

가짜휘발유 판정을 위한 성분 분석

임영관^{1*} · 원기요² · 강병석³ · 박소희⁴ · 정성⁵ · 고영훈⁶ · 김성수⁷ · 정길형⁸

¹한국석유관리원 수도권북부본부 팀장

²한국석유관리원 수도권북부본부 과장

³한국석유관리원 수도권북부본부 대리

⁴한국석유관리원 수도권북부본부 사원

⁵한국석유관리원 시험처 과장

⁶한국석유관리원 시험처 사원

⁷한국석유관리원 시험처 팀장

⁸한국석유관리원 수도권북부본부 본부장

Analysis of Component for Determining Illegal Gasoline

Young-Kwan Lim^{1,*}, Ki-Yoe Won², Byung-Seok Kang³, So-Hwi Park⁴, Seong Jung⁵, Young-Hoon Go⁶,
Seong-Soo Kim⁷ and Gil-Hyoung Jung⁸

¹Team leader, Northern office of Capital Region, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority

²Manager, Northern office of Capital Region, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority

³Asst Manager, Northern office of Capital Region, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority

⁴Staff, Northern office of Capital Region, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority

⁵Manager, Dept. of Testing and Analysis, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority

⁶Staff, Dept. of Testing and Analysis, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority

⁷Team leader, Dept. of Testing and Analysis, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority

⁸Branch office leader, Northern office of Capital Region, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority

(Received March 9, 2020 ; Revised June 16, 2020 ; Accepted June 18, 2020)

Abstract : Petroleum is the most used energy source in Korea with a usage rate of 39.5% among the available 1st energy source. The price of liquid petroleum products in Korea includes a lot of tax such as transportation-environment-energy tax. Thus, illegal production and distribution of liquid petroleum is widespread because of its huge price difference, including its tax-free nature, from that of the normal product. Generally, illegal petroleum product is produced by illegally mixing liquid petroleum with other similar petroleum alternatives. In such case, it is easy to distinguish whether the product is illegal by analyzing its physical properties and typical components. However, if one the components of original petroleum product is added to illegal petroleum, distinguishing between the two petroleum products will be difficult. In this research, we inspect illegally produced gasoline, which is mixed with methyl tertiary butyl ether (MTBE) as an octane booster. This illegal gasoline shows a high octane number and oxygen content. Further, we analyze the different types of green dyes used in illegal gasoline through high performance liquid chromatography (HPLC). We conduct component analyses on the simulated sample obtained from premium gasoline and MTBE. Finally, the illegal gasoline is defined as premium gasoline with 10% MTBE. The findings of this study suggest that illegal petroleum can be identified through an analytic method of components and simulated samples.



© Korean Tribology Society 2020. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License(CC BY, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction of the work in any medium, provided the original authors and source are properly cited.

Keywords – illegal gasoline(가짜휘발유), GG-MS(가스크로마토그래피-질량분석기), MTBE(엠티비이), dye(염료), simulated test(조제시험)

*Corresponding author: Young-Kwan Lim

Tel: +82-10-7534-0607, Fax: +82-31-841-0229

E-mail: yklim92001@yahoo.co.kr

<https://orcid.org/0000-0002-2282-8058>

1. 서 론

에너지경제연구원의 에너지통계연보에 따르면, 2017년 기준, 우리나라의 1차 에너지원 별 구성비는 석유(39.5%), 석탄(28.5%), 천연가스(15.7%), 원자력(10.5%), 신재생(5.2%), 수력(0.5%) 순의 비중을 차지하고 있다[1]. 석유는 우리나라에서 가장 큰 비중을 차지하고 있는 에너지원으로, 2018년 국내에서 총 1,258,874천Bbl의 석유제품이 생산되었다. 이들 석유제품 중 액상연료유가 전체의 약 63%를 차지하고 있다. 액상연료유 중 가장 큰 부분은 경유로서 358,780천Bbl(28.5%)를 차지하고 있으며, 항공유는 170,896천Bbl(13.6%), 휘발유는 167,195천Bbl(13.3%) 순으로 생산되고 있다[2].

이들 석유제품에는 교통에너지환경세 등 다양한 유류세가 부과되며, 국가 재정의 큰 부분(2018년 기준, 42조)을 차지하고 있다[3]. 또한 이러한 석유제품은 국민의 생활과 안전에 밀접하게 관련이 있기 때문에 철저하게 품질과 유통이 관리가 되고 있다(Table 1).

하지만 석유제품간의 가격차이로부터 부당이익을 얻기 위해 가짜석유제품이 불법적으로 제조되어 판매되고 있다[4].

가짜석유제품이란 『석유 및 석유대체연료 사업법』상 자동차 및 대용도로용으로 정하는 차량, 기계의 연료로 사용하거나, 사용할 할 목적으로 석유제품에 다른 석유제품 또는 석유화학제품을 혼합하거나, 석유화학제품에 다른 석유화학제품을 혼합, 석유제품 또는 석유화학제품에 탄소와 수소가 들어있는 물질을 불법으로 혼합한 제품으로 정의하고 있다[5].

1983년, 석유제품에 대한 품질기준이 법적으로 제정된 이후부터 정상제품과의 가격차이로부터 발생하는 차익을 얻기 위해 가짜석유제품을 제조, 판매하는 사례가 지속적으로 발생되고 있다[6]. 이러한 가짜석유제품은 시대별 원료물질의 수급상황 등에 따라 가짜 유형이 계속 변화되고 있다. 최근에는 경유제품에 등유제품을 불법적으로 혼합하여 가짜경유를 제조하는 유형이 가장 많다. 일반적으로 가짜휘발유는 정상 휘발유제품에 용제제품을 불법 혼합하는 사례가 많았지만, 현재는 용제제품에 대한 유통관리가 철저하게 이루어지기 때문에 용제가 불법 혼합된 가짜휘발유는 점점 줄고 있다.

가짜석유제품은 일반적으로 정상 석유제품에 성분 및 비점범위가 비슷한 제품을 혼합하는 방식으로 이뤄진다. 따라서 가짜석유제품을 확인하기 위해서 정상석유제품에 다른 석유제품의 혼합여부 확인이 필수적이며 그 방법으로 물성분석과 특정물질에 대한 정성분석을 통해 이

Table 1. Specification of gasoline[7]

		Common (grade 1)	Premium (grade 2)
Octane number		91~94	over 94
Distillation	T10, (°C)	below 70	
	T50 (°C)	below 125	
	T90 (°C)	below 170	
	End point (°C)	below 225	
	Residue (vol.%)	below 2.0	
Water & sediment (vol.%)		below 0.01	
Copper strip corrosion (50°C, 3h)		below 1	
Vapor pressure (37.8°C, kPa)		44~82 (Sum' :44~60, Win' :44~96)	
Oxidation stability (min)		480	
Gum content (mg/100mL)		below 5	
Sulphur content (mg/kg)		below 10	
Color (visual identification)		yellow	green
Lead content (g/L)		below 0.013	
Phosphine content (g/L)		below 0.0013	
Aromatic content (vol.%)		below 24(21)	
Benzene content (vol.%)		below 0.7	
Olefin content (vol.%)		below 16(19)	
Oxygen content (wt.%)		below 2.3	
Methanol content (wt.%)		below 0.1	

¹Summer season ; Jun. 1 ~ Aug. 31 (production step inspection)

²Winter season ; Oct. 1 ~ Mar. 31 (production step inspection)

루어 진다. 특히, 기존석유제품에 이미 포함되어 있는 특정 물질에 대한 정성, 정량분석의 경우 그 물질이 정상 석유제품에서 기인한 것인지, 불법으로 혼합된 다른 석유제품에서 기인한 것인지 식별하기 어려운 경우가 발생할 수 있다.

가짜석유제품은 전세계적으로 탈세, 환경오염 및 차량고장 등의 문제가 되기 때문에 가짜석유 판별방법에 대한 연구가 많이 수행되고 있다. Cheng et al. 그룹에서는 형광분광법(Fluorescence emission)을 이용하여 휘발유 내 메탄올을 정성, 정량 분석하는 연구를 하였다[8]. Langley et al. 그룹에서는 질량분석법(mass spectrometry)을 이용하여 유종 및 면세유 구분을 위해 인위적으로 첨가하는 식별제(Accutrace S10)를 분석하는 연구를 하였다[9]. 이들 두 연구는 가짜석유제품 여부를 판단하는데 있어 유용한 연구들이다. 하지만, 기존 석유제품에 인위적으로 첨가한 특정물질(메탄올 및 식별제)에 대한 분

석기법으로 기존 석유제품에 없는 특정물질에 대해 정성, 정량분석은 비교적 쉽게 접근할 수 있다.

또한 Mohammad et al. 그룹에서는 적외선분광광도계(FT-IR)을 이용하여 휘발유 내의 불순물 및 물성(밀도, 증류성상, 옥탄가)을 모니터링하는 방법에 대해 연구하였다[10]. 하지만 본 연구는 단지 다중회귀분석(multiple regression analysis) 통계처리를 이용한 분석방법으로 모집단에 따라 분석결과가 달라질 수 있으며, 특히 연료 제조사 또는 연료생산 공정 등에 따라 결과값이 달라지는 오류를 범할 수 있다.

본 연구에서는 다양한 가짜석유제품 유형 중에서 기존 연료의 구성성분인 특정 단일 석유화학제품이 자동차용 휘발유에 불법적으로 혼입된 사례에서 가짜휘발유 판정을 위한 분석기법을 제시하였다.

2. 연구방법 및 내용

2-1. 가짜휘발유 및 첨가제

본 연구에서 사용한 가짜휘발유는 한국석유관리원이 서울에 소재한 A주유소에서 채취한 검사시료(고급휘발유)를 사용하였다. 또한 조제시험을 위해 사용된 고급휘발유는 현대오일뱅크에서 생산된 제품을 사용하였다. MTBE는 B사에서 판매하고 있는 Octane booster를 사용하였다. 유증구분 및 불법혼입 방지를 위해 혼입시키는 염료는 오리엔트화학(주)에서 생산되는 MAXOL GREEN 4 L을 사용하였다.

2-2. 시료 물성 분석

휘발유의 옥탄가(octane number)는 Core Lab사의 CFR/F-1 장비를 이용해 KS M 2039시험방법에 따라 분석하였다[11]. 옥탄가가 100 이하인 제품에 대해서는 안티노크성(anti-knock)이 높은 2,2,4-트리메틸펜탄(2,2,4-trimethylpentane, isooctane)의 옥탄가를 100으로 하고, 안티노크성이 낮은 헵탄(n-heptane)의 옥탄가를 0으로 하여, 이소옥탄과 헵탄의 혼합에 의한 정표준 연료와 시료의 안티노크성을 비교하여 시료의 옥탄가를 분석하였다. 옥탄가가 100 초과인 제품에 대해서는 톨루엔, 이소옥탄 및 헵탄을 일정 비율로 혼합하여 톨루엔(toluene)계 점검용 연료와 시료의 안티노크성을 비교하여 시료의 옥탄가를 분석하였다.

증류성상은 PAC사의 OptiDist 분석기를 이용해 ASTM D86 시험방법에 따라 분석하였다[12]. 시료를 100 mL 취한 뒤, 4.5 mL/min의 유출속도로 가온시켜, 초류점(IBP)를 측정된 뒤, 10 vol% 단위로 유출되었을 때

당온도를 측정하였으며, 97 vol%가 증류되었을 때 종말점 온도로 설정하였다. 기기 내에 기압계가 장착되어 측정값은 실제 측정값을 1기압에서 측정된 것으로 보정된 값을 보여준다.

물과 침전물은 KS M 2115 시험방법에 따라 실시하였다[13]. 희석하지 않은 시료 100 mL를 0.005 mL까지 읽을 수 있는 원심분리관에 취하여 상대원심력이 600인 원심분리기를 이용하여 10분 동안 회전시킨 후, 눈금 시험관 밑부분의 수분 및 침전물 부피를 측정하였다.

동판부식은 Koehler사의 K25339 제품을 사용하였으며, KS M ISO 2160 시험방법에 따라 분석하였다[14]. 잘 연마된 동판을 30 mL의 시료가 채워진 시험관에 넣은 후, 50°C에서 3시간 시험한 뒤, 동판표면의 색 변화를 관찰하였다.

증기압은 GRABNER사의 MINIVAP VP Xpert 제품을 사용하였으며, KS M 2962 시험방법에 따라 실시하였다[15]. 시료 1 mL를 넣고 기체/액체의 비가 4:1에서 37.8°C에서의 증기압을 측정하였다.

산화안정도는 KS M 7536 시험방법에 따라 50 mL의 시료를 15~25°C의 온도에서 산소와 함께 690~705 kPa의 압력으로 불베에 가압하고 98~102°C의 온도로 가열 후, 압력 강하점에 도달할 때까지 일정한 간격으로 기록하였다[16]. 시료 압력 강하점에 도달할 때까지의 소요되는 시간이 시험온도에서 관찰된 유도기간이며, 이로부터 100°C에서의 유도기간을 계산하였다.

검시험은 Yoshida사의 GUM-5ZS 제품을 사용하였으며, KS M ISO 6246 시험방법에 따라 실시하였다[17]. 시료를 약 50 mL를 취해 무게를 정확히 측정된 뒤, 160~165°C에서 30분간 증발시킨 후, 남은 검의 무게를 정확히 측정하여 검함량을 mg/100 mL로 환산하였다.

황분은 Mitsubishi Chemical Corp.의 NSX-2100V Elemental Analyzer System을 이용해 ASTM D 5453 시험방법에 따라 측정하였다[18]. 시료를 1000°C로 유지된 연소관 내로 주입시키면 시료중의 황화합물이 열분해가 일어나며, 공급된 산소에 의해 산화가 일어나 황산화물(SO_x)을 형성한다. 이렇게 형성된 황산화물은 자외선에 의해 여기시킨 뒤, 방출되는 형광자외선(fluorescent ultraviolet ray)을 광전자증배관(photo multiplier tube)를 통해 정량적으로 분석 하였다.

2-3. 시료 내 특정성분 분석[19]

휘발유 내의 모든 성분(파라핀, 나프텐, 방향족, 올레핀, 산소함량)을 분석하기 위해 가스크로마토그래피를 이용해 조성을 분석하였다. Agilent Technologies사의

7890A GC System와 GPI software (AC/COSMO)를 이용하여 휘발유 내에 있는 모든 성분을 정성, 정량 분석하였다. 컬럼은 Agilent 190s-004 (HP-DHA1, 2 m × 0.25 mm × 0.50 μm + HP5 100 m × 0.25 mm × 0.50 μm)을 이용했으며, 오븐온도는 초기온도 5°C에서 10분간 유지시킨 후, 5°C/min 속도로 50°C까지 승온하여 43분간 유지시킨 후, 1.6°C/min로 100°C까지 승온, 1°C/min 속도로 180°C까지 승온시킴으로 총 분석시간 173분 동안 분석하였다. 검출기는 FID를 이용하였으며, 이동기체는 He (50 mL/min)를 이용하였다.

2-4. 휘발유 내 MTBE 구조 분석[20]

휘발유 내 MTBE의 정확한 구조분석을 위해 가스 크로마토그래피-질량분석기(GC-MS)를 이용하였다. GC-MS는 Agilent Technologies사의 7890B GC System과 5977B MSD를 사용하였으며, 컬럼은 DB-35MS (15 m × 0.25 mm × 0.25 μm)를 사용하였다. 시료주입량은 1.0 μL, 이동상은 He, 오븐 온도조건(initial ; 150°C, step 1 ; 50°C/min → 280°C, 2 min hold, step 2 ; 50°C/min → 340°C, 6 min hold)에서 시료를 분리한 뒤, scan mode에서 전자이온화(EI, electron ionization)를 통해 얻은 fragment에 대한 데이터를 NIST17 library를 통해 구조 분석하였다.

2-5. 휘발유 내 염료 분석[21]

고급휘발유 내 녹색 염료(MAXOL GREEN 4L)를 분석하기 위해, UV-VIS Spectrometer (Shimadzu사, UV-1800)로 최대 흡수파장을 확인한 후, HPLC(UV 검출기)를 이용하여, 고급 휘발유 내 염료를 분석하였다.

HPLC는 영린 사의 YL-9100HPLC System모델을 사용하였으며 검출기는 UV/Vis 검출기를 사용하였으며 컬럼은 Agilent Technologies사의 ZORBAX Rx-SIL제품을 사용하였다. 이동상은 2% Acetone in Hexane을 사용하였으며, 유속은 등용리 1.2 mL/min, 오븐온도는 35°C에서 분석하였다. 시료 중 염료의 농도를 높이기 위해 고체상 추출법(SPE, Solid phase extraction) 활용하여 시료를 전처리 하였으며 SPE컬럼은 STRATA 사의 SCX 제품을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 가짜휘발유 물성분석

Table 2는 서울에 소재한 A 주유소에서 채취한 고급 휘발유에 대한 물성을 분석한 결과이다. 다른 물성들은

Table 2. Analytic result of illegal gasoline

Analytic items		Test results
Octane number		103
Distillation	T10, (°C)	60
	T50 (°C)	95
	T90 (°C)	128
	End point (°C)	197
	Residue (vol.%)	1.0
Water & sediment (vol.%)		below 0.01
Copper strip corrosion (50°C, 3h)		Below 1
Vapor pressure (37.8°C, kPa)		54
Oxidation stability (min)		Over 480
Gum content (mg/100 mL)		Below 1
Sulphur content (mg/kg)		1
Color (visual identification)		Green
Lead content (g/L)		Below 0.013
Phosphine content (g/L)		Below 0.0013
Aromatic content (vol.%)		12
Benzene content (vol.%)		0.2
Olefin content (vol.%)		4
Oxygen content (wt.%)		3.8
Methanol content (wt.%)		Below 0.1

기존 연료와 유사한 값을 보였지만, 옥탄가가 103으로 높은 분석값을 보였으며, 산소함량(oxygen content)은 3.8 무게%로 품질기준(2.3 무게% 이하)을 벗어난 것으로 분석되었다.

일반적으로 휘발유의 산소함량은 옥탄가향상제로 사용하는 MTBE (methyl tert-butyl ether), ETBE (ethyl tert-butyl ether), TAME (tert-amyl methyl ether) 또는 바이오에탄올에 함유되어 있는 산소량에 의해 결정된다. 휘발유의 산소함량이 품질기준을 초과했다는 의미는 산소를 포함하고 있는 탄화수소물질이 불법적으로 혼합된 가짜휘발유라는 것을 의미한다.

3-2. 가짜휘발유 내 MTBE 분석

가짜휘발유 내 산소를 포함하고 있는 물질을 분석하기 위해 PONA (paraffin, olefin, naphthene, aromatic) GC (gas chromatography)를 이용하여 전 성분을 분석하였다. 휘발유를 구성하고 있는 물질은 약 250~300여 개의 성분으로 이를 분리, 분석하기 위해 긴 컬럼(102 m)과 분석시간(173분)이 요구된다. 분석결과, 산소함량을 증가시킬 수 있는 물질로서 MTBE의 검출시간(19.6min)에

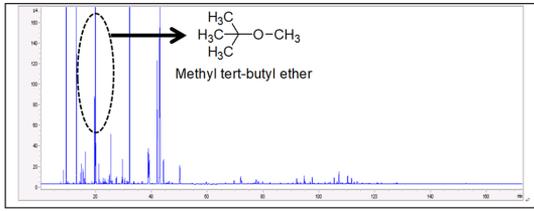


Fig. 1. Chromatogram of PONA GC.

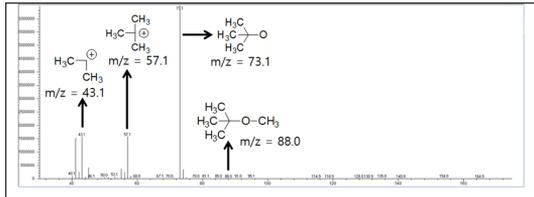


Fig. 2. Chromatogram of GC-MS.

서 피크의 증가가 관찰되었으며, ETBE, TAME 및 바이오에탄올의 증가는 관찰되지 않았다. 또한 정상휘발유와 구성성분을 비교한 결과, MTBE 외의 다른 물질 함량은 크게 변화되지 않았음을 알 수 있었다.

하지만 MTBE와 물리·화학적 특성이 유사한 물질이 존재할 수 있기 때문에 MTBE의 검출시간에서 피크 증가가 관찰되었다고 해서, 정상휘발유에 MTBE를 추가 혼합시켰다고 판단하는데 있어 오류를 범할 수 있다. 특정 피크의 MTBE 여부를 확인하기 위해 가스크로마토그래피-질량분석기를 이용해 구조분석을 하였다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 MTBE의 분자량($m/z = 88.0$)이 작게 검출되었으며, MTBE의 fragment 형태인 tert-butoxy ($m/z = 73.1$), tert-butyl cation ($m/z = 57.1$), 2-propyl cation ($m/z = 43.1$) 이 검출되었다. 이는 PONA에서 분석된 피크가 가짜휘발유에 MTBE가 불법 혼합되었다는 것을 판단할 수 있다. MTBE 분자량에 대한 해당피크가 낮게 검출된 원인은 전자이온화(electron ionization) 과정에서 MTBE의 안정성으로 인해 모두 fragment 형태로 이온화되어, 검출농도가 낮은 것으로 판단된다.

3-3. 가짜휘발유 내 염료 분석

유종의 구분 및 불법혼입을 방지하기 석유제품에는 식별제(marker)를 인위적으로 첨가하고 있다. 휘발유의 경우, 일반휘발유에는 노란색 염료(MAXOL YELLOW-4 L), 고급휘발유에는 녹색 염료(MAXOL GREEN 4 L)를 첨가하고 있다. 본 가짜휘발유는 녹색을 띄고 있었

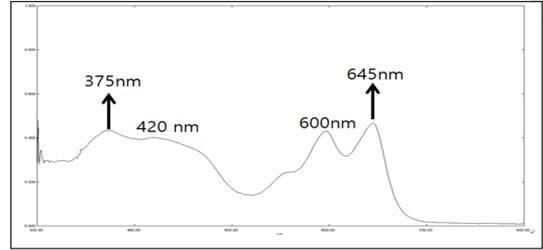


Fig. 3. λ_{max} of MAXOL GREEN 4L by UV-Vis Spectrometer.

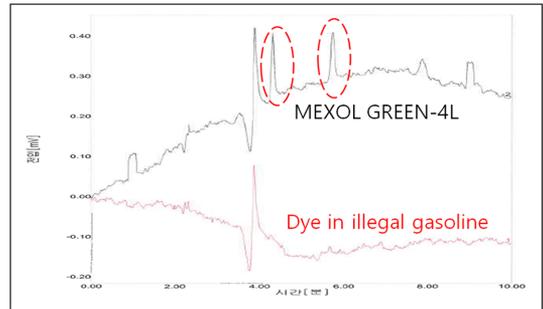


Fig. 4. Analysis of MAXOL GREEN 4L using HPLC.

지만, 간혹 타석유제품에 육안으로 구분하기 힘들게 비슷한 색의 염료를 불법으로 혼합하는 경우가 있다. 가짜휘발유 내 염료의 정상여부를 위해 HPLC (high performance liquid chromatography)를 이용하여 분석하였다. HPLC 분석 전, 낮은 농도의 염료에 대한 분석감도를 최적화하기 위해 UV-Vis spectrometer를 이용하여 MAXOL GREEN 4L의 최대흡수파장은 확인하였다. 375 nm와 645 nm에서 최대흡수파장이 분석되었으며, 이 두 파장에서 HPLC를 이용하여 염료를 분석하였다[19].

분석 결과, 정상 고급휘발유에 함유되어져 있는 녹색 염료(MAXOL GREEN 4L)와 가짜휘발유 내 함유된 염료가 HPLC 상 다른 패턴을 보임을 알 수 있다. 녹색 염료는 노란색염료와 파란색염료의 혼합으로 제조되며, MAXOL GREEN 4 L의 경우, HPLC 상에서 4분, 4.4 분, 5.9분에서 특정 성분이 검출된 반면, 가짜휘발유 내에서는 4분에서만 성분검출이 되었다. 이는 가짜휘발유 내 함유된 염료가 정상염료(MAXOL GREEN 4L)가 아님을 의미한다.

3-4. 조제시험을 통한 가짜휘발유 여부 확정

A주유소에서 채취한 가짜휘발유 내 MTBE 불법 혼합량을 추정하기 위해 현대오일뱅크에서 생산되고 있는

Table 3. Analytic result of simulated sample

Component (Vol.%)	Illegal Gasoline	Simulated Sample (Premium gasoline : MTBE)			Premium Gasoline ¹
		95:5	90:10	85:15	
Paraffins	62.3	62.3	62.3	58.3	71.4
Olefins	3.9	4.0	4.0	3.4	3.7
Naphthenes	1.7	1.7	1.7	1.2	1.3
Aromatics	12.0	12.0	12.0	11.4	12.4
MTBE	20.2	20.0	20.0	25.8	11.2

¹ Premium gasoline ; Hyundai Oil Bank sample

고급휘발유에 MTBE를 5%, 10%, 15% 비율로 혼합한 뒤, 이들에 대한 성분분석을 실시하였다. 분석결과 기존 고급휘발유에 10% 비율로 MTBE를 혼합하였을 경우, 실제 채취한 가짜휘발유와 구성비가 유사한 것으로 확인되었다(Table 3). 따라서 가짜휘발유는 MTBE가 10% 불법 혼합된 제품으로 판단하였다.

4. 결 론

석유는 우리나라에서 1차 에너지원으로 가장 많이 사용하고 있으며, 이중 액상 연료가 석유제품의 63%로 가장 많은 비율을 차지하고 있다.

이들 석유제품에 다른 제품 또는 물질을 넣어 정상제품과의 가격 차익을 얻기 위해 가짜석유제품을 제조, 유통시키는 사례가 지속적으로 발생되고 있다. 가짜석유제품은 국가차원에서는 탈세문제, 환경적으로는 대기오염 유발, 국민에게는 엔진 정지 및 화재 등 안전에 문제를 일으킬 수 있다.

대부분의 가짜석유는 기존 정상 석유제품과 유사한 비점범위의 석유제품을 불법적으로 혼합한 유형이며, 이러한 유형의 가짜석유제품은 물성 차이 및 기존 제품에 포함되지 않는 성분의 존재여부를 분석함으로써 쉽게 가짜석유 여부를 확인할 수 있다. 하지만 기존 석유제품을 구성하고 있는 특정성분이 불법적으로 추가 혼합되었을 경우, 이에 대한 가짜석유제품 판별에 어려움이 있다.

본 연구에서는 고급휘발유에 옥탄가향상제(octane booster)를 불법적으로 추가 혼합시킨 휘발유에 대해 다양한 분석접근을 시도하였다.

PONA GC와 GC-MS를 이용하여 분석한 결과, 불법적으로 혼합된 물질은 MTBE로 확인되었으며, 이를 통해 산소함량이 2.3 무게% 이하인 품질기준보다 높은 3.8 무게%로 검출되었다. 또한 HPLC를 이용해 연료를 분

석한 결과, 고급휘발유에 혼합되는 녹색 염료(MAXOL GREEN 4L)와 다른 물질의 염료가 사용된 것을 확인하였다. 가짜휘발유에 함유된 옥탄가향상제의 혼합량을 유추하기 위해 5%, 10%, 15% 혼합된 조제시료에 대한 성분분석을 한 결과, 고급휘발유에 옥탄가향상제인 MTBE가 정상제품보다 10% 더 많이 불법 혼합시킨 것으로 판명되었다.

본 연구방법은 추후 발생될 수 있는 석유 제품 내 단일 구성성분을 혼입시키는 가짜석유제품 단속에 활용될 수 있을 것이라 판단된다.

References

- [1] Yearbook of Energy Statistics, 2018(37), Ministry of Trade, Industry and Energy, Korea Energy Economics Institute.
- [2] Korea petroleum association (<http://www.petroleum.or.kr>).
- [3] National Tax Statistics (<http://staats.nts.go.kr>)
- [4] Kim, S. Y., "A Study on the Petroleum Industry Policy-with focus on the illegal trade in pseudo-petroleum products and measures to eradicate them" Master Thesis, The graduate school of public administration & local autonomy, Hanyang University.
- [5] Petroleum and Alternative Fuel Business Act, Article 2, Section 10.
- [6] "The black temptation that will not go away, illegal petroleum; Non-finishing illegal petroleum", *The monthly service station*, Vol.35, No.9, pp.98-99, 2019.
- [7] Business act for quality standard, inspection method and inspection fee of petroleum product, Ministry of Trade, Industry and Energy, 2019-67.
- [8] Wang, S., Cheng, Q., Yuan, Y., Wang, C., Ma, S., "Determination of adulterated gasoline using fluorescence emission-excitation matrices and multivariate calibration", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol.210, pp.260-265, 2019.
- [9] Langley, G. J., Herniman, J., Carter, A., Wilmot, E., Ashe, M. and Barker, J., "Detection and quantitative of ACCUTRAS S 10, a new fiscal marker used in low-duty fuel, using a novel ultrahigh-performance supercritical fluid chromatography-mass spectrometry approach", *Energy & Fuels*, Vol.32, No.10, pp.10580-10585, 2018.
- [10] Mohammad, A. Al-G, Yahya, S. Al-D., Mahammad, A., "Determination of motor gasoline adulteration using FTIR spectroscopy and multivariate calibration", *Talanta*, Vol.76, No.5, pp.1105-1112, 2008.
- [11] KS M 2039, "Motor fuels-Determination of knock characteristics-Research method".
- [12] ASTM D 86, "Standard Test Method for Distillation

- of Petroleum Products at Atmospheric Pressure”.
- [13] KS M ISO 9030, “Crude petroleum-Determination of water and sediment-Centrifuge method”
- [14] KS M ISO 2160, “Petroleum products-Corrosiveness to copper-Copper strip test”
- [15] KS M 2962, “Standard Test Method for vapor pressure of petroleum products-Mini method”.
- [16] KS M ISO 7536, “Testing method for oxidation stability of gasoline (induction period method)”.
- [17] KS M ISO 6246, “Petroleum products-Gum content of fuels-Jet evaporation method”.
- [18] KS M ISO 8754, “Petroleum products-Determination of sulfur content-Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry”.
- [19] “Standard Test Method for Oxygenates and Paraffin, Olefin, Naphthene, Aromatic(O-PONA) Hydrocarbon Types in Low-Olefin Spark Ignition Engine Fuels by Gas Chromatography”, American Society for Testing and Materials, ASTM designation, D6293-98, Philadelphia, 2003.
- [20] Kanai, H., Inouye, V., Goo, R., Chow, R., Yazawa, L. and Maka, J., “GC/MS analysis of MTBE, ETBE and TAME in gasoline”, *Anal. Chem.*, Vol.66, pp.924-927, 1994.
- [21] Lim, Y. K., Kim, D. K., Yim, E. S., Shin, S. C., “Determination of Visible Marker in Petroleum using HPLC”, *Appl. Chem. Eng.*, Vol.21, No.3, pp.306-310, 2010.