

食品加工廢油를 이용한 비누의 界面活性과 洗滌성에 관한 研究

정 명 선 · 류 덕 환

계명대학교 가정대학 의생활학과

A Study on the Surface Activity and Detergency of the Soap Made from the Waste Oil from Food Manufacturing Process

Myung-sun Jung · Duk-Hwan Ryu

Dept. of Clothing and Textile Science, Keimyung University
(1994. 7. 28 접수)

Abstract

We have gathered a fatty acid to recycle the waste oil of food manufacturing process, and then made a soap from the waste oil by alkali saponification. Effects of the washing elements such as the concentration of the soap, temperature and time were evaluated to find out the optimum washing conditions, and results are as follows.

1. We could find soaps made from the soybean oil (A), corn oil (B), rape seed salad oil (C), cotton seed oil (D) and a soap consisting of the each oil 25% respectively (E) had the lowest surface tension at the concentration of 0.225% — 0.25%. Compared with the single fatty-acid soap, the multi-component soap E showed the lower surface tension at the cmc.

2. All the samples of A-E showed the lowest contact angle for the solid material at the concentration of 0.25%. The multi-component soap of E showed higher contact angle than the single-component soaps of A, B, C and D.

3. The soap G, made from the waste oil, show lower surface tension than E, made from the complex raw fats of the eatable fatty oil acid and H, commercial soap.

4. The washing efficiency depends on the washing time. Especially the 25-minute was found to be the optimum washing time.

5. The highest washing efficiency was found at the 0.25% conc. reargardless of the washing temperature. At 0.15% concentration level the washing efficiency reduces as washing temperature increases. At 0.3% concentration level the highest washing efficiency was found between 50°C-60°C.

6. The soap made from the waste oil showed the highest washing efficiency in terms of concentration, temperature, and time.

7. The soap made from the waste oil showed the similiar concentration of hydrengen ion to

the synthetic detergent.

8. The hand value of the fabric washed by the soap made from the waste oil was a little lower value than those washed by the synthetic detergent.

I. 서 론

합성 세제 사용의 시대를 맞이하여 ABS (Alkyl Benzene Sulfonate)를 주성분으로 하는 세제의 세척성이 우수함이 밝혀지자 각기업에서는 ABS세제를 경쟁적으로 시판함으로써 수요가 증가하여 환경 오염 문제가 제기되었다.

합성세제의 주성분인 계면 활성제는 환경오염의 문제와 원료 사정의 변화라는 2가지 요인에 의한 변혁을 이르고 있다고 永山升³⁾가 언급하였는데 특히 환경오염문제의 제 1의 과제는 미생물에 의해 생분해가 가능한 화학구조로 변환하는 것이라고 하였고, 제 2의 과제는 부영양화에 관련해서 인산염 대체 builder에 적합한 계면활성제의 선택이라고 하였다. 그러므로 ABS세제의 Alkyl 분자쇄가 미생물에 의한 생분해가 가능한 LAS (Linear Alkyl Sulfonate) 세제로 대체하거나 ABS 세제의 사용 규제를 강화하게 되었다.

계면활성제의 조제로는 phosphate가 오염의 분산과 경수의 연화능력이 우수하고, 적당한 알카리도를 제공하여 조제의 주성분으로 수년간 쓰여져 왔으나, 1972년 UN이 인간환경선언을 하자²⁾ phosphate 대체 builder의 개발과 세제의 환경오염방지를 위한 많은 연구가 수행되었다.

皆川基等^{3~10)}은 하천의 부영양화의 원인이 되는 인산염의 Builder를 사용하지 않는 무인산(無磷酸) 세제에 대하여 연구 보고하였고, Michiko Kimura and Motoko Komaki¹¹⁾는 무인산 세제 연구에서 인산염 대체 builder로 zeolite 사용에 대하여 보고 한 바 있다. 각종 오염의 세척성 연구에는 연구자에 따라서 매우 다양한 오염포가 사용되었고 皆川基等^{3~10)}은 卵白 알부민에서부터 옷깃오염포에 부착된 표피각질오염에 이르기까지 많은 종류의 단백질 오염포를 만들어서 그 세척성을 연구하였으며, 이외에도 단백질 오염의 세척성에 관해서는 많은 연구들이 있다^{12~17)}. 한편 무기오염에 의한 오염성이나 세척성에 관해서도 카본블랙이나 酸化鐵, Kaolin이나 Bentonite, 土壤등을 모델오염

으로 한 많은 研究 例^{18~29)}가 있다.

Powe³⁰⁾, 高橋³¹⁾, 片山等³²⁾에서도 온도변화가 세정 효과에 미치는 영향을 보고하였고 合成洗劑 및 비누의 特性에 對한 研究도 金²¹⁾, 趙等²²⁾에 의해 많이 진행되어 있으나 大部分이 洗滌性에 영향을 미치는 各各의 因子別로 주로 고찰한 것이었다.

한편 生分解가 쉽게 일어나는 비누는 그 제조원료인 유지가 식품원료의 부산물이기 때문에 우리나라에서는 원료공급에 있어서 거의 외국수입에 의존하고 있는 실정이다.

우리나라에서는 1992년 6월에 국가환경선언 선포식을 가진후로 환경에 대한 국민의 의식수준이 높아지자 각종 민간단체나 종교단체에서는 가정이나 시중에서 사용한 폐식용유의 재활용 방안으로 폐식용유를 사용하여 무공해 비누 만들어 쓰기 운동이 활발하여 졌다. 그러나 튀김 및 요리시 사용한 폐식용유는 유지에 음식물 찌꺼기가 남아 있고 탄화현상으로 색상이 불뺏하고 냄새를 함유하고 있다는 문제점 뿐만 아니라 폐식용유 비누제조에 관한 체계적인 연구가 수행된 바가 없었고 유지 검화에 사용하는 NaOH의 양을 적절히 맞추지 못하여 과량의 NaOH로 인한 피부손상이나 섬유손상을 가져오며 양이 적을 경우에 미반응 유지로 인하여 비누제품에 악취가 나거나 섬유에 냄새가 잔존하는 것도 문제점으로 제기 되었다.

따라서 본 연구에서는 폐식용유지를 원료로 하여 NaOH로 검화하여 생분해성이 뛰어난 무공해 비누를 제작하고 식용유지 원료 비누의 계면활성제적 특성을 규명하고, 이들 비누와 시판세제의 성능을 비교하기 위하여 세제농도, 세탁온도, 세탁시간에 따른 세척율을 조사하여 이들 세제의 실용성을 검토하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 재료

1) 시험포

시험포는 Table 1과 같은 규격의 표준 백면포(KS K 0041, KS K 0905)를 사용하였다.

오염과 세정처리를 하는 과정에서 시료의 수축이 일어나 오염제거효과를 평가함에 있어서 미치는 영향을 고려하여 다음과 같이 전처리를 하였다.

전처리 조건은 sodium phosphate type water softner 0.25% 용액을 사용하여 온도를 60°C로 하여 14분간 교반한 후 온수에서 10분간 수세하였다.

Table 1. Characteristics of fabric

Material	Cotton 100%
Weave Construction	Plain
Thickness	0.32 mm
Yarn number Wp	30's(Ne)
Wt	36's(Ne)
Fabric Count(Per 1 inch)	Wp 78×Wt 69

2) 세제

油脂를 구성하고 있는 지방산은 오레인산, 팔미틴산, 스테아린산, 리놀렌산 및 리놀산 등이 많고 세정력 및 견고함이 중심이 되는 필수지방산을 풍부히 함유하고 있는 가장 대중적인 시판 식용유를 선정하였다. 그리고 시판세제들을 각각 예비실험하여 그 세정 효과에는 별 차이가 없는 것으로 판단이 되는 흔히 많이 쓰고 있는 비누와 합성세제 1점씩 택하였다.

시료세제의 채취는 한국공업규격 KS M 2701과 KS M 2709에 의거하였다. 즉 固形비누는 절단면이 직각이 되게 4등분하여 4개소에서 균등하게 채취하여 분쇄 혼합한 다음 필요한 양으로 실험하였다.

3) 시약

카본블랙 : 市販品(化學品)

牛脂 : 極度硬化(mp.57-58°C 沃素價 4이상, 檢化價 192-195)

유동파란핀 : (b.p. 200-260°C, 1.4 mmHg)

사염화탄소 : 試藥-級(b.p. 77±1°C)

2. 실험방법

1) 비누제작

비누는 알칼리 금속을 사용한 검화법으로 만들어지는 것을 고려하여 알칼리 검화법을 사용하였다.

이렇게 얻어진 비누와 글리세롤의 혼합물에 식염을 적당히 넣고 교반, 가열 후 靜置하면 비누가 상층에

글리세롤이 하층으로 분리된다.

원료유지 A, B, C, D를 각각 25%씩 혼합하여 비누 E를 만들고, 또한 폐식용유를 앞으로 언급한 A, B, C, D의 4종류로 분리수거하여 여과포로 충분히 거른다음 단독유지 50g과 이들을 각각 25%씩 혼합한 원료유지 50g을 가성소오다 20% 수용액과 함께 가열하여 충분히 검화하여 진행이 중단 되었다고 판단되면 식염수 5%를 첨가하여 다시 교반한 후 비누를 분리시켰다. 분리된 비누는 다량의 수분을 함유하고 있어 105°C dry oven에서 24시간 건조한 다음 desiccator 中에 보관하면서 사용하였다.

Table 2. Characteristics of detergents

Soap	Detergent	Material
A	백설 식용유로 만든 비누	콩기름(Soybean oil)
B	샘표 옥수수 식용유로 만든 비누	옥수수배아(Corn oil)
C	백설 채종유로 만든 비누	채종셀러드유 (Rape seed Salad oil)
D	동원 면실유 골드로 만든 비누	면실유(Cotton seed oil)
E	식용유지로 만든 비누	A,B,C,D의 원료식용유지
F	합성세제	분말형 음 ion계
G	폐유로 만든 비누	A,B,C,D의 폐식용유지
H	시판 비누	KS 셀뎀 1호

2) 표면장력측정

본 실험에서는 백금 ring의 고체를 이용한 surface tension meter (日本 Yasuda Seiki Dunouy type)를 사용하였다. 표면장력 측정은 KS M 2709에 의하였고, 측정 방법은 표면장력 측정기를 사용하여 액면에 평행으로 접촉한 백금 ring과의 장력 T를 아래식 (2)과 같이 구하였다.

$$P=4\pi rT \dots \dots \dots (1)$$

여기서 r은 ring의 반경 P는 上方으로의 引拔力이다. 금속고리를 수평으로 sample 시험액에 접촉시켜 수직으로 끌어올리는데 ring이 떨어지는데 필요한 힘을 scale 눈금 저울로 측정하였다. 이때 부착된 액체의 양은 ring의 반경 r의 함수이므로 다음 식으로 표

면장력을 구할 수 있다³⁵⁾.

$$\text{표면장력 } T = \frac{(m_1 + m_2)g}{2\pi(r_1 + r_2)} \dots\dots\dots(2)$$

m_1 = 분동의 중량

m_2 = 종이의 중량

g = 중력가속도 ————— 979.8 (cm/sec²)

r_1 = 백금환의 바깥 반경 — $2r_1 = 1.305$ (cm)

r_2 = 백금환의 안쪽 반경 — $2r_2 = 1.245$ (cm)

H₂O의 표면장력을 구하여 이를 기준으로 하여 각 유지지방산으로 제작한 soap의 농도별로 표면장력을 비교하였다.

25°C의 물의 표면장력

$$T = \frac{(0.610 + 0.018) 978.8}{3.1416 (1.245)} = 76.8 \text{ (dyne/cm)}$$

$m_1 = 0.610$ (gr)

$m_2 = 0.018$ (gr)

3) 접촉각 측정

공기중에서의 접촉각의 측정은 기질을 측정하려는 액체를 포화 공기중에 우선 2일간 포화시킨 후 22±2°C에서 마이크로뷰렛으로 액체를 0.5 ml씩 떨어뜨리고, 측면에서 현미경으로 액체방울과 기질의 접촉면의 지름(2r)과 높이(h)를 측정하여 이 값으로부터 아래의 식(3)에 의해 계산되었다.

이때 사용한 접촉각 측정기는 日本 ERMA社製를 사용하여 시료를 適下시킨후 10초 이내에 측정하였고, 액적하여 glass와의 접촉각이 90°C보다 적은 것을 확인한 다음, Fig. 1과 같이 drawing하여 다음 식(3)으로 계산하였다.

유리표면은 액체표면에 비하여 표면장력이 불균일하므로 불확실할 경우가 있다. 같은 고체 표면이라도 위치에 따라 차이가 있을 수 있으므로 4곳을 실험하여 그 평균치를 구하였다.

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{h}{r} \dots\dots\dots(3)$$

4) 오염포 제작

본 실험에서 오염은 日本 油化學協會法에 근거한 KS 601에 따랐으며 오염액의 조성은 Table 3과 같다.

시험용 면포를 5×10 cm의 크기로 절단하여 반사율을 측정한 다음 105±1°C에서 3시간 건조한 후 데시케이터내에서 보관하였다. 105°C에서 3시간 건조한 카본블랙을 牛脂, 유동파라핀의 一定量과 함께 비이커에

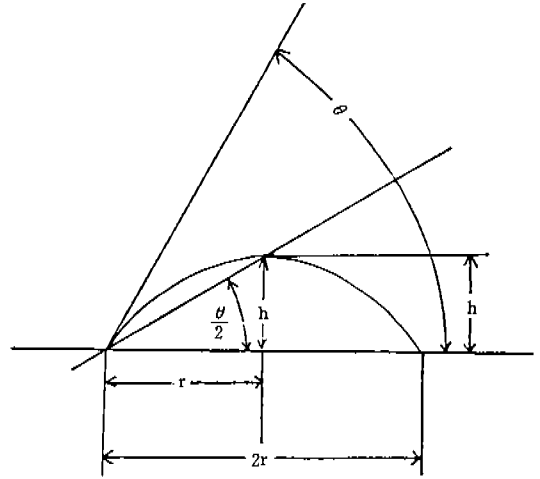


Fig. 1. Measurement of contact angle.

Table 3. Composition of artificial soil bath

Carbon black	0.8g
油 脂	1g
유동 paraffin	3g
ccl ₄	800g

넣고 가온하여 잘 섞은 다음 사염화탄소를 가해 잘 분산시킨 오염액을 모두 vat에 넣고 시험용 白布를 浸積시켜 15초 마다 뒤집어 1분간 오염시켰다. 오염된 試驗布는 공기중에서 건조시킨 후 desiccator에 넣어 20°C, 64% RH에서 10일간 熟成시킨 후, 냉장고에 보관하면서 사용하였다. 오염포를 계속 만들어 감에 따라 사염화탄소가 증발하므로 사염화탄소를 추가하여 일정한 표면반사율(30±2%)의 오염포를 얻었다.

5) 세탁방법

세탁은 launder-0-meter (Toyo Rica Instruments Inc. Model No. LM8D, 40-45 r.p.m)를 사용하여 세탁병에 각 세제용액 450 ml와 steel ball 10개, 오염포 1매씩을 넣고 시험기에 걸어 각 온도(30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C)에서 각 세탁시간(10분, 15분, 20분, 25분, 30분)동안 세탁한 후 물 450 ml로 온도 30±3°C에서 5분간 2회 행구었다. 즉시, 시료를 경사방향이 수직이 되게 두 모서리를 빨랫줄에 집게로 고정시킨 다음, 실온에 방치하여 건조시켰다. 세탁용수는 증류수로 하였으며 세탁한 試料는 자연건조후 白色

線布를 덮고 다립질하여 표면반사율을 表裏 各 2곳씩 4곳을 측정하여 그 평균치를 사용하였다.

6) 세척률 측정

색차계의 3자극치중 Y값을 사용하여 표리 각 2개소에서 표면반사율을 측정하여 그 평균치를 사용했으며, 동일조건에서 2회 반복한 각각의 세척율을 평균하여 세척성을 평가하였다²⁰⁾.

제작한 인공오염포의 세척률을 구하기 위하여 세탁전, 후 인공오염포의 표면반사율을 측정하였으며, 이때 사용한 기기는 colour and colour difference meter (Tokyo Denshoku co. Model TC-3600)를 사용하였다.

세척률 측정은 carbon black의 표면반사율을 구하는 방법으로 하였으며, 세척률 산출은 다음과 같이 계산하였다.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{세척률} = \frac{(K/S)_s - (K/S)_w}{(K/S)_s - (K/S)_o} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

R : 표면반사율

(K/S)_o : 원포의 K/S값

(K/S)_s : 오염포의 K/S값

(K/S)_w : 세척포의 K/S값

이와 같이 표면반사율을 직접 사용하는 것보다 표면 반사율로부터 쿠벨크-문크(Kubelk-Munk)식에 따라 K/S값을 구하고 K/S값으로 세척율을 구하였다.

세제의 종류, 세탁온도, 세탁시간 및 세제의 농도에 따라 세탁전, 후의 표면 반사율의 결과를 세탁조건의 각 인자들에 대하여 세척력에 미치는 기여도를 평가하였다.

2-2-7. Handle치 측정

Handle-O-meter (Yasuda Seiki Seisakusho, Japan, Type, No. 226)을 이용하여 Handle치를 측정하였으며 이 때의 측정조건은 다음과 같다.

Penetrator edge; 2×240 (mm²)

Penetrator stroke; 35 mm (below 10+above 25)

Penetrator lowening speed; approx. 1 mm/sec.

Slot opening; 10 mm

Full scale; 100 gf

Sample size; 200×200 (mm²)

III. 결과 및 고찰

1. 원료 유지에 따른 비누용액의 표면 장력 변화

고체표면에 부착된 액상 지용성 오염이 세액중에서 제거되는 현상은 기질/오염/세액의 3계면의 상호 장력에 의존한다는 이론은 T. Young³³⁾에 의하여 보고되었다. 따라서 계면활성제의 침투성이나 확산계수는 계면 장력 특성을 조사하므로써 세정성을 이론적으로 규명할 수 있다고 본다.

대두유로 만든 비누 A, 옥수수유로 만든 비누 B, 셀러드유로 만든 비누 C, 면실유로 만든 비누 D, 그리고 A, B, C, D 유지를 각각 25%씩 균일한 농도로 혼합하여 만든 비누 E의 표면 장력을 실험한 결과 Fig. 2와 같다. 비누의 농도를 0.1%에서 2%까지 광범위하게 표면장력을 측정된 결과 옥수수로 만든 비누 B는 0.225% 농도에서 가장 낮은 수치를 보였고, A, B, D, E는 0.25% 농도에서 제일 낮은 수치를 보였다. 또한 0.25% 이상의 농도에서 0.3% 까지는 증가하다가 그 이상의 농도에서는 거의 평행을 유지하는 것으로 나타났다.

특히, 단독 유지 비누에 비하여 혼합한 유지 비누의 경우가 c. m. c에서 가장 낮은 표면장력을 보이는 것이 주목할만하다.

희박용액에 있어서는 Vant Hoff의 법칙에 따라서

$$\frac{dP}{dC} = RT \dots\dots\dots (6)$$

$$P = \frac{c}{RT} \cdot \frac{dr}{dc} \dots\dots\dots (7)$$

c ; 농도

r ; 표면장력

P ; 삼투압

으로 되어 계면활성제에 의한 물의 표면장력 저하는 농도의 함수이므로 장쇄상의 유지 지방산 나트륨의 표면장력은 0.2%-0.25% 범위에서 최저치를 나타내었다.

W. Griess³⁴⁾, H. Kolbel과 P.Kuhn³⁵⁾등은 Micelle 형성에 이르기까지 점점 감소하다가 최종적으로는 수평에 가깝게 되는 경향이 있다는 주장과 잘 일치하고 있다.

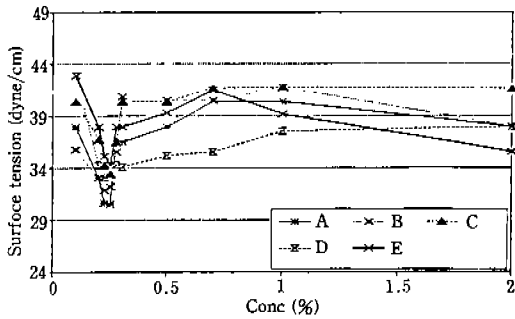


Fig. 2. Relationship between surface tension and concentration of detergent.

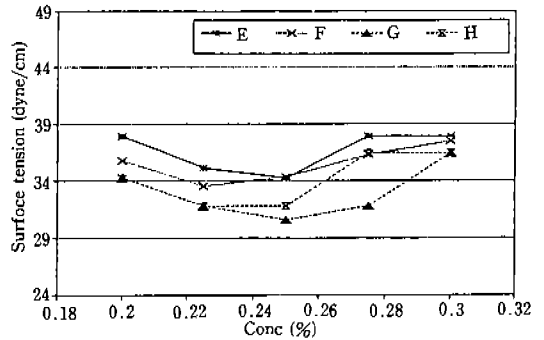


Fig. 3. Relationship between surface tension and concentration of the detergent.

2. 원료 유지에 따른 비누용액의 접촉각 변화

기질에 부착된 액상 지용성 오염이 세액중에서 분리 제거되는 현상은 고형분의 섬유와 액상 오염간에 계면활성제가 계면에 회집하여 접촉면에 확산되는 현상이라 할 수 있다.

따라서 F. M. Fowkes³⁶⁾는 접촉각의 크기는 식물섬유에 대한 액의 삼투성과 조직내로의 wettability와 직접관계가 있다고 하였으므로 접촉각을 세척성의 상관인자로 적용시켜 보는 것이 바람직스럽다고 본다.

앞에서 원료 유지 비누 A, B, C, D와 이를 각각 25% 동일한 농도로 혼합한 유지 E의 표면장력 결과에서 명백한 c.m.c. (critical micelle concentration) 농도를 알았고, 또한 혼합유지로 만든 비누의 경우가 가장 낮은 표면장력치를 나타냈다는데 주목하였다.

Glass 고체상에 각 유지로 만든 비누와 혼합 유지 비누간의 접촉각 측정을 한 결과는 Table 4와 같다. 여기에서 보면 역시 모든 비누세제가 농도 0.25%에서

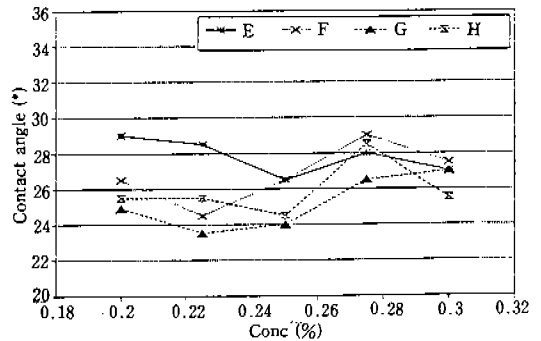


Fig. 4. Relationship between contact angle and concentration of the detergent.

Table 4. Contact angle between detergent solution and glass at various concentration

detergents conc.(%)	A	B	C	D	E
0.2	19.0	20.5	19.5	28.0	19.0
0.225	18.5	19.5	18.5	25.0	18.5
0.25	13.0	12.5	17.0	23.0	16.5
0.275	20.5	20.5	26.0	31.5	28.0
0.3	29.0	33.5	33.0	31.0	27.0

접촉각이 가장 낮은 것으로 보아 이들 비누의 c.m.c.는 0.25%의 농도임을 알 수 있었고, 그 중에서도 혼합 유지 원료 비누인 E가 단독 유지 비누에 비하여 접촉각이 높게 나타났다. 표면장력에서 나타난 결과와 비교할 때 상반된 결과라 할 수 있다.

표면장력의 저하는 계면활성제와 공기와의 표면현상이고, 접촉각의 경우는 계면활성제와 glass 고체와의 계면현상이기 때문에 同一한 계면활성제라 하더라도 대칭 基質에 따라 확산의 Vector 값이 다르다고 판단되었다.

3. 시판세제와 폐식용유 원료 비누간의 표면 장력과 접촉각과의 관계

앞에서 유지의 단독 또는 혼합 비누의 경우 표면장력과 접촉각을 측정한 결과, 모두 0.2%~0.25% 농도

Table 8. Washing efficient rate according to temp, time and concentration of various detergents

Detergents.	E									F									G									H												
	Temp.(°C)	30	40	50	60	70	30	40	50	60	70	30	40	50	60	70	30	40	50	60	70	30	40	50	60	70	30	40	50	60	70									
0.15% 10Time(min)	27.90	28.19	27.33	28.58	27.70	29.19	30.68	29.90	30.89	28.13	27.97	26.15	25.48	25.87	27.57	28.74	28.50	26.66	25.55	27.18	31.95	30.20	27.01	28.57	25.65	31.88	32.73	29.32	30.23	28.13	27.33	27.68	24.51	28.57	28.20	29.44	29.16	26.60	25.81	25.36
conc. 15 (%)	31.62	35.71	33.89	29.30	28.92	31.69	32.37	28.54	31.36	32.71	29.21	30.82	27.74	30.84	29.41	31.85	31.91	28.50	30.53	28.63	37.26	36.23	35.55	32.61	28.57	34.58	35.04	30.34	35.55	35.41	32.07	32.39	33.33	34.48	29.41	32.93	34.28	39.35	28.88	33.61
25	32.82	34.95	31.88	28.76	28.11	31.57	34.67	30.80	32.05	30.43	29.37	33.38	29.86	32.70	26.34	31.13	31.52	36.32	34.82	32.38	30.31	30.74	26.24	26.41	30.66	36.37	33.65	33.00	28.29	29.55	28.44	29.30	29.50	30.91	35.26	28.04	27.84	28.82	27.85	30.35
0.20% 10	29.43	28.64	28.64	26.87	32.00	26.39	30.88	33.33	35.50	38.07	28.40	28.44	29.40	30.14	40.10	31.70	28.74	28.50	28.41	33.01	31.88	30.36	28.50	28.39	41.79	28.12	37.24	43.83	34.27	41.41	29.89	29.21	29.68	28.91	54.45	34.29	29.75	30.91	29.70	39.02
20	36.11	31.60	26.66	37.63	39.81	30.54	35.04	41.50	40.77	46.66	33.17	36.92	30.87	34.27	54.50	32.12	31.42	36.36	31.34	38.60	32.09	23.73	26.75	34.92	34.42	30.69	34.78	42.64	41.42	44.71	36.23	30.95	28.77	43.18	56.19	27.10	33.00	35.89	30.43	48.70
30	50.76	58.41	56.58	57.88	65.66	53.11	59.61	60.37	51.18	45.81	51.05	54.29	58.46	54.25	56.77	53.84	55.72	56.58	56.71	59.90	52.82	59.90	60.84	58.19	62.14	53.43	62.37	62.00	69.85	34.86	53.57	59.31	55.44	56.06	56.58	59.70	53.39	54.71	54.28	60.09
15	59.40	59.70	59.70	63.80	69.59	57.41	58.82	62.81	70.33	59.67	56.48	60.73	55.66	55.80	58.51	56.62	61.02	55.18	50.84	53.52	60.35	60.71	62.71	65.14	72.88	66.02	64.67	64.50	53.70	62.69	56.45	63.33	56.87	58.71	60.00	55.18	59.04	60.28	71.29	64.35
25	57.14	63.01	58.41	63.08	68.78	54.10	66.50	56.62	50.71	56.56	46.19	66.97	63.63	57.72	60.53	56.15	63.18	58.41	73.00	59.80	33.07	33.21	33.24	32.80	33.74	30.28	31.55	30.36	29.11	28.69	34.92	34.27	35.61	37.98	34.78	34.54	39.09	36.74	36.25	31.01
0.30% 10	34.12	35.21	33.94	34.65	29.51	30.58	31.55	31.36	29.40	33.33	33.50	38.09	37.22	36.44	35.95	35.56	39.23	34.63	38.07	33.50	36.96	42.50	34.68	34.29	37.50	29.60	37.33	41.30	31.77	45.00	39.61	42.34	39.22	39.17	42.97	40.14	39.09	37.25	39.76	34.33
20	36.80	40.08	41.63	32.85	30.57	36.58	39.58	33.33	36.79	30.04	41.21	40.22	43.87	41.87	38.78	40.44	41.00	38.75	34.78	35.65	35.34	40.08	41.63	32.85	30.57	36.58	39.58	33.33	36.79	30.04	41.21	40.22	43.87	41.87	38.78	40.44	41.00	38.75	34.78	35.65
30	29.01	30.55	31.08	30.56	29.95	35.61	34.60	34.00	34.00	33.37	36.86	35.22	31.69	30.34	30.58	32.01	32.81	35.74	36.25	35.50	35.83	33.60	34.93	33.50	33.00	36.11	36.33	35.79	35.73	32.68	36.89	36.16	34.82	36.44	29.81	35.41	34.61	37.13	37.24	37.93
15	36.87	36.65	37.72	32.56	33.33	35.44	38.55	35.77	35.18	32.32	40.00	33.48	34.42	35.83	35.90	40.00	42.51	40.85	37.15	40.36	39.63	37.57	42.91	34.19	30.45	36.70	40.50	37.03	36.52	37.36	46.19	44.95	39.82	38.42	40.65	43.55	45.60	42.27	38.27	42.92
25	43.47	35.71	39.51	38.60	34.59	40.92	38.64	37.70	35.73	38.32	42.55	35.37	34.95	36.79	38.18	46.34	34.16	40.68	40.58	40.33	43.47	35.71	39.51	38.60	34.59	40.92	38.64	37.70	35.73	38.32	42.55	35.37	34.95	36.79	38.18	46.34	34.16	40.68	40.58	40.33

에서 c.m.c가 나타났음을 알았다. 계면활성제의 특성 중의 가장 대표적인 성질이라 할 수 있는 것이 표면장력의 저하이다. 따라서 혼합유지원료 비누의 표면장력이 가장 낮게 나타났다는 것은 수집한 폐식용유의 혼합액이 서로 다른 alkyl기의 탄소수를 가진 혼합유라는 데서 세정작용에 불이익보다는 오히려 유익하다고 판단된다.

따라서 실제적인 현상을 알아보기 위하여 앞에서 실험한 원료유지로 만든 비누(E)와 이들 원료로 사용한 폐식용유를 유지로 하여 만든 비누(G)와 시판비누(H) 및 합성세제(F)를 비교 실험하였다.

앞의 원료유지 비누의 실험에서 c.m.c가 0.2-0.25%임을 참조하여 여기서는 0.2%, 0.225%, 0.25%, 0.275%, 0.3%의 농도에 대하여 표면장력과 접촉각을 측정하여 Fig. 3, Fig. 4와 같이 나타냈다.

여기에서 표면 장력을 비교해 보았을 때, 제일 낮았으므로 나타난 것이 폐유를 이용한 혼합 비누였고, 그 다음 시판 비누, 합성세제, 원료유지를 혼합하여 만든 비누 순이었다.

여기서 주목할만한 것은 원료 유지를 혼합하여 만든 비누가 이와 동일한 종류의 원료유지를 식품가공처리한 것이 원유보다 오히려 더 낮은 표면장력을 나타낸 것이다. 물론 시판세제나 합성세제보다 오히려 폐유 비누의 경우가 낮은 표면장력을 보여주었다는 것도 흥미있다고 할 수 있다. 일찍부터 H. Kolbel, D. Kamann 및 P. Kurzendorfer³⁷⁾는 그들의 연구를 통하여 ABS에서는 Alkyl기의 C₇으로부터 급격히 계면장력이 저하하여 실제로 섬유, 직물에 침투하는 확산속도는 분자량의 크기에 비례하여 증가한다고 보고 하였다.

다른 또 하나의 이론으로는 일반적으로 고급지방산 나트륨 비누는 C₁₂에서부터 C₁₈사이가 유효하고 이들 비누는 어느 것이나 최적온도가 있는데 착안한다면, 폐식용유 혼합비누의 경우 식품에 함유되어 있는 고급지방산이 폐유쪽으로 이동하여 alkyl기의 탄소수의 수가 증가한 것으로도 생각할 수 있다.

그리고 단독으로 사용한 유지 원료 비누보다 혼합하여 만든 비누의 경우가 접촉각이 컸다고 나타났음에 대하여 반대로 원료유지 혼합 비누보다 폐식용유지 혼합비누의 경우가 접촉각이 크게 나타난 것도 역시 식

품중의 동물성 지방산이 유출 혼합 되었을 것이라 생각된다.

4. 각종 세제의 세정인자가 세척률에 미치는 영향

본 실험에서 사용한 세제 E,F,G,H의 4종류에 대하여 laund-o-meter 법에 따라 인공오염포를 세탁농도, 세탁시간, 세탁온도에 따라 실험한 후 계산한 세척률을 Table 5에 나타내었다.

1) 각 농도에서 세탁시간에 따른 세척률의 변화

각종세제 E,F,G,H에 대하여 농도별 세탁시간에 따라 세척률을 측정하여 plot한 결과 Fig. 5-9와 같이 나타났었다. Fig. 5-Fig. 9에서 세제농도가 다르다 하더라도 세탁시간 25분에서 농도에 관계없이 세척률이 가장 높게 나타났으며, 30분, 20분, 15분, 10분 순으로, 세척률의 결과는 차이가 나타났으나, 세제에 따른 세탁시간의 상호 의존성은 거의 동일한 것으로 보여 주고 있다.

세제농도 0.15%, 0.25%, 0.30%, 0.35%에서는 세탁시간 25분이 초과하면 오히려 세척률이 약간 감소하는 경향이 있고, 0.20%에서만 그대로 평형을 유지하거나 약간 上廻하는 경향을 보여 주고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 세탁시간이 길수록 세척효율은 증대한다고 생각되지만 재오염과 분리확산 작용이 반복교호하므로 오히려 어느 시간 시점에서는 재오염에 의한 세척률 감소 현상이 일어날 수 있다는 것을 알 수 있다.

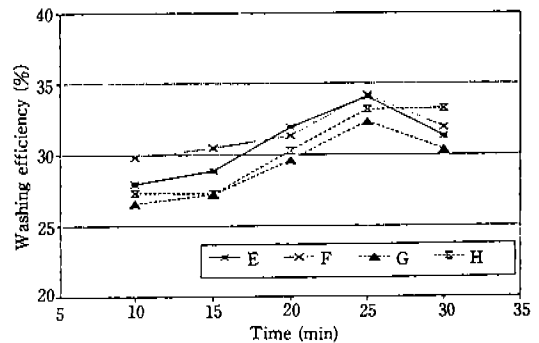


Fig. 5. Effect of washing time on the detergency of various detergent solution (0.15%).

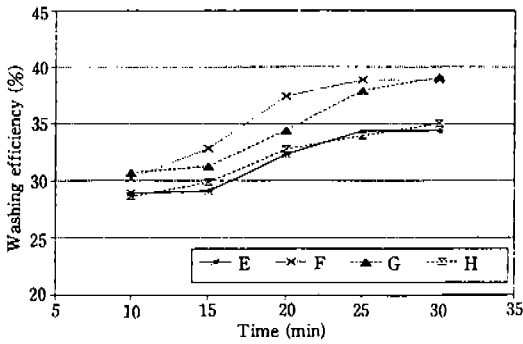


Fig. 6. Effect of washing time on the detergency of various detergent solutions (0.20%).

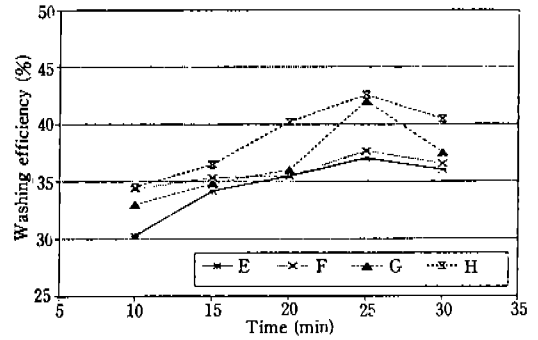


Fig. 9. Effect of washing time on the detergency of various detergent solutions (0.35%).

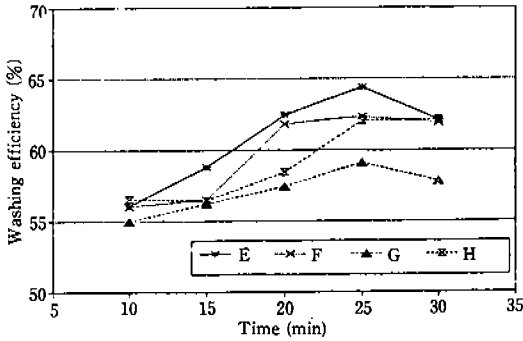


Fig. 7. Effect of washing time on the detergency of various detergent solutions (0.25%).

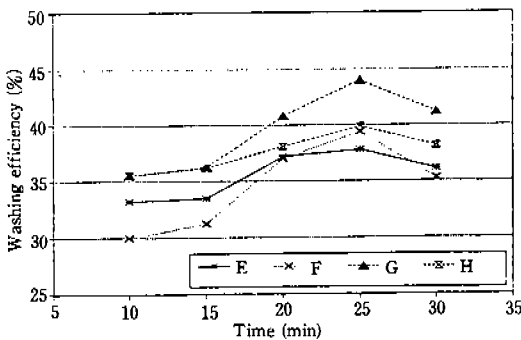


Fig. 8. Effect of washing time on the detergency of various detergent solutions (0.30%).

그리고 여기서 세탁농도는 Micelle 한계농도(c.m.c.)와 깊은 상관성을 보여주고 있다.

표면장력과 접촉각 실험 결과에서 0.25%의 농도에

서 대부분 c.m.c.를 확인하였는바 이들 c.m.c.에서 세척률이 가장 높게 나타났음은 c.m.c.와 c.w.c. (critical washing concentration) (세탁한계농도)와의 상관관계를 보여 줌으로 잘 입증하고 있다고 하겠다.

2) 각 농도에서 세탁온도에 따른 세척률의 변화

Table 5에서 얻은 결과로부터 이를 각 농도별 세탁 온도에 따라 측정 계산한 결과 이를 plot한 것을 Fig. 10-14에 나타내었다. 세탁시간과 세척률의 관계에서처럼 세척률과 세탁온도간에 일정한 경향이 보이지 않고 세제별, 온도에 대한 세척률의 값이 다양한 경향을 나타내고 있다. 물론 세제농도 0.25% 즉 c.m.c.에서 온도에 관계없이 55%-65% 범위의 높은 세척률을 보여주었고, 0.15% 농도에서는 오히려 세탁온도가 상승하면 세척률이 약간 떨어짐을 알 수 있다. 이는 낮은 농도에서는 온도가 상승할수록 계면활성제의 특성을 나타내는 활성기가 활발히 유동하여 오염과 섬유간의 계면에 흡착하기 어려운 것이라 생각된다.

그리고 0.3% 농도에서는 50℃와 60℃에서 높은 세척률을 보여주다가 70℃에서는 약간 저하하는 경향을 보여주었다. 이는 계면활성제의 Micelle이 계면에 흡착하는데는 농도에 따라 흡착의 적정온도가 존재한다는 것을 입증하고 있으며, 특히 폐식용유 혼합비누에서 더욱 두드러지게 높은 세척률과 함께 이러한 경향을 보여 주는 것은 alkyl기의 분자쇄 중에 존재하는 탄소 사슬의 길이와 분자용집 energy가 잘 맞아 떨어졌다⁸⁷⁾고 볼 수 있다.

3) 각 농도에서 세제간의 포괄적인 세척률

세제 E,F,G,H에 대하여 세제농도 0.15%, 0.2%,

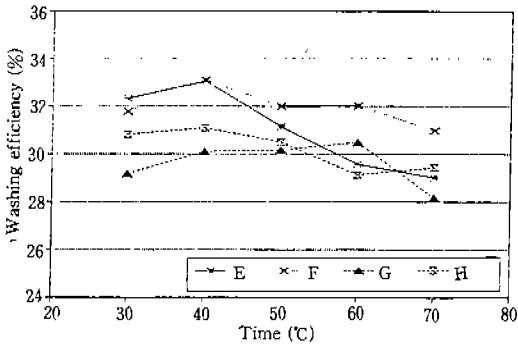


Fig. 10. Effect of washing temperature on the detergency of various detergent solutions (0.15%).

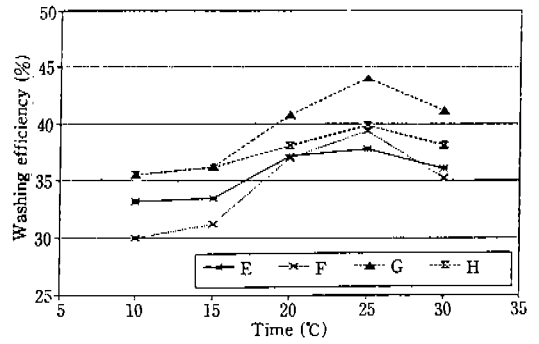


Fig. 13. Effect of washing temperature on the detergency of various detergent solutions (0.30%).

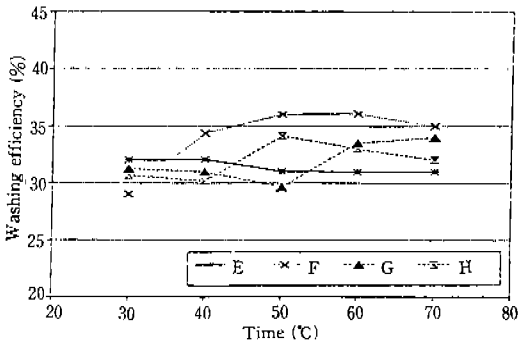


Fig. 11. Effect of washing temperature on the detergency of various detergent solutions (0.20%).

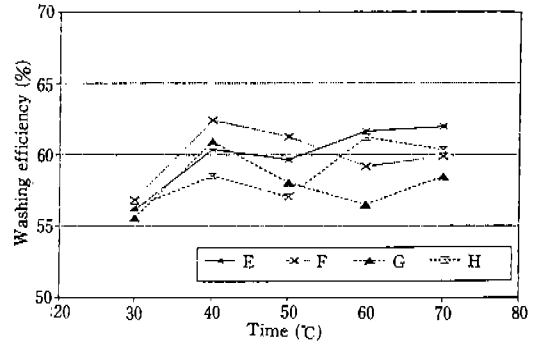


Fig. 14. Effect of washing temperature on the detergency of various detergent solutions (0.35%).

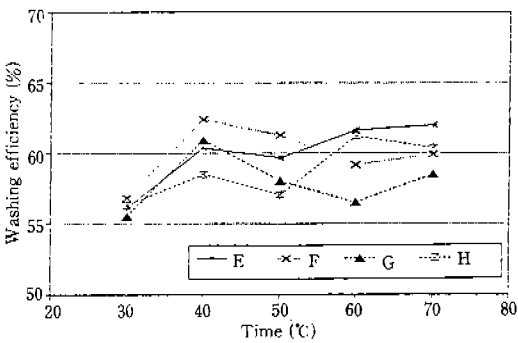


Fig. 12. Effect of washing temperature on the detergency of various detergent solutions (0.25%).

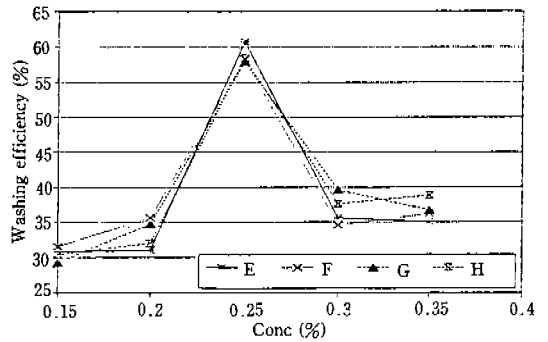


Fig. 15. Effect of washing on the detergency of various detergent solutions.

0.25%, 0.3%, 0.35%에 따라 세탁시간, 세탁온도 별로 측정된 결과를 종합하여 얻은 세척률을 Fig. 15에 나타내었다.

4종류의 세제간에 가장 높은 세척률을 나타낸 것이 페식용유를 사용한 비누의 경우이고, 합성세제와 시판 비누가 비슷한 세척률을 보여주고, 가장 낮은 것은

원료 유지 혼합비누의 경우이었다. 이는 동일한 종류의 식품용 유지를 혼합하여 만든 비누와 이와 동일한 혼합비율로 이미 식품가공에 사용된 폐유의 경우가 원료 유지보다 세척성에 더 좋은 결과를 가져왔다는 것은 매우 의의가 있다고 하겠으며 즉, 폐자원의 재활용 측면이나 폐자원에 의한 환경오염방지 측면에서도 매우 유익하다고 하겠다.

5. 폐식용유지 혼합비누의 실용성

1) 세제간의 pH 비교

pH-meter를 사용하여 4회 측정된 pH 값의 平均值를 Table 6에 나타내었다. 유지지방산의 alkali 검화에 의하여 제조된 비누의 경우 alkali성 비누라 할 수 있다. 미반응 alkali의 잔유가 원인일수도 있고 이미 검화가 진행되었다하더라도 가수분해하여 가역반응을 일으켜 유리 Na⁺이 물과 NaOH를 생성할 수 있기 때문에 alkali 함유는 필연적이고, 또한 이는 친유성 오염에는 훌륭한 세척성을 부여한다. 따라서 비누 세제는 pH=10.0 안팎으로 제조되고 있으며 분자 기포계수가 수소이온 농도 10.0에서 가장 안정성(보호입자)이 있기 때문이다.

Table 6에서 4종류의 pH가 10.0에 가까운 낮은 선에서 만들어진 것도 이를 뒷받침 해주고 있으며 폐식용유 혼합비누의 경우도 적절한 수소이온 농도를 가졌다고 할 수 있다.

그리고 pH가 E는 9.62, F는 9.61, G는 9.35, H는 0.32로 pH치가 거의 비슷한 약알칼리를 띄우고 있으므로 pH에 의해 이들 세제간의 세척성에 미치는 영향은 별로 없는 것으로 생각된다.

Table 6. pH Value and detergents

detergent	E	F	G	H
pH value	9.62	9.61	9.35	9.32

* Average of 4 times measurement.

2) 세탁후 인공오염포의 Hand 평가

이무리 세척성이 뛰어난다 하더라도 세탁후의 세품 품질에 좋지 못한 영향을 미치는 것은 상품으로서 가치가 없다고 하겠다. 따라서 이들 4종류의 세제에 대하여 세정포를 표준상태에서 水分平衡에 도달케 한 다

Table 7. Hand Value and detergent

detergent	E	F	G	H
Hand value (gf)	3.4	3.4	3.2	3.4

* Average of 5 times measurement.

음 Handle-o-meter를 사용하여 5회 측정된 Hand value의 평균값을 나타낸 것이 Table 7과 같다.

여기에서 4종류의 세제중에서 유독 폐식용유 유지혼합비누가 약간 낮은 값을 보여줄 뿐 나머지 세정포의 경우 모두 동일한 값을 보여 주었다.

IV. 결 론

시중의 각종 식품 제조과정에서 얻어지는 폐유를 재활용하기 위하여 수집된 폐유를 사용하여, alkali 검화법으로 만든 비누의 계면화학적 성능과 세척성능들을 검증하기 위하여 세제농도, 세탁온도 및 세탁시간 등의 세탁인자에 대한 세척물을 조사하여 시판되는 각종 세제와 비교 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 시판 식용 유지중에서 대두유(A), 옥수수유(B), 설탕유(C), 면실유(D)로 만든 비누와 이들을 25%씩 혼합하여 만든 비누(E)에 대하여 표면장력을 측정할 결과 모두 농도 0.225%~0.25% 범위에서 표면장력이 가장 낮게 나타났음을 알았다. 그리고 단독 유지지방산 비누(A, B, C, D)에 비하여 혼합비누(E)의 경우가 c.m.c.에서 표면장력이 더 낮았음을 알았다.

2. 고체표면에 대한 세제의 접촉각 측정 결과에서 A, B, C, D, E 모두 0.25% 농도에서 가장 낮았고 그리고 혼합 유지지방산 비누 E가 A, B, C, D의 단독 유지지방산 비누에 비하여 높은 접촉각을 보여 주었다.

3. 식용 유지지방산을 혼합한 원료유지로부터 만든 비누 E와 폐식용유를 혼합하여 만든 비누 G, 그리고 시판비누 H간에 표면장력을 측정할 결과 폐식용 유지비누의 경우가 더 낮게 나타났다.

4. 각종 세제의 농도를 달리하여 세탁한 결과, 세척물은 시간 의존성이 강하게 나타났으며, 25분에서 세척률이 가장 양호하게 나타났다.

5. 각종 세제의 농도를 달리하여 세탁한 결과, 세제 농도 0.25%에서 온도에 관계없이 높은 세척률을 보여 주었고, 농도 0.15%에서는 온도가 상승하면 세척률이 약간 떨어졌고, 0.3% 농도에서는 50°C와 60°C에서 높은 세척률을 보여 주다가 70°C에서 약간 저하하는 경향을 나타내었다.

6. 세제별로 농도, 온도 및 시간을 달리하여 측정된 세척률의 종합적 결과에서 폐식용유지로 만든 비누의 경우가 가장 양호한 것으로 나타났다.

7. 폐식용유지를 원료로 하여 만든 비누의 수소이온 농도가 시판비누 및 합성세제와 거의 유사한 값을 나타내었다.

8. 세탁후 오염포의 Hand 값을 측정한 결과 시판비누 및 합성세제에 비하여 폐식용유지를 사용하여 만든 비누의 경우가 약간 낮은 값을 보여 주었다.

참 고 문 헌

- 1) 永山升三, 「衣科用 洗劑-現狀と將來」, 『纖維製品消費科學』, 24, pp. 26-31, (1983)
- 2) 「소비자, 소비자보호단체협의회, 6월호」, pp. 24-26, 1992
- 3) 皆川基, 佐藤昌子, 「無リン洗劑による洗淨に關する研究(第1報): 硬水中におけるゼオライトの舉動と布への沈降」, 『纖維製品消費科學』, Vol. 25, No. 9 (1984)
- 4) 皆川基, 佐藤昌子, 「無リン洗劑による洗淨に關する研究(第2報): 界面活性劑・ゼオライト・プロテアゼの配合」, 『纖維製品消費科學』, Vol. 25, No. 9 (1984)
- 5) 皆川基, 佐藤昌子, 須藤美枝子, 「無リン洗劑による洗淨に關する研究(第3報): LAS系洗劑へのポリオキシエチレンアルキルエーテル, および, 프로테아제의配合效果複合汚染布の洗淨舉動に及ぼす影響」, 『纖維製品消費科學』, Vol. 25, No. 10 (1984)
- 6) 皆川基, 佐藤昌子, 「無リン洗劑による洗淨に關する研究(第4報): アニオン界面活性劑・ポリアクリル酸ナトリウム・プロテアゼ系の配合效果と溶液特性」, 『纖維製品消費科學』, Vol. 26, No. 5 (1985)
- 7) 皆川基, 佐藤昌子, 龍本かおり, 「無リン洗劑による洗淨に關する研究(第5報): アニオン界面活性劑・ポリアクリル酸ナトリウム・プロテアゼの配合效果が複合汚染布の洗淨舉動に及ぼす影響」, 『纖維製品消費科學』, Vol. 26, No. 6 (1985)
- 8) 皆川基, 佐藤昌子, 松尾たか, 「無リン洗劑による洗淨に關する研究(第6報): ノニオン界面活性劑・ポリ
- 9) 皆川基, 佐藤昌子, 大江潤子, 西田康子, 「無リン洗劑による洗淨に關する研究(第7報): 프로테아제·리パー제·配合界における油脂汚れの洗淨性」, 『纖維製品消費科學』, Vol. 29, No. 4 (1988)
- 10) 皆川基, 佐藤昌子, 吉川研一, 比村直子, 「無リン洗劑による洗淨に關する研究(第8報): 프로테아제·리パー제·配合界におけるたん白質汚れの洗淨性」, 『纖維製品消費科學』, Vol. 29, No. 4 (1988)
- 11) Michiko Kihura and Motoko Komaki, "Effect of Zeolite on the Dispersion stability of Iron Oxide particles", *Textile Research Journal*, Vol. 56, No. 5 pp. 309-316, (1986)
- 12) Schwartz A.M., Perry J.W. and Berch J., "Surface Active Agents & Detergents", *Interscience publishers Inc. N.Y.* pp. 531-540, (1958)
- 13) Shen C.Y., "Properties of Detergents Phosphates and Their Effects on Detergent Processing", *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 45, pp. 510-516, (1968)
- 14) Jungermann, E. and Silberman. H.C., "Carbonate and Phosphate Detergent Builders; Their Impact on the Enviroment", *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 494, pp. 481-484, (1972)
- 15) Weaver J.E., "Phosphate and Non-phosphate Detergents", *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 49, pp. 203-204, (1972)
- 16) Williams, J.B. and Taber, D., "Assessing Detergent Safety; A Comparison of a Nonphosphate Laundry Detergent with Phosphate Detergents", *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 49, pp. 539-551, (1972)
- 17) Linfield, W.M., Roseman, K.A., Relich, H.G. and Adaf, P.C., "Development", *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 49, pp. 254-258, (1972)
- 18) 安良順, 「洗滌劑 消費에 대한 調査 研究」, 『논문집』 (馬山大), 2, pp. 369-378, (1978)
- 19) 成和慶, 「合成洗滌劑의 最適使用法에 관한 研究」, 『논문집』 (成大師), 2, pp. 141-154, (1980)
- 20) 鄭斗鎭, 金美衡, 「새로운 人工汚染布의 製作과 그 洗滌劑에 關한 研究」, 『韓國衣類學會誌』, Vol. 3, No. 1, pp. 207-222, (1989)
- 21) 김경선, 「市販洗滌劑의 洗滌劑에 관한 研究」, 『漢陽女子大學誌』, Vol. 8 (1985)
- 22) 趙誠媛, 「洗滌劑의 種類 및 洗滌溫度에 따른 各種 纖維織物의 洗滌性」, 『韓國衣類學會誌』, Vol. 3, No. 1 (1979)

- 23) 朴貞姬. 「접촉각 측정에 의한 표면의 특성 연구(1) -레이저광선 투영에 의한 접촉각의 측정방법」, 『韓國衣類學會誌』, Vol. 15, No. 1, pp. 70-75, (1991)
- 24) 朴貞姬. 「접촉각 측정에 의한 표면의 특성 연구(2) -섬유나 막대의 직경이 접촉각에 미치는 영향」, 『韓國衣類學會誌』, Vol. 15, No. 4, pp. 437-445, (1991)
- 25) 李年純. 「市販洗濯비누와 합성洗劑의 洗滌性에 관한 研究(1)」, 『資源問題研究』, Vol. 4 (1985)
- 26) Yoneyama Y. and Ogino K., "The behavior of zeolite in a detergent solution", *Tensile Deterg.* **19**, p. 197, (1982)
- 27) "Industry news: Zeolite: Gaining ground as replacement for phosphates in detergents" *J. Amer. Oil, Chem. Soc.*, **57**, p. 228, (1980)
- 28) F.E. Bartell and H.H. Zuidema. "Wetting Characteristics of Solids of Low Surface Tension such as Tals, Waxes and Resins", *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, p. 1449, (1936)
- 29) Galbraith, Ruth Legg. "Cleaning Efficiency of Home Laundering Detergents", *Journal of Home Economics*, Vol. 52, No. 5, pp. 353-359, (1960)
- 30) Powe W.C., "Removal of Fatty Soil from Cotton in Aqueous Detergent System", *J. Amer. Oil, Chem. Soc.*, **40**, pp. 290-294, (1967)
- 31) 高橋類子. 「各種汚染布の洗淨効率によぼす温度の影響」, 『日本家庭學雜誌』, **26**, 2, p.128-131, (1975)
- 32) 片山倫子. 「油/水 界面張力によぼす温度の影響—特に高温時の洗淨効率」, 日本家庭學會 제26회 총회 발표논문.
- 33) T. Young, Philosoph, Trans, "Composition of Natural Fats", *Royal Soc.*, **95**, p. 65, (1805)
- 34) W. Griess. "Congress on Surface Active Agents", *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, **57**, p. 24, p. 168, p. 236, (1955)
- 35) H. Kubn. "Soap and Sanitary Chemicals", *Angew, Chem.*, **73**, p. 290, (1961)
- 36) F. M. Foukes. "Aqueous Solution of Paraffin-Chain Salts", *J. Physical. Chem.*, **57**, p. 98, (1953)
- 37) H. Kolbel, D. Klamann, P. Kurzendorfer. "Phosphorous and its Compounds", *Angew, Chem.*, **73**, p. 290, (1961)