폐수처리장 방류수의 통합독성평가

Whole Effluent Toxicity Test of Wastewater Treatment Plant

나진성[1] · 김기태[1] · 김상돈[1] · 한상국[2]
1 광주과학기술원 환경공학과, 2 목포해양대학교

1. 서론

현재 국내 하수처리장 및 농공단지 등에서 방류되는 폐수는 BOD, COD, SS등과 페놀류 등 오염물질 25개종에 대하여 각각에 대한 기준 이하(수질환경 보존법 제 8조)로 배출할 것을 명시하고 있다. 그러나 이들 물질들은 수계에 존재하는 수많은 오염 물질중의 매우 작은 일부분에 지나지 않는다. 따라서 복잡한 수계환경에 따라 변화하는 물질들의 독성정도를 상황에 따라 유연성 있게 적용해야한다는 점에서 그 한계에 이르고 있다. 본 연구에서는 수서생물체에 의한 방류수 독성영향을 평가하여 복잡한 수독성 물질들간의 상호작용을 고려한 수계독성을 평가하고자 한다. 또한 수십 여종의 화학물질들을 동시에 분석해 낼 수 있는 방법을 도입하여 오염원이 단일 물질상태로 존재할 때 나타나는 Toxic Unit들과 혼합상태로 존재할 때 나타나는 Toxic Unit간의 상관관계를 평가하였다. 이를 기반으로 농도를 입력변수로 하여 화학물질별 Toxic Unit database를 구축하고 전체 방류수의 Toxic Unit을 산정해내는 Monitoring Program을 개발하고자 한다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 시료채취 및 분석

본 연구에서 사용된 시료는 영산강유역 10개 방류수 배출시설에서 배출되는 방류수를 사용하였다. 시료채취는 산세척, 에탄올 세척을 실시한 2ℓ 갈색 유리병을 최종적으로 3차 증류수로 세척하여 사용하였다. 채취한 시료는 4℃에서 차광상태로 보관하였으며, 유기 오염물질 분석을 위한 시료는 1주일 이내에 Liquid Liquid Extraction 방법을 사용하여 추출을 실시하였다. 추출과정에서 시료수는 phosphate buffer를 사용하여 pH를 7로 유지하였으며 추출액은 Dichloromethane을 사용하였다. 농축은 KD 농축기를 사용하였으며, GC/MS를 사용하여 분석하였다. 중금속 분석을 위한 시료는 0.2㎛ membrane filter로 여과한 후 질산(1%) 처리하여 ICP-MS로 분석하였다.

2.2 방류수 독성평가

방류수 시료에 대한 독성평가방법은 US-EPA에서 제공하는 daphnia와 algae의 acute toxicity test method를 사용하였다. 구체적인 실험 방법은 Table 1.에 나타내었다. algae test시 영양염류 농도가 독성에 미치는 영향을 제거하기 위하여 방류수중의 N, P 농도를 측정하고, 동일한 N, P농도를 맞추어 실험하였다. daphnia와 algae test에 사용된 방류수의 농도는 100%, 50%, 25%, 12.5%, 6.25%로 하였다.

Table 1. Test condition of *Daphnia magna* and *Selenastrum capricornutum*

Daphnia magna Test Condition		*Selenastrum capricornutum* Test Condition	
Test type	Static non-renewal	Test type	Static non-renewal
Test duration	48h	Test duration	4days
Chamber size	30㎖	Chamber size	250㎖
Solution volume	25㎖	Solution volume	100㎖
Age of test organism	1-14 days ; 24h range in age	Age of starter cell	4 ~ 7days
No. of organism per chamber	5	No. of starter cell	10,000 cell/㎖
No. of chamber per concentration	4	No. of chamber per concentration	3
dilution water	Moderately hard water made by deionized water	dilution water	enriched, uncontaminated media made by deionized water

3. 결과 및 고찰

3.1 GC/MS 분석결과

10개 방류수 배출시설에 대한 phenol류, pesticide류, phthlate류의 분석결과를 Table 2.에 나타내었다. 시료에 대한 분석은 계절별로 년 4회 실시하였다. table에서 알 수 있듯이 여름철인 8월에 pesticide류가 다수 검출되는 것을 알 수 있으며, 가을철인 10월에 가장 적은 수의 pesticide류가 검출되었다. 검출된 pesticide류 중에는 내분비계 장애물질로 예상되는 isofenphos, aldrin, diazinon, malathion, iprodione등이 포함되어 있다. phenol류의 경우는 검출되는 물질의 수가 다른 항목들에 비하여 적게 나타나고 있으나 독성이 강하고 내분비계 장애물질도 예상되는 p-octylphenol이 검출되었다. phthalate류는 계절에 관계없이 다수가 검출되었으며, 검출되는 항목도 계절에 관계없이 일정하였다. Fig. 1에 나타난바와 같이 phthalate류는 주로 농공단지 방류수에서 높게 나타나고 있다

3.2 방류수 독성평가결과

Table 3.에 10개 지역에 대한 daphnia acute test 결과를 도시하였다. Test가 실시된 10개 처리장은 모두 방류수 배출 허용기준을 준수하여 배출하고 있었다. 하지만, 결과에서 알 수 있듯이 이들 10개의 처리장 중에서 2차 시기에는 4개의 처리장에서 3차 시기에는 2개, 4차 시기에는 4개의 처리장에서 방류되는 방류수가 하천으로 유입될 경우 하천생태계에 영향을 미칠 수 있는 것으로 나타났다. 특히 C, D, E, F 처리장의 경우 독성 값이 지속적으로 나타나고 있어 배출되는 방류수에 대해 보다 적절한 모니터링 방법이 도입되어야 할 것으로 사료된다. 따라서 현재 국내에서 사용되고 있는 방류수 수질기준이 단순한 농도기준만이 아닌 독성기준이 base를 이룬 상태에서 평가되어야 할 것으로 사료된다. daphnia test와 병행 실시된 algae test의 경우 2차와 3차 시기에는 방류수 희석배수별 Cell No. 값이 방류수가 없는 상황에서 배양된 control과 비슷한 값의 분포를 보이는 것으로 나타났다. 이는 algae의 경우가 daphnia보다 독성물질에 덜 민감하고 또한 방류수중에 존재하는 nutrient가 독성물질에 대한 영향을 감소시켰을 것으로 판단된다. 따라서 4차 algae test에서는 방류수 중에 존재하는 N,

P의 농도를 측정하여 media와 일정한 농도로 조정하여 실험을 실시하였다. table에서 알 수 있듯이 조류 독성은 daphnia에서 나타나는 독성보다 매우 민감하게 나타나고 있는 것을 알 수 있다. daphnia의 독성이 높은 F 지점과 E 지점에서는 조류의 독성도 높게 나타났다. 그러나 daphnia의 독성이 나타나지 않은 I 지점과 J 지점에서 조류의 독성이 높게 나타나 조류와 daphnia의 독성이 어느 정도는 상관성이 존재하지만 영향을 주는 독성물질에 따라 서로 다른 독성도 나타날 수 있을 것으로 판단된다.

Table 2. Major chemicals detected from effluent

chemicals \ sampling		8월	10월	2월	5월
phenols		2,6-di-tert-butyl phenol p-octylphenol 2,4-dichlorophenol	2,6-di-tert-butyl phenol p-octylphenol	2-chlorophenol 2,3,6-trichlorophenol	2,3,6-trichlorophenol 2,6-di-tert-butyl phenol p-octylphenol
pesticides	Herbicides	1-chloronaphthalen 2-chloronaphthalen pendimethalin methyl dymron tris-phosphate	1-chloronaphthalen methyl dymron	propyzamide pertilachlor mefenacet	propyzamide pertilachlor mefenacet
	Fungicides	mepronil chloroneb		chlorneb chlorolthalonil iprodione	chlorothalonil iprodione
	Insecticides	isofenphos r-HCH fenobucarb	fenobucarb	diazinon aldrin	diazinon isofenphos aldrin malathion
phthalates		diethyl phthalate dimethyl phthalate dimethyltele phthalate diisobutyl phthalate di-n-butyl phthalate diheptyl phthalate	diethyl phthalate dimethyl phthalate dimethyltele phthalate diisobutyl phthalate di-n-butyl phthalate diheptyl phthalate	dimethyltele phthalate buthyl benzyl phthalate diheptyl phthalate dioctyl phthalate	diethyl phthalate di-n-butyl phthalate butyl benzyl phthalate dihepthyl phthalate dioctyl phthalate
heavy metals		Al, Cr, Pb, Zn, Cd, Cu, Ag, Ni, Fe			

Table 3. Toxic Unit calculation from Whole Effluent Test

구 분	5월		2월		10월	
	IC_{25}[TU]	LC_{50}[TU]	IC_{25}	LC_{50}[TU]	IC_{25}	LC_{50}[TU]
A	76.6[1.31]	>100	NC	>100	NC	> 100
B	77.7[1.29]	>100	NC	>100	NC	30[3.33]
C	65.7[1.52]	>100[0.7]	NC	>100	NC	44[2.27]
D	> 100	35.3[2.83]	NC	47[2.13]	NC	71[1.41]
E	41.4[2.42]	70.63[1.42]	NC	>100	NC	71[1.41]
F	19.9[5.03]	21.6[4.23]	NC	35[2.86]	NC	> 100
G	> 100	>100	NC	>100	NC	> 100
H	88.8[1.13]	>100	NC	>100	NC	> 100
I	27.7[3.61]	>100	NC	>100	NC	> 100
J	49.3[2.03]	>100	NC	>100	NC	> 100

NC : Not calculated value

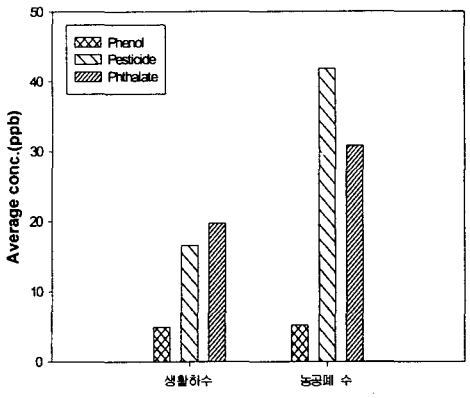

Figure 1. Average concentration of chemicals

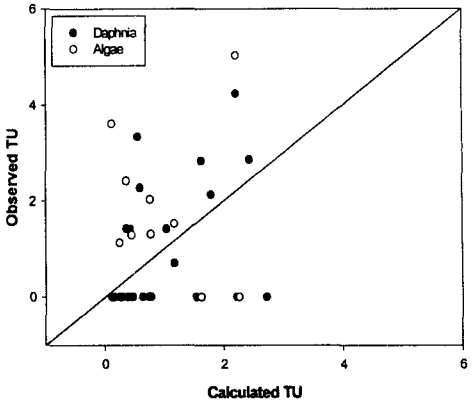

Figure 2. Toxic Unit correlation evaluation

3.3 분석결과와 독성평가를 통한 Toxic unit 상호비교결과

Fig. 2에 전 방류수 독성평가를 통해 얻은 toxic unit과 chemical analysis를 통해 계산되어진 toxic unit과의 상관관계를 나타내었다. daphnia의 경우 chemical 분석을 통해 얻어진 toxic unit 값이 높게 나타나도 실제로는 독성을 나타내지 않는 경향을 보이고 있다. 그러나 algae의 경우에서는 daphnia 보다는 많은 수가 서로 연관성을 나타내었다.

4. 결론

본 실험결과 방류수 수질기준에 합당하게 처리되어 배출되는 방류수 일지라도 방류수 내에 존재하는 각종 독성물질들의 상호작용에 의해 수서생물체에 미치는 독성의 정도가 변화하기 때문에 방류수 배출기준을 biological monitoring을 통한 적합성여부의 판단을 수행하여야 할 것으로 사료된다. algae와 daphnia의 독성 모니터링은 병행 실시되는 것이 적절할 것으로 판단되며, algae가 daphnia보다 독성변화에 민감하게 반응할 것으로 사료된다. 또한 chemical analysis와 방류수 독성 평가와의 상관관계는 분석 항목의 다변화와 particle, hardness등의 독성 영향인자들의 영향을 고려한 비교분석이 실시되어야 할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. METHOD FOR MEASURING THE ACUTE TOXICITY OF EFFLUENTS AND RECEIVING WATERS TO FRESHWATER AND MARIN ORGANISM, EPA/600/4-90/027F 1993.
2. Rene P. Schwarzenbach, Philip M. Gschwend, ENVIRONMENTAL ORGANIC CHEMISTRY, JOHN WILEY & SONS, INC. 1993.