

◆ 제 6 주제 ◆

# 특정 공단배수의 물벼룩 독성시험

## 사례 연구

신 찬 기

(국립환경과학원 낙동강물환경연구소)



# 특정 공단배수의 물벼룩 독성시험 사례 연구

2007. 5. 31(목)

국립환경과학원 낙동강물환경연구소

신찬기, 허성남, 유재정, 임태효

## I. 서 론

산업이 발전하고 인구가 증가함에 따라 생활하수 및 각종 배출업소에서 발생하는 산업 폐수의 수질오염을 저감하기 위해 자체 및 환경기초시설에서 적정 처리하여 배출기준에 맞춰서 방류하도록 규제하고 있으나 폐수의 성상이 사용원료와 생산 공정에 따라 매우 다양하고 처리과정에서 발생하는 부산물 등이 다양하므로 이러한 복합폐수를 단순한 이 화학적 분석을 통하여 적합성을 파악 및 위해성에 대한 영향을 예측하는 것은 한계가 있음을 지적되어 왔다. 이들 유해물질들은 비록 미량으로 존재한다 하더라도 인체 및 생태계에 심각한 영향을 미칠 수 있기 때문에 이들로 인해 제기되는 위해도를 적절한 수준 이하로 유지하기 위해서는 그 오염상태를 파악하고 이들의 관리를 위한 방안을 마련하는 것이 대단히 중요하다.(이동수 외, 2000) 또한, 낙동강 상류 지역에는 탄광, 축산단지, 구미공단 등이 있고, 중류 지역에는 대구지역의 서대구 공단, 염색공단 등 5개 공단을 수용하는 금호강이 있어 공장폐수, 가정하수 등의 오염물질을 유입시키고 있으며, 하류 지역에는 농공단지에서 각종 유독성 유해물질이 무단으로 배출될 가능성을 내포하고 있다.(배기철 외, 1993) 미국의 경우, 1977년부터 Environmental Protection Agency(EPA)에서 114종의 유기물을 Priority Pollutant로 지정하여 폐수에서 규제하고 있다. 114종은 휘발성(volatile)과 반휘발성(semi-volatile)으로 세분화되며, 이때 비점이 200℃ 이하이며 물에 대한 용해도가 2%이하인 물질은 휘발성으로 분류된다. 그러나 우리나라의 경우는 페놀류, 유기인, PCB, TCE, PCE 등의 극소수 유기물만을 폐수에서 규제하고 있으며 산업폐수에 대한 실태 파악도 극히 드문 실정이다(육근성, 1997). 또한 중금속류 역시 대부분 인체에 미치는 영향이 크므로 철저한 감시와 관리가 요구되고 있는데 수질환경기준에는 사람의 건강보호를 목적으로 전 수역에 걸쳐 Cd 10  $\mu\text{g/L}$ 이하, As 50  $\mu\text{g/L}$ 이하, Pb 100  $\mu\text{g/L}$ 이하, Cr<sup>+6</sup> 50  $\mu\text{g/L}$  이하, Hg 불검출로 규정하여 그 관리 한계를 설정하고 있다.(배기철 외, 1993) 이러한 문제점을 보완하기 위하여 OECD가맹국을 중심으로 보편화되어 있는 화학물질의 안전성 평가를 위한 방법인 수생생물을 이용한 조류성장저해시험, 물벼룩 급성 유영성 저해시험 및 번식시험 등이 현재 대표적으로 이용되고, EPA 등에서 생물검정은 수계에 존재하는 잠재적인 독성여부를 결정 및 이화학적 분석방법의 보완방법으로 사용되고 있다. 낙동강 유역 주민의 주 식수원으로 부산의 경우 식수의 93%를 차지하고 있는 폐수배출시설 및 미량유해물질 관리 미흡으로 잦은 환경오염사고 등으로부터 안전한 상수원수를 확보하기 위하여 국립환경과학원에서는 '95년부터 낙동강의 본류 및 수질오염 우심하천 등의 주요지점에 독성물질에 의한 환경오염사고로부터 안전한 상수원

수의 공급을 목적으로 수질자동측정망에 물벼룩(*Daphnia magna*)을 이용한 생물조기경보 체제를 현재 13개소를 설치 운영하고 있다.

본 연구는 대구 성서공단천에 운영중인 수질자동측정망의 생물경보장치의 이상치에 대한 원인분석을 위해 상류에 위치한 S공단 입주업소 중 섬유, 기계, 도금 등 주요 배출업소의 원수 및 방류수의 오염도를 조사하고 중금속에 대한 물벼룩 (*Daphnia magna*) 영향을 조사하였다. 본 연구결과는 향후 생물경보장치에 유입되는 유해화학물질의 유입에 의해 발생하는 오염사고에 예방 및 사고 시 신속하게 대처를 위한 기초 자료로 활용될 것으로 기대된다.

## Ⅱ. 연구내용 및 방법

### 1. 연구내용

본 연구에서는 대구 성서공단천에 운영중인 수질자동측정망의 생물경보장치의 이상치에 대한 원인분석을 위해 상류에 위치한 S공단 입주업소 중 섬유, 기계, 도금 등 주요 배출업소의 원수 및 방류수의 오염도를 조사하고 중금속에 대한 물벼룩 (*Daphnia magna*) 영향을 조사하였다.

### 2. 조사대상

대구광역시에 위치한 S공단 내 배출업소 5개업종 13개소, 배수구역내 주요 맨홀 11개 지점 및 S공단 폐수종말 처리장의 유량조정조, 중간침전지, 최종침전지, 방류수 등에 28개 지점에 대해 조사하였다.

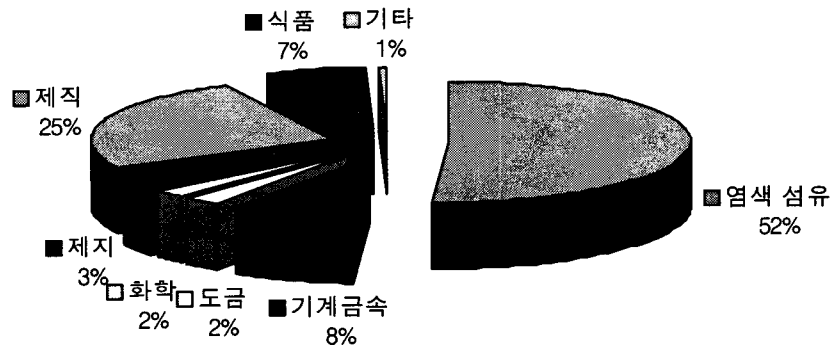
### 3. 분석방법

현장측정항목(수온, DO, pH, 전기전도도)은 Horiba사의 제품을 이용하여 현장측정 하였으며, 현장측정항목 이외의 수질 및 퇴적물분석은 가능한 빠른 시간 내에 실험실로 이송 후 분석을 실시하였다. 수질오염공정시험방법 및 Standard Method에 의거하여 수질 및 퇴적물을 분석하였으며, 물벼룩에 의한 민감성조사를 위하여 중금속 표준 용액을 이용하여 EC<sub>50</sub> 값을 산출하고 배출업소 방류수 및 하천수에서 물벼룩(*Daphnia mana*) 민감성을 조사하였다.

## Ⅲ. 결과 및 고찰

## 1. 조사대상 공단의 일반 현황

본 연구에서 조사대상으로 한 성서공단의 업종별 폐수발생량 및 업소 현황을 그림 3-1과 표 3-1에 나타내었다. S공단에서 운영중인 업소를 염색, 기계금속, 도금, 기타 등 8개 업종으로 분류한 결과 총 282개소 중 기계금속 94개소, 염색 63개소, 제직 44개소, 도금 17개소 등 순으로 나타내고 있으며 전체 업소에서 발생하는 일 폐수 발생량은 25,209.6 m<sup>3</sup>/day으로 염색 및 제직폐수가 각각 13,156.8 m<sup>3</sup>/day(52.2%), 6,486 m<sup>3</sup>/day(25.7%)로 다른 업종에 비하여 많은 폐수를 발생하는 것으로 나타났으며 기계금속 및 도금도 2,148.1 m<sup>3</sup>/day(8.5%), 629.5 m<sup>3</sup>/day(2.5%)를 차지하였다.



그림

3-1. S공단 배출업소별 폐수발생 현황

표 3-1. S공단 폐수처리장 업종별 폐수 발생량(1)

구 분	업 소 수	폐수발생량 (m <sup>3</sup> /day)	기 여 율
염 색	63	13,156.8	52.2%
기계금속	94	2,148.1	8.5%
도 금	17	629.5	2.5%
화 학	14	80.8	0.3%
제 지	2	822.6	3.3%
제 직	44	6486	25.7%
식 품	14	1,756.7	7.0%
기 타	34	129.1	0.5%
총 계	282	25,209.6	100.0%

## 2. 주요 업종별 폐수 배출 특성

### 가. 일반현황

성서공단천에서 운영중인 물벼룩경보장치의 물벼룩 사멸 원인으로 추정되는 배출업소를 표본으로 선정하였는데 도금 4개소, 섬유염색 3개소, 화학 2개소, 금속제품 4개소, 폐수처리업 1개소 등 총 13개 업소에 대한 업소별 일반현황은 표 3-2와 같이 나타내었다.

폐수발생량은 섬유제조 업체는 300 ~ 800 m<sup>3</sup>/day 로 다른 업종에 비하여 높은 방류량을 나타내었고, 도금이 35 ~ 300 m<sup>3</sup>/day, 금속제품이 10 ~ 60 m<sup>3</sup>/day 등의 범위를 나타내었으며 또한 폐수처리 공법으로는 대부분 물리 화학처리 공법을 적용하였으나, 섬유제조 및 산업용 화학시설 업체의 경우 생물학적 처리 공법을 적용하고 있는 것으로 조사되었다.

표 3-2. S공단 폐수처리장 업종별 폐수 발생량(2)

업종	업소명	폐수처리 공법	폐수방류량 (m <sup>3</sup> /day)	비고
도금	도금 A	물리+화학적	35	Zn도금
	도금 B	물리+화학적	40	주석도금
	도금 C	물리+화학적	300	공동처리
	도금 D	물리+화학적	180	"
화학	화학 A	생물학적	72	호제
	화학 B	생물학적	18	코팅용 고무
섬유염색	염색 A	생물학적	300	면 염색
	염색 B	생물학적	800	염색 및 나염
	염색 C	생물학적	300	염색 및 나염
금속제품	기계금속 A	물리+화학적	47	휠체어
	기계금속 B	물리+화학적	10	습식연마
	기계금속 C	물리+화학적	60	자동차부품
폐수처리업	공동처리 A	물리+화학적	120	폐수처리

#### 나. 업종별 오염도 현황

##### (1) 일반항목

S공단 수질 배출업소에 대하여 원수 및 방류수의 오염도 분석결과를 그림3-2와 같이 나타내었다. 업종별 원수 및 방류수의 오염도가 각각 BOD 39.7 ~ 1,174.7 mg/L, 1.8 ~ 94.1 mg/L, COD<sub>Mn</sub> 100.5 ~ 2,482.0 mg/L, 1.2 ~ 147.0 mg/L, COD<sub>Cr</sub> mg/L, 131.9 ~ 10,829.0 mg/L 의 범위로 도금 및 기계 금속제조 업종이 타 업종에 비해 상대적으로 낮

은 값을 나타내었고, 염색 및 화학업종이 높은 경향을 나타내었다. 난분해성 물질에 의한 영향을 파악하고자 BOD와 COD<sub>Cr</sub>의 비를 조사해본 결과 원수에서는 0.3 ~ 9.2의 범위로 염색 및 화학업종에서 난분해성 물질이 많은 것으로 나타났으며 폐수처리 후 방류수는 BOD와 COD<sub>Cr</sub>의 비가 1.1 ~ 28.1로 폐수처리업 및 기계금속제조업에서 원수에 비해 3배 가량 난분해성 물질이 많은 것으로 나타났다.

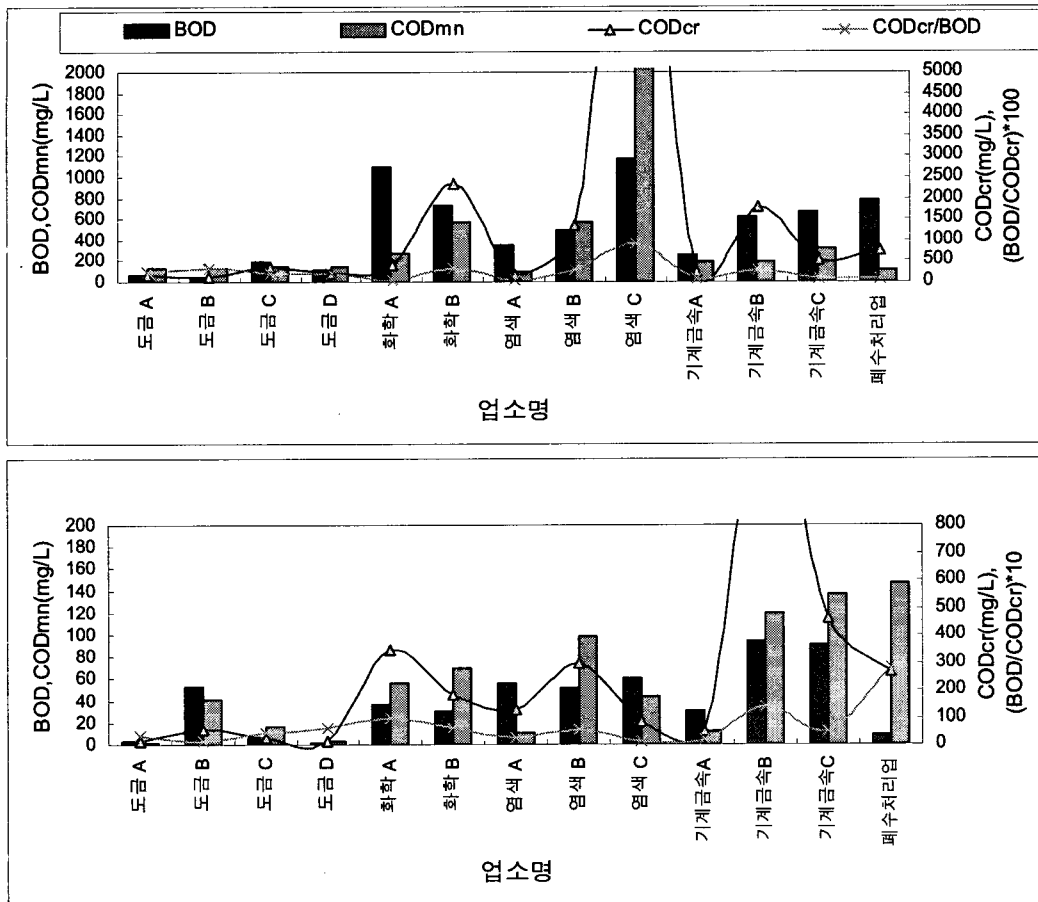


그림 3-2. 배출업소 원수 및 방류수의 유기물 오염도

## (2) 영양염류

S공단 업종별 배출업소의 원수 및 방류수의 영양염류 오염도 현황을 보면 TN의 경우 각각 TN 6.4 ~ 2,036.0 mg/L, 1.8 ~ 584.0 mg/L, TP의 경우 0.08 ~ 30.25 mg/L, 0.10 ~ 4.70 mg/L, NH<sub>3</sub>-N의 경우 3.11 ~ 182.50 mg/L, 0.16 ~ 94.0 mg/L의 범위를 나타내어 TN의 경우 원수에서 산처리를 위하여 질산을 사용하고 도금업종 및 나염의 호제 배합시에 요소 사용 등으로 높은 농도를 나타냄을 알 수 있었다. 또한 방류수의 TN은 생물학적처리 및 화학적처리로 처리 효율이 낮음에 따라 염색 및 폐수처리업 등에서 높은 값을 나타내었다. TP는 금속 제조업 등에서 인산을 이용한 인산피막 처리로 인해 높은 농도를 나타내었으나 처리 후 방류수에서는 일부 염색업을 제외하고는 낮은 농도를 나타



내었다. NH<sub>3</sub>-N의 오염도는 TN의 오염도와 유사한 경향을 나타내었다. 주요 배출업소의 영양염류 변화는 그림 3-3과 같이 나타났다.

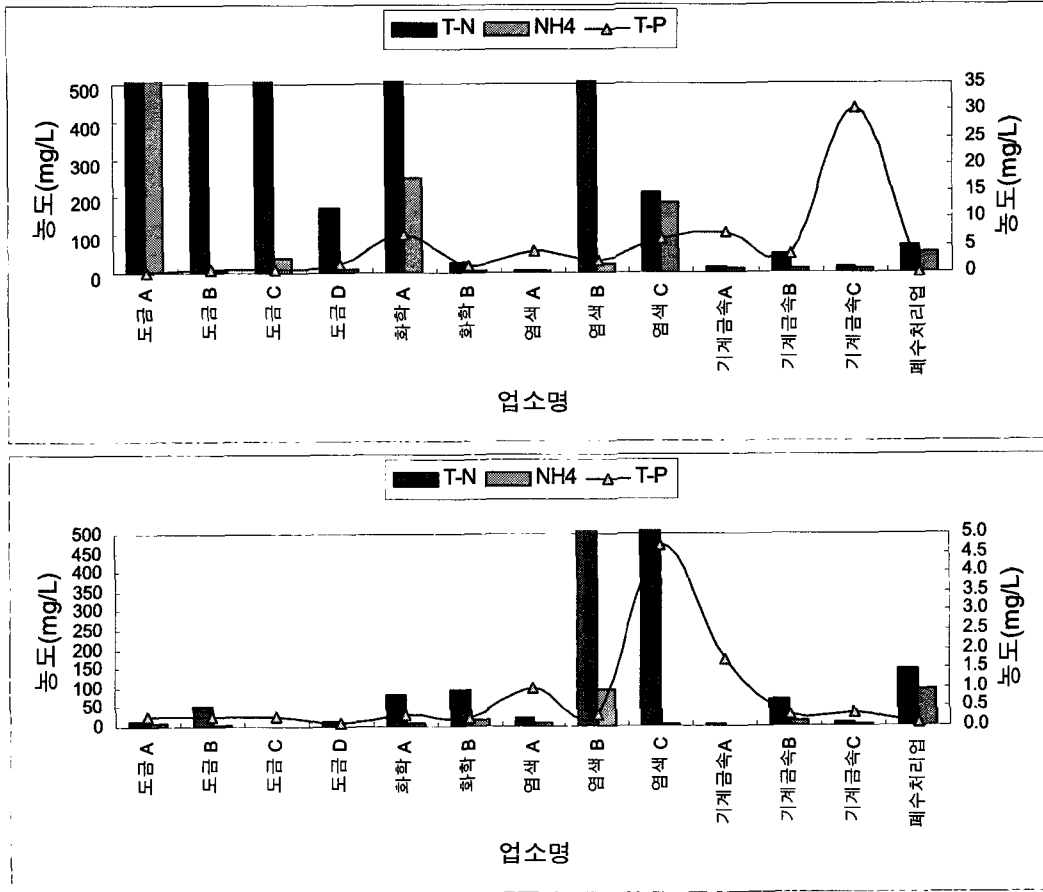


그림 3-3. 배출업소 원수 및 방류수의 영양염류 오염도

### (3) 중금속

S공단 주요 배출업소에 대한 중금속 Cu 등 12개 항목에 대하여 원수 및 방류수 분석 결과중 주요 항목을 그림 3-4와 같이 나타내었다. 전체 업종별 배출특성은 원수 및 방류수에서 Co, As, Cd, Se 항목은 불검출 및 미량 검출되었으나 Cu, Zn, Ni, Cr 등은 도금업종의 Zn도금 및 크롬판트 등의 원인으로 원수에서 Cu 0.824~203.395 mg/L, Zn 3.743 ~ 1,038.019 mg/L, Ni 0.187 ~ 22.230 mg/L, Cr 2.645 ~ 95.634 mg/L의 범위로 다른 업종에 비하여 아주 높은 값을 나타내었고 또한, 기계 금속제조업에서도 Ni, Zn, Fe 등이 다소 높은 값을 나타내었다. 방지시설에서 처리후 개별업체 방지시설에서 처리 한 후 나타난 방류수의 경우 Cu, Zn, Ni 등 중금속이 도금 업종에서도 미량검출되는 것으로 나타났으나 염색업종인 블루텍스의 경우 Cu가 0.135 mg/L으로 전체 업소중에서 가장 높고 Zn, Ni도 각각 0.840 mg/L, 0.418 mg/L로 높은 값을 나타내었다.

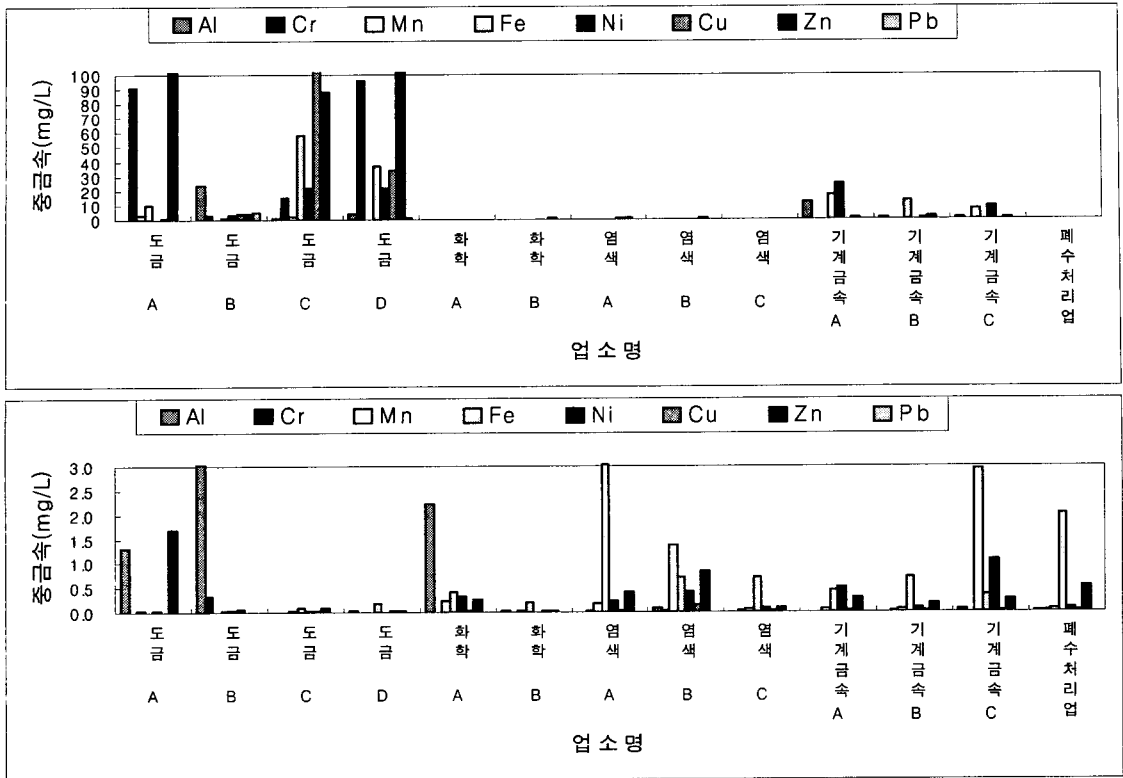


그림 3-4. 배출업소 원수 및 방류수의 중금속 오염도

#### (4) VOCs

S공단 주요 배출업의 원수 및 방류수에 대하여 휘발성유기화합물(VOCs)에 대하여 Chloroform 등 12개 항목에 대하여 분석한 결과 Dichloromethane, Chloroform, Carbon tetrachloride, TCE 등이 염색업종 중 나염공정의 스크린 세척, 화학공장의 제품 원료 및 도금공정의 세척 등의 원인으로 높은 값을 나타내어 원수의 최고 값이 각각 47.843  $\mu\text{g/L}$ , 93.924  $\mu\text{g/L}$ , 35.635  $\mu\text{g/L}$ , 11.795  $\mu\text{g/L}$  및 방류수의 최고 값은 각각 52.761  $\mu\text{g/L}$ , 36.949  $\mu\text{g/L}$ , 10.731  $\mu\text{g/L}$ , 5.833  $\mu\text{g/L}$ 를 나타내었고, Benzene, Ethyl benzene, Toluene 등도 염색 및 도금, 화학업종에서 배출되는 것으로 나타났으며 1,1-Dichloroethene, TeCE, 1,1,1-Trichloroerthane, PCB 등은 원수 및 방류수에서 불검출 및 미량 방류되는 것으로 나타났고, Dichloromethane, Chloroform 방류수 전체업종에서 배출되는 것으로 나타났다. S공단 업종별 원수 및 방류수에 대한 VOCs 배출특성을 그림 3-5와 같이 조사되었다.

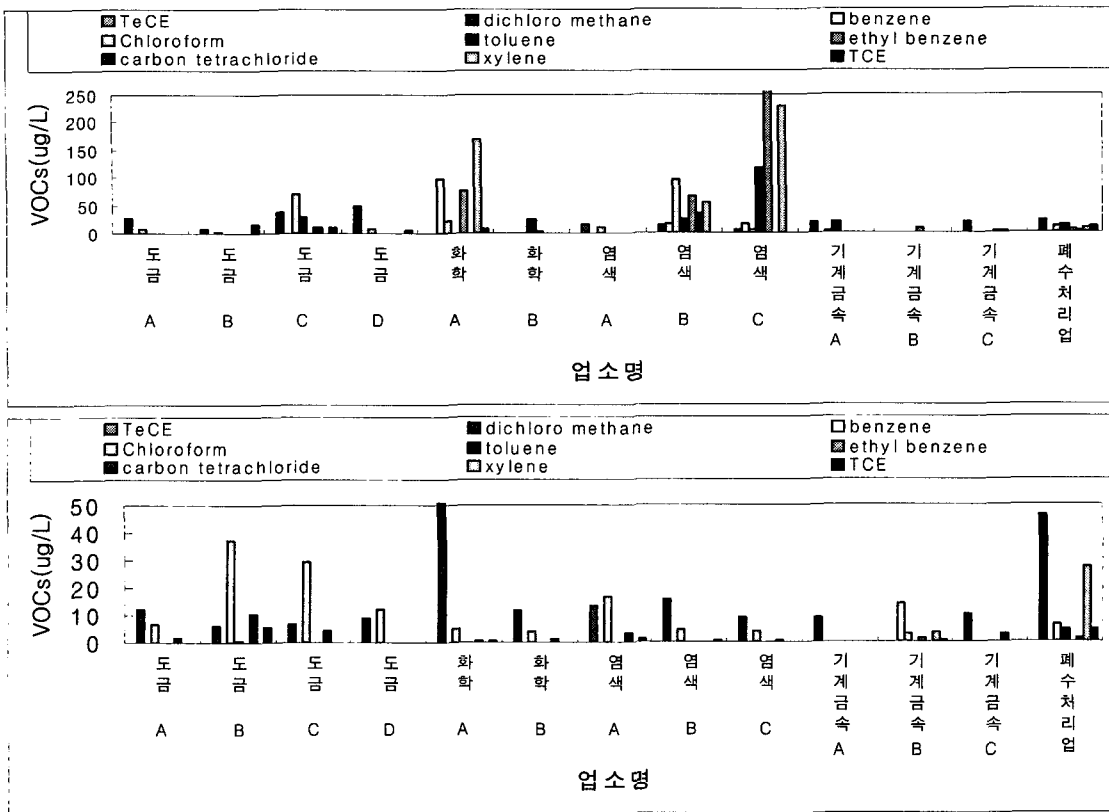


그림 3-5. 배출업소 원수 및 방류수의 VOCs 오염도

### 3. 배수구역별, 주요업종별 수질 특성

#### 가. 배수구역 특성

S공단의 전체배출업소 282개소에서 발생하는 폐수량은 25,210 m<sup>3</sup>/day로 주요 업종별 폐수배출량은 염색, 제직, 도금 및 기계금속 순으로 각각 13,157 m<sup>3</sup>/day, 6,486 m<sup>3</sup>/day, 2,777 m<sup>3</sup>/day 배출되고 있다. 성서공단의 폐수배출은 크게 A(7,919 m<sup>3</sup>/day), B(5,667 m<sup>3</sup>/day), C(7,619 m<sup>3</sup>/day), D(2,567 m<sup>3</sup>/day), E(1,437 m<sup>3</sup>/day) 단지별로 구분되어 있으며, 전체 5단지 내에 설치된 11개 맨홀지점을 조사대상으로 하였다. 맨홀별 폐수발생 특성을 보면 염색업종은 맨홀 1~ 맨홀 4에 집중되어 있으며, 도금업종은 맨홀 1 ~ 맨홀 4 및 맨홀 8 지점, 기계금속업종은 전체지점에서 배출되고 있지만 특히, 맨홀 1, 맨홀 3, 맨홀 11지점에서 많은 폐수발생량을 나타내었고 제직업종은 맨홀 4, 제직업종은 맨홀 1 ~ 맨홀 7 및 맨홀 10에서 많은 양의 폐수가 발생하는 것으로 나타났다. 표 3-3은 성서공단 단지내 11개 맨홀지점에 대해 업종별 폐수발생특성을 나타내었다.

표 3-3. S 공단내 맨홀별 업종별 폐수발생특성

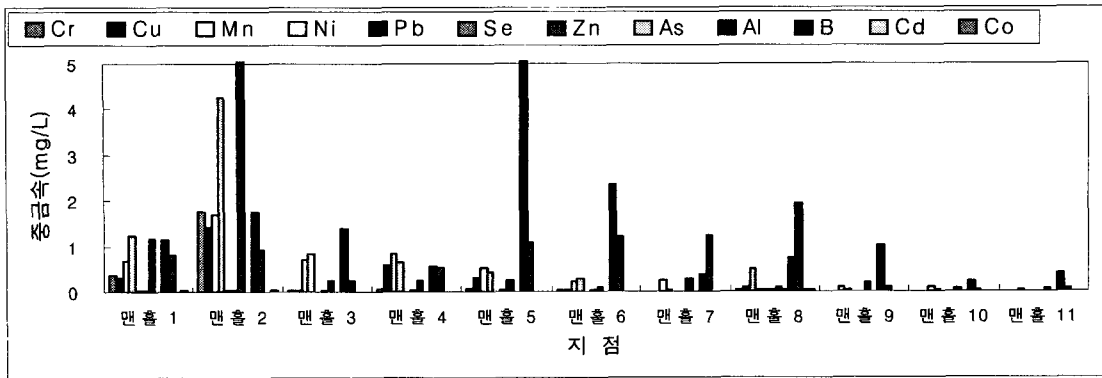
단위: m<sup>3</sup>/day

구분	염색	기계금속	도금	제지	제직	식품	화학	기타	
A	맨홀 1	3,050.5	406.7	51.4	0.0	2,402.1	37	0.0	109.8
	맨홀 2	1,430.7	57.2	164.9	0.0	203.4	0.0	0.0	5.6
B	맨홀 3	2,830.1	537.3	23.9	0.0	1,722.4	538.1	8.5	6.9
C	맨홀 4	5,789.3	32.9	155.1	822.6	142.2	668.6	8.1	0.0
	맨홀 5	7.7	47.6	0.0	0.0	682.1	22.9	0.0	2.5
	맨홀 6	0.0	19.7	0.0	0.0	227.9	0.0	0.0	2.8
D	맨홀 7	48.5	125.3	0.0	0.0	875.7	462.5	42.1	0.0
	맨홀 8	0.0	30.4	234.2	0.0	0.0	0.0	19.5	0.0
E	맨홀 9	0.0	11.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	맨홀 10	0.0	36.2	0.0	0.0	230.2	27.6	2.6	0.0
	맨홀 11	0.0	843.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5

나. 배수구역별 금속성분 및 휘발성유기물질(VOCs) 조사결과

(1) 중금속

S공단의 11개 맨홀지점에 대하여 중금속 Cr 등 13개 항목에 대하여 오염도를 조사한 결과는 농도별로 Cr 0.003 ~ 1.744 mg/L, Cu 0.000 ~ 1.427 mg/L, Mn 0.039 ~ 1.693 mg/L, Ni 0.008 ~ 4.263 mg/L, Pb 0.003 ~ 0.036 mg/L, Zn 0.064 ~ 6.474 mg/L 순으로 조사 되었으며 오염도가 높은 맨홀은 도금 및 업종 폐수발생량이 많은 맨홀1 ~ 맨홀4 및 맨홀8에서 높은 오염도가 조사되었으며 특히, 맨홀2 지점은 다른 맨홀에 비하여 높은 값이 나타나 이는 도금 및 기계금속업소에서 배출되는 폐수가 원인 인 것으로 생각 된다. Al 및 B(붕소)는 각각 0.213 ~ 18.946 mg/L, 0.38 ~ 1.947 mg/L 값으로 조사되었으며, Al의 경우 기계금속 및 도금업소의 폐수발생량이 상대적으로 적은 맨홀 5에서 18.946 mg/L로 가장 높은 농도가 나타나 추가 원인조사가 필요한 것으로 생각되며, B(붕소)는 맨홀8에서 가장 높은 농도를 나타내었다. 그리고 Cu와 Zn은 각각 0.00 ~ 1.427mg/L 및 0.037 ~ 6.474 mg/L를 나타내어 미생물에 심한 독성영향을 줄 우려가 클 것으로 생각된다. 그 외 As 0.001 ~ 0.035 mg/L, Cd 0.00 ~ 0.030 mg/L, Co 0.000 ~ 0.032 mg/L로 불검출 및 미량으로 검출되는 것으로 조사되었다. 그림 3-6 은 성서공단 주요 맨홀별 중금속 배출특성을 나타내었다.



그림

### 3-6. S 공단 주요 맨홀별 중금속 배출특성

#### (2) 휘발성유기물질(VOCs)

S공단 11개 지점 맨홀에 대하여 VOCs 10개 항목의 맨홀별 배출특성을 그림 3-7에 나타내었다. Xylene은 전 지점에서 검출되어 10.070 ~ 42.755  $\mu\text{g/L}$ 의 범위를 나타내었고 1,1-Dichloroethene은 맨홀 10번에서만 검출되어 27.210  $\mu\text{g/L}$ , 이였으며 Dichloromethane은 맨홀5~11지점에서 검출되어 45.451 ~ 299.358  $\mu\text{g/L}$ , TCE는 맨홀1, 맨홀2, 맨홀4에서 검출되어 14.745 ~ 162.357  $\mu\text{g/L}$ , Toluene은 6개 맨홀에서 검출되어 10.285 ~ 2,299.184  $\mu\text{g/L}$ 로 맨홀2에서 상대적으로 높은 값이 나타났다. S공단 11개 맨홀 조사지점에서 Carbon tetrachloride, PCE, Benzene, Ethyl Benzene은 전체 조사지점에서 분석결과 검출되지 않는 것으로 나타났다.

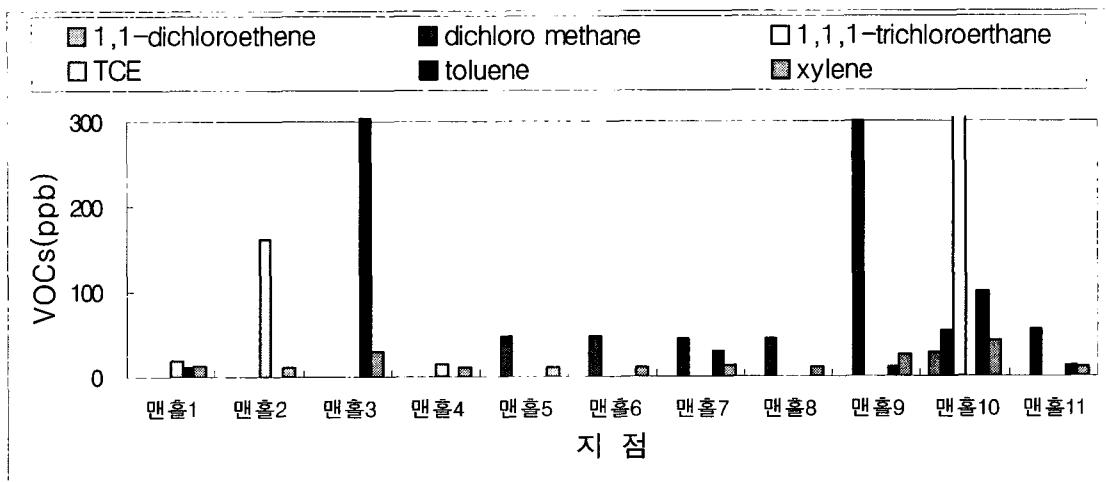


그림 3-7. S공단 주요 맨홀별 VOCs 배출특성

#### 라. 주변하천의 수질조사 결과

S공단천에 위치한 성서폐수처리장 및 서부하수처리장 등 하천에 직접적으로 영향을 주는 환경기초시설과 성서공단천의 중금속 오염도 변화 특성을 그림 3-9과 같이 나타내었다. 서부하수처리장에서는 전체항목이 미량 검출되는 것으로 나타났으나, 성서공단 북개천 월류수에서는 Mn, Ni, B, Cd 등이 높은 값을 나타내어 각각 0.847 mg/L, 0.165 mg/L, 0.160 mg/L, 0.160 mg/L, 0.162 mg/L로 조사되었고, 성서공단 방류수는 중금속중 Mn, Ni, Zn, Al, B가 분석결과 각각 0.353 mg/L, 0.516 mg/L, 0.377mg/L, 0.294 mg/L, 0.661 mg/L 값으로 하천에 방류되는 것으로 나타났다. 서부하수처리장 및 S공단폐수처리장 방류수가 합류 후 지점인 S공단 수질자동측정망 자동채수지점인 경우 S공단폐수처리장 방류수와 같은 Mn, Ni, Al, B 등이 높은 농도를 나타내었다. 성서공단천의 중금속 오염도에 직접적인 영향은 S 공단폐수처리장 방류수가 일정한 좌우를 하는 것으로 생각된다.

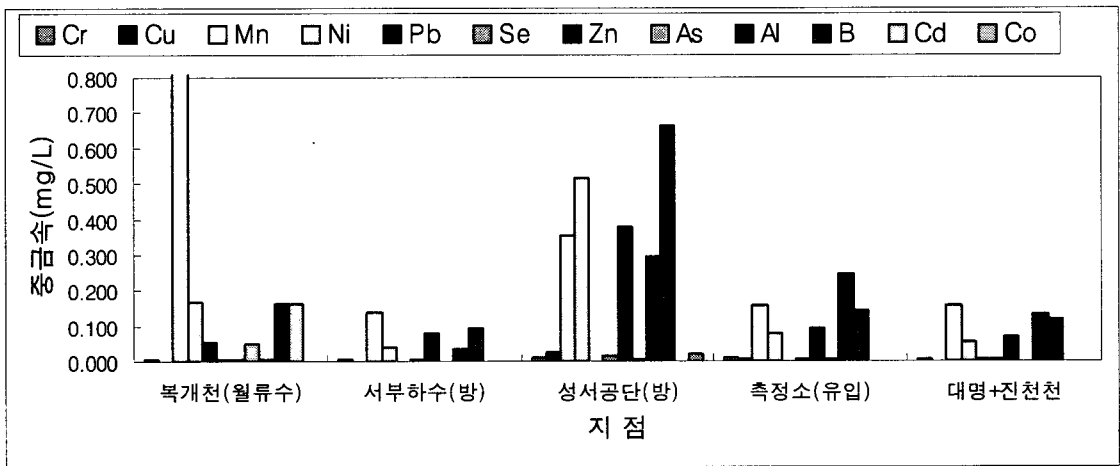


그림 3-9. S공단 주요 맨홀별 중금속 배출특성

## 5. 물벼룩(*Daphnia magna*) 독성시험 결과

물벼룩의 중금속에 대한 민감성을 조사하기 위하여 예비 시험에서 도출한 범위의 농도에서 Cu 등 6개 항목에 대하여 시험물벼룩의 50% 유영저해를 초래하는 농도를 Knudsen 등(1946); EPA(1985), Standard Method 800과 OECD Guideline 등에서 추천하고 있는 방법인 Probit analysis를 이용하여 EC<sub>50</sub>(median Effect Concentration) 값을 산출하고 성서공단내 주요업종 배출업소의 방류수 및 환경기초시설 방류수 등에 대하여 물벼룩 정치시험을 통한 민감성조사 결과는 아래와 같다.

### 가. 중금속 항목 민감성

물벼룩이 중금속에 대한 민감성을 Cu 등 6개 항목에 대하여 조사한 결과를 보면 그림 3-11과 같이 중금속 항목별 독성은 Cu > Hg > Cd > Cr > Pb > As 순으로 높은 것으로 나타났다.

Cu의 24시간 EC<sub>50</sub>값은 0.0315 mg/L로 조사되어 수질환경보전법의 농수산물 재배제한기준 0.01 mg/L보다는 다소 높은 값으로 조사되었으나 48시간 EC<sub>50</sub>값인 0.06 mg/L(EPA, 1977), Khangarot 등(1989)의 0.093 mg/L보다는 낮은 것으로 조사되었다. 특히 Cu가 *Daphnia magna*에 대해 강한 독성을 가지고 있음을 알 수 있다. *Daphnia magna*는 Hg에 대한 EC<sub>50</sub>값이 0.0572 mg/L로 독성이 강한 것으로 나타났으며, Elnabarawy(1986)의 48시간으로 EC<sub>50</sub>값인 0.01 ~ 0.06mg/L와 비슷한 값을 나타냈으나, Khangarot 등(1989)의 0.0052 mg/L보다는 다소 높은 것으로 나타났다.

Cd의 24시간 EC<sub>50</sub>값은 각각 0.0787 mg/L로 나타나 Elnabarawy(1986)의 48시간 EC<sub>50</sub>값인 0.02 ~ 0.16 mg/L와 유사한 결과를 보였으며, Khangarote등(1989)의 1.88 mg/L보다는 낮은 농도에서 결과를 얻었다. 먹는샘물수질기준 Cd 0.01 mg/L보다 24시간 EC<sub>50</sub>값은 이보다 약 7.8배 높은 것으로 나타났다.

Cr의 24시간 EC<sub>50</sub>값은 0.572 mg/L로 조사되어 역시 Elnabarawy(1986)의 48시간 EC<sub>50</sub>값인 0.10 ~ 0.13 mg/L보다는 다소 높은 범위에 있었으나 Khangarote등(1989)의 1.79 mg/L보다는 낮은 농도에서 결과를 얻었다. Pb의 24시간 EC<sub>50</sub>값이 0.866 mg/L로 조사되었는데 이는 EPA(1977)의 0.45 mg/L보다는 다소 높은 값을 나타냈으나 Khangarot 등(1989)은 48시간 EC<sub>50</sub>값을 3.61 mg/L로 보고한 바 있다. 먹는물수질기준인 Pb 0.05 mg/L 보다 24시간 EC<sub>50</sub>값은 먹는물 수질기준에 약 17.3배의 높은 값을 나타내었다. As의 24시간 EC<sub>50</sub>값은 2.5 mg/L로 Khangarot등(1989)의 6.23 mg/L보다 훨씬 낮은 값이며, 비소는 독성이 강하여 우리나라 수질환경기준과 음용수 수질기준에는 비소 0.05 mg/L이하로 규정되어 있다. As의 EC<sub>50</sub>값은 이러한 기준보다 40배나 높은 것으로 물벼룩에 의한 독성시험에서는 영향이 다소 낮게 나타났다.

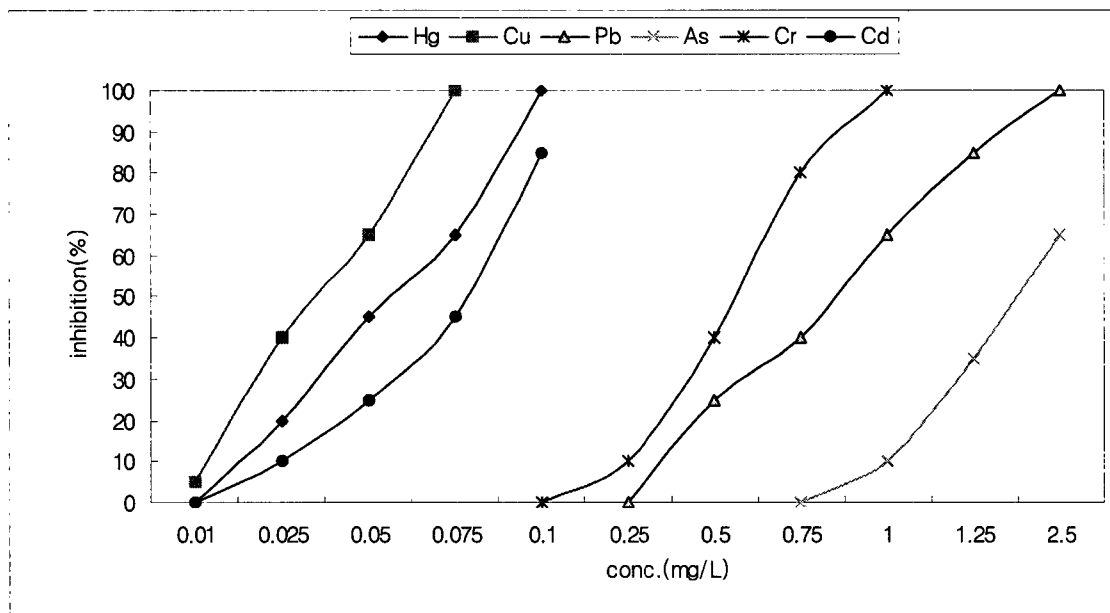


그림 3-11. 물벼룩(*Daphnia magna*)의 중금속에 대한 민감성 변화

#### 나. 배출업소 업종별 물벼룩 민감성

산업폐수의 경우 각 업소는 배출허용기준을 준수하여 처리 후 공공수역에 방류하지만 폐수의 성상이 사용 원료와 생산 공정에 따라 매우 다양한 오염물질이 배출되고 단순한 화학적 지표에 의한 배출기준 적합성을 판단하기에는 문제점이 있다. 따라서 물벼룩(*Daphnia magn*)을 이용한 민감성 조사를 위하여 성서공단 내 운영중인 도금, 화학, 염색, 금속 제품 등 4개 업종 13개소 대상으로 원수 및 방류수를 채취하여 물벼룩을 방류수에 노출시켜 사멸 여부를 확인한 결과를 표 3-14에 나타내었다.

배출업소 원수 및 방류수에 물벼룩을 각각 5마리씩 투입 후 물벼룩(*Daphnia magn*)의 민감성을 관찰한 결과 원수에서는 전체 업소에서 1시간 이내에 전체 개체수가 사멸하는 것으로 관찰되었으나 방류수는 도금업종과 주석도금업소인 경우 12시간 경과 후부터 유영성 저해를 나타낸 후 24시간 이내에 전체가 사멸하였으며 아연도금 업소의 경우 12시간 경과 후 부터 유영이 저해되고 48시간 경과 후에는 전체 개체수가 사멸하였다. 도금공동처리 2개소의 72시간 경과 후에도 전체가 사멸하지 않고 각각 1~4마리의 물벼룩이 유영하고 있는 것으로 관찰되었고, 염색업종은 나염과 염색을 하는 2개소 중 한 업소에서 물벼룩을 투입 후 10분 이내에 전체 개체수가 사멸하였으며 방류수를 배양액으로 2배 및 5배 희석하여 유영시험 결과 각각 24시간, 48시간에서 전체 개체수가 사멸하는 것으로 관찰되었다. 습식바렐, 니켈도금(휠체어), 자동차부품을 생산하는 기계금속 업소의 경우 6시간부터 유영저해가 나타나기 시작하여 24시간 이내에 전체 개체수가 사멸되는 것으로 나타났다. 배출업소 방류수의 BOD 등 유기물, 영양염류 및 VOCs 등의 단일 물질에 의한 영향을 표준용액을 이용한 물벼룩 민감성조사 결과는 큰 영향이 없는 것으로 나타났으나, 중금속의 경우 10분 이내 전체 개체수가 사멸하는 염색B 업소의 경우 다른 업소 보다 Cu 및 Zn 농도 조사결과 각각 0.135 mg/L, 0.840 mg/L로 나타났고 그 외 빠른 시간내에 유영성이 저하되는 업소는 중금속이 높은 농도를 나타내었다. Cu 단일물질의 경우 0.125 mg/L 농도의 경우 1시간 이후에서 유영저해를 나타내어 약 2시간에서 전체 개체수가 사멸하고, Zn의 경우 농도 0.625 mg/L에서 7시간 이후부터 유영저해가 나타남에 따라 물벼룩사멸의 주요 원인은 단일물질에 의한 영향보다 복합 오염물질에 의한 상가작용(두 종류의 독성물질이 작용하여 유해성이 산술적으로 더하여져 증가하는 경우;  $3 + 5 = 8$ ), 상승작용(두 종류의 독성물질이 작용하여 각각의 유해성보다 큰 유해성을 갖는 경우;  $3 + 5 = 13$ ), 가승작용(독성물과 무독성물질이 작용하여 더 큰 유해성을 갖는 경우( $3 + 0 = 8$ )) 등의 원인으로 판단되며 앞으로 배출시설에 대하여 물리 화학적 분석결과와 생물독성평가를 병행한 검정방법 도입이 필요한 것으로 판단된다.



표 3-14. S공단 주요배출업소 방류수에 대한 물벼룩 독성시험결과

구 분	도 금				화 학		염 색			기 계 금 속			폐수처리
	A	B	C	D	A	B	A	B	C	A	B	C	
0분	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
10분	5	5	5	5	5	5	5	0	5	5	5	5	5
6시간	5	5	5	5	5	5	5	0	5	5	4	5	5
12시간	4	3	5	5	5	5	5	0	5	4	0	5	3
24시간	4	0	5	5	5	5	4	0	5	0	0	5	0
36시간	3	0	4	5	5	5	2	0	5	0	0	2	0
48시간	0	0	4	4	5	5	0	0	5	0	0	1	0
72시간	0	0	0	1	4	5	0	0	5	0	0	0	0

다. S공단 배수구역별 특성

S공단천에 유입되는 환경기초시설인 서부하수처리장 및 S공단폐수처리장 방류수 등에 대하여 2005년 6월, 2003년 1월 및 2005년 4월 생물경보장치 경보발령 시 물벼룩에 의한 독성시험 결과를 표 3-15에 나타내었다.

2005년 6월 조사기간 중 물벼룩 유영저해는 S공단 복개천 및 폐수처리장 방류수에서 48시간부터 유영성 저해현상이 관찰되었고 서부하수처리장 원·방류수 및 자동처리장 유입수는 96시간 이후에 유영저해 현상이 나타나는 것으로 나타났다.

2003년 1월 및 2005년 4월 수질자동측정망 생물경보장치의 물벼룩 사멸시에는 서부하수처리장 방류수는 평상시와 유사한 경향을 나타내었으나 S공단폐수처리장 방류수 및 수질자동측정망 유입수의 물벼룩 유영성 저해 시험에서는 성서폐수처리장에서 시험시작 후 2시간과 4시간에서 유영성 저해로 인해 전체 개체수가 사멸되었으며 자동측정망 자동채수지점 하천수 역시 5시간과 9시간에서 물벼룩 개체수 전체가 사멸하는 것으로 나타났다. 이는 S 공단에서 운영중인 배출업소에서 정상적인 운영시에는 문제가 없으나 도금, 기계금속 등 중금속 다량 배출업소에서 사고 등에 의한 활성슬러지공법인 S공단 폐수처리장 충격부하 시에 비록 기준치 이하로 처리된 미량의 중금속들이 하천에 유입될 경우 물벼룩에 영향을 많이 주는오염물질인 Cu, Zn 등이 미량의 농도에서도 상승작용을 하여 생물경보장치의 물벼룩 생육에 원인으로 작용한 것으로 생각된다.

표 3-15. S 공단 주요 배수구역별 물벼룩 독성시험결과

구 분	서부하수 (원수)	서부(방류)		복개천 (월류수)	성서폐수처리장(방)			자동측정망(유입)		
		05.4	05.6		03.1	05.4	05.6	03.1	05.4	05.6
0 hr	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1 hr	5	5	5	5	3	5	5	3	5	5
2 hr	5	5	5	5	0	2	5	2	5	5
3 hr	5	5	5	5		1	5	2	5	5
4 hr	5	5	5	5		0	5	1	5	5
5 hr	5	5	5	5			5	0	5	5
6 hr	5	5	5	5			5		5	5
7 hr	5	5	5	5			5		3	5
8 hr	5	5	5	5			5		2	5
9 hr	5	5	5	5			5		0	5
10 hr	5	5	5	5			5			5
12 hr	5	5	5	5			5			5
24 hr	5	5	5	5			5			5
48 hr	5	5	5	3			4			5
96 hr	3	4	4	2			3			4

#### IV. 결론

본 연구는 2005년 4월 19일 성서공단천 생물경보 장치의 물벼룩 경보장치의 이상치(경보) 발생사례와 관련하여 그 원인을 정밀조사하기 위해 성서공단천 주변 오염 영향권 지역을 대상으로 S 공단내 주요 업종별 오염물질 배출특성, 맨홀 및 공단천의 퇴적물의 영향, 성서공단천 주변지역 오염도 특성 등을 조사하였고, 이와 별도로 S공단 내 주요 배출업소의 원수 및 방류수에 대한 물벼룩 독성실험 등을 실시한 결과를 소개하였다..

그 결과 물벼룩 사멸원인은 생물에 대한 해로운 영향을 갖는 잠재적 생육환경(온도, 용존산소, pH, 유기물의 양)과 물벼룩이 화학물질 및 중금속에 노출되는 농도, 그리고 물벼룩 자체의 수명과 관련이 있는 등 사멸원인이 복잡한 것으로 조사되었다.. 또한 경보발생 당일(05' 4.19)에 실시된 성서공단천의 하상정비사업의 영향과도 관련이 있는 것으로 추측되었다.

따라서 S공단 폐수처리장 방류수가 물벼룩 사멸과 직접적인 연관이 있는지는 보다 검토되어야 할 것으로 판단되었다.

다만 본 조사에서 별도로 실시한 물벼룩 독성 시험 결과 수은(Hg) 및 구리(Cu)는 낮은 농도에서도 민감한 반응을 주는 것으로 나타났으며, S공단 일부 염색업소의 방류수의 경우 구리(Cu), 아연(Zn) 농도가 높은 것으로 나타나 물벼룩 반응과 관련이 있는 것으로 추측할수 있었다.

본 연구결과는 향후 생물경보장치에 유입되는 유해화학물질의 유입에 의해 발생하는 오염사고에 예방 및 사고발생시 신속하게 대처할수있는 기초 자료로 활용될것으로 사료된다..

## 참 고 문 헌

- 1) EPA, 1988, Short-term method for estimating the chronic toxicity of effluent and receiving water to freshwater organism, U.S.EPA-600/4 -98-001.
- 2) EPA, 1978, Criteria and rationale for decision making in aquatic hazard evaluation, aquatic hazard of pesticides task group, American Inst, of Biological Science, Arlinton, Virginia, 46pp.
- 3) Leblanc, G. A., 1982, Laboratory investigation into the development of resistence of *Daphnia magna* to environmental pollutants, Environ. Poll. A, 27, 309-322.
- 4) Anderson, B. G. 1994, The toxicity thresholds of various substances found in industrial waste as determined by the use of *D. magna*, Sewage Works Journal, 16(6), 1156-1165.
- 5) Anderson, B. G., 1948, The apparejnt thresholds of toixicity to *Daphnia magna* for chlorides of various metals when added to lake Erie water, Trans. Amer. Fisheries Soc. 78, 96-113.
- 6) Holm-Jensen, I. 1948, Osmotic regulation in *D. magna* under physiological conditions and in the persence of heavy metals, Biologiske Meddeleser, 20(11), 64pp.
- 7) Freeman, L., 1953, Toxicity thresholds of certain sodium sulfonates for *Daphnia magna* status, Sewage Ind. Wastes, 25, 1331-1335.
- 8) Breukelman, J., 1970. Effect of age and sex on resistance of daphnids to mercuric

- chloride, Science, 76, 302.
- 9) Baudouin, M. F. and P. Scoppa, 1974, Acute toxicity of various metals to freshwater zooplankton, bull. Environ. Contam & Toxicol., 12(6), 745-751.
  - 10) Shcherban, P. E. 1979. Toxicity of some heavy metals for *D. magna* as a function of temperature, Hydrobiol. J., '3, 75-80.
  - 11) Biesinger, K. E. and G. M. Christensen, 1972, Effects of various metals on survival, growth, reproduction and metabolism of *D. magna*, J. Fish. Res.. Bd. Canada, 29, 1691-1700.
  - 12) Nebeker, A. V. 1974, Effect of PCB's on survival and reproduction of *Daphnia*, *Gammarus*, *Tarytarsus*, Trans Amfh. Soc., 103, 722-728.
  - 14) Adema, D. M. M., 1978, *Daphnia magna* as a test animal in acute and chronic toxicity tests, Hydrobiol., 59, 125-134.
  - 15) Canton, J. H. and D. M. M. Adema, 1978, Reproductibility of short-term and reproduction toxicity experiments with *Daphnia magna* with *Daphnia pulex* and *Daphnia cucullata* in short-term experiments, Hydroviol. 59, 135-140.
  - 16) Bertam, P. E., 1979, Longevity and reproduction of *Daphnia pulex* exposed to cadmium-contaminated food or water, Environ. Pollut. 295-305.
  - 17) Marki, A. W., 1979, Correlation between *Daphnia magna* and fathead minnow (*Pimphales promelsa*) chronic toxicity values for several classes of test substances, J.. Fish. Res. Board Can., 36, 411-421.
  - 18) 김태영, 채수권, 김건홍, 1994, 물벼룩과 형광성박테리아를 이용한 합성세제의 급성독성평가, 한국수문학회지, 27, No. 1, 69-77.
  - 19) 하헌중, 김성태, 최종욱, 민선홍, 장태연, 김건홍, 1995, 물벼룩과 형광성박테리아를 이용한 중금속의 급성독성평가, 한국육수학회지, 28, No. 3, 369-376.
  - 20) 임병진, 박수영, 변명섭, 이철우, 임은숙, 류홍일, 최성현, 윤승모, 1995, Nier No. 95-19-463, 2-4.
  - 21) APHA-AWWA-WPCF, 1985, Standard methods for the examination of water and wastewater, 16th ed., 804 B, 715-742.
  - 22) OECD, 1982, Guidekines for testing of chemicals, No. 202, 261-276.
  - 23) DIN, 1989, DIN 38412 Teil 30, 31, Deutsche Einheitsverfahren Zur Wasser-, Abwasser- und Schlanmunteruchung.
  - 24) Grothe, D. R. and R. A. Kimerle, 1985, Inter- and intralaboratory variability in

- Daphnia magna effluent toxicity test results, . Toxicol. and Chemist, 4, 189-192.
- 25) Buikema Jr, A. L., B. R. Niederlehner and J. Cairns Jr., 1982, Biological monitoring part IV toxicity testing, Water Research, 239-262.
- 26) 이병만, 서학수, 구자옥, 채영암, 1991, Probit 변환과 그래프에 의한 회귀식 추정, 응용생물통계학, 향문사 81-86.
- 27) Wamick, A. A. and H. L. Bell, 1969, The Acute toxicity of some heavy metals to different species of aquatic insects, J. Water Poll. Contr. Fed 41, 280-284.
- 28) 국립환경연구원 (2003) 특정수질유해물질 확대지정 및 배출허용기준 설정 연구
- 29) 국립환경연구원 (2005) 제 2 차 수질오염총량관리 워크샵 및 제 1회 수질오염총량관리 포럼 자료집
- 30) 김현경, 이성언, 전지현, 강지현, 원호식, 이용우 (2003) GC/Mass를 이용한 제지폐수의 COD원 성분 분석, 대한환경공학회 춘계학술발표회, 1299-1230
- 31) 박선구, 류재근 (1999) 업종별 산업폐수의 유기화학물질 배출특성에 관한연구, 한국물환경학회지, 제 15 권 4 호, 571-580