

## 울산지역 지하수, 하수 및 하천수의 VOCs 오염특성

조병욱\* · 윤욱 · 임현철 · 성익환 · 장우석

한국지질자원연구원 지하수지열연구부

### Characteristics of Groundwater, Sewage Water and Stream Water Contamination Based on VOCs Concentration Around Ulsan, Korea

Byong-Wook Cho\*, Uk-Yun, Ig-Hwan Sung, Hyun-Chul Im and Woo-Seog Jang

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

To investigate the characteristics of the volatile organic compounds (VOCs) concentration in the groundwater around Ulsan, Korea, 168 groundwaters, 12 stream waters, and 6 sewage waters were analyzed for 61 VOCs. Results showed that VOCs were not detected in stream waters and total VOCs concentration in 5 sewage waters was in the range of ND-22.3  $\mu\text{g/L}$ . In 78 groundwater samples more than one VOCs were detected and VOCs concentration of the samples ranged from 0.1  $\mu\text{g/L}$  to 387.1  $\mu\text{g/L}$ . However, VOCs concentration of 66 samples out of 78 samples showed less than 10  $\mu\text{g/L}$  and that of only 6 samples exceeded Korea drinking water limit (KDWL). 42 VOCs detected from the 168 groundwaters were 14 aromatic hydrocarbons out of 25, 27 chlorinated aliphatic hydrocarbons out of 35, and methyl tert-butyl ether (MTBE). Detection rate of each VOCs in the groundwaters was as follows: chloroform in 43 samples (25.6%), methylene chloride in 36 samples (21.4%), TCE in 26 samples (15.5%), 1,1-dichloroethane in 19 samples (1.3%), PCE in 16 samples (9.5%), cis-1,2-DCE in 15 samples (8.9%), and toluene in 14 samples (8.3%). Even though VOCs concentration in the groundwaters of the study area is still low, the city is expanding and the drinking water limit is becoming strict, and therefore continuous monitoring is necessary.

**Key words** : groundwater, VOCs, sewage water, contamination

울산광역시 일대 지하수내 VOCs 함량을 파악하기 위하여 168개의 지하수, 12개의 하천수, 6개의 하수 시료를 채취하여 61개 성분의 VOCs를 분석하였다. 분석결과 하천수에서는 VOCs가 검출되지 않았고 도심에 위치한 5개 하수의 총 VOCs 함량은 ND-22.3  $\mu\text{g/L}$ 으로 낮은 편이었다. 168개 지하수 시료에서 분석된 61개 VOCs 성분 중 1성분 이상 검출된 시료 수는 78개이다. 78개 지하수 시료의 총 VOCs 함량은 0.1  $\mu\text{g/L}$ -387.1  $\mu\text{g/L}$ 의 범위이나, 78개 시료의 84.6%인 66개 시료의 총 VOCs 함량이 10  $\mu\text{g/L}$  이하이고, 음용수기준치를 넘는 시료는 6개에 불과하다. 검출된 VOCs 성분은 분석된 61개 중 42개 성분으로 방향족탄화수소(Aromatic hydrocarbon)가 25개 성분 중 14개 성분이, 염소계지방족탄화수소(Chlorinated aliphatic hydrocarbon)가 35개 성분 중 27개 성분, 그리고 MTBE가 검출되었다. VOCs 성분의 검출빈도로 보면 클로로포름이 전체 시료의 25.6%에 해당하는 43개로서 가장 높다. 그 다음으로는 methylene chloride 21.4%(36개), TCE 15.5%(26개), 1,1-dichloroethane 11.3%(19개), PCE 9.5%(16개), cis-1,2-DCE 8.9%(15개), toluene 8.3%(14개)의 순서로 검출되고 있다. 연구지역 지하수의 VOCs의 함량범위로 볼 때, 아직까지 VOCs에 의한 지하수 오염은 우려할만한 수준은 아니나, 도시화가 진행되고 있고, 음용수기준치가 강화되는 경향 등을 고려할 때 지속적인 관찰이 요구된다.

**주제어** : 지하수, 휘발성유기화합물, 하수, 오염

\*Corresponding author: cbw@kigam.re.kr

## 1. 서 론

산업 활동의 증가와 고밀도화에 따른 지표수의 부족과 수질 오염이 가속화되고 있어서 지하수 자원의 중요성이 부각되고 있다. 그러나 지하수자원 역시 부분별한 개발과 관리 소홀로 인해서 일부지역 지하수에서는 수량고갈과 수질 저하가 일어나고 있다. 지하수의 오염은 방사성물질, 불소, 비소 등의 지질 기원인 자연적인 오염과 인간 활동과 관계가 있는 인위적인 오염으로 구분할 수 있다. 인위적인 오염에서 중요성이 커지고 있는 항목은 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds)이다. 현재 국내 먹는물 수질 기준 55개 항목 중에서 건강상 유해한 유기물질은 총트리할로메탄, 클로로포름 등을 포함하여 16개 항목이지만(환경부, 2004), 그 수는 점점 늘어날 것으로 예상된다. 즉, US EPA의 음용수 기준 102개 항목 중에서 60개가 유기화합물이고, 국가기술지도에서도 2011년까지 국내 먹는물의 수질 기준을 WHO에서 권장하고 있는 121개 먹는물 항목 기준을 완전 충족한다는 목표를 세우고 있다(한국과학기술기획평가원, 2002).

VOCs에 대한 정의는 나라마다 약간은 다르나 국내의 경우 대기환경보전법 시행령 제39조 1항에서는 석유화학제품 유기용제 기타물질로서 환경부장관이 관계중앙 행정기관의 장과 협의하여 고시하는 물질로 정의하고 있다(환경부, 1999). 지하수의 VOC 오염은 연료, 가솔린, 용매제, 세탁제, 제유제, 페인트, 잉크, 염색제, 냉매 및 살충제를 포함하는 상업 및 산업 용품과 가정용품으로부터 발생한다(윤옥 등, 2003). 대부분의 VOCs는 암을 유도하는 유독성 유기화합물로 판명되고 있어서 전 세계적으로 음용수의 휘발성 유기물질 규제 지침 및 법령체정이 강화되고 있는 추세이다. 이러한 추세에 따라 국내에서도 지하수의 VOCs에 대한 관심이 높아져서 과기부의 프론티어사업, 환경부의 차세대 핵심환경기술개발사업 등에서 지하수의 VOCs 저감, 복원 기술에 대한 연구가 이루어지고 있다.

지금까지 VOCs에 의한 지하수의 오염 실태 연구로는 이창균 등(1999)에 의한 충남지역 598개 지하수에 대한 10개 VOCs 성분 분석연구, 이평구 등(2001)에 의한 서울지역 27개 지하수에 대한 61개 VOCs 분석, 박성숙 등(2002)에 의한 서울지역 38개 지하수에 대한 40개 성분의 VOCs 분석, 윤옥 등(2003)에 의한 광주지역 21개 지하수에 대한 61개 VOCs 성분 분석연구 등이 있다. 외국의 VOCs에 의한 지하수 오염 사례 연구는 VOCs의 오염특성상 지표 오염원과 밀접한 관계에

있기 때문에 주로 토지이용과 연계한 해석이 주를 이루고 있다(Barber *et al.*, 1996; Eckhardt and Stackelberg, 1995; Trojan *et al.*, 2003). 이러한 휘발성 유기화합물에 대한 연구는 그 위해성이 매우 높다는 점에서 앞으로도 활발하고 지속적인 연구가 필요하다.

본 연구는 도시지역인 울산광역시의 4개 구를 대상으로 총 168개의 지하수, 6개의 하수, 12개의 하천수 시료에 대해 61개 VOCs 성분을 분석하여 연구지역 지하수의 전반적인 VOCs의 종류와 농도 분포를 제시함에 그 목적이 있다.

## 2. 위치 및 지질개요

연구지역은 울산광역시 중구, 동구, 남구, 북구로 이루어져 있으며, 그 면적은 301 km<sup>2</sup>이고, 인구는 2002년 현재 878,000명이다. 주 하천은 태화강으로서 연구지역의 서쪽에서 동남방향으로 흘러 울산만에 유입되고 있으며, 태화강의 지류인 동천은 연구지역의 북쪽에서 남으로 흘러 태화강에 합류되고 있다. 연구지역의 토지이용은 대부분이 산림이나, 태화강 주변과 이남 지역, 동구의 방어동 부근은 주거, 상업지역으로 이용되고 있다. 남구의 동측과 북구 효문동 일대, 동구 미포동 일대는 공업지역으로 이용되고 있다(성익환 등, 2003).

연구지역의 지질은 하양층군에 속하는 백악기 울산층과 이를 관입 또는 분출한 백악기 유천층군의 안산암, 그리고 백악기 말 내지 제 3기초의 불국사 화강암류로 구성되어 있으며, 이를 제 3기의 당사 안산암과 정자역암이 관입 피복하고 있다. 울산단층을 따라서 북에서 남으로 흐르는 동천과 태화강이 만나는 지역에는 하상 퇴적층이 발달하여 있다. 이들은 주로 점토사와 역으로 구성되는데, 그 두께는 최대 53.2m에 이르는 것으로 알려져 있다(성익환 등, 2003).

## 3. 시료채취 및 분석

연구지역 지하수의 VOCs를 분석하기 위하여 시료가 채취된 지하수공의 수는 총 168개이다(Fig. 1). 168개 지하수공을 이용하고 있는 업종별로 분류하면 공장이 36개, 목욕탕 31개, 아파트 20개, 학교 20개, 주유소가 9개이며, 나머지는 민방위용 비상급수시설, 음식점, 개인 소유 지하수공들이다. 연구지역과 같은 도시지역에서는 상수도과 하수도의 누수가 중요한 지하수 유입원이 될 수 있기 때문에 연구지역내의 6개

지점에서 하수를 채취하여 VOCs를 분석하였다. 그러나 수돗물은 그 특성상 오염물질이 거의 없기 때문에 분석하지 않았다. 한편 도시지역의 하천수도 지하수의 공급원이 될 수 있기 때문에 연구지역내의 대표적인 하천인 태화강과 동천에서 각각 7개, 5개의 시료를 채취하여 VOCs를 분석하였다.

지하수, 하수, 하천수 시료의 대부분은 강우량이 적어 수질이 상대적으로 안정한 갈수기인 2002년 4월에서 6월, 2003년 4월에서 6월 사이에 채취되었는 바, 10~20분간의 양수를 통해 지하수공 체적의 약 3~5배를 배출시킨 다음(Barcelona *et al.*, 1985), 수질이 안정을 이루었을 때 채취되었다. 채취된 지하수 시료에 대한 VOCs 성분 분석은 미국지질조사소(USGS)의 NAWQA 프로그램에서 선정된 60개 VOCs 항목(방향족 탄화수소 25종과 할로겐지방족탄화수소 35종)과 MTBE 1종을 대상으로 하였다. VOCs의 분석은 한국 지질자원연구원에서 수행하였으며, 분석방법은 퍼지엔트랩(purge and trap)과 기체크로마토그래피/질량분석법(GC/MS)을 이용하여 물의 VOCs를 동시에 분석할 수 있는 미국 EPA 524.2 방법에 따랐다(US EPA, 1992). 퍼지엔트랩 조건은 트랩 물질로 carbopack R. carboxen blend, purge 시간은 11분, 온도는 30°C, 퍼지흐름(purge flow)은 20 mL/min, open split, 탈착 시간은 250°C/5 min, 퍼지 흐름은 40 mL/min이다. GC의 경우 컬럼(column)은 DB-5 MS(5% Phenyl methyl silicon gum)을 이용하였고, 내경 0.25 mm, 길이 60 m, 필름 두께는 0.25 µm로 T&W 회사 제품을

이용하였다. 운송체(carrier)는 헬륨을 이용하였으며, 컬럼흐름(column flow)은 1 mL/min을 유지하였다. MSD Mode는 45~300 amu로 스캔하였으며, EI(electron impact) mode는 70 eV를 사용하였다. 기기분석 한계는 0.02~0.05 µg/L이다.

#### 4. 연구결과 및 토의

##### 4.1. 지하수 유출입과 지하수위 분포

도시지역 지하수 수지와 수질에 있어서 강우에 의한 자연침투량 뿐만 아니라 인위적인 요인에 의한 지하수 유출과 유입도 중요하다. 인위적인 지하수 유출의 대부분은 지하수공에서의 양수이다. 연구지역의 지하수공수와 사용량은 2000년 12월 현재 각각 1,991개와 31,752 m<sup>3</sup>/d에 불과하여(건설교통부, 2001) 타 대도시 에 비해서 적은 편이다. 인위적인 지하수 유입으로는 상, 하수도의 누수를 들 수 있는데, 예로서 독일 Dresden 시의 상수도와 하수도의 누수량은 각각 18%와 5%로 보고된 바 있다(Grischek *et al.*, 1996). 연구지역에 공급되는 상수도 생산량은 2002년 현재 286,830 m<sup>3</sup>/d이고(울산광역시 상수도사업본부, 2002), 2000년 현재 울산광역시의 상수도 누수율은 생산량의 12%로 알려져 있다(환경부, 2002). 하수도 발생량은 통상 상수도 생산량과 비슷하거나 약간 많은 것으로 알려져 있어서 약 300,000 m<sup>3</sup>/d로 추정된다. 만약 연구지역 상수도와 하수도의 누수율을 각각 15%로 가정하면 인위적인 지하수 유입 가능량은 지하수 양수량의 약 3배가 되는 셈이다. 이러한 인위적인 지하수 유출과 유입은 강우 침투와 지하 지질에 의해 결정되는 지하수의 수질에 영향을 미칠 수 있다.

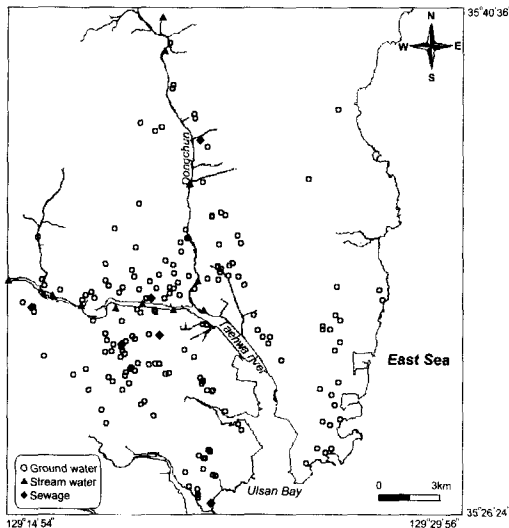


Fig. 1. Location map of the sampling sites.

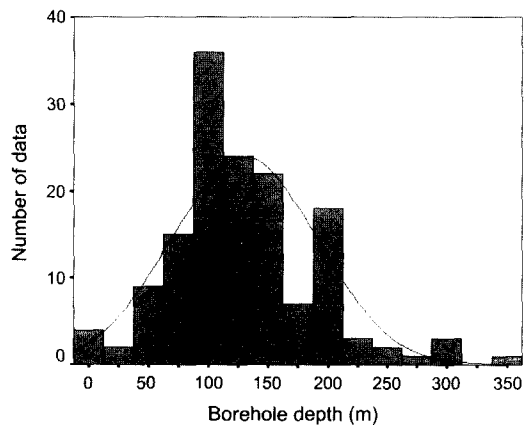


Fig. 2. Histogram of the borehole depth (N=147).

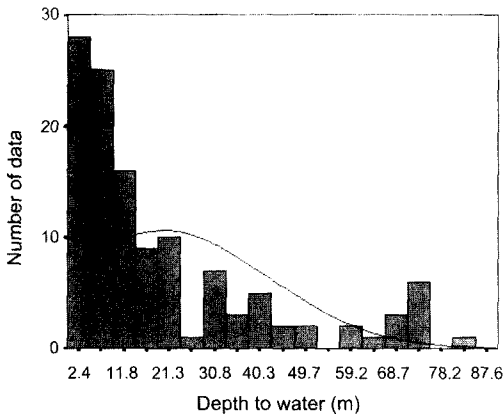


Fig. 3. Histogram of the DTW (N=121).

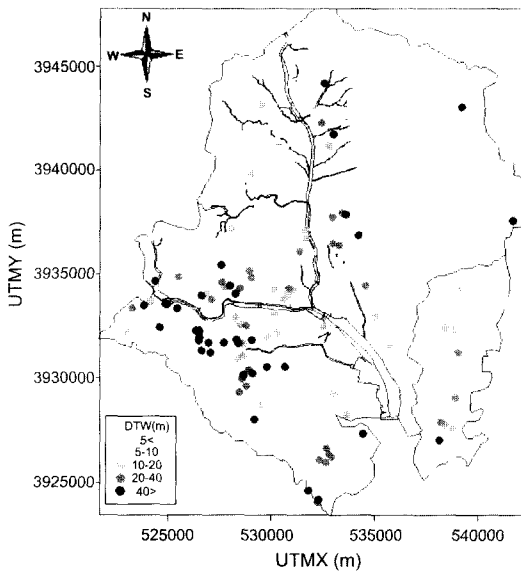


Fig. 4. Distribution map of DTW in the study area (N=191).

VOCs 분석이 이루어진 168개 지하수공 중에서 굴착심도를 알 수 있는 147개 지하수공의 심도는 최저 2m에서 최고 360m이고, 평균 굴착심도는 130.2m이다. Fig. 2에서 보듯이 전체 지하수공의 95%가 심도 50m 이상으로서 VOCs가 분석된 지하수공은 대부분이 기반암까지 굴착되어 있는 셈이다. 연구지역의 지하수위 분포 파악에 있어서 지하수위등고선 대신에 지하수심(DTW; Depth to water table)을 이용하였는바, 이는 연구지역의 지역별 지형고도 차가 크기 때문이었다. 168개 지하수공 중에서 지하수위 측정이 이루어진 121개 지하수공의 DTW는 0m에서 90m이고 (Fig. 3), 평균 DTW는 20.3m로서 서울지역 DTW의

6.1m, 부산지역의 17.74m, 광주지역의 11.73m에 비해서 더 깊다(성익환 등, 2003). Fig. 4는 VOCs의 분석이 이루어진 168개 지하수공을 포함한 총 191개 지하수공을 이용하여 작성된 연구지역 지하수의 DTW 분포도로서 대체로 동천과 태화강이 합쳐지는 지역에서 지하수심이 낮다. 동천과 태화강이 합쳐지는 지역을 제외한 지역에서는 대체로 지하수심이 깊으나, 인접 지하수공들간의 지하수심의 차이가 크다. 즉, 한 지하수공의 DTW가 깊다고 해서 인접한 지하수공의 DTW가 반드시 깊지는 않다. 이는 이들 지역에서는 충적층과 풍화대의 층후가 얇아서 지하수는 주로 기반암에 부존되어 있으며, 투수성이 낮음을 의미한다.

#### 4.2. 하수와 하천수의 VOCs 함량

도시지역 지하수의 유입에 있어서 강우에 의한 지하침투뿐만 아니라 상, 하수도의 누수량도 중요하다. 상수도의 경우 수질 특성상 오염물질이 거의 없기 때문에 본 연구에서는 VOCs 분석을 하지 않았다. 그러나 울산광역시(2002)에 따르면, 168개 지하수 시료가 채취된 2002년 6월 울산광역시 12개 정수장 원수의 총 트리할로메탄과 클로로포름 함량은 각각 11~46 µg/L과 0~17 µg/L였다.

하수의 경우는 도시의 생활폐수나 지표 오염물이 하수도로 유입되며, 하수도의 누수가 도시지역 지하수의 충전에 중요한 역할을 하기 때문에, 연구지역내 5개 하수 지점과 연구지역 대부분의 하수를 처리하고 있는 용연하수처리장 등 총 6개소를 선정하여 VOCs를 분석하였다(Fig. 1, Table 1). 분석결과에 따르면 6개 하수 중 중 5개 하수에서 61개의 VOCs 분석성분 중 총 26개 성분의 VOCs가 검출되었는바, 방향족탄화수소가 25개 성분 중 16개, 염소계지방족탄화수소가 35개 성분 중 10개가 검출되었고, MTBE는 검출되지 않았다. 한편 용연하수처리장에서는 방향족탄화수소가 검출되지 않았고 염소계지방족탄화수소가 5종 검출되었으나 높은 함량을 보인다. 전반적으로 보아서 지하수에 비해서 하수에서는 염소계지방족탄화수소보다는 방향족탄화수소의 검출률이 더 높게 나타난다. 용연하수처리장을 제외한 5개 하수 지점의 vinyl chloride, methylene chloride, 클로로포름의 함량은 각각 ND, ND-6.5 µg/L, ND-4.6 µg/L인데 비해서 울산만 해안가에 위치한 용연하수처리장은 각각 62 µg/L, 170 µg/L, 41 µg/L로 높게 나타난다(Table 1). 이는 연구지역의 주거, 상업지역 하수의 VOCs 함량은 낮으나, 공업지역인 남구일대를 거치면서 하수의 특정 VOCs 함량이 증

**Table 1.** Detected VOCs and concentrations in the 6 sewage waters.

	Youngyeon sewage treatment	Sewage water (5)	
		Range (µg/L)	No
<b>Aromatic hydrocarbons</b>			
naphthalene		0.6~0.7	2
toluene		0.2~19	4
ethylbenzene		0.1	4
m-xylene		0.1~0.2	3
p-xylene		0.1~0.2	2
o-xylene		0.1	1
1,2,4-trimethylbenzene		0.4	1
1,3,5-trimethylbenzene		0.3	1
isopropylbenzene		0.4	1
1,3-dichlorobenzene		0.3	1
n-propylbenzene		0.1	1
n-butylbenzene		0.1	2
tert-butylbenzene		0.1	1
4-isopropyltoluene		0.1~0.2	2
2-chlorotoluene		0.2	1
4-chlorotoluene		0.1	1
<b>Halogenated aliphatic hydrocarbon</b>			
methylene chloride	170.0	0.7~6.5	3
dibromomethane		0.1	1
bromochloromethane		0.1	2
chloroform	41.0	0.9~4.6	3
1,1,2,2-tetrachloroethane		0.4	1
1,2-dichloropropane		0.4	
1,2,3-trichloropropane	7.5		
vinylchloride	62.0		
1,1-dichloroethene (1,1-DCE)		2.0	1
trichloroethylene (TCE)	0.5		

가하는 것으로 판단된다. 전반적으로 보아서 용연하수 처리장을 제외한 연구지역내 5개 하수의 총 VOCs 함량은 ND-22.3 µg/L로 낮은 편이다.

도시지역에서의 하천은 일반적으로 하수의 배수로 역할을 하나, 지하수 사용량이 많은 지역에서는 하천수가 도시지역 대수층에 유입되기도 한다. 시료가 채취된 하천수 시료는 태화강에서 7개소, 동천에 5개소였는 바(Fig. 1), 모든 하천 시료에서 VOCs는 검출되지 않았다.

**4.3. 지하수의 VOCs 종류와 함량**

시료가 채취된 168개 지하수 시료에서 61개 VOCs 분석성분 중 1성분 이상 검출된 시료수는 78개 지점으로서 전체의 46.4%에 해당된다. 이는 서울지역 27개소에서 VOCs 1개 이상 검출률 81.5%(이평구 등, 2001)에 비하면 검출률은 낮은 편이다. 분석된 61개 VOCs 중에서 검출된 성분은 42개로서, 전체 분석 성분의 68.9%의 검출률을 보인다. 검출된 42개 성분을 세분하면 방향족탄화수소가 분석대상 25개 성분 중 14개 성분이 검출되어 검출률 56.0%, 염소계지방족탄화수소가

35개 성분 중 27개 성분이 검출되어 검출률 77.1%, 그리고 에테르에 속하는 MTBE이다(Table 2).

VOCs 성분의 검출빈도로 보면 클로로포름이 전체 시료의 25.6%에 해당하는 43개로서 가장 검출빈도가 높다. 그 다음으로는 methylene chloride 21.4%(36개), TCE 15.5%(26개), 1,1-dichloroethane 11.3%(19개), PCE 9.5%(16개), cis-1,2-DCE 8.9%(15개), toluene 8.3%(14개)의 순서로 나타나고 있다(Table 3). 클로로포름은 수돗물의 염소 소독시 발생하는 부산물로서 가장 우세하게 나타나는 TTHM이다. 연구지역 지하수에서 클로로포름의 검출빈도가 가장 높은 것은 본 연구지역이 도시지역으로서 주로 수돗물의 누수로 인한 지하침투로 볼 수 있다. 즉, 연구지역 정수장 원수의 클로로포름 함량은 0.0-17.0 µg/L이고(울산광역시, 2002), 168개 시료 중 클로로포름이 검출된 43개 시료의 중간값은 0.8 µg/L이다. 이와 비슷한 예로 영국의 Coventry 지역의 수돗물에서 60.1 µg/L, 하수에서 7.6~17.6 µg/L이 검출된 바 있으며, 지하수에서 평균 2.1 µg/L이 검출된 원인은 상수와 하수의 누수로 인한 결과로 보고한 바 있다(Buston *et al.*, 1993). 한편 연구지역 일부 지하수

Table 2. Detected VOCs and concentrations in the 168 groundwaters.

(unit :  $\mu\text{g/L}$ )

	Min	Max	Med	No
<b>Aromatic hydrocarbon</b>				
benzene	0.1	0.2	0.15	2
naphthalene	0.3	0.3	0.30	1
styrene	0.2	4.5	1.00	3
toluene	0.1	1.1	0.20	14
ethylbenzene	0.1	9.8	0.20	7
m-xylene	0.1	8.2	0.20	8
p-xylene	0.2	0.2	0.20	1
o-xylene	0.1	0.3	0.10	3
1,2,4-trimethylbenzene	0.1	0.2	0.10	3
1,3,5-trimethylbenzene	0.1	0.1	0.10	2
isopropylbenzene	0.2	0.2	0.20	1
chlorobenzene	0.1	0.1	0.10	1
1,4-dichlorobenzene	0.1	0.1	0.10	1
1,3-dichlorobenzene	0.1	0.2	0.15	2
<b>Halogenated aliphatic hydrocarbon</b>				
chloromethane	0.1	0.1	0.10	1
bromomethane	0.7	0.7	0.70	1
methylene chloride	0.1	15.5	0.45	36
dibromochloromethane	0.3	5.5	2.60	5
bromochloromethane	0.2	0.2	0.20	1
bromodichloromethane	0.3	7.5	1.70	7
dichlorodifluoromethane	0.5	0.5	0.50	1
trichlorofluoromethane	0.1	4.4	0.75	10
bromoform	0.4	12.7	0.50	3
chloroform	0.1	330.0	0.80	43
carbon tetrachloride	0.1	140.0	1.75	10
chloroethane	0.1	1.3	0.75	4
1,1,1-trichloroethane (1,1,1-TCA)	0.1	84.0	0.40	12
1,1-dichloroethane (1,1-DCA)	0.1	19.0	1.00	19
1,2-dichloroethane (1,2-DCA)	0.1	15.5	0.45	10
1,1,2-trichloroethane (1,1,1-TCA)	0.2	3.1	0.30	3
1,1,1,2-tetrachloroethane (1,1,1,2-PCA)	0.1	1.7	0.20	3
1,2-dichloropropane	0.8	0.8	0.80	1
2,2-dichloropropane	0.1	0.1	0.10	1
cis-1,2-dichloroethene (cis-1,2-DCE)	0.1	16.3	0.30	15
vinylchloride (VC)	0.2	7.1	3.65	2
1,1-dichloroethene (1,1-DCE)	0.3	39.0	1.00	7
trans-1,2-dichloroethene	0.2	2.6	0.20	3
tetrachloroethylene (PCE)	0.1	9.0	0.15	16
trichloroethylene (TCE)	0.1	62.0	0.30	26
1,1-dichloro-1-propene	0.1	0.1	0.10	1
cis-1,3-dichloro-1-propene	0.6	1.2	0.90	2
<b>Ethers</b>				
methyl-tert-butylether (MTBE)	0.1	4.1	0.40	14

시료의 클로로포름 함량이 330.0  $\mu\text{g/L}$ , 64.0  $\mu\text{g/L}$ 로도 검출되어 이들은 점오염원에 의한 것임을 지시한다.

검출된 지하수의 VOCs 성분들의 함량을 보면 전체 적으로 상당히 낮은 값을 보인다. 즉, VOCs가 검출된 78개 시료의 총 VOCs 농도는 0.1  $\mu\text{g/L}$ 에서 387.1  $\mu\text{g/L}$ 의 범위를 보이나, 78개 전체 시료의 84.6%에 해당하는 66개 시료의 총 VOCs의 함량이 10  $\mu\text{g/L}$  이하

로 나타나고 있으며, 50  $\mu\text{g/L}$ 을 넘는 시료는 전체의 3.8%인 3개 시료에 불과하다. 또한 클로로포름에서 330.0  $\mu\text{g/L}$ , 사염화탄소의 140.0  $\mu\text{g/L}$ , 1,1,1-TCA에서 84.0  $\mu\text{g/L}$ , PCE에서 62.0  $\mu\text{g/L}$  등의 최대 함량을 보이지만, 이들의 중간값은 각각 0.80  $\mu\text{g/L}$ , 1.75  $\mu\text{g/L}$ , 0.40  $\mu\text{g/L}$ , 0.30  $\mu\text{g/L}$ 을 보일뿐이다(Table 2). 연구지역 지하수의 총 VOCs 함량은 6개의 하수 중 용연하수처

리장 1개소를 제외한 5개 하수의 함량보다 약간 낮은 정도이다. 분석된 61개 VOCs 항목 중에서 검출빈도가 가장 높은 6개 VOCs의 함량분포를 파악하기 위하여 Boxplot에 도시하였다(Fig. 5). 그림에서 보는 바와 같이 6개 VOCs의 함량은 소수의 고품량 시료에 의하여 최대값이 크게 나타나나, 중간값은 낮음을 알 수 있다. VOCs가 검출된 78개 지하수 시료의 총 VOCs 함량분포도(Fig. 6)에서도 고품량 지역은 밀집되어 나타나지

않고, 산발적으로 나타나고 있다. 전체적으로 보아서 지하수의 총 VOCs 함량은 낮고, 인접 지하수 시료간의 VOCs 함량에 차이가 큰, 점 오염 형태로 나타나고 있는 것은 VOCs에 의한 연구지역 지하수의 오염이 아직 심하지 않음을 의미한다. 이는 연구지역에서 지하수의 주 오염원으로 작용할 하수의 VOCs 함량이 낮으며, 지하수 이용량이 적음과, 이 지역의 지질이 기반암

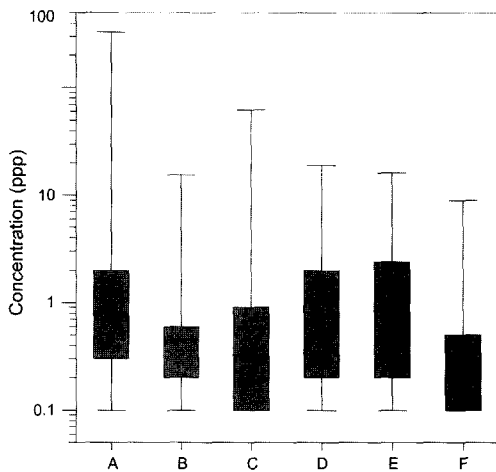


Fig. 5. Boxplots showing the range of 6 VOCs in the groundwater. (A: chloroform, B: methylene chloride, C: TCE, D: 1,1-DCA, E: cis-1,2-DCE, F: PCE)

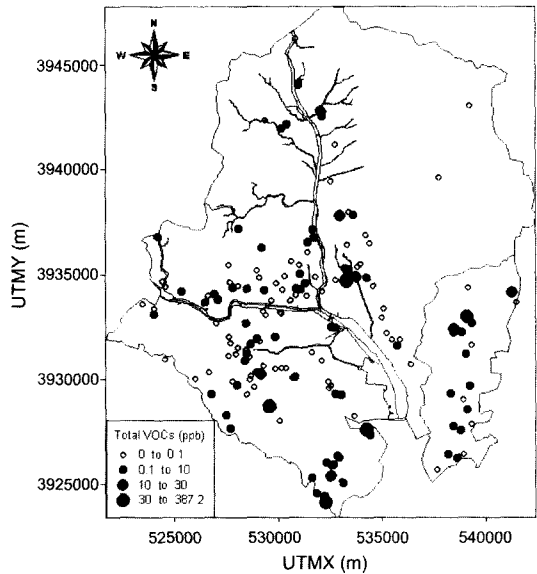


Fig. 6. Distribution of total VOCs in the groundwater.

Table 3. Ranking of the detected VOCs in the 168 groundwaters.

Rank	Compounds	Detection frequency (n=168)	
		Number	Percent
1	chloroform	43	25.6
2	methylene chloride	36	21.4
3	TCE	26	15.5
4	1,1-dichloroethane (1,1-DCA)	19	11.3
5	PCE	16	9.5
6	DCE	15	8.9
7	MTBE	14	8.3
8	toluene	14	8.3
9	1,1,1-trichloroethane (1,1,1-TCA)	12	7.1
10	trichlorofluoromethane (CFC 11)	10	6.0
11	carbon tetrachloride	10	6.0
12	1,2-dichloroethane (1,2-DCA)	10	6.0
13	m-xylene	8	4.8
14	1,1-dichloroethene (1,1-DCE)	7	4.2
15	bromodichloromethane	7	4.2
16	ethylbenzene	7	4.2
17	dibromochloromethane	5	3.0
18	chloroethane	4	2.4

Table 4. Concentration range and excess rate of 12 VOCs in the 168 groundwaters.

	Range ( $\mu\text{g/L}$ )	No. of detection(%)	No. of excess		Standard
			KDWS(US EPA)	KDWS(US EPA)	KDWS(US EPA)
carbon tetrachloride	0~140.0	10(6.0)	5(4)		2(5)
methylene chloride	0~15.5	36(21.4)	0(2)		20(5)
1,1,1-TCA	0~84.0	12(7.1)	0(0)		100(200)
PCE	0~9.0	16(9.5)	0(1)		10(5)
TCE	0~62.0	26(15.5)	1(4)		30(5)
1,1-DCE	0~39.0	17(4.2)	1(2)		30(7)
1,2-Dibromo-3-chloropropane	-	0(0.0)	0(0)		3(0.2)
benzene	0~0.2	2(1.2)	0(0)		10(5)
toluene	0~1.1	14(8.3)	0(0)		700(1,000)
ethyl benzene	0~9.8	7(4.2)	0(0)		300(700)
chloroform	0~330.0	43(25.6)	1(1)		80(80)
xylene	0~8.2	12(7.1)	0(0)		5000(1,000)

으로 이루어져 있기 때문에 오염물질의 지하 이동이 용이하지 않음과 관계가 있을 것으로 판단된다.

현재 국내 먹는물 수질기준(환경부, 2004)에 명시되어 있는 성분은 55개로서 이중 VOCs 관련 성분은 13개이다. 이 13개 VOCs 성분 중에서 총트리할로메탄을 제외한 12개 성분 중 기준치를 상회하는 VOC 성분은 4개 성분으로서 사염화탄소가 5개 지점에서, 그리고 TCE, 1,1-DCE, 클로로포름이 각각 1개 지점에서 기준치를 상회하였다. 전체 지하수 시료에서 음용수 기준치를 넘는 시료는 6개로서 3.6%에 불과한데 이는 1개 지하수 시료에서 사염화탄소, TCE, 1,1-DCE가 모두 기준치를 상회하였기 때문이다. 사염화탄소의 경우 검출된 시료수는 10개에 불과하지만, 이중 5개가 음용수 기준치를 넘기 때문에 주의가 요구되는 성분이다. 한편 연구지역 지하수의 12개 VOCs 함량에 대해서 US EPA의 음용수 기준치(US EPA, 2003)를 적용하면 전체 168개 시료 중 10개 시료가 기준치를 상회한다(Table 4). 현재 국내 음용수의 수질기준 항목은 55개이나 US EPA는 102개이고, 향후 먹는물 수질기준 강화가 예상되기 때문에 현재 국내 음용수의 기준치에 미달하고 있거나 수질기준 항목에 들어 있지 않은 VOCs 성분에 대해서도 관심을 가져야 할 것이다.

168개 지하수에서 검출되는 42개 항목의 VOCs의 함량범위, 음용수 기준치를 상회하는 시료수 등을 볼 때 일부 점 오염원을 제외하고는 아직까지 연구지역 지하수의 VOCs에 의한 오염은 우려할만한 수준은 아니나, 연구지역은 아직 도시화가 진행되고 있기 때문에 지하수의 VOCs의 함량은 증가할 것으로 예상되기 때문에 계속적인 관찰이 요구된다. 또한 Fig. 2, 3에서

보듯이 VOCs 분석용 시료가 채취된 지하수공의 심도는 대부분이 100~150 m이고 지하수위는 20 m 이내이기 때문에 VOCs의 오염특성상 본 연구 결과보다 천부 지하수의 오염가능성이 높을 가능성이 있다는 점에도 주목할 필요가 있다.

## 5. 결 론

울산광역시 4개 구의 168개 지하수 시료에 대하여 MTBE를 포함한 61개 항목의 VOCs를 분석한 결과 방향족탄화수소가 분석대상 25성분 중 14성분, 염소계 지방족탄화수소가 35성분 중 27성분, 에테르에 속하는 MTBE가 검출되었다.

VOCs가 분석된 168개 시료 중에서 78개 시료에서 1성분 이상의 VOCs가 검출되었으며 78개 시료의 총 VOCs의 함량 범위는 0.1  $\mu\text{g/L}$ 에서 387.1  $\mu\text{g/L}$ 이다. 그러나 VOCs가 검출된 78개 시료의 84.6%가 총 VOCs 함량이 10  $\mu\text{g/L}$  이하로 나타나고 있으며, 50  $\mu\text{g/L}$ 을 넘는 시료는 전체의 3.8%인 3개 시료에 불과하여 연구지역 지하수의 VOCs 함량은 낮은 편이다. VOCs 성분의 검출빈도로 보면 클로로포름이 전체 시료의 25.6%에 해당하는 43개로서 가장 검출빈도가 높다. 그 다음으로는 methylene chloride 21.4%(36개), TCE 15.5%(26개), 1,1-DCA 11.3%(19개), PCE 9.5%(16개), cis-1,2-DCE 8.9%(15개), toluene 8.3%(14개)의 순서로 나타나고 있다. 국내 음용수 기준치를 상회하는 VOCs 성분은 사염화탄소(5개 시료), TCE, 1,1-DCE, 클로로포름(각각 1개)이고 전체 168개 지하수 시료에서 음용수기준치를 넘는 시료는 6개로서



3.6%에 불과하다. 사염화탄소의 경우 검출된 시료 수는 10개에 불과하지만 이중 5개가 음용기준치를 넘기 때문에 주의가 요구되는 성분이다.

VOCs의 함량범위, 음용수 기준치를 상회하는 시료 수 등을 볼 때 아직까지 연구지역 지하수의 VOCs에 의한 오염은 우려할만한 수준은 아니나 도시화가 진행되고 있어서 VOCs 함량은 증가할 것으로 예상되고 음용수기준치가 강화되고 있는 추세이기 때문에 지속적인 관찰이 요구된다.

**참고문헌**

건설교통부 (2001) 지하수조사 연보. 788p.  
 박성숙, 윤성택, 최병영, 유순영 (2002) Heavy metals and VOCs contamination of urban groundwaters in Seoul, Korea. 지하수도양환경 추계학술발표회, p. 291-295.  
 성익환, 조병욱, 김석중, 김형찬, 성기성, 윤욱, 이병대, 이봉주, 이춘오, 전치완, 지세정, 김상연, 김통권, 류충렬, 송경선, 음철현, 이병태, 이종철, 임현철, 이정화, 최병인 (2003) 울산 지역 지하수오염 저감기술 연구. KR-03-07, 289p.  
 울산광역시 (2002) 정수장별 수질현황.  
 울산광역시 상수도사업본부 (2002) 급수현황.  
 윤욱, 조병욱, 음철현, 성익환 (2003) 광주광역시의 지하수 중 휘발성유기화합물(VOCs)의 오염과 오염원 분석. 대한지질공학회, v. 13, p. 389-404.  
 이창균, 장순웅, 유지택, 임봉수 (1999) 충청남도 지역의 VOCs를 중심으로 한 지하수오염 실태. 지하수환경, v. 6, p. 8-13.

이평구, 박성원, 전치완, 신성천 (2001) 서울시 도로변 빗물과 지하수의 VOCs 오염. 지하수 토양환경, v. 6, p. 73-91.  
 한국과학기술기획평가원 (2002) 국가기술지도. 330p.  
 환경부 (1999) 대기환경보존법 시행령.  
 환경부 (2002) 2001 상수도통계. 874p.  
 환경부 (2004) 2004년 먹는물 수질관리지침.  
 Barber, C. and Otto, C.J. (1996) Evaluation of the relationship between land-use changes and groundwater quality in a water-supply catchment, using GIS technology: The Gwelup wellfield, western Australia. Hydrogeology Jour., v. 4, p. 6-19.  
 Barcelona, M.J., Gibb, J.P. Helfrich, J.A. and Garske, E.E. (1985) Practical guide for groundwater sampling. SWS Contract Report 374, 94p.  
 Buston, M.W., Nazari, M.M. Bishop, P.K. and Lener, D.N. (1993) Pollution of groundwater in the Coventry region (UK) by chlorinated hydrocarbon solvents. Jour. Hydrology, v. 149, p. 137-161.  
 Eckhardt, A.V. and Stackelberg, P.E. (1995) Relation of groundwater quality to land use on Long island, New York. Groundwater, v. 33, p. 1019-1033.  
 Grischek, T., Nestler, W. Piechniczek, D. and Fischer, T. (1996) Urban groundwater in Dresden, Germany. Hydrogeology Jour., v. 4, p. 48-63.  
 Trojan, M.D., Maloney, J.S. Stockinger, J.M. Eid E.p. and Lahtinen, M.J. (2003) Effects of land use on groundwater quality in the Anoka sand plain aquifer of Minnesota. Groundwater, v. 41, p. 482-492.  
 US EPA, 1992, 40 CFR 51.100, Federal Register: Control of air pollution.  
 US EPA, 2003, 816-F-03-016.

2004년 9월 13일 원고접수, 2005년 1월 6일 게재승인.