경기지역 산업시설 방류수 생태독성 영향 평가

조원실 · 김상훈[†] · 양형재

국립환경과학원 물환경연구부 유역생태연구팀

Ecotoxicity Assessment of Industrial Effluent in Gyeonggi-do

WonSil Cho, Sang-Hoon Kim[†], and Hyoung-Jae Yang

Water Environment Research Department, Watershed Ecology Research Team,
National Institute of Environmental Research (NIER), Incheon, Korea

ABSTRACT

Objectives: Industrial development in Korea results in a rapid increase in the number of chemicals, some of which may be responsible for toxicity to aquatic ecosystems. In addition, the types of hazardous chemicals included in industrial effluents have gradually increased. Therefore, chemical analysis alone is not enough to assess ecological effects of toxic chemicals in wastewater. **Methods:** In response to new regulations as whole effluent toxicity (WET) tests for effluent discharge of 15 publicly owned treatment works (POTWs) and 25 industrial effluent treatment plants in Gyeonggi-do, which will be effective from 2011, a necessity of studies emerges that investigates toxicity levels. **Results:** In case of the public treatment plants, none of them had exceeded the criteria for ecotoxicity. As for individual wastewater discharge facilities, on the other hand, two types were found to exceed the criteria: pulp and paper manufacturing facilities and pharmaceutical manufacturing facilities. For the pulp and paper manufacturing facilities, monitoring results could not help determine the exact toxicant identification. However, *Daphnia magna* inhibition effect or death was found to leave white plums, suggesting that suspended solids treated and the polymer used in coagulant dose. In case of pharmaceutical manufacturing facilities, the general water quality parameters cannot affect *Daphnia magna*. However, conductivity and salinity can have an effect to be 14,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 8.1‰ by salts, respectively. Toxicity Identification Evaluation (TIE) and Toxicity Reduction Evaluation (TRE) procedures results appeared to be effective for identifying toxic compounds in Cl^- and SO_4^{2-} . **Conclusions:** It is necessary to develop control measures for water treatment chemicals and salts used for processes such as coagulation in individual wastewater discharge facilities in order to achieve the goal to protect aquatic ecosystems in public waters.

Key words: POTWs and industrial effluent, Whole effluent toxicity (WET) tests, Toxicity identification evaluation (TIE), Toxicity reduction evaluation (TRE), *Daphnia magna*

I. 서 론

기존 수질관리는 개별오염물질에 대해 배출허용기준을 설정하고 이를 준수하도록 하여왔으나, 산업발달로 인해 사용 및 배출되는 유해화학물질의 종류는 급속히 증가하고 있으며, 특히 폐수 내 유기물질 및 중금속을 비롯 유해한 미량유기화학물질들이 다량 포함되어 있어 이러한 물질 들을 개별적으로 규제하

기는 현실적으로 불가능하다.^{1,2)} 하수처리시설의 경우, 오수를 공공수역으로 배출하기 전 보건 위생상으로 적합하고 모든 국민이 건강하고 쾌적한 환경에서 생활할 수 있도록 하기 위해 운영되고 있는데 현재 국내 하수처리시설에 대한 방류수 배출 기준은 BOD, COD, SS, TN, TP, 대장균수 등 총 6개 항목에 대해 규제를 실시하고 있다.³⁻⁵⁾ 또한 산업폐수 폐수종말처리시설의 경우 페놀류 등 25개 항목의 오

[†]Corresponding author: Water Environment Research Department, Environmental Research Complex, Kyungseo-dong, Seo-gu 404-708, Korea, Tel: +82-32-560-7458, Fax: +82-32-568-2051, E-mail: haemy@korea.kr
Received: 29 March 2011, Revised: 11 April 2011, Accepted: 19 April 2011

염물질에 대해 규제를 하고 있으나, 성상의 변화가 매우 크고 다양한 오염물질이 유입되는 방류수에 대하여 기본적인 6개 항목만으로 또는 25개 항목의 화학물질 분석만으로 방류수 수질을 평가하여 공중보건상 안전하다고 판단하는 데에는 무리가 있다.^{6,7)} 특히, 산업폐수는 환경자료가 매우 부족한 실정으로서 환경기준을 적절히 도출하기 어려운 경우가 많이 발생하고 있으며, 여러 유해물질의 혼합독성을 예측하기 어렵고 화학분석을 포괄적으로 수행하기에는 기술적 측면과 경제적 측면에서 한계점을 가지고 있다.^{1,6)}

많은 국가에서 효과적인 수질유해물질 관리방안으로서 화학물질 통합배출기준방식인 통합독성관리(Whole Effluent Toxicity, WET) 제도를 도입하여 운영하고 있으며, 생태독성 배출허용 기준을 설정하여 규제를 시행하고 있는 국가는 미국, 독일 등 10개국, 향후 규제를 위해 모니터링을 수행하고 있는 국가는 네덜란드, 영국 등 17개국이다.^{7,8)} 통합독성관리 평가는 1940년대부터 수질오염을 규제하기 위한 방법으로 시작되었고 1950년대부터 독성평가 방법으로 표준화 되기 시작하였으며, 방류수 내 존재할 수 있는 다양한 오염물질을 총체적으로 평가할 수 있다는 장점이 있다.^{1,2)} 특히 미국의 경우, 독성물질로부터 수생태계 및 생물을 보호하기 위해 청정수질법(Clean Water Act, CWA)을 마련하고, 미 환경청(US

Environmental Protection Agency)에서 수질기준을 설정하여 1972년부터 방류수 독성배출을 관리하고 있으며, 허용기준 초과 시 행정명령 및 과태료를 부과하고, 독성저감 이행을 할 수 있는 기술지원 방안을 제공하여 독성저감 방안의 이행을 유도하여 지속적인 모니터링을 통해 유역 내 독성을 꾸준히 관리하고 있다.^{7,8)} 방류수에서 규제수준 이상의 독성이 발현되는 경우 독성을 나타내는 원인물질을 찾아내고 (Toxicity Identification Evaluation, TIE), 독성을 저감하는 프로그램(Toxicity Reduction Evaluation, TRE)에 따라 조치를 취하도록 하고 있으며, 이 과정을 통해 무지개 송어 치사율을 50% 이하로 감소시키는 것이 목적이었던 펄프공장 방류수를 대상으로 TIE/TRE 과정을 통해 비극성 유기화합물인 dodecyl benzenesulfonic acid을 독성원인물질로 밝혀냈고 공정개선을 통해 방류수 기준을 만족할 수 있었다.^{9,12,13)}

우리나라의 역시 2006년 환경부 물환경관리 10개년 계획의 방향성에서도 알 수 있듯이 물환경 정책의 목표와 기본 방향이 기존 이화학적 수질관리 중심에서 유해물질로부터 안전하고 생태적으로 건강한 물환경 조성으로 패러다임이 전환되고 있다.^{4,5)} 2002년부터 산업폐수 관리를 위한 생태독성 배출허용기준 도입방안에 대하여 연구해 왔으며 2007년 1월 산업시설 방류수의 경우 “수질 및 수생태계 보

Table 1. Discharge permission criteria for POTW (the Publicly Owned Treatment Works) and industrial effluent (modified from MOE, 2008)

Effluent classification	Discharge point	Characteristics of wastewater	Regulatory level (TU)	Date of enforcement
POTW	-		< 1	
1,2	Clean Area	-	< 1	2011.1.1
	Ga, Na, Special Area		< 2	
3,4,5	Clean Area		< 2	2012.1.1
			< 1	2016.1.1
	Ga, Na, Special Area		< 2	2012.1.1
			< 4	2011.1.1
Textile dyeing/ Synthetic colouring matter manufacturing/Metal plating	Ga, Na, Special Area	1,2	< 2	2016.1.1
		3,4,5	< 4	2012.1.1
			< 2	2016.1.1
			< 8	2011.1.1
Inorganic chemical manufacturing	Ga, Na, Special Area	1,2	< 2	2016.1.1
		3,4,5	< 8	2012.1.1
			< 2	2016.1.1

전에 관한 법률”, 공공하수처리시설의 경우 “하수도법”에 따라 물벼룩 급성독성 시험법에 의한 배출허용기준이 2008년 입법되어 2011년부터 Table 1과 같이 사업장 규모별, 시기별로 단계적으로 적용된다.^{5,8)} 그러나, 신규제도에 대한 기업체 및 처리시설 내 준비가 미비하고 자체적인 기술 개발이나 기준 초과 대응방안 마련이 어려울 뿐 아니라 배출허용기준을 모두 만족시켜 내보내는 방류수에서 송사리나 물벼룩이 죽는 사례가 빈번히 발생하며 독성물질 확인평가 및 독성물질 저감방안에 대한 적절한 제도적 장치가 미흡한 실정이다.^{9,10)}

따라서 본 연구에서는 경기지역에 위치한 공공하·폐수처리시설 15개소 및 1,2종 사업장 25개소를 대상으로 물벼룩(*Daphnia magna*) 생태독성 평가를 실시하였으며, 생태독성이 초과된 사업장의 방류수를 대상으로 독성원인물질 탐색 및 확인과정을 통해 생태독성 원인을 조사하여, 원인물질을 저감시킬 수 있는 저감방안을 마련하는데 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

II. 실험 재료 및 방법

1. 시료 채수 및 일반수질 항목 분석

2011년 1월 1일부터 배출허용기준에 적용되는 공공하·폐수처리시설 15개소 및 1,2종 사업장 25개소로 시료 채수 방법은 수질오염공정시험기준 ES 04130.1 시료의 채취 및 보존 방법을 준하였으며, 최종 방류수를 일회성(Grab)으로 각각 20 l씩 채수하여 생태독성 평가와 수질 분석에 사용하였다.¹¹⁾ 특히 산화 방지를 위해 완전히 채우고 채취나 운반 과정에서 폭기되지 않도록 주의 하였으며, 냉장상태(4°C)로 운반한 뒤 생태독성 시험 및 일반 수질항목 분석은 별도의 전처리 없이 36시간 이내에 실시하였다.

pH는 Orion-4star, 전기전도도와 염도(Salinity)는 LAB-220-PH/CON(CH, EUR), 경도, 암모니아성 질소와 잔류염소는 간이측정기 HI-93735(비색법), HI-93715-NH(비색법), HI-95734(비색법)를 이용하여 분석하였다.

2. 시험생물 및 생태독성평가방법

시험 생물 준비 및 생태독성 평가방법은 수질오염 공정시험기준 제 49항 물벼룩을 이용한 급성독성 시

험법에 따라 수행하였다. 시험수는 원수(100%), 50, 25, 12.5, 6.25%로 준비하여 4개의 반복구를 두었으며, 실험용액 50 ml에 물벼룩 5마리씩 주입하였다. 이때 희석수는 물벼룩 배양용액을 사용하였으며, 수질은 pH, 경도, 알칼리도를 측정하여 수시로 확인하였다. 대상 실험종인 물벼룩(*Daphnia magna*)의 배양조건으로, 온도는 $20 \pm 1^\circ\text{C}$, 광조건은 1,000 Lux 이하, 광주기는 명:암 = 16:8시간, 용존산소는 3 mg/l 이상으로 하였다. 먹이는 주먹이인 *Chlorella* Sp. (5×10^8)와 보조먹이인 YCT를 3:1로 섞어 1일 1회, 배양용액 1 l 기준, 2 ml씩 공급하였다. 실험에는 3회 이상 어린 개체를 생산한 어미로부터 얻은 개체 가운데 생후 24시간 이내의 물벼룩을 선별하여 사용하였으며, 시험 중에는 먹이 공급을 하지 않았다.

물벼룩 독성시험의 정도관리(QA/QC)를 위해 기준 독성물질인 중크롬산칼륨(Potassium Dichromate, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)을 사용하여 반수영향농도(Effect concentration of 50%, EC_{50})인 EC_{50} 이 0.9~2.1 mg/l 범위에 포함되는지 확인 한 후 본 실험을 수행하였다. 중크롬산칼륨을 이용한 독성확인 실험은 총 11회 수행하였으며, 이때 EC_{50} 은 1.07 ± 0.34 mg/l였으며, Fig. 1에 결과를 나타냈다. 독성 결과는 24시간 후 생존율을 측정하여 농도-반응관계, 통계적 프로그램인 Probit과 Trimmed Spearman-Kärber method를 사용하여 반수영향농도를 산출하였다. 특히, 시료농도 100% (원시료)에서 10% 이하의 유영저해를 나타낼 경우 독성이 없는 것(TU0)으로 판단하였으며, 독성 값이 100% 조건에서 50% 이하의 치사율을 나타내는 경

Fig. 1. Acute responses (Effect concentration of 50%, EC_{50}) of test organisms to a standard toxicant, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, demonstrating the inherent variability of the toxicity test (Control Chart).

우에 대해서는 공정시험방법에서 제시하는 $0.02 \times \%$ 저해 영향율의 계산방법을 이용하여 산출하였으며, 생태독성시험 결과는 $TU(\text{Toxic Unit}) = 100/EC_{50}$ 으로 나타냈다.^{11,12)}

3. 생태독성 원인물질 탐색 및 저감평가

채수한 방류수에 대한 독성원인물질확인 및 저감평가를 위해 미 EPA에서 제공하는 Methods for aquatic toxicity identification evaluations Phase I, II, III에 의거하여 수행하였다.¹⁴⁻¹⁶⁾ Phase I(독성원인물질탐색) 단계에서는 물벼룩 급성독성시험으로 원시료 테스트, 휘발성물질 제거테스트, 유기화합물 제거 테스트, 부유물질 제거 테스트, 중금속 제거 테스트, 산화제 제거 테스트를 통해 원인물질을 확인하고자 하였다. Phase II(독성원인물질확인) 단계에서는 선정된 독성 화학물질 집단을 대상으로 화학분석을 수행하게 되는데 본 연구에는 총용존고형물(Total Dissolved Solids, TDS)에 영향을 파악하고자 양이온/음이온성 물질 분석을 위해 이온크로마토그래피를 이용하였다. Phase III(독성원인물질확증) 단계는 I, II를 통해 얻어진 독성원인물질에 대해 최종적으로 확인하는 단계로 상관관계 분석법, 독성물질 침

가법, 독성값 합산법, 생물 민감도 분석법, 독성물질 제거법, 생물 반응성 분석법이 있는데 본 연구에서는 제조 및 폐수처리 과정에서 독성 원인인물질로 판단된 물질을 제거한 후 독성이 제거되는지를 하는 독성물질제거법과 독성원인물질을 일정배수로 첨가하였을 때 독성 또한 일정 배수로 증가하는지를 확인하는 독성물질투여방법을 이용하여 실험을 수행하여 방류수에서 실질적으로 독성원인물질로 작용되는지 판단하였다. 염화합물 및 염소화합물에 의한 영향을 판단하기 위해 발광박테리아(*Vibrio fischeri*)를 이용한 급성독성평가를 수행하였으며 국내에서 개발되어 사용되고 있는 N-Tox(NeoEnBlz)를 사용하여 평가하였다. 동결 건조된 상태의 박테리아를 시험실시 직전, 활성화 용액에 녹인 뒤 사용하였고 염분농도를 20 psu로 조정한 후 해양오염공정시험법을 준수하였다.²⁾ 발광을 저해는 초기 발광량과 30분 후 발광량 차이의 비율을 이용하여 계산하였다.

III. 결 과

1. 폐수 특징 및 생태독성평가

경기도 내 공공하 · 폐수처리시설 15개소 사업장

Table 2. Wastewater characteristics of POTW in Gyeonggi-do

No.	Temp. (°C)	pH	DO (mg/l)	Conductivity (μs/cm)	Salinity (%)	Residual chlorine (mg/l)	NH ₄ -N (mg/l)	Hardness (mg/l)	TU
1	19	6.1	9.2	4,000	1.9	0.2	10.0	0	0.8
2	12	7.6	10.8	924	0.4	0	0.0	140	0.0
3	13	8.0	10.7	736	0.4	0.2	0.7	135	0.0
4	12	7.8	9.8	786	0.4	0.2	0.0	105	0.8
5	17	7.2	9.9	1,000	0.7	0.2	0.1	145	0.0
6	15	7.1	10.5	850	0.4	0.1	0.0	99	0.0
7	17	7.2	9.9	934	0.4	0	0.8	74	0.0
8	18	6.9	5.6	1,000	0.7	0.1	0.0	175	0.0
9	18	6.8	6.9	3,000	1.5	0.6	0.4	225	0.0
10	18	7.4	4.8	2,000	1.3	0.2	0.3	200	0.0
11	20	7.7	8.2	220	0.1	0.3	1.8	3	1.1
12	22	7.1	8.3	2,000	1.1	0.4	1.6	170	0.1
13	15	7.2	10.1	314	0.1	0.2	0.0	94	0.1
14	20	6.5	2.8	4,000	2.3	0.2	10.0	230	0.8
15	16	6.8	6.5	1,000	0.8	0.1	8.6	185	0.0
Average	16.8	7.2	8.3	1,517	0.8	0.2	2.3	132	0.2
Stdev	2.9	0.5	2.4	1,230	0.7	0.1	3.8	70	0.4

Table 3. Wastewater characteristics of Industrial wastewater (Operating Chart)

*Units: mg/l

No.	Effluent classification	Discharge point	Industry or facility	Operating hour (day)	Waste water (m ³ /day)	pH	BOD*	COD*	SS*	N-H*	T-N*	T-P*	ABS*
1	1	Ga	Textile dyeing	22/300	1,950	7~8	33.5	38.2	34.2	3.7	36.1	1.7	3.8
2	1	Ga	Pulp and paper	24/360	5,000	7~8	9	32.9	21.1	0.6	-	-	0.4
3	1	Ga	Pulp and paper	24/330	24,000	6~9	1,210	800	1,971	4.9	-	-	-
4	1	Ga	Pulp and paper	24/350	7,600	6~7	32	20	5	3	3.6	0.2	-
5	1	Ga	Pulp and paper	24/365	3,500	6~8	320	275	306	2.7	-	-	-
6	1	Ga	Pulp and paper	24/350	13,545	6~7	600	600	6000	2	2	2	-
7	1	Ga	Pulp and paper	24/330	7,108	6~7	1,300	1,000	1,400	2	60	10	-
8	1	Ga	Semiconductor and Electronics	24-365	39,677				No data				
9	1	Na	Semiconductor and Electronics	24/365	18,696				No data				
10	1	Na	Assembly metal product	24/300	2,321	6~8	58.2	48.8	64.2	2.3	28.1	1.6	
11	1	Na	Assembly metal product	24/365	3,908	7~8	150	210	180	10	-	-	-
12	1	Na	Assembly metal product	17/264	6,660				No data				
13	1	Na	Pulp and paper	24/350	7,570				No data				
14	1	C	Semiconductor and Electronics	24/365	43,260				No data				
15	1	C	Textile dyeing	8/300	1,800	9~11	600	700	250	25	30	5	10
16	1	C	Alcohol and Casting	18/300	3,364	10~11	500	400	250	5	13.4	0.8	3.1
17	1	C	Alcohol and Casting	24/348	16,420				No data				
18	1	C	Pulp and paper	24/350	7,900	7~8	200	200	450	1.4	3	0.1	
19	2	Ga	plastics and synthetic resins	24/365	1,573	7~8	2,500	2,000	12	3	-	-	-
20	2	Ga	pharmaceutical	8/300	925	6~8	300	250	150	8			3
21	2	Na	Semiconductor and Electronics	24/365	1,027				No data				
22	2	Na	Textile dyeing	8/300	1,500	4~7	640	680	600	45	15.6	0.4	
23	2	Na	Glue and gelatin	24/365	1,300	6~8	50	50	60	2	36	0.3	0.1
24	2	Na	Assembly metal product	8/300	1,800				No data				
25	2	C	Leather and fur	12/365	985				No data				

의 방류수에 대한 일반 수질항목과 생태독성 결과를 Table 2에 나타냈다. 시료의 평균 수온은 16.8°C, pH는 7.2, DO는 8.3 mg/l였으며, 전기전도도는 1,517 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 염도는 0.8‰, 잔류염소는 2.3 mg/l, 경도는 132 mg/l로 오염물질 배출허용기준에 모두 적합하였고, 생태독성 시험 결과 역시 $\text{TU} < 1(\text{TU}0.2)$ 로 기준 범위 내에 포함되는 것으로 나타났다.

1~2종 대상 사업장 25개소의 경우, 시료 채수 시 산업시설 폐수처리설치 신고증명서를 수집하였고, 이를 통해 조업 일수와 일 폐수 발생량, 방류수의 물리화학적 특징에 대해 Table 3에 정리하였다. 1종 사업장은 18개소, 2종 사업장은 7개소가 운영되고 있었으며 그 중 10개소는 “가” 지역, 9개소는 “나”

지역, 6개소는 “청정” 지역에 방류수를 배출한다. 또한, 업종별로는 펄프·종이 및 종이제품 제조시설(분류번호; 23) 8개소, 반도체 및 기타 전자부품제조시설(분류번호; 67) 4개소, 조립금속제품 제조시설(분류번호; 63) 4개소, 섬유염색 및 가공시설(분류번호; 18) 3개소, 주정제조 및 주조시설(분류번호; 14) 2개소, 의약품 제조시설(분류번호; 37) 2개소, 가죽 및 모피가공 제조시설(분류번호; 20) 1개소, 접착제 및 젤라틴 제조시설(분류번호; 46) 1개소가 분포되어 있었다. 일일 폐수 발생량은 업종에 따라 925~43,260 $\text{m}^3/\text{일}$ 로 다양하였으며, 오염물질 배출항목은 pH, BOD, COD, SS, N-H, T-N, T-P, ABS이며, 처리 방법은 대부분 물리·화학·생물학적 처리로 자체처리 혹

Table 4. Wastewater characteristics of industrial wastewater in Gyeonggi-do

	Temp. (°C)	pH	DO (mg/l)	Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Salinity (‰)	Residual chlorine (mg/l)	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	Hardness (mg/l)	TU
1	20	7.1	6.9	1,000	0.5	0.0	0.0	235	0.8
2	16	8.4	7.0	525	0.3	0.0	0.0	80	2.0
3	7	7.0	6.5	612	0.3	0.1	0.0	210	0.0
4	20	6.6	6.1	2,000	1.0	0.2	0.0	225	0.0
5	7	8.0	9.6	2,000	1.2	0.2	4.0	240	0.0
6	8	7.4	8.6	667	0.3	0.2	1.2	205	0.0
7	8	7.5	9.0	2,000	1.3	1.4	10.0	230	0.0
8	13	6.6	7.1	3,000	1.5	0.1	2.4	250	0.0
9	11	7.8	8.6	3,000	1.6	0.7	10.0	240	0.0
10	10	7.6	7.0	2,000	1.2	0.2	9.7	235	0.0
11	19	6.4	9.1	855	0.4	0.1	0.6	225	0.4
12	17	7.0	8.6	1,000	0.7	0.2	0.0	200	0.0
13	6	6.8	4.8	2,000	1.0	0.1	8.9	245	0.1
14	6	6.6	4.6	4,000	2.1	0.2	1.2	240	0.0
15	22	6.5	4.6	2,000	0.8	0.2	10.0	250	0.0
16	18	6.4	5.8	5,000	2.4	0.3	10.0	215	0.2
17	21	7.2	7.2	3,000	1.5	0.7	0.0	105	0.0
18	21	7.1	4.1	704	0.4	0.6	0.6	195	0.1
19	18	6.4	9.3	976	0.5	0.2	1.9	205	0.4
20	13	7.1	9.8	14,000	8.1	0.2	0.0	180	2.3
21	17	7.2	7.8	351	0.2	0.1	0.0	150	0.0
22	13	7.1	7.3	2,000	0.9	0.1	1.3	230	0.0
23	18	6.5	10.7	707	0.4	0.1	3.6	165	0.0
24	6	8.1	9.1	656	0.3	0.1	3.6	105	0.2
25	20	6.7	6.3	3,000	1.8	0.2	10.0	220	0.0
Average	14.8	7.1	7.4	2,242	1.2	0.3	3.6	200	0.2
Stdev	5.6	0.5	1.7	2,728	1.5	0.3	4.0	49	0.6

은 위탁처리과정을 통해 폐수를 배출하고 있었다.

Table 4는 각 개별사업장의 최종 방류수를 채수하여 실험실로 운반한 후 수온, pH, DO, 전기전도도, 염도, 잔류염소, 암모니아성 질소, 경도를 분석하여 정리한 것이다. 모니터링을 위한 분석이므로 잔류염소, 암모니아성 질소, 경도는 간이측정기를 이용하여 분석하였다. 조사 사업장의 평균 수온, pH, DO농도, 경도는 각각 14°C, 7.1, 7.4, 200 mg/l로 물벼룩에 영향을 미치지 않는 범위인 것으로 나타났으나, 전기전도도, 염도, 잔류염소 농도는 각각 351~14,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 0.1~8.1 mg/l, 0.0~1.4 mg/l로 다양한 범위로 나타났다. 25개 사업소 중 생태독성이 발현된 사업장은 제지 및 펄프 제조시설, 의약품 제조시설 2개소였으며 생태독성 값은 각각 2.0, 2.3으로 나타났다. 본 연구에서는 두 사업장 중 독성이 더 높게 발현된 의약품 제조시설을 대상으로 독성원인물질탐색 및 원인물질 확증단계 실험을 수행하였다.

2. 독성원인물질특성 파악

생태독성 허용기준을 초과한 의약품 제조시설의

경우, 독성원인물질 특성을 파악하기 위해 시료를 추가로 채수하여 조사하였으며 이때 방류수 내 생태독성 값은 TU 2.7로 분석되었다. 본 사업장은 의약품, 의료용 화합물 제조시설, 비알콜성 음료품 제조시설, 페가스 분진 세정 응축시설, 정수시설, 이화학시험시설 등에서 약 920 m³/일의 폐수를 배출하며, 폐수처리 방법은 Fig. 2와 같이 물리·화학·표준화생물학적 방법을 이용한 생물학적 처리 과정을 통해 처리하고 있었다. 또한, 다양한 제품군을 생산하는 제조공정을 가지고 있으며, 원료 가공과정에서부터 제조과정, 폐수처리 과정에 다량의 염을 함유한 폐수를 배출하며, 내용액제와 비알콜성 음료품 등을 제조할 때에도 다양한 원료를 함유한 유기성 폐수가 발생되어 Fig. 3과 같이 혼합되어 처리된다.

Table 5는 TIE Phase I 과정을 통해 사업장의 독성원인물질 특성을 파악한 결과로 부유물, 유기화합물, 휘발성물질, 중금속, 산화제, 암모니아 제거 시험과정에서 생태독성 값은 2.4~2.7로 독성이 저감되지 않았기 때문에 이 과정만으로 독성유발물질 그룹을 파악할 수 없었다.

Fig. 2. Wastewater treatment processes in pharmaceutical manufacturing

Fig. 3. Wastewater mixing zone and wastewater flow (A), Chemical input (B).

Table 5. TIE Phase I-toxicity change by various manipulations of the effluent samples

Tests		LC ₅₀ (%)	TU	Toxicity changes	Comments
Baseline toxicity test		75.0	2.6	No change	
Filtration test		73.7	2.7	No change	
C18 SPE test		74.7	2.6	No change	
Aeration test		75.0	2.6	No change	
EDTA test		75.0	2.6	No change	No detected group
Sodium thiosulfate test		75.0	2.6	No change	
Graduated pH test	pH 6	75.0	2.6	No change	
	pH 7	75.0	2.7	No change	
	pH 8	71.9	2.7	No change	

TIE Phase I에서 부유물, 유기화합물, 휘발성물질, 중금속, 산화제, 암모니아 제거시험 만으로 원인물질 특성을 파악할 수 없는 경우 농축장치, 제올라이트, 면역항체, 활성오니, 음이온/양이온수지, 초저온 동결법, 황화 제2철, 방사선 조사 혹은 명균, 활성탄 및 컬럼등을 이용하여 추가적으로 실시할 수 있다.¹⁴⁾ 본 연구에서는 독성유발물질로 양이온성, 음이온성 물질이 의심되어 이온크로마토그래피를 이용하여 총용존고형물 분석을 통해 TIE Phase II 과정을 수행하였다. 질산성질소, 나트륨이온, 칼륨이온 등 생태독성에 전혀 영향이 없는 수치로 분석되었으나, 염소이온 1,972 mg/l, 황산염이온 2,940 mg/l, 나트륨이온 2,806 mg/l 등은 높은 수치로 검출되었고 그 결과를 Table 6에 정리하였다.

본 사업장에서 발생하는 폐수의 독성원인물질이 염소이온과 황산염 이온이라는 것을 확증하기 위해

Table 6. Results of TDS (Total Dissolved solids) by TIE Phase II

Detection concentration (mg/l)	
Cl ⁻	1,972
SO ₄ ²⁻	2,940
NO ₃ ⁻	13
Na ⁺	1,806
K ⁺	15
Mg ⁺	41
Ca ⁺	17

폐수 내 염소이온과 황산염 이온을 제거한 뒤, 염소이온과 황산염 이온만을 재투여하여 독성원인물질을 확증하는 과정인 TIE Phase III 과정을 수행하였다.¹⁵⁾ 확증과정에서는 제조 혹은 폐수처리과정에서 독성원인 의심물질을 제거한 후 독성이 제거되는

Fig. 4. Results of Deletion Approach Method (A) and Spiking Approach Method (B) for TIE process (Toxicity Identification Evaluation Phase III).

지 확인하는 독성물질제거방법(Deletion Approach Method)과 독성원으로 의심되는 물질을 폐수에 첨가하여 독성의 증가양상을 분석하는 독성물질투여방법(Spiking Approach Method)이 있으며, 이 두 가지 실험을 수행하였다. 원인물질 제거 확인 실험(Fig. 4(a)) 결과, 원시료의 경우 원수 100% 조건에서 생존율이 0%, 50% 희석 조건에서 생존율이 100%였으나, 원인물질 제거 시료의 경우 모든 조건에서 생존율이 100%였다. 또한 원인물질 투여 실험(Fig. 4(b)) 결과, 원시료와 원인물질투여시료 100% 조건에서 독성이 저감되지 않은 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 “염-염소이온과 황산염이온”임을 확인할 수 있었고 염 이외의 오염물질에서 독성이 발현되는 부분이 없는지 확실하게 검증하기 위해 발광박테리아를 이용하여 30분 급성독성평가를 수행하였다. 그 결과, 독성이 검출되지 않아 본 사업장의 최종 방류수 내 물벼룩 급성독성 유발물질은 100% 염에 의해 발현되고 있다고 판단할 수 있었다.

IV. 고 찰

공공하·폐수처리시설 및 1~2종 사업장의 배출수를 대상으로 물벼룩을 이용한 급성독성실험을 수행한 결과 공공하·폐수처리시설에서는 독성이 발현된 곳은 없었으나, 1~2종 사업장 2개소(종이 및 펄프 제조시설, 의약품 제조시설)에서 독성이 발현되었다. 종이 및 펄프 제조시설 방류수의 경우, 실험 초기 시료에 의한 이상 현상(냄새, 부유물, 색도 등)

을 관찰하지 못했으나, 24시간 후 100% 시료에서 물벼룩이 흰색 먼지에 돌돌 말려 유영저해 혹은 사망한 것을 관찰하였다. Rosa 등(2008) 역시 이 업종 시료의 경우 물벼룩의 급성실험에서 12시간 경과 후 물벼룩이 자두모양(plum)의 형태를 띄고 있었으며 시료 희석 농도 구배에 따라 크기가 다르다고 보고했다. 낮은 농도의 경우, 물벼룩 측수에 희거나 노랗고 검은 실을 달고 다니다가, 24시간 후 이 형태가 두꺼워지면서 물벼룩의 유영에 저해를 준다고 보고했다.^{18,19)} 그러나, 모니터링을 수행한 항목의 결과값을 해석해서는 독성원인을 정확히 판단할 수 없으며 향후 독성원인물질 분석 및 검증과정에 대한 조사연구가 필요하다.

독성값이 높게 발현된 의약품 제조시설 배출수의 경우, 수온, pH, 용존산소, 잔류염소, 암모니아성 질소, 경도는 물벼룩 활동에 영향을 미치지 않는 범위로 나타났으나, 전기전도도가 14,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 염도(Salinity)는 8.1‰이었다. 물벼룩은 담수종이기 때문에 염에 대한 독성 영향인지 독성원인물질을 파악할 필요가 있었고, 실험결과 염소이온과 황산염이온이 독성유발 물질로 확인되었다.

염은 산의 음이온과 염기의 양이온에 의해 만들어진 화합물이다. 제조 과정에서 염이 발현될 수 있으며, 대장균 사멸을 위해 사용되는 염소성분도 염의 한 종류로 독성을 유발시킬 수 있다. 염화합물에 의해 물벼룩 독성이 발현되는 경우 해양생물인 발광박테리아 생태독성시험을 병행하면 방류수의 독성이 염에 의한 독성만 존재하는지 염에 의한 독

성과 유해물질에 의한 독성이 공존하는지 판단할 수 있다.^{17,19,20)} 예를 들면, 물벼룩에서도 독성이 발현되고 발광박테리아 발광물에도 저해를 준다면 그 시료는 미지의 물질이 생물에게 독성을 미치는 유해물질로 존재함을 의미한다. 또한 물벼룩에게 영향을 미치지만 발광박테리아에 대한 독성이 없다면 물벼룩에 독성을 미치는 물질은 “염”일 확률이 매우 높다. 발광박테리아는 해양생물이기 때문에 염농도 40‰까지 영향을 받지 않기 때문이다. 원인물질을 살펴 본 의약품 및 제조시설의 경우 방류수에 대한 발광박테리아 독성영향을 관찰되지 않아 최종 방류수 내 물벼룩 급성독성 유발물질은 100% 염화합물에 의한 것으로 판단하였다.^{5,20,21)}

기존 연구결과에 따르면, 실태조사 사업장 126개 사업소 중 생태독성값 TU1을 초과한 사업장 40개 중 9개 사업장(22.5%)의 원인물질로 염이 독성원인이었으며, 원인물질 탐색결과 염이 주요 독성원인물질로 판정된 경우는 17개 사업장 중 9개소(52.9%)였다.^{5,7)}

염화합물은 주로 자연적으로 생성되지만 유입수에 존재하지 않았던 유발물질이 처리공정을 거치면서 상승효과에 의해 독성이 강ان물질로 변성되거나, 사업장에서 제품 생산을 위해 사용되고 있는 원료물질에 의해 생성되거나, 폐수처리과정에서 생성되는 중간부산물질, 최종처리단계에서 대장균 사멸을 위한 소독공정에서 발생하는 염소이온 및 잔류염소 등이 독성원인물질로 작용한다.^{17,21)} 따라서, 방류수역에 유입될 때의 희석효과를 고려하더라도 과도한 농도의 염이 유입되는 경우 담수종에 영향을 미칠 수 있기 때문에 공공수역을 보호하기 위한 목적을 달성하기 위해서는 염에 대한 관리 대책이 별도로 추진될 필요가 있을 것으로 판단된다.

V. 결 론

경기지역에 위치한 공공하·폐수처리시설 12개소 및 1,2중 사업장 25개소를 대상으로 물벼룩(*Daphnia magna*) 생태독성 평가를 실시하였으며, 생태독성이 초과된 사업장의 방류수를 대상으로 독성원인물질 탐색 및 확인과정을 통해 생태독성 원인을 파악하였다. 그 결과 폐수종말 처리시설에서는 배출허용기준을 초과하는 시설은 없었으나, 1, 2중 사업장 25개

소 중 제지 및 펄프 제조시설, 의약품 제조시설에서 물벼룩 독성이 발현된 것으로 나타났다. 본 연구에서는 생태독성 값이 높은 의약품 제조시설을 대상으로 독성원인을 파악하였다. TIE Phase I 실험을 통해 원인물질을 그룹화 할 수 없었고 TIE Phase II 단계의 TDS 분석을 통해 양이온/음이온성 물질, 황산염과 염소이온이 확인되었고, TIE Phase III단계를 통해 이 물질들을 확증할 수 있었다. 전기전도도와 염도(Salinity) 분석 결과값이 각각 14,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 8.1‰로 물벼룩에 영향을 미칠 수 있는 정도로 분석되어 염화합물에 의한 것으로 예측되어 원인물질탐색 및 확인 실험을 수행하였고, 그 결과 염소이온과 황산염이온이 독성원인물질로 밝혀졌다. 따라서, 공공수역을 보호하기 위한 목적을 달성하기 위해서는 제조과정에서 적절한 부유물질의 처리 및 염화합물에 대한 관리 대책이 필요하다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 국립환경과학원 박사 후 연구과정 지원을 받아 수행된 연구임.

참고문헌

1. Kim EH, Jun YR, Jo H, Shim K, Jung J. Toxicity identification in metal plating effluent; Implications in establishing effluent discharge limits using bioassays in Korea. *Mar Pollut Bull.* 2008; 57(6-12): 637-644.
2. Ryu T, Cho J, Kim K, Yang C, Joung K, Yoon J, Choi K. Ecotoxicity test of wastewater by a battery of bioassay and toxicity identification evaluation. *Kor J Environ Health.* 2010; 25(3): 207-214.
3. Kim Y, Lee M, Choi K, Eo S, Lee H. Assessment of Korean Water Quality Standards for Effluent Discharged from the Dye Industry Based on Acute Aquatic Toxicity Tests Using Microbes and Macro-invertebrates. *J Environ Hlth Sci.* 2004; 30(3): 185-190.
4. Yoon N, Kim M, Kang S, kwon K, Bin J, Park H. Bioassay of stream and watercourse in Busan using the Water Flea (*Daphnia magna*). The annual report of Busan metropolitan institute of Health and Environment. 2008; 18: 137-50.
5. Korea MOE. Introduction of the Whole Effluent Toxicity (WET) Criteria for industrial wastewater

- from 2011. Industrial Wastewater Control Division, Water Quality Management Bureau (Korean); 2009. p.1-9.
6. Korea MOE. Toxicity Characterization of industrial effluents toxicity identification evaluation and TIE and TRE(II); 2009.
 7. Korea MOE. Toxicity Characterization of industrial effluents toxicity identification evaluation and TIE and TRE(III); 2010.
 8. Oh K, Kim J, Kim W, Lee S, Yoon H, Lee S. Ecotoxicity assessment of industrial effluent in Korea. *Kor J Water Qual.* 2006; 22(1): 37-44.
 9. Ra JS, Kim KT, Kim SD, Chang NI, Kim YS. Whole Effluent Toxicity (WET) test of discharging water of wastewater treatment plant using *Daphnia magna* and *Selenastrum capricornutum*. *Kor J Environ Eng.* 2004; 26(12): 1326-1333.
 10. Ra JS, Kim KT, Kim SD, Han Sk, Chang NI, Kim YS. Mixture toxicity test of ten major chemical using *Daphnia magna* by response curve method. *Kor J Environ Eng.* 2005; 27(1): 67-74.
 11. Korea MOE. Standard Methods of Water Quality, 2008.
 12. U.S. EPA, Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms, 5th ed; 2002.
 13. U.S. EPA, National Whole Effluent Toxicity (WET) implementation guidance under the NPDES program, EPA 832/B-04/003; 2004.
 14. U.S. EPA, Method for aquatic toxicity identification Evaluation: Phase I- Toxicity identification procedure, 2nd ed; EPA 600/R-91/003; 1991.
 15. U.S. EPA, Method for aquatic toxicity identification Evaluation: Phase II- Toxicity identification procedure, EPA 600/R-88/035; 1989.
 16. U.S. EPA, Method for aquatic toxicity identification Evaluation: Phase III- Toxicity identification procedure, EPA 600/R-92/81; 1993.
 17. U.S. EPA, Supplementary guidance for conducting health risk assessment of chemical mixtures; Risk assessment forum. EPA/630/R-00/002; 2000.
 18. Rosa R, Moreira-Santos M, Lopes I, Picado A, Mendonça E, Ribeiro R. Development and sensitivity of a 12-h laboratory test with *Daphnia magna* Straus based on avoidance of pulp mill effluents. *Bull Environ Contam Toxicol.* 2008; 81: 464-469.
 19. Kovacs T, Gibbons S, O'Connor B, Martel P, Paice M, Naish V, et al. Summary of case studies investigating the cause of Pulp and Paper Mill effluent regulatory toxicity. *Water Qual Res J Canada.* 2004; 39(2): 93-102.
 20. Schuytema GS, Nebeker AV, Stutaman TW. Salinity tolerance of *Daphnia magna* and potential use for estuarine sediment toxicity test. *Arch Environ Con Tax.* 1997; 33(2): 194-198.
 21. Goncalves AMM, Castro BB, Pardal MA, Goncalves F. Salinity effect on survival and life history of two freshwater cladocerans (*Daphnia magna* and *Daphnia longispina*). *Int J Lim.* 2007; 43(1): 13-20.