

감마선 처리가 섬유와 안료폐수의 생물독성에 미치는 영향

김은애 · 조훈제 · 박은주 · 김효진 · 김정규 · 정진호[†]

고려대학교 환경생태공학부

Effect of Gamma-ray Treatment on Toxicity of Textile and Pigment Wastewaters

Eun-Ae Kim · Hun-Je Jo · Eun-Joo Park · Hyo-Jin Kim · Jeong-Gyu Kim · Jinho Jung[†]

Division of Environmental Science & Ecological Engineering, Korea University

(Received 20 October 2005, Accepted 7 November 2005)

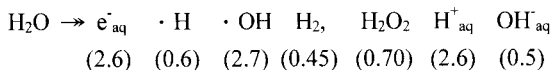
Abstract

Textile and pigment wastewater samples collected from an industrial complex showed toxic effect on *Daphnia magna*. For textile wastewater, 48 h acute toxicity of effluent was not detected while toxic unit (TU) of influent was 1.79. The toxicity of influent was completely disappeared by gamma-ray treatment at 10 kGy or by suspended solids (SS) removal. In case of pigment wastewater, both influent and effluent were toxic to *D. magna* though the effluent satisfied current water quality standards. Gamma-ray treatment had little effect on the toxicity reduction of pigment wastewater since the toxicity was mainly caused by metal ions, in particular, Cr(VI). This work suggests the bioassay technique for monitoring adverse effects of wastewater should be introduced, and also shows the usefulness of gamma-rays as an advanced treatment technique for textile wastewater.

keywords : Gamma-rays, Pigment wastewater, Textile wastewater, Toxicity

1. 서론

최근 난분해성 산업폐수를 효과적으로 처리하기 위하여 광촉매법, 오존(O₃) 산화법, 펜톤 산화법, 방사선 처리법 등을 이용한 고급산화공정(AOP)들이 사용되고 있다(Andreozzi et al., 1999). 이 공정들의 공통점은 산화력이 우수한 수산화라디칼($\cdot\text{OH}$)을 발생시켜 수처리에 이용하는 것이다. 특히, 전자빔과 감마선과 같은 고에너지 방사선을 이용한 처리법은 산업화의 가능성이 매우 높아 최근 활발히 연구되고 있다(Pikaev, 1994; Han et al., 2002; Charles et al., 2002; 김, 2001). 이 중에서 방사선 처리법은 방사선을 물에 조사하였을 때 발생하는 강력한 반응성 물질들을 이용하여 폐수를 처리하는 방법으로, 수화전자(e_{aq}^-)와 수산화라디칼($\cdot\text{OH}$)은 각각 주요한 환원제와 산화제로 작용하게 된다(Getoff, 1996). 특히, 용존산소 존재 시 수화 전자는 산소와 반응하여 산화제인 $\cdot\text{O}_2$ 를 형성하게 되므로 유기물의 산화분해 반응이 우세하게 진행된다.



여기서 괄호안의 숫자는 G 값으로 100 eV의 흡수선량에서 발생하는 분자수이다.

그러나, 기존의 방사선 처리 연구는 처리효율의 증가에만 집중되어 있으며, 처리 후 방류되는 배출수의 생물독성에 대한 연구는 전무한 실정이다(조 등, 2004). 특히, 방사선 처리에 대한 국민적 신뢰가 부족한 상황에서 처리수의 유해성 평가는 시급히 연구되어야 할 분야이다. 최근에는 기존 배출수의 개별물질 규제를 보완할 수 있는 새로운 방법으로 생물을 이용한 통합독성 평가가 적극 검토되고 있다(김 등, 2005; 이 등, 2005). 생물독성평가는 폐수의 유해성을 통합적으로 평가할 수 있는 유용한 기법으로, 물리화학적 지표만으로는 파악할 수 없는 폐수 내 화학물질간의 상호작용, 생물학적 영향, 생물 이용성 등을 포함하는 총괄적 영향을 평가할 수 있다(Hernando et al., 2005). 따라서 감마선 처리수의 생물 유해성을 평가하기 위하여 총체적 배출수 관리개념인 생물독성평가가 수행되어야 한다.

이런 점에서, 본 연구는 섬유와 안료폐수를 감마선으로 처리한 후 물리화학적 특성 변화를 평가하였고 더불어 물벼룩(*Daphnia magna*)을 이용한 생물독성평가를 실시하였다. 특히, 방사선처리에 의한 생물독성 변화를 정량적으로 조사하여 방사선 처리의 안전성과 함께 방사선처리법을 통한 독성 제거효과를 연구하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 섬유와 안료폐수는 시흥시 반월·시화 국가산업단지의 B 섬유와 F 칼라에서 채취하였다. 시료

[†] To whom correspondence should be addressed.
jjung@korea.ac.kr

는 각 회사의 자체 처리시설로 들어오는 유입수와 처리공정을 거친 배출수를 사용하였다. 산업폐수의 감마선 조사는 한국원자력연구소에서 보유하고 있는 고준위 ^{60}Co 선원(AECL IR79, Canada)을 이용하여 실온에서 이루어졌다. 시료는 갈색 유리병에 1 L씩 넣고 선원으로부터의 거리를 달리하여 0 - 20 kGy 범위(1, 5, 10, 20 kGy)에서 조사하였다.

감마선 처리 전후의 물리화학적 특성 변화는 총유기탄소(TOC), 5일간 생물화학적 산소요구량(BOD_5), 화학적 산소요구량(COD), 부유물질(SS) 농도로 평가하였다. BOD_5 는 수질오염공정시험방법(환경부, 2004a)에 따라 측정하였으며, 식종액은 서울 중랑하수처리장에서 채취하여 1 L 갈색병에 2일간 정치시킨 후 상정액을 사용하였다. COD는 크롬법으로 측정하였으며, 시료 2 mL을 COD분석용 시약(Humas, Korea)에 넣고 150°C에서 2시간 반응 시킨 후 색도계(Thermo Orion AQ2040, USA)로 측정하였다. SS는 유리섬유여과지(GF/C Cat No 1822 047, Whatman)를 이용하여 측정하였으며, TOC는 연소산화방법으로 Shimadzu사의 TOC-5000A로 측정하였다. 생분해도는 5일간 생화학적 산소요구량과 화학적 산소요구량의 비(BOD_5/COD)로 계산하였다. 또한 5가지 중금속(Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) 농도를 ICP-AES(JY/38 Ultrace, JOBIN YVON)를 이용하여 측정하였다.

독성평가는 OECD guideline No. 202(OECD, 2000)에 준하여 물벼룩을 이용한 24시간과 48시간 급성독성시험으로 하였다. 본 실험에서 사용된 물벼룩은 *Daphnia magna*로 태어난 지 24시간 이내의 개체를 이용하였다. 각각의 시료에 대하여 5개의 희석농도(100%, 50%, 25%, 12.5%, 6.25%)와 대조구를 사용하였다. 각 농도별로 4 반복하였으며, 각 반복 시험마다 5마리의 개체를 사용하여 실험을 수행하였다. 실험 기간 중 조명은 16시간 light, 8시간 dark 조건을 유지하였으며, 24시간 후 물벼룩의 immobilization을 관찰하였다. EC_{50} 은 immobilization의 유형에 따라 Trimmed Spearman-Kärber method와 Probit method를 사용하여 산정하였다. EC_{50} 값 산정 후 이 값을 독성단위($\text{TU} = 100\%/\text{EC}_{50}$)로 환산하여 감마선 처리에 의한 산업폐수의 독

성 변화를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산업폐수 감마선 처리

본 연구에서 사용된 섬유와 안료폐수의 물리화학적 특성은 Table 1과 같다. B 섬유는 주로 부직포와 인조피혁을 제조하는 회사로 폐수에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 폴리우레탄 등의 고분자화합물과 수산화나트륨 등의 알칼리가 많이 포함되어 있다. F칼라는 안료제조 회사로서 무기안료 Yellow #707, Yellow #4000과 유기안료 Carmine 6B-III를 제조하고 있다. 발생하는 폐수는 주로 유해중금속인 크롬과 납 등과 난분해성 방향족 화합물이 많이 포함하고 있다. 또한 안료폐수에는 질산, 염산과 수산화나트륨 등의 산과 알칼리가 많이 함유되어 있다. 본 연구에서 사용된 섬유와 안료 배출수는 1일 배출량이 2,000 m^3 이하인 사업장에서 배출되는 폐수로서 배출허용기준 '나'지역의 적용을 받는다(환경부, 2004b). Table 1에 나타나 있는 바와 같이, 섬유와 안료 배출수는 pH, BOD_5 , COD, SS, 중금속 농도에서 기존의 배출허용기준을 모두 만족하고 있다.

Fig. 1은 감마선 처리에 의한 섬유폐수의 물리화학적 특성 변화를 나타내고 있다. 유입수의 경우, TOC와 COD 변화는 거의 없었지만, BOD_5 는 1 kGy에서 28% 증가하였다가 점차 감소하였다. SS는 급격히 감소하여 20 kGy에서 76%까지 제거되었다. 유입수에 비하여 상대적으로 유기물 함량이 매우 적은 배출수의 경우, TOC와 COD 변화가 뚜렷하였는데, 감마선 조사에 의하여 최고 47%와 58% 정도까지 제거되었다. 이와는 반대로 BOD_5 는 감마선 조사에 의하여 급격히 상승하여 10 kGy에서 최대 34% 증가하였다. SS는 유입수의 경우와 마찬가지로 급격히 감소하여 20 kGy에서 최대 70%까지 제거되었다.

감마선 처리에 의한 안료폐수의 물리화학적 변화는 Fig. 2에 나타나 있다. 유입수의 경우, TOC가 최고 13% 감소한 반면 COD와 BOD_5 는 감마선 조사 전보다 약간 증가하였다. SS는 전체적으로 높은 제거효율이 나타났고 10 kGy에서 최고 95% 제거효율을 보였다. 안료 배출수의 경우, 감

Table 1. Physicochemical property of industrial wastewater samples

Parameters	Textile wastewater		Pigment wastewater		Discharge permit for 'Na' area
	Influent	Effluent	Influent	Effluent	
pH	8.60	7.74	6.59	8.42	5.8 - 8.6
TOC	391	34	457	144	-
BOD	402	7.59	612	2.09	<120
COD	727	33	821	39	<130
SS	148	20	746	18	<120
Cr	0.019	0.006	62.24	0.207	<2
Cu	0.040	0.026	0.045	0.058	<3
Fe	0.543	0.206	1.437	1.285	<10
Pb	0.059	0.122	11.51	0.530	<1
Zn	0.063	0.113	0.554	0.038	<5

Units in mg/L unless otherwise noted.

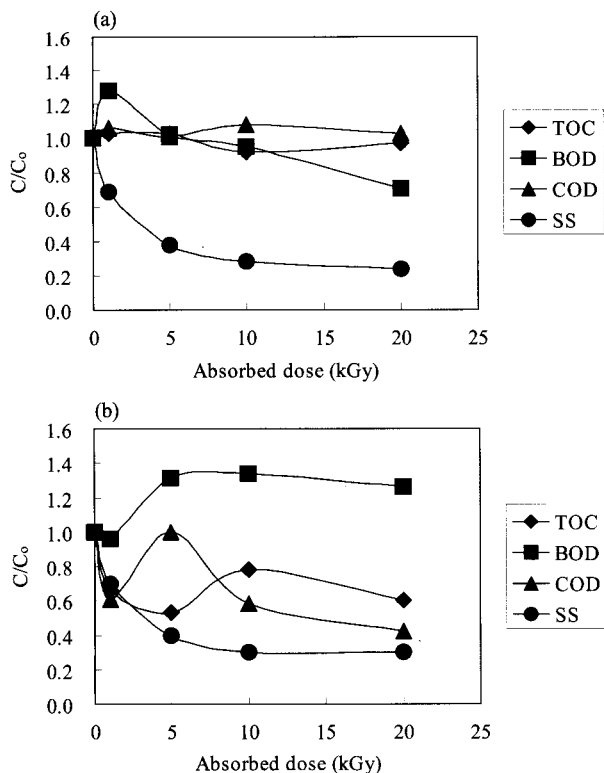


Fig. 1. Change of physicochemical property of textile wastewater by gamma-ray treatment: (a) Influent (b) Effluent.

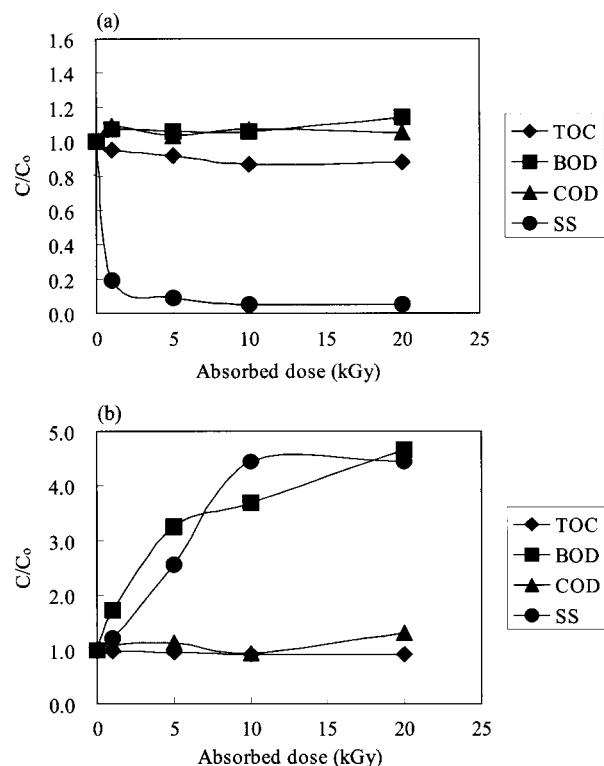


Fig. 2. Change of physicochemical property of pigment wastewater by gamma-ray treatment: (a) Influent (b) Effluent.

마선 조사에 의한 TOC 변화는 거의 없었으나 COD는 20 kGy에서 최대 31% 증가하였다. 이것은 크롬법으로 산화되기 어려운 물질이 감마선 조사후 산화되기 쉬운 물질로 변

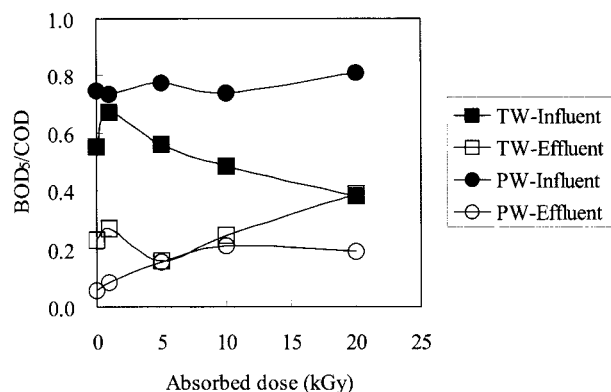


Fig. 3. Biodegradability change of textile wastewater (TW) and pigment wastewater (PW) by gamma-ray treatment.

한 것으로 판단된다(이 등, 2004). 한편, 감마선 조사에 의하여 BOD₅와 SS는 크게 증가하였는데, 20 kGy에서 각각 366%와 344% 증가를 보여주었다.

Fig. 3은 감마선 조사에 따른 섬유와 안료폐수의 생분해도 변화를 나타낸 것이다. 산업 폐수는 일반적으로 그 구성성분을 정확히 알 수 없기 때문에 생분해도는 BOD₅/COD로 계산하며, 일반적으로 이 비가 0.4 이상일 때 생분해가 가능하다고 본다(Al-Momani et al., 2002). 감마선 조사 전 섬유 유입수의 생분해도는 0.55로 생분해 가능하다고 볼 수 있으며, 1 kGy 조사시 생분해도가 21% 증가하였다. 이것은 난분해성 물질이 생물학적으로 분해 가능한 물질로 전환되었기 때문이다. 그러나 조사량이 증가하여 분해 제거가 더욱 진행됨에 따라 난분해성 저분자 유기물들이 생성되어 생분해도는 점차 감소하였다. 이러한 결과는 유기물질의 종류와 흡수선량에 따라 감마선 조사에 의한 폐수의 생분해도 변화 경향이 다르게 나타난다는 것을 잘 보여주고 있다(이 등, 2004; 김, 2001). 감마선 조사 전 섬유 배출수의 생분해도는 0.23으로 감마선 20 kGy 조사시 0.4까지 증가하였다.

안료 유입수의 생분해도는 감마선 조사 전 0.75이며 조사량 증가에 따라 COD와 BOD₅ 모두 증가되어 생분해도는 거의 일정하였다. 안료 배출수의 경우, 감마선 조사 전의 생분해도는 0.05로 원수의 0.75에 비하여 크게 낮았다. 이것은 처리공정을 통하여 폐수 속에 포함된 생분해 가능한 물질이 거의 다 제거되었기 때문이다. 감마선 조사량이 증가함에 따라 안료 배출수의 생분해도가 계속 증가하여 최대 0.21를 보여주었다.

3.2. 산업폐수 생물독성평가

방사선처리 전후 산업폐수의 생물독성변화를 살펴보기 위하여 물벼룩 급성독성 평가를 실시하여 EC₅₀을 산정하고, EC₅₀ 값을 이용하여 TU 값을 계산하였다. Fig. 4는 24시간과 48시간에 측정된 TU 값을 비교한 것으로, 두 값의 상관성이 매우 높다는 것을 보여준다. 일반적으로 24시간보다는 48시간 TU가 더 높게 나타나고, 48시간 실험이 국제적인 표준독성시험 방법이므로(OECD, 2000), 본 연구에서는 48시간 TU 값을 사용하였다. Table 2에 나타나 있듯이,

Table 2. Acute toxicity (48 h) change of industrial wastewater by gamma-ray treatment

Absorbed dose (kGy)	Influent		Effluent	
	EC ₅₀ (%) ¹	TU ²	EC ₅₀ (%)	TU
Textile wastewater				
0	55.7 (46.8 - 66.6)	1.79 (1.50 - 2.14)	nd ³	nd
1	22.6 (16.4 - 30.8)	4.42 (3.25 - 6.10)	nd	nd
5	79.4 (66.9 - 91.9)	1.26 (1.09 - 1.50)	nd	nd
10	nd	nd	nd	nd
20	nd	nd	nd	nd
Pigment wastewater				
0	14.6 (8.77 - 26.2)	6.86 (3.81 - 11.4)	68.3 (63.8 - 73.1)	1.46 (1.37 - 1.57)
1	10.6 (5.91 - 17.5)	9.43 (5.72 - 16.92)	70.7 (67.2 - 74.3)	1.41 (1.35 - 1.49)
5	11.4 (8.41 - 15.2)	8.80 (6.58 - 11.9)	70.7 (67.2 - 74.3)	1.41 (1.35 - 1.49)
10	16.2 (12.0 - 22.4)	6.18 (4.47 - 8.31)	70.7 (67.2 - 74.3)	1.41 (1.35 - 1.49)
20	15.0 (11.3 - 20.3)	6.67 (4.93 - 8.87)	70.7 (67.2 - 74.3)	1.41 (1.35 - 1.49)

¹50% Effective Concentration

²Toxic Unit

³Not Detected

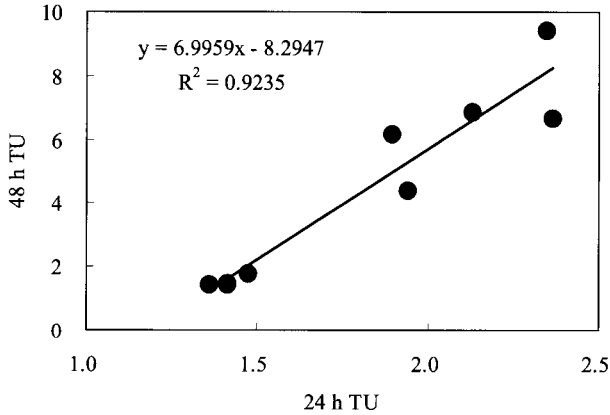


Fig. 4. Comparison of 24 h and 48 h *D. magna* acute toxicity.

섬유폐수의 경우, 유입수의 TU는 1.79로 나타났으며 감마선 1 kGy에서만 뚜렷히 증가하였다가 5 kGy에서 다시 감소하여 10 kGy 이상 감마선 조사에서는 섬유 유입수의 독성이 완전히 제거되었다. 섬유 배출수의 경우에는 감마선 처리 전과 후 모두에서 물벼룩 독성이 검출되지 않았다. Fig. 1에 나타난 바와 같이, 섬유 유입수의 SS는 감마선 처리에 의하여 크게 감소하였다. 따라서 SS의 제거가 물벼룩 독성 감소에 영향을 주었는지 파악하기 위하여 섬유 유입수를 유리섬유여과지(GF/C, Whatman)로 거른 후 급성독성 실험을 실시하였다. 실험 결과, SS 제거 후 물벼룩 독성이 전혀 검출되지 않은 것으로 보아, 섬유 유입수의 경우에는 독성의 주요인이 부유물질인 것으로 판단

된다.

안료폐수의 경우, 유입수(TU = 6.86)와 배출수(TU = 1.46) 모두에서 독성이 검출되었으며, 감마선 처리에 의하여 유의한 수준의 독성변화는 나타나지 않았다(Table 2). 안료 유입수의 경우, 감마선 조사로 인하여 SS가 거의 제거되었지만 생물독성 변화는 미미하였다. 이것은 섬유 유입수와 다른 결과로 독성의 주요인이 SS가 아니라는 것을 나타낸다. 일반적으로 산화조건에서 감마선 처리는 유기물 제거에 효과적이지만 중금속을 포함한 무기이온을 거의 제거하지 못한다(Getoff, 1996). Table 1에 나타난 바와 같이 안료 유입수는 중금속, 특히 크롬을 많이 함유하고 있기 때문에 감마선에 의한 독성변화가 나타나지 않은 것으로 판단된다. 따라서 중금속으로 인한 안료폐수의 독성을 판단하기 위하여 EDTA를 첨가한 후 물벼룩 독성실험을 실시하였다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 EDTA 첨가로 인한 독성 변화는 전혀 나타나지 않았다. 이것은 안료폐수 독성의 주요인이 양이온성 중금속이 아니라 음이온성으로 존재하는 크롬이라는 것을 의미한다. 그러나 크롬이 99% 이상 제거된 안료 배출수의 TU 값이 1.46으로 나타난 것으로 보아 크롬만이 안료폐수 독성의 주요인은 아니라고 생각된다. 특히, 안료 배출수의 TOC(144 mg/L)가 꽤 높으며 감마선 조사에 의하여 TOC와 생물독성 변화도 거의 없었기 때문에 배출수의 생물독성과 TOC 사이에 상당한 상관성이 있다고 판단된다. 따라서 독성을 유발하는 유기물에 대한 동정과 확인에 대한 심도 있는 연구가 요구된다.

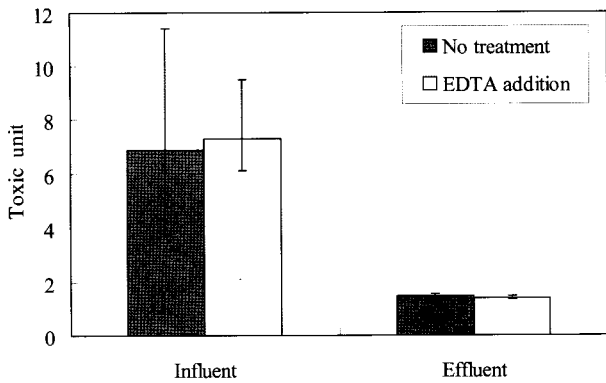


Fig. 5. Effect of EDTA addition on toxicity of pigment wastewater.

4. 결론

본 연구에서는 산업폐수를 대상으로 감마선 처리와 물벼룩 생물독성 평가를 실시하였다. 섬유폐수의 경우, 유입수의 TU는 1.79로 급성독성이 검출되었으나 10 kGy 이상의 감마선 처리 후 급성독성은 완전히 제거되었다. 이것은 감마선 처리로 인하여 급성독성이 유발되지 않으며, 독성 제거 효과도 크다는 것을 나타낸다. 안료폐수의 경우, 유입수와 배출수 모두에서 물벼룩 급성독성이 검출되었다. 특히 안료 배출수는 기존의 수질 규제 기준을 만족시킴에도 불구하고 생물독성을 나타내었다. 이것은 산업폐수가 기존의 배출허용기준에 맞게 처리되어 방류되더라도 수생태계에서 유해한 영향을 줄 수 있다는 것을 나타낸다. 따라서 농도 중심의 산업폐수 관리와 더불어 총체적 관리개념으로서 생물독성평가(bioassay) 도입의 필요성이 매우 높다고 판단된다. 또한 산업폐수 처리에 있어서도 기존의 물리화학적 인자에 제한되어 있는 분해제거율뿐만 아니라 생물독성제거율도 함께 고려하여야 한다고 판단된다.

사 사

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

김상훈, 천세억, 신기식, 정동일, 산업폐수의 생물독성 발현에 관한 연구, *한국물환경학회지*, **21**, pp. 274-276 (2005).

김유리, 전자빔과 생물학적 처리공정을 이용한 염색폐수처리, 박사학위 논문, 한국과학기술원, 대전 (2001).

이선미, 조훈제, 김정규, 정진호, 감마선을 이용한 테레프탈산과 에틸렌글리콜의 방사선처리, *한국물환경학회지*, **20**, pp. 452-456 (2004).

이성규, 오경택, 김우근, 김수연, 김지원, 이순애, 수질유해물질의 통합독성 관리제도 도입방안 연구(III), 한국화학연구원 부설 안전성평가 연구소, 대전 (2005).

조훈제, 이선미, 김정규, 정진호, 감마선 처리에 의한 페놀과 2,4,6-트리클로로페놀의 분해제거 비교 연구, *대한환경공학회지*, **26**, pp. 966-969 (2004).

환경부, 수질오염공정시험법 (2004a).

환경부, 수질환경보전법 (2004b).

Al-Momani, F., Touraud, E. Degorce-Dumas, J. R., Roussy, J. and Thomas, O., Biodegradability Enhancement of Textile Dyes and Textile Wastewater by VUV Photolysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **153**, pp. 191-197 (2002).

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. and Marotta, R., Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery, *Catalysis Today*, **53**, pp. 51-59 (1999).

Charles, N. K., Thomas, D. W., Suzana, E. O., William, J. C. and Michael, G. N., A Comparison of Large-scale Electron Beam and Bench-scale ⁶⁰Co Irradiations of Simulated Aqueous Waste Streams, *Radiation Physics and Chemistry*, **65**, pp. 367-378 (2002).

Getoff, N., Radiation-induced Degradation of Water Pollutant-State of Art, *Radiation Physics and Chemistry*, **47**, pp. 581-593 (1996).

Han, B., Ko, J., Kim, J., Kim, Y., Chung, W., Makarov, I. E., Ponomarev, A. V. and Pikaev, A. K., Combined Electron-beam and Biological Treatment of Dyeing Complex Wastewater-Pilot Plant Experiments, *Radiation Physics and Chemistry*, **64**, pp. 53-59 (2002).

Hernando, M. D., Fernandez-Alba, A. R., Tauler, R. and Barcelo, D., Toxicity Assays Applied to Wastewater Treatment, *Talanta*, **65**, pp. 358-366 (2005).

OECD, *Guideline for Testing of Chemicals No. 202*, OECD, Paris (2000).

Pikaev, A. K., Environmental Applications of Radiation Technology, *High Energy Chemistry*, **28**, pp. 5-16 (1994).