염료캐리어와 환경오염문제

염료제조 공장이나 화학공장 종사자들 뿐만 아니라 일반 대중들도 이제 점차로 합성유기화합물과 같은 잠재적 위험물질의 오용에 대하여 관심을 나타내고 있다. 이러한 화합물로 인한 위해로부터 우리의 환경과 건강을 보호하기 위한 가장 효과적인 방법은 이들 화합물에 대한 보다 정확한 데이터를 수집해서 그것을 효과적으로 분석한 후 그 분석결과에 따라 화합물을 적절히 취급하고 처분하는 것이다.

염료캐리어가 환경의 오염에 미치는 영향에 대한 데이터는 그리 많지 않으며 또 서로 일치되지 않고 있다. 생물적 분해나 독성과 같은 생물적 활동은 오염물질의 혼합정도(sophistication)와 정확도(accuracy)를 변화시킴으로써 측정이 가능하다. 과학적인 타당성을 가지기 위한 필수요건 중 하나가 이들 실험실 측정의 정확성과 이에 근거한 실제상태의 보다 정확한 판단이다.

화합물이 환경에 미치는 영향을 평가하는 판단기준으로 유독성과 생물적 분해에만 너무 의존해 왔다. 그 결과, 실제상태와는 다른 편향되고 부정확한 평가를 내릴 가능성을 배제할 수 없었다. 따라서 물리적, 화학적, 생물학적 특성들을 종합적으로 고려해서 이들 화합물이 환경에 미치는 영향을 평가해야 할 것이다. 평가시 고려해야 할 4개의 주요인자로 Mark Report는 이동(movement), 분해(degradation), 생체내 축적성(bioconcentration), 유독성(toxicity)을 추천하고 있다.

각 인자는 오염물질의 혼합정도를 달리하면 측정이 가능하며, 시험방법에는 간단한 불순물만 점검하는 방법이 있는가 하면 수년의 시험기간이 소요되고 수백만 달러의 비용이 드는 시험방법이 있다. 물에 대한 용해도, 증기압, 분해계수(partition coefficients), 환경자체의 분해율 및 분해경로 등을 안다

면 종종 환경의 파괴라고 불려지는 그러한 환경 상태하에서의 이동과 분해는 평가가 가능하다. 이들 데이터로부터 공기, 물 그 외 다른 매체에서의 생존기간(lifetime)도 예측할 수 있다. 환경에서의 지속성(persistence)과 허용정도를 알 때 그 화합물의 양이 허용치를 넘지 않도록 배출량을 적절히 결정할 수 있다.

작업장이나 환경에 염료캐리어 화합물이 끼치는 잠재적 위험을 예상하고 평가하는데 유용하게 사용되는 몇 가지 기본적 시험결과를 이제부터 간단히 소개하기로 하겠다. 그리고 이들 화합물이 환경에 끼치는 상대적 위험정도를 이들 시험과 데이터 분석에 의해서 서로 비교하기로 하겠다.

주요인자의 정의

• 이동 : 이동은 환경에로의 배출과 배출 후에 수반되는 여러 함유비율과 평형을 포함한다. 화합물의 증기압과 물에 대한 용해도를 안다면 화합물이 공기중으로 휘발할 것이냐 물에 용해될 것이냐를 예측하는 것은 용이하다.

공기 ⇄ 물 ⇄ 흙

Aeration stripping test는 공기주입(aeration)에 의해 물로부터 제거되는 화합물의 양을 측정하는데 사용된다. 그 결과는 물에 대한 용해도와 증기압에 관한 데이터로부터 예측 가능하다. 이들 데이터는 또한 발수처리공장의 공기주입 단계에서의 물 또는 공급되는 물로부터 제거되는 화합물의 양을 예측하는 데도 사용된다.

• 분해 : 환경에서의 분자 지속성은 자연상태에서의 안정성과 직접적인 연관성을 가지고 있다. 유기화학물질은 환경에서 적어도 3가지의 과정(mechanism)을 거쳐서 분해된다. 즉 화학적 분해, 광분해, 생물적 분해이다. 염료캐리어로 사용되는 유기화합물의 광학적 작용에 대한 실험 데이터는 제

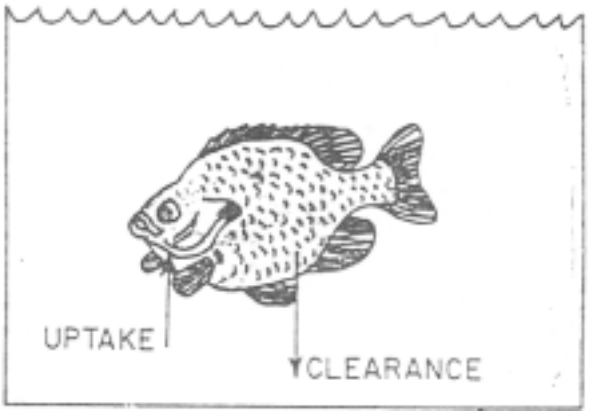
한되어 있지만 그것과 구조가 유이한 화합물의 광화학적 반응으로부터 예측이 가능하다. 일반적으로 수소원자나 이중결합을 가진 유기화합물질은 대기중에서 수산기에 의해서 분해된다.

생물적 분해도 폐수처리 공장과 자연수에서 유기화학물질을 분해하는 중요한 경로중의 하나이다. 생물적 분해를 측정하기 위하여 일반적으로 BOD(생물화학적 산소요구량, biochemical oxygen demand) 시험을 행한다. 미생물이 화학물질에 작용해서 미생물이 흡수한 산소량에 관한 데이터를 알면 물이나 흙에서의 분자 잔존기간을 추정할 수 있다. 이들 BOD 데이터를 해석하기 위하여 일정기준을 사용하기도 한다. 미생물이 5일 동안 필요로 하는 이론적인 산소 요구량의 50%보다 더 큰 BOD값을 가지는 화합물은 보통 생물적 분해가 잘 된다. 그리고 10~50% 사이의 값을 가지는 화합물은 적절한 설비를 갖춘 폐수처리 공장에서 처리하면 생물적 분해가 될 것이다. 10일 또는 20일 BOD값은 공급되는 물에서의 화학물질 지속성을 평가하는데 사용된다. 만일 화합물질에 적응하는 미생물의 속도가 느리다면 BOD_5값은 낮을지도 모르겠으나 BOD_{20}값은 상당히 높은 수치일 것이다.

- 생체내 축적성(Boiconcentration) : 물고기나 물에 사는 다른 생물체내에서 화학물질의 잔유물이 발견된다는 것은 일반적으로 바람직하지 못하다. 특히 그 화학물질이 물고기나 그 물고기를 먹는 사람에 대하여 독성이 있다거나 물고기의 맛을 감소시킬 때 그러하다. 생체내 축적성의 기본 메카니즘은 물고기의 아가미를 통하여 물과 함께 들어온 화학물질이 지방조직에 저장된다는 것이다. 그리고 먹이연쇄(food chain)에 의해서도 다소간의 양이 축적된다. 따라서 지방에는 잘 용해되고 물에는 잘 녹지 않는 화학물질이 생물체내에서 잘 축적된다. 이런 사실은 옥탄올/물 분해계수로부터 예측이 가능하다.
- 유독성 : 화학물질의 독성, 또는 보다 넓은 의미로 생물학적 활동은 생

명체에 직접적인 영향을 미친다는 점에서 매우 중요하다. 그리고 환경에 대한 영향과 산업위생에 대하여 논할 때 가장 우선적으로 이 독성을 고려해야 한다. 초기독물학적시험은 보통 비교적 경비가 많이 들지 않는 일련의 검출 시험으로 되어 있으며, 포유동물과 물에서 사는 생물에 대한 유독성 평가도 포함된다.

물에 사는 생물에 대한 유독성 시험은 연준모치(어류의 일종, minnows)를 흐르지 않는 물에 96시간동안 가두어 둔 후에 측정한다. 포측류의 유독물질 공급경로에는 음식물 섭취, 흡입, 피부, 눈 등이 있다. 이들 초기 시험으로는 두드러지게 드러난 것만이 측정 가능하다. 그러나, 이동, 분해, 생체내 축적성에 대한 정보를 종합적으로 수집하는 것이 가능하다면 화학물질이 환경에 미치는 상대적, 잠재적 위험에 대하여 보다 정확한 평가를 내릴 수 있다.



염료캐리어가 환경에 미치는 영향

화합물이 환경에 미치는 영향을 평가할 때는 항상 4개의 주요인자 - 이동, 분해, 생체내 축적성, 유독성 – 을 종합적으로 고려해서 판단해야 한다. 이들 주요인자들은 서로 강한 연관성을 가지고 있다. 여기서 제시된 시험과 데이터는 염료 캐리어 화합물이 사람들의 건강과 환경에 미치는 영향을 평가하

는 데 상당히 도움을 줄 것이다.

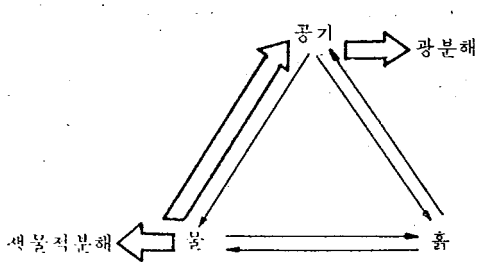
<표 1> 염료캐리어의 이동을 조절하는 주요 특성치

Dye carrier compound	Vapor pressure (mmHg @ 25°C)	Water solubility (mg/l)	Aeration stripping %COD removed (after 4hr)
Biphenyl	0.01	7.5	89
1,2,4-Trichlorobenzene	0.5	30.	98
Methylbiphenyl	0.02	5.2	94
Diphenyloxide	0.02	21	61
o-Phenylphenol	0.02	800	0

• 이동 : 염료캐리어는 배기공기나 폐수에 의해서 환경으로 운반된다. 최근 몇년동안 환경에로의 염료캐리어 방출양은 현저하게 감소되었고, 앞으로도 방출량은 계속해서 감소하리라고 생각된다. 주요 염료캐리어의 이동을 조절하는 몇 개의 주요 특성치가 표1에 나와 있다. 비페닐, 메틸비페닐, 디페닐옥사이드, 1·2·4 트리클로로벤젠의 특성치를 보면 이들의 물에 대한 용해도가 매우 낮으며 따라서 물에서 공기에로의 이동이 매우 빠르리라는 것을 알 수 있다. 1미터 깊이의 잘 섞은 수용액에서 염료캐리어의 반감기(half life)기를 측정해 보니 대부분 6~8시간이었다. 이처럼 물에서 공기에로의 이동이 빠르다는 것은 aeration stripping test에 의해서 실험적으로 증명되었다. 단 하나의 예외가 오르토-페닐 페놀이며, 그것은 수용성이 다른 것보다 크기 때문에 반감기가 약 20시간이나 된다. 처리공장의 폐수로부터의 염료캐리어 aeration stripping 비율이 공급되는 물로부터의 비율보다는 낮을지라도 (함유된 고체때문에) 제거하는 순서는 같아야 한다.

• 분해 : 염료캐리어는 비교적 안정된 화합물이다. 따라서 다른 화학물질,

예를 들어 산소 또는 물과의 반응에 의한 분해는 매우 천천히 일어나거나 거의 일어나지 않는다. 염료캐리어의 광분해에 대한 안정성은 이들 화합물의 환경에서의 지속성을 결정함에 있어서 매우 중요하다. 그림 1은 염료캐리어가 환경으로부터 제거되어 나가는 경로 가장 있음직한 것을 나타낸 것이다. 염료캐리어의 원자배치가 일반적으로 방향족과 같고 또 함유량은 서로 다르나 모두 수소를 포함하고 있기 때문에 광분해가 일어나기 쉽다. 공기중에서의 반감기는 구조에 따라서 다르지만 대개 몇 일에서 몇 주가 보통이다. 반감기가 몇 주 이상인 것은 거의 없을 것이다.



<그림 1> 염료캐리어가 환경으로부터 제거되어 나가는 경로

생물적 분해도 염료캐리어를 제거하는 중요 경로 중의 하나이다. 표 2의 데이터는 비페닐, 1·2·4 트리클로로벤젠, 디페닐옥사이드, 메틸비페닐, 오르토-페닐페놀등이 모두 다 생물적 분해가 가능하다는 것을 보여준다. 이와 같은 일련의 BOD시험에서 사용된 미생물은 주로 방향족 화합물을 산화시키는 공업폐수처리 공장에서 취했다. 그러나 미생물을 특별한 시험 화합물에 적응시키려는 노력은 없었다. 시험한 모든 염료캐리어의 BOD값이 10일에서는 이론치의 50%이상이고, 20일에서는 75% 이상이다. 이들 10일과 20일 BOD값이 높은 것은 공급되는 물에서 이들 염료캐리어가 분해되기 쉽다는 것을 나타낸다. 메틸비페닐, 디페닐옥사이드, 오르토-페닐페놀 등은 모두 50보다 큰

BOD_5를 가지고 있으므로 이들 화합물이 대부분의 섬유폐수처리공장에서 쉽게 분해되리라는 것을 알 수 있다. 이 시험결과에 의하면 비페놀의 5일 BOD값은 3%이다. 이것을 10일과 20일 BOD값과 비교해 보고 또 구조가 비슷한 메틸비페닐의 BOD값과도 비교해 봤을 때 이 BOD_5값은 잘못된 실험치인 것 같다. 비페놀도 적절한 설비를 갖춘 섬유처리폐수공장에서 쉽게 생물적 분해가 되리라고 여겨진다.

1·2·4 트리클로로벤젠의 생물적 분해에 대한 표2의 값이 최근 발표된 논문과 서로 일치하지 않기 때문에 특별히 유의했다. 섬유와 일반산업 폐수처리공장에서의 생물적 분해에 대한 일련의 광범위한 연구와 현장조사에 대한 결과가 최근 발표되었다. 방사성이 있는 ^{14}C-1·2·4 트리클로로벤젠을 5일간 활성 슬러지에 노출시킨 결과는 다음과 같았다.

56%: CO_2로 바뀜

7%: 1·2·4 트리클로로벤젠으로 휘발됨

23%: 중간대사 물질로 바뀜

12%: 변하지 않고서 미생물에 붙어있음

2%: 변하지도 않고, 물에 녹지도 않고 있음

이들 데이터에 의거해서 1·2·4 트리클로로벤젠은 대부분의 폐수처리 공장에서 분해되리라고 결론 내릴 수 있다. 실례로 2개의 공장을 현장조사 한 결과 폐수처리 공장에서 1·2·4 트리클로로벤젠이 제거된다는 것이 확인되었다.

- 생체내 축적성 : 표3에는 물에 대한 용해도와 옥타놀/물분해계수, 그리고 몇가지 종류의 염료캐리어 화학물질이 물고기의 조직내부에 쌓이게 될 가능성사이의 관계가 나와있다. 염료캐리어의 생체내축적 가능성이 대부분 100~1,000사이에 몰려 있는데 비하여 PCB isomer(2,2',4,4'-테트라클로로비페닐)은 10,000에 가까운 값을 가졌다.

<표 2> 염료캐리어의 안정성을 조절하는 주요 특성치

Dye carrier compound	BOD (Biochemical Oxygen Demand) % theoretical 5,	10,	20day	Chemical reactivity Oxygen	Water	Flash point. (°F[11])
Biphenyl	3,	71,	79	Stable	Stable	260
1,2,4-Trichlorobenzene	11,	52,	76	Stable	Stable	230
Methylbiphenyl	76,	76,	90	Stable	Stable	280
Diphenyloxide	91,	95,	98	Stable	Stable	239
o-Phenylphenol	62,	72,	75	Stable	Stable	255

<표 3> 염료캐리어의 생체내 축적성을 조절하는 주요특성

Chemical	Water solubility mg/l(ppm)	Partition coefficient(P) Octanol: Water ($Log_{10}p$)	Bioconcentration[b] ratio-(trout muscle: water)
o-Phenylphenol	800.	3.8[c]	180[a]
Diphenyloxide	21.	4.20	196±39
1,2,4-Trichlorobenzene	30.	4.18	290[a]
Biphenyl	7.5	4.09	438±48
Methylbiphenyl	5.2	4.6[c]	500[a]
2,2′,4,4′-Tetrachlorobiphenyl (PCB Isomer)	0.001	7.6[c]	9,500±1,800

a–Estimated from PartitionCoefficientCorrelation[9].

b–Steady-state bioconcentration factor and standard deviation-bioconcentration test[9].

c–Calculated Log P values according to Leo et al[14].

- 유독성 : 표4는 LC_{50}, 즉 시험한 생물체의 50%가 치사할 때의 염료캐리어 농도를 나타낸 것이다. LC_{50}값이 1~10mg/l 사이인 화합물은 물에 사는 생물에 대하여 “독성이 극심한 편은 아니다”라고 말할 수 있다.

비페닐, 메틸비페닐, 1·2·4 트리클로로벤젠, 이페놀옥사이드, 오르트-페닐페놀 등은 물에사는 생물에 대해서 상당한 독성을 가진 것처럼 보인다. 따라서 물에 일정량 이상의 화합물을 방출시키는 것을 피해야 한다.

<표 4> 수생 생물체에 대한 유독성

(96-hour static water test flathead minnow.)

Dye carrier compound	LC_{50} (mg/l)
Biphenyl	5
1,2,4-Trichlorobenzene	5
Methylbiphenyl	5
Diphenyloxide	5
O-Phenylphenol	2.75

이들 각 화합물이 인체에 미치는 잠재적인 위험을 고려할 때 전반적인 생물학적 활동에 대해서 뿐만 아니라 빈번히 일어나는 노출(exposure)의 형태와 노출시간도 고려해야 한다. 예를 들어 섬유공장 작업자의 경우, 염료캐리어를 다룰 때 눈이나 피부에 이들이 가끔 묻는다거나 계속적으로 증기를 흡입하는 등과 같이 염료캐리어에 노출되기가 쉽다. 공장작업위생을 고려할 때 이러한 형태의 노출에 대하여 보다 더 관심을 기울여야 할 것이다.

표5는 여러 종류의 염료캐리어 화합물이 포유류에 미치는 유독성 여부를 시험하여 그 결과를 요약한 것이다.

그 결과에 의하면, 비페닐, 메틸비페닐, 디페닐옥사이드, 1·2·4 트리클로로벤젠, 오르토-페닐페놀 등은 심한 충혈병이나 피부를 자극하는 등과 같은 위험을 끼칠 가능성을 가지고 있다. 비페닐과 오르토-페닐페놀은 다른 화합물들에 비해서 눈을 자극하거나 손상을 줄 여지가 더 크다. 그러나 위험도가 비

페닐이나 오르토-페닐페놀보다 낮은 염료캐리어 화합물이라 하더라도 작업자는 그들을 취급할 때에는 반드시 눈을 보호하기 위한 보호기구를 끼고 작업을 해야 한다.

이들 염료캐리어 화합물을 취급하는 작업자에게 가장 큰 해를 주는 것은 증기흡입이다. 왜냐하면 염료캐리어 화합물 모두가 자극성 연무와 먼지를 발생시키기 때문이다. 비페놀, 1·2·4 트리클로로벤젠, 메틸비페놀, 디페닐옥사이드 등의 연무허용한계치(TLV, threshold limit value) 또는 권장한계치(suggested guide)가 모두에 대해서 5ppm 이하라는 것을 명심해야 한다. 오르토-페닐페놀은 상부 호흡기관 자극제이기 때문에 그것을 흡입하는 것을 피해야 하며 또 먼지는 1입방m당 10mg 이하로 관리하도록 권장되고 있다. 적절한 환기장치를 갖추어서 모든 염료캐리어의 공기중 농도를 TLV나 권장한계치 이하로 유지해야만 하겠다.

<표 5> 염료캐리어 화합물의 독물학적 특성

Dye carrier compound	Oral LD_{50} (mg/kg for rats)	Acute			Vapor inhalation TLV® (or suggested guide)
		Skin irritation	Skin absorption	Eye irritation	
Biphenyl	1600-3000	Slight	May be absorbed	Moderate	0.2ppm[a]
1,2,4,-Trichlorobenzene	1000	Slight to moderate	May be absorbed	Slight	5ppm[b]
Methylbiphenyl	1000-2000	Slight to moderate	May be absorbed	Slight	0.2ppm[a]
Diphenyloxide	2800	Slight	Unlikely absorbed in toxic amounts	Slight	1ppm[a]
o-Phenylphenol	1000	Slight	Unlikely absorbed in toxic amounts	Moderate to Severe	10mg/m[3][d]

a - TLV[12] b - Suggested guide[12] c - Suggested guide[11] d - Suggested guide[13]

검 토

염료캐리어 화합물이 우리의 생활환경에 미치는 영향들을 여러 면에서 이제까지 살펴본 바에 의하면 이들 염료캐리어 화합물은 모두 다 그 나름대로

의 위험성을 내포하고 있다. 다시 말해서 이제까지 다루어 온 염료캐리어 화합물들이 우리의 환경이나 건강에 미치는 위험정도는 서로 비슷해서 어느것은 특별히 더 위험하다거나 또는 아주 안전하다든가 라고 할 수 없다. 오르토-페닐페놀이 끼치는 위험정도가 각 시험항목에서 비페닐, 1·2·4 트리클로로벤젠, 메틸비페닐, 디페닐옥사이드 등에 비해서 낮았다. 그러나 이것을 근거로 오르토-페닐페놀이 완전히 안전한 화학물질이라고 말하기는 어렵다.

몇 종류의 PCB(polychlorinated biphenyl) isomers는 화학결합이 매우 안정되어 있고, 잘 축적되는 성질이 있고, 독성이 있기 때문에 매우 위험한 화학물질의 표본이라고 할 수 있다. 그와는 반대로 프로필렌글리콜은 화학결합의 분해가 매우 빠르고, 잘 축적되지 않으며, 유독성도 다른 것에 비해 매우 낮기 때문에 비교적 안전한 화학물질이라고 할 수 있다. 그러나 프로필렌글리콜도 오용하면 인체와 환경에 악영향을 줄 수도 있다. 따라서 오용을 방지한다는 것은 매우 중요하다.

종종 염색공장과 부속 폐수처리 공장에서 매우 조그만 개선만 하여도 염료캐리어의 환경에로의 배출량을 현저히 감소시킬 있다. 배출량이 감소되면 환경에 이로울 뿐만 아니라 폐수처리 비용의 감소와 화학물질 소모량 감소 등과 같은 사업상의 이로움도 가져 온다. 자체 폐수처리 시설을 갖춘 염색공장은 일반적으로 시청에 폐수처리를 일임한 공장에 비해서 여러 가지 면에서 불리한 면을 가지고 있다. 즉 처리시설을 효과적으로 사용, 유지해야 하며 방출되는 물의 수질을 일정수준 이상으로 유지해야만 한다.

각 화학물질의 농도를 가능한 한 낮추고 또 균일하게 유지함으로써 생물-산화 처리의 효율을 최대화 할 수 있다. 일반적으로 화학물질의 농도가 표 1에 나와있는 물에 대한 용해도 이하의 농도를 가질 때 생물적 분해는 더 빨리 일어난다. 이와 같은 농도의 최적화를 위해서는 몇일 분의 폐수를 저장할

수 있는 저수지에서, 농도가 균일하게 되도록 잘 섞어야 한다. 이제까지 경험한 바에 의하면 처리공장의 효율이 나쁜 것은 주로 시설의 미비에 그 원인이 있는 것으로 생각된다. 즉 산소공급능력에 의해서 BOD 양이 너무 과다하기 때문이다.

폐수를 처리할 때 염료캐리어를 가장 효과적으로 제거하기 위해서는 먼저 미생물을 새로운 환경에 적응시키고 나서 산소공급양과 폐수의 유입양을 적절히 조절해 가면서 계속적으로 화학물질을 미생물에게 노출시켜야 한다.

결 론

이제까지 다루어 온 각 염료캐리어 화합물은 장단점을 가지고 있다. 이들 화합물을 선택할 때에 가격, 성능, 유용성이 중요 영향인자로 사용되어 왔으며, 앞으로도 계속 사용될 것이다. 이들 캐리어 화합물을 적용할 때에는 폐수처리 시설 뿐만 아니라 성능, 경제성, 처리장치, 작업조건 등도 고려해야 한다. 인체와 환경오염에 관한 법적규제가 강화되고 있으므로 가까운 장래에 각 염료캐리어 화합물에 대한 보다 정밀한 조사가 있기를 기대하는 바이다. 이들 화합물 각각에 대해서도 규제법규가 조만간에 제정될 것이다.

그리고 폐수배출과 작업자 노출을 관리하기 위한 비용은 화합물간에 별다른 차이가 나지 않으리라고 생각된다.

시판되고 있는 염료캐리어와 같은 합성 유기화학물질의 대부분은 이 생물권에 해를 줄지언정 이로움은 주지 않는다. 이들 화학물질을 제조하거나 사용하는 회사는 자기 회사가 제품의 성능이나 사용상태 공해업체로 낙인 찍히지 않기 위해서는 자기 회사 제품의 성능이나 사용상태를 제품사용시 뿐만 아니라 (만약 이들 제품이 인체에 해를 끼친다면) 제품을 폐기한 후에도 계속 책임감을 가지고 주시해야만 한다. 이들 화학물질이 자연속에 존재하다

가 없어져가는 현상과 이들이 환경에 미치는 잠재적 영향은 적절한 실험실 데이터로부터 예측할 수 있다. 화학물질을 양심적으로 사용하기만 한다면 이 데이터는 이들 화학물질로부터 환경을 보호하는데 커다란 도움이 될 것이다.