

HPLC를 이용한 주방세제의 음이온 및 비이온 계면활성제 분석

김장미 · 박정민 · 김경태¹ · 문경환² · 박세종³ · 신동우³ · 김미혜³ · 김진만*

건국대학교 축산식품공학과, ¹대성C&S 연구개발부, ²고려대학교 환경보건학과, ³식품의약품안전처 첨가물포장과

Analysis of Dish Detergent in Anionic and Nonionic Surfactants by HPLC

Jang-Mi Kim, Jung-Min Park, Kyung-Tae Kim¹, Kyong-Whan Moon², Se-Jong Park³,
Dong-Woo Shin³, Mee-Hye Kim³, and Jin-Man Kim*

Department of Food Science and Biotechnology of Animal Resources, Konkuk University

¹Research and Development Institute, Daesung C&S Co., Ltd.

²Department of Environment and Health, Korea University

³Food Additives and Packages Division, Ministry of Food and Safety

Abstract

This study was carried out to develop an analysis method for the determination of anionic and nonionic surfactants. The condition for simultaneous analysis of anionic and nonionic surfactants by high-performance liquid chromatography (HPLC) equipped with an evaporated light scattering detector (ELSD) was investigated. Alkyl polyglucoside (APG) and alpha olefin sulfonate (AOS) were analyzed on a C18-bonded silica column with a methanol and water gradient condition by HPLC/ELSD. Calibration curves were linear in the range of 100-500 mg/L on APG and 500-4000 mg/L on AOS, with a coefficient of determination (r^2) of 0.9999. The limits of detection (LOD) for APG and AOS were 2.29 and 16.55 mg/L, and the limits of quantification (LOQ) were 7.63 and 55.16 mg/L, respectively. The recoveries of the surfactants were 99.29% on APG and 96.11% on AOS. The established method provided acceptable precision and accuracy. Our methods would be useful for the detection of APG and AOS in dishwashing detergents.

Key words: surfactant, high-performance liquid chromatography, alpha olefin sulfonate, alkyl polyglucoside microanalysis

서 론

계면활성제란 계면에 흡착하여 계면의 자유에너지를 낮추어 계면의 성질을 현저히 변화시키는 물질로서 화학적 구조로는 한 분자 내에 물과 친화성을 갖는 친수성기와 오일과 친화성을 갖는 친유성기를 동시에 갖는 양 친매성 물질이다. 계면활성제는 식품뿐만 아니라 세제, 섬유, 화장품, 의약품, 토목, 건축, 석유채취 등 다양한 산업분야에서 활용되고 있는데 이는 계면활성제가 갖는 유화, 가용화, 분산, 세정, 습윤, 살균 등의 작용 등과 밀접한 관계를 지니고 있

다(Lee et al., 2012; Rang, 2009). 계면활성제는 수용액 상에서의 각각의 해리되는 방법에 따라 크게 비이온 계면활성제, 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제, 양쪽이온 계면활성제로 분류된다(Culter & Kissa, 1987).

비이온 계면활성제는 이온 계면활성제에 비하여 상대적으로 낮은 임계 마이셀 농도와 높은 회합수, 높은 가용화력, 낮은 기포력 및 비교적 경도와 전해질 농도에 덜 민감한 성질 등의 장점을 갖고 있어서 다양한 산업에 널리 사용되고 있다(Lim et al., 2012). 그러나 세계의 경우 한 가지 구조의 계면활성제만으로는 세정력, 기포력, 용해성, 경수안정성, 경제성 등의 요구사항을 모두 충족시킬 수 없기 때문에 일반적으로 두 가지 이상의 계면활성제들을 혼합하여 사용하고 있으며 서로 다른 구조의 계면활성제를 혼합하여 사용한 경우 각각의 계면활성제가 갖고 있는 결점을 보완하는 효과를 나타낸다(Kang, 2011; Scamehorn, 1986). 계면활성제는 현재 주로 음이온과 비이온 계면활성제가 혼합 사용되며, 혼합계면활성제 용액은 단일 계면활성제 용

*Corresponding author: Jin-Man Kim, Department of Food Science and Biotechnology of Animal Resources, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

Tel: +82-2-450-3688; Fax: +82-2-455-1044

E-mail: jinmkim@konkuk.ac.kr

Received March 8, 2013; revised April 22, 2013; accepted April 24, 2013

액에 비하여 효율성이 좋기 때문에 대체적으로 시판되고 있는 세제에는 음이온과 비이온 계면활성제가 혼합되어 있다. 두 종류 이상의 계면활성제가 혼합되어 있을 때, 음이온 계면활성제 사이에 비이온 계면활성제가 자리하여 음이온계에서 하전을 띠는 친수기가 멀어지고 그에 따라 전기적 반발이 감소하여 혼합 마이셀의 형성이 용이하여 임계마이셀 농도가 낮아지고, 비이온 계면활성제의 에테르의 산소원자가 음으로 극성을 가져 양이온과 결합하여 가용화성을 증진시키는 효과를 준다(Holland & Rubingh, 1992; Khan & Marques, 1997). 이에 따라 혼합 계면활성제 용액에서 친수성 양이온 그룹과 음이온 그룹의 강한 상호작용으로 형성된 양극성의 계면활성제가 물에 용해되면서 높은 계면활성을 나타내는 시스템에 대한 연구가 다양하게 시도되었다. 그 대표적인 방법으로 음이온 계면활성제와 비이온 계면활성제를 혼합하여 사용하는 것을 예로 들 수 있으며(Khan & Marques, 1997; Kim et al., 1990), 현재 음이온 및 비이온 계면활성제 혼합물을 분석하는 분석법으로 자외선분광흡광기, 음이온교환 크로마토그래프, 가스 크로마토그래프, 가스 크로마토그래프 - 질량분석기, 고속액체 크로마토그래프, 이온 크로마토그래프 등을 이용한 분석 방법들이 보고되고 있다(Levine et al., 2005; Song et al., 1998; Toshio et al., 1970).

그러나 계면활성제 기기분석법을 비교하여 보면 자외선분광흡광기의 경우 용매 사용량이 적고 조작이 간편하고 단시간에 분석이 가능하나 미량인 경우 확인이 곤란하며, 그 외 분석법 또한 추출용제의 사용량이 많거나 전처리 시간이 길며 검출농도의 한계성 등의 이유로 공인 분석 기관 또는 기업체에서 계면활성제 분석에 실질적으로 활용하기 위하여 어려움이 따르고 있다(Choi et al., 2008; Kim et al., 1996; Wangkarn et al., 2005).

최근에는 학교 등 대형 급식업체의 식기에 남아있는 계면활성제 잔류량 검사를 실시한 결과 일부 업체에서 잔류 계면활성제 성분이 검출되어 이에 따른 제도 개선에 대한 요구가 높아지고 있으며, 식기에 남아있는 잔류 계면활성제 검출까지 가능한 분석법의 필요성 또한 높아지고 있다.

따라서 본 연구에서는 모든 성분에 대하여 감응하여 여러 성분을 동시에 측정할 수 있는 High performance liquid chromatography-evaporative light scattering detection(HPLC-ELSD)기기의 장점을 이용하여 다소비 계면활성제 중 음이온 계면활성제인 Alpha olefin sulfonate(AOS)와 비이온 계면활성제인 Alkyl polyglucoside(APG)의 분석을 실시하였다. 또한 계면활성제 분석법의 직선성(Linearity), 검출한계(Limit of detection; LOD) 및 정량한계(Limit of quantification; LOQ), 회수율(recovery), 정밀성(precision) 및 정확성(accuracy)을 비교하여 분석법으로서의 타당성에 대하여 알아보았으며, 이를 시중에서 판매되고 있는 주방세제에 적용하여 기기분석 조건을 확립하고 공인 분석기관 및 기업체 등에서 널리 이용

가능한 표준화된 분석법의 개발을 목적으로 하였다.

재료 및 방법

표준물질 및 시약

본 연구에서는 표준물질로서 Alkyl polyglucoside(APG, LG Chemical Ltd., Korea)와 Alpha olefin sulfonate(AOS, Akyung, Korea)를 사용하였다. 시험에 사용된 시약 중 Methanol은 Burdick & Jackson(MI, USA)사의 HPLC grade를 사용하였으며, 증류수는 Burdick & Jackson(MI, USA)사의 HPLC grade의 3 차 증류수를 사용하였다.

전처리 및 기기분석 조건

각각 표준물질 1000 mg을 정밀히 측정 후 50% Methanol(Burdick & Jackson, MI, USA)로 100 mL 메스플라스크에 눈금선까지 정확히 채워 10000 mg/L로 제조한 후 희석하여 검량곡선 작성용 표준물질로 제조한 후 기기 분석을 실시하였다.

High-performance liquid chromatography(HPLC) 기기는 Agilent(CA, USA)사의 HP-1100을 사용하였으며, 검출기는 Evaporated light scattering detector(ELSD; Alltech, NY, USA)를 사용하였다. 분리용 칼럼은 Waters(MA, USA)사의 J'sphere ODS-H80(4 μ m, 4.6×250 mm)를 사용하였다. 이동상은 A pump에 Methanol(Burdick & Jackson, MI, USA), B pump에 Water(Burdick & Jackson, MI, USA)를 사용하였다(Table 1).

분석법 유효성 검증(Validation)

ICH Guide line Q2B에서 제시하는 방법(ICH, 1995)을 근거로 하여 직선성(Linearity), 검출한계(Limit of detection; LOD) 및 정량한계(Limit of quantification; LOQ), 회수율(Recovery), 정밀성(Precision) 및 정확성(Accuracy)을 통하여 유효성 검증을 실시하였다.

Table 1. High-performance liquid chromatography (HPLC) parameters for the simultaneous determination of surfactants.

Parameters	Conditions
Column	J'sphere ODS-H80 (4 μ m, 4.6×250 mm)
Mobile solvent	A : B = 7 : 3 A : Methanol B : Water
Flow rate	0.8 mL/min
Column temperature	30°C
Time	30 min
Injection volume	20 μ L
Detector	Evaporative light scattering detector (Alltech 2000ES)

직선성(Linearity)

직선성은 시그널(Signal)을 분석대상물질의 농도 또는 함량에 대한 함수로 작성한 플롯을 시각적으로 검사하여 직선성을 평가하였으며, 직선성이 인정되는 경우에는 최소 이송법에 의한 회귀 직선의 계산과 같은 통계학적 방법을 이용하여 측정방법을 평가하였다. APG의 경우 100 mg/L, 250 mg/L, 400 mg/L 그리고 500 mg/L로 표준물질을 희석하였으며, AOS의 경우 500 mg/mL, 1000 mg/mL, 1500 mg/mL 그리고 4000 mg/L로 표준물질을 희석을 한 후 HPLC 분석을 3 회 반복 실험하였다. 희석된 표준물질로 최소 제곱법에 의한 회귀선의 계산에 따라 검량선을 작성하였고 회귀선은 linear type으로 나타내었으며, 상관계수, Y절편 및 회귀선의 기울기를 나타내어 상관계수(R^2)의 값이 0.99 이상인 경우 지표 성분의 함량을 평가하는 검량선으로 사용하였다.

검출한계(Limit of detection; LOD) 및 정량한계(Limit of quantification; LOQ)

분석 물질의 검출 및 정량이 가능한 최저 농도를 확인하기 위하여 검출한계(LOD) 및 정량한계(LOQ)는 Signal to noise ratio(S/N ratio)가 3/1이 되는 농도를 검출한계(LOD)로, 10/1이 되는 농도를 정량한계(LOQ)로 정하였다. S/N ratio는 Chemstation software(Agilent 6890, MI, USA)를 사용하여 측정하였다.

회수율(Recovery)

회수율을 평가하기 위해 APG 및 AOS의 표준물질을 각각 3 회 반복 측정하여 판단하였다. 양호한 회수율은 백분율로 나타냈을 때 $100 \pm 10\%$ 이내를 기준으로 하였다.

정밀성(Precision) 및 정확성(Accuracy)

정밀성은 직선성이 확인된 농도구간 중 같은 농도로 9 회 반복 실험하였으며, APG의 경우 400 mg/L, AOS의 경우 1500 mg/L 농도로 실험하였다. 정확성 검증은 직선성이 확인된 농도구간 중에서 4 가지 농도를 기준으로 표준물질을 3 회 반복 측정하였으며, APG의 경우 100, 250, 400 그리고 500 mg/L의 농도를 기준으로 하였으며, AOS의 경우 500, 1000, 1500 그리고 4000 mg/L의 농도를 기준으로 측정하였다. 정밀성 및 정확성은 모두 상대표준편차(Relative standard deviation; RSD)가 1.0% 이내인 것을 기준으로 검증하였다.

주방세제 계면활성제 함유량 측정

계면활성제 함유량 측정을 위하여 국내 시중에서 유통되는 가정용 주방세제 중 3 개(샘플 A, B, C)의 제품을 구입하여 정제 없이 사용하였다. 시료를 표준물질과 마찬가지로 1000 mg을 정밀히 측정 후 50% Methanol(Burdick &

Jackson, MI, USA)로 100 mL 메스플라스크에 눈금선까지 정확히 채워 10000 mg/L로 제조하여 기기분석을 실시하였다.

통계분석

통계분석은 SAS 9.2 program(Statistics Analytical System, USA, 2008)의 GLM(General Linear Model)procedure를 통하여 분석하였고, 처리구간의 평균간 비교는 Duncan의 다중검정을 통하여 유의성 검정($p < 0.05$)을 실시하였다(SAS, 2008).

결과 및 고찰

검량선의 직선성(Linearity)

직선성은 분석의 정확도 및 범위와 관련이 있는 것으로 기기분석 시 측정농도와 반응값의 상관성을 측정하며, 표준물질의 농도와 기기 반응값(면적)의 상관성을 확인하기 위하여 Alkyl polyglucoside(APG)의 표준물질을 100, 250, 400, 그리고 500 mg/L로 각각 희석하여 기기 분석을 실시하였으며, AOS(Alpha olefin sulfonate)의 표준물질은 500, 1000, 1500, 그리고 4000 mg/L로 희석하여 사용하였다. 각각의 계면활성제 양에 대한 피크 면적으로 검량선을 작성하였으며, 검량식은 APG와 AOS 각각 $y = 2.261x - 244.1$ 와 $y = 0.786x - 564.5$ 이었다. 희석된 표준물질의 함량을 토대로 직선그래프를 작성한 결과 검량선의 APG와 AOS의 상관

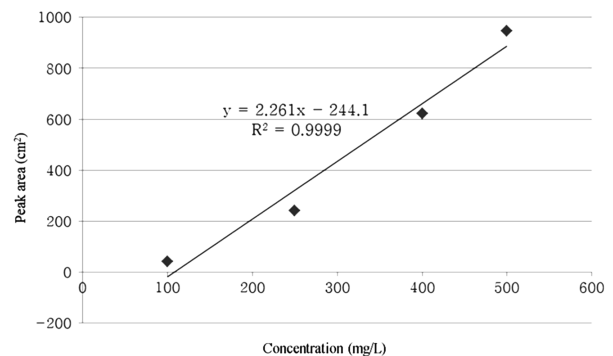


Fig. 1. Calibration curve of alkyl polyglucoside.

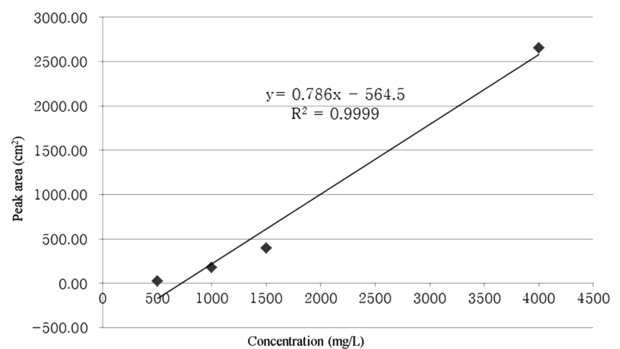


Fig. 2. Calibration curve of alpha olefin sulfonate.

계수(R^2) 모두 0.9999로 양호한 직선성을 나타내었다(Fig. 1- 2).

검출한계(Limit of detection; LOD) 및 정량한계(Limit of quantification; LOQ)

크로마토그래피에서 검출한계란 base-line의 잡음으로부터 3 배 이상인 농도로 정의하고 있으며, 실제 농도로 확인하여 검출한계의 예상되는 농도를 분석하였다. Signal to noise ratio(S/N ratio)를 3으로 하여 계면활성제의 검출한계를 측정된 결과 APG와 AOS는 각각 2.29 mg/L, 16.55 mg/L를 나타내었다. 또한 정량한계는 base-line의 노이즈로부터 10 배 이상인 농도로 정의하고 있으며, Signal to noise ratio(S/N ratio)를 10으로 하였을 때 APG와 AOS 각각 7.63 mg/L, 55.16 mg/L에서 정량이 가능하다고 판단되었다. 이는 Hong et al.(1992)의 계면활성제의 과채류 및 식기류 잔류성 측정실험 결과 1 회 세척 시 과채류에서 최대 20.678 mg/L 검출된 것과 비교하였을 때, 계면활성제 잔류성 검사 등에 이용 가능하다고 판단되며, Nozawa & Ohnuma(1976)의 기체 크로마토그래피를 이용한 실험결과와 비교하여 유사한 검출한계 및 정량한계를 나타내어 계면활성제의 검출 분석법으로서 효과적임을 알 수 있었다.

회수율(Recovery)

회수율 분석을 위하여 APG와 AOS 표준물질을 각각 HPLC로 3 회 반복 실험하였다. 그 결과 시료에서 계면활성제 APG, AOS 각각의 머무름 시간은 5.50 min과 3.07 min으로 나타났으며, 피크면적은 평균 660.97 cm^2 과 617.92 cm^2 로 나타났다. APG는 표준물질 400 mg/L 중 평균 397.16 mg/L가 검출되어 회수율은 평균 99.29%로 양호하였고, AOS의 경우 표준물질 2000 mg/L 중 평균 1922.15 mg/L가 검출되어 평균 회수율 96.11%로 나타났다. 이와 같은 결과는 Kim et al.(1997)과 Guan et al.(2008)의 LAS 분석 실험의 회수율과 비교했을 때 유사한 수준이었으며, 이는 다른 계면활성제 분석법에 상응하는 회수율을 나타내고 있음을 알 수 있었다(Table 2).

정밀성(Precision) 및 정확성(Accuracy)

반복실험간에 정밀성을 확인하기 위하여 표준물질을 9회 반복 측정 후 피크 면적 및 머무름 시간을 비교하였다. APG와 AOS의 머무름 시간은 각각 평균 5.50 min과 3.07 min로 나타났으며, 피크 면적은 각각 622.09 cm^2 와 395.93 cm^2 으로 나타났다. 같은 농도로 9 회 반복실험 한 결과 APG의 경우 평균 404.73 mg/L의 함량을 나타냈으며, AOS는 1454.36 mg/L의 함량이 측정되었다. 상대표준편차(Relative standard deviation; RSD)는 각각 평균 0.30%, 0.10%으로 측정되었

Table 2. Recovery of alkyl polyglucoside (APG) and alpha olefin sulfonate (AOS).

Surfactant	Retention time (min)	Peak area (cm^2)	Concentration (mg/L)	Recovery (%)
APG (n=3)	5.50±0.06 ¹⁾	660.97±0.70	397.16±2.12	99.29
AOS (n=3)	3.07±0.02	617.92±1.41	1922.15±0.70	96.11

¹⁾ Mean±SD

Table 3. Precision of alkyl polyglucoside (APG) and alpha olefin sulfonate (AOS).

Surfactant	Retention time (min)	Peak area (cm^2)	Concentration (mg/L)	Relative standard deviation (%)
APG (n=3)	5.50±0.50 ¹⁾	622.09±0.02	404.73±0.06	0.30
AOS (n=3)	3.07±0.02	395.93±0.70	1454.36±0.18	0.10

¹⁾ Mean±SD

Table 4. Accuracy of alkyl polyglucoside (APG) and alpha olefin sulfonate (AOS).

Surfactant	Injection concentration (mg/L)	Retention time (min)	Peak area (cm^2)	Detection concentration (mg/L)	Relative standard deviation (%)
APG (n=3)	100	5.43±0.05 ¹⁾	41.22±0.08	101.65±0.20	0.52
	250	5.44±0.18	241.90±0.70	250.89±0.57	0.29
	400	5.50±0.63	621.86±0.35	404.53±0.67	0.26
	500	5.44±0.75	945.30±0.57	501.89±0.41	0.31
AOS (n=3)	500	3.09±0.33	22.28±0.20	500.43±0.30	0.52
	1000	3.09±0.18	179.81±0.57	998.47±0.33	0.14
	1500	3.08±0.25	395.950±0.67	1454.50±0.35	0.01
	4000	3.07±0.30	2651.58±0.41	3997.67±0.47	0.16

¹⁾ Mean±SD

Table 5. Analysis of alkyl polyglucoside (APG) and alpha olefin sulfonate (AOS).

Sample	Contents (%)	
	APG	AOS
A (n=3)	1.87±0.03 ^{B1)}	2.25±0.02 ^C
B (n=3)	2.15±0.03 ^A	3.57±0.04 ^A
C (n=3)	1.56±0.04 ^C	2.35±0.04 ^B

^{A-C)} Means with different superscript in the same column are significantly different ($p < 0.05$)

¹⁾ Mean±SD

으며, 모두 상대표준편차(RSD) 1.0% 이하로 분석법 검증 기준에 충족하였다(Table 3). 반복실험간에 정확성 측정을 위하여 4 가지 농도를 각각 3 회 반복시험을 실시하였다. 그 결과 APG의 피크 면적의 상대표준편차는 100, 250, 400 그리고 500 mg/L의 농도에서 0.26-0.52%로 나타났으며, AOS의 피크 면적의 상대표준편차(RSD)는 500, 1000, 1500, 그리고 4000 mg/L의 농도에서 0.01-0.52%로 나타났다. APG와 AOS의 정확성은 모두 상대표준편차 1.0% 이하로 분석법 검증 기준에 충족하였다(Table 4).

주방세제 계면활성제 함유량 측정

확립된 계면활성제 분석법을 통하여 국내 주방세제 3 종 각각의 APG와 AOS 평균 함유량을 측정하였다(Table 5). 각각의 피크 면적 대비 주방세제의 APG 및 AOS 평균 함유량(%)을 살펴보면 A 샘플에서의 APG와 AOS 평균 함유량 각각 1.87%와 2.25%로 분석되었다. B 샘플에서의 APG 평균 함유량은 2.15%로 나타났으며, AOS 평균 함유량은 3.57%로 분석되었다. C 샘플에서의 APG 평균 함유량은 1.56%로 나타났으며, AOS 평균 함유량은 2.35%로 분석되었으며 샘플 3 종 각각의 APG, AOS 함유량은 유의적으로 차이가 있었다($p < 0.05$). APG의 독성이 경구투여를 기준으로 LD₅₀ 2000 mg/kg body weight 이상(Akzo Nobel, 1998), AOS의 독성은 경구투여를 기준으로 LD₅₀ 1300-2400 mg/kg body weight(SFT, 1991)로 나타난 결과를 비교해 볼 때, 주방세제의 계면활성제 함량은 경구투여 기준 LD₅₀에 미치지 못하는 것으로 나타났다. 제품에 표기된 표준사용량에 따르면 샘플 A, B, C 모두 1 L 당 1.5 mL 사용 기준으로 조사되었으며, 표준사용량을 준수하여 사용할 시 APG, AOS의 제품 함유량은 LD₅₀에 크게 미치지 못하는 것으로 나타났다. 또한 이는 본 연구를 통해 확립된 분석법이 실제 제품의 함유량 측정 및 기초자료에 활용 가능한 분석법임을 확인할 수 있었다. 또한 이는 본 연구를 통해 확립된 ELSD분석법은 모든 성분에 대해 감응함으로 한가지 검출기를 이용하여 여러성분을 동시에 측정할 수 있어 실제 제품의 다양한 함유량 측정 및 기초자료에 활용 가능한 분석법임을 확인할 수 있었다.

요 약

본 연구에서는 계면활성제 분석법의 개발을 위하여 High performance liquid chromatography-evaporative light scattering detection(HPLC-ELSD) 기기를 이용하여 음이온 및 비이온 계면활성제 중 다소비 계면활성제인 Alkyl polyglucoside(APG)와 Alpha olefin sulfonate(AOS)를 분석하였다. 실험 결과 APG와 AOS 모두 직선성의 상관관계 계수(R²)가 0.99 이상으로 직선성이 양호하였으며, 검출한계는 APG가 2.29 mg/L, AOS가 16.55 mg/L로 나타났고, 정량한계는 APG가 7.63 mg/L, AOS가 55.16 mg/L로 나타났다. 또한, 회수율 검증을 실시한 결과 APG는 99.29%, AOS는 96.11%로 나타나 회수율 100±10% 이내의 검증기준을 모두 만족하였다. 정밀성 및 정확성을 판단한 결과 APG의 정밀성은 상대표준편차 0.30%, 정확성은 0.26-0.52%로 분석되었으며, AOS의 정밀성은 상대표준편차 0.10%, 정확성은 0.01-0.52%로 분석되어 모두 상대표준편차 1.0% 이하의 검증기준에 적합하였다. 확립된 분석법을 주방세제에 적용하여 분석한 결과 샘플 3 종 모두에서 APG와 AOS가 각각 검출되었으며, 표준사용량을 기준으로 APG, AOS의 평균 함유량은 각각의 LD₅₀에 크게 미치지 못하는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구를 통하여 확립된 음이온 및 비이온 계면활성제의 분석법은 모든 성분에 대해 감응함으로 한가지 검출기를 이용하여 여러성분을 동시에 측정할 수 있어 식기 등의 잔류물질 혹은 식품 중 혼입되어 있는 다양한 계면활성제 함유량 분석에 적용하여 계면활성제의 관리를 위한 기초자료로 활용될 것으로 본다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 식품의약품안전처 용역연구개발과제의 연구개발비 지원(12162식품안전004)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Akzo Nobel. 1998. Safety data sheets, alkylpolyglycosides. Akzo Nobel Surface Chemistry, Sweden.
- Choi JJ, Cho WG, Rang MJ. 2008. Synergistic surface activities and phase behavior in mixtures of a diglyceryl cationic surfactant and a conventional anionic surfactant. Korean Chem. Eng. Res. 46: 799-805.
- Culter WG, Kissa E. 1987. Detergency theory and technology, surfactant science series. Marcle Dekker, NY, USA, pp. 1-20.
- Guan Z, Huang Y, Wang W. 2008. Carboxyl modified multi-walled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbents combined with high-performance liquid chromatography for analysis of linear alkylbenzenesulfonates. Analytica. Chemica. Acta. 627: 225-231.

- Holland PM, Rubingh DM. 1992. Mixed surfactant Systems. ACS Symposium Series 501. American Chemical Society, DC, USA, pp. 110-111.
- Hong SU, Ra KH, Lee KC, Jun SJ. 1992. A Study on the remainity of synthetic detergent and commercial surfactant on the fruits, vegetables and tablewares. *Korean J. Envrion.Toxicol.* 7: 67-87.
- ICH (International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Regislation of Pharmaceuticals for Humans Use). 1995. ICH Topic Q2 (R1) Validation of analytical prode-dure. European Medicines Agency, London, UK, CPMP/ICH/381/959.
- Kang IS. 2011. Detergency of particulate soil in anion/nonionic surfactant mixed solution. *J. Korean Soc. Cloth. Ind.* 13: 790-796.
- Khan A, Marques E. 1997. Catanionic surfactants, in specialist surfactants. 37th Ed. (Robb, I. D. ed.) Blackies Academic and Professional, London, UK, pp. 321-325.
- Kim SR, Kim SS, Park SG, Cheong EH. 1996. A study on analysis of the anion surfactants. *J. Korean Soc. Water Qual.* 13: 325-330.
- Kim TS, Lee JD, Yun YG. 1990. Separation of mixture for anionic and nonionic surfactants by thin layer chromatography. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* 1: 249-255.
- Lee BM, Jim JH, Kim SS, Lim JC. 2012. Synthesis and character-ization of interfacial properties of a cationic surfactant having three hydroxyl groups. *Appl. Chem. Eng.* 23: 433-439.
- Levine LH, Garland JL, Johnson JV. 2005. Simultaneous quanti-fication of poly-dispersed anionic, amphoteric and nonionic sur-factants in simulated wastewater samples using C18 high-performance liquid chromatography-quadrupole ion-trap mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1062: 217-225.
- Lim JC, Kim BJ, Choi KY. 2012. A study on synthesis of glyci-dol based nonionic surfactant. *Korean Chem. Eng. Res.* 50: 282-291.
- Nozawa A, Ohnuma T. 1976. Re-examination of the microanalysis of non-ionic surfactants that contain polyoxyethylene chains by the method involving solvent extraction of the thiocyanatocobal-tate complex. *Analyst* 101: 543-548.
- Rang MJ. 2009. Trend on development and application of high performance surfactants for detergents. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* 20: 126-133.
- SAS. 2008. SAS/STAT software for PC. Release 9.2, SAS Institu-tion Inc., NC, USA.
- Scamehorn JF. 1986. Phenomena in mixed surfactant systems. ACS Symposium Series 301. American Chemical Society, DC, USA, pp. 102-103.
- SFT. 1991. Surfactants in laundry detergents and cleaning agents-health assessment. Report No.91:06B. Tensider I vaske-og rengjøringsmidler, Norway.
- Song MG, Kim JY, Kim JD. 1998. Dispersion stability of precipi-tated calcium carbonate suspensions in aqueous media by alkyl polyglycoside. *Applied Chem.* 2: 340-343.
- Toshio N, Shigeru H, Izumi Y, Akira M. 1970. Gas chromato-graphic analysis for alpha-olefin sulfonate. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 47: 505-509.
- Wangkarn S, Soisungnoen P, Rayanakorn M, Grudpan K. 2005. Determination of linear alkylbenzenesulfonates in water samples by liquid chromatography-UV detection and confirmation by liq-uid chromatography-mass spectrometry. *Talanta* 67: 686-695.