

물벼룩을 이용한 산업폐수 배출수의 생태독성 특성 연구

김시영[†] · 윤나나 · 지화성 · 한상민 · 권동민 · 이경심
수질보전과

Characteristics of Ecotoxicity in Industrial Effluent using *Daphnia magna*

Si-young Kim[†], Na-Na Yoon, Hwa-Seong Ji, Sang-Min Han, Dong-Min Kwon and Kyung-Sim Lee
Water Conservation Division

Abstract

The water quality and ecotoxicity were assessed at 30 emission facilities across eight industrial fields in Busan. The Toxic Unit(TU) was highest in the semiconductor and other electronic component manufacturer(16.1), and was followed by plating(2.8), assembling metal manufacturing facilities(1.2) and hospital(0.8). It was shown that Cu and Zn was the main source materials for the ecotoxicity in the assembling metal manufacturing and plating facility. It was 2.0 for influents and 0.0 for effluents at the public sewage treatment facility located at industrial area, and 1.4 and 0.4, respectively at the one located at urban center. The reason for the 0.4 of TU for the effluents from the sewage treatment facility at urban center seemed to be the chlorine disinfection before discharge, and it is recommended to replace the chlorine disinfection of ultraviolet disinfection for the final effluents in order to reduce the ecotoxicity. The TU was 2.5 at a hospital from three ones. This may be from the chlorine disinfectant used for sterilization of final effluents. The statistical correlation analysis between the TU and physicochemical items showed that only Cu($r=0.375$) had marginal correlation ($p<0.05$), while there was no correlation for the remaining items.

Key Words : *Daphnia magna*, ecotoxicity, TU, Industrial Effluent

서 론

환경부의 국내 수생태계 보호를 위한 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률 제32조 규정에 따라 2011년부터 폐수종말처리시설, 공공하수처리시설, 공공수역으로 직접 배출하는 1·2종 사업장, 2012년부터는 3·4·5종 사업장의 산업폐수 배출수에 대해 생태독성 배출허용기준이 적용된다.

국내에는 약 36,000여종의 화학물질이 유통되고 있으며, 연간 300여종의 화학물질이 신규 등록되고 있는 실정이다¹⁾. 이러한 화학물질들이 산업이나 제품 생산 과정에서 원료물질 또는 촉매로 사용되면서 각종 오염물질들이 산업폐수와 함께 배출되고 있다. 다양한 오염물질이 환경에 배출되어 수생태계에 악영향을 미치고 있고, 산업폐수 배출에 의한 오염의 영향을 줄이기 위해서는 산업 시설내의 폐수 처리 및 관리를 위한 친환경적 폐수 배출시설 관리 기술이 요구되나 현재까지의 산업

폐수 처리시설로는 다양한 오염물질 제거가 완벽히 이루어지기 어려운 실정이다. COD, BOD, TN, TP, SS, 등 일반 수질 항목, 중금속류 및 일부 개별 유해물질에 대해 관리하고 있으며, 기존 관리 물질만으로는 산업폐수 배출수를 친환경적으로 관리하기 어렵다. 따라서, 환경부의 물환경관리 기본계획(2006)에 따르면 물환경 정책이 종전까지 BOD, COD 등 오염물질 관리 위주에 초점이 맞춰져 있었다면, 최근에는 이러한 개별 오염물질이 수계에 혼합되었을 때 수생태계에 미치는 위해성에 대한 종합 관리에 초점이 맞춰져 있다.

수계에는 여러 가지 오염물질이 산재하고 서로 상호작용을 일으킬 수 있기 때문에 기존의 이화학적 수질 평가만으로는 위해성을 평가하기 힘들며, 위해성 여부를 판단하기 위해서는 통합독성평가가 이루어져야하는데 이러한 독성 영향을 살펴볼 수 있는 방법으로 생물검정(bioassay) 또는 생물모니터링이 있다. 이러한 생물을 이용한 검정방법은 수계의 오염을 총

[†]Corresponding author. E.mail : lsfmk@korea.kr
Tel : +82-51-757-7504, Fax : +82-51-759-2964

체적으로 평가할 수 있고, 잠재적인 독성 여부를 결정하는데 많은 도움을 줄 수 있으며, 이화학적 분석에 보완적으로 사용될 수 있다. 물론 독성원인 물질에 대한 정보를 얻기가 힘들기는 하지만 생물학적인 독성방법은 전체적인 위해성을 평가하는데 기초 자료를 제공할 수 있다²⁾.

세계 여러 나라에서도 이미 여러 화학물질로부터 수생태계 보호를 위해서 오염관리를 위해성 평가로 전환하고 있으며, 생물독성에 의한 혼합물의 위해성을 평가하고자 평가방법에 대한 많은 연구를 진행하고 있다^{3,4,5,6)}.

위해성 평가의 일환으로 사용되는 생물검정(bioassay)은 어떤 물질이 시험 유기체의 신진대사, 번식의 감소, 생체기능의 상실이나 치사 등에 미치는 영향을 조사 분석함으로써 오염물질의 유해성을 결정하는 방법이다⁷⁾. 많은 동식물성 생물체가 생물검정에 이용되고 있으며, 이러한 생물종들은 환경변수들이 적절히 제어되면 정확하고 간단한 시험 절차에 따라 사용될 수 있다⁸⁾. 일반적으로 생물검정에는 발광박테리아, 조류, 물벼룩, 어류, 수서 곤충 등의 수생생물이 많이 이용되고 있으며 그 중에서도 물벼룩은 높은 번식력, 짧은 생활사, 시험의 용이성, 독성물질에 대한 민감성, 결과의 중복성이 크기 때문에 오랜 기간 여러 가지 독성물질을 평가하는데 유용하게 사용되어져 왔다^{9,10)}.

따라서 본 연구에서는 오염 물질의 독성상호작용을 인지하는데 효과가 뛰어난 물벼룩(*Daphnia magna*)을 이용하여 부산지역 부산 지역 부산 지역대상으로 이화학적 수질항목 분석과 생태독성을 분석하고, 생태독성 음인물질 및 저감방법, 생태독성값(TU)과 이화학적 수질측정 항목의 농도간의 상관관계를 연구하였다.

재료 및 방법

연구재료

본 연구에서는 2010년에 각 구군에서 의뢰되는 부산지역 폐수 배출시설 8개 업종의 배출시설을 선택하였다. 배출시설의 업종별로 정리하면, 조립금속제품제조시설 13종, 1차 철강산업시설 3종, 도금시설 3종, 병원시설 3종, 알콜음료 제조시설 1종, 식품제조시설 2종, 반도체 및 기타 전자부품 제조시설 1종, 공공하수처리시설 4종(유입, 배출수 포함) 총 30개 산업폐수 최종 배출수의 생태독성 및 수질 분석을 실시하였으며, 공공하수처리시설의 경우 부산지역 공단지역, 주거지역에 위치한 공공하수처리장을 대상으로 하여 각각 9월, 10월에 유입수와 방류수를 분석 대상으로 하였다. 업종별 폐수 배출수의 시료채취 수는 Table 1과 같다.

물벼룩(*Daphnia magna*)을 이용한 생물독성평가

물벼룩이 생태독성평가에 중요한 시험생물로 선택되어 온 이유는 이 종이 전 세계적으로 넓게 분포하고 있으며, 논, 하천, 호수 등 담수역의 거의 전 지역에 서식하며, 담수먹이연쇄의 중요한 위치를 점하여 동물성 플랑크톤 집단을 대표하며, 단위생식으로 유전적 동질성 확보가 가능하며, 크기가 작아 다루기 편하고, 실내사육도 용이하며, 다른 무척추동물에 비해 약제에 대한 감수성이 높기 때문이다¹¹⁾.

물벼룩이 다른 생물에 비하여 상대적으로 민감성이 큰 이유는 아가미에서 비교적 많은 양의 물과 접촉하여 물이 창자를 통과하는데 있으며, 물벼룩(*Daphnia magna*)는 2분 동안에 체내 수분의 80 %를 교환할 수 있다¹²⁾. 이러한 이유로 독성물질에 대한 민감성이 매우 높으며 배양과 민감성에서 다른 생물에 비하여 장점을 가지고 있어 국제기구의 시험법에서는 시

Table 1. Industry type and number of discharge facilities

Industry type	Number of facilities
Assembling Metal Manufacturing Industry	13
1st Steel Manufacturing Industry	3
Plating Industry	3
Hospital	3
Alcohol Manufacturing Industry	1
Food Manufacturing Industry	2
Semiconductor and Other Electronic Component Manufacturing Industry	1
Public Sewage Treatment Plant	4

험생물로 *Daphnia magna*를 사용토록 하고 있다.

*Daphnia magna*를 이용한 독성 시험은 여러 분야에서 오랜 기간 동안 시행되고 있다. *Daphnia magna*는 1940년경부터 독성시험에 사용되었고, 특히 산업폐수에서 발생할 수 있는 유기 물질 및 여러 중금속류에 대한 독성발현농도(Threshold Concentration)를 발표한^{13,14)} 이후, 이에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. Buikema 등(1972)은 물고기를 이용한 시험에 비해 물벼룩이 보다 민감하게 반응하며 표준화 기술의 적용이 가능하고 시험기간이 짧고 보다 경제적이라고 밝혔으며¹⁵⁾

Biesinger 등(1972)은 금속들이 *Daphnia magna*의 생존, 성장, 번식과 신진대사에 미치는 영향을 연구하였으며 이들 금속이 *Daphnia magna*에 대한 급성독성과 만성독성에 깊은 관계를 가지고 있음을 밝혔다¹⁶⁾. Baudouin 등(1974)은 *Daphnia magna*를 포함한 담수산 동물플랑크톤류에 대한 여러 가지 금속으로 급성독성을 비교하여 *Daphnia*류의 감수성이 확립된 상태이다¹⁷⁾. Table 2는 각종 중금속 물벼룩 독성시험 결과를 나타낸 것이다.

Table 2. EC₅₀ values and 95 % confidence limits for heavy metal using *Daphnia magna*

Heavy metal	48hr EC ₅₀ (mg/L)	48hr EC ₅₀ (mg/L)	48h EC ₅₀ (μ g/L)	24h EC ₅₀ (mg/L)
	Mount, D. I. ¹⁸⁾ (1984)	Khangarot, B. S. ¹⁹⁾ (1987)	Lucia Guilhermino ²⁰⁾ (1997)	Jae-Won Jeong ²¹⁾ (2000)
Cd	0.118 (0.089-0.155)	1.88 (1.09-3.29)	9.48 (9.27-9.69)	0.054 (0.048-0.060)
Pb	4.400 (3.600-5.300)	3.61 (2.83-4.4)	-	0.74 (0.46-1.20)
Hg	-	0.0052 (0.0042-0.0072)	1.5 (1.47-1.48)	-
Cu	0.146	0.093 (0.081-0.112)	21.0 (20.93-21.09)	0.030 (0.026-0.036)
Zn	-	0.56	916 (909-923)	-
As	3.800 (3.300-4.300)	-	-	3.4 (2.8-4.1)
Cr	0.050 (0.039-0.065)	1.79 (1.24-2.49)	-	0.12 (0.08-0.19)

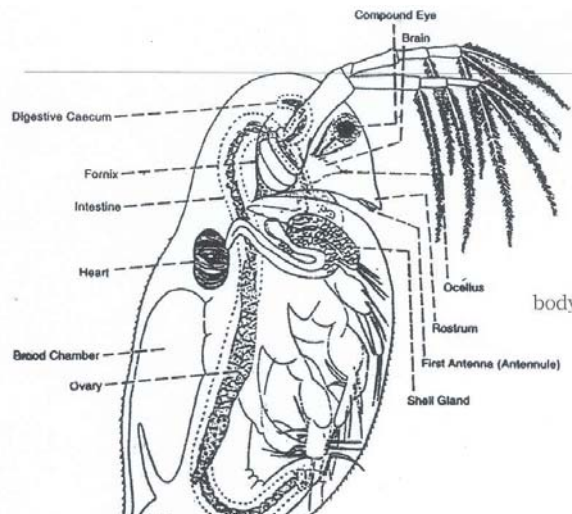


Fig. 1. Structure of *Daphnia magna*.

물벼룩(*Daphnia magna*)

물벼룩은 소형 갑각류로서 전 세계적으로 11과 52속 450여 종이 있으며, 이 중 95 %가 담수에 서식하며 이들은 유속이 빠르지 않은 강이나 개울을 비롯하여 거의 모든 담수역에 서식하는 저서성 또는 부유성 무척추 동물이며, 그 중 우리나라에서 발견되는 종은 총 55종이다²²⁾.

*Daphnia magna*는 수계에서는 식물 플랑크톤이나 세균류를 직접 섭식하는 1차 소비자로 생태계의 중요한 역할을 하며, 최대크기는 5~6mm 정도로 국내에서 흔히 발견되는 물벼룩보다 크기가 커 큰물벼룩이라고 불리기도 하는 담홍색을 띤 난형의 생물이다²³⁾.

환경조건이 양호할 경우 2~3일 간격으로 탈피와 포란을 반복하면서 개체를 증식하고 체장(體長)도 증가한다. 생식은 주로 무성생식을 하면서 암컷만 생산하는데 수온저하, 먹이 부족, 과밀생육 등 환경조건이 나빠지면 수컷이 생겨나 유성생식을 통해 내구성이 강한 검은색의 수정란(ephippium)을 2개 정도 만든다. 이러한 수정란은 단단한 각에 의해 싸여 있다가 환경조건이 양호해지고 적절한 온도가 유지되면 부화하여 다시 무성생식을 되풀이 한다²⁴⁾.

구조적으로 등편이 막혀있고 배편이 열려져 있으며 여기에 4~6쌍의 유영강모가 달려있다. 특히 *Daphnia magna*는 두부와 몸통과의 구별은 뚜렷하지 않고 주둥이가 잘 발달하여 있다. 일반적으로 흘눈을 가지며 소화기관도 대단히 간단하여 입에서부터의 짧은 식도가 작은 위를 거쳐서 완만한 S자 형태로 배 밑에 직장이 연결되어 있고 등에는 꼬리 돌기가 1개 달려있다. *Daphnia magna*의 구조는 Fig. 1과 같다.

물벼룩(*Daphnia magna*) 급성독성시험 및 이화학적 항목 분석

물벼룩(*Daphnia magna*)의 배양 최적 온도는 20 ± 2 °C로 서 사육실의 온도를 이 범위내로 유지하기 위하여 냉난방기를 사용하였으며, 먹이는 상용용 Chlorella를 하루에 한번 일 정량을 공급하였다. 조명은 500~1000 Lux로 16시간은 light, 8시간은 dark로 유지하였으며, 배양액으로는 미국 EPA에서 제시한 Hard water를 사용하였다. 본 시험에 사용한 *Daphnia magna*는 국립환경과학원에서 분양받아 사용하였다.

물벼룩 급성독성시험은 환경부 수질오염 공정시험기준²⁵⁾에 따라 수서무척추동물인 물벼룩을 이용하여 시료의 급성독성을 시험법을 실시하였으며, 시험을 실시할 때는 계대사육(여러 세대를 거쳐 사육)한 생후 2주 이상의 물벼룩 암컷 성체를 시험 전날에 새롭게 준비한 용기에 옮기고 그 다음날까지 생산한 생후 24시간 미만의 어린개체(neonates)를 사용하였다. 급성 독성시험방법은 다음과 같다. 먼저 채취한 시료를 여러 비율로 희석한 시험 시험생후 24시간 미만의 어린개체(neonates)를 넣고 24시간 후 유영상태를 관찰하여 시료농도와 유영저해를 보이는 물벼룩의 비율 사이의 관계를 통해 물

벼룩의 50 성체유영저해를 받는 시료농도를 구하고 단위환산을 통해 생태독성값을 계산한다. 실험순서를 요약하면,

1. 시료의 희석비는 대조군(희석수), 100 %(원수), 50 %, 25 %, 12.5 %, 6.25 %로 하여 준비한다.
2. 한 농도 당 최소 20개체 이상의 시험생물을 사용하며, 이때 4개 이상의 반복구를 둔다. 이때, 시험용액의 양은 50 mL로 한다.
3. 독성시험 전과 후에 대조군, 최저농도, 최고농도에서 수온, pH, 용존산소를 측정한다.
4. 시험기간 동안 조명은 명:암 = 16 : 8 시간을 유지하도록 한다.
5. 실험온도는 20 ± 2 °C 범위를 유지 되어야 한다.
6. 시험기간 중 지수식 시험방법(static non-renewal test)을 사용하여 시험용액을 교환하지 않는다. 시험기간 동안 먹이 공급을 하지 않고 폭기도 하지 않는다.
7. 24시간 후의 유영저해 및 사망여부를 관찰하여 그 결과 반수영향농도 (EC₅₀, median effective concentration) 구한다.

여기서, 유영저해(immobilization)란 시험용기를 조용히 움직여 준 후, 약 15초 후에 관찰하여 일부기관(촉각, 후복부 등)은 움직이지 않거나 유영하지 않는 것을 말하며, 반수영향농도(EC50)는 일정 시험기간 동안 시험생물의 50 %가 유영저해를 일으키는 시료농도(시험수 중 시료의 함유율 %)이다.

수질 측정 항목은 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률 시행규칙 제34조 별표13 “수질오염물질의 배출허용기준”에서 정한 항목 대하여 수질오염공정시험기준에 따라 이화학적 항목을 분석하였다.

생태독성값(TU) 계산 방법 및 표준독성시험(Standard Reference Toxicity Test)

생태독성값(TU, toxic unit) 계산은 단위시험기간 동안 물벼룩의 50 %가 유영저해를 일으키는 농도(시험수 중 시료 함유율 %)인 EC₅₀을 $100/EC_{50}$ 으로 환산한 값을 말하며, 100 % 시료에서 물벼룩의 0~10 %에 영향이 있을 경우에는 TU를 0으로 하고, 물벼룩의 10~49 %에 영향이 있을 경우에는 $0.02 \times$ 영향 받은 퍼센트로 TU를 계산한다. 50 % 이상 영향이 있을 경우에는 통계프로그램을 이용하여 EC₅₀을 구한 후 생태독성값(TU = $100/EC_{50}$)을 계산한다. 본 연구에서는 US-EPA에서 제시하는 probit method를 이용하여 EC₅₀값을 구하였고 생태독성값(Toxic Unit, TU)으로 전환하였다.

시험 물벼룩의 민감도와 실험절차의 전반적인 신뢰성을 점검하기 위하여 잘 통제된 환경에서 정해진 시험절차에 따라 실험을 실시하여야 한다. 이를 확인하기 위하여 다이크롬산 칼륨(K₂Cr₂O₇)을 표준독성물질(Standard Reference toxicity substance)로 사용하여 표준독성시험을 수행하였다. ISO에서는 용존산소농도가 2 mg/L 이상, 대조구의 유영 저해율이 10

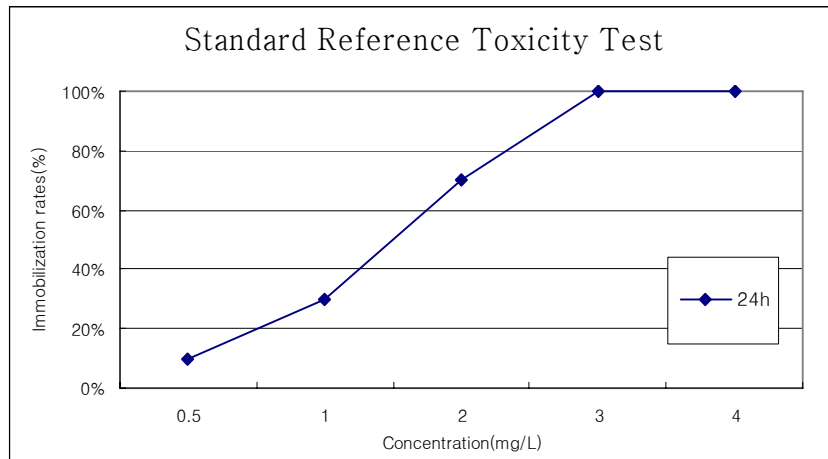


Fig. 2. The concentration–response curve of *Daphnia magna* toxicity on standard reference toxicity substance.

Table 3. Wastewater quality of 1st steel manufacturing facilities

(unit : mg/L)

Sample No	COD	SS	TN	TP	CN	Cr6+	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Hg	Cd	Pb	TU
A1	6.5	3.5	2.140	0.432	ND	ND	ND	0.042	0.32	0.102	0.056	ND	ND	ND	ND	0.7
A2	4.8	3.1	1.723	0.356	ND	ND	ND	0.021	0.13	0.056	0.045	ND	ND	ND	ND	0.0
A3	4.1	2.2	1.523	0.312	ND	ND	ND	0.056	0.23	0.032	0.032	ND	ND	ND	ND	0.0
Mean	5.1	2.9	1.795	0.367	ND	ND	ND	0.040	0.23	0.063	0.044	ND	ND	ND	ND	0.2

%이하이며 표준지표독성물질인 K2Cr2O7의 24시간 EC₅₀값이 0.9~2.0 mg/L의 범위 내에 있으면 시험이 정당하게 이루어졌음을 인정한다고 하였다²⁶⁾.

본 연구에서 K2Cr2O7을 이용한 표준독성시험 결과, 24시간 EC₅₀값이 1.24 mg/L로 ISO에서 정한 범위 내에 있는 것으로 확인되었다. Fig 2는 표준지표독성시험에 사용된 K2Cr2O7 0.5, 1, 2, 3, 4 mg/L에 대한 물벼룩 24h 유영저해율(%)을 나타낸 농도-반응곡선(concentration - response curve)이다.

결과 및 고찰

본 연구에서는 8개 업종에 대하여 이화학적 항목 분석 및 물벼룩(*Daphnia magna*)을 이용한 생태독성을 분석하였다.

1차 철강산업시설

본 연구에서 수행한 1차 철강산업시설은 3개의 배출수 시료를 대상으로 분석하였다. COD 4.1~6.5 mg/L, SS 2.2~3.5 mg/L, TN 1.523~2.140 mg/L 이며, 1차 철강업종

의 중금속 항목은 Table 3과 같이 Mn, Fe, Cu, Zn이 조금 검출되었을 뿐 다른 중금속은 검출되지 않았다. 그리고 현행 수질오염배출허용기준 이하였다.

1차 철강산업시설의 물벼룩 독성시험을 수행한 결과 Table 3과 같이 A1 배출수 시료에서 TU(Toxic unit) 0.7로 독성이 조금 나타났을 뿐 나머지 2개의 시료에서는 독성이 나타나지 않았으며 평균 0.2 TU로 분석되었다. A1시료의 경우 COD 6.5 mg/L, SS 3.5 mg/L TN 2.140 mg/L 등으로 유기물질의 농도는 낮으나 독성이 나타난 것은 Cu가 0.102 mg/L로 문헌에 따르면 Cu의 48h EC₅₀ 값이 0.021~0.146 mg/L^{18,19,20,21)}로 충분히 독성을 일으킬 가능성이 있다고 판단된다. 따라서 A1 배출수 시료의 경우 Cu가 물벼룩 생태독성의 원인이라 판단된다. 또한 1차 철강산업시설의 생태독성에 영향을 주는 요인으로는 구리와 아연 도금 공정에서 발생하는 폐수, 공정에서 발생하는 수용성 오일폐수, 산세공정 시 부산물로 발생하는 염소 등이 문제가 될 수 있다. 또한 1차 철강산업시설의 주요 독성 원인 물질은 중금속과 염류중 Chloride로 주 발생공정은 수세공정으로 기존 처리 공법으로는 물리, 화학적 처리를 하고 있으며, 이러한 방법으로는 중금속을 제거하기에는 다소 미흡한 것으로 판단된다. 이를 보완하기 위하여

이온교환수지, 킬레이트 수지 등의 전처리가 필요이며, 폐수 배출량이 많은 수세공정의 단위 공정 후단에 중금속 제거시설을 추가로 설치함으로써 독성원인 물질을 저감 할 수 있을 것으로 판단된다²⁷⁾.

조립금속제품제조시설

조립금속제품제조시설은 13개 배출수 시료를 대상으로 분석하였다. COD 3.8~29.3 mg/L 평균 13.4 mg/L, SS 2.3~12.2 mg/L 평균 6.2 mg/L, TN 0.063~46.320 mg/L 평균 9.867 mg/L이며 조립금속제품제조시설의 중금속 항목은 Table 4와 같이 나타내었다. Table 4에서 보는 바와 같이 생태독성의 주요 원인 물질인 Cu이 경우 최소 불검출~최대 0.324 mg/L이며 Zn은 0.015~9.640 mg/L로 나타났다. 또한 C10 배출수 시료의 경우 Zn이 9.640 mg/L로 현행 수질 오염물질의 배출허용기준 5 mg/L를 초과하였다. 조립금속제

품제조시설의 물벼룩 독성시험을 수행한 결과는 Table 4에서와 같이 13개 배출수 시료 중 9개 배출수 시료에서 독성이 나타났으며 6개 사업장이 TU 1이상이며, C10 시료의 경우 TU 6.2로 독성이 높게 나타났다. C3, C4, C5, C6, C13의 경우 TU값이 1.2~1.8이며 이것은 물벼룩 급성독성을 유발하기에 충분한 Cu의 농도이다. 이들 배출수의 경우 Cu가 물벼룩 급성독성원이라 판단된다. C10 방류수의 경우 TU 6.2로 조립금속제품제조시설의 배출수 시료 중 생태독성(TU)이 가장 높으며 Cu는 는 는 는 는 는 하지만시료 중 생9.640 mg/L로 물벼룩 급성독성의 경우 Zn이 48h EC₅₀ 값이 0.56~0.92 mg/L^{19,20)}로 충분히 독성을 일으킬 가능성이 있다고 판단된다. 그리고 Fig. 3은 C10, C13 배출수 시료의 물벼룩 급성독성평가에서 얻은 농도-반응곡선(concentration - response curve)이다.

Table 4. Wastewater quality of assembling metal manufacturing facilities

(unit : mg/L)

Sample No	COD	SS	TN	TP	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Hg	Cd	Pb	TU
C1	4.4	2.3	2.049	4.849	0.08	0.083	0.16	ND	0.046	ND	ND	ND	ND	0.0
C2	3.8	3.1	0.063	0.288	ND	0.183	0.03	ND	0.063	ND	ND	ND	ND	0.0
C3	8.8	3.3	16.420	0.238	ND	0.007	0.70	0.088	0.015	ND	ND	ND	ND	1.2
C4	9.4	5.3	1.530	0.083	ND	0.010	0.47	0.063	0.060	ND	ND	ND	ND	1.4
C5	10.5	7.2	16.068	0.012	ND	0.009	0.69	0.122	0.048	ND	ND	ND	ND	1.4
C6	12.0	8.6	4.635	0.003	ND	0.011	0.51	0.132	0.083	ND	ND	ND	ND	1.6
C7	13.4	12.2	3.434	0.300	ND	0.692	0.30	0.013	0.542	ND	ND	ND	0.02	0.0
C8	15.0	9.4	7.620	0.048	ND	1.732	0.18	0.007	0.184	ND	ND	ND	ND	0.4
C9	24.5	8.9	6.834	0.584	ND	0.391	0.31	ND	0.418	ND	ND	ND	ND	0.0
C10	20.5	7.9	46.320	5.442	ND	0.035	0.09	ND	9.640	0.010	ND	ND	ND	6.2
C11	7.0	3.9	10.970	0.250	ND	ND	2.02	ND	0.005	ND	ND	ND	ND	0.7
C12	15.6	3.0	-	-	ND	ND	2.86	ND	0.025	ND	ND	ND	ND	0.7
C13	29.3	5.6	2.463	0.016	ND	ND	0.13	0.324	0.052	ND	ND	ND	ND	1.8
Mean	13.4	6.2	9.867	1.009	0.01	0.243	0.65	0.058	0.860	0.001	ND	ND	ND	1.2

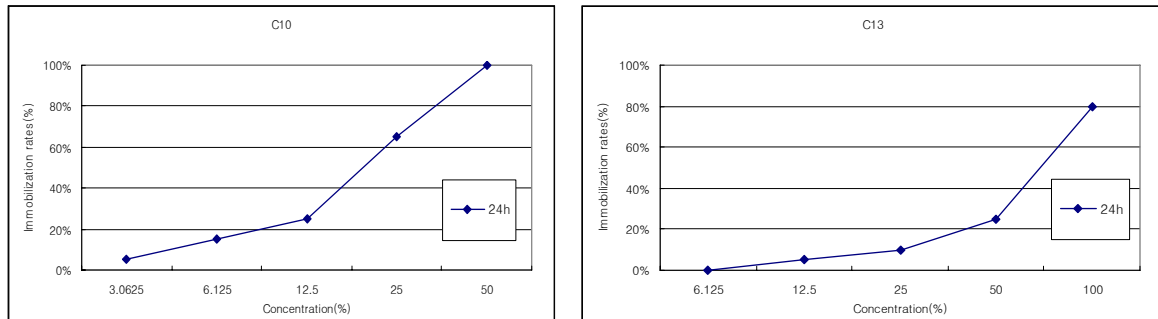


Fig. 3. The concentration-response curve of *Daphnia magna* toxicity on C10, C13.

C10 배출수 시료는 금속표면에 화학변화를 일으켜서 인산염 또는 산화피막 등을 만들어 주는 화성처리 공정에 사용되는 고농도의 피막제의 부적절한 처리로 인한 폐수 처리시설에 과부하를 일으켜 제대로 처리되지 않은 폐수로 생태독성이 유발되었을 것으로 사료된다. 조립금속제품제조시설의 폐수발생 특성은 생산 공정 중 탈지, 화성피막, 전착도장 공정에서 유기화합물질과 중금속을 다량 포함한 폐수와 탈지공정, 화성피막, 전착도장 공정 등에 발생하는 세척폐수, 탈지조에서 탈지폐액 교환 시 발생하는 폐수 등으로 인하여 독성유발 가능성이 높다. 주요 독성 유발 원인 물질로는 피막제, 구리, 아연 등으로 나타나고 있다. 고농도의 폐수가 다량 발생 시 별도의 집수조를 설치하여 유입되는 폐수의 수질 균등화를 통한 폐수처리시설에 과부하를 방지 하여 폐수 처리 효율을 높일 수 있으며, 유기화합물 등을 제거를 위한 활성탄여과로 생태독성을 저감할 수 있다고 판단된다²⁸⁾.

도금시설

도금시설은 금속을 사용하여 물질에 맞게 상품을 제작한 후 표면에 먼지, 녹 등을 깨끗이 제거한 다음 도금을 실시하게 된다. 도금 과정에서 도금 될 금속은 음극에 작용하고 용액 중의 도금을 위한 금속은 양극으로 작용하게 된다. 도금

시설에서 배출되는 폐수의 양은 비교적 적은 편이나 독성 물질을 함유하고 있다. 본 연구에서 도금시설은 3개 배출수 시료에서 시료를 분석하였다. 도금시설에는 COD 6.4~24.0 mg/L 평균 14.6 mg/L, SS 4.2~13.1 mg/L 평균 8.5 mg/L, TN 0.682~24.840 mg/L 평균 12.919 mg/L로 나타났으며, 도금시설의 중금속 항목은 Table 5와 같이 Mn, Fe, Cu, Zn이 검출되었으며 Cu의 경우 D1 방류수 시료에서 0.951 mg/L 검출되었으며 현행 수질오염물질의 배출허용기준 3 mg/L를 초과를 초과하지는 않았다.

도금시설의 물벼룩 독성시험을 수행한 결과 TU 7.8, 0, 0.7로 평균 TU 2.8로 나타났으며, D1 방류수 시료의 경우 일반 항목인 COD 24.0 mg/L, SS 4.2 mg/L, TN 13.234 mg/L이며 생태 독성값은 TU 7.8로 높게 나타났다. D1 방류수의 경우 Table 5에서 보는 바와 같이 Cu가 0.951 mg/L로 물벼룩에 생태독성을 유발하기에 충분한 농도이다. Fig. 4는 D1 시료의 물벼룩 급성독성평가에서 얻은 농도-반응곡선 (concentration - response curve)이다. 도금시설의 경우 여러 가지 유독성 물질 중에서도 중요한 것은 크롬, 아연, 구리, 니켈, 주석, 시안화물 등이며 산알카리성 세정제, 유분 등이 함유되어 있어 이들 물질의 관리에 세심한 주의가 요구된다.

Table 5. Wastewater quality of plating facilities

Sample No	COD	SS	TN	TP	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Hg	Cd	Pb	TU
D1	24.0	4.2	13.234	ND	ND	0.005	0.05	0.951	0.014	ND	ND	ND	ND	7.8
D2	13.3	8.3	0.682	0.422	ND	0.205	0.17	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0
D3	6.4	13.1	24.840	0.043	ND	0.270	ND	0.032	0.019	ND	ND	ND	ND	0.7
Mean	14.6	8.5	12.919	0.155	ND	0.160	0.07	0.492	0.011	ND	ND	ND	ND	2.8

(unit : mg/L)

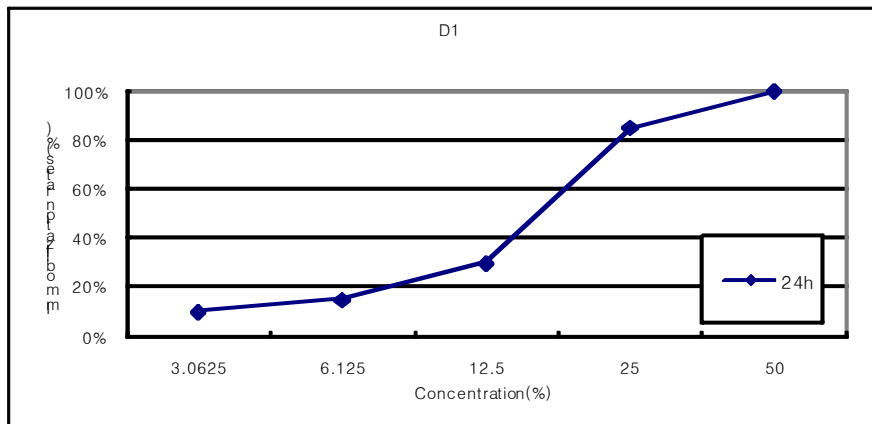


Fig. 4. The concentration-response curve of Daphnia magna toxicity on D1.

하지만, E1 배출수의 경우 Table 7에서와 같이 물벼룩 급성 독성 시험결과 TU 16.1로 매우 높게 나타났으며, 다른 이화학적 항목에서 생태독성을 유발할 수준의 농도를 가진 항목은 없었다. 현행 수질오염물질의 배출허용기준이 정해진 항목외의 다른 생태독성 원인 물질로 인하여 생태독성이 유발되었거나 또는 각각의 오염물질들이 상호작용을 통해 상가적, 상승적 작용 등을 거쳐 생태독성을 유발한 것으로 판단된다. Fig. 5는 E1 시료의 물벼룩 급성독성평가에서 얻은 농도-반응곡선(concentration-response curve)이다.

식품 및 알콜음료 제조시설

식품제조 업종은 2개 배출수 시료와 알콜음료 제조시설은 1개 배출수 시료에 대하여 이화학적 분석 및 생태독성을 분석하였다. Table 8에서와 같이 식품제조시설의 배출수 시료(G1, G2)는 COD 6.0, 14.4 mg/L, BOD 2.2, 17.7 mg/L, SS 9.3, 4.8 mg/L로 나타났으며, 중금속 항목 Mn, Fe, Cu, Zn은 조금 검출되었을 뿐 다른 중금속은 검출되지 않았다. 알콜음료 제조시설의 방류수 시료(J1)는 COD 24.7 mg/L, BOD 8.5 mg/L, SS 3.5 mg/L, TN 1,620 mg/L이며 Table 8과 같이 중금속도 일부 검출되었다. 식품 및 알콜음료 제조시설의 물벼룩 생태독성 값은 3개의 시료 모두에서 독성이 나타나지 않았다.

공공하수처리장

2011년부터 공공하수처리장은 생태독성제도가 도입되며 생태독성기준이 TU 1이 적용된다. 본 연구에서는 2개 공공하수처리장의 유입수와 배출수에 대한 이화학적 항목과 생태독성을 분석하였다. H 공공하수처리장은 공단지역에 위치한 하수처리장으로 처리용량 285,000 m³/day, 하수처리방법은 A2O 공법으로 각 사업장에서 폐수를 처리 후 방류한 배출수가 생활하수와 혼합되어 H 공공하수처리장으로 유입된다. I 하수처리장은 도심과 인접하여 있으며 처리용량 286,000 m³/day, 하수처리방법은 표준활성슬러지법으로 주로 생활하수가 유입된다. H, I 공공하수처리장의 유입수, 방류수의 일반 항목 분석 결과를 Table 9에 나타내었다. 공단 주변에 위치한 H 공공하수처리장의 유입수는 COD 72.0 mg/L, BOD 54.0 mg/L, SS 43.1 mg/L, TN 38.840 mg/L이며, 도심에 위치한 I 공공하수처리장의 유입수는 COD 56.0 mg/L, BOD 105.7 mg/L, SS 77.9 mg/L, TN 34.250 mg/L로 나타났다.

또한, Table 9에서와 같이 H 공공하수처리장의 유입수 생태독성값은 TU 2.0, I 공공하수처리장의 유입수 생태독성값

은 1.4로 H 공공하수처리장이 조금 높게 나타났다. 이것은 Cu(0.106 mg/L)와 유입수의 유기물질들의 상호작용에 의해 생태독성이 나타난 것으로 판단된다. 또한, I 공공하수처리장의 유입수는 BOD 105.7 mg/L, SS 77.9 mg/L로 다소 높게 나타나 유기물질들의 상호작용에 의해 생태독성이 유발된 것으로 판단된다. 공공하수처리장의 배출수 생태독성값은 H 공공하수처리장 TU 0으로 생태독성이 나타나지 않았지만, I 공공하수처리장 TU 0.4로 나타났다. 공공하수처리장이 생태독성 TU 0.4로 나온 것은 최종방류수의 염소소독의 영향으로 판단되며, 공공하수처리장의 경우 다양한 종류의 폐수가 유입되고, 개별 사업장의 최종 방류수보다 방류량이 많아 독성 부하량의 관점에서 수계에 미치는 영향이 많으므로 최종 방류수의 살균 소독을 위한 염소소독제의 사용을 자외선 살균 방식으로의 변경 또는 염소소독제의 적절한 농도 주입이 요구된다.

업종별 생태독성값 및 생태독성과 오염물질별 농도와의 상관관계 분석

이화학적 항목 분석 결과 현행 수질오염물질의 배출허용기준을 초과한 배출수 시료는 조립금속제조시설의 C10 배출수 1건(Zn 9,640 mg/L, 기준 5 mg/L)이며, 업종별 평균 생태독성값을 구해본 결과 Table 10과 같이 반도체 및 기타 전자부품제조시설 TU 16.1, 도금시설 TU 2.8, 조립금속제조시설 TU 1.2, 병원시설 TU 0.8순으로 나타났다.

물벼룩 생태독성값과 이화학적항목의 상관분석에 대한 선행 연구결과^{29,30)}에 의하면 수질분석 항목인 BOD, COD, 중금속 등의 농도와 생태독성 값과의 상관관계가 매우 낮은 것으로 나타나고 있다. 본 연구에서는 이화학항목 분석 값과 물벼룩 생태 독성값(TU) 간의 상관성 분석은 SPSS for Windows 프로그램을 사용하여 pearson 상관분석을 하였다.

Table 11은 물벼룩 급성독성 값과 이화학적항목간의 상관분석을 실시한 결과로, BOD는 방류수 시료의 수가 적어 상관분석에서 제외 하였으며, Cu($r=0.375$)는 유의수준 0.05이하에서 낮은 상관관계를 보일 뿐, 나머지 항목들과는 상관관계를 나타내지 않았다. 이것은 같은 업종이라도 산업폐수 배출시설에 따라 유기물을 주로 배출하는 시설, 중금속 중 일부 중금속만 농도가 높은 경우(Cu, Zn 등) 등 각기 다양한 폐수 발생 특성을 나타내기 때문에 생태독성 값과의 상관관계가 낮은 것으로 판단되며 또한 방류수의 농도수준이 대부분 낮아 상관관계 분석 시 변수가 가질 수 있는 범위가 너무 좁고 불검출 항목도 많아 상관관계 분석이 매우 낮은 것으로 판단된다.

Table 8. Wastewater quality of food and alcohol manufacturing facilities

(unit : mg/L)

Sample No	COD	BOD	SS	TN	TP	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Hg	Cd	Pb	TU
G1	6.0	2.2	9.3	10.424	0.039	ND	ND	0.10	0.008	ND	ND	ND	ND	ND	0.0
G2	14.4	17.7	4.8	-	-	ND	0.008	0.14	ND	0.029	ND	ND	ND	ND	0.0
J1	24.7	8.5	3.4	1.620	2.155	0.01	0.184	0.23	0.039	ND	ND	ND	ND	ND	0.0

Table 9. Wastewater quality of public sewage treatment plants

(unit : mg/L)

Sample No	COD	BOD	SS	TN	TP	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Hg	Cd	Pb	Total coliform	TU	
H	raws	72.0	54.0	43.1	34.840	1.590	0.01	0.075	0.32	0.106	0.115	ND	ND	ND	ND	20000	2.0
	effluents	18.4	3.0	1.1	14.975	0.882	0.01	0.161	0.24	0.019	0.405	ND	ND	ND	ND	110	0.0
I	raws	56.0	105.7	77.9	34.250	2.760	ND	0.201	0.27	0.014	0.003	ND	ND	ND	ND	45000	1.4
	effluents	10.5	0.9	3.0	19.688	1.736	ND	0.017	0.13	0.009	0.011	ND	ND	ND	ND	<30	0.4

Table 10. Mean Toxic Unit(TU) of industry type

Industry type	Mean Toxic Unit(TU)
Assembling Metal Manufacturing Industry	1.2
1st Steel Manufacturing Industry	0.2
Plating Industry	2.8
Hospital	0.8
Alcohol Manufacturing Industry	0.0
Food Manufacturing Industry	0.0
Semiconductor and Other Electronic Component Manufacturing Industry	16.1
Public Sewage Treatment Plant	0.2

Table 11. Statistical correlation analysis between 24h TU and physicochemical items

	COD	SS	T-N	T-P	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Hg	Cd	Pb
r	0.113	0.024	0.352	0.052	-0.101	-0.159	-0.086	0.375*	0.253	0.268	(a)	(a)	-0.091
p	0.567	0.905	0.078	0.802	0.609	0.418	0.663	0.049	0.194	0.168	-	-	0.647

* : Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

(a) : Cannot be computed because at least one of the variables is constant

결 론

본 연구에는 부산지역 폐수배출시설 8개 업종 30개 시료를 대상으로 산업폐수 배출수의 수질 측정과 생태독성(Ecotoxicity)을 평가 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 조립금속제조시설, 도금시설의 주요 생태독성 원인 물질은 중금속으로 구리(Cu)와 아연(Zn)으로 나타났으며, 공정 중 고농도의 폐수가 다량 발생 시 별도의 집수조를 설치하여 유입되는 폐수의 수질 균등화를 통한 폐수처리시설에 과부하를 방지 하여 폐수 처리 효율을 높일 수 있으며, 유기화합물 등을 제거를 위한 활성탄 여과로 생태독성을 저감할 수 있다고 판단된다.
2. 반도체 및 기타 전자 부품제조시설의 생태독성값은 TU 16.1로 매우 높았으며 현행 수질오염물질 배출허용기준이 정해진 항목이외의 다른 생태독성 원인 물질로 인하여 생태독성이 유발되었거나 또는 각각의 오염물질들이 상호작용을 통해 상가적, 상승적 효과 등으로 생태독성을 유발한 것으로 사료된다.
3. 공공하수처리시설은 공단지역에 위치한 처리시설은 유입수 TU 2.0, 방류수 TU 0.0이며, 도심에 위치한 처리시설은 유입수 TU 1.4, 방류수 TU 0.4로 나타났다. 도심에 위치한 공공하수처리시설의 방류수 TU 0.4인 것은 최종배출수의 방류직전 살균소독위한 염소소독으로 나타났으며, 최종방류수의 살균소독을 위한 염소소독제의 사용을 자외선 살균 방식으로 변경하거나 염소소독제의 적정한 농도주입으로 생태독성을 저감할 수 있다고 판단된다.
4. 병원시설 3개 배출수 중 1개의 배출수에서 TU 2.5로 생태독성이 나타났으며, 이는 최종방류수의 살균소독을 위한 염소소독제의 사용으로 방류직전 살균소독인하여 생태독성이 유발되었다.
5. 8개 조사 업종 중 반도체 및 기타 전자부품제조시설이 생태독성값(toxic unit, TU)이 16.1로 가장 높았으며, 도금시설 TU 2.8, 조립금속제조시설 TU 1.2, 병원시설 TU 0.8순으로 나타났다.
6. 물벼룩을 이용한 생태독성값과 이화학적항목간의 상관분석을 실시한 결과 Cu가 낮은 상관관계를 나타내며, 나머지 항목들과는 상관관계를 나타내지 않았다. 이것은 같은 업종이라도 산업폐수 배출시설에 따라 유기물을 주로 배출하는 시설, 중금속 중 일부 중금속만 농도가 높은 경우(Cu, Zn 등) 등 각기 다양한 폐수 발생 특성을 나타내기 때문에 생태독성값과의 상관관계가 나타나지 않는 것으로 판단되며, 또한 배출수의 농도수준이 대부분 낮아 상관관계 분석 시 변수가 가질 수 있는 범위가 너무 좁고 불검출 항목도 많아 상관관계가 나타나지 않은 것으로 추측된다.

참 고 문 헌

1. 환경부, 산업폐수 관리체계개선 연구(2003).
2. 이성규 등, "어류, *Daphnia* 및 조류와 Ames test를 이용한 산업폐수의 환경독성 및 유전 독성 평가", 한국수질보전학회지, Vol 7, pp.100~109(1991).
3. EPA, Methods for acute toxicity tests with fish, macroinvertebrates and amphibians, EPA-600/3-75-009(1975).
4. EPA, Methods for measuring the acute toxicity of effluent to freshwater and marine organisms (3th edition), EPA-600/4-85-013(1985).
5. OECD, OECD guidelines for the testing of chemicals, Method 202(1993).
6. OECD, Series on testing and assessment, No. 23(2000).
7. 류성민, 환경시료의 생태독성 평가를 위한 Microtox-물벼룩 Tandem Bioassay, 인제대학교 대학원 석사학위논문(2002).
8. 민선홍 외, "조류, 물벼룩, 형광성박테리아를 이용한 금속의 독성평가", 대한토목학회 논문집, pp.421~427(2000).
9. Wong, P. T. S., Dixon, D. G., Bioassessment of Water Quality, *Envo. Toxicity & Water Quality*, 10, pp.9~17 (1995).
10. Leal, H. E., et al, "Acute Toxicity of Hatdboard Mill Effluents to Different Bioindicators", *Envo. Toxicity & Water Quality*, 12(1), pp.42(1997).
11. Mark, U., Solbe, J., Analysis of ECETOC AQUATIC TOXICITY(EAT) Database, V-The relevance of *Daphnia magna* as a representative test species, *Chemosphere*, 36(1), pp.155~166(1998).
12. 신기식, 생물검정을 통한 산업폐수 수질평가, 한양대학교 대학원 석사학위논문(2004).
13. Anderson, B. G., "The toxicity thresholds of various substances found in industrial wastes as determined by the use od *D. magna*", *Sewage Works Journal*, 16(6), pp.1156~1165(1944).
14. Anderson, B. G., "The apparent thresholds of toxicity to *Daphnia magna* for chlorides of various metals when added to lake erie water", *Trans. Amer. Fisheries Soc.*, 78, pp.96~113(1948).
15. Buikema, A. L. Jr., Lee, D. R., Carirns, John, Jr., "A Screening Bioassay Using *Daphnia pulex* for Refinery Wastes Discharged into Freshwater", *Journal of Testing and Evaluation, JTEVA*, 4(2), pp.119~125(1976).

16. Biesinger, K. E., Christensen, G. M., "Effects of Various Metals on Survival, Growth, Reproduction and Metabolism of *Daphnia magna*", 29(12), pp.1691~1700(1972).
17. Baudouin, M. F., Scoppa, P., 1974, "Acute toxicity of various metals to freshwater zooplankton", Bull. Environ. Contam. & Toxicol., 12(6), pp.745~751(1974).
18. Mount, D. I., Norberg, T. J., "A seven-day life cycle cladoceran toxicity test", Environmental toxicology and chemistry, 3(3), pp.425~434(1984).
19. Khangarot, B. S., Ray, P. K., "Correlation between heavy metal acute toxicity values in *Daphnia magna* and Fish". Environ. Contam. & Toxicol., 38, pp.722~726 (1987).
20. Guilhermino, L., Diamantino, T. C., Ribeiro, R., Goncalves, F., Soares, A. M. V. M., "Suitability of test media containing EDTA for the evaluation of acute metal toxicity to *Daphnia magna* Straus", Ecotox. Environ. Safe., 38, pp.292~295(1997).
21. 정재원 외, "물벼룩에 대한 중금속의 급성 및 만성독성", 한국환경과학회지, 10(4), pp.293~298(2001).
22. 김병석, "한국 담수산 물벼룩류를 이용한 농약의 생태독성시험법 개발", 서울대학교 대학원 석사학위논문(2000).
23. 조순자, "물벼룩(*Daphnia magna*)을 이용한 살충제의 급성 및 만성독성에 관한 연구", 부산대학교 대학원 석사학위논문(1999).
24. 小島貞男 외 編, 環境微生物圖鑑, 講談社, pp.690~692
25. 환경부, 수질오염공정시험기준 (2008).
26. 김상훈, "물벼룩과 발광박테리아를 이용한 산업폐수의 생물독성평가에 관한 연구", 한양대학교 대학원 박사학위논문(2006).
27. 환경부, 폐수배출시설 생태독성 탐색 및 저감방법 기술안내서(2008).
28. 환경부, 생태독성 저감 기술 지원 사례집(Ⅲ) (2009).
29. 환경부, 수질오염물질의 관리제도 도입방안 연구(Ⅱ) (2003).
30. 오경택 등, "산업폐수 방류수의 생태독성 평가", 한국물환경학회지(2006).