

유류 바이오마커를 이용한 해양 유류오염사고 분석

임운혁*, 홍상희, 심원준, 오재룡

한국해양연구원 남해특성연구본부, uhyim@kordi.re.kr

유류 바이오마커(분자화석, 생물학적 지표)는 자연적으로 생성되는 생화학적 물질과 화학적인 구조가 밀접하게 관련된 유류내에 포함된 유기화합물이다. 생화학적 물질이 유류 바이오마커로 전환되는 것은 퇴적물의 초기숙성 과정중이나, 원유 기반암의 변성 과정 중에 발생한다. 자연계에 존재하는 방대한 양의 생화학 물질이 유류 바이오마커로 전환되어 원유내에 특징적인 화학 구조를 가지는 다양한 종류의 화합물질을 생성하게 된다. 석유탐사 지화학자들은 현생 생물, 근대의 퇴적물, 원유 그리고 기원석 연구를 통해 원유에 포함된 유류 바이오마커를 해석할 수 있게 되었으며 이러한 연구를 통해 유기물의 전구체 및 원유의 기반암 지층의 변성도를 알 수 있게 되었다. 또한 유류 바이오마커 자료는 환경법과학분야 (environmental forensics)에서도 결정적인 증거로 사용되고 있다.

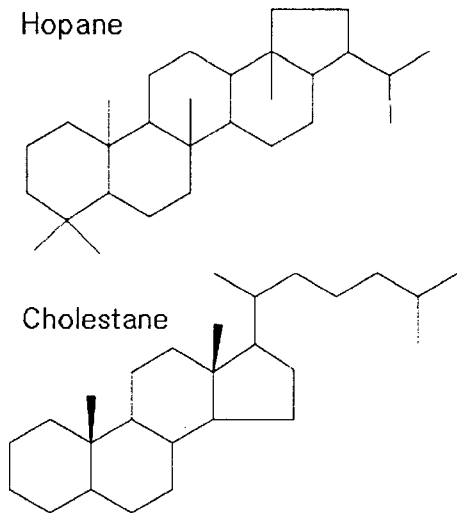


Figure 1. 환경법과학에서 널리 사용되는 대표적인 바이오마커 화합물의 구조

지질학적인 시간규모의 다양한 조건에서 생성된 모든 원유들은 필연적으로 특별한 유지문을 부여받게 된다. 동일한 지질학적인 시간대의 기반암내에서의 원유는 다른 시간대, 다른 기반암에서 기인한 원유와는 다른 특성을 보인다. 그러므로 유사한 시료들 간에 세밀한 비교가 요구되는 환경시료에서 유류 바이오마커는 결정적인 증거로 사용될 수 있다. 또한 풍화도 비교결과 바이오마커 화합물들이 다른 유류계탄화수소에 비해 분해가 쉽게 이루어지지 않는다. 생성조건에 따른 성상의 차이 및 풍화가 쉽게 진행되지 않는 특성 등으로 환경법과학 분야에서 바이오마커가 차지하는 비중이 점점 커지고 있다. 유출유 감식을 위한 선진적인 분석절차에

서도 바이오마커는 다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)와 더불어 결론을 이끌어내기 위한 결정적인 증거로 활용된다.

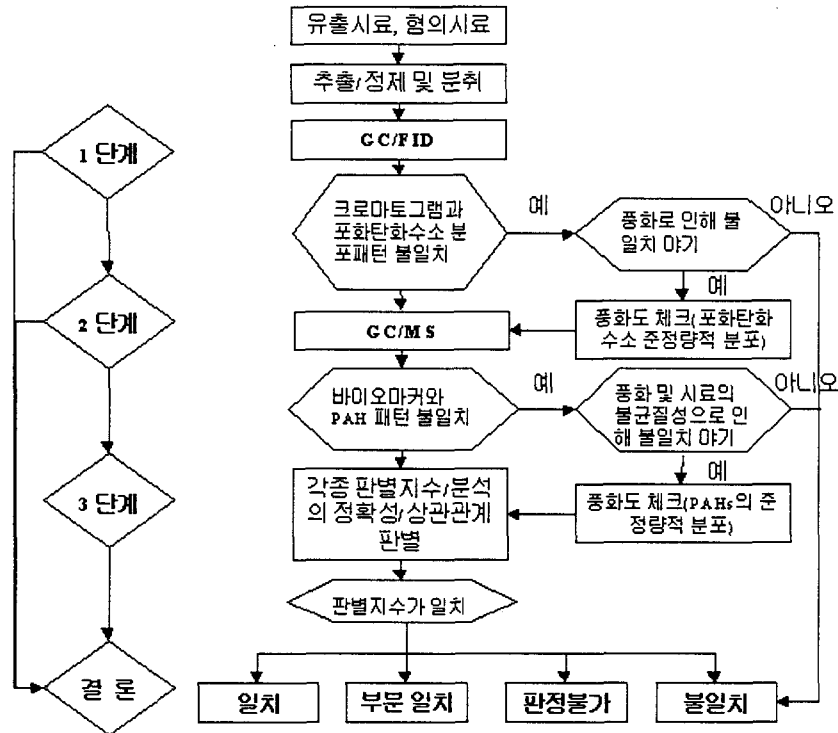


Figure 2. 유출유 감식을 위한 유지문법(fingerprinting)의 단계적인 분석계통도.

서해안에서 발생한 선박용 경유 유출사고 사례에 바이오마커화합물 분석을 포함한 3단계 유지문감식절차를 이용하여 사고유와 혐의유 사이의 상관성을 파악하였다. 사고시 다량의 선박용 경유가 사고해역으로 유출되었으며 조류를 따라 이동하다 양식장으로 흘러든 것이 목격되었다. 이에 시료를 채취하여 사고유와 혐의유 사이의 동일성 여부를 파악하기 위해 초기단계의 감식법을 이용하여 분석하였으나 환경적인 요인에 의해 감식에 어려움이 있었다. 사고해역은 양식장이 밀집한 지역으로 사고유 감식결과에 따라 민원발생의 소지가 많아서 과학적이고 체계적인 분석절차에 따른 유출유 감식이 절박한 상황이었다. 분석시료는 총 10점으로 4점의 시료는 유출사고가 발생한 선박 및 주변해역에서 채취되었고, 나머지 시료는 양식장 부근에서 채취되었다. 가장 논란이 된 부분은 가두리 양식장에서 발견된 유류(사고유)와 선박에서

유출된 유류(혐의유)와의 일치 여부였다.

시료의 분석은 Wang *et al.*(1995)의 방법을 따랐다. 수분을 제거한후 속 실렛방법으로 추출하였으며, 추출액은 실리카겔 컬럼을 이용하여 헥산 및 헥산:벤젠(50:50)으로 각각 알칸 및 바이오마커 화합물, PAH 부분을 분취하였다. 분취된 시료는 0.5 ml로 농축하여 알칸은 GC/FID, PAHs 및 바이오마커 화합물은 GC/MS를 이용하여 분석하였다.

1단계에서는 알칸의 패턴 및 판별지수를 분석하였다. 혐의유 그룹으로 지정된 사고선박 및 주변해역에서 채취된 4종의 시료는 알칸의 크로마토그램 패턴 및 판별지수가 일치하였다. 그러나 사고유 그룹인 나머지 시료들에서는 대부분 낮은 농도를 나타내 그 중 높은 농도를 보인 시료들만 대표적으로 분석하여 차후 분석에 이용하였다. 사고유와 혐의유를 비교분석하여 풍화에

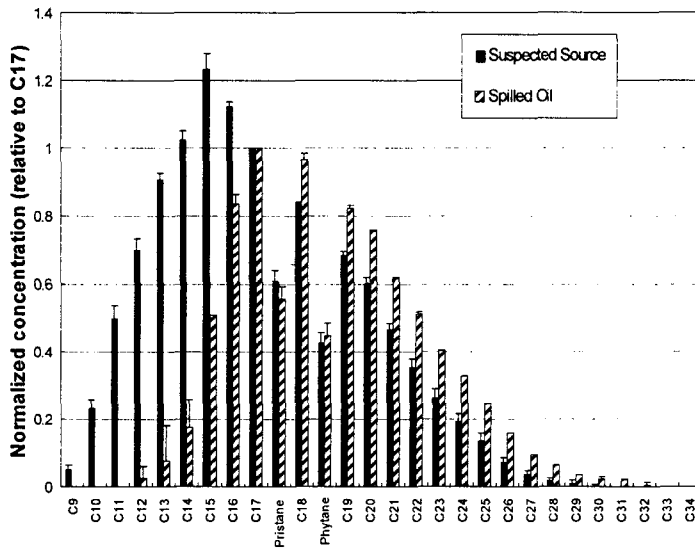


Figure 3. 알칸의 분포패턴을 이용한 풍화도 체크. 각 화합물은 C17로 표준화한 농도로 표시됨.

의한 영향이 있는지를 판별하였다. 풍화도 체크를 통해 C17을 기준으로 혐의유 그룹에서는 낮은 분자량이 더 많이 존재하였고, 사고유 그룹에서는 고분자량의 탄화수소가 우세하였다. 이러한 분포패턴은 전형적인 풍화의 영향으로 판독 가능하였다. 즉, 혐의유 그룹의 시료는 사고 직후 오전 8시 이전에 채취

되었으며, 양식장 그룹의 시료는 사고 후 12시간이상이 경과한 후 채취되었기 때문에 하계의 강한 햇빛과 파도 등에 의해 풍화를 받은 것으로 판단되었다. 그리고 알칸 바이오마커인 pristane, phytane을 이용한 판별지수 분석 결과 두 그룹간에 뚜렷한 차이를 발견할 수 없었다. 그러므로 1단계 분석결과 잠정적인 결론으로 사고유가 풍화에 노출되었고, 다음단계의 분석이 필요

함을 확인할 수 있었다.

Table 1. C17, C18, pristane, phytane을 이용한 오염원 판별지수.

	C17/Pri	C18/Phy	C17/C18	Pri/Phy	(C17+Pri)/(C18+Phy)
Suspected source group (I)	1.64	1.96	1.19	1.42	1.27
	1.58	1.88	1.19	1.41	1.26
	1.78	2.21	1.20	1.48	1.29
	1.60	1.89	1.20	1.41	1.27
Spilled sample group (II)	1.89	2.26	1.05	1.26	1.11
	1.72	2.08	1.02	1.23	1.09

유류에 포함된 PAHs의 대부분은 알킬화된 형태로 존재하며 고분자량 PAHs는 극히 미량이기 때문에 대부분 알킬화된 PAHs의 분포패턴 및 각종 지수로 오염원 판별 및 유사성을 감식하게 된다. 알킬화된 PAHs의 분포를 보면 혐의유 그룹은 나프탈렌, 플루오렌, 페난스렌, 크리센 모두에서 그룹간에 일치하는 분포양상을 나타냈다. 이에 반해 사고유 그룹은 나프탈렌을 제외하고 알킬화 정도가 높을수록 비중이 높아진 양상을 보였다. 일반적으로 이러한 분포양상은 풍화에 의한 영향을 나타내는 것으로 판독된다.

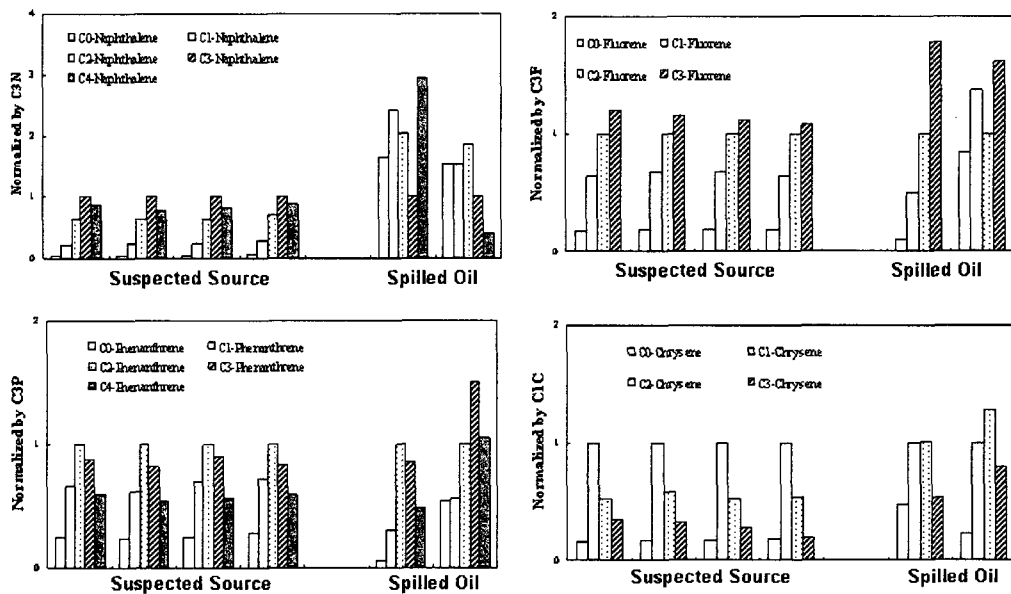


Figure 4. 알킬화된 PAHs (나프탈렌, 플루오렌, 페난스렌, 크리센)의 분포.

Table 2. PAHs 오염원 판별지수

	Suspected Source				Spilled Oil	
¹ C3N/C3P	0.67	0.70	0.65	0.71	0.17	0.61
² 2mP/1mP	0.56	0.57	0.58	0.58	0.59	0.56
³ 4mD/1mD	0.87	0.88	0.93	0.90	0.84	0.85

¹ C3-Naphthalene/C3-Phenanthrene

² 2-methylphenanthrene/1-methylphenanthrene

³ 4-methyldibenzothiophene/1-methyldibenzothiophene

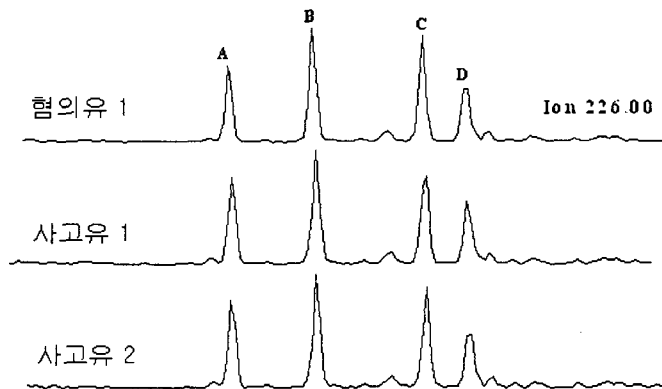


Figure 5. 선택적 이온 226(C3-Dibenzothiophen)에서 검출된 피크 패턴.

피크이다. 4종의 피크는 모든 료에서 일률적으로 나타났으며 상호간의 비율 또한 대부분 일치하였다. 정밀분석 결과 이들 피크는 저유황경유에서 고유하게 나타나는 특징으로 고유황원유에서 탈황과정 혹은 원산지에 따른 차이를 반영하고 있다. 이들 피크의 존재 및 일정한 비율로 미루어 혐의유와 사고유 그룹 모두 저유황경유임을 확인할 수 있었다.

일반적으로 경유의 경우 극미량의 바이오마커 화합물을 포함하고 있는 것으로 알려져있다. 그러나 이번 분석결과 유출사고 관련 시료들은 모두 검출한계이상의 바이오마커 화합물을 함유하고 있었다. 바이오마커 화합물들은 풍화에 강해 대부분 최종단계까지 남아있는 것으로 알려져있다. 이번 연구에서 분석결과가 제시된 것은 Hopane과 Sterane으로 유지문분석법에서는 가장 일반적으로 사용되는 바이오마커 화합물이다. 선택적 이온 191에서 검출된 hopane 계열의 바이오마커와 217, 218에서 검출된 sterane 계열의 바이오마커의 크로마토그램 분석결과 혐의유와 사고유 사이에 차이점을 발견할 수

PAHs에서 많이 이용되는 오염원 판별지수를 이용해 두 그룹의 유사성을 비교하였다. 여기서 이용된 3가지의 지수 모두 혐의유 그룹내서는 유사한 결과를 나타냈다. 또한 C3N/C3P를 제외하고 나머지 두 지수는 두 그룹간에 유사한 결과를 보였다. C3N/C3P 지수의 경우 사고 초기에 주로 이용되는 지수로 풍화가 많이 진행된 상황에서는 낮은 값을 나타낼 수 있다.

그리고 이번 분석에서 특이하게 나타난 특징 중의 하나는 C3-dibenzothiophene

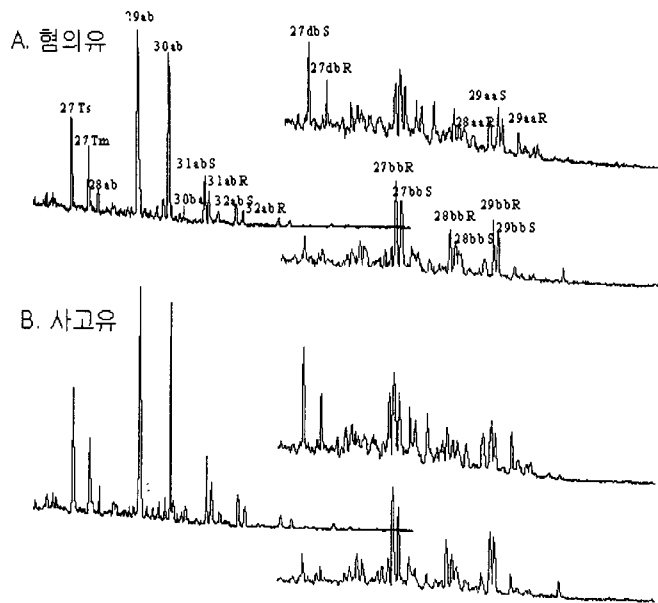


Figure 6. 사고유와 혐의유에서 대표적으로 나타난 바이오마커화합물의 크로마토그램. 좌측은 hopane (m/z 191), 우측은 sterane 화합물(m/z 217, 218).

없었다. 그리고 최종적으로 널리 사용되는 바이오마커를 이용한 10가지의 판별지수에서도 혐의유와 사고유 그룹 간에는 서로 일치하는 결과를 나타냈다.

이번 연구의 결과는 유류 오염 사고시 유출유 감식에 있어서 바이오마커가 신뢰성 있는 자료를 산출함을 보여주었다. 사고유의 경우 풍화에 의해 알칸이나 PAHs의 분포특성이 영향을 받은 것으로 나타났으나, 바이오마커 화합물 및 다양한 판별지

Table 3. 사고유 판별에 이용된 바이오마커 지수

Ratio	Suspected Source				Spilled Oil	
	St. 7	St. 8	St. 9	St. 10	St. 2	St. 5
%27Ts	56.69	58.98	59.32	59.31	58.83	64.26
%28ab	12.37	12.72	13.71	14.18	12.80	12.12
%29ab	57.87	58.18	57.80	57.37	58.87	60.86
%31abS	59.49	61.12	57.15	60.53	57.15	59.62
%32abS	60.25	56.74	59.28	62.40	58.53	59.73
%27dia	49.70	49.78	46.27	50.23	47.27	48.23
%29bb	55.34	51.68	51.03	52.59	49.01	43.62
%27bbSTER	46.11	44.71	46.38	45.41	45.88	41.18
%28bbSTER	23.87	25.03	23.94	23.78	23.67	22.59
%29bbSTER	46.11	44.71	46.38	45.41	45.88	41.18
Index of Biomarker						
%27Ts	100*(27Ts/(27Ts+27Tm))					
%28ab	100*(28ab/(28ab+30ab))					
%29ab	100*(29ab/(29ab+30ab))					
%31abS	100*(31abS/(31abS+31abR))					
%32abS	100*(32abS/(32abS+32abR))					
%27dia	100*(27dbS+27dbR)/(27dbS+27dbR+27bbR+27bbS)					
%29bb	100*(29bbR+29bbS)/(29bbR+29bbS+29aaS+29aaR)					
%27bbSTER	100*(27bb(S+R))/(27bb(S+R)+28bb(S+R)+29bb(S+R))					
%28bbSTER	100*(28bb(S+R))/(27bb(S+R)+28bb(S+R)+29bb(S+R))					
%29bbSTER	100*(29bb(S+R))/(27bb(S+R)+28bb(S+R)+29bb(S+R))					

수는 혐의유와 대부분 일치하는 결과를 나타냈다.