

서울시 도로변 빗물과 지하수의 VOCs 오염

이평구 · 박성원 · 전치완 · 신성천

한국지질자원연구원, 환경지질연구부

Volatile Organic Compounds contamination in some urban runoff and groundwater samples in Seoul City

Pyeong-Koo Lee, Sung-Won Park, Chi-Wan Jeon and Seong-Cheon Shin

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Environmental Geology Division

ABSTRACT

According to the selection procedure from U.S.G.S. NAWQA program, 62 volatile organic compounds(VOCs) were selected for assessment of VOCs contamination in some urban runoff and groundwater samples in Seoul. They included 3 aromatic hydrocarbons, 13 alkyl benzenes, 1 ether, 26 halogenated alkanes, 10 halogenated alkenes, and 9 halogenated aromatics. The levels of VOCs in urban runoff and groundwater were measured for samples collected in March 2000, June 2000 and November 2000 in Seoul City. A total of 78 samples (44 run-off water, 27 groundwater, and 7 samples from 4 urban wastewater treatment plants in Seoul) were collected and analysed by GC-MS with purge and trap. After examination of the runoff, it was concluded that alkyl benzenes and aromatic hydrocarbons were organic compounds which were significantly impacted by traffic flows in Seoul. Of 62 VOCs, only 11 VOCs were not detected in runoff samples, while 14 VOCs were detected in 27 groundwater samples. The toluene content in the runoff was extremely variable from 0.1ppb to 29,310ppb, depending on the different sampling sites. The concentrations of xylene ranged between 0.07ppb and 2970ppb in the runoff. The concentrations ranged from 0.05ppb to 33.0ppb for benzene, 0.05ppb to 960ppb for ethylbenzene, 0.08ppb to 20ppb for trichloromethane(chloroform), 0.03ppb to 4.30ppb for trichloroethylene(TCE) and 0.1ppb to 50ppb for 1,1,2-trichloroethane. From the preliminary

study of groundwater from some wells in Seoul, the most frequently detected VOCs are dichloromethane(methylene chloride), trichloromethane(chloroform) and toluene. Most of aromatic hydrocarbons, alkyl benzenes and other solvents generally lower than detection limits.

Key words : VOCs, contamination, runoff, groundwater, urban area

요 약 문

미국지질조사소 NAWQA 프로그램에서 선정한 기준에 따라, 도시지역에서 채취한 도로를 흐르는 빗물과 일부 지하수의 휘발성유기화합물의 오염을 평가하기 위해 62개 휘발성유기화합물을 선택하였다. 62개 휘발성유기화합물은 3종류의 aromatic hydrocarbons, 13 종류의 alkyl benzenes, 1개의 ether, 26종류의 halogenated alkanes, 10종류의 halogenated alkenes 및 9종류의 halogenated aromatics를 포함하고 있다. 서울시 지역의 도로를 흐르는 빗물과 지하수의 휘발성유기화합물의 함량은 2000년 3월, 6월 및 11월에 시료를 채취하여 분석하였다. 모두 78개 시료(44개 도로를 흐르는 빗물시료, 27개 지하수 시료, 7개 하수종말처리장의 시료)가 채취되었으며, purge and trap 방법으로 추출하여 GC-MS로 분석하였다. 그 결과, alkyl benzenes과 aromatic hydrocarbons이 서울지역에서 자동차 통행에 의해 가장 영향을 받는 유기화합물이다. 분석된 62개 휘발성유기화합물 중, 도로에 흐르는 빗물에서 검출되지 않은 휘발성유기화합물 성분은 단지 11개 성분뿐이었으나, 채취된 지하수에서 검출된 휘발성유기화합물은 14개 성분만이 검출되었다. 도로를 흐르는 빗물에서의 톨루엔 함량은 시료 채취 장소에 따라 변화가 매우 심하고, 0.1-29,310ppb이다. 벤젠의 함량은 0.05-33.0ppb, ethylbenzene은 0.05-960ppb, trichloromethane(chloroform)은 0.08-20ppb, trichloroethylene(TCE)는 0.03-4.30ppb, 1,1,2-trichloroethane은 0.1-50.0ppb이다. 채취된 일부 지하수 시료에 대한 예비조사 결과, dichloromethane(methylene chloride), trichloromethane(chloroform)와 toluene 등이 가장 자주 검출되는 성분이었다. 대부분의 aromatic hydrocarbons, alkyl benzenes 및 다른 유기용매 성분은 검출농도 이하이다.

주제어 : 휘발성유기화합물, 오염, 도로변빗물, 지하수, 도시지역

1. 서 론

도시지역에서 비점오염원에 의한 수리환경의 중금속과 유기물질 오염 문제가 최근 민감한 환경문제로 대두되고 있다. 인구 밀집지역의 수질오염 원인은 매우 복합적인 환경요인이 작용한 결과이다. 주요 중금속 오염원에는 에어졸과 같은 대기침전물, 자동차 배기가스에 수반된 미세한 입자, 타이어와 브레이크 마모에 의해 발생하는 미세한 물질 및 공단지역과 산업활동에 의해 발생하는 중금속 오염물질 등이 있다^{1,2,3}. 유기오염의 원인은 자동차 배기가스, 사고에 기인한 유류 유

출, 공장에서 배출되는 유기용매, 비료와 각종 살충제에 이르기까지 매우 다양하다^{4,5,6}.

대도시환경에서 유기오염 현황을 파악하기 위해서는, 분석하고자 하는 유기오염물질을 선택하는 것이 무엇보다도 중요하다. 대도시환경의 각종 산업활동 및 자동차 연료(휘발유와 디젤)와 윤활유 등, 사용되는 유기물질의 종류가 다양하므로, 많은 종류의 유기물질을 모두 조사, 분석한다는 것은 시간과 경제적인 한계성 때문에 불가능하다고 할 수 있다. 분석대상 유기물질의 종류를 선정하기 위해 기존의 국내 수질자료를 조사한 결과, 지하수와 지표수의 중금속 오염에 대한 연구결과는 상대적으로 많았으나, 지표수와 지하수의

휘발성유기화합물(volatile organic compounds: VOCs)을 비롯한 유기오염 현황을 조사한 결과는 전무한 실정이었다. 따라서, 국내 자료를 기초로 하여 분석대상 유기물질의 종류를 선택하기가 매우 어려워, 이번 연구에서는 미국 USGS의 수질관련 보고서 중에서 도시환경을 대상으로 연구된 자료를 수집하여 조사대상 VOCs의 종류를 선정하였다.

미국에서는 지질조사소(U.S. Geological Survey)를 통해 National Water-Quality Assessment(NAWQA) Programme을 수행하여 지표수와 지하수의 VOCs와 농약성분의 함량을 조사하여 왔으며^{7,8}, 1993년부터 지표수와 지하수를 대상으로 55개 NAWQA VOC target analytes와 추가로 33종의 VOCs 등 모두 88개 종류의 VOCs를 조사하였다. 55개 VOC target analytes는 21개의 halogenated alkanes, 10개의 halogenated alkenes, 3개의 aromatic hydrocarbons, 9개의 alkyl benzenes, 6개의 halogenated aromatics, 4개의 ethers, 1개의 aldehyde와 1개의 nitrile로 구성되어 있다. 또한, 사람의 건강에 영향을 미치는 기준으로 보면, 55종의 VOC target analytes 중에는 29개의 식수에 관한 오염규제 성분, 28개의 발암성 성분, 35개의 non-cancer human health effects를 갖는 성분 및 33개의 물의 맛과 냄새에 영향을 주는 성분으로 구성되어 있다⁹. 미국의 경우, VOCs가 인간과 생물체의 건강에 영향을 주는 독성물질로 분류되는 종류가 많아, Safe Drinking Water Act, Clean Water Act, Resource Conservation and Recovery Act, Clean Air Act, Food Quality Protection Act 등으로 규제된 VOCs의 종류가 400여 종류가 된다⁸. 그러나, 국내의 규정은 먹는물 수질기준에 10개 성분의 VOCs를 대상으로 규제하고 있다.

연구의 목적은 대도시 수리환경을 대상으로 도로를 흐르는 빗물 및 지하수에 오염된 유기오염물질의 종류와 함량 범위를 조사하고, 유기성분의 주요 오염원을 파악하는 것이다.

2. 시료채취 및 실험방법

2.1 시료채취

분석 및 조사된 유기성분은 주로 휘발유의 구성성분과 유기용매로 많은 분야에서 사용되고 있는 염화벤젠화합물(chlorobenzene)을 대상으로 하였으며, 다환성방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons: PAHs)중의 naphthalene과 산화제로 휘발유에 첨가되는 MTBE를 포함한 62개 성분을 조사대상으로 하였다^{7,8,9}. 시료채취는 2000년 3월, 2000년 6월 및 2000년 11월 등 총 3회에 걸쳐 실시하였다(Table 1).

VOCs는 시료 채취시 손실되는 양이 매우 크므로, 이번 조사에서는 40ml의 유리병을 직접 도로에 흐르는 빗물 혹은 도로변 우수관에 고여있는 물에 담귀 채취하였으며, 채취 후 즉시 테프론 마개를 닫아 시료에서 증발되는 VOCs의 양을 최소로 하였다. 이는 VOCs 분석을 위한 시료채취에서 시료 자동 채취기를 사용하면, negative pressure가 발생되어 VOCs가 휘발되기 때문이다. 지하수 관정에서 시료를 채취할 때 직접 유리병을 물에 넣기 어려운 경우, 스테인레스 시료 채취기를 이용하여 채취하였으며, 즉시 시료 채취병에 채웠다. 또한, 시료채취시 염산을 이용하여 pH 2 이하로 유지시켰으며, 채취된 시료는 4°C에서 보관하였다.

2.2 VOCs 분석

VOCs 분석은 미국 EPA 524.2 방법을 따랐다. 이 방법은 퍼지엔트랩(purge & trap)과 가스 크로마토그래피/질량분석법을 이용하여 물 중의 다양한 VOCs를 동시에 분석할 수 있는 일반적인 방법이다. 전처리 농축장치인 퍼지엔트랩은 Tekmar사의 LSC2000 모델을 사용하였다. 퍼지엔트랩에서 흡착은 U 자형 fritted 스파저에 물 시료 5 ml를 취하고 헬륨을 사용하여 분당 40 ml로 11분간 폭기하여 물에서 분리된 분석물이 온라인으로 연결된 흡착트랩을 지나면서 감히게 하였으며, 이때 사용한 흡착트랩은 carboxpack

Table 1. Numbers of sampled run-off water

	March 2000	June 2000	November 2000	total
	Junggu	2	7	9
Kangbukgu	3	3		6
Dobonggu	1	3		4
Gurogu	1	3		4
Kangseogu		1		1
Noweongu				1
Songpagu		1		1
Yeouido		2		2
Dongdaemungu	1		1	
Jungranggu		2	2	4
Kayanggu			1	1
Dongjakgu			2	2
Mapogu			2	2
Seadaemungu			2	2
Yangcheongu			2	2
Keumcheongu			2	2
Kayang Wastewater treatment plant	3			3
Jungrang Wastewater treatment plant	2			2
Nangi Wastewater treatment plant	1			1
Tancheon Wastewater treatment plant	1			1
total	14	24	13	51

B/carboxen 1000&1001 재질의 슈펠코사의 vocarb 3000 이었다. 탈착은 흡착트랩을 260℃로 6분간 가열 하였으며, 이때 흡착트랩으로부터 열탈착된 분석물들이 GC 주입구로 연결된 전송라인을 통하여 분산방식 (split mode)으로 GC 컬럼에 자동적으로 주입되도록 하였다. 기체크로마토그래프와 질량분석기는 Hewlett Packard사 제품의 5890 GC 와 5971 MSD를 사용 하였다. GC 컬럼은 J&W사의 DB-5 MS (5% phenyl methyl siloxane, 60m x 0.25 mm id. 0.25 μm film thickness) 모세관 컬럼을 사용하였다. 분리조건은 초기온도 35℃에서 10분간 유지한 후 분당 4℃씩 승온하여 80℃에서 2 분간 유지하였으며, 다시 분당 8℃씩 250℃까지 승온한 후 10 분간 유지하였다. 질량분석기는 70 eV 표준전압에서 전자충격방식으로 이온화하여 질량범위 35-400 amu에서 측정하였다. 정량은 각 화합물의 특성이온의 값을 추출 적분한

값과 해당 표준물질의 특성 이온의 값을 비교하여 구 하는 target ion 정량법을 적용하였으며, 의심나는 것은 표준 질량 스펙트럼과 비교하여 검정하였다. 각 화합물의 표준물질 및 내부 표준물질은 Supel사의 스톡 (stock) 표준물질을 구입하여 사용하였으며, 이 표준 물질을 메탄올로 묶혀 검정 표준물질로 사용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 도로를 흐르는 빗물의 유기물질 오염조사 결과

3.1.1 검출된 VOCs 성분의 종류

서울시와 같은 대도시 도로변에 흐르는 빗물에 오염된 VOCs의 종류를 파악하고자 휘발유의 주요 구성성분인 BTEX을 포함한 벤젠화합물과 유기용제로 많이 사용되는 염화벤젠화합물(chlorobenzenes)의 오염현

황과 함량을 분석하였다. 분석대상 유기성분을 분류하면, alkyl benzenes류 13개 성분, aromatic hydrocarbons류 3개 성분, halogenated aromatics류 9개 성분, halogenated alkanes류 26개 성분, halogenated alkenes류 10개 성분 및 ethers 1개 성분 등 모두 62개 성분이다(Table 2).

분석된 62개 성분 중에서 검출된 성분은 alkyl benzenes 13개 성분, aromatic hydrocarbons 3개 성분, halogenated aromatics 8개 성분, halogenated alkanes 18개 성분, halogenated alkenes 8개 성분 및 ethers 1개 성분 등 51개 성분이 검출되었다(Table 2). 이 중에서 자동차와 관련된

유기성분인 alkyl benzenes류 13개 성분, aromatic hydrocarbons류 3개 성분과 ethers(MTBE) 1개 성분은 도로변 빗물받이에서 채취한 빗물에서 모두 검출되어, 대도시지역에서는 차량배출에 의한 지표수오염이 우려되는 것으로 밝혀졌다. 이번에 서울시 지역에서 채취한 도로를 흐르는 빗물에서 검출된 벤젠은 human carcinogen(A 등급)으로 구분된 성분이며, styrene은 possible carcinogen(C 등급)으로 구분된 유기물질이다. 이외, naphthalene, ethylbenzene, toluene, xylene과 MTBE는 D 등급(Not-classified-inadequate or no human and animal evidence of carcinogenicity)으로 주의를 필요로 하

Table 2. Detected components among sixty-two VOCs

component(IUPAC Name)	Alternative Name	detected component
Aromatic hydrocabons		
benzene	-	○
styrene	vinyl benzene	○
naphthalene	-	○
Alkyl benzenes		
methylbenzene	toluene	○
ethylbenzene	-	○
1,3-dimethylbenzene	m-xylene	○
1,4-dimethylbenzene	p-xylene	○
1,2-dimethylbenzene	o-xylene	○
1,2,4-trimethylbenzene	-	○
1,3,5-trimethylbenzene	-	○
isopropylbenzene	cumene	○
n-propylbenzene	-	○
n-butylbenzene	-	○
sec-butylbenzene		○
tert-butylbenzene		○
4-isopropyltoluene		○
Ethers		
methyl <i>tert</i> -butyl ether	MTBE	○
Halogenated alkanes		
chloromethane	methyl chloride	○
bromomethane	-	
dichloromethane	methylene chloride	○
dibromomethane	-	
dibromochloromethane	-	○

component(IUPAC Name)	Alternative Name	detected component
bromochloromethane		○
bromodichloromethane	-	○
dichlorodifluoromethane	Freon 12. CFC 12	
trichlorofluoromethane	Freon 11. CFC 11	○
bromochloropromethane	-	
tribromomethane	promoform	
trichloromethane	chloroform	○
tetrachloromethane	carbon tetrachloride	○
chloroethane	ethyl chloride	○
1,1,1-trichloroethane	methyl chloroform	○
1,1-dichloroethane	ethylidenedichloride	○
1,2-dichloroethane	ethylenedichloride	○
1,2-dibromoethane	EDB	
1,1,2-trichloroethane	-	○
1,1,1,2-tetrachloroethane	-	
1,1,2,2-tetrachloroethane	-	○
1,2-dichloropropane	-	○
2,2-dichloropropane	-	○
1,3-dichloropropane	-	○
1,2,3-trichloropropane	-	○
1,2-dibromo-3-chloro-propane	-	
Halogenated alkenes		
cis-1,2-dichloroethene	-	○
chloroethene	vinylchloride	○
1,1-dichloroethene	-	○
1,2-dichloroethene	-	
trans-1,2-dichloroethene	-	○
tetrachloroethene	tetrachloroethylene, perchloroethylene, PCE	○
trichloroethene	trichloroethylene, TCE	○
hexachlorobutadiene	-	
1,1-dichloro-1-propene	-	○
1,3-dichloro-1-propene	-	○
Halogenated aromatics		
chlorobenzene	-	○
1,4-dichlorobenzene	p-dichlorobenzene	○
1,2-dichlorobenzene	o-dichlorobenzene	○
1,3-dichlorobenzene	m-dichlorobenzene	○
1,2,4-trichlorobenzene	-	
1,2,3-trichlorobenzene	-	○
bromobenzene		○
2-chlorotoluene		○
4-chlorotoluene		○

는 성분이다(Table 3).

염화벤젠화합물의 경우, halogenated alkanes류에서 chloromethane(methyl chloride), dichloromethane(methylene chloride), dibromochloromethane, bromochloromethane, bromodichloromethane, trichlorofluoromethane, trichloromethane(chloroform), tetrachloromethane(carbon tetrachloride), chloroethane(ethyl chloride), 1,1,1-trichloroethane(methyl chloroform), 1,1-dichloroethane(ethylidenedichloride), 1,2-dichloroethane(ethylenedichloride), 1,1,2-trichloroethane, 1,1,2,2-tetrachloroethane, 1,2-dichloropropane, 2,2-dichloropropane, 1,3-dichloropropane, 1,2,3-trichloropropane 등이 검출되었으며, halogenated alkenes류에서는 cis-1,2-dichloroethene, chloroethene, 1,1-dichloroethene, trans-1,2-dichloroethene, tetrachloroethene(PCE), trichloroethene(TCE), 1,1-dichloro-1-propene, 1,3-dichloro-1-propene 등이 검출되었다. 특히 trichloromethane(chloroform), dichloromethane(methylene chloride)와 1,2-dichloroethane(ethylenedichloride)는 probable human carcinogen(B2 등급)으로 분류되어 있는 발암물질로 알려져 있으며, 1,1,2-trichloroethane도 possible human carcinogen으로 구분되어 있는 성분이다. PCE와 TCE는 주로 세탁소와 공장에서 유기용매로 사용되고 있으며, 지하수의 VOCs 성분 분석에서도 가장 자주 검출되는 성분이다. 살충제, 탈취제와 소독제 등으로 많이 사용되는 유기용매의 주요성분인 halogenated aromatics에서는 chlorobenzene, o,p,m-dichlorobenzene, 1,2,3-trichlorobenzene, bromobenzene, 2-chlorotoluene과 4-chlorotoluene이 검출되었다.

4곳의 하수종말처리장(가양, 탄천, 난지 및 중랑)에서 채취된 유입수와 유출수를 대상으로 유기물질 오염 조사를 실시한 결과, 분석된 62개 성분 중에서 검출된

성분은 alkyl benzenes에서 ethylbenzene, toluene, xylene 등 12개 성분, aromatic hydrocarbons에서 benzene, naphthalene과 styrene의 3개 성분 등이 검출되었으며, 휘발유의 산화제로 사용되는 MTBE도 검출되었다(Table 3). 유기용매의 주요 구성성분인 halogenated aromatics에서는 1,4-dichlorobenzene, 1,3-dichlorobenzene, 1,2-dichlorobenzene 및 4-chlorotoluene 등 4개 성분, halogenated alkanes에서 methylene chloride, chloroform 및 1,1,1-trichloroethane 등 11개 성분, halogenated alkenes에서는 TCE, PCE 및 cis-1,2-dichloroethene 등 7개 성분 등 모두 38개 성분이 검출되었다(Table 3).

3.1.2 VOCs의 성분별 오염정도

도로에 오염된 유기물질은 빗물에 용해되어 지표수를 오염시키게 되는 데, 이번 연구에서는 도로를 흐르는 빗물에 함유되어 있는 유기물질의 함량과 오염원을 추정하였다. 분석된 성분은 휘발유에 첨가된 벤젠유도체와 세척제, 소독제 등의 유기용매를 중심으로 62성분을 분석하였다.

3.1.2.1 석유화합물

VOCs의 종류는 매우 다양하며, 휘발유 등의 화석 연료, 각종 유기용매, 페인트, 접착제, 아교, 탈취제, 냉동제 및 소독제 등이 대표적이다. 특히, 자동차 배기가스에 포함되어 배출되는 탄화수소의 종류는 200여 가지로 알려져 있으며, 가장 많은 성분이 VOCs이다⁹. 이번 연구결과, 서울시 도로변을 흐르는 빗물에 오염된 VOCs 중에서 벤젠유도체로 많이 사용되는 aromatic hydrocarbons (3종류)과 alkyl benzenes (13종류)가 주로 오염된 것으로 밝혀져 대도시 지역의 도로변을 흐르는 빗물은 유기용매의 배출에 의한 오염보다는 차량배출에 의한 유기물 오염이 더 중요한 것으로 추정된다. 오염농도가 가장 심한 성분은 Toluene(methylbenzene)으로 최저 0.1ppb에서 최대 29310ppb로 오염농도의 변화폭이 매우 크며, 평균 값은 822.53ppb(중앙 값 10ppb)이다. Xylene(dimethylbenzene)은 o-xylene, m-xylene

과 p-xylene가 있으며, 검출된 o-xylene의 함량은 0.07-1210ppb이며, 평균값은 46.41ppb(중앙값 0.55ppb)이다. m-xylene과 p-xylene은 분리가 불가능하여 일반적으로 함께 분석하여 합한 함량으로 표시한다. m-xylene과 p-xylene을 합한 함량은 0.12-130ppb로 평균값은 약 6.0ppb이다. Ethylbenzene의 함량은 0.05-960ppb이며, 평균값은 27.6ppb(중앙값 0.5ppb)이다. 1,2,4-trimethylbenzene 함량도 0.02-170ppb이며, 평균 8.12ppb(중앙값 0.38ppb)을 나타냈다. 1,3,5-trimethylbenzene의 함량은 0.02-40ppb이며, 평균값은 2.63ppb(중앙값 0.13ppb)로 비교적 낮은 함량을 보이고 있다. Aromatic hydrocarbons인 benzene함량의 범위는 0.05-33ppb이며, 평균값은 1.71ppb(중앙값 0.56ppb)이다. Styrene은 0.01-30ppb이며, 평균값은 2.08ppb(중앙값 0.34ppb)이다 (Table 3). 이외, n-butylbenzene, tert-butylbenzene, sec-butylbenzene, n-propylbenzene, isopropylbenzene, 및 4-isopropyltoluene 등이 미약하게 검출되고 있다(Table 3). 이런 결과는 도로의 폭, 교통량, 대형차량과 승용차의 비율, 교통사고 다발지역, 도로사정(언덕, 평지, 교차로 등), 강우량 및 건조기간 등의 요인에 따라 toluene 등의 유기오염의 정도가 크게 변화될 수 있다는 것을 지시한다.

3.1.2.2 MTBE

Methyl tert-butyl ether(MTBE)는 1970년대 이후부터 휘발유의 산화제로 사용되었다. tetraethyl lead 대신 산화제로 휘발유에 첨가되어 일산화탄소(CO)의 발생량을 감소시키고자 사용되었다. 미국의 경우 휘발유에 첨가된 MTBE의 양은 최대 30%에 이르는 것으로 알려져 있다¹⁰. MTBE는 물에 대한 용해도가 매우 높은 특성 때문에 쉽게 지표수와 천부지하수를 오염시키게 되며, 화학적인 특성은 냄새가 거의 없는 것이 특징이다¹¹. 미국 EPA의 분류에 따르면 possible human carcinogen으로 구분되어 식수기준을 20-40 μ g/L로 규정하였다. 이와 함께, tert-butyl alcohol(TBA)도 MTBE와 같이 유사하게 산화제로 휘발유에 첨가되고 있으며, 동물실험 결과

carcinogenicity로 간주되고 있다. 한편, 지하 유류저장 시설에서의 휘발유 유출에 의한 지하수의 MTBE와 TBA 오염정도는 지역적으로 매우 높은 것으로 알려져 있다. 예를 들어, 미국의 Beaufort, SC에서 지하저장 시설에서의 유출된 휘발유에 의한 MTBE오염 농도는 10,000 μ g/L에 이른 것으로 밝혀졌다¹⁰. 그러나, 이번 서울시의 도로에서 흐르는 빗물의 MTBE함량을 조사한 결과, 최소 0.2ppb에서 최대 6.5ppb이며, 평균 1.58ppb(중앙값 1.0ppb)로 오염 수준이 낮다(Table 3).

3.1.2.3 다환성 방향족탄화수소(PAHs)

1992년, 미국의 National Academy of Sciences가 조사한 결과에 의하면, 공기, 먼지, 토양, 음식 및 지표수 등 다양한 매체에서 SVOCs가 발견되었다. SVOCs는 주로 플라스틱, 물감, 소독제 혹은 살균제에 포함되어 있으며, 특히 PAHs는 휘발유, 윤활유, 나무 및 기타 연료가 연소될 때 발생한다⁷. 이런 성질 때문에 SVOCs 성분은 유기탄소를 포함하고 있는 퇴적물에 축적된 경향이 있으며¹², 이로 인해 퇴적물에 서식하는 저서생물(benthic organisms)이 가장 많은 영향을 받는다. 사람에게 대한 노출실험결과, 높은 농도에 노출될수록 폐암, 전립선암과 신장암 등에 의한 사망률이 높아지는 것으로 밝혀졌다¹³. 특히, 어린이는 오염된 먼지와 토양을 통한 PAHs 노출 위험성이 매우 높은 것으로 알려지고 있다. 고속도로 및 도시환경에서 주로 검출되는 SVOCs 성분은 석유탄화수소, 기름, 윤활유와 PAHs 등이 일반적이며, 주로 자동차 엔진오일과 윤활유의 유출과 배기가스에 의해 배출되고 있다¹⁴.

자동차에서 발생하는 PAHs의 양은 휘발유에 함유된 PAHs의 양에 의해 결정된다. Naphthalene은 휘발유에 중량비로 0.5% 정도 함유되어 있고¹⁵, 이외 다른 13개 PAHs 성분은 <0.01-54mg/L정도 함유되어 있는 것으로 알려져 있다¹⁶. 또한, 휘발유에 함유된 PAHs 함량의 95%는 연소 때 분해되며, 실제로 배출되는 PAHs의 70-80%가 cyclopenta(c,d)pyrene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene으로 구성되어 있는 것으로 알려져 있다⁷. run-off

water에 함유되어 있는 PAHs의 함량 중에서 식수기준을 초과하는 성분은 total PAH, acenaphthene, fluoranthene 및 benzo(a)pyrene 등으로 알려져 있다.

이번 연구에서는 PAHs 성분 중에서 naphthalene만을 분석하였다. Naphthalene의 함량은 최소 0.06ppb에서 최대 17.2ppb이며, 평균값은 1.13ppb(중앙값 0.4ppb)로 낮은 함량을 보였다(Table 3).

3.1.2.4 유기용매

도로를 흐르는 빗물에 오염된 유기용매의 성분을 조사한 결과, halogenated aromatics 7종류, halogenated alkanes 16종류와 halogenated alkenes 7종류가 검출되었으며 휘발유의 주요 구성성분에 비해 낮은 함량을 보이고 있다(Table 3). 이 결과는 서울시 도로변에 흐르는 빗물이 유기용매에 의한 오염보다 차량배출에 의한 오염이 더 심한 것을 지시하고 있다.

검출된 halogenated aromatics 7종류 중에서 가장 오염이 큰 성분은 bromobenzene으로 0.01-10.0ppb, 평균값은 1.98ppb(중앙값 0.51ppb)이다. 이외, 2-chlorotoluene은 0.0-19.5ppb, 평균값은 1.97ppb(중앙값 0.1ppb)이고, 4-chlorobenzene의 평균값은 약 0.99ppb, chlorobenzene, 1,2-dichlorobenzene, 1,3-dichlorobenzene, 1,4-dichlorobenzene 및 1,2,3-trichlorobenzene의 평균 함량은 0.1-0.44ppb 정도이다(Table 3). 염화벤젠화합물(chlorobenzenes)은 산업용, 가정용 및 기타 용도로 사용되는 각종 염료, 살충제, 유기용매, hygiene products 및 절연체의 구성성분으로 사용되고 있다¹⁷. 염화벤젠화합물은 독성이 매우 강해 수계에 유입될 경우 수계생물에 독성을 미치는 것으로 알려져, 유럽연합에서는 trichlorobenzene과 hexachlorobenzene 성분을 'Red List'로 분류하고 있다¹⁸. Trichlorobenzene은 제조업분야에서 많이 사용하는 유기용매의 주요 구성성분이며 하수슬러지 처리과정 후에도 제거되지 않는 것으로 알려져 있다¹⁹. Hexachlorobenzene의 경우 살충제의 제조에 광범위

하게 사용되고 있으며, 이외 산업용으로도 널리 사용되고 있다. 1,4-dichlorobenzene은 살충제와 탈취제로 사용되고 있고, 1,2-dichlorobenzene은 하수도와 정화조의 세척제로 사용되고 있다²⁰.

검출된 halogenated alkanes 16종류 중에서 가장 오염이 큰 성분은 1,1,2-trichloroethane이다. 1,1,2-trichloroethane의 함량은 1.0-50ppb이고, 평균값은 9.7ppb(중앙값 0.75ppb)로 유기용매 중에서 가장 높은 함량을 보이고 있다. methylene chloride(dichloromethane) 함량은 0.04-70ppb이며, 평균값은 4.36ppb(중앙값 0.31ppb)이고, chloroethane, 1,1-dichloroethane, 1,1,1-trichloroethane, chloroform, 1,2-dichloroethane의 평균값은 각각 3.47ppb, 3.10ppb, 2.87ppb, 2.52ppb, 1.5ppb이다. 이외, methyl chloride, bromochloromethane등의 평균함량이 0.2-0.6ppb이다. 1,2,3-trichloropropane이 일부시료에서 아주 미량으로 검출되었다(Table 3).

검출된 halogenated alkenes 7종류는 1,3-dichloro-1-propene, trichloroethene(trichloroethylene: TCE), tetrachloroethene(perchloroethylene: PCE) 및 cis-1,2-dichloroethene 등으로, 세탁소등에서 많이 사용되어 환경오염 문제를 일으키고 있는 유기물질이다. 이 중에서 가장 높은 함량을 보이는 것은 1,3-dichloro-1-propene으로 함량범위는 0.3-480ppb이고, 평균값은 161.73ppb(중앙값 4.9ppb)이다. 다음으로는 cis-1,2-dichloroethene로 함량범위는 0.1-2.7ppb이고, 평균값은 1.4ppb(중앙값 1.3ppb)이다. TCE와 PCE 함량은 비교적 낮아 평균적으로 각각 약 0.68ppb와 0.11ppb 정도이다(Table 3).

3.2 하수종말처리장에서 채취한 시료

가양, 중량, 탄천 및 난지 하수종말처리장의 유입수와 유출수에 함유된 유기오염물질의 종류와 함량의 범위를 파악하고자 시료를 채취하였으며, 결과를 Table 3에 나타내었다. 하수종말처리장에서 채취한 유입수 및 유출수에서 검출된 성분은 38개 성분이었으며, 도

로를 흐르는 빗물과 마찬가지로 toluene이 가장 높은 함량을 보이고 있다. 하수종말처리장에서 처리된 유출수의 유기오염물질의 함량은 유입수의 함량과 대체로 유사하여 하수종말처리장의 처리과정에서도 완전하게 제거되지 않는 것으로 판단된다(Table 3).

서울시에서 채취된 도로를 흐르는 빗물에서 검출되었던 휘발유 구성성분 중에서 하수종말처리장의 유입수와 유출수에서 검출된 성분은 aromatic hydrocarbons 3성분, alkyl benzenes 12성분 및 PAHs의 naphthalene 등 모두 15개 성분이 검출되었으며 MTBE도 검출되었다. 또한, 도로를 흐르는 빗물과 같은 지표수에서 검출되었던 halogenated aromatics 8종류, halogenated alkanes 18종류 및 halogenated alkenes 8종류 중에서 하수종말처리장의 유입수와 유출수에서 검출된 성분은 모두 22개 성분이다.

하수종말처리장의 유입수와 유출수에서 검출된 38개 성분의 함량을 도로를 흐르는 빗물의 함량과 비교한 결과, 다음과 같은 차이점이 관찰되었다(Table 3). 휘발유 기원의 VOCs 성분의 경우, 도로를 흐르는 빗물의 함량이 하수종말처리장 유입수의 함량보다 높게 검출되었으나, 유기용매로 사용되는 VOCs 성분의 경우, 도로를 흐르는 빗물의 함량보다 하수종말처리장의 유입수의 함량이 상대적으로 높게 나타났다. 이 결과는 서울시의 하수도관이 대부분 합류식(combined sewer system)으로 도로를 흐르는 빗물과 하수가 서로 혼합되기 때문인 것으로 추정된다. 즉, 도로를 흐르는 빗물에서는 휘발유 구성성분의 함량이 상대적으로 높은 데 비해, 하수에서는 유기용매 기원의 VOCs의 함량이 빗물에서의 함량보다 상대적으로 높아, 빗물과 하수가 혼합되는 하수종말처리장의 유입수에서는 휘발유 기원의 VOCs 함량이 빗물의 함량보다 상대적으로 낮게 나타나고 유기용매 기원의 VOCs의 함량은 빗물보다 높게 나타나는 것으로 판단된다.

3.3 조사지역별 유기오염 현황

서울시의 각 구별로 채취한 시료를 분석한 결과를 Table 4에 표시하였다. 이번 연구에서는 시료채취 수

가 조사지역별로 일정하지 않고 채취시기도 일부 다른 경우도 있어 행정구역별 유기오염의 정도를 평가할 수 없으나, 현재까지의 분석자료를 기초로 상대적인 유기물 총합량을 비교하고자 하였으며, 앞으로 자세한 분석결과가 추가로 연구될 것이다.

총 VOCs 함량의 평균값을 보면 강북구의 평균함량이 가장 높으며, 13.04-1716.95ppb(평균 352.44ppb)로 변화가 매우 심하다. 이 결과는 채취된 시료 중, 한 개의 시료에서 매우 높았기 때문이다. 그 다음으로 총 VOCs 함량이 높은 지역은, 금천구와 중구지역으로, 금천구는 최소 3.1ppb에서 최대 248.7ppb(평균 125.9ppb)이고, 중구는 최소 5.04ppb에서 최대 651.16ppb(평균 121.95ppb)이다. 구로구 지역에서는 채취된 도로를 흐르는 빗물의 총 VOCs 함량은 2.06-183.52ppb(평균 103.89ppb)이었고, 중랑구 지역은 3.0-39.81ppb(평균 21.4ppb), 동작구 지역은 0.1-7.7ppb(평균 11.0ppb), 여의도 지역은 9.64-12.26ppb(평균 10.95ppb), 도봉구 지역은 2.42-19.06ppb(평균 10.73ppb) 양천구 지역은 1.8-14.5ppb(평균 8.15ppb)이었다. 마포구 지역은 3.3-5.7ppb(평균 4.5ppb), 서대문구 지역은 0.1-106.76ppb(평균 3.61ppb)으로 비교적 낮게 검출되었다. 이외, 가양구, 노원구, 송파구, 동대문구, 강서구 등에서는 1개 씩의 시료를 채취하였기 때문에 VOCs의 오염정도를 파악하기 어려우나, 총 VOCs 함량은 각각 38080.0ppb, 37.2ppb, 28.4ppb, 7.7ppb 및 0.95ppb를 나타내었다(Table 4). 서울시 지역에서 비교적 농업활동이 활발하고 교통량이 상대적으로 적은 강서구의 경우, VOCs 62개 성분 중에서 3개 성분(MTBE, benzene, trichloroethylene) 만이 검출되었으며, 그 함량도 채취된 시료 중에서 가장 낮게 나타났다(Table 4).

3.4 조사시기별 유기오염 현황

VOCs와 PAHs의 함량은 시료 채취시기에 따라 혹은 계절별로 차이가 있는 것으로 알려져 있다. 그러므로, 이번 연구에서는 2000년 3월, 2000년 6월 및

Table 4. VOCs concentrations of run-off water in studied areas.

	($\mu\text{g/L}$)	Junggu			Jungtrangu			Kangbukgu			Gurogu			Dobonggu			Yeouido			Dongdaemangu	Kangsu						
		mean	min	sd	mean	min	sd	mean	min	sd	mean	min	sd	mean	min	sd	mean	min	sd								
Aromatic hydrocarbons	benzene	4.79	33.00	0.09	10.63	0.05	0.05	1.08	1.50	0.80	0.29	0.36	0.70	0.07	0.27	0.94	1.20	0.27	0.45	0.27	0.36	0.17	0.13	1.00	0.09		
	styrene	1.07	2.60	0.06	0.95	0.03	0.03	3.62	14.20	0.16	5.95	0.52	1.90	0.01	0.92	0.79	2.10	0.05	0.95	0.12	0.12	0.12	0.12	0.27	0.20		
Alkyl benzenes	naphthalene	0.76	1.70	0.15	0.44	0.22	0.36	0.20	17.20	0.29	6.75	0.27	0.76	0.06	0.33	0.56	1.10	0.06	0.42	0.12	0.14	0.10	0.03	0.20	0.20		
	toluene	43.31	150.00	1.70	54.20	17.94	35.00	258.27	1400.00	0.40	561.33	97.80	180.00	1.20	92.58	4.50	9.00	0.60	3.45	10.00	10.00	10.00	10.00	2.30	2.30		
	ethylbenzene	1.76	5.40	0.16	1.67	0.08	0.11	0.05	15.40	89.00	0.40	36.06	0.57	1.30	0.13	0.51	0.75	1.50	0.09	0.58	0.16	0.27	0.06	0.15	0.20		
	m-xylene	4.87	17.00	0.30	5.08	0.26	0.36	0.15	26.40	130.00	1.20	51.38	1.19	2.80	0.17	1.13	1.64	3.60	1.4	1.45	0.20	0.28	0.12	0.11	0.73		
	p-xylene	470.00	0.13	155.87	0.17	0.28	0.07	0.15	52.00	0.40	22.76	0.51	0.97	0.13	0.37	0.47	0.77	0.11	0.33	0.13	0.18	0.08	0.07	0.63	0.35		
	54-39	2.26	7.00	0.02	2.56	0.09	0.09	0.09	17.10	80.00	0.21	31.90	0.61	2.00	0.05	0.93	0.22	0.36	0.05	0.13	0.33	0.61	0.06	0.39	0.35		
	1,2,4-trimethylbenzene	0.74	1.80	0.09	0.70	0.02	0.02	6.18	29.50	0.02	11.74	0.22	0.54	0.06	0.28	0.09	0.09	0.09	0.09	0.04	0.04	0.06	0.03	0.02	0.12		
	1,3,5-trimethylbenzene	0.14	0.40	0.05	0.12			1.06	2.70	0.01	1.30	0.01	0.01	0.01	0.01					0.09	0.09	0.18	0.01	0.12	0.01		
	n-propylbenzene	0.41	2.40	0.02	0.88	0.05	0.05	5.00	8.70	1.30	5.23									0.09	0.18	0.01	0.12	0.04	0.04		
	n-butylbenzene	0.21	0.21	0.21				3.54	11.00	0.07	5.12	0.30	0.30	0.30	0.30	0.15	0.30	0.06	0.11	0.16	0.27	0.05	0.15	0.09	0.09		
sec-butylbenzene	0.35	0.90	0.05	0.35			2.00	9.60	0.07	3.77	0.62	0.68	0.49	0.11	0.15	0.76	1.00	0.58	0.22	0.45	0.60	0.29	0.22	1.60	0.70		
tert-butylbenzene	0.37	1.40	0.06	0.42			1.70	2.60	1.20	0.78	0.42	0.60	0.24	0.25	0.76	1.00	0.58	0.22	0.45	0.60	0.29	0.22	1.60	0.70			
4-isopropyltoluene	2.53	6.50	0.60	2.54	1.25	1.80	0.78	1.70	2.60	1.20	0.78	0.42	0.60	0.24	0.25	0.76	1.00	0.58	0.22	0.45	0.60	0.29	0.22	1.60	0.70		
Ethers	MTBE	0.68	1.50	0.30	0.42	0.19	0.19	0.92	0.92	0.92	0.92	0.05	0.05	0.04	0.01					0.14	0.14	0.14		0.07			
halogenated alkanes	methyl chloride																										
	methylene chloride																										
	dibromochloromethane																										
	bromochloromethane					0.25	0.25																				
	bromodichloromethane																										
	trichlorofluoromethane																										
	chloroform	0.67	1.70	0.08	0.72	1.06	1.90	0.21	1.20	1.90	0.25	0.78				0.18	0.19	0.17	0.01	0.71	1.30	0.11	0.84				
	tetracloromethane																										
	chloroethane																										
	1,1,1-trichloroethane																										
	1,1-dichloroethane	1.50	1.50	1.50																							
	1,2-dichloroethane	1.00	1.00	1.00																							
	1,1,2-trichloroethane																										
	1,1,2,2-tetrachloroethane								0.59	1.10	0.09	0.72															
	2,2-dichloropropane																										
	1,2-dichloropropane																										
	1,3-dichloropropane																										
1,2,3-trichloropropane																											
halogenated alkenes	cis-1,2-dichloroethene	1.46	2.50	0.42	1.47			0.02	0.02	0.02	0.02					0.10	0.10	0.10									
	vinylchloride																										
Halogenated aromatics	1,1-dichloroethene																										
	trans-1,2-dichloroethene																										
	tetrachloroethylene(PCE)																										
	trichloroethylene(TCE)	0.84	0.98	0.70	0.20	0.16	0.16	0.17	0.33	0.06	0.14	0.92	1.80	0.03	1.25	0.06	0.06	0.05	0.01						0.04	0.16	
	1,1-dichloro-1-propene																										
	1,3-dichloro-1-propene																										
	chlorobenzene	0.19	0.19	0.19				0.18	0.18	0.18						0.05	0.05	0.05							0.06		
	1,4-dichlorobenzene																										
	1,2-dichlorobenzene	0.25	0.70	0.04	0.23	0.04	0.04	1.30	4.90	0.07	2.06	0.49	0.90	0.08	0.58	0.10	0.12	0.09	0.02	0.07	0.12	0.01	0.07	0.08			
	1,2,3-trichlorobenzene	0.03	0.03	0.03				0.50	0.50	0.50																	
bromobenzene	0.76	2.20	0.03	1.25			0.81	1.10	0.51	0.42																	
2-chlorotoluene	3.08	19.50	0.04	6.79			1.21	3.00	0.00	1.46																	
4-chlorotoluene	0.37	0.65	0.07	0.27			2.37	6.30	0.40	3.41	0.24	0.24	0.24	0.24	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04		
Total	121.95	651.16	5.04	205.75	21.40	39.81	3.00	26.03	352.44	1716.95	13.04	673.31	103.89	183.52	2.06	91.40	10.73	19.06	2.42	6.79	10.95	12.26	9.64	1.85	7.77		

Table 4. VOCs concentrations of run-off water in studied areas(continued)

	(ug/L)	Noweangui			Songpaeu			Kyanegu			Dongjakgu			Keumcheongu			Mapogu			Seodaemungu			Yangcheongu			
		mean	min	sd	mean	min	sd	mean	min	sd	mean	min	sd	mean	min	sd	mean	min	sd	mean	min	sd	mean	min	sd	
Aromatic hydrocarbons	benzene	0.07	3.70	0.47	30.00	0.10	0.21	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	naphthalene	0.80	0.18	10.00		0.40	0.80	0.40	0.28	0.15	0.20	0.10	0.07	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
Alkyl benzenes	toluene	22.00	21.00	29310.00	0.20	0.30	0.10	0.14	104.30	208.00	0.60	146.65	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
	ethylbenzene	0.10	0.25	960.00	0.50	0.50	0.50	0.42	0.10	0.10	0.10	0.07	0.30	0.50	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	m-xylene	0.79	0.44	2970.00	0.40	0.70	0.10	0.42	0.15	0.20	0.10	0.07	0.40	0.70	0.10	0.10	0.07	0.40	0.70	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	p-xylene	0.57	0.29	1210.00	0.60	0.60	0.60	0.60	0.15	0.20	0.10	0.07	0.20	0.30	0.10	0.10	0.14	0.25	0.40	0.10	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	o-xylene	1.80	0.12	170.00	4.05	7.70	0.40	5.16	0.20	0.20	0.20	0.20	0.30	0.50	0.10	0.10	0.28	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	1,2,4-trimethylbenzene	0.77	0.02	40.00	0.65	1.20	0.10	0.78	0.10	0.10	0.10	0.10	0.15	0.20	0.10	0.10	0.07	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	1,3,5-trimethylbenzene	0.03		10.00	0.55	1.00	0.10	0.64	0.10	0.10	0.10	0.00	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	isopropylbenzene	0.14		90.00	0.10	0.10	0.10	0.00	0.10	0.10	0.10	0.00	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	n-propylbenzene	0.23		40.00	1.00	1.90	0.10	1.27	0.10	0.10	0.10	0.07	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	sec-butylbenzene	0.69	0.04	10.00	0.30	0.30	0.30	0.78	0.30	0.30	0.30	0.30	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	tert-butylbenzene	5.90	1.50		1.30	1.40	1.20	0.14	1.30	1.40	1.20	0.14	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	4-isopropyltoluene				0.10	0.10	0.10		0.10	0.10	0.10		0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
MTBE				0.20	0.20	0.20		0.20	0.20	0.20		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	
Ethers	methly chloride		0.09		70.00	0.10	0.10		0.10	0.10		0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	
	methylene chloride																									
	dimethylchloromethane																									
	bromochloromethane																									
	bromodichloromethane	0.35																								
	trichlorodimethylmethane																									
	chloroform	2.80			20.00	0.60	0.60		6.55	12.00	1.10	7.71	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	
	tetrachloromethane																									
	chloroethane				10.00	0.40	0.40		0.10	0.10	0.10		0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	
	1,1,1-trichloroethane																									
	1,1-dichloroethane																									
	1,2-dichloroethane																									
	1,1,2-trichloroethane				50.00	0.10	0.10		0.10	0.10	0.10		0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	1,1,2,2-tetrachloroethane																									
	1,2-dichloropropane																									
2,2-dichloropropane																										
1,3-dichloropropane																										
1,2,3-trichloropropane																										
halogenated alkanes	cis-1,2-dichloroethene																									
	vinylchloride																									
	1,1-dichloroethene																									
	trans-1,2-dichloroethene																									
	tetrachloroethylene(PCE)																									
Halogenated aromatics	trichloroethylene(TCE)																									
	1,1-dichloro-1-propene																									
	1,3-dichloro-1-propene																									
	chlorobenzene				480.00	0.10	0.10		0.10	0.10	0.10		0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	
	1,4-dichlorobenzene																									
	1,2-dichlorobenzene																									
	1,3-dichlorobenzene																									
	1,2,3-trichlorobenzene																									
	bromobenzene				10.00	0.10	0.10		0.10	0.10	0.10		0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	
	2-chlorotoluene																									
4-chlorotoluene																										
Total		37.17	28.40	38080.00	11.00	18.60	3.40	10.75	125.90	248.7	173.67	4.50	5.70	3.30	1.70	56.40	108.80	4.00	74.11	8.15	14.50	1.80	8.98			

Table 5. Mean, median, minimum and maximum concentrations of VOCs in run-off water(from March 2000 to November 2000)

(µg/L)	March			June			November		
	mean	max	min	mean	max	min	mean	max	min
Aromatic hydrocabons									
benzene	5.87	33.00	0.70	0.83	3.70	0.05	0.23	0.40	0.10
styrene	3.61	14.20	0.56	0.45	1.90	0.01	6.10	30.00	0.10
naphthalene	3.35	17.20	0.76	0.40	1.10	0.06	1.24	10.00	0.10
Alkyl benzenes									
toluene	35.87	95.00	0.40	99.49	1400.00	0.60	2963.90	29310.00	0.10
ethylbenzene	1.49	3.50	0.40	4.53	89.00	0.05	106.89	960.00	0.10
m-xylene	6.09	21.60	1.20	7.55	130.00	0.12	270.26	2970.00	0.10
p-xylene							256.21	2560.00	0.10
o-xylene	94.84	470.00	0.30	3.36	52.00	0.07	121.22	1210.00	0.10
1,2,4-trimethylbenzene	13.03	80.00	0.30	1.73	21.00	0.02	19.91	170.00	0.10
1,3,5-trimethylbenzene	5.42	29.50	0.20	0.68	6.90	0.02	4.67	40.00	0.10
isopropylbenzene	1.55	2.70	0.40	0.18	1.50	0.01	10.00	10.00	10.00
n-propylbenzene	1.00	1.00	1.00				22.85	90.00	0.10
n-butylbenzene	5.55	8.70	2.40	0.19	1.30	0.01	0.10	0.10	0.10
sec-butylbenzene				0.21	0.21	0.21	5.33	40.00	0.10
tert-butylbenzene	4.07	11.00	0.30	0.39	2.80	0.01	7.85	30.00	0.10
4-isopropyltoluene	1.83	9.60	0.30	0.30	1.60	0.04	2.12	10.00	0.10
Ethers									
MTBE				1.70	6.50	0.24	0.90	1.40	0.20
halogenated alkanes									
methyl chloride							0.20	0.30	0.10
methylene chloride	1.15	1.50	0.80	0.33	0.92	0.04	18.05	70.00	0.10
dibromochloromethane									
bromochloromethane							0.30	0.30	0.30
bromodichloromethane				0.30	0.35	0.25			
trichlorofluoromethane							0.60	0.60	0.60
chloroform	1.25	1.90	0.60	0.76	2.80	0.08	11.03	20.00	1.10
tetrachloromethane							0.40	0.40	0.40
chloroethane							3.47	10.00	0.10
1,1,1-trichloroethane							2.80	2.80	2.80
1,1-dichloroethane							3.10	6.10	0.10
1,2-dichloroethane	1.50	1.50	1.50						
1,1,2-trichloroethane	1.00	1.00	1.00	6.10	6.10	6.10	12.78	50.00	0.10
1,1,2,2-tetrachloroethane	1.10	1.10	1.10	0.09	0.09	0.09			
1,2-dichloropropane							0.20	0.30	0.10
2,2-dichloropropane							0.33	0.80	0.10
1,3-dichloropropane									
1,2,3-trichloropropane				0.02	0.02	0.02			
halogenated alkenes									
cis-1,2-dichloroethene	1.30	1.30	1.30	1.01	2.50	0.10	2.70	2.70	2.70
vinylchloride							0.60	0.60	0.60
1,1-dichloroethene							0.73	0.80	0.70
trans-1,2-dichloroethene									
tetrachloroethylene(PCE)				0.11	0.15	0.06			
trichloroethylene(TCE)	1.25	1.80	0.70	0.20	0.98	0.03	4.30	4.30	4.30
1,1-dichloro-1-propene							0.70	0.70	0.70
1,3-dichloro-1-propene							161.73	480.00	0.30
Halogenated aromatics									
chlorobenzene				0.10	0.18	0.05	0.10	0.10	0.10
1,4-dichlorobenzene				0.19	0.19	0.19			
1,2-dichlorobenzene									
1,3-dichlorobenzene	1.42	4.90	0.20	0.16	1.10	0.01			
1,2,3-trichlorobenzene	0.50	0.50	0.50	0.03	0.03	0.03			
bromobenzene	1.65	2.20	1.10	0.15	0.51	0.01	10.00	10.00	10.00
2-chlorotoluene	8.93	19.50	3.00	0.23	1.80	0.00			
4-chlorotoluene	2.33	6.30	0.24	0.28	0.65	0.04	3.40	3.40	3.40
Total	155.57	651.16	14.42	113.36	1716.95	0.95	3499.26	38080.0	1.80

2000년 11월 등 3회에 걸쳐 시료채취가 이루어졌으며, 채취한 시료의 각 VOCs 함량을 합산하여 평균을 낸 결과를 Table 5에 표시하였다.

세 번의 시료채취 결과와 각 성분별 최저와 최고 함량의 변화양상도 비교적 넓고 불규칙하여 계절적인 영향을 직접적으로 평가하기는 매우 어려울 것으로 판단되지만, 현재까지의 결과만을 갖고 보면 2000년 11월에 채취한 시료의 VOCs의 총 함량이 1.80-38080.0ppb(평균 3499.26ppb)로 가장 높으며, 2000년 3월에 채취한 시료의 VOCs의 총 함량(14.42-651.16ppb, 평균 155.57ppb)이 2000년 6월에 채취한 시료의 VOCs의 총 함량(0.95-1716.95ppb, 평균 113.36ppb)보다 약간 높은 함량을 보여주고 있다. 한편, 최근 4년간의 월별 강우량과 비교하여 보면 3월보다 6월의 평균 강우량이 3배정도 증가하는 것을 볼 수 있다(Table 6). 그러므로, 6월에 채취한 시료의 총 VOCs 함량이 3월보다 적은 것은 강우량과 관련이 있을 것으로 판단된다. 한편, 외국의 경우에도 VOCs가 검출되는 빈도에 영향을 미치는 요인은 토지이용이 매우 중요한 요인이고, 온도와 계절적인 요인도 큰 것으로 보고되었으며, 여름보다는 겨울과 봄에 VOCs 함량이 높다고 보고된 바 있다²⁴⁾. 이는 겨울철에 온도가 낮기 때문에 도로를 흐르는 빗물에 녹아있는 VOCs가 잘 휘발되지 않기 때문이다. 또한, 대기에 의한 VOCs의 오염의 특징은 VOCs 중에서도 hydrophilic VOCs인 것으로 밝혀졌으며, 계절적으로는 VOCs의 Kaw(Partitioning of VOCs from air to water) 값이 가장 큰 겨울철에 가장 오염이 심했다. SVOCs 농도도 강수량과 빗물의 양에 따라 증가한다고 보고되었으며²⁵⁾, 여름에 비해 겨울에 PAH의 농도가 높아진

다고 하였다²⁶⁾. 그러나, SVOCs 농도와 도로를 흐르는 빗물의 유속, 총 강우량, 강우시간, 강우강도, 강우빈도, 강우간격, 교통량, 흐르는 빗물의 양과 관련이 없다는 연구결과도 있어 앞으로 더 많은 연구가 필요하다고 판단된다^{24),25),26)}

3.5 지하수 유기오염 : 예비조사

각종 유기물질에 오염된 지표수가 지하로 스며들어 지하수를 오염시키는 경우가 많이 보고되어 있어, 서울시의 일부 지하수를 대상으로 도로를 흐르는 빗물과 마찬가지로 같은 성분의 VOCs를 분석하여 오염된 유기성분의 종류와 함량의 범위를 파악하고자 하였다(Table 7). 시료 채취지역은 구로구(GR) 4개 시료, 청량리(CR), 양천구(YC) 및 관악구(KA)에서는 각각 3개 시료, 중구(JG), 강동구(KD), 서초구(SCH), 마포구(MP) 및 서대문구(SDM) 등에서는 각 2개 시료, 금천구(KCH), 강남구(KN), 송파구(SP), 및 도봉구(DB)에서는 각각 1개 시료 등, 총 27개 지점에서 채취하였다.

예비조사 결과, 대부분의 aromatic hydrocarbons 과 alkyl benzenes 종류는 검출농도 이하를 나타내어 이들 성분에 의한 지하수 오염 가능성은 미약할 것으로 추정된다. 그러나, 오랫동안 유기용매로 사용되어 왔던 halogenated alkanes과 halogenated alkenes의 일부 성분은 오염 가능성이 높을 것으로 추정되어 유기용매 오염 가능성에 대한 정밀조사가 필요할 것으로 생각된다. 특히, 유기용매로 자주 사용되는 dichloromethane(methylene chloride)와 trichloromethane(chloroform)은 27개 시료 중에서

Table 6. Monthly rainfall(mm) since 1996.

month	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	sum
96	16.3	1.0	77.9	62.0	29.3	249.7	512.8	132.4	11.0	90.3	62.9	11	1256.6
97	16.8	39.6	25.3	56.1	291.3	110.0	299.6	117.2	76.9	45.5	93.8	38.1	1210.2
98	10.4	32.3	45.1	120.2	121.5	234.1	311.8	1237.8	177.9	27.4	26.9	3.7	2349.1
99	10.2	2.9	55.0	97.2	109.7	131.8	230.4	600.5	377.3	81.6	19.5	17.0	1733.1
mean	13.4	18.9	50.8	83.8	137.9	181.4	338.6	521.9	160.8	61.2	50.8	17.4	1637.2

Table 7. VOCs in groundwater.

(ppb)	CR-2	CR-3	CR-4	GR-4	GR-2	GR-2	GR-4	JG-3	JG-5	KCH-1	KD-1	KD-3	SP-3	DB-4
benzene						1.3								
naphthalene						0.5	0.3							0.7
toluene						0.2	0.4							0.3
MTBE														
dichloromethane(methylene chloride)						3.2	3.4							0.4
trichlorofluoromethane(CFC 11)														1.3
trichloromethane(chloroform)	2.8				4.7	2.5	1.6		17					
1,1,1-trichloroethane								990						
1,1-dichloroethane								135		38				
dichlorodifluoromethane(CFC 12)										5.9				
1,1,2-trifluoro-1,2,2-trichloroethane				~20										
cis-1,2-dichloroethene										1.8				
1,1-dichloroethene								130						
trichloroethylene(TCE)														

(ppb)	KA-1	KA-5	KA-6	KN-1	MP-1	MP-2	SCH-2	SCH-3	SDM-2	SDM-3	YC-1	YC-3	YC-4
benzene				0.4	0.4								0.4
naphthalene					0.7					0.4	0.7		0.6
toluene		0.5	0.3	0.5	0.7				0.3	0.4	0.5		0.6
MTBE						3							
dichloromethane(methylene chloride)		5	2.5	6.2	7.7		2.7	2.4	3.3	3.4	5.1	2.5	6.5
trichlorofluoromethane(CFC 11)													
trichloromethane(chloroform)	2.9	2	1.9	2.5	2.5		1.2	1	1.5	1.3	2	0.8	2.5
1,1,1-trichloroethane													
1,1-dichloroethane													
dichlorodifluoromethane(CFC 12)													
1,1,2-trifluoro-1,2,2-trichloroethane													
cis-1,2-dichloroethene													
1,1-dichloroethene													
trichloroethylene						0.8							

각각 14개와 17개 시료에서 검출되어, 전체시료의 약 50-60%가 이들 성분이 검출되어 정밀한 조사가 필요로 하는 시점이다(Table 7). 그밖에, 일부 채취된 지하수 시료에서 Freon 12(CFC 12)와 Freon 113(CFC 113)이 검출되어, 냉매제로 사용된 물질에 의한 지하수 오염 가능성을 나타내었다.

4. 결 론

1. 분석된 62개 VOCs 중에서 서울시 지역에서 채취한 도로변 빗물에 오염된 성분은 51개 성분이다. 휘발유의 구성 성분인 aromatic hydrocarbon, alkyl benzenes 및 ether에서는 각각 3개, 13개 및 1개 성분이 검출되었다.

유기용매로 사용되는 성분은 halogenated alkanes에서 26개를 분석하여 18개 성분이 검출되었으며, halogenated alkenes에서 10개 성분이 분석되어 8개 성분이 검출되었고, Halogenated aromatics에서 9개 성분이 분석되어 8개 성분이 검출되었다.

2. 이번 연구에서 채취된 빗물시료는 벤젠유도체로 많이 사용되는 aromatic hydrocarbons(3종류)과 alkyl benzenes(13종류)이 주로 오염된 것으로 밝혀져 도로변을 흐르는 빗물은 차량 배출에 의한 유기물 오염이 심각할 것으로 추정되며, 한강으로 유입되는 빗물의 유기물 오염을 최소화할 수 있는 방안이 강구되어야 할 것으로 판단된다. 그러나, 이번 조사는 빗물에 용해된 초기 농도를 분석하기 위한 시료채취 시기 및 지역별 시료 채취가 충분하지 않았으므로, 앞으로 이에 대한 정밀연구가 연차적으로 수행될 것이다.
3. 산화제로 휘발유에 첨가되어, 최근 수질오염 분야에서 가장 관심이 고조되고 있는 MTBE와 PAHs 성분인 naphthalene은 비교적 낮은 함량을 보였다. 유기용매에서 농도가 비교적 높게 검출된 성분은 1,1,2-trichloroethane과 trichloromethane (chloroform)이었으며, 세탁소, 공장등에서 많이 사용되어 환경오염 문제를 일으키는 PCE와 TCE 함량은 비교적 낮았다.
4. 서울시에서 채취된 일부 지하수시료에 대한 62개 유기성분에 대한 예비조사 결과, 대부분의 aromatic hydrocarbon, alkyl benzenes 및 ether 성분은 검출농도 이하를 나타내어 이들 성분에 의한 지하수 오염 가능성은 미약할 것으로 추정되며, 일부 유기용매와 Freon 12(CFC 12) 등이 검출되었다. 특히, 유기용매로 자주 사용되는 dichloromethane(methylene chloride)와 trichloromethane (chloroform)은 27개 시료 중에서 각각 14개와 17개 시료에서 검출되어, 전체시료의 약 50-60%에서 이들 성분이 검출되었으므로 정밀한 조사가 필요한 시점이다.

사 사

이 논문은 한국과학재단 특정기초 연구(1999-2-131-001-3)와 2000년 한국지질자원연구원 기관고유사업(KR-00(B)-07)의 지원으로 수행되었다.

참 고 문 헌

1. Lee, P.K., Baillif, P., Touray, J.C. and Ildefonse, J.P. Heavy Metal Contamination of Settling Particles in a Retention Pond along the A-71 Motorway in Sologne, France. *Sci. Total Environ.*, v. 201, p. 1-15(1997).
2. Lee, P.K. and Touray, J.C. Characteristics of polluted artificial soil localized on a motorway border and effects of acidification on the leaching behavior of heavy metals (Pb, Zn, Cd), *Water Research*, v. 32, No 11, p. 3425-3435(1998).
3. Yun, S.T., Choi, B.Y. and Lee, P.K., Distribution of Heavy Metals (Cr, Cu, Zn, Pb, Cd, As) in Roadside Sediments, Seoul Metropolitan City, Korea, *Environmental Technology*, vol. 21, p. 989-1000 (2000).
4. Delzer, G.C., Zogorski, J.S., Lopes, T.J., and Bosshart, R.L., Occurrence of the gasoline oxygenate MTBE and BTEX compounds in urban stormwater in the United States, 1992-95: U.S.G.S Water-Resources Investigations Report 96-4145, 6p(1996).
5. Baldys, S., Raines, T.H. Mansfield, B.L. and Sandlin, J.T., Urban stormwater quality, event-mean concentrations, and estimates of stormwater pollution loads, Dallas-Fort Worth area, Texas, 1992-93: U.S.G.S. Water-Resources Investigation Report 98-4158, 51p(1997).
6. R mmelt, H., Pfaller, A., Fruhmann, G. and Nowak, D., Benzene exposures caused by traffic in Munich public transportation systems between 1993 and 1997. *Sci. Total Environ.*, vol 241, p. 197-203(1999).
7. Lopes, T.J. and Dionne, S.G., A Review of

- Semivolatile and Volatile Organic Compounds in Highway Runoff and Urban Stormwater, U.S.G.S. Open-File Report 98-409, p. 1-34(1998).
8. Bender, D.A., Zogorski, T.S., Halde, M.J. and Rowe, B.L., Selection Procedure and Salient Information for Volatile Organic Compounds Emphasized in the National Water-Quality Assessment Program, U.S.G.S. Open-File Report 99-182, 32p(1999).
 9. Mueller, D.K., Martin, J.D., and Lopes, T.J., Quality-control design for surface-water sampling in the National Water-Quality Assessment Program: U.S.G.S. Open-File Report 97-223, 17p(1997).
 10. Bradley, P.M., Landmeyer, J.E. and Chapelle, F.H., Aerobic Mineralization of MTBE and tert-Butyl Alcohol by Stream-Bed Sediment Microorganisms. Environ. Sci. Technol., vol. 33, p. 1877-1879(1999).
 11. Squillace, P.J., Pankow, J.F., Lorte, N.E., and Zogorski, J.S., Review of the environmental behavior and fate of Methyl tert-Butyl Ether: Environmental Toxicology and Chemistry, v. 16, p. 1836-1844(1997).
 12. Witkowski, P.J., Smith, J.A., Fusillo, T.V., and Chiou, C.T., A review of surface-water sediment fractions and their interactions with persistent manmade organic compounds; U.S.G.S Circular 993, 39p(1987).
 13. Mumford, J.L., Helmes, C.T., Lee, X., Seideberg, J. and Nesnow, S., Mouse skin tumorigenicity studies of indoor coal and wood combustion emissions from homes of residents in SW China with high lung cancer mortality. Carcinogenesis, vol. 11, p. 397-403(1990).
 14. Bomboi, M.T., and Hernandez, A., Hydrocarbons in urban runoff-Their contribution to the wastewater: Water Research, v. 25, p. 557-565(1991).
 15. Canadian Petroleum Products Institute, Composition of Canadian summer and winter gasolines-1993: Alberta, Canada, Canadian Petroleum Products Institute Report 94-5(1994).
 16. Westerhold, R.N. Alsberg, T.E., Frommelin, A.B., and Strandell, M.E., Effect of fuel polycyclic aromatic hydrocarbon content on the emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagenic substances from a gasoline-fueled automobile: Environmental Science and Technology, v. 22, p. 925-930(1988).
 17. Wang, M.-J., McGrath, S.P., and Jones, K.C., The chlorobenzene content of archived sewage sludges, Sci. Total Environ., v. 121, p. 159-175(1992).
 18. Meharg, A.A., Wright, L. and Osborn, D., The frequency of environmental quality standard(EQS) exceedence for chlorinated organic pollutants in rivers of the Humber catchments. Sci Total Environ., vol. 210/211, p. 219-228(1998).
 19. Rogers, H.R., Campbell, J.A., Crathorne, B. and Dobbs, A.J., The occurrence of chlorobenzenes and permethrins in twelve UK sewage sludges. Water Res., vol. 23, p. 913-921(1989).
 20. Harper, D.J., Ridgeway, I.M. and Leatherland, T.M., Concentrations of hexachlorobenzene, trichlorobenzenes and chloroform in the waters of the Forth estuary, Scotland. Mar. Pollut. Bull., vol. 24, p. 244-249(1992).
 21. Lopes, T.J., and Bender, D.A., Nonpoint sources of volatile organic compounds in urban areas-relative importance of land surface and air: Environmental Pollution (in press)(1998).
 22. Hoffman, E.J., and Quinn, J.G., Chronic hydrocarbon discharges into aquatic environments-II-Urban runoff and combined sewer overflows, in Vandermeulen, J.H., and Hrudey, S.E., eds., Oil in freshwater-chemistry, biology, countermeasure technology: Pergamon Press, New York, proceedings of the Symposium of Oil Pollution in Freshwater, Edmonton, Alberta, Canada, P. 114-137(1987).
 23. Prah, F.G., Cvexellus, E., and Carpenter, R., Polycyclic aromatic hydrocarbons in Washington coastal sediments-An evaluation of atmospheric and riverine routes of introduction: Environmental Science and Technology, v. 18, p. 687-693(1984).
 24. Hunter, V., Sabatino, R., Gomperts, R., and

- Mackenzie, M.J., Contribution of urban runoff to hydrocarbon pollution : Journal of Water Pollution Control Federation, v. 51, p. 2129-2138(1979).
25. Zawlocki, K.R., Ferguson, J.E., and Mar, B.W., A survey of trave organics in highway runoff in Seattle, Washington: Washington State Department of Transportation Report WA-RD-39.9, 43p(1980).
26. Stenstrom, M.K., Siverman, G.S., and Bursztynsky, T.A., Oil and grease in urban stormwater: Journal of Environmental Engineering, v. 110, p. 58-72(1984).