

## ② 유출유의 화학적 성질과 분쟁해결

# ‘유지문기법’ 통한 과학적 · 법적자료로 환경분쟁 해결

글 | 임운혁 \_ 한국해양연구원 선임연구원 uhyim@kordi.re.kr

**해** 베이 스피리트호 유출사고가 발생한 후 현재까지 태안에 머물고 있다. 정유공장에 있어야 할 시커먼 원유가 해수욕장 모래와 자갈 사이에, 그리고 양식장 어구들에 묻어 있는 것을 보면서 십사리 발을 돌려 연구실로 향하지 못한다. 현장에서 조금이라도 더 피해를 입증할 수 있는 자료를 수집하는 것이 눈앞에 닥친 최대 임무가 되었다. 지금까지 문헌에서, 실험실에서, 그리고 사고의 흔적이 지워졌던 현장에서 만났던 기름들을 여기서는 너무도 생생히 마주하고 있다.



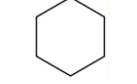
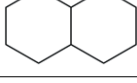
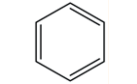
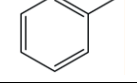
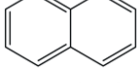
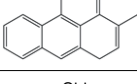

## 원유는 휘발성 · 비휘발성 탄화수소 혼합물질

최근까지 국내외에서 발생한 주요 유류오염 사고는 원유를 화물로 운반하는 유조선이나, 육상시설 혹은 유전에서 발생했다. 화물로 실려 있는 원유에서부터, 육상이나 해양에서 배출된 정제유, 그리고 사고선박의 연료유까지 다양한 성상의 유류가 일시에 혹은 지속적으로 해양환경으로 유입되어 왔다. 1995년 여수 앞바다에서 발생한 시프린스호 사고 때는 원유 뿐만 아니라 연료유인 병커C유가, 2002년 광양만에서 발생한 정양호 사고 때는 비중이 높은 병커C유만 유출되었다. 해외의 사례를 보면 1999년 프랑스에서 발생한 에리카호 사고와 2002년 스페인에서 발생한 프레스티지호 사고 때는 다량의 중질연료유가 유출되었다.

해상에 유출되면 모두 시커먼 기름으로 같아 보이지만 원유도 초경질유인 컨텐세이트부터 경질유, 중질유(中質油), 중질유(重質油)까지 다양하며, 연료유 또한 용도에 따라서 다양하다. 유종이 다른 만큼 화학적인 조성과 이에 따른 물리적 특성이 상이해서 해상에서의 거동도 달라진다. 이로 인해 초기의 증발, 분산, 용해, 생물

분해, 에멀전화 등의 과정이 서로 다른 과정을 거치게 된다. 방제작업시에도 유출유의 특성을 고려한 방제방법의 선정이 필수적이며,

원유내 주요 탄화수소 성분

그룹	서브그룹	화합물 예	
포화탄화수소	알칸	부탄	
		헥산	
	시클로알칸	시클로헥산	
		테트라하이드로나프탈렌	
왁스	고분자 알칸		
방향족탄화수소	BTEX (벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌)	벤젠	
		톨루엔	
	PAH	나프탈렌	
벤조[a]피렌			
극성탄화수소	레진	티올	-SH
		decanomercaptan	
	아스팔텐	거대극성화합물-구조가 알려져 있지 않음	

특히 유분산처리제 사용시 사전 실험이 필요하다.

원유는 저분자량의 휘발성이 큰 탄화수소에서 고분자량의 비휘발성인 탄화수소까지 다양한 화합물을 포괄하는 혼합물질이다. 원유의 조성은 유전의 위치나 차이에 따라 다양각색이다. 일반적으로 주성분이 탄화수소이며, 그밖에 약간의 질소, 황, 산소 등과 극소량의 니켈, 바나듐, 크롬과 같은 금속 화합물을 함유하고 있다. 일반적으로 원유 내의 탄화수소는 구조에 따라서 구별된다.

주요 탄화수소는 포화탄화수소, 올레핀, 방향족탄화수소, 그리고 극성탄화수소이다. 포화탄화수소는 주로 단일결합을 이루고 있는 직쇄형인 알칸과 고리형인 사이클로알칸으로 구성된다. 분자량이 아주 큰 포화탄화수소화합물은 왁스라고 통칭된다. 올레핀화합물 즉, 불포화탄화수소화합물은 한 개 이상의 탄소-탄소 이중결합이 있는 화합물이다. 대부분의 올레핀은 정제유에만 포함되어 있다.

방향족탄화수소는 6개의 탄소로 이루어진 벤젠고리를 하나 이상 포함한 화합물이다. 세 개의 탄소-탄소 이중결합이 벤젠고리에 있어서 구조가 안정적이므로 환경 내에서 지속적이고 독성이 강한 특징이 있다. 원유 내에 포함된 대표적인 방향족탄화수소는 BTEX와 PAH이다. 사고초기에 주로 문제가 되는 저분자량의 휘발성이 있는 화합물은 BTEX로 알려진 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌이다. 발암성이 있는 다중고리방향족탄화수소(PAHs)는 적어도 두 개 이상의 벤젠고리가 결합된 형태로 원유의 주요 구성성분이다.

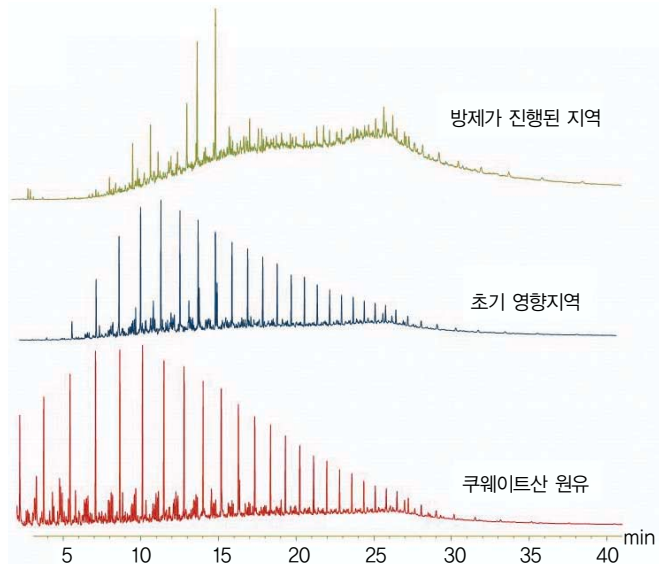
극성화합물은 황이나, 질소, 산소와 같은 화합물과 탄소가 결합함으로써 높은 분자전하를 가지는 화합물이며, 특정 조건에서 다른 비극성탄화수소와 다른 거동을 나타내게 된다. 이들 중 저분자량 화합물은 레진으로 통칭되며, 원유가 점착성을 가지게 한다. 고분자량의 극성화합물은 도로포장에 주로 이용되는 아스팔텐으로 대표된다. 아스팔텐은 아주 큰 분자구조를 가지며, 원유 내에 다량 존재하게 되면 환경 내 거동에 큰 영향을 미치게 된다.

**해안오염도평가 · 가스크로마토그래피로 오염현황 파악**

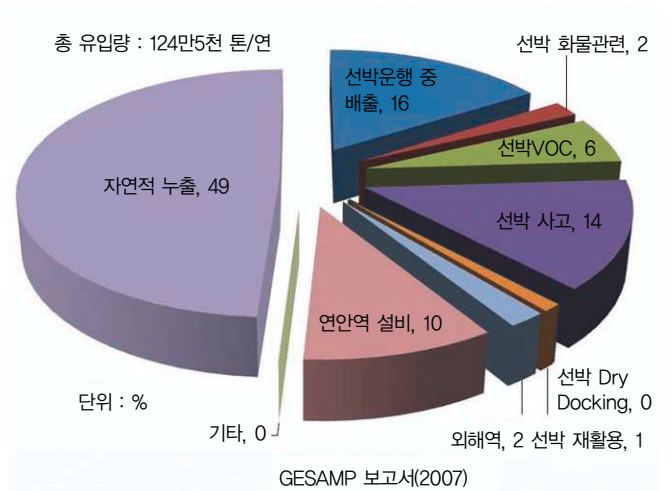
허베이 스피리트호 유출사고로 태안해역으로 유출된 원유는 세 가지 종류이다. 총 1만2천547 kL의 원유가 유출되었으며, 쿠웨이트산 원유, 이란산 중질유, 아랍에미리트산 원유가 각각 43.4%, 42.8%, 그리고 13.8%의 비중을 차지한다. 세 가지 원유의 API 지수는 31.0~33.7의 범위로 유사한 물리적 특성을 보여주며, 현재까지 일반적인 화학적 조성은 이란산 중질유가 가장 잘 알려져 있다. 포화탄화수소류가 53%, 방향족탄화수소류가 30%로 대부분을 차

지하고, 극성화합물은 17%, 그리고 일부 미량중금속 중 바나듐이 81ppm으로 가장 높게 함유되어 있다.

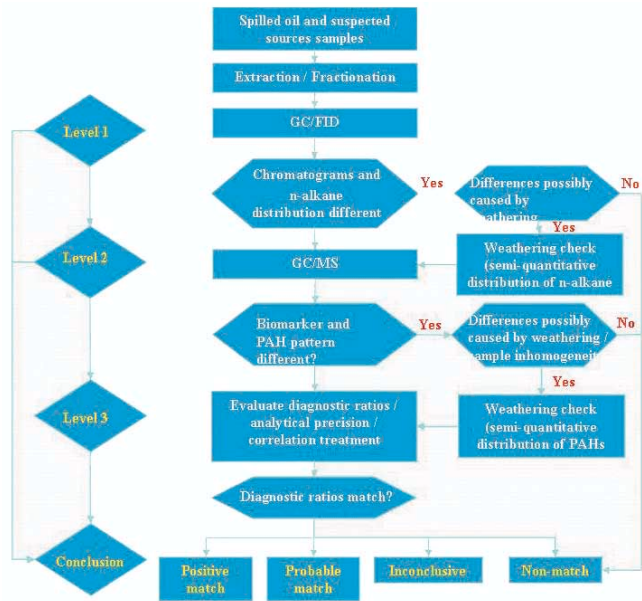
초기에 사고유의 영향범위를 확인하는 데 가장 많이 이용되는 방법은 해안오염도평가로 미국과 캐나다를 중심으로 SCAT 기법이 잘 정립되어 있다. 이 방식은 육안으로 오염지역, 오염도를 확인하여 방제우선순위 및 방제기법을 제안한다. 이번 사고에도 캐나다



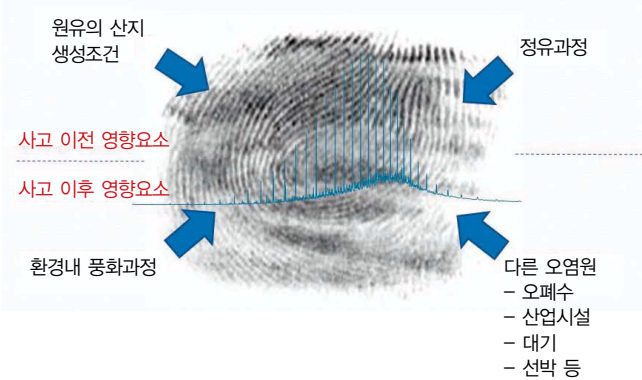
허베이 스피리트호 유출유 중 하나인 쿠웨이트산 원유의 가스크로마토그래피 크로마토그램. 풍화가 진행될수록 저분자량의 탄화수소는 없어지고 고분자량 혹은 분해가 잘 되지 않는 성분 위주로 남게 된다. 특히 분리가 되지 않는 성분들은 UCM(unresolved complex mixture)라고 지칭하며, 낙타등처럼 보인다고 해서 캄프라고도 한다. 캄프의 위치 및 크기가 유종 및 풍화도를 결정하는데 이용되기도 한다.



해상으로 유입되는 유류의 주요 유입원별 기여도



사고유의 동질성 판별을 위한 유지문기법의 프로토콜



해양내에서 발견되는 유류의 화학적 조성에 영향을 미치는 요소들

이란산 중질유(Iranian Heavy)내 탄화수소 및 주요 성분

구 분	주요 구성성분	
탄화수소(%)	포화탄화수소	53
	방향족탄화수소	30
	극성화합물	17
휘발성유기화합물(ppm)	벤젠	830
	톨루엔	2,520
	에틸벤젠	1,310
	자일렌	5,100
	총 BTEX	7,570
기타성분	황(%)	1.2
	니켈(ppm)	23
	바나듐(ppm)	81

환경청의 전문가들이 초청되어 국내 관계자들과 시범적으로 해안 오염도평가를 실시한 바 있다.

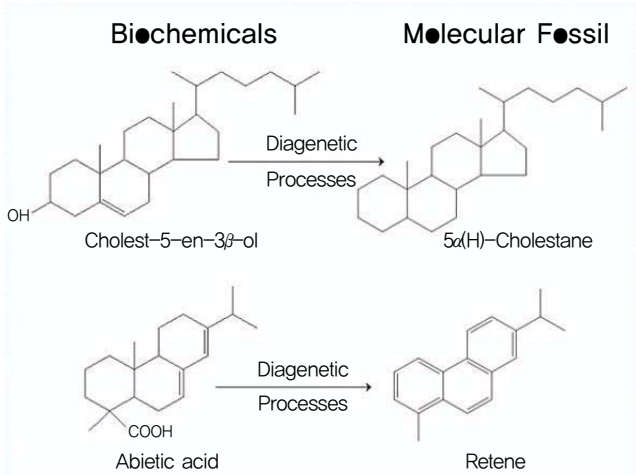
그러나 이러한 정상적인 오염현황 파악 수준을 넘어서 정량적인 오염 현황을 파악하기 위해서는 화학적 분석이 필수적이다. 유류내 주성분인 탄화수소를 분석하는데 가장 유용한 기기는 가스크로마토그래피이다. 1970년대 초반부터 다양한 분석기법이 개발되었으며, 자외선, 적외선 분광기법과 함께 충전컬럼이 장착된 가스크로마토그래피가 널리 사용되기 시작했다.

가스크로마토그래피는 분석대상물질을 분리시켜 주는 고정상인 컬럼과 온도 프로그램이 가능한 오븐, 그리고 검출기 부분으로 구성되어 있다. 기술의 발전과 함께 다양한 모세관 컬럼과 검출기가 개발됨에 따라 유류에 포함된 수천종에 이르는 탄화수소의 분리 및 정량이 가능해졌다. 초기에 주로 분석을 하는 항목은 총유분함량(TPH)이다. 총유분함량은 유류에 포함된 형광물질의 양을 이용한 형광분석법을 이용해서 측정이 가능하지만, 더 정밀하고 구체적인 정보를 얻기 위해서는 불꽃이온화검출기(FID)가 장착된 가스크로마토그래피를 사용해야 한다. 원유를 가스크로마토그래피를 이용해서 분석하면 크로마토그램을 얻을 수 있으며 이를 이용해서 정량적인 농도 정보 및 개략적인 유출유의 현재 상태를 파악할 수 있다.

### 가장 대표적인 환경법과학적 접근법 ‘유지문기법’

초기에는 사고유를 육안으로 확인할 수 있기 때문에 사고에 의한 영향범위 및 정도를 파악하는데 논란의 소지가 적다. 그러나 방제작업이 진척되어 사고유가 육안으로 보이지 않거나, 사고에 의한 영향을 비교적 적게 받은 지역의 경우 과학적이고 체계적인 접근법이 없으면 장기간 다양한 이해집단 간에 반목이 발생할 수 있다. 이와 같은 환경분쟁시에 과학적이고 법적인 자료를 제시하기 위해 탄생한 것이 환경법과학이다. 최근까지 발생한 환경분쟁의 다수를 차지하는 것이 유류오염 사고이며, 환경법과학에서 가장 큰 비중을 차지하고 있다. 유지문기법은 가장 대표적인 환경법과학적 접근법이다.

매년 해양환경으로 유입되는 다양한 종류의 유입원이 있으며, 대략 124만5천톤 정도의 유류가 유입되는 것으로 알려져 있다. 자연적인 누출에 의한 기여도가 가장 높으며, 선박 운항, 선박사고, 그리고 연안역에서의 배출순이다. 또한 사고유는 시간이 지남에 따라 풍화를 받아서 원래의 조성이 변하게 된다. 이러한 다양한 요소들이 결합되게 되면 시간이 경과한 후에는 원래의 사고유에 의한



유지문기법의 핵심적인 요소인 분자화석의 생성과정

영향을 파악하는 것이 최대의 과제가 될 수밖에 없다. 유지문기법은 사고유가 가지고 있는 독특한 유지문을 파악하여 다른 오염원 및 자연적인 풍화에 의한 영향을 배제하고 사고유를 확인하고 그것의 기여도를 산정하는 것을 목표로 하고 있다.

유지문기법은 단계적인 접근법을 이용한다. 간단한 분석에서 점차 시간과 비용이 많이 드는 분석으로 진행함으로써 효율적인 판단이 이루어질 수 있도록 한다. 1단계에는 불꽃이온화검출기를 이용하여 포화탄화수소를 중심으로 분석을 실시하고, 2단계에는 주로 질량분석기로 PAH 및 유류 내의 분자화석을 분석하게 된다. 유지문기법에서 분석하는 PAH는 유류에 주로 포함되어 있는 알킬화된 PAHs 중심으로 분석하게 된다. 일반적으로 환경분석에서 주로 분석하는 16종의 PAH만으로는 유류사고시에는 오염도를 과소평가하게 되는 오류를 범할 수 있다.

유류 내 분자화석(바이오마커화합물)은 유류오염 사고에 가장 결정적으로 활용될 수 있는 요소이다. 유류 분자화석은 자연적으로 생성되는 생화학적 물질과 화학적 구조가 관련된 유류 내에 포함된 유기화합물이다. 자연계에 존재하는 방대한 양의 생화학 물질이 원유가 생성되는 지화학적 과정에서 일련의 화합물질을 생성하게 되며, 각각의 원유에 독특한 유지문을 부여하게 된다. 분자화석은 장기간에 걸쳐 퇴적물의 숙성과정을 거쳐 생성되었기 때문에 다른 탄화수소와 달리 풍화에 의해 쉽게 분해되지 않는 특성을 가지고 있다. 이러한 특성으로 인해 유지문기법 3단계 과정에서 각종 판별지수 등을 계산하고 최종적인 판단을 내리는데 분자화석이 가장 신뢰성 있는 자료를 제공할 수 있다.

최근의 유지문기법 개발 현황은 각종 분석기기의 발전을 그대로 반영하고 있다. 기존에 주로 활용되던 검출기들과 함께, 최신의 장



GC/MS
PASHs
분자화석



GCxGC
UCM
3차원 분리



GC-C-IRMS
동위원소
CSIA

유지문기법에 사용되는 최신 가스크로마토그래피 장비

비들이 속속 응용되고 있다. 대표적인 것이 다차원가스크로마토그래피(GCxGC)와 동위원소질량분석기(GC-C-IRMS)이다. GCxGC는 기존의 모세관컬럼으로 분리가 되지 않던 화합물을 한번 분리해냄으로써 3차원적인 분리가 가능하게 하였다. 이로 인해 최근에는 그 동안 잘 알려지지 않았던 UCM의 특성 및 독성과 관련한 연구도 활발히 진행되고 있다. 그리고 IRMS는 CSIA라는 기법을 통해 개별 화합물의 동위원소비를 측정함으로써 기존에 판별이 불가능했던 사항들을 해결하고 있다.

사고가 발생한지 벌써 한 달 이상이 경과하였다. 자원봉사자들을 비롯한 관계당국의 헌신적인 노력으로 눈에 보이는 유류오염은 상당히 제거되었다. 그와 함께 사고에 대한 기억은 현장에 남아있는 기름의 양과 비례해서 점차 희석되어 가고 있는 것 같다. 최근에 연구선을 타고 연안지역을 조사하다 벌떼처럼 몰려다니며 해안을 오염시키고 있는 유출유 에멀전 덩어리들과 만난 적이 있다. 그동안 해안에서만 시커먼 기름을 보다가 영역을 확장하고 있는 또 다른 기름을 보게 된 것이다. 사고에 의한 영향은 여전히 진행형이고, 환경을 연구하는 연구자들이 규명해야 할 일들은 너무나 많다. ㉔



글쓴이는 서울대 해양학과를 졸업하고, 동대학원에서 환경화학 박사 학위를 받았다.