

海上 流出油 識別法에 關한 研究

金永熙·李昌燮·鄭鎮元·尹柱龍·申載祿
海洋警察隊 海洋污染管理官室

Comparative Identification of Oil Spills by Gas Chromatography Fingerprinting

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

Marine Pollution Management Office, National Maritime Police, Incheon 160, Korea

要約: 流出油는 GC分析에 의한 油指紋法(Oil Fingerprinting Method)으로 流出源因油와 比較分析하여 識別한다.

一般으로는 GC에 의하여 飽和炭化水素, 黃化合物을 分離分析한다. 그러나, 기름의 成分은 複雜하고 流出된 상태에 따라 成分組成이 변하므로 어느 한 成分의 分析에 의한 識別보다는 여러성분에 대한 多角的인 分析에 의한 識別方法이 要求된다.

本 研究에서는 原油, 重油中에 含有되어 있는 多環芳香族 炭化水素를 分離分析하였다. 이들은 比較的 安定하기 때문에 經時變化의 影響을 적게 받는다.

GC에 의한 多環芳香族 炭化水素 分析은 産油地 判別 및 油種을 識別할 수 있는 油指紋法의 한 方法이다.

Abstract

A gas chromatographic oil fingerprinting method is a technique used for comparative source identification of spilled oil.

The hydrocarbon and sulfur compound analysis by gas chromatography are generally used for analyzing oils. However, due to the complexity of oils, different conditions of environmental exposure, and limits of a single technique for confirmation, another technique is also needed for comparative identification.

In this study, polycyclic aromatic hydrocarbons contained in crude oil and heavy fuel oil are analyzed by gas chromatography. They are relatively unaffected by weathering condition because they are stable.

The oil fingerprinting of polycyclic aromatic hydrocarbons by GC seems to be a reliable technique for analyzing oils in identification of sources and kinds of oils.

序 論

海洋汚染은 주로 陸上과 船舶으로 부터 排出 및 投棄되는 各種 汚染物質이 海洋으로 流入되어 發生한다. 이들 汚染物質은 기름과 기름以外の 物質로 区分하는데 여기서는 단지 船舶과 關聯된 기름(油成) 汚染만 取扱하였으나 陸上 産業施設로 부터 排出 및 投棄되는 廢油 및 廢

水도 기름 汚染을 發生시키는데 무시할 수 없는 實情에 있다.

기름 汚染은 그 發生 事情에 따라 다음과 같이 分類한다(韓國檢査定公社, 1982).

1) 慢性的 기름 汚染: 船舶運航에 隨判되어 不可避하게 少量의 廢油 및 廢水가 排出 또는 投棄되어 항시 油類가 海面에 떠있는 狀態

2) 偶發의 事故: 船舶에 對한 外部의 要因에

Table 1. Annual Pollutant Accidents Status by Spilled Oil.

Item		Total	'79	'80	'81	'82	'83	'84	'85
Number of Accident		1,302	128	140	185	221	248	226	154
Amount of spilled oil (KL)		4,722	486	402	983	143	361	201	2,146
Damage States	Number of Cases	100	3	11	24	8	18	29	7
	Compensation*	563,309	2,860	3,787	187,430	19,700	249,038	41,800	58,694
	Control Cost*	381,226	2,971	13,309	90,306	10,172	123,542	96,173	44,753
Penalty	Number of Collected	698	47	67	113	73	148	141	109
	Collected Amount*	70,944	2,965	1,794	2,464	6,004	28,382	14,420	14,915

(*unit: ten thousand won)

의한 事故가 아니고 밸브操作 過失 및 機械的인 破損等으로 기름이 流出되는 境遇

3) 海難事故 : 衝突, 坐礁, 沈沒, 火災 等과 같은 海難事故로 인한 기름의 流出

一般 海難事故에 따른 損害는 船舶의 修理費, 運航損失, 積荷品의 損傷과 損失뿐이지만 기름 流出을 發生시킨 事故는 被害範圍가 廣範圍하고 追加로 養殖場에 對한 損害賠償問題를 야기시켜 그 補償額은 巨額에 達하고 있다.

最近 國內에서 發生한 기름에 의한 海洋汚染 發生 現況은 Table 1과 같다.

바다에 流出되는 기름으로는 原油, 重油, 潤滑油, 廢油, Bilge 等으로 나눌수 있으나 그 外에도 Ballast水, Tank Cleaning水, Sludge 等 油性混合物로서 流出된다. 또한 이들은 環境要因인 바람, 파도, 태양광선, 미생물 등에 의해 風化作用을 받아 物理化學的 性質이 變化하고 있다(이, 1983).

一般的으로 流出油를 鑑識分析하는 데는 特別히 流出油의 經時變性이 重要視되므로 各成分마다 經時變性에 따라 部分的 또는 全般的인 影響을 받는 部分으로 나누어 그 成分을 比較分析하는 關係로 이에 따른 機器가 選定이 되며 分析法도 擇하여지게 된다. 流出油 識別法은 Fig. 1과 같다(日本海難防止協會, 1978).

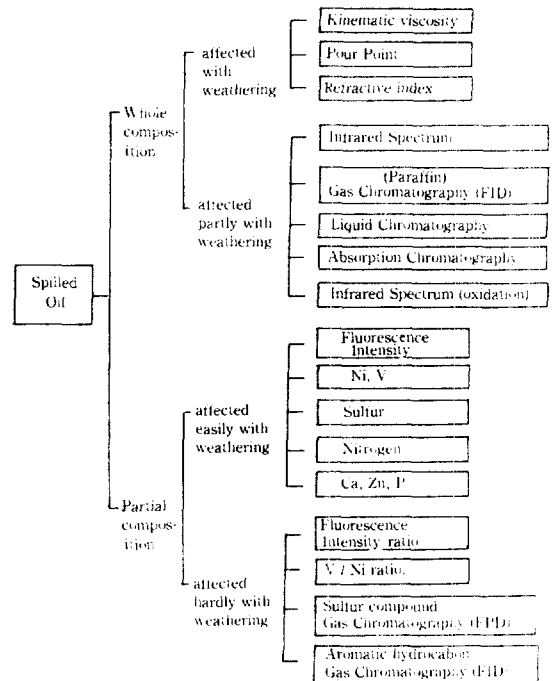


Fig. 1. Spilled Oil Comparative Identification Method

流出油는 대개의 경우 GC에 의한 飽和 炭化水素 分離分析 結果만 가지고도 어느정도 識別이 可能하나 近來에 와서는 輸入되는 原油의 油種도 多樣하고 또한 性狀이 類似한 油種도

많고 同種의 油類를 使用하는 船舶들이 많기 때문에 기름이 流出된 경우 뚜렷한 증거가 없는 한, 事故現場 주위의 모든 船舶에서 試料를 採取 分析하여야 하므로 GC에 의한 飽和炭化水素 分離分析으로만 流出油를 識別하는 데는 많은 어려움이 있다. 그러므로 流出事故時에는 試料分析을 Fig. 1.에서와 같이 여러 成分分析을 綜合하여 同質性을 判別해야 하므로 迅速하고 正確한 流出油 識別 方法이 要求되고 있다.

GC에 의한 飽和炭化水素 및 黃化合物 分析 方法(김 · 이 · 정 외, 1985)에 이어 海洋에 流出이 많이 되고 있는 原油, 重油中에 含有되어 있는 多環芳香族炭化水素의 一種인 Carbazole을 標準으로한 分離分析을 중점 調査하였다.

試料採取 및 前處理

1. 試料採取

海上에서 自然條件과 同一한 實驗을 하기 위하여 PVC製品인 길이 100cm, 폭 70cm, 높이 35cm의 타원형통에 직경 4cm되는 PVC 관을 양옆에 대고 통을 縹로우프로 묶어 고정하였다(Fig. 2). 통밀에는 구멍을 여러개 뚫어서 海水의 循環이 容易하게 하였으며 海面에 實驗器具가 一定한 깊이로 잠기도록 합성수지제 부이(buoy)를 달아 浮力을 一定하게 한 후 實驗用 試料 1l씩을 浮流시켰다.

실험장소로는 干滿의 差가 심하지 않은 仁川內港을 選定하여 9日동안 原油(Ribia Crude Oil), Bunker A, Bunker B, Bunker C等 4가지 油種을 經時變化시켜 가면서 0日, 4日, 9

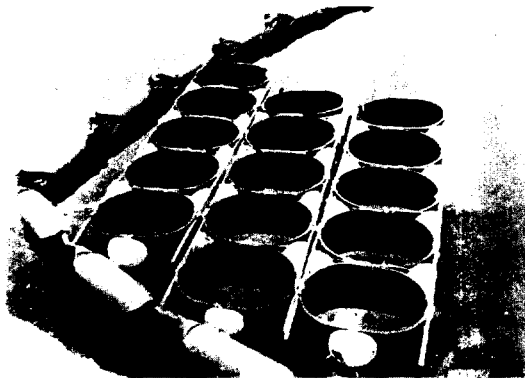


Fig. 2. Sampling container for weathering test

日 經過한 후에 各各 試料採取하였다.

2. 試料 前處理

油分 約 1g을 50ml 삼각플라스크에 취하고 Dichloromethane 10ml로 溶解시킨 후 無水 Na_2SO_4 約 10g을 가하여 콜크마개로 입구를 막고 充分히 흔들어 完全 混合시켜 1時間동안 放置한 다음 化學分析用 거름종이(No. 5)를 사용하여 溶液만 濾過한 후에 Dichloromethane으로 無水 Na_2SO_4 를 2~3回 씻어 濾液을 모은다. 濾液이 담긴 플라스크를 Rotary Evaporator를 이용하여 70~80°C 水浴上에서 Dichloromethane을 完全히 除去하여 乾燥試料를 얻는다.

乾燥試料中의 多環芳香族化合物 抽出은 Cyclohexane, Nitromethane 液液分配 抽出法(Asahara·Minoda, 1978)에 의하여 아래와 같이 시행하였다.

1) 乾燥試料 100mg을 Cyclohexane 10ml에 溶解시켜 분액깔대기에 넣은 후 Nitromethane 10ml를 가하여 격렬하게 흔들어 靜置시킨 후 下層의 Nitromethane層을 回收한다.

2) 분액깔대기에 남은 Cyclohexane層은 Nitromethane 10ml를 가하여 1)項과 同一한 操作을 2回 반복하여 앞의 Nitromethane溶液에 합한다.

3) Nitromethane이 담긴 플라스크에 Cyclohexane 10ml를 가하여 격렬하게 흔든 후 靜置시켜 分離시키고 Nitromethane層을 한번 더 씻어준 다음 溶媒로 이용한 Nitromethane을 Rotary Evaporator를 이용하여 50°C의 水浴上에서 除去한 後 잔유물(多環芳香族化合物)을 回收하여 GC 注入用 分析試料로 使用한다.

分析方法

Nitromethane抽出成分을 100 μl 의 Dichloromethane에 溶解시킨 후 아래의 分析條件에 따라 Gas Chromatograph分析을 하였다.

機器 : Gas Chromatograph GC-7AG
(Shimadzu)

分離管 : Glass, 1m \times 3mm

充填劑 : 1% OV-17, Chromosorb W 80~100 Mesh

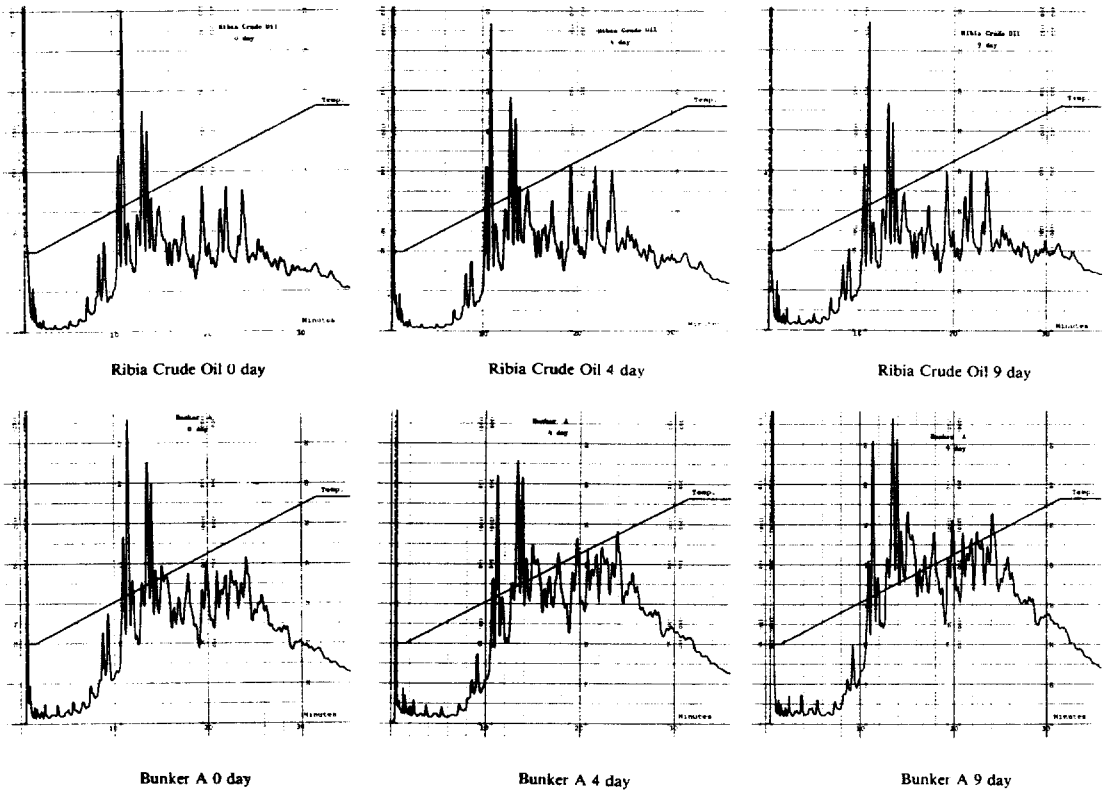


Fig. 3. Chromatogram of Aromatic Hydrocarbons

檢出器 : FID
 分離管溫度 : 100℃ → 280℃ 昇溫 : 6℃/min.
 試料注入口 溫度 : 300℃
 運般가스 : 질소 43ml/min, 수소 0.5kg/cm²,
 공기 0.4kg/cm²
 記錄紙 速度 : 5mm/min.
 試料注入量 : 0.2 ~ 3 μl

結 果

原油 및 重質油 中の 多環芳香族 炭化水素를 海水와의 接觸日數에 따른 全般的인 Chromatogram Pattern을 調査하였다(Fig. 3). 그리고 Carbazole Peak를 基準으로하여 各 Peak 頂點을 連結해 線그래프로 經時變化 程度 및 油積의 特性을 研究하였다(Fig. 4).

Fig. 3 에서와 같이 各 試料들은 서로 다른 高유의 Chromatogram Pattern을 나타내고 있

어 定性的으로 原油의 개략적인 産油地 및 油種을 把握할 수 있었다. 그러나 多環芳香族 炭化水素는 飽和炭化水素보다 比較的 安定하여 經時變化의 影響을 거의 받지 않는 것으로 나타나 流出油의 經過日數를 推定하는 것은 困難하였다.

結 論

海洋에 流出된 기름을 보다 迅速, 正確하게 識別하는 方法을 開發하기 위하여 Gas Chromatograph에 의한 多環芳香族 炭化水素 分離分析法을 研究하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) 多環芳香族 炭化水素 分離分析法은 流出油 識別法中的 한 方法이나 이것만으로는 明確한 結果를 얻을 수 없으므로 GC에 의한 飽和炭化水素, 黃化合物分析(김·이·정 외, 1985)을 하여 定性的으로 Peak Pattern을 比較한

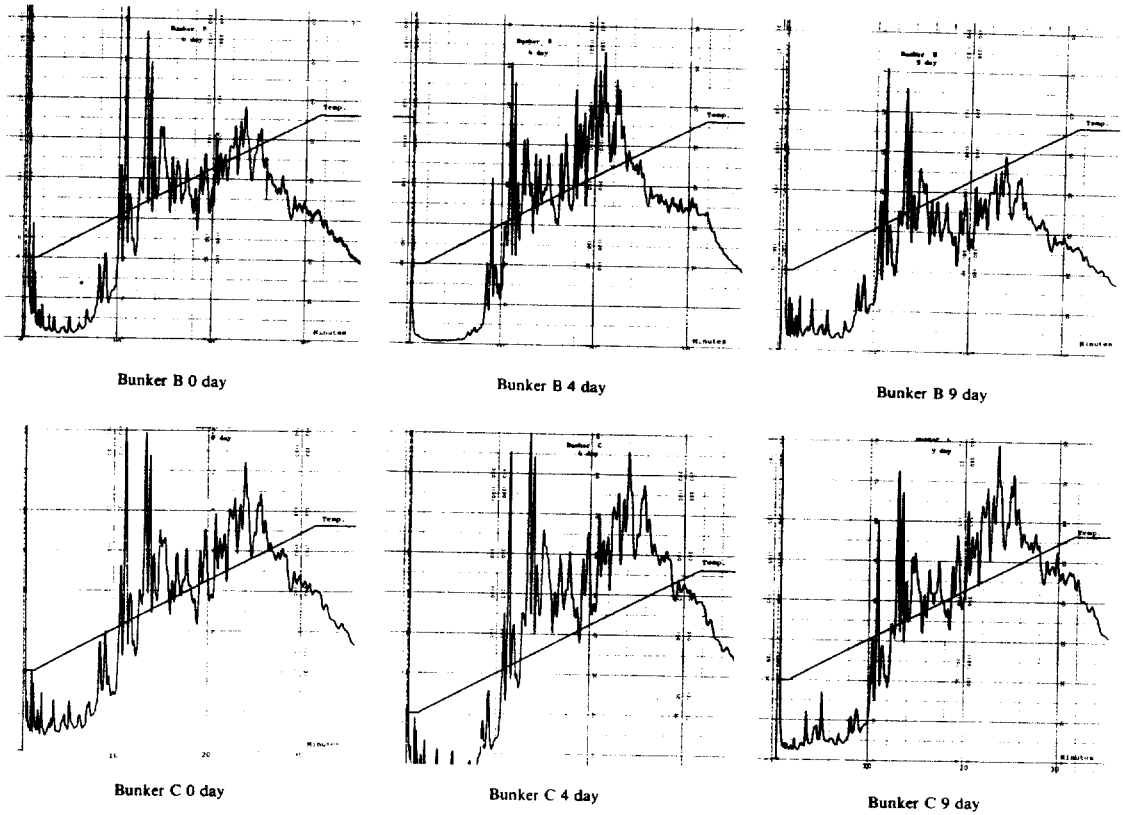


Fig. 3. (continued)

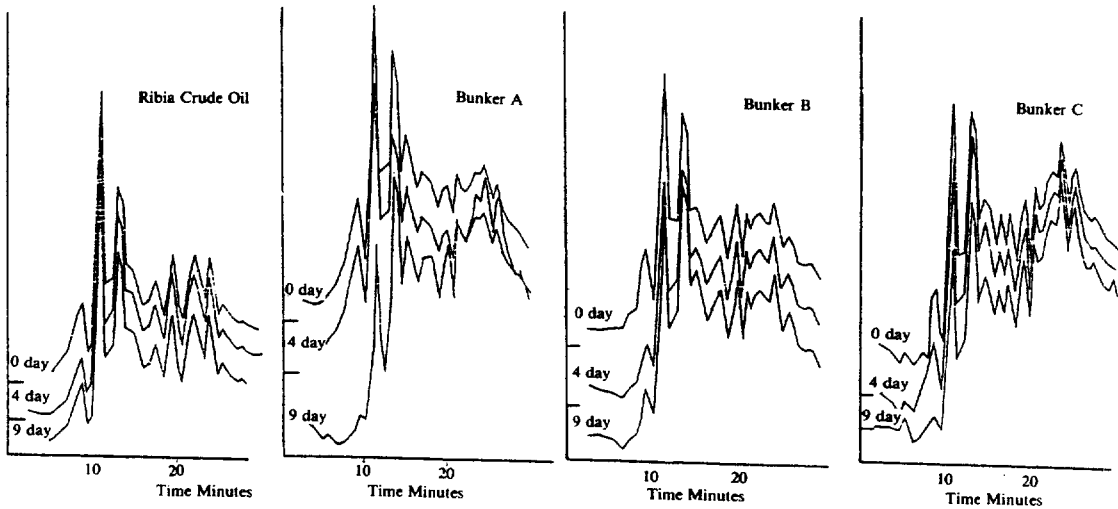


Fig. 4. Peak ratio of peak n / peak 23

후 多環芳香族 炭化水素 Peak Pattern까지 比較된다면 流出油 同質性 判別이 보다 明確한 結果를 얻을 수 있을 것으로 思料된다.

2) 이 方法은 原油, 重質油의 類似性을 判別 하고 原油 等의 개략적인 産油地를 識別하는데 利用할 수가 있겠다.

3) 石油類中에 含有되어 있는 多環芳香族 炭化水素 化合物은 매우 多樣하기 때문에 본 方法은 定量分析보다는 定性分析으로서 Peak Pattern으로 油種의 同質性 判別에 有用하게 利用할 수 있을 것이다.

以上에서 나타난 바와 같이, 石油類는 대단히 複雜한 混合物로 構成되어 있기 때문에 GC에 의한 飽和炭化水素, 黃化合物, 多環芳香族 炭化水素等 各各의 分離分析만으로 流出油를 識別하는 것은 어려운 問題가 있으므로, 이들 分析結果를 綜合하여 流出油를 識別하여야 보다 더 明確하게 同質性을 確認지어 주는 하나의 指標手段으로 利用할 수 있겠다. 앞으로도 계속해서 螢光分光 光度計에 의한 多環芳香族 化合物 分析, 液体 Chromatography에 의한 Paraffin, Olefin Naphthene, Aromatic Hydrocarbon分離分析, 더 나아가서 Gas Chromatography-Mass Spectrometer에 의한 보다 精密한 流出油 識別法の 開發이 時急하다.

끝으로 多環芳香族 炭化水素 化合物은 飽和 炭化水素, 黃化合物 分析時만큼 經時變化의 影響은 明確하지는 않지만 Chromatogram pattern은 時日이 經過하여도 油種 高유의 Peak pattern을 유지하고 있어 油種 識別方法으로는 좋은 方法이라 하겠다.

参考文献

金永熙·李昌燮·鄭鎮元 外. 1985. 海上에서 原油 및 重

油의 經時變化 特性 研究. 韓國海洋學會誌 20(1): 74-82.
 金永熙·李昌燮·鄭鎮元 1985. 各種 流出油 識別法 및 經時變化에 관한 研究. 海洋警察隊 試驗研究報 1: 3-68
 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의 현황과 對策. 先進環境을 向한 保全 對策. 국립환경연구소: 65-78
 韓國檢査定會社. 1982. 기름流出에 의한 海洋汚染과 處理 324p.
 日本海難防止協會. 1978. 排出油識別指針. 93p.
 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. 58: 63-72.
 Adlard, E.R., Creaser L.F., Matthews. 1972. Identification of hydrocarbon pollutants on seas and beaches by Gas Chromatography. Analytical Chemistry 44: 64-75.
 Adlard, E.R. The identification oil spills by Gas Chromatography. Chromatography in Petroleum Analysis 11: 137-161.
 Asabara, T. and T. Y. Minoda. 1978. Methods to identify discharged oil: 25-36.
 ASTM. 1982.a Identification of waterborne oils: 659-661.
 ASTM. 1982.b Comparison of waterborne petroleum oils by Gas Chromatography: 678-684.
 Beernaert, H. 1979. Gas Chromatographic Analysis of polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Journal of Chromatography 173: 109-118
 Francis, I. 1976. Gas Chromatographic Analysis of polynuclear Aromatic Hydrocarbons in class capillary columns. Analytical Letters 9(5): 451-460
 Lieberman, M. 1973. Oil pollution source identification. EPA R2-73-102. 173p.

Received May 11, 1986
 Accepted June 2, 1986