한국의류산업학회지
제5권 제3호, 2003
<연구논문>

J. Kor. Soc. Cloth. Ind.
Vol. 5, No. 3, pp.289-294(2003)

계면활성제 혼합 천연지방산유지 고형 비누의 세척성 및 생분해성 연구 - 생분해성을 중심으로 -

이봉연[1] · 류덕환[1] · 이태관[2]

1) 계명대학교 의류학과
2) 계명대학교 환경학과

A Study on the Washing Effect Biodegradation of Natural Fat Soap - On Based Biodegradation -

Bong-Yeon Lee[1], Duck-Hwan Ryu[1] and Tae-Gwan Lee[2]

1) *Dept. of Clothing & Textiles, Keimyung University, Daegu, Korea*
2) *Dept. of Environmant Science, Keimyung University, Daegu, Korea*

Abstract : The purpose of the study was to get the valuable data for developing the new natural fat soaps which have an excellent biodegradation performance. Thus, natural fat soaps mixed with the two types of detergents (AOS and LAS) on the various concentrations were made and the biodegradation of the samples were analysed by Dissolved Oxygen method using active sludge. Also, the results were compared with the commercial synthetic detergents and market soaps. The results from the study were the followings: 1. The plant fat soap and the wasted oil soap with the concentration of 5 mg/l and 15 mg/l had an excellent biodegradation rather than animal fat soap. 2. There was little difference among samples with the concentration of 5 mg/l, but there was much difference among them with the concentration of 15 mg/l. 3. The periods for consuming oxygen of wasted oil soap mixed AOS and LAS was the fastest.

Key words : natural fat soaps, biodegradation, dissolved oxygen (DO)

1. 서 론

환경과 인체에 미치는 심각성으로 인해 합성세제에 의한 세탁보다는 천연원료의 비누를 사용하여 세탁하는 것이 바람직하다고 여기는 의식이 최근 확산되고 있으나 전자동세탁기의 보급과 대형화, 여성의 사회진출 등으로 세탁기에 의한 세탁이 증가하면서 합성세제의 사용은 여전히 감소하지 않고 있는 실정이다.

비누에 비해 합성세제의 사용량이 증가하고 있는 주원인은 국내의 경제, 문화발전에 따른 국민의 생활수준 향상, 세탁기 보급률의 증가, 세탁횟수의 증가, 피복제품의 다양화와 여성의 사회진출 증가 등을 들 수 있다.

수질오염과 관련하여 영국을 비롯한 일부 유럽국가에서는 1950년대에 합성세제의 폐해가 논의되기 시작하였고, 1960년대 중반부터 비누처럼 미생물에 의한 자연분해가 빠른 연성세제의 개발에 나서 이제는 일부 공업용 세제에 국한하여 경성세제를 사용하도록 하고 있다(이봉연 · 류덕환, 1992).

Corresponding author; Bong-Yeon Lee
Tel. +82-53-634-4891, Fax. +82-53-642-5105
E-mail: s-bronte@hanmail.net

미국 역시 1965년 수질보호법률(Water Quality Act)과 1966년 청정수질회복법률(Clean Waters Restoration Act)을 제정하여 엄격한 환경규제를 하고 있으며(Robert, 1997) 우리나라는 1980년 8월 이후 합성세제의 연성화가 이루어졌다(김성연, 1995).

비누 및 합성세제의 세척력과 생분해도의 비교실험을 행한 김상용(1993)은 세탁기용 비누와 합성세제는 물의 탁도에서 별다른 차이가 없었으나 기포량에 있어서는 세탁기용 비누가 훨씬 우수하다는 것을 보고하였다.

阿部 · 小林(1985)는 하천수의 음이온 계면활성제의 생분해에 대한 실험을 하여 High Performance Liquid Chromatographic Analysis(HPLC)에 의한 직쇄 Alkyl benzene sulfonate (C_{12}-LAS)의 1차 생분해를 검토하였는데 그 결과 HPLC에서 발견되는 C_{12}-LAS의 소멸은 Frroin reagent active substances (철 시약활성물질)의 소멸 측정에서 관찰된 결과들과 매우 일치했으며, HPLC analysis에 의해 alkyl chain 끝부분에 붙은 phenyl 이성체들이 더 중심부에 붙은 이성체보다 빨리 소멸된 것을 증명하였다. 阿部 · 小林(1984)는 하천수의 음이온 계면활성제의 생분해 실험에서 교반과 온도가 하천수의 생분해에 미치는 영향을 조사하였다. 조사결과 실험수를 교반하였을 때 계면활성제의 생분해는 증가하였는데 특히 LAS 계면활성제의 생

분해율은 눈에 띄게 증가했고 생분해 과정에서 TOC(total organic carbon)는 20~25일 동안 거의 완벽하게 소실되었다고 하였다. 또한 온도에 따른 생분해는 LAS의 경우 낮은 온도에서는 생분해가 특히 지연되었다고 보고하였다. 음이온 계면활성제의 생분해를 연구한 阿部 등(1980)은 얼룩소멸 현상을 조사하여 ABS의 경우 흡착만 관찰될 뿐 연속적인 생분해는 없었고 LAS의 경우 흡착 뒤에 나타나는 유도기간이 지난 후 생분해가 나타났으며 SDS(sodium dodecyl sulfate)는 오염살포 초기단계에서 유도기간 없이 쉽게 저하되었음을 보고하였다.

계면활성제의 생분해도와 환경독성을 조사한 이혜경(1998)은 LAS의 생분해도는 배양 14일째에 60% 이하로 나타나 LAS의 생분해가 용이하지 않다고 하였으며, 합성세제가 실제 강물에서 어떻게 분해되는지를 알아 본 임재혁(1996)은 생분해도에 가장 큰 영향을 미치는 요인으로 알려져 있는 온도와 기질 농도의 조건을 변화시켜 가면서 시판되는 합성세제의 생분해 양상을 관찰한 결과, 낮은 온도와 높은 기질농도의 경우가 높은 온도와 낮은 기질농도에서보다 생분해도가 매우 저조함을 발견하였다.

이상의 선행연구들에서 살펴 본 바와 같이 계면활성제의 세정효과에 대한 많은 연구가 이루어져 왔으나 특히 천연지방산유지로 만든 고형비누에 계면활성제를 혼합하여 만든 혼합세제의 생분해성에 관한 연구는 거의 미비하였다. 따라서 본 연구에서는 동·식물성 및 폐식용유를 이용한 천연지방산유지 비누를 제조하고 여기에 다시 계면활성제를 혼합하여 제조한 비누의 생분해성을 비교 분석해 보았다.

2. 실험방법

2.1. 천연지방산 유지비누의 제조

본 실험에서는 감화법을 사용하여 비누를 제조하였다. 동·식물성 천연지방산유지, 폐식용유 100 ml에 NaOH 수용액 25%를 서서히 가하면서 가열과 교반을 하여 비누를 생성시켜 비누와 글리세롤의 혼합물을 얻었다. 여기서 얻어진 비누와 글리세롤의 혼합물에 식염을 적당량 넣고 교반·가열 후 정치하여 비누가 위로, 글리세롤을 함유하는 폐액을 아래로 분리하여 salting out시켰다. 분리된 비누에 아직 감화되지 않은 유지분을 처리하기 위해 소량의 NaOH를 첨가하고 가열, 안정시키면 위에 양질의 neat비누와 아래에 저질의 nigger로 분리된다. neat 비누에 다량 함유된 수분을 제거하기 위해 실온 25℃에서 1주일간 건조시켰다.

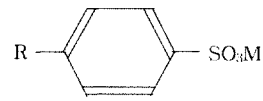
위의 비누제조 원리에 따라 다시 계면활성제 AOS, LAS를 각각 5%의 비율로 혼합하여 비누를 제조·건조시켰다. 혼합한 AOS(α-olefin sulfonate)와 LAS(linear alkylbenzene sulfonate)의 분자구조는 아래와 같다.

1) AOS(α-olefin sulfonate)의 분자구조

$R\text{-}CH{=}CH(CH_2)_nSO_3M$ R : C_9~C_{15}

n=0.1~5

2) LAS(linear alkylbenzene sulfonate)의 분자구조



R : C_{10}~C_{14}

비누 제조시 혼합된 계면활성제 AOS와 LAS는 (주)D사에서 제공한 것이며 AOS는 알켄슬폰산(alkene sulfonic acid)과 술톤(sultone)의 혼합물이며 LAS는 도데실벤젠술폰산(dodecylbenzene)이 주성분이다. 시판 합성세제는 직쇄 알킬벤젠과 규산염이 첨가된 것이고 시판 세탁비누는 순비누분과 규산염으로 제조된 제품이다. 식물성 천연지방산유지로 만든 비누는 S, 여기에 계면활성제 AOS를 5% 혼합한 것은 S-A5, 계면활성제 LAS 5% 혼합한 것은 S-L5로 나타냈다.

같은 방법으로 동물성 천연지방산유지 비누와 계면활성제 혼합비누를 P, P-A5, P-L5로 나타냈으며 폐식용유 비누 역시 W, W-A5, W-L5로 나타냈다. 시판 합성세제는 SD, 시판 세탁비누는 MS로 나타냈다. 비누 수용액의 pH를 측정한 결과는 폐식용유에 LAS 5%를 첨가한 비누와 시판 세탁비누를 제외한 시료가 모두 11을 나타냈다. 비누의 세척성은 pH 10.7에서 가장 좋으며 대개 비누제조시 pH가 10~11이 되도록 한국공업규격 KS M 2703 고형세탁비누에서 규정하고 있다. 실험에 사용된 시료의 조성은 Table 1에 나타냈다.

2.2. 표면장력 측정

세제의 세척성을 측정하고자 할 때 세제의 표면장력을 산출하여 CMC(critical micelle concentration 임계미셀농도)를 구하여 세제농도로 사용하게 된다. 본 실험에서는 백금 ring의 고체를 이용한 surface tension meter(日本 yasuda seiki dunouys type)를 사용하여 표면장력을 측정하였다. 조제한 동일 시료액으로 0.1%에서 0.6%까지 3회 측정을 하여 그 측정 결과와 평균값과의 차가 2%를 초과하지 않는 것의 평균값(θ)을 취하여 아래 식(a)에 의하여 표면장력을 산출했다.

Table 1. The ingredient of developed soap, synthetic detergent and market soap

Deter-gents	Gradients				
	material	AOS(%)	LAS(%)	PH	SiO_2(%)
S	Soy bean oil			11	
S-A5		5		11	
S-L5			5	11	
P	Pig fat oil			11	
P-A5		5		11	
P-L5			5	10	
W	Wasted soy bean oil			11	
W-A5		5		11	
W-L5			5	11	
SD	Synthetic detergent	20		11	5
MS	Market soap			10	5

$r = \theta \times F$ ----------(a)

여기서 r : 표면장력(dyne/cm)
θ : 각도의 평균값
F : 보정계수

보정계수 F는 다음 식에 의하여 구한다.

$$F = 0.7250 + \sqrt{\frac{0.01452\theta}{C^2(D-d)} + 0.04534 - \frac{1,679}{R/r}}$$

여기서 θ : 각도의 평균값
C : 백금환의 원둘레(2πR(cm))
D : 25°C에 있어서의 아래상의 밀도(g/ml)
d : 25°C에 있어서의 위상의 밀도(g/ml)
R : 백금환의 반지름(cm)
r : 백금선의 반지름(cm)

$$T = \frac{(m_1 + m_2)g}{2\pi(r_1 + r_2)}$$

m_1 = 분동의 중량
m_2 = 종이의 중량
g = 중력가속도 - 979.8(cm/sec^2)
r_1 = 백금환의 바깥 반경 - $2r_1$ = 1.305(cm)
r_2 = 백금환의 안쪽 반경 - $2r_2$ = 1.245(cm)
25°C의 H_2O의 표면장력

$$T = \frac{(0.610 + 0.018)979.8}{3.1416(1.305 + 1.245)} = 76.8(\text{dyne/cm})$$

2.3. 생분해성 측정

식물성 비누, 동물성 비누 및 폐식용유 비누와 AOS, LAS 혼합비누가 수질에 미치는 영향을 알아보기 위해 생분해성을 측정, 비교하였는데 본 연구에서는 DO소비량법을 사용하였다. 이것은 용존산소 양을 측정하는 방법으로서 계면활성제가 미생물에 의해 섭취, 분해되면서 수중에 녹아있는 산소를 소비하는 것을 측정하는 것이다. 실험에 사용되는 병에는 유리마개가 갖추어져 있어 마개를 끼울 때 공기가 잡혀 들어가지 않도록 접촉부분이 연마(grind)되어 있도록 하였으며 배양기간 중 병 속으로 공기가 들어가지 못하도록 병은 수밀봉(water seal)할 수 있는 것을 사용하였다.

병 내부의 유기물질을 완전히 제거하기 위하여 크롬산 용액으로 세척한 후 병의 벽에서 자라나기 쉬운 질산화 생물들이 제거되도록 뜨거운 물로 씻어냈다. 각 시료당 300 ml BOD병 7개를 준비하고 첫 번째 병은 10분간 안정시킨 후 적정하였고, 나머지 6개의 BOD병은 25°C Incubator에 배양하고 24시간 간격으로 한 개씩 DO를 측정하였다. 기질의 농도를 5 ppm과 15 ppm의 농도로 한 후 25°C 의 온도에서 30분간 폭기 후 용존산소 적정법을 실시하였으며 분해 생물원으로 사용한 활성슬러지로는 대구시내 하수종말처리장의 활성슬러지를 100 ml당 1 ml 즉, 3 ml를 첨가하였다. 실험 온도 25°C와 농도 15 ppm은 한국공업규격 KS M2714(한국공업표준협회, 1992)에 명시된 것에 의하였으며 5 ppm은 합성세제가 표준량대로 사용할 경우 가정하수가 주로 유입되는 주택가 개천에서의 농도가 평균 4.68 ppm인 것에 준하여 설정하였다.

DO소비량법의 장점은 쉽고 정확하게 측정된다는 점 외에도 비누뿐 아니라 다른 모든 계면활성제에도 적용이 가능하다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표면장력

25°C에서의 H_2O의 표면장력을 구하여 각 시료의 표면장력을 25°C의 온도에서 농도별로 측정하여 세제농도 기준으로 사용하였다. 실험에 사용할 제조한 비누 9종과 시판 합성세제 및 세탁비누의 표면장력을 측정한 결과 W-L5를(0.2%) 제외하고 모두 0.3% 농도에서 가장 낮은 수치를 보였다. W-L5의 표면장력이 더 낮게 나타난 것은 ABS에서 alkyl의 C_7부터 급격히 계면장력이 저하하여 실제로 섬유, 직물에 침투하는 확산속도는 분자량의 크기에 비례하여 증가하기 때문이며 W-L5에 혼합되어 있는 고급지방산이 폐유쪽으로 이동하여 alkyl의 탄소쇄의 수가 증가한 것으로 여겨진다. 임계미셀농도에 따른 계면활성제 수용액의 성질은 대개 0.2~0.3%에서 가장 최저점을 나타내므로 본 실험에서는 이를 세제의 농도로 하였다.

3.2. 식물성, 동물성, 폐식용유 비누의 생분해성

Fig. 1은 25°C, 세제농도 5 mg/l로 식물성 비누, 동물성비누, 폐식용유 비누, 합성세제, 시판 세탁비누의 용존산소량(DO)을 측정, 비교한 결과이다. 7일차에서 이들의 생분해성은 식물성 비누(S)가 1.6 mg/l, 폐식용유 비누(W)가 1.8 mg/l의 DO를 나타내 큰 차이가 없었으며 동물성 비누(P)는 그보다 떨어지는 2.5 mg/l의 DO를 나타냈다. 시판 세탁비누(MS)는 3.1 mg/l로 이에 비해 생분해가 더 느렸으며, 합성세제(SD)는 6.2 mg/l로 가장 느린 DO를 나타냈다.

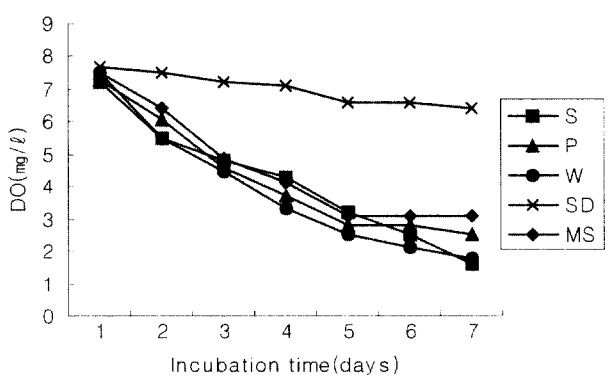


Fig. 1. Biodegradation of natural soap and wasted soap in 5 mg/l.

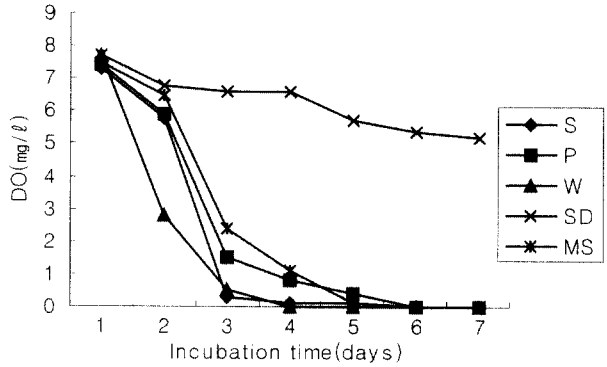


Fig. 2. Biodegradation of natural soap and wasted soap in 15 mg/l.

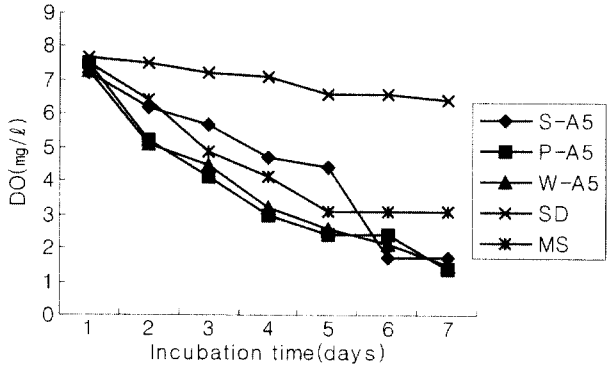


Fig. 3. Biodegradation of AOS added soap in 5 mg/l.

Fig. 2는 25°C, 세제농도 15 mg/l로 식물성 비누, 동물성 비누, 폐식용유 비누, 시판 합성세제 및 세탁비누의 용존산소량(DO)을 측정, 비교한 결과이다. 5 mg/l의 농도에서 같이 식물성 비누(S)와 폐식용유 비누(W)는 3일차에 각각 0.3 mg/l와 0.5 mg/l의 DO를 나타내 가장 좋은 생분해성을 보였고 동물성 비누(P)는 5일차에서 0.4 mg/l의 DO를 나타내 그에 비해 떨어지는 생분해성을 나타냈다.

Fig. 1과 Fig. 2를 비교해 보면 동물성 비누는 식물성 비누와 폐식용유 비누에 비해 생분해성이 낮을 것을 알 수 있으며, 산소소모량은 5 mg/l에서보다 15 mg/l에서 증가한 것을 알 수 있다. 이로써 식물성 비누와 폐식용유 비누는 동물성 비누보다 생분해성이 더 좋은 것을 알 수 있다. 또한 낮은 세제농도에서는 기질의 농도가 낮아 산소소모량이 많지 않음을 뜻하며 세제농도가 높을수록 기질의 농도가 높아 산소소모량이 증가하는 것으로 볼 수 있다. 즉, 하천에 높은 농도의 세제가 유입될 경우 DO의 소비량이 증가하여 수환경에 좋지 않은 영향을 미치는 것을 뜻하는 것으로 세탁시 세제농도의 적정량을 사용하는 것이 바람직하다.

3.3. 계면활성제 혼합시 생분해성

AOS, LAS 혼합비누의 생분해성 : Fig. 3은 25°C, 5 mg/l의 세제농도로 AOS 혼합비누를 비교한 결과이다. AOS 5% 혼합비누인 동물성 비누(P-A5), 폐식용유 비누(W-A5), 식물성 비누(S-A5)는 7일차에서 거의 비슷한 생분해성을 보여 주었으며 시판 세탁비누(MS)와 합성세제(SD)는 3.1 mg/l, 6.4 mg/l로 이들 세 비누에 비해 매우 느린 생분해성을 나타냈다.

Fig. 4는 25°C, 15 mg/l의 세제농도로 AOS 혼합비누를 비교한 결과이다. 역시 5 mg/l에서보다 DO의 소비가 더 빠르게 진행되었음을 알 수 있는데 W-A5가 3일차에서 0.2 mg/l, S-A5는 4일차에서 0.1 mg/l, P-A5는 5일차에서 0.2 mg/l의 DO를 나타내 AOS 5% 혼합비누의 생분해성은 W-A5가 가장 좋음을 알 수 있다.

Fig. 5는 25°C, 5 mg/l의 농도로 식물성 LAS 혼합비누, 동물성 LAS 혼합비누, 폐식용유 LAS 혼합비누의 생분해성을

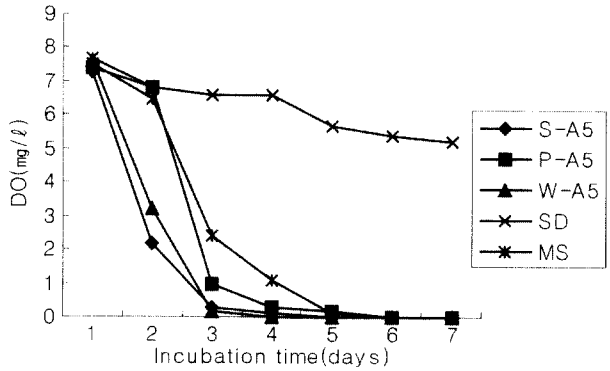


Fig. 4. Biodegradation of AOS added soap in 15 mg/l.

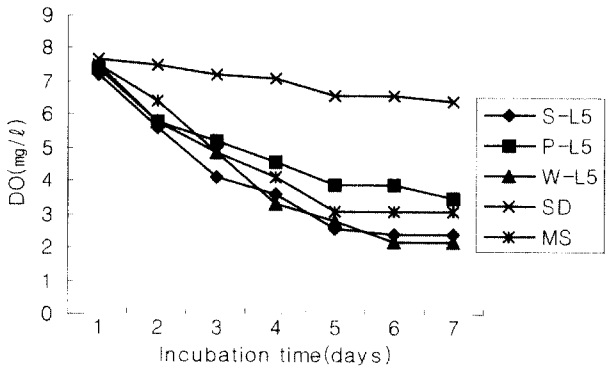


Fig. 5. Biodegradation of LAS added soap in 5 mg/l.

측정, 비교한 결과이다. 7일차에서 가장 좋은 생분해성을 보인 것은 폐식용유 비누(W-L5)로 2.2 mg/l의 DO를 나타냈고, 그 다음이 식용유 비누(S-L5)로 2.4 mg/l, 동물성 비누(P-L5)가 3.5 mg/l의 DO를 나타내 LAS 혼합비누 중에서는 W-L5가 생분해가 가장 잘 됨을 알 수 있다. 25°C, 15 mg/l의 농도로 식물성, 동물성 천연지방산유지, 폐식용유에 LAS를 혼합한 비누의 생분해성을 측정, 비교한 결과는 Fig. 6에 나타냈다. 이들 중에서 가장 좋은 생분해성을 보인 것은 W-L5로 4일차에서 0.2 mg/l의 DO를 나타냈다. S-L5는 5일차에서 0.1 mg/l, P-L5는 0.4 mg/l의 DO를 나타내 폐식용유 LAS

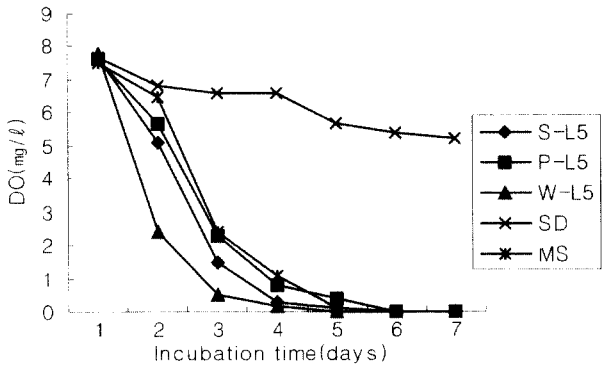


Fig. 6. Biodegradation of LAS added soap in 15 mg/l.

혼합비누의 환경안전성 측면에서 볼 때 수환경에 가장 적게 영향을 미칠 것으로 기대된다.

3.4. 식물성 비누, AOS, LAS 혼합비누의 생분해성 비교

Fig. 7은 25°C, 5 mg/l의 세제농도로 식물성 비누와 식물성 비누에 AOS, LAS를 각각 5% 혼합하여 만든 비누와의 생분해성을 측정, 비교한 결과이다. 7일차에서의 생분해성은 AOS, LAS가 혼합되지 않은 식물성 비누(S)가 1.6 mg/l의 DO를 나타냈고 AOS 5%혼합비누는 1.7 mg/l, LAS 5% 혼합비누는 2.4 mg/l의 DO를 나타내 순수 식물성 비누와 AOS 혼합비누의 생분해성은 거의 차이가 없었으나 LAS 혼합비누는 이에 비해 떨어지는 것으로 나타났다.

Fig. 8은 25°C, 15 mg/l의 세제농도로 식물성 비누와 식물성 비누에 AOS, LAS를 각각 5%혼합하여 만든 비누와의 생분해성을 측정, 비교한 결과이다. 5 mg/l에서와 같이 생분해성은 식물성 비누와 AOS 5%혼합비누가 4일차에서 0.1 mg/l의 DO로 비슷하게 나타났으며 LAS를 혼합한 비누의 DO는 4일차에서 0.3 mg/l로 이들보다 더 낮게 나타났다. 이처럼 LAS가 혼합된 비누가 식물성비누나 AOS가 혼합된 비누에 비해 생분해성이 떨어지는 것은 LAS의 세제원료로 쓰이는 알킬벤젠이 도데실벤젠이기 때문에 AOS에 비해 생분해성이 떨어지는 것으로 생각된다.

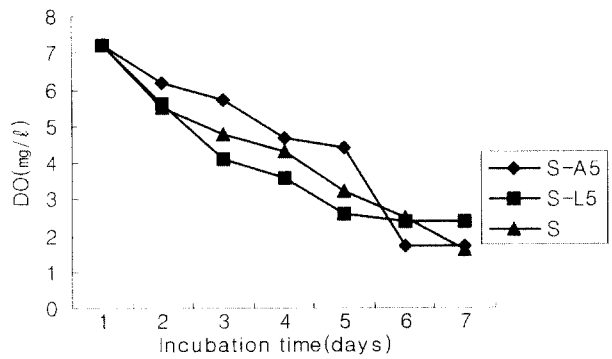


Fig. 7. Biodegradation of plant soap added with AOS and LAS soap in 5 mg/l.

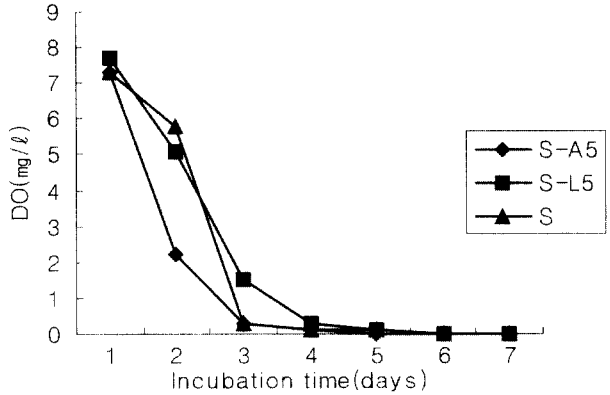


Fig. 8. Biodegradation of plant soap added with AOS and LAS soap in 15 mg/l.

4. 결 론

천연지방산유지 비누와 계면활성제(AOS, LAS)를 여러 가지 농도로 혼합하여 제조한 비누의 생분해성을 DO측정법으로 조사하여 생분해성이 우수한 세제를 개발하는데 필요한 기초적 자료를 얻고자 하였다.

본 연구에서 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 세제농도 5 mg/l, 15 mg/l하에서의 생분해성은 식물성 비누와 폐식용유 비누가 동물성 비누보다 더 좋은 생분해성을 보였다.

2. 용존산소량이 소모되는 기간에 있어서 5 mg/l에서는 세제간에 뚜렷한 차이가 나타나지 않았으나 세제농도 15 mg/l하에서는 각 세제에 뚜렷한 차이가 나타났다.

3. AOS를 혼합한 비누 중에서 용존산소량이 가장 빠르게 소모된 비누는 폐식용유에 AOS를 혼합한 비누였으며 LAS를 혼합한 비누 중에서도 역시 폐식용유에 LAS를 혼합한 비누였다. 따라서 생분해성이 가장 좋은 시료는 폐식용유에 AOS 및 LAS를 혼합한 비누로 나타났다.

참고문헌

김상용 (1993) 合成洗劑 및 비누계 洗劑의 洗滌率에 대한 比較試驗 硏究. 건국대학교 대학원 석사학위논문.

김성연 (1995) "세탁과 과학". 교문사, 서울, pp.97-104.

이봉연· 류덕환 (1992) 주부들의 일반적 배경변인과 세탁행동, 세탁인지도, 환경오염 관심도와의 관계연구. *한국생활과학회지*, **8**(1), 24-35.

이혜경 (1998) 생물계면활성제 BS-NU4의 생분해도 및 환경독성 조사. 서울대학교 대학원 석사학위논문.

임재혁 (1996) 한강물에서 합성세제의 생분해도 측정. 서울대학교 대학원 박사학위논문.

한국공업표준협회 (1992) 한국공업규격 KS M2714.

阿部幸子· 藤田万里子· 片山倫子 (1980) 上翼還流によるアニオン界

面活性劑の生分解. *纖消誌*, **31**(10), 62-80.
阿部幸子・小林泰子 (1984) 河川水中でのアニオン界面活性劑の生分解について(第2報): 高速液 クロマトグラフィーによる直鎖アルキルベンゼンスルホン 酸 ナトリウムの一次生分解についての檢討. *纖消誌*, **35**(10), 31-45.
阿部幸子・小林泰子 (1985) 河川水中でのアニオン界面活性劑の生分解について(第3報): 生分解に及ぼす攪拌および溫度の影響. *纖消誌*, **36**(11), 243-252.
Robert F. B. (1997) To stir up public interest. *Columbia Journal of Environmental Law*, **22**(1), 61-66.

(2003년 4월 18일 접수)