

샴푸와 의류용 분말세제의 생분해도와 인산염 및 중금속 함량에 대한 연구

고영신* · 김세경 · 임종완 · 유찬주 · 최성용

*서울교육대학교 과학교육과
한양대학교 자연과학대학 화학과
(1997. 8. 26 접수)

The Study on the Biodegradability and Phosphate, Heavy Metal Contents of Shampoos and Powder Detergents for Clothing

Young-Shin Ko*, Se-Kyong Kim, Jong-Wan Lim, Chan-Joo Rhu and Sung-Yong Choi

*Department of Science Education, Seoul National University of Education, Seoul 137-742, Korea
Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received August 26, 1997)

요 약: 현재 국내에서 시판 중인 샴푸와 의류용 분말세제 중 대표적인 제품(샴푸 6종, 의류용 분말세제 6종)을 대상으로 계면활성제의 생분해도를 측정하고, 부영양화의 원인이 되는 인산염의 함유 여부와 인체에도 직접적인 영향을 미치는 중금속(Pb, Cd, As 및 Hg)을 분석하였다. 분석결과 샴푸와 의류용 분말세제 시료 전제품이 KS규격에 모두 적합하였다. 그러나 sodium α -olefin sulfonate(AOS), linear alkylbenzene sulfonate(LAS) 및 합성 sodium lauryl etoxylate sulfonate(SLES) 성분이 상대적으로 다량 포함되어 있는 제품의 생분해도가 느리다는 것을 알 수 있었으며, 이들 계면활성제가 석유계라는 사실로부터 천연 추출 계면활성제보다 생분해도가 낮다는 것을 알 수 있었다. 인산염과 중금속 함유량은 모두 화장품기준에 적합한 우수한 제품인 것을 확인할 수 있었다.

Abstract: The biodegradabilities of surfactants were measured for shampoos and powder detergents for clothing(six kinds of each) in domestic market at present. Also the phosphates that cause of eutrophication and heavy metals to have a direct effect on human body were measured. Analysis results show that though they all come up to KS(Korean Industrial Standards), samples containing plenty of sodium α -olefin sulfonate(AOS), linear alkylbenzene sulfonate(LAS) and synthetic sodium lauryl etoxylate sulfonate(SLES) have the lower biodegradability than the others. It was found that these samples were petroleum surfactants, and the lower biodegradability than surfactants extracted naturally. The contents of phosphates and heavy metals in the samples were under the regulation limits for the cosmetic standards.

Key words: biodegradability, phosphate, LAS, SLES

1. 서 론

오늘날 과학문명의 발달과 급속한 산업화 및 경제성장은 인구증가 및 집중화 현상을 초래하였고 그 결과 환경오염을 가속화시키고 있으며, 더 나아가 인간의 건강이 위협받고 있는 등 매우 심각한 결과를 낳고 있는 실정이다.

환경오염 문제는 오염 물질이 생태계에 폭로되어 동·식물과 인간의 존재에 직결된다고 볼 때 현 세대 뿐만 아니라 다음 세대에도 커다란 영향을 미치게 되어 반드시 지켜야 하는 지구촌 공동의 문제로 대두되고 있다. 중화학 공업이 발달하면서 현대인의 생활에서 세제는 필수적인 생활 용품이 되었고, 그 사용량이 매년 기하급수적으로 증가하는 추세이다. 그 중에서

합성세제로 인한 환경오염은 더욱 심각하며, 선진국의 경우에 있어서도 이미 1950년대에 난분해성인 계면활성제(alkyl benzene sulfonate) 사용으로 커다란 사회 문제로 대두된 바 있다. 오늘날의 합성세제는 그 당시 합성세제 보다 환경에 적게 영향을 준다고는 하나 아직도 합성세제에 대한 환경오염 문제가 계속 제기되고 있는 실정이다. 이와 같은 현실에서 세제류가 환경에 미치는 영향을 정확히 분석하여 환경오염의 정도를 정확히 예측·평가하기 위한 많은 연구가 진행되고 있으며, 본 연구도 이와 같은 목적으로 수행하게 되었다. 이러한 목적을 위하여 첫째, 미생물에 의해 분해될 수 있는 정도를 파악하기 위한 생분해도를 측정하고, 둘째, 자연 수계에 유입될 때 부영양화의 원인이 되는 인산염의 함유여부를 측정하고, 세번째로 인체에 직접적인 영향을 미치는 중금속 함유량을 측정함으로써 환경에 주는 영향을 평가하기 위한 오염정도를 예측하는데 필요한 근거를 마련하고자 한다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시료

현재 국내에서 시판되고있는 샴푸 및 의류용 분말세제를 대상으로 생산량, 시장점유율 등에서 대표적인 제품 각 6종을 선정하여 Table 1과 2에 나타내었으며, 제품명은 공정성 제고를 위하여 영문 첫글자로 나타내었다.

용액제조에 사용된 증류수는 초순수제조장치(Model: Milli-RO 6 plus + Milli-Q plus, 18.2 MΩ⁻¹, Millipore, Waters, U.S.A)를 사용하고, 생분해도 측정곡선을 만들기 위한 분광광도계는 U.V-VIS

Table 1. Surfactants contained in shampoos

Samples	Name	Surfactants
A-1	R	SLES* (Used natural alcohol)
A-2	L	SLES (Used natural alcohol) ALS**
A-3	H	SLES (Used synthetic alcohol)
A-4	L	SLES (Used natural alcohol))
A-5	H (U.S.A)	SLES (Used natural alcohol) ALS
A-6	L (Japan)	SLES (Used synthetic alcohol) AOS

*Sodium lauryl ethoxylate sulfonate, **Ammonium lauryl sulfonate.

Table 2. Surfactants contained in powder laundry detergents

Samples	Name	Surfactants
B-1	S	AOS*, LAS** Alcohols(non-Ionic), Fatty acid(Ionic)
B-2	B ₁	AOS, LAS Alcohols(non-Ionic), Fatty acid(Ionic)
B-3	H	AOS, LAS Alcohols(non-Ionic), Fatty acid(Ionic)
B-4	P	AOS, LAS Alcohols(non-Ionic), Fatty acid(Ionic)
B-5	B ₂	LAS, Alcohols (non-Ionic), Fatty acid (Ionic)
B-6	B ₃	AOS, Fatty acid (Ionic)

*Sodium α-Olefin sulfonate, **Linear alkylbenzene sulfonate.

spectrophotometer(Model: Hitachi, U-3410, Japan)를 사용하였으며, 중금속분석을 위해 원자흡수분광계(Model: Varian Spectro AA800, Australia)와 이온크로마토그래프(I.C: Dionex, DX-500, U.S.A)를 각각 사용하였다.

2.2. 생분해도 실험법

일본을 비롯한 구미각국에서 시행하고 있는 생분해도 실험법은 여러가지 방법이 있으며,¹⁻⁴ 실험에 사용한 미생물의 종류, 순화배양의 유무, 계면활성제의 초기 농도, 온도, 배지의 조성 등의 여러 요인을 고려해야 하지만 본 연구는 한국 산업규격인 KS M2714(합성세제의 생분해 실험방법)⁵에 규정된 진탕배양법에 따라 진행하였다. 먼저 계면활성제의 상당분을 측정⁶한 다음 에틸알코올 가용성분을 이온교환수지 컬럼 또는 활성알루미나 컬럼에 통과시켜 음이온 및 비이온 계면활성제의 양을 각각 정량하였다. 음이온 및 비이온 계면활성제의 농도가 30 ppm이 되도록 기초 배양기에 시료를 첨가하였으며, 기초배양기는 300 ppm의 효모 추출물 과 NH₄Cl 및 K₂HPO₄를 각각 300 ppm, 1000 ppm이 되도록 조제하여 사용하였다. 또한 미생물원으로는 중량천 하수처리장의 활성(반송)오니를 기초배양기 100 mL당 1 mL 비율로 접종하여 72시간씩 2회 순화배양하였다. 2차 순화배양 후 본 배양도 음이온 및 비이온 계면활성제의 농도가 30 ppm이 되도록 첨가하고 순화배양과 동일한 조건으로 진탕배양하여 배양 후 0.5일차, 1일차, 2일차, 3일차,

Table 3. Experimental conditions for biodegradability by method of shaking water bath incubation

Parameters	Condition
1. Method of incubation	Shaking water bath incubation (rotation)
2. Condition of shaking water	Vibration: 5~10 cm Cycle: 150~200 rpm
3. Temperature of shaking water	25±2°C
4. Source of microorganism	Returned sludge (Jung-rayng sewage disposal plant)
5. Concentration of primary surfactants	30 ppm
6. Quantity of inoculation	1 mL/100 mL (primary incubator)
7. Times of purify incubation	72 hour, 2 times repeat
8. Analytical methods of surfactants	Anion: Method of MBAS Cation: Method of CTAS

5일차 및 7일차의 계면활성제의 농도를 흡광광도법에 의한 검량선으로부터 구하였다. 계면활성제의 정량법은 음이온 계면활성제의 경우 Methylene Blue Active Substances Method(MBAS법)로, 양이온 계면활성제의 경우 Cobalt Tyocyne Active Substances Method(CTAS법)^{7,8}에 따라 정량하였으며, 시간 경과에 따른 농도를 구한 뒤 다음식에 의해 생분해도를 구하였다. 자세한 실험 조건은 Table 3에 나타내었으며, 그밖의 실험조건은 KS M2714에 따랐다.

$$\begin{aligned} \text{생분해도}(\%) &= \text{음이온의 생분해도}(\%) \\ &\times \frac{\text{음이온 계면활성제 상당분}(\%)}{\text{계면활성제 상당분}(\%)} \\ &+ \text{비이온의 생분해도}(\%) \\ &\times \frac{\text{비이온 계면활성제 함량}(\%)}{\text{계면활성제 상당분}(\%)} \end{aligned}$$

2.3. 인산염 함유량 실험법

먼저 KS M2709 의 에틸알코올 가용분 실험의 유리거르게 위의 찌끼에 뜨거운 물 약 150 mL를 서서히 가하여 용출한 후 200 mL 부피플라스크에 옮겨 증류수로 눈금까지 채웠다. 이 용액 50 mL를 취하여 질산 20 mL, 물100 mL를 가하여 15~20분 동안 서서히 가열하여 가수분해한 다음 방냉한 후 200 mL 부피플라스크에 옮기고 증류수로 눈금까지 뭍힌 후 이온크로

Table 4. I.C analysis conditions for the measure of phosphate contents

Analytic column	Ionpac AS 4A-SC
Guard column	Ionpac AG4
Eluent	1.8 mM Sodium carbonate + 1.7 mM Sodium hydrogen carbonate
Flow rate	2.0 mL/min, isocratic
Detector	Conductivity detector
Suppression	Anion self regenerating Suppressor (ASRS)
Model	Dionex DX-500 (U.S.A)

마토그래프(I.C)로 측정하였으며, I.C.의 분석 조건은 Table 4에 나타내었다.

2.4. 중금속 분석법

2.4.1. Pb 및 Cd 분석방법

시료 일정량(약 10 g)을 정확히 칭량하여 자기도가 니에 넣은 후 Hot Plate 위에서 탄화시키고 냉각한 후 진한 HNO₃ 2 mL와 H₂SO₄ 1 mL를 가하여 가열하면서 증발, 건조시켰다. 450~500°C 전기로내에서 강열 회화하고 방냉시킨 후 0.1N-HNO₃ 10 mL를 가하여 녹인 다음, 거르고 흑연로-원자흡광광도법⁹⁻¹⁴으로 정량하였다.

2.4.2. As 분석방법

시료 일정량(약 10 g)을 정확히 칭량하고 켈달플라스크에 취한 후 진한 HNO₃ 20 mL와 H₂SO₄ 10 mL를 넣고 가열 분해하였다. 용액이 무색 또는 미황색이 될 때까지 질산을 2~3 mL씩 가하면서 분해시켰다. 분해가 끝난 후 H₂O₂를 소량씩 가해 주면서 화합물을 녹인 다음 거르고 수소화합물형성-원자흡광광도법¹⁵⁻²⁰으로 정량하였다.

2.4.3. Hg 분석방법

시료 일정량(약 10 g)을 정확히 칭량하여 환류냉각 장치의 플라스크에 넣고 적가깔대기를 통해 진한 HNO₃ 20 mL를 넣은 후 서서히 가열 분해시킨 다음, 냉각시킨 후 진한 H₂SO₄ 5 mL를 넣고 가열하였다. 용액이 무색 또는 담황색이 될 때까지 질산 및 황산을 소량씩 가하면서 분해시켰다. 분해가 완료되면 냉각한 후 KMnO₄ powder를 소량씩 첨가하면서 탈색이 되지 않을 때까지 가열한 다음 방치하고 냉각한 후 H₂O₂를 소량씩 방울로 가한 다음 탈색시키고 가열하였다. 방냉 후 10% NH₂CONH₂ 용액을 10 mL 첨가

하였다. 이때 흡수관의 H₂SO₄(1:100)을 장치안으로 역류시키면서 가열하여 아질산가스를 휘발시킨 다음 거르고 환원기화-원자흡광광도법²¹⁻²⁴으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 생분해도

3.1.1. 샴푸의 생분해도

표준세제를 이용하여 5, 10, 20, 30 ppm 용액으로 조제하고 흡광광도법으로 흡광도를 측정하여 검정곡선을 작성한 결과를 Fig. 1과 2에 나타내었다. 그리고 샴푸 6종 및 대조용 linear alkylbenzene sulfonate (LAS)의 생분해도 결과를 Table 5와 Fig. 3에 나타내었다. 본 배양 시작 후 3일 경과시 샴푸 6종의 평균 생분해도는 99.6%±0.3(Mean±SD)이었다. 샴푸의 생분해도에 대한 국내 규격기준이 없으나 이 결과를 KS25기준(7일 배양 후 생분해도 90% 이상)으로 적용한다면, 시료 6종 모두 매우 우수한 결과임을 알 수 있다. 그러나 2일 경과 후 생분해 경향을 비교하여 보면 sodium lauryl etoxylate sulfonate(SLES: 천연), ammonium lauryl sulfonate(ALS) 성분의 시료는 모두 99% 이상의 빠른 생분해 속도를 나타내었으나, sodium α-olefin sulfonate(AOS) 및 SLES(합성)는

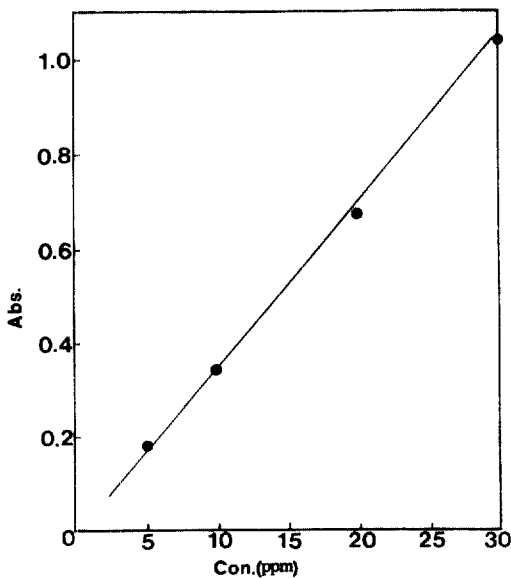


Fig. 1. Calibration curve for anionic surfactants.

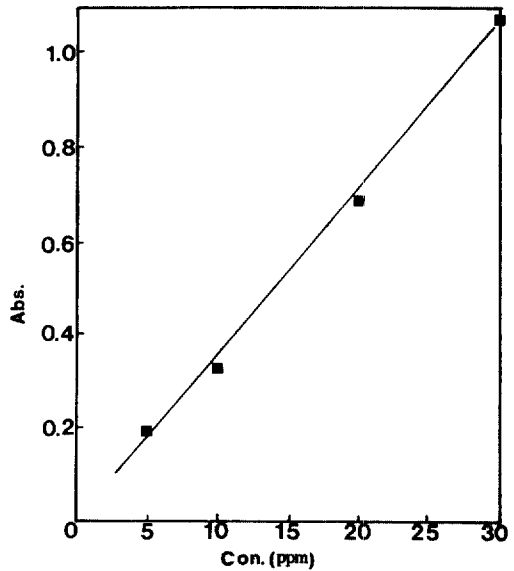


Fig. 2. Calibration curve for non-ionic surfactants.

Table 5. Results of biodegradability for shampoos and powder laundry detergents (%)

Samples	Day					
	0.5	1	2	3	5	7
A-1	89.7	98.9	99.5	99.8	99.9	99.9
A-2	91.5	99.3	99.7	99.9	99.9	100.0
A-3	60.3	96.6	98.4	99.5	99.9	99.9
A-4	89.6	98.6	99.5	99.6	99.9	99.9
A-5	91.0	99.0	99.7	99.8	99.9	99.9
A-6	43.1	86.5	97.6	99.0	99.7	99.8
B-1		41.7	86.6	99.9	99.9	99.9
B-2		43.3	87.6	99.9	99.9	99.9
B-3		45.2	84.9	99.5	99.9	99.9
B-4		45.8	85.7	99.6	99.9	99.9
B-5		36.1	80.7	95.4	99.9	99.9
B-6		39.1	82.0	97.6	99.9	99.8
LAS*	5.1	27.4	77.5	89.2	96.0	99.7

(Reference)

*Standard reagents for the calibration of experimental condition.

3일 경과 후 99% 이상의 생분해 속도를 나타내었다. 이는 천연 추출물의 SLES와 ALS가 석유계인 합성 SLES 및 AOS보다 생분해도면에서 다소 유리하다는 사실을 예측할 수 있다.

3.1.2. 의류용 분말 세제의 생분해도

분말세제 6종 및 대조용 LAS의 생분해도 실험 결과를 Table 5와 Fig. 4에 나타내었다. 본 배양 시작 후

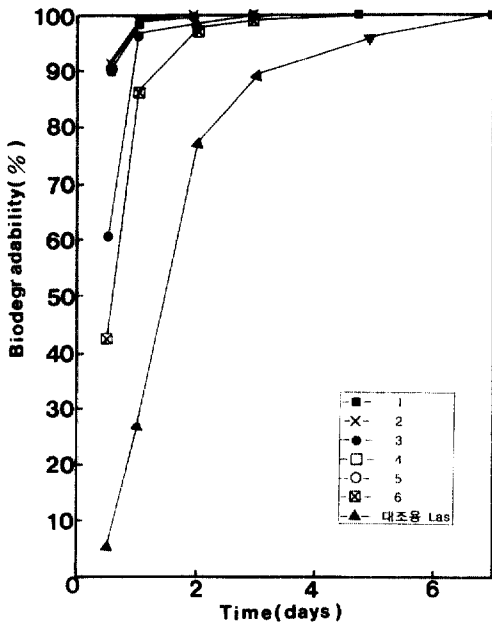


Fig. 3. Scheme for biodegradability of shampoos (A-1~A-6).

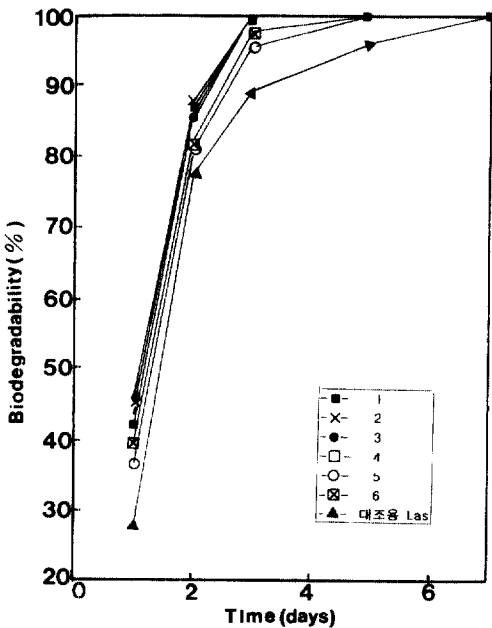


Fig. 4. Scheme for biodegradability of powder detergents (B-1~B-6).

3일 경과시 각 시료의 평균 생분해도는 $98.77\% \pm 1.56$ (Mean \pm SD)로 나타났다. 각 시료는 모두 KS 기준인 90% 이상으로써 우수한 것으로 나타났다. 그러나, 3일차를 지나면서 B-1, B-2, B-3, 및 B-4 시료의

Table 6. Phosphate contents for shampoos and powder laundry detergents (%)

Samples	PO ₄ ³⁻ (mg/kg)
A-1	N.D*
A-2	N.D
A-3	N.D
A-4	N.D
A-5	0.6
A-6	2.4
B-1	N.D*
B-2	N.D
B-3	0.7
B-4	N.D
B-5	5.6
B-6	11.4

*Not detected.

생분해도가 99% 이상인 반면 B-5와 B-6 시료의 생분해도가 비교적 낮았는데, 이는 전자의 시료가 전체 계면활성제 상당분중 비이온계 고급알코올 계면활성제가 상대적으로 많이 포함되어 있으며, B-5, B-6 시료 중에는 석유계인 LAS 및 AOS 성분이 상대적으로 많이 포함되어 있었다는 점으로 미루어 보아 석유계인 AOS 및 LAS가 다량 포함되어 있는 제품들의 생분해도가 느림을 알 수 있다.

3.2. 인산염 함유량

샴푸 6종과 의류용 분말세제 6종에 대한 인산염 함유량 실험결과를 Table 6에 각각 나타내었다. 샴푸 시료중 국산제품에서는 인산염이 검출되지 않았으며, 미국 및 일본 제품에서는 3 mg/kg 이하로 검출되었다. 따라서 국산제품이 외국(미국과 일본)제품보다 인산염 함유량면에서 다소 우수함을 알 수 있었으나, 미국 및 일본 제품의 인산염 함유량은 제품 사용시 표준 사용량으로 물에 묻혀 사용하므로 자연수계에 영향을 미치지 않는 양이라고 판단된다.

의류용 분말세제 중 B-1, B-2, B-4 제품에서는 인산염이 검출되지 않았으며, B-3, B-5, B-6은 다소 검출되었으나 그 양은 KS기준에 모두 적합함을 알 수 있었다.

3.3. 중금속 분석

샴푸는 인체 세정제로써 "화장품 기준"에 적용되는 품목으로 화장품 시험방법에 따라서 시료 6종에 대한 Pb, Cd, As 및 Hg를 분석한 결과와 의류용 분말세제

Table 7. Heavy metal contents for shampoos and powder laundry detergents (mg/kg)

Samples	Pb	Cd	As	Hg
A-1	N.D*	N.D	0.041	N.D
A-2	N.D	N.D	N.D	0.005
A-3	0.161	N.D	0.048	0.009
A-4	N.D	N.D	0.012	0.007
A-5	0.053	N.D	0.050	N.D
A-6	N.D	0.015	N.D	0.003
B-1	0.212	N.D	0.009	N.D
B-2	N.D	N.D	0.013	0.002
B-3	0.217	N.D	0.018	
B-4	N.D	N.D	0.006	0.002
B-5	0.169	N.D	N.D	0.003
B-6	0.205	N.D	0.018	N.D

*Not detected.

에 대한 분석결과를 Table 7에 나타내었다. 샴푸 시료 중 중금속 함유량은 모든 제품에서 미량 검출되거나 검출되지 않았으며, 의류용 분말세제의 경우 Cd는 모든 제품에서 검출되지 않았으며, Hg, As, Pb도 모든 제품에서 미량 검출되거나 검출되지 않음으로써 샴푸와 의류용 분말세제 모두 화장품 허용기준²⁶보다 훨씬 못미치는 우수한 것으로 나타났다.

4. 결 론

국내 시판중인 샴푸 및 의류용 분말세제의 생분해도와 인산염 및 중금속 함유량을 분석 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 샴푸 6종의 진탕배양법에 의한 생분해도를 측정 한 결과 3일 경과된 시점에서 각 시료의 평균 생분해도는 $99.6\% \pm 0.3$ (Mean \pm SD)인 것으로 나타났으며, 이는 KS 규격에 모두 적합함을 알 수 있었다. 그러나 2일 경과 후 생분해 경향을 비교하여 본 결과 천연 SLES, ALS 성분의 시료는 모두 99% 이상의 빠른 생분해 속도를 나타내었으나 AOS 및 합성 SLES는 그보다 낮은 생분해 속도를 나타내었다. 이는 천연 추출물의 SLES 및 ALS가 석유계인 합성 SLES 및 AOS보다 생분해도 면에서 빠르다는 것을 알 수 있었다.

2. 의류용 분말세제 6종의 진탕배양법에 의한 생분해도를 측정 한 결과 3일 경과 후 각 시료의 평균 생분해도는 $98.77\% \pm 1.56$ (Mean \pm SD)로 나타났으며, 이는 KS기준에 모두 적합함을 알 수 있었다. 그러나

3일차를 지나면서 생분해 경향을 비교하여 본 결과 석유계인 AOS 및 LAS 성분이 많이 포함된 제품의 생분해 속도가 다소 느리게 나타났으며 이는 샴푸의 생분해도 실험결과와 동일함을 알 수 있었다.

3. 샴푸 6종 및 의류용 분말세제 6종의 인산염 함유량을 I.C를 이용하여 분석한 결과 샴푸 및 분말세제 전 제품에서 검출되지 않거나 미량 검출되었으나 그 양은 KS 기준에 적합하였으며 제품의 표준사용량을 고려한다면 자연수계에 거의 영향을 미치지 않는 수준이었다.

4. 각 시료에 대하여 중금속(Pb, Cd, As, Hg) 함유량을 측정 한 결과 화장품 기준의 허용 한도에 훨씬 못미치는 낮은 농도로 모든 제품이 중금속에 대하여 우수한 수준이었다.

참 고 문 헌

1. K. Wuhramann and K. Mechsner, EAWAO News (Switzerland), No. 3, (1974).
2. W. K. Fischer and P. Gerick, *Water Research*, **9**, 1137-1142(1975).
3. Kazuaki Miura, Kiyoshi Yamanka, Takao Sangai, Koichi Yoshimura and Nobuta Hayashi, *Oil & Fat Chem.*, **38**(5) 351-355(1979).
4. Alec, Breen, Luis Jimenez, Gray S. Sayler and Thomas W. Federle, *Journal of Industrial Microbiology*, **9**, 37-44(1992).
5. KS M 2714, 합성세제의 생분해도 시험방법, 1997.
6. JIS K 3363, 합성세제의 생분해도 시험방법, 1997.
7. KS M 2953, 비이온 계면활성제의 생분해도 시험방법, 1997.
8. JIS M 3364, 비이온 계면활성제의 생분해도 시험방법, 1997.
9. K. G. Brode, *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **69**, 200-204(1974).
10. D. K. Eaton and J. A. Holcombe, *Anal. Chem.*, **55**, 946-950(1983).
11. M. W. Arbouine and N. J. Smith, *Atomic Spectroscopy*, **12**(2), 54-58(1991).
12. A. T. Wan and P. Froomes, *ibid.*, **12**(3), 77-80(1991).
13. D. L. N. Collet and S. M. Jones, *ibid.*, **12**(3), 69-73(1991).
14. D. C. Paschal and G. G. Bailey, *ibid.*, **12**(5), 151-154(1991).
15. R. C. Chu, *et al.*, *Anal. Chem. Acta.*, **44**, 1476-1481(1982).

16. K. E. Smith and C. W. Frank, *Appl. Spectr.*, **22**(6), 765-773(1968).
17. J. Y. Hwang and L. M. Sandonato, *Anal. Chem.*, **42**(7), 744-752(1970).
18. G. F. Kirkbrighr and L. Ranson, *ibid.*, **43**(10), 1238-1243(1971).
19. K. G. Brodie, *Amer. Lab.*, **9**, 73-79(1977).
20. K. G. Brodie, *ibid.*, **11**, 58-64(1979).
21. D. R. Christmann, *et al.*, *Anal. Chem. Acta*, **86**, 53-60(1976).
22. N. S. Poluektov and R. A. Vitkun, *Zhur. Anal. Chim.*, **18**(1), 37-43(1963).
23. S. H. Omang, *Anal. Chim. Acta.*, **53**, 415-422(1971).
24. J. Kopp, E.P.A., *Newsletter*, April, p. 7(1972).
25. KS M 2709, 합성세제 시험방법, 1997.
26. 보건복지부 제1994-55호, 화장품 기준 및 시험방법, 1994.