

Fast GC를 이용한 해상유출유 감식·분석 기법 연구

정진원 · 이완섭 · 윤주용 · 김한규[†]
해양경찰청

The Study for Identification of Waterborne Spilled Oil by Fast Gas Chromatography

J. W. Chung, W. S. Lee, J. Y. Yoon and H. G. Kim[†]

Pollution Analysis Division of Korea National Maritime Police Agency,
105, 1-ga Buksung-dong, Jung-gu, Incheon, 400-707, Korea

요 약

원유는 유기물질들이 오랜기간에 걸쳐 서로 다른 지질학적 조건하에서 화학적으로 형성된 유기화합물이다. 석유는 원유와 정제유를 포함하는 개념이며 정제유는 원유산지별, 정제, 처리, 취급 및 보관과정에 따라 구별되는 특성을 가지고 있다. 유지분기법은 이러한 특성을 이용하여 해상유출유의 오염원을 밝히기 위한 감식분석기법을 말한다. 주로 사용되는 기기분석은 기체크로마토그래프법(GC), 형광분광광도법(FL), 적외선분광광도법(IR)이며 이중에서 가장 많이 사용되는 기법은 기체크로마토그래프법이다. 기체크로마토그래프를 이용한 유지분기법은 기기의 높은 신뢰성과 우수한 분리능 및 재현성으로 인하여 활용성이 높은 분석장비이나 해상유출유의 감식의 경우 비교적 시간이 많이 소요되는 경향이 있다. 본 연구에서는 이러한 단점을 보완하고자 최근 개발 보급된 패스트 기체크로마토그래프(fast GC)를 이용하여 기존의 분석시간을 1/2로 단축하고 분리능을 향상 시킬수 있는 분석방법에 대해 연구하였다.

Abstract – Crude oil is complex mixture of thousands of different organic compound formed from a variety of organic materials that are chemically converted under differing geological conditions over long periods of time. Also oil composition varies according to crude source, refining, processing, handling and storage. The oil fingerprint method is application of specific knowledge of petrochemicals and use of sophisticated analytical equipment and techniques to identify the source(s) of oil pollution. KNMPA currently utilizes three primary analytical techniques: Gas Chromatography (GC), Fluorescence Spectroscopy(FL) and Infrared Spectroscopy(IR). Of all these techniques, GC technique are most widely used. Gas Chromatography is used as a primary analytical method because high reliableness, high separating efficiency and repeatability, but it is time-consumable. The study results of identification of waterborne spilled oil by Fast Gas Chromatograph method showed that analytical time is cut down to 30minutes in comparison with packed column method and chromatograms represent high resolution and high repeatability.

Keywords: Fast Gas Chromatograph(패스트기체크로마토그래프), Oil fingerprint(유지분)

1. 서 론

현대생활에서 석유 없는 생활은 상상할 수 없을 정도로 석유는 우리 일상생활과 밀접한 연관을 맺고 있다. 석유가 없으면 하루도 사회생활을 영위할 수 없다는 점에서 석유는 현대사회의 혈액이나 마찬가지로 존재라 할수 있다.

우리나라는 지난 60년대 초반 해도 주 에너지원이 석탄이었으나 제1차 경제 개발 5개년 핵심사업으로 정유공장을 최초로 건설하여 가동한 이후 산업의 고도화와 생활수준의 향상에 따라 석유는 계속 우리나라의 주 에너지원의 위치를 유지하고 있다. 그러나 우리나라는 비산유국으로서 원유전량을 수입에 의존하고 있고 원유의 수입은 유조선에 이용한 해상수송로를 통해 이루어지고 있는 실정이다.

또한 수출입 화물선 등과 연근해에서 활동하고 있는 선박 등의

[†]Corresponding author: khg50@nmpa.go.kr

Table 1. Quantity of coastal transported goods, export and import.

(unit : million tonnage)

Types/Year	1970	1980	1990	1996	1997	1998	1999	2000	2001
Total	33	113	284	582	632	590	656	704	744
Export and import	22	94	220	441	485	475	532	570	608
Coast	11	19	64	141	147	115	124	134	136

Table 2. Numbers and amounts of oil lost in terms of spill size during 1993-2002.

Year		Total	<1kL	1100kL	1001,000kL	>1,000kL
Total	Number of spills	4,007	3,649	328	22	8
		100%	91.1%	8.2%	0.5%	0.2%
	Quantity spilt(kL)	39,951.5	427.2	3,213.4	6,974.8	29,336.1
		100%	1.1%	8.0%	17.5%	73.4%
	1993	371	325	38	5	3
	1994	365	313	52	-	-
	1995	299	257	34	4	4
	1996	337	296	37	4	-
	1997	379	339	35	4	1
	1998	470	431	37	2	1
	1999	463	440	23	-	-
	2000	483	457	25	1	-
	2001	455	428	26	1	-
	2002	385	363	21	1	-

폐유 불법배출과 해난사고로 인한 유류유출사고가 빈번하게 발생하고 있고 정유사와 산업시설이 밀집해 있는 서해와 남해에는 유조선 등의 빈번한 운항이 사고위험성을 가중시키고 있어 유출원(source of oil spill)의 신속한 적발과 오염지역 확인 등의 새로운 분석기법이 절실하게 요구되고 있다.

해상에 유출되는 기름으로는 원유(crude oil), 제정유(refined petroleum), 윤활유(lubrication) 및 유성혼합물인 선저폐수(bilge) 그리고 슬러지(sludge) 등으로 나눌 수 있으며, 유출형태로는 고의적인 불법 배출, 밸브 오작동 및 기계적 결함으로 인한 유출, 그리고 충돌, 좌초, 침몰 등 해난사고에 의한 유출로 구분될 수 있다.

Table 1은 우리나라 해상수출입 및 연안 물동량 현황을 나타내었고 Table 2는 최근 10년간 발생한 기름에 의한 해양오염사고 현황을 나타내었다.

모든 원유(crude oil)와 석유제품(refined petroleum)은 다른 기름과 구별되는 개별 탄화수소(hydrocarbon) 특성을 가지고 있다. 석유제품의 경우 같은 기름이라 할지라도 그 원료가 되는 원유의 특성, 또는 생산공정, 생산시기 등에서 차이점이 발생하고 생산시기가 동일하다 할지라도 선박의 연료탱크 내에 남아있는 잔류물과의 혼합 등에 의해 구별될 수 있는 특징을 가지게 된다. 심지어는 동일 유정의 원유일지라도 채유(oil extraction) 시기에 따라 차이점이 발생할 수 있다.

이렇게 구별되는 특징적 차이를 이용하여 동질여부를 판정하고 분석하는 방법을 유지문기법(Oil Fingerprinting)이라 하며 이러한 기법은 정밀한 기기분석을 통해 결과를 얻을 수 있다.

현재의 유용한 유지문 분석기법으로는 기체크로마토그래프(GC: Gas Chromatograph)를 이용한 포화 탄화수소류-방향족탄화수소

류 · 황화합물 분석방법과 적외선분광광도계(IR: Infrared Spectroscopy)를 이용한 적외선스펙트럼 측정방법 그리고 형광분광광도계(FL: Fluorescence Spectroscopy)를 이용한 다환방향족탄화수소류 스펙트럼분석방법 등이 있다.

해상유출유 감식 · 분석업무는 선박의 국가간 이동성 때문에 국내는 물론이고 국제적인 업무 성격을 가지고 있어 분석능력 등이 이에 걸 맞는 수준을 유지해야만 하고 대형오염사고시 방제방법의 결정, 오염지역의 확인 및 불명오염사고의 신속한 처리를 위한 분석시간 단축의 필요성이 계속 제기되어 왔다.

본 연구에서는 최근 개발 보급된 패스트 기체크로마토그래프(fast gas chromatograph)를 이용하여 모세관칼럼(capillary column)의 우수한 분리능의 획득과 동시에 기존의 분석시간을 1/2로 단축할 수 있는 패스트 분석기법을 연구하여 현장에 활용할 수 있는 방안에 대해 논하고자 한다.

2. 우리나라의 기름중 포화탄화수소류 분석방법

기름 감식 · 분석의 목적은 체취한 해상유출유와 혐의대상 시료와의 동질여부를 밝혀 오염조사활동에 자료를 제공하여 유출원(source of oil spill) 즉, 배출선박이나 시설을 찾아내는 것이다. 해양에 인접한 대부분의 국가에서는 해상에 고의 · 부주의 또는 해난사고 등에 의해 유출된 기름에 대한 감식(정) · 분석업무를 수행하고 있다. 국가별로 분석기법에 있어서 다소 차이점은 발견할 수 있으나 분석절차와 목적은 동일하다.

우리나라에서의 해상유출유 감식 · 분석 방법은 해양환경공정시험방법에 규정되어 있다. 기체크로마토그래프(gas chromatograph)

Table 3. Operating conditions for Chromatographic Column of Korea NMPA¹⁾

	A-method(packed Column)	B-method(capillary Column)
Detector	FID	FID
Column	Stainless Steel, 3 mm×2 m	Fused Capillary, 30 m×0.25 mm×0.25
Phase	2% OV-1, 60/80 mesh chromosorb W (AW-DMCS)	100% dimethylsiloxane or equivalent
Carrier gas, flow	N ₂ (99.9% more) 50 mL/min air : 0.5 kg/cm ³ hydrogen : 0.6 kg/cm ³	N ₂ (99.9% more) split ratio 1:80 column flow 1.2 mL/min air : 400 mL/min hydrogen : 47 mL/min
Temp. program	80(2 min)~300°C(35 min)	50(2 min)~320°C(24 min)
Temperature rate	9.5°C/min	5.0°C/min
Detector Temperature	320°C	320°C
Injector Temperature	320°C	300°C
Stop time	30 min	70 min
Run time	60 min	80 min

를 이용하여 분석하는 방법은 본 연구에서 논의할 유출유중 포화 탄화수소류 외에 유출유중 방향족탄화수소, 유출유중 황화합물 분석방법 등이 있다. Table 3은 우리나라의 기름중 포화탄화수소류 분석방법중 기체크로마토그래프의 분석조건을 나타낸 표이다.

A법(packed column)은 기본적인 유출유 분석에 적용하고 B법(capillary column)은 정밀분석이 필요한 경우에 적용하는 방법이다. B법은 A법의 충전칼럼으로 검출할 수 없었던 pristan, phytane 등의 물질들을 분리해 낼 수 있어 보다 정밀한 감식에 유리하다. Fig. 1의 (a)와 (b)는 각각 충전칼럼과 모세관칼럼으로 Iranian Heavy crude oil을 분석한 결과이다.

3. 재료 및 방법

3.1 시료의 종류 및 전처리 방법

시험에 사용된 시료는 원유(crude oil) 7점과 제품유(refined petroleum) 3점 총 10점을 기본시료로 하였으며 경시변화과정(weathering alteration process)을 알아보기 위해 시차별로 변화한

Arabian Medium crude oil(3점)을 사용하였고 실제 적용사례를 알아보기 위해 해상유출유 시료 1점과 혐의시료 9점을 대상으로 기체크로마토그램을 작성하였다.

시료의 전처리 방법은 해양환경공정시험방법 제35항의 '유출유중 포화탄화수소류 식별방법'에서 규정한 n-Hexane을 용제로 액체-액체추출법(liquid-liquid extraction)을 사용하였다.

3.2 분석조건

패스트 GC의 활용가능성을 평가하고 3가지 방법을 상호 비교하기 위하여 충전칼럼(A법), 모세관칼럼(B법), 패스트모세관칼럼(fast capillary column)으로 구분하였다.

충전칼럼(stainless steel, 2 m×3 mm OV-1) 분석은 Shimadzu GC-17A의 GC-FID를 사용하였고 이동상 기체는 질소(99.999%), 유속은 50 mL/min, 분리관온도는 80°C(2 min)에서 분당 9.5°C 승온 하여 300°C(35 min) 까지 상승시켰다. 주입구 온도는 320°C, 주입량은 0.2 µl, 검출기 온도는 320°C이었으며 분석시간은 30 min으로 하였다.

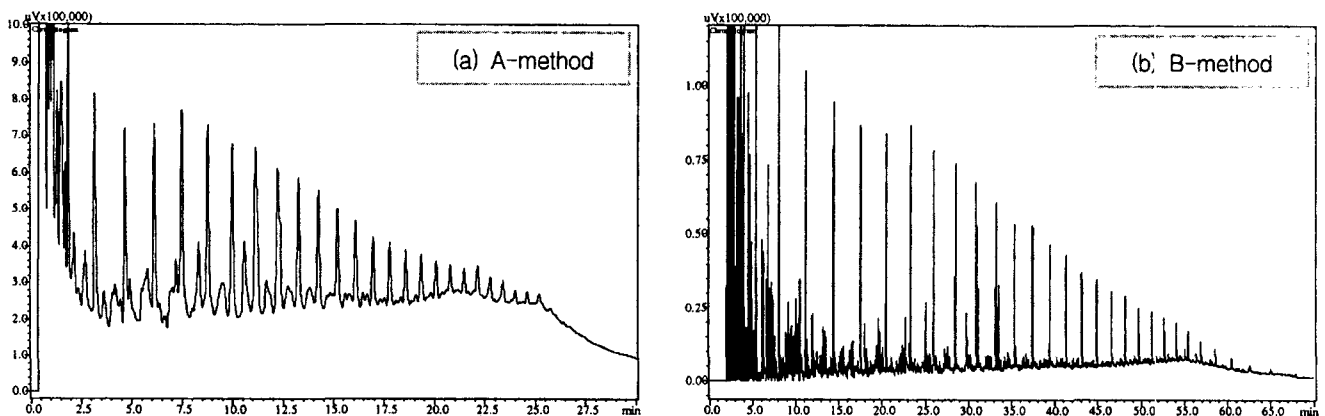


Fig. 1. Representative Iranian Heavy crude oil Chromatograms: (a) packed stainless steel column, (b) capillary column.

¹⁾분석방법중 B-method은 개정 예정임

모세관칼럼(VB-1, 100% dimethylsiloxane, 30 m×0.25 mm×0.25 μm) 분석은 Shimadzu GC-2010의 GC-FID를 사용하였고 이동상기체는 질소(99.999%), 유속은 1.2 mL/min, makeup은 30 mL/min이며 분리관온도는 50°C(2 min)에서 분당 5°C 승온 하여 320°C(24 min) 까지 상승시켰다. 주입구 온도는 320°C, split ratio 1:80이며, 주입량은 0.2 μL, 검출기 온도는 320°C 이었으며 분석시간은 70 min으로 하였다.

패스트 모세관칼럼 분석은 VB-1칼럼(100% dimethylsiloxane, 15 m×0.1 mm×0.1 μm)을 사용하여 분석조건을 설정하였다.

3.3 패스트 GC의 선택

해양에서 발생하는 유류오염사고는 선박의 특성인 이동성 때문에 현장보존이 어려운 관계로 무엇보다 신속한 분석결과를 필요로 하는 해양유출유 감식 · 분석의 경우 패스트 분석은 가장 필요한 기법이라 할 수 있다. 일반적으로 패스트 분석기법을 구현할 수 있는 기체크로마토그래프의 조건은 아래와 같다.

- GC oven 온도의 급승온 · 급냉각 기능
- 고압의 운반기체(Carrier gas) 제공
- 고감도의 검출기(Detector)
- 고속의 data 처리능력
- Narrow bore column (20 m~10 m×0.1 mm)의 사용가능의 조건을 구비해야 한다.

외부적인 조건으로 사용되는 운반기체(carrier gas)에 의해서도 분리속도에 영향을 미칠 수가 있다. 연구결과에 의하면 운반기체로 사용할 수 있는 기체 중 헬륨(He)이 패스트 분석기능을 구현하는 데 가장 적절한 것으로 보고되고 있으나 본 연구에서는 기존의 분석방법과 비교하기 위해 질소(N₂)가스를 사용하였다.

현재 패스트기능을 보유한 기체크로마토그래프의 종류는 크게 2가지로 구분된다. 패스트 분석만을 전용으로 하는 전용분석기와 범용으로 사용되는 기체크로마토그래프에 성능을 향상시켜 일반 분석과 패스트 분석을 선택적으로 할 수 있는 분석기로 분류될 수 있다.

패스트 전용분석기의 경우 분석물질에 따라 최고 30배까지 시

간을 단축시킬 수 있는 기종이 있으나 분석대상물질이 석유계탄화수소이고 경우에 따라 패스트 분석 방법이 적합하지 않은 경우가 있으므로 본 연구에서는 일반분석과 병행하여 분석할 수 있는 표준형 기체크로마토그래프를 선택하여 분석하였다.

Table 4는 일반기능의 GC-17A와 패스트기능을 구현 할 수 있는 GC-2010의 기본적인 기능을 나타낸 표이며 일반 기체크로마토그래프와의 기능을 비교하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 분석조건의 설정

패스트 모세관칼럼(VB-1, 100% dimethylsiloxane, 15 m×0.1 mm×0.1 μm)은 Shimadzu GC-2010의 GC-FID를 사용하였고 이동상기체는 질소(99.999%), 유속은 1.2 mL/min, makeup은 30 mL/min이며 분리관온도는 충전칼럼의 초기온도와 동일하게 80°C(1 min)에서 시작하였으며 분당 15°C 승온하여 310°C(10 min)까지 상승시켰다.

주입구 온도는 300°C, split ratio 1:80이며, Flow pressure 680 kPa, Total flow는 101 mL/min으로 하였고주입량은 0.2 μL, 검출기 온도는 320°C이었으며 총분석시간은 20 min으로 설정하였다.

Table 5. Operating conditions for fast chromatograph

Column	VB-1(15 m*0.1 mm*0.1)
Injection Mode	split(1:80)
Temperature	300°C
Carrier Gas	Nitrogen(99.999%)
Column Flow	1.2 mL/min
Tem. Program	80°C(1 min)→310°C(10 min)
Program rate	15°C/min
Detection Temperature	320°C
Makeup Flow	N ₂ , 30 mL/min
H ₂ Flow	47 mL/min
Air Flow	400 mL/min
Stop Time	20 min
Total Time	30 min

Table 4. Main specification of gas chromatograph.

	GC-17A(Shimadzu)	GC-2010(Shimadzu)
High speed analysis		enabled
Column oven		
Range of temperature increase	7°C/min up to 450°C	35°C/min up to 450°C
Cooling speed	300°C→50°C in 6 min	450°C→50°C in 6 min
Injection port		
Temperature range	Up to 450°C(1°C step)	Up to 450°C(0.1°C step)
Detector		
Temperature range	Up to 450°C(1°C step)	Up to 450°C(0.1°C step)
Minimum range	5 pgC/s	3pgC/s
Carrier gas flow control unit		
Split/splitless Range	0 to 400 kpa	0 to 970 kpa
Flow rate Range	0 to 400 kpa	0 to 970 kpa

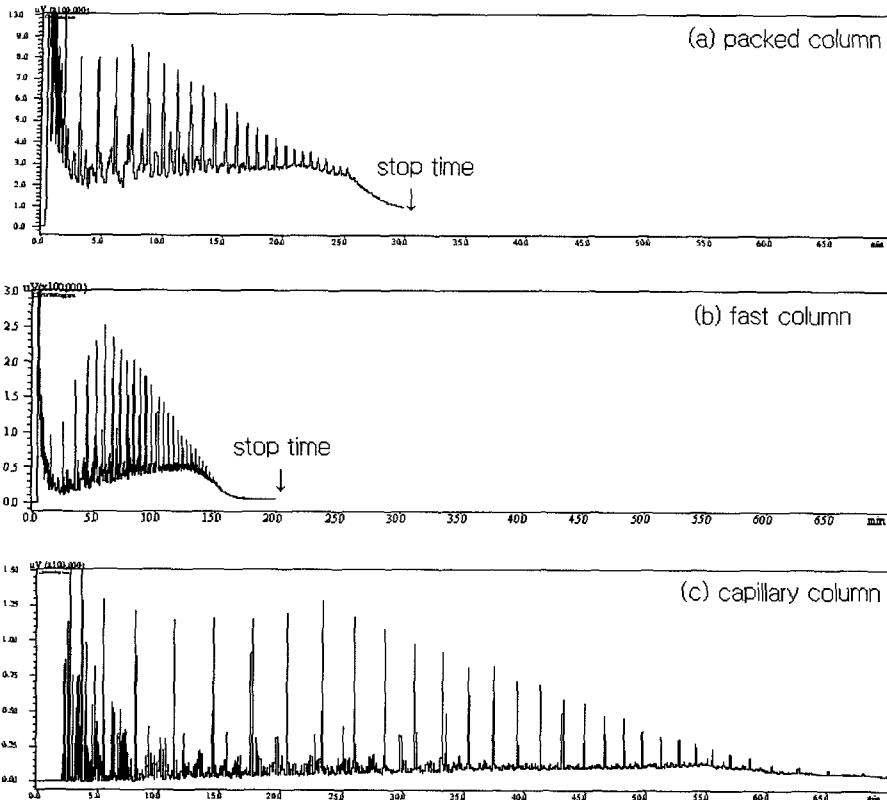


Fig. 2. Chromatograms of Dubai crude oil with GC-FID.

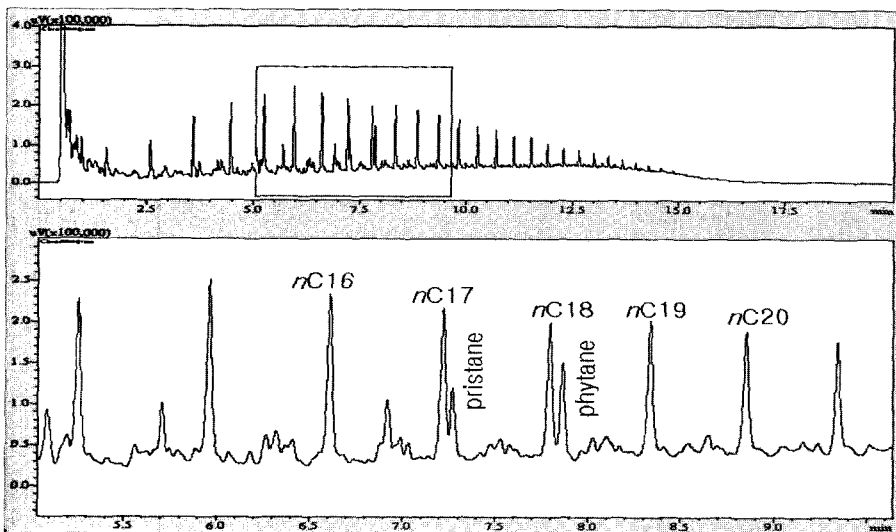


Fig. 3. Chromatograms of Dubai crude oil with Fast GC-FID.

Table 5는 분석조건을 정리한 표이다.

본 조건은 경유(diesel oil)이상 즉, 중질유(medium oil) 이상의 기름들을 대상으로 분석조건을 설정하였다. 그렇지만 필요에 따라 휘발유(gasoline), 등유(kerosene), 항공유(jet oil)등 같은 경질성 기름들을 분석하기 위해서는 저비점탄화수소들을 분리해 내기 위하여 초기온도를 50°C로 최고온도를 250°C~280°C로 낮추어 분석할 수 있다. 해상유출유가 경유 또는 중질유(medium oil)이상의 기름인 경우 혐의시료가 경질유라 할지라도 분석조건은 해상유출유의 분석조건에 기준을 두어야 한다.

Fig. 2는 Dubai crude oil의 칼럼별 분석결과를 상대적으로 비

교한 것이다. (a)는 충전칼럼분석 (b)는 패스트분석 (c) 일반적인 모세관칼럼의 분석결과를 나타내었다. Fig. 2에서와 같이 총분석 시간을 비교하면 충전칼럼의 분석시간은 60 min(analysis 30 min+aging & cooling 30 min)이며 모세관칼럼 분석방법 80 min(analysis 70 min+aging & cooling 10 min)이다. 패스트 분석방법은 총 30 min(analysis 20 min+aging & cooling 10 min)분석시간으로 충전칼럼에 비해 분석시간이 1/2이 단축됨과 동시에 우수한 분리능을 나타내었다.

Fig. 3은 Fig. 2의 (b)Dubai crude oil(fast column)의 결과를 자세하게 나타내었다. 분리능에 있어서는 Fig. 2(c)의 모세관칼럼

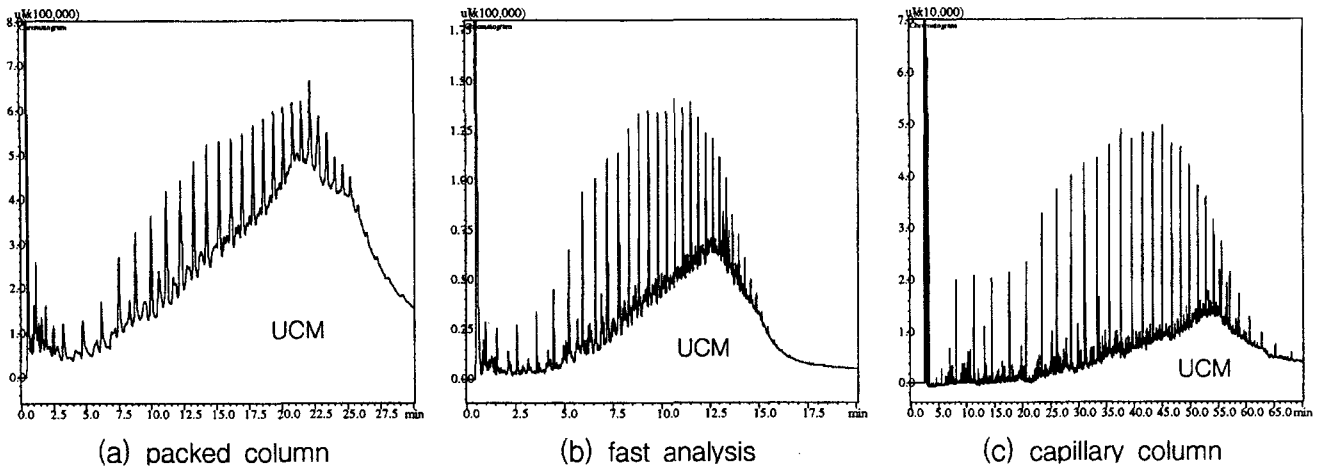


Fig. 4. Chromatograms of MF-180 with GC-FID.

에 비해 다소 떨어지는 것을 볼 수 있으나 패스트 분석결과에서도 모세관칼럼에서 검출되는 pristane, phytane 등의 물질을 충분히 검출하여 그 값을 구할 수 있었다.

4.2 분석결과의 해석

패스트 GC의 분석조건설정의 배경은 기존 충전칼럼의 분석패턴을 유지하고 동시에 모세관칼럼에서 분리가능한 pristane과 phytane 등과 같은 기름중의 Biomarker를 이용한 수치해석의 필요성 때문이다. 일반적인 패턴해석방법은

- a) 최초에 검출된 피이크의 탄소수
- b) 최후에 검출된 피이크의 탄소수
- c) 최대 피이크 높이를 나타내는 탄소수
- d) 피이크의 정점을 이루고 있는 선의 흐름
- e) 피이크의 바탕선을 이루고 있는 선의 흐름

f) n-paraffine성분의 피이크 높이의 상대비와 isoprenoid의 피이크의 상대비 등을 유의하여 비교대상시료의 동질여부를 판별하게 된다. 특히, 해상유출유의 경우에는 해상에서의 확산(spreading), 증발(evaporation), 분산(dispersion), 유화(emulsion), 용해(dissolution), 산화(oxidation), 침전(sedimentation) 및 생물분해(bioremediation) 등의 영향을 받는 경시변화의 과정을 고려해야 한다.

기름의 특성상 원유와 제품유 종류의 탄소수 분포에 따라 UCM(unresolved complex mixture)의 형성된다. 제품유에서는 경질유(light fuel oil)보다 중질유(heavy fuel oil)로 갈수록 UCM이 많이 형성되는 것을 볼 수 있으며 원유(crude oil)의 경우 경시변화를 많이 받을수록 UCM이 차지하는 비율이 높아진다. 칼럼의 종류에 따라서는 충전칼럼이 UCM의 비율이 가장 높고 모세관칼럼일수록 UCM의 비율이 적어지는 것을 알 수 있다. Fig. 4는 MF-180의 세가지 크로마토그램을 비교한 것이다. 이 그림들에서와 같

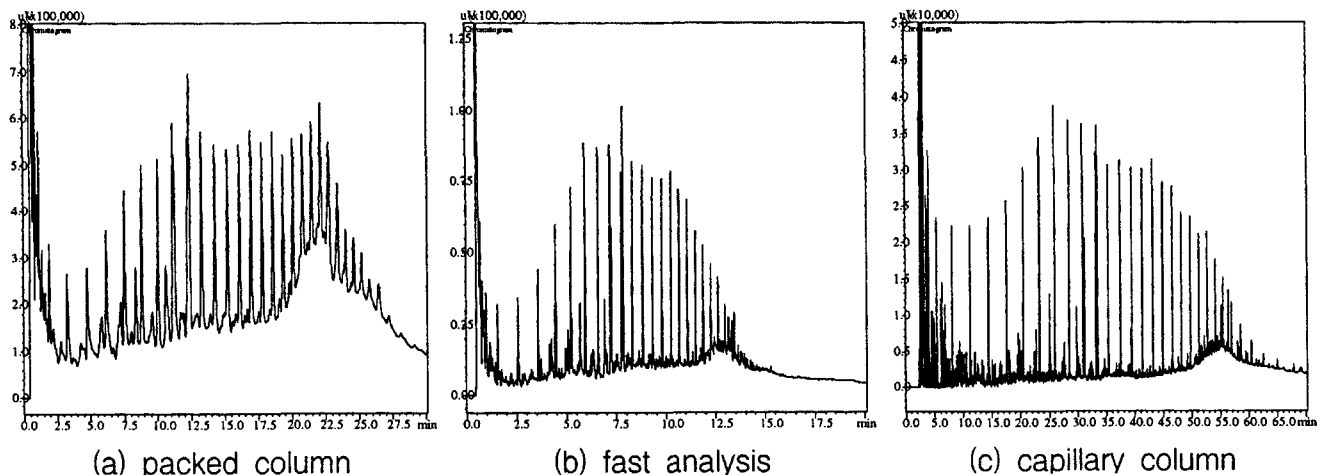


Fig. 5. Chromatograms of Shengli crude oil with GC-FID.

²⁾pristane: C₁₉H₄₀ 2,6,10,14-Tetramethylpentadecane
³⁾phytane: C₂₀H₄₂ 2,6,10,14-Tetramethylhexadecane

Table 6. Pri/Phy height ratio of samples.

No.	Types of oil	Pristan/phytane	Pristan/nC ₁₇	Phytane/nC ₁₈	Pristane/nC ₁₉	Phytane/nC ₂₀
1	Diesel Oil	1.02	0.53	0.62	0.71	0.84
2	MF80	0.93	0.47	0.57	0.54	0.61
3	MF180	0.83	0.51	0.60	0.45	0.51
4	Aarbian Light	0.71	0.31	0.50	0.39	0.59
5	Kuwait	0.73	0.33	0.51	0.41	0.62
6	Dubai	0.78	0.53	0.74	0.57	0.78
7	Iranian Heavy	0.93	0.63	0.75	0.71	0.82
8	Oman	0.89	0.46	0.61	0.57	0.75
9	Daqing	1.24	0.26	0.21	0.24	0.19
10	Shengli	0.57	0.67	1.31	0.71	1.29
*	spill oil # 01	0.78	0.50	0.72	0.58	0.79
**	spill oil # 02	0.78	0.47	0.70	0.57	0.78

이 패스트 분석법은 짧은 시간에 우수한 분리능과 기름고유의 개별적인 패턴특징을 동시에 나타낼 수 있다는 것을 보여준다.

Fig. 5는 중국산 ShengLi crude oil의 크로마토그램을 나타내었다.

기름중의 대표적인 Biomarker인 pristane²⁾(nC₁₉ isoprenoid)과 phytane³⁾(nC₂₀ isoprenoid)를 이용하여 분석결과를 수치적으로 표현할 수 있다. 전체적인 패턴을 무시하고 이 수치결과만을 가지고 판정을 결정지을 수는 없지만 같은 유정(oil well)의 원유인 경우 pri/nC₁₇과 phy/nC₁₈의 높이의 비는 일정한 값을 유지하며 비교대상의 기름이 동질유인 경우 이 값은 거의 유사하게 나타난다.

Table 6은 본연구에 사용된 시료 10점에 대해 주요 Biomarker 값을 나타내었다. 이 수치를 기준으로 하여 가상의 해상유출유 #01, #02를 분석하여 시료 10점의 수치결과의 값과 비교하였다. 분석결과 No. 6의 Dubai crude oil과 같은 값을 나타낸 것을 알 수 있다. 가상의 해상유출유는 Dubai crude oil을 시료로 삼았다.

Table 6에서 알 수 있듯이 기존의 커플피크인 pri/nC₁₇과 phy/nC₁₈이외에도 pristane과 phytane이 nC₁₉와 nC₂₀의 isoprenoid 인점을 감안하여 pri/nC₁₉와 phy/nC₂₀의 높이비의 값을 측정한 결과 이 높이의 비도 아주 높은 상관관계를 가지는 것을 알 수 있었다.

Fig. 6은 Iranian Heavy crude oil에 검출되는 nC₁₆~nC₂₀과

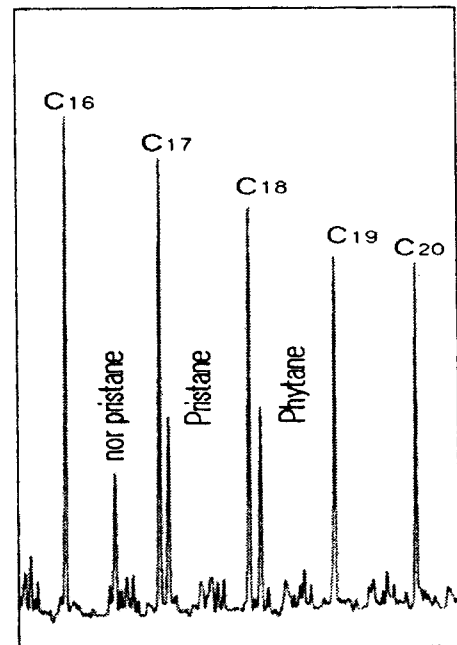


Fig. 6. Biomarkers in oil.

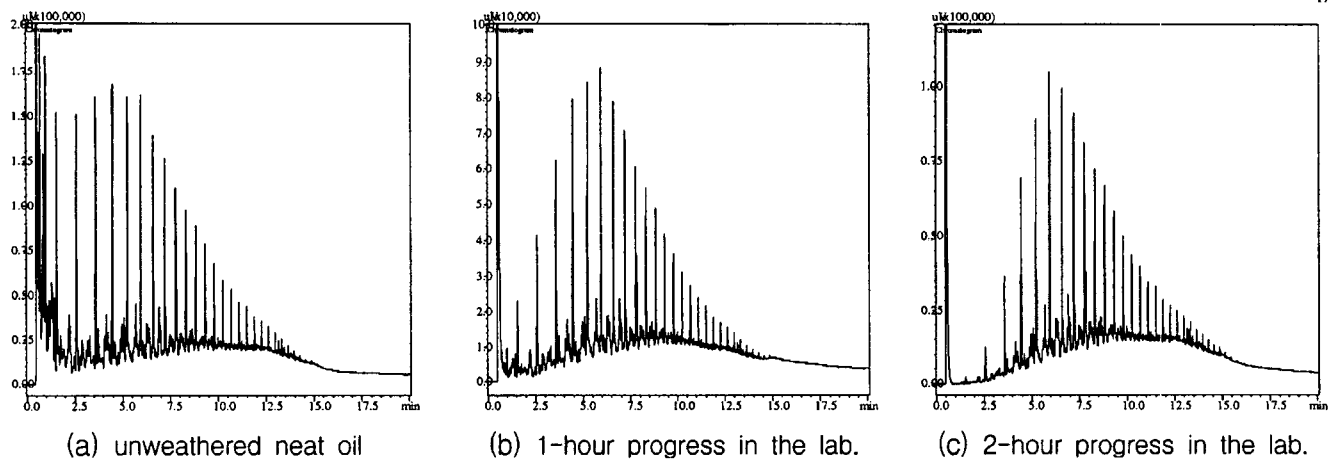
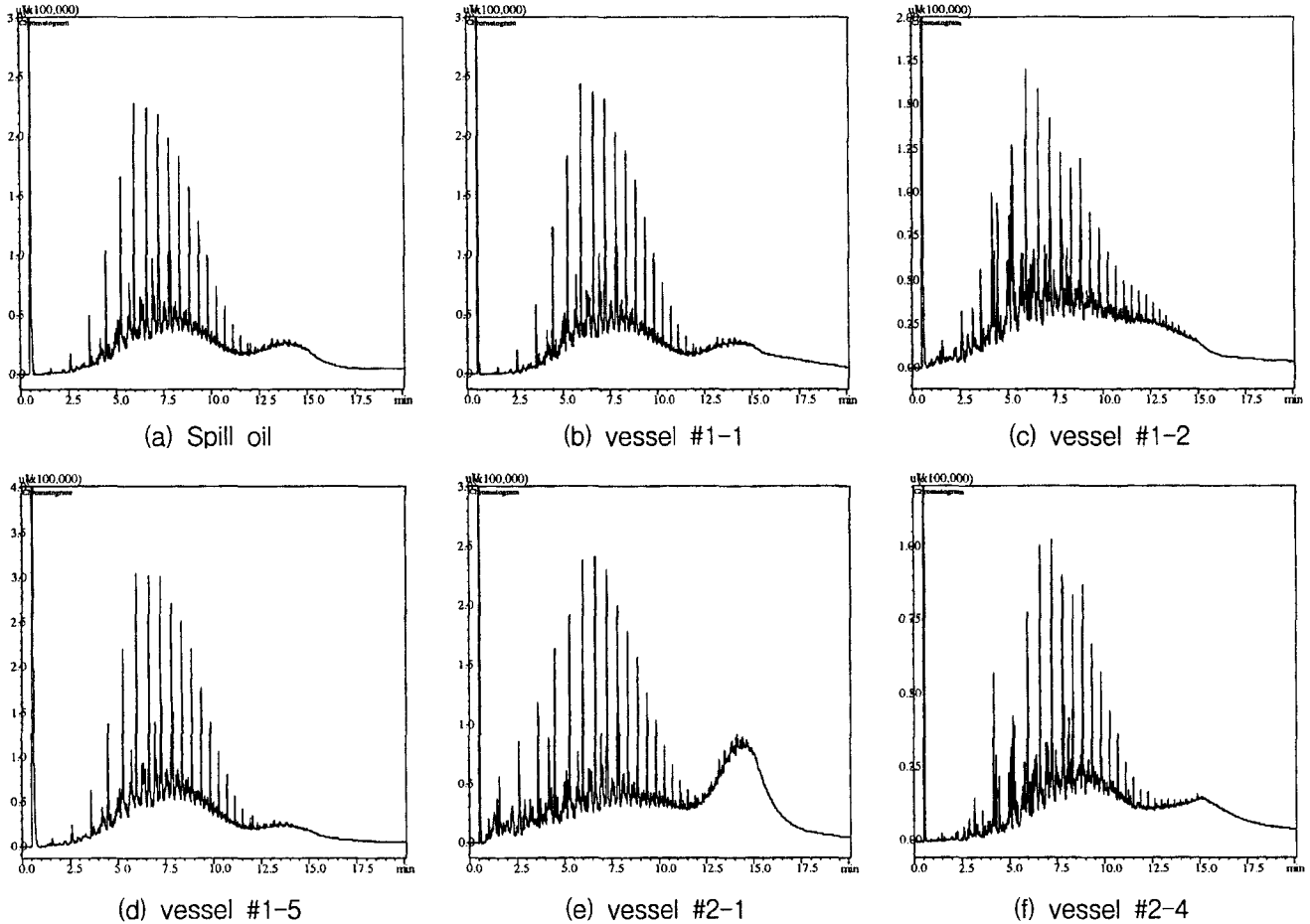


Fig. 7. Weathering alteration progress Chromatograms of Arabian Medium crude oil.

Table 7. pri/phy height ratio of Arabian Medium crude oil.

Sample	Pristan/phytane	Pristan/nC ₁₇	Phytane/nC ₁₈	Pristane/nC ₁₉	Phytane/nC ₂₀
(a)	0.68	0.26	0.46	0.35	0.56
(b)	0.70	0.26	0.44	0.34	0.55
(c)	0.69	0.28	0.46	0.35	0.56

**Fig. 8.** Gas Chromatograms of marine spilled oil and suspect sources in Apr. 2003.

4.4 경시변화

해상유출유의 경우에는 해상에서의 물리·화학·생물학적 영향으로 기름이 시간이 경과함에 따라 변화하는 이른바 경시변화 (weathering alteration)를 받게 된다. 해상유출유의 감식·분석에서 이 경시변화의 과정을 이해하고 유출원을 찾아야 한다.

Fig. 7은 Arabian Medium crude oil의 경시변화과정을 패스트 분석기법을 통해 나타낸 기체크로마토그램이다. Table 7은 Arabian Medium원유의 경시변화별 pri/phy의 높이비를 나타내었다.

4.5 실제 오염사고 적용 사례

패스트 분석방법의 실용가능성을 평가하기 위해 최근 발생한 해양오염사고에 적용하여 분석결과를 평가하여 보았다. Fig. 8은 2003년 4월 인천항에서 발생한 불명오염사고의 분석 결과이다. 불법배출의 용의점이 가장 많은 vessel #1(b), (c), (d)과 vessel #2(e), (f)의 시료를 채취하여 분석한 결과 vessel #1에서의 시료가 해상유출유(a)와 동질유(b), (d)로 분석되었고 또한 분석결과를 토대로 정밀 검사한 결과 선내에서 외부로 선저폐수를 불법배출한 유출

Table 8. pri/phy height ratio of Arabian Medium crude oils.

Sample Name	Pristane/phytane	Pristan/nC ₁₇	Phytane/nC ₁₈	Pristane/nC ₁₉	Phytane/nC ₂₀	Report
spill sample	1.06	0.49	0.52	0.60	0.66	
vessel #1-1	1.06	0.47	0.52	0.60	0.65	Match
vessel #1-2	1.02	0.60	0.67	0.74	0.69	NonMatch
vessel #1-5	1.04	0.52	0.56	0.62	0.68	Match
vessel #2-1	0.90	0.38	0.50	0.50	0.64	NonMatch
vessel #2-4	0.71	0.30	0.49	0.38	0.51	NonMatch

흔적을 찾을 수 있었다.

수치해석의 결과에서도 동일한 결과가 도출되었으며 충전칼럼과 모세관칼럼의 분석에서도 동일한 결과를 얻을 수 있었다. Table 8은 이 시료들의 pri/phy의 높이비를 수치로 나타내었다.

5. 결 론

본 연구에서는 모세관칼럼의 우수한 분해능의 획득과 분석시간을 단축 시킬수 있는 패스트 기체크로마토그래프 분석방법에 대해 고찰한 결과 본 연구의 결론은 다음과 같다.

(1) 패스트 분석방법은 기름중 포화탄화수소류의 분석에 주로 사용되는 충전칼럼의 분석시간보다 1/2이상 단축시킬수 있어 신속한 결과를 얻을 수 있었다.

(2) 기름중 포화탄화수소류 분석시 충전칼럼에서 분리해 내지 못한 pristane과 phytane와 같은 Biomarker들을 검출하여 pri/nC₁₇과 phy/nC₁₈의 높이비를 이용한 수치해석이 가능하게 되었다.

(3) 패스트 분석방법으로 얻어진 pri/nC₁₇과 phy/nC₁₈의 높이비를 이용한 수치해석 방법 이외에도 pri/nC₁₉와 phy/nC₂₀의 높이비의 값을 측정할 결과 이 높이의 비도 아주 높은 상관관계를 가지는 것을 알 수 있었다.

(4) 패스트방법으로 분석한 Arabian Medium 원유의 시차별 분석결과에서도 경시변화과정을 잘 나타낼 수 있었다.

(5) 패스트 분석방법의 실용가능성을 평가하기 위해 최근 발생한 실제 해양오염사고에 적용한 결과 기존의 분석방법을 대체 할 수 있는 분석방법임을 증명하였다.

이상과 같이 패스트 분석방법은 분석시간이 빠른 충전칼럼의 장점과 분해능이 우수한 모세관칼럼의 장점을 모두 갖춘 새로운 분석방법임을 알 수 있었다.

해상유출유 감식기법의 심층연구를 위해 향후 연구과제로는

1. 해상에 유출된 기름이 확산되어 박막(thin sheen oil)으로 형성된 기름의 채취도구 및 분석방법에 대한 연구의 필요성이 요구된다.
2. 유출유중 포화탄화수소류 감식·분석방법을 보완하여 활용할

수 있는 'GC/MS를 이용한 유출유중 다환방향족탄화수소(PAHs) 감식·분석기법'의 실용화 연구가 필요하다.

3. 해상유출유와 혐의유에 대한 분석절차와 방법에 대한 국제적인 통일규정 마련이 필요하다고 사료된다.

참고문헌

- [1] 大韓石油協會, “石油의 理解”, 1995.
- [2] 朴龍喆외, “海洋流出油의 螢光指紋에 의한 識別研究”, 韓國海洋學會誌, 1991.
- [3] 鄭鎭元외, “海上에서 原油 및 中質油의 經時變化 特性 研究”, 韓國海洋學會誌, 1985.
- [4] 鄭鎭元외, “海上 流出油 識別方法에 關한 研究”, 韓國海洋學會誌, 1986.
- [5] 鄭鎭元외, “油指紋技法을 利用한 海上流出油 鑑識方法에 關한 研究”, 2001春季 海洋環境工學會誌, 2001.
- [6] 韓國海洋水産開發院, “2002海洋環境統計”, 2002.
- [7] 海洋水産部, “2002海洋水産白書”, 2003.
- [8] 海洋水産部, “海洋環境公定試驗方法”, 2002.
- [9] 海洋警察廳, “海洋汚染物質 分析指針書” 1997.
- [10] 日本海上保安廳, “海上環境關係資料集”. 1990.
- [11] Klaus H. Altgelt and T.H. Gouw, “Chromatography in Petroleum Analysis”, Marcel Dekker, Inc. 1979.
- [12] Charles B. Henry, Jr “Salt Marsh Recovery From a Crude Oil Spill”, International Oil Spill Conference, 1993.
- [13] ASTM, “Test Method for Comparison of Waterborne Petroleum Oils by Gas Chromatography”, 2002, D 3328-90.
- [14] ASTM, “Test Method for Comparison of Waterborne Petroleum Oils by Infrared Spectroscopy”, 2002, D 3328-80.
- [15] ASTM, “Test Method for Comparison of Waterborne Petroleum Oils by Fluorescence Analysis”, 2002, D 3328-93.

2004년 3월 22일 원고접수

2004년 8월 6일 수정본 채택