Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society
Vol. 17, No. 4 pp. 596-605, 2016

http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2016.17.4.596
ISSN 1975-4701 / eISSN 2288-4688

생분해성 플라스틱 PLA(Polylactic acid) 퇴비화를 통한 생분해능 검토

문자영[1*], 김명현[1], 이영태[1], 이현희[1], 노유한[2]
[1]국방기술품질원, [2]TLC KOREA

Study on the Biodegradable ability of Biodegradable Plastics PLA(Polylactic acid) by composting

Jayoung Moon[1*], Myung-Hyun Kim[1], Young-Tae Lee[1], Hyun-Hee Lee[1], You-Han Rho[2]
[1]Defense Agency for Technology and Quality, [2]TLC KOREA

요 약 기존에 군에서 사용하는 훈련용 수류탄은 분해가 어려운 플라스틱 성분으로 구성되어 환경오염의 원인이 되었다. 그래서 짧은 시간 내에 생분해될 수 있는 PLA(Polylactic acid) 계열 소재를 적용하게 되었다. 특히 PLA 수지는 생분해성 고분자 물질로 최종적으로 이산화탄소와 물로 분해되어 타 분야에서도 플라스틱의 대체 물질로 관심이 높다. 그래서 이번 연구에서는 연습용 수류탄에 적용된 PLA계열 소재가 실제적으로 분해 능력을 가지는지 확인하고, 타 품목에 적용가능 여부를 판단하기 위해 파일럿-규모의 퇴비화 과정을 진행하였다. 퇴비화 시험은 ISO 16929(2013)에 따라 진행하였으며, 실험 후 모든 파라미터를 통해 실험 과정이 유효하다는 것을 확인할 수 있었다. 퇴비화 시험 마지막에(12주 후) 시험 장치 내 시료를 포함한 전체 내용물을 체에 거르고, 구분, 분리하여 분석하였다. 그 결과 12주 후 99.2%의 붕괴도를 보였으며, 이는 ISO 17088(2013), EN 13432(2000), ASTM D 6400-12의 기준인 90%를 통과할 수 있는 수준이라고 볼 수 있다. 그러므로 지속적인 연구를 통해 소모성이 큰 타 품목에 PLA 재질의 추가 적용이 필요하다고 판단된다.

Abstract In previous years, practice hand grenades were composed of non-degradable plastics and caused environmental pollution. Therefore, this study applied PLA(Polylactic acid) to practice hand grenades that would biodegradable within a short time. High expectations are being placed on PLA as a substitute for plastics because it can decompose to water and carbon dioxide. The aim of this study was to confirm that the PLA material of a practice hand grenade has biodegradability in a pilot-scale composting unit and estimate the applicability for other items. A composting test was progressed according to ISO 16929(2013). The test process was found to be valid. At the end of the composting test (after 12 weeks), the entire content of the test bin with the test sheet was sieved, sorted and analyzed. A disintegration percentage of 99.2% was obtained after 12 weeks of composting. Therefore, the 90% pass level required by ISO 17088(2013), EN 13432(2000), and ASTM D 6400-12 was easily reached. On the other hand, more research will be needed to determine additional applications of PLA material for consumables.

Keywords : Biodegradable, composting, PLA, Plastic, disintegration, polylactic acid

1. 서론

플라스틱 소재는 열과 압력으로 쉽게 성형이 가능하며 단가가 싼 장점을 가지고 있기 때문에 다양한 산업분야에 활용되었다. 하지만 쉽게 분해되지 않는 성질로 인하여 각종 폐기물이 누적되어 토양 황폐화 및 매립 면적

본 논문은 국방기술품질원과 TLC KOREA 공동 연구과제로 수행되었음.
*Corresponding Author : Jayoung Moon(Defense Agency for technology and Quality.)
Tel: +82-53-757-3034 email: moon3919@dtaq.re.kr
Received February 25, 2016 Revised (1st April 1, 2016, 2nd April 6, 2016)
Accepted April 7, 2016 Published April 30, 2016

감소로 문제를 발생시키고 있다. 그리고 소각이나 매립 시 발생하는 환경호르몬 및 맹독성 다이옥신으로 대기오염 발생 등 환경오염의 원인이 되고 있다[1].

이러한 문제를 해결하기 위한 방법으로 쉽게 분해될 수 있는 플라스틱에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 생분해성 플라스틱의 경우 전형적인 합성 고분자에 C=O와 같은 관능기를 도입한 형태로 변형시켜 분해를 가속화시킬 수 있다[2-3].

그 중에서도 PLA(Polylactic acid)의 경우 타 생분해성 고분자에 비해 우수한 열 가공 특성을 지니고 있어 이용성이 탁월하고 분해성이 뛰어난 측면이 있어 가장 각광받는 친환경 소재 중 하나이다. 또한 인체에 무해한 장점을 지니고 있어 일회용품 및 의료용 재료로도 많이 쓰인다[4].

PLA는 체내에 존재하는 유산이라는 저분자 화합물의 중합체로서, 천연에는 존재하지 않는다. 화학 구조는 그림1과 같으며, 물에 의해 가수 분해되어 저분자화 된 이후 미생물에 의해 분해된다. PLA의 원료인 Lactic acid는 식물로부터 얻어지는 설탕, 전분을 발효나 화학적 방법을 이용해 얻을 수 있으며[5] 주로 환경 친화적인 발효법에 의해 L형 Lactic acid를 99.5% 순도로 얻을 수 있다. 또한 이를 탈수 축합하여 최종적으로 PLA 합성이 가능하다.

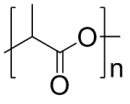

Fig. 1. Constitutional unit of PLA (Polylactic acid)

한편, 군에서도 많은 품목에 플라스틱이 사용되고 있다. 탄약의 경우 오랜 기간 보관하기 때문에 내구성이 중요하지만 연습용 수류탄의 대부분은 단기간에 소모되며 넓은 면적에 플라스틱 파편이 분산 축적된다. 그러므로 짧은 시간 내에 분해 능력을 갖는 재질을 사용할 필요가 있다. 또한 훈련 시 많은 양이 소모되기 때문에 환경오염의 원인이 되고 있어 생분해성 플라스틱인 PLA와 같은 재질을 사용한 연습용 수류탄이 제작 및 보급되고 있다.

본 연구에서는 연습용 수류탄 제작에 사용된 PLA 수지를 대상으로 파일럿-규모의 퇴비화를 이용한 생분해 실험을 통해 실제와 유사한 환경에서 분해성이 있는지를 입증하고, 플라스틱이 쓰이는 타 소모성 군용 품목에 적용 가능성을 확인하는 데 목적이 있다. 여기서 생분해란 일반적인 퇴비화 과정 끝에 분별하지 못할 정도의 미세한 조각(< 2mm) 으로 떨어져 나가는 것을 말하며, 최종적으로 호기성 조건에서 미생물에 의해 유기화합물이 이산화탄소, 물, 암모니아, 무기염류 등으로 분해되는 것을 말한다[6]. PLA의 생분해 과정은 카르보닐기 부분을 물이 공격하여 가수분해 됨으로써 반응이 시작되며 메커니즘은 그림 2와 같다. 이후 연쇄반응에 의해 최종적으로 물과 이산화탄소로 분해된다[7].

생분해성 확인을 위한 방법에는 여러 가지가 있다. 우선, 효소 및 미생물에 의한 평가법이 있으며, 이는 가수분해 효소를 시료와 함께 배양하여 물리적 성질의 변화를 관찰한다. 하지만 실제 자연환경에서의 분해와는 차이가 있다. 두 번째, 토양매립에 의한 평가는 토양 조건의 다양성으로 인해 분해성 평가 재현성이 부족하고 시간이 오래 걸린다는 점이 문제점으로 지적되어왔다. 반면 본 실험에서 이용한 파일럿 규모의 composting에 의한 생분해성 실험은 반응기 내에서 고온 활성 미생물에 자연환경과 유사한 조건을 제공하여 오염물질을 생물학적으로 분해할 수 있으며, 단시간 내에 평가할 수 있다는 장점이 있어 이번 실험에 이용하였다[8-9].

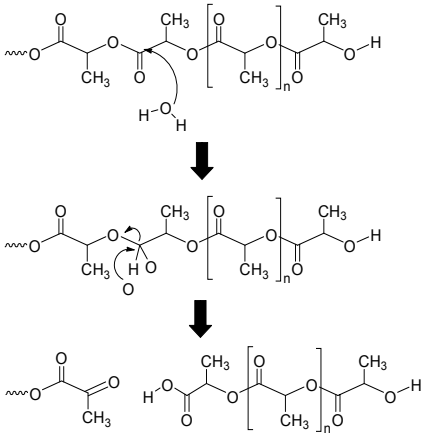

Fig. 2. Hydrolysis of PLA (Polylactic acid)

본 연구에서 진행한 퇴비화의 기본 개념은 각종 산업으로부터 배출된 유기성 폐기물을 산소 존재 하에 호기성미생물에 의해 분해하는 것을 말한다. 유기물 성분은 단백질, 다당류, 지질 등이 주성분으로 되어 있어 고분자 유기 화합물을 미생물의 체내효소에 의하여 glucose, 아

미노산, 지방산 등의 저분자 유기화합물로 일단 분해되어 최종적으로는 탄산가스, 암모니아, 물 및 무기염류로 분해된다. 유기물과 산소가 반응하여 산화반응이 진행되지 때문에 자연적으로 산화 발생열이 발생하며 60~70℃로 상승하게 되며 반응이 촉진된다. 호기성 분해과정은 다음 식으로 나타낼 수 있다[10].

$$C_aH_bO_cN_a + O_2 = CO_2 + H_2O + NH_3 \quad (1)$$

$$NH_3 + 2O_2 = H_2O + HNO_3 \quad (2)$$

2. 본론

2.1 실험재료 및 방법

2.1.1 실험재료

실험에 사용한 생분해성 플라스틱은 전술 훈련용 수류탄의 어댑터 부분의 조성과 같은 플라스틱 시편이다. 이는 TLC(Top Leaf Chemical) Korea Co. Ltd에서 제공했다. 그리고 생물학적 폐기물은 야채, 과일 등 신선한 음식물을 사용했다. 그리고 Structural material은 나무 조각이나 톱밥과 같은 물질로 구성하여 최적의 퇴비화 조건을 형성한다. 실험의 구성은 표 1과 같다.

Table 1. Test set-up

Composition	Control		Test	
	C1	C2	T1	T2
VGF (Kg)	36.8	36.8	36.8	36.8
Structural material (Kg)	4.0	4.0	4.0	4.0
Test sheet (kg)	-	-	0.41	0.41
Test sheet on bio-waste (%)			1.0%	1.0%

※ VGF = Vegetable, Garden and Fruit waste

실험 시편의 규격은 두께 803㎛ ± 6㎛, 크기 10 × 10 ㎝이며 실험 시편의 형상은 그림 3과 같다.

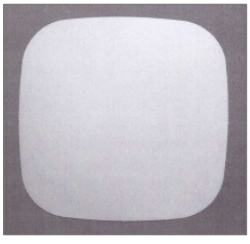

Fig. 3. Visual presentation of test material sheet

2.1.2 실험방법

실험은 ISO 16929(2013)에 근거해 산업폐기물 퇴비화 과정을 모사하여 파일럿-규모에서 이루어졌다. 세부적인 실험은 OWS(Organic Waste System, Belgium)에서 수행했으며, 내용은 다음과 같다. 호기성 환경에서 생물학적 폐기물에 시험 물질을 1% (10×10㎝, PLA Sheet) 추가하였으며, 중복하여 평가하였다. 퇴비화 되고 있는 재료는 주기적으로 뒤집어 혼합하고 온도, pH, 수분 함량 및 기체 성분을 주기적으로 체크한다. 또한 일정 시간 간격으로 10mm에서 2mm체로 거른다. 시험 재료의 붕괴도는 시험한 양과 2mm의 체에 남겨진 시험 재료의 양 및 총 건조 고형분을 기초로 평가한다.

실험 온도는 대부분 75℃를 초과하지 않았으며 테스트 기간 동안 40℃ 이상을 유지했다. 폐기물의 경우 실험 시작점에서 pH 6.2이며 이후 pH 7.7 이상의 수준을 나타냈다. 산소는 항상 10% 이상으로 유지하여 호기성 조건이 잘 유지됨을 확인하였다. 상세 실험 방법은 아래와 같다.

2.1.2.1 일반장치

신선한 생물학적 폐기물은 쓰레기매립지의 고형쓰레기의 유기물 조각이며 시험 재료와 함께 혼합되었다. 그림 4와 같은 파일럿-규모의 퇴비화 장치를 이용하여 실험을 진행하였으며 분해정도를 평가하였다. 폐기통은 2L이며 두 개를 준비하여 각 통은 두 개의 구역으로 나누어 중복실험 한다. 각 칸은 최소 80L가 되도록 한다. 생물학적 폐기물은 채소, 과일 등으로 구성된다.

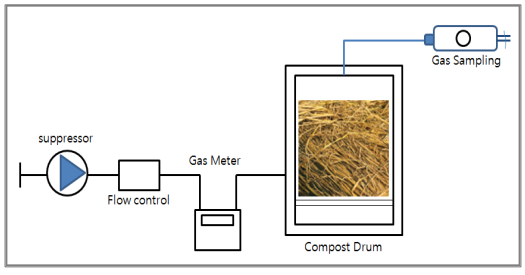

Fig. 4. Pilot-scale aerobic composting machine.

2.1.2.2 무게평가

실험에는 3가지 종류의 저울이 사용되었다. 건조와 휘발성을 결정을 위해 Satorius AC 210(최대 200g, 최소 단위 0.1mg)을 사용했다. 그리고 시험 물질의 무게 측정

을 위해 Satorius CP 12001S(최대 12100g, 최소단위 0.1g) 또는 Satorius CPA 12001S(최대 12100g, 최소단위 0.1g), Satorius AX6202(최대 6200g, 최소단위 0.01g), Acculab ATL-224(최대 220g, 최소단위 0.1mg), Satorius AX224(최대 220g, 최소단위 0.1mg)를 사용했다. 생물학적 폐기물과 퇴비화 용기의 무게 측정을 위해 Robbe Low Profile balance를 사용했다.

2.1.2.3 체 시험절차

각 용기에서 전체 함량의 최소 50%가 되도록 균일한 시료를 채취한다. 표준 10mm 체를 이용해 큰 덩어리를 부수면서 시료를 체로 거른다. 그 후, 표준 2mm 체로 걸러 분리한다. 이로부터 얻은 2mm에서 10mm 사이 입자들을 모두 모아 또 다른 2mm 체에 놓고 흐르는 물을 틀어 놓고 깨끗이 씻는다. 105℃에서 분리된 입자를 일정한 양에 도달할 때까지 건조하며 얻은 총 고형 건조분으로부터 식(6)에 의해 붕괴도를 산출한다. 그리고 휘발성 물질 함량을 이용해 유기 물질의 양을 측정한다.

2.1.2.4 수분 또는 총 고형분 결정 (Total solid)

습기가 스며들지 않는 판에 토양을 놓고 잘 섞은 뒤 지름 2mm 이상의 돌, 나뭇가지 등을 제거한다. 총 고형분 결정을 위한 건조 조건은 최소 105℃에서 14시간이며, 이후 무게를 측정한다. 0.1%(m/m)의 정확도까지 질량 %로 표현된 질량을 기준으로 한 건조물 함량(Total Solid, Wdm)과 수분 함량(Moisture content, W_{H2O})를 계산한다. 계산식은 다음과 같다.

$$W_{dm} = \left(\frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}\right) \times 100(\%) \quad (3)$$

$$W_{H_2O} = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_0}\right) \times 100(\%) \quad (4)$$

m_0 : 마개 있는 빈 용기의 무게(g)
m_1 : 용기와 풍건 토양 또는 현장 습윤 시료의 무게(g)
m_2 : 용기와 건조 오븐에서 건조된 토양의 무게(g)

2.1.2.5 휘발성 고형분(Volatile Solids) – 회분(Ash)

휘발성 고형분과 회분은 550℃에서 최소 4시간 건조된 시료에 열을 가하여 정해지며 무게 측정된다. 남은 잔유물은 회분이 되며 총 건조 고형분으로부터 잔유물을 뺀 양이 휘발성 고형분의 양이 된다. 휘발성 고형분 함량은 유기물 함유량의 지표이다.

2.1.2.6 pH

pH는 표준 완충용액(pH=4.0, pH=7.0, pH=10.0)으로 교정 후에 pH 미터기를 이용하여 전기전도성 결정에 의해 측정한다. 전극을 넣기 전에 시료는 증류수로 시료를 5대 1의 비율로 희석한다(증류수 : 시료 = 5 : 1). 그리고 분석 용액을 전체적으로 섞어 균질한 용액이 되도록 한 후 측정한다.

2.1.2.7 휘발성 지방산 (Volatile fatty acids)

증류수에 희석된 시료는 부유하고 있는 고체를 제거하기 위해서 원심분리 한다. 그 이후에 ether를 추가하여 산을 원심분리기로 추출한다. 사실상 분석은 Gas chromatography를 이용해 완료된다. Gas chromatography는 Clarus 480이며 컬럼은 30m Stabilwax를 사용한다. Carrier gas는 H_2이며 정확한 농도를 알고 있는 8개의 기준 휘발성 지방산의 혼합물질이 교정용으로 사용되며 2-methyl-caproic acid가 표준물질로 사용된다.

2.1.2.8 Ammonium-Nitrogen (NH_4^+-N)

NH_4^+-N에 대한 분석은 FIA: Flow injection analysis (spectrometric detection)에 의해 진행되었다. 퇴비의 NH_4^+-N은 수용액 추출로부터 결정된다(Demineralised water와 시료의 비율은 5:1 과 같다). 암모니아 이온을 포함하는 시료는 주입밸브 속 연속적인 흐름 중에 주입한다. 그리고 시료는 alkaline solution의 연속적 흐름에 혼합된다. 형성된 가스 상의 암모니아는 용액으로부터 소수성 반투막 분산 셀을 통해 분리된다. pH는 수용액이 표시기를 통과할 때 측정된다. 표지용액은 pH 변화 때문에 색깔이 변화하며 590nm의 flow photometer에서 NH_4^+-N는 연속적으로 측정된다. 결과들은 시험 시료의 부피 당 측정된 Ammonium-Nitrogen의 질량으로 표시된다.

2.1.2.9 Nitrate and Nitrite – Nitrogen (NO_x^--N)

분석은 FIA: Flow injection analysis (spectrometric detection)에 의해 진행되었다. Demineralised water와 시료의 비율은 5:1 로 희석하여 진행하였다. nitrite/nitrate ion을 포함하는 시료는 중간에 주입구에 넣어줌으로써 연속적인 버퍼 용액 흐름 속에 희석된다. 시료 속 Nitrate는 카드뮴 환원장치 내에서 Nitrite로 환원된다. Acidic

sulphanilamide solution의 첨가로 nitrite는 초기에 존재한 것과 nitrate의 환원으로부터 생성된 nitrite는 diazo compound를 생성한다. 이러한 화합물은 N-(1-naphtyl)-ethylene diamine dihydrochloride (NED)와 purple azo dye를 형성하며 연결된다. 이 azo dye는 540nm에서 측정된다. 결과들은 시험 시료의 부피 당 측정된 Nitrate and Nitrite – Nitrogen의 질량으로 표시된다.

2.1.2.10 총 질소양 (N)

촉매제(K_2SO_4-mixture) 존재 하에 끓는 조건에서(380℃~395℃) sulphuric acid-salicylic acid bound nitrogen은 salt $(NH_4)_2SO_4$로 변환된다. 이후에 ammonia는 강염기 사용하여 ammonia 분리하며 다음의 적정을 위해 증류한다. ammonia는 boric acid/indicator solution으로 포획한다. distillate 내의 ammonia ion은 standard acid로 적정한다. 결과는 kg total solid 당 g으로 주어진다.

2.1.2.11 Rottegrad (퇴비의 숙성도)

'Rottegrad' 또는 퇴비화 숙성도는 퇴비 자가 발열 시험에 의해 결정된다. 정확한 부피의 퇴비는 온도가 연속적으로 증가 가능하도록 설계된 'Dewar' 용기에서 배치되었다. 도달된 최대 온도는 안전성의 척도이다. 시험 종료 후 약 2일에서 5일 후에 측정된 최대온도는 다음에 따라서 퇴비 분류에 사용할 수 있다.

Rottegrad Ⅰ : T_{max} > 60℃(새 생물학적 폐기물)
Rottegrad Ⅱ : T_{max} 50.1℃에서 60℃
Rottegrad Ⅲ : T_{max} 40.1℃에서 50℃
Rottegrad Ⅳ : T_{max} 30.1℃에서 40℃
Rottegrad Ⅴ : T_{max} ≤30℃(숙성 퇴비)

2.1.2.12 기체 구성

기체 분석은 CTRI column을 사용하는 PerkinElmer gas chromatograph로 수행하였다. INST L.435.Manual TotalChrom software를 이용하였다. Gas chromatograph는 10% O_2, 20% CO_2, 30% N_2 그리고 40% CH_4로 구성되는 표준 기체 혼합물에 의해 교정된다. 매일 기체 분석은 검증된 gas chromatography에 의해 진행되었다.

2.1.2.13 두께

실험에 사용된 시료의 두께 측정을 위해 시료는 24시간 동안 23℃, 50% 상대습도에서 적응된 이후, 시료의 10군데 구역을 측정하였다. 측정은 ISO 4593(2009) "Plastics – Film and sheeting Determination of thickness by mechanical scanning"에 따라 universal bench micrometer(정확도 0.1㎛)로 진행하였다.

2.2 실험 결과

2.2.1 구성성분 분석

총 고형분에서 휘발성 고형분과 수분 함량이 ISO 규격 기준인 50% 이상이며, pH 5 이상이다. 휘발성 고형분의 경우 미생물의 영양분의 표지이므로 충분한 양이 확보되어야 한다. 그리고 수분이 30% 미만일 경우 미생물의 활동에 지장을 주게 되며, 높을 경우 산소의 확산을 저해하기 때문에 최적치는 60% 정도이다. 또한 pH의 경우는 초기에 충분한 공기가 공급이 되지 않아 혐기성 조건에서 저급 지방산이 발생하지만, 공기가 원활히 공급되면 물질 내에 암모늄이온이 잔존되어 약알칼리성을 띄며 pH 8이상을 유지하게 된다. 실험 결과는 표 2, 3과 같이 모두 ISO 규격의 요구사항을 만족한다. 생물학적 폐기물은 총 고형분에서 66.9%의 수분함량과 84.9%의 휘발성 고형분을 나타냈으며 VGF의 경우 시험 시작점에서 pH 6.2였다. 또한 C/N 비율은 시작점에서 20에서 30사이를 나타냈으며 ISO 규격인 20~30 이내를 만족한다. 최적화 이후 C/N의 비율은 23으로 확인되었다. 그리고 시험 군에서는 C/N의 비율이 24였다. 아마도 시험 시편이 1% 추가되어 탄소의 비율이 높아진 것으로 판단된다. C/N은 탄소, 질소 함량비를 말하며, 탄소와 질소는 미생물의 구성 성분이 되기 때문에 생물에게 매우 중요한 원소로 작용하며 분해 정도를 가늠하는 지표이다.

Table 2. Characteristics of VGF and structural material

Characteristics	VGF	Structural material
Total solids (TS, %)	30.3	58.7
Moisture content (%)	69.7	41.3
Volatile solids (VS, %)	82.7	95.3
Ash content (%)	17.3	4.7
pH	6.2	-
Volatile fatty acids (g/l)	0.3	-
NO_x^--N(mg/l)	b.r.	-
NH_4^+-N(mg/l)	138	-
Total N(g/kg TS)	20.3	8.8
C/N (탄소/질소 비)	20.0	54.0

※ b.r.=below reporting limit; reporting limit: NO_x^-N= 5.0mg/l

Table 3. Characteristics of the biowaste and biowaste with test item

Characteristics	Biowaste (=VGF+stuctural material)	Biowaste + 1% test sheet
Total solids (TS, %)	33.1	33.8
Moisture content (%)	66.9	66.2
Volatile solids (VS, %)	84.9	85.1
Ash content (%)	15.1	14.9
Total N(g/kg TS)	18.3	17.8
C/N (탄소/질소 비)	23.0	24.0

2.2.2 온도 및 기체 성분

퇴비화 과정 동안에 온도 전개는 그림 5와 같이 나타났다. ISO 16929(2013)에 따르면 퇴비화 초기 일주일간 60℃ 이상, 75℃ 이하를 유지해야한다. 온도가 너무 높거나, 낮으면 분해율이 저하되기 때문이다. 실험 5일째에 Control과 실험군이 77.8℃, 78.7℃를 짧은 시간 나타내어 즉각 조치 이후 온도 감소가 이루어졌다. 그리고 이후 연속적인 4주간 40℃ 이상을 유지하여 최적화된 퇴비화 환경임을 입증하였다.

CO_2 발생율은 그림 6과 같이 나타났다. 첫째 주 동안 발생양이 많았으며 시간에 따라 줄어드는 양상을 보였다. 퇴비화 과정 10주차에 CO_2 발생이 완료되는 양상을 보였다. 그리고 이는 퇴비화과정이 거의 마지막 단계임을 의미한다. PLA Sheet에 의한 CO_2 생성에 대한 누적 추이는 그림 7과 같다. 그림 7은 그림 6에 나타난 Control과 시료가 포함된 실험군에서 발생한 CO_2 양의 차를 누적한 그래프이며 이 결과는 이전 연구에서 확인된 전분계 생분해 플라스틱의 붕괴율 경향성과도 유사한 경향을 보임을 확인하였다[6].

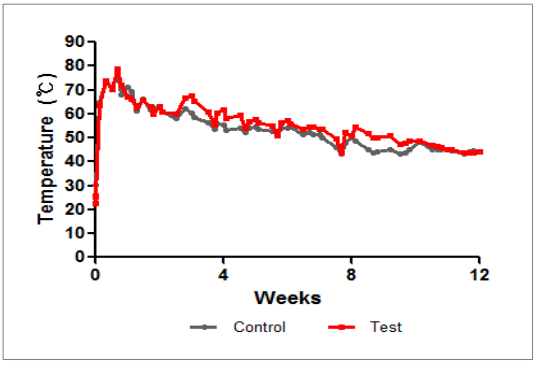

Fig. 5. Temperature evolution during the composting test

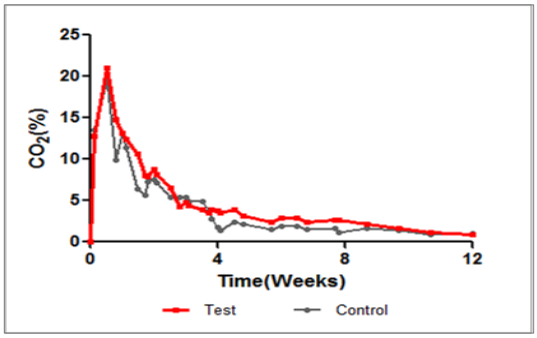

Fig. 6. CO_2 production rate during the composting test (individual measurements at regular points time)

$$\%C\,conversion\ CO_2 = \sum (C_1 - C_2) \quad (5)$$

$$C_1 = CO_2\ of\ Test(\%)$$

$$C_2 = CO_2\ of\ Control(\%)$$

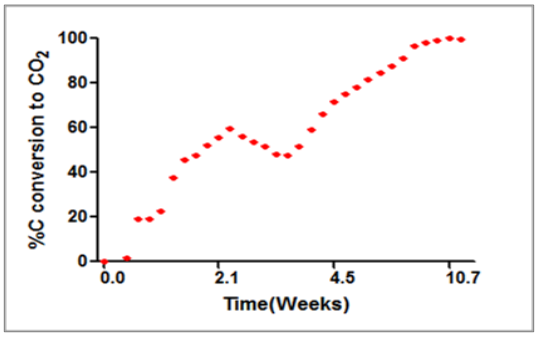

Fig. 7. Cumulative CO_2 evolution of PLA Sheet during the composting test

O_2의 경우 미생물이 에너지를 얻기 위해 탄소를 산화시키는데 사용되고 이산화탄소가 생성된다. 충분한 산소가 없다면, 과정이 혐기성으로 되고 저급지방산, 황화수소 등 심한 악취가 발생하게 된다. 그림 8과 같이 O_2의 농도는 10% 이상으로 항상 유지되며 이는 호기성 환경이 양호하게 유지되고 있음을 입증하였다.

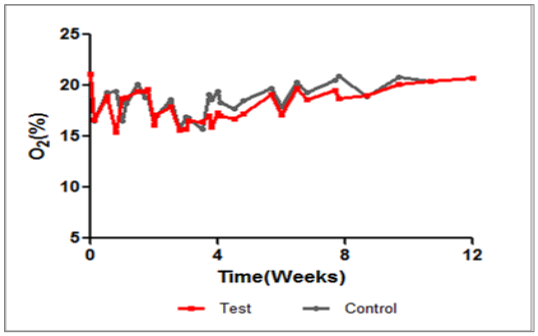

Fig. 8. O_2 concentration in the exhaust air during the composting test

2.2.3 pH 및 질산 성분

그림 9에서는 퇴비화 과정 동안에 pH의 전개를 나타낸다. 그림 10과 11은 각각의 퇴비화 용기에서 NH_4^+-N(Ammonium Nitrogen)과 NO_x^--N(Nitrate and Nitrite Nitrogen)의 추이를 나타낸다. ISO 16929(2013)에 따르면 pH는 퇴비화 과정 중 7이상의 수치를 나타낼 때까지 증가하며 5이하로 떨어지지 않아야 한다. 정상적인 퇴비화 과정이 진행될 경우 발생하는 암모늄이온에 의해 알칼리성을 나타내기 때문이다. 산성을 유지할 경우 혐기성 발효가 일어나 유기산이 생성되므로 공기 공급과 중화제를 이용하여 pH 조절이 필요하다. 모니터링 결과 위 규정을 잘 만족하고 있으며 pH 6.2에서 시작하여 1.7주 후 pH는 모든 시험에서 8.5이상으로 증가하였다. 또한 시험 마지막 시점에서는 Control과 PLA Sheet가 각각 pH 8.1과 8.3을 나타내었다.

퇴비화 시작 시점에 생물학적 폐기물 내에 암모니아 구성은 138mg NH_4^+-N/l 이다. 시험 초반 수치가 증가한 후 계속 감소하였다. Test 1의 경우 7.6 주 이후, Test 2의 경우 9.9주 이후 암모니아 수준이 20mg NH_4^+-N/l 이하를 유지하였다. 퇴비화 과정이 끝날 때 까지 낮은 수준을 나타냈다.

NO_x^--N의 경우 7.6주 이후 모든 시험 조건에서 양이 증가한다. 퇴비화 마지막 과정에서 대조군의 경우 304mg NO_x^--N/l, 실험군의 경우 212mg NO_x^--N/l을 각각 나타냈다. 퇴비화 과정에서 마지막 단계에 이르러 NH_4^+-N 모두 낮은 수준을 보이고 NO_x^--N은 증가한 것은 호기성 미생물에 의해 질산화 과정이 시작되었고 퇴비화 과정이 잘 진행함을 의미한다.

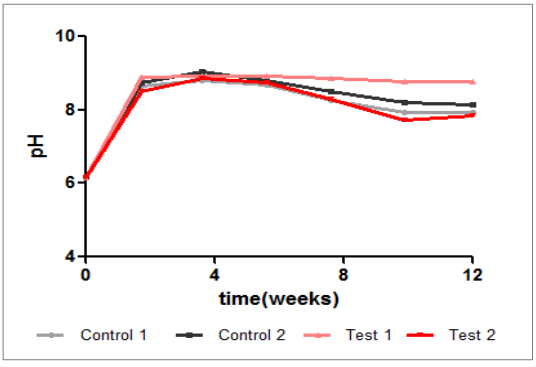

Fig. 9. Evolution of pH during composting test

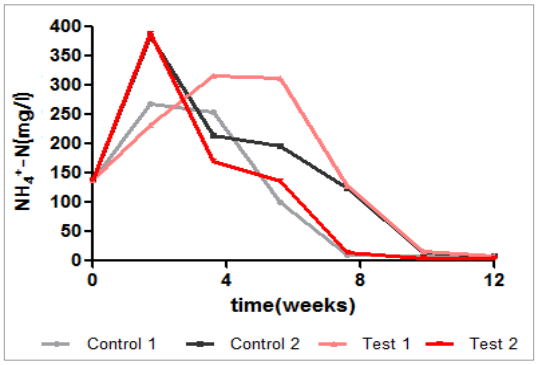

Fig. 10. Trend of NH4+ -N during composting test

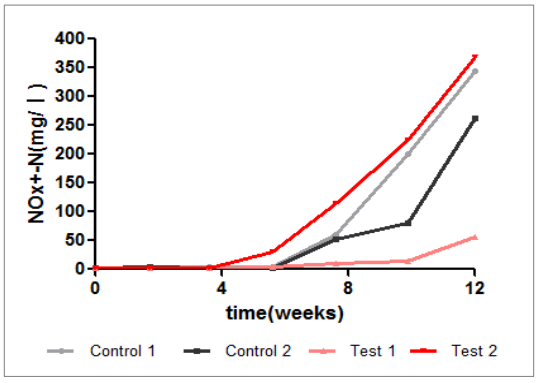

Fig. 11. Trend of NOx−-N during composting test

2.2.4 육안 관찰 결과

두께 803㎛의 10 × 10㎝의 PLA Sheet의 분해가 잘 진행되었으며 퇴비화 1주 후 육안 검사 결과는 그림 12와 같다. 대략 50%만 남아있으며, 이미 시험 시편으로부터 작은 조각들로 떨어져 분리되었다. 2주 후 남은 조각들은 대략 5 × 5㎝ 정도였으며 4주 후에는 남은 조각의 최대 크기가 3 × 5㎝ 수준이었다. 이후 부서지기 쉬운 상태로 크기가 점차 줄었으며 10주 후에는 대략 0.5 × 0.5㎝ (최대 크기: 1 × 2㎝)이었다. 퇴비화가 끝날 시점인 12주 후에는 시험 재료의 대부분이 사라졌으며 오직 미세한 부분을 회수할 수 있었다. 이 조각들은 매우 부서지기 쉬운 상태였으며 모두 10mm 이하 크기들이었다.

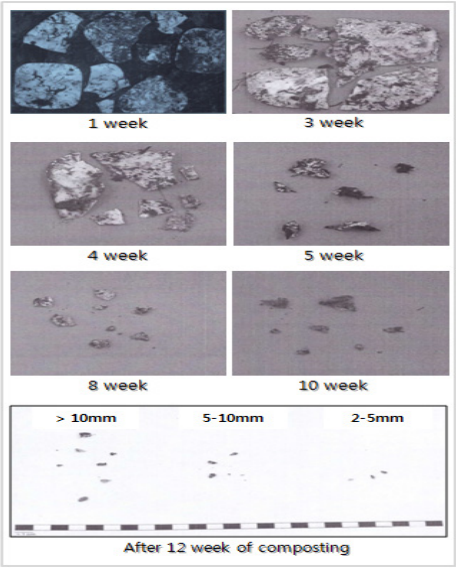

Fig. 12. Visual presentation of the content of a test bin with 1% PLA sheet(Thickness: 803㎛) after 1 week of composting

2.2.5 붕괴도 측정

퇴비화 처리 2주 이후 PLA Sheet 내용물을 확인하기 위해 체에 걸러 분류하고 분석하였다. 2mm이하 2~5mm, 5~10mm의 3가지 구역으로 나누어 무게를 측정하였으며, 이를 이용하여 붕괴도 율을 구하였다. ISO 16929에 따라 다음 식과 같이 계산된다.

$$D_1 = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100(\%) \quad (6)$$

D_1 : 시험재료의 붕괴도(%)
m_1 : 주입된 시험 재료에서 총 건조 고형분의 양 (g)
m_2 : 회수된 시험 재료에서 총 건조 고형분의 양(g)

표 4에 PLA Sheet에 대한 평균 붕괴도(%)를 나타냈다. European 표준 EN 13432(2000) 'Requirement for packaging recoverable through composting and biodegradation – Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging', 미국 표준 ASTM D 6400-12 'Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities' 그리고 ISO 17088(2012) 'Specifications for compostable plastics' 에 따르면 퇴비화 과정 12주 이후 입자 크기가 2mm 초과된 것이 10% 미만이어야 한다. 표 4에서 볼 수 있듯이 PLA Sheet 중 2mm 초과된 크기의 입자는 0.8%로 나타났으며 붕괴도는 99.2%이다. 따라서 EN 13432 (2000), ASTM D 6400-12 그리고 ISO 17088 (2012)의 통과 수준인 90%를 만족하는 것으로 확인되었다.

Table 4. Disintegration of BG4400 (Thickness: 803㎛) after 12 weeks of composting

Test item	Remaining Sample >2mm (%)	Disintegration (%)			Remaining Sample >2mm (%)
		<2mm	<5mm	<10mm	
Average	0.8	99.2	99.4	99.6	0.4
Test 1	0.8	99.2	99.2	99.4	0.6
Test 2	0.7	99.3	99.5	99.9	0.1

2.2.6 화학적 분석

전체적인 퇴비화의 질은 10mm 이하 파편들에 대한 분석에 의해 결정된다. 10mm 이상, 5~10mm, 2~5mm 그리고 2mm 이하 파편에 대해 구분하여 총 고형분과 휘발성 고형분의 비율을 산정했다. 일반적인 퇴비화 과정을 완료하기 위해서 Control 시료가 Rottegrad Ⅳ 또는 Ⅴ가 되어야 한다. 그리고 휘발성 지방산이 500mg/kg 이하여야 한다. 표 5에서 확인할 수 있듯이 이 조건을 충족하였다. 어떤 지방산도 발견되지 않았으며, Rettegrad Ⅴ로 확인되어 퇴비화 과정이 안정되어 있음을 알 수 있었다. 또한 반응이 진행됨에 따라 CO_2 소모에 의해 C./N 비율이 낮아짐을 알 수 있다.

Table 5. Chemical analysis of the < 10mm compost fraction after 12 weeks of composting.

Parameter	Control		Test	
	C1	C2	T1	T2
Total solids (TS, %)	52.5	49.8	52.2	43.7
Volatile solids (VS, %)	51.9	48.3	47.0	48.7
Ash (% on TS)	48.1	51.7	53.0	51.3
pH	8.0	8.2	8.8	7.8
Volatile fatty acids (g/l)	b.r.	b.r.	b.r.	b.r.
Total N (g/kg TS)	27.7	26.9	26.9	26.1
NH4+ -N	b.r.	b.r.	b.r.	b.r.
NOx−-N	345	263	56	368
Rottegrad	Ⅴ	Ⅴ	Ⅴ	Ⅴ
C/N	9	9	9	9

※ b.r.=below reporting limit; reporting limit:
Volatile fatty acids = 0.3g/l, NH4+-N= 9.0mg/l

3. 결론

본 연구에서는 훈련용 수류탄 재질로 쓰인 PLA (Polylactic acid)의 생분해 성능에 대한 확인을 위해 파일럿-규모에서 ISO 16929(2013)에 따라 실험을 진행하였다.

동일한 실험군을 중복 평가 후 2mm 이상의 입자 무게 측정에 의한 붕괴도 산출 결과 각각 99.2%, 99.3% 임을 확인할 수 있었다. 이는 ISO 17088(2012), EN 13432(2000). ASTM D 6400-12 규격을 모두 만족하는 수준이다.

따라서 수류탄에 쓰인 PLA 계열 소재는 탁월한 생분해 능력을 가지고 있으며 장기간 저장할 필요가 없는 연습용 수류탄에 적용한 것은 성공적이라고 할 수 있다. 현재 환경 보호측면에서 생분해성 고분자의 플라스틱류 대체 사용이 시급한 실정이다. 그러므로 PLA 계열 재질 개발에 대한 활발한 연구를 통해 타 품목에 추가적인 적용을 고려할 수 있을 것이라 생각한다.

References

[1] Young-Sun You, Kyu-Ho So, and Myong-Soo Chung. "Trends in development and marketing of degradable plastics," Korean Journal of Food Science and Technology pp. 365-374, 2008.

[2] David T. "Plastic Waste Management," Marcel Dekker Inc., New York pp. 1-35, 1993.

[3] Guillet JE. “Polymers and Ecological Problems,” Plenum Press, New York, NY, USA. pp. 45-60, 1973. DOI: http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4684-0871-3

[4] Eun-Jo park, Hern-Jin Park and Dong-Hak Kim, “Effects of nucleating agents and plasticizers on the crystallization and crystal structure of PLA(Polylactic acid),” Soon chunhyang University, Korea academia - Industrial cooperation society pp. 914-920, 2015. DOI: http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2015.16.1.914

[5] Sodergard, Anders, and Mikael Stolt. "Industrial production of high molecular weight poly (lactic acid)," Poly (Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications, pp. 27-41, 2010.

[6] Parichat Intaraksa, Yosita Rudeekit, Ponsak Siriyota and Tanawadee Leejarkpai. “Comparative Study of the Bio-disintegration Behavior of Polylactic acid under Laboratory and Pilot-Scale Composting Conditions,” National Metal and Materials Technology center, 114 Thailand science park, Thailand Advanced Materials Research, pp. 678-681, v.747, 2013. DOI: http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.747.678

[7] Suk-In Hong. “Development of biodegradable packaging material by starch,” Korean society of food science and Technology, Korea. pp. 93-94, 1993.

[8] Jeong-Soo Park, Hung-Soo Joo, Jae-Young Ryu, Chae-Gun Phae and Young-Seung Jeon, “Study of Biodegradable Ability of Biodegradable Plastic in Anaerobic Digestion,” Journal of KOWREC, pp. 109-119, 2002.

[9] Koran Institute of science and technology. “Standard of eco-friendly biodegradable polymer and development of test method”, Ministry of Environment, pp 37-51, 1999.

[10] Jung-Uk Kim. “[Special Issue : Recycling of waste] Composting of waste,” Chemical Industry and Technology, pp. 57-61, 1989.

[11] Nelson, D. W. and L_E Sommers. "Total carbon, organic carbon, and organic matter," Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties methods of soilan 2, pp. 539-579, 1982.

문 자 영(Jayoung Moon) **[정회원]**

- 2004년 2월 : 충북대학교 공업화학(공학학사)
- 2014년 2월 : 서울대학교 약학대학 (약학석사)
- 2004년 2월 ~ 2010년 12월 : 삼성전자 품질보증팀 연구원
- 2014년 12월~ 현재 : 국방기술품질원 연구원

<관심분야>
화학공학, 화학, 생화학, 무기체계

김 명 현(Myung-Hyun Kim) **[정회원]**

- 2012년 2월 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 (학사)
- 2014년 8월 : 울산과학기술원 신소재공학부 (석사)
- 2014년 8월 ~ 현재 : 국방기술품질원, 현)연구원

<관심분야>
신소재, 고분자, 전자

이 영 태(Young-Tae Lee) **[정회원]**

- 2000년 2월 : 선문대학교 무기재료공학과(공학학사)
- 2002년 8월 : 한양대학교 신소재공정공학과(공학석사)
- 2002년 10월 ~ 2007년 9월 : 국방품질관리소 사업관리담당
- 2007년 10월 ~ 현재 : 국방기술품질원 연구원

<관심분야>
재료공학, 무기체계

이 현 희(Hyun-Hee Lee) **[정회원]**

- 1996년 2월 : 경북대학교 기계공학과(기계공학 학사)
- 2006년 8월 : 경북대학교 기계공학과(기계공학 석사)
- 1995년 12월 ~ 현재 : 국방기술품질원 선임연구원

<관심분야>
기계공학

노 유 한(You-Han Rho) **[정회원]**

- 1995년 2월 : 건국대학교 공업화학과 (공학학사)
- 2002년 12월 : 대상(주) 친환경소재팀
- 2013년 5월 ~ 현재 : ㈜티엘씨코리아 연구소장

<관심분야>
화학공학, 무기체계