

폐기 뚝은감 껍질 추출물의 생활하수 처리에의 적용

조영제* · 천성숙¹ · 안봉전²

상주대학교 식품공학과, ¹영남대학교 식품가공학과, ²대구한의대학교 화장품약리학과

Application of the Peel Extracts of Astringent Persimmon Fruits for Wastewater Treatment

Young-Je Cho*, Sung-Sook Chun¹ and Bong-Jeun An²

Department of Food Engineering, Sangju National University, Sangju 742-711, Korea

¹Department of Food Science & Technology, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

²Department of Cosmeceutical Science, Daegu Haany University, Gyeongsan 712-715, Korea

Received June 15, 2005; Accepted January 17, 2006

The wastewater was quickly and fastly cleared by the peel extracts of astringent persimmon fruits. The degree of clearness increased with increasing concentrations (400-600 mg/l) of the peel extracts of astringent persimmon fruits. The removal rates of T-P and COD_{Cr} in wastewater with lime and the peel extracts of astringent persimmon fruits were lower than ferric chloride and aluminium sulfate at 100-200 mg/l concentration but higher at above 300 mg/l concentration. The removal rate of T-P increased with increasing concentration of the peel extracts of astringent persimmon fruits.

Key words: peel of astringent persimmon fruits, wastewater

서 론

산업용수 및 폐수, 하수처리에 사용되는 응집제는 여러 종류가 있으나 이들은 무기물이거나 유기물의 단일 물질로만 형성된 것이기 때문에 물속의 이 물질을 응집 침강시키는 효과가 좋지 못하였고 이를 위해 고가인 응집 보조제를 사용하여야 한다. 그러나 이 경우 경제적 부담이 매우 커서 대부분의 기업들이 응집 보조제의 사용을 기피하며,^{1,2)} 특히 상하수도 폐수 처리시의 부산물로서 침전되는 오니를 농축, 탈수하려면 첨가제인 석회나 고분자 응집제인 아크릴 아마이드를 대량 사용하여야 함에 따라 생성되는 케익량이 많게 되는 폐단이 있었다.^{3,5)}

감나무 잎과 감 과육 및 감 껍질에 많이 함유되어있는 polyphenol성 물질 중 탄닌의 성상은 가장 최근에 알려졌는데 그 중에서도 탄닌의 특징인 단백질 및 금속이온과의 결합에 관한 연구가 진행되어 왔다.^{6,7)} 최근 이들 축합형 탄닌들의 중금속 이온과의 결합능력에 대한 연구가 일부 보고 되었으며,^{8,9)} 이들 성질을 친환경 폐기물 처리에 이용하는 연구도 병행이 되어야 할 것으로 판단된다. 현재 상주 지방의 주 수입원은 뚝은감을 가공한 꽃감 제조이고, 꽃감제조 시 대량의 감 껍질이 발생하며, 현재 상주시가 재배, 생산하는 뚝은 감이 연간 약 3,864

M/T이며, 이중 약 70%가 꽃감으로 가공되고, 10% 이상이 껍질로 제거되므로, 발생하는 감 껍질은 연간 약 270 M/T톤으로 상당히 많은 양이 버려지지만, 일부만 사료로 이용되고 상당량의 감 껍질은 길가에 방치되어 썩으면서 악취를 발생시키는 등 환경을 오염시키고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 상주 지방에서 꽃감제조를 위해 뚝은 감을 깎은 후 발생하는 감 껍질에 다량 함유되어 있는 polyphenol성 물질을 폐수 처리를 위한 환경 친화적인 응집제로 활용하고자 생활하수에 적용시켜 보았다.

재료 및 방법

재료. 본 실험에 사용한 재료는 상주지방에서 뚝은감을 이용한 꽃감 가공 시 발생하여 폐기되는 감껍질(등시)을 수거하여 사용하였다.

총페놀성 물질의 정량. 총페놀성 물질의 정량은 Duval과 Shetty의 방법¹⁰⁾에 준하여 측정하였다. 즉, 시료 1g에 60% acetone 20 ml를 가하여 균질기로 20,000 rpm에서 1분간 균질화하고, shaking incubator에서 4°C로 24시간 추출하였다. 추출 후 여과한 여액 1ml에 95% ethanol 1ml와 증류수 5 ml를 가하여 잘 흔들어 주고 5% Na₂CO₃ 용액 1ml와 1N Folin ciocalteu reagent 0.5 ml를 가한 후 실온에서 60분간 발색시킨 다음 725 nm에서 흡광도를 측정하였으며, gallic acid를 사용한 표준곡선에서 양을 환산하였다.

*Corresponding author

Phone: 82-54-530-5265; Fax: 82-54-530-5269

E-mail: yjcho@sangju.ac.kr

Table 1. Quality of the Raw water

Sample	Turbidity (NTU*)	T-N** (mg/l)	T-P*** (mg/l)	CODcr**** (mg/l)
Wastewater of apartment	31 ± 6	45.6 ± 8.7	3.1 ± 0.8	182.4 ± 18.1
Wastewater of dormitory	42 ± 2	51.5 ± 2.3	4.2 ± 0.3	221.6 ± 6.7

*NTU: Nephelometric turbidity unit
 **T-N: Total nitrogen
 ***T-P: Total phosphorus
 ****COD: Chemical oxygen demand

가용성 페놀의 정량. 가용성 페놀 물질의 정량은 Duval과 Shetty의 방법¹⁰⁾에 준하여 측정하였다. 즉, 시료 1g에 증류수 20m를 가하여 상기의 총 페놀 측정 시와 같은 방법으로 측정하였다.

추출물의 제조. Matsuo 등의 방법¹¹⁾에 따라 뚝은감에 60% acetone을 가하여 실온에서 24시간 추출한 후 원심분리(5000 × g, 30 min)하여 상정액과 침전물을 얻었고 같은 추출과정을 3회 반복하여 각각의 상정액을 모아 rotary evaporator로 농축한 후 동결 건조하여 추출물시료로 사용하였다.

실험원수 및 응집제. 응집실험에 사용한 원수는 상주소재 S 대학의 기숙사에서 배출되는 하수와 M아파트 단지에서 배출되는 생활하수를 사용하였으며 원수의 성상은 Table 1과 같다. 원수는 실험할 때마다 채취하였으며, 응집제로는 성과 윤¹⁾의 보고에 따라 생활하수의 응집최적 pH인 9.0으로 조절하기 위하여 소석회(Ca(OH)₂)를 50 mg/l의 농도로 원수에 첨가하여 주 응집제로 사용하였고, 황산알루미늄(Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O)과 염화제이철(FeCl₃) 및 감껍질 추출물을 각각 100-500 mg/l의 농도 범위에서 보조응집제로 사용하였다.

응집실험. 모든 실험은 jar-test로 수행되었으며,⁴⁾ 비이커에 하수 1000 m를 취하여 응집제와 보조응집제를 주입하고 120 rpm에서 1분간 급속교반 시킨 후 곧이어 40 rpm으로 15분간 완속교반을 실시하였다. 완속교반이 끝난 후 30분간 정치시켜 침전시킨 후 상등액 300 m를 취하여 탁도는 Hach turbidimeter를 이용하여 분석하였으며, chemical oxygen demand(COD_{Cr})은 수질공정 시험법에 준하여 중크롬산칼륨(K₂Cr₂O₇)법을 사용하여 측정하였고, total phosphorus(T-P)는 potassium peroxide sulfate로 산화시킨 후 ascorbic molybdate시약을 첨가하고 880 nm에서 흡광도를 측정하였다.¹²⁾ Total nitrogen(T-N)은 spectrophotometer를 사용하여 220 nm에서 자외선 흡광도법⁵⁾으로 측정하여 응집효율을 조사하였다.

결과 및 고찰

총페놀성 물질 및 가용성 탄닌성분의 함량. Table 2는 감껍질의 총페놀성 물질과 가용성 탄닌의 함량을 측정한 결과이다. 총페놀성 물질의 함량은 1.72 ± 0.34%, 가용성 탄닌의 함량은 0.69 ± 0.15%이었다.

뚝은 감 껍질 추출물을 이용한 응집 효과. 뚝은 감 껍질 추출물을 처리할 경우 응집 수축성이 강하여 종래의 단일화합물 응집제보다 물속의 이물질을 응집시키는 응집력이 크고 응집 범위가 넓어서 이물질의 응집이 빠르게 진행되므로 Fig. 1과 같이 원수에 대해 0.04-0.06%의 사용만으로도 육안으로 원수의

Table 2. Content of total phenolic material and soluble tannin in the peel of persimmon fruits

Content of phenol (%) ¹⁾	
Total phenolic material	Soluble phenol
1.72 ± 0.34	0.69 ± 0.15

¹⁾Percent of catechin equivalent by vanillin method.
 Values are mean ± S.D.



Fig. 1. Pattern of wastewater treatment with extracts from the peel of astringent persimmon fruits.

탁도가 좋아지는 것이 관찰되어 소석회와 병행 사용한다면 처리수의 산성화가 적어 알칼리 보조제의 사용이 감소함으로써 수 처리로 인한 경제적 부담을 줄일 수 있을 것으로 판단된다.

소석회를 사용한 응집실험. Fig. 2와 3은 하수시료에 소석회를 주입하여 응집처리 하였을 때 얻어진 결과를 나타내었다. 탁도, T-N, T-P, COD_{Cr}의 제거율은 아파트 생활하수의 경우 각각 19.3 ± 0.6, 37.2 ± 0.8, 35.6 ± 1.1, 18.4 ± 0.3% 정도의 제거율을 나타내었고, 기숙사하수의 제거율은 탁도와 T-P가 21.4 ± 1.0%와 33.2 ± 0.5%였고, T-N, COD_{Cr}의 경우는 각각 38.7 ± 1.1%, 19.3 ± 0.9%이었다. 이러한 결과는 Stenberg¹³⁾와 성과 윤¹⁾이 소석회를 사용하여 도시하수를 처리한 결과, 탁도 개선효과와 T-

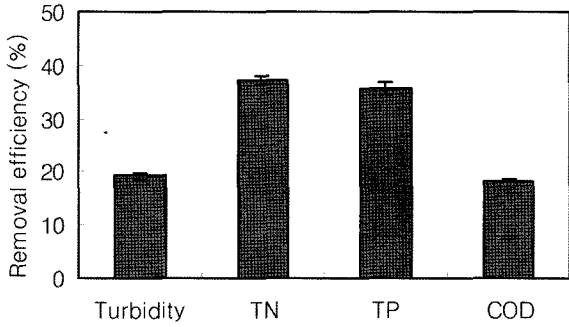


Fig. 2. Effect of lime on turbidity, TN, TP and COD in apartment wastewater. T-N: Total nitrogen, T-P: Total phosphorus, COD: Chemical oxygen demand.

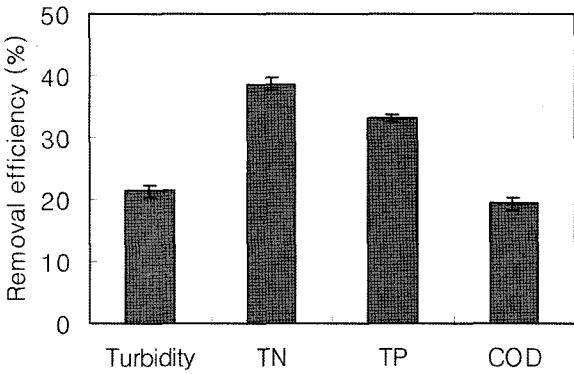


Fig. 3. Effect of lime on turbidity, TN, TP and COD in dormitory wastewater. T-N: Total nitrogen, T-P: Total phosphorus, COD: Chemical oxygen demand.

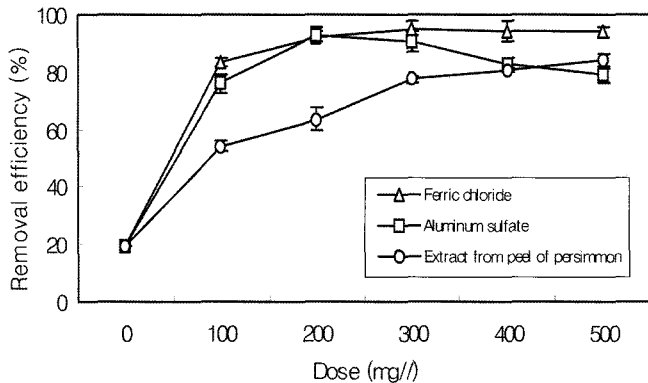


Fig. 4. Dose dependent effects of coagulation agents and fixed lime dose on the turbidity of apartment wastewater.

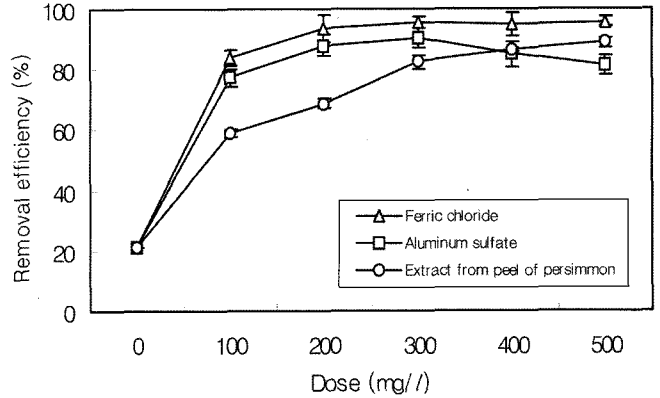


Fig. 5. Dose dependent effects of coagulation agents and fixed lime dose on the turbidity of dormitory wastewater.

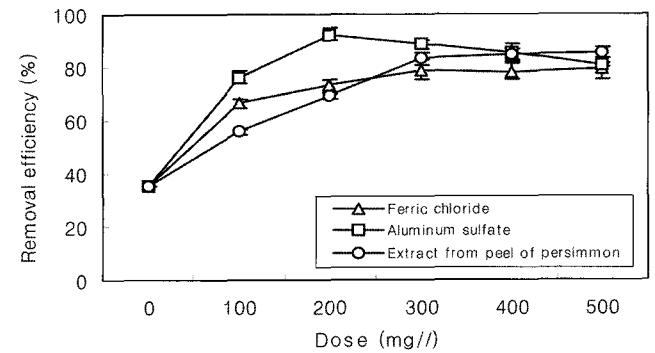


Fig. 6. Dose dependent effects of coagulation agents and fixed lime dose on the total phosphorus of apartment wastewater.

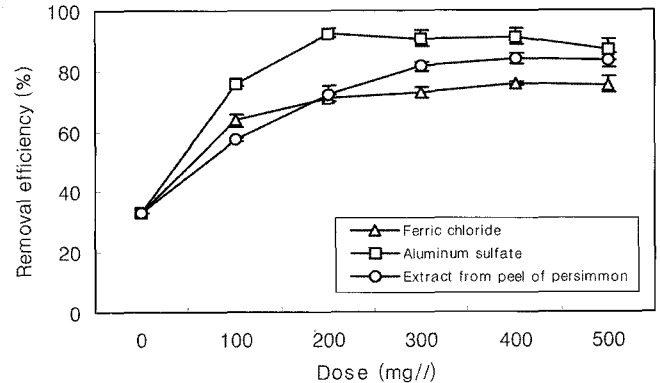


Fig. 7. Dose dependent effects of coagulation agents and fixed lime dose on the total phosphorus of dormitory wastewater.

P, T-N 및 COD_{Cr} 의 제거효과를 보았다는 결과와 유사하였다. 또한 소석회에 의한 기숙사하수와 아파트 생활하수의 탁도 개선효과, T-P, T-N 및 COD_{Cr} 제거 효과가 다른 것은 아파트 생활하수의 경우 기숙사하수와는 달리 하수에 음식물 찌꺼기가 상당량 함유되어 있기 때문인 것으로 추측하였다.

소석회와 감귤껍질 추출물을 조합한 응집실험

탁도 제거율. 소석회와 감귤껍질 추출물을 조합하여 처리할 때 얻어진 탁도 제거율을 Fig. 4와 5에 나타내었다. 아파트생활하수의 경우 Fig. 4에서와 같이 $FeCl_3$ 첨가량을 100-500 mg/로

늘림에 따라 탁도 제거율이 83.5-94.1%로 우수하였으며, $Al_2(SO_4)_3$ 의 경우 첨가농도가 100-200 mg/까지 탁도 제거율이 76.2-93.1%로 증가하다가 첨가량이 300-500 mg/의 범위에서는 오히려 탁도 제거율이 떨어지는 것이 관찰되어 최적 첨가량은 200 mg/로 판단되었다. 기숙사하수의 경우도 Fig. 5에서와 같이 아파트생활하수의 경우와 유사한 경향을 띠고 있었다. 묽은 감귤껍질 추출물의 경우 100-500 mg/로 첨가농도가 높아짐에 따라 탁도 제거율도 54.2-88.8%로 증가하였으나 $FeCl_3$ 나 $Al_2(SO_4)_3$ 에 비해서는 탁도가 다소 높게 유지되는 것을 알 수 있었다. 감

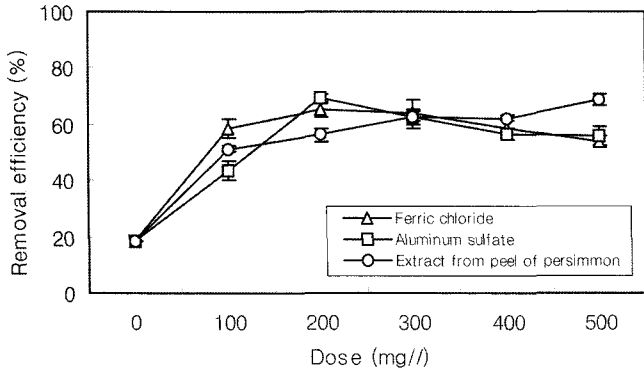


Fig. 8. Dose dependent effects of coagulation agents and fixed lime dose on the chemical oxygen demand of apartment wastewater.

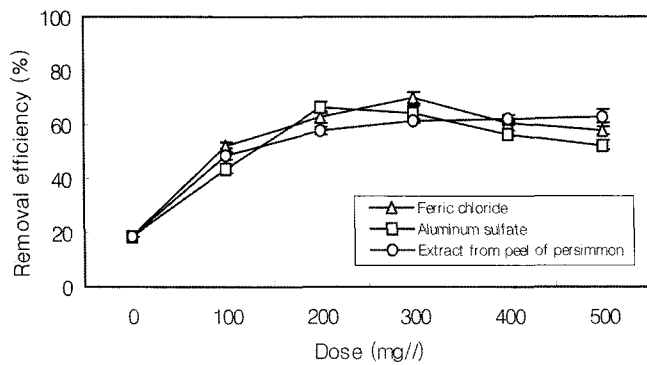


Fig. 9. Dose dependent effects of coagulation agents and fixed lime dose on the chemical oxygen demand of dormitory wastewater.

껍질 추출물의 경우 하수속의 부유물질과 결합하여 침전하기 위해서 일정한 농도이상을 유지하는 것이 필요하다고 판단되었다.

T-P 제거율. 소석회와 감껍질 추출물을 조합하여 처리할 때 얻어진 T-P 제거율을 Fig. 6과 7에 나타내었다. 아파트생활하수의 경우 Fig. 6에서와 같이 FeCl₃ 첨가량이 100 mg/l일 때는 T-P 제거율이 66.5%까지 가파르게 상승하였으나 200-500 mg/l의 첨가량에서는 제거율의 증가속도가 다소 둔화되어 73.2-79.4%로 나타났다. Al₂(SO₄)₃의 경우 첨가농도가 100-200 mg/l까지는 T-P 제거율이 76.1-92.3%로 가파르게 증가하여 FeCl₃보다 T-P 제거효율이 우수하였으나 첨가량이 300-500 mg/l의 범위에서는 오히려 제거율이 떨어져 500 mg/l의 농도에서는 FeCl₃와 비슷한 제거율을 나타내었다. 따라서 T-P 제거를 위한 Al₂(SO₄)₃의 최적 첨가량은 200 mg/l로 판단되었다. 기숙사하수의 경우도 Fig. 7에서와 같이 아파트생활하수의 경우와 거의 유사한 경향을 띠고 있었다. 뚫은감 껍질 추출물의 경우 200 mg/l의 첨가 농도에서는 FeCl₃와 효과가 비슷하였으나 300 mg/l 이상의 첨가농도에서는 제거효과가 더 높게 측정되어 응집보조제로서의 역할이 우수한 것으로 판단되었다. 감껍질 추출물의 첨가량을 늘림에 따라 T-P 제거율도 상대적으로 계속 증가하는 경향을 나타내었다.

COD_{Cr} 제거율. 소석회와 감껍질 추출물을 조합하여 처리할 때 COD_{Cr} 제거율을 Fig. 8과 9에 나타내었다. 아파트생활하수와 기숙사하수 모두 Fig. 8과 9에서 보는 것과 같이 FeCl₃,

Al₂(SO₄)₃, 감껍질 추출물 공히 첨가량이 100-200 mg/l일 때는 COD_{Cr} 제거율이 가파르게 상승하였으나, 300-500 mg/l의 첨가량에서는 제거율의 증가속도가 둔화되거나 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 COD_{Cr} 제거를 위한 응집보조제의 첨가 농도는 200-300 mg/l를 넘지 않는 선에서 유지되어야 할 것으로 판단되었다. 응집보조제간의 제거율 격차는 크지 않았다. 성과 유¹⁾은 소석회는 응집처리 후 많은 양의 슬러지를 발생시키는 특징이 있으나, 무기응집제와 조합 주입하면 생성되는 슬러지의 부피를 현저히 감소시킬 수 있다고 하였다. 따라서 응집보조제로서 폐기 감 껍질추출물을 소석회와 조합하여 이용할 경우 응집효율을 더 높이 증가시킬 수 있고, 하수에 잔존하더라도 기타 무기응집보조제와 달리 환경오염을 시킬 염려가 적어 하수 처리에 매우 유용하게 활용 될 수 있을 것이며 폐기, 방치되어 악취 등 환경공해를 일으키는 폐기 감 껍질의 이용도 증가시킬 수 있을 것으로 판단되었다.

초 록

뚫은감 껍질 추출물을 처리할 경우 응집 수축성이 강하여 물속의 이물질의 응집이 빠르게 진행되므로 첨가되는 추출물의 양이 증가할수록 육안으로도 원수의 탁도가 좋아지는 것이 관찰되었다. 소석회와 감껍질 추출물을 병행하여 처리할 때 얻어진 T-P, COD_{Cr} 제거율은 아파트생활하수와 기숙사하수 모두 100-200 mg/l의 첨가 농도에서는 FeCl₃와 Al₂(SO₄)₃에 비해 효과가 떨어졌으나 300 mg/l 이상의 첨가농도에서는 제거효과가 비슷하거나 오히려 더 높게 측정되어 응집보조제로서의 역할이 우수한 것으로 판단되었다. 추출물의 첨가량을 늘림에 따라 T-P 제거율도 상대적으로 계속 증가하는 경향을 나타내었다. 따라서 응집보조제의 사용이 원수에 대해 400-600 mg/l 정도로 낮아도 탁도의 개선 효과가 양호한 것으로 판단되어 소석회와 병행 사용한다면 처리수의 산성화가 적어 이를 중화시킬 알칼리보조제의 사용이 줄어들어 수 처리로 인한 경제적 부담을 줄일 수 있을 것으로 판단되었다.

Key words: 뚫은감 껍질, 생활하수 처리

참고문헌

1. Sung, D. M. and Yoon, T. I. (1999) A study on the municipal wastewater treatment by alkaline coagulation. *J. KSWQ*, **15**, 79-88.
2. Park, S. K. and Ryu, J. K. (1988) A study on the comparison and analysis of COD results by various water samples. *J. KSWQ*, **14**, 197-208.
3. Jun, H. B., Kim, B. K., Seo, I. S. and Lee, S. H. (2000) COD and nitrogen removal from sewage in a modified intermittent aeration process. *J. KSWQ*, **16**, 57-64.
4. Park, H. S. and Cho, Y. K. (1997) Chemical upgrading of primary municipal wastewater treatment plant. *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **19**, 529-540.
5. Eom, M. S. and Kim, N. C. (2003) Application of fermented chip of a pine tree to wastewater treatment. *J. Kor. Soc.*

- Environ. Anal.* **6**, 21-28.
6. Swain, T. (1979) In *Tannins and lignins*, Rosental G. A. and Janzen, D. H. (eds.), Academic Press, New York, pp. 657-682.
 7. Martin, J. S. and Martin, M. M. (1983) Tannin assay in ecological studies. *J. Chem. Ecol.* **9**, 285-294.
 8. Okuda, T., Yoshida, T., Mori, K. and Hatano, T. (1981) Tannins of medicinal plants and drugs. *Heterocycles* **15**, 1323-1348.
 9. Nonaka, G. I., Nishioka, I., Nagasawa, T. and Oura, H. (1981) Tannins and related compounds. *Chem. Pharm. Bull.* **29**, 2862-2870.
 10. Duval, B. and Shetty, K. (2001) The stimulation of phenolics and antioxidant activity in pea (*Pisum sativum*) elicited by genetically transformed anise root extract. *J. Food Biochem.* **25**, 361-377.
 11. Matsuo, T. and Ito, S. (1978) The chemical structure of kaktannin from immature fruit of the persimmon (*Diospyros kaki* L.). *Agric. Biol. Chem.* **42**, 1637-1643.
 12. Kwak, J. W. and Gillberg, L. (1995) Influences of basicity of prepolymerized coagulant on removing phosphorus in sewage watertreatment. *J. KTSWT.* **3**, 57-67.
 13. Stenberg, J. B. (1970) Lime precipitation in municipal wastewater. *Chem. Eng. Prog.* **107**, 310-316.