

석유계 총 탄화수소(Total Petroleum Hydrocarbons, TPH) 분획분석법을 이용한 지하수 중 유류오염물질 분포특성 평가

김덕현¹ · 박선화^{1†} · 최민영¹ · 김문수¹ · 윤종현¹ · 이경미¹ · 전상호² · 송다희² · 김 영³ · 정현미¹ · 김현구^{1*}

¹국립환경과학원

²금강유역환경청

³고려대학교 대학원 환경공학과

Evaluation of Distribution Characteristics for Petroleum Hydrocarbon in Groundwater by TPH Fraction Analysis

Deok Hyun Kim¹ · Sunhwa Park^{1†} · Min-Young Choi¹ · Moonsu Kim¹ · Jong Hyun Yoon¹
Gyeong-Mi Lee¹ · Sang-Ho Jeon² · Dahee Song² · Young Kim³ · Hyen Mi Chung¹ · Hyun-Koo Kim^{1*}

¹National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Korea

²Geum River Basin Environmental Office, Daejeon 35220, Korea

³Department of Environmental Engineering, Korea University

ABSTRACT

Total petroleum hydrocarbon (TPH) is a mixture of various oil substances composed of alkane, alkene, cycloalkane, and aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, etc.). In this study, we investigated 92 groundwater wells around 36 gas stations to evaluate distribution characteristics of petroleum hydrocarbons. Groundwater in the wells was sampled and monitored twice a year. The fraction analysis method of TPH was developed based on TNRCC 1006. The test results indicated aliphatic and aromatic fractions accounted for 28.6 and 73.8%, respectively. The detection frequencies of TPH in the monitoring wells ranged in 21.6 - 24.2%. The average concentration of TPH was 0.11 mg/L with the concentration range of 0.25~0.99 mg/L. In the result of TPH fraction analysis, in aliphatic fractions were 19% (C6-C8 : 0.2%, C8-C10 : 0.4%, C10-C12 : 0.4%, C12-C16 : 0.5%, C16-C22 : 1.0%, C22-C36 : 16.6%), and aromatic fractions were 81% (C6-C8 : 1.1%, C8-C10 : 0%, C10-C12 : 2.9%, C12-C16 : 0.3%, C16-C22 : 4%, C22-C36 : 66.8%). Fractions of C22-C36 were detected in about 83% of the monitoring wells, suggesting non-degradable characteristics of hydrocarbons with high carbon content.

Key words : Fractionation, Groundwater, Monitoring, TPH

1. 서 론

산업의 발달과 함께 화학물질의 사용량 증가와 새로운 오염물질의 사용으로 지하수의 오염이 사회문제로 대두되면서 지하수 오염으로 인한 국민건강 및 환경상의 피해를 예방하고, 생태계를 보호하기 위하여 지하수 수질기준을 설정하여 운영하고 있다. 국내 지하수 정화기준은 2003년부터 생활용수 수질 기준을 준용하여 운영 중이다. 미국,

일본, 네덜란드 등 선진국은 토양 및 지하수 정화기준을 두 매체의 상호 연결성을 고려하여 설정 및 운영하고 있다. 따라서, 국내 지하수 정화기준 또한 매체연계성(토양, 지하수, 하천) 및 지하수 위해성 등을 바탕으로 재검토가 필요한 실정이다(국립환경과학원, 2016). 이에 유류오염물질이 지하수에 존재 시 분포 특성을 조사하여 합리적인 지하수 정화기준 개선을 위한 과학적 근거자료를 마련하고자 한다.

[†]These authors contributed equally to this work.

*Corresponding author : khk228@korea.kr

Received : 2018. 7. 17 Reviewed : 2018. 10. 6 Accepted : 2018. 10. 8

Discussion until : 2018. 12. 31

현재 국내 수질오염공정시험기준에 제시된 유류오염물질의 분석은 시료 중 석유계 총 탄화수소(total petroleum hydrocarbon, TPH)를 분석하는 방법이 사용되고 있다. TPH는 유류오염물질의 총량을 의미하며, 알칸, 알켄, 사이클로알칸 및 방향족 화합물(벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌 등) 등의 다양한 물질이 혼합된 형태로 존재한다(수질오염공정시험기준, 2016; TPHCWG, 1998a; API 2001). 2014년 화학물질 유통량 조사결과에 따르면 화학물질 중 가장 많이 유통된 물질은 석유계 물질로 유통량은 전체 화학물질 유통량의 43.4%에 해당되는 2억 1,586만 톤이라고 한다(환경부, 2017). 경유, 휘발유, 등유 등은 대표적인 유류오염물질로 다양한 산업분야에서 폭 넓게 사용되고 있으며, 이러한 TPH의 분석은 각 물질별 물리·화학적 특성과 노출 시 생태 및 건강에 미치는 영향이 다름에도 불구하고 모든 유류오염물질에 대해 획일화된 기준을 적용시키고 있어 이에 대한 의문이 제기되기도 한다(정승우·안윤주, 2007; Park and Park, 2010). 실제로 해외에서는 이러한 부분의 보완을 위해 혼합물의 형태로 존재하는 TPH에 포함된 각 물질별 물리·화학적 특성, 독성치 및 Equivalent Carbon(EC) number(화학물질의 끓는 점 또는 GC 분석 시 retention time을 alkane 족 탄화수소와 연관시켜 화학물질의 탄소 수를 정하는 방법, 예 : Benzene의 EC number = 6.50) 간의 상관관계를 도출하였다(TPHCWG, 1998b; TNRCC, 2001). 연구 결과를 기초로 하여 미국, 캐나다 등 선진국에서는 TPH를 구간별로 분획 분석하는 연구를 실시하였다(TPHCWG, 1998b; TNRCC, 2001; MADEP, 2004; NJDEP, 2010). 따라서 국내에서도 해외와 같이 유류오염물질의 물질에 따른 이화학적 특성을 고려하여 분획 구간 별 관리가 필요하다. 본 연구는 해외에서 제시된 유류오염물질의 분획 분석법 간 비교 및 검토를 통해 국내 유류오염물질의 구간별 분획분석법을 마련하고, 그 분석법을 적용하여 지하수 중 유류오염물질 분포특성을 평가하고자 수행되었다.

2. 재료 및 방법

2.1. 조사대상지점 선정

지하수 유형 및 특성평가와 TPH 분포특성 및 TPH 분획 별 존재비율의 평가를 위해 전국 주유소 중 설치년도, 주변에 일정 개수 이상의 측정망 존재 유무 등을 고려하여 36개 주유소를 선정하고, 해당 주유소 인근 지역 지하수수질측정망 2~3개 지점씩을 조사대상지점으로 하여 중복지점을 제외하여 시료채취 및 분석을 실시하였으며, 시

료의 수는 상반기(4~6월) 71개, 하반기(8~10월) 66개로 총 137개였다.

2.2. 지하수 시료채취 및 현장분석항목

지하수 시료채취는 수질오염공정시험기준 중 시료의 채취 및 보존방법에 따라 실시하였으며, 현장에서 수온, pH, EC, Eh, DO 및 HCO_3^- 항목을 조사하였다. 양·음이온은 membrane filter(0.45 μm , mixed cellulose ester, advantec)로 여과 후 125 mL 폴리에틸렌 병에 각각 채수하였으며, 양이온의 경우 HNO_3 6~7 방울을 첨가하여 pH를 2 이하로 조절하였다. TPH 시료 채취는 변질을 최소화하기 위해 500 mL 갈색 병에 head space가 발생하지 않도록 하였으며, H_2SO_4 10~12 방울을 첨가하여 pH 2 이하가 되도록 하였다. 모든 시료는 즉시 4°C 이하로 보관하여 이동하였으며, 시료 채취는 1년 간 상반기(4~6월) 및 하반기(8~10월) 1회씩 총 2회 실시하였다.

2.3. 주요 양음이온 및 TPH 시료 분석

지하수 중 주요 양음이온 분석항목은 양이온 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , 음이온 HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- 이었다. 양이온은 Standard method 3120에 제시된 방법에 따라 분석하였으며, 분석기기는 ICP-OES(Perkin Elmer사의 Optima 8300 and 7300DV, Varian사의 720-ES)를 이용하였다. 음이온의 경우, 먹는물 수질오염공정시험기준에 따라 분석하였으며, 분석기기는 IC(Metrohm사의 850 Professional, Dionex Thermo Fisher Scientific사의 ICS-5000+)를 이용하였으며, HCO_3^- 는 현장에서 0.05N HCl 적정을 통해 분석하였다. TPH의 분석은 수질오염공정시험기준에 따라 분석하였으며, 분석기기로 GC/FID를 이용하였다.

2.4. 분획분석법 적용가능성 평가

TPH의 분획분석을 위해 해외 TPH 분획분석법을 참고하여 분획구간, 분획지시물질 등을 설정하였으며, 이러한 설정의 적합성을 평가하기 위해 경유와 휘발유를 1:1로 혼합한 용액을 사용하였다. 경유 및 휘발유 혼합액 제조는 Accu-Standard사(USA)에서 20,000 mg/L로 시판되는 각각의 표준물질을 1:1로 혼합하여 제조하였으며, 제조 후 200 mg/L로 희석시킨 뒤 분획분석을 실시하였다. 분획분석 전처리 과정은 Table 1과 같다. 검량선 작성에 사용한 표준물질은 경유와 휘발유가 1:1(w/w) 비율로 혼합된 용액을 사용하였다. 분석기기는 Thermo Scientific Tracer 1310/FID detector이며, 2종류의 column(DB-5 MS UI,

Table 1. Procedure method of TPH fractionation analysis

Procedure step	Method
Fractionation sample extraction	Groundwater sample (500 mL) DCM extraction (30 mL, 2 times) → Concentration → n-pentane solvent transfer (Vol. = 1 mL)
Silica gel column setting	DCM about 10 mL + Activated Silica 3 g Mixture in column (Diameter : about 1 cm) → Addition Na ₂ SO ₄ (anhydrated) 1 g on top of silica gel layer
Column conditioning	DCM about 10 mL run down → n-pentane 10~20 mL run down
Aliphatic hydrocarbon fractionation	Solvent transfer sample 1 mL & n-pentane 9 mL run down inner wall of the column → Aliphatic Hydrocarbon fraction sampling
Aromatic hydrocarbon fractionation	DCM 10 mL run down inner wall of the column → Aromatic Hydrocarbon fraction sampling
Analysis	If necessary, concentration each fractionation samples → GC/FID analysis

※ To silica gel activate, at least 16 hours at 130°C in a shallow glass tray, loosely covered with foil.

※ The amount of n-pentane and DCM (dichloromethane) used to elute the aliphatic and aromatic fractions, respectively can be optimized experimentally.

Table 2. Instrument conditions of GC/FID

	DB-5 MS UI	DB-5 HT
Column size	30m × 0.25 mm, I.D. 0.25 um film thickness	30 m × 0.32 mm, I.D. 0.10 um film thickness
Air gas flow rate	350 mL/min	400 mL/min
H ₂ gas flow rate	35 mL/min	40 mL/min
Makeup gas (flow rate)	N ₂ gas (30 mL/min)	N ₂ gas (30 mL/min)
Oven temperature	40°C	40°C
Detector temperature	320°C	315°C
Temperature programming	40°C (8.5 min) → 20°C/min → 320°C (22.5 min)	40°C (8.0 min) → 8°C/min → 290°C (10.25 min)
Split/splitless	Split, split flow 18.0, split ratio 15:1	Split, split flow 18.0, split ratio 15:1

DB-5 HT)을 사용하여 경유 및 휘발유 혼합 표준액의 분석을 실시하였다. 분석 시 기기조건은 Table 2와 같으며, 시료 분석 후 초기에 제조한 TPH 표준용액의 농도를 기준으로 분획분석 적용가능성을 평가하였다.

2.5. 지하수 중 TPH 분획 구간별 분포특성평가

지하수 중 TPH 분획분석은 상반기 및 하반기 중 1회 이상 TPH가 검출된 지점을 선별하여 실시하였다. 선별된 지점을 대상으로 TPH를 재분석 하였으며, 재분석 결과 TPH가 검출된 지점에 대해 TPH 분획분석을 실시하였으며, TPH 분석 및 분획 분석 결과를 비교하여 회수율 등을 평가하였다. TPH 분획분석 시 지방족 탄화수소 분획 구간 및 분획지시물질은 해외 TPH 분획분석에 제시된 방법(MADEP, 2004a; 2004b; 2017; NJDEP, 2010; TNRCC, 2001; TNRCC, 1998b)을 참고하는 동시에 국내 수질오염 공정시험기준에 제시된 TPH 분석법을 반영하여 짝수 번째 alkane을 분획지시물질로 하였다. 방향족 탄화수소 분획의 경우, 국내에 제시된 분획구간 및 분획지시물질의 부재로 인해 해외 분획 분석에 제시된 방법을 참고하여 설

정하였다. 지하수 중 TPH 분획분석은 지하수 시료 추출 및 농축 → 지방 및 방향족 탄화수소 분획 분리 → 기기 분석의 과정으로 실시되었다. 먼저, 시료의 추출 과정은 국내 수질오염공정시험에 제시된 방법과 동일하며, 추출된 시료를 농축한 뒤 n-pentane으로 용매전이 하였다. 다음으로 지방 및 방향족 탄화수소 분리 시 silica gel의 제조는 TNRCC 1006 method에 제시된 방법을 이용하였으며, 지방 및 방향족 탄화수소 분획 시료 추출 시, 추출용매로 각각 n-pentane 과 DCM(dichloromethane)을 이용하였다. TPH 분석 시 기기조건은 Table 2에 나타난 조건으로 실시하였으며, 분획분석 시 지방족 및 방향족 탄화수소의 분획구간, 분획지시물질, 분획구간 별 RT (retention time) 은 Table 3에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 현장 측정항목 분석 결과

조사대상 지점 현장측정항목 분석 결과는 Table 4와 같다. 조사대상지점의 시기 별 지하수 평균 온도는 상반기

Table 3. Aliphatic and aromatic hydrocarbons fraction range, fractionation indicator, and fractional section

Aliphatic hydrocarbons			Aromatic hydrocarbons		
Fraction range	Fraction check standard	Retention time (min)	Fraction range	Fraction check standard	Retention time (min)
C6	Hexane	6.42 - 6.84			
C6-C8	Octane	6.84 - 7.90	C6-C8	Toluene	6.84 - 7.90
C8-C10	Decane	7.90 - 11.90	C8-C10	Xylene	7.90 - 11.90
C10-C12	Dodecane	11.90 - 15.18	C10-C12	Naphthalene	11.90 - 15.18
C12-C16	Cetane	15.18 - 18.43	C12-C16	Acenaphthylene	15.18 - 18.43
C16-C22	Docosane	18.43 - 21.70	C16-C22	Pyrene	18.43 - 21.70
C22-C36	Hexatriacontane	21.70 - 31.40	C22-C36	Benzo(g,h,i) perylene	21.70 - 31.40

Table 4. Statistics of monitored field data

	Temp (°C)		pH		EC (μS/cm)		Eh (mV)		DO (mg/L)	
	1 st	2 nd	1 st	2 nd	1 st	2 nd	1 st	2 nd	1 st	2 nd
Min	13.1	14.2	5.75	5.25	96.7	29.4	-88.9	-98.4	1.28	1.02
Med.	18.1	20.4	6.93	7.00	511.5	643.4	165.6	133.6	4.30	4.06
Max	25.3	27.1	7.97	7.88	1959	2584	2166	944.5	7.76	7.17
Ave.	18.2	20.5	6.98	6.94	546.7	694.5	204.5	165.8	4.17	3.78

(4~6월) 18.2°C, 하반기(8~10월) 20.5°C로 나타났다. pH는 전반적으로 약산성에서 중성에 가까운 경향을 보였으며, 조사 시기 별 유의한 차이를 보이지 않았다. 상반기 및 하반기의 Eh 평균값은 각각 204.5 mV, 165.8 mV로 나타났으며, 전체 조사대상지점의 약 71.5%의 Eh 값이 200 mV 미만인 것으로 나타났다. 조사 시기 별 EC의 평균값은 1차 시기 546.7 μS/cm, 2차 시기 694.5 μS/cm으로 나타났다. 1차 및 2차 조사시기의 DO 평균 값은 각각 4.15 mg/L, 3.79 mg/L로 나타났다.

3.2. 주요 양 · 음이온 분석결과

지하수 특성 파악을 위한 양음이온 분석결과, Na⁺ 6.5~381.9 mg/L, Mg²⁺ 3.1~54.5 mg/L, K⁺ 0.9~31.9 mg/L, Ca²⁺ 5.0~318.3 mg/L, F⁻ ND~0.9 mg/L, Cl⁻ ND~205.5 mg/L, SO₄²⁻ 2.7~674.1 mg/L, NO₃⁻ ND~214.6 mg/L, HCO₃⁻ 21.1~1267.2 mg/L의 범위로 분석되었다(Fig. 1). 파이퍼 다이어그램을 통해 도출한 지하수의 수질 유형은 일반적으로 Ca-HCO₃ type을 보이며(Na and Son, 2005), 산출 심도에 따라 심부로 갈수록 Na-HCO₃ 형을, 천부로 갈수록 Ca-HCO₃ 형을 보이는 것으로 알려져 있다(MOE, 2013). 본 연구의 조사대상지점에 대한 파이퍼 다이어그램을 이용한 지하수 수질 유형 분석 결과, 대부분 오염되지 않은 천부지하수 유형을 지시하는 Ca-HCO₃ 유형을 보이는 것을 확인할 수 있었으며, 전체 조사대상

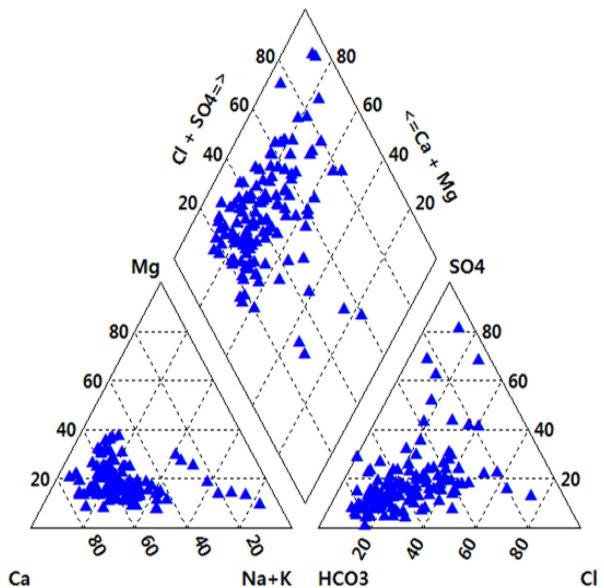


Fig. 1. Piper diagram of monitored sites.

지점 중 약 87.2%에 해당하는 부분을 차지하였다. 나머지 일부 조사대상지점에서는 인위적인 오염원의 영향을 받은 것으로 판단할 수 있는 Ca-Cl 유형과 심부 지하수로 판단할 수 있는 Na-HCO₃ 유형이 나타났으며, 각각 약 9.0%, 3.8%의 비율을 차지하는 것으로 나타났다(Fig. 1). 이러한 결과는 최현미 등(2010)의 연구 중 유류오염지역의 수질유형에 대한 연구 결과 대부분 Ca-HCO₃ 유형과

Ca-Cl 유형을 나타냈다는 내용과 유사한 경향을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

3.3. 지하수 중 TPH 농도 분포 조사결과

상반기 및 하반기 조사대상지점에 대한 TPH 분석 결과는 Fig. 2와 같다. 상반기 TPH 농도 범위는 ND~0.99 mg/L, 평균농도 0.13 mg/L, 검출빈도는 21.6%로 나타났으며, 하반기 TPH 농도범위는 ND~0.68 mg/L, 평균농도 0.10 mg/L, 검출빈도는 24.2%로 나타났다. 오염원 별 시료채취 수와 TPH 검출 시료 수를 비교한 결과, 공단지역(52개 시료 중 16개 시료), 도시주거지역(44개 시료 중 9개 시료), 일반폐기물 매립지역(15개 시료 중 4개 시료), 주민건강조사지역(8개 시료 중 1개 시료), 유원지 및 공원(2개 시료 중 1개 시료) 순으로 검출되었으며, 분뇨처리장 인근지역(2개 시료), 전용농업용수 사용지역(6개 시료), 지정폐기물 매립지역(6개 시료) 및 저장탱크지역(2개 시료)

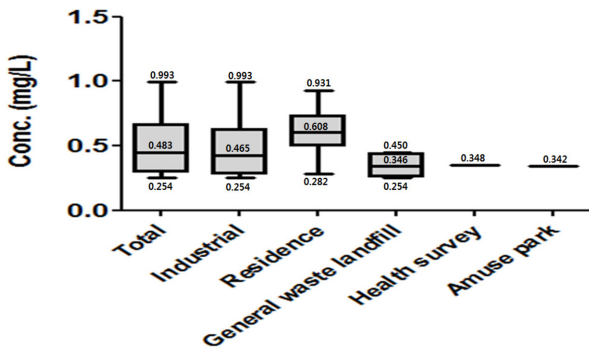


Fig. 2. Average TPH concentrations of each contamination sources.

에서는 모든 지점에서 TPH가 검출되지 않았다. TPH 검출지점의 오염원 별 평균농도는 도시지역(0.61 mg/L), 공단지역(0.47 mg/L), 주민건강조사지역(0.35 mg/L), 일반폐기물 매립지역(0.35 mg/L), 유원지 및 공원(0.34 mg/L) 순으로 높은 것으로 나타났다.

전체 지점 중 TPH가 1회 이상 검출된 27개 지점의 시료를 대상으로 추가적으로 총 석유계 탄화수소 분석(수질오염공정시험방법으로 시료 분석)과 지방 및 방향족 탄화수소 분획분석을 실시하였다. 수질오염공정시험방법으로 해당지점의 TPH 검출 여부 재확인 결과, 27개 지점 중 11개 지점에서 TPH가 검출되었으며, 해당 지점의 TPH 분석 결과는 Table 9에 나타내었다. TPH 재분석 결과, 27개 지점의 TPH 농도범위는 ND(16개 지점)~1.46 mg/L였으며, 검출된 11개 시료의 TPH 평균농도는 약 0.55 mg/L이었다(Table 5).

3.4. 국외 TPH 분획분석법 비교 및 검토

국내 TPH 분획분석 마련을 위해 국외 TPH 분획분석법의 비교 및 검토를 실시하였다(Table 6). 각 분획분석법의 분획 구간 비교 결과, TNRCC 1006 method, TPHCWG 및 MADEP EPH의 분획구간이 유사하였으며, MADEP VPH는 2017년 및 2004년의 분획구간이 동일한 것을 확인할 수 있었다. MADEP VPH method 간의 비교 시, 분획구간은 동일하였으나, 분석에 사용되는 기기에서 차이가 있음이 확인되었다. NJDEP EPH method의 경우 타 분획분석법과 다른 분획구간을 가졌으며, 분획구간은 지방족 탄화수소 C9-C12, C12-C16, C16-C21, C21-C40, 방향족 탄화수소 C10-C12, C12-C16, C16-

Table 5. Summary of TPH fraction analysis results

Sample	Aliphatic fraction (ug/L)	Aliphatic fraction ratio (%)	Aromatic fraction (ug/L)	Aromatic fraction ratio (%)	Total Conc. (ug/L)	TPH Conc. (ug/L)	Recovery (%)
Sample 1	64.3	15.1	360.9	84.9	425.2	314.0	135.4
Sample 2	42.0	13.6	267.2	86.4	309.2	339.6	91.1
Sample 3	220.0	36.3	386.7	63.7	606.7	321.1	188.9
Sample 4	19.5	4.5	416.6	95.4	436.7	506.1	86.3
Sample 5	66.4	15.2	371.0	84.8	437.4	282.6	154.8
Sample 6	34.2	12.5	239.5	87.5	273.7	576.7	47.5
Sample 7	174.2	55.1	142.3	45.0	316.5	441.6	71.7
Sample 8	335.8	21.1	1210.2	79.2	1527.7	572.2	267.0
Sample 9	19.7	1.4	1377.5	98.5	1397.9	858.4	162.9
Sample 10	0	0	719.6	100.0	719.6	1,461.1	49.3
Sample 11	312.8	100.0	0	0	312.8	338.9	92.3
Average	117.2	19.0	499.2	81.0	614.9	546.6	112.5

Table 6. Foreign countries TPH fraction analysis in groundwater samples

Analytical Method	Country	Fraction Range	Procedure method
TNRCC 1006	USA Texas	-Aliphatic : C6-C8, C8-C10, C10-C12, C12-C16, C16-C21, C21-C35 -Aromatic : C7-C8, C8-C10, C10-C12, C12-C16, C16-C21, C21-C35	n-pentane extraction → Fractionation (n-pentane (aliphatic hydrocarbon) & DCM (aromatic hydrocarbon)) → GC/FID analysis
MADEP EPH	USA Massach-usetts	-Aliphatic : C6-C8, C8-C10, C10-C12, C12-C16, C16-C21, C21-C35 -Aromatic : C5-C7, C7-C8, C8-C10, C10-C12, C12-C16, C16-C21, C21-C35	DCM extraction → 1 mL concentration → hexane solvent transfer → Fractionation (n-hexane (aliphatic hydrocarbon) & DCM (aromatic hydrocarbon)) → GC/FID analysis
MADEP VPH (2004)	USA Massach-usetts	-Aliphatic : C5-C8, C9-C12 -Aromatic : C9-C10 -Target compounds : BTEX, MTBE, Naphthalene	Sample and surrogate standard injection to Purge & Trap → GC-FID and GC-PID analysis (FID : Aliphatic hydrocarbons, PID : Aromatic and target compounds)
MADEP VPH (2017)	USA Massach-usetts	-Aliphatic : C5-C8, C9-C12 -Aromatic : C9-C10 -Target compounds : BTEX, MTBE, Naphthalene	Sample and surrogate standard injection to Purge & Trap → GC/MS analysis
TPHCWG	USA	-Aliphatic : C5-C6, C6-C8, C8-C10, C10-C12, C12-C16, C16-C35 -Aromatic : C6-C7(Benzene), C7-C8(Toluene), C8-C10, C10-C12, C12-C16, C16-C21, C21-C35	n-pentane extraction → Fractionation (n-pentane (aliphatic hydrocarbon) & DCM (Aromatic hydrocarbon) extraction) → GC/FID analysis
NJDEP EPH	USA New-jersey	-Aliphatic : C9-C12, C12-C16, C16-C21, C21-C40 -Aromatic : C10-C12, C12-C16, C16-C21, C21-C36	DCM extraction → 1 mL concentration → Fractionation (n-hexane : Aliphatic hydrocarbon & DCM : Aromatic hydrocarbon) extraction) → GC/FID analysis

C21, C21-C36으로 구성되었다.

각 분획분석법의 시료 전처리 비교 결과, 1차 시료 추출 시 TNRCC와 TPHCWG method는 n-pentane을 이용하는 반면, MADEP EPH와 NJDEP EPH method에서는 DCM을 이용하였다. 1차 추출 시 DCM을 추출용매로 사용한 MADEP 및 NJDEP method는 분획 추출 시 n-hexane으로 용매전이 하는 것을 확인할 수 있었다. gel column을 통한 지방 및 방향족 분획 추출 시 방향족 탄화수소의 추출용매는 모두 DCM을 사용하였다. 지방족 탄화수소의 추출용매는 n-pentane과 n-hexane이 사용되었으며, TNRCC, TPHCWG method에서는 n-pentane을, MADEP와 NJDEP EPH method에서는 n-hexane을 추출용매로 사용하였다. VPH method는 시료에 surrogate를 첨가하여 Purge & Trap 과정을 거친 후 기기분석을 통해 지방 및 방향족 탄화수소의 분획분석이 진행되는 것을 확인하였다. 각각의 TPH 분획분석법을 비교한 결과, VPH method를 이용한 분획분석은 휘발유 등 낮은 탄소수를 갖는 탄화수소가 주로 존재하는 시료의 분획분석에 사용하는 것이 적절하고, TNRCC, TPHCWG, MADEP EPH method 등의 분획분석법은 경유, 중유 등 높은 탄소수의 탄화수소가 존재하거나 탄화수소 범위가 넓은 시

료의 분획분석에 적절한 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 국내 수질오염공정시험기준에 제시된 TPH의 탄소수 범위(C8-C40)와 전처리 방법 등을 고려하여 지방 및 방향족 탄화수소의 분획 범위가 넓은 EPH method, TNRCC, TPHCWG 방법을 통한 TPH 분획분석을 고려하였으며, 분획분석법 중 분획 구간에 따라 분석방법의 차이가 발생하지 않는 TNRCC 1006 method를 기초로 하여 분획분석을 실시하였다.

TPH 분획 분석 시 위해성평가 모델 적용을 고려하고자 해외 연구사례 중 RBCA, CCME에서 실시한 유류오염부지 위해성평가에 관한 연구 중 TPH 분획 구간 설정과 각 구간 별 RfD 및 RfC에 관한 연구 자료의 비교 및 검토를 실시하였다(Table 7). RBCA와 CCME의 분획구간 비교 결과, RBCA는 탄소 수가 낮은 분획(지방 및 방향족 탄화수소 C5-C7)에 대해 좀 더 고려하였으며, CCME의 경우 탄소수가 큰 분획구간(지방 및 방향족 >C34)을 추가적으로 고려한 것을 확인할 수 있었다. RBCA 및 CCME에 제시된 RfD(reference dose) 및 RfC(reference concentration) 값 비교 결과, RfD 값의 경우 대부분 일치하였으나, 일부 분획에서 CCME에 제시된 값이 더 큰 것을 확인할 수 있었다. RfC의 경우, 지

Table 7. RfD (reference dose) and RfC (reference concentration) values of RBCA and CCME TPH fractions

	RfD (mg/kg/day)		RfC (mg/m ³)		
	RBCA	CCME	RBCA	CCME	
Aliphatic	C5-C6	0.06	18	-	
	C5-C6 (>53% n-hexane)	0.06	-	0.67	
	C6-C8	0.06	18	-	
	C6-C8 (>53% n-hexane)	0.06	5	0.67	
	C8-C10	0.1	0.1	0.5	1
	C10-C12	0.1	0.1	0.5	1
	C12-C16	0.1	0.1	0.5	1
	C16-C21	2	2	-	-
	C21-C34	1.6	2	-	-
	>C34	-	20	-	-
Aromatic	C5-C7	0.004	-	0.28	
	C7-C8	0.1	0.2	1.9	0.4
	C8-C10	0.04	0.04	0.2	0.2
	C10-C12	0.04	0.04	0.2	0.2
	C12-C16	0.04	0.04	0.2	0.2
	C16-C21	0.03	0.03	-	-
	C21-C35	0.03	0.03	-	-
	>C34	-	0.03	-	-

* RBCA Tool kit for chemical releases, version 2.0

* CCME, 2008, Canada-wide standard for petroleum hydrocarbons (PHC) in soil: scientific rationale supporting technical document

방향족 탄화수소 분획의 경우 C8-C16 사이의 구간에서 CCME에 제시된 값이 RBCA에 제시된 값에 비해 2배 큰 것으로 확인되었으며, 방향족 탄화수소 C7-C8 분획에서의 RfC 값은 RBCA에 제시된 값이 CCME에 제시된 값의 약 5배로 나타났다. TPH의 각 분획 별 위해도 결정 시, 각 분획의 발암성 여부에 대한 고려는 국내 토양 오염물질 위해성평가 지침(환경부고시 2018-61호)의 별지 제 4호 서식(총 위해도 결정-석유계총탄화수소)을 참고하여 TPH 각 분획에 대한 인자 적용은 비발암성 물질로 하였다. 추후 실시될 지하수에 대한 TPH의 분획 별 위해성평가에 분획 별 독성적 적용의 편리성을 고려하여 연구에 사용된 TPH 분획 분석방법으로 TNRCC 1006 method를 선정하였다.

3.5. 분획분석 적용가능성 평가

경유와 휘발유 표준용액을 1:1로 혼합 후 200 mg/L로 처리한 혼합액의 분획 분석 결과, DB-5 MS UI 컬럼의 TPH 농도는 204.7 mg/L, DB-5 HT 컬럼의 TPH 농도는 203.3 mg/L로 나타났으며, 회수율은 각각 102.3%, 101.7% 이었다(Fig. 3). 이는 TNRCC 1006 method에서

제시한 회수율(60~140%)과 비교할 경우에도 양호한 수치임을 확인할 수 있었다. 탄화수소의 결합 형태에 따른 분획별 농도의 경우, DB-5 MS UI 컬럼에서 지방족 탄화수소 분획 57.1 mg/L, 방향족 탄화수소 분획 147.6 mg/L로 나타났으며, DB-5 HT 컬럼에서는 지방족 및 방향족 탄화수소 분획이 각각 75.8 mg/L, 방향족 탄화수소 분획 127.5 mg/L로 분석되었다(Fig. 3). 지방 및 방향족 탄화수소의 분획별 분포비율 분석 결과, 지방 및 방향족 탄화수소가 주로 C8~C16 사이의 구간에 존재하는 것이 확인되었다(Fig. 4). 한편, DB-5 HT 컬럼을 사용할 경우, DB-5 MS UI 컬럼에 비해 유류오염물질 분석 시 baseline이 가려있는 현상을 확인할 수 있었다(Fig. 5). 국내 수질오염공정시험기준에 제시된 TPH 분석법은 노말알칼 표준용액(C8-C40)의 머무름시간에 해당하는 피크의 범위를 구분하고, 해당 피크의 면적을 합산하여 석유계탄화수소의 농도(mg/L)를 산출하는 것으로 알려져 있다. 즉, 물질 별 peak area를 각각 분석하는 단일 물질에 대한 분석과 달리 TPH 분석은 탄화수소의 탄소 수 범위에 해당하는 부분 전체의 합을 적분하므로 크로마토그램 바탕선(baseline)에 대한 고려가 이루어져야 한다. 또한, Kim et al.

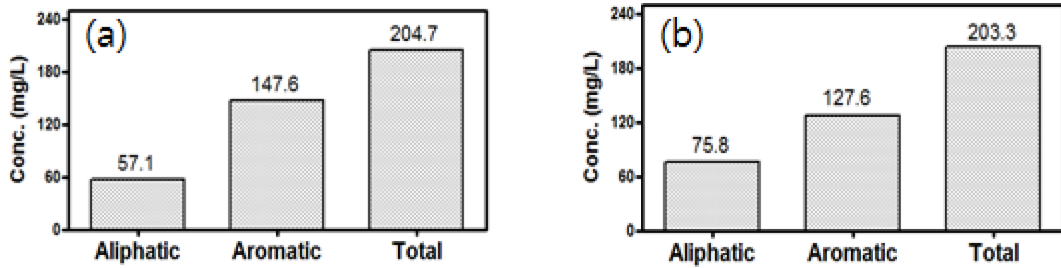


Fig. 3. Concentrations of aliphatic and aromatic hydrocarbons ((a) : DB-5 MS UI column, (b) : DB-5 HT column).

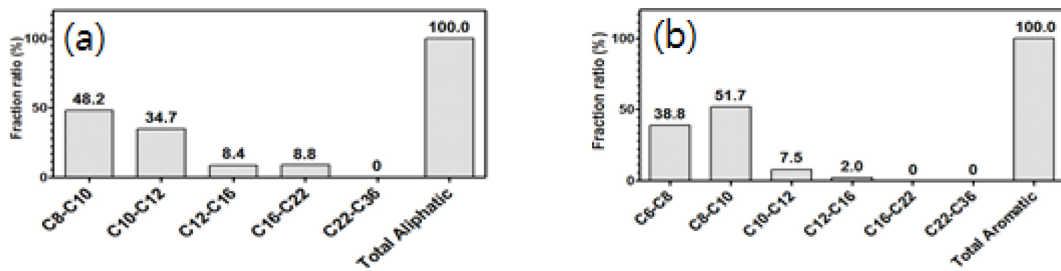


Fig. 4. Each fraction ratio of petroleum hydrocarbons (a) : aliphatic hydrocarbon, (b) : aromatic hydrocarbon.

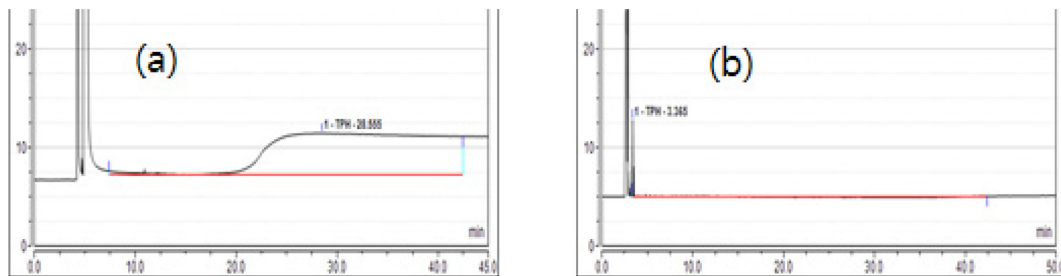


Fig. 5. Baselines of (a) DB-5 MS UI column and (b) DB-5 HT column analysis.

(2012)은 유류오염물질에 해당하는 물질 중 다환방향족탄화수소류(PAHs, polycyclic aromatic hydrocarbons) 분석 시 baseline이 상승할 경우, 분석하고자 하는 물질에 대한 정확한 오염평가가 어려울 수 있다고 언급하였다. 따라서 본 연구에서 사용한 두 종류의 컬럼 중 상대적으로 낮은 baseline을 보인 DB-5 HT 컬럼을 사용할 경우, DB-5 MS UI 컬럼에 비해 저농도 시료의 분석에 더 양호할 것이다.

일반적으로 경유(DRO, diesel range organics) 및 휘발유(GRO, gasoline range organics)에 존재하는 탄소 수 범위는 DRO와 GRO 각각 C10~C28, C6~C12 인 것으로 알려져 있다(API, 2001). 분획분석 결과, 경유 및 휘발유의 혼합물에 해당하는 탄소 수 범위인 C6~C28 범위 내에 모든 탄소가 포함되었으며, GRO 전체 및 DRO 일부를 포함하는 탄소 수 구간인 지방 및 방향족 탄화수소

C6~C12 구간에서 전체의 절반 이상의 탄화수소가 분포되는 것이 확인되었으므로(Fig. 4), 연구에 사용된 분석법이 유류오염물질의 분획분석에 적합한 방법인 것으로 나타났다.

한 편, 본 연구의 경유 및 휘발유 1:1 혼합물을 대상으로 한 분획 분석 결과는 EQC(equilibrium criterion) 시뮬레이션을 통해 경유 및 휘발유 1:1 혼합물의 분획 별 분포비율의 예측 연구를 실시한 Park and Park(2010)의 연구 결과와는 상이하였다. 본 연구에서는 지방족 탄화수소 분획이 주로 C8~C12에 분포되어 있던 반면, Park and Park(2010)의 연구결과와 비교하여 C5~C8 사이에 분포되어 있었다. 방향족 탄화수소 분획의 경우, 본 연구에서는 C16~C22 분획구간에서 탄화수소 분획이 검출되지 않은 반면, Park and Park(2010)의 연구에서는 C16~C21 분획구간에서 미량이나마 검출되었다. 이러한 차이가 발생한 이유는 본 연구와 Park and Park(2010)의 연구에서

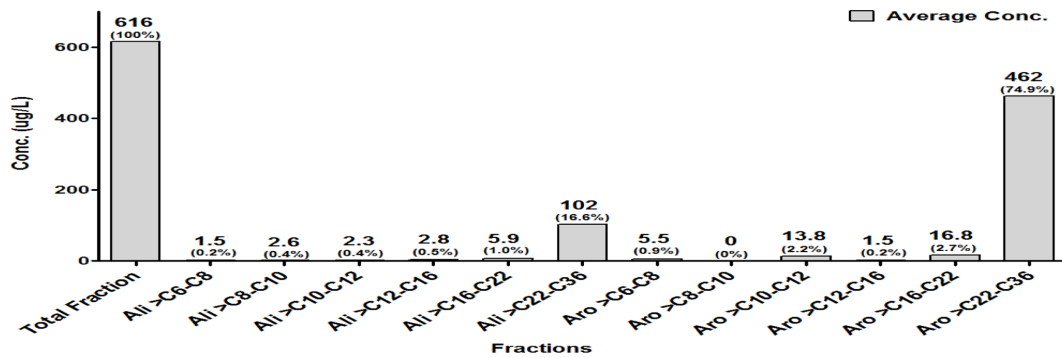


Fig. 6. Average concentrations of groundwater sample TPH fraction analysis.

사용한 유류오염물질이 경유 및 휘발유의 1:1 혼합액인 것은 동일하나, 본 연구에서는 경유 및 휘발유 혼합액을 Accu-standard에서 제조한 물품을 사용한 반면, Park and Park(2010)은 British petroleum 과 같은 해외 유류오염물질 성분 DB 등을 기반으로 유류오염물질의 각 성분의 함량 등이 설정되어 분획구간 별 구성물질의 조성, 분포 비율 등에서 차이가 발생한 것으로 보인다.

3.6. 조사지점 TPH 분획 분석 결과

재조사 결과 TPH가 검출된 11개 지점에 대한 TPH 분획분석을 실시하였으며, 분석 결과는 Table 5와 같다. 분획 분석 결과, TPH 농도 범위는 0.27~1.53 mg/L이었으며, 평균농도는 0.61 mg/L 인 것으로 나타났다. TPH 분석 결과와 비교할 경우 회수율은 47.5%~267.0%이었으며, 분획분석을 실시한 11개 시료의 평균농도 비교 시 회수율은 112.5%로 나타났다. 분획분석 시료 별 지방 및 방향족 탄화수소가 차지하는 분획비율 비교 결과, 전체적으로 방향족 탄화수소 분획이 지방족 탄화수소 분획에 비해 높은 경향을 보였다. 평균적으로 지방족 탄화수소 분획이 약 19%, 방향족 탄화수소 분획이 약 81%로 방향족 탄화수소 분획이 지방족 탄화수소 분획에 비해 4배 가량 높은 비율로 분포하는 것으로 나타났다. 탄소 수에 따른 분획구간 별 분포비율의 경우 지방 및 방향족 탄화수소 모두 탄소수가 큰 구간인 C22-C36 분획 구간에서 주로 검출되는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 6)

한 편, 2015년 미국 EPA에서는 Portland의 항구에 있는 특정 지하수 관정을 선별하여 지하수 관정의 TPH 분획 분석 및 위해성평가 연구를 실시하였는데, 그 결과는 본 연구결과와 상이한 경향성을 보였다(US EPA, 2015). 본 연구의 결과는 탄소수가 큰 분획구간인 C22-C36 분획 구간에서 대부분의 탄화수소가 분포되었던 반면, EPA의

연구결과에서는 방향족 탄화수소 C10-C12 분획이 가장 많이 분포되었고, 탄소수가 큰 구간인 C22-C36 구간에서는 TPH가 거의 검출되지 않았다. 이러한 차이가 발생한 이유는 본 연구에서는 오래된 주유소 주변 지하수 관정을 대상으로 TPH 분획분석을 실시한 반면, US EPA에서는 항구에 인접한 특정 지하수 관정을 선별하였다. 석유계 탄화수소가 환경 중으로 유출되어 풍화작용을 일으킬 경우 휘발성, 물 용해도 등 다양한 인자의 영향을 받게 되는데, 일반적으로 분자량이 클수록 휘발성과 같은 분해에 관련된 인자 값이 감소하는 경향을 보이므로 분해 속도가 상대적으로 더디기 때문이다(Lang, 2011). 또한 지방 및 방향족 탄화수소의 분획 별 biodegradation 의 경우, 지방 및 방향족 탄화수소 모두 그 구조가 복잡해지거나 분자량이 증가할수록 biodegradation 이 감소하는 경향을 보인다(Kaplan et al., 1996; Fedorak and Westlake, 1981). 그러므로, 본 연구에서 타 지역(Portland 항구 등)에 비해 탄소 수가 큰 분획구간(C22-C36)에서 대부분의 탄화수소가 검출된 이유는 오래 전 유출 된 유류오염물질의 성분 중 복잡한 구조를 갖고 분자량이 큰 물질들이 상대적으로 분해가 되지 않은 것과 연관성이 있을 것이다.

4. 결 론

본 연구는 유류오염물질이 지하수에 존재 시 분포 특성을 조사하여 합리적인 지하수 정화기준 개선을 위한 과학적 근거자료를 마련하고자 실시되었다. TPH 분획분석의 경우 해외에 제시된 TPH 분획분석법을 참고하였으며, 분획구간 별 TPH 성분비, 분획 분석 시료의 회수율 등을 고려하여 본 연구에서 사용된 TPH 분획분석법의 분석 적합성을 자체적으로 평가하였으며, 그 결과 분획분석에 적합한 것으로 판단되었다. 또한, 연구에 사용된 TPH 분획

분석법은 추후 실시될 유류오염물질의 분획 분석, 유류오염물질의 분획 별 위해성 평가 등 관련 연구의 기초자료로 활용될 수 있을 것이다. 국내 지역지하수 수질측정망을 이용한 지하수 중 TPH 분획 분석 결과, 지방족 및 방향족 탄화수소 분획 중 탄소 수가 큰 분획인 C22-C36 분획구간에서 TPH 성분이 가장 많이 검출되는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구 결과를 토대로 지하수 중 유류오염물질의 위해성평가를 실시할 경우 petroleum hydrocarbon이 상대적으로 많이 분포된 C22-C36 분획구간에서 위해성이 가장 크게 나타날 것으로 보이나, 현재까지는 위의 구간에 대한 독성평가 등 연구 자료가 다른 탄화수소 분획에 비해 부족한 실정이다. 따라서 앞에서 언급한 분획구간에 대해 위해성평가 시 영향을 미칠 수 있는 각종 인자에 대한 연구가 필요할 것이다.

사 사

본 논문은 환경부의 재원으로 국립환경과학원의 지원을 받아 수행하였습니다(NIER-2016-01-01-323).

References

- API, 2001, Frequently Asked Questions About TPH Analytical Methods for Crude oil, API Publication 4709, American Petroleum Institute Publishing Services.
- API, 2001, Risk-Based Methodologies for Evaluating Petroleum Hydrocarbon Impacts at Oil and Natural Gas E&P Sites, API Publication 4709, American Petroleum Institute Publishing Services.
- CCME, 2008, Canada-Wide Standard for Petroleum Hydrocarbons in Soil : Scientific Rationale - Supporting Technical Document, Canadian Council of Ministry of the Environment.
- Cey, E.E., Rudolph, D.L., Aravena, R., and Parkin, G., 1999, Role of riparian zone in controlling the distribution and fate of agricultural nitrogen near a small stream in southern Ontario, *J. Con. Hyd.*, **37**, 45-67.
- Choi, H.M., Lee, J.Y., and Park, Y.C., 2010, A study on groundwater quality and biodegradability at the petroleum contaminated sites of Kangwon and Gyeonggi provinces, Korea, *J. Soil & Groundwater Env.*, **15**(2), 24-33.
- Fedorak, P.M. and Westlake, D.W.S., 1981, Microbial-Degradation of aromatics and saturates in prudhoe bay crude-oil as determined by glass-capillary gas-chromatography, *Can. J. Microbiol.*, **27**, 432-443.
- Hyun, S.G., Woo, N.C., Shin, W.S., and Hamm, S.Y., 2006, Characteristics of groundwater quality in a riverbank filtration area, *Econ. Environ. Geol.*, **39**(2), 151-162.
- Jeong, S.W. and An, Y.J., 2007, Soil investigation strategies for soil risk assessment, *J. Soil & Groundwater Env.*, **12**(1), 36-43.
- Kim, J.Y., Kim, D.H., Kim, T.S., Han, J.S., Lee, J.Y., and No, H.J., 2012, Analytical method of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in petroleum contaminated soils - focused on the 16 US EPA Priority PAHs, *J. Soil & Groundwater Env.*, **17**(5), 20-30.
- Kaplan, I.R., Galperin, Y., Alimi, H.M., Lee, R., and Lu, S., 1996, Patterns of chemical changes during environmental alteration of hydrocarbon fuels. *Groundwater Monitoring & Remediation*, **16**, 113-124.
- Lang, D.A., 2011, Characterisation of polar unresolved complex mixtures in groundwater associated with weathered petroleum. Ph. D. *Curtin Univ.*, Department of Applied Chemistry.
- MADEP, 2004a, Method for The Determination of Extractable Petroleum Hydrocarbons (EPH), Massachusetts Department of Environmental Protection.
- MADEP, 2004b, Method for the Determination of Volatile Petroleum Hydrocarbons (VPH), Massachusetts Department of Environmental Protection.
- MOE, 2013, Development of Estimation and Modeling Techniques of Groundwater-Derived Pollution Load in Stream.
- Na, C.K. and Son, C.I., 2005, Groundwater quality and pollution characteristics at Seomjin river basin : pollution source and risk assessment, *Econ. Environ. Geol.*, **33**(3), 261-272.
- NJDEP, 2010, Analysis of Extractable Petroleum Hydrocarbon Compounds (EPH) in Aqueous and Soil/Sediment/Sludge Matrices, New Jersey Department of Environmental Protection.
- Oh, J.S., Kim, H.R., Lee, J.H., Kim, K.H., Choi, K.J., Kim, H.K., and Yun, S.T., 2018, Hydrochemical characteristics of groundwater in an area affected by pig carcass burial : leakage detection, *J. Soil & Groundwater Env.*, **23**(1), 30-40.
- Park, I.S. and J.W. Park, 2010, A novel total petroleum hydrocarbon fractionation strategy for human health risk assessment for petroleum hydrocarbon-contaminated site management., *J. Hazard. Mater.*, **179**, 1128-1135.
- 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 & Groundwater Env.*, **16**(4), 10-22.
- RBCA, 2007, Atlantic RBCA (risk-based corrective action) Version 3 : Ecological Screening Protocol for Petroleum Impacted Sites in Atlantic Canada - Scientific Rationale to Support the Adoption/Development of tier 1 Ecological Screening Levels for Soil, Surface water, Groundwater and Sediment, Atlantic PIRI.

TNRCC, 2001, TNRCC 1006 method.

TPHCWG, 1998a, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series : Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group.

TPHCWG, 1998b, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series : Selection of Representative Fractions Based on Fate and Transport Considerations, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group.

US EPA, 2015, Evaluation of Risk from TPH Fractions in Selected Groundwater Monitoring well Data for Portland Harbor Sites.

US EPA, 1996, Method 3630c Silica-gel Clean up (version 3).

Lee, E.J., Woo, N.C., Lee, B.S., and Kim, Y.B., 2008, Variation in nitrate contamination of shallow groundwater in a farmland in Gyeonggi-do, Korea. *Econ. Environ. Geol.*, **41**(4), 393-403.

환경부, 2016, 수질오염공정시험기준 ES 04502. 1b,

환경부, 2015, 토양오염공정시험기준 ES 07552. 1b.