

저공해 합성세제의 성분 분석 및 생분해성

김용인 · 소희준* · 선일식*

홍익대학교 화학공학과
* 한국화학시험 검사소

Ingredient Analysis & Biodegradability to the Low Pollution Synthetic Detergent

Kim, Yong-In · Sohn, Hee-Jun · Sun, Yle-Shik

Dept. of Chem. Engineering, Hong Ik University
** Chemicals Inspection & Testing Institute, Korea*

(Received Sept., 20, 1991)

ABSTRACT

As the result of the qualitative and quantitative analysis of the surfactant mixture, the main surfactant of the fast biodegradable detergent which were derived from vegetable oil was Sodium Lauryl Sulfate.

The Detergents contained sodium lauryl sulfate, nonionic surfactant, soap, etc, as the rest surfactants. Linear Alkylbenzene Sulfonate and α -Olefin Sulfonate which were derived from petroleum were not detected.

The biodegradation rate of the detergent prepared from vegetable oil was faster than that of the detergent derived from petroleum stood in 7 days.

I. 서 론

과거 고품 세탁비누의 대용으로 사용하기 시작한 합성세제는 19C에 Olive Oil과 Almond Oil을 Sulfonation시켜 최초 제품화된 이후 2차 세계대전 중 석유공업 화학의 발달로 그 생산량 및 소비량이 급격히 증가되어 왔다.

현재 합성세제의 주계면활성제로서 사용되는 LAS (Linear Alkylbenzene Sulfonate)는 원유에서 나온 n-Paraffin을 탈수소하여 n-Olefin을 제거하고 HF를 촉매로 하여 알킬화하는 방법에 의해 제조되는데 이는 미생물에 의한 생분해가 쉬운 것으로 인정되어 그 사

용을 권장해 왔다.¹⁾

우리나라에서는 합성세제가 1967년 처음 소개된 이후 90년도의 LAS의 생산 실적은 국내 6개사에서 57,968M/T에 이른다.²⁾

그러나 우리나라는 대도시의 인구밀도가 높고 하수 처리율이 낮으며 하수가 해역에 도달하는 유하시간이 짧아 석유계 합성세제의 생분해성에 대한 문제가 제기되었다.

이후 국내에서는 우리나라의 현실을 고려한 세제가 제품화되어 사용되고 있는데 이는 식물성 원료인 야자유로부터 유도된 식물성 알콜계인 SLS 및 SLES 등으로서 이를 원료로한 제품 등은 석유계 계면활성제인 LAS와 AOS 등을 첨가하지 않고 비이온 계면활성제

와 적절한 배합으로 세정성 효과 및 환경오염을 고려한 생분해도의 향상에 주안점을 둔 것으로 보인다.

음이온 계면활성제인 SLS와 SLES는 LAS, AOS와 같이 긴사슬 술포산염 또는 황산염은 Methylene Blue와 Complex를 형성하고 Chloroform에 용해되어 청색을 나타낸다.

또한, SLS와 SLES는 산 가수분해시 Fatty Alcohol과 Ethoxy Fatty Alcohol로 분해되어 계면활성을 소실하나 LAS, AOS는 산 가수분해가 되지 않아 이들을 분리할 수 있다.

그러나 SLS와 SLES를 각각 분리하는 것이 난점으로 이를 위해 NMR을 사용한 분석과 식물성계 국산 세제에 함유되어 있는 비이온 계면활성제 및 비누분에 대한 시험분석 방법을 검토하였다.

이와 같은 목적을 위해 국내에서 시판중인 식물성계 합성세제, 의류용 3종, 주방용 2종에 대해 성분분석을 하였고 이들 제품을 사용한 후 환경오염에 영향을 미치는 생분해성에 대한 경시변화를 관찰하고자 하였다.

II. 시 험

1. 음이온계 계면활성제의 분석

1) Sodium Lauryl Sulfate(SLS), Sodium Lauryl Ethoxylated Sulfate(SLES)

① MB(Methylene blue)법에 의한 음이온 계면활성제 확인시험

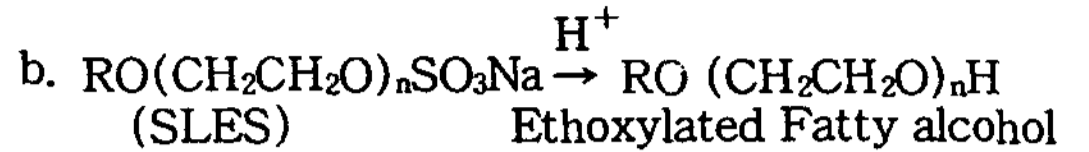
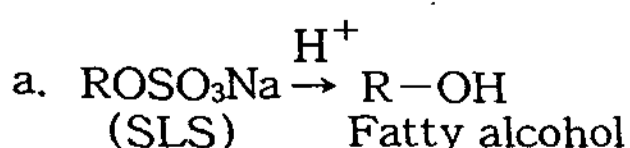
SLS, SLES, LAS, AOS와 같은 긴사슬 술포산염 또는 황산염은 메틸렌블루와 착화합물을 형성하고 클로로포름에 용해되어 청색을 나타낸다.

여기에 충분한 양이온 계면활성제를 가하면 음이온 계면활성제와 양이온 계면활성제의 착염이 생성되고 메틸렌블루가 유리된다.³⁾

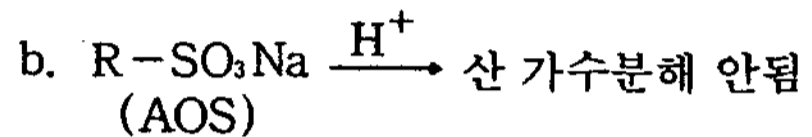
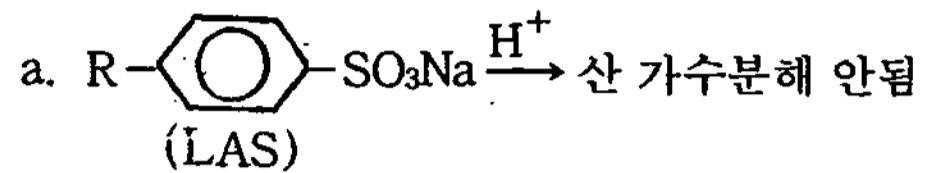
또한 SLS와 SLES는 산 가수분해시 지방알콜과, 에톡시지방알콜로 분해되어 계면활성을 소실하나 LAS, AOS는 산 가수분해가 되지 않는다.⁴⁾

○ 클로로 포름층으로 청색이 이동되는 경우
 $\text{anionic surfactant} + \text{MB}^+ \rightarrow$
 청색

MB⁻ anionicsurfactant complex 청색
 (Solvent용해)



○ 클로로 포름층으로 청색이 이동 안되는 경우



② TLC에 의한 방법

시료를 실리카겔 60 전개판에 점적후 전개용매에 전개시켜 SLS, SLES, AOS 및 LSA의 존재유무를 확인했다.⁵⁾

전개상자는 Twin through형을 사용하고 전개판은 Silicagel F254(Merck사), 전개용매는 Chloroform : Ethanol(4 : 1), 발색제는 Pinacryptol yellow 용액으로 발색시켜 UV 365nm에서 조사시킨다.

이 결과는 Fig. 1과 같다.

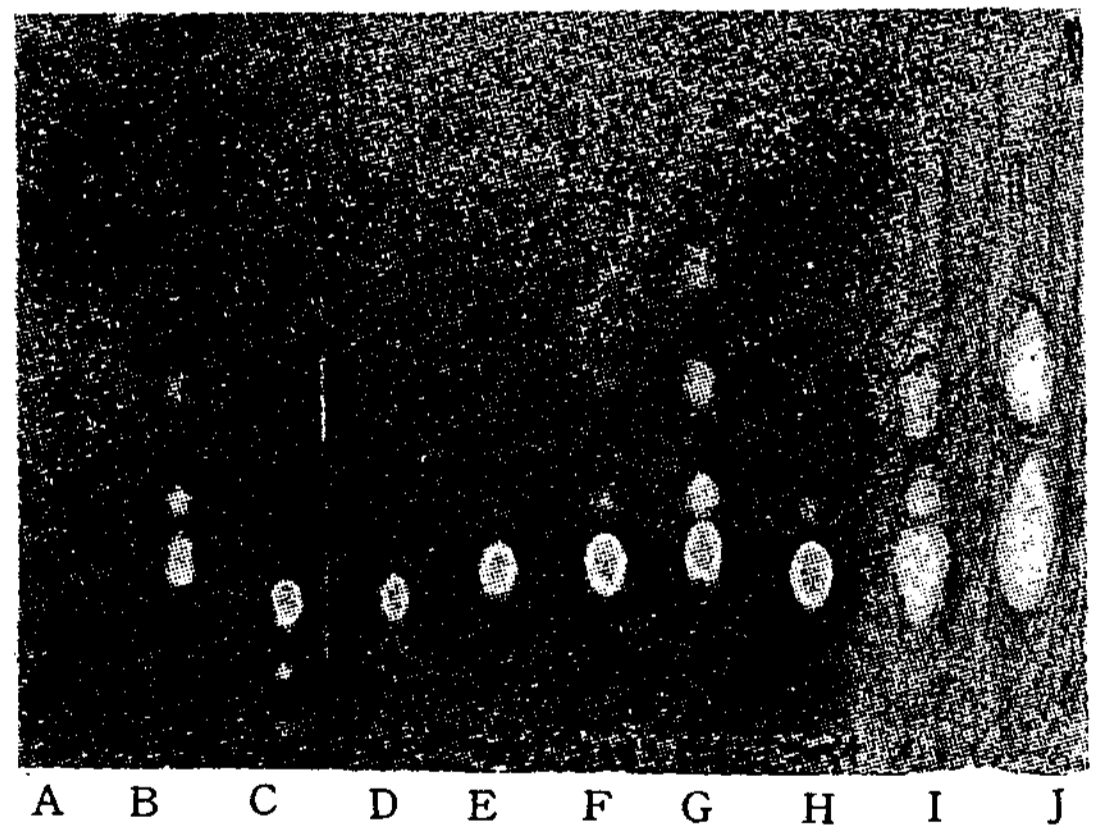


Fig. 1. Thin layer chromatogram of anion surfactants.

- | | |
|--------------|------------------|
| A : SLS | F : Sample B |
| B : SLES | G : Sample D |
| C : AOS | H : Sample A+LAS |
| D : LSA | I : Sample B+LAS |
| E : Sample A | J : Sample D+LAS |

③ SLS 및 SLES의 확인방법

가수분해를 위해 시료 약 10g 정도를 250ml Round Flask에 취하고 여기에 10(v/v)% HCl 용액으로 2시간정도 산가수분해시킨 다음 반응 후 Ethylether로 세

척하여 혼든 다음 방치하고, 용매층을 분리시킨 후 물층을 버리고 Ether층을 무수 Na₂SO₄로 탈수하여 2ml 정도 농축한 것을 GC검액으로 하고, 따로 표준 SLS 및 SLES를 같은 방법으로 처리했다.

이 때 Gas Chromatography Column은 HP-I를 사용했고 Inj. Temp 330℃, Det. Temp 340℃로 분석하고 Carrier gas는 N₂를 사용했다.

분석결과에 따르면, SLS, SLES 조성비 정량은 다음의 계산방법에 의해 산출하는데

$$A\% + B\% = \text{Total 음이온 계면활성제 함량}(\%)$$

$$A\% : \text{SLS의 함량}$$

$$B\% : \text{SLES의 함량}$$

$$A\% + B\% = 17.88\%(\text{MB법에서 구함})$$

$$\frac{(\text{MB SLS} \times A) + (\text{MW SLES} \times B)}{A+B} = \text{MW ave}$$

실험으로부터 M. W of SLS = 298.7, M. W of SLES = 407.07, M. W of Average SLS & SLES = 310.98이었고 Sample A의 SLS와 SLES 함량은 각각

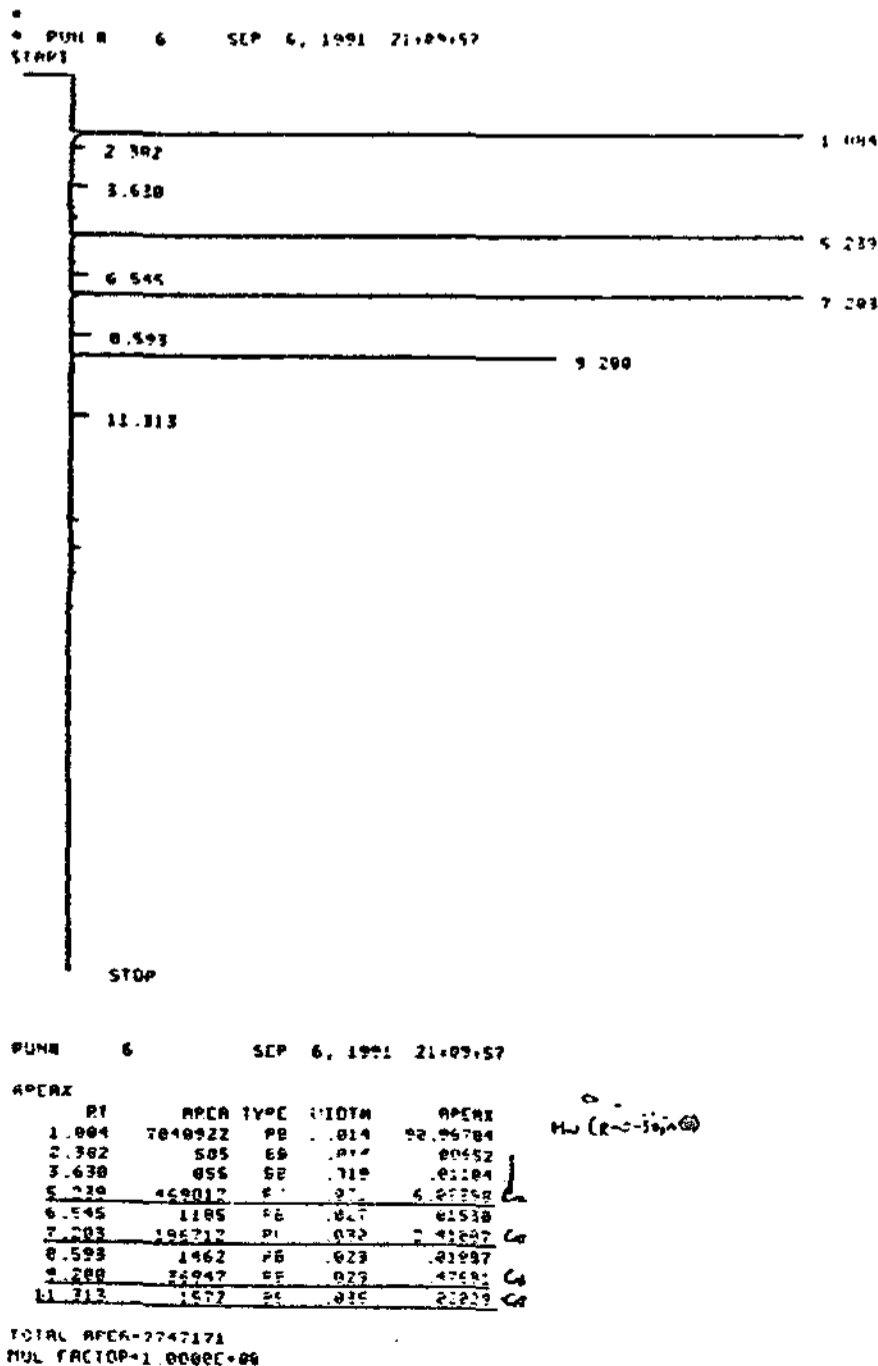


Fig. 2. Gas chromatogram of SLS.

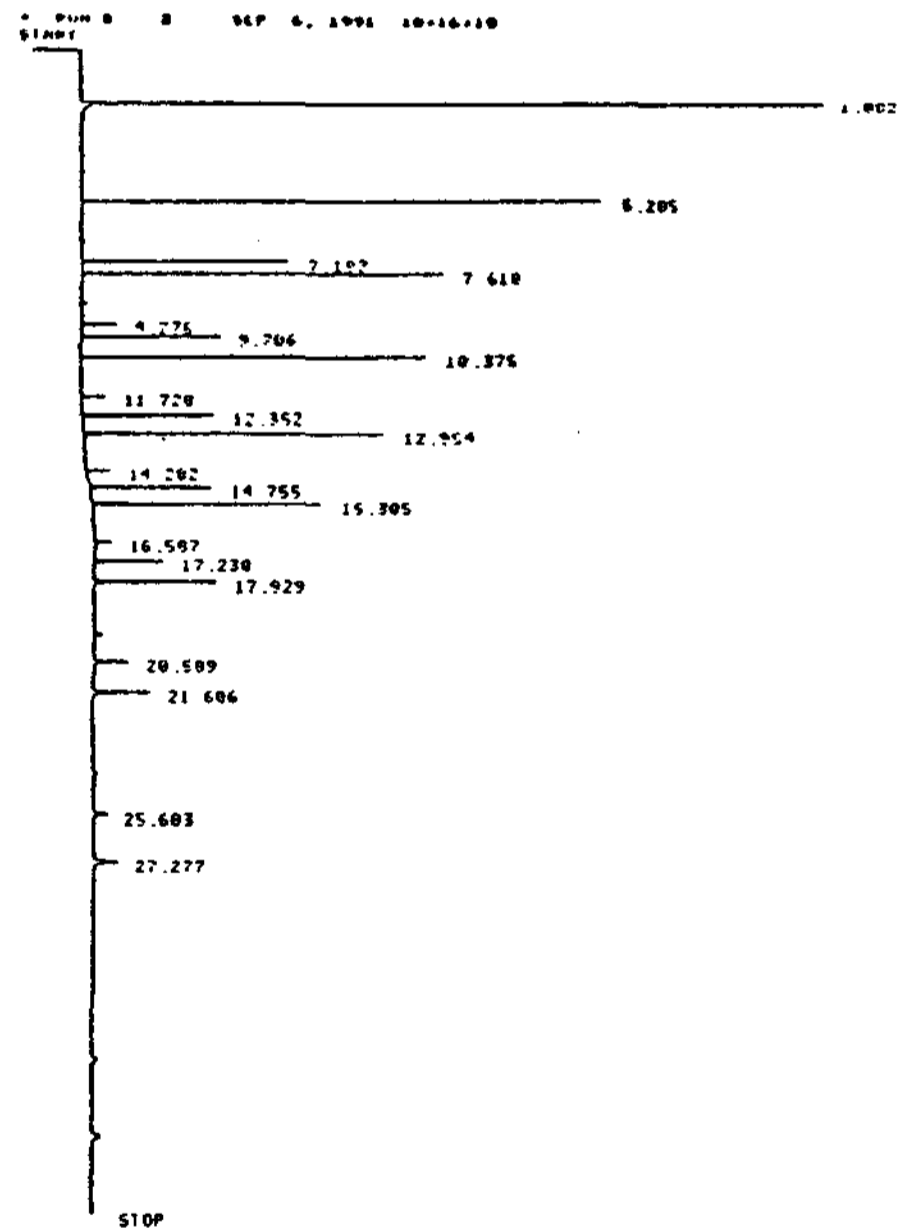
16.0, 2.0%였다.

④ NMR에 의한 SLS와 SLES정량

산가수분해 후 Fatty alcohol과 Fatty ethoxylated alcohol로 된 SLS 및 SLES는 NMR Spectrum에서

Table 1. Mean mole weight of SLS

Carbon No. -EO mol No.	MW	Conc.(area %)	MW * Conc.
12-0	:288	67.17	12139.20
14-0	:316	26.74	5327.76
16-0	:344	5.29	408.36
18-0	:372	5.23	701.04
sum		99.43	29700.12
Average Mw(Σ Mw/Σ Conc.)			298.70



RT	AREA	TYPE	WIDTH	HEIGHT
1.002	7566499	FB	0.13	96.97354
6.205	20254	FB	0.23	22018
7.152	14894	FB	0.26	19663
7.618	26272	FB	0.28	32671
9.275	2773	FB	0.22	8254
9.706	10248	FB	0.28	11031
10.376	27468	FB	0.21	35103
11.728	2682	FB	0.22	82569
12.352	11087	FB	0.22	12085
12.954	24186	FB	0.22	27254
14.282	2878	FB	0.21	82127
14.755	18228	FB	0.25	14025
15.305	20878	FB	0.24	22222
16.587	2827	FB	0.24	82511
17.230	7855	FB	0.23	10008
17.929	15162	FB	0.28	12022
20.589	5556	FB	0.24	22222
21.686	11188	FB	0.24	12027
25.683	3538	FB	0.25	22222
27.277	7453	FB	0.25	22222

TOTAL AREA=7802646
MUL FACTOR=1.0000E+08

Fig. 3. Gas chromatogram of SLES.

Alkyl group과 $-CH_2CH_2O-$ 및 $-CH_2OH$ 기에 Ethyleneoxide (EO) group의 면적비에 의해 SLS와 SLES의 혼합비율을 정량할 수 있다.

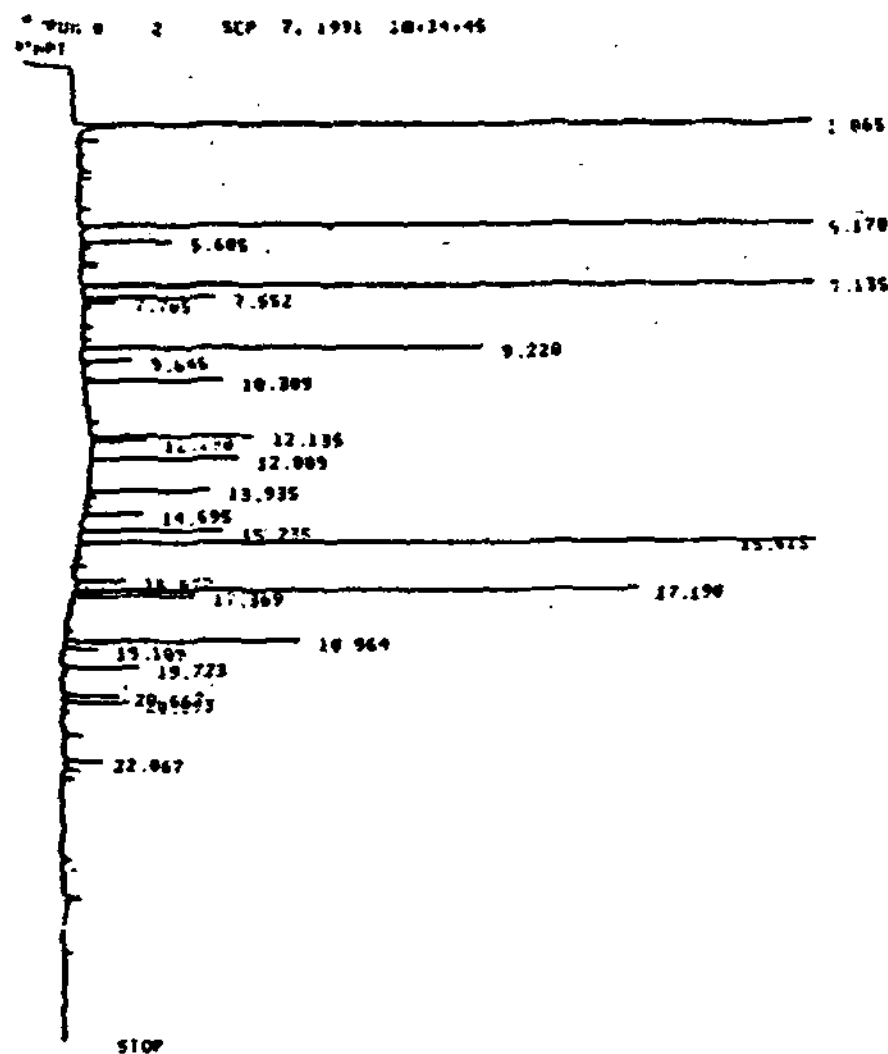
먼저 계면활성제 성분을 묶은 염산 Ethyl alcohol로

용출시킨 후 수욕상에서 건조하고 염산을 가해 가수분해 후 다시 Ethyl ether로 추출하여 용매를 제거하고 CCl_4 에 녹여 NMR분석을 했다.⁶⁾

그 결과는 Table 3과 같다.

2) Linear Alkylbenzene Sulfonate(LAS)

시험기기로 UV-VIS Spectrophotometer(CE 550



PUMP 2 SEP 7, 1991 10:21:05

RT	AREA	TYPE	WIDTH	HEIGHT
1.065	770785	PD	.015	35.04784
5.170	160748	PD	.025	2.06720 CA
7.135	2893	PD	.024	.62560
7.552	67589	PD	.027	82477
7.705	1193	DD	.028	81417
9.220	16151	PD	.029	16685
10.309	2058	PD	.031	10539
12.135	6319	PD	.030	87793
12.700	2721	DD	.031	87729
13.935	6865	PD	.032	87480
14.695	7619	DD	.047	24796
15.235	2005	DD	.034	87216
15.735	8822	DD	.032	87207
15.615	14918	DD	.034	11206
16.370	2346	PD	.035	87993
17.190	26321	DD	.035	31220
17.269	5559	DD	.034	62854
18.064	19489	PD	.044	13629
19.109	1922	DD	.043	82370
19.723	6161	PD	.050	80315
20.667	4800	DD	.041	89148
20.823	5126	PD	.052	85488
22.067	3503	DD	.048	84320

TOTAL AREA=8102554
PUL FACTOR=1.0400E+00

Fig. 4. Gas chromatogram of A.

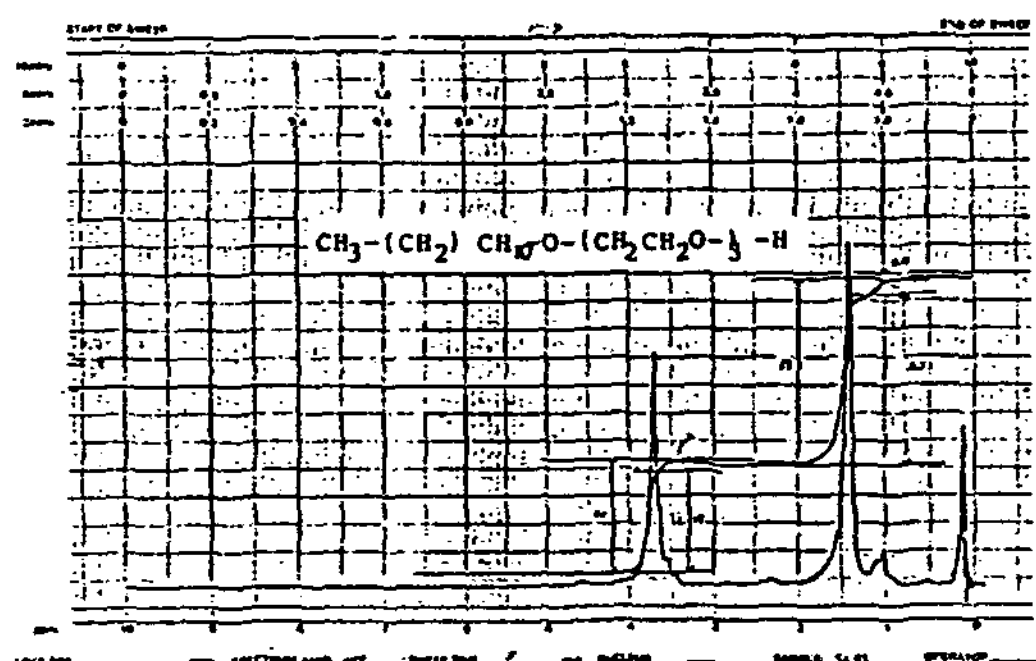


Fig. 5. NMR spectrum of SLES.

Table 2. Mean mole weight of SLES

Carbon No. -EO mol No.	MW	Conc. (area %)	MW * Conc.
12-0	:288	13.02	3749.76
14-0	:316	5.97	1886.52
12-1	:332	12.13	4027.16
16-0	:344	1.17	402.48
14-1	:360	4.64	1670.40
12-2	:376	11.63	4372.88
16-1	:388	0.88	341.44
14-2	:404	4.69	1894.76
12-3	:420	10.33	4338.6
16-2	:432	0.88	380.16
12-3	:448	4.65	2083.20
12-4	:464	8.50	3944.00
16-3	:476	0.86	409.36
14-4	:492	3.33	1638.36
12-5	:508	6.42	1286.40
14-5	:536	2.40	1286.40
14-5	:536	2.40	1286.40
12-6	:552	4.70	2594.40
14-6	:580	1.62	939.60
12-7	:596	3.17	1889.32
sum		100.99	41110.16
Average Mw(Σ Mw/Σ Conc.)			407.07

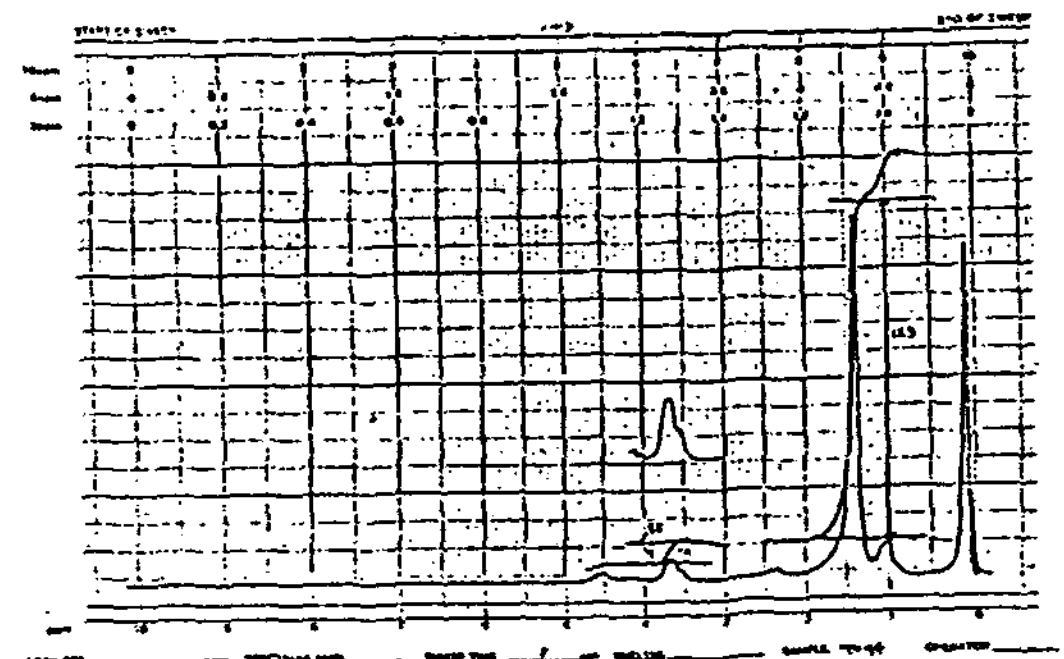


Fig. 6. NMR spectrum of sample A.

Table 3. Alkyl group : EO group ratio to the sample A

Test item	Alkyl group/EO group ratio	
	Theoretical value	Result
SLES STD	1.81	1.7
Sample A	14.7	13.5
SLS/SLES ratio	8.1/1	7.9/1

Table 4. The mean mole weight of SLS, SLES of the sample A

Carbon No. -EO mol No.	MW	Conc.(area %)	MW * Conc.
12-0	:288	42.15	12139.20
14-0	:316	16.86	5327.76
12-1	:332	1.34	408.36
16-0	:344	3.80	1296.88
14-1	:360	0.61	183.60
12-2	:376	1.48	518.88
14-2	:404	0.65	222.20
12-3	:420	1.61	634.20
14-3	:448	0.75	291.2
12-4	:464	1.60	696.00
14-4	:492	0.68	285.36
12-5	:508	1.48	701.04
Sum		73.01	22704.68
Average Mw($\sum Mw/\sum Conc.$)			y 310.98

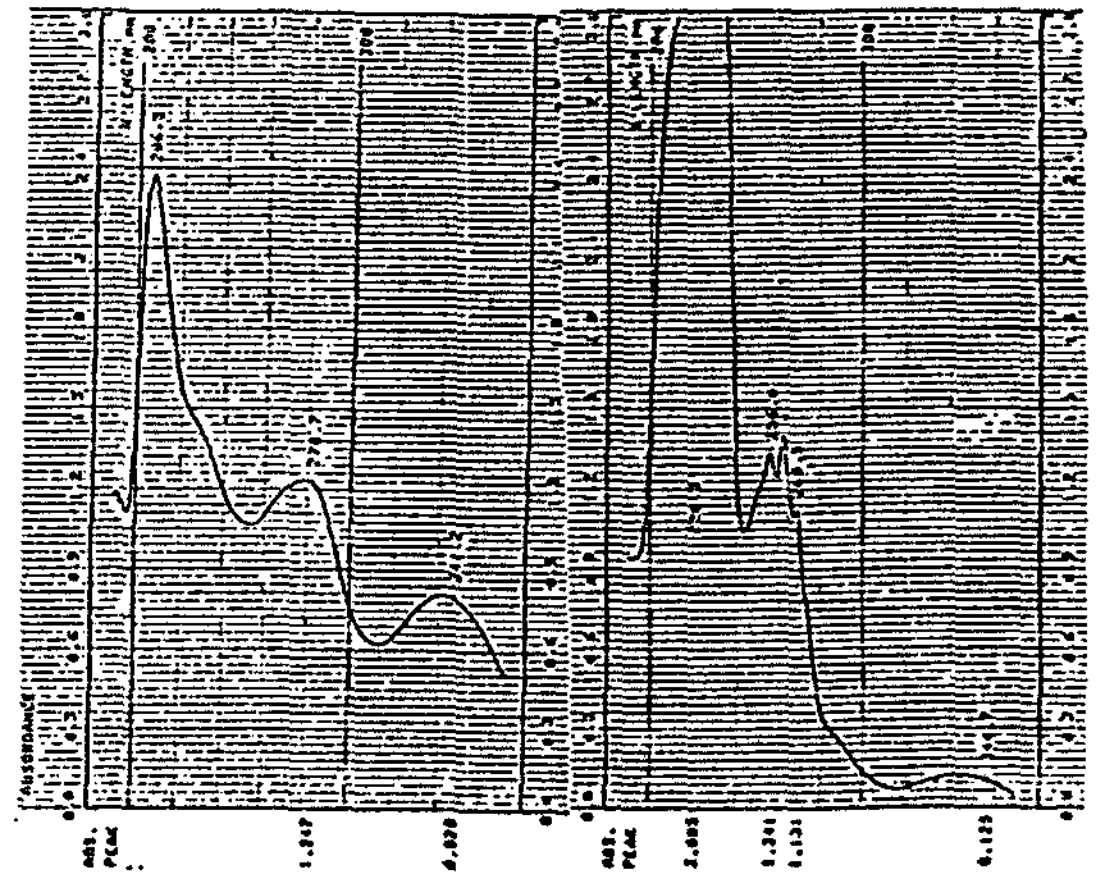
IR, CECIL) 및 Thin Layer Chromatography(II. 1. ②의 TLC참조)를 사용했는데 LAS가 함유되어 있지 않은 제품에 일정량의 LAS를 첨가시켜 UV Spectrum을 얻은 후 LAS가 함유되어 있지 않은 제품의 UV Spectrum과 비교하여 확인했다.⁷⁾

시료 2g(LAS 미함유)을 취하여 D. I Water 50ml에 용해시킨 후 #41 Filter paper로 여과시키고 여과시킨 여액에 0.04g LAS를 첨가하여 D. I Water로 보충하고, 190~400nm에서 UV/VIS 흡수 Spectrum을 얻어 LAS를 첨가시키지 않은 제품흡수 Spectrum과 254 nm LAS 특성 흡수 봉우리를 비교했다.

Sample A중의 UV Spectrum결과, LAS는 검출되지 않았다.

3) α -Olefine Sulfonate(AOS)

시험기기는 TLC를 사용하여 정성분석을 하였으며, 그 결과는 II. 1. ②의 Thin Layer Shromatogram과 같다.



A : UV spectrum of sample A B : UV spectrum to the sample A+2.2% LAS

Fig. 7. UV spectrum of LAS & domestic detergent.

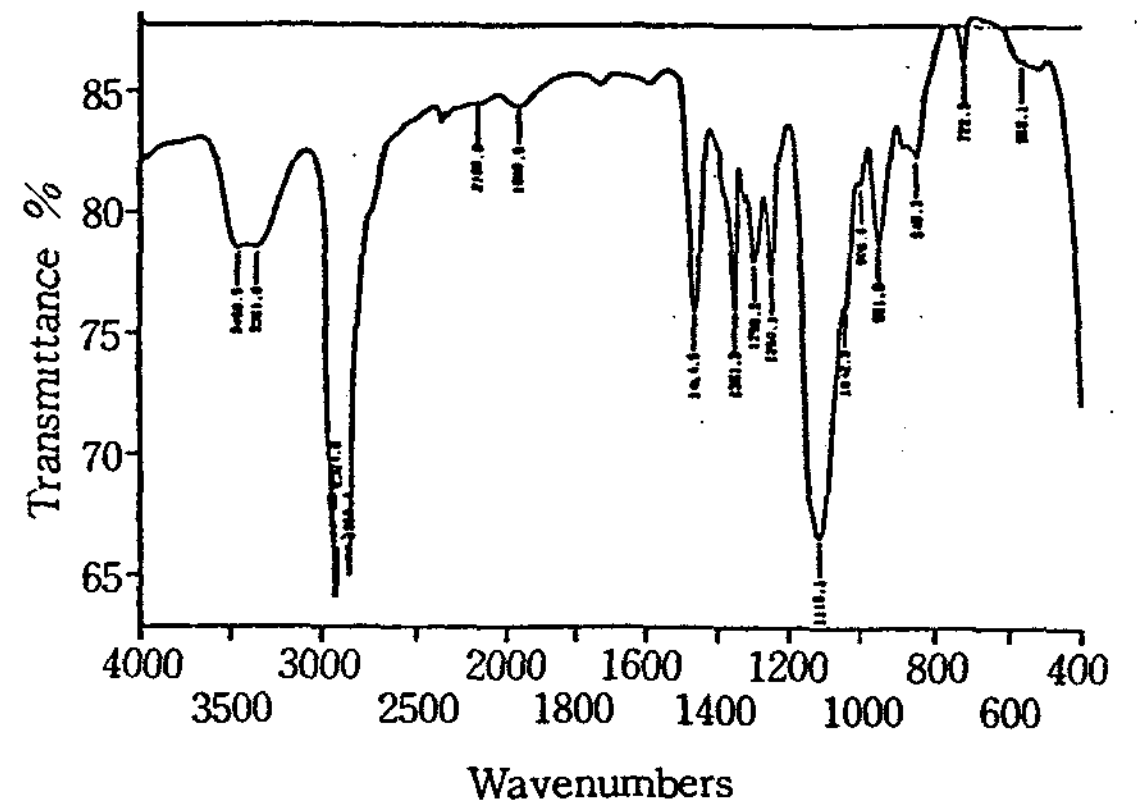


Fig. 8. IR spectrum of POE alkyl ether.

2. 비이온계 계면활성제

1) Polyoxyethylene Alkylether(AE)

① 확인시험

양이온 및 음이온 교환수지를 사용해서 음이온 계면활성제를 분리하여 용출되는 비이온 계면활성제(AE)를 건조시킨 후 IR을 측정하여 확인한다.

POE Alkyl ether의 구조는 $RO(CH_2CH_2O)_nH$ 이므로 $1115cm^{-1}$ 부근의 C-O-C 신축진동 특성 peak, $722cm^{-1}$ 부근의 CH_2 기, $3350cm^{-1}$ 의 -OH기 $2924cm^{-1}$, $2856cm^{-1}$ 의 C-H를 확인할 수 있었고 $1740cm^{-1}$ 부근의 에스테르 peak가 없으므로 에테르형임을 확인할 수 있었다.

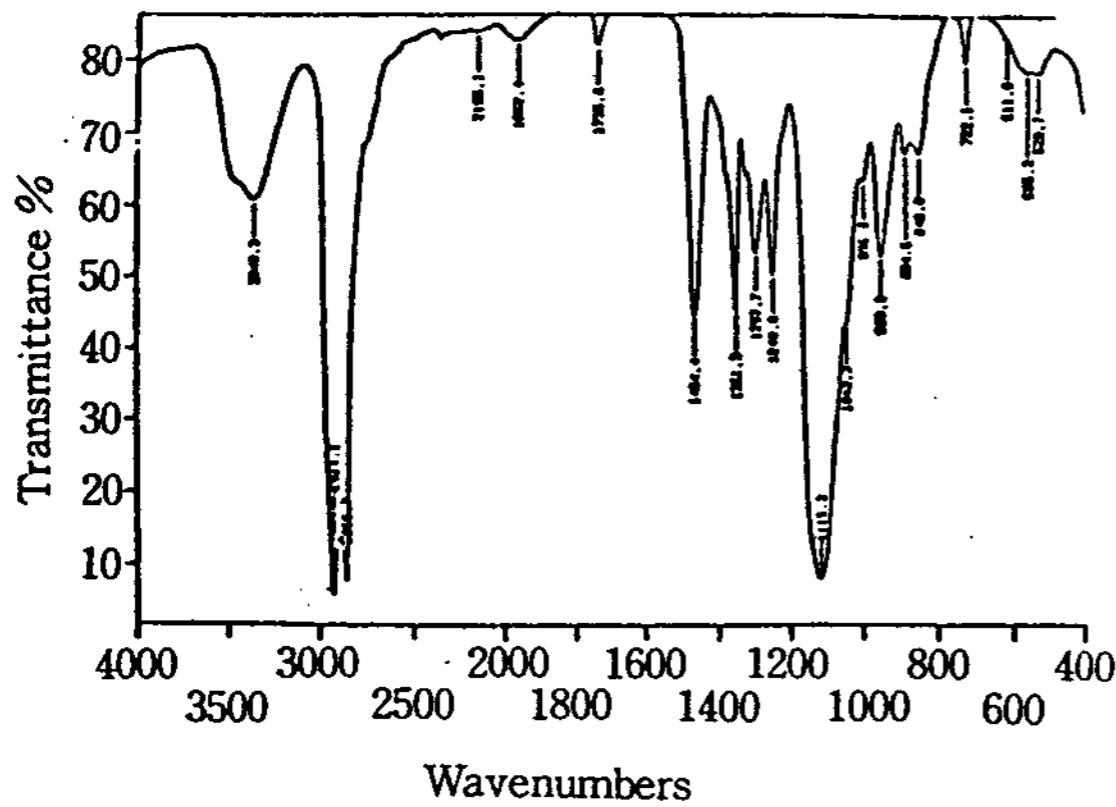
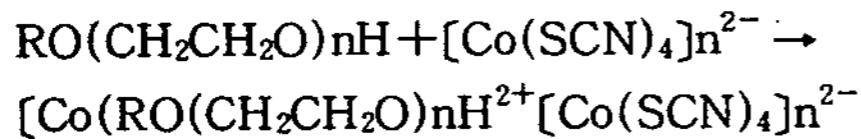


Fig. 9. IR spectrum of POE alkyl ether to the sample A.

② CTAS(Cobalt Thiocyanate Active Substances) 법

CTAS에 의한 비이온 계면활성제의 정량방법은 이온교환수지를 사용하여 무기염류 및 음이온 계면활성제를 분리, 용출되는 비이온 계면활성제를 Cobalt thiocyanate와 반응시켜 blue cobalt-AE complex를 UV 620nm에서 흡광도를 측정하여 정량한다.



분리관(φ25mm×400mm)에는 충전제 Amberlite IRA-120(H⁺ form)과 Amberlite IRA-400(OH⁻ form)을 각각 채우고 eluent로 Ethanol : D. I Water(50 : 50)를 분당 40ml씩 유출시켰다.

시료전처리를 위해 시료 10.0g 정도를 EtOH을 가하여 가온용해하여 Suction 여과한 후 용매를 수욕상에서 유거한 다음 잔분에 50% EtOH 50ml를 가해 준비된 Cation 및 Anion ion exchange column을 차례로 통과시키고 300ml의 50% EtOH을 흘려 용출액을 모은후 용매를 유거하여 건조시킨 후 CH₂Cl₂로 다시 추출했다.

Cobalt Thiocyanate 용액은 Ammonium Thiocyanate 620g과 Cobalt Nitrate Hexahydrate 280g을 D. I Water에 녹여 1/로 제조했다.

사용시 CH₂Cl₂로 두번 추출하여 CH₂Cl₂가용분을 제거한 후 사용했다.

STD 용액제조는 POE Alkyl ether(9EO) 1.0g을 정확히 달아 CH₂Cl₂에 녹여 100ml Volumetric flask

에 표선을 맞춘 다음 이 액 1, 2, 3, 4ml를 정확히 취해 각각 Test tube에 넣고 수욕상에서 증발건고 후 10ml CH₂Cl₂로 Test tube 내용물을 씻어 125ml 분액여두에 옮기고 CTAS용액 5ml를 가하여 60sec 동안 진탕한 다음 CH₂Cl₂층을 분리하여 원심분리(3000rpm/2 min)한 다음 620nm에서 UV를 측정하여 검량선을 작성했다.

시료 용액제조는 시료를 CH₂Cl₂에 녹여 50ml Volumetric flask에 표선을 맞춘 다음 STD용액과 같은 방법으로 처리하여 UV를 측정하여 검량선으로부터 정량했다.

시험결과에 따르면 Sample A의 POE Alkyl Ether(AE) 함량은 4.0%였다.

2) Alkyl Ethylene Oxide(AE)

① 확인시험

Anion 교환수지로부터 분리되어 용출된 Chloroform 추출물을 농축시킨 후 IR을 이용 Spectrum상에서 AE의 특성 Peak인 1100cm⁻¹의 Ethylene Oxide 작용기를 확인했다.

② 정량법(비이온 계면활성제의 정량)

Anion 교환수지를 사용해서 음이온 계면활성제를 분리하여 용출되는 비이온 계면활성제(AE)를 정량하는 방법으로 Column(φ25mm×600mm)에는 충전제로서 Amberlite IRA-400(OH⁻ form)을 채우고 Eluent로서 흘려 Ethanol : Water(95 : 5)을 용출시킨 다음 200ml 가량의 Ethanol(95%)을 흘려 Column속을 씻고 용출액과 합쳐 Ethanol(NaOH, NaCl 등의 무기염제거)

105℃에서 함량이 될 때까지 건조 후 무게를 달아 함량을 구했다.

시험결과에 따르면 Sample A의 Alkyl Ethylene

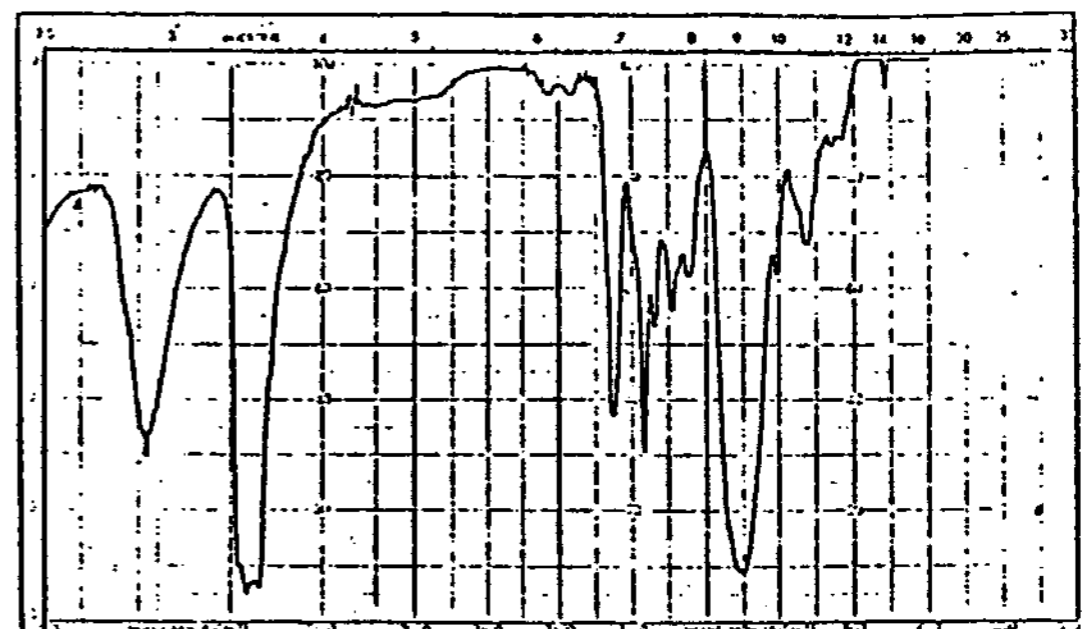


Fig. 10. IR spectrum of alkylethylene oxide.

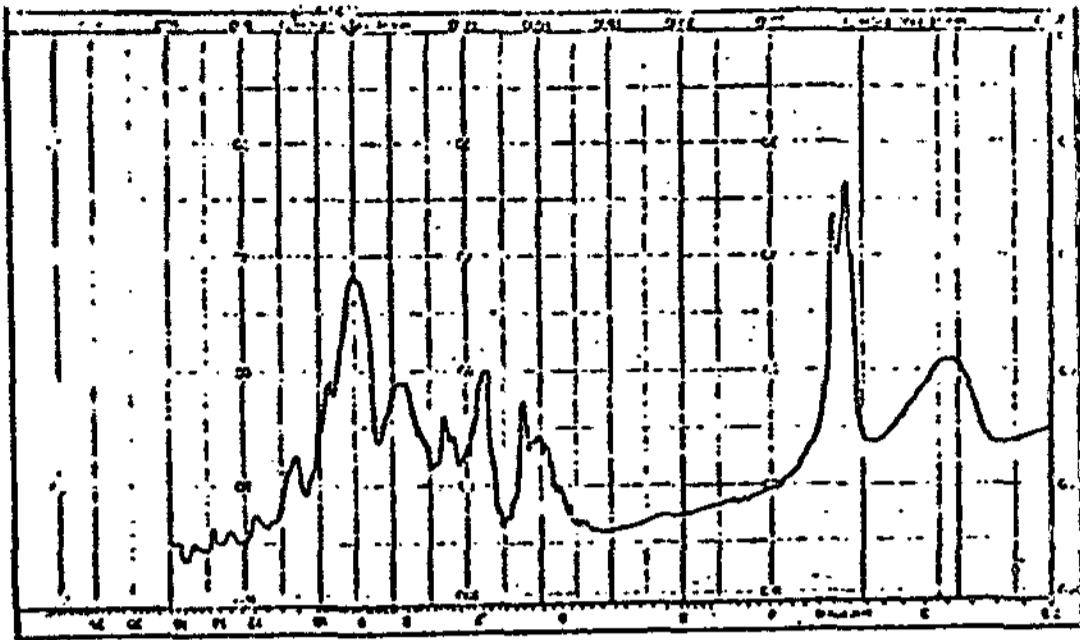


Fig. 11. IR spectrum of alkylethylene to the sample C.

Oxide(AE) 함량은 2.0%였다.

3) Amine Oxide

① Ion exchange Chromatography에 의한 Amine Oxide정량

시료의 50% EtOH 용액을 Cation 교환수지 및 Anion 교환수지가 연속으로 연결된 Column에 차례로 통과시킬 때 Amine Oxide는 Cation 교환수지를 통과하면서 선택적으로 Cation 교환수지에 흡착되고 음이온 계면활성제는 Cation 교환수지를 통과하면서 acid type으로 되어 Anion 교환수지에 흡착된다.

따라서 시료중 Alcohol가용분 전량을 50ml로 농축한 후 D. I Water 50ml를 혼합하여 Cation 교환수지 및 Anion 교환수지를 연속으로 통과시킨 후 50% EtOH를 4ml/min 속도로 유출시켜 용출물의 solvent를 제거하고 건조시켜 IR로 CDE를 확인하고 HPLC로 함량을 구했다.

흡착된 Amine Oxide는 1N HCl, EtOH 용액 400ml를 4ml/min로 용출시켜 60℃ 이하에서 evaporate시켜 10ml 정도로 농축한 다음 알카리로 중화시킨 후 분액여두에 옮겨 CCl₄로 추출하여 60℃ 이하에서 Vacuum evaporator로 건조하여 IR 분석을 했다.

Fig. 12와 Fig. 13의 IR Spectrum과 같이 N-OH에 의한 3372cm⁻¹에서 강한 흡수 peak가 나타나고 N-O 신축진동에 의한 962cm⁻¹ 영역의 특징적인 peak를 확인할 수 있으며 C-N에 의한 1466cm⁻¹ peak로써 Alkyl Amine Oxide임을 알 수 있었다.

② 전위차 적정법에 의한 Amine Oxide 정량

위의 ①에서 얻은 Amine Oxide를 iso-PrOH 50ml 및 CH₃Iml를 가하여 녹이고 50℃ 수욕중에서 30분간 가온한 다음 실온으로 냉각한 후 0.1N HCl로 전위차 적정을 했다. 따로 Amine Oxide(30%) STD 0.5g을

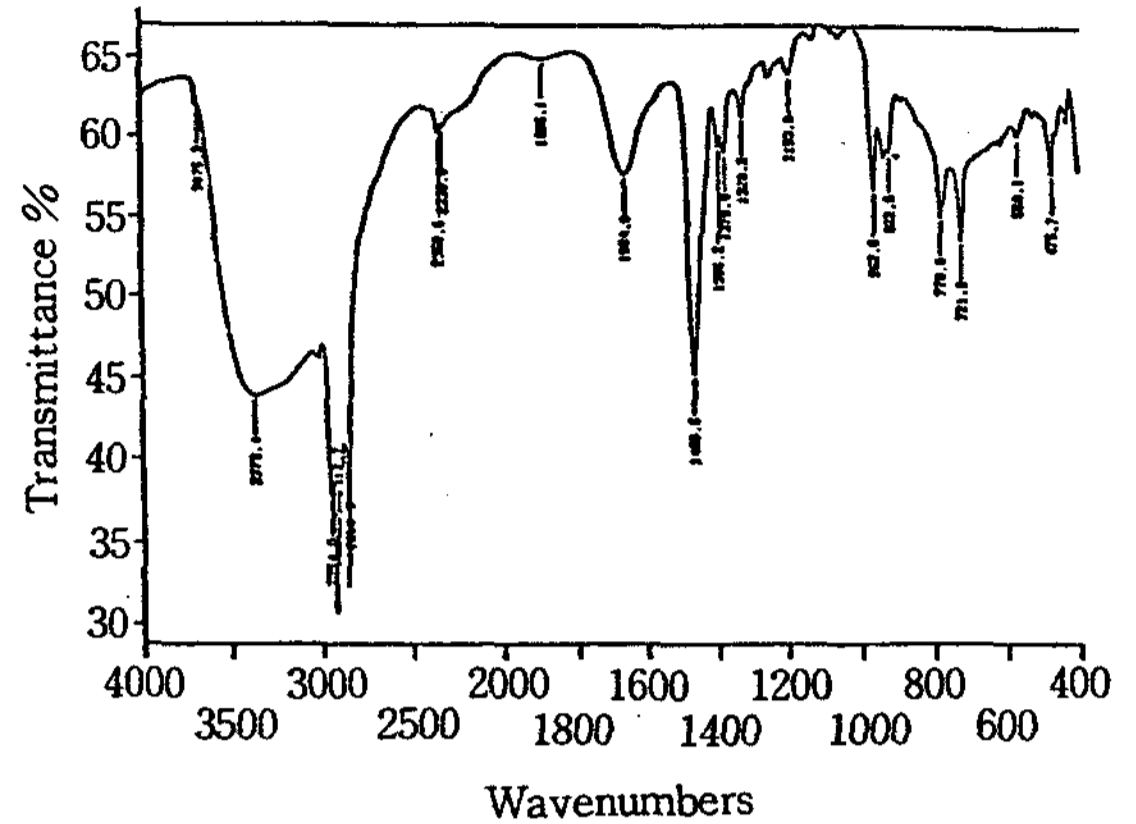


Fig. 12. IR spectrum of lauryl dimethyl amine oxide STD.

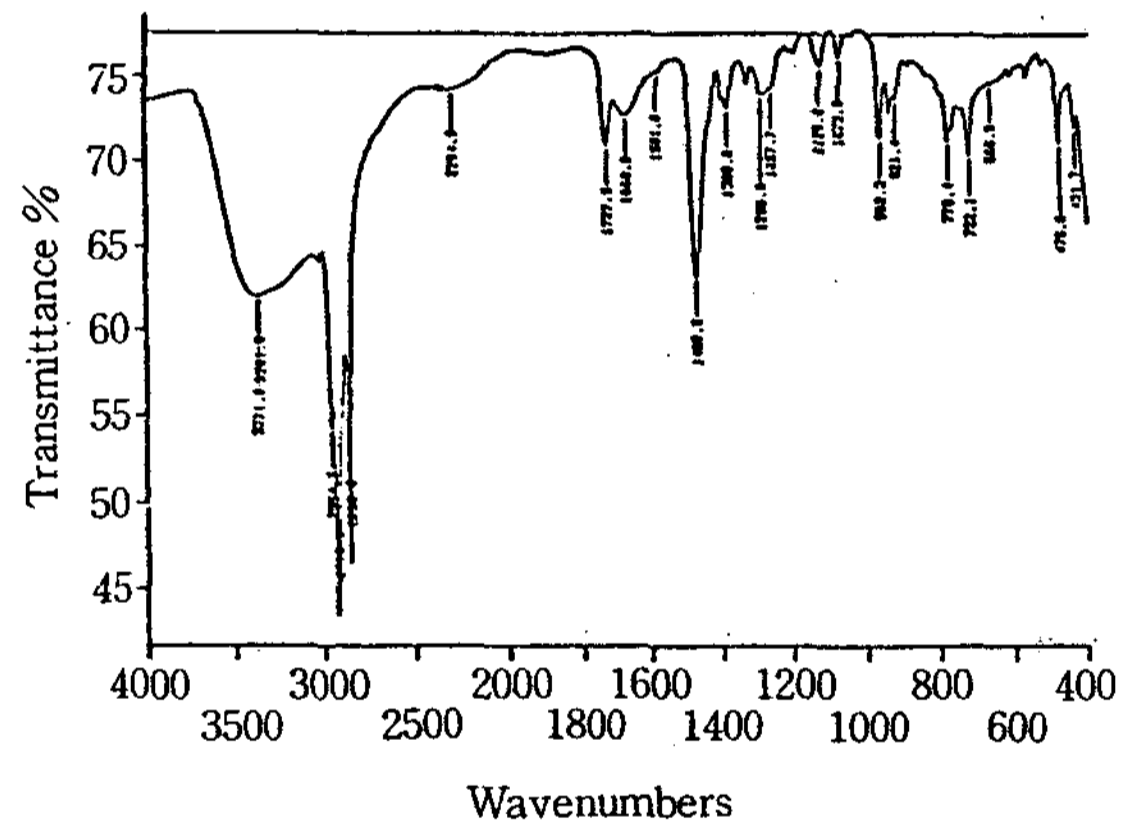


Fig. 13. IR spectrum of amine oxide to the sample D.

정확히 취하여 같은 방법으로 처리했다.⁹⁾

$$0.1N HCl 1ml = 22.941mg C_{14}H_{31}NO$$

시험 결과에 따르면 전위차 적정법에 의한 Sample A의 Amine Oxide 함량은 3.0%였다.

3. 비누분의 시험

① 야자유 지방산 확인 및 정량법

비누는 지방산의 나트륨염으로 되어 있으므로 산으로 가수분해하여 지방산으로 만든 다음 얻어진 지방산을 GC로 분석하기 위하여서는 지방산의 메틸에스테르를 만든 후 지방산 조성을 분석한다.¹⁰⁾

시료 10g에 95% EtOH 250ml를 가하여 계면활성제 성분을 가온용해 시킨 후 Suction 여과한 다음 세척하여 여액을 합하고 100ml 농축시키고 D. I Water

100ml를 가한 후 분액여두에 옮기고 Phenolphthalein 지시약과 0.5N NaOH로 알칼리성으로 만든 후 석유에테르 50ml로 1회 추출하여 미반응물 및 향을 제거한다.

여기에 Methyl orange 지시약으로 하여 0.5N H₂SO₄으로 산성을 만든 후 석유에테르 50ml씩 3회 추출한다. 석유에테르층을 모아 메틸오렌지 중성이 될 때까지 D. I water 50ml로 세척한다.

석유에테르층을 무수 Na₂SO₄로 사용하여 탈수 및 증류 제거하고 잔류된 Fatty acid를 얻어 정량 분석한다.

얻어진 Fatty acid에 BF₃·MeOH 5ml 넣고 환류냉각기를 달아 2분 정도 reflux 시키고 실온으로 냉각후 내용물을 125ml 분액여두에 옮겨 포화 NaCl용액 10ml 및 n-Hexane층을 탈수한 다음 검액으로 하여 GC로 지방산의 조성을 분석한다.

따로 야자유지방산 0.2g을 위와 같이 처리한다.

GC Column은 carbowax 20M을 사용하여 Inj. Temp 210℃, Det. Temp 220℃, FID Detector로 분석하였다.

시험결과에 따르면 Sample A중의 야자유 지방산의 함량은 1.9%였다(Fig. 14, 15의 GC Chromatogram

참조).

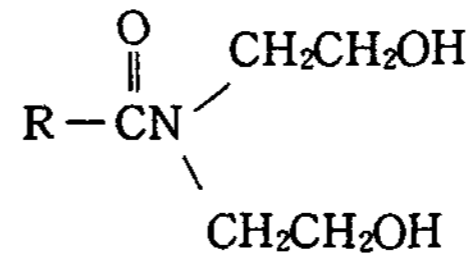
② 비누분 함량 분석¹¹⁾

①의 지방산 분포와 비누분 시험방법에 따라 시험했을 때 Sample A중의 비누분은 2.1%의 함량을 보였다.

4. CDE의 정성 및 정량

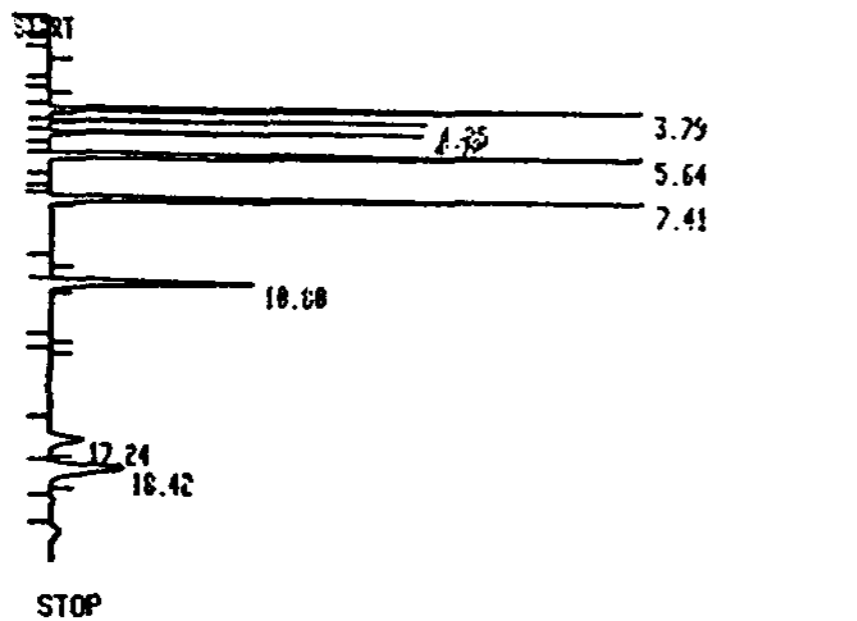
CDE의 정성시험은 알코올 가용분의 Column용출물에서 Solvent를 제거한 다음 IR로 확인한다.

IR에 의한 CDE의 확인은



구조에서 ν_{C=O}에 의한 1621cm⁻¹ 부근의 peak, ν_{OH}, δ_{OH}에 의한 3385cm⁻¹, 1967cm⁻¹, 1053cm⁻¹ 부근의 peak로써 CDE임을 확인할 수 있다.

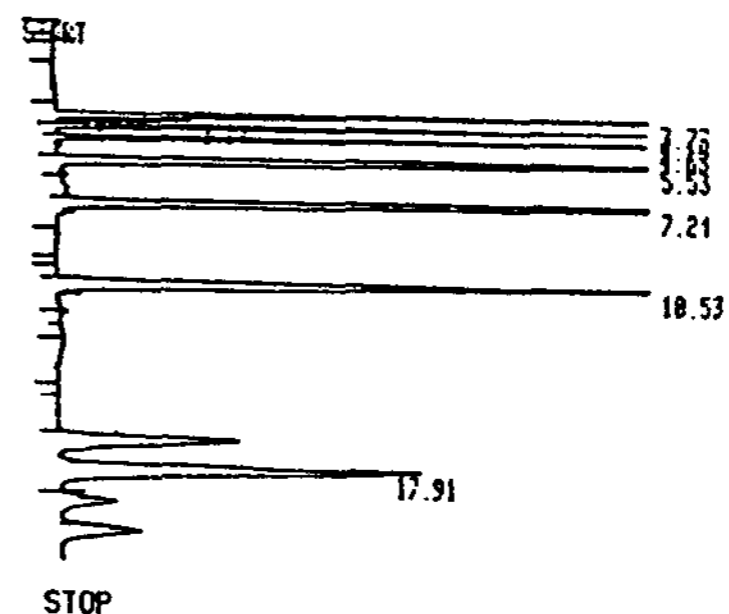
STD CDE 0.1g을 정확히 달아 100ml Volumetric flask에 넣고 MeOH을 가해 표선을 맞추고, 따로 Column 용출물 건조분을 달아 STD와 같이 처리하여 C₁₂를 지표성분으로 하여 HPLC에 의한 시료와 STD



RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
3.79	1.9780E+07	SPB	0.042	81.533
4.25	219550	PB	0.044	0.908
4.72	268540	PB	0.053	1.078
5.64	2152900	PB	0.072	8.985 C ₁₂ =40.47
7.41	865260	PB	0.111	3.582 C ₁₂ =15.40
10.80	491700	BB	0.184	2.634 C ₁₂ =11.01
12.24	138370	PB	0.313	0.572 C ₁₂ =3.10
18.42	375960	PB	0.342	1.390 C ₁₂ =1.53

TOTAL AREA= 2.4172E+07
MUL FACTOR= 1.9890E+00

Fig. 14. GC chromatogram of palm oil.



RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
3.73	2.2785E+07	1SPB	0.047	80.230
3.94	15596	BB	0.038	0.055
4.18	306160	PB	0.043	1.082
4.63	303800	PB	0.054	1.074
5.53	2712200	PB	0.076	9.594 C ₁₂ =48.60
7.24	1193900	PB	0.120	4.219 C ₁₂ =21.10
10.53	628560	BB	0.199	2.221 C ₁₂ =11.23
17.91	434620	BB	0.366	1.516 C ₁₂ =7.77

TOTAL AREA= 2.8300E+07
MUL FACTOR= 1.9800E+00

Fig. 15. GC chromatogram of the sample A

와의 Area비로부터 CDE함량을 구하였다.

5. 생분해도

합성세제의 생분해도 산출은 계면활성제의 종류와 분석방법 및 미생물원 등이 필수적 요소이다.¹²⁾

여기서 사용된 식물성계 합성세제의 주계면활성제는 SLS, SLES이고 분석방법은 MBAS(Methylene Blue Active Substances)를 따랐으며 미생물원은 활성오니 처리장에서 처리된 MLSS 15,000ppm의 반송 오니를 사용하였다.

계면활성제가 미생물에 의해 분해되고 남은 잔류량은 Methylene Blue Complex로 만들어 흡광도 650 nm 부근에서 측정하였다.

Fig. 20은 식물성계 합성세제 및 계면활성제에 대한 생분해도를 경시변화에 따라 나타낸 그림이다.

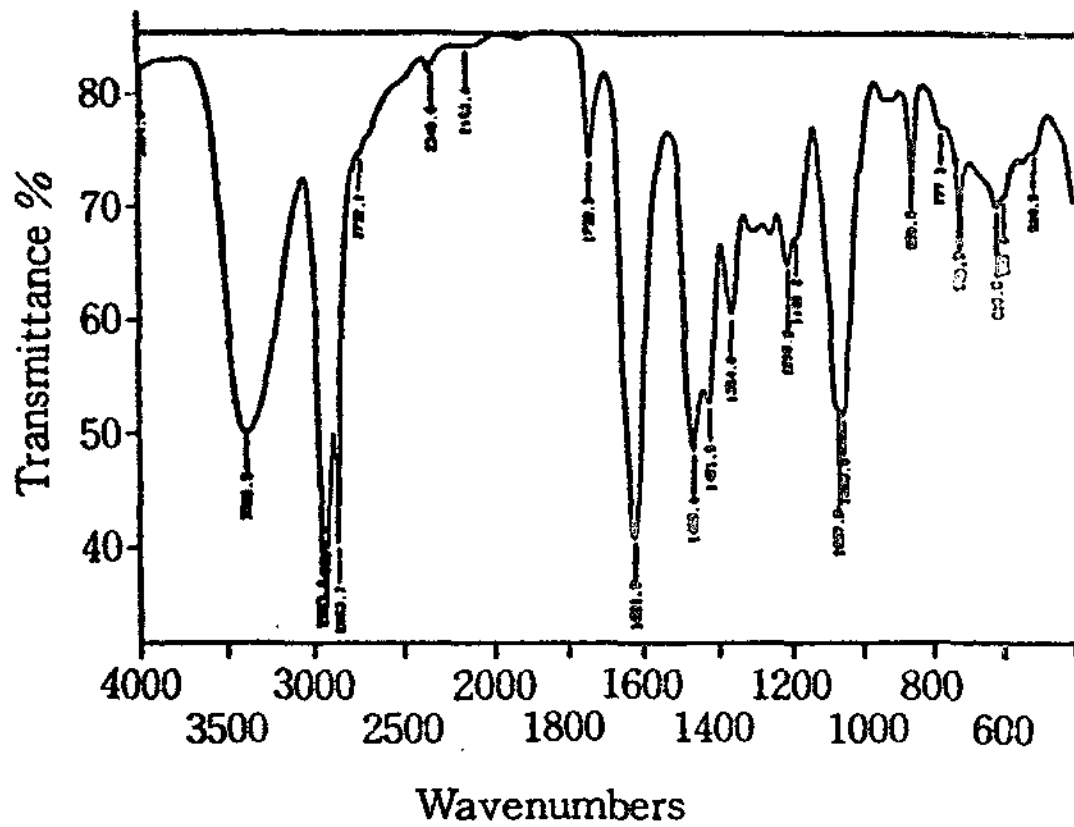


Fig. 16. IR spectrum of CDE.

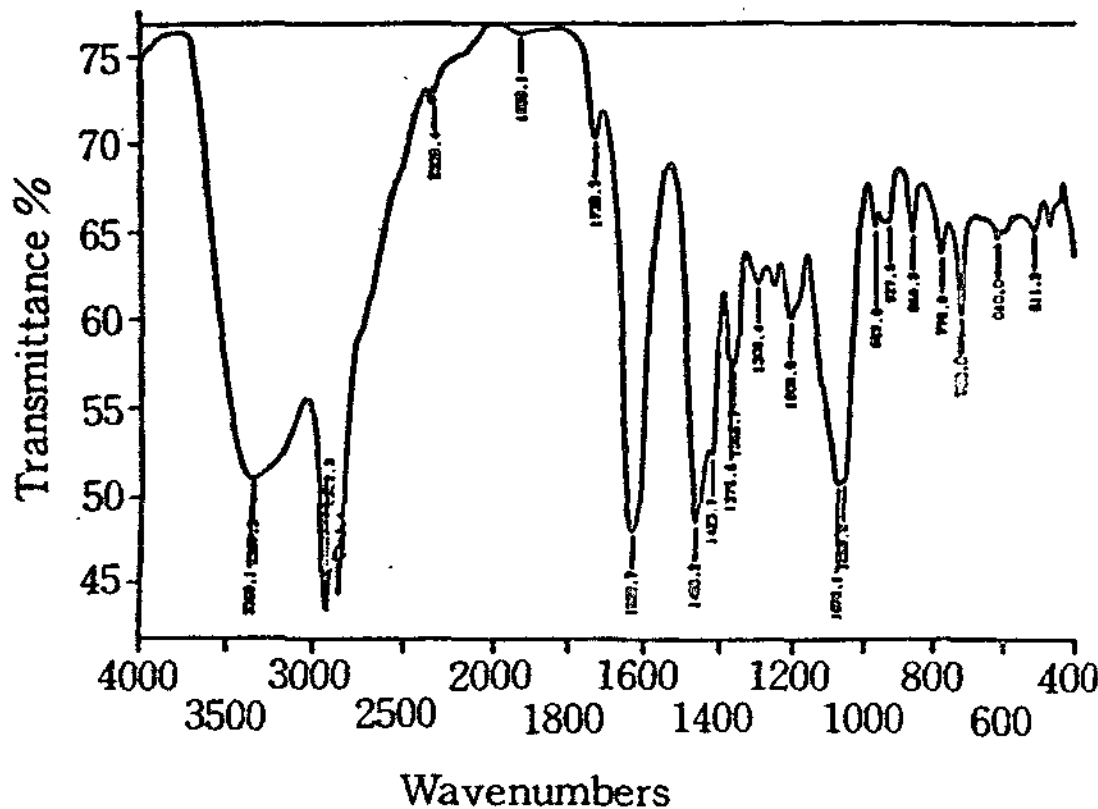
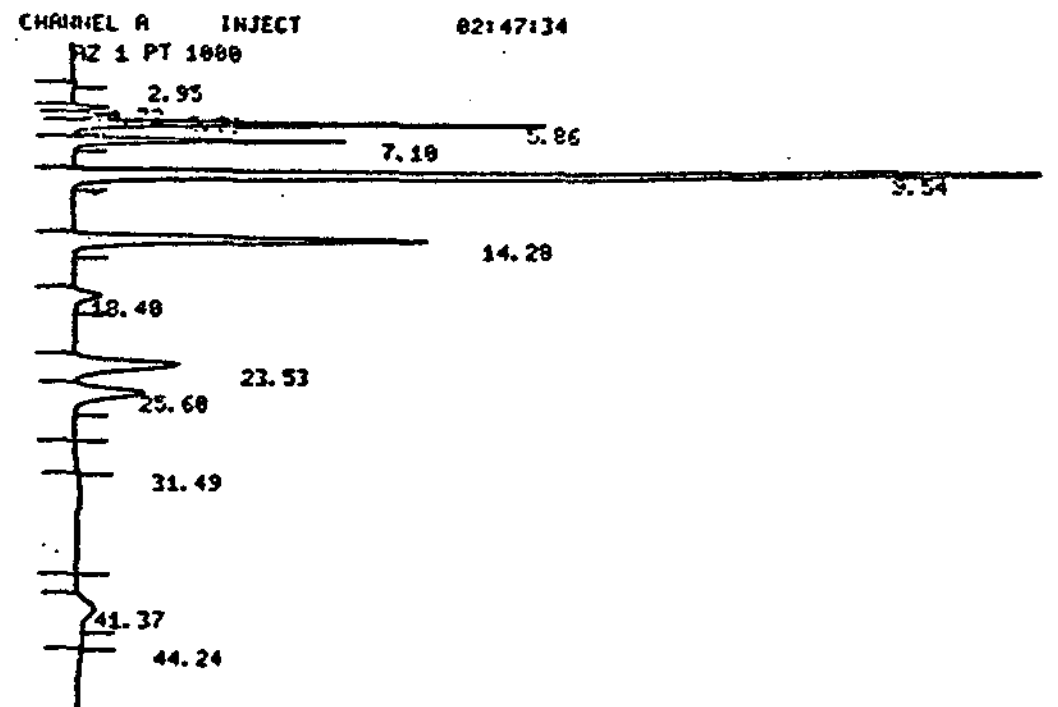


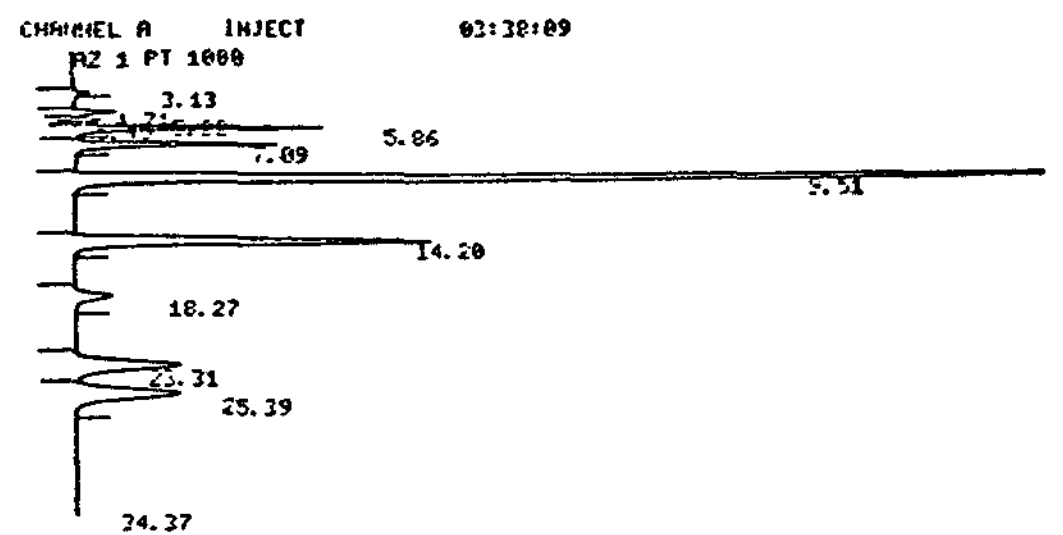
Fig. 17. IR spectrum of sample D separated by column.



62:47:34 CH="A" PS= 1.

FILE 1.	METHOD 0.	RUN 4	INDEX 4
PEAK#	AREAZ	RT	AREA BC
1	0.053	2.95	36035 01
2	0.062	4.72	587245 02
3	1.152	5.23	785581 02
4	11.145	5.86	7565900 03
5	7.208	7.1	4913231 01
6	48.019	9.54	32731873 01
7	16.153	14.20	11016582 01
8	1.456	16.4	272432 01
9	7.222	23.53	4922614 02
10	5.149	25.6	3503806 01
11	0.034	31.49	242 01
12	1.263	41.37	1065280 01
13	0.065	44.24	3457 01
TOTAL	100.		68164848

Fig. 18. HPLC chromatogram of CDE.



03:38:09 CH="A" PS= 1.

FILE 1.	METHOD 0.	RUN 5	INDEX 5
PEAK#	AREAZ	RT	AREA BC
1	0.242	3.13	159867 01
2	1.074	4.71	709471 02
3	0.539	5.22	355833 02
4	0.394	5.45	260325 02
5	5.963	5.86	2929019 03
6	5.53	7.09	3653898 01
7	52.589	9.51	34741318 01
8	16.595	14.2	10962985 01
9	2.019	18.27	1332575 01
10	7.229	23.31	4776562 02
11	7.827	25.39	5178893 03
TOTAL	100.		66962346

Fig. 19. HPLC chromatogram of sample D separated by column.

III. 결 과

식물성계 합성세제 중 의류용 3종과 주방용 2종에 대해 계면활성제 성분 및 생분해도를 측정된 결과는 Table 5와 같다.

Table 5. Surfactant analysis and biodegradability to the domestic synthetic detergent

(unit : %)

Test item	Detergent				
	Use for home		laundering	Use for kitchen	
	A	B		C	D
SLS	16.0	22.9	9.8	-	-
SLES	2.0	1.6	7.9	15.9	16.1
LAS	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
AOS	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
POE AE	4.0	6.0	-	-	-
CDE	-	-	-	1.0	-
AEO	4.0	6.0	2.0	-	-
Sope	2.1	3.1	3.0	-	-
Amine oxide	3.0	-	-	-	-
Biodegradation(1 day)	90 Min*	90 Min	90 Min	90 Min	90 Min

(Min* : Minimum)

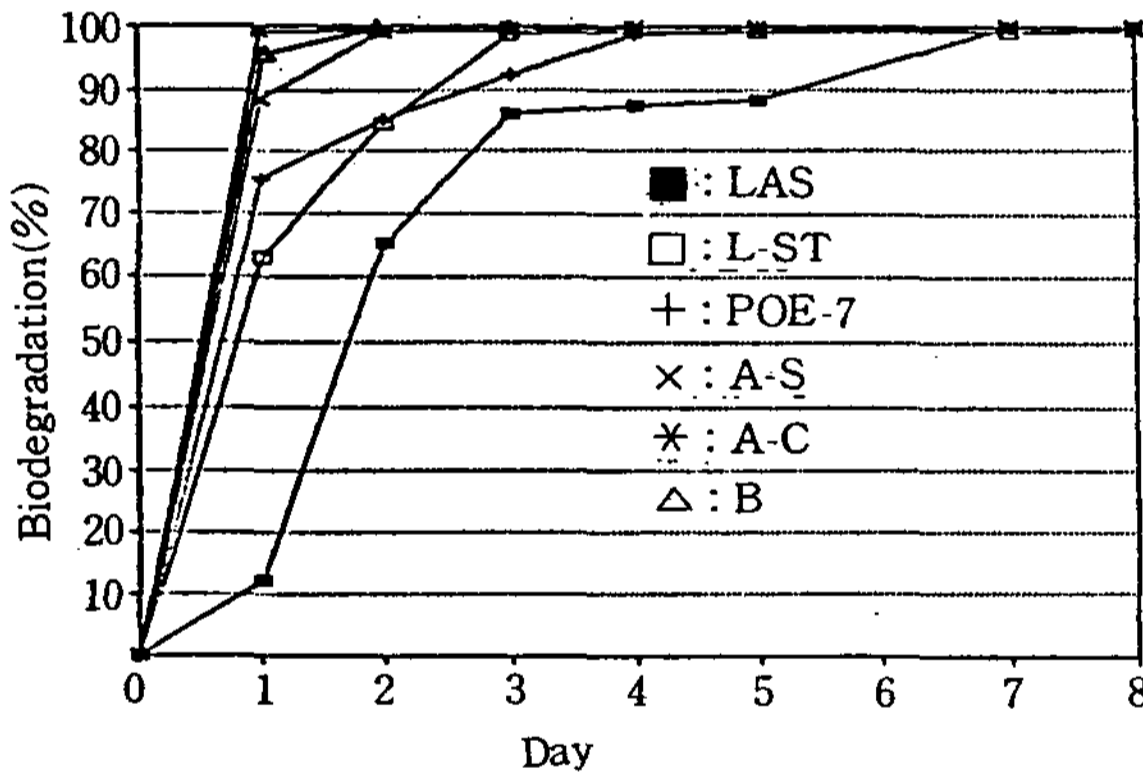


Fig. 20. Biodegradation of surfactant & commercial synthetic detergent.

LAS : Linear alkylbenzene sulfonate-Na
 L-ST : Home laundering detergent(content with LAS)
 POE-7 : Polyoxyethylene-7-dodecylether
 A-S : Home laundering detergent(content with AOS)
 A·C : Home laundering detergent(content with SLS, SLES): sample A, C
 B : Home laundering detergent(content with SLS, SLES : conc. type) ; sample B

IV. 고찰

합성세제부터 추출된 계면활성제의 정성시험은 TLC와 UV를 이용하였다.

TLC분석은 음이온 및 비이온계면활성제 혼합물의 신속한 분리 및 정성분석에 필요한 용매 조건을 조사

한 후 일련의 계면활성제(SLS, SLES, AOS, LAS 등)들의 R_f 값과 발색되는 색으로 정성분석을 하였다.

음이온 및 비이온 계면활성제는 이온교환수지 칼럼을 사용하여 분리시켰으며 분리된 물질은 IR을 이용하여 정성하였고 비이온 계면활성제는 CTAS법에 의해 정량하였다.

비누분의 시험은 KSM 2701에 따라 측정하고 GC로 지방산 조성을 확인하였다. 제품의 정량시험에 있어서 SLS와 SLES는 MB법으로 음이온 총량을 측정한 후 G.C분석에 의한 분자량으로부터 각각의 함량을 구하였다.

또한 NMR을 이용하여 SLS와 SLES의 혼합비율 계산이 가능함을 검토하였다. UV에 의한 LAS의 확인은 LAS가 함유된 시료와 함유안된 시료와의 흡수스펙트럼을 비교하여 정성분석을 하였다.

Amine Oxide와 CDE는 이온교환수지를 이용하여 분리시킨 후 I. R로 확인하였고 Amine Oxide의 정량은 중량법과 전위차 적정법으로 함께 측정하여 결과를 비교 하였으며, CDE는 HPLC로 정량을 하였다.

V. 결론

1. 식물성계 합성세제는 주계면활성제가 SLS이고 기타 음이온 계면활성제로 SLES를 사용하고 비누성분으로는 야자유지방산 비누와 비이온계면활성제로

폴리옥시에틸렌라우릴에테르가 함유된 세제로서 주계면활성제는 식물성유지로부터 합성된 세제인 것으로 추정된다.

2. 분리가 어려운 SLS와 SLES의 혼합비율을 N. M. R을 이용 계산이 가능함을 검토하였다.

3. 이들 성분 각각에 대한 정성 및 정량분석은 Table 5에 나타내었으며 LAS와 AOS같은 석유계 유래의 합성세제는 정성 분석결과 검출되지 않았다.

4. 식물성계 합성세제의 생분해도는 24시간 만에 90%이상의 우수한 분해율을 보였다.

VI. NOMENCLATURE

- AE : Alkyl Ether
- AO : Amine Oxide
- AOS : α -Olefin Sulfonate
- CDE : Coconut Diethanol Amide
- CTAS : Cobalt Thiocyanate Active Substances
- D. I WATER : Deionized Water
- EO : Ethylene Oxide
- HPLC : High Performance Liquid Chromatography
- IR : Infra Red
- LAS : Linear Alkylbenzene Sulfonate
- MB : Methylene Blue
- MBAS : Methylene Blue Active Substances
- NMR : Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer
- POE : Polyoxyethylene
- SLES : Sodium Lauryl Ethoxylated Sulfate
- STD : Standard substances
- SLS : Sodium Lauryl Sulfate

- TLC : Thin Layer Chromatography
- UV-VIS : Ultra Violet & Visible Spectrophotometer

문헌

1. 합성세제의 원료와 환경, Chemical journal, 1(10), 23(1991)
2. Korea Soap & Detergent Association, Korea Soap & Detergent Union '91 Report 6~7 (1991)
3. 합성세제의 시험방법, KSM 2709
4. 西一郎外, 界面活性劑 便覽, 日本産業圖書, (1975)
5. 김태성의, 음이온성계면활성제 및 비이온성 계면활성제의 TCL에 의한 분리, 공업화학회지, 1(2), 249~255(1990)
6. Robert M. Silverstein, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 4th Ed, 182~188(1981)
7. Sodium Alkylbenzene Sulfonate by Ultraviolet Absorption, A. O. C. S. Official Method Dd 3~60(1989)
8. 界面活性劑分析研究會篇, 非イオン界面活性劑 IR 스펙트럼 시험, 23~24, 日本幸書房(1987)
9. Total Amine Value of Fatty Amines By Potentiometric Method, AOCS, Official Method Tf. 1a~64(1989)
10. 日本分析化學會, 分析化學便覽 2Ed, 876, 丸善(1981)
11. 비누의 시험방법, KS M2701-85
12. R. D, Swisher, Surfactant Biodegradation, 2nd, Ed, Dekker, 12~13(1987)