

폐 식용유로 제조된 재생비누의 생분해 속도

신춘환 · 김희숙* · 허근태*

동서대학교 환경공학과, *경성대학교 식품공학과, *경성대학교 재료공학과
(1996년 11월 6일 접수)

Biodegradation Rate of Recycling Soap Prepared from Non-Cooking Oils

Choon-Hwan Shin · Hee-Suk Kim* · Keun-Tae Huh*

Dept. of Enviro.Eng., Dong-Seo University, Pusan, 616-010, Korea

**Dept. of Food Eng., Kyung-Sung University, Pusan, 608-736, Korea*

**Dept. of Mater.Eng., Kyung-Sung University, Pusan, 608-736, Kore*

(Manuscript received 6 November 1996)

Abstract

A recycling soap was prepared from non-cooking oils. The effects of physical and chemical properties of the recycling soap on biodegradation are expected to be different due to the thermal histories of the non-cooking oils.

Therefore, the biodegradation rate of the recycling soap was studied by using *Klebsiella pneumoniae*(*K. pneumoniae*), and the growth rate of *K.pneumoniae* in soap solution was observed.

The biodegradation rate of the recycling soap appeared to be slower as the thermal histories of the non-cooking oils became larger. This might be resulted from hydrolysis, in which the ester bonds in the oils are broken to produce hydroxyl group. It was also observed that the growth rate of the microorganism decreased with the increase in the thermal histories of the oils. As a result, it is desired that recycling soap should be produced from the non-cooking oils with the proper ranges of thermal histories to reduce water contamination. The non-cooking oils with larger thermal histories are considered to be recycling through the cracking process before used.

Key Words : non-cooking oils, recycling soap, thermal history, biodegradation, microorganism growth.

1. 서 론

계면활성제의 사용으로 인한 수질오염은 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 특히 합성세제는 유지로 만들어지는 비누를 대신하여 등장한 세정력이

우수한 계면활성제로서 여러 가지 장점에도 불구하고 수계에 유입되었을 경우 미생물에 의한 산화 분해 속도가 느릴 뿐 아니라 자정작용의 범위가 극히 한정적이기 때문에 수질오염을 가중시키는 대표적인 물질로 간주되고 있다. 이는 생화학적으로 매우 안정한 alkylbenzene sulfonate(ABS),

linear alkylbenzene sulfonate(LAS) 또는 alphaolefin sulfonate(AOS) 등으로 제조되기 때문에 이들의 미생물에 대한 생분해율이 극히 저조할 뿐아니라 0.5 ppm 정도의 낮은 농도에서도 발포현상이 유발되는 hard type으로서 수생미생물의 광합성을 억제하며, 합성세제를 구성하고 있는 질소나 인으로 인한 부영양화 조건의 제공등에 기인하는 것으로 알려져 있다 (Lundahl, 1978; Halvorson, 1968).

이러한 관점에서 가정 및 제조업소에서 대량방출되는 폐식용유를 이용하여 재생비누를 제조하고 이들의 생분해 속도를 고찰함으로써 폐자원 재활용의 가능성을 타진하고자 한다. 따라서 탄소원으로 구성되어 있는 식용유를 사용빈도에 따라 분류하여 재생비누 제조의 원료로 사용하고 이들의 각기 다른 물리·화학적 특성이 생분해 속도에 미치는 영향 및 *K. pneumoniae*의 증식속도에 미치는 영향을 조사하였다.

한편, 순수한 식용유는 일정한 분자 chain을 가지는 탄소원으로서 열에 의한 구조의 변화를 예측할 수 있고, 변형된 분자구조가 물리·화학적인 물성을 나타내는 주요인자이기 때문에 열 이력에 따른 폐식용유의 점도변화, 비누화가, 산가 및 과산화물가의 변화를 측정하였으며 UV visible spectrophotometer (UV/vis)와 Infrared spectrophotometer(IR)로서 그 구조를 확인하여 제조된 재생비누의 생분해 속도 및 재생비누 용액에서의 *K. pneumoniae*의 증식속도를 조사하여 일반비누와 비교 검토하였다. 또한 이들 비교자료들로부터 재생비누로서 재활용이 가능한 폐식용유의 사용범위를 확인하고자 하며, 열분해에 의한 연료화 가능성 및 타당성을 제시하고자 한다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 폐식용유의 분류

폐식용유는 사용빈도에 따라 Table 1과 같이

분류하여 사용하였다.

Table 1. Classification of cooking-oils

| Sample | Details |
|--------|-----------------------------------|
| CL-0 | Pure cooking oil |
| CL-1 | Non-cooking oil used for 1 hour |
| CL-2 | Non-cooking oil used for 5 hours |
| CL-3 | Non-cooking oil used for 10 hours |
| CL-4 | Non-cooking oil used for 20 hours |

2.2. 점도측정

Brook field (Model DV-1)점도계를 사용하여 상온에서 측정하였다.

2.3. 비누화가 측정

시료 2.0 g을 flask에 넣고 0.5 N-KOH ethanol 용액 25 ml를 첨가한후 30분간 가열한 다음 여기에 1% phenolphthalein ethanol 용액 0.5 ml를 가하여 0.5N-HCl 표준액으로 적정하여 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{비누화가} = \frac{56.10 \times N \times (A-B) \times E}{S}$$

여기서 N : HCl의 농도, F : 역가(1.0), A : 공시험에 소요된 HCl의 양(24.6 ml)

B : 적정에 소요된 HCl의 양, S : 시료무게

2.4. 산가측정

시료 2.0 g을 flask에 넣고 30 ml의 ethanol을 가한 다음 가열하면서 1%의 phenolphthalein ethanol 용액을 0.5ml가한다. 여기서 0.01N-NaOH 수용액을 가하고 분홍색으로 30초 이상 지속될 때까지 중화시켜 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{산가} = NV \times \frac{40.0}{W}$$

V : 적정에 소요된 NaOH양

N : NaOH의 농도, W : 시료무게

2.5. 과산화물가 측정

시료 1.0 g을 flask에 넣고 chloroform 15 ml를 가하여 교반시키면서 CH₃COOH 15ml와 KI 포화 용액 1 ml를 가하고 5 분간 방치시킨다. 여기에 75 ml의 증류수를 가한다음 전분수용액 5ml을 지시약으로 0.01N-Na₂S₂O₃로서 무색 투명할때까지 적정하여 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{과산화물가} = (a - b) \times \frac{F}{S} \times 10$$

- a : 적정에 소요된 Na₂S₂O₃
- b : 공시험에 소요된 Na₂S₂O₃의 ml
- F : 역가(1.0), S : 시료무게

2.6. 구조확인

식용유의 분자구조를 확인하기 위해 UV/vis (UV-1601, Shimadzu)를 사용하여 이중결합의 유무를, IR(Perkin-Elmer 683)을 사용하여 결합구조의 변화를 조사하였다.

2.7. 재생비누의 제조

증류수 50 ml와 폐식용유 및 순수식용유 200 g을 70-80℃로 온도가 유지될 때까지 교반하면서 NaOH 80 g을 서서히 가한다. NaOH를 가한후에도 1-2시간 반응시키고 NaCl 100 g을 가하여 염석된 slurry상태의 고형물을 여과후 24시간 자연 건조시킨다. 이렇게 얻어진 1차 고형물에 다시 500 ml의 증류수를 가하여 가열한다. 용액상태가 균일하게 되었을때 NaOH 30 g을 서서히 가하고 70-80℃에서 1-2시간 반응시킨 후 NaCl 100 g으로 2차 염석시킨다. 순수한 비누를 재생하기 위해 염석과정은 2-3회 반복하고 최종고형물을 재생비누로 사용하였다.

2.8. 생분해 속도의 측정

일정 농도의 재생비누 수용액을 pH 7.2 및 상온의 조건으로 준비하고 일정양의 *K. pneumoniae*를 가하여 수용액 중의 비누성분의 감소 속도를 UV/vis의 Methylene blue법에 의한 흡광도 변화로서 관찰하였다. 미생물용 배지는 (NH₄)₂SO₄, KH₂PO₄, Na₂HPO₄, MgSO₄ 및 FeCl₃를 일정양 증류수 1,000 ml에 첨가한 후 멸균하여 사용하였으며 재생비누 용액은 10 %로 조절하여 100ml씩 멸균하여 사용하였다 (AATCC 90).

2.9. 증식속도 측정

2.8과 같은 배지 100 ml에 각각의 재생비누 용액 1 ml를 가하고 *K. pneumoniae*를 접종시키고 시간별로 흡광도를 조사하여 성장속도를 측정하였다 (AATCC 100).

3. 결과 및 고찰

3.1. 폐식용유의 물성

순 식용유 및 열 이력이 각기 다른 폐식용들에 대한 물성을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Properties of cooking oil and non-cooking oils

| Sample | CL-0 | CL-1 | CL-2 | CL-3 | CL-4 |
|-------------------|------|------|------|------|------|
| Viscosity(CPS) | 49.8 | 55.4 | 66.6 | 69.4 | 80.8 |
| Soap Value(-) | 191 | 184 | 179 | 175 | 146 |
| Acid Value(-) | 0.18 | 0.94 | 1.80 | 2.06 | 2.70 |
| Peroxide Value(-) | 5.0 | 13.0 | 17.5 | 45.5 | 53.0 |

Table 2의 결과와 같이 식용유는 사용빈도에 따라 점도가 상승하고 비누화 값은 감소하고 있어 탄소원으로 구성된 식용유의 분자량 증가 현상을

확인할 수 있었으며 산가는 사용빈도에 따라 높은 비율로 상승하고 있어 가열시간과 비례하여 가수분해된 유리 지방산이 증가하고 있음을 알 수 있었다. 이들 결과로 부터 식용유 구조중의 일부는 가수분해되어 유리 지방산으로 전환되고 일부는 반응시간에 따라 분자량의 증가현상을 보이는 것으로 생각된다 (Monma,1987).

또한 폐식용유의 산화정도 및 분자의 이중 결합 구조를 확인할 수 있는 과산화물이 측정치는 사용빈도에 따라 더욱 높은 비율로 상승하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 현상은 이중 결합구조가 파

괴되면서 과산화물 생성속도에 미치는 영향이 더욱 큰 것으로 생각되며 따라서 이중결합의 산화과정을 통해 3차원 망상구조의 거대 분자로 진행되는 물리적인 현상을 예측할 수 있다.

3.2. 구조확인

3.2.1. 가수분해 및 유리지방산의 생성

식용유에 대한 IR분석 chart를 대표적으로 Fig. 1, Fig. 2 및 Fig. 3에 나타내었다.

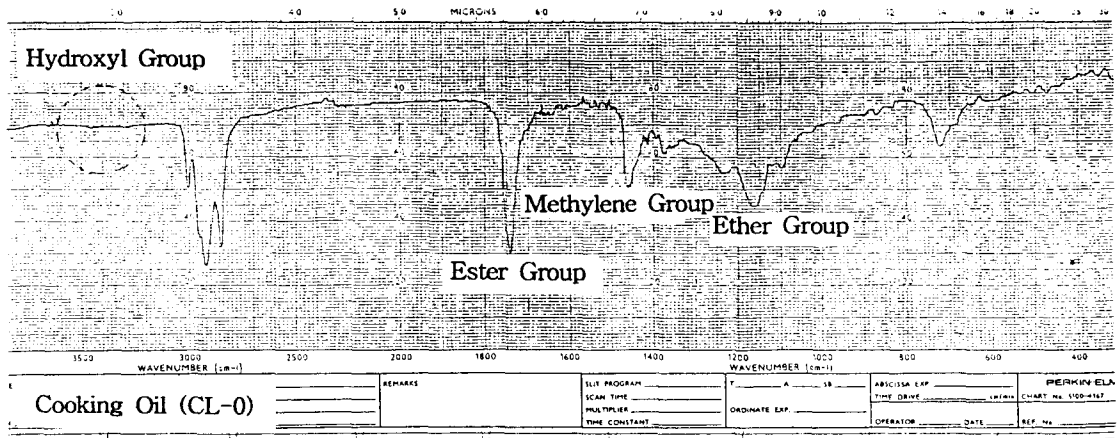


Fig. 1. I.R spectrum of CL-0.

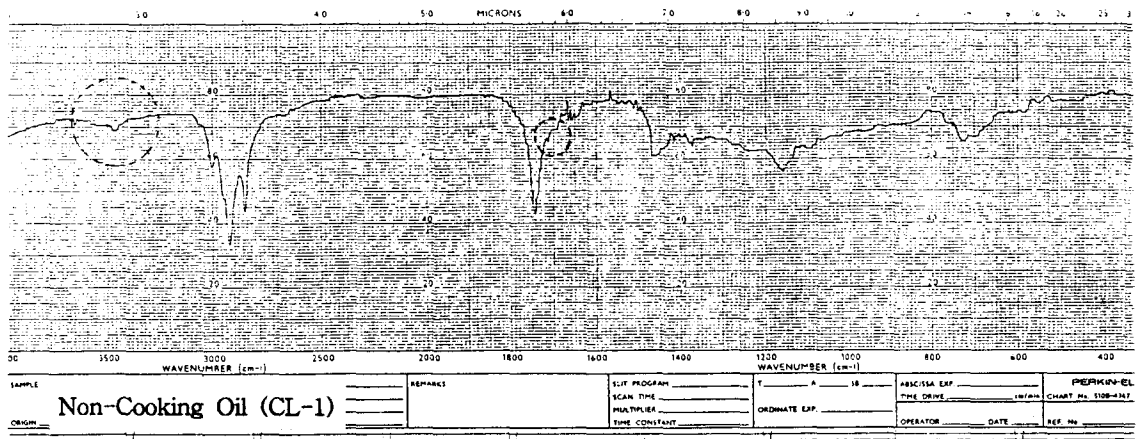


Fig. 2. I.R spectrum of CL-1.

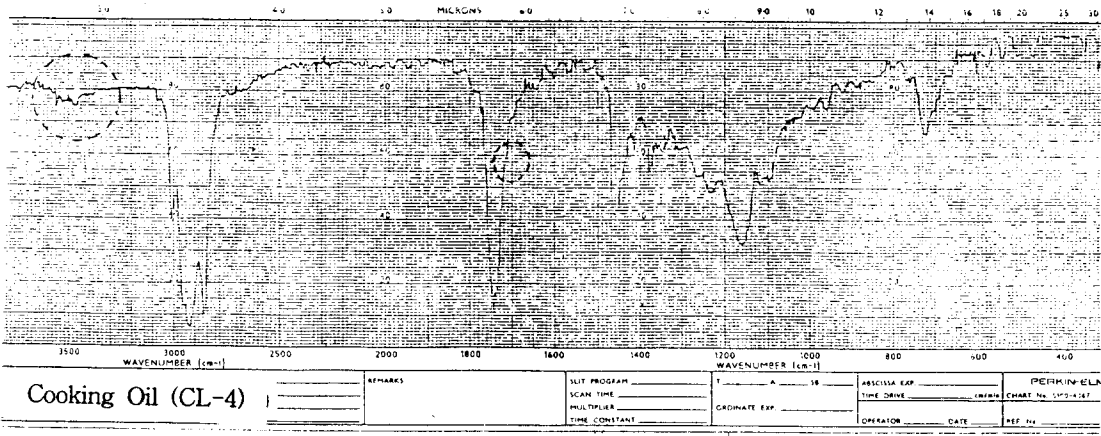
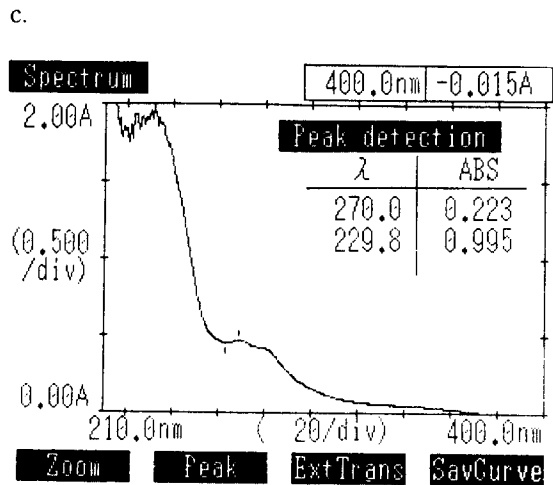
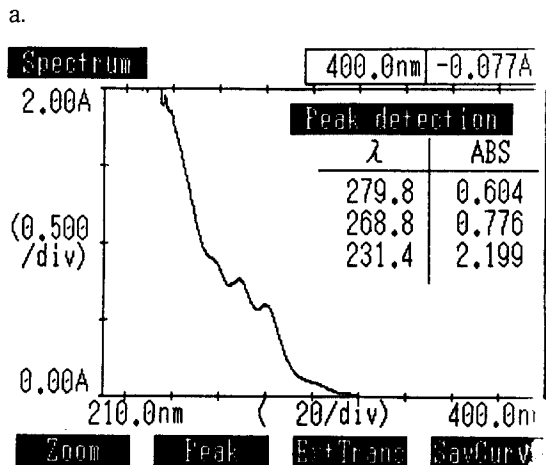
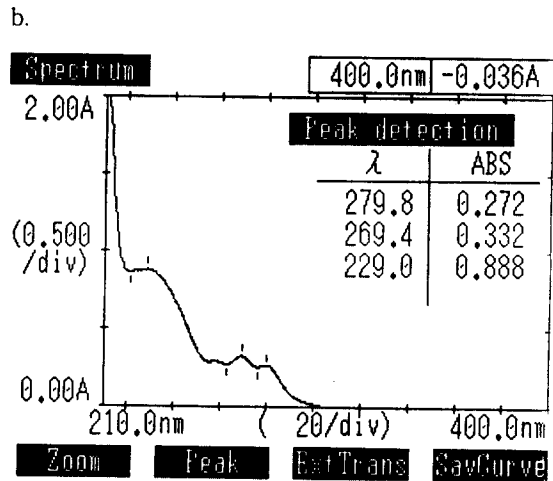


Fig. 3. IR spectrum of CL-4.

여기서 보면 사용빈도수가 높은 폐 식용유 일수록 3500 cm^{-1} 에서 hydroxyl기의 특성이 강하게 나타나고 있어 3.1에서 밝힌 ester group의 열에 의한 가수분해 현상을 확인 할 수 있으며 Fig. 2 및 Fig. 3의 결과에서 처럼 유리 지방산의 흡수대에 해당하는 1715 cm^{-1} 의 peak가 나타남을 알 수 있기 때문에 산가의 측정결과를 확인해 주고 있다.

3.2.2. 이중결합의 산화

식용유중의 이중결합이 사용빈도에 따라 산화하는 현상을 규명하기 위하여 이중결합의 유무를 조사한 UV/vis의 결과를 Fig. 4에 나타내었다.



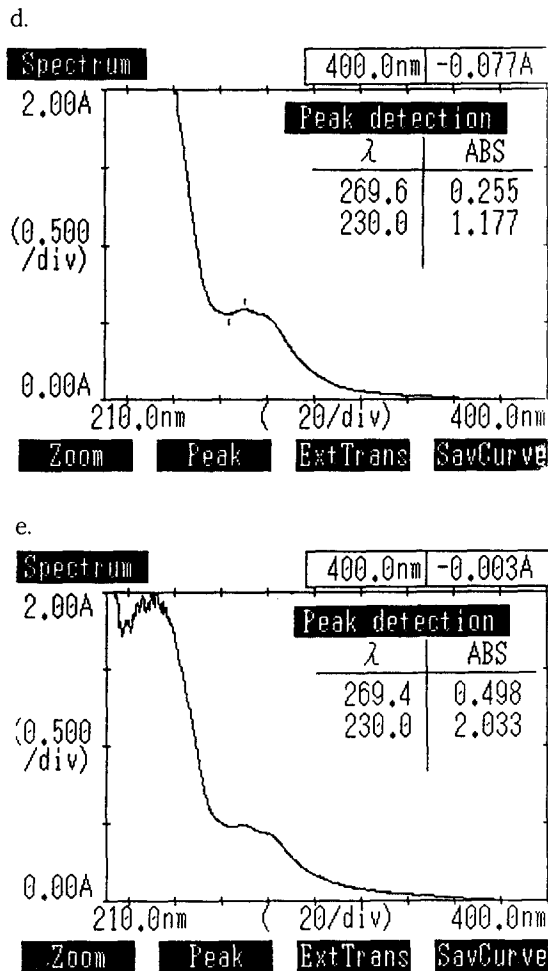


Fig. 4. UV spectrum of cooking and non-cooking oils.
(a:CL-0, b:CL-1, c:CL-2, d:CL-3, e:CL-4)

Fig. 4의 순식용유에서 볼 수 있는바와 같이 279.8 nm에서 3개 연속의 이중결합 peak(-C=C-C=C-C=C-), 269.0 nm에서 이중결합과 카보닐기의 연속 peak (-C=C-C=C-C-) 그리고 231.0 nm에서 2개 연속의 이중결합 peak(-C=C-C=C-)가 나타나고 있다. 여기서 a 및 b에서는 279.8 nm에서 peak가 나타나고 있다. 그외의 폐식용유에서는 나타나고 있지 않음을 알 수 있으며 269.0 nm부근에서 흡수되는 흡광도의 상대적인 비율은 폐식용유의 종류에 따라 현저하게 다르다. 따라서 3개 연속의 이중결합 중 하나가 고온과정에서 산화 혹은 중합반응

에 관여하는 것으로 판명되기 때문에 앞절의 과산화물가의 계산치와 동일한 결과를 확인할 수 있다.

3.3. 생분해 속도

2.8과 같이 준비한 최소배지에 10 %의 비누용액을 각각 첨가하고 여기에 *K. pneumoniae*균을 일정농도로 첨가하여 초기 흡광도를 조사하였다. 초기흡광도는 CL-0, CL-1, CL-3, CL-4 및 시판용 비누에 대하여 0.129, 0.101, 0.094, 0.120 및 0.256으로 각각 나타났다. 초기 흡광도를 고정시킨 후 시간별로 흡광도의 변화를 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. 이들 결과로 부터 점도가 높은 폐 식용유로부터 제조된 재생비누일 수록 생분해 속도가 느리다는 사실을 알 수 있으며 특히 10시간까지의 변화에서 볼 수 있는바와 같이 시판용 비누, CL-0, CL-1, CL-3, CL-4의 순서로 생분해 속도가 크게 나타나고 있다. 이러한 사실은 사용시간이 길수록 열에 의한 분자 구조의 변화상태가 거대 분자 형태로 중합되어 있기 때문에 생분해 속도의 관점에서 중합도가 높은 폐 식용유는 오히려 수질오염을 가중시킬 우려가 있어 비누로서 재생시키지 않는 것이 타당할 것으로 생각된다.

이상의 결과를 비누용액의 농도변화를 시간에 따라 1차 반응으로 가정하고 초기농도가 L_0 , 현재 농도가 L 일때의 시간에 따른 관계식인 $\ln \frac{L_0}{L} = kt$ 로 부터 (Golden, 1974) 속도상수를 계산하여 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Biodegradation constant(k) of recycling soap and fresh soap by *K. pneumoniae*

| Sample | CL-0 | CL-1 | CL-2 | CL-3 | CL-4 | Fresh Soap |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|
| k(hr ⁻¹) | 0.116 | 0.105 | 0.099 | 0.082 | 0.055 | 0.121 |

*Sample No. : same as the table 1

Table 3의 생분해 속도 상수에 나타난 바와 같이 일반비누와 비교하여 10시간 이상 사용한 폐 식용유는 재생비누로서의 사용이 오히려 수질오염을 유발시킬 가능성이 있는 것으로 생각된다.

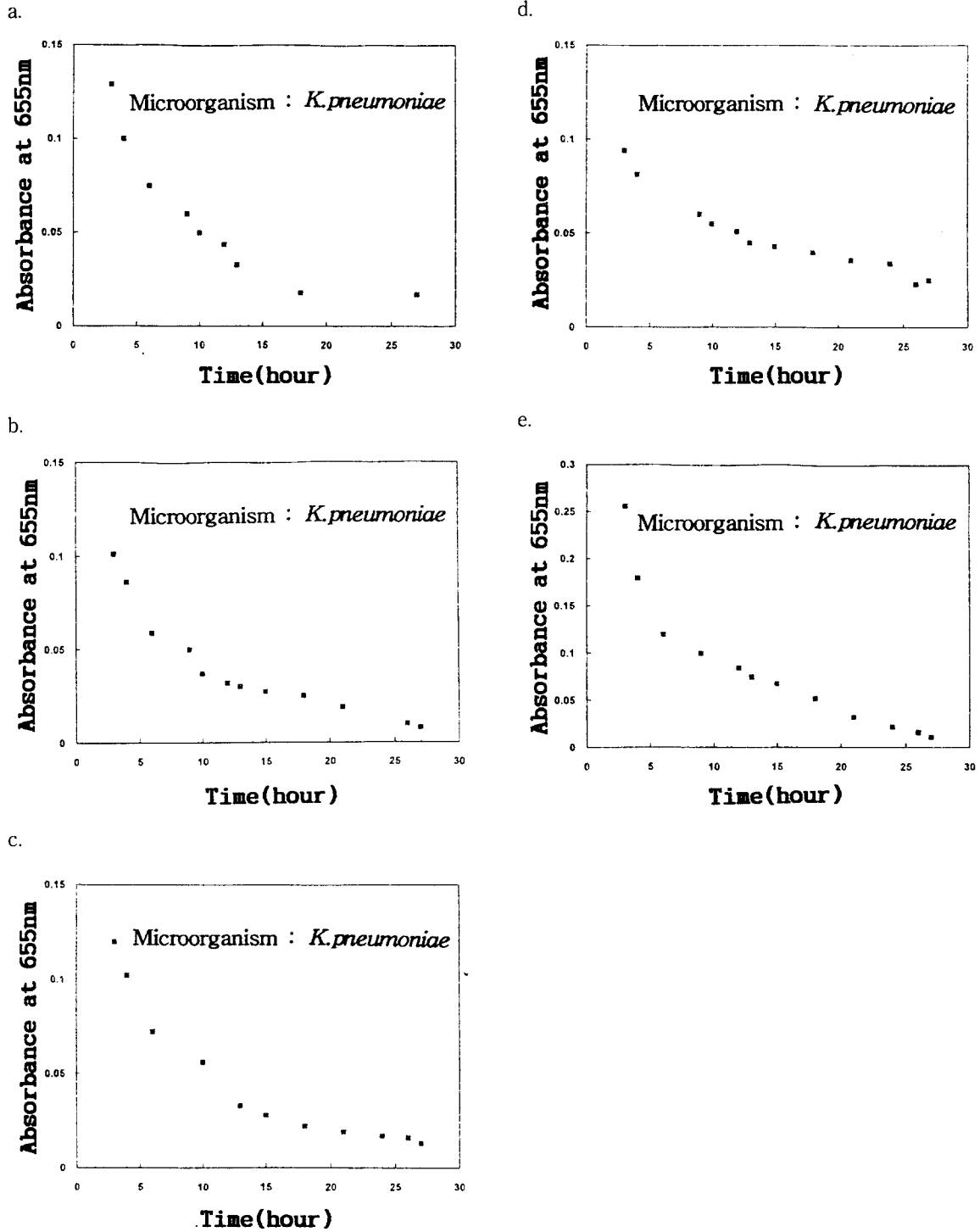


Fig. 5. Biodegradation of soap and recycling soaps by *K. pneumoniae*
 (a:CL-0, b:CL-1, c:CL-3, d:CL-4, e: fresh soap)

3.4. 미생물 증식속도

순수한 식용유로 만든 비누와 재생비누 및 일반비누 용액에서의 미생물 증식속도를 Fig. 6에 나타내었다.

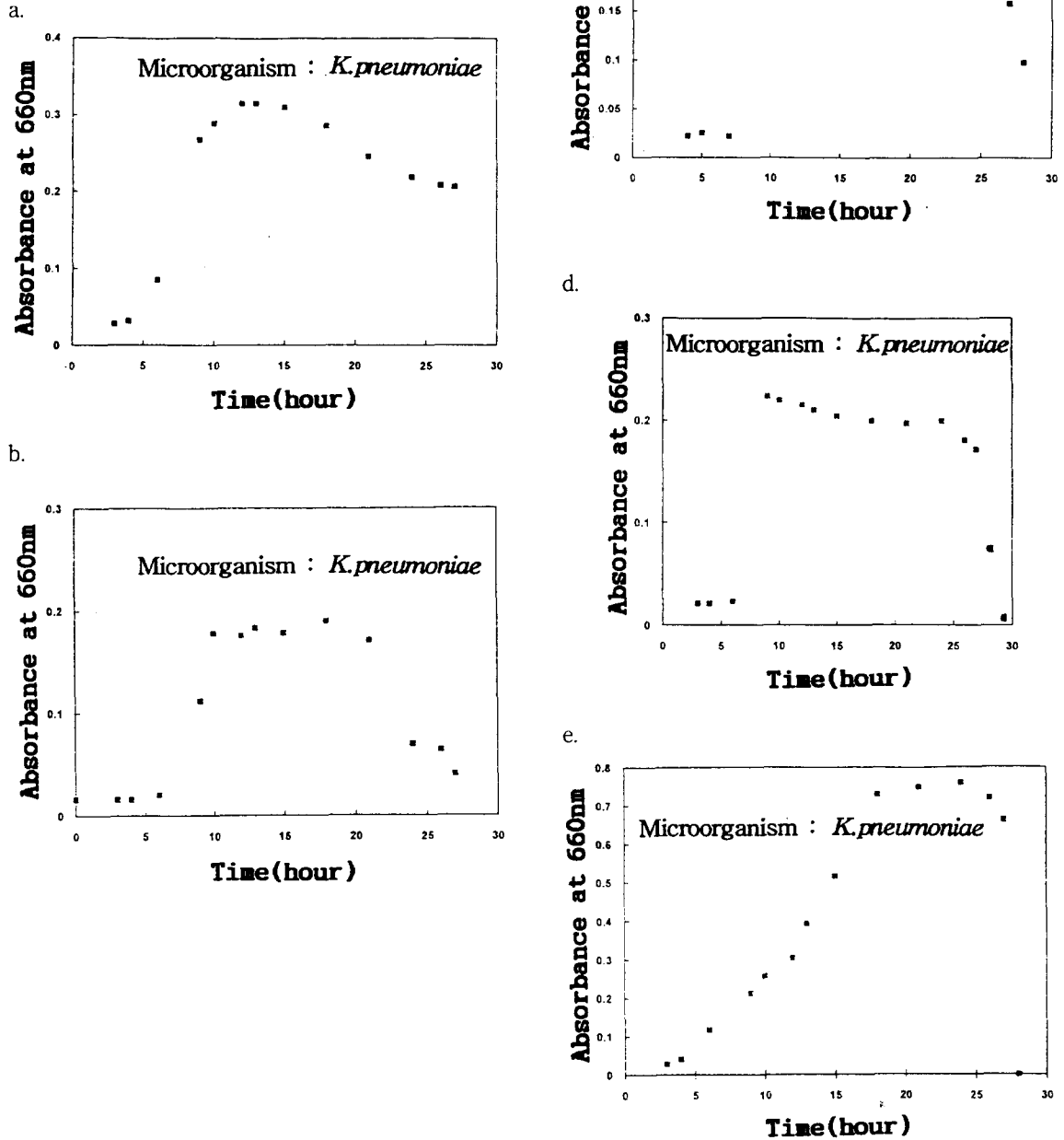


Fig. 6. Growth of *K. pneumoniae* in soap and recycling soap solution
 (a:CL-0, b:CL-1, c:CL-3, d:CL-4, e:fresh soap)

Fig. 6의 a에서 보면 순식용유로부터 제조된 재생비누 용액에서는 25시간 까지도 미생물의 생육이 양호한 사실을 확인할 수 있으나 폐 식용유로 제조된 재생비누 용액에서는 25시간 이상에서는 현저히 생육이 감소되고 있을뿐 아니라 평균적인 생육농도 역시 낮은 흡광도 수치를 나타내고 있다. 이러한 현상은 생분해 속도를 조사한 결과와 같이 사용빈도가 큰 식용유일수록 중합반응으로 분자량이 증가한데에 기인한 것으로 판단된다. 또한 시판용 비누용액에서의 생육은 Fig. 6의 e에서와 같이 식용유로 부터 제조된 재생비누 용액에서보다 미생물의 생장이 활발히 진행되고 있음을 알 수 있다. 이는 일반비누에 포함되어 있는 무기염류 및 인산염의 효과에 의한 것으로 추정할 수 있다 (Segel, 1968). 따라서 미생물의 성장속도와 생분해 속도를 연결시키면 사용빈도가 높아 점도가 상승한 폐 식용유 즉, 10시간 이상 사용한 식용유는 생분해 속도 및 미생물 성장속도가 모두 기대치 이하이기 때문에 재생 가능성이 희박한 것으로 판단 할 수 있다.

4. 결 론

각기 다른 물성을 가진 폐 식용유로 부터 제조된 재생비누의 생분해 속도 및 성장속도를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 폐 식용유는 사용빈도에 따라 점도가 증가하며 비누화가 감소하고 있어 분자량 증가현상을 예측할 수 있었으며 산가 및 과산화물가의 증가로부터 가수분해된 유리지방산의 생성과 식용유중의 C=C 이중결합이 중합반응에 관여함을 각각 알 수 있었다. 또한 IR 및 UV/vis spectrophotometer로 확인한 결과와 일치하였다.

2. 폐 식용유로 부터 제조된 재생비누는 사용빈도에 따라 미생물에 의한 생분해 속도가 감소하고

있어 분자량 증가의 결과와 일치하고 있으며 생분해 속도 상수가 일반비누가 0.121인데 비하여 CL-2의 재생비누가 0.099이어서 10시간 까지 사용한 폐 식용유는 재생비누로서의 가능성이 있을 것으로 판명되었다.

3. 미생물의 생장은 폐 식용유로 부터 재생된 비누용액에서 활발하지 못한 것을 확인할 수 있었으나 생분해 속도와 함께 비교하여 재생가능성의 범위를 확정할 수 있었다.

참고문헌

- AATCC test Method 90, 1982.
 AATCC test Method 100, 1981.
 AWWA and WPCF, 1986, Standard Method for the Examination of Water and Wastewater, 16, 581.
 Monma, H., 1987, Preparation of hydroxy apatite by the hydrolysis of brushite, J. of Mat. Sci., 22, 4247.
 Golden, J. C., W. J. Oswald, and D. Jenkins, 1974, The Kinetics of inorganic carbon limited algal growth, J. Water Pollution Control Federation, 46, 554.
 Halvorson, H. and M. Ichaque, 1968, Microbiology of domestic wastes III. Metabolism of LAS-type detergents by bacteria from a sewage lagoon, Can. J. Microbial, 15, 571.
 Lundahl, P. and R. Cabridenc, 1978, Molecular Biological properties relationships in anionic surface active agents, Water Research, 12, 25.
 Segel, I. H., 1968, Biochemical Calculation, John Wiley & Sons, Inc., New York.