

산업폐수 배출수의 생태독성 원인물질 규명에 관한 연구

정미옥 · 박영진 · 김영란 · 김보은 · 조은미 · 김자현 · 이상민 · 이은지 · 권수경 · 정지수 · 정상섭

수질조사과

A Study on the cause of toxicity identification of industrial waste water

M. O. Jung, Y. J. Park, Y. R. Kim, B. E. Kim, E. M. Jo, J. H. Kim, S. M. Lee,
E. J. Lee, S. K. Kwon, J. S. Jung and S. S. Jung

Water Quality Research Division

Abstract

This study estimated ecotoxic causative substances through the phase I(TIE 1, toxicity characterization) and phase II(TIE 2, toxicity identification) of Toxicity Identification Evaluation. The target workplace is a waterworks facility, which has been applied with ecotoxicity as a standard for allowing emissions since 2021. As a clean area, the ecotoxicity effluent standard was TU 1, but it exceeded the emission allowance standard at TU 1.4. In TIE 1 for estimating ecotoxic causative substances, filtration test, aeration test, C18 SPE test, oxidant reduction test, EDTA chelation test, and graduated pH test were conducted. After 24hours of aeration, ecotoxicity was reduced to TU 0, and in the oxidant reduction test injected with sodium thiosulfate, ecotoxicity was reduced to TU 0. Residual chlorine concentrations were 0.17mg/L and 0.19 mg/L, exceeding the EC₅₀ concentrations of *Daphnia magna*. The causative substance estimated through TIE 1 and TIE 2 was residual chlorine. Methods for removing residual chlorine include aeration, injection of a reducing agent(sodium thiosulfate), and control of contact time. Aeration equipment was operated to remove residual chlorine from the target workplace. As a result, ecotoxicity was reduced to TU 0.

Key Words : toxicity identification evaluation, residual chlorine

1. 서 론

산업의 발달로 인해 유해화학물질의 사용과 유통이 급격하게 증가하고 있다. 현재 전 세계적으로 유통되고 있는 화학물질의 수는 20만여 종에 이르며, 매년 3,000여 종의 새로운 화학물질이 개발되고 상품화되고 있으며, 향후에도 화학산업의 지속적인 성장이 예상되고 있다. 국내에서는 4만 4천종 이상의 화학물질이 유통되고 있고, 매년 2,000여 종이 새로이 국내시장에 진입되는 등 화학물질의 사용이 꾸준히 증가하고 있다.¹⁾

2021년 12월 현재 수질오염물질로는 유기물질, 유류, 불소화합물 등 59종이 지정되어 있으며, 그 중 위해를 줄 우려가 높은 수은, 페놀 등 32종은 특정수질유해물질로 추가 지정되어 있다.²⁾ 이러한 개별 오염물질에 대한 배출허용기준 설정 방식으로 산업폐수 배출원을 관리하여 왔으나, 미지의 수많은 유해물질에 대해 일일이 배출기준을 설정하기에는 현실적으로 한계가 있다. 따라서, 미지오염물질과 신규 유해물질에 대한 위험성을 통합적으로 관리하기 위해, 2011년부터 생태독성관리제도가 도입되었다. 생태독성은 생물인 물벼룩(*Daphnia magna*)을 방류수에 투입해 24시간 후의 유영저해 및 치사율을 측정하여 EC₅₀를 통계적 방법으로 산출한 후 계산하여 TU (Toxicity Unit)라는 단위로 나타낸다. 폐수배출시설 총 82개 중 35개 사업장에서 적용되었으나, 환경부 제2차 물환경관리계획(2016년~2025년)에 따라 2021년부터 82개 전 업종으로 확대 시

행되고 있다.³⁾

생태독성관리제도 적용이 10여 년이 지나고, 전 업종으로 확대 시행됨에 따라 생태독성분석뿐 아니라 생태독성발현 시 생태독성 저감을 위해 원인물질이 무엇인지 알아내기 위한 생태독성 원인물질 탐색기법 및 규명에 관한 연구의 필요성이 커지고 있다.

본 연구에서는 생태독성이 발현된 산업폐수 배출수의 생태독성 원인물질을 생태독성 원인물질 탐색방법 1단계와 2단계를 이용하여 추정하고, 원인물질에 따른 생태독성 저감 방안을 제안해 현장에서 생태독성이 저감될 수 있도록 개선하고자 한다. 또한, 향후 생태독성 배출허용기준을 초과한 사업장에 생태독성 원인물질을 규명하고 독성을 저감할 수 있는 자료로 활용하고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 대상시설

대상시설은 2021년 생태독성관리제도의 확대 시행으로 생태독성이 배출허용기준으로 적용된 사업장이다. 수도사업시설의 4종 사업장(폐수처리시설 허가배출량 200 m³/d)으로, 2021년 시·군의 지도점검 시 생태독성값이 배출허용기준(Table 1. 청정지역, TU 1이하)을 초과(TU 1.4)하였다. 이전의 관리수질오염물질이 아닌 생태독성의 기준적용으로 생태독성 저감에 어려움을 겪고 있었다.

2.2. 생태독성 원인물질 탐색방법

생태독성 원인물질 탐색(Toxicity Identification Evaluation, TIE)은 독성원인물질의 특성을 규명하는 1단계(Phase I, Toxicity Characterization)와 정밀 분석하여 독성물질을 동정하는 2단계(Phase II, Toxicity Identification), 1단계와 2단계를 통해 추정된 독성원인물질을 최종적으로 확정하는 3단계(Phase III, Toxicity Confirmation)로 이루어진다.⁴⁾ 본 연구에서는 TIE 1단계와 2단계를 수행해 생태독성 원인물질을 추정하였다. TIE 1단계는 US EPA 관련 자료를 수집, 정리해 편집한 생태독성 원인물질 탐색방법 1단계(Toxicity Identification Evaluations : Phase I, 국립환경과학원, 2017.12.)⁵⁾를 참고하여 수행하였다.

2.2.1. TIE 1단계

생태독성 원인물질 탐색(Toxicity Identification Evaluation, TIE) 1단계는 초기독성시험(initial toxicity test), 기저시험(baseline test), 6가지의 전처리시험(여과시험(filtration test), 폭기시험(aeration test), C18 SPE 시험(C18 SPE test), 산화제 환원시험(oxidant toxicity test), EDTA 킬레이트화 시험(EDTA chelation test), 단계적 pH 시험(graduated pH test))을 실시하였다. 모든 시험은 2반복구로 수행하였다.

초기독성시험은 배출수의 24시간 EC_{50} 값을 산출하여, 원인물질 탐색방법 1단계 독성시험의 노출농도를 정하기 위해 수행된다. 배출수 100%와 단계적으로 희석된 각 시료(50%, 25%, 12.5%,

6.25%)를 6well plate에 각각 10 mL씩 담은 후 물벼룩 5마리씩 넣어 시험법에 따라 24시간 후 유영저해 및 치사여부를 관찰하여 EC_{50} 값을 구하였다.

Table 1. Effluent standard

Area	Clean	Ga	Na	Special
Toxic Unit (TU)	1	2	2	2

기저독성시험은 전처리를 하지 않은 시료의 독성값 확인을 위해 필요하다. 시료가 실험실에 도착한 다음날 시험하며, 시료의 희석방법은 초기독성시험 결과 EC_{50} 값이 25% 이상인 경우, 100%, 50%, 25%, 12.5% 등과 같이 희석하여 수행(A 방법)하였다. EC_{50} 값이 25% 미만인 경우, A 방법과 초기독성시험에서 나온 EC_{50} 값을 기준으로 EC_{50} 값의 4배, 2배, 1배, 1/2배 등과 같이 희석하여 수행하였다.

여과시험은 독성원인물질이 필터를 통과한 물질과 관계있는지 여부를 판단하기 위해 수행된다. GF/C 여지를 사용하여 여과한 후, 초기독성시험 EC_{50} 값을 참조하여 희석하여 진행하였다.

폭기시험은 휘발성 물질, 분리성 물질, 산화성 물질 등이 배출수의 독성에 얼마나 기여하는지 파악하기 위해 수행된다. 60분 동안 약 500 mL air/min 수준으로 폭기한 후, 초기독성시험 EC_{50} 값을 참조하여 희석하여 수행하였다.

C18 SPE 시험은 무극성인 유기화합물 및 금속-킬레이트 화합물에 의해 발생하는 배출수의 독성의 정도를 측정하기 위해 수행된다. 부유물질에 대한 영향을 배제하기 위해 GF/C로 여과된

I . 연구사업

시료를 사용하였다. C18 SPE cartridge (agilent, 6 mL)를 메탄올 (5 mL/min, 15 mL)과 고순도수 (5 mL/min, 15 mL)로 활성화한 후 여과된 시료를 통과시킨 후, 생태독성 시험을 진행하였다.

산화제 환원시험은 티오황산나트륨의 첨가로 환원된 성분들의 배출수 내 독성을 파악하기 위한 것이다. 티오황산나트륨의 첨가는 염소 등 산화제가 배출수의 독성원인인지 확인하는 것이지만, 일부 양이온 금속과 킬레이트화 반응도 배제할 수는 없다. 물벼룩의 티오황산나트륨 EC_{50} 농도 (2,500 mg/L)의 10배 농도인 25,000 mg/L를 저장용액으로 조제하여 사용하였다. 티오황산나트륨 저장용액의 주입량은 0.5 mL (EC_{50}), 0.25 mL ($1/4EC_{50}$), 0.125 mL ($1/16EC_{50}$)로 달리하여 3세트 시험을 진행하였다.

EDTA (ethylenediaminetetra acetate) 킬레이트화 시험은 특정 양이온 금속이 배출수 독성을 어느 정도 발생시키는지 확인하기 위해 강력한 킬레이트제인 EDTA 리간드를 점진적으로 증량하여 시험을 실시하였다. EDTA 저장용액은 물벼룩의 EDTA EC_{50} 농도 (250 mg/L)의 50배인 12,500 mg/L를 조제하여 사용하였다. 희석농도는 초기독성시험값을 참조하여 정하며, EDTA 저장용액 주입량을 0.2 mL (EC_{50}), 0.05 mL ($1/4EC_{50}$), 0.0125 mL ($1/16EC_{50}$)로 달리하여 3세트 시험을 수행하였다. EDTA 저장용액 첨가 후 잘 섞은 후 3시간 후 (착화합물 형성) 생태독성시험을 수행하였다.

단계적 pH 조절시험은 pH에 따라 독성이 변하는 물질 (암모니아, 황화수소, 시안화물, 일부

유기화합물 등)이 배출수의 독성을 일으키고 있는 원인인지 확인하기 위한 것이다. 배출수 시료의 pH를 측정하여 pH로 하여, 배출수 시료의 pH를 pH-1, pH+1로 조절하였다. 희석수의 pH 또한 조절하였다. 초기독성시험값을 참조하여 희석하여 페트리디쉬에 넣은 후 헤드스페이스가 생기지 않도록 덮어서 시험하였다.

초기독성시험과 기저독성시험, 6가지의 전처리시험 결과를 통해 생태독성원인물질의 특성을 규명할 수 있다.

2.2.2. TIE 2단계

생태독성 원인물질 탐색 (Toxicity Identification Evaluation, TIE) 2단계는 정밀 분석하여 독성물질을 동정하는 단계이다. 다음과 같이 전항목 분석을 실시하였다. 현장측정항목인 온도, pH, 전기전도도, 염분, 용존산소와 음이온성분 분석 (F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-), 15개의 중금속 항목 (Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, Sb, Sn, Al, Hg, Se, As) 분석, 14개의 휘발성 유기화합물 (vinyl chloride, chloroform, 1,1,1-trichloroethane, 1,2-dichloroethane, benzene, carbontetrachloride, trichloroethylene, toluene, tetrachloroethylene, ethyl benzene, xylene, bromoform, dichloromethane, 1,1-dichloroethylene), 일반항목인 BOD₅, TOC, SS, T-N, T-P, 페놀류, 시안, 음이온계면활성제, 노말헥산추출물 (광유), 암모니아성 질소, 총잔류염소, 암모니아, 경도, 알칼리도, 총대장균군수의 분석을 진행하였고 모든 분석방법은 수질오염공정시험기준에 따라 수행하였다.

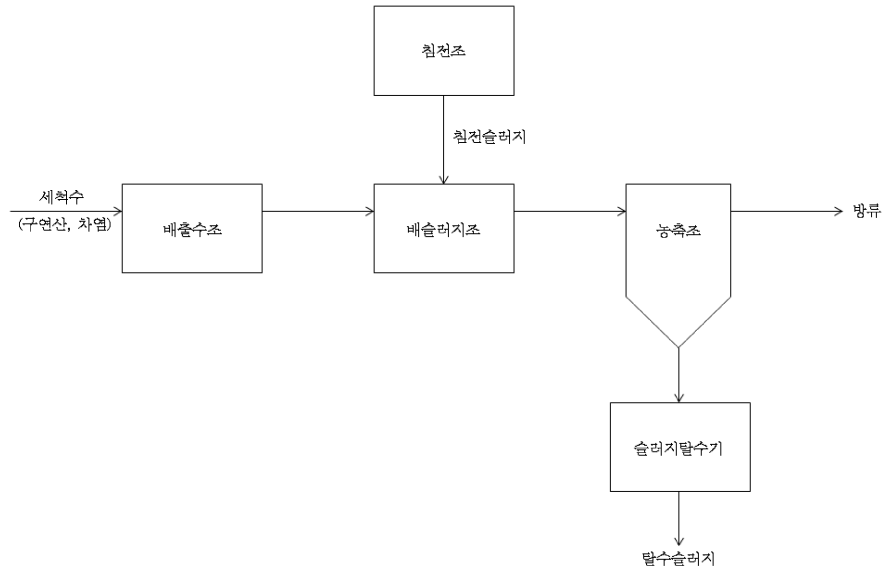


Fig. 1. Wastewater treatment process

Table 2. Water quality analysis results

item	unit	result	effluent standard
생태독성	TU	1.4	1
TOC	mg/L	2.4	30
SS	mg/L	5.7	40
T-N	mg/L	1.263	30
T-P	mg/L	0.047	4
ABS	mg/L	불검출	3
n-Hexane(광유)	mg/L	0.06	1

3. 결과 및 고찰

3.1. 대상시설의 생태독성평가

대상시설은 1,666 m³/day의 수돗물을 생산하는 수도사업시설로, 막여과조를 세척하는 과정에서 차아염소산나트륨, 구연산 등을 사용하고 있었다. 폐수처리시설은 허가배출량이 200 m³/day인 4종 사업장이다. 이 사업장의 폐수처리시설 공정도는 Fig 1.과 같다.

2021년 지도점검 시료의 분석결과는 Table 2와 같다. 생태독성을 제외한 항목은 해당사업장의 배출허용기준을 만족하였다.

3.2. 대상시설의 TIE 1단계와 TIE 2단계

대상시설의 TIE 1단계와 2단계 시험을 위한 시료를 2차례 채취하였다. 해당 사업장은 cycle 수와 세척횟수 조절로 배슬러지조 체류시간을 1시간 확보하는 등의 생태독성저감을 위한 자체개선을 진행 중이었다.

I . 연구사업

Table 3. Results of Toxicity Identification Evaluation phase I(TIE 1)

Toxicity testing		1st	2nd	비고
Initial toxicity test		1.6	1.9	배출수의 생태독성
Baseline toxicity test			1.4	둘째날 생태독성
Filtration test			1.4	입자상 독성물질 영향 확인
C18 SPE test			1.4	비극성유기화합물의 독성영향 확인
Aeration test			1.1(1h) 0(24h)	휘발성 물질의 독성영향 확인
EDTA chelation test	EC ₅₀		1.7	중금속과 착화합물을 형성하는 EDTA 주입하여 중금속류를 침전시켜 독성감소 확인
	1/4EC ₅₀		1.4	
	1/16EC ₅₀		1.3	
Oxidant toxicity test	EC ₅₀	0	0	티오황산나트륨을 주입하여 독성감소 확인
	1/4EC ₅₀	0	0	
	1/16EC ₅₀	0	0	
Graduated pH test	EC ₅₀	1.3	1.5	암모니아의 독성유무 확인
	1/4EC ₅₀	1.2	1.4	
	1/16EC ₅₀	1.2	1.4	

대상시설의 생태독성 원인물질을 탐색하기 위해 초기독성시험, 기저시험, 6가지의 전처리시험(여과시험, C18 SPE 시험, 폭기시험, EDTA 킬레이트화 시험, 산화제 환원시험, 단계적 pH 조절 시험)을 수행하였다. 그 결과는 Table 3과 같다. 티오황산나트륨을 주입한 산화제 환원시험에서 생태독성값이 0으로 저감됨을 확인할 수 있었다. 폭기시험의 경우 1시간 폭기 후 생태독성값이 TU 1.1로 저감되었고, 24시간 폭기 후에는 생태독성값이 TU 0으로 저감됨을 확인하였다. 다른 전처리시험에서는 큰 변화는 확인할 수 없었다.

대상시설 사업장의 전향복 분석결과는 Table 4와 같다. 총잔류염소의 ()는 유리잔류염소농도이다. 생태독성저감을 위한 자체 개선이 진행 중이었으나, 생태독성값은 TU 1.6(1st)과 TU 1.9(2nd)로 배출허용기준 TU 1을 만족하지 못했다.

Table 5는 물벼룩의 EC₅₀ 농도이다.⁶⁾ TIE 1 단계와 2단계를 종합해 볼 때 해당사업장의 생태독성원인물질은 잔류염소로 추정되었다. 잔류염소 농도가 1.7 mg/L(1st)와 1.9 mg/L(2nd)로, 물벼룩의 EC₅₀ 농도 0.05~0.1 mg/L를 초과하였다.

3.3. 대상시설의 생태독성 저감

생태독성 원인물질로 추정된 잔류염소를 제거하기 위한 방안은 폭기, 환원제(티오황산나트륨) 투입, 접촉시간(체류시간) 조절 등이다.⁷⁾ 폭기의 경우, 폭기 설비가 없을 시 추가설치비용이 발생하며, 환원제 투입의 경우, 잔류염소 농도별 약품 투입량 확인이 필요하다.⁸⁾ 해당사업장의 경우, 폭기를 통해 잔류염소를 제거해보기로 하였다. 배출슬러지조 내 미사용중이던 기존 폭기 설비를 60 m³/hr으로 1시간 가동한 후, 생태독성값을 확인하였다.

Table 4. Water quality analysis results

item	unit	1st	2nd	3rd	4th
생태독성	TU	1.6	1.9	0	0
BOD ₅	mg/L	0.9	0.1	0.5	0.4
TOC	mg/L	2.6	2.7	2.6	3.4
SS	mg/L	9.8	12.7	10.9	5.8
T-N	mg/L	2.376	1.142	1.210	2.310
T-P	mg/L	0.044	0.049	0.052	0.008
Penols	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
CN	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ABS	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-Hexane (광유)	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
NH ₃ -N	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
F ⁻	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cl ⁻	mg/L	9.138	8.281	8.255	8.575
SO ₄ ²⁻	mg/L	5.077	6.189	6.16	5.796
NO ₃ ⁻	mg/L	2.235	2.584	2.503	2.373
Ba	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cd	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cr	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cu	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Fe	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Mn	mg/L	0.018	0.059	0.060	0.071
Ni	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Pb	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Zn	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sb	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sn	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Al	mg/L	1.053	1.483	1.500	0.742
Hg	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Se	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
As	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
vinyl chloride	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
chloroform	mg/L	0.052	0.049	0.026	0.032
1,1,1-trichloroethane	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2-dichloroethane	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Benzene	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Carbontetrachloride	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Trichloroethylene	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Toluene	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Tetrachloroethylene	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ethyl benzene	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Xylene	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Bromoform	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dichloromethane	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,1-Dichloroethylene	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
총잔류균수	/mL	0	0	0	0
온도	℃	27.1	21.4	19.2	20.2
pH	-	7.0	6.9	7.0	6.5
전기전도도	μS/cm	97.1	95.4	95.0	96.6
염분	psu	0.05	0.05	0.04	0.04
용존산소	mg/L	7.9	8.6	8.8	8.4
총잔류염소	mg/L	0.17 (0.03)	0.19 (0.05)	0.10 (0.04)	0.04 (0.02)

I . 연구사업

Table 5. Effective concentration 50% of *Daphnia magna* by substance

item	unit	EC ₅₀	비고
전기전도도	mS/cm	10.02	
염	‰	6.67	
잔류염소	mg/L	0.05~0.1	
염소이온	mg/L	4,000~7,000	
Cu	mg/L	0.05	
Al	mg/L	3.8~38	3.5~9.5 (LC ₅₀)
Zn	mg/L	0.5	
Ni	mg/L	2.09	LC ₅₀
Ag	mg/L	0.01	LC ₅₀
Mn	mg/L	2.0	
Pb	mg/L	0.2	
Fe	mg/L	35~84	
CN	mg/L	0.354	
ABS	mg/L	13	
Na ⁺	mg/L	2,600	
K ⁺	mg/L	392	
Mg ²⁺	mg/L	3,000~9,000	
Ca ²⁺	mg/L	625	
Cl ⁻	mg/L	4,000~7,000	
SO ₄ ²⁻	mg/L	924	

그 결과, 생태독성은 TU 0으로 저감됨을 확인하였다. (Table 2. 3rd) 생태독성 이외의 배출허용기준도 모두 만족하였다. 중금속 항목 분석 결과를 보면, Mn과 Al 이외의 항목은 모두 불검출이었다. 해당사업장의 경우, 원수에서 Mn이 0.06 mg/L 내외로 검출되는 특징을 나타내고 있었다. Al은 알루미늄계 응집제를 사용함으로써 검출되는 것으로 판단된다. 휘발성유기화합물 항목의 경우, chloroform이 검출되었다. 하지만, 생태독성값에 영향을 미칠 정도의 농도는 아닌 것으로 판단된다.

해당 사업장의 개선명령 완료보고 후, 지도점검으로 의뢰된 시료 (Table 2. 4th)에서도 생태독성 저감이 되어 잘 관리되고 있음을 확인하였다.

4. 결 론

생태독성원인물질 탐색방법 1단계와 2단계를 통해 생태독성이 배출허용기준을 만족하지 못한 수도사업시설의 생태독성원인물질을 탐색하였다.

① 생태독성 원인물질을 탐색하기 위해 초기 독성시험, 기저시험, 여과시험, C18 SPE 시험, 폭기시험, EDTA 킬레이트화 시험, 산화제 환원 시험, 단계적 pH 조절시험, 전항목 분석을 수행한 결과, 생태독성 원인물질은 잔류염소로 추정되었다.

② 추정된 원인물질인 잔류염소 제거를 위해 폭기, 환원제 투입 등 현장에서 우선적으로 적

용할 수 있는 방안을 제안 하였다. 대상시설에서는 폭기 설비를 60 m³/hr로 1시간 가동하여 잔류염소 감소 및 생태독성저감을 확인하였다.

③ 폐수배출시설 전 업종으로의 생태독성확대실시로 인해 생태독성 발현 시 원인물질 탐색 및 규명, 생태독성저감에 대한 사업장의 고민이 커져가고 있다. 특히, 새롭게 배출허용기준이 적용된 업종의 경우, 해당 업종별 생태독성 원인물질, 생태독성 저감 개선사례 등이 꾸준히 연구되어, 동업업계에 공유되어서 생태독성관리 제도를 잘 이행할 수 있도록 할 필요가 있다.

참 고 문 헌

1. 환경부, 2021 환경백서 337
2. 환경부, 2021 환경백서 481
3. 환경부, 2021 환경백서 517
4. 국립환경과학원, 폐수배출시설 생태독성 탐색 및 저감방법 기술안내서(I), pp7~14(2009)
5. 국립환경과학원, 생태독성 원인물질 탐색방법 1단계(Toxicity Identification Evaluations : Phase I) (2017)
6. US. EPA. Ecotox Database
7. 환경부, 폐수배출시설용 생태독성저감 가이드북, pp 39~40(2011)
8. Kohei URANO, “Estimation and Appropriate Measures for Residual Chlorine on Daphnia Magna Acute Toxicity Test of Wastewater”, Journal of Japan Society on Water Environment Vol.39, No.2, pp39~42(2016)

