

합성세제에 의한 수질환경 영향

국립환경연구원 금강수질검사소 소장

공학박사 이 인 선

1. 서 론

과학의 발달과 생활수준의 향상에 따라 세계의 사용패턴도 크게 변화되고 있다. 우리나라에서도 최근 비누사용량은 감소하고 합성세제 사용량이 1989년 이후 비누 사용량을 능가하고 있으며 이로 인한 수질오염문제가 지속적으로 대두되고 있다.

1916년 1차 세계대전이 일어난 후 화장비누와 같은 지방산에스테르형의 비누가 독일에서 최초로 합성세제로 대체되게 되었으며 2차 세계대전 후 미국에서 오늘날 사용되고 있는 ABS를 합성하였다. 합성세제는 기존의 지방산에스테르형 비누보다 세정력이 우수하고 특히 센물(경수)에서도 때가 잘 지는 등 장점이 많으므로 전 세계에 급속하게 보급되었다. 미국, 독일 등 여러나라에서는 1950년대에 이미 합성세제 사용량이 비누 사용량보다 많게 되었으며 이로 인하여 영국에서는 하수처리장에서의 거품생성이 수처리에 장애를 나타내거나, 상수원수의 합성세제 오염 등 수질 오염 현상이 나타나기 시작하였다.

따라서 1960년대에 독일, 미국, 영국 등에서는 수중에서의 생분해성이 좋은 LAS를 개발보급하고 경성세제인 ABS 사용을 금지하였으며 우리나라도 1980년도부터 가정용 세제에는 ABS의 사용을 금지하였다. 1980년대 이후에는 각국이 주로 연성세제인 LAS를 사용하였으나 사용량이 크게 증가함으로 하수처리장에서의 수처리장해와 하천에서의 수생태계 오염현상이 대두되면서 보다 생분해성이 좋으며 독성이 적은 세제를 개발하고자 하는 노력의 결과 AS, AES, AOS, SAS 등 다양한 합성세제가 개발되었다.

합성세제의 세정력을 높이기 위하여 첨가되는 다인산염(주로 Tripoly phosphate)이 호소에서 부영양화 문제가 대두되면서 이온교환성이 좋은 제오라이트로 대체되었다. 최근에는 식물성 기제를 사용한 합성세제, 효소를 첨가한 합성세제 등 환경오염이 적은 세제가 개발보급되고 있다.

그러나 아직도 산업용에는 경성세제가 많이 사용되고 있으며 우리나라와 같은 하

수처리율, 길지 않은 하천 유하시간, 외국에 비하여 상대적으로 매우 큰 하상계수와 세계에 첨가되고 있는 현광증백제 등이 수생태계에 미치는 영향 등을 면밀히 검토할 필요가 있다.

2. 세계의 생분해

2.1 생분해성

자연계에 존재하는 물질은 그 속도에 차이는 있으나 대기-물-토양 간을 순환하고 있다. 자연 순환계 중의 유기물은 자외선을 포함한 빛이나 열 등의 물리화학적인 작용이나 생물에 의하여 그 형태를 변하면서 순환하고 있다. 유기물에 작용하는 힘 중에서 생물 그것도 미생물의 역할은 대단히 크다. 생분해란 자연의 순환계 중에서 미생물의 작용에 의하여 유기물이 세포물질의 일부로 동화되기도 하며 에너지원으로 이용되어 이산화탄소나 물 등의 무기물로 분해되는 현상을 말한다.

생분해는 일반적으로 다음과 같이 3가지 개념으로 분류한다.

1) 기능적 생분해(functional or primary biodegradation) : 그 물질이 본래 갖고 있는 성질을 잃어버릴 정도의 분해, 계면활성제에 있어서는 계면활성능을 상실하는 정도의 분해

2) 환경이 받아들일수 있을 정도의 분해(environmental acceptable biodegradation) : 하천에서 발포를 일으키거나 수서생물에 악영향을 나타내는 등 환경보전상 바람직하지 않은 성질을 나타내지 않는 정도의 분해

3) 최종적 분해(ultimate biodegradation) : 유기화합물이 무기물(이산화탄소, 물, 무기염) 또는 미생물의 생체에 흡입되어 일반적인 대사과정에 존재하는 물질까지 변환되는 것 까지의 분해

계면활성제의 생분해는 일단 미생물에 흡착된 후 순차적으로 분해되어 결과적으로는 1)과 2)의 개념을 만족하는 정도의 분해를 거쳐 3)의 최종적인 생분해로 진행된다.

화학물질이 공공수역 중에 방출된 경우 자연의 순환계 중에 어떻게 무리없이 흡수될 것인가는 환경문제를 고려하는 데 매우 중요하다. 화학물질의 환경중 거동을 고찰하는 경우 생분해성, 수서생물에의 영향(급성독성이나 축적성을 포함) 또는 부영양화예의 영향 등을 시험한다. 그중에서도 생분해성은 화학물질이 환경에 미치는

영향을 생각하면 가장 기본적인 항목이다. 왜냐하면 용이하게 생분해되는 물질은 환경중에 축적되지 않으며 수서생물 등에도 영향을 줄 가능성이 적기 때문이다.

2.2 생분해 시험

생분해를 측정하는 방법 즉 생분해 시험방법은, 생분해 시험물질과 미생물과의 접촉방법과 그 물질이 생분해되어 소실되어지는 정도를 판정하는 분석방법에 따라 구분된다. 생분해도나 생분해속도는 사용되는 방법이나 시험조건에 따라서 값이 다르다. 그렇기 때문에 어떤 물질의 생분해성을 논의하는 경우 그 물질이 어떠한 상황에서 미생물과 접촉하고 그 작용을 받는가를 염두에 둘 필요가 있다. 시험물질의 농도나 미생물 접종량 등을 현장에서 일어나고 있는 상황에 부합되도록 조건을 설정하고 실험하며 그 결과를 기초로 해서 고찰하는 것이 바람직하다.

시험물질을 미생물과 접촉시키는 방법은 다음과 같은 방법이 이용되어지고 있다.

- ① 연속식 활성오니법
- ② 반연속식 활성오니법
- ③ 진동 배양법
- ④ BOD 측정법

①, ②는 기본적으로 활성오니법에 의한 수처리를 모델로 한 방법이며 폭기조 슬러지농도 등은 처리장에 있어서의 조건과 같게 설정하고 있다. ①에서는 일정 농도의 시험물질을 포함한 인공하수를 연속적으로 공급하고 일정량씩 상등액을 over flow 시킨다. 이와 반대로 ②에서는 활성오니조의 폭기를 1일 1회 30분간 정지하고 그때 상등액을 시험물질을 포함한 인공하수와 교환한다. 생분해도는 유입수와 유출수의 시험물질 농도를 분석하고 양자의 차로 부터 구하는 것이며 이 두가지 방법은 일정 처리시간 또는 매일 매일의 제거율을 구하여 계산한다. 진동 배양법과 BOD 측정법은 초기에 일정량의 시험물질을 넣고 시험물질이 접촉일수의 경과에 따라 감소해 가는 과정을 관찰하는 것이다. 이들 시험에 있어서는 공기중으로 부터의 미생물 자연낙하균, 하수처리장의 반송오니, 하수처리장의 방류수 또는 하천수가 미생물 원으로 이용되어지고 있다.

이들의 어떠한 방법을 이용하더라도 자연상태에서 시험물질의 생분해 거동을 완전히 평가하는 것은 불가능하다. 따라서 각 방법의 특징을 고려하여 목적에 적합한

시험방법을 선택할 필요가 있다.

또한, 생분해도를 판정하는 분석방법도 다음에 열거하는 여러종류의 방법이 이용되어지고 있다.

- ① 잔류물질의 물리적 화학적 정량
- ② 잔류유기물의 정량
- ③ 산소소비량의 측정 (BOD 측정)
- ④ 이산화탄소 발생량의 측정
- ⑤ 방사활성의 측정

이들 분석법은 각각 생분해에 의해서 생성되는 현상을 보는 관점을 변경하여 검토하려고 할때 사용되는 방법들이다.

또한, 측정결과에 영향을 미치는 인자로서는 온도, 시험물질 농도, 미생물 원래의 식종량(농도), 용존산소 농도, 기초배양 기질의 조성 등이다. 다음에 미생물의 생리학적인 측면으로부터 시험물질에 대한 순화나 공존유기물질이 존재하는 경우 이들 물질의 대사 등도 영향이 있다.

2.3 계면활성제의 생분해

세제가 가정에서 사용되어진 후 하수처리장 또는 하천에 유입되어지기 때문에 하수처리장에 있어서의 계면활성제 제거특성, 자연수계에 있어서의 생분해 거동을 검토할 필요가 있다. 초기에는 주로 하수처리장이나 하천에서의 발포 문제점을 피하기 위한 개념으로 기능적(1차적) 생분해 내지 환경이 받아들일 수 있을 정도까지의 생분해를 검토하는 내용이 많았다.

그러나 그 후 생분해 내용을 보다 상세하게 알고자 하는 움직임이 나타났으며 유기물의 감소, 최종적 생분해를 측정하고자 하는 목적으로 분자구조의 변화를 추적해서 검토하기에 이르렀다.

2.4 생분해 기구

LAS는 활성슬러지나 하천 등의 일반적 환경에 있어서 호기적 조건에서는 alkyle 측쇄의 옴메가 산화화, 이에 연속해서 일어나는 베타산화에 의해서 측쇄가 짧아지고, 다음에 벤젠고리의 끊어짐을 거쳐서 무기화되는 것으로 생각되어지고 있다. 한

편, 벤젠고리가 끊어지기 전에 술폰산기가 탈리되는 예를 찾아볼 수 있으며 경우에 따라서는 탈술폰화에 관여하는 미생물(또는 효소라고 표현될지 모른다)이 먼저 작용한다는 보고가 있다. 황산에스테르계의 계면활성제는 생분해 초기에 황산기가 떨어지고 계속하여 알킬기가 산화분해 된다.

3. 국내 시판용 세제류 조사결과

3.1 조사 시료

시중에 유통되고 있는 의료용 세제 5종류, 샴푸류 4종류, 과일세정용 3종류, 주방용 세제 2종 및 공업용 세제 1종등 총 15종의 세제류를 대상으로 성분조사 및 생분해도를 실험하였다.

시판 의류용 세제5종(Sample-A,B,C,D,E)의 제조업체가 제시한 계면활성제는 음이온 계면활성제로 LAS(Linear alkylbenzene sulfonate), AOS(Alpha-olefin sulfonate), AS(Alkyl sulfate), 지방산염이 쓰였고 비이온 계면활성제는 AE(Alcohol-ethoxylate)가 쓰이고 있었다.

과일세정용 세제에는 계면활성제로 AES(Alcohol ethoxy sulfate), AOS(α -olefin sulfonates), LAS(Linear alkylbenzene sulfonate) 등이 비이온 계면활성제로 CDE(Coconut diethanolamide)가 쓰이고 있었다.

3.2 세제류 성분 분석 결과

의류용 세제의 분석결과를 표 1에 나타냈으며 음이온 계면활성제는 8.4-16.9%, 비이온 계면활성제는 10.3-27.4%로 전체 계면활성제 상당분은 20% 이상으로 나타났다. 또한 전인산염은 0.157% 이하로 규제기준 2%에 크게 못미치고 있었다.

샴푸류 세제의 성분분석결과 계면활성제 상당분이 8.9-15.5%로 다른 용도의 세제에 비해 낮은 함량을 나타내었고 음이온 계면활성제 보다 비이온 계면활성제의 함량이 10-50% 정도 높았으며 전인산염은 검출되지 않았거나 0.05% 미만으로 매우 낮게 함유되어 있었다.

과일세정용 세제의 계면활성제 상당분은 20% 내외였으며 시료 K는 음이온 계면활성제의 함량이 비이온 계면활성제의 약 3배 정도로 음이온 계면활성제 인 LAS가 많이 함유되어 있는 것을 알 수 있었다. 전인산염은 모두 0.001%로 매우 낮은 수준

이 었다.

주방용 세제의 음이온 계면활성제 상당분은 6.1% 이하였으며 이것은 다른 용도의 세제가 평균 20% 정도인 것을 감안할 때 적게 함유되어 있으며 사용 특성상 연마제와 같은 첨가제가 함유되어 있는 것으로 생각된다. 전인산염은 다른 용도의 세제가 0.157% 이하였었던 것에 비해 0.27-3%로 높게 함유되어 있었으며 시료 N은 규제기준 2%를 상회하고 있는 것으로 나타났다.

공업용세제의 계면활성제 상당분은 38.3%로 의류용 세제와 비슷한 함량을 나타냈고 음이온, 비이온 계면활성제의 함량은 서로 비슷한 비율을 나타내었다. 또한 전인산염은 0.001%로 과일용 세제와 같은 함량을 나타냈다.

3.3 세제류 생분해도 시험결과

의류용 세제의 생분해도를 음이온 계면활성제와 비이온 계면활성제로 분리하여 측정된 결과를 그림 1과 2에 나타내었다. 음이온 및 비이온 계면활성제 모두 배양 1일 후 60% 이상의 분해율을 보이다가 2일 후에는 85% 이상 분해가 진행되었으며 7-8일 후에는 94-99%의 분해율을 나타내고 있었다. 석유계 계면활성제 AOS(Alpha-olefinsulfonate) 대신 천연계 계면활성제 AS(Alkyl sulfate)를 사용하고 있는 시료 C는 배양 1일 후 분해율이 95% 정도 분해되어 다른 시료의 분해율이 70-75%인데 비하여 약 20% 정도 더 높은 분해율을 보였다. 비이온 계면활성제는 모두 AE(Alcohol Ethoxylates)를 사용하고 있었으나 시료 A의 경우는 배양 1일 후 96% 정도로 초기부터 높은 생분해율을 보이고 있었다. 전반적으로 음이온 계면활성제에 비하여 배양 2일 후까지는 5-10% 낮게 분해율이 떨어지는 경향을 보였다.

삼퓨류 세제의 음이온 계면활성제 생분해도는 그림 3에서 보는 바와 같이 배양 1일 후 부터 80% 이상이 분해되었고 배양 3일까지는 10% 정도의 분해 차이를 보이다가 배양 3일 후 부터는 95% 이상의 분해율을 보였다. 비이온 계면활성제의 생분해도는 그림 4에서와 같이 전체적으로 볼 때 각 시료간 배양 2일까지는 차이가 있었으며 음이온 계면활성제에 비해 분해율은 저조했지만 의류용 비이온 계면활성제 생분해도 보다 배양 1일 후까지는 10% 정도 높은 분해율을 보였다.

과일세정용 세제의 음이온 계면활성제의 분해도를 보면 배양 3일 후 까지 천연계 AES(Alcohol ethoxysulfate)를 사용한 시료 L의 분해성이 가장 좋았던 것을 볼 수

표 1. 세제류 성분 분석 결과

구분 종류	제품번호	알콜가용 분 (%)	요 소 (%)	석유에테 르(%)	비이온계 면활성제 (%)	음이온계 면활성제 (%)	계면활성 제상당분 (%)	전 인산염 (%)	총 생 분해도 (%)
의 류 용	Sample-A	31.3	0.84	0.11	14.5	15.9	30.4	0.005	99.7
	Sample-B	23.2	0.05	0.39	10.3	12.5	22.8	0.030	99.4
	Sample-C	45.2	0.07	0.79	27.4	16.9	44.3	0.157	99.4
	Sample-D	24.0	0.21	0.41	12.9	10.5	23.4	0.001	97.8
	Sample-E	20.5	0.13	0.13	11.8	8.4	20.2	0.002	98.0
삼 푸 류	Sample-F	14.2	0.27	5.04	5.4	3.5	8.9	불검출	99.5
	Sample-G	13.2	0.29	0.11	7.2	5.6	12.8	0.002	99.8
	Sample-H	16.3	0.01	1.14	10.5	5.0	15.5	0.001	99.5
	Sample-I	17.9	0.50	2.56	7.9	6.9	14.8	0.048	99.7
과 일 세 정 용	Sample-J	23.0	0.26	0.28	12.8	9.7	22.5	0.001	97.9
	Sample-K	19.9	0.05	0.37	5.0	14.5	19.5	0.001	99.4
	Sample-L	20.2	0.06	0.49	8.0	11.7	19.7	0.001	98.1
주 방 용	Sample-M	6.7	0.09	0.49	-	6.1	6.1	0.27	99.1
	Sample-N	1.9	0.06	0.04	-	1.8	1.8	3.00	97.7
공 업 용	Sample-O	39.6	0.07	1.26	18.8	19.5	38.3	0.001	96.5

있었다.

석유계와 함께 사용한 시료 J, 그리고 석유계 LAS만을 사용한 시료 K 순으로 분해되어 앞에서 언급된 바와 같이 천연계 계면활성제가 더 분해율이 좋았던 것을 볼 수 있었다. 그러나 배양 3일 후 부터 석유계 계면활성제 LAS만을 사용한 시료 K도 96% 이상의 분해율을 보여 배양 8일 후 까지의 분해율에서는 서로 큰 차이가 없었다. 비이온계면활성제는 모두 CDE(Coconut diethanolamide) 천연계 계면활성제를 쓰고 있었으며, 시료 J, K, L의 생분해도 곡선은 서로 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 과일세정용 역시 비이온 계면활성제가 천연계의 음이온 계면활성제보다 전체적으로 분해율이 떨어지고 있었다.

주방용 세제중 계면활성제 상당분이 1.8%로 적게 함유되어 있었던 시료 N의 경우 배양 1일 후 까지 50% 미만의 매우 저조한 분해율을 보인데 반해 시료 M은 84%로 시료 N에 비해 높은 분해율을 보였다. 그러나 배양 3일 후 에는 시료 모두 95% 이상의 분해율을 나타내어 8일 후 최종 분해도에는 큰 차이를 보이지 않았다.

공업용 비이온 계면활성제는 의류용 비이온 계면활성제 시료 D, 시료 E 그리고 과일용 비이온 계면활성제 시료 J, 시료 L과 비슷한 분해율을 보였고, 배양 3일 후 부터 배양 8일 까지는 1% 정도의 분해 밖에는 일어나지 않았다.

그림 1 - 4

4. 수역의 부영양화

4.1 인산염과 부영양화

지표수, 특히 호소수에 인이나 질소 등 수서생물에 이용되는 양양소가 다량 함유되어 있으면 그 수역의 생물 생산성이 증대하는 현상을 부영양화(eutrophication)이라고 한다.

우리나라에 있어서도 일부 호소와 해역에서 부영양화 현상이 나타나고 있다. 부영양화에 의하여 다량의 조류가 발생한 물을 상수원으로 이용하면 수도수에 이취미 발생 원인이 되는 등의 문제점을 일으킨다.

일반적으로 부영양화상태의 기준은 인과 질소의 농도가 각각 0.02mg/l 및 0.15-0.03 mg/l 정도이다. 부영양화 자체는 호소학적 견지에서 보면 특별히 이상한

현상이라고 할 수는 없으며 자연적으로 일어나는 현상이다. 문제가 되는 부영양화는 급격한 인구의 증가나 집중, 또는 생활양식의 변화에 수반하여 영양염류의 유입량 증가 등에 의하여 그 현상이 급격히 진행되기 때문에 일어난다. 적절한 부영양화는 그 수역의 생물에 의한 생산성을 향상하나 과도한 부영양화는 자연의 순환속도를 일방적으로 빠르게 하여 수 이용면에서 상수도원으로서의 부적절화, 리크레이션 수역으로서의 가치 저하 등 각종의 문제점을 나타낸다.

부영양화에는 25종 전후의 영양소가 관여하고 있다고 하며 그중에서도 탄소, 질소, 인의 3영양소가 가장 중요시 되고있다. 조류의 다량(이상) 증식에는 각종 영양염류의 증가 요인 외에 날씨 등 기상 요인이나 비타민류의 존재 등이 발생의 초기 요인이 된다고 한다. 수역을 바람직한 영양상태로 유지하기 위하여는 인위적으로 과도한 영양염류가 수역 내에 유입되는 것을 억제할 필요가 있다. 수역의 부영양화에 의한 적조의 발생을 가장 효과적으로 억제할 수 있는 방법은 각 수역의 상황에 따라 다르다. 이와같은 적조(赤潮)나 수화(水華) 발생을 가장 적절히 제어할 수 있는 인자를 그 수역에서의 부영양화 제어인자(limiting factor)라고 한다.

수역에 유입되는 인의 발생원으로는 표 2에 나타낸 바와 같이 많다. 부영양화 문제가 대두되면서 의료용 합성세제에 포함되어 있는 인산염이 공공수역에 인 공급원으로서 인식되었다. 공공수역에 공급되는 인 성분 중 세제에 의하여 공급되는량은 10-20%로 추정되어 세제의 무인화가 수역의 부영양화 방지에 충분한 효과를 기대할 수 없다고 하는 의견도 있었다. 그러나 인위적으로 제어 가능한 부하량은 가능한 한 저감하는 것이 바람직하다는 생각으로 부터 세계 중의 인산염 함유량을 낮추게 되었다.

표 2. 하천을 경유하여 호소에 유입되는 인의 오염발생원

1. 점오염원

A. 하수도가 정비된 도시지역으로 부터의 하수

분뇨

가정오수

음식점으로부터의 하수

도로로 부터의 우천시 유출수

공장폐수

- B. 수로에 방류되는 공장폐수
- C. 처리장으로 부터의 방류수
- D. 분류식 하수도의 경우 도로로 부터의 우천시 유출수

2. 비점오염원

- A. 하수도가 정비되어 있지 않는 도시지역으로부터의 유출수

오수정화조

가정하수

토양침출수

- B. 농경지로 부터의 유출수

토양침출수

비료의 유출

가축의 분뇨

식물

- C. 비농경지로 부터의 유출수

토양침출수

식물

야생동물의 분뇨

- D. 광천수 및 자연수

- E. 수역에서의 저류물

저질

동식물

지하수

- F. 대기

강우 및 눈

강하분진

인산염의 대체물질로서는 니트릴트리초산염(NTA), 에틸렌디아민4초산염(EDTA), 구연산 외에 유기 킬레이트성 고분자 등이 검토되었다. 그러나 현재는 제올라이트가 무인의료용 세제에 사용되고 있다. 제올라이트는 자연에 다량 존재하는 점토성분으로 금속 킬레이트 성능을 갖고 있으나 부영양화를 일으키는 성분은 없으며 물

에 불용성인 무기물질이다. 이 물질에 대해서는 하수관에서의 퇴적성, 슬러지의 처리, 처분을 포함한 하수처리장에서의 처리성능, 수서생물이나 조류의 성장에 미치는 영향 등에 대하여 검토한 결과 환경에 대한 나쁜 영향을 일으킬 가능성이 적은 것으로 나타났다.

4.2 하수처리장에 있어서 계면활성제의 제거

보통 하수처리장에서 관찰되는 계면활성제의 농도는 표준활성오니법에 의해서 용의하게 제거된다. 이것은 앞의 생분해항에서 기술한 바와 같이 실험실적 검토에서도 분명하다. 표준활성오니법에 의한 합성세제 제거성에 대해서는 많은 연구자들에 의해서 보고되어지고 있다. 이들 보고에서는 양호한 운전상태의 처리시설에서는 일반적으로 BOD 제거율과 계면활성제 제거율 간에 좋은 상관성이 나타난다. 즉 BOD와 함께 계면활성제도 잘 제거되는 것으로 나타났다.

도시하수처리장에 있어서 제거율을 24시간 킴포짓 시료를 채취해서 1년간에 걸쳐 조사한 바에 의하면 BOD, TOC, TOD 제거율이 각각 평균 90%, 68%, 및 70% 일 때, LAS가 85% AOS와 AS, AES는 거의 100% 제거되었다.

4.3 환경농도

가정하수는 하수처리장을 거친 후 하천이나 바다 등의 공공 수계에 환원되는 것이 바람직하다. 모든 가정오수가 생물처리를 중심으로 한 하수처리시설을 거치면 그중에 포함되어 있는 계면활성제는 대부분 제거된다. 그러나 현재 하수시설의 정비는 모든 지역에 있어서 충분한 상태가 아니므로 이에 대한 대책이 요구된다.

표 3에 금강수계 주요하천별 계면활성제의 년도별 농도변화를 나타냈다. 표에 의하면 합성세제의 농도는 최고 0.59 - 0.06mg/l 정도로 도시하수가 유입되는 하천에서는 매우 높음을 알 수 있으며 년도별로 개선되는 경향이 보이지 않는다.

표 4에 조사하천의 총인 농도를 나타냈다. 대부분의 하천에서 인 농도는 '91년에 비하여 점차 높아지는 경향을 나타내고 있으며 인의 부영양화 기준 농도인 0.02 mg/l를 초과하고 있다.

표 3. 주요 하천별 계면활성제(ABS)의 년도별 농도변화

(단위:mg/ℓ)

년도 하천명	91년	92년	93년	94년
금강(공주 1)	0.064	0.056	0.113	0.085
옥천천	0.007	0.089	0.090	0.033
갑천 3	0.252	0.316	0.348	0.153
미호천 2	0.023	0.074	0.080	0.045
무심천 2	0.192	0.353	0.093	0.110
삼교천(곡교천)	0.032	0.236	0.593	0.148

표 4. 주요 하천별 총인(T-P)의 년도별 농도변화

(단위:mg/ℓ)

년도별 하천명	91년	92년	93년	94년
금강(공주1)	0.042	0.061	0.209	0.168
옥천천	0.024	0.049	0.171	0.117
갑천 3	0.045	0.073	0.488	0.198
미호천 2	0.035	0.056	0.262	0.111
무심천 2	0.043	0.066	0.247	0.205
삼교천(곡교천)	0.054	0.079	0.438	0.409

4.4 하천 등에 있어서의 생분해

공공수역 중에 있어서 계면활성제 성분의 거동을 조사하기 위하여 하천수에 직접 세제를 투입해서 검토하는 것은 무리이다. 그러나 수중의 계면활성제 성분을 분석해서 그 내용을 기초로 고찰하기도 하며 채취한 물을 이용해서 현장실험을 실시하여 어느정도 추정할 수가 있다. 하천수를 이용한 현장실험에 의하면 상류의 비교적 깨끗한 지점보다 어느정도 수질오염이 진행된 지점에서의 계면활성제 분해능이 큰 것으로 나타나 있다. 어떤 수계에 있어서 거기에 존재하는 미생물이 갖고 있는 유기물 분해능은 어느정도 오염된 수역의 물이 크다는 보고가 있다. 이와같은 결과는 수질오염의 진행과 더불어 계면활성제를 포함한 탄화수소 동화균이 증가함에 의하여 유기물 분해능이 크게 된다고 생각된다. 비이온계면활성제의 하천수에 있어서 현장실험에 의하면 1차적 생분해는 비교적 빠르며 3일 전후에 분해되는 것으로 나타났다. 그러나, 최종적 생분해는 진동프라스크법에 의한 시험 등에서의 결과와 같이 서서히 진행된다.

모델하천을 이용해서 LAS의 생분해 거동을 실험하고 하천을 유하하는 동안에 일어나는 자정작용에 의해서 생분해가 진행되는 모양을 추정할 수 있다. LAS는 알킬기가 긴 성분일수록 또는 페놀기가 알킬기 보다 외측에 위치해서 결합되어 있는 이성체일수록 빨리 생분해된다. 하천을 흘러가는 동안에 자정작용에 의해서 생분해가 진행될 때 그 이성체의 조성이 변화한다. 즉, 물중 LAS의 알킬기 길이별 조성은 $C_{10} : C_{11} : C_{12} : C_{13}$ 이 24 : 45 : 25 : 6일 때에 비하여 그것이 약 5km 유하한 지점(그안에 새로운 오수의 유입이 비교적 적은)에서 채취한 물중에서는 $C_{10} : C_{11} : C_{12}$ 비가 40 : 43 : 16이 됐으며 C_{13} 은 검출되지 않았다. 페닐 이성체 조성에 대해서도 모델하천에 있어서의 경우와 같은 현상이 관측되었다.

DO가 낮은 수계에서의 LAS, AOS, AS의 생분해 거동에 대해서 실험한 결과가 있다. 이들 3 종류의 계면활성제는 DO가 $1\text{mg}/\ell$ 이하에서도 생분해되며, 특히 AOS, AS는 이와같은 수계에 있어서도 분해성이 우수한 것으로 나타났다.

공공수역 중에 있어서 벤젠고리의 생분해성을 ^{14}C 라벨을 한 시료를 이용해서 $^{14}\text{CO}_2$ 의 발생량을 지표로 하여 실험한 결과 LAS의 벤젠고리의 분해는 매우 빨랐으며 반감기는 0.73일 이라고 하는 보고가 있다. 이상에 나타난 바와 같이 공공수역 중에서 계면활성제는 확실히 생분해성이 좋다고 생각 되어진다.

4.5 생분해와 어독성

공공수역 중에서 계면활성제의 거동을 고찰할 때 수서생물에 대한 영향에 대해서도 검토하여야한다. 이 경우 간단히 반수치사량농도(LC₅₀)에 의한 급성독성에 의한 검토 뿐만 아니라 공존물질의 효과나 생분해성에 의한 계면활성제 자신의 변화도 염두해두고 고찰할 필요가 있다. 음이온 계면활성제와 단백질이 공존하면 고기에 대한 급성독성 작용이 늦게 나타나며, 약해진다고 하는 보고가 있다. LAS의 어독성이 생분해의 진행과 더불어 저하하는 것이 관찰되어지고 있다. LAS는 알킬쇄가 길수록 또 벤젠고리가 알킬쇄의 말단 부분 위치에 결합되어 있는 이성체일 수록 고기에 대한 독성은 상대적으로 강한 경향이 있다. LAS가 생분해 되어지는 경우 이 들 비교적 어독성이 강한 성분의 분해가 빨리 소실되어 진다고 하는 보고가 있다. 이 현상이 생분해에 의한 LAS의 어독성이 작아지는 중요한 원인이 되고 있다. LAS의 생분해 과정에서 일시적으로 생성한다고 생각되어지는 성분인 각종 알킬쇄의 설파닐카르본산염의 어독성은 LAS와 비교해서 현저히 낮다는 것이 확인되어지고 있다. APE계 비이온 계면활성제도 LAS의 경우와 같이 생분해 진행과 병행하여 어독성이 급격히 저하한다는 것이 관찰되어지고 있다. 이와같이 생분해와 더불어 어독성의 저하현상은 대부분의 계면활성제에서 거의 공통적인 현상이다.

4.6 식물에의 영향

Zavara에 의하면 LAS 농도 40mg/l까지는 보리의 성장에 영향을 나타내지 않으나 도마도는 성장이 촉진되었다고 한다. 그러나 양이온, 비이온, 음이온 계면활성제의 벼 뿌리에 대한 독성은 양이온계면활성제 > 음이온계면활성제 > 비이온계면활성제의 순으로 감소한다는 보고가 있다. 자연조건에서는 10mg/l의 APE 농도에서도 난의 발아율은 죽지 않았으며 1000mg/l에서 5개월간 노출 후 생존율은 40 - 70%이었다는 보고가 있다.

AES의 *Gymnodinium breve*에 대한 검토가 Kutt 등에 의하여 검토된 결과 48시간 노출한 결과 50ug/l에서 44%로 나타났다. 이때 APE는 2.5ug/l와 12.5ug/l에서는 생육에 영향을 나타내지 않았으며 50ug/l에서 치사율이 33%이었다. LAS에서는 2.5ug/l, 12.5ug/l에서 각각 6.9%, 57%의 치사율을 나타냈다.

APPE에서는 100mg/l에서 오이의 생육점 발아 후 일차 뿌리의 성장을 억제하고

보다 농도가 높으면 저해작용이 있다고 한다.

4.7 기타

현재 사용되고 있는 형광증백제의 종류는 200여 종류가 넘으며 사용된 후 공공수역에 유입되면 그 농도는 ppb 레벨의 극미량이므로 측정분석이 쉽지는 않으나 외국의 예에서는 오염하천에서 14 - 0.5 ppb 정도의 농도가 검출되는 것으로 나타나 국내 하천에서의 오염현상도 정밀조사할 필요가 있다. 현재 사용되고 있는 형광증백제의 최대허용섭취량은 0.4 - 10mg/kg. 일로 되어있어 안전한 것으로 판단되고 있으나 국내에서 이들 제품에 대한 안전성 시험이 수행되고 있지 않으므로 앞으로는 이에 대한 대책도 필요할 것이다.

5. 결 론

계면활성제의 수환경에 미치는 영향을 검토하기 위하여 세제의 생분해성, 국내에서 시판되고 있는 세제류의 성분을 분석하여 보았으며, 하수처리장에서의 제거, 하천 등에서의 생분해 그리고 어류와 식물의 독성 등을 검토하여 보았다.

국내에서 사용되고 있는 세제류의 생분해성은 매우 좋은 것으로 나타났으나 국내 하천의 유출특성, 하수처리율 등을 감안할 때 보다 생분해성이 보다 좋은 세제류의 개발보급이 요망된다.

아직도 일부 도시관류 오염하천에서의 계면활성제 농도는 매우 높으며 1일 생분해율이 70% 정도인 LAS의 어류에 대한 24시간 반치사농도는 1.4mg/l 정도임을 감안할 때 국내 오염하천에서는 어류의 생존이 불가능하므로 하천 수질개선을 위한 연구 및 오염물질 처리시설의 확충이 필요하다.

세제에 사용되는 빌더, 형광증백제 등이 환경에 미치는 영향에 대하여 지속적으로 조사분석할 필요가 있다.

