

원거리의 물과 오일을 구별할 수 있는 UV형광측정시스템 개발과 분석에 대한 연구

백경훈¹ · 이준석¹ · 전수정¹ · 박보람¹ · 박성욱^{1,+}

Long Distance Identification of Water and Oil using an Ultraviolet Fluorescence Measurement System

Kyung-hoon Baek¹, Joon-seok Lee¹, Su-jeong Jeon¹, Bo-ram Park¹, and Seong-wook Park^{1,+}

Abstract

Owing to the rising volume of seaborne trade, oil spills damage the marine environment for over 250 yearly. Thus, various analysis methods such as the Fourier-transform infrared (FTIR), Raman spectroscopy, and gas chromatography are used to monitor oil spills at sea, but these methods are expensive. Recently, to reduce operational costs, an underwater fluorometer was adopted. However, this approach is not ideal for the remote sensing of oil spills because the device gets submerged in the sea. In this study, we have designed and developed a monitoring system that uses ultraviolet fluorescence to detect spilled oil or water from a distance, as well as proposed an analyzing method defining Q_L based on water Raman signal and QF535. Each fluorescence spectrum of water, oil (crude oil), and Bunker A was obtained using the system, and Q_L was calculated and analyzed from the spectrum individually. Based on the results of the analysis, we could successfully identify water and oil at a long distance.

Keywords: Fluorescence, QF535, Oil detecting system, Marine pollution, Oil spill, Water Raman

1. 서 론

해상을 통한 대규모 물류 이동의 증가에 따라 선박간 충돌, 선박 부주의, 송유관 파손, 육상 유출 오일 유입, 선박 폐유 무단 투기 등의 해난사고로 인하여 해상의 오일 유출 사고가 빈번히 발생하고 있으며, 피해 규모가 대형화되는 추세이다. 해양경찰청 내부행정자료에 의하면, 2011~2021 사이에 매년 250건 이상 해양유출유에 의한 해양오염 사건이 발생하였고 평균 500 kl정도의 기름이 해상유출유로 발생하며[1], 원유(crude oil), 석유(refined petroleum - Bunker A), 윤활유(lubrication) 등이 원근해를 오염시키는 해상유출유로 알려져 있다[2].

이처럼 빈번하게 발생하는 해양 유출유 오염사고를 감지하기 위한 방법으로 고정, 또는 침수식으로 제작된 UV 형광측정장비(InterOcean systems-미국, LDI-에스토니아)와 물-오일 굴절률 측정(Horiba-일본) 분석 기기, FTIR[3], Raman[4], 가스크로마토

그래프[5] 등이 활용되고 있다. 일반적으로 침수식 UV형광측정장비를 제외한 분석 장비들은 비용적인 측면에서 가격이 수 천만원 이상의 고가 장비이며, 부수적으로 시료의 전 처리를 필요로 한다. 또한, 전문적인 지식을 갖춘 운용 인력이 필요시 되는 실험실 장비라는 단점을 갖고 있다. 이에 반하여, 침수식 UV형광측정장비의 경우 상대적으로 다른 장비들에 비해 저가이면서 편리하다는 장점을 가지고 있지만 침수형이라는 이유로 원거리에서 유출유를 감지할 수 없는 단점을 갖고 있다.

원거리 감지를 할 수 없음에도 다수의 연구팀에서 UV 형광측정방식을 이용하여 VIS-NIR 영역에서 측정된 물과 기름의 형광 스펙트럼으로부터 기름에 의한 물의 오염 분석[6-8] 과 오일에 내포된 탄화수소(hydrocarbon) 분포를 분석[9-11]에 활용하고 있다. 전자의 경우 물의 라만 신호(water Raman peak) 면적과 기름의 형광 스펙트럼 면적을 비교하는 방법을 활용하였으며, 오일의 탄화수소 특성 분석 연구에서 QF535는 365 nm의 여기광에 의해 발현되는 형광 스펙트럼에서 최대 형광 세기를 띄는 535 nm 파장 중심으로 단파장 영역인 420-535 nm에 대한 장파장 영역 535-720 nm의 형광 세기의 비로 정의되고 탄화수소 함유량과 유종 판별에 활용된다. 하지만, 이들 연구에서는 물과 기름을 구분하는 방법으로는 활용되지 않았으며, 또한 해상에서 발생하는 적조에 의한 기름의 형광 스펙트럼의 변화에 대한 연구도 진행되지 않았다.

따라서, 본 연구에서는 상용화된 고가의 유류분석기기를 대체

¹ (주)마하테크 부설연구소 (Research Institute, MachTech Co.,Ltd.)
333, Cheomdangwagi-ro, Buk-gu, Gwangju 61008, Republic of Korea

⁺Corresponding author: solsolwind@hotmail.com

(Received: Jun. 8, 2022, Revised: Jul. 25, 2022, Accepted: Jul. 26, 2022)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

할 수 있는 저비용/실시간/휴대용의 물과 기름을 구분하여 판별할 수 있는 UV 형광측정시스템을 개발하여, 라만 신호와 QF535를 기반으로 새로운 계산식 Q_L 을 정의하고 측정된 형광 스펙트럼에 적용하여 물과 기름을 구분할 수 있음을 보이고자 한다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 시료(물과 기름) 또는 표적 물질에 UV 광을 조사하고 방출되는 형광을 측정하여 물과 기름을 판별하기 위한 UV 형광측정시스템을 설계 및 개발하였고 Fig. 1은 여기 광학계(excitation system)와 검출 광학계(detection system)를 이색성 거울(dichroic mirror, Di03-R442-t3-25x36, Semrock)과 자체 제작한(home-made) 빔 확대기(beam expander)를 설치하여 두 광학계가 동일한 광축(optical axis)을 갖도록 통합 설계한 시스템의 개략도다.

Fig. 1의 여기 광학계에서 다이오드 레이저(PL TB450B, Osram)는 중심 파장 450 nm / 1.2 W 광학 출력(optical power)의 광을 방출할 수 있고, 레이저 광-출력단 전면에 광학 디퓨저(optical diffuser)와 광학 렌즈를 설치함으로써 레이저에서 방사되는 여기광의 광 모드(optical mode)와 광축의 수직면에 대한 광학 세기(optical intensity)의 균일성을 개선하였으며, 이 여기광은 이색성 거울에서 반사되어 빔 확대기로 입사 후 투과되어 광 직경이 ~ 5 cm로 확대되어 시료에 조사된다. 검출 광학계는 여기광에 의해 시료에서 발현되는 일부 형광이 빔 확대기로 입사한 후, 이색성 거울에서 470 nm 보다 장파장의 광만 투과하게 되고 집광 렌즈를 거쳐 광섬유(QP400-1-VIS-NIR, Ocean Optics)에 집속되어 분광기(USB2000+VIS-NIR-ES, Ocean Optics)로 도달 및 가시광선 영역에서 형광 스펙트럼으로 분광 된다.

여기 광학계에서는 0.5 Hz 변조 주파수(modulation frequency)와 50 % 듀티 사이클(duty cycle)의 펄스-폭 변조(pulse width

modulation, PWM) 신호에 의해 on/off 동작이 제어된 레이저는 빔 확대기를 거쳐 600 mW 광 출력(optical power)의 여기광이 방출하게 되고, 검출 광학계의 분광기는 100 ms 노출시간(integration time)으로 레이저의 변조 주파수에 동기화되어 레이저의 on/off 상태에서 각각 스펙트럼을 측정한다. ‘on’ 상태에서 측정된 스펙트럼을 ‘A’, off 상태에서 획득된 스펙트럼을 ‘B’로 정의하여 여기광 이외의 주변광에 의한 노이즈를 최소화하기 위해 ‘A-B’를 취하게 되고, 최종적으로 동일한 동작 방식으로 10회 측정된 ‘A-B’ 값을 산술 평균하여 형광 스펙트럼을 실험 결과로 출력하게 된다.

개발한 시스템과 앞에서 언급한 스펙트럼 획득 방식으로 기름 시료 2종-원유(Crude Oil, 쿠웨이트 산)와 벙커 A(Bunker A, 여수 수협)-을 500 ml의 물이 담긴 석영 비이커(SL.Qu.Be016, 500 ml, $\Phi 90 \times h120$ mm, 대한과학)의 수면에 각각 2 ml씩 흘려(spill) 기름 시료 2개와 기름이 없는 물 시료를 1개를 준비하고 실내(indoor)에서 시스템의 빔 확대기 끝 부분에서 ~ 0.3 m의 거리에 시료를 위치시켜 각 시료에 대한 측정을 15회 진행하고, 실외(outdoor)에서 동일한 시료를 가지고 거리만 10 m로 변경하여 15회 측정 실험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

실내에서 UV 형광측정시스템을 활용하여 측정된 여기광, 물과 기름에 관한 스펙트럼을 Fig. 2에서 확인할 수 있으며, Fig. 2(a)는 시스템에서 출력된 미가공 데이터(raw data)이며, (b)는 (a)의 데이터를 최대값으로 규격화 시킨 규격화 스펙트럼이다.

Fig. 2에서 여기광이 시료들의 형광 스펙트럼과 분리된 것을 확인할 수 있으며, 물과 기름의 스펙트럼에서 화살표로 표시된 부분에서 넓은 영역의 정점(peak)이 생성된 것을 볼 수 있다. 이는, A. J. Lawaetz와 S. B. Jasmine의 연구 논문에서[12,13] 여기광 보다 낮은 에너지에서 여기광의 중심 파장에 대해 $3400 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 의 스펙트럼 폭(optical window)을 갖고 이동한 물의 라만 신호(Raman peak)가 발생하는 것으로 보고하였으며, 본 실험에서도 이와 일치하는 신호가 되었다. 이와 더불어, 물의 스펙트럼에서 중심 파장 680 nm부근의 넓은 영역에 분포하는 스펙트럼은 J.-E. Min와 Z. Xu에 의해 보고된 적조 생물의 적조 스펙트럼과 동일하게 분포함을 확인할 수 있었다[14, 15].

Fig. 3 (a)는 시스템으로부터 0.3 m의 거리에 물, 벙커A, 원유의 각 시료를 놓고 측정한 실내 실험의 정규화 스펙트럼이며, Fig.3 (b)는 동일한 시료를 사용하여 시스템과 시료 사이의 거리를 10 m의 거리를 유지한 상태에서 측정한 시료들의 정규화 스펙트럼이다. Fig. 3의 실내/실외 실험 결과에서 524 nm를 중심으로 하여 넓은 폭의 라만 피크를 각 시료의 스펙트럼에서 확인할 수 있다.

본 연구에서는 Fig. 2에서 언급된 680 nm에서 발생하는 넓은

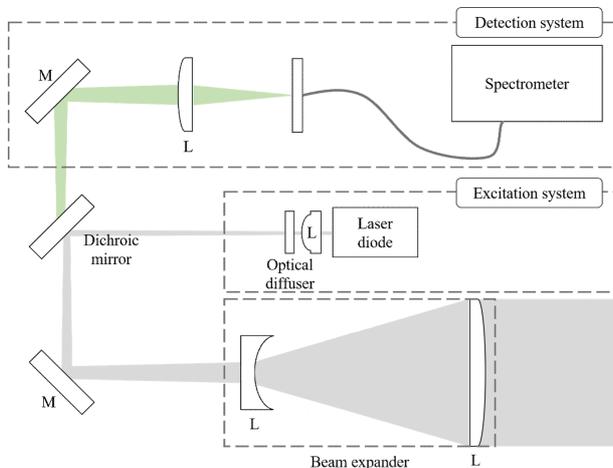


Fig. 1. UV Fluorescence Spectrum Measurement System.(L : Convex or Concave Lens)

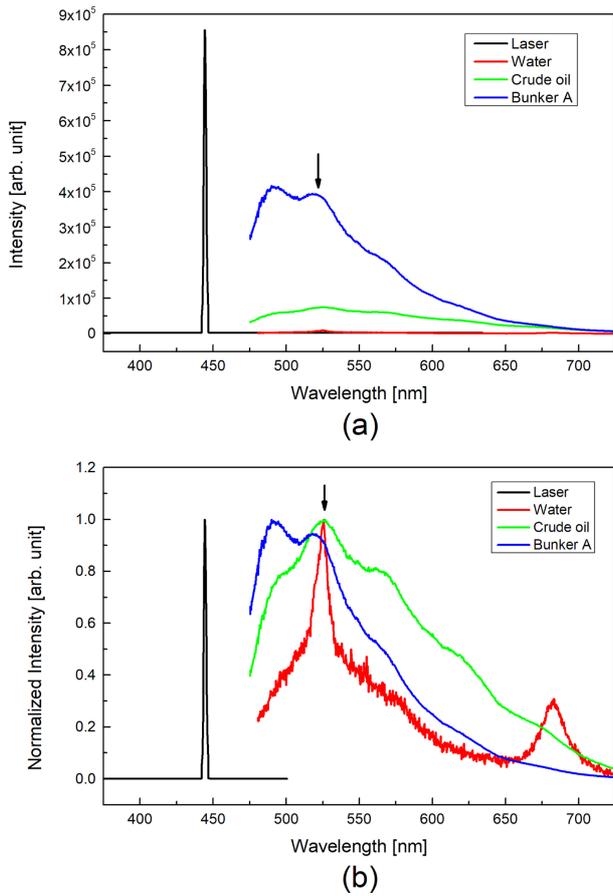


Fig. 2. Spectrum of Laser, Water, Crude oil, Bunker A; (a) Experimental data, (b) Normalized Spectrum of (a).

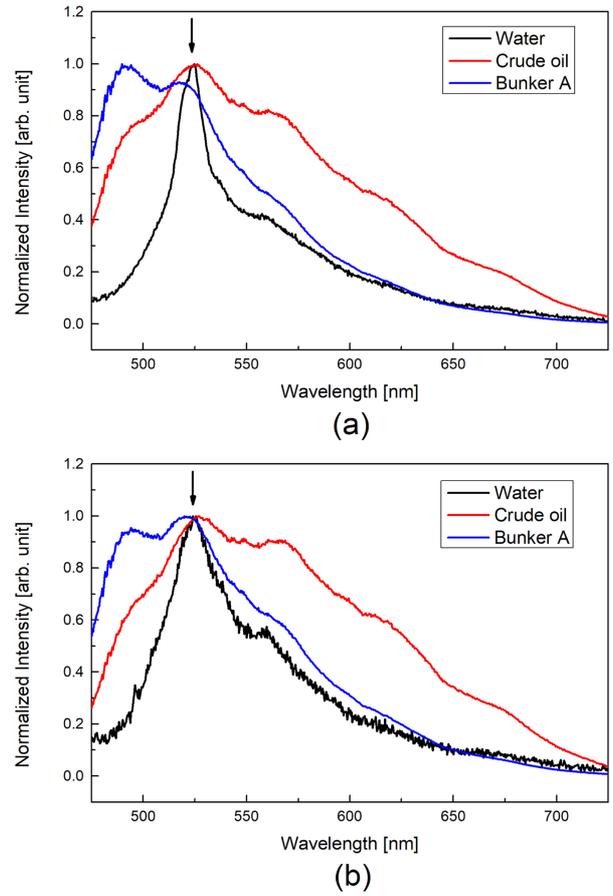


Fig. 3. Normalized Spectrum of Samples; (a) Indoor (0.3 m), (b) Outdoor (10 m).

적조 스펙트럼 영역을 제외한 후, 물의 오염도 분석에 사용되는 라만 신호 세기와 기름에 분포하는 탄화수소 분석에 활용되는 QF535 정의를 참고하여, 물의 라만 신호 영역을 기준으로 하고 물의 라만 신호와 적조 영역 사이의 장파장 영역에 대한 적분 비로 아래의 수식(1)과 같은 Q_L 을 정의하여 규격화된 스펙트럼에 적용하였다.

$$Q_L = \frac{Area_{Long}(547 \sim 649 \text{ nm})}{Area_{Raman}(518 \sim 547 \text{ nm})} \quad (1)$$

여기서, $Area_{Long}$ 은 물의 라만 영역과 적조에 의한 형광 영역이 제외된 부분이고, $Area_{Raman}$ 은 여기광에 의한 물의 라만 영역이다.

Table 1은 3종의 시료인 물, 병커 A, 원유를 실내 및 실외에서 시료당 각 15회 측정하여 Fig. 3(a)와 (b)에서처럼 각 규격화 스펙트럼에서 계산된 Q_L 을 실내와 실외로 정리하였다. Fig. 4는 Table 1에 나열된 Q_L 값을 실내(적색 막대)와 실외(청색 막대) 실험 조건에서의 각 시료에 대한 Q_L 의 평균(Mean)과 표준편차(STDV)를 그린 막대 그래프(histogram)이다.

Fig. 4에서 원유의 Q_L 평균값(실내-2.21, 실외-2.56)이 물의 평균값(실내-1.20, 실외-1.28)에 비하여 뚜렷하게 구별이 되었으나, 병커 A에서는 실내-1.27와 실외-1.47으로 원유에서처럼 뚜

Table 1. Q_L value for Samples.

No.	Indoor (0.3 m)			Outdoor (10 m)		
	Water	Crude oil	Bunker A	Water	Crude oil	Bunker A
1	1.19	2.18	1.27	1.26	2.54	1.48
2	1.21	2.21	1.26	1.25	2.53	1.47
3	1.20	2.20	1.26	1.25	2.55	1.47
4	1.21	2.21	1.26	1.27	2.56	1.47
5	1.20	2.21	1.26	1.27	2.56	1.47
6	1.20	2.21	1.27	1.26	2.55	1.48
7	1.20	2.21	1.27	1.26	2.57	1.48
8	1.19	2.21	1.27	1.28	2.55	1.47
9	1.20	2.21	1.27	1.29	2.56	1.48
10	1.19	2.21	1.27	1.30	2.57	1.47
11	1.19	2.21	1.27	1.30	2.56	1.47
12	1.20	2.21	1.27	1.30	2.56	1.47
13	1.19	2.21	1.28	1.30	2.56	1.48
14	1.20	2.21	1.27	1.31	2.55	1.48
15	1.20	2.21	1.27	1.28	2.56	1.47
Mean	1.20	2.21	1.27	1.28	2.56	1.47
STDV.	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01

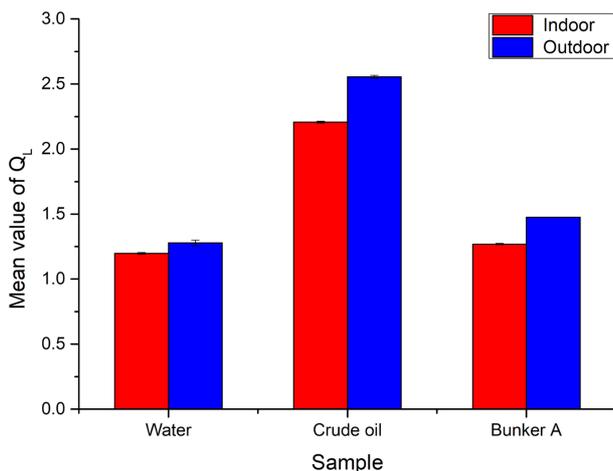


Fig. 4. Histogram for Q_L value of Samples.

릿한 차이를 확인할 수는 없었다. 하지만, Fig. 4에서 각 시료의 Q_L 평균값 막대에 표시된 표준편차 갭(gap)을 감안하더라도 물과 벙커A의 Q_L 평균값 사이는 상호간에 분리되어 있음을 확인할 수 있다. 단, 벙커 A의 실내 평균값은 물의 실외 평균값보다 낮은 경우가 발생한다. 따라서 실내와 실외 측정에서 Q_L 값을 각각 따로 설정해주어야 하는데, 0.3 m(실내) 측정 데이터에서 Q_L 값을 1.23으로, 10 m(실외) 측정 데이터에서 Q_L 값을 1.33으로 설정하였을 때에 본 연구에서 사용한 3종의 시료를 정확하게 물과 기름으로 구별할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 고가의 유류분석기기를 대체할 수 있는 UV 형광스펙트럼 측정 시스템을 개발하였으며, 물과 오일의 구별가능성을 확인하기 위해 물, 벙커 A, 원유의 형광스펙트럼을 실내는 측정 거리 0.3 m 지점에서, 실외는 측정 거리 10 m 지점에서 측정하였다. 실내/외 실험에서 측정된 시료의 형광스펙트럼을 물과 오일로 구별하기 위해서 여기광에 의해 발현되는 물의 라만 신호와 탄화수소 분석에 사용되는 QF535의 개념을 바탕으로 새로운 Q_L 을 정의하였다. 정의된 Q_L 값은 실내/외에서 측정된 각 시료의 스펙트럼으로 계산되었으며, 특정 Q_L 값을 필터로 설정하여 물과 기름을 판별할 수 있었다. 하지만, 물과 벙커A 시료에서 Q_L 값의 차이가 물과 원유의 차이만큼 확연하게 나타나지 않는 점은 향후 보완해야할 사안으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 대한민국 정부 (산업통상자원부 및 방위사업청) 재원으로 민군협력진흥원에서 수행하는 민군기술협력사업의 연구

비 지원으로 수행되었습니다.(협약번호 UM20406RD4)

REFERENCES

- [1] http://www.index.go.kr/potal/main/EachDtlPageDetail.do?idx_cd=1626 (retrieved on Mar. 16, 2022).
- [2] Y. S. Lee, S. J. Lee, C. S. Kim, H. J. Oh, and H. G. Kim, "Introduction of Korea Oil Identification System (KOIS)", *Proc. of KOSOMES biannual meeting on The Korean Society of Marine Environment and safety*, pp. 85-92, Tongyeong, South Korea, 2006.
- [3] H. Boleydei, N. Mirghaffari, and O. Farhadian, "Comparative study on adsorption of crude oil and spent engine oil from seawater and freshwater using algal biomass", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2018, Vol. 25, pp 21024-21035, 2018.
- [4] F. E. HOGE and R. N. SWIFT, "Oil film thickness measurement using airborne laser-induced water Raman backscatter", *Appl. Opt.*, Vol.19, pp. 3269-3281, 1980.
- [5] Y. S. Lee, S. J. Lee, C. S. Kim, H. J. Oh, and H. G. Kim, "Study for Oil Spill Source Identification by Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography", *Proc. of KOSOMES biannual meeting on The Korean Society of Marine Environment and safety*, pp. 169-174, Tongyeong, South Korea, 2006.
- [6] A. Utkin, A. Lavrov, R. Vilar, S. Babichenko, S. Shchemeilyov, I. Sobolev, L. Bastos, R. Deurloo, J. T. Palenzuela, N. Yarovenko, and I. Cruz, "Optical methods for water pollution monitoring," in *Spatial and Organizational Dynamics: Discussion Papers*, University of Algarve, Faro, pp. 129-146, 2011.
- [7] S. Patsayeva, "Problems of Remote Diagnostics of Mineral Oil in Sea Water: Oil Films and Oil Dispersed in the Water Body", *Int. Arch. Photogramm. Remote Sens. Spat. Inf. Sci.*, pp. 568-573, Vienna, Austria, 1996.
- [8] D. Zheng, Li Yang, J. Wang, G. Zhao, and S. Sune, "Aquatic environment monitoring using a drone-based fluorosensor", *Appl. Phys. B*, Vol. 125, No. 6, pp.1-8, 2019.
- [9] S. Si, J. Zhao, J. Liu., Y. Zhang, W. Wu, and J. Li, "Determination of accumulation periods and relative maturity of tight oil and gas in Gaotaizi oil reservoir of Qijia area by using fluorescence spectrum of oil inclusions", *China Pet. Explor.*, Vol. 23, No. 6, pp. 78-86, 2018.
- [10] A. G. Ryder, "Analysis of crude petroleum oils using fluorescence spectroscopy" In *Reviews in Fluorescence 2005*, Springer, Boston, pp. 169-198, 2005.
- [11] P. Jacques and P. Bernard, "Ultraviolet-fluorescence alteration of hydrocarbon fluid inclusions", *Org. Geochem.*, Vol. 18, No. 4, pp. 501-509, 1992.
- [12] A. J. Lawaetz and C. A. Stedmon, "Fluorescence Intensity Calibration Using the Raman Scatter Peak of Water", *Appl. Spectrosc.*, Vol. 63, No. 8, pp. 936-940, 2009.
- [13] J. S. Bartlett, K. J. Voss, S. Sathyendranath, and A. Vodacek, "Raman scattering by pure water and seawater", *Appl. Opt.*, Vol. 37, No. 15, pp. 3324-3332, 1998.
- [14] J. E. Min, S. K. Lee, and J. H. Ryu, "Advanced Surface-

Reflected Radiance Correction for Airborne Hyperspectral Imagery in Coastal Red Tide Detection”, *ISPRS Ann. Photogramm. Remote Sens. Spat. Inf. Sci.*, Vol. 3, pp. 73-80, 2021.

[15] Z. Xu, Y. Jiang, J. Ji, E. Forsberg, Y. Li, and S. He, “Clas-

sification, identification, and growth stage estimation of microalgae based on transmission hyperspectral microscopic imaging and machine learning”, *Opt. Express*, Vol. 28, No. 21, pp. 30686-30700, 2020.