

# 지하수 중 다환방향족탄화수소류(PAHs, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)의 동시분석법 마련 및 수질실태조사

김덕현<sup>1</sup> · 박선화<sup>1</sup> · 윤종현<sup>1</sup> · 최효정<sup>1</sup> · 김문수<sup>1</sup> · 정도환<sup>1</sup> · 김 영<sup>2</sup> · 김현구<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>국립환경과학원

<sup>2</sup>고려대학교 대학원 환경공학과

## Preparation of Simultaneous Analysis Method of PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) and Monitoring PAHs in Groundwater

Deok Hyun Kim<sup>1</sup> · Sunhwa Park<sup>1</sup> · Jong Hyun Yoon<sup>1</sup> · Hyojung Choi<sup>1</sup> · Moonsu Kim<sup>1</sup>  
Do Hwan Jeong<sup>1</sup> · Young Kim<sup>2</sup> · Hyun-Koo Kim<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Korea

<sup>2</sup>Department of Environmental Engineering, Korea, University

### ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are organic compounds that tend to persist in environmental media for a long period of time. This work presents a 2-year monitoring study of occurrence of three PAHs (benzo(a)pyrene, naphthalene, and fluoranthene) in groundwater. The groundwater samples were collected from 106 sites of nation's groundwater quality monitoring network and analyzed by simultaneous analysis method to quantify the concentrations of the PAHs. Benzo(a)pyrene was not detected in all samples. Naphthalene and fluoranthene concentrations ranged from not detected to 12.8 ng/L and not detected to 10.5 ng/L with their detection frequency being 57.8 and 4.2%, respectively. The concentrations of PAHs in ground- and drinking waters are not currently regulated in Korea, but the concentration levels of naphthalene and fluoranthene found in this work were lower than the regulatory limits of other countries (naphthalene 0.001~0.07 mg/L, fluoranthene 0.001~1.4 mg/L). The monitoring result of this study revealed that PAHs exist as trace amounts in domestic groundwater, however continuous monitoring is necessary to protect groundwater from PAHs contamination with growing industrialization and urbanization.

**Key words :** Benzo(a)pyrene, Fluoranthene, Monitoring, Naphtalene, Simultaneous analysis

### 1. 서 론

다방향족탄화수소류(PAHs, Polycyclic aromatic hydrocarbons)는 두 개 이상의 벤젠 고리가 선형으로 각을 지어 있거나 밀집된 구조로 이루어져 있는 유기화합물로 화학연료나 유기물의 불완전 연소 시 부산물로 발생하는 물질이다(Raiyani et al., 1993). PAHs는 일반적으로 비점과

끓는점이 높고, 증기압이 낮으며, 지용성으로 토양이나 수계 등의 환경매체에 쉽게 축적되는 것으로 알려져 있다 (Hong and Choi, 2015). 또한, PAHs에 해당하는 물질 중 일부항목은 2009년 실시된 스톡홀름협약의 잔류성 유기오염물질(POPs, Persistent organic pollutants) 감축에 관한 국제 협약 등에서 POPs 후보물질로 지정되기도 하였다. 또한, UNECE(United nations economic commission for europe)에서는 2016년에 PAHs를 규제물질로 포함시켰다. 미국, 유럽 등 해외 선진국에서는 PAHs 물질에 대한 지속적인 모니터링과 관리를 수행하고 있다. 국내의 경우 2008년부터 현재까지 잔류성 유기오염물질 관리법에 따라 20여 종의 잔류성 유기오염물질에 대한 관리가 이루어지고 있으나, POPs 후보물질에 포함되는 PAHs 항목에 대한 지하수 수질기준은 설정되어 있지 않다. 또한 PAHs

주저자: 김덕현, 전문위원; 박선화, 환경연구사  
공동저자: 윤종현, 전문위원; 최효정, 전문위원; 김문수, 환경연구관; 정도환, 환경연구사; 김영, 고려대학교 대학원 환경공학과, 교수  
\*교신저자: 김현구, 과장  
E-mail: kkh228@korea.kr

Received : 2020. 11. 9 Reviewed : 2020. 11. 11 Accepted : 2020. 12. 9  
Discussion until : 2020. 2. 28

물질의 동시 분석법 또한 명확하게 제시되지 않아 개선이 필요하다.

본 연구에서는 미국 환경보호국(EPA, Environmental protection agency)에서 우선적 오염물질로 선정한 16개 PAHs 물질에 대해 2013년 Ahn 등이 제시한 CROWN (Chemical ranking of groundwater pollutants) 기법을 적용하였다. PAHs 항목별 해외 관리현황, 국내 유통량, 인체 및 수서독성, 발암성 등을 고려하여 우선순위가 상대적으로 높은 3개 항목(naphthalene, fluoranthene, benzo(a)pyrene)을 지하수 중 PAHs 오염실태 조사 대상 항목으로 선정하였다.

3개 항목의 동시분석 가능성을 확인하고자 국내·외 PAHs 분석법을 조사하였으며, 분석 신뢰도 확보를 위해 항목 별 QA/QC를 통해 정확도와 정밀도 등을 도출하였다. 또한, 국내 지하수 중 PAHs 오염실태조사를 통해 해당 항목에 대한 지하수 수질기준 적용 필요성에 대한 검토를 실시하고자 한다. 본 연구를 통해 지하수 중 PAHs 동시분석법을 새롭게 제안하고 국내 지하수 중 PAHs에 해당하는 물질의 농도 분포를 파악할 수 있을 것이다. 분석 결과를 기초로 하여 오염원 별 검출농도 및 빈도 등을 평가하여 PAHs의 오염원 파악과 향후 지하수 수질기준 확대 및 조정 시 기초자료를 제공하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. PAHs 분석항목 별 특성

본 연구에서 조사대상항목으로 PAHs 항목은 benzo(a)pyrene, naphthalene, fluoranthene이었으며, 항목 별 물리·화학적 특성은 Table 1과 같다.

### 2.2. 국내·외 PAHs 동시분석법 자료조사 및 검토

지하수 중 PAHs 동시분석법을 제안하고자 국내·외 수

중 PAHs 분석과 연관성이 있는 분석에 관련된 자료를 조사하였다(Table 2). 국내의 경우 먹는물 공정시험기준과 지하수 감시항목 분석법에서 각각 benzo(a)pyrene과 naphthalene의 분석법이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 해외의 경우 국제표준화기구 ISO 및 미국 EPA 등에 제시된 PAHs 분석법 관련 자료를 조사하였다. ISO의 경우, ISO 7981과 ISO 17993 에 수중 PAHs 분석법이 제시된 것을 확인할 수 있었다. 미국 EPA의 경우, EPA 525, 550, 610, 625, 8100, 8260, 8270, 8310, 8410 method 에 수중 PAHs 의 분석법이 제시된 것을 확인할 수 있었다(Table 2). 또한, 이와는 별개로 US EPA는 수질시료의 전처리방법으로 액액추출법(3510, 3520), SPE 카트리지를 이용한 추출법(3535) 및 퍼지 & 트랩(5030) 등의 방법을 제시한 것을 파악할 수 있었다.

### 2.3. 지하수 중 PAHs 동시분석법 적용 가능성 평가

본 연구의 조사대상 PAHs 항목인 naphthalene, fluoranthene 및 benzo(a)pyrene의 동시분석 적용가능성 평가를 위하여 QA/QC용 시료를 7개 제조하였다. QA/QC용 시료는 1L 증류수에 naphthalene, fluoranthene, benzo(a)pyrene 표준물질이 각각 1 ng/L, 1 ng/L, 10 ng/L, 내부표준물질 phenanthrene-d10이 25 ng/L의 농도로 혼재하도록 제조하였다. 7개의 동일한 시료를 동시분석하고 항목별 QA/QC를 통해 정밀도, 정확도, LOQ 등을 도출하였다. 분석 결과를 국내·외 수중 PAHs 동시분석법으로 제시된 다른 분석법과의 비교를 통해 지하수 중 PAHs 동시분석법의 적용가능성을 평가하였다.

### 2.4. 지하수 중 PAHs 오염실태 조사대상지점 선정

주유소, 골프장, 매립지, 산업단지 등 주변 오염원 및 지질대, 심도 등 수리지질학적 특성을 고려하여 지하수수질측정망 중 비음용 지하수 배경수질전용측정망 39지점,

**Table 1.** Physical/chemical characteristics of PAHs

	Naphthalene	Fluoranthene	Benzo(a)pyrene
Cas. No.	91-20-3	206-44-0	50-32-8
Molecular weight (g/mol)	128.17	202.26	252.32
Molecular Formula	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>
Benzene Ring	2	3	5
Density (g/cm <sup>3</sup> )	0.975	1.252	1.4
Melting Point (°C)	80.3	110.8	179
Boiling Point (°C)	218	375	310
Vapor Pressure (mm Hg, at 25°C)	8.5 × 10 <sup>-2</sup>	9.2 × 10 <sup>-6</sup>	5.5 × 10 <sup>-9</sup>
IARC Carcinogen Classification	2B	3	1

Table 2. Domestic and foreign analytical methods of PAHs(naphthalene, fluoranthene, benzo(a)pyrene)

		수질오염공해목록감시 정서첨기준 항목 분석법	ISO 7981	ISO 17993 (Hexane)	EPA 525	EPA 550	EPA 610	EPA 625	EPA 8100	EPA 8260c	EPA 8270d	EPA 8310	EPA 8410
Procedure method		H&S, P&T	LLE (cyclohexane)	LLE (Hexane)	LSE (C <sub>18</sub> organic phase)	LSE (C <sub>18</sub> organic phase)	LLE (DCM)	LLE (DCM)	LLE (DCM)	P&T, H&S	LSE (DCM)	LLE (DCM)	LLE (DCM)
Analysis instrument		GC/MS	HPLC/UV, GC/FID	HPLC/FL	GC/MS	HPLC/UV, HPLC/FL	HPLC/UV, HPLC/FL GC/ FID	GC/MS	GC/FID	GC/MS	GC/MS, GC/FID	HPLC/UV, HPLC/FL	GC/FT-IR
Analysis compounds		Naph.	Benzo., Fluo.	Naph., Benzo., Fluo.	Benzo.	Naph., Benzo., Fluo.	Naph., Benzo., Fluo.	Naph., Benzo., Fluo.	Naph., Benzo., Fluo.	Naph.	Naph., Benzo., Fluo.	Naph., Benzo., Fluo.	Naph., Benzo., Fluo.
Analysis water type		water	DW	DW, GW, SW	DW	DW	IW	IW	DW, SW, IW	GW, SW	water	GW, waste- water	wastewater
Naph.	3.0	-	-	0.005	-	-	-	-	-	-	-	-	20(12.5) (identifica- tion limit)
LOQ (ug/L)		0.01	0.004 (HPTLC), 0.005 (HPLC)	0.005	-	-	-	-	-	-	-	-	50 (identifica- tion limit)
Fluo.	-	-	0.02 (HPTLC), 0.005 (HPLC)	0.005	-	-	-	-	-	-	-	-	50(25) (identifica- tion limit)
Naph.	-	-	-	-	3.3	40.7 (GC/FID)	1.6	40.7	0.04	10.0	1.8	-	-
MDL (ug/L)		-	-	-	0.032	0.029	0.023 4.0(GC/FID)	2.5	4.0	-	10.0	0.023	-
Fluo.	-	-	-	-	0.026	0.21 3.0(GC/FID)	2.2	3.0	-	10.0	0.21	-	-

LE : liquid-liquid extraction, LSE : liquid-solid extraction, H&S : head space, DCM : dichloromethane(methylene chloride), P&T : purge & trap, GC : gas chromatography, FID : flame ionization detector, MS : mass spectrometer, HPTLC : high performance thin-layer liquid chromatography HPLC : high performance liquid chromatography, UV : ultraviolet adsorption, FL : fluorescence, FT-IR : fourier transform infrared spectrometry, DW : drinking water, GW : groundwater, SW : surface water, IW : industrial wastewater, LOQ : limit of quantification, MDL : method detection limit Naph. : naphthalene, Benzo. : benzo(a)pyrene, Fluo. : Fluoranthene

**Table 3.** General information and sources for groundwater monitoring sites

Classification	Sources	
(A) : Regional Groundwater Near various contaminant sources (52)	Farming	Agricultural water use area (3) Pollution concern river area (2)
	Water	Poillution concern river area (2) Industrial area (9) General waste landfill area (9) Designated waste landfill area (2)
	Waste	Metal mine area (4) Area near the manure treatment plant (3) Resident health survey area (2) Amusement park & Park area (3)
	Etc.	Golf course area (3) Urban residential area (7) Storage tank area (2)
	(B) : Background Groundwater (39)	Uncontaminated area
	(C) : National Background Groundwater (15)	Geological : Sedimentary rock, Igneous rock, Metamorphic rock

국가지하수관측망 15지점, 지역지하수 수질측정망 52지점 등 총 106개 지점을 선정하였다(Table 3).

### 2.5. 지하수 시료채취 및 현장분석항목

지하수 시료채취는 수질오염공정시험기준 중 시료의 채취 및 보존방법에 따라 실시하였으며, 현장에서 수온, pH, EC, Eh, DO 등을 조사하였다. PAHs 시료 채취는 변질을 최소화하기 위해 4L 갈색 병에 시료를 가득 채웠으며, head space가 발생하지 않도록 하였다. 모든 시료는 즉시 4°C 이하로 보관하여 이동하였으며, 시료 채취는 2년 간 (2012~2013년) 상반기(4~6월) 및 하반기(8~10월) 1회씩 총 2회 실시하였다.

### 2.6. 주요 양·음이온 분석

지하수 중 주요 양·음이온 분석은 양이온 4개 항목, 음이온 3개 항목으로 총 7개 항목에 대해 분석하였다. 본 연구에서 분석을 실시한 양이온은  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^{+}$ ,  $K^{+}$ 이며, 음이온은  $HCO_3^{-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^{-}$ 이다. 지하수 중 양이온 4개 항목 분석은 standard method 3120(APHA·AWWA·WEA, 2012)에 따라 수행하였으며, 분석기기로 ICP-OES (Perkin Elmer 사의 Optima 8300 and 7300DV, Varian 사의 720-ES)를 이용하였다. 지하수 중 음이온 3개 항목 중  $SO_4^{2-}$ 와  $Cl^{-}$ 는 먹는물 수질오염공정시험기준과 동일한 방법으로 분석하였으며, 분석기기로 IC(Metrohm 사의 850 Professional, Dionex Thermo Fisher Scientific 사의 ICS-5000+)를 이용하였다.  $HCO_3^{-}$ 는 현장에서 0.05N HCl 적정을 통해 분석하였다. 양·음이온 분석결과는 piper diagram을 이용한 지하수 수질유형 분류에 사용되었다. 본

연구에서는 지하수 수질유형을 천부지하수를 지시하는  $Ca-HCO_3$  type, 지하수-매질 간 반응을 지시하는  $Na-HCO_3$  type, 인위적 오염이 있었음을 시사하는  $Ca-Cl$  type, 해수의 영향을 받은  $Na-Cl$  type으로 분류하여(MOE, 2013; Kim et al., 2017) 조사대상지역의 지하수 수질유형별 비율 등을 비교하였다.

### 2.7. PAHs 시료 분석

3종의 PAHs 동시분석 시, 전처리에는 DCM(Dichloromethane)을 이용한 액-액 추출법으로 하였으며, 분석기기로 GC-MS 를 사용하였다. 전처리 과정은 먼저, 시료 1 L를 취하여 분별깔때기에 넣은 후 내부표준용액(phenanthrene-d10)을 넣는다. 다음으로, 시료에  $KH_2PO_4$  1 g을 넣어 pH가 약 4.5가 되도록 조절 후 NaCl 40 g을 넣고 흔들어 녹인다. 이후 DCM 40 mL를 넣은 다음 10 분간 격렬하게 흔들어 주고, 두 층이 분리되면 아래층의 DCM 층을 시험관에 취한다. 다음  $Na_2SO_4$  무수물을 약 2 g을 첨가하여 수분을 제거한다. 마지막으로 DCM으로 추출된 용액을 최종 부피가 0.1 mL가 되도록 약 10,000배 농축시킨다. 이 농축액을 이용하여 GC/MS 분석을 실시하였으며, 분석 항목별 이온값 및 기기분석 조건은 아래와 같다(Table 4, Table 5).

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 국내·외 PAHs 동시분석 방법 별 비교 및 평가

PAHs 3개 항목에 대한 국내·외 분석법 자료 검토 결과(Table 2), 시료의 전처리 시 헤드스페이스법(HS), 퍼지&

**Table 4.** Masses for PAHs and ISTD

		Primary ion (m/z)	Secondary ion (m/z)	Retention Time (min.)
PAHs	Naphthalene	128	127, 102	8.22
	Fluoranthene	202	200, 203	16.63
	Benzo(a)pyrene	252	205, 126	23.65
ISTD	Phenanthrene d-10	188	94, 80, 184	13.55

**Table 5.** Instrument conditions

Parameter	Condition				
Column	HP-5MS (Cross-linked 5% phenylmethylsilicon, 60 m x 0.25 mm I.D. x 0.25 um film thickness)				
Carrier gas	He at 1.0 ml/min.				
Split ratio	Pulsed Splitless				
Injection port temp	310°C				
Transfer line temp	310°C				
Oven temp. program	initial temp. (°C)	initial time (min.)	rate (°C/min.)	final temp. (°C)	final time (min.)
	80	5	10.0	180	10
			10.0	300	16
Post Run Time	310°C, 15 min				

트랩(P&T), 액액 추출법(LLE), 고상 카트리지를 이용한 추출법(LSE)을 이용하는 것이 확인되었다.

수질 시료의 전처리법 중 HS와 P&T 법을 이용한 시료의 분석은 일반적으로 끓는점이 200°C 보다 낮은 휘발성 유기화합물과 일부 PAHs 등에 적용 가능한 것을 확인할 수 있었다(US EPA 5030; US EPA 5021). 즉, 해당 전처리 방법은 본 연구에서 사용된 3종의 PAHs 물질 중 상대적으로 벤젠고리의 수가 적고 끓는점이 낮으며 증기압이 높아 휘발성이 강한 naphthalene에만 적용이 가능하므로, 여러 종류의 PAHs 동시분석에 사용하기에는 적합하지 않다. LSE 전처리를 이용한 PAHs 분석법의 경우, 해외 분석법 중 EPA 525, 550, 8270 method에서 제시하고 있는 것이 확인되었다. LLE 전처리를 이용하는 분석법의 경우 국내 먹는물 감시항목 분석법, ISO 7981, ISO 17993, EPA 610, 625, 8100, 8270, 8310 및 8410 method에 제시된 것을 확인할 수 있었다. LSE 전처리법은 간편하고 상대적으로 빠른 분석이 가능하다는 장점이 있으나, 전처리 과정에 특별한 장비의 사용이 요구된다는 단점이 있다(EPA, 2007). 또한, 자료 조사 결과, LSE 및 LLE 전처리가 모두 가능한 EPA 8270 method를 제외한 EPA 525, 550 method는 분석 적용가능 수질이 상대적으로 깨끗한 먹는물에 국한되어 있었다. 그러므로, 먹는 물에 비해 상대적으로 오염되었을 가능성이 높은 지하수 중 PAHs 시료의 동시분석에 적용하는 방법으로 사용하기에 부적절한 것으로 판단된다. 한편, 수중 PAHs 분석 시,

국내에서는 naphthalene에 대해 P&T 및 HS 전처리법을, benzo(a)pyrene의 경우 LLE 전처리법을 제시하고 있다. 반면, LSE 전처리법의 경우, 국내 수중 PAHs 분석법에서 제시하고 있지 않다. 따라서 시료의 전처리는 LLE 법을 사용하였다. LLE 전처리 시, 사용되는 추출용매는 cyclohexane, hexane, DCM인 것을 확인할 수 있었다. 추출용매의 선정은 기존 국내 수중 PAHs 분석법과의 연계를 고려하여 선정하였으며, 현행 먹는물 감시항목 분석항목인 benzo(a)pyrene 분석법과의 연계를 고려하여 DCM을 추출용매로 사용하였다.

전처리 후 PAH의 분석기기는 HPTLC, HPLC, GC/MS와 GC/FID 등이 사용되었으며, GC/FID를 사용할 경우 상대적으로 고농도의 정량한계 또는 검출한계 값을 갖는 것이 확인되었다. HPTLC를 이용한 PAHs 분석 시 항목별 정량한계는 0.004-0.02 ug/L 수준인 것으로 나타났다. 해당 분석법의 경우 정밀한 분석이 가능할 것으로 판단되나 분석 가능항목이 6개에 불과하여 수십 종류의 PAHs의 동시분석에 사용하기에는 부적절한 것으로 판단된다. HPLC와 GC를 이용한 PAHs 정량한계 비교 시, HPLC 분석 시 GC 분석에 비해 낮은 경향을 보였으나, Jonsson, et al.(2004)은 HPLC 분석 시 벤젠고리를 3~4개 가진 방향족 유기물질을 분석할 경우 해당 물질이 다른 항목의 분석 과정에서 방해물질로 작용하여 분석이 어려운 단점이 있음을 언급하였다. 또한, Hong and Choi (2015)는 HPLC를 이용할 경우 공기 등 불순물 함유가

적은 시료의 분석 시 분석 감도를 최대화할 수 있으나, matrix가 복잡한 시료의 정확한 정성 및 정량분석을 위해서는 GC/MS를 이용하는 것이 효과적이라고 언급하였다. 이러한 점을 고려하여 본 연구에서는 분석기기로 GC/MS를 사용하였다. 따라서 본 연구에서 시료의 전처리에는 DCM을 이용한 액액추출법을 사용하였으며, 분석기기로는 GC/MS를 사용하였다.

### 3.2. 국내·외 PAHs 동시분석법 적용가능성 평가

PAHs 3개 항목 동시 분석 결과, 분석의 정확도 4.5 - 15.6%, 정밀도 101.3 - 105.4%의 양호한 범위를 보였다

**Table 6.** QA/QC results of PAHs (naphthalene, fluoranthene, benzo(a)pyrene)

	Naphthalene	Fluoranthene	Benzo(a)pyrene
QA/QC Conc. ( $\mu\text{g/L}$ )	0.001	0.001	0.010
Analysis Result ( $\mu\text{g/L}$ )	0.00092	0.001	0.0093
	0.00086	0.001	0.0091
	0.001	0.0011	0.0099
	0.00094	0.001	0.0109
	0.0012	0.0011	0.008
	0.001	0.0012	0.0128
	0.0009	0.0009	0.0091
Average ( $\mu\text{g/L}$ )	0.001	0.001	0.01
STDEV ( $\mu\text{g/L}$ )	0.00011	0.00010	0.00156
LOD ( $\mu\text{g/L}$ )	0.00035	0.00031	0.00491
LOQ	0.0011	0.0010	0.0156
Precision (%)	7.6	4.5	15.6
Accuracy (%)	102.7	101.3	105.4

**Table 7.** Field measurement results of 2012 to 2013 years

	Field measurement results (Average $\pm$ 95% Confidence Interval)				
	Temp ( $^{\circ}\text{C}$ )	pH	EC ( $\mu\text{S/cm}$ )	ORP (mV)	DO (mg/L)
2012, 1 <sup>st</sup> half	17.4 $\pm$ 0.5	7.0 $\pm$ 0.1	274.5 $\pm$ 30.7	205.6 $\pm$ 30.3	4.0 $\pm$ 0.4
2012, 2 <sup>nd</sup> half	19.7 $\pm$ 0.7	7.1 $\pm$ 0.1	240.5 $\pm$ 27.0	317.3 $\pm$ 41.7	3.6 $\pm$ 0.8
2013, 1 <sup>st</sup> half	17.1 $\pm$ 0.4	6.8 $\pm$ 0.2	371.6 $\pm$ 71.6	134.2 $\pm$ 32.8	3.8 $\pm$ 0.4
2013, 2 <sup>nd</sup> half	17.7 $\pm$ 0.4	6.9 $\pm$ 0.1	347.2 $\pm$ 66.1	221.2 $\pm$ 20.4	3.4 $\pm$ 0.3
Total	17.9 $\pm$ 0.3	7.0 $\pm$ 0.1	338.5 $\pm$ 32.0	188.9 $\pm$ 14.7	3.6 $\pm$ 0.2

**Table 8.** Water type ratio of monitoring site in piper diagram

	Ca-HCO <sub>3</sub> type	Ca-Cl type	Na-HCO <sub>3</sub> type	Na-Cl type
2012, 1 <sup>st</sup> half	71.8%(79 ea)	21.8%(24 ea)	6.4%(7 ea)	0%(0 ea)
2012, 2 <sup>nd</sup> half	48.2%(53 ea)	49.1%(54 ea)	0%(0 ea)	1.8%(2 ea)
2013, 1 <sup>st</sup> half	63.5%(66 ea)	29.8%(31 ea)	2.9%(3 ea)	3.8%(4 ea)
2013, 2 <sup>nd</sup> half	71.2%(74 ea)	25.0%(26 ea)	1.0%(1 ea)	2.9%(3 ea)
Total	63.7%(272 ea)	31.6%(135 ea)	2.6%(11 ea)	2.1% (9 ea)

(Table 6). 현행 국내 수질오염공정시험 및 먹는물 감시항목 분석방법의 경우, 정도관리 목표 중 정확도와 정밀도가 각각 75 - 125%,  $\pm$ 25% 이내가 될 것을 제시하고 있으며, 해외의 경우 미국 EPA(1999)에서 분석 시 정확도가  $\pm$ 30% 이내일 것을 권고하는 것으로 알려져 있다 (Hong and Choi, 2015). 따라서 본 연구에서 평가한 PAHs 동시분석법은 지하수 중 PAHs의 동시 분석에 적용 가능할 것으로 판단된다.

### 3.3. 지하수 현장측정항목 분석 결과

조사대상 지점 현장측정항목 분석 결과는 Table 7과 같다. 조사대상지점의 시기 별 지하수 평균온도는 2012년 및 2013년 모두 상반기(4~6월)에 비해 하반기(8~10월)에서 높은 것으로 나타났다. pH는 전반적으로 중성에 가까운 경향을 보였으며, 조사 시기별 유의한 차이를 보이지 않았다. EC와 ORP의 경우, 2012년에 비해 2013년에 EC의 평균값이 증가하는 경향을 보인 반면, ORP의 평균값은 감소하는 경향을 보였다.

### 3.4. 지하수 수질유형 및 특성 파악 결과

지하수의 수질 유형 및 특성 파악을 위해 파이퍼 다이어그램을 적용하여 조사 시기별 water type의 비율을 도출하였으며, 조사시기 별 파이퍼 다이어그램을 제시하였다(Table 8, Fig. 1). 2년 간 조사대상지점의 주요 양이온 분석결과를 이용한 지하수 수질유형 도출 결과, 오염되지 않은 천부지하수를 지시하는 Ca-HCO<sub>3</sub> 타입이 63.7%로 가장 많이 분포하는 것이 확인되었다.

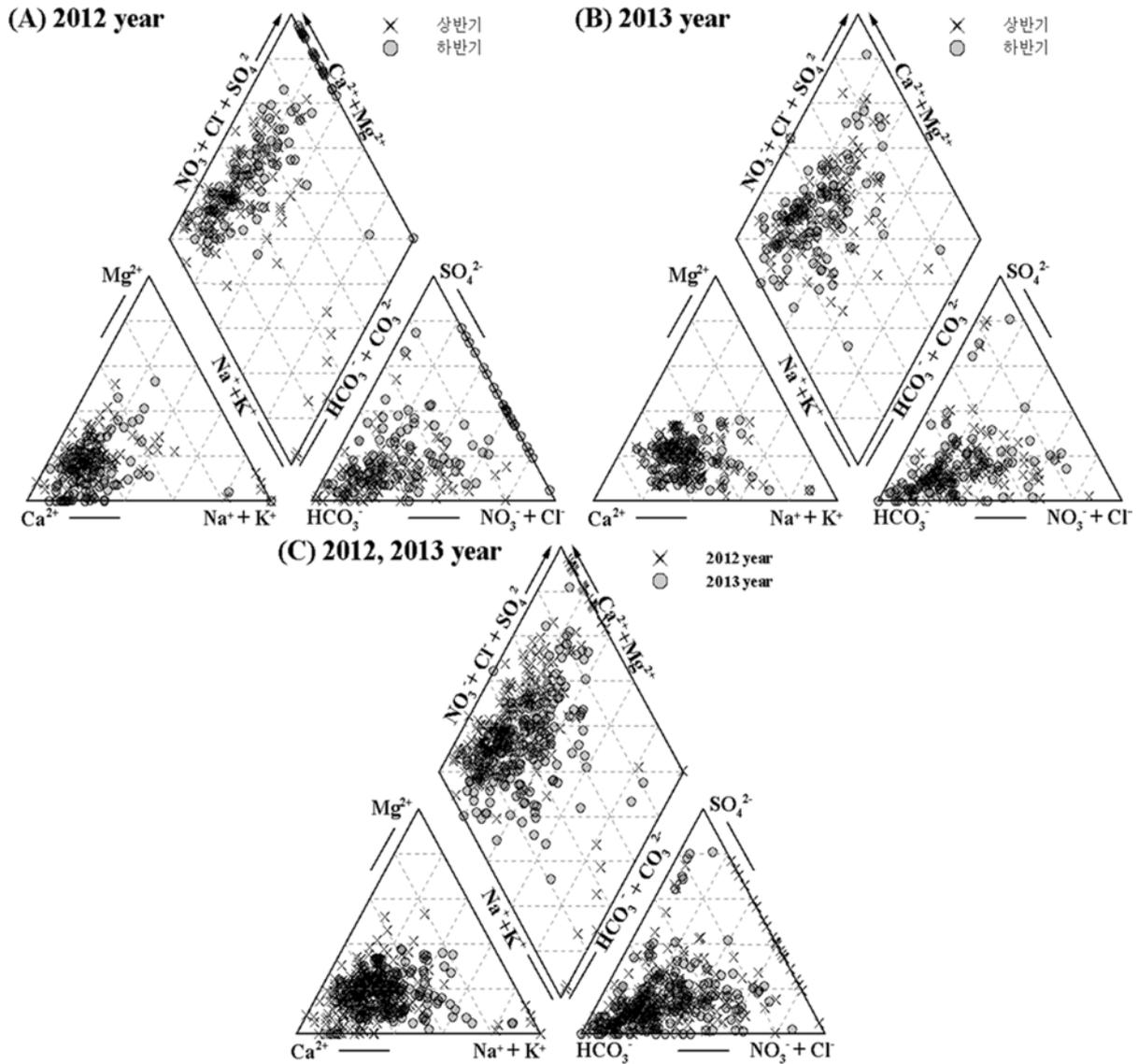


Fig. 1. Piper diagram of monitored sites.

3.5. 지하수 중 PAHs 수질실태조사

2년 간(2012년~2013년) 조사대상지점에 대한 지하수 중 PAHs 분석 결과는 Fig. 2와 같다. Benzo(a)pyrene은 2년 간 전 지점에서 검출되지 않았으며, Naphthalene은 ND~12.8 ng/L의 농도분포와 평균농도 1.8 ng/L, 중앙값 1.3 ng/L을 보였다. Fluoranthene의 경우 ND~10.5 ng/L 범위의 농도분포를 보였으며, 평균값은 0.1 ng/L이었다. 한편, 세계보건기구(WHO, World Health Organization)에서는 오염되지 않은 지하수 중 PAHs가 일반적으로 0~5 ng/L의 농도로 검출될 수 있으며, PAHs로 오염된 지하수의 경우 10 ug/L을 초과한 농도로 검출된다고 보고한 바 있다(WHO, 2011). 또한 국내·외 PAHs 항목별 수질기준

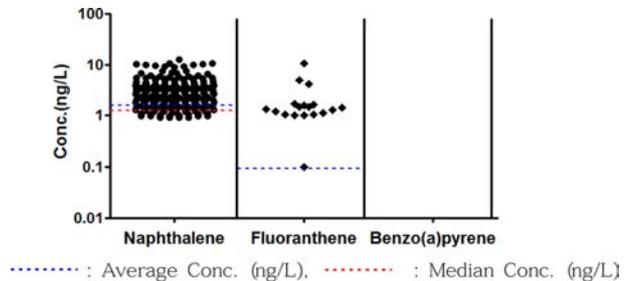


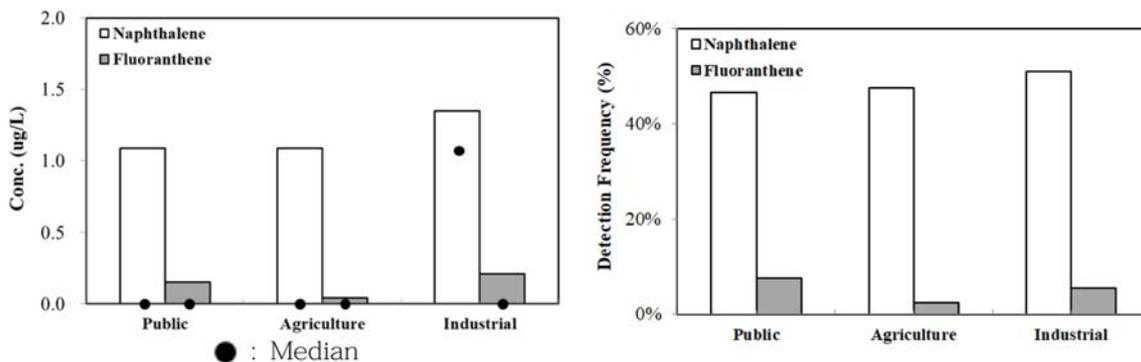
Fig. 2. Monitoring result of PAHs (2012-2013).

(Table 9)과 비교 시, 전 지점에서 기준 미만의 농도로 검출되는 것이 확인되었으며, 이를 통해 본 연구의 조사

**Table 9.** PAHs quality standards in water of countries

(conc. : ug/L)

Compounds	Korean			US Illinois (class2)	WHO (DW Guide-line)	Italy	Swiss	Netherland (Intervention value)	
	Water type	DW	Water	DW monitoring	GW(Non-drinking)	DW	GW	GW	
PAHs	Naphthalene	-	-	-	-	-	-	-	0.07
	Benzo(a)pyrene	-	-	0.7	2	0.7	0.01	0.01	0.05
	Fluoranthene	-	-	-	-	-	-	-	1

**Fig. 3.** Average (median) concentration (left) and detection frequency (right) of PAHs depending on usage of groundwater.

대상지점은 전 지점이 PAHs로 인한 지하수 오염농도 수준 이하인 것으로 판단할 수 있다.

지하수 중 미량 수준으로 존재하는 것으로 확인된 PAHs 2개 항목(naphthalene, fluoranthene)에 대한 지하수 용도별(생활, 농업 및 공업) 실태 조사 결과는 Fig. 3과 같다. Naphthalene 과 fluoranthene 모두 공업용수에서 가장 높은 평균농도를 나타내었으며, 검출빈도의 경우 naphthalene은 공업용수에서, fluoranthene은 생활용수에서 가장 높은 검출빈도를 보였다. Naphthalene은 주로 플라스틱, 염료, 윤활제 등의 생산(공업용) 및 살충제로 사용되고, 폐수처리 또는 농약 살포 과정에서 지하수로 유출될 수 있는 것으로 알려져 있다(NPIC, 2010). Fluoranthene은 콜타르, 원유 등에 포함되는 천연 성분으로 가솔린, 목재 등의 불완전연소 시 생성되며, 강우 시 대기 또는 토양 퇴적물에 포함된 fluoranthene이 지하수로 유출될 수 있는 것으로 알려져 있다(MDH, 2015). 즉, 조사 결과, 공업용수에서 생활 및 농업용수에 비해 상대적으로 높은 검출수준을 보인 것은 이러한 항목별 주요 용도 및 지하수 유출 경로와 연관성이 있는 것으로 판단된다.

Naphthalene과 fluoranthene의 오염원에 따른 분포특성을 조사하고자 오염원별 평균 및 중앙값에 해당하는 농도를 Fig. 4에 나타내었다. Naphthalene의 오염원 별 평균 농도 및 중앙값 비교 결과, 평균농도는 naphthalene의

경우 골프장지역에서 1.59 ng/L로 가장 높았으며, 중앙값은 일반폐기물 매립지역에서 1.43 ng/L로 가장 높은 것으로 나타났다. 오염원 별 평균농도와 중앙값 간 비교 결과, 대부분의 오염원에서 평균농도가 중앙값에 비해 높았으나, 폐기물매립지역과 저장탱크지역의 경우 중앙값이 평균 농도에 비해 높은 것을 확인할 수 있었다. 평균농도가 가장 높은 것으로 나타난 골프장지역의 경우 중앙값에 비해 평균농도가 약 3배 가량 높은 것으로 나타났는데, 이는 해당 오염원 조사대상 시료 중 일부 시료에서 naphthalene이 고농도로 검출된 데 기인한 것으로 판단된다. 이에 대한 검증을 위해 오염원 별 최고농도를 비교하였다. 그 결과, 골프장 지역의 naphthalene 최고농도가 10.2 ng/L로 검출되어, 다른 오염원별 최고농도에 비해 평균적으로 2.7배 가량 높은 것이 확인되었다. Fluoranthene의 경우 모든 오염원에 대한 시료 분석 결과, 검출빈도가 50% 미만인 것으로 나타났으며, 평균농도의 경우 오염우려 하천지하수 지역에서 0.75 ng/L로 가장 높게 나타났다. 이는 naphthalene의 경우와 유사하게 일부 고농도 검출 지점으로 인한 것으로 판단된다. 연구 결과, 일부 지점에서 지하수 중 PAHs가 검출되었으나, WHO에 따르면 오염되지 않은 지하수 중에도 PAHs가 항목별 0~5 ng/L 존재하는 경우가 있으며, 지하수의 PAHs 오염 시 10 ug/L 이상의 고농도를 보이기도 한다는 보고가 있다. 이와 유사하게 인

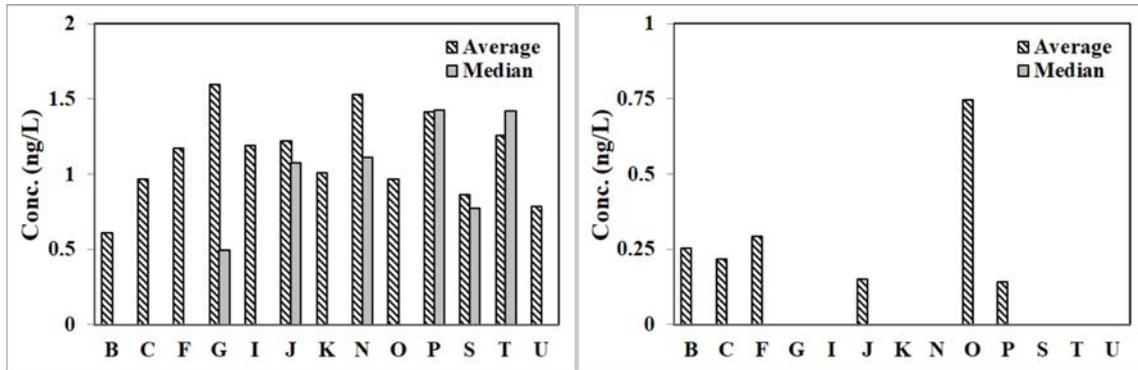


Fig. 4. Average and median concentration of PAHs by near the sources of the contamination. (B : Area near the manure treatment plant, C : Urban residential area, F : Industrial area, G : Golf course area, I : Designated waste landfill area, J : Resident health survey area, K : Metal mine area, N : Crops area, O : Pollution concern river area, P : General waste landfill area, S : Agricultural water use area, T : Storage tank area, U : Amusement park & park area) (Left : naphthalene, right : fluoranthene).

도의 지하수 중 PAHs 오염실태 조사 결과, 총 PAHs는 13.2 ng/L~64.3 ng/L였으며, 항목별로 1 ng/L~10 ng/L의 범위를 보였으며, 이는 지하수가 PAH로 오염되지 않은 것이라는 보고가 있다(Masih et al., 2008). 본 연구 결과를 통해 국내 지하수는 PAHs로 인한 심각한 오염은 없으며, 지하수 중 미량 존재하는 것으로 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구는 지하수 중 미량으로 존재하는 PAHs 동시분석법 마련과 비음용 지하수 측정망을 대상으로 PAHs 수질실태조사를 그 목적으로 추진하였다. PAHs 동시분석의 경우 현재 국내·외에 제시된 PAHs 분석법 자료 검토를 통하여 적용 가능한 PAHs 동시분석법을 제시하였다. 평가 결과, 정확도 및 정밀도가 국내·외에서 제시하는 범위 내에 포함되었으며, 정량한계 또한 지하수 중 PAHs 물질을 분석하기에 적합한 농도로 도출되었다.

PAHs 동시분석법을 적용하여 2년 간 지하수 중 PAHs 중 CROWN 기법을 이용하여 우선순위가 높은 3개 항목에 대한 실태조사를 실시하였다. 조사 결과, benzo(a) pyrene은 전지점에서 검출되지 않았으며, 일부 지점에서 naphthalene과 fluoranthene이 검출되는 것을 확인할 수 있었다. Naphthalene의 경우 상대적으로 높은 검출빈도(약 47%)를 보였으나, fluoranthene과 naphthalene 모두 20 ng/L 미만의 저농도로 검출되는 것을 확인할 수 있었다. 일부 지점에서 PAHs가 검출되었지만, 검출수준이 해외 지하수 기준에 비해 상대적으로 낮은 수준인 것이 확인되었다. 연구 결과를 통해 국내 지하수 중 PAHs는 일부 지점에서 환경 중 수 ng/L 수준으로 존재하지만, PAHs로

인한 심각한 지하수 오염(해외 지하수 기준과 비교 시)은 없는 것을 확인할 수 있었다.

#### 사 사

본 논문은 환경부의 재원으로 국립환경과학원의 지원을 받아 수행하였습니다(NIER-RP 2012-192; NIER-RP2013-383).

#### References

- Ahn, Y.J., Lee, W.M., and Jeong, S.W., 2013, Chemical ranking and scoring methodology for the drinking and non-drinking groundwater pollutants : CROWN(CheMical Ranking of Groundwater PollutaNts), *J. Soil & Groundwater Environ.*, **18**(1), 16-25.
- APHA·AWWA·WEA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – Standard Method 3120 : Metals by Plasma Emission Spectroscopy, **22<sup>nd</sup>** Ed.
- ATSDR, 1995, Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *U.S. Department of health and human services*, 1-288.
- Hong, J.R. and Choi, K.M., 2015, Analytical characteristics of GC/MS and HPLC according to the concentration distribution of PAHs, *J. Occup. & Environ. Hygiene*, **25**(3), 312-321.
- International Agency Research on Cancer, 2016, IARC Monographs in the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans.
- ISO, 2002, 17993 : Water Quality – Determination of 15 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAH) in Water by HPLC with Florescence Detection after Liquid-Liquid Extraction.
- ISO, 2005, 7981-2 : Water Quality – Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAH) in Water by HPLC with Florescence Detection after Liquid-Liquid Extraction.
- J. Soil Groundwater Environ.* Vol. **25**(4), p. 67~76, 2020

- elic Aromatic Hydrocarbons(PAH) - Part 2 : Determination of six PAH by High-Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection after Liquid-Liquid Extraction.
- Jonsson, G., Taban, I.C., Jørgensen, K.B., and Sundt, R.C., 2004, Quantitative determination of de-conjugated chrysene metabolites in fish bile by HPLC-fluorescence and GC-MS, *Chemosphere*, **54**(8), 1085-1097.
- Kim, H.K., Park, S.H., Hwang, J.Y., Kim, M.S., Jo, H.J., Jeon, S.H., Lee, K.K., and Jeon, S.W., 2017, Groundwater qualities of wells around carcass burial areas, *J. Geol. Soc. Korea*, **53**(3), 433-446.
- Masih, A., Saini, R., and Taneja, A., 2008, Contamination and exposure profiles of priority polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in groundwater in a semi-arid region in India, *International J. of Water*, **4**(1/2), 136-147.
- MDH, 2015, Fluoranthene and drinking water, Health risk assessment unit., 1-2. <https://www.health.state.mn.us/communities/environment/risk/docs/guidance/gw/fluorantheneinfo>. Accessed : November 2015.
- MOE, 2012, Investigation of Unregulated Contaminants in Groundwater Based on the Priority List('12).
- MOE, 2013a, Development of Estimation and Modeling Techniques of Groundwater-Derived Pollution Load in Stream.
- MOE, 2013b, Investigation of Unregulated Contaminants in Groundwater Based on the Priority List('13).
- NPIC, 2010, Naphthalene technical fact sheet ; National Pesticide Information Center, Oregon state university extension services. <http://npic.orst.edu/factsheets/archieve/naphthech.html>. Date reviewed : November 2010.
- Raiyani, C.V., Shah, S.H., Desai, N.M., Venkaiah K, Patel, J.S., Parikh, D.J., and Kashyap, S.K., 1993, Characterization and problems of indoor pollution due to cooking stove smoke., *Atmos. Environ.*, **27A**, 1643-1655.
- UNECE, 2016, Protocol on persistent organic pollutants(POPs) ; The 1998 Aarhus protocol on persistent organic pollutants(POPs). United Nations Economic Commission for Europe. [http://www.unece.org/env/lrtap/pops\\_h1.html](http://www.unece.org/env/lrtap/pops_h1.html). Accessed 3 July 2016.
- US EPA, 1984, Method 610 : Polynuclear Aromatic Hydrocarbons.
- US EPA, 1986a, Method 8100 : Polynuclear Aromatic Hydrocarbons.
- US EPA, 1986b, Method 8310 : Polynuclear Aromatic Hydrocarbons.
- US EPA, 1990, Method 550.1 : Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and HPLC with Coupled Ultraviolet and Fluorescence Detection.
- US EPA, 1995, Method 525.2 : Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry.
- US EPA, 1996a, Method 3510C : Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction.
- US EPA, 1996b, Method 3520C : Continuous liquid-liquid extraction.
- US EPA, 1999, Compendium Method TO-13A.
- US EPA, 2003, Method 5030C : Purge-and-Trap for Aqueous Samples.
- US EPA, 2006, Method 8260D(SW-846) : Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography-Mass Spectrometry(GC/MS).
- US EPA, 2007a, Method 3500C : Organic Extraction and Sample Preparation.
- US EPA, 2007b, Method 3535A : Solid-Phase Extraction(SPE).
- US EPA, 2014a, Method 5021A : Volatile Organic Compounds in Various Sample Matrices Using Equilibrium Headspace Analysis.
- US EPA, 2014b, Method 8270E(SW-846) : Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography-Mass Spectrometry(GC/MS).
- US EPA, 2014c, Method 8410 : Gas Chromatography/Fourier Transform Infrared Spectrometry for Semivolatile Organics : Capillary Column.
- US EPA, 2016, Method 625.1 : Base/Neutrals and Acids by GC/MS.
- US Illinois, 2002, Illinois Pollution Control Board, part 620, Groundwater Quality.
- WHO, 2011, Guidelines for Drinking-water Quality, 4th edition.
- Yoo, Y.S., Lee, J.H., Park, J.C., Kim, D.M., and Cho, H.S., 2012, Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in riverine waters of Ulsan coast, *Korea. J. Marine Environ. & Safety*, **18**(5), 398-405.
- 환경부, 2013, 지하수수질측정망 설치 및 수질오염실태 측정 계획.
- 환경부, 2018, 먹는물 수질감시항목 시험방법.
- 환경부, 2018, 수질오염공정시험기준.