

주방용세제의 일차적 생분해도 및 최종적 생분해도

김 만 영 · 최 응 수* · 김 재 용 · 김 광 렬

충북대학교 환경공학과

*KIST 기계윤활연구실

(1993년 4월 12일 접수, 1993년 5월 25일 채택)

Primary and Ultimate Biodegradation of Dishwashing Detergents

Mann-Young Kim, Ung-Su Choi*, Jae-Yong Kim, and Kwang-Ryul Kim

Dept. of Env. Eng., Chungbuk National Univ., Cheongju, 360-763, Korea

*Tribology Laboratory, KIST, Seoul, 136-791, Korea

(Received April 12, 1993, Accepted May 25, 1993)

요 약 : 합성세제가 수질오염에 미치는 영향을 규명하기 위한 기초과정으로서 시판 주방용세제 3종을 대상으로 하여 1차적 생분해도와 최종적 생분해도를 측정하였다. 그 결과 대상시료의 1차적 생분해도는 한국공업규격(KS) 기준에 적합하였다. 그중에서도 1차적 생분해도가 빠른 제품이 최종적 생분해가 빠른 경향을 보였다.

Abstract: To reveal the effect of synthetic detergent on the water pollution as a preliminary step, we measured the primary biodegradation and ultimate biodegradation with three kinds of dishwashing detergents being sold at market. Consequently, the primary biodegradation of above mentioned samples were suited to Korean Standards. Above all, the goods that has fast primary biodegradation shows the tendency to fast ultimate biodegradation.

1. 서 론

환경문제가 국민들의 관심을 끌면서 일부 소비자들로부터 시작된 합성세제의 불매 운동은 비누의 매출 증가보다는 외국산 세제의 수입 증가로 이어졌다는 것이 중론이다. 합성세제 불매 운동의 이유로는 비누와 비교할 때 생분해가 잘 되지 않아서 우리나라와 같이 길이가 짧은 하천에서는 합성세제의 사용 자체를 재검토하여야 한다는 것이다. 시판 합성세제의 생분해도시험에 관한 실험 결과들은 국내 시판 합성세제의 생분해도가 국내는 물론 국제적 기준에도 적합한 수준임을 증명하고 있음에도 불구하고[1-2], 이들 주장에는 메틸렌블루활성물질(Methylene Blue Ac-

tive Substance ; MBAS)법[3]에 의한 생분해도 자체를 하천에서의 최종적 생분해(Ultimate Biodegradation)로 여기는 등 모순적인 요소를 가지고 있다. 하지만 이러한 주장에도 불구하고 국내에서는 이에 대한 반론을 제기할만한 뚜렷한 연구결과도 발표되지 않고 있다.

합성세제나 이의 주원료인 계면활성제의 생분해도를 측정하는 방법으로서, 현재 한국공업규격(KS M 2714)에서는 진탕배양(Shake Flask)법에 의해 생분해시킨 후 MBAS법에 의해 계면활성제를 정량하는 방법을 채택하고 있다[3].

그러나 이 MBAS법은 비교적 간단하고 감도가 높은 장점이 있는 반면, 비누 등 일부 음이온계면활성제,

비이온·양이온계면활성제, 탄소간 연결축 길이가 짧은 계면활성제 및 생분해의 중간생성물인 Sulfo-carboxylates 등 유기체탄소화합물에 대해서는 분석이 불가능하기 때문에[4] 비누분과 같은 지방산계를 제외한 음이온계면활성제 또는 이를 다량 함유한 세제의 1차적 생분해도(Primary Biodegradation)의 측정에 주로 이용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 세제가 수질오염에 미치는 영향 규명을 위한 기초과정으로서 세제의 1차적 생분해도와 최종적 생분해도를 알아볼 목적으로 이에 대한 실험을 실시하였다. 시료로서는 시판 주방용세제 3종을 대상으로 했으며, 대상 시료를 진탕배양법에 의해 생분해시킨 후 1차적 생분해도와 최종적 생분해도를 각각 측정하였다. 생분해도를 측정하는 방법으로서, 1차적 생분해도는 MBAS법을, 최종적 생분해도는 화학적 산소요구량(COD)법을 이용하였으며, 또한 최종적 생분해도 시험방법으로 화학적 산소요구량(COD)법의 적용 가능성을 검토하기 위해 대상물질의 산화력(COD/ThOD)을 측정하였다.

2. 생분해

생분해(Biodegradation)란 유기화합물이 미생물의 동화·이화작용에 이용되어 최종적으로 이산화탄소와 물 및 무기염으로 분해되는 것을 의미하며, 그 분해 정도에 따라 다음과 같이 3단계로 나눌 수 있다 [5].

1. 1차적 생분해(Primary Biodegradation) : 물질이 보유하고 있는 특성을 소실하는 시점까지의 생분해.

2. 환경수용적 생분해(Environmental Acceptable Biodegradation) : 환경에 좋지 않은 성질을 잃어버리는 시점까지의 생분해(기포력, 어독성 등의 상실)로, 1차적 생분해와 일치하는 경우가 많음.

3. 최종적 생분해(Ultimate Biodegradation) : 유기물이 이산화탄소, 물 및 무기염으로 분해되거나 미생물의 세포질(Biomass)로 전환되는 것.

이중 세제나 계면활성제의 생분해도에 관한 공정시험법에서는 환경의 측면을 고려하게 되므로, 환경수용적 생분해까지를 시험하도록 규정되어 있는 것이 많다.

생분해 정도를 알아보기 위하여 세제나 계면활성제를 생분해시키는 방법으로는 처음에 가한 계면활성제의 소멸속도를 알아보는 Die-away방법과, 계면활성

Table 1. Biodegradation Method of the Synthetic Detergents

Classification	Experimental method	Countries adopted experimental method
Die-away method	Shake flask method	Korea, Japan, USA, OECD(EC)
	Leaving method (open or closed)	England
	Closed bottle test	—
	Warburg method	—
Modeling method of sewage treatment	Sturm method	—
	Contineous activated sludge method	USA
	Semicontineous activated sludge method	German, OECD, England

제를 연속 또는 반연속적으로 투입하여 안정한 생분해가 일어나는 시점에서의 생분해속도를 알아보는 하수처리장 모델화 방법 등 2가지로 대별되며, 이들 분류에 따른 시험방법은 Table 1과 같다[5].

생분해시킨 계면활성제를 분석하는 방법으로는 Table 2에 나타낸 바와 같이 화학적 방법, 물리적 방법, 물리화학적 방법 등 3가지로 대별된다. 이중 물리적 방법은 정량이 어려운 점, 물리화학적 방법은 실험 과정이 복잡한 점 때문에 생분해 후의 계면활성제를 분석할 목적으로는 잘 쓰이지 않으며 화학적 방법이 주로 사용되고 있다.

화학적 방법중에서 메틸렌블루활성물질(Methylene Blue Active Substance ; MBAS)법은 음이온계면활성제의 분석에, 코발트티오시아네이트활성물질(Cobalt Thiocyanate Active Substance ; CTAS)법[6] 및 요오드비스무스활성물질(Bismuth Iodide Active Substance ; BIAS)법[7]은 비이온계면활성제의 분석에 주로 이용된다. 이들 방법은 감도가 높고 비교적 시험이 간단하여 특정종류의 계면활성제를 분석하는데는 편리하지만, 생분해의 중간생성물인 탄소간 연결축 길이가 짧은 계면활성제 및 카르복실화합물 등에 대해서는 분석이 불가능하므로 1차적 생분해 정도를 분석하는데 이용된다. 또 이들 물질과 반응하여 착체를 형성하는 유기 및 무기이온이 존재할 경우 간섭작용이 일어나는 단점이 있다.

산소소비량법(O_2 법)[8] 및 생화학적 산소요구량법(BOD법)[9] 등은 생분해성 유기물 분석뿐 아니라

Table 2. Analytical Methods of Surfactant

Classification	Analytical methods	Remarks
Chemical method	MBAS method	Using the coloring properties complex formation with surfactants
	CTAS method	"
	BIAS method	"
	O ₂ method	Using the O ₂ consumption during metabolism of microorganism
	BOD method	"
	CO ₂ method	Using the CO ₂ generation during metabolism of microorganism
	COD _C , COD _{Mn} method	Total weight analysis of residual organic compounds after metabolism
	DOC method	Analysis of desolved organic carbon after metabolism
Physical method	TOC method	Total weight analysis of desolved organic carbon after metabolism
	Ross-Mile method	Using the properties of bubble generation by the surfactant
Physicochemical method	Surface tension method	Using the drop of surface tension by the surfactant
	TLC, GC, HPLC method	Separation and confirmation of metabolite
	Radioactive isotope method	Confirmation of metabolite
CIAS method	CIAS method	Analysis of surfactant adsorbed by the activated carbon

계면활성제의 분석에도 이용된다. 그러나 이 방법은 호기성 조건하의 생분해만이 측정되고, 우리나라 뿐 아니라 많은 국가에서 공정법으로 채택하고 있는 생분해법인 진탕배양법의 이용이 불가능하며 실험이 복잡하다는 단점이 있다. 특히 BOD법은 1회 측정에 5일이 소요된다.

최종적 생분해를 측정하는 방법으로는 이산화탄소발생량법(CO₂법)[10], 화학적 산소요구량법(COD_C, COD_{Mn}법)[11], 용존유기체탄소량법(DOC법)[12] 및 총유기체탄소량법(TOC법)[13]이 있다. 이중 호기성 조건하의 최종 생분해 산물인 이산화탄소의 발생량을 측정하는 CO₂법을 제외한 나머지 방법들은 대사 후 잔존하는 유기물의 양을 측정하는 방법이다. CO₂법을 제외한 나머지 방법들은 계면활성제뿐 아니라 유기물의 분석도 가능하고, 난분해성 유기물까지도 동시에 분석되며, 호기성과 혐기성의 두 조건 모두에 대한 생분해 측정이 가능하다는 장점이 있다. 그러나 COD법(특히 COD_{Mn}법)은 물질, 대사 산물 및 반응 조건에 따라 산화력의 차이가 크고, TOC법은 유기체질소화합물 등의 분석이 불가능하다는 점이 지적되고 있다.

3. 실험방법

본 연구의 주요 실험 내용으로는 대상시료인 주방용세제의 최종적 생분해도 실험방법으로서 화학적 산

소요구량법(COD_C법)의 적용 가능성을 검토하기 위한 산화력(COD/ThOD) 실험과, 진탕배양법에 의한 주방용세제의 생분해, 그리고 생분해정도를 알아보기 위한 MBAS법 및 COD_C법에 의한 계면활성제 및 유기물의 분석 등이다.

3. 1. 주방용세제의 화학적 산소요구량

주방용세제의 최종적 생분해도 실험방법으로 실시한 화학적 산소요구량은, 중크롬산칼륨에 의한 산소소비량(COD_C)이 BOD나 과망간산칼륨에 의한 산소소비량(COD_{Mn})보다 이론적 산소요구량(ThOD)에 가깝고 물질의 종류에 따른 산화력의 차이가 크지 않기 때문에, COD_C법에 의해 화학적 산소요구량 실험을 실시하였다[14].

실험 대상 시료는 Table 3과 같은 조성을 갖는 시판 주방용세제로, 이들 세제는 모두 20%의 계면활성제를 포함하며, 2종은 LAS를 주 계면활성제로 하고 나머지 1종은 AES를 주 계면활성제로 하는 세제이다.

Table 3. Samples of Experiment

Samples	Composition
Dishwashing detergent A	Total surfactant 20% (LAS 16%)
Dishwashing detergent B	Total surfactant 20% (LAS 15%)
Dishwashing detergent C	Total surfactant 20% (AES 16%)

화학적 산소요구량의 실험방법은 시료 5mg 정도를 취하여 한국공업규격(KS M 0100)[15]의 COD_{Cr}법에 따라 각 시료물질의 산소소비량을 구하였다.

3. 2. MBAS법에 의한 1차적 생분해도 측정

MBAS법에 의한 계면활성제분석은 음이온계면활성제만을 정량할 수 있으므로, 음이온계면활성제의 1차적 생분해도실험에 주로 이용되고 있으며, 세제에 대한 국내외의 생분해도 규격기준이 대부분 1차적 생분해도를 규정하고 있는 점을 고려하여 KS M 2714[3]에 따라 진탕배양법으로 생분해시킨 후 MBAS법에 의해 음이온계면활성제를 정량하였다. 접종한 활성오니는 1991년 하절기의 중랑하수처리장 오니를 채취하여 사용하였다.

3. 3. COD_{Cr}법에 의한 최종적 생분해도 측정

COD_{Cr}법에 의한 생분해도실험의 이용 예는 그다지 많지는 않다. 그러나 COD_{Cr}법에 의해 계면활성제를 정량할 경우 분석에 소요되는 시간이 2시간 이상으로 비교적 오래 걸린다는 단점이 있기는 하지만 특별히 고가의 기기를 사용하지 않아도 분석이 용이하다는 점과 생분해시 중간생성물의 대부분을 동시에 정량할 수 있다는 이점이 있다. 본 실험에서는 COD_{Cr}법에 의한 시험결과를 MBAS법에 의한 결과와 비교하기 위해, 대상물질을 생분해시키는 방법으로서 KS M 2714[3]에 따라 진탕배양법을 택하였다. 다만 배

Table 4. The Composition of the Biodegraded Culture Fluid by MBAS and COD_{Cr} Methods

Component	Composition	
	MBAS[3]	COD _{Cr} [11]
Buffering agents	Deionized water	1L
	NH ₄ Cl	3.0g
	KH ₂ PO ₄	—
	K ₂ HPO ₄	1.0g
Inorganic salts	Na ₂ HPO ₄	—
	MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.25g
	KCl	0.25g
	CaCl ₂	—
	FeSO ₄ · 7H ₂ O	0.002g
	FeCl ₃ · 6H ₂ O	—
	Yeast extract	0.3g

양액만은 생분해 후 잔존유기물 분석시의 오차를 줄이기 위하여[16] KS에 규정된 배양액 조성과 비교할 때 완충액 농도는 1/50로, 무기염 농도는 1/10로 조제하였으며[17], 이 배양액과 KS M 2714에 규정된 배양액과를 Table 4에 비교하였다. 미생물원으로는 MBAS법에 의한 생분해도실험에서와 같이 1991년 하절기의 중랑하수처리장 오니를 채취하여 사용하였다.

생분해후의 잔존 유기물농도의 측정은 3-1의 방법과 같은 COD_{Cr}법에 따라 경과일수별로 산소소비량으로 측정하였는데, 이때 시료용액 내의 활성오니가 중크롬산칼륨을 소비하는 것을 막기 위해 COD측정전에 시료용액을 5000rpm 이상으로 10분간 원심분리시킨 후 상등액을 취하는 방법으로 오니를 제거하였다.

4. 결과 및 고찰

4. 1. 화학적 산소요구량 및 산화력

시판 주방용세제를 시료로 하여 COD_{Cr}법에 의한 산소요구량실험을 실시한 결과는 Table 5와 같으며, 보는 바와 같이 시료인 주방용세제 1g당 화학적 산소요구량은 0.386~0.407g O₂였다.

또한 이들 물질에 대한 이론적 산소요구량을 주성분인 LAS 및 AES만을 기준으로 하여 대략적인 산화력(COD/ThOD)을 계산한 결과, 84%~106%로, 주방용세제의 산화력은 이들을 생분해시킨 후 COD_{Cr}법에 의해 생분해 정도를 측정할 수 있을 만큼 높은 값을 나타내었다.

4. 2. MBAS법에 의한 1차적 생분해도 측정

3종의 주방용세제를 진탕배양법에 의해 생분해시

Table 5. COD_{Cr} and Oxidizability of Samples Per Unit Gram

Samples	COD _{Cr}	ThOD*	Oxidizability (COD _{Cr} /ThOD)
Dishwashing detergent A	0.403g O ₂	0.460g O ₂	88%
Dishwashing detergent B	0.386g O ₂	0.460g O ₂	84%
Dishwashing detergent C	0.407g O ₂	0.383g O ₂	106%

* When we calculate the ThOD of dishwashing detergents A-B, C, we adopted the value of C₁₂-LAS (20%) (main component of A-B) and C₁₂-AE₂S (20%) each other as a basis.

Table 6. Primary Biodgradation of Dishwashing Detergents(MBAS Method)

Samples	1	2	3	7	8(days)
Dishwashing detergent A	32	88	97	98	98
Dishwashing detergent B	63	95	98	98	98
Dishwashing detergent C	99	99	100	100	100

킨 후 MBAS법에 의해 각 일수별 생분해도를 측정한 결과를 Table 6에 나타내었다. 주방용세제 3종은 모두 한국공업규격의 기준치인 7일째에 90% 이상보다 빠른 3일째에 90% 이상이 분해되었다. 그중에서도 Alkyl Ether Sulfate(AES)를 주된 계면활성제로 사용한 세제 C는 1일째에 90% 이상이 분해되어 Linear Alkylbenzene Sulfonate(LAS)를 주된 계면활성제로 사용한 세제 A 및 B보다 1차적 생분해가 빠른 것으로 나타났다. 이는 大場 등[18]이 발표한 이들 주방용세제의 주성분인 LAS 및 AES 원료 자체의 생분해도시험 결과와 동일한 경향을 나타내었다.

4. 3. COD_{Cr}법에 의한 최종적 생분해도 측정

최종적 생분해도 측정을 위해 시료를 진탕배양법에 의해 생분해시킨 후 COD_{Cr}법에 의해 각 일수별 생분해도를 측정한 결과를 Table 7에 나타내었다. 그 결과, AES를 주된 계면활성제로 하는 세제 C의 생분해속도가 가장 빠르게 나타났고, LAS를 주된 계면활성제로 하는 세제 A 및 B의 생분해도는 초기에는 생분해속도에 차이를 나타냈으나 4일째부터는 큰 차이를 보이지 않았다.

또한 시료인 3종의 주방용세제의 최종적 생분해시험결과는 三浦 등[19]이 이들의 주성분인 LAS 및 AES 원료 자체의 생분해를 TOC법에 의해 측정한 결과와 유사한 경향을 나타내었다.

Table 7. Ultimate Biodgradation of Dishwashing Detergents (COD_{Cr} Method)

Samples	1	2	3	7(days)
Dishwashing detergent A	30	41	49	68
Dishwashing detergent B	8	23	50	57
Dishwashing detergent C	40	59	86	90

5. 결 론

합성세제 및 생활하수에 함유될 수 있는 오염물이

수질오염에 미치는 영향을 알아보기 위한 1단계 과정으로, 주방용세제 3종을 시료로하여 이들의 주성분인 계면활성제의 특성을 잊어버리는 시점까지의 생분해도인 1차적 생분해를 측정하므로써, 대상 시료들의 생분해도가 국내 규격기준에 합당한 제품인지를 살펴보았으며, 또한 이 세제가 수중에서 완전 분해되는 시점까지의 생분해도인 최종적 생분해도를 COD_{Cr}법으로 측정한 연구 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 주방용세제를 진탕배양법에 의해 생분해시킨 후 MBAS법에 의해 1차적 생분해도를 측정한 결과 3종 모두 한국공업규격 기준에 적합하였으며, 특히 AES를 주된 계면활성제로 하는 세제는 1일째에 90% 이상이 분해되어 빠른 1차적 생분해도를 나타내었다.

2. 주방용세제의 최종적 생분해도 측정방법으로서 COD_{Cr}법의 적용 가능성을 살펴본 결과, 대상 물질의 화학적 산소요구량은 이론적 산소요구량의 84% 이상으로 높은 산화력을 나타내었으며, 따라서 주방용세제의 최종적 생분해도 측정시 COD_{Cr}법의 적용이 가능함을 알 수 있었다.

3. 주방용세제를 진탕배양법에 의해 생분해시킨 후 COD_{Cr}법에 의해 최종적 생분해도를 측정한 결과, LAS를 주원료로 하는 세제는 7일째에 57~68%의 생분해도를, AES를 주원료로 하는 제품은 90%의 생분해도를 나타내, 1차적 생분해가 빠른 제품이 최종적 생분해가 빠른 경향을 보였다.

참 고 문 헌

1. 이광락, 소비자시대, **5**, 4(1989).
2. 소비자단체협의회, 소비자시대, **10**, 5(1991).
3. KS M 2714.
4. R. D. Swisher, "Surfactant Biodegradation", Marcel Dekker, New York, 61(1987).
5. 吉村 外, *Fragrance J.*, **10**, 59(1990).
6. KS M 2953.
7. D. H. J. Anthony and R. S. Tobin, *Anal. Chem.*, **49**, 398(1977).
8. R. H. Brink and J. A. Meyers, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **43**, 7, 449(1965).
9. 福永 勳, 井上 善介, 用水と廢水, **29**, 28(1987).
10. L. Kravetz, et al., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **59**, 206(1982).
11. 大場 外, 油化學, **16**, 517(1967).

12. E. W. Maurer, et al., *J. of Amer. Oil Chem. Soc.*, **51**, 287(1974).
13. 關口 外, 油化學, **24**, 451(1975).
14. 日本藥學會 編, “衛生試驗法・註解 1980”, 金原出版(株), 828(1983).
15. KS M 0100.
16. H. Sekiguchi, et al., 油化學, **24**, 145(1975).
17. T. Kubodera, et al., 油化學, **27**, 838(1978).
18. 大場 外, 油化學, **17**, 517(1968).
19. 三浦 外, 油化學, **28**, 351(1979).