

## 플래싱 스크랩으로부터 유지 회수 방법이 산가 및 지방산 조성에 미치는 영향

신수범<sup>†</sup> · 민병욱 · 양승훈 · 박민석 · 양영곤\* · 백두현\*\* · 김해성\*\*\*

한국신발 · 피혁연구소 피혁연구센터

\*쓰리엠안전개발(주), \*\*충남대학교 섬유공학과, \*\*\*명지대학교 화학공학과

(2007년 8월 15일 접수 ; 2007년 12월 11일 채택)

## The influence of the way of fat recovery from fleshing scrap on the acid value and fatty acid composition

Soo-Beom Shin<sup>†</sup> · Byung-Wook Min · Seung-Hun Yang ·  
Min-Seok Park · Yung-Kon Yang\* · Doo-Hyun Baik\*\* · Hae-Sung Kim\*\*\*

<sup>†</sup>*Korea institute of Footwear & Leather Technology, Dongducheon 483-080, Korea*

*\*BASTEC, 566-5, Pung-dong, chungju-si, Chungcheongbuk-do, Korea*

*\*\*Department of Textile Engineering, Chungnam National University, Daejeon, Korea*

*\*\*\*Department of Chemical engineering, Myongji University, Yongin, Korea*

*(Received August 15, 2007 ; Accepted December 11, 2007)*

**Abstract** : Fleshing scrap is a kind of wastes produced during leather making process and used in the test of manufacturing biodiesel. The early step of manufacturing biodiesel is fat recovery from fleshing scrap. Hence, we investigated the influence of the way of fat recovery on the fatty acid composition.

We used three different recovery ways, that is chemical method by protein decomposition with acid/fat recovering, physical method by protein denaturalization with heat and vacuum/fat pressing, and biodiesel method by protein decomposition/fat recovering.

The biological method yielded the best results in terms of appearance transparency. It was most effective to lower acid value.

Also the recovered fat by biological method would be favorable methyl-ester reaction raw material for biodiesel because it contains more than 5% of oleic acid among unsaturated fatty acid.

*Keyword* : flesh Scrap, fat, fatty acid, biodiesel .

---

<sup>†</sup>주저자 (e-mail : sbsin@kiflt.re.kr)

### 1. 서론

피혁 제조 공정은 30여 공정이라는 많은 과정을 수반하는 것으로서 공정 중 많은 폐수와 유기성 폐기물을 발생시키는 전형적인 오염 배출 업종이다.[1,2]

Fig. 1의 가죽 제조 공정 중 플래싱 공정 (fleshing process)에서 발생하는 플래싱 스크랩 (fleshing scrap)은 예전에는 원시적인 정제 공정을 거쳐 일부 유지 업체에 판매도 하였으나, 현재는 전량 매립 또는 해양 투기로 처리함으로써 많은 비용이 소요되고 있다.[3-5]

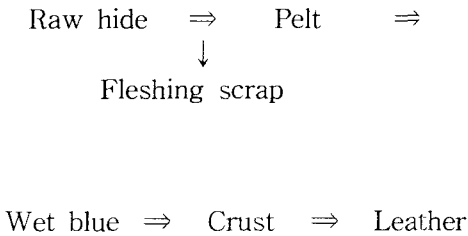


Fig. 1. Generation of fleshing scrap during leather making process.

이러한 관계로 플래싱 스크랩을 처리하는 문제는 제혁 업체에서 항상 대두되는 문제점이다. 발생 폐기물은 부피가 크고 환경규제가 강화됨에 따라 처리 비용이 지속적으로 증가하고 있다. 이러한 문제점을 해결하는 방법으로 처리하기 전에 압력을 가하여 부피를 줄이거나 함유된 기름을 물리 화학적으로 처리하여 회수하는 방법이 있다.

물리적인 방법인 착유는 큰 플랜트 장치를 필요로 하며, 또한 착유를 하였다 할지라도, 잔여액의 폐기 및 처리에 대한 문제점이 발생한다. 왜냐하면 잔여물은 높은 BOD 함량을 지니고 있기 때문이다. 최근에 플래싱 스크랩 잔여물의 폐기 문제도 발생시키지 않고, 플래싱 스크랩의 함량도 줄여주는 방법이 De Smet Rosedowns Ltd., UK에서 연구 되고 있다.[6,7] 하지만 잘 알려진 대로 플래싱 스크랩은 그 본래의 성질이 매우 양질의 유지로 이루어져 있으므로 이를 잘 이용만 한다면 충분히 재자원화가 될 수 있는 귀중한 원료 물질이다. 선진국에서는 플래싱 스크랩 발생량이 많고, 처리 비

용이 과다하게 소요되어 이에 대한 효율적 재활용화를 위한 전처리(회수와 정제) 연구가 많이 진행되어 왔다.[8,9] 대표적으로는 기계적 수단에 의한 회수나 효소를 이용한 물리, 화학적 방법이 많이 채택되고 있다. 기계적인 수단에 의한 추출방법은 기술적으로 간단하고 환경적으로 폐기물이 최소로 발생하는 환경 친화적 방법이나 장치 내 스크루 및 파쇄장치 등의 종합적 기계적 시스템의 적용이 한계가 있어 적용이 제한되는 문제점이 있다. 반면 효소를 이용한 물리 화학적 방법은 선택적인 효소를 적용하여 유지성분의 합리적인 추출뿐만 아니라 부차적으로 발생하는 잔여 단백질을 새로운 토양 개질 비료로 재이용할 수 있는 매우 효율적인 방법이다. 이러한 전처리(회수와 정제 과정) 방법에 따라서 디젤연료, 계면활성제 원료 등으로 활용하는데 많은 영향을 미친다. 본 연구에서 회수된 유지는 바이오디젤 원료로 이용하고자 한다. 바이오디젤은 페트로 디젤의 대체연료로서 간주되며, 동물성 지방이나 식물성 유지와 같은 재생 가능한 생물학적인 원료로부터 만들어지는 것을 말한다. 특히, 바이오디젤은 독성이 없어 인체에 무해할 뿐만 아니라 경유보다 발화점이 높아 안전하고 저장 및 수송 등에 있어서도 취급이 용이하다. 뿐만 아니라 바이오디젤은 토양누출 28일 만에 70% 이상이 생분해되는 환경 친화적인 무독성 대체연료로 알려져 있다. 디젤 기관에 적합한 바이오 디젤을 생산하기 위해서는 일반적으로 동물성 지방이나 식물성 유지를 여러 방법에 의해 화학 연료로부터 얻어지는 페트로 디젤과 비슷한 특성을 갖도록 구조변형을 일으켜야 한다. 또한 원료로 이용되는 유지는 산가가 높고 불포화 지방산이 높아야 유리하다.[10-12]

본 연구에서는 플래싱 공정에서 발생하는 유지를 바이오 디젤 원료로 이용하기 위해 회수 방법에 따른 산가, 지방산 조성 등에 미치는 영향에 대하여 실험을 실시하였다.

### 2. 실험

#### 2.1. 원료 및 시약

돈피와 우피의 플래싱 스크랩은 각각 (주)태성, (주)삼정에서 제혁 공정 중에서 발생하는

것을 수거하여 이용하였다.

Table 1. Chemical Composition of Fleshing Scrap

(Unit : %)

Division	Oil	Water	Protein	Other	Total
Pig skin	44.6	44.0	9.1	2.3	100
Cow skin	20.7	58.0	14.2	7.1	100

황산은 Junsei chemical사의 1급 시약을 이용하였으며, 효소는 Novozyme사의 단백질 분해 효소인 Alcalase 2.5L을 이용하였다.

Table 2. Characteristics of Enzyme used in the Experiment

Trade mark	Activity	Carrier
Alcalase 2.5L	2.5 AU/g	Bacillus microorganism

**2.2. 유지 회수 방법**

산 처리법은 산에 의해 플래싱 스크랩에 함유된 단백질을 분해한 후 유지를 회수하는 방법으로서 플래싱 스크랩에 황산(0~10%, 원료 대비)을 투여한 후 온도계가 장착된 분리형 환구 반응기에 4시간 고속 교반기를 이용하여 온도를 60~100℃로 가열하여 산 가수 분해법으로 유지를 분리하여 분액깔때기로 물층과 유지층으로 나누어서 회수하였다.[3]

착유법은 열과 감압에 의해 플래싱 스크랩에 함유된 단백질을 변성시킨 후 착유에 의한 물리적 방법으로 유지를 회수하는 방법으로서 플래싱 스크랩을 채취 한 뒤 감압이 가능한 진공 펌프 그리고 온도계가 장착된 분리형 환구 반응기에 플래싱 스크랩과 물을 넣은(1kg) 후 고속 교반기를 이용하여 4시간 동안 회전시켜 주면서 감압과 가열(100~140℃)을 하였다. 혼합물을 분액깔때기를 이용하여 물층과 오일층으로 분리 회수하였다.[6]

효소 처리법은 단백질 분해 효소인 protease를 이용하여 플래싱 스크랩에 함유된 단백질을 분해한 후 유지를 회수하는 방법으로서 플래싱

스크랩 1kg에 효소인 Alcalase 2.5L을 원료 대비 0 ~ 5% 함량별로 고속 교반기를 이용하여 4시간 동안 회전시켜 주면서 효소의 온도, pH 특이성 조건을 맞추어서 유지를 분리 하였다. 혼합물을 분액깔때기를 이용하여 물층과 오일층으로 분리 회수하였다.

**2.3. 시험 방법**

플래싱 스크랩에서 회수한 유지의 물성 및 조성이 바이오 디젤 원료로써 가능한지를 조사하기 위하여 시험을 실시하였다.

고형분 함량은 고형물 측정 장비인 IR Dryer (Mettler HG 53 model)를 이용하여 공정 시험법인 KS M 6882 방법을 이용하여 120℃에서 2hrs 동안 향량하여 고형분을 측정하였다.

수분 함량은 회수 된 유지를 전처리로 향은 향습기에서 온도를 45℃에서 24시간 저장한 뒤, 수분 측정기(Metrohm KF 787 Titrino, Hwashin)를 이용하여 유지의 수분을 측정하였다.

검화가는 수산화 칼륨 1 mol로 검화되는 유지의 g수를 측정하는 것으로서 triglyceride는 KOH 또는 NaOH와 함께 가열하면 가수 분해되어 지방산 염과 글리세린으로 분해된다. 분석 방법으로는 유지시료 일정량을 KOH로 분해시킨 다음 남은 KOH를 염산으로 적정하여 시료를 분해하는데 사용된 KOH의 양을 측정하고, 이것을 통하여 1g당의 시료를 가수분해하는데 소요된 KOH의 양을 환산하는 방법인 공정 시험법을 이용하였다.

산가는 돈피, 우피 플래싱 스크랩과 회수 유지 시료 5.0g을 정확하게 달아서 중성용매 100mL를 가하여 완전히 용해시키고 phenolphthalein 용액 몇 방울을 가하여 잘 섞은 후 0.1N KOH-ethanol용액으로 적정한다. 지시약의 분홍색이 20~30초간 지속하는 때를 종말점으로 정하여 시료의 산가를 같이 계산하였다.

$$\text{산가} = (5.6108 * f * v) / S$$

- f: 0.1N KOH-ethanol 용액의 factor
- v : 본시험에서의 0.1N KOH-ethanol 용액의 적정소비량(mL)
- s : 시료 채취량(g)

## 2.4. 유지의 지방산 조성 분석

회수된 lard oil, tallow oil 유지의 지방산 구성 성분을 조사하기 위하여 바이오 디젤 제조 시 유지 지방산 조성으로 일반적인 포화 지방산인 라우린산, 아카이드산, 미리스틴산, 팔미트산, 스테리아르산을 불포화 지방산인 올레산, 리놀산, 리놀렌산을 GC를 이용하여 분석하였다. Agilent H. packard 6890 GC plus instrument를 이용하여 Sigma Chemical Co.(USA) 특급 시약 표준물질인 Myristic, Palmitic, Palmitoleic, Stearic, Oleic, Linoleic acid로 준비하였다. 시료 약 200mg를 정확하게 칭량하여 n-heptane 0.1mL, 2 N methanolic KOH가 들어 있는 원심분리기용 바이엘 병에 넣었다. 바이엘 병을 닫고 30초 동안 원심분리기로 분리한 후 상층액을 버리고 n-heptane 2mL를 희석하였다. 표준 용액과 시료를 Hewlett Packard 6890Series(GC)에 1 $\mu$ L를 주입 하였다. Supelco 2380의 모세관 컬럼(길이 60m, 필름 두께 0.2 $\mu$ m) 0.25mm ID를 준비하였다. GC는 4 $^{\circ}$ C/min로 100 $^{\circ}$ C ~220 $^{\circ}$ C로 진행하였고, 220 $^{\circ}$ C에서 15min동안 유지하였다. Split mode injector는 100:1의 Split ratio로 하였다. 감지기는 flame ionization detector(FID)를 사용하였다. Carrier gas는 질소(1mL/min)를 사용하였다. 각각의 표준물질들은 농도별로 표준곡선을 작성하였다. 바이오디젤의 GC 분석은 2.5mL의 n-heptane에 바이오디젤 0.5cc를 용해시켜 GC에 이 용액을 1 $\mu$ L 주입하였고 조작 조건은 상기와 같이 동일하게 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 산가수 분해에 의한 유지 회수

돈피와 우피 플래싱 스크랩을 화학적 실험 방법에 의해 황산량을 증가하면서 정제 lard oil 과 tallow oil을 회수하여 수율을 Fig. 2에 나타내었다.

실험 결과에서 알 수 있듯이 황산의 양을 5%까지 사용하면 lard oil 및 tallow oil의 수율이 최대 67%까지 증가하는 것으로 나타나고, 5% 이상 사용하면 탈수현상으로 인해 회수 유지를 사용할 수 없었고, 수율 역시 크게 감소하였다.

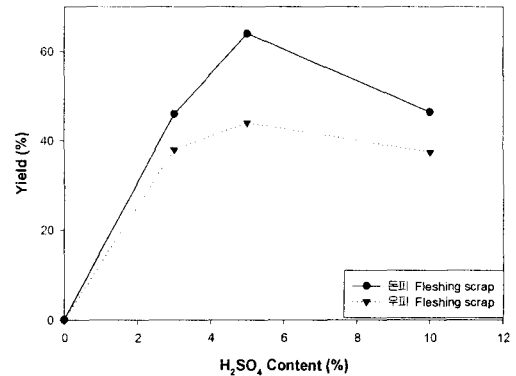


Fig. 2. Yield of fat recovery according to sulfuric acid amount.

### 3.2. 열 및 감압에 의한 유지 회수

돈지와 우지 플래싱 스크랩에서 유지를 추출하기 위해 반응기의 온도를 80~120 $^{\circ}$ C로 변화시켜 실시한 결과 Table 3에서와 같이 반응 시간에서, 반응온도 100 $^{\circ}$ C 이하에서 기름과 수분의 분리 또는 가수분해가 원활히 일어나지 않아 오일의 정제가 불가능 하였으며, 120 $^{\circ}$ C에서 정제는 가능하나, 오일 회수가 힘들고, 정제 함량이 낮고 수분제거가 원활하지 않아 감압을 이용하여 수분 제거를 하여 수율 증대 효과를 얻을 수 있었다.

Table 3. Yield of Fat According to Heat and Vacuum

Temp.( $^{\circ}$ C)	Vacuum (mbar)	Yield(%)	
		Lard oil	Tallow oil
80	100	20.2	10.2
	200	22.7	19.0
	400	22.7	18.7
100	100	34.0	30.1
	200	41.7	38.5
	400	40.3	38.2
120	100	72.2	68.4
	200	80.5	77.2
	400	75.0	72.9
150	100	57.9	55.1
	200	64.5	62.9
	400	56.5	52.1

물리적인 방법으로 수분을 분리하기 위해 온도 80~150℃, 4시간동안 반응시키면서 압력 100~600mbar로 변화시켜 실험하였을 경우, 유지추출 실험에서 최적의 수율 조건은 120℃, 200mbar임을 알 수 있었다.

**3.3. 효소에 의한 유지 회수**

원료로 돈지, 유지 플래싱 스크랩과 효소로 Alcalase 2.5L을 건조 원료 대비 0 ~ 5% 함량 별로 투입하여 온도 60℃에서 4시간 반응하여 Fig. 3과 같은 실험 결과를 얻을 수 있었다.

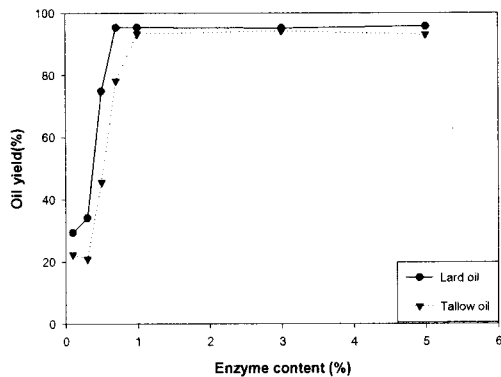


Fig. 3. Influence of enzyme amount on the fat recovery yield.

실험 결과 효소 유지를 회수하기 위한 최적 효소 사용량은 원료 대비 1%인 것을 알 수 있었으며, 이때의 수율은 97%로 극대점을 나타내었다.

**3.4. 회수 유지의 특성**

회수 방법에 따른 lard oil 및 tallow oil의 특성은 Table 4, Table 5에 나타내었다.

회수 방법에 따라 비중, 검화가 등에서는 큰 차이가 없었다. 그러나 바이오 디젤 원료로 사용하는데 있어 가장 중요한 인자인 산가는 회수 방법에 따라 많은 차이가 있었는데, 효소 분해법을 이용하는 것이 가장 효과적임을 알 수 있었다. 외관상 투명도에서도 효소 분해법을 이용한 것이 가장 우수한 것을 Fig. 4에 나타내었다. 수분 함유량에서는 열 및 감압법으로 회수하는 것이 수분 함유량 0.1%로 우수하였으며, 그 다음이 효소분해법, 산가수분해법 순이

었다.

Table 4. Characteristics of Fat According to Recovery Method(Lard)

Division	Specific gravity	Saponification value	Acid value	Water (%)
Acid/fat recovering	0.93	198	7.8	0.5
Vacuum/fat recovering	0.91	195	7.7	0.1
Enzyme/fat recovering	0.91	194	5.6	0.2

Table 5. Characteristics of Fat According to Recovery Method(Tallow)

Division	Specific gravity	Saponification value	Acid value	Water (%)
Acid/fat recovering	0.91	196	9.4	0.6
Vacuum/fat recovering	0.90	195	9.4	0.1
Enzyme/fat recovering	0.90	196	8.4	0.2

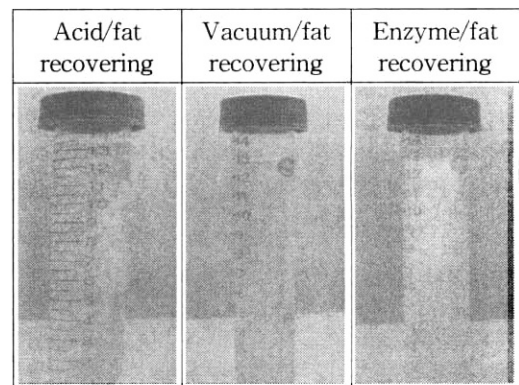


Fig. 4. Appearance of fat according to recovery method(lard).

**3.5. 회수 유지의 지방산 조성**

회수 방법에 따라 정제된 lard oil 및 tallow oil을 바이오 디젤 등으로 사용할 수 있는지를 알아보기 위해 지방산 조성 분석을 GC를 통해

실험을 통해 lard oil의 지방산 조성과 GC 결과를 Table 6과 Fig. 5에 나타내었으며, tallow oil의 지방산 조성과 GC 결과를 Table 7과 Fig. 6에 나타내었다.

실험 결과에서 지방산 조성에서는 산 처리에 의해 회수된 유지 및 착유에 의해 회수된 유지의 경우 불포화 지방산에서 큰 차이가 없었으나, 효소 처리에 의해 회수된 유지의 경우 불포화 지방산 중 올레산이 5%, 리놀렌산이 1% 이상 높게 나타났다. 따라서 지방산 조성 측면에서도 효소를 이용하여 유지를 회수하는 것이 바이오디젤 등과 같이 메틸에스테르 반응 원료 원료로서 가장 유리할 것으로 판단되었다.

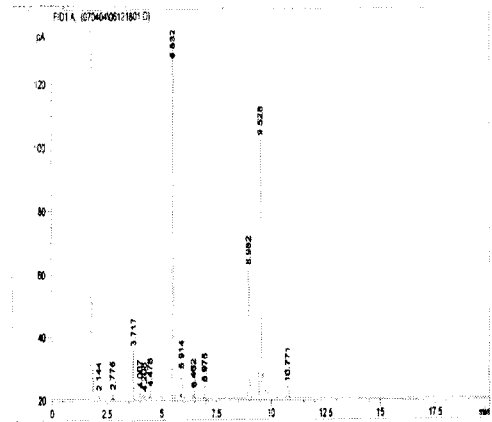


Fig. 5. Enzyme method according to GC chromatogram(Lard).

Table 6. Fatty acid composition according to recovery method(Lard)

Division	Fatty acid	Acid/fat recovering	Vacuum/fat recovering	Enzyme/fat recovering
Saturated fatty acid	Lauric acid	-	-	-
	Arachidonic acid	-	0.66	0.67
	Myristic acid	2.13	1.88	1.60
	Palmitic acid	28.87	21.87	21.78
	Stearic acid	7.48	10.48	7.93
Unsaturated fatty acid	Oleic acid	40.05	44.05	50.26
	Linoleic acid	7.89	7.32	10.28
	Linolenic acid	0.50	0.40	0.64

Table 7. Fatty acid composition according to recovery method(Tallow)

Division	Fatty acid	Acid/fat recovering	Vacuum/fat recovering	Enzyme/fat recovering
Saturated fatty acid	Lauric acid	-	-	-
	Arachidonic acid	0.4	0.4	0.61
	Myristic acid	1.62	1.76	1.03
	Palmitic acid	24.21	23.33	20.95
	Stearic acid	18.68	20.01	19.2
Unsaturated fatty acid	Oleic acid	38.21	42.90	48.65
	Linoleic acid	2.44	2.92	4.12
	Linolenic acid	2.01	0.73	0.91

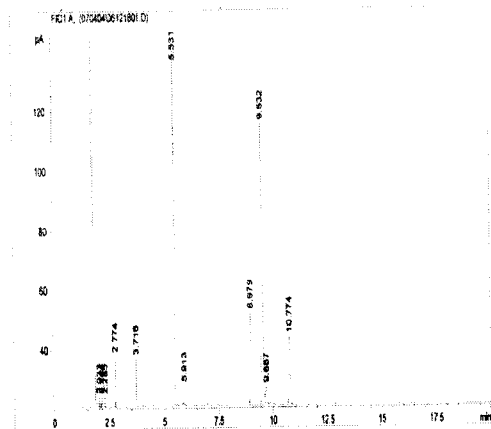


Fig. 6. Enzyme method according to GC chromatogram(Tallow).

#### 4. 결론

피혁 제조 공정 중 폐기물로 발생하는 플래싱 스크랩을 이용하여 동물성 지방을 회수하여 조성을 분석한 결과 효소를 이용한 생물학적 회수 방법이 최대의 수율을 나타내었고, 또한 불포화 지방산 함량을 증대시켜 주는 결과를 얻어, 다른 회수 방법에 비해 바이오 디젤 원료로 가장 적합한 회수 방법임을 본 연구를 통해 알 수 있었다.

1. 유지를 회수 하는 방법에 따른 실험 결과 화학적 방법인 산가수분해법이 67%, 물리적 방법인 착유법이 80.5%의 수율을 나타내었다. 생물학적인 방법인 효소 처리법은 97%의 수율을 나타내어 가장 효율적이었다.
2. 효소를 이용한 생물학 회수 방법에서 최적의 조건은 플래싱 스크랩 원료 대비 1%의 효소를 pH 7~8에서 4시간 반응 시킬 때 최대 회수율을 나타내었으며, 그때의 회수율은 97%였다.
3. 회수 방법에 따라 산가는 효소 분해법을 이용하는 것이 가장 효과적이었다. 외관상의 투명도에서도 효소 분해법을 이용한 것이 가장 우수하였다.
4. 효소 처리를 통해 회수된 Oil은 불포화 지방산 중 올레산이 5% 이상 높게 구성되어 있으므로 바이오 디젤 등과 같이 메틸에스테르

반응 원료 물질로 매우 우수한 특성을 나타내었다.

#### 참고문헌

1. AOCS Official Methods Ce 2-66. "Preparation of Fatty Acids" (1997).
2. S. Gryglewicz, "Rapeseed Oil Methyl Esters Preparing Using Heterogeneous Catalyst", *Biores. Technol.*, **70**, 249 (1999).
3. L. Veeger, "Ecological Procedure to Solve the Tannery Waste Problems", *JALCA* **88(9)**, 326 (1993).
4. B. K. Barnwal and M. P. Sharma, "Prospects of Vegetable Oil in India", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **9(4)**, 363 (2005).
5. T. Krawczyk, "Biodiesel - Alternative Fuel Makes Inroads But Hurdles Remain", *INFORM* **7**, 801 (1996).
6. F. Ma and M. A. Hana, "Biodiesel Production", *Bio. Tech.*, **70**, 1-15, (1999).
7. F. Ma and L. D. Clements, "The Effect of Mixing on Transesterification of Beef Tallow", *Bio. Tech.*, **69**, 289 (1999).
8. R. Alcanatara and J. Amores, "Catalytic Production of Biodiesel from Soy-Bean Oil", *Biomass and Bioenergy*, **18**, 515 (2000).
9. D. Zheng and M. A. Hana, "Preparation and Properties of Methyl Esters of Beef Tallow", *Journal Series Number 11010 of the University of Nebraska Agricultural Research* (2002).
10. M. M. Taylor, "Processing of Leather Waste", *JALCA* **93(3)**, 6182 (1998).
11. M. S. Graboski and R. L. McCormic, "Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels in Diesel Engines", *Prog. Energy Combust. sci.*, **24**, 125 (1998).
12. C. Peterson and D. L. Auld, "Winter Rape Oil Fuel for Diesel Engines", *AM. Oil, Chem, Soc.*, **60**, 1579 (1983).