

화학물질 유출사고대응을 위한 전자동 시료채취시스템 검증

강대호¹ · 전준호^{1,2†} · 송문환³ · 나진성³

¹창원대학교 해양플랜트 FEED공학과, ²창원대학교 토목환경화학융합부, ³한국생산기술연구원 환경규제기술센터

Verification of Automatic Water Sampling System for Chemical Spill Events

Daeho Kang¹, Junho Jeon^{1,2†}, Moonhwan Song³, and Jinsung Ra³

¹Department of FEED of Eco-Friendly Offshore structure, Changwon national University, Korea

²Department of School of Civil-Environment-Chemical Engineering, Changwon national University, Korea

³Regulatory Chemical Analysis&Risk assessment Center, Korea Institute of Industrial Technology

Received August 20, 2019 / Revised September 7, 2019 / Accepted September 16, 2019

An applicability evaluation was performed for an automatic sampling strategy to respond to chemical accidents and the method was compared with manual grab sampling. The auto sampling includes a deep-well pump and an auto reverse filtration system, which resulted in up to a maximum of 6h of running time. Sampling was carried out at three locations on May 22 and June 20, 2019 and pH, dissolved oxygen (DO), and temperature were measured on site. In addition, samples collected via the two methods were analyzed for BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylene), three elements (Fe, Mn and Zn) and microorganic pollutants. BTEX was not detected at all at the sites and the concentration ranges were 5.0 to 16.0 $\mu\text{g/L}$ for Fe, 0.9 to 65.0 $\mu\text{g/L}$ for Mn, and N.D. to 24.0 $\mu\text{g/L}$ for Zn. Target screening was performed for 15 micro organic pollutants including pharmaceuticals and pesticides and for the 12 compounds that were quantitatively analyzed, the concentration range was N.D. to 55.0 ng/L . We measured the concentrations and the values for the two sampling methods were compared, resulting in 14 out of 17 samples showing good agreement between the two methods. As a result, this automatic sampling method is expected to be applied in various fields (e.g., mobile analysis system).

Key words: Automatic sampling, micro organic pollutant, surface water.

1. 서 론

화학산업은 수십 년에 걸쳐 꾸준히 발전해왔으며 매우 다양한 화학물질이 제조 및 사용되고 있다. 고도로 발달한 산업화에 의하여 수많은 화학물질이 인위적인 활동에 의하여 사용된 후 다양한 경로를 통하여 환경 내로 유입된다¹⁾. 특히, 낙동강 유역은 경상남도 지방과 부산광역시 등의 상수원으로 이용되고 있으나, 1991년 발생한 낙동강 페놀오염사고를 기점으로 수질관리에 큰 관심사가 되어왔다. 하지만, 낙동강 유역 인근에는 많은 국가 산업단지가 분포해 있으며 주거지역, 농경지 등으로도 사용되고 있다. 이는 낙동강 수환경내로 다양한 화학물질이 유입될 수 있는 잠재적 위험성을 내포

하고 있다. 대표적으로 하천으로 유입되는 화학물질은 종말처리장 폐수유입과 농업용수 유입을 들 수 있다^{2,3)}. 이러한 다양한 경로로 환경으로 유입된 화학물질은 수중 생태계 혹은 주변 생태계에 의도치 않은 교란작용을 일으킨다⁴⁾. 또한 다양한 분야에서 사용되는 많은 화학물질들은 각기 다양한 물리화학적 특성을 가지며 이는 환경 내에서 상이한 거동을 나타내게 한다. 이에 따라 우리나라는 점차 수질기준이 강화되고 있는 실정이며 수질검사소에서는 다양한 물질을 대상으로 한 모니터링이 꾸준히 실시되고 있다. 하지만, 검사항목에 포함되지 않은 미량유기오염물질 (e.g., 농약물질, 개인위생용품)에 대한 모니터링과 분석은 부족한 실정이며 이에 대한 연구가 꾸준히 필요한 실정이다.

[†]To whom correspondence should be addressed.

환경 생태계 시료 내에 존재하고 잔류하는 화학물질의 분석의 첫 번째 단계는 시료채취이다. 시료채취는 시료의 특성에 따라 맞춤형으로 이뤄지며 일반적으로 사람의 손을 이용한 manual grab sampling이 주로 이뤄지고 있다. 하지만 화학사고와 같은 사람의 접근이 어려운 특수한 경우 혹은 많은 시료의 양이 필요한 경우 manual grab sampling으로 분석을 실행하기에는 많은 문제점이 발생한다. 최근 많은 연구자들은 manual grab sampling을 대체하기 위하여 composite sampler, passive sampler 등 다양한 방법을 발전시켜 왔다⁵⁻⁷. 각각의 시료채취 방법은 manual grab sampling과 비교하였을 때 다양한 장점도 존재하지만 그 한계점도 명확한 실정이다. Composite sampler는 고정된 위치에 대한 시료채취가 실시되며 일정 시간 간격마다 정해진 양의 시료채취가 실시되며 이를 통하여 time weighted average (TWA) 농도의 계산이 가능하다. 하지만 시중에 판매되는 composite sampler는 한정적이며 많은 비용을 요구한다. Passive sampling 또한 manual grab sampling의 대안으로 제안된 시료채취 방법이다. Passive sampling도 composite sampler와 마찬가지로 한 지점에서 장시간 배치가 가능하며 이를 이용하여 TWA 농도를 얻어낼 수 있다. 하지만 passive sampler는 시료채취 지점마다의 개별 sampling rate (R_s)가 요구되며 제한된 지역에 대한 시료채취가 가능하다^{8,9}. 위에 설명한 두 시료채취 방법 외에도 시료채취 과정을 전자동 일원화한 방법 또한 꾸준히 개발되고 있으며 필요인력을 최소화할 수 있다는 점과 디자인에 따라 manual grab sampling에 비하여 유의미한 결과를 얻어낼 수 있다는 장점이 존재한다^{10,11}. 하지만 manual grab sampling의 대안으로 제시되는 시료채취 방법들은 manual grab sampling의 결과와 비교하여 그 유효성과 실효성에 대한 검증을 필요로 한다.

본 연구에서는 화학사고 발생의 시나리오를 가정하여 기존의 manual grab sampling의 대안으로 제시된 전자동 시료채취 시스템을 디자인하였다. 전자동 시료채취 시스템의 유효성 검증을 위하여 낙동강과 금호강의 3지점을 대상으로 pH, 용존 산소농도 (Dissolved oxygen, DO), 수온, 미량유기오염물질, 3항목의 원소 (Fe, Mn, Zn)와 휘발성 유기화합물 (Volatile Organic Compound, VOC) Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene (BTEX)을 대상으로 분석을 실시하였으며, manual grab sampling의 결과와 비교 검증하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 전자동 시료채취시스템 설계

전자동 시료채취 시스템의 시료채취 시나리오는 교량 위에서 실시되는 것을 가정하였으며 하천 표면에서 교량 상판까지 시료 이송을 위하여 심정펌프를 이용하였다. 시료채취와 운반 및 전처리 여과 과정을 포함한 모든 과정을 전자동화, 일원화시켰으며 시료채취 과정 간에 필요인력을 최소화하기 위하여 전처리 여과 과정에는 자동 역 세척 기능을 탑재한 여과장치가 이용되었다. 모든 시료채취 지점은 하천수 시료채취 지점의 대표성을 가질 수 있는 교량 상단 중앙에서 실시되었으며 manual grab sampling과 비교하여 그 유효성을 검증하였다.

2.2. 시료채취 지점

연구와 분석에 활용된 시료채취 지점은 경상남도를 가로질러 흐르며 상수원으로 이용되는 낙동강과 대구를 통과하는 금호강의 3지점을 대상으로 실시되었다. 시료채취가 실시된 교각은 구미 하단에 위치한 제2왜관교, 대구 성서일반 산업단지 근처에 위치한 강창교와 경상남도 창원외 수산대교에서 실시되었다. 제2왜관교는 구미 국가산업단지에서 직선거리로 약 15 km 정도 떨어진 곳에 위치하고 있으며 그 사이에는 왜관낙동대교와 덕포 대교가 위치하고 있지만, 교량 위의 활용공간과 접근이 용이하지 않아 시료채취 지점에서 제외되었다. 강창교는 대구를 관통하는 금호강 말단부에 위치하고 있으며 시료채취 지점 주변에는 성서 일반산업단지 및 주거지역이 고르게 분포하고 있다. 또한 경상남도 창원외에 위치한 수산대교의 주변 토지이용 현황으로는 두 일반산업단지가 위치하고 있으며 농업활동이 활발히 이루어지고 있는 지역이다. 시료채취가 실시된 3지점은 모두 인근에 산업단지가 위치하여 있으며 이는 해당 시료채취 지점이 잠재적으로 화학사고와 산업 폐수에 의한 영향이 있을 것으로 예상되는 지점이다. 또한 시료채취 지점으로 유입되는 지천들의 예상 혼합 정도와 시료 채취지점의 대표성을 나타내기 위하여 교량 가운데 지점에서 모든 시료채취가 실시되었다.

2.3. 시료채취 방법

시료채취는 2019년 5월 22일 (수산대교), 6월 20일 (제2왜관, 강창교)에 각각 실시되었다 (Fig. 1). 시료채취 방법은 두 가지 방법으로 진행되었으며, 전자동 시



Fig. 1. Location of sampling sites along the Nakdong River.

료채취 시스템과 manual grab sampling이 동일 지점에 대하여 동시에 실시되었다. 전자동 시료채취 시스템의 구성 요소는 최소 20 m 이상의 양정을 위하여 심정펌프를 이용하여 시료를 흡입하였다. 전자동 시료채취 시스템에 대한 모식도는 Fig. 2에 표시하였다. 개별 구성 요소에 대한 자세한 설명으로는, 펌프 운전의 안전성과 직경이 큰 부유물질 입자를 우선적으로 거르기 위하여 펌프 케이스가 설치되었으며 펌프 케이스 상단에는 시료 이송을 위한 호스와 전력 공급을 위한 케이블이 연결되어 있다. 전선 케이블과 시료 이송 호스는 교량 높이를 고려하여 30 m 길이로 설정되었다. 전선 공급 케

이블의 펌프 상단과의 접합부는 하천수 표면에 근접하여 전기 누출의 위험을 고려하여 방수재질을 사용하였다. 시료 이송호스 재질은 내구성과 화학물질 흡착여부를 고려하여 PVC재질의 호스를 사용하였다. 펌프를 통하여 흡입된 시료는 이송호스를 거쳐 교량 상단에 위치한 자동 역 세척 필터 (RF12-1-EPD3-1-S-5-10-X/KSS30, 50 μm, Hydac)을 거친다. 전자동 시료채취 시스템을 이용한 시료 채취는 자동 역 세척 필터를 통과한 시료를 채취하게 되었으며 이는 필터로부터 추가적으로 10 m 길이의 이송호스를 연결하여 실시되었으며 모든 시료는 약 10여분 운전 후 시료채취가 실시되었다. 분석을 위한 시료 외의 잉여 시료는 별도의 라인을 이용하여 하천으로 바이패스 되었다. 중금속 항목과 VOC 분석을 위한 시료채취는 환경시험·검사 QA/QC 핸드북¹²⁾에 따라 헤드스페이스 없이 시료채취가 실시되었으며 미량유기오염물질 분석을 위한 시료채취는 1L 용량의 갈색 채수병을 이용하였으며, 시료 이송과정에서의 물질 분해와 손실을 최소화하여 냉장 보관하여 실험실로 이송되었다.

2.4. 전처리 및 분석 방법

BTEX분석과 중금속 분석은 수질오염공정시험기준에 따라 실시하였다¹³⁾. 미량유기오염물질 분석을 위한 시료의 전처리 과정은 시료 채취 후 1주일 이내에 실시하였으며, 시료의 전처리 과정은 Park et al.¹⁴⁾(2018)의 방법을 따라 실시되었다. 즉, 시료는 유리섬유필터 (GF/F, Whatman, Brentford, UK)를 이용하여 여과를 한 후 1L 용량의 메스 실린더를 이용하여 그 용량이 조정되었다. 1L의 시료에는 시트레이트 버퍼를 이용하여 pH가 7로 고정하였으며 내부표준물질 정량분석을 위하여 13종의 내부표준물질을 각각 100 ng씩 첨가하였다. 전

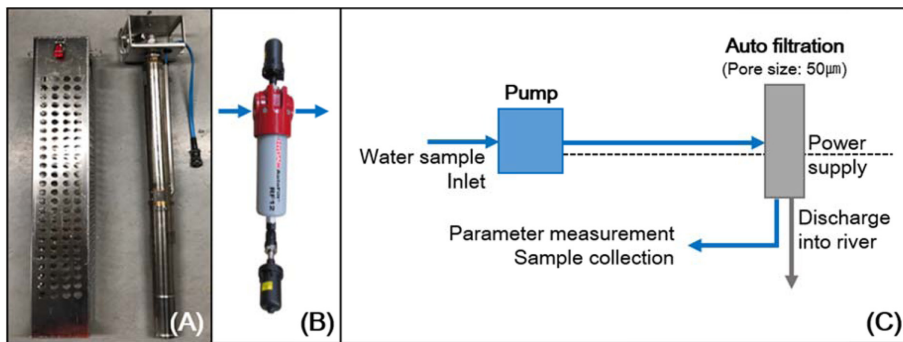


Fig. 2. Overview of the automatic sampling system: (A) Pump case (pore size: 20 mm, stainless steel) and deep-well pump. (B) Auto filtration system (blue arrow bar refers to the sample). (C) Design drawing of the automatic sampling system.

처리 방법으로는 고상 추출방법 (Solid phase extraction; SPE)을 적용하였으며 최대한 많은 다양한 물리화학적 특성을 가진 화학물질 검출을 위하여 실험실 내에서 제작된 multi-layer cartridge를 이용하였다¹⁵⁾. 시료의 로딩이 완료된 카트리지는 질소 치환 조건 안에서 건조된 후 6mL의 alkaline solution (ethyl acetate/methanol 50:50 + 0.5% ammonia)와 3 mL의 acidic solution (ethyl acetate/methanol 50:50 + 1.7% formic acid)를 이용하여 추출하였다. 추출된 용액은 질소 농축기를 이용하여 농축된 후 증류수와 메탄올 (9:1 v/v)을 이용하여 1 mL 용량으로 조정되어 2 mL vial에 냉장 보관되었다. 전처리가 완료된 시료는 HPLC-HRMS-ESI를 이용하여 분석을 실시하였다. 분석에 사용된 기기는 Ultimate 3000 HPLC와 Q Exactive⁺ quadrupole-Orbitrap MS를 이용하였다. Xbridge C18 column (2.1×100 mm, 3.5 μm; Waters, Milford, USA)를 사용하여 물질을 분리하였으며 이동상으로는 0.1%의 formic acid를 첨가한 증류수 (A)와 메탄올 (B)을 사용하였다.

2.5. 유효성(실효성) 검증

전자동 시료채취 시스템의 예상 시나리오는 교량 상판에서 실시되는 것이며, 자체 조사를 통하여 낙동강과

금호강 내에 위치하고 있는 33지점의 교량높이에 대한 조사가 실시되었으며 20±5 m로 나타났으며 이를 바탕으로 유효성 검증이 실시되었다. 먼저, 전자동 시료채취 시스템의 유효성을 검증하기 위하여 실제 교량에서 최대 운전시간 확인을 위한 검증이 실시되었으며, 교량 상판에서 시료채취를 하는 동시에 교량높이에 따른 시료 토출량 변화를 확인하였다. 또한 채취된 시료에 대하여 일반 다항목 측정기를 이용한 pH, 용존 산소농도와 수온을 manual grab sampling의 결과와 비교하였다. 이는 시료가 채취된 직후, 두 가지 시료채취 방법에 대하여 동시에 측정이 실시되었다. 일반 항목을 제외한 개별 항목의 유효성 검증은 측정된 농도와 표준편차를 이용하여 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전자동 시료채취 시스템 운전

시료채취 시스템의 운전은 전력 공급을 위한 소형발전기의 운용가능 연료량 한계상 (EU22i, 220V, 3.6L volume, Honda) 최대 여섯 시간으로 설정되었다. 3회의 테스트가 실시되었으며 운영 시간 동안 시료 토출량의 변동 및 운전간 예로사항 등을 확인하였다. 운전

Table 1. List of target organic compounds and their physicochemical properties

Class	Compound name (Acronym)	Formula	log K _{ow} *	Used ISTD**
Pharmaceutical (n=8)	Antipyrine (ATP)	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O	1.2	Antipyrine-d3
	Fluconazole (FLC)	C ₁₃ H ₁₂ F ₂ N ₆ O	0.6	Imidacloprid-d4
	Fluoxetine (FLX)	C ₁₇ H ₁₈ F ₃ NO	4.2	Fluoxetine-d5
	Lamotrigine (LMT)	C ₉ H ₇ Cl ₂ N ₅	1.9	Imidacloprid-d4
	Lincomycin (LCM)	C ₁₈ H ₃₄ N ₂ O ₆ S	-0.3	Sulfamethazine-13C6
	Sulfamerazine (SMR)	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₂ S	0.5	Sulfamerazine-13C6
	Sulfamethoxazole (SMX)	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	0.8	Sulfamethoxazole-13C6
	Valsartan (VST)	C ₂₄ H ₂₉ N ₅ O ₃	5.3	Myclobutanil-d4
Pesticide (n=7)	Atrazine (ATZ)	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	2.2	Atrazine-d5
	Azoxystrobin (AZX)	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	4.2	Azoxystrobin-d4
	Difenoconazole (DFC)	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃	4.9	Diclofenac-13C6
	Hexazinone (HXZ)	C ₁₂ H ₂₀ N ₄ O ₂	1.4	Metribuzin-d3
	Metolachlor (MET)	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	3.5	Metolachlor-d11
	Myclobutanil (MCT)	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₄	3.7	Myclobutanil-d4
	Simazine (SMZ)	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	1.8	Simazine-d10
VOCs (n=4)	Benzene	C ₆ H ₆	2.0	
	Ethyl benzene	C ₈ H ₁₀	2.9	
	Toluene	C ₇ H ₈	2.5	
	Xylene	C ₈ H ₁₀	3.0	

*logK_{ow} was calculated by <https://chemicalize.com>.

**ISTD: Isotope labelled internal standard

성능 테스트 과정에서 문제점은 발생하지 않았으며 시료채취 당시 육안으로 확인하였을 때 조류발생 등의 시료채취에 대한 문제점은 확인되지 않았다. 또한 전자동 시료채취 시스템을 이용한 시료 토출량을 각각의 교량 높이와 운전시간을 고려하여 비교하였다. 테스트가 진행된 교각들의 교량높이는 제2왜관교가 약 20 m, 강창교와 수산대교가 약 15 m이다. 시료채취 시스템 운전시간 동안 시료 토출량의 변화는 매우 미비하였으며 일정한 수준이다. 또한 교량높이에 따른 시료 토출량은 분당 10리터에서 11리터로 약 10% 내외의 차이를 나타내고 있어 변동 없는 수치를 나타내고 있다. 전자동 시료채취 시스템 운전 테스트를 통하여 교량높이와 운전시간에 따른 시료 토출 유량과 운전 시간 동안에 대한 안정성을 확인하였다.

3.2. 수질측정항목 모니터링 결과

시료채취 대상 지점의 일반항목과 중금속 항목의 검출농도는 Table 2에 나타내었다. 일반항목 중 pH는 8.1에서 8.3의 범위를 나타내고 있다. 하천수수질기준과 본 연구의 결과를 비교하였을 때, 모든 지점에서 약 알칼리성을 나타내고 있지만 하천수수질기준에 적합한 결과를 나타내고 있다. 측정된 용존산소량의 경우 또한 하천수수질기준의 매우 좋음 정도를 나타내고 있다.

또한 모든 시료채취 지점 근처에는 국가산업단지 및 일반산업단지가 위치하고 있으며 이에 따라 산업단지 내에서 유기용매로 사용된 VOC가 하천 수계 내로 유입되어 영향을 미칠 것으로 예상되었지만 각각의 시료채취 지점에서 BTEX에 대한 분석 결과 모든 시료채취 지점에서 BTEX 항목은 불검출로 나타났다. 또한 제2왜관교는 구미국가산업단지와 약 15 km가량 떨어져 있는 지점이며 시료채취가 실시된 시기의 수온은 25°C 이상을 나타내고 있다. 일반적으로 대부분의 VOC는 증

기압이 높아 쉽게 휘발되는 성질을 가지며¹⁶⁾ 이를 참조하였을 때 VOC가 수계 내로 유입이 되었어도 대기중으로 휘발되었을 것으로 예상되며, 타 연구결과 및 보고서에 의하면 연구기간 동안 낙동강 수계 내의 VOC 검출 보고는 없거나 매우 낮은 미량의 농도로 보고되었다¹⁶⁻¹⁹⁾. 또한 위의 일부 선행 연구에서 시료채취 지점은 공단의 배수지점을 대상으로 실시되었으며¹⁸⁾, 이와 비교하였을 때 낙동강 본류와 하천수 내에서 BTEX의 불검출 결과는 합당한 결과로 보여진다. 또한 중금속 3항목은 모든 시료채취 지점에서 큰 차이를 나타내지 않았다. 하지만 대구 시내에 위치한 강창교(GC) 지점에서는 Zn 농도가 불검출을 나타내었다. 일반적으로 수계 내에 검출되는 Zn은 시료채취 지점 인근에 위치한 산업단지 내에 입주한 아연 도금 업체가 주요 원인으로 나타나고 있다. 강창교(GC) 지점 인근에는 대구 산업단지가 넓게 분포하고 있지만 이 산업단지의 폐수는 종말처리장으로 모여 처리된다. 따라서 산업단지의 폐수로부터의 하천수 내로의 영향은 미비한 것으로 판단된다.

3.3. 미량오염물질 모니터링 결과

수질일반 측정항목과 더불어 본 연구에서는 총 15종의 다양한 물리화학적 특성 (log K_{OW} 범위: -0.3~5.3)과 사용용도(e.g., 의약품, 농약)를 가진 미량유기오염물질에 대한 정량분석이 실시되었다. 대상 물질에 대한 분석방법의 유효성 검증을 위하여 검출한계, 정량한계 및 하천수에서의 회수율을 확인하였으며 이를 Table 3에 나타내었다. 검출한계와 정량한계 확인은 크로마토그램상에서 나타난 피크의 S/N비율 (signal to noise ratio)를 확인하여 측정하였다. S/N비율 값이 3이상일 경우 검출한계로 하였으며 정량한계는 10이상으로 설정하였다. 정도 관리 (QAQC) 결과 모든 대상물질에 대하여

Table 2. Measured values of the pH, DO, temperature, and concentrations of the elements

	SS-G	SS-S	STD*	GC-G	GC-S	STD	WG-G	WG-S	STD
pH	8.1±0.1	8.1±0.2	0.1	8.1±0.02	8.1±0.1	0.04	8.3±0.1	8.4±0.04	0.1
DO(mg/L)	8.8±0.01	8.8±0.03	0.02	9.4±0.1	9.3±0.1	0.1	10.1±0.1	10.3±0.1	0.1
Temp.(°C)	23.2±0.2	23.1±0.01	0.07	25.1±0.02	25.1±0.04	0.04	26.6±0.02	26.5±0.03	0.1
Fe(μg/L)	13.3±3.0	15.3±1.0	2.3	9.3±0.5	8.7±0.5	0.6	6.0	5.7±0.5	0.4
Mn(μg/L)	58.2±0.9	62.6±2.1	2.9	3.0±0.2	2.7±0.1	0.2	1.0±0.2	2.2±1.3	1.1
Zn(μg/L)	8.3±2.0	9.0±1.0	1.8	N.D.	N.D.	-	15.0±5.0	19.3±4.0	4.9
Aver	.	.	1.2	.	.	0.2	.	.	1.1

*STD: Standard deviation.

-G: the concentration or parameters measured by manual grab sampling.

-S: By automatic sampling

Table 3. Quality assurance and quality control for analysis using LC-HRMS

Compound name (Acronym)	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	RSD* (%)	Relative Recovery** (%)	Detection Frequency (%)
Antipyrine (ATP)	0.5	0.5	2.3	101.1	94.4
Fluconazole (FLC)	0.5	0.5	2.5	99.3	100.0
Fluoxetine (FLX)	0.5	0.5	2.7	88.7	11.1
Lamotrigine (LMT)	0.5	0.5	2.0	89.5	100.0
Lincomycin (LCM)	0.5	0.5	1.6	98.8	66.7
Sulfamerazine (SMR)	0.5	0.5	0.8	81.8	0.0
Sulfamethoxazole (SMX)	0.5	0.5	1.5	100.1	100.0
Valsartan (VST)	0.5	2.0	1.6	102.2	83.3
Atrazine (ATZ)	0.5	0.5	44.0	134.5	50.0
Azoxystrobin (AZX)	0.1	0.1	1.1	101.0	100.0
Difenoconazole (DFC)	0.1	0.1	19.8	94.8	0.0
Hexazinone (HXZ)	0.5	0.5	0.5	112.1	94.4
Metolachlor (MET)	0.1	0.1	2.1	104.2	100.0
Myclobutanil (MCT)	0.5	0.5	0.9	107.2	55.6
Simazine (SMZ)	0.5	0.5	0.6	103.6	94.4

*RSD: Relative standard deviation.

**Calculated by equation: $(C_{spiked} - C_{No\ Std\ spike}) / \text{spiked amount}$. (Piazzoli et al.²⁹(2012)).

검량선의 R²의 값은 0.99이상을 나타냈으며, 검출한계와 정량한계는 valsartan (0.5 ng/L, 2.0 ng/L)을 제외한 모든 물질에 대하여 0.5 ng/L 이하의 범위로 나타났다.

대상 물질 중 12종의 물질이 정량한계 이상으로 검출되었으며 그 농도는 Fig. 3에 나타내었다. 농약물질 살진균제 성분인 myclobutanil은 모든 지점에서 정량한계 이하로 나타났다. 그 중 의약품물질로 사용되는 물질은 모든 지점에서 수십 ng/L의 농도를 나타냈다. 특히 강창교(GC)에서는 antiepileptic drug로 이용되는 lamotrigine과 항생제로 이용되는 sulfamethoxazole이 각각 평균 52.0 ng/L, 45.0 ng/L로 검출되었다. 이는 강창교 지점에서의 농도가 다른 두 지점의 lamotrigine 농도 (10.0 ng/L, 6.7 ng/L)와 sulfamethoxazole의 농도 (11.0 ng/L, 7.7 ng/L)에 비하여 최대 약 다섯 배 이상 높은 농도를 나타내는 것으로 나타났다. 시료채취 지점인 강창교(GC)는 대구광역시 달서군에 위치하여 있으며 금호강과 낙동강이 합류되는 지점의 마지막 교각이다. 이는 대구 시내를 가로지르며 대구 내에 위치한 산업단지 및 종말처리장의 폐수가 직접적으로 유입되는 하천이다. 또한 금호강 주변에는 신천, 달서천, 북부 및 서부 하수처리장 등 여러 하수처리장이 위치하고 있으며 강창교의 상대적으로 높은 의약품물질의 농도를 보아 강창교 인근의 하천은 하수의 영향을 직간접적으로 받았다고 예상할 수 있는 지점이다. 하지만, 검출된 농도는 여전히 미량인

ng/L 수준의 농도이며 이는 국내 다른 하천수와 지표수에서 확인된 농도와 비슷한 수준이다²⁰⁻²⁴. 이 외에도 강창교(GC)에서 검출된 의약품물질은 lincomycin (14.0 ng/L), valsartan (15.0 ng/L), fluconazole (11.0 ng/L), antipyrine (12.0 ng/L)이 있다. 위 물질들은 각각 항생제, 고혈압치료제, 항진균제, 해열제로 이용되며 국내외의 다양한 하천과 지표수 등에서 자주 검출이 확인되는 물질들이다²⁵⁻²⁷. 또한 제2외관교(WG)에서는 위의 의약품물질이 상대적으로 낮은 농도로 검출되었지만, 제초제 성분의 농약물질인 metolachlor (37.0 ng/L), atrazine(32.0 ng/L)가 다른 지점에 비하여 상대적으로 높게 검출되었다. 제2외관(WG)지점 주변의 토지이용현황을 살펴보면, 낙동강 우측으로는 넓은 농경지가 펼쳐져 있으며, 좌측은 주거지역으로 사용되고 있으며 약 5 km 상류지점에는 매우 넓은 농경단지가 조성되어 있다²⁸. 시료채취 시기인 5월 말과 6월에는 해당 지역에 벼농사가 활발히 이뤄지고 있으며 이에 이용된 제초제 성분이 낙동강으로 유입되었을 것으로 예상된다.

3.4. 전자동 시료채취 유효성 검증

전자동 시료채취 시스템의 운영 목적은 manual grab sampling이 불가피한 상황, 많은 양의 시료가 필요한 경우나 사람의 접근이 힘든 화학사고 발생시에 활용이며 이를 실행하기 위하여는 manual grab sampling과의

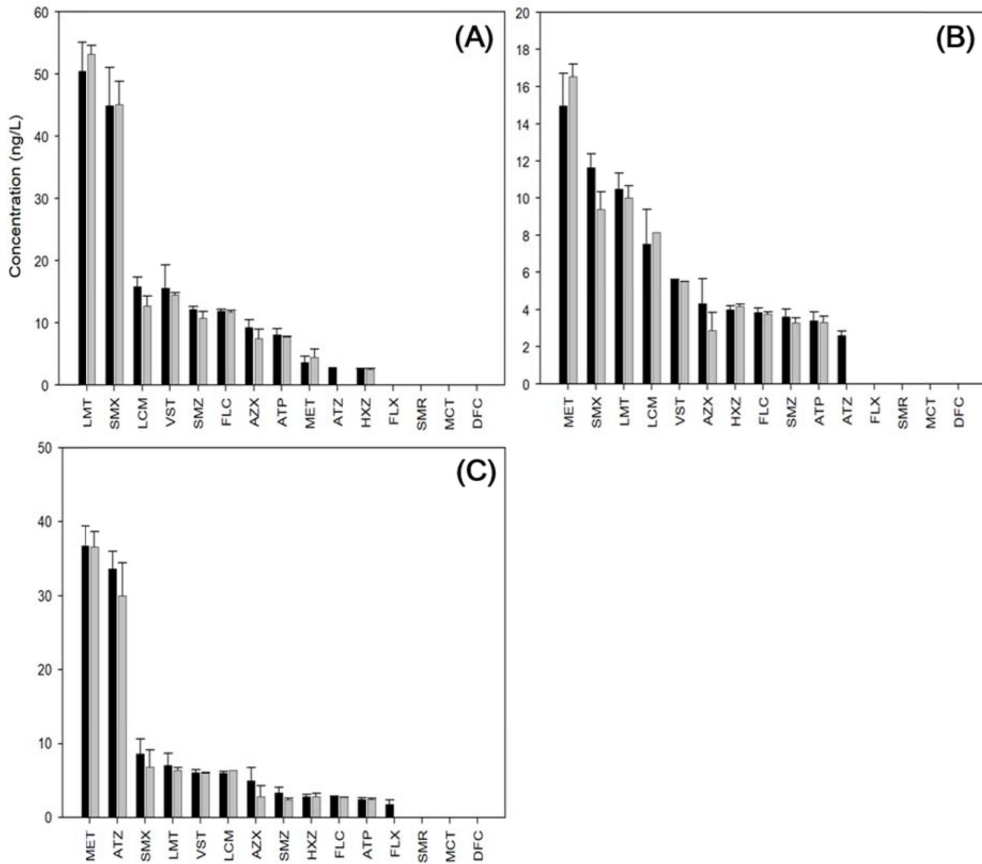


Fig. 3. Black and gray bars indicate concentrations achieved via grab sampling and automatic sampling, respectively ((A): GC (B): SS (C): WG).

결과 비교가 필요하다. 본 연구에서 비교하고자 하는 항목은 위의 운전과 모니터링 결과에서 측정된 측정값들을 비교하였으며 모든 지점의 중간 값 (median)을 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. Manual grab sampling과 시료채취 시스템을 이용한 측정값의 비율을 백분율로 나타내어 비교하였으며 신뢰 구간 (70~130%)을 설정하여 붉은색 점선 범위로 나타내었다. 먼저, 일반항목 (pH, DO, Temp.)의 경우 Fig. 4에 나타난 것처럼 manual grab sampling과 매우 유사한 측정값을 나타냈다. 이는 펌프를 이용하여 하천수 표면에서 시료를 흡입하여 시료 채취까지 걸리는 시간은 수 초 내이며 이는 시료의 정상 변화에 큰 영향을 끼치지 못하는 것으로 판단된다. 또한 펌프와 역 세척 필터 사이의 시료 이송 호스는 시료 채취 과정간에 시료로 가득 차게 되며 공기와 접촉이 최소화되어 DO의 변화 또한 최소화 되는 것으로 판단된다. 개별 항목의 측정 또한 3회 이뤄졌으며 각각 측정값의 오차 값은 매우 작은 수준이

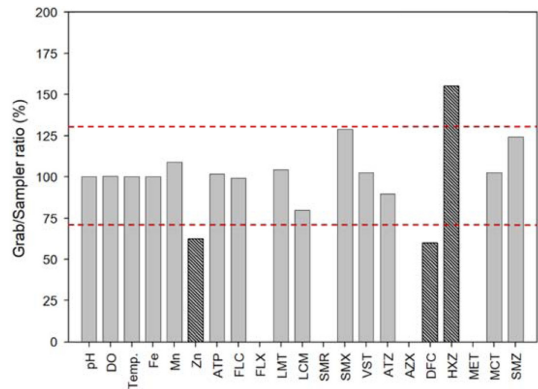


Fig. 4. Comparison of manual grab sampling and automatic sampling. The red line shows the confidence interval, and the hatched bars indicate compounds that were out of the confidence interval.

다 (Table 2). 3가지 무기원소 항목은 개별 측정 간의 오차의 표준편차는 5이내의 높은 정확도를 나타냈다.

하지만, 모든 시료채취 지점의 농도 측정값의 중간 값을 비교하였을 때, Zn의 경우 시료채취 시스템을 이용한 측정값이 높게 나타났다. 이 외의 유기미량오염물질의 경우 총 11종의 농도비교가 가능한 물질 중 2종의 물질 (diclofenac, hexazinone)을 제외한 모든 물질이 설정된 신뢰 구간 사이의 결과를 나타났다. 따라서 전자동 시료채취 시스템과 manual grab sampling의 측정 결과 비교를 통하여, 수질측정항목과 유기미량오염물질에 대한 시료채취 시스템의 신뢰성을 확보하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 기본 시료채취 방법인 manual grab sampling을 대체할 수 있는 시료채취 방법으로 전자동 시료채취 시스템을 적용하여 운전 성능 및 분석 유효성에 대한 평가를 실시하였다. 시료채취 시나리오는 하천 교량상판에서 실시하는 것으로 설정하였으며 교량 양정과 전자동화를 고려하여 심정펌프와 자동 역 세척 기능을 탑재한 필터를 이용하여 시료채취 시스템을 디자인하였다. 본 시료채취 시스템의 시운전이 낙동강 지역 등의 교각에서 실시되었으며 최대 여섯 시간의 시료채취 운전에 대한 안전성을 확인하였다. 개별 시료채취 방법의 일반수질측정항목과 유기미량오염물질 농도 비교를 통하여 시료 채취지점간의 시료 정상 차이를 확인하였으며 이를 manual grab sampling과 비교 분석하여 전자동 시료채취 시스템을 이용한 유기미량오염물질 및 무기원소 분석에 대한 유효성을 확인하였다. 향후 본 전자동 시료채취 시스템은 다양한 분야에 적용 가능 할 것으로 예상되며 이동형 분석차량 등의 최소 인력을 활용한 분석 시스템 내에 적용가능 할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 결과물은 환경부의 재원으로 한국환경산업기술원의 화학사고 대응 환경기술개발사업의 지원을 받아 연구되었습니다. (과제번호: 2017001960003)

참고문헌

1. J. Aamand, M. Gavrilescu, K. Demnerova, S. Agathos, and F. Fava, "Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation", *New biotechnology*,

2015, 32, 147-156.
 2. Y. Luo, G. Whenshang, H. H. Ngo, L. D. Nghiem, F. I. Hai, J. Zhang, S. Liang, and X. C. Wang, "A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment", *Science of the total environment*, **2014**, 473-474, 619-641.
 3. A. Musolf, S. Leschik, F. Reinstorf, G. Strauch, and M. Schirmer, "Micropollutant loads in the urban water cycle", *Environmental science and technology*, **2010**, 44, 4877-4883.
 4. C. Yang, C. Hamel, V. Vujanovic, and Y. Gan, "Fungicide: modes of action and possible impact on nontarget microorganisms", *International scholarly research network*, **2011**, 2011, 1-8.
 5. Z. Toušová, B. Vrana, M. Smutna, J. Novak, V. Klucarova, R. Grabic, J. Slobodnik, J. P. Giesy, and K. Hilscherova, "Analytical and bioanalytical assessments of organic micropollutants in the Bosna River using a combination of passive sampling, bioassays and multi-residue analysis", *Science of the total environment*, **2019**, 650, 1599-1612.
 6. C. M. G. Carpenter, L. Y. J. Wong, C. A. Johnson, and D. E. Helbling, "Fall creek monitoring station: highly resolved temporal sampling to prioritize the identification of nontarget micropollutants in a small stream", *Environmental science and technology*, **2018**, 53, 77-87.
 7. C. M. G. Carpenter, L. Y. J. Wong, C. A. Johnson, and D. E. Helbling, "Fall creek monitoring station: using environmental covariates to predict micropollutant dynamics and peak events in surface water systems", *Environmental science and technology*, **2019**, 53, 8599-8610.
 8. I. Brahim, A. Togola, and C. Gonzalez, "In-situ calibration of POCIS for the sampling of polar pesticides and metabolites in surface water", *Talanta*, **2013**, 116, 495-500.
 9. B. Petrie, A. Gravell, G. A. Mills, J. Youdan, R. Barden, and B. K. Hordern, "In situ calibration of a new chemcatcher configuration for the determination of polar organic micropollutants in wastewater effluent", *Environmental science and technology*, **2016**, 50, 9469-9478.
 10. S. D. Supowit, I. B. Roll, V. D. Dang, K. J. Kroll, N. D. Denslow, and R. U. Halden, "Active sampling device for determining pollutants in surface and pore water - the in situ sampler for biphasic water monitoring", *Scientific reports nature*, **2016**, 6, 1-9.
 11. G. Wiranto, G. A. Mambu, Hiskia, I. D. P. Hermida, and S. Widodo, "Design of online data measurement and automatic sampling system for continuous water quality monitoring", *Institute of electrical and electronics engineers*, **2015**, 2331-2335.
 12. 국립환경과학원, "환경시험·검사 QA/QC 핸드북",

- 2011, 제2권, 248-250.
13. 환경부, “수질오염공정시험기준”, 2017, 제2017-4호.
 14. N. R. Park, Y. H. Choi, D. W. Kim, K. T. Kim, and J. H. Jeon, “Prioritization of highly exposable pharmaceuticals via a suspect / non-target screening approach Yeongsan river, Korea”, *Science of the total environment*, **2018**, 639, 570-579.
 15. S. Huntscha, H. P. Singer, C. S. McArdell, C. E. Frank, and J. Hollender, “Multiresidue analysis of 88 polar organic micropollutants in ground, surface and wastewater using online mixed-bed multilayer solid-phase extraction coupled to high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry”, *Journal of Chromatography A*, **2012**, 1268, 74-83.
 16. S. N. Heo, I. J. Lee, C. G. Lee, Y. K. Lim, and J. K. Lee, “Investigation of volatile organic compounds in Nakdong river system”, *Journal of korean society of environmental analysis*, **2010**, 13, 131-142.
 17. C. H. Lee, S. Y. Lee, and I. H. Jang, “Occurrence of Priority Pollutants in the Midstream of Nakdong River Basin”, *Journal of korean society of environmental engineers*, **2009**, 31, 401-408.
 18. 경상북도보건환경연구원, “낙동강 지류의 수질오염 물질 거동”, **2012**.
 19. 낙동강수계관리위원회, “낙동강수계 특정수질유해 물질 발생현황 조사 및 관리방안 연구”, **2016**.
 20. S. D. Kim, J. W. Choi, I. S. Kim, B. J. Vanderford, and S. A. Snyder, “Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters”, *Water Research*, **2007**, 41, 1013-1021.
 21. K. H. Choi, Y. H. Kim, J. I. Park, C. K. Park, M. Y. Kim, H. S. Kim, and P. G. Kim, “Seasonal variations of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea”, *Science of total environment*, **2008**, 5, 0-8.
 22. Y. H. Kim, K. H. Choi, J. Y. Jung, S. J. Park, P. G. Kim, and J. I. Park, “Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea”, *Environment international*, **2007**, 33, 370-375.
 23. S. K. Behera, H. W. Kim, J. E. Oh, and H. S. Park, “Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea”, *Science of the total environment*, **2011**, 409, 4351-4360.
 24. W. J. Sim, J. W. Lee, E. S. Lee, S. K. Shin, S. R. Hwang, and J. E. Oh, “Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures”, *Chemosphere*, **2011**, 82, 179-186.
 25. R. H. Weissinger, B. R. Blackwell, K. Keteles, W. A. Battaglin, and P. M. Bradley”, Bioactive contaminants of emerging concern in National Park waters of the northern Colorado Plateau, USA”, *Science of the total environment*, **2018**, 636, 910-918.
 26. M. A. Asghar, Q. Zhu, S. Sun, Y. Peng, and Q. Shuai, “Suspect screening and target quantification of human pharmaceutical residues in the surface water of Wuhan, China, using UHPLC-Q-Orbitrap HRMS”, *Science of the total environment*, **2018**, 635, 828-837.
 27. D. White, D. J. Lapworth, W. Civil, and P. Williams, “Tracking changes in the occurrence and source of pharmaceuticals within the River Thames, UK; from source to sea”, *Environmental pollution*, **2019**, 249, 257-266.
 28. 환경공간정보서비스, <http://egis.me.go.kr/>, 2019년 8월.
 29. A. Piazzoli, C. Moschet, H. Singer, and J. Hollender, “Development and application of a screening method for insecticides and fungicides in surface waters by liquid chromatography high resolution mass spectrometry (LC-HRMS)”, *Swiss federal institute of technology zurich*, **2012**.