

## 사업장 산업폐수의 세제배출특성 연구 - 세차장폐수를 중심으로 -

최유정<sup>†</sup> · 장은화 · 김민경 · 이경심 · 빈재훈 · 최홍식

수질보전과

### Study on the Property of Detergents in Industrial Wastewater - Focused on Car-Washing Wastewater -

You-Jeong Choi<sup>†</sup>, Eun-Hwa Jang, Min-Kyung Kim, Kyung-Sim Lee, Jae-Hun Bin and Hong-Sik Cheigh

Water Conservation Division

#### Abstract

The object of this research is to identify the specific properties of anionic surfactant and nonionic surfactant from wastewater generated fifty car-washing shops in Busan area. The nonionic surfactant experimental method using PAR-metal complexes showed good reproducibility in this study. Anionic surfactant, Zn, Cu, and Fe were checked as interferences in this method. Anionic surfactant concentration ranged from 0.00mg/L to 11.30 mg/L and nonionic surfactant concentration ranged from 0.00mg/L to 45.36 mg/L. And nonionic surfactant concentration was higher than anionic surfactant concentration at twenty six car-washing shops. The coefficient of correlation( $R^2$ ) of nonionic surfactant to COD and SS were 0.6727 and 0.0637, respectively. Contributory ratio of nonionic surfactant to COD was 0.726 mg COD/mg AE7 and that of anionic surfactant to COD was 0.086 mg COD / mg SDS. In the result of this study, we found that the nonionic surfactant possibly exists in car-washing wastewater. Hereafter we may need more detailed and various research on the nonionic surfactant. Anionic surfactant was currently regulated on wastewater effluent standard, but nonionic surfactant is needed to include on wastewater effluent standard in the future.

**Key Words:** nonionic surfactant, anionic surfactant, car-washing wastewater, detergents

#### 서 론

비누로 대표되는 계면활성제는 기원전 2500년경에 산양 기름과 나무의 재를 끓여서 처음 제조되었고, 과학적으로 제조되기 시작한 것은 1791년 프랑스의 프블랑크가 탄산소다를 값싸게 제조할 수 있는 기술을 개발하면서 부터이다. 그리고 1917년 독일의 BASF사에 의해 알킬나프탈린술포산이 처음 공업화된 이후로 주성분 또는 부성분으로서 세제, 종이 펄프, 식품, 화장품, 안료, 도료, 고무, 플라스틱, 의약품, 농약, 콘크리트 및 세라믹 등 산업 및 생활분야에서 폭 넓게 사용되고 있다. 또한 그 종류와 성능이 매우 다양하며, 가격이 비교적 저렴해 손쉽게 구입 사용할 수 있다.

이 같이 계면활성제의 사용분야는 다양하나 환경적 관점에서 계면활성제에 대한 관심이 집중된 것은 가정용, 일반 사업장 내에서 세제로 사용되어지는 ABS(Alkybenzene sulfonate)의 생분해성, 독성이 알려지기 시작하면서였다. 음이온계면활성제의 대표적 산물인 ABS는 하천등으로 유입된

으로 거품발생으로 인한 산소공급의 차단, 하천의 부패, 악취 발생 등의 수질오염의 원인물질로 지목됨으로 이후 그 보다 생분해도가 높은 LAS(Linear alkylbenzene sulfonate)등으로 대체 생산하게 되었다. 그러나 최근에 환경에 대한 인식이 고조되고 환경규제 조치가 점차 확대됨에 따라 환경오염을 줄일 수 있는 환경 친화적인 제품개발에 더욱 많이 관심이 집중되고 보다 생분해가 잘되는 비이온계면활성제 등에 대한 개발 노력이 커지고 있다.

우리나라의 경우 처음 1996년 수질환경보전법에서 폐수배출시설에 대한 음이온계면활성제의 배출허용기준을 설정하여 시행하였으며, 이 후 하천기준에 음이온계면활성제에 대한 기준을 적용하고 있다. 그러나, 최근에는 음이온계면활성제의 대체품으로 비이온계면활성제의 사용량이 늘었지만 이에 대한 법적 규제 근거가 없어 무방비로 하수관을 통해 하수처리장으로 유입되고 있는 실정이다.

비이온계면활성제는 호기성 상태에서만 생분해가 가능한 음이온계면활성제 (De Wolf and Feijtel, 1998; Kruegar et

<sup>†</sup> Corresponding author. E-Mail: yjchoi@busan.go.kr  
Phone: 051-757-7504, Fax: 051-757-2879



Table 3. Classification of Anionic Surfactants

Classification	Compound	Structure
Sulfate	Alkylsulfates	ROSO <sub>3</sub> -
	Alkylethersulfates	R(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> OSO <sub>3</sub>
	Sulfatedalkanolamides	RCONHC <sub>2</sub> HOSO <sub>3</sub>
	Monoglyceride sulfates	RCOOCH <sub>2</sub> CHOCH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub>
Sulfonated hydrocarbon	Alkylbenzene sulfonates	RC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> -
	Alkane sulfonates	RSO <sub>3</sub>
	Alpha-olefin sulfonates	RCH=CHRSO <sub>3</sub> -
Sulfonated esters	Acyl isethionates	ROOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
	Fatty ester α-sulfonates	RCOOR   SO <sub>3</sub>
	Nonoalkylsulfosuccinates	ROOCCHSO-   CH <sub>2</sub> COO-
Sulfonated amides	Acyl methyltaurates	RCON(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO-
	Soaps	RCOO-
	Alkyl ethoxy carboxylate	R(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> OCH <sub>2</sub> COO-
	Acylsarcosinates	RCON(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> COO-
	Alkylphosphates	RO·PO·(OH) <sub>2</sub> (RO) <sub>2</sub> POOH (RO) <sub>3</sub> PO

Table 4. Classification of cationic Surfactants

Compound	Structure
Alkylamine salt	R-NH <sub>x</sub> · Ac <sub>x</sub> :0-2 : acid stearylamine acetic acid
Quaternary ammonium salt	[R <sub>1</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] · X stearyltrimethylammoniumchloride stearyldemethylbenzylammoniumchloride cetylpyridiniumamines
The others	polycyclicalkylamines

같이 분류되며, 이 중에서도 Linear alkylbenzene sulphonats (LAS), alkyl ethoxy sulphates (AES), alkyl sulphates (AS), alkylphenol ethoxylates (APE), alkyl ethoxylates (AE), quaternary ammonium compounds (QAC)등이 상업적으로 가장 많이 사용되고 있는 계면활성제이다.

계면활성제는 거의 모든 산업 전반에 응용되는 사용되고 있으며, 단일 system으로 사용되는 예가 적어 이들의 계통적 분석은 쉽지 않은 일이다. 특히 기능성 추구 등으로 인해 사용성이 증가하고 있는 비이온, 양쪽이온성 계면활성제에 대해서는 그 중요성이 고조되고 있다. 현재 분석기기의 발달로 계면활성제 미량분석도 가능해지고 있으나 전처리 방법 등의 문제로 인해 효율적인 분석은 이루어지지 않은 실정이다. 고기능, 저자극, 환경친화적 등의 기능을 갖는 계면활성제가 요구되는 시점에서 이들의 구조-특성 분석은 산업발달에 필수적인 요인이라 할 수 있다.

**비이온계면활성제** : 비이온계면활성제는 주로 세정, 휴화, 침투, 기포의 목적으로 향장품, 의료용, 주거용 세제 등의 가정용제품 및 공업용제품에 이르기까지 광범위하게 이용되며

현재 음이온계면활성제 다음으로 그 사용량이 많은 중요한 계면활성제이다. 통상 비이온계면활성제의 친유기는 다른 계면활성제와 같은 식으로 분포하는데 더욱이 비이온계면활성제는 친수기에도 분포하여 예를 들면 ethyleneoxide(EO) 부가형에는 알킬기 분포와는 다른 EO 부가물 분포가 더해져 비이온계면활성제는 더 복잡한 화합물이라 할 수 있다. 그러므로 비이온계면활성제를 분석할 때에는 정성, 정량법은 물론 조성 분석법도 매우 중요하며 특히 크로마토그래피를 중심으로 분리 분석 기술이 잘 이용된다. 비이온계면활성제는 친수기에 따라 EO부가형과 비EO부가형으로 분류하기도 하며 친수기와 친유기의 결합형식에 따라 ether, ester, amide형으로 분류 가능하다. 비이온계면활성제는 Polyoxyethylen alkylether(POEA), Polyoxyethylenalkylphenylether(POEP), Polyoxyethylen polyoxypropylene glycol(POEPP), Polyoxyethylen fatty acid ester(POEP) 등이 알려져 있다. 대표적인 종류와 구조식은 Table 1에 표기했다.

**음이온계면활성제** : 음이온계면활성제는 주로 세정을 목적으로 한 제품에 세정제 기재 또는 세정 보조제로 사용된다. 음이온계면활성제를 Table 1에 표시하였다. 크게 분류하면 알킬황산

Table 5. Acute toxicity to aquatic creature from surfactants

chemical	24~96 hr LC50 (mg/L)	
	fish	invertebrate
LAS (Linear alkylbenzene sulphonats)	1~10	1~1000
AS (Alkyl Sulphates)	5~20	2~200
AOS (Alpha Olefin Sulfonates)	1~15	2~?
SAS (Secondary Alkane Sulfonates)	1~50	9~300
AES (Alkyl Ethoxy Sulphates)	1~10	5~20
AE (Alkyl Ethoxylates)	1~6	1~100
APE (Alkylphenol Ethxylates)	4~12	1~100

(AOCS, World Conference on Oleochemicals into the 21st century, 1990)

에스테르염, 폴리옥시에틸렌알킬황산에스케르염, 알킬술포산, 비누루, 아실글로타민산염 등의 아실화 아미노산, 인산에스테르염으로 나눌 수 있다. Linear alkylbenzene sulphonats (LAS)는 합성 음이온 계면활성제로 가장 많이 사용되며, 1998년을 기준으로 30년동안 전세계적으로 소비한 양만 해도 연평균 2.8백만톤에 이른다(Verge et al., 2000). 상업용 LAS는 알킬기의 탄소원자수에 따라 다양한 동족체가 존재하며, 알킬기에 페놀기를 첨가하는 경우 각각의 동족체에 대해 5~7개의 이성질체를 만들어 활용하고 있다.

**양이온계면활성제** : 양이온 계면활성제는 수용액 중에서 해리하여 친수기가 양이온으로 되는 것으로 그 이온성에 의해 응용범위도 다양하다. 예를 들면 섬유유연제, 안료의 분산, 에멀전바인더 등 공업적으로 이용되고 있다. 그 외 모발의 유연한 마무리제 및 대전방지를 위한 린스제, 피부의 세정 및 deodorant 등으로 살균제로 응용되기도 하고 분체 등의 개질제로 이용되기도 한다. 현재 양이온계면활성제 분석에 결정적인 방법은 없고 다양한 방법을 결합시킬 필요가 있다. 양이온계면활성제를 분류하면 알킬아민염, 제4급 암모늄염, 기타로 크게 분류된다. Table 4에 그 분류와 대표 예를 나타내었다.

#### 계면활성제의 독성

합성세제가 비누대신 사용되면서부터 합성세제로 인한 수질 오염이 심각한 문제로 대두 되었다. 이러한 세제오염의 대체방안으로 세계적으로 1960년대부터 1970년 초기까지 경성 ABS를 생분해성이 높은 LAS로 전환하였다. 하지만 LAS가 분해될 때 생기는 페놀계 물질은 생물체에 대한 독성이 높아 우리나라에서도 1996년 1월 1일 이후 수질환경보전법<sup>1)</sup>으로 음이온계면활성제를 규제 하기 시작했다.

세제의 무린화와 물의 경도에 영향을 잘 받지 않고도 거품을 잘 이는 장점 때문에 유산 에스테르염의 사용량은 최근 비약적으로 증가되어, 부역용의 60%가 LAS에서 Alcohol ether sulphates (AES)로 변하고 있다. 하지만 AES가 인체에 대한 독성분류는 '약'으로 알려져 있는 반면 LAS에 비해 생분해성은 좋지 않을 뿐만 아니라<sup>2)</sup>, 합성과정에서 발생하는 부산물로서 지오키산이라는 발암물질이 샴푸등에 혼입될 위험이 있다.

따라서 종래 세제로 많이 쓰이던 음이온계면활성제는 킴픽

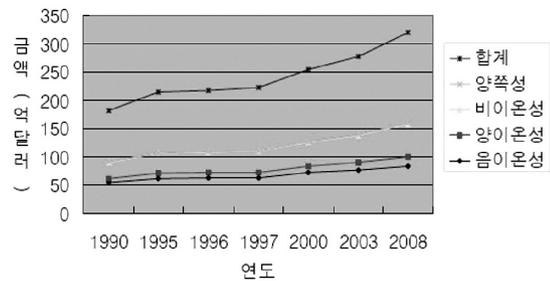


Fig. 1. The prospects for the world market of surfactants.

트 세제의 출현과 효소 계 세제의 개발로 가장 많은 점유율을 가지고 있었으나, 최근에는 이를 대체할 비이온계의 수요가 크게 증가 하고 있다.

alkylphenol ethoxylates(APE)는 상대적으로 안정된 성분비가 되는 특성 때문에 비이온계면활성제의 상당부분을 차지하고 있다. 하지만 APE Nonyl phenol ethoxylates(NPE)는 세제로 사용된 후 하수처리장으로 유입되어 활성슬러지에 흡착된 후 혐기성 상태에서 분해산물인 Nonyl phenol(NP)을 발생시키는데 이는 하천이나 호수로 유입되어 수생동·식물에 호르몬 교란 작용을 한다는 보고가 있다. 한편 영국에서는 하수처리장 주변의 물고기 기형원인을 이 물질로 보고 1976년 이후 사용을 금지시키기도 하였다 (WattanabeRyouG et al., 1999).

Alcohol ethoxylates(AE)는 인간독성이 적어 식품 및 의약품의 유허제로도 사용되고 있으며, 세정제의 주원료로도 주로 사용하는 비이온계면활성제로 전 세계적으로 생산량이 연간 1.1백만 톤에 이른다. (Hauthal, 2004) AE의 독성에 관한 연구는 A.D. Little (1997), Goyer et al. (1981), Talmadge (1994)와 van de Plassche et al. (1999) 등에 계속 진행중이며, 캐나다와 미국에서는 이미 APE와 더불어 AE의 환경위험성에 대한 연구결과를 근거로 하여 규제를 할 분위기가 조성되고 있다. (Environment Canada, Health Canada, 2000 ; Servos, 1999 ; US Environmental Protection Agency, 2003) 독일에서도 이미 APE의 내분비 변이 독성에 관한 연구뿐만 아니라 AES, AE, LAS의 내분비 변이 가능성에 관한 다

Table 6. Number of facilities and Quantity of waste water from car washing or repairing business in domestic [출처 : 환경부, 2006]

	업소수 (개)	폐수방류량 (m <sup>3</sup> /일)
계	14,852	61,252
1종	3	352
2종	7	143
3종	11	824
4종	43	2,089
5종	14,788	57,845

Table 7. Number of facilities and Quantity of waste water at various size area in Busan [출처 : 환경부, 2006]

	업소수 (개)	폐수방류량 (m <sup>3</sup> /일)
계	3,671	93,970
출판인쇄사건	1,357	123
운수장비	872	1,771
음식료품	248	7,300
비급속	36	499
조립급속	151	4,214
섬유	102	29,113
화학	71	4,553
기타	247	1,410
도금시설	215	634
병원시설	48	436
전지전자	8	819
고무플라스틱	47	541
가공급속	92	20,720
시험시설	44	70
담배제조특재	11	21
발전수도	8	3,365
세탁시설	15	304
피혁신발	55	6,303
광업시설	2	60
세정응축시설	11	88
폐수처리업	15	7,800
정수시설	1	0
석유정제	10	65
수산물판매	5	3,758

양한 연구가 진행중이다 (Knepper et al., 2003 ; Routledge and Sumpter, 1996).

한편, 양이온계면활성제는 음이온계면활성제와 유사한 정도의 자극을 보이나 세포독성은 더 크다는 보고가 있다 (Singh et al., 2002). 하지만 주로 가정에서 사용하는 섬유유연제의 원료로 사용하고 있다. Table 5는 대표적 계면활성제에 대한 다양한 수생생물의 독성에 대한 연구결과이다.

**국내계면활성제의 사용분야 및 현황**

국내 계면활성제 시장은 60년대에는 섬유산업의 활성화와 함께 음이온계면활성제를 중심으로 성장하였다. 70년대 들어서는 국내 계면활성제 생산업체들의 해외기업 기술제휴가 활발해지면서 해외기술을 도입, 섬유용을 비롯한 세제용, 농약용, 건축용, 비이온계면활성제 등 생산범위가 확대 되었다. 90년대는 환경과 관련한 생분해성 계면활성제 등 고부가가치 제품 생산에 주력하고 있다.

계면활성제 용도별 시장 점유현황을 보면 세제용이 가장 많

은 시장을 점유하고 있어 전체 시장의 36.1%를 차지 하고 있으며 섬유공업용 32.4%, EOA형 비이온 계면활성제 21.0%, 의약·화학품 공업용 2.7%, 농약공업용 2.1%, 기타공업용 5.7% 등이다.

최근에는 전세계적으로 생체 및 환경에 대해 높은 안정성을 갖는 계면활성제에 관심이 증대되면서, 인간독성이 적은 것으로 알려진 비이온계면활성제의 생산과 수요가 증가하고 있는 추세이다(Fig. 1). 하지만 비이온계면활성제중 APE는 세정력은 좋으나 분해산물로 환경호르몬인 노닐페놀이 발생한다는 연구 결과가 있어 AE 계열의 비이온계면활성제가 세정제의 주·부원료로 개발되어 사용량도 점차적으로 증가하고 있다. 하지만 폐수처리수나 하수처리수에 대한 비이온계면활성제의 법적 규제가 없어 미처리된 AE가 하천으로 유입되어 수생동식물에 독성을 줄 수도 있을 뿐만 아니라, 흡착이 잘 되는 특성으로 인해 AE가 흡착된 불완전 분해된 하수슬러지가 토양에 살포되는 경우 2차 오염을 야기할수 있다.

재료 및 방법

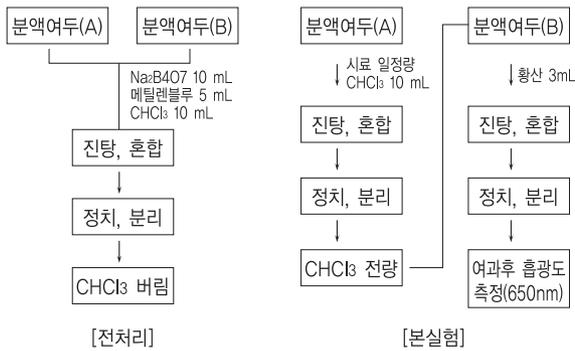


Fig. 2. Procedure of analysis for SDS.

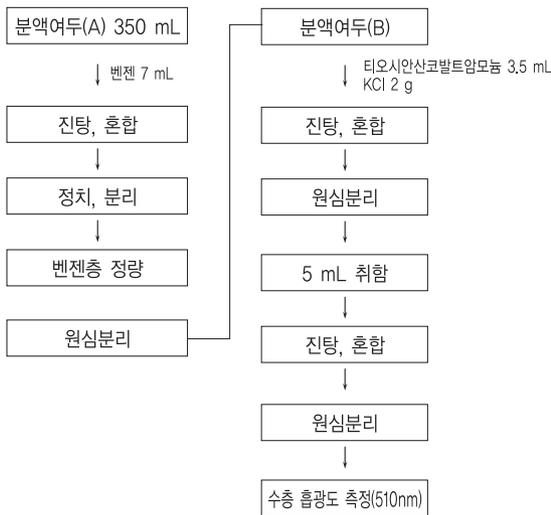


Fig. 3. Procedure of analysis for AE7.

부산시 운수장비 시설의 분포 현황

계면활성제는 주성분 또는 부성분으로서 세제, 종이 펄프, 식품, 화장품, 안료, 도료, 고무, 플라스틱, 의약품, 농약, 콘크리트 및 세라믹 등 광범위 하게 사용되고 있다. 특히 세차장이나 정비업종은 직접적으로 세제를 많이 사용하는 시설로서, 세제의 주성분인 계면활성제의 유출이 이루어지는 곳이기도 하다. 하지만 Table 2-9에서와 같이 대부분이 소규모이고, 영세하여 폐수를 하수관으로 무단방류하여 하수처리장으로 유입될 뿐만 아니라, 처리시설이 갖추어진 큰 세차장들도 음이온계면활성제에 대해서만 초점이 맞춰지고 있어 미처리된 비이온계면활성제의 배출이 우려된다.

대상 시료

하천과 달리 폐수의 발생은 계절적 요인에 의한 영향이 크지 않으므로 채수시기는 고려하지 않았으며, 실험에 사용된 시료는 2006년 2월~11월간 우리원에 감사의뢰된 세차장 폐수 50개를 무작위로 선정하여 실험하였다.

시험방법

**음이온계면활성제 및 기타항목 분석 :** 음이온계면활성제, COD, SS의 분석방법은 수질오염공정시험법에 따라 실험하였다. 이 중 COD는 수질오염공정시험법 내 제1법인 과망간산칼륨용액을 이용한 산성법으로 실험하였고 음이온계면활성제는 공정시험법에 제시된 메틸렌블루 흡광도법을 채택하였으며 간략한 실험절차를 Fig. 2에 나타내었다.

**비이온계면활성제 :** 비이온계면활성제는 분액여두(A)에 시료 일정량을 취하고 물을 넣어 약 350 mL로 한 다음 톨루엔 7 mL를 넣어 진탕시킨후 톨루엔층 전량을 원심분리관에 취해 원심분리시킨다. 분리된 톨루엔 일정량을 분액여두(B)에 옮기고 여기에 티오시안산코발트(II)산암모늄 용액 3.5 mL와 KCl 2 g을 넣고 진탕시킨후 전량을 원심분리관에 취해 원심분리시킨다. 이후 톨루엔층 5 mL를 취해 비색관에 옮기고 PAR-용액 4 mL를 넣고 진탕한후 원심분리하여 수층의 붉은색 착화물을 510 nm에서 흡광도를 측정하여 정량화하였다. 간략한 실험절차는 Fig. 3과 같다.

사용장비

실험에 사용된 장비는 Table 8과 같다.

시약

음이온계면활성제, 비이온계면활성제 농도 분석에 사용되는 시약 종류와 제조사는 Table 9과 같으며 표준물질의 농도는 Table 10와 같다.

음이온계면활성제 농도 분석에 사용되는 용액인 알칼리성붕산나트륨용액, 메틸렌블루용액, 황산(1+35)용액은 수질오염공정시험법에 따라 제조하였다.

비이온계면활성제 농도 분석에 필요한 티오시안산코발트(II)산암모늄 용액은 티오시안산암모늄(NH<sub>4</sub>SCN) 456g을 3차 증류수로 용해시켜 1L 만들고, 질산코발트6수화물(Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O) 46.6g을 3차 증류수로 용해시켜 1L 만들

Table 8. Analytical instruments

Instruments	Model NO.	Analytical conditions
UV-Visible Spectrophotometer	CARY 3(Varian)	510 nm, 620 nm
Shaker	SR-2W(Taitec)	-
Centrifuge	HA-1000-3(Hanil)	2,000 rpm

Table 9. Type of Reagents

Class	Chemical	Industry
anionic surfactant	Sodium lauryl sulfonate	Sigma
	Sodium tetraborate decahydrate	Merck
	Methylen blue	Merck
	Chloroform	Merck
nonionic surfactant	Hepta oxyethylen dodecyl ether	Fluka
	Ammonium thiocyanate	Sigma
	Cobalt (II) nitrate hexahydrate	Sigma-aldrich
	4-(2-Pyridylazo)-resorcinol	Dojindo laboratories
	Toluen	Merck

Table 10. Properties of standard reagents

Sample Name	Name	Moculral Formula	Avg. MW
SDS	Sodium dodecyl sulfate	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> OSO <sub>3</sub> Na	288
AE7	Hepta oxyethylen dodecyl ether	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>7</sub> H	494

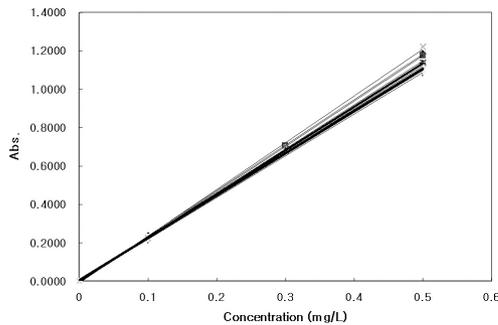


Fig. 4. Standard curve for AE7.

어 1:1로 혼합하였다.

PAR용액은 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol (C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) 0.1g을 3차 증류수로 용해시켜 1L 만들고, 여기에 소량의 수산화나트륨용액(4W/V%)을 넣어 pH가 11정도가 되도록 만들었으며, 실험시에는 이 용액을 10배 희석하여 즉시 제조하여 사용하였다.

표준액은 음이온계면활성제는 Sodium DodecylSulfonate (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>OSO<sub>3</sub>Na)(이하 SDS로 칭함)와 비이온계면활성제는 세정제, 유화제 등으로 주로 많이 사용되고 있는 폴리옥시

에틸렌도데실에테르계열인 Heptaoxyethylen Dodecylether (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>7</sub>H)(이하 AE7로 칭함)를 이용하였다.

### 결과 및 고찰

#### 비이온계면활성제 분석방법(흡광광도법) 검증

검량선, 재현성 확인 : JIS에 소개된 측정법에 의해 비이온계면활성제 표준물질 Hepta oxyethylen Dodecyl ether(이하 AE7로 칭함)를 톨루엔으로 추출한 후 cobalt이온과 PAR용액의 3중 착화물의 수층을 510nm에서 측정된 표준액의 흡광도를 측정하여 정량화 하였다.

먼저 이 실험법의 재현성을 확인하기 위해 0.1, 0.3, 0.5 mg/L의 AE7 표준액을 제조하여 12회 실시하였다. Fig. 4에는 이 결과에 대한 검량선을 작성하였으며 평균 상관계수(R<sup>2</sup>) 0.9997로 충분한 직선성을 나타냈다. 재현성 또한 우수하여 비이온계면활성제 실험법으로 적당한 것으로 사료된다.

음이온계면활성제의 방해작용 : 실제 세차장 폐수의 경우 비이온성계면활성제 뿐만 아니라 음이온계면활성제를 포함할 경우가 많을 것이므로 이에 따른 비이온계면활성제 실험분석에 미치는 영향을 파악해보고자 다음과 같이 실험을 실시하였다.

Table 11. Abs of AE7 with SDS coccentration

AE7/SDS	Injection		measure	
	Conc. of AE7(mg/L)	Conc. of SDS(mg/L)	Abs	error (%)
0.2	0.30	0.06	0.6799	2.7
0.6		0.18	0.6793	2.7
1		0.30	0.6752	2.0
2		0.60	0.5839	11.7
5		1.50	0.5218	21.0
10		3.00	0.4873	26.3

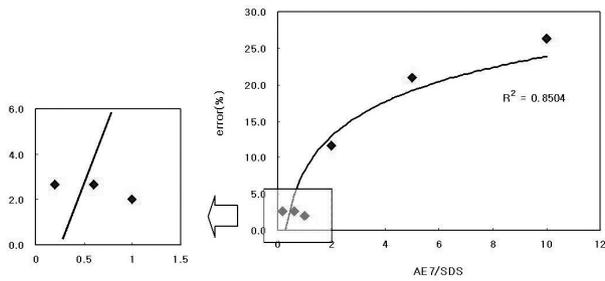


Fig. 5. Effect of SDS concentration to AE7 determination method.

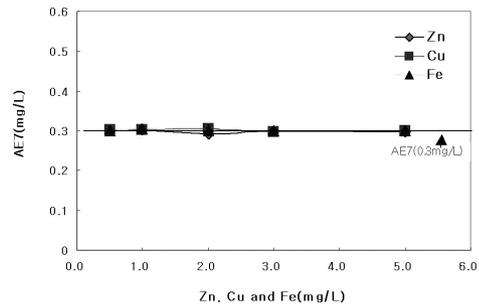


Fig. 6. Effect of Zn, Cu and Fe to AE7 determination method.

Table 12. Interference of Zn, Cu and Fe at AE7(0.3mg/L)

Injection conc. of Zn, Cu and Fe (mg/L)	Calculated conc. of AE7 (mg/L)		
	Zn	Cu	Fe
0.5	0.301	0.303	0.301
1	0.304	0.302	0.302
2	0.301	0.306	0.291
3	0.301	0.297	0.301
5	0.299	0.300	0.298

Table 11에서와 같이 AE7의 농도가 0.3 mg/L로 일정한 6개의 시료에 SDS 농도를 0.06 ~ 3 mg/L(상대비 0.2 ~ 10)로 점차 변화시켜 조제한 후 비이온계면활성제의 농도를 측정하였다. 그 결과 Fig. 5와 같이 0.06, 0.18, 0.3 mg/L(상대비 0.2, 0.6, 1)일때는 표준물질의 농도 측정오차가 평균 2.4% 정도로 음이온계면활성제의 존재에 상관없이 비이온계면활성제 측정법의 독립성이 유지된다 할 수 있었다. 그러나, 음이온계면활성제의 농도가 0.3 mg/L이상으로 증가함에 따라 이론적 농도보다 작게 측정될 뿐만 아니라 그 오차율도 증가하는 경향을 띄었다.

실험단계 중 추출조작시 음이온계면활성제의 농도가 높아질수록 분액여두가 깨끗하지 않은 것을 볼 수 있는데 이는 음이온계면활성제가 물에 해리되면서 극성을 띄면서 톨루엔에 추출되지 못하고 수층과 톨루엔 사이에서 micell을 형성하여 비이온계면활성제를 머금은 톨루엔이 분액여두에 붙어 떨어지지 않기 때문에 오차를 유발하기 때문으로 사료된다.

따라서, 따라서 폐수 등 음이온계면활성제의 존재가 의심되는 거품이 많은 시료에 대해서는 음이온계면활성제의 농도를 먼저 분석하고, 그 농도를 고려하여 충분히 희석한 상태에서 비이온계면활성제 실험을 실시해야 될 것으로 사료되었다. 또한, 흡광광도법에 따른 비이온계면활성제 분석시 음이온계면활성제의 방해작용을 최소화 할 수 있는 방법에 관한 추가적인 연구가 이루어져야 할 것이다.

**중금속물질의 방해작용** : 비이온계면활성제의 발색시약으로 사용되는 PAR 용액은 감도는 좋으나 선택성은 낮아, 일부 중금속인 Co, Zn, Cu, Fe 등과 비선택적으로 착화물 형성을 잘 하는 것으로 알려져 있다. 따라서 비이온계면활성제의 존재

가 의심되는 일반 세차 폐수를 분석하는 경우, 사업장 특성상 다양한 중금속의 존재가 있을 수 있어 방해정도가 우려되었다. 따라서, Zn, Cu, Fe에 대한 영향을 알아보고자 다음과 같이 실험을 실시하였다.

Table 12과 같이 AE7의 농도가 0.3 mg/L로 일정한 5개의 시료에 Zn, Cu, Fe 농도를 0.5 ~ 5 mg/L로 점차 변화시켜 조제한 후 비이온계면활성제의 농도를 측정하였다. 그 결과 Fig. 6를 보면 중금속에 의한 방해 정도는 3% 이내로 미미했으며 무시할 정도였다.

**코발트와 PAR의 관계** : 최종 발색 단계에서 발색시약과 반응하는 Cobalt 이온의 농도 상관관계를 확인하여 비이온계면활성제 실험법의 이해를 돕고자 하였다. 실험법과 동일하게 샘플 5 mL에 PAR 시약을 4 mL 넣어 3분간 혼합하여 발색한 붉은색 착화물을 510 nm에서 측정하였다. Fig. 7과 같이 코발트 이온과 PAR 용액과의 결합은 선형적이며, 상관관계도 우수한 것으로 나타났다.

**세차장 폐수내 계면활성제의 농도 분석 및 비교**

시내 세차장에서 배출되는 세차장 폐수 50건에 대한 세제특성을 알아보기 위하여 비이온계면활성제, 음이온계면활성제, 화학적산소요구량과 부유물질의 농도를 분석하였다.

화학적산소요구량은 음이온·비이온계면활성제의 농도로 측정되는 물질이 화학적산소요구량과 연관성이 있는지를 검토하기 위함이었으며, 부유물질의 농도를 분석하여 절대적이지는 않지만 콜로이드 입자의 정도를 추측할수 있어, 물에 해리될때 이온성을 띄지 않아 음전하를 띤 콜로이드에 흡착이 잘되는 비이온계면활성제의 농도와 양의 상관관계를 가지는지를 확인코

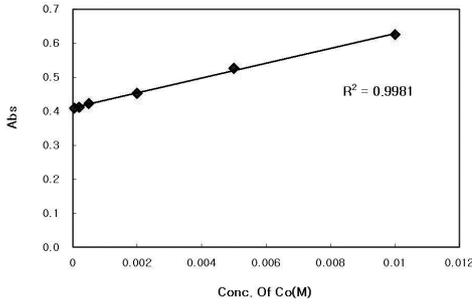


Fig. 7. Absorbance of cobalt-PAR dual complex.

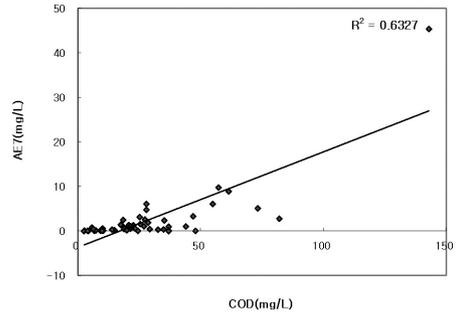


Fig. 9. Relationship between COD and AE7.

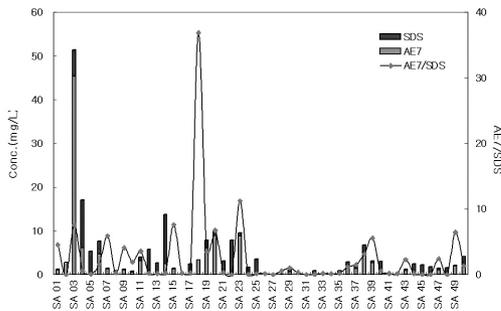


Fig. 8. Conc. of SDS, AE7 of car-washing wastewater in Busan.

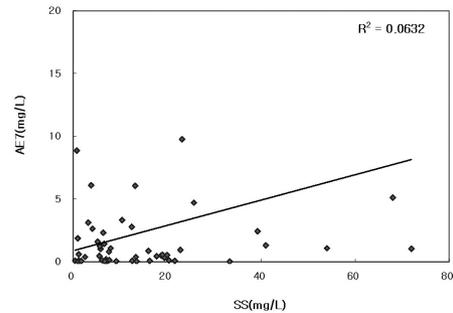


Fig. 10. Relationship between SS and AE7.

자 하였다.

**세차장 폐수의 계면활성제 농도 분석 결과** : Table 13은 부산시 세차장 50곳의 음이온계면활성제, 비이온계면활성제를 분석한 결과이다.

음이온계면활성제의 농도 범위는 0.00 ~ 11.30 mg/L였으며, 이 중 수질환경기준(나지역)인 5mg/L를 초과한 지점은 3개 지점이었다. 비이온계면활성제의 농도 범위는 0.00 ~ 45.36 mg/L였으며, 이 중 5개업소가 5mg/L이상의 농도를 나타내었으며, Lewis(1991)에 의해 fathead minnow를 대상으로 독성실험을 한 결과 AE(n=12~13)에 대해 NOEC(No Observed Effect Concentration) 값이 0.32mg/L 이었고, WOCS(World Conference on Oleochemicals into the 21st century, 1990)에 의하면 일반적인 AE의 수생생물에 대한 24~96hr LC50이 1~6mg/L인 것을 감안한다면 폐수방류수에 적용시켜 나온 수치는 우려할 만한 수준이었다.

또한, 음이온 및 비이온계면활성제의 합계값(AE7+SDS)은 0.00 ~ 51.38 mg/L의 범위로 나타났으며, 이 중 10 mg/L 이상이 5개소였으며 51.38 mg/L의 최고계면활성제농도는 음이온계면활성제의 수질기준이 5 mg/L인 점을 감안한다면 매우 높은 값이었음을 알 수 있다.

음이온계면활성제에 대한 비이온계면활성제의 비(AE7/SDS)는 0 ~ 36.89였으며, 50개의 샘플중 26개가 음이온계면활성제 농도보다 비이온계면활성제의 농도가 높게 나타났다.

Table 13의 음이온 및 비이온계면활성제의 농도범위를 비교하여 살펴보면, 비이온계면활성제의 최고 농도값이 45.36 mg/L로 음이온계면활성제의 최고 농도값 11.30 mg/L 보다 4배 이상 인 것을 알 수 있다. 이는 음이온계면활성제의 경우는 현재 수질환경기준으로 설정되어 세차시 사용량을 조절하고 있으나 수질기준으로 설정되어 있지 않은 비이온계면활성제는 세차업체들의 인식부족으로 사용량에 대한 규제가 되고 있지 않음을 간접적으로 알 수 있으며 이에 대한 규제가 필요할 것으로 사료된다.(Fig. 8)

**비이온계면활성제와 COD, SS의 상관관계** : Table 14에서 보면 화학적산소구량(COD)나 부유물질(SS)이 높은 시료는 대체로 비이온계면활성제의 농도도 높은 것으로 나타났다. 이 결과를 바탕으로 화학적산소구량과 부유물질이 계면활성제를 주원료로 하는 세정제에 의한 영향을 받았는지 확인할 필요가 있었다.

Fig. 9에서와 같이 시료의 COD농도와 비이온계면활성제 농도의 상관계수( $R^2$ )는 0.6327로 비교적 높은 수치를 보였다. 이는 비이온계면활성제 농도에 따른 COD농도의 기여 여부를 짐작 할 수 있으며 이에 대한 상세한 내용은 다음 장에서 언급 하였다.

음전하를 띤 콜로이드가 핵으로 작용하여 비이온계면활성제의 흡착을 돕기 때문에 하수처리장에서 SS의 제거율이 높은 경우 비이온계면활성제의 제거율도 높다는 연구결과를 참고로 하여 SS가 높은 경우 비이온계면활성제도 높을 개연성이 있다

Table 13. Surfactants Conc. of car-washing waste water in Busan

Sample Name	AE7(mg/L)	SDS(mg/L)	AE7 + SDS (mg/L)	AE7/SDS
Max	45.36	11.30	51.38	36.89
Min	0.00	0.00	0.03	0.00
SA 1	1.00	0.22	1.22	4.55
SA 2	2.78	0.00	2.78	-
SA 3	45.36	6.02	51.38	7.53
SA 4	6.05	11.05	17.10	0.55
SA 5	0.32	5.00	5.32	0.06
SA 6	4.70	3.00	7.70	1.57
SA 7	1.24	0.21	1.45	5.90
SA 8	0.19	0.74	0.93	0.26
SA 9	1.02	0.25	1.27	4.08
SA 10	0.52	0.27	0.79	1.93
SA 11	3.11	0.87	3.98	3.57
SA 12	0.94	4.88	5.82	0.19
SA 13	0.37	2.31	2.68	0.16
SA 14	2.43	11.30	13.73	0.22
SA 15	1.29	0.17	1.46	7.59
SA 16	0.05	0.22	0.27	0.23
SA 17	0.47	2.03	2.50	0.23
SA 18	3.32	0.09	3.41	36.89
SA 19	6.07	1.77	7.84	3.43
SA 20	8.84	1.31	10.15	6.75
SA 21	0.78	2.35	3.13	0.33
SA 22	0.07	7.80	7.87	0.01
SA 23	9.75	0.78	10.53	12.50
SA 24	0.02	1.68	1.70	0.01
SA 25	0.46	3.12	3.58	0.15
SA 26	0.53	0.20	0.73	2.64
SA 27	0.09	0.05	0.14	1.76
SA 28	0.05	0.09	0.14	0.55
SA 29	0.58	0.56	1.14	1.03
SA 30	0.11	0.36	0.47	0.30
SA 31	0.00	0.03	0.03	0.00
SA 32	0.02	0.84	0.86	0.02
SA 33	0.04	0.25	0.29	0.16
SA 34	0.11	0.08	0.19	1.44
SA 35	0.14	0.72	0.86	0.19
SA 36	1.59	1.34	2.93	1.19
SA 37	1.42	0.93	2.35	1.54
SA 38	5.12	1.63	6.75	3.14
SA 39	2.63	0.47	3.10	5.55
SA 40	1.07	1.94	3.01	0.55
SA 41	0.06	0.38	0.44	0.16
SA 42	0.43	0.21	0.64	2.05
SA 43	0.87	0.38	1.25	2.29
SA 44	0.37	2.12	2.49	0.17
SA 45	0.04	2.16	2.20	0.02
SA 46	0.01	1.75	1.76	0.01
SA 47	1.06	0.44	1.50	2.41
SA 48	0.00	1.52	1.52	0.00
SA 49	1.87	0.29	2.16	6.45
SA 50	2.32	1.75	4.07	1.33

는 가정하에 비이온계면활성제 농도와 SS의 농도를 비교해보았다. Fig. 10를 보면 상관성( $R^2$ )이 0.0632로 매우 낮게 나타났다. 폐수의 특성상 SS가 높다 할지라도 계면활성제의 사용량이 적었다면 계면활성제의 측정 농도가 낮을 것이고, SS가 낮더라도 계면활성제의 사용량이 많으면 계면활성제의 측

정 농도는 높을 수 있기 때문에 직접적인 관계는 아닌 것으로 결론지었다.

하지만 SS에 부착을 잘 하는 비이온계면활성제의 특성을 이용한 하수처리장이나 폐수처리장에서의 비이온계면활성제 처리에 대해서는 추후 좀더 많은 실험이 필요하다 사료되었다.

Table 14. Chemical measurement of car-washing waste water in Busan

Sample Name	AE7(mg/L)	COD(mg/L)	SS(mg/L)
SA 1	1.00	37.0	5.8
SA 2	2.78	82.0	12.5
SA 3	45.36	142.9	42.0
SA 4	6.05	55.0	13.2
SA 5	0.32	35.0	19.4
SA 6	4.70	28.0	25.7
SA 7	1.24	22.7	5.6
SA 8	0.19	15.0	7.0
SA 9	1.02	44.0	72.0
SA 10	0.52	23.3	20.0
SA 11	3.11	25.2	3.2
SA 12	0.94	18.5	22.8
SA 13	0.37	32.7	13.3
SA 14	2.43	18.5	39.2
SA 15	1.29	20.8	41.0
SA 16	0.05	10.5	21.6
SA 17	0.47	18.8	18.8
SA 18	3.32	47.0	10.4
SA 19	6.07	28.0	3.8
SA 20	8.84	61.4	0.8
SA 21	0.78	5.8	7.6
SA 22	0.07	9.3	0.4
SA 23	8.75	57.3	23.2
SA 24	0.02	24.5	7.2
SA 25	0.46	29.3	5.6
SA 26	0.03	10.1	19.0
SA 27	0.00	2.8	1.2
SA 28	0.05	6.8	12.6
SA 29	0.58	21.5	1.2
SA 30	0.11	10.3	20.4
SA 31	0.00	2.6	1.1
SA 32	0.02	4.4	9.1
SA 33	0.04	10.0	1.7
SA 34	0.01	7.4	6.1
SA 35	0.14	20.0	7.7
SA 36	1.59	25.5	5.2
SA 37	1.42	17.5	6.6
SA 38	5.12	73.3	68.0
SA 39	2.63	27.3	4.1
SA 40	1.07	27.0	54.0
SA 41	0.06	4.0	16.3
SA 42	0.03	6.4	17.8
SA 43	0.87	22.0	16.0
SA 44	0.37	14.0	2.5
SA 45	0.04	37.0	13.5
SA 46	0.01	37.0	6.7
SA 47	1.06	21.5	8.0
SA 48	0.00	48.0	33.3
SA 49	1.87	28.7	1.0
SA 50	2.32	35.3	6.4

계면활성제 농도에 따른 COD 기여도 확인 : 앞에서 COD 농도와 비이온계면활성제 농도의 상관관계를 확인하고 비이온계면활성제 유발물질이 얼마만큼의 COD농도를 유발하는지를 확인하기 위한 실험을 실시하였다. 따라서 음이온계면활성제·비이온계면활성제의 표준물질을 제조하여 COD<sub>Mn</sub>를 측정하였으며, COD<sub>Mn</sub>를 채택한 이유는 하천수나 폐수의 화학적산소요구량 측정법으로서 수질오염공정법에 제시된 방법이기 때

문이다.

Table 15과 같이 AE7, SDS를 각각 10 mg/L로 제조하여 화학적산소요구량을 측정해 보았다. AE 10 mg/L는 COD<sub>Mn</sub> 7.26 mg/L의 값을 보였으며, 다시 말해 AE농도의 1 mg/L당 약 0.726 mg/L의 COD를 유발할 수 있음을 알 수 있었다. 또한, SDS 10 mg/L는 COD<sub>Mn</sub> 0.86 mg/L로 AE보다는 낮은 값을 보였다.

Table 15. Interference of Zn, Cu and Fe at AE7(0.3mg/L)

	COD		Reaction
	Theoretical	xperimental	
AE7	2.3	0.726	$C_{26}H_{54}O_8 + (71/2)O_2 \rightarrow 26CO_2 + 27H_2O$
SDS	0.68	0.086	$C_{12}H_{25}O_4S + (35/2)O_2 \rightarrow 12CO_2 + 12H_2O + HSO_3$

AE7, SDS 모든 경우 이론적 수치보다 적게 나온것을 확인 할수 있었는데 이는 산화제로 사용된 망간의 산화율이 낮기 때문으로 생각되며, 만약 CODCr법으로 측정한다면 이론적 수치에 가까울 것이라 예상된다. 이에 대해서는 추가적인 실험이 실시되어야 할 것으로 생각된다.

## 결 론

다른 폐수업종에 비해 세제 사용이 많은 세차장폐수를 중심으로 음이온계면활성제 및 비이온계면활성제의 농도를 알아 보고 이에 따른 세제특성을 파악하여 수질환경기준 및 개선대책을 위한 기초자료로 활용코자 본 연구를 실시하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. 현재 수질오염공정시험법에 미등재된 흡광광도법을 이용한 비이온계면활성제 실험법을 검증한 결과, 0.5 mg/L까지 양호한 직선성을 보였으며, 12회 이상 검량선 작성 결과 평균 상관계수( $R^2$ ) 0.9997로 높게 나타나 재현성 역시 양호하게 나타났다.

2. 비이온성계면활성제 실험시, 음이온계면활성제의 존재비가 2이상을 초과할 경우 micell 형성 양이 많아지면서 비이온계면활성제가 톨루엔에 추출되는 것을 방해해 실험 오차가 커지는 것으로 나타났다. 그러나, Zn, Cu, Fe의 중금속의 영향은 크지 않게 나타났다.

3. 부산시내 세차장 50개소에 대해 음이온계면활성제와 비이온계면활성제 실험을 한 결과, 음이온계면활성제의 농도는 0.00 ~ 11.30 mg/L였고, 비이온계면활성제의 농도는 0.00 ~ 45.36 mg/L로 나타났다. 음이온계면활성제에 대한 비이온계면활성제의 비는 0 ~ 36.89였으며, 이 중 26개소가 음이온계면활성제 농도보다 비이온계면활성제의 농도가 높게 나타났다.

4. 비이온성계면활성제와 COD, SS의 농도의 상관계수( $R^2$ )는 각각 0.6727, 0.0637로 COD는 비이온성계면활성제와 높은 상관성을 나타냈으나 SS는 매우 낮은 상관성을 보였다.

5. 계면활성제농도에 따른 COD기여도를 확인한 결과 비이온성계면활성제(0.726 mg COD/mg AE7)가 음이온계면활성제(0.086 mg COD/mg SDS)보다 더 많은 COD를 유발함을 알 수 있었다.

본 연구결과 거품 등이 다량 존재하나 음이온계면활성제 농도가 낮은 세차폐수의 경우 비이온계면활성제에 기인한 함을 알 수 있었으며, 현재 국내에서는 사업장의 규모에 따라 음이

온계면활성제의 농도가 3 mg/L 혹은 5 mg/L 이하가 되도록 배출허용기준이 설정되어 있지만 비이온계면활성제에 대한 배출허용기준은 아직 없는 실정으로 이에 대한 대책마련이 요구된다. 또한, 향후 비이온계면활성제를 규제 할수 있는 법적 근거를 뒷받침할 환경독성, 하천 등 자연환경내 거동에 관한 모니터링 등 다양한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

## 참 고 문 헌

1. 환경부. 환경부 고시 제2004-188호: 수질오염공정시험 방법. 2004, 256-257.
2. 환경부. 공장폐수의 발생과 처리. 2005, 21, 153-275.
3. 한국계면활성제·접착제공업협동조합. 계면활성제청정 생산현황. 2002
4. 국가청정생산지원센터. 국내 정밀화학산업의 현황. 2003, 26-63
5. 통계청. 품목별 생산疎錄弓재고小覽快수출량. 1995.01 ~ 2006.01
6. Japanese Standards Association. Japanese Industrial Standards. 2005, 482-484
7. 홍사욱, 합성세제의 일반지식, 한국수질보전학회지, 제15권, 제2호, pp1-14(1989)
8. 장은화, 세차장폐수의 비이온계면활성제 존재 및 규제 필요성 연구, 2006, 부산대
9. 2005합성세제의 일반지식, 한국수질보전학회지, 제15권, 제2호, pp1-14(1989)
10. 기능성계면활성제의 기술개발방향, 2002, 한국과학기술정보연구원
11. 김덕희외 2인, 해설 계면활성제, Analytical Science & Technology, 2000, vol. 13, No 2
12. 김순래외 3인, 음이온계면활성제의 분해능에 관한 연구, 환경물학회지 1999, P153~159
13. 臟原正美외 2인, 계면활성제의 개발역사와 전망, 공업화학, 2003, 제6권 제1호, 32-49
14. Lutz Nitschke and Lothar Huber, Analysis of ethoxylated alcohol surfactants in water by HPLC, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1993 345:585-588

15. R.E. Taljaard, J.F. van Staden. Simultaneous determination of cobalt(II) and Ni(II) in water and soil samples with sequential injection analysis. *Analytica Acta* 1998, 366, 177-186
16. Yasuhiro Umebayashi, Mari Shin, Ryo Kanzaki, Shin-ichi Ishiguro. Thermodynamics of [Co(NCS)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> at Poly(ethylene Oxide) and Octylphenyl Moieties in Micelles of Nonionic Surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science* 2001, 237, 167-173
17. Guang-Guo Ying. Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environment International* 2006, 32, 417-431
18. S.W. Morrall, J.C. Dunphy, M.L. Cano, A. Evans, D.C. McAvoy, B.P. Price, W.S. Eckhoff. Removal and environmental exposure of alcohol ethoxylates in US sewage treatment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2006, 64, 3-13
19. Foreword. Special issue on the environmental risk assessment of alcohol ethoxylate nonionic surfactant. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2006, 64, 1-2
20. S.E. Belanger, P.B. Dorn, R. Toy, G. Boeihe, S.J. Marshall, T. Wind, R. Van Compernelle, D. Zeller. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2006, 64, 85-99
21. T. Wind, R.J. Stephenson, C.V. Eadsforth, A. Sherren, R. Toy. Determination of the fate of alcohol ethoxylate homologues in a laboratory continuous activated-sludge until study. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2006, 64, 42-60
22. C.V. Eadsforth, A.J. Sherren, M.A. Selby, R. Toy, W.S. Eckhoff, D.C. McAvoy, E. Matthijs. Monitoring of environmental fingerprints of alcohol ethoxylates in Europe and Canada. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2006, 64, 14-29
23. R. van Compernelle, D.C. McAvoy, A. Sherren, T. Wind, M.L. Cano, S.E. Belanger, P.B. Dorn, K.M. Kerr. Predicting the sorption of fatty alcohols and alcohol ethoxylates to effluent and receiving water solids. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2006, 64, 61-74
24. C.J. Sparham, I.D. Bromilow, J.R. Dean. SPE/LE/ESI/MS with phthalic anhydride derivatisation for the determination of alcohol ethoxylate surfactants in sewage influent and effluent samples. *Journal of Chromatography A* 2005, 1062, 39-47
25. Ioannis Xiarchos, Danae Doulia. Effect of nonionic surfactants on the solubilization of alachlor. *Journal of Hazardous Materials* 2006, 2, 5327-5333
26. Joanna Jarpinska, Marta Kulilowska. Simultaneous determination of zinc(II), manganese(II) and iron(II) in pharmaceutical preparations. *Journal of Pharmaceutical Biomedical Analysis* 2002, 29, 153-158
27. J. Ghasemi, A. Niazi. Simultaneous determination of cobalt and nickel. Comparison of prediction ability of PCR and PLS using original, first and second derivative spectra. *Microchemical Journal* 2001, 68, 1-11
28. Zi-Tao Jinag, Jimmy C. Yu, Ho-Yan Liu. Simultaneous Determination of Cobalt, Copper and Zinc by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry after Preconcentration on PAR-loaded Ion-Exchange Resin. *Analytical Sciences* 2005, 21, 202-205