

合成洗劑의 生分解에 관한 調査研究

權 肅 杓 · 鄭 勇 沈 吉 淳

延世大學校 醫科大學

서울大學校 藥學大學

(Received July 30, 1977)

Sook Pyo Kwon, Yong Chung (*College of Medicine, Yonsei University, Seoul 120*) and Kyl Soon Sim (*College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151*): Studies on Biodegradation of Synthetic Detergents.

Abstract—ABS, Alkyl benzene sulfonate, persists for long periods in stream because of its resistance to biologic degradation. Its biodegradation is very varied in the environments. This investigation was therefore undertaken in order to know the biodegradation of synthetic detergents which are comprising soft and hard forms from February 1976 to September 1976. The biodegradations by spontaneous settling and aeration were determined. The reduction rates of ABS, DBS, and LAS were 9.8%, 13.7%, and 10.4% by the settlings for 5 days at 25° and 63.3%, 27.2%, and 43.9% by aerations respectively. It was not contributed effectively to biodegrade the synthetic detergents by the simultaneous incubation with microorganisms isolated from sewage such as *Enterobacter* sp., *E. coli*, *Bacillus* sp., *Flavobacterium* sp., *Pseudomonas* sp., *Staphylococcus* sp., and etc. Trickling filter could also eliminate some amount of detergent. By the application of this investigation, it could be designed that detergents would be regulated in abuse in context with water pollution and be treated at a proper process in the sewage treatment plant to be installed.

合成洗劑, 특히 alkyl benzene sulfonate(ABS) 등 硬性洗劑는 자연중에서 生分解가 어렵고 또한 生體에 오염되면 그 분해가 늦을 뿐 아니라 生體과의 親和力이 커서 그로 인한 만성적 기능저하를 일으킬 수 있다고 한다¹⁾.

合成洗劑는 上水를 오염시키고 下水處理場에서의 發泡現象으로 汚物處理에 많은 지장을 주는 등 환경오염현상을 가속시킨다^{2,3)}. 미국, 일본 및 구라파 諸國에서는 자연중에서 어느 정도 분해가 가능한 軟性洗劑로 전환하고 있는 실경이나 현재 우리나라에서는 주로 硬性洗劑를 생산·사용하고 있다⁴⁾.

각종 硬性 또는 軟性 合成洗劑에 의한 生分解度의 연구는 開放放置保存法⁵⁾, River Die-Away 法⁶⁾, 振湯培養法⁷⁾, 活性汚泥法⁸⁾ 등에 대하여 많은 보고가 있다. 그러나 이들은 자기 合成洗劑의 種類, 處理方法 및 環境條件에 따라 더욱이 微生物의 作用樣狀에 따라 그 生分解度는 다르다.

따라서 本研究은 현재 우리나라에서 생산 사용되고 있는 硬性洗劑 C₁₂형 ABS(C₁₂H₂₅-C₆H₄-SO₃Na)⁹⁾와 軟性洗劑에 대하여 자연상태에서의 生分解樣狀을 조사하고자 시도되었다.

實驗方法

自然放置時의 生分解度—合成洗劑로 오염된 도시하수(신촌봉원천 하수)와 증류수에 市販합성세제(ABS), dodecyl benzene sulfonate(DBS) 및 linear alkylate sulfonate(LAS)를 적당량(17~25 ppm) 가한것을 실험내에서 開放放置式保存法으로 방치시켰을 때 그 減少度를 측정하였다⁵⁾.

曝氣時의 生分解度—자연방치실험용 시료를 자기 兩分하고 각 시료에 대하여 5 l/min의 공기를 주입하면서 그에 따른 분해도를 측정하였다.

下水微生物에 의한 合成洗劑의 生分解度 調査—하수에서 분리된 각菌種을 합성세제 DBS(5.16 ppm)가 가하여진 一般營養培地 및 無機鹽追加營養培地에 接種하고 35°의 부란기에서 3일 및 5일간 배양후 그때에 감소되는 합성세제양을 측정하였다. 또한 여기에서 합성세제 분해 효과가 좋은 균에 대하여 高濃度 DBS (70 ppm 함유) 배지에 옮겨 자기 배양후 그 분해도를 측정하였다.

이때 사용한 무기염추가영양배지의 성분은 영양배지(nutrient broth)에 0.1% NH₄Cl, 0.05% K₂HPO₄ 및 0.05% MgSO₄를 함유한 것이다¹⁰⁾.

撒水濾床에 의한 合成洗劑 除去度—생물학적인 폐수처리에 의한 합성세제의 제거도를 관찰하기 위하여, 실험실적으로 길이 50 cm, 폭 15 cm의 유리 column에 평균 폭 1.0 inch의 자갈을 充填코 하수를 약 2개월간 撒水하여 자갈매질에 活性汚泥를 부착시켜 만든 撒水濾床에 합성세제 함유 하수를 50 ml/min로 수회(1~5회) 반복 撒水하여 얻은 여액의 합성세제 농도를 측정하여 제거된 합성세제양을 계산하였다.

이상의 調査方法중 水質 및 合成洗劑 測定은 standard methods for the examination of water and waste water¹¹⁾에 의하여 수행되었다.

結 果

自然放置 및 曝氣時의 生分解度—도시하수중에 함유된 합성세제, 시판 합성세제, DBS 및 LAS에 대하여 25°에서 1일~15일까지 방치 및 폭기시의 그 分解하는 樣狀을 보면 다음 Table I 및 Table II 과 같다.

즉 자연방치시에는 硬性洗劑(ABS 및 DBS) 및 軟性洗劑의 分解速度는 매우 낮았다.

가정하수중에 함유된 합성세제는 5일 방치시에 약 9.8%의 分解率을 나타내었고 ABS의 경우는 약 22.6%, DBS의 경우는 약 13.7%, 그리고 LAS는 약 10.4%의 分解率을 나타내었다.

10일 후의 分解率을 보면 가정하수중의 합성세제는 약 18%, ABS는 약 24.5%, DBS는 13.8%, 그리고 LAS는 약 22%의 감소를 보였다.

자연방치시의 合成洗劑分解度에서는 中性 또는 軟性洗劑와의 차이를 발견할 수 없었다.

한편 曝氣時의 합성세제의 生分解度를 보면 가정하수내의 합성세제는 5일간에 약 64.3%, 15

Table I—Biodegradation of synthetic detergents by spontaneous settling

(MBAS, ppm)

| Settling time (days) | Detergents | | | |
|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | A B S in domestic sewage | A B S in distilled water | D B S in distilled water | L A S in distilled water |
| 0 | 6.10 | 6.87 | 10.16 | 12.06 |
| 1 | 6.00 | 6.55 | 9.71 | 11.81 |
| 2 | 5.90 | 6.26 | 9.68 | 11.29 |
| 3 | 5.80 | 6.00 | 9.23 | 11.19 |
| 4 | 5.50 | 5.74 | 9.16 | 11.00 |
| 5 | 5.11 | 5.32 | 8.76 | 10.81 |
| 10 | 5.00 | 5.19 | 8.19 | 9.39 |
| 15 | 4.30 | 4.69 | 7.52 | 8.46 |

Table II—Biodegradation of synthetic detergents by aeration

(MBAS, ppm)

| Treated time (days) | Detergents | | | |
|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | A B S in domestic sewage | A B S in distilled water | D B S in distilled water | L A S in distilled water |
| 0 | 6.10 | 6.87 | 10.16 | 12.06 |
| 1 | 4.84 | 6.78 | 8.87 | 8.19 |
| 2 | 2.84 | 6.74 | 6.00 | 7.65 |
| 3 | 2.87 | 6.42 | 5.68 | 7.45 |
| 4 | 2.81 | 6.13 | 5.58 | 7.10 |
| 5 | 2.18 | 5.00 | 5.16 | 6.77 |
| 10 | 1.65 | 4.79 | 4.61 | 1.95 |
| 15 | 0.50 | 3.73 | 3.65 | 0.34 |

일간에 약 91.8%가, ABS는 5일간에 약 49.2%, 15일간에 약 64%가, 그리고 LAS는 5일간에 약 43.9%, 15일간에 약 97.2%의 분해율을 나타내었다.

대체로 증류수내에 합성세제만을 투입코 폭기한 경우는 ABS 및 DBS의 硬性洗劑보다 LAS인 軟性洗劑의 분해율이 높았다. 그리고 증류수보다는 가정하수등의 합성세제의 분해速度가 빨랐다. 이는 가정하수내의 각종菌類의 作用이라고 생각된다.

自然放置時의 합성세제 분해도에 비해서 曝氣時의 분해도가 매우 빨랐으며 이는 水中의 溶存酸素量과 관계가 깊은 것으로 推定되었다.

즉 다음 Fig. 1과 같이 溶存酸素量이 높을수록 합성세제 분해가 빨랐다.

下水微生物에 의한 合成洗劑의 分解度—도시 하수로부터 분리된 균종은 모두 8종으로 *Enterobacter* sp. 2종, *E. coli* 1종, *Bacillus* sp. 1종, *Flavobacterium* sp. 1종, *Pseudomonas* sp. 1종, *Staphylococcus* sp. 1종 및 미확인 균주가 1종이었다.

각 분리동정된 균을 합성세제를 함유한 배지에 접종하고 그 분해능을 조사한 결과 다음 Table III과 같은 결과를 얻었다.

즉 각 균종들에 의한 합성세제(DBS)의 분해 효과는 기대할 수 있는 정도는 아니었다.

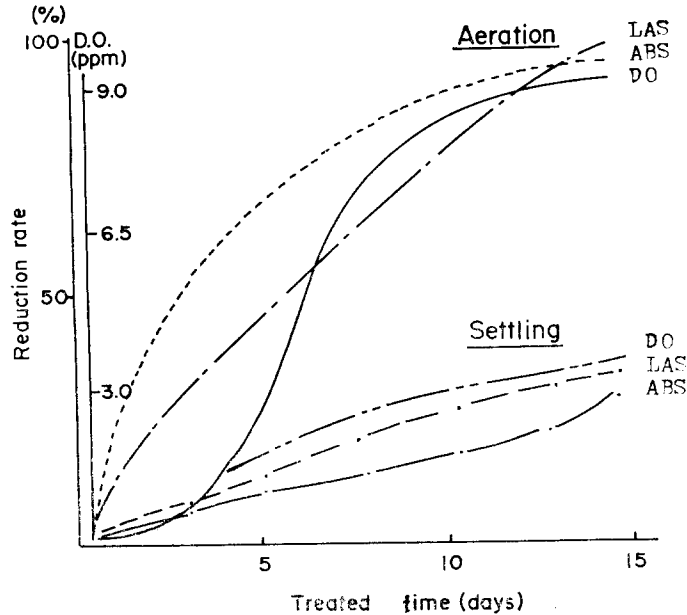


Fig. 1—Dissolved oxygen(DO) and reduction rate of synthetic detergent. In aeration state, LAS is in distilled water, and ABS and DO are in domestic sewage. In settling state, DO is in domestic sewage, and LAS and ABS are in distilled water.

Table III—Biodegradation of synthetic detergents by microorganisms (MBAS, ppm)

| Strains | Culture period(days) | | |
|--|----------------------|------|------|
| | 0 | 3 | 5 |
| <i>E. coli</i> + <i>Enterobacter</i> sp. | 5.16 | 4.69 | 4.30 |
| <i>E. coli.</i> | 5.16 | 4.66 | 4.30 |
| <i>Enterobacter</i> sp. | 5.16 | 4.74 | 4.35 |
| <i>Bacillus</i> sp. | 5.16 | 3.89 | 3.60 |
| <i>Flavobacterium</i> sp. | 5.16 | 4.61 | 4.37 |
| <i>Pseudomonas</i> sp. | 5.16 | 4.60 | 4.45 |
| <i>Staphylococcus</i> | 5.16 | 4.91 | 4.35 |
| Unknown | 5.16 | 4.69 | 4.37 |

(Cultivated at 35°)

이중에서 *Bacillus* sp.는 3일 및 5일 배양에 약 25% 및 약 30%의 감소율을 나타내었다.

그러나 이들 菌株들을 高濃度(70 ppm)의 DBS가 함유된 배지에 접종배양한 결과는 DBS의 감소란 측정되지 않았다. 이는 고농도의 합성세제에서 성장억제 또는 합성세제를 이용할 수 없는 상태가 되는 것이라고 생각된다.

撒水濾床處理에 의한 合成洗劑 除去效果—일련적 撒水濾床에 합성세제를 함유한 하수를 30 ml/min로 통과하고 그때의 합성세제의 減少率을 측정한 결과, 다음 Table IV와 같이 1회 통과시에 12.2%, 2회에 16.9%, 3회에 19.7%, 4회에 20.9% 및 5회에 21.6%의 除去效率을 보였

다.

도시가정하수에適應된撒水濾床에 의한 합성세제처리는 수회 처리할수록 그效率(%)이 높았으나 점진적으로前處理率보다는後處理效果는 감소하는 경향을 보였다.

즉 이는 첫회 처리효과가 12.2%이었으나 2회 처리효과는 첫회에 대하여 4.7%, 3회 처리효과는 2회 처리효과에 대하여 2.7%, 그리고 4회처리효과는 3회처리효과에 대하여 1.2%의效率을 나타내었다.

Table IV—Reduction of synthetic detergent by trickling filtration

(Unit; ppm)

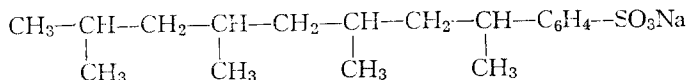
| Experiment | Treated time | | | | | |
|-------------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | 11.84 | 10.00 | 9.55 | 9.16 | 8.97 | 8.89 |
| 2 | 11.42 | 10.42 | 9.77 | 9.52 | 9.42 | 9.35 |
| Average | 11.63 | 10.21 | 9.66 | 9.34 | 9.20 | 9.12 |
| Average reduction(%) | 0.00 | 12.21 | 16.94 | 19.69 | 20.89 | 21.58 |
| Difference of reduction | | 12.21 | 4.73 | 2.75 | 1.20 | 0.69 |

考 察

합성세제의生分解現象에 관한機轉 및 분해과정에 대하여서는 많은研究報告가 있다. 즉 합성세제 ABS 및 LAS 형은 혐수성기(hydrophobic group)의 말단에서 ω -산화, carboxyl group에서의 β -산화, 또한 방향족화합물의 산화와 sulfatase에 의한 ester 결합의 가수분해 등의機轉으로 자연중에서 분해된다^{2,12)}.

이들의分解樣狀은 합성세제의 분자구조, 탄소수, 결합상태에 따라 다르며 또한 환경의 지대한 영향을 받는다²⁾.

현재 우리나라에서 생산되고 있는 합성세제는 다음 구조와 같은 alkyl benzene sulfonate(ABS)로 그 용도는 매우 다양하게 이용되고 있다⁹⁾.



아직까지 이에 대한 우리나라 下水 및 下川내에서의生分解樣狀이 측정된 것이 없는 실정이다.

여기서 이들의 생분해양상을 생각하여 보면 다음 Fig. 2과 같이 예상된다.

이상의生分解度現象은 본 조사연구구성적에서와 같이自然放置時보다는曝氣時에 훨씬 효과가 있다.

ABS(경성세제)나 LAS(연성세제)의 자연방치시의 생분해도는 매우 적어 작기 5일만에 10~20%, 15일만에 25~30%의 분해율을 나타내었다.

그러므로 서울特別市 漢江流域 같이 가정 하수천으로부터 하천수에 流灌되는 시간과 하천이 해안으로 흘러나가는 시간이 비교적 짧아 1~2일 밖에 소요되지 않아 排水川 및 下水川내에서의 합성세제의生分解效果를 크게 기대할 수 없을 것이라 생각된다.

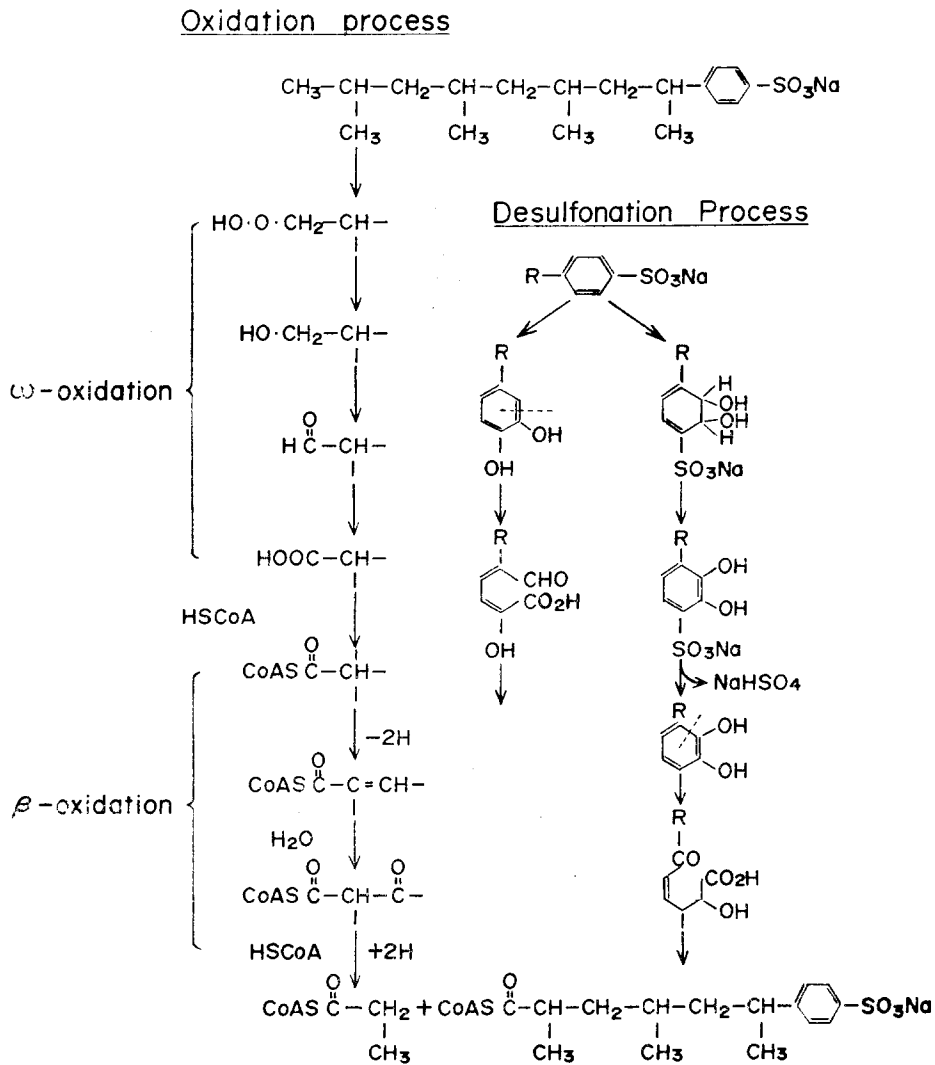


Fig. 2—Biodegradation process of ABS

따라서 앞으로 硬性洗劑에 대한 軟性洗劑의 代替問題에 대하여 각 合成洗劑의 生分解度를 검토하여 시행되어야 할 것이라 생각된다.

結 論

合成洗劑의 生分解度를 관찰하기 위하여 시도된 본 연구의 結論은 다음과 같다. 즉 下水의 自然放置時의 生分解도는 25°에서 5일간에 약 9.8%의 分解率을 나타내었고, 순수한 DBS 및 LAS는 자기 약 13.7%, 10.4%의 分解率을 나타내었다. 이 分解率은 曝氣時에 상승하며 하수내의

합성세제는 5일간에 약 64.3%, ABS는 27.2%, LAS는 43.9%를 나타내었다.

하수로부터 分離된 각종 微生物(*Enterobacter* sp, *E. coli*, *Bacillus* sp. *Flavobacterium* sp. *Pseudomonas* sp. 및 *Staphylococcus* sp. 등)을 합성세제를 低濃度(5.2 ppm) 함유한 보통영양배지에 接種하고 그 分解度を 측정한 결과, *Bacillus* sp.을 3일간 배양한 성적이 가장 분해율이 우수하였으며 그 감소율은 약 25%이었다. 그러나 이들 菌株를 고농도(70 ppm)에 접종배양한 결과, 그 감소율을 측정할 수 없었다. 이는 고농도의 합성세제에 의하여 균의 성장 및 그대 사에 영향을 미쳐 합성세제의 분해율이 저농도보다 낮은 것이라 생각된다.

또한 生物學的 廢水 處理方法에 의한 合成洗劑 除去效果를 보기 위한 撒水濾床의 실험실적 모델에서 합성세제를 함유한 下水를 통과한 결과 1회 통과시에 약 12%의 합성세제 제거율을 나타 내었으며 回數를 증가시킬수록 그 제거율은 감소되었다.

끝으로 本 研究를 위하여 연구비를 지원하여 주신 科學技術處에 심심한 사의를 표하며 또한 시종 본 연구를 적극 도와준 연세대학교 公害研究所의 車英姬先生에게 감사를 드립니다.

文 獻

1. D.E. Franciso and C.M. Weiss, *J. Water Poll. Control Fed.*, **45**, 480 (1973).
2. F.J. Coughlin, *Amer. J. Public Health*, **55**, 760 (1965).
3. R.L. Woodward, H.E. Stokinger and D.L. Birmingham, *Arch. Environ. Health*, **8**, 584 (1964).
4. 淺原照三, 合成洗劑의 生分解性, 化學生態學의 展望, 化學總說, 日本化學會, 東京大學 出版會, **1973**, p-137.
5. Standing Technical Committee on Synthetic Detergent to the 8th Progress Report, U.S.A. Her Majesty's Stationary Office, **1966**.
6. E.A. Setzkorn, *et al.*, *J. Amer. Oil Chem.*, **41**, 826 (1964).
7. Soap and Detergent Association, *J. American Oil Chem.*, **51**, 986 (1965).
8. Budesgesetz Blatt, Teil I, Born **1962**, p-498.
9. 김동민, 배은상, 김영환, 대한토목학회, **1972**, p-207.
10. Environmental Chemistry Laboratory Manual, Delft Univ., Holland, **1973**.
11. Standard Method for the Examination of Water and Waste Water, A.P.H.A. A.W.W.A. W.P.C. F., **1971**, p-339.
12. R.D. Swisher, *Soap Chem. Specialities*, **39**, 57 (1963).