



ISSN 1229-8565 (print) ISSN 2287-5190 (on-line)
한국지역사회생활과학회지 31(4): 613~623, 2020
Korean J Community Living Sci 31(4): 613~623, 2020
<http://doi.org/10.7856/kjcls.2020.31.4.613>

유산균 배양액과 간수를 활용한 친환경 제설제 개발

박지윤·배은진¹⁾·김인철^{†2)}

목포대학교 식품공학과 대학원생·목포대학교 천일염사업단 연구원¹⁾·목포대학교 식품공학과 교수²⁾

Development of an Eco-friendly Deicing Agent Using a Bittern and Lactic Acid Bacterial Culture Broth

Jiyeon Park · Eunjin Bae¹⁾ · Incheol Kim^{†2)}

Graduate Student, Dept. of Food Engineering, Mokpo National University, Mokpo, Korea

Researcher, Solar Salt R&D Center, Mokpo National University, Mokpo, Korea¹⁾

Professor, Dept. of Food Engineering, Mokpo National University, Mokpo, Korea²⁾

ABSTRACT

The aim of this study was to develop an eco-friendly deicing agent to reduce the corrosion of steel in roads and structural facilities, as an alternative to non-eco-friendly chloride deicing agents that are widely used throughout the world. The deicing agent developed in this study was prepared by mixing a 2-step concentrated bittern and lactic acid bacterial culture at a volume ratio of 7:3. The freezing point of this eco-friendly deicing agent was $-51.4 \pm 1.71^\circ\text{C}$, and the contents of Ca, K, Mg, Na, Cl, and SO_4 in the developed deicing agent were $0.012 \pm 0.001\%$, $1.145 \pm 0.022\%$, $4.135 \pm 0.218\%$, $0.584 \pm 0.005\%$, $12.966 \pm 0.215\%$, and $3.494 \pm 0.020\%$, respectively. The 30-minute ice melting test showed an ice melting effect of 106% at -7°C and 135% at -12°C as compared with the reference materials, NaCl (-7°C) and NaCl/CaCl₂ mixed solution (-12°C) respectively. The steel corrosion effects of the developed deicing agent were analyzed over five weeks. The degree of steel corrosion using the newly developed deicing agent showed a reduction to 62% and 52% of that caused by the NaCl solution and the NaCl/CaCl₂ mixed solution respectively. The eco-friendly deicing agent developed in this study is expected to contribute to protecting the environment by reducing the side effects of road corrosion and other environmental harm, which is an issue with existing deicing agents.

Key words: lactic acid bacteria, bittern, eco-friendly deicing agent

Received: 12 October, 2020 Revised: 28 October, 2020 Accepted: 6 November, 2020

[†]**Corresponding Author:** Incheol Kim Tel: +82-61-450-2426 E-mail: ickim@mokpo.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

I. 서론

제설제는 겨울철 도로 위에 쌓인 눈을 제거하기 위해 사용하는 것으로, 염화이온(Cl⁻)의 유무에 따라 염화물계 제설제와 비염화물계 제설제로 구분된다. 염화물계 제설제는 염화칼슘(CaCl₂), 염화나트륨(NaCl), 염화마그네슘(MgCl₂), 염화칼륨(KCl)을 말한다(Chung et al. 2014). 이들은 용빙 성능이 뛰어나고, 가격이 저렴하면서 구하기 쉬운 국내에서 흔히 사용하고 있지만(Park et al. 2018), 대량 살포시 강한 독성이나 심각한 부식 현상으로 자동차, 시설 구조물 및 생태계에 악영향을 초래하고 있다(Kim & Lee 2014). 염화물은 도로 구조물로 침투하여 염해에 의한 철근의 부식력 감소, 반복적 동해에 의한 표면 스케일링을 초래하고(Choi et al. 2006), 물속에 녹아 강이나 호수에 흘러 들어가면 수중 생태계의 파괴와 음용수의 오염을 일으킨다(Shin et al. 2010). 부식과 환경 문제로 인해 대체 제설제로 CMA(Calcium Magnesium Acetate), CMO(Calcium Magnesium Salt of Organic acids) 등이 개발되었다(Lee et al. 2005b). 하지만 높은 가격이나 낮은 용빙 성능으로 인해 보완이 필요한 실정이다.

CMO에 사용되는 프로피온산 박테리아는 유산균의 일종으로, 유산균은 일반적으로 안전하다고 인식되는 미생물(GRAS, generally recognized as safe)이다. 유산균은 자연계에 널리 분포되어 있으며, 비병원성으로 gram 양성, catalase 음성의 포자를 형성하지 않는 통성혐기성균이며(Jeong et al. 2013), 탄수화물을 발효하여 젖산을 만드는 박테리아로, 발효 형식에 따라 동형 발효형 유산균(homofermentative lactic acid bacteria)과 이형 발효형 유산균(heterofermentative lactic acid bacteria)으로 나뉜다. 최종 산물로 젖산을

생산하면 동형 발효형 유산균이고, 젖산뿐만 아니라 초산, 에탄올 등을 생산하면 이형 발효형 유산균이다(Chevalier et al. 1990). 특히 식물 원료의 발효 식품에서 분리된 식물성 유산균은 일반 유산균보다 영양소를 분해·섭취하는 능력이 뛰어나고, 다양한 생리활성 물질들을 생산한다(Cho et al. 2011(as cited in Igarashi 2007)). 또한 유산균이 생산하는 유기산은 박테리아에 의해 생분해되기 때문에 환경 오염이 거의 없는 것으로 알려져 있다(Shin et al. 2010). 유산균을 배양하기 위해 사용하는 배지 중 하나로 MRS broth(Difco, Detroit, MI, USA)가 있다. 이는 고가의 상업용 배지로, 산업용으로 사용하기 위해서는 저렴한 경제적인 배지의 개발이 필요하다. 미생물 산업에서 산업용 배지를 만들기 위해서는 당밀(molasses)이나 옥수수(corn steep liquor(CSL))와 같은 식품 부산물을 이용한다(Yang et al. 1999).

간수는 천일염을 생산한 뒤 저장과정에서 발생하는 무기물 함량이 높은 액체로, 쓴맛을 내는 마그네슘(MgCl₂, MgSO₄, MgBr₂)이 주성분이며, 조해성이 높은 것이 특징이다(Shin et al. 2005). 매년 우리나라에서 10만 톤 이상 생산된다고 추정되지만, 식품으로는 조제해수염화마그네슘의 형태로 두부 제조시 응고제로서 사용이 국한되며, 그 외 일부 폐수 처리용으로 사용되는 것을 제외하면 거의 대부분 폐기되어 활용도가 낮은 실정이다(Na & Park 2016). 염화마그네슘이 주성분이기 때문에 제설제로도 사용되고 있지만, 염소(Cl⁻)와 나트륨(Na⁺) 함량이 높아 친환경 제설제로 사용하기 위해서는 보완이 필요하다. 이를 줄이기 위해 전자산업공정에서 발생하는 폐기물인 폐산 용액을 혼합하여 제조한 제설제(Korea Patent No. 1020130140525) 개발 연구가 진행되었다. 그러나 현재까지 간수와 다양한 유기산이 대사 산물로

존재하는 유산균 발효액을 이용한 친환경 제설제 개발은 보고된 바가 없다. 특히 유산균 발효액은 초산, 젖산, 구연산 등 다양한 유기산을 함유하고 있어, 단일 유기산을 사용한 제설제와는 다른 특성의 제설제 개발이 가능할 것이다.

따라서 본 연구는 식품 부산물인 당밀과 옥침수를 이용한 유산균 배양액의 유기산과 간수의 마그네슘 성분이 주 성분으로 구성된, 기존의 염화물계 제설제를 대체할 수 있는 친환경 제설제를 개발하고자 수행되었다.

II. 연구방법

1. 제설제 제조

본 실험에서 사용된 유산균주는 목포대학교 식품공학과 효소공학실에 보유하고 있는 *Lactobacillus*

plantarum FMRG1을 사용하였다. Difco™ Lactobacilli MRS broth(Becton, Dickinson and Company, Sparks, MD, USA)에서 전배양한 뒤, 혼합 배지(1% CSL, 15% molasses, 0.6% yeast extract, 1% sodium acetate, 0.4% disodium phosphate, 0.4% sodium citrate, 0.4% ammonium sulfate, 0.02% magnesium sulfate, 0.01% manganese(II) sulfate)에 접종하여 30℃에서 48시간 동안 배양하였고, 원심 분리 후 상등액만 제설제 제조 실험에 사용하였다. 간수는 전남 신안군 도초면 산원염전에서 제공받아 사용하였으며, 특히 “친환경 액상 제설제 조성물 및 그 제조방법”(Korea patent No. 1020130140525)을 변형하여 농축 간수를 제조하였다(Fig. 1). 유산균 배양액과 농축 간수를 3:7 비율로 혼합하여 제설제를 제조하였다.

2. 성분 분석

염도, 음이온(Cl, SO₄) 및 양이온(Ca, K, Mg, Na)을 분석하기 위해 시료를 증류수에 0.1%(w/v) 되도록 녹인 다음 0.45 μm syringe filter (Minisart RC 15, Sartorius, Göttingen, Germany)로 여과한 후, 분석 시료로 사용하였다. 염도 분석은 염도측정기(Metrohm USB sample processor, 785 DMP Titrino, Metrohm AG, Herisau, Switzerland)를, 음이온 분석은 이온크로마토그래피(Compact Ion Chromatography (IC) 790, Metrohm AG, Herisau, Switzerland)를, 양이온 분석은 원자 흡광광도계(Atomic Absorption Spectrophotometer(AAS) Z-2300, HITACHI, Tokyo, Japan)를 이용하였다.

IC 분석을 위해 사용된 표준용액 Chloride와 Sulfate는 High Purity Standards(North Charleston, USA)사의 시약을 사용하였으며,

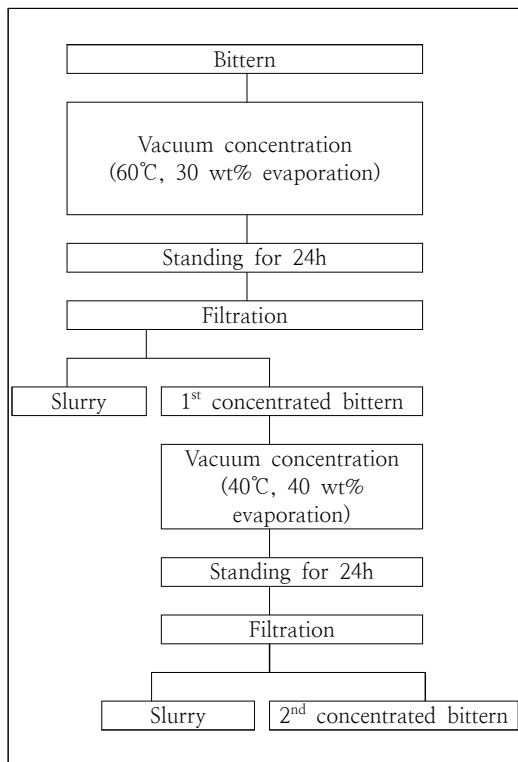


Fig. 1. Concentration process of bittern.

AAS는 Kanto Chemical(Tokyo, Japan)사의 Calcium, Potassium, Magnesium, Sodium 표준용액을 사용하였다.

3. 어는점 측정

제설제의 어는점 측정은 ASTM D1177-17 “Standard Test Method for Freezing Point of Aqueous Engine Collants”의 시험 방법을 일부 수정하여 사용하였다. 실험에 사용할 제설제를 시험관에 넣고 -40°C 또는 -70°C 초저온 냉동고(HKF-31, Hankook Freezer Co., Ltd, Wonju, Korea)에 넣고, 자동 온도 기록 장치에 연결된 열전대를 이용하여 시간에 따른 온도 변화를 측정하여 어는점을 결정하였다. 먼저 개발 제설제와 염화마그네슘이 주성분인 시판 제설제를 대조군으로 어는점을 측정하였으며, 개발 제설제의 농도별 어는점을 확인하기 위해 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%(v/v) 농도로 희석하여 어는점을 측정하였다.

4. 얼음 용융 시험

제설제 용빙 성능은 SHRP H-205.1 “Test Method for Ice Melting of Solid Deicing Chemicals”와 SHRP H-205.2 “Test Method for Ice Melting of Liquid Deicing Chemicals”에 따라 실시하였다.

플라스틱 시험판에 5 mm 두께의 균일한 얼음을 제조하였다. 얼음과 제설제는 실험 온도와 평형이 되도록 시험 1-2시간 전에 온도 조절이 가능한 저온 냉동고(BD-102SFA, Qingdao Aucuma Co., Ltd, Qingdao, China)에 보관하였다. 제설제 3.2 mL를 얼음에 고르게 살포하고, 일정 시간마다 5 mL 주사기로 녹은 양을 측정된 뒤, 다시 원래 시험판에 부어 누적되는 용빙량을 측정하였다.

채취 시간은 10, 20, 30, 45, 60분으로 하였으며, 온도는 -7°C 와 -12°C 에서 진행하였다. 기준 물질은 -7°C 에서는 NaCl(Duksan Company, Ansan, Korea)을, -12°C 에서는 NaCl과 CaCl_2 (Duksan Company, Ansan, Korea)를 각각 질량분율로 70%와 30%로 혼합한 물질을 사용하였다. 수집된 용빙 용액의 부피에서 살포된 액상 제설제 용액의 부피를 뺀 값을 용빙량으로 하며, 용빙 성능(P)은 제설제에 따른 용빙량 평균(V_{ad})에서 기준 물질에 따른 용빙량 평균(V_{as})으로 나눈 값으로 산출하였다.

5. 강제 부식 영향 시험

도로 및 시설 구조물의 강제 부식에 미치는 영향을 조사하기 위해 SHRP. H-205.7 “Test Method for Evaluation of Corrosive Effects of Dicing Chemicals on Metals”와 환경부 고시 환경표지대상제품 및 인증기준 [별표 3] 시험방법 중 제설제의 성능평가 - 강제 부식 영향 시험 방법(EM502-1)에 따라 강제 부식 시험을 수행하였다. 시료 용액의 농도는 3.0 wt%로 하였으며, 시험에 사용된 모든 용액은 탈이온수를 사용하여 제조하였다. 시료 용액이 담긴 비이커에 전처리된 $30 \times 50 \times 3$ mm 크기의 도금되지 않은 철강재 시편을 침지 시키고 시편의 부식 여부를 관찰하였다. 침지 시킨 철강재 시편을 1주일 단위로 꺼내어 20%(w/v) 시트르산수소이암모늄 수용액(Wako Pure Chemical Industries, LTD., Osaka, Japan)에 넣어 70°C 에서 30분간 담가 부식 생성물이 제거될 때까지 반복하였다. 부식 생성물 제거가 완료된 시편은 탈이온수로 세척하고 종이 타월로 깨끗이 닦아내고 90°C 건조기에서 충분히 건조시킨 후 0.0001 g의 정밀도를 지니는 저울을 사용하여 무게를 측정하였다. NaCl, NaCl과 CaCl_2 을 각각 질량분율로 70%와 30%로 혼합한 물질,

본 연구에서 개발된 제설제, 염화마그네슘이 주성분인 시판 제설제를 강제 부식 실험 시료로 사용하였으며, 실험은 5주간 진행하였다. 시험편의 질량 감량(W)은 초기 질량(W₁)에서 부식 생성물 제거 후 질량(W₂)을 뺀 값으로 산출하였다.

6. 통계처리

모든 실험은 독립적으로 3회 반복을 통해 얻었으며, 결과값은 평균 ± 표준편차로 나타내었고, 통계분석은 IBM SPSS 통계프로그램(Version 25, IBM Corporation, Armonk, NY, USA)을 사용하였다. 제설제 성분분석 및 어는점에 대한 통계처리는 p<0.05 수준에서 Student's t-test에 의해 유의성을 검증하였다. 희석농도별 어는점은 one-way ANOVA 수행 후 p<0.05 수준에서 Duncan's multiple range test를 이용하여 상호 검증하였으며, 얼음 용융 및 강제 부식에 대한 실험결과는 two-way ANOVA 수행 후 p<0.05 수준에서 Duncan's multiple range test를 이용하여 상호 검증하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 성분 분석

유산균 배양액과 농축 간수를 3:7로 배합한 개발 제설제와 염화마그네슘이 주성분인 시판 제설제를 염도 분석기, IC, AAS를 사용하여 성분을 분석한 결과를 Table 1에 표시하였다.

K은 개발 제설제와 시판 제설제가 1.145 ± 0.022%, 1.186 ± 0.021%을, Cl은 각각 12.966 ± 0.215% 및 13.336 ± 0.122%로 유의차를 보이지 않은 반면, Ca은 개발 제설제 0.012 ± 0.001%, 시판 제설제 0.005 ± 0.000%로 미량으로 분석되었으나 개발 제설제의 Ca 함량이 유의하게 높았다. Na은 개발 제설제가 0.584 ±

Table 1. Composition of deicer in the study vs a commercial deicing agent

	(unit: %)		
	Deicer in this study	Commercial deicing agent	t value
Ca	0.012 ± 0.001	0.005 ± 0.000	18.790***
K	1.145 ± 0.022	1.186 ± 0.021	-2.398
Mg	4.135 ± 0.218	3.600 ± 0.114	3.760*
Na	0.584 ± 0.005	3.002 ± 0.059	-70.337***
Cl	12.966 ± 0.215	13.336 ± 0.122	-2.586
SO ₄	3.494 ± 0.020	6.005 ± 0.074	-56.820***
Salinity	24.735 ± 0.107	24.120 ± 0.105	7.133**

All values are expressed as the mean ± SD of triplicate determinations (n=3).

*p<0.05, **p<0.01, ***p<0.001; significantly different by Student's t-test between deicer in this study and commercial deicing agent.

0.005%로 시판 제설제 3.002 ± 0.059%의 약 20% 함량을 나타냈으며, SO₄는 개발 제설제가 3.494 ± 0.020%로 시판 제설제의 약 58% 함량을 나타냈다. SO₄는 콘크리트 중의 수산화칼슘과 반응하여 석고를 만들고 이것이 다시 칼슘 알루미늄 네이트와 반응해서 용적이 큰 ettringite를 형성하고, 콘크리트를 파괴시키므로(Hantap 2006), SO₄ 함량의 감소는 콘크리트 파괴를 줄일 수 있을 것으로 사료된다. Mg은 4.135 ± 0.218%로 시판 제설제보다 약 1.15배 높은 함량을 나타냈으며, 염도는 개발 제설제가 24.735 ± 0.107%, 시판 제설제가 24.120 ± 0.105%로 통계적으로 유의한 차이를 보였다. 개발 제설제, 시판 제설제 모두 주성분이 MgCl₂이지만, NaCl 함량은 개발 제설제가 시판 제설제보다 더 낮은 것으로 확인되었다.

2. 어는점 측정

개발 제설제와 대조군으로 염화마그네슘이 주성분인 시판 제설제의 어는점을 측정하였다(Fig. 2). 본 연구에서 만든 제설제의 어는점은 -51.4 ± 1.71℃로 측정되었고, 시판 제설제의 어는점은

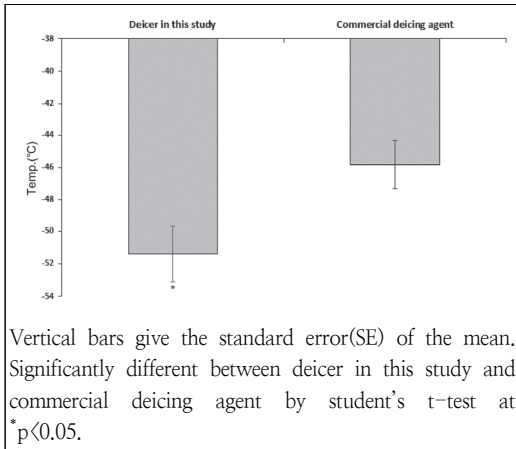


Fig. 2. Freezing point of deicer in this study vs a commercial deicing agent.

-45.8 ± 1.50°C로 본 연구에서 만든 제설제가 시판 제설제보다 약 5.6°C 더 낮았으며, 통계적으로 유의하게 나타났다. Heo & Lee(2017)의 연구에서는 시약급 아세트산과 탄산칼슘을 3:1의 비율로 혼합한 제설제의 어는점은 -22°C로, 산업 부산물을 비율별로 혼합하였을 때에는 -7~-14°C로 나타난다고 보고하였다.

개발 제설제의 농도 별 어는점을 측정한 결과는 Table 2에 나타났다. 10%, 20%, 30%, 40%, 50% 수용액에서는 각각 -1.3 ± 0.21°C, -4.1 ± 0.57°C, -6.3 ± 0.26°C, -10.0 ± 0.06°C, -13.9

Table 2. Freezing point change with dilution rate of deicer in this study

Dilution rate of deicer in this study(%)	Freezing point(°C)
10	-1.3 ± 0.21 ^g
20	-4.1 ± 0.57 ^{fg}
30	-6.3 ± 0.26 ^f
40	-10.0 ± 0.06 ^e
50	-13.9 ± 0.32 ^d
60	-27.4 ± 3.99 ^c
70	-27.7 ± 3.98 ^c
80	-32.3 ± 0.62 ^b
90	-44.3 ± 2.01 ^a
F-value	161.982 ^{***}

All values are expressed as the mean ± SD of triplicate determinations (n=3). Means with the different letters(a-g) within the same row are significantly different at p<0.05 according to Duncan's multiple range tests ***p<0.001, one-way ANOVA.

± 0.32°C를 나타냈으며, 제설제의 농도가 높아질수록 수용액의 어는점은 유의적으로 낮아지는 경향을 보였다. 60% 수용액에서는 -27.4 ± 3.99°C로 급격히 낮아졌으며, 70% 수용액에서는 -27.7 ± 3.98°C로 60% 수용액과 유의차가 나타나지 않았다. 80%와 90% 수용액은 각각 -32.3 ± 0.62°C, -44.3 ± 2.01°C로 나타났고, 10% 수용액과 비교했을 때 90% 수용액은 약 43°C가 낮았다.

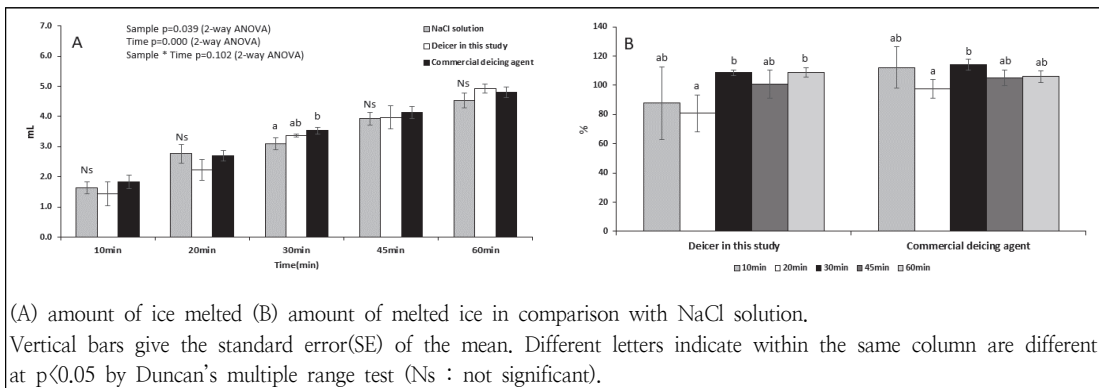


Fig. 3. Change in the amount of molten water over time at -7°C.

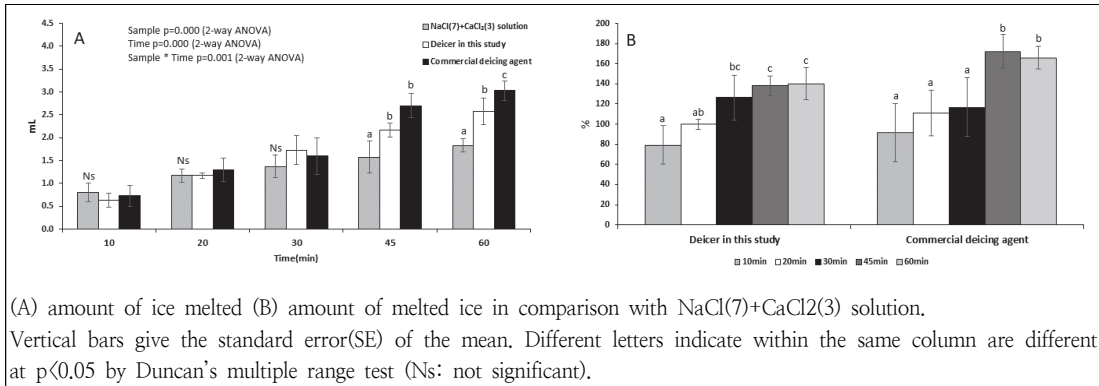


Fig. 4. Change in the amount of molten water over time at -12°C.

3. 얼음 용융 시험

얼음 용융 실험은 도로 위의 눈이나 얼음을 녹이는 용빙 성능을 비교 분석하기 위한 것으로, -7°C와 -12°C에서 실험을 진행하였다. 개발 제설제와 대조군인 시판 제설제를 시험하였으며, 비교 분석하기 위한 기준 물질로 -7°C에서는 NaCl 포화 수용액을 사용하였고, -12°C에서는 NaCl과 CaCl₂를 각각 질량분율로 70%와 30%로 혼합한 물질을 증류수에 포화시켜 사용하였다. -7°C와 -12°C에서의 용빙량은 각각 Fig. 3와 Fig. 4에 나타났다.

-7°C에서의 기준 물질인 NaCl 포화 수용액의 용빙량은 10분, 20분, 30분, 45분, 60분 각각 1.63 ± 0.21 mL, 2.77 ± 0.31 mL, 3.10 ± 0.20 mL, 3.93 ± 0.21 mL, 4.53 ± 0.25 mL였다. 개발 제설제의 용빙량은 10분과 20분에서는 1.43 ± 0.40 mL, 2.23 ± 0.35 mL로 기준 물질보다 낮았지만, 30분에서는 3.37 ± 0.06 mL로 기준 물질보다 높았으며, 60분에서도 4.93 ± 0.15 mL로 기준 물질보다 약 1.09배 높았다. 시판 제설제의 용빙량은 10분에서 1.83 ± 0.23 mL로 기준 물질보다 높았으며, 20분에서 2.70 ± 0.17 mL로 기준 물질보다 낮아졌지만, 시간이 지남에 따라 기준 물질보다 높은 값을 나타냈다. 제

설제를 기준 물질에 대비 % 값으로 나타냈을 때, 개발 제설제는 20분까지 약 84%였지만, 30분부터 약 106%를 나타냈다. 시판 제설제는 10분에 112.24 ± 14.14%였지만, 20분에 97.59%로 낮아졌고, 30분부터 약 108%를 나타냈다.

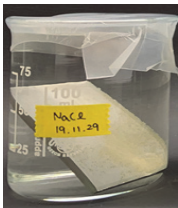
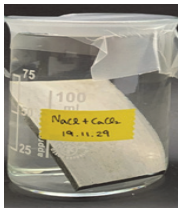
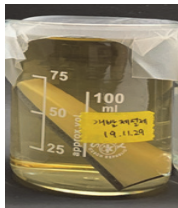
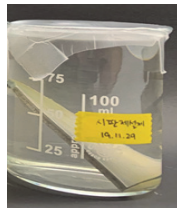
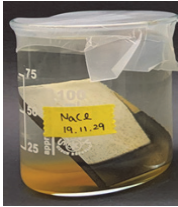
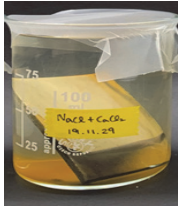
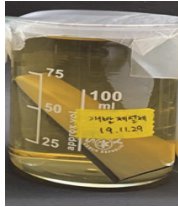
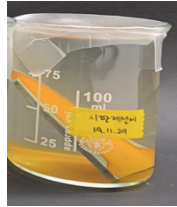
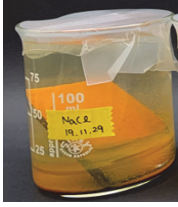

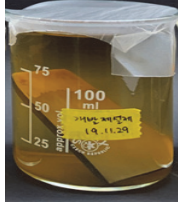
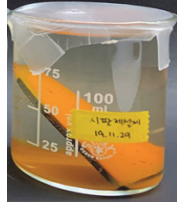
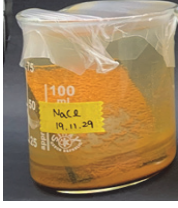
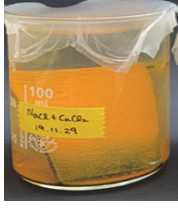
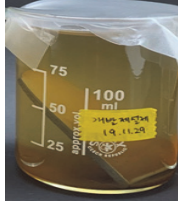
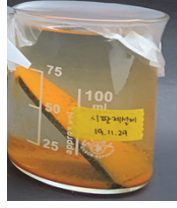
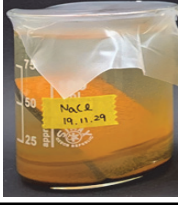

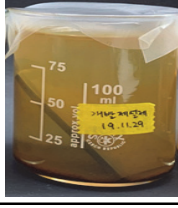

-12°C에서의 기준 물질인 NaCl과 CaCl₂ 포화 수용액의 용빙량은 10분, 20분, 30분, 45분, 60분 각각 0.80 ± 0.20 mL, 1.17 ± 0.15 mL, 1.37 ± 0.25 mL, 1.57 ± 0.35 mL, 1.83 ± 0.15 mL로 나타났다. 개발 제설제의 용빙량은 10분에서 0.63 ± 0.15 mL로 기준 물질보다 낮은 값을 나타냈지만, 20분에는 1.17 ± 0.06 mL로 비슷한 값을 나타냈고, 30분부터 기준 물질보다 높은 값을 나타냈다. 시판 제설제의 용빙량은 개발 제설제와 마찬가지로 10분에서는 0.73 ± 0.23 mL로 기준 물질보다 낮은 값을 나타냈지만, 20분부터 기준 물질보다 높은 값을 나타냈다. 제설제를 기준 물질에 대비 % 값으로 나타냈을 때, 개발 제설제는 10분, 20분에서는 79.17 ± 19.09%, 99.72 ± 4.93%를 나타냈지만, 30분부터는 증가하여 약 135%를 나타냈다. 시판 제설제는 10분에서는 91.67 ± 28.87%였지만, 20분부터는 약 141%로 나타났다.

Doh et al.(2008)의 연구에서는 NaCl과 CaCl₂,

비염화물계 저부식성 액상 제설제, 액상 $MgCl_2$, 액상 $CaCl_2$ 의 얼음 용융 시험을 실시하였을 때, $CaCl_2$ 를 제외하고, 기준 물질인 $NaCl$ 과 $CaCl_2$ 가 7:3으로 혼합된 용액보다 낮은 용빙량을 나타냈다. 단독 사용한 것보다 $NaCl$ 이 조합된 제설제가 즉효성 및 지속성의 용빙 효과가 있다고 보고하였다. Lee et al.(2005b)의 연구에서도 $CaCl_2$,

$NaCl$, $MgCl_2$, CMA, CMO의 용빙 특성을 비교 분석한 결과 기존 제설제로 사용하고 있는 염화물은 전체적으로 우수한 용빙 효과를 보였다. $-7^\circ C$ 에서는 용해열이 높은 CMA가 초기 용빙 효과가 뛰어났고, CMO는 비교적 낮은 효과를 보였다. $-12^\circ C$ 에서도 CMO는 거의 용빙 효과가 없었으며, 염화칼슘에 비해 약 40-60% 정도 불과하다고 보

Table 3. Comparison of the corrosion effects of common deicing agents vs deicer in this study

	NaCl	NaCl(7)+CaCl ₂ (3)	Deicer in this study	Commercial deicing agent
0day				
1day				
1week				
3week				
5week				

고하였다. 개발 제설제와 시판 제설제 모두 초기 용빙 효과는 기준 물질보다 좋지 않았으나, 지속성이 좋아 60분에는 높은 용빙량을 보여주었다. Han(2016)의 연구에서 고상 환경인증 제설제보다 액상 환경인증 제설제의 용빙 효과가 좋다고 보고하였다. 개발 제설제와 시판 제설제 모두 액상 제설제이기 때문에 용빙 성능이 높은 것으로 사료된다. -7℃뿐 아니라 -12℃에서도 용빙 성능이 좋아, 겨울철 기온이 낮은 지방에서도 사용 가능할 것으로 판단된다.

4. 강재 부식 영향 시험

도로 및 시설 구조물의 강재 부식에 미치는 영향을 조사하기 위해 3 wt% 시료 용액에 전처리된 철강재 시편을 침지시키고 시편의 부식 여부를 관찰하였다. 염소 이온의 농도가 높아지면 부식성은 크게 높아지는데, 이는 염소 이온 용액에 의해 전기전도도가 증가하면서 부식 반응 속도가 빨라지고, 염소 이온에 의해 금속 피막의 파괴가 일어나기 때문에 부식이 빠르게 일어난다(Lee et al. 2015). 용액의 육안 관찰 결과에서는 시료 용액 모두 시간이 지남에 따라 부식이 발생하여 붉게 변했다(Table 3). Lee et al.(2005a)의 연구에서 이는 철 시편의 녹 방지막인 부동태 피막이 파괴되어 산화철(Fe_3O_4)과 옥시수산화제이철($Fe(OOH)$)이 생성되었기 때문이라고 보고하였다.

강재 부식 영향 시험 결과는 Fig. 5에 나타났다. 개발 제설제는 시간이 지날수록 다른 시료에 비해 철강재 시편 무게 감소폭이 작아 4주 차 부터는 무게 감소량에 대하여 통계적으로 유의차를 나타내 다른 시료보다 부식이 느리게 진행됨을 확인하였다. 반면에 시판 제설제는 시간이 지날수록, 특히 3주 차 부터 철강재 시편 무게 감소량이 유의적으로 크게 나타나 다른 시료보다 부식이 빠르게 진

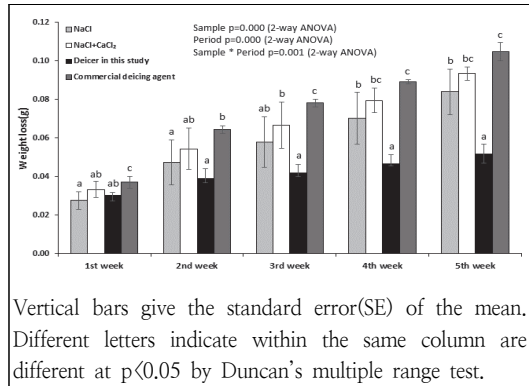


Fig. 5. Comparison of the corrosion effects of common deicing agents vs deicer in this study.

행됨을 확인하였다. 1주 차에서는 NaCl 용액의 무게 감소량이 0.028 ± 0.005 g, 2주 차에서는 개발 제설제가 0.039 ± 0.005 g, 3주 차에서는 개발제설제가 0.042 ± 0.004 g으로 가장 낮았으나 시판 제설제 처리구에서만 유의차를 나타냈다. 4주 차에서 개발 제설제의 무게 감소량은 0.047 ± 0.005 g으로 NaCl 용액, NaCl과 $CaCl_2$ 혼합 용액의 무게 감소량의 약 60%였으며, 시판 제설제보다 약 1.9배 낮았다. 5주 차 개발 제설제의 무게 감소량은 NaCl 용액의 약 62%, NaCl과 $CaCl_2$ 혼합 용액의 약 56%를 나타냈다. Lee & Kim(2008)의 논문에서는 강재 부식량은 혼합(NaCl+ $CaCl_2$), NaCl, 친환경 제설제, 수돗물 순서로 높게 나타났다. Park et al.(2018)의 연구에서 자작나무 수액에 포함된 당이나 유기산인 유기 화합물이 철강 표면에 흡착하여 부동태 피막을 안정화시키고 부식을 억제하는 효과가 있다고 보고하였다. 본 연구에서도 과당, 포도당이나 젖산, 초산 등 유기 화합물이 부식 억제제로써 작용하는 것으로 사료된다.

IV. 요약 및 결론

기존의 염화물계 제설제의 단점인 도로 부식, 환경에 미치는 부작용 그리고 낮은 용빙 성능 등의 문제를 해결하고자, 간수와 유산균 배양액을 이용하여 염화물계 제설제를 대체할 수 있는 새로운 친환경 제설제를 개발하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

유산균 배양액과 농축 간수를 7:3으로 배합한 혼합액의 어는점은 $-51.4 \pm 1.71^{\circ}\text{C}$ 로 측정되었다. 개발 제설제와 염화마그네슘이 주성분인 시판 제설제의 성분을 비교한 결과 Ca과 K 함량은 비슷했으나, Mg 함량은 개발 제설제가 $4.135 \pm 0.218\%$ 로 시판 제설제보다 약 1.15배 높은 함량을 나타냈으며, Na 함량은 $0.584 \pm 0.005\%$ 로 시판 제설제의 약 20% 함량을 나타냈다. Cl 함량은 두 제설제 모두 약 13%로 비슷한 함량을 나타냈고, SO_4 는 시판 제설제가 $6.005 \pm 0.074\%$ 로 개발 제설제보다 높은 함량을 나타냈다. 도로 위의 눈이나 얼음을 녹이는 용빙 성능을 비교 분석한 결과 -7°C 에서는 20분까지는 기준 물질인 NaCl 보다 낮았지만, 30분부터 기준 물질보다 높아져 60분에서는 약 1.09배 높았다. -12°C 에서는 -7°C 와 마찬가지로 10분에서는 기준 물질인 NaCl과 CaCl_2 포화 수용액보다 낮았지만, 30분부터는 증가하여 기준 물질 대비 약 135%의 용빙 성능을 나타냈다. 도로 및 시설 구조물의 강제 부식에 미치는 영향을 5주 동안 평가하였을 때, 1주 차에서는 NaCl 용액, 개발 제설제, NaCl과 CaCl_2 혼합 용액, 시판 제설제 순으로 낮았으며, 2주 차부터는 개발 제설제가 가장 낮았다. 5주 차에서 개발 제설제의 무게 감소량은 NaCl 용액의 약 62%, NaCl과 CaCl_2 혼합 용액의 약 56%를 나타냈다.

본 연구에서는 염화물계 제설제의 강한 독성이

나 심각한 부식 현상 문제를 해결하고, 경제적인 문제로 인해 상용화되지 못하는 비염화물계 제설제의 대체 제설제로 유산균 배양액과 간수를 이용하여 친환경 제설제를 개발하였다. 이는 액상 제설제로 용빙 성능이 높았으며, 강제 부식 발생량이 적었다. 향후 대량 생산을 통해 기존 제설제의 대체 제설제로 사용될 것으로 기대된다. 또한 제설제 뿐 아니라 침지 동결제 등 여러 분야에서도 사용될 수 있을 것으로 기대된다. 그러나 본 연구의 친환경 제설제 제조에는 부가적인 유산균 발효공정이 요구되기 때문에, 향후 제설제 제조 공정 단순화에 대한 연구가 이루어질 필요가 있다고 사료된다.

References

- ASTM International(2017) Standard test method for freezing point of aqueous engine coolants(ASTM D1177-17). pp1-4
- Cecil C Chappelow, A Dean McElroy, Robert R Blackburn(1992) Handbook of test methods for evaluating chemical deicers. Washington, DC: Strategic Highway Research Program (SHRP) National Academy of Sciences, pp 89-138, pp185-201
- Chevalier P, Roy D, Ward P(1990) Detection of *Bifidobacterium* species by enzymatic methods. J Appl Bacteriol 68(6), 619-624. doi:10.1111/j.1365-2672.1990.tb05227.x
- Cho EK, Cho HY, Kim BC, Shin HH, Cho SC, Kook MC, Pyun YR(2011) Development of pretreatment and mixed culture processes for plant originated lactic acid to produce a functional lactic acid beverage. Korean J Food Nutr 24(1), 117-123. doi:10.9799/ksfan.2011.24.1.117
- Choi YS, Kim KR, Kim MY, Yang EI(2006) Characteristics of chloride penetration with deicer types. Proceedings of the Korea Concrete Institute Conference, pp549-552
- Chung JS, Kim BH, Kim IS(2014) A case study on chloride corrosion for the end zone of concrete deck subjected to de-icing salts added calcium

- chloride. *J KOSOS* 29(6), 87-93. doi:10.14346/JKOSOS.2014.29.6.087
- Doh YS, Lee BD, Choi KS, Kim KW(2008) Evaluation of deicing performance and effects of deicers of the winter season. *Int J Highway Eng* 10(3), 149-158
- Han HJ(2016) A study on deicers and environment certificated deicers verification. Master's Thesis, Hanyang University, pp1-76
- Hantap Professional Engineer(2006) Corrosion and anti-corrosion of metal. Available from http://www.mkckorea.com/catalog/qseeman/hc-200_ref3.pdf [cited 2020 November 2]
- Heo HS, Lee BJ(2017) Evaluation of the properties of an environment-friendly de-icing agent based on industrial by-products. *J Korea Inst Struct Maint Insp* 21(6), 132-139. doi:10.11112/jksmi.2017.21.6.132
- Igarashi T(2007) Development of beverage and food using plant origin lactic acid bacterium. *Bioind* 24, 32-39
- Jeong KE, Yun SY, Won JE, Ahn JH, Park JS(2013) A survey of Lactic Acid Bacteria Contents on Fermented Milk in Korea. *Curr Top LAB Probiotics* 1(1), 65-69. doi:10.35732/ctlabp.2013.1.1.65
- Kim SI, Lee DW(2014) Effect of chloride-deicers on growth of wheat, barley and spinach. *Korean J Envi Agric* 33(4), 350-357. doi:10.5338/kjea.2014.33.4.350
- Lee BD, Kim HJ(2008) Evaluation of steel corrosion and concrete freeze-thaw durability on the Liquid non-chloride deicer. *Proceedings of the Korea Concrete Institute Conference*, pp529-532
- Lee BD, Yun BS, Lee CY, Chung YH(2005a) Effect of deicer on the concrete and steel. *Proceedings of the Korea Concrete Institute Conference*, pp375-378
- Lee KW, Chung KH, Park BG, Koh TS(2015) Deicing characteristics of calcium magnesium acetate as a road deicer prepared with different content ratio of calcium and magnesium. *J Korean Soc Envi Technol* 16(4), 279-288
- Lee SW, Woo CW, Kim JO, Park HM(2005b) Deicing performance of environment-friendly deicing agents. *Int J Highway Eng* 7(3), 53-62
- Na CK, Park HJ(2016) Recycling of waste bittern from salt farm (I): Recovery of magnesium. *Appl Chem Eng* 27(4), 427-432. doi:10.14478/ace.2016.1058
- Park TJ, Kim K, Lee JY, Jang H(2018) Corrosion inhibition of steel by addition of birch sap in chloride solution. *Corrosion Sci Technol* 17(5), 225-230. doi:10.14773/cst.2018.17.5.225
- Public Notice from the Ministry of Environment (2017) Products subject to environmental labeling and certification standards. EM502-1 in Attached Table 3. Available from <https://www.law.go.kr/admRullLsInfoP.do?chrClsCd=010202&admRulSeq=2100000089031#AJAX> [cited 2019 April 24]
- SAM KWANG Corporation(2013) Korea Patent NO. 1020130140525. Ulsan: Korean Intellectual Property Office
- Shin SS, Park SD, Kim HS, Lee KS(2010) Effects of calcium chloride and eco-friendly deicer on the plant growth. *J KSEE* 32(5), 487-498
- Shin TS, Park CK, Lee SH, Han KH(2005) Effects of age on chemical composition in sun-dried salts. *Korean J Food Sci Technol* 37(2), 312-317
- Yang BK, Jeon YJ, Jeong SC, Kim DH, Ha JY, Yun JW, Shon DH, Go GI, Song CH(1999) Hepatoprotective effect of exo-polysaccharide produced from submerged mycelial culture of *Ganoderma lucidum* WK-003 by using industrial grade medium. *Korean J Mycol* 27(1), 82-86