수 있는 경제성 있는 공정을 개발하고자 최근 다양한 산업분야에 적용되고 있는 전기화학처리를 통한 절임염수의 살균효율과 절임염수의 성상 변화특성을 평가하였다. 전극에 전류가 흐르게 되면 양극(Anode)에서는 산화반응이 일어나고 음극(Cathode)에서는 환원반응이 일어나게 된다.(Park, 2002) 폐수처리에 있어 양극에서 예상되는 산화반응으로 산소발생, 유기물 산화, 질소화합물 산화, 염소가스 발생 등을 기대할 수

있다. 이러한 특성을 절임염수의 전기화학적 처리를 통한 재이용에 적용하고자 한다.

2. 연구 방법

2.1 재료 및 장치

본 연구에서 사용한 식품 절임염수는 김치제조업체인 E사의 배추 절임공정과 동일한 조건으로 실험실에서 제조하였다. 실험에 사용된 시료는 천일염(NaCl 80% 이상)을 사용하여 초기 염 농도를 10%로 제조한 다음, 세로로 반절한 배추를 16 시간 동안 염지한 후의 절임염수를 사용하였다. 이러한 방법으로 총 20회 배추를 절임하여 사용하였다. 이 과정에서 초기염수와 절임염수의 시료를 각각 채취하였으며, 절임 후 염수의 염도를 분석하여 매 회 절임 전 염의 농도를 10%로 일정하게 조정하였다.

본 연구에 사용된 전기화학 실험장치는 직류 공급장치(DC power supply), 회분식 반응조, 불용성(DSA)전극, 티타늄(Titanium)전극, 항온조, 교반기로 구성하였으며 Fig. 1에 장치의 모식도를 나타내었다. 전기화학 반응 시 상승하는 온도를 제어하기 위해 항온조를 두어 일정한

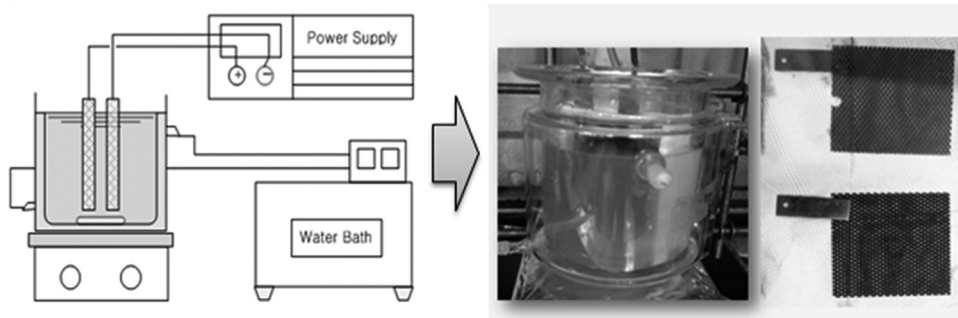


Fig. 1. Experimental apparatus for electrochemical oxidation.

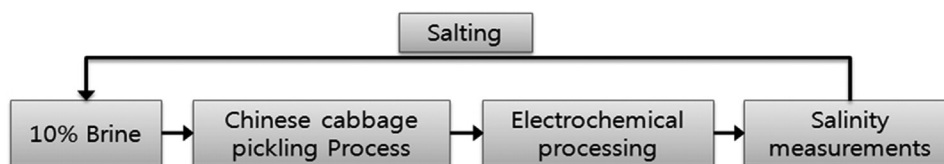


Fig. 2. Flowchart of experiment.

도를 유지하였으며 반응조 내 용액의 원활한 반응을 위해 교반기를 이용하여 반응시간 동안 교반하였다.

Table 1에 실험에 사용한 전극의 사양 및 반응기 규격을 나타내었다. 전원 공급은 정전류 모드로 운전하였으며 실험에 사용된 전극은 100×100 mm Mesh type으로 용액의 흐름을 원활하도록 하였으며 양극은 IrO₂-RuO₂-Ta₂O₅/Ti 전극, 음극은 Ti 전극을 사용하였다.(Lee et al., 2011) 또한 전기화학 반응조는 회분식으로 유효용량 1.5 L로 운전하였다.

Table 1. Specification of experimental apparatus and electrode used in this study

Equipment	Specification	
Power supply	Equipment	Agilent 6552A DC Power Supply
	DC power supply	20 V, 25 A
	Operation	Fixed current mode
	Current density	100 A/m ²
Reactor	Type	Batch type
	Volume	1.5 L
Electrod	Anode	IrO ₂ -RuO ₂ -Ta ₂ O ₅ /Ti
	Cathode	Ti
	Type	Mesh type
	Size	100 mm × 100 mm

2.2 실험 방법

본 연구에서는 10% 절임염수를 전기화학적 방법으로 처리하였을 때 미생물학적 변화와 유기물의 변화 특성을 확인하고 절임염수의 재사용 가능성을 평가하였다. 배추를 절인 후의 염수를 전류밀도 100 A/m² 정전류 모드로 전기화학 실험을 진행하였다. 30 sec 또는 60 sec 단위로 잔류염소를 측정하였으며 일정 잔류염소가 발생하였을 경우 실험을 종료하였다.

또한 전기화학에 의한 절임염수의 반응특성 확인을 위해 pH, COD_{Cr}, 유기산, 염도, 잔류염소 및 미생물 분석을 수행하였다. pH는 pH meter (ISTEK neo met pH-240L)를 사용

하여 희석하지 않은 샘플에 직접 측정하였으며 COD_{Cr}는 수질오염공정시험법에 의하여 측정하였다. 유기산의 분석을 위해서 영린기기의 YL9100 HPLC system를 이용하여 분석하였으며 Table 2에 분석조건을 나타내었다.

Table 2. Operational conditions of HPLC

Unit	Operational conditions
Column	Aminex HPX-87H Ion Exclusion Column 300 mm × 7.8 mm
Mobile phase	0.018M H ₂ SO ₄
Column Temp.	65°C
Flow rate	0.7 ml/min
Detection	UV 220 nm

또한 염도는 Metrohm사의 Ion Chromatography (Compact advanced IC 838)를 이용하여 Cl⁻의 농도를 측정하였다. Cl⁻ 측정을 위해 Anion SUPP 5 Column을 사용하였으며 Eluent로 3.2 mM Na₂CO₃ 과 1.0 mM NaHCO₃ 의 혼합액을 사용하였으며 유량은 0.7 ml/min로 조정하였다. 잔류염소는 총 잔류염소로서 Cl₂로 측정되었으며 HACH사의 Pocket Colorimeter II로 분석하였다. 또한, 절임염수와 전기화학처리 염수의 미생물학적 변화를 확인하기 위해 Merck사에서 제공되는 Microbiology Envirocheck® Contact TVC Total Viable Counts를 이용하여 박테리아 미생물의 변화 특성을 확인하였다. 총 대장균은 막여과법으로 시험하였으며 추정시험용 고체배지(m-Endo agar LES)를 사용하여 추정시험 하였다. 샘플을 여과시킨 여과막을 멸균한 핀셋으로 집어내어 여과막의 눈금을 위로하여 페트리접시내의 배지 위에 기포가 형성되지 않도록 올려놓고 페트리접시를 뒤집어서 35.0 ± 0.5°C로 24 ± 2 시간 배양하였다. 추정시험 결과는 양성 또는 음성으로 판정하였다. 또한 살균을 평가하는 지표로서 Escherichia coli 및 총 세균수에 대해서 공인된 시험분석기관에 의뢰하여 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염분농도의 변화

반절한 배추를 10% 염수에 절이는 과정을 반복하여 20회 재이용하는 과정에서 절임 전후 염수의 염분농도를 측정하고 절임 후 Cl^- 의 농도를 측정하여 NaCl의 농도를 10%로 조절하였으며 이 때 첨가한 천일염의 양을 Fig. 3에 나타내었다.

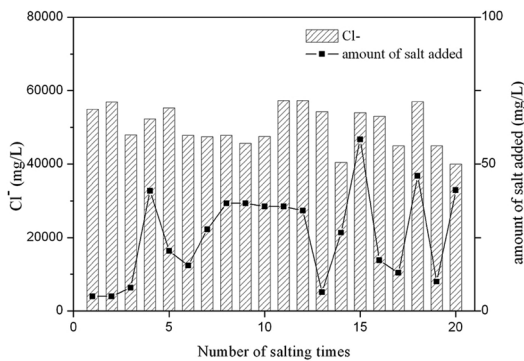


Fig. 3. Cl^- concentration of brine recycled for Chinese cabbage salting and amount of added salt. (▨ : Cl^- concentration, -■- : amount of added salt)

초기 염분 농도는 $10 \pm 0.2\%$ 로 조절하였으나 16시간 염지¹⁾ 후 염분농도는 9.35 ~ 6.67%까지 낮아졌으며 초기 염분농도보다 0.65 ~ 3.33% 낮아진 것을 확인하였다. 이는 10% 염수의 6회 재이용 가능성을 평가한 Shin et al.(2000)의 연구에서 보고한 결과와 유사한 결과이다. 이와 같은 결과는 세절한 배추에 염분이 흡수되었기 때문에 사료된다(Shin et al., 2000; Yoon et al., 2000). 또한 초기 염분농도에 대비하여 염지 후 염분농도가 0.65 ~ 0.33% 낮아진 결과를 나타냈는데 이것은 배추의 수분함량에 따른 영향이 있는 것으로 판단된다. 배추를 구입한 후 보관하는 기간이 1일에서 최대 5일로 보관기간이 길어짐에 따라 배추의 수분량이 감소하는 경향을 나타내었으며 보관기간이 긴 배추일수록

염지 전후의 절임염수의 염분 농도의 감소율이 증가함을 확인하였다.

또한 염지 후 염분농도를 측정하였으며 초기 염분농도 10%를 유지시키기 위해 천일염을 사용하여 부족한 염분을 보충해 주었다. 6.45 ~ 40.89 mg/L의 천일염을 추가로 투입하였으며 이것은 초기 10% 염수를 제조하기 위해 투입한 천일염의 약 4.64 ~ 29.43%에 해당한다. 꾸준히 증가하고 있는 천일염의 가격을 고려해 볼 때 살균 및 식품안정성이 확보된다면 절임염수의 재사용은 충분히 경제성이 있으며 고농도의 염을 포함한 난분해성 폐수의 배출을 줄임으로써 환경오염부하를 낮출 수 있을 것으로 판단된다.

3.2 pH 변화

일반적으로 배추절임 공정에서 배출되는 절임염수는 천일염을 용해시킨 용액이므로 초기 pH는 바닷물과 비슷한 약알칼리성을 나타낸다. 그러나 절임을 반복하게 되면 배추로부터 용출되는 염류와 유기산, 가용성 고형물이 증가하고 발효 생성물도 생성되어 절임염수는 점차 산성화가 되는 것으로 추정된다. 따라서 절임염수의 효과적인 재이용을 위해서는 절임염수에 함유되어 있는 유기산의 변화특성과 pH와의 상관관계를 파악하는 것이 중요하다고 할 수 있다. 천일염을 이용하여 제조한 초기 10% 염수의 pH는 해수의 pH와 비슷한 수치로 8.13으로 나타났으며 1회 염지 후의 pH는 7.38로 감소함을 확인하였다. 절임공정을 반복할수록 절임염수의 pH는 감소하는 경향을 나타내었으며 2회 절임 후 부터 pH는 5.40 ~ 6.29를 유지하였다. 이러한 결과는 배추에서 용출되는 가용성 고형물, 유기산 및 염류 등의 증가 및 누적으로 절임수가 산성화됨을 보고한 Yoon et al.(2000)의 연구와 같은 결과이다. 또한 절임공정을 반복할수록 pH가 감소하는 것은 염지액 중 산 생성균의 증식으로 배추

¹⁾ 채소류, 과일류, 향신료, 야생식물류, 해조류 등의 식물성 원료를 주원료로 하여 식염, 식초, 당류 또는 장류 등에 절인 후 그대로 또는 이에 다른 식품을 가하여 가공한 것을 말한다.

에 다량 존재하는 젖산균에 의한 영향으로 판단된다(Shin et al., 2000; Yoon et al., 2000). 이러한 연구결과를 뒷받침 해주는 근거로 Fig. 4는 절임공정에서 절임염수의 pH와 유기산의 변화를 나타낸 것으로 초기 1회 절임염수의 pH는 7.38에서 절임공정이 반복됨에 따라 20회 절임 후에는 5.75로 낮아졌다. 이에 반해 절임염수 중의 유기산은 초기 1회 절임염수에서 7.83 mg/L에서 20회 절임과정에서 점차 증가하였으며 20회 절임염수에서 103.32 mg/L까지 증가함을 확인하였다.

3.3 유기물의 변화

배추를 반복하여 절이는 공정에서 발생하는 절임염수를 전기화학적 처리하였을 때 오염 정도의 변화를 알아보기 위하여 20회 반복 절임공정을 하는 동안 절임염수의 전기화학 처리 전후 시료를 채취하여 화학적 산소요구량을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 초기 제조한 염수의 COD값이 63 mg/L로 나타났으며 이것은 천일염에 포함된 불순물 또는 천일염의 염류이온 등의 환원성 물질에 의한 것으로 사료된다(Han et al., 1998; Yoon et al., 2000). 초기 염수에 비해 6회 절임과정까지 COD값이 점차 증가하여 843.5 mg/L 까지 증가하였으며 7회 절임염수의 COD값은 1,970 mg/L로 급격히 증

가하였다. 7회에 COD 농도가 급격히 증가한 것은 20회 절임공정을 위해 배추를 구입할 때 약 5~6회 분량을 구입하여 보관하기 때문에 배추의 상태에 기인한 것으로 판단된다. 배추를 구입하여 오래 보관할수록 수분함량과 신선도가 감소하여 절임공정 중에 배추의 상한 부분이 유기물 농도를 증가시키는 원인일 것으로 생각되어 7회 절임공정 이후에는 약 2~3회 분량의 배추를 구입하여 사용하였으며 COD 농도가 급격히 증가하지 않는 것을 확인하였다.

3.4 미생물학적 변화

앞서 절임염수의 물리화학적 특성평가를 통해, 절임을 반복하고 절임수를 재이용함에 따라 유기물과 유기산의 증가를 확인하였다. 절임과정 중 배추에서 용출되는 염류나 유기산 등은 자연적인 현상으로 제어하기 어려운 부분이지만 전기화학적 처리를 통해 살균 효율을 확보하고자 하였다.

절임염수는 전기화학처리 전·후 샘플을 Merck사에서 제공되는 Microbiology Envi-rocheck® Contact TVC Total Viable Counts를 이용하여 박테리아의 정량적변화를 파악하였다. 절임횟수가 잔류염소 약 8.7 mg/L 발생시켰을 때 9회 재이용 절임염수와 전기화학처리 절임염수의 변화를 보면 박테리아가 존재함을

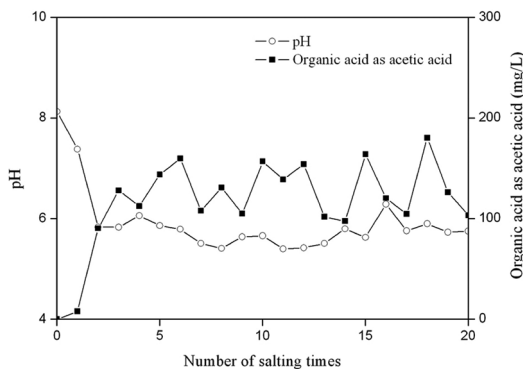


Fig. 4. Changes of pH and Organic acid as acetic acid of brine recycled for Chinese cabbage salting.(-o- : pH, -■- : Organic acid as acetic acid)

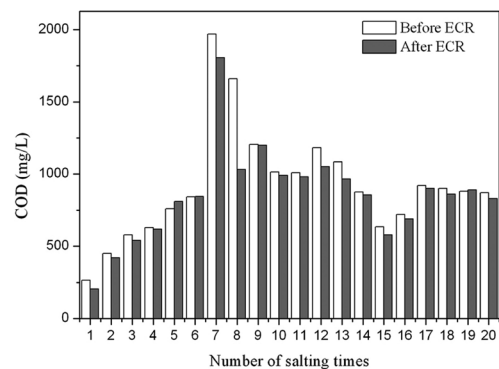


Fig. 5. Changes in COD of brines during 20 salting process and of Electrochemical process.

확인할 수 있었으며, 12회 절임염수에 저류 염소 12.9 mg/L 발생시켰을 때는 99.9% 제거됨을 확인하였다. 따라서 99.9%이상의 살균효율을 확보하기 위해서는 저류염소 발생량을 최소 10 mg/L이상 유지시켜 주어야 할 것으로 판단된다. 이러한 염소의 살균효과는 Park and Kim(2007)이 Ru/Ti 전극을 이용한 미생물 살균능을 확인한 연구에서도 보고한 바 있다. 그러나 절임을 반복할수록 살균효율이 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 재이용 횟수가 증가할수록 미생물 증식이 증가하였을 것으로 판단되며 이후 염소 농도를 높여서 살균효과를 증대시켰다. 그 결과 19회 절임염수는 저류염소 발생을 11.1 mg/L로 유지하였으나 완전히 살균되지 않았으며 20회에 18.5 mg/L로 저류염소를 발생시켰을 때 99.9%이상의 살균효율을 나타내었다. Zhang et al.(2006)도 염소 농도가 높을수록 전기분해에 의한 E. coli 살균 효과가 증가한다고 보고한 바 있다. 재이용 횟수 20회 이상에서는 유기산을 포함한 유기물 및 배추자체에 붙어있던 미생물 등이 절임염수에 일정량 이상 농축되었기 때문에 생각되며 절임 횟수가 증가

하여 재이용 횟수가 증가됨에 따라 전력량을 증가시켜야 할 것으로 판단하였다.

또한 절임염수의 전기화학처리 전·후 샘플의 대장균 추정시험 결과, 총 대장균군은 모두 음성으로 판정되었다. Table 3에는 살균효율의 지표로 공인시험분석기관에서 분석한 E. coli 및 총 세균수 평가 결과를 나타내었다. E. coli는 자체 평가결과와 같이 음성으로 나타났으나, 총 세균수는 전기화학을 거치지 않은 절임염수의 경우 3.2×10^2 cfu/g로 나타났고 전기화학 처리 후 음성으로 나타났다.

Table 3. Changes in the microbial by electrochemical treatment

Sample	Electrochemical treatment	E. coli	Total Vacteria
Sample 1	×	Negative	3.2×10^2 cfu/g
Sample 2	○	Negative	Negative

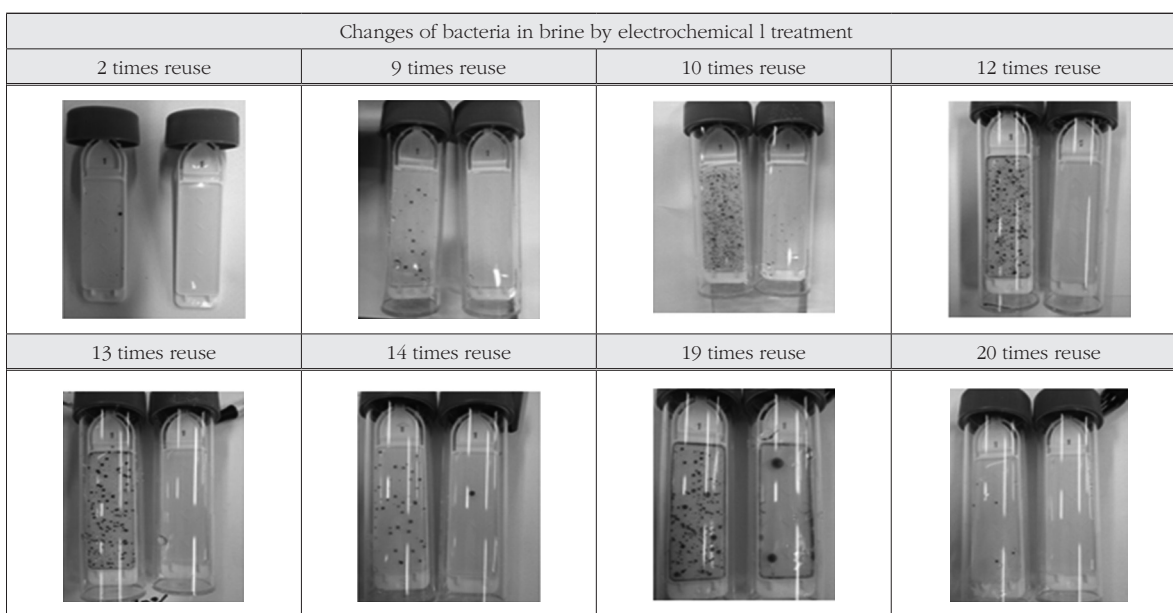


Fig. 6. Changes in microbial growth during reusing pickle brine.

4. 결론

본 연구에서는 김치제조공정의 절임공정에서 발생하는 고농도의 절임염수를 재이용할 수 있는 경제성 있는 공정을 개발하고자 전기화학처리를 통한 절임염수의 살균효율과 그에 따른 절임염수의 성상 변화특성을 확인하고 재이용 가능성을 평가하였다. 본 연구에서 도출된 결론은 다음과 같다.

- 1) 10% 절임염수를 20회 재이용하는 과정에서 절임 후 Cl^- 의 농도변화를 확인하고 부족한 염분을 보충하는 실험을 수행한 결과, 절임 후 염분이 초기 염분농도보다 0.65 ~ 3.33% 감소하였으며 염분농도 10%를 유지시키기 위해서 초기 10% 염수를 제조하기 위해 투입한 천일염의 약 4.64 ~ 29.43%이 추가 소모되었다. 꾸준히 증가하고 있는 천일염의 가격을 고려할 때 식품안정성이 확보된다면 절임염수의 재사용은 충분히 경제성이 있으며 고농도의 염을 포함한 난분해성 폐수의 배출을 줄임으로써 환경 오염부하를 낮출 수 있을 것이다.
- 2) 천일염을 이용하여 제조한 초기 10% 염수의 pH는 해수의 pH와 비슷한 수치로 8.13으로 나타났으며 절임공정을 반복할수록 절임염수의 pH는 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 결과는 배추에서 용출되는 가용성 고형물, 유기산 및 염류 등의 증가 및 누적으로 절임수가 산성화되기 때문이다. 또한 절임공정을 반복할수록 pH가 감소하는 것은 염지액 중 산 생성균의 증식으로 배추에 다량 존재하는 젖산균에 의한 영향으로 판단된다.
- 3) 절임염수를 전기화학처리 하였을 때 99.9% 이상의 살균효율을 확보하기 위해서는 잔류염소 발생량을 최소 10 mg/L 이상 유지시켜 주어야 할 것으로 판단된다. 그러나 재이용 횟수가 증가함에 따라 일정량의 절임염수는 농축이 되기 때문에 살균효율이

감소하였다. 따라서 재이용 횟수가 증가할수록 전력량을 증가시켜야 할 필요가 있으며 미생물 살균 효율의 최적화가 추후 연구되어야 한다.

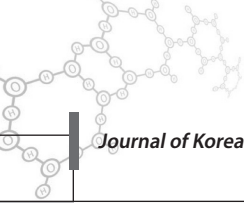
본 연구를 통해 김치절임공정에서 발생하는 절임염수의 재이용 가능성 확인하였다. 그러나 재이용한 절임염수를 사용했을 때 독성이나 김치의 맛 평가 등의 연구가 중요하며 추후 이 부분에 대한 연구를 수행 예정이다.

사 사

본 연구는 농림부 고부가가치식품기술개발사업의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

- Ahn, S.D., Lee, S.S. and Jung, J.H. (2011) Korean kimchi industry trends and investigate consumer Kimjang plan, 2011 NHERI Report, vol. 159.
- Lee, Y.S., Park K.E. (2011) Mid to Long-Term Development Strategy for Kimchi Industry, http://www.ksalt.or.kr/home/bb/bbs/board.php?bo_table=sub501&wr_id=9&page=0
- Park, D.W. (2002) Electrochemical wastewater treatment, is the new alternative, Journal of Korean Society on Water Quality., Vol. 18 No. 5, pp. 441-448.
- Lee, J.Y., Lee, J.K., Uhm, S.H. and Lee, H.J.(2011) Electrochemical Technologies : Water Treatment, Appl. Chem. Eng., Vol. 22, No. 3, pp. 235-242.
- Shin, D. H., Hong, J. S., Oh, J. A. and Ahn, Y. S. (2000) Evaluation of Brine Recycling on Salting of Chinese Cabbage for Kimchi Preparation, J. Fd Hyg. Safety 15(1), 25-29.
- Yoon, H.H. and Kim, D.M. (2000) Changes of Brine Characteristics during the Salting Process of Winter, Spring, and Summer Chinese Cabbage, J. Korean Soc. Food Sci Nutr vol. 29 No. 1, pp. 26-29.



- Han, E. S., Seok, M. S., Park, J.H., Jo, J. S. and Lee, H. J. (1998) Quality Changes of Brine during Brine Salting of Highland Baechu. *Food Engineering Progress*, vol. 2, No. 2, pp. 85-89.
- Yoon, H.H., Jeon, E.J., Sung, S.J. and Kim, D.M. (2000) Characteristics of Waste Brine from the Salting Process of Chinese Cabbage. *Korean J. Food Sci. Technol.* vol. 32, No. 1, pp.97-101.
- Park, Y.S, Kim, D.S. (2007) Inactivation of *Legionella pneumophila* by Electrochemical Disinfection. *Journal of Korean Society on Water Quality.*, Vol. 23 No. 5, pp. 613-619.
- Zhang, L. and Liu, W. J. (2006) Study on factors affecting electrochemical disinfection effect, *China Water & Wastewater*, 22(23), pp.70-73.