

2차원 가스크로마토그래프를 이용한 해양유출유 감식기법 연구

이완섭 · 이상진 · 김차수 · 오현정 · 김한규

해양경찰청 연구개발센터

Study for Oil Spill Source Identification by Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography

Y.S.Lee · S.J.Lee · C.S.Kim · H.J.Oh · H.G.Kim *

R&D Center Korea Coast Guard

요 약 : 모든 원유(crude oil)와 제품유(petroleum product)는 서로 구별되는 탄화수소특성을 가지고 있다. 원유의 경우 산지별로 고유한 특성을 지니고 있으며, 제품유의 경우 같은 유종이라 할지라도 그 원료가 되는 원유의 특성, 생산과정, 생산시기 등에서 차이점이 발생한다. 즉, 생산시기가 동일하다 할지라도 선박의 연료탱크내에 남아있는 잔류유와의 혼합 등에 의해 구별되는 특징을 가지게 되며 이러한 특성을 이용한 기법을 유지문기법(oil fingerprint method)이라 한다.

본 연구에서는 최근 새로운 유지문기법으로 활용 가능성이 대두되고 있는 2차원 가스크로마토그래프(Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography)를 이용하여 기존의 가스크로마토그래프(GC)와 가스크로마토그래프 질량분석기(GC/MS)와의 분석방법 비교 등을 통해 유지문 분석기법의 실효성에 대해서 논하고자 한다.

핵심용어 : 유지문, 2차원가스크로마토그래프

ABSTRACT : A distinctive difference of hydrocarbon in crude oil and petroleum products exists. Depending on the origin where it comes from, crude oil shows its own unique pattern which is different from petroleum products containing characteristics according to their operating process and production period. A process of mixing behavior in a tank containing residual amounts of oil draws its own pattern when analysis is conducted. The analytical process described above is named oil fingerprint method. This study investigates an effectiveness of the method for comparing data sets produced by conventional gas chromatography with mass spectrometer (GC/MS) and comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC X GC) which is known as powerful new technology for chemical analysis.

KEY WORDS : oil fingerprint method, Two Dimensional Gas Chromatography

1. 서 론

우리나라 항만 및 주변해역의 해상교통량은 매년 증가하고, 고속화·대형화 하고 있어 연평균 약 400여건의 해양오염사고가 발생하고 있으며 발생위험성도 점점 증대되고 있는 실정이다. 우리나라는 대부분의 원유를 수입에 의존하고 있고 수입경로는 유조선을 이용한 해상수송로를 통해 이루어지고 있다..

수출입 화물선 등과 연근해에서 활동하고 있는 선박 등의 폐유 불법배출과 해난사고로 인한 유류유출사고가 빈번하게 발생하고 있고 정유사와 산업시설이 밀집해 있는 서해와 남해에는 대형유조선 및 연안 유조선등의 빈번한 운항이 사고위험성을 가중시키고 있어 유출원(source of oil

spill)의 신속한 적발과 오염지역 확인 등의 분석기법이 절실하게 요구되고 있다.

해상에 유출되는 기름으로는 원유(crude oil), 연료유(refined petroleum), 윤활유(lubrication) 및 유성혼합물인 선저폐수(bilge), 폐기물, 위험·유해물질(HNS) 등으로 나눌 수 있다. 유출형태로는 고의적인 불법 배출, 밸브 오조작 및 기계적 결함으로 인한 유출, 그리고 충돌, 좌초, 침몰 등 해난사고에 의한 유출로 구분될 수 있다. [Table 1]은 최근 5년간 발생한 전체적인 해양오염사고 현황을 나타내었다.

해양유출물질의 감식·분석업무는 선박의 국가간 항행 특성 때문에 국내는 물론이고 국제적인 업무 성격을 가지고 있어 분석능력 등이 이에 걸 맞는 수준을 유지해야만 하고 대형 오염사고시 방제방법의 결정, 오염지역의 확인 및 불명오염사고의 행위자 적발 등을 위해 정확하고 신속한 기법을 필요로 한다.

* 김한규 : 정회원, khg50@kcg.go.kr 032)835-3233

[Table 1] 최근 5년간 해양오염사고 건수 및 유출량

년 도		계	1kl미만	1 ~ 10kl	10 ~ 30kl	30 ~ 100kl	100kl이상
총계	건수	1,835	1,696	88	29	17	5
	유출량 (kl)	-	92.4%	4.8%	1.6%	0.9%	0.3%
		4,407.7	124.7	260.2	456.9	850.8	2,715.1
		-	2.8%	5.9%	10.4%	19.3%	61.6%
	2001	455	428	22	1	3	1
	2002	385	363	15	4	2	1
	2003	297	263	23	3	6	2
	2004	343	315	16	9	2	1
	2005	355	327	12	12	4	-

현재의 유용한 분석기법으로는 가스크로마토그래프(GC: Gas Chromatograph), 적외선분광광도계(IR:Infrared Spectroscopy), 형광분광광도계(FL:Fluorescence Spectroscopy)를 이용한 방법들이 있으며 GC/MS는 이용한 분석방법은 보완적으로 사용되는 감식기법이다. 이러한 기법들은 주시험법과 선택적·보완적 시험방법으로 시스템을 구성하고 있다.

주 시험법으로 사용하고 있는 크로마토그래피 기술은 복잡한 화합물의 분리를 위한 기기분석방법으로 개별화합물을 정량 또는 정성하는 목적으로 사용된다. 분석기기의 발전과 더불어 빠르고 다양한 분석방법이 개발되고 있는데 특히, 최근에 다양한 활용성이 기대되고 있는 것이 이차원 가스크로마토그래프(GC×GC) 기법이다.

본 연구에서는 최근 새로운 유지분기법으로 활용 가능성이 대두되고 있는 2차원 가스크로마토그래프(Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography, GC×GC)를 이용하여 기존의 가스크로마토그래프(GC)와 가스크로마토그래프 질량분석기(GC/MS)와의 분석방법 비교 등을 통해 유지분 분석기법의 실효성에 대해서 논하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험 유종

연구에 사용된 기름시료는 1종의 원유(crude oil)와 2종의 제품유(product oil)를 사용하여 GC, GC/MS, GC×GC를 이용하여 분석하였다. [Table 2]는 실험에 사용된 유종을 나타내었다.

[Table. 2.] 실험유종

연번	구 분	유 종	제조사	비 고
1	원 유	이란해비	-	경시변화
2	제품유	경 유	SK	해상용
3	제품유	MF100	SK	해상용

2.2 가스크로마토그래프(Fast GC-FID)

가스크로마토그래프는 GC 2010(Shimadzu, Japan)을 사용하였다. 기체크로마토그래프법(gas chromatography)은 기름중의 포화탄화수소류를 불꽃이온화검출기(flame ionization detector)가 부착된 기체크로마토그래프(gas chromatograph)로 분리·분석하여 얻어진 정보를 피크패턴에 의하여 유종의 식별과 동질여부를 판정하는 방법이다.

이 방법은 적외선분광광도계(IR)나 형광분광광도계(FL)로 분석하는 방법보다 선택성이 높고 분리능력이 뛰어나며 높은 재현성으로 유출유 분석의 주시험법으로 사용되고 있다. 탄화수소화합물은 비등점에 따라 분리관에서 분리되고 불꽃이온화검출기(FID)로 측정되어 기록계에 각기 고유의 chromatogram을 나타낸다. GC분석방법은 패스트 가스 크로마토그래프를 이용하여 분석하였다. [Table 3]은 GC의 분석조건을 나타내었다.

2.3 가스크로마토그래프 질량분석기(GC/MS)

가스크로마토그래프 질량분석기는 GC 2010과 QP2010을 결합한 시스템(Shimadzu, Japan)을 사용하였다

GC/MS를 이용한 해상유출유 감식·분석방법은 GC-FID에서 확인하기 곤란한 경우 또는 보완적인 방법으로 사용되는 방법이다. GC의 전체적인 패턴분석과 달리 개별적인 타겟이온의 패턴분석이 가능하여 경시변화된 유출유와 혐의유 식별에 보완적으로 사용되는 기법이다.

이 분석방법은 26개의 대표적인 타겟이온(target ion)을 선정한 선택이온모니터링(selected ion monitoring)방식을 사용하여 분석하였다. 주요 분석 대상물질은 크게 지방족(aliphatic)과 방향족(aromatic)계열로 구분할 수 있으며 세분하면 alkane(m/z 85, 113, 183), PAHs(C2N~C4N, P/A~C3PA etc), 황(sulfur)을 포함한 PAHs(D~C3D), 그리고 biomarker로 알려진 m/z 191, 217, 218등이다. 필요한 경우 Fluorenes(COF~C3F) 또는 Chrysenes(COC~C3C)등을 포함할 수 있다. GC/MS 분석을 위해 F1, F2 분석은 별도로 하지 않고 n-Hexane으로 추출한 whole oil을 사용하였다.

[Table. 4.]는 GC/MS의 분석조건을 나타내었다.

2.4 2D GC(GC×GC) 가스크로마토그래프

2D GC(GC×GC)는 LECO사 Thermal Modulator를 장착한 Agilent 6890 GC를 사용하였다.

[Table. 3.] GC Experimental Conditions

Columns	10m×0.18mm ID×0.18 μ m film, 100% dimethyl polysiloxane(VB-1) 80 $^{\circ}$ C(1min hold)~300 $^{\circ}$ C @ 15 $^{\circ}$ C/min
Injection	Split 300 $^{\circ}$ C
Detection	FID 320 $^{\circ}$ C
Flow	N2 at a constant flow of 1.2ml/min

[Table. 4.] GC/MS Experimental Conditions

Columns	30m×0.25mm ID×0.25 μ m film, 5% diphenyl 95% dimethyl polysiloxane(DB-5ms) 60 $^{\circ}$ C(0.5min hold)~300 $^{\circ}$ C @ 6 $^{\circ}$ C/min
Injection	Splitless 300 $^{\circ}$ C
Ion Source temperature	200 $^{\circ}$ C
Mode	Selected Ion Monitoring
Flow	He at a constant flow of 1.2ml/min

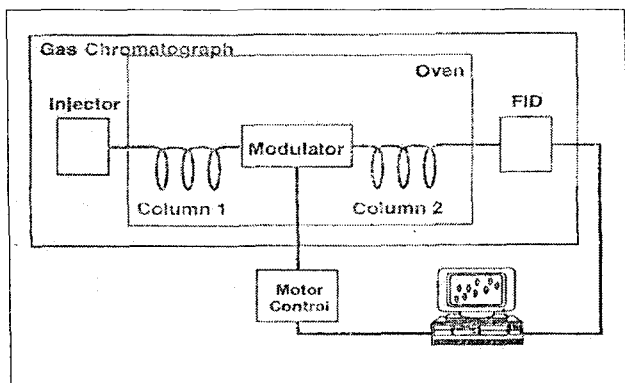
[Table. 5.] GC×GC Experimental Conditions

Columns	1st column	10m×0.18mm ID×0.18 μ m film Rtx-5
	Main oven	40 $^{\circ}$ C(0.2min hold)~320 $^{\circ}$ C(1min hold) @ 15 $^{\circ}$ C/min
	2nd column	1m×0.1mm ID×0.1 μ m film Rtx-1701
	2nd oven	40 $^{\circ}$ C offset from main oven
Injection	Split 250 $^{\circ}$ C	
Detection	FID 250 $^{\circ}$ C	
Flow	He at a constant flow of 1.5ml/min	
Modulator	temperature	30 $^{\circ}$ C offset from main oven
	frequency	5s with a 1s hot pulse time

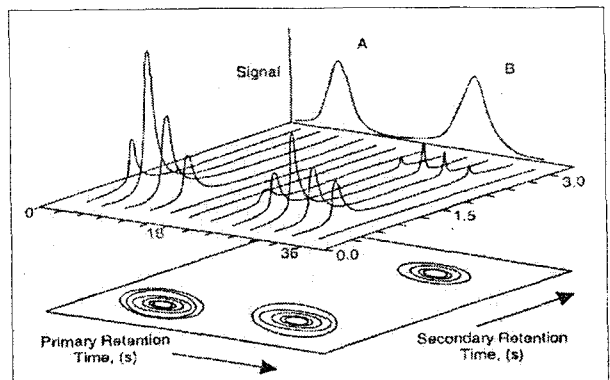
크로마토그래피는 복잡한 화합물의 분리를 위한 기기분석법으로 개별화합물을 정성 혹은 정량하는 목적으로 사용된다. 기름과 같은 복잡한 화합물을 대상으로 할 때 모든 화합물을 단일분리차원에서 분리하는 것은 어려운 경우가 많이 있다. 그래서 이러한 복잡한 화합물을 분리하기 위해 다차원분리기법이 개발되게 되었다.

comprehensive 분리라는 개념은 모든 시료가 분리기작에 노출되는 것으로 정의될 수 있다. Giddings[15]에 의하면 분리가 다종의 분리차원을 포함하게 되면 “종합적인 다차원분리 분리”는 모든 시료가 모든 차원의 분리기작에 노출되고 연이은 분리차원은 이전의 분리차원에서 분리된 정보를 보유하게 되는 것으로 정의하고 있다.

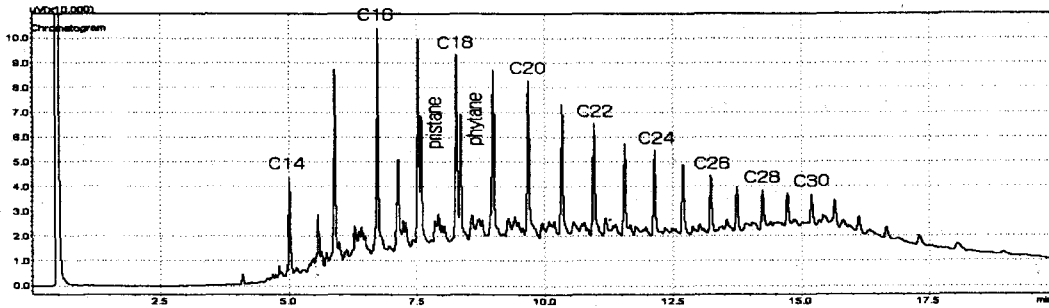
[Fig. 1.] GC×GC System [16]



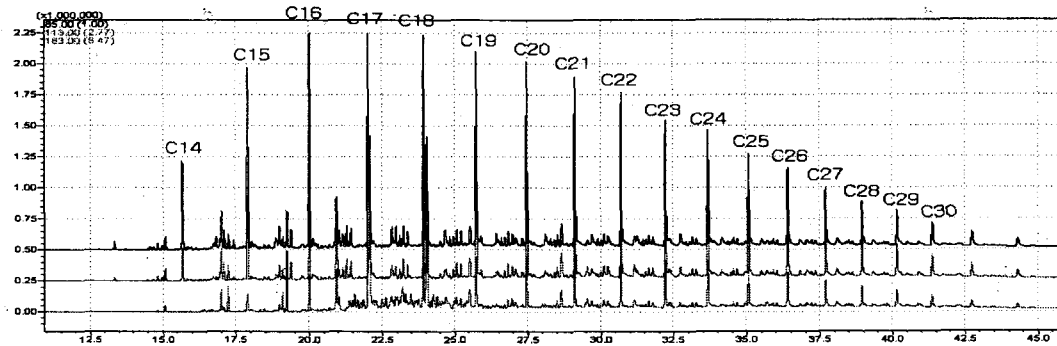
[Fig. 2.] 2D GC 데이터 생성원리 [16]



[Fig. 3.] GC를 이용한 경시변화된 Iranian heavy crude oil의 크로마토그램



[Fig. 4.] GCMS를 이용한 경시변화된 Iranian heavy crude oil의 이온크로마토그램



GC×GC 시스템은 우선 직교하는 컬럼이 있어야 하며, 인터페이스(interface)나 모듈레이터(modulator)를 통해 이 두 컬럼이 연결되어 1st 컬럼(first column)에서 나오는 화합물을 샘플링하거나 모아서 주기적으로 2nd 컬럼(second column)으로 유입해야 한다. GC×GC 시스템으로 주입된 시료는 일반적인 일차원 GC와 마찬가지로 먼저 일차컬럼에서 크로마토그래피적인 분리가 일어난다. 분리된 화합물은 바로 검출기로 연결되지 않고 이차컬럼에서 나온 화합물은 모듈레이터로 들어간다. [Fig. 1]은 기본적인 GC×GC 시스템의 개략도 나타내었다.

이 모듈레이터는 화합물을 일정한 시간동안 모아서 짧은 크로마토그래피 펄스 형태로 이차컬럼으로 주입하게 된다. 그리고 나서 이차컬럼에서 또 다른 부분을 모아서 이차컬럼으로 보낼 준비를 하게된다. 이 기간동안 이차컬럼에서는 이전 부분의 분리가 발생하게 된다. 이차컬럼에서는 일차컬럼에서 발생하는 분리과정과는 독립적으로 분리가 이루어진다. 최종적으로 이차컬럼을 통과한 화합물들은 검출기에 도달해서 일련의 크로마토그램을 생산하게 된다.

[Fig. 2]는 GC×GC 데이터 생성원리를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

해상유출유 감식기법의 주시험법으로 사용되고 있는 패스트분석방법(fast column analysis)은 충진컬럼법과 모세관컬럼법의 두 가지 장점을 모은 것으로 충진컬럼에 비해 분석시간을 1/2 단축하여 하면서도 모세관컬럼의 정밀분석

을 가능케 하는 새로운 분석기법이다.

모세관컬럼(capillary column)에서 분리되는 Pristane (C19H40, 2,6,10,14-Tetramethylpentadecane)과 Phytane(C20H42, 2,6,10,14-Tetramethylhexadecane)은 n-Heptadecane(C17), n-Octadecane(C18)과 함께 나타나는 커플피크(couple peak)이며 기름임을 나타내주는 바이오마커(biomarker)의 일종이다.

Pristane과 Phytane을 가지고 Pri/phy의 비와 C17과의 높이비(C17/pr)와 C18과의 높이비(C18/phy)를 이용하여 감식하는 방법이 매우 유용하게 사용된다.

해상유출유와의 동질여부를 밝히기 위해서는 분석된 GC-FID의 크로마토그램 패턴의 유사성을 분석하여야 한다. 일반적으로 피크로 구성된 패턴은 a) 최초로 검출된 peak의 탄소수, b) 최후에 검출된 peak의 탄소수, c) 최대 peak 높이를 나타내는 탄소수 d) peak의 정점을 이루고 있는 선의 흐름, e) peak의 바탕선을 이루고 있는 선의 흐름, f) pristane, phytane과 C17, C18의 높이비, g) UCM(unresolved complex mixture)의 분포 등을 분석하여 동질·유사성의 판단을 내릴 수 있다.

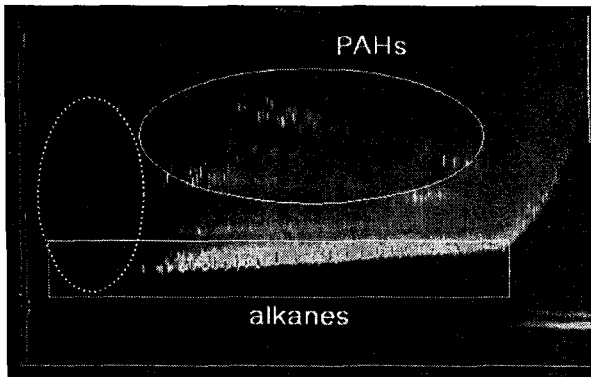
[Fig. 3]는 GC를 이용한 경시변화된 Iranian heavy crude oil의 크로마토그램을 나타내었다.

가스 크로마토그래프 질량분석기(GC/MS)의 분석방법은 일종의 다차원적인 분석으로 볼 수 있다. 질량분석기를 검출기로 이용하게 되면 크로마토그래피의 분리와 질량스펙트럼 정보를 추가하게 되므로 다차원적인 결과를 얻을 수 있다.

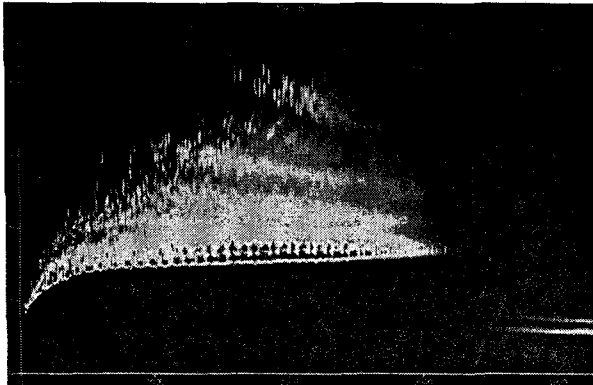
[Fig. 4]는 이란헤비유의 m/z 85, 113, 183의 패턴을 나타내었다. GC/MS를 이용한 분석은 기름중의 다환방향족 탄화수소류 및 황화합물의 패턴비교에 매우 유용한 방법이다.

2차원 GC×GC시스템은 기존의 단일 GC의 분리한계를 극복하기 위하여 최근에 개발된 가스크로마토그래프 시스템으로서 서로 다른 두 상(phase)의 컬럼에서 분리가 이루어지도록 구성되어 있다.

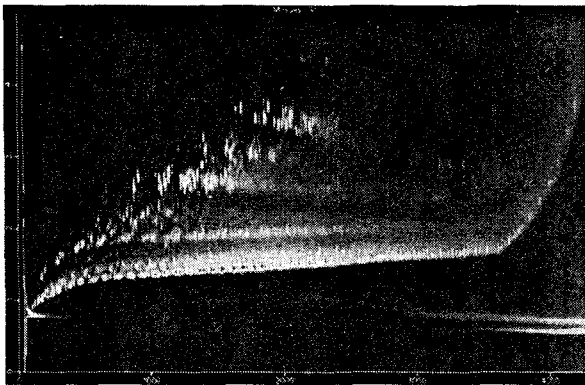
[Fig. 5.] GC×GC를 이용한 contour plot chromatogram



(a) 이란헤비유(Iranian heavy crude oil)



(b) 경유(gasoil)



(c) MF100(marine fuel oil)

서로 다른 두상의 컬럼, 즉 1st 컬럼은 GC의 메인오븐을 사용하며 2nd 컬럼은 독립적인 온도조절이 가능한 자체오븐(mini oven)을 가지고 있다.

이 두 컬럼의 연결부는 모듈레이터(modulator)가 장착되어 있어 1st 컬럼에서 분리된 성분을 잠시 보관(trap)하였다가 다시 2nd 컬럼으로 용리(elution)시켜 1st 컬럼에서 분리하지 못한 성분을 2nd 컬럼에서 다시 분리하는 원리이다.

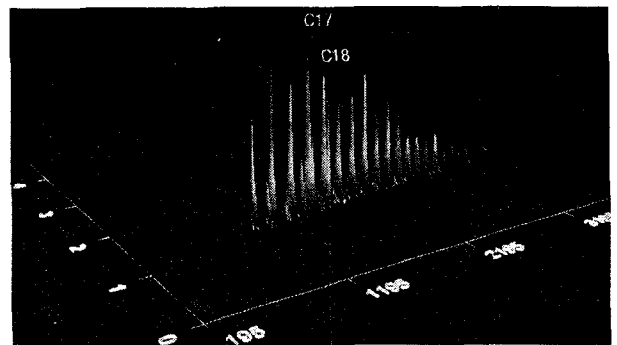
모듈레이터는 hot jet 2개, cold jet 2개 총 4개의 jet로 구성되어 1st 컬럼에서 분리된 성분이 2nd 컬럼으로 도입되기 직전 cold jet에서 액체질소를 이용한 냉각방식으로 물질을 트랩한다. 그리고 hot jet에서는 고온의 압축공기를 이용하여 2nd 컬럼으로 물질의 도입시킨다.

유출유는 지방족(aliphatic)과 방향족(aromatic)성분으로 구분할 수 있는데 1st 컬럼에서는 지방족분리가 주로 일어나고 2nd 컬럼에서는 방향족물질이 주로 분리가 일어나는 것을 알 수 있다.

[Fig. 5]은 실험유종에 대한 2차원 GC의 contour plot chromatogram을 나타내었다. [Fig. 5]의 (a)는 contour plot chromatogram에 나타난 이란헤비유유의 주요 구성성분을 대략적으로 분류하여 나타내었고 점선으로 표시된 구역은 (b)와 (c)의 그래프와 달리 저비점탄화수소가 나타나 있지 않는데 이는 시료의 경시변화로 인한 결과이며 [Fig. 3]과 [Fig. 4]에서의 GC와 GC/MS와의 결과와 같다.

[Fig. 6.]은 이란헤비유의 2D 크로마토그램을 Surface plot의 형태로 나타내었다.

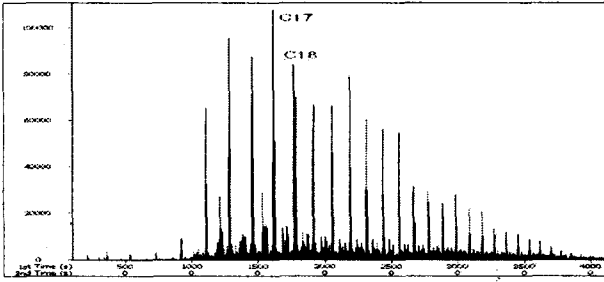
[Fig. 6.] 2D GC의 Surface plot(이란헤비유)



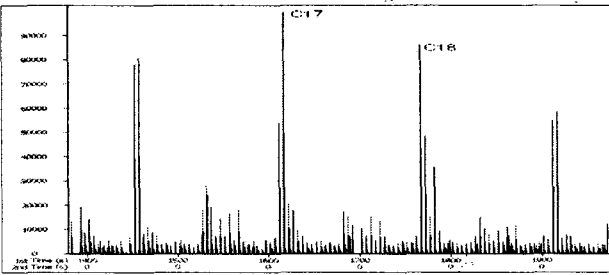
[Fig. 7]에서와 같이 2D GC에서도 GC와 GC/MS처럼 동일한 형태의 스파이크 크로마토그램(spike chromatogram)을 얻을 수 있다. 단일 GC에 비해 분리도가 높아 그래프가 좀더 세분화되어 있는 것을 알 수 있다.

[Fig. 8]과 [Fig. 9]은 [Fig. 7]의 이란헤비유 분석결과를 세밀하게 나타내었다. 단일 GC결과와 비교하면 알칸(alkanes)성분 이외에도 많은 다른 성분들이 검출되는 것을 알 수 있다. 또한 일정부분을 구획하여 입체적으로 물질의 구성피크를 관찰할 수 있어 해상유출유 감식과 같은 패턴분석에 있어 매우 유용한 것을 알 수 있다.

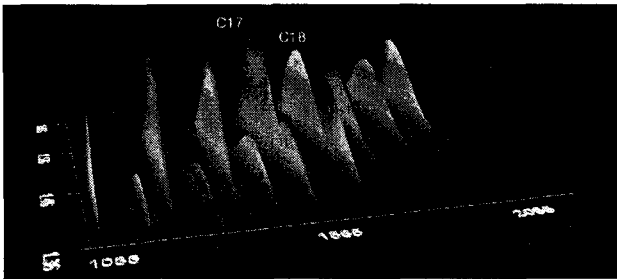
[Fig. 7.] 2D GC를 이용한 이란헤비유의 그래프



[Fig. 8.] 2D GC를 이용한 이란헤비유 nC16~nC19영역



[Fig.9.]2D GC를 이용한 이란헤비유 nC16~nC19영역



4. 결 론

일반적으로 단일 GC에서는 유사성분의 경우 분리가 어려웠다는 점이다. 2D GC(GC×GC)에서는 서로 다른 두 가지 상(phase)의 컬럼을 단 한번의 분석을 통하기 때문에 1차원에서 분리되지 못한 피크를 2D 또는 3D로 확인할 수 있어 동일시료에 대하여 단 한번의 분석만으로도 원하는 결과를 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다.

복잡한 유류계탄화수소는 수천종의 화합물로 구성되어 분리가 매우 어려운 화합물이다. 이러한 복잡한 화합물의 경우 개별화합물을 정성, 정량하기 앞서 같은 계열의 화합물을 우선적으로 분리해내는 패턴분석에 아주 유용하게 사용될 수 있다.

단점으로는 기기취급의 어려움이 예상되며 분석시간의 다소 많이 소요되는 경향이 있다.

2D GC(GC×GC)는 단일 GC에 비해 감도 증대효과와 분리능이 매우 우수한 것으로 나타났으며 GC/MS와는 기능면에 있어 직접비교는 어려우나 최근에는 2D GC(GC×GC)

와 TOFMS(time of flight mass spectrometer)와의 결합을 통해 우수한 분리능과 다양한 활용분야에 접목될 수 있는 기술의 개발이 이루어지고 있다.

향후에는 2D GC의 분석결과와 물질동정을 통해 GC/MS의 m/z 크로마토그래프와 직접비교를 통해 2D GC의 활용가능성을 조사해 보고자 한다.

참 고 문 헌

- [1] 박용철외(2002). "3차원 형광지문을 이용한 해양유류 오염 감식시스템 개발", pp.101
- [2] 정진원의(2001), "유지문기법을 이용한 해상유출유 감식방법에 관한 연구", 2001 춘계 해양환경공학회지, pp.15~25
- [3] 정진원의(2003), "기름중의 PAHs 및 Biomarker 패턴을 이용한 해상유출유 감식기법", 2003 추계 해양환경공학회지, pp.161~172
- [4] 이완섭외(2004), "Fast GC를 이용한 해상유출유 감식·분석기법 연구", 해양환경공학회지 제7권 3호, pp.122~130
- [5] 이완섭외(2004), "에멀전연료유 오리멀전의 특성 및 감식기법연구", 2004 춘계 해양환경공학회지, pp.236~243
- [6] 이완섭외(2004), "우리나라의 해상유출유 감식·분석 시스템", 2004 추계 해양환경공학회지, pp.29~41
- [7] 이완섭외(2005), "비지속성 해상유출물질의 감식·분석기법 연구", 2005 춘계 해양환경공학회지
- [8] 이완섭외(2005), "해상유출물질의 감식·분석기법 연구", 2005 추계 해양환경공학회지, pp 657~657.
- [9] 해양경찰청(2001), "시험연구보 제9권", pp. 248
- [10] 해양경찰청(2004), "시험연구보 제10권", pp. 267
- [11] 해양경찰청(2004), "제1회 「산·학(연)·관」 공동연구 심포지움", pp.140
- [12] 해양경찰청(2005), "제2회 「산·학(연)·관」 공동연구 심포지움", pp.115
- [13] 해양경찰청(2005), "제3회 「산·학(연)·관」 공동연구 심포지움", pp.114
- [14] 해양수산부(2006), "유류오염 환경재해 평가기술개발"
- [15] Giddings, J. C. Anal. Chem. 6. 1258A-1270A
- [16] Richard B. Gaines & Glenn S. Frysinger(1999), "Oil Spill Source Identification by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography
- [17] Robert K.Nelson et al(2006), "Tracking the Weathering of an Oil Spill with Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography"