

## 석유계총탄화수소의 위해성평가 시 적정 분획 시료수 결정에 대한 고찰

전인형<sup>1</sup> · 김상현<sup>1</sup> · 정현용<sup>1</sup> · 정부윤<sup>1</sup> · 노회정<sup>2</sup> · 김현구<sup>2</sup> · 남경필<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>서울대학교 건설환경공학부

<sup>2</sup>국립환경과학원

### Study on the Soil Sample Number of Total Petroleum Hydrocarbons Fractionation for Risk Assessment in Contaminated Site

Inhyeong Jeon<sup>1</sup> · Sang Hyun Kim<sup>1</sup> · Hyeonyong Chung<sup>1</sup> · Buyun Jeong<sup>1</sup>  
Hoe-Jung Noh<sup>2</sup> · Hyun-Koo Kim<sup>2</sup> · Kyoungphile Nam<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University, Seoul 08826, Korea

<sup>2</sup>National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Korea

#### ABSTRACT

In this study, a reliable number of soil samples for TPH fractionation was investigated in order to perform risk assessment. TPH was fractionated into volatile petroleum hydrocarbons (VPH) with three subgroups and extractable petroleum hydrocarbons (EPH) with four subgroups. At the study site, concentrations of each fraction were determined at 18 sampling points, and the 95% upper confidence limit (UCL) value was used as an exposure concentration of each fraction. And then, 5 sampling points were randomly selected out of the 18 points, and an exposure concentration was calculated. This process was repeated 30 times, and the results were compared statistically. Exposure concentrations of EPH obtained from 18 points were 99.9, 339.1, 27.3, and 85.9 mg/kg for aliphatic C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>, C<sub>19</sub>-C<sub>36</sub>, C<sub>37</sub>-C<sub>40</sub>, and aromatic C<sub>11</sub>-C<sub>22</sub>, respectively. The corresponding exposure concentrations obtained from 5 points were 139.8, 462.8, 35.1 and 119.4 mg/kg, which were significantly higher than those from 18 points results ( $p < 0.05$ ). Our results suggest that limited number of samples for TPH fractionation may bias estimation of exposure concentration of TPH fractions. Also, it is recommended that more than 30 samples need to be analyzed for TPH fractionation in performing risk assessment.

**Key words :** Risk assessment, Exposure concentration, TPH fractionation, TPH EPH, TPH VPH

#### 1. 서 론

최근 우리나라 토양오염물질 위해성평가 지침에 석유계 총탄화수소(Total petroleum hydrocarbon, TPH)가 위해성 평가 대상 물질로 새롭게 추가되었다(KMOE, 2018b). TPH는 물리화학적 특성 및 독성이 다른 많은 종류의 지방족, 방향족 탄화수소로 구성되어 있다(Potter and Simmons, 1998). 그렇기 때문에 TPH 위해성평가 시에 이를 단일 물질로 산정하여 위해도를 산정하는 방식보다는, 비슷한 특성을 보이는 탄화수소 분획별(TPH fractions)로 나누어 평가하는 방법이 제안되어왔다(Brewer

et al., 2013; Edwards, 1997; MDEP, 2003; Todd et al., 1999; WDE, 2016). TPH는 일반적으로 탄소 수가 많아질수록 독성과 휘발성이 낮으며, 지방족 탄화수소가 방향족 탄화수소에 비하여 독성과 휘발성이 낮은 것으로 알려져 있다. 이를 고려하여, 개정된 위해성평가 지침에서는 TPH를 크게 휘발성 석유계탄화수소(Volatile petroleum hydrocarbons, VPH)와 준휘발성 석유계탄화수소(Extractable petroleum hydrocarbons, EPH)로 분류하고, 각 분류 내에서 탄화수소를 탄소의 숫자별로 분획을 하고, 이를 구분하여 각각 평가하도록 규정하고 있다(KMOE, 2018b).

\*Corresponding author : kpnam@snu.ac.kr

Received : 2019. 8. 22 Reviewed : 2019. 8. 27 Accepted : 2019. 9. 24

Discussion until : 2019. 12. 31

현행 지침에서는 TPH 분획 용 시료 개수는 토양정밀조사 결과 및 평가단위를 고려하여 결정하여야 한다고만 되어 있으며, 구체적인 방법은 아직 제시되지 않고 있다(KMOE, 2018b). 실제 위해성평가 시 대상부지에서 채취한 모든 토양 시료에 대해 TPH 분획을 분석하기에는 시간적, 경제적 측면에서 무리가 있는데, 오염부지의 위해성평가를 위해 분석이 필요한 TPH의 적정 분획 시료수에 대한 연구는 거의 없다. 미국 워싱턴 주 환경부에서는 기존 사례들을 바탕으로 오염도량에 따른 적정 분획 시료수를 제안한 바가 있다(WDE, 2016). 워싱턴 주가 권고한 시료수의 대표성을 분획별 조성비를 통하여 살펴본 국내 연구에서는(NIER, 2012; NIER, 2011), 오염부지에서 임의의 10개 지점을 선택한 후 무작위로 한 개의 채취 심도를 선정하고, 이 10개 시료의 분획별 조성비를 구하는 과정을 100번 반복하여 얻은 분획시료 조성의 통계량과 전체 시료(33개)의 조성 비율 평균과 비교하였다. 그 결과 임의로 추출된 10개 시료의 TPH 분획 조성비는 전체 33개 시료의 TPH 분획 조성비를 잘 대표할 수 있음을 확인하였다. 그러나 TPH 분획의 조성비 보다는 각 분획별 노출농도가 위해도를 산정하는 데 있어서 더욱 중요한 값이며, 따라서 권고 시료수로부터 얻어진 TPH 분획별 노출농도가 실제 노출농도를 잘 예측할 수 있는지에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 실제 유류오염 지역을 대상으로 수행된 위해성평가 시범사업을 토대로 워싱턴 주 환경부가 권고하는 분획 시료수로 산정된 노출농도의 타당성을 평가해보았다. 유류오염지역 내 총 18개 지점에서 심도별로 분석한 TPH 분획별 농도를 통해 산정된 노출농도를 참값이라고 가정하여, 권고된 분획 시료수로 산정된 노출농도와 비교해보았다. TPH 분획은 현행 지침에 따라 VPH(지방족 C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, 지방족 C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>, 방향족 C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub>), EPH(지방족 C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>, 지방족 C<sub>19</sub>-C<sub>36</sub>, 지방족 C<sub>37</sub>-C<sub>40</sub>, 방향족 C<sub>11</sub>-C<sub>22</sub>)로 구분하였다(KMOE, 2018b).

## 2. 재료 및 방법

본 연구에서 사용된 위해성평가 시범사업 대상 부지의 면적은 2,600 m<sup>2</sup>이었다. 토양 섭취 및 접촉에 대한 노출이 가능하며 오염도가 집중되어있는 심도인 지표하 2 m까지에 대하여, 부지 내 18개 지점의 지표하 0~1 m(1심도), 1~2 m(2심도)에서의 총 TPH 분석을 수행하였다. 총 TPH는 토양오염공정시험기준 ES 07552.1a에 따라 분석되었으며(KMOE, 2018a), 그 결과는 Table 1과 같다. TPH 분획별 농도 분석은 1, 2심도에서 채취된 36개 시료 중 총 TPH가 검출된 26개 시료를 대상으로 수행하였으며, 총 TPH가 검출되지 않은 시료에서는 TPH 분획 또한 검출되지 않을 것이라고 가정하여 이후 연구를 진행하였다. TPH 분획 분석은 개정된 위해성평가지침에 따라 수행되었다(KMOE, 2018b). 각 지점에 대하여 1, 2심도 농도의 산술평균값을 그 지점의 농도로 간주하였으며, 1, 2심도 중 한 심도에서만 TPH가 검출된 경우, 검출되지 않은 심도의 오염농도는 정량한계 값의 1/2로 대체하여 산술평균값을 산정하였다. 대상 부지의 노출농도는 현행 위해성평가 지침에 따라 오염농도를 t-분포로 가정한 후에 상위 95% 신뢰값(Upper confidence level, UCL)으로 결정하였으며, 아래 Eq.(1)을 통하여 결정하였다.

$$95\%UCL = \bar{X} + \frac{t_{\alpha}}{2} * \frac{s}{\sqrt{n}} \tag{1}$$

여기서  $\bar{X}$ 는 표본평균, t-분포의 신뢰 계수, s는 표본표준편차, 그리고 n은 표본 수를 의미한다.

워싱턴 주 환경부에서는 Table 2와 같이 오염도량에 따른 TPH 분획 시료수를 제안하고 있다(WDE, 2016). 본 연구대상부지에서는 지표하 2 m까지를 오염물질 노출이 가능한 심도로 보았고, 그에 해당되는 오염 토량은 5,200 m<sup>3</sup>이었다. 워싱턴 주 환경부가 권고한 분획 시료수 5개로 구해진 노출농도가 전체 18개 지점으로 산정된 노출농도를 대표할 수 있는지 판단하기 위하여 다음과 같은 방식

**Table 1.** TPH concentrations of 18 sampling points by depth in the study site

Depth (m)	TPH concentration																	
	Sampling points																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	mg kg <sup>-1</sup>																	
0-1	141.7	447.9	100.7	122.4	650.2	672.1	ND	401.9	ND	165.8	73.6	ND	108.9	ND	ND	64.2	582.0	135.6
1-2	ND	1687.3	143.4	222.3	808.7	ND	848.5	114.0	ND	ND	89.5	134.4	2826.9	751.7	664.8	ND	2371.6	2283.7

ND: Not detected (under detection limit, 50 mg/kg)

**Table 2.** Number of soil samples for TPH fractionation recommended by Washington Department of Ecology (WDE, 2016)

Volume of soil (m <sup>3</sup> )	Number of soil samples to be tested
0 - 76	2
77 - 765	3
765 - 38,228	5
38,229 - 76,455	10
> 76,455	10 + 1 for each additional 38,228 m <sup>3</sup>

을 사용하였다. 먼저, 워싱턴 주 환경부의 규정에 따라 대상 부지 18개 지점 중 5개 지점을 임의로 선택한 뒤, 선택한 5개 지점에 대한 TPH 분획별 노출농도를 노출하였

다. 다음으로, 위 과정을 30회 반복하였으며, 5회 임의추출을 30회 반복 수행하여 얻어진 각 TPH 분획별 노출농도들의 평균값과 18개 지점의 TPH 분획별 농도를 바탕으로 산정된 노출농도 값을 t-test를 통하여 비교하였다.

### 3. 결과 및 고찰

연구대상부지 0-1 m, 1-2 m 심도에서 채취한 총 36개 시료 중 TPH가 검출된 시료는 26개이었으며, 이들 시료를 대상으로 TPH 분획을 분석하였다. TPH 분획 분석 결과(Table 3), TPH VPH 중 지방족 C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>은 전 지점의

**Table 3.** Concentrations of VPH and EPH after TPH fractionation

Sampling Point	Depth (m)	VPH			EPH			
		Aliphatic	Aliphatic	Aromatic	Aliphatic	Aliphatic	Aromatic	
		C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>	C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	C <sub>9</sub> -C <sub>18</sub>	C <sub>19</sub> -C <sub>36</sub>	C <sub>37</sub> -C <sub>40</sub>	C <sub>11</sub> -C <sub>22</sub>
mg kg <sup>-1</sup>								
1	0-1	ND	ND	ND	ND	90.6	ND	21.1
	1-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	average	ND	ND	ND	ND	50.3	ND	15.55
2	0-1	ND	ND	ND	ND	95.9	ND	64.2
	1-2	ND	6.6	12	234.6	748.1	46.6	223.2
	average	ND	4.55	7.25	122.3	422	28.3	143.7
3	0-1	ND	5.2	ND	ND	43.5	ND	22.9
	1-2	ND	ND	ND	ND	40.7	ND	ND
	average	ND	3.85	ND	ND	42.1	ND	16.45
4	0-1	ND	ND	ND	ND	46.3	ND	23.1
	1-2	ND	ND	ND	ND	53.2	ND	27.1
	average	ND	ND	ND	ND	49.75	ND	25.1
5	0-1	ND	ND	ND	47.1	251.8	ND	65.5
	1-2	ND	ND	ND	69.3	160	ND	73.5
	average	ND	ND	ND	58.2	205.9	ND	69.5
6	0-1	ND	10.8	ND	126.3	184.3	38.8	118.6
	1-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	average	ND	6.65	ND	68.15	97.15	24.4	64.3
7	0-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	1-2	ND	ND	ND	45.9	429.9	39.7	102.2
	average	ND	ND	ND	27.95	219.95	24.85	56.1
8	0-1	ND	ND	ND	20.2	199.9	32.9	43.7
	1-2	ND	ND	ND	ND	35.1	ND	21.8
	average	ND	ND	ND	15.1	117.5	21.45	32.75
9	0-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	1-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	average	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
10	0-1	ND	ND	ND	ND	58.6	ND	24.1
	1-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	average	ND	ND	ND	ND	34.3	ND	17.05

Table 3. continued

Sampling Point	Depth (m)	VPH			EPH			
		Aliphatic	Aliphatic	Aromatic	Aliphatic	Aliphatic	Aliphatic	Aromatic
		C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>	C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	C <sub>9</sub> -C <sub>18</sub>	C <sub>19</sub> -C <sub>36</sub>	C <sub>37</sub> -C <sub>40</sub>	C <sub>11</sub> -C <sub>22</sub>
mg kg <sup>-1</sup>								
11	0-1	ND	ND	ND	ND	37.6	ND	20.9
	1-2	ND	ND	ND	ND	35	ND	ND
	average	ND	ND	ND	ND	36.3	ND	15.45
12	0-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	1-2	ND	ND	ND	ND	54.8	ND	23
	average	ND	ND	ND	ND	32.4	ND	16.5
13	0-1	ND	ND	ND	ND	63.4	24.5	20.3
	1-2	ND	ND	ND	501.4	2041.1	81.2	244.1
	average	ND	ND	ND	255.7	1052.25	52.85	132.2
14	0-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	1-2	ND	ND	ND	80.6	222.2	20.1	88.4
	average	ND	ND	ND	45.3	116.1	15.05	49.2
15	0-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	1-2	ND	ND	ND	42.3	164.8	ND	41
	average	ND	ND	ND	26.15	87.4	ND	25.5
16	0-1	ND	ND	ND	ND	64.2	ND	63.2
	1-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	average	ND	ND	ND	ND	37.1	ND	36.6
17	0-1	ND	ND	ND	89.1	448.5	52.5	104.6
	1-2	ND	ND	ND	564.3	1598.8	104.5	419.2
	average	ND	ND	ND	326.7	1023.65	78.5	261.9
18	0-1	ND	ND	ND	ND	29.9	ND	20.8
	1-2	ND	ND	ND	197.3	225.4	ND	150.6
	average	ND	ND	ND	103.65	127.65	ND	85.7
Detection limit		5	5	5	20	20	20	20

ND: Not detected (under detection limit)

1심도 및 2심도에서 검출되지 않았으며, 지방족 C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>, 방향족 C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> 분획 또한 검출한계(5 mg/kg) 수준의 낮은 농도값을 나타내었다. 반면, TPH EPH는 지방족 C<sub>19</sub>-C<sub>36</sub> 분획의 경우 최대 2,041.1 mg/kg의 농도값을 나타내는 등 TPH VPH에 비해 전반적으로 높은 농도값을 나타내었다. 이처럼 TPH VPH는 대부분의 시료에서 검출되지 않았기 때문에 통계적인 비교가 무의미하다고 판단하여 이후 연구에서는 TPH EPH만을 고려하였다.

각 조사지점에 대해 1, 2심도 농도값을 산술평균 처리하여 얻어진 18개 농도값을 이용하여 각 TPH EPH 분획별 노출농도를 산정하였다(Table 4). 이는 조사대상 지점의 모든 시료에 대해 TPH분획을 실시한 경우에 해당된다. 한편, 본 연구대상부지의 경우 오염토량이 5,200 m<sup>3</sup>이기 때문에 워싱턴 주가 권고하는 TPH 분획 시료 수는 5개였으며, 따라서 18개 농도값 중 5개의 농도값을 임의추출

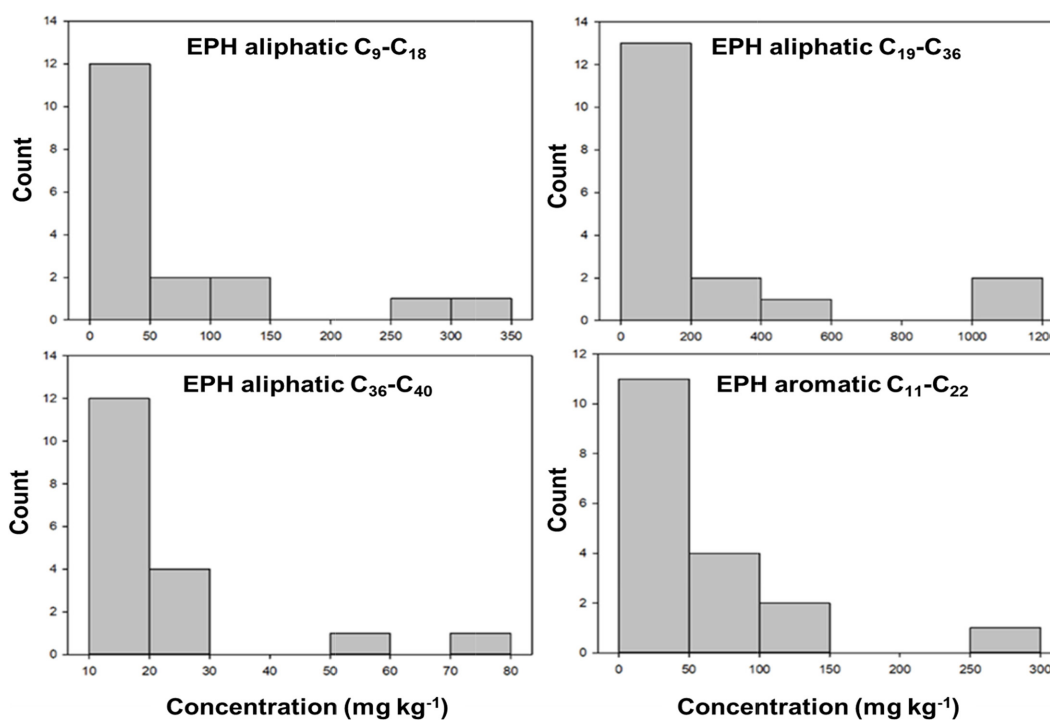
하여 각 TPH EPH 분획별 노출농도를 산정하였다. 이러한 과정을 30회 반복 수행하여 얻어진 각 TPH EPH 분획별 노출농도 값들의 평균, 표준편차, 최댓값, 최솟값을 Table 4에 나타내었다. 이는 워싱턴 주에서 권고하는 오염토량에 따른 TPH 분획수만큼 분석을 한 결과이다. t-test 수행 결과, 모든 분획의 TPH EPH에 대하여, 5개 지점을 임의 추출한 경우가 18개 지점의 농도를 모두 사용한 경우에 비해 더 높은 노출농도값을 나타냄을 확인할 수 있었다( $p < 0.05$ ). 본 대상 부지의 경우, 5개 지점을 임의 추출하는 과정을 30회 반복하였을 때 TPH EPH 농도의 표준편차 값의 평균은 18개 지점 농도를 모두 사용하였을 때와 크게 다르지 않았다(Table 5). 따라서 5개 지점을 임의 추출할 경우, 상위 95% 신뢰한계치를 계산하는 과정에서의 표본수가 적어지기 때문에 오차항이 커지게 되어서 오염농도값이 높아진 것으로 보이며, 이는 본

**Table 4.** Exposure concentrations of TPH EPH determined with the concentrations obtained from all 18 points and randomly selected 5 points

Classification	TPH EPH fractionation exposure concentration (mg kg <sup>-1</sup> )				
	Aliphatic	Aliphatic	Aliphatic	Aromatic	
	C <sub>9</sub> -C <sub>18</sub>	C <sub>19</sub> -C <sub>36</sub>	C <sub>37</sub> -C <sub>40</sub>	C <sub>11</sub> -C <sub>22</sub>	
Obtained from all 18 points	99.9	339.1	27.3	85.9	
Obtained from randomly selected 5 points (30 times repeat)	Mean	139.8	462.8	35.1	119.4
	Standard deviation	75.3	269.5	16.3	50.1
	Range	19.8 ~ 259	95.6 ~ 912.9	10 ~ 59.9	43.1 ~ 196.1

**Table 5.** Standard deviation of TPH EPH concentrations of 18 points and the average standard deviation of TPH EPH concentrations of 5 points

Classification	TPH EPH fractionation concentration (mg kg <sup>-1</sup> )			
	Aliphatic	Aliphatic	Aliphatic	Aromatic
	C <sub>9</sub> -C <sub>18</sub>	C <sub>19</sub> -C <sub>36</sub>	C <sub>37</sub> -C <sub>40</sub>	C <sub>11</sub> -C <sub>22</sub>
Standard deviation of 18 points	86.3	288.1	17.3	65.8
Average standard deviation of 5 points	90.6	317.2	18.4	64.0



**Fig. 1.** Histogram of TPH EPH concentrations in the study site.

대상 부지 TPH EPH 농도의 분산이 매우 큰 분포를 나타내기 때문인 것이 그 이유로 판단된다(Fig. 1). 결론적으로 본 대상 부지에 대하여 워싱턴 주 환경부 규정과 같이 임의로 5개의 지점을 추출하여 TPH 분획 분석을 수행할 경우, 노출농도가 18개의 모든 지점에 대하여 분획 분석을 수행하는 경우에 비해 높게 산정되었으며, 따

라서 해당 부지의 위해도를 적절하게 반영하지 못할 우려가 존재하였다.

#### 4. 결론 및 제언

본 연구에서는 워싱턴 주가 권고하는 TPH 분획별 시료

수의 타당성을 노출농도로서 평가해보았다. 총 18개 지점 중 임의로 추출한 5개의 지점의 농도값으로부터 구해진 노출농도는 전 지점의 농도값을 통해 구해진 노출농도에 비해 유의하게 높았다( $p < 0.05$ ). 대상부지의 TPH 농도는 분산이 큰 분포를 보였기 때문에, 5개 지점을 임의추출하는 경우와 18개 지점 농도를 모두 사용한 경우 모두 TPH 농도의 표준편차 값은 크게 다르지 않았다. 따라서, 노출농도를 구하는 과정에서 5개 지점 농도를 사용한 경우에 오차량이 커져서 노출농도가 높아졌으며, 위해도를 과대평가할 우려가 존재하였다.

TPH 오염농도의 분포의 불확실성을 고려하였을 때, 현재로서는 워싱턴 주 환경부가 권고한 분획시료수를 사용하는 것보다 가능한 많은 시료의 분획 분석을 수행하여 노출농도를 계산하는 것이 타당할 것이다. 중심극한정리에 의하여, 분획시료수가 30개 이상이라면 통계적으로 오염농도 평균의 분포를 정규분포로 가정할 수 있다(Hogg et al., 1977). 따라서 TPH 위해성평가를 수행할 경우에는 경제적인 비용을 고려하였을 때, 오염부지의 특성이 고려된 분획시료수가 30개 이하라면 가능한 모든 시료의 분획 분석을 수행하고, 30개 이상이라면 30개의 분획 분석을 수행하는 것이 합리적일 것이라고 판단된다.

## 사 사

본 논문은 환경부의 재원으로 국립환경과학원의 지원을 받아 수행하였습니다(NIER-2017-03-02-020). 서울대학교 공학연구원의 기술적 지원에도 감사 드립니다.

## References

Brewer, R., Nagashima, J., Kelley, M., Heskett, M., and Rigby, M., 2013, Risk-based evaluation of total petroleum hydrocar-

bons in vapor intrusion studies. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **10**(6), 2441-2467.

Edwards, D. A., Andriot, M. D., Amoroso, M. A., Tummey, A. C., Bevan, C. J., Tveit, A., Hayes, L. A., Youngren, S. H., and Nakles, D. V., 1997, Development of Fraction Specific Reference Doses (RfDs) and Reference Concentration (RfCs) for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH), Amherst Scientific Publishers, MA.

Hogg, R. V., Tanis, E. A., and Zimmerman, D. L., 1977, Probability and Statistical Inference (Vol. 993), Macmillan, NY.

KMOE (Korea Ministry of Environment), 2018a, Official test methods of soil quality, 2018-53, Seoul, Korea.

KMOE (Korea Ministry of Environment), 2018b, Guidelines for risk assessment of soil contaminants, 2018-61, Seoul, Korea.

MDEP (Massachusetts Department of Environmental Protection), 2003, Updated petroleum hydrocarbon fraction toxicity values for VPH/EPH/APH methodology, MA.

NIER (National Institute of Environmental Research), 2012, Study on expansion of soil risk assessment, Korea Ministry of Environment, Seoul, Korea.

NIER (National Institute of Environmental Research), 2011, Development of soil risk assessment model, Korea Ministry of Environment, Seoul, Korea.

Potter, T. L., and Simmons, K. E., 1998, Composition of petroleum mixtures (Vol. 2), Amherst Scientific Publishers, MA.

Todd, G. D., Chessin, R. L., and Colman, J., 1999, Toxicological profile for total petroleum hydrocarbons (TPH), U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.

Washington Department of Ecology, 2016, Guidance for remediation of petroleum contaminated sites, No. 10-09-057, WA.