

## 폐수의 물리화학적 수질특성과 생태독성과의 상관성 평가

수질화학팀

윤종철 · 김홍제 · 신도철 · 이지영 · 석은주 · 이민환 · 엄석원

### **Correlation Between Physicochemical Properties and Ecotoxicity in Wastewater**

*Water Chemistry Team*

**Jong-cheol Yoon, Hong-je Kim, Do-chul Shin, Ji-young Lee,  
Eun-ju Seouk, Min-hwan Lee and Seok-won Eom**

#### **Abstract**

This study was conducted to investigate the correlation between physicochemical properties and ecotoxicity in wastewater. Especially, highly polluted wastewaters from 5 types of businesses(hospital, dye, plating, accessory washing and landfill leachate) were selected. In hospital wastewater, chlorination strongly affected the TU(toxicity unit) due to the low pH and high concentration of Cl<sup>-</sup>. The correlation coefficients of Cu, Pb, and Cd with TU were 0.26, 0.188 and 0.14, respectively. COD was not strongly correlated and Cr, Zn, Fe, T-N were not correlated with the TU. A total of 40% of total samples failed the physicochemical permit limitation of the Water Quality and Aquatic Ecosystem Conservation Act in Korea, but a TU>4 was observed in over 74%. These findings demonstrate that ecotoxicity was more proper to manage aquatic ecological harmful effects than physicochemical properties.

**Key words** : physicochemical property, ecotoxicity, TU(toxicity unit)

#### **서론**

산업발달에 따른 각종 화학물질의 생산 및 사용이 급증하고 있다. 환경부 조사에 위하면 전 세계적으로 10만 여종, 국내에서는 4만 여종의 유해화

학물질이 제조·사용되고 있으며, 매년 400여 종의 신규 화학물질이 수입되거나 제조되고 있다. 이들 화학물질이 증가함에 따라 수중으로 유입되는 유해물질의 종류와 양이 증가하고 있다. 이러한 화학물질이 수중으로 유입됨에 따른 수생태계

및 인체에 미치는 영향에 대해 많은 연구가 이루어지고 있으나, 아직까지 명확히 밝혀지지 않은 많은 물질들이 존재하고 있으며, 이러한 물질의 분석은 매우 어려움이 많은 실정이다(1). 유해물질에 의한 환경 및 건강에 미치는 피해는 직접적인 피해와 환경을 경유한 간접피해가 있으며, 피해의 시간적 경과의 관점에서는 돌발적인 사고에 의한 급성적 피해와 미량의 유해물질에 장기적으로 노출되어 발생하는 만성적인 피해로 나눌 수 있다. 특히 유독물질에 의한 돌발사고는 심각한 환경오염과 건강피해를 줄 가능성이 높기 때문에 실시간 안전수질관리와 사고 시의 신속한 대응체계 확립이 강조되고 있다(2, 3).

이에 기존의 물리, 화학적 기기분석 뿐만 아니라 수계에 서식하는 조류, 박테리아, 무척추동물, 어류 등을 이용하여 통합독성관리를 추진하고 있다. 이는 수환경생태계에 서식하는 생물종을 사용하여 산업폐수에 포함되어 있는 수질유해물질을 통합적으로 관리할 수 있다는 장점을 가지고 있다(1, 4, 5). 특히 큰물벼룩(*Daphnia magna*)은 실험실내 배양이 쉽고 세대기간이 비교적 짧아 많은 수의 개체 확보가 용이하며 운영비가 비교적 적게 든다는 장점이 있으며, 특히 여러 독성물질의 분해산물이나 상승작용이나 상쇄작용에 대한 영향을 살펴볼 수 있는 반면, 정량 및 정성분석이 필요하다는 단점이 있다(6).

우리나라에서는 2011년도부터 단계적으로 폐수 배출허용기준에 생태독성 배출기준을 시행함에 따라 이에 맞추어 폐수의 물리화학적 수질특성과 물벼룩을 이용한 생태독성을 비교분석하여 서로의 상관관계를 평가하여 폐수의 배출규제 관리 및 수생태계 보전을 위한 기초자료를 제공하고자 본 실험을 수행하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 시료준비

본 연구에서는 서울시내에 분포되어 있는 폐수 배출업소에 대해 각 구청에서 의뢰된 시료 중 수질오염도가 높은 시료 중 유형별로 병원, 염색, 도

금, 액세서리 세척업, 매립지 침출수에 대한 생태독성 및 물리화학적 수질항목을 분석하고 배출허용기준 농도간의 상관관계를 조사하였다(7, 8, 9).

### 2. 생태독성 시험 및 수질분석

생태독성시험은 물벼룩을 대상으로 수질오염공정시험기준에 따라 시험하였다. 24시간 배양하여 물벼룩의 50%가 유영저해를 일으키는 희석배수농도값 EC<sub>50</sub>을 EPA Method(probit)를 이용하여 구하고, 다음과 같이 생태독성값(TU)을 계산하였다.

$$TU = 100/EC_{50}(\%)$$

물리화학적 수질분석은 BOD, COD, SS, T-N, T-P, ABS, 중금속류, 기타 유기화합물을 수질오염공정시험기준에 따라 시험하였으며, 특히 pH와 염소이온에 대한 예비실험으로 EC<sub>50</sub> 농도값을 구하였다

## 결과 및 고찰

### 1. 업종별 수질특성 및 생태독성평가

시료분석의 예비시험으로 물벼룩의 생존에 큰 영향을 미치는 pH와 염소이온에 대한 물벼룩영향을 그림 1과 그림 2에 나타냈다. pH에 대한 EC<sub>50</sub>은 대략적으로 pH 5.75와 pH 10.2로 산성에서 민감도가 높은 것으로 나타났다. 염소이온에 대한 EC<sub>50</sub> 농도값은 약 2,667 mg/L이었다.

서울시에 위치하는 폐수배출업소에 대하여 오염도가 높은 시료 중 병원, 염색, 도금, 액세서리 세척업, 매립지 침출수에 대한 생태독성 및 이화학적 수질특성을 분석한 결과를 표 1에 나타내었다. 표 1에 나타내지 않은 시험항목인 시안, 유기인, 테트라클로로에틸렌 등은 불검출되었다. 표 2는 각 항목의 농도값을 수질환경기준에서 기타 나지역 배출량 2,000 m<sup>3</sup> 미만인 경우의 배출허용기준값으로 나누어 나타낸 지표값으로 1 이상인 경우 배출허용기준을 초과하는 경우를 나타낸다. 배출허용기준에 부적합한 시료는 14개 시료로 전체의 40%였으나, 향후 개별사업장 중 기타지역에서의

도금, 섬유염색업에 대한 생태독성기준인 TU 4 이상인 시료는 약 74%를 나타내어 이화학적 수질 분석결과보다 매우 높게 나타났다. 특히 병원폐수의 경우 물리화학적 수질분석결과는 배출허용기준을 만족하나 염소소독으로 인해 낮은 pH와 높은 염소이온 농도를 나타내어 생태독성값은 매우 높게 나타났다.

또한 매립지 침출수 중 1, 2번 시료는 총질소중 암모니아성 질소가 각각 1,300 및 456 mg/L로 매우 높아 이로 인해 특히 높은 생태독성값을 나타내었다.

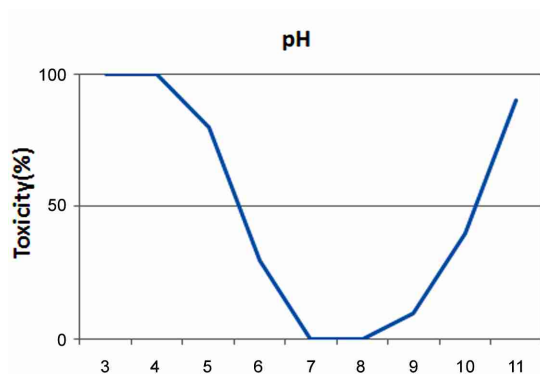


Fig. 1. Toxicity of pH on *Daphnia magna*.

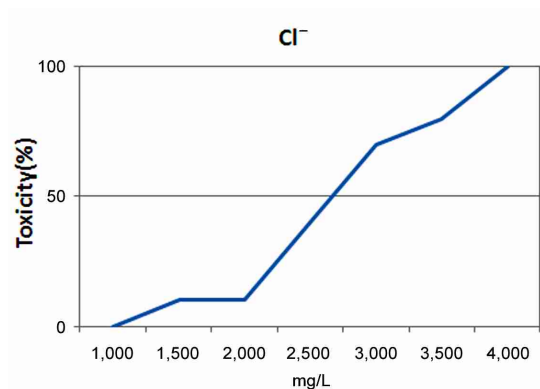


Fig. 2. Toxicity of Cl<sup>-</sup> on *Daphnia magna*.

## 2. 물리화학적 수질특성과 생태독성과의 상관관계

환경부의 연구에 의하면 수질분석 항목인 BOD, COD, Fe, Zn 농도와 생태독성 값과의 상관관계가 매우 낮은 것을 보여주고 있다(1). 특히 그림 3은 수질분석결과 농도가 높은 항목인 COD, Cu, Cr, Cd, Pb, Zn에 대한 생태독성값과의 상관성을

나타내고 있다. 본 실험에서는 생태독성값과의 상관관계수가 95% 신뢰수준에서 Cu, Pb, Cd이 각각 0.26, 0.188, 0.014로 나타났다. 특히 COD는 95% 신뢰수준에서  $r^2=0.016$ 으로 매우 낮은 상관성을 보여주는데 이는 산업폐수 방류수에 함유된 유기물질의 오염정도를 나타내지만 같은 업종이라도 배출시설에 따라 각기 다양한 폐수특성을 지니기 때문에 생태독성값과의 상관성이 낮은 결과가 나온 것으로 판단된다(1). 기타 Cr, Zn, Fe, T-N은 상관성이 거의 나타나지 않는 것으로 볼 수 있다. 그 외 기타 수질항목은 분석결과값이 매우 낮았으며 생태독성과의 상관관계를 추정하기가 매우 어려워 향후 지속적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

따라서 본 실험에서 분석한 폐수 중 생태독성과 각각의 수질항목과의 상관관계를 파악하기는 매우 어려웠으며, 특히 고농도로 나타나는 구리, 납, 아연, 암모니아성 질소에 따라 생태독성값이 높게 나타났다.

## 결론

생태독성 배출허용기준 시행에 따라 예비 실험으로 물리화학적 수질분석과 생태독성값의 상관관계를 살펴보기 위해 서울시내 폐수배출업소중 수질오염도가 특히 높은 병원, 염색, 도금, 액세서리 세척, 매립지 침출수를 분석하였다. 병원폐수의 경우 물리화학적 수질분석결과 배출허용기준에 적합하나 염소소독으로 인한 낮은 pH와 높은 염소이온농도로 생태독성값이 높게 나타났다. 따라서 생태독성 배출허용기준 시행에 앞서 염소소독을 자외선소독 및 기타 방법으로 대체하거나, 낮은 pH와 염소이온으로 인한 높은 생태독성에 대한 대책마련이 필요하다고 판단된다.

물리화학적 수질항목과 생태독성과의 상관관계를 분석한 결과 뚜렷한 상관관계를 나타내지는 않았다. 특히 오염도가 높은 중금속중 Cu, Pb, Cd와 COD는 각각 상관관계수가 0.26, 0.188, 0.014와 0.016으로 낮은 상관성을 나타냈다. 반면 Cr, Zn, Fe와 T-N은 상관관계가 없는 것으로 나타났다.

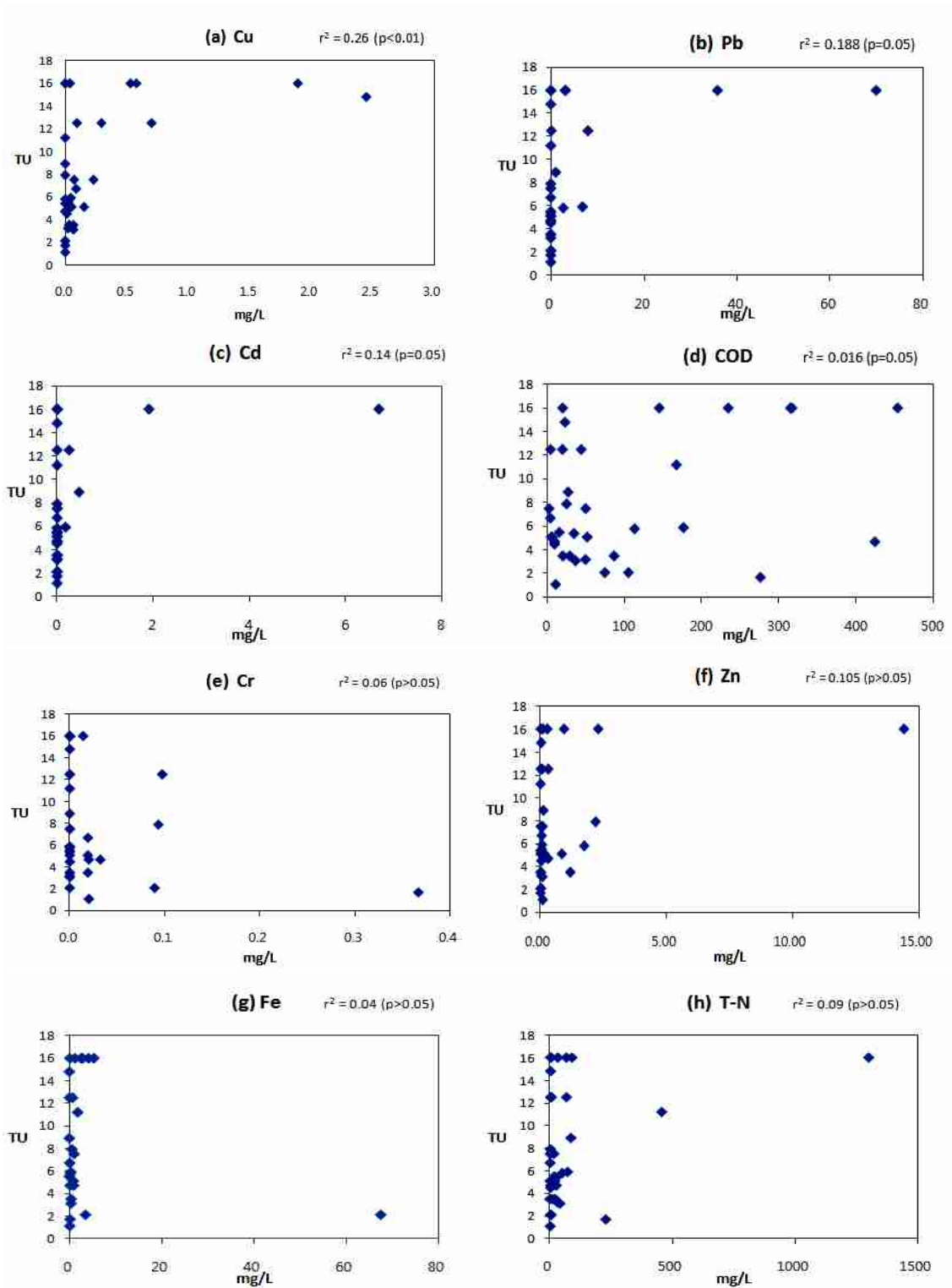
**Table 1.** Toxicity Units and water quality

(Unit : mg/L)

Sample	COD	BOD	SS	T-N	T-P	ABS	n-H	Phenol	Cr	Zn	Cu	Cd	Hg	As	Pb	Cr <sup>6+</sup>	Mn	F-	Fe	TCE	E-Coli	TU		
Hospital	1	49.9	95.4	13.5	33.29	0.20	1.13	0.57	ND	0.02	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<30	3.2	
	2	6.3	4.3	<5	9.37	0.46	0.68	ND	0.01	ND	0.05	ND	ND	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<30	5.1
	3	20.5	1.6	14	11.50	1.99	0.61	ND	0.11	0.02	0.02	0.03	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<30	3.5
	4	34.9	27.3	48	26.34	1.87	0.51	ND	0.29	ND	ND	ND	ND	0.002	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<30	5.4
	5	50.1	3.3	47	16.80	1.35	0.67	ND	1.48	ND	0.08	0.07	ND	0.003	ND	ND	ND	0.04	0.3	1.02	ND	<30	7.5	
	6	29.5	6.6	18.5	22.00	2.46	1.27	ND	0.68	ND	ND	0.04	ND	0.001	0.01	ND	ND	ND	0.3	0.37	ND	<30	3.5	
	7	9.8	1.3	7	3.83	0.29	0.69	ND	ND	ND	0.03	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<30	4.5	
	8	86.9	19.5	24	0.94	0.14	0.56	ND	ND	ND	1.18	0.07	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.4	ND	ND	480	3.5	
	9	52.1	11.6	7	20.63	5.67	0.68	ND	0.14	ND	0.15	0.15	ND	0.001	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<30	5.1	
Dye	1	<b>424.7</b>	<b>138</b>	18	26.65	0.64	0.50	ND	0.03	0.11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.17	ND	ND	ND	4.7		
	2	105.4	20.4	11.5	3.20	0.41	0.87	ND	0.09	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.05	3.50	ND	ND	ND	2.1		
	3	4.3	14	<5	1.51	0.09	0.63	ND	0.02	0.05	0.09	ND	ND	ND	ND	ND	0.32	0.08	0.044	ND	ND	6.7		
	4	5.6	6.5	<5	1.71	0.08	0.73	ND	0.02	0.84	0.04	ND	ND	ND	ND	ND	0.88	0.85	0.019	ND	ND	5.1		
	5	74.9	<b>158</b>	22	6.27	0.11	0.36	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.46	67.55	ND	ND	ND	2.1		
	6	11.2	48.2	7.5	1.89	0.12	2.66	ND	0.02	0.09	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.028	ND	ND	1.1		
	7	9.9	102	5	4.65	0.10	0.66	<b>5.6</b>	0.02	0.30	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.12	0.94	0.013	ND	ND	4.7		
	8	25.4	60.3	7	3.02	0.11	0.20	ND	0.09	2.18	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.73	0.58	0.032	ND	ND	7.9		
	9	<b>276.3</b>	18.5	44.5	<b>228.32</b>	3.15	<b>9.2</b>	ND	0.37	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.16	ND	ND	ND	1.7		
Plating	1	2.7		2	1.68	0.06	ND	ND	0.01	0.23	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7.5		
	2	44.3		21.5	<b>67.84</b>	0.36	1.49	ND	0.10	0.06	0.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	12.5		
	3	36.8		56	40.85	0.67	0.65	ND	ND	0.07	0.07	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.37	ND	ND	3.1		
	4	23.3		42.5	3.34	0.13	0.22	ND	ND	0.02	2.45	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	14.8		
	5	4.6		<5	3.13	0.13	0.32	ND	ND	0.01	0.30	ND	ND	ND	0.12	ND	ND	ND	0.01	ND	ND	12.5		
	6	15.8		5.5	18.76	0.04	0.29	ND	ND	0.05	0.03	ND	ND	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5.5		
Accessory Washing	1	<b>315.4</b>		<b>428</b>	<b>90.44</b>	<b>8.37</b>	3.29	ND	ND	<b>14.41</b>	0.58	ND	ND	ND	<b>3.12</b>	ND	ND	ND	1.22	ND	ND	>16		
	2	20.2		<5	4.65	1.08	1.23	ND	ND	2.28	0.53	<b>6.7</b>	ND	ND	<b>69.80</b>	ND	ND	ND	5.31	ND	ND	>16		
	3	20		54	6.54	0.82	0.42	ND	ND	0.31	0.10	<b>0.25</b>	ND	ND	<b>7.95</b>	ND	ND	0.2	0.73	ND	ND	12.5		
	4	<b>234.7</b>		<b>239</b>	<b>67.48</b>	<b>18.23</b>	0.96	ND	ND	0.27	ND	<b>1.91</b>	ND	ND	<b>35.74</b>	ND	ND	0.2	0.11	ND	ND	>16		
	5	113.4		53.5	50.53	2.31	0.93	ND	ND	1.73	ND	ND	ND	ND	<b>2.67</b>	ND	ND	0.2	0.22	ND	ND	5.8		
	6	27.3		69.5	86.05	97.74	2.56	ND	ND	0.11	ND	<b>0.46</b>	ND	ND	<b>1.05</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	8.9		
	7	<b>176.8</b>		82	72.53	32.29	1.30	ND	ND	0.06	0.05	<b>0.17</b>	ND	ND	<b>6.79</b>	ND	ND	ND	0.34	ND	ND	5.9		
	8	<b>145.3</b>		74.5	33.08	5.70	1.50	<b>6.4</b>	ND	0.93	1.89	0.01	ND	ND	<b>3.10</b>	ND	ND	0.7	4.15	ND	ND	>16		
Landfill Leachate	1	<b>317.3</b>	32	20	<b>1300.5</b>	1.07	<b>18.2</b>	0.01	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.4	2.88	ND	3300	16		
	2	<b>167.6</b>	9.7	13	<b>456.3</b>	1.03	14	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	0.06	ND	ND	0.24	1.0	1.81	ND	120	11.2		
	3	<b>454.2</b>	14.2	<b>444</b>	<b>5.00</b>	7.22	ND	0.11	ND	0.09	0.04	ND	ND	0.95	ND	ND	0.45	1.9	2.55	ND	<30	>16		
Water Quality	130	120	120	60	8	5	5	3	2	5	3	0.1	0.005	0.25	0.5	0.5	10	15	10	1	3000			

**Table 2.** Conversion coefficients of water quality by Water Quality and Aquatic Ecosystem Conservation Act in Korea

Sample		COD	BOD	SS	T-N	T-P	ABS	n-H	Phenol	Cr	Zn	Cu	Cd	Hg	As	Pb	Cr <sup>6+</sup>	Mn	F <sup>-</sup>	Fe	TCE	E-Coli	TU		
Hospital	1	0.4	0.8	0.1	0.6		0.2		0.2															3.2	
	2			0.0	0.2	0.1	0.1								0.1										5.1
	3	0.2		0.1	0.2	0.2	0.1																		3.5
	4	0.3	0.2	0.4	0.4	0.2	0.1		0.1					0.4											5.4
	5	0.4		0.4	0.3	0.2	0.1		0.5											0.1					7.5
	6	0.2	0.1	0.2	0.4	0.3	0.3		0.2																3.5
	7	0.1		0.1	0.1		0.1																		4.5
	8	0.7	0.2	0.2	0.0		0.1																0.2		3.5
	9	0.4	0.1	0.1	0.3	0.7	0.1					0.1		0.2											5.1
Dye	1	<b>3.3</b>	<b>1.2</b>	0.2	0.4	0.1	0.1																		4.7
	2	0.8	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2													0.3					2.1
	3		0.1	0.0			0.1														0.1				6.7
	4		0.1	0.0			0.1			0.2								0.1	0.1	0.1					5.1
	5	0.6	<b>1.3</b>	0.2	0.1		0.1											0.1	<b>6.8</b>						2.1
	6	0.1	0.4	0.1			0.5															0.1			1.1
	7	0.1	0.8	0.0	0.1		0.1	<b>1.1</b>			0.1									0.1					4.7
	8	0.2	0.5	0.1	0.1						0.4								0.1	0.1	0.1				7.9
	9	2.1	0.2	0.4	3.8	0.4		<b>1.8</b>		0.2															1.7
Plating	1											0.1													7.5
	2	0.3		0.2	<b>1.1</b>		0.3					0.2													12.5
	3	0.3		0.5	0.7	0.1	0.1																		3.1
	4	0.2		0.4	0.1							0.8													14.8
	5				0.1		0.1					0.1					0.2								12.5
	6	0.1			0.3		0.1																		5.5
Accessory Washing	1	<b>2.4</b>		<b>3.6</b>	1.5	1.0	0.7				<b>2.9</b>	0.2				<b>6.2</b>				0.1				>16	
	2	0.2			0.1	0.1	0.2				0.5	0.2	<b>67.0</b>			<b>139.6</b>				0.5				>16	
	3	0.2		0.5	0.1	0.1	0.1				0.1		2.5			<b>15.9</b>				0.1				12.5	
	4	<b>1.8</b>		<b>2.0</b>	1.1	<b>2.3</b>	0.2				0.1		19.1			<b>71.5</b>								>16	
	5	0.9		0.4	0.8	0.3	0.2				0.3					<b>5.3</b>								5.8	
	6	0.2		0.6	<b>1.4</b>	<b>12.2</b>	0.5						4.6			<b>2.1</b>									8.9
	7	<b>1.4</b>		0.7	<b>1.2</b>	<b>4.0</b>	0.3						1.7			<b>13.6</b>									5.9
	8	<b>1.1</b>		0.6	0.6	0.7	0.3	1.3			0.2	0.6	0.1			<b>6.2</b>					0.4				>16
Landfill Leachate	1	<b>2.4</b>	0.3	0.2	<b>21.7</b>	0.1		3.6												0.3		<b>1.1</b>		16	
	2	<b>1.3</b>	0.1	0.1	7.6	0.1		2.8							0.2				0.1	0.2		0.0		11.2	
	3	<b>3.5</b>	0.1	3.7	0.1	0.9									3.8				0.1	0.3				>16	



**Fig. 3.** Correlation between Toxicity Units and (a) Cu, (b) Pb, (c) Cd, (d) COD, (e) Cr, (f) Zn, (g) Fe, (h) T-N.

특히 매립지 침출수는 매우 높은 생태독성값을 나타냈는데 이는 높은 농도의 총질소가 암모니아성 질소로 이에 의해 발생한 것으로 사료된다. 전체 시료중 배출허용기준을 초과한 시료는 40%였으나, 생태독성 배출기준을 적용했을 경우 TU>4인 시료가 74%를 초과하여, 유해물질 관리 및 수환경생태계에 미치는 영향을 고려할 경우 생태독성 배출관리가 친환경적 방류수 관리 및 생태위해성 관리라는 것을 보여주고 있다. 향후 장기적인 생태계의 영향을 파악하기 위해서는 급성독성평가만으로는 어려우며, 만성적인 노출에 의한 번식능력의 감소, 성장 저하, 내분비계 장애 등의 만성적인 영향을 평가해야 할 것으로 판단되며, 또한 생태독성을 일으키는 원인물질을 추적하는 장기간 연구가 필요할 것으로 판단된다(10).

### 참고문헌

1. 오경택, 김지원, 김우근, 이순애, 윤희길, 이성규 : 산업폐수 방류수의 생태독성 평가. Journal of Korean Society on Water Quality, 22(1):37~44, 2006.
2. 최상민, 임종권, 신미연, 최경호, 조경덕 : 화학분석 및 생물검정 방법을 이용한 서울시 도로변 우수관퇴적물의 생태독성 평가, 대한상하수도학회· 한국물환경학회, p165, 2006.
3. 김영희, 이민정, 최경호, 어수미, 이흥근 : 염색폐수의 수질독성시험을 이용한 한국의 수질 배출허용기준 평가연구. 한국환경보건학회지, 30:185~190, 2004.
4. 임연택, 최성현, 김상훈, 김종민, 박혜경, 변명섭, 박지형, 허성남, 양희정, 노혜란, 신기식, 정완중, 서정미 : 유해물질에 대한 물벼룩의 반응성 평가. 한강수질검사소, p1~62, 2001.
5. 지경희, 장신혜, 김영숙, 김은주, 김지영, 서은정, 박윤석, 박수정, 최경호 : 시화호로 유입되는 지표수 및 방류수의 급·만성 생태독성 평가. 한국물환경학회지, 23(1):144~154, 2007.
6. 임병진, 박수영, 변명섭, 이철우, 임은숙, 윤승모 : 수질오염 조기감시를 위한 물벼룩독성경보장치 활용. Korean J. Limnol. 29(2): 119~131, 1996.
7. 하헌중, 김성태, 최종욱, 민선홍, 장태연, 김건홍 : 물벼룩과 형광성 박테리아를 이용한 중금속의 급성독성평가. Korean J. Limnol. 28(3):369~376, 1995.
8. 서진원, 이성규, 이혜정, 윤희길, 이성욱 : 전배출수 독성을 이용한 복합적 산업폐수의 생태독성학적 평가. 한국물환경학회· 대한상하수도학회, p285~288, 2003.
9. Adema DMM : *Daphnia magna* as a test animal in acute and chronic toxicity tests. Hydrobiologia, 59(2):125~134, 1978.
10. Power E and Boumphrey RS : International Trends in Bioassay Use for Effluent Management. Ecotoxicology, 13:377~398, 2004.