

## 海上에서 原油 및 重油의 經時變化 特性研究

金永熙 · 李昌燮 · 鄭鎭元 · 尹柱龍 · 申載祿

海洋警察隊 海洋污染管理官室, 仁川 160

### Changes on the Nature of Crude Oil and Heavy Fuel Oil exposed on the Sea Surface

Young-Hee Kim, Chang-Sup Lee, Jin-Won Chung, Joo-Yong Yoon and Jae-Rok Shin

Direct Marine Pollution General Management Bureau Office

National Maritime Police, Republic of Korea

**要約:** 海洋에 기름이 流出되면 蒸發, 溶解, 酸化 및 미생물 分解等의 영향을 받는다. 그러므로 GC에 의한 탄화수소와 황화합물을 分析하기 위하여 人工的으로 經時變化시키면서 試料를 채취하였다.

GC分析 結果 試料油는 저마다의 독특한 形態의 Chromatogram을 나타내고 있다. 탄화수소 중의 低沸點 成分의 Peak는 時日이 經過하면서 감소하고 있다. 그러나 FPD에 의해 황화합물을 分析한 Chromatogram은 비교적 經時變化의 영향을 적게 받고 있다.

GC에 의한 탄화수소 및 황화합물 分析法은 流出油를 비교 分析하여 汚染源을 識別하는데 重要한 方法이다.

**Abstract:** Exposed on the sea, the oils are affected by the combined effects of evaporation, solution, chemical oxidation, and biological decomposition. Therefore the samples were taken after artificial weathering, and they were analyzed by gas chromatography for sulfur and hydrocarbons.

The measurement results of gas chromatography have shown characteristic patterns. The peaks of the lower hydrocarbons in pollutant oil decreased with time. But the chromatograms for sulfur compound analysed by FPD showed little changes with lapse of time.

The hydrocarbon and sulfur compound analysis by gas chromatography can be effectively used for analyzing oils for comparative identification.

### 序 論

현대문명은 石油文明이라 할 정도로 石油가 에너지 資源으로 脚光을 받고 있고 이를 바탕으로 한 石油關聯産業도 크게 發達하여 原油輸送을 중심으로 한 海上運送量이 每年 增加하고 있다. 이에 따라 船舶으로 부더 故意的으로 排出되는 폐유나 流出事故등으로 많은 양의 油類가 海洋에 流入되고 있다.

이렇게 流入된 油類는 해면에 浮流하면서 海洋環境을 파괴시켜 海洋生物과 인간에게 중대한

피해를 준다. 海洋生物에 對한 직접적인 영향은 魚貝類, 海草類와 같은 生物의 死滅, 油臭, 生長 阻害, 生育不振등으로서 漁業被害를 가져오며, 간접적으로는 해면에 油膜을 形成하여 水中의 溶存酸素量을 低下시켜 海洋生物環境을 惡化시킨다. 이러한 영향은 人間에 대해서도 健康被害와 경제적 損失 및 休養觀光地域의 利用價値를 低下시킨다.

우리나라 沿岸에서는 지난 81년부터 4년간 880件에 168만 l의 油類가 海洋에 流入되어, 어민들은 132억원의 損失을 입고 49억 6천만원의 補償을 받았으며, 또한 그 油類를 除去하는데 32억원의 막대한 예산이 들었다.

그러나, 海洋汚染은 광활한 바다에서 發生하기 때문에 申告 不在로 油類를 흘린 배가 도주하거나, 流出源이 밝혀지지 않은 不明汚染 事故件數도 100여건에 달해 전체 汚染事故件數의 10% 이상을 차지하고 있다.

海洋에 流入된 流出油는 海流를 따라 떠돌아다니며 蒸發, 溶解, 沈澱등의 風化作用으로 物理化學의 特性이 變化되기 때문에 이들 成分을 分析하여 流出源을 識別하는데는 상당한 어려움이 따른다.

本研究은 이러한 점을 감안하여 流出源을 迅速하고 正確하게 確認하는 방법을 開發하기 위하여 自然과 同一한 條件에서 原油, 重油를 一定기간동안 海上에 浮流시키면서 經時變化에 따른 油類 成分의 變化過程을 Gas Chromatography를 이용하여 관찰하였다.

### 試料採取 및 前處理

#### 1. 試料採取

海上에서 自然條件과 同一한 실험을 하기 위하여 합성수지제인 길이 100cm, 폭 70cm, 높이 35cm의 타원형 통에 직경 4cm되는 P.V.C 관을 양옆에 대고 통을 縋로우프로 묶어 고정하였다. 통 밑에는 구멍을 여러개 뚫어서 海水의 循環이 容易하게 하였으며 海面에 실험기구가 일정한 깊이에 잠기도록 합성수지제 부이(buoy)를 달아 浮力이 일정하게 한 후 실험용 試料 1ℓ씩을 浮流시켰다.

실험장소로는 干滿의 差가 심하지 않은 仁川內港을 선정하였고 1981년 11월 5일부터 12월 4일까지 30일간 原油(Arabian Light), Bunker A油, B油 및 C油등의 네가지 油種을 經時變化시키면서 0일, 4일, 30일이 경과한 후에 각각 試料를 採取하였다.

#### 2. 試料 前處理

1) 採取한 試料 약 10ml를 500ml용량의 분액 깔대기에 넣고 4배의 *n*-Hexane을 가하여 약 30초간 충분히 흔들어 油分을 *n*-Hexane에 溶解시킨후 3% NaCl 水溶液 25ml을 가하고 세계 흔들어 준다.

2) 數分間 靜置하여 溶液을 침강분리시킨다.

3) 下層의 불순물 및 수분을 분액깔대기의 콕크를 열어 제거하고 상등액만 남긴다.

4) 둥근 플라스크위에 깔대기를 설치한 후 정성여지 No.2에 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15~20g을 채우고 상등액을 통과시켜 잔여 수분을 제거한다.

5) 여액이 담긴 플라스크를 회전진공증발기를 이용하여 50~60°C의 水浴上에서 *n*-Hexane을 완전히 제거한 후에 잔여 油分을 分析試料로 使用한다.

### 分析 및 結果

#### 1. Gas Chromatograph에 의한 탄화수소 分離分析

試料油의 탄화수소 成分을 ASTM(American Society for Testing and Materials) D3328-74\*T 및 IP(Institute of Petroleum) 318-75의 Gas Chromatograph 방법에 의하여 分析하였다.

탄화수소 化合物은 비등점에 따라 분리관에서 분리되고 Flame Ionization Detector(FID)로 測定되어 기록지에 각기 고유의 油指紋(oil fingerprint) Chromatogram을 나타낸다. 그리고 이들 탄화수소 成分에 상응하는 탄소수를 알기 위하여 C<sub>10</sub>에서 C<sub>20</sub>까지 11개의 成分이 섞인 *n*-paraffin(Quantitative Mix 日本가스크로工業(株)製)을 標準試料로 하여 試料油 成分을 C<sub>10</sub>에서 C<sub>35</sub>까지 결정하였다.

Gas Chromatograph 分析에서는 분리관, 충전제나 검출기 종류, 昇溫 온도등의 分析條件이 다르면 다른 結果가 얻어지기 때문에 아래와 같은 同一한 條件에서 分析하였다(Fig. 1).

#### 分析機器 및 分析條件

機器 : Gas Chromatograph GC-7AG(Shimadzu)

분리관 : Stainless steel, 3mm×2m

충진제 : 2% OV 1, Chromosorb W Silanized 80~100 Mesh AWD MCS

검출기 : FID

분리관 온도 : 80°C→300°C 昇溫 : 9.5°C/min

시료주입구 온도 : 320°C

검출기 온도 : 320°C

기록계 감도 : 1mV

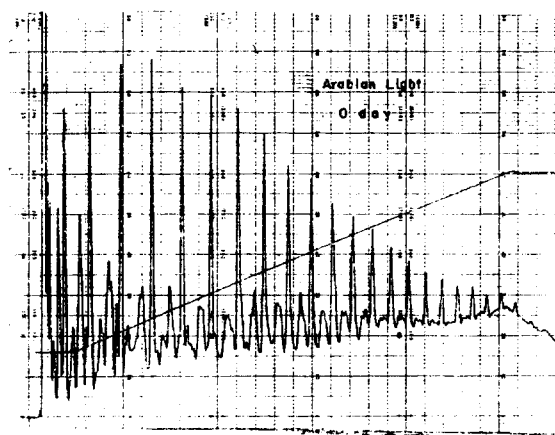
운반가스 : 질소 壓力 : 4.5kg/cm<sup>2</sup> 流量 : 50ml/min

수소압력 : 0.6kg/cm<sup>2</sup> 공기압력 : 0.5kg/cm<sup>2</sup>

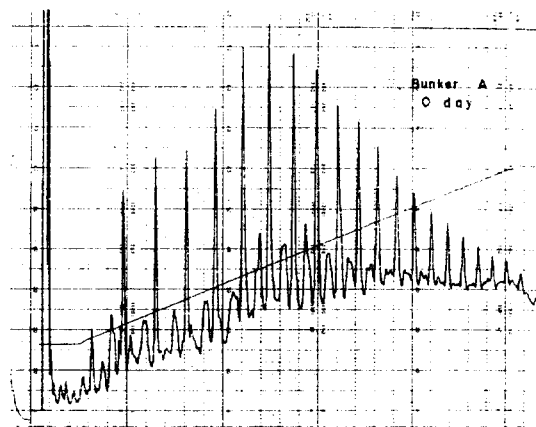
기록지 속도 : 100mm/min

시료주입량 : 0.3~0.7 $\mu$ l

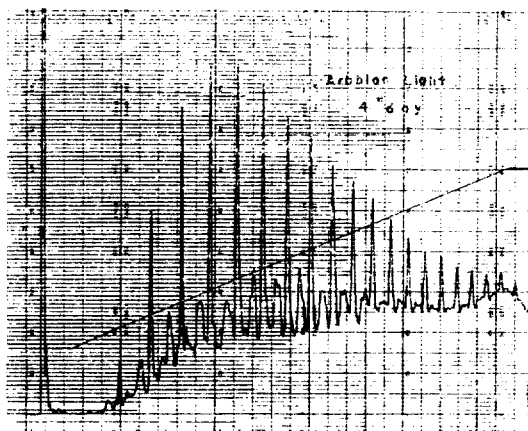
流出油는 海上에 浮流하면서 經時變化의 영향을 받기 때문에 試料油를 一定기간동안 經時變



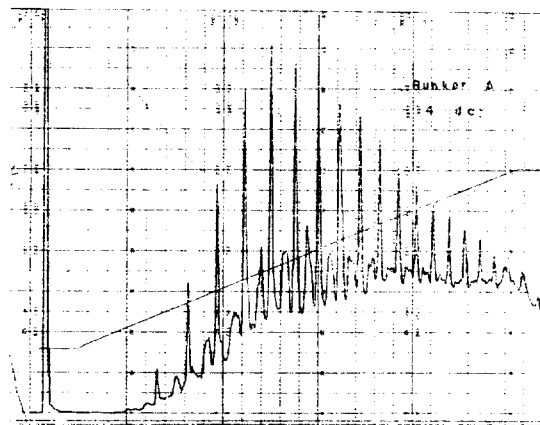
Arabian Light 0 day



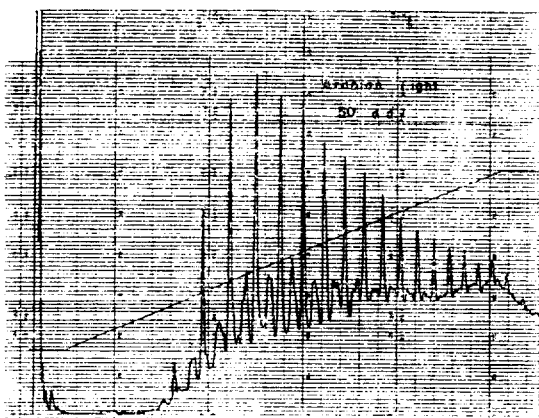
Bunker A 0 day



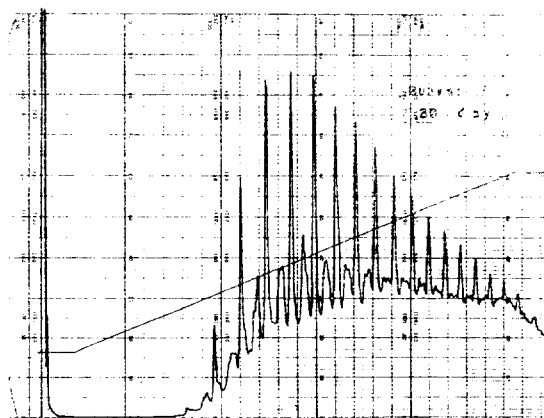
Arabian Light 4 day



Bunker A 4 day

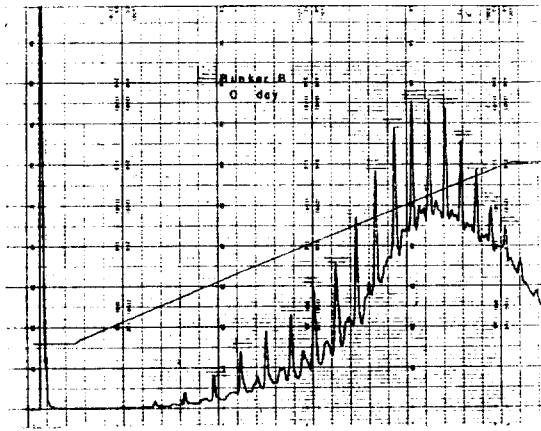


Arabian Light 30 day

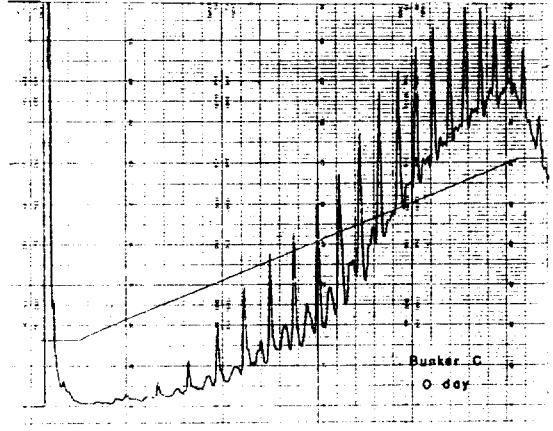


Bunker A 30 day

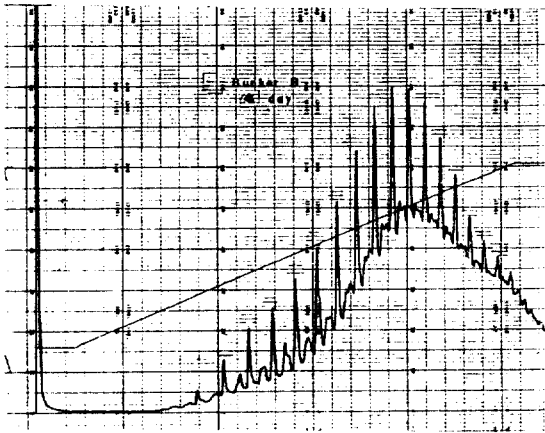
Fig. 1. Chromatograms of Hydrocarbon



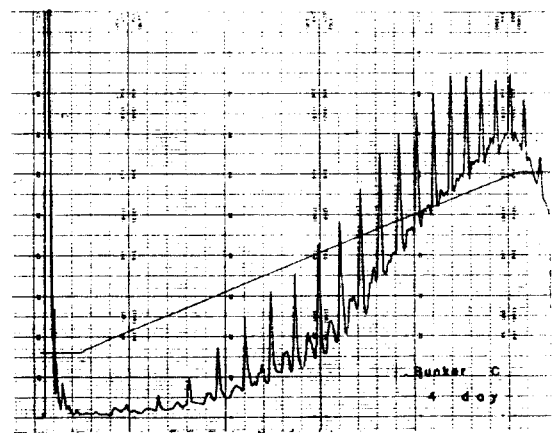
Bunker B 0 day



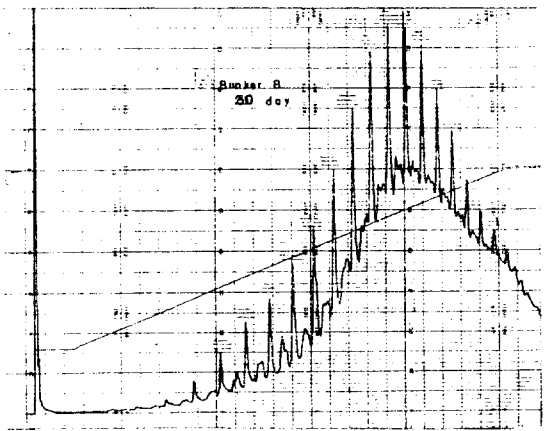
Bunker C 0 day



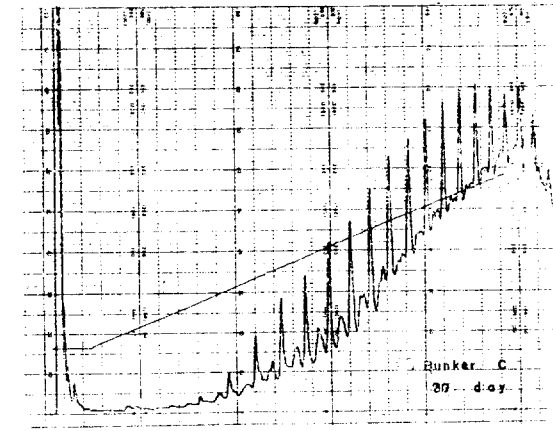
Bunker B 4 day



Bunker C 4 day



Bunker B 30 day



Bunker C 30 day

Fig. 1. continued.

化시키면서 각탄화수소 Peak의 변화과정을 관찰하였다(Fig. 1).

그리고, 注入되는 이들 試料油의 농도에 따라 기록되는 탄화수소 Peak의 높이가 변화하므로 탄화수소 成分中에서 經時變化를 가장 적게 받는 C<sub>20</sub> Peak(歌代, 1976)의 높이를 기준으로 하여 각 成分의 Peak비(C<sub>n</sub> Peak/C<sub>20</sub> Peak)를 비교하여 나타냈다(Fig. 2).

原油(Arabian Light)와 Bunker A油는 輕質油分을 많이 含有하고 있어 海上에 浮流한 후 4일이 경과되는 동안 C<sub>10</sub>에서 C<sub>15</sub>의 탄화수소 成分이 급격히 감소하고 있다. 반면에 C<sub>20</sub>이상의 重質油分은 30일이 경과되어도 거의 변화하지 않고 있다.

Fig. 1에서 原油(Arabian Light)는 輕質油分을 많이 含有하고 있어 처음에는 C<sub>12</sub>에서 최대 Peak를 나타내지만 經時變化를 받으면서 輕質油

分이 揮發하여 4일 후에는 C<sub>15</sub>, 30일 후에는 C<sub>16</sub>에서 최대 Peak를 나타내고 있다.

Bunker A油는 時日이 경과후에도 C<sub>16</sub>부근에서 최대 Peak를 나타내는 특성을 보이고 있다. 그리고 Bunker A油가 30일동안 經時變化를 받은 Chromatogram은 대부분의 輕質油分이 揮發된 原油(Arabian Light)의 Chromatogram과 전반적인 모양이 비슷하지만 Bunker B油나 Bunker C油와는 전혀 모양이 다르다.

Bunker B油와 Bunker C油는 重質油分을 많이 含有하고 있어 經時變化의 영향을 적게 받고, 최대 Peak도 Bunker B油는 C<sub>23</sub>, Bunker C油는 C<sub>27</sub>부근에서 나타난다. 그리고 이들 試料油는 30일 경과후에도 Chromatogram의 전반적인 모양이 거의 變化되지 않고 있다.

以上에서와 같이 流出油 識別에는 試料油의 전반적인 Chromatogram의 모양을 비교하는 것

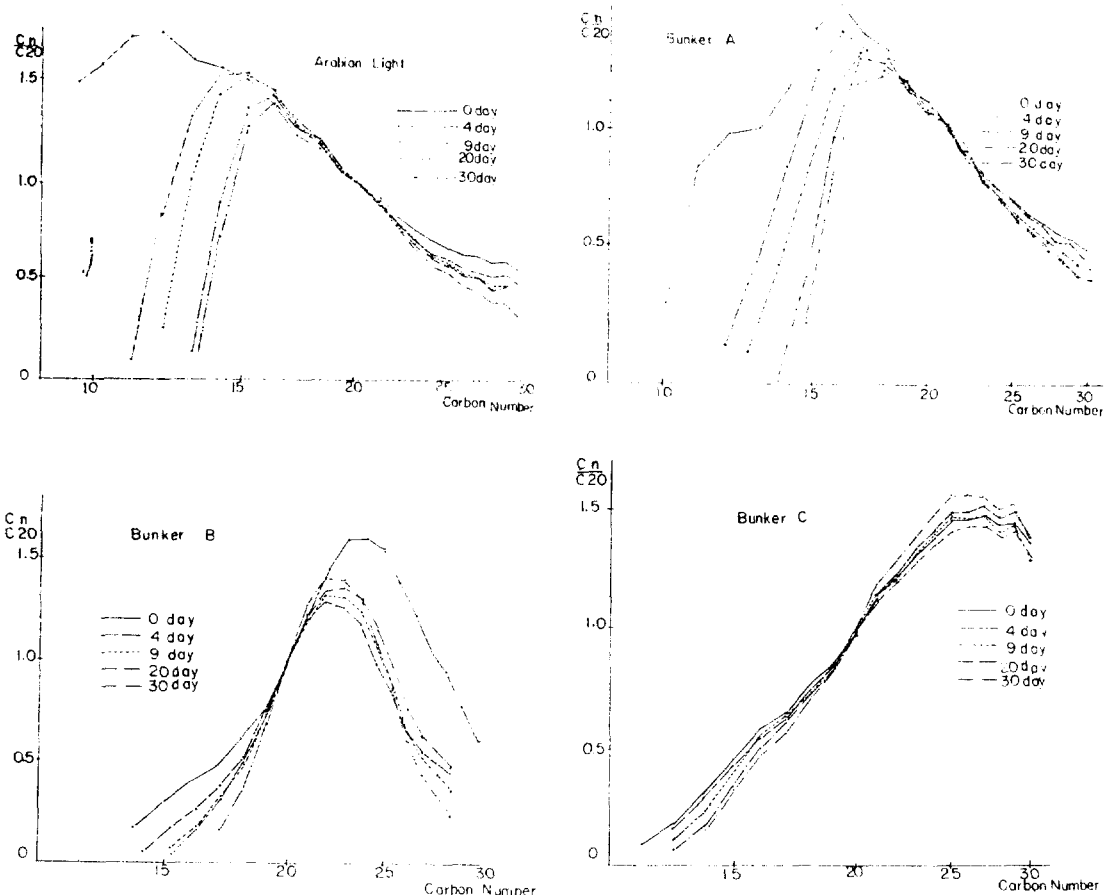


Fig. 2. Peak-ratio of C<sub>n</sub> to C<sub>20</sub>

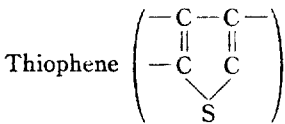
이 가장 중요하다. 그러나 經時變化의 영향을 받은 경우에는 原試料에 비하여 저비점분이 감소되어 있고 고비점분이 증가한 경우에는 유사 가능성이 있고, 반대의 경우 즉 저비점분이 증가했고 고비점분이 감소한 경우에는 유사 가능성이 없다고 판단한다.

2. Cas Chromatograph에 의한 黃化合物 分離分析

식유류에 존재하는 黃化合物은

黃化水素(H-S-H),

Mercaptane(H-S-R),



등의 저분자량의 것으로부터 고분자량까지의 것들이 존재하고 있다. 이들 黃化合物은 Gas Chromatograph에 의해 分析되는데 그 방법은 黃化合物의 연소시에 발생하는 光의 스펙트럼중에 파장 394nm에서 光의 강도를 Flame Photometric Detector (FPD)로 측정한다. 이 光의 강도는 Chromatogram에서 머무름 시간과의 관계 Graph를 나타내는데 이에는 각종 原油, 重油들의 특정한 값이 나타난다.

試料油를 아래와 같은 條件에서 分析하여 油脂紋(oil fingerprint) Chromatogram을 求하였다.

分析機器 및 分析條件

- 機器 : Gas Chromatograph GC-7AG(Shimadzu)
- 분리관 : Glass column, 3.1mm×2.1m
- 충진제 : 4% OV 101, Methyl Silicon Gum 60~80 Mesh AWDMCS
- 검출기 : FPD
- 분리관 온도 : 80°C→300°C 昇溫 : 6°C/min
- 시료주입구 온도 : 320°C
- 검출기 온도 : 320°C
- 기록계 감도 : 2~5mV
- 운반가스 : 질소 壓力 : 5.0kg/cm<sup>2</sup> 流量 : 60ml/min
- 수소압력 : 0.7kg/cm<sup>2</sup> 공기압력 : 1.3kg/cm<sup>2</sup>
- 기록지 속도 : 5mm/min
- 시료주입량 : 시료 0.2g에 n-Hexane 10ml을 溶解시킨 2%溶液을 1~3μl 정도 주입.

Gas Chromatograph의 FPD로 試料油를 經時變化시키면서 分析하여 Chromatogram의 형태와 그 변화과정을 관찰하였다. (Fig. 3)

原油(Arabian Light), Bunker A, B油 및 C油 네 試料가 모두 15분 이내의 머무름 시간(RT)에서 검출되는 黃化合物은 시일이 경과함에 따라 감소하여 30일 경과후에는 매우 적은 양만이 검출되었으나 15분 이상의 머무름 시간에서 검출되는 黃化合物은 거의 變化하지 않고 고유의 형태를 維持하고 있다.

試料油中の 黃化合物은 비교적 시일이 경과하여도 經時變化의 영향을 거의 받지 않고 각자 고유의 형태를 지니고 있어 浮流日數에 관계없이 流出源의 유사성을 識別할 수 있어 炭化수소 分析방법의 補助手段으로 이용될 수 있다.

結 論

식유를 구성하고 있는 성분은 복잡하며 油種마다 포함하고 있는 성분이 서로 다르고 海洋에 流出되면 經時變化의 영향을 받아 성분이 변화되므로 이를 分析하여 流出源을 識別하는 것은 매우 어려운 문제이다.

일반적으로 기름의 性狀은 引火點, 動粘度, 流動點등으로 나타나나 流出油를 識別하는데는 보다 정밀한 Gas Chromatography에 의한 炭化수소 分析 및 黃化合物 分析, 多環芳香族 炭化수소 分析과 赤外線 分光分析, V, Ni, N분의 원소분석등을 하고 있다,

本研究에서는 이들 중에 Gas Chromatograph에 의한 炭化수소와 黃化合物을 分析하고 經時變化시키면서 변화과정을 관찰하였다.

流出油를 識別하는데는 먼저 Gas Chromatogram의 전반적인 형태를 비교한다. 그러나 Gas Chromatogram의 전반적인 형태가 같더라도 동질유로 판단하여서는 안된다. 왜냐하면 經時變化에 따른 영향을 고려해야 하므로 이를 먼저 파악하고 經時變化를 받지 않은 試料는 人工의 으로 經時變化시키면서 分析 비교하여야 할 것으로 보인다.

그다음에 이를 補完하는 炭化수소 成分의 높이비(C<sub>n</sub> Peak/C<sub>20</sub> Peak) 및 黃化合物 分析등으로 비교하면 各油種은 저마다의 기본적인 特性을 지니고 있어 流出油를 識別할 수 있었다.

이와같이 流出油 識別은 단편적인 실험보다는 다각적인 실험으로 流出油를 分析하고 經時變化

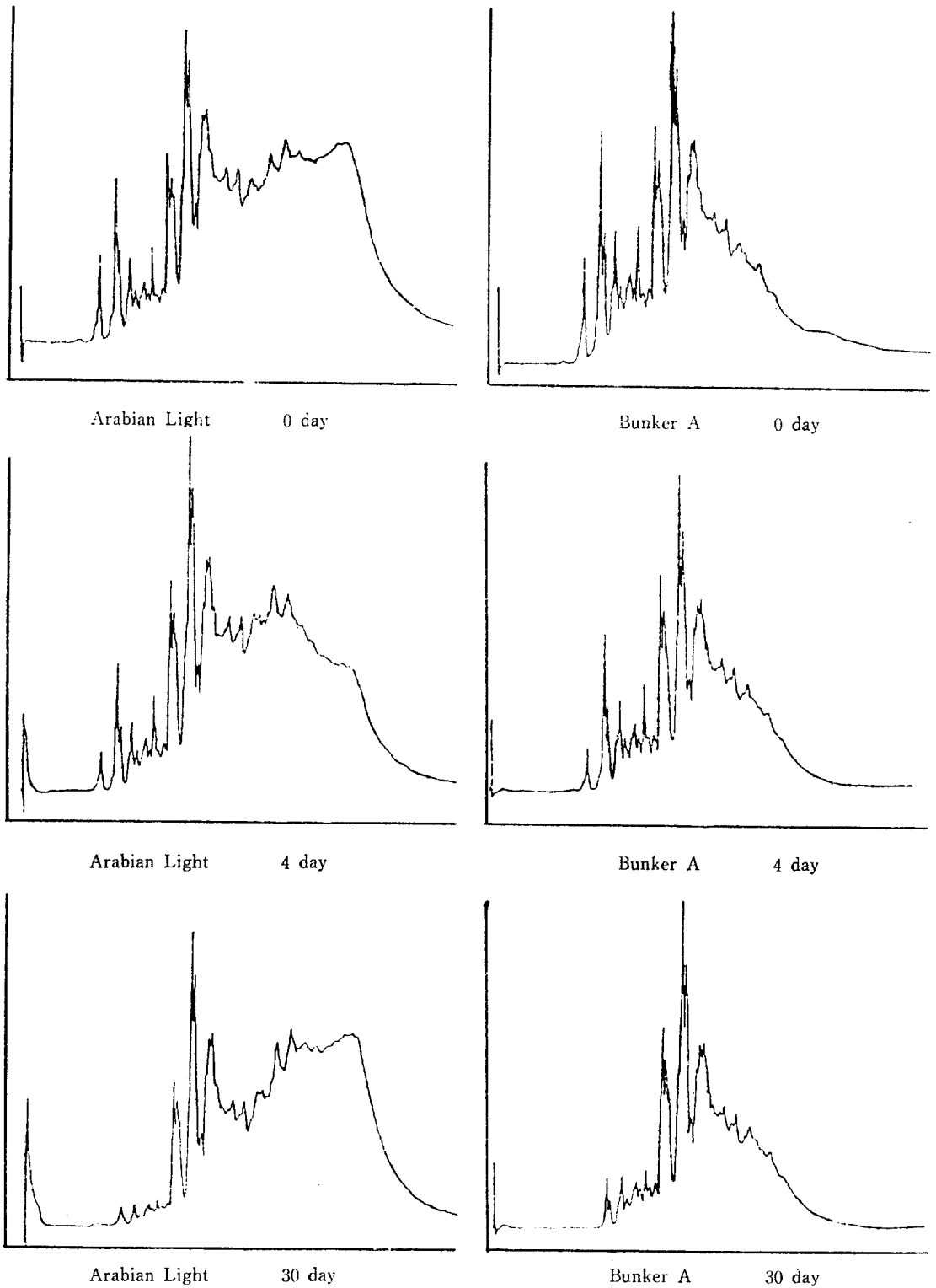
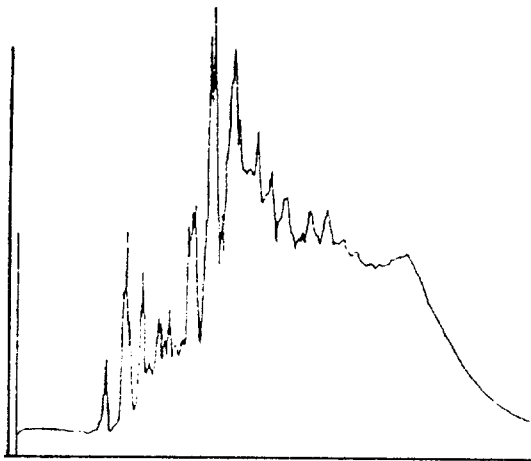
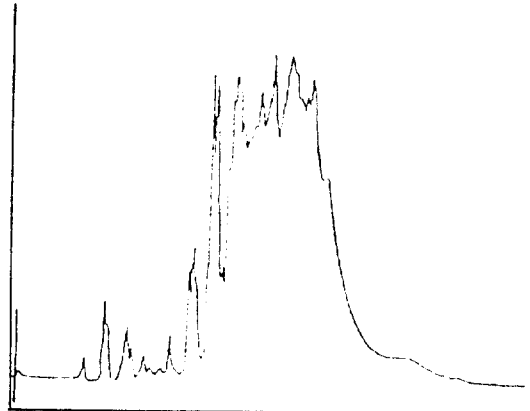


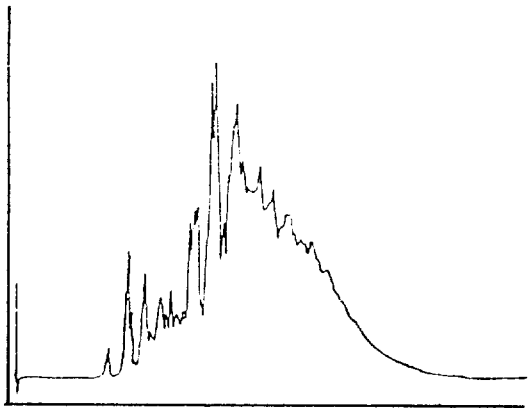
Fig. 3. Chromatograms of Sulfur Compound



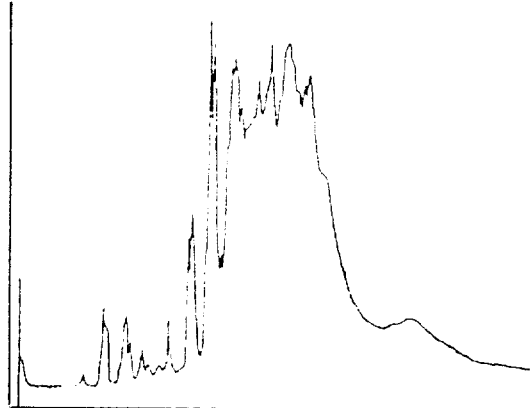
Bunker B 0 day



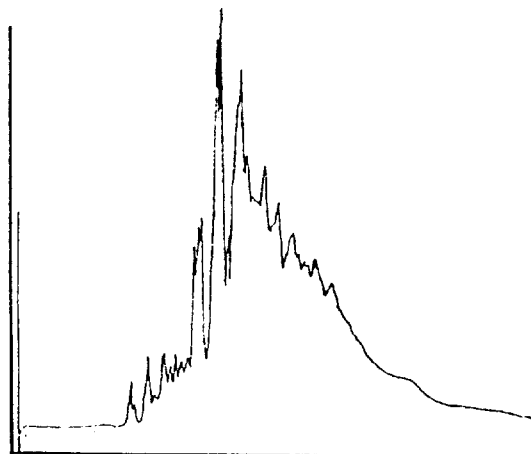
Bunker C 0 day



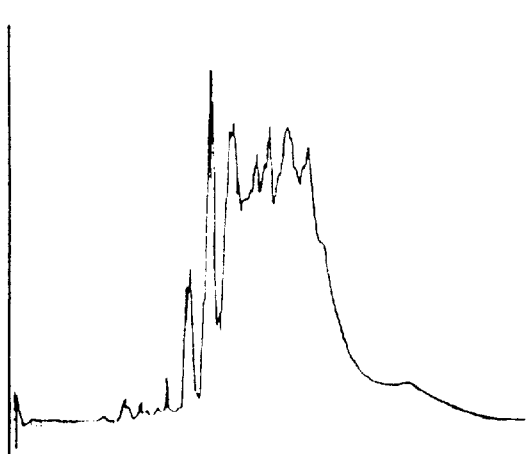
Bunker B 4 day



Bunker C 4 day



Bunker B 30 day



Bunker C 30 day

Fig. 3. continued.



에 따른 변화과정을 관찰한 여러가지의 油指紋 (oil fingerprint)과 流出당시의 주변 상황을 綜合한 후 서로 연관시켜 비교 分析되어야 한다.

### 參 考 文 獻

- 李光雨. 1980. 流出油類의 處理 對策. 環境保全協會誌 1(2):106-115.
- 李光雨. 1983. 海洋汚染과 對策(先進環境을 向한 保全 對策) :65-78.
- Adlard E.R. 1972. A review of the methods for identification of persistent hydrocarbon pollutants on seas and beaches. Journal of the Institute of Petroleum. JIPEA. 58:63p.
- Adlard E.R., Creaser L.F., Matthews. 1972. Identification of hydrocarbon pollutants on seas and beaches by Gas Chromatography. Analytical Chemistry ANCHA 44:64p.
- Adlard E.R. The identification of oil spills by Gas Chromatography. Chromatography in Petroleum Analysis 11:137p.
- ASTM. 1977. Comparison of waterborne petroleum oils by Gas Chromatography :678-684.
- ASTM. 1977. Identification of waterborne oils :659-661.
- IP Standards for Petroleum and its Products. 1981. The characterization of pollutants of petroleum origin by high resolution Gas Chromatography. 1 (2):318p.
- IP Standards for Petroleum and its Products. 1981. The characterization of pollutants of petroleum origin on seas and beaches by Gas Chromatography methods for analysis and testing. 1(2):296p.
- R. Jeltet. 1974. Fingerprinting techniques as aids in analysis of composite chemical pollutants in the environment. Journal of Chromatographic Science. 12:599-605.
- The Japan Association for Preventing Marine Accidents oil Identification committee. Methods to identify discharged oils (FY 1975~1977).