

대량생산화학물질 초기위해성평가: 시안화구리의 초기 생태위해성평가

백용욱 · 김은주 · 유선경 · 노희영 · 김현미* · 엄익춘 · 김필제

(국립환경과학원 위해성평가연구과)

OECD High Production Volume Chemicals Program: Ecological Risk Assessment of Copper Cyanide. Baek, Yong-Wook, Eunju Kim, Sun Kyoung Yoo, Hee-young Ro, Hyun-Mi Kim*, Ig-Chun Eom and Pil Je Kim (Risk Assessment Division, National Institute of Environmental Research, Incheon 404-708, Korea)

Copper cyanide is a chemical produced in large quantities with 2,500 tonnes being produced in 2006. It is mainly used for electroplating copper, particularly alkali-Cu plate and brass plating. The purpose of this study is to reassess the physicochemical properties and environmental fate of copper cyanide based on reliable data and to conduct an ecotoxicity test according to the OECD test guidelines as an initial environmental risk assessment (need to state where this was done). Metal containing inorganic substances are not subject to degradation, biodegradation or hydrolysis. Aquatic toxicity tests of copper cyanide were conducted according to OECD test guideline 201, 202 and 203 for green algae, daphnia, and fish, respectively. The following acute toxicity test results were obtained for aquatic species: 0.089 mg L⁻¹ (Algae, 72 Hr-EC₅₀); 0.21 mg L⁻¹ (flea, 48 Hr-LC₅₀); 0.62 mg L⁻¹ (Fish, 96 Hr-ErC₅₀). The chemical possesses properties indicating a hazard for the aquatic environment (acute toxicity in fish, daphnia and algae below 1.0 mg L⁻¹). As a result of this study, copper cyanide has become a candidate for detailed risk assessment. Countries that produce this chemical in significant quantities are recommended to perform specific assessments.

Key words : ecological risk assessment, OECD, copper cyanide

서 론

화학물질은 현재 1,700만여 종이 개발되어 있으며, 상업적으로 유통되는 화학물질은 약 10만여 종에 이른다. 또한 매년 2천여 종의 신규 화학물질이 새로이 유통되고 있다. 대부분의 화학물질은 환경 및 생태계의 안전성에 대한 구체적인 평가나 위해성평가의 기초 자료가 없는 상태에서 생산, 유통, 사용 및 폐기되어 환경매체(대기, 물, 토양, 생태)에 유입되어 위해성이 증대될 수 있다(NIER, 2011).

경제개발협력기구(Organization for Economic Cooperation and Development, OECD)는 이러한 기존화학물질들에 대한 안전성 및 위해성평가 작업 수행하기 위한 구체적인 연구로 SIDS (Screening Information Data Set) 사업을 수행하고 있다. OECD SIDS 사업은 회원국에서 연간 1,000톤 이상 생산되거나 수입되는 대량생산화학물질(High Production Volume chemicals, HPV Chemicals)에 대한 독성학적 영향과 노출정보를 기반으로 한 초기 위해성평가로, 최소한의 필수 자료를 분석하고 이를 통해 해당물질의 잠재적 위해성에 대한 결론과 권고사항의 설

* Corresponding author: Tel: 032) 560-7196, Fax: 032) 568-2037, E-mail: hmikim@korea.kr

정에 대한 과학적 근거로 사용되고 있다. 2007년 기준으로 각 회원국들이 제시한 대량생산화학물질의 수는 4,638종이며, 이 중 대한민국은 “기존화학물질 위해성 저감 및 체계적 조사를 위한 상호협력규정”인 C(90)163에 따라 1999년부터 23개 물질에 대한 환경 및 인체 위해성 평가를 수행하고 있다.

본 연구에서 수행된 시안화구리(copper cyanide)는 우리나라에서 2007년 기준으로 3,905톤이 생산되었고, 이 중 수출량이 연간 약 2,500톤에 해당하는 대량생산화학물질이다. 본 대상물질은 주로 구리의 전기도금 제조 용도로 사용된다(MOE, 2008a). 따라서 시안화구리의 환경에 대한 초기위해성평가를 수행하기 위해서 물리화학적 특징, 환경거동, 인체독성 및 생태독성에 대한 신뢰성 있는 자료들을 조사하였다. 시안화구리에 대해 광범위한 자료 수집 결과, 기존 문헌의 신뢰성 있는 자료가 미비하고 SIDS에서 요구하는 필수항목들에 대한 자료가 부족하여, 초기위해성평가를 위한 연구 자료의 생산이 요구되었다. 따라서 본 연구에서는 신뢰성 있는 문헌자료와 필수항목에 대한 예측을 통해 시안화구리의 물리화학적 특성과 환경거동을 재평가하고, OECD 화학물질 시험지침(OECD Test guideline for testing of chemicals)에 의거한 생태독성실험을 수행해, 이를 근거로 환경에 대한 초기위해성평가를 수행하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 평가 대상물질

본 연구에서 평가한 시안화구리는 OECD 대량생산화학물질 초기위해성평가(SIDS)의 대상물질로 2007년 11월에 OECD에 등록되었다. 평가를 위해 OECD 대량생산화학물질 조사 지침서(OECD, 2007)에서 제안하는 데이터베이스를 일차적으로 조사하여 수집하였고, 해당 자료의 수집이 불가능한 경우에는 국제적으로 신뢰성 있는 연구논문을 중심으로 수집하였다. 수집된 자료는 Klimisch(1997)가 제안한 신뢰도의 평가방법(Table 1)과 각 자료에서 제시된 수치를 비교·평가하여 정확성 및 신뢰성을 재고하였다.

2. 물리·화학적 특성

OECD SIDS 초기위해성평가에서는 물리·화학적 특성에 대한 조사항목으로 색상, 녹는점, 끓는점, 밀도, 증기압, 냄새, 색, 녹는점, 끓는점, 밀도, 표면장력, 수용해도, 옥

Table 1. Criteria for reliability categories used in the SIDS (Screening Information Data Set) risk assessment.

Code	Reliability category
1. Reliable without restriction	
1a	GLP guideline study (OECD, EC, EPA, FDA, etc.)
1b	Comparable to guideline study
1c	Test procedure in accordance with national standard methods (AFNOR, DIN, etc.)
1d	Test procedure in accordance with generally accepted scientific standards and described in sufficient detail
2. Reliable with restriction	
2a	Guideline study without detailed documentation
2b	Guideline study with acceptable restrictions
2c	Comparable to a guideline study with acceptable restrictions
2d	Test procedure in accordance with national standard methods with acceptable restrictions
2e	Study well documented, meets generally accepted scientific principles, acceptable for assessment
2f	Accepted calculation method
2g	Data from handbook or collection of data
3. Not reliable	
3a	Documentation insufficient for assessment
3b	Significant methodological deficiencies
3c	Unsuitable test system
4. Not assignable	
4a	Abstract
4b	Secondary literature
4c	Original reference not available
4d	Original reference in language (e.g. Russian)
4e	Documentation insufficient for assessment

탄올-물 분배계수, 인화점, 가연성, 폭발한계, 자연발화온도, 산화성 및 점도 등을 제시하고 있다(OECD, 2007). 그러나 물질의 특성에 따라서 이러한 필수항목 전체가 제시된 경우는 드물며, 자료가 검색되었다 하더라도 신뢰성 평가기준에 합당하지 못한 경우가 많다. OECD 대량생산화학물질 조사지침서에서 제안하는 데이터베이스 자료에 한정하여 조사·평가하였다.

3. 국내 사용량의 조사 및 평가

시안화구리의 연간생산량, 연간수입량, 사용용도 및 제조공정의 조사는 평가 대상국의 자료를 기준으로 하고 있다. 본 연구에서는 화학물질 배출량 정보공개시스템(MOE, 2008a)의 자료를 근거로, 제조 및 사용량이 높은 업체를 선정하였다. 조사 방법으로는 설문지 평가와 함께 실 작업장 방문으로 자료를 수집·조사하였다(MOE, 2008b).

4. 환경노출 및 거동

본 연구에서 평가한 시안화구리의 환경 노출 및 거동은 OECD 대량생산화학물질 조사 지침서 (OECD, 2007)에서 제안하는 데이터베이스와 문헌자료를 참조하여 수집하였다. 거동에 대한 연구결과가 존재하지 않는 경우에는 OECD에서는 물리·화학적 특성들과 환경학적 경로의 예측이 가능한 모델을 사용하여 누락된 항목을 예측치로 제시할 수 있도록 명시하고 있다. 그러나 본 연구 대상물질인 시안화구리는 금속성 무기물질로 거동모델의 적용에는 한계점이 있다. 따라서 본 연구에서는 각 데이터베이스에서 제시된 수치만을 비교·평가하였다.

5. 수생태 급성독성실험

OECD SIDS 초기위해성평가에서 요구되는 환경독성은 크게 수서독성, 토양독성 및 퇴적물 독성으로 나누어진다. 그러나 초기위해성평가를 위해 수서독성에 한정되어 있으며, 3개 영양단계를 고려하여 조류, 물벼룩, 어류에 대한 무영향농도 (No Observation Effective Concentration; NOEC), 최저영향농도 (Lowest Observation Effective Concentration; LOEC), 반수영향농도 (Median Effective Concentration; EC₅₀) 및 반수치사농도 (Median Lethal Concentration; LC₅₀) 수치를 요구하고 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 필수 실험 항목을 OECD Guidelines for testing of chemicals, 우수실험실운영규정 (Good Laboratory Practice, GLP) 및 화학물질 유해성실험연구기관의 지정 등에 관한 규정에 의거하여 독성실험을 수행하였다.

현재 유통되고 있는 물질의 독성학적 평가를 위해, 국내에서 제조하는 업체에서 연구목적으로 공급받아 사용하였다. 3개 군의 독성실험에 사용된 시안화구리 (99.5%)는 수용해도가 매우 낮은 관계로, 직접용해법 (direct addition method)과 보조용매 (solvent)를 이용하여 희석하는 방법을 실험하여 노출방법을 고려하였다. 실험결과, 보조용매로 사용한 dimethyl sulfoxide (DMSO)에서는 시안화구리가 용해되지 않았으며, 48시간 동안 교반한 직접용해법에서는 약 3.3%의 용해도를 나타내었다. 따라서 3개 군의 독성실험에는 직접용해법을 적용하여 실험하였다.

1) 조류 성장저해실험

조류 성장저해실험은 OECD Guidelines for testing of chemicals No. 201: Freshwater alga and cyanobacteria, growth inhibition test (OECD, 2006) 시험기준을 따라 72시간의 성장저해실험을 수행하였다. 실험 조류는 적용한 실험법에서 추천하는 종인 *Pseudokirchneriella subcapitata* (Strain No.: UTEX 1648)를 대상으로 하였으며, 계대 배양하고 있는 것을 사용하였다. 실험시작 2~4일 전에 멸균된 OECD 배양액에 5.0×10^3 cells mL⁻¹의 조류를 접종 및 배양하여 이를 실험에 사용하였고, 온도와 조도 등의 실험환경은 시험기준에서 제시하고 있는 수치로 조절하였다. 시안화구리의 노출농도 결정을 위한 예비실험 결과, 최대 실험농도 100 mg L⁻¹ (설정농도)에서 평균성장율 (average growth rate)과 수율 (yield) 모두 50% 이상의 성장저해 현상이 관찰되었다. 따라서 본 실험에서는 공비 2.5의 6개 농도 (대조군 미포함)를 설정 (0.1, 0.26, 0.64, 1.6, 4.0 및 10.0 mg L⁻¹)하였다. 또한, 실험용액의 정확한 농도를 평가하기 위해, 실험 시작일 및 실험 종료일에 모든 실험용액 중 구리 농도를 분석하였다. 분석은 유도결합 플라즈마 질량분석기 (Elemental X series, Thermo scientific, USA)로 ⁶⁵Cu를 측정하였다. 측정결과를 토대로 환산한 실험용액의 농도는 각각 0.0085, 0.0181, 0.0424, 0.1073, 0.2519 및 0.6074 mg L⁻¹이었다. 100 mL의 조류 접종용액을 배양기 상에서 노출하였으며, 24, 48 및 72시간에 200 μL의 시료를 채취하여 Multisizer 3 particle analyzer (Beckman Coulter Inc., Moscow, Russia)로 계수하였다.

2) 물벼룩 유영저해실험

물벼룩 급성독성실험은 OECD Guidelines for testing of chemicals No. 202: *Daphnia* sp., Acute immobilization test (OECD, 2004) 시험기준에 따라 48시간의 유영저해 실험을 수행하였다. 실험 생물은 적용 실험법에서 추천하는 종인 *Daphnia magna*를 계대 배양하여 생후 24시간 미만의 어린 개체를 사용하였다. 실험에 적용한 사육수 및 희석수는 시험기준에서 제시된 M4 배지를 조제하여 사용하였으며, 사용 전 경도와 알칼리도를 측정하여 이상 유무를 판별하였다. 평가물질의 노출농도 결정을 위해 공비 10의 4개 농도로 예비실험을 진행하였다. 실험 결과, 100 mg L⁻¹에서 100%의 유영저해가 관찰되었으며, 10 mg L⁻¹에서는 60%의 유영저해가 관찰되어, 공비 2의 6개 농도 (0.78, 1.56, 3.13, 6.25, 12.5 및 25 mg L⁻¹)를 지수식 조건으로 본 실험에 적용하였다. 또한, 실험용액의 정확한 농도를 평가하기 위해, 실험 시작일 및 실험 종료일에 모든 실험용액 중 구리 농도를 유도결합 플라즈마 질량분석기 (Elemental X series, Thermo scientific, USA)로 분석한 결과, 각각 0.03, 0.06, 0.15, 0.31, 0.61 및 1.23 mg L⁻¹로 나타났다. 노출군은 개별 농도당 5마리씩 4반복수를 두어 진행하였다. 종말점 산정을 위한 영향 관찰은 0, 24 및 48 시간에 치사 및 유영저해를 지정된 방법으로 측정하였다. 반수영향농도 (EC₅₀)는 Moving-Average Angle (USEPA,

Table 2. Summary of physico-chemical properties of copper cyanide.

Property	Value	Reference
CAS No.	544-92-3	Lide, 2004
Molecular formula	CuCN	Lide, 2004
Molecular weight	89.56	Lide, 2004
Physical state	Solid	Lide, 2004
Substance type	Inorganic	Lide, 2004
Odor	No data	Lide, 2004
Color	White to cream	Lide, 2004
Melting point	474°C	Budavari, 2005; Lide, 2004
Boiling point	Decomposes	Lide, 2004
Density	2.9 g cm ⁻³	Lide, 2004
Vapour pressure	Not applicable; inorganic salt	Lide, 2004
Water solubility	Insoluble	HSDB, 2003
Partition coefficient n-octanol/water (log value)	Not applicable; inorganic salt	Lide, 2004
Sediment-Water Distribution Coefficient	Cu (II) LogKd (L kg ⁻¹)=4.2 CN LogKd (L kg ⁻¹)=3.0	EPA, 2005

1985) 및 Probit (USEPA, 1985) 방법으로 산출하였고, 무영향농도 (NOEC) 및 최저영향농도 (LOEC)는 Steel's Many-One Rank test (TOXCALC Version 5.0.12, Tidepool Scientific Software, USA)로 산출하였다. 실험기간 동안 수온, 광주기, 광량, 온도 등의 실험환경은 해당 시험기준을 벗어나지 않았다.

3) 어류 급성독성실험

어류 급성독성실험은 OECD Guidelines for testing of chemicals No. 203: Fish, Acute toxicity test (OECD, 1992) 시험기준을 따라 96시간의 독성증상 평가실험을 수행하였다. 실험 생물은 시험기준에서 제시된 종인 *Oryzias latipes* Orange-Red Type을 계대 배양하여 평균 체장 2.4 cm의 것을 사용하였다. 실험에 적용한 사육수 및 희석수는 시험기준에서 제시된 M4 배지를 사용하였으며, 사용 전 주요수질항목 (중금속 및 기타항목)을 측정하여 이상 유무를 판별하였다. 본 실험의 노출농도 결정을 위해 공비 10의 4개 농도 (대조군 미포함)에서 5개체로 예비실험을 진행하였다. 실험 결과, 100 mg L⁻¹에서 100%의 치사율이 관찰되었으나, 10 mg L⁻¹에서는 치사개체가 관찰되지 않았다. 따라서 공비 2의 6개 농도 (3.1, 6.3, 12.5, 25, 50 및 100 mg L⁻¹)를 지수식 조건으로 본 실험에 적용하였다. 또한, 실험용액의 정확한 농도를 평가하기 위해, 실험 시작일 (0시간), 실험 중간일 (48시간) 및 실험 종료일 (96시간)에 모든 실험용액 중 구리 농도를 분석한 결과, 시험물질의 농도는 각각 0.07, 0.15, 0.29, 0.59, 1.24 및 2.38 mg L⁻¹이었다. 노출군은 반복수 없이 개별 농도당 7마리씩 무작위로 하였다. 종말점 산정을 위한 영향

관찰은 0, 24, 48, 72 및 96시간에 치사 및 이상 현상을 관찰해 자료를 수집하였다. 반수치사농도 (LC₅₀)는 Probit (USEPA, 1985) 방법으로 산출하였다. 실험기간 동안 수온, 광주기, 광량, 온도 등의 실험환경은 해당 시험기준을 이탈하지 않았다.

결과 및 고찰

1. 물리·화학적 특성

본 연구의 대상물질인 시안화구리 (CuCN, CAS No.: 544-92-3)는 크림색의 분말 물질로, 분자량은 89.56, 2.9 g cm⁻³의 밀도를 나타내며 녹는점은 474°C이다 (Lide, 2004). 증기압과 물-옥탄올 분배계수는 무기물의 염이므로 산출될 수 없다. 또한 본 물질은 끓기 전에 분해되는 특성을 갖고 있다. 시안화구리는 수중에서 약 1 mg L⁻¹ 이하의 낮은 용해도를 나타내지만, 수중에서 매우 천천히 구리 (Cu²⁺)와 시안 (CN⁻) 이온으로 분해된다. 이때 발생된 시안이온은 물의 pH에 따라서 시안화수소로 변형될 수 있다. 세계보건기구에 의하면 시안화수소는 높은 독성을 나타내기 때문에 (WHO, 2004) 시안화구리가 수중에서 분해될 경우 수생생물에게 악영향을 줄 수 있는 원인물질 중 하나로 예측할 수 있다. 본 연구의 대상물질인 시안화구리의 물리·화학적 특성을 Table 2에 정리하였다.

2. 국내 사용량의 조사 및 평가

시안화구리는 2006년 기준 국내에서 3개 회사가 생산

하고 있다. 국내 생산량은 2005년 4,516톤, 2006년 4,755톤 및 2007년 3,905톤이며, 2007년 생산된 3,905톤 중 64%인 2,500톤은 해외로 수출되었다(MOE, 2007). 참고로, 북유럽 국가(노르웨이, 덴마크, 스웨덴, 핀란드)의 시안화구리의 생산량은 2003년 17톤, 2004년 10톤 및 2005년에 0.8톤으로 보고되었으며(ACS, 2007), 일본의 경우에는 2001년 500톤의 생산량이 추정되었다(The Japan Chemical Daily Co. Ltd., 2004). 시안화구리는 우리나라에서 주로 구리의 전기도금으로 사용된다. 일부는 알칼리-구리 백금 및 늦쇠 도금으로 사용되며, 살충제, 살균제, 해양에서의 페인트 오염방지제 및 중합 촉매제로도 널리 사용된다(MOE, 2008b).

3. 환경노출 및 거동

시안화구리의 환경노출은 생산 공정에서부터 예측될 수 있다. 시안화구리를 생산한 후에 잔존한 원료와 염산(HCl)에 의해 다른 공정으로 유출될 수 있으며, 공정 간에 발생하는 폐수에도 잔존할 가능성이 있다. 일반적으로 폐수는 물리·화학적 처리를 거친 후에 폐수처리장으로 이동되는데, 하수처리장에서 채취된 처리수 중 구리의 농도는 배출 허가 기준인 3.0 ppm보다 낮은 수준인 0.7 ppm으로 측정되었다(MOE, 2007). 그러나 측정된 결과는 처리수 중의 구리가 시안화구리에서 방출되는 것으로 예상되진 않는다.

본 연구물질의 환경거동 평가는 기존 연구(Kim et al., 2004)에서 선행된 방법인 물질의 분해성과 거동 모델링 등을 이용해 평가하였다. 화학물질이 빛과 반응하여 분해되는 광분해성(photodegradability)과 생물분해성은 시안화구리와 같은 무기물질에는 적용할 수 없었다. 수용해도는 1.0 mg L⁻¹ 이하로 무시해도 될 수준을 나타내었고, 이로 인해 가수분해에 대한 적용도 불가하였다. 푸가시티(fugacity) 모델 역시 무기물질을 대상으로는 결과를 도

출할 수 없으므로 현재에 공개되어 있는 환경거동모델로는 평가가 불가능하였다. 그러나, 하수처리장의 모니터링 측정농도가 낮은 점을 들어 실제 환경노출평가는 수행할 필요가 없는 것으로 판단되었다.

4. 수생태 급성독성

1) 조류 성장저해실험

녹조류(*Pseudokirchneriella subcapitata*)의 실험 종료 후 모든 노출군을 현미경으로 관찰한 결과, 실험생물은 모든 노출용액에서 대조군과 유사한 외형을 유지하였고 다른 미생물 등 오염현상은 관찰되지 않았다. 또한 대조군의 생물량이 노출 시기에 비해 일정수준 이상 증가하는 등 실험의 유효성 평가를 위한 변동계수(pH 변화, 생물량의 증가, 대조군 확인 등)의 조건을 모두 만족하였다. 성장저해에서는 시험물질의 농도에 기인한 성장률 저해가 유의하게 확인되었다. 시안화구리에 대한 조류의 성장 곡선을 Fig. 1에 나타내었고, 72시간의 평균 특이성장률과 수율에 대한 50% 평균성장-저해농도(ErC₅₀), 수율-저

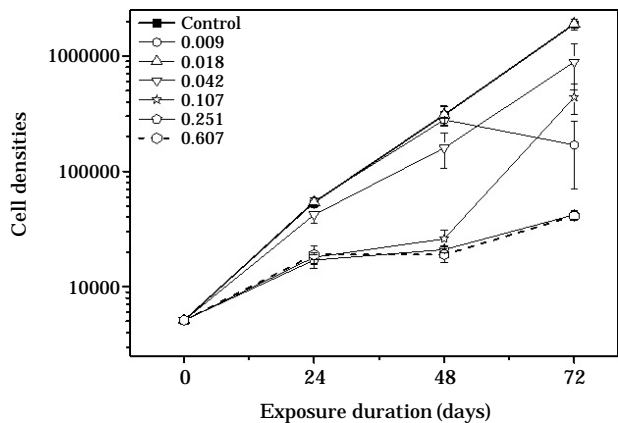


Fig. 1. Cell densities of *Pseudokirchneriella subcapitata* when subject to copper cyanide toxicity.

Table 3. Cumulative immobilization data for *Daphnia magna* when subject to copper cyanide toxicity.

Concentrations (mg L ⁻¹)	No. of water flea	Cumulative immobilized <i>Daphnia magna</i>												
		24 Hours						48 Hours						
		R1	R2	R3	R4	Tot	%	R1	R2	R3	R4	Tot	%	
0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.03		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.06	20 (5 water flea/4 rep.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.15		0	0	0	0	0	0	2	1	1	1	5	25	
0.31		0	0	0	0	0	0	4	3	4	4	15	75	
0.61		5	5	5	5	20	100	5	5	5	5	20	100	
1.23		5	5	5	5	20	100	5	5	5	5	20	100	

R_x: Replicate number

해농도 (EyC₅₀), 무영향농도 (NOEC) 및 최소영향농도 (LOEC)는 각각 0.089, 0.041, 0.018 및 0.042 mg L⁻¹이었다 (MOE, 2008c).

2) 물벼룩 유영저해실험

물벼룩 (*Daphnia magna*)의 유영저해 실험기간 동안 대조군에서는 유영저해 및 치사 등의 다른 이상증상은 관찰되지 않았다. 그러나 노출 24시간에 0.61 mg L⁻¹ 이상의 농도에서 모든 개체의 유영저해가 관찰되었으며, 48 시간에는 0.15 mg L⁻¹ 이상의 실험용액에서 25% 이상의 유영저해가 관찰되었다 (Table 3). 실험결과를 토대로 산출된 시안화구리의 48시간 EC₅₀, NOEC 및 LOEC은 각각 0.21, 0.06, 0.15 mg L⁻¹이었다 (MOE, 2008d).

3) 어류 급성독성실험

어류 (*Oryzias latipes*)는 96시간의 노출기간 동안 대조군에서 치사하거나 기타 독성증상을 나타내는 개체는 관찰되지 않았다. 그러나 1.24 mg L⁻¹ 이상의 노출군은 24 시간에 모두 측와 등의 이상증상을 나타내었고, 이 후 치사현상으로 진행되었다. 노출기간 동안 관찰된 이상영향은 Table 4에 요약하였다. 이 결과를 토대로 산출된 LC₅₀은 0.87 mg L⁻¹이었다 (MOE, 2008e).

3개 실험군의 실험결과는 Table 5와 같다. 시안화구리는 물리·화학적 특성상 수용해도가 극히 낮은 물질로

시험용액 중에 용해된 농도는 평균 5% 미만이었다. 그러나 EC₅₀ 및 LC₅₀은 1.0 mg L⁻¹ 이하로 용해된 소량의 시안화구리가 생물종에게 급성 영향을 야기하는 것으로 나타났다. 또한 최소영향관찰농도 (LOEC)는 0.6 mg L⁻¹ 이하의 낮은 농도로 도출되어 환경 중에서 만성영향을 유발할 개연성도 높다. 3개 실험군의 독성종말점의 독성 등급평가를 위해 화학물질의 분류·표지에 관한 세계조화시

Table 4. Effect of the copper cyanide to *Oryzias latipes*.

Concentrations (mg L ⁻¹)	Symptoms of intoxication			
	24 Hours	48 Hours	72 Hours	96 Hours
0	NOR (7)	NOR (7)	NOR (7)	NOR (7)
0.07	NOR (7)	NOR (7)	NOR (7)	NOR (7)
0.15	NOR (7)	NOR (7)	NOR (7)	NOR (7)
0.29	NOR (7)	NOR (4) SUR (1)	NOR (3) SUR (2)	NOR (3) SUR (2)
0.59	NOR (7)	BOT (6) SUR (1)	BOT (4)	BOT (4)
1.24	BOT (7)	BOT (7)	BOT (5)	LOE (2)
2.38	LOE (4) BOT (3)	LOE (2)	-	-

(): Number of *Oryzias latipes*.
 NOR: Normal.
 SUR: Fish mainly at the surface.
 BOT: Fish mainly at the bottom.
 LOE: Loss of equilibrium.

Table 5. Ecotoxicological endpoints of copper cyanide.

Organisms	Endpoints (mg L ⁻¹)	Exposure durations (days)			
		24	48	72	96
Green algae <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	E _r C ₅₀	-	-	0.089 (0.079 ~ 0.100)	-
	E _y C ₅₀	-	-	0.041 (0.027 ~ 0.073)	-
	LOEC	-	-	0.042	-
	NOEC	-	-	0.018	-
	EC ₅₀	0.45 (0.42 ~ 0.49)	0.21 (0.17 ~ 0.26)	-	-
Water flea <i>Daphnia magna</i>	LOEC	0.61	0.15	-	-
	NOEC	0.31	0.06	-	-
	LC ₅₀	NA	NA	0.87 (0.49 ~ 1.88)	0.62 (0.38 ~ 1.03)
Freshwater fish <i>Oryzias latipes</i>	LOEC	NA	NA	NA	NA
	NOEC	NA	NA	0.29	0.29

E_rC₅₀: 50% Effective concentrations of average growth rate.
 E_yC₅₀: 50% Effective concentrations of yield.
 EC₅₀: 50% Effective concentrations.
 LOEC: Lowest observed effective concentrations.
 NOEC: No observed effective concentrations.
 95%: 95% confidence limits.
 NA: Not available.

Table 6. Categories for substances hazardous to acute aquatic environment.

Hazard category	Hazard communication	Criteria
Acute 1	Very toxic to aquatic life	96 Hr L(E)C ₅₀ for <u>fish</u> : $\leq 1.0 \text{ mg L}^{-1}$ 48 Hr EC ₅₀ for <u>crustacea</u> : $\leq 1.0 \text{ mg L}^{-1}$ 72 or 96 Hr E _r C ₅₀ for <u>algae</u> : $\leq 1.0 \text{ mg L}^{-1}$
Acute 2	Toxic to aquatic life	96 Hr L(E)C ₅₀ for <u>fish</u> : $> 1 \text{ mg L}^{-1}$ but $\leq 10 \text{ mg L}^{-1}$ 48 Hr EC ₅₀ for <u>crustacea</u> : $> 1 \text{ mg L}^{-1}$ but $\leq 10 \text{ mg L}^{-1}$ 72 or 96 Hr E _r C ₅₀ for <u>algae</u> : $> 1 \text{ mg L}^{-1}$ but $\leq 10 \text{ mg L}^{-1}$
Acute 3	Harmful to aquatic life	96 Hr L(E)C ₅₀ for <u>fish</u> : $> 10 \text{ mg L}^{-1}$ but $\leq 100 \text{ mg L}^{-1}$ 48 Hr EC ₅₀ for <u>crustacea</u> : $> 10 \text{ mg L}^{-1}$ but $\leq 100 \text{ mg L}^{-1}$ 72 or 96 Hr E _r C ₅₀ for <u>algae</u> : $> 10 \text{ mg L}^{-1}$ but $\leq 100 \text{ mg L}^{-1}$

Reference: UN, 2009.

스텝 (GHS) 분류기준 (Table 5)과 대조하였다 (UN, 2009). 평가 결과, 3개 실험군 모두 급성 독성등급 1에 해당되었으며 이는 수생태계에 매우 높은 독성학적 영향을 유발할 수 있는 물질로 분류되었다. 또한 시안화구리의 성분인 구리는 수생태계에서 용존성으로 존재하는 경우 높은 생물이용성 (bioavailability)과 강한 생태독성을 나타내며 (Baek and An, 2010), 시안 역시 기존 연구에서 인체 및 환경에 유독한 물질로 보고되어 있다 (WHO, 2004). 따라서 환경 중에 시안화구리가 유출되는 현상 등의 연구를 통해 규제관리의 수립이 요구된다.

적 요

본 연구는 OECD 조사·연구 사업의 일환으로 2007년 3,905톤이 생산된 시안화구리의 환경영향에 대해서 물리·화학적 특성, 국내·외 사용량, 환경노출, 환경거동 및 수생태 독성 자료를 이용해 초기위해성평가를 위한 자료를 수집하였다. 물리·화학적 특성에서는 크림색의 결정형 물질로 녹는점이 매우 높은 일반적인 무기화합물의 특성을 보였으나, 시안화칼슘 등과 같은 11개 시안화합물에 비해 매우 낮은 수용해도를 나타내었다 (WHO, 2004). 환경 중 노출 개연성은 생산 및 제조 공정이 주요 원인으로 파악되었다. 구리의 전기도금 용도로 사용되는 본 물질은 밀폐된 환경에서 생산되어 외부로의 유출을 억제하고 있으나, 생산 공정 및 도금과정에서 발생하는 산업 폐수 등의 방류 통해 환경으로 유출될 가능성이 있다. 이러한 경로로 유출된 시안화구리의 환경거동성에 대한 연구 자료는 존재하지 않았으며, 무기물의 염에 해당되는 물질로 환경거동 예측 모델링도 불가능하였다. 그러나 하수처리장 배출수의 구리 측정결과 (MOE, 2008d)가 낮은 점 등을 들어서 노출평가에 대한 부분은 우선 고려 대상

에서 제외하였다. 그러나 낮은 농도로 노출된 시안화구리는 물, 토양, 퇴적물 및 생물체로 이동될 가능성이 존재하여 본 연구에서는 물 환경에 대한 시안화구리의 독성학적 영향을 영양단계에 근거한 3개 실험종 (조류, 물벼룩 및 어류)으로 평가하였다. 평가 결과 모든 실험종의 50% 영향·치사농도 (E(L)C₅₀), 최소영향관찰농도 (LOEC) 및 무영향관찰농도 (NOEC)가 1.0 mg L⁻¹ 이하로 나타났고, 이를 GHS 분류체계와 대조한 결과 Hazard category 1에 해당하는 고독성 물질로 평가되었다. 위와 같이 조사된 자료를 근거로 하여 시안화구리에 대한 초기 생태위해성 평가를 수행하였다. 대상물질은 사용량이 높으나 작업장 내에서는 노출 개연성이 낮고, 무기물의 염인 점을 감안하여 환경거동성은 높지 않을 것으로 판단하였다. 이러한 점을 감안할 때, 본 물질은 생산량 및 사용량이 높은 국가는 노출로 야기되는 수생태 독성을 중점적으로 평가해야 할 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 환경부와 국립환경과학원의 국제협력사업인 OECD 대량생산화학물질 초기위해성평가사업 (SIDS)의 일환으로 수행되었으며, 해당 평가는 2009년 4월 제28차 OECD 초기위해성평가 전문가회의 (SIAM)에서 승인되었음. 생태독성시험은 한국화학연구원 부설 안전성평가연구소에서 수행됨.

인 용 문 헌

- ACS (American Chemical Society). 2007. National Chemical Inventories™, Issue 2.
Baek, Y.W. and Y.J. An. 2010. Assessment of toxic heavy

- metals in urban lake sediments as related to urban stressor and bioavailability. *Environmental Monitoring and Assessment* **171**: 529-537.
- Budavari, S. 2005. The merck index, Version 13.4, 13th ed. Wiley, John & Sons, Incorporated.
- Kim, M.K., H.K. Bae, S.H. Kim, S.H. Song, H.J. Koo, K.S. Park, M.S. Lee, S.H. Jeon and J.G. Na. 2004. Initial risk assessment of benzoyl peroxide in environment. *Journal of Environmental and Toxicology* **19**: 33-34.
- Klimisch, H.J., E. Andreae and U. Tillmann. 1997. A systematic approach for evaluating the quality of experimental and ecotoxicological data. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **25**: 1-5.
- Lide, D.R. 2004. CRC handbook of chemistry and physics on CD-ROM, 84th ed. Boca Ration, FL: CRC Press Inc.
- MOE (Ministry of Environment). 2008a. Pollutant Release and Transfer Registers (PRTR) Information system in Korea (<http://ncis.nier.go.kr/triopen/>).
- MOE (Ministry of Environment). 2008b. Survey on circulation volume and use pattern of copper cyanide in Korea.
- MOE (Ministry of Environment). 2008c. Growth inhibition test of copper cyanide to the alga, *Pseudokirchneriella subcapitata*. Tested by Korea Institute of Toxicology (KIT).
- MOE (Ministry of Environment). 2008d. Acute toxicity test of copper cyanide to *Daphnia magna*. Tested by Korea Institute of Toxicology (KIT).
- MOE (Ministry of Environment). 2008e. Acute toxicity test of copper cyanide to rishfish, *Oryzias latipes*. Tested by Korea Institute of Toxicology (KIT).
- NIER (National Institute of Environmental Research). 2011. Safety tests of existing chemicals (2010).
- OECD (Organization for Economic Co-operation and Development). 1992. OECD Guidelines for the testing of chemicals No. 203: Fish, acute toxicity test.
- OECD (Organization for Economic Co-operation and Development). 2007. Manual for investigation of HPV chemicals.
- OECD (Organization for Economic Co-operation and Development). 2006. OECD Guidelines for the testing of chemicals No. 201: Freshwater alga and cyanobacteria, growth inhibition test.
- OECD (Organization for Economic Co-operation and Development). 2004. OECD Guidelines for the testing of chemicals No. 202: *Daphnia* sp., acute immobilisation test.
- The Japan Chemical Daily Co. Ltd. 2004. Chemical goods book (Japan 14303).
- UN (United Nations). 2009. Globally harmonized system of classification and labelling of chemicals (GHS), 3rd rev.
- US National Library of Medicine. 2003. Hazardous Substances Data Bank (HSDB)-Copper (I) cyanide.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). 1985. Methods for measuring the acute toxicity of effluents to freshwater and marine organisms (EPA/600/4-85/013).
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). 2005. Partition Coefficients for Metals in Surface Water, Soil, and Waste (EPA/600/R-05/074).
- WHO. 2004. Concise International Chemical Assessment Document 61: Hydrogen cyanide and cyanides - Human health aspects.

(Manuscript received 23 July 2011,
Revised 15 September 2011,
Revision accepted 19 September 2011)