

## 토지이용에 따른 울산지역 지하수의 VOCs 함량 특성

윤 욱\* · 조병욱

한국지질자원연구원

### Concentrations of VOCs in Groundwater Associated with Land Uses in Ulsan Area

Uk Yun\* and Byong-Wook Cho

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

Contamination of groundwater by volatile organic compounds (VOCs) was investigated for 168 groundwater wells in Ulsan area to study the natural attenuation of organic compounds in the aquifers. As groundwater contamination by VOCs is closely related to land use, 168 groundwater samples were classified into 4 different groups; agricultural, forestry, industrial, and residential & business. From analysis 65 out of 168 groundwater samples contained more than one VOC. Analysis of samples were performed for 36 halogenated aliphatic hydrocarbons and 25 petroleum hydrocarbons set up by NAWQA of US geological survey. Twelve petroleum hydrocarbons were detected in 26 groundwater wells, but their concentrations were less than 1.5 g/L except for MTBE. Twenty three chlorinated aliphatic hydrocarbons, composed of 11 methanes, 6 ethanes and 6 ethenes, were detected in 63 groundwater samples. The range of methanes concentration was ND~330 g/L, ethanes ND~84 g/L, and PCE and their derivatives ND~62 g/L. As the study area was comprised of the aerobic/denitrification zones and Fe<sup>+3</sup> redox condition, most of petroleum hydrocarbons were degraded well, while halogenated hydrocarbons were slowly biodegraded.

**Key words :** groundwater, land use, VOCs, biodegradation

울산지역 지하수의 VOCs 함유 실태와 자연적 저감의 진행을 고찰하기 위해 168개 지하수 관정을 선정하여 유기오염 관련 연구를 수행하였다. 유기오염물에 의한 지하수 오염은 토지이용과 밀접한 관계가 있기 때문에 168개 지하수시료를 농업지역, 산림지역, 공업지역 및 주거·상업지역으로 구분하여 해석하였다. 지하수의 VOCs 분석결과 총 168개 중 65개 지하수에서 1개 성분 이상의 휘발성유기화합물이 검출되었다. 분석항목은 미국지질조사소 NAWQA 프로그램에서 선정한 36개의 할로젠지방족 탄화수소와 25개 성분의 석유탄화수소(BTEX 등 방향족 탄화수소와 MTBE 포함)로 구성된다. 석유탄화수소는 26개 관정의 지하수에서 12개 성분이 검출되었으나 MTBE를 제외하고는 1.5 µg/L 미만의 낮은 농도를 나타내고 있다. 할로젠지방족 탄화수소는 63개 관정의 지하수에서 검출되었으며, 검출된 성분은 11개 성분의 메탄류, 6개 성분의 에탄류, 6개 성분의 에텐류로 구성된다. 그중 메탄류는 ND~330 µg/L의 분포를 보이고, 에탄류는 ND~84 µg/L의 범위를 보이며, DCA, CA 등은 ND~19 µg/L의 농도를 보인다. 에텐류는 ND~62 µg/L의 범위를 보이며, PCE, TCE 및 그 분해물들은 ND~62 µg/L의 농도를 보인다. 연구지역은 대부분이 호기성/탈질시대 및 Fe<sup>3+</sup> 환원지대로 구성되어 대부분의 방향족탄화수소는 분해가 잘되는 환경이나 혐소계지방족 탄화수소는 대부분 생분해 반응이 서서히 일어나는 환경에 해당한다.

**주요어 :** 지하수, 토지이용, 휘발성유기화합물, 생분해

### 1. 서 론

연구지역의 지질은 경상누층군 하양층군에 속하는

백악기 울산층과, 이를 관입 또는 분출한 유천층군의 안산암과 백악기말 내지 제3기 초의 불국사화강암류로 구성되며, 이를 제3기의 단사리 안산암과 정자역암이

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

관입 피복하고 있다. 그 외 신생대 제4기 충적층이 태화강을 중심으로 넓게 분포하고 있다. 울산층은 주로 세일 및 사암으로 구성되며, 태화강을 중심으로 울산시 남부 및 동부 내륙 일원에 광범위하게 분포하나, 동부는 호은펠스화 되어 있다. 불국사화강암류는 태화강 서부와 본역 북단 및 동구해안가 일원에 분포하며, 울산광역시 동구의 주거·상업지역 대부분과 공업지역이 이에 속한다. 제3기층은 태화강 동부 일대와 동구해안가에 일부 분포하며, 일부 거주 지역에 분포하고 있다. 특히 태화강을 중심으로 북북서 남남동 방향의 울산단층대는 최대 폭 약 10 km에 달하는 대 단층대로써, 우향의 전단운동을 주로 보이며 백악기 말 이후 최근까지 활동이 있어, 울산광역시 지하수 발달과 유동에 상당한 영향을 미치는 것으로 고려된다(Ryoo, 1997).

이와 같이 연구지역은 도시지역 이기 때문에, 석유 관련제품의 생산증가와 주유소설치 자유화에 따른 유류저장 탱크시설의 증가로 저장지 주변의 지하수, 토양 오염문제를 예상 할 수 있다. 특히 유류 누출시 문제가 되는 물질은 이른바 BTEX(벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌)로 불리는 방향족탄화수소들과 최근 대기환경친화물(낮은 오존층파괴, 높은 연소율로 대기중 CO 농도감소)로 가솔린에 첨가되는 MTBE(methyl-tert-butyl-ether)이다. 유류 누출시 이물질들이 지하수에 다량 유입되어 건강상의 위협을 줄 수 있다. 이러한 유류오염 물질들은 다른 탄화수소류에 비해 자연적인 정화가 힘들며 인체에 독성이 큰 발암물질들이라 일단 오염되면 그 피해는 막대하기 때문에 이들에 지속적인 대한 지하수 오염연구가 필요하다.

## 2. 국내 지하수의 VOCs 연구현황

지하수의 VOCs 오염은 연료, 가솔린, 용매제, 세탁제, 제유제, 페인트, 잉크, 염색제, 냉매 및 살충제를 포함하는 상업 및 산업 용품과 가정용품으로부터 발생된다. VOCs를 함유한 원료 및 유기용제 등이 누출 또는 폐기될 때 상당 부분은 대기중에 증발되나 일부는 토양을 통해 지하로 스며든다. 이러한 VOCs를 함유한 유기물질들은 강우에 의해 더 깊은 지하로 운반되어 결국에는 지하수를 오염시킨다. 실제로 지하수의 VOCs 오염사례가 다수 밝혀지고 있으며, 미국의 경우 도시 관정의 6%, 농촌 관정의 1.5%가 VOCs의 농도가 먹는물 기준치를 초과하며, 지하수 자원의 7%가 적어도 1성분 이상의 VOCs를 함유(USGS News, 1999)하고

있다. 안전음용수법(Safe Drinking Water Act)에 따라 US EPA는 27개의 VOCs를 먹는물 기준 및 감시 항목 요건으로 설정하였다. 우리나라의 경우도 최근 유류저장소, 주유소, 공단 지역 등에서 지하수의 VOCs 오염이 문제가 되어 1996년부터 한국지질자원연구원에서는 국내 토양환경보존법에 의거 전국 주유소를 대상으로 BTEX 물질에 대한 주유소 토양오염도 검사를 수행해 오고 있다. 이평구 등(2001)의 보고에 의하면 서울 도심지 27개 지하수 관정중 17개 관정에서 할로겐탄화수소가 검출되었고, 방향족탄화수소는 대부분 검출한계 이하로 나타나고 있다. 윤 옥 등(2003)에 의하면 광주광역시의 하남산업단지와 도심지 광주천 일대의 37개 조사 관정중 21개에서 VOCs가 검출되었으며, 이중 TCE의 경우 미국 음용수 기준치의 최고 25배가 초과하나, 방향족 탄화수소의 경우 0.2 µg/L 이하의 낮은 농도로 검출된다고 보고하였다. 그 외 광주광역시 2002 환경백서(2002)에 의하면, 126개 주유소 중 27개에서 VOCs가 검출되었고, 5개 주유소 지하수에서 음용수 수질기준을 초과한 것으로 나타났다. 검출된 VOCs의 평균농도는 자일렌이 0.825 µg/L, PCE는 0.610 µg/L, 톨루엔은 0.460 µg/L, 벤젠의 경우 0.280 µg/L이다. 이 외에 에틸벤젠, TCE, 사염화탄소 등도 미량 검출되었다. 이러한 사실은 국내 다른 도심지나 공단지역의 지하수에서도 VOCs 검출 가능성이 높다는 것을 시사하며, 이에 따른 지하수자원의 보호 차원에서 지하수 환경에 따른 VOCs 실태파악 및 분산 메카니즘 그리고 자연저감화 작용 등에 대한 연구가 요구된다.

## 3. 시료채취 및 분석

**시료채취** : 토지용도별로 공업지역, 주거·상업지역, 산림 및 농업지역을 대상으로 2001년 5월부터 9월에 걸쳐 총 168개 지하수 관정(Fig. 1)으로부터 지하수 시료를 채취하였다. 시료는 수질안정을 위해 10~20분 동안 지하수공 체적의 약 3~5배를 양수한 후(Barcelona et al., 1985) 채취되었다. VOCs 분석용 시료는 Colorado 주에서 정한 시료채취 법에 따라 할로겐탄화수소 분석용 시료는 산 처리 하지 않고 바이알(vial)에 담은 후 즉시 뒤집어 기포 유무를 확인 후 냉장보관하고, 석유 탄화수소 분석용 시료는 진한 염산(1+1)으로 pH 2 이하를 유지한 후 즉시 냉장보관(4°C) 하였다. 시료는 채취 후 14일 이내에 분석이 수행되었다. VOCs가 검출된 65개 관정의 심도와 토지용도 등은 Table 1과 같다.

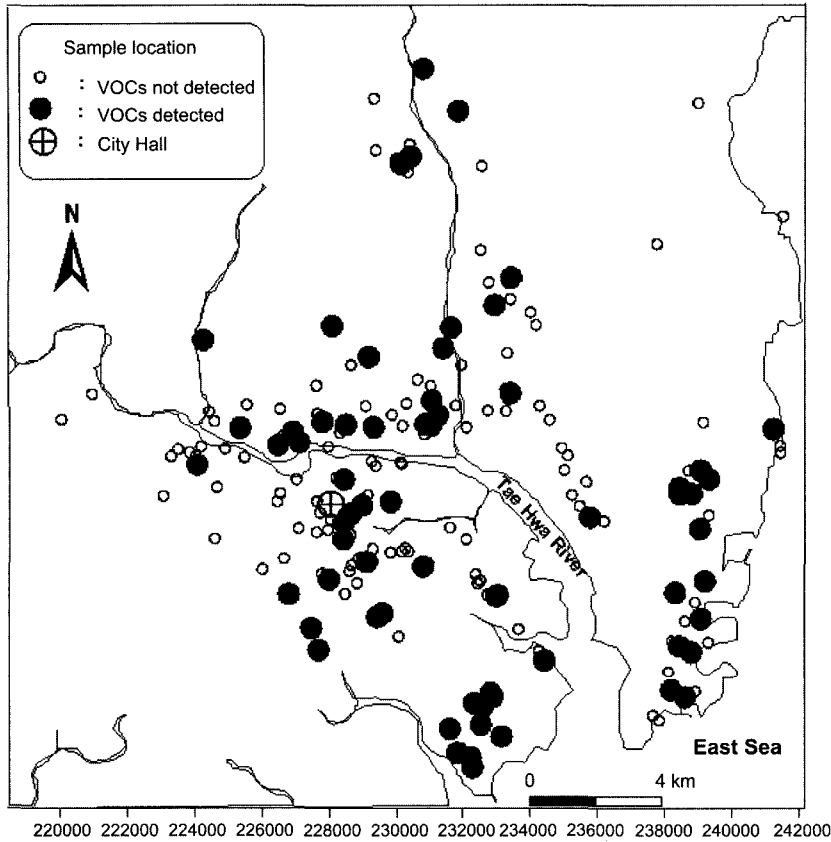


Fig. 1. Sampling sites for VOCs analysis. (open circle: not-detected, closed circle: detected more than one VOCs)

**현장측정** : 수온, pH, Eh, EC 값은 휴대용 측정기 (SK1250MC, HM-12P TOA, CM-14P TOA)를 이용하여 현장에서 측정하였다.

**VOCs 분석** : 65개 지하수 시료에 대한 VOCs 성분 분석은 미국지질조사소(USGS)의 국립수질평가(NAWQA) 프로그램에서 선정한 총 61개의 VOCs항목(할로젠지방족 탄화수소 35종과 석유탄화수소 26종)을 대상으로 하였다. VOCs 성분 분석은 한국지질자원연구원에서 수행하였으며, 분석방법은 퍼지엔트랩(purge and trap)과 기체 크로마토그래피/질량분석법(GC/MS)을 이용하여 물의 VOCs를 동시에 분석할 수 있는 미국 EPA 524.2 방법에 따랐다.

퍼지엔트랩 조건은 트랩 물질로 carboxen R. carboxen blend, purge 시간은 11분, 온도는 30°C, 퍼지흐름(purge flow)은 20 mL/min. open split, 탈착시간은 250°C/5 min. 퍼지흐름은 40 mL/min.이다. 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 것을 이용하였다. 운송체(carrier)는 헬륨을 이용하였으며, 컬럼흐름(column flow)은 1 mL/min.를 유지하였다. MSD Mode는 45-300 amu로 스캔하였으며, EI(electron impact) mode는 70 eV를 사용하였다. 기기분석 한계는 0.02~0.05 µg/L이다.

#### 4. 분석결과 및 토의

##### 4.1. 지하수의 물리적 특성

Table 1은 VOCs가 검출된 울산지역 65개 지하수관정의 토지이용도에 따른 심도 및 지하수의 용도이다. 주거·상업지역은 지하수 관정의 심도가 80~360 m의 범위로서 평균 143 m에 달한다. VOCs가 검출된 33개 지하수 관정중 20개인 60%가 생활용수로, 음용수로는 약 30%, 세차용으로 9%가 이용되고 있어 대부분은 생활용수 및 음용수로 이용되고 있다. 토지이용도별로 비교하면, 공업지역의 지하수는 관정의 심도가 50~200

**Table 1.** Details of the 65 groundwater wells detected VOCs.

Land Use	Sample No.	Well Depth	Water Use	Land Use	Sample No.	Well Depth	Water Use
Residential & Business	81014	210	Drink	Industrial	82096	50	Domestic
	82033	100	Domestic		82054	150	Industrial
	83016	120	Drink		83057	60	Washwash
	83004	120	Drink		83065	50	Domestic
	81013	150	Drink		82057	120	Domestic
	80020	180	Domestic		83058	50	Domestic
	82018	100	Domestic		82099	50	Domestic
	82078	180	Domestic		82055	150	Industrial
	82074	80	Domestic		82053	100	Domestic
	80013	126	Drink		82060	120	Industrial
	80037	120	Domestic		82101	50	Domestic
	80001	100	Drink		82059	200	Domestic
	81021	100	Carwash		82083	200	Industrial
	80003	200	Domestic		82082	200	Industrial
	82071	100	Domestic		82061	100	Domestic
	80031	100	Domestic		82098	50	Domestic
	81012	100	Domestic		83064	50	Domestic
	80004	200	Domestic		82052	100	Domestic
	80017	100	Domestic		82058	200	Domestic
	81005	150	Domestic		82047	100	Carwash
	80021	200	Domestic		83018	120	Domestic
	81010	120	Domestic		81007	150	Domestic
	80006	205	Domestic		83006	150	Drink
	81015	115	Drink		83017	50	Domestic
	81022	120	Carwash		83022	50	Domestic
	80005	360	Drink		81008	200	Domestic
	80014	100	Domestic		82026	122	Domestic
	82072	180	Domestic		80008	150	Drink
	80002	150	Drink		83001	130	Drink
	80011	150	Drink		82048	60	Drink
	81023	100	Carwash		80023	180	Drink
	82027	100	Domestic		80009	160	Drink
	81006	200	Domestic				

m이며, VOCs가 검출된 18개 지하수 관정중 78%인 14개의 지하수용도가 생활용수로 쓰이며, 공업용수로는 22 %만 이용되고 있다. 농업지역에서 VOCs가 검출된 4개의 지하수 관정은 심도가 60~180 m로써 평균 133 m이며, 4개 모두가 음용수로 이용되고 있다. 산림지역에서 VOCs가 검출된 8개 지하수 관정은 50~200 m로서 약 60%는 생활용수로 나머지는 음용수 및 세탁용으로 사용되고 있다.

VOCs가 검출된 65개 관정의 토지용도별 지하수의 물성을(Fig. 2) 비교하면, 주거·상업지역의 경우 수온은 15.9~21.7°C(평균 : 17.8), pH는 4.6~7.8(평균 : 6.7)의 범위를, EC는 116~31,340  $\mu\text{S}/\text{cm}$ (평균 : 1,513

$\mu\text{S}/\text{cm}$ )의 범위로 가장 높은 값을, Eh는 -56~520 mV(평균 : 164 mV), 용존산소(DO) 값은 0~7.3 mg/L(평균 : 3.23 mg/L)로 시료별로 큰 차이를 보인다. 공업지역의 경우 수온은 16.3~22.9°C(평균 : 18.0)로 가장 높은 평균 수온을, pH는 5.9~8.2(평균 : 7.0)의 범위로 가장 높은 값을, EC는 109~831  $\mu\text{S}/\text{cm}$ (평균 : 427  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), Eh는 -65~516 mV(평균 : 149 mV), 용존산소(DO) 값은 2.7~10.1 mg/L(평균 : 6.5 mg/L)를 보인다. 산림지역의 경우 수온은 16.1~18.5°C(평균 : 17.2°C)로 가장 낮은 값을 보이며, pH는 5.8~7.3(평균 : 6.4)의 범위를, EC는 100~476  $\mu\text{S}/\text{cm}$ (평균 : 335  $\mu\text{S}/\text{cm}$ )로 가장 낮은 값을, Eh는 166~234 mV(평균 : 211 mV), 용

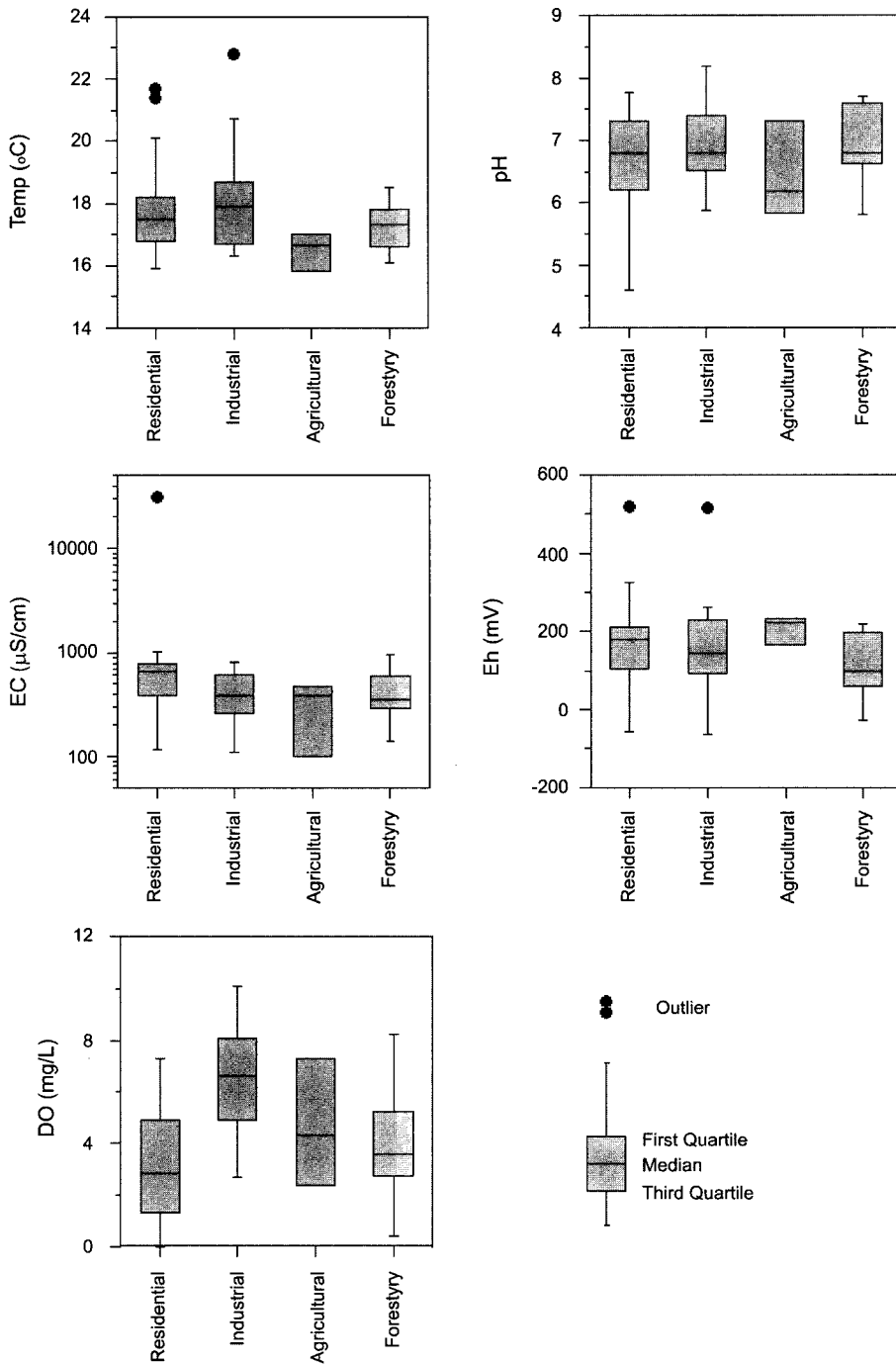


Fig. 2. Boxplots showing physical properties of the 65 groundwaters associated with the land use zones.

존산소(DO) 값은 2.4~7.3 mg/L(평균 : 4.6 mg/L), 농업 지역의 경우 수온은 15.8~17.0°C(평균 : 16.5°C), pH는 5.8~7.3(평균 : 6.4)의 범위를, EC는 100~476 μS/cm

(평균 : 335 μS/cm), Eh는 166~234 mV(평균 : 211 mV), 용존산소(DO) 값은 2.4~7.3 mg/L(평균 : 4.63 mg/L)를 나타내고 있다(Table 2).

**Table 2.** Physical properties for the 65 groundwater samples containing organic hydrocarbons.

Land Use	Sample No.	T (°C)	pH	EC (μS/cm)	Eh (mV)	DO (mg/L)	Land Use	Sample No.	T (°C)	pH	EC (μS/cm)	Eh (mV)	DO (mg/L)
Residential & Business	81014	18.9	6.5	303	190	4.9	Industrial	82096	18	8.2	159	179	10.1
	82033	21.7	7.2	803	103	4.2		82054	18.1	5.9	831	230	7.4
	83016	16.8	7.0	363	218	4.4		83057	16.6	7.4	416	-54	3.4
	83004	16.1	7.6	286	326	2.8		83065	20.7		136	516	8.2
	81013	16.3	5.8	378	137	4.9		82057	16.5	6.4	228	219	7.5
	80020	15.9	4.6	116	259	6.4		83058	22.8	6.9	109	98	4.0
	82018	17.3	7.7	1007	520	1.6		82099	18.7	7.9	353	222	7.1
	82078	17.2	7.5	783	161	5.8		82055	16.7	6.2	280	192	7.8
	82074	17.9	7.2	466	90	1.3		82053	20	6.6	524	245	8.2
	80013	17.1	6.8	711	186	2.2		82060	17.9	7.1	664	144	5.2
	80037	16.4	7.1	684	179	2.4		82101	18.7	7.4	575	90	9.8
	80001	20.1	6.9	761	-56	0.9		82059	18.3	6.7	367	128	6.6
	81021	16.4	6.8	678	149	2.3		82083	16.9	7.4	428	-65	6.6
	80003	19.2	7.4	785	-28	0.0		82082	16.9	8.1	379	96	4.0
	82071	17.6	6.7	850	208	7.3		82061	16.9	7.0	742	137	8.1
	80031	17.9	7.4	323	152	1.8		82098	17.8	6.5	610	261	5.5
	81012	16.6	7.8	409	181	0.9		83064	17.9	6.5	386	-65	2.7
	80004	17.2	6.4	285	187	5.9		82052	16.3	6.6	662	230	6.5
	80017	17.8	7.1	671	209	7.0		82058	16.7	6.5	256	27	4.9
	81005	18.2	5.5	791	213	4.5		82047	16.6	6.8	436	-27	2.8
	80021	17.5	6.5	768	176	1.1		83018	17.6	6.7	354	-25	3.7
	81010	18.1	6.2	664	56	4.2		81007	17.3	5.8	361	175	5.2
	80006	16.8	6.4	450	-3	0.1		83006	18.5	7.7	334	219	1.7
	81015	19.3	5.9	316	216	4.6		83017	17.8	7.5	263	97	4.8
	81022	21.4	6.2	408	166	0.6		83022	16.1	7.6	291	98	8.2
	80005	19.2	7.5	488	69	3.4		81008	17.8	6.1	139	197	3.6
	80014	17.2	5.8	136	251	6.7		82026	16.4	7.5	957	192	2.7
	82072	16.9	7.1	31340	35	3.7		80008	17	6.6	589	60	0.4
	80002	17.5	6.8	917	124	0.4		83001	16.9	5.9	352	210	2.4
	80011	17.8	6.5	521	200	2.2		82048	15.8	6.5	413	234	7.3
	81023	18.1	5.9	702	205	3.0		80023	17	5.8	100	234	6.2
	82027	16.7	7.3	1003	104	0.6		80009	16.4	7.3	476	166	2.4
81006	17.6	5.8	750	240	1.7								

#### 4.2. 토지용도별 지하수의 유기화합물 함량

65개 지하수 시료에서 검출된 VOCs 성분 수는 61개 분석항목 중에서 총 35개 성분이 확인되었는데 (Table 3), 할로젠지방족탄화수소(Halogenated Aliphatic Hydrocarbons)가 23개 성분, 석유탄화수소(Petroleum hydrocarbon)가 12개 성분이 검출되었으며 연구지역의 토지용도에 따라 뚜렷하게 차이점을 보인다. 주거·상업 지역은 85개 지하수 관정 중 33개 지하수에서 적어도 1성분 이상의 VOC가 검출되어 28.9%의 검출율을 보이고, 공업지역은 42개의 지하수중에서 19개의 지하수에서 검출되어 45.2%의 높은 오염을 보이고 있다. 반

면 농업지역은 18개의 지하수중 4개의 지하수에서 검출되어 22.2%의 검출율을 보이고, 산림지역은 23개중 9개의 지하수에서 검출되어 39.1%의 검출율을 보인다 (Fig. 1).

##### 4.2.1. 농업지역

농업지역내 지하수 시료 18개중 4개 관정의 지하수에서 검출된 VOCs는 할로젠지방족탄화수소에 속하는 브롬화메탄 및 클로로포름이며, 0.2~1.1 μg/L의 낮은 농도 범위가 확인 되었다.

Table 3. VOCs concentrations (unit : µg/L) in the groundwater associated with the land use.

Component	Remark	Molecular Formula	MCL	Agricultural (sample number)				Forestry (sample number)									
				80009	80023	82048	83001	80008	82026	81008	83022	83006	81007	83017	82047	83018	
Halogenated Aliphatic Hydrocarbons																	
Dichlorodifluoromethane	CFC12	CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	NA											0.5			
Trichlorofluoromethane	CFC11	CFCl <sub>3</sub>	NA														
Chloromethane	CM	CH <sub>3</sub> Cl	NA														
Bromochloromethane		CH <sub>2</sub> BrCl	NA							0.2							
Methylene chloride	DCM	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5					0.4	0.3			1.0	0.4	0.4	15.5		
Carbon tetrachloride	PCM	CCl <sub>4</sub>	5												0.8		
1,2-dibromomethane		CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	NA														
Bromomethane		CH <sub>3</sub> Br	NA														
chloroform	THM	CHCl <sub>3</sub>	100	0.5	0.2	1.0	1.1			0.3		0.8	1.7	0.9	0.2	330	3.1
Bromodichloromethane	THM	CHBrCl <sub>2</sub>													0.3		
Dibromochloromethane	THM	CHBr <sub>2</sub> Cl															
Bromoform	THM	CHBr <sub>3</sub>															
Chloroethane	CA	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	NA														
1,1-dichloroethane	1,1-DCA	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	NA														0.1
1,2-dichloroethane	1,2-DCA	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	5														
1,1,1-trichloroethane	1,1,1-TCA	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	200														
1,1,2-trichloroethane	1,1,2-TCA	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	5														7.1
Vinylchloride	VC	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	2														
1,1-dichloroethene	1,1-DCE	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	7														
Trans-1,2-dichloroethene	Trans-DCE	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	100														
Cis-1,2-dichloroethene	Cis-DCE	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	70														16.3
Trichloroethylene	TCE	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	5											0.3			8.4
Tetrachloroethylene	PCE	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	5														9.0
Petroleum Hydrocarbons																	
Benzene	BTEX	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	5														0.2
Toluene	BTEX	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	100														0.1
Ethylbenzene	BTEX	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	700														
m-xylene	BTEX	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	10000														
o-xylene	BTEX	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>															
Chlorobenzene		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	100														
1,3-dichlorobenzene		C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	NA														
1,4-dichlorobenzene		C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	NA														
1,3,5-trimethylbenzene		C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	NA														
1,2,4-trimethylbenzene		C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	NA														
Naphthalene		C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	NA														
Methyl-tert-butyl-ether	MTBE	OC(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	20							0.1							0.5

NA : Not Applicable, Blank : Not Detected, MCL : U.S.A. Requirements

Table 3. Continued.

Component	MCL	Industrial (sample number)																		
		82058	82052	83064	82098	82061	82082	82083	82059	82101	82060	82053	82055	82099	83058	82057	83065	83057	82054	82096
Halogenated Aliphatic Hydrocarbons																				
Dichlorodifluoromethane	NA																			
Trichlorofluoromethane	NA																			
Chloromethane	NA																		0.1	
Bromochloromethane	NA																			
Methylene chloride	5		0.2		0.3	0.3	0.1	0.3						0.5	0.5				0.7	
Carbon tetrachloride	5								0.3	0.2	0.1	5.3		0.8	0.8		1.2	1.40	19	
1,2-dibromomethane	NA																			
Bromomethane	NA																			
chloroform	100	0.4			1.1	1.0	1.0	2.2	2.8	0.5	2.0	2.0	8.7	10	2.1	64	2.7			
Bromodichloromethane											2.4			7.5						
Dibromochloromethane											2.6			3.3						1.7
Bromoform														0.4						
Chloroethane	NA															1.3	0.1	1.0		
1,1-dichloroethane	NA					0.5	1.0	0.2	1.8	0.1			2.0		6.6	1.4	19			
1,2-dichloroethane	5								0.3				6.1	0.9	0.5	15.5	4.7			
1,1,1-trichloroethane	200			0.3						0.4					7.6		84			
1,1,2-trichloroethane	5									0.2										
Vinylchloride	2																			
1,1-dichloroethene	7					1.0													0.2	
Trans-1,2-dichloroethene	100							0.2							6.4					39
Cis-1,2-dichloroethene	70		0.3						0.1	0.3			0.2	0.6	5.4	0.3	2.4			
Trichloroethylene	5			0.3	0.2	0.3	0.3	0.7	0.1	0.2			0.1	0.1	13	0.3	62			
Tetrachloroethylene	5	0.1			0.1	0.1	0.2	0.1	0.1						3.4	0.1				
Petroleum Hydrocarbons																				
Benzene	5					0.1														
Toluene	100																			
Ethylbenzene	700			0.1		0.2	0.2		0.1				0.2		0.2					
m-xylene	10000												1.5							
o-xylene																				
Chlorobenzene	100																		0.1	
1,3-dichlorobenzene	NA																		0.1	
1,4-dichlorobenzene	NA																		0.1	
1,3,5-trimethylbenzene	NA																			
1,2,4-trimethylbenzene	NA																			
Naphthalene	NA																			
Methyl-tert-butyl-ether	20							2.0	1.2		0.5				1.0					0.4

中  
中  
中  
中



Table 3. Continued.

Component	MCL	Residential & Business (sample number)																
		81006	82027	80002	80011	81023	80005	80014	82072	81022	80006	81015	80021	81005	80017	81010	80004	80031
Halogenated Aliphatic Hydrocarbons																		
Dichlorodifluoromethane	NA																	
Trichlorofluoromethane	NA		0.1							0.7		0.8						0.7
Chloromethane	NA																	
Bromochloromethane	NA																	
Methylene chloride	5		0.2		0.1	0.6	0.3			0.7			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2
Carbon tetrachloride	5																	
1,2-dibromomethane	NA																	
Bromomethane	NA																	
chloroform	100		0.3		0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.1			0.5	0.3				0.7
Bromodichloromethane																		
Dibromochloromethane																		
Bromoform																		
Chloroethane	NA																	
1,1-dichloroethane	NA																	
1,2-dichloroethane	5																	
1,1,1-trichloroethane	200																	
1,1,1-trichloroethane	5																	
1,1,2-trichloroethane	5																	
Vinylchloride	2																	
1,1-dichloroethene	7																	
Trans-1,2-dichloroethene	100																	
Cis-1,2-dichloroethene	70									0.1								
Trichloroethylene	5									0.2	0.1							
Tetrachloroethylene	5									0.1					0.3			0.5
Petroleum Hydrocarbons																		
Benzene	5																	
Toluene	100																	
Ethylbenzene	700																	
m-xylene	10000																	
o-xylene																		
Chlorobenzene	100																	
1,3-dichlorobenzene	NA																	
1,4-dichlorobenzene	NA																	
1,3,5-trimethylbenzene	NA																	
1,2,4-trimethylbenzene	NA																	
Naphthalene	NA																	0.3
Methyl-tert-butyl-ether	20		0.2									0.3						



#### 4.2.2. 산림지역

산림지역은 11개 성분의 할로젠지방족 탄화수소와 2개 성분의 방향족 탄화수소 및 MTBE가 검출되고 있다.

**할로젠지방족탄화수소** : 냉매로 이용되는 CFC-12인 디클로로디플루오르메탄과 브롬화클로로메탄, 1,2-디브롬화메탄이 각각 1개 지하수 시료에서 0.8 µg/L 이하로 검출되며, 메틸렌 클로라이드는 5개 시료에서 0.4~15.5 µg/L의 농도를 보이며, 일부 시료(82047)는 15.5 µg/L으로 수질기준치(5 µg/L)의 3배를 초과한다. 총트리할로메탄(TTHM)에 속하는 클로로포름 및 브롬화디클로로메탄은 각각 6개 시료 및 1개 시료에서 검출되거나 일부 시료(82047)는 기준치(100 µg/L)의 3배를 초과하는 330 µg/L를 나타낸다. 에탄계열인 1,2-디클로로에탄은 0.1 µg/L의 낮은 농도를 보여준다. 에텐계열인 PCE, TCE, cis-1,2-DCE 및 trans-1,2-DCE와 독성이 강한 VC가 주유소에 소재하는 지하수 시료(82047)에서 높은 농도를 보여준다. 82047 시료를 제외하면 산림지역의 지하수는 모두 기준치 이하의 낮은 농도를 보인다.

**석유 탄화수소** : BTEX에 속하는 2개의 성분(벤젠, 톨루엔)이 0.2 µg/L 이하의 낮은 농도를 보인다. 자동차 연료 첨가제인 MTBE는 2개의 지하수 시료에서 0.1~0.5 µg/L 농도로 미량 검출된다.

#### 4.2.3. 공업지역

할로젠지방족탄화수소에 속하는 18종류의 성분과 방향족탄화수소 7종류(BTEX 및 염화벤젠)의 성분과 1개 성분의 에테르 등 총 26개의 다양한 성분이 검출된다.

**할로젠지방족탄화수소** : 18 종류(7 성분의 메탄계열인 클로로메탄, 메틸렌클로라이드, 사염화탄소, 클로로포름, 브로모디클로로메탄, 디브롬화클로로메탄, 브롬화포름과 5성분의 에탄계열인 클로로에탄, 1,1-디클로로에탄, 1,2-디클로로에탄, 1,1,1-트리클로로에탄, 1,1,2-트리클로로에탄 및 6개 성분의 에텐계열인 PCE, TCE, cis-1,2-DCE, trans-1,2-DCE, 1,1-DCE, 비닐클로라이드)가 검출된다. 클로로메탄은 1개 시료에서, 메틸렌클로라이드는 7개 지하수 시료에서, 사염화탄소는 8개 시료에서 0.1~140 µg/L가 검출되며, 특히 82054 시료에서는 기준치인 5 µg/L의 28배를 초과하고 있다. 총트리할로메탄에 속하는 클로로포름, 브롬화디클로로메탄, 디브롬화클로로메탄, 브롬화포름은 0.4~64 µg/L의 농도로 검출되었다. 기계 및 전자 공업에서 염소계용제로 많이 사용되는 에탄계열인 클로로에탄은 3개 시료에서 0.1~1.3 µg/L, 1,1-디클로로에탄은 8개 시료에서 0.2~

19.0 µg/L이 검출되어 기준치인 5 µg/L를 2개 시료(83057, 82096)에서 최고 4배나 초과되어 검출되었다. 1,2-디클로로에탄은 6개 시료에서 0.3~15.5 µg/L가 검출되어 기준치인 5 µg/L를 2개 시료가 초과하여 최고 3배를 초과하고 있다. 1,1,1-트리클로로에탄은 4개 시료에서 0.3~84 µg/L, 1,1,2-트리클로로에탄은 2개 지하수 시료에서 0.2~0.3 µg/L 농도를 나타낸다. 에텐 계열은 PCE가 7개 시료에서 0.1~3.4 µg/L, TCE는 19개 VOCs가 검출된 지하수 시료중 70%에 해당하는 13개 시료에서 확인되며 0.1~62.0 µg/L의 범위를 보인다. cis-1,2-DCE는 8개 시료에서 0.1~5.4 µg/L, trans-1,2-DCE는 3개 시료에서 0.2~2.6 µg/L, 1,1-DCE는 4개 시료에서 0.3~39 µg/L를 나타내어 1개 시료가 용융수 기준치인 7 µg/L의 5배를 초과하고 있다. 독성이 강한 비닐클로라이드도 1개 시료에서 0.2 µg/L 농도로 검출되고 있다.

**석유 탄화수소** : 7 종류(BTEX에 속하는 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, m-자일렌과, 염화벤젠에 속하는 클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠)의 성분이 검출되거나 1.5 µg/L 이하의 매우 낮은 농도를 보인다. MTBE는 5개의 지하수 시료에서 0.4~2.0 µg/L 농도로 검출된다.

#### 4.2.4. 주거·상업지역

16 성분의 할로젠지방족탄화수소 성분과 5 성분의 방향족탄화수소 성분과 1 성분의 에테르 등 22성분의 다양한 성분이 검출된다.

**할로젠지방족탄화수소** : 16 성분(7 성분의 메탄계열인 트리클로로프로판, 메틸렌클로라이드, 사염화탄소, 클로로포름, 브로모디클로로메탄, 디브롬화클로로메탄, 브롬화포름과 5 성분의 에탄계열인 클로로에탄, 1,1-디클로로에탄, 1,2-디클로로에탄, 1,1,1-트리클로로에탄, 1,1,2-트리클로로에탄 및 4개 성분의 에텐계열인 PCE, TCE, cis-1,2-DCE, 1,1-DCE)이 검출된다. 냉매로 많이 이용되며 CFC-11로 불리는 트리클로로플루오르메탄은 주거·상업용지에서만 검출되며 10개 시료에서 0.1~4.4 µg/L, 메틸렌클로라이드는 VOCs가 검출된 33개 지하수 시료 중 18개 시료에서 검출되어 54% 이상인 가장 높은 검출빈도를 보이며, 0.1~10.6 µg/L의 농도 범위를 나타내며, 그중 1개 시료(81013)는 기준치인 5 µg/L의 2배를 초과하고 있다. 사염화탄소는 1개 시료(83016)에서 18.1 µg/L가 검출되어 기준치인 5 µg/L를 3배 초과하고 있다. 총트리할로메탄에 속하는 클로로포름, 브롬화디클로로메탄, 디브롬화클로로메탄 및 브롬화포름은 17개 지하수 시료에서 0.1~12.7 µg/L

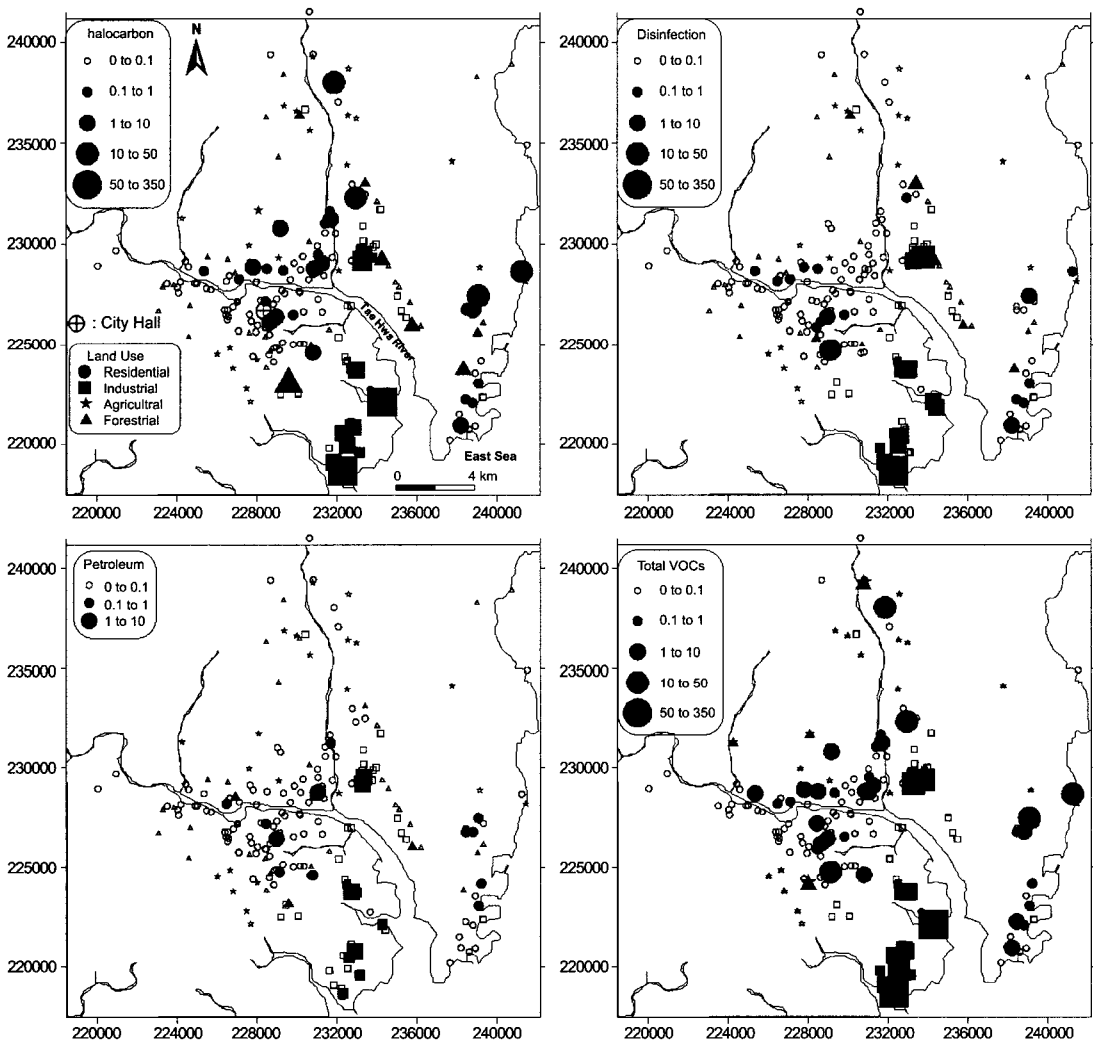
L 농도 범위로 검출되며, 그 중 클로로포름은 17개 시료에서 검출되어 50% 이상의 높은 검출 빈도를 보인다. 에탄계열인 클로로에탄은 1개 시료에서  $0.5 \mu\text{g/L}$ , 1,1-디클로에탄은 7개 시료에서  $0.1 \sim 14.6 \mu\text{g/L}$ , 1,2-디클로에탄은 2개 시료에서  $0.3 \sim 0.4 \mu\text{g/L}$ , 1,1,1-트리클로로에탄은 6개 시료에서  $0.1 \sim 3.9 \mu\text{g/L}$ , 1,1,2-트리클로로에탄은 1개 지하수 시료에서  $3.1 \mu\text{g/L}$  농도를 나타낸다. 에텐 계열은 PCE는 7개 시료에서  $0.1 \sim 3.5 \mu\text{g/L}$ , TCE는 8개 시료에서  $0.1 \sim 7.7 \mu\text{g/L}$ 로 1개 시료에서 기준치인  $5 \mu\text{g/L}$ 를 초과하며, cis-1,2-DCE는 5개 시료에서  $0.1 \sim 2.8 \mu\text{g/L}$ , 1,1-DCE는 2개 시료에서  $0.5 \sim 7.6 \mu\text{g/L}$ 를 나타내며, 1개 시료는 먹는물 기준치인 7

$\mu\text{g/L}$ 를 초과하고 있다.

**석유 탄화수소** : 5 종류(BTEX에 속하는 톨루엔, m-자일렌, o-자일렌과 1,3,5-트리메틸벤젠, 1,2,4-트리메틸벤젠)의 성분이 검출되며,  $0.1 \sim 0.9 \mu\text{g/L}$  이하의 매우 낮은 농도를 보인다. MTBE는 6개의 지하수시료에서  $0.1 \sim 4.1 \mu\text{g/L}$  농도로 검출된다.

#### 4.3. 지하수의 VOCs 분포 및 오염실태.

본 연구지역 65개 관정의 지하수에서 검출된 VOCs를 할로겐탄화수소, 소독부산물, 석유탄화수소와 이들을 모두 합한 총휘발성유기화합물로 구분하여 농도분포 및 오염실태를 Fig. 3에 도시하였다.



**Fig. 3.** VOCs concentrations in the groundwaters of the study area. (A) halocarbons; (B) disinfection byproducts; (C) petroleum hydrocarbons; (D) total VOCs.

본 연구시 검출된 할로겐 탄화수소는 할로겐알칸중 메탄계열(디클로로플로오르메탄, 트리클로로플로오르메탄, 클로로메탄, 브로모클로로메탄, 메틸렌클로라이드 및 사염화탄소 및 1,2-디브로모메탄과 브로모메탄)과 에탄계열(클로로에탄, 1,1-디클로로에탄, 1,2-디클로로에탄, 1,1,1-트리클로로에탄, 1,1,2-트리클로로에탄)에 속하는 13개의 성분과 할로겐알칸에 속하는 에텐계열의 PCE, TCE, cis-1,2-DCE, trans-1,2-DCE, 1,1-DCE, 비닐클로라이드의 6개가 성분등 총 19개 성분이 이에 속한다.

Fig. 3a에서 할로겐탄화수소는 공업지역에서 높은 농도(최고 231.2  $\mu\text{g/L}$ ) 및 검출율을 보이며, 일부 산림지역에 소재하는 세차장에서 비교적 높은 56.4  $\mu\text{g/L}$ 의 농도를 보이나 농업지역은 거의 검출되지 않으며, 주거·상업지역도 31.1  $\mu\text{g/L}$  이하의 대체로 낮은 농도를 보인다.

Fig. 3b의 소독 부산물은 브로모포름, 디브로모클로로메탄, 브로모디클로로메탄, 클로로포름 등 4개 성분으로 구성된다. 농업지역 및 산림지역은 1.5  $\mu\text{g/L}$  이하의 낮은 농도를 보인다, 산림지역내 소재하는 1개의 세차장에서 330  $\mu\text{g/L}$ 의 높은 오염치를 보인다. 따라서 이것은 소독 부산물이기보다는 공업용 용제의 누출로 보인다. 공업 및 주거·상업지역에 소재하는 지하수는 일부를 제외하고는 5  $\mu\text{g/L}$  이하의 낮은 농도를 보여 울산지역의 높은 농도의 소독 부산물에 해당하는 VOCs는 공업용 용제나 기름의 누출에서 기인한다고 고려된다.

Fig 3c의 석유탄화수소는 최고 높은 농도가 주거·상업지역에 소재하는 지하수중 4.1  $\mu\text{g/L}$ 를 보이나 대체적으로 2  $\mu\text{g/L}$  이하의 낮은 농도나 검출한계 이하를 나타낸다. Fig 3d에서 같이 울산지역의 지하수중의 총 VOCs는 산림지역에 소재하는 세차장 1곳에서 387.1  $\mu\text{g/L}$ 의 가장 높은 농도를 보이나, 산림 및 농업지역에 소재하는 지하수는 그 외의 시료는 5  $\mu\text{g/L}$  이하의 낮은 농도를 보인다. 공업용지의 경우 일부 공업용수 및 생활용수에서 최고 236  $\mu\text{g/L}$ 을 보이며 농도가 높은 빈도수가 가장 높으나, 대부분 10  $\mu\text{g/L}$  이하의 값을 보인다. 주거·상업지역의 경우는 최고 32.2  $\mu\text{g/L}$ 의 농도를 보이나 대체로 10  $\mu\text{g/L}$  이하의 낮은 농도를 보이나, 대부분 높은 농도를 보이는 지하수가 음용수 및 목욕용 지하수에서 검출되었다는 점이 중요시 된다.

그러나 본역 지하수관정의 심도는 대부분 100~150 m로 구성되어(Table 1) 기반암 내부의 심부 지하수와는 달리, 지표면 근처의 오염된 지하수(토양층이나 기

반암과 토양 경계부)가 배제될 수 있어, 오염지역에서 VOCs의 검출이 실제 오염현황보다 낮게 나타날 가능성이 있다. 특히 무기물이나 중금속이 아닌 VOCs의 경우에는 지표에 한정되는 경우가 매우 많기 때문에 본 조사 결과 보다 천부 지하수오염 가능성이 높을 수도 있다.

#### 4.4. 지하수의 VOCs 자연저감화

자연저감이란 인간이 임의로 개입하지 않고 지하수 내 오염물질의 질량, 독성, 이동도, 부피 및 농도를 감소시키는 물리적, 화학적 생물학적인 여러 가지 과정을 말한다(US EPA). 지하수중 VOCs의 자연 저감화 현상은 파괴적 분해와 비파괴적 분해로 구분되는데, 파괴적 분해는 생분해(biodegradation) 및 가수분해(hydrolysis) 작용에 의한 분해이며, 비파괴 분해는 흡착(sorption), 분산(dispersion), 희석(dilution), 휘발(volatilization)작용에 의한 것으로 구분된다(Peter Strauss, 1998).

파괴적인 분해인 생분해 반응은 지하 미생물의 증가에 의해서 반응이 형성되는 것이다. 할로겐휘발성유기화합물(CVOC)의 분해결과 생성된 딸생성물은 부모화합물보다 다소 독성이 강할수 있으나, 대부분의 중간 딸생성물은 비독성 화합물로 분해된다. CVOCs 오염물질이 최종적으로 분해되어 이산화탄소, 물과 염소 같은 무해한 유기화학 부산물로 변형되는 것이 가장 바람직한 자연 치유법이다. 비생물 분해반응의 생성 및 속도는 보통 redox와 무관하지만 생분해 반응의 발생 및 속도를 통제하는 주요 요소는 지하 redox 환경으로 알려져 왔다. 염화에텐(PCE, TCE, cis-DCE, VC) 및 염화에탄(TCA, 1,1-DCA, CA)의 가장 중요한 분해반응은 다음과 같다.

##### 4.4.1. 염화에텐류

염화에텐의 분해 경로는 다음과 같이 2가지로 구분된다.

첫 번째 경우: 염화에텐이 전자수용체로서 작용하는 연속적 탈염반응으로만 구성된 것이다. 이 경로로 TCE가 에텐으로 빨리 분해될 수도 있으나, 보통 지하수계에서 탈염작용이 cis-DCE 나 VC 단계에서 느려 지거나 정지한다.

두 번째 경우: 탈염반응이 부분적으로 진행되어, 그 결과 cis-DCE 나 VC가 무기화 되는 것이다. 무기화(또는 직접 산화)란 유기화합물이 무기부산물로 변형되는 것이다. 무기화 반응에서 cis-DCE와 VC가 전자공

Table 4. Analytical Parameters and Weighting for Screening.

Analyte	Concentration in Most Contaminated Zone	Interpretation/Comments	Points
Oxygen	<5 mg/L	Tolerated; suppresses reductive dechlorination at higher concentrations	3
Oxygen	>1 mg/L	Vinyl chloride may be oxidized aerobically, but reductive dechlorination will not occur	-3
Nitrate	<1 mg/L	May compete with reductive pathway at higher concentrations	2
Manganese(II)	>1 mg/L	Anaerobic oxidation of cDCE possible	2
Iron (II)	>1 mg/L	Reductive pathway possible; anaerobic oxidation of vinyl chloride to CO <sub>2</sub> possible	3
Sulfate	<20 mg/L	May compete with reductive pathway at higher concentrations	2
Sulfide	>1 mg/L	Reductive pathway possible	3
Methane	>0.1 mg/L	Ultimate reductive breakdown product Vinyl chloride accumulates Vinyl chloride oxidizes	2
	>1		3
	<1		
Oxidation reduction potential	<50 mV against Ag/AgCl	Reductive pathway possible	<50 mV = 1
pH	5<pH<9	Tolerated range for reductive pathway	<-100 mV = 2
DOC	>20 mg/L	Carbon and energy source; drives dechlorination; can be natural or anthropogenic	2
Temperature	>20°C	At T>20°C, chemical process can be accelerated( )	1
Carbon dioxide	>2x background	Ultimate oxidative breakdown product	1
Alkalinity	>2x background	Results from interaction of carbon dioxide with aquifer minerals	1
Chloride	>2x background	Product of organic chlorine; compare chloride in plume to background conditions	2
Hydrogen	>1 nM	Reductive pathway possible; vinyl chloride may accumulate Vinyl chloride oxidized	3
	<1 nM		
Volatile fatty acids	>0.1 mg/L	Intermediates resulting from biodegradation of aromatic compounds; carbon and energy source	2
BTEXa	>0.1 mg/L	Carbon and energy source; drives dechlorination	2
Perchloroethene		Material released	0
Trichloroethene		Material released	0
		Product of perchloroethene dehalogenation	2b
Dichloroethene		Material released	0
		Product of trichloroethene biodegradation; if amount of cis-1,2-dichloroethene is greater than 80% of total dichloroethene, it is likely a product of trichloroethene or perchloroethylene dehalogenation.	2b
Vinyl chloride		Material released	0
Ethane/Ethane	<0.1 mg/L	Product of dichloroethene biodegradation	2b
Chloroethane		Product of vinyl chloride dehalogenation	>0.01 mg/L=2
1,1,1-Trichloroethane		Product of vinyl chloride biodegradation under reducing conditions	>0.1 = 3
		Material released	2
1,1-dichloroethane		Product of trichloroethene degradation or abiotic degradation of 1,1,1-trichloroethane	0

<sup>a</sup>Required analysis.

<sup>b</sup>Points awarded only if it can be shown that the compound is a breakdown product (i.e., not a constituent of the source of NAPL) (Modified from: Wiedemeier, T.H., J.T. Wilson, D.H. Kampbell R.N. Miller, and J.E. Hansen, 1996).

\* from the Minnesota Pollution Control Agency 1999

Table 5. Interpretation of points awarded during screening.

Total points	Interpretation
0-5	Inadequate evidence for biodegradation of chlorinated organics
6-14	Limited evidence for biodegradation of chlorinated organics
15-20	Adequate evidence for biodegradation of chlorinated organics
>20	Strong evidence for the biodegradation of chlorinated organics

여체로 활동한다. 이렇게 TCE의 탈염화에 이어서 cis-DCE와 VC의 무기화되어 지하수계에서 염화에텐 오염 물질이 완전히 생분해되는 결과를 보고한바 있다 (Wiedemeier, T.H., and Chapelle, F.H., 1998).

Table 4은 미국 미네소타 오염 통제국(MPCA)에서 지하수내 염화 용제의 자연저감 안내서에서 제시한 PCE, TCE같은 염화에텐의 분해능력을 평가하는데 중요한 분석치를 도표화 한 것이다. 점수는 지하수의 환원환경에 유리하거나, 오염물질의 신진대사 부산물이 있을시 부여하였다. 예를 들면 c-DCE(trans-DCE와 비가 5:1 이상이면)나 VC가 존재하면 지하수에서 TCE 생분해가 발생하고 있는 것으로 나타내었다. 염소이온 농도가 배경치보다 높은 것은 염화화합물이 탈염화되고 있는 증거이다.

질산염의 경우  $\text{NO}_3\text{-N}$ 을  $\text{NO}_3^-$ 로 계산하여 약 4.5 mg/L를 초과하는 시료에 대해 2점을 주었으며, Mn 및 Fe는 분석 합산으로 하여 이를 각각 2점으로 배점하였다. 황산염은 20 mg/L 이하인 것은 2점을 주었으며, TCE는 PCE, VC와의 관계를 고려하여 배점하였다. DCE의 경우는 cis-DCE가 총 DCE중 80%이상을 차지할 때 배점하였으며, VC는 검출될 시 DCE 생분해로 간주되어 점수를 주었다. 그 밖의 경우 분석한 자료는 Table 4의 경우에 치중하였다.

주거·상업지역의 경우 33개의 VOCs가 검출된 지하수층에서 2개의 지하수 시료에서 각각 7과 9점수를 나타내어 제한적이기는 하나 생분해가 발생하는 증거를 보이며, 8개 지하수 시료에서는 0-5의 점수를 나타내어 불충분한 증거를 보이고 있다(Table 5). 공업용지의 경우 19개의 VOCs가 검출된 지하수층에서 9개의 지하수에서 0-5의 점수를 나타내어 생분해가 발생하는 충분하지 못한 증거를 나타낸다. 농업용지의 경우는 4개의 VOCs가 검출된 지하수층에서 1개의 지하수에서 1의 점수를 나타내어 생분해가 발생하는 충분하지 못한 증거를 나타낸다. 산림지역의 경우 9개의 VOCs가 검출된 지하수층에서 1개의 지하수 시료에서 6의 점수를 나타내어 제한적인 증거를 보이며 2개의 지하수 시료에서 0-5의 점수를 나타내어 생분해가 발생하는 충분

한 증거를 제시하지 못하고 있어 조사 지역 전 지역에서 충분한 생분해 증거가 관찰되지 못하고 있다.

#### 4.4.2. 염화에탄류

염화에탄의 환원성탈염은 염화에텐 과정과 비슷하다. TCA는 1,1-DCA 그리고 CA로 환원성탈염화 될 수 있다. 이 과정은 반드시 혐기성 환경에서만 발생하며, 매우 강력한 황산염 환원 및 메탄생성 환경하에서 매우 효과적이다. TCA는 1,1-DCA와 CA보다 환원성탈염화 되기 쉽다. 염화에탄의 무기화에 대해 알려진 것이 거의 없다. 호기성 환경(Klecka *et al.*, 1998)나 혐기성 환경(Dinicola *et al.*, 2000)하에서 1,2-DCA의 무기화는 과거에 보고된 바 있다. 1,1-DCA의 무기화는 추측은 되어 왔으나 잘 연구되지 않았으며, CA의 무기화는 비생물분해보다 훨씬 느릴 것으로 추측된다. TCE 분해와 비슷하게, TCA가 이산화탄소, 물과 염소로 완전히 분해되는 것은 아래 2개의 대수층에서 가장 효율적인 것이다. 1) 전 오염범위가 황산염 환원이나 메탄생성환경 2) TCA 오염원지역 근처가 황산염 환원이나 메탄생성 환경이고, 오염원지역 하류가 호기성, 망간 및 철 환원 환경이 되는 대수층. 그러나 TCA의 실질적인 비생물분해 능력은 호기성 대수층에서조차 TCA가 아세테이트 및 1,1-DCA로 분해될 수 있고, 연이어 무해한 팔생성물로 분해될 수 있다.

발암성인 것으로 알려진 1,1-DCE의 분해는 이 과정에서 속도를 제한하는 단계가 될 수 있으며, 오염원 지역이 혐기성인 대수층에서 TCA분해에 도움이 되는 것같이 완전히 호기성 대수층은 TCA분해에 도움이 되지 않는다. 울산지역 산림 및 농업용지에서는 1,1,1-TCA, 1,1-DCA 및 CA가 전혀 검출되지 않으나, 공업용지에서는 4곳에서 1,1,1-TCA, 9개의 지하수 시료에서 1,1-DCA가 검출되고 3개의 지하수에서 CA이 검출된다. 그중 3가지 성분이 동시 검출되는 곳은 83057의 지하수와 82059 지하수이나 83057은 Eh값이 낮은 -54 mV를 나타내나 83057은 Eh 값이 산화환경인 179 mV를 나타내어 토지용도가 세차장인 83057 지하수는 환원성탈염을 추측할 수 있으나 화학공장인 82059는

각 용제의 누출로 추측된다. 주거·상업지역의 경우 1,1,1-TCA가 6개의 지하수에서 검출되나 대부분이 높은 Eh 값을 보이거나 80003시료만 -28 mV의 낮은 환경을 보여주어 환원성탈염을 추측할 수 있다.

## 5. 결 론

1. 울산지역 168개 관정의 지하수에서 시료를 채취해 분석한 결과 65개의 지하수관정에서 1개성분 이상의 휘발성유기화합물이 검출되었다.

2. 주거·상업지역은 85개 지하수 관정중 33개 지하수 시료에서 VOC가 검출(28.9%)의 검출율, 공업지역은 42개의 지하수중에서 19개의 지하수 시료에서 검출(42.2%), 농업지역은 18개의 지하수중 4개의 지하수 시료에서 검출(22.2%), 산림지역은 23개중 9개의 지하수 시료에서 검출(39.1%)의 검출율을 보인다.

3. 할로겐탄화수소는 공업지역에서 높은 농도(최고 231.2 µg/L) 및 검출율을 보이거나, 기타 지역은 대체로 낮은 농도를 보인다. 소독부산물은 농업지역 및 산림지역은 1.5 µg/L 이하의 낮은 농도를 보이며, 높은 농도의 소독 부산물의 VOC는 공업용 용제나 연료의 누출에서 기인된다. 석유탄화수소는 주거·상업지역에 소재하는 지하수에서 최고 농도 4.1 µg/L를 보이거나 대체적으로 2 µg/L 이하의 낮은 농도나 검출한계 이하를 나타낸다.

4. 미국지질조사소의 생분해 요건 가중치를 적용하면, 울산지역의 지하수는 제한적인 생분해, 불충분 생분해 증거는 나타나나, 전 지역에서 충분한 생분해가 발생하는 증거는 관찰되지 않는다.

5. 168개 관정의 지하수에서 검출된 석유탄화수소는 모두 음용수 기준치 이하이나, 할로겐 지방족 탄화수소의 경우 일부 성분은 음용수 기준치의 약 28배를 초과하여지속적인 감시가 요구된다.

6. 급변 연구에서는 제한된 시간과 예산으로 지하대수층에서 검출된 유기오염물의 생분해를 미국 미네소타 오염 통제국(MPCA)에서 제시한 도표를 이용하였으나, 보다 과학적인 자료를 위하여 추후 대수층내 미생물의 종류, 분포, 생장에 대한 정밀한 생물학적인 연구가 요구된다.

## 사 사

이연구는 한국지질자원연구원(과제명: 지하수 시스템 통합 해석 기술개발 (1), 과제번호 : 5AA-2004-016)에 의해 수행되었습니다.

## 참고문헌

- 광주광역시 (2002) 환경백서. p. 1-316.
- 윤 옥, 조병욱, 음철현, 성익환 (2003) 광주광역시의 지하수중 휘발성유기화합물의 오염과 오염원분석. 대한지질공학회, v.13 p. 389-404.
- 이평구, 박성원, 전치완, 신성천 (2001) 서울시 도로변 빗물과 지하수의 VOCs오염. 한국지하수토양환경학회, v.6 p. 73-91.
- Barcelona, M.J., Gibb, J.P., Helfrich, J.A., and Garske, E.E. (1985) Practical guide for groundwater sampling. Sws contract Report 374, 94p.
- Dinicola, R.S., Cox, S.E., and Bradley, P.M. (2000) Natural attenuation of chlorinated volatile organic compounds in ground water at Area 6, Naval Air Station Whidbey Island, Washington. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 00-4060, 86p.
- Gillham, R.W., and O'Hannesin, S.F. (1994) Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. Ground Water, v. 32, p. 959-967.
- Jeffers, P.M., Ward, L.M., Woytowitch, L.M., and Wolfe, N.L. (1989) Homogeneous hydrolysis rate constants for selected chlorinated methanes, ethanes, ethenes, and propanes. Environmental Science and Technology, v. 23, p. 965-969.
- Klecka, G.M., Carpenter, C.L., and Gonsior, S.J. (1998) Biological transformations of 1,2-dichloroethane in subsurface soils and groundwater. Journal of Contaminant Hydrology, v. 34, p. 139-154.
- Minnesota Pollution Control Agency Site Remediation Section (1999) Guidelines, Natural attenuation of chlorinated solvents in ground water. Minnesota Pollution Control Agency 1999.
- Ryoo, C.R. (1997) Fault system in the southeastern Korea: 'Kyongju' horsetail structure as a new synthetic interpretation. In Lee, Y. I. and Kim, J. H., eds., 1997, Tectonic Evolution of Eastern Asian Continent. Geol. Soc. Korea 50th Anniv. Int'l Symp., p.22-27.
- State of Colorado. Groundwater VOC sample preservation policy. <http://www.cdphs.state.co.us>.
- Peter Strauss (1998) Natural attenuation of organic compounds. <http://www.cpeo.org/pubs/fsna2o.html>.
- U.S. Environmental Protection Agency (1997) Use of monitored natural attenuation at Superfund RCRA, corrective action, and underground storage tank sites. Office of Solid Waste and Emergency Response Directive 9200.4-17, Washington D.C.
- USGS News, (1999) VOC Levels in U.S. Groundwater are often low. <http://twri.tamu.edu/watertalk/archive/1999-Nov/Nov-1.3.html>.
- U.S.G.S. Open-File Report 99-182. p. 32.
- Vogel, T.M., and McCarty, P.L. (1987) Abiotic and biotic transformations of 1,1,1-trichloroethane under methanogenic conditions. Environmental Science and Technology, v. 21, p. 1208-1213.
- U.S. EPA (1992) Method 524.2 revision 4.0, Methods for the determination of Organic Compounds in Drinking Water.
- Vogel, T.M. (1994) Natural bioremediation of chlorinated solvents, in Norris, R.D., and Matthew, J.E., eds., assumptions. Handbook of bioremediation: Boca Raton,



Fla., Lewis Publishers, p. 201-224.

Wiedemeier, T.H., Wilson, J.T., Kampbell, D.H (1998) Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in groundwater. EPA/600/R-98/128.

<http://www.epa.gov/oerrpage/superfund/resources/gwdocs/protocol.htm>.

---

2004년 10월 6일 원고접수, 2004년 12월 10일 게재승인.