

경북 지역 먹는 물의 은 검출 특성

이해근¹ · 김정진² · 김영훈^{3*}

¹경상북도 보건환경연구원, ²안동대학교 지구환경과학과, ³안동대학교 환경공학과

Silver Contamination in Drinking Water of Gyeongbuk Area in Korea

Hea Geun Lee¹, Jeong Jin Kim², and Young Hun Kim^{3*}

¹Gyeong Sang Buk-Do Government Public Institute of Health and Environment, Yeongcheon, 38874, Korea

²Department of Environmental Earth and Science, Andong National University, Andong, 63729, Korea

³Department of Environmental Engineering, Andong National University, Andong, 63729, Korea

요 약: 나노물질에 대한 연구와 산업화가 급격히 진행되면서 수환경으로 유출되는 나노물질의 양도 점차 많아지고 있다. 특히 은나노물질의 경우 은의 항균성으로 인하여 다양한 분야에서 사용되고 있으며 환경으로 유출되어 입자상태와 용해된 상태로 존재할 수 있다. 은나노물질과 은이온은 생태환경에 악영향을 줄 수 있으며 미국에서는 2차 먹는물 규제 항목(secondary drinking water standards)으로 정하고 있으며 규제농도는 0.1 mg/L로 정하여 관리하고 있다. 본 연구에서는 경북지역의 지하수와 소규모 먹는 물 공급시설을 대상으로 은의 농도를 측정하였으며 오염 정도를 미국 EPA 기준과 비교하고 시료를 채취한 지역의 특성, 물의 사용 목적 등을 고려하여 분석하였다. 총 293개의 시료 중 EPA의 secondary drinking water standards를 초과한 시료는 2개이며 비율로 0.67%이다. 검출률은 마을 상수도과 소규모 급수시설에서 상대적으로 높으며 농도 기준으로는 지하수에서 상대적으로 높은 농도를 보여 인위적 오염원과 지질적 기원이 동시에 작용한 것으로 판단되었다.

핵심어: 은, 먹는 물, 지하수, 마을 상수도, 소규모 급수시설

Abstract: As studies and developments of nano-material increase, the release of the nano-sized material to water environment increase. Especially, silver nanoparticles have been found as dissolved and particulate state since nano-silver particle have been intensively used in industrial and our living environment due to the anti-bacterial effect of the nano-particles. The silver nano-particles and silver ion gives adverse effect on ecology and US-EPA set a secondary drinking water standards as 0.1 mg/L. Current study focused on the analysis of silver in groundwater, small scale water supply systems in Gyeongbook area. The results have been compared with the secondary drinking water standards and discussed at the point of characteristics of the local area and purpose of use of the water sample. Among the total of 298 samples, 2 samples exceed the secondary drinking water standards of EPA, 0.64% rate. Community drinking water and simplified water service showed relatively high detection rate and groundwater gave relatively higher concentration of silver indicating anthropogenic source and natural source could contribute simultaneously on groundwater.

Keywords: silver, drinking water, community drinking water, simplified water service

*Corresponding author

Tel: +82-54-820-5818

E-mail: youngkim@andong.ac.kr

서 론

최근 20여 년간 나노물질을 이용하는 나노 관련 연구, 나노 산업 등이 의료, 화학, 재료, 전기 등의 분야에서 매우 활발하게 이루어졌으며 나노입자를 산업의 소재로 사용하는 등 많은 성과를 얻게 되었다. 나노입자는 결국 환경에 유입될 수 있으며 환경적 입장에서 나노입자의 위해성이 염려되는 상황이며 나노입자가 환경에 미치는 영향에 관한 연구가 다수 수행되고 있다. 은은 귀금속으로 알려져 있으며 경제 및 산업에서 촉매, 전자 등 다양한 분야에 활용되고 있다. 특히 은나노입자는 항균작용이 높은 것으로 알려져 있으며 다양한 은나노 제품이 사용되고 있어 은나노입자 및 은이온이 환경에 노출될 가능성이 매우 높다.

최근 은나노입자에 관한 연구논문 중 자연환경에서 은나노물질의 생성 및 이동에 관한 연구가 다수 포함 되어 있다(Li *et al.*, 2012; Tan *et al.*, 2019; Odzak *et al.*, 2017; Jiménez-Lamana *et al.*, 2016; Neukum *et al.*, 2014). 은입자는 나노입자 형태로 자연환경에 유출되는 경우도 많으나 물에 용해되어 있는 은이온이 자연환경에서 나노입자를 형성할 수 있음이 발표되었다. 은나노 입자는 수환경에서 이동성이 있으며 자연 유기물질을 포함한 다양한 코팅 물질의 영향이 매우 크다고 보고되고 있다(Jiménez-Lamana *et al.*, 2016).

은입자는 은이온에서부터 생성될 수 있으며 다양한 나노입자 형태의 은은 수환경에 노출되어 은이온을 용출할 수 있다(Li, 2012; Dobias and Bernier-Latmani, 2013; Odzak *et al.*, 2017). Dobias and Bernier-Latmani (2013)은 은나노입자로부터 은의 용해 및 용출에 관하여 연구하였으며 5 nm 이하의 작은 은나노 입자는 완전히 용해가 가능하다고 보고하였다. 따라서 수환경의 조건에 따라 은입자의 생성 및 용해가 가능하다는 것을 알 수 있다. 다수의 연구자들은 은이 자연수 중에서 입자화 및 용해될 수 있으며 햇빛 등 자연환경이 영향을 미칠 수 있음을 증명하였으며, 낮은 pH 뿐 만 아니라 햇빛이 은의 용해를 촉진한다고 보고하고 있다(Li and Lenhart, 2012; Odzak *et al.*, 2017).

은나노입자는 산업적 목적으로 사용되어 환경으로 노출뿐만 아니라 자연에서 생성 및 노출될 수 있으며, 지하수에 존재하는 은입자 및 은의 농도를 확인하고 은을 포함하는 광물로부터 은의 용출 및 은입자의 생

성, 이동 등에 대하여 연구하였다(Hu and Cao, 2019). 은입자는 깊은 지하수와 우물물에서 검출될 수 있으며 지질적 특성과 상관성이 있다고 보고하였다(Hu and Cao, 2019). 광미에서 금과 은이온 및 입자가 만들어져 물을 통해 이동이 가능하며, 다양한 미량금속과 함께 은이온 및 은콜로이드가 용출될 수 있고 은의 농도가 4.5-5.7 ppb 정도가 될 수 있다고 보고하였다(Myagkaya *et al.*, 2016). 수용액 상태에서 은입자의 생성 및 용해는 가능하지만 자연수에서 은의 농도를 측정하여 보고한 사례는 많지 않다. 중국에서 강물과 우물물에서 미량원소를 분석하는 연구에서 은의 농도를 측정하여 보고하였다(Xiao *et al.*, 2019). 먹는물과 상수원에서 나노은의 안정성과 소독부산물의 생성에 미치는 영향 연구에서 1ppm 정도의 다른 미량금속에 비해 상대적으로 높은 농도에서도 높은 안정성을 보고하였다(Tugulea *et al.*, 2013). 이는 비교적 높은 농도의 나노은이 자연수 특히, 먹는물에 존재가 가능하다는 것을 보여준다.

자연에 유출된 은나노 입자는 생태환경에 악영향을 미칠 수 있으며 위해성이 높을 수 있다는 다양한 보고가 있다(Hong *et al.*, 2016; Tosco and Sethi, 2018; Dong *et al.*, 2020; Ouyang *et al.*, 2018). 은나노입자의 코팅물질은 대상 수생생물에 따라 은의 독성에 미치는 영향이 다르게 평가되었다. 국내 연구에서는 3종(어류, 물벼룩, 조류)의 수생생물에 대한 은나노입자의 입자상 크기별(50, 100, 150 nm), 형태별(입자형, 선형), 그리고 코팅물질 종류 (PVP, citrate)에 대한 생태 독성 평가를 진행한 결과 나노입자의 크기가 작을수록 그리고 선형에서 독성이 비교적 높게 나타났다고 보고하였다(Hong *et al.*, 2016). 이는 은입자의 생성 및 용해와 함께 자연환경과 인간에게 미치는 연구가 필요하다는 것을 알 수 있다. 수계에 유출된 또는 생성된 은나노물질은 생체에 농축될 수 있으며 수생태계에 악영향을 미칠 수 있다(Jung *et al.*, 2012). 최근 은나노입자가 하수처리 공정 및 강변 여과와 같은 환경공학적 공정에도 영향을 미칠 수 있다는 것이 보고되고 있다(Lee, 2015; Jeong, 2010)

우리나라의 경우 대부분 대형 정수시설에서 먹는물을 생산하고 있으며 강이나 호소 등을 수원으로 하고 있다. 이들 대형 정수시설은 독성 오염물질뿐만 아니라 여과 시설을 통한 미세입자의 제거도 부분적으로 가능하다. 하지만 소형 정수시설 또는 지하수를 음용수로 활용하는 경우 미량오염물질에 대한 관리가 쉽

지 않다. 은의 경우 먹는물 규제항목으로 관리하고 있지 않으나 미국의 경우 secondary drinking water standards로 구리, 불소, 아연, 납세 등의 항목과 함께 관리되고 있다. 미국에서 은의 먹늘물에 대한 secondary MCL은 0.1 mg/L이다. Secondary MCL 이상에서 악영향은 피부변색, 눈의 흰자의 갈색화 등이 EPA에 의해 제시되고 있다.

본 연구의 목적은 경상북도보건환경연구원에 의뢰되는 경상북도 중남부지역의 물시료 중 마을 상수도, 소규모 급수시설, 지하수, 샘물 및 먹는 샘물, 먹는 물 공동시설, 지하수 측정망 및 민방위 비상급수 시설 등의 물 시료를 대상으로 은의 농도를 분석하여 지역별, 시료별 은의 검출 특성을 제시하는 것이다.

연구 방법

시약 및 재료

본 연구에는 물 분석을 위하여 고순도의 유해중금속 용 질산 및 표준금속 원액 등을 사용하였다. 중금속 표준원액은 Multi-Element Calibration Standard (20 µg/mL, 500 ml, PE-CAL1-ASL-5)가 사용되었으며, Manufactured under ISO 9001 Quality Assurance System 농도는 0.1 mg/L이었다.

물 시료의 채취

물 시료는 경상북도 경산시, 경주시, 고령군, 구미시, 군위군, 김천시, 상주시, 성주군, 영덕군, 영천시, 울릉군, 청도군, 청송군, 칠곡군, 포항시 등 15개 시군으로부터 의뢰받거나 직접 채취하였으며 마을상수도(Community drinking water), 먹는샘물(drinkable spring water), 비상급수(Emergency feedwater), 정수(Water works), 소규모급수(Simplified water), 수영장 욕수(Pool water), 정수기 물(Water purifier), 지하수(Ground water), 하천수(Stream water), 해양심층수(Deep sea water) 등으로부터 채취한 것이다. 마을상수도, 비상급수, 정수, 소규모급수시설, 지하수 등의 시료는 모두 동일한 공정에서 생산된 것은 아니며 각 시료 채취 지역 특성 및 사용된 정수공정 등의 차이가 있어 엄격하게 구분하는 것은 어렵다.

시료의 전처리 및 분석

각 분석 원소의 분석을 위해 표준원액(ICP-MS용

Table 1. Optimized analytical conditions of ICP-MS

ICP-MS analytical conditions	
Model	PerkinElmer ELAN DRC-e
Detector Mode	Dual Mode
Scanning Mode	Peak Hopping
Sample Introduction System	Cross-flow with Scott spray chamber
Nebulizer gas flow	0.725~0.775L/min
ICP RF power	1045 watts
Pump rate	1.5 mL/min
Carrier gas	Ar

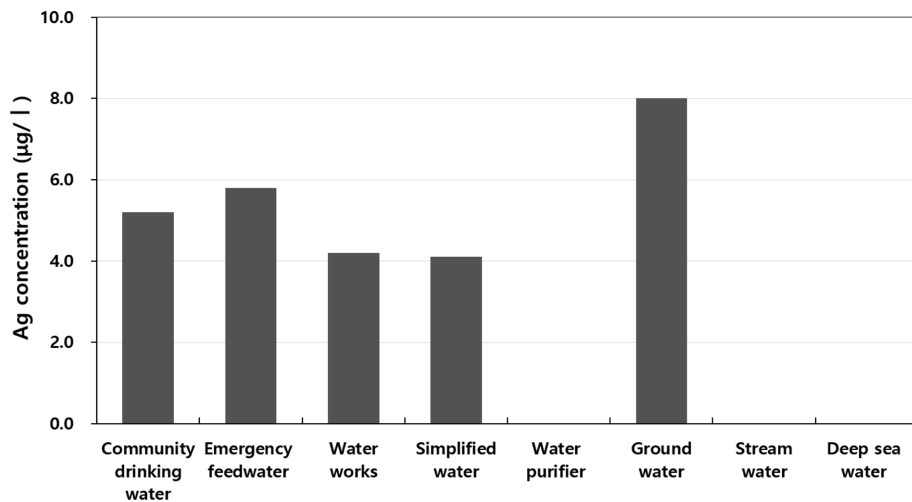
120 µg/mL)과 유해중금속용 질산(68~70%, 특급)을 사용하여 표준용액(0.1 mg/L)을 조제하였다. 물시료는 Whatman사의 0.45 µm의 PTFE Syringe Filter를 이용하여 여과한 뒤 유해중금속용 질산으로 전처리(0.5 V/V %로 산처리)하여 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS Spectrometer, Perkin Elmer, ELAN DRC-e)를 사용하여 정량분석 하였다(Table 1). ICP-MS 분석의 경우 표준용액(1 mg/L)을 증류수로 희석하여 2, 5, 10, 20, 30 µg/L 5 point의 은(Ag)농도 검량선을 작성하여 시료를 분석하였다. ICP-MS 측정 방법검출한계는 공정시험기준의 정량한계 이하로 0.00007-0.0002 mg/L이다. ICP-MS 검정곡선은 결정 계수(R2) 0.9993 이상, 정밀도는 상대표준편차 19% 이내, 정확도는 ICP-MS 84-115% 이내로 측정되었다.

결과 및 고찰

Table 2는 시료 종류에 따른 특성을 나타낸 것이다. 분석에 포함된 시료는 총 298개이며 시료의 종류를 구분하면, 마을 상수도 44개, 먹는샘물 3개, 비상급수 33개, 정수 85개, 소규모급수 84개, 수영장 욕수 1개, 정수기 물 4개, 지하수 42개, 하천수 1개, 해양심층수 1개 등이다. 구성 비율은 각각 14.8, 1.0, 11.1, 28.5, 28.2, 0.3, 1.3, 14.1, 0.3, 0.3% 이다. 정량한계를 0.5 µg/L로 하였을 경우 정량한계를 초과하는 시료의 개수는 161개이며 비율은 54.0%이다. 분석 시료에서 검출된 은의 농도를 살펴보면 전체 평균 농도는 5.1 µg/L이며, 표준편차는 17.8로 시료 간 편차가 비교적 크다는 것을 알 수 있다. 상위 50%의 평균값은 9.4 µg/L, 표준편차는 23.4이다. 상위 25%에 대한 평균값과 표준편차는 각각 175 µg/L, 31.0 정도이다.

Table 2. Mean silver concentration in drinking water of each sample type in Gyeongbook area

Types of sample	Total Samples			As detected samples (> 0.5 µg/l)			Detection rate (%)
	Average (µg/l)	standard deviation	Number of samples	Average (µg/l)	standard deviation	Number of samples	
Community drinking water	5.2	15.8	44	7.4	18.5	31	70.5
drinkable spring water	16.8	29.0	3	50.3	0	1	33.3
Emergency feedwater	5.8	12.8	33	16.1	17.3	11	33.3
Water works	4.2	15.3	85	10.2	22.7	35	41.2
Simplified water	4.1	11.6	84	5.3	13.1	64	76.2
Pool water	13.2	-	1	13.2	-	1	100
Water purifier	nd	-	4	-	-	0	0.0
Ground water	8.0	33.0	42	18.7	49.1	18	42.9
Stream water	nd	-	1	-	-	0	0
Deep sea water	nd	-	1	-	-	0	0
Total	5.1	17.8	298	9.4	23.4	161	54.0

**Fig. 1. Average Ag concentrations with type of water sample.**

국내 먹는물 기준에는 포함되어 있지 않으나 미국 환경보호청의 secondary drinking water standards이 0.1 mg/L로 기준이 정해져 있어 이 기준을 대상으로 오염도를 평가하면 총 293개 시료 가운데 2개의 시료가 기준을 초과하고 있어 초과 비율이 높지 않다. 미국 기준의 50%인 50 µg/L을 초과하는 시료는 6개이며 비율은 2.3%로 미국 기준을 초과할 가능성이 있는 시료의 비율도 높지 않다.

모든 시료에 대해 은의 평균 농도는 마을 상수도 5.2 µg/L, 먹는샘물 16.8 µg/L, 비상급수 5.8 µg/L, 정수

4.2 µg/L, 소규모급수 4.1 µg/L, 수영장 욕수 13.2 µg/L, 정수기 물 불검출, 지하수 8.0 µg/L등이며, 하천수와 해양심층수는 불검출 되었다(Fig. 1). 시료 수가 3개 이상인 경우 11.6-33.0의 표준편차를 고려하면 시료별 농도 차이가 매우 큰 것을 알 수 있다.

은이 검출된 시료(0.5 µg/L이상)는 마을 상수도 31개, 먹는샘물 1개, 비상급수 11개, 정수 35개, 소규모급수 64개, 수영장 욕수 1개, 정수기 물 0개, 지하수 18개, 하천수와 해양심층수 0개 등으로 검출비율은 0-76.2%이고 전체 시료 대비 54.0%이다(Fig. 2). 소규모

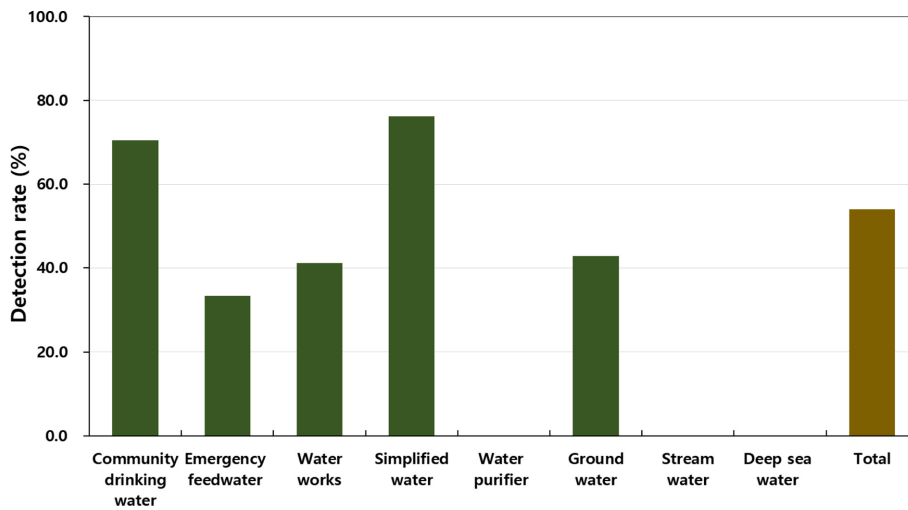


Fig. 2. Detection rate of type of water sample (detection limit :0.5 µg/l).

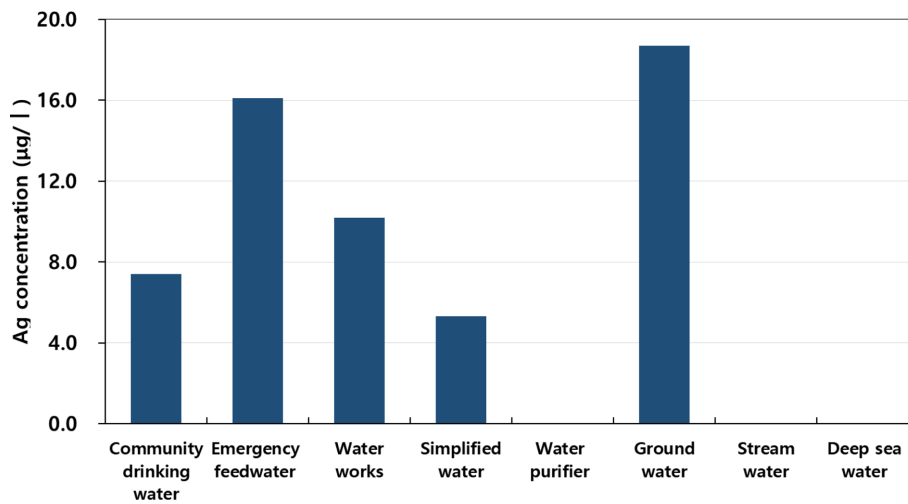


Fig. 3. Average Ag concentrations with type of water sample over detection limit of 0.5 µg/l.

모급수시설의 물이 은의 검출비율이 76.2%로 가장 높고 마을 상수도과 지하수의 순의 비율로 은이 검출되었다. 은이 검출된 시료에 대한 평균 농도는 마을 상수도 7.4 µg/L, 먹는샘물 50.3 µg/L, 비상급수 16.1 µg/L, 정수 10.2 µg/L, 소규모급수 5.3 µg/L, 수영장 욕수 13.2 µg/L, 정수기 물 불검출, 지하수 18.7 µg/L 등이며, 하천수와 해양심층수는 불검출 되었다(Fig. 3). 가장 높은 농도값을 나타내는 먹는샘물의 경우 시료가 1개이기 때문에 대표성은 갖지는 못하는 것으로 판단된다. 상대적으로 지하수에서 농도가 높은 것은 인위적인 기원과 자연적인 기원이 동시에 작용한 결

과로 추정할 수 있으며 지하수 및 우물물에서 은의 검출된다는 것은 해외에서도 보고된 바 있으며, 중국에서는 우물물의 은의 농도가 최대 26 µg/L로 검출되었다고 보고된 적이 있다(Hu and Cao, 2019; Xiao et al., 2019).

전체 시료에 대한 평균 농도 값은 지하수>비상급수>마을상수도>상수원수 및 정수>소규모급수 순이지만 은이 검출된 시료의 평균 농도는 지하수>비상급수>정수>마을상수도>소규모급수로 약간의 차이가 있다.

지역별 특성을 알아보기 위하여 경산시, 경주시, 고령군, 구미시, 군위군, 김천시, 상주시, 성주군, 영덕군,

영천시, 울릉군, 청도군, 청송군, 칠곡군, 포항시 등으로 구분하였다. Table 3은 지역별 시료에 대한 정보를 나타낸 것이다. 각 시군에서 채취한 시료는 경산시 9개, 경주시 8개, 고령군 11개, 구미시 22개, 군위군 5개, 김천시 18개, 상주시 3개, 성주군 2개, 영

덕군 1개, 영천시 21개, 울릉군 85개, 청도군 6개, 청송군 1개, 칠곡군 2개, 포항시 107개로 포항시에서 채취한 시료가 가장 많다. 채취한 시료 중 검출 한계인 0.5 µg/L 이상으로 검출된 시료의 비율은 포항시>구미시>군위군>청도군>경산시>영천시>경주시>울릉군

Table 3. Silver concentration in drinking water of each city area in Gyeongbook area

Cities	Total Samples			As detected samples (> 0.5 µg/l)			Detection rate (%)
	Average (µg/l)	standard deviation	Number of samples	Average (µg/l)	standard deviation	Number of samples	
Gyeongsan	9.3	17.7	9	20.9	22.6	4	44.4
Gyeonju	3.0	4.4	8	7.9	3.1	3	37.5
Goryeong	22.4	62.5	11	82.1	110.6	3	27.3
Gumi	1.8	2.2	22	2.3	2.2	17	77.3
Gunwi	9.8	19.4	5	16.3	24.3	3	60.0
Gimcheon	1.4	3.2	18	8.3	0.3	3	16.7
Sangju	16.8	0.03	3	50.3	0	1	33.3
Seongju	0.6	0.1	2	0.6	0.1	2	100
Yeongdeok	2.9	0	1	2.9	0	1	100
Yeongcheon	2.4	5.2	21	5.5	7.0	9	42.9
Ulleung	3.8	15.5	85	10.4	24.5	31	36.5
Cheongdo	6.8	8.8	6	13.4	7.9	3	50.0
Chengsong	0.2	0	1	0.2	0	0	0.0
Chilgok	0	0	2	0	0	0	0.0
Pohang	5.6	14.9	104	7.2	16.6	81	77.9
Total	5.1	17.8	298	9.4	23.4	161	54.0

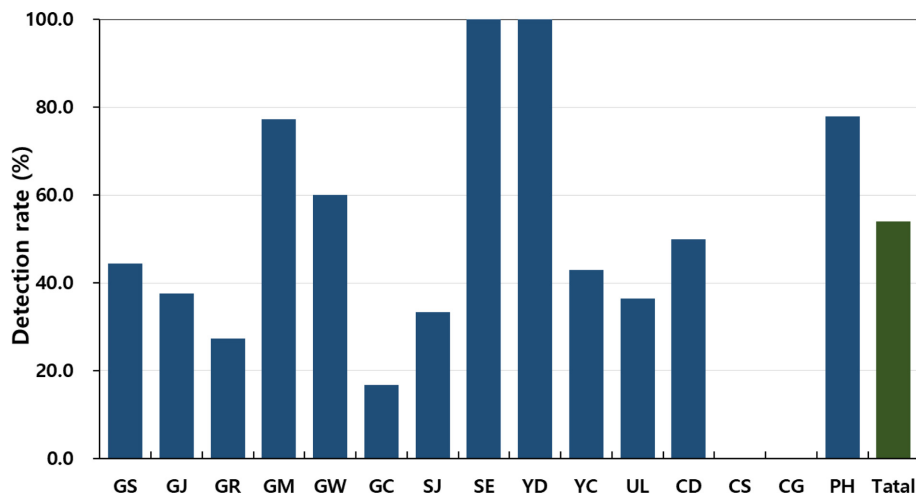


Fig. 4. Detection rate of city of water sample(detection limit: 0.5 µg/l). (GS: Gyeongsan, GJ: Gyeonju, GR: Goryeong, GU: Gumi, GW: Gunwi, GC: Gimcheon: SJ: Sangju, SE: Seongju, YD: Yeongdeok, YC: Yeongcheon, UL: Ulleung, CD: Cheongdo, CS: Chengsong, CG: Chilgok, PH: Pohang)

>고령군>김천시 순이며 순이며 산업시설이 많은 포항시와 구미시가 타 시군에 비해 비교적 높은 비율로 은이 검출된 것으로 나타났다(Fig. 4). 이는 산업시설과 산업활동에 의해 은의 검출률에 영향이 있을 수 있음을 보여준다. 전체 분석 결과에서 농도 기준으로 시군을 비교하면 고령군이 22.4 µg/L로 가장 높고 상주시 16.8 µg/L, 군위 9.8 µg/L, 경산 9.3 µg/L 등이며 그 외 다른 시군의 경우 0-6.8 µg/L의 범위를 보이고 있다(Fig. 5). 고령군의 경우 은 농도의 표준편차도 62.5로 특정 지역의 시료에서 상대적으로 고농도의 은이 검출되었다는 것을 알 수 있다.

채취한 시료 중 검출 한계인 0.5 µg/L 이상으로 검출된 시료의 분석 결과에 의하면 경산시 20.9 µg/L, 경주시 7.9 µg/L, 고령군 82.1 µg/L, 구미시 2.3 µg/L, 군위군 16.3 µg/L, 김천시 8.3 µg/L, 상주시 50.3 µg/L, 성주군 0.6 µg/L, 영덕군 2.9 µg/L, 영천시 5.5 µg/L, 울릉군 10.4 µg/L, 청도군 13.4 µg/L, 포항시 7.2 µg/L 등이다(Fig. 6).

전체 분석 결과에서 농도를 기준으로 비교하면 고령군>상주시>군위군>경산시>청도군>포항시>울릉군>경주시 등이며, 검출 한계인 0.5 µg/L 이상을 기준으로 평균 농도를 비교하면 고령군>상주시>경산시>군

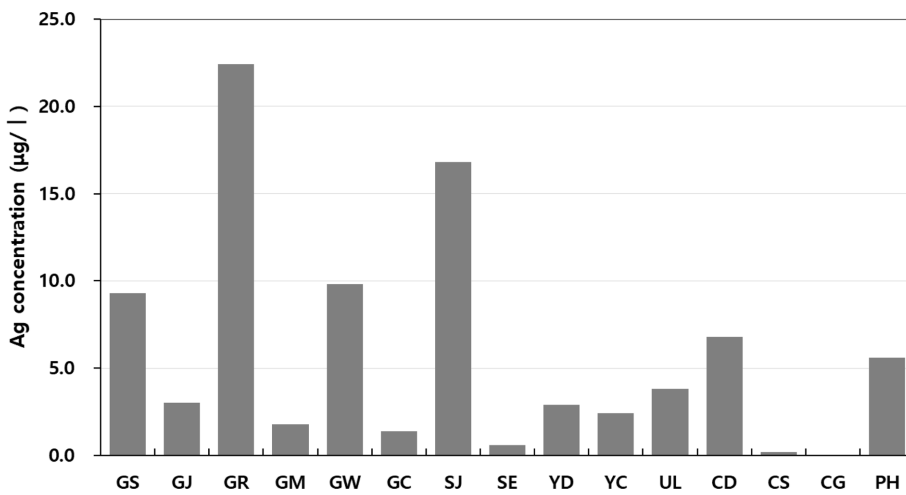


Fig. 5. Average Ag concentrations with sampling site.

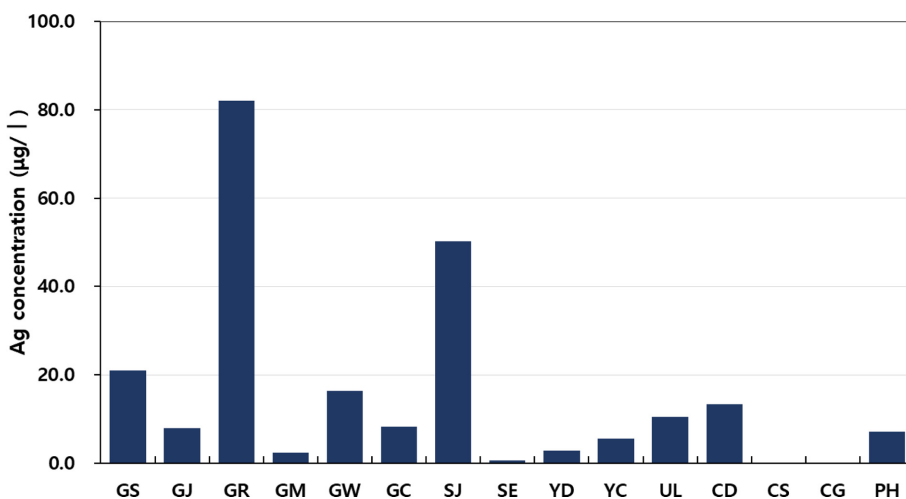


Fig. 6. Average Ag concentrations over detection limit of 0.5 µg/l with sampling site.

Table 4. Ag concentration of water and rock type of sampling site

Types of water sample	Site	Ag concentration ($\mu\text{g/l}$)	Rock type
Community drinking water	Pohang	97.2	Andesite
	Pohang	45.5	Sedimentary rock
Drinkable spring water	Sangju	50.3	Granite
Emergency feed water	Gyeongsan	46.7	Andesite
	Gunwi	44.4	Sedimentary rock
	Gyeongsan	33.2	Sedimentary rock
	Yeongcheon	21.2	Sedimentary rock
Water works	Ulleung	118.0	Basalt
	Pohang	42.0	Sedimentary rock
	Pohang	20.0	Andesite
	Ulleung	65.5	Basalt
Simplified water service	Pohang	90.5	Sedimentary rock
	Pohang	49.6	Granite
	Pohang	25.2	Basalt
Groundwater	Goryeong	208.0	Sedimentary rock
	Ulleung	47.9	Basalt
	Goryeong	37.9	Gneiss

위군>청도군>울릉군>김천시>경주시>포항시 등으로 약간의 차이를 나타낸다.

시료 채취 지점의 지질과의 연관성을 알아보기 위하여 미국 환경보호청의 기준인 $100 \mu\text{g/L}$ 의 20%에 해당하는 $20 \mu\text{g/L}$ 이상의 농도를 나타내는 17개의 시료에 대해 시료 채취 지점의 암석에 대해 조사하였다. Table 4는 은의 농도가 $20 \mu\text{g/L}$ 이상되는 시료 채취 지점에 대한 은의 농도와 암석의 종류를 나타낸 것이다. 시료 채취 지역인 울릉군의 지질은 주로 화산암류로 현무암과 조면암으로 구분되지만 대부분 현무암이 분포하고 있다. 울릉군에서 채취한 시료는 3개로 채취 지점은 현무암 지대이고 정수 2개와 지하수 1개이다. 상수 원수인 계곡수의 은의 농도가 $118.0 \mu\text{g/L}$ 으로 미국 환경보호청의 기준인 $100 \mu\text{g/L}$ 을 초과하는 것으로 나타난다. 울릉군을 제외한 다른 지역은 대체로 경상계에 속하는 암석으로 중생대 백악기 퇴적암과 화산암류 그리고 이를 관입한 화강암류들이 분포한다. 모암이 안산암인 지역에서 채취한 시료는 포항시의 마을상수도과 정수, 경산시의 비상급수로 은의 농도는 각각 $97.2 \mu\text{g/L}$, $20.0 \mu\text{g/L}$, $46.7 \mu\text{g/L}$ 이다. 포항시, 영천시, 군위군, 고령군의 경상계 퇴적암에서 채취한 시료는 마을 상수도, 비상급수, 정수, 소규모

급수시설, 지하수 등으로 다양하며 은의 농도는 21.2 - $208.0 \mu\text{g/L}$ 으로 농도값의 차이가 아주 크다. 특히 고령군 지하수의 $208.0 \mu\text{g/L}$ 의 농도는 미국 환경보호청의 기준인 $100 \mu\text{g/L}$ 을 2배 초과하는 값이다. 편마암 지역에서 채취한 시료는 고령군의 지하수로 $37.3 \mu\text{g/L}$ 이며 화강암 지역은 상주시의 먹는 샘물 원수와 포항시의 소규모 급수시설로 각각 50.3 과 $49.6 \mu\text{g/L}$ 으로 비슷한 값을 나타낸다. 암석의 종류에 따른 은의 평균 농도는 퇴적암>현무암>안산암>화강암>편마암 순이며 울릉군의 현무암과 고령군의 퇴적암에서 채취한 시료에서 미국 환경보호청의 기준을 초과하는 것으로 나타났다(Fig. 7). 위에서 언급한 다양한 변수가 종합적으로 고찰되어야 하나 시료의 수가 충분하지 않고 은의 기원이 자연적인 것과 인위적인 것이 동시에 나타나므로 이를 종합적으로 판단하기 어렵다. 또한 정수처리공정이 각 처리시설에 따라 다르므로 정수처리 등을 일괄적인 인자로 반영하기 어렵다. 현재 연구결과에서 은의 농도가 미국기준에 비추어 크게 염려할 사항은 아니지만 공업단지나 자연적 기원에 의해 고농도로 검출될 경우 이에 대한 관리 대책이 필요할 것으로 판단된다.

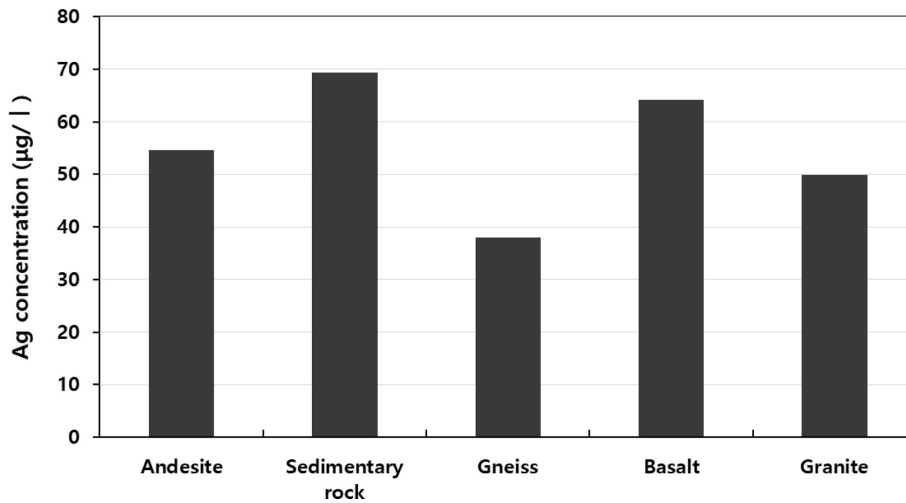


Fig. 7. Ag concentration of water with rock type of sampling site.

결 론

경북지역의 대형 상수시설을 제외한 마을 상수도, 비상급수, 상수 정수, 소규모급수시설, 지하수 등의 물 시료를 대상으로 은의 농도를 조사하였으며 시료의 종류, 시료 채취 위치, 시료 채취 지역의 지질 등을 고려하여 특성을 분석하였다.

총 293개의 시료 중 54%인 161개의 시료가 0.5 µg/L 이상의 은을 포함하고 있으며 미국 EPA의 환경기준을 초과한 개수는 2개로 약 0.67%의 초과율을 보였다. 사용 용도별 구분에서는 마을 상수도와 소규모 급수시설에서 검출률이 상대적으로 높으며 농도 기준으로는 지하수에서 상대적으로 높은 농도를 보여 인위적 오염원과 지질적 기원이 동시에 작용한 것으로 판단되었다. 시료 채취 위치에 따른 경향은 포항, 구미 등 산업단지가 많은 지역에서 비교적 검출률이 높으며 검출농도 기준으로는 고령군의 시료에서 높은 농도의 은이 검출되었다. 시료 채취 지역의 모암의 종류에 따라 약간의 농도 차이를 나타내며, 은의 평균 농도는 퇴적암>현무암>안산암>화강암>편마암 순으로 울릉군의 현무암과 고령군의 퇴적암에서 채취한 시료에서 미국 환경보호청의 기준을 초과하였다. 은은 용해성 은이 입자성 은으로 변화할 수 있고 입자성 은이 다시 용해될 수 있으므로 물의 pH 및 산화, 환원, 자연 유기물질 등 코팅제의 존재 여부에 따라 물속에서의 농도가 변화할 수 있어 종합적이고 광범위한 조사가 필요하다고 판단된다.

사 사

이 논문은 안동대학교 기본연구지원사업에 의하여 연구되었음

REFERENCES

Dobias, J. and Bernier-Latmani, R., 2013, Silver Release from Silver Nanoparticles in Natural Waters, Environ. Sci. Technol., 47, 4140-4146.

Dong, B., Liu G, Zhou, J., Wang, J., Jin R., Zhang, Y., 2020, Effects of reduced graphene oxide on humic acid-mediated transformation and environmental risks of silver ions, Journal of Hazardous Materials, 385, 203-212.

Hong, N.H., Jung, Y.J. Park, J.W., 2016, Ecotoxicity Assessment of Silver Nanomaterials with Different Physico-chemical Characteristics in Diverse Aquatic Organisms, Korean J. Environ. Biol. 34, 183-192.

Hu, G., and Cao, J., 2019, Occurrence and significance of natural ore-related Ag nanoparticles in groundwater systems, Chemical Geology, 515, 9-21.

Jeong, E.M., Chae, S.R., Shin, H.S., 2010, Effects of Silver Nanoparticles on Biological Wastewater Treatment Processes, Korean Society on Water Environment, 459-460.

Jiménez-Lamana, J., and Slaveykova, V.I., 2016, Silver nanoparticle behaviour in lake water depends on their surface coating, Science of the Total Environment, 573, 946-953.

Jung, Y.J., Kim, J.Y., Yang, S.Y., Lee, B.G., Kim, S.D., 2012, Bioaccumulation of Silver Nanoparticles in Oryzias Latipes through Aqueous Exposure, Korean Society of Environmental Health and Toxicology, 2012, 10.

- Lee, D.H., Kim, H.C., Choi, J.W., Choi, I.H., Maeng, S.K., 2015, Effect of silver nanoparticles on the performance of riverbank filtration: Column study, *Journal of Korean Society of Water and Wastewater*, 29, 77-88.
- Li, P., Sul, M., Wang, X., Zou, X., Sun, X., Shi, J., Zhang, H., 2012, Environmental fate and behavior of silver nanoparticles in natural estuarine systems, 88, 248-259.
- Li, X., and Lenhart, J., 2012, Aggregation and Dissolution of Silver Nanoparticles in Natural Surface Water, *Environ. Sci. Technol*, 46, 5378-5386.
- Myagkaya, I.N., Lazareva, E.V., Gustaytis, M.A., Zhmodika, S.M., 2016, Gold and silver in a system of sulfide tailings. Part 1: Migration in water flow, *Journal of Geochemical Exploration*, 160, 16-30.
- Neukum, C., Braun, A. and Azzam, R., 2014, Transport of engineered silver (Ag) nanoparticles through partially fractured sandstones, *Journal of Contaminant Hydrology*, 164, 181-192.
- Odzak, N., Kistler, D. and Sigg, L., 2017, Influence of daylight on the fate of silver and zinc oxide nanoparticles in natural aquatic environments, *Environmental Pollution*, 226, 1-11.
- Ouyang, S., Hu, X., Zhou, Q., Li, X., Miao, X., Zhou, R., 2018, Nanocolloids in Natural Water: Isolation, Characterization, and Toxicity, *Environ. Sci. Technol.*, 52, 4850-4860.
- Tan, Z., Guo, X., Yin, Y., Wang, B., Bai, Q., Li, X., Liu J. and Jiang, G., 2019, Freezing Facilitates Formation of Silver Nanoparticles under Natural and Simulated Sunlight Conditions, *Environ. Sci. Technol*, 53, 13802-13811.
- Tosco, T. and Sethi, R., 2018, Human health risk assessment for nanoparticle-contaminated aquifer systems, *Environmental Pollution*, 239, 242-252.
- Tugulea, A.M., Bérubé D., Giddings, M., Lemieux, F., Hnatiw, J., Priem, J., Avramescu, M.L., 2014, Nano-silver in drinking water and drinking water sources: stability and influences on disinfection by-product formation, *Environ Sci Pollut Res*, 21, 11823-11831.
- Xiao, J., Wang, L., Denga, L., and Jin, Z., 2019, Characteristics, sources, water quality and health risk assessment of trace elements in river water and well water in the Chinese Loess Plateau, *Science of the Total Environment*, 650, 2004-2012.

Received June 16, 2020

Review started June 24, 2020

Accepted September 24, 2020

[저 자 정 보]

- 이해근 : 경상북도 보건환경연구원/연구원
- 김정진 : 안동대학교 지구환경과학과/교수
- 김영훈 : 안동대학교 환경공학과/교수