

계면 활성제와 환경 안전성

국립 공업 시험원 공해시험과

과 장 임 공 혜

1. 서론

천연 또는 합성으로 얻어지는 계면 활성제는 직접 간접으로 인류의 생활을 간편하고 윤택하게 영위하는 데 큰 몫을 하고 있으나 일단 사용된 후에는 환경에 노출되어 자연을 손상시키는 요인으로 작용한다.

본 세미나에서 계면 활성제의 종류와 용도 등에 대해 자세히 언급된 바와 같이, 계면 활성제 중에는 독성이 강한 것과 식품 첨가제 등으로 사용되는 독성이 거의 없는 것도 있어서 계면 활성제의 환경 안전성에 대해서 간단히 논평하기는 매우 어려운 문제이다. 따라서 대략적으로 일상 생활에 많이 이용되고 있는 의류용, 주방용 및 인체용 합성세제의 원료로 사용되는 계면 활성제에 국한하여 환경 영향에 대한 검토를 하였다.

합성 세제에 의한 수질 오염 문제는 생분해성이 저조한 가지달린 ABS를 원료로 사용한 합성 세제가 다량 생산, 보급되면서부터 제기되기 시작하였으며, 원료를 생분해가 잘 되는 LAS로 대체함으로써 수질이 상당히 양호해졌으나 대도시 및 공단 주변의 지천에서는 또다시 높은 수준의 LAS가 검출되고 있다는 사실이 우리나라의 각 하천 및 지천의 ABS (LAS) 농도를 여러 기관에서 발표된 자료에서 알 수 있었다.

또한 세제 성분 중 계면 활성제가 환경에 미치는 영향을 조사하기 위한 생분해성 시험 방법, 환경 생물에 대한 독성 시험 방법 등을 간단히

소개하고자 하였으며, 환경 안전성에 대한 기존의 연구자료들을 취합하여 합성 세제 원료인 계면 활성제들의 생분해성 및 환경 생물에 미치는 독성 영향을 비교하였다.

2. 환경 중의 계면 활성제

2.1. 노출 경로 및 장해 현상

계면 활성제는 산업용 및 가정용으로 널리 이용되고 있으며 그 수요량은 날로 증가되고 있다. 계면 활성제 중 의류용, 주방용, 인체용 세정제에 대해서는 품질 규격이 제정되어 제품의 품질이나 생산과 유통 실태를 어느정도 규제하거나 관리가 가능하다고 보겠으나, 산업용 계면 활성제는 용도가 다양하고 용도별 특수성이 있기 때문에 품질을 규격화하거나 생산이나 유통 과정을 관리하는 데 어려움이 따른다.

산업체에서나 가정에서 쓰여진 계면 활성제는, 생활하수나 산업폐수에 섞여서 하수 처리장, 폐수 처리장을 경유하거나 그대로 하천으로 유입되는 경우가 있다. 하수, 폐수 또는 하천으로 혼입된 계면 활성제는 회석 과정에서 농도가 낮아지고, 생분해, 가수분해 등의 자정 과정을 통해 원래의 유출 농도에 비해서 상당히 묽어지게 되며, 물리화학적 처리와 호기성 생물 처리법 등을 적용한 하수 처리를 하면 최종적으로 하천에 유입되는 양은 격감될 수 있다. 가정에서 사용하는 계면 활성제의 농도는 적어도 300-500mg/l, 그리고 공장에서는 1000-2000mg/l이나 사용 현장에서 배출하는 과정 중 25% 정도가 분해되고 나머지는 다른 하수와 혼합, 회석, 가수분해, 생분해 등 자정작용을 일으켜 농도가 낮아진다. 그림 1은 합성 세제의 노출 경로를 나타낸다.

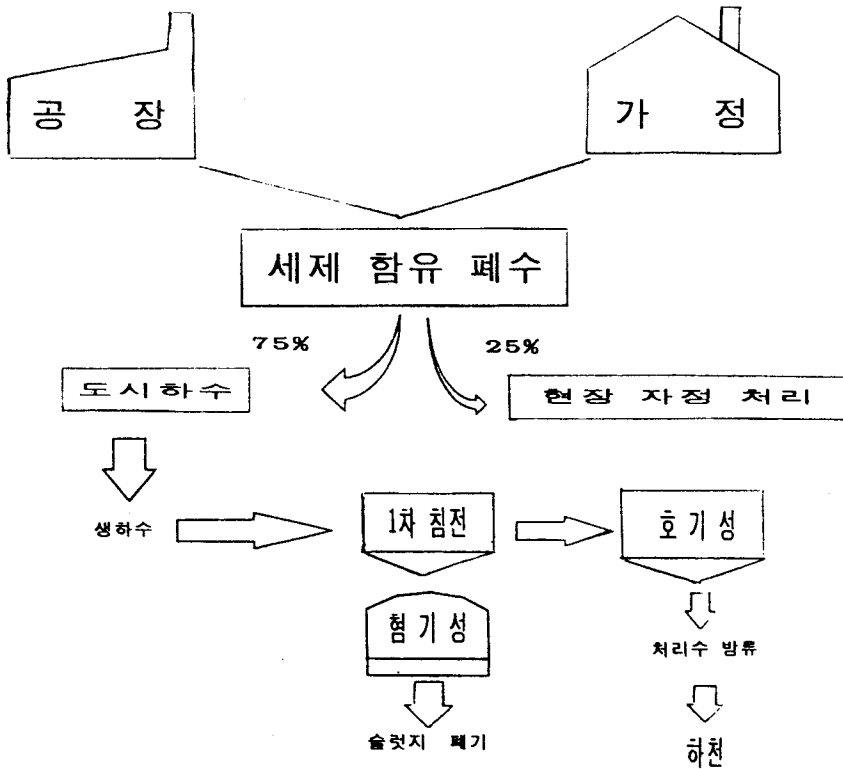


그림 1. 가정과 공장에서 사용된 합성세제의 경로

그러나 계면 활성제 중에서 생분해 속도가 느린 가지달린 ABS를 원료로 사용한 세정제품은 사용후 상당 기간 분해되지 않은 채 하천에 머물게 되어 거품이 발생하고, 이상한 냄새 및 맛을 유발시킨다. 이 거품은 태양 광선의 투과를 방해하고 물과 공기와의 접촉을 방해하며 시각적으로 불쾌감을 초래하는 등 많은 장애를 가져온다. 또 어떤 경우는 거품 대신에 얇은 피막을 수면 위에 형성하여 산소의 전달을 방해하므로 수생생물의 호흡에 지장을 초래하고 하천의 자정 작용을 방해하며, 하수 처리장에서는 호기성 미생물의 발육을 억제하여 처리 효율을 저하시키며, 정수 처리장에서도 침전 방해 및 여과압 증대 등 정수 처리를 방해한다.

2.2. 환경 기준

2.2.1. 세계 규제

제 2차 세계대전 후 미국에서 계면 활성제인 ABS를 개발하여 의류용 세제로 상품화 하였는데 ABS는 생분해가 좀처럼 되지않는 경성 세제였다. 사용이 편하고 우수한 세척력을 갖고있기 때문에 ABS의 사용은 전 세계적으로 급속하게 확산되었다.

그러나 1950년 영국의 보그맨 하수 처리장에서 발생한 거품문제와 1959년 독일에서 가뭄으로 인해 상수도수에 ABS가 혼입되는 사태가 일어나서 ABS에 의한 환경문제가 대두되기 시작하였다.

그 후 ABS를 원료로 하는 경성세제 대신에 LAS를 원료로 하는 연성세제로 앞다투어 대체하기 시작했으며 독일은 1964년, 미국은 1965년, 영국은 1966년, 일본은 1975년, 그리고 한국은 1981년에 각각 경성세제에서 연성세제로 대체 완료되었다.

LAS로 대체 후 계면 활성제에 의한 수질오염은 현저하게 감소하였으나 인구 밀집 지역과 하수처리가 충분하지 못한 지역에서는 아직도 문제가 야기될 가능성이 있다. 따라서 각국에서는 계면 활성제가 하천수나 해수에 미치는 영향 등을 고려하여 계면 활성제의 품질 및 사용을 규제하고 각종 수질에서 계면 활성제의 농도 기준을 설정하고 있다.

독일과 EEC에서는 세제 및 세정제의 생분해도를 80%이상, 한국과 일본은 공업규격으로 의류용 및 주방용 합성세제의 생분해도를 90% 이상으로 규제하고 있으며, 미국의 경우에는 환경청(EPA)과 미국 비누세제 공업회(SDA)가 협의하여 생분해도 90% 이하인 계면 활성제를 쓰지 않도록 권유하고 있다.

그러나 LAS의 사용에도 이제 한계에 달한 것이다. 우리나라의 경우 지난번 페놀 유출 사건 등으로 수질 오염 문제가 사회문제로 크게 대두됨에 따라 업체 스스로가 의류용 세제의 원료로 LAS보다 생분해가 더 잘 되는 원료 즉 AOS나 PAS로 대체하고 주방용 세제로 AES의 함율을 높여서 90% 생분해되는 기일을 7-8일에서 2-3일로 단축시키고자 노력하여 일부 새로운 상품을 개발 판매하고 있다. 가정용 세제중 상당 부분을 점유하고 있는 인체용 세제인 모발용 샴푸, 보디 샴푸 등은 계면 활성제 원료로 LAS를 쓰지 않고 생분해도가 우수한 AS나 AES를 사용하기 때문에 샴푸의 품질 규격 중 생분해도를 규제하는 나라는 하나도 없으며 우리나라도 마찬가지이다.

2.2.2. 수질 규제

계면 활성제 함량을 규제하는 물은 1) 음용수, 2) 하천수, 상수원수 3) 생활 하수 및 공장폐수(배출수) 로 구분된다.

음용수 중의 계면 활성제 허용기준은 대부분의 나라에서 0.5mg/l으로 설정되었는데 0.5mg/l 이상에서는 거품, 냄새 및 맛의 변화를 일으키기 때문이다. 나라별 음용수 (또는 수도수) 중 계면 활성제 허용기준을 표 1에 나타낸다.

표 1. 나라별 음용수 중 음이온 계면 활성제 허용 기준

나 라	한국	일본	캐나다	독일	스웨덴	미국	EEC
기준치(mg/l)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2-0.5	0.2

즉 음용수나 수도수 중 계면 활성제의 허용 농도를 한국, 미국, 일본, 캐나다 등에서는 0.5mg/l 이하, EEC에서 0.2mg/l 이하로 규정하고 있으며, WHO 음용수 기준(1984)에는 수치로써 나타내지 않는 대신 기포 및 맛, 냄새에 이상이 없어야 한다고 정하고 있다.

하천수 및 상수원수에 대한 음이온 계면 활성제 농도는 생분해성과 하수 처리율 및 처리 능력에 따라서 달라질 수 있다.

우리 나라 환경정책 기본법 시행령의 환경기준은 호소 및 하천수의 음이온 계면 활성제는 0.5mg/l 이하로 유지하도록 규제하고 있다.

생활 하수 및 공장폐수에서의 음이온 계면 활성제 허용 농도는 지표수의 자정작용에 대한 영향, 하수 처리장에서의 처리 효율에 미치는 영향등을 고려해서 제한한다.

덴마크, 영국 등 여러 나라에서는 하수 처리장에 유입되는 물의 음이온 계면 활성제 농도 기준을 10ppm이하로 정하였으며 실제로 그 이상의 농도에서는 거품발생, 미생물의 불활성 등의 장애 현상으로 하수 처리가 제대로 되지 않는다.

미국 캘리포니아주는 하수 처리장에서 처리되어 방류되는 물에는 항상 음이온 계면 활성제가 2.0mg/l를 넘겨서는 안된다고 규제하고 있으며 (Jack, Edward, McQee, 1971), 벨기에는 3.0, 노르웨이는 2.0으로 규제하고 있다.

2.3. 농도 수준

세계적으로 자연 수계에 함유된 계면 활성제의 농도는 ABS에서 LAS로 이전되면서 상당히 격감되었다. 미국의 Root강에서는 1967-1969년에 MBAS농도가 최대 3.1mg/l 평균 1.04mg/l 이었던 것이 0.06mg/l로 감소

되었다고 보고하고 있다(Lawton, 1967). 독일은 1964년 0.7mg/l이었으나 1965-1972년 사이에 0.15-0.2mg/l로 감소했다고 보고되었으며(Wickbold, 1974), 라인강의 음이온 계면 활성제 농도는 0.02-0.1mg/l 정도라고 한다(Jakobi, 1987). 일본의 多摩川의 음이온 계면 활성제 농도는 1967년 3mg/l에 육박하던 것이 1969년 부터 1973년 까지 경성에서 연성으로 완전히 바뀌는 동안 0.3mg/l 이하로 되었으며 최근에는 0.1mg/l를 유지하고 있으며 일본의 주요 상수도 원수중의 음이온 계면 활성제 농도는 0.02-0.03mg/l를 유지한다고 한다(수질연보, 1990).

한국의 경우 경성세제를 사용하던 1970년부터 한강지역을 중심으로 MBAS 농도를 측정 발표하기 시작하였으며 홍사욱 등(1974)은 중량천, 안양천의 3.12mg/l, 한강 하류의 0.36mg/l 등 MBAS 농도를 발표하면서 연성세제로 대체할 것을 주장하였다.

환경처, 서울시 보건 환경 연구원, 한국 수자원공사, 국립 공업 시험원, 건설 기술 연구원 등 여러 기관에서 그간 조사한 자료에 의하면 우리나라의 하천, 댐 및 정수장에서의 계면 활성제 농도는 지천에서는 0.8-5.14mg/l, 한강 본류는 0.025-0.9mg/l, 댐은 0.00-0.019mg/l, 상수원수는 0.00-0.43mg/l, 정수는 0.00-0.05mg/l, 그리고 공업용수는 0.002-0.19mg/l의 평균값을 갖고 있다.

서울시 보건환경 연구소에서 1980년-1987년 사이에 한강 본류의 합성세제 오염도를 비교한 것을 그림 2에 나타내었다. 그림에서 보듯이 '80년 한강 본류 팔당에서 가양동 취수장에 이르기까지 계면 활성제 농도가 0.15 - 1.0mg/l에 이른 것이 '81년 세계의 연성화에 따라 급격히 감소했다가 다시 서서히 증가되었는데 '84년 한강 종합개발로 인해 '85년에 최저치를 보이고 있으나, 영등포와 가양동은 '87년 이후에 연성화 이전의

오염도에 육박하고 있다.

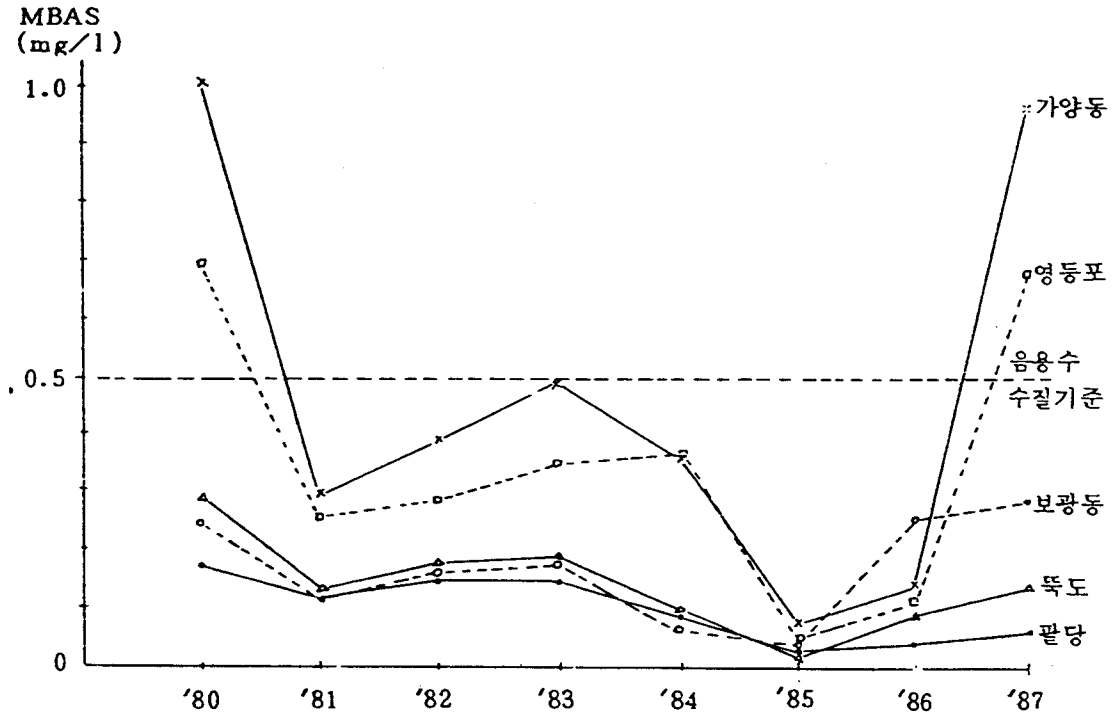


그림 2. 연도별 한강 본류의 합성세제 오염도 비교('80-'87)

자료: 서울시 보건 환경 연구소 「연구소보」('80-'87)

자연 수계에서의 계면 활성제 농도는 생분해도가 우수한 원료의 사용, 하수 종말 처리장의 보급률 증대와 처리 효율 향상 및 사용자의 의지로서 상당히 감축 가능함을 알 수 있다.

우리나라의 하천이나 댐, 상수원수 등에서의 계면 활성제 함량은 선진 외국의 경우와 유사하나 지천에서의 농도는 높은 수준이며 환경오염을 최소화 하기 위하여 제조업체나 사용자가 뜻을 모아야 할 때인 것 같다.

3. 환경 안전성

3.1. 생분해

3.1.1. 생분해 시험 방법

「계면 활성제의 측정」

계면 활성제의 생분해 정도 또는 분해 속도를 알기 위한 방법으로 계면 활성제 잔존량을 측정해야 하는 바 다음의 여러 가지 방법으로 측정한다.

1) 메틸렌 블루 활성 물질(MBAS)법:

음이온 계면 활성제의 분석에 이용

2) 코발트 티오시아네이트 활성 물질(CTAS)법:

비 이온 계면 활성제 분석에 이용

3) 거품 발생량(Foam Volume)법:

CDE의 분석에 이용

4) GC/MS, HPLC 등의 크로마토 그래피:

계면 활성제의 분리 분석에 이용

5) CO₂ 발생량, 용존 유기 탄소량(DOC), 총 유기 탄소량(TOC)등의 측정법:

최종적 분해성의 지표로 이용

6) 방사능 표시 화합물 이용법:

최종 분해 까지의 물질대사, 분해 메카니즘을 규명하는 데 이용

「생분해 시험법」

계면 활성제가 환경오염 유발 물질로 지목됨에 따라 각국에서는 계면 활성제의 생분해 시험 방법을 개발하기 시작하여 많은 보고서가 제출되었다. 계면 활성제의 생분해 시험은 크게 다음의 2가지 방법으로 구분된

다.

o Die-away 방법:

처음에 일정량의 계면 활성제를 가하여 분해시킨 후 감소된 계면 활성제를 조사하여 생분해도를 평가하는 방법으로 진탕 배양법, Warburg 법, BOD법, CO₂ 측정법, 개방(밀폐) 방치법 등이 이에 속한다.

o 하수 처리장을 모델화한 방법:

계면 활성제를 연속적으로, 또는 일정 간격마다 반복 첨가하여 미생물이 충분히 순화되어 안정한 분해가 일어나는 시점에서의 계면 활성제의 감량을 측정하여 분해성을 평가하는 방법이다.

연속식 활성 오니법, 반연속식 활성 오니법이 이에 속한다.

1) 진탕 배양법

이 방법은 한국(KS M 2714, 2953), 일본(JIS K 3363) 및 미국(ASTM)에서 시험 규격으로 채택하고 있으며 가장 널리 이용되는 방법이다. 무기 영양염류를 함유한 기초 배양기(基)에 활성 오니와 계면 활성제를 넣고 25°C에서 72시간씩 2회 순화하고 이 순화된 활성 오니를 시료 계면 활성제에 접종하여 8일간 25°C로 배양하여 배양 전후의 계면 활성제 양을 MBAS법으로 측정하여 생분해도 %를 계산한다. 진탕 배양법의 시험 순서를 그림 3에 나타낸다.

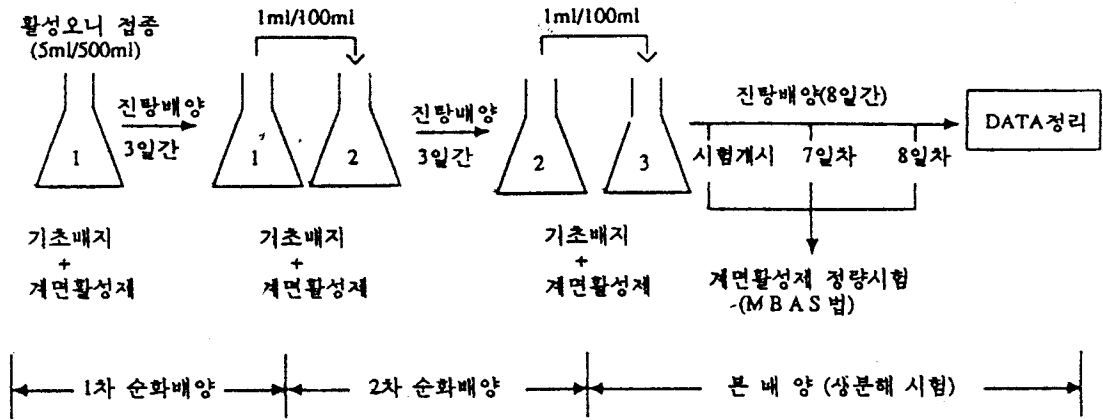
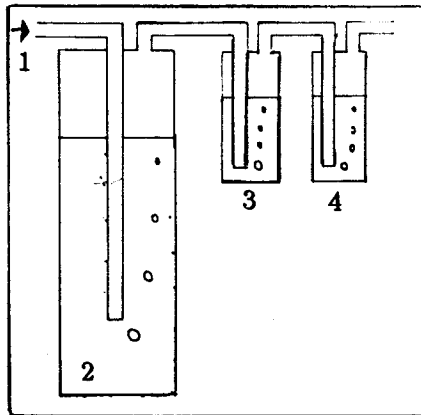


그림 3. 진탕 배양법

2) Sturm의 CO₂ 발생법

생분해 대상 유기화합물을 유일한 탄소원으로 하는 배지에 활성 오니의 미생물을 접종하여 28일간 공기를 주입, 배양하여 발생되는 CO₂를 BaCl₂로 포집하여 CO₂ 양을 측정한다. 이 시험은 바탕시험을 하여 CO₂ 양을 보정하고 이론적인 CO₂ 발생량과의 비로써 생분해도를 판정한다.

그림 4는 Sturm의 생분해 시험 과정을 나타낸다.



- 1 : 공기
- 2 : 반응기
- 3,4 : CO₂ 흡수

그림 4. Sturm의 생분해 시험

3) 반연속식 활성 오니법 (Semicontinuous activated sludge 법)

이 시험방법은 미국의 ASTM에서 지정한 표준 시험법이다.

하수 종말 처리장의 활성 오니를 曝氣槽(그림 5)에 넣고 합성 하수 및 유기화합물을 첨가하여 23시간동안 曝氣(aeration) 시킨다. 그리고 1 시간동안 정체시켜 오니를 침전시킨 후 상등액을 제거한다. 曝氣槽에 남아있는 오니는 다시 새로운 유기화합물이 첨가된 합성하수와 합해져 앞의 과정을 반복하게 된다.

생분해도는 MBAS 농도의 감소량을 측정하여 결정한다.

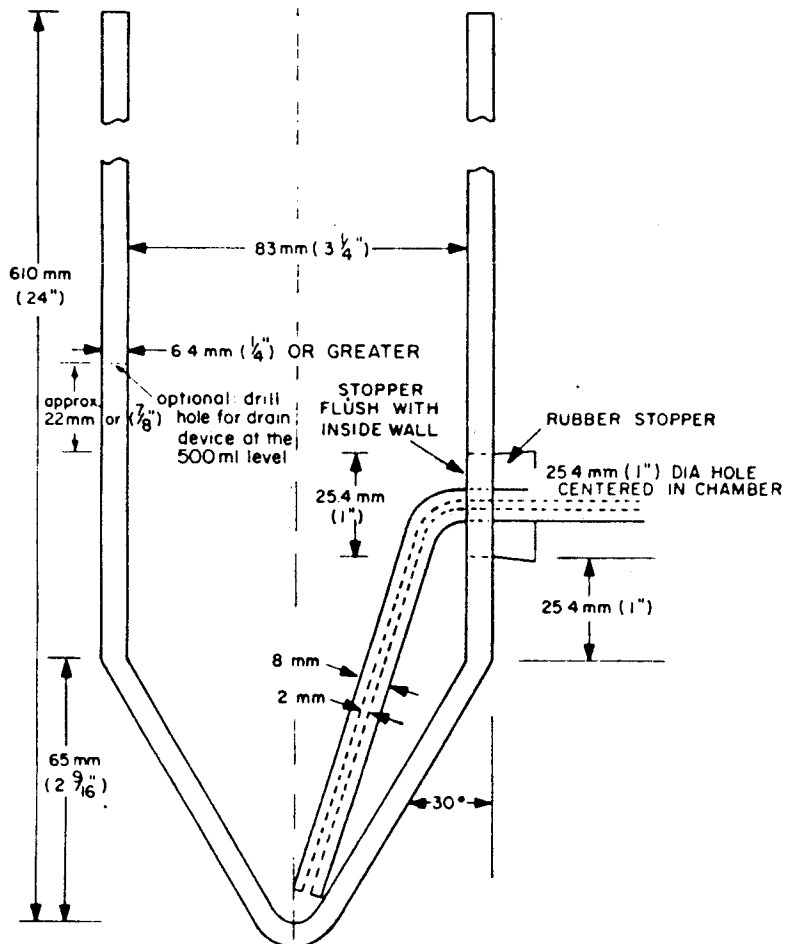


그림 5. 반연속식 활성 오니법(ASTM)

4) 연속식 활성 오니법 (Continuous activated sludge 법)

OECD에서 채택한 표준 시험법으로 활성 오니 방식의 하수 처리장을 모델화한 시험법이다. 합성하수 또는 침전하수에 계면 활성제를 첨가한 시험액을 활성 오니 처리장치에 연속적으로 유입한 후 처리수의 MBAS, DOC, COD 등을 측정한다. 하수 처리장에서의 처리율을 알기 위한 모델 실험으로 통상 20mg/l 이상 고농도 계면 활성제가 첨가된다.

그림 6은 연속식 활성 오니법을 나타낸다.

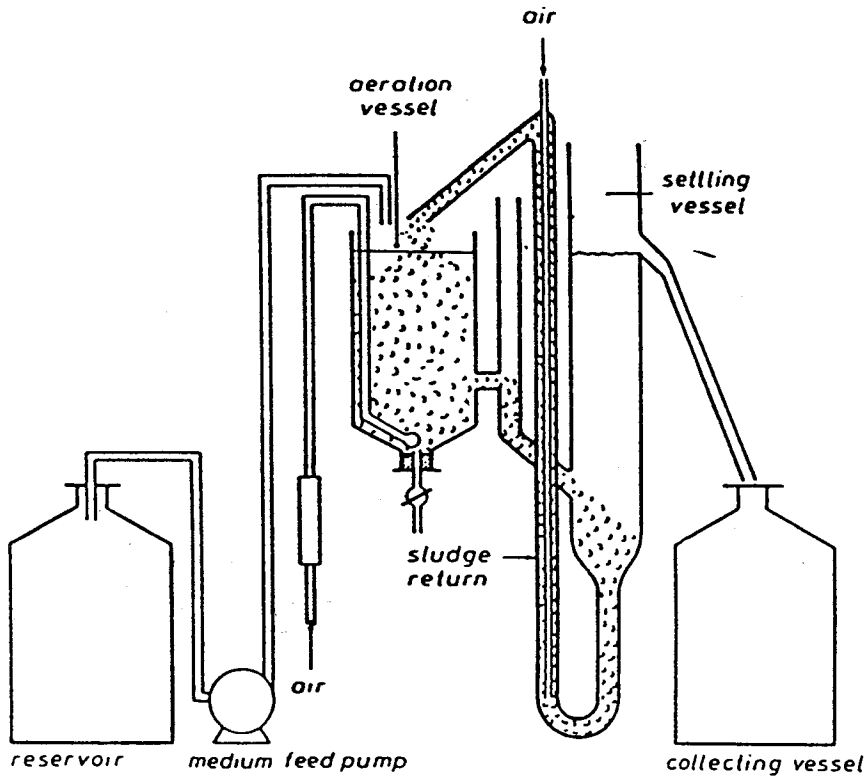


그림 6. 연속식 활성 오니법

『문제점』

생분해 시험법은 위에 소개한 방법 외에도 BOD법, Warburg법 등이 제

안되고 있다. 그러나 어느 시험방법도 재현성이 높은 신뢰성있는 방법이 못된다는 점에 유의해야한다.

배양조건의 다변성 즉 접종 미생물의 종류, 순화 상태, 미생물 농도, 영양 물질의 종류, 배양 온도, 물질의 농도 등에 의해서 생분해가 좌우 되기 때문에 이중 어느것이든 변화가 있게 되면 결과가 일치하지 않는다.

KS 규격으로 채택된 진탕 배양법은 여러 시험법중 재현성 등을 고려해서 정해졌으나 사용하는 활성 오니에 따라서 그 결과가 다소간의 차이가 나는 것을 피할 수 없다. 더우기 서로 다른 시험 방법을 적용한 결과를 직접 비교하기는 지극히 어렵고 신중을 기해야 한다.

계면 활성제의 생분해 시험에서의 또다른 문제점으로는 시중의 합성 세제 제품중에는 2가지 이상의 계면 활성제를 섞어서 사용한 혼합 합성 세제가 시판되고 있다는 점이다. 지금까지 시험 규격으로는 음이온과 비이온 계면 활성제의 생분해성을 따로따로 시험하도록 되어 있으나 두 가지 이상의 계면 활성제가 섞여있을 경우에는 계면 활성제의 분리 방법의 확립이 필요하기 때문이다. 허동섭 등은 혼합 합성 세제의 생분해성을 음이온과 비이온 계면 활성제의 혼합율을 적용하여 계산 방법을 연구하였다.

3.1.2. 생분해 경로

계면 활성제의 생분해 경로는 지방산과 벤젠핵의 산화 분해로 분류되며 분해과정에 효소의 작용이 관여된다.

1) LAS의 분해

직쇄형 알킬 벤젠 설페이트(LAS)는 자연계에서 비교적 생분해가 잘

일어나는 물질로서 그 분해과정은 벤젠핵에 부착된 직쇄에 연결된 탄소가 β -산화를 일으켜 2개씩 분해 제거되는 것으로 알려졌다.

그림 7은 LAS의 분해과정을 나타낸 것으로 최종적으로 CO_2 , H_2O 및 무기염류로 분해된다.

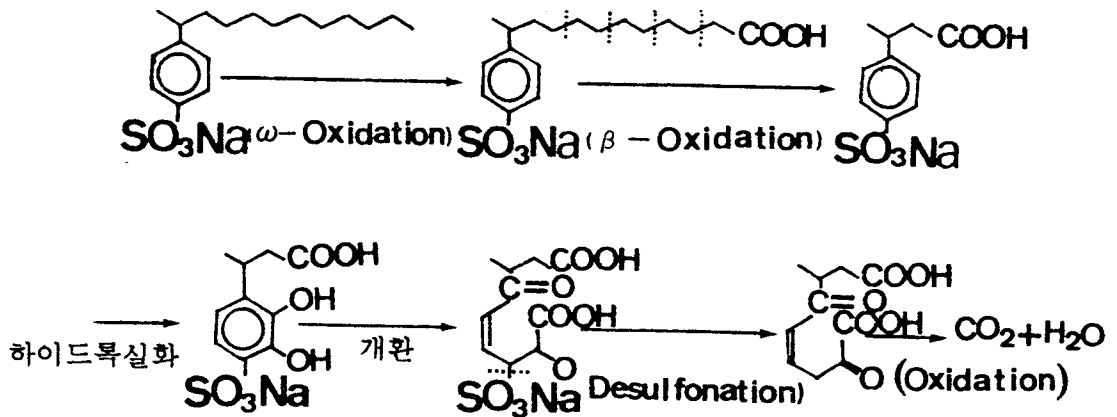


그림 7. LAS의 생분해 과정

2) AS의 분해

생분해성이 우수한 알킬 설페이트는 자연계에 이것을 분해하는 효소인 설파타제(Sulphatase)가 비교적 많이 존재하고 있기 때문이라고 한다. 미생물의 작용에 의해 AS는 알카놀과 설페이트로 분해된다. 그림 8은 AS의 분해경로를 나타낸다.

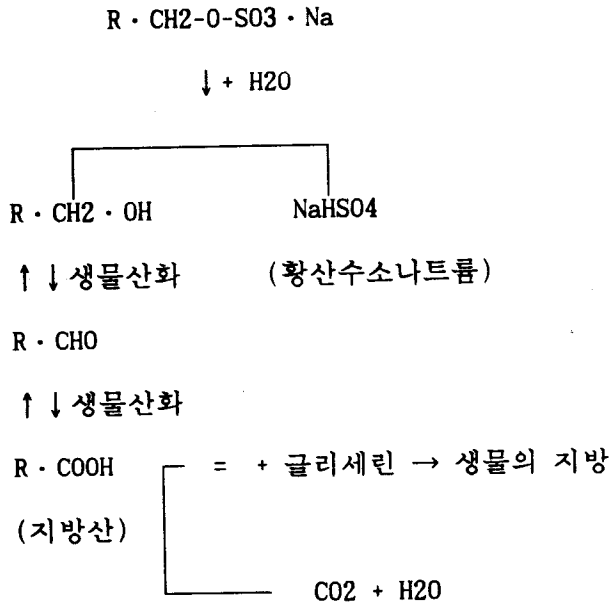


그림 8. AS의 분해과정

3) AES의 생분해

알콜 에톡시 설페이트는 자연계에서 생분해가 우수한 계면 활성제이며 Sulphatase의 작용을 받는다. 또한 혐기성 분해율도 우수하여 거의 100%가 분해되는 것으로 알려졌다.

분해경로는 명확하지 않지만 아래 그림과 같은 경로로 분해되며 알킬쇄의 길이와 EO mol수의 크기에 그리 영향을 받지 않으나 20mol 이상에서는 다소 분해가 지연된다고 한다.

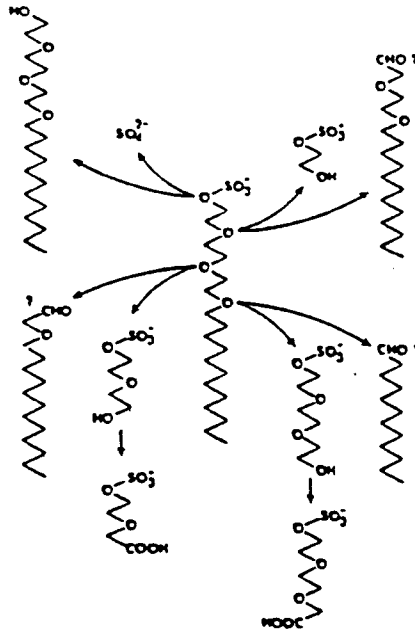


그림 9. AES의 분해경로

4) AE의 생분해

알킬 에톡실레이트의 분해과정은 에텔 결합의 가수분해와 계속되는 알킬 고리의 산화에 의한다. AE의 EO 부분은 쉽게 분해되어 폴리에틸렌 글리콜이 된 다음 최종에는 CO₂와 H₂O로 분해된다.

5) AOS의 생분해

알파 올레핀 설페이트는 호기성 조건하에서 생분해가 우수하나 그 분해 경로는 명확하지 않다. 온수나 냉수에서 분해가 잘 되므로 호기성 처리를 하는 하수 종말 처리장에서 잘 분해가 된다.

3.1.3. 생분해도 비교

계면 활성제의 생분해성에 대한 연구자료는 상당히 많이 발표되었다. 진탕 배양법에 의한 음이온 계면 활성제의 생분해성 시험 결과를 종합해 보면 AS, AOS 및 AES가 비슷한 수준으로 2-3일 내에 95% 이상이 분해되며 LAS는 5-7일 내에 90% 이상, 그리고 ABS는 90% 이상이 분해되는 데 40일 이상이 걸린다고 한다. 그림 10은 생분해율을 비교한 그래프이다.

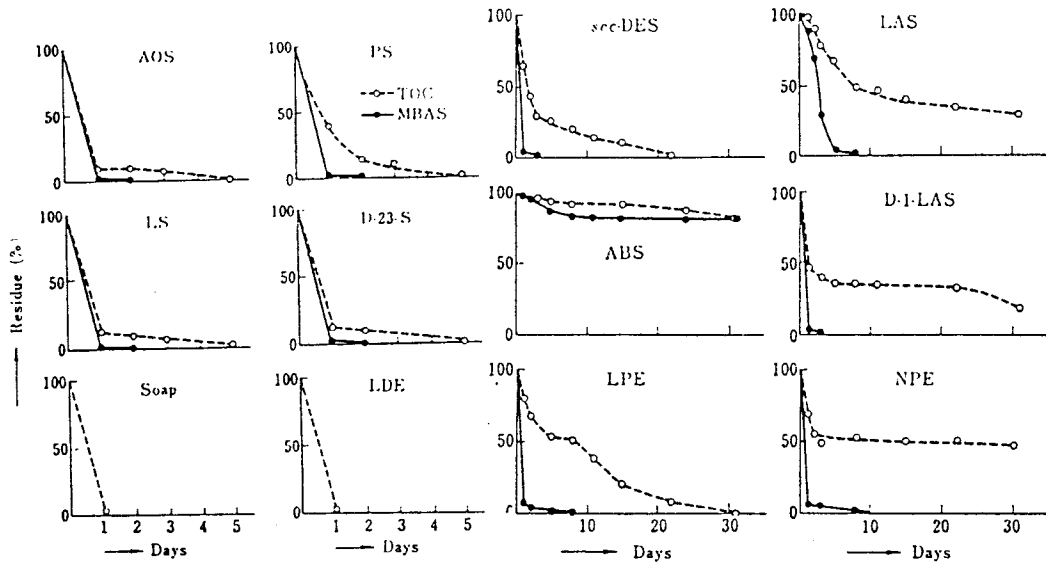


그림 10. 진탕법에 의한 생분해성 비교

그림 11은 각종 계면 활성제의 호기성과 혐기성 생분해율을 나타낸 것이며, 이 그림에서 보듯이 호기성 조건과 혐기성 조건 모두에서 생분해성이 우수한 계면 활성제는 AS, 비누, AE이고 호기성 조건에서만 생분해성이 우수한 것은 AOS, LAS, AES이다. 그리고 호기성, 혐기성 모두에서 생분해성이 좋지 않은 것은 APE와 APES이다.

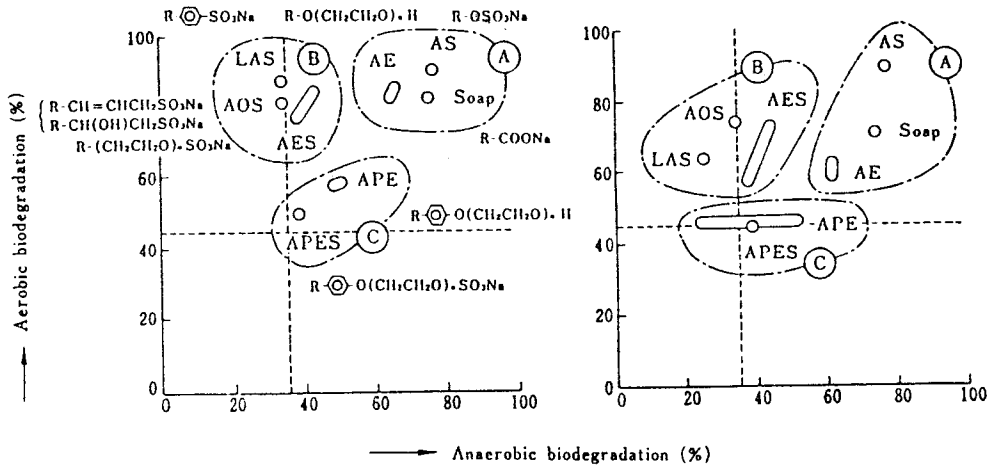


그림 11. 계면 활성제의 호기성과 혐기성 조건에서의 분해성 비교

3.2. 독성 시험

3.2.1. 독성 시험 방법

계면 활성제의 환경에 미치는 독성의 정도는 담수어, 조류, 미생물, 고등 식물 등의 환경 생물을 대상으로 급성 독성, 아급성 독성 또는 만성 독성 시험을 하여 평가되고 있다. 각 독성 시험법의 골자만을 간단히 소개하면 다음과 같다.

1) 급성 독성 시험

급성 독성 시험은 측정 환경 조건에서 비교적 단시간 내에 생물에 영향을 주는 물질의 농도를 결정하는 시험이다. 생물의 죽음은 쉽게 관찰 가능하고 거기서 얻어진 치사율 데이터에 의해 어떤 특정종의 전체 생존율을 예측할 수 있으므로 환경 중에서 검출된 화학 물질의 치사 한계치

또는 급성 치사량을 구할 수 있다.

보통 급성 독성 시험 결과를 반수 치사농도 LC₅₀ (Lethal Concentration 50)으로 표시하는데 이것은 24시간에서 96시간 사이에 피 시험 생물의 반수를 사망시키는 데 필요한 물질의 농도를 의미한다. 급성 독성 측정법에서 쓰이는 또다른 표현법인 반수 허용 농도 TL_m (Median Tolerance Limit)는 어떤 일정 기간 피시험 생물이 화학물질에 노출되었을 때 50%가 생존 가능한 농도를 의미하며 통상 LC₅₀ 과 같이 사용된다.

또 어떤 일정 농도의 화학물질에 피시험체가 노출되었을 때 50% 또는 100%가 죽을 때까지의 시간을 LT₅₀ 또는 LT₁₀₀ (Lethal Time 50, 100)으로 표시한다.

또한 생물의 죽음 이외의 다른 현상 즉 성장속도, 체형의 변형, 운동 상태 등에 미치는 영향을 측정하는 시험으로써 EC₅₀ (Effective Concentration 50)이 가끔 이용되는데 이것은 일정시간내에 피시험생물의 半數가 어떤 목적으로 하는 현상을 일으키는 데에 필요한 농도를 의미한다.

환경조건을 일정하게 만드는 것은 어려우며 또한 다른 시험기관 사이의 연구결과에 차이가 있다는 것, 그리고 양극단 농도에서의 연구가 부족한 상태이기 때문에 급성 독성 데이터들을 근거로 수서생물에 대한 안전농도를 外挿해서 구한다는 점에는 문제가 있다. 급성 독성 시험의 실제에는 조직학적인 관찰이 그다지 실시되고 있지 않지만 이것은 독성 화학물질의 작용機構를 해명하는 데에 없어서는 안되는 것이다.

화학물질의 수서생물에 대한 급성 독성 평가 시험법을 표준화하기 위해 EPA의 전문가 그룹이 그러한 문제점에 대해서 검토하였는데 그 결과

는 급성 독성 시험법 해설 (U.S. EPA, 1975)에 정리되어 있다.

2) 아급성 및 만성 독성 시험

계면 활성제의 水환경에 대한 안전성은 급성적인 독성만으로는 충분하지 않으며 계면 활성제와 그 분해산물은 치사농도 이하에서도 각종 형태로 수서생물에 영향을 미친다. 가장 전형적인 예로는 장기간에 걸친 저농도(급성 독성과 비교하여)의 계면 활성제가 존재함에 따라 형태, 조직, 생리활성 등에 변화가 나타나는 만성영향을 들 수 있다.

그러나 장기간의 영향을 검토하는 경우에는 필연적으로 대상생물의 성장단계를 고려해야 할 필요성이 있다. 예를 들면 부화 직후 물고기는 成體와 비교하여 계면 활성제에 대한 감수성이 높다고 생각되는 것이 당연하다. 따라서 부화 단계에서 성장, 생존, 산란 등의 Life Cycle 각 단계마다 계면 활성제의 영향을 검토할 필요가 있는 것이다.

아급성 및 만성 독성 시험에서는 관찰 내용이 생물의 죽음과 같이 단순한 것이 아니고 먹이섭취, 기피행동, 생리활성, 성장상태, 체형의 변형, 조직에서의 이상 발생등 복잡한 내용을 관찰해야 하므로 급성 독성 시험에 비해 시간과 노력이 가중된다.

3) 독성 시험에 관계되는 요인들

『물질의 구조-활성 관계』

독성 시험 대상 물질인 화학물질 즉 계면 활성제의 구조에 의해 독성이 좌우되는 경우가 많다. 알킬쇄의 길이, 즉 탄소수, 생분해의 진행 정도 등에 따라서 독성이 달라지므로 독성 시험에서 고려해야 할 사항이

다.

『환경 인자의 영향』

독성 시험에서 피시험생물이 어떤 환경에 놓여 있는가에 따라서 독성이 달라지므로 기후, 수질(특히 물의경도) 등의 환경 인자를 고려하여 시험해야 한다.

『노출 방법』

피시험 생물이 화학물질에 노출되는 방법으로는 크게 두가지로 구분된다. ① 정지된 상태 (static) 와 ② 유수 상태 (flow through)로 ①의 경우는 일정한 농도의 시험액이 들어있는 용기에 피시험생물을 넣고 정지상태에서 관찰하는 것이고 ②의 경우는 연속 또는 반연속적으로 시험액을 흘려주면서 피시험물을 관찰하는 것이다.

『생체 농축 및 작용 메카니즘』

수서 생물에 계면 활성제가 曝露된 경우에 계면 활성제가 체내에 흡수, 농축되는 경로는 중요한 문제가 되며 주로 다음과 같은 시점에서 연구가 되고 있다.

- ① 계면 활성제의 체내에서의 거동을 아는 것
- ② 흡수, 체내분포, 배설이 계면 활성제의 분자구조에 따라 어떻게 영향을 받는가, 또, 공존물질에 의해 어떻게 변화하는가
- ③ 계면 활성제의 작용 부위를 밝히는 것
- ④ 식용의 경우 식품위생상의 문제 여부

계면 활성제의 생체농축 현상이나 독성 작용 메카니즘의 연구에는

^{35}S , ^{14}C 등의 동위원소를 이용하여 방사활성을 조사함으로써 생체내의 각 부위에 흡착되는 계면 활성제의 양을 추적하거나 물질대사 과정을 조사할 수 있다. 즉 피시험 생물체의 어떤 부위로부터 독성이 흡수되기 시작하며 농축도가 가장 큰 부위는 어디인가, 또 독성물질의 曝露를 중지하고 맑은 물로 대치시켰을 때 독성 물질의 탈리현상을 조사하는 데 방사성 동위원소가 유용되고 있다.

3.2.2. 유해성 비교

화학 물질이 환경에 미치는 유해성 내지 독성을 평가하기 위해서는 대상 시험 생물의 종류, 나이, 성장환경 등의 조건이 일치된 상태의 것에 대하여 시험한 결과를 비교해야 한다.

계면 활성제의 수서생물, 조류 및 미생물, 고등식물등에 대한 급성, 아급성 및 만성 독성 시험 연구 결과는 비교적 많이 발표되었으나 그 결과의 차이는 매우 큰 폭으로 벌어져 있다. 즉 담수어에 대한 계면 활성제의 급성 독성 LC_{50} 은 1-1000mg/l 전후이고 비누의 LC_{50} 은 20-1800mg/l 이다. 학자에 따라서 계면 활성제의 독성 시험 결과에 많은 차이를 보이고 있으며, 北原의 자료에 의하면 시험동물에 대한 LC_{50} 값은 표 2와 같다고 한다.

표 2. 계면 활성제의 독성

계면 활성제	LC ₅₀ (mg/kg)
LAS(C ₁₂)	1300 - 2500
AS	1000 - 2700
AES	1000 - 2000
AOS	2700 - 4000
NPEO	1600
양이온계	400

이 표에서 양이온계가 독성이 가장 크고 LAS의 경우 1300-2500mg/kg 이고, AOS는 1000-2000mg/kg으로 LAS보다 독성이 강하다.

하수 처리 미생물에 미치는 각종 계면 활성제의 영향은 미생물의 종류에 따라서 LC₅₀ 및 EC₅₀ 값이 다르다. 표 3에 원생동물, 미소 후생동물 및 조류에 대한 계면 활성제의 영향(EC₅₀, LC₅₀)을 나타낸다.

표 3. 하수 처리장 미생물에 미치는 계면 활성제의 영향

계면 활성제	EC ₅₀ mg/l			LC ₅₀ mg/l	
	원생동물		조류	미소 후생동물	
	colpidium	opercularia	selenastrum	philodina sp.	Nais sp.
LAS	5.8	18	110-150	17.5	7.1
Soap	87.0	76.0	10-50	160	14.2
AE(EO:4)	14.2	11.4	5	15.8	7.1
AES	28.0	17.3	65	56.0	-
AS	13.6	14.2	60	52.5	-
AOS	3.2	4.0	45	38.0	-

표에서 보듯이 원생동물에 대한 EC₅₀ 값에서 AOS는 3.2mg/l로 가장 독성이 강하고 비누는 87.0mg/l로 독성이 낮은 반면 조류의 비중식속도에 대한 영향으로서의 EC₅₀ 값은 AE(EO:4)가 5mg/l로 독성이 강하며 비누는 10-50mg/l, AES 65mg/l 그리고 LAS는 110-150mg/l로 LAS가 가장 독성이 약한 것으로 나타났으며 미소 후생동물의 경우 AE(EO:4)가 독성이 세고 비누의 독성은 약한 것으로 나타났다.

4. 결론

우리나라 각 수계의 수질조사 보고 자료들을 토대로 음이온 계면 활성제에 대한 농도 수준을 취합해보면, 댐이나 하천의 본류에는 대체적으로 0.00mg/l에서 1mg/l 이하의 값으로 그리 염려되지 않으나 도시를 지나는 지천이나 공단 부근의 지천에서는 5mg/l를 상회하고 있어서 수질 환경 보호에 경종을 울리고 있다.

세제의 원료로 사용되는 몇 가지 음이온 계면 활성제의 진탕 배양법에 의한 생분해도의 값을 비교해 보면 AS ≒ AOS ≒ AES > LAS > ABS의 순으로 ABS의 분해 속도가 가장 느리며, AS, AOS, AES 등은 2-3일 내에, LAS는 5-7일 내에 95% 이상이 분해된다.

계면 활성제들의 환경 생물에 대한 독성은 생분해율의 순서와는 달리 LAS가 AS나 AOS, AES보다 독성이 약한 경우가 있다.