

## 생태독성도를 이용한 공단배수 및 공장배출수의 독성도 조사

박동규 · 배현균<sup>1)\*</sup>

경상북도 보건환경연구원 수질조사과, <sup>1)</sup>계명대학교 환경대학 지구환경학과  
(2010년 6월 23일 접수; 2011년 4월 1일 수정; 2011년 4월 22일 채택)

### Acute Toxicity Test for Wastewater from Several Drainage Canals and Discharges Using *Daphnia Magna*

Dong Gyu Park, Hun-Kyun Bae<sup>1)\*</sup>

Water Quality Research Section, GyeongSangBukdo Government Public Institute of Health & Environment,  
Gyeongbuk 770-805, Korea

<sup>1)</sup>Department of Global Environment, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea  
(Manuscript received 23 June, 2010; revised 1 April, 2011; accepted 22 April, 2011)

#### Abstract

*Daphnia Magna* Stratus has been widely accepted as useful species for estimating the toxicity of chemicals to aquatic invertebrate and recommended as species for the testing chemicals from the international guideline as well as Korean guideline. The study was performed for the acute toxicity test by using water flea (*D. Magna*) for effluents from several wastewater treatment plants and drainage canals in GyeongBuk area. Five heavy metals, 1,4-Dioxane and Perchlorate were tested. Most Toxicity Units(TU) of Industrial wastewater effluents were less than 1 which means effluent was not toxic to *D. Magna*. However, effluents containing 1,4-Dioxane and Perchlorate were significantly toxic to *D. Magna*. Therefore, facilities should reduce the 1,4-dioxane since new regulations will force them after the year of 2011.

**Key Words** : *Daphnia Magna*, Toxicity Units(TU), Toxicity test, 1,4-Dioxane, Perchlorate

#### 1. 서론

산업기술의 발달과 더불어 수많은 화학물질이 생산, 배출되면서 다양한 경로를 통해 수계로 유입되어 이로 인한 피해가 점차 확대되고 있다. 현재 전 세계적으로 유통되고 있는 화학물질의 수는 10만여 종에 이르며, 국내에서도 4만여 종의 물질이 제조되어 사용되고 있다 (환경부, 2006). 하지만 국내에 배출허용기준이 설정된 물질은 32개 항목에 불과한 실정으로, 120

여 항목에 이르는 물질에 대하여 배출허용기준을 가지고 있는 미국과 유럽 등 선진국과는 대조적이다. 독성물질이 수계에 존재할 경우, 비록 농도가 낮더라도, 상호작용으로 인해 새로운 물질이 발생될 수 있고, 독성도 역시 전혀 새롭게 변할 수 있어 기존의 단일 화학물질 위주의 항목별 수질 평가는 복합물질에 대한 독성평가가 어려운 실정이기 때문에, 인간의 건강과 수생태계의 보전이라는 수질관리 목표를 달성하기 위한 여러 가지 생태독성학적 개념을 수질관리에 도입시키고 있다. 수생생물을 이용한 생물모니터링시스템은 운영이 쉽고, 운영비가 적게 들며, 대부분의 오염물질에 대하여 민감하게 반응하며, 24시간 상시감사가 가능하다는 장점을 가지고 있다 (이 등, 2005; 이 등,

\*Corresponding author : Hun-Kyun Bae, Department of Global Environment, Keimyung University, Deagu 704-701, Korea  
Phone: +82-53-580-5939  
E-mail: hunkyunbae@kmu.ac.kr

1991; 박 등, 2004, 조 등, 2004; SWAMP, 2007).

본 연구는 2011년부터 배출허용기준의 한 항목으로 도입된 생태독성도를 관찰, 연구하여 향후 본 제도의 시행에 적용을 받을 관계기관과 측정업체들에게 기초적인 자료를 제공하기 위해 수행되었다. 따라서 경상북도 내 몇몇 공단배수로의 실제 시료를 대상으로 2011년부터 새로이 시행된 ‘생태독성 배출허용기준’에 준하는 방법으로 실험 및 분석을 하였다. 또한, 최근 낙동강에서 발생한 1,4-Dioxane 및 Perchlorate 사태가 큰 사회적 이슈로 떠오른 점을 감안하여 이 두 물질에 대해서는 공단배수가 아닌 1,4-Dioxane 및 Perchlorate 다량배출 사업장을 대상으로 직접 생태독성도를 측정하여 이들 두 물질에 대한 보다 직접적인 고찰을 수행하였다. 이는 비록 몇몇 업체의 공정 중 이 두 물질이 발생하나 공단배수에서는 다른 업체의 방류수와의 희석작용에 의해 이 두 물질이 검출이 되지 않을 정도로 농도가 낮았기 때문이다.

## 2. 자료 및 방법

### 2.1. *Daphnia Magna* (*D. Magna*)

본 실험에 사용된 물벼룩 (water flea, *D. Magna*)은 “한국화학연구원”에서 분양받아 배양했다. *D. Magna*는 북반부에 위치한 대부분의 나라에서 발견되어질 정도로 광범위하게 분포되어 있고 주로 호소에서 발견되며, 경도가 150 CaCO<sub>3</sub>.mg/L 이상의 조건에서 서식하고, 용존산소가 3-4 mg/L 정도로 낮은 경우에도 잘 번식하며 수온이 증가하면 물벼룩의 생애는 감소하는데, 이는 생체활성도가 증가하기 때문이다 (U.S. EPA, 2002).

### 2.2. 배양

물벼룩의 배양액은 ISO 규격에 따라 제조하였으며 경도 160~180 mg/L, 알칼리도 120~180 CaCO<sub>3</sub>.mg/L를 유지시켰다. 배양액은 MgSO<sub>4</sub> 12 g, NaHCO<sub>3</sub> 19.2 g, KCl 0.8 g 씩을 각각 1 ℓ 용량플라스크에 넣고 1 ℓ 부피를 맞추어 제조한다. 이 세 용액 각 5 ml 씩을 1 ℓ 용량플라스크에 넣고 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 0.6 g을 넣은 후 증류수로 채워 1 ℓ로 하고, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O가 완전히 녹을 때까지 혼합한 후 미리 포기시켜놓은 증류수 4

ℓ에 섞은 후 포기시켰다. 또한 Elednt에 의해 개발된 M4 배양액이 사용되었는데 이 배양액은 ISO 배양액에 존재하지 않는 셀레늄의 부족으로 발생하는 낮은 성장속도, 낮은 재생산성 등을 향상시켜 주어 물벼룩의 성장, 재생산성 등이 훨씬 효과적인 것으로 알려져 있다 (Elednt와 Bias, 1990; 염과 이, 1998). 본 연구에서는 물벼룩의 배양은 M4 배양액을 독성도 측정에는 ISO 배양액을 사용하였다. 이는 M4 배양액의 구성성분인 EDTA가 중금속류와 반응하여 착화물을 형성하여 실제 중금속물질의 독성도를 줄일 수 있기 때문이다.

### 2.3. EC<sub>50</sub>을 구하기 위한 실험방법

- 1) 중금속류, 음이온류, 유기화합물 등에 대한 *D. Magna*의 민감도를 측정하기 위하여, 대상 목적물질을 5단계의 농도가 되도록 ISO 배지에 넣어 조제한다.
- 2) ISO 배양액을 포함하여 5단계로 조제된 용액 19 ml씩을 4개의 시험관에 분취한다.
- 3) 희석배수조절을 용이하게 하기 위해 부피를 1 ml에 맞추고 최소 24시간 이내에 생산된 *D. Magna*를 각 시험관에 5마리씩 옮겨 넣는다.
- 4) 20±1 °C의 인큐베이터 안에 시험관을 넣고 형광등을 켜 놓은 상태로 24시간 방치한다.
- 5) 24시간 후 시험관을 꺼내 각 농도별로 생존하고 있는 물벼룩의 개체수를 기록한다.
- 6) Probit Method를 이용하여 반치사농도(Effective concentration of 50% Inhibition, EC<sub>50</sub>)를 구한다 (U.S. EPA, 2002).
- 7) 대조군에서의 치사율이 10%가 넘는 경우에는 원인을 파악하고 재실험해야 한다.

### 2.4. 생태독성도 조사방법

시험방법은 2.3 EC<sub>50</sub>을 구하기 위한 실험방법을 따른다. 다만 1)번의 목적대상물질을 5단계로 조제하는 대신, 방류수를 각각 100 %, 50 %, 25 %, 12.5 %, 6.25 %가 되도록 ISO 배지를 조성하여 희석한 후 실험한다. 단, 100 % 시료에서 물벼룩의 0-10 %에 영향이 있을 경우, TU(생태독성도)는 0으로 하고, 물벼룩의 10-49 %에 영향이 있을 경우, 0.02 × (영향 받은 %) 로 TU를 계산한다. 즉, 100 % 시료의 물벼룩이 25

% 영향을 받은 경우  $0.02 \times 25 = 0.5$  TU가 된다 (환경부, 2008).

2.5. 공단배수 및 공장배출수 시료채취

공단배수 시료는 2008년 9월부터 2008년 12월까지 4개월 동안 경북지역 내 6개 공단의 배수로에서 채수하였으며 1,4-Dioxane의 위해도 평가를 위한 시료는 경상북도에서 관리하고 있는, 구미, 김천에 섬유제조업체 중 다량배출업체 9개소에서 채수하였고, Perchlorate의 위해도 평가를 위한 시료는 구미지역 LCD제조공장 4개소와 봉화지역의 제련소 1개소에서 각각 채수하였다. 시료채취시 무색경질의 유리병과 PE병을 사용하여 채수하기 전에 각 지점의 물로 용기를 세척한 후 head space가 없도록 채수하여, 차광상태로 보관하여 실험실로 운반, 분석하였다.

2.6. 분석방법

중금속류는 수질오염공정시험법 (환경부, 2004)에 따라 유도결합플라즈마 발광광도법 (ICP법)으로 분석하였고 1,4-Dioxane의 검출은 먹는물 수질감시항목 운영지침 및 시험방법 (환경부, 2004)에 따라 디클로로메탄을 이용한 액-액 추출법을 이용하여 전처리한 후 GC/MS의 SIM (Selective Ion Monitoring)을 이용하여 분석하였으며, Perchlorate는 IC (Ion Chromatography)를 사용하여 EPA method 314의 방법에 따라 분석했다 (Hautman and Munch, 1999).

3. 결과 및 고찰

3.1. 목적물질에 대한 *D. Magna*의 민감도 검사

중금속류(구리, 은, 수은, 납, 카드뮴)와 음이온류

(Perchlorate), 그리고 1,4-Dioxane을 대상으로 *D. Magna*의 민감도를 실험하였다. Table 1은 목적물질별 EC<sub>50</sub>을 보여주는 것으로 얻어진 수치는 Probit Method 확률통계법을 이용하여 구하였고, 상대적인 민감도를 보기 위해 다른 측정방법들에 의해 얻어진 EC<sub>50</sub> 값을 함께 수록하였다 (Koopman 등, 1989; 박, 1993). EC<sub>50</sub>값에 따른 독성 정도는 EC<sub>50</sub>이 0.1 mg/L 이하의 농도에서 나타나면 독성도가 “Very Highly Toxic”, 0.1 - 1 mg/L 사이 “Highly Toxic”, 1 mg/L 이상 10 mg/L 미만 “Moderate toxic”, 10 mg/L 이상 100 mg/L 미만 “Slightly toxic”, 100 mg/L 이상 “Practically non-toxic”으로 분류한다 (Kamrin, 1997). 위에서 언급된 중금속류 중 구리, 은, 수은이 EC<sub>50</sub>의 농도가 100 µg/L 이하에서 나타났기 때문에, 독성이 매우 큰 것으로 상당한 주의를 요한다. Table 1에서 보는 바와 같이 은(Ag<sup>+</sup>)과 수은(Hg<sup>2+</sup>)의 경우 상당히 낮은 농도에서도 반응함을 알 수 있고, 납과 카드뮴의 경우 상대적으로 높은 농도로 존재해야만 반응을 보일 정도로 둔감함을 알 수 있다. 최근 낙동강 수계에 문제가 되고 있는 Perchlorate와 1,4-Dioxane의 경우에는 중금속류에 비해 수 백 배 많게는 수 천 배의 농도에서 물벼룩의 반치사농도가 나타나는 것을 볼 수 있었다. 실제로 현존하는 생태독성조사법의 경우, 대체적으로 무기독성물질에 대해서는 상당히 민감하게 반응을 하지만, 유기독성물질 또는 이온성 성분에 대해서는 상당히 둔감하게 반응한다는 단점이 있는 것으로 알려져 있다 (윤과 원, 2004). 따라서 2011년부터 새로이 시행·적용된 물벼룩을 이용한 ‘생태독성 배출허용기준’으로 각종 오염물질을 규제하기 위해서는 각 대상물질에 대한 물벼룩의 반응특

Table 1. Comparison of EC<sub>50</sub> value in Different Toxicity Test (Koopman et al., 1989; Park, 1993)

Item	EC <sub>50</sub> (µg/L)			
	<i>Daphnia Magna</i>	<i>Ceriodaphnia Dubian</i>	<i>Microtox</i>	<i>β-galactosidase Biosynthesis</i>
Cu <sup>2+</sup>	84	13	380	29
Ag <sup>+</sup>	5	-	-	-
Hg <sup>2+</sup>	6	-	180	65
Pb <sup>2+</sup>	2200	-	970	-
Cd <sup>2+</sup>	121	42	27000	7
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	956	-	-	-
1,4-dioxane	8600	-	-	-

성을 충분히 감안하여 적용할 필요가 있으며 이에 대한 다양한 연구 및 방법론이 보완되어야 할 것으로 사료된다.

### 3.2. 경북지역 공단배수로의 생태독성도 조사

생태독성도는 목적대상물질이 실험대상 생물체에 미치는 급성독성(acute toxicity) 정도를 의미한다. 본 연구에서는 *D. Magna*를 희석배수를 달리한 방류수에 투입하여 24시간 반응시킨 후의 치사율을 측정하고, 100/EC<sub>50</sub>으로 계산된 TU로서 생태독성의 수준을 표현했고 그결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 것과 같이 생태독성을 유발하는 Cu, Cd, Cr<sup>6+</sup>, Pb 등은 검출되지 않았지만, Zn의 경우 모든 시료에서 검출되었다. 기존의 연구에서 나타난 낙동강에서 중금속의 검출사례를 보면 항목에 따라 다소 차이를 보였지만 대부분의 중금속이 0.004~0.827 µg/L의 범위로 매우 낮은 농도를 보였고 상대적으로 높게 나타난 Pb의 경우도 9.49~39.59 µg/L 수준이었으나, Zn의 경우 본 연구결과와 비슷한 수준인 34.76~214.20 µg/L의 수준을 보였다 (이, 2006). 따라서, 상기 연구

결과를 고려했을 때 본 연구가 공정시험법의 검출한계 수준 정도로 분석을 하였으므로 Zn를 제외한 나머지 중금속이 불검출된 것으로 사료된다. 그렇지만, 본 연구는 목적은 새로이 시행되는 생태독성도의 사전 조사차원에 있는 만큼 공정시험법상에서 규정하는 검출농도 이하의 중금속에 대해서는 고려하지 않았다. 본 연구의 결과에서 상대적으로 높은 농도를 보인 Zn의 경우 합금의 재료나 부식방지를 위한 철판 도금 등의 공정에서 주로 사용되므로 본 연구의 대상이 된 6개 공단에는 Zn의 사용이 많은 공정을 수행하는 입주업체들이 존재하는 것으로 사료되나 각 공단 내 입주업체에 대한 개별조사는 병행하지 않아 정확한 원인을 본 연구에서 규명하지는 못했다. 다만, 구미공단의 경우 대부분의 입주업체가 아연합금이 많이 사용되는 전자기판을 다루는 전자, 컴퓨터, 반도체 등의 분야에 집중되어 있어 아연의 사용량이 많았을 것으로 사료되며 실제 구미공단 배출수의 Zn 농도는 타공단 배수로들에 비해 2배에서 최대 9배까지 높은 결과를 보였다. 하지만, TU값은 모두 1 이하로 나타나 공단배수로에의 생태독성도는 거의 없는 것을 알 수 있었다. 이러

Table 2. TU Values of drainage canals in Gyeongbuk Area

Mon.	Item	Concentration of heavy metals for each drainage canal (µg/L) and TU level											
		Gimcheon		Gumi		Weakwan		Gyungju		Pohang		Gumi 4	
Sep.	Cu	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
	Zn	16	59	9	15	110	23						
	Cr <sup>+6</sup>	N.D	0.2	N.D	0.4	N.D	0.2	N.D	0	N.D	0.4	N.D	0
	Pb	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
	Cd	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Oct.	Cu	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
	Zn	12	82	7	11	150	17						
	Cr <sup>+6</sup>	N.D	0	N.D	0	N.D	0	N.D	0	N.D	0	N.D	0.2
	Pb	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
	Cd	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Nov.	Cu	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
	Zn	16	94	10	17	54	17						
	Cr <sup>+6</sup>	N.D	0	N.D	0.2	N.D	0	N.D	0	N.D	0.2	N.D	0
	Pb	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
	Cd	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Dec.	Cu	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
	Zn	12	59	10	22	65	15						
	Cr <sup>+6</sup>	N.D	0	N.D	0	N.D	0.2	N.D	0	N.D	0.2	N.D	0
	Pb	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
	Cd	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D

Detection limit for Cu : 6 µg/L, Zn : 2 µg/L, Cr : 7 µg/L, Pb : 40 µg/L, Cd : 4 µg/L

한 결과는 Zn의 경우 *β-galactosidase Biosynthesis* 방법 (Koopman 등, 1989)에서의 EC<sub>50</sub>이 100 µg/L 임을 감안하면, *D. Magna*의 경우 상대적으로 독성에 좀 더 둔한 반응을 보인 결과로 사료되며 실제 기존의 다른 연구에서도 본 연구에서 나타난 수준의 Zn은 물벼룩에게 심각한 독성이 나타나지 않았던 것으로 보고되었다 (Biesinger and Christensen, 1972; Santore 등, 2002). 따라서 본 연구의 대상이 된 경북지역 6개 공단배수로의 독성도는 우려할 수준이 아니며 현재 상태에서는 독성도를 줄이기 위한 추가적인 시설이나 공법개발은 필요하지 않을 것으로 사료된다.

3.3. 1,4-Dioxane의 독성도 조사

1,4-Dioxane은 농약, 플라스틱, 페인트, 의약품 등 유기용매 또는 안정제로 사용되는 화학물질로, International Agency for Research on Cancer에서 “발암가능성” 화학물질로 구분되었다 (IARC, 2011). WHO와 U.S. EPA에서는 1,4-Dioxane의 먹는물 수질 기준을 각각 50 ppb, 30 ppb로 정했고, 우리나라에서는 2011년 1월 1일부터는 먹는물에 규제항목으로 50 ppb를 적용하고 있다. 경북지역에서는 섬유공단에서 합섬섬유의 주원료인 terephthalic acid와 에틸렌글리콜의 중합과정에서 디에틸렌글리콜이 1,4-Dioxane으로 변형되어 문제를 유발하고 있다(한 등, 2003). 1,4-Dioxane에 대한 실험 결과는 Table 3에 나타내었다. 1,4-Dioxane의 농도가 상당히 높은 수치를 보이는 것은 상기 서술한대로 시료가 공단배수로서 아닌 1,4-Dioxane을 발생시키는 업체의 공장배출수에서

직접 채취하였기 때문이며 이들 업체가 속한 공단배수로에서의 농도는 이들 물질을 발생시키지 않는 업체의 배출수와의 희석에 의한 영향으로 먹는물 기준치인 50ppb 이하거나 불검출 되었다. 그러나 섬유업체가 주종을 이루는 공단의 경우 고농도의 1,4-Dioxane을 함유한 배출수가 폐수처리장으로 유입될 가능성이 높기 때문에 1,4-Dioxane을 배출하는 업체가 입주한 공단의 경우 이들 물질에 대한 지속적인 감시와 관리가 필요할 것이다. 본 연구에서 조사한 업체의 배출수에 대한 1,4-Dioxane의 생태독성도는 Table 3에서 보는 것과 같이 TU값이 1을 넘는 경우가 상당수 있었으며, 1,4-Dioxane의 EC<sub>50</sub>이 8600 µg/L 임을 미루어 볼 때, 1,4-Dioxane에 대한 독성도에 상당한 주의를 요한다고 할 수 있겠다. 따라서 이들 업체들 및 유사업종이 입주한 타 공단의 경우 공단배수로 뿐만 아니라 업체의 배출수에 대한 직접적이고 지속적인 모니터링과 관리가 필요할 것으로 사료된다. 이는 1,4-Dioxane의 경우 미량의 농도에서도 인체나 수생태계에 유해한 영향을 미칠 수 있기 때문이다 (유재정, 2009). 또한 본 연구에서 시료를 채취한 업체에서 배출되는 1,4-Dioxane의 농도와 TU 값 사이에는 Fig. 1에서 보는 것과 같이 높은 상관관계가 있음을 알 수 있었다. 이는 TU값을 이용하여 1,4-Dioxane에 대한 농도예측 및 감시를 할 수 있는 근거가 될 수 있을 것으로 사료된다. 즉, Fig. 1의 1,4-Dioxane과 TU값 사이의 상관관계에서 유추해 볼 때, 1,4-Dioxane의 농도가 15000 µg/L 이상을 초과하는 업체의 경우 1을 초과할 확률이

Table 3. Result of TU for 1,4-Dioxane on discharge from different companies

Site	Sep.		Oct.		Nov.		Dec.	
	Dioxane (µg/L)	TU						
Company A	25374	2.1	17757	1.2	23611	1.6	31792	1.5
Company B	28313	2.2	904	0	39142	2.8	23718	1.2
Company C	235	-	332	-	456	-	237	-
Company D	2692	-	1839	0	5932	-	1468	-
Company E	219	0	33	0	527	-	284	-
Company F	8604	0	14127	0.7	24714	1.8	-	-
Company G	2434	0	177	-	6616	0.4	17817	-
Company H	49354	3.6	22057	2.2	1189	-	6195	0.2
Company I	11807	0.8	10264	0.6	2846	-	6370	0

Detection limit for 1,4-Dioxane : 10 µg/L

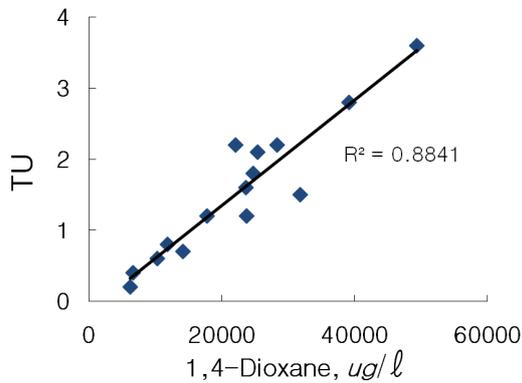


Fig. 1. Relationship between 1,4-Dioxane and TU.

대단히 높다. 이는 배출수의 TU값이 1을 초과한 업체의 경우 1,4-Dioxane의 농도를 15000  $\mu\text{g/L}$  이하로 줄일 수 있는 방안을 강구해야 함을 나타낸다. 따라서, 1,4-Dioxane의 규제를 위한 모니터링에 ‘생태독성 배출허용기준’을 적용하면 현재의 분석방식보다 효율적인 운영이 가능할 것으로 사료된다. 즉, 1,4-Dioxane의 분석을 위한 고가의 장비와 장비운용을 위한 숙련된 분석인력 없이도 인큐베이터 정도의 장비와 기초적 수준의 분석인력만으로도 TU값을 구할 수 있어 보다 효율적인 모니터링체계를 운영할 수 있다. 본 연구의 대상이 된 업체를 예로 들면, H업체의 경우, 9월 1,4-Dioxane의 농도가 49400  $\mu\text{g/L}$  로서 상당히 높은 수준이었고 이는 2016년부터 적용될 청정지역 외 기준을 적용할 경우, 이 업체는 1,4-Dioxane의 농도를 현격히 줄일 수 있는 프로세스를 개발해야만 한다. 이 업체의 TU 값은 3.6 으로 나타나 독성도에 상당히 주의할 요한다는 것을 알 수 있고 이런 경우 시료에 대한 1,4-Dioxane의 분석 없이 Fig. 1에서 보여주는 상관관

계를 통한 TU값만으로 1,4-Dioxane의 농도를 예측할 수 있고 이렇게 예측된 농도에 의해 이 업체는 지속적인 모니터링 및 관리의 대상이 된다는 결론을 내릴 수 있다.

#### 3.4. Perchlorate의 독성도 조사

Perchlorate 역시 위해물질로서  $\text{MClO}_4$ 라는 음이온 무기물질이다. 주로 제지, 펄스산업, 제초제 및 살충제, 로켓추진제 등으로 사용하기 위해 인공적으로 생산해 사용되고 정수처리 과정의 부산물로도 생길 수 있으며 호흡기나 피부 등을 자극하고 과다 노출시 갑상선 장애를 유발하고 태아 뇌 발달을 저해하는 것으로 알려졌다으며 U.S. EPA는 먹는 물의 안전을 확보하기 위해 1998년 Perchlorate를 오염물질 후보 등재목록에 포함시키고 새로운 규제와 기준을 설정하기 위해 Perchlorate 오염의 발생, 보건환경에의 영향, 그리고 상수 및 하수처리 방법 개발에 관한 광범위한 연구를 진행하여 현재는 규제대상으로 지정되어 먹는물기준치(24.5 ppb)를 두고 있다(U.S. DHHS, 2008).

Perchlorate의 배출원으로 추정되는 구미공단에 산재되어 있는 LCD 제조업체 4개 공장의 배출수와 봉화지역 제련소 1개 업체의 폐수원수 및 처리수를 실험한 결과는 Table 4와 같다. Table 4에서 보는 것과 같이 배출수의 Perchlorate 농도와 TU값은 업종이 달라지면 큰 차이를 보임을 알 수 있다. LCD 제조업체의 경우 모든 시료에서 20  $\mu\text{g/L}$  이하의 농도를 나타낸 반면 제련소의 배출수는 1200  $\mu\text{g/L}$  의 농도를 보여 60배 이상의 농도차이를 보였다. 이종업체에서 배출되는 Perchlorate의 농도가 같을 수는 없겠지만 본 연구의 대상이 된 두 업종의 경우 상당한 차이를 보임으로 향후 Perchlorate의 관리를 위해서는 업종별 차이에 상

Table 4. Result of TU for Perchlorate on discharge from different companies

Site	Sep.		Oct.		Nov.		Dec.	
	$\text{ClO}_4^-$ ( $\mu\text{g/L}$ )	TU	$\text{ClO}_4^-$ ( $\mu\text{g/L}$ )	TU	$\text{ClO}_4^-$ ( $\mu\text{g/L}$ )	TU	$\text{ClO}_4^-$ ( $\mu\text{g/L}$ )	TU
Company 1	6.2	0	4.9	0	1.2	0	3.8	0
Company 2	6.9	0	2.1	0	11.8	0.2	N.D	0.2
Company 3	2.3	0	1.6	0	9.8	0.2	N.D	0.4
Company 4	19.4	0.2	9.2	0	18.3	0.4	N.D	0
Company 5-1	-	-	-	-	-	-	12395.8	>16
Company 5-2	-	-	-	-	-	-	1201.8	1.5

Detection limit for  $\text{ClO}_4^-$  : 1.0  $\mu\text{g/L}$

당한 관심을 기울여야 할 것으로 사료된다. 독성도의 경우에도 LCD 제조업체 4개 공장에서 배출되는 Perchlorate의 농도는 EC<sub>50</sub>에 비해 매우 낮아 생태독성도는 낮은 것으로 사료되어 Perchlorate에 의한 독성은 없는 것으로 판단된다. 반면 제련소 배출수(5-2 시료)의 경우 상당히 높은 농도의 Perchlorate가 배출됨을 알 수 있다. 제련소 배출수의 농도는 EC<sub>50</sub>값 960 µg/L 보다 높게 나타났고, 실제 실험에서 얻어진 TU 값 역시 1.5이상이었다. 따라서 이 제련소의 경우 TU 값을 1로 적용받게 될 경우, Perchlorate를 제거하기 위한 추가시설이 요구된다. 참고로 제련소 처리전원수(5-1시료)의 경우에는 독성평가시험을 시행한지 수분이 지나지 않았음에도 불구하고 전체 시험군에서 물벼룩이 사망했다. 또한, Perchlorate의 경우 1,4-Dioxane과 TU값처럼 특정 상관관계를 보이지는 않았다. 그러나 LCD 업체 4곳의 전체 시료에서 10 µg/L 이하의 경우 모두 0이었다. 따라서, LCD 제조업체의 배출수에 대한 Perchlorate 감시 또는 관리시스템에 TU값을 적용하는 경우, TU값이 측정된다면 - TU값 0 이상 - Perchlorate의 농도가 최소한 10 µg/L 이상이라는 가정을 할 수 있을 것이다. 제련업체의 경우 본 연구에서 1개 업체만을 대상으로 분석을 하였으므로 위와 같은 결론을 내리기에는 무리가 있으나 이종업체간 차이를 보여준 만큼 향후 Perchlorate를 배출하는 업체들은 각 업종별로 배출농도에 대한 조사뿐만 아니라 새로이 시행된 '생태독성 배출허용기준'을 적용하기 위해서는 각 업소별 Perchlorate 농도와 TU값 사이의 관계를 정립할 수 있는 근거가 마련되어야 새로 시행되는 제도가 보다 효율적으로 운영이 될 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 경북지역내의 6개 공단배수로와 일부 업체의 배출수를 대상으로 2011년부터 새로이 시행된 물벼룩을 이용한 '생태독성 배출허용기준'을 일부 오염물질에 대해 적용하여 새로운 기준에 대한 고찰을 수행하였다. *D. Magna*의 각종 오염물질에 대한 민감도를 확인하기 위해 중금속류 5종, Perchlorate, 그리고 1,4-Dioxane을 대상으로 실험한 결과 각 대상 물질에 대한 물벼룩의 민감도는 많은 차이를 보였고 이는 물벼룩을 이용한 '생태독성 배출허용기준'으로

각종 오염물질을 규제하기 위해서는 각 대상물질에 대한 물벼룩의 반응특성을 충분히 감안하여 적용할 필요가 있다는 사실을 확인시켜 주었다. '생태독성 배출허용기준'을 현장에 직접 적용하기 위해 6개 지역 공단배수로의 시료를 대상으로 중금속류에 대한 생태독성도 평가를 우선적으로 실시하였고 그 결과 전체적으로 TU값이 1 이하를 나타내 2011년부터 도입된 생태독성허용기준을 만족하여 본 연구의 대상이 된 공단지역은 독성도를 줄이기 위한 추가적인 시설이나 공법개발 없이 현행의 하폐수처리시설로 충분하다는 결론을 얻었다. 1,4-Dioxane의 경우, 고농도로 배출되는 몇 개 사업장의 경우, TU값이 1 이상으로 나타나 독성도에 상당한 주의를 기울여야 할 수준임을 알 수 있었다. 따라서, 이들 업체에 대한 집중적인 모니터링과 관리는 물론이고 장기적으로 이들 업체는 1,4-Dioxane에 대한 처리시설을 보완해야만 할 것으로 사료된다. 또한, 본 연구에서 나타난 1,4-Dioxane과 TU값 사이의 높은 상관관계는 향후 1,4-Dioxane의 감시와 관리를 위해 보다 효율적인 모니터링 시스템을 구축함에 있어 TU값을 적용할 수 있는 가능성을 제시하였다. Perchlorate의 경우, 같은 오염물질을 배출하는 경우에도 이종업체 간 큰 차이가 있다는 결과를 보여주었다, 즉, 구미지역의 LCD 업체 4개 사업장 배출수의 TU값은 1 이하로 나타나 허용기준을 만족한 반면, 봉화지역 제련소의 경우, 배출수의 TU 값이 1.5로서 향후 처리시설의 보완이 요구되었다. 따라서 새로이 시행된 물벼룩을 이용한 '생태독성 배출허용기준'을 적용함에 있어 같은 물질을 배출하는 업체라 할지라도 업종에 따른 차이에 주의를 기울여야 할 것으로 사료된다. 결론적으로 2011년부터 새로이 시행된 물벼룩을 이용한 '생태독성 배출허용기준'은 수질오염의 모니터링에 있어 기존에 고가의 분석장비를 동원하여 개별 오염물질을 직접 분석하는 방법에 비해 보다 효율적인 것으로 기대된다. 향후 생태독성도 연구에서는 TU값이 현저히 높은 사업장을 대상으로, 어떠한 물질이 생태독성에 직접적으로 영향을 미치는지를 파악하는 작업이 요구되며, 이러한 과정을 통해 생태독성도를 이용한 모니터링 방법이 폐수처리시설의 공정별 개선시 많은 도움이 될 것으로 사료되고 본 연구는 이러한 노력에 있어 기초적인 자료로 활용될 수 있을 뿐

만 아니라 2011년 새로 시행된 ‘생태독성 배출허용기준’의 수행해야하는 기관 및 관련업체에 있어서도 향후 이 기준을 적용함에 있어 참고자료가 될 수 있을 것으로 기대된다. 본 연구의 한계로는 인위적으로 제조된 시료에 대한 분석이 아닌 실제 공단배수로 및 업체의 배출수를 대상으로 한 시료채취 및 분석결과를 제시하였기 때문에 본 연구의 대상물질 이외의 물질에 물벼룩이 영향을 받았을 가능성은 여전히 존재한다는 점이며 타 물질에 대한 영향을 향후 추가적으로 조사할 필요가 있을 것으로 사료된다.

### 참 고 문 헌

- 박동규, 1993, *β-galactosidase biosynthesis*를 이용한 독성도 조사기법 개발 및 응용, 석사학위 논문, 충북대학교
- 박종호, 이상일, 조영욱, 2004, *Ceriodaphnia dubia*의 먹이섭생기작과 온도조절에 근거한 급성독성조사법의 비교, J. Korean Society on Water Quality, 20(1) 48-54.
- 염동혁, 이성규, 1998, Influence of Culture Media on the Survival, Reproduction and Susceptibility of *Daphnia Magna*, Korean J. Limnol, 31(2), 93-96.
- 유재정, 2009, 낙동강에서 미량유해물질 배출특성과 효율적 관리방안, 대한환경공학회지, 특집호, 412-416.
- 윤영상, 원성욱, 2004, 수질독성측정 방법들의 비교분석, DICER Tech info Part I, 3(11), 227-242.
- 이상일, 전병희, 원성연, 김이정, 김금용, 2005, 하수의 독성평가를 위한 표준독성시험법과 온도증가 단기독성평가법의 비교 평가, 대한환경공학회지, 27(2) 191-197.
- 이성규, 심점순, 김용화, 노정구, 1991, 어류, *Daphnia* 및 조류와 Ames'test를 이용한 산업폐수의 환경독성 및 유전독성 평가, J. KSWPRC, 7, 100-109.
- 이성호, 2006, 낙동강 하구의 중금속 거동 및 화학종에 관한 연구, 박사학위 논문, 부경대학교
- 조영욱, 김이정, 박종호, 이상일, 2004, 온도증가를 이용한 단기 *Ceriodaphnia dubia* 독성시험법, 대한환경공학회지, 26(3), 28-333.
- 한개희, 이명숙, 김영철, 김중우, 2003, 낙동강수계 및 대구시 정수장의 1,4-다이옥산 실태조사, 제3회 상수도연구 검사기관 협의회 연구발표회, 187-198.
- 환경부, 2008, 수질오염시험기준 제 49항 물벼룩을 이용한 급성독성시험법 (ES 04751.1), 1.
- 환경부, 2006, 환경백서, 697.
- 환경부, 2004, 수질오염공정시험법, 환경부고시 제2004-188호, 203-241
- 환경부, 2004, 먹는물수질감시항목운영지침및시험방법, 1-56.
- Biesinger, K. E., Christensen, G. M., 2002, Effects of various metals on survival, growth, reproduction, and metabolism of *daphnia magna*, J. of the Fishes. Res. board of Can., 29(12), 1691-1700.
- Hautman, D. P., Munch, D. J., 1999, METHOD 314.0, Determination of perchlorate in drinking water using ion chromatography, US EPA, Office of Ground Water and Drinking Water, 1-49.
- IARC (International Agency for Research on Cancer), 2011, Cumulative cross index to IARC MONOGRAPHS on the evaluation of carcinogenic risks to humans, 533.
- Koopman, B., Gabriel, B., Joseph, J. D., Costa, M., George, V., Donna, N., 1989, Toxicity Testing in Wastewater Systems - Final Report, University of Florida, 3-11.
- Elenndt, B. P., Bias, W. R., 1990, Trace nutrient deficiency in *Daphnia Magna* cultured in standard medium for toxicity testing : Effect of the optimization of culture conditions on life history parameters of *D. Magna*, Wat. Res., 24(9), 157-1169.
- Kamrin, M. A., 1997, Pesticide Profiles: Toxicity, Environmental Impact, and Fate, Lewis Publishers Boca Raton, FL, 8.
- Santore, R. C., Mathewb, R., Paquinb, P. R. and DiToro, D., 2002, Application of the biotic ligand model to predicting zinc toxicity to rainbow trout, fathead minnow, and *Daphnia magna*, Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology, 133(1-2), 271-285.
- SWAMP (Surface Water Ambient Monitoring Program), 2007, Acute Toxicity of Sacramento Area Urban Creeks To *Ceriodaphnia Dubia*, Final Report submitted to Central Valley Regional Water Quality Control Board, 3-9.
- U.S. DHHS (Department Health and Human Services), 2008, Toxicological Profiles for Perchlorates, 12.
- U.S. EPA, 2002, Methods for Measuring the Acute Toxicity of Effluent and Receiving Waters to Freshwater and Marine Organisms, Fifth Ed.
- U.S. EPA, 2002, Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and receiving waters to freshwater organisms, Forth Ed.