

알루미늄 가공 공장 배출 방류수의 독성 원인물질 탐색

나진성 · 이지호* · 김기태**†

한국생산기술연구원 국제환경규제대응기술지원센터

*화학물질안전원

**서울과학기술대학교 환경공학과

Application of Toxicity Identification Evaluation Procedures for Toxic Effluents from the Aluminum Rolling Industry

Jin-Sung Ra, Jiho Lee*, and Ki-Tae Kim**†

Eco-testing & Risk Assessment Center, Korea Institute of Industrial Technology, Ansan, Korea

**National Institute of Chemical Safety, Daejeon, Korea*

***Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul, Korea*

ABSTRACT

Objectives: The objective of this study is to identify toxicants causing acute toxicity in effluents from the aluminum rolling industry that violate the discharge limits in Korea.

Methods: Whole effluent toxicity tests (WET) were conducted on effluent discharged from the aluminum rolling industry following the US EPA WET test methods. We collected effluent samples three times and evaluated acute toxicity by using *Daphnia magna*. We employed toxicity identification evaluation (TIE) procedures to identify toxicants causing toxicity in the effluent.

Results: No specific chemical groups were identified in the seven different manipulations applied to the of wastewater effluent samples showing 1.3 toxic units (TU) according to the TIE phase I procedures. Water quality parameters for water hardness, electric conductivity and heavy metals (Mn) were 4,322 mg/l as CaCO₃, 11.39 mS/cm, and 5,551 µg/l, respectively. Considering water hardness and reference toxicity, high concentrations of Mn can be disqualified from the causative toxicants. Consequently, high ionic concentrations of Na⁺(1,648 mg/l), Ca²⁺(1,048 mg/l), Mg²⁺(1,428 mg/l) and SO₄²⁻(7,472 mg/l) were identified to be causative toxicants. Water hardness and electric conductivity exceed the EC₅₀ value obtained by biological toxicity tests using *Daphnia magna*.

Conclusion: According to TIE procedures, high salt concentration is determined to be a major toxicant in the effluent of agro-industrial wastewater treatment plants receiving wastewater from the aluminum rolling industry.

Keywords: High salt concentration, Toxicity identification evaluation, Wastewater treatment plant, Whole effluent toxicity testing

I. 서 론

독성 방류수 통합 독성 평가 방법 (whole effluent

toxicity test, WET)은 US EPA에 의해 최초로 공식화된 이후 유럽, 일본 등 많은 나라에서 방류수 모니터링에 활용하고 있다.¹⁾ 우리나라도 생태독성 제

†Corresponding author: Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Korea, Tel: +82-2-970-6642, Fax: +82-2-971-5776, E-mail: ktkim@seoultech.ac.kr

Received: 10 August 2015, Revised: 14 October 2015, Accepted: 15 October 2015

도 도입을 위한 연구를 수행하였으며, 2007년 12월 『수질 및 수생태계 보전에 관한 법률』 시행규칙을 개정하여 생태독성 배출허용기준을 고시하였다.²⁾ 생태독성 관리제도는 공공수역 수질오염방지를 위한 폐수종말처리시설에서 배출되는 물의 수질기준 (방류수 수질기준)을 2011년 1월 1일부터 생태독성 Toxic Unit (TU)을 1.0 이하로 제한 하고 있다 (TU = 100/EC₅₀). 폐수배출시설은 폐수종말처리시설보다 앞서 2008년 1월 1일부터 지역구분 (청정지역, 가지역, 나지역, 특례지역)에 따라 생태독성을 1.0 TU이하 (청정지역), 2.0 이하 (가지역, 나지역, 다지역)로 구분하여 제한하고 있으며, 2016년 1월 1일 이후에도 동일하게 적용된다. 다만 사업장별로 생태독성이 높은 일부 배출시설 (섬유염색 및 가공시설-업종 18, 기타 분류되지 아니한 화학제품 제조시설-업종 48, 도금시설-업종 80, 기초 무기화학물질 제조시설-업종 31, 합성염료 유연제 및 기타 착색제 제조시설-업종 33)과 소규모 배출시설(3, 4, 5종 사업장)은 생태독성 8.0 TU (업종 31, 업종 33), 4.0 TU (업종 18, 업종 48, 업종 80), 2.0 TU (3, 4, 5종 사업장)에서 2016년부터 각각 2.0, 2.0, 1.0 TU으로 강화된다. 폐수종말처리시설에 해당하는 농공단지 폐수종말처리시설의 방류수 수질기준도 2012년부터 적용되는 지역구분 (I, II, III, IV 지역)에 대하여 각각 TU 1.0 이하로 제한하고 있다.

생태독성은 물벼룩을 이용하여 방류수나 폐수의 급성 독성 (수질오염공정시험기준, 제49항 물벼룩을 이용한 급성 독성 시험법; ES 04751.1)을 평가한다.³⁾ 2013년도부터는 단일 시험종 (물벼룩)을 활용하는 단점을 극복하기 위한 생태독성 시험종 다변화 및 제도 적용에 대한 연구가 진행 중에 있다. 생태독성 관리제도의 장점은 첫째 화학분석을 통해 확인하기 어려운 수질유해물질의 독성을 확인할 수 있으며,⁴⁾ 둘째 다양한 수질유해물질이 존재할 경우 통합 영향을 평가할 수 있고,⁵⁾ 셋째 물에 포함된 영양분 등의 조건에 따른 건강영향을 반영할 수 있다.^{6,7)} 그러나 높은 염 (salt) 농도의 영향이나 물벼룩의 항상성을 유지할 수 없을 만큼 낮은 이온농도 등의 영향은 수질유해물질의 독성에 가산될 수 있으며, 통합 독성 평가 시 반드시 고려되어야 한다.

통합 독성 평가 (또는 생태 독성 평가)를 통해 방류수의 독성이 확인되면 US EPA는 독성원인물질확

인평가 (TIE, toxicity identification evaluation) 단계 I, II, III을 통해 독성 원인물질을 확인하도록 하고 있다.⁸⁻¹⁰⁾ TIE는 물벼룩이나 다른 수생생물의 in vivo 독성 영향을 기반으로 수행된다. 이에 반하여 최근에는 in vitro 독성 영향에 기반하는 effect-directed analysis (EDA) 방법이 TIE와 상호 보완적으로 유럽과 미국에서 활용되고 있다.¹¹⁾ 독성 원인 물질 확인은 폐수배출 사업장에서 사용하는 원료물질 또는 부산물 등을 대체하거나 제어할 수 있는 정보를 제공하거나 폐수처리시설의 운영 조건 또는 공정에 변화를 주어 최종적으로 방류수의 독성을 제어하는데 활용된다.

본 연구는 독성원인물질 확인평가 방법을 적용하여, 방류수 생태독성 시험 결과 독성이 발현된 알루미늄 가공공장이 포함된 농공단지 폐수종말처리장 방류수에서의 독성 원인 물질을 확인하고자 하였다. 독성 원인 물질 확인은 US EPA의 TIE 기술지침을 따라 수행되었다.

II. 재료 및 방법

1. 처리장 개요

대상 농공단지 폐수종말처리장 (이하 A 처리장)은 750 m³/day의 시설용량을 보유하고 있으며 일일 평균 405 m³/day의 폐수와 118 m³/day의 오수가 유입되어 약 70 %의 가동률을 나타내었다. 처리장의 처리공법은 화학적/생물학적 (활성슬러지) 공정을 병행하고 있으며, 처리장 계통도는 ‘집수조→유입장→1차화학처리→1차 침전조 폭기조 (생물학적처리)→2차 침전조→여과조→방류’로 이루어져 있다.

오수는 생활오수로 구성되어 118 m³/day 유입되고 있고, 폐수 발생원인은 모두 공장폐수이며, 알루미늄 압연 및 압출 과정에서 발생되고 있다. 처리장으로 유입되는 폐수는 365일 24시간 동안 연속적으로 유입되고 있어 처리장이 용량 부족으로 인하여 운영이 정지되는 현상은 발생하지 않았다. 2008년도 폐수종말처리시설 운영현황(환경부, 2009)에 따르면 유입수의 평균 BOD 값은 804.3 mg/l, COD 값은 687.9 mg/l이며 부유물질 (suspended solid)은 2,890.3 mg/l로 높은 값을 나타내었으나, 처리 후에는 폐수종말처리시설의 방류수 수질기준에 맞게 운영 배출되었다 (BOD 평균: 12.55 mg/l, COD 평균: 22.35 mg/l, SS 평균: 16.4 mg/l). A 처리장의 설계 BOD는 350

mg/l로 유입 BOD 값 보다 2.3배 낮게 나타났으나 처리장 운영에는 큰 문제점이 발생하지 않았다.

2. 시료의 채취 및 분석

A 처리장 방류수 시료의 채취는 총 3회에 걸쳐 수행되었다. 1차 시료 채취는 2009년 5월 12일, 2차 시료 채취는 2009년 6월 29일, 3차 시료 채취는 2009년 9월 24일에 수행되었다. 대상 처리장으로 우수의 유입은 없었다. 1차 시료와 2차 시료는 생태독성 평가와 일반항목 (생물화학적 산소 요구량, 화학적 산소 요구량, 부유물질, 총-질소, 총-인, 경도 pH, 전기전도도, 온도, 유리잔류염소) 측정에 적용하였다. 중금속은 1차~3차 채취 시료를 대상으로 분석하였다. 중금속 분석에는 유도결합플라즈마 질량분석기 (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, ICP-MS) (Agilent 7500CE)를 활용하였으며, Ag (107), Al(27), As(75), Cd(111), Co(59), Cr(53), Cu(63), Fe(57), Mn(55), Ni(60), Pb(208), Se(82), U(238), Zn(66)을 측정대상 중금속(질량 값)으로 하였다. 시료 분석 전 표준시료를 분석하여 검량선을 작성하는 외부교정방법(external calibration method)을 적용하였다. 시료의 농도는 3회 측정 값의 평균을 적용하였다. 전기전도도 측정 결과 높은 전기전도도 값을 나타내는 경우 Inductively Coupled Plasma - Optical Emission spectrometer (ICP-OES) (Perkin Elmer 5300-DV)를 이용하여 Na⁺과 K⁺을 정성/정량하였고, Ion Chromatography (IC)를 이용하여 Ca²⁺, Mg²⁺, F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, Br⁻을 정성/정량하였다. pH와 전기전도도, 온도를 제외한 일반항목은 환경부 수질오염공정시험방법에 따라 분석하였다.

일반항목 수질분석을 위한 시료의 채취는 일반 무균채수병 (재질: polypropylene (뚜껑), polyethylene (병))을 사용하였으며, 중금속 분석을 위한 시료 채취는 polypropylene 재질의 50 mL Falcon[®] tube를 사용하였다. 일반항목과 중금속 시료 모두 채취 시 기포의 발생을 최소화 하고, 뚜껑을 닫을 때 상층부에 공기가 유입되지 않도록 하였다. 수질항목 중 pH, 전기전도도, 온도는 현장에서 측정하였다. 방류수 통합 독성 평가 시험을 위한 시료는 제조사 분석 인증 (SUPELCO Certificate of Analysis)을 거친 갈색 유리병을 사용하였다. 뚜껑은 PTFE로 코팅된 발포 polyethylene 내부 접촉판을 갖는

polypropylene 재질의 것을 사용하였다. 공병은 물벼룩 배양액을 채워 24시간 방치 후 급성독성을 평가한 결과 독성이 나타나지 않았다. 모든 시료는 채취 직후 얼음상자에 넣어 실험실로 이송하였으며, 4°C 냉장고에 보관하였다. 통합 독성 평가를 위한 시료는 수질오염공정시험방법에 따라 36시간 이내에 시험을 종료하였다.

3. 방류수 통합 독성 평가

방류수의 통합 독성 평가는 시료 채취 후 36시간 이내에 수행하였으며, 수질오염공정시험기준, 제49항 물벼룩을 이용한 급성 독성 시험법 (ES 04751.1)에 의거하여 수행하였다.³⁾ 시험에 사용된 물벼룩 (*Daphnia magna*)은 24시간 이내 세 번째 태어난 새끼 이후의 것을 사용하였다. 시험 기간에는 50%의 습도, 16시간/8시간 명/암, 20±1°C의 조건을 유지하였다. 시험 결과는 50%의 물벼룩이 유영저해를 나타내는 EC₅₀ 값으로 나타내었다. 통합 독성 평가 시험 기간 동안 물벼룩 시험 중에 대한 정도 관리는 sodium dodecyl sulfate (SDS)를 사용하여 1~2주 단위의 주기로 기준 독성 평가를 수행하였다. 정도 관리기간 SDS의 평균 EC₅₀ 값은 6.07 mg/l를 나타내었으며, 표준 편차는 2.02 mg/l로 모두 ±2 이내로 나타났다. 방류수 독성 시험 시료는 방류수 원액을 단계적으로 100, 50, 25, 12.5, 6.25, 0%로 희석하여 제조하였다. 시험수는 30 mL 유리 비이커에 25 mL를 채워 사용하였다. 노출은 희석액(농도)별로 24시간 이내의 새끼 5마리를 사용하였다. 각 희석액 별로는 4개의 반복을 두어 희석 농도당 20마리가 사용되었다. 시험 결과는 유영저해 형태에 따라 trimmed Spearman-Kärber, probit, graphical 방법을 적용 EC₅₀ 값을 도출하였다. EC₅₀ 값은 최종적으로 TU 값으로 변환되었다 (TU = 100/EC₅₀).

4. 독성원인물질확인평가

독성원인물질확인평가는 US EPA TIE 지침서에 따라 수행되었다.⁸⁻¹⁰⁾ TIE는 1~3 단계로 구성되어 있으며, 1단계는 독성 원인물질의 분류 또는 계통을 평가한다. 2단계는 1단계에서 한정된 독성 원인물질 그룹에 대한 확인과정이다. 3단계는 2단계에서 확인된 독성 원인물질을 확정하는 단계이다. 1단계에서는 미국 환경청 TIE 지침서에 따라 C18 Solid Phase

Extraction (SPE) 시험, 산화제 환원시험, EDTA 킬레이트화 시험, 여과시험, 단계적 pH 조정 시험, 포기시험을 수행하였다. 유기물질의 영향을 제거하기 위한 C-18 SPE 시험은 Sep-Pak® (Vac 6 cc, waters, Ireland) 카트리지를 활용하였다. 산화제 환원시험은 환원제를 주입 산화제의 영향을 제거하는 시험이다. 본 연구에서는 환원제로 sodium thiosulfate (Sigma-Aldrich®, ACS reagent grade)를 사용하였다. 염소, 오존, 유리잔류염소, 결합잔류염소, 요오드(I₂), 브롬(Br₂) 등 전자친화력이 큰 유기물질의 독성을 제거하는데 적용한다. EDTA 킬레이트화 시험은 중금속의 독성 영향을 제거하기 위해 수행하였다. Ca²⁺와 Mg²⁺의 영향을 제거할 수 있는 양의 disodium salt EDTA (Sigma Aldrich®, ACS reagent grade)를 사용하였다. 경도에 대한 Ca²⁺와 Mg²⁺ 소요량은 상관식 [경도 = 1.414 x (CaSO₄·2H₂O 또는 MgSO₄)]을 통해 계산하였다. 부유물질의 독성 영향을 제거하기 위하여 여과시험을 수행하였다. 여과는 GF/C (Whatman®, England) 여과지를 사용하였다. 포기시험은 공기 펌프를 사용하여 유리산기장치에 일반 공기를 60분간 불어넣어 수행하였으며, 포기 후 ± 0.2의 pH 변화가 발생한 경우 pH를 재조정 하였다. 포기 진행 후 시료 비이커 벽면에 거품 띠가 형성된 경우 유리 피펫으로 제거하였다. pH 조정시험은 암모니아, 황화수소, 시안 등의 방류수 독성 기여도를 예측하기 위해 수행하였다. TIE 지침서에 따라 pH를 6, 7, 8 (±0.1 이하)로 조정하여 물벼룩 독성 평가를 수행하였다. pH 조정은 0.1/0.01N HCl과 NaOH를 사용하여 수행하였다. 독성 평가 시험 종료 후 pH가 ±0.2 이상 변화하게 되는 경우 재시험을 수행하였다.

방류수 시료 조작 과정에서 독성 원인물질의 휘발, 분해 등에 의해 독성 변화가 발생할 수 있기 때문에 모든 조작 과정 시험에서 원 시료 (조작 시점에서의 조작되지 않은 시료)를 활용한 기준 독성 평가를 병행하였다. 방류수 시료의 희석은 모든 조작에서 경수 (hard water)로써 경도 160~180 mg/l as CaCO₃, pH 7.6~8.0, 알칼리도 110~120 mg/l as CaCO₃를 사용하였다.

독성원인물질확인 2단계는 US EPA TIE 지침서 (Phase II)에 따라 수행되었다.⁸⁻¹⁰⁾ 본 연구에서는 1 단계에서 확인된 독성 원인 물질 그룹에 대하여 2

단계 확인 과정을 수행하였으며, 3단계의 실험 방법 및 절차는 방류수의 특성, 독성 원인물질의 종류 및 함량 등에 따라 가변적으로 적용하였다.

III. 결 과

1. 방류수 수질 및 생태독성 평가

A 처리장 방류수의 1차, 2차 시료에 대하여 일반 수질항목을 분석하였다 (Table 1). Table 1에 나타난 바와 같이 BOD, COD, SS 등의 일반 항목 측정 값은 1차시료가 2차시료보다 높게 나타났으며, 1차 시료의 COD를 제외하면 방류수보다 유입수에서 높은 값을 보였다. 유입수와 방류수 모두 1차와 2차 시료에서 7.02 ~ 7.68의 중성 pH 범위를 나타내었다. 특이할 만한 점은 유입수에서 매우 높은 전기전도도 (18.47 mS/cm- 1차; 6.73 mS/cm - 2차) 값을 나타내었다는 것이다. 방류수의 전기전도도는 1차와 2차에서 각각 9.78과 9.08 mS/cm를 나타내어 유입수의 높은 전기전도도 차이 (2.74 배)에도 불구하고 상호 유사한 값을 나타내었다. 동일한 시간에 유입수와 방류수를 채취하였기 때문에 전기전도도 차이로 처리장 효율에 대한 직접적인 상관성을 논하기는 어렵다. 다만 전기전도도 값이 방류수의 독성에 미치는 영향을 평가 필요가 있기 때문에 할 NaCl을 사용하여 전기전도도를 유발하고 해당 전기전도도에서 물벼룩 기준 독성을 수행하였다 (Fig. 1). 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 낮은 전기전도도 (2.29 mS/cm)에 48 시간 노출된 물벼룩에서는 유영저해가 발생하지 않았으나 전기전도도가 증가함에 따라 물벼룩의 유영저해율도 증가하였으며, 16.51 mS/cm의 전기전도도에서 모든 물벼룩이 유영저해 현상을 나타내었다. 이와 같은 전기전도도에 따른 물벼룩 유영저해 결과는 TIE 2단계 전기전도도 즉 이온성 물질(염)의 독성 원인을 확인하는데 사용되었다.

유도결합플라즈마 질량분석기 (ICP-MS)를 사용하여 1차, 2차 방류수 시료에 대하여 주요 중금속을 분석하였다 (Table 1). 대부분의 중금속이 낮은 농도 값을 보였으나 Mn은 1차와 2차에서 각각 5,690과 2,718 µg/l로 방류수에서 상당히 높은 농도를 나타내었다. 수계에서 중금속의 독성은 경도의 함수로 알려져 있으므로¹²⁾ 방류수 시료의 경도 값을 함께 고려할 필요가 있다. 중금속의 독성에 영향을 미치는

Table 1. Result of WET(whole effluent toxicity test), water quality parameters and heavy metal concentration in 1st and 2nd samples

	1 st samples		2 nd samples		Heavy metals (µg/L)			
	influent	effluent	influent	effluent	1 st samples		2 nd samples	
WET [24h(48h); TU]	1.5(1.9)	0.2(2.8)	0.5(1.4)	0.4(0.6)	Ag	0.01313	Ag	0.1026
Free chlorine (mg/L)	0.13	0.08	0.2	0.19	Al	13.69	Al	3.429
COD (mg/L)	9.5	16.5	15.5	14.5	As	1.099	As	0.7637
SS (mg/L)	45	26	10.1	5.3	Cd	0.1627	Cd	0.06481
BOD (mg/L)	13.6	3.2	10.8	1	Co	6.235	Co	2.452
T-N (mg/L)	15.756	5.27	7.039	6.14	Cr	0.2509	Cr	0.8248
T-P (mg/L)	0.334	0.881	0.303	0.812	Cu	2.792	Cu	2.712
Hardness (mg/L)		2,561		69	Fe	62.25	Fe	4.471
pH	7.02	7.25	7.68	7.49	Mn	5,690	Mn	2,718
Conductivity (ms/cm)	18.47	9.78	6.73	9.08	Ni	10.51	Ni	11.19
Temp. (°C)	25	22.1	31.7	30.4	Pb	0.0588	Pb	ND
					Se	48.63	Se	31.61
					U	0.06677	U	ND
					Zn	22.71	Zn	171.5

* COD: chemical oxygen demand, BOD: biological oxygen demand, SS: suspended solid, T-N: total nitrogen, T-P: total phosphorous, ND: non detected

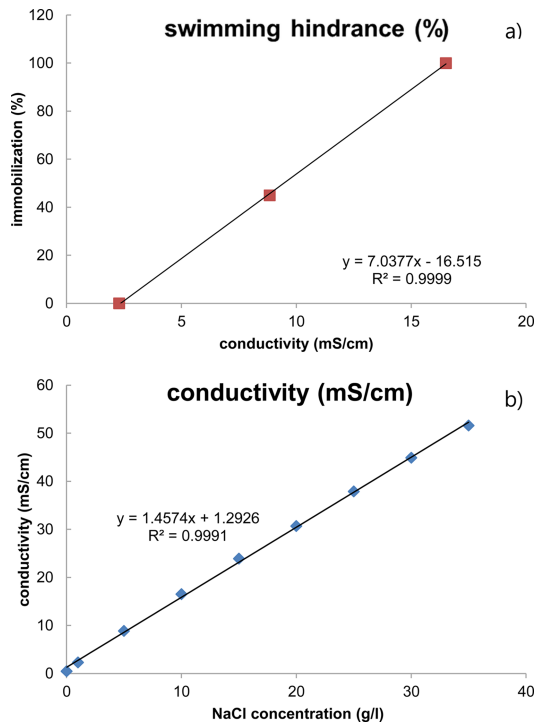


Fig. 1. Swimming hindrance of *Daphnia magna* at 48 hr by electrical conductivity (a) and electric conductivity by NaCl concentration (b).

Table 2. Toxicity variation of heavy metals in the consideration of hardness concentration

Heavy metals	Equation for LC50 with hardness
Al	38,200
Cr	118.2
Cu	0.62×hardness - 13.15
Zn	3.97×hardness + 42.71
Pb	12.68×hardness - 196.29
Ni	24.30×hardness - 344.47
Cd	0.27×hardness + 1.25
Mn ^a	6,365
Ag	0.22×hardness - 0.82

^aData are not enough to predict LC50 value as a function of hardness concentration. The given value means the average value without consideration of hardness.

경도는 1차시료에서 2,561 mg/l as CaCO₃로 높게 나타났으나, 2차 시료에서는 69 mg/l as CaCO₃로 낮은 값을 나타내었다. 2차 시료의 경도는 동일 시료에서 확인된 높은 전기전도도를 고려하면 매우 낮은 값이다. 중금속 독성 값 산출에 사용된 식은 Table 2에 나타내었다. 경도에 따른 중금속의 독성은 US EPA ECOTOX database의 자료를 활용하여 도출하

었다. Mn은 경도에 따른 독성 값을 도출하기에는 충분한 독성 값과 경도와의 상관 결과를 확인할 수 없었다. 따라서 ECOTOX database에서 확인할 수 있는 Mn 독성 값의 평균을 사용하였다.¹³⁾

A 처리장 방류수의 1차, 2차 시료에 대하여 통합 방류수독성평가를 수행하였다 (Table 1). 24시간 물벼룩 생태독성평가 결과 1차와 2차 방류수에서 배출허용기준 (24시간)보다 낮은 각각 0.2 TU 와 0.4 TU 독성 값을 보였지만, 48시간 물벼룩 생태독성 평가에서는, 1차 시료의 방류수에서 2.8 TU로 높게 나타났다. 1차 시료 방류수의 48시간 물벼룩 생태독성 값이 유입수보다 높게 나타났는데, 화학적 처리 과정 등에서 사용되는 화학물질이 독성 값 상승에 영향을 주는 것으로 추정해 볼 수 있다.

2. 1단계 독성 원인물질 특성 평가

A 처리장 방류수의 3차 시료에 대해서 통합방류수독성평가를 수행하였다. 24시간 독성 평가 기준으로 1차, 2차와 달리 방류수에서 배출허용기준보다 높은 1.1 TU 독성 값을 나타내었고, 48시간 독성 값은 1.3 TU으로 약간 증가하였다 (Table 3). 비록 1.1, 1.3 TU 독성 값은 다양한 독성물질을 함유하고 있는 방류수의 특성 상 독성기여물질을 확인하기에는 다소 낮은 수치이지만, 1차 시료의 48시간 독성이 매우 높게 나타났으며, 3차 시료에서도 24시간 방류수 배출허용기준을 초과하였으므로 독성원인물질을 확인하는 절차를 진행하기로 결정하였다.

독성 원인 물질을 확인하기 위한 독성원인물질학인평가 (TIE) 1 단계로 어떠한 화학물질 그룹이 방류수의 독성에 기여하는지를 평가하기 위하여 원인물질 특성 평가를 수행하였다. Table 3에 TIE 1단계 특성평가 결과를 나타내었다. 계통 확인을 위한 단위 조작은 6가지를 적용하였다. 표에서 나타난 바와 같이 각각의 조작으로 인하여 24시간 독성은 0.2~0.9 TU의 감소 현상을 나타내었다. 그러나 US EPA TIE 수행 방법을 고려하여 노출 시간을 24시간(우리나라 물벼룩 급성 독성 시험법)에서 48시간으로 연장시킨 시험 결과를 고려하면 6가지 조작에서 0.0~0.3 TU의 낮은 독성 감소 현상을 확인할 수 있었다. 중금속의 고정을 위한 EDTA 첨가 조작은 중금속이 다른 물질과 강한 결합을 형성 초기부터 EDTA와 급격한 반응을 일으키지 않는 문제점을 극

Table 3. TIE phase 1 manipulation and bioassay

unit manipulation	TU		comment
	24hr	48hr	
initial toxicity = baseline	1.1	1.3	
filtration treatment	0.5	1.2	
EDTA treatment	0.5	1.1	
aeration treatment	1.1	1.3	
thiosulfate treatment	0.8	1.3	no specific group is identified as toxicity contributors
C18 SPE treatment	0.8	1.2	
pH manipulation			
pH 6	1.0	1.2	
pH 7	0.4	1.0	
pH 8	1.0	1.2	
EDTA addition after pH adjustment to 5 (returned to original pH after addition)	1.1	1.2	

복하기 위해 시료의 pH를 5.0±0.1로 조정 후 EDTA를 첨가하여 중금속을 불활성화 하였다. EDTA 첨가 시험결과 표에 나타난 바와 같이 유의미한 독성 감소 (0.1 TU; 48 시간 기준)는 나타나지 않았다. 각각의 단위 조작에서 0.0~0.3 TU 수준의 독성 감소 현상이 있지만, 특정 단위 조작으로 독성 원인을 한정하기에는 어려움이 있다 (C18 SPE와 EDTA 첨가를 통해 0.1과 0.2 TU의 독성 감소). 결론적으로 A 처리장 방류수는 US EPA TIE 절차에 따른 1단계 단위 조작에서 독성 원인물질을 구체적으로 한정하기에 유의미한 독성 감소를 확인하기 어려웠다. 그러나 유입수와 방류수 분석결과 매우 높은 전기전도도와 Mn 농도를 확인할 수 있었다. 따라서 염 또는 Mn이 주요한 독성 원인 물질 계통에 해당할 수 있다는 판단을 할 수 있었다. 고찰에서는 TIE는 1단계 특성평가에서 한정된 중금속과 염을 대상으로 방류수의 독성원인 물질을 탐색하는 TIE 2단계와 3단계를 진행하였다.

III. 고찰

1. 2단계 독성 원인물질 탐색

TIE 1단계 수행 결과 염과 중금속(Mn)이 독성 원인물질로 추정하였다. 따라서 2단계에서는 ICP-MS를 이용하여 중금속 (Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, U, Zn)을 분석하였고 ICP-OES와 IC를 이용하여 양이온성 물질 (Na⁺, K⁺, Mg²⁺,

Table 4. Concentrations of heavy metals, ions and major water quality parameters of 3rd effluent sample

	Ag	Al	As	Cd	Co	Cr
Heavy metals ($\mu\text{g/L}$)	0.02528	5.076	1.938	0.0973	3.355	1.866
	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Se
	102.6	286.1	5,551	8.177	0.000	35.99
Ions ($\mu\text{g/L}$)	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^{+}	Na^{+}	F	Cl
	1,048.0	1,427.7	18.56	1,648.2	5.43	758.1
	SO_4^{2-}	Br				
	7,471.7	8.0				
Conductivity ($\mu\text{S/cm}$)				11,390		
Hardness (mg/l as CaCO_3)				4,322		
pH				7.88		

Ca^{2+})과 음이온성 (F^{-} , Cl^{-} , SO_4^{2-} , Br^{-}) 물질을 분석하였다. 중금속과 이온성 물질의 분석은 독성 평가를 수행했던 3차 채취 시료를 대상으로 하였다. Table 4에 A 처리장 방류수 중금속 분석 결과를 나타내었다. 중금속 분석 결과 Mn이 5,551 $\mu\text{g/l}$ 로 매우 높은 값을 나타내었다. Cu도 102.6 $\mu\text{g/l}$ 로 1차와 2차 채취 시료보다 매우 높은 값을 나타내었다. 그러나 3차 시료의 경도는 4,322 mg/l as CaCO_3 로 측정되어, Table 2에 나타낸 경도가 고려된 독성 산출 식을 적용하면 Cu의 독성은 0.04 TU (경도 4,322 mg/l as CaCO_3 에서 $\text{LC}_{50} = 2,666 \mu\text{g/l}$ 를 나타냄)로 매우 낮게 계산된다. Mn은 경도에 따른 독성 값을 도출하기에 충분한 독성 값과 경도와의 상관 결과를 확인할 수는 없었기 때문에 ECOTOX database로부터 Mn의 평균 LC_{50} 값으로 6,365 $\mu\text{g/l}$ 를 사용하였다. 따라서 방류수 3차 시료에서 경도를 고려한 Mn의 독성 값은 산술적으로 0.87 TU (문헌상의 LC_{50} 평균 값과 본 연구에서 도출된 EC_{50} 값을 비교)까지 나타날 수 있다. 그러나 3차 시료에서 분석된 Mn 값이 모두 자유 Mn (Mn^{2+})으로 존재한다고 볼 수 없기 때문에 해당 값을 직접 활용하는 것은 독성을 과다 추정할 수 있다. 3차 방류수의 pH (pH 7.88)에서 Mn의 존재 형태를 예측하기 위하여 MINEQL⁺ 프로그램을 이용하여 Mn의 화학종 분포를 확인해 보았다. 프로그램 구동에는 IC 분석을 통해 확인된 음이온의 농도를 직접 적용하였다. 방류수에 확인되지 않은 양이온과 음이온 또는 Mn과 결합할 수 있는 부식질이 존재할 수 있으나, Mn 분화 예측은 이러한 영향을 배제한 상태에서 보수적으로 수행하였다.

MINEQL⁺에서 CO_3^{2-} 는 대기중과 평형을 이루고 있는 상태를 가정하였다. MINEQL⁺ 출력 값에 따르면 3차 방류수에서 Mn의 약 75%가 자유이온 (Mn^{2+}) 형태로 존재하는 것으로 나타났다. 따라서 3차 방류수에서 검출된 Mn 농도 값 5,551 $\mu\text{g/l}$ 의 75%에 해당하는 Mn이 독성에 기여하며, 이에 해당되는 독성 값으로 0.65 TU로 추정되었다. 또한 정확한 Mn의 독성 기여도를 확인하기 위해서 물벼룩을 이용하여 기준독성 값을 도출하였다. 기준독성 평가는 수질오염공정시험기준 (ES 04751.1)에 따라 경도수준 (160 ~ 180 mg/l as CaCO_3)에서 수행하였다. 독성 평가 결과, 7,000 $\mu\text{g/l}$ 의 농도에서 15%의 유영저해율을 보이는 것으로 나타났는데, 이는 문헌 평균 값보다 약간 높은 수준으로 독성이 작게 나왔다. 추가적으로 Mn의 독성 값에 경도를 고려하면 실제 독성 기여도는 낮아질 수 있다. Lasier 등도 *Ceriodaphnia dubia*를 사용한 급성 독성 시험에서 Mn 독성 값이 연수에서 경수로 갈수록 감소하는 것으로 보고하고 있다.¹⁵⁾ 결론적으로, 방류수에서의 Mn의 농도가 높게 측정되었다 하더라도, Mn의 독성 기여도는 높지 않은 것으로 판단할 수 있다.

한편, 3차 방류수의 전기전도도 측정 결과 1차와 2차 방류수 시료보다 높은 11.39 mS/cm 값을 나타내었다. 전기전도도 11.39 mS/cm 는 Fig. 1에서 확인할 수 있는 것처럼 염과 전기전도도의 상관관계에서 NaCl을 기준으로 6,313 mg/l 의 농도로 환산되는데 이는 NaCl로 조성된 48시간 EC_{50} 값인 9.45 mS/cm 보다 높은 것이다. 3차 방류수 시료의 경도 값을 Ca^{2+} 의 농도로 환산하면 1,728 mg/l 로 계산되는데, 높

은 전기전도도 값은 방류수 시료의 높은 경도 값 (4,322 mg/l as CaCO₃)을 어느 정도 설명이 가능하다. 방류수와 동일한 경도 조건에서 Mn의 독성 값을 평가하기 위해 CaCl₂를 사용하여 동일한 경도 농도의 시험수를 조성하였다. 해당 시험수를 사용하여 물벼룩 기준 독성 평가 (노출 Mn 농도 5,500, 4,000, 3,000, 2,000, 1,000 µg/l)를 수행한 결과 1,000 µg/l의 Mn 농도에서 100%의 유영저해율을 나타내었다. 1,000 µg/l은 3차 방류수 시료의 Mn 분석 결과인 5,551 µg/l 보다 5배 이상 낮은 농도이다. 따라서 Mn은 3차 방류수의 독성에 큰 기여도가 없고, 주로 염에 의한 것으로 판단되었다.

2. 3단계 독성 원인물질 확정

ICP-OES와 IC 분석 결과 (Table 4)에서도 Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺가 각각 1,048, 1,428, 1,648 mg/l의 농도 나타나 염이 매우 높은 농도로 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 전기전도도 11.39 mS/cm는 Na⁺농도 2,480 mg/l로 환산될 수 있으며, 이는 방류수에서 측정된 높은 Na⁺ 농도 (1,648 mg/l) 값을 잘 설명해 준다. 또한 전기전도도 기반의 EC50 값인 9.45 mS/cm (Fig. 1) 보다 높은 값이다. 결론적으로 독성의 원인이 되는 물질은 전기전도도를 유발하는 염으로 판단된다. 염은 비교적 많은 처리장 방류수에서 독성 원인 물질로 판단되고 있다.¹⁶⁾ Yi 등은 도금산업 방류수에 대하여 TIE를 수행한 결과 Cl⁻와 SO₄²⁻ (8,539 ~ 11,400 mg/l)를 주요한 독성 원인물질로 언급하였다. 본 연구에서 확인한 SO₄²⁻ 값은 7471.7 mg/l로 이들이 수행한 연구 결과와 유사한 농도 값을 보여 주고 있다. 독성의 원인 물질로 염이 될 수 있는지를 확인하기 위해 Mn의 기준독성평가를 방류수의 경도와 동일한 경도 (4,322 mg/l as CaCO₃) 농도에서 다시 실시하였다. 독성평가 결과, 1,000 µg/l의 농도에서 모든 물벼룩이 유영저해를 나타내는 것으로 나타났다. 이는 방류수에서 측정된 경도수준보다 낮은 수준에서 도출된 독성 값과 많은 차이를 나타낸 것으로, 방류수의 높은 경도 또는 전기전도도가 방류수 독성 원인 물질이 될 수 있음을 뒷받침해준다.

IV. 결 론

알루미늄 가공 공장의 방류수를 처리하는 A 처리

장에 대한 48시간 물벼룩 통합 독성 평가를 실시하였고, 독성이 나타난 시료에 대해서 독성원인물질을 탐색하였다. TIE 1단계 특성평가에서 대상 원인물질 그룹을 확인할 수 있을 만큼 확실한 독성 감소 (0.0 ~ 0.3 TU 감소)가 나타나지 않았으나, 방류수의 화학적 분석에서 경도, 전기전도도, 중금속 Mn이 매우 높은 농도로 측정되어 독성원인물질로 의심하여 추가적인 탐색절차가 수행되었다. 이 과정에서 경도에 따른 중금속 독성 변화, 수계에서 예측되는 자유 Mn 이온농도, 기준 독성 값 등이 고려되어 Mn이 아닌 높은 염이 주요한 독성 원인물질임을 밝혀냈다. 이처럼 독성원인물질 탐색은 조작에 따른 단순한 독성 값의 감소에 의한 것이 아니라 다양한 조건에서의 독성 변화를 예측하고 이를 실험적으로 증명하는 복잡한 절차가 요구된다. 법적 기준이 강화됨에 따라 폐수처리장 등의 방류수 독성을 일으키는 원인물질 탐색이 더욱 더 중요해진 만큼 보다 과학적이고 객관적인 자료에 의해 독성원인물질 탐색이 이루어질 수 있도록 해야 할 것이다.

감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 교내연구비의 지원으로 수행되었습니다.

References

1. Peter MC. Whole effluent toxicity testing – usefulness, level of protection, and risk assessment, *Environ Toxicol Chem.* 2000; 19(1): 3-13.
2. Ministry of Environment. Water Quality and Ecosystem conservation Act.
3. Ministry of Environment. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Acute toxicity test method of the *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea), ES 04751.1
4. Ra JS, Kim HK, Chang NI, Kim SD. Whole effluent toxicity (WET) tests on wastewater treatment plants with *Daphnia magna* and *Selenastrum capricornutum*, *Environ Monit Assess.* 2007; 129: 107-113.
5. Sarakinos HC, Rasmussen JB. Use of bioassay-based whole effluent toxicity (WET) tests to predict benthic community response to a complex industrial effluent, *J Aquat Ecosyst Stress Recovery.*

- 1998; 6: 141-157.
6. Chatiza FP. A comparison between whole effluent toxicity testing (wet) and active biomonitoring (abm) as indicators of in stream aquatic health, Thesis (M. Sc. In aquatic health), Rand Afrikaans University. 2004.
 7. United States Environmental Protection Agency. Method guidance and recommendations for whole effluent toxicity (WET) Testing (40 CFR Part 136), EPA 821-B-00-004. 2000.
 8. United States Environmental Protection Agency. Methods for aquatic toxicity identification evaluation, Phase I toxicity characterization procedure, Second edition, EPA/600/6-91/003. 1991.
 9. United States Environmental Protection Agency. Methods for aquatic toxicity identification evaluation, Phase II toxicity identification procedures for samples exhibiting acute and chronic toxicity, EPA/600/R-92/080. 1993.
 10. United States Environmental Protection Agency. Methods for aquatic toxicity identification evaluation, Phase III toxicity confirmation procedures for samples exhibiting acute and chronic toxicity, EPA/600/R-92/081. 1993.
 11. Burgess RM, Ho KT, Brack W, Lamoree M. Effect-directed analysis (EDA) and toxicity identification evaluation (TIE): complementary but different approaches for diagnosing causes of environmental toxicity, *Environ Toxicol Chem.* 2013; 32(9): 1935-1945.
 12. Pascoe D, Evans SA, Woodworth J. Heavy metal toxicity to fish and the influence of water hardness, *Arch Environ Contam Toxicol.* 1986; 15: 481-487.
 13. United States Environmental Protection Agency. ECOTOX database, Available: <http://cfpub.epa.gov/ecotox/>
 14. Lasier PJ, Winger PV, Bogenrieder KJ. Toxicity of manganese to *Ceriodaphnia dubia* and *Hyaella Azteca*, *Arch Environ Contam Toxicol.* 2000; 38(3): 298-304.
 15. Yi X, Kim E, Jo HJ, Han T, Jung J. A comparative study on toxicity identification of industrial effluents using *Daphnia magna*, *Bull Environ Contam Toxicol.* 2011; 87: 319-323.