한국환경위생학회지, 제23권 제3호 (1997)
Kor. J. Env. Hlth. Soc., Vol. 23, No. 3, pp 136~141 (1997)

샴푸중 계면활성제의 생분해도와 인산염 및 중금속 함유에 대한 연구

김영철 · 김세경 · 임종완 · 유찬주 · 박선민*
한양대학교 자연과학대학 화학과
*단국대학교 공과대학 화학공학과

The Studies of Biodegradabilities, Phosphates and Heavy Metals for Shampoos

Young-Chul Kim, Se-kyong Kim, Jong-Wan Lim, Chan-Joo Rhu and Sun-Min Park*
Department of Chemistry, Hanyang University,Seoul 133-791, Korea
**Department of Chemical Engineering, Dankook University,Seoul 140-714, Korea*

ABSTRACT

The biodegradabilities of surfactants were measured for six kinds of shampoos in domestic market at present, and the phosphates and heavymetals are analyzed. Analysis results show that though they all come up to KS(Korean Industrial Standards), samples containing plenty of AOS and synthetic SLES have the lower biodegradability than the others. We knew the fact that thease smples are petroleum surfactants have the lower biodegradability than surfactants extracted naturally. All of them the contents of phosphates and heavymetals are excellent for limitation of the cosmetic standards.

Keywords : Shampoo, Heavymetals, Phosphates, Surfactant, Biodegradability

I. 서 론

급속한 산업화 및 경제성장으로 환경오염을 가속화 시키고 있으며, 인구증가 및 집중화 현상을 초래하였고 더 나아가 인간의 건강이 위협 받고 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 대두되고있다. 중화학 공업이 발달하면서 현대인의 생활에서 샴푸와 세제는 필수적인 생활 용품이 되었고, 그 사용량이 매년 기하급수적으로 증가하는 추세이다. 우리나라에서 최초로 합성세제를 생산하기 시작한 것은 1966년 초이며, 그 후 생산량은 날로 증가되어 1975년 말에는 31,200톤에 달하였다. 그러나 당시 합성세제는 alkyl benzene sulfonate (ABS) 로서 경성세제이기 때문에 자연수 중에서 생분해가 매우 어려워 공해요인이 되어왔다. 그 후 1980년 8월 부터 경성세제는 생산이 중지 되었고 생분해가 빠른 연성세제인 linear alkyl benzene sulfonate(LAS)로 대체하게 되었다. 최근에 시판되고 있는 대부분의 세제는 LAS와 AOS(Sodium-α-olefin sulfonate)를 샴푸의 경우 SLES(Sodium lauryl ether sulfate)와 SLS(Sodium lauryl sulfate)를 주원료로 사용하고 있으며, 이전의 합성세제 보다 환경에 대하여 우수하다고는 하나 아직도 합성세제에 대한 수질오염 문제가 계속 제기되고 있는 실정이며, 이에 많은 연구가 이루어 지고 있다. Mcateer 등[1]은 MBAS(Methylene Blue Active Substances)법으로 LAS의 생분해도를, Fischer 등[2]은 COD(Chemical Oxygen Demand)법으로 LAS 의 생분해도를 연구한 바 있다. 계면활성제의 생분해도는 온도, 유량, 농도, 미생물의 수 등에 따라 변하며[3], 여러 가지 화학적 방법에 의해 측정할 수 있으며, 특히 온도에 의한 영향이 가장 중요하다. 환경오염의 정도를 정확히 예

측·평가하기위한 목적으로 미생물에 의해 분해될 수 있는 정도를 파악하기위한 생분해도를 측정하고, 자연 수계에 유입될 때 부영양화의 원인이 되는 인산염의 함유여부를 측정하고, 인체에 직접적인 영향을 미치는 중금속 함유량을 측정함으로써 환경영향 평가를 위한 오염정도를 예측하는데 필요한 근거를 마련하고자 한다.

II. 실 험

1. 시료

현재 국내에서 시판되고있는 샴푸를 대상으로 생산량, 시장점유율 등 에서 대표적인 제품 6종을 선정하여 Table 1에 나타내었으며, 제품명은 공정성 제고를 위하여 영문 첫글자로 나타내었다.

2. 생분해도 실험법

일본을 비롯한 구미각국에서 시행하고 있는 생분해도 실험법은 여러가지 방법이 있으며, 실험에 사용한 미생물의 종류, 순화배양의 유무, 계면활성제의 초기 농도, 온도, 배지의 조성 등의 여러 요인을 고려해야 하지만 본 연구는 한국 산업규격인 KS M 2714 합성세제의 생분해 실험방법[9]에 규정된 진탕배양법에 따라 진행하였다. 먼저 계면활성제의 상당분을 측정[9]한 다음 에틸알코올 가용분을 이온교환수지 Column 또는 활성알루미나 Column에 통과시켜 음이온 및 비이온 계면활성제의 양을 각각 결정하였다. 이때 표준세제로부터 흡광광도법으로 검량선을 작성하여 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 음이온 및 비이온 계면활성제의 농도가 30 ppm이 되도록 기초

Table 1. The surfactants 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 SyntheticAlcohol)
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 ether sulfate
**Ammonium lauryl sulfate

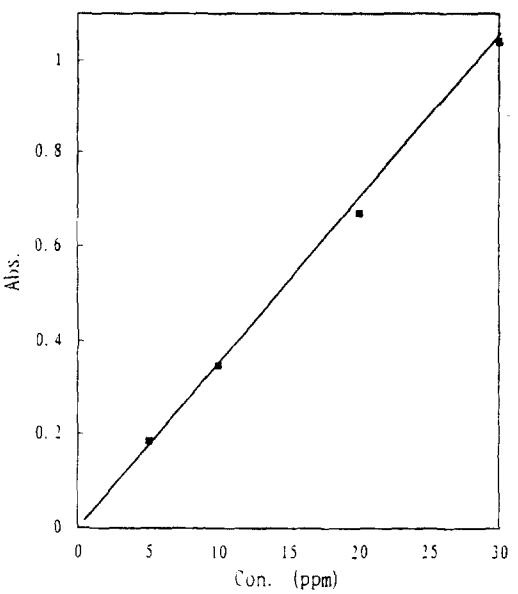

Fig. 1. Calibration curve for anionic surfactants.

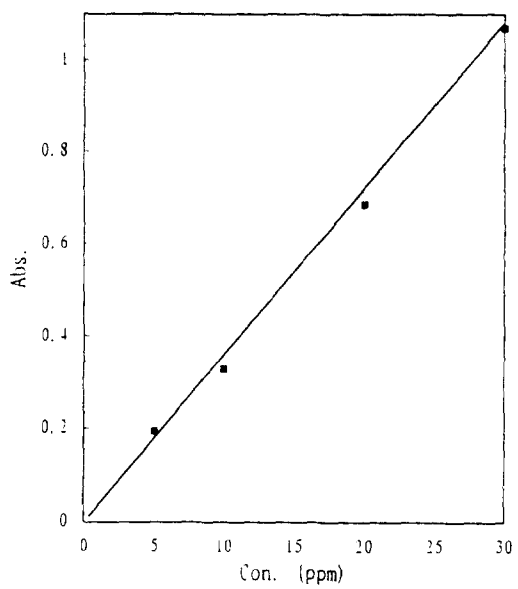

Fig. 2. Calibration curve for non-ionic surfactants.

배양기에 시료를 첨가하였으며, 기초배양기는 300 ppm의 효모 추출물(Yeast Extract)과 NH_4Cl 및 K_2HPO_4를 각각 300 ppm, 1000 ppm이 되도록 조제하여 사용하였다. 또한 미생물원으로는 중랑천 하수처리장의 활성(반송)오니를 기초배양기 100 ml당 1 ml 비율로 접종하여 72시간씩 2회 순화배양하였다.

Table 2. The experimental conditions for biodegradability by methode of shaking water bath incubation

	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℃
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	72hour, 2times repeat
8. Analytical metods of surfactants	Anion : Method of MBAS Cation : Method of CTAS

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, 5일차 및 7일차의 계면활성제의 농도를 흡광광도법에 의한 검량선으로부터 구하였으며, Sludge에 함유된 음이온 계면활성제의 양은 무시하였다. 계면활성제의 정량법은 음이온 계면활성제의 경우 MBAS법(Methylene Blue Active Substances)으로, 양이온 계면활성제의 경우 CTAS법[6,7](Cobalt Tyocyne Active Substance)에 따랐다. 자세한 실험조건은 Table 2에 나타내었으며, 그밖의 실험조건은 KS M2714에 따랐다.

3. 인산염 함유량 실험법

먼저 KS M2709 의 에틸알코올 가용분 실험의 유리거르게 위의 여과물에 뜨거운 물 약 150 ml를 서서히 가하여 용출한 후 200 ml 용량 flask에 옮겨 증류수로 표선을 채운다. 이 용액 50 ml를 취하여 질산 20 ml, 물 100 ml를 가하여 15~20분 동안 서서히 가열하여 가수분해 한 다음 방치 냉각한 후 200 ml 용량 flask에 옮겨 증류수로 표선을 채워 이온크로마토그래피(I.C. : Dionex, DX-500, U.S.A.)로 측정하였으며, I.C. 분석조건은 Table 3과 같다.

Table. 3. 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.)

4. 중금속 실험법

1) Pb 및 Cd 분석방법

시료 일정량(약 10g)을 정확히 평량하여 자기제 도가니에 넣은 후 Hot Plate 위에서 탄화 시키고 냉각한 후, 진한 HNO_3 2 ml와 H_2SO_4 1 ml를 가하여 가열하면서 증발 건조한 후 450~500℃ 전기로내에서 강열 회화하고 방냉시킨 후 0.1N-HNO_3 10 ml를 가하여 용해, 여과하여 G · F-원자흡광광도법[8,9]으로 측정하였다.

2) As 분석방법

시료 일정량(약 10g)을 정확히 평량하고 킬달플라스크에 취한 후 진한 HNO_3 20 ml와 H_2SO_4 10 ml를 넣고 가열 분해한다. 용액이 무색 또는 미황색이 될 때까지 질산을 2~3 ml씩 추가하면서 분해하고, 분해가 끝난 후 H_2O_2를 소량씩 가해 주면서 화합물을 용해한 다음 여과하여 환원기화-원자흡광광도법[10]으로 측정하였다.

3) Hg 분석방법

시료 일정량(약 10g)을 정확히 평량하여 환류냉각장치의 플라스크에 넣고 적가깔대기를 통해 진한 HNO_3 20 ml를 넣은 후 서서히 가열분해하고 냉각시킨 후 진한 H_2SO_4 5 ml를 넣고 가열한다. 용액이 무색 또는 담황색이 될 때까지 질산 및 황산을 소량씩 추가하면서 분해하고, 분해가 완료되면 냉각한 후 $KMnO_4$ powder를 소량씩 첨가하면서 탈색이 되지 않을 때 까지 가열한 다음 방치하고 냉각한 후 H_2O_2를 소량씩 적가하여 탈색시키고 가열한다. 방냉 후 10% NH_2CONH_2 용액을 10 ml 첨가한다. 이때 흡수관의 H_2SO_4(1:100)을 장치안으로 역류 시키면

서 가열하여 아질산가스를 발생 시킨 다음 여과하여 환원기화-원자흡광광도법[11]으로 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 생분해도

계면활성제는 용액의 표면에서 강한 계면활성을 나타내며 나아가 용액내부에서 임계 micelle농도 이상에서 micelle 콜로이드를 형성하는 물질이다. 또한 동일 분자내에 친수성기와 친유성기를 갖고 있고 양자의 균형에 의하여 이상계면(二相界面)에 잘 흡착되어 계면의 표면장력을 현저히 저하시키는 작용을 나타낸다. 친수성기가 수용액중에서 해리할 때 생성되는 이온의 종류에 따라 양이온, 음이온, 양성이온 계면활성제로 구별하며 해리되지 않는 것은 비이온성 계면활성제라 부르고 있다.

이중 음이온 계면활성는 전체 생산량의 약 2/3을 차지하고 있는 나머지 1/3의 조금 못미치는 부분의 비이온계면활성제이며, 전체의 5%전후가 양이온 및 양성이온계면활성제이다.

음이온 계면활성제는 위에서 언급한 바와 같이 계면활성 부분(친수기)이 물에 용해되어 음이온을 띠는 것으로 이온기의 구조에 따라 Sulfate형(-O-SO_3H)과 Sulfonate형(-SO_3H)으로 구분되며, 샴푸의 주성분인 SLES는 Sulfate형에 속한다. 본 연구에서 MBAS 분광광도법에 의한 음이온 계면활성제의 분석은 M.B.(Methylene Blue)와 이 M.B.에 활성을 가지는 샴푸중 계면활성제가 결합하여 푸른색의 착화합물을 형성시키고 클로로포름에 대한 좋은 용해도를 이용하여 클로로포름에 용해시킨 다음 분광광도계로 654 nm에서 흡광도를 측정함으로써 이루어진다. 미생물에 의해 분해되는 생분해도 결과를 Table 4와 Fig. 3에 나타내었다. 본 배양 시작 12시간 경과 후 생분해도는 대체적으로 약 90% 정도를 나타내고 있으나, 합성SLES를 사용한 시료 A-3, A-6은 매우 낮은 값을 보여주고 있으며, 3일 경과시 샴푸 6종의 평균 생분해도는 99.6%±0.3(Mean±S.D.)이었다. 샴푸의 생분해도에 대한 국내 규격 기준이 없으나 이 결과를 KS[12]기준(7일 배양 후 생분해도 90% 이상)으로 적용한다면, 시료 6종 모두 매우 우수한 결과임을 알 수 있다. 또한 2일 경과 후 생분해 경향을 비교하여 보면 SLES(천연), ALS 성분의 시료는 모두 99%이상의 빠른 생분해 속도를 나타내었으나 AOS 및 SLES(합성)는 3일 경과 후 99% 이상의 생분해 속도를 나타내었다. 이는 천연 추출물의 SLES 와 ALS 가 석유계인 합성 SLES 및 AOS 보다 생분해도면에서 다소 유리하다는 사실을 예측할 수 있다. 그러나 천연 계면활성제의 경우 경수에서 불용성 침전물이 생기고 발포작용과 세정력이 없어지나, 합성계면활성제의 경우는 물에 용해되어 중성을 나타내며 해수나 경수에서도 세정효과를 발휘하여 세척하기가 쉬운 장점을 가지고 있어 많이 사용되고 있다.

Table 4. The results of biodegradability for sampoos (%)

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
Reference LAS*	5.1	27.4	77.5	89.2	96.0	99.7

*Reference for the calibration of experimental condition.

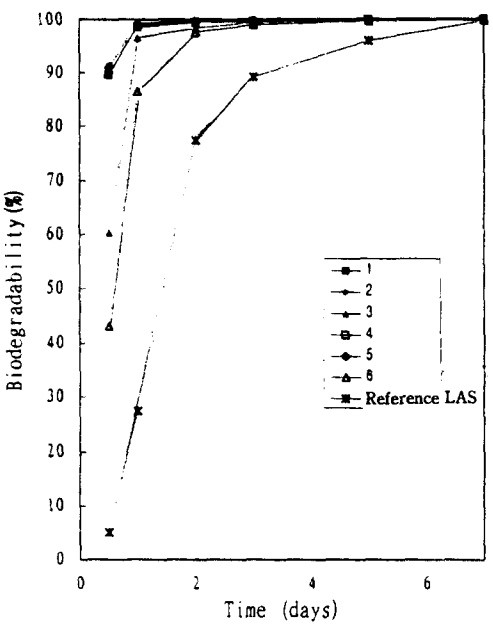

Fig. 3. Scheme for biodegradability of shampoos (A-1~A-6).

2. 인산염 함유량

합성세제나 샴푸에 포함된 계면활성제에 의한 해독성과 발포현상에 의한 공기차단은 수중 생태계에 영향을 미치며, 계면활성제를 보조하여 세척력을 높이기 위해 첨가하는 인산염은 하천이나 호수를 부영양화 시킨다 이에 샴푸 6종에 대한 인산염 함유량 실험결과를 Table 5에 나타내었으며, 표준용액에 대한 I.C. 크로마토그램을 Fig. 4에 나타내었다. 샴푸 시료중 국산제품에서는 인산염이 검출되지 않았으며, 미국 및 일본 제품인 시료 A-5(U.S.A.) 에서는 0.6 mg/kg, A-6(Japan) 에서는 2.4 mg/kg 으로 각각 3 mg/kg 이하로 검출 되었다. 따라서 국산제품이 외국(미국과 일본)제품 보다 인산염 함유량면에서 다소 우수함을 알 수 있었으나, 미국 및 일본 제품의 인산염 함유량은 제품 사용시 표준사용량으로 물에 희석하여 사용하므로 자연수계에 영향을 미치지 않는 양이라고 판단된다

Table 5. The contents of phosphate for sampoos (%)

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

*Not detected.

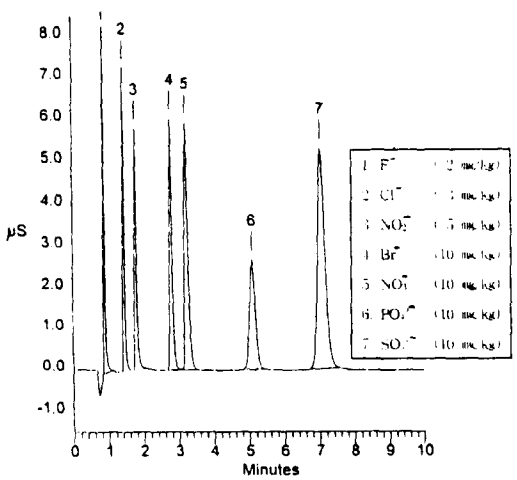

Fig. 4. A typical ion chromatogram of phosphates and the others for standard solution mixture.

Table 6. The contents of heavy metal for sampoos (mg/kg)

시료	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

*Not detected.

3. 중금속 분석

샴푸는 인체 세정제로써 "화장품 기준"에 적용되는 품목으로 화장품 시험방법에 따라서 시료 6종에 대한 Pb, Cd, As 및 Hg를 분석 한 결과를 Table 6에 나타내었다. 대부분의 시료에서 초순수인 물을 사용하였으므로 Pb와 Cd는 거의 검출되지는 않았으나, As와 Hg는 0.003~0.009 mg/kg 정도 검출됨을 알 수 있었다. 따라서 샴푸 시료중 중금속 함유량은 모든 제품에서 미량 검출 되거나 검출되지 않았으며 화장품 허용기준[13,14] 보다 훨씬 못미치는 우수한 것으로 나타났다.

IV. 결 론

국내 시판중인 샴푸의 생분해도와 인산염 및 중금속 함유량을 분석 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 샴푸 6종의 진탕배양법에 의한 생분해도를 측정한 결과 3일 경과된 시점에서 각 시료의 평균 생분해도는 99.6%±0.3(Mean±S.D.)인 것으로 나타났으며, 이는 KS 기준에 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 SLES 는 그 보다 낮은 생분해 속도를 나타내었다. 이는 천연 추출물의 SLES 및 ALS가 석유계인 합성 SLES 및 AOS 보다 생분해도 면에서 빠르다는 것을 알 수 있었다.

2. 샴푸 6종의 인산염 함유량을 I.C.를 이용하여 분석한 결과, 전 제품에서 검출되지 않거나 미량 검출되었으나 그 양은 KS 기준에 적합하였으며 제품의 표준사용량을 고려한다면 자연수계에 거의 영향

을 미치지 않는 수준이었다.

3. 각 시료에 대하여 중금속 Pb, Cd, As, Hg함유량을 측정한 결과 화장품 기준의 허용 한도에 훨씬 못미치는 낮은 농도로 모든 제품이 중금속에 대하여 우수한 수준이었다.

참고문헌

1) Mcateer, J.H and L.M.Kinnard : Sodium Alkane Sulphonates Dependences of Properties on Molecular Weight Fourth 1st Congress on Surface active Substances Brussels, 1964.
2) Fischer , W.K. and p. Gerike : Biodegradability of two Primary Alcohol Ethoxylates Nonionic Surfactants under Partial Condition. Water Research, 9, 1137, 1975.
3) Fiskal, J.Pappe : Biodegradation of Sodium Lauryl Sulfate, Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 16, 427-428, 1988.
4) KS M2714 합성세제의 생분해도 시험방법.
5) JIS K3363 합성세제의 생분해도 시험방법.
6) KS M2953 비이온 계면활성제의 생분해도 시험방법.
7) JIS M3364 비이온 계면활성제의 생분해도 시험방법.
8) C.W. Fuller : Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectrometry, p.73, 1977.
9) K. G. Brode, et al. , Anal. Chem. Acta., 69, 200, 1974.
10) R.C.Chu, et al. , Anal. Chem. Acta., 44, 1476, 1982.
11) D.R.Christmann, et al. , Anal. Chem. Acta., 86, 53, 1976.
12) KS M2709 합성세제 시험방법.
13) 보건복지부 94-55호, 화장품 기준 및 시험방법.
14) Surfactant System, D. Attwood & A. T. Florence : Champman and HALL, 1983.