

국내 석유계총탄화수소 위해성평가 방법 마련을 위한 국외 지침 비교 및 고찰

윤성미 · 노희정[†] · 김지인 · 윤정기 · 임가희 · 이홍길 · 조훈제 · 김인자 · 황지애 · 김현구*

국립환경과학원

Comparison and Consideration on Foreign Guidances for Establishing Risk Assessment Method of Total Petroleum Hydrocarbons in Korea

Sung-Mi Yun · Hoe-Jung Noh[†] · Ji-In Kim · Jeong-Ki Yoon · Ga-Hee Lim · Hong-gil Lee

Hun-Je Jo · In-Ja Kim · Ji-Ae Hwang · Hyun-Koo Kim*

National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Korea

ABSTRACT

This study reviewed standard operation procedures for fractionation and analytical methods of total petroleum hydrocarbons (TPH) in north america and european countries to aid proper establishment of risk assessment protocols associated with TPH exposure in Korea. In current, the TPH fraction methods established by Massachusetts Department of Environmental Protection (MassDEP) and Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group (TPHCWG) are most frequently employed worldwide. Both methods were developed on the basis of direct exposure of TPH from soil, although the method by TPHCWG also took into account the mobility of TPH. Volatile and extractable fractions of petroleum hydrocarbons were analyzed either separately or together. TPH fractionation methods were evaluated based on conservative toxicity values considering the uncertainty of risk assessment in light of current standard protocol for analyzing soil contaminants in Korea, and it was concluded that the method developed by MassDEP is more appropriate.

Key words : Petroleum hydrocarbons, TPH fractionation, Risk assessment, Oil contamination

1. 서 론

2016년 특정토양오염관리대상시설의 통계 현황에 따르면 신고업소 수 21,877개 중 석유류 시설은 21,399개로 대부분을 차지하고 있으며, 국내에서 유통 및 사용 중인 정제유는 가솔린, 제트오일, 디젤, 윤활유 등이 있다(Lim et al., 2016; NIER, 2018). 이러한 석유 제품은 이동수단 및 산업전반에서 다양하게 사용되고 있으나, 부적절한 관리로 인하여 지속적으로 토양에 오염될 경우 생물학적 과정을 통해 유류의 조성을 변화시키며, UCM(Unresolved complex mixture)이라 명칭하는 난분해성유기물질이 토양 내에서 수십 년간 지속되어 잔류하게 되어 인체와 환경에 영향을 주게 된다(Scarlett et al., 2007). 이처럼 유류화합

물은 인간의 삶에 기본적으로 필요한 물질로써 광범위하게 사용되고 있으나, 동시에 잠재적인 오염원으로써 토양 오염의 빈도가 높기 때문에, 최근 유류오염지역의 정화관리 뿐만 아니라 오염으로 인해 인체에 미치는 위해성에 대한 관심이 고조되고 있다(Pinedo et al., 2012).

석유계총탄화수소(Total petroleum hydrocarbons, TPH)는 원유 또는 정제유와 같이 물리화학적 특성과 독성이 다른 수백 종 이상의 화합물질로 이루어진 복합물을 총칭하며 유종에 따라 휘발성이 있으며 짧은 사슬 유기화합물에서부터 무겁고 긴 사슬의 가지형 화합물에 이르기까지 다양하다(TPHCWG, 1998). 유류화합물을 구성하고 있는 지방족 탄화수소와 방향족 탄화수소는 일반적으로 다른 거동 특성(용해도, 헨리 상수, 토양-물 분배계수)과 독성값

*Corresponding author : khk228@korea.kr

[†]These authors contributed equally to this work.

Received : 2018. 11. 1 Reviewed : 2018. 11. 15 Accepted : 2018. 11. 30

Discussion until : 2019. 2. 28

을 가지고 있다. 일반적으로 유류화합물은 비점에 따라 분류되는 등가 탄소 수(Equivalent carbon number index, EC)가 클수록 독성이 낮으며 방향족이 지방족에 비해 휘발성, 용해성 및 독성이 높은 것으로 알려져 있기 때문에 위해도 관리 측면에서는 단일항목으로 분석하고, 관리하기에는 어려움이 따른다(Pinedo et al., 2014). 따라서 이러한 유류의 특성을 위해성평가 및 기준설정에서 활용하기 위해 1994년 미국 매사추세츠 환경보호국(Massachusetts Department of Environmental Protection, MassDEP)을 선두로 TPH를 탄소구간을 기반으로 분류하는 방법이 고안되었다. 그 후 MassDEP의 TPH 분류 방법을 토대로 미국 내 산업계, 정부(텍사스, 매사추세츠, 워싱턴, 하와이, 멕시코 등) 및 학계로 구성된 TPH 평가기법 개발그룹(Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group, TPHCWG)을 통해 TPH 분류 방법 및 유류의 물리화학적 특성, 독성치, 분석법 등이 수록된 보고서(TPHCWG Series 1~5)가 발표되었다(US EPA, 2009; TPHCWG, 1998). 이를 중심으로 국외에서는 일찍이 유류 특성에 따라 식별하고 정량화하기 위해 탄소구간이 고려된 분류 방법을 오염부지의 환경관리에 활용하고 있다(CCME, 2008; Ecology, 2006; MassDEP, 2002; TCEQ, 2010; Tomlinson and Ruby, 2016). 한편 국가적으로 개발된 TPH 분류 방법이 없는 국가 및 미국의 개별 주에서는 신뢰성 있는 기관의 분류 방법을 국가 실정에 맞추어 일부 수정 및 보완하여 제도적으로 적용하기도 한다(Environment Agency, 2003; Environment Agency, 2009; FDEP, 2005; IDEM, 2010). 이러한 경우는 이미 다수의 연구를 통해 증명된 신뢰성 있는 분석법을 반영하여 설정하고자 하는 국가의 실정에 맞게 적용하는 것이기 때문에 보다 경제적이고 과학적인 방안이 될 수 있다.

우리나라 토양환경보전법에서는 유류에 대한 토양오염 물질을 1996년 이후부터 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌(Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes, BTEX)의 총합으로 관리하고, 2002년 이후 유류의 정량범위는 C_8 - C_{40} 구간에서 검출되는 유류화합물을 총량 개념의 TPH로 정의하여 설정하였다. 2009년에는 다환방향족탄화수소(polynuclear aromatic hydrocarbons, PAHs) 내 독성이 높은 발암성 물질인 벤조피렌의 기준을 제정하고, 총합으로 관리했던 BTEX를 개별 항목별 기준으로 재설정하는 등 토양 내 유류오염물질에 대한 단계적 관리방안을 마련 운영하고 있다. 또한 2011년에는 토양오염물질 위해성평가 지침(환경부고시)을 마련하여 평가대상지역에 따라 토양정화의 범위, 시기 또는 수준의 결정을 인체 위해도

반영하여 평가할 수 있도록 하였으며, 유류화합물의 주요 물질 중 BTEX를 우선적으로 평가대상 오염물질로 설정하여 관리하였다. 그러나 유류오염부지에서 BTEX만을 평가하기에는 인체 위해성 및 환경의 안정성을 확인하기 어려우며, 기존의 토양오염공정시험기준에서 제시하고 있는 분석법으로 적용하기에는 복합물질로 구성된 TPH의 특성을 반영하지 못한다. 또한 위해성평가기관마다 상이한 분류 방법과 독성값을 적용하여 위해성평가를 수행 할 경우, 평가부지에 따라 위해도가 다르게 산정 될 우려가 있기 때문에 기존 국외에서 개발된 TPH 분류 방법을 면밀히 검토하여 국내 실정에 적합한 표준화된 지침이 마련되어야 할 필요성이 있다.

따라서 본 연구에서는 국내 유류오염부지의 토양 위해성평가에 적극 활용하기 위해 국외의 TPH 위해성평가 지침을 비교하여 국내에서 적용할 수 있는 방안을 마련하는 것을 목적으로 한다. 이를 위해 대표적인 TPH 분류 방법을 고안한 미국의 MassDEP, TPHCWG, 텍사스 환경품질 위원회(Texas Commission on Environmental Quality, TCEQ) 및 워싱턴 환경부(Washington State Department of Ecology, Ecology)를 중심으로 탄소구간분류 접근 전략 및 적용되는 독성자료를 비교분석하여 시사점을 도출하고자 하였다. 뿐만 아니라 국외에서 개발된 TPH 분류 분석법을 조사하여 국내 적용방안에 대해 논하였다. 이를 통해 국내 유류오염지역의 위해성을 평가하기 위해 효율적으로 활용할 수 있는 TPH 분류 방법을 확립하는 기초 체계를 제공하고, 실질적인 위해성평가 수행자의 이해도를 향상시키고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 유류오염부지 위해성평가를 위한 국외 지침 비교 및 검토

국내 유류오염부지에서 적용 가능한 TPH 분류 방법을 검토하기 위해 우선적으로 TPH 분류 방법의 대표적 사례인 MassDEP(MassDEP, 2002; MassDEP, 2003)와 TPHCWG(TPHCWG, 1997a; TPHCWG, 1997b), TCEQ(TCEQ, 2010; TCEQ, 2018), Ecology(Ecology, 2006)에서 제시한 지침을 조사하여, TPH 분류구간에 따라 인체에 미치는 위해도 및 환경매체로의 노출영향을 파악하기 위한 독성 자료 및 물리화학적 특성을 비교 고찰하였다. 더불어 TPH 분류 방법을 정책적으로 활용하고 있는 미국 환경보호청(United State Environmental Protection Agency, US EPA)과 미국 15개 주, 캐나다, 네덜란드, 영국에서

적용중인 TPH 분획 방법을 조사하였다. 또한 TPH 분획 방법을 기반으로 개발된 분석법을 검토하기 위해 MassDEP(MassDEP, 2004; MassDEP, 2017; MassDEP, 2018), TPHCWG(AEHS, 2018; TPHCWG, 1998), TCEQ(TCEQ, 2001a; TCEQ, 2001b), Ecology(Ecology, 1997)의 분석법을 조사하고, 분석에 관련된 세부사항(추출법, 추출 용매, 실리카겔정제과정, 분석기기 등)을 비교했다. 또한 분석법이 유사한 기관에 따라 구분하여 분석절차 및 정도관리를 위해 사용하는 인자를 조사하고, 분석결과를 향상시키기 위한 필요조건에 대해 고찰하였다. 본 연구의 Table 및 본문에 명시한 탄소구간의 명칭 및 세부내용은 기관내의 표기법을 반영하였다.

2.2. 국내 실정을 고려한 TPH 분획 방법 마련

국내실정에 적합한 표준화된 TPH 분획 방법을 선정하기 위해 2.1에서 검토한 TPH분획구간 및 독성 자료와 국내 토양오염공정시험기준과의 연계성 등을 종합적으로 고려하여, 국외사례를 평가하였다. 이를 위해 현재 운영 중인 토양오염공정시험기준의 TPH 시험법(ES 07552.1b)과 BTEX 시험법(ES 07601.1a, ES 07601.2a), 토양환경보전법령을 고려하여 분석결과에 대한 신뢰성이 증명되며 현실적으로 수용가능한 분석법을 선정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유류오염부지 위해성평가를 위한 TPH 분획 방법

3.1.1. 국외의 TPH 분획 접근법

TPH를 위해성평가하기 위해서는 검출되는 총 탄소구간을 단일 농도 수치를 사용하는 기존의 법과는 달리, 개별 지방족 및 방향족 탄화수소 분획 구간마다 농도를 산정한 후, 도출된 농도와 탄화수소 구간별 주어진 독성값을 적용하여 위해성평가를 수행한다.

탄소구간은 물리적/화학적 특성, 인체에 미치는 독성치를 바탕으로 분획(Fractions)이라고 칭하는 그룹으로 분류하며, 이는 복잡한 유류화합물을 탄소구간에 따라 평가하여 보다 간편하게 위해성을 평가할 수 있는 장점을 가지고 있다(Park and Park, 2011). 인체 위해성 기반 TPH 분획 방법을 고안한 국외사례 중 대표적으로 TPHCWG, MassDEP, TCEQ, Ecology의 분획 탄소구간과 미국 지방정부 및 그 외 나라에서 적용하고 있는 분획 방법을 Table 1에 나타내었다. 독성학적 접근법을 기반으로 한 MassDEP는 대표적인 독성물질과 유사한 독성치를 가진 탄화수소를 그룹화 하여 총 6개의 탄소구간으로 구분하였

다. TPHCWG의 경우 거동 특성 관련 계수들(탄화수소구간의 끓는점, 용해도, 증기압, $\log K_{oc}$)과 EC의 상관관계를 회귀분석하여 얻은 식을 토대로 유사한 물리화학적 특성을 보이는 탄소에 초점을 기울여 구간이 설정되었다(TPHCWG, 1997a). 따라서 TPHCWG는 독성을 고려한 MassDEP의 탄소구간을 기초로 환경매체로 이동 특성이 추가적으로 반영된 탄소구간이다. TCEQ와 Ecology는 TPHCWG의 탄화수소 분획접근법에 영향을 받아 탄소구간을 구분하였으나, 기존의 제도 및 해당 주정부 기관의 검토를 통해 일정구간 수정된 분획 방법이 설정되었다. MassDEP와 Ecology의 일부 탄소 구간은 TPH 분획분석법(VPH, EPH)에 따라 겹치는 탄소 구간이 나타났으며, 이 구간의 독성값은 같은 수치를 사용한다(MassDEP, 2003). 더불어 본 연구에서 검토한 TPH 분획 방법들은 유류의 특성에 따라 탄소 구간 외에 발암성을 갖거나 높은 독성을 보이는 물질은 탄소 구간 내에서 지표 화합물(Indicator compounds)로 구분하여, 개별적으로 정량하고 위해성을 평가하도록 하도록 하였다. MassDEP에서는 C₆~C₈범위의 방향족 탄화수소는 벤젠(C₆), 톨루엔(C₇), 에틸벤젠(C₈), 자일렌(C₈)이 주를 이루기 때문에 해당구간의 위해성을 BTEX로만 평가해도 충분하다고 보고하였으며, 이에 따라 MassDEP와 Ecology는 이 구간을 BTEX로 개별적으로 평가하고 있다(MassDEP, 2002; MassDEP, 2003; Ecology, 2006). TPHCWG의 경우 벤젠 및 발암성 PAH_s 7종을 지표화합물로 선정하여 개별적으로 평가한다. 또한 기관 별 분획 방법을 살펴보면 탄소구간을 칭할 때 MassDEP는 실제 탄소 수(actual carbon number)의 개념으로 표기하며, TPHCWG와 이 분획 구간 법을 적용한 기관에서는 탄화수소 비점에 의한 분리 개념인 EC로 표기한 것을 확인 할 수 있다. EC는 탄화수소 화합물을 비점 차이에 따라 물질을 분리시키는 컬럼을 장착한 가스크로마토그래프(Gas chromatography, GC) 분리의 체류시간을 기준으로 한다. 예를 들어, 비점이 80°C인 벤젠은 탄소 수 6개의 방향족 탄화수소이나 비점의 영향에 따라 노말헥산(C₆, 비점 69°C)과 노말헵테인(C₇, 비점 98°C)의 사이에 검출되기 때문에 EC 6.5로 표기한다(CL:AIRE, 2017). 방향족 탄화수소는 벤젠고리 구조의 영향 때문에 지방족 탄화수소와 같은 탄소 수를 가지더라도 다소 높은 비점을 가지고 있다(Kim, 2008). 따라서 MassDEP의 방향족 탄화수소 범위를 타 분획 방법과 비교했을 때 타 분획 방법에 비해 좁은 범위를 나타낸 것으로 보이지만 해당 구간을 EC로 환산하면 EC₁₁~EC₃₅로 타 기관의 분획 범위와 동등한 탄소 구간을 나타내는

Table 1. TPH fraction methods used in foreign countries

Hydrocarbon type	MassDEP		TPHCWG		TCEQ		Ecology	
	Aliphatics	Aromatics	Aliphatics	Aromatics	Aliphatics	Aromatics	Aliphatics	Aromatics
Indicator compounds	-	C ₆ ~C ₈ (Benzene, Toluene, Ethylbenzen, Xylenes) MTBE Naphthalene optional 17 PAHs ^c	-	EC ₅ ~EC ₇ (Benzene) MTBE Carcinogenic 7 PAHs ²	-	-	-	EC ₅ ~EC ₈ (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes) optional MTBE Styrene 1,2-Dibromoethane n-Hexane Carcinogenic- 7 PAHs ^d PCBs _s
Carbon range	C ₅ ~C ₈ C ₉ ~C ₁₂ ^a C ₉ ~C ₁₈ ^b C ₁₉ ~C ₃₆	C ₉ ~C ₁₀ C ₁₁ ~C ₂₂	EC ₅ ~EC ₆ >EC ₆ ~EC ₈ >EC ₈ ~EC ₁₀ >EC ₁₀ ~EC ₁₂ >EC ₁₂ ~EC ₁₆ >EC ₁₆ ~EC ₂₁ >EC ₂₁ ~EC ₃₅	>EC ₇ ~EC ₈ >EC ₈ ~EC ₁₀ >EC ₁₀ ~EC ₁₂ >EC ₁₂ ~EC ₁₆ >EC ₁₆ ~EC ₂₁ >EC ₂₁ ~EC ₃₅	EC ₆ >EC ₆ ~EC ₈ >EC ₈ ~EC ₁₀ >EC ₁₀ ~EC ₁₂ >EC ₁₂ ~EC ₁₆ >EC ₁₆ ~EC ₂₁ >EC ₂₁ ~EC ₃₅	>EC ₇ ~EC ₈ >EC ₈ ~EC ₁₀ >EC ₁₀ ~EC ₁₂ >EC ₁₂ ~EC ₁₆ >EC ₁₆ ~EC ₂₁ >EC ₂₁ ~EC ₃₅	EC ₅ ~EC ₆ >EC ₆ ~EC ₈ >EC ₈ ~EC ₁₀ >EC ₁₀ ~EC ₁₂ >EC ₁₂ ~EC ₁₆ >EC ₁₆ ~EC ₂₁ >EC ₂₁ ~EC ₃₆	EC ₈ ~EC ₁₀ >EC ₁₀ ~EC ₁₂ >EC ₁₂ ~EC ₁₃ ^a >EC ₁₂ ~EC ₁₆ ^b >EC ₁₆ ~EC ₂₁ >EC ₂₁ ~EC ₃₆
Reference	MassDEP (2002)		TPHCWG (1997a)		TCEQ (2010)		Ecology (2006)	
Follow	Delaware ¹ , Maine ² , Mississippi ³ , Montana ⁴		Florida ⁵		Oklahoma ²⁰		Indiana ²¹	
Follow after modification	Florida ⁵ , Hawaii ⁶ , North Carolina ⁷ , Utah ⁸ , US EPA ⁹		Alaska ¹⁰ , Louisiana ¹¹ , Missouri ¹² , Ohio ¹³ , Oregon ¹⁴ , Texas ¹⁵ , Washington ¹⁶ , US EPA ⁹ , Utah ⁸ , Canada ¹⁷ , Netherlands ¹⁸ , U.K. ¹⁹		-		Utah ⁸	

^a Volatile petroleum hydrocarbons method^b Extractable petroleum hydrocarbons method^c Naphthalene, 2-Methylnaphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene, Phenanthrene, Anthracene, Fluoranthene, Pyrene, Benzo(a)anthracene, Chrysene, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthene, Benzo(a)pyrene, Indeno(1,2,3-cd)pyrene, Benzo(g,h,i)perylene, Dibenz(a,h)anthracene^d Naphthalene, Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene, Chrysene, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthene

¹ DNREC (1999), ² MEDEP (2009), ³ MDEQ (2002), ⁴ Montana DEQ (2018), ⁵ FDEP (2005), ⁶ HDOH (2012), ⁷ NCDEQ (2018), ⁸ UDEQ (2015), ⁹ US EPA (2009), ¹⁰ Alaska DEC (2000), ¹¹ LDEQ (2003), ¹² MDNR (2013), ¹³ Ohio EPA (2018), ¹⁴ Oregon DEQ (2003), ¹⁵ TCEQ (2010), ¹⁶ Ecology (2006), ¹⁷ CCME (2008), ¹⁸ RIVM (1999), ¹⁹ Environment Agency (2005), ²⁰ Oklahoma DEQ (2018), ²¹ IDEM (2010)

것을 확인 할 수 있다. TPHCWG에서 EC의 개념을 선택한 이유는, 환경에서 물질의 이동성을 보다 잘 설명하고 있기 때문이다(Kim, 2008).

현행 우리나라 토양환경보전법에서 관리하고 있는 TPH 탄소구간(C₈~C₄₀)은 미국 플로리다 주 환경보호청(Florida Department of Environmental Protection, FDEP)의 Florida Petroleum Residual Organic(FL-PRO) 방법을 따르고 있다. 플로리다 주에서는 2단계의 접근 방식으로 오염토양에 대해 관리하고 있는데, 1단계는 FL-PRO 분석법을 사용하여 산출된 총량적 준휘발성유류물질(C₈~C₄₀)과 유류 화합물 중 독성이 높은 물질은 개별적으로 측정하여 soil

cleanup target level(SCTL)과 비교하고, 이 기준치를 초과할 경우 현장 오염토양의 분획구간의 농도와 개별 분획 구간에 대한 SCTL과 비교하는 2단계로 넘어간다. 이때 적용하는 분획 방법은 MassDEP나 TPHCWG의 탄소 구간 기준을 따르고 독성값 및 물리화학적 특성은 TPHCWG를 참고하여 평가하도록 하였다(FDEP, 2005). 뿐만 아니라 US EPA와 미국 주정부에서는 MassDEP와 TPHCWG에서 개발한 분획탄소 구간을 그대로 적용하거나 수정하여 제도에 활용하고 있다(US EPA, 2009; Parsons, 2011). 한편 영국에서는 현재 TPHCWG를 수정 보완한 분획구간을 설정하고, TPH 오염여부를 평가하는

기준인 토양질 안내기준(Soil guideline values, SGVs)를 도출하기 위해 MassDEP, TPHCWG의 TPH 분획 방법과 독성값 등을 적용하는 방안에 대해 검토 중에 있다(Environent Agency, 2003; Environent Agency, 2009). 국외에서 사용 중인 TPH 분획 방법을 조사한 결과 MassDEP와 TPHCWG를 중심으로 발전하였으며, TPH를 탄소구간에 따라 분획하는 접근법은 유류오염부지의 위해성평가에 적용될 뿐만 아니라 위해도를 기반으로 한 기준을 설정하기까지 다각도로 활용되고 있다.

3.1.2. TPH 분획구간의 독성 및 물리화학적 특성

유류화합물은 특정 발암물질(Benzene, Carcinogenic PAHs, MTBE)을 제외하고 탄소와 수소가 결합된 비발암성 물질로 구성되어 있다(RIVM, 1999; MassDEP, 2002). 비발암성 물질의 독성을 나타내기 위해 개발된 비발암참고치(Reference dose, RfD)는 평생 동안 같은 농도로 매일 섭취 또는 흡입하였을 때, 해로운 영향을 미치지 않는 인간에 대한 일일 노출량의 추정치로써 경구독성은 경구비발암참고치(Oral reference dose, RfD_o), 흡입독성은 흡입노출참고농도(Inhalation reference concentration, RfC)로 나타낸다. RfD_o는 용량-반응 평가로 도출된 무영향관찰농도(No observed adverse effect lever, NOAEL)이나 최소영향관찰농도(Lowest observed adverse effect level, LOAEL)의 시험법상에 나타나는 불확실성을 보정하는 불확실성상수(Uncertainty factor, UF) 및 전문가 사이의 의견차이나 실험의 안전성 여부를 반영하기 위한 보정인자(Modifying factor, MF)를 적용하여 도출된다(US EPA, 1989). 따라서 RfD_o 또는 RfC가 낮을수록 인체노출량에 적용했을 때 독성이 강하게 나타난다고 평가할 수 있다.

유류화합물의 위해성평가를 위해 적용되는 독성값은 일반적으로 보수적인 관점에 따라 세 가지로 분류된다. 첫째, 유류화합물 중 독성이 높다고 알려진 벤젠, 톨루엔, 나프탈렌과 같은 물질을 지표 화합물(Indicator compounds)로 지정하여 위해성을 평가하거나 둘째, 분획된 탄소구간 내 독성값과 유사하여 대표성을 띄는 대체 화합물(Surrogate compound)을 이용하여 분획 탄소 구간 내에 독성값을 활용한다. 세 번째로는 혼합물 간에 발생할 수 있는 길항작용과 같은 독성학적 상호작용을 고려하여 탄화수소 구간과 조성이 유사한 유류화합물(Petroleum mixture)에 대한 독성값을 선택하기도 한다(ATSDR, 1999). RfD_o, RfC는 기관 별 자체적인 검토를 통해 기존에 연구되었던 문헌 값이나 미국 환경부의 통합위험정보

시스템(Integrated risk information system, IRIS), 미국 독성물질 및 질병등록청(Agency for toxic substances and disease registry, ATSDR), TPHCWG와 MassDEP에서 제안한 독성값을 활용하고 있다. 따라서 어떤 기관에서 도출된 독성값을 사용하여 위해성평가에 활용하느냐에 따라 인체 위해도 수준은 다르게 평가될 수 있다.

분획구간별 독성값의 경우, 탄소분획구간이 서로 유사하더라도 개별 지침에서 결정한 대표 독성물질(Toxicity surrogate)의 차이로 독성값을 다르게 설정하고 있었다(Table 2). 일반적으로 지방족보다 방향족이, 높은 탄소수보다 낮은 탄소수를 가진 분획에서 RfD_o 및 RfC가 낮은 값을 보였는데, 이는 상대적으로 독성수준이 높은 것을 나타낸다. 지방족 탄화수소는 신경독성, 간독성 및 혈액 변화를 일으키며, 방향족 탄화수소는 인체 내 간독성, 신장독성 및 체중 감소와 같이 만성 영향을 기반으로 독성을 일으킨다고 알려졌다(TPHCWG, 1997b). 기관별 독성값을 비교해본 결과 MassDEP에서 제시한 독성값들은 대체적으로 타 기관의 독성값보다 다소 엄격한 수준을 보였으며, Ecology가 가장 세분화된 독성값을 제안한 것을 확인할 수 있다. 특히 유사한 탄소구간인 MassDEP의 지방족 C₅~C₈구간과 TPHCWG의 지방족 EC₅~EC₆, >EC₆~EC₈은 독성값에서 큰 차이를 보였는데, 이는 해당 탄소구간 내에서 적용한 대표 독성물질(Toxicity surrogate)의 차이로 인한 것으로 보고되었다(MassDEP, 2003). MassDEP에서는 해당구간의 독성값을 산출하기 위해 독성이 강한 노말헥산을 적용하였으나, TPHCWG에서는 혼합물에 대한 독성값을 사용하는 것이 적절하다고 판단하여 상염용 hexan(53% n-Hexane 함량)을 지방족 EC₅~EC₆, >EC₆~EC₈의 독성물질(Toxicity surrogate)로 선정하였다(MassDEP, 2003; TPHCWG, 1997b; Kim, 2008). MassDEP에서는 지방족 C₉~C₁₈구간의 RfD_o를 도출하기 위해 해당구간을 대표하는 석유류(petroleum stream)와 항공유 JP-8를 사용하여 독성값을 검토하였으나, 석유류(petroleum stream)의 방향족 함량이 최대 1.5%인 것에 비해 JP-8에는 최대 20% 이상의 방향족 함량을 가지고 있기 때문에 해당구간의 독성값의 근거 자료로 고려하지 않았다(Parsons, 2011; Fowles et al., 2016). 반면에 TPHCWG와 Ecology는 독성값을 개발할 때 석유제품(Whole product)에 대한 독성 자료를 우선적으로 고려하였기 때문에 지방족 C₉~C₁₈과 유사 구간인 >EC₈~EC₁₆에 대한 RfD_o 및 RfC를 JP-8로부터 도출된 독성값을 적용하고 있다. 한편 같은 대표 독성물질(Toxicity surrogate)을 적용함에도 불구하고, 최종 산출된 독성값에 차이가 나는 경우도 있다. 이는

Table 2. Toxicity values for TPH fractions

Reference	MassDEP			TPHCWG			TCEQ			Ecology				
	Carbon range	RD ₀ mg/kg-day	Toxicity surrogate (RD ₀)	RfC mg/m ³	Toxicity surrogate (RfC)	Carbon range	RD ₀ mg/kg-day	Toxicity surrogate (RD ₀)	RfC mg/m ³	Toxicity surrogate (RfC)	Carbon range	RD ₀ mg/kg-day	RfC [*] mg/m ³	Toxicity surrogate (RD ₀)
Aliphatics	C ₅ -C ₈	4.0E-02	n-Hexane	2.0E-01	n-Hexane	EC ₅ -EC ₆ >EC ₆ -EC ₈	5.0E+00	Commercial hexane ^e	1.8E+01	Commercial hexane ^e	EC ₅ -EC ₆ >EC ₆ -EC ₈	1.7E+00	6.0E+00	Cyclohexane
	C ₉ -C ₁₂ C ₉ -C ₁₈	1.0E-01	C ₉ -C ₁₇ aliphatics ^a	2.0E-01	White spirit	>EC ₈ -EC ₁₀ >EC ₁₀ -EC ₁₂ >EC ₁₂ -EC ₁₆	1.0E-01	>C ₈ -C ₁₆ aliphatics ^b	1.0E+00	JP-8	>EC ₈ -EC ₁₀ >EC ₁₀ -EC ₁₂ >EC ₁₂ -EC ₁₆	3.0E-02	8.5E-02	Mixture of alkanes and JP-8
	C ₁₀ -C ₁₆	2.0E+00	Mineral oil	N.A. ^f	N.A. ^f	>EC ₁₆ -EC ₂₁ >EC ₂₁ -EC ₃₅	2.0E+00	Mineral oil	N.A. ^f	N.A. ^f	>EC ₁₆ -EC ₂₁ >EC ₂₁ -EC ₃₅	2.0E+00	N.A. ^f	Mineral oil
Aromatics	C ₆ -C ₈		Indicator compound, toxicity assessed individually			EC ₅ -EC ₇ >EC ₇ -EC ₈	4.0E-03 ^g 2.0E-01	Benzene Toluene	3.0E-02 ^h 4.0E-01	Benzene Toluene	>EC ₅ -EC ₈			Indicator compound, toxicity assessed individually
						>EC ₈ -EC ₁₀ >EC ₁₀ -EC ₁₂ >EC ₁₂ -EC ₁₆	4.0E-02	Naphthalene, Isopropyl benzene	2.0E-01	High flash naphtha	>EC ₈ -EC ₁₀ >EC ₁₀ -EC ₁₂ >EC ₁₂ -EC ₁₆	1.0E-01	4.0E-01	Isopropyl benzene
	C ₉ -C ₁₀ C ₁₁ -C ₂₂	3.0E-02	Pyrene	5.0E-02	High flash naphtha	>EC ₁₆ -EC ₂₁ >EC ₂₁ -EC ₃₅	3.0E-02	Pyrene	N.A. ^f	N.A. ^f	>EC ₁₆ -EC ₂₁ >EC ₂₁ -EC ₃₅	3.0E-02	N.A. ^f	Pyrene
														Fluoranthene
Reference	MassDEP (2003)			TPHCWG (1997b)			TCEQ (2010); TCEQ (2018)			Ecology (2006)				

^a Based on C₉-C₁₇ hydrocarbon mixture studies (Study provided by American Petroleum Institute)^b Unpublished studies not further referenced^c Mixtures with <53% n-hexane content^d Mixtures with >53% n-hexane content^e Where n-hexane is quantitatively analyzed for as an individual chemical, use cyclohexane as the toxicity surrogate for the aliphatic EC₅ to EC₈ fraction, and assess n-hexane based on its own toxicity; if n-hexane is not quantitatively analyzed for as an individual chemical, use n-hexane toxicity as the toxicity surrogate for the entire fraction^f Not applicable^g Based on US EPA Benzene value (US EPA, 2018a)^h RfC (mg/m³) = RfD₀ (mg/kg-day) × 1/20 (m³/day) × 70 kg, where 20 m³/day is the assumed adult inhalation rate, and 70 kg is the assumed adult body weight

Table 3. Physical and chemical parameters of TPH fractions

MassDEP										TPHCWG*						
Carbon range	EC number	Molecular weight	Henry's Law Constant		log K _{oc}	Solubility in water	Vapor pressure	Carbon range	EC number	Molecular weight	Henry's Law Constant	D _{air} ^a cm ² /s	D _{wat} ^b cm ² /s	log K _{oc}	Solubility in water	Vapor pressure
			dimension-less	dimension-less												
Aliphatics	C ₅ ~C ₈	6.5	93	5.4+01	8.0E-02	1.0E-05	3.4E+00	1.1E+01	1.0E-01	EC ₅ ~EC ₆	5.5	81	3.3E+01	2.9E+00	3.6E+01	3.5E-01
										>EC ₆ ~EC ₈	7.0	102	5.0E+01	3.6E+00	5.4E+00	6.3E-02
	C ₉ ~C ₁₂	10.5	149	6.5+01	7.0E-02	1.0E-05	5.2E+00	7.0E-02	8.7E-04	>EC ₈ ~EC ₁₀	9.0	130	8.0E+01	4.5E+00	4.3E-01	6.3E-03
										>EC ₁₀ ~EC ₁₂	11	160	1.2E+02	5.4E+00	3.4E-02	6.3E-04
	C ₉ ~C ₁₈	12	170	6.9+01	7.0E-02	5.0E-06	5.8E+00	1.0E-02	1.4E-04	>EC ₁₂ ~EC ₁₆	14	200	5.2E+02	6.7E+00	7.6E-04	4.8E-05
C ₁₉ ~C ₃₆					Considered immobile					>EC ₁₆ ~EC ₂₁	19	270	4.9E+03	8.8E+00	2.5E-06	1.1E-06
										>EC ₂₁ ~EC ₃₅			N.A. ¹			
Aromatics	C ₆ ~C ₈									EC ₅ ~EC ₇	6.5	78	2.3E-01 ²	1.9E+00 ²	1.8E+03 ²	1.3E-01 ²
										>EC ₇ ~EC ₈	7.6	92	2.7E-01 ²	2.4E+00 ²	5.2E+02 ²	3.8E-02 ²
	C ₉ ~C ₁₀	9.5	120	3.3E-01	7.0E-02	1.0E-05	3.2E+00	5.1E+01	2.9E-03	>EC ₈ ~EC ₁₀	9.0	120	4.8E-01	3.2E+00	6.5E+01	6.3E-03
										>EC ₁₀ ~EC ₁₂	11	130	1.4E-01	3.4E+00	2.5E+01	6.3E-04
	C ₁₁ ~C ₂₂	14	150	3.0E-02	6.0E-02	1.0E-05	3.7E+00	5.8E+00	3.2E-05	>EC ₁₂ ~EC ₁₆	14	150	5.3E-02	3.7E+00	5.8E+00	4.8E-05
										>EC ₁₆ ~EC ₂₁	19	190	1.3E-02	4.2E+00	6.5E-01	1.1E-06
										>EC ₂₁ ~EC ₃₅	28	240	6.7E-04	5.1E+00	6.6E-03	4.4E-10
Reference	MassDEP (2002)												TPHCWG (1997a)			
Diffusivity in air; ^b Diffusivity in water																

^a Diffusivity in air; ^b Diffusivity in water¹ Not applicable² Actual values of Benzene and Toluene, not based on correlation³ TCEQ, Ecology modified physical and chemical properties values developed by TPHCWG

MassDEP와 TPHCWG의 방향족 탄화수소 $C_9 \sim C_{22}$ ($EC_9 \sim EC_{35}$) 구간과, $>EC_8 \sim EC_{16}$ 구간에 대한 RfC의 도출 과정에서 확인 할 수 있다. 이 구간의 RfC를 도출하기 위해 각 기관은 유사한 연구로 도출된 화지 나프타(high flash naphtha)의 무영향관찰지수(NOEL)를 인용하였으나, MassDEP와 TPHCWG의 적용하고자 하는 불확실성 계수(UF)의 차이(MassDEP UF=3000, TPHCWG UF=1000)에 따라 MassDEP가 보다 보수적인 수준으로 도출되었다(Parsons, 2011; MassDEP, 2003).

탄소구간 별 독성인자 중 RfC는 MassDEP C_{19} , TPHCWG, TCEQ, Ecology $>EC_{16}$ 이후, 흡입 독성 자료의 부족 및 해당구간이 흡입의 주 노출 경로로 평가하지 않기 때문에 제안하고 있지 않다. 이는 EC와 거동 특성 관련 계수들과의 관계식을 개발한 TPHCWG의 연구를 이용하여 도출한 MassDEP와 TPHCWG의 물리화학적 특성을 통해 확인할 수 있다(Table 3). 분획구간의 주요 물리화학적 특성을 살펴보면 EC(C) 수가 커질수록 용해도는 작아지며, 유사한 탄소구간 일지라도 지방족보다 방향족에 해당하는 탄소구간의 용해도는 더 크다. 또한 휘발되는 정도를 나타내는 증기압과 헨리상수를 통해 EC(C) 수가 커질수록 휘발성이 매우 낮아지는 결과를 보였다. 이러한 물리화학적 특성을 통해 토양으로 누출된 고 분자량의 유류화합물은 지하수나 대기로 확산될 우려가 매우 적을 것으로 예측하였으며, 이에 따라 MassDEP와 TPHCWG는 이 구간의 거동 상수를 평가하지 않았다. 해당구간의 위해기여율을 연구한 Kim(2008)의 결과에 따르면 $>EC_{21} \sim EC_{35}$ 구간에 존재하는 유류화합물의 지하수나 대기의 노출로 인한 위해도는 인체에 거의 영향을 미치지 않는 수준으로 도출되는 것을 확인하였다. 그러나 높은 EC(C)를 포함하는 구간, 즉 고분자량의 탄화수소를 포함하는 유류화합물이 토양에 누출되었을 경우, 휘발성이 낮고 토양에 흡착하는 특성이 강해 토양에 오랫동안 잔류하는 특성이 있기 때문에 매체별 적절한 관리가 필요하다(ATSDR, 1999). TPHCWG는 유류화합물의 이동 기작과 관련된 물리화학적 특성과 EC의 관계식을 개발하였으며, MassDEP, TCEQ, Ecology는 이를 기반으로 도출된 물리화학적 특성 값을 지침에 활용하였다.

3.2. 국외 TPH 분획분석법 비교 및 평가

TPH 분획분석법을 통해 도출된 탄소구간 별 정량결과는 위해성평가 과정에서 인체 노출량을 산정하기 위해 직접적으로 적용되기 때문에 신뢰도 있는 분석 결과가 도출되어야 한다(ATSDR, 1999). Table 4는 MassDEP, TPHCWG,

TCEQ, Ecology에서 제안한 토양 내 분획분석법을 추출하기 위한 추출법, 추출 용매, 분획 방법, 분석 장비 등과 같이 분석에 관한 세부사항을 나열했다. TPH 분획분석법은 각 기관에 따라 차이가 있는 것으로 보이나, 전반적으로 US EPA의 시험법을 수정 보완하여 개발되어 일반적인 원리는 유사하다. TPH 분획분석법은 각 기관 별 개발된 지침에 따라 휘발성 석유계탄화수소(Volatile Petroleum Hydrocarbons, VPH)와 상대적으로 추출 가능한 준휘발성 석유계탄화수소(Extractable Petroleum Hydrocarbons, EPH)로 분류된 분석법으로 나누거나, VPH와 EPH를 동시에 분석하는 방법을 적용하고 있다.

3.2.1. MassDEP, Ecology

유류의 휘발 특성에 따라 VPH와 EPH로 구분하여 TPH 분획분석법을 적용하는 기관은 MassDEP와 Ecology가 있다. 물질의 휘발성에 따라 구분하는 분석법을 적용하는 경우 가솔린, 휘발유와 같은 휘발성 유류탄화수소는 VPH 분석법을 사용하고, 디젤 경유 윤활유 등과 같은 준휘발성 유류탄화수소는 EPH 분석법을 따른다(Ecology, 1994; MassDEP). 그러나 부지에 따라 다양한 탄화수소범위의 풍화된 유류 화합물이 복합적으로 오염되어 있는 경우도 있기 때문에 VPH와 EPH 분석법을 동시에 적용하여 현장의 위해성을 평가하기도 한다. VPH 분석법의 분석대상항목은 MassDEP의 경우 지방족 $C_5 \sim C_{12}$, 방향족 $C_9 \sim C_{10}$ 구간과 지표화합물(Indicator compound)인 BTEX, MTBE, Naphthalene을 포함하며, Ecology는 지방족 $EC_5 \sim EC_{12}$, 방향족 $EC_8 \sim EC_{13}$ 과 BTEX, MTBE를 분석법에 포함하고 있다. 두 기관의 VPH 분획분석법은 강한 휘발성을 띄기 때문에 별도의 전처리 과정이 복잡하지 않고, 분석법 및 전처리 과정에서 매우 유사한 방법을 적용하고 있다. 탄소구간을 정량하기 위해 기본적으로 purge-trap GC를 사용하여 분석하고 있으나, 지방족과 방향족 화합물에 따라 측정하고자 하는 검출기에 차이가 있다. 별도의 분리 정제 과정이 없는 VPH의 지방족과 방향족 탄화수소를 정량하기 위해서는 불꽃이온화 검출기(Flame ionization detector, FID)를 통해 총 탄화수소 화합물을 정량하고, 광이온화 검출기(Photoionization ionization detector, PID)를 사용하여 방향족 탄화수소를 분석한다. 그리고 중복 계산을 피하기 위해 총 탄화수소 화합물에서 지표화합물 및 방향족 탄화수소를 제외하여 지방족 탄화수소를 산출하도록 한다. 그러나 이 방법을 사용함에 있어 PID가 방향족탄화수소에 대해 비 선택적으로 검출하기 때문에, 방향족탄화수소의 함량을 과대평가할 수 있다

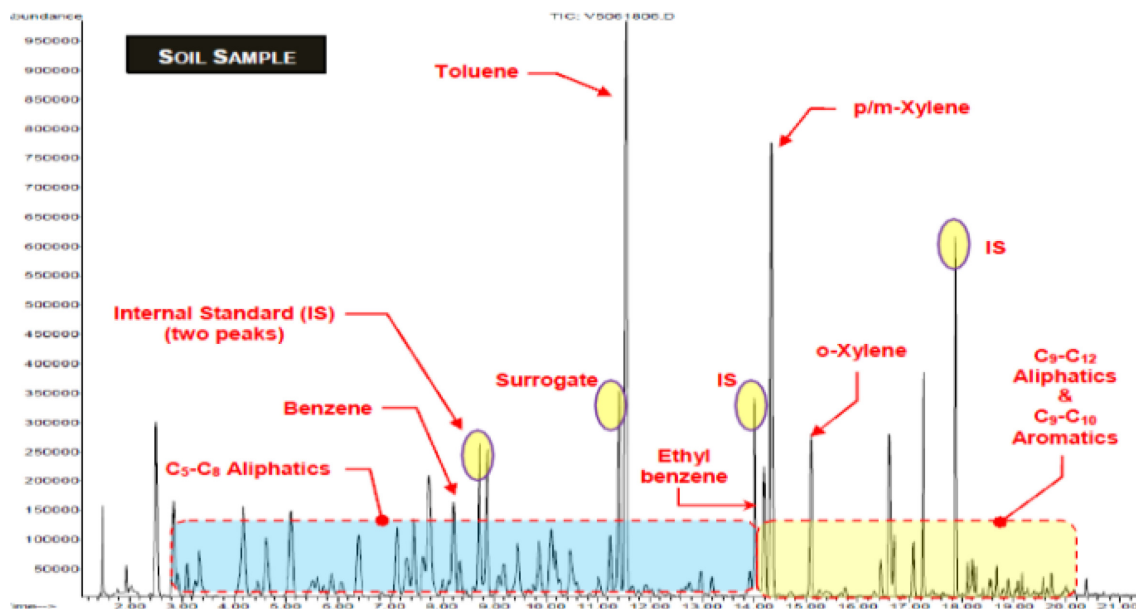


Fig. 1. Total ion chromatogram of VPH method using GC/MS (MassDEP, 2016).

는 우려가 표명되었다(ATSDR, 1999). 그 이유는 PID는 파이 결합(Pi bond) 또는 이중 결합(double bond)을 갖는 화합물에 우선적으로 반응하는데, 이는 지방족 불포화 탄화수소인 알켄(alkene)에도 포함되고 있어 방향족으로 정량될 우려가 있다는 것이다(MassDEP, 2002). 수질시료에서는 이러한 PID의 특성이 지방족의 낮은 용해도로 인해 크게 우려될 사항은 아니나, 토양에서는 표면에 흡착하여 잔류하기 때문에 분석에 영향을 줄 수 있다. 그리하여 MassDEP에서는 2017년 US EPA의 휘발성 유기탄화수소(Volatile organic compounds, VOCs) 분석법인 5030B, 5035A, 8000D, 8260B, SW-846와 기존의 MassDEP의 VPH 분석법(MassDEP, 2004)을 기초로 하여 가스크로마토그래피-질량 분석기(Gas chromatography/mass spectrometry, GC/MS)를 이용한 VPH 분석법을 추가로 개발하였다(MassDEP, 2017). 이 방법은 총 탄화수소를 총 이온크로마토그램(Total ion chromatogram, TIC)로 정량하고, 지표 화합물 및 방향족 탄화수소 구간(C_9 ~ C_{10})은 정량 이온 피크(Quantitation ion peak)와 120, 134 m/z에서의 추출이온으로 각각 정량한다(Fig. 1). 지방족 탄화수소를 산출하는 방법은 총 탄화수소 농도에서 방향족 탄화수소를 제외한다는 점에서 PID를 적용했을 때와 동일하다. MassDEP에서 자발적 실험 참여기관을 모집하여 실시한 “Round Robin” 연구를 통해 FID/PID와 GC/MS를 비교한 결과, 지표 화합물인 BTEX와 MTBE의 농도에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 FID/PID의 분석결과에

는 알려진 바와 같이 방향족 C_9 ~ C_{10} 구간에서 약 30% 정도 높은 수준으로 도출되었으며, GC/MS로 분석했을 때는 지방족 C_9 ~ C_{12} 구간에서 다소 높게 정량되었다(MassDEP, 2016). EPH 분석법은 토양 내 흡착된 유류 화합물을 속실텍 추출법과 초음파를 이용한 추출법으로 TPH를 추출하고 용매전이과정을 거쳐 1 mL의 부피로 농축한다. 여기서 TPH 분획을 위해 용매 전이된 총 탄화수소 화합물을 서로 다른 화학적 극성의 화합물을 분리하는데 이용할 수 있는 실리카겔 컬럼에 주입한다. 이를 통해 분리된 지방족과 방향족 탄화수소 분획물은 유류화합물이 휘발되지 않도록 상온에서 천천히 질소 농축(1 mL)하여, FID를 장착한 GC로 분석한다. 검량선을 작성하기 위해 적용하는 표준물질은 탄소구간 별 지방족 및 방향족 개별 화합물을 지정하여 정량에 사용한다(Fig. 2).

3.2.2. TPHCWG, TCEQ

TPHCWG는 헥산(EC_6)부터 펜타트라이콘탄(EC_{35}) 내의 함량을 분석하기 위해 직접 분석법(Direct method)를 개발하였으며, 이 분석법은 TCEQ의 TPH 분석법인 TCEQ 1005과 TPH 분획분석법인 TCEQ 1006의 개발에 기초가 되었기 때문에 두 기관의 분석법은 매우 유사하다. TPHCWG와 TCEQ에서 적용하고 있는 펜테인(EC_5)을 사용한 용매추출법은 디클로로메탄을 이용한 속실텍 추출법과 비교하여 동일한 추출을 보인다고 보고되었으며, 이 방법은 간단하지만 다양한 유종을 분석할 수 있다는 장점을

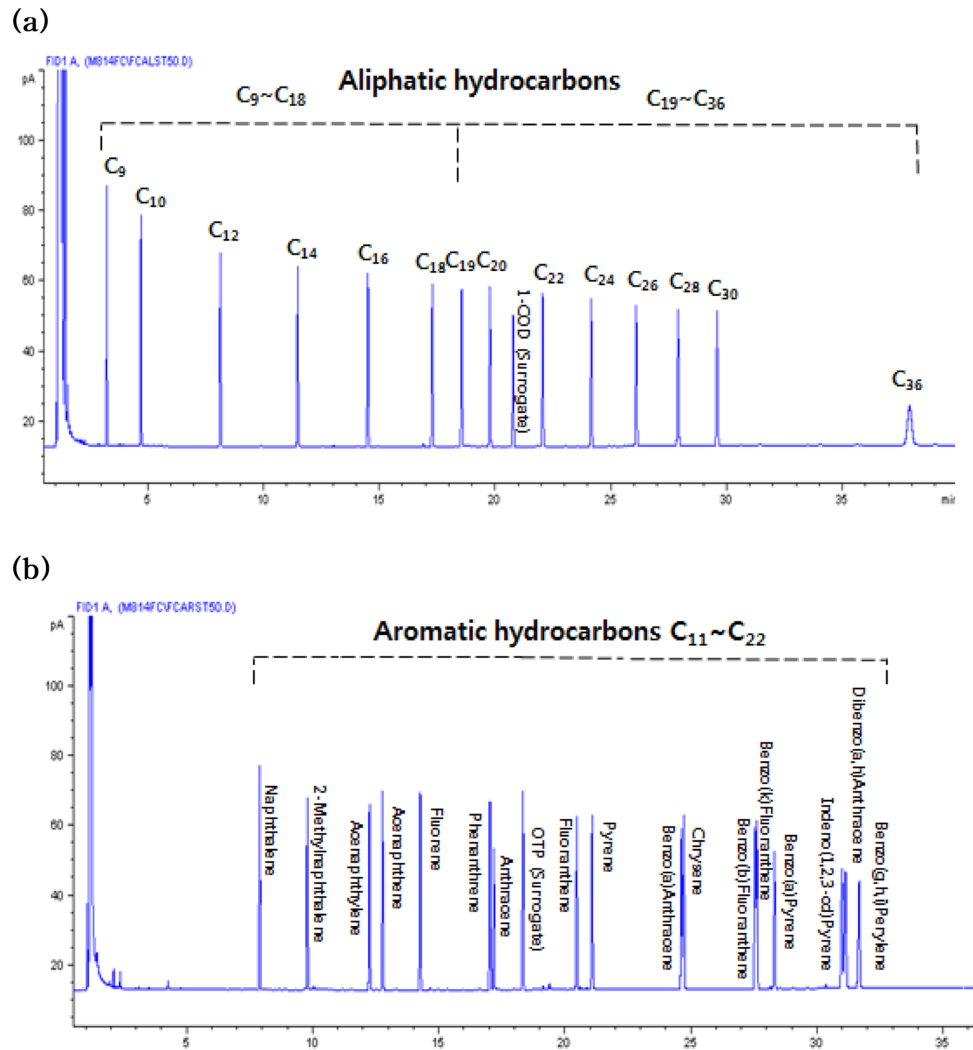
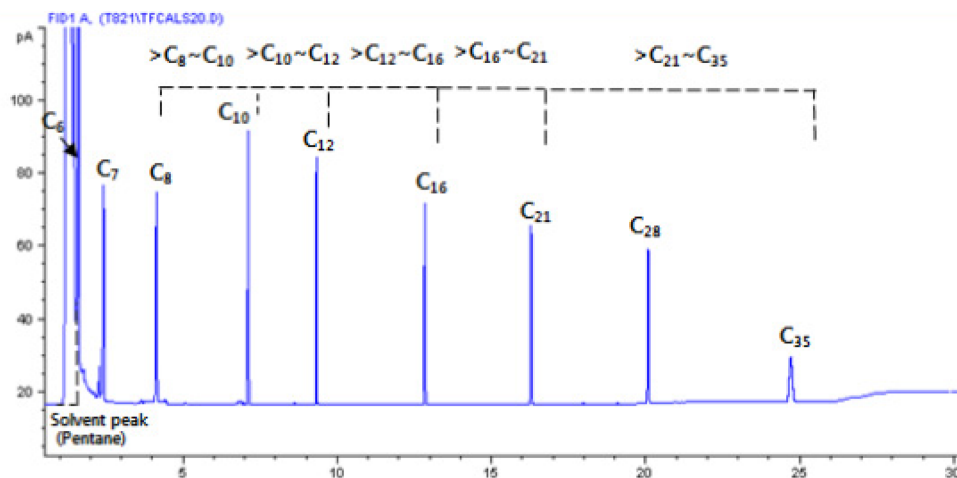


Fig. 2. Gas chromatograms of EPH standard solution at 50 mg/L for MassDEP method. (a) Aliphatic hydrocarbons, (b) Aromatic hydrocarbons (Chromatographic conditions: Agilent DB-5MS (30 m × 250 μm I.d., × 0.25 μm film thickness); FID detector; N₂ Make up gas at 2.5 mL/min; H₂ at 35 mL/min; Air at 400 mL/min, Column temperature: 60°C for 1 min, 60–290°C at 8°C/min, 290°C for 11 min).

가지고 있다(AEHS, 2018, Dempster et al., 1997). 그러나 비교적 간단한 분석법임에도 불구하고 실리카겔 또는 알루미늄 정제와 질소 농축 과정이 연속적으로 이어짐에 따라 높은 휘발성을 가지고 있는 낮은 탄소구간의 정량에는 직접 분석법을 적용하기 어렵다. 특히 높은 독성수준을 가지고 있는 지표화합물들의 정량에는 적절하지 않아 TPHCWG와 TCEQ에서는 해당 물질들의 분석을 위해 US EPA의 VOC_s 분석법을 따르도록 권고하고 있다(AEHS, 2018; TCEQ, 2001b). 따라서 대표적인 VPH인 가솔린과 같은 유종에는 벤젠과 톨루엔이 15~20% 수준으로 포함되어 있다고 알려졌기 때문에 이러한 유종을 적용하기 위해서는 추가적인 실험이 반드시 이루어져야 할 것으로 판단된다(MassDEP, 2016). 또한 직접 분석법은

지방족 EC₅~EC₆의 분획시작 물질로써 헥산(EC₆)을 사용하기 때문에, TCEQ와 실질적으로 같은 물질을 해당 탄소구간에서 사용하는 것으로 확인되었다. TPHCWG와 TCEQ는 검량선작성용 표준용액으로 개별 화합물을 적용할 뿐만 아니라 추가로 유류화합물(petroleum mixture)을 표준물질로 사용하는 것을 제안한다(Fig. 3). TCEQ에서는 전처리 용매 및 지방족탄화수소를 정제할 때 사용하는 펜테인(EC₅) 용매의 대부분은 GC-FID로 분석했을 때 검출되는 잔 피크가 헥산(EC₆)의 정량에 영향을 준다고 보고하였다. 따라서 헥산의 과대평가를 최소화하기 위해 펜테인과 헥산에 대한 피크의 겹침(overlap)을 우선적으로 확인하도록 명시하였다(TCEQ, 2001a).

(a)



(b)

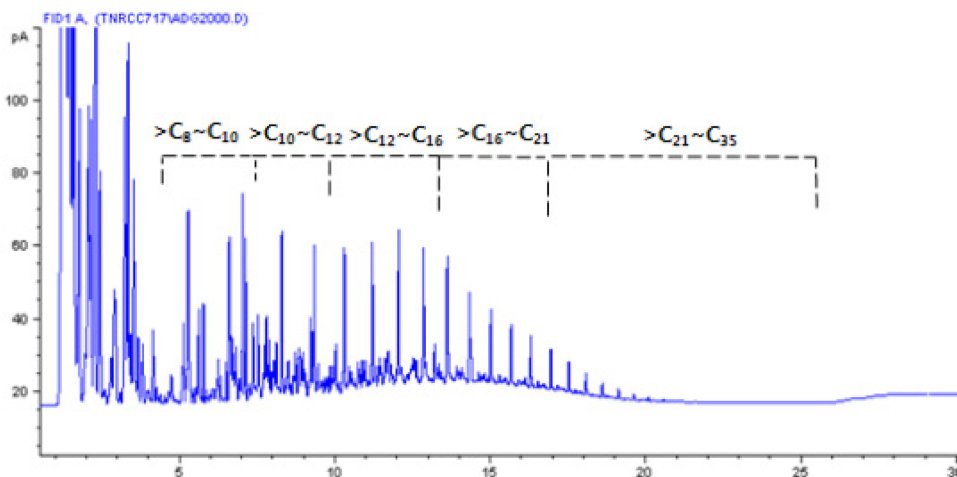


Fig. 3. Gas chromatograms of TCEQ standard solution for TCEQ 1006 method. (a) 20 mg/L carbon number distribution marker compounds, (b) 2000 mg/L petroleum product calibration standard, fractionation range of low hydrocarbon: aliphatic C_6 =hexane only, aliphatic $>C_6$ ~ C_8 =elute after n-hexane and up to including n-octane, aromatic $>C_7$ ~ C_8 =Toluene only (Chromatographic conditions: Agilent DB-5MS (30 m \times 250 μ m I.d., 0.25 μ m film thickness); FID detector; N_2 Make up gas at 3.0 mL/min; H_2 at 40 mL/min; Air at 450 mL/min, Column temperature: 35°C for 3 min, 35-300°C at 15°C/min, 300°C for 5 min, 300-325°C at 15°C/min, 325°C for 3 min).

3.2.3. 국외 TPH 분획분석법의 정도관리

Table 5는 각 기관별 지방족 및 방향족 탄화수소의 분석이 적절하게 이루어졌는지 확인하기 위한 정도관리 인자 및 평가항목이다. 대체적으로 비슷한 인자로 분석을 평가하고 있었으나, 분석법에 따라 정도관리 기준과 분석 대체표준물질(Surrogate), 수용한계를 확인하는 회수율에 대해 약간의 차이를 보였다. MassDEP와 Ecology가 제안한 TPH 분획분석법에서는 지방족탄화수소와 방향족 탄화수소로의 분획효율을 확인하기 위해 대상 분석물질의 특성과 유사한 특성을 갖는 물질을 대체표준물질로 적용하고

있다. 대체표준물질은 분석하고자 하는 시료에 주입함으로써 시료의 전처리부터 추출, 분석까지 전반적인 과정을 평가할 수 있다(NIER, 2011). TPHCWG와 TCEQ의 분석법에는 대체표준물질에 관해 명시하고 있지 않아, 유류 화합물의 분획결과에 대한 정확도 및 추출효율에 대해 직접적으로 판단하기 어려울 것으로 사료된다.

일반적으로 실리카겔 정제과정을 이용한 지방족과 방향족 탄화수소의 분리에는 매우 민감한 과정이므로 실험실 환경의 습도 및 활성화 온도에 따라 분리효율이 달라진다고 알려졌다(Park and Park, 2001; Regional Water Board,

Table 4. Analytical method for TPH fractions

MassDEP		TPHCWG		TCEQ		Ecology	
Method type	VPH	EPH	Direct method	TCEQ method 1006	VPH	EPH	
Indicator compounds	C ₆ ~C ₈ (BTEX) MTBE Naphthalene	17 PAH _s	>EC ₅ ~EC ₇ (Benzene***)	-	BTEX MTBE	-	
Carbon range			Aliphatics EC ₅ ~EC ₆ (Hexane) >EC ₆ ~EC ₈ >EC ₈ ~EC ₁₀ >EC ₁₀ ~EC ₁₂ >EC ₁₂ ~EC ₁₆ >EC ₁₆ ~EC ₂₁ >EC ₂₁ ~EC ₃₅	Aliphatics EC ₆ (Hexane) >EC ₆ ~EC ₈ >EC ₈ ~EC ₁₀ >EC ₁₀ ~EC ₁₂ >EC ₁₂ ~EC ₁₆ >EC ₁₆ ~EC ₂₁ >EC ₂₁ ~EC ₃₅		Aliphatics EC ₈ ~EC ₁₀ >EC ₁₀ ~EC ₁₂ >EC ₁₂ ~EC ₁₆ >EC ₁₆ ~EC ₂₁ >EC ₂₁ ~EC ₃₄	
	Aliphatics C ₅ ~C ₈ C ₉ ~C ₁₂	Aliphatics C ₉ ~C ₁₈ C ₁₉ ~C ₃₆			Aliphatics EC ₅ ~EC ₆ >EC ₆ ~EC ₈ >EC ₈ ~EC ₁₀ >EC ₁₀ ~EC ₁₂		
	Aromatics C ₉ ~C ₁₀	Aromatics C ₁₁ ~C ₂₂	Aromatics >EC ₇ ~EC ₈ (Toluene***) >EC ₈ ~EC ₁₀ >EC ₁₀ ~EC ₁₂ >EC ₁₂ ~EC ₁₆ >EC ₁₆ ~EC ₂₁ >EC ₂₁ ~EC ₃₅	Aromatics >EC ₇ ~EC ₈ (Toluene***) >EC ₈ ~EC ₁₀ >EC ₁₀ ~EC ₁₂ >EC ₁₂ ~EC ₁₆ >EC ₁₆ ~EC ₂₁ >EC ₂₁ ~EC ₃₅	Aromatics >EC ₈ ~EC ₁₀ >EC ₁₀ ~EC ₁₂ >EC ₁₂ ~EC ₁₃	Aromatics EC ₈ ~EC ₁₀ >EC ₁₀ ~EC ₁₂ >EC ₁₂ ~EC ₁₆ >EC ₁₆ ~EC ₂₁ >EC ₂₁ ~EC ₃₄	
Extraction method (Extraction solvent)	Solvent extraction (Methanol)	Soxhlet/ Microwave/ pressurized fluid/ Ultrasonic extraction (Dichloromethan)	Solvent extraction (Pentane)	Solvent extraction (Pentane)	Solvent extraction (Methanol)	Soxhlet/ Ultrasonic extraction (Dichloromethan/ Aceton, 1:1 v/v)	
Column purification (Elution solvent)	-	Silica gel (Hexane ^a , Dichloromethan ^b)	Silica gel (Pentane ^a , Dichloromethan/Aceton, 1:1 v/v ^b) or Alumina (pentane ^a , Dichloromethan ^b)	Silica gel (Pentane ^a , Dichloromethan ^b) or Alumina (Pentane ^a , Dichloromethan/ Pentane, 1:1 v/v ^b)	-	Silica gel (Pentane ^a , Dichloromethan/Pentane, 60:40 v/v ^b)	
Analysis	GC/PID/FID -purge& trap ^{abc*} GC/MS -purge& trap ^{abc**}	GC/FID ^{a,b} GC/MS ^c	GC/FID ^{a,b,c}	GC/FID ^{a,b}	GC/PID/FID -purge& trap ^{a,b,c}	GC/FID ^{a,b}	
Reference	MassDEP (2018)*; MassDEP (2017)**	MassDEP (2004)	AEHS (2018)	TCEQ (2001b)	Ecology (1997)	Ecology (1997)	

^a Each Aliphatic hydrocarbons range, ^b Each aromatic hydrocarbons range, ^c Indicator compound

*** Benzene, Toluene should be measured using US EPA Methods 8260, 8270 or 8021 which are more selective to these compounds and have lower detection limits

2016). 이 과정에서 용리하기 위한 용매(예: 지방족 → 헥산, 방향족 → 디클로로메탄)의 부피는 지방족과 방향족 탄화수소 분획물에서 분리된 탄화수소의 비율에 대해 상당한 영향을 줄 수 있으므로 주의가 필요하다. Fig. 4는 지방족 탄화수소 분획물을 분석했을 때 BTEX가 검출된

예이다. 따라서 각 기관에서는 지방족 탄화수소와 방향족 탄화수소가 용출될 수 있는 최적의 용매 부피를 설정하기 위해 사전에 혼합된 유류화합물(지방족과 방향족)을 이용하여 정제 분리된 회수율을 검토하도록 권하고 있다. 이러한 과정을 통해 실리카겔 정제과정에서 사용된 과량의

Table 5. Factors for quality control of TPH fractionation methods

Quality control element	MassDEP		TPHCWG	TCEQ	Ecology	
	VPH	EPH	Direct method	TCEQ method 1006	VPH	EPH
Method blanks	<RL	<RL	<RL	<MQL ¹	<PQL	<PQL
Matrix spik recovery ^d	70~130%	40~140%	60~140%	60~140%	70~130%	60~140%
Fractionation check recovery ^d	N.A. ⁴	40~140%	60~140%	60~140 %	N.A. ⁴	60~140%
Surrogate recovery	Aliphatic 1-Chlorooctadecane (1-COD)		N.A. ⁴	N.A. ⁴	Aliphatic 1-Chlorooctadecane(1-COD)	
	2,5-Dibromotoluene*	Aromatic Ortho-Terphenyl (OTP)			2,5-Dibromotoluene	Aromatic Ortho-Terphenyl (OTP)
	Toluene-d ₈ **	Fractionation surrogate ³			60~140%	50~150%
	70~130%	2-Bromonaphthalene or 2-Fluorobiphenyl				
		40~140%				
Quality control criteria	RL	RL	RL	RL	PQL	PQL
	5~10 mg/kg ^{a,b} 0.05~0.25 mg/kg ^c	20 mg/kg ^{a,b} 0.2~1.0 mg/kg ^c	50 mg/kg ^{e,f}	10 mg/kg ^{a,b}	5.0 mg/kg ^{a,b} 0.5 mg/kg ^c	5.0 mg/kg ^{a,b}
Reference	MassDEP (2018)* MassDEP (2017)**	MassDEP (2004)	AEHS (2018)	TCEQ (2001b)	Ecology (1997)	Ecology (1997)

^a Each Aliphatic hydrocarbons range, ^b Each aromatic hydrocarbons range, ^c Indicator compound, ^d Calibration standards, ^e Estimated value, ^f Petroleum hydrocarbons

¹ Refer to TCEQ method 1005, Method quantitation limit (MQL)=50 mg/kg; TCEQ method 1005 is a method for analyzing petroleum hydrocarbons (EC₆~EC₃₅) in TCEQ

² This means that it is within the acceptance criteria for this method to have 10~20% aliphatics in the aromatic fraction and 10~20% aromatics in the aliphatic fraction

³ Fractionation surrogate standards are compounds that are added to sample extracts immediately prior to fractionation at known concentrations to evaluate fractionation efficiency

⁴ Not applicable

지방족 추출용매로 인해 가벼운 방향족 탄화수소가 지방족 탄화수소 분획물로 용출되는 원인을 최소화할 수 있다. 뿐만 아니라 MassDEP는 실리카겔 정제과정 직전 추출된 총 탄화수소 화합물에 방향족 탄화수소(EPH 분석법)의 시작물질인 Naphthalene과 유사한 특성을 가지는 2-Bromonaphthalene을 주입하여 분획함으로써, 분석 시료마다 분획 공정의 효율성을 확인 할 수 있다(Fig. 5) (MassDEP, 2004). 실리카겔 컬럼은 총 탄화수소 화합물의 농도에 영향을 받기 때문에 적절한 분획효율을 위해서는 총 탄화수소 화합물 5 mg/실리카겔 1 g을 초과해서는

안된다(MassDEP, 2004). 다시 말해 실리카겔 컬럼에 3 g의 실리카겔이 포함되었다면, 1 mL의 추출물에는 총 탄화수소 화합물이 15,000 µg/mL까지는 허용되며, 10 g의 토양을 추출 후 1 mL로 농축한 용액 1 µL를 GC에 주입한다고 가정했을 때 토양 내 농도는 1,500 mg/kg까지는 가능하다는 것을 의미한다. 만약 실리카겔 컬럼이 고농도의 유류화합물로 인해 과부하가 걸릴 경우 방향족 탄화수소가 지방족 탄화수소 분획물에서 검출되는 파과(break-through)현상을 보일 수 있으므로, 적당한 농도로 희석하거나 실리카겔의 양을 추가하여 재 분획해야한다

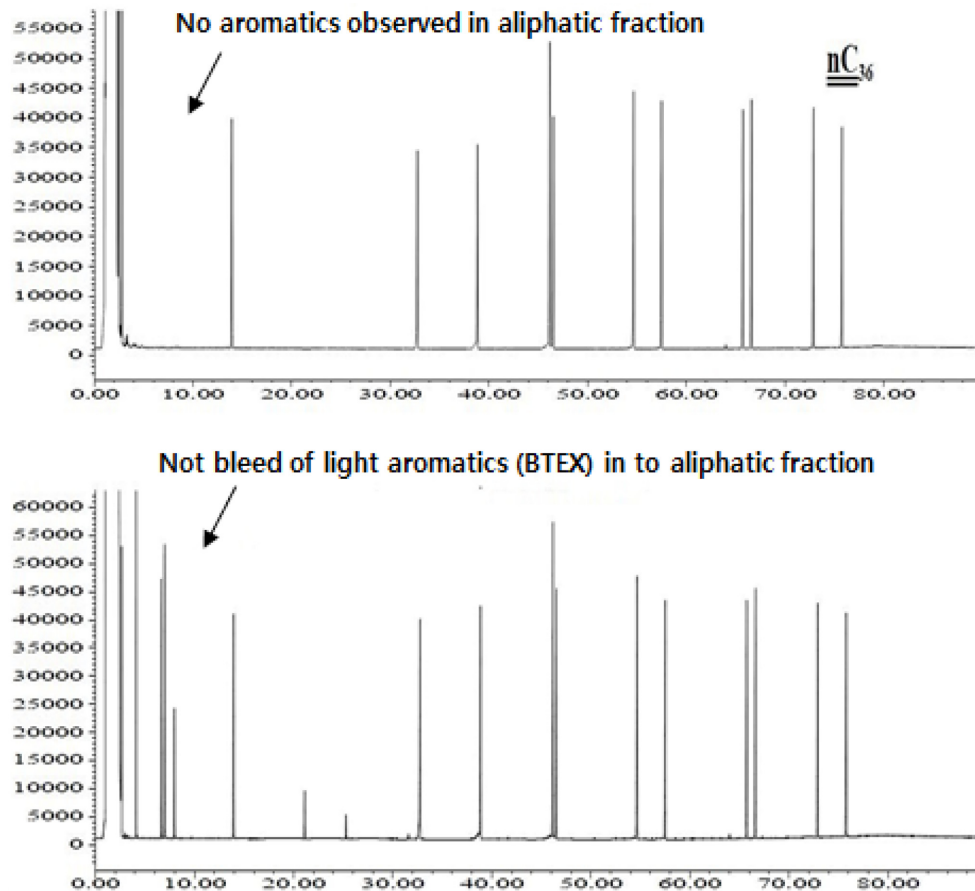


Fig. 4. Gas chromatograms showing poor fractionation of aliphatic hydrocarbons (TCEQ, 2001b).

(MassDEP, 2004). 따라서 분획 과정을 수행하기 이전에 토양 정밀조사를 통해 산정된 TPH 농도를 고려하여 실리카겔 정제과정에 적용할 수 있을 것이다.

각 기관에서는 분석결과를 보고하기 위해 보고한계 (Report limit, RL) 또는 실용 정량한계(Practical quantitation limit, PQL)를 설정하여 해당 기준 값 미만으로 검출되었을 때 “<RL”과 “<PQL”로 표기하고 있다. 이는 우리나라 토양오염공정시험기준에서 정도관리 목표 값으로 정량한계(Limit of quantitation, LOQ)를 설정하여 이 이하로는 “불검출”로 표기하는 방안과 같은 의미로 사용된다. MassDEP와 TPHCWG, TCEQ에서 적용하고 있는 RL은 보통 시료에서 분석물이 기록되는 최소값으로 검량선의 가장 낮은 농도 수준으로 정의한다(US EPA, 2018b). RL은 통계적으로 결정되거나 결정되지 않을 수 있으며, 분석자의 경험과 판단에 기초한 추정 값이 될 수도 있다(WDNR, 1996). MassDEP에서는 지방족 및 방향족의 탄화수소 범위에 대한 RL 값은 관련 화합물의 검

정곡선의 최저 농도의 100배로 설정하며, 이를 토대로 데이터를 기록·보고하고 있다(MassDEP, 2004). Ecology가 적용하고 있는 PQL은 실제 실험실에서 신뢰성을 갖고 분석할 수 있는 정량한계로써, 각 실험실이 같은 장비와 같은 시료를 사용하여 동일한 분석단계를 거쳤다고 할지라도 MDL은 서로 다를 수 있기 때문에 실험적 불확실도를 고려하여 설정된 값을 의미한다(NIER, 2011; CDPHE, 2014). 따라서 이는 일상적 실험실 운영 조건에서 안정적(>99.9%)으로 정량화할 수 있는 최저 농도를 의미하며, 보통 방법검출한계(Method detection limit, MDL)의 여러배(5~10배)를 적용하여 구한다(Ecology, 2016; Lesage and Jackson, 1992; WDNR, 1996). TPH 분획분석법의 정도관리 인자는 명칭이 다양하고 기관의 자체적인 승인에 따라 기준을 운영하고 있지만, 우리나라에서 적용하는 LOQ와 비슷한 의미를 가지고 사용하고 있다(US EPA, 2018c).

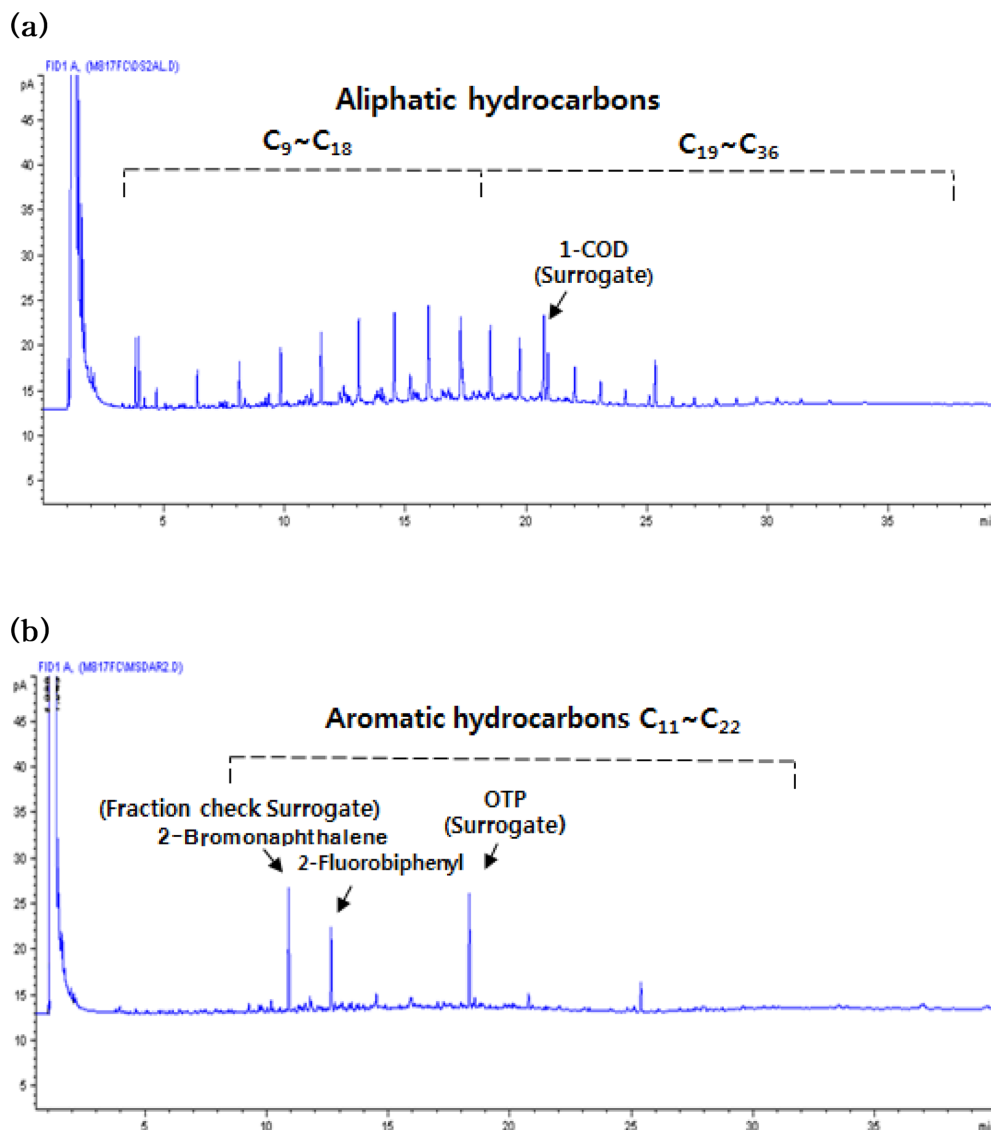


Fig. 5. Gas chromatograms of aliphatic and aromatic hydrocarbon fractions for 250 mg/kg diesel fuel by MassDEP EPH method (Chromatographic conditions: Agilent DB-5MS (30 m \times 250 μ m I.d., 0.25 μ m film thickness); FID detector; N_2 Make up gas at 2.5 mL/min; H_2 at 35 mL/min; Air at 400 mL/min, Column temperature: 60°C for 1 min, 60-290°C at 8°C/min, 290°C for 11 min).

3.3. 국내실정을 고려한 TPH 분획 방법 선정

국외의 TPH 위해성평가 지침을 살펴본 결과 독성 및 거동특성에 따라 탄소구간을 구분하였으나 기관별 기준에 따라 분획 탄소구간에는 약간의 차이를 보였다. 그 중 대표적인 분획 접근법은 직접 노출을 기준으로 제안한 MassDEP와 매체 간 노출 이동성에 초점을 맞춘 TPHCWG의 분획 방법이다. 이미 국내연구를 통해 국외의 TPH 분획 방법에 대한 적용성 평가가 이루어져, 각 분획 방법은 유류오염부지의 위해성을 평가하기 위한 적절한 방법인 것으로 확인되었다(NIER, 2012; NIER, 2015). 따라서 본 연구에서는 위해성평가의 불확실성을 고려한 보수적인

독성값 적용, 국내 토양오염공정시험기준과의 연계성 등을 통합적으로 고려하여, 국내에 실질적으로 적용 가능한 국외 지침을 평가하였다.

각 기관의 탄소구간에 따른 독성값을 비교했을 때 MassDEP가 가장 보수적인 값을 적용하는 것으로 확인되었다. 이는 유류오염부지 내 불분명한 화합물에 대한 불확실성을 고려하여 대상지역으로부터 인체에 미치는 영향을 최대치로 가정하여 평가하고 있기 때문에, 위해도 관리 측면에서는 가장 용이한 방법으로 판단된다. 반면에 TPHCWG는 독성값을 설정할 당시인 1997년 이후부터 독성값에 대한 업데이트가 이뤄지고 있지 않아 TPHCWG

의 분획 방법을 따라가는 기관에서는 자체적으로 새로운 독성값을 설정하거나, TPHCWG에서 제안한 대표 독성물질(Toxicity surrogate)에 대한 최신 독성값을 업데이트하여 활용하고 있다(Parsons, 2011). 유류화합물은 탄소수가 낮을수록 독성 수준이 강해지는 것으로 나타나기 때문에, 위해성평가를 중심으로 탄소분획구간의 범위를 설정할 때 보다 넓은 탄소범위를 포함해야 한다. 이러한 독성값에 대한 영향을 고려하여 상대적인 구간분포를 확인했을 때 MassDEP와 Ecology가 펜테인(C_5 , EC_5)부터 정량을 시작하여 가장 넓은 구간을 사용하고 있는 것으로 나타났다. TPHCWG와 TCEQ는 직접 분석법을 사용하여 지방족 탄화수소 구간은 헥산(C_6 , EC_6)부터 정량을 시작하지만, 방향족탄화수소는 EC_8 - EC_{10} 부터 정량을 시작하고, BTEX는 US EPA에서 제안하는 시험법을 추가로 적용하기를 권하고 있다. 이처럼 유류화합물은 휘발성 탄화수소부터 준휘발성 탄화수소까지 탄소구간에 따라 특성이 다르기 때문에, 정확한 분석결과를 위하여 분석법이 구분되는 것은 필수 불가결하다고 판단된다. 분석법은 현재 운영 중인 토양오염공정시험기준의 TPH 시험법(ES 07552.1b)과 BTEX 시험법(ES 07601.1a, ES 07601.2a)을 고려하여, 현실적으로 수용 가능하고 분석결과에 대한 신뢰성이 증명되며 비용 효과적인 분석법을 택해야 한다. 우리나라의 GC/MS를 이용한 BTEX 시험법(ES 07601.1a)은 US EPA의 VOC_s 분석법(8260B, 8260C)을 참고하여 설정되었으며, MassDEP(2017)의 VPH 분석법도 동일한 US EPA 분석법을 기반으로 개발되었다(MassDEP, 2017; Ministry of Environment, 2016). 따라서 GC/MS으로 VPH를 분석하는 MassDEP(2017)의 방법은 현 제도에서 오염물질로 지정된 개별화합물인 BTEX를 분석함과 동시에 위해성평가에서 고려하는 저탄소구간을 동시에 분석할 수 있기 때문에, 기존의 분석기술을 활용할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 현 토양오염공정시험기준 내의 TPH 시험법과 비교해 볼 때 분획을 위한 실리카겔 정제과정을 제외하고, 주입용매부터 추출법의 적용까지 MassDEP의 EPH 분석법과 동일한 과정을 사용하는 것을 확인 할 수 있다. 반면에 Ecology의 VPH 분석법에서 분석 장비로 사용하는 GC-PID는 토양환경보전법령 내 토양관련전문기관의 지정기준(제17조의2제1항 관련)을 참고했었을 때 지정 장비로 포함하고 있지 않아, 실질적인 활용이 어려울 것으로 보인다(Ministry of environment, 2018).

위해성평가를 위한 여러 사항을 비교한 결과, MassDEP의 지침을 활용하는 것이 가장 적절할 것으로 판단되었다. MassDEP은 위해성평가에 이용되는 독성값을 고려했을 때

독성치 구분에 가장 근접한 구간을 선정하고 있으며, 보다 엄격한 독성값의 적용으로 인해 간접적인 인체 위해도 평가방안에 대한 불확실성을 최소화 할 수 있다. 또한 앞서 설명한 바와 같이 분석과정을 통해 결정된 탄소구간별 농도는 인체 노출량을 산정하기 위해 적용되기 때문에 신뢰도 있는 분석결과가 도출되어야 한다. 따라서 MassDEP 분획분석법에서 제안한 분획대표물질과 대체표준물질은 지방족 및 방향족 탄화수소의 분리를 직접적으로 증명하게 되어, 결과에 대한 신뢰도를 판단하는 요인이 될 것이다. 추가적으로 국내에서 정의하고 있는 TPH 구간(C_8 - C_{40})을 반영하고 고분자의 유류탄화수소의 범위를 포함하기 위해 기존의 구간에서 다소 보완된 $>C_{36}$ - C_{40} 까지 확대하고, $>C_{36}$ - C_{40} 구간에 대한 RfD_o 는 TPHCWG(1997b)에서 C_{34} 이상에서 검출되는 고분자 유류화합물에 대해 제시한 20 mg/kg-day를 적용하도록 제안한다. 또한 RfC 는 타 기관의 자료를 참고한 결과 이 구간에서의 흡입에 대한 영향이 없을 것으로 간주하여 설정하지 않았다. 한편 MassDEP 분획 방법에서 발암성이 있거나 독성수준이 높아 지시물질로 개별적으로 관리하고 있는 물질 중 국내 토양오염물질로 관리하고 있지 않는 물질은 추후 추가적인 연구를 통해 관리방안이 필요 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

현재 토양 매체에서의 TPH 오염 관리를 위해 일정 탄소구간(C_8 - C_{40})의 총량을 기준으로 설정하여 관리하고 있다. 그러나 TPH는 복합물질로 구성되어 있어 유류의 종류, 풍화 정도에 따라 오염토양 위해도가 다르게 나타날 수 있기 때문에 유류의 특성, 독성치가 반영된 탄소구간 분획 방법을 적용하여 위해성평가를 수행해야 할 것이다.

따라서 본 연구에서는 국내 토양 중 TPH 위해성평가 방법을 마련하기 위해 국외 TPH 위해성평가 지침을 비교 검토한 결과, 토양으로부터 직접 노출을 기준으로 개발된 MassDEP 분획 방법과 매체간 노출 및 이동성에 초점을 맞추어 개발된 TPHCWG 분획 방법을 기반으로 대부분의 국가주정부에서 그대로 적용하거나 또는 일부 수정 보완하여 활용(텍사스주 TCEQ, 워싱턴주 Ecology)하고 있었다. 분획구간별 독성값의 경우, 탄소분획구간이 서로 유사하더라도 개별 지침에서 결정한 대표 독성물질(Toxicity surrogate)의 차이로 독성값을 다르게 설정하고 있었다. 또한 국외 TPH 분획분석법을 검토한 결과, 유류의 특성에 따라 VPH와 EPH로 구분하여 별도 분석하거나, VPH와

EPH를 동시분석하는 방법을 적용하고 있었다. 검토된 국외 지침을 중심으로 국내에 실질적으로 적용 가능한 TPH 위해성평가 방법을 검토한 결과, 위해성평가의 불확실성을 고려한 보수적인 독성 값 적용, 국내 토양오염공정시험기준과의 연계성 등을 고려하여 MassDEP의 지침을 활용하는 것이 가장 적합할 것으로 판단됐다. 추가로 국내에서 정의하고 있는 TPH 탄소 범위를 반영하여 탄소 구간을 >C₃₆~C₄₀까지 확대하고 해당구간의 독성값을 제안하였다.

본 연구 결과를 통해 국내의 유류오염부지 위해성평가 초기단계에서 TPH 분획구간 및 분석기술에 대한 이해도를 향상시키기 위한 기초자료로 활용될 수 있으며, 더 나아가 위해성 기반의 선진화된 토양관리체계에 한층 다가설 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 논문은 환경부의 재원으로 국립환경과학원의 지원을 받아 수행하였습니다(NIER-2018-01-01-067).

References

- AEHS, Characterization of C6~C35 Petroleum Hydrocarbons in Environmental Samples-The Direct Method, <https://www.semanticscholar.org/paper/Characterization-of-C6-to-C35-Petroleum-in-Samples%3A/9a3eb2dd640409e1cfbfd8f8f9b083f9852d2873> [accessed 18.12.21]
- Alaska DEC, 2000, Guidance for cleanup of Petroleum Contaminated sites, Alaska Department of Environmental Conservation, Alaska DEC, AK.
- ATSDR, 1999, Toxicological Profile for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH), Agency for Toxic Substances and Disease Registry, GA.
- CCME, 2008, Canada-Wide Standard for Petroleum Hydrocarbons (PHC) in Soil: Scientific Rationale Supporting Technical Document PN-1399, Canadian Council of Ministers of the Environment.
- CDPHE, 2014, Practical Quantitation Limitation Guidance Document, Colorado Department of Public Health and Environment, Denver, CO.
- CL:AIRE, 2017, Petroleum Hydrocarbons in Groundwater: Guidance on assessing petroleum hydrocarbons using existing hydrogeological risk assessment methodologies, Contaminated Land: Applications in Real Environments, London, UK.
- Dempster, H.S., Lollar B.S., and Feenstra, S., 1997, Tracing organic contaminants in groundwater: A new methodology using compound-specific isotopic analysis, *Environ. Sci. Technol.* **31**, 3193-3197.
- DNREC, 1999, Remediation Standards Guidance Under the Delaware Hazardous Substance Cleanup Act, Delaware Department of Natural Resources and Environmental Control, DE.
- Ecology, 1997, Analytical Methods for Petroleum Hydrocarbons, ECY-97-602, Washington State Department of Ecology, Olympia, WA.
- Ecology, 2006, Part VI Calculation of Method B and Method C Cleanup Levels for Petroleum Mixtures, Washington State Department of Ecology, Olympia, WA.
- Ecology, 2016, Guidance for Remediation of Petroleum Contaminated Site, Publication No. 10-09-057, Washington State Department of Ecology, Olympia, WA.
- Environment Agency, 2003, Principles for evaluating the human health risks from petroleum hydrocarbons in soils: A consultation paper, R&D Technical Report P5-080/TR1, Environment Agency, Bristol, UK.
- Environment Agency, 2005, The UK Approach for Evaluating Human Health Risks from Petroleum Hydrocarbons in Soils, Science Report P5-080/TR3, Environment Agency, Bristol, UK.
- Environment Agency, 2009, Review of comments on: Environment agency public consultation paper-principles for evaluating the human health risks from petroleum hydrocarbons in soils, Science report P5-080/TR2, Environment Agency, Bristol, UK.
- FDEP, 2005, Technical report: Development of cleanup target levels (CTLs) for Chapter 62-777, F.A.C., Florida Department of Environmental Protection, FL.
- Fowles, J.R., Banton, M.I., Boogaard, P.J., Ketelslegers, H.B., and Rohde, A.M., 2016 Assessment of petroleum streams for thyroid toxicity, *Toxicology Letters*, **254**, 52-62.
- HDOH, 2012, Field Investigation of the Chemistry and Toxicity of TPH in Petroleum Vapors: Implications for Potential Vapor Intrusion Hazards, Hawaii Department of Health, HI.
- IDEM, 2010, Risk integrated system of closure: Technical resource guidance document, Indiana Department of Environmental Management, IN.
- Kim, G.B., 2008, A Method of Developing Risk-Based Cleanup Target Levels at Petroleum Release Sites, Doctor's Thesis, University of Seoul, Seoul, Korea.
- LDEQ, 2003, Risk Evaluation/Corrective Action Program, Louisiana Department of Environmental Quality, LA.
- Lesage S. and Jackson R. E., 1992, Groundwater Contamination and Analysis at Hazardous Waste Sites, Marcel Dekker, Inc., Avenue, NY, p.60
- Lim, Y.K., Kim, J.M., Kim, J.R., K, M.J., Lee, K.H., and Ryu,

- S.H., 2016, Analysis of total petroleum hydrocarbon in domestic distribution petroleum, *Appl. Chem. Eng.*, **27**(5), 546-550.
- MassDEP, 2002, Characterizing Risks Posed by Petroleum Contaminated Sites: Implementation of the MADEP VPH/EPH Approach, Policy-WSC-02-411, Massachusetts Department of Environmental Protection, MA.
- MassDEP, 2003, Updated Petroleum Hydrocarbon Fraction Toxicity values for the VPH/EPH/APH Methodology, Massachusetts Department of Environmental Protection, MA.
- MassDEP, 2004, Method for the Determination of Extractable Petroleum Hydrocarbons (EPH), Massachusetts Department of Environmental Protection, MA.
- MassDEP, 2016, Evaluation of MassDEP Volatile Petroleum Hydrocarbon (VPH) Methods, Massachusetts Department of Environmental Protection, MA.
- MassDEP, 2017, Method for the Determination of Volatile Petroleum Hydrocarbons (VPH) by Gas Chromatography/Mass spectrometry, Massachusetts Department of Environmental Protection, MA.
- MassDEP, 2018, Method for the Determination of Volatile Petroleum Hydrocarbons (VPH) by Gas Chromatography/Photoionization Detector/Flame ionization Detector, Massachusetts Department of Environmental Protection, MA.
- MDEQ, 2002, Risk Evaluation Procedures for Voluntary Cleanup and Redevelopment of Brownfield Sites, Mississippi Department of Environmental Quality, MS.
- MDNR, 2013, Missouri Risk-Based Corrective Action Process for Petroleum Storage Tanks, Missouri Department of Natural Resources, MO.
- MEDEP, 2009, Remediation Guidelines for Petroleum Contaminated Sites in Maine, Maine Department of Environmental Protection, ME.
- Ministry of Environment, 2016, Official Korean Testing Method for Soil Pollution, Korea.
- Ministry of environment, 2018, Soil Environment Conservation Act, Korea.
- Montana DEQ, 2018, Montana Risk-Based Corrective Action Guidance for Petroleum Releases, Montana Department of Environmental Quality, MT.
- NCDEQ, 2018, Guidelines for Site Checks, Tank Closure, and Initial Response and Abatement for UST Releases, North Carolina Department of Environmental Quality, NC.
- NIER, 2011, Environmental Testing? Inspection QA/QC Handbook, Second Edition, National Institute of Environmental Research, Korea.
- NIER, 2012, A study extending risk assessment in soil sector - Focused on pilot project in petroleum contaminated site ('12), NIER-SP2012-367, National Institute of Environmental Research, Korea.
- NIER, 2015, Project on Risk Assessment of Contaminated Site and Study on the Advancement of Risk Assessment Guidance (II), National Institute of Environmental Research, Korea.
- NIER, Statistics on facilities subject to specific pollution in 2016, https://www.data.go.kr/dataset/fileDownload.do?atchFileId=FILE_000000001460718&fileDetailSn=1 [accessed 18.10.18]
- Oklahoma DEQ, Risk-Based Levels for Total Petroleum Hydrocarbons, <http://www.deq.state.ok.us/factsheets/land/tph.pdf> [accessed 18.10.29]
- Ohio EPA, Guidance for assessing petroleum hydrocarbons in soil, Ohio Environment Protection Agency, www.epa.state.oh.us/portals/30/rules/di-033.pdf [accessed 18.10.29]
- Park, I.S. and Park, J.W., 2011, Human health risk assessment strategy to evaluate non-carcinogenic adverse health effect from total petroleum hydrocarbon at POL-contaminated sites in Korea, *J. Soil Groundw. Environ.*, **16**(4), 10-22.
- Parsons, 2011, Technical Memorandum: State Approaches to Petroleum Hydrocarbon Toxicity, Air Force Center for Engineering and the Environment (AFCEE) Contract Number FA8903-08-D-8778, Task Order 0027, TX.
- Pinedo, J., Ibanez, R., Lijzen, J.P.A., and Irabien, A., 2014, *Hum. Ecol. Risk Assess.*, **20**(5), 1231-1248.
- Regional Water Board, 2016, Metabolites: Literature Review and Assessment Framework, San Francisco Bay Regional Water Quality Control Board, Oakland, CA.
- RIVM, 1999, A proposal for revised Intervention Values for Petroleum Hydrocarbons (Mineral oil) on base of Fractions of Petroleum Hydrocarbons, RIVM report 711701015, Netherlands National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven, Netherlands.
- Scarlett, A., Galloway, T.S., and Rowland, S.J., 2007, Chronic toxicity of unresolved complex mixtures (UCM) of hydrocarbons in marine sediments, *J. Soils Sediments*, **7**, 200-206.
- TCEQ, 2001a, TCEQ Method 1005, Texas Commission on environmental quality, TX.
- TCEQ, 2001b, TCEQ Method 1006, Texas Commission on environmental quality, TX.
- TCEQ, 2010, Development of human health PCLs for total petroleum hydrocarbon mixtures, RG-366/TRRP-27, Texas Commission on environmental quality, TX.
- TCEQ, Summary of updates to the tables accompanying the texas risk reduction program (TRRP) Rule, <https://www.tceq.texas.gov/assets/public/remediation/trrp/2017%20PCL%20Tables%20March31.pdf> [accessed 18.10.18]
- Tomlinson, P. and Ruby, M.V., 2016, State and federal cleanup

levels for petroleum hydrocarbons in soil: State of the states and implications for the future, *Human and Ecological risk Assessment*, **22**(4), 911-926.

TPHCWG, 1997a, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series Volume 3: Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Considerations, Amherst scientific, Amherst, MA.

TPHCWG, 1997b, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series Volume 4: Development of Fraction Specific Reference Doses (RfDs) and Reference Concentrations (RfCs) for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH), Amherst scientific, Amherst, MA.

TPHCWG, 1998, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series Volume 1: Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental media, Amherst scientific, Amherst, MA.

UDEQ, 2015, Guidelines for Utah's Corrective Action Process for Leaking Underground Storage Tank Sites, Utah Department of ENvironmental Quality, UT.

US EPA, 1989, Risk Assessment Guidance for Superfund Volume 1 Human Health Evaluation Manual (Part A), EPA/540/1-

89/002, US Environmental Protection Agency, WA.

US EPA, 2009, Provisional Peer-reviewed Toxicity values for Complex Mixtures of Aliphatic and Aromatic hydrocarbons, US Environmental Protection Agency, Superfund Health Risk Technical Support Center, OH.

US EPAa, IRIS Integrated Risk Information system, Benzene, US Environmental Protection Agency, https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/subst/0276_summary.pdf [accessed 18.10.29]

US EPAb, Vocabulary catalog, https://iaspub.epa.gov/sor_internet/registry/termreg/searchandretrieve/termsandacronyms/search.do?search=&term=reporting%20limit&matchCriteria=Contains&checkedAcronym=true&checkedTerm=true&hasDefinitions=false [accessed 18.10.18]

US EPAc, Detection Limit/Quantitation Limit Summary Table, https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-11/documents/mdlmql-toolbox-_final_nov2016_0.pdf [accessed 18.10.29]

WDNR, 1996, Analytical Detection Limit Guidance & Laboratory Guide for Determining Method Detection Limits, Wisconsin Department of Natural Resources, WI.