

Dunaliella tertiolecta LB999 유래 바이오디젤의 산화특성 연구

A Study on the oxidation characteristics of micro-algal bio diesel derived from *Dunaliella tertiolecta* LB999

이돈민^{1,3}, 이미은¹, 하중환¹, 류영진², 최창용², 심상혁², 임상민², 이철균^{2*}, 이봉희^{3*}

Don-Min Lee¹, Mi-Eun Lee¹, Jong-Han Ha¹, Jin-Young² Ryu, Chang-Yong Choi², Sang-Hyuk Shim², Sang-Min Lim², Choul-Gyun Lee^{2*}, Bong-Hee Lee^{3*}

¹한국석유관리원 석유기술연구소, 충북 청주시 청원구 양청3길, 363-883, 대한민국

²인하대학교 공과대학 생물공학과, 인천광역시 남구 인하로 100, 402-751, 대한민국

³충북대학교 공과대학 화학공학과, 충북 청주시 흥덕구 내수동로 52, 361-763, 대한민국

¹Petroleum Technology R&D Center, Korea Petroleum Quality&Distribution Authority, Chungbuk 363-883, Republic of Korea

²Department of Biological Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Republic of Korea

³Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Chungbuk 361-763, Republic of Korea

(Received 29 April 2015, Revised 13 May 2015, Accepted 13 May 2015)

Abstract Bio diesel has advantages to reduce GHG(Greenhouse Gas) compare with the fossil fuel by using oil comes from plant/animal sources and even waste such as used cook oil. The diversity of energy feeds brings the positive effects to secure the national energy mix. In this circumstance, micro-algae is one of the prospective source, though some technical barriers. We analyzed the bio diesel which was derived from *Dunaliella tertiolecta* LB999 through the BD100 quality specifications designated by the law. From that result, it is revealed that the oxidation stability is one of the properties to be improved. In order to find the reason for low oxidation stability, we analyzed the oxidation tendency of each FAME components through some methods(EN 14111, EN14112, EN16091). In this study, we could find the higher double bond FAME portion, the more oxidative property(C18:1<C18:2<<C18:3) in bio diesel and main unsaturated FAME group is acted as the key component deciding the bio diesel's oxidation stability. It is proved experimentally that C18:3 FAME are oxidized easily under the modified accelerated oxidation test. We also figure out low molecular weight hydrocarbon and FAME were founded as a result of thermal degradation. Some alcohol and aldehydes were also made by FAME oxidation. In conclusion, it is necessary to find the way to improve the micro-algal bio diesel's oxidation stability.

Keywords : Bio Diesel, Micro-algae, *Dunaliella tertiolecta*, Oxidation Stability, Fatty Acid Methyl Ester

* Corresponding author

Prof. Choul-Gyun, Lee
Phone: 032-872-7518
E-mail: leecg@inha.ac.kr

Prof. Bong-Hee, Lee
Phone: 011-664-3795
E-mail: bhlee@chungbuk.ac.kr

This is an open-access journal distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/bync/3.0>)

서론

기존 석유계 경유와 물리적 특성이 유사한 바이오디젤은 세탄가가 높으면서 자동차용 경유엔진 및 석유유통 인프라 시설에 대한 변경 없이 사용할 수 있으며, 차량 연소과정에서 생성되는 이산화탄소(CO₂)가 원료 식물의 성장과정에서 흡수되었던 대기 중 CO₂ 량과 상쇄된다는 점과 대기오염의 주범인 황성분이 거의 없고 연료 내에 포함되어있는 산소성분으로 인해 연소성이 높다는 점에서 청정 대체연료로 각광받고 있다.[1,2]

국내의 경우 2002년부터 4년간의 시범보급을 바

탕으로 상용화를 진행한 후 2007년 9월 경제정책조정회의에서 당시 기획재정부, 농림부산부, 지식경제부, 환경부, 국토해양부 합동으로 바이오디젤에 대한 면세를 조건으로 혼합비를 매년 0.5%씩 상향시키는 증장기 보급계획을 수립하였으며 2010년에는 기존 계획을 재검토하여 2011년까지 한시적으로 바이오디젤 2%에 대한 면세지원을 결정하고 2011년 말부터 2014년 현재까지 「석유 및 석유대체연료사업법」(이하 석유사업법)품질기준 고시를 통해 BD 100에 대한 품질기준(Table 1)을 선정하고 일반자동차용 경유에 2~5% 혼합하여 의무 보급중이다.[3,4]

Table 1. Biodiesel specifications(BD 100) of Republic of Korea[3]

	Properties	Criteria	Methods
1	FAME(wt%)	96.5 ↑	KS M 2413, EN 14103
2	Flash point(°C)	120 ↑	KS M ISO 2719
3	Kinematic viscosity(40°C, mm ² /s)	1.9 ~ 5.0	KS M 2014
4	Carbon residue(wt%)	0.1 ↓	KS M ISO 10370
5	Sulfur(mg/kg)	10 ↓	KS M 2027
6	Ash(wt%)	0.01 ↓	KS M ISO 6245
7	Cooper corrosion(50°C, 3h)	1 ↓	KS M 2018
8	CFPP(°C)	-(S)/0 ↓(W)	KS M 2411
9	Density(15°C, kg/m ³)	860 ~ 900	KS M 2002
10	Moisture(wt%)	0.05 ↓	KS M ISO 12937
11	Sediments(mg/kg)	24 ↓	EN 12662
12	Total Acid(mg KOH/g)	0.50 ↓	KS M ISO 6618
	Total glycerol(wt%)	0.24 ↓	KS M 2412
	Mono glyceride(wt%)	0.80 ↓	KS M 2412
13	Diglyceride(wt%)	0.20 ↓	KS M 2412
	Triglyceride(wt%)	0.20 ↓	KS M 2412
	Free glyceride(wt%)	0.02 ↓	KS M 2412
14	Oxidation Stability(110°C, h)	6 ↑	EN 14112
15	Methanol(wt%)	0.2 ↓	EN 14110
16	Alkali Metal (Na + K)	5 ↓	EN 14108, 14109
	(Ca + Mg)	5 ↓	EN 14538
17	Phosphorus(mg/kg)	10 ↓	EN 14107

현재 바이오디젤은 식물성 원료를 기반으로 각 국가마다 오일 함량이 높고 대량 경작이 가능한 부존자원

을 활용하고 있는데 미국의 대두유, 유럽의 유채유 그리고 동남아시아의 팜유가 대표적이다. 반면 국내

의 경우 적절한 부존자원이 없어 초기에는 대두유와 팜유와 같은 대부분의 원료를 수입하였으나 최근 들어 대형 상점에서 사용하고 폐기되던 폐식용유를 활용함으로써 2012년 기준 33.5만kl/yr 중 약 30%의 자급율을 형성하고 있다. 전 세계적으로 바이오디젤 생산량은 2012년 기준 22.0백만kl/yr이며, 이 중 60%가 유럽에서 소비되는 것으로 알려져 있다.[5]

그러나 현재 바이오디젤 대부분의 원료가 식용 작물에서 유래하고 있어 연료소비량 증가에 따른 가격 상승의 부담이 발생하고 있으며, 바이오디젤 생산과정에서 동남아시아의 무분별한 산림 개발 및 훼손에 관한 문제점이 부각되면서 실질적인 환경 개선 효과

를 가지는 연료물질에 조사 및 연구가 각 국마다 활발하게 이루어지고 있다.

이러한 흐름으로 인해 최근에는 미세조류를 이용한 바이오디젤 생산 기술에 관심이 증가하고 있는데 아래 Table 2에서는 다양한 원료물질의 연간 생산량을 비교하고 있다. 이에 따르면 이론적이긴 하지만 미세조류를 이용하는 경우 단위면적당 제일 높은 연간 생산량을 가지고 있는 것으로 나타났다. 이렇게 미세조류의 빠른 성장 속도와 높은 지질 함량은 바이오디젤로의 높은 생산성을 기대할 수 있으며, 성장에 필요한 영양염류로 폐수의 활용이 가능하다는 점에서 친환경적인 원료로 검토되고 있다.[6,7]

Table 2. Biodiesel productivity dependent on various feedstocks[7]

Raw product	Oil Contents (A)	Harvest (B)	Cropland (C)	Productivity (D)
Corn (<i>Zea mays</i>)	44	172	66	152
Cannabis sativa (<i>Cannabis sativa</i>)	33	363	31	321
Soy bean (<i>Glycine max</i>)	18	636	18	562
<i>Jatropha curcas</i>	28	741	15	653
<i>Camelina sativa</i>	42	915	12	809
Rapeseed (<i>Brassica napus</i>)	41	974	12	862
Sunflower (<i>Helianthus annuus</i>)	40	1,010	11	946
<i>Ricinus communis</i>	48	1,307	9	1,156
Palm (<i>Elaeis guineensis</i>)	36	5,366	2	4,747
Microalgae(Low Oil Conc.)	30	58,700	0.2	51,927
Microalgae(Mid Oil Conc.)	50	97,800	0.1	86,515
Microalgae(High Oil Conc.)	70	136,900	0.1	121,104

※ unit: (A)=%, (B)=L oil/ha/year, (C)=m²/year/kg biodiesel, (D)=kg biodiesel/ha/year

그러나 동일한 종의 미세조류도 영양 수준, 온도, 일광 강도 등의 환경에 의해 서로 다른 성분과 물성을 나타낼 수 있다는 점에서 다른 기존 바이오디젤의 원료보다 어려운 점이 있다. 지금까지 약 40,000종 이상의 미세조류 혹은 해조류 종이 규명되었으나 아직 규명되지 않은 종도 많이 있으며, 일반적인 종은 선호하는 환경이나 색상에 의해 *Cyanobacteria*, *Green algae*, *Golden algae*, *Brown algae*으로 분류되는데 바이오디젤 원료로 가장 많이 검토되는 것은 녹조류 (*Green Algae*, *Chlorophyceae*)으로 알려져 있다.[8,9] S.Kent의 논문에 의하면 미세조류 중의 지질 함량은

건식 기준 무게%로 10~50%이상으로 매우 다양한데 그 이유는 동일종이더라도 성장조건 차이에 기인한 것이며, 이러한 이유로 지질함량만으로는 그 종에 대한 총 생산성을 정의할 수 없다. 일반적으로 성장조건에서의 낮은 에너지(낮은 온도와 빛) 조건에서는 불포화도가 증가하고 높은 에너지(높은 온도와 빛)에서는 포화도가 증가하는 것으로 조사되었다.[10,11]

각 종에 대한 일반적인 평균 구성성분에서도 기존의 동·식물성 유지와 차이점을 발견할 수 있는데 기존 원료에서 얻을 수 있는 FAME 성분 분포가 C16에서 C18사이에 집중되어 있던 것과 달리 적게는 C12

에서 C14의 영역에서 높게는 C20에서 C22의 고비점 영역까지 넓게 분포되어 있으며, 기존 1~2개의 이중결합 구조에서 많게는 6개의 이중결합을 포함하고 있다.[12]

이러한 다양한 FAME 성분 분포는 자동차용 경유에 필요한 물리적 성능에 직접적인 영향을 미치는데 이중결합의 수가 많아 불포화도가 증가할수록 세탄가 및 산화안정성은 낮아지고 요오드가 높아지는 반면, 분자의 길이가 길고 불포화도가 감소할수록 저온 성능 지표인 유동점과 저온필터막힘점이 취약해지는 것으로 알려져 있다.[13] 이처럼 국내외에서 바이오디젤 보급을 위해 많은 연구와 검토가 이루어지고 있으나 일부 국가를 제외하고는 미세조류유래 바이오디젤의 특성에 관한 연구가 많이 부족한 실정이며 특히 산화 안정성과 저온 유동성과 같은 주요 바이오 디젤의 품질들 중, 미세조류유래 바이오디젤의 적용에 영향을 크게 미치는 산화특성 관련 연구가 필요하다.

본 연구에서는 *Dunaliella tertiolecta* LB999 에서 전환된 바이오디젤을 이용하여 지방산메틸에스터의 조성을 분석하고 가속산화조건에서 각 조성들의 산화특성을 검토한 후 산화 전후의 성분분석을 통하여 산화 경향성을 규명하였다.

재료 및 방법

시료제조 및 준비

D. tertiolecta LB999 에서 추출된 지질에 메틸에스터화 과정을 거쳐 바이오디젤을 제조(인하대학교 해

양바이오에너지연구센터 공급)한 후 산화 특성 분석을 위하여 산화방지제(Anti-oxidant)가 주입되지 않은 시료로 준비하였다.

바이오디젤 산화안정성 평가

시료의 산화안정성을 평가하기 위하여, 바이오디젤 품질기준의 가속성산화안정도 평가방법인 Metrohm社의 Rancimat Test(EN 14112)와 Anton Paar社의 PetroOxy Test(EN 16091)을 이용하였다. EN14112(Rancimat Test)에서는 측정원리는 Fig. 1과 같이 시료 3.0g을 110℃의 온도 조건과 10ℓ/h의 유속으로 공기를 주입하여 산화시킨 후 생성되는 저급 유기산의 산화물들이 기화되어 증류수에 녹아 전기 전도도가 급격히 변화되는 점을 이용하였다. 외부열원에 의한 가속산화는 라디칼반응이라는 점에서 일정시간 후에 반응속도가 급격히 증가되는 특징이 있는데 이때의 전기전도도값의 변화를 측정하고 속도가 급격히 증가하는 지점(변곡점)을 측정하여 이전까지의 시간을 유도기간(Induction period)으로 분석 결과를 나타내고 있다. 이를 바탕으로 유럽과 국내에서는 바이오디젤(BD 100) 품질기준 상의 기준을 6시간으로 규정하고 있다.

이에 반해 EN16091(PetroOxy Test)에서는 일정용기에 시료와 산소를 주입하고 밀봉한 후 140℃, 700kPa 조건으로 가온, 가압 후 일정시간 후 산화가 발생하면서 생기는 압력변화를 측정하는 기기로 최대 압력에서 10% 감소 지점 시간을 유도기간(Induction period)으로 산화안정도를 측정하며 일반적인 바이오디젤 분석시간은 1시간 내외로 단축 가능하다는 장점이 있다.(Fig. 2)

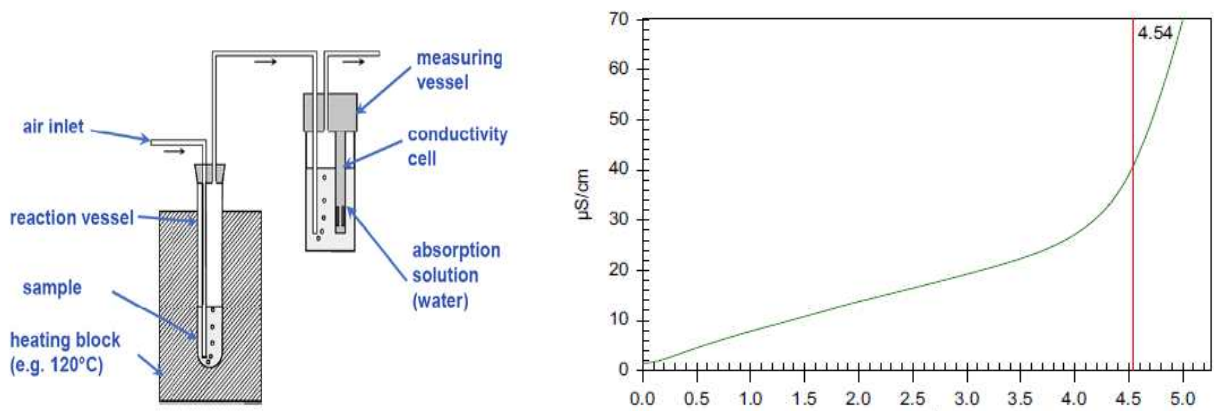


Figure 1. Principle of Rancimat & Example test data(Induction period = 4.54h)

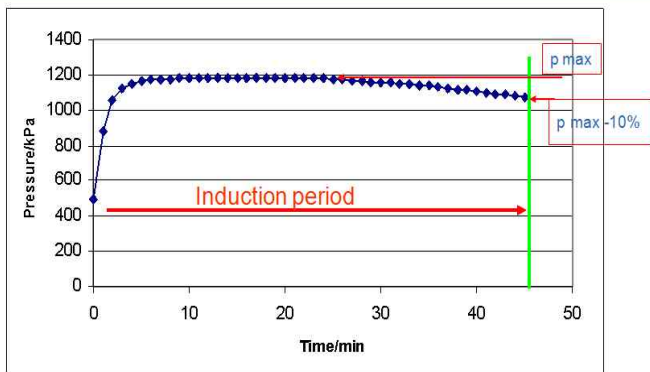


Figure 2. Example data of petroxy test

바이오디젤 내 이중결합 수 확인

시료 내 이중결합 수를 확인하기 위해 Iodine Value Test(EN 14111)과 시간에 따른 성분 변화와 산화생성물 분석을 위한 별도의 포집 시스템을 구축하였다. 요오드가(Iodine Value)는 바이오디젤 내에 존재하는 이중결합 수를 나타내는 척도로서 시료 100g과 반응한 요오드 즉 할로겐의 그램(g) 양을 말한다. 특별한 분석 기기 없이 시료 내 이중결합 화합물의 정도를 추정할 수 있다는 점에서 예전부터 알려진 손쉬운 분석 방법이지만 산화안정도가 이중결합의 개수 뿐만 아니라 위치에 영향을 받는다는 점에서 산화안정도 추정에는 주의가 필요하다. 할로겐은 불포화 지방산 메틸 에스테르에서 이중결합과 반응하기 때문에 요오드가는 바이오디젤의 불포화도 기준이 되는데 요오드가가 높으면 이중결합을 가진 화합물이 많다는 것을 의미하므로 산화안정성과는 반비례하는 경향이 있다. 유럽의 바이오디젤(BD 100) 품질기준에는 요오드가가 120gI₂/100g 이하로 규정되어 있는데 이는 바이오디젤의 품질적인 면보다는 유채유 바이오디젤을 사용하기 위한 측면이 강하며 우리나라는 아직까지 원료의 다양화 측면에서 요오드가에 제한을 두지 않고 있다.

결과 및 고찰

산화안정도와 요오드가 관계

미세조류유래 바이오디젤의 열악한 산화안정성을 원인을 규명하고 개선하기 위해 현재 상업화되어 있는 바이오디젤 원료와 FAME 표준물질에 대한 다양한 산화안정도를 측정하였다. 먼저 요오드가 상관관계를 검토하기 위해 요오드가 분석을 통한 시료 내 이중결합 분포와 산화안정도 분석관련 바이오디젤 분석 기준 방법인 Rancimat test(EN 14112)와 최근 개발되어 검토 중인 PetroOXY test(EN 16091)에 적용하여 상관관계를 Fig. 3에 나타내었다. 여기에 사용된 원료는 산화방지제 무첨가 바이오디젤과 FAME 표준물질을 이용하였으며 서로 다른 분석방법에 의한 측정결과 비교를 통하여 미세조류유래 바이오디젤의 분석결과 두 가지 시험방법에서 산화안정도와 요오드가 사이의 상관관계 도출 가능 확인하였다. 그 결과 요오드가가 증가할수록(시료 내 이중결합이 많을수록) 산화안정도 감소하는 것을 확인할 수 있었는데 탄소 수 18개 기준으로 이중결합이 증가할수록 요오드가는 44.2gI₂/100g에서 196.1gI₂/100g까지 증가한 반면 산화안정도를 나타내는 Rancimat과 PetroOxy 결과는 각각 2.79시간에서 0.48시간으로, 0.18시간에서 0.07시간으로 감소하였다.(Table 3.) 이는 산화 속도는 지방산의 종류가 자동산화의 속도와 가장 밀접한 관계를 갖고 있으며 특히 분자 내에 존재하는 이중결합의 수가 산화속도와 상당한 관련이 있음을 나타내고 있다. 일부에서는 이중결합이 한 개인 oleic acid와 두 개인 linoleic acid, 세 개인 linolenic acid는 산화속도가 1 : 41 : 98 정도로써 이중결합의 수가 증가할 때 마다 그 산화속도는 크게 증가된다는 연구결과도 알려져 있다.[14-16]

Table 3. Comparison oxidation stability of *D. tertiolecta* LB999 & C18:2, C18:3 FAME

	Iodine Value (g I ₂ /100g)	Oxidation stability(hr)	
		Rancimat	Petro-oxy
<i>D.tertiolecta</i> LB999 C18:3(24.6%)	189.15	0.17	0.08
Linolenic acid ME(C18:3)	196.10	0.48	0.07
Linoleic acid ME(C18:2)	134.80	1.01	0.10
Oleic acid ME(C18:1)	44.2	2.79	0.18

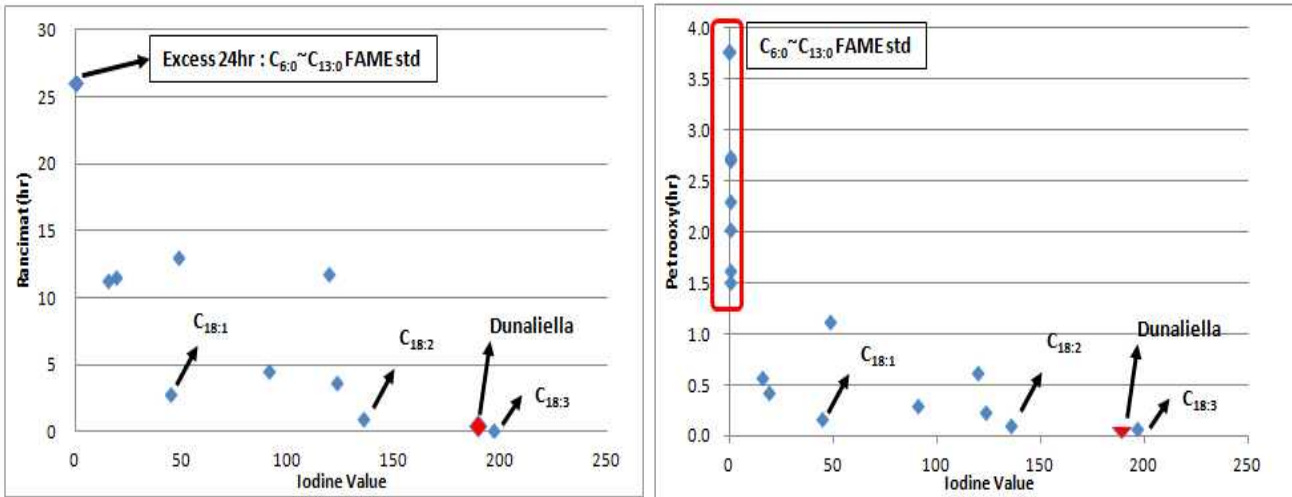


Figure 3. Relations between oxidation stability(Rancimat & PetroOXY) and Iodine number

미세조류유래 바이오디젤의 산화안정성 특성

미세조류유래 바이오디젤의 열악한 산화안정성 원인 규명을 위하여 동일한 방법으로 2가지 산화안정성 분석 방법과 요오드가 측정결과 Table 3과 같이 요오드가 189.15gI₂/100g, Rancimat과 PetroOxy 결과는 각각 0.17시간에서 0.08시간으로 Linolenic Acid(C18:3)과 비슷한 값을 나타내었다. 일반적으로 산화반응은 라디칼에 의한 개시-진행-종결(initiation-propagation-termination)의 단계를 거치면서 진행되는데 시료내 라디칼 형태의 개시제(Initiator)가 쉽게 생성될수록 산화가 빠르게 진행되는 것으로 알려져 있다. 이를 근거로 *D. tertiolecta* LB999 내의 낮은 산화안정도는 이중결합이 많은 Linolenic Acid(C18:3) 함량(24.6%)이 높아 개시제로 작용한 것으로 추정된다.[17]

구성성분별 산화 경향성 규명

앞의 요오드가와 산화안정도 분석을 통해 C18:3 성분의 FAME가 *D. tertiolecta* LB999유래 바이오디젤의 취약한 산화안정도의 원인임을 도출하였다. 그러나 실제 산화 전후의 성분 분석을 통한 성분별 산화 경향성을 검토할 필요성이 있어 Fig. 4와 같이 가속 산화 및 산화생성물 포집 시스템을 이용하였다. 이 장비는 시료 10.0g을 반응조(Reaction Vessel)에 넣고 110℃의 온도 조건과 10ℓ/h의 유속으로 공기를 주입하여 가속 산화시킨 후 일정 시간마다(0h, 12h, 24h, 48h) 시료를 채취하여 성분 변화를 측정하였으며 용제(50ml, n-Dodecane)이 담긴 측정조(Measuring Vesse

l)를 0℃로 유지시키면서 산화물들이 포집되도록 설계하였다. 이 때 포집된 산화물을 채취하여 48 후의 성분 변화를 GC/MS로 분석하였으며, 이 때 시간흐름에 따른 미세조류 유래 바이오디젤중의 FAME 성분 및 산화물의 구성성분변화를 관찰하였다. 그 결과 Table 4와 같이 *D. tertiolecta* LB999의 C16:4와 C18:3 FAME가 가장 먼저 강제산화 12시간 후에 거의 모두 산화 혹은 분리된 것으로 나타났으며, C18:2의 순으로 피크의 감소가 나타나는 것으로 관찰되었다.

또한, 용매에 포집한 시료의 분석을 통해 산화생성물의 유형을 분석하였는데 일반적으로 이중결합이 3개있는 linolenic acid(C18:3)의 경우는 11번과 13번 탄소에서 수소가 분리된다. 이후 전자의 재배치에 의하여 안정한 공액상태의 이중결합을 갖는 라디칼을 형성한 후 이들 라디칼에 산소가 반응하여 9-OOH, 12-OH, 13-OOH, 16-OOH가 만들어진다. 이 중 생성된 과산화물 중 16-OOH(41~52 %)가 가장 많이 생성되고 9-OOH(28~35 %)와 12-OOH(8~13 %), 13-OOH(10~13 %)순으로 생성량이 줄어든다.[18,19] 이때 생성된 ROOH는 불안정하여 쉽게 분해되어 알콕시 라디칼(RO·)과 하이드록시 라디칼(·OH)혹은 퍼록시 라디칼(ROO·)이 생성되며 이들 라디칼들은 다른 지방산(R'H)들로부터 수소를 떼어내어 새로운 알킬 라디칼(R'·)을 생성함으로써 산화반응은 더욱 가속화되어진다. 알콕시 라디칼 등은 베타-절단(beta-scission)에 의하여 탄소-탄소결합이 절단되면서 최종적으로 알데하이드, 케톤, 알코올, 탄화수소, 퓨란(furans) 등의 저

분자 화합물을 형성하는 것으로 알려져 있다.[20,21] 실제 포집된 측정조에 포집된 성분 분석결과 Table 5와 같이 주로 시료의 산화 결과에 의한 탄화수소류 (헥산, 헵탄)와 시료에서는 없었던 저분자량의 FAME(C6:0, C8:0), 알데히드와 알콜류가 시료에서 기화

된 것으로 추정되는 FAME 등이 검출되었는데 이를 통하여 *D. tertiolecta* LB999에 포함되어 있던 C18:2, C18:3 FAME가 산화되어 알데히드 혹은 알콜류를 형성하거나 열분해로 인하여 저분자량 탄화수소와 FAME가 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

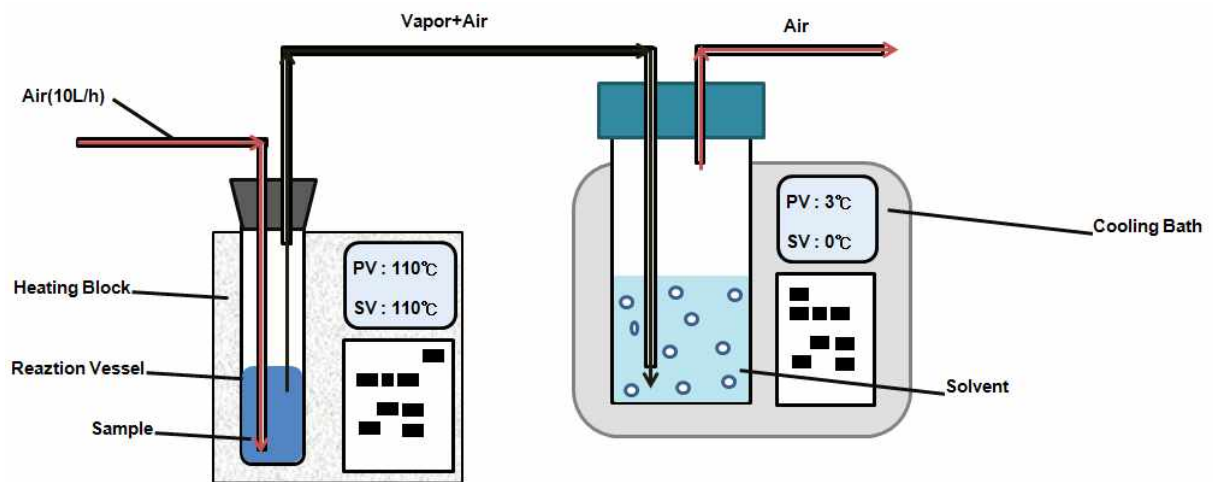


Figure 4. Principle of oxidant trap system

Table 4. The results of *D. tertiolecta* LB999 's accelerated oxidation. (a)0h, (b)12h, (c)24h, (d)48h.

D. tertiolecta LB999

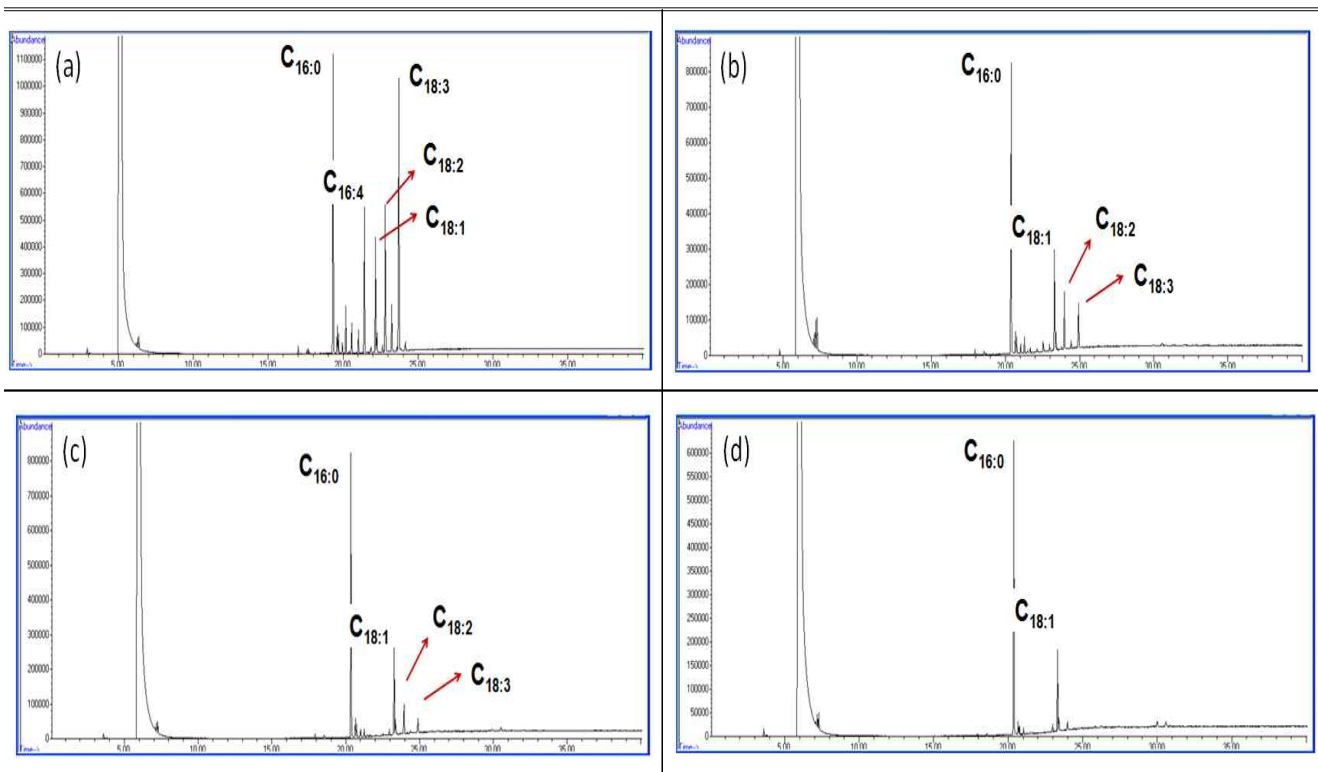
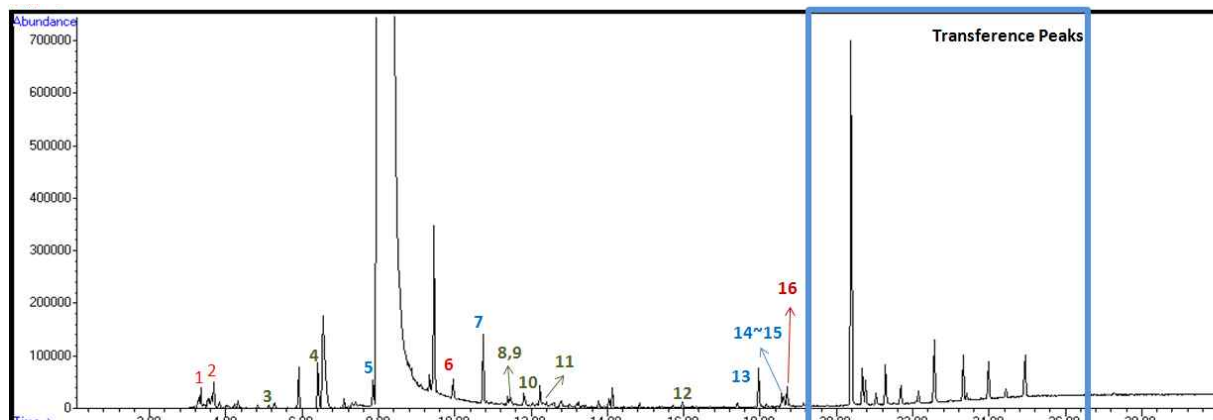


Table 5. The results of *Dunaliella tertiolecta* LB999 's oxidants in solvent(48h)

		R.T. (min)	Component	Formula
1	Hydrocarbon	3.34	Heptane	C ₇ H ₁₆
2	Hydrocarbon	3.389	Octane	C ₈ H ₁₈
3	Aldehyde	5.129	Pentanal	C ₅ H ₁₀ O
4	Aldehyde	6.411	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O
5	FAME	7.863	Hexanoic acid ME	C ₇ H ₁₄ O ₂
6	Aldehyde	9.949	2-Heptanal	C ₇ H ₁₂ O
7	FAME	10.742	Octanoic acid ME	C ₉ H ₁₈ O ₂
8	Aldehyde	11.383	2-Octanal	C ₈ H ₁₄ O
9	Alcohol	11.453	1-octen-3-ol	C ₈ H ₁₆ O
10	Aldehyde	11.814	2,4-Heptadienal	C ₇ H ₁₀ O
11	Aldehyde	12.234	2,4-Heptadienal	C ₇ H ₁₀ O
12	Aldehyde	15.964	2,4-Decadienal	C ₁₀ H ₁₆ O
13	FAME	17.964	Methyl Tetradecanoate	C ₁₅ H ₃₀ O ₂
14	FAME	18.168	6-Nonenoic acid ME	C ₁₀ H ₁₈ O ₂
15	FAME	18.57	Tridecanoic acid ME	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
16	Condensate	18.616	Nonanoic acid,9-oxo- ME	C ₁₀ H ₁₈ O ₃
17		18.698	6,9-Pentadecadien-1-ol	C ₁₅ H ₂₈ O
18		20.388	Hexadecanoic acid ME	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
19		20.68	9-Hexadecanoic acid ME	C ₁₇ H ₃₂ O ₂
20		20.761	9-Hexadecanoic acid ME	C ₁₇ H ₃₂ O ₂
21	Sample	21.286	7,10-Hexadecadienoic acid ME	C ₁₇ H ₃₀ O ₂
22		22.149	9,12,15-Octadecatrienoic acid ME	C ₁₉ H ₃₂ O ₂
23		22.562	methyl 4,7,10,13-Hexatetraenoate	C ₁₇ H ₂₆ O ₂
24		23.32	9-Octadecenoic acid ME	C ₁₉ H ₃₆ O ₂
25		23.985	9,12-Octadecadienoic acid ME	C ₁₉ H ₃₄ O ₂
26		24.941	9,12,15-Octadecatrienoic acid ME	C ₁₉ H ₃₂ O ₂

결과 및 고찰

본 연구에서는 온실가스 저감에 대한 효용성과 식용작물의 연료화로 인해 논란이 있는 기존 식용계동·식물유래 바이오디젤 대신 각광받고 있는 제3세대 원료인 미세조류 중 *D. tertiolecta* LB999에서 추출한 바이오디젤의 구성성분을 분석하고 이 시료의 산화특성에 대하여 검토하였다. 이 때 적용된 분석 방법은 가속성산화안정도 시험방법인 EN 14112와 EN 16091과 요오드가 측정방법인 EN 14111을 이용하였다.

그 결과 시료의 산화안정도가 구성성분과 관계있음을 발견하였다. 즉, *D. tertiolecta* LB999유래 바이오디젤의 산화안정성 분석 결과가 구성성분 중 높은 함량을 가지고 있는 Linolenic Acid(C18:3, 24.6%)의 결과와 유사한 것으로 나타났는데 이를 통하여 시료 내 이중결합 수가 많은 분자의 함량이 높을수록 전체 시료의 산화특성을 결정짓는 요소로 작용함을 추정할 수 있었다. 이를 확인하기 위해 모사 시스템을 구축하여 일정 시간별로 시료의 산화에 따른 시료의 구성성분 변화와 용매를 이용하여 산화물을 포집하여 구성성분 분포를 측정된 결과 바이오디젤을 구성하고 있는 물질 중 이중결합이 높은 C16:4, C18:3이 먼저 산화되는 것으로 나타났으며, 포집된 산화물의 GC/MS분석결과 기존 시료에는 없었던 저분자 탄화수소, 저분자 FAME, 산화생성물(알데히드, 알콜유) 등이 확인되었다.

이를 근거로 미세조류유래 바이오디젤 상업화에 앞서 산화 안정성에 대한 검토가 필요하며 이를 개선하기 위한 다양한 연구가 필요할 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 2014년 해양수산부 해양미세조류이용 바이오디젤 생산기술연구의 재원으로 인하여 해양바이오에너지 생산기술연구센터의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다. (‘바이오에너지 품질규격화 및 상용화 방안 개발’, No.D10912914H480000111)

References

1. A. E. Atabani, A. S. Silitonga, I. A. Badruddin, T. M. I. Mahlia, H. H. Masjuki, S. Mekhilefd, 2012, A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **16**, 2070 - 2093.
2. A. S. M. A. Haseeb, T. S. Jun, M. A. Fazal, H. H. Masjuki, “Degradation of physical properties of different elastomers upon exposure to palm biodiesel”, *Energy*, **36**, 1814-1819.
3. C. S. Jung, Y. J. Lee, J. I. Dong, 2007, “Life Time Estimation of Biodiesel and Biodiesel Blend Fuel from the Oxidation Stability Analysis”, *Journal of The Korean society for new and renewable energy*, **3**(22).
4. Moon-Yong Lee, Jin-Hui Lee, 2013, Current Situation and overview of biodiesel over the global view. *J. of Korean Oil Chemists' Soc.* **30**, 528-539.
5. M. Oguma, N. Chollacoop, EAS-ERIA, 2010, Biodiesel fuel trade handbook 2010, 27-62.
6. A. Kirrolia, N. R. Bishnoi, R. Singh, 2013, Microalgae as a boon for sustainable energy production and its future research & development aspects. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **20**, 642 - 656.
7. A. S. Silitonga, H. H. Masjuki, T. M. I. Mahlia, H. C. Ong, W. T. Chong, M. H. Boosroh, 2013, Overview properties of biodiesel diesel blends from edible and non-edible feedstock. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **22**, 346 - 360.
5. J. Singh, S. Gu, 2010, Commercialization potential of microalgae for biofuels production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **14**, 2596 - 2610.
6. M. K. Lam, K. T. Lee, 2012, 2013Microalgae biofuels: A critical review of issues, problems and the way forward. *Biotechnol. Adv.* **30**, 673 - 690.
7. R. Halim, M. K. Danquah, P. A. Webley, 2012, Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: A review. *Biotechnol. Adv.* **30**, 709 - 732.
8. S. Amin, 2009, Review on biofuel oil and gas production processes from microalgae. *Energy Convers. Manage.* **50**, 1834 - 1840.
9. S. K. Hoekmana, A. Brocha, C. Robbinsa, E. Cenicerosa, M. Natarajanb, 2012, Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **16**, 143-169.

10. Jae-Kon Kim, Jo-Yong Park, 2013, Fuel properties of various biodiesel derived vegetable oil. *J. of Korean Oil Chemists' Soc.* **30**, 45-48.
11. S.Kent, Amber Broch, 2011, Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **16**, 143-169.
12. J. Pullen, K. Saeed, 2012, An overview of biodiesel oxidation stability. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **16**, 5924 - 5950.
13. R. O. Dunn, 2009, Effects of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel. *Prog. Energ. Combust. Sci.* **35**, 481 - 489.
14. P. V. Bhale, N. V. Deshpande, S. B. Thombre, 2009, Improving the low temperature properties of biodiesel fuel. *Renew. Energy* **34**, 794 - 800.
15. J. A. Waynick, 2005, "Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products" National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO. NREL/TP-540-39096.
16. M. M. Conceição, V. J. Fernandes, Jr., A. S. Araujo, M. F. Farias, I. M. G. Santos, A. G. Souza, 2007, "Thermal and Oxidative Degradation of Castor Oil Biodiesel", *Energy & Fuels* **21**, 1522-1527.
17. James Pullen, Khizer Saeed, 2014, "Experimental study of the factors affecting the oxidation stability of biodiesel FAME fuels", *Fuel Processing Technology*, **125**, 223-235.
18. A. S. M. A. Haseeb, T. S. Jun, M. A. Fazal, H. H. Masjuki, 2012, "Degradation of automotive materials in palm biodiesel", *Energy*, **40**, 76-83.
19. Jae-Kon Kim, Jo-Yong Park, 2013, "Biodiesel Production Technology from Sewage Sludge". *J. of Korean Oil Chemists' Soc.* **30**, 688-700.
20. ACEA, Alliance, EMA, JAMA, 2006, "Biodiesel Guidelines", World Wide Fuel Charter Committee Report.
21. National Renewable Energy Laboratory, 2009, "Biodiesel Handling and Use Guide Fourth Edition", NREL Report, TP-540-43672.