

산업폐수 방류수에 대한 생태독성 평가

오경택, 김우근, 김지원, 이순애, 윤홍길, 이성규)
(한국화학연구원부설안전성평가연구소)

Abstract

The toxicity of 54 selected process effluents of 16 industry classifications in Korea was evaluated by bioassay test using fish *Oryzias latipes*, invertebrate *Daphnia magna*, algae *Selenastrum capricornutum* and bacteria *Vibrio fischeri*. Our results demonstrate that the toxicity assessment, such as bioassay test, is effective and of practical use for industrial wastewater management in 54 selected effluents with the limitation of the physico-chemical permit. Among 54 effluents, 4 sample failed physico-chemical permit limitation and 50 passed it. The physico-chemical measurement items and permit concentrations on the present Water Quality Conservation Act are low related a ecotoxicity.

I 서론

총체적인 물 부족 문제에 안심할 수 없는 우리나라의 현실에서 현재까지도 경제와 환경의 불균형 발전이 지속되고 있다. 이러한 환경 속에서 환경 생태계에 어떠한 영향을 미칠 지도 모른 신 화학물질들이 연간 수십~수백만 가지이상 새롭게 등록되고 있으면 그 사용량과 종류가 크게 증가하고 있다(1-3). 환경에 어떠한 영향을 줄지 모르는 상황에서 화학물질들은 여러 가지 형태의 얼굴로 우리 일상생활과 접하고 있다. 또한, 산업체에서는 다양한 화학물질을 제조 및 생산하는 과정에서 수질 유해물질로 둔갑된 화학물질들이 복잡하고 다양한 형태로 방류수에 포함되어 수계에 유입됨으로써 수계 생태계에 직·간접적으로 영향을 주고 있다. 하지만, 방류수 내에 있는 모든 수질유해물질을 확인 및 농도를 규제하는 것은 현실적으로 어려움이 있다. 때문에, 수계의 생태계에서 생산자와 소비자 역할을 하는 조류, 박테리아, 무척추동물, 어류에 미치는 독성정도를 조사하여 이를 근거로 독성 관리 개념이 요구되는 실정이다(4-6). 이는 다른 각도로 생각해 보면, 곧 산업의 급속한 발전과 환경제도의 수동적인 발전에서 낳은 불균형의 결과물이라고 판단될 수 있다. 이러한 점에 대하여 국내의 물 관리 측면에서 선진 외국의 통합독성 관리제도 운영실태를 조사하여 우리나라에 적용 가능한지? 가능하다면 어떠한 방법으로 수순을 밟아야 하는지? 또한, 제도 도입에 있어 현재의 관련 법규 안에서 가능한지? 아니면 관련 법규를 개정해야하는지? 등 여러 사안을 검토할 필요성이 있다. 이러한 큰 틀 안에서 산업폐수에 포함된 수질유해물질의 관리 방안에 필요한 산업폐수 배출업종과 업체를 선정하여 방류수 배출허용기준 항목에 포함된 수질항목분석과 수질유해물질의 생태독성을 평가하였다.

II. 재료 및 방법

1. 시료채취방법

54개 선정된 업소에 대한 시료 채취는 폐수 방류장소에 따라, 직접 방류하는 업소는 최종 방류수를 채수하고, 하수종말처리장에 유입되는 업소는 해당 업소의 방류수와 해당 하수종말처리장의 최종 방류수를 Grab sampling 방법으로 채수하여 수질 분석과 독성시험에 사용하였다. 어류, 물벼룩, 조류 그리고 박테리아 독성시험용 시료는 20 L를 채수하였고, 수질분석용 시료는 8 L를 채수하여, 저온에서 당일 배송을 원칙으로 안전성평가연구소와 해당지역 환경관리청으로 운반하여 시험에 사용하였다.

2. 수질분석 및 생태독성시험방법

1) 수질분석

냉장상태로 운반된 시료는 수질환경보전법 제 8조 및 같은법 시행규칙 제 8조, 별표5 “오염물질의 배출허용기준”에서 정한 전항목 중에 대장균 균수 분석을 제외하고 분석을 실시하였다(1-3).

2) 생태독성시험

생태독성시험 결과는 EC₅₀ 또는 LC₅₀ 값으로 표현할 경우, 값이 작을수록 독성도가 커지므로, 이런 문제를 보완하고자 다음과 같은 식에 의하여 독성단위(toxic units)로 전환하였다(4-6).

$$TU \text{ (toxic units)} = 100 / LC_{50} \text{ 값 또는 } EC_{50} \text{ 값}$$

TU값은 클수록 독성도가 커지기 때문에 여러 가지 결과를 해석하는데 매우 용이하므로 아래 생태독성시험에 관련된 결과는 모두 TU 값으로 전환하여 결과를 정리하였다. 그리고 생태독성시험은 어류, 물벼룩, 조류 및 박테리아를 대상으로 시험을 실시하였으며, 어류, 물벼룩 및 조류의 독성 시험방법을 Table 1로 나타내었다.

Table 1. Toxicity testing methods

Items	<i>Oryzias latipes</i>	<i>Daphnia magna</i>	<i>Selenastrum capricornutum</i>
Test type	Static	Static	Static
Test duration	96	48	72
Temperature	23°C±1°C	19°C±1°C	23°C±1°C
Photoperiod	16 h light, 8 h dark	16 h light, 8 h dark	Continuous light
Dilution water	Culture	M4 medium	OECD medium
Test concentrations	Effluents: 5 and a control	Effluents: 5 and a control	Effluents: 5 and a control
No. organisms per concentration	7	10	1 × 10 ⁴ cells/mL
Endpoint	Mortality	Immobilization	Growth inhibition
Result	96 h-LC ₅₀	48 h-EC ₅₀	72 h-EC ₅₀

박테리아의 독성 시험방법은 다음과 같이 실시하였다. 시험종: *Vibrio fischeri* NRRL B 11177은 액상 건조된 것으로, Dr Lange사(LCK 480)의 제품을 이용하여 시험에 사용하였다. 시료의 관리: 채취된 시료는 24시간 이내에 시험하며, KS M 9224에 따라서 시료의 pH가 6~8.5 사이에 있지 않으면 시험 직전에 pH를 조절하여 형광량의 측정에 방해가 일어나지 않도록 하였다. 시험방법: 1) 시험농도 - 설정시험농도 : DIN 38412 L 341, DIN/EN/ISO 11348-2에 따라 대조군, 3.13, 4.15, 6.25, 8.3, 12.5, 16.7, 25, 33.3, 50 % 농도에서 2반복으로 시험을 실시하였다. 2) 노출방법 - *Vibrio fischeri*를 이용한 생물검정 시험장치로 LUMISTox를 사용하였다. 준비된 cuvette에 0.5 mL 미생물 배양액을 넣고, 초기 발광량(I₀)을 측정하였다. 독성을 측정할 방류수를 2% NaCl 용액으로 2, 3, 4, 6, 8, 12, 16, 24, 32 배 희석한 후, 희석된 용액들을 미생물 배양액이 들어간 cuvettes에 0.5 mL씩 분주하고, 15분 후에 저해된 발광량(I_t)을 구하였다. 4) 통계처리 및 결과의 표시 - Probit 분석법을 이용하여 발광량이 50% 감소되는 때의 해당 물질의 농도를 EC₅₀로 하였다. EC₅₀는 독성시험 결과를 활용하기 위해 급성독성단위(Toxic Unit Acute, TU_a)로 전환하였다.

III 결과 및 고찰

1. 폐수배출시설 업종별 생태독성평가

업종별 생태독성 결과를 살펴보면, 안료 및 염료 업종과 도금시설 업종에 포함된 업체에서 배출되는 방류수는 어류, 물벼룩, 조류, 박테리아 시험종에 대하여 독성 반응이 조사되었고, 다른 조사 업종과 비교하여 독성 값이 비교적 높았다(Table 2). 또한, 4 가지 시험종 중에서 3 가지 이상의 시험종에서 독성이 조사된 업종은 산업용 화학물질 제조시설 업종, 안료 및 염료 업종, 합성수지 업종, 조립금속제품 제조시설 업종, 비철금속제품 제조시설 업종, 반도체 및 기타전자제품 제조시설 업종, 도금시설 업종, 제1차 철강산업 업종으로 조사되었으며, 16개 업종 중에서 8개 업종으로 50%를 차지하였다. 환경에 대한 감수성이 높은 박테리아 시험종과 환경에 대한 감수성이 시험종 중에서 비교적 둔한 어류 시험종을 제외한 물벼룩과 조류 시험종에 대하여 독성 반응이 조사된 업종은 산업용 화학물질 제조시설 업종, 도료 및 페인트 업종, 안료 및 염료 업종, 합성수지 업종, 조립금속제품 제조시설 업종, 비철금속제품 제조시설 업종, 반도체 및 기타전자제품 제조시설 업종, 도금시설 업종, 제1차 철강산업 업종으로 조사되었으며, 16개 업종 중에서 56%를 차지하였다. 박테리아 시험종을 제외한 3 가지 시험종 이상에서 독성 반응이 조사된 업종의 비율과 비슷한 결과였다.

Table 2. Ecotoxicity value of industrial classification

Types of industry	Ecotoxicity value (Toxic unite)				Times
	<i>Oryzias latipes</i>	<i>Daphnia magna</i>	<i>Selenastrum capricornutum</i>	<i>Vibrio fischeri</i>	
Industrial Chemicals Manufacturing	1	3.2	2.6	1.5	Four
Wastewater and Sewage Treatment Plants	1	1	41.6	1.7	
Pigments and Paints	1	3.4	2.8	1	
Pigment Dye Manufacturing	352.5	43.6	122.5	58.9	
Synthetic Resin Manufacturing	1.8	1.4	7.1	1	Two
Assemble Metal Manufacturing	1	1.7	6.3	1.8	
Nonferrous Metals	1	1.1	1.9	1.9	
Semiconductor Electronic Manufacturing (Small)	1	1.8	13.8	2	
Coating	3.4	4.8	43.1	1.9	
Semiconductor Electronic Manufacturing (Large)	1	1.2	1	1.7	
Petroleum Refining	1	1	2	2.1	
Primary Ironmaking	1	1.1	2.7	6.5	
Silk Cotton Industry	1	1	1	2	
Textile Mills	1	1	1	2.1	
Sewage Treatment Plants	1	1	1	1.8	
Wastewater Treatment Plants	1	1	1	1.8	

2. 배출 규모별 생태독성평가

배출규모는 배출량에 따라 1~5종으로 배출업체를 구분하였다. 배출규모에 따른 생태독성을 평가하기 위하여 배출규모별로 1종 25업체, 2~4종 각각 9업체 그리고 5종 2업체를 선정하여 방류수의 생태독성을 조사한 결과를 분석하여 정리하였다 (Table 3). 1종 업종의 배출업체는 25개 업체로서 총 TU 값은 11.4로 조사되었으며, 이 업체들은 2가지 이상의 시험종에서 생태독성 반응을 보였다. 2종 업체에서 평균 총 TU 값은 54.2, 3종 업체에서 평균 총 TU 값은 8.1이었다. 4종 업체의 평균 총 TU 값은 1, 2, 3 그리고 5종보다 높은 104.1로 조사되었으며, 5종 업체의 평균 총 TU 값은 103.5이었다.

Table 3. Ecotoxicity value of the scale of types of industry

The scale of types of industry	Ecotoxicity value (Toxic unite)			
	<i>Oryzias latipes</i>	<i>Daphnia magna</i>	<i>Selenastrum capricornutum</i>	<i>Vibrio fischeri</i>
First record	1	1.2	6.7	2.5
Second record	5.1	10.3	24.8	14
Third record	1	1.6	3.7	1.8
Fourth record	75	2	24.1	2.5
Fiveth record	8	9.3	84	2.2

IV 결 론

54개 선정된 배출시설에 대하여 시료를 채취하여, 수질측정항목과 생태독성시험을 실시한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다. 50개 업체는 현행 폐수배출허용기준을 잘 준수하였으며, 4개 업체만이 폐수배출허용기준을 초과하였다. 하지만 송사리, 물벼룩, 조류 및 박테리아를 적용한 생태독성 시험 반응에서는 한 가지 생물 시험종 이상에서 독성반응이 조사되었다. 일반적으로 안료 및 염료, 도금시설, 산업용화학물질제조시설, 합성수지, 조립 금속제품제조시설 그리고 반도체 및 기타전자제품제조시설(小) 업종들은 생물시험종에 대하여 독성반응이 비교적 높게 조사되었으나, 제사 및 방적시설, 기타섬유제품제조시설, 하수종말처리시설 그리고 산업단지폐수종말처리장 업종들은 생물시험종에 대하여 독성반응이 낮게 조사되었다. 현행의 폐수배출허용기준항목과 생태독성간의 상관관계는 낮았으며, 현행의 폐수배출허용기준항목만으로는 폐수의 수질 개선과 하천 및 연안 수계관리에 한계가 있다.

참고문헌

1. 환경부, 2000. 폐수배출시설 분류 및 배출허용기준 적용체계에 관한 연구.
2. 환경부, 2002. 수질유해물질의 통합독성 관리제도 도입방안 연구.
3. 환경부, 2003. 산업폐수 관리체계개선 연구.
4. 이성규외, 1991. 어류, *Daphnia* 및 조류와 Ames' Test를 이용한 산업폐수의 환경독성 및 유전독성평가, 수질보전학회지 7(2): 100-109.
5. <http://www.epa.gov/ecotox/>
6. <http://www.epa.gov/waterscience/fish/>