

국내 세제산업의 친환경 활동 동향

강운석

(주) 무궁화

Trends on Eco-friendly Activities in Detergent Industry in Korea

Yun Seog Kang

MUKUNGHWA CORP.

1. 서론

세제이란 “생활에서 발생하는 모든 오염을 세제와 물, 그리고 물리적 작용을 이용하여 제거하는 일련의 과정”으로 정의할 수 있다. 이 과정에서 중요한 역할을 하는 세제와 이를 제조하는 세제산업은 과거보다 다양한 사회적 변화의 영향을 받게 되었고 주요 요소로서 경제적 동향, 소비자의 인식과 사용습관, 인체 및 환경에 대한 영향 그리고 세탁기 기술의 변화 등을 들 수 있다.

이들 요소 중에서 최근 가장 이슈화되고 있는 환경적 측면을 조명하고 국내 세제산업의 친환경 활동에 대해 소개하고자 한다.

세제는 생활수준의 향상과 더불어 위생 개념이 높아짐에 따라 그 사용량이 급격히 증가되었고, 사용된 후 생활하수나 하수처리 설비를 통해 큰 제약 없이 버려지므로 자연의 생태계에서 발생될 수 있는 영향에 대해서도 많은 관심을 갖게 되었다. 이에 따라 세제산업은 세제의 성능·효과, 사용의 편리성뿐만 아니라 환경에 대한 충분한 배려와 인체에 대한 안전성을 고려하여 세제의 성분은 물론 세제의 제형화, 포장재 그리고 물과 에너지 절감 측면에서도 다각도로 많은 개선 활동을 추진하고 있다. 지난 30년간 국내 세제관련 산업에서 자발적으로 이루어졌던 환경적 개선활동의 대표적인 사례를 들면 다음과 같다.

- 1) 측쇄형 알킬벤젠설포네이트(branched alkylbenzene sulfonate)의 사용금지

- 2) 알킬페놀에톡시레이트(alkyl phenol ethoxylate)의 사용금지
- 3) 최대 인산염 함유량 제한 법규 제정 및 무린세제 개발
- 4) 농축제품의 개발
- 5) 천연유래 계면활성제 사용량 증가
- 6) 세제의 사용에 대한 안전마크제도 도입
- 7) 리필 포장제품의 확대
- 8) 드럼식 세탁기의 보급 확산

2. 국내 세탁용 세제의 동향

2-1. 세탁용 세제

세탁용 세제는 제형에 따라 분말세제와 액체세제로 구분되며, 최근 액체세제의 성장으로 분말세제와 액체세제의 비율이 7:3 수준에 이르고 있다. 세탁용 세제의 성분은 크게 주 세정 작용을 하는 계면활성제(surfactant), 물의 경도 조절이나 알칼리성을 높여 세정을 도와주는 빌더(builder) 그리고 표백제, 효소, 형광증백제, 거품조절제, 향료 등의 첨가제(additive)로 나눌 수 있다.

국내 세탁용 세제에 가장 많이 사용되는 계면활성제로는 음이온계면활성제로서 직쇄알킬벤젠설포네이트(LAS: linear alkylbenzene sulfonate), 알코올설포네이트(AS: alcohol sulfate), 알파올레핀설포네이트(AOS: α -olefin sulfonate), 그리고 비이온계면활성제로서 알코올에톡시레이트(AE: alcohol ethoxylate) 등이 있다. 이들 계면활성제

는 분말세제와 액체세제 모두에 사용되며 그 조성 및 함량에는 차이가 있다.

세제용 빌더로는 분말세제에는 제올라이트(zeolite), 폴리카르복실레이트(polycarboxylate)와 알칼리제로 탄산나트륨(소다회), 규산나트륨이 사용되며, 액체세제에는 비누, 폴리카르복실레이트, 구연산나트륨, 에탄올아민 등이 사용된다. 또한 첨가제로서 효소, 형광증백제, 향료 등이 대부분의 세제에 함유되어 있으며, 표백/살균기능세제에는 과탄산나트륨(sodium percarbonate)과 표백활성화제가 사용된다. 최근 드럼세탁기의 보급 확대로 드럼전용세제가 판매되고 있는데 이들 세제에는 거품조절제와 이염방지제가 함유된다.

국내 분말세제의 경우 대부분 고밀도세제와 농축세제로 전환되었으며, 주요 성분의 함량과 밀도를 기준으로 범용세제, 고밀도세제, 콤팩트세제로 구분되고 있다. 고밀도세제는 범용세제 대비 약 1.5배의 밀도를 높여 세제의 사용량을 줄인 제품이며, 콤팩트세제는 범용세제보다 주요 성분과 밀도를 1.5~2배 정도 증가시킨 제품이다. 사용량의 기준으로 보면 범용세제를 한 스푼 사용한다면 고밀도세제는 1/2스푼, 콤팩트세제는 1/3~1/4스푼을 사용하게 된다.

농축세제로의 전환은 환경적 측면에서 가장 고무적인 변화이며 커다란 개선효과를 가져왔다. 농축세제는 세제의 부피가 줄어들면서 포장재의 감소, 운송비 절감, 매장에서의 진열 공간 감소, 표준사용량 사용유도 등 자원, 에너지, 비용 면에서의 절감은 물론 세제성분의 오수 유입량을 감소시켜 수질환경 보호에도 많은 기여를 하였다.

2-2. 섬유유연제

종전에 섬유유연제의 양이온계면활성제로 가장 널리 사용되었던 디스테아릴디메틸암모늄클로라이드(DSDMAC: distearyl dimethyl ammonium chloride)는 생분해도와 분해 후 생성물질의 환경독성에 문제가 있어 사용이 제한되었고, 1990년대에 유럽, 미국, 일본 지역에서 생분해가 빠른 새로운 양이온계면활성제인 에스테르쿼트(EQ: esterquat.)로 대체되었다. 한국에서도 1998년부터 대체가 추진되어 현재는 대부분의 섬유유연제에 에스테르쿼트계 양이온계면활성제가 사용되고 있다. 이들은 분자구조에 이중결합을 가지고 있어 생분해도가 훨씬 빠르고, 1차 생분해된 물질의 수생생물에 대한 독성도 현저히 감소되는 특성을 가지며, 대표적으로 디알킬디메틸암모늄쿼트(DDAQ: dialkyl dimethyl ammonium quat.), 트리에탄올아민 디에스테르쿼트(TEA-DEQ: triethanolamine

diester quat.), 디알킬이미다졸리늄아미드쿼트(DIAQ: dialkyl imidazolium amide quat.) 등이 있다.

일반 섬유유연제는 일반적으로 약 4~7%의 양이온계면활성제를 함유하고 있으며 최근에는 3배에서 10배의 농축 섬유유연제가 소개되고 있다. 이들은 12~40%의 양이온계면활성제를 함유한다.

2-3. 친환경 세제

최근 친환경 개념의 세제가 많은 판매 경로를 통해 소개되고 있다. 이들 제품은 친환경 이미지뿐만 아니라 인체에 안전함을 강조하는 경우가 많다. 대부분 천연유래의 계면활성제를 사용하며, 대표적인 계면활성제로 알코올설페이트, 알코올에테르설페이트, 비누(이상 음이온계), 알코올에톡시레이트, 알킬폴리글루코시드, 알킬아민옥사이드(이상 비이온계), 에스테르쿼트(양이온계), 알킬베타테인(양성이온계) 등이 있다.

또한 일반세제에 사용되는 첨가제인 형광증백제, 염료, 향료, 방부제 등을 제외하고 천연추출물들을 첨가하는 경우가 많으며, 2배에서 10배까지의 농축제품들도 소개되고 있다(그림 1). 이들은 환경적 측면에서 상당한 개선 효과를 나타낼 것으로 보이나 일부 제품은 좀 더 과학적으로 검증될 필요가 있다고 생각한다.

전반적인 세제성분의 사용변화 추이를 <표 1>에 나타내었다.

- Surfactants : AS, AES, AE, Soap, EQ, APG, AAO, Betaine
- Additives : Natural extract
- No dyestuff, No fluorescent whitening agent, No fragrance, No preservative
- Super concentrated : 3X, 5X, 8X, 10X



그림 1. 국내 친환경 세제의 성분 특성 및 제품

표 1. 세제성분의 변화추이

Type	Ingredients	Remarks
Anionic Surfactants	⇒ Soap	
	⇒ Alkylbenzene sulfonate(LAS)	
	⇒ Alcohol sulfate(AS)	
	⇒ Alcohol ether sulfate(AES)	
	⇒ α-olefin sulfonate(AOS)	
Nonionic Surfactants	⇒ Alcohol ethoxylates(AE)	
	⇒ Glycosides	
	⇒ Alkyl amine oxide(AAO)	
	x Alkyl phenol ethoxylates	No more used
Cationic Surfactants	x Dialkyl dimethyl ammonium chloride	No more used
	⇒ Esterquat(DDAQ, TEA-DEQ, DIAQ)	
Amphoteric Surfactants	⇒ Betain	
Builders/Alkali	⇒ Triphosphate	No more used except ADD
	⇒ Zeolite	
	⇒ Silicate (spec. Silicate)	
	⇒ Na-Carbonate	

3. 환경법규 및 세제산업의 활동

3-1. 세제 관련 법규

세제는 사용 후 직접 환경에 유입되므로 환경에 영향을 줄 수 있는 대표적인 물질 중 하나이다. 최근 세제의 국내 소비량은 농축세제의 과급으로 다소 낮아졌지만 국내의 인당 평균소비량은 2006년 4.5kg/년으로 많은 양의 화학물질이 하수에 섞이거나 저수조에 직접 또는 하수 처리된 후에 유입된다. 하수처리상태가 상대적으로 열악하였던 시기에 계면활성제나 인산염과 같은 세제성분이 수질환경에 상당한 영향을 준 것은 놀라운 일이 아니다. 따라서 이를 규제하기 위해 특정 법규를 제정하기에 이르렀다.

세계 최초의 세제관련 법규는 1961년에 제정된 “독일세제법(the German Detergent Law)”이다. 생분해도의 최소 요구수준을 명시한 이 법규는 최초로 기본적인 제품요소를 법적으로 규정한 것이다. 합성세제가 갖추어야 하는 최소한의 생분해도 표준을 정하게 된 시발점은 1세대 합성 계면활성제인 TPS(tetrapropylenebenzen sulfonate)가 열악한 생분해도를 나타내었기 때문이다. 이들 축쇄형 알킬벤젠술포네이트는 하수처리 설비와 하천에서 미생물에 의해 분해가 잘 되지 않아 하수처리설비, 댐, 수문, 하천 등에 아주 많은 양의 거품을 발생시켰다.

독일세제법과 1962년에 개정된 법 조항에는 모든 음이온계면활성제가 최저 80% 이상의 생분해도를 갖도록 하는 내용이 명시되었다. 이 법률은 세제처방에서 TPS를 생분해가 빠른 직쇄형 알킬벤젠술포네이트(LAS: linear alkylbenzene sulfonate)로 대체하는 성공적인 역할을 하였다. 이어서 1960년대 말에 유럽 국가들은 가정용세제에 TPS의 사용을 금지하였다. 1973년에 발표된 법령 73/404/EEC에는 세제에 사용되는 음이온, 비이온계면활성제는 최소한 90%이상의 평균 생분해도를 나타내야 됨을 명시하였고, 법령 73/405/EEC에는 음이온계면활성제의 생분해도 시험방법과 1차 시험에서 최소 80% 이상의 생분해도를 나타내야 하는 규정을 적용하였다. 이들 유럽 법령은 유럽협의회 회원국 사이에 법제화가 추진되어 이태리, 프랑스, 네덜란드, 영국에서 국가차원의 입법화가 이루어졌다. 1975년에서 1980년까지 제정되고 보완된 법령은 “세탁세제와 세정제의 환경적응성”을 규제하고 있다. 세제와 세정제를 시장에 판매하기 위해서는 지표수의 품질에 영향을 주는 모든 요인이 없을 때에만 허용되는 것으로 규정되었다. 식수 공급에 대한 지표수의 잠재적 역할과 하수처리 설비의 운전과 연관된 문제에 특별한 주의를 요

하는 것이다. 실행에 필요한 요구사항이나 허가는 다음의 분야에 직접적으로 적용되었다.

- 1) 제품에 함유된 모든 주요성분의 정성적 내용에 대해 명확한 제품 라벨 표시
- 2) 지역 환경청에 모든 제품의 기본처방 제출
- 3) 생분해성 유기 화합물만을 사용. 특히 법규에 지정된 계면활성제와 기타 유기 화합물만을 사용
- 4) 모든 포장에 세제의 표준사용량에 대한 표기. 경도의 차이에 따른 각각의 사용방법을 포함하며, 물의 경도는 4개의 수준으로 분류
- 5) 물의 경도 특성은 지역의 급수당국의 발표 자료에 따름
- 6) 인산염 허용치의 제한. 완전금지의 경우를 포함하고 생태학적으로 양호한 대체 물질의 사용이 가능함 등이다.

3-2. 세제산업의 활동

세제법령이 적용되는 제품은 가정용 세탁세제, 가정용 세정제, 식기세정제, 행굼제 및 기타 세탁조제, 세탁업소용 세제, 산업용 세정제, 피혁, 제지, 섬유산업 등 오수를 배출할 수 있는 모든 부문이다.

미국의 경우 계면활성제의 생분해를 규제하는 연방법령은 없으나, 많은 주에서 주의 법에 따라 규제되고 있다. 1965년 이래 합성세제 제조업체 자발적으로 생분해성이 좋은 계면활성제(미국의 비누세제조합 SDA에 의해 개발되어 제정된 생분해도 시험법으로 측정된 경우 80% 이상의 생분해성을 갖는 것)로 전환하였다. 또한 미연방정부의 공중위생국(Public Health Service)은 음용수의 기준으로 음이온계면활성제 농도가 0.5mg/l를 넘지 않도록 규정하고 있다.

국내에는 1974년 합성세제의 한국산업규격 및 생분해도 시험방법을 제정하여 시행하고 있다. 이 규격에서 합성세제는 최소 90% 이상의 생분해도를 나타내도록 하고 있다. 또한 음용수로 사용되는 수도수의 수질 기준으로 음이온계면활성제 농도를 0.5mg/l 이하로 정하고 있다(표 2).

더불어 세계 각국의 세제법규에는 사용이 가능한 계면활성제와 그들의 생분해도를 규정하고 있으며 이와 더불어 세제 중의 전 인산염 함량(P₂O₅)을 규제하거나 자발적으로 정하고 있다.

인산염 그 자체는 해가 있는 물질이 아니며 모든 생물에 천연적이고 근본적인 종합 영양소이다. 일반적으로 지표수의 인산염 함량은 매우 낮아서 수조류나 고등식물의 성장에 제한적 요소가 된다. 결과적으로 과잉의 인산염이 수생 환경에 유입되면 조류의 성장을 증가시키는 과다 영양을

초래한다. 이어서 수반되는 2차 과정(수중에 유기물의 부하, 유기생물체의 미생물 분해 후의 산소 고갈)에 기인하여 전반적인 수질은 상당히 저하된다.

1975년 독일에서 수행된 연구결과에 따르면 도시하수에 함유된 인산염의 대략 60%는 세제와 세정제로부터 유래된 것으로 나타났다. 이들이 하수처리설비에서 일부분이 제거되고, 다른 근원(사람의 배설물, 식품산업, 농업비료)에서 유입되어 지표수에 함유되는 인산염 중 세제로부터의 부하량은 약 40%를 차지하는 것으로 산출되었다. 이것은 세제에서 인산염을 감소시키는 것이 매우 중요하나 부영양화를 해결하는 유일한 방법은 아님을 보여주고 있다. 세제에서 인산염을 감소시키는 것이 하수처리설비의 유입수에 직접적인 감소효과를 나타내고 있으므로 부영양화 문제에 직면해 있는 수변지역에서 인산염의 사용규제를 시행하게 되었다.

이들 규제를 대응하기 위해 세제에 적합한 인산염 대체품의 개발이 요구되었고, 그 후 개발된 저인산세제나 무린세제가 세척성능 및 사용성에서 소비자에 의해 수용됨으로서 유럽의 많은 지역과 미국의 일부지역, 일본, 한국 등에서 무린세제로 완전 전환되었다. 세제에서 인산염을 감소시키기 위해 제올라이트(zeolite)와 폴리카르복실레이트(poly carboxylate) 등 적합한 인산염의 대체품이 개발되어 오늘날 수질향상에 괄목할 만한 기여를 할 수 있게 되었다.

국내는 1993년 개정된 세탁용 합성세제의 산업규격에서 인산염의 함량을 P₂O₅로서 1% 이하로 규정하고 있으며(이후 0.5% 이하로 강화됨), 그 이전에 업체는 자발적으로 1986년부터 무린화를 추진하였다. 1988년에 국내 가정용 세제는 완전 무린화가 되었으며, 현재 업소용의 특정세제를 제외한 가정용의 모든 세탁세제에는 인산염을 사용하지 않고 있다(표 2).

표 2. 국내 환경관련 세제법규 및 기술 변화

1970	<ul style="list-style-type: none"> 한국산업규격 및 생분해도 시험방법 제정 및 시행 (1974년) <ul style="list-style-type: none"> - 최소 90%이상의 생분해도 - 수도수(음용수)의 수질 기준: MBAS로서 0.5mg/l 이하
1980	<ul style="list-style-type: none"> 연성세제 (1981년) 무린세제 (1988년) 한국산업규격(KSM 2714)개정 (1993년) <ul style="list-style-type: none"> - 인산염(P₂O₅) 1%이하: 현재 0.5%이하
1990	<ul style="list-style-type: none"> 농축세제 (1991년) 환경마크세제 (1998년)
2000	<ul style="list-style-type: none"> 섬유유연제 DDAC계 양이온계면활성제 대체 (2000년) 드림세탁기용 세제 (2005년)
2009	<ul style="list-style-type: none"> 품질경영 및 공산품 안전 관리법 개정 (2009년) <ul style="list-style-type: none"> - KPS → KC마크 위생용품의 규격 및 기준 개정 (2009년) <ul style="list-style-type: none"> - 1종, 2종 및 3종 세척제 구분 및 사용가능 원료 명시

4. 세제의 생태학적 영향

4-1. 세탁과 환경의 상관성

세탁과정에서 오염된 세탁물, 물, 기계적/열적 에너지 및 세제 사이에는 복잡한 상호 작용이 일어난다. 세탁은 물 공급-세정-행균-후처리-탈수의 사이클을 통해 반복적으로 순환되며, 실제 세탁과정에 공급되는 깨끗한 물은 사용 후에 부가되는 에너지(열), 세탁물로 부터의 오염, 실 보푸라기, 섬유유연제, 세제성분을 함유하는 오염된 형태로 하수처리장에 유입된다. 세탁오수는 농도와 조성이 매우 다양하여, 그 차이는 세탁기술과 첨가된 세제의 조성 및 함량뿐만 아니라 세탁오염의 정도에 의해서도 증가된다. 다행히 가정용 세탁기와 손빨래로부터 흘러나온 오수들은 널리 분산되고, 일반적으로 소비되는 물과 별도로 하수처리장에서 처리된다. 만약 세탁오수가 일반 하수처리장에서 처리할 수 없고 별도로 처리되어야 한다면 가정 세탁에 의한 유기물 오염 부하를 취급하는 것은 매우 중요한 문제가 될 것이다.

4-2. 세제성분의 생태학적 평가에 대한 일반 기준

화학제품의 생산, 사용, 폐기는 환경의 구성요소인 물, 토양, 공기에 크고 작은 영향을 미친다. 이들의 배출이 환경 요소에 부정적인 영향을 주지 않으려면 제품이 환경에 적용되기 전에 가능한 모든 생태학적 위험요소를 미리 인식하고 있어야 한다. 화학제품의 환경안전성은 기본적으로 각 성분의 안전성을 기초로 한다. 따라서 제품의 안전성 평가는 원료의 모든 가능한 위험요소를 확인하는 데 집중되어야 한다. 안전성과 위험성 평가에는 연관된 두 가지의 주요 쟁점이 있다.

- 1) 예측환경농도(PEC: predicted environmental concentration): 세제성분의 환경적 운명과 환경요소들에 영향을 미치는 농도
- 2) 예측무영향농도(PNEC: predicted no-effect concentration): 관련된 환경요소에서의 생물체에 대한 화학물의 환경적 영향

이들 두 평가 요소의 비교(PEC vs. PNEC)는 화학물질의 환경위해성 평가에 대해 국제적으로 사용되는 개념의 기초가 된다. 화학물질의 PEC가 PNEC보다 높지 않으면 안전한 것으로 판단한다. 화학물질의 환경적인 운명이나 영향, 그리고 이를 기초로 한 환경위해성 평가는 근본적으로 생분해 거동과 생태독성과 같은 각 화학물질의 본래 특성에 지배된다. 이들의 본질적 물성과 실제 사용조건에서의 연관성 즉, 화학물의 사용패턴, 사용량, 폐수처리상태, 안

표 3. 화학물질의 환경위해성 평가에 대해 기본 개념

환경적 운명	환경적 영향
물질의 고유특성 • 생분해도	생태특성
환경적 구성조건 • 노출 시나리오 - 사용량 - 사용 형태 - 하수처리 상태	영향 데이터의 추정 실험실 자료 → 실제 환경
평가(환경영향 특성화) • 노출분석: 예측환경농도(PEC) 비교: PEC vs. PNEC (no risk : PEC < PNEC)	영향평가: 예측무영향농도(PNEC)

전성 요소의 적용 등은 PEC와 PNEC의 산출과 측정에 중요한 자료로 활용된다(표 3).

4-3. 환경적 노출평가(Environmental Exposure Assessment)

세제에 함유되는 화합물들은 사용 후 강물에 직접적으로 버려지거나 또는 하수처리 설비를 거쳐 유입되는 전형적인 생체이물질이다. 이들의 물리화학적 특성(예를 들면 용해도, 흡착 거동, 휘발성)에 따라 수상, 침전, 슬러지, 토양 등의 환경적 요소에 이들 물질이 유입될 수 있다. 따라서 화학물질의 운명과 최종 환경농도 대한 자료는 환경위해성 평가에 필수적이고 결정적 기준이 된다.

1) 생분해

생분해는 오수, 지표수, 토양으로부터 유기 화합물을 궁극적으로 제거하는 가장 중요한 메커니즘이다. 이는 산소의 존재 하에서 주로 호기성 미생물에 의해 이루어지는 순차적인 과정이다. 첫 번째 단계에서 원인 화합물은 첫 번째 분해산물(1차 분해)로 변형되고, 계속해서 2차, 3차 분해로 이어져 분자량과 구조적 복잡성이 감소된 대사물질로 변화한다. 궁극적으로 초기 물질의 유기구조는 이산화탄소, 물, 무기염 등의 단순한 물질로 분해되며 병행하여 부분적으로 박테리아 바이오매스로 변환된다(최종 생분해).

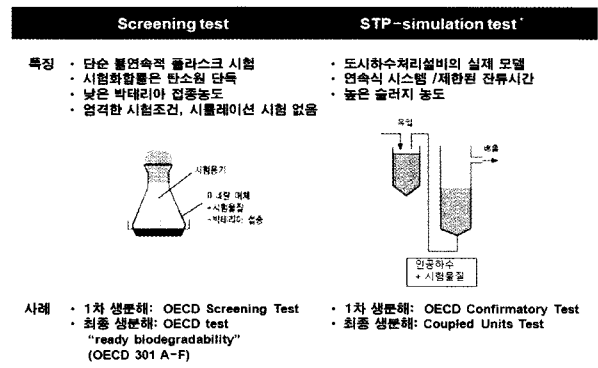
“1차 분해(primary degradation)”라는 것은 분해과정의 첫 번째 단계로서, 계면활성제의 1차 분해는 그들의 계면활성이나 기포특성과 수생독성을 상당히 감소시킨다. 이러한 이유로 세제의 범규에는 음이온과 비이온계면활성제의 최소한의 1차 생분해도를 규정하고 있다. 한편 최종 생분해(ultimate biodegradation)는 물질의 모든 성분들이 자연적인 물질동화 사이클로 되돌아가는 것을 의미하기 때문에 환경에서의 화학물질의 장기적 운명과 그 분해 중간체에 대한 중요한 척도가 된다.

2) 생분해도 표준시험법

1차 생분해도의 측정은 음이온계면활성제의 경우 MBAS(methylene blue active substances) 측정법으로 측정하며 음이온계면활성제가 양이온성 염료인 메틸렌블루와 결합하여 클로로포름에 용해되는 착화합물을 생성한다. 폴리옥시에틸렌계 비이온계면활성제의 경우에는 CTAS(Cobalt thiocyanate active substances) 측정법과 BiAS(bismuth active substances) 측정법 등의 화학적 측정법을 이용하며, 다른 비이온계면활성제의 경우 거품용량 측정법을 이용한다.

비록 모든 음이온, 비이온계면활성제를 MBAS법이나 CTAS법 또는 BiAS법으로 분석할 수는 없으나, 이들의 측정치는 법적인 요구사항에 맞춰 생분해도의 평가에 활용된다. 최종 생분해는 이산화탄소 배출량, BOD(생화학적 산소요구량), 또는 DOC(용해 유기탄소) 제거량 등의 비특정 분석요소를 이용하는 방법으로 시험한다.

시험물질의 1차 및 최종 생분해도는 일반적으로 표준화되어 국제적으로 통용되는 시험방법에 의해 평가된다(그림 2). 가장 널리 사용되는 시험방법은 스크리닝 시험으로 단순하나 엄격한 평가절차를 거친다. 예를 들면 OECD Screening Test는 음이온과 비이온계면활성제의 1차 생분해를 측정하고, 상응하는 최종 생분해도 스크리닝 시험은 OECD 시험법(“ready biodegradability” OECD 301A-F)에 의해 수행된다. 여기에는 DOC die-away test(OECD 301A), CO₂ evolution test(OECD 301B), Closed Bottle Test(OECD 301D) 등이 있다. BOD, CO₂ evolution 각각 60%, 그리고 COD 70%의 합격수준을 4주간의 시험기간 내에 초과하면 시험된 화학물질의 최종 생분해가 실제 환경에서 빠르게 진행되는 것으로 간주한다. 시험의 집중액에는 하수처리설비나 하천수역에 보편적으로 존재하는 미생물이 함유된다.



*STP: sodium triphosphate

그림 2. 표준 생분해도 시험법

표 4. 생태독성 시험

생태 독성	평가 요소	관련자료
급성 수생 독성 Fish Daphnia Algae bacteria	Lethal effect: LC ₅₀ Ability to swim: EC ₅₀ Cell growth: EC ₅₀ Respiration: EC ₀ , EC ₁₀ , EC ₅₀	• Basic data for ecotoxicological evaluation(Safety data sheets) • EU classification "dangerous for the environment" • Initial risk assessment
만성/아급성 독성 Fish(prolonged test/early life stage) Daphnia(life cycle) Algae bacteria	Growth: NOEC Reproduction: NOEC Cell growth: EC ₀ Cell growth: EC ₀ , EC ₁₀	• Aquatic risk assessment
생물군집 독성 Microcosmos test Model river flow	Species composition: NOEC _{bioocen.}	• Aquatic risk assessment
토양생물 독성 Earthworm(급성) Higher plants(만성)	Lethal effect: LC ₅₀ Growth: EC ₀	• Terrestrial risk assessment

*NOEC: No Observed Effective Concentration

3) 노출분석(Exposure Analysis)

하수처리설비, 슬러지, 하천수와 침적물, 토양과 같이 화학물질이 주로 노출되는 환경 지역을 확인 후에 예비 노출 분석이 행해진다. 이 과정의 첫 단계는 상대적으로 단순하나 보존적인 표준 노출시나리오를 기초로 한다. 오수 자체에서 세제성분의 농도가 세제 및 성분 각각의 인당 사용량과 인당 물소비량을 기초로 산출된다. 하수처리설비에서 화학물질의 제거는 물질의 물리화학적 특성(흡착거동, 휘발성)과 생분해 특성에서 얻는 산출모델을 이용하여 계산한다. 장치의 배출수에 있는 화학물질의 PEC로부터 처리된 오수에 대해 10가지의 표준 희석요소를 적용하여 수용된 물의 PEC를 유추하는 것이 가능하다. 보다 자세하고 신뢰할 수 있는 환경적 농도 예측은 각 환경상황의 구체적인 자료가 계산된 노출분석의 2단계에서 얻어진다. 이들 자료는 하수처리설비 시뮬레이션 시험으로부터의 제거량, 오수처리에서의 정보(오수량, 순환시간 등), 하천수의 상황(오수 희석비율, 유속 등)이 포함된다.

더불어 오수 방류구 위의 PEC 등과 같은 관련된 물질의 배경농도도 고려되어야 한다. 지역적 분포에 대한 예측은 예를 들어 물, 토양, 공기의 환경요소에서 평균 PEC를 예측하는 "MACKAY"에 의한 멀티미디어 계산 모델을 이용하여 얻어진다. 노출분석은 전체적인 환경안전성 평가로서 반복적인 과정이다. PEC값의 정확성과 신뢰성은 자료와 정보의 개선으로 지속적으로 발전시킬 수 있다. 따라서 높은 단계의 노출분석은 환경 모니터링 자료와 같은 실제 환경농도의 측정에 의해 나타난다. 만일 충분히 특정적이고 정밀한 분석방법이 가능한 화학물질이 사용되고 있다면 이러한 측정법이 이용될 수 있다(표 5).

4-4. 환경영향평가(Assessment of Environmental Effect)

환경시스템에 대한 화학물질들의 영향은 서로 다르나 환경위해성 평가에서 가장 중요한 관점은 물질의 생태독성이며 각 환경요소에 있는 생물체에 미치는 독성영향이다. 물론 모든 생물에 대해 화학물질의 민감성을 실험실적으로 시험하는 것은 불가능하다. 그러나 수생 먹이사슬의 속성 등급차이를 이용하는 국제적으로 인정된 표준화 방법이 있다. 이 시험에서 수생태계의 생산자적인 녹조류, 1차 소비자인 물벼룩, 2차 소비자인 물고기 그리고 마지막으로 박테리아가 그들의 분해활성에 기인하여 수생 생태계에서의 탄소순환을 차단한다.

분해도 시험의 경우와 같이 생태독성시험에도 분명한 분

류체계가 있다. 1세대의 상대적으로 단순한 급성 독성시험을 시작으로 실제상황에서의 높은 예측도를 나타내는 만성이나 아급성 독성시험이 이어진다. 이들의 시험 목적은 시험물질의 농도와 생태독성에 미치는 영향을 밝히는 데 있다(표 4).

1) 기본적 생태독성 시험(Basic Ecotoxicity Test)

화학물질의 생태독성 정보의 기본 자료는 어류, daphnia의 급성 및 algae의 독성시험으로부터 얻어진다. 급성독성 시험은 시험된 모든 생물체의 치사 상태(어류)나 부동 상태(daphnia)로 나타나는 최저농도(LC₁₀₀/EC₁₀₀)를 결정한다. 한편으로 급성독성이 나타나지 않는 최대의 농도(LC₀/EC₀)도 추정한다. 급성독성은 일반적으로 LC₀/EC₀와 LC₁₀₀/EC₁₀₀의 실험 자료에 의해 산출되는 LC₅₀/EC₅₀ 값으로 표현된다.

급성 어류독성 시험은 주로 관련된 OECD Guideline에 의해 zebra fish를 이용한 96시간의 시험이 수행된다. 급성 daphnia 시험도 표준화되어 있고, 시험기간은 48시간이다. Algae 독성시험은 앞의 시험방법과 달리 algae cell의 성장속도와 72 또는 96시간 동안 배양된 algae biomass를 기초로 수행된다. 이 시험은 시험 초기에 노출된 시험 생물뿐만 아니라 algae의 다음 세대도 포함되기 때문에 algae 성장의 EC₀와 EC₅₀을 측정하는 만성시험이다. 급성 어류/daphnia 시험과 만성 algae 시험의 정성적 차이에도 불구하고 유럽연합에서는 이들 세 가지 시험의 LC₅₀/EC₅₀ 값으로부터 "환경에 위험한" 물질의 분류와 라벨링을 위한 생체독성평가의 절차로 활용하고 있다. 동시에 PNEC의 예비추정을 위한 환경영향평가도 이들의 값을 참조하고 있다(가장 높은 독성의 LC₅₀/EC₅₀ 값 등). 또한 유럽연합의 화학법규에 의하여 새로운 화학물질을 공개하기 위해서는 이

들 세 가지의 생태독성 특성 값 자료가 요구된다.

비록 여기에는 포함되지 않았지만 박테리아에 대한 급성(예: 박테리아 호흡 억제시험) 또는 만성(예: 박테리아 세포성장 억제시험) 독성은 실제조건에서 높은 생태학적 관련성을 가지고 있다. 만성 박테리아독성은 *Pseudomonas putida* shake flask 배양조건에서 18시간의 세포 증식량을 산출하여 측정한다. 동종의 박테리아 또는 활성 슬러지배양을 이용한 박테리아의 산소 소비량에 대한 시험물질의 영향을 측정하여 급성 시험에 적용한다. 이 시험의 EC₀ 값은 생물학적 하수설비의 정제효능에 관련된 물질의 초기 독성에 대해 쉽게 예측할 수 있도록 한다.

2) 아급성 및 만성 생태독성 시험

만성독성보다 훨씬 낮은 농도 수준에서 장기 생태독성적 영향에 대한 정보는 급성 독성시험에 사용된 동일 시험생물을 이용한 표준화된 아급성 및 만성독성시험에서 얻을 수 있다. 이러한 시험은 비관찰영향농도(no observed effect concentration: NOEC), 즉 영향이 나타나지 않는 가장 높은 시험농도를 측정하는 데 목적이 있다.

아급성 어류시험의 평가절차는 치사율뿐 만 아니라 성장, 무게, 거동 등의 변화도 확인한다. 송어를 이용한 아급성 early life stage fish test(OECD 204)에서 어류의 가장 민감한 성장 단계가 시험된다. 21일간의 daphnia 번식시험(OECD 202)은 시험기간 중 생겨난 새로운 daphnia의 수를 측정하며, 또한 성장, 성숙, 번식과 같은 민감한 성장과정을 포괄한다.

3) 생물군집 생태독성 시험(Biocenotic Ecotoxicity Test)

환경의 각 분야에서 생물들은 다양하고 복잡한 상호작용으로 생물군집을 형성한다. 따라서 단일 종의 NOEC로 생물군집을 평가하는 것이 적합한지는 논란이 있다. 화학물질의 가능한 영향은 시험기간에 발달된 생물 종의 정성, 정량적 조성을 생물학적 분석으로 측정한다. 이러한 시험의 예로는 the microcosm test와 the river flow simulation test가 있다.

4) 생체축적(Bioaccumulation)

생체축적 및 생체농축(bioconcentration)은 일반적인 경우보다 높은 농도의 화합물이 생물체에 존재하는 것이다. 경험적으로 생체농축은 어류 또는 다른 수생 생물을 가지고 측정된다. 이들 생물체는 매우 낮은 농도의 시험물질에 노출되고 시간의 경과에 따른 물질의 증가를 분석적으로

모니터링 한다. 생체농축요소는 생물체 내의 물질의 농도와 변화가 없는 상태에 도달한 후 주변 매체의 농도 비율로 나타낸다. 시험생물 내의 화합물에 대한 정밀하고 특정한 검출기술이 요구되며, 대부분의 경우 시험물질의 물리화학적 특성 또는 정량구조-활성도 상관성이 생체축적평가에 이용된다. 이들의 생태독성도 EC/LC₅₀가 10mg/l 이상이면 “환경에 위험한 물질”로 분류된다.

4-5. 환경위해성평가(Environmental Risk Assessment) 과정

노출 및 영향평가에는 단순히 표준화된 기초시험으로부터 엄격한 시뮬레이션 및 모니터링 연구까지의 단계가 있다. 이들은 모두 결론적으로 환경농도(PEC)와 실제 무영향농도(PNEC)를 예측하는데 목적이 있다. 환경위해성평가는 화학물질의 환경안전성을 나타내는 PEC/PNEC의 비율이 1보다 작을 때 안전한 물질로 판단한다. 위해성 관리측정은 환경위해성이 인지되는 PEC/PNEC 비율이 1보다 클 때 수행된다. 3단계 과정(three-tiered process)에 의해 세제용 핵심 계면활성제(LAS, AES, AE, 비누)의 환경위해성이 평가되었다. LAS는 PEC/PNEC 비율이 1이하로 수생 생태환경에 안전한 화합물임을 나타낸다(표 5). 결국 위해성평가는 세제에 가장 많이 사용되는 LAS가 환경에 많은 양이 유입됨에도 불구하고 수계에 안전하다는 것을 보여주고 있다.

표 5. 단계별 환경위험평가과정 사례(LAS)

시험 단계	노출 분석		영향 평가			PEC/PNEC
	Basis	PEC	Basis	Extrapolation factor	PNEC	
Tier 1 (screening)	<ul style="list-style-type: none"> • 산출 모델 • STP 유입: 12.3ml/l • STP제거율: 95% • 희석요소: 10 	62µg/l	<ul style="list-style-type: none"> • 급성독성: 최저 EC₅₀ = 1.1 mg/l 	1,000	1.1µg/l	56
Tier 2 (confirmatory)	<ul style="list-style-type: none"> • STP 시뮬레이션시험 • STP 유입: 12.3ml/l • STP제거율: 99% • 희석요소: 10 	12µg/l	<ul style="list-style-type: none"> • 만성독성: 최저 NOEC = 0.12 mg/l 	10	12µg/l	1.0
Tier 3 (investigative)	<ul style="list-style-type: none"> • River 모니터링: STP 방출로부터 1.5km 하류 	≤ 20µg/l	<ul style="list-style-type: none"> • Field study/ biocenotic test NOEC = 0.25 mg/l 	1-10	250/25µg/l	0.08/0.8

*LAS 소비량 0.9kg/거주자/년, 물소비량 200l/거주자/일

5. 결론

국내 세계산업은 국민의 소득 수준 향상, 건강·위생에 대한 관심 고조 등에서 오는 생활패턴 변화와 도시 인구 집중화, 성 에너지화, 인체 및 환경안전성 향상, 자원절약 등

의 문제점을 해결하기 위해 세제에 사용되는 원료, 처방, 제조기술 및 포장재에 이르는 전반적인 분야에서 지속적인 연구개발을 추진하여 왔다.

그럼에도 불구하고 세제산업은 특히 환경 안전성에 관련 되어 많은 문제점을 제기하게 되고, 이에 설득력 있는 대응책을 제시함에 미흡했다는 반성을 해본다. 특히 EU의 REACH(Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals)제도 등과 같은 강화된 국제적 화학물질관리 정책에 대응하기 위해 더 많은 노력을 경주하여야 한다. 미래의 세제산업에 연관되어 지속적으로 추구해야하는 방향은 단순한 세제의 소비 패턴뿐만 아니라 이와 관련된 세탁기산업, 섬유산업, 주거생활에 관련된 설비 및 기구의 소재와 에너지 소비, 수자원의 부족, 인체 및 환경 안전성 등 주변 환경의 변화도 포함된다. 여기서 몇 가지 개선 방향을 정리하면 다음과 같다.

- 1) 국제적 친환경 기준에 부합하는 새로운 세제관련 법규 및 평가방법 제정
- 2) 농축세제의 보급 확대 및 리필 포장제품 사용 유도
- 3) 생분해가 낮은 원료 사용 억제
- 4) 소비자에 대한 친환경 세탁 습관 매뉴얼 개발 및 홍보(그림 3)
- 5) 세탁기 산업과 연관된 물/에너지 절약 시스템 개발

최근 정부 기술표준 관련부처에서 세제관련 법규의 개정을 추진하고 있고, 다양한 농축제품과 리필제품이 개발되어 있으며, 천연유래 원료의 사용량도 증가 추세에 있다. 드럼식 세탁기의 보급률 증가 또한 물 사용량 감소의 효과를 나타내고 있다. 이러한 추세를 고려할 때 앞으로는 친환경적인 소비자의 세제 사용습관이 매우 중요한 역할을 할 것으로 보이며, 이를 위해 세제산업계는 물론 정부와 소

비자단체, 환경단체가 공동으로 소비자 교육 및 홍보에 적극 나서줄 것을 기대한다.

참고문헌

강윤석. 세탁세제의 이론과 기술, 예원사, 충북, 2005.
 강윤석의. 화장품·생활건강용품과학 2, 신광출판사, 서울, 2008.
 아태환경경영연구원. 합성세제의 환경영향 및 안전성 평가를 위한 조사연구, 1994.
 한국산업규격. KS M 2715, “세탁용 합성세제”
 한국산업규격. KS M 2714, “합성세제의 생분해도 시험방법”
 奥山春彦, 皆川 基. 洗劑・洗淨の事典. 朝倉書店, 東京, 1990.
 Council directive 73/404/EEC of 22nd November 1973 on the approximation of the laws of the Member States relating to detergents, OJ L347, p. 51.
 Council directive 73/405/EEC of 22nd November 1973 on the approximation of the laws of the Member States relating to detergents. OJ L347, p. 53.
 ECETOC Technical report No. 61. “Environmental exposure assessment”, European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals (ECETOC), Brussels, November 1992.
 Eduard Smulders. Laundry Detergents, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
 J. Falbe. Surfactants in Consumer Products, Springer Verlag, Heidelberg, 1987.

강윤석

충북대학교 화학공학과(공학박사)
 LG생활건강 기술연구원 부문장
 청산화학(주) 사장
 현 충북대학교 공업화학과 겸임교수
 현 (주)무궁화 기술연구소 소장상무
 E-mail: yskang@mkh.co.kr

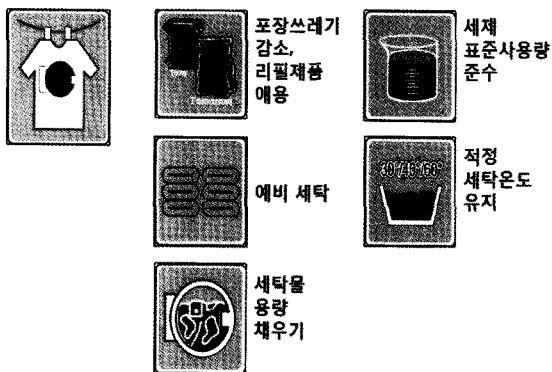


그림 3. 소비자의 친환경 세제 사용법 예시