

배추 절임 중 반복사용 폐염수의 여과처리 효과

윤혜현* · 김동만¹

경희대학교 조리과학과, ¹한국식품개발연구원

Effects of Filtration on the Characteristics of Reused Waste Brine in *Kimchi* Manufacturing

Hye-Hyun Yoon* and Dong-Man Kim¹

Department of Culinary Science and Arts, Kyung Hee University

¹Korea Food Research Institute

The waste brine gained from successively reused brine during *kimchi* manufacturing can cause serious water pollution. We investigated the filtration effects on the physicochemical characteristics and microbial counts of the waste brine. Chinese cabbage was salted for five times successively, and the waste brines were filtered through sand and active carbon column. While original values of salinity and soluble solid contents of waste brine were 15.4% and 18.0°Brix, respectively, we observed decrease of them to 0.1% and 0.0°Brix, respectively, after filtration of the waste brine through sand followed by active carbon column. The filtration also recover pH value of the waste brine to its original value, which was decreased by successive salting from 8.3 to 6.0. We also observed that COD of waste brine increased to 63.2 ppm after five times of salting but decreased to 5.1 ppm after active carbon filtration. Total viable count was also increased with successive 5 steps of salting and was not detected after active carbon-filtration.

Key words: kimchi, salting, waste brine, filtration, active carbon

서 론

우리 나라 고유의 발효식품인 김치는 전통적으로 각 가정에서 제조하여 자가소비 되어왔으나, 여성의 사회활동의 증가를 비롯한 전반적인 식생활의 변화와 세계적인 식품으로서의 관심 증대에 따라 김치 제조회사의 설립과 수출이 증가하고 이에 따라 대량 생산되는 김치의 양이 증가하고 있다.^(1,2)

가장 대표적인 김치인 배추김치 제조 과정은 우선 배추를 절이는 과정을 거치는데 이때 소금은 배추의 표피에 접촉하여 내부로 확산되고, 세포내의 비타민 C, 당, 황 함유물질, 유리 아미노산 등의 가용성 물질들이 용출된다. 이러한 가용성 물질이 김치의 맛에 큰 영향을 주기 때문에 절임은 배추의 맛을 좌우하는 중요한 공정이라고 할 수 있다.^(3,4)

현재 일부 큰 회사를 제외한 대부분의 김치제조공장은 규모가 영세하여 절임 공정 중 절임 후 발생하는 폐염수를 폐수 처리하였음에도 불구하고 폐염수 내의 염농도가 높기 때

문에 미생물의 생태 변화를 일으켜 토양과 수자원을 오염시킬 우려가 있다. 또한 제조 공장이 대체로 청정지역에 위치하고 있어서 환경오염 예방이 더욱 필요하다. 또한 절임을 위해 사용한 염수를 재활용하지 않고 그대로 버릴 경우 천일염과 공업용수 등의 유가자원을 낭비하게 되므로 전체적인 생산성의 저하를 가져오게 된다.^(5,6)

김치 제조 공정에서 배추를 절이고 난 후 배출되는 폐염수는 여름의 경우 주당 약 120 m³(겨울·약 50 m³)가 발생되며⁽⁵⁾ 이 염적수는 대부분 반복 절임에 사용된다. 평균 염수 재사용 횟수는 봄, 가을에는 1.6회, 여름 1.1회, 겨울 2.2회로⁽⁶⁾, 김치 제조 공장에서의 절임 염수를 처리한 후 재사용하는 횟수는 매우 낮은 실정이므로, 환경오염을 방지하고 천일염과 공업용수 등 유가 자원의 낭비를 막기 위해서는 폐염수의 재활용이 더욱 필요한 실정이다.

지금까지 보고되었던 배추의 절임 과정에 대한 논문들은 주로 배추의 절임 조건에 관한 연구^(3,7-11)와 절임 배추 및 김치의 포장 방법에 따른 품질 변화⁽¹²⁻¹⁶⁾에 많이 치중되어 있다. Yoon 등^(2,17)의 연구에 의하면 김치공장에서 발생하는 폐염수는 염도, 가용성 고형물 농도, COD 등이 높아 적합한 처리 없이 그대로 방류될 경우, 지속적인 수자원의 낭비뿐만 아니라 토지와 하천의 오염을 일으킬 우려가 있다고 보고하였다.

*Corresponding author : Hye-Hyun Yoon, Department of Culinary Science and Arts, University, Seoul 130-791, Korea
Tel: 82-2-961-9403
Fax: 82-2-964-2537
E-mail: hhyun@khu.ac.kr

따라서, 본 연구에서는 김치 대량 제조 중 절임과정에서 발생하는 폐염수를 재활용하기 위하여, 여과처리(모래와 활성탄) 과정을 거친 반복 절임수의 이화학적 특성 및 미생물 특성을 조사함으로써, 폐수 재활용을 통한 김치 제조 효율화의 가능성에 대한 기초적인 자료를 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

배추는 봄배추(강력배추, 강원도 원주산)를 사용하였고, 소금은 (주)동양소금의 천일염(NaCl 80% 이상)을 사용하였다.

배추 절임 공정

통배추를 다듬고 세로로 4등분해서 10 kg을 초기 염 농도 16.7%⁽²⁾(w/w, 천일염 5 kg, 물 25 kg)의 염수에 물간법으로 절였으며 절임 공정은 Fig. 1과 같다. 상온에서 배추는 절임수에 잠기도록 하여 2시간마다 한번씩 뒤집어 주면서 4시간동안 절였다. 1회 절임수에 천일염과 물을 첨가하여 동일한 16.7%의 염수를 만들어 배추를 넣고(염수 : 배추 = 3 : 1) 초기 염수와 같은 과정을 반복하여 2회 절임을 하였고, 이후의 5회 절임까지도 같은 공정을 반복하였다.

폐염수 여과 처리를 위해 고운 모래(20 mesh체 통과)와 활성탄을 원통형관(높이 43 cm, 직경 22 cm)에 약 33 cm로 채워 세사관과 활성탄관을 제조하였고, 절임 공정 중 각각 3회와 5회 절임 후 생성된 폐염수를(Fig. 1) 모래관(1차 여과처리)과 활성탄관(2차 여과처리)에 차례로 통과시켜 각각 처리수 1(D-1, F-1)과 처리수 2(D-2, F-2)의 시료를 얻었다. 5회

반복 절임 공정에서 초기염수(A)와 1회(B), 2회(C), 3회(D), 4회(E) 및 5회 절임수(F)의 폐염수 시료와 3회와 5회 폐염수의 2차에 걸친 여과과정 후의 처리수 시료에서 각각 300 mL씩 취하여 이들을 특성 조사에 사용하였다.

염도, 가용성 고형물, pH 측정

배추 절임 공정에서 채취한 각 시료의 염도, 가용성 고형물의 함량 및 pH를 측정하기 위해서 각각 염도계(Saltmeter, Demetra Model TM-30D, Takemura Electric Works Ltd, Japan), 굴절당도계 (Refractometer, N-1E, Atago, Japan) 및 pH meter(8521, Hanna, Singapore)를 사용하여 3회 반복 측정한 후 평균과 표준편차를 구하였다.

COD

일반적으로 해수 또는 염소이온이 다량 함유된 시료에 적용하는 알칼리성 산화-환원 적정법을 채택하여 각 시료에 대해 3회 반복하여 화학적 산소 요구량(COD)을 측정된 후 평균값을 구하였다⁽¹⁸⁾.

탁도

염수 시료의 탁도는 분광광도계(Pharmacia Biotechnology, England)를 이용하여 558 nm에서 그 흡광도를 3회 반복 측정하였다.

미생물 총균수

각 시료 염수 1 mL를 취해서 적절히 희석한 후 배지로 Plate Count Agar(Merck)를 이용하여 각 희석액 0.1 mL를 도말하여(3회 반복) 30°C에서 3일간 평판 배양한 후 미생물 균락수를 계측하여 평균값을 취하였다.

결과 및 고찰

염도

배추김치제조 중 절임공정에서 5회 절임염수 반복 재사용 과정의 각 회에서 배출되는 폐염수와, 3회와 5회절임 후의 염수를 가는모래관과 활성탄관을 통과시킨 여과처리수의 염도 변화를 Fig. 2에 함께 나타내었다. 초기염수(A)는 13.1%의 염도를 나타내었고 1회(B)에서 5회(F)까지의 반복 절임 후의 폐절임수는 14%~15.4%의 염도를 나타내었다. 3회(D) 절임 후 염수를 가는모래(D-1)와 활성탄(D-2)을 이용하여 여과 처리한 후에는 염도가 각각 0.3%와 0.2%로 감소하였고, 5회 절임수(F)의 처리 후에는 가는모래와 활성탄에 대해 각각 0.2%(F-1)와 0.1%(F-2)의 염도를 나타내었다. 따라서, 14% 이상의 높은 염도의 폐염수를 모래관에 통과시키는 것만으로도 대부분의 염분이 제거되어 1% 이하의 염도를 나타내었고 활성탄 처리에 의해 조금 더 여과가 일어난 것을 알 수 있었다. 초기염수 농도를 16.7%에 맞추어서 천일염을 첨가하였음에도 불구하고 초기염도 측정값이 13.1%로 나타났는데, 이는 실험에서 사용한 천일염의 NaCl 함량이 100%가 못되고 80% 정도이기 때문으로 추정된다.

김치공장에서 염도 14%이상의 절임 후 폐염수가 처리과정 없이 그대로 방류된다면, 수자원과 근처 토지의 염도가

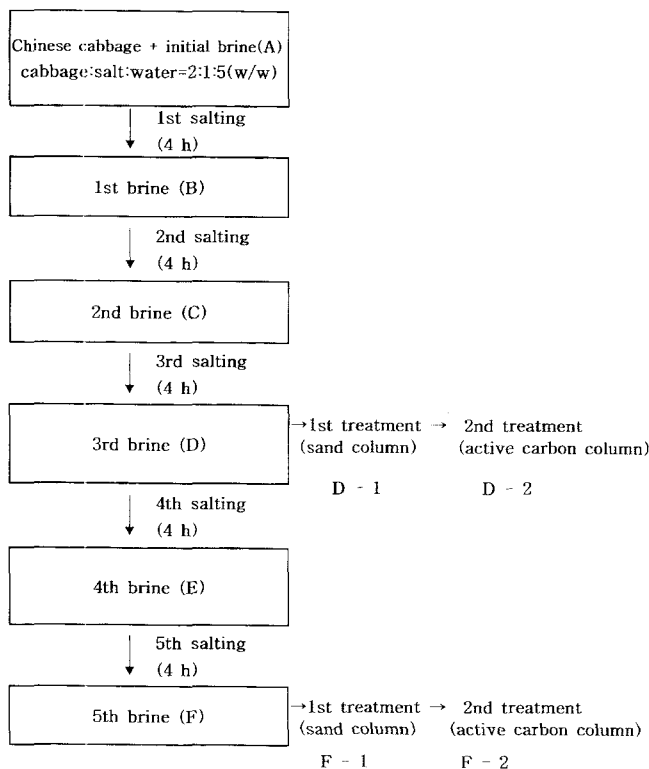


Fig 1. Diagram of waste brine filtration process in Chinese cabbage brine salting.

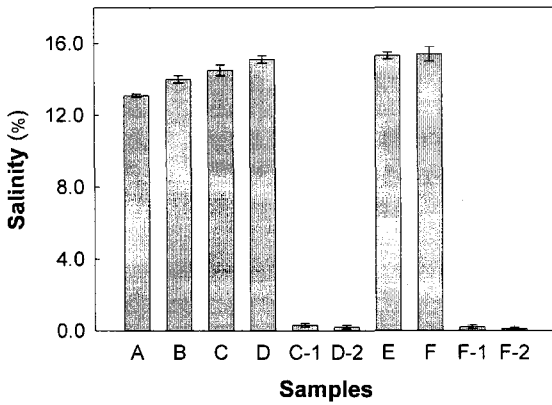


Fig. 2. Changes in salinity of brines during 5-successive salting process and after filtration.

A: Intial brine, B,C,D,E,F: Brines after 1,2,3,4,5th salting, respectively, D-1, F-1: filtrate through sand after 3rd and 5th salting, respectively, D-2, F-2: filtrate through active carbon after 3rd and 5th salting, respectively.

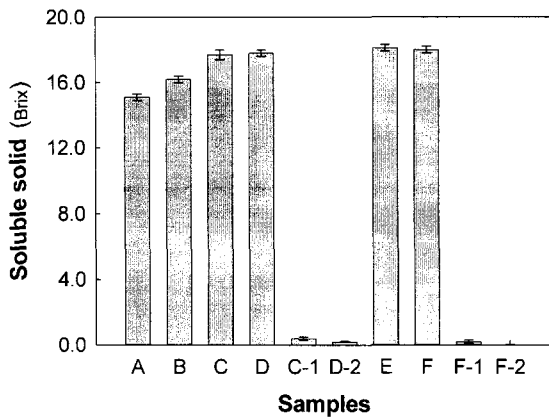


Fig. 3. Changes in soluble solid content of waste brines (during 5-successive salting process and of filtrate through sand and active carbon).

Legends refer to comments in Fig. 2.

높아져 미생물의 생태 변화를 일으킬 뿐 아니라 소금과 공업용수 같은 자원의 낭비도 예상된다. 본 실험 결과로서 모래와 활성탄관을 연속적으로 사용하는 염수 재활용 시스템을 절임 공정에서 활용한다면 저렴하고 간단한 방법으로 대부분의 염류를 제거할 수 있다고 판단된다.

가용성 고형물

초기염수, 5회 반복사용 절임 후 염수 및 여과 처리수의 가용성 고형물 함량 변화는 Fig. 3과 같다. 절임 후 염수의 가용성 고형물 함량은, 절임을 반복함에 따라 배추의 당류와 염류 등이 용출됨으로써, 증가하는 경향을 나타내었다. 폐염수의 가용성 고형물 함량은 16~18°Brix의 값을 나타내어 Yoon 등⁽²⁾의 결과와 비슷한 값을 나타내었다. 3차와 5차 절임 후 폐염수를 가는 모래관으로 여과 처리한 후에는 가용성 고형물의 농도가 1°Brix 이하로 감소되었고, 특히 활성탄 처리 후에는 0°Brix로 나타나, 비교적 간단한 폐염수 여과처리에 의해서 재활용이 가능한 용수로 처리되는 것을 알 수 있었다.

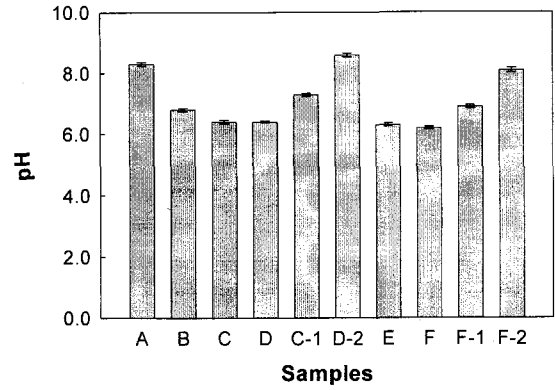


Fig. 4. Changes in pH of waste brines during 5-successive salting process and of filtrate through sand and active carbon.

Legends refer to comment in Fig. 2.

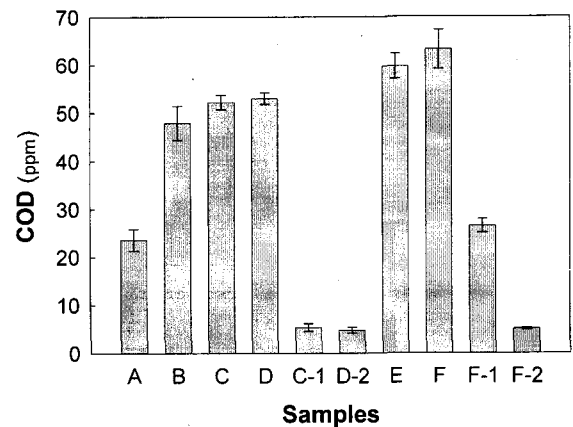


Fig 5. Changes in COD values of waste brines during 5-successive salting process and of filtrate through sand and active carbon.

Legends refer to comments in Fig. 2.

pH

배추 절임 과정동안에 배출되는 폐염수의 pH 변화는 Fig. 4와 같으며, 초기염수의 pH는 8.3으로서 천일염 용액이므로 바닷물과 비슷한 약알칼리성이었는데 절임을 반복함에 따라 pH가 점차 감소하였다. 이는 절임 반복 횟수가 증가함에 따라 배추로부터 용출되는 염류와 유기산, 가용성 고형물이 증가하고 발효생성물도 생성되어 절임수가 산성화된 결과 때문으로 추정된다. Han 등⁽¹⁾도 12%와 24%의 염수로 6회 반복 절임하면서 같은 경향의 pH 감소를 보고한 바 있다. 3회 반복사용 염수의 pH가 6.4이었다가 가는 모래관을 통과한 후에는 pH 7.3으로 중성화되었고, 활성탄 통과 후에는 pH 8.6으로 다시 약알칼리성을 나타내었다. 5회 반복 사용 폐염수도 pH 6.0을 나타내었는데, 두 단계의 여과처리 후에는 각각 7.0과 8.1의 pH를 나타내어 모래관 통과 후에는 중성으로 되었다가 활성탄에 의해 알칼리화가 일어나는 것을 알 수 있었다. 활성탄 처리 후 pH가 알칼리성으로 변하는 것은 입상 활성탄의 부활을 통상 800°C 이상에서 행함에 의해 활성탄 중에 염기성 산화물이 생기고 그 영향에 의한 것이라고 생각할 수 있다⁽¹⁹⁾. 본 실험결과, 여과처리과정을 통해서 배추로부터 용출되었던 산성물질들이 거의 제거되므로 여과

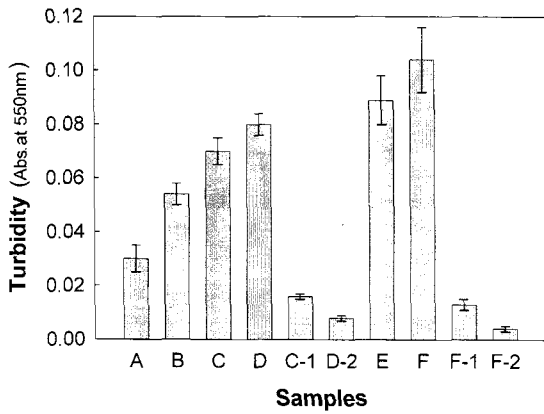


Fig. 6. Changes in turbidity of waste brines during 5-successive salting process and of filtrate through sand and active carbon. Legends refer to comments in Fig. 2.

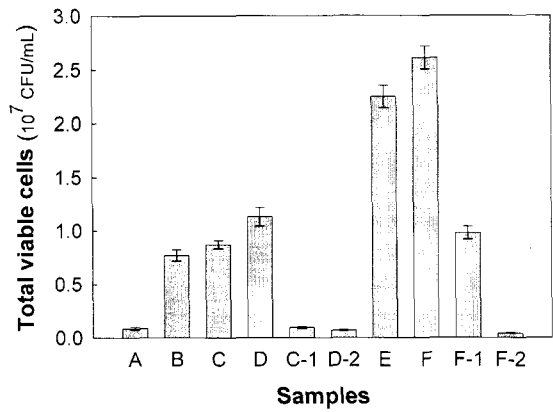


Fig. 7. Changes in total viable cell counts of waste brines during 5-successive salting process and of filtrate through sand and active carbon. Legends refer to comments in Fig. 2.

처리수는 재활용 절임용수로 사용 가능할 것으로 생각된다.

COD

COD(Chemical Oxygen Demand)는 수중에 존재하는 피산 화성 물질을 화학적으로 산화시키는데 요구되는 산소량을 ppm으로 나타낸 것으로, 수중의 피산화성 물질의 양을 어떤 일정한 산화 조건에서 반응시킬때, 거기에서 요하는 산화제의 양을 측정하여 그 양을 당량 산소량으로 환산하여 표시한 것이다.

절임 횟수를 반복함에 따라 초기염수(23.6 ppm)에 비해서 1회~5회 절임수의 COD 값은 각각 47.9, 52.2, 53.0, 59.7, 63.2 ppm으로 점차 증가하였다(Fig. 5). 환경부의 청정 지역에서 폐수의 COD 허용 기준은 1일 배출량이 2,000 m³ 이상에서는 40 ppm 이하이고, 1일 배출량이 2,000 m³ 이하에서는 50 ppm 이하인데, 실험 결과 모든 절임수에서 40 ppm 이상의 COD를 나타내었고 2회 반복 이상의 절임염수는 50 ppm 이상의 값을 보여 처리과정이 반드시 필요함을 알 수 있다.

모래관에 의해, 3회 반복 사용 염수는 COD값이 5.4 ppm으로 감소하였고 5회 사용 염수는 26.5 ppm으로 감소하여, 3회반복 정도의 폐염수는 모래만으로 여과 처리하여도 COD 값이 크게 감소되지만 5회 사용 염수는 모래관의 1차 처리 후에도 40% 정도의 오염물질이 남아있음을 알 수 있다. 모래관 처리 후 활성탄으로 여과한 후에는 4.8 ppm(3차)과 5.1 ppm(5차)의 COD값을 나타내어 재활용이 가능한 용수를 얻을 수 있다.

탁도

배추의 절임 공정 중 발생하는 폐염수의 오염도를 염수의 혼탁한 정도(흡광도)로 측정된 결과(Fig. 6), 초기염수는 0.031의 흡광도를 나타내었고, 절임을 반복함에 따라 0.054(1회), 0.070(2회), 0.081(3회), 0.089(4회), 0.104(5회)의 증가 경향을 나타내었다. 육안으로 보기에 반복 사용횟수가 많아질수록 절임용수가 혼탁해지고 누런색이 증가되는 것을 확인할 수 있었고, 여과처리에 의해 투명해짐을 볼 수 있었다. 폐염수 시료들의 색도를 측정하였을 때 황색도(Hunter B value)도 탁도와 같은 경향으로 증가하였다(실험결과 제시 생략). 3회 반

복 절임수는 모래관통과에 의해 0.016으로 낮아졌다가 활성탄관 통과 후 0.008의 거의 맑은 물 상태로 회복되는 것을 알 수 있었고, 5회 반복 사용 염수도 각각 0.013과 0.004의 흡광도로 같은 결과를 나타내었다.

미생물 총균수

배추 절임 공정 후 발생하는 폐염수의 미생물 오염도와 여과처리 효과를 조사한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 초기염수도 천일염으로 제조하였으므로 0.87×10⁶ CFU/mL의 총균수를 나타내었고, 5회까지 절임수 사용을 반복함에 따라 급격히 증가하여 1회 사용염수가 7.7×10⁶ CFU/mL의 미생물수를 나타낸 데 비해 5회 반복사용 후에는 26.1×10⁶ CFU/mL로 증가하여 절임수 반복 사용에 의해 유기물들이 누적됨에 따라 미생물 번식이 매우 빠르게 일어남을 알 수 있었다.

모래관 통과 후, 3회 절임수는 0.95×10⁶ CFU/mL로, 5회 절임수는 9.8×10⁶ CFU/mL로 각각 감소하였으며, 활성탄관 통과 후에는 3회 절임수가 0.70×10⁶ CFU/mL, 5회 절임수는 0.40×10⁶ CFU/mL로 그 오염도가 현저히 감소하였다.

따라서, 절임을 반복함에 따라 총균수는 급격히 증가하여, 발효가 김치숙성의 생명임을 감안할 때, 절임수의 반복 사용은 김치 품질에 나쁜 영향을 줄 것으로 예상되어, 미생물 오염 처리도 절임수 반복 사용을 위해 중요할 것으로 생각된다. 모래관과 활성탄관 처리에 의해 미생물도 현저히 감소하는 것을 확인할 수 있었고, 특히 5회 반복 사용 후에는 활성탄을 이용한 여과처리가 용수를 정화하는데 필수적임을 알 수 있었다.

요 약

김치 공장에서 배추 절임염수의 반복사용으로 인해 발생하는 고농도 폐염수에 의한 환경오염을 방지하고 이를 공업용수로 재활용하는 방법을 모색하고자 모래와 활성탄을 여과장치에 활용하는 가능성을 조사하였다. 배추를 5회 반복 절임수 사용 방식으로 절임하면서 발생하는 폐염수의 특성을 염도, 가용성 고형물, pH, 혼탁도, COD 및 미생물 총균

수에 대해 측정하였다. 그리고 3회 및 5회 절입에 사용한 폐염수를 모래(1차여과)와 활성탄(2차여과)에 통과시켜 여과한 다음, 여과 전후의 폐염수특성을 측정하여 폐염수에 대한 여과효과를 조사하였다. 그 결과 염도, 가용성 고형물, 혼탁도 및 COD는 절입을 반복함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으나, 여과처리에 의해 그 수치들이 현저하게 낮아지는 효과를 나타내었다. 또한 절입이 반복될수록 염수의 pH는 낮아져서 산성을 띠다가, 모래관 처리에 의해 중성의 pH 값을 가지게 되었고, 활성탄 통과 후에는 약알칼리성의 pH 값으로 증가하였다. 미생물 수 측정 결과는, 절입 반복에 의해 미생물 번식이 급격히 증가하였다가 여과처리에 의해 초기염수 수준으로 낮아졌으며, 활성탄에 의한 흡착효과도 뚜렷하게 관찰되었다.

감사의 글

이 논문은 농림부에서 시행한 농림기술 개발사업의 연구 결과중 일부이며 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Koo, Y.J. and Choi, S.Y. Science and Technology of *kimchi*. pp. 181-191. Changjo Press Co. Ltd., Seoul, Korea (1995)
2. Yoon, H.H., Jeon E.J., Sung, S.J. and Kim, D.M. Characteristics of waste brine from the salting process of Chinese cabbage. Korean J. Food Sci. Technol. 32: 97-101(2000)
3. Rhee, H.S., Lee, C.H. and Lee, G.J. Changes in the chemical composition and textural properties of Korean cabbage during salting. Korean J. Soc. Food Sci. 3: 64-70 (1987)
4. Han, K.Y. and Noh, B.S. Characterization of Chinese cabbage during soaking in sodium chloride solution. Korean J. Food Sci. Technol. 28: 707-713 (1996)
5. Kim, B.G. Reuse of brining wastewater in *kimchi* industry. The Report of Institute of Environmental Science and Engineering, Seoul, Korea (1997)
6. Han, E.S. and Seok, M.S. The development of salting-process of Chinese cabbage for *kimchi* processing plant. Food Ind. Nutr. 1:50-70(1996)
7. Kim, W.J., Ku, K.H. and Cho, H.O. Changes in some physical properties of *kimchi* during salting and fermentation. Korean J. Food Sci. Technol. 20: 483-487 (1988)
8. Park, W.S., Lee, I.S., Han, Y.S. and Koo, Y.J. *kimchi* preparation with brined Chinese cabbage and seasoning mixture stored separately. Korean J. Food Sci. Technol. 26: 231-237 (1994)
9. Kim, K.O., Moon, H.A. and Jeon, D.W. The effect of low molecular weight chitosans on the characteristics of *kimchi* during fermentation. Korean J. Food Sci. Technol. 27: 420-427 (1995)
10. Kim, J.B., Yoo, M.S., Cho, H.Y., Choi, D.W. and Pyun, Y.R. Changes of physical characteristics of Chinese cabbage during salting and blanching. Korean J. Food Sci. Technol. 22: 445-448 (1990)
11. Han, E.S., Seok, M. S., Park, J.H., Jo, J.S. and Lee, H.J. Quality changes of brine during brine salting of Highland Baechu. Food Eng. Prog. 2: 85-89 (1996)
12. Han, E.S., Seok, M. S., Park, J.H. and Lee, H.J. Quality changes of salted Chinese cabbage with the package pressure and storage temperature. Korean J. Food Sci. Technol. 28: 650-656 (1996)
13. Hong, S.I., Park, N.H. and Koo, Y.J. Effect of vacuumizing conditions on quality changes of flexible package *kimchi*. Korean J. Food Sci. Technol. 28: 190-196 (1996)
14. Han, E.S. Quality changes of salted Chinese cabbage by packaging method during storage. Korean J. Food Sci. Technol. 26: 283-287 (1994)
15. Koh, H.Y., Lee, H. and Yang, H.C. Quality changes of salted Chinese cabbage and *kimchi* during freezing storage. Korean J. Soc. Food Nutr. 22: 62-67 (1993)
16. Han, E.S., Seok, M.S. and Park, J.H. Quality changes of salted *baechu* with packaging methods during long term storage. Korean J. Food Sci. Technol. 30: 1307-1311 (1998)
17. Yoon, H.H., Jin S.K., Choi, H.K., Choi, S.K. and Kim, D.M. Changes of chemical characteristics in reused brines during salting process of spring Chinese cabbage. Food Eng. Prog. 3: 199-204 (1999)
18. Kim, J.T. Environmental pollution analysis method (water), Sinkwang Press, Seoul (1991)
19. Kim, Y.K. Water treatment technology and management using active carbon, Sinkwang Press, Seoul (1995)

(2002년 4월 4일 접수)