

과제 번호
KCG-01-2017-06

유지문감식 선진화기법 개발

Development of Advanced Oil Fingerprinting System

2018. 12.

주관연구기관
한국해양과학기술원

해양오염및해양경비지원기술개발사업

2차년도 연차평가 보고서(2018.12)

유지문감식 선진화기법 개발

한국해양과학기술원

제 출 문

해양경찰청장 귀하

본 보고서를 “유지문감식 선진화기법 개발”의 연차보고서로 제출합니다.

2018. 12 . 01.

핵심주관기관 : 한국해양과학기술원

원장 김 응 서

세부연구기관 : (주) 마하테크

대표 강 훈 수

세부연구기관 : (주) 비피엔알

대표 정 재 풍

		담 당 업 무	
■ 핵 심 연 구 책 임 자 /	책임연구원	임운혁	과제 총괄
	/ 책임연구원	심원준	현장용 유지문감식 기법
	/ 책임연구원	김문구	개발
	/ 책임연구원	홍상희	〃
	/ 책임연구원	정지현	유지문감식
	/ 선임기술원	한기명	자동화프로그램 개발
	/ 연 구 원	하성용	〃
	/ 연 구 원	안준건	〃
■ 세부연구기관 참여연구원	/ 연구 소장	임강빈	현장용 유지문감식 기법
	/ 연 구 원	문혜림	개발
■ 세부연구기관 참여연구원	/ 이 사	정경석	유지문감식
	/ 연 구 원	이제억	자동화프로그램 개발

과제 관리 번호	KCG-01-2017-06	해당단계 연구기간	2018.01.01. - 2018.12.31	단계구분	(2차년도) / (4차년도)
연구사업명	해양오염 및 해양경비지원기술개발사업				
연구과제명	중과제명				
	세부(단위) 과제명	유지문감식 선진화기법 개발			
연구책임자	임운혁	해당단계 참여 연구원 수	총 : 28 명 내부 : 17 명 외부 : 11 명	해당단계 연구개발비	정부: 860,000 천원 기업: 66,934 천원 계: 926,934 천원
연구기관명 및 소속부서명	한국해양과학기술원		참여기업명	마하테크, 비피엔알	
국제공동연구 위탁연구	상대국명 : 연구기관명 : 경북대학교		상대국연구기관명 : 연구책임자 : 김성환		
핵심단어: 유지문감식, 계량분석화학, 현장 유지문감식 시스템, 유지문감식 자동화 프로그램				보고서 면 수	240
<p>연구목적</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 환경법과학적 유지문감식 자동화 프로그램 및 현장용 유지문감식 시스템 개발 <p>연구내용</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 현장용 유지문감식 시스템 개발 <ul style="list-style-type: none"> - 유류 물성·화학적 조성 D/B 구축 - 현장용 분석장비와 결합된 유지문감식 프로그램(스마트폰 앱 포함) 개발 - 기술 보급을 위한 교육 프로그램 및 매뉴얼 제작 ○ 환경법과학적 유지문감식 자동화 프로그램 개발 <ul style="list-style-type: none"> - 한국형 유지문감식 프로토콜 개발 - 유지문감식 자동화 프로그램(데스크탑용) 제작 - 기술 보급을 위한 교육 프로그램 및 매뉴얼 제작 <p>기대효과 및 활용방안</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 현장에서 요구되는 신속, 정확, 신뢰도 높은 유지문감식 자동화 프로그램 및 현장용 유지문감식 시스템 개발로 유류오염 사고 초기 골든 타임 내 과학적인 대응 가능 ○ 지역방제실행계획에 방제활동과 동시에 오염행위자 및 혐의선박 적발을 위한 과학적 현장 유지문감식 실시 규정을 포함할 수 있으며, 향후 방제 비용 청구 소송 등에 법적 증거자료로 활용 가능. 또한 국내 유지문감식 기술의 수월성 확보를 통해 국제적인 신인도 제고에도 기여할 수 있음 ○ 현장용 유지문감식 시스템은 세계 최초로 개발된 기술로 국내·국제 특허 취득 등을 통해 사업화가 가능한 항목임. 향후 민간업체와 공동으로 상용화 프로그램 등을 추가로 개발하여 세계 시장에 진출할 수 있음 					

요약문

I. 연구제목

유지문감식 선진화기법 개발

II. 연구목적

1. 현장에서 유출유를 신속하게 분석하여 행위자 선별 및 혐의 선박을 압축할 수 있는 현장용 유지문감식시스템 개발
2. 선진국 수준의 신뢰도를 가지는 표준화된 유지문 분석 프로토콜 개발 및 객관적이고 신속하게 감식할 수 있는 자동화 프로그램 개발

III. 연구내용

1. 서론

국가적인 오염 예방, 대비에도 불구하고, 국내 유류오염 발생 빈도 및 규모는 세계적으로 높은 수준이다. 연 270건 이상 발생하는 소규모 오염사고에도 해양오염 방제활동과 동시에 사고 행위자 적발을 위한 현장 유지문감식이 요구된다. 현행 분석시스템은 시료 채취에서 분석까지 1일 이상 소요되며, 현장에서 가용한 분석장비가 부재한 상황이다. 국내의 유지문감식 분석 기술은 30년 이상의 역사를 가지고 있으나, 분석인력의 잦은 이동, 연구개발 투자미흡 등으로 선진국에 비해 유지문감식의 신뢰도가 낮은 수준이다. 본 연구에서는 현장에서 사고 행위자 적발에 필요한 현장용 유지문감식 시스템 및 실험실 정밀분석 시 신속, 정확하게 감식할 수 있는 유지문감식 자동화 프로그램을 개발하고자 한다.

2. 현장용 유지문감식 시스템 개발

가. 수입원유 및 유통 제품유 물성, 화학적 D/B구축

국내 정유사에서 생산되는 선박연료유를 확보하였다. 이와 함께 전년도에 확보된 유류의 물성에 추가하여 온도에 따른 점도 및 distillation cut 자료를 구축하였다. 확보된 자료는 케모메트릭을 활용한 예측 모델 검증, 그리고 ADIOS2 풍화모델의 사용자 유류 D/B로 활용되었다.

현장용 감식시스템에서 요구되는 유출경과시간 추정을 위해서는 유출유의 증발, 광분해 등의 풍화과정을 반영한 풍화예측모델 개발이 요구된다. 이를 위해 해수 순환식 현장 풍화 실험용 메소코즘과 ADIOS2 풍화 모델을 활용하였다. 메소코즘에서는 환경변수 중 가장 큰 요소인 온도와 광조건을 고려하였다. 전년도에는 하계조건, 당해년도에는 동계조건 하에서 진행하였다. 다양한 유종을 대상으로 물리·화학적 조성 변화를 확인하였다. 화학적 조성의 변화를 활용하여 광분해의 영향이 반영되는 화합물(methyl pyrene, methyl anthracene)을 탐색하였으며, 이를 이용한 유출시간 추정이 대략적으로 가능하다는 것을 확인하였다.

나. 케모메트릭 활용 유류 물리·화학적 특성 예측모델 보완

전년도에 이어 유류 물리·화학적 특성 예측을 위한 케모메트릭 모델을 고도화하였다. 당해연도에 개발된 모델의 주요 부분은 classification과 prediction 이고, classification은 통합모델(global model)과 하위모델(sub-model)로 분류된다. 이 방법은 주성분분석법(PCA)을 보완한 PLS-DA 모델로 유종구분 뿐만 아니라 물성을 예측할 수 있다. PCA분석법은 그룹간 표본의 유사성 또는 차이를 확인하는 목적으로 유용하지만, 표본간의 차이에 대한 정보를 제공하지는 않는다. 보완된 PLS-DA는 여러 종류의 기름을 의미 있게 분류함으로써 SARA, 밀도, 점도, 황 함량 및 탄화수소 비율과 같은 특성을 보다 정확하게 예측할 수 있다.

다. 휴대용 레이저형광검출기 시제품 개발

당해연도에는 성능은 강화하고, 크기는 소형화된 광학계의 개발이 목표이다. 전체 시스템은 크기를 줄이기 위해서 광학 부품들을 더 소형화된 것으로 교체하였다. 콜리메이션을 위한 렌즈 설계를 변경하여 전체적인 광학 부품들의 사이 간격을 좁히는데 중점을 두었다. 케이스 제작 시에는 광원에서부터 수광부에 산란되는 빛 차단 방안을 고려하였다. 레이저컨트롤러와 DAQ(data acquisition) 장비가 시스템의 크기에 영향을 주기 때문에 레이저 다이오드를 제어하고 동작시키는 LD driver 회로를 개발하여 전체적으로 소형화 하였다. 검출 성능은 소형의 450 nm UV 레이저 다이오드 장착과 광학계의 조정으로 해결하였다. 또한, 측정 거리에 따라 레이저 빔이 크게 변하지 않도록 콜리메이션하였다. 이로 인하여 측정된 시료에서 거리에 따른 변화가 적고, 유종별

차이를 보이는 동일한 형광 스펙트럼을 획득할 수 있었다. 결과적으로 전체 장비의 크기는 214*176*190 mm로 소형화하였다.

라. 스마트폰 센서 기반 현장용 장비 개발

스마트폰 센서는 휴대가 간편하다는 장점이 있지만 빠른 모델 변화, 제조사별 다른 OS, 부수적인 장비 장착 필요 등의 단점이 있다. 이에 따라 개발방향을 래즈베리파이 활용 스마트폰 센서 개발로 추진하였다. 래즈베리파이는 소형컴퓨터로 리눅스 OS로 구동되며, 소형 터치스크린 LCD 패널이 모니터 역할과 사용자 입력을 모두 담당하게 된다.

프로토타입-A: UV LED가 큐벳에 들어있는 시료를 excite하게 되며, 시료에 포함된 방향족 및 기타 화합물들에 의해 청색 계열의 형광을 검출하는 방법이다. 현재 설계된 제품의 크기는 20 cm x 7.5 cm x 5 cm이며, 자체 터치스크린 및 파이썬으로 코딩된 GUI를 갖추고 있다. 시료에 포함된 방향족 화합물의 성분별에 따른 분류와 상관관계가 높으며, PCA 이외의 패턴 분석법 등과 같은 머신러닝기법(t-SNE/SVM)으로 유종 판별에 도입하고자 계획 중이다.

프로토타입-B: 래즈베리 파이를 이용한 종이 마이크로플루이딕 분석법으로 유류가 모세관 현상에 따라 채널을 통해 빠른 속도로 흘러가게 되면, 실시간으로 장치 상부에 있는 파이 카메라가 동영상 촬영하여 해석하는 장치이다. 차년도에는 다양한 유종에 대한 테스트 및 통계분석을 결합하여 유출유 유종 판별의 정확도 향상 작업을 진행할 계획이다.

3. 유지문감식 자동화프로그램 개발

가. 신규 유지문화합물 탐색, 통계기법 개발 및 적용

PSI-MS(paper spray ionization-mass spectrometry)를 이용하여 유출유의 광산화 및 시간 경과에 따른 변화특성을 연구하였다. PSI는 소량의 시료로도 분석이 가능하며, 염분과 입자와 같은 다른 오염물질이 있어도 분석이 가능한 이온화기술이다. 광분해된 유출유의 PSI-MS 스펙트럼에서 DBE (double equivalence value)값이 5 이상인 화합물의 상대적 존재량은 증가했지만 DBE 값이 5 미만인 화합물은 상대적 존재량이 감소했다. 실험실 노출실험에서 DBE < 5 및 DBE ≥ 5 인 화합물의 비율은 자외선 노출 기간과 음의 상관관계를 보였으며, 실제 환경시료에서도 유사한 결과가 관찰되었다. 이에 따라 DBE의 비율은 유출유의 풍화 정도를 평가하는 지표로 사용될 수 있다.

나. 유지문감식 자동화 프로그램 설계 및 시제품 개발

유지문감식 자동화 프로그램 시제품 제작과 함께 전체적인 프로그램 설계를 진행했다. 유럽연합의 COSIweb 핵심기능을 반영될 수 있도록 프로그램을 설계했고, 시제품에 대부분의 기능이 구현될 수 있도록 했다. 크로마토그래피 분석 프로그램과 웹기반 대시보드 기술을 접목하여 GIS/DB 구축, 보고서 출력 등 다양한 확장이 가능한 프로그램을 개발하였다. 프로그램 개발에서 요구되는 핵심 기술 중 하나인 피크 검출 알고리즘, 머무름시간 교정 기능 등을 국내 프로그래머를 통해 개발하였으며, 자동화 프로그램에 접목하였다. 차년도에는 케모메트릭 통계기법인 IMOF기법을 추가하여 통계 기능이 강화되고, 유용한 요소를 추가한 프로그램 개발을 목표로 하고 있다.

IV. 주요 연구개발성과

1. 온도에 따른 점도 D/B와 ADIOS2 사용자유류 D/B구축
2. 유류 풍화(광분해)에 따른 유출경과 추정 가능 인자(화합물) 확인
3. 유류 D/B와 FT-IR 스펙트럼 자료를 이용한 유류 물성 예측용 케모메트릭 모델 개발
3. 레이저 형광측정장비 소형화 및 현장용 유지문감식기법 개발
4. 래즈베리파이를 활용한 현장용 유지문감식 장비 개발
5. PSI-질량분석기를 이용한 신규유지문 화합물 탐색
6. 유지문감식 자동화 프로그램 설계, 시제품 제작 및 테스트

SUMMARY

I . Title

Development of Advanced Oil Spill Identification System

II . Purpose

1. Development of field oil fingerprinting screening system for rapid forensic identification of spiller
2. Development of standardized protocol for oil spill identification and automated oil spill identification system

III . Results

1. Introduction

In Korea annual statistics of oil spill incidents are very high compared with other industrialized countries. Korea Coast Guard (KCG) should respond to every oil spill case for cleanup of spilled oil and forensic identification of spiller. It takes more than one day for oil spill identification from sampling to instrumental analysis, and there are very limited field monitoring devices or analytical tools available. Even KCG's 30 years' experiences in oil spill identification, its' core competency is still behind compared with foreign agencies. This project aims to develop field oil fingerprinting screening system and automated oil spill identification system to help KCG's forensic works.

2. Development of field oil fingerprinting screening system (FOFSS)

A. *Establishment of database for oil physico-chemical properties*

Core component for FOFSS are database for oil physico-chemical

properties, field analytical instruments, and physico-chemical property prediction model by chemometrics. For the establishment of oil database, marine fuel oils from domestic refineries were collected. Additional physical properties such as kinematic viscosity according to temperature, distillation cuts were measured for 126 kinds of collected oils. These database were used for development of chemometric prediction model for physico-chemical properties and ADIOS 2 model.

Another major function of FOFSS is estimation of spill time for spilled oil. Development of weathering model based on evaporation, and photooxidation is essential for the estimation of spill time. We devised water circulating mesocosm system to simulate real environmental condition for weathering study. As temperature and sunlight condition are major environmental factors for evaporation and photooxidation, mesocosm exposure experiments were conducted in summer and winter. Temporal changes of physicochemical properties of crude oil, fuel oil and lube oil were determined. Chemical composition changes, notably methylpyrene and methylanthracene were significant, which can be further used as photooxidation markers after the sunlight exposure.

B. Development of chemometric model for prediction of physicochemical properties of oil

Chemometric models for prediction of physicochemical properties of oil were developed. Models are mainly categorized as classification and prediction, and classification analysis is sequentially done firstly by global model and then sub-model. PLS-DA model is modified PCA, which can identify oil type and predict physical properties of oil. PCA analysis is useful for identify similarities or differences, but cannot provide any meaningful information about the classified groups. Modified PLS-DA can not only classify oil type but also can predict oil characteristics such as SARA, density, viscosity, sulfur contents.

C. Prototype of portable laser induced fluorescence spectrometer (LIFS)

This year we aimed to develop compact size optics which has similar performance with benchtop scale LIFS. Small size optics were adapted to miniaturize the overall size. And collimation lens design was modified to shorten the distance between various optic components. External casing was made to prevent scattering of incident light. We also developed LD driver circuit which can replace laser controller and DAQ(data acquisition) part and contribute overall miniaturization of the system. Detection performance was maintained using 450 nm UV laser diode and adjustment of optics. Laser beam focusing and intensity were also collimated not to be affected by detection distance. The size of system was 214*176*190 mm, which is significantly smaller than previous version.

D. Smartphone sensor based portable instruments

Smartphone sensor is very compact but it is vulnerable to rapid model changes, OS difference, and requires additional accessories. Instead we used Raspberry PI board for developing portable instruments. Raspberry PI board is operated by Linux OS, and small touch screen LCD can be used for monitor and user interface.

Prototype for UV fluorescence detector (UVF): Three different UV LED excite samples in cuvette, and blue fluorescence from aromatics in samples can be detected. Size of the prototype is 20 cm x 7.5 cm x 5 cm, which has touch screen LCD and its own GUI coded by Python. Aromatic contents in the sample has good correlation with oil type classification and further statistical analysis using t-SNE/SVM will be used for more detailed analysis.

Prototype for paper microfluidic analysis (PMA): Two different types of paper, cellulose and nitrocellulose were tested for microfluidic analysis of oil. Heptane was used for diluting oil samples and various kinds of oils were tested. PMA can easily classify oil type after statistical analysis. Further analysis using oil D/B and chemometrics will be done next year.

3. Development of automated oil spill identification program

A. Searching for new compounds for oil fingerprinting

Paper spray ionization mass spectrometry (PSI-MS) was applied to study temporal change of photo-oxidized and weathered oils subjected to degradation. PSI is chosen in this study because it is an optimal ionization technique for the analysis of degraded oils with limited sample quantity and prone to salt and particulate contamination. With PSI-MS, quantitative analysis of oils can be successfully performed with as little as 2 μg of oil sample. In addition, oil solutions containing up to 0.05% sodium chloride were successfully analyzed with PSI-MS. In the PSI-MS spectra of photo-degraded oils, the relative abundance of compounds having double equivalence value (DBE) ≥ 5 increased but those with DBE < 5 decreased in number. The summed abundance ratio of compounds having DBE < 5 and DBE ≥ 5 showed a negative exponential correlation with the duration of UV exposure in laboratory experiments. The same trend was observed from spilled oils obtained from the environment. Therefore, this ratio serves as an effective means to estimate the degree of weathering in spilled oils.

B. Designing and development of prototype of oil spill identification program

Designing and developing of prototype program were conducted simultaneously. Main functions of COSIweb and China program were included and whole analytical procedures followed CEN guidelines. Main functions of COSIweb were performed in prototype program. Both chromatography analysis program and web-based dashboard program were simultaneously developed to include other main functions such as GIS/DB, reporting, etc. Core technologies of automated program including peak detection algorithm, retention time alignment, baseline integration, etc were developed by domestic programmers and embedded into dashboard program.

IV. Main Research Achievements

1. Additional database for oil physical properties such as viscosity according temperature changes
2. Establishment custom D/B for ADIOS2 program

3. Development of spill time estimation indices using photooxidized oil components
4. Development of chemometric prediction model for density and SARA contents using oil database and spectrum database
5. Development of field monitoring method using laser induced fluorescent spectroscopy (prototype)
6. Development of Raspberry Pi based UV fluorescence detector
7. Development of Raspberry Pi based paper microfluidic detector
8. Designing and developing prototype oil spill identification program

차 례

제 1 장 서론	1
1.1 연구개발의 필요성	1
1.1.1 연구개발 목표	7
1.1.2 연구개발 내용	7
제 2 장 현장용 유지문감식 시스템 개발	11
2.1 수입원유 및 유통 제품유 물성, 화학적 D/B구축	11
2.1.1 원유, 제품유 및 선박사용 유류 D/B 구축	11
2.1.2 AIDIOS2 모델을 이용한 유출 경과시간 추정	27
2.1.3 유출유 경시변화에 따른 유류 물성·화학적 조성변화 측정	33
2.2 케모메트릭 활용 유류 물리·화학적 특성 예측모델 보완	72
2.2.1 케모메트릭 분석기법을 활용한 유류 물성·화학적 조성 예측 모델 개발	72
2.3 휴대용 레이저형광검출기 시제품 개발	89
2.3.1 광학 시스템 개발	89
2.3.2 측정 프로그램 개발과 결과	99
2.3.3 광학 시스템의 소형화	102
2.4 스마트폰 센서 기반 현장용 장비 개발	109
2.4.1 래즈베리 파이를 이용한 분광분석법	109
2.4.2. 래즈베리 파이를 이용한 종이 마이크로플루이딕 분석법	117
제 3 장 유지문감식 자동화 프로그램 개발	137
3.1 신규 유지문화합물 탐색, 통계기법 개발 및 적용	137
3.1.1 신규 유지문화합물 탐색 기법의 개발 및 적용	137

3.1.2	다변량 통계 분석법을 응용한 유출 오일 화학 조성 연구 ...	161
3.1.3	2018 OSINET Meeting 및 유지문감식 Round Robin Test 참가	176
3.2	유지문감식 자동화 프로그램 설계 및 시제품 개발	184
3.2.1	유지문감식 자동화 프로그램 설계	184
3.2.2	유지문감식 자동화 프로그램 시제품 개발	216
참 고 문 헌		240
부 록		242
그림차례		iii
표차례		xi

그림 차례

그림 1.1.1	최근 10년간 해양오염사고 발생건수(건) 및 유출량(kℓ)	2
그림 1.1.2	유럽연합의 유지문감식 표준 프로토콜	6
그림 1.1.3	유지문 감식 선진화기법 개발	7
그림 1.1.4	현장용 유지문감식 시스템 개발 개요	9
그림 1.1.5	유지문감식 자동화 프로그램 개발 개요	9
그림 2.1.1	국내 정유사별 MFO 180의 GC-FID크로마토그램 차이	14
그림 2.1.2	점도 측정에 사용된 microVISC™와 온도 컨트롤러 (HVROC-T)	16
그림 2.1.3	동일한 유출 원유에서 distillation cuts 자료의 유무에 따른 물질수지 예측 차이	18
그림 2.1.4	알칸 표준물질(nC8~nC40)의 비등점과 머무름 시간을 이용한 검정곡선	22
그림 2.1.5	SIMDIS에서 증류 분획량 산정하는 방법	22
그림 2.1.6	Agilent사 chemstation을 이용한 모의증류 산정 방법	23
그림 2.1.7	Chemstation을 이용한 distillation curve 작성	24
그림 2.1.8	ADIOS2 메인화면	28
그림 2.1.9	구축된 사용자 유류 D/B	29
그림 2.1.10	사용자 유류 D/B (MGO)의 주요 내용	31
그림 2.1.11	사용자 유류 D/B (MGO)의 예측 결과	32
그림 2.1.12	메소코즘을 활용한 유출유 풍화실험 디자인(A: 하계, B: 동계)	36
그림 2.1.13	자연풍화에 의한 대조구와 실험구의 가시적인 변화	39
그림 2.1.14	유출유 풍화실험에 사용한 기름 4종의 FT-IR 스펙트럼 결과	41

그림 2.1.15	유출유 풍화실험에 사용한 기름 4종의 SARA 함량	43
그림 2.1.16	하계에 측정된 기름 4종의 레진 함량 변화	45
그림 2.1.17	동계에 측정된 기름 4종의 레진 함량 변화	46
그림 2.1.18	유출유 풍화실험에 사용한 기름 4종의 3차원 형광특성	49
그림 2.1.19	유출유 풍화실험에 사용한 기름 4종의 GC/FID 결과	52
그림 2.1.20	n-알칸 지수((C13+C14)/(C25+C26))의 변화	54
그림 2.1.21	유출유 풍화실험에 사용한 기름 4종의 GC/MS 결과	57
그림 2.1.22	이란산 원유의 PAHs 농도 변화	58
그림 2.1.23	MFO-180의 PAHs 농도 변화	59
그림 2.1.24	MGO의 PAHs 농도 변화	60
그림 2.1.25	이중지수(C2D/C2P vs C3D/C3P)의 변화	62
그림 2.1.26	C1-dibenzothiophene 지수(4-mD/1-mD vs 2/3-mD/1-mD)의 변화	63
그림 2.1.27	실험구에서 MGO의 C2-fluoranthene/Pyrene 변화	65
그림 2.1.28	MGO에서 C1-fluoranthene/Pyrene 개별화합물 변화	66
그림 2.1.29	경시변화에 따른 하계와 동계기간 MFO-180의 C1-Phenanthrene/Anthracene 개별화합물 변화	69
그림 2.1.30	경시변화에 따른 유종별 Fluoranthene/Pyrene vs. Chrysene/Pyrene 이중지수 변화	70
그림 2.2.1	PLS-DA 개념 및 수식도	73
그림 2.2.2	PCA와 PLS-DA 분석법에 따른 차이	74
그림 2.2.3	전체 기름에 대한 통합 판별 분석	77
그림 2.2.4	휘발유와 경유 그룹 간 판별 분석	81
그림 2.2.5	API지수로 분류된 수입원유 50종 간 판별 분석	83
그림 2.2.6	점도(50°C)로 분류된 MFO 15종 간 판별 분석	86
그림 2.2.7	예측모델을 위한 3단계 과정	88

그림 2.3.1	레이저 형광 검출기 설계도(왼쪽)와 개발된 광학시스템(오른쪽)	89
그림 2.3.2	광학시스템의 전면부	90
그림 2.3.3	원유 광학 센서 테스트 개략도	91
그림 2.3.4	랩뷰어로 개발한 실시간 형광 스펙트럼 모니터링 프로그램의 첫 번째 버전	92
그림 2.3.5	레이저가 켜졌을 때와 꺼졌을 때의 샘플로부터 나오는 형광 스펙트럼	94
그림 2.3.6	첫 번째 광학 시스템 케이스 설계도(위)와 제작된 케이스(아래)	95
그림 2.3.7	두 번째로 개발된 광학 시스템	97
그림 2.3.8	광학 센서의 제어 시스템 개략도	98
그림 2.3.9	두 번째로 제작한 광학 시스템의 케이스	99
그림 2.3.10	임의의 유류 샘플로부터 얻은 형광 스펙트럼	100
그림 2.3.11	랩뷰어로 작성한 센서 제어 및 데이터 획득 프로그램	101
그림 2.3.12	KIOST로부터 받은 유류 샘플의 형광 스펙트럼 (목포여객선, Attaka crude oil, 여수수협DO)	102
그림 2.3.13	두 번째 광학 시스템(왼쪽)과 세 번째 광학 시스템(오른쪽)	103
그림 2.3.14	개발된 회로 사진	104
그림 2.3.15	소형 광학 센서의 제어 시스템 개략도	105
그림 2.3.16	설계한 mount와 밀판	106
그림 2.3.17	광학 mount의 아노다이징 전(왼쪽)과 후(오른쪽)	106
그림 2.3.18	분광기와 배터리 배치도	107
그림 2.3.19	세 번째 광학시스템의 설계도(왼쪽)와 개발된 광학시스템 (오른쪽)	107
그림 2.3.20	두 번째 광학 시스템(280*265*205)과 세 번째 광학	

	시스템(214*176*190)의 케이스 시안 이미지	108
그림 2.4.1	라즈베리 파이 카메라 기반 분광분석 프로토타입 개념도	110
그림 2.4.2	프로토타입-A: 라즈베리 파이 기반 형광 분광분석 프로토타입 장치 사진 및 설계도	111
그림 2.4.3	라즈베리 파이 상에서 구동되는 GUI 앱	113
그림 2.4.4	프로토타입-A로 얻어진 10가지 유류 샘플들의 형광 스펙트럼	114
그림 2.4.5	프로토타입-A로 얻어진 10가지 유류 샘플들의 형광 스펙트럼들의 PCA 분석 결과	115
그림 2.4.6	종이 마이크로플루이딕 분석 개념도	118
그림 2.4.7	프로토타입-B: 라즈베리 파이 기반 종이 마이크로플루이딕 분석 장치 사진 및 설계도	119
그림 2.4.8	프로토타입-B로 얻어진 3가지 유류 샘플들의 셀룰로오스 종이 마이크로플루이딕 칩 위에서의 실시간 유속 변화	120
그림 2.4.9	프로토타입-B로 얻어진 10가지 유류 샘플들의 종이 마이크로플루이딕(셀룰로오스 그레이드) 칩 위에서의 유속 프로파일. 위: 최초 0.1초 동안의 유속 프로파일. 아래: 0.1초 - 0.4초 동안의 유속 프로파일	122
그림 2.4.10	프로토타입-B로 얻어진 10가지 유류 샘플들의 종이 마이크로플루이딕(니트로셀룰로오스) 칩 위에서의 유속 프로파일, 위: 최초 0.1초 동안의 유속 프로파일. 아래: 0.1초 - 0.4초 동안의 유속 프로파일	123
그림 2.4.11	프로토타입-B로 얻어진 10가지 유류 샘플들의 종이 마이크로플루이딕(셀룰로오스) 칩 위에서의 유속 프로파일 PCA 분석 결과	125
그림 2.4.12	프로토타입-B로 얻어진 10가지 유류 샘플들의 종이	

	마이크로플루이딕(니트로셀룰로오스) 칩 위에서의 유속	
	프로파일 PCA 분석 결과	126
그림 2.4.13	Support Vector Machine 방법 개요도	130
그림 2.4.14	프로토타입-B t-SNE & SVM 분석 결과 (셀룰로오스)	131
그림 2.4.15	프로토타입-B t-SNE & SVM 분석 결과 (니트로셀룰로오스)	132
그림 3.1.1	PSI의 대략적인 절차를 보여주는 개략도와 PSI의 소스 부분	142
그림 3.1.2	sodium dodecyl sulfate (m/z 265.148)가 포함된 유류를 (-) PSI로 다양한 양을 분석한 스펙트럼	144
그림 3.1.3	PSI-MS (-) 모드에서 분석한 스펙트럼 (a) 광분해된 IHC시료 (b) 유출된 유류시료	145
그림 3.1.4	내부 표준물질로써 sodium dodecyl sulfate (50 pg)를 첨가한 분해된 유류의 정량 분석 그래프	146
그림 3.1.5	(a) 0%, 0.005% 및 0.05% NaCl을 함유하는 톨루엔:메탄올 50:50(v/v) 중에서 1000 ppm으로 희석된 시료 용액의 사진. (b) 각 시료 용액을 사용하여 (-) ESI로 얻은 스펙트럼. (c) 스프레이 용매로서 헥산:2-부탄올 50:50(v/v)을 사용하여 (-) PSI에 의해 얻어진 스펙트럼	147
그림 3.1.6	유출된 오일의 PSI (-) 모드 total ion chromatogram (TIC) (a) Oil Mixture (b) S1-1, (c) S1-2	149
그림 3.1.7	(a) 광분해된 IHC 시료와 (b) 음이온 모드 PSI에서 얻어진 유출된 유류 시료의 주요 클래스 분포와 비교	151
그림 3.1.8	IHC 시료의 (a) O ₅ S ₁ 클래스 및 (b) O ₆ S ₁ 클래스 화합물로부터 생성된 Double bond equivalents vs. 탄소수 그래프	153
그림 3.1.9	(a) 광분해된 유류 및 (b) 유출된 유류 시료 모두에서 관찰된	

	O ₃ S ₁ 및 O ₆ S ₁ 클래스 화합물에서 DBE 4.5 이하의 존재량 합과 4.5 이상 DBE의 존재량 합의 비율을 사용한 산화도 추정	155
그림 3.1.10	본 실험에 쓰인 HPLC 의 사진	159
그림 3.1.11	유출유의 HPLC 크로마토그램	160
그림 3.1.12	유출유의 ELSD 감도 증가 후 얻은 HPLC 크로마토그램 ..	160
그림 3.1.13	유류유출 지점의 사진	162
그림 3.1.14	노출된 연구에 사용되는 유출된 유류의 GC/FID 크로마토그램	163
그림 3.1.15	유출유 옥외 풍화	164
그림 3.1.16	시간대별(0 day(a), 1 day(b), 2 days(c), 3 days(d), 5 days(e)) 유출유 광분해산물 해수용존상 추출액(DEW)의 스펙트럼 (왼쪽) 및 확장 스펙트럼 (오른쪽)	167
그림 3.1.17	유출유 광분해산물 해수용존상 추출액의 시간대별(0 day(a), 1 day(b), 2 days(c), 3 days(d), 5 days(e)) (-) ESI FT-ICR MS 타임 도메인 스펙트럼	168
그림 3.1.18	(-) ESI로 검출된 여러 단계의 광분해된 생성물의 주요 케미컬 클래스 분포. 우측 삽입된 그래프는 각 시료에서 O ₃ 및 O ₄ 클래스 화합물의 절대치의 합	169
그림 3.1.19	광분해산물 해수용존상 추출액(DEW)의 double bond equivalents vs. carbon number plots (1열 및 3열) 및 O ₃ 클래스 (2열 및 4열)의 double bond equivalent 분포	170
그림 3.1.20	(-) ESI에서 높은 농도로 검출된 O ₃ 클래스 화합물의 예상 구조	172
그림 3.1.21	광분해산물 해수용존상 추출액(DEW) 내 16 PAHs의 시간에 따른 농도 변화	174

그림 3.1.22	광분해산물 해수용존상 추출액의 PCA 통계분석	175
그림 3.1.23	Bonn-OSINET meeting 2018 주요 사진	179
그림 3.1.24	라운드로빈 테스트 관련 회의 주요 장면	181
그림 3.2.1	피크 검출 알고리즘의 순서도	186
그림 3.2.2	Data Bunching Example	187
그림 3.2.3	Determining Possible Peak Start Point	189
그림 3.2.4	Determining the Preliminary Peak Apex	191
그림 3.2.5	Determining Peak End	192
그림 3.2.6	Initial Baseline Construction	193
그림 3.2.7	Baseline Adjustment	194
그림 3.2.8	Forward Horizontal by time and Forward Horizontal by Peak Time Events	195
그림 3.2.9	Valley-to-Valley Event	196
그림 3.2.10	Peak Retention Time and Peak Height Calculation	196
그림 3.2.11	Peak Area Calculation	197
그림 3.2.12	NetCDF file structure	199
그림 3.2.13	NetCDF file, dimension, variables	200
그림 3.2.14	Raw-Data Array Format	202
그림 3.2.15	GC크로마토그램 기준피크 설정	209
그림 3.2.16	가변적 기준 피크 검출 순서도	210
그림 3.2.17	GC크로마토그램 RRT 적용	211
그림 3.2.18	MS크로마토그램 RRT 적용	213
그림 3.2.19	크로마토그램 overlap 알고리즘 적용	215
그림 3.2.20	대쉬보드의 형태	216
그림 3.2.21	글로벌 그룹의 전 세계 지사 현황을 나타내는 대쉬보드 예제	218

그림 3.2.22	실시간 가축 질병발생 현황을 나타내는 대쉬보드 예제	219
그림 3.2.23	원격지에 공유 및 검색기능을 보여 주는 대쉬보드 예제	220
그림 3.2.24	유지문감식 자동화 프로그램의 모듈단위를 보여주는 구조	221
그림 3.2.25	유지문감식 자동화 프로그램 데이터베이스 메뉴	222
그림 3.2.26	유지문감식 자동화 프로그램 데이터베이스의 목록	223
그림 3.2.27	유지문감식 자동화 프로그램 파일메뉴	224
그림 3.2.28	유지문감식 자동화 프로그램 데이터분석 메뉴	226
그림 3.2.29	유지문감식 자동화 프로그램 GC오버레이 기능	228
그림 3.2.30	유지문감식 자동화 기반 프로그램 GC오버레이 기능	229
그림 3.2.31	유지문감식 자동화 프로그램 GC PW플롯 구현	231
그림 3.2.32	유지문감식 자동화 프로그램 MS크로마토그램 비교 기능 ..	233
그림 3.2.33	Chemical interpretation: PC Loadings	237
그림 3.2.34	Source identification: model 1-PC1	238

표 차 례

표 1.1.1	1970년-2004년까지 국가별 7톤 이상 유조선 유류유출사고 발생 횟수(ITOPF, 2005)	1
표 1.1.2	최근 5년간 국내 불명해양오염사고 현황	4
표 2.1.1	GC를 이용한 모의 증류 국제표준시험법	19
표 2.1.2	GC를 이용한 모의 증류 시험 결과	20
표 2.1.3	모의 증류 시험 결과	25
표 2.1.4	메소코즘을 활용한 하·동계 유출유 풍화 실험 조건	35
표 2.1.5	FT-IR 스펙트럼 1800-1200 cm^{-1} 파장 범위에서의 변화	42
표 2.2.1	통합 모델을 위한 기름 종류에 따른 분류	75
표 2.2.2	API지수를 이용한 수입 원유 50종 분류	82
표 2.2.3	점도(50 $^{\circ}\text{C}$)를 이용하여 선박연료유(MFO) 분류	85
표 2.4.1	PC-1과 방향족 성분(aromatic content)와의 상관관계	116
표 2.4.2	PC-1 및 PC-2의 resin content 및 밀도와의 상관관계(셀룰로오스)	128
표 2.4.3	PC-1 및 PC-2의 resin content 및 밀도와의 상관관계(셀룰로오스)	129
표 2.4.4	SVM 분석에 의한 교차 검증 결과	133
표 3.1.1	실험에 사용된 시료 정보	140
표 3.1.2	광분해 유류와 실제 유출유에서 계산한 평균 m/z 값	150
표 3.1.3	DBE ≤ 4.5 이하인 피크의 절대 존재량 합과 O_5S_1 및 O_6S_1 클래스 화합물의 DBE > 4.5 인 피크 절대 존재량 합과 그 비율	156
표 3.1.4	이 연구에 사용된 시료 정보	164
표 3.1.5	각 DEW 시료의 16종 PAHs 농도	173

표 3.1.6	2017년 라운드 robin 테스트 결과	182
표 3.2.1	Raw-Data Information Class	201
표 3.2.2	에이질런트와 시마즈 GC에서의 CDF파일 추출	204
표 3.2.3	분석 모듈에서 구현된 MS PW 테이블	235
표 3.2.4	분석 모듈에서 구현된 DRs 테이블	236

부 록

부록 1	확보된 수입 원유, 석유제품유, 석박기인유의 온도에 따른 점도 측정 결과	244
부록 2	메소코즘 실험에서 풍화된 유류의 SARA 분석 결과	251
부록 3	메소코즘 실험에서 풍화된 유류의 FT-IR 스펙트럼	254
부록 4	메소코즘 실험에서 풍화된 유류의 Spectrofluorometer 스펙트럼	265
부록 5	메소코즘 실험에서 풍화된 유류의 GC/FID 크로마토그램	278
부록 6	메소코즘 실험에서 풍화된 유류의 GC/MS 크로마토그램	289
부록 7	모의 증류 측정 결과	383
부록 8	사용자 유류 D/B 구축	399

제 1 장 서론

1.1 연구개발의 필요성

국내 유조선 선주 오염연맹 (International Tanker Owners Pollution Federation, ITOPF)의 통계에 의하면 최근 10년간 세계적으로 700톤 이상 대규모 유출사고는 감소 추세이나, 중소규모 사고는 지속적으로 발생하고 있다. 7톤 이상 오염사고 발생빈도는 우리나라가 1990년대에는 세계 1위, 2000년대에는 브라질에 이어 세계 2위 수준으로 높다(표 1.1.1).

표 1.1.1 1970년-2004년까지 국가별 7톤 이상 유조선 유류유출사고 발생 횟수(ITOPF, 2005)

국가	유조선 유출사고 발생 횟수 (단위: 건)				
	1970년대	1980년대	1990년대	2000년대	합계
브라질	7	9	7	6	29
캐나다	12	18	6	0	36
독일	9	9	5	3	26
일본	39	29	14	4	86
네덜란드	20	15	6	0	86
싱가포르	20	15	6	0	41
한국	1	10	19	4	34
스웨덴	19	9	5	0	33
영국	34	27	16	2	79

2000년대 들어서는 전 세계적으로 대규모 유류유출사고 발생 빈도가 점차 감소하고 있으나, 국내 국내의 경우 최근 10년간 연평균 발생건수 277건, 연평균 유출량 540 kL 규모로 지속적인 사고 발생하고 있다(그림 1.1.1). 대규모 유류사고의 가능성은 항상 존재하며, 단 한 건의 사고도 국가의 자연자원과 환경에 수십 년까지 지속되는 막대한 피해를 끼칠 수 있기 때문에 이에 대비한 연구개발 또한 상시적으로 유지되고 갱신되어야 한다. 특히, 황해의 해상교통량이 급격히 증가하면서 중국에서 크고 작은 규모의 유류사고가 자주 발생하고 있어 관할해역 보전을 위해 해양유류오염 분야 연구개발이 지속되어야 할 필요성이 있다.

그림 1.1.1 최근 10년간 해양오염사고 발생건수(건) 및 유출량(kL)

해양오염 발생 시 행위자 불명¹⁾인 경우, 해양환경관리법 행정규칙 훈령 제225호(해양오염조사 규칙)²⁾에 따라 현장조사활동 및 감식·분석을 통하여 원인행위자를 밝혀내어야한다. 그러나 이러한 불명오염은 사고조사 제약 요소들이 따른다. ① 기름오염 발견에 장시간 소요 시(무인도 등) 대상 선박이 많으며, 사고 선박·시설에서 유출 흔적제거로 혐의선박 조사에 어려거나, ② 유출된 기름의 경시변화³⁾ 및 이물질 혼입에 따른 정확한 감식 및 분석 어렵다. ③ 오염현장 인근 혐의선박이 외국으로 출항하거나 증거를 인멸할 수 있어 신속한 조사가 필요하기 때문에 미적발율이 높다(표 1.1.2). 이에 따라 현장에서 신속한 조사가 필요하며, 이를 위한 현장 유지문 감식 시스템 개발이 요구된다. 현재까지 현장감식요원이 사고초기 현장에서 활용할 수 있는 신속대응기술은 시료채취 외에는 없으며, 현장방제 지원 및 행위자 적발을 위한 기술개발이 필요하다.

-
- 1) 불명해양오염: 오염물질이 해양에 배출되어, 선박 및 해양시설 등으로부터 유출 흔적이나 목격자 등이 없어 현장에서 쉽게 오염원을 밝혀내기 어렵다고 판단되는 오염
 - 2) 국민안전처 훈령 제1호(해양오염조사 규칙): 해양환경관리법에서 정하는 오염물질이 해양에 배출될 시 오염원 및 행위자를 신속히 밝혀내기 위한 조사 활동 등을 규정
 - 3) 경시변화(weathering changes): 유출된 기름이 시간경과에 따라 여러 가지 물리·화학·생물학적 영향으로 변화되는 과정

표 1.1.2 최근 5년간 국내 불명해양오염사고 현황

구분 년도	오염사고	불명해양오염사고 (단위: 건)			
		소 계	행위자 적발	자체종결	미적발율
계	1,257	60	23	37	61.2%
'15	250	29	12	17	58.6%
'14	215	7	2	5	71.4%
'13	252	4	2	2	50.0%
'12	253	5	3	2	40.0%
'11	287	15	4	11	73.3%

현재는 현장에서 시료 채취 후 실험실에서 분석이 진행되며, 결과 제출까지 1일 이상 소요된다. 국내·외에서 개발되어 활용 중인 대부분의 유지문감식기법들은 고가의 분석 장비와 전문 분석인력이 필요하며, 현장에서 활용 가능한 분석기법은 극히 제한적인 상황이다. 현장에서 행위자 색출을 위해 필요한 자료 생산을 위해서는 이동식 분석장비를 이용한 현장 분석이 필수적이거나, 기존 분석장비의 경우 형광 혹은 적외선 스펙트럼 분석 등의 단순 분석 위주로 실제 유지문감식에 적용할 수 없다. 이동식 분석장비의 한계점을 극복할 수 있는 신규 분석기법 개발이 요구되며, 최근 연구개발이 활발히 진행되고 있는 케모메트릭과 이동식 분석장비를 결합한 분석기법을 현장용 유지문감식 분야로 응용할 필요가 있다.

국내의 유지문감식 분석기술은 30년 이상의 역사를 가지고 있으나, 분석인력의 잦은 이동, 투자 미흡 등의 요인으로 낙후되어

있으며 유지문감식의 신뢰도 또한 선진국에 비해 낮은 수준이다. 특히, 정밀 유지문감식의 경우 분석과 감식에 장시간이 소요되고 분석자의 주관적 판단에 따라 감식결과가 상이할 수 있어 과학적이고 체계적인 감식 프로토콜과 분석 시스템 개발이 필요하다(그림 1.1.2).

유럽연합의 경우 OSPAR협약⁴⁾에 따라 유지문감식의 표준화를 위한 전문가 그룹(OSINet⁵⁾이 조직되어 있으며, 이들을 중심으로 유지문감식 프로토콜이 제정되고 업데이트되고 있다. 또한 OSINet에서는 전세계 유지문감식 전문가들을 대상으로 라운드로빈 테스트를 진행하고 결과 공유를 위한 회의를 매년 개최하고 있다. 아시아에서는 중국과 한국에서 라운드로빈 테스트에 참여하고 있으며 국제 전문가들과 최신 감식기술 동향에 대한 정보를 공유하고 있다.

4) OSPAR 협약: 북동대서양 해양환경보호를 위한 협약

5) OSINet: Oil spill identification network

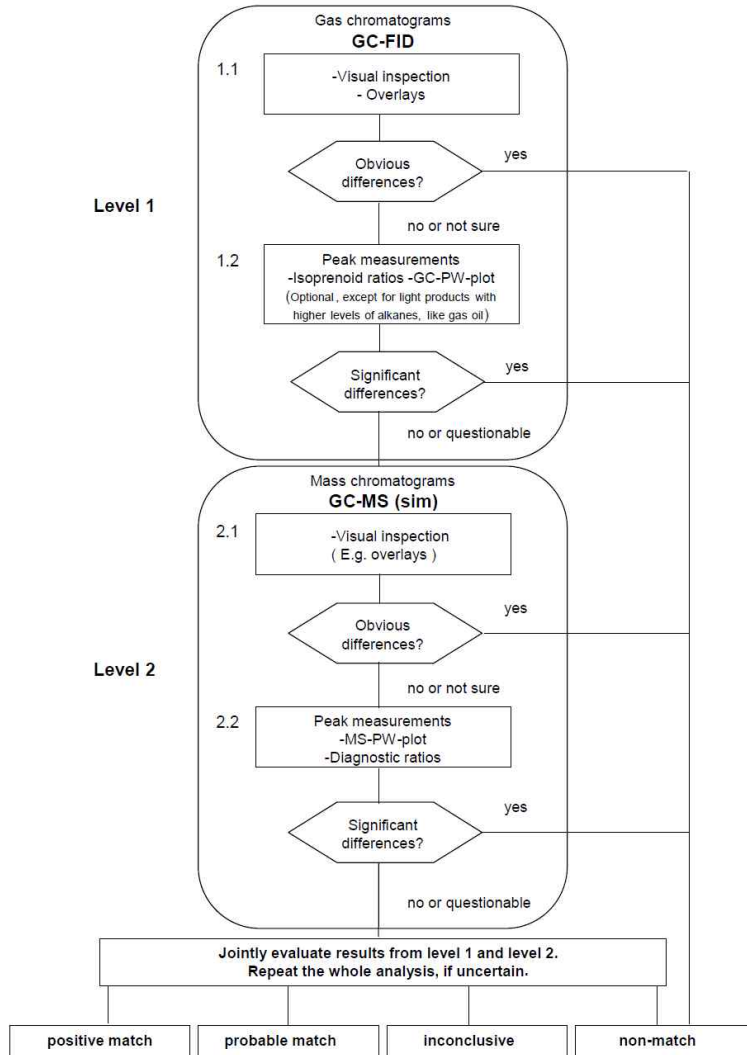


그림 1.1.2 유럽연합의 유지문감식 표준 프로토콜

1.1.1 연구개발 목표

본 연구는 국내·외의 최신 연구성과를 반영하여 현장에서 유출유를 신속하게 분석하여 행위자 선별 및 혐의 선박을 압축할 수 있는 현장용 유지문감식시스템 개발과 선진국 수준의 신뢰도를 가지는 표준화된 유지문 분석 프로토콜 개발 및 객관적이고 신속하게 감식할 수 있는 자동화 프로그램 개발을 목표로 한다(그림 1.1.3).

영역선박압착

인속인 재료처리, 감악정확도 향상

그림 1.1.3 유지문 감식 선진화기법 개발

1.1.2 연구개발 내용

가. 현장용 유지문감식 시스템 개발 [그림 1.1.4]

- 1) 수입 원유, 유통 제품유 및 선박기인 유류 등의 물성·화학적 조성 D/B 구축
- 2) 유출유의 풍화에 따른 물성·화학적 조성 변화 예측 프로그램

- 3) 간단한 분석장비와 케모메트릭을 접합하여 유류의 물성 및 화학적 조성을 예측할 수 있는 프로그램
- 4) 이동식 분석장비와 현장용감식 프로그램이 결합된 현장용 유지문감식 시스템

나. 유지문감식 자동화 프로그램 개발 (그림 1.1.5)

- 1) 선진국 수준의 신뢰도를 가지는 유지문감식 프로토콜 개발
- 2) 최근의 연구 성과를 반영한 신규 유지문 화합물 탐색 및 통계기법을 적용한 최신 유지문 감식기법 개발
- 3) 선진국 유지문감식 자동화 프로그램 벤치마킹을 통한 국산 프로그램 개발 및 현장 보급

✓ 최종 결과물: 유종별 물성/화학적 조성 D/B
현장용 감식 프로그램

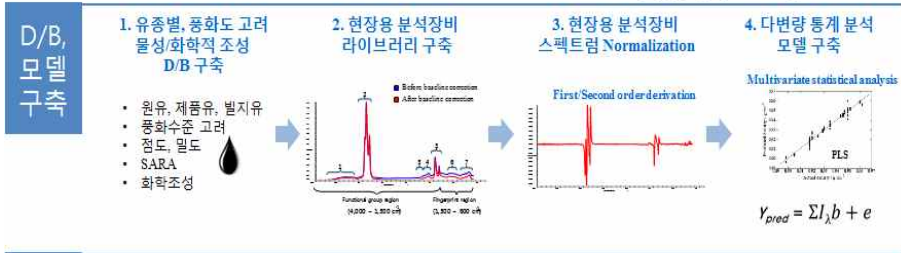


그림 1.1.4 현장용 유지문감식 시스템 개발 개요

✓ 최종 결과물: 한국형 유지문감식 프로토콜
유지문감식 자동화 프로그램

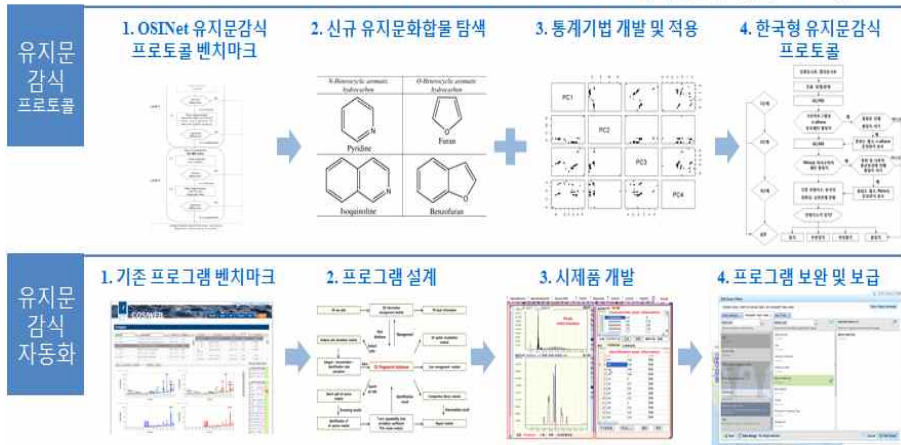


그림 1.1.5 유지문감식 자동화 프로그램 개발 개요

제 2 장 현장용 유지문감식 시스템 개발

2.1 수입원유 및 유통 제품유 물성, 화학적 D/B구축

2.1.1 원유, 제품유 및 선박사용 유류 D/B 구축

현장용 유지문감식 시스템 개발을 위해 수입원유, 정유사 선박 연료유 및 선박기인 유류의 물리·화학적 조성 데이터베이스 구축이 필수적이다. 선박 내 연료유는 동일한 연료유가 급유되어도 선박 내에서 채취된 연료유와 다른 물리·화학적 특성을 보이는 경우가 있다. 선박 내에서 유사 연료유와의 혼합, 연료유와 보조기유를 저장하는 서비스탱크에서의 혼합 등에 의한 차이가 있으며 특히, 선박 내 슬러지, 빌지유 같은 유성혼합물은 수분, 연료유, 윤활유, 기타 폐유 등으로 혼합된 형태가 많다. 이에 따라 실제사고 시 유출 가능성이 높은 유류성분, 즉 선박에서 사용되는 다양한 유종에 대한 D/B 구축이 필요하다.

당해연도에는 기 확보된 유류에서 밀도계, 점도계, 황분분석기 등을 이용한 물성측정과 함께 TLC-FID, GC-FID, GC-MS 등을 이용한 화학적 조성을 측정하여 데이터베이스를 구축하였다. 이와 함께 대표적인 현장용 분석 장비인 FT-IR, NIR, 레이저형광검출기, 형광분광광도계를 활용하여 스펙트럼 자료를 확보하였다. 현장 또는 벤치탑형 기기들에서 도출되는 스펙트럼 정보와 실측된 물성·화학적 조성 D/B는 케모메트릭기법에 적용하여 예측모델을 개발하기 위한 자료이다. 다양한 종류의 유종에서 실측된 물리적 특성과 화학적

특성은 예측 모델식 구현과 모델 검증을 위해 사용된다.

수입원유 50종, 정유사 선박연료유 12종, 그리고 선박기인 유류 64종에 대해 물성(밀도, 동점도, 황분 등)과 화학적 조성(SARA, 탄소수, PAHs조성)에 대한 정보를 확보하였다. 데이터베이스로 구축된 자료는 실측값으로 모델을 활용하여 예측값을 유추하기 위한 참값에 해당하기 때문에 표준화된 시험법과 분석된 자료의 검정이 요구된다. 선박기인 유류의 경우 일부 빌지, 슬러지 같은 유성혼합물은 높은 수분 함량, 입자상 물질 등과 혼합된 특성을 가지고 있어 정확한 물성측정이 불가하였다. 이에 따라 유류의 물성·화학적 조성 예측용 데이터베이스에는 이들 자료를 제외하였다. 분석과 검증이 완료된 자료는 케모메트릭을 활용한 유류 물리·화학적 특성 예측모델 개발을 위한 자료로 활용하였다.

가. 국내 유통 선박용 제품유 D/B구축

국내 정유사 (GS, 현대오일뱅크, S-OIL, SK)에서 확보된 선박용 연료유(MGO, MDO, MFO-180, MFO-380)에 대하여 물성과 화학적 조성 데이터베이스를 구축하였다. 선박 연료유는 동급의 연료유라도 정유사별, 생산 시기별 조금씩 다른 특성을 보인다. 이러한 특성 차이는 증류에 사용된 원유의 종류, 혼합 비율, 그리고 기타 여러 요소에 기인한다. 그림 2.1.1에는 국내 정유사별 MFO 180의 GC-FID크로마토그램을 나타내었다. MFO 180의 연료유 품질은 만족하지만 화학적 조성이 전혀 다른 것을 확인 할 수 있다. 이와 같이 물리적 특성이 유사한 동급 유종의 화학적 특성이 너무 다양하

기 때문에 케모메트릭을 활용한 현장 유지문감식 시스템 개발을 위해서는 다양한 유종에 대한 데이터베이스 확보가 지속적으로 필요하다. 당해연도에는 해양경찰청 연구센터의 도움을 받아 각 정유사별 생산되는 선박 연료유를 확보하였다. 확보된 선박 연료유는 전년도에 분석했던 자료와 함께 케모메트릭을 활용한 유류 물리·화학적 특성 예측모델의 정확도 향상을 위한 자료로 업데이트하여 사용될 예정이다.

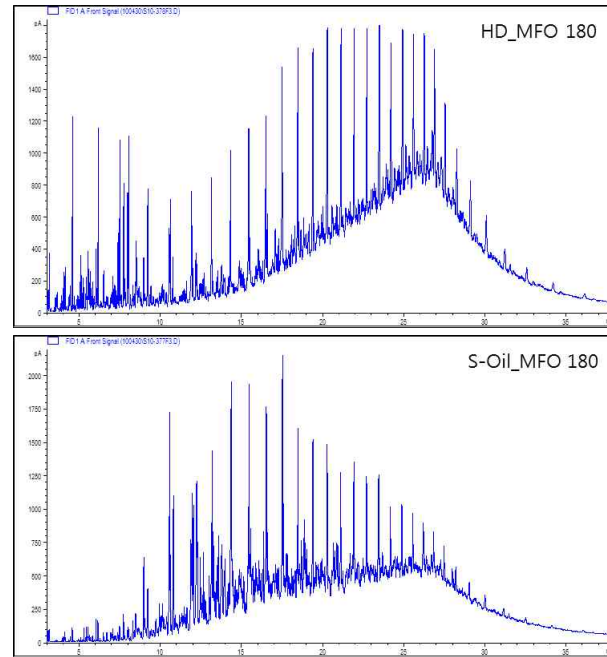
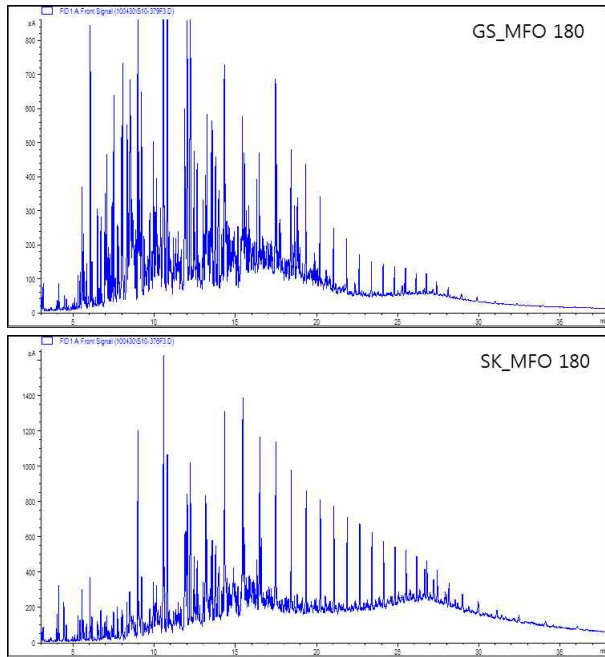


그림 2.1.1 국내 정유사별 MFO 180의 GC-FID크로마토그램 차이

나. 전년도 확보된 유류 물성, 화학적 조성 추가 D/B구축

전년도에 확보한 유류는 밀도계, 점도계, 황분분석기 등을 이용한 물성측정과 함께 TLC-FID, GC-FID, GC-MS 등을 이용한 화학적 조성을 분석하여 데이터베이스를 구축하였다. 그리고 유출경과시간 추정을 위해 실제환경과 유사한 메소코즘 시설에서 이란산 원유, MFO 180, MGO, 윤활유에 대한 풍화유의 데이터베이스를 구축하였다. 메소코즘 실험의 경우 시료 수, 노출조건, 환경변수 등의 요인으로 대표적인 단일 유종만 실험이 가능하였다. 이를 보완하기 위해 ADIOS2 모델을 활용한 유출경과시간 추정을 추가로 진행하였다.

ADIOS2에 요구되는 물성자료는 API, 밀도, 점도, 유동점 및 distillation cuts 자료 등이다. 당해연도에는 온도에 따른 유류의 점도 자료와 모의증류법 (simulated distillation system, SIMDIS)을 활용한 distillation cuts 정보를 확보하였다.

수입원유 50종, 정유사 선박연료유 12종, 그리고 선박기인 유류 64종에 대하여 RheoSense사의 점도계 (microVISCTM)와 온도컨트롤러 (HVROC-T)를 이용하여 20℃, 30℃, 40℃, 50℃에서의 점도를 측정하였다(그림 2.1.2). 점도는 유류의 풍화를 예측하는데 중요한 자료로 활용이 된다. 점도는 온도의 함수로 온도가 높으면 점도는 감소하고 온도가 낮으면 점도가 증가하게 된다. 각 유류의 점도와 온도의 상관관계를 구축하면 측정하기 어려운 저온에서의 점도가 유추 가능하다. 이러한 온도에 따른 점도값은 ADIOS2 풍화모델에 중요한 인자로 작용한다.



그림 2.1.2 점도 측정에 사용된 *microVISC*TM와 온도 컨트롤러 (HVROC-T)

추가적으로 ADIOS2를 이용한 예측 모델의 정확도를 위해서는 distillation cuts 자료가 요구된다. 그림 2.1.3은 ADIOS2 모델에 동일한 유출유, 해상조건, 유출량을 입력하고 distillation cuts 자료의 유무에 따라 예측결과의 차이를 보여준다. 사고 초기 가장 우세한 증발, 분산, 용해 등 물리적인 과정 예측모델식의 경우 비등점이 낮은 저분자량 화합물의 존재 정도(%mass)에 따라 예측 결과가 달라질 수 있다.

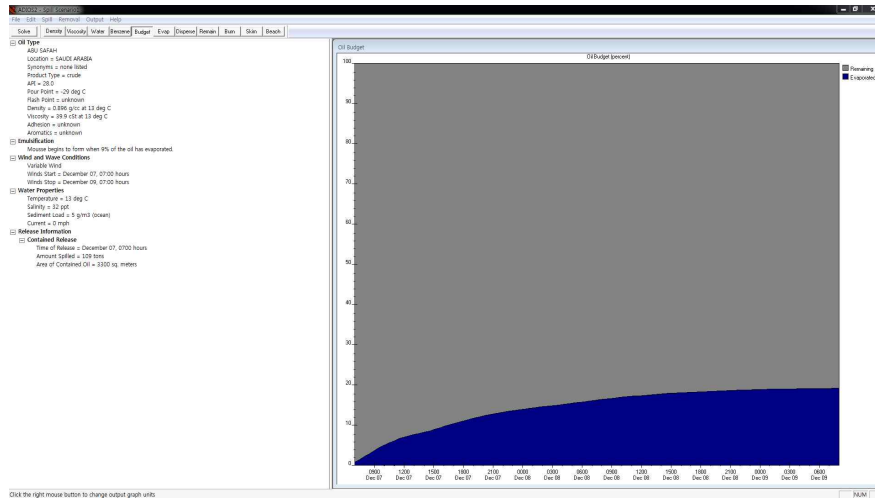
Distillation cuts은 true boiling point(TBP)에 기반으로 하여 일반적으로 끓는점에 따라 증류분액을 나눈다. TBP는 정유와 석유화학

분야에서 매우 중요한 자료로 증류공정에서 distillation cut point와 공정 제어를 위한 유용한 정보를 제공한다. 정유공정에서는 원유를 도입하여 증류탑에서 증류하기 전에 모의 증류 분석법(SIMDIS)를 이용하여 cut point와 그에 따른 제품유의 수율을 예측 할 수 있다.

가스크로마토그래피를 이용한 모의 증류 분석법은 석유 정제에서 공급 원료의 끓는점 분포 특성을 쉽게 예측 가능하게 한다. 모의 증류 가스크로마토그래피 분석은 비극성 가스크로마토그래프 컬럼을 이용하여 등유, 디젤유 및 중유, 원유 등과 같은 석유 분획의 비등점 분포를 분석한다. 이 분석 결과를 활용하기 위해서는 피크 integration, 증류 곡선 계산 및 시뮬레이션 수행이 요구되어 전문적인 SIMDIS 소프트웨어가 필요하다. GC를 이용한 모의 증류 국제표준시험법에 대한 시료 정보를 표 2.1.1에 제시하였다. 모의 증류 시험법은 시료에 따라 각기 다른 표준 분석 방법과 기능들이 요구된다.

가스크로마토그래피를 이용한 모의 증류 분석법은 알려진 비등점을 갖는 탄화수소의 혼합물(파라핀계 화합물)을 분석하여 머무름 시간과 비등점에 대한 관계를 이용하여 검정 곡선을 만들 수 있다.

a. 사우디아라비아산 Abu safah원유 (distillation cuts 자료 무)



b. 사우디아라비아산 Abu safah원유 (distillation cuts 자료 유)

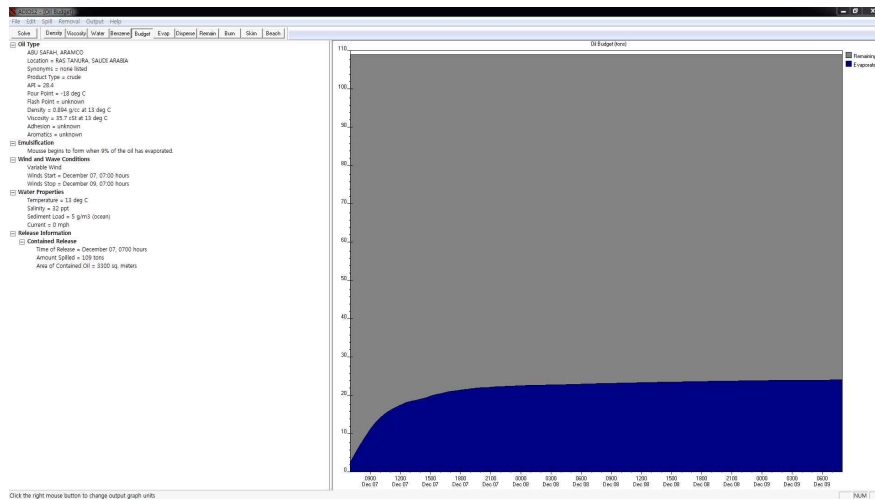


그림 2.1.3 동일한 유출 원유에서 distillation cuts 자료의 유무에 따른 물질수지 예측 차이

표 2.1.1 GC를 이용한 모의 증류 국제표준시험법

시험법	탄소수	시료
JIS K 2254		Kerosene, diesel oil
ASTM D 2887	nC5 to nC44	Jet oil, Diesel oil
ASTM D 3710 ASTM D 7096	nC3 to nC15	Gasoline, naphta
ASTM D 6417	nC8 to nC60	Lubricating oil, base stock oil
ASTM D 7213 (Extended D2887)	nC ₇ to nC ₆₀	Lubricating oil, base stock oil
ASTM D 6352	nC ₁₀ to nC ₉₀	Lubricating oil, base stock oil
EN 15199-1	nC ₇ to nC ₁₂₀	Lubricating oil, base stock oil
ASTM D 5307	nC44 max.	Crude oil (internal standard method)
ASTM D 7500	nC ₇ to nC ₁₁₀	Crude oil
ASTM D 7169 EN 15199-2	nC ₇ to nC ₁₁₀	Crude oil (external standard method, nC ₁₂₀ max. for EN)
EN 15199-3	nC ₁₂₀ max.	Crude oil (external standard method+backflushing)

본 연구에서는 Agilent GC ChemStation B.04.03 프로그램을 활용하여 간이 모의 증류 시험법을 적용하였다. 이 시험법은 ASTM D2887을 기초로 일반 GC 자료를 활용하는 방법이다. 표 2.1.2는 n-알칸 표준물질과 원유를 활용하여 GC로 분석한 C8~C46의 머무름 시간을 제시하였다. GC를 이용하여 표준물질과 원유를 반복 분석하여 머무름 시간의 재현성(± 0.03 min)을 평가하였다. 분석된 자료는 프로그램의 “subtract blank run”을 수행하여 background 시그널을 보정하여 활용하였다. 각 유류에 대한 GC/FID 결과에 background 시그널을 보정하지 않으면 UCM으로 나타나는 부분이 분획량 산정에서 과대평가 될 수 있다. 본 분석법은 주로 경질유에 적합하며, 잔사유 성분이 많은 중질유에 적용하기는 힘들다.

기 확보된 선박연료유의 중심으로 본 모의 시험법을 적용하였다. 그림 2.1.4는 알칸 표준물질과 원유를 이용하여 n-알칸의 비등점과 머무름시간에 대한 상관관계를 나타내었다. 그림 2.1.5에 제시한 바와 같이, 분획량(%)은 미지 시료에 대한 크로마토그램의 전체 면적을 동일한 시간 간격으로 나누고 각 시간 간격의 면적을 계산함으로써 얻을 수 있다. 각 시간 간격의 분획량 비율은 시간 간격에 대한 면적 값을 전체 면적으로 나눈 값이다.

표 2.1.2 GC를 이용한 모의 증류 시험 결과

		탄소수	머무름시간	Boiling Point (°F)	Boiling point [°C]
			± 0.03 min		
n-Ethane	C2	2		-127.5	-89
n-Propane	C3	3		-44	-42
n-Butane	C4	4		32	0
n-Pentane	C5	5		97	36
n-Hexane	C6	6		156	69
n-Heptane	C7	7		209	98
n-Octane	C8	8	3.336	259	126
n-Nonane	C9	9	4.992	303	151
n-Decane	C10	10	6.541	345	174
n-Undecane	C11	11	8.045	385	196
n-Dodecane	C12	12	9.462	421	216
n-Tridecane	C13	13	10.792	455	235
n-Tetradecane	C14	14	12.046	489	254
n-Pentadecane	C15	15	13.23	520	271
n-Hexadecane	C16	16	14.352	549	287
n-Heptadecane	C17	17	15.418	576	302
n-Octadecane	C18	18	16.434	601	316
n-Decadecane	C19	19	17.402	626	330
n-Eicosane	C20	20	18.324	651	344

n-heneicosane	C21	21	19.21	673.5	356
n-Docosane	C22	22	20.058	696	369
n-Tricosane	C23	23	20.871	716	380
n-Tetracosane	C24	24	21.656	736	391
n-Pentacosane	C25	25	22.411	755	402
n-Hexacosane	C26	26	23.138	774	412
n-Heptacosane	C27	27	23.841	791	422
n-Octacosane	C28	28	24.522	808	431
n-Nonacosane	C29	29	25.177	824	440
n-Triacontane	C30	30	25.811	840	449
n-Hentriacontane	C31	31	26.424	855.5	458
n-Dotriacontane	C32	32	27.025	871	466
n-Tritriacontane	C33	33	27.603	884.5	474
n-Tetratriacontane	C34	34	28.167	898	481
n-Pentatriacontane	C35	35	28.714	911.5	489
n-Hexatriacontane	C36	36	29.243	925	496
n-Heptatriacontane	C37	37	29.764	936.5	503
n-Octatriacontane	C38	38	30.28	948	509
n-Nonatriacontane	C39	39	30.859	960	516
n-Tetracontane	C40	40	31.524	972	522
n-Hentetracontane	C41	41	32.291	982.5	528
n-Dotetracontane	C42	42	33.186	993	534
n-Tritetracontane	C43	43	34.214	1003	539
n-Tetratetracontane	C44	44	35.437	1013	545
n-Pentatetracontane	C45	45	36.88	1023	551
n-Hexatetracontane	C46	46	38.536	1033	556

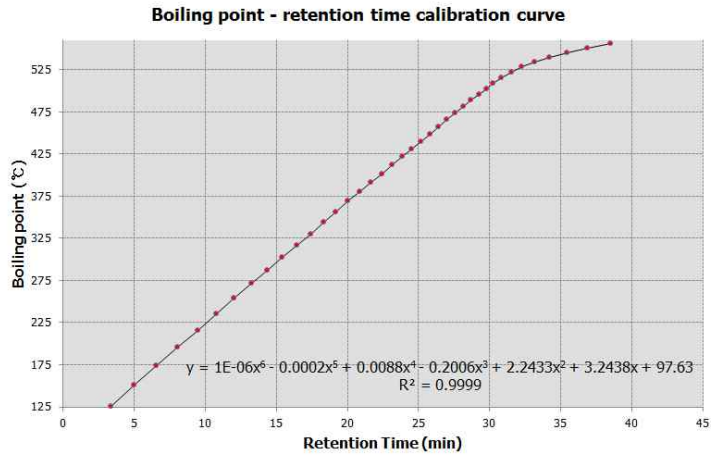


그림 2.1.4 알칸 표준물질 (nC8~nC40)의 비등점과 머무름 시간을 이용한 검정곡선

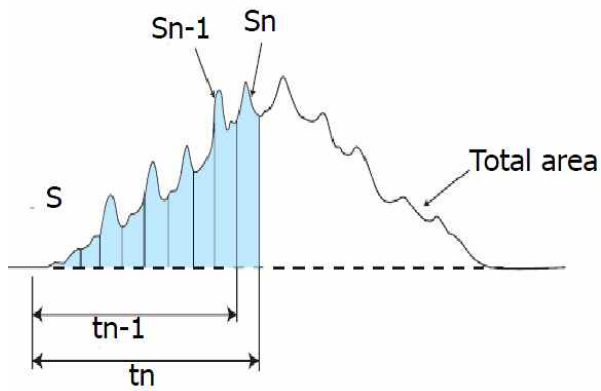


그림 2.1.5 SIMDIS에서 증류 분획량 산정하는 방법

위와 같은 방법으로 선박기인유의 분획량 산정하였다. 그림 2.1.6은 GC ChemStation B.04.03으로 MFO-180을 각 피크 간격에 대한 면적 값을 구한 결과이다.

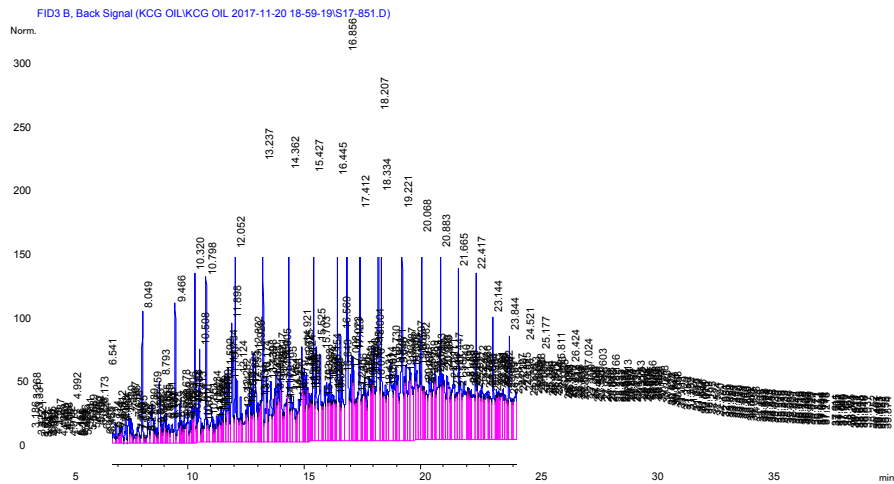


그림 2.1.6 Agilent사 chemstation을 이용한 모의증류 산정 방법

각각의 비등점 범위에서의 용리 분획량(%)은 머무름 시간과 비등점 검정 곡선으로부터 결정될 수 있고, 분획량(%)과 비등점 사이의 관계는 증류 곡선을 생성하는데 사용된다. 그림 2.1.7은 MFO-180에 대한 증류 곡선이다. 이 방법은 시료의 모든 성분이 가스크로마토그래피 컬럼에서 용출될 때 적용되므로 총 면적 법(total area method)이라고 한다. 본 분석법으로 가능한 비등점 범위는 대략 120 ~ 560 °C 범위이다. 현재 오븐의 온도프로그램(40 ~ 325 °C) 조건에서 모두 용출되지 않을 경우에는 시험 결과에 오차가 발생

한다. 본 분석법에서 적용이 어려운 시료는 윤활유, 윤활유와 혼합된 시료, 원유 시료, 그리고 중질유 비율이 높은 시료이다.

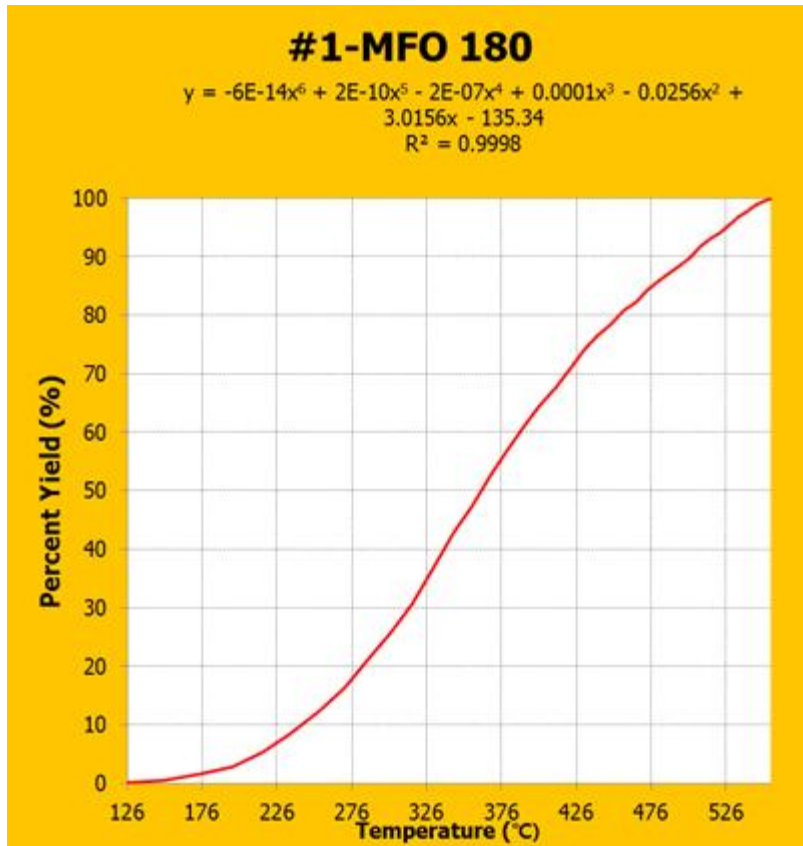


그림 2.1.7 Chemstation을 이용한 distillation curve 작성

ADIOS2의 custom oil library에서는 원유, 정제유에 대하여 구축

할 수 있으며 정제유를 D/B화하기 위해서는 밀도, 점도 그리고 distillation cut이 필수로 입력이 되어야 한다. 동일하게 분류되는 정제유는 유사한 범위의 distillation cut을 가지기 때문에 본 분석법으로 적용이 어려운 시료는 ADIOS2의 standard oil에 구축된 자료를 참고하여 입력하였다. 확보된 시료는 개별 증류곡선을 작성하고 결과는 표 2.1.3과 같다. 현재 제시된 표에는 MFO-180, 윤활유, 빌지, 그리고 슬러지에 대한 결과를 제시하였다. MFO 계열의 경우 문헌에 의하면 비등점이 700°C에 근접해야 82 ~ 90%의 분획량(% mass)을 가지는 것으로 알려져 있다(jokuty et al., 1999). 그리고 200°C에서는 2%, 250°C에서는 12% 이상, 300°C는 24% 이상의 범위이다. Marine gas oil, diesel은 문헌에 제시되어 있는 범위의 수준이다.

모든 유류에 대한 모의 증류 시험 결과를 부록 7에 정리하였다. 분석된 결과는 ADIOS2의 custom oil library에 distillation cut 부분에 입력하였다. 자세한 내용은 “ADIOS2 모델을 이용한 유출 경과 시간 추정” 부분에서 ADIOS2의 활용과 custom oil library에 대하여 다루었다.

표 2.1.3 모의 증류 시험 결과

Boiling point [°C]	MFO 180	LO-SAE30 (Used)	Bilge	Sludge
126	0.2	0.0	0.0	0.0
151	0.6	0.1	0.2	0.1
174	1.6	0.2	0.5	0.6
196	2.8	0.3	0.9	1.1
216	5.2	0.4	1.5	2.1

235	8.5	0.4	2.2	2.9
254	12.3	0.5	3.1	4.2
271	16.5	0.6	4.3	5.5
287	21.2	0.7	5.7	6.7
302	25.9	0.8	7.4	8.0
316	30.7	0.9	9.3	9.3
330	36.7	1.6	11.9	10.9
344	42.9	2.3	14.3	12.5
356	47.3	2.5	16.1	13.6
369	52.6	2.9	17.9	14.7
380	56.9	3.3	19.6	15.8
391	61.0	4.1	21.5	17.1
402	64.5	5.0	23.4	18.5
412	67.7	6.2	25.4	20.0
422	70.7	7.7	27.6	21.5
431	74.1	9.8	29.9	23.6
440	76.5	12.4	33.1	25.7
449	78.4	15.7	35.3	28.3
458	80.6	20.4	39.6	32.4
466	82.3	24.6	42.9	35.8
474	84.2	32.1	48.6	41.6
481	85.8	40.0	53.5	47.8
489	87.1	48.0	59.3	54.3
496	88.6	54.6	64.9	61.6
503	89.9	64.5	69.1	66.3
509	91.6	71.5	75.0	72.3
516	93.0	77.4	79.5	78.1
522	94.0	82.5	82.9	82.3
528	95.4	87.3	86.8	86.9
534	96.7	91.3	89.9	89.6
539	97.7	94.4	93.0	92.7
545	98.7	97.0	95.3	95.2
551	99.4	98.8	97.1	97.3
556	99.9	99.8	99.0	99.0

2.1.2 AIDIOS2 모델을 이용한 유출 경과시간 추정

가. AIDIOS2의 사용자 유류 D/B 구축

AIDIOS2(Automated Data Inquiry for Oil Spills)는 방제자 및 긴급계획 수립자를 위한 유류사고 초기의 대응도구로 제작된 모델이다. 약 1,000종 이상의 유류에 대한 라이브러리와 단기간의 유류의 거동모델 및 방제 모델을 포함하고 있어 유출된 유류의 해양 환경 내 잔류량의 추정과 방제전략의 수립에 활용될 수 있도록 구성되어 있다.

본 연구는 AIDIOS2의 거동모델을 이용하여 유출경과시간을 추정하기 위한 목적으로 진행되었다. 모델을 구동하려고 하면, oil type, wind and wave condition, water properties, release information에 대한 정보가 요구된다(그림 2.1.8). 이 중에서 유출유가 되는 oil type에 대한 정보가 이 모델에서 중요한 요소이다. AIDIOS2에는 “Spill” 탭에 들어가면 기본으로 “standard oils(표준 유류)” 라는 라이브러리가 기본으로 내장되어 있다. 그리고 “custom oils(사용자 유류)” 이라는 추가 항목이 있다. 초기 설치 시에는 이 사용자 유류는 공백으로 있으며, 추가하기로 입력이 가능하다. 그리고 생성되어진 파일을 복사하여 넣으면 활용 가능하다. 당해연도에는 전년도에 확보한 유류 D/B와 추가로 구축한 D/B를 활용하여 AIDIOS2의 사용자 유류에 라이브러리를 진행하였다.

AIDIOS2모델의 예측 정확도를 위해 기존에 구축된 자료 이외에

온도에 따른 점도와 distillation cuts에 대한 정보를 추가로 구축하였다. 현재 수입원유 50종, 정유사 선박연료유 12종, 그리고 선박기인 유류 64종에 대해서는 전년도 구축된 정보를 입력하여 데이터베이스화하였다(그림 2.1.9).

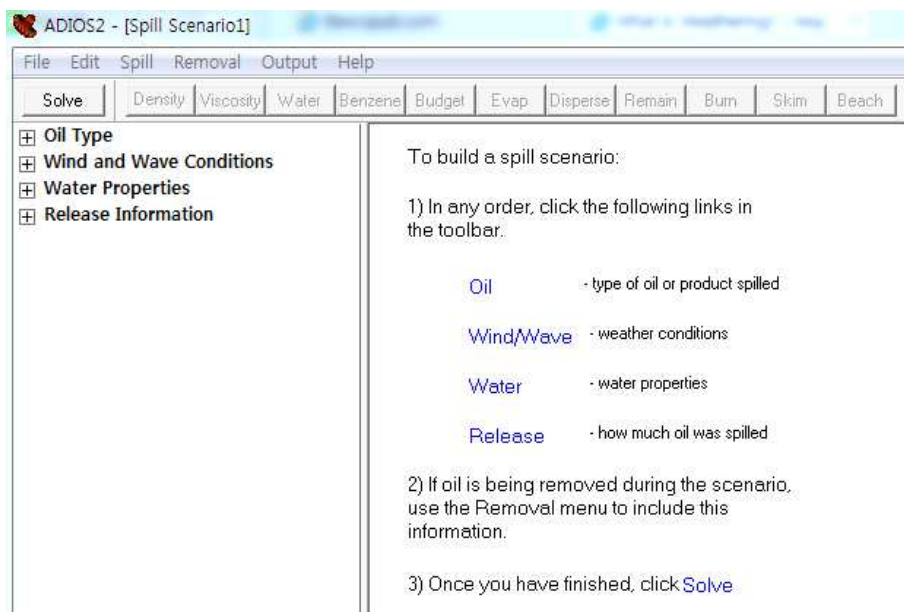
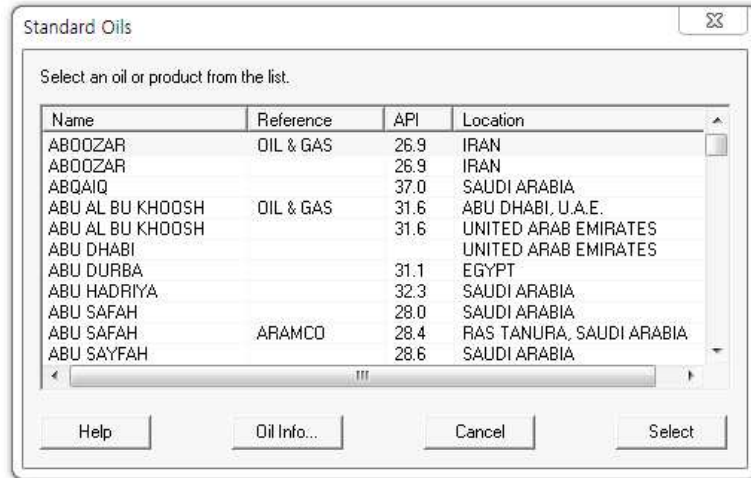


그림 2.1.8 ADIOS2 메인화면

a. Standard Oils D/B



b. Custom Oils D/B

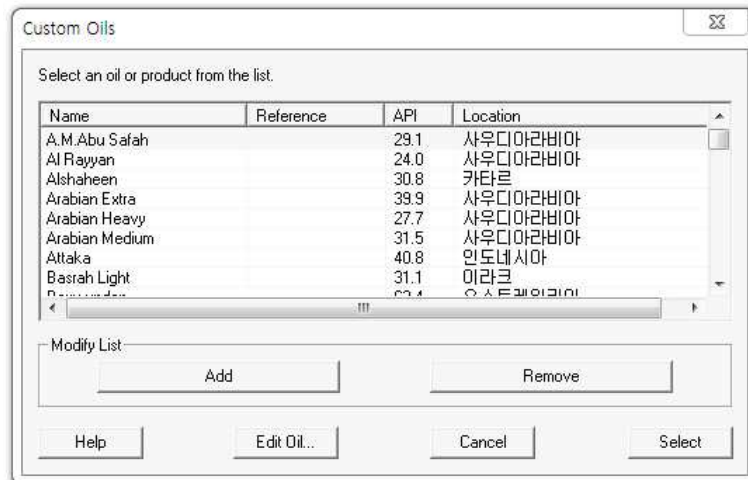


그림 2.1.9 구축된 Custom oils D/B

나. ADIOS2의 사용자 유류 D/B 활용

Edit oil 탭을 선택하면 선택된 유류에 대한 일반적인 정보, 주요물성, distillation cuts, 그리고 추가 물성 및 화학적 조성을 확인할 수 있다(그림 2.1.10). 각 탭을 선택하면 ① General Info에는 product type (원유/제품유), oil group (API에 따른 유류 분류), field (원유의 경우 생산지) 등과 같은 정보를 기입하게 되어 있다. ② Properties에는 API도, 유동점, 밀도, 점도(절대점도/동점도)를 입력하게 되어 있다. ③ Distillation에는 distillation cuts에 따른 누적 수율(%볼륨/%질량)을 기재하게 되어있다. 그리고 ④ More properties에는 인화점, 점착력, 에멀전화에 대한 정보, 표면장력, 메탈함량, 화학적 조성 등을 기입하게 되어있다.

유출사고가 발생하여 현장에서 유출 경과시간 추정을 위한 순서도는 아래와 같이 이루어진다.

① 현재 개발 중인 현장 유지문감식 기법(휴대용 레이저형광검출기, 휴대용 분광분석법, 마이크로플루이딕 분석법 등)을 통해 유출 유종을 확인하여 구축된 Custom oils D/B에서 유출유 선택

② ADIOS2의 wind and wave condition, water properties, release information(유출 시나리오)에 대한 정보를 기입

③ 유출된 유류의 밀도, 점도, 유류 내 수분함량, 벤젠, 증발량, 유분산제에 의한 분산량, 잔존량 등의 변화에 대한 예측 결과 확인(그림 2.1.11)

④ 유출 전의 초기 물성 정보를 가지고 있는 케모메트릭 분석 기법을 이용한 유류 물성·화학적 조성 예측모델(밀도, 점도 등) 및

마이크로플루이딕 분석법에서 측정된 유출유의 점도를 활용하여 ADIOS2에서 예측된 값과 비교

a. 일반적인 정보

Oil/Product Properties
Library last modified on 11/21/2018

Custom Oil Library
Name, Source | Marine Gas Oil

General Info | Properties | Distillation | More Properties |

Product Type Oil Synonyms (separated by
[Refined] [Group 3] #1

Field Location
MGO service tank [Busan (국제선, 8,828톤)]

Reference
KIOST-OPRG

Comments
D/B was established by KIOST with funding support from KCG.

도움말 취소 Save Changes

b. 주요 물성 정보

Oil/Product Properties
Library last modified on 11/21/2018

Custom Oil Library
Name, Source | Marine Gas Oil

General Info | Properties | Distillation | More Properties |

API [34.50] + Either API for fresh oil density is required.

Pour Point [] deg C

Viscosity [Dynamic] deg C

1, [4.45] at [24.82]	% Evaporated	[0.0]
2, [5.21] at [30.00]		[0.0]
3, [3.32] at [30.00]		[0.0]
4, [3.05] at [40.10]		[0.0]
5, [2.48] at [50.00]		[0.0]
6, [] at []		[]

Density g/cc deg C % Evaporated

1, [0.8433] at [15.00]		[0.0]
2, [] at []		[]
3, [] at []		[]
4, [] at []		[]

+ A fresh oil viscosity is

도움말 취소 Save Changes

c. Distillation cuts 정보

Oil/Product Properties
Library last modified on 11/21/2018

Custom Oil Library
Name, Source | Marine Gas Oil

General Info | Properties | Distillation | More Properties |

Distillation Cuts [Volume %]

	Cumulative %	Vapor Temp deg C	Cumulative %	Vapor Temp deg C	Cumulative %	Vapor Temp deg C
1, [1.0]	[100.00]	6, [29.0]	[200.00]	11, []	[]	
2, [2.0]	[120.00]	7, [56.0]	[250.00]	12, []	[]	
3, [5.0]	[140.00]	8, [85.0]	[300.00]	13, []	[]	
4, [12.0]	[160.00]	9, [99.0]	[350.00]	14, []	[]	
5, [21.0]	[180.00]	10, []	[]	15, []	[]	

도움말 취소 Save Changes

d. 추가 물성 및 화학적 조성 정보

Oil/Product Properties
Library last modified on 11/21/2018

Custom Oil Library
Name, Source | Marine Gas Oil

General Info | Properties | Distillation | More Properties |

Flash Point [] deg C

Metals (ppm)
Nickel [] Vanadium []

Adhesion [] g/m2

Maximum water content of the emulsion [] %

Emulsification Constant [] %

Group Analysis (weight %)
Aromatics [32.25] Polars []
Asphaltenes [] Resins [1.30]

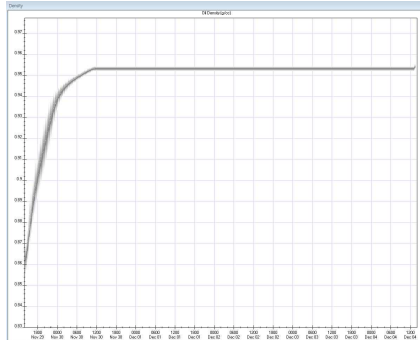
Interfacial Tension (Dynes/cm)
Oil-Water [] at [] deg C
Sulfur [0.42]

Oil-Seawater [] at [] deg C
Paraffins [] Wax []

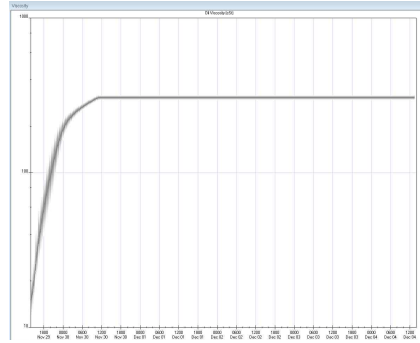
도움말 취소 Save Changes

그림 2.1.10 사용자 유류 D/B (MGO)의 주요 내용

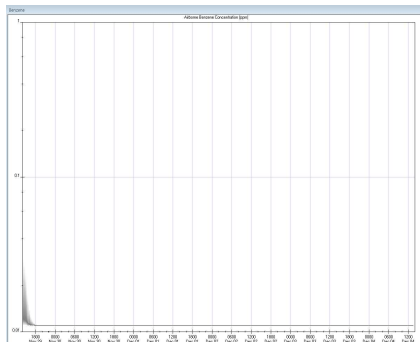
a. 유출유의 밀도변화



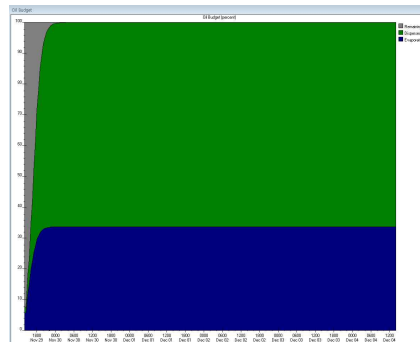
b. 유출유의 점도변화



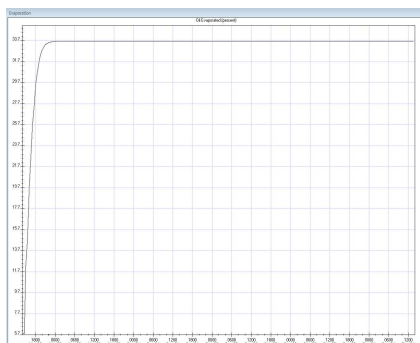
c. 유출유 내 벤젠함량 변화



d. 유출유의 물질수지 변화



e. 유출유의 증발량 변화



f. 유출유의 잔존량 변화

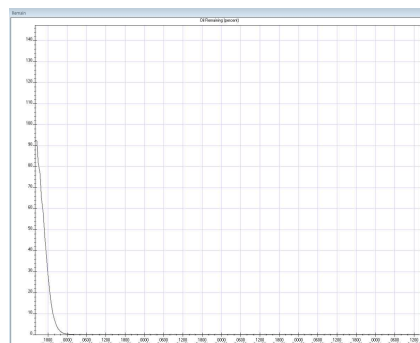


그림 2.1.11 사용자 유류 D/B (MGO)의 예측 결과

2.1.3 유출유 경시변화에 따른 유류 물성·화학적 조성변화 측정

가. 메소코즘을 활용한 유출유 풍화에 따른 물성·화학적 조성 변화 실험 개요

유류 유출 사고 현장에서 유출 유종을 판별하고 경과 시간을 추정하는 것은 현장 환경 여건에 따라 풍화과정이 다르기 때문에 어려움이 있다. 현장 환경 요인에 따른 유종 판별과 경과시간 추정을 위해 메소코즘 시설을 활용하여 동계와 하계의 자연 조건에서 증발 및 광분해 실험을 진행하였다. 이전연도에는 다양한 환경변수 등을 고려한 광분해 메소코즘을 개발하기 위해 국내·외에서 진행된 유류 증발 및 광분해 실험을 리뷰하였다. 개발된 메소코즘을 이용하여 하계기간(8월부터 9월까지)에 이란산 원유, MFO-180, MGO, 윤활유 총 4종을 선정하여 자연풍화 노출실험을 진행하였고, 노출시간별 풍화유에 대한 데이터베이스를 구축하였다.

당해연도에는 이전연도에 진행한 유출유 풍화 메소코즘 실험 디자인을 수정하여 동계기간(1월부터 3월까지)에 하계기간에 대표 유종으로 선정된 이란산 원유, MFO-180, MGO, 윤활유를 대상으로 풍화실험을 진행하였다. 당해연도 메소코즘 실험은 위도에 의한 차이가 있지만, 국내 주요항구 겨울철 해수 온도인 3 ~ 10 °C 범위에 맞게 3 ~ 8 °C에서 수행하였다. 풍화과정에 의한 물성 및 화학적 조성 변화를 비교하기 위해 대조구를 새로 설치하였다. 노출시간은 0, 3, 6, 12, 24, 48, 72, 96시간 동안 실시하였으며, 자연풍화가 진

행된 이후에 부유하고 있는 기름을 회수하여 분석을 실시하였다. 회수된 기름은 디클로로메탄으로 추출하여 먼저 적외선분광기(FT-IR)로 풍화에 따른 분자 구조의 특이적인 스펙트럼을 확인한 후 형광분광광도계, TLC/FID, GC/FID GC/MS를 이용하여 증발 및 광산화 과정을 조사하였다.

메소코즘을 이용한 풍화실험을 통해 계절에 따른 유종별 차이를 구분하고 유출 시간별 데이터베이스를 구축하기 위해서는 상당한 시간이 소요된다. 당해연도에는 메소코즘 시설을 활용한 풍화유시료 확보와 풍화유에 대한 물성 및 화학적 조성 변화 데이터베이스 확보를 중점적으로 진행하였다.

나. 메소코즘을 활용한 유출유 풍화실험 디자인 및 조건

메소코즘 디자인은 하계시즌 제작한 메소코즘의 문제점을 보완 수정하여 새로 제작하였다. 메소코즘을 활용한 하계와 동계 유출유 풍화 실험 조건은 표 2.1.4에 제시하여 비교하였다.

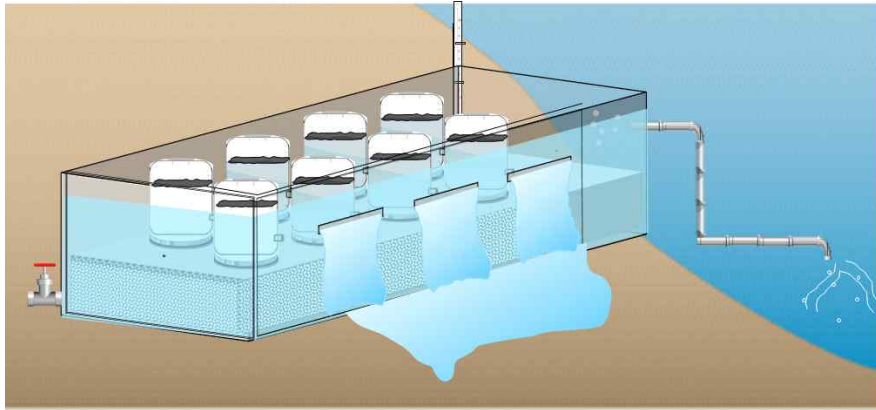
당해연도 동계기간 풍화실험은 2018년 1월 24일부터 3월 26일까지 대표 기름 4종(이란산 원유, MFO-180, MGO, 윤활유)을 선택하여 실험을 진행하였다. 해수 수온 온도는 3 ~ 8 °C로 전국 연안 해수 온도 범위에 맞게 실험하였다. 노출 시간은 0, 3, 6, 12, 48, 72, 96시간동안 자연풍화 시켰으며, 노출 시간 간격 마다 시료를 채취하였다. 하계 시즌에 비해 가장 큰 차이는 대조구를 설치하여 증발 및 광분해에 따른 차이를 비교하였다(그림 2.1.12). 분석항목은 FT-IR, TLC-FID, 형광분광기, GC/FID, GC/MS를 이용하여 측정

하고 풍화유의 D/B를 구축하였다.

표 2.1.4 메소코즘을 활용한 하·동계 유출유 풍화 실험 조건

		하계 (2017년)	동계 (당해연도)
노출조건	노출시기	8월 19일 - 9월 23일	1월 24일 - 3월26일
	기름종류	이란산원유, MFO-180, MGO, 윤활유	좌동
	기름두께	기름 6 ml/해수 10 L (두께 : 약 100 μ m)	좌동
	노출온도	24 - 30 $^{\circ}$ C	3 - 8 $^{\circ}$ C
	노출시간	1, 3, 6, 12, 24, 48, 72, 96시간	0, 3, 6, 12, 24, 48, 72, 96시간
	대조구	없음	있음
분석항목	FT-IR, TLC-FID, 형광분광기, GC-FID, GC/MS	좌동	

a. 하계실험 메소코즘



b. 동계실험 메소코즘



증발 및 광분해 실험구

그림 2.1.12 메소코즘을 활용한 유출유 풍화실험 디자인(A: 하계, B: 동계)

다. 풍화유의 물성 · 화학적 조성 변화

1) 풍화유의 가시적인 변화

시간에 따른 대조구와 실험구 내 풍화유의 시각적인 변화는 기름 종류에 따라 차이를 보였다. 대조구는 시간이 경과하여도 초기 유막형태로 큰 변화가 없었으나, 자연풍화 과정을 거친 기름은 에멀전이 생성되어 유막 형태에서 덩어리 형태로 변화였다(그림 2.1.13). 대조구와 자연풍화 노출실험구의 시각적인 차이는 증발 및 광분해 과정에서 극성화합물이 증가하여 에멀전 형성이 촉진되는 결과로 판단된다.

2) FT-IR 분석 결과

유류의 푸리에 변환 적외선분광기(FT-IR)을 이용한 분석방법은 적외선이 시료를 통과할 때 흡수되는 파장에 대한 적외선 흡수스펙트럼을 측정하고 이 흡수대를 비교 분석하여 유종의 식별, 경시 변화, 풍화여부를 조사하는 방법이다. FT-IR 스펙트럼 조사는 총 $4,000-400\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 4 cm^{-1} 간격으로 총 32회 반복 측정된 스펙트럼을 통계분석에 사용하였다. FT-IR 스펙트럼 조사 및 데이터 변환에 사용된 프로그램은 Thermo Scientific사에서 제공하는 OMNIC Lite 소프트웨어를 사용하였다.

하계와 동계기간 이란산 원유, MFO-180, MGO, 윤활유의 경시 변화에 따른 FT-IR 스펙트럼 측정 결과는 부록 3에 수록하였다. 기름 종류에 따라 FT-IR 스펙트럼은 조금씩 차이를 보이지만, 기름

의 스펙트럼은 공통적으로 $3100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ 의 C-H stretching, $2000 - 1660 \text{ cm}^{-1}$ 의 aromatic overtones, $1600 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ 의 C=C stretching, $1300 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ 의 C-C stretching, $1250 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ 의 C-H in plane bending, $900 - 690 \text{ cm}^{-1}$ 의 C-H out of plane bending 으로 구성되어 있다(그림 2.1.14).

경시변화에 따른 유종별 FT-IR 스펙트럼 변화는 여름철 노출구에서 스펙트럼 1721 cm^{-1} 의 C=O 형태가 발생하기 시작하였다. 이는 광분해로 방향족화합물들이 카르복실산(carboxylic acid)과 알데히드(aldehyde)로 변화되기 시작함을 지시한다(표 2.1.5). 겨울철 풍화 실험한 기름의 경시변화에 따른 FT-IR 스펙트럼은 대조구와 큰 차이를 보이지 않았다. 겨울철에 실험한 풍화유의 FT-IR 스펙트럼은 큰 차이를 보이지 않기 때문에 베이스라인 교정과 표준화 과정의 1차 미분을 실시하여 통계적인 차이를 확인할 예정이다.

그림 2.1.13 자연풍화에 의한 대조구와 실험구의 가시적인 변화

































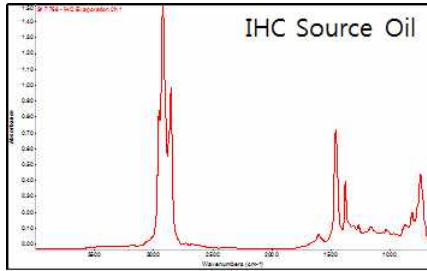
시간	이란산원유(IHC)		MFO-180	
	대조구	실험구	대조구	실험구
0				
3				
6				
12				
24				
48				
72				
96				

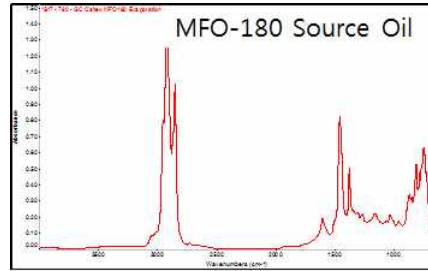
그림 2.1.13 (계속)

시간	MGO		윤활유	
	대조구	실험구	대조구	실험구
0				
3				
6				
12				
24				
48				
72				
96				

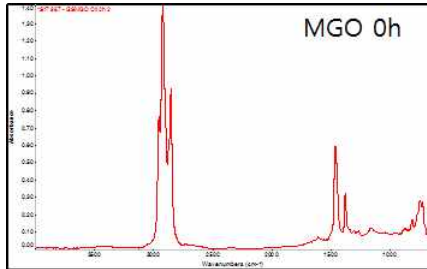
a. 이란산 원유



b. MFO-180



c. MGO



d. 윤활유

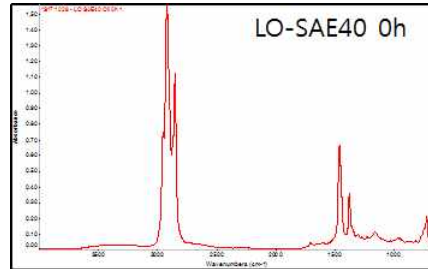
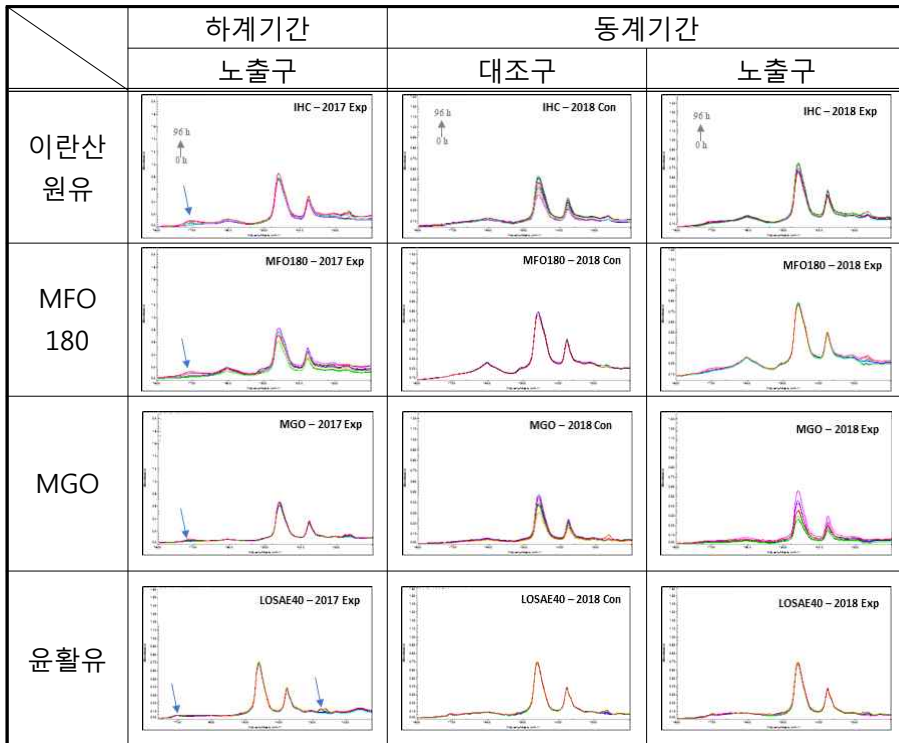


그림 2.1.14 유출유 풍화실험에 사용한 기름 4종의 FT-IR 스펙트럼 결과

표 2.1.5 FT-IR 스펙트럼 1800-1200 cm⁻¹ 파장 범위에서의 변화



3) 풍화유의 SARA 함량 변화

하계와 동계기간 이란산 원유, MFO-180, MGO, 윤활유의 경시 변화에 따른 SARA함량을 TLC/FID를 이용하여 분석하고, 결과를 부록 2에 수록하였다. SARA함량은 풍화유 종류에 따라 차이를 보였다. 이란산 원유의 SARA 함량은 각각 26.1, 45.6, 11.8, 16.6%로 방

방향족탄화수소(aromatic)와 포화탄화수소(saturate)의 함량이 높았으나, MFO-180의 SARA 함량은 각각 7.3, 9.0, 54.4, 29.3%로 레진(resin)과 아스팔텐(asphaltene)의 함량이 높았다. MGO와 윤활유의 SARA 함량은 각각 72.4, 23.2, 4.4, 0%와 88.8, 5.6, 0.9, 4.7% 측정되었다(그림 2.1.15).

광분해에 의한 기름의 SARA 함량은 방향족탄화수소 계열이 감소하고 극성화합물인 레진이 증가하는 경향을 보인다. 이러한 결과는 해양환경에서 증발 및 광분해에 의해 방향족탄화수소가 분해되어 극성화합물로 치환된 결과로 해석한다. 메소코즘을 이용한 경시변화에 따른 유출유 풍화 실험 결과 대조구에 비해 자연풍화 노출구에서 레진의 함량이 경시변화에 따라 증가하였다(그림 2.1.16-17)

a. 이란산 원유

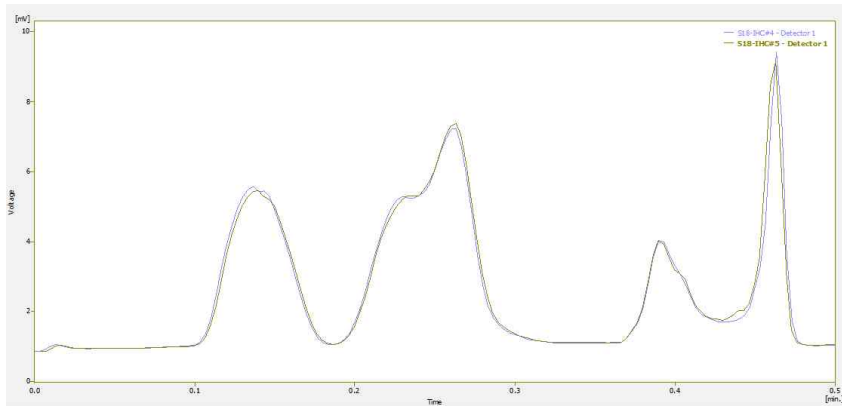
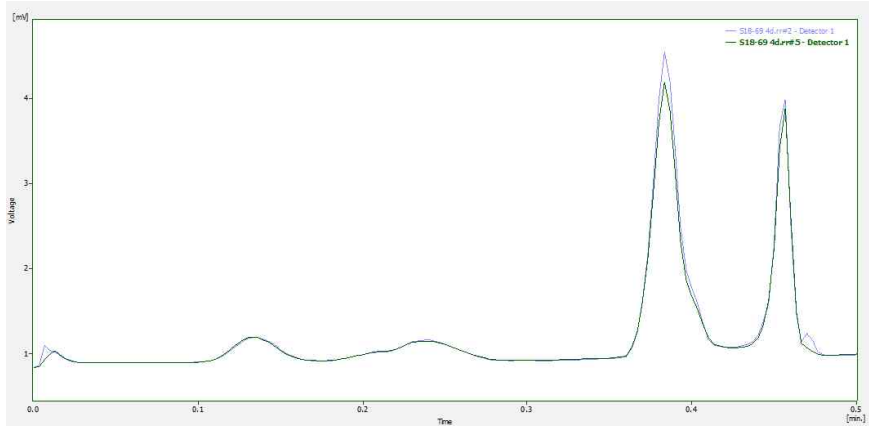


그림 2.1.15 유출유 풍화실험에 사용한 기름 4종의 SARA 함량

b. MFO-180



c. MGO

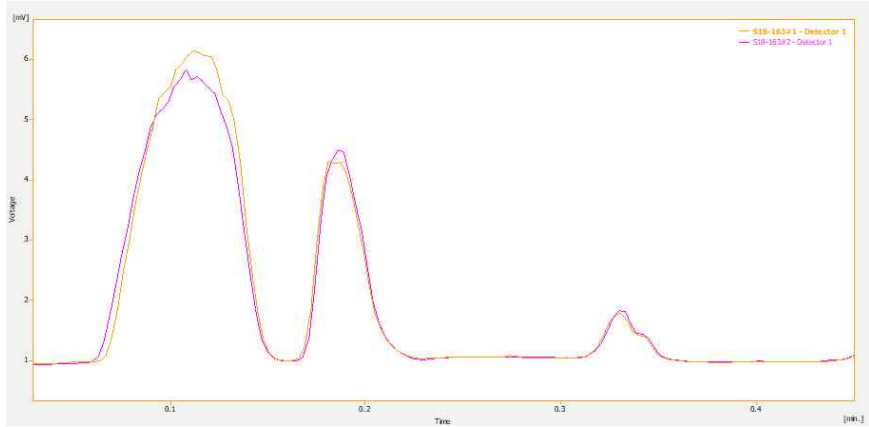


그림 2.1.15 (계속)

d. 윤활유

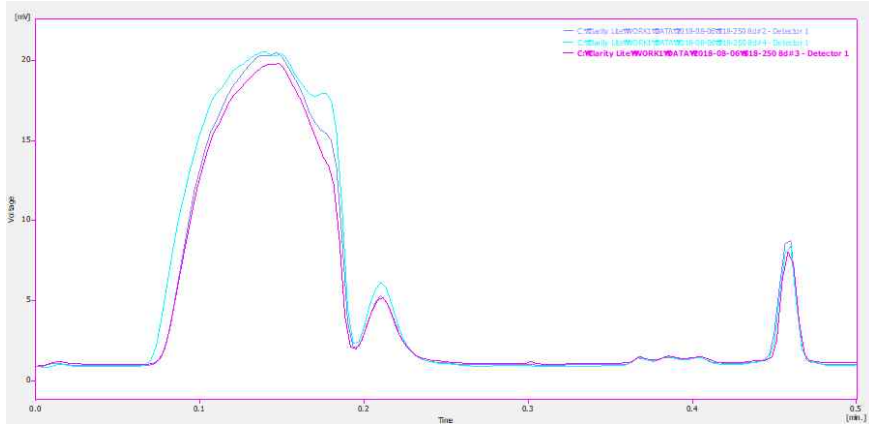


그림 2.1.15 (계속)

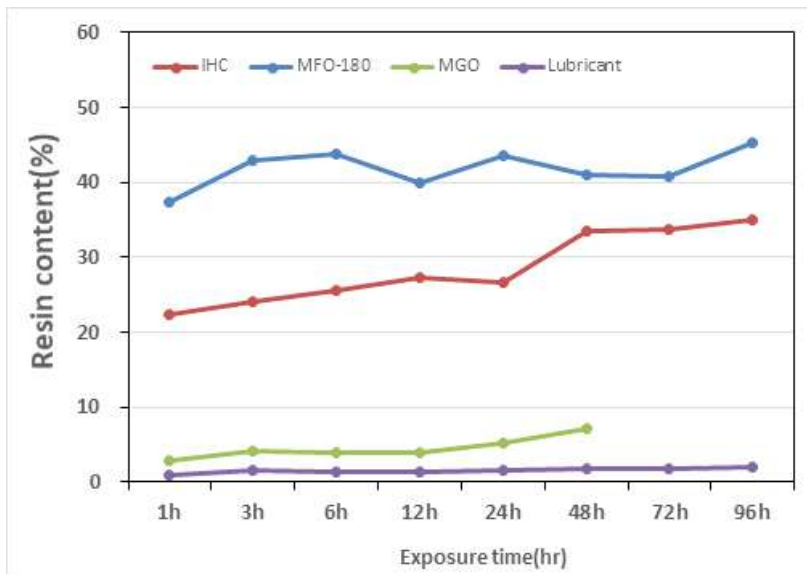
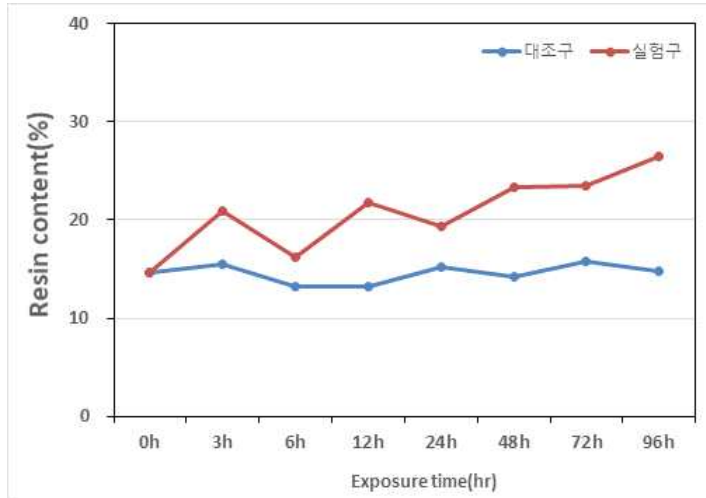


그림 2.1.16 하계에 측정된 기름 4종의 레진 함량 변화

a. 이란산 원유



b. MFO-180

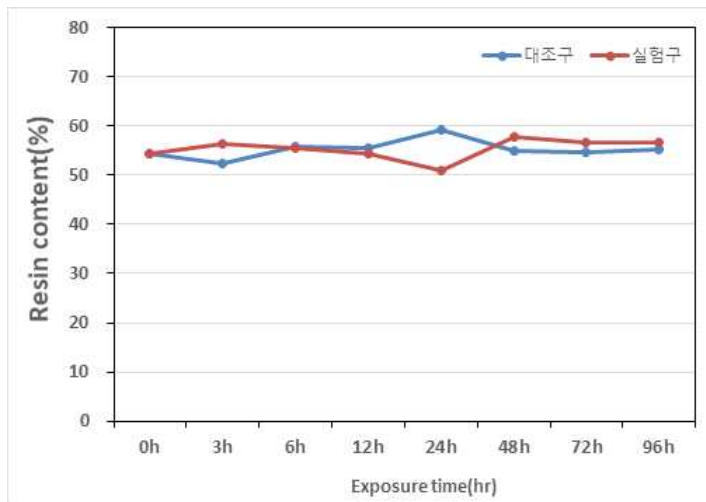
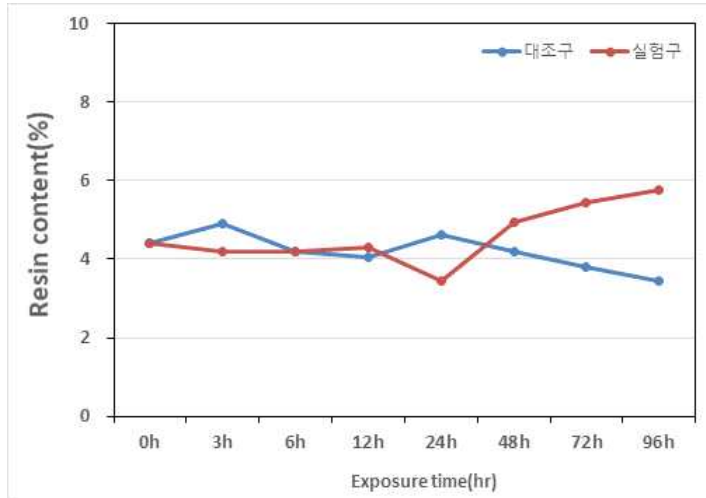


그림 2.1.17 통계에 측정된 기름 4종의 레진 함량 변화

c. MGO



d. 평균활유

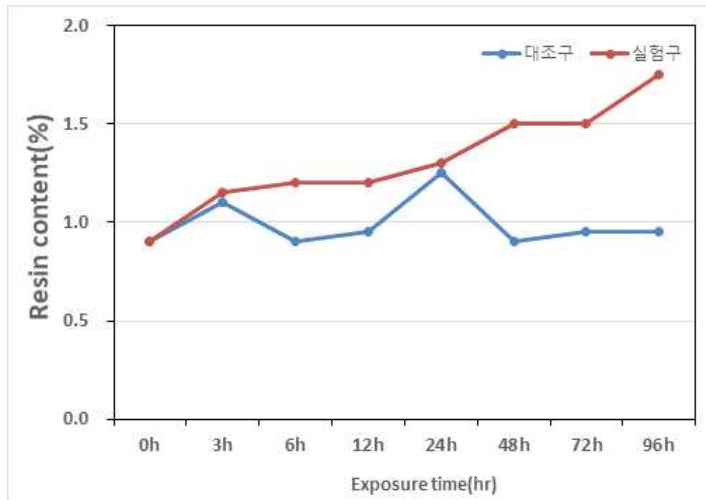


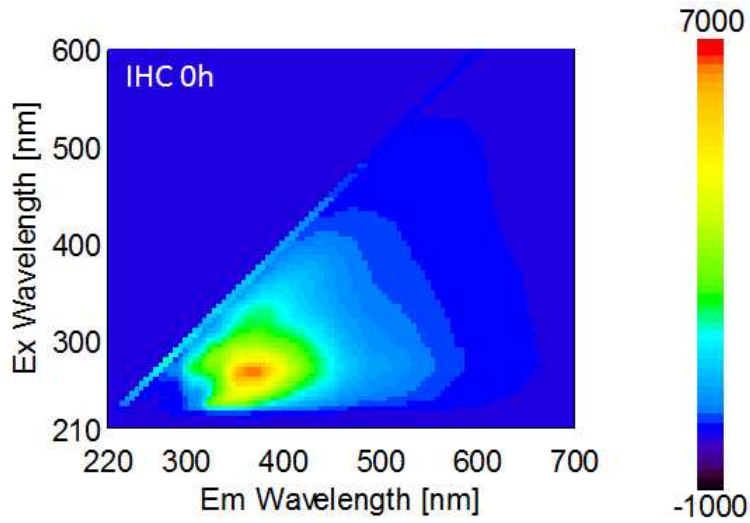
그림 2.1.17 (계속)

4) 풍화유의 3차원 형광 특성 변화

하계와 동계기간 경시변화에 따른 이란산 원유, MFO-180, MGO, 운활유의 3차원 형광 특성 변화는 부록 4에 수록하였다. 3차원 형광 특성은 풍화유 종류에 따라 차이를 보였다(그림 2.1.18). 이란산 원유가 가장 넓은 형광 파장에서 발광하였으며, 운활유의 발광파장 범위가 가장 좁았다.

형광분광광도계를 이용하여 3차원 형광 분석의 특징적인 여기 스펙트럼(excitation spectrum)과 발광스펙트럼(emission spectrum)의 비를 이용하여 Slope ratio(SR)과 Intensity ratio(IR)를 계산하면, 개별 유류의 고유한 특성으로 활용가능하다.

a. 이란산 원유



b. MFO-180

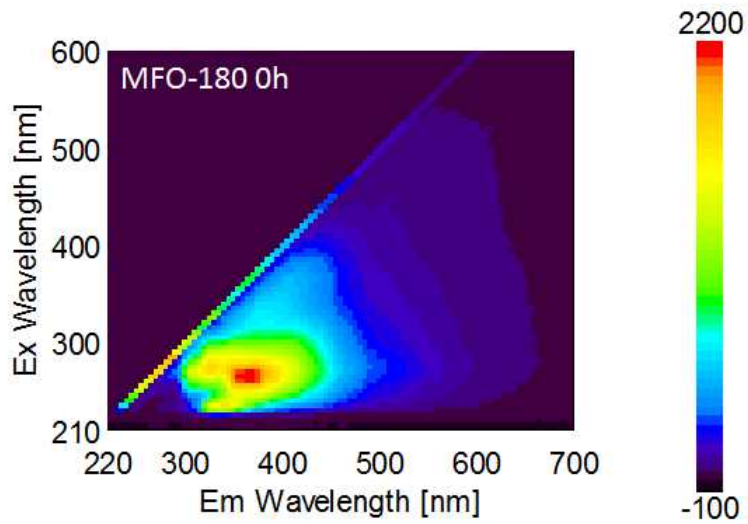
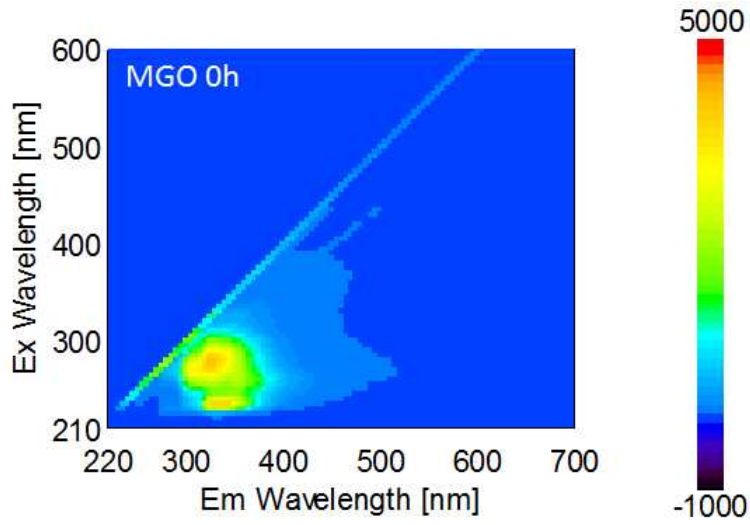


그림 2.1.18 유출유 풍화실험에 사용한 기름 4종의 3차원 형광특성

c. MGO



d. 락스 유

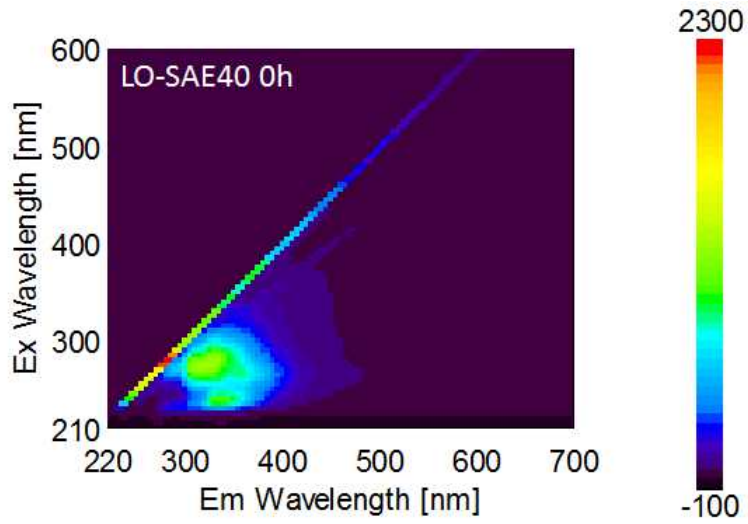


그림 2.1.18 (계속)

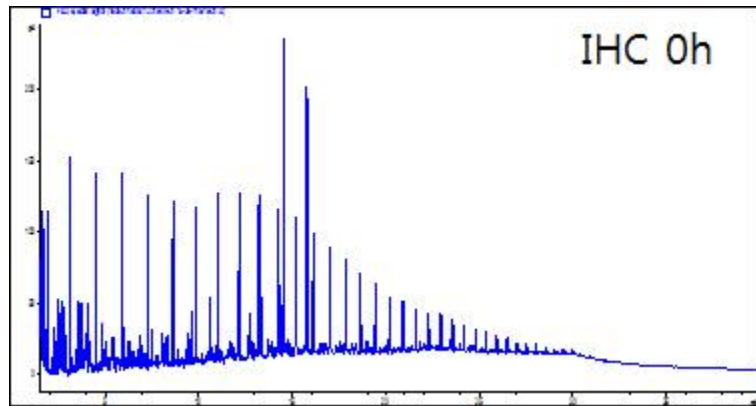
5) 풍화유의 GC/FID 측정 결과

하계와 동계기간 경시변화에 따른 이란산 원유, MFO-180, MGO, 윤활유의 GC/FID 측정 결과는 부록 5에 수록하였다. GC/FID 측정 결과 풍화유의 크로마토그램은 유종에 따라 차이를 보였다(그림 2.1.19).

경시 변화에 따른 GC/FID 분석 결과 풍화가 진행됨에 따라 유류계 탄화수소의 분해 양상이 뚜렷하게 나타났다. 일반적으로 유류의 풍화과정은 알칸계열의 탄화수소가 먼저 분해되고 이어서 이소프레노이드, 나프텐 화합물, 방향족이 분해되고 바이오마커 화합물이 가장 분해가 적다. 알칸계열의 화합물이 거의 없는 윤활유를 제외한 이란산 원유, MFO-180, MGO는 풍화가 진행됨에 따라 nC20 이하의 저분자량 알칸이 증발에 의해 대부분 제거되었다.

증발에 의한 영향을 확인하기 위해 $(C_{13}+C_{14})/(C_{25}+C_{26})$ 의 비를 계산하였다(그림 2.1.20). 원유의 경우 대조구에 비해 실험구에서 증발에 의한 영향을 확인하였으나, MFO-180과 MGO와 같이 이미 정제과정을 거친 정유사 제품유에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 계절별로는 여름철이 겨울철보다 증발 속도가 빠르게 진행되었다. 실험 기간 자외선을 측정된 결과 여름철 실험 때는 UV A가 최고 14.1 w/m^2 으로 겨울철 최고 4.1 w/m^2 보다 높았다. 여름철 해양으로 기름이 유출되면 저분자량 알칸은 사고 발생 24시간 내에 대부분 제거되는 경향을 예상할 수 있다. 증발에 의한 저분자량 탄화수소의 감소는 유출된 기름의 점도와 밀도를 증가시켜 안정화된 기름과 물이 혼합된 에멀전을 형성시킬 수 있다(Diez et al., 2007).

a. 이란산 원유



b. MFO-180

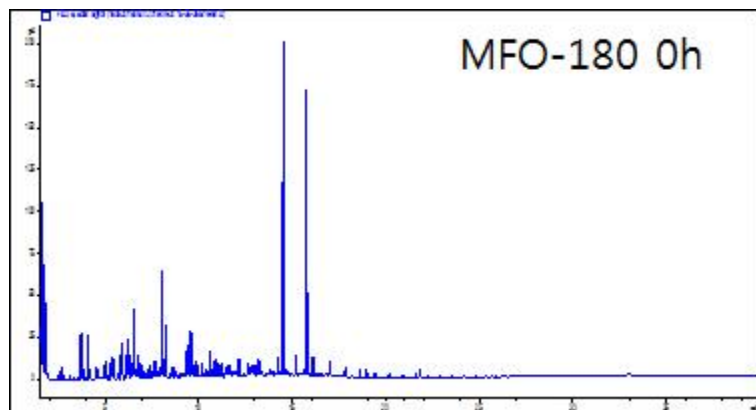
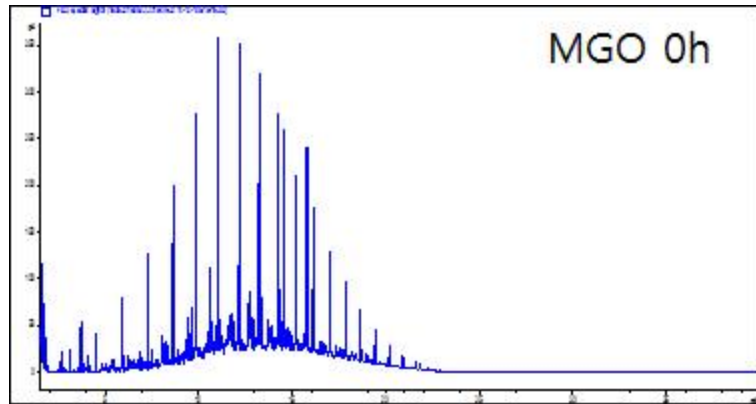


그림 2.1.19 유출유 풍화실험에 사용한 기름 4종의 GC/FID 결과

c. MGO



d. 윤활유

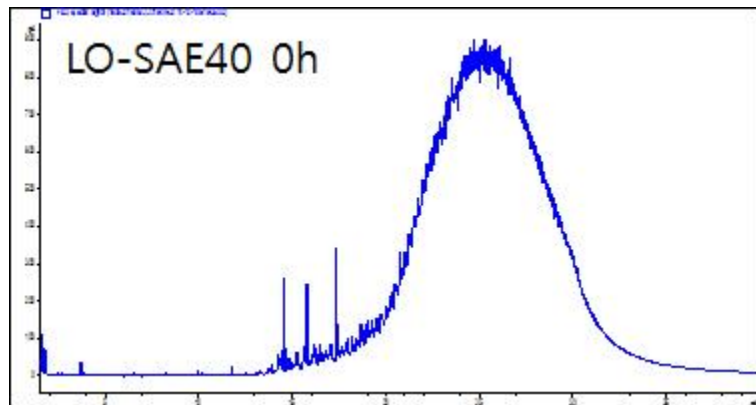


그림 2.1.19 (계속)

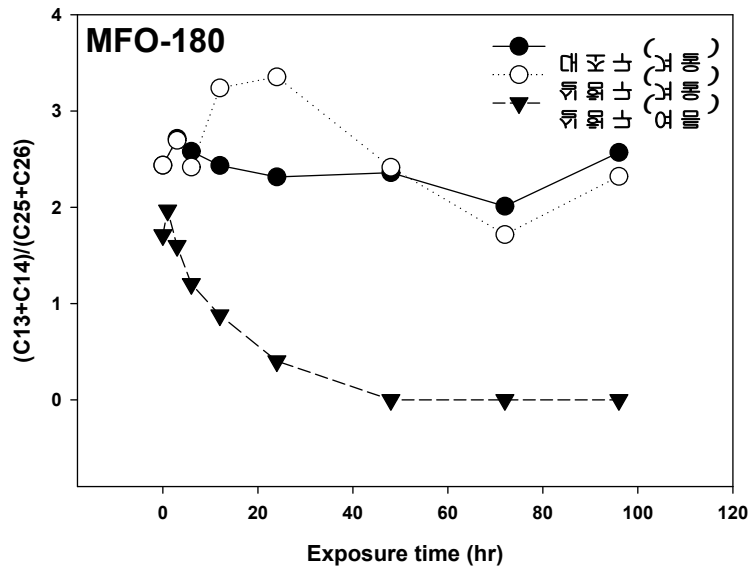
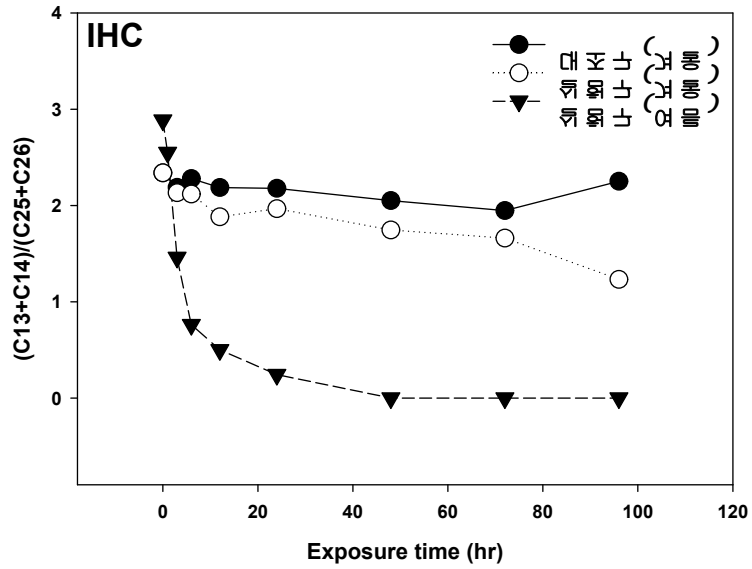


그림 2.1.20 n-알칸 지수((C13+C14)/(C25+C26))의 변화

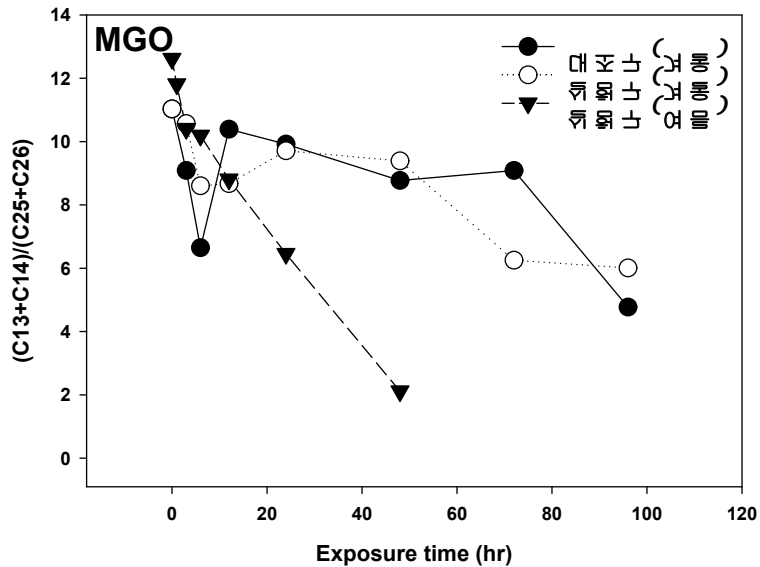


그림 2.1.20 (계속)

6) 풍화유의 GC/MS 측정 결과

하계와 동계기간 경시변화에 따른 이란산 원유, MFO-180, MGO, 운활유의 GC/MS 측정 결과는 부록 6에 수록하였다. GC/MS 측정결과 PAHs 크로마토그램은 풍화유 종류에 따라 차이를 보였다 (그림 2.1.21). 풍화실험에 사용된 이란산 원유, MFO-180, MGO, 운활유의 16PAHs 농도는 각각 876 ug/g, 7,588 ug/g, 891 ug/g, 1.61 ug/g이었으며, 알킬PAHs 농도는 각각 32,748 ug/g, 73,942 ug/g, 44,971 ug/g, 63.7 ug/g으로 측정되었다. 풍화실험에 사용된 대표 4종의 PAHs 농도는 MFO-180이 가장 높고, MGO, 이란산 원유 순으

로 높았으며, 윤활유에는 PAHs 성분이 상대적으로 적었다.

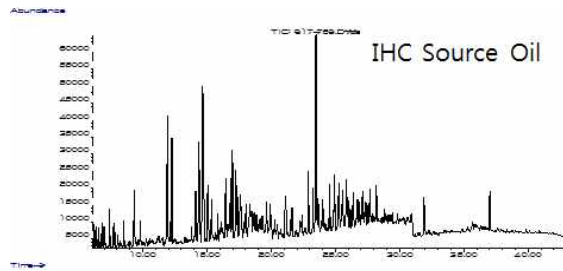
경시변화에 따른 이란산 원유의 16PAHs 농도는 초기농도에 비해 96시간 후 겨울철 대조구에서는 63.0%, 노출구 중 여름철에는 14.7%, 겨울철에는 37.8%이 잔존하였다. 알킬 PAHs 농도는 초기농도에 비해 96시간 후 겨울철 대조구에서는 81.6%, 노출구 중 여름철에는 34.1%, 겨울철에는 71.8%이 잔존하였다(그림 2.1.22).

경시변화에 따른 MFO-180의 16PAHs 농도는 초기농도에 비해 96시간 후 겨울철 대조구에서는 72.4%, 노출구 중 여름철에는 13.9%, 겨울철에는 25.1%이 잔존하였다. 알킬 PAHs 농도는 초기농도에 비해 96시간 후 겨울철 대조구에서는 82.4%, 노출구 중 여름철에는 30.0%, 겨울철에는 67.7%이 잔존하였다(그림 2.1.23).

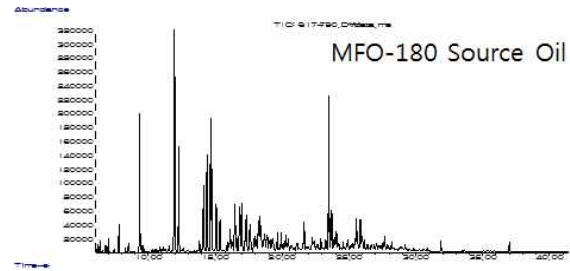
경시변화에 따른 MGO의 16PAHs 농도는 초기농도에 비해 96시간 후 겨울철 대조구에서는 78.3%, 노출구에서는 48.6%, 여름철에는 48시간 후 노출구에서 40.9%이 잔존하였다. 알킬 PAHs 농도는 초기농도에 비해 96시간 후 겨울철 대조구에서는 87.3%, 노출구에서는 85.7%, 여름철에는 48시간 후 노출구에서 64.4%이 잔존하였다(그림 2.1.24).

PAHs 감소 비율은 여름철이 겨울철보다 빨랐으며, 16PAHs가 알킬 PAHs보다 빠르게 감소하였다. 유종에 따른 감소 정도는 MFO-180이 가장 빠르게 감소하였으며, 이란산 원유, MGO 순이다.

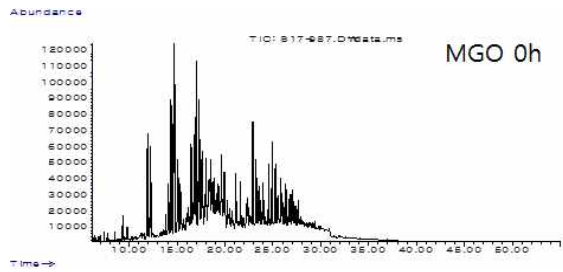
a. 이란산 원유



b. MFO-180



c. MGO



d. 윤활유

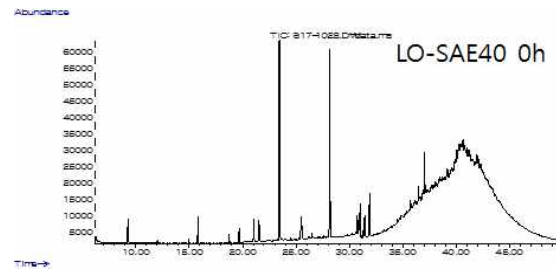


그림 2.1.21 유출유 풍화실험에 사용한 기름 4종의 GC/MS 결과

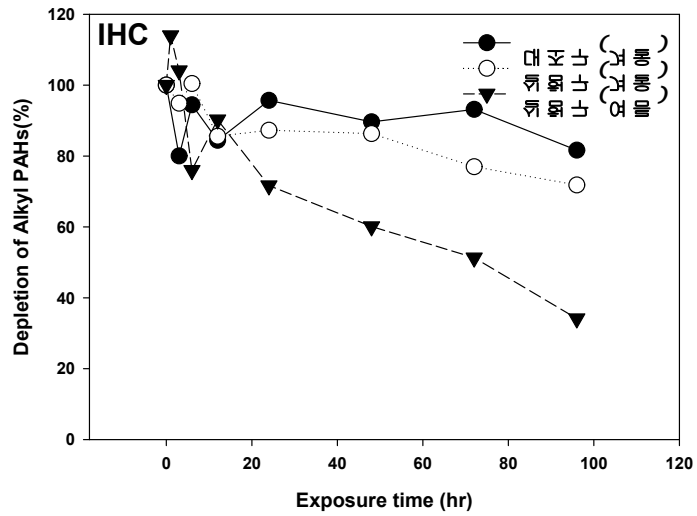
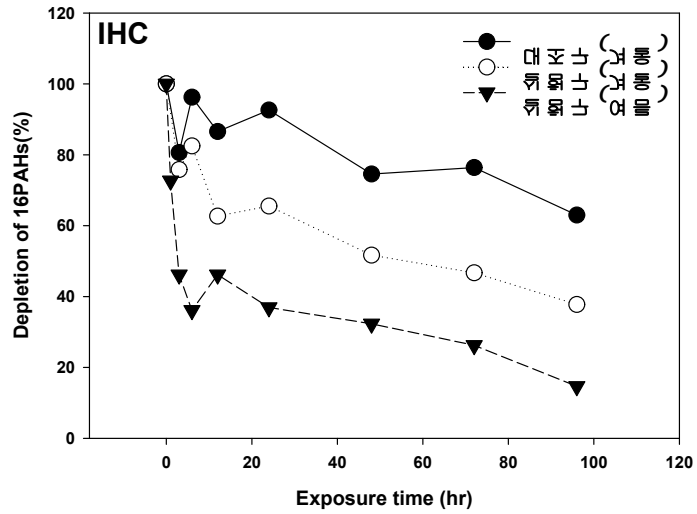


그림 2.1.22 이란산 원유의 PAHs 농도 변화

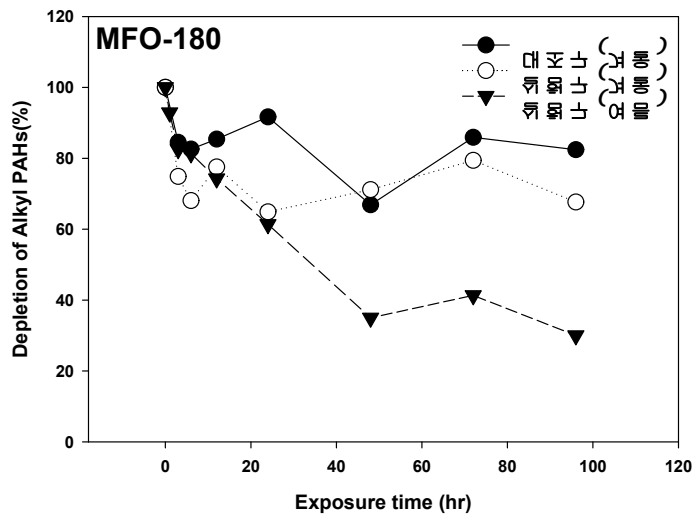
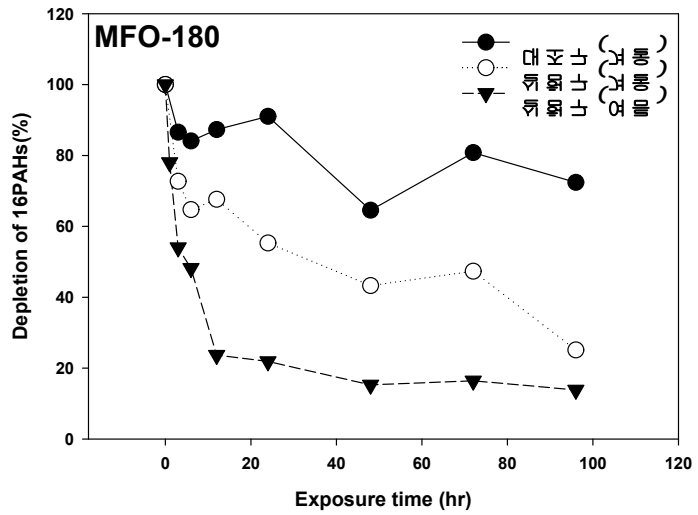


그림 2.1.23 MFO-180의 PAHs 농도 변화

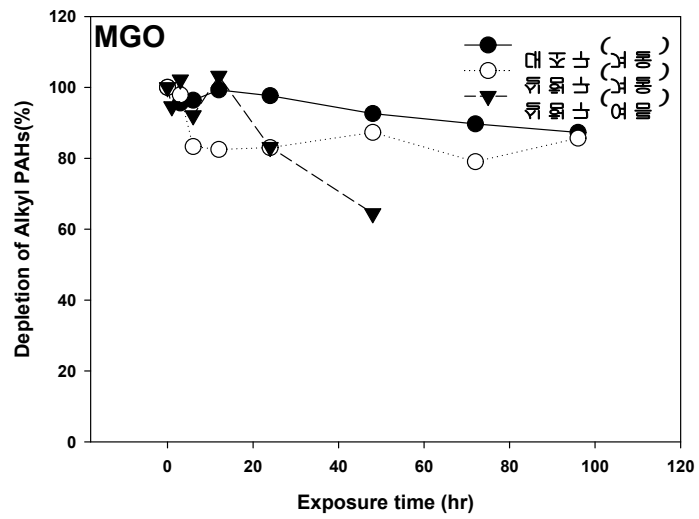
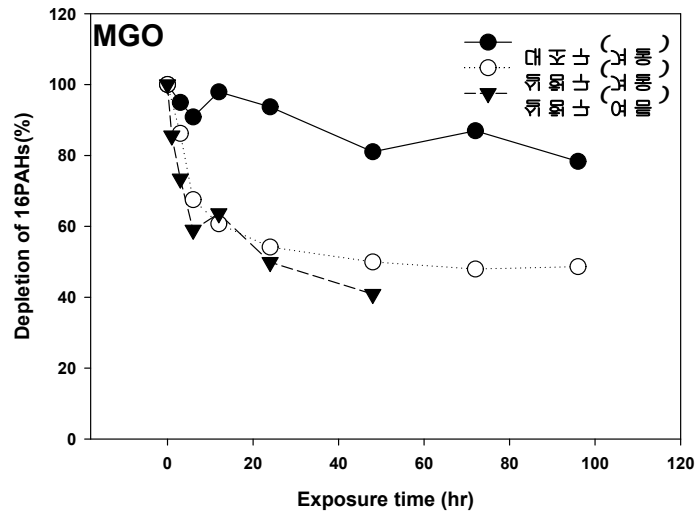


그림 2.1.24 MGO의 PAHs 농도 변화

라. 유출유 경시변화 반영 유류 물리 화학적 특성 예측모델 보완

1) GC/MS를 이용한 PAHs 유지문 특성 분석

유출유의 유종을 구별하는 것은 일부 GC/FID와 GC/MS를 이용한 크로마토그램의 분포패턴으로도 식별이 가능하지만, 다양한 조건에서 풍화 과정을 거쳐 변화된 크로마토그램을 이용한 기름의 식별에는 한계가 있다. 이에 따라 PAHs 분자간 조성비를 활용하여 다양한 지수화로 유출 유종 및 풍화에 의한 영향을 추가적으로 파악할 수 있다(Baraka et al., 2001, Wang et al. 2003).

알킬 치환된 phenanthrene과 dibenzothiophene의 이중지수 비는 유지문 판별지수로 많이 활용되고 있다. 경시변화에 따라 대조구와 노출구의 유종별 C2-dibenzothiophenes / C2-phenanthrenes (C2D/C2P)과 C3-dibenzothiophenes / C3-phenanthrenes (C3D/C3P)의 이중지수 비를 그림 2.1.25에 나타내었다. 이란산 원유의 C2D/C2P와 C3D/C3P비는 각각 2.8 - 3.3과 2.9 - 3.7이고, MFO의 C2D/C2P와 C3D/C3P 조성비는 0.4 - 0.5와 0.6 - 0.7 범위이다. MGO의 C2D/C2P와 C3D/C3P 조성비는 5.2 - 6.1과 4.5 - 5.7 범위이다. 모든 유종에서 경시변화에 따른 phenanthrene과 dibenzothiophene의 이중지수는 차이를 보이지 않았다. 즉, 풍화가 진행된 기름에서 고유한 이중지수는 유지되고 유종에 따른 차이는 나타나고 있다. C2D/C2P와 C3D/C3P 이중지수는 실험기간 (유출 후 96시간 내) 동안에는 풍화에 안정적이면서 유종을 판별할 수 있는 지수로 활용가능하다.

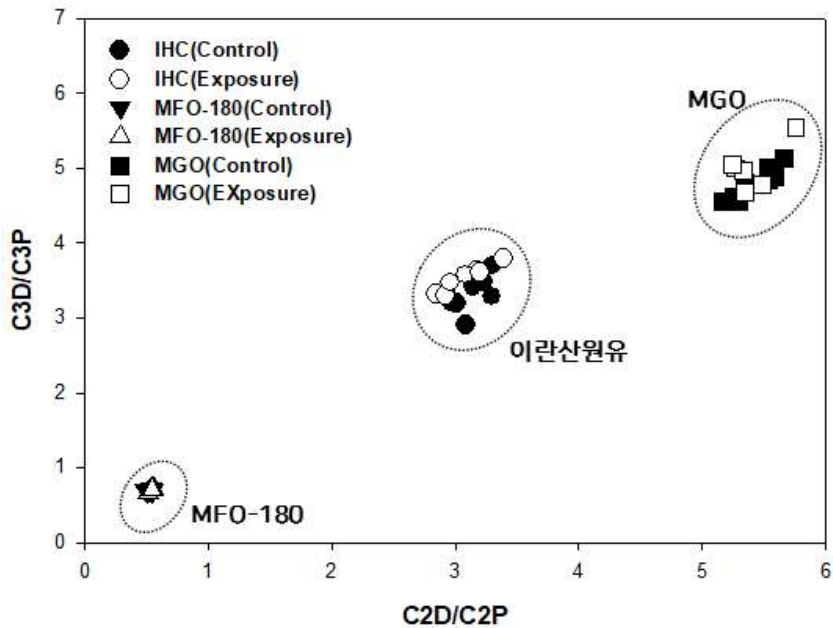


그림 2.1.25 이중지수(C2D/C2P vs C3D/C3P)의 변화

C1-dibenzothiophene의 이성질체 분포패턴은 유출 초기 단계에서 유류의 유지문 정보로서 유용하게 활용될 수 있다. 풍화에 따른 지수변화에 영향을 있는지 확인하기 위해 대조구와 노출구의 유종별 4-methyl dibenzothiophene / 1-methyl dibenzothiophene (4-mD/1-mD) 비와 2/3-methyl dibenzothiophene / 1-methyl dibenzothiophene (2/3-mD/1-mD) 비를 그림 2.1.26에 나타내었다. 4-mD/1-mD와 2/3-mD/1-mD의 이중지수를 사용하였을 때 풍화유에

사용된 기름은 구별이 되었지만, 알킬치환된 phenanthrene과 dibenzothiophene을 사용한 이중지수보다는 다소 낮은 변별력을 보인다. PAHs 지수를 활용한 유류의 구별은 n-알칸과 이소프레노이드 지수보다 다소 높은 식별력있는 유지문을 반영하지만, 이 경우에도 일부 확실한 조성 차이를 보이는 기름에 적용이 가능하다. 그리고 윤활유와 같이 PAHs의 함량이 적은 경우에는 기름을 식별하는데 제한적이다.

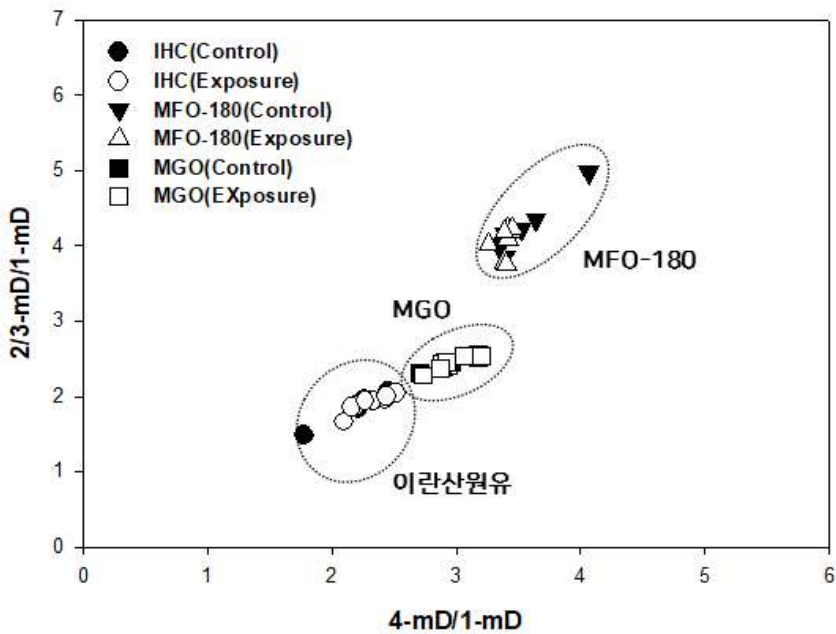


그림 2.1.26 C1-dibenzothiophene 지수($4-mD/1-mD$ vs $2/3-mD/1-mD$)의 변화

2) 광분해에 의한 PAHs 변화 분석

선박에 의해 유류오염 사고가 발생한 후 유출된 유류는 증발, 용해, 분산 등 여러 가지 풍화과정을 동시에 받게 되며, 초기에는 증발이 가장 우세한 과정이나 시간이 경과함에 따라 수층에서 광분해가 진행된다. 유출유 중 선저폐수나 빌지유의 경우 이미 선박 내에서 증발과정이 진행되었으며, 물과 혼합된 상태로 용해되어 있어 물리 화학적인 성상 변화가 있기 때문에 유출시간을 판별하는 것은 거의 불가능하다. 따라서 유출 시점을 기준으로 태양광에 의한 광분해 과정에 따른 PAHs 화합물의 특이적인 변화를 분석하고 유출유 경시변화를 반영한 예측모델의 기초자료로 활용하고자 한다.

(1) C1-fluoranthene/pyrene을 이용한 광분해 특성 분석

유출유는 태양광에 의해 광분해 풍화 과정을 거친다. PAHs 중 C1-Fluoranthene/Pyrene은 태양광에 의해 쉽게 분해되는 특성을 이용하여 광분해 연구에 많이 이용되고 있다. 경시변화에 따른 MGO의 C1-fluoranthene/pyrene (m/z 216)의 개별 화합물의 변화를 그림 2.1.27에 나타내었다. 초기 MGO의 2-MPy과 1-MPy의 비는 1-MPy이 2-MPy보다 상대적으로 높은 비율로 존재하였으나, 경시변화에 따라 점차적으로 2-MPy이 1-MPy보다 상대적으로 높은 비율을 보였다. 광분해에 의해 1-MPy이 2-MPy보다 더 영향을 받는 결과로 해석된다.

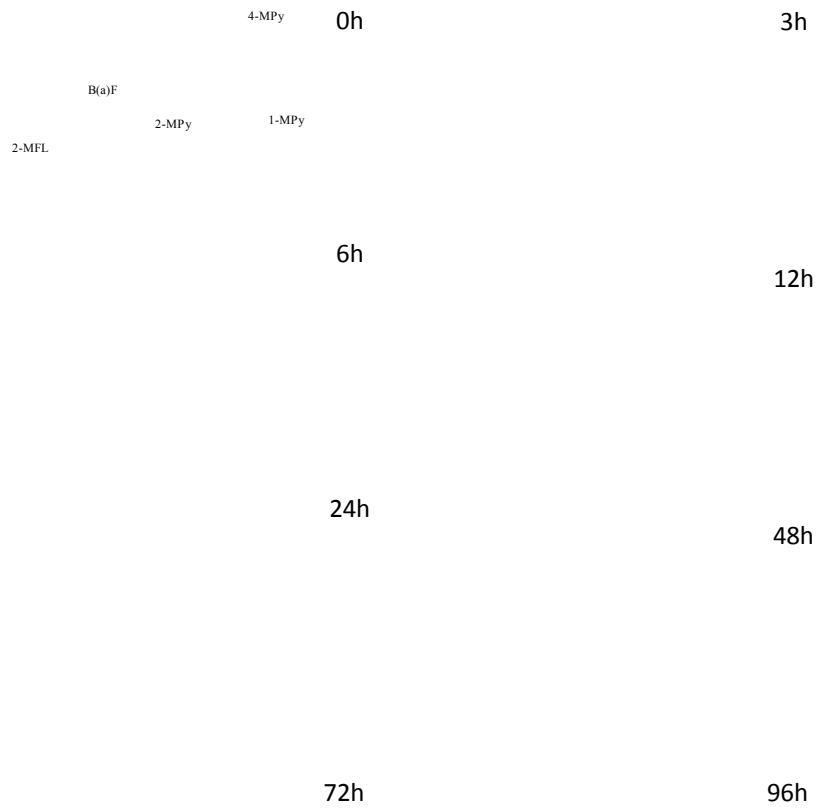


그림 2.1.27 실험구에서 MGO의 C2-fluoranthene/pyrene 변화

광분해에 의한 C1-fluoranthene/pyrene의 개별 화합물의 변화 정도

를 확인하기 위해 benzo(a)fluorene을 이용하여 표준화하여 변화를 확인하였다(그림 2.1.28). C1-fluoranthene/pyrene 중 광분해에 의한 개별 화합물의 변화는 1-MPy이 영향이 크고, 4MPy, 그리고 2MPy 순으로 진행되는 것으로 확인된다.

a. 2-MPy/BaF

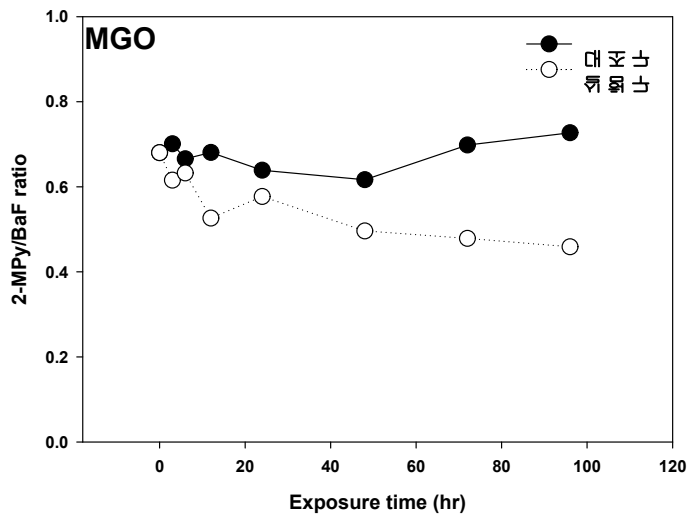
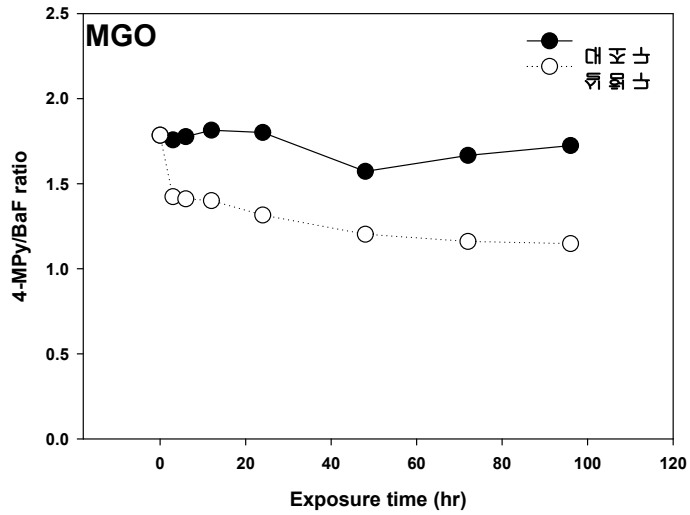


그림 2.1.28 MGO에서 C1-fluoranthene/Pyrene 개별화합물 변화

b. 4-MPy/BaF



c. 1-MPy/BaF

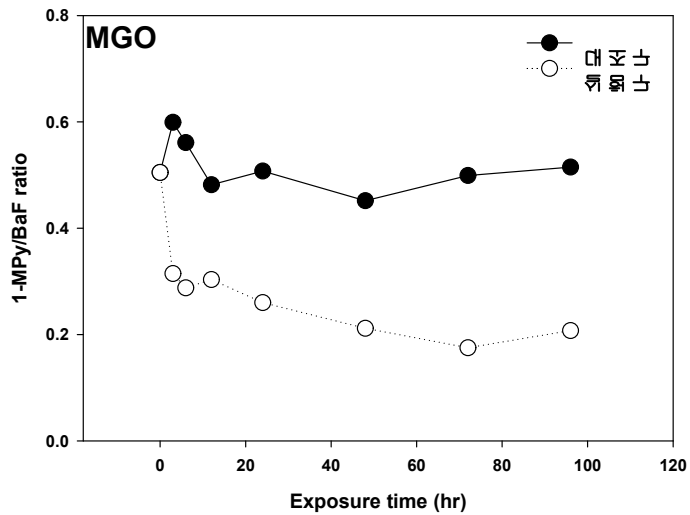


그림 2.1.28 (계속)

(2) C1-phenanthrene/anthracene을 이용한 광분해 특성 분석

C1-phenanthrene/anthracene(m/z 192)의 개별 화합물의 조성비를 이용하여 광분해에 의한 영향을 평가하였다. 최근 연구결과에 의하면 methylanthracene(MA)이 methylphenanthrene(MP)에 비해 광분해에 의해 분해가 상대적으로 빠르다는 보고가 있다(Radovic et al., 2014). 이란산 원유와 MGO는 MA 화합물이 없기 때문에 광분해에 의한 분해를 확인하지 못하였으나, MFO-180의 경우 메소코즘을 이용한 풍화실험에서 하계 기간 경시변화에 따라 MA가 MP에 비해 상대적으로 빠르게 감소하는 경향을 보였고 96시간 이후에 대부분 분해되었다. 반면에, 동계에는 96시간 이후에도 MA 비율이 높게 조사되어 하계와 동계 일조량에 따라 광분해에 의한 MA의 분해 속도에 차이를 보였다(그림 2.1.29).

(3) PAHs 이중지수를 이용한 광분해 특성 분석

PAHs 화합물 중 pyrene은 UV에 의해 fluoranthene과 chrysene에 비해 빠르게 분해되는 특성이 있다. fluoranthene/pyrene의 비와 chrysene/pyrene의 비를 이용하여 경시변화에 따른 유종별 변화를 확인하였다(그림 2.1.30). 메소코즘 실험에 사용된 이란산 원유, MFO-180, MGO 중 MGO는 경시변화에 따라 fluoranthene/pyrene의 비와 chrysene/pyrene의 비가 유의하게 증가하는 경향을 보였다. 특히, 동계보다 하계기간 pyrene의 분해 속도가 fluoranthene과 chrysene보다 빨랐다. fluoranthene/pyrene과 chrysene/pyrene의 이중지수를 이용하면, 일부 유종에 대해 광분해에 의한 영향을 확인

할 수 있다.

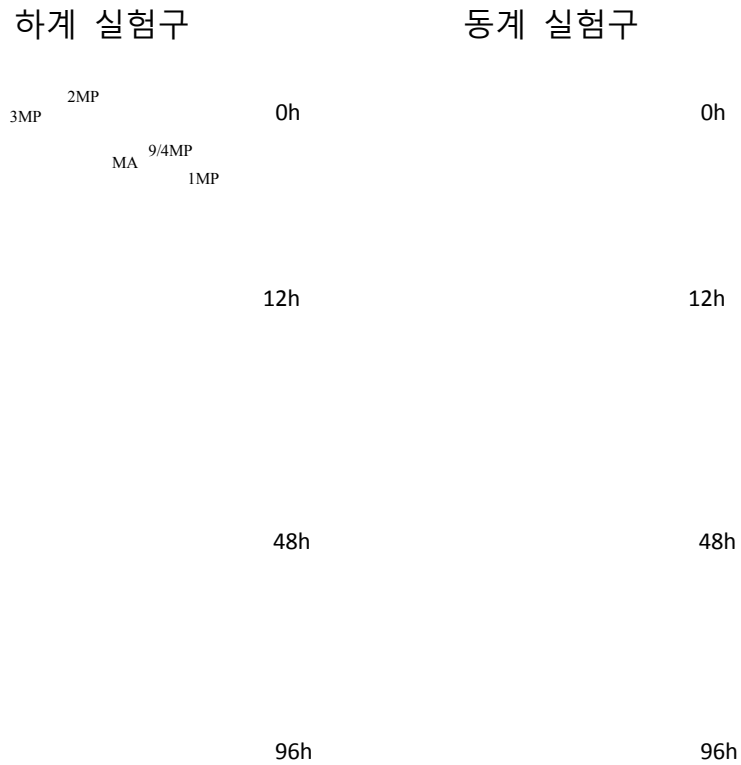


그림 2.1.29 경시변화에 따른 하계와 동계기간 MFO-180의 C1-Phenanthrene/Anthracene 개별화합물 변화

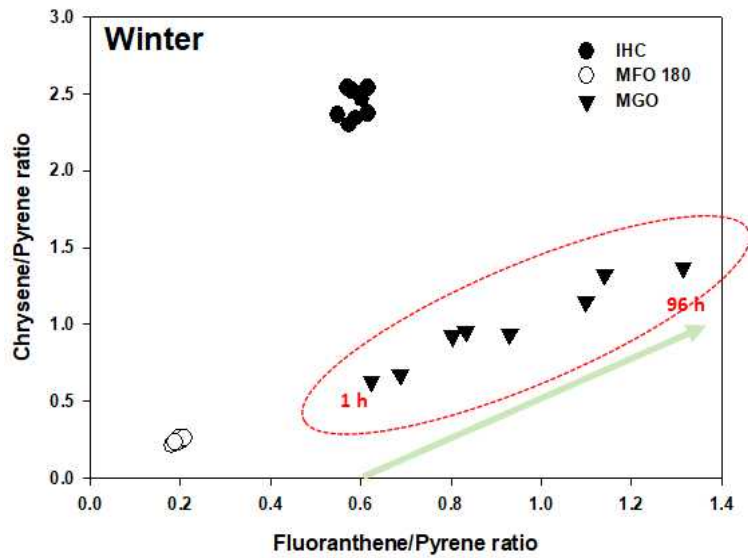
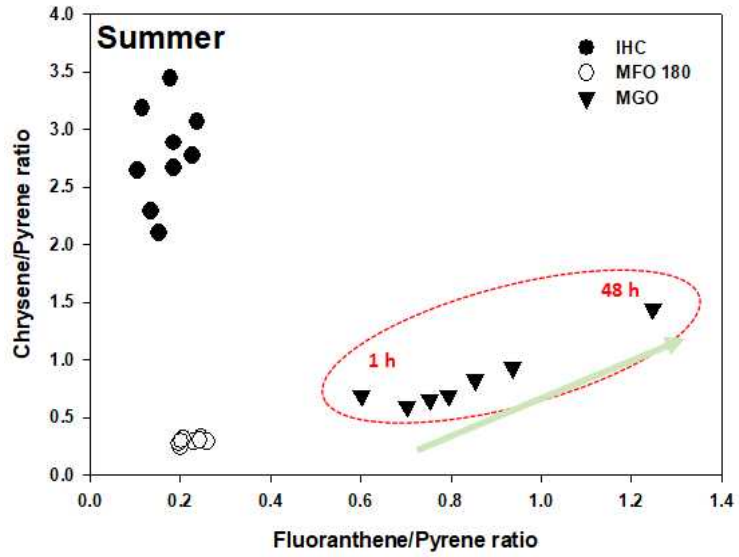


그림 2.1.30 경시변화에 따른 유종별 Fluoranthene/Pyrene vs. Chrysene/Pyrene 이중지수 변화

2.2 케모메트릭 활용 유류 물리·화학적 특성 예측모델 보완

2.2.1 케모메트릭 분석기법을 활용한 유류 물성·화학적 조성 예측모델 개발

가. 예측 모델 개발

PLS-DA(partial least squares-discriminant analysis)는 종속변수로 연속적인 값 대신 판별하고자 하는 그룹들을 가상 변수로 설정하여 이를 판별하는 회귀모델이다. PLS-DA 분석법은 주성분분석법(Principal Component Analysis, PCA)을 보완한 방법으로 스펙트럼(독립변수) 데이터의 주성분을 구하고 그 주성분을 이용하여 회귀식을 구하는 주성분분석과는 다르게 스펙트럼뿐만 아니라 실제 측정된 종속변수 값을 동시에 고려하여 새로운 변수를 찾고 이를 이용하여 회귀식을 구하는 방법이다. 이처럼 독립변수와 종속변수 모두를 고려하기 때문에 독립변수만을 고려하는 주성분분석 모델에 비해 안정적인 장점이 있다. PLS 모델은 그림 2.2.1과 같이 설명된다. 여기서 변수 T와 P는 실측한 자료 X의 scores와 loadings를 의미하며, 변수 T와 Q는 각각 -1,1을 가지는 예측치의 scores와 loadings를 의미한다. PLS 분석법은 정량적 분석 외에 정성적 분석 방법도 활용이 되는데 대표적인 방법이 PLS-DA방법이다.

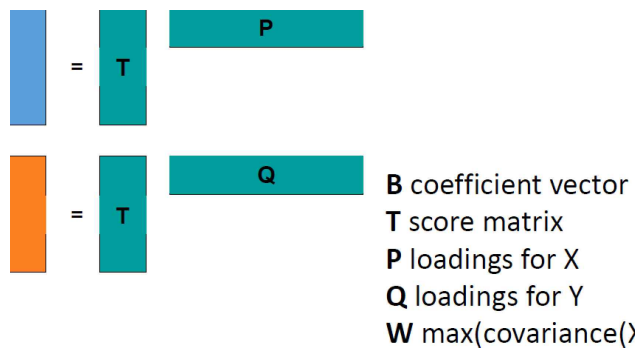


그림 2.2.1 PLS-DA 개념 및 수식도

주성분분석(PCA)은 다변량 데이터가 갖고 있는 정보들을 최대한 확보하면서 서로 독립적이고 적은 수의 새로운 변수들을 생성하고 다차원의 자료를 2차원 또는 3차원의 주성분 공간으로 추출하는 통계기법이라고 할 수 있다. PLS-DA는 classification을 통해 집합이라는 종속변수를 부여하여 판별에 기여하는 각 데이터의 시각화를 극대화하고 분류군 간 차이가 있는 시료를 찾을 수 있게 도와주는 통계 기법으로서, 예측모델의 확립과 판별에 기여하는 변수 탐색에 가장 적합한 방법이다. PCA분석법은 그룹간의 표본의 유사성 또는 차이를 스크리닝하는 목적으로는 유용하지만, 그룹 내 표본간의 정보를 제공하기는 유용하지 않을 수 있다(그림 2.2.2).

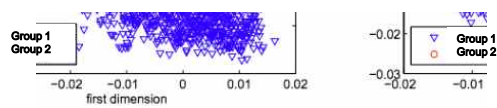


그림 2.2.2 PCA와 PLS-DA 분석법에 따른 차이

나. 통합 모델(Global Model)

모델에 적용하기 위해 총 109개의 기름 시료를 6개 분류로 구분지어 사용하였다. 통합모델(Global model)을 통해 사용자는 유형별로 전체 기름 시료에 대한 유의한 차이를 구별할 수 있다. 기름 시료는 (1) 수입원유(crude), (2) 휘발유계열(gasoline), (3) 경유계열(diesel), (4) 병커계열(bunker), (5) 선박연료유(marine fuel oil, MFO), (6) 윤활유계열(lubricant)로 6개 각기 다른 특성으로 분류하여 모델을 실행시켰다(표 2.2.1).

표 2.2.1 통합 모델을 위한 기름 종류에 따른 분류

Classes	Oil Type	No. of Samples
1	Crude	50
2	Gasoline	15
3	Diesel	9
4	Bunker	7
5	MFO	15
6	Lubricant	13
	Total	109

그룹 1(crude), 그룹 5(MFO), 그룹 6(lubricant)은 다른 그룹과 명확하게 구분할 수 있었으나, 그룹 2(gasoline), 그룹 3(diesel), 그룹 4(bunker)는 다른 그룹과 차이를 보이지 않았다(그림 2.2.3). 그룹 1, 5, 6은 FT-IR 스펙트럼에서 물리·화학적인 특성이 다른 그룹과 차이를 보이기 때문에 잘 구분지어졌다. FT-IR의 스펙트럼에서 차이를 보이는 것은 기름이 함유하고 있는 SARA와 황 함량에 따른 차이로 해석된다. 통합 모델은 109개 기름 시료에 대해 그룹 별로 분류되어 83%의 정확도를 보였다. PLS-DA는 각 시료 및 집단 간의 분포 범위가 명확하게 구분될 수 있는 방법이다.

그룹 2, 3, 4는 휘발유, 경유, 병커계열의 기름 그룹으로 명확한 차이를 보이지 않았다. 이러한 원인은 휘발유와 경유 계열이 SARA 함량 중 포화탄화수소(saturate)와 방향족탄화수소(aromatic) 계열이 유의한 차이가 없고 유사하기 때문이고, 병커계열의 그룹은 병커유

을 제조시에 중질유와 휘발유를 혼합하여 제조하기 때문에 물리·
화학적인 조성이 유사한 결과로 차이를 보이지 않았다.

ples 100 150

그림 2.2.3 전체 기름에 대한 통합 판별 분석

ples 100 150

그림 2.2.3 (계속)

ples 100 150

그림 2.2.3 (계속)

다. 휘발유와 경유 그룹

통합 모델(Global model)을 통해서는 전체 그룹 중 그룹 2와 3이 뚜렷하게 구별되지 않았으나, 그룹 2와 3만을 이용한 하위모델(sub-model) 분석법에서는 개별적 판별로 통해 명확하게 구분할 수 있다(그림 2.2.4). 하위 모델에서 PLS-DA 분석법은 두 그룹간의 차이를 반영하여 좀 더 명확하게 분류되어졌다.

10 15 20
samples

그림 2.2.4 휘발유와 경유 그룹 간 판별 분석

라. 수입 원유 50종

수입 원유 50종에 대해 하위모델(sub-model)을 이용하여 분류하였다. 수입원유의 특성은 제품유에 비해 유사한 특성을 보이지만, 전체 원유를 API(American Petroleum Institute) 지수에 의해 분류가 되어 진다. 수입 원유 50종을 API 지수에 따라 4그룹으로 분류하였다. 그룹1은 API지수가 45이상, 그룹 2; API 35~45, 그룹 3; API 17.5~35, 그룹 4; API <17.5이다(표 2.2.2). 수입 원유 50종을 API지수로 4그룹으로 분류하고 하위모델을 이용하여 판별한 결과 85%의 정확도로 명확하게 구분지어 졌다(그림 2.2.5).

표 2.2.2 API지수를 이용한 수입 원유 50종 분류

Classes	Oil Type	No. of Samples
1	API > 45	3
2	API 35 ~ 45	22
3	API 17.5 ~ 35	22
4	API <17.5	3

) 50 60 70 80 90
amples

그림 2.2.5 API지수로 분류된 수입원유 50종 간 판별 분석

) 50 60 70 80 90
amples

그림 2.2.5 (계속)

마. MFO sub-model

선박연료유(MFO) 15종에 대해 하위모델(sub-model)을 이용하여 분류하였다. 선박연료유의 물리 화학적인 특성은 유사하지만, 50°C에서 측정된 점도결과 2그룹으로 분류되었다. 그룹 1은 MFO 180 그룹이고, 그룹 2는 MFO 380 그룹으로 점도에 의해 구분되어졌다(표 2.2.3). 선박연료유 15종을 점도에 의해 2그룹으로 분류하고 하위모델을 이용하여 판별한 결과 80%의 정확도로 명확하게 구분되어졌다(그림 2.2.6).

표 2.2.3 점도(50°C)를 이용하여 선박연료유(MFO) 분류

Classes	Oil Type	No. of Samples
1	MFO 180	10
2	MFO 380	5

6 8 10 12 14
samples

그림 2.2.6 점도(50℃)로 분류된 MFO 15종 간 판별 분석

바. 예측 모델 요약

예측모델은 크게 Classification과 Prediction로 구분되고, Classification은 통합모델(Global Model)과 하위모델(Sub-Model)로 분류된다. 기름 예측 모델은 전체적으로 3단계로 구분지어 설명되어 진다(그림 2.2.7). 미지 시료의 경우 3단계 예측모델을 통해 판별할 수 있으며, 모델링 과정에서 물리 화학적 성질을 예측하기 전에 유종을 확인하는 것이 중요하다. 휘발유 및 디젤과 같은 일부 유종은 각 유종별 특성이 유의한 차이를 보이지 않기 때문에 예측 모델 정확도가 떨어진다. 따라서 여러 종류의 기름을 의미 있게 분류함으로써 SARA, 밀도, 점도, 황 함량 및 탄화수소 비율과 같은 특성을 보다 정확하게 예측할 수 있다.

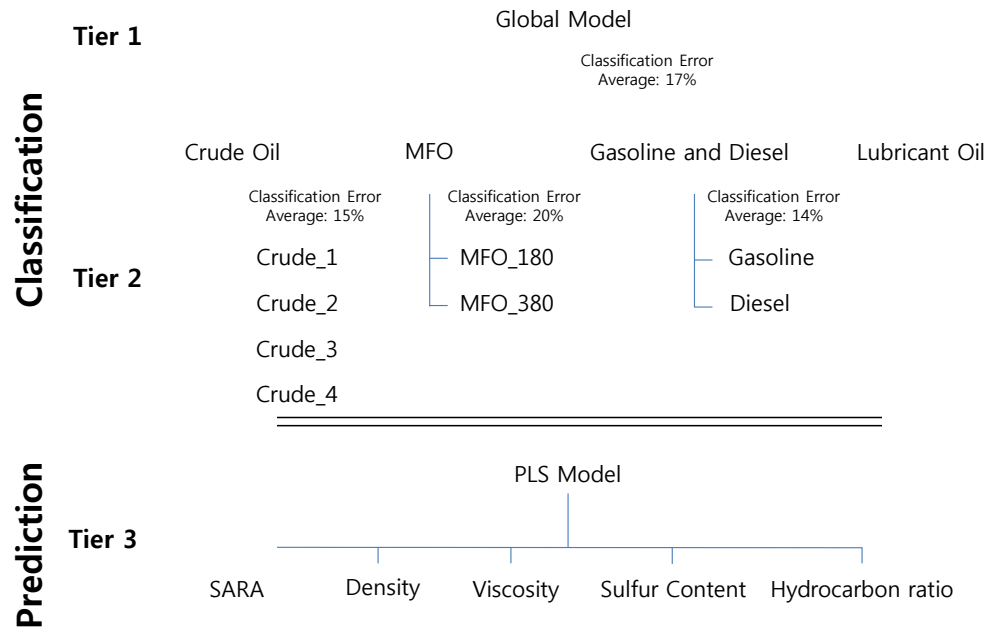


그림 2.2.7 예측모델을 위한 3단계 과정

2.3 휴대용 레이저형광검출기 시제품 개발

2.3.1 광학 시스템 개발

당해 연도 목표인 소형 광학계를 개발하기 위해 먼저 그림 2.3.1과 같이 광학 시스템을 개발하고 테스트하였다. 휴대용 레이저형광 검출기 광원으로 소형화를 위해 소형의 레이저 다이오드를 선택하였으며, 유류 샘플로부터 강한 형광 신호를 얻기 위하여 파장은 450 nm의 UV 레이저 다이오드를 선택하였다.

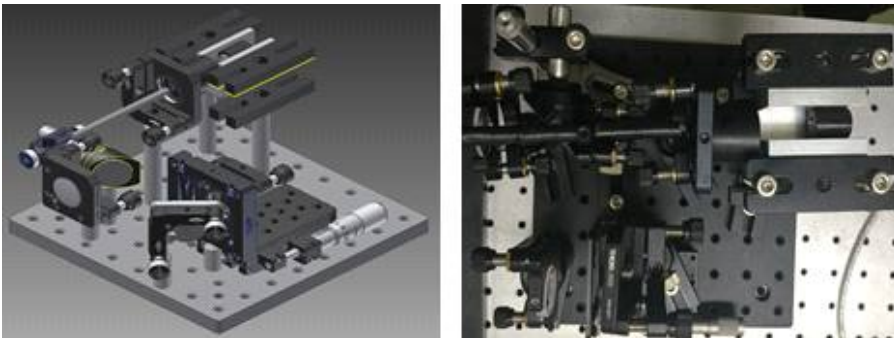


그림 2.3.1 레이저 형광 검출기 설계도(왼쪽)와 개발된 광학시스템 (오른쪽)

그림 2.3.2 에서 보는 바와 같이 첫 번째 개발한 광학시스템은 광원부와 수광부가 나뉘어져 있다. 레이저 다이오드는 렌즈와 얇은 경통을 통과하여 샘플을 조사하게 된다. 샘플에서 발생하는 형광은 수광부 렌즈에 의해 모아져서 저역대 통과 필터(low-pass filter)를

지나 분광기의 광파이버에 집속되어진다. 저역대 통과 필터는 레이저 다이오드에서 나오는 광이 샘플에 반사되거나 산란되어서 수광부로 들어가게 되는 것을 막는 역할을 한다. 이러한 반사나 산란에 의한 광의 세기는 일반적으로 샘플에서 발생하는 형광의 세기보다 매우 커서 센서에 노이즈로 작용을 하게 된다.

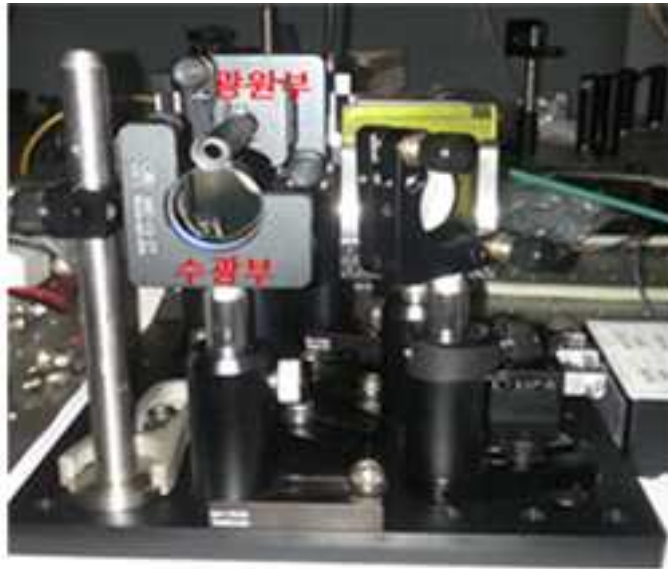


그림 2.3.2 광학시스템의 전면부

가. 광학 시스템의 테스트

첫 번째로 개발한 기름 센서는 그림 2.3.3과 같이 테스트 하였다. 측정 거리와 실제로 측정되는 환경과 비슷하게 만들기 위해 미러를 설치하여 샘플에 레이저가 조사되게끔 하였다. 샘플에서 발생

되는 형광은 미러로 반사되어 다시 형광센서로 들어가 신호로 측정되어진다. 샘플은 형광이 발생되지 않는 용기에 물을 넣은 후, 그 위에 테스트하기 위한 유류를 떨어뜨려 형광을 측정하였다. 첫 번째 기름 센서 시스템을 테스트한 결과, 레이저에서 나오는 광원은 콜리메이션이 되어있지 않아서 측정 거리에 멀어짐에 따라 빔 사이즈가 커지게 되는 단점이 있으나, 이 시스템의 장점은 수광부에 상대적으로 많은 옵틱, 즉 렌즈와 미러가 필요하지 않다는 것이다. 그렇지만, 광원의 빔 사이즈에 따라 수광부에 초점이 맺히는 크기가 달라지므로 측정 효율이 상당히 달라진다는 단점을 가지고 있는 것으로 판명되었다. 측정거리가 일정한 경우, 이러한 단점은 문제가 되지 않지만, 실제로 사용하는 경우 측정거리가 충분히 확보되지 않은 경우도 있고, 측정거리가 일정하지 않을 경우가 많을 것으로 판단되어 측정 거리에 상대적으로 덜 민감한 광학 시스템의 개발이 필요하다는 결론을 얻게 됐다.



그림 2.3.3 원유 광학 센서 테스트 개략도

나. 테스트 프로그램 개발과 결과

그림 2.3.4는 랩뷰어로 개발된 데이터 수집 프로그램이다. 이 프로그램은 형광 신호를 측정하는 분광기로부터 나오는 형광 스펙트럼 데이터를 컴퓨터로 불러들여서 컴퓨터 모니터로 샘플로부터 나오는 형광 스펙트럼을 실시간으로 확인할 수 있도록 해 주고, 또한 실시간으로 스펙트럼을 저장이 가능한 프로그램이다.

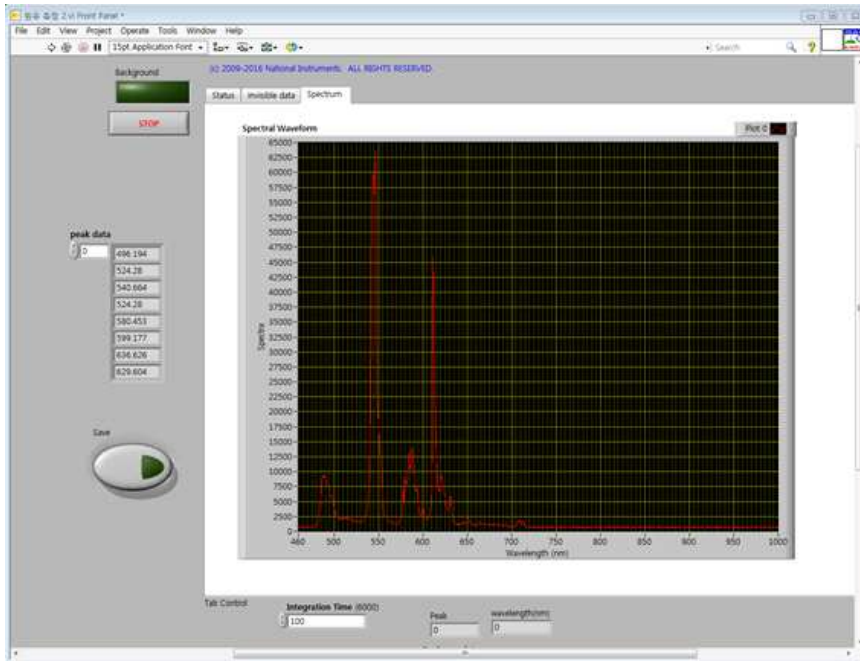


그림 2.3.4 랩뷰어로 개발한 실시간 형광 스펙트럼 모니터링 프로그램의 첫 번째 버전

그림 2.3.5는 랩뷰어로 개발된 프로그램을 사용하여 얻은 유류 샘플로부터 측정된 분광 스펙트럼이다. 레이저가 꺼졌을 때(laser off)도 주변광이 측정되어졌다. 실험실에서 측정한 것이므로 태양광과 형광등에 의한 신호가 측정되어졌고, 그 크기가 무시하지 못할 정도의 크기이다. 레이저가 켜졌을 때(laser on) 샘플에서 발생된 형광의 분광신호는 주간에 육안으로만 봐도 분간이 될 정도로 밝은 형광을 확인할 수 있었다. 그러나 그림 1.3.5에서 보는 바와 같이 주변광에 의한 신호가 포함되어 있다는 것을 알 수 있으며, 이러한 주변광에 의한 신호는 샘플의 유종을 구별하는데 있어서 반드시 제거되어야 할 노이즈로 판단되어졌다. 이는 광학시스템을 설계할 때 주변광이 수광부에 들어가지 않도록 줄일 수 있도록 반드시 고려되어야 한다.

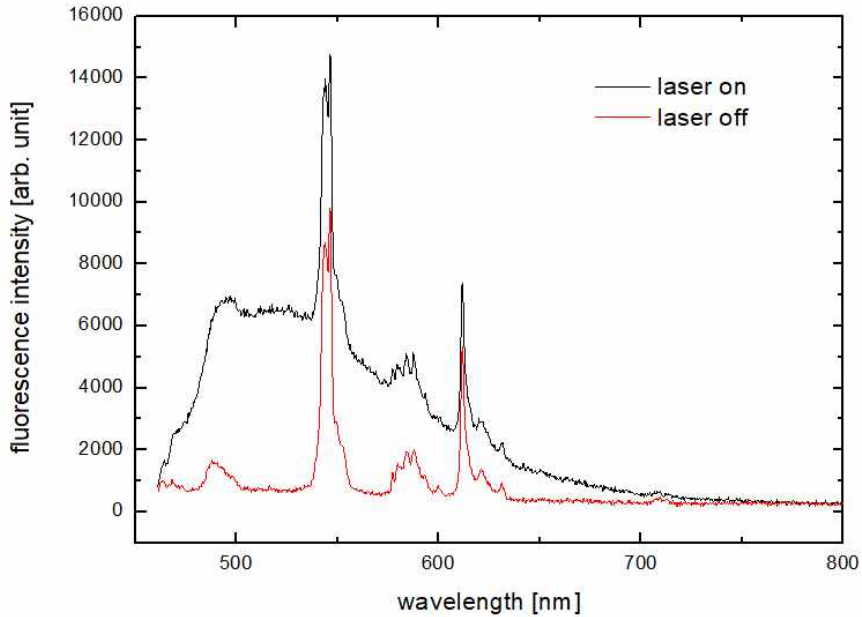


그림 2.3.5 레이저가 켜졌을 때와 꺼졌을 때의 샘플로부터 나오는 형광 스펙트럼

다. 케이스 제작

주변광이나 외부 광을 차단하기 위해 광학 시스템의 케이스를 제작하였다. 그림 2.3.6은 제작된 센서의 케이스를 보여준다. 외부 광을 효율적으로 차단하는지 테스트를 하였으며, 실험실 주변에서 발생하는 광과 실험실 벽면에서 발생하는 형광 등도 광학 시스템의 수광부에서 측정되었다. 제작된 케이스를 사용하여 테스트를 했을 때, 외부 광을 효과적으로 차단된다는 것을 확인하였다.

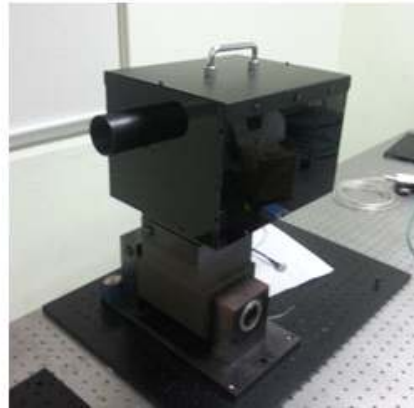
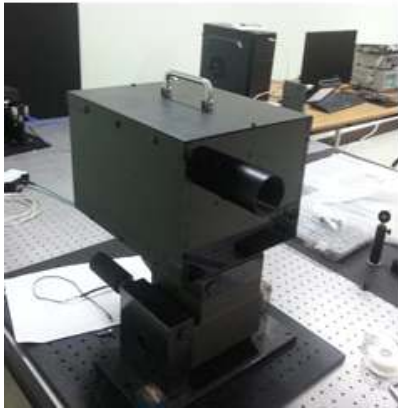
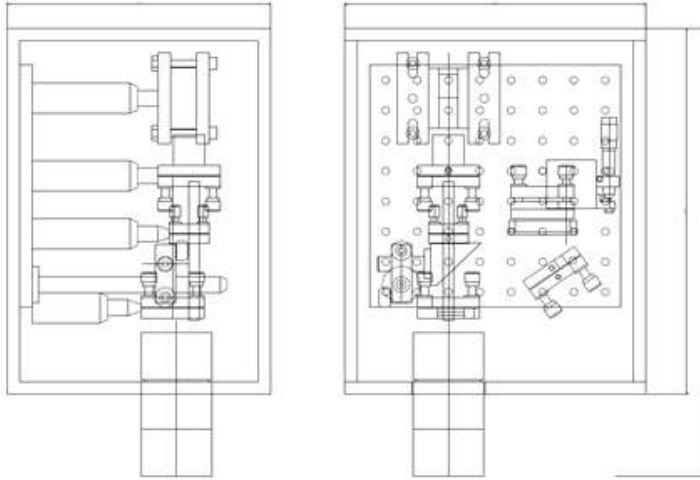


그림 2.3.6 첫 번째 광학 시스템 케이스 설계도(위)와 제작된 케이스(아래)

라. 광학 시스템 수정

첫 번째로 개발된 광학 시스템을 바탕으로 두 번째 광학 시스템을 개발하였다. 아래 그림 2.3.7은 개선된 광학 시스템의 개략도를 보여준다. 첫 번째 개발된 광학 시스템에서 나타난 단점을 보완하여 개발하였다. 레이저의 빔 사이즈가 측정 거리에 따라 크게 변하지 않도록 레이저를 콜리메이션 하는데 중점을 두었다. 레이저는 450 nm의 레이저 다이오드를 사용하였으며, 레이저 출력이 올라감에 따라 많은 열이 발생하여 레이저 작동에 영향을 주게 되므로 레이저에서 발생하는 열을 잘 발산할 수 있도록 레이저 케이스를 만들고 방열판을 부착시켰다. 그리고 케이스에 팬을 달아서 케이스 내부의 뜨거운 공기가 외부로 나갈 수 있도록 하였다. 레이저 빔 사이즈를 크게 하기 위해서, 두 개의 볼록렌즈를 사용하여 빔 확장기를 만들었다. 확장비는 두 번째 렌즈 크기에 맞도록 6배로 하였다. 이 때 빔 사이즈는 10미터 거리에서 측정 시 직경이 약 4 cm였다. 샘플에서 발생된 형광은 같은 렌즈를 통하여 집속되어지고, dichroic mirror를 통과하게 된다. Dichroic mirror는 기준 파장을 중심으로 짧은 파장은 반사를 시키고, 긴 파장은 투과시키는 역할을 한다. 그래서 샘플에서 반사되거나 산란된 광이 집속되어져서 시스템 내부로 들어오게 되더라도 dichroic mirror에 의해 반사되어져서 수광부로 들어가는 것을 막을 수가 있다. Dichroic mirror를 투과한 형광은 두 번째 렌즈에 의해 다시 집속되어져서 분광기의 광파이버에 입사하게 되고, 그림에는 나와 있지 않지만 광파이버는 소형 분광기에 연결되어져 있다. 소형 분광기는 입사된 형광을 파장별로

분광하여 형광 스펙트럼을 측정한다. 1차 케이스와 다른 점은 레이저가 나가는 부분과 형광이 들어오는 부분이 나뉘어져 있던 부분을 하나로 합쳐서 거리에 따른 변화를 적게 하고 또한 효율적으로 형광 신호를 측정할 수 있다는 점이다.

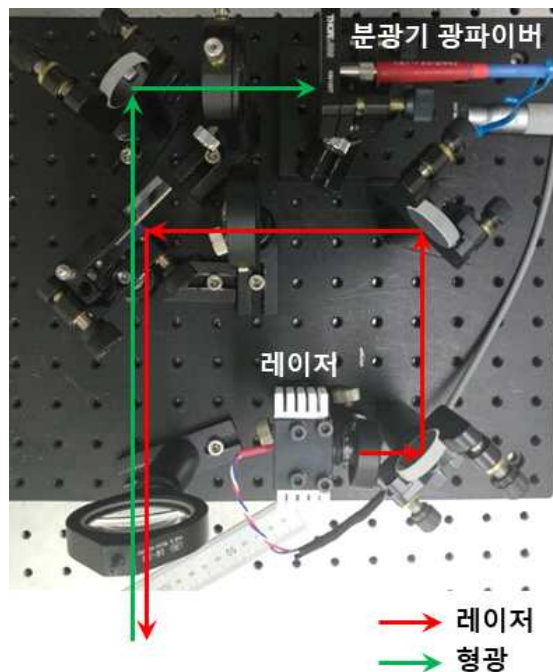


그림 2.3.7 두 번째로 개발된 광학 시스템 (시점:위)

그림 2.3.8은 휴대용 유지문 광학 센서의 제어와 데이터 흐름을 나타내는 개략도이다. 랩뷰어로 작성된 프로그램에서 레이저를

on/off 하는 주기적 신호를 발생시켜 DAQ(data acquisition)을 통해 레이저 컨트롤러에 전달된다. 이때, 주기적 신호는 사각파로 하였으며, 신호가 high일 때 레이저가 켜지며, 신호가 low일 때 레이저가 꺼지도록 설정했다. 레이저가 on/off 됨에 따라 분광기가 각각 작동하여 레이저가 켜졌을 때와 꺼졌을 때의 데이터를 각각 측정하여 컴퓨터에 전달되어진다. 컴퓨터에 입력된 데이터는 랩뷰에 의해 신호처리 되어져서 컴퓨터 모니터에서 실시간으로 모니터링 할 수 있다.

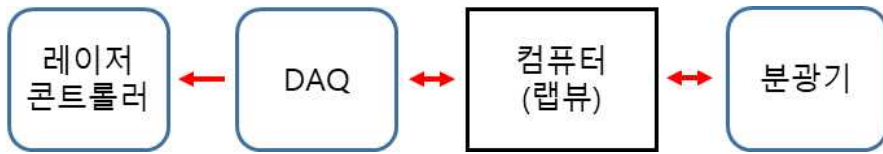


그림 2.3.8 광학 센서의 제어 시스템 개략도

마. 광학계 케이스 수정

그림 2.3.9는 두 번째로 제작한 광학 시스템 케이스를 보여준다. 1차 케이스와 다른 점은 광원부와 수광부가 합쳐져서 광원이 나가는 부분이 좀 더 단순해졌으며, 뒷부분에 쿨링팬을 설치하여 레이저가 과열되는 것을 방지하였다. 휴대용으로 케이스를 제작 시 광원과 수광부가 케이스 내부에서 완벽하게 나뉘어져 있어서 내부에서 산란되는 광이 수광부로 들어가지 않도록 하는 방안이 다음 케이스를 개발할 때 반영되도록 해야 한다. 현재는 임시로 검은색의 두꺼운 종이로 수광부를 감싸놓았다.

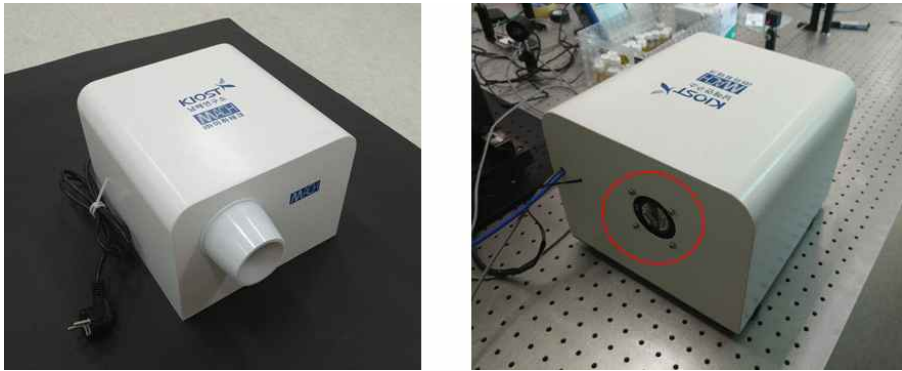


그림 2.3.9 두 번째로 제작한 광학 시스템의 케이스. 오른쪽 사진의 빨간색 원은 쿨링팬을 가리킴

2.3.2 측정 프로그램 개발과 결과

이론적으로나 실제적으로도 주변광이 형광 신호에 미치는 영향을 광학적으로 완전하게 제거하는 것은 불가능하므로, 광원인 레이저를 정기적으로 on/off 하면서 켜고 끄는 때와 켜고 끄는 때의 신호의 차를 얻으면 주변광에 의한 노이즈를 제거할 수 있다는 것을 확인하였다. 그림 2.3.10은 첫 번째 테스트에서 얻은 두 신호를 빼서 얻은 신호이며, 이 신호는 실험실의 주변광을 차단한 후에 얻은 신호와 일치하는 것을 확인하였다.

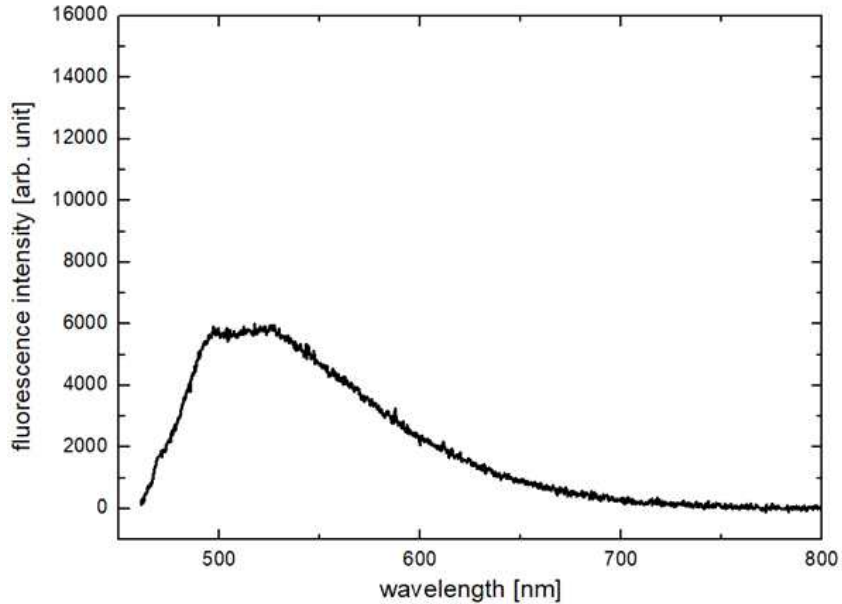


그림 2.3.10 임의의 유류 샘플로부터 얻은 형광 스펙트럼

레이저를 on/off 하는 제어는 랩뷰어로 작성한 프로그램과 DAQ(data acquisition) 카드를 사용하여 제어를 하였으며, on/off 하는 주기는 0.5 Hz로 하였다. 레이저가 켜지고 꺼질 때마다 분광기로 형광 데이터를 얻어서, 실시간으로 처리를 하여 컴퓨터 모니터로 모니터링이 가능하게끔 하였다. 현재 버전으로는 레이저가 2번 켜지면서 데이터를 획득하여 세 가지 유종 중에 어떤 유종인지를 판별해 낼 수 있는 프로그램을 랩뷰어로 작성하였고, 아래 그림 2.3.11에서 확인할 수 있다.

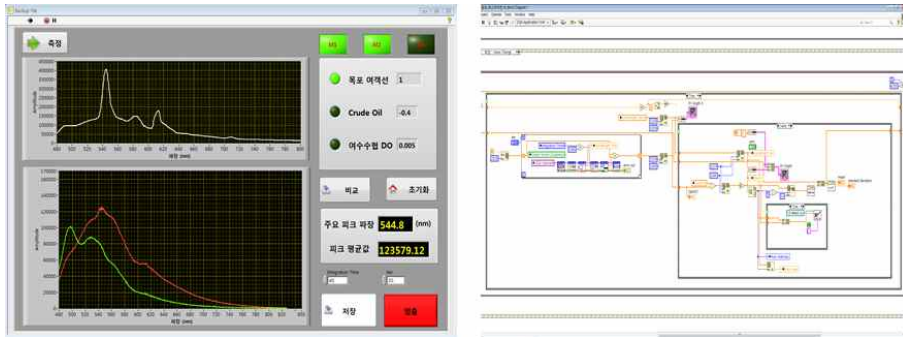


그림 2.3.11 랩뷰어로 작성한 센서 제어 및 데이터 획득 프로그램

한국해양과학기술원에서 3가지 유종을 받아 2번째 버전의 광학 센서로 각각의 형광신호를 측정하였다. 유종마다 형광의 세기와 스펙트럼이 다르다는 것을 확인할 수 있었으며, 그 중에 2종은 스펙트럼이 매우 유사하다는 것을 그림 2.3.12에서 볼 수 있다. 그림 2.3.12에서는 각각의 유종의 형광 스펙트럼을 각각 normalization하여 신호의 크기를 같게 하였다.

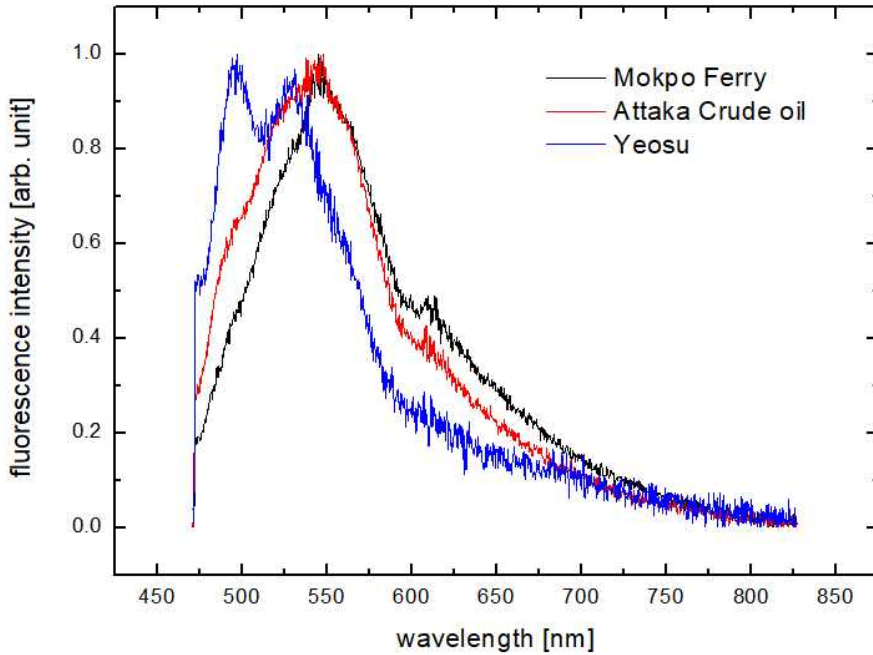


그림 2.3.12 KIOST로부터 받은 유류 샘플의 형광 스펙트럼
(목포여객선, Attaka crude oil, 여수수협DO)

2.3.3 광학 시스템의 소형화

수정된 두 번째 광학 시스템을 바탕으로 소형화된 세 번째 광학 시스템을 개발하였다. 그림 2.3.13은 소형화 시킨 광학 시스템의 개략도이다. 두 번째 광학 시스템의 크기를 줄이기 위해서 사용된 광학 부품들을 좀 더 소형화된 것들로 교체하고, 콜리메이션을 위한 렌즈 설계를 변경하여 전체적인 광학 부품들의 사이 간격을 좁

히는데 중점을 두었다. 이를 위해 여러 종류의 렌즈를 조합하여 테스트를 실시하여 그림 2.3.13과 같이 소형화하였다. 광학 부품간의 거리가 짧아짐에 따라, 레이저와 렌즈 사이의 거리를 줄이는 것이 가능하여 미리 하나를 제외하고 광학 시스템 구성이 가능하게 되었다. 이전 시스템에 비해 시스템 구성에 필요한 광학 부품의 수는 줄어들면서, 크기가 작게 되었다. 두 번째 시스템의 275*265 mm에서 190*160 mm의 크기로 작아졌다. 이렇게 통과된 레이저의 빔 사이즈는 10미터 거리에서 측정 시 직경이 약 5 cm 가 되었다.



그림 2.3.13 두 번째 광학 시스템(왼쪽)과 세 번째 광학 시스템(오른쪽)

기존의 광학 시스템은 컴퓨터의 랩뷰어 프로그램에서 신호를 발생시켜서 DAQ(data acquisition)을 통해 상용 레이저 컨트롤러에

전달되는 방식으로 광학 시스템을 작동시켰다. 하지만 부피가 큰 상용 레이저 컨트롤러와 DAQ를 휴대할 수 없다. 컴퓨터의 신호를 받아서 레이저 다이오드가 주기적으로 on/off가 되도록 신호를 발생시키는 메인보드와 그 신호를 받아서 레이저 다이오드를 제어하고 동작시키는 LD driver 회로를 개발하여 탑재하였다(그림 2.3.14). 광학 시스템 이외에 연결되는 장비를 제외시키고 광학 시스템 단독으로 컴퓨터에 연결하여 동작할 수 있었으며, 전체 시스템을 소형화하였다(그림 2.3.15).

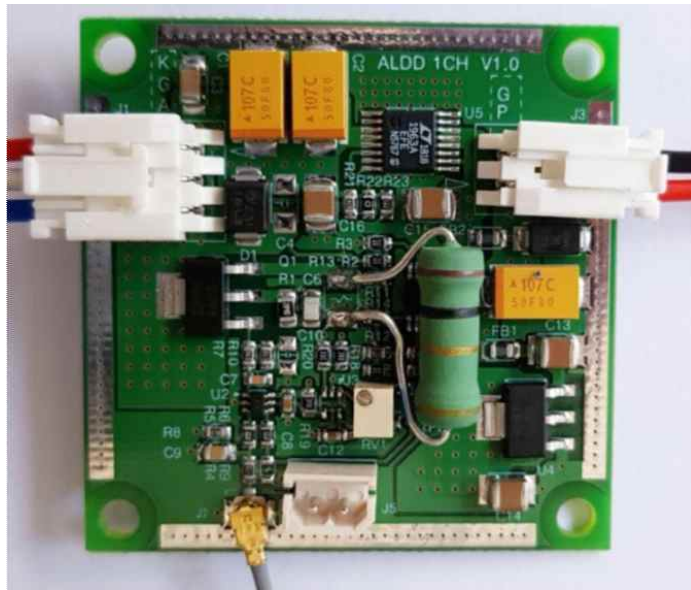


그림 2.3.14 개발된 회로 사진

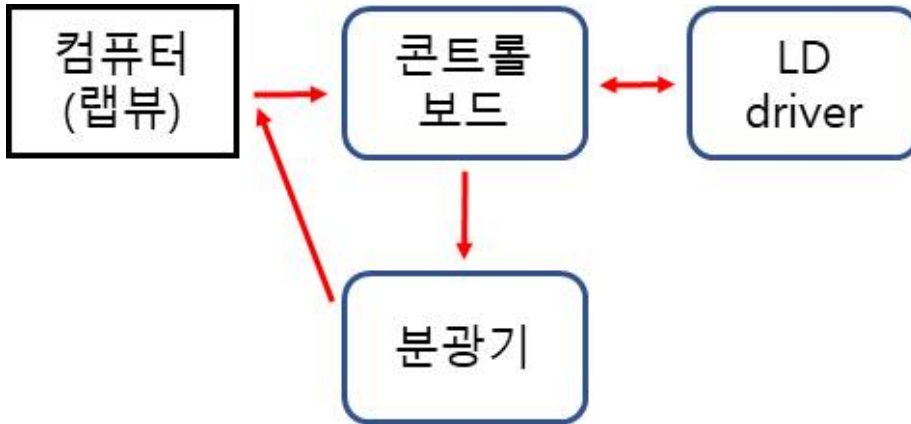


그림 2.3.15 소형 광학 센서의 제어 시스템 개략도

광학 시스템 자체를 소형화시키기 위하여 각각의 광학부품들을 고정시키기 위한 mount를 새로 설계하고 제작했다(그림 2.3.16). 각각 mount들의 높이를 낮추고, 부피를 최소한으로 설계 하였다. 시스템의 무게를 최소한으로 줄이기 위해 mount의 안쪽을 파내어 광학 부품간의 결합에 이용하였고, 판의 필요 없는 부분을 잘라내어 시스템의 배선에 이용했다.

Mount와 판은 가벼운 알루미늄으로 제작 하였다. 기본 은백색의 알루미늄 mount를 이용할 시에 광학 시스템 안에서 레이저 빛이 산란되어 분광기에 들어가면 노이즈로 작용하기 때문에 검은색의 아노다이징 처리를 하여서 레이저가 산란되는 것을 줄일 수 있었다(그림 2.3.17).

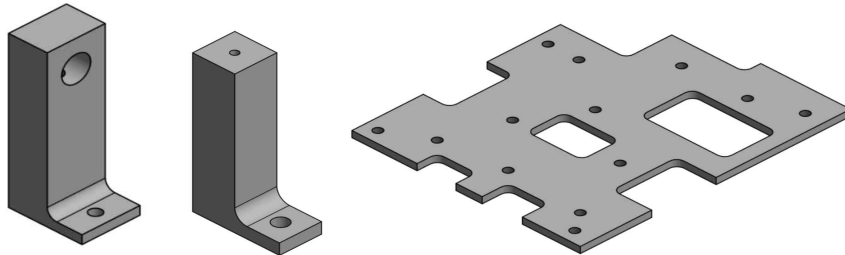


그림 2.3.16 설계한 mount와 밀판

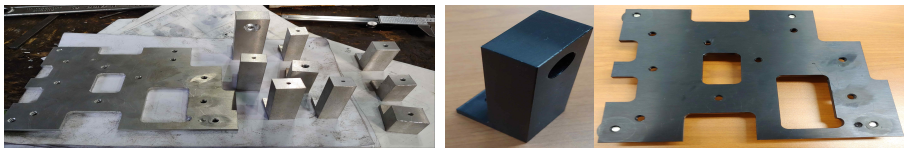


그림 2.3.17 광학 mount의 아노다이징 전(왼쪽)과 후(오른쪽)

이전 시스템과 마찬가지로 레이저의 출력이 올라갈수록 레이저 다이오드에서 발생하는 열을 식혀주기 위해 냉각팬을 설치하였다. 광학 시스템에 들어가는 개발 회로와 냉각팬은 10,000 mAh의 배터리를 이용하여 구동하도록 하였다. 최종적인 배치는 그림 2.3.18과 같이 광학 시스템 아래에 분광기와 배터리가 설치되고, 회로는 광학 시스템의 옆면에 설치된다. 광학 시스템의 아래에 분광기와 배터리를 배치시켜서 파이버의 간섭을 줄이고, 사용 시에 광학 시스템이 안정적으로 동작 할 수 있도록 하였다(그림 2.3.19).

광학기구만 들어가 있던 두 번째 광학 시스템의 크기인 280*265*205에서 214*176*190의 크기로 줄어들었고, 외부의 장비

없이 컴퓨터와 2개의 USB연결로 시스템을 가동할 수 있다(그림 2.3.20). 현재 세 번째 광학 시스템은 케이스를 제작 중에 있다.

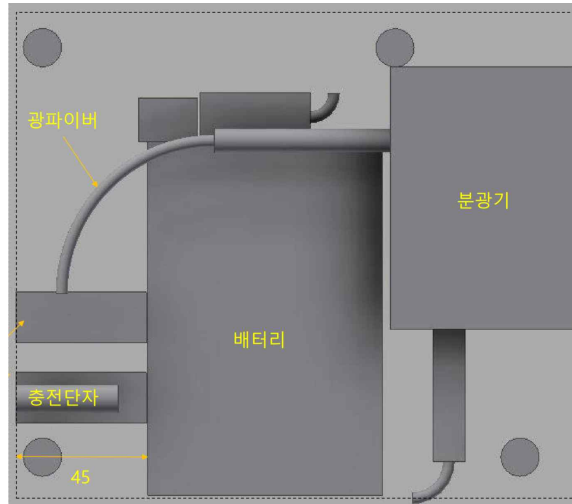


그림 2.3.18 분광기와 배터리 배치도

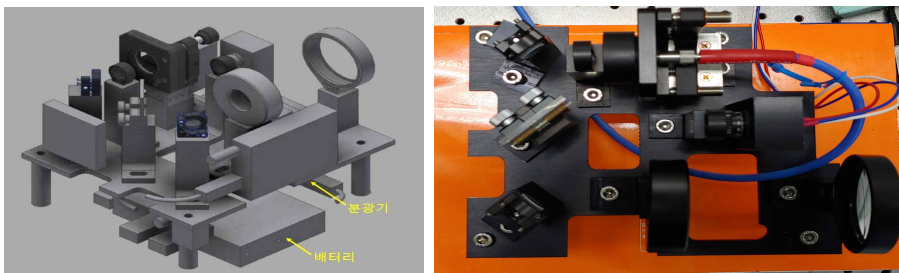


그림 2.3.19 세 번째 광학시스템의 설계도(왼쪽) 와 개발된 광학시스템 (오른쪽)

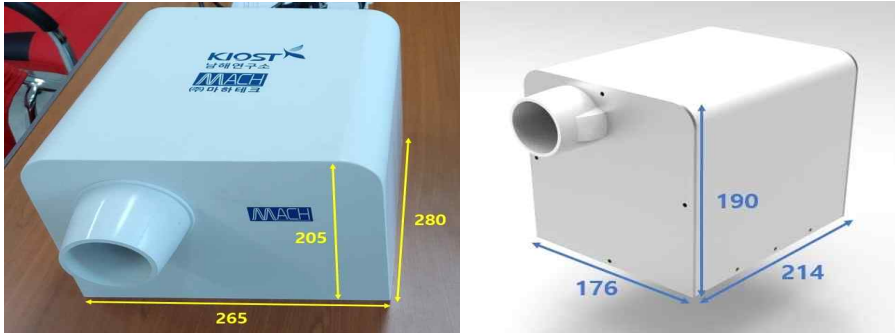


그림 2.3.20 두 번째 광학 시스템(280*265*205)과 세 번째 광학 시스템(214*176*190)의 케이스 시안 이미지

2.4 스마트폰 센서 기반 현장용 장비 개발

2.4.1 래즈베리 파이를 이용한 분광분석법

연구계획서에 제안된 스마트폰 기반 분광분석법은 휴대가 간편하다는 장점이 있기는 하지만, 몇 가지 단점들이 있다. ① 거의 매년 새로운 모델들이 출시되고 제조사도 다양하기 때문에, 한 가지 스마트폰 모델 만으로 장비를 설계할 경우 몇 년 후에는 적용성이 크게 떨어질 수 있다. ② 제조사에 따라 다른 OS를 쓰기 때문에 사용되는 코드도 서로 호환성이 없다. ③ 스마트폰 만으로는 분광분석이 불가능하여 추가 장비인 bandpass filter 세트를 장착해야 하는데, 수동으로 특정 bandpass filter를 선택하거나 아니면 스테퍼 모터를 써서 기계적으로 구동시켜야 한다.

가. 래즈베리 파이 기반 프로토타입-A 설계

이에 따라 스마트폰 기반 분광분석은 래즈베리 파이 기반 프로토타입 장치로 추진하기로 결정하였다. 혼동을 피하기 위해 프로토타입-A라 칭하겠다. 전체 장치는 SolidWorks로 설계하고 ABS 수지로 3D 프린팅하였다. 장치 왼쪽 상부에 큐벳을 넣을 수 있는 슬롯이 있으며, 이 큐벳에 용매에 희석된 유류 샘플을 담게 된다. 큐벳 왼쪽에는 UV LED가 샘플을 excite하게 되며, 큐벳을 통과하며 샘플이 포함된 방향족 및 기타 화합물들에 의해 청색 계열의 형광이 나오게 된다. 이 형광 스펙트럼은 diffraction grating을 통과하면서

분광되고 (긴 파장은 윗 쪽으로, 짧은 파장은 아랫 쪽으로), 이를 래즈베리 파이 카메라로 디지털 이미지를 찍게 된다. 디지털 이미지의 Y-축 좌표가 파장에 해당하기 때문에 약간의 위치 보정 알고리즘 및 moving averaging 알고리즘을 사용하여 원하는 스펙트럼 정보를 얻을 수 있다. 얻어진 이미지는 래즈베리 파이로 공급된다. 기본 원리는 그림 2.4.1과 같다.

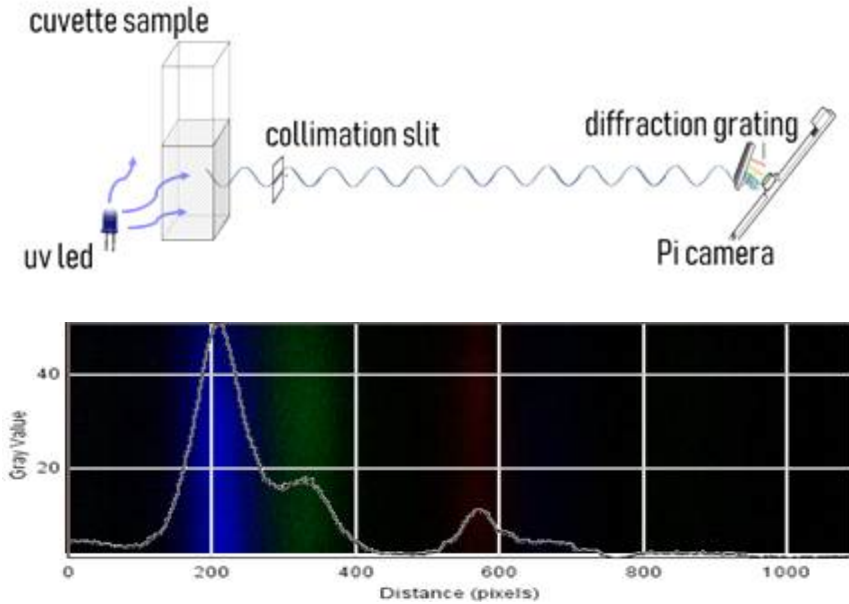


그림 2.4.1 래즈베리 파이 카메라 기반 분광분석 프로토타입 개념도

제작된 프로토타입-A의 사진 및 SolidWorks 디자인을 그림

2.4.2에 보였다. 프로토타입의 현재 크기는 20 cm x 7.5 cm x 5 cm 이며, 자체 터치 스크린 및 GUI를 갖추고 있다. 각 부품들의 가격은 단품 구입시 \$20 ~ \$40 정도이며, 가장 비싼 부품은 UV LED이다 (단파장 UV-B 또는 UV-C의 경우 \$200 정도, 장파장 UV-A의 경우 \$50 정도). Diffraction grating 또한 약간 고가로 \$90 정도이다.

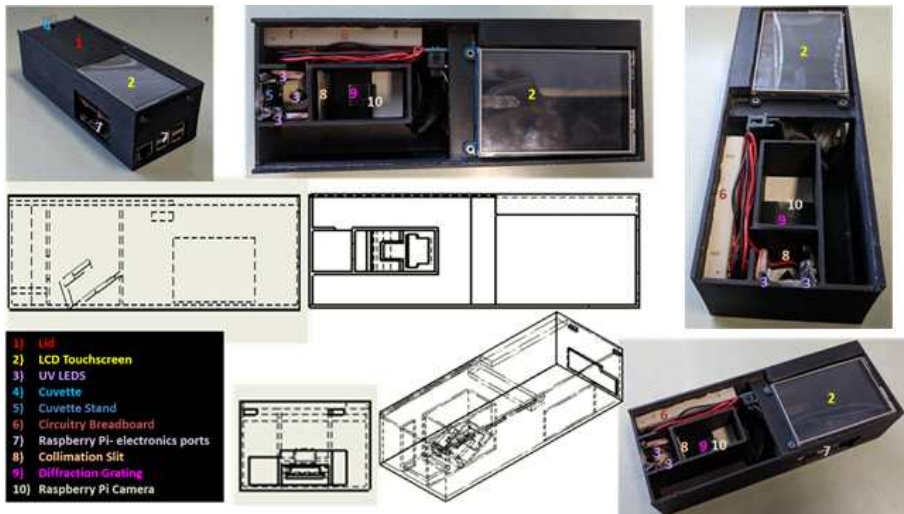


그림 2.4.2 프로토타입-A: 래즈베리 파이 기반 형광 분광분석 프로토타입 장치 사진 및 설계도

래즈베리 파이는 리눅스 OS로 구동되며, 프로토타입-A에 부착된 소형 터치스크린 LCD 패널이 모니터 역할과 사용자 입력을 모두 감당하게 된다. 프로토타입-A 개발 중에는 편의를 위해 래즈베

리 파이에 키보드와 마우스를 USB 단자에 연결하여 사용하였다. 이미지 획득 및 스펙트럼 변환을 위한 간단한 파이썬 코드가 작성되어 래즈베리 파이 상에서 구동된다. 추후 스펙트럼에 존재하는 noise를 제거하기 위해 몇 가지 알고리즘을 적용할 예정이다. 처음에는 MATLAB 코드로, 이후 파이썬 코드로 개발하고자 한다.

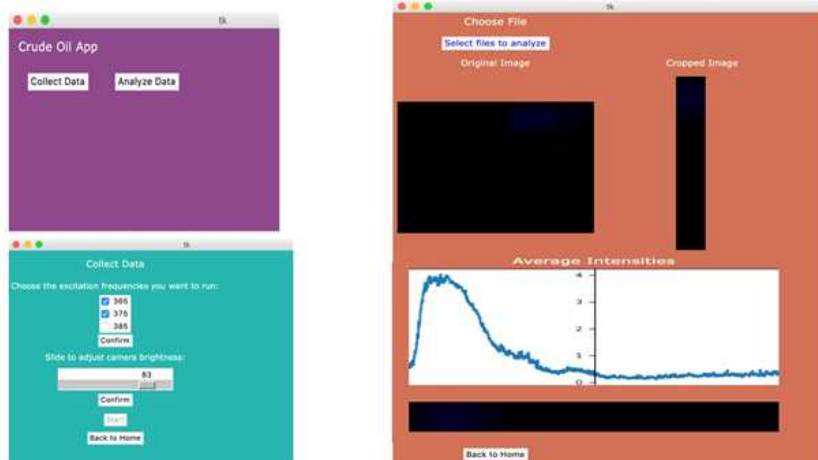
프로토타입-A 개발 중 가장 주목했던 부분은 어떤 UV LED를 사용하느냐는 것이었다. 유류에 포함된 방향족 화합물들이 보통 저분자량이라 짧은 파장의 UV에 더 잘 반응한다 (UV-C: 100-280 nm). 하지만 UV-C LED들이 아직은 고가인 편이고 (~\$200) 어느 수준의 형광을 얻기 위해서는 여러 개의 LED를 사용해야 할 수도 있기 때문에 어느 정도의 타협이 필요하다. 또한 고가의 분광분석 장비에 비해 래즈베리 파이 카메라의 resolution이 현저히 떨어지기 때문에 (24비트이지만, 청색에 한정하면 8비트에 불과하다; 십진법으로 바꾸면 0-255), 단가가 저렴하고 광도가 상대적으로 높은 UV-A (315-400 nm) LED를 사용하여 실험을 진행하였다. 추후 필요할 경우 UV-C LED를 사용하는 방법을 고려할 수 있다.

프로토타입-A는 리튬 이온 배터리 만으로 구동된다. 현재는 3.7 V, 2500 mAh 용량의 재충전 가능한 리튬 이온 배터리 한 개가 래즈베리 파이를 구동하고, UV LED와 터치스크린 패널은 래즈베리 파이를 통해 전원을 공급받는 구조이다. 필요에 따라 리튬 이온 배터리를 하나 더 추가할 수 있도록 설계가 되어있다.

나. 프로토타입-A를 사용한 유류 샘플의 분광분석 실험 결과

KIOST에서 올해 6월에 새로 제공한 10개의 유류 샘플들은 heptane으로 1:1000의 비율로 희석한 후 큐벳에 넣어 분석하였다. 장파장인 UV-A LED들을 사용하였으며, 365 nm, 375 nm, 385 nm 세 종류가 사용되었다. 파이 카메라로 얻어진 이미지들을 자동으로 스펙트럼으로 변환하기 위해 래즈베리 파이 상에서 구동되는 GUI를 파이썬을 이용하여 코딩하였다. 그림 2.4.3a에 래즈베리 파이 상에서 구동되는 GUI의 이미지를 보였다.

a. GUI 앱



b. Cropped image



그림 2.4.3 래즈베리 파이 상에서 구동되는 GUI 앱

프로토타입-A에 부착된 LCD 패널에 디스플레이되며, 터치스크

린 방식으로 유저 입력을 받는다. 이 앱은 파이썬으로 코딩되어 있으며, 그림 2.4.3b에 래즈베리 파이로 부터 얻어진 실제 유류 샘플에 대한 cropped image를 나타내었다.

프로토타입-A로 얻어진 10가지 유류 샘플들의 형광 스펙트럼을 그림 2.4.4에 보였다. 3가지 다른 UV-A LED 광원이 사용되었다. 각 샘플마다 3번 이상 반복하여 분석하였다.

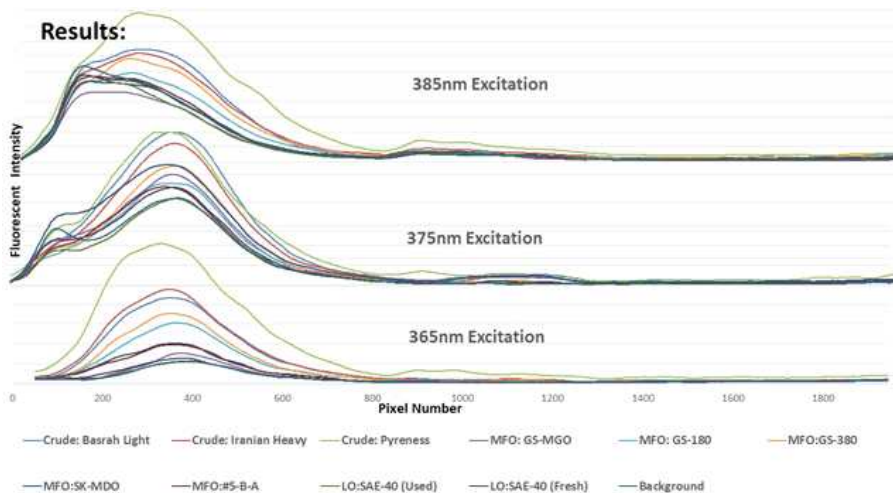


그림 2.4.4 프로토타입-A로 얻어진 10가지 유류 샘플들의 형광 스펙트럼

다. PCA 분석 결과

얻어진 스펙트럼의 모든 데이터 포인트들은 PCA (Principal Component Analysis)의 입력 데이터로 사용되었다. 그림 2.4.5에 그

결과를 보였다.

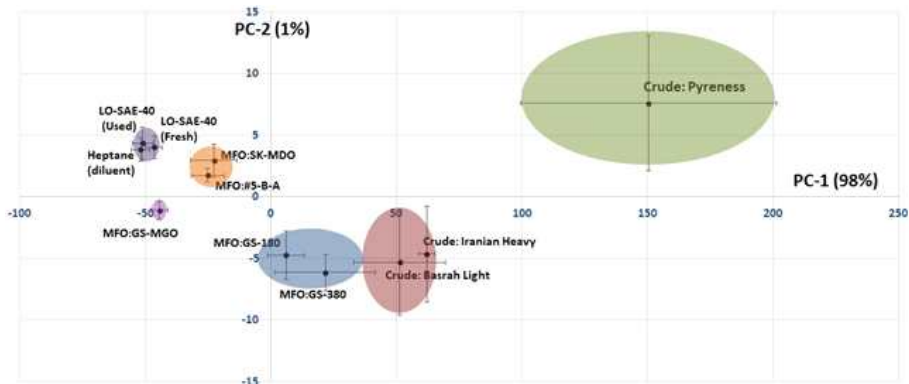


그림 2.4.5 프로토타입-A로 얻어진 10가지 유류 샘플들의 형광 스펙트럼들의 PCA 분석 결과

PC-1이 98%의 데이터 PC-2가 1%로, 전체적으로 보면 99%의 데이터가 두 개의 principal component로 설명됨을 알 수 있다. 용매인 heptane과 두 가지 윤활유는 거의 구분이 되지 않는데, 윤활유내 방향족탄소 함량이 미량인 것으로 설명될 수 있는 결과이다. MFO (marine fuel oil)의 경우 세 그룹으로 나뉘는데, 첫 그룹에는 GS-MGO, 두번째 그룹에는 SK-MDO 및 B-A, 세번째 그룹에는 GS-180 및 GS-380이 속해 있다. 원유의 경우 Iranian Heavy 및 Basrah Light가 한 그룹, Pyreness가 두번째 그룹을 이루는데, 원산지의 유사성을 고려하면 이 또한 쉽게 설명이 가능하다. PC-1을 중심으로 보면, 좌측부터 용매인 heptane 및 윤활유, 그 다음에 MFO, 그리고 원유의 순서이다. 이를 KIOST에서 제공한 유류 샘플

들의 물성 분석표와 비교하면, 방향족 성분(aromatic content)과 높은 일치성을 보임을 알 수 있다(표 2.4.1). 따라서, PC-1은 유류 샘플의 방향족 성분을 나타내는 인자임을 알 수 있다. 방향족 화합물들이 주로 UV에 의해 excite되고 청색 또는 녹색의 형광을 낸다는 점을 고려하면 프로토타입-A에서 얻은 PC-1 데이터의 높은 방향족 성분 의존성을 설명할 수 있다. 물론 모든 방향족 화합물들이 같은 강도의 형광을 나타내지는 않을 것이기 때문에, GC-MS 분석 결과와의 상관관계를 검토하면 더 좋은 결과를 얻을 수 있을 것으로 기대할 수 있다.

표 2.4.1 PC-1과 방향족 성분(aromatic content)와의 상관관계

Sample	Aromatic Content	PC-1
Crude: Pyreness	47.7	150
Crude: Iranian Heavy	46.4	62.1
Crude: Basrah Light	44	51.3
MFO: GS-380	50.2	21.7
MFO: GS-180	55	6.12
MFO: SK-MDO	50.3	-22.6
MFO: B-A	22.6	-25.1
MFO: GS-MGO	32.3	-44.3
LO: SAE-40 (Fresh)	2.3	-46.4
LO: SAE-40 (Used)	1.2	-51.1

라. 개선점 및 2차년도 계획

PC-2: 비록 PC-2가 1%만의 데이터를 설명하고 있지만, PC-2도 PC-1 못지 않은 분류(classification)을 보여주고 있다. 원유의 경우를 보더라도, Pyreness는 양의 값이 반면, Iranian Heavy와 Basrah Light는 음의 값이고, MFO의 경우 SK-MDO 및 B-A는 양의 값, GS-180 및 GS-380은 음의 값이다. 윤활유와 용매는 모두 양의 값이었다. 이 부분은 좀 더 많은 데이터를 얻은 후, KIOST의 유류 분석 결과(특히 GC-MS)와 비교하여 PC-2가 나타내는 물성이 무엇인지를 알아내는 연구가 필요하다.

PCA 이외의 패턴분석법: PCA는 선형 패턴분석법으로 머신 러닝에 기반한 비선형 패턴분석법을 적용할 필요가 있다. 이를 위해 Support Vector Machine (SVM) 및 t-distributed Stochastic Neighbor Embedding (t-SNE) 방법을 도입할 필요가 있다. 아래에 기술될 프로토타입-B는 SVM과 t-SNE 방법에 따라 분석되었다.

2.4.2 래즈베리 파이를 이용한 종이 마이크로플루이딕 분석법

형광 분광분석을 스마트폰에서 래즈베리 파이로 바꿈에 따라, 종이 마이크로플루이딕 분석 또한 래즈베리 파이에 기반한 장치로 바꿀 예정이다. 최종 장치는 형광 분광분석과 종이 마이크로플루이딕 분석 둘 중 하나를 선택하게 될 확률이 높지만, 두 방법을 동시에 사용할 필요가 있을 경우 두 분석법을 하나의 장치 내에서 수행할 수 있도록 하여야 한다. 래즈베리 파이의 범용성이 높기 때문

에 (기본적으로 리눅스 기반의 컴퓨터), 소형-저가를 유지하면서 한 장치로 두 가지 분석이 가능할 수 있을 것으로 기대된다.

가. 래즈베리 파이 기반 프로토타입-B 설계

종이 마이크로플루이딕 분석을 위한 래즈베리 파이 기반 프로토타입 장치는 프로토타입-B라 칭하겠다. 종이 마이크로플루이딕 칩은 트레이에 올려져 장치 내부로 삽입된다. 전면에 있는 작은 문을 통해 유류 샘플을 도입시킨다. 유류 샘플은 모세관 현상에 따라 채널을 통해 빠른 속도로 흘러가게 되며 (수 초 이내), 실시간 동영상 촬영을 장치 상부에 있는 파이 카메라가 촬영한다(그림 2.4.6). 일반적인 다른 페이퍼 마이크로플루이딕 칩과 달리 채널 내부는 소수성이고, 채널 외부를 친수성으로 하여, 유류 흐름이 원활하도록 도모한다. 또한 혹시라도 존재할 수 있는 해수는 친수성 영역으로 빠져나감으로써 샘플 정제 효과를 기대할 수 있다. 장치 내부에는 별도의 LED 광원이 있다(그림 2.4.7).

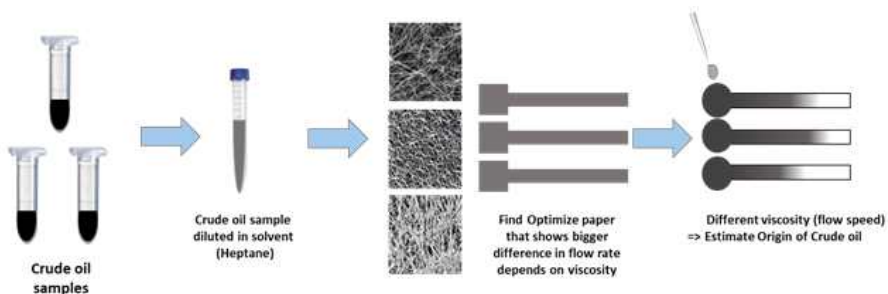


그림 2.4.6 종이 마이크로플루이딕 분석 개념도

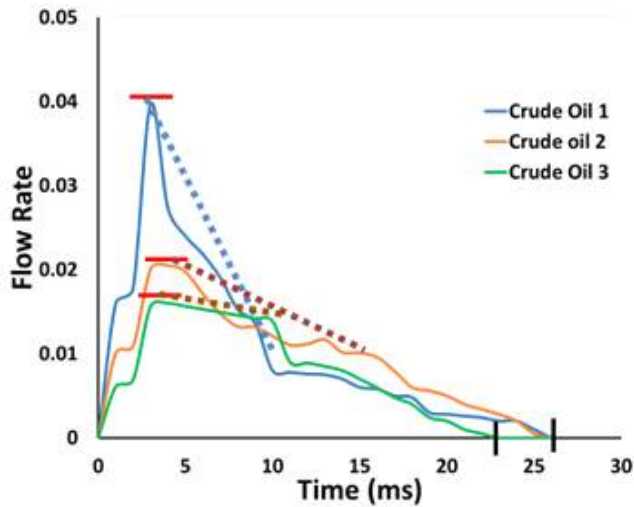


그림 2.4.7 프로토타입-B: 래즈베리 파이 기반 종이 마이크로플루이딕 분석 장치 사진 및 설계도

기본적으로 유류 샘플이 혼합물이기 때문에 종이 마이크로플루이딕 칩을 통과할 때 크로마토그래피 분리가 이루어지며, 따라서 시간에 따른 유속 변화 또한 단조롭게 감소하기 보다는 좀 더 복잡한 패턴을 보이게 된다. 그림 2.4.8에 프로토타입-B로 얻어진 3가

지 원유 샘플들의 셀룰로오스 종이 마이크로플루이딕 칩 위에서의 실시간 유속 변화를 나타내었다. 그림 2.4.8b에는 동영상으로부터 얻어진 정지 이미지로 (셀룰로오스) 크로마토그래피 분리를 쉽게 확인할 수 있다.

a. 3가지 유류의 유속변화



b. 유속 변화 촬영 이미지

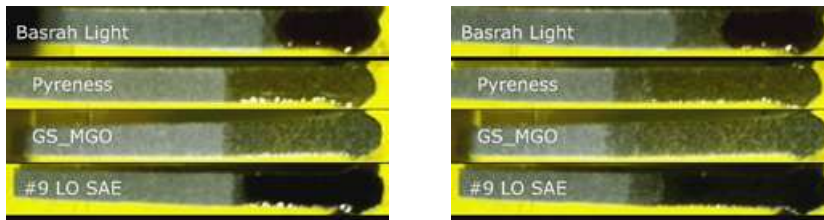


그림 2.4.8 프로토타입-B로 얻어진 3가지 유류 샘플들의 셀룰로오스 종이 마이크로플루이딕 칩 위에서의 실시간 유속 변화

현재 프로토타입-B는 실험의 편의를 위해 소형 LCD 패널이 아닌 PC용 모니터에 연결되어 있다. 래즈베리 파이는 외부 모니터 연결을 위한 HDMI 단자를 기본으로 갖추고 있기 때문에 가능하다. 머신 러닝에 기반한 파이썬 코드가 완성되는 대로 GUI를 갖춘 LCD 패널을 추후 추가할 예정이다.

나. 프로토타입-B를 사용한 유류 샘플의 종이 마이크로플루이드 분석 결과

KIOST에서 올해 6월에 새로 제공한 10개의 유류 샘플들에 대해 종이 마이크로플루이드(셀룰로오스, 니트로 셀룰로오스) 칩 분석을 시행하였다. 형광 분광분석법과 마찬가지로 용매(heptane)에 희석하였다. 정지 이미지들부터 얻은 흐름 길이를 시간으로 나누어 유속을 구하였으며, 이렇게 얻어진 유속-시간 플롯을 그림 2.4.9 (셀룰로오스)와 그림 2.4.10 (니트로셀룰로오스)에 보였다. 유의미한 유속 변화는 최초 1초 이내에 관찰되었으며, 샘플이 채널 끝까지 도달하는 데에는 5초 이내가 소요되었다. 각 유류 샘플 및 종이 타입마다 3번 이상 다른 실험을 반복하였다. 종이 마이크로플루이드 칩은 일회용으로 한 번 사용 후 폐기하였다.

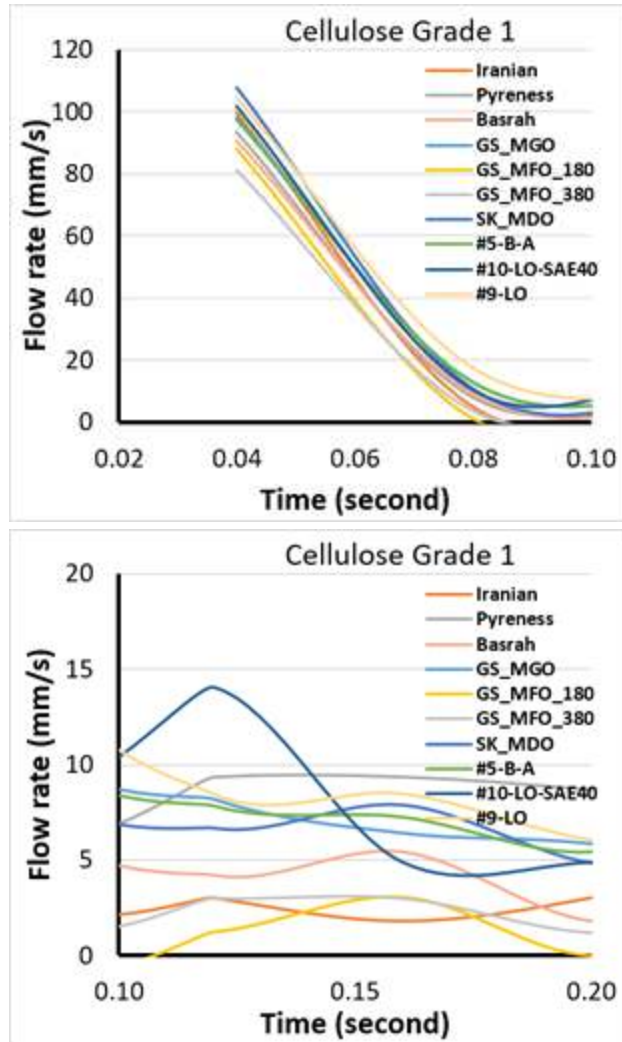


그림 2.4.9 프로토타입-B로 얻어진 10가지 유류 샘플들의 종이 마이크로플루이드(셀룰로오스 그레이드) 칩 위에서의 유속 프로파일. 위: 최초 0.1초 동안의 유속 프로파일. 아래: 0.1초 - 0.4초 동안의 유속 프로파일

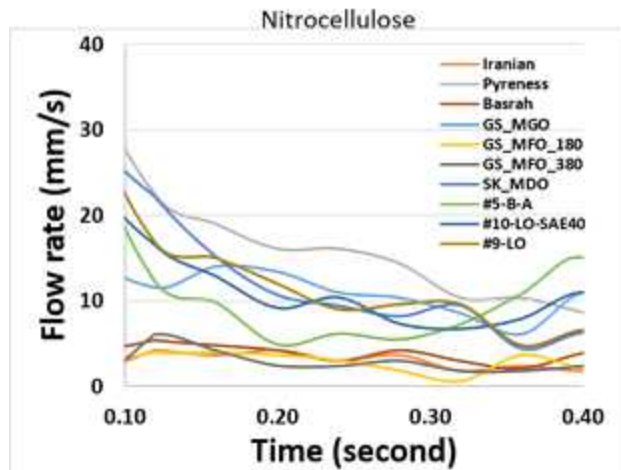
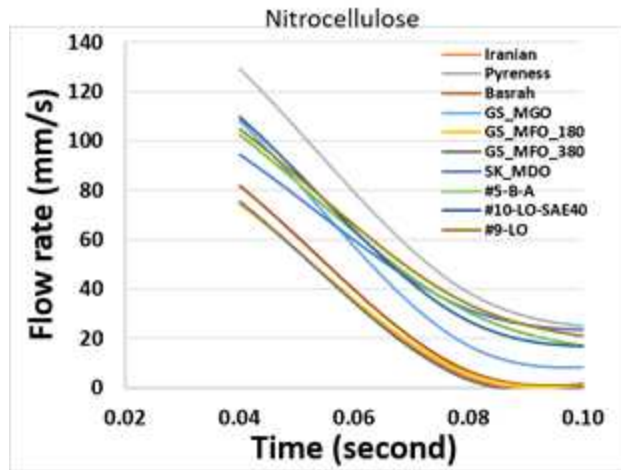


그림 2.4.10 프로토타입-B로 얻어진 10가지 유류 샘플들의 종이 마이크로플루이드(니트로셀룰로오스) 칩 위에서 유속 프로파일, 위: 최초 0.1초 동안의 유속 프로파일. 아래: 0.1초 - 0.4초 동안의 유속 프로파일

다. PCA 분석 결과

얻어진 유속 프로파일의 모든 데이터 포인트들을 PCA의 입력 데이터로 사용하여 분석하였으며, 그 결과를 그림 2.4.11 (셀룰로오스)와 그림 2.4.12 (니트로셀룰로오스)에 보였다.

셀룰로오스 종이 마이크로플루이딕 칩 데이터를 먼저 보면, 10가지 모든 유류 샘플들에 대해 PC-1이 95%의 데이터, PC-2가 4%로, 전체적으로 보면 99%의 데이터가 두 개의 principal component로 설명됨을 알 수 있다. 형광 스펙트럼 PCA 분석 결과와 마찬가지로, Iranian Heavy 및 Basrah Light가 비슷한 경향을 보이고 Pyreness가 매우 다른 경향을 보인다. 원유 이외의 시료를 보면, 첫 그룹에는 MFO 중 GS-180 및 GS-380이, 두 번째 그룹에는 MFO 중 GS-MGO, SK-MDO 및 B-A가, 세 번째 그룹에는 윤활유들이 속한다. 형광 스펙트럼 PCA 분석에 의한 classification과 매우 유사한 경향을 보임을 알 수 있다.

니트로셀룰로오스 종이 마이크로플루이딕 칩 데이터의 경우, 10가지 모든 유류 샘플들에 대해 PC-1이 71%의 데이터, PC-2가 16%로, 전체적으로 87%의 데이터가 두 개의 principal component로 설명된다. 주목할 만한 점은 PC-2의 기여도가 크게 증가하였다는 점이다. 전반적인 경향은 셀룰로오스와 비슷하지만, PC-2 기여도의 증가로 인해 각 그룹 내의 개별 샘플들까지도 구별이 가능하였음을 알 수 있다. 예를 들어, 셀룰로오스 데이터의 경우 GS-MGO, SK-MDO 및 B-A가 하나의 그룹으로 뭉쳐져 있어 개별적 구별이 어려웠던 반면, 니트로셀룰로오스는 이 세 가지가 구별이 가능하

다.

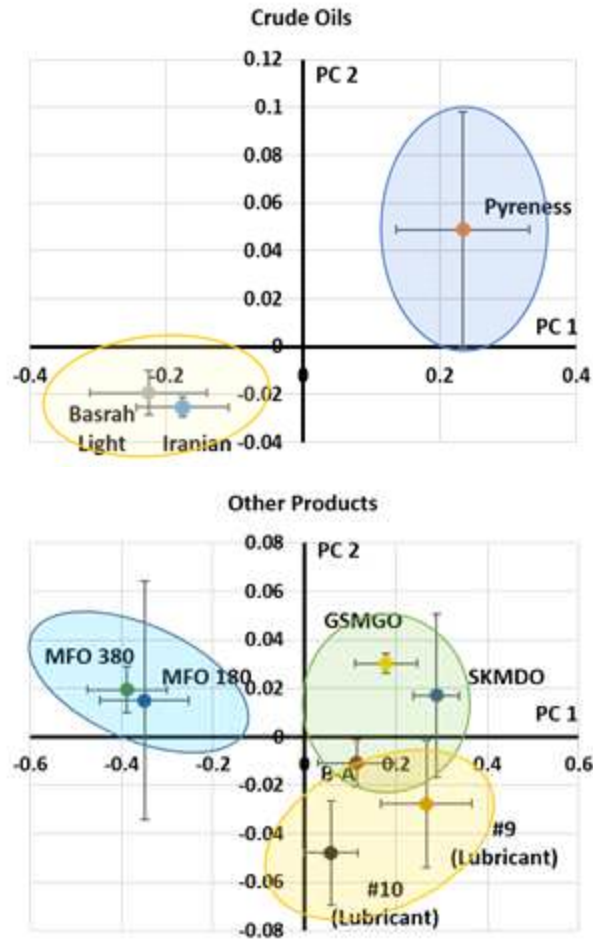


그림 2.4.11 프로토타입-B로 얻어진 10가지 유류 샘플들의 종이 마이크로플루이딕(셀룰로오스) 칩 위에서의 유속 프로파일 PCA 분석 결과

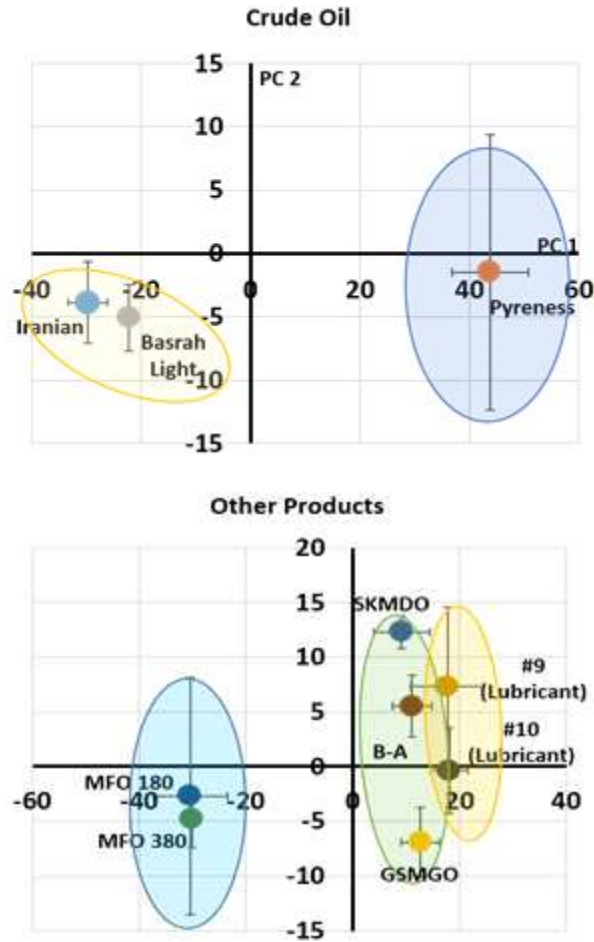


그림 2.4.12 프로토타입-B로 얻어진 10가지 유류 샘플들의 종이 마이크로플루이딕(니트로셀룰로오스) 칩 위에서 유속 프로파일 PCA 분석 결과

PCA로 얻어진 PC-1과 PC-2 값들을 KIOST에서 제공한 유류 샘플들의 물성 분석표와 비교하였다. 결론부터 말하자면 PC-1은 셀룰로오스 및 니트로셀룰로오스 종이 마이크로플루이딕 칩 모두 resin content와 강한 상관관계가 있고, PC-2는 니트로셀룰로오스에 한정하여 asphaltene content와 강한 상관관계가 있다. 이를 표 2.4.2와 표 2.4.3에 정리하였다. 셀룰로오스 데이터를 보면 resin content와 PC-1의 상관관계는 매우 명확하다. 따라서 PC-1은 유류 샘플의 resin content를 나타내는 인자임을 알 수 있다. 다만 PC-2는 제공된 물성 분석표의 어떤 데이터와도 통계적으로 유의미한 상관관계를 찾을 수 없었는데, 이는 셀룰로오스의 PC-2 데이터가 4%만의 데이터를 설명한다는 점을 고려하면 납득할 수 있다. 니트로셀룰로오스 데이터를 보면 셀룰로오스 데이터와 마찬가지로 PC-1은 resin content와 강한 상관관계가 있다. PC-2는 제공된 물성 분석표의 인자들 중 asphaltene content와 강한 상관관계가 있다. 이는 니트로셀룰로오스 종이 마이크로플루이딕 칩 실험으로부터 얻어진 PC-2 데이터가 16%의 데이터를 설명한다는 점과도 부합한다. 결론적으로 말하자면, 셀룰로오스보다는 니트로셀룰로오스가 유류 샘플 분석에 있어 더 많은 정보를 제공한다는 점을 알 수 있는데, 이는 니트로셀룰로오스가 가지고 있는 더 강한 negative polarity에 기인하였을 가능성이 가장 높다. 기공 크기는 셀룰로오스와 니트로셀룰로오스 모두 10 μm 내외로 (왁스 프린팅 이전 기준) 유의미한 차이는 없었다.

표 2.4.2 PC-1 및 PC-2의 resin content 및 밀도와의
상관관계(셀룰로오스)

Sample	Resin Content	PC-1
MFO: GS-380	25.3	-0.388
MFO: GS-180	19.9	-0.349
Crude: Basrah Light	15.4	-0.226
Crude: Iranian Heavy	12.9	-0.177
LO: SAE-40 (Fresh)	1.6	0.058
MFO: B-A	3.8	0.114
MFO: MGO	1.3	0.178
Crude: Pyreness	8.5	0.234
LO: SAE-40 (Used)	2.9	0.267
MFO: SK-MDO	3.6	0.289

표 2.4.3 PC-1 및 PC-2의 resin content 및 밀도의 상관관계(셀룰로오스)

Sample	Resin Content	PC-1	Sample	Asphaltene Content	PC-2
MFO: GS-180	19.9	-30.4	MFO: MGO	no data	-6.92
MFO: GS-380	25.3	-30.1	Crude: Basrah Light	13	-5.07
Crude: Iranian Heavy	12.9	-29.8	MFO: GS-380	16.6	-4.77
Crude: Basrah Light	15.4	-22.2	Crude: Iranian Heavy	14.7	-3.85
MFO: SK-MDO	3.6	9.1	MFO: GS-180	18.1	-2.70
MFO: B-A	3.8	11.1	Crude: Pyreness	0.8	-1.48
MFO: MGO	1.3	12.7	LO: SAE-40 (Fresh)	2.1	-0.37
LO: SAE-40 (Used)	2.9	17.7	MFO: B-A	0.9	5.52
LO: SAE-40 (Fresh)	1.6	18.1	LO: SAE-40 (Used)	6.5	7.33
Crude: Pyreness	8.5	43.8	MFO: SK-MDO	0.8	12.30

라. SVM 및 t-SNE 분석 결과

PCA 분석으로 상당히 성공적인 결과를 얻을 수 있었지만, PCA

는 기본적으로 선형 패턴분석법이며 최근의 머신 러닝 기술에 기반한 패턴 분석과는 거리가 있다. 따라서 좀 더 발전된 방법인 Support Vector Machine (SVM) 및 t-distributed Stochastic Neighbor Embedding (t-SNE) 방법을 도입하여 프로토타입-B 실험 결과를 다시 분석하였다.

t-SNE는 PCA와 마찬가지로 dimensionality reduction method이지만, PCA와 달리 비선형 패턴 분석이고, 확률 분포에 기반하고 있다 (PCA는 수학적 방법). SVM은 supervised machine learning 방법으로, 데이터를 주고 반복적인 학습을 통해 패턴을 찾아가는 방법이다. 그림 2.4.13에 SVM 방법을 도식적으로 보았다. 데이터를 분류할 수 있는 초평면을 찾고, 이 평면을 나타내는 벡터를 도출시키는데, 이것이 바로 support vector이다. t-SNE와 SVM 분석 결과를 그림 2.4.14와 그림 2.4.15에 보았다.

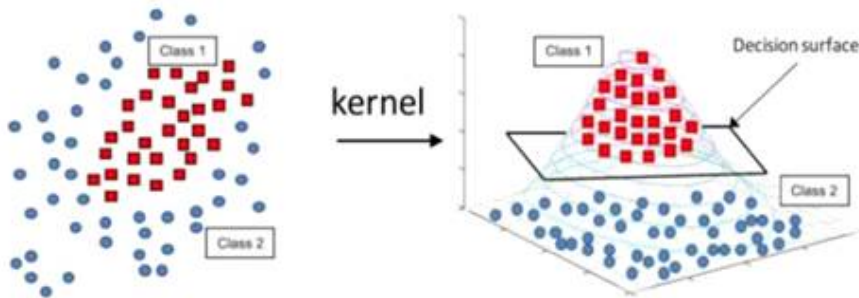


그림 2.4.13. Support Vector Machine 방법 개요도
(<http://www.slideshare.net/ankitksharma/svm~37753690>)

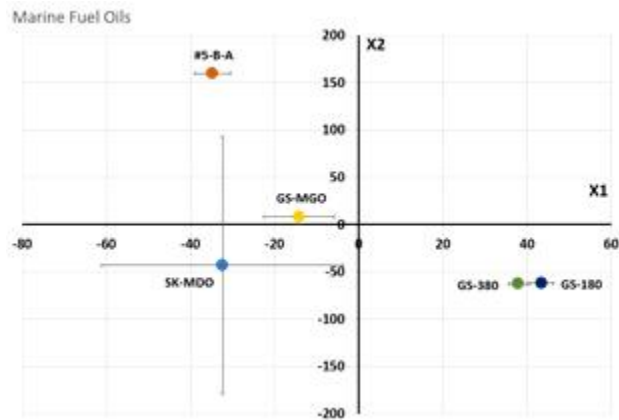
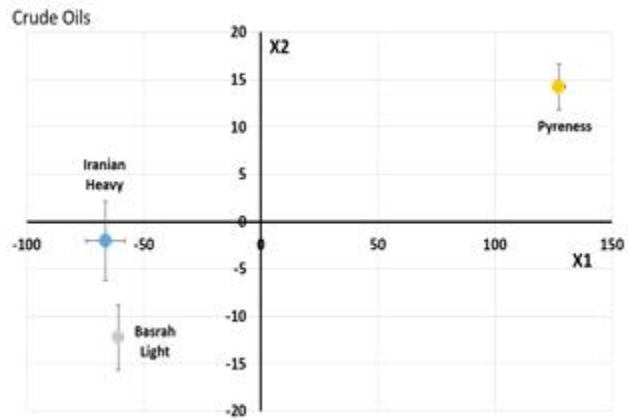


그림 2.4.14 프로토타입-B t-SNE & SVM 분석 결과
(셀룰로오스)

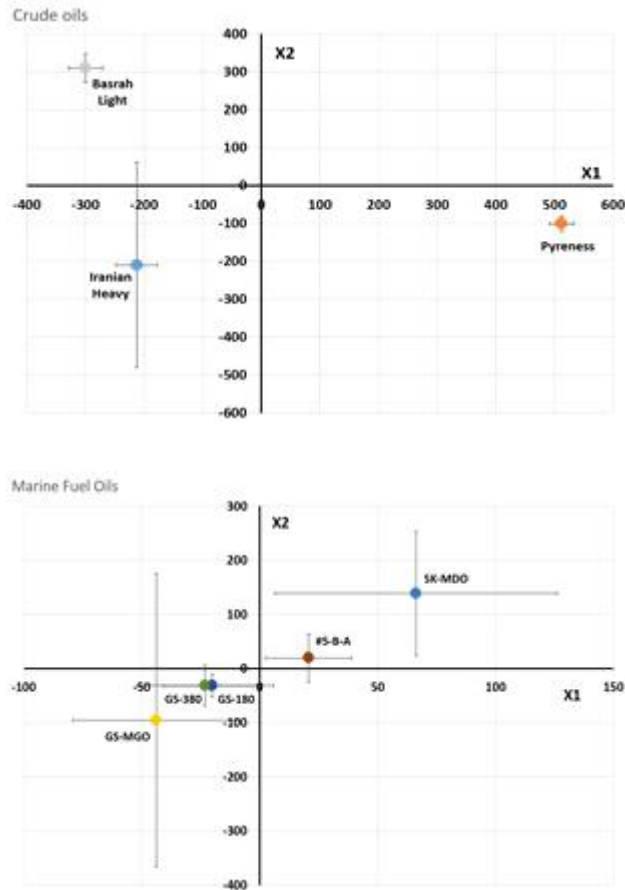


그림 2.4.15 프로토타입-B t-SNE & SVM 분석 결과
(니트로셀룰로오스)

PCR 결과와 비슷한 경향을 보이면서도 에러 바의 크기가 현저히 감소했음을 알 수 있는데, 이는 PCA와 달리 supervised

machine learning에 기반한 방법이기 때문이다.

또 이 방법을 사용하여 leave-one-out 교차 검증을 적용할 수 있다. N-1개의 데이터만을 사용하여 패턴분석을 하고 이를 이용해 나머지 한 개의 데이터가 어떤 유류 샘플인지를 예측하는 것이다. 이를 여러번 반복하여 주어진 유류 샘플이 어떤 것인지를 예측하는 것이다. 표 2.4.4에 원유 및 MFO에 대한 분석 결과를 요약하였다. 왼쪽 위에서 오른쪽 아래 대각선 방향으로 녹색으로 표시된 셀들은 예측한 결과와 실제 샘플이 일치하는 경우의 수를 나타낸 것이다. 노란색으로 표시된 셀들은 모델이 잘못 예측한 경우가 많은 경우이다. 셀룰로오스 종이 마이크로플루이딕 데이터의 경우, 이렇게 잘못 예측되는 경우는 샘플들의 물성이 아주 유사한 경우에 한정됨을 알 수 있다: 원유의 경우 Basrah Light과 Iranian Heavy, MFO의 경우 B-A와 SK-MDO, 그리고 GS-180과 GS-380이 이에 해당한다.

표 2.4.4 SVM 분석에 의한 교차 검증 결과

a. Cellulose

Crude Oil	Basrah Light	Iranian Heavy	Pyreness
Basrah Light	29	24	1
Iranian Heavy	0	5	3
Pyreness	1	1	26

MFO	B-A	SK-MDO	MGO	GS-180	GS-380
B-A	6	15	0	1	0
SK-MDO	13	1	0	0	1
GS-MGO	7	1	30	0	0
GS-180	4	6	0	10	19
GS-380	0	7	0	20	9

b. Nitro Cellulose

Crude Oil	Basrah Light	Iranian Heavy	Pyreness
Basrah Light	4	9	0
Iranian Heavy	21	8	0
Pyreness	5	13	30

MFO	B-A	SK-MDO	MGO	GS-180	GS-380
B-A	15	2	12	0	0
SK-MDO	11	28	0	0	0
GS-MGO	4	0	18	0	0
GS-180	0	0	0	22	25
GS-380	0	0	0	8	5

마. 개선점 및 차년도 계획

셀룰로오스 vs. 니트로셀룰로오스: 니트로셀룰로오스의 경우 PC-2를 통해 더 많은 정보를 얻을 수 있었음을 알 수 있었지만, 구체적으로 어떤 특성 때문인지는 좀 더 면밀한 연구가 필요하다. 니트로셀룰로오스가 가진 negative polarity 자체의 특성일 수도 있지만, 채널 내부가 왁스로 코팅되어 있기 때문에 니트로 그룹이 왁스 코팅 형성에 어떤 영향을 미치는 지도 추후 연구해야 할 내용이다.

Resin vs. asphaltene contents: PC-1이 resin content, PC-2가 asphaltene content임은 알 수 있었지만, 어떤 원리에 의해서 이런 classification이 얻어졌는지에 대한 연구가 필요하다. 이 부분은 좀 더 많은 데이터를 얻은 후, KIOST의 유류 분석 결과(특히 GC-MS)와 비교하는 작업이 필요하다.

파이썬 코드: 얻어진 동영상을 정지 이미지(still image)들로 나눈 후, 채널 레이아웃을 자동으로 분석하여, 각 시간 별로 흐름 길이(flow length)를 자동으로 구하는 파이썬 코드를 만들어야 한다. 또한 래즈베리 파이 상에서 직접 사용자 입력을 받을 수 있는 GUI를 제작하여야 한다.

배터리: 프로토타입-A와 달리 프로토타입-B는 아직 외부 전원에 의존하고 있다. 프로토타입-A와 큰 차이가 없으므로 리튬 이온 배터리를 프로토타입-B에 적용하는 것은 큰 문제가 없으리라 생각된다.

데이터베이스 구축: 좀 더 많은 데이터를 얻고 이를 t-SNE/SVM

방법에 적용하여 유류 샘플 classification의 정확도를 올리는 작업이 필요하다 (특히 SK-MDO). 본 연차보고서에서 보여졌듯이 실험 데이터와 물성치들 간에 강한 상관관계가 있는 것은 증명되었으므로, SVM의 특성상 많은 데이터를 얻을 수록 정확도는 올라갈 것으로 예측된다. 추후 좀 더 많은 데이터를 얻기 위해, 여러 개의 마이크로플루이딕 채널을 (기공 크기, 종이 재료, 채널 너비 등을 달리 해서) 동시에 분석하는 방법도 시도할 예정이다.

제 3 장 유지문감식 자동화 프로그램개발

3.1 신규 유지문화합물 탐색, 통계기법 개발 및 적용

3.1.1 신규 유지문화합물 탐색 기법의 개발 및 적용

가. PSI 기법을 이용한 유출된 유류의 분해도 측정

1) 유출된 유류의 분자 단계 연구 필요성

다양한 대체 에너지원의 개발에도 불구하고, 화석 연료는 여전히 세계 1 차 에너지 소비의 80 % 이상을 차지한다. 최근 석유 수요 증가로 인해 석유 탐사, 생산 및 운송 활동이 활발하게 이루어지고 있다. 따라서 석유 제품 운송 중 예기치 않게 유류유출 사고가 발생할 가능성이 매우 높다. Exxon Valdez 유류유출 사고 및 Hebei Spirit 유류유출 사고와 같은 이전의 대규모 유류유출 사고에서 볼 수 있듯이, 유류유출의 영향은 오랜 기간 지속될 수 있으며 환경, 해양 생물 및 인간에게 심각한 피해를 줄 수 있다는 것은 잘 알려져 있는 사실이다. 일단 기름이 한 번 바다에 노출되게 되면 바람, 파도 등에 의해 해양표층으로 퍼지게 된다. 그와 동시에 유출된 유류는 증발, 분산, 생분해, 광분해 및 침전과 같은 다양한 과정을 거치게 된다. 이러한 다양한 과정은 유출된 기름의 물리 화학적 특성을 크게 변화시킨다. 특히 자외선(UV)에 노출된 기름 속 유해 화학 물질의 독성을 매우 증가시킬 수 있기 때문에 유류유출 연구에서 광분해는 중요한 요소이다.

유출된 유류의 특성에 관한 연구는 해양에서의 거동특성을 규명하는데 유용하며 ESI는 극성 화합물의 검출에 적절하다는 점은 이미 알려져 있다. 반면에 APPI와 APCI는 비극성 및 저극성인 분석물의 검출에 유용하다. 그러나 적은 양의 시료만 이용할 수 있거나 시료가 오염된 경우 이러한 방법을 적용하기 어렵다. 특히 유출된 유류 분석의 경우 수십 년 동안 환경에 영향을 미칠 수 있으므로 장기적인 추적 조사가 필요하다. 그러나 해양 환경에 유출된 유류는 염분 및 부유물과 같은 환경 요인에 의해 오염이 발생할 수 있으므로 분석이 어려워진다. Paper spray ionization(PSI) 및 paper spray chemical ionization(PSCI)는 다양한 유형의 화합물을 직접 분석하기 위한 빠르고 편리한 이온화 기술이다. PSI는 주로 ESI와 유사하게 극성 화합물을 검출하는데 사용되며, APPI 또는 APCI와 유사하게 비극성 화합물 검출에 적용 할 수 있으므로 환경 시료 분석에 적합한 이온화 방법이다. 유출된 유류에 대한 PSCI의 적용은 이전 논문들에서 보고되었다. 그러나 유출된 유류의 분석을 위한 PSI의 적용은 아직 충분하게 연구되지 않았다. 이 과정에서 환경 샘플 분석을 위한 PSI-MS 사용의 이점을 확인하고 유출된 유류 시료를 특성화하기 위해 PSI를 사용했다. 이 연구는 PSI-MS를 사용하여 유출된 유류의 분해 작용을 분자 단계까지 조사한 최초의 연구이다.

2) 재료 및 방법

(1) 시료준비

한국해양과학기술연구원(KIOST)에서 Hebei Spirit oil spill (HSOS)에서 유출된 유류 시료를 제공받았다. 이 사고에서 약 10,900 톤의 원유(Kuwait export crude, Iranian heavy crude, and UAE Upper Zakum crude)가 해양으로 유출되어 서해안 일대로 확산되었다. 유출된 유류 시료의 분해 단계는 유출된 지 7일과 19일 후에 구름포 해변에서 수집되었다. 대조군으로 유출된 비율에 따라 세 종류의 유류를 혼합했다.

광분해 실험을 위해 20 mL 바이알에 여과된 해수 10 mL을 넣은 후 0.1 g의 Iranian heavy crude(IHC)를 부유시켰다. 시간에 따른 광분해 시료 확보를 위해 UV를 6, 12, 24, 48 및 72 시간 노출시켰다. UV광은 자연광과 유사한 특성을 보이는 금속 halide 램프(Philips MSD 250/2 30H)를 사용했다. 이 램프의 UV-A, UV-B 및 UV-C 광의 조사량은 각각 19.9, 1.91 및 0.21W / m²였다. UV 챔버의 온도는 냉각 시스템을 사용하여 15-20 °C로 유지되었다. 이 연구에서 사용된 시료 목록은 표 3.1.1에 제시하였다.

표 3.1.1 실험에 사용된 시료 정보

인공적으로 분해된 오일			자연적으로 분해된 오일		
샘플 이름		UV 노출 시간	샘플 이름	샘플링 지점	샘플링 날짜 (경과 시간)
Weathered Iranian Heavy	Control Iranian Heavy				
IO1	IC1	0시간	Oil Mixture	-	Control
IO2	IC2	6시간	S1-1	태안의 구름포 해변	2007.12.14 (7 일)
IO3	IC3	12시간	S1-2	태안의 구름포해 변	2007.12.26 (19일)
IO4	IC4	24시간	-	-	-
IO5	IC5	48시간	-	-	-
IO6	IC6	72시간	-	-	-

(2) 질량 분석 및 데이터 처리

PSI-MS에 대한 장비 구성과 PSI의 이미지는 그림 3.1.1에 나와 있다. 약 50 μg 의 유류 시료를 유리 파스퇴르 피펫 (Volac, Poulten and Graf Ltd., 영국)을 이용하여 종이 팁의 중앙에 직접 점적하였다. 정량적 실험을 위해 유출된 유류를 디클로로메탄에 용해시키고 시료 1 μl 를 종이 끝에 점적하였다. 종이가 건조된 후, 50 ppb 농도의 sodium dodecyl sulfate(Sigma Aldrich, Japan) 1 μL 를

내부 표준물질로서 시료에 첨가하였다. PSI의 염 내성을 시험하기 위해 유류 시료를 톨루엔 : 메탄올 용액 (50:50, v / v)에 1000 ppm의 농도로 용해시키고 10 μ l의 용액을 종이 끝에 점적하였다. 시료가 로딩된 종이를 기기의 오리피스 앞에 놓았다. 용매는 10 μ l/min의 유속으로 실린지 펌프 (Fusion 100T, Chemyx, Stafford, TX, USA)에 의해 종이 끝에 공급되었다. 유류 시료는 Q-Exactive 질량 분석기(Thermo Fisher Scientific Inc., Rockford, IL, USA)를 사용하여 분석했다. Spray voltage 및 S-lens radio frequency (RF) 레벨은 각각 3900 V 및 50 V, 그리고 모세관 온도는 300 $^{\circ}$ C로 설정되었다. 유출된 유류 시료에서 얻은 데이터를 해석하기 위해 자동화된 피크-피킹 알고리즘과 함께 소프트웨어 “Statistical Tool for Organic Mixture Spectra”를 사용했다. 분자식은 m/z 값 1 ppm 오류 이내로 계산되었다. 유출된 유류 시료의 데이터에 얻은 데이터를 할당시키는데 사용되는 일반적인 조건은 다음과 같다. C_cH_hN_nO_oS_s (c값 무제한, h값 무제한, 0 \leq n \leq 3, 0 \leq o \leq 20, 0 \leq s \leq 3). Double bond equivalent 값은 다음의 수식을 사용하여 계산되었다.

$$DBE = c - \frac{h}{2} + \frac{n}{2} + 1$$

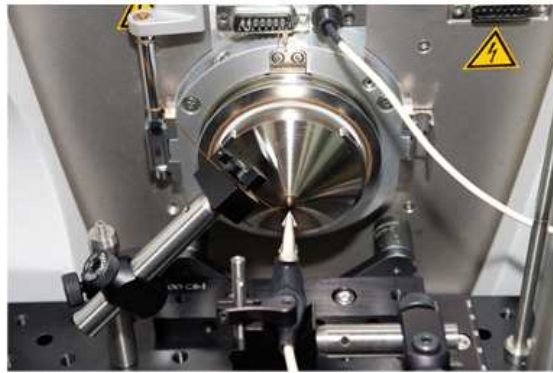
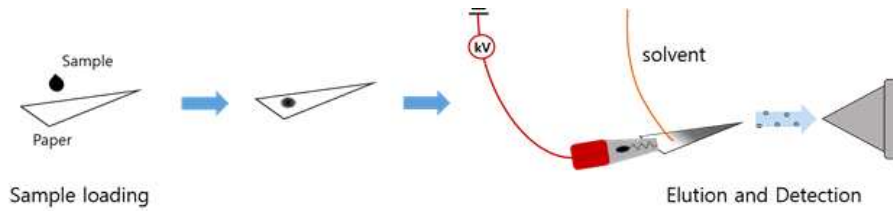


그림 3.1.1 PSI의 대략적인 절차를 보여주는 개략도와 PSI의 소스 부분

3) 결과

유출된 유류 분석을 위한 PSI의 잠재력 조사를 실행했다. 유류 분석에서의 PSI의 민감도 및 정량적 특성은 내부 표준물질이 도핑된 유류 시료를 분석하여 평가했다. 2, 3, 4, 5, 7 및 9 μg 의 유류 시료를 종이 팁에 각각 로드한 후 MS 분석을 실시했으며 각각의 스펙트럼을 확보했다(그림 3.1.2). 점으로 표시된 피크인 m/z 293.179, 297.153, 311.168, 325.184, 및 339.200는 백그라운드 피크이다. 이 피크는 Blank 및 시료 모두에서 관찰되었고 정량 계산에

서 제외하였다. 서로 다른 양의 유류시료를 정량적으로 적재하기 위해 디클로로메탄에 용해시키고 1 μ l의 유류 용액을 종이 팁에 도입했다. 각각의 스펙트럼으로부터 관찰된 유류의 피크와 표준 화합물 간의 존재 비율은 다음의 수식을 사용하여 계산되었다.

$$\text{존재 비율} = \frac{\sum_n A_n}{A_{STD}}$$

여기서 A_n 과 A_{STD} 는 각각 유출된 유류로부터 n 번째 피크의 존재량과 스펙트럼에서 관찰된 내부 표준 화합물의 피크 존재량을 나타낸다.

그림 3.1.3에 제시된 각 스펙트럼으로부터 얻은 존재 비율을 계산하여 그림 3.1.4에 나타내었다. 로딩된 유류 양과 존재 비율 간에 선형의 상관관계가 관찰되었다. 또한 질량 스펙트럼을 분석하기 위해 2 μ g의 유류 시료만 필요하다는 점이 주목할 만하다.

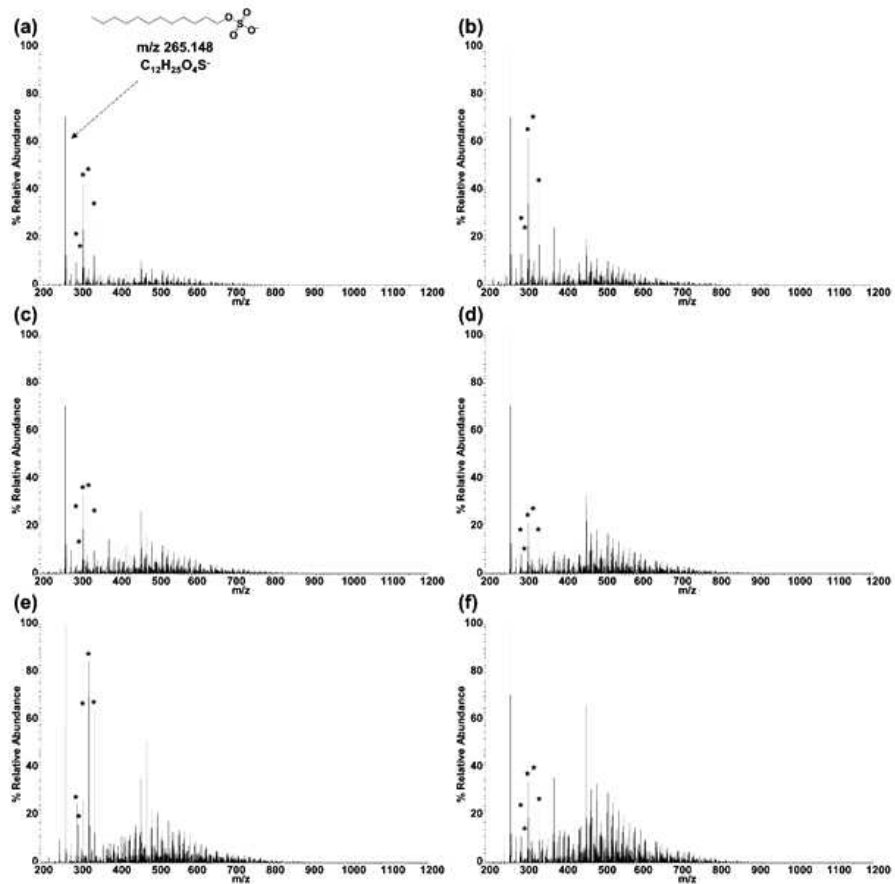


그림 3.1.2 sodium dodecyl sulfate (m/z 265.148)가 포함된 유류를 (-) PSI로 다양한 양을 분석한 스펙트럼. (a) 2 μ g, (b) 3 μ g, (c) 4 μ g, (d) 5 μ g, (e) 7 μ g 및 (f) 9 μ g의 유류 시료를 종이 끝에 도입

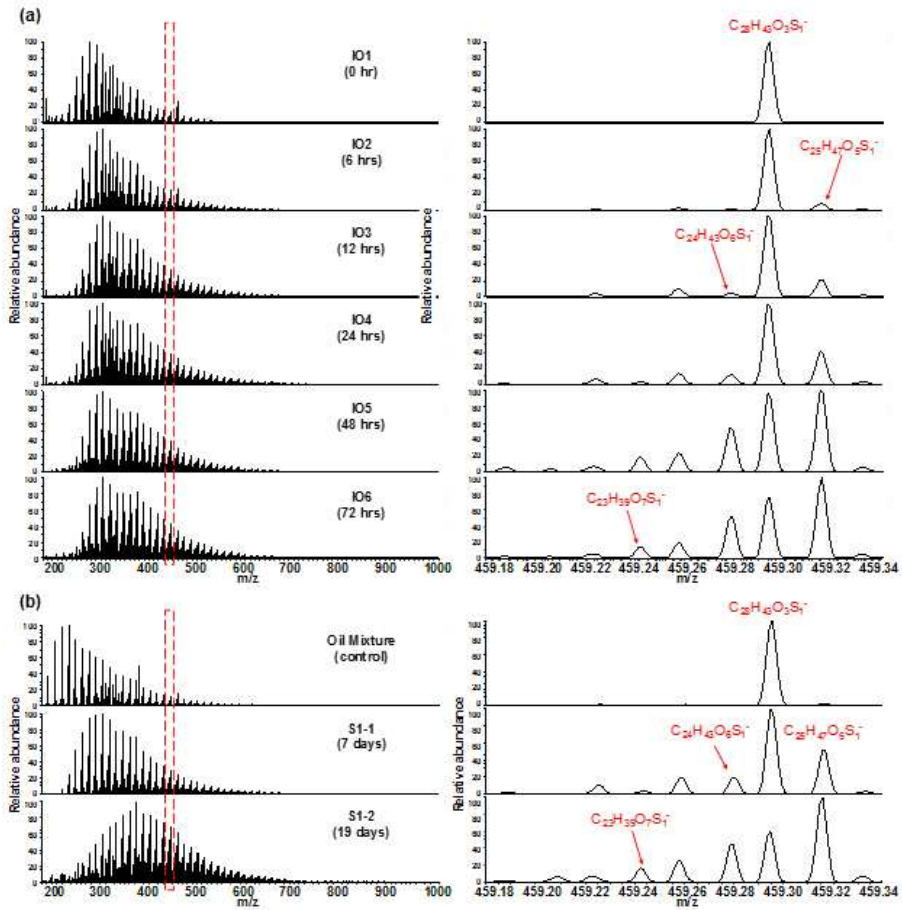


그림 3.1.3 PSI-MS (-) 모드에서 분석한 스펙트럼 (a) 광분해된 IHC시료 (b) 유출된 유류시료

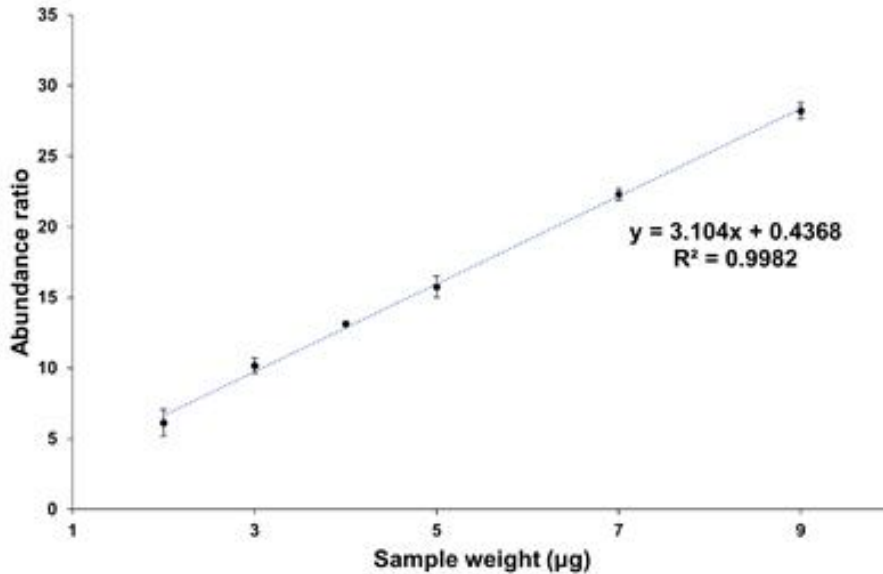


그림 3.1.4 내부 표준물질로써 sodium dodecyl sulfate (50 pg)를 첨가한 분해된 유류의 정량 분석 그래프 (오차막대는 3회 반복 분석의 표준 편차)

MS 신호에 대한 염의 함량의 영향을 확인하기 위해, 유류 시료를 톨루엔:메탄올 50:50(v/v), 0.005%(g/g) NaCl 이 함유된 톨루엔:메탄올 50:50(v/v) 및 0.05%(g/g) NaCl 이 함유된 톨루엔:메탄올 50:50(v/v)을 준비했다. 얻어진 용액의 사진이 그림 3.1.5(a)에 표현되어 있다. 0.05% NaCl 용액은 바닥에 침전물이 있었고, 첨가된 염이 응고되어 있었다. 3 개의 용액을 (-) ESI 및 (-) PSI MS 로 분석하고, 얻어진 스펙트럼을 그림 3.1.5에 나타내었다.

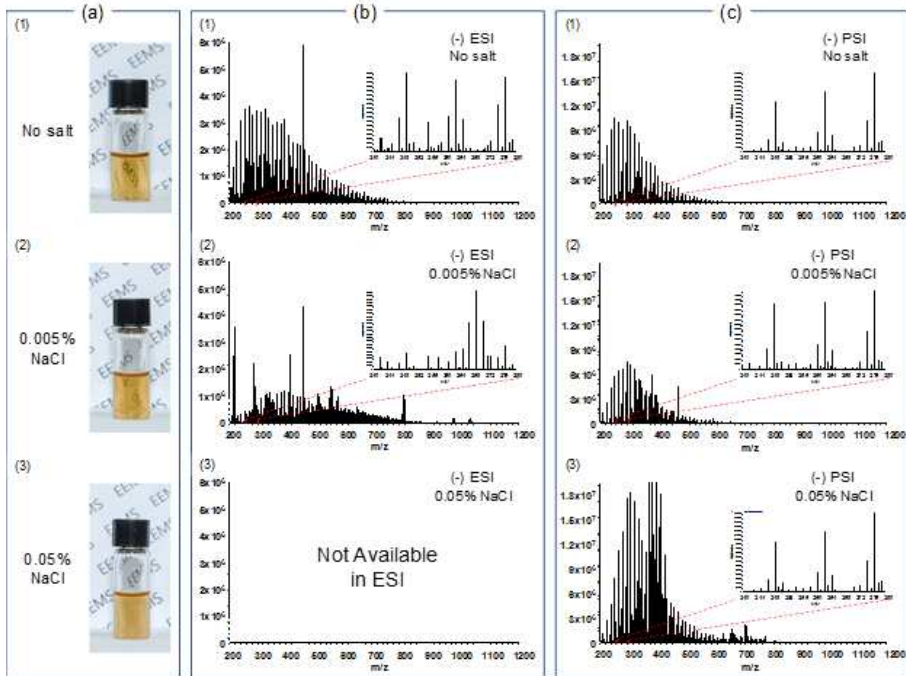


그림 3.1.5 (a) 0%, 0.005% 및 0.05% NaCl을 함유하는 툴루엔:메탄올 50:50(v/v) 중에서 1000 ppm으로 희석된 시료 용액의 사진. (b) 각 시료 용액을 사용하여 (-) ESI로 얻은 스펙트럼. (c) 스프레이 용매로서 헥산:2-부탄올 50:50(v/v)을 사용하여 (-) PSI에 의해 얻어진 스펙트럼 (스펙트럼 변화를 명확히 나타내기 위해 스펙트럼의 Y축 스케일은 각각 ESI 및 PSI에 대해 6×10^6 및 1.8×10^7 으로 고정)

(-) ESI MS 로 얻은 스펙트럼에서 0.005% NaCl을 용액에 첨가하면 신호량이 현저하게 감소했다 (그림 3.1.5b (1) 및 (2) 참조). 또

한, 염이 첨가된 후 피크 봉우리의 분포가 크게 변화했다. 염을 첨가하여 생성된 작은 미립자가 ESI 스프레이 바늘을 막게 하므로 0.05% NaCl 을 함유한 용액으로부터의 (-) ESI MS 스펙트럼을 얻을 수 없었다.

(-) PSI MS의 경우, 0.05% NaCl 을 함유한 용액으로부터 신호 감소 없이 스펙트럼을 얻을 수 있었다 (그림 3.1.5c). 또한 신호량이 동일하게 유지되었다. 또한 (-) PSI MS 스펙트럼은 유류 시료 10 μg 이 사용되었으나 성공적으로 잘 얻어졌다. 그림 3.1.5의 데이터는 (-) PSI가 (-) ESI MS보다 염 및 미립자 오염에 내성이 강한 민감한 이온화 기술이라는 것을 명확하게 보여준다. 자연 환경에서 유출된 유류는 염이나 미립자에 의해 오염되기 쉬우므로 (-) PSI는 유출된 유류 시료에 대해 매우 효과적인 이온화 대안이 될 수 있다.

다음으로 PSI MS를 사용하여 분해된 오일을 분석했다. 광분해시료와 실제 유출된 유류 시료를 (-) PSI MS로 분석하고 얻어진 스펙트럼을 그림 3.1.3a 및 2.1.3b에 나타내었으며 질량 스펙트럼은 그림의 왼쪽 및 오른쪽 열에 표시되어 있다. 유출된 유류의 (-) PSI MS 스펙트럼에 대한 총 이온크로마토그램(TIC)은 그림 3.1.6에 제시하였다. 50 μg 의 유류 시료로 20 분의 시간 만에 스펙트럼을 얻을 수 있다. 이것은 유출된 유류 분석에 PSI를 사용할 때의 장점이다. 사고 후 사고유 및 유출유 확보가 힘든 점을 감안할 때, 소량의 시료만으로 분석이 가능한 점은 PSI의 큰 장점이 될 수 있다.

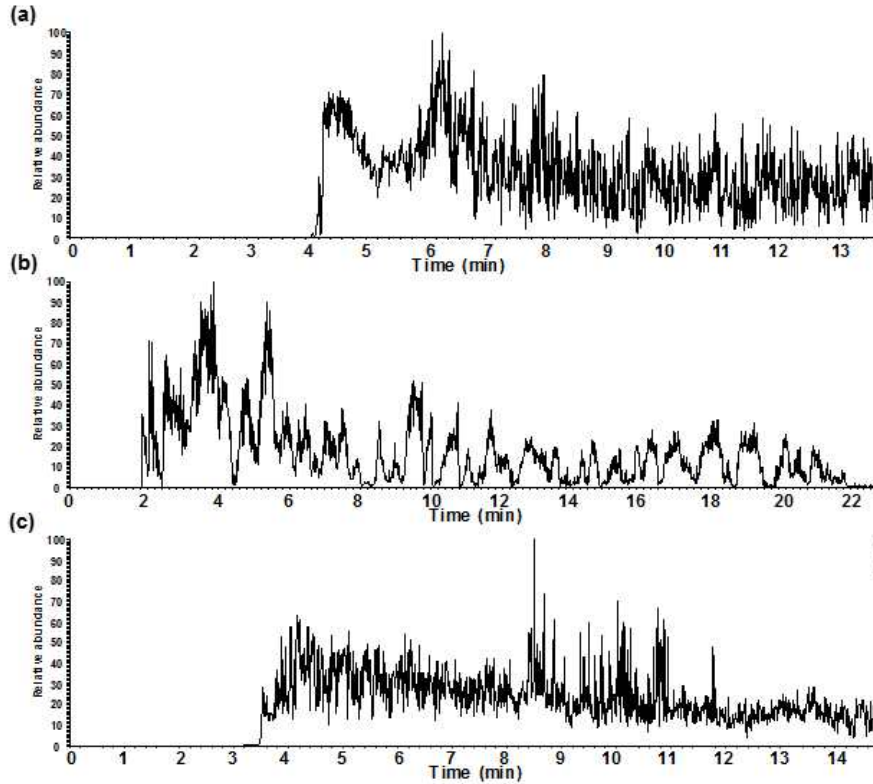


그림 3.1.6 유출된 오일의 PSI (-) 모드 total ion chromatogram (TIC) (a) Oil Mixture (b) S1-1, (c) S1-2

광분해된 유류(그림 3.1.3a의 오른쪽 열)의 스펙트럼에서는 O_3S_1 , O_4S_1 및 O_5S_1 과 같은 산화된 황 클래스가 주로 검출되었다. 그림 3.1.3에서, O_5S_1 및 O_6S_1 에 할당된 피크의 상대적 존재량이 증가하였고, O_3S_1 에 할당된 피크는 광분해에 대한 시간이 증가함에 따라 감소하였다. 이는 광분해가 진행됨에 따라 더 많은 산화 황 화합물

이 상대적으로 더 풍부해진다는 것을 의미한다. 유출된 유류(그림 3.1.3b)에서 얻은 스펙트럼의 경우 대조군과 비교했을 때보다 더 분해된 시료의 경우 점차 더 높은 m/z 값으로 이동했다. m/z 분포의 변화를 확인하기 위해 평균 m/z 값을 다음과 같은 식을 사용하여 계산하였다.

$$\text{평균 } \frac{m}{z} = \frac{\sum_n \left(\frac{m}{z}\right)_n A_n}{\sum_n A_n}$$

여기서 A_n 및 $(m/z)_n$ 은 각각 스펙트럼에서 관찰된 n번째 피크의 m/z 값의 존재를 나타낸다. 계산된 평균 m/z 값은 표 3.1.2에 나와 있으며, 분해가 진행됨에 따라 관찰된 m/z 값이 더 높은 값으로 이동되었음을 명확하게 보여준다.

표 3.1.2 광분해 유류와 실제 유출유에서 계산한 평균 m/z 값

광분해 유류		유출유	
시료	평균 m/z	시료	평균 m/z
IO1	338.4	Oil mixture	350.8
IO2	370.3	S1-1	367.4
IO3	388.9	S1-2	418.0
IO4	386.2	-	-
IO5	390.9	-	-
IO6	394.6	-	-

유출유의 스펙트럼(그림 3.1.3b의 오른쪽 열)은 O_5S_1 클래스 화

합물의 상대적 증가와 O_3S_1 클래스 화합물의 감소를 보여준다. 그림 3.1.3에 제시된 결과는 산화된 황화합물이 광분해 및 자연적으로 분해된 유류 시료 모두에서 증가했다는 것을 보여준다.

추가적으로 시료의 전반적인 변화를 조사하기 위해 케미컬 클래스 분포도를 작성하여 그림 3.1.7에 나타내었다. (-) PSI MS 스펙트럼에서 O_5S_1 , O_6S_1 및 O_7S_1 과 같은 산소 함유가 높은 화학종 클래스는 상대적으로 풍부해졌지만 O_3S_1 과 같이 산소 함유가 적은 화학종의 클래스는 상대적으로 감소했다. 광분해 및 유출된 유류 시료에서도 이전의 논문과 잘 일치하는 경향을 보였다. 유류 유출로 인한 환경 시료의 O_xS_1 등급에 대한 관찰이 이미 논문화되어 있다. 예를 들어, HSOS와 DWHOS에서 일어난 유출된 유류의 O_xS_1 등급에 관한 연구, Athabasca 오일 샌드에 의해 영향을 받은 물에 대한 연구 및 미네소타 Bemidji 지역에 있는 유류 성분이 용존되어 있는 유기 탄소 지하수에 대한 연구 등이 있다.

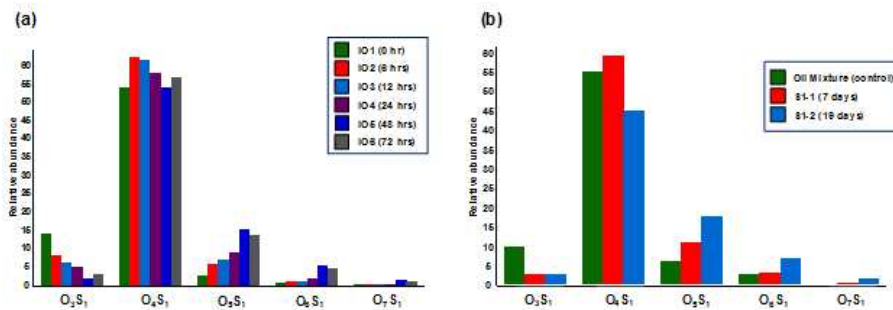


그림 3.1.7 (a) 광분해된 IHC 시료와 (b) 음이온 모드 PSI에서 얻어진 유출된 유류 시료의 주요 클래스 분포와 비교

이러한 분자 수준의 변화를 더 자세히 조사하기 위해 DBE와 O_5S_1 과 O_6S_1 클래스의 탄소수 그래프를 조사했다(그림 3.1.8). O_5S_1 및 O_6S_1 부류의 화합물은 주로 5 내지 40의 탄소수 범위 및 -0.5 내지 10.5의 DBE 값 범위로 분포한다. O_6S_1 클래스의 DBE 분포는 O_5S_1 클래스의 DBE 분포보다 큰 값을 가진다. 예를 들어, DBE 2.5 와 3.5를 갖는 화합물은 IO5 시료에서 O_5S_1 클래스에 대해 풍부하지만, DBE 3.5를 갖는 화합물은 동일한 시료에서 O_6S_1 클래스에 대해 가장 풍부했다.

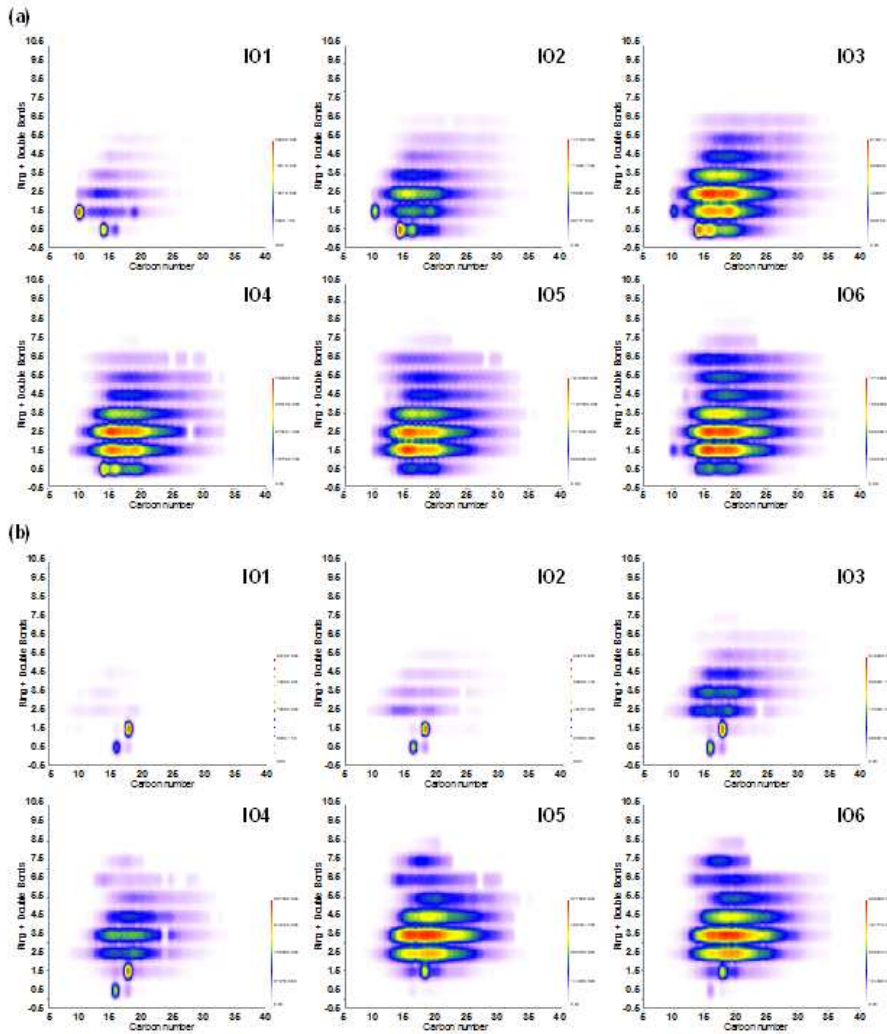


그림 3.1.8 IHC 시료의 (a) O_5S_1 클래스 및 (b) O_6S_1 클래스 화합물로부터 생성된 Double bond equivalents vs. 탄소수 그래프

이전 연구에서, humic 물질의 고해상도 질량 스펙트럼에서 DBE가 산소 당 0.5만큼 증가된 것이 관찰되었다. 케톤 및 알데히드와 같은 카복실 그룹 또는 카보닐 그룹의 형성은 DBE의 증가를 유발한다. 유류가 자연에 노출되며 이러한 극성 산화 화합물을 풍부하게 형성된다는 것은 잘 알려져 있다. DBE 값은 광분해의 기간이 길어질수록 높아진다. DBE 분포의 변화를 정량적으로 설명하기 위해 두 가지 DBE 범위 (SARD) 사이의 합계 존재 비율에 기반한 degradation 변수가 다음과 같은 수식을 사용하여 계산된다.

$$\text{SARD} = \frac{\sum I_{DBE \leq 4.5}}{\sum I_{DBE > 4.5}}$$

여기서 $I_{DBE \leq 4.5}$ 는 DBE가 4.5 이하인 피크량이고 $I_{DBE > 4.5}$ 는 $DBE > 4.5$ 인 피크량이다. 광분해 유류에서 O_5S_1 과 O_6S_1 등급에 대해 SARD 값을 계산하여 그림 3.1.9a의 UV 노출 시간과 비교하여 나타내었다. 그림 3.1.9a를 그리기 위해 사용된 원본 데이터는 (표 3.1.3)에 나와 있다. 시간에 따른 SARD 값의 지수 감소가 관찰되었고 피팅된 선 및 R^2 값에 대한 방정식이 그림에 나와 있다. 그림 3.1.9a에 표시된 지수 감소는 덜 응축된 화합물 ($DBE \leq 4.5$)의 상대적 존재량이 응축된 화합물 ($DBE > 4.5$)에 비해 상대적으로 적음을 의미한다. 유류의 O_2 클래스 화합물에서 분해가 되며 덜 응축된 화합물의 감소는 이전에 보고 된 바 있다.

SARD 값은 대조군과 유출된 유류 시료의 O_5S_1 과 O_6S_1 등급으로부터 계산되었고 그림 3.1.9b에 제시했다. 그림 3.1.9a 및 2.1.9b에

나타낸 플롯과 비교하면, 광분해 및 유출된 유류 시료 모두에서 매우 유사한 변화 경향이 관찰되었다. 유류가 단계적으로 추가로 분해됨에 따라 관찰된 질량 스펙트럼에서 DBE 화합물이 상대적으로 풍부해졌다. 이를 토대로 SARD 변수를 사용하여 분해의 정도를 추정할 수 있다. 더 많은 수의 표본에 대한 더 많은 연구가 SARD 변수의 유용성을 더 확인하는 데 필요할 것이다.

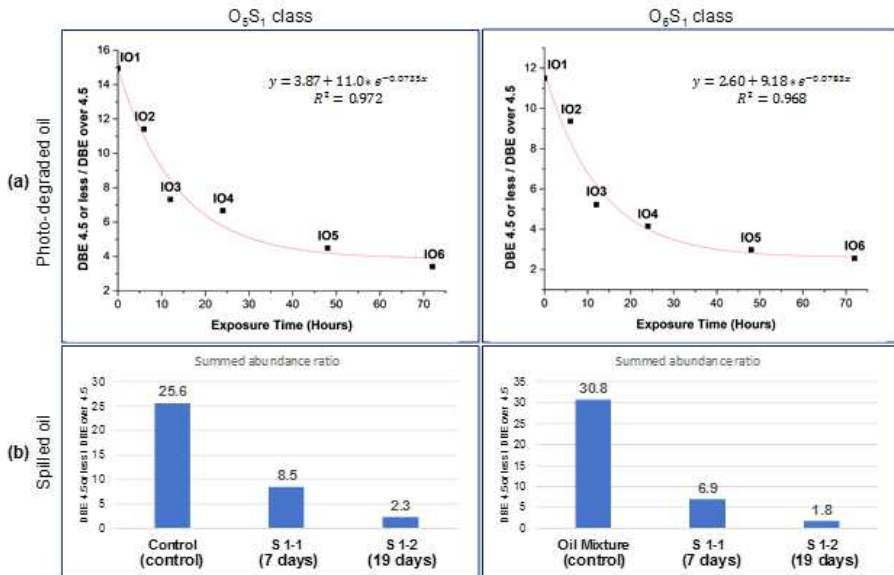


그림 3.1.9 (a) 광분해된 유류 및 (b) 유출된 유류 시료 모두에서 관찰된 O₅S₁ 및 O₆S₁ 클래스 화합물에서 DBE 4.5 이하의 존재량 합과 4.5 이상 DBE의 존재량 합의 비율을 사용하여 산화도를 추정함

표 3.1.3 DBE ≤ 4.5 이하인 피크의 절대 존재량 합과 O₅S₁ 및 O₆S₁ 클래스 화합물의 DBE > 4.5 인 피크 절대 존재량 합과 그 비율

	O ₅ S ₁			O ₆ S ₁		
	$\sum I_{DBE \leq 4.5}$	$\sum I_{DBE > 4.5}$	Ratio	$\sum I_{DBE \leq 4.5}$	$\sum I_{DBE > 4.5}$	Ratio
IO1	272759	18260	14.937	61619	5360	11.497
IO2	3794134	332358	11.416	652492	69722	9.358
IO3	35581473	4866168	7.312	5984372	1145876	5.223
IO4	31215157	4683069	6.666	6595859	1588420	4.152
IO5	62460520	13922574	4.486	20397352	6846551	2.979
IO6	78050056	22926599	3.404	23484663	9187632	2.556
Oil Mixture	23453159	916939	25.578	4607403	149656	30.787
S1-1	92791890	10865592	8.540	23952328	3495137	6.853
S1-2	38864575	17061025	2.278	13354578	7423891	1.799

4) 결론

Paper spray ionization (PSI)는 분해된 유류의 특성 분석에 성공

적으로 적용되었다. UV 챔버를 이용해 인공 광분해에 의해 준비된 것 및 Hebei Spirit 유류 유출 지점으로부터 얻은 것 두개의 다른 세트의 분해된 유류 시료를 분자 수준에서 연구 하였다. PSI-MS 는 2 μg 에서 10 μg 의 유류 시료와 0.05 % 염화나트륨까지의 염 오염에 대한 내성을 증가시켜 정량적인 분석이 가능했다. 또한 2 μg 의 유출된 유류를 분석할 만큼 높은 감도를 가지고 있다. 유출된 유류의 분해 정도를 평가하는 모델은 광분해 유류의 PSI-MS 스펙트럼에서 관찰된 $\text{DBE} \leq 4.5$ 및 $\text{DBE} > 4.5$ 인 화합물의 총 존재 비율을 계산하여 구성되었다. 이는 UV 노출 기간과 음의 지수 상관관계를 보였으며, 이러한 추세는 유출된 유류에서도 관찰되었다. 결론적으로, 이 연구에서 분석한 데이터는 PSI-MS가 유출유 분석에 필수적인 내오염성, 민감성 및 부수적인 방법론을 제공한다는 것을 명확하게 보여준다.

나. HPLC를 이용한 유출 오일 측정

1) 재료 및 방법

(1) 샘플 준비

본 시료는 쿠웨이트 유정 폭발로 인해 유출된 원유에 의해 오염된 토양의 추출물이다. 지표 위에서 장시간 태양에 노출되어 있던 토양이며, 토양 속에 함유된 유기물 등을 추출하기 위하여 논문을 참조하여 추출하였다. 0.3 g의 토양을 Acetone : Hex = 1:1의 용매 10 mL 에 희석시킨다. 희석한 시료를 30분 동안 초음파 분해

(Sonication) 시킨 후 0.2 um Membrane filter 시킨다. 거른 용액을 10분 동안 6000 RPM 으로 원심분리 시킨다. 원심분리 후 상층액을 N₂를 이용하여 휘발 시킨다. 건조된 유출물을 다시 깨끗한 용매에 희석시키며 위의 과정을 반복한다. 이때 원심분리를 6000 RPM, 10000 RPM, 15000 RPM 순서로 증가시키며 얻는다. 최종적으로 건조시켜 얻은 추출물의 무게를 잰 후 시료 분석을 위한 적절한 농도로 희석시킨다.

(2) 분석 장비

토양으로부터 얻은 추출물을 HPLC를 이용하여 분석하였다. 이때 사용한 HPLC 시스템은 아래 그림 3.1.10에 나타냈다. HPLC 시스템은 4개의 용매를 조절할 수 있는 Quaternary pump가 장착된 기본 HPLC에 증기화 광산란 검출기(ELSD) 를 사용하였다. 6포트 밸브 2개와 4포트 밸브 2개를 추가로 연결했으며, DNAP 와 Ag⁺/SCX⁻ (250x4.6mm, 두가지 컬럼의 규격은 동일하다) 의 2가지 컬럼을 사용했다. 사용한 용매는 Hexane, Methyl chloride, Methanol, Toluene 이다. 용매와 밸브 스위칭을 이용하여 유출시료를 Saturate, Aromatic ring 1-4+와 Sulfide, Polar 성분으로 나누어 질 수 있도록 최적화시켰다.



그림 3.1.10 본 실험에 사용된 HPLC 의 사진

2) 유출 오일에 대한 HPLC 분석

토양 속에 함유된 유출유 성분 분석을 위해 추출물을 HPLC에 주입하였다. 획득된 크로마토그램은 그림 3.1.11과 그림 3.1.12에 제시하였다. 유출유는 장기적으로 환경에 잔류하여 영향을 미칠 수 있으므로 크로마토그램 분석 시 모든 피크를 분리하여 연구하는 것이 중요하다. 그림 3.1.11에서 볼 수 있듯이 20분 이후의 머무름 시간에서는 상대적으로 양이 적은 피크들이 크로마토그램에서 나타났다. 육안으로 확실하게 피크들을 구별하기 어렵기 때문에 ELSD 감도를 조절하였다. 부분적으로 감도를 조절한 후 얻은 그림 3.1.12의 크로마토그램에서는 대부분의 피크들이 상당한 강도로 관

찰되었다. 이 결과는 유출유 분석에 HPLC와 ELSD를 사용한다면 감도 증가 시 작은 피크까지도 분리 분석이 가능하다는 점을 시사한다. 또한, 기존의 HPLC를 이용한 유류 분석법과 비교했을 때 본 연구실에서 개발된 HPLC 시스템은 더 많이 세분화된 분리를 할 수 있음을 그림 3.1.12의 크로마토그램을 통해 확인할 수 있다. 따라서 HPLC를 이용한 유출 오일의 분리 분석시 화학적 조성에 따라 구획된 구별이 가능하다는 점을 주목할 수 있다.

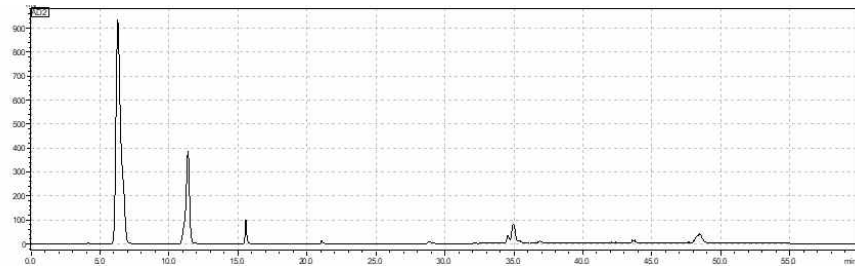


그림 3.1.11 유출유의 HPLC 크로마토그램

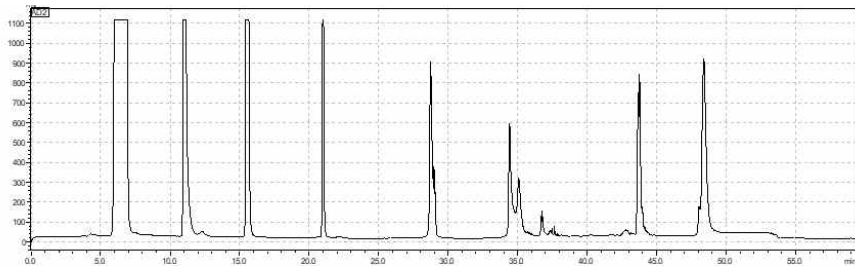


그림 3.1.12 유출유의 ELSD 감도 증가 후 얻은 HPLC 크로마토그램

3.1.2 다변량 통계 분석법을 응용한 유출 오일 화학 조성 연구

가. 유출유 내 극성 화합물 분석 필요성

최근까지 다양한 연구를 통해 유출유의 해양생물 독성영향이 확인된 바 있다. 유출유는 수층 내에서 분산된 유류 입자가 포함된 water-accommodated fraction(WAF)과 용존상의 water-soluble fraction(WSF)을 포함한 다양한 형태로 존재한다. 유류의 독성은 특히 방향족 화합물에 기인한다. 그러나 방향족 화합물만으로 분해된 유류의 독성을 설명하는 데 한계가 있음을 보여주는 많은 논문들이 있다. 이러한 논문들을 참고 했을 때 분해 과정에서 생성된 극성 화합물은 유출된 유류의 독성에 중요한 역할을 할 수 있음을 추정할 수 있다. 그러나 분해된 유류의 독성에서 극성 화합물의 정확한 역할은 알려지지 않았으며, 정보가 부족한 이유 중 하나는 이러한 극성 화합물의 분자 수준 정보가 부족하다는 사실 때문일 수 있다. 극성 화합물의 분자 수준 연구 중 주로 GC 및 2D GC-MS 분석이 일반적이다. 그러나 GC는 극성 화합물 확인에 한계가 있기 때문에 UHR-MS (ultrahigh resolution mass spectrometry)를 사용하여 극성 화합물에 대한 지식을 넓힌다. (-) ESI가 결합된 UHR-MS는 원유 및 천연 유기 물질과 같은 복잡한 혼합물을 분자 수준에서 특성화하는데 중요한 역할을 수행할 수 있으며 이 연구에서는 분해된 유류를 분석하는데 쓰였다. 이 연구는 GC-MS와 UHR-MS를 사용하여 PAH와 극성 화합물을 종합적으로 분석한 최초의 연구이다.

나. 재료 및 방법

1) 시료 준비

실제 현장에서 채취된 유출유를 광분해시켜 조성과 생물에 미치는 영향을 조사하였다. 거제 장목만에서 불법 유출로 발생된 유막을 채수병을 이용하여 채취하였다(그림 3.1.13). 유출유의 탄소 범위는 C9-C30로 디젤유로 파악되었다(그림 3.1.14). 유막을 중심으로 유출유와 해수를 채집하여 stopcock이 있는 2L 유리병에 옮겼다. 시료를 다른 오염원이 없는 옥상에 옮긴 후 자연광에 5일간 노출시켜 광분해시켰다(그림 3.1.15).



그림 3.1.13 유류유출 지점의 사진

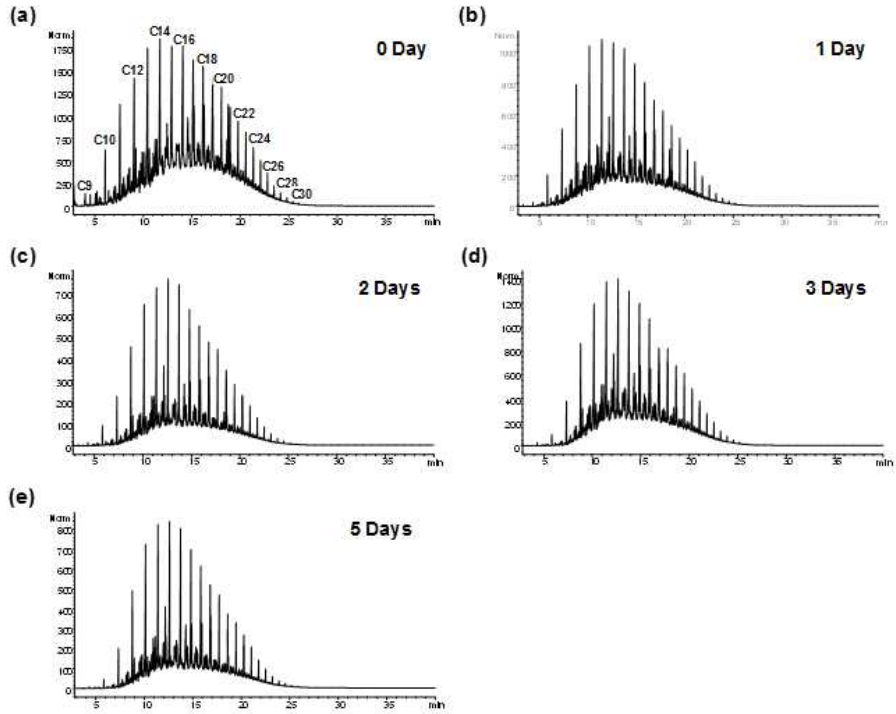


그림 3.1.14 노출된 연구에 사용되는 유출된 유류의 GC/FID 크로마토그램

정해진 경과일수에 따라 해수 시료를 채취했다. 채수된 해수시료 약 1리터를 디클로로메탄 (DCM) 50 mL으로 추출하였으며, 추출과정은 각 시료에 대해 3회 반복하였다. 추출액을 250 mL 둥근 바닥 플라스크에 넣고 진공 증발기(Turbo Storm, SCINCO, Korea)로 농축한 후 2 mL 바이알에 옮겼다. 그리고 남아있는 용매를 질소가스에서 0.5 mL까지 최종 농축하였다. 준비된 시료는 표 3.1.4에 열

거된 “seawater exposed to spilled oil” (SW)과 “DCM extract of seawater” (DEW)로 명명하였다.

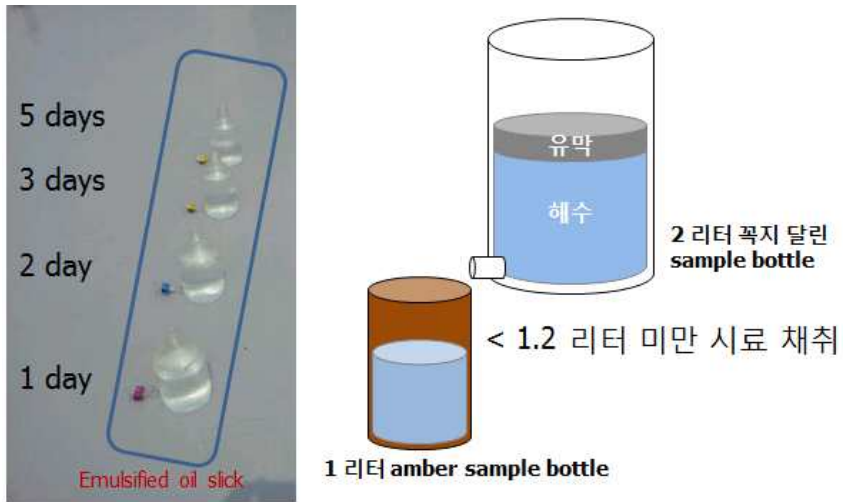


그림 3.1.15 유출유 옥의 풍화

표 3.1.4 이 연구에 사용된 시료 정보

oxidation duration (day)	시료명	
	seawater exposed to spilled oil	DCM extract of seawater
0	SW-0	DEW-0
1	SW-1	DEW-1
2	SW-2	DEW-2
3	SW-3	DEW-3
5	SW-5	DEW-5

2) 질량 분석

고분해능 질량분석은 한국기초과학지원연구원 (KBSI)의 15T FT-ICR MS 시스템 (Bruker Daltonics, Billerica, MA)을 사용하였다. 시료 용액은 메탄올:톨루엔:디클로로메탄(2:1:1, v/v) 용액 200 μ L로 희석한 후 ESI (-) 모드에서 250 μ L/h의 속도로 주입하였다. MS 스펙트럼은 4MW 크기의 m/z 180-1700에서 얻었으며 m/z 400에서 약 400,000의 분해능을 보였다. 각 샘플에 대해 총 100 개의 시간 영역을 합하여 신호 대 잡음비를 강화했다. 모세관 전압은 4,800 V로 설정되었고 다른 실험 조건은 분무기 가스 압력 1.0 bar, 건조 가스 온도 250 $^{\circ}$ C, 건조 가스 유속 3.5 L/min 및 이온 축적 시간 0.230 s 로 설정되었다.

획득된 MS 데이터는 Compass DataAnalysis 4.4 소프트웨어 (Bruker Daltonik GmbH, 독일)에서 내부 표준물 (Agilent ESI tune mix, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)을 사용하여 재보정되었다. Mass calibration 후 소프트웨어로 1 ppm 오차 이내의 화학식에 피크를 지정했다. Spectrum 해석은 보다 신뢰성 있고 빠른 결과를 위해 자동화된 피크 알고리즘인 Organic Mixtures 'Spectra (STORMS 1.0) 소프트웨어용 통계 도구를 사용하여 수행했다. $C_cH_hN_nO_oS_s$ (c값 무제한, h값 무제한, $0 \leq n \leq 3$, $0 \leq o \leq 20$, $0 \leq s \leq 3$). Double bond equivalent 값은 다음의 수식을 사용하여 계산되었다.

$$DBE = c - \frac{h}{2} + \frac{n}{2} + 1$$

3) 가스크로마토그래피

포화탄화수소 및 총석유계탄화수소(TPH)의 함량은 flame ionization detector(FID) 및 DB-5 모세관 컬럼이 장착된 Agilent 7890 가스 크로마토그래피 (Agilent, Santa Clara, CA, USA)를 사용하여 분석했다. PAH는 HP 5972 질량분석기(MS) 및 DB-5MS 컬럼이 장착된 Agilent 5890 가스크로마토그래피(GC)를 사용하여 분석되었다. n-알칸의 경우, pristane 및 phytane을 포함하는 C8 - C40을 분석하였다. PAHs의 경우, 미국환경보호청(EPA) 우선순위 16 PAHs를 분석되었다. 이에 대한 정보는 표 3.1.4에 나와 있다. Surrogate standards를 사용하여 각 시료의 회수율을 결정하고 분석물을 정량화했다. Surrogate standards 회수율은 허용 범위(40-120 %)를 만족하였다. 또한 표준물질(National Standards and Standards Institute 1974b)를 분석하여 자료 검증을 하였다.

다. 유류에 의해 오염된 해수의 화학적 조성

유류 독성의 원인이 되는 화합물을 특성화하기 위해 DCM추출액(표 3.1.4 참조)을 (-) ESI FT-ICR MS로 분석하였다. 스펙트럼과 시간 영역 신호는 그림 3.1.16과 그림 3.1.17에 제시하였다.

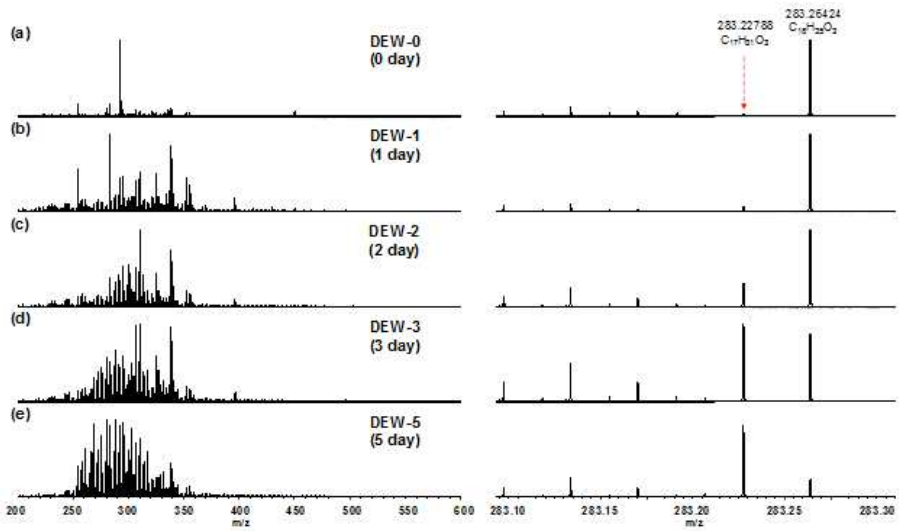


그림 3.1.16 시간대별(0 day(a), 1 day(b), 2 days(c), 3 days(d), 5 days(e)) 유출유 광분해산물 해수용존상 추출액 (DEW)의 스펙트럼 (왼쪽) 및 확장 스펙트럼 (오른쪽)

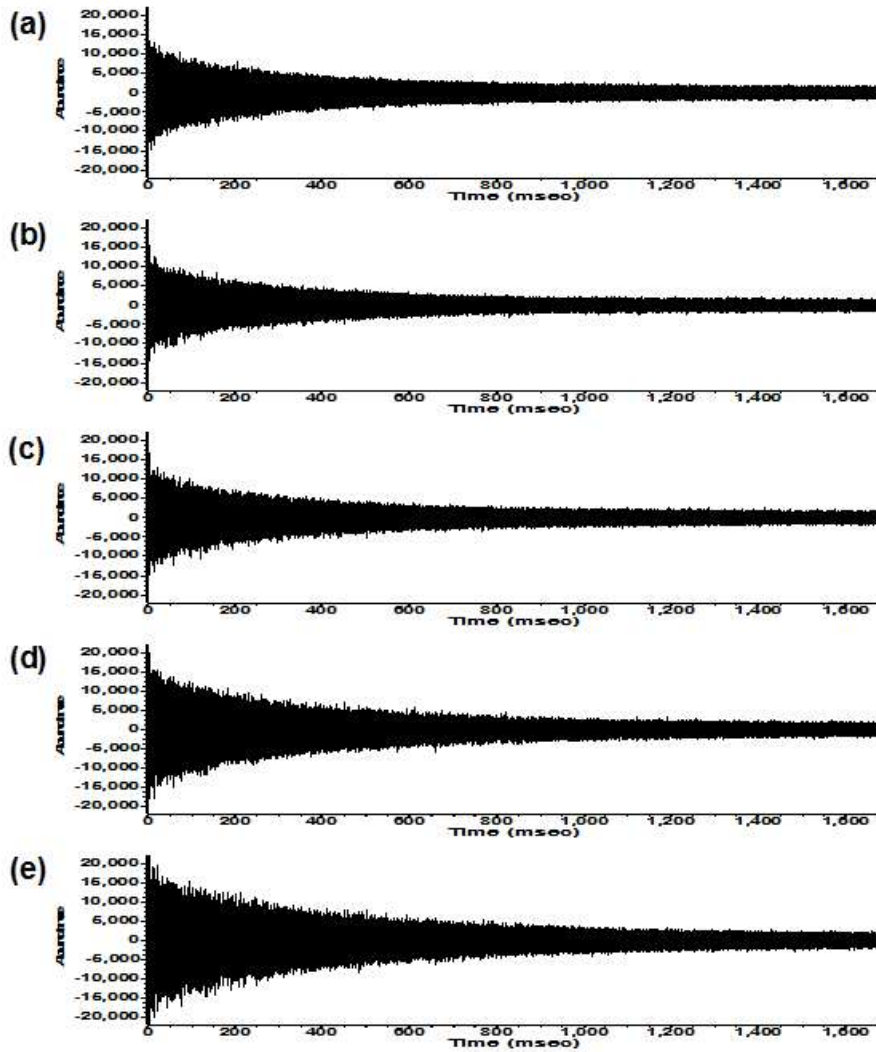


그림 3.1.17 유출유 광분해산물 해수용존상 추출액의 시간대별(0 day(a), 1 day(b), 2 days(c), 3 days(d), 5 days(e)) (-) ESI FT-ICR MS 타임 도메인 스펙트럼

그림 3.1.16 에서 볼 수 있듯이 전형적인 유류 피크 (200 ~ 1000 m/z 범위의 넓은 피크를 나타냄)는 DEW-1의 스펙트럼에서 두드러지게 나타나지 않았다는 점에 유의해야 한다. 그러나 DEW-5의 스펙트럼에서는 이 피크가 상당한 강도로 관찰되었다. 일반적으로 (-) ESI는 카르복실산 또는 케톤과 같은 극성의 산화 화합물에 민감하다. 따라서 이것은 유류가 더욱 분해됨에 따라 극성 산화 화합물이 증가함을 시사한다. 그림 3.1.18의 오른쪽 열에 확장 스펙트럼이 표시되어 O_x 클래스 화합물, 특히 O₃ 및 O₄ 클래스 화합물의 상대적 존재량이 DEW-1에서 DEW-5로 갈수록 점차 높아지고 있음을 보여준다.

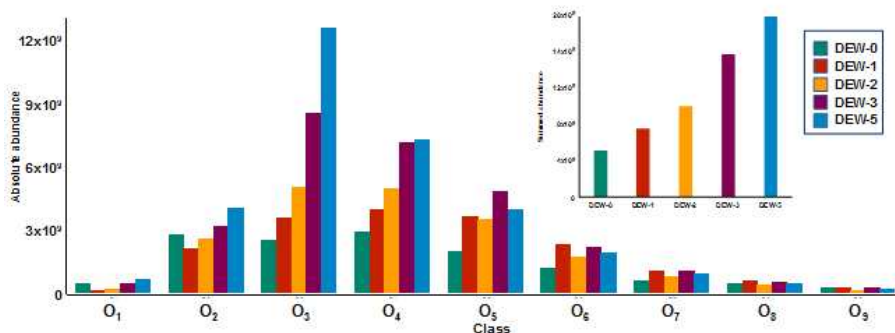


그림 3.1.18 (-) ESI로 검출된 여러 단계의 광분해된 생성물의 주요 케미컬 클래스 분포. 우측 삽입된 그래프는 각 시료에서 O₃ 및 O₄ 클래스 화합물의 절대치의 합

DEW 샘플의 클래스 분포도가 그림 3.1.18에 나와 있다. 그림에서 O_x (특히 $x = 3$ 또는 4) 클래스 화합물이 점점 증가함을 확인할 수 있다. 각 시료에서 O_3 및 O_4 클래스 화합물의 절대존재량을 그림 3.1.19에 삽입하여 광분해가 진행됨에 따라 증가함을 분명히 보여준다. 분해된 유류에서 O_x 클래스 화합물의 이러한 증가는 이전 연구에서 보고된 결과와 잘 일치한다.

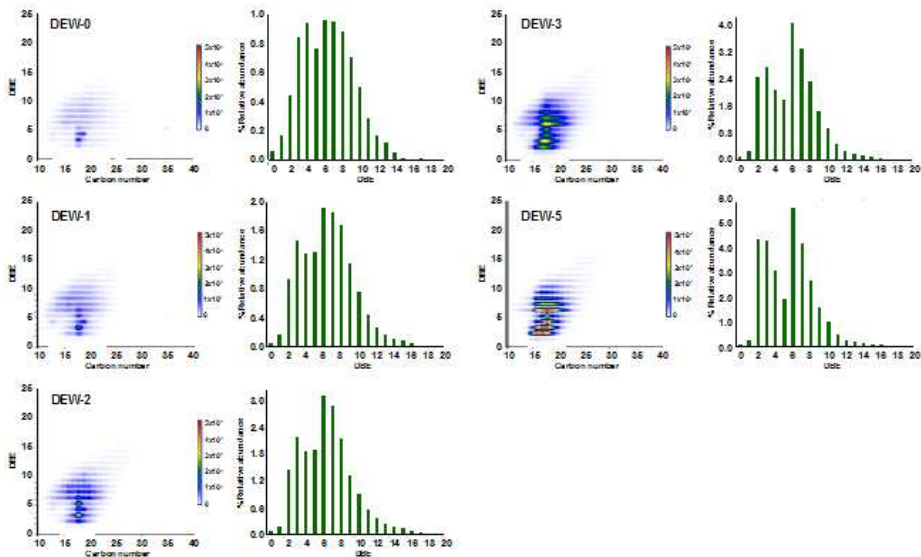


그림 3.1.19 광분해산물 해수용존상 추출액(DEW)의 double bond equivalents vs. carbon number plots (1열 및 3열) 및 O_3 클래스 (2열 및 4열)의 double bond equivalent 분포

분자 수준에서의 조성 변화를 더 잘 이해하기 위해, O_3 등급 화

합물의 DBE vs 탄소수를 그림 3.1.19에 나타내었다. 그래프는 다양한 DBE와 탄소 수치에 대해 전반적인 증가를 보여준다. 특히, DBE = 2, 3, 6 및 7 인 화합물은 분해가 증가함에 따라 더욱 증가했다. DBE = 2 또는 3 인 화합물은 벤젠 고리의 DBE 값이 4이기 때문에 방향족 구조를 갖지 않는다고 판단된다. DBE = 3 인 화합물은 지방산 또는 옥시나프텐산에 할당될 수 있다. 그럼에도 불구하고 유류가 분해되는 동안 비방향족 산소 함유 화합물 (나프텐산의 확률이 높음)이 생성되었음을 명확하게 보여준다. 그림 3.1.19에서 DBE = 6 및 7을 갖는 화합물이 점차 풍부해지는 것도 주목할 만하다. 이전의 연구는 비방향족 화합물에 방향족 고리를 삽입하면 DBE 값이 4만큼 증가한다는 것을 보여주었다. 따라서 동일한 해석으로, DBE = 2 인 화합물에 방향족 고리를 추가하면 DBE가 6 인 화합물이 생성된다. 따라서 DBE = 6 및 7 인 화합물은 DBE = 2 및 3 인 화합물에 비해 추가의 방향족 고리를 가질 가능성이 있다. DBE가 2,3,4,5 및 6 인 화합물의 합이 고도로 분해된 시료 (예: DEW-3 및 DEW-5)에서 연속적이지 않다는 것도 주목할 만하다. DBE = 4와 5에 대한 합은 DBE = 3과 6에 대한 수치보다 낮다. 일반적으로 유류의 화학적 조성이 연속적인 분포를 갖는다고 알려져 있다. 따라서 그림 3.1.19에서 관찰된 화합물이 주로 포화된 고리를 갖는다면, 포화된 고리 화합물의 연속적인 분포가 관찰되어야 한다. 그러나 이 연구에서 그렇지 않았다. 따라서 DBE 분포는 분해된 유류에 방향족 극성 화합물이 존재함을 강력하게 뜻한다. 요약하자면, 그림 3.1.19의 데이터는 분해가 진행됨에 따라 비방향족 및 방향족 극성 화합물 모두가 점차 더 풍부해진다는 것을 시사한다. DBE 값에 상

응하는 화합물의 예상 구조가 그림 3.1.20에 제시되어 있다.

DBE	Presumable Structures
7	
6	
3	
2	

그림 3.1.20 (-) ESI에서 높은 농도로 검출된 O₃ 클래스 화합물의 예상 구조

16종 PAHs 농도는 GC-MS로 측정하였다(표 3.1.5). 16 PAHs 합 의 농도를 그림 3.1.21에 막대그래프로 나타내었다. PAH의 농도는 관찰된 시료에서 3.5-14.9 μL^{-1} 이다. 이 값은 원유 (13-20 μL^{-1})로 제조된 WAF 및 WSF 분획에서 관찰된 값과 유사하거나 더 낮았다. 다른 날에 비해 0 일째 시료에서 16 PAH의 농도가 높으며, 이는 수층 내에 존재하는 emulsion이 분리되지 않고 수층에 분산되어 분석되어 emulsion의 농도가 반영된 것으로 판단된다.

표 3.1.5 각 DEW 시료의 16종 PAHs 농도

16 PAHs	Concentration (ng/L)				
	DEW-0	DEW-1	DEW-2	DEW-3	DEW-5
Naphthalene	7437	1845	2228	4064	2847
Acenaphthylene	323	0	0	0	0
Acenaphthene	0	0	0	0	386
Fluorene	2226	339	381	978	491
Phenanthrene	1382	163	187	1079	376
Anthracene	189	62	65	0	0
Fluoranthene	273	45	74	161	120
Pyrene	2916	1092	908	781	1129
Benz[a]anthracene	45	0	0	10	0
Chrysene	67	0	0	42	0
Benzo[b]fluoranthene	0	0	0	0	0
Benzo[k]fluoranthene	0	0	0	0	0
Benzo[a]pyrene	0	0	0	0	0
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0	0	0	0	0
Dibenz[a,h]anthracene	0	0	0	0	0
Benzo[g,h,i]perylene	0	0	0	0	0
Total 16 PAHs	14857	3547	3844	7116	5350

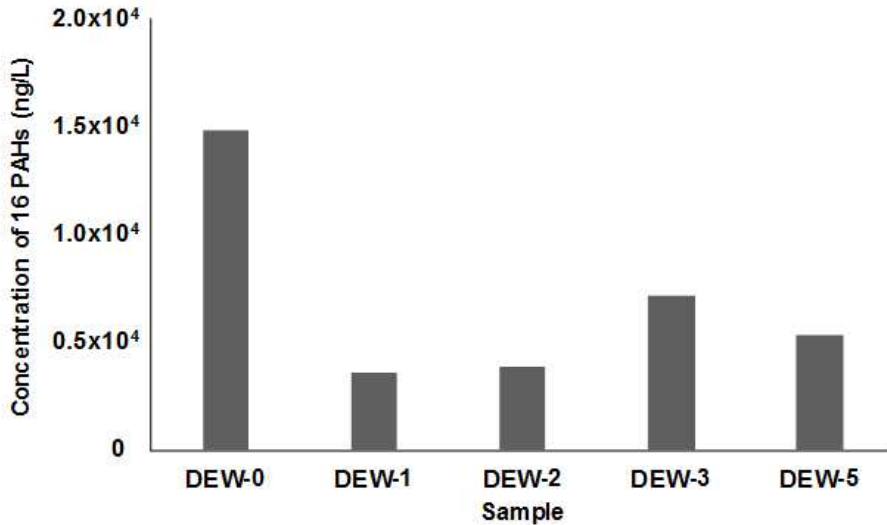


그림 3.1.21 광분해산물 해수용존상 추출액(DEW) 내 16 PAHs의시간에 따른 농도 변화

총 다섯 가지의 시료를 PCA 기법으로 나타냈다. 그림 3.1.22에서 관찰할 수 있듯이 DEW-0에서 DEW-5로 산화의 정도가 심해질 때 PC-1축의 점들이 같은 경향으로 축을 따라 변화함을 알 수 있다. PC-2축에서도 마찬가지로 산화의 정도에 따라 DEW-0과 나머지 시료들이 구분됨을 알 수 있다. 각 샘플의 값이 겹침 없이 고유한 영역을 가지고 있음을 확인 할 수 있다. 또한 3 반복 실험을 진행했을 때에도 각 시료가 거의 비슷한 결과를 보였다. 이것은 PC-1축과 PC-2축에 따라 확연히 구분이 가능함을 확인했으므로 신규 유류 화합물에 있어서 산화 정도에 따라 적용이 가능함을 의미한다.

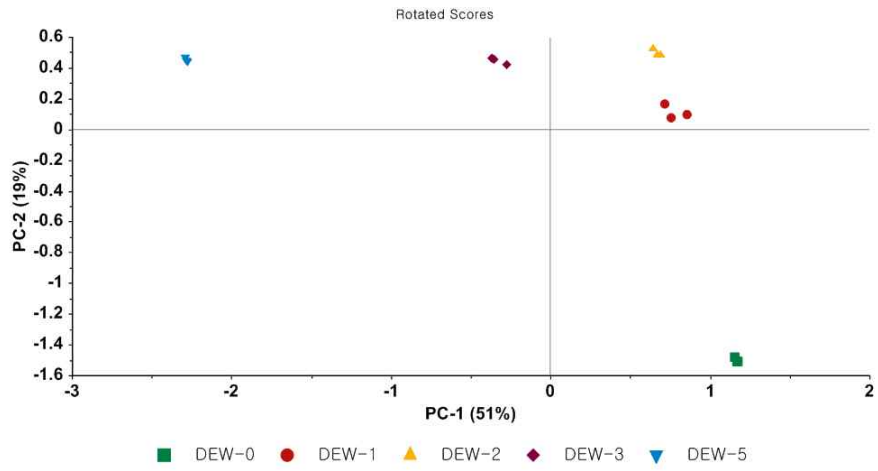


그림 3.1.22 광분해산물 해수용존상 추출액의 PCA 통계분석

3.1.3 2018 OSINET Meeting 및 유지문감식 Round Robin Test 참가

가. 2018 OSINET Meeting 참가

Bonn-OSINET (Oil Spill Identification Network of Experts within the Bonn-Agreement)은 2005년 유럽연합 유지문감식 전문가들을 주축으로 설립된 전문가 네트워크로 유지문감식기법 표준화, 최신 유지문감식기법 개발 등을 목적으로 매년 개최되고 있다. Bonn-OSINET에서 제안된 표준화된 유지문기법 프로토콜에 따라 매년 라운드 로빈 테스트를 진행하고 있으며, 최신 기법을 기존 프로토콜에 접목하는 작업을 하고 있다. 당해연도에는 2018년 4월 24일부터 26일까지 네덜란드 Lelystad RWS(Rijkswaterstaat)에서 회의가 개최되었으며, 18개국 23기관 32명의 유지문감식 전문가가 참가하였다. 본 연구팀도 Bonn-OSINET Meeting 2018 참가하여 2017년도에 실시한 라운드 로빈 테스트 결과에 대해 토의하였으며, 최근 진행하고 있는 연구를 소개하였다(그림 3.1.23).

1) 주요 논의사항

(1) 차년도 캐나다 및 참여기관 증가에 따른 원칙 재정립

매년 참여국 및 참여기관의 숫자가 증가함에 따라 참가 원칙 재정립 필요성이 제기되었다. 먼저 본 회의는 국가별, 기관별 유지문 분석 실무자·전문가로 구성된 유지문감식 전문가 회의임을 제

확인하였다. 둘째, 참가자가 많은 국제학회 성격이 아니므로 참가비를 별도로 받지 않으며, 자발적인 참여를 원칙으로 하고 있다. 셋째, 매년 실시하는 Round Robin Test 참여를 의무화하고 모든 파일 및 회의 자료는 참가자 내부적으로 사용하며 비공개 유지할 것으로 한다. 그리고 참여기관이 증가함에 따라 점차적인 소규모 그룹별 토론 세션 활성화하고 자발적인 참여로 이루어지는 만큼 회의참여 등 국제적 매너 준수가 강조되었다.

(2) CEN/TR 개정판 및 COSIweb 2 개발 관련 논의

유럽연합의 유지문감식 기술서 CEN/TR 개정을 위해 각 장/주제에 따라 각 국가, 기관별 저자를 지정하였다. 현재 CEN/TR은 유지문 화합물의 Normative ratios (NRs)를 이용하여 판별을 하고 있으나, 추가적으로 가능성 높은 판별지수 Likelihood ratios (LRs)를 포함한 개정이 요구된다고 한다. 그리고 판별지수를 이용하여 등급에 따른 유지문감식 결론 판정(예: Non-match: -1~-4 등급제), “일치” 판정을 위한 요건 등 다양한 내용들을 논의하였다. 또한 유지문감식을 위해 Normative compound를 기름 유형에 따라 분류하여 사용(포함 또는 미 포함), 앞서 설명한 가능성 높은 판별지수 (Likelihood ratios) 사용 같이 유동적으로 사용하자는 의견 등이 있었다.

유지문 감식 프로그램인 COSIWeb에 저장된 약 1800개의 시료를 이용하여 oil type에 따른 분류와 각 판별 지수사이의 상관관계 설명이 가능하였다. 스테란류 중 27dbR은 기름을 판별하는데 유용하지 못하며, B(b+c)F는 B(a)F와 상관관계도 높으면서 풍화에 대한

설명에 적당한 지수이며, 호판류 중 27Tm은 27Ts 및 29ab와 높은 상관관계가 있는 것으로 확인된다. MA(메틸안스라센)은 기름에서 때로는 낮게 나타나지만 풍화 설명에 적당한 지수가 될 수 있다. 그리고 2-Mpy/4-Mpy 그리고 1-Mpy/4-Mpy를 이용하면 유류 유형 판별에 유용한 지수가 될 수 있음이 논의되었다(예: 0.7 미만은 원유, 0.7 이상은 HFO).

(3) “유지문감식 선진화 기법개발” 연구과제 소개 및 유지문감식 전문가 의견 수렴

OSINet 회의 참가자에게 현재 한국해양과학기술원에서 진행 중인 “유지문감식 선진화기법 개발” 과제 소개를 하고 의견을 청취하였다. 참가자들이 과제 아이디어에 대하여 매우 우수하다고 평가하였으며, 현 과제 계획 기간 내에 과제 수행이 가능할지가 관건이라고 하였다. 가능하다면 차년도 회의에 prototype의 현장 유지문감식 tool과 자동화 프로그램을 시연하고 토론하는 자리를 가졌으면 하였다.

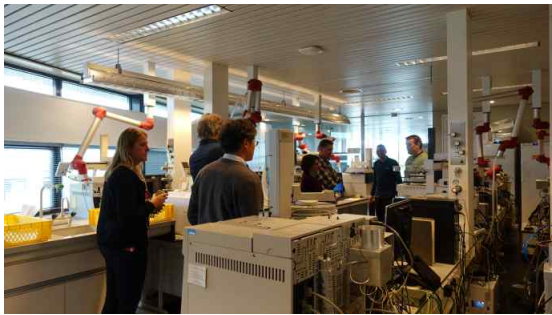
a. OSINET 미팅 회의 장면



b. 네덜란드 RWS의 Paul Kienhuis



c. 네덜란드 RWS의 실험실 소개



d. 유지문감식 선진화기법 개발 프로젝트 소개



그림 3.1.23 Bonn-OSINET meeting 2018 주요 사진

나. 2017년 라운드로빈 테스트 결과 토의

OSINET이 주관하고 진행하는 유지문기법 라운드로빈 테스트는 각국의 분석수준을 가늠할 수 있는 잣대가 되고 있다. 세계적으로 유수의 전문가들이 참가하여 제안한 유지문기법 프로토콜에 따라 방법을 테스트하고 서로 결과를 논의하고 비교하였다. 라운드로빈 테스트의 주요 목적은 시료 분석의 정확도 향상뿐만 아니라 자료 해석 기법 개발 또한 다루고 있으므로 선진적인 유지문기법을 공유하는 의미있는 모임이다.

2017년 라운드로빈 시료는 SINTEF(노르웨이)에서 만들어서 배포하였다. 유출유 2종과 혐의유 3종이며, 혐의유는 ① Wax함량이 높은 러시아 Kyrteal crude oil(source 1), ② Ultra-low sulphur fuel oil(source 2), ③ 노르웨이 Norne crude oil으로 유출유 2종은 Ultra-low sulphur fuel oil(source 2)이 풍화와 소각에 의한 영향을 받은 시료이다.

특히, 당해연도는 소각에 의한 영향으로 유류가 받는 화학적 성상 변화에 대하여 논의하였다. 그리고 소각에 의한 영향을 받은 유류 시료는 soot를 포함하고 있어 정제과정이 요구됨을 설명하고, 각국의 유지문 분석 전문가들이 소각으로 유류가 받는 화학적 성상 변화에 대하여 의견을 교환하였다(그림 3.1.24).

차년도에는 캐나다 참가자 (6기관 실험실)의 증가로 제한된 평가자가 모든 실험실 결과에 대한 평가가 어려움으로 라운드로빈 테스트 평가방법에 대한 개선 방안과 제안사항에 대하여 논의하였다. 당해연도 분석결과 본 연구팀은 94점을 획득하였다(표 3.1.6).

a. 2017 라운드로빈 테스트 시료 정보 소개



b. 향후 라운드로빈 테스트 각 부분 배점/평가 관련 논의

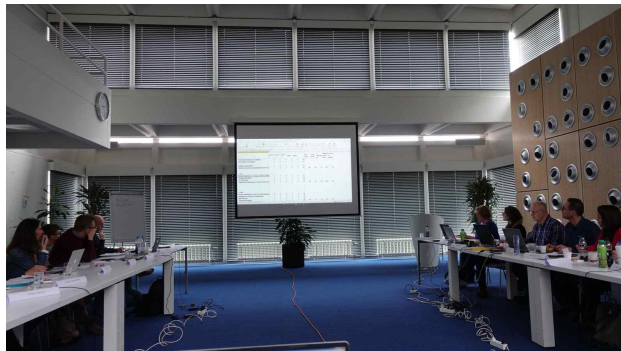


그림 3.1.24 라운드로빈 테스트 관련 회의 주요 장면

표 3.1.6 2017년 라운드로빈 테스트 결과

labcode	결과	labcode	결과
1	93	21	75
2	67	22	61
3	88	23	93
4	74	24	87
5	70	25	94
6	20	26(KIOST)	94
7	54	27	77
8	91	28	96
9	91	29	70
10	26	30	76
11	76	31	65
12	69	32	63
13	83	33	88
14	59	34	93
15	94	35	63
16	77	36	57
17	76	37	93
18	94	38	99
19	30		
20	70	평균	75

3.2 유지문감식 자동화 프로그램 설계 및 시제품 개발

3.2.1 유지문감식 자동화 프로그램 설계

가. 피크 검출 알고리즘 (Peak Detection Algorithm)

크로마토그램 장비(GC, LC, IC, etc)에서 산출되는 크로마토그램을 정량, 정성하기 위해서는 기본적으로 피크 검출 알고리즘이 필요하다. 이러한 알고리즘을 통해 최종적으로 피크의 면적과 높이를 계산하기 위해서 여러 추가적인 단계를 거치게 되며, 다음과 같은 내용으로 구분될 수 있다. 그림 3.2.1은 피크 검출 알고리즘에 대한 순서도를 표시한 것이다.

① 크로마토그램 장비에서 생성된 raw 데이터를 2차원 배열 형태로 얻는다. 배열 중 하나는 피크의 머무름시간(retention time) 데이터이고 다른 하나는 해당 피크의 세기(Intensity)를 나타낸다.

② 위에서 얻어진 raw 데이터를 사용자가 정한 크기로(Peak Width = PW) bunching을 하게 된다. 이때 사용되는 bunching 방식은 Moving Average 이다.

③ Bunching된 데이터를 Savizky-Golay 알고리즘을 이용하여 Smoothing, 1st derivation, 2nd derivation 데이터를 얻게 된다.

④ 이렇게 얻어진 3개의 데이터를 피크 검출 알고리즘을 이용하여 피크를 검출하게 된다.

⑤ 피크 검출의 첫 번째 단계는 peak의 start, apex, end 지점을

유출하는 것이다. 검출하는 알고리즘 은 아래에 설명되어 있다.

⑥ 위의 단계를 거친 후 peak의 baseline를 설정하게 된다. peak의 baseline은 여러 단계를 거쳐서 최적의 baseline 설정 알고리즘을 적용 후 최종적인 baseline을 결정하게 된다.

⑦ 그리고 사용자 설정에 의해서 time event를 적용하게 된다. Time Event의 종류는 Force Horizontal, Integration Off, Valley to Vally, Vally Skim 등 대략 20가지 정도를 적용할 수 있게 된다. 특히 기름을 분석하게 되면 피크가 Forest 형태로 무수히 많은 피크가 검출되는데 이를 재현성 있게 분석하기 위해서는 여러 가지 time event 프로그램을 사용할 필요가 있다. Forest Peak에 대해서 time event 중 가장 많이 적용하는 것은 force horizontal baseline 기능이다.

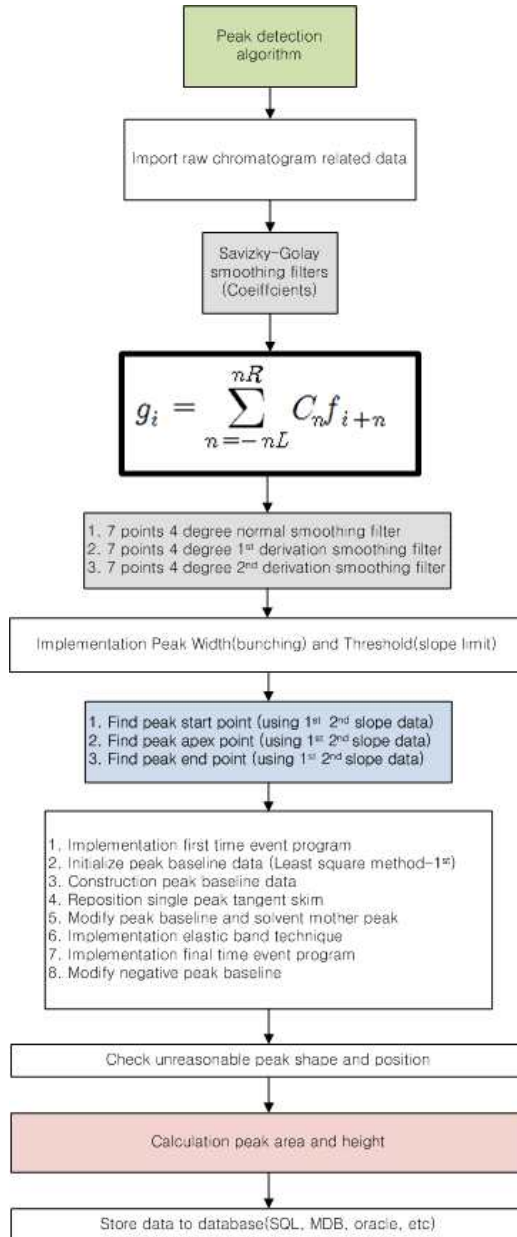


그림 3.2.1 피크 검출 알고리즘의 순서도

1) Performing Data Bunching

크로마토그램 데이터를 피크 검출 알고리즘에 적용하기 위해서는 첫 단계로 데이터를 사용자가 정한 크기로 bunching 해야 한다. 이때 사용되는 크기는 PW(Peak Width)이다. 이러한 크기로 데이터를 bunching하는 이유는 데이터의 미분 기울기를 효과적으로 판단하기 위해서다. 데이터를 bunching하는 방법은 그림 3.2.2에 설명되어 있다.

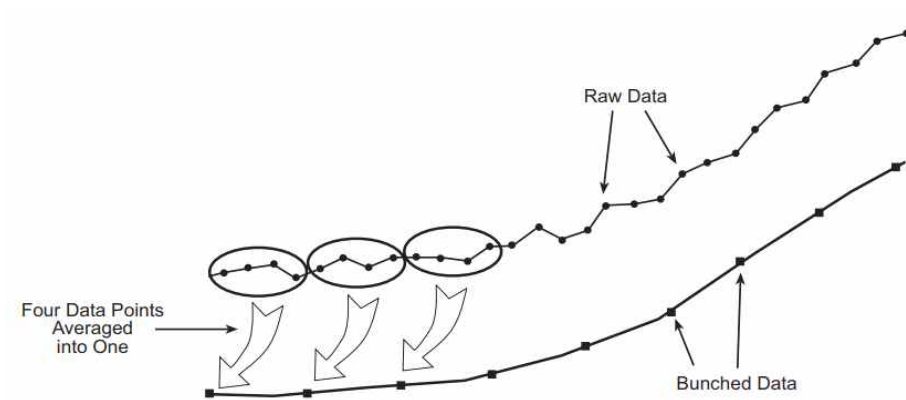


그림 3.2.2 Data Bunching Example

크로마토그램 데이터 처리 소프트웨어는 유효한 Bunch 숫자를 다음의 수식으로 계산한다.

$$PB = \frac{(PW \times SR)}{n}$$

PB = Points in a bunch
 PW = Peak width (in seconds)
 SR = Sample rate
 n = Most effectively data points

2) 피크 시작점 결정

① bunching된 데이터를 이용하여 아래의 Savitzky-Golay Data Filter Algorithm을 이용하여 Smoothing 데이터와 1st와 2nd 미분 데이터로 변환한다.

$$g_i = \sum_{n=-nL}^{nR} C_n f_{i+n}$$

② 1st 미분된 데이터를 이용하여 1st 미분 기울기가 사용자가 정한 Peak Threshold(PT 값)을 넘어서는 지점부터 다음과 같은 방법을 이용하여 peak start point를 정한다. 실제적으로 peak start point는 PT값을 넘어서는 지점이 3개 이상 연속적으로 반복되면 유효한 peak start point로 분류한다. 그리고 peak는 기본적으로 peak start, apex, end가 순차적으로 검출되어야 하며 순차적이 검출되지 않으면 기존에 검출된 peak start point는 유효하지 않는 point로 간주한다. 모든 peak는 EMP(exponential modified gaussian)형태로 구성된다. peak start point부터 peak end point까지는 gaussian 형

태를 유지하고 peak apex point부터 peak end point까지는 peak tailing에 영향을 받아 exponential 형태를 유지한다. 1차적으로 peak start point가 검출되면 2nd 미분 데이터를 이용하여 possible peak start point를 유효한 지점인지를 재검증 하게 된다. 아래 수식과 같이 average slope가 사용자가 정한 PT(Peak threshold)를 넘어서는 지점을 유효한 peak start point로 간주한다(그림 3.2.3).

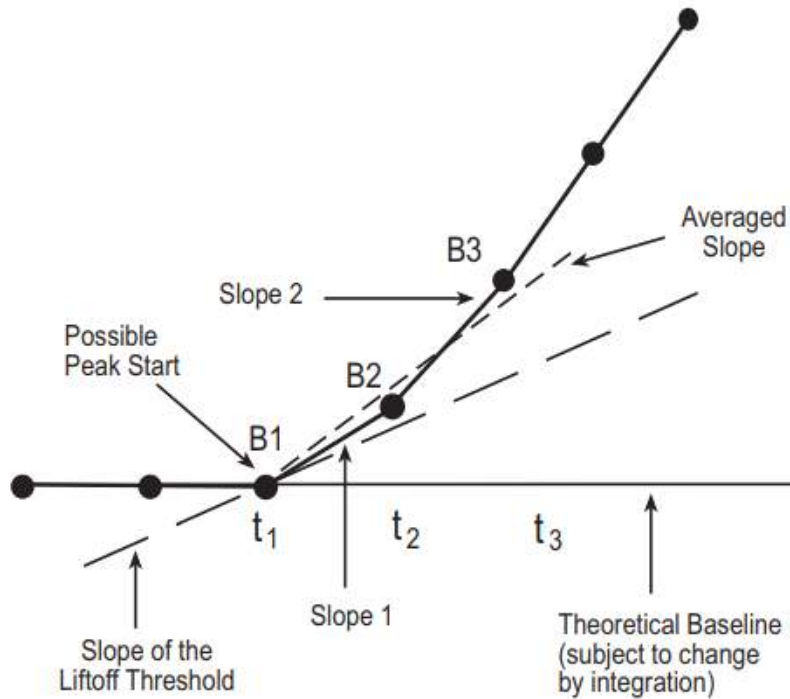


그림 3.2.3 Determining Possible Peak Start Point

$$Slope\ 1 = \frac{B2 - B1}{t_2 - t_1}$$

$$Slope\ 2 = \frac{B3 - B2}{t_3 - t_2}$$

$$Averaged\ Slope = \frac{Slope\ 1 + Slope\ 2}{2}$$

3) 피크 최고점 결정

Peak start point와 동일한 데이터 처리로 1st와 2nd 미분 데이터를 계산하고 이를 이용하여 peak apex point를 판단하게 된다. Peak apex point는 1st 미분 데이터는 기울기가 +에서 -로 바뀔 때 유효한 peak apex point 지점으로 판단한다. peak apex point는 peak start point를 검출한 후에 진행하게 된다. 최종적인 peak apex point는 최소자승법으로 2nd 함수를 구한 후 변곡점을 가상의 peak apex point로 설정하게 된다(그림 3.2.4).

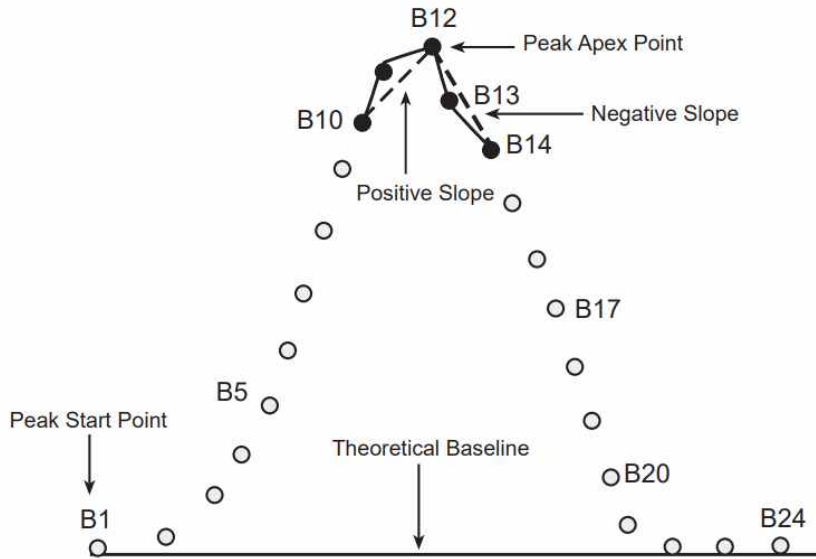


그림 3.2.4 Determining the Preliminary Peak Apex

4) 피크 종점 결정

Peak start point와 동일한 데이터 처리로 1st와 2nd 미분 데이터를 계산하고 이를 이용하여 peak end point를 판단하게 된다. Peak end point는 1st 미분 데이터가 사용자가 정한 PT(Peak threshold)값의 저점을 + 기울기에서 -기울기로 통과하는 시점으로 판단하며 최소한 3개 이상의 point가 PT값 아래에 위치하여야 한다. 유효한 peak end point를 정하는 것은 사실상 매우 복잡한 과정을 거치게 된다. 그 이유는 크로마토그램의 특성상 column 내에서 분자간의 충돌에 의한 확산현상이 일어나며 이로 인해 peak apex point 이후에는 tailing 현상이 발생하게 된다. tailing 현상 때

문에 peak end point는 매번 재현성 있게 추정하는 것은 매우 어렵게 된다.

peak end point는 peak start point로부터 시작되는 peak baseline를 결정하는데 사용되며 peak end point가 불규칙적이면 peak baseline 자체가 불규칙적이 된다. 이렇게 되면 peak area나 height에 영향을 주어 재현성 문제를 야기한다. 이에 peak 검출 알고리즘 중 제일로 중요한 부분이 peak end point이다(그림 3.2.5). 일단 유효한 peak end point가 결정되면 여러 단계를 거쳐 정확한 point를 결정하게 된다.

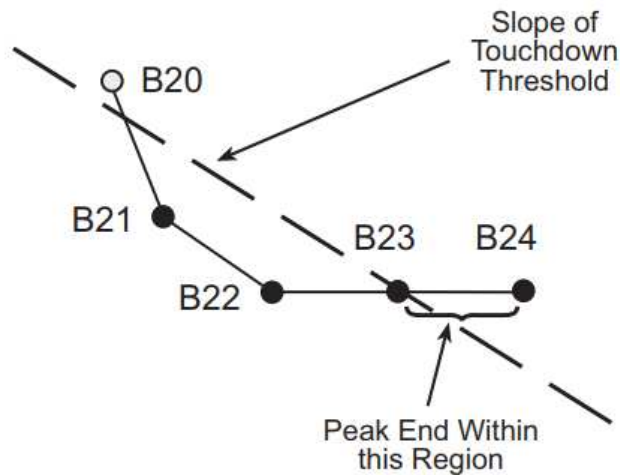


그림 3.2.5 Determining Peak End

5) 피크 초기 베이스라인

① 일반적으로 Peak의 baseline은 다음과 같이 분류될 수 있다
(그림 3.2.6).

- BB = Baseline-to-Baseline
- BV = Baseline-to-Valley (peak 1)
- VV = Valley-to-Valley (peak 2)
- VB = Valley-to-Baseline (peak 3)

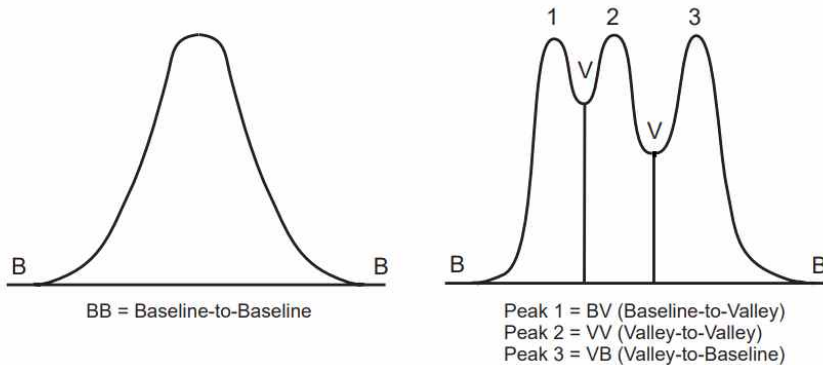


그림 3.2.6 Initial Baseline Construction

② 기본적으로 검출된 peak baseline는 여러 가지 추가적인 알고리즘을 통해 비합리적인 peak baseline를 보정하는 과정을 거치게 된다(그림 3.2.7). 그리고 사용자 Time Event 기능을 이용하여 보다 합리적인 Baseline를 설정하게 된다(그림 3.2.8과 그림 3.2.9).

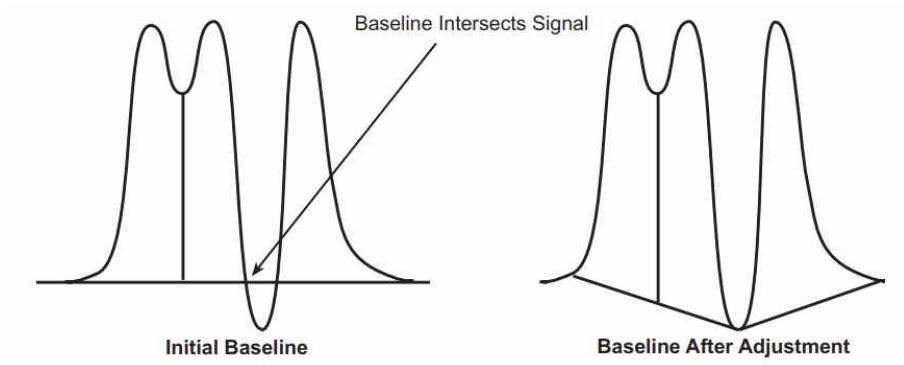


그림 3.2.7 Baseline Adjustment

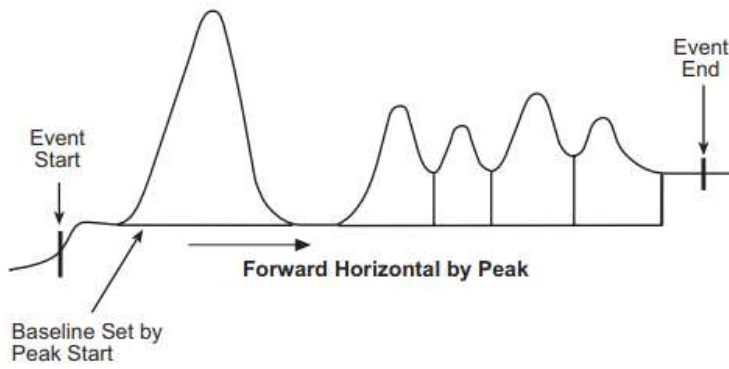
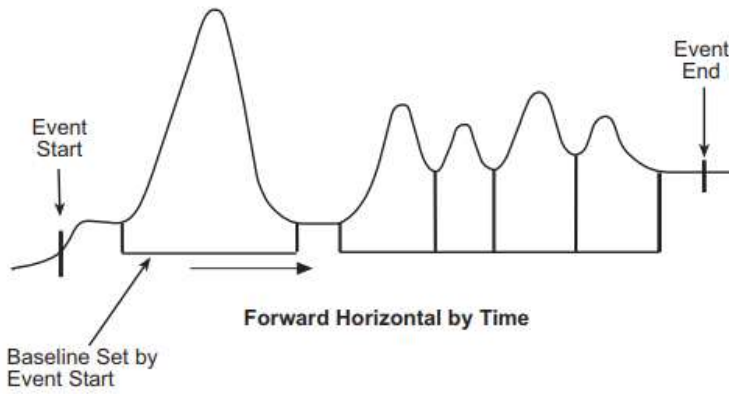
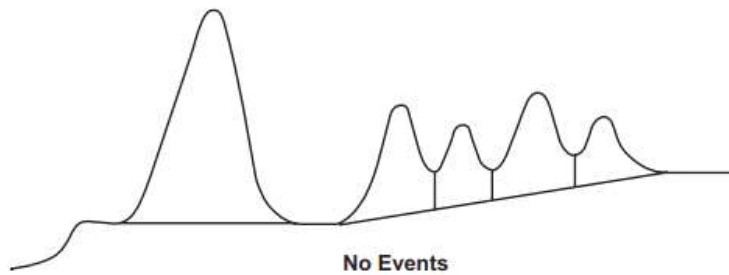


그림 3.2.8 Forward Horizontal by time and Forward Horizontal by Peak Time Events

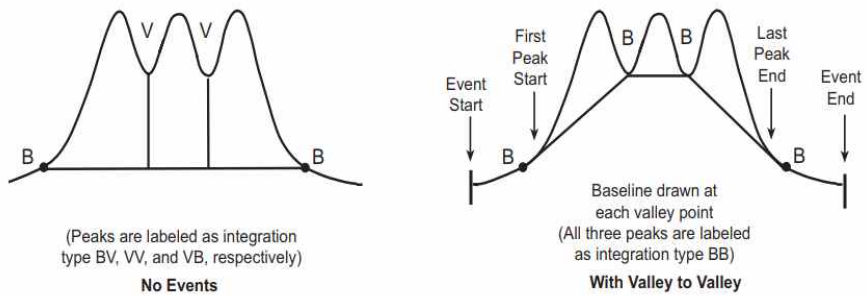


그림 3.2.9 Valley-to-Valley Event

6) 피크 면적 및 높이 계산

① Peak height는 각각의 peak apex point로부터 수직으로 peak baseline 까지 내린 높이로 계산한다(그림 3.2.10).

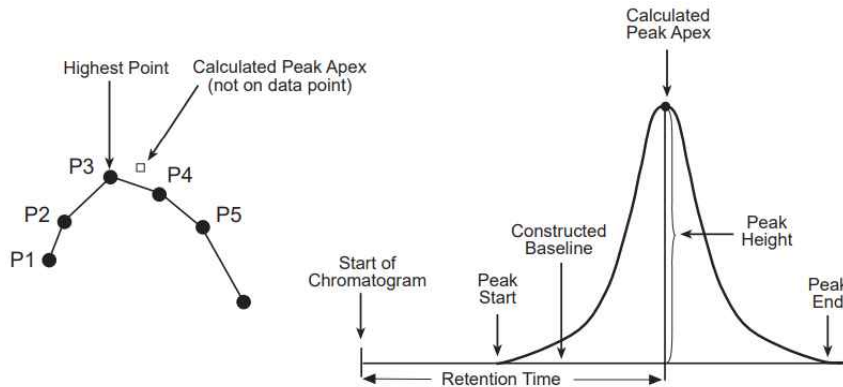


그림 3.2.10 Peak Retention Time and Peak Height Calculation

② Peak Area는 peak baseline을 기준으로 각각의 peak start point에서 peak end point 까지 일정한 시간간격(sampling rate)으로 총 단면적의 합을 계산하여 산출하게 된다(그림 3.2.11).

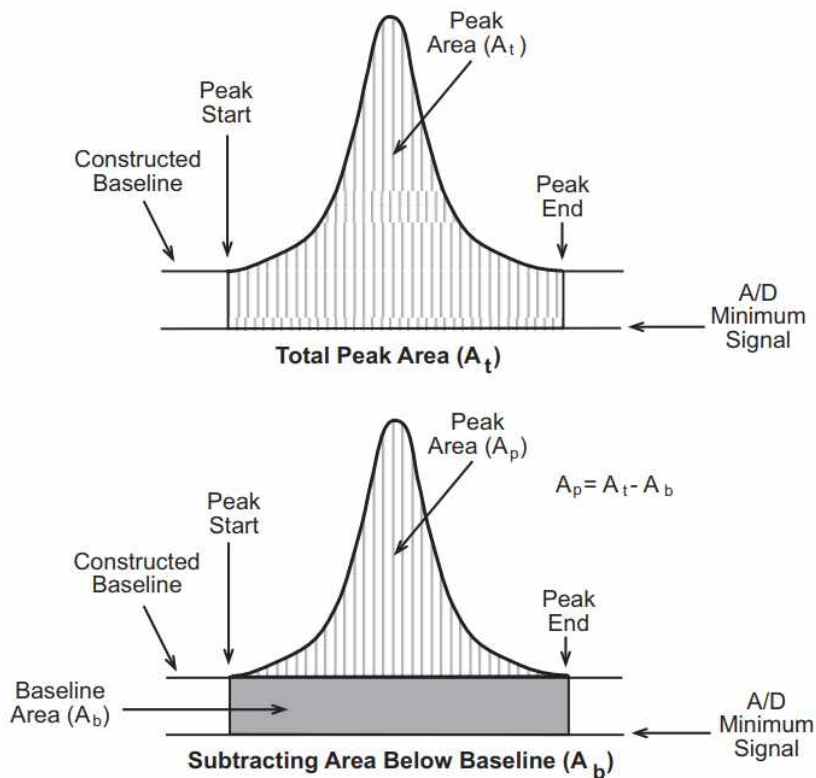


그림 3.2.11 Peak Area Calculation

7) 상대적 머무름시간(RRT) 처리

RRT는 다음 두 가지 방법으로 상대적인 retention time를 구하게 된다. 이때 기준 피크는 하나일수도 있고 복수일수도 있다.

$$RRT = \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0}$$

$$RRT = \frac{t_2}{t_1}$$

t0 = Void time

t1 = retention time of a standard

t2 = retention time of an unknown

나. CDF파일 포맷

1) CDF파일이란?

NetCDF는 관측자료, 수치모델 결과 같은 배열(array)자료의 호환을 위해 만들어진 자료 교환용 포맷이다. 원래 이 포맷은 여러 기관의 기상자료 호환을 위해서 만들어졌다. NetCDF 포맷은 compact한 자료 보관 방식은 아니지만 필요한 정보만을 신속하게 읽을 수 있다는 장점이 있다. NetCDF에서는 binary 자료가 big-endian 기록방식으로 되어 있으며 다차원 배열 자료의 기록 순서는 포트란 방식이 아닌 C 방식의 순서로 되어 있다.

위의 자료 형식을 크로마토그램 데이터 출력 형식으로 많이 사용되고 있으며 특히 GC/MS와 같이 이온별로 다차원 배열을 이용하여 데이터를 기록할 수 있다.

2) NetCDF 파일의 구조 (NetCDF file structure)

NetCDF파일은 Dimensions, variables, global attributes로 구성되어 있다(그림 3.2.12).

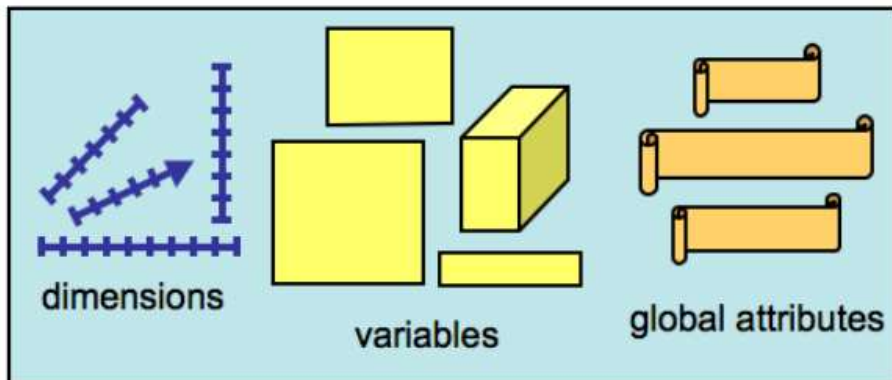


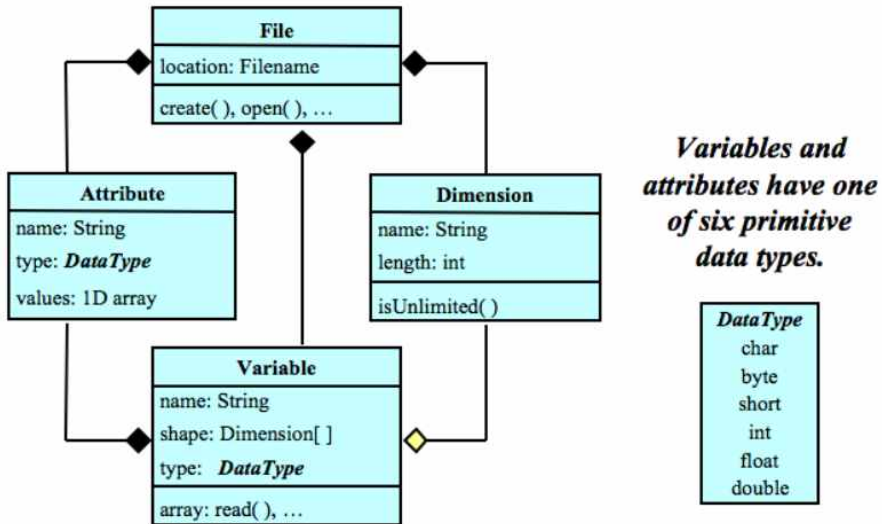
그림 3.2.12 NetCDF file structure

3) NetCDF 데이터 모델

NetCDF로 작성된 파일을 읽어 불러 오는 방법은 다음과 같다 (그림 3.2.13).

- ① 파일을 Open() 함수를 이용하여 불러 온다
- ② 파일속에 dimension 개수를 확인한다.

③ dimension 개수만큼 variable 데이터를 형식에 맞게 불러온다.



A file has named variables, dimensions, and attributes. Variables also have attributes. Variables may share dimensions, indicating a common grid. One dimension may be of unlimited length.

그림 3.2.13 NetCDF file, dimension, variables

4) NetCDF 원자료 형식

ASTM E1947-48 자료에 의거 다음과 같은 형식으로 모든 크로마토그램은 동일한 형식으로 데이터가 저장된다(표 3.2.1).

표 3.2.1 Raw-Data Information Class

Data Element Name	Datatype	Category	Required
point-number	dimension	C1	M1
raw-data-table-name	string	C1	...
retention-unit	string	C1	M12
actual-run-length	floating-point	C1	M12
actual-sampling-interval	floating-point	C1	M12
actual-delay-time	floating-point	C1	M12
ordinate-values	float-array	C1	M1
uniform-sampling-flags	boolean	C1	M1
raw-data-retention	float-array	C1	M1
autosampler-position	string	C1	...

5) NetCDF에서 원자료 추출

NetCDF 파일로부터 raw retention time과 Intensity 데이터를 불러오는 단계는 다음과 같다(그림 3.2.14).

① 먼저 point-number를 확인한다. 이것은 총 저장되어 있는 raw 크로마토그램 데이터를 개수를 의미한다.

② 위의 point-number 개수만큼 raw-data-retention 데이터의 배열을 열어서 저장된 데이터를 불러온다. array의 구조는 다음과 같이 구성되어 있다.

raw_data (1) = 12

raw_data_retention (1) = 0.2

raw_data (n-1) = 998760

raw_data_retention (n-1) = 120.1

raw_data (n) = 997650

raw_data_retention (n) = 120.3

raw_data (n+1) = 996320

raw_data_retention (n+1) = 121.5

raw_data (point_number) = 20

raw_data_retention
(point_number) = 720.2

그림 3.2.14 Raw-Data Array Format

6) CDF 파일에서 FID 데이터 추출

CDF 파일에서 FID 데이터를 추출하기 위해서는 해당되는 변수 정보와 배열정보를 읽어야 한다. 그러나 각 GC 장비마다 출력되는 파일 형식이 상이 하므로 범용으로 CDF 파일을 읽어오기 위해서는 공통으로 출력되는 파일의 변수와 배열을 구별해야 한다. 범용 CDF 파일을 읽어오는 과정은 다음과 같다. 표 3.2.2에는 시마즈와 에이질런트 프로그램에서 변환된 CDF 파일을 추출한 결과이다. 빨간색 글씨체가 공통되는 변수이다.

① 변수 정보인 point_number를 읽어온다

② 변수 정보인 actual_sampling_interval을 읽어온다. 읽어온 변수 정보를 다음과 같은 수식에 의해 sampling rate를 산출한다.

$\text{sampling rate (Hz)} = 1/\text{actual_sampling_interval}$

③ 변수 정보인 actual_delay_time을 읽어온다. 분석 방법에 따라서 크로마토그램 전반부에 용출되는 용매 피크를 제거하고 크로마토그램 데이터를 얻을 수 있기 때문에 전체 크로마토그램의 용

출 시간을 계산하기 위해서는 actual_delay_time으로 시간 보정을 해야 한다.

④ 마지막으로 배열 정보인 ordinate_values를 읽어온다. 읽어오는 데이터의 수는 point_number와 동일하다. ordinate_values 정보는 실제 크로마토그램 데이터가 배열 형태로 저장되어 있다. 각 데이터의 간격은 위의 sampling rate로 산출될 수 있다.

실제 저장된 데이터는 다음과 같은 형태로 출력된다.

```
ordinate_values = 0, -3, -2, -5, -33, -43, -39, -59, -85, -102, -80,
-20,
66, 147, 220, 299, 383, 430, 405, 371, 343, 346, 343, 363, 422,
517, 619,
723, 832, 945, 1031, 1067, 1084, 1120, 1156, 1178, 1181, 1193,
1214,
1228, 1220, 1214, 1195, 1167, 1144, 1118, 1106, 1088, 1055,
1016, 970,
954, 938, 900, 842, 788, 727, 695, 662, 658, 637, 597, 567,
508, 461.....(n)point_number,
```

표 3.2.2 에이질런트와 시마즈 GC에서의 CDF파일 추출

시마즈 GC - CDF파일 추출	에이질런트 GC - CDF파일 추출
<pre>netcdf ab { dimensions: _2_byte_string = 2 ; _4_byte_string = 4 ; _8_byte_string = 8 ; _12_byte_string = 12 ; _16_byte_string = 16 ; _32_byte_string = 32 ; _64_byte_string = 64 ; _128_byte_string = 128 ; _255_byte_string = 255 ; error_number = 1 ; point_number = 60000 ; peak_number = 273 ; variables: float detector_maximum_value ; float detector_minimum_value ; float actual_run_time_length ; float actual_sampling_interval ; float actual_delay_time ; f l o a t ordinate_values(point_number) ; ordinate_values:uniform_samplin g_flag = "Y" ; ordinate_values:autosampler_posi tion = "1" ; f l o a t peak_retention_time(peak_numbe r) ; char peak_name(peak_number, _128_byte_string) ; float peak_amount(peak_number) ; f l o a t peak_start_time(peak_number) ; f l o a t peak_end_time(peak_number) ; float peak_width(peak_number) ; float peak_area(peak_number) ; f l o a t peak_area_percent(peak_number) ; float peak_height(peak_number) ; f l o a t peak_height_percent(peak_numbe r) ; f l o a t baseline_start_time(peak_number) ; f l o a t baseline_start_value(peak_numbe r) ; f l o a t baseline_stop_time(peak_number) ; f l o a t baseline_stop_value(peak_number</pre>	<pre>netcdf GC_spill { dimensions: _2_byte_string = 2 ; _4_byte_string = 4 ; _8_byte_string = 8 ; _16_byte_string = 16 ; _32_byte_string = 32 ; _64_byte_string = 64 ; _128_byte_string = 128 ; _255_byte_string = 255 ; range = 2 ; error_number = 1 ; point_number = 23098 ; instrument_number = 1 ; variables: char error_log(error_number, _64_byte_string) ; f l o a t raw_data_retention(point_number) ; f l o a t ordinate_values(point_number) ; ordinate_values:add_offset = 0. ; ordinate_values:scale_factor = 1. ; ordinate_values:uniform_samplin g_flag = "N" ; float actual_run_time_length ; float actual_delay_time ; float actual_sampling_interval ; float detector_maximum_value ; float detector_minimum_value ; c h a r instrument_name(instrument_nu mber, _32_byte_string) ; c h a r instrument_id(instrument_numbe r, _32_byte_string) ; c h a r instrument_mfr(instrument_numbe r, _32_byte_string) ; c h a r instrument_model(instrument_nu mber, _32_byte_string) ; c h a r instrument_serial_no(instrument_ number, _32_byte_string) ; c h a r instrument_sw_version(instrumen t_number, _32_byte_string) ; c h a r instrument_fw_version(instrumen t_number, _32_byte_string) ; c h a r instrument_os_version(instrumen t_number, _32_byte_string) ;</pre>

<pre>); c h a r peak_start_detection_code(peak_ number, _128_byte_string) : c h a r peak_stop_detection_code(peak_n umber, _128_byte_string) : f l o a t peak_asymmetry(peak_number) : </pre>	<pre> c h a r instrument_app_version(instrume nt_number, _32_byte_string) : c h a r instrument_comments(instrument _number, _32_byte_string) : </pre>
--	---

7) CDF 파일에서 MS 데이터 추출

CDF 파일에서 MS 데이터를 추출하기 위해서는 FID 데이터 추출 방법보다 상당히 복잡하다. 저장 되어야 하는 정보가 많기 때문에 여러 가지 배열이 필요하다. 배열의 구조도 다음과 같이 복잡하다. 이를 추출하기 위해서는 여러 단계의 정렬 과정과 산출적인 작업이 필요하다. 실제 저장된 데이터의 구조는 다음과 같이 되어 있다.

```

point_number = 7638
scan_number = 3363
scan_acquisition_time = 301.801, 302.282, 302.765, 303.239, 303.723,
    304.197, 304.67, 305.153, 305.626, 306.109, 306.6, 307.073,
307.556...
scan_index = 0, 51, 90, 130, 160, 183, 201, 220, 234, 248, 261,
276, 289,
    303, 313, 323, 335, 347, 358, 368, 379, 388, 398, 408, 416,
426, 435...
mass_values = 83, 85, 138, 83, 85, 138, 83, 85, 138, 83, 85, 138,

```

83, 85,

138, 83, 85, 138, 83, 85, 138, 83, 85, 138, 83, 85, 138, 83, 85,
138, 83...

intensity_values = 3495, 857, 595, 2576, 694, 658, 1461, 2484,
1367, 2126,

1075, 3961, 1772, 921, 3810, 1640, 1772, 1513, 943, 1101, 656,
3306...

MS의 경우 다음과 같은 방법으로 데이터를 추출하게 된다.

- ① 변수 정보인 point_number를 읽어온다
- ② scan_index 와 scan_acquisition_time 배열 정보를 읽어온다
- ③ 변수 정보인 scan_number를 읽어 scan_number의 숫자만큼의 가상의 배열데이터를 만들고 scan_index 의 배열의 각 데이터 숫자만큼 scan_acquisition_time 데이터를 읽어서 가상의 scan_acquisition_time을 만든다.
- ④ mass_values 와 intensity_values를 읽어서 모든 배열의 데이터를 mass_values를 기준으로 작은 M/Z부터 큰 M/Z 순으로 정방향 정렬을 한다.
- ⑤ 읽어온 MS 데이터는 scan_acquisition_time으로 산출하면 초당 한번 정도의 sampling rate를 갖는다. 이러한 sampling rate으로 피크를 찾는 알고리즘 중 미/적분을 할 수 없다. Peak Detection Algorithm으로 피크를 검출하기 위해서는 최소한 Bunching(PW=Peak Width) 데이터가 피크 당 10개 이상이 필요하다. 이를 위하여 필요조건이 최소 10 Hz sampling rate가 필요하다.

이를 보정하기 위하여 위에서 추출한 scan_acquisition_time을 기준으로 가상의 데이터를 산술적으로 계산하여 배열을 채운다.

다. FID RRT 적용 알고리즘

FID의 RRT 알고리즘을 적용하기 위해서는 GC FID에서 용출되는 크로마토그램의 형태를 고찰할 필요가 있다. FID에서 용출되는 크로마토그램은 첫 번째로 용매피크가 용출된다. 그리고 피크 테이블에 해당하는 피크들이 C8~C40 까지 순서대로 용출된다. 용출의 형태는 약간의 시간 간격을 두고 해당 피크들이 순서대로 나열된다. 짧은 시간에 많은 피크들이 용출되기 때문에 피크를 정확하게 검출하기는 일반적인 방법으로는 힘들다. 실령 온도 조건이 같다고 하더라도 공급되는 유량과 압력 차이에 의해서도 용출되는 시간차를 가질 가능성이 있다. 또한 사용하는 컬럼의 길이에 따라서도 용출되는 시간이 변할 수 있고 또한 컬럼의 분해능이 저하되면 용출되는 피크의 retention time이 변할 수 있다. 이러한 이유로 피크 테이블에 있는 모든 피크를 정확히 검출하기는 쉽지 않다. 용출되는 크로마토그램을 피크 테이블에 준한 retention time의 절대 시간을 기준으로 하는 위의 원인으로 인해 피크를 정확하게 검출할 수 없게 된다. 이러한 이유로 거의 모든 크로마토그램에 용출되는 pristine과 phytane 피크를 기준 피크로 설정하고 두 피크의 시간 간격을 기준으로 다른 피크들을 retention time을 산술적으로 산출하기도 한다. 그러나 기준으로 정한 두 개의 피크로는 기준피크와 용출시간이 비슷한 피크들은 정확히 검출될 수 있으나 기준피크와

시간간격이 멀리 떨어진 피크들은 위의 용출 조건이 상이할 때 제대로 검출할 수 없게 된다. 모든 피크를 정확히 검출하기 위해서는 기존의 두 개의 기준 피크 외에 또 다른 기준시간이 요구된다. 기존의 기준 피크 외에 추가적인 기준 피크로 C8~C40까지 검출하는 알고리즘은 하나의 기준 피크를 설정하고 기준 피크를 중심으로 front와 rear time으로 구분하고 front와 rear의 span time을 자동으로 가변적으로 설정하고 이러한 과정에서 실제 검출되는 피크 테이블에 준한 피크의 높이(height)의 총합이 제일 큰 시간을 제 2의 기준피크 시간으로 설정한다. 시간의 가변 범위는 피크 테이블에서 설정한 기준 피크의 $\pm 0\sim 200\%$ 범위에서 가변될 수 있다.

실제 상이한 실험 조건에서 용출되는 크로마토그램은 기준 피크를(pristine 혹은 phytane) 기준으로 고무줄의 탄성같이 시간 지연으로 용출된다. 기준피크를 기준으로 근접한 시간의 피크의 용출은 기준피크와 약간의 차이를 보이나 기준피크에서 멀리 있는 피크의 용출 시간은 많은 차이를 보이게 된다. 이러한 이유로 이후 새로운 검출 알고리즘은 Elastic Band RRT algorithm (EB-RRT) 라고 명명한다.

1) 기준 피크와 가변적 기준 피크

①은 pristine과 phytane의 기준 피크를 보여준다(그림 3.2.15). 위의 두 기준 피크는 사용자가 직접 설정하여야 하는 절대 기준 피크이다. ②는 EB-RRT 알고리즘에서 자동으로 검출한 가변 기준 시간을 나타낸다. 프로그램에서 가변적 기준 피크 검출 순서도는

그림 3.2.16과 같다. 그림 3.2.17은 가변적 기준 피크 적용 전/후를 나타낸다.

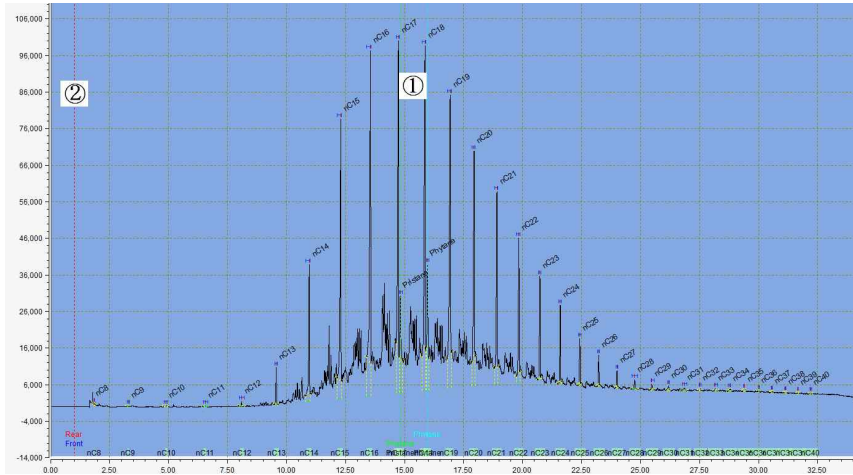


그림 3.2.15 GC크로마토그램 기준피크 설정

2) 가변적 기준 피크를 기준으로 피크 테이블 보정 수식

$$\begin{aligned} RealStart\ Time &= Variable\ Start\ Time \\ RealEnd\ Time &= Variable\ Phytine\ Time \end{aligned}$$

$$RRTOffset\ Time = RealStart\ Time - AbsoluteStart\ Time$$

$$RRTSpan\ Time = \frac{RealEnd\ Time - RealStart\ Time}{Absolute\ Phytane\ Time - AbsoluteStart\ Time}$$

$$Peak\ Table\ Time = RealStart\ Time + (((Peak\ Table\ Time + RRTOffset\ Time) - RealStart\ Time) \times RRTSpan\ Time)$$

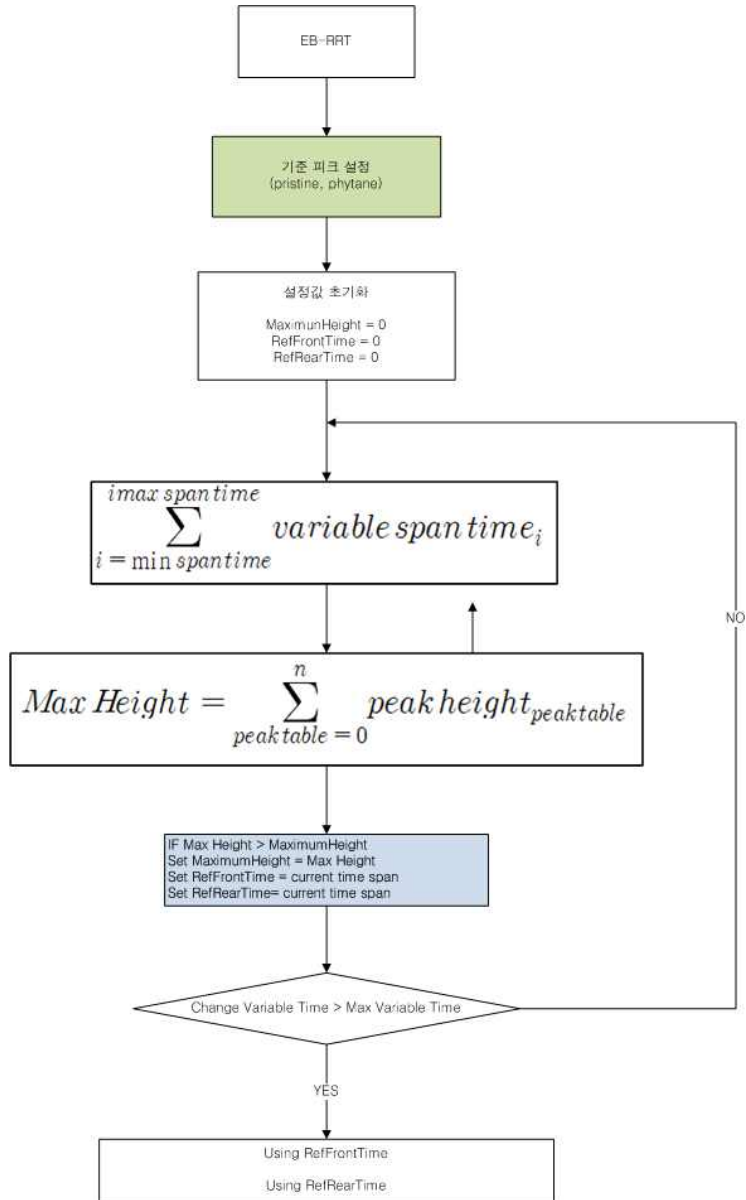
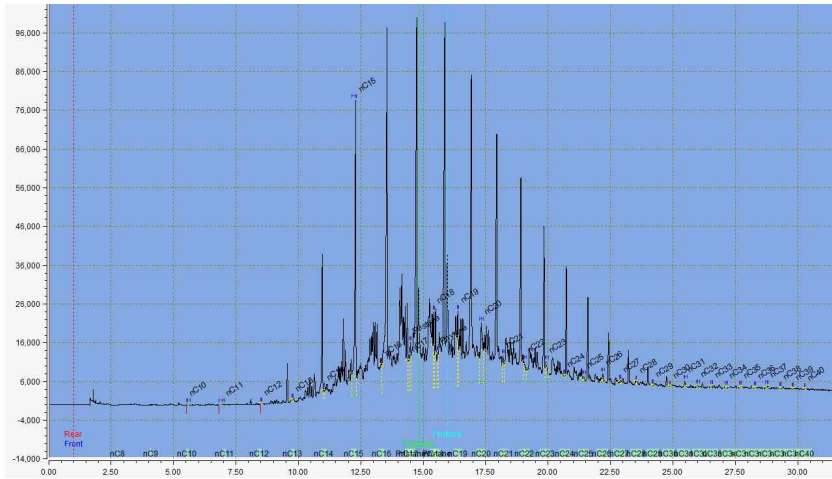


그림 3.2.16 가변적 기준 피크 검출 순서도

a. 적용 전



b. 적용 후

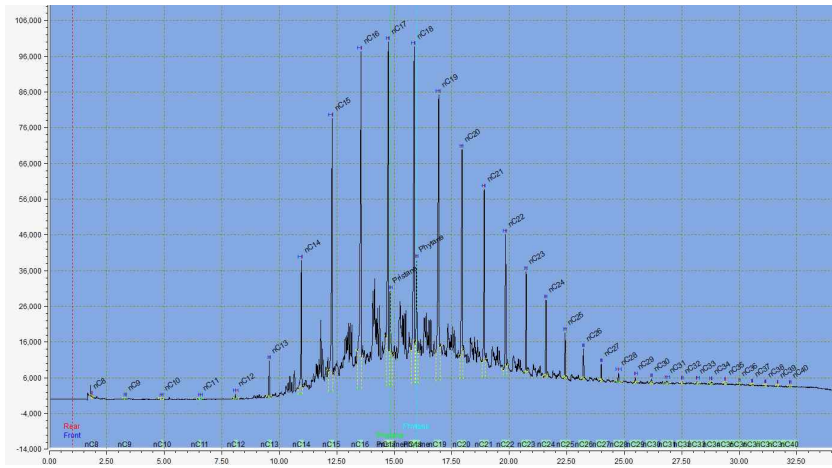


그림 3.2.17 GC크로마토그램 RRT 적용

다. MS RRT 적용 알고리즘

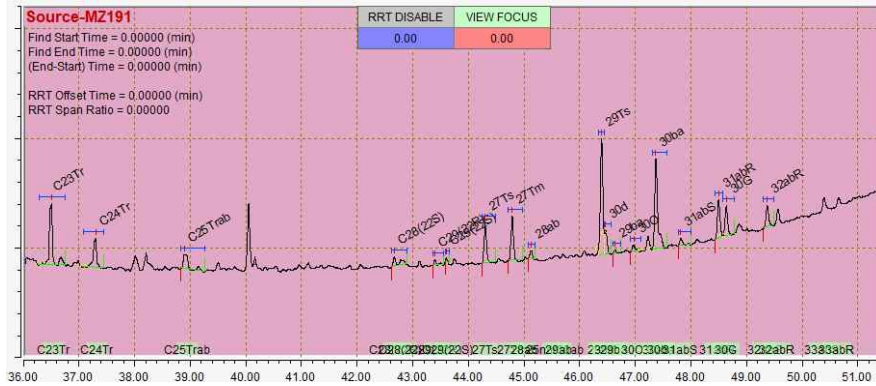
MS의 RRT 알고리즘은 FID에 비해 비교적 간단하게 적용할 수 있다. MS는 기본적으로 MS 실험 시 retention lock 방법을 사용하기 때문에 피크의 retention time은 앞쪽 기준피크의 용출 시간으로 offset을 계산할 수 있고 뒤쪽 기준 피크로 span을 계산할 수 있다. MS의 기준 피크를 설정하는 방법은 임의의 구간을 정하고 정해진 구간 내에서 피크 높이(Height)가 제일 큰 것을 기준 피크로 자동으로 설정한다. 피크 테이블에 앞쪽과 뒤쪽 피크의 적용 범위를 정해놓고 정해진 범위에서 검색하게 된다. 두 개의 기준 피크로 Offset 과 Span을 정하고 피크 테이블의 피크 retention time를 보정하는 방법은 다음의 수식으로 적용된다. MS RRT 적용된 크로마토그램을 그림 3.2.18에 나타내었다.

$$RRTOffsetData = RealFrontPeakTime - RefFrontPeakTime$$

$$RRTSpanData = \frac{RearRealPeakTime - FrontRealPeakTime}{RearRefPeakTime - FrontRefPeakTime}$$

$$PeakTime = FrontRealPeakTime + (((PeakTime + RRTOffsetData) - FrontRealPeakTime) \times RRTSpanTime)$$

a. 적용 전



b. 적용 후

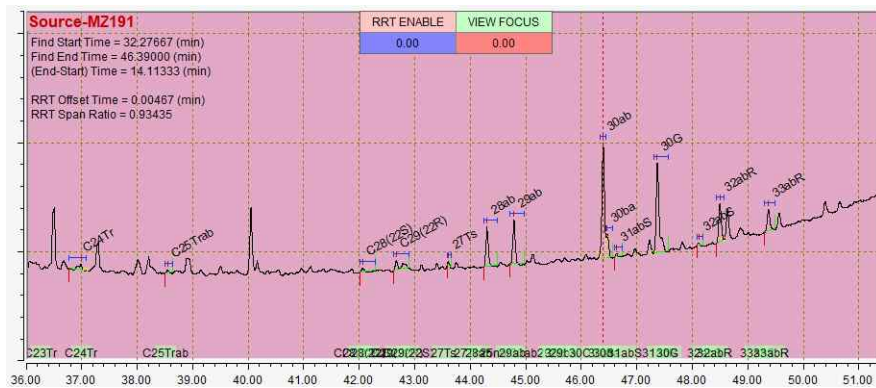


그림 3.2.18 MS크로마토그램 RRT 적용

8) 크로마토그램 overlap 알고리즘 개발

FID의 경우 서로 다른 용출 시간을 갖는 두 개의 크로마토그램을 기존의 overlap 기능을 이용하여 overlap 할 경우 한 두 개의 기존 피크를

(pristane, phytane) 동일 X축 위치에 위치시켜도 기준 피크의 전후에 peak 용출 span 이 다른 경우 두 개의 크로마토그램을 정확히 overlap 하기는 불가능 하다. 기름 분석 초기단계에는 시각적 판단이 요구되는데 그러한 요구사항을 충족하기에는 부족하다. 이러한 이유로 새로운 overlap 알고리즘을 개발하게 되었다. 새로운 overlap 알고리즘은 서로 다른 용출 시간을 갖는 두 개의 크로마토그램을 각각의 피크를 기준으로 서로 다른 span을 적용하여 화면에 도시하는 것이다. 두 개의 인접한 기준피크(n, n+1)의 span을 구하고 해당 구간에 한해서 구해진 span을 적용하는 방법인데 피크의 뒤틀림을 방지하기 위하여 현재 도시될 크로마토그램의 위치를 계산하여 n과 n+1의 span의 현재 비율을 계산하여 적용하는 방식이다. 개발 알고리즘의 수식은 다음과 같다. 그림 3.2.19는 GC크로마토그램을 오버랩한 결과이다.

$$If \text{peaktime}_n \leq \text{currenttime} \leq \text{peaktime}_{n+1}$$

$$rRT = \text{spilled RT}$$

$$sRT = \text{source RT}$$

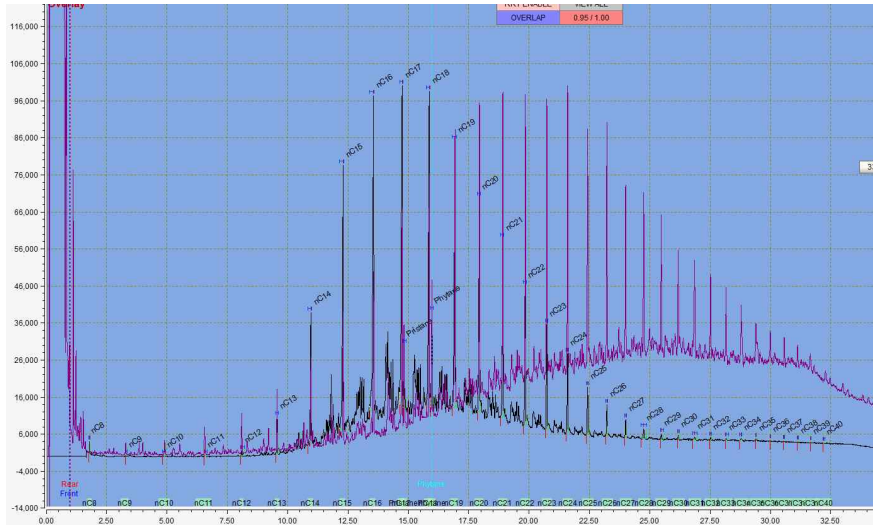
$$\text{ratio} = \frac{(\text{currenttime} - sRT_n)}{sRT_{n+1} - sRT_n}$$

$$\text{RatioStart} = \frac{rRT_n}{sRT_n}$$

$$\text{RatioEnd} = \frac{rRT_{n+1}}{sRT_{n+1}}$$

$$\text{Finalratio} = \text{RatioStart} + (\text{RatioEnd} - \text{RatioStart}) \times \text{ratio}$$

a. 적용 전



b. 적용 후

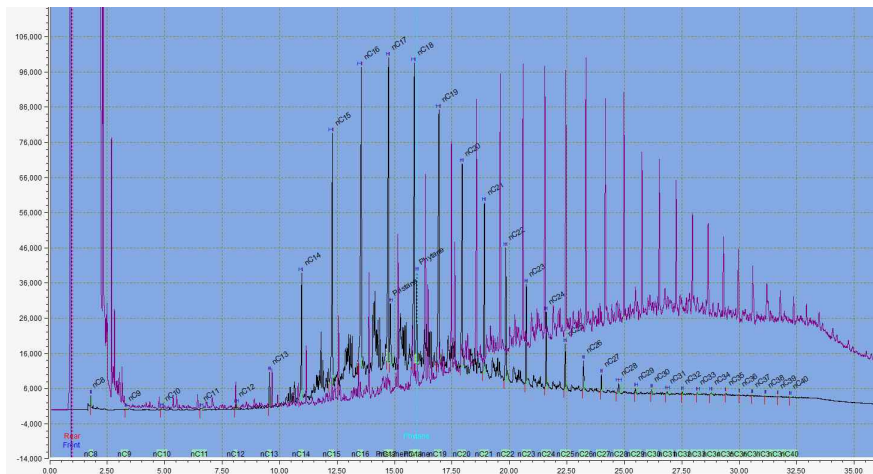


그림 3.2.19 크로마토그램 overlap 알고리즘 적용

3.2.2 유지문감식 자동화 프로그램 시제품 개발

가. 대쉬보드 및 모듈단위 구조

1) 대쉬보드

과거에는 교통수단과 관련된 뜻으로 계기판과 같은 것을 의미하였으나, 컴퓨터 기술의 발전으로 컴퓨터와 여러 가지 프로그램의 상태 및 다양한 데이터를 동시에 실시간으로 비교하고 모니터링할 수 있도록 지원하는 기능을 제공한다(그림 3.2.20).

- 여러 상황 정보를 한눈에 보여주는 묶음판 역할
- 쉽고 편리하게 여러 기능을 관리 할 수 있는 장점



그림 3.2.20 대쉬보드의 형태

유지문감식 자동화 프로그램에서는 이러한 대쉬보드 형식을 적

극 활용하여 시공간적 제약에서 벗어나 언제 어디서나 감식이력 정보 조회 및 신규 데이터 등록 및 분석하고 향후 사용자의 다양한 모바일 기기 환경에서의 주요 현황 지표를 확인함으로써 신속하고 정확한 정보 전달과 의사결정이 가능하도록 하는데 기여한다.

또한 정보의 다양한 표현을 위한 풍부한 그래픽, 데이터 그리드, 차트 오브젝트 제공을 통해 원하는 정보를 직관적으로 확인할 수 있도록 제공하며, 편리한 사용자 인터페이스를 제공하여 누구나 손쉽게 사용할 수 있도록 구축한다.

2) 대시보드 활용 사례

(1) 글로벌 그룹의 전 세계 지사 현황

기존 독일의 업무환경 업체 SAP에 종속적인 기술 기반으로 구축되어 서비스 되던 Dashboard를 표준 기술 기반의 HTML5 기술을 이용하여 재구축하여 제공하였다. 기존 시스템의 경우 아이패드만 서비스가 되었지만, HTML5의 반응형 웹 기술을 이용하여 모든 모바일 기기에서 사용할 수 있도록 제공하였으며 또한 데이터 조회 시 20~30초 소요되고, 사용성이 떨어지던 화면을 5초 이내로 조회될 수 있게 개선하였고, 화면 UX 기획을 통해 사용성을 높였다 (그림 3.2.21).



그림 3.2.21 글로벌 그룹의 전 세계 지사 현황을 나타내는 대쉬보드 예제

(2) 실시간 가축 질병발생 현황

바이러스 종류와 기타 정보를 포함하고 있는 QR코드로 대상 가축의 시료를 진단하면 바이러스 검출시 특정픽셀이 검게 변경된다. 모바일 앱에서 해당 QR을 인식하면 QR에 포함된 텍스트정보와 함께 검출분석내용 (특정픽셀의 RGB값을 통한 판단) 및 진단 시의 위경도 GPS값과 해당 위치의 운습도 정보 등을 포함하여 서버로 전송하며 서버에 수집된 진단결과는 실시간으로 시계열 및 지역별로 분석되어 대쉬보드의 차트로 출력되어 가축질병발생 현황을 빠르고 정확하게 인지하고 의사 결정할 수 있도록 지원하였다(그림 3.2.22).

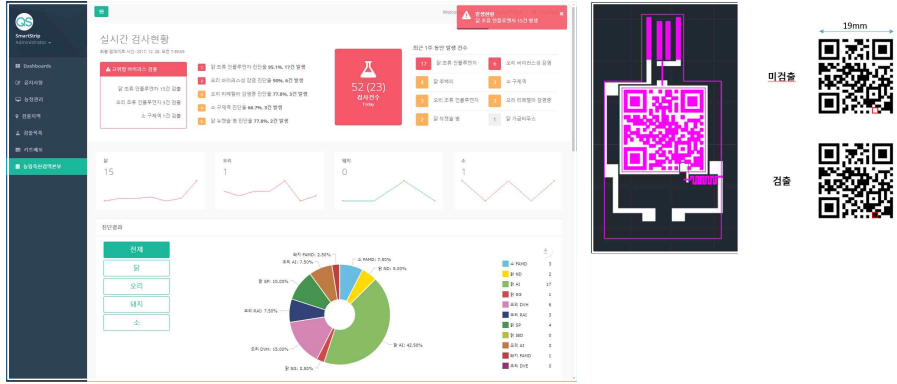


그림 3.2.22 실시간 가축 질병발생 현황을 나타내는 대쉬보드
예제

- QR에는 대상가축, 바이러스종류, 생산일자등 다양한 진단키트의 정보들을 포함 할 수 있음.
- QR은 방향이나 크기, 각도 등에 구애를 받지 않고 자유롭게 인식한 후 해석이 가능해서 누구나 편리하게 진단할 수 있음.

(3) 원격지에 공유 및 침삭기능

업무회의 혹은 부서 담당자간 회의에 적극적으로 활용할 수 있는 원격 협업 기능을 제공하였다. 대시보드 화면의 실시간 공유 및 원격화면 제어 기능과 함께 메시지 Tool을 이용하여 손글씨, Text, 도형 등을 통해 사용자간에 메시지를 주고받을 수 있도록 하였다 (그림 3.2.23).



그림 3.2.23 원격지에 공유 및 침삭기능을 보여 주는 대쉬보드 예제

3) 유지문감식 자동화 프로그램의 모듈단위 구조

유지문감식 자동화 프로그램은 대시보드를 포함하여 데이터 수신, 처리 및 분석 등의 일련의 과정들을 모듈단위 구조로 분리하여 다양한 기기 및 분석 알고리즘의 반영이 가능하도록 유연한 프로그램 구조를 구현하였다(그림 3.2.24).

(1) 연동모듈 및 분석모듈

원격지나 현장용 분석 장비의 데이터를 http / ftp / 블루투스 등 다양한 프로토콜을 지원하는 연동모듈을 통해 수신한 후 분석 모듈을 통해 유지문 피크 정보 등을 추출하여 유출유와 혐의유 정보를 비교 분석한다.

(2) 대시보드 및 사용자 인터페이스

분석된 데이터는 차트 / 그리드 등의 UI 요소를 통해 효과적으로 표시하고 사용자가 조작하여 상세 데이터를 확인 할 수 있도록 지원한다.

(3) 데이터베이스 저장 및 검색모듈

수집된 데이터들을 체계적이고 효과적으로 검토가 가능하도록 사용자가 추가정보를 입력하여 저장한 뒤 GIS 기반요소 등을 활용하여 편리하게 검색해 볼 수 있도록 한다.

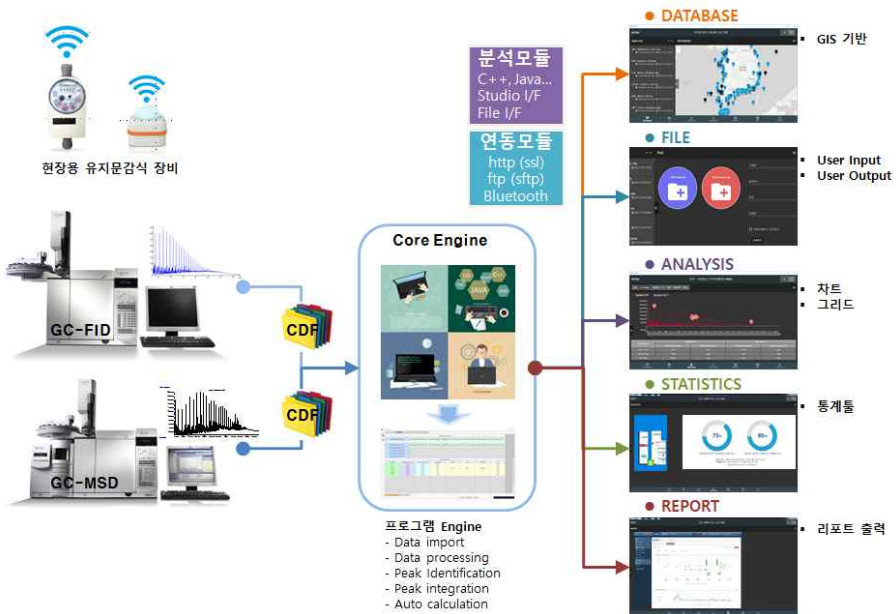


그림 3.2.24 유지문감식 자동화 프로그램의 모듈단위를 보여주는 구조

나. 유지문감식 자동화 프로그램 시제품

1) 데이터베이스 메뉴

프로그램을 실행하면 유류오염사고 이력 등 위치기반의 기존에 등록된 데이터베이스 목록이 지도상에 표시된다. 이때 유출량에 따라 핀 아이콘의 색상을 달리하여 확인이 편리하도록 하였다(그림 3.2.25). 차년도에는 데이터베이스의 위치, 시간, 담당서 등 다양한 분류로 검색 및 정렬할 수 있도록 구성할 예정이다.

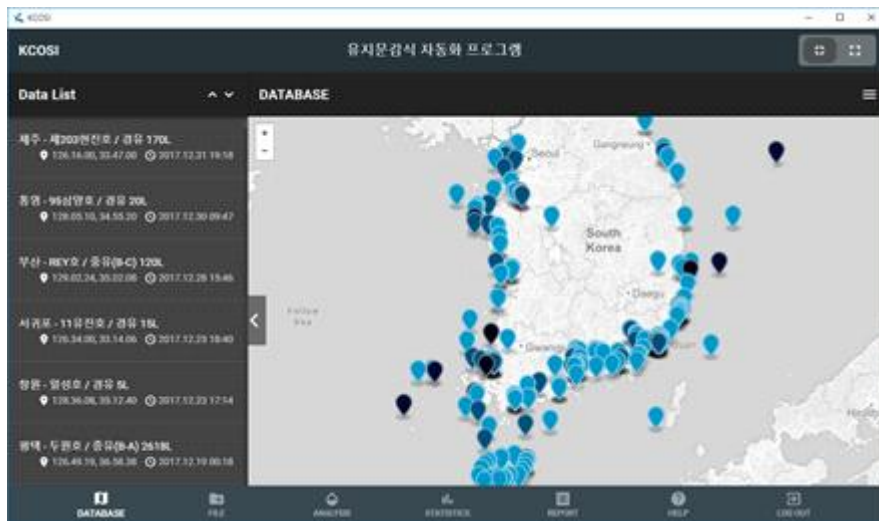


그림 3.2.25 유지문감식 자동화 프로그램 데이터베이스 메뉴

데이터베이스의 목록을 선택하거나 지도상의 핀을 클릭하면 등

록된 정보의 요약 내용이 정보창으로 표시된다. 해당 정보창의 선택버튼을 클릭하면 해당 데이터베이스의 데이터 분석 메뉴로 이동한다(그림 3.2.26).



그림 3.2.26 유지문감식 자동화 프로그램 데이터베이스의 목록

2) 파일 메뉴

하단의 메뉴 탭에서 “파일(FILE)” 메뉴버튼을 클릭하여 파일 메뉴로 진입한다. 해당메뉴에서는 유출유 및 혐의유 등의 파일을 수동으로 등록하여 분석결과를 확인해 볼 수 있도록 하며 위치, 시간 등의 다양한 부가 정보들을 추가로 입력하여 데이터베이스에 등록할 수 있도록 구현되어 있다(그림 3.2.27).

a. 파일메뉴(다크테마)



b. 파일메뉴(라이트테마)

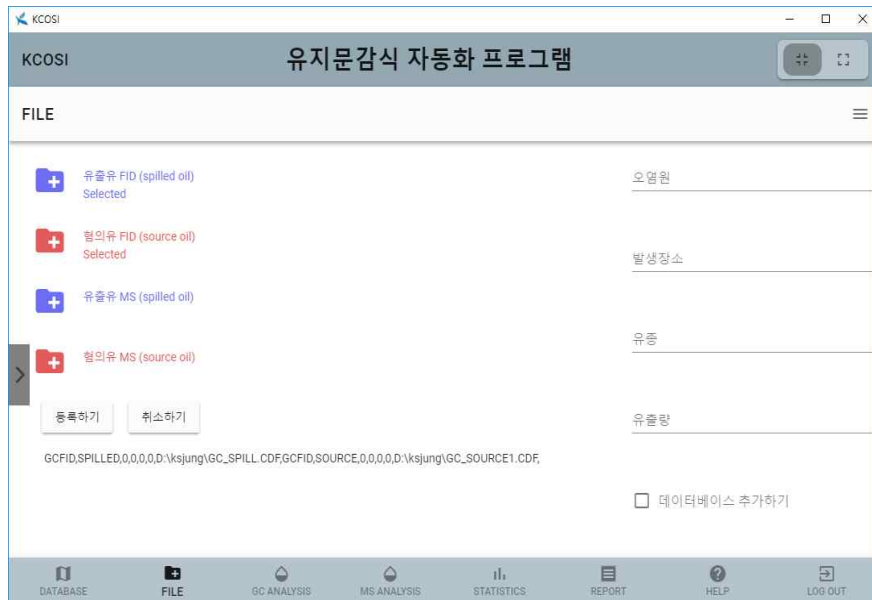


그림 3.2.27 유지문감식 자동화 프로그램 파일메뉴

3) GC데이터분석 메뉴(GC ANALYSIS)

이 탭에서는 GC크로마토그램으로 수행해야하는 모든 정보가 포함된 탭이다. 현재 탭에는 GC 크로마토그램, GC 오버레이, GC-PW (C20~24), GC-PW (C28~30)에 대한 분석 메뉴가 있다. 모든 도식화되는 자료는 분석모듈(엔진 프로그램)로 부터 CSV파일 형태로 수신하여 크로마토그램을 나타내거나, 차트로 나타난다. 차년도에는 GC 크로마토그램을 이용 및 분석하여 기확보된 GC크로마토그램 D/B와 통계처리를 통하여 사용자가 알기 쉽게 유종을 알려주는 메뉴를 추가하고자 한다.

(1) GC 크로마토그램

이 메뉴에서는 유출유와 혐의유의 크로마토그램과 분석된 피크 정보를 각각 확인하여 육안평가를 한다. 크로마토그램은 마우스 휠을 이용한 확대 축소 및 하단 위치바 드래그 등 다양한 방식으로 제어가 가능하도록 하였다. 그리고 연동(SYNC) 기능으로 유출유, 혐의유 크로마토그램 어떤 창에서 확대, 축소, 이동을 하더라도 동시 연동되어 차이를 식별하게 하였다. 크로마토그램 피크는 Y축(intensity)의 최대값을 100 %로 하여 분석 시료의 양, 시료의 특성에 따른 차이 등에 의한 영향을 배제하여 육안 평가가 쉽게 하였다(그림 3.2.28).

a. GC크로마토그램 (다크테마)



b. GC크로마토그램 (라이트테마)

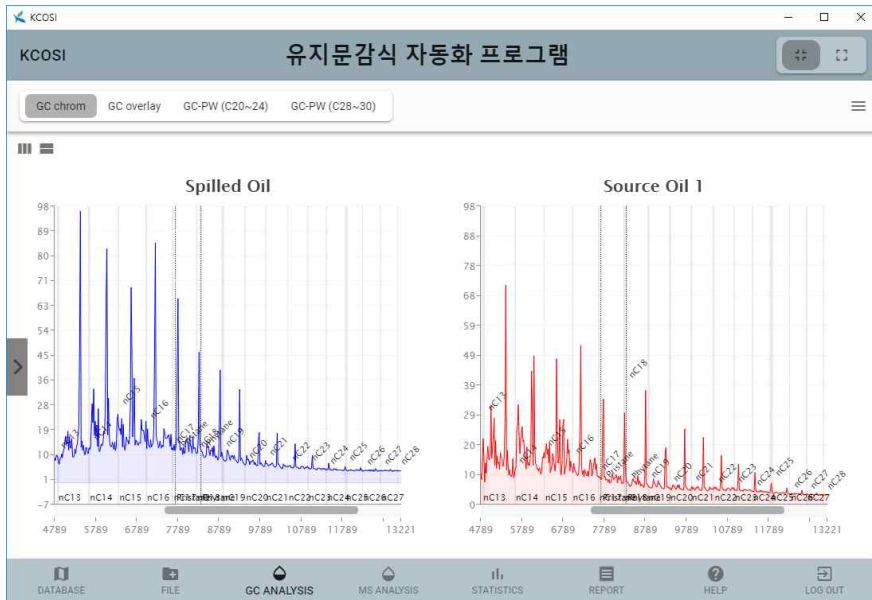


그림 3.2.28 유지문감식 자동화 프로그램 데이터분석 메뉴

(2) GC 오버레이

이 메뉴는 분석된 유출유와 혐의유 크로마토그램을 동일한 차트에 겹쳐서 표시하여 상호 비교하여 판단이 편리하도록 구성한 부분이다. 유출유와 혐의유 각각의 크로마토그램 육안검사 후 Overlay 탭을 클릭하면 두 시료의 GC 크로마토그램 겹쳐보기를 실시할 수 있다. 겹쳐보기 기능에서 주안점은 크로마토그램의 비교를 위해 최대피크 부근의 피크들 높이를 조정하는 것이다. 이를 위해 자동으로 화면크기에 맞게 GC크로마토그램 메뉴와 동일하게 크로마토그램 최대 피크를 100 %로 표준화하여 도식화하였다. 기존 상용 프로그램에서는 상대적으로 피크 크기가 높으면 비교 대상 피크가 묻히는 단점이 있는 데, 이를 해소하기 위해 머무름시간을 일부 조정해서 비교가 쉽게 만들었다.

유출유는 채우기 테마를 적용하여 혐의유와 유출유의 다른 부분을 육안으로 평가하게 하였다. 오버레이 메뉴에서 크로마토그램의 우측 상부에 “■ SPILLED”, “■ SOURCE” 를 선택하여 크로마토그램을 동시에 나타내거나 선택이 해제된 크로마토그램이 사라지게 하는 기능을 추가하였다. 하부에는 축소된 크로마토그램을 삽입하여 원하는 머무름시간 범위의 크로마토그램을 확대하여 육안으로 쉽게 확인되지 않는 차이를 자세하게 보는 기능을 첨부하였다(그림 3.2.29). 차년도에는 그림 3.2.30과 같이 분석 모듈에서 가능한 알칸 피크 정점들을 연결하여 육안으로 판별하기 쉽게 하려는 시도를 하는 중이다.

a. GC오버레이 (다크테마)



b. GC오버레이 (라이트테마)

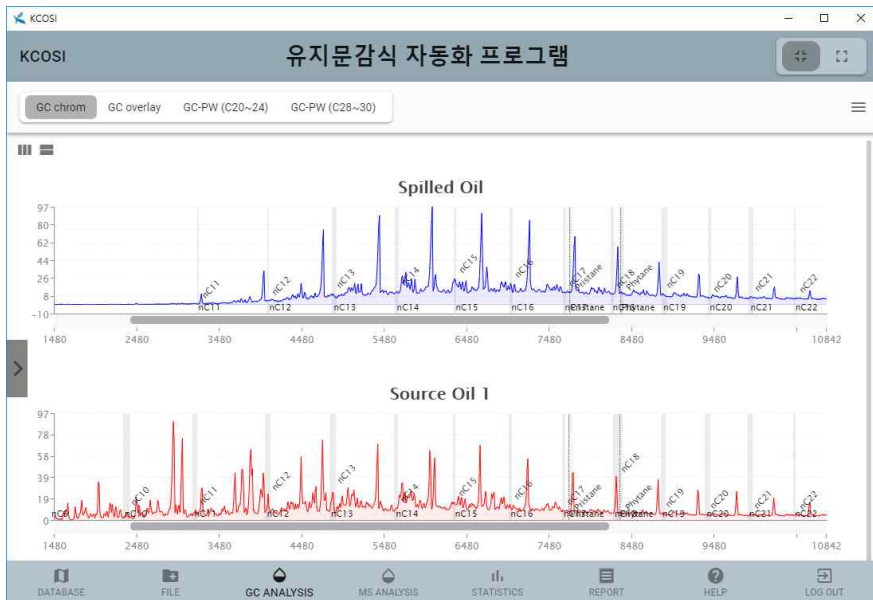


그림 3.2.29 유지문감식 자동화 프로그램 GC오버레이 기능
- 228 -

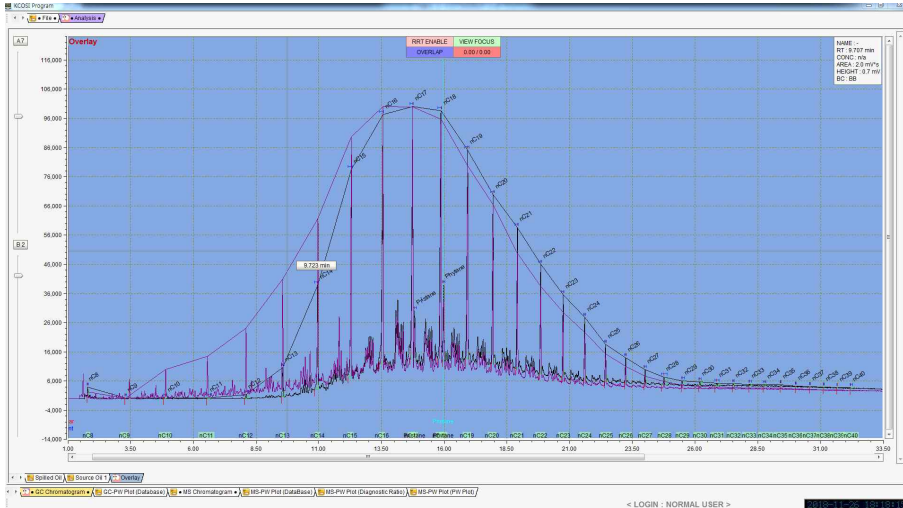


그림 3.2.30 유지문감식 자동화 기반 프로그램 GC오버레이 기능

(3) GC PW 플롯

GC PW 플롯 메뉴에는 유출유와 혐의유간의 분석결과를 분석모델로 부터 CSV파일 형태로 수신한다. 겹쳐보기와 이소프레노이드 비 확인 후 정량적인 풍화도 체크 과정이 필요하다. CEN 가이드라인에 따르면 C20 - C24 피크 높이 혹은 면적의 평균값을 이용하여 검출된 모든 피크의 상대적인 비를 계산해서 그래프로 표현한 후 동질유 여부와 풍화에 의한 영향을 확인한다. 크로마토그램 겹쳐보기를 통한 정성적인 비교의 경우 유종과 풍화에 대한 스크리닝 수준의 정보를 제공한다. 이를 보완하기 위한 것이 비교적 풍화에 안정적인 C20 - C24 및 C28 - C30을 이용해서 검출된 모든 피크의 상대적인 분포 패턴을 확인하는 것이다.

각각의 피크별 비교가 가능하도록 막대그래프로 도식화하여 알칸 조성 및 분포를 식별하게 하였다. GC-PW플롯은 스캐터 차트로 구현하였다. 그리고 바차트와 GC PW 플롯은 표준화된 결과를 선택적으로 사용 할 수 있게 하였다(그림 3.2.31). 여기까지가 현재 프로그램에서 GC크로마토그램을 이용하여 도식화하고 사용자가 평가할 수 있는 부분이다. 차년도에는 GC크로마토그램 또는 통계 메뉴에 GC크로마토그램을 이용한 유종 추정 및 판단의 근거가 되는 기능을 추가하고자 한다.

GC 크로마토그램 분석이 완료되면 다음 단계로 MS 크로마토그램 탭을 눌러 MS 결과 분석을 실시한다. MS 크로마토그램 육안분석은 GC 크로마토그램과 달리 선택이온 크로마토그램을 이용한다. PAHs 화합물 중 유지문감식에 많이 활용되는 페난스렌, 디벤조티오펜, 플루오란센/피렌 등과 바이오마커 화합물 중 세스키테펜인 계열, 호판 계열, 스테란 계열, 트리아로마틱 스테란 계열 등을 개별 화합물의 선택이온으로 비교하게 된다. PAHs 화합물의 경우 C1 - C4까지 다양한 알킬그룹이 존재하기 때문에 필수적으로 검토해야 할 화합물들을 중심으로 선택이온 크로마토그램을 비교한다. 예를 들어 페난스렌의 경우 C1-페난스렌과 C4-페난스렌이 많은 정보를 제공하기 때문에 선택이온 크로마토그램 비교에 꼭 들어간다. 본 프로그램에서는 COSIweb과 유사하게 유출유와 혐의유를 동시에 비교할 수 있도록 크로마토그램을 배치했고, 판별지수의 경우도 별도 메뉴에 표로 제시하였으며, CSV파일 형태로 출력이 가능하다.

a. GC-PW플롯 (다크테마)



b. GC-PW플롯 (라이트테마)

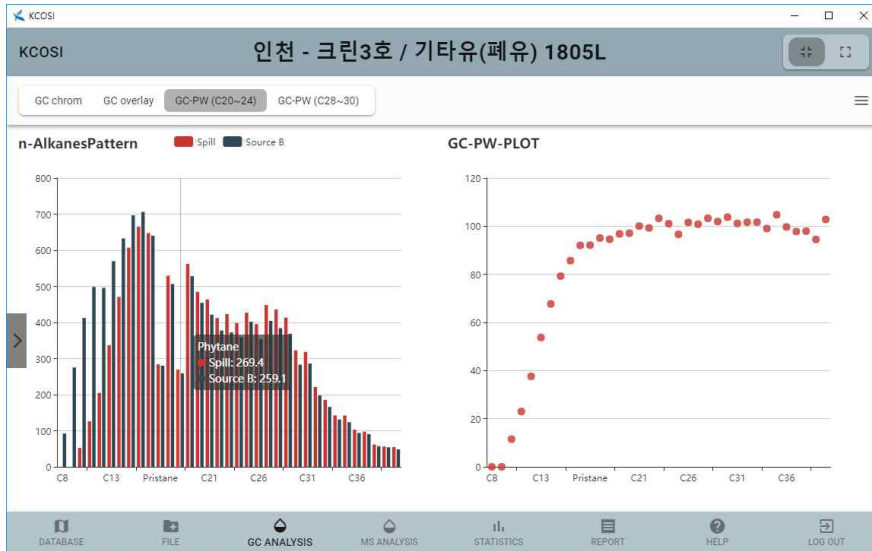


그림 3.2.31 유지문감식 자동화 프로그램 GC PW플롯 구현

(4) MS 크로마토그램

이 메뉴에서는 분석모듈로 부터 각 선택이온에 대한 CSV파일을 받아서 해당하는 선택이온 차트에 도식화한다(그림 3.2.32). 유출유와 혐의유별 선택이온 크로마토그램을 좌/우에 각각 표시되도록 구현하였다. 동일 선택이온의 크로마토그램은 동기화(SYNC)하여 제어될 수 있도록 구현되어 있다. 각 이온크로마토그램의 주요 유지문 화합물 피크는 식별 가능하게 ID를 부여하였다. 사용자가 피크에 대한 지식이 부재한 사항에도 이 부여된 ID는 유용한 정보를 제공한다. 현재 감식에 사용되는 PAHs화합물과 biomarker화합물은 매우 중요한 유지문 정보를 제공한다. 그러나 이 피크에 대한 사전 지식이 부재한 사항에서는 피크패턴을 통해 유지문 화합물의 존재 유무 및 어떤 피크가 참 피크인지 아닌지를 구분하기 어렵다. 이러한 해결 방안으로 전년도에 유지문 감식 표준유를 제작하여 배포하였다. 유지문감식 자동화 프로그램의 사용도 이러한 문제의 해결 방안으로 작용될 것이다. 현재 일부 분석 방법, 검출/불검출 여부에 따른 프로그램의 수정 및 보완이 필요한 부분이 존재하나 대부분의 피크가 지정한 유지문 감식 화합물을 검출하고 있는 것으로 평가된다. 현재 2014년 분석 자료에서부터 2018년 분석된 자료에 적용하여 적합성, 재현성 여부를 평가 중에 있다.

a. MS크로마토그램 (다크테마)



b. MS크로마토그램 (라이트테마)

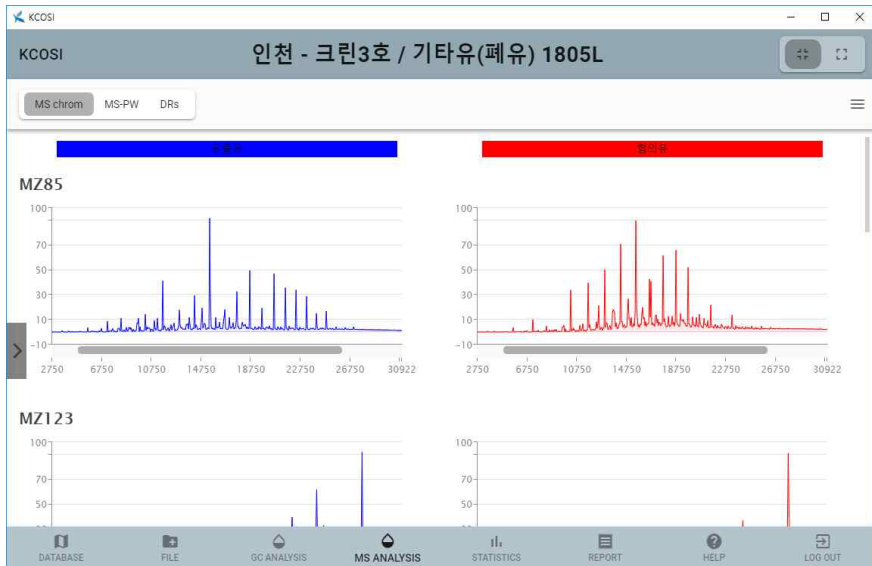


그림 3.232 MS크로마토그램 비교 기능

(5) MS PW 플롯

MS PW 플롯은 분석모듈에서 테이블 형태로 구현을 완성하였으며, 분석모듈로부터 아래 표 2.2.3과 같은 형태를 전송받아 스캐터 차트로 사용자가 인식하기 쉬운 형태로 차년도에 구현 예정인 기능이다. MS-PW Plot을 클릭하면 MS 분석자료를 활용한 정밀한 풍화도 체크 기능인 MS-PW 플롯을 확인할 수 있다. COSIweb의 경우 MS-PW 플롯 상에 머무름시간에 따라 주요한 유기물화합물의 상대적인 비를 보여준다. 일반적으로 풍화에 안정적인 C30-hopane을 기준으로 개별 화합물들의 혐의유에 대한 유출유의 상대비를 계산하며, C30-hopane이 검출되지 않거나 낮게 검출될 경우 tetramethylphenanthrene, 또는 phytene을 대신 이용한다. COSIweb에서는 화합물 그룹, 즉, 알칸, 저분자량 방향족, 고분자량 방향족, 바이오마커로 구분해서 나타낸다. CEN 가이드라인에 따른 네덜란드의 엑셀 시트에서는 풍화요인을 반영해서 색상을 달리하여 표현한다. 용해, 광분해, 생분해 영향을 쉽게 파악할 수 있으며, 가장 영향이 큰 증발에 의한 영향은 증발선을 활용해서 파악이 가능하다. 본 프로그램에서도 화합물 그룹보다는 풍화요인을 쉽게 파악할 수 있는 CEN 가이드라인을 활용해서 COSIweb 프로그램의 MS-PW 플롯을 업데이트할 예정이다.

표 3.2.3 분석 모듈에서 구현된 MS PW 테이블

Item	Name	Spill	Source	Average RT	Phytane (Spill/Source)*100	Hopane (Spill/Source)*100
0	2) NR-Pristane	0.48	0.49	25.880	97.05	110.73
1	4) NR-phytane	1.00	1.00	27.837	100.00	114.10
2	18) NR-27abS	0.13	0.17	41.582	77.56	88.50
3	19) NR-27abR	0.08	0.09	42.035	91.28	104.15
4	20) NR-27bbR+S	0.00	0.00	0.000	0.00	0.00
5	35) C1-dekalin	0.28	0.61	20.847	44.96	51.29
6	38) SES1	1.09	2.26	20.166	48.20	54.99
7	41) SES2	0.76	1.28	20.999	59.08	67.41
8	42) SES3	0.65	1.17	21.200	55.25	63.04
9	43) SES4	0.31	0.49	21.498	62.93	71.80
10	44) SES8	2.42	3.34	23.074	72.40	82.61
11	54) C23 Tr	0.57	0.73	36.504	77.88	88.85
12	55) C24 Tr	0.04	0.05	37.295	94.94	108.32
13	58) C25 Tr	0.02	0.03	38.913	90.11	102.81
14	61) C28 (22S)	0.02	0.01	42.833	199.67	227.82
15	62) C28 (22S)	0.01	0.01	43.611	83.10	94.82
16	21) NR-27-TS	0.09	0.12	44.286	75.31	85.93
17	23) NR-27-TM	0.07	0.09	44.779	70.54	80.48
18	63) 28bbR+S	0.00	0.00	0.000	0.00	0.00
19	64) 28aaR	0.05	0.06	45.467	93.47	106.64
20	65) 29aaS	0.09	0.10	45.791	87.27	99.58
21	66) 29bbR+S	0.00	0.00	0.000	0.00	0.00
22	25) NR-29bbR+S	0.00	0.00	0.000	0.00	0.00
23	26) NR-28ab	0.01	0.01	45.466	65.34	74.55
24	67) 29aaR	0.07	0.09	45.521	85.10	97.10
25	28) NR-29ab	0.31	0.37	46.396	82.88	94.57
26	68) 29Ts	0.06	0.07	46.471	91.72	104.65
27	30) NR-30O	0.00	0.01	47.224	64.66	73.78
28	31) NR-30ab	0.25	0.29	47.373	87.64	100.00
29	69) 30ba	0.02	0.02	47.823	81.66	93.17
30	33) NR-31abS	0.17	0.19	48.500	88.33	100.79
31	34) NR-30G	0.04	0.05	48.877	81.27	92.73
32	70) 32abS	0.11	0.00	49.316	2920.46	3332.18
33	1) NR-C17	2.68	3.68	25.694	72.91	83.19
34	3) NR-C18	2.48	3.39	27.580	73.35	83.69
35	39) C2 benzothiophenes	1.66	2.13	20.070	77.79	88.76
36	5) NR-4-Methyl Dibenzothi...	2.76	3.76	29.162	73.30	83.64
37	6) NR-1-Methyl Dibenzothi...	0.00	1.83	30.054	0.27	0.30
38	48) C2-dibenzothiophenes	2.72	3.74	31.370	72.66	82.91
39	51) C3 dibenzothiophenes	7.81	12.29	33.413	63.54	72.49
40	17) NR-BNT	2.51	3.44	37.823	72.93	83.21

(6) DR Ratio

분석 모듈에서 구현된 유지문 판별지수에 대한 테이블은 표 2.2.4와 같다. 프로그램에서 DR Ratio 탭을 클릭하면 최종적인 분석 절차인 판별지수 비교를 실시할 수 있다. 본 프로그램에서는 자동으로 판별지수 계산이 진행되며 현재는 MS 크로마토그램 분석 창

에 표로 제시되어 있다. CEN 가이드라인과 COSIweb 프로그램의 경우 95% 신뢰수준에서 통계적인 차이값을 확인할 수 있도록 그래프나 색상 차이를 통해 제공하고 있다. 본 프로그램에서는 판별지수 분석 탭을 별도로 만들어서 CEN 가이드라인의 그래프와 COSIweb의 표를 제공할 예정이다.

표 3.2.4 분석 모듈에서 구현된 DRs 테이블

Item	Name	Spill	Source	Mean	Absolute Difference	Relative Difference (%)
0	NR-C17prns	562.74	749.03	655.89	186.29	28.40
1	NR-C18phy	248.35	338.58	293.46	90.23	30.75
2	NR-prnsiphy	47.66	49.11	48.38	1.45	3.00
3	NR-4-MD1-MD	56733.91	205.66	28469.78	56628.25	198.56
4	NR-2-MP1-MP	134.06	141.74	137.90	7.68	5.57
5	NR-2MF4-Mpy	13.27	14.23	13.75	0.98	6.98
6	NR-B(a)F4-Mpy	24.29	26.37	25.33	2.08	8.22
7	NR-B(b)F4-Mpy	0.00	0.00	0.00	0.00	200.00
8	NR-2Mpy4-Mpy	83.37	88.80	86.13	5.53	6.43
9	NR-1Mpy4-Mpy	80.40	81.50	80.95	1.10	1.36
10	NR-RoteneF4-phen	45.68	50.36	48.02	4.68	9.75
11	NR-SH1Tf4-phen	107.68	122.93	115.30	15.08	13.26
12	NR-27Ts30ab	36.13	42.05	39.09	5.92	16.13
13	NR-27Tr30ab	26.40	32.80	29.60	6.40	21.63
14	NR-28a930ab	3.46	4.64	4.05	1.18	29.15
15	NR-28a930ab	123.21	130.29	126.75	7.08	5.58
16	NR-30O30ab	1.58	2.14	1.86	0.56	30.17
17	NR-31a8S30ab	68.25	67.72	67.98	0.53	0.79
18	NR-30G30ab	15.09	16.27	15.68	1.18	7.55
19	NR-27dR27dbS	60.77	51.64	56.20	9.13	16.25
20	NR-27b29bb	101.04	98.21	99.62	2.82	2.83
21	NR-SC26/RC26-SC27	9.96	3.45	6.71	6.52	97.18
22	NR-SC28RC26-SC27	73.92	79.27	76.60	5.35	6.99
23	NR-RC27RC26-SC27	57.88	60.87	59.38	2.99	5.03
24	NR-RC28RC26-SC27	81.54	71.60	76.57	9.94	12.98
25	DR-SES10	168.17	192.80	180.49	24.63	13.64
26	DR-SES20	116.99	109.42	113.20	7.57	6.69
27	DR-SES40	47.66	41.85	44.75	5.81	12.99
28	DR-SES80	372.54	284.30	328.42	88.23	28.87
29	DR-MA1-MP	5.44	45.69	25.57	40.25	157.42
30	DR-C2-dmC2-pha	100.32	104.39	102.36	4.07	3.98
31	DR-C3-dmC3-pha	136.27	173.45	154.86	37.17	24.00
32	DR-C23TfC2-PA	24.07	25.29	24.68	1.22	4.94
33	DR-C28(22S)	9.58	4.21	6.89	6.38	77.98
34	DR-29aaS	120.98	117.97	119.47	3.01	2.52
35	DR-C20TfC21TA	719.50	679.68	699.59	39.82	5.69
36	DR-TA21/RC26-SC27	154.62	213.92	184.27	59.31	32.18

4) 통계분석 메뉴

유지문 감식 시스템의 통계학 방법은 주로 t-test, repeat test,

correlation coefficient, cluster analysis, PCA 등 방법 등을 이용한다. 그리고 이와 같은 기본 통계 방법 외에 본 프로그램에서는 코펜하겐대학의 Jan H. Christensen 교수 연구팀의 케모메트릭 통계 모듈인 IMOF (Integrated Multivariate Oil Fingerprinting) 기법을 탑재하고자한다. 이 기법의 개요는 그림 3.2.33와 그림 3.2.34와 같이 분석된 혐의유와 유출유의 크로마토그램을 사용하여 차이점을 통계적으로 평가하는 기법이다. 이러한 분석된 크로마토그램을 이용하기 위해서는 자료 처리과정이 중요하다. 이 처리 과정에는 다음과 같은 과정이 요구된다. ① 베이스라인 제거, ② 머무름시간 조정 등의 과정을 통해 처리된, 즉, 표준화된 크로마토그램을 이용하여야 한다. 그리고 이 크로마토그램을 이용하여 주요인 분석을 한다. 이 과정은 매우 복잡하고 전문적인 방법이다.

그림 3.2.33 Chemical interpretation: PC Loadings

30ab
S/30ab

그림 3.2.34 Source identification: model 1-PC1

5) 리포트 메뉴

분석이 완료된 후 메인 메뉴에서 Report 메뉴를 클릭하면 정해진 양식대로 보고서를 작성할 수 있는 창이 나타난다. 본 프로그램에서는 아직 개발 단계로 COSIweb에서 제공하는 양식을 벤치마크하고, 일부 기능은 업데이트할 예정이다. COSIweb에서는 시료의 기본 정보부터 프로그램에서 분석된 각종 크로마토그램과 PW plot, 그리고 각종 지수들이 자동으로 삽입되고, 결과 요약 및 결론은 사용자가 작성하도록 구성되어 있다. 향후 해양경찰청의 보고서 양식을 참조하고, 감식요원들의 의견을 반영하여 보고서 작성이 용이하도록 기능을 추가할 예정이다.

6) 도움말 메뉴

차년도에 프로그램 구성이 완료되면 사용자 매뉴얼 형태로 작성을 하고자 한다.

참 고 문 헌

- Barakat, A.O., Qian, Y., Kim, M. and Kennicutt, M.C., “Chemical characterization of naturally weathered oil residues in arid terrestrial environment in Al-Alamein, Egypt” , Environment International, 27, pp. 291-310, 2001
- CEN/TR 15522-2, Oil spill identification – Waterborne petroleum and petroleum products – Part 2: Analytical methodology and interpretation of results.
- Diez, S., Jover, E., Bayona, J. M., Albaigés, J., “Prestige oil spill. III. fate of a heavy oil in the marine environment” , Environmental Science and Technology, 41, pp.3075-3082, 2007
- Kim, D., “Estimating degree of degradation of spilled oils based on relative abundance of aromatic compounds observed by paper spray ionization mass spectrometry” , Journal of Hazardous Materials. Vol.359, pp.421-428, 2018
- Kim, D., “Molecular Level Determination of Water-Soluble Polar Compounds with Embryonic Developmental Toxicity Generated by Photooxidation of Spilled Oil” , in progress
- N, Haleyur., “Comparison of rapid solvent extraction systems for the GC-MS/MS characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in aged, contaminated soil” , MethodsX.

Vol.3, pp364-370, 2016

- Radović, J. R., Aeppli, C., Nelson, R. K., Jimenez, N., Reddy, C. M., Bayona, J. M., Albaiges, J., “Assessment of photochemical processes in marine oil spill fingerprinting” , Marine Pollution Bulletin, 79, pp. 268-277, 2014
- Wang, Z. and Fingas, M.F., “Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques” , Marine Pollution Bulletin, 47, pp.423-452, 2003

부 록

[부록 1] 확보된 수입 원유, 석유제품유, 석박기인유의 온도에 따른 점도 측정 결과

순번	Sample name	Kinematic Viscosity		Dynamic Viscosity							
		Temp. (°C)	cSt, mm ² /s	Temp. (°C)	mPa-s, cP	Temp. (°C)	mPa-s, cP	Temp. (°C)	mPa-s, cP	Temp. (°C)	mPa-s, cP
1	A.M.Abu_Safah	50	8.431	19.98	20.32	30.04	12.61	40.04	8.92	50.03	6.97
2	Al_Rayyan	50	21.81	20.01	65.47	29.99	36.77	40.05	24.86	50.09	17.49
3	Alshaheen	50	7.905	19.96	14.80	30.00	9.88	40.03	7.27	50.06	5.803
4	Arabian_Extra	50	2.375	20.03	3.77	30.01	2.68	39.93	2.25	50.06	1.859
5	Arabian_Heavy	50	17.04	19.94	35.01	30.00	22.41	40.05	14.91	50.12	11.35
6	Arabian_Medium	50	7.927	19.97	13.95	30.03	9.43	40.03	7.09	50.08	5.714
7	Attaka	50		20.00	1.93	30.01	1.58	40.06	1.34	49.92	1.208
8	Basrah_Light	50	8.708	19.97	14.51	30.02	9.70	40.07	7.24	49.96	5.63
9	Bayu_Urban	50		19.99	0.66	29.99	0.56	40.03	0.30		
10	Belanak	50		19.99	4.52	30.00	1.84	40.06	1.22	49.96	0.969
11	Benchamas	50		19.98	416.75	30.01	72.61	40.06	11.19	50.12	3.618
12	Bintulu	50	1.223	20.00	2.78	29.93	1.94	40.09	1.61	50.07	1.439
13	Champion	50	2.693	19.97	5.23	29.97	3.75	40.09	2.97	50.08	2.517
14	De_Ordorized	50		19.99	0.76	30.04	0.67	40.11	0.59	50.03	0.471
15	Dukhan	50	2.104	19.97	3.55	29.99	2.62	40.02	2.11	50.07	1.713
16	Duri	50	232.9	20.00	4348.00	30.00	1310.50	40.03	522.04	50.02	230.7
17	Espo	50	8.086	19.99	15.06	29.98	10.01	40.06	7.73	49.92	5.917
18	Forouzan	50	7.999	19.97	15.52	30.04	10.68	40.08	8.06	50.02	6.279
19	Handil	50		19.98	1.88	29.98	1.52	40.06	1.31	49.9	1.102

[부록 1] 계속

순번	Sample name	Kinematic		Dynamic						
		Viscosity		Viscosity						
		Temp. (°C)	cSt, mm ² /s	Temp. (°C)	mPa-s, cP	Temp. (°C)	mPa-s, cP	Temp. (°C)	mPa-s, cP	Temp. (°C)
20	Iranian_Heavy	50	10.86	19.99	23.34	30.01	14.73	40.08	10.68	50.11
21	Khafji	50	15.04	19.99	30.98	30.01	19.30	40.03	13.91	49.99
22	Kikeh	50	2.007	20.00	3.65	30.05	2.69	40.04	2.16	50.07
23	Kuwait	50	8.115	19.96	16.61	30.00	11.11	40.08	8.11	50.03
24	Kuwait_Export_Blend	50	8.086	19.99	15.89	29.95	10.94	40.04	8.09	49.93
25	Lower_Zakum	50	2.23	20.02	3.80	30.06	2.73	40.07	2.21	50.02
26	Madura	50	1.148	19.99	3.77	30.00	1.88	40.02	1.34	49.96
수	Malampaya	50		19.96	0.58	29.98	0.50	nd	0.30	
입	Mixture_Gas	50	3.797	19.95	5.77	29.96	4.16	40.00	3.38	50.06
원	Mudi	50	2.497	19.96	32.29	29.98	4.71	40.04	2.66	49.93
유	Murban	50	2.284	19.99	3.69	30.05	2.62	39.99	2.20	49.92
31	Oman_Export	50	13.84	19.98	27.80	30.04	17.87	40.07	12.88	50.01
32	Palawan_Light	50	1.541	19.97	2.81	30.01	2.12	40.04	1.74	50.08
33	Pattani_Blend	50	4.451	20.03	44.80	30.03	8.55	40.02	4.81	50.01
34	Pyreness	50	39.86	19.97	261.33	30.02	189.05	40.01	69.43	50.1
35	Qatar_Lower	50		19.99	0.70	30.01	0.60	39.97	0.35	
36	Qatar_Marine	50	7.418	19.97	9.07	29.99	7.95	40.06	4.95	49.95
37	Ras_Gas	50		19.97	0.75	30.04	0.72	40.04	0.56	
38	Ratawi	50	34.64	19.99	82.23	30.02	46.57	40.06	29.17	50.01

[부록 1] 계속

순번	Sample name	Kinematic		Dynamic								
		Viscosity		Viscosity								
		Temp. (°C)	cSt, mm ² /s	Temp. (°C)	mPa-s, cP	Temp. (°C)	mPa-s, cP	Temp. (°C)	mPa-s, cP	Temp. (°C)	mPa-s, cP	
	39	Sakhalin_Vytyaz	50	1.579	19.97	1.65	29.95	1.36	40.08	1.19	49.98	1.061
	40	Seria_Light	50		19.96	2.50	29.98	2.01	40.08	1.68	50.02	1.433
	41	Sharjah_Condensate	50		19.99	0.42	30.05	0.37				
수 입 원 유	42	Sokol	50	1.738	20.00	2.93	30.05	2.28	40.03	1.88	50.05	1.604
	43	Soroosh	50	141.9	20.01	1333.67	30.01	554.83	40.02	265.18	50.07	127.5
	44	Stag	50	23.83	19.98	121.70	30.06	59.67	40.07	34.78	49.97	22.19
	45	Su_Tu_Den	50		19.98	45264.50	30.03	263.76	40.03	22.95	50.01	7.54
	46	Umm_Shaif	50	3.481	20.04	5.37	30.01	3.73	40.07	2.92	49.91	2.393
	47	Upper_Zakum	50	4.549	20.01	7.39	30.07	5.24	40.08	4.19	50.08	3.624
	48	Van_Gogh	50	69.95	19.97	599.73	30.01	267.62	40.07	128.20	50.08	62.21
	49	Wandoo	50		20.00	164.28	30.05	78.33	40.00	45.55	50.02	28.05
	50	West_Bukha	50		20.00	1.99	30.03	1.68	39.97	1.34	50.01	1.178
	석 유 제 품 유	1	GS_MGO			19.99	5.21	29.95	3.92	40.07	3.05	50.04
2		GS_MFO_180			19.98	2129.50	30.01	921.35	40.01	436.24	49.99	234.33
3		GS_MFO_380			19.99	2532.67	30.04	1067.00	40.03	486.05	50.03	260.87
4		HD_MGO			19.97	5.96	30.03	4.47	40.06	3.43	50.02	2.771
5		HD_MFO_180			19.97	3220.14	29.98	1044.00	40.00	372.57	50.09	186.50
6		HD_MFO_380			19.97	10126.50	30.03	2807.33	40.03	923.10	50.04	388.8
7		S-OIL_MDO			19.99	9.92	29.99	7.11	40.03	5.37	50.01	4.114

[부록 1] 계속

순번	Sample name	Kinematic Viscosity		Dynamic Viscosity						
		Temp. (°C)	cSt, mm ² /s	Temp. (°C)	mPa-s, cP	Temp. (°C)	mPa-s, cP	Temp. (°C)	mPa-s, cP	Temp. (°C)
석	8	S-OIL_MFO_180		19.98	2042.25	30.03	762.05	40.01	350.20	50.03
유	9	S-OIL_MFO_380		19.96	4482.00	30.07	1560.50	40.05	660.93	49.93
제	10	SK_MDO		19.99	5.78	30.00	4.39	40.03	3.39	50
품	11	SK_MFO_180		19.99	2084.75	30.06	782.30	40.01	367.48	50.06
유	12	SK_MFO_380		19.97	5483.00	30	1892.0	40.03	791.44	50.09
선 박 기 인 유	1	블루스타호_MFO180		19.99	2258.60	30.05	892.97	40.00	387.33	50.01
	2	블루스타호_MGO								
	3	블루스타호_LO-SAE30		19.98	592.25	29.99	293.63	39.99	166.25	50.09
	4	블루스타호_Sludge								
	5	블루스타호_Bilge								
	6	성우와이제이호_MFO-180		19.94	5343.00	30.05	1879.69	40.00	676.48	50.1
	7	성우와이제이호_MDO		20.00	10.14	29.99	7.11	40.01	5.28	49.97
	8	성우와이제이호_Sludge								
	9	성우와이제이호_Bilge								
	10	고려3호_MGO		19.97	5.40	30.03	4.08	40.04	3.18	49.98
	11	고려3호_LO-SAE30		19.98	422.33	30.01	215.60	40.06	124.52	50.02
	12	범강호_B-A		20.03	161.34	29.98	85.56	40.04	46.28	49.96
	13	범강호_MGO		19.96	3.94	30.04	3.27	40.09	2.46	50.08
	14	범강호_Sludge								

[부록 1] 계속

순번	Sample name	Kinematic Viscosity		Dynamic Viscosity							
		Temp. (°C)	cSt, mm ² /s	Temp. (°C)	mPa-s, cP	Temp. (°C)	mPa-s, cP	Temp. (°C)	mPa-s, cP	Temp. (°C)	mPa-s, cP
15	범강호_Bilge										
16	대승2호_B-A			19.96	5.31	30.05	4.04	40.07	3.11	49.93	2.6
17	대승2호_MGO			19.98	5.04	29.98	3.86	40.05	2.95	50.07	2.459
18	대승2호_LO-SAE40			20.02	298.25	30.01	157.65	40.04	93.67	50.06	54.84
19	대승2호_Sludge										
20	신성챔프로호_MFO-280			20.00	3882.40	30.02	1408.00	40.03	582.10	50.02	277.3
21	신성챔프로호_MGO			19.95	5.48	30.03	4.04	40.04	3.19	49.98	2.628
22	신성챔프로호_LS-MGO			19.95	5.06	30.01	3.77	40.03	3.00	49.92	2.551
23	신성챔프로호_LO-SAE40			19.94	387.48	30.02	182.20	40.07	109.48	50.07	62.72
24	신성챔프로호_Sludge										
25	신성챔프로호_Bilge										
26	목포 수협_휘발유			19.93	0.43	30.01	0.38	40.02	0.35	49.98	0.347
27	목포 수협_경유			20.00	5.41	30.01	4.03	40.09	3.17	49.96	2.646
28	산타루치노_MFO-180			19.93	4266.17	29.99	1568.00	40.05	605.06	50.01	288.9
29	산타루치노_B-A			19.98	12.71	30.03	8.68	40.03	6.25	50.04	5.052
30	산타루치노_LO-SAE30			19.97	1345.83	30.06	785.40	39.97	446.53	50.02	446.7
31	산타루치노_Bilge										
32	정승3호_B-A			19.96	5.19	29.99	3.85	40.04	3.08	50.09	2.651
33	정승3호_LO-SAE40			19.93	466.60	30.04	205.40	40.01	134.26	50.07	62.3

[부록 1] 계속

순번	Sample name	Kinematic Viscosity		Dynamic Viscosity						
		Temp. (°C)	cSt, mm ² /s	Temp. (°C)	mPa-s, cP	Temp. (°C)	mPa-s, cP	Temp. (°C)	mPa-s, cP	Temp. (°C)
	34 제7혜민_B-A			19.99	11.45	30.02	7.73	40.05	5.61	50.01
	35 제7혜민_MGO			19.98	5.00	29.98	3.74	39.98	2.99	49.98
	36 제7혜민_LO-SAE40			19.97	451.10	30.05	208.15	40.02	129.52	50.03
	37 제7혜민_Bilge									
	38 드라곤에미스3호_MFO-180			19.98	2289.67	30.00	1070.00	39.99	407.65	50.03
	39 드라곤에미스3호_MGO			19.94	5.60	30.03	4.10	40.05	3.26	49.98
선박기인유	40 드라곤에미스3호_LO-SAE30			19.98	314.23	30.01	156.63	39.99	97.92	50.07
	41 드라곤에미스3호_Bilge									
	42 드라곤에미스3호_경유			20.04	3.07	29.99	2.41	40.06	2.00	49.98
	43 여수 수협_B-A			19.99	14.42	30.05	9.66	40.09	7.07	50.06
	44 여수 수협_HS-경유			20.01	5.14	30.01	3.80	40.09	3.05	50.08
	45 여수 수협_LS-경유			20.00	3.14	30.01	2.44	40.08	2.04	49.93
	46 토다하나_MFO-150			19.93	1930.75	29.99	811.25	40.05	352.90	50.09
	47 토다하나_MGO			19.97	5.32	29.97	3.93	40.05	3.13	50.06
	48 토다하나_LO-SAE30			20.02	387.10	30.02	197.13	40.03	118.82	50.07
	49 토다하나_Sludge									
	50 줄리아아쿠아_MGO			19.95	5.50	29.95	4.12	40.06	3.25	50.01
	51 줄리아아쿠아_LO-SAE40			19.95	280.67	30.03	154.75	40.03	98.90	50.09
	52 진양호_MGO			19.97	5.31	30.05	3.93	40.07	3.12	50.08

[부록 1] 계속

순번	Sample name	Kinematic		Dynamic							
		Viscosity		Viscosity							
		Temp. (°C)	cSt, mm ² /s	Temp. (°C)	mPa-s, cP	Temp. (°C)	mPa-s, cP	Temp. (°C)	mPa-s, cP	Temp. (°C)	mPa-s, cP
53	진양호_LO-SAE40			19.97	296.58	30.07	155.77	40.07	89.71	49.95	61.41
54	진양호_Bilge										
55	진양호_B-C			20.00	6846.00	30.01	2867.00	40.03	912.80	50.01	408.6
선 56	진양호_경유			19.94	5.87	30.01	4.39	40.11	3.41	49.92	2.867
박 57	코렉스익스프레스_MFO-180			20.03	83.80	30.04	46.19	40.03	31.19	50.06	19.57
기 58	코렉스익스프레스_MDO			20.05	5.16	30.01	3.87	40.11	3.08	49.97	2.566
인 59	코렉스익스프레스_LO-SAE40			19.96	441.07	30.04	217.87	40.00	123.43	50.05	75.61
유 60	코렉스익스프레스_Sludge										
61	코렉스익스프레스_Bilge										
62	우성5호_B-A			19.99	7.13	30.01	5.09	40.08	3.91	50.09	3.204
63	우성5호_MGO			19.96	4.53	30.02	3.42	40.11	2.75	49.98	2.297
64	우성5호_LO-SAE30			19.97	291.55	30.01	150.07	40.01	76.08	50.09	55.33

[부록 2] 메소코즘 실험에서 풍화된 유류의 SARA 분석 결과 (하계)

순번	Sample name	Saturate	Aromatic	Resin	Asphaltene
		%	%	%	%
1	Source Oil	24.6	47.6	12	16
2	1h	28.1	25.1	22.3	24.6
3	3h	26	28.8	24.1	21.1
4	6h	23.9	31.8	25.6	18.8
IHC 5	12h	23.3	28.1	27.2	21.4
6	24h	24.2	28.3	26.6	21
7	48h	24.1	15.2	33.4	27.3
8	72h	22.6	17.8	33.8	25.8
9	96h	21.9	18.5	34.9	24.8
1	Source Oil	7.1	50.5	16.8	25.7
2	1h	7.6	15.8	37.4	39.2
3	3h	7.7	12.1	42.9	37.3
MFO 4	6h	6.9	12	43.7	37.5
5	12h	7	14.3	40	38.7
180 6	24h	7.1	9.9	43.5	39.7
7	48h	7.9	13.8	41.1	37.2
8	72h	6.5	15.1	40.7	37.7
9	96h	6.3	9.6	45.4	38.9
1	0h	69.3	28.9	1.6	0.2
2	1h	67.1	29.8	2.8	0.3
3	3h	69.9	25.4	4.1	0.6
MGO 4	6h	68.4	27.3	4	0.5
5	12h	69.2	26.6	3.9	0.3
6	24h	70.5	23.5	5.3	0.8
7	48h	71.9	20.3	7.2	0.7
1	0h	88.4	4.5	1.5	5.7
2	1h	87.2	6.4	1	5.5
3	3h	88.3	4.9	1.5	5.5
LO 4	6h	88.1	4.8	1.4	5.7
SAE 5	12h	89.2	4.1	1.4	5.3
40 6	24h	88.7	4.3	1.5	5.6
7	48h	89.4	4.5	1.9	4.2
8	72h	88.2	5.5	1.9	4.6
9	96h	88.4	4.1	2	5.6

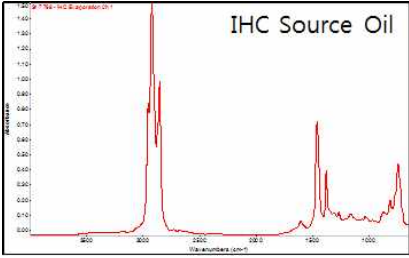
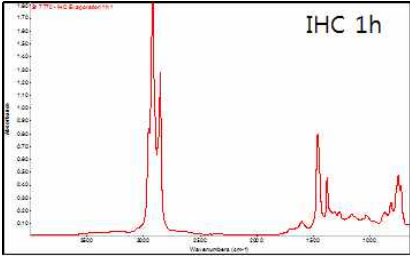
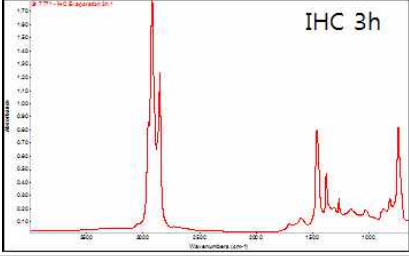
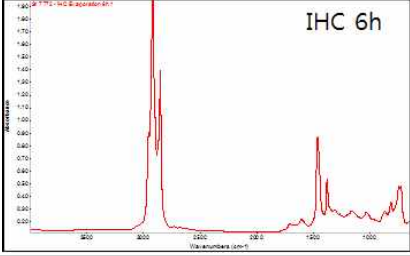
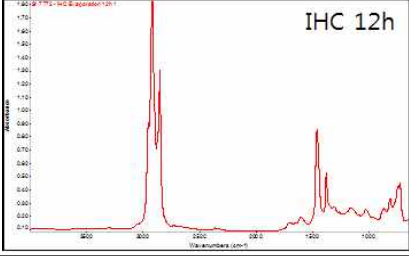
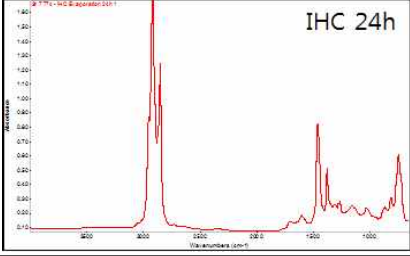
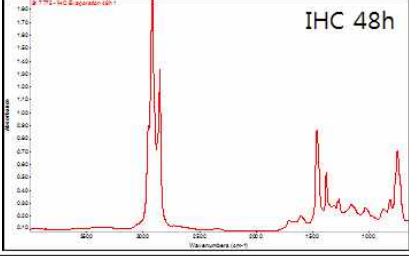
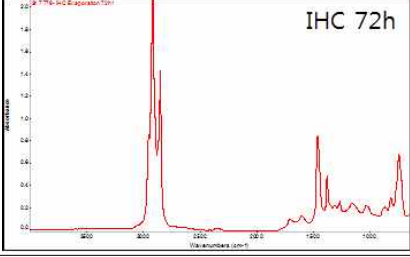
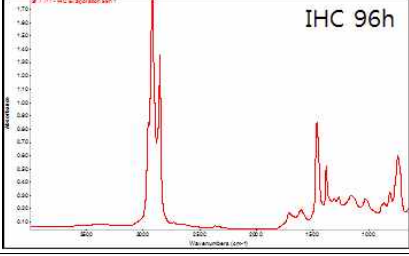
[부록 2] 메소코즘 실험에서 풍화된 유류의 SARA 분석 결과 (동계)

순번	Sample name	Saturate	Aromatic	Resin	Asphaltene
		%	%	%	%
1	0h	25.7	41.1	14.7	18.5
2	3h Control	30.5	34.2	15.5	20
3	6h Control	27	39.7	13.3	20.2
4	12h Control	33.3	30.7	13.2	22.8
5	24h Control	29.4	31.2	15.2	24.3
6	48h Control	26.7	38.9	14.2	20.3
7	72h Control	29	31.2	15.8	24.1
IHC 8	96h Control	26.9	38	14.8	20.3
9	3h Exposure	25.4	33.5	20.9	20.2
10	6h Exposure	26	39.8	16.3	18
11	12h Exposure	27.4	26.8	21.8	24.1
12	24h Exposure	27.3	32	19.3	21.5
13	48h Exposure	27.5	28.8	23.3	20.4
14	72h Exposure	25.4	27.8	23.5	23.5
15	96h Exposure	28.3	21.5	26.6	23.7
1	0h	7.3	9	54.5	29.3
2	3h Control	7.7	8.8	52.5	31.1
3	6h Control	7.1	9.2	55.8	28
4	12h Control	6.9	8.6	55.4	29.2
5	24h Control	6.1	8.1	59.2	26.7
6	48h Control	6.5	8.7	54.9	30
MFO 7	72h Control	8.1	10.4	54.8	26.9
8	96h Control	7.6	9.3	55.2	27.9
180 9	3h Exposure	7.1	9.4	56.4	27.2
10	6h Exposure	7	9	55.6	28.4
11	12h Exposure	7.3	10	54.3	28.5
12	24h Exposure	6	10.1	51	33
13	48h Exposure	8.6	10.7	58	22.8
14	72h Exposure	7.6	9.9	56.6	25.9
15	96h Exposure	7.1	9.2	56.6	27.2

[부록 2] 계속

순번	Sample name	Saturate	Aromatic	Resin	Asphalthene
		%	%	%	%
1	0h	72.4	23.2	4.4	-
2	3h Control	72.8	22.4	4.9	-
3	6h Control	73.5	22.3	4.2	-
4	12h Control	69.9	26.1	4.1	-
5	24h Control	71.9	23.4	4.6	-
6	48h Control	72.2	23.6	4.2	-
7	72h Control	72.8	23.3	3.8	-
MGO 8	96h Control	75.8	20.8	3.5	-
9	3h Exposure	70.8	25.1	4.2	-
10	6h Exposure	70.9	24.9	4.2	-
11	12h Exposure	71.8	23.9	4.3	-
12	24h Exposure	72.3	24.3	3.5	-
13	48h Exposure	74.1	20.9	5	-
14	72h Exposure	74.3	20.2	5.5	-
15	96h Exposure	74.9	19.4	5.8	-
1	0h	88.8	5.6	0.9	4.7
2	3h Control	90.1	4.5	1.1	4.3
3	6h Control	89	5.7	0.9	4.4
4	12h Control	89.3	5.2	1	4.6
5	24h Control	88.3	5.1	1.3	5.4
6	48h Control	88	6.2	0.9	4.9
LO 7	72h Control	89.3	5	1	4.8
SAE 8	96h Control	89	4.5	1	5.6
40 9	3h Exposure	89.6	4.8	1.2	4.5
10	6h Exposure	88	5.3	1.2	5.5
11	12h Exposure	89.7	5.3	1.2	3.9
12	24h Exposure	89.4	5.2	1.3	4.1
13	48h Exposure	87.6	4.9	1.5	6.1
14	72h Exposure	88.9	4.8	1.5	4.8
15	96h Exposure	88.5	3.9	1.8	6

[부록 3] 메소코즘 실험에서 풍화된 유류의 FT-IR 스펙트럼 (하계)

순번	FT-IR 스펙트럼	순번	FT-IR 스펙트럼
IHC	1 	2 	
	3 	4 	
	5 	6 	
	7 	8 	
	9 		

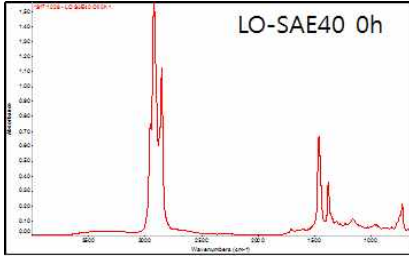
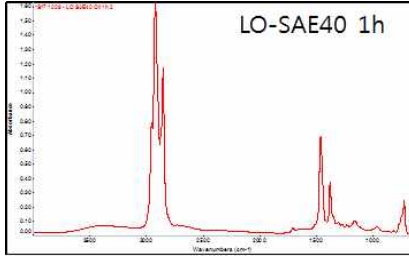
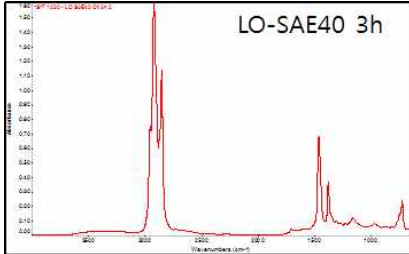
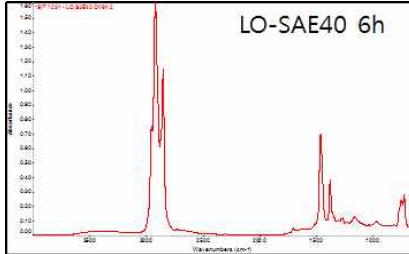
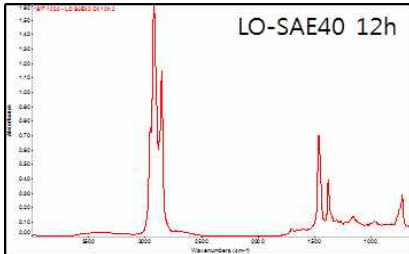
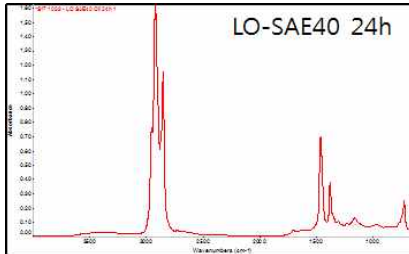
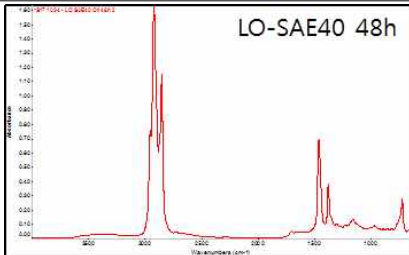
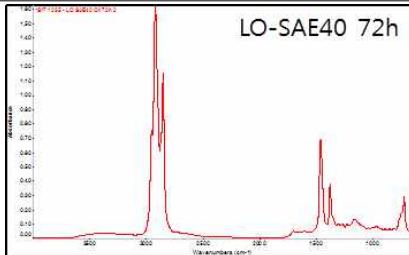
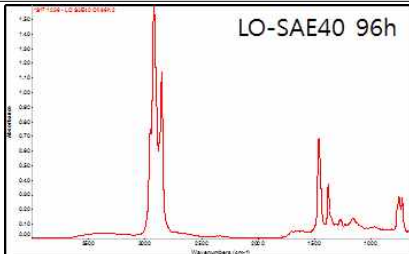
[부록 3] 계속

순번		FT-IR 스펙트럼	FT-IR 스펙트럼
M F O 1 8 0	1	<p>MFO-180 Source Oil</p>	<p>MFO-180 1h</p>
	3	<p>MFO-180 3h</p>	<p>MFO-180 6h</p>
	5	<p>MFO-180 12h</p>	<p>MFO-180 24h</p>
	7	<p>MFO-180 48h</p>	<p>MFO-180 72h</p>
	9	<p>MFO-180 96h</p>	

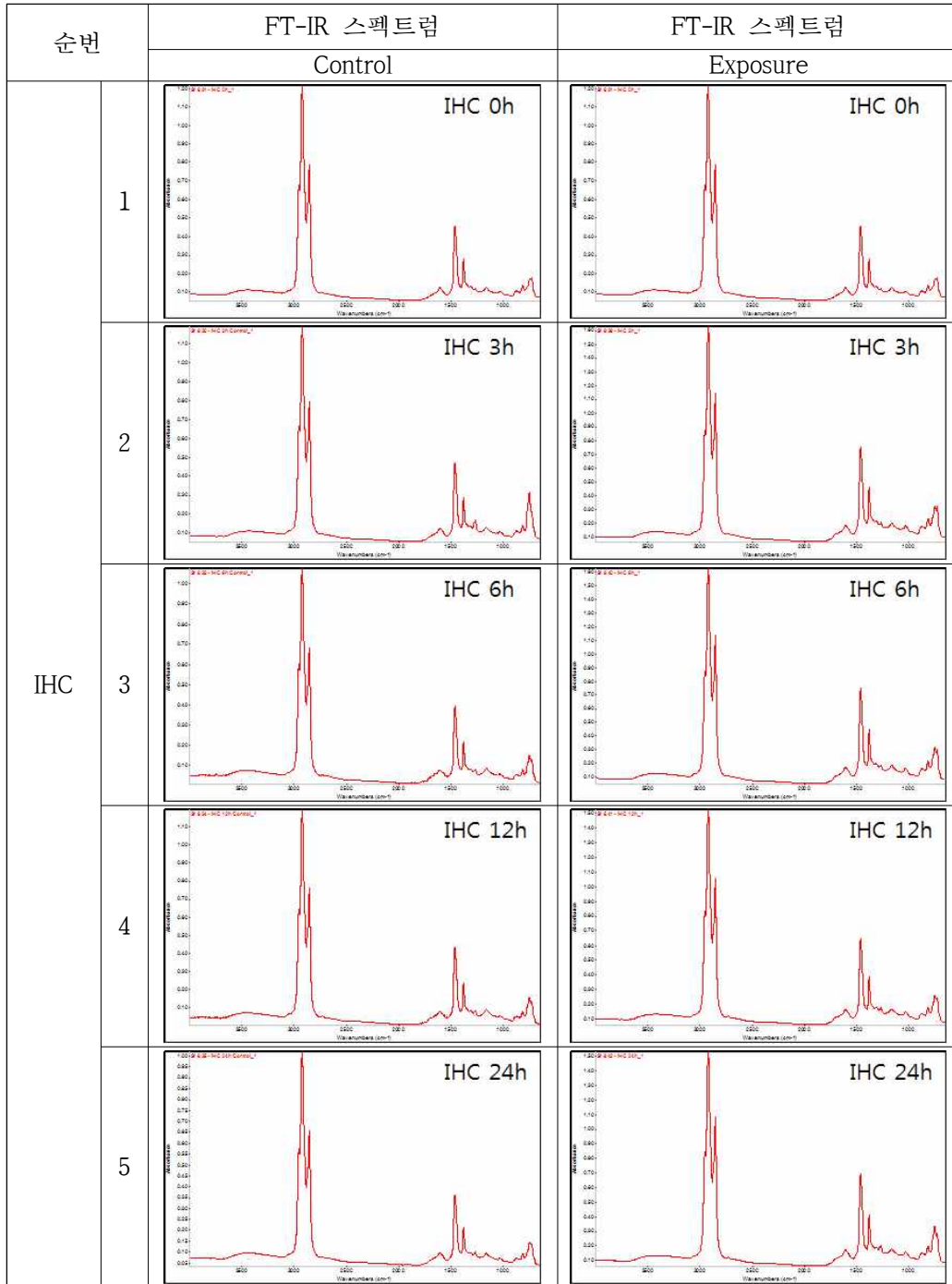
[부록 3] 계속

순번	FT-IR 스펙트럼		FT-IR 스펙트럼	
M G O	1	<p style="text-align: center;">MGO 0h</p>	2	<p style="text-align: center;">MGO 1h</p>
	3	<p style="text-align: center;">MGO 3h</p>	4	<p style="text-align: center;">MGO 6h</p>
	5	<p style="text-align: center;">MGO 12h</p>	6	<p style="text-align: center;">MGO 24h</p>
	7	<p style="text-align: center;">MGO 48h</p>		

[부록 3] 계속

순번		FT-IR 스펙트럼	FT-IR 스펙트럼
L O S A E 40	1		
	3		
	5		
	7		
	9		

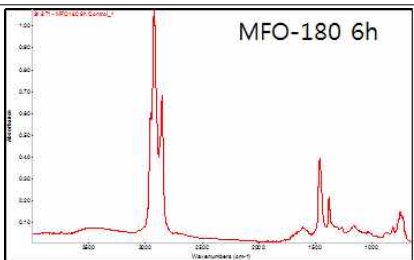
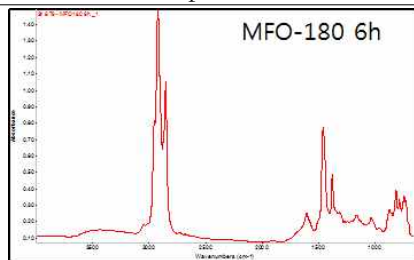
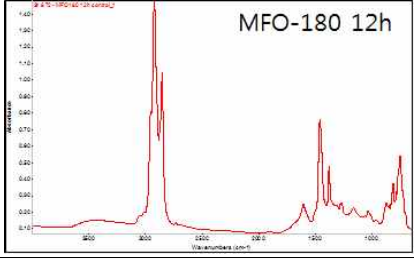
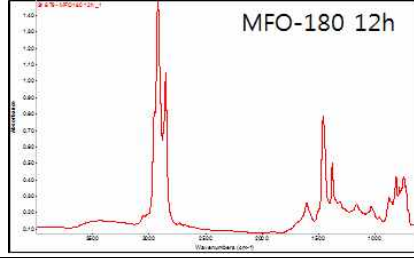
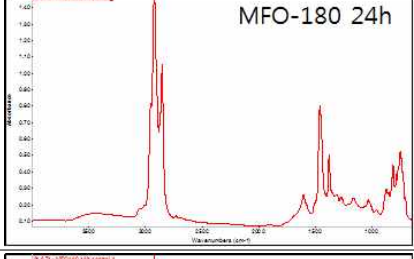
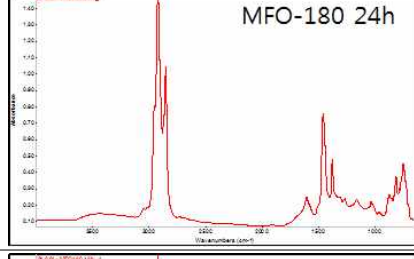
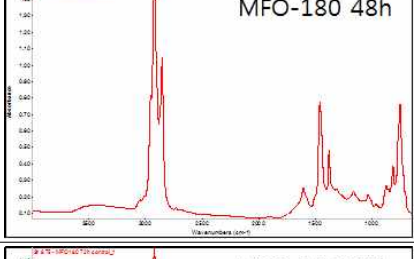
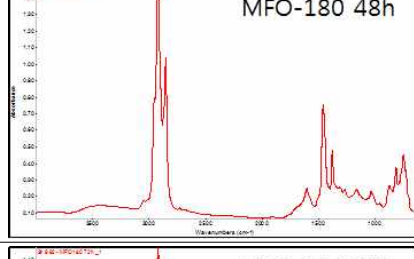
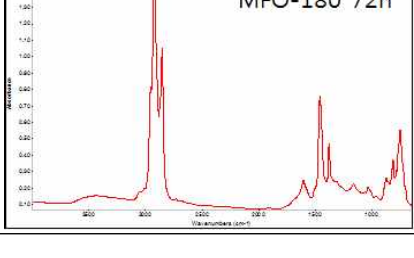
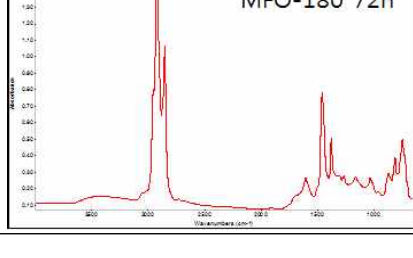
[부록 3] 메소코즘 실험에서 풍화된 유류의 FT-IR 스펙트럼 (동계)



[부록 3] 계속

순번		FT-IR 스펙트럼	
		Control	Exposure
IHC	6		
	7		
	8		
MFO 180	1		
	2		

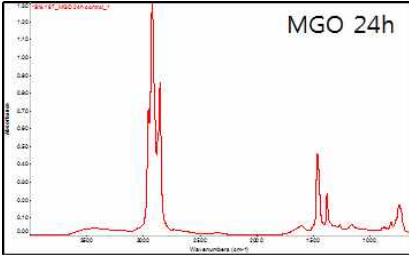
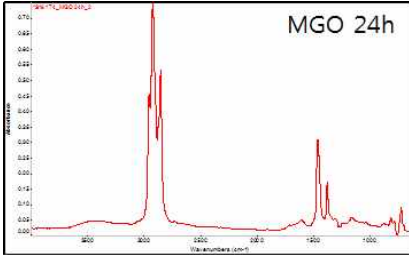
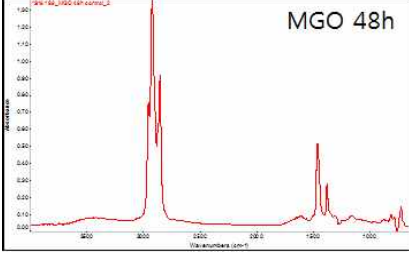
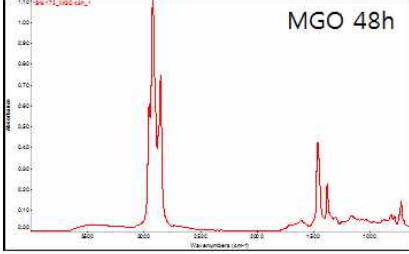
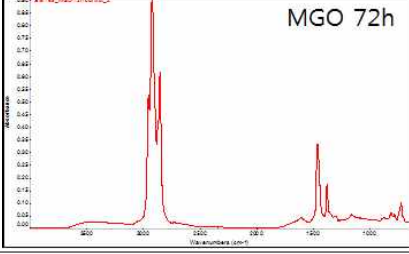
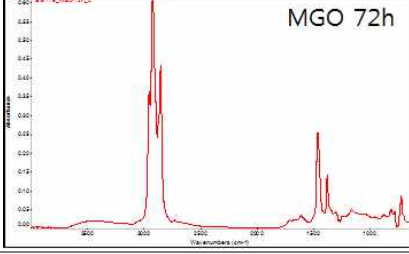
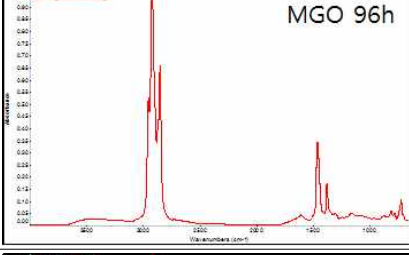
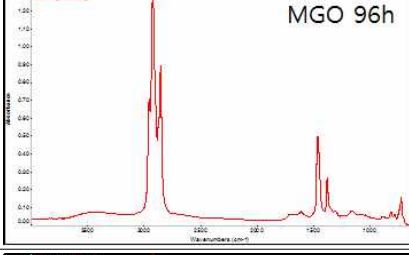
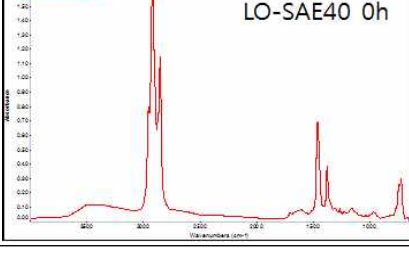
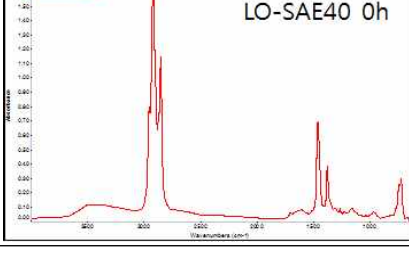
[부록 3] 계속

순번	FT-IR 스펙트럼		
	Control	Exposure	
MFO 180	3		
	4		
	5		
	6		
	7		

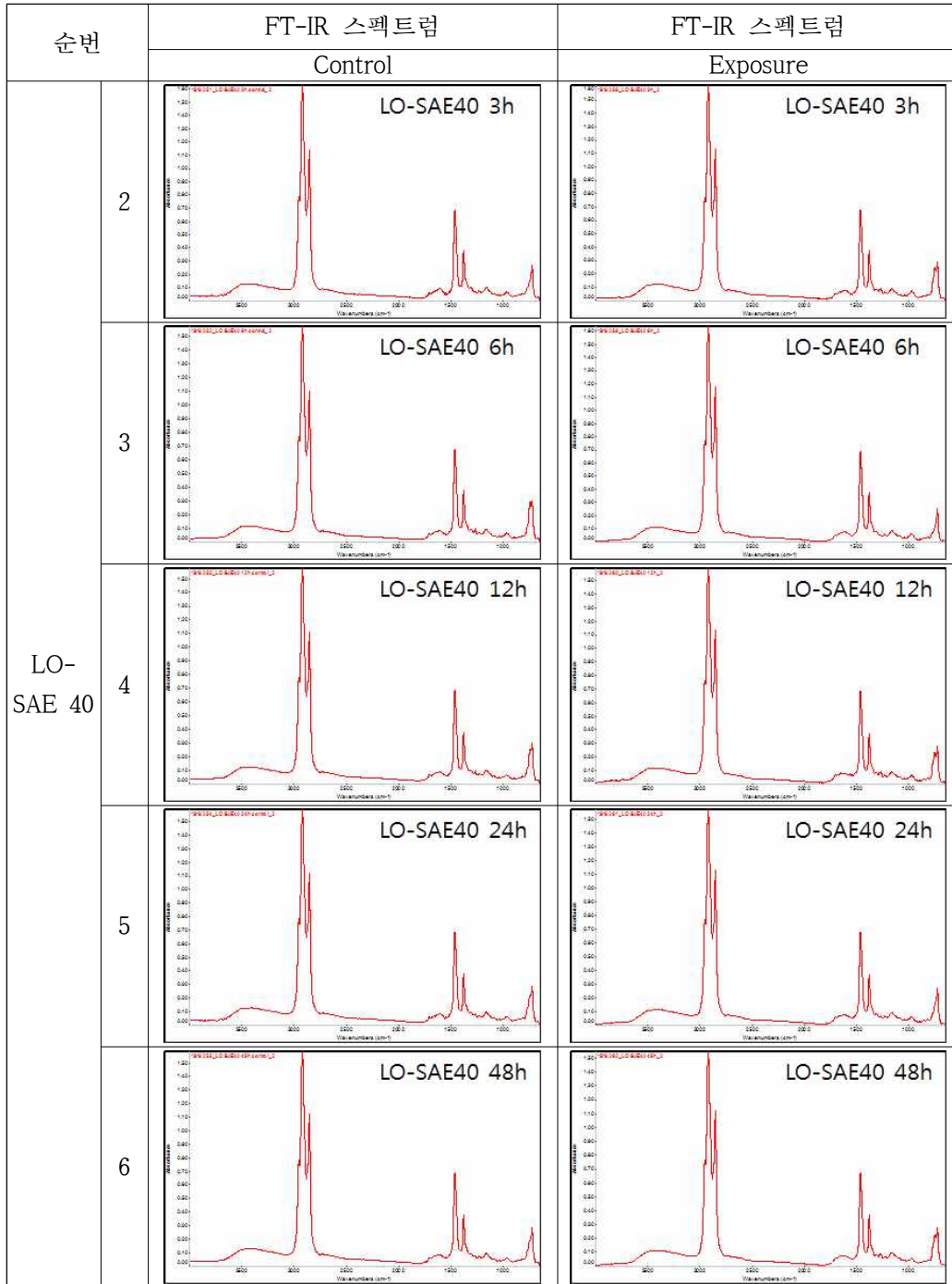
[부록 3] 계속

순번		FT-IR 스펙트럼	
		Control	Exposure
MFO 180	8		
MGO	2		
	4		

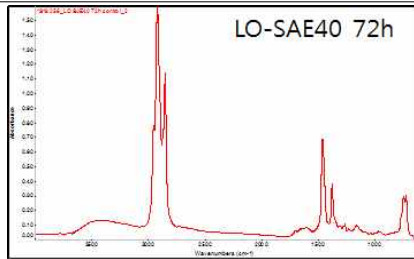
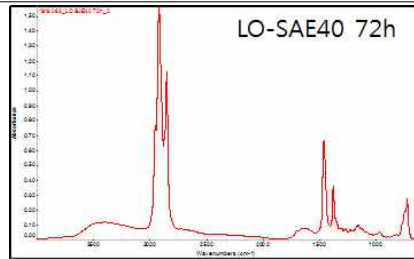
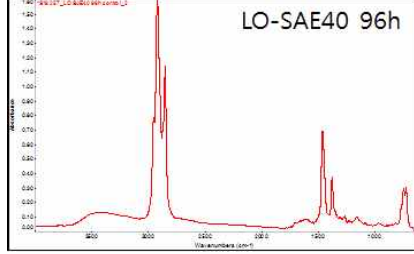
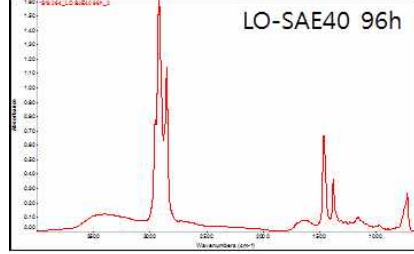
[부록 3] 계속

순번	FT-IR 스펙트럼		
	Control	Exposure	
MGO	5	 <p>MGO 24h</p>	 <p>MGO 24h</p>
	6	 <p>MGO 48h</p>	 <p>MGO 48h</p>
	7	 <p>MGO 72h</p>	 <p>MGO 72h</p>
	8	 <p>MGO 96h</p>	 <p>MGO 96h</p>
LO-SAE 40	1	 <p>LO-SAE40 0h</p>	 <p>LO-SAE40 0h</p>

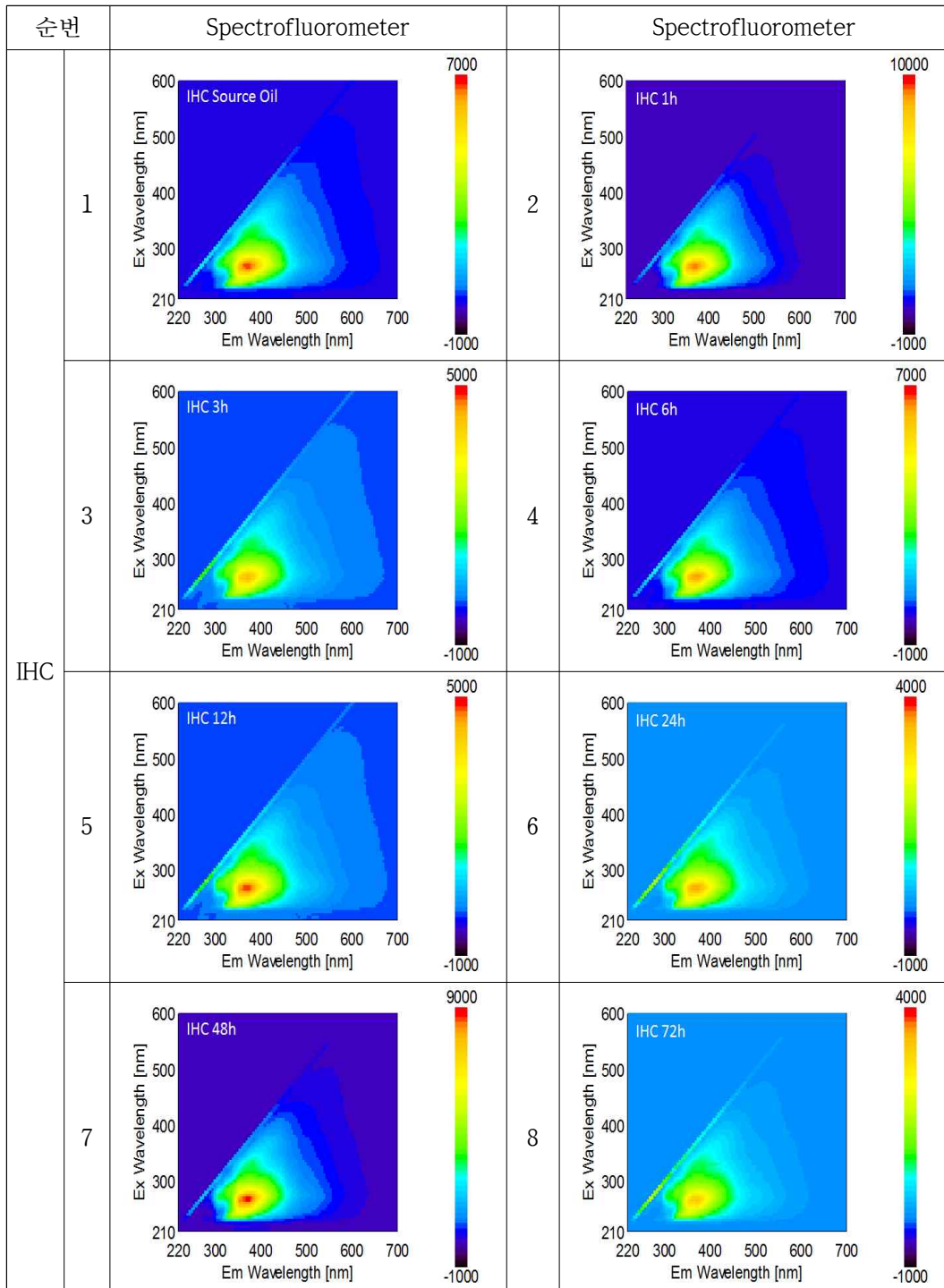
[부록 3] 계속



[부록 3] 계속

순번		FT-IR 스펙트럼	
		Control	Exposure
LO- SAE 40	7	 <p>LO-SAE40 72h</p>	 <p>LO-SAE40 72h</p>
	8	 <p>LO-SAE40 96h</p>	 <p>LO-SAE40 96h</p>

[부록 4] 메소코즘 실험에서 풍화된 유류의 Spectrofluorometer 스펙트럼 (하계)



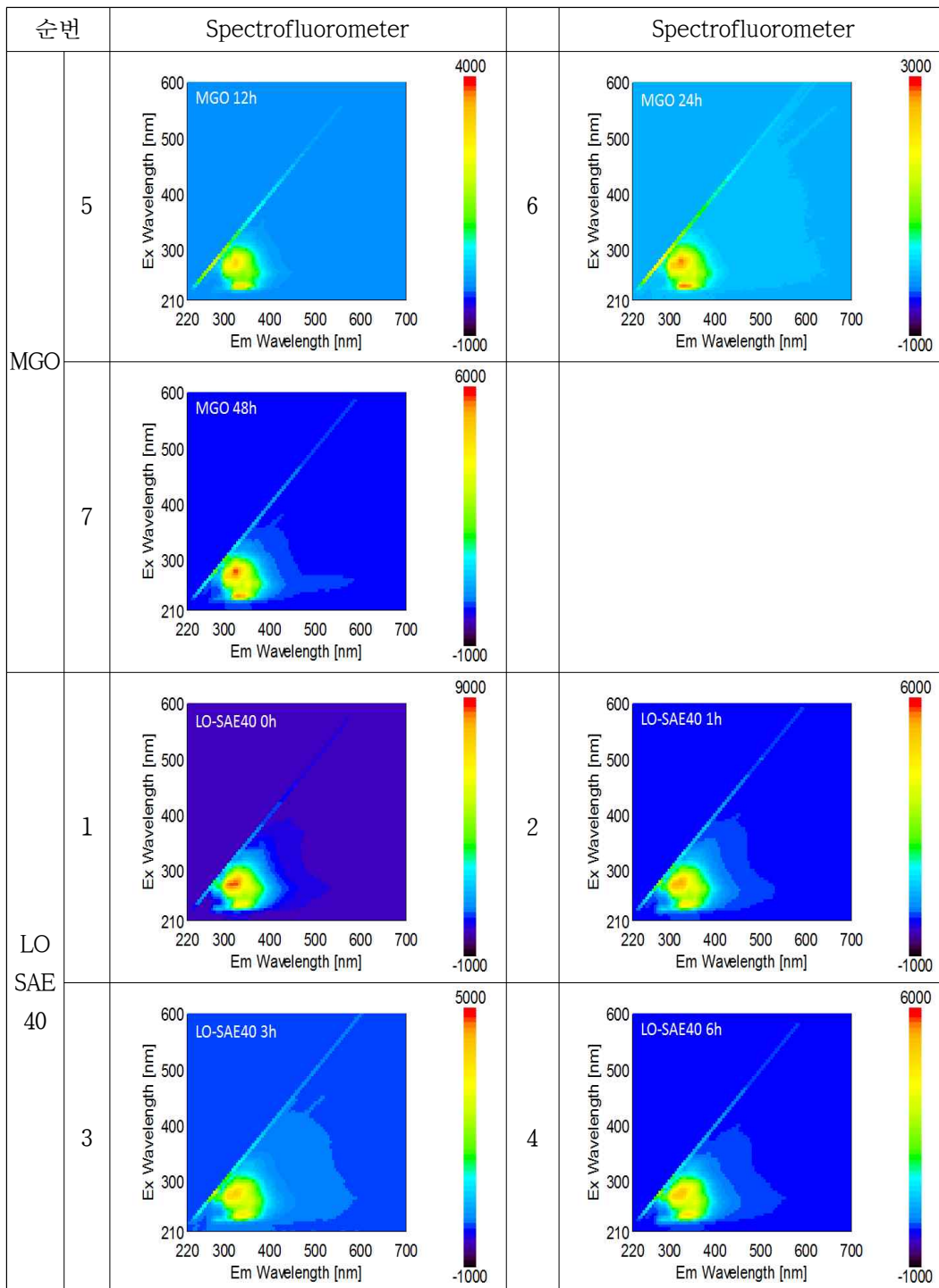
[부록 4] 계속

순번		Spectrofluorometer		Spectrofluorometer
IHC	9			
	1		2	
MFO 180	3		4	
	5		6	

[부록 4] 계속

순번		Spectrofluorometer		
MFO 180	7	<p>MFO-180 48h</p>	8	<p>MFO-180 72h</p>
	9	<p>MFO-180 96h</p>		
MGO	1	<p>MGO 0h</p>	2	<p>MGO 1h</p>
	3	<p>MGO 3h</p>	4	<p>MGO 6h</p>

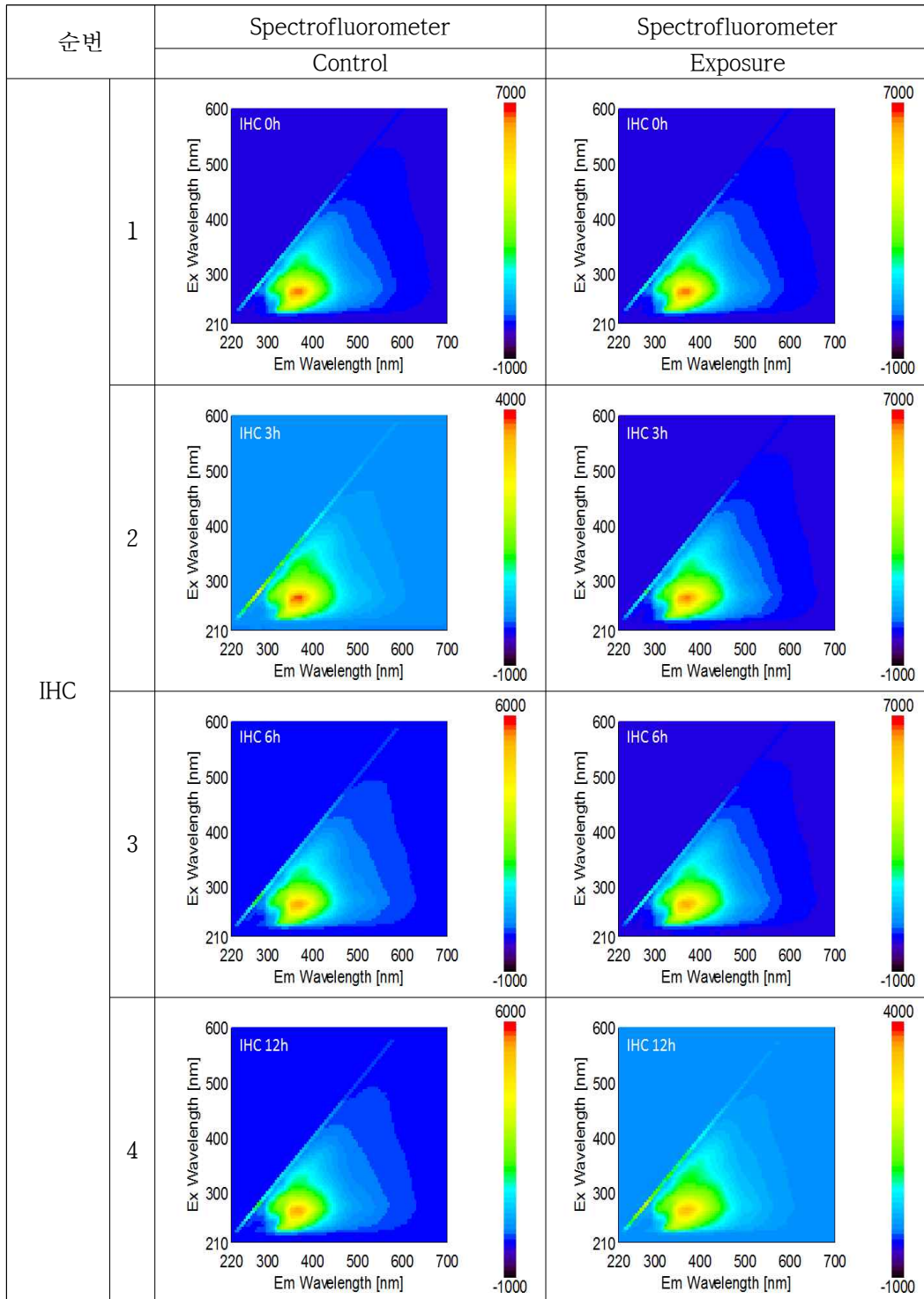
[부록 4] 계속



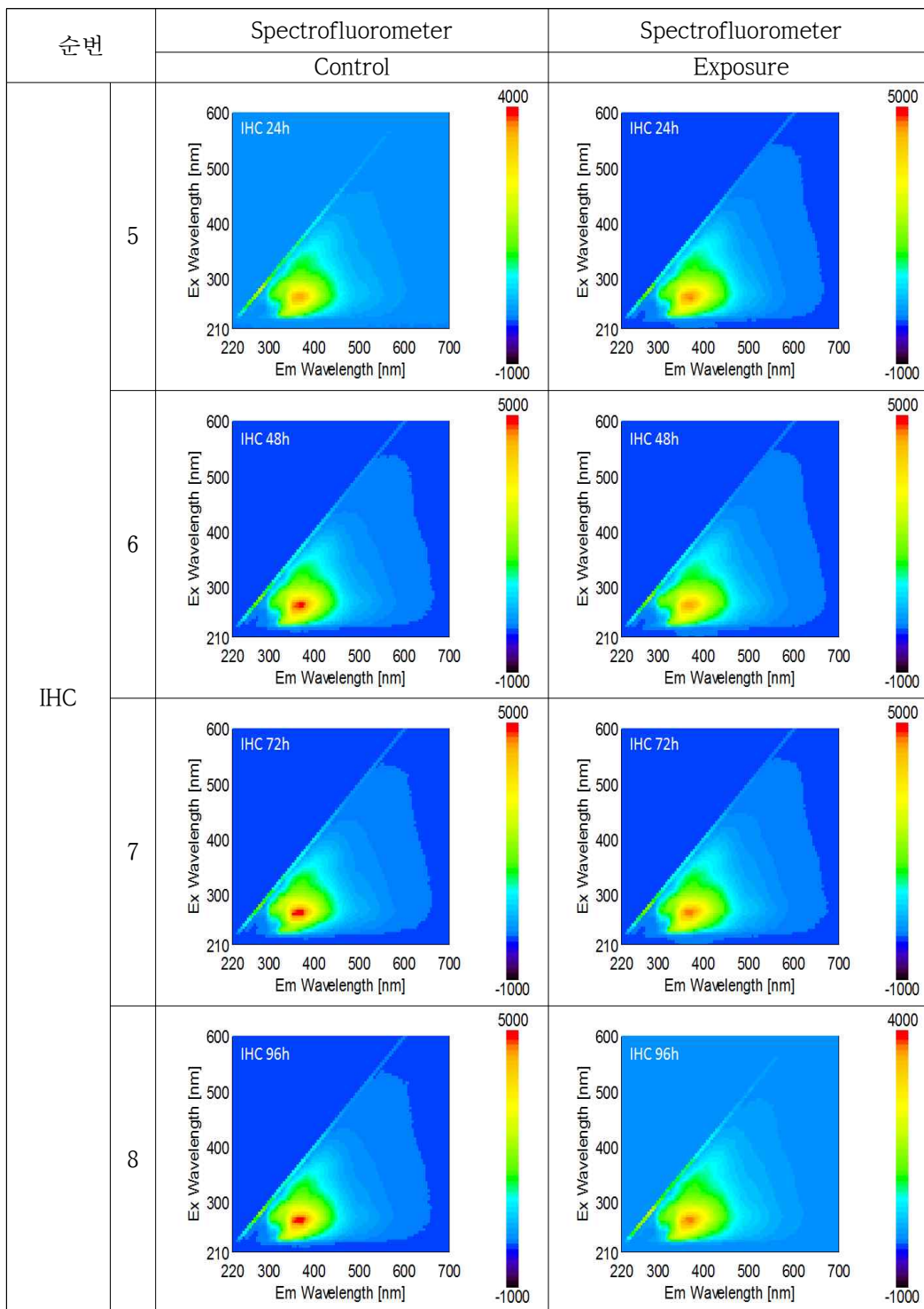
[부록 4] 계속

순번		Spectrofluorometer		Spectrofluorometer
LO SAE 40	5	<p>LO-SAE40 12h</p>	6	<p>LO-SAE40 24h</p>
	7	<p>LO-SAE40 48h</p>	8	<p>LO-SAE40 72h</p>
	9	<p>LO-SAE40 96h</p>		

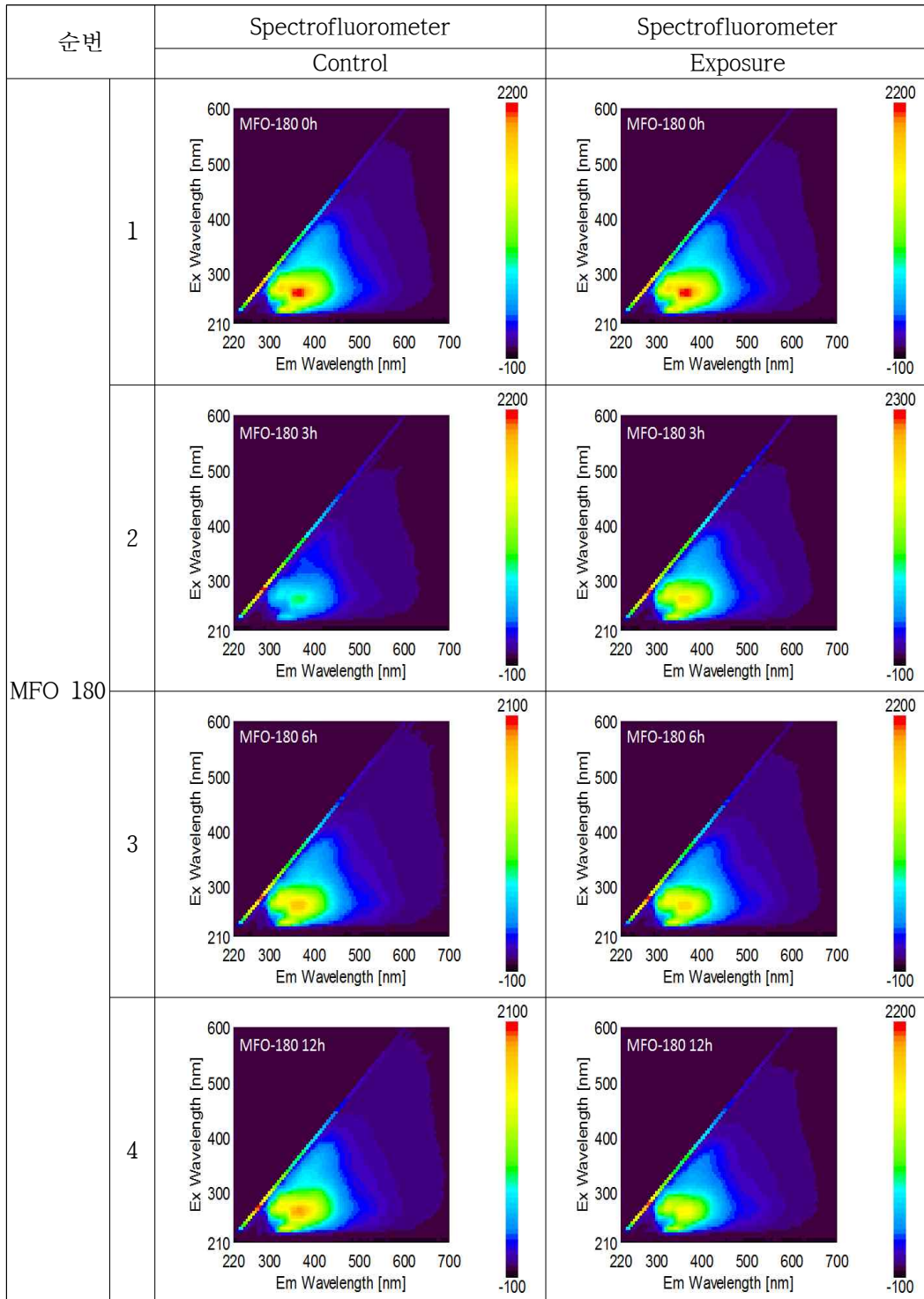
[부록 4] 메소코즘 실험에서 풍화된 유류의 Spectrofluorometer 스펙트럼 (동계)



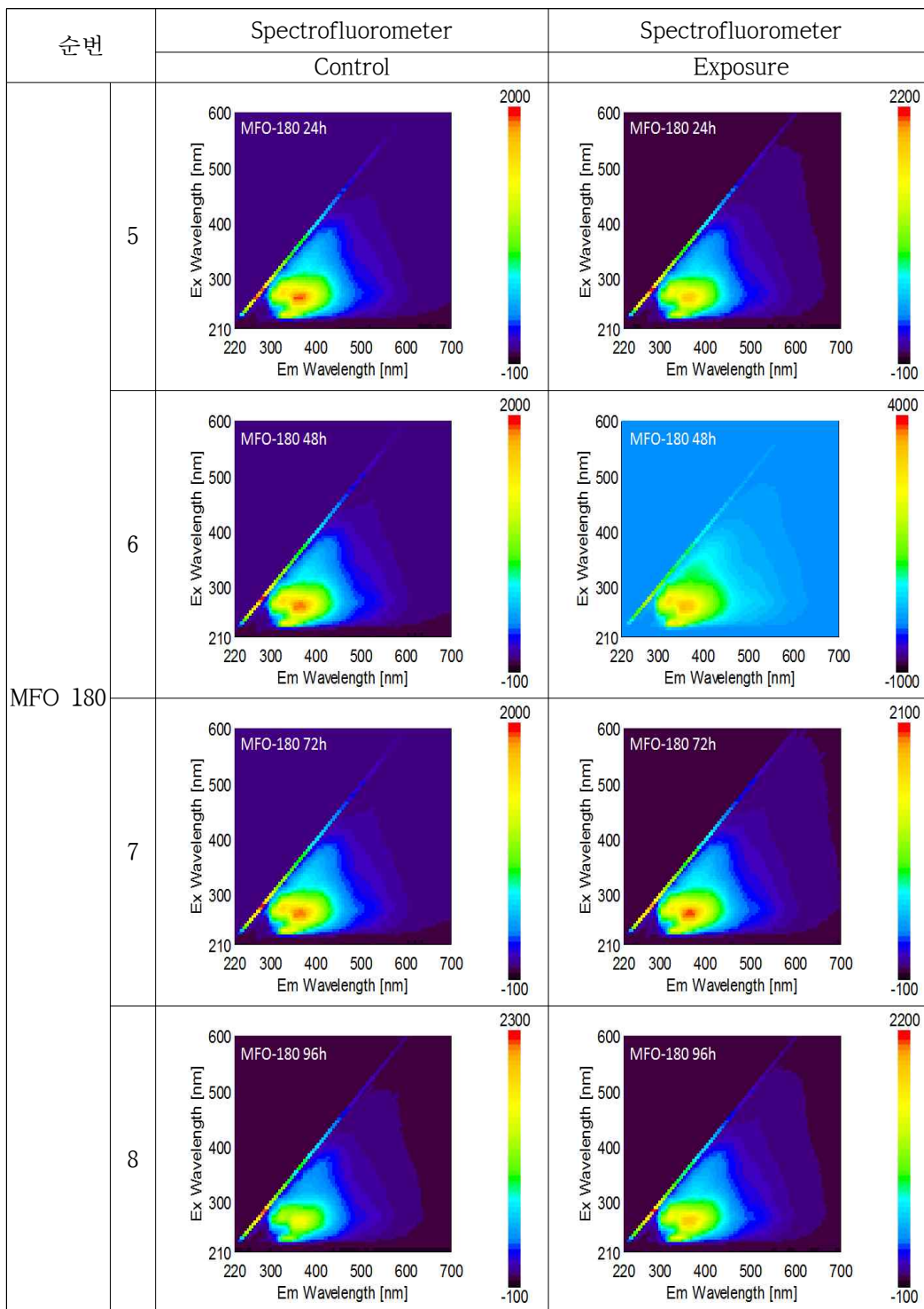
[부록 4] 계속



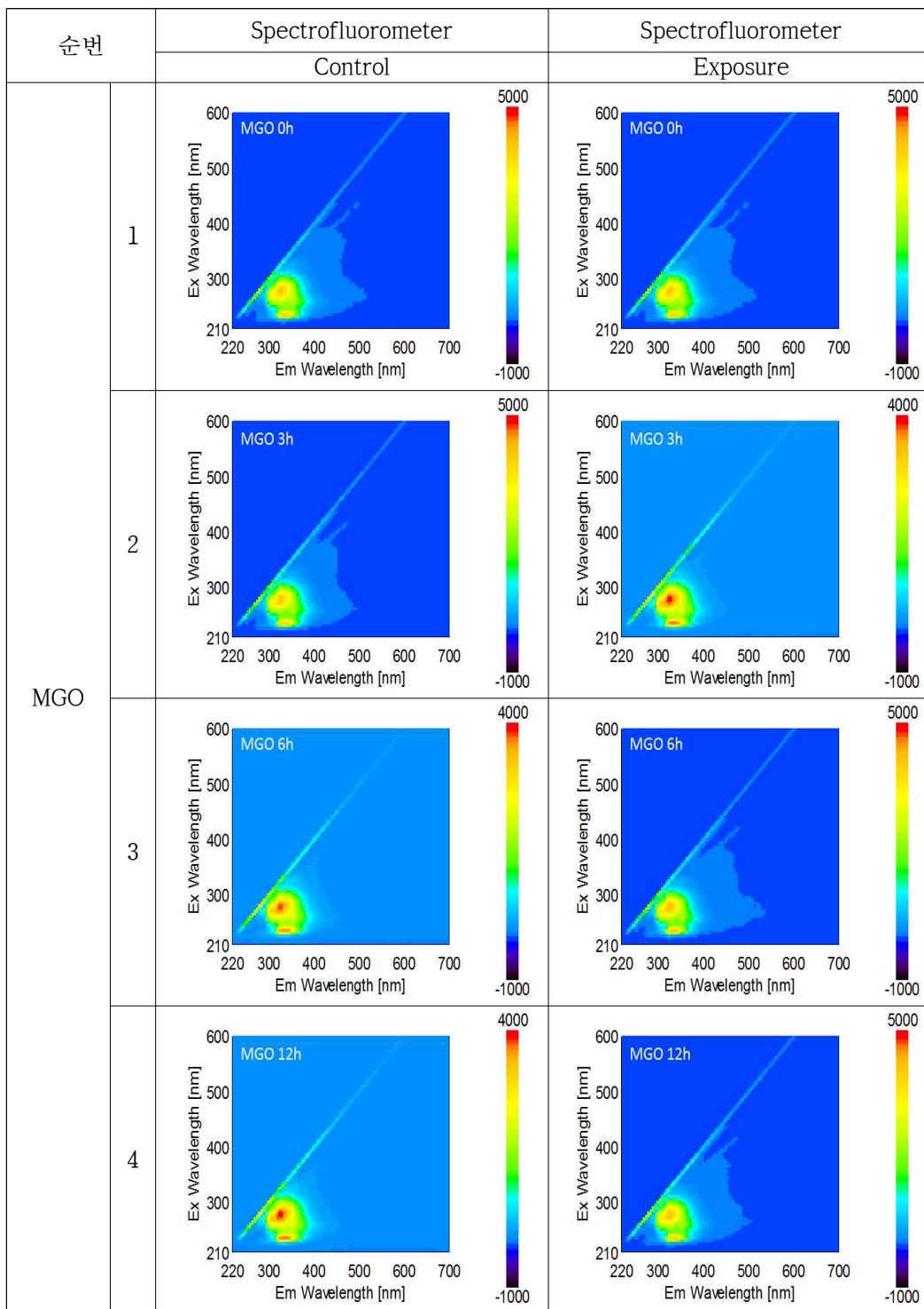
[부록 4] 계속



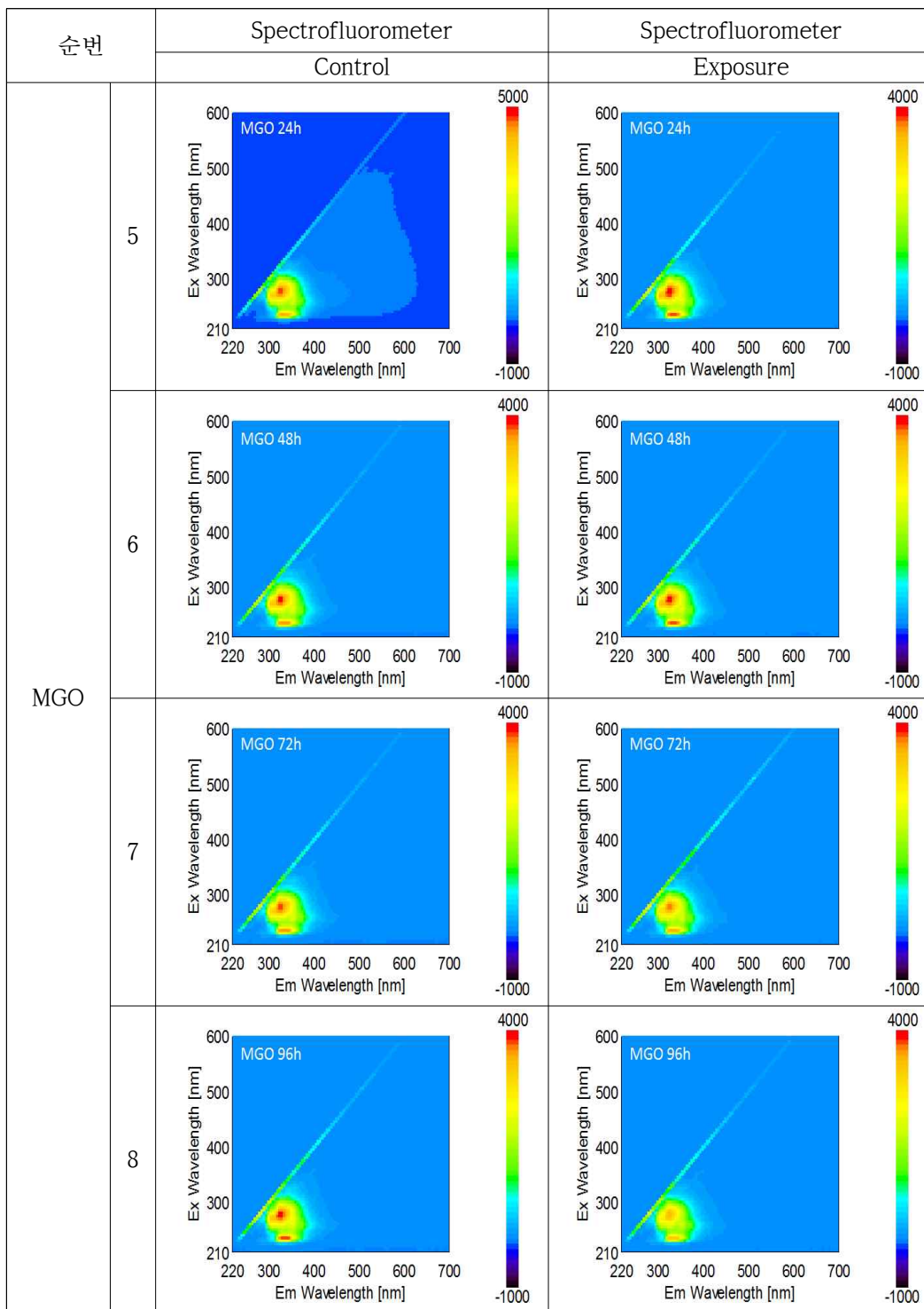
[부록 4] 계속



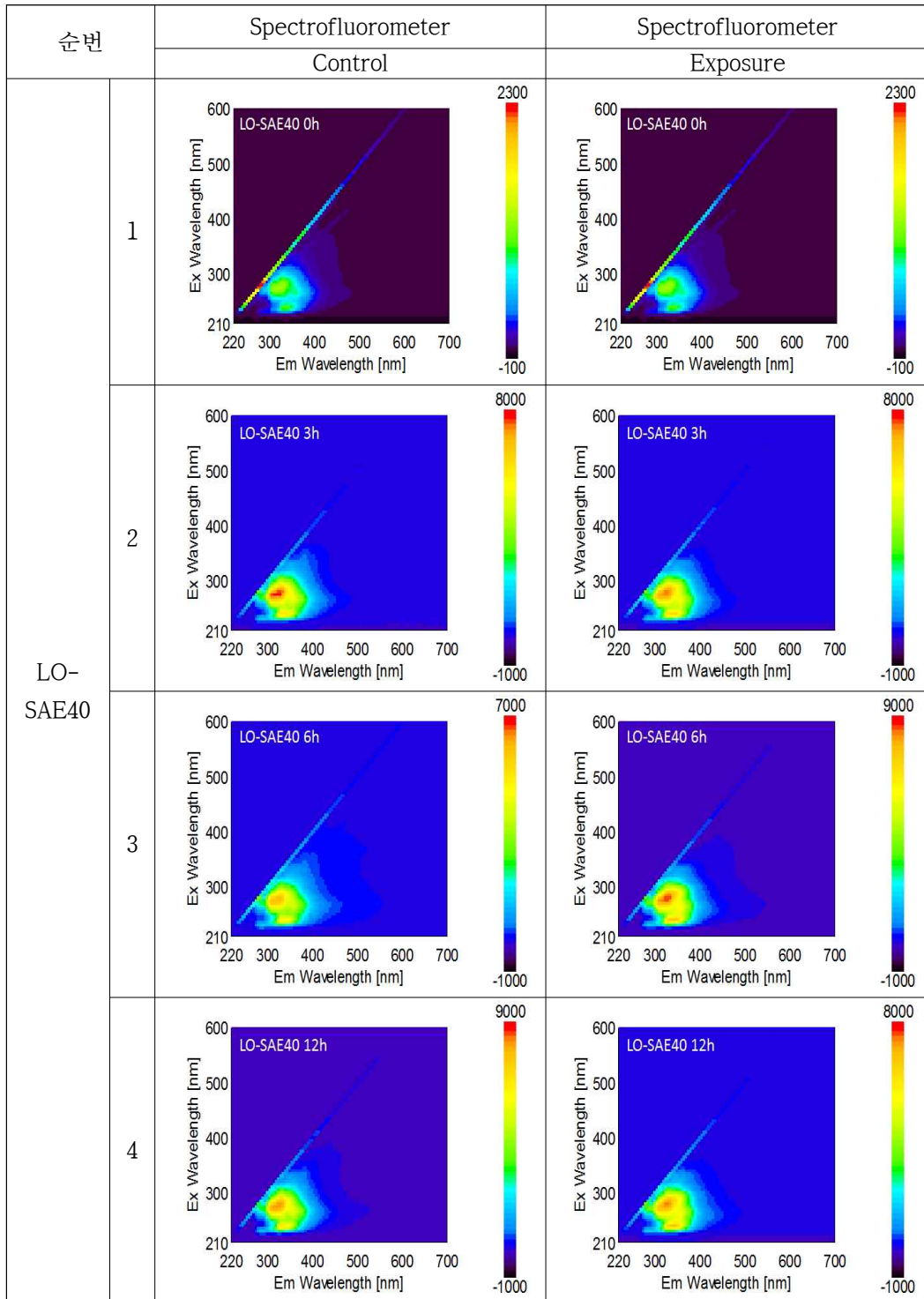
[부록 4] 계속



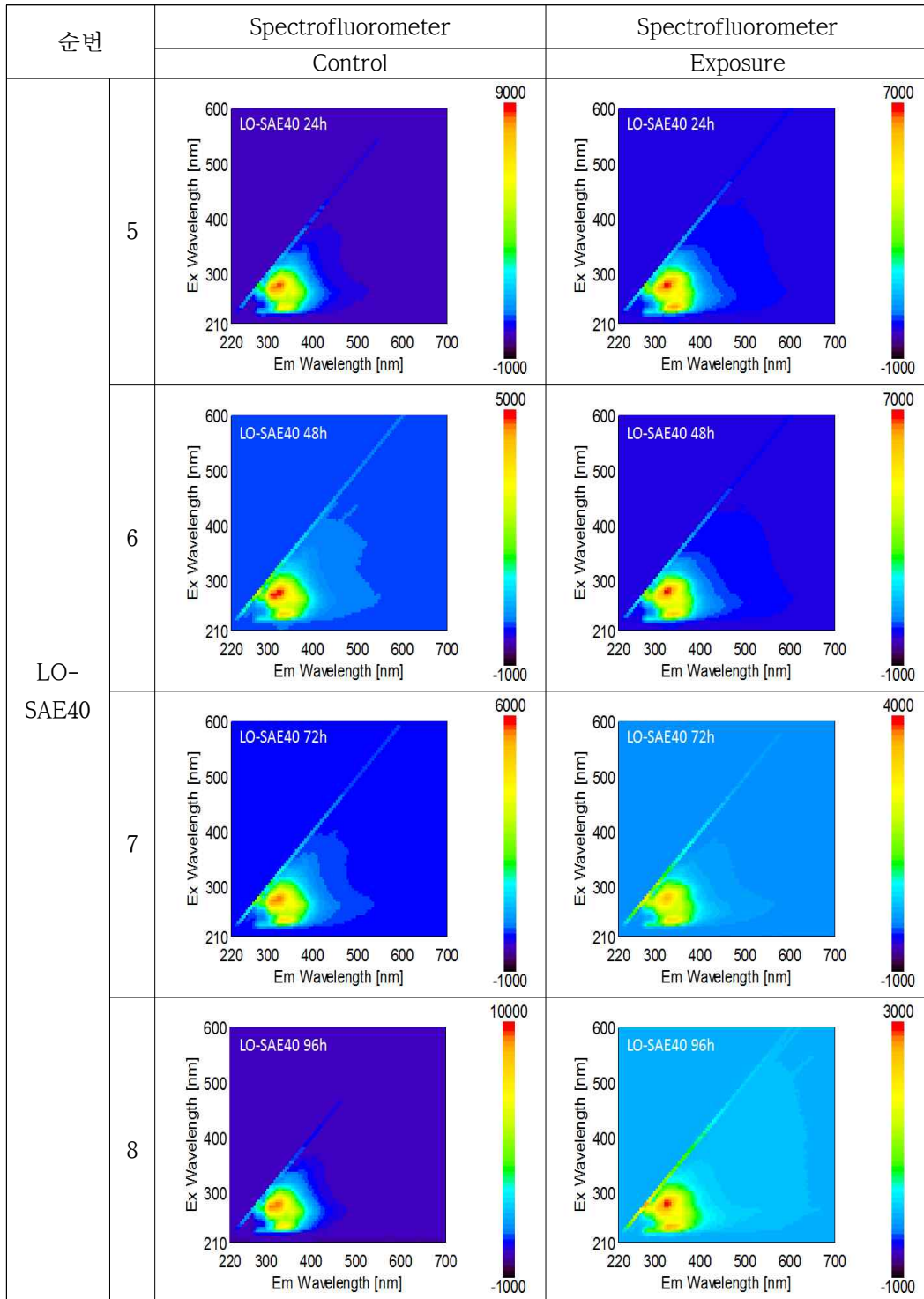
[부록 4] 계속



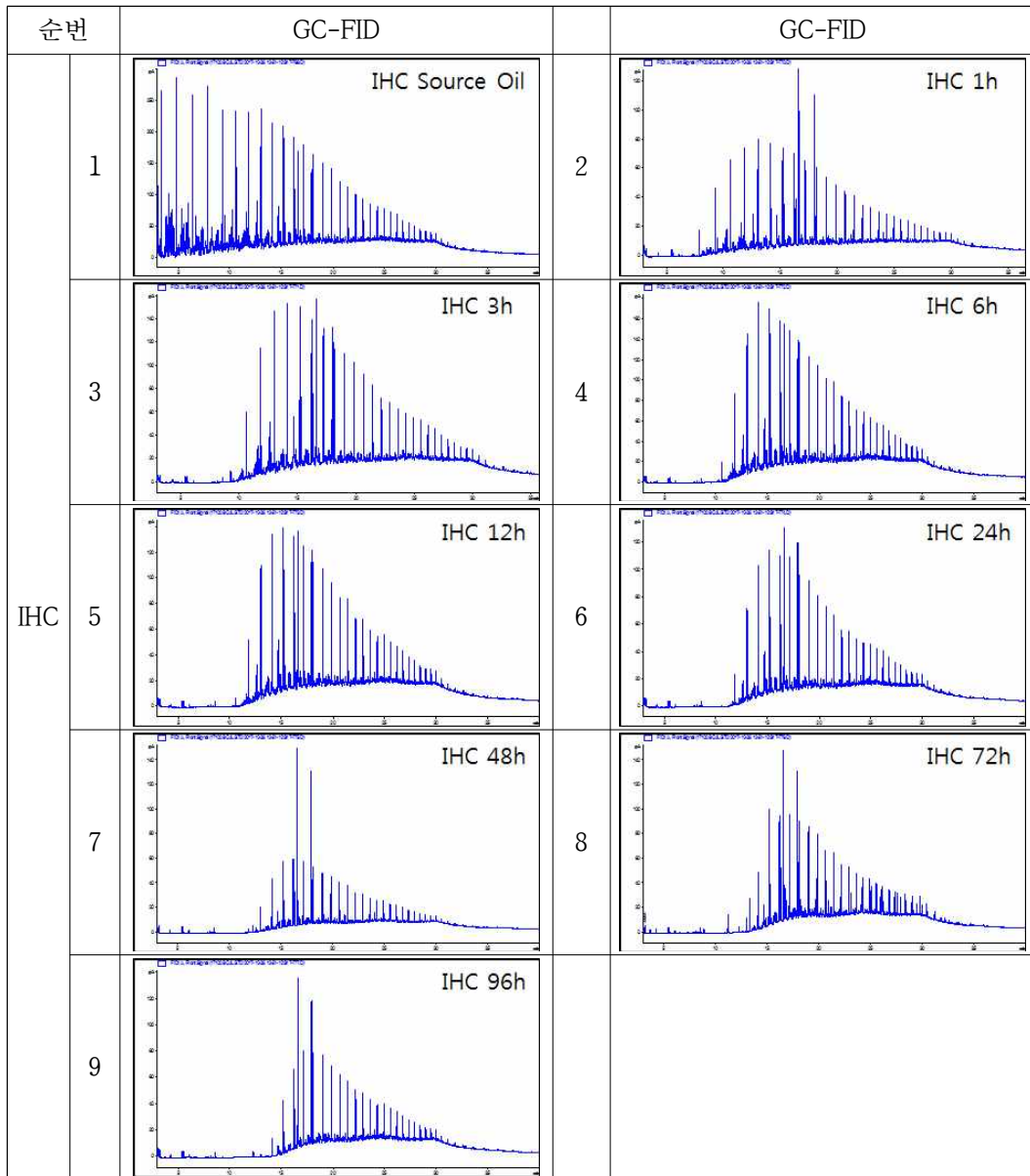
[부록 4] 계속



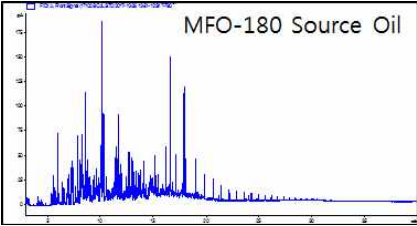
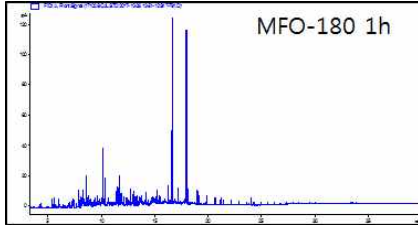
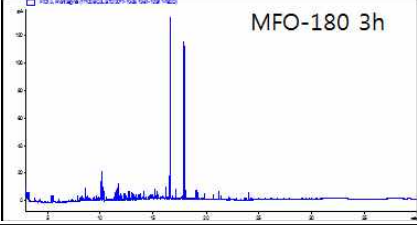
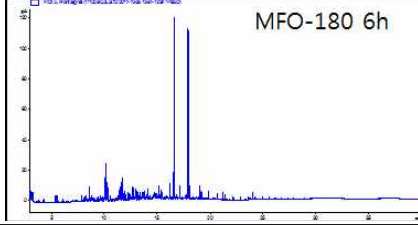
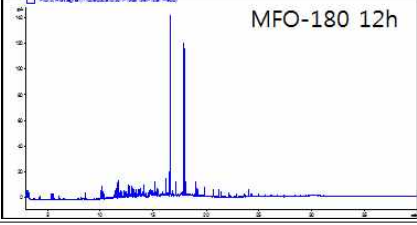
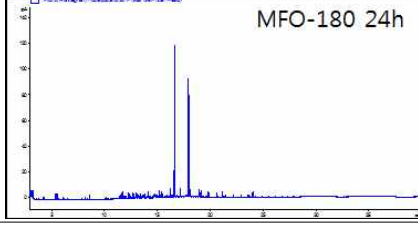
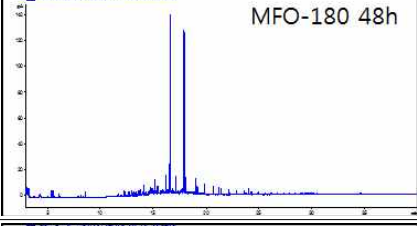
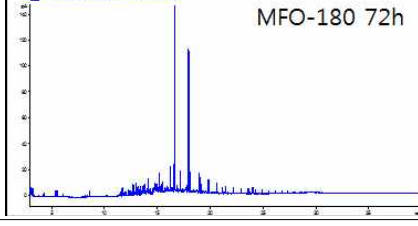
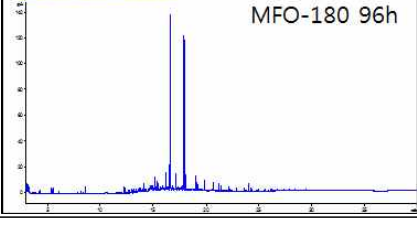
[부록 4] 계속



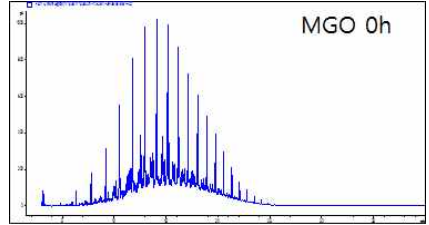
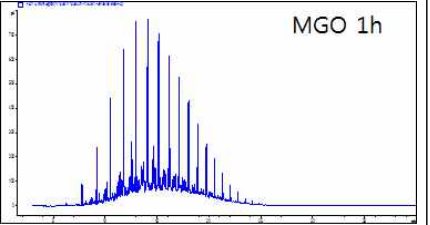
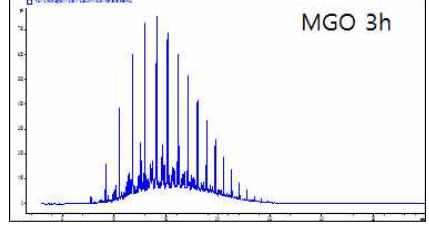
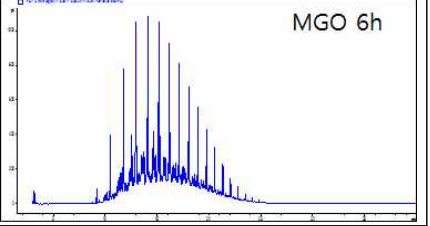
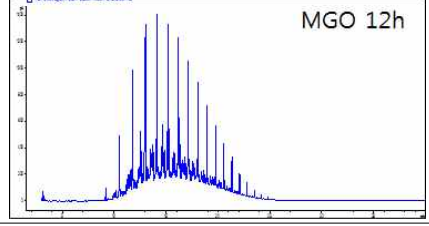
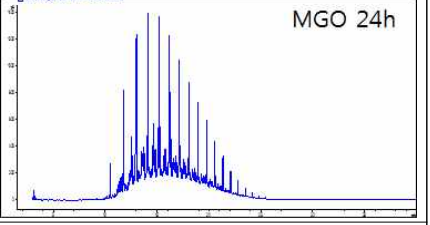
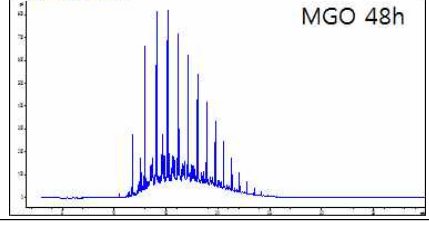
[부록 5] 메소코즘 실험에서 풍화된 유류의 GC/FID 크로마토그램 (하계)



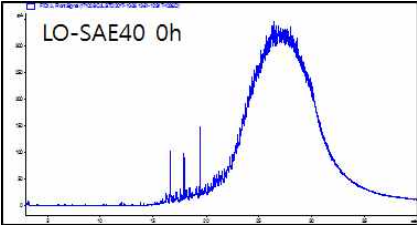
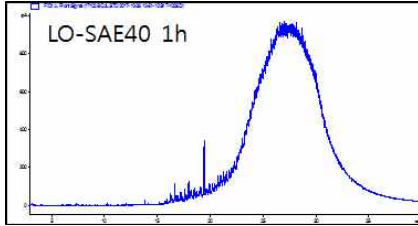
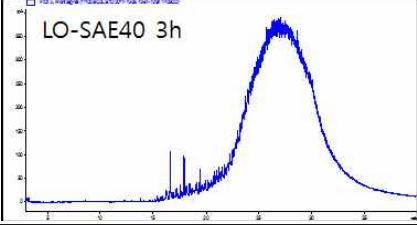
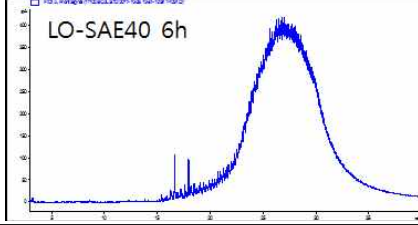
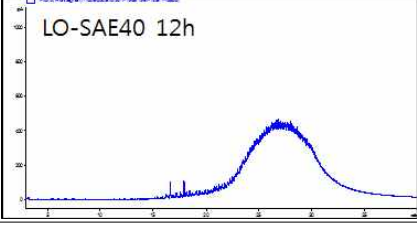
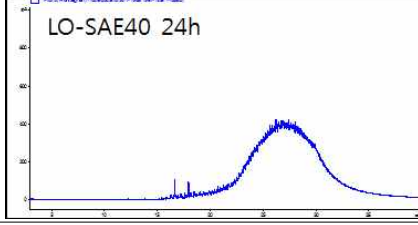
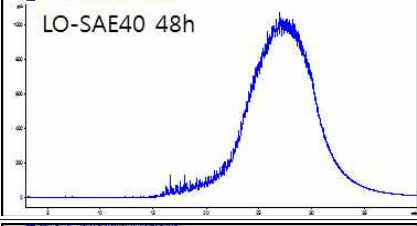
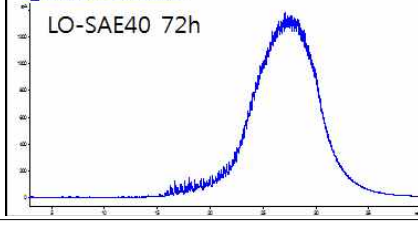
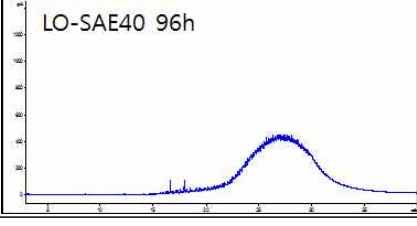
[부록 5] 계속

순번	GC-FID	GC-FID
MFO 180	1 	2 
	3 	4 
	5 	6 
	7 	8 
	9 	

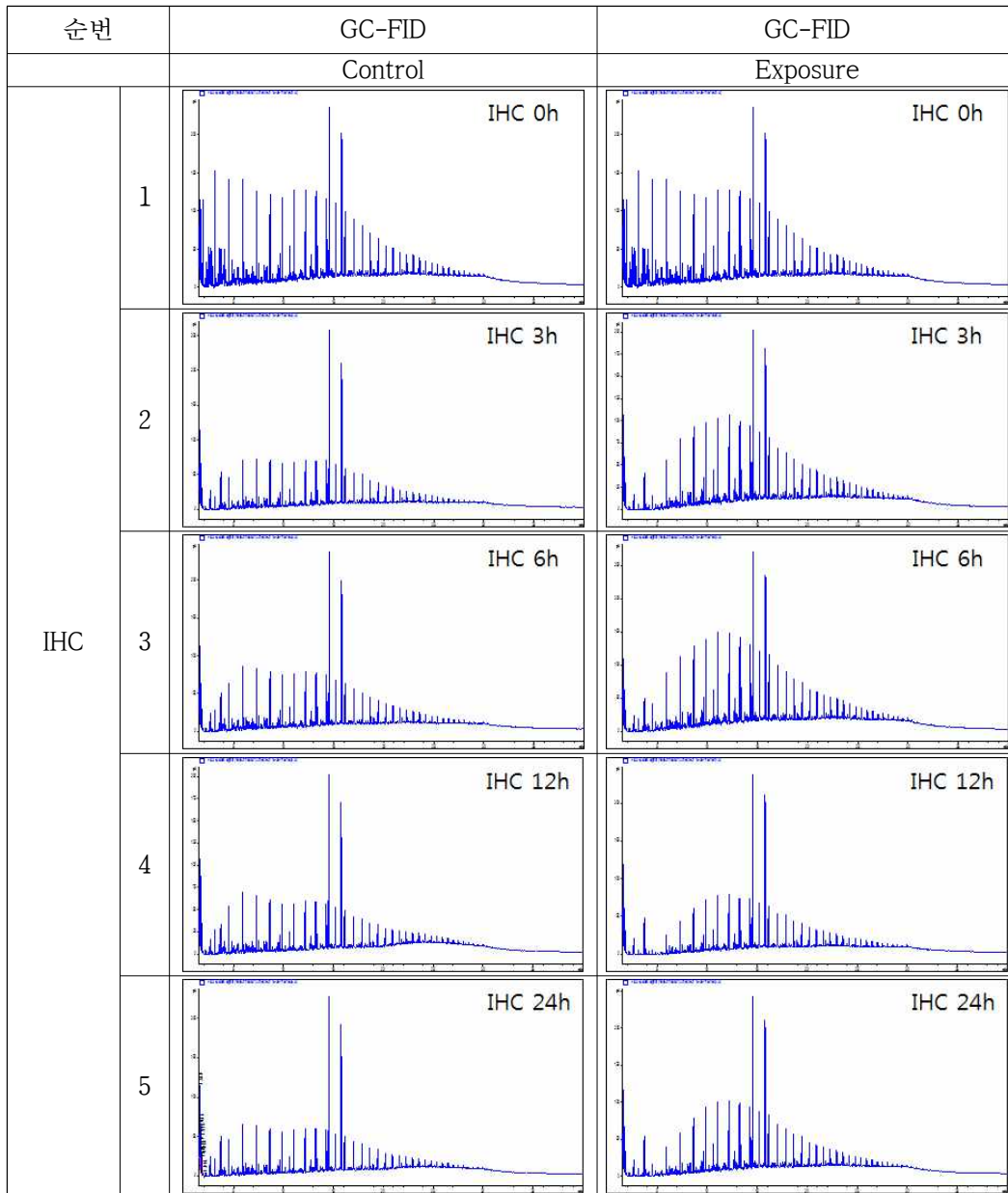
[부록 5] 계속

순번		GC-FID	GC-FID
MGO	1	 MGO 0h	 MGO 1h
	3	 MGO 3h	 MGO 6h
	5	 MGO 12h	 MGO 24h
	7	 MGO 48h	

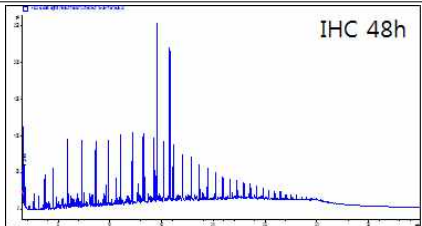
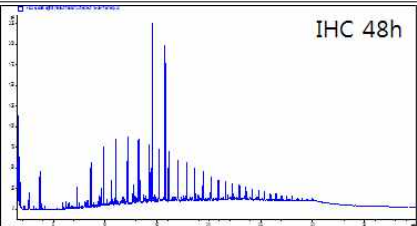
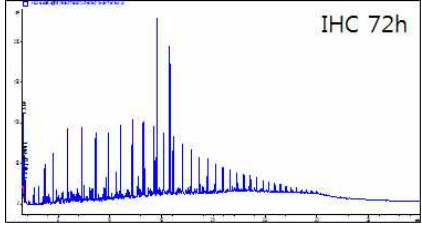
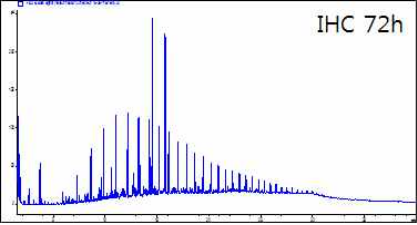
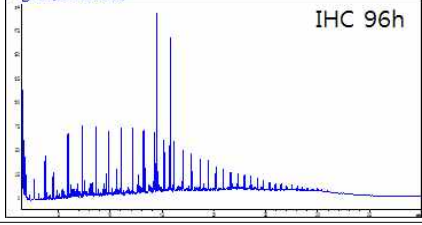
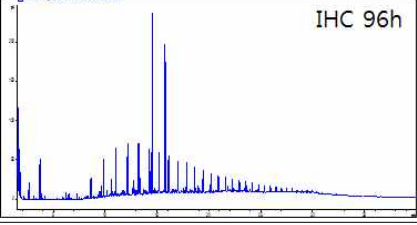
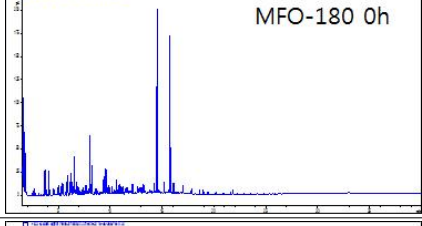
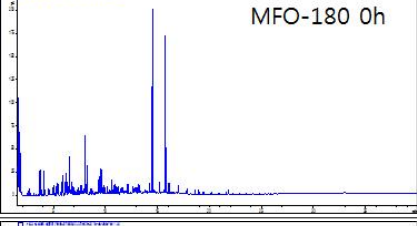
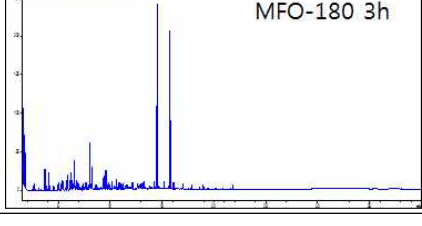
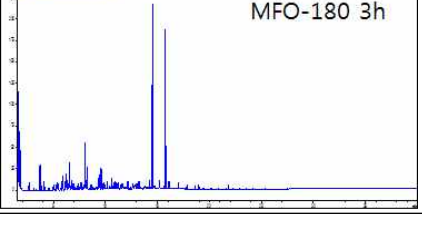
[부록 5] 계속

순번		GC-FID	GC-FID
LO SAE 40	1		
	3		
	5		
	7		
	9		

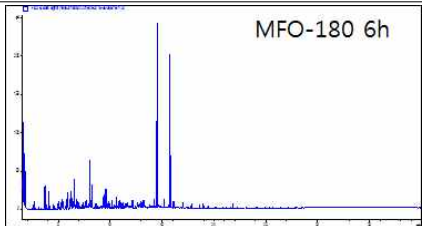
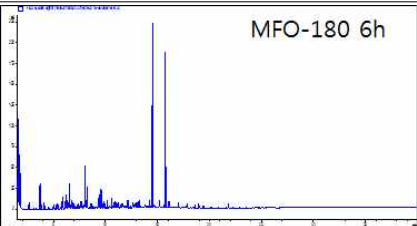
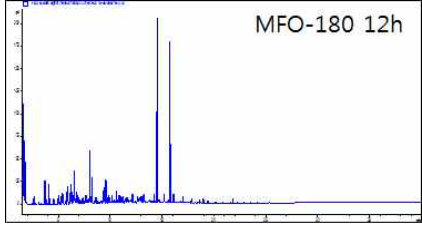
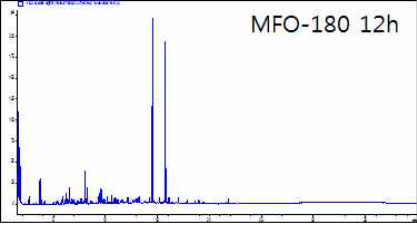
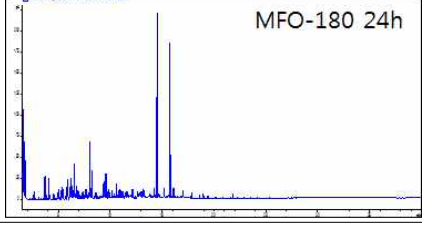
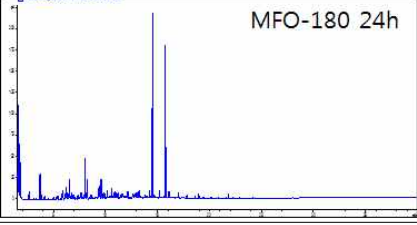
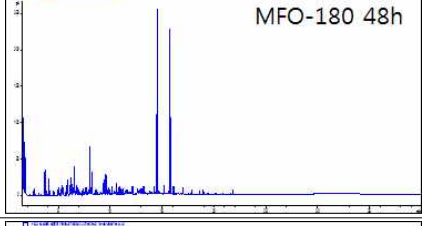
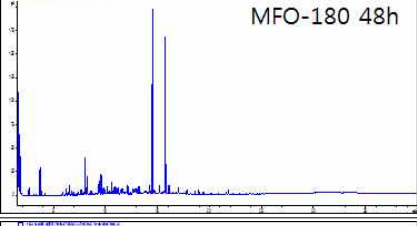
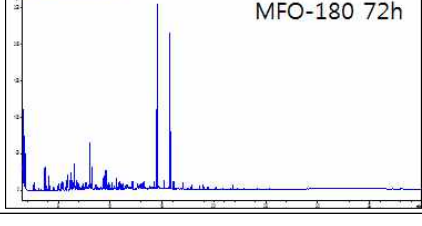
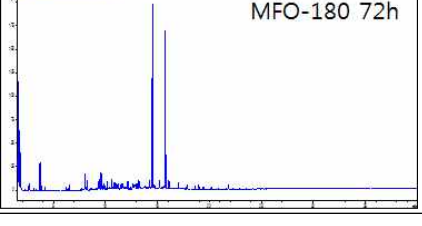
[부록 5] 메소코즘 실험에서 풍화된 유류의 GC/FID 크로마토그램 (동계)



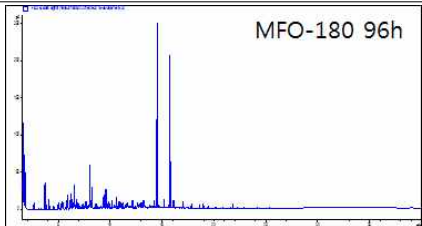
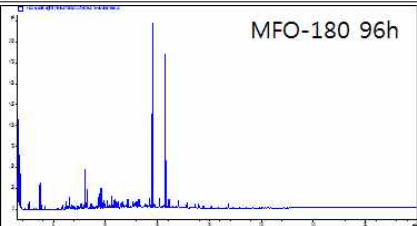
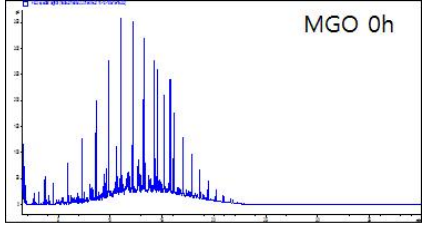
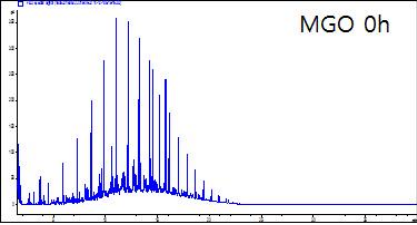
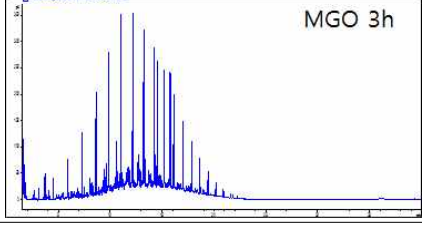
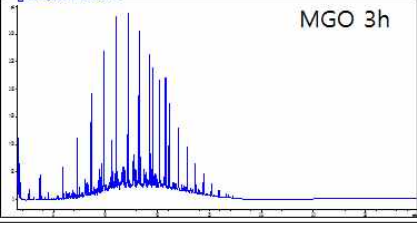
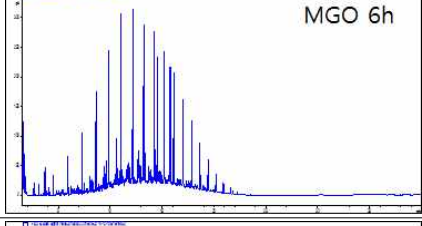
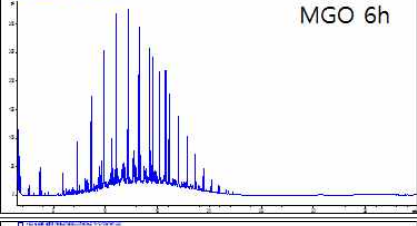
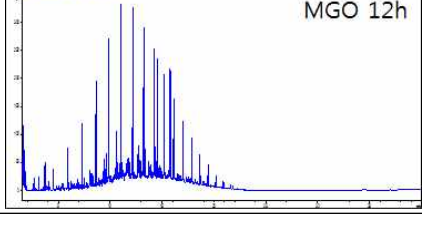
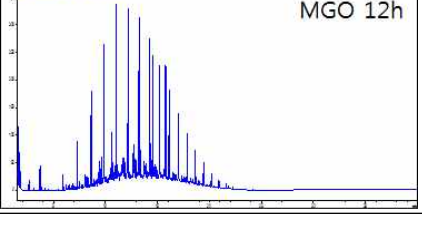
[부록 5] 계속

순번		GC-FID	GC-FID
		Control	Exposure
IHC	6		
	7		
	8		
MFO 180	1		
	2		

[부록 5] 계속

순번		GC-FID Control	GC-FID Exposure
MFO 180	3		
	4		
	5		
	6		
	7		

[부록 5] 계속

순번		GC-FID Control	GC-FID Exposure
MFO 180	8		
MGO	1		
	2		
	3		
	4		

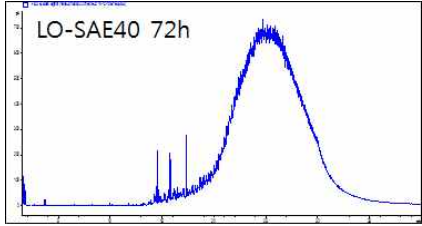
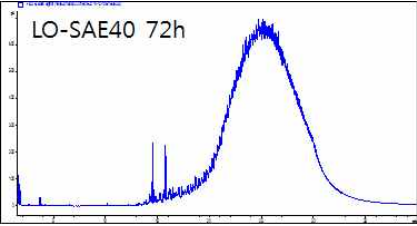
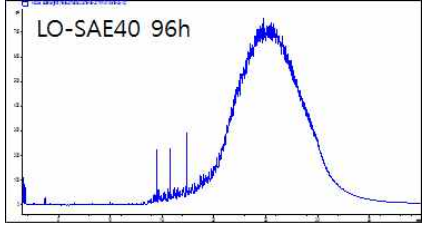
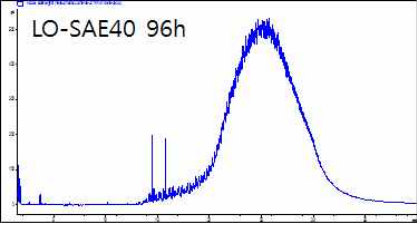
[부록 5] 계속

순번		GC-FID Control	GC-FID Exposure
MGO	5		
	6		
	7		
	8		
LO-SAE40	1		

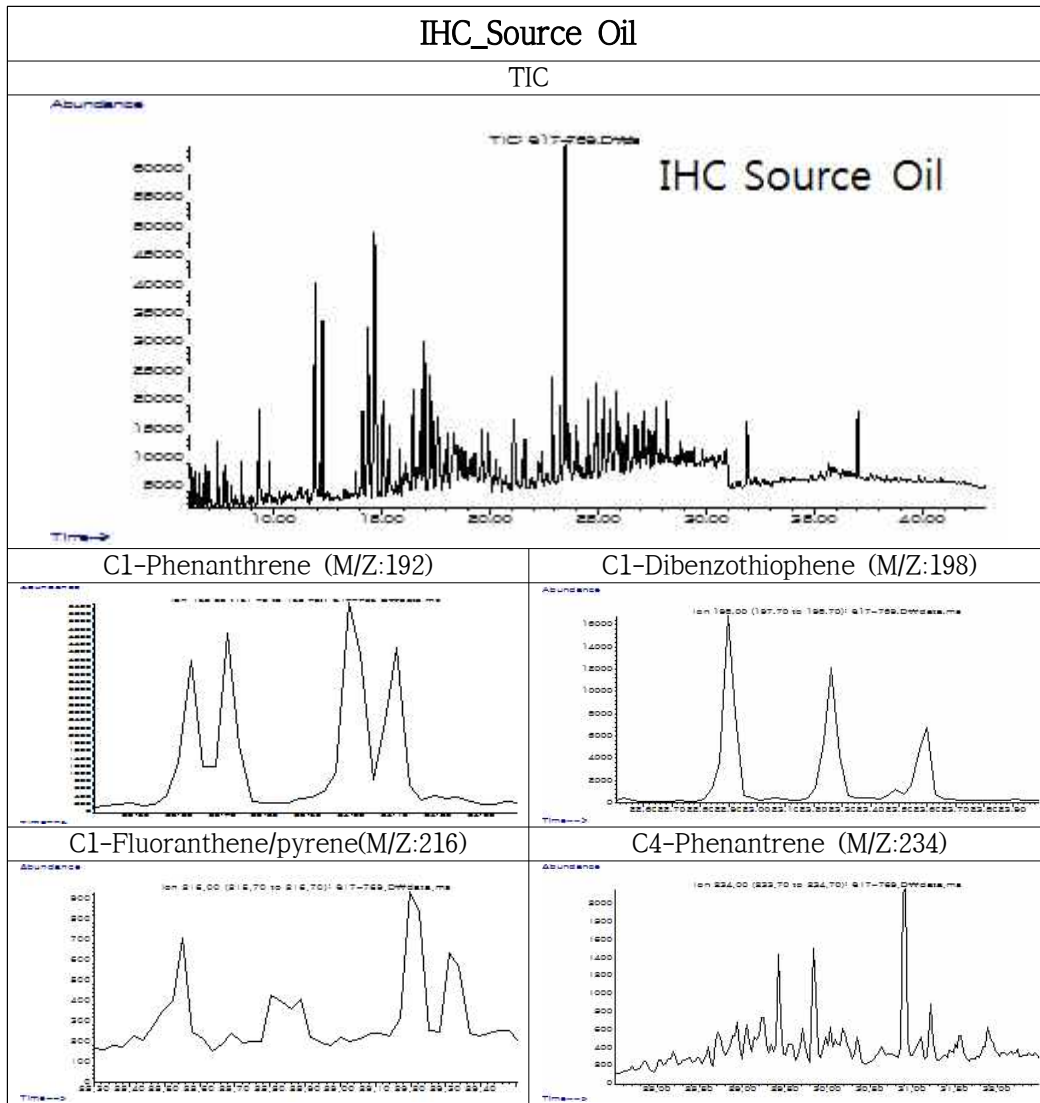
[부록 5] 계속

순번		GC-FID Control	GC-FID Exposure
LO- SAE40	2		
	3		
	4		
	5		
	6		

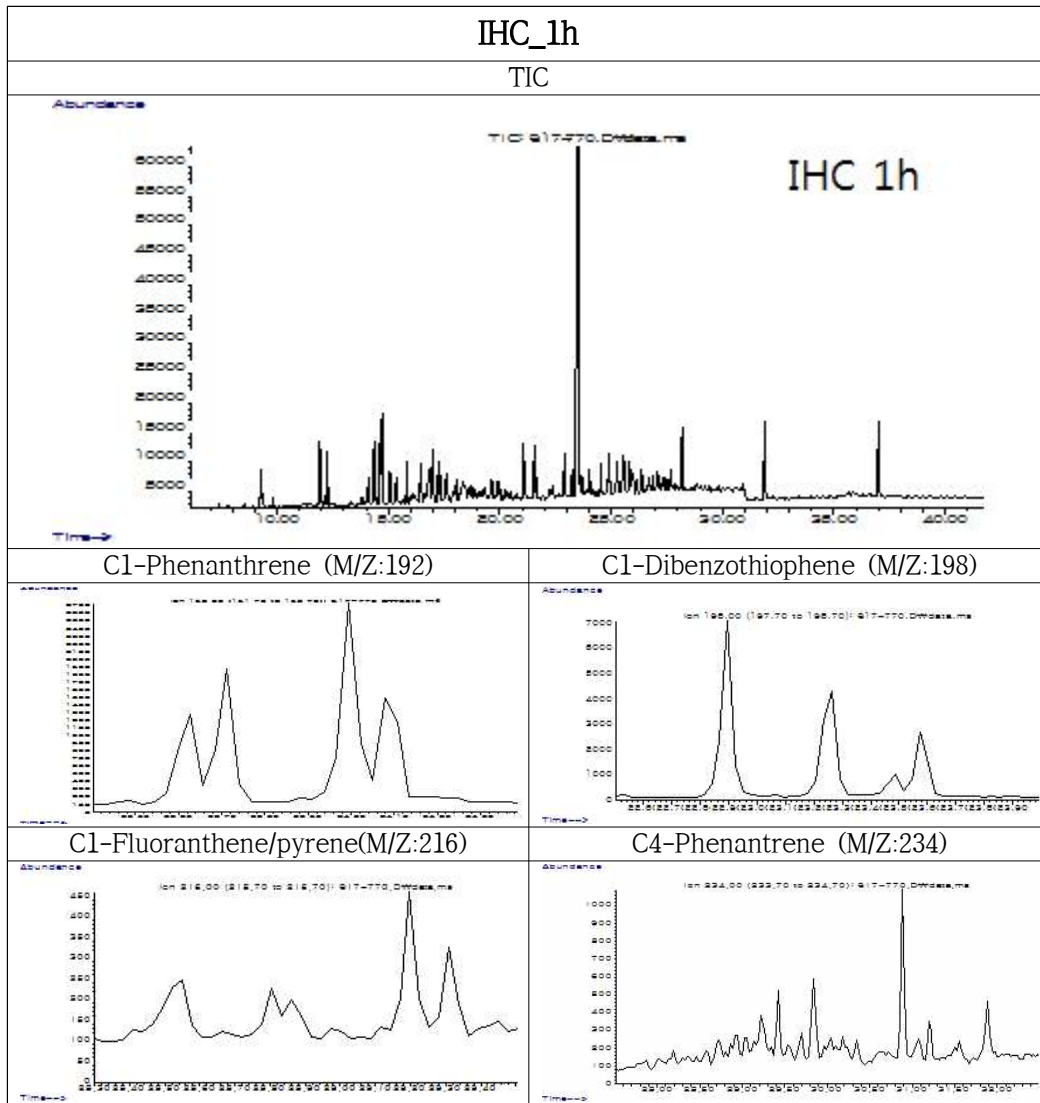
[부록 5] 계속

순번		GC-FID	GC-FID
		Control	Exposure
LO-SAE40	7		
	8		

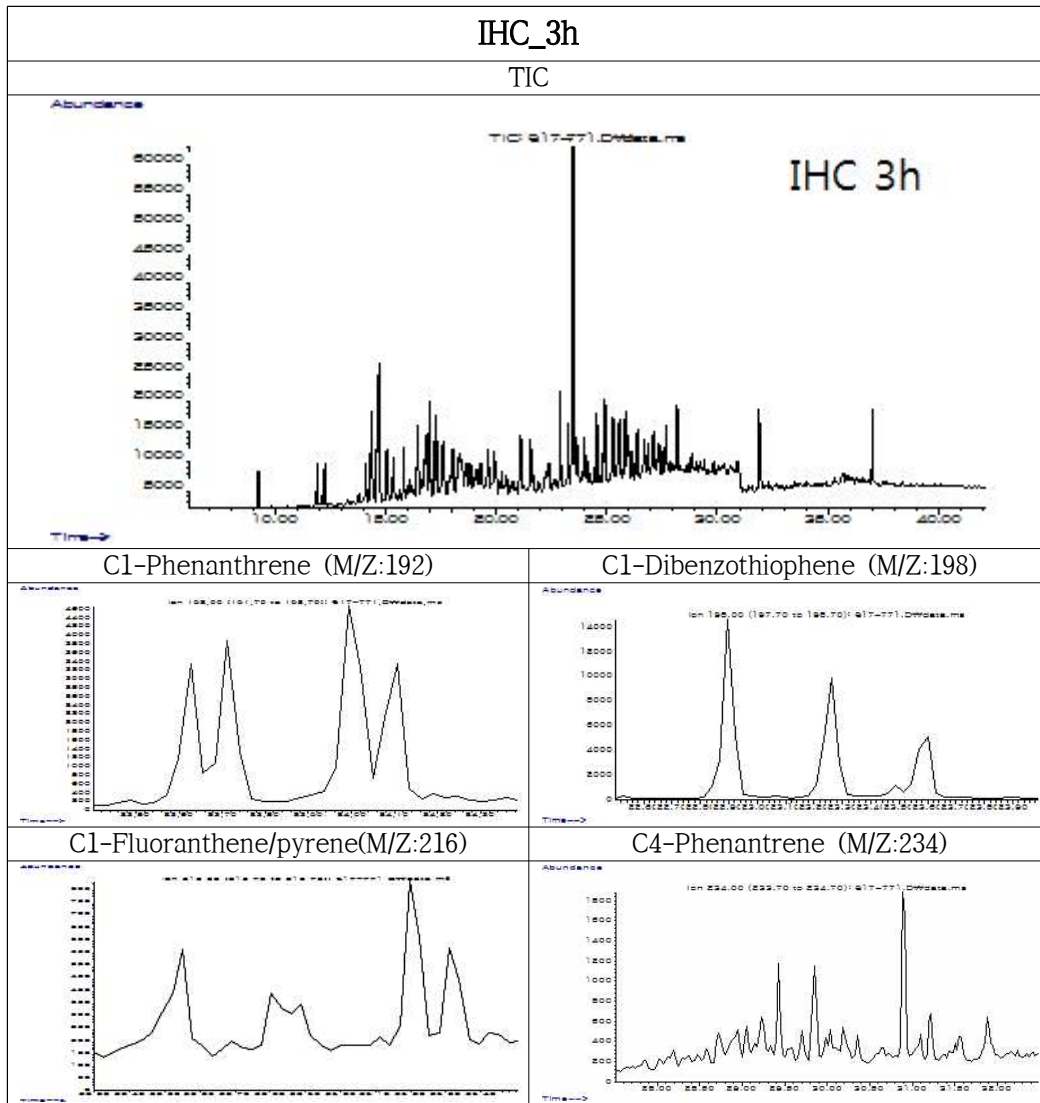
[부록 6] 메소코즘 실험에서 풍화된 유류의 GC/MS 크로마토그램 (하계)



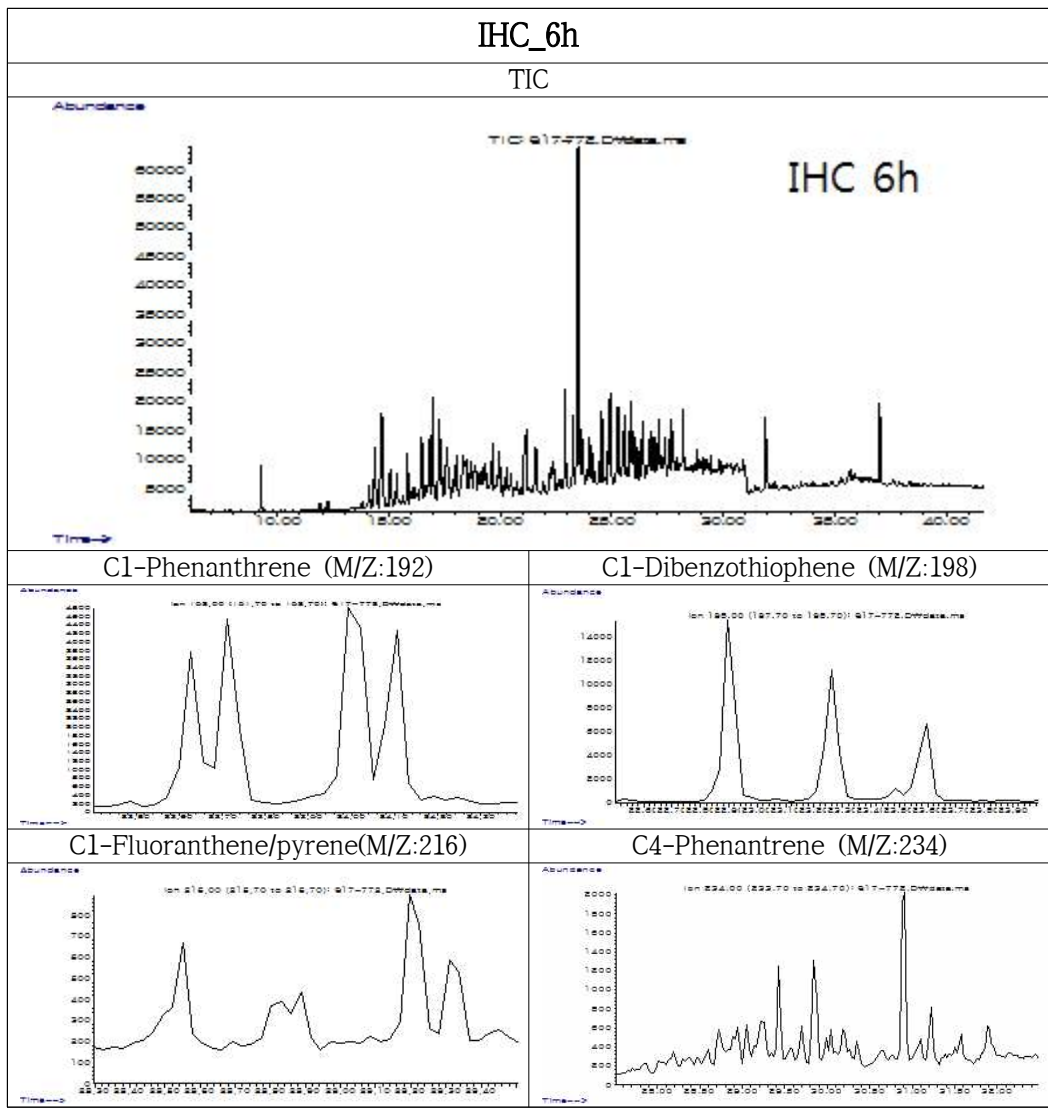
[부록 6] 계속



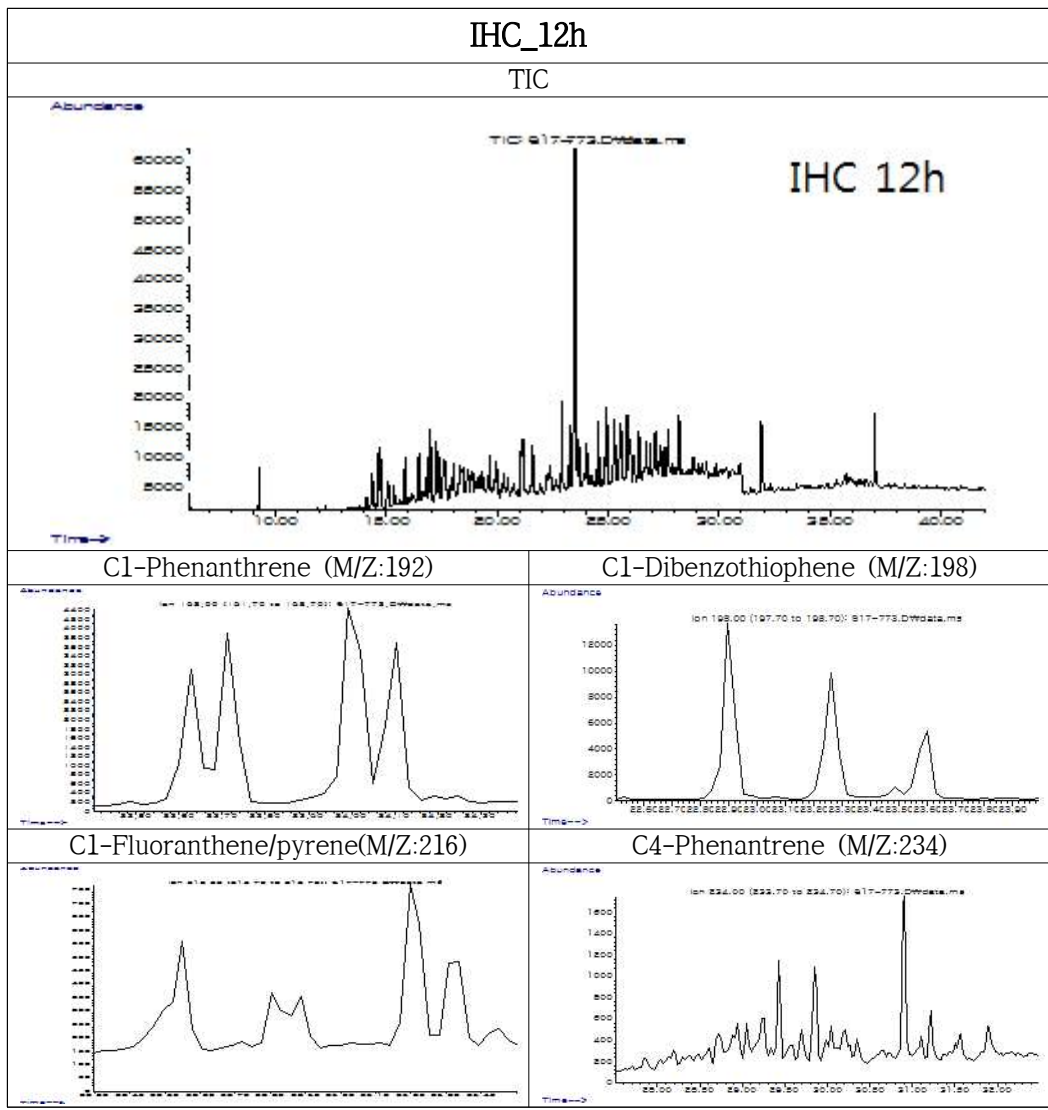
[부록 6] 계속



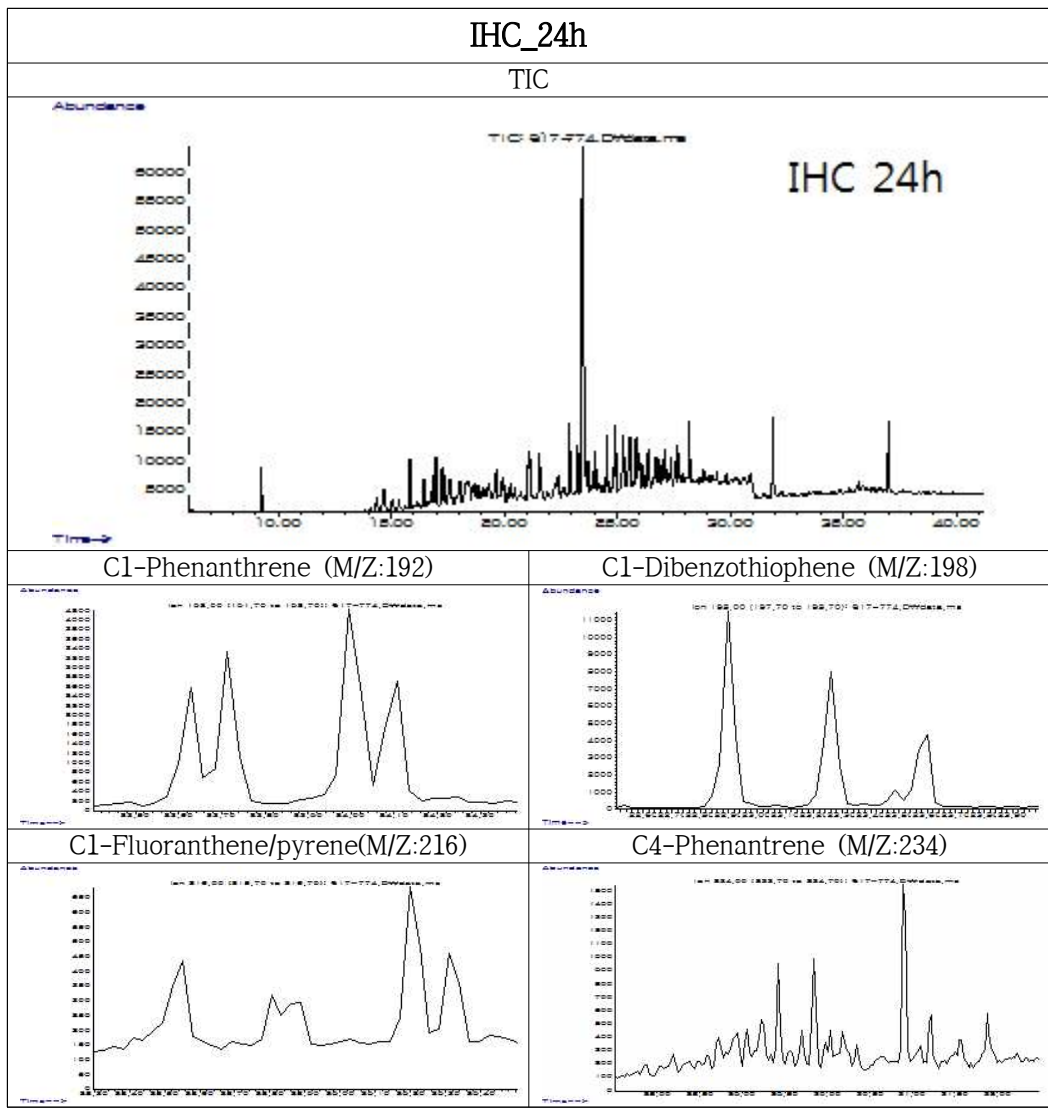
[부록 6] 계속



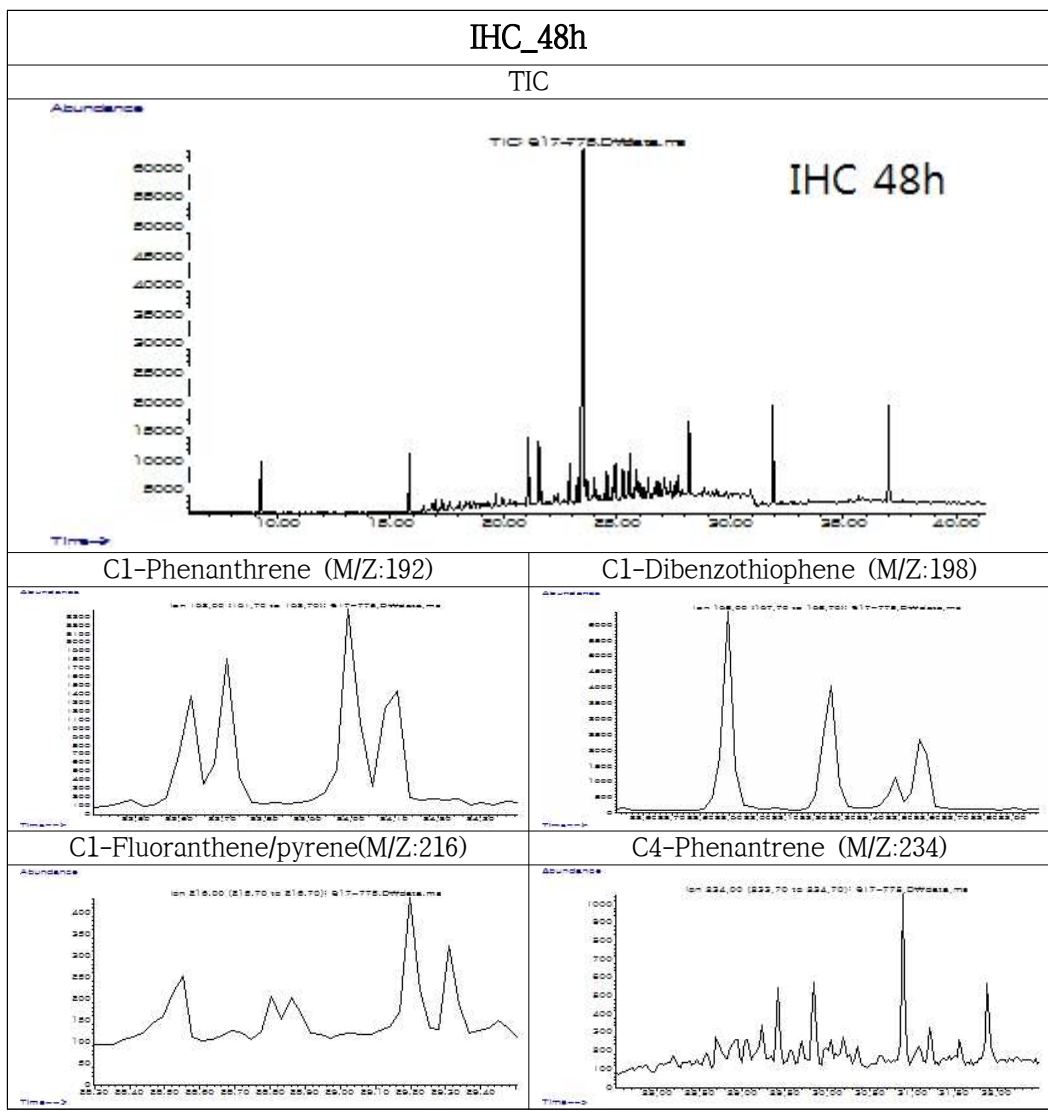
[부록 6] 계속



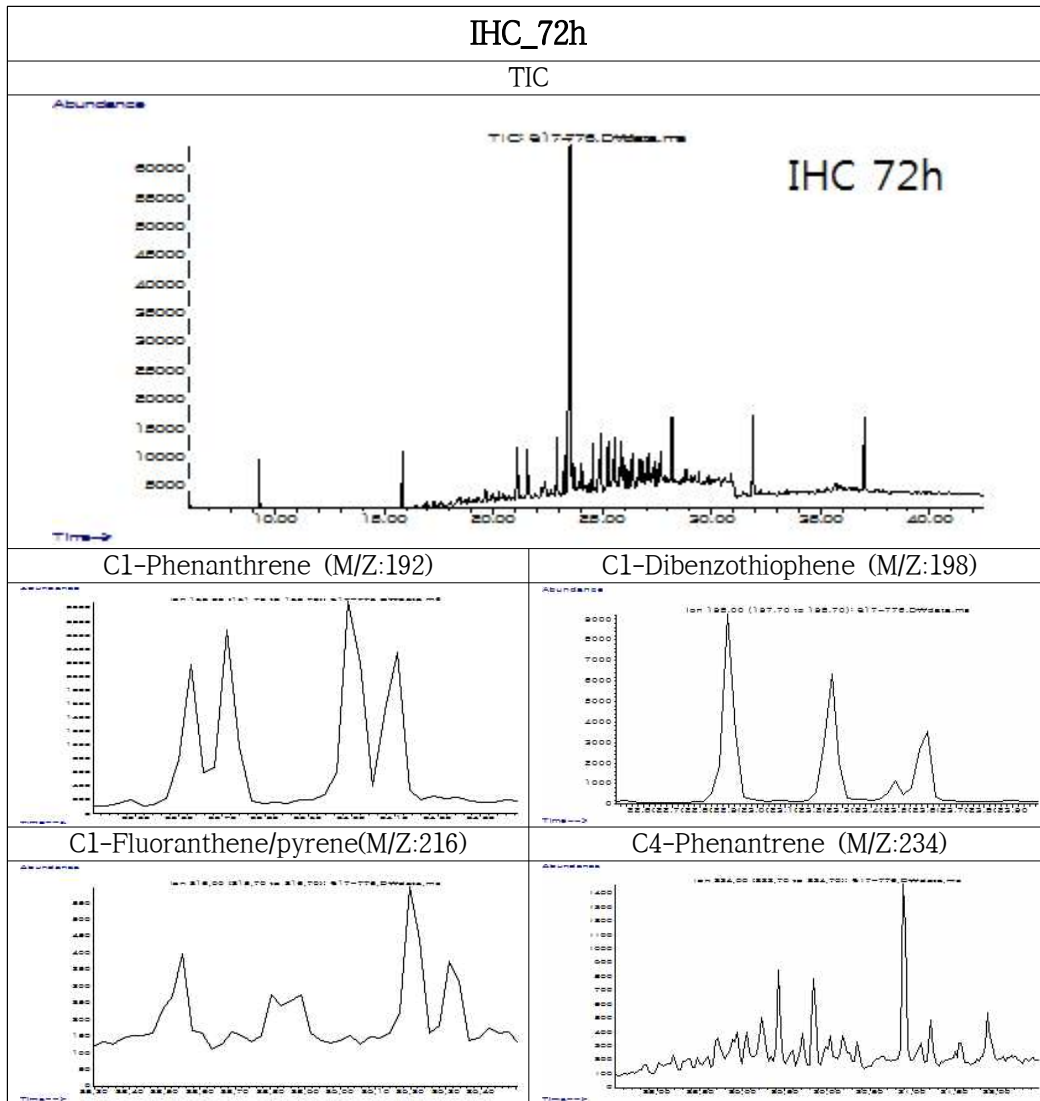
[부록 6] 계속



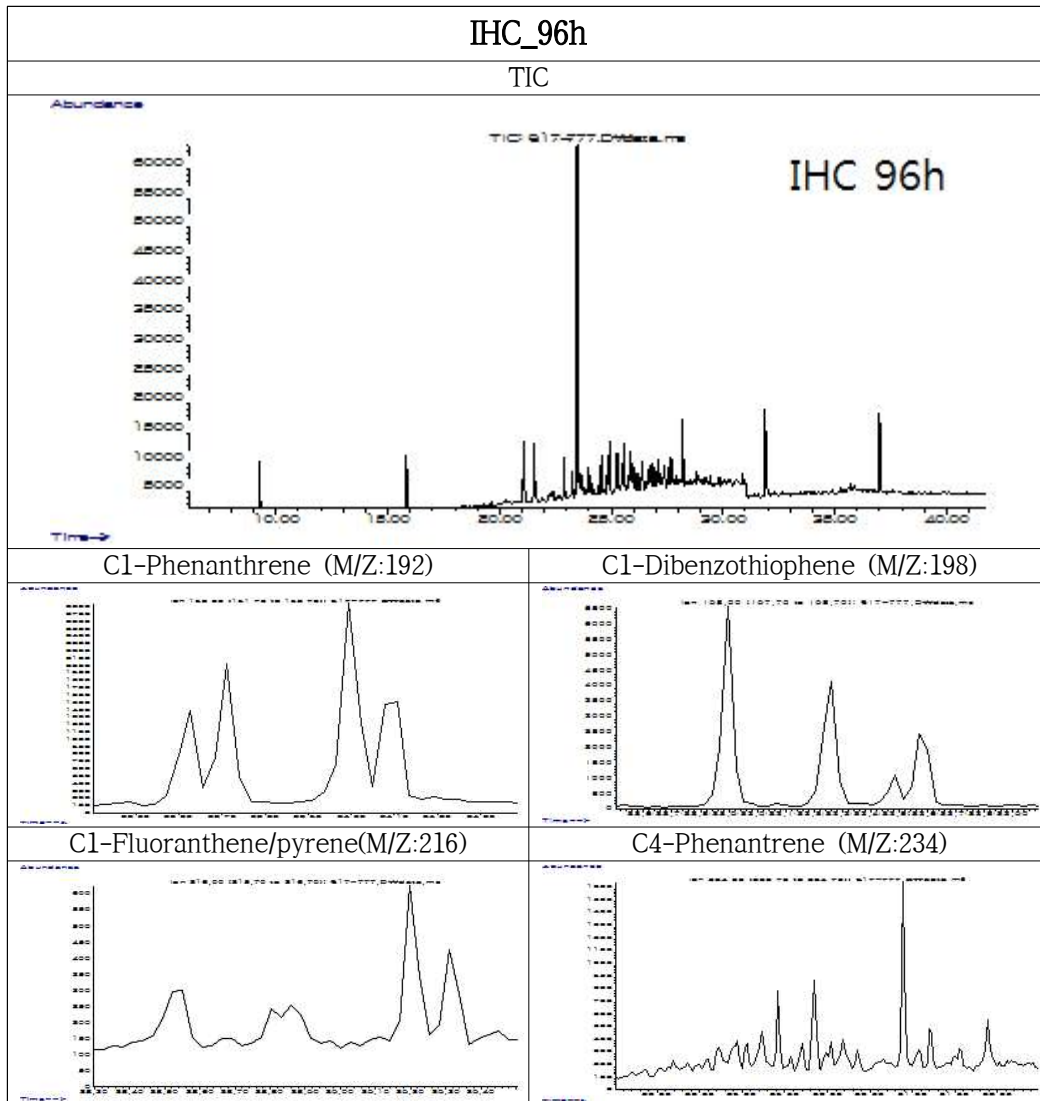
[부록 6] 계속



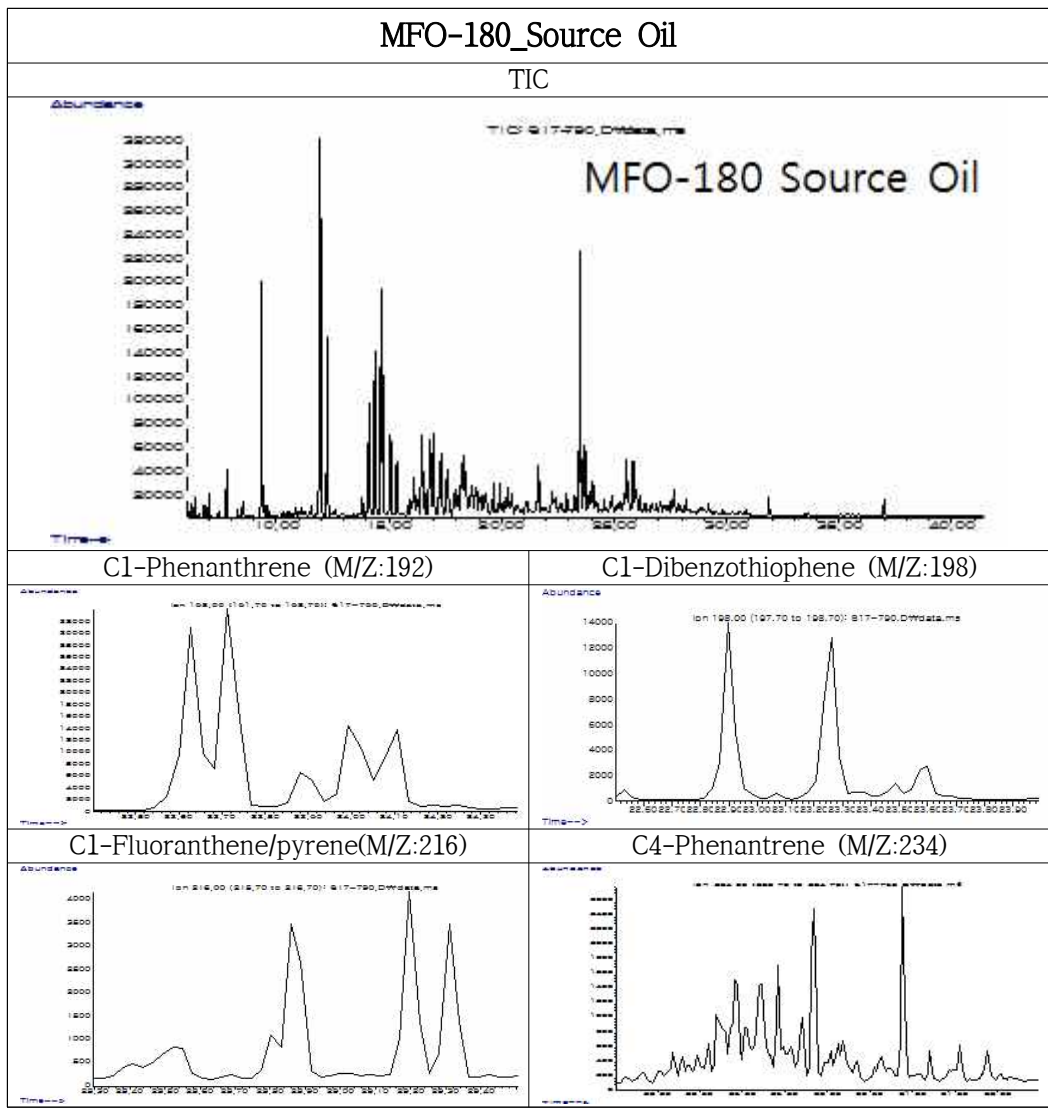
[부록 6] 계속



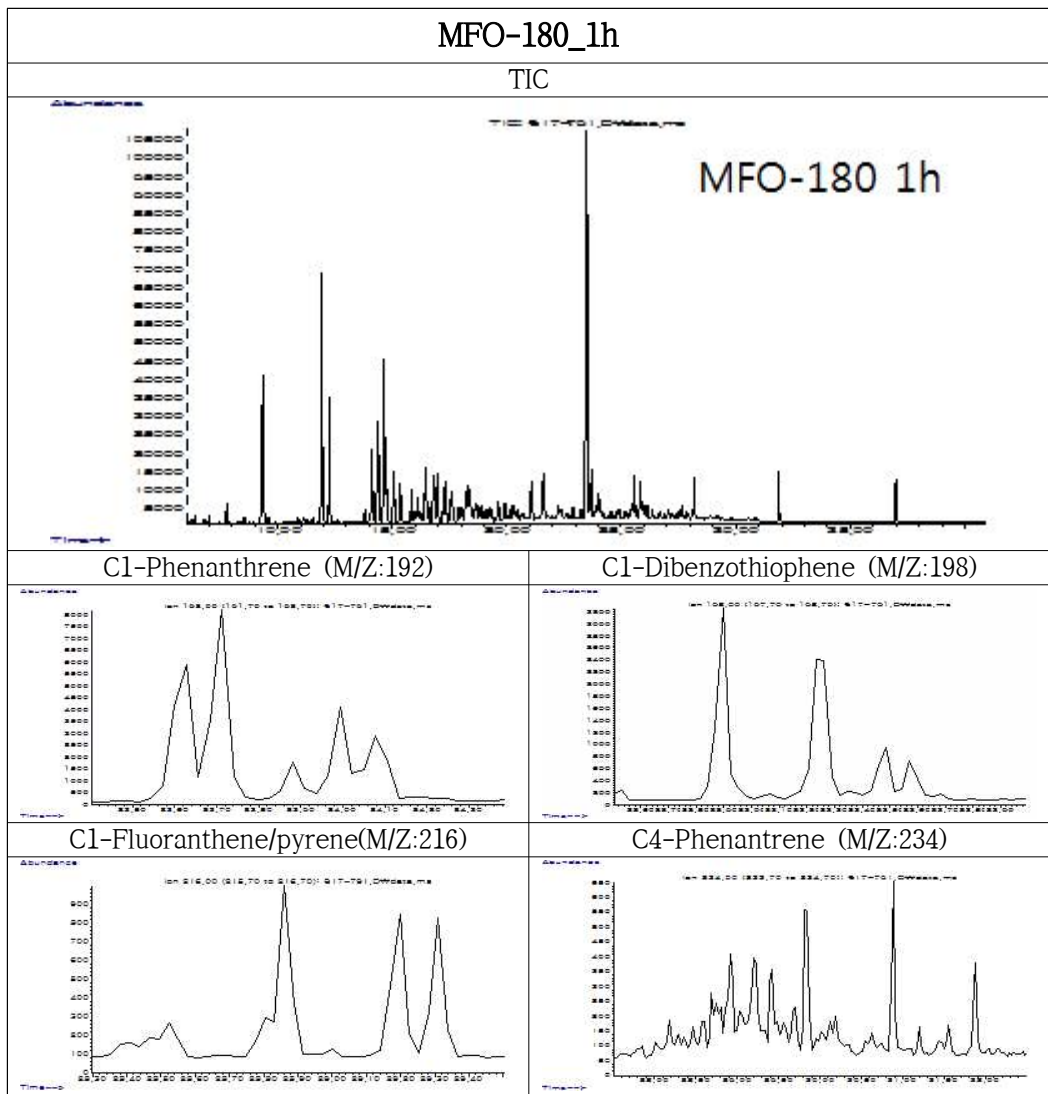
[부록 6] 계속



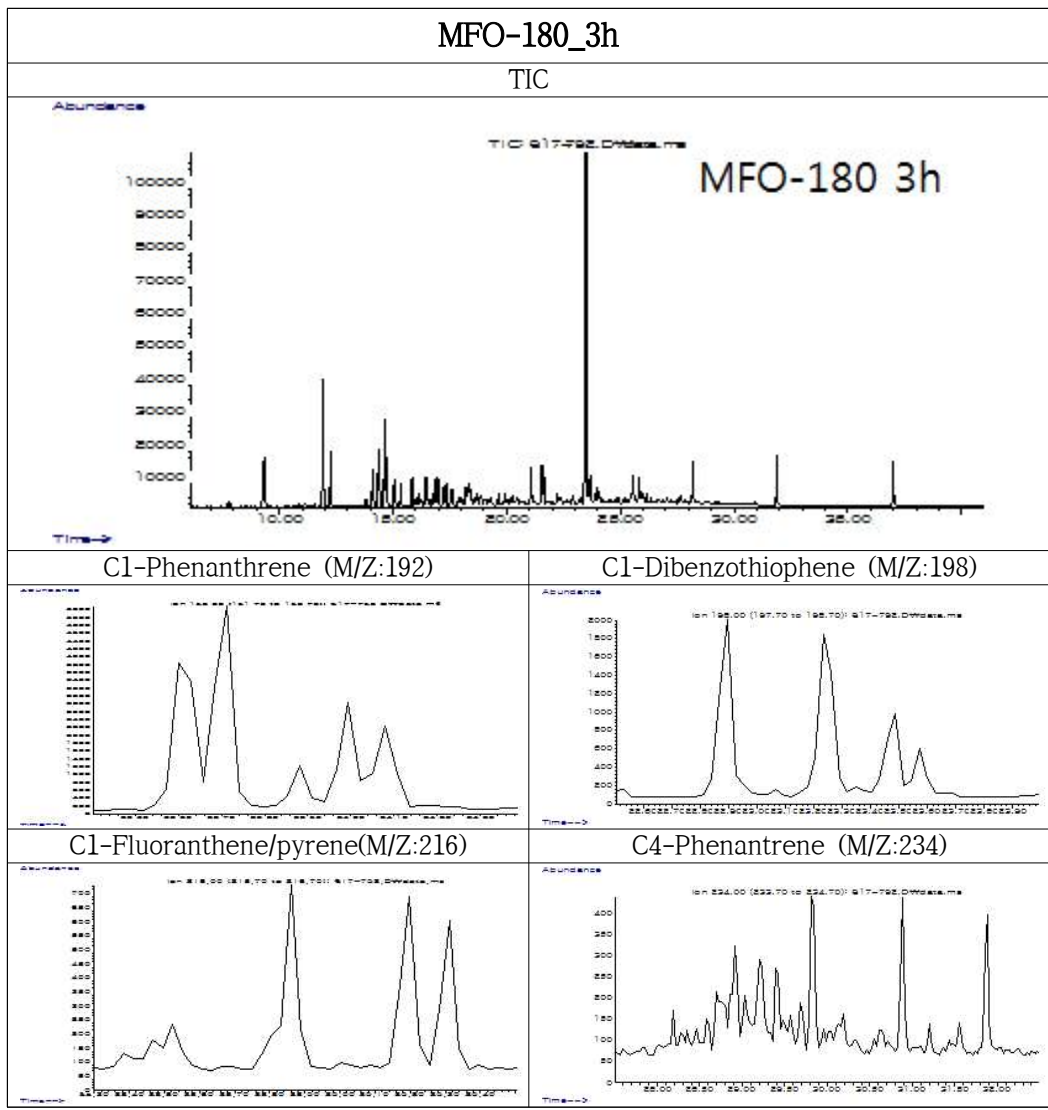
[부록 6] 계속



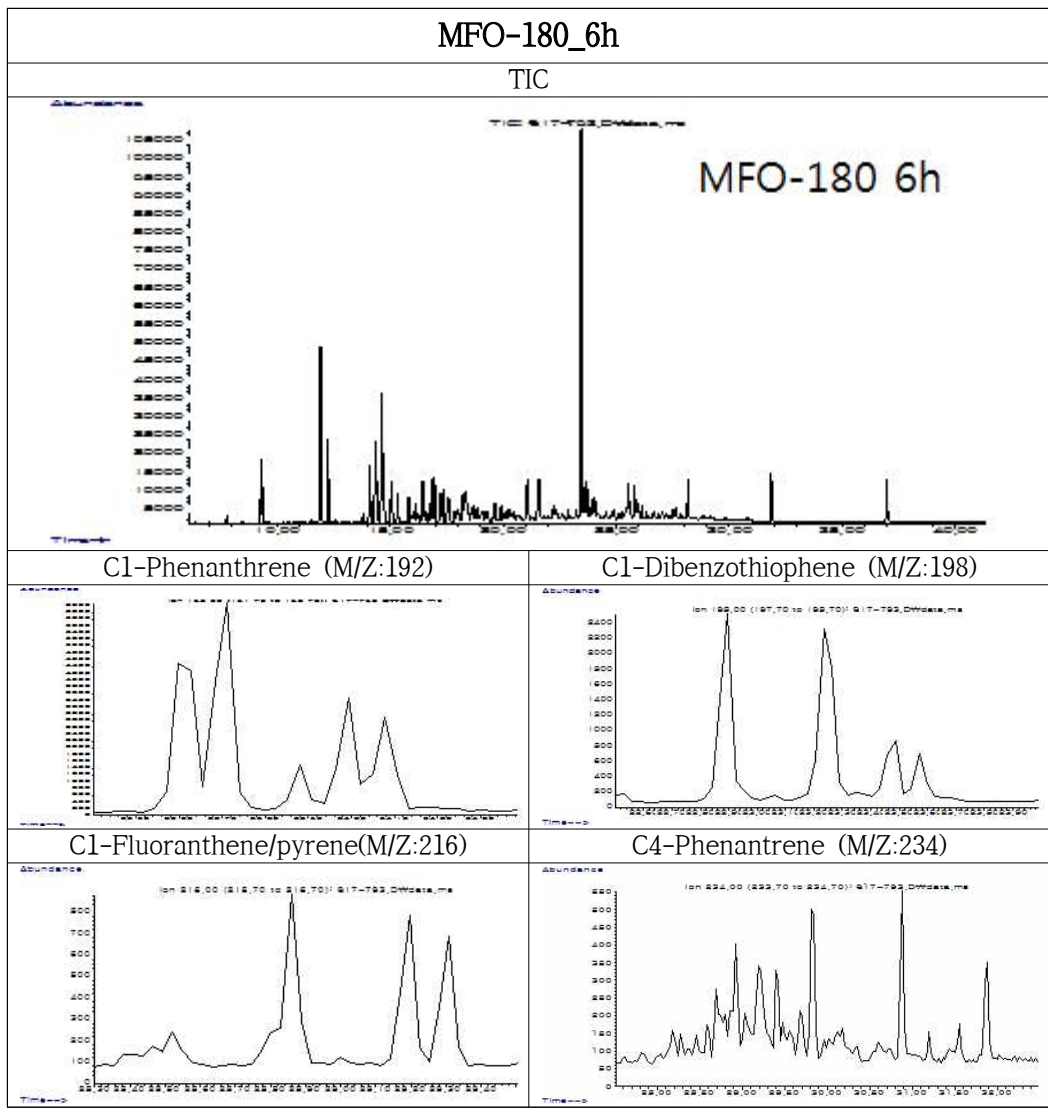
[부록 6] 계속



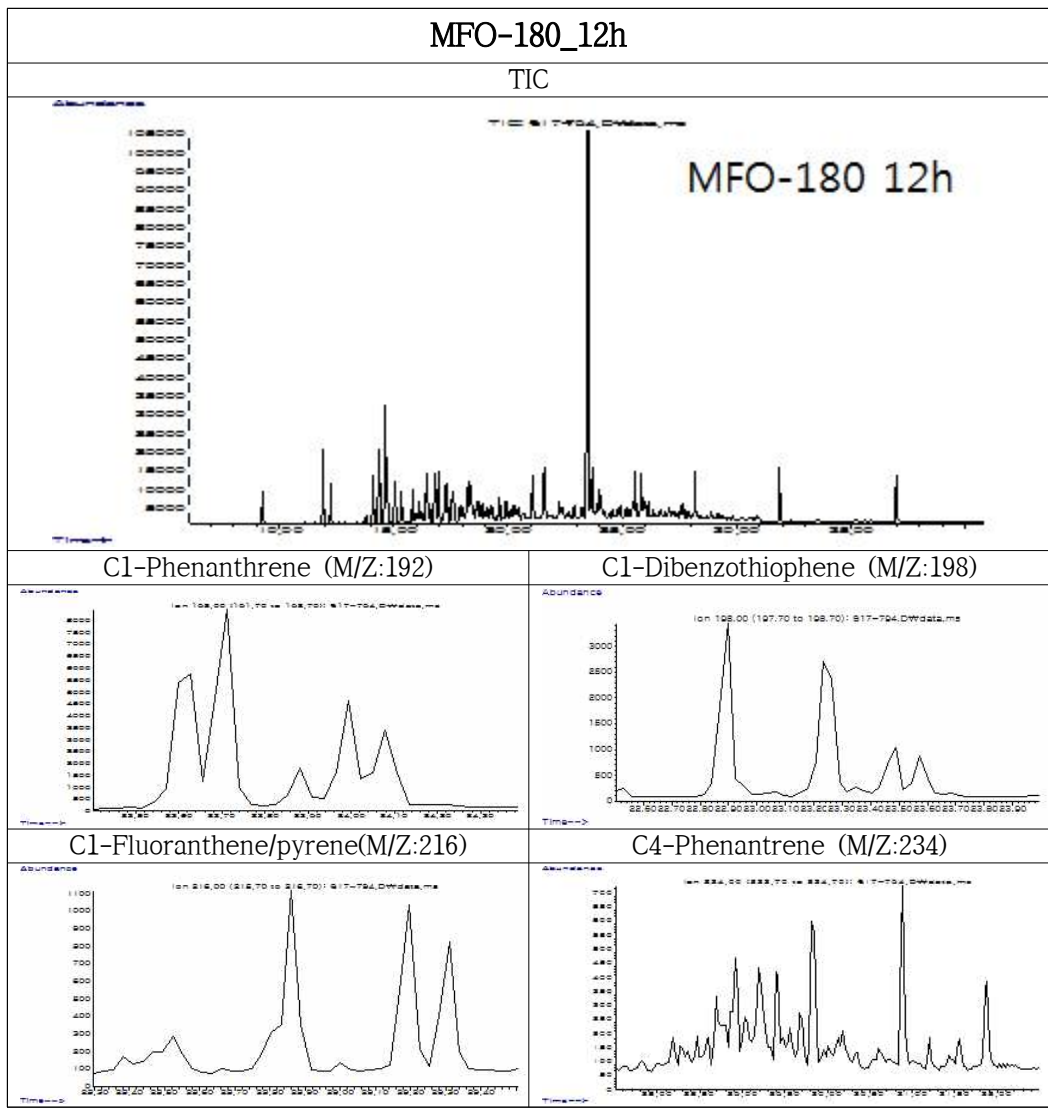
[부록 6] 계속



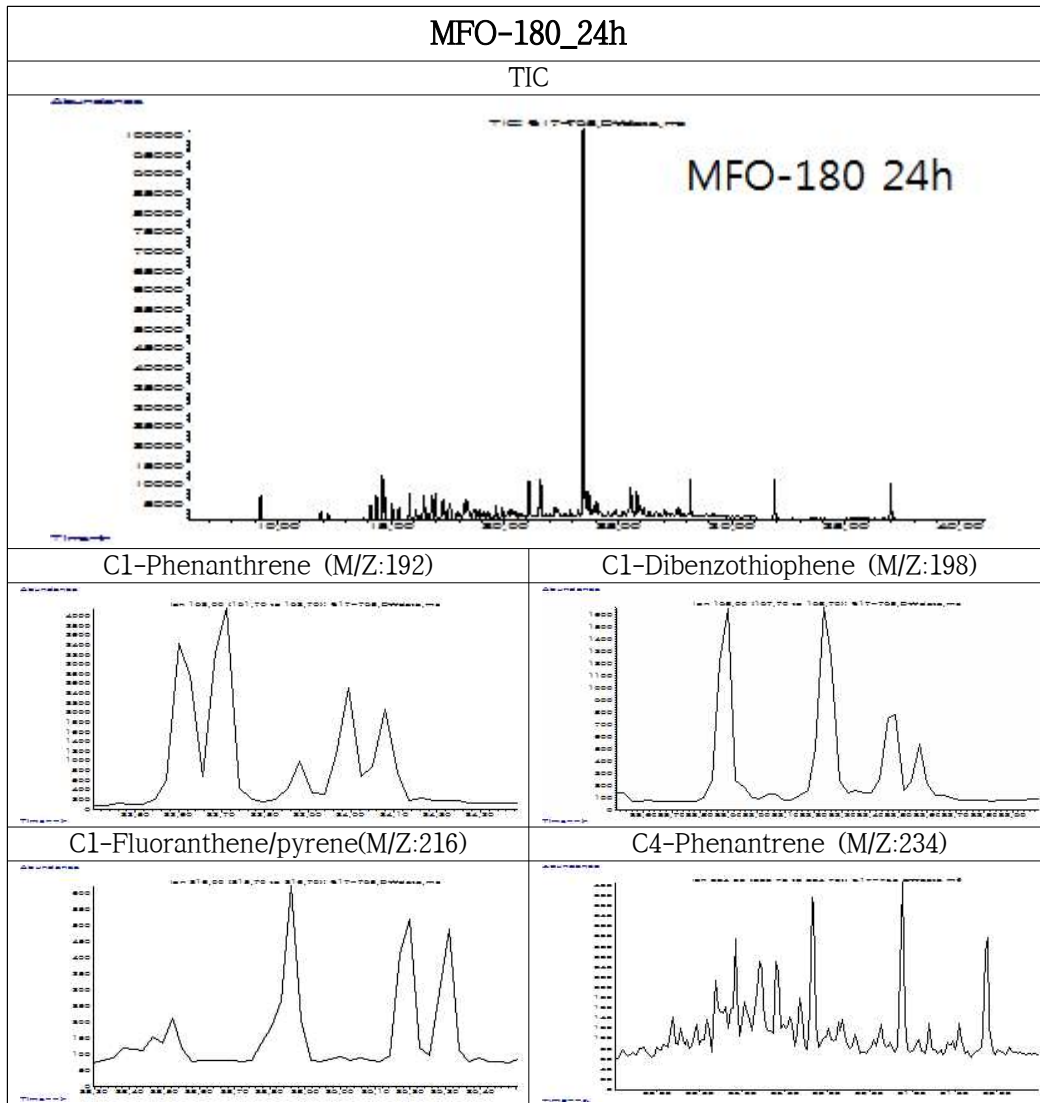
[부록 6] 계속



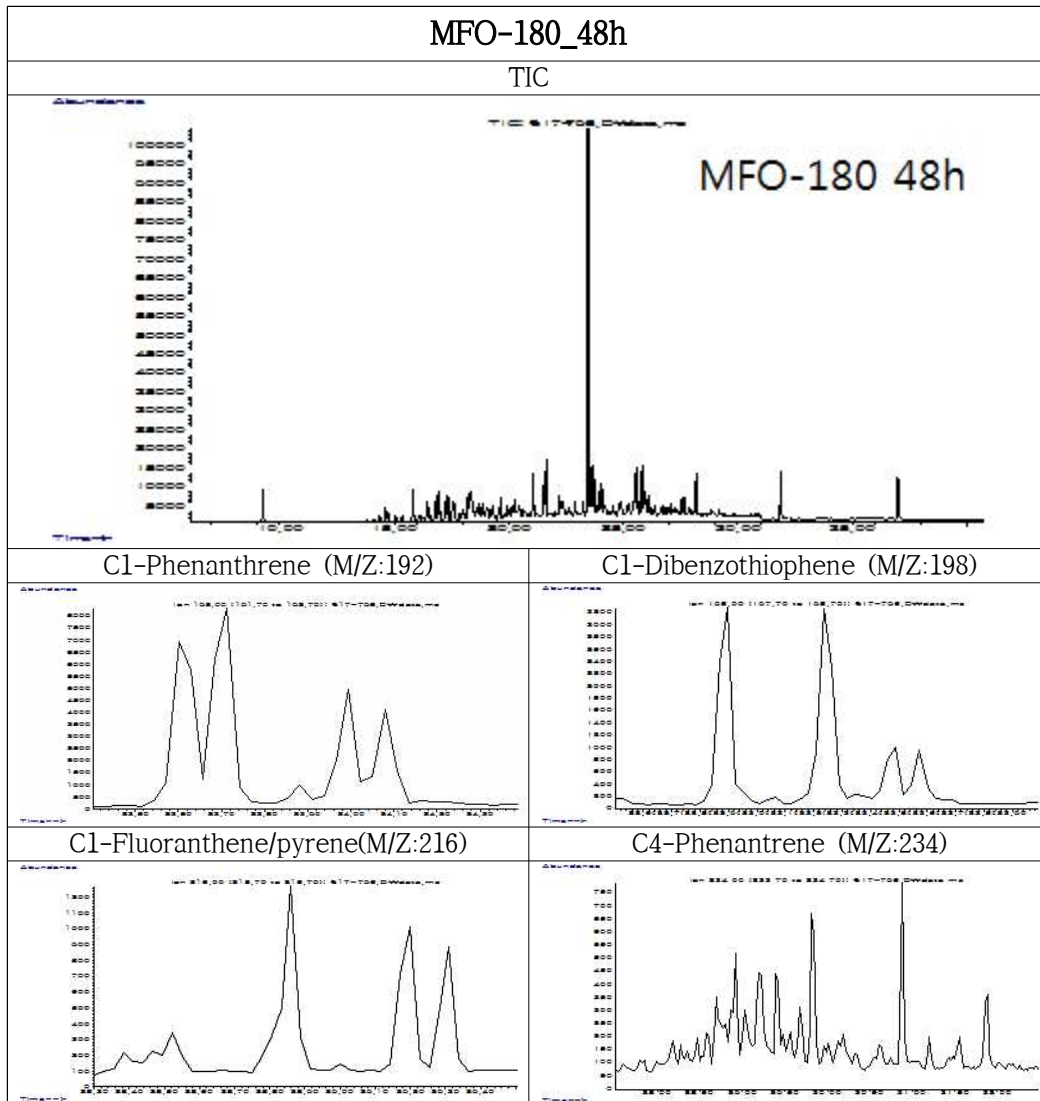
[부록 6] 계속



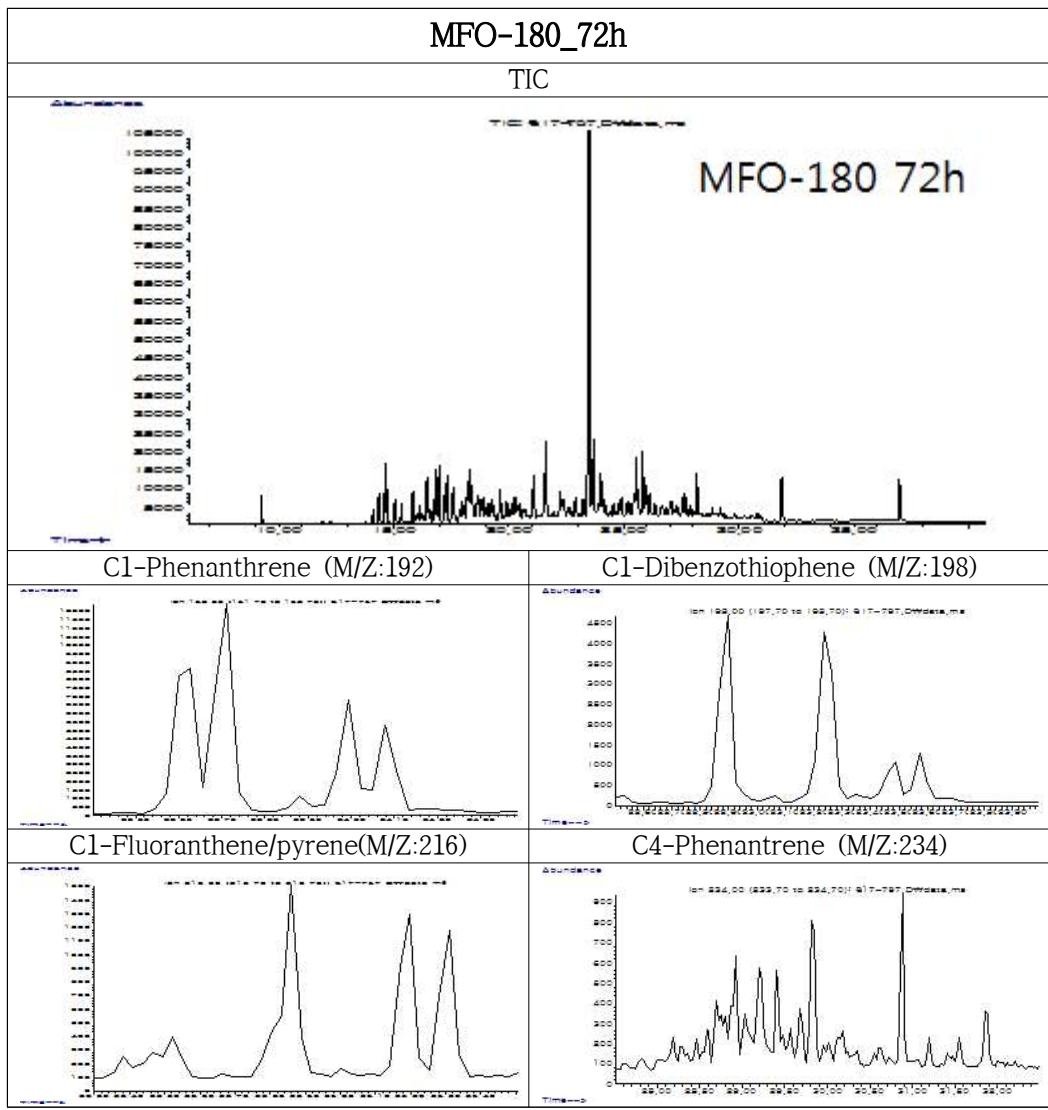
[부록 6] 계속



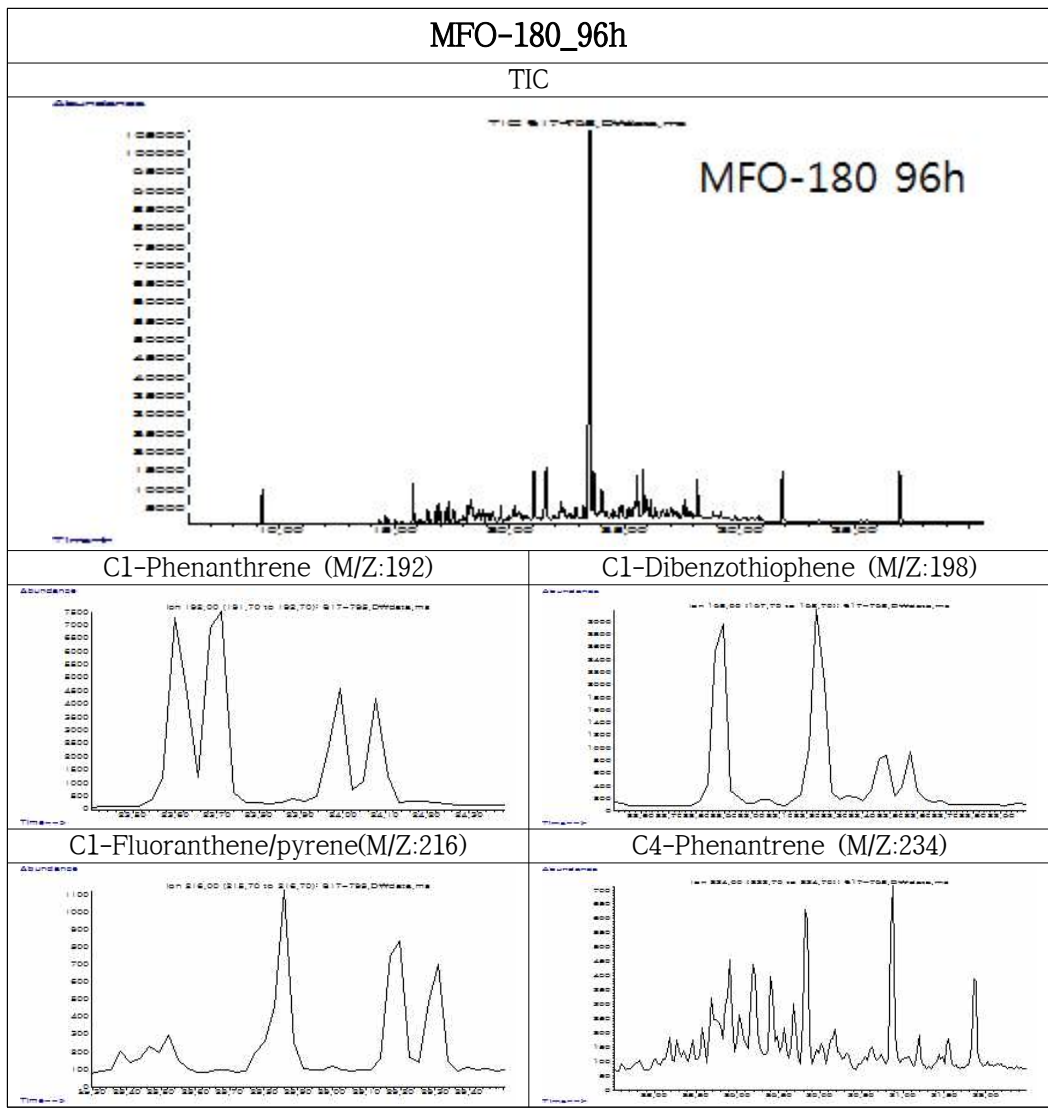
[부록 6] 계속



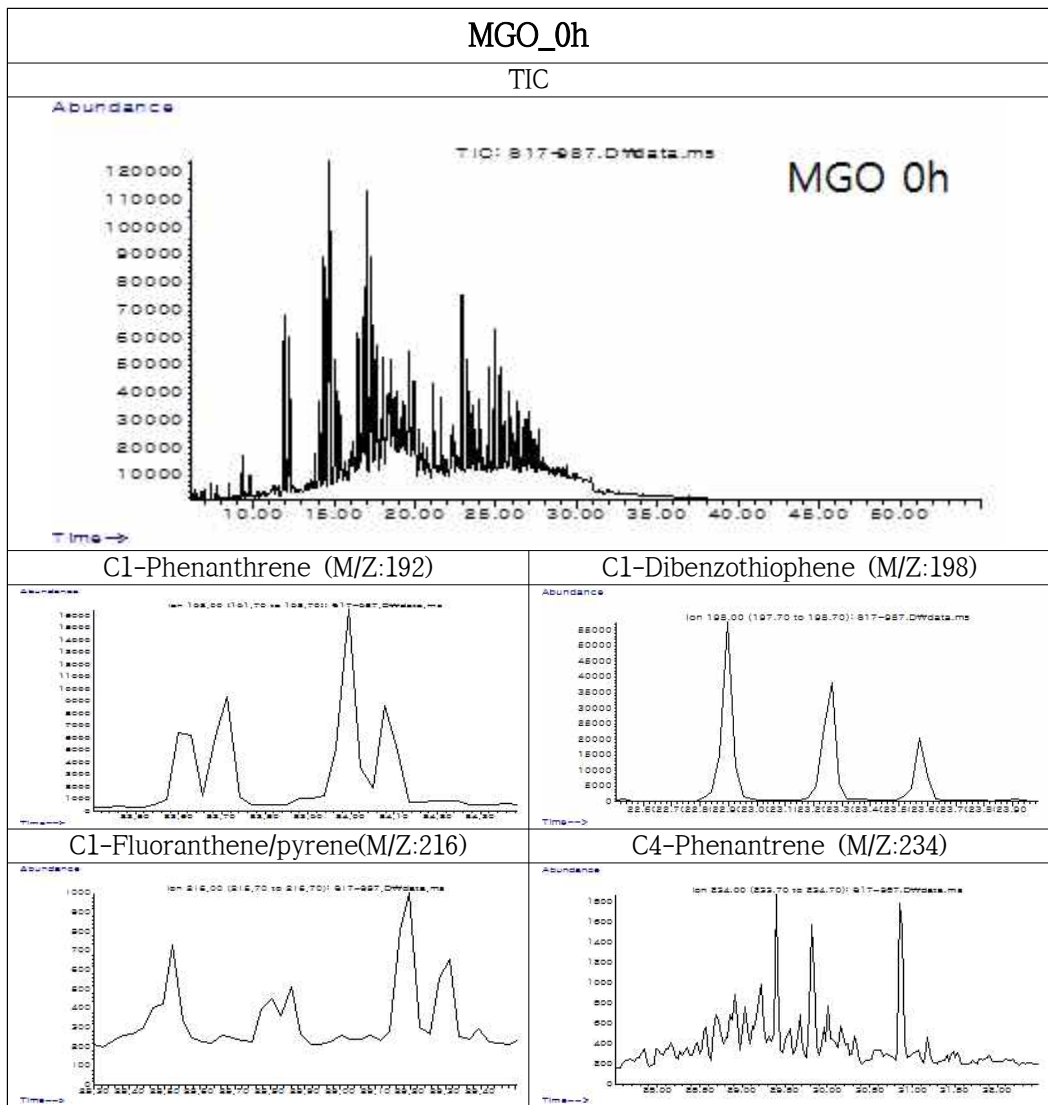
[부록 6] 계속



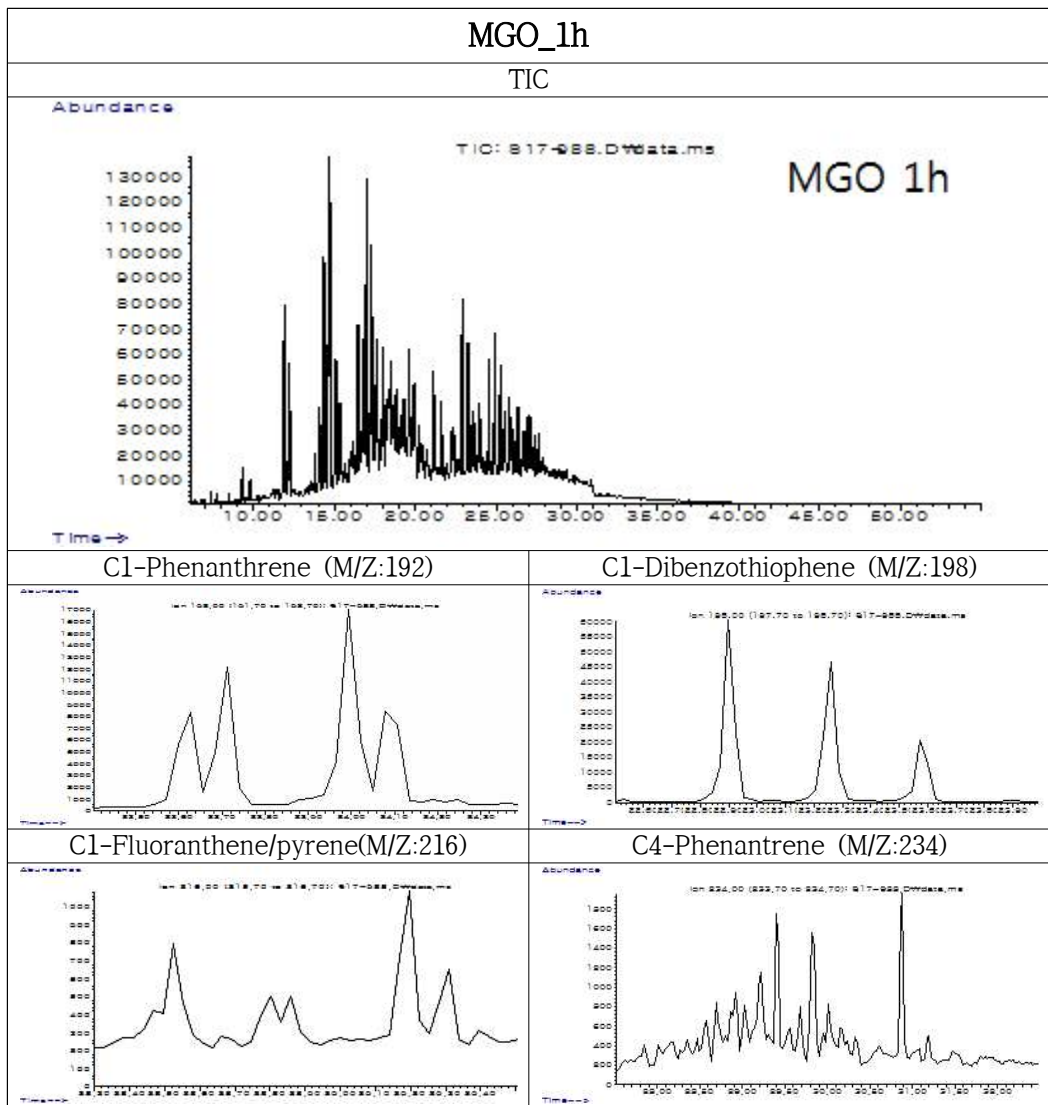
[부록 6] 계속



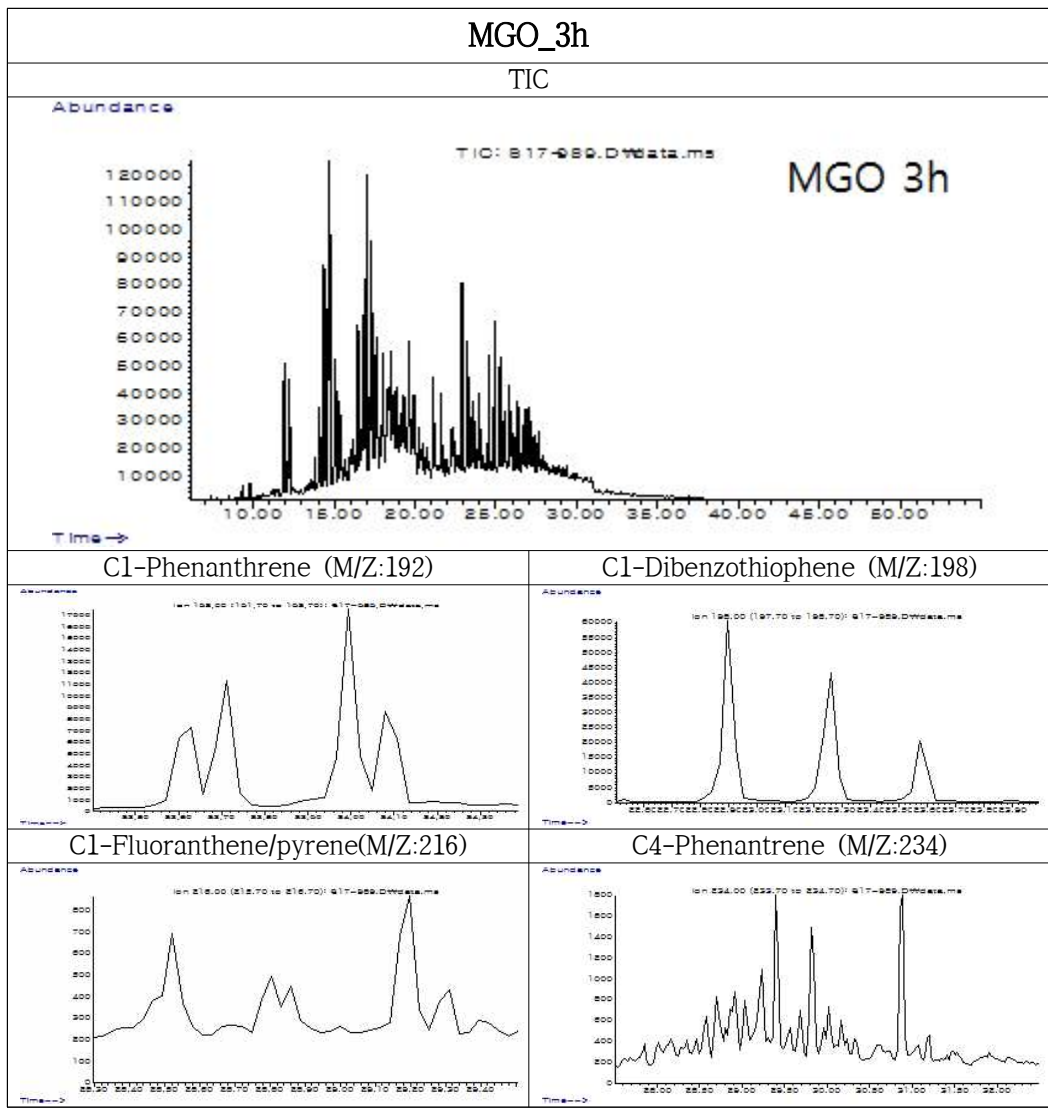
[부록 6] 계속



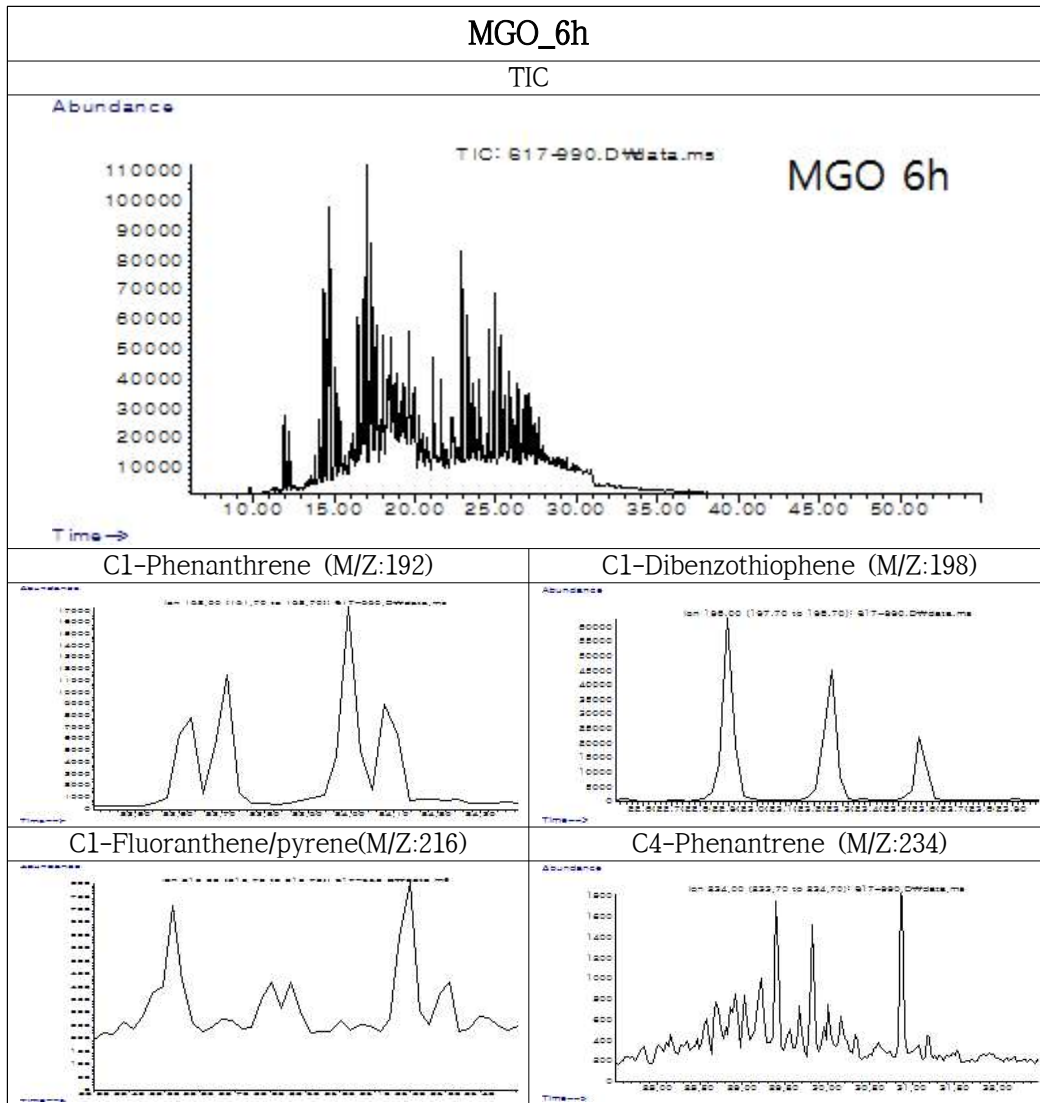
[부록 6] 계속



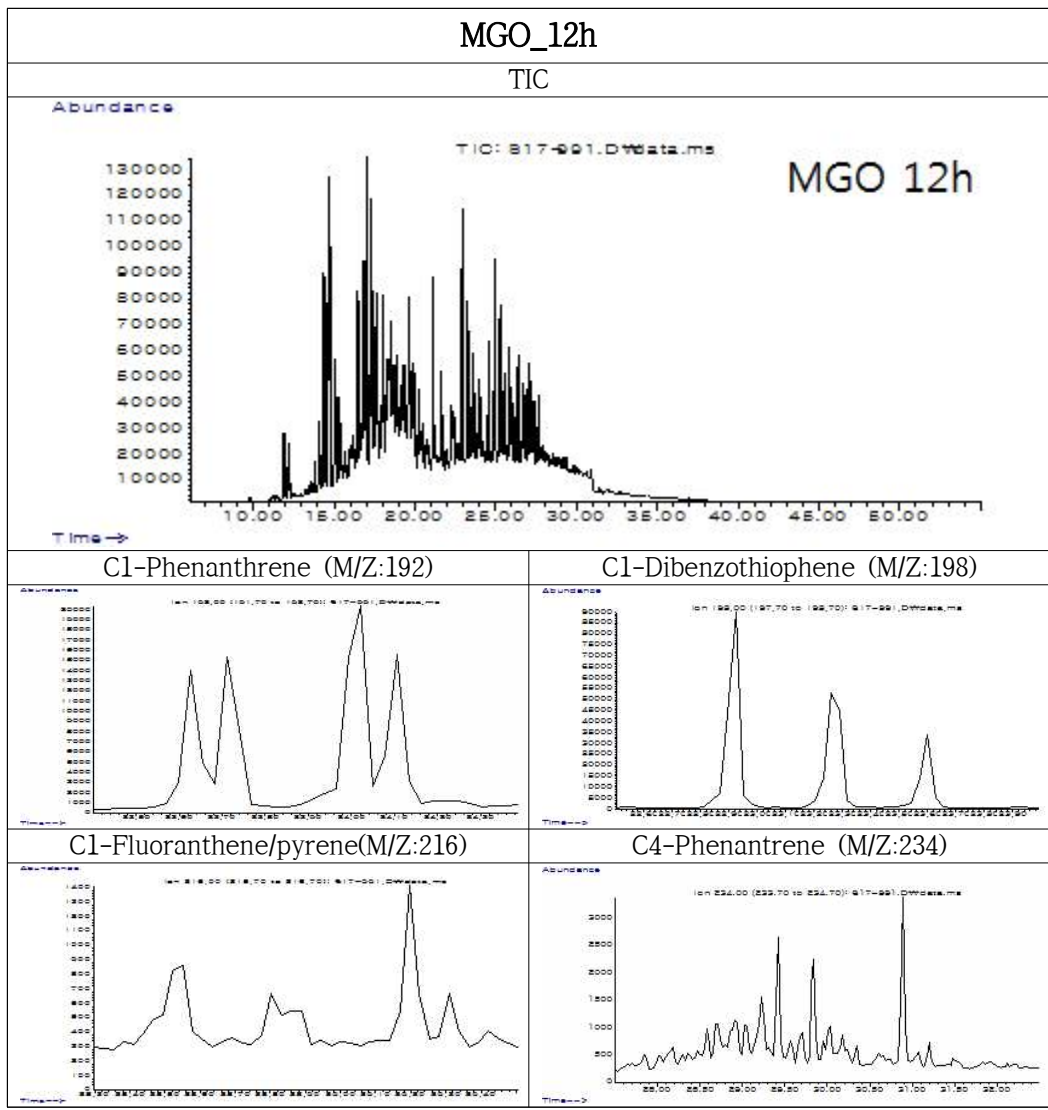
[부록 6] 계속



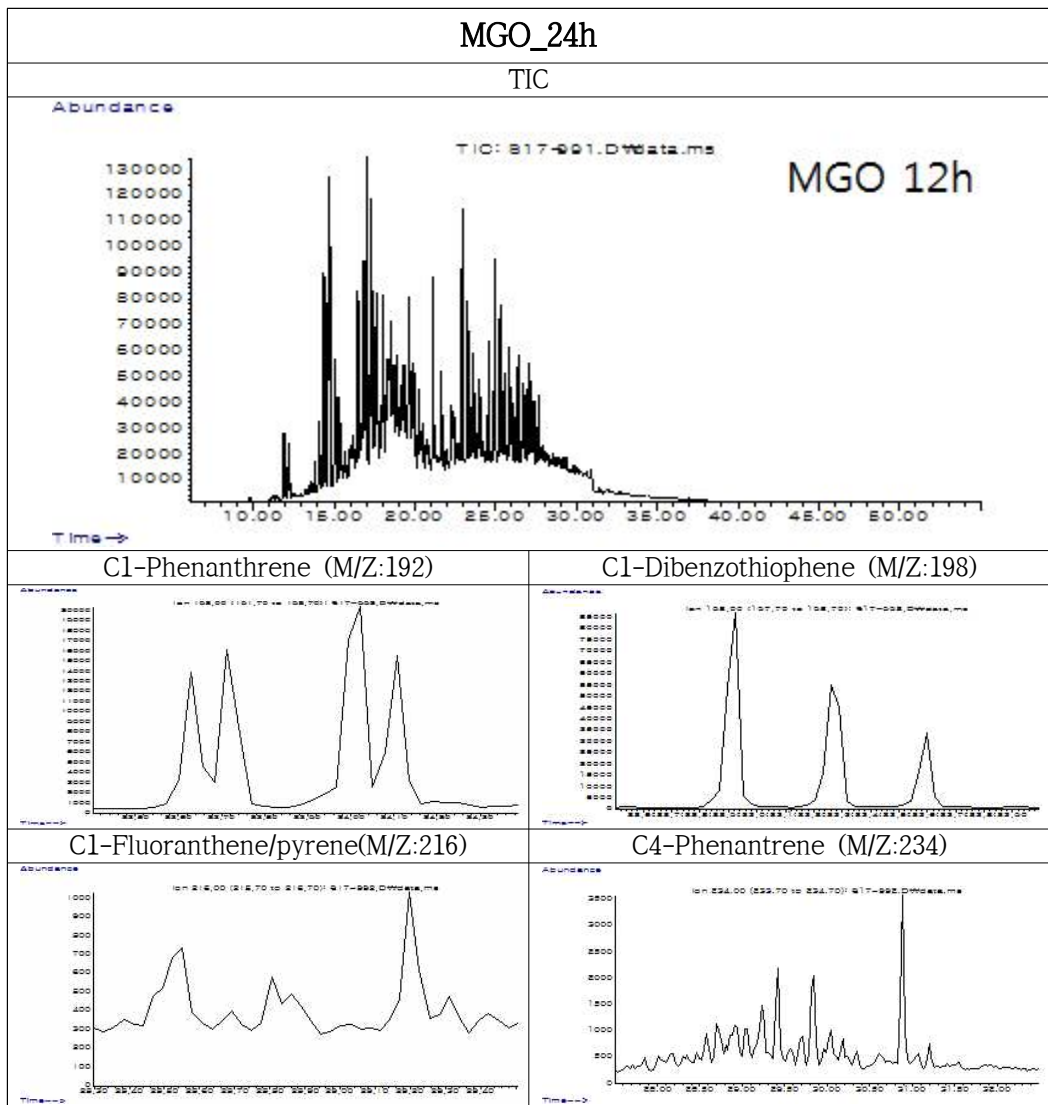
[부록 6] 계속



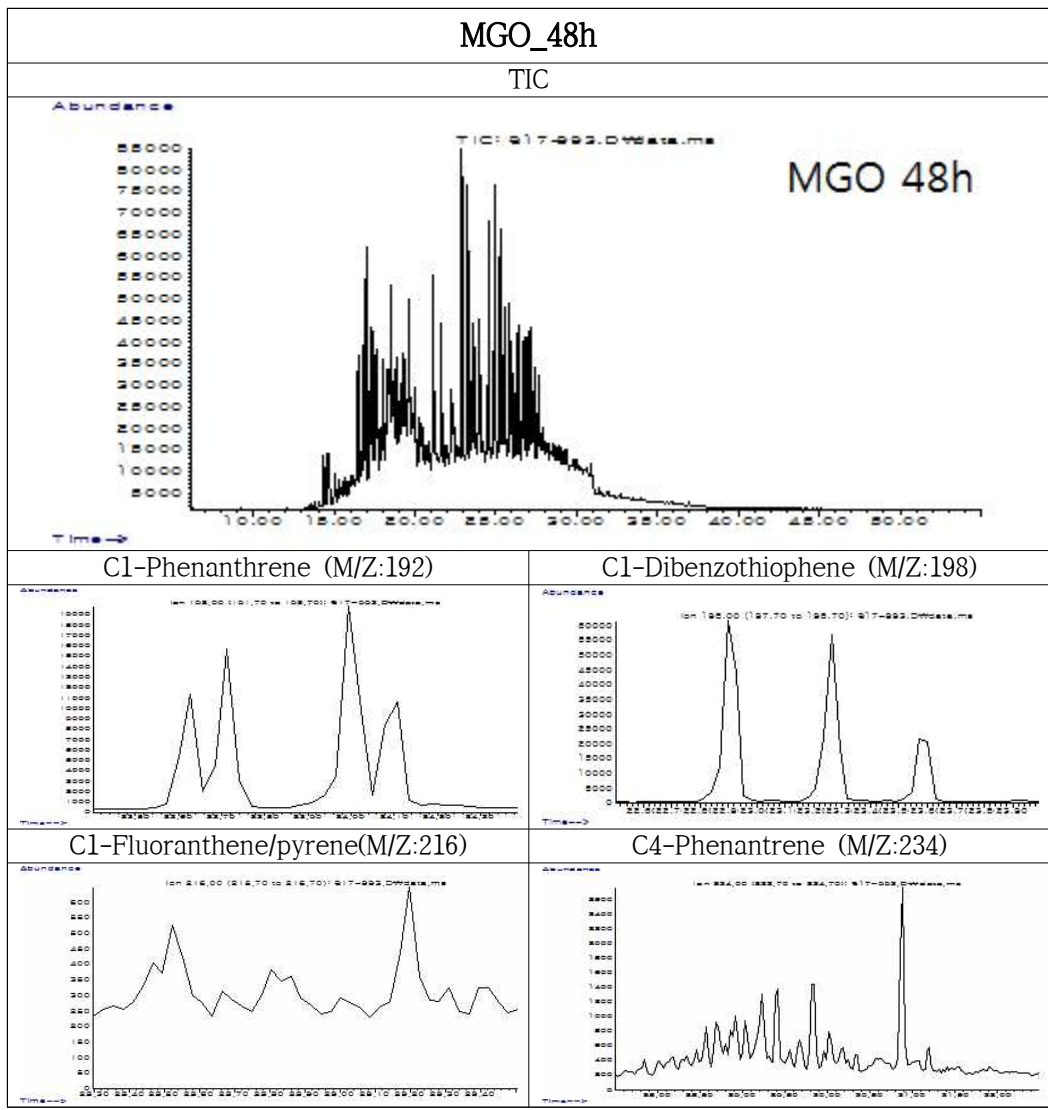
[부록 6] 계속



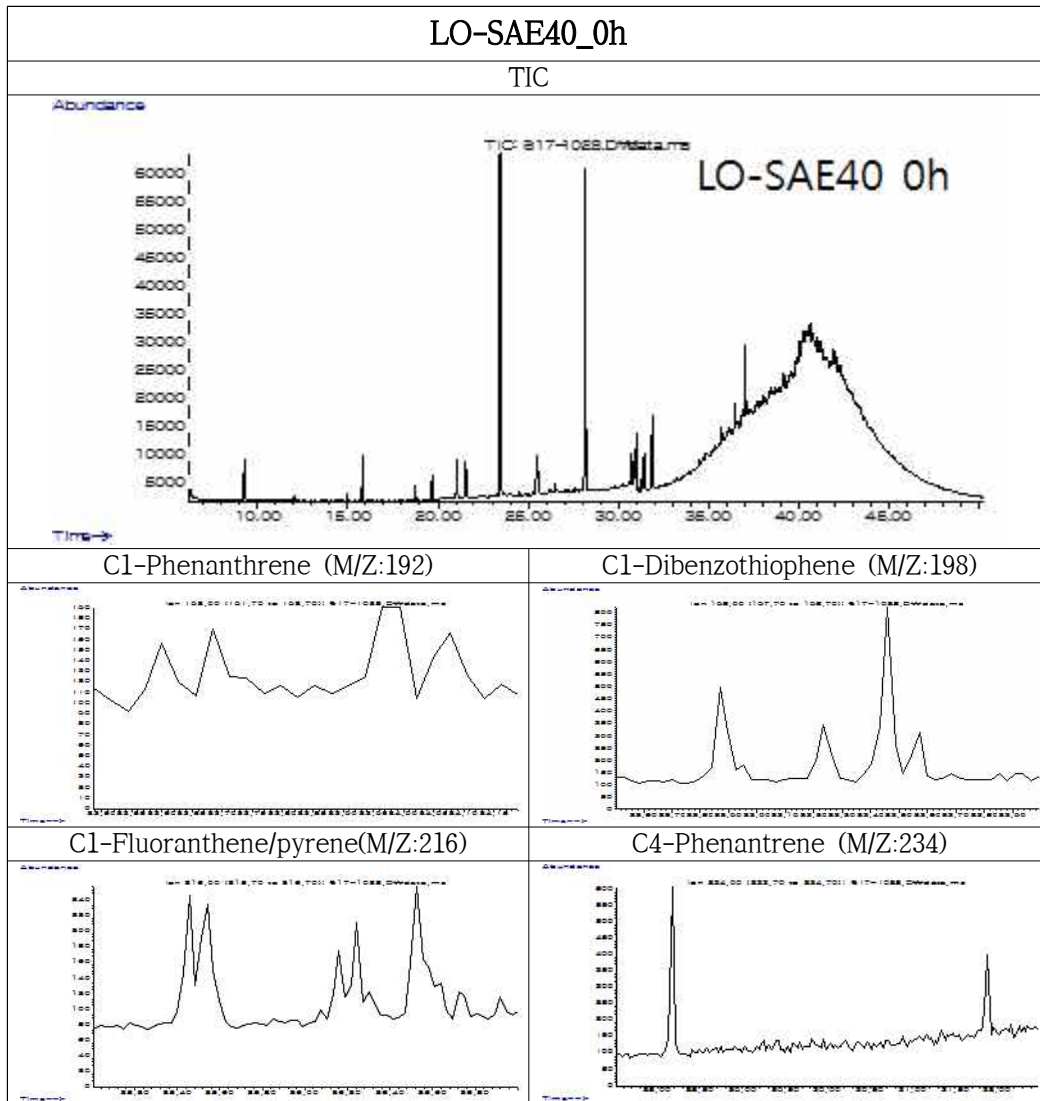
[부록 6] 계속



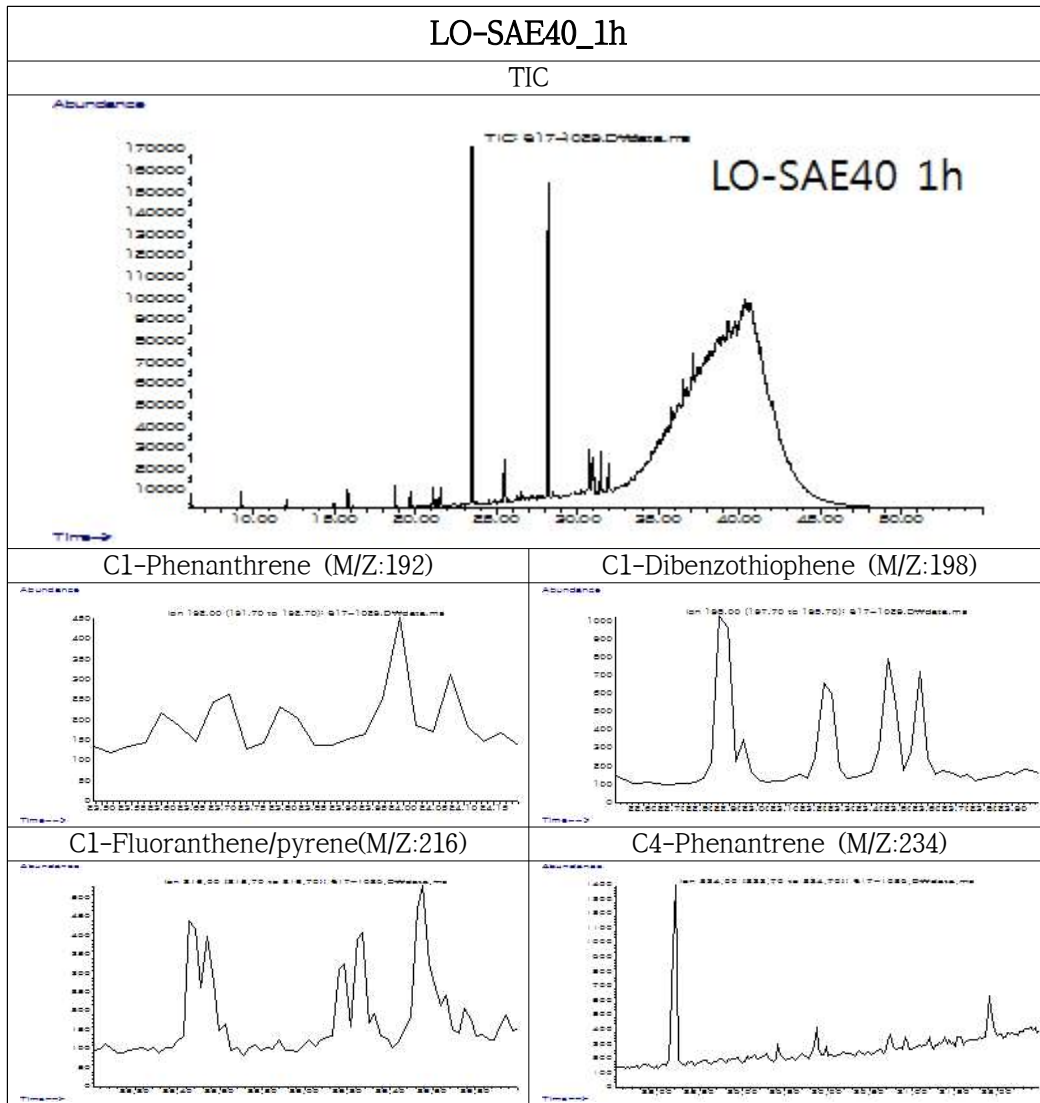
[부록 6] 계속



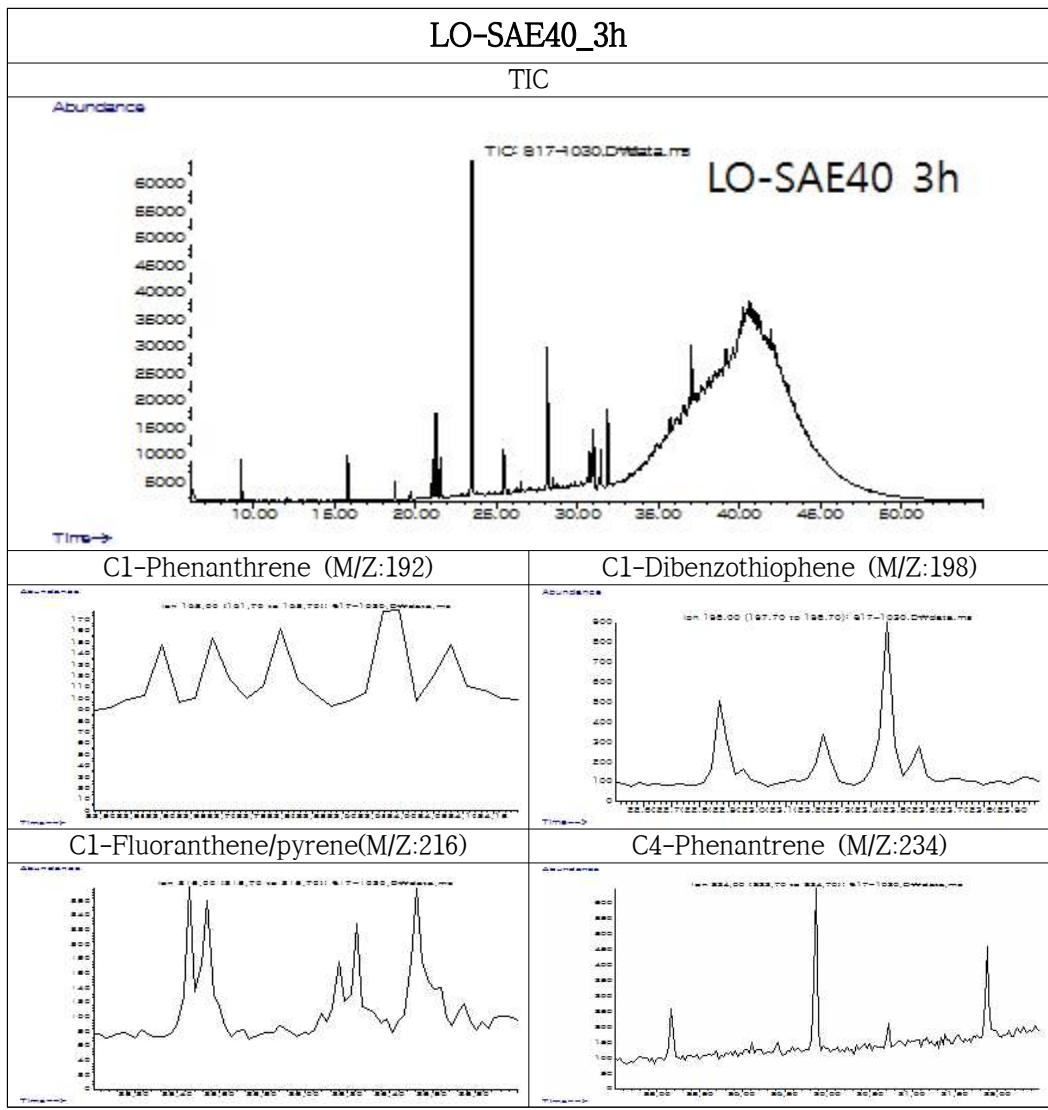
[부록 6] 계속



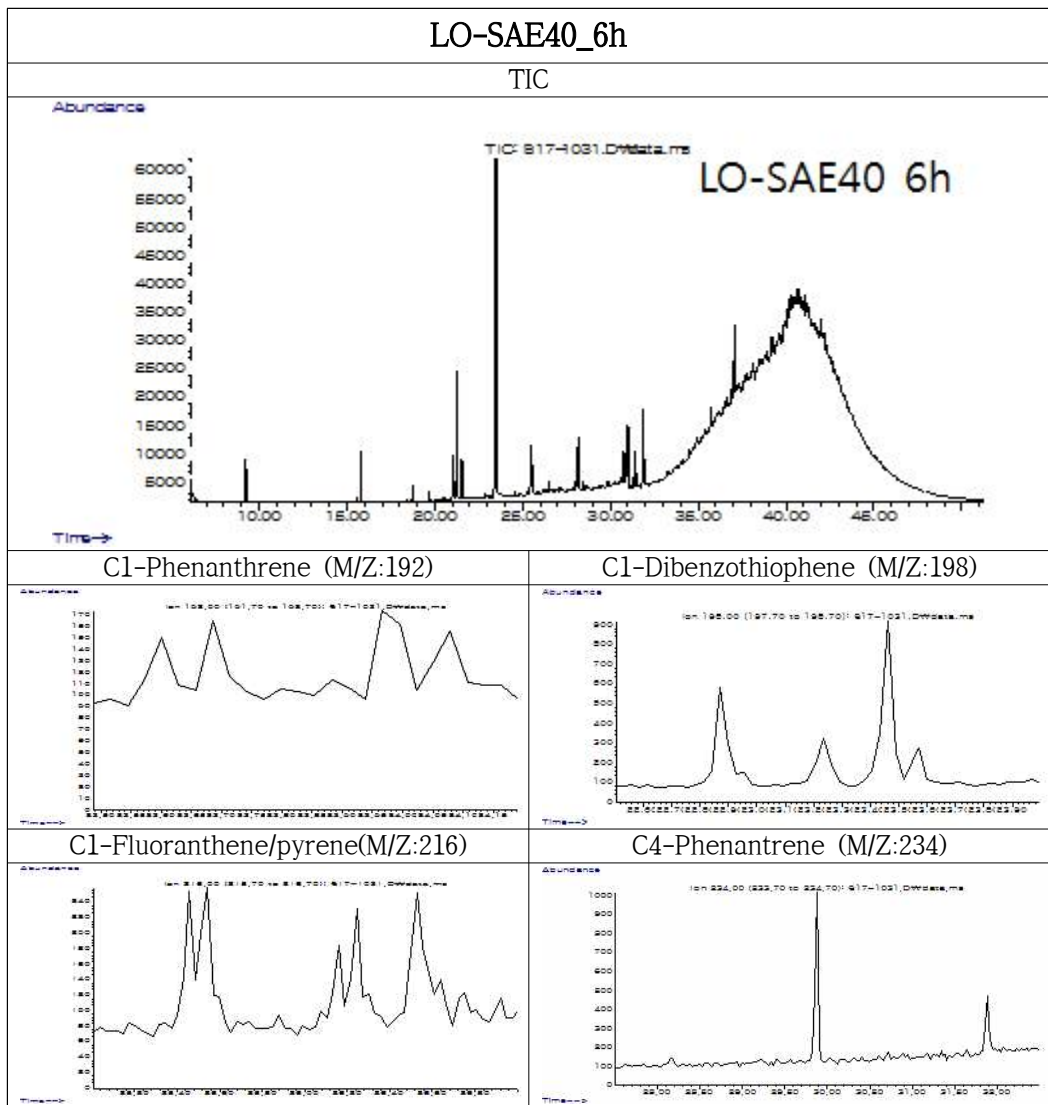
[부록 6] 계속



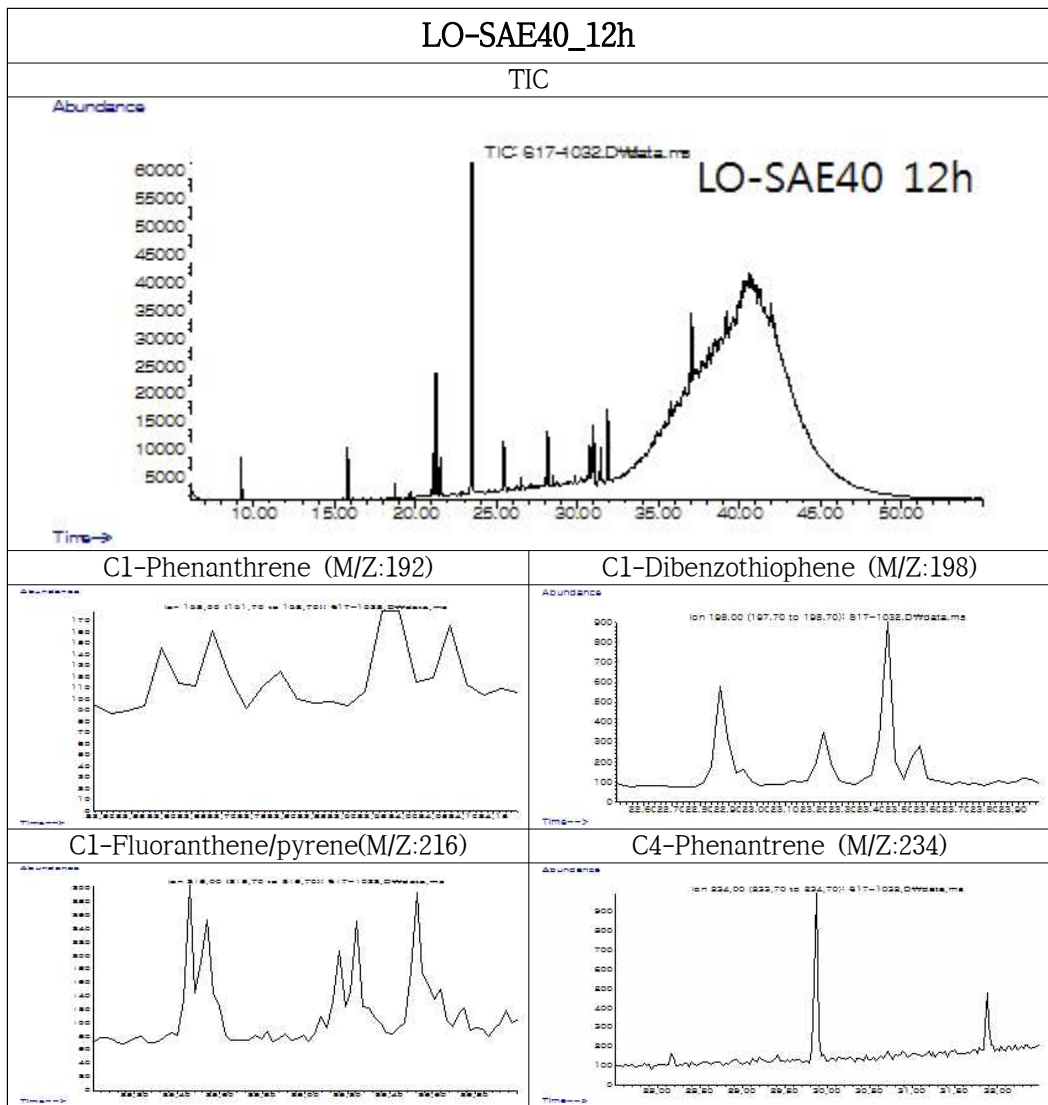
[부록 6] 계속



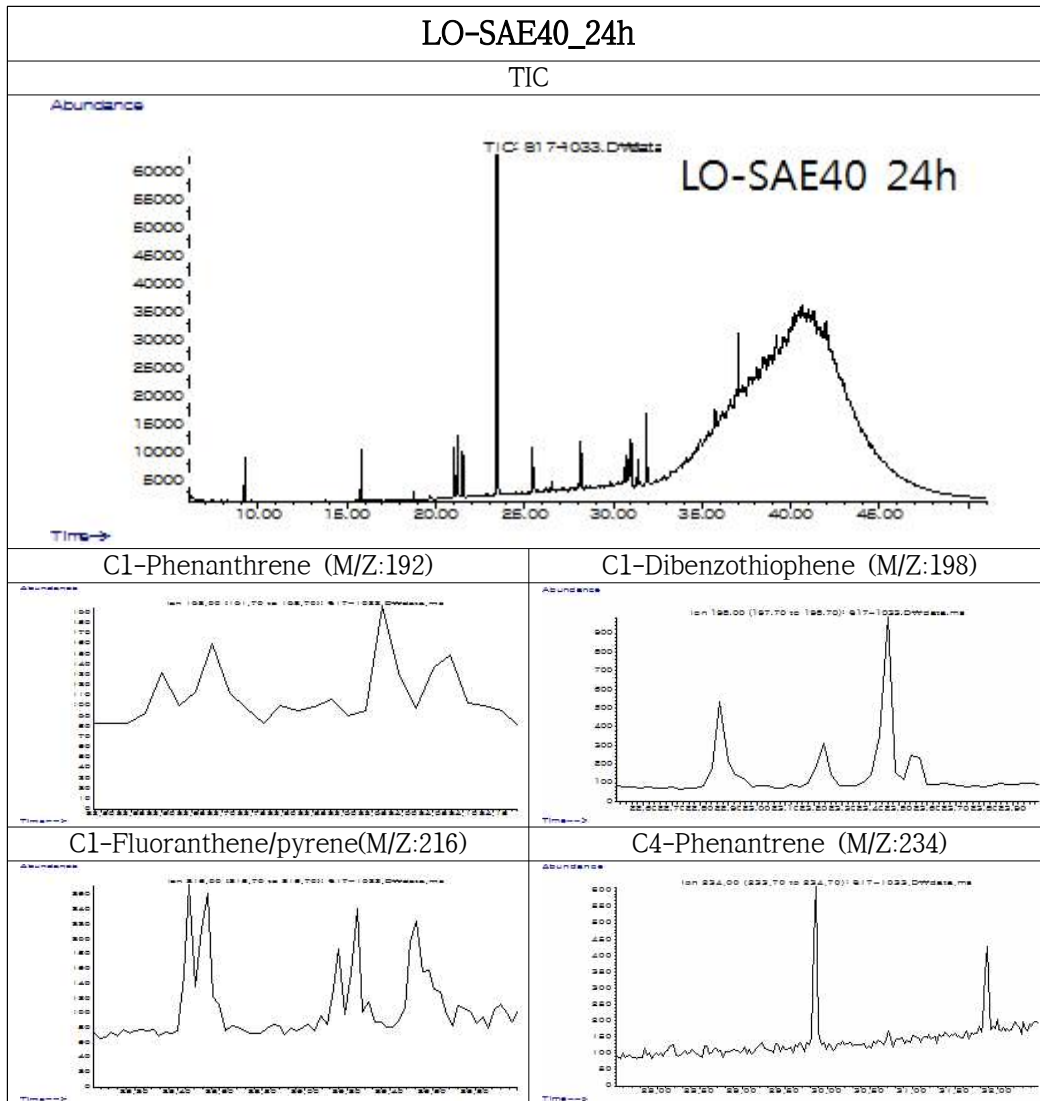
[부록 6] 계속



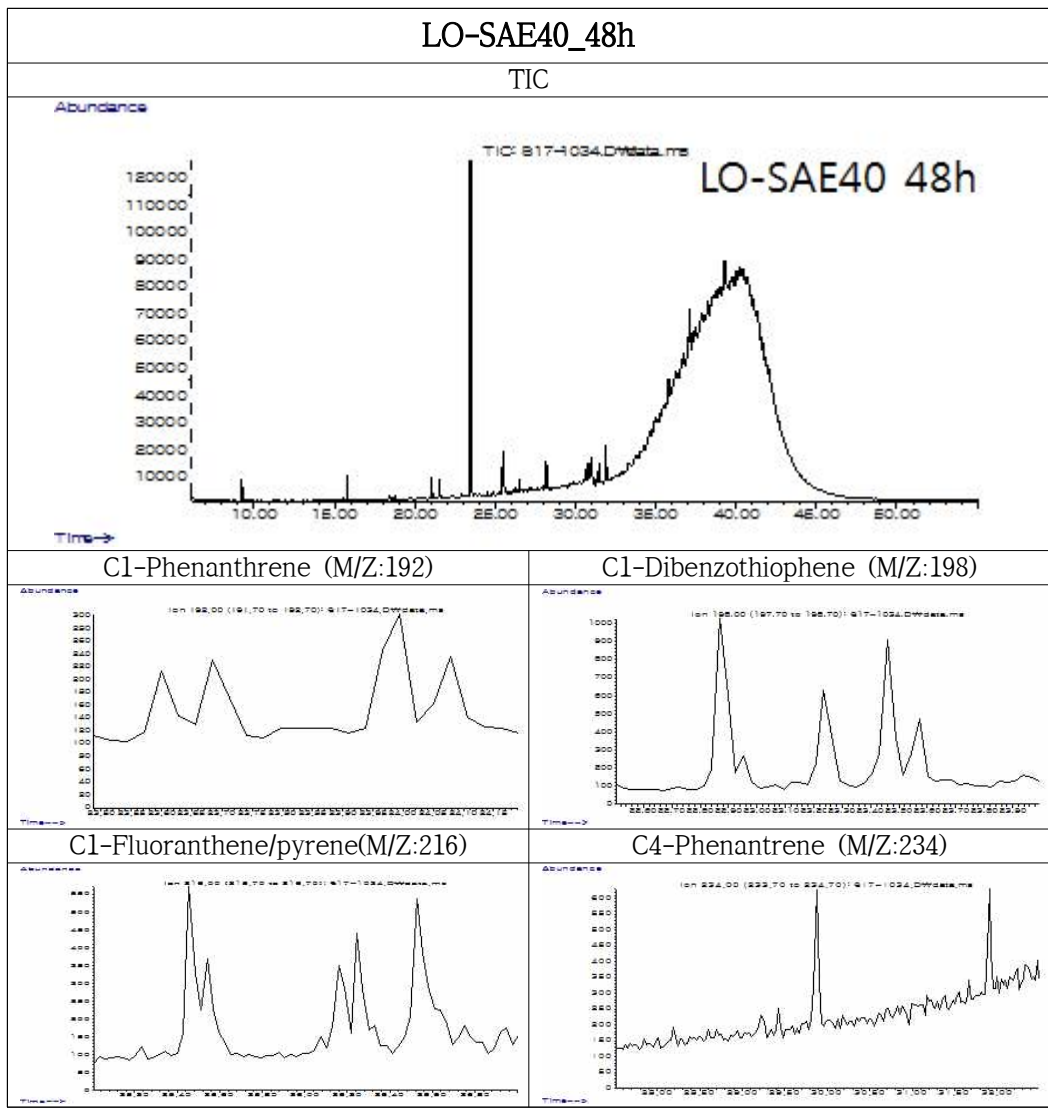
[부록 6] 계속



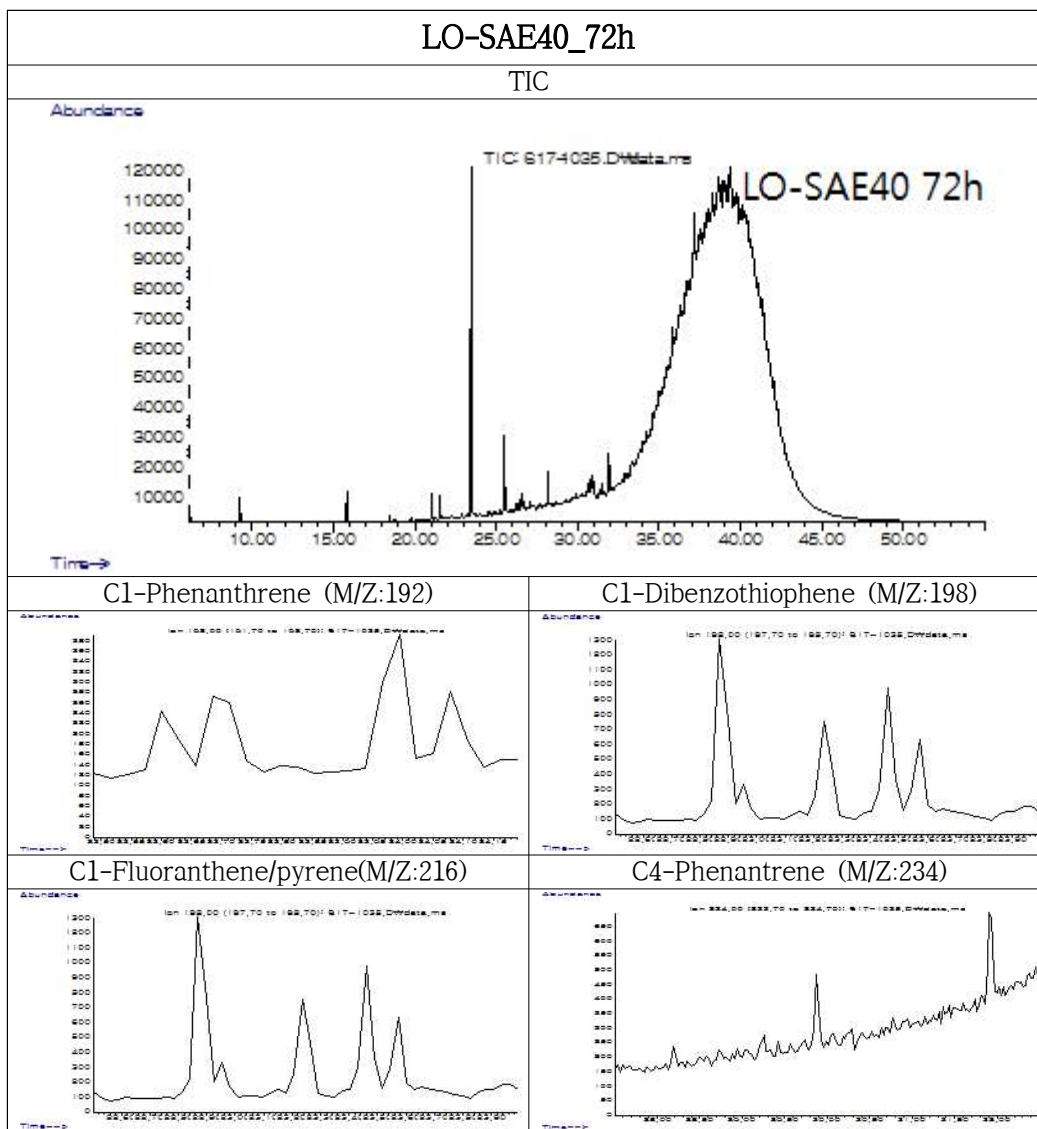
[부록 6] 계속



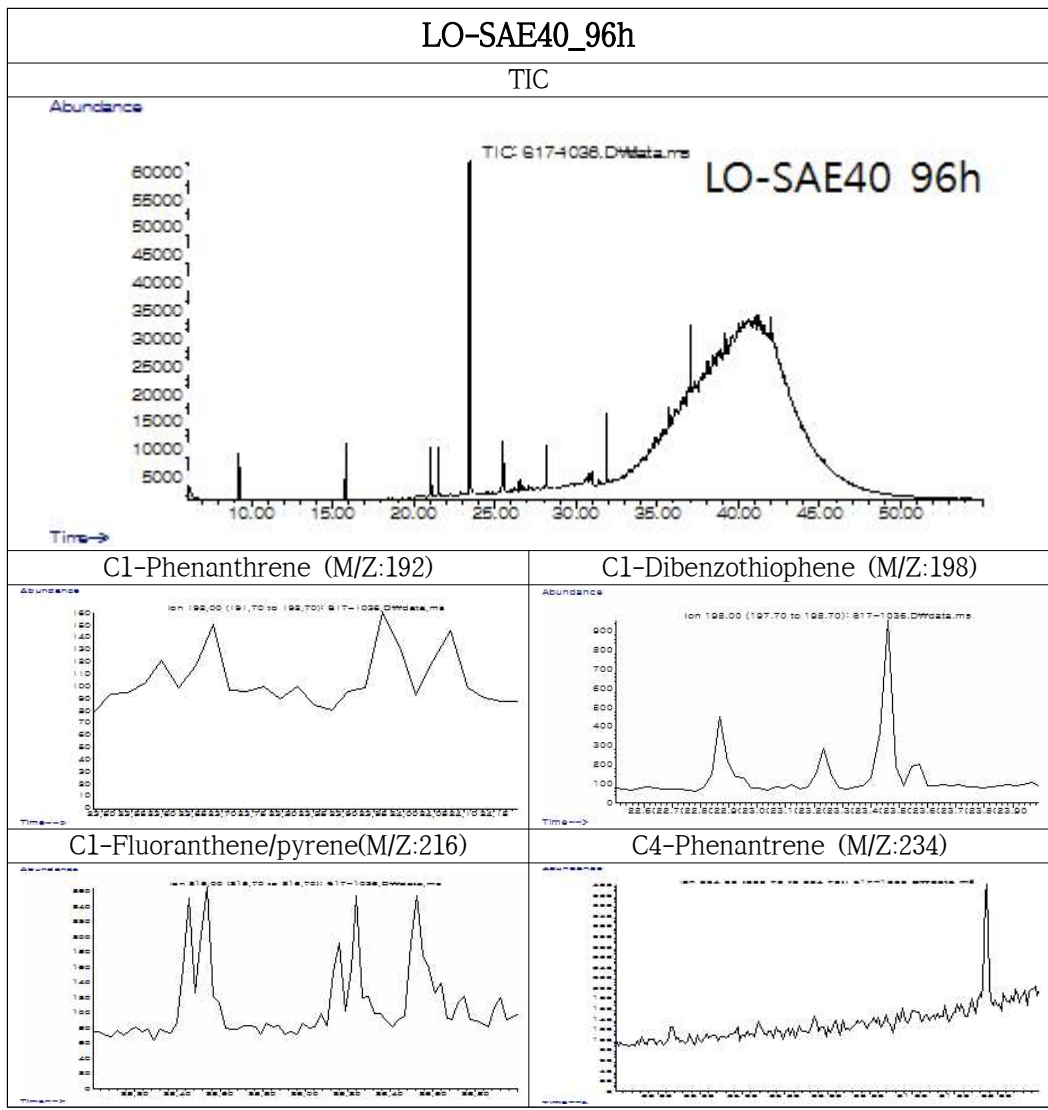
[부록 6] 계속



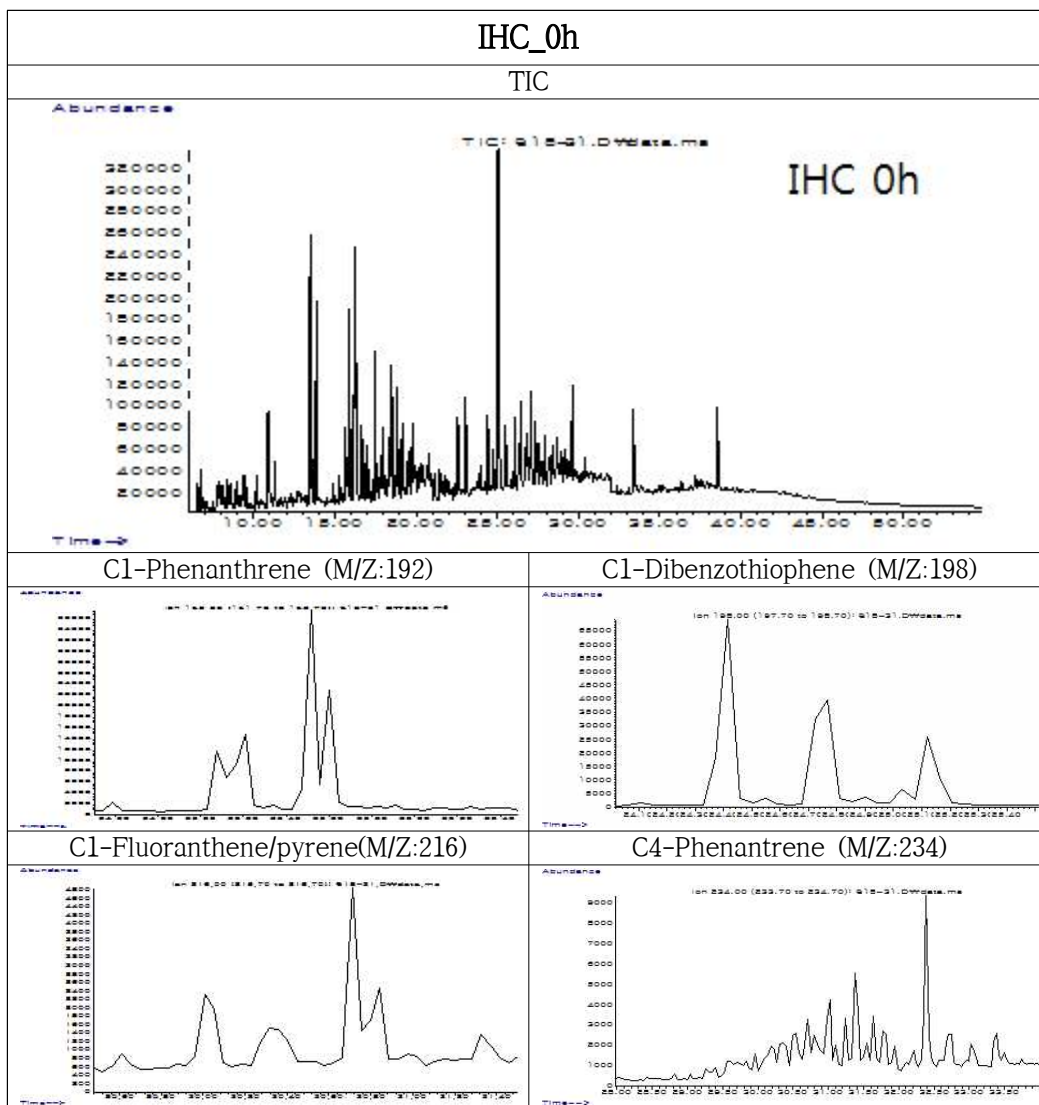
[부록 6] 계속



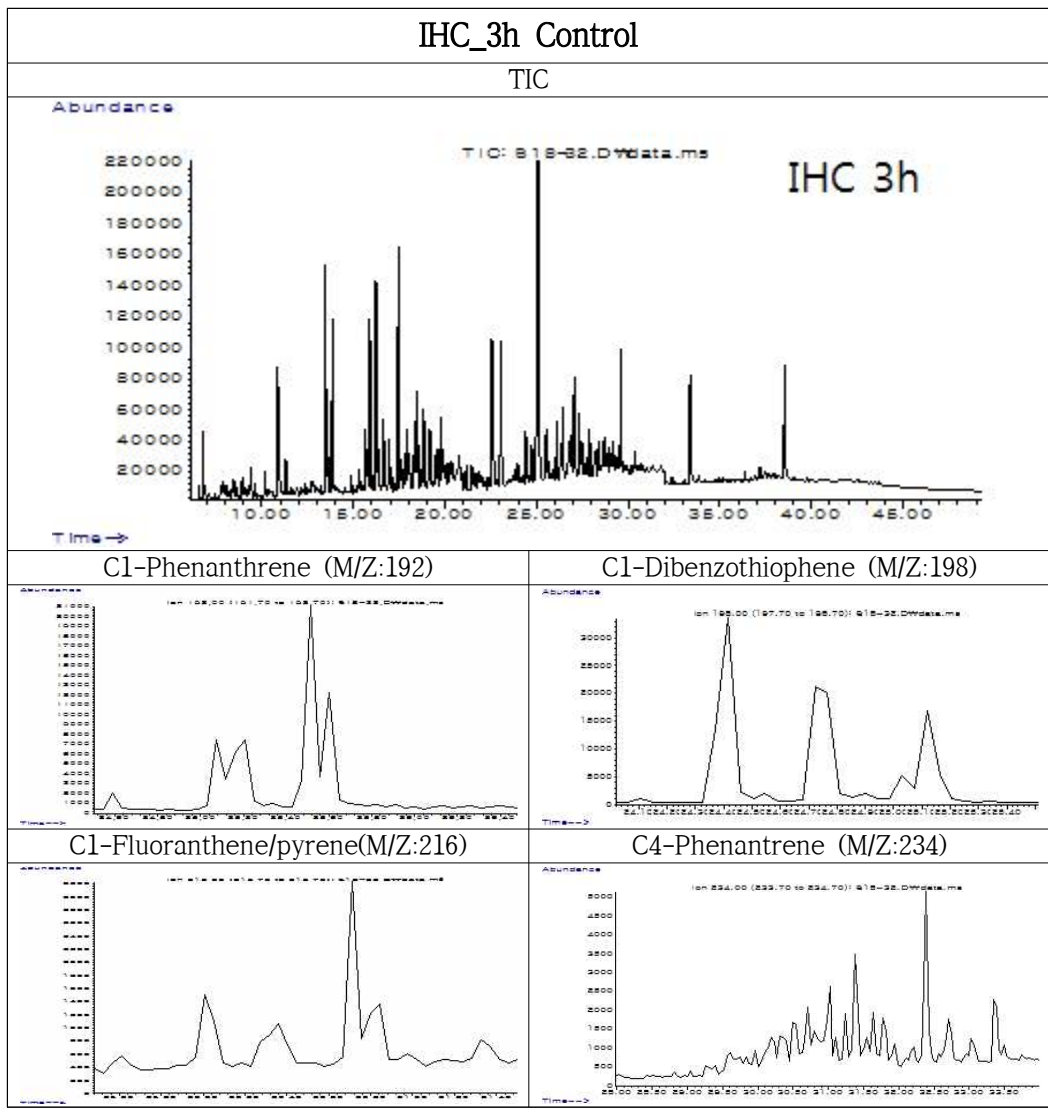
[부록 6] 계속



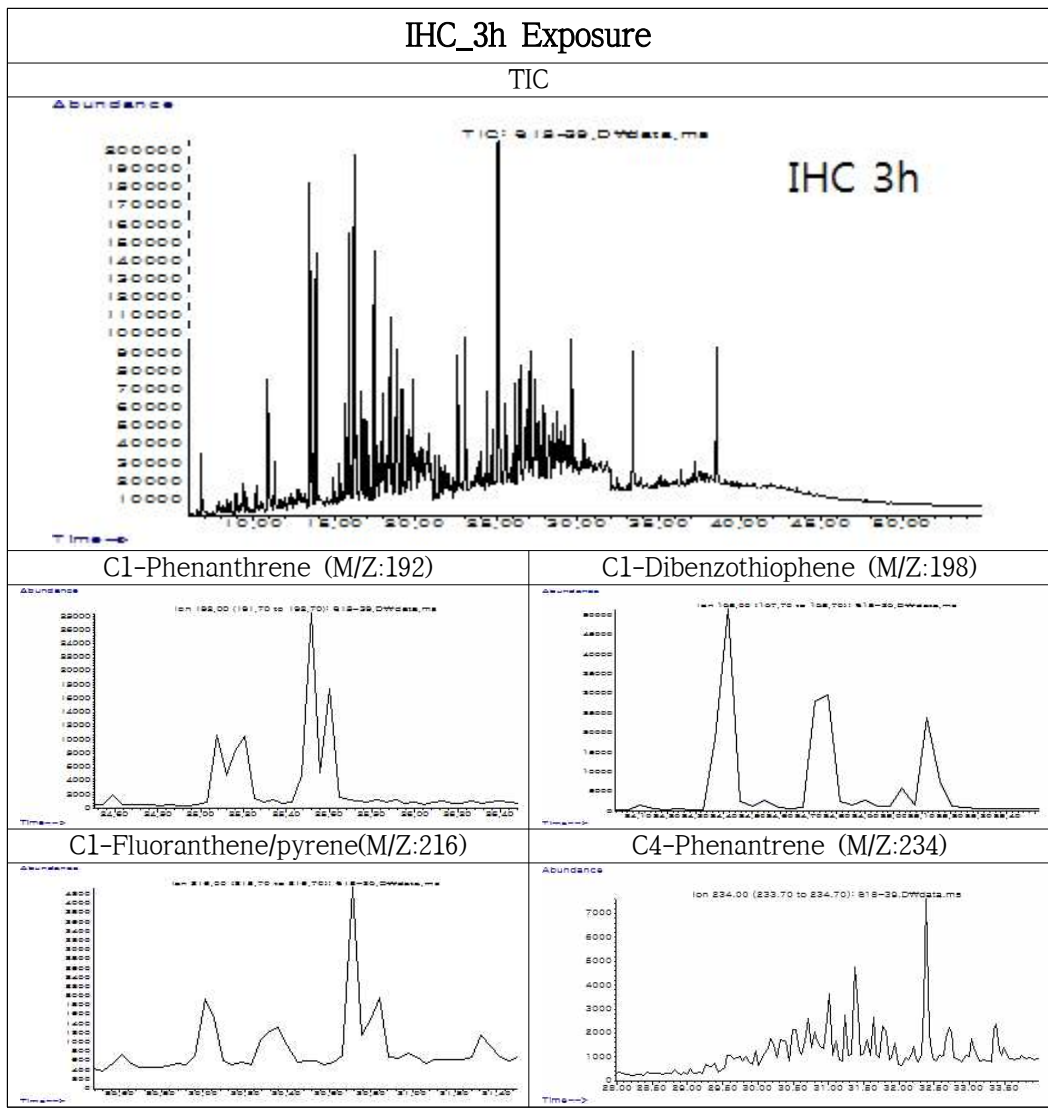
[부록 6] 메소코즘 실험에서 풍화된 유류의 GC/MS 크로마토그램 (동계)



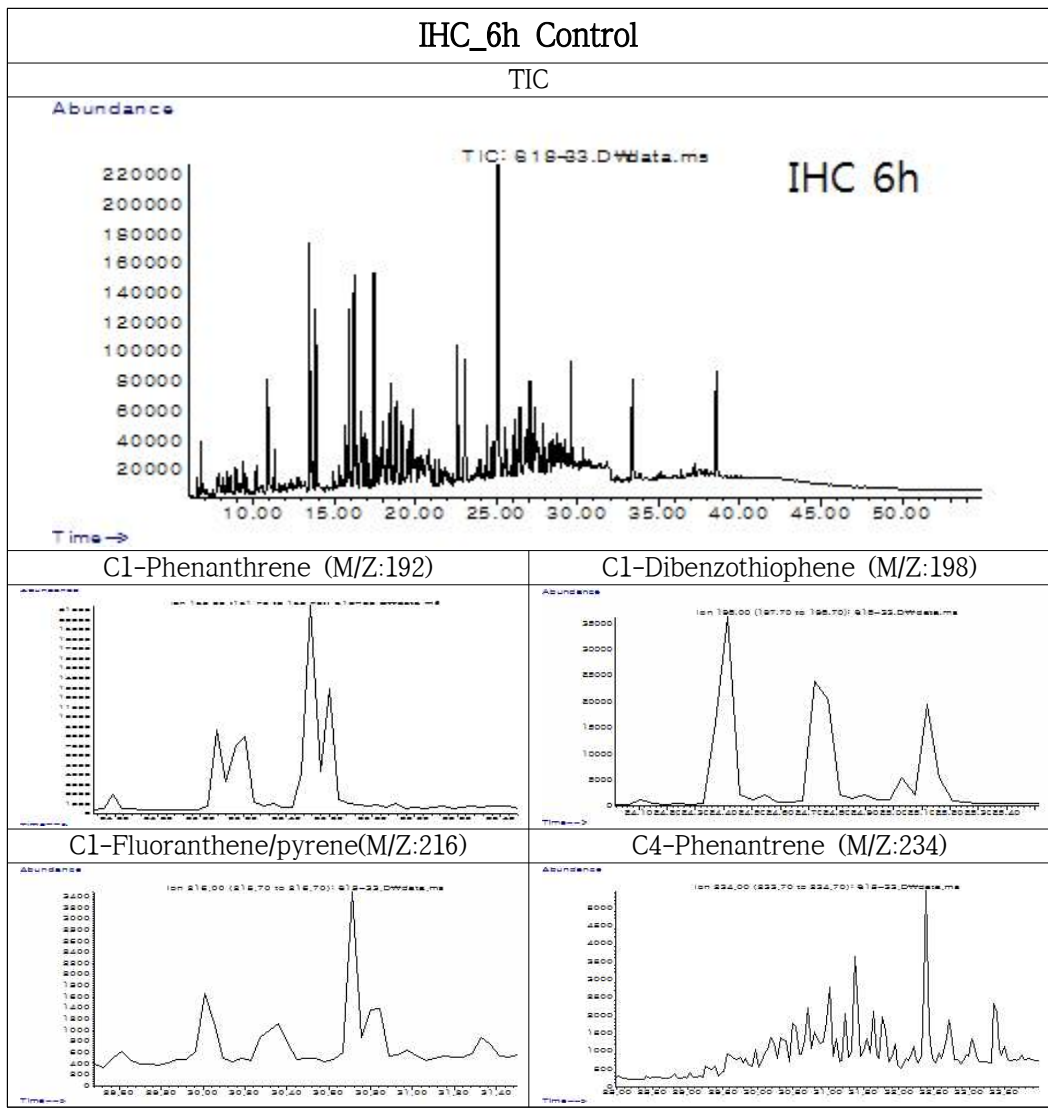
[부록 6] 계속



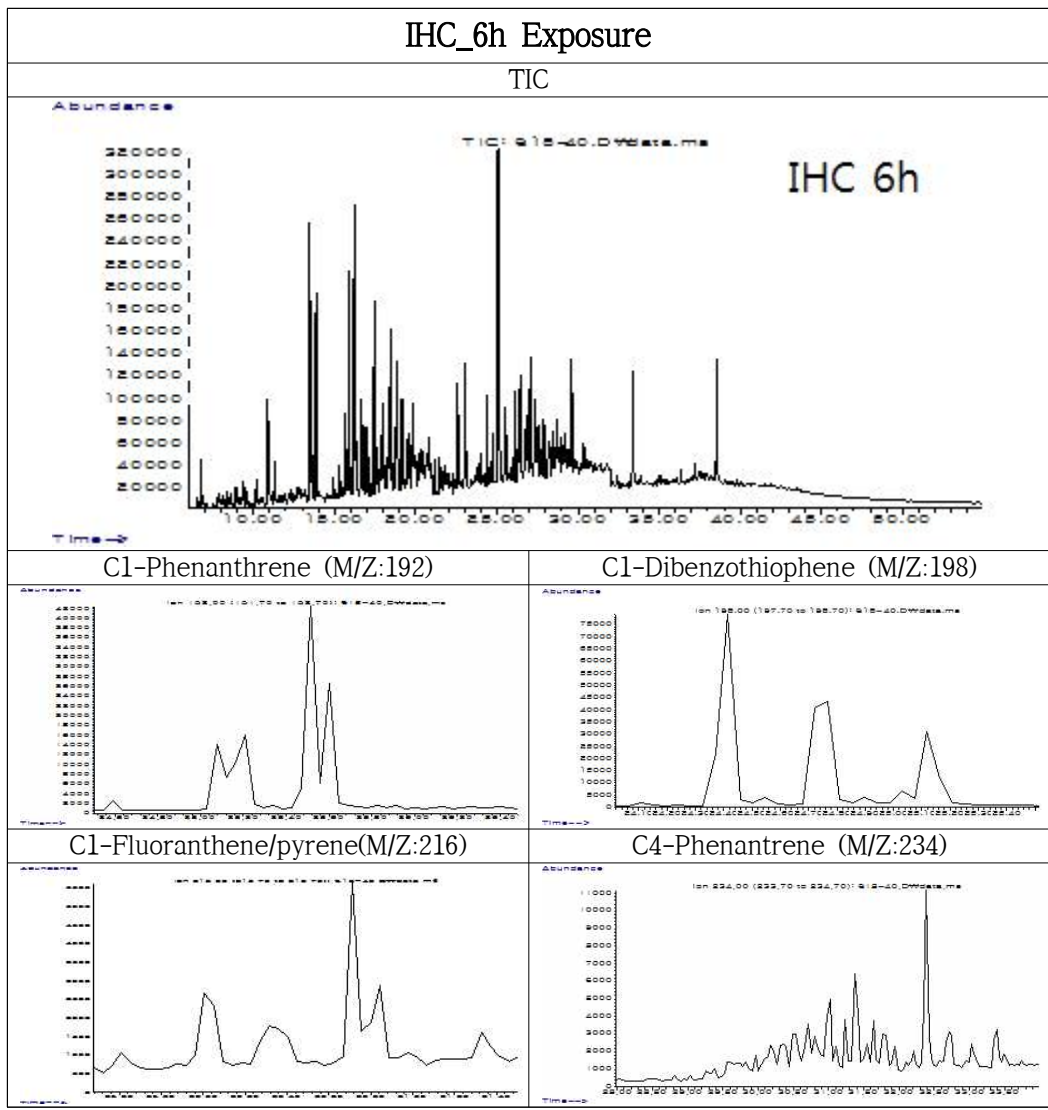
[부록 6] 계속



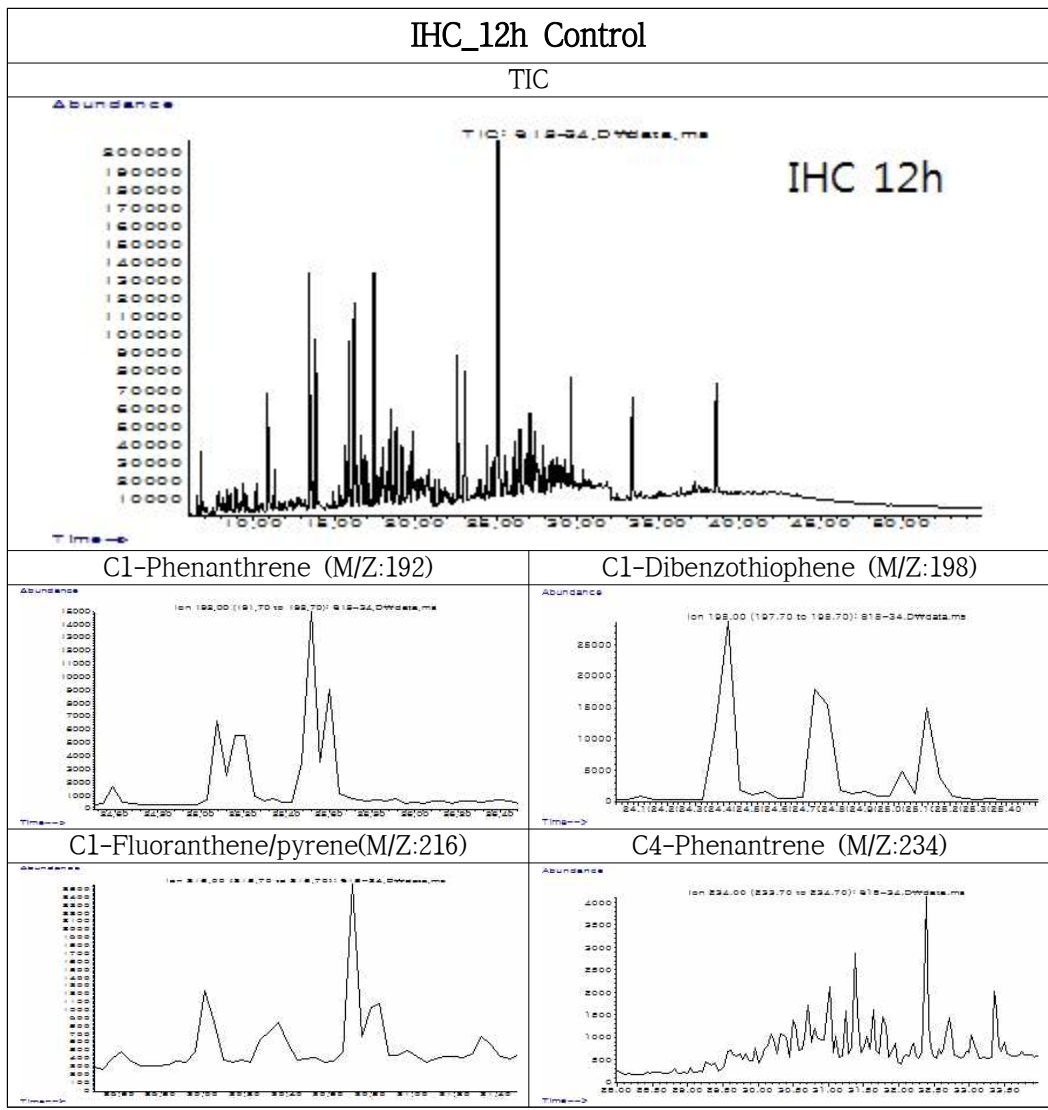
[부록 6] 계속



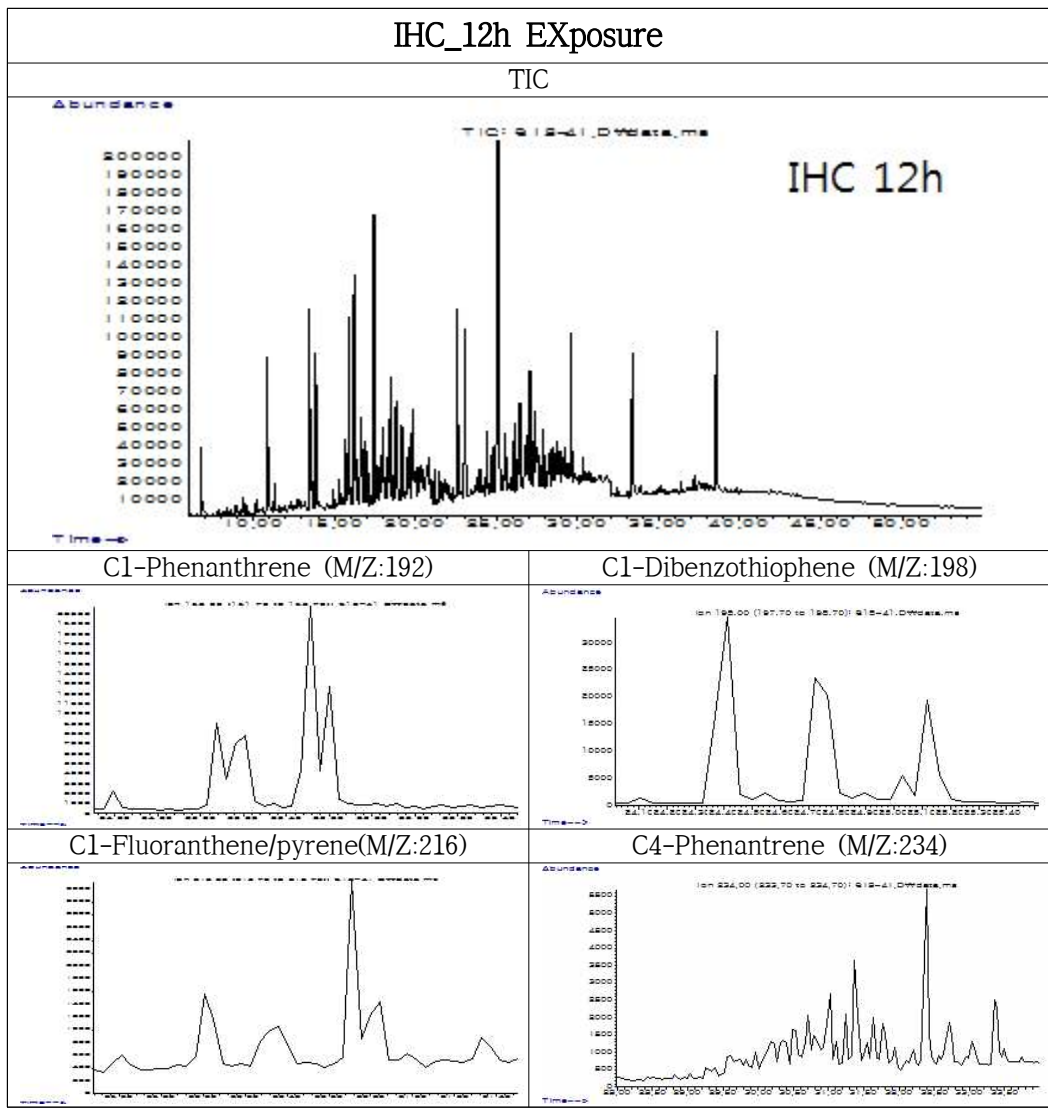
[부록 6] 계속



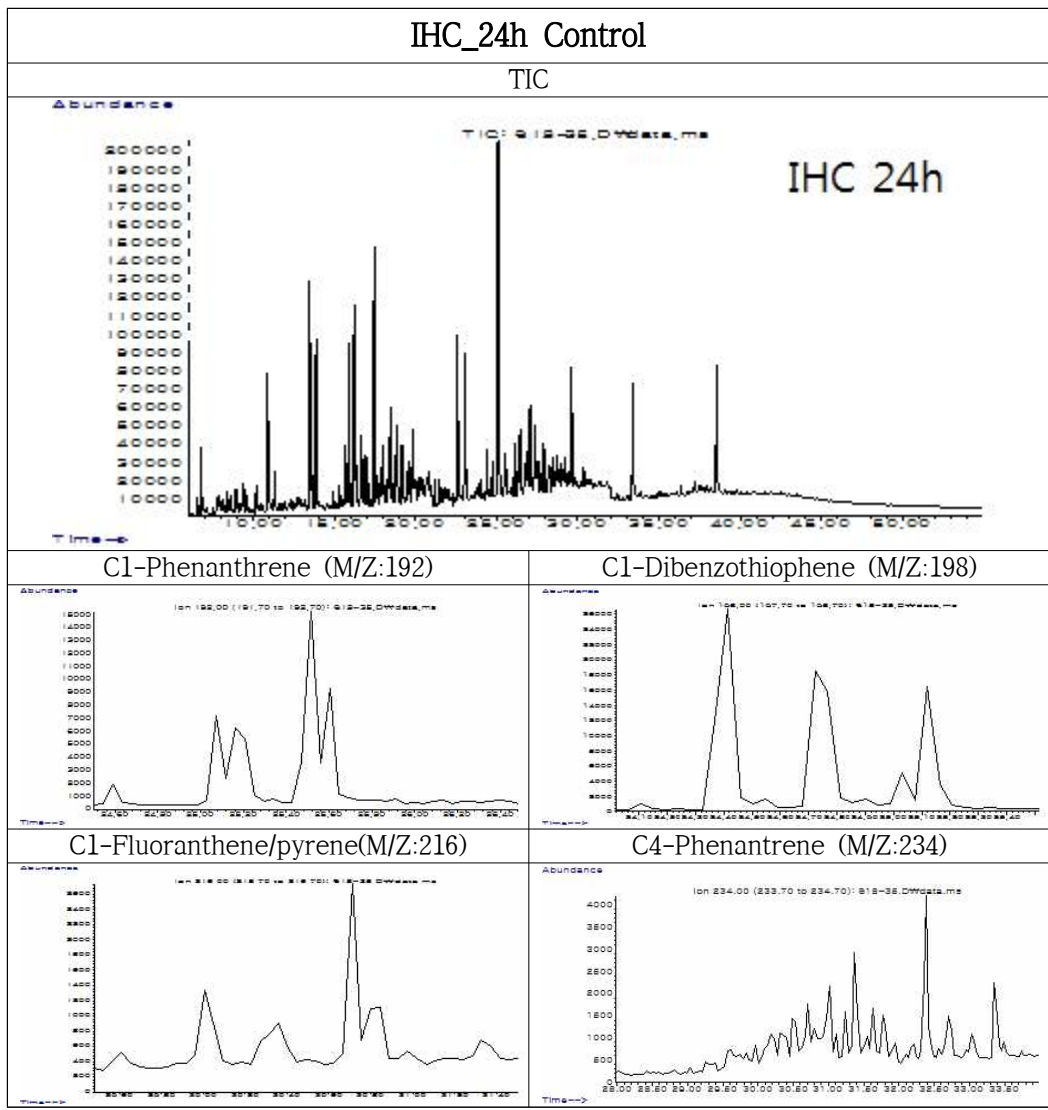
[부록 6] 계속



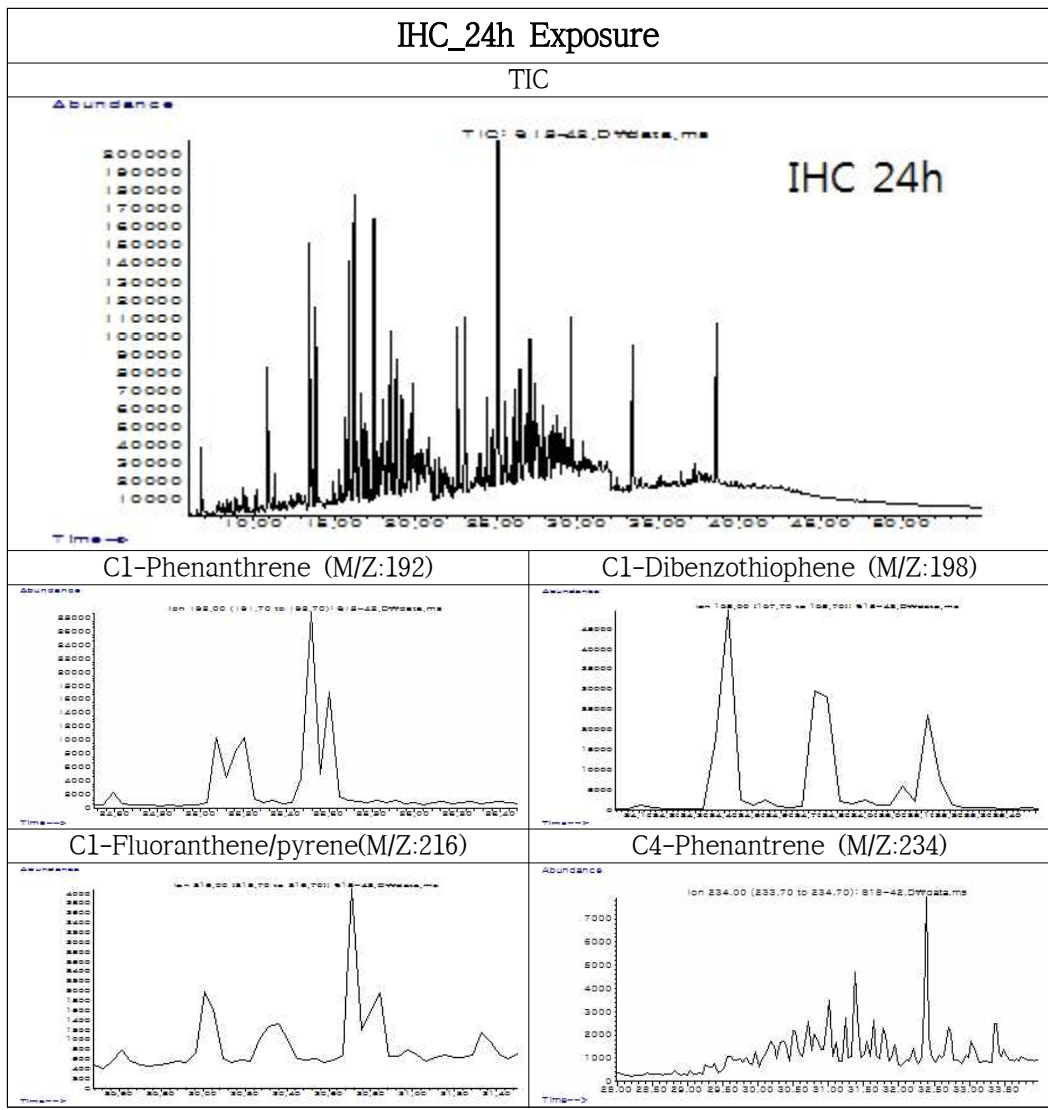
[부록 6] 계속



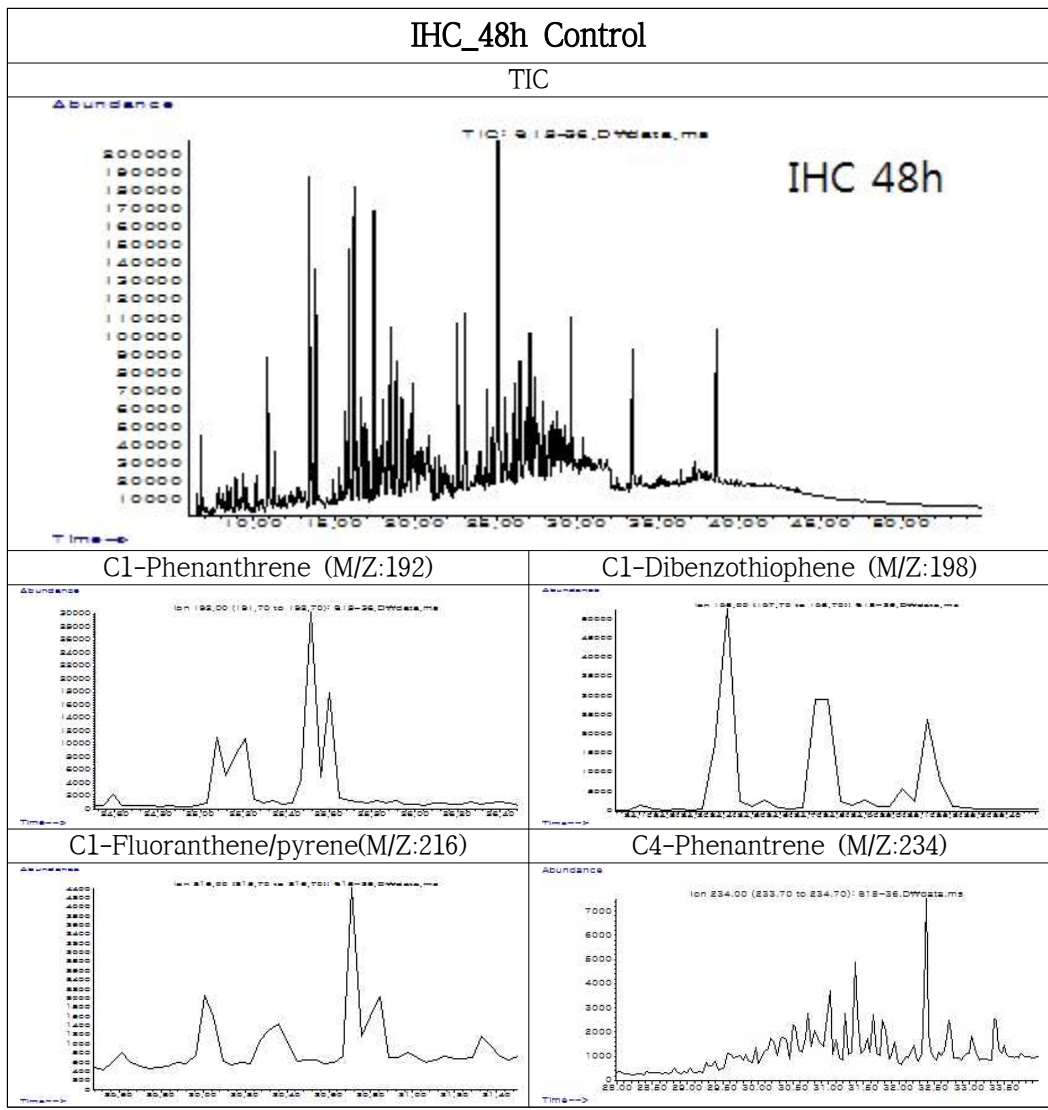
[부록 6] 계속



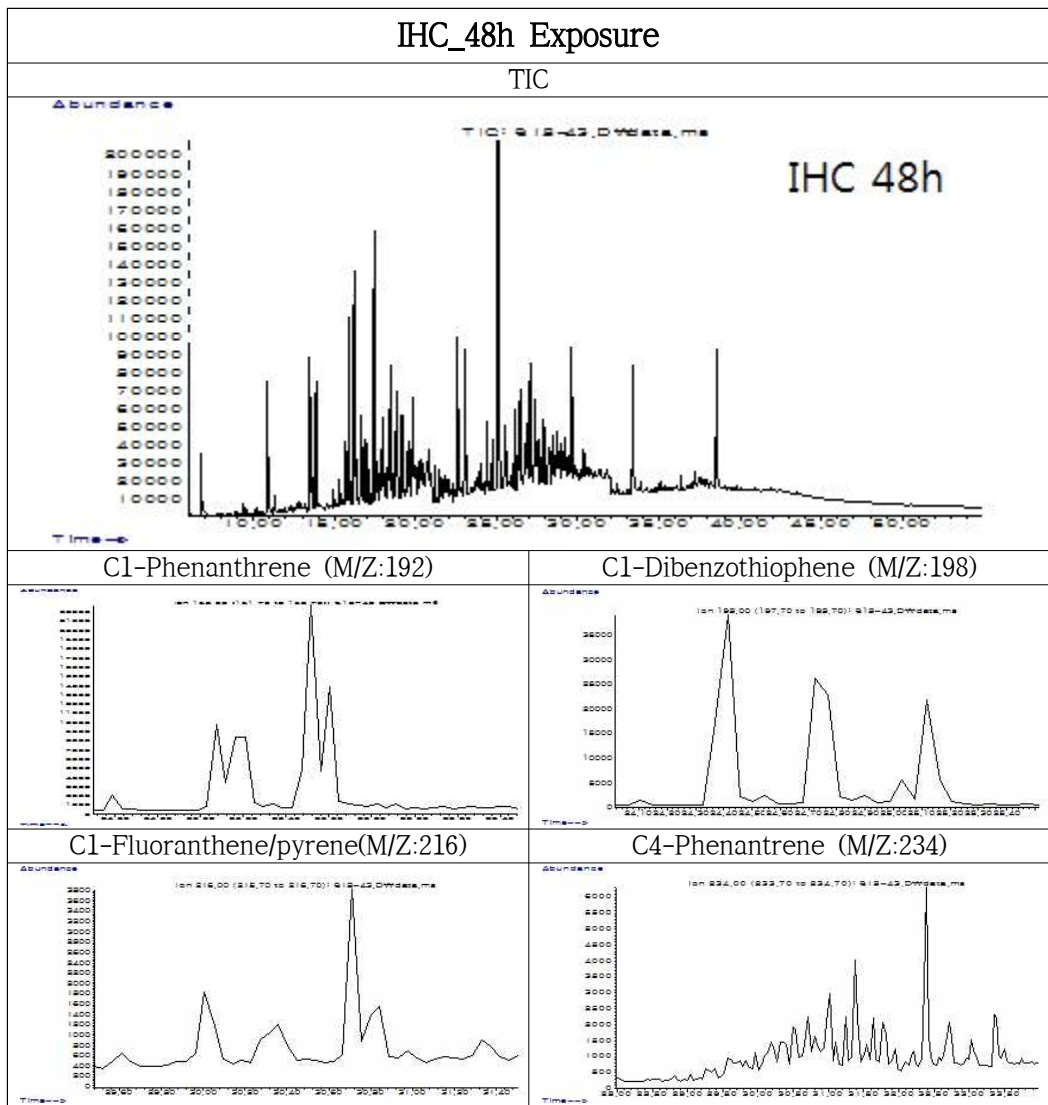
[부록 6] 계속



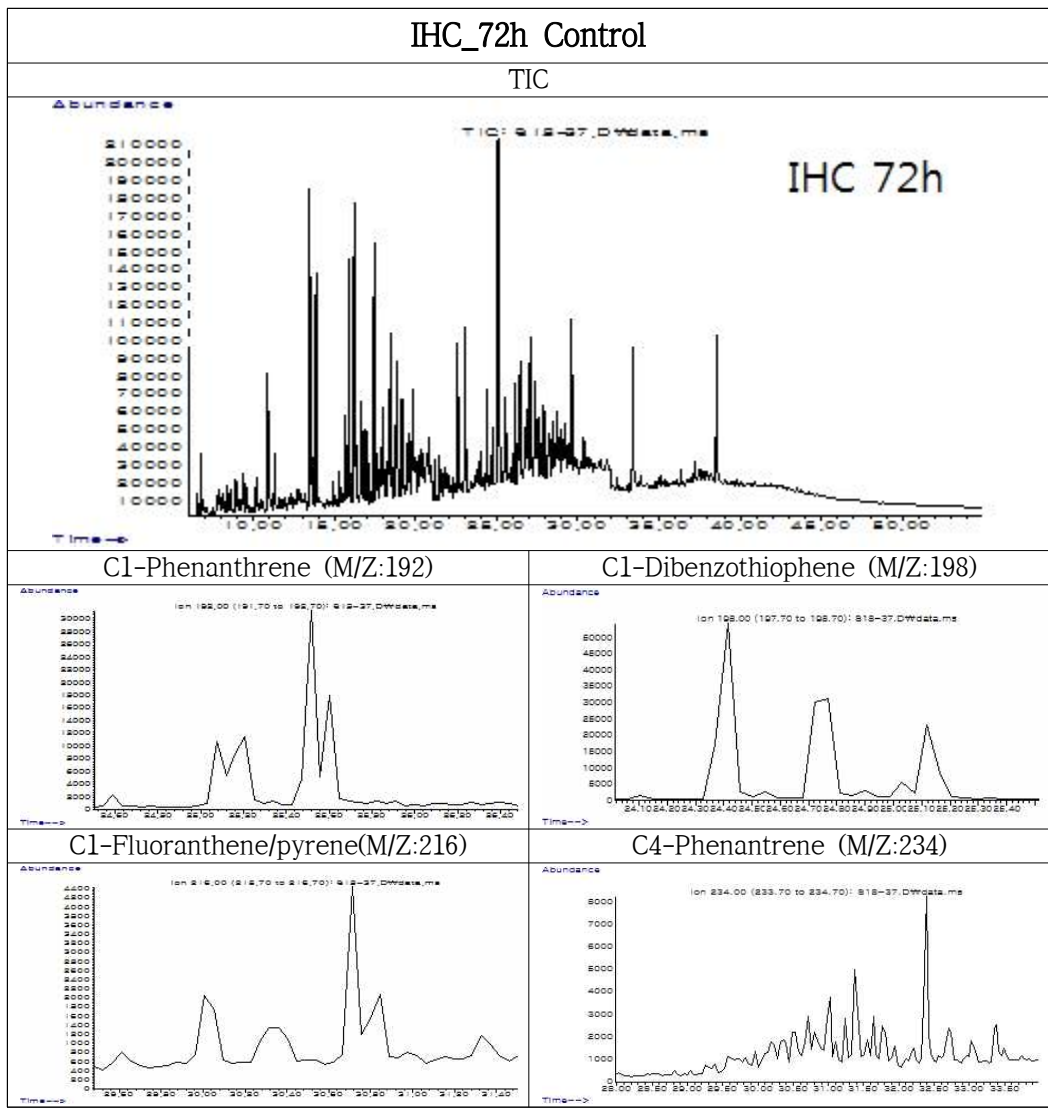
[부록 6] 계속



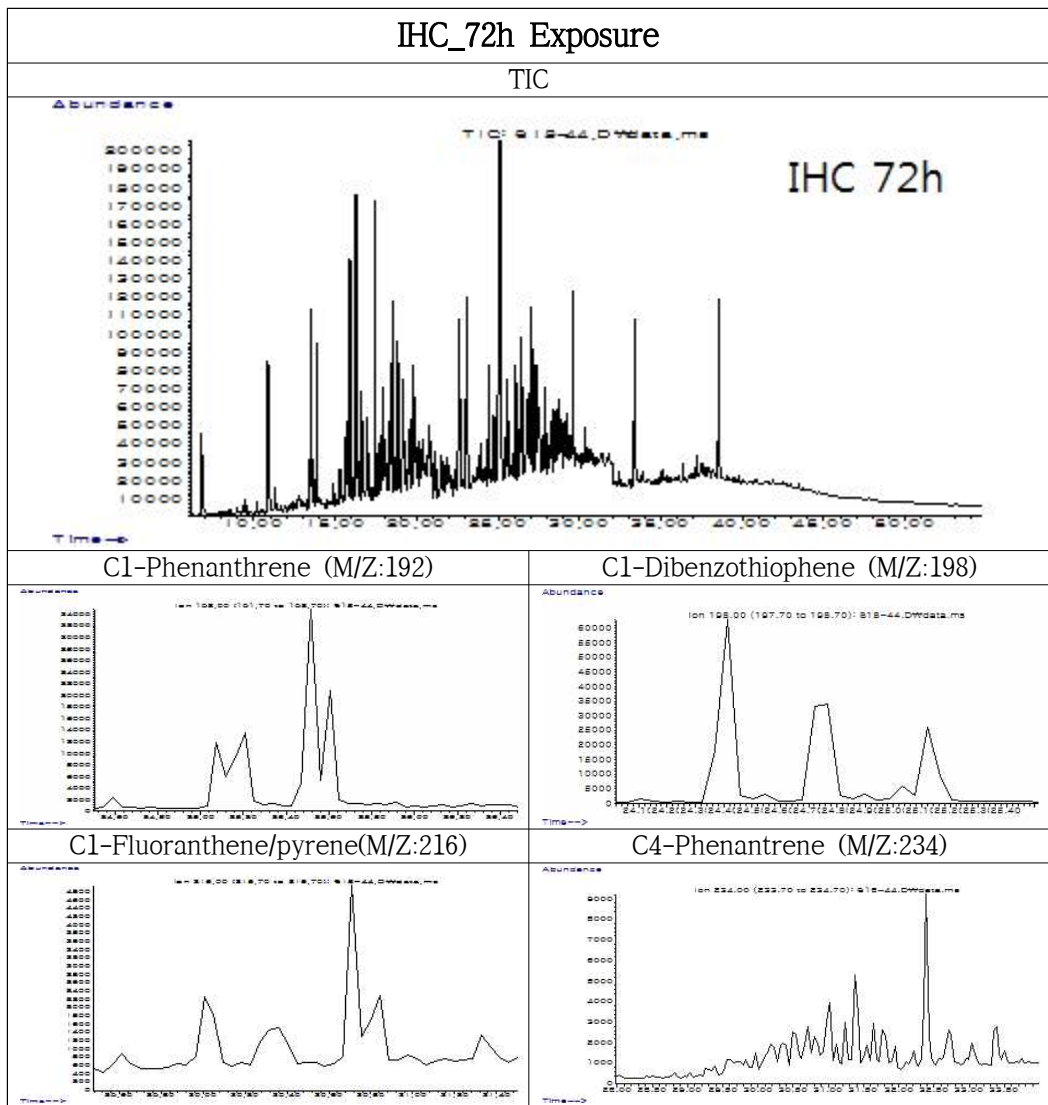
[부록 6] 계속



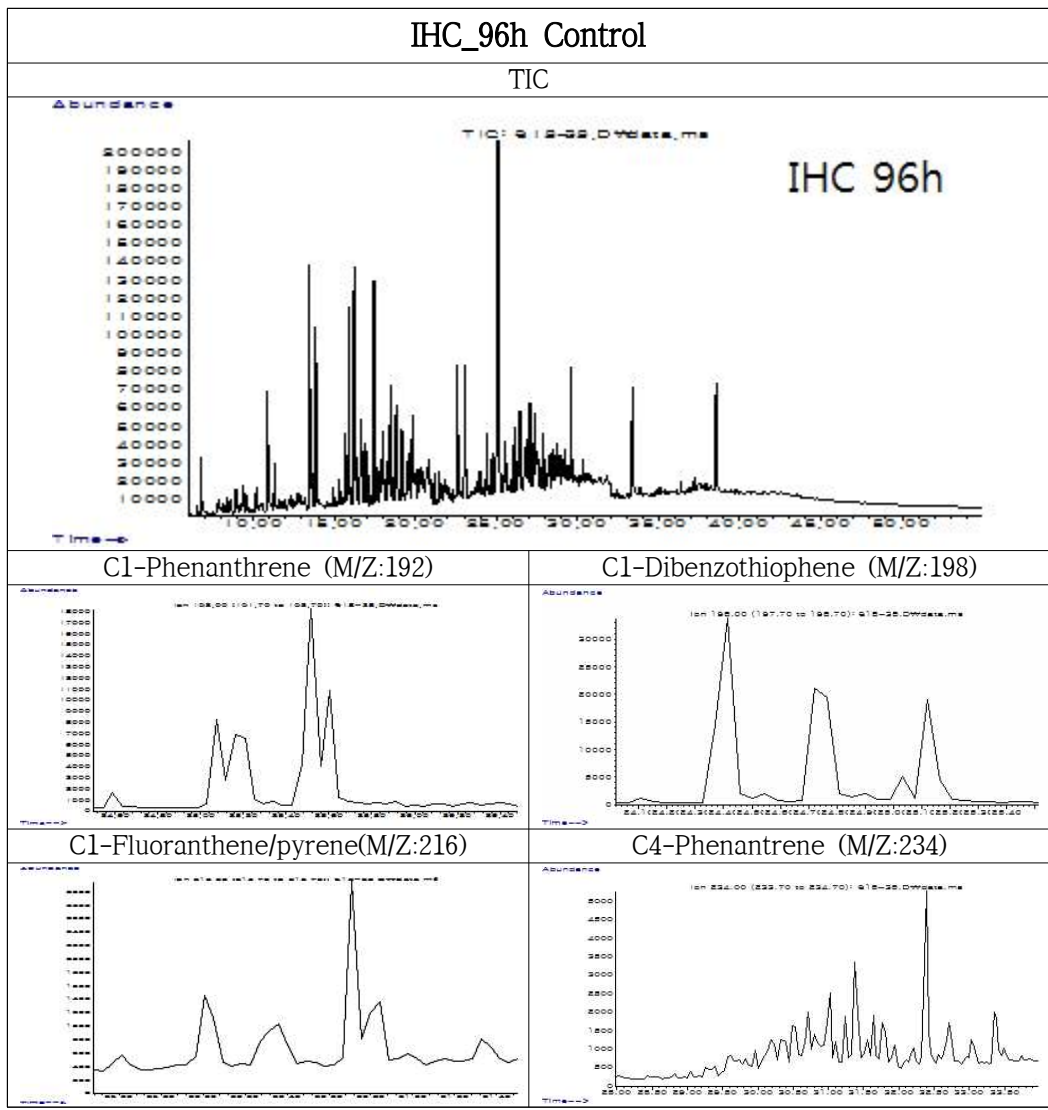
[부록 6] 계속



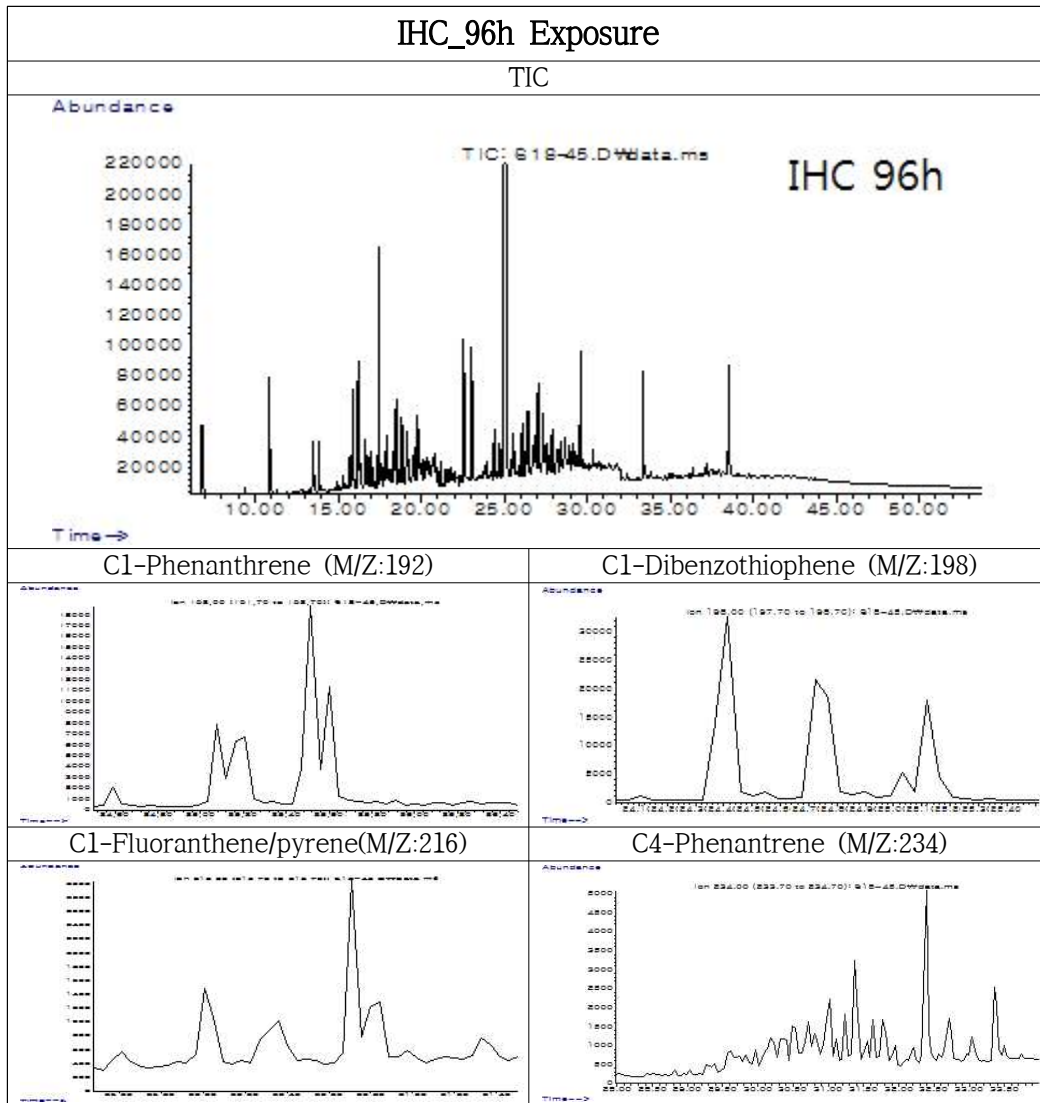
[부록 6] 계속



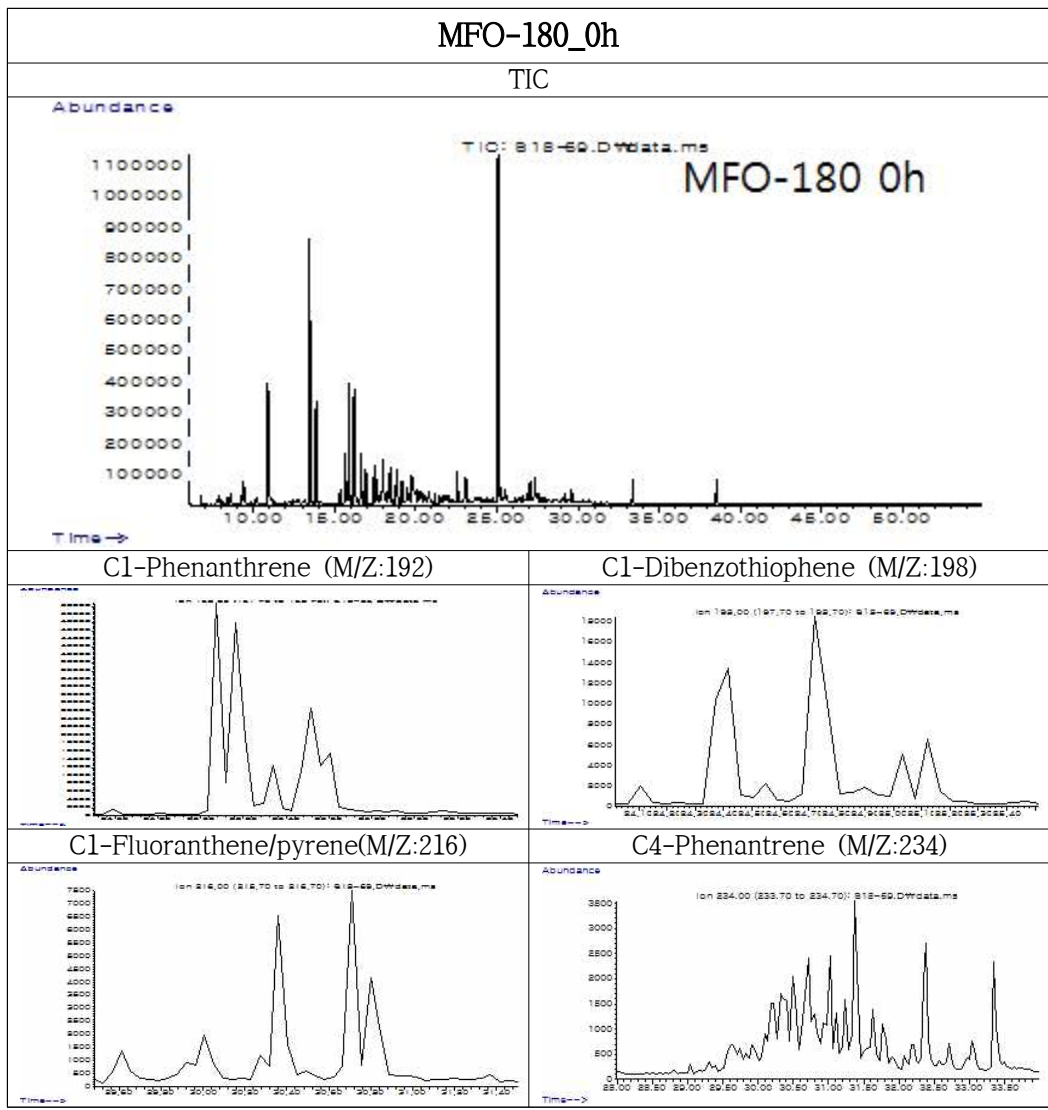
[부록 6] 계속



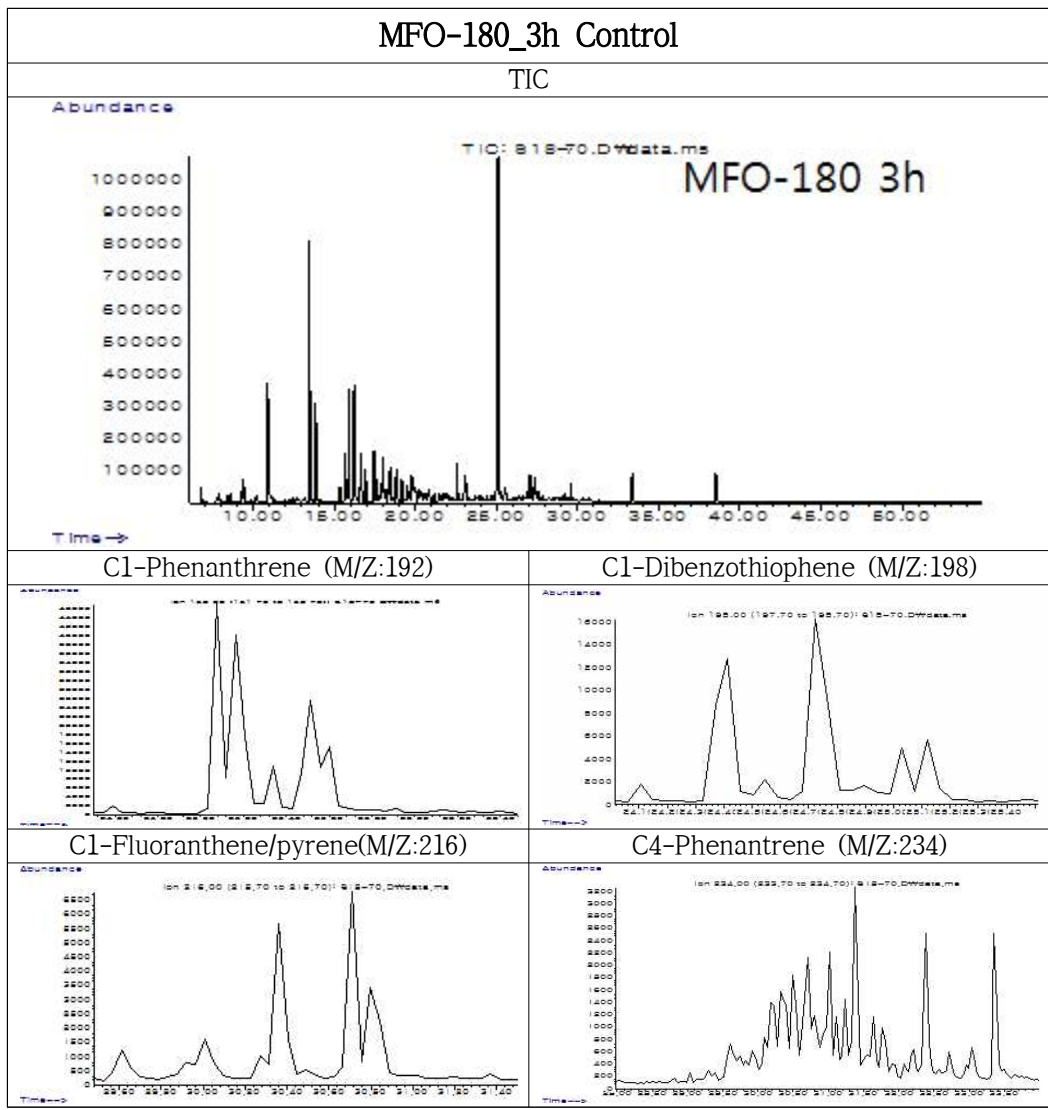
[부록 6] 계속



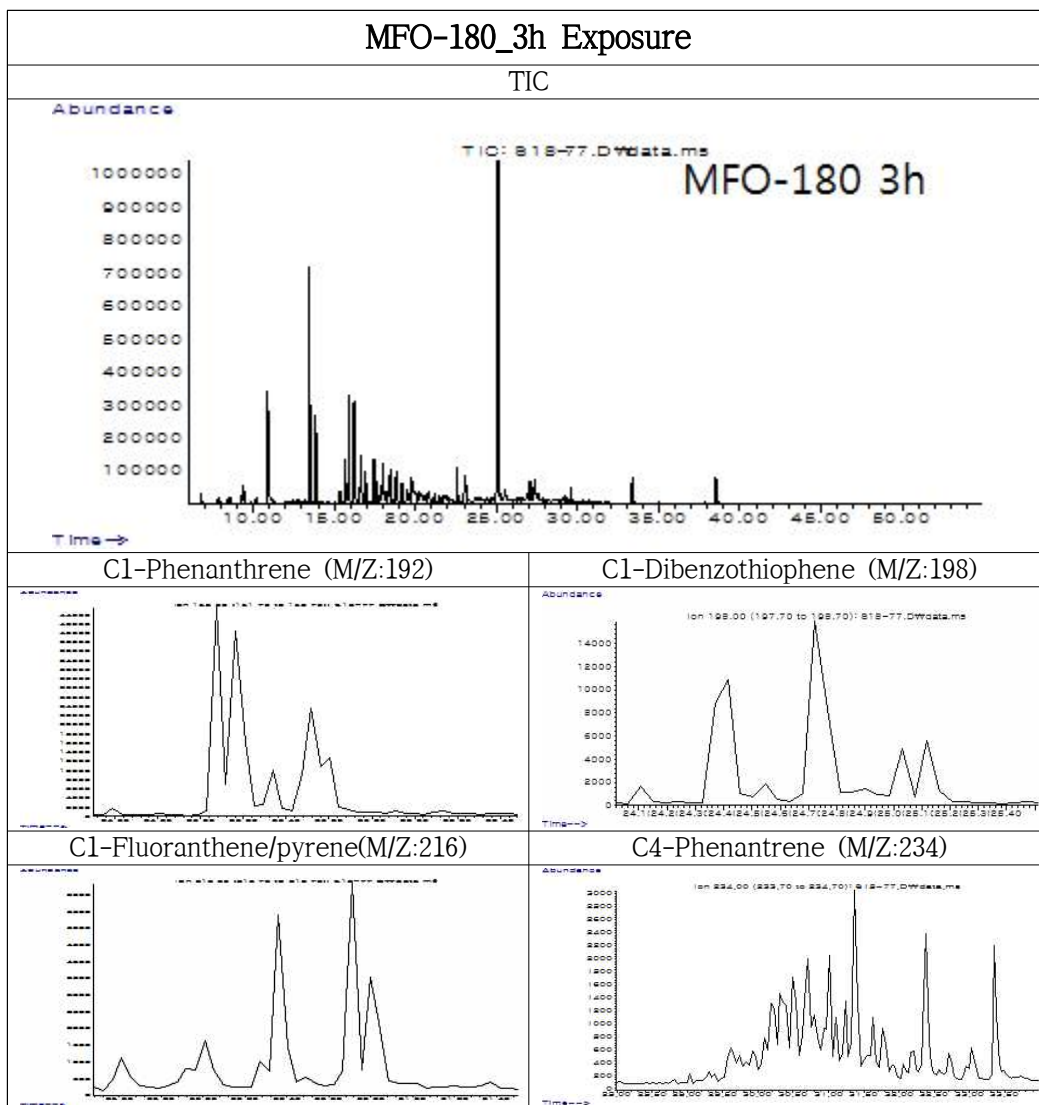
[부록 6] 계속



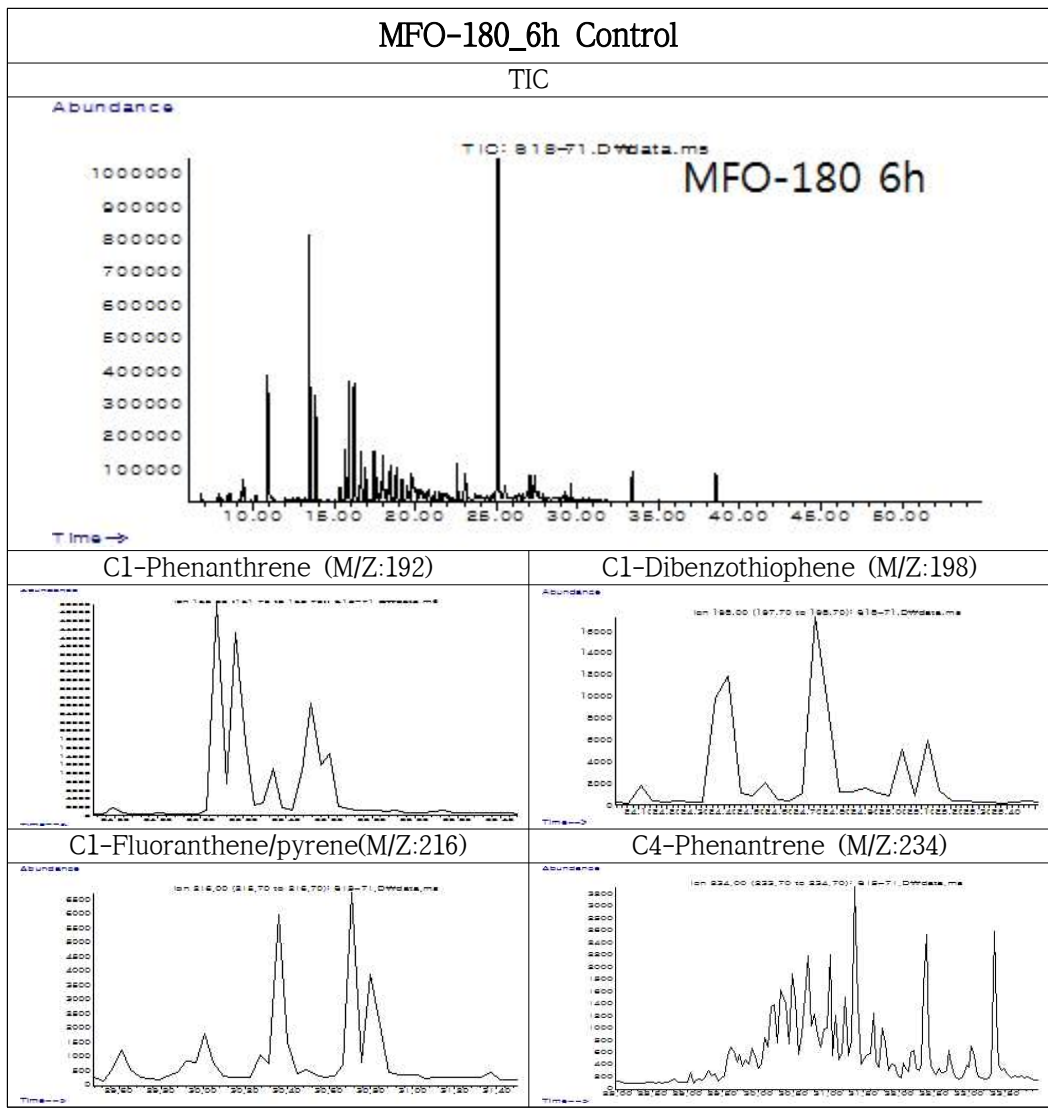
[부록 6] 계속



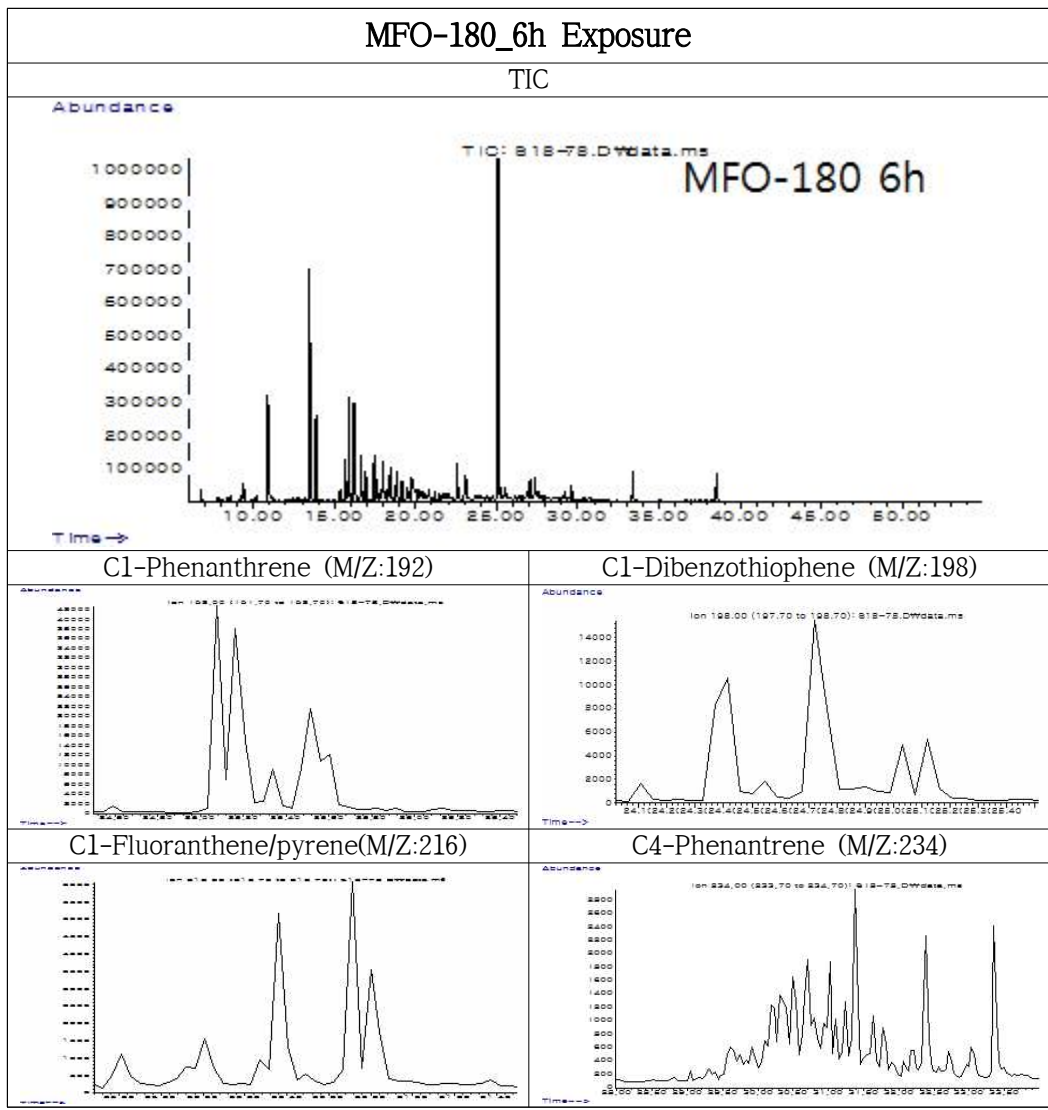
[부록 6] 계속



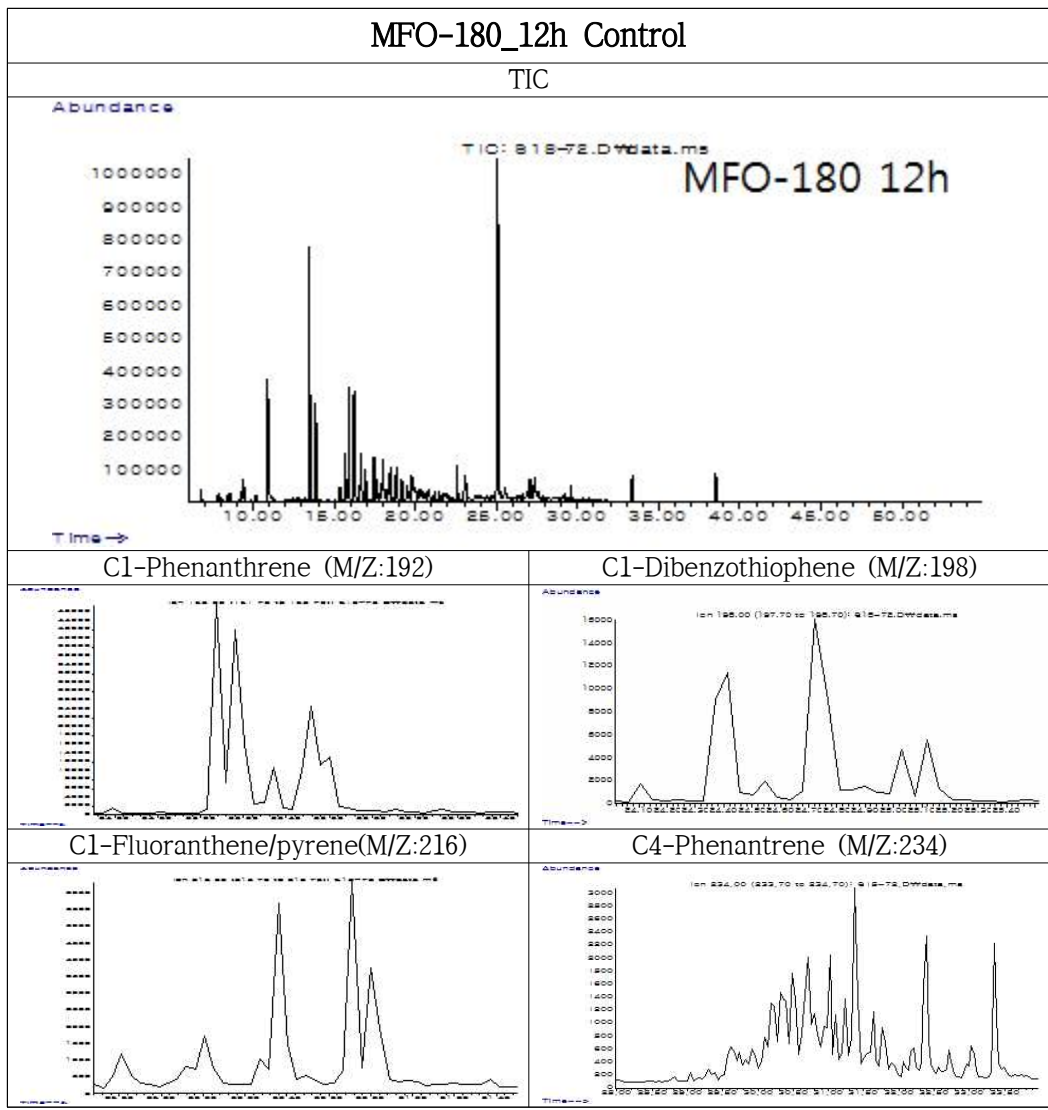
[부록 6] 계속



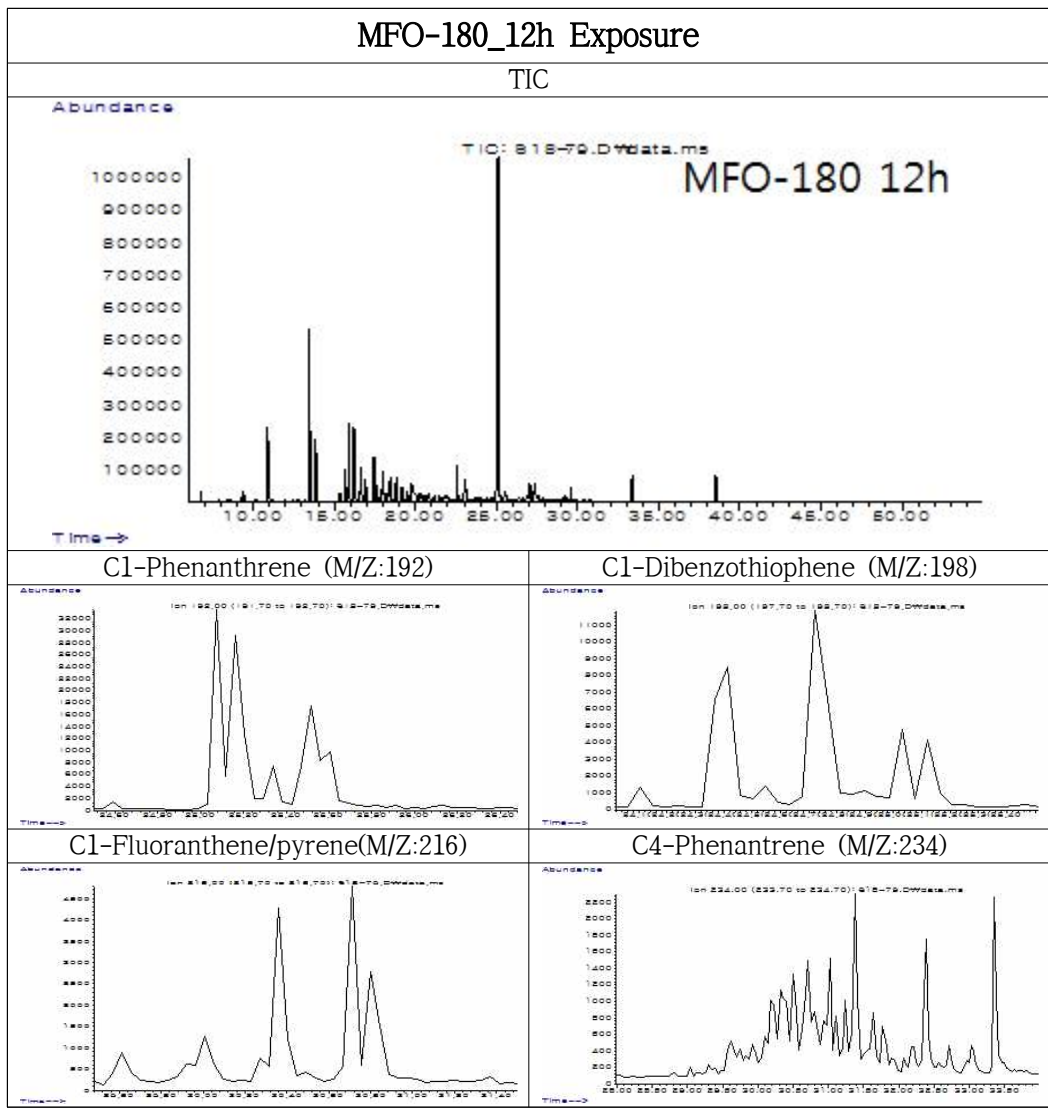
[부록 6] 계속



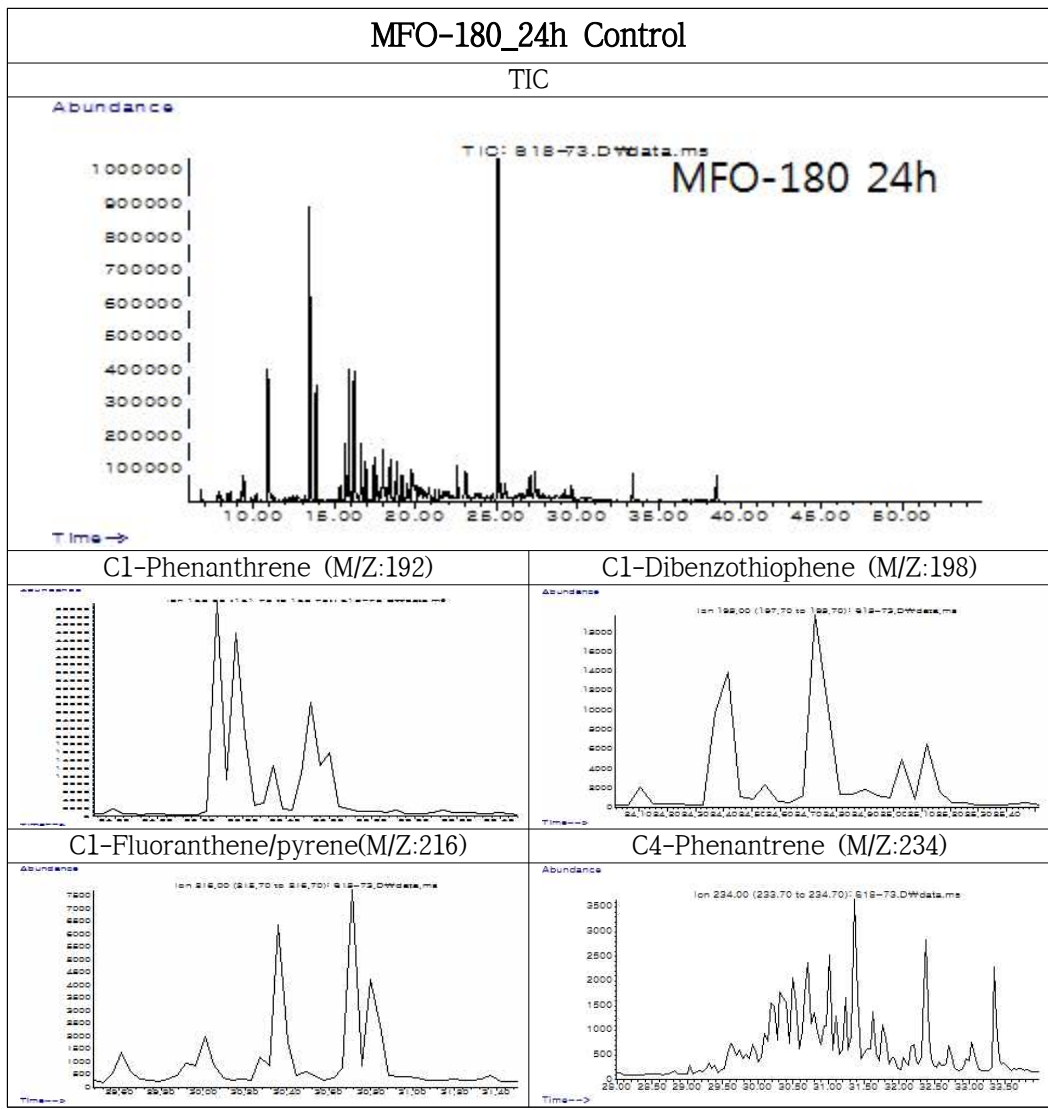
[부록 6] 계속



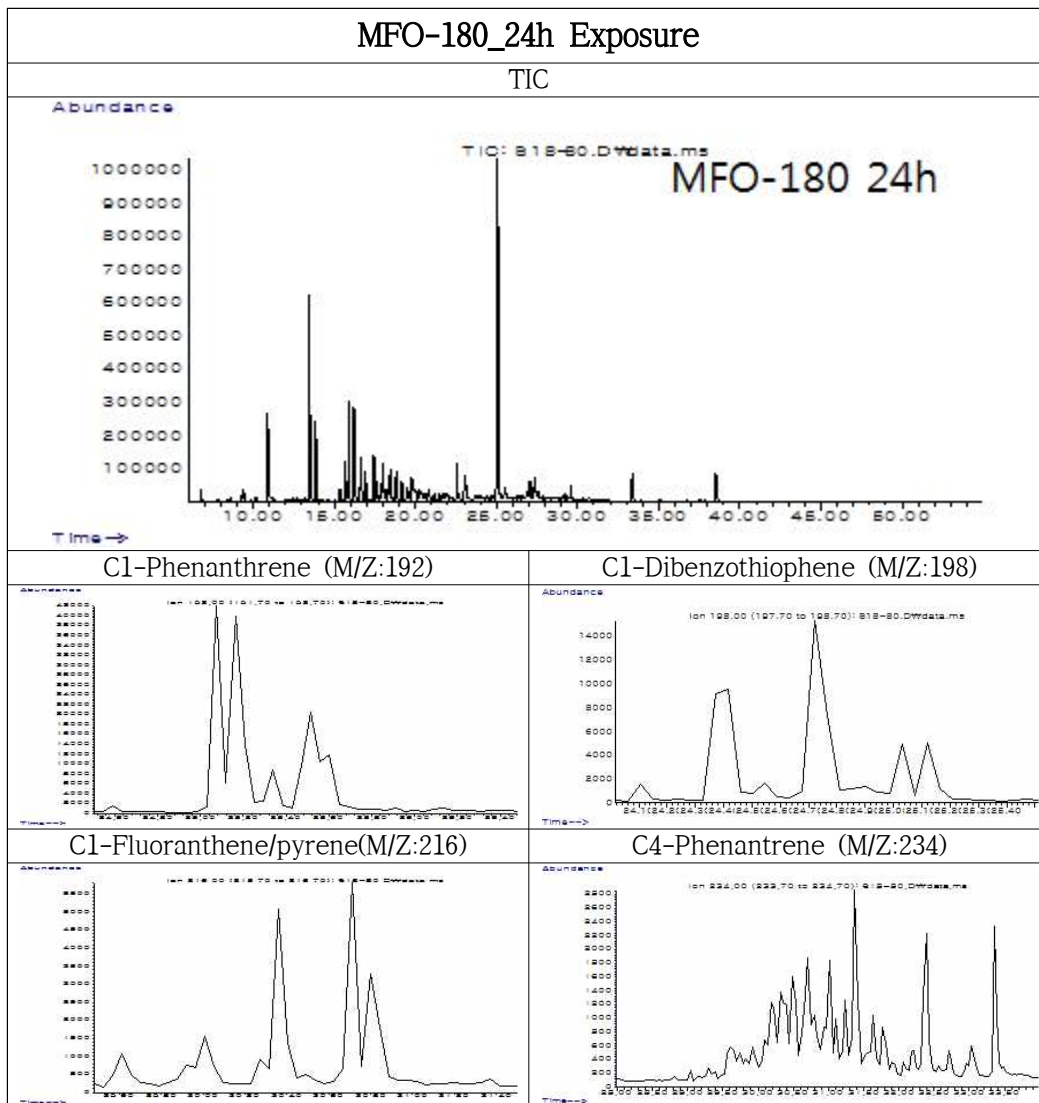
[부록 6] 계속



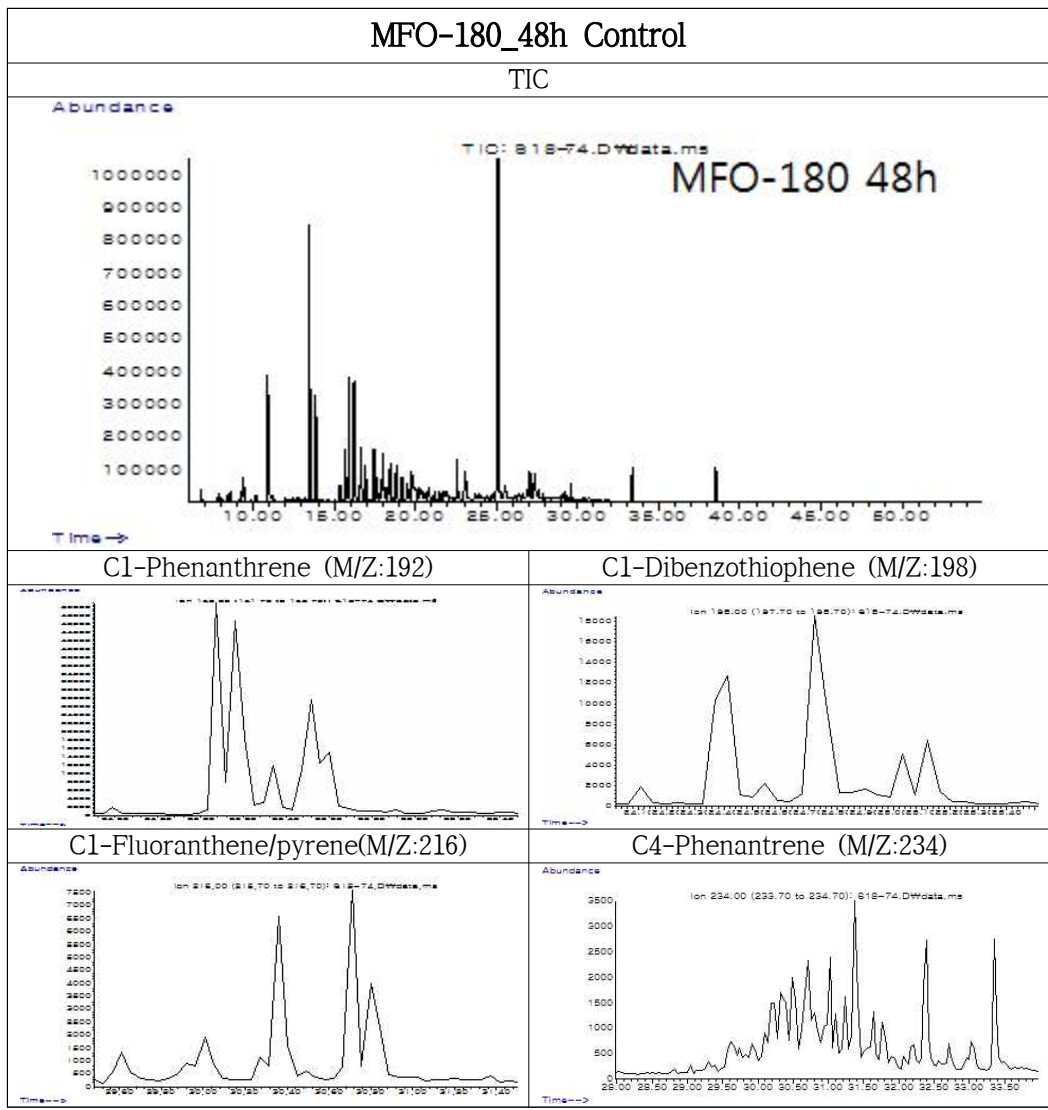
[부록 6] 계속



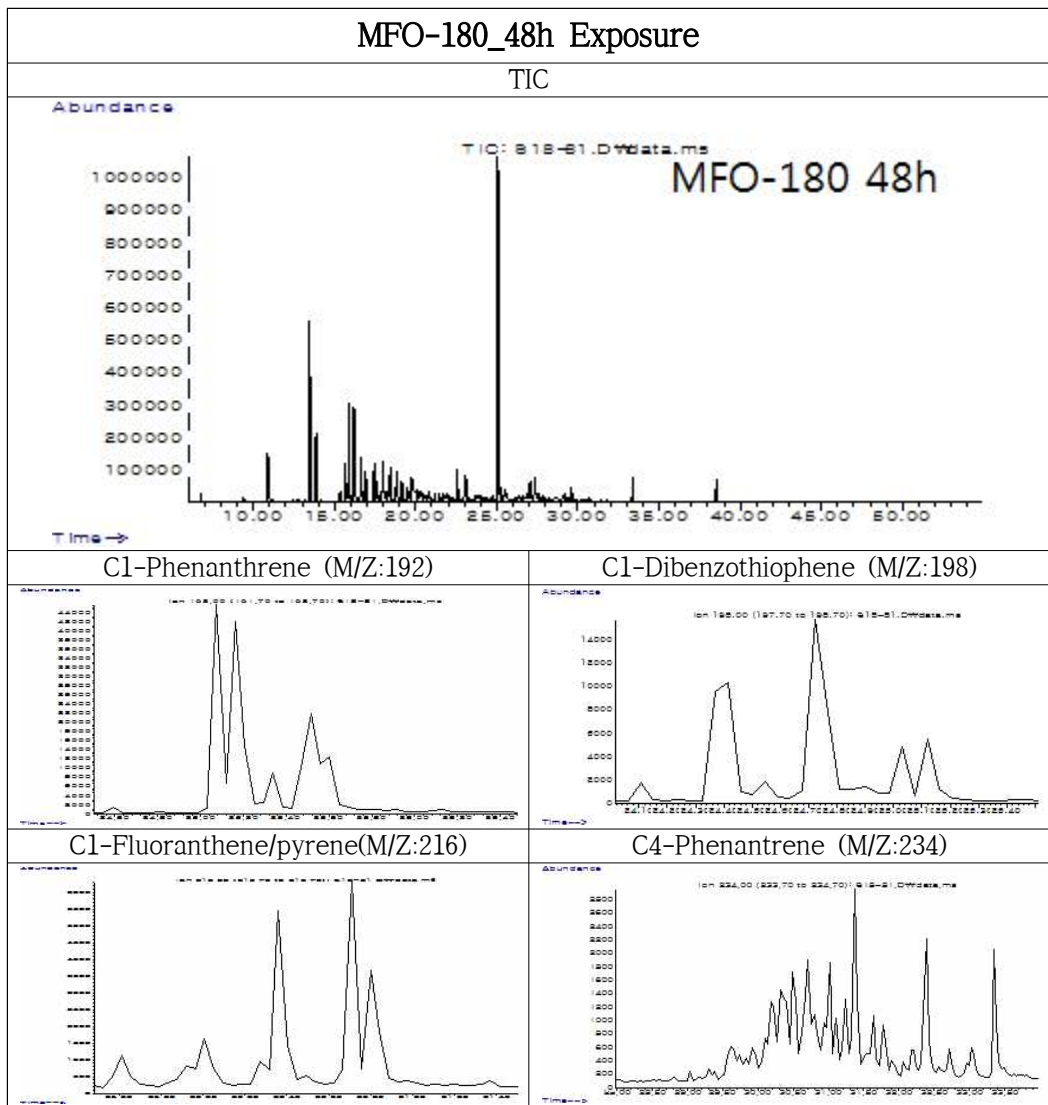
[부록 6] 계속



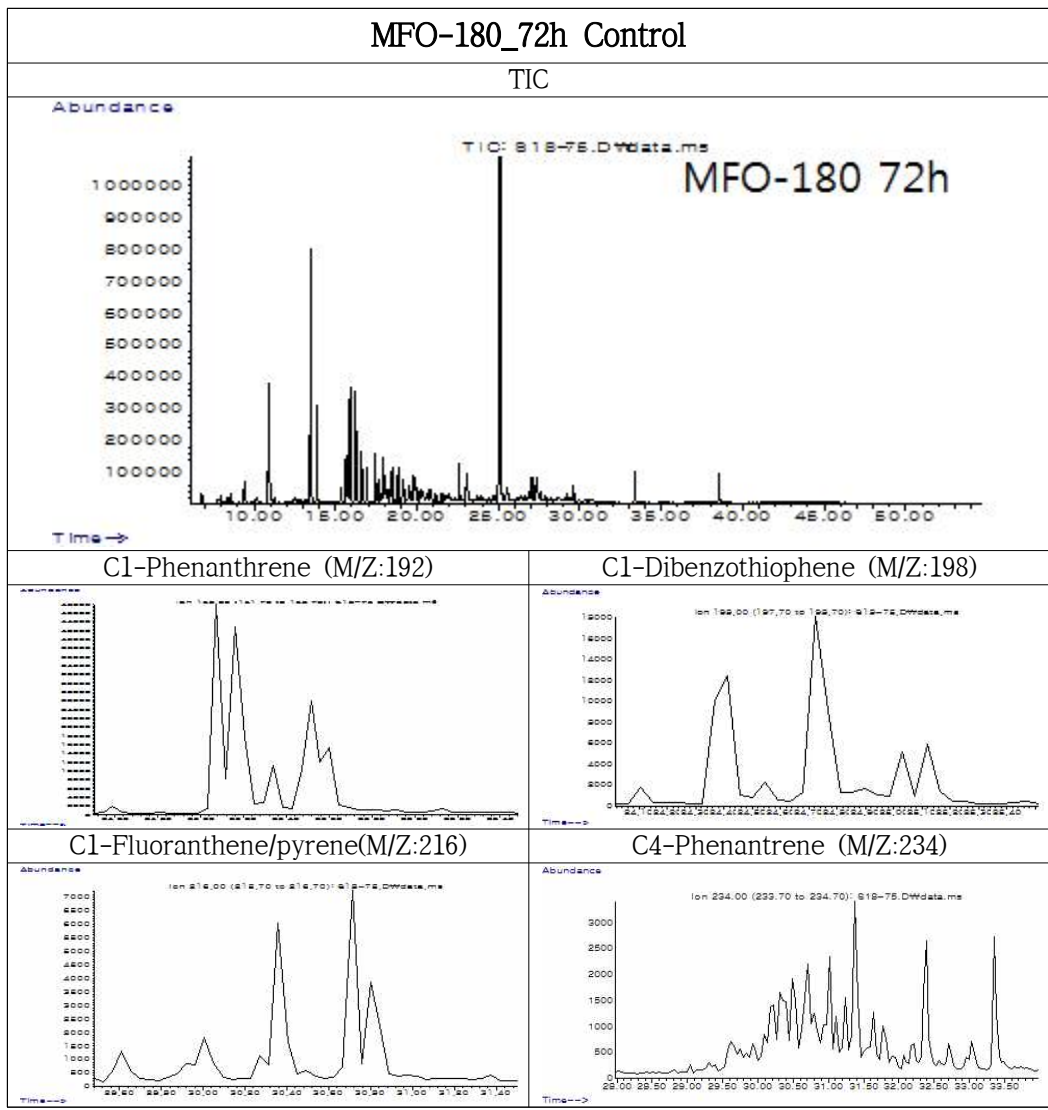
[부록 6] 계속



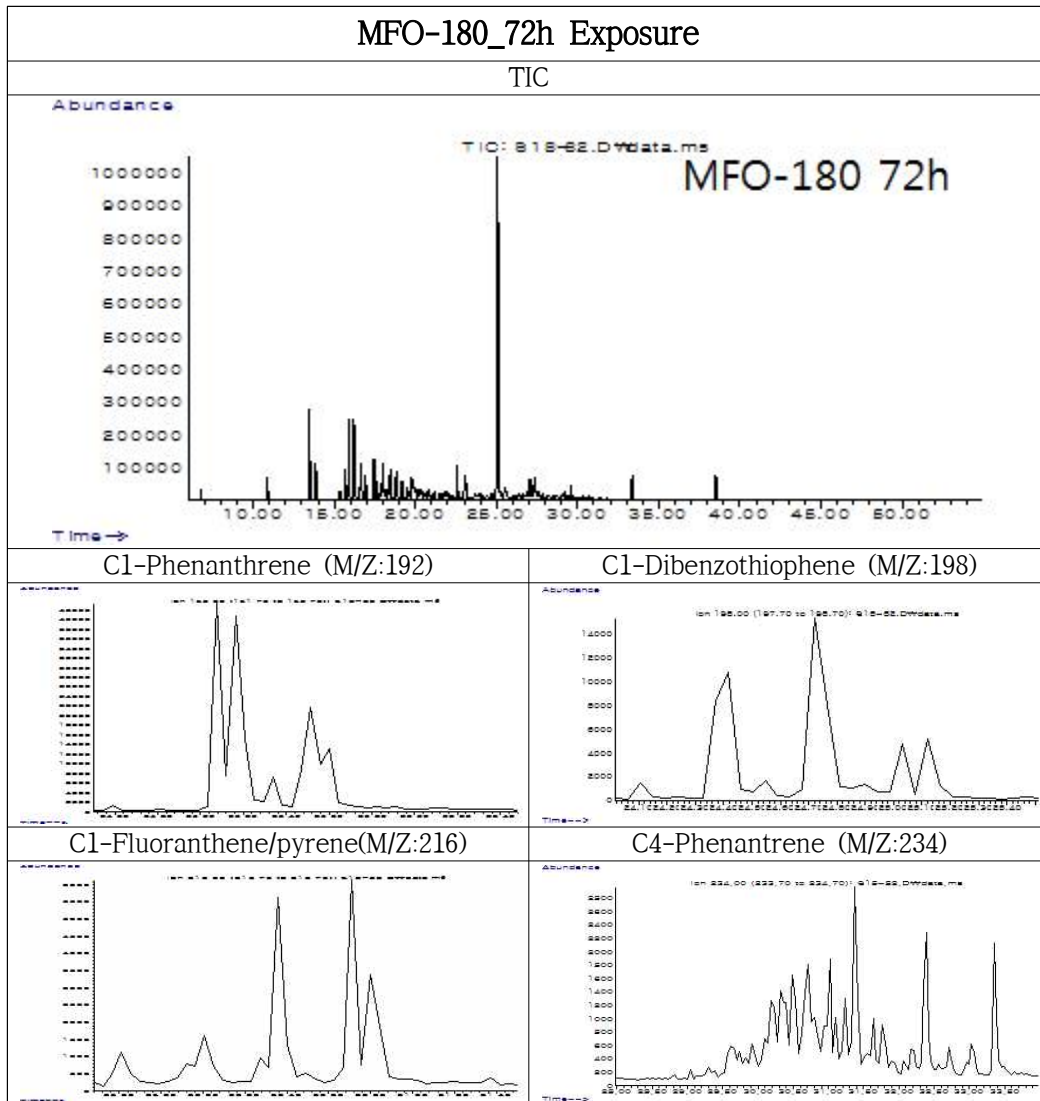
[부록 6] 계속



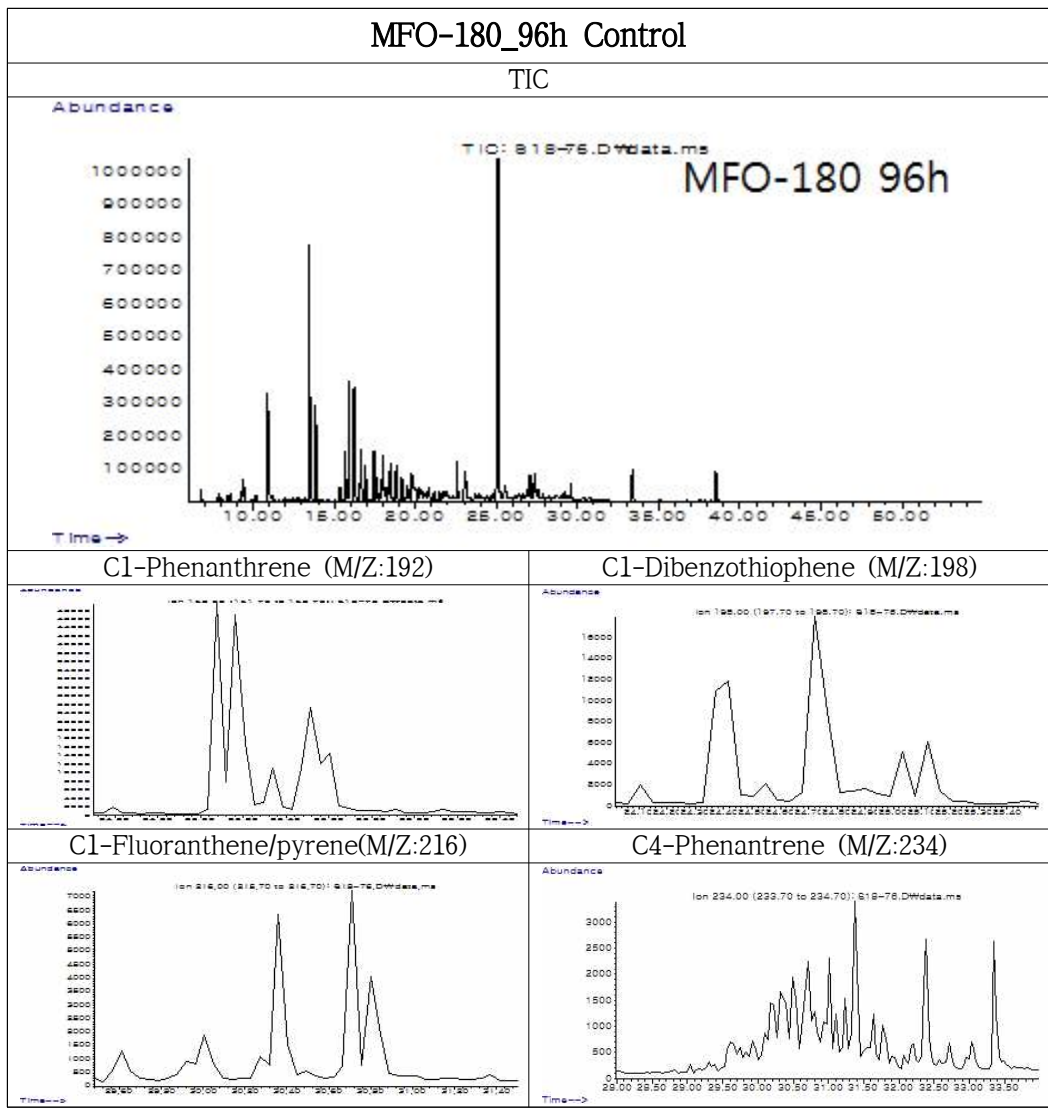
[부록 6] 계속



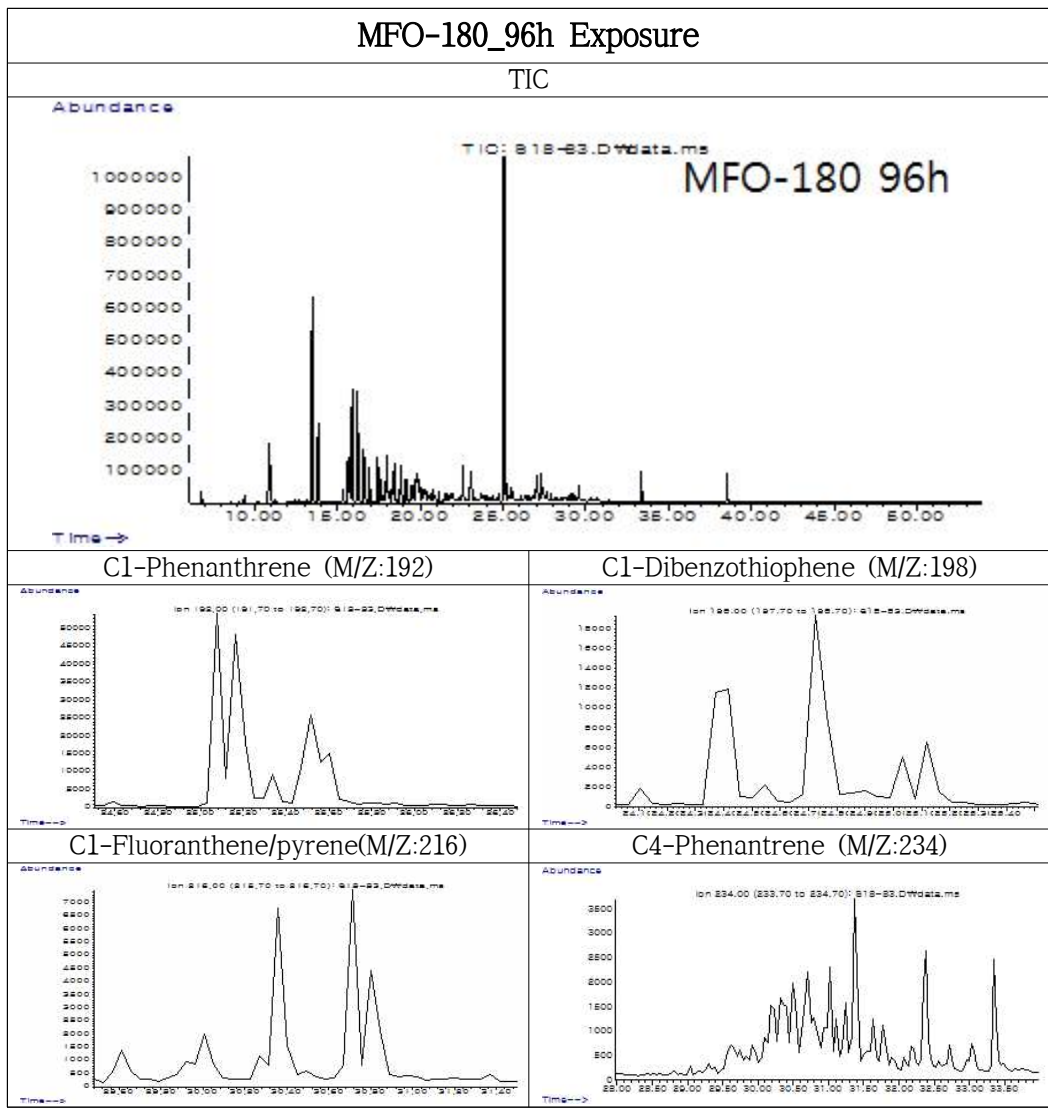
[부록 6] 계속



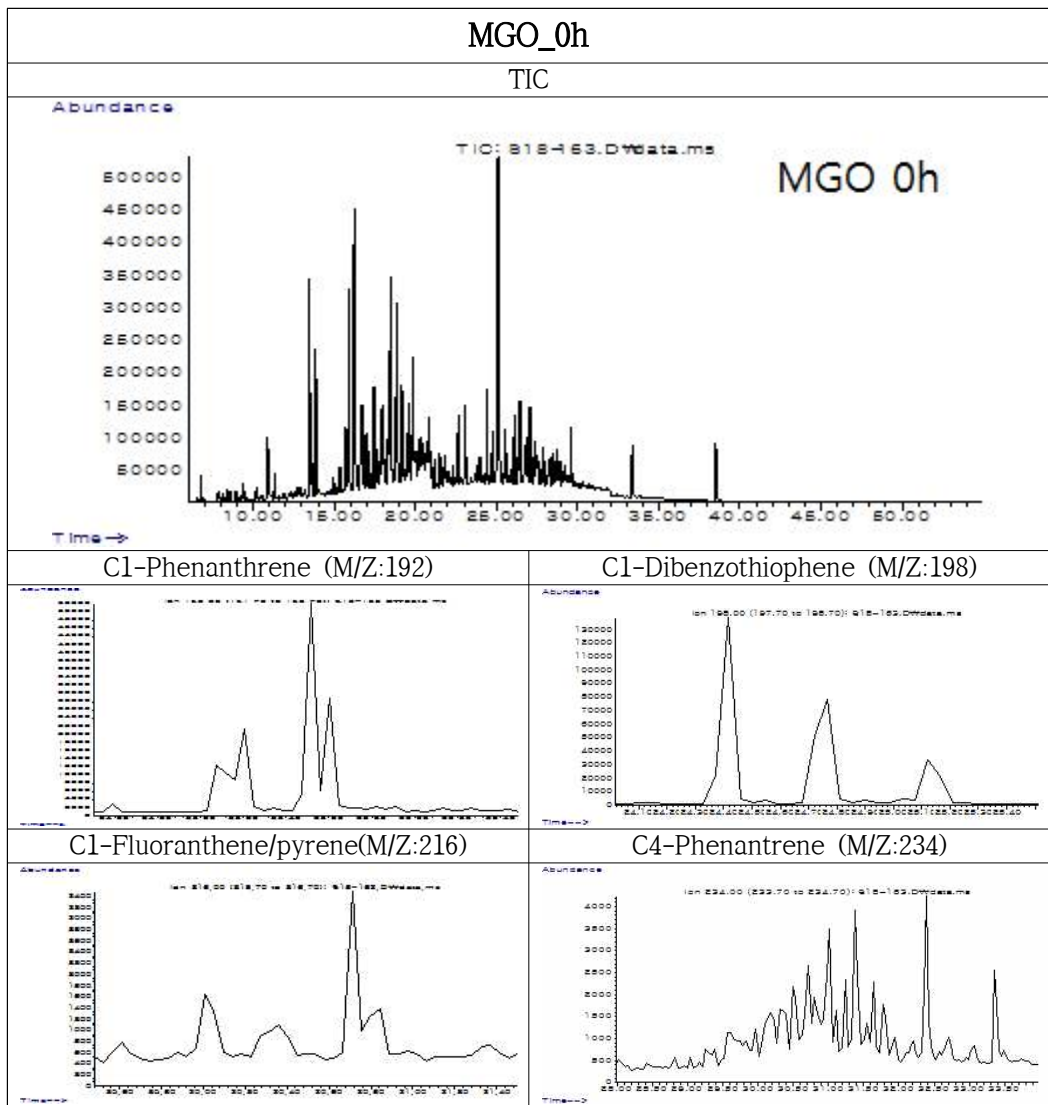
[부록 6] 계속



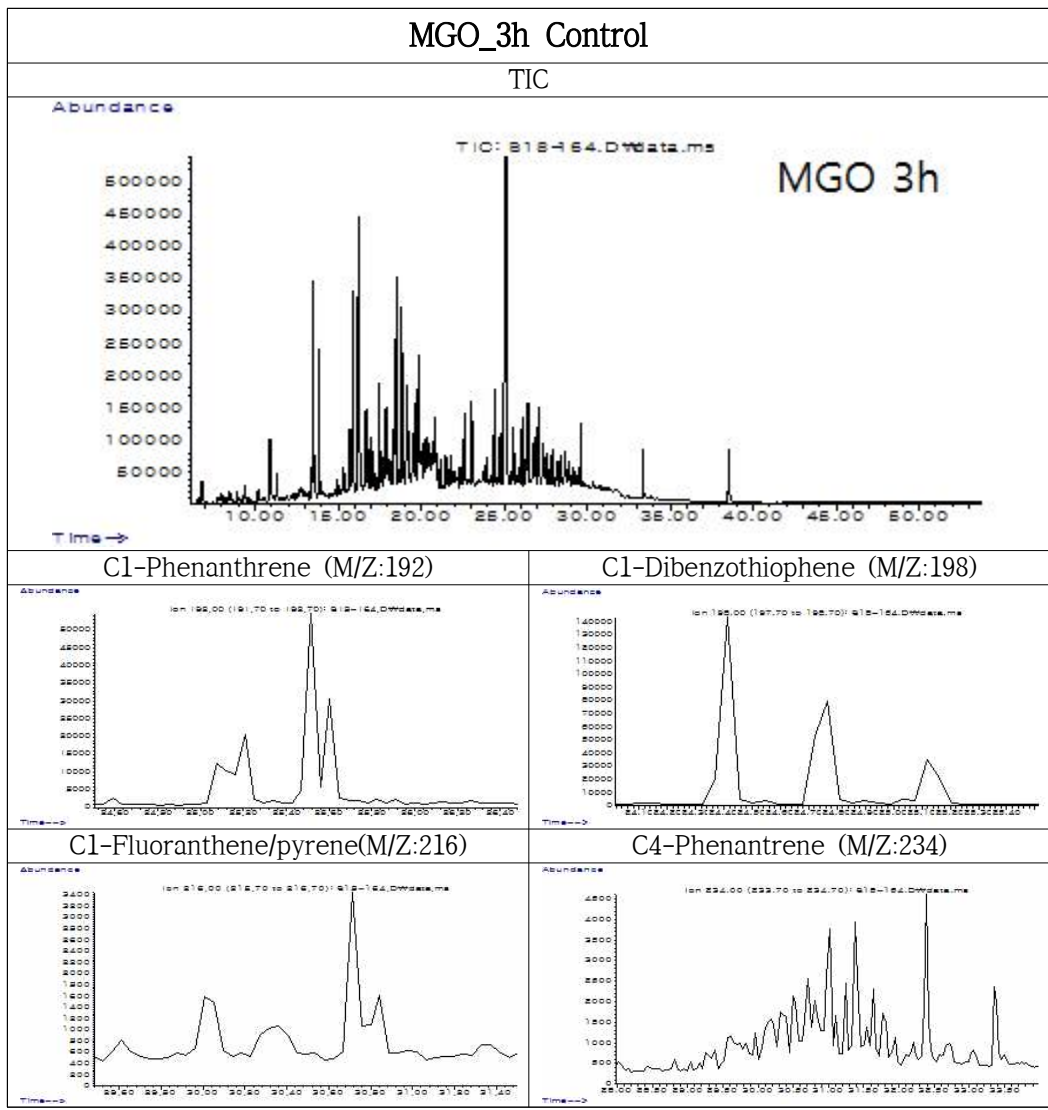
[부록 6] 계속



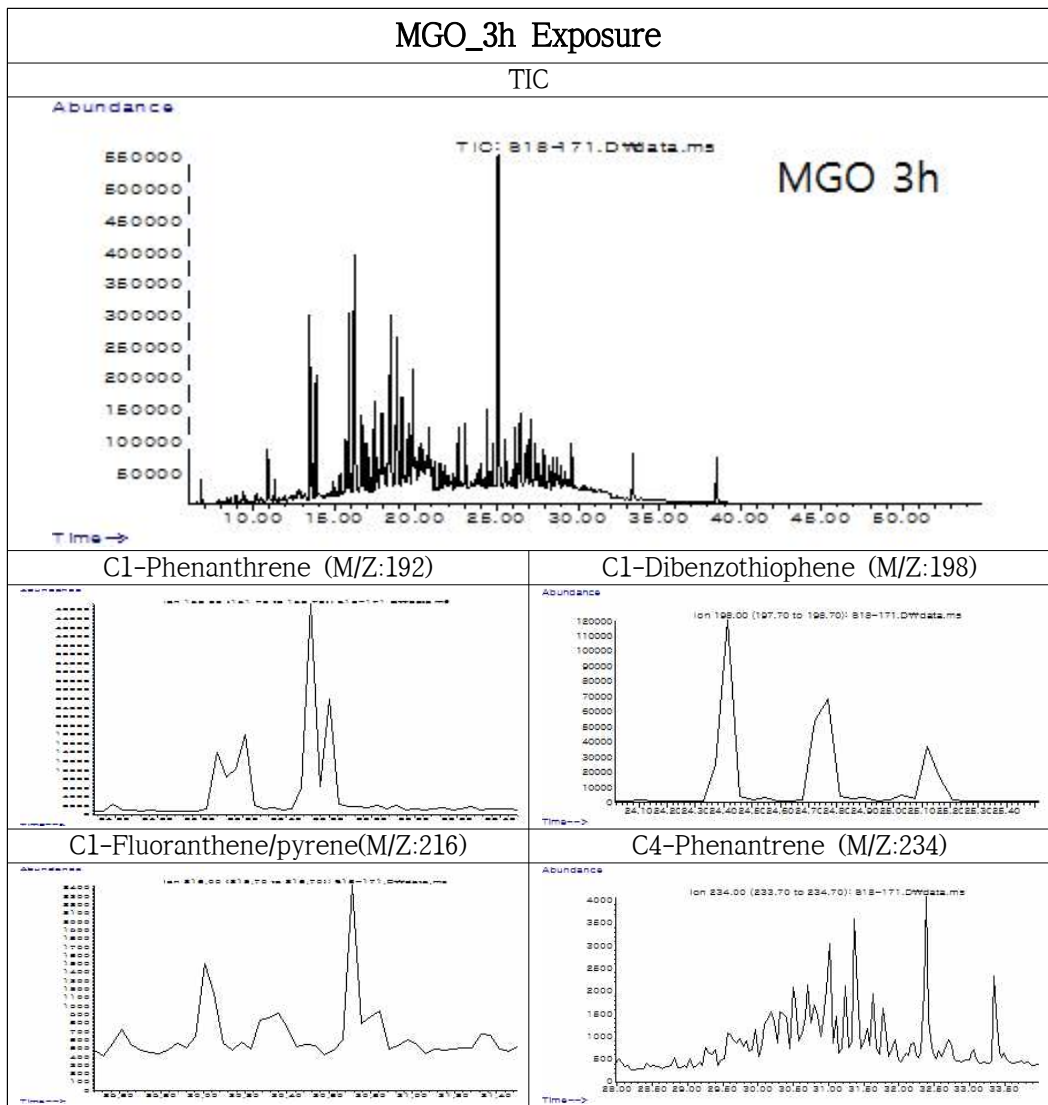
[부록 6] 계속



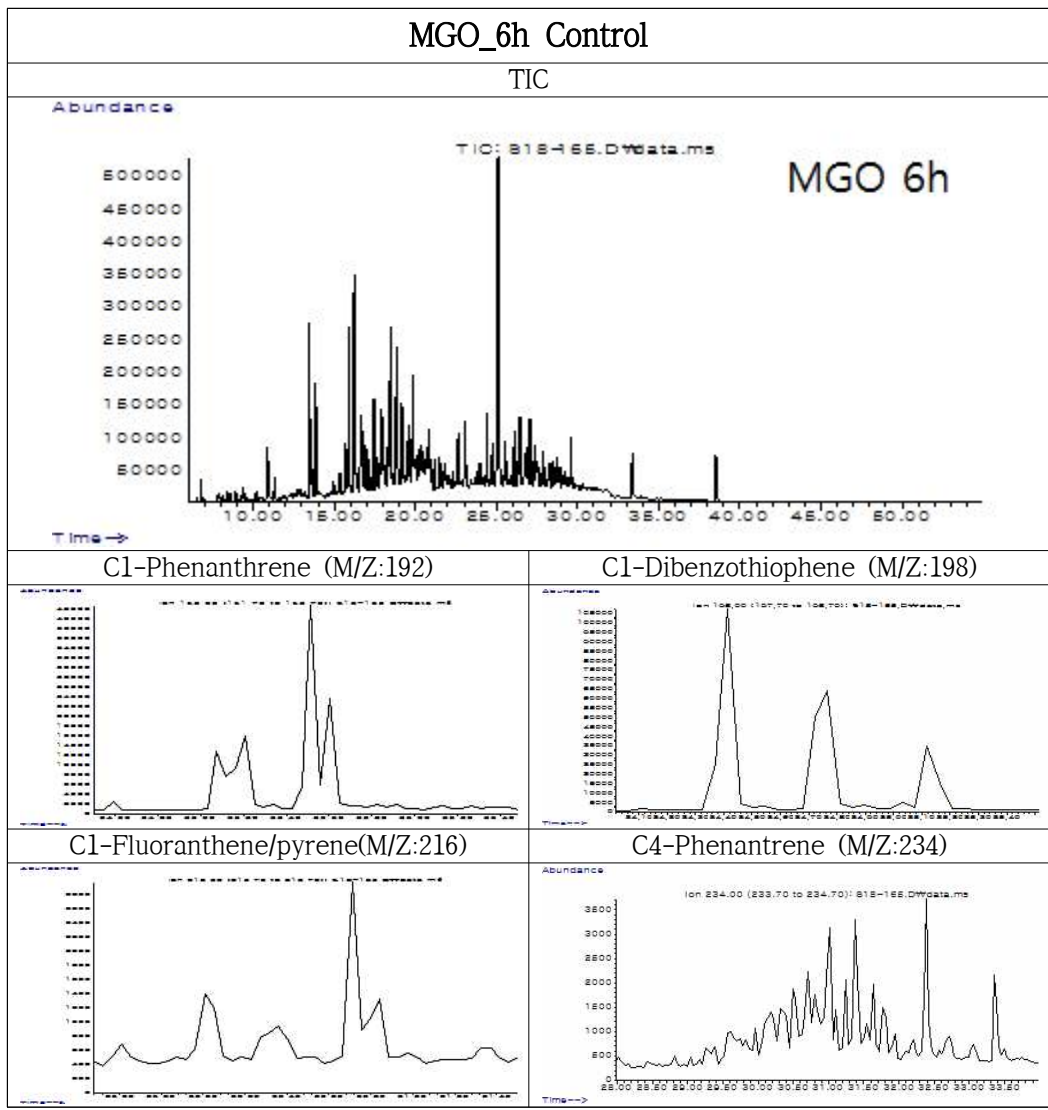
[부록 6] 계속



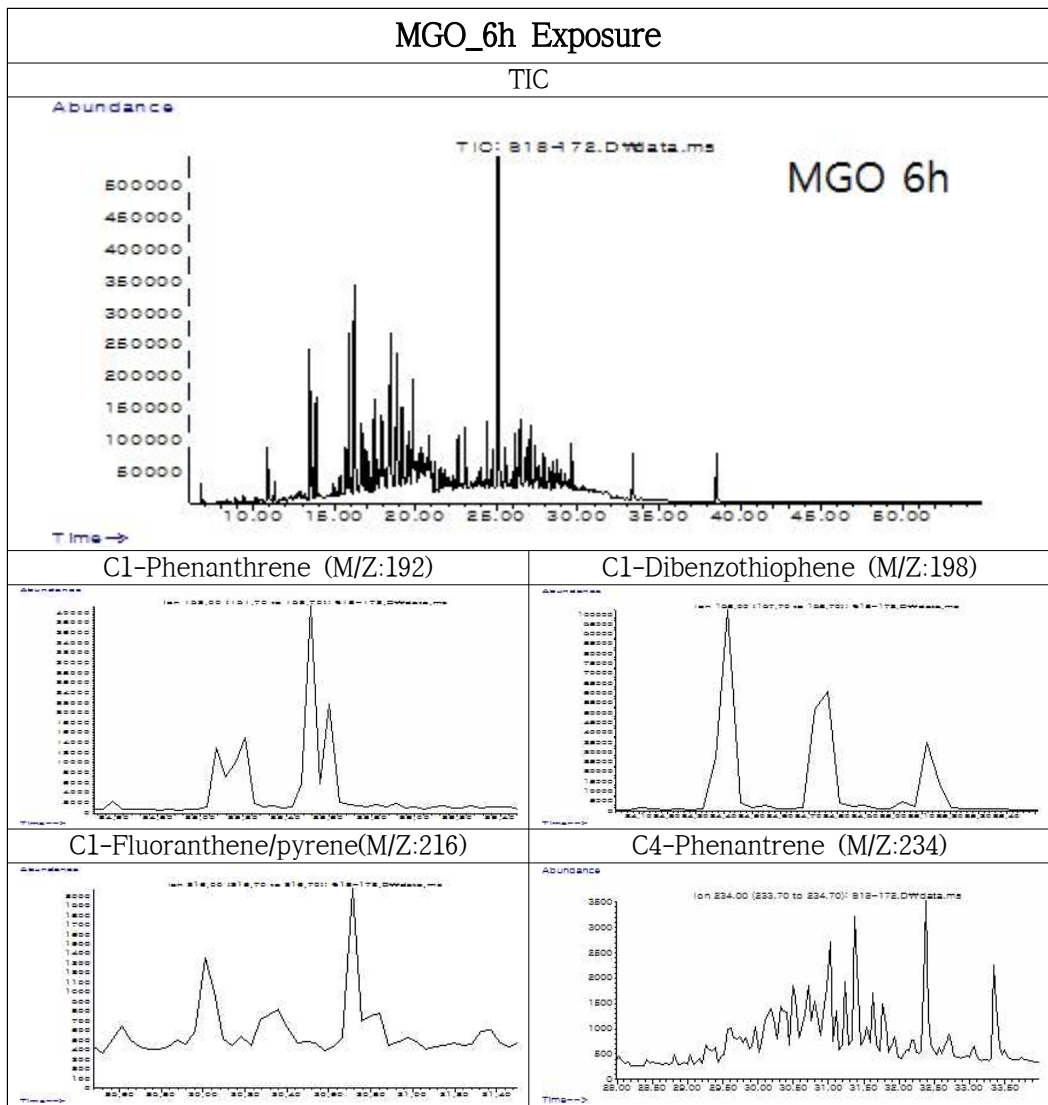
[부록 6] 계속



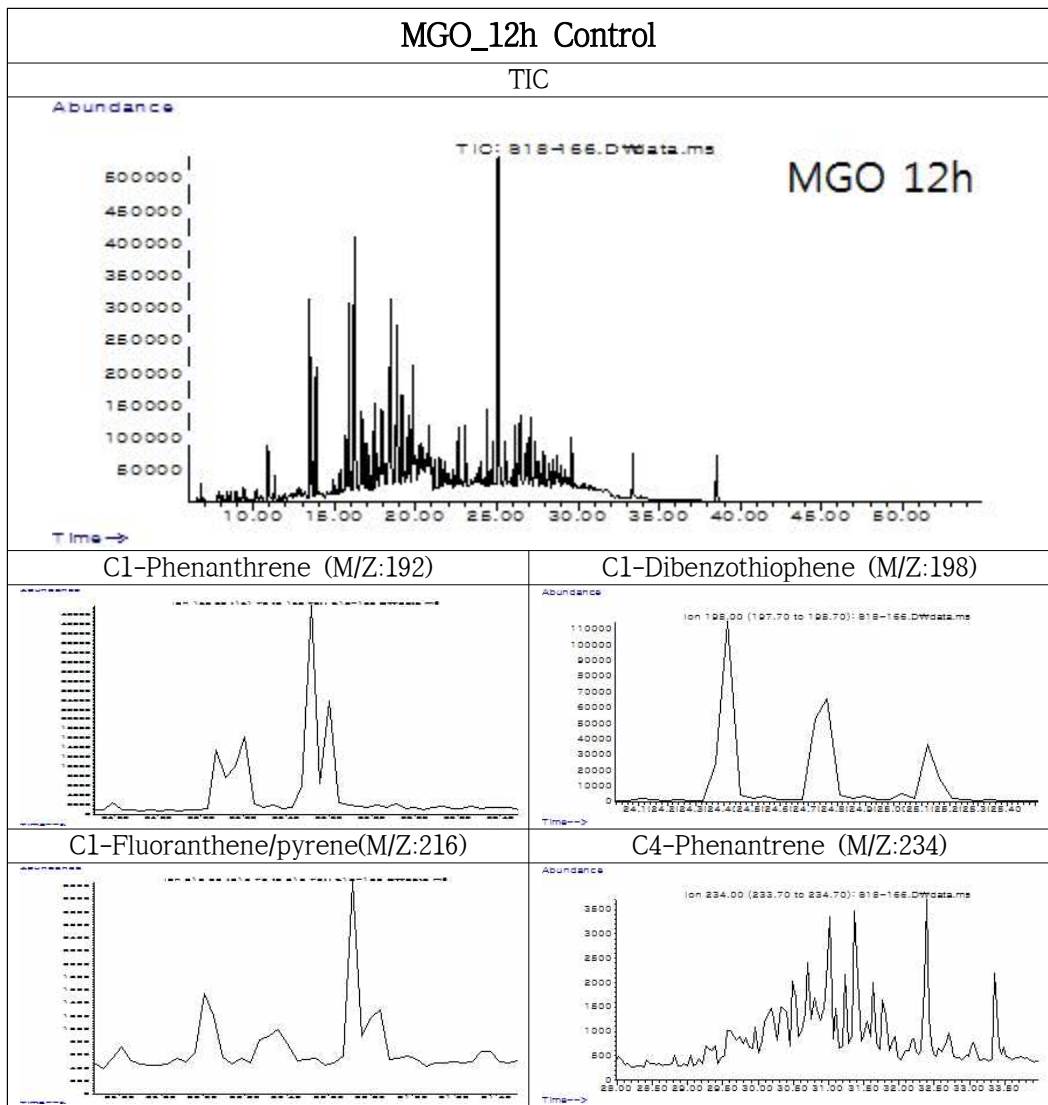
[부록 6] 계속



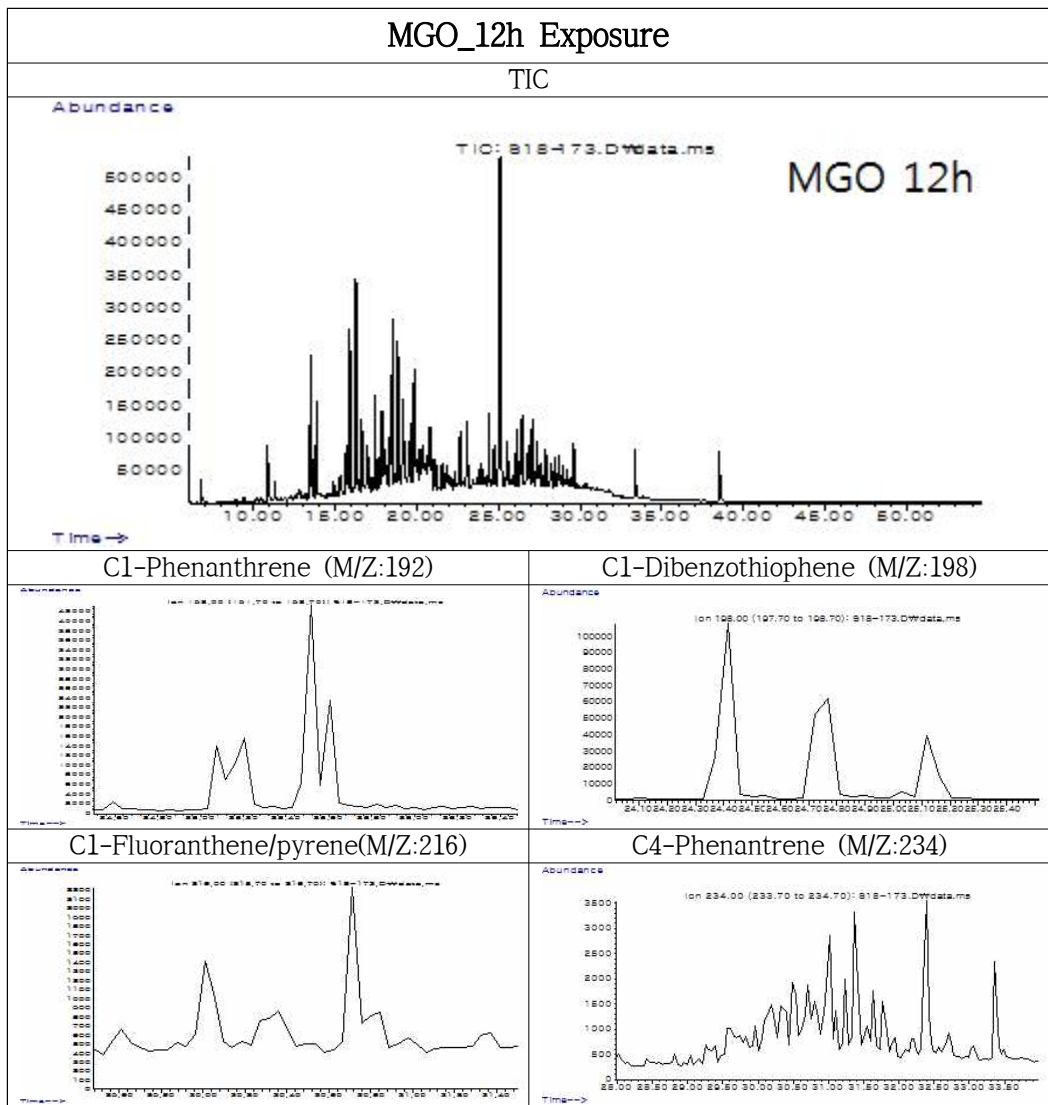
[부록 6] 계속



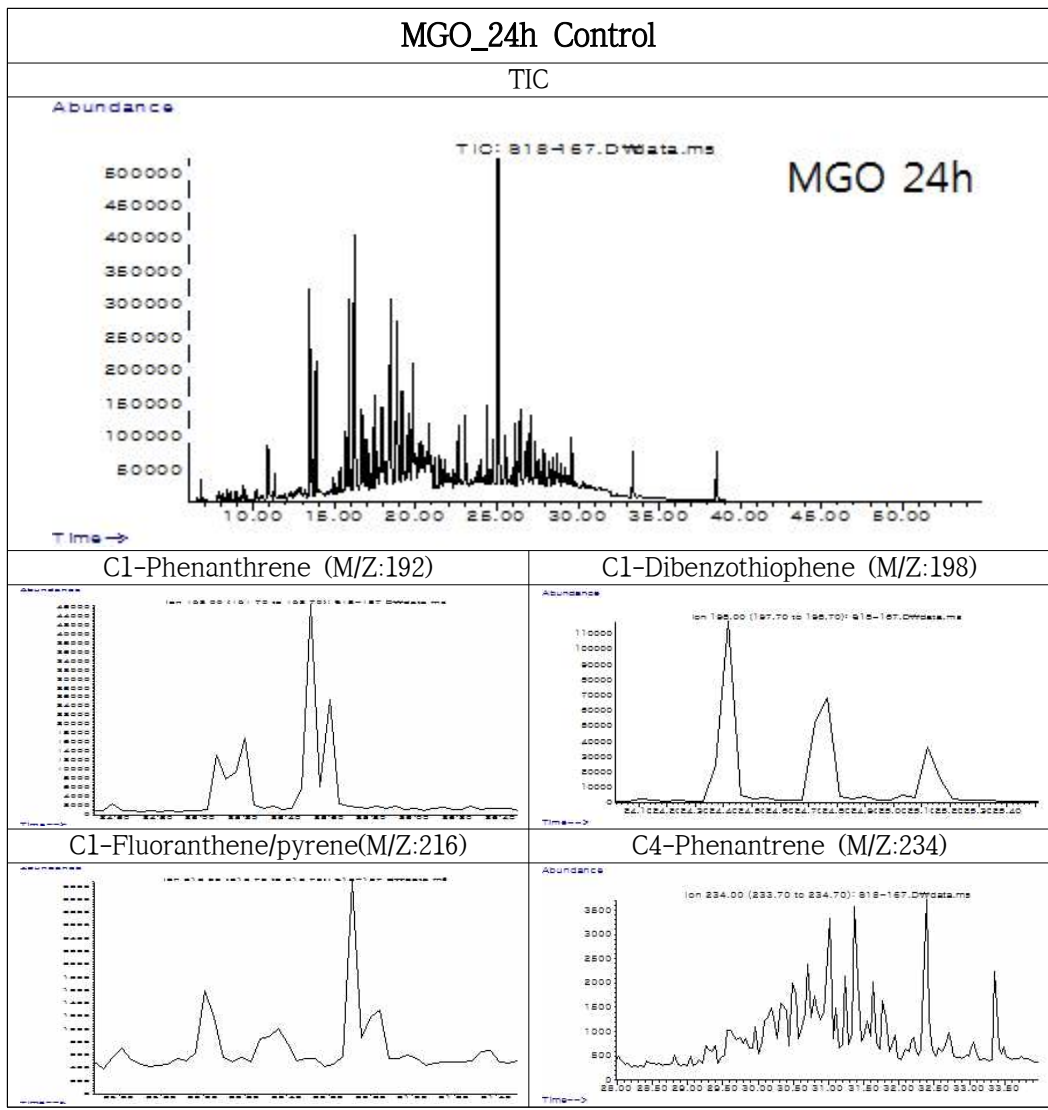
[부록 6] 계속



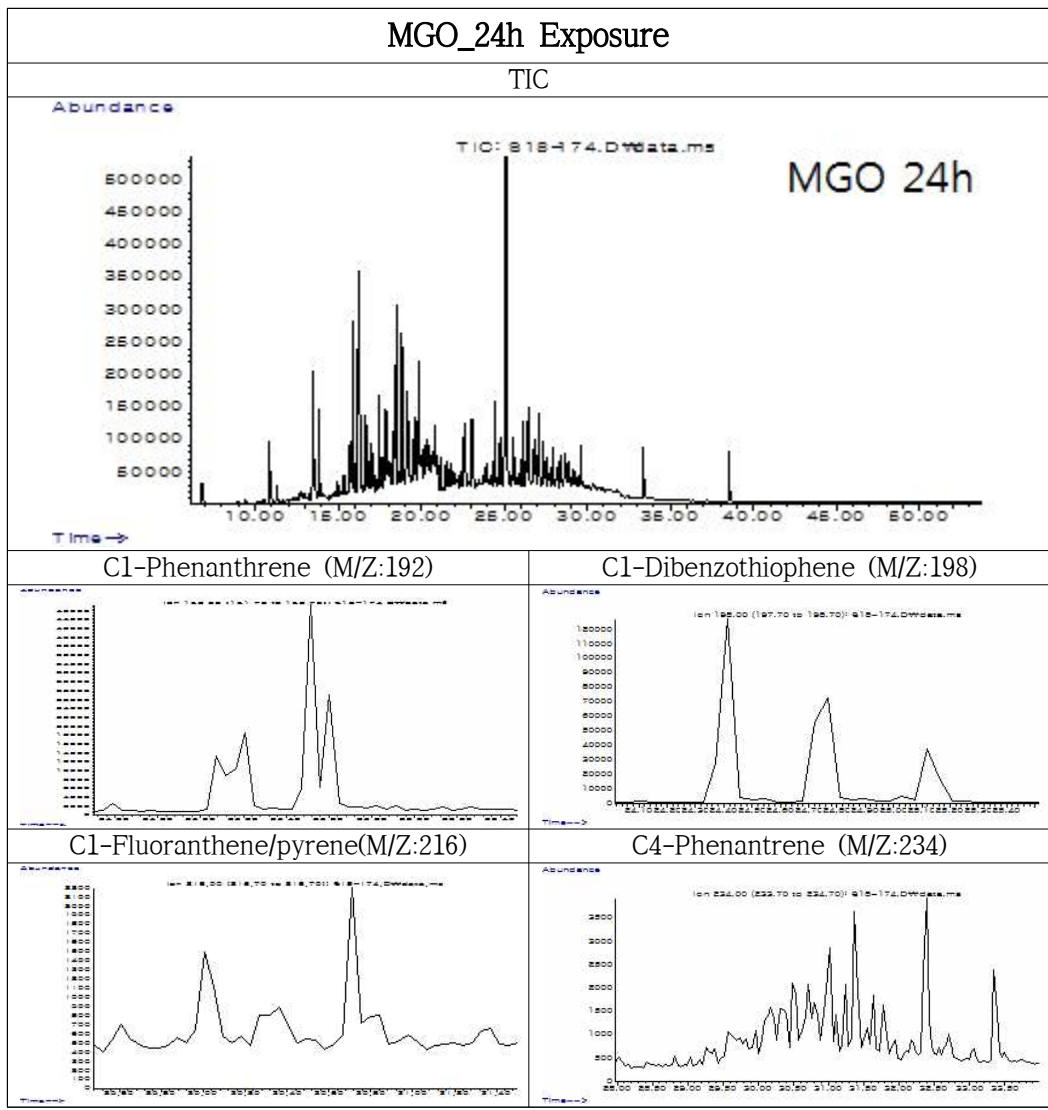
[부록 6] 계속



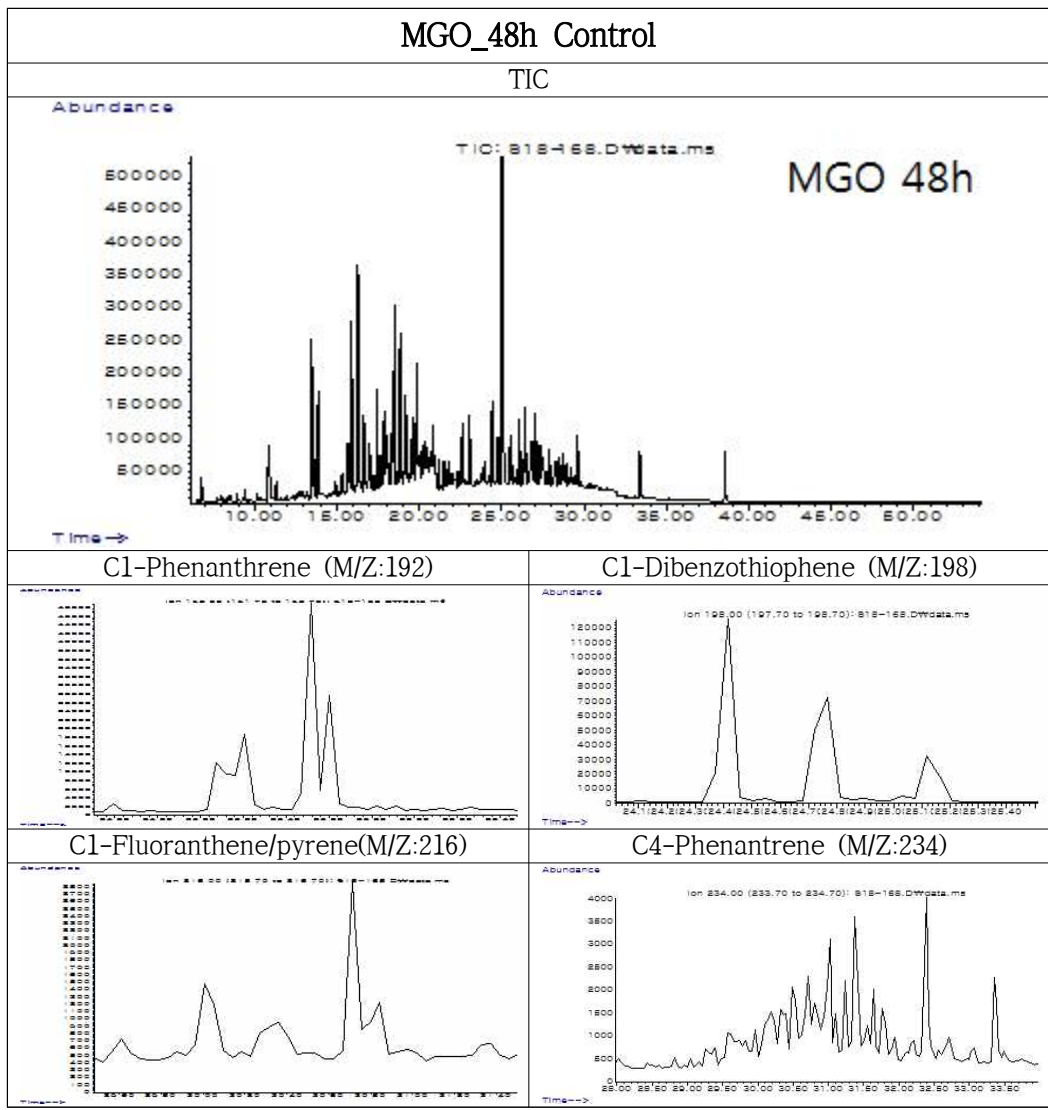
[부록 6] 계속



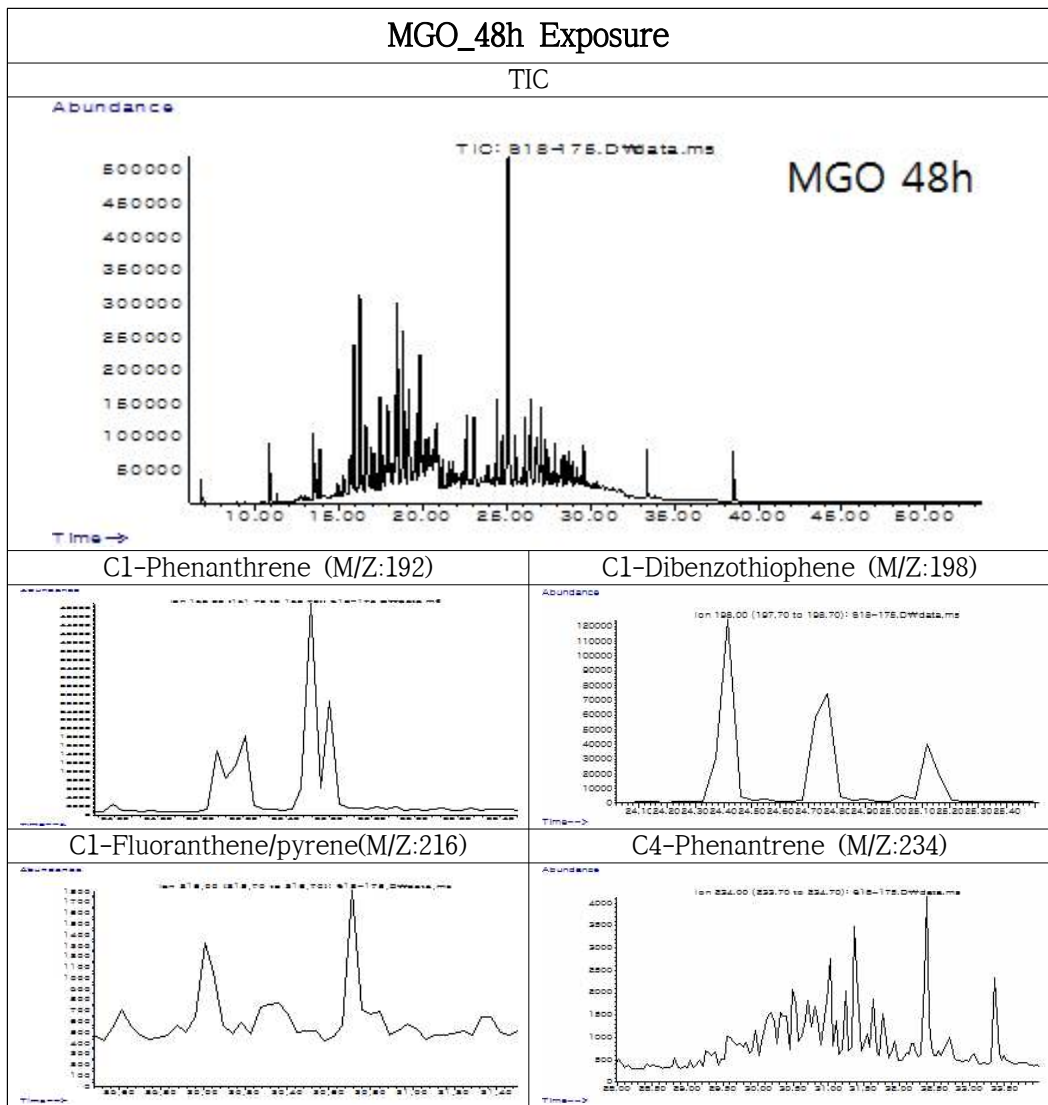
[부록 6] 계속



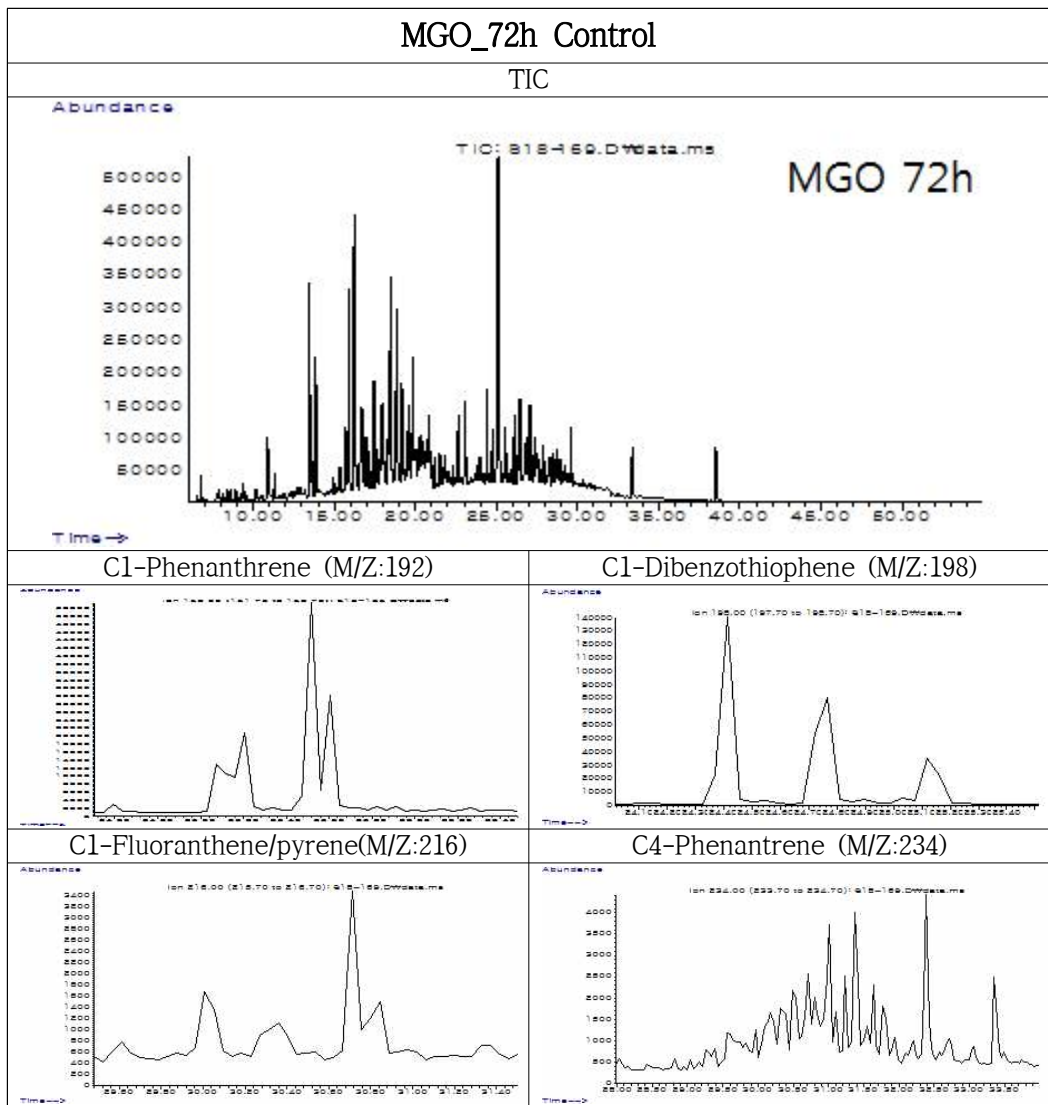
[부록 6] 계속



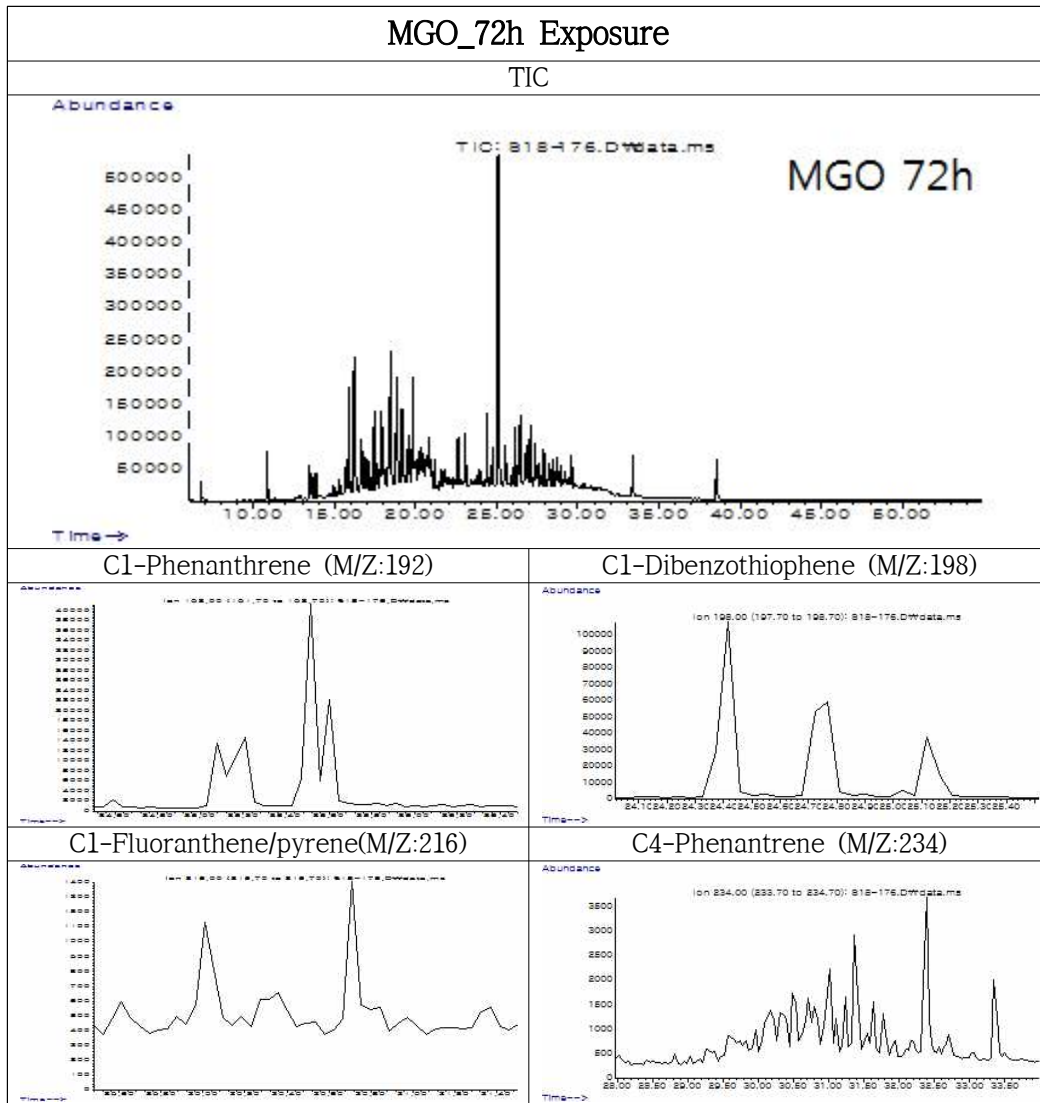
[부록 6] 계속



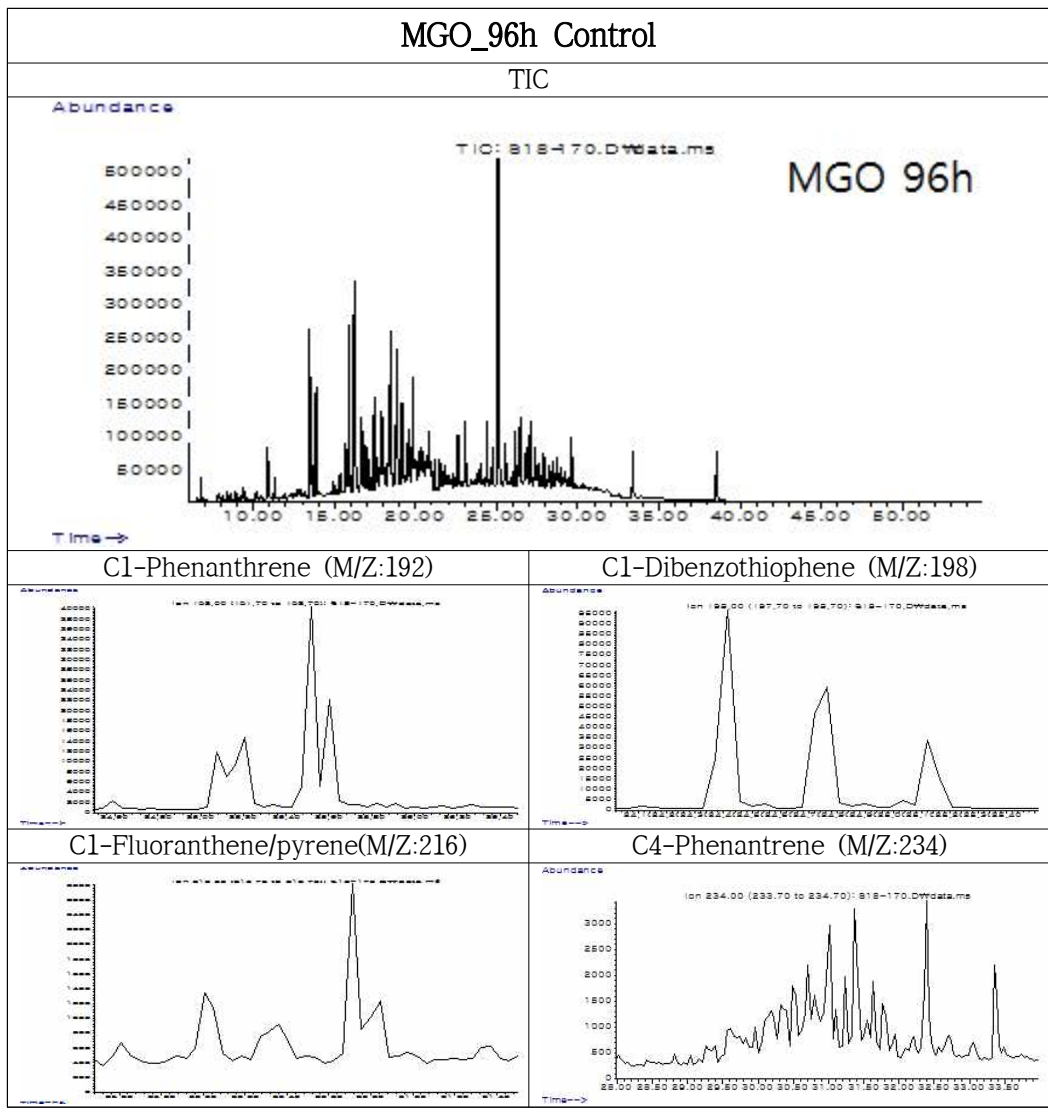
[부록 6] 계속



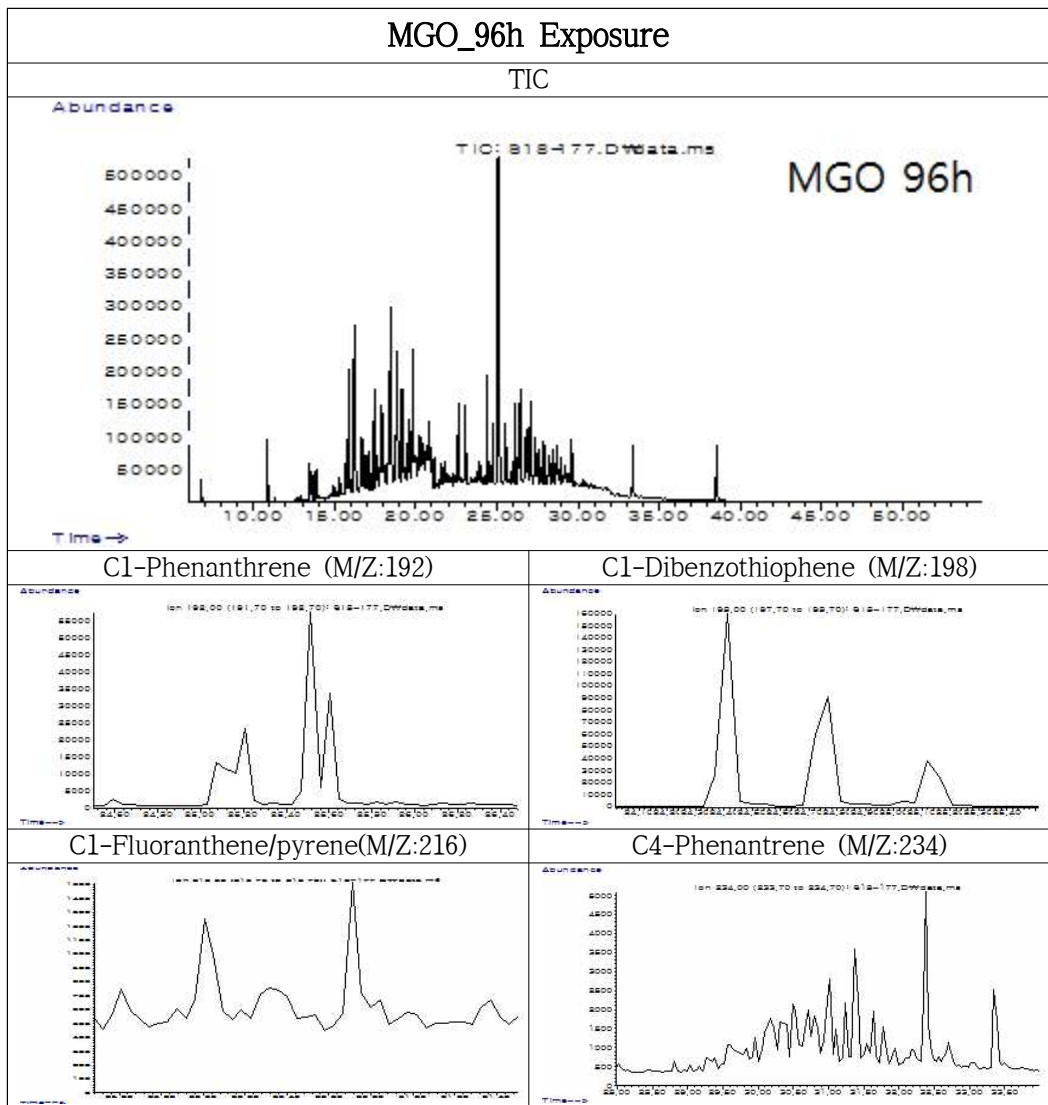
[부록 6] 계속



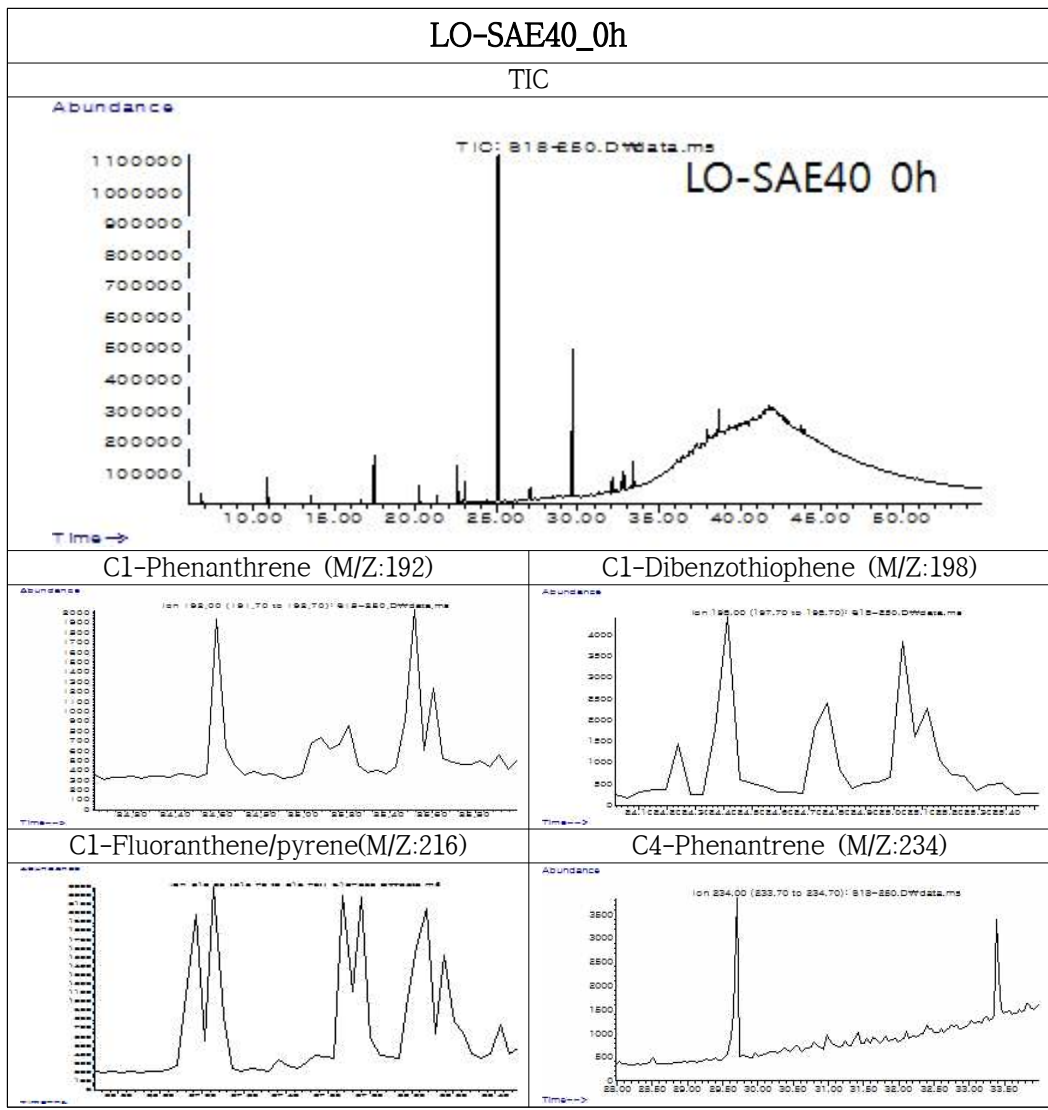
[부록 6] 계속



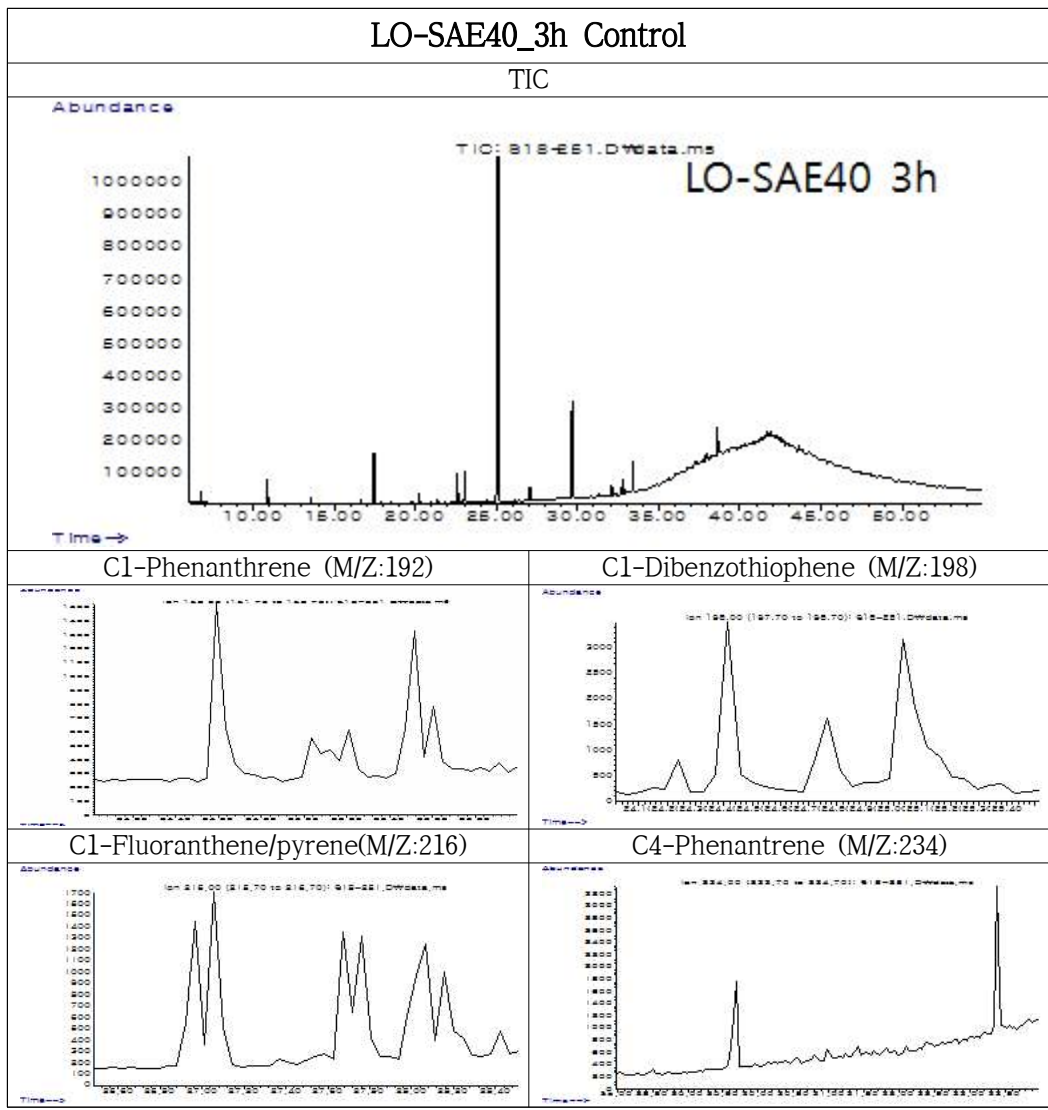
[부록 6] 계속



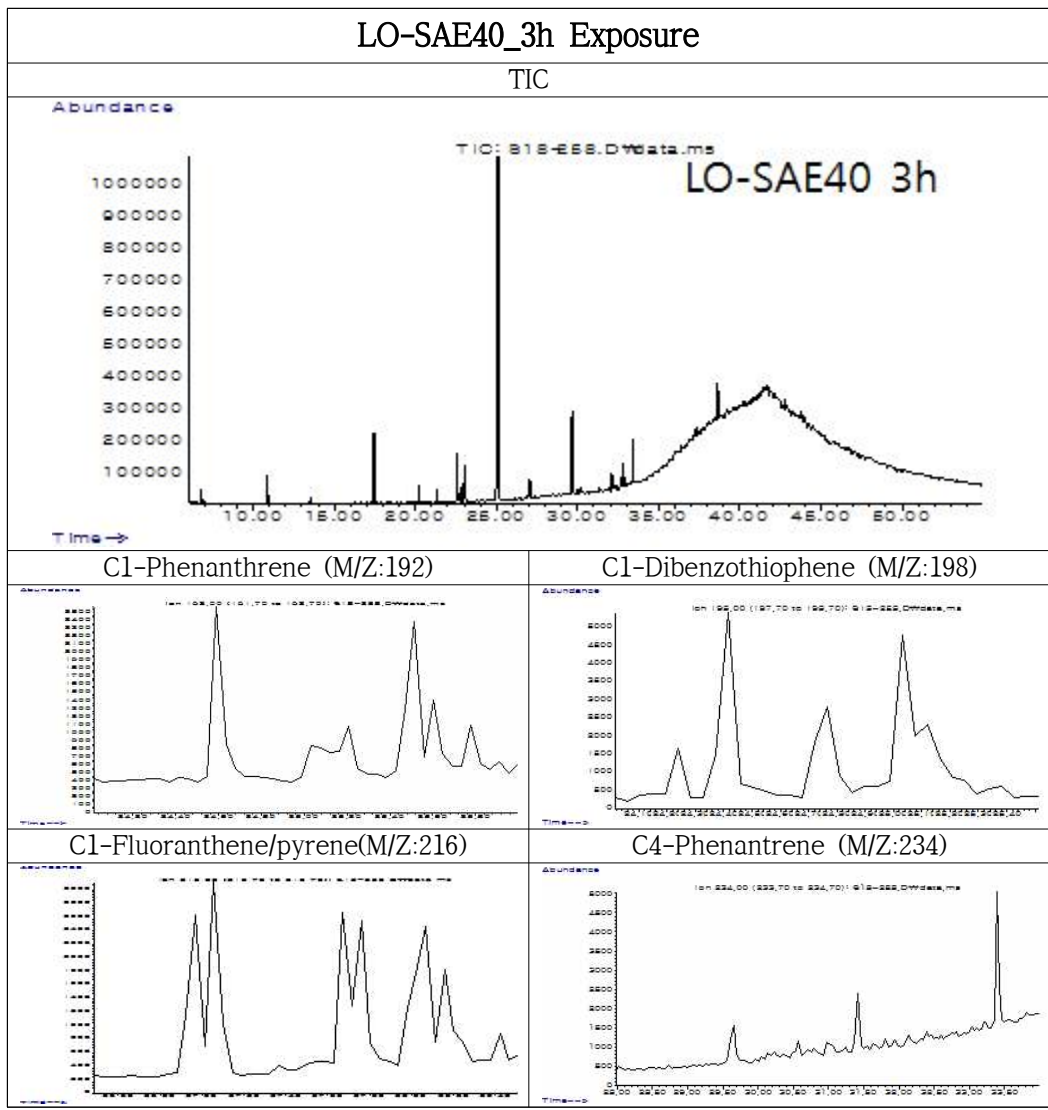
[부록 6] 계속



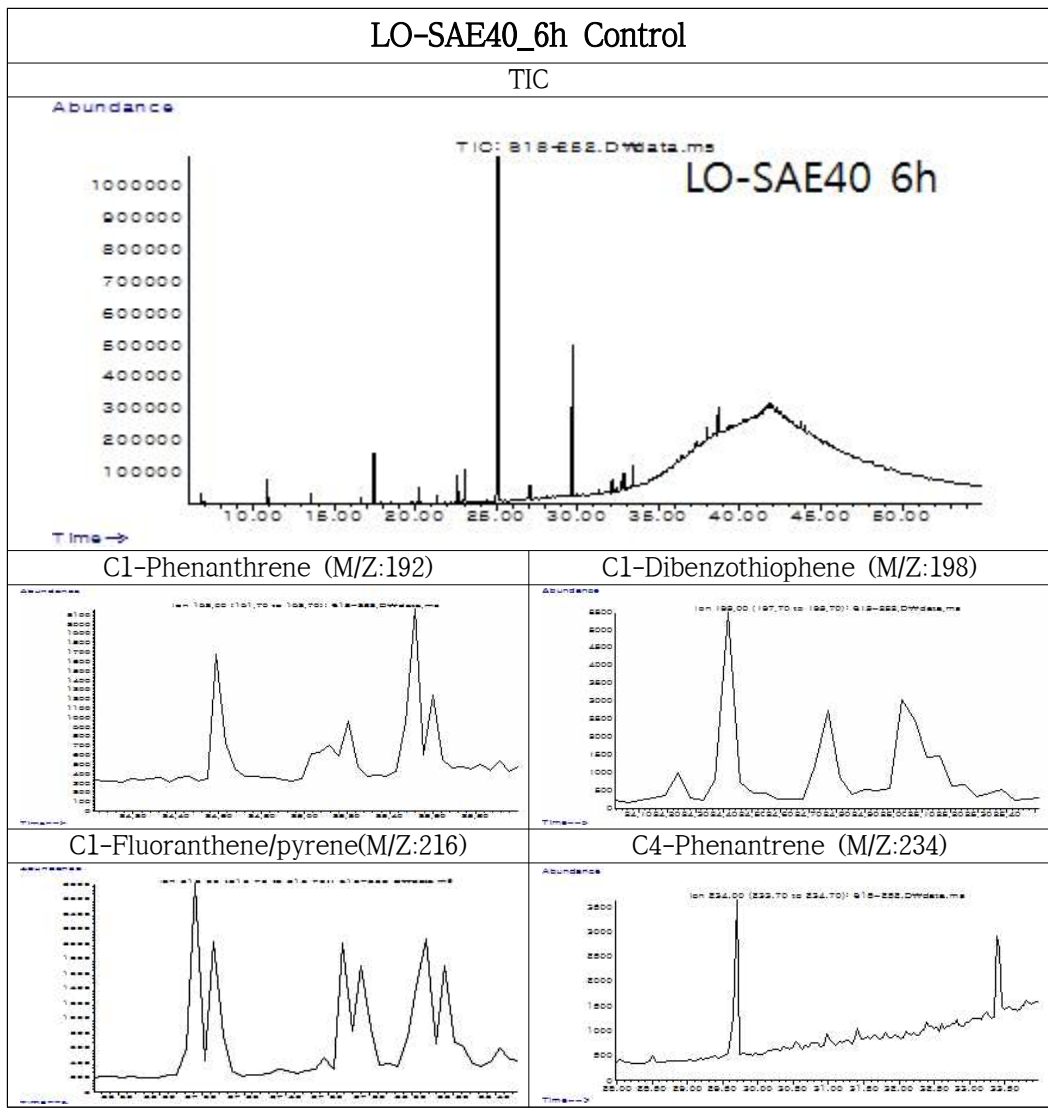
[부록 6] 계속



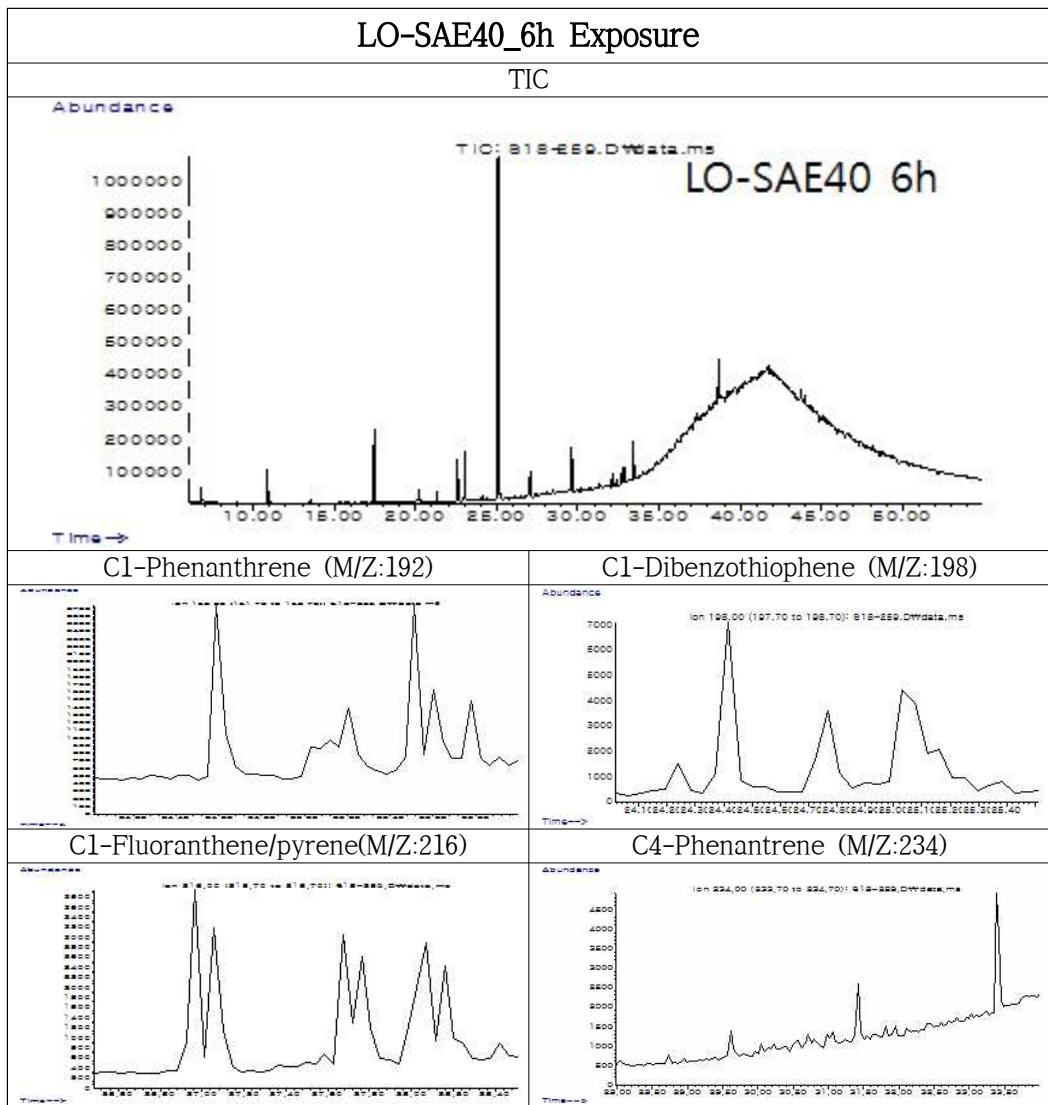
[부록 6] 계속



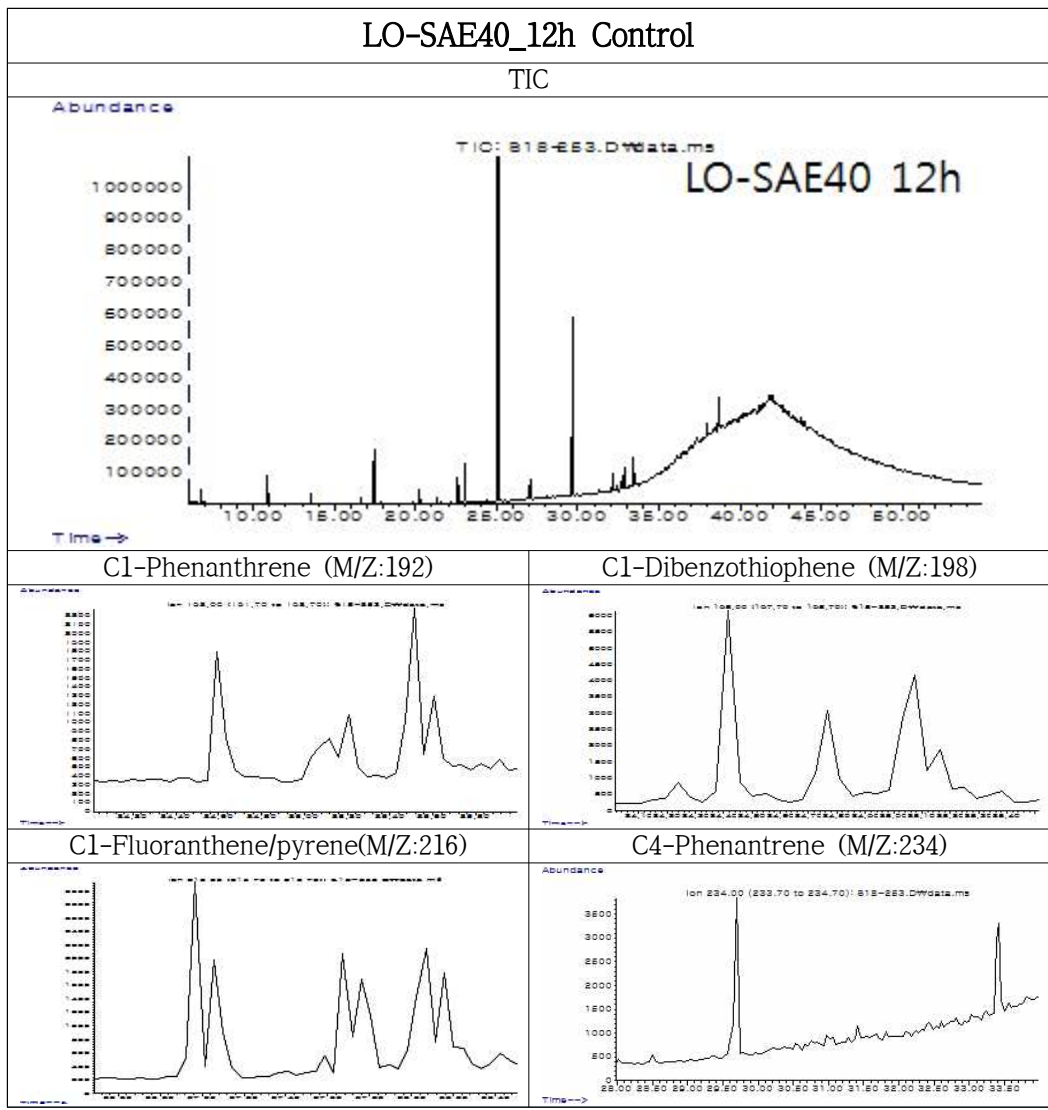
[부록 6] 계속



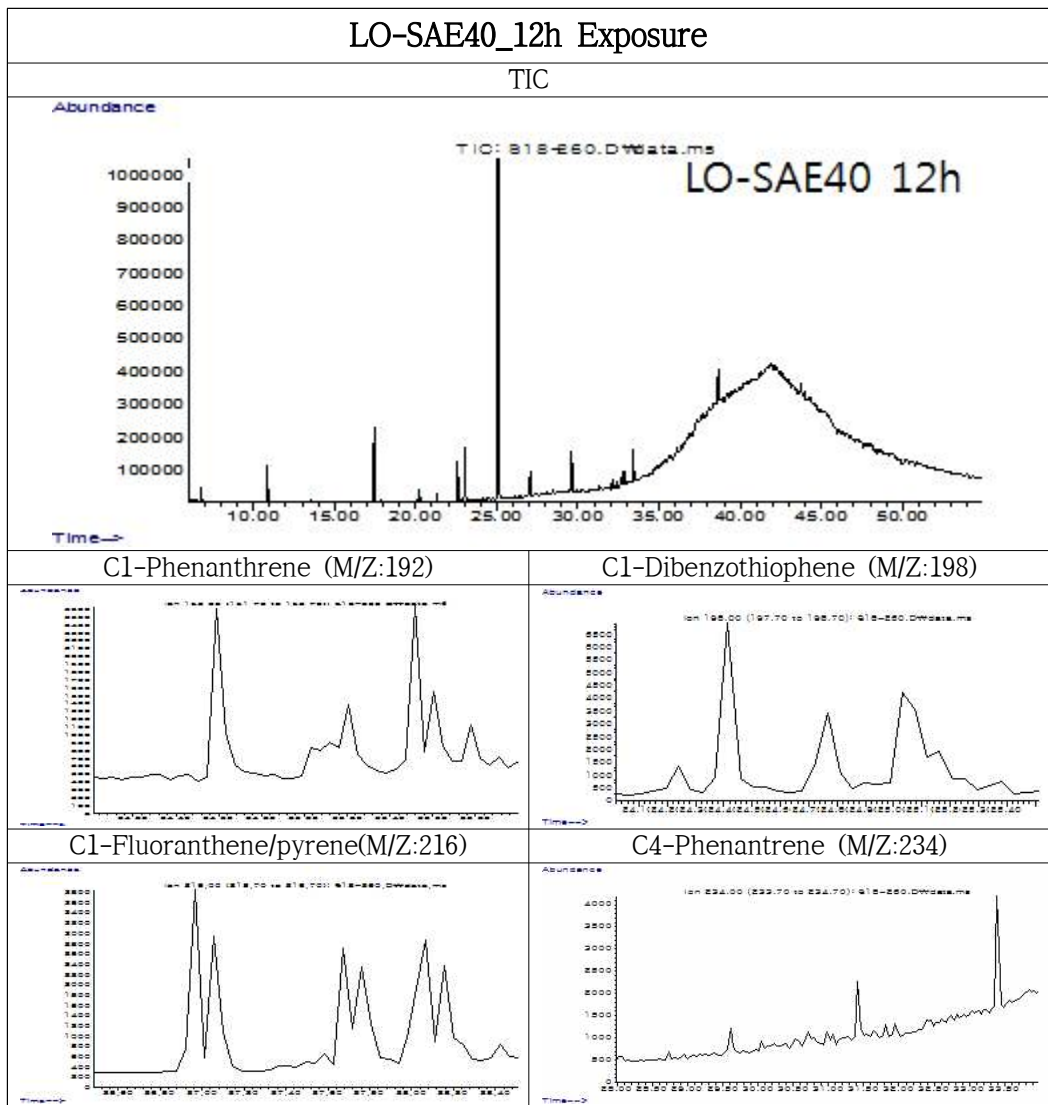
[부록 6] 계속



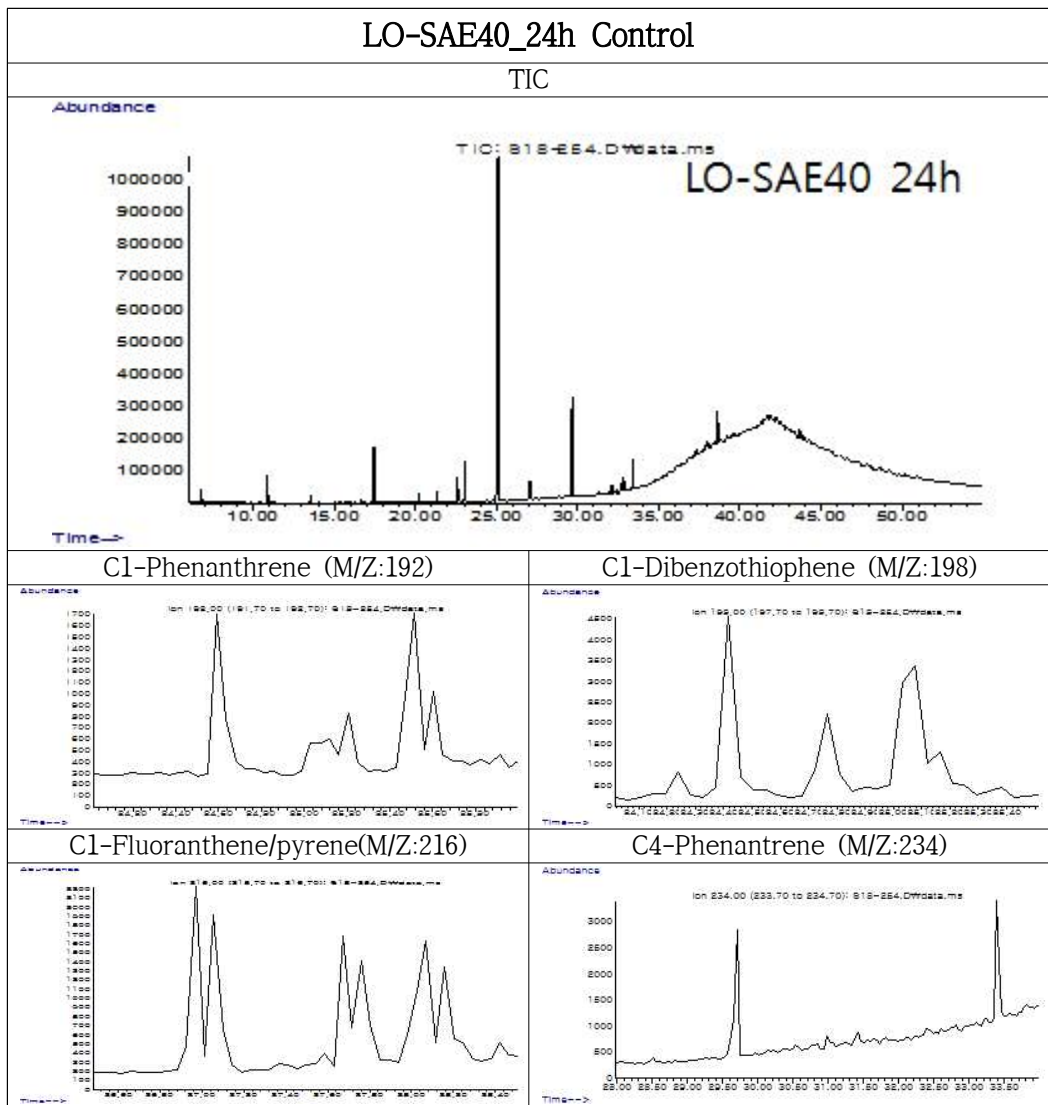
[부록 6] 계속



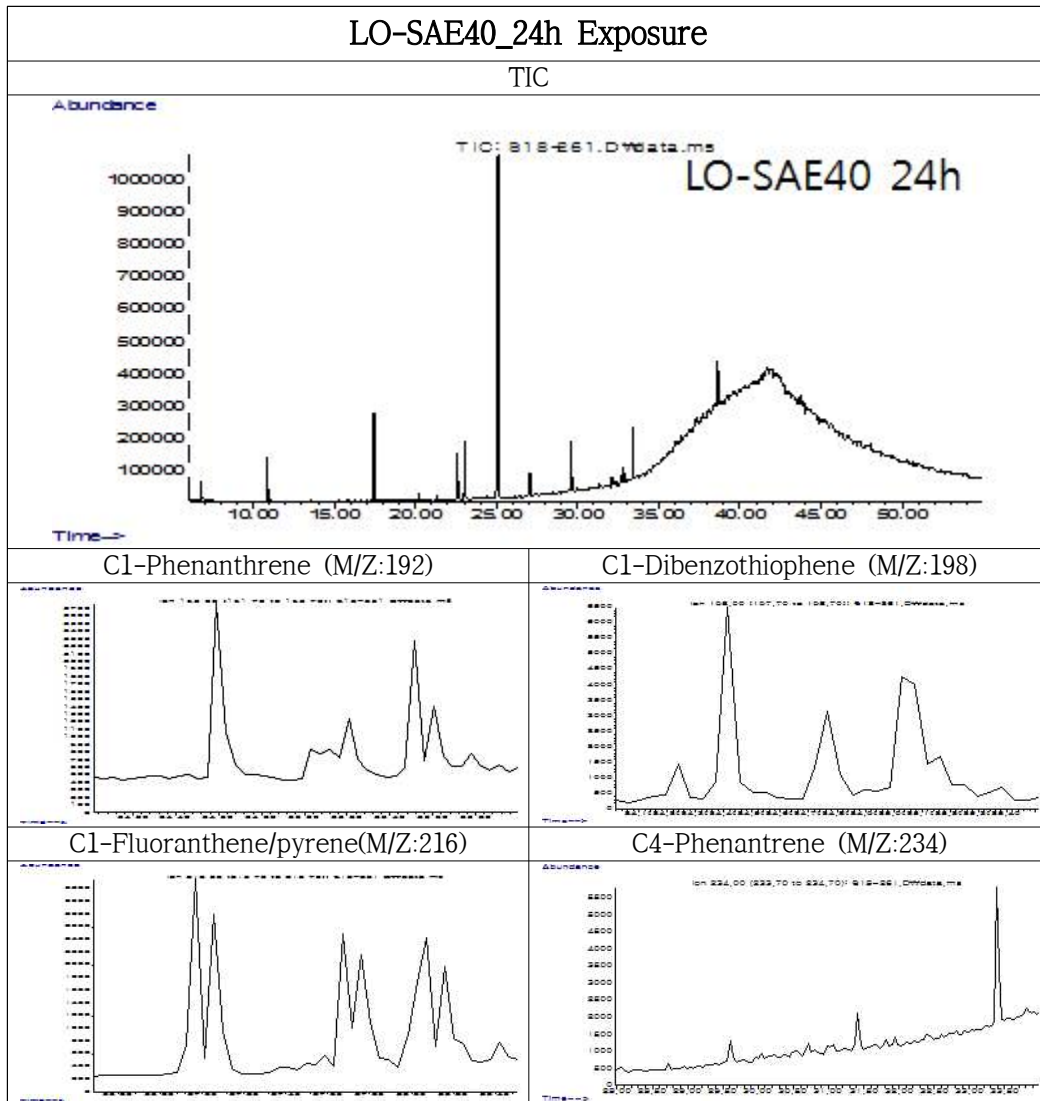
[부록 6] 계속



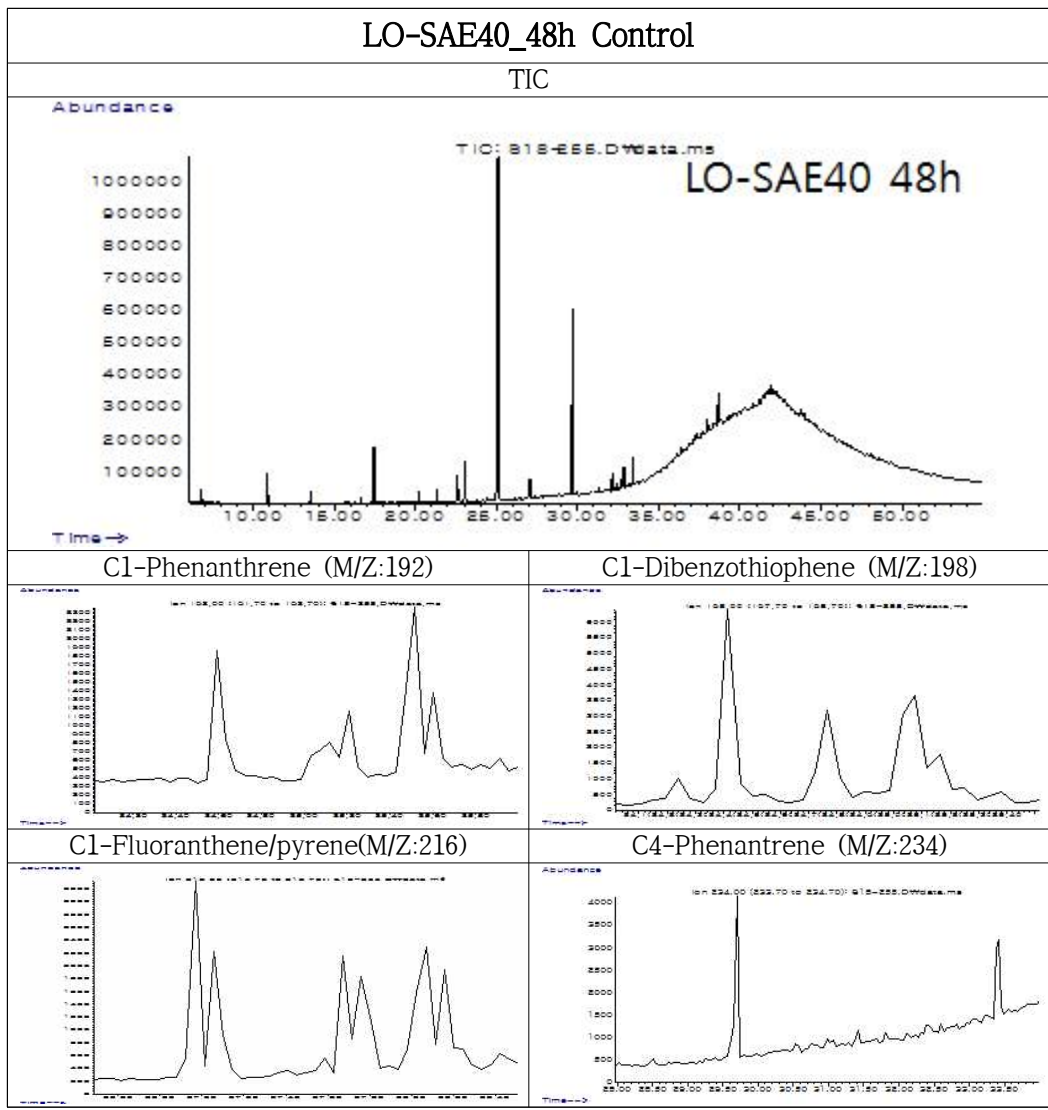
[부록 6] 계속



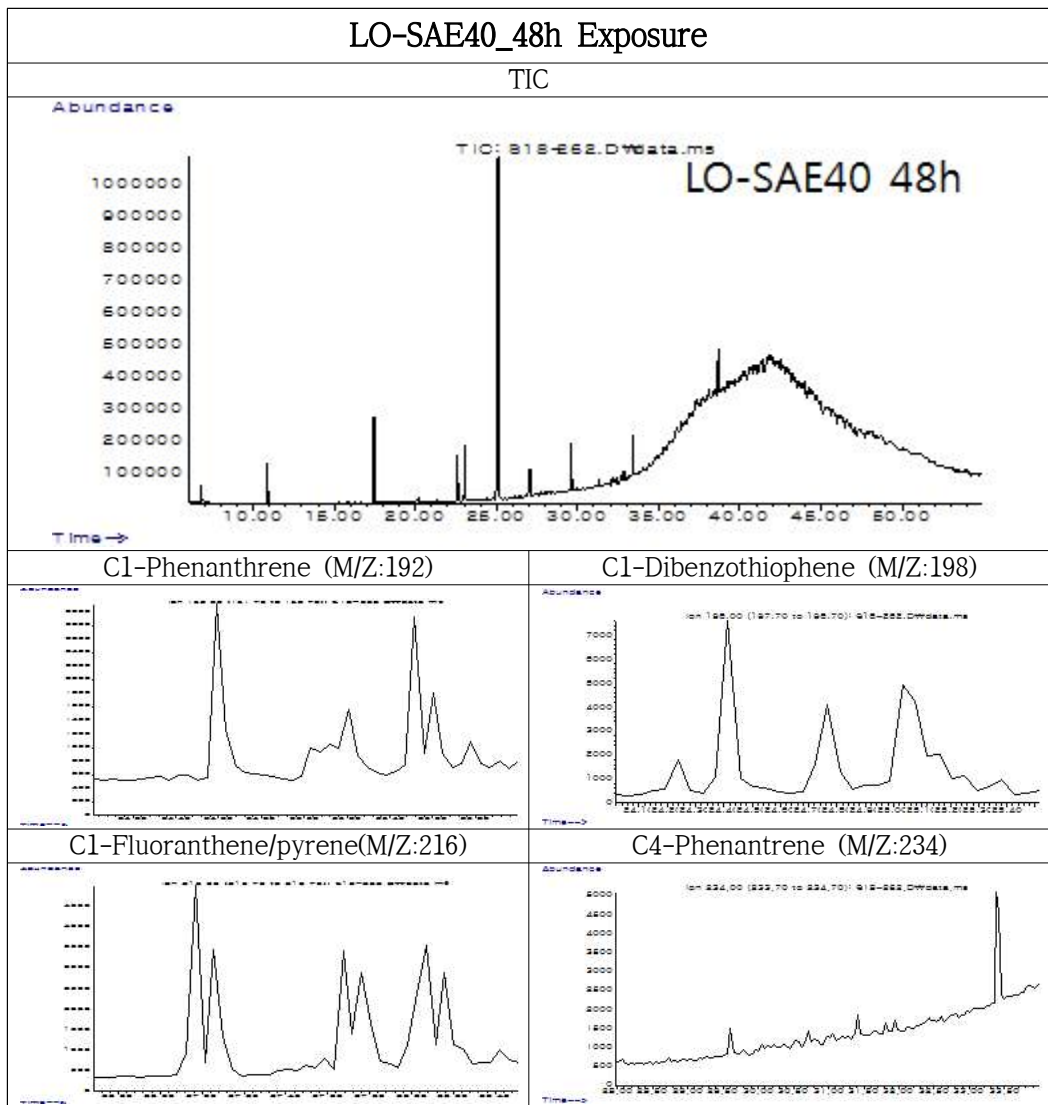
[부록 6] 계속



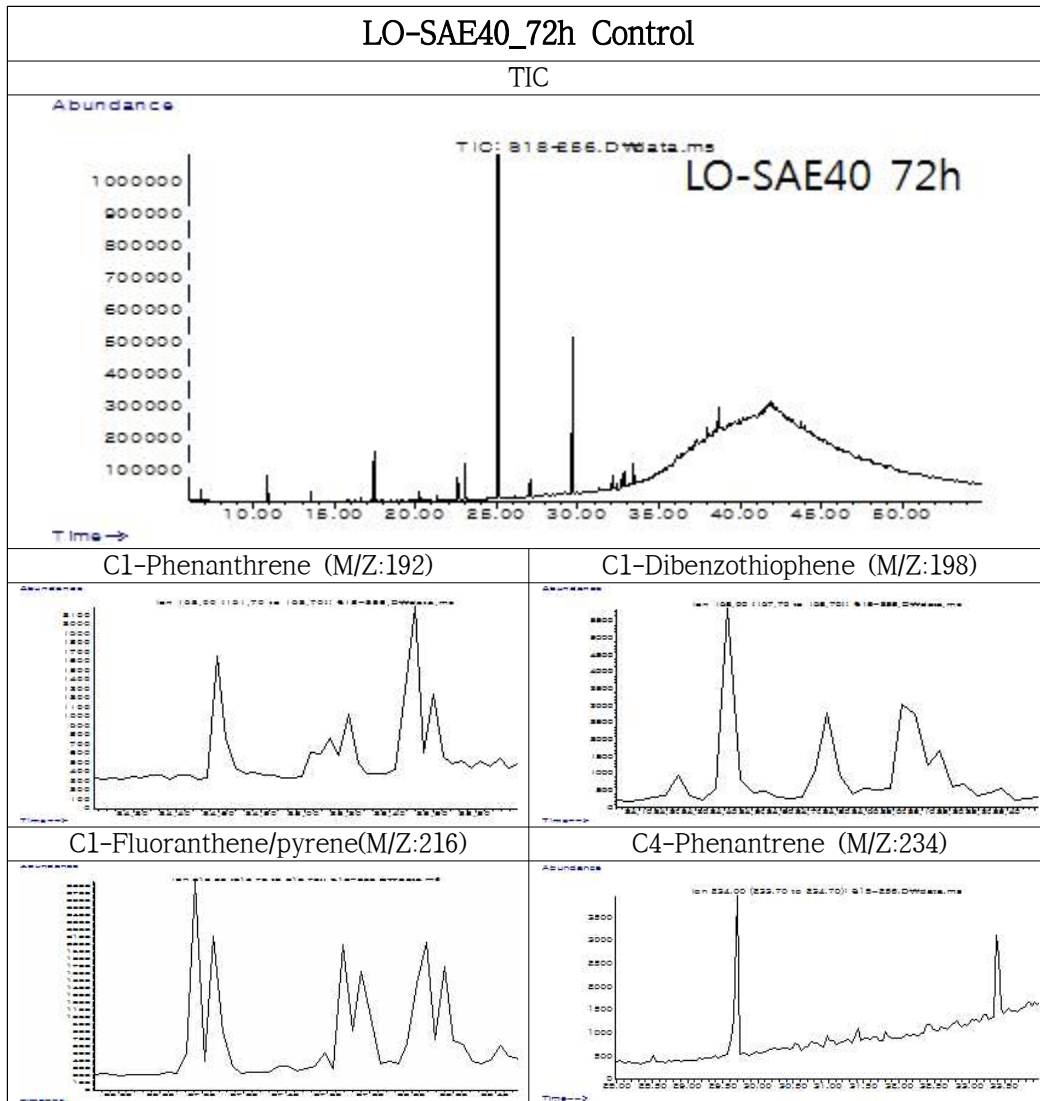
[부록 6] 계속



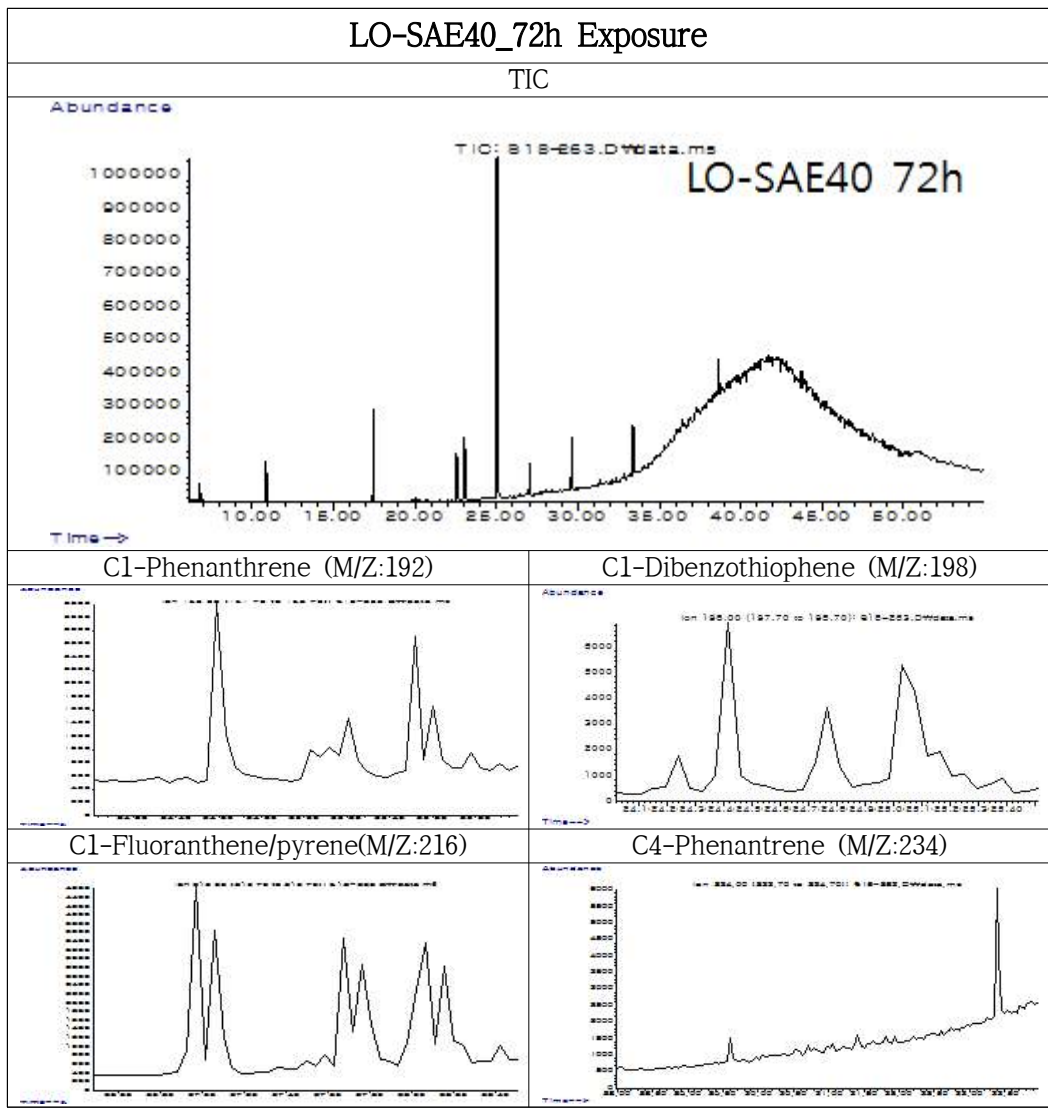
[부록 6] 계속



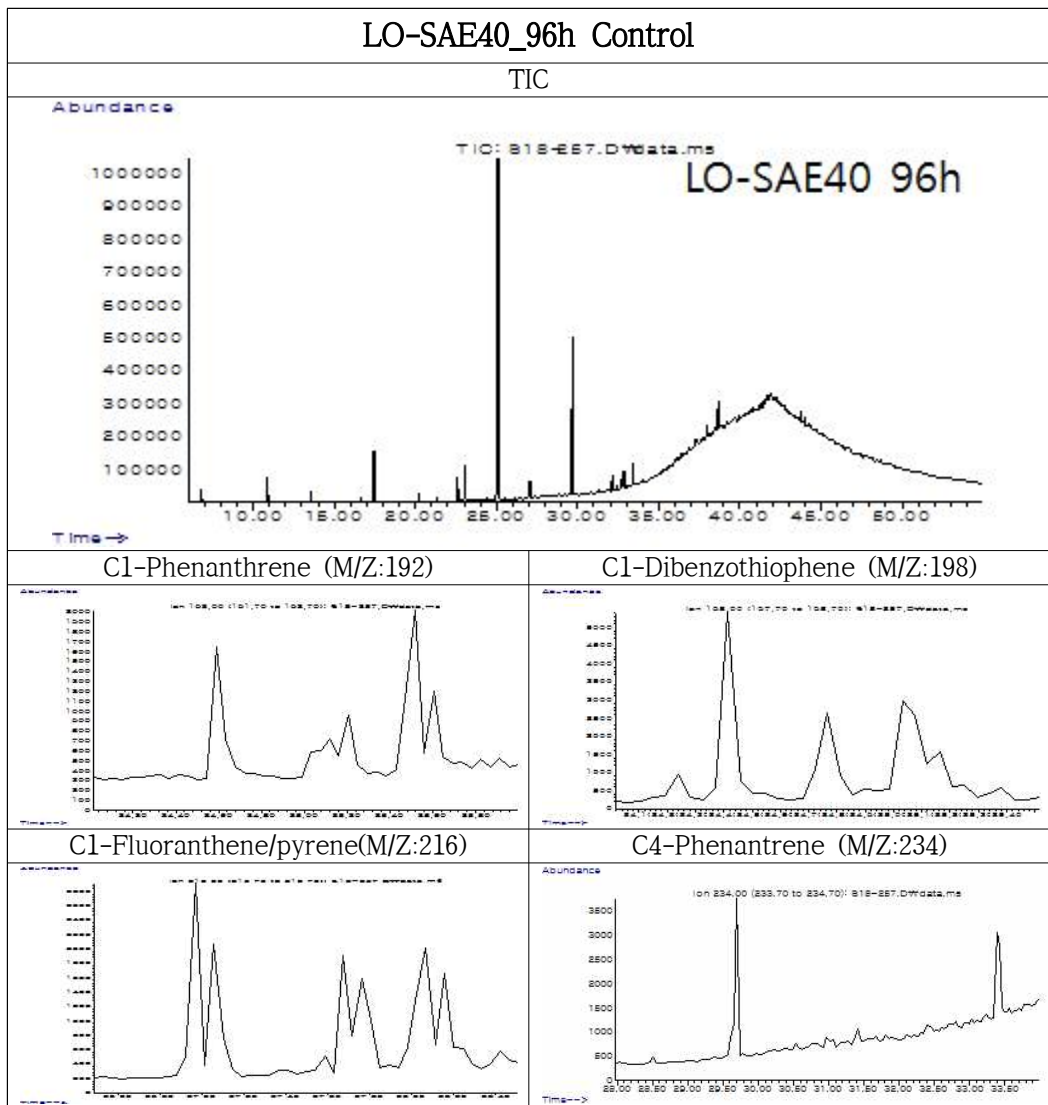
[부록 6] 계속



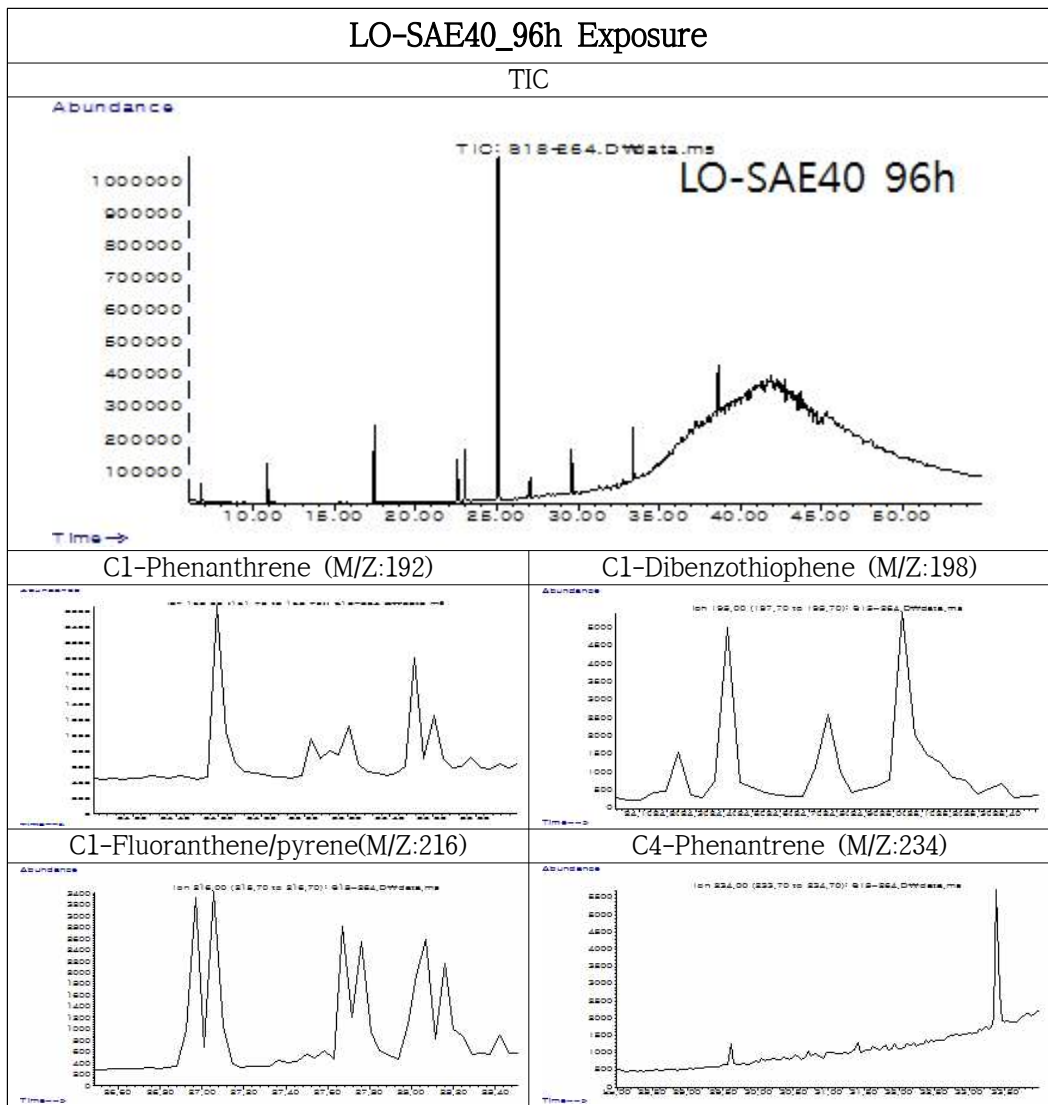
[부록 6] 계속



[부록 6] 계속



[부록 6] 계속



[부록 7] 모의 증류 측정 결과

Boiling point [°C]	#1	#1	#1	#1
	#1-MFO 180	LO-SAE30 (Used)	Bilge	Sludge
126	0.2	0.0	0.0	0.0
151	0.6	0.1	0.2	0.1
174	1.6	0.2	0.5	0.6
196	2.8	0.3	0.9	1.1
216	5.2	0.4	1.5	2.1
235	8.5	0.4	2.2	2.9
254	12.3	0.5	3.1	4.2
271	16.5	0.6	4.3	5.5
287	21.2	0.7	5.7	6.7
302	25.9	0.8	7.4	8.0
316	30.7	0.9	9.3	9.3
330	36.7	1.6	11.9	10.9
344	42.9	2.3	14.3	12.5
356	47.3	2.5	16.1	13.6
369	52.6	2.9	17.9	14.7
380	56.9	3.3	19.6	15.8
391	61.0	4.1	21.5	17.1
402	64.5	5.0	23.4	18.5
412	67.7	6.2	25.4	20.0
422	70.7	7.7	27.6	21.5
431	74.1	9.8	29.9	23.6
440	76.5	12.4	33.1	25.7
449	78.4	15.7	35.3	28.3
458	80.6	20.4	39.6	32.4
466	82.3	24.6	42.9	35.8
474	84.2	32.1	48.6	41.6
481	85.8	40.0	53.5	47.8
489	87.1	48.0	59.3	54.3
496	88.6	54.6	64.9	61.6
503	89.9	64.5	69.1	66.3
509	91.6	71.5	75.0	72.3
516	93.0	77.4	79.5	78.1
522	94.0	82.5	82.9	82.3
528	95.4	87.3	86.8	86.9
534	96.7	91.3	89.9	89.6
539	97.7	94.4	93.0	92.7
545	98.7	97.0	95.3	95.2
551	99.4	98.8	97.1	97.3

556	99.9	99.8	99.0	99.0
-----	------	------	------	------

[부록 7] 계속

Boiling point [°C]	#2	#2	#2	#2
	#2-MFO 180	MDO	Bilge	Sludge
126	0.2	0.1	0.0	0.0
151	0.5	0.7	0.1	0.1
174	1.5	2.7	0.3	0.1
196	2.6	6.1	0.8	0.3
216	4.5	10.8	1.8	0.5
235	6.6	16.1	3.5	0.7
254	9.2	21.6	5.3	1.0
271	11.8	27.4	7.1	1.3
287	14.7	33.9	8.6	1.5
302	17.6	40.6	10.2	1.9
316	20.8	48.8	11.9	2.3
330	25.4	58.7	14.5	3.0
344	30.4	67.1	17.0	4.0
356	34.1	72.7	18.4	4.5
369	39.2	78.0	19.8	5.2
380	43.5	81.8	21.2	6.1
391	47.8	85.0	22.9	7.3
402	51.9	87.7	25.0	9.5
412	55.6	89.9	27.2	12.6
422	59.3	92.3	30.0	16.1
431	63.1	93.8	32.7	20.2
440	66.2	94.9	35.6	24.1
449	69.0	95.7	38.2	29.2
458	71.8	96.4	41.3	33.3
466	74.1	96.9	44.1	38.2
474	76.4	97.3	47.9	43.1
481	78.6	97.6	51.5	48.6
489	80.4	97.8	55.4	54.3
496	82.4	98.0	61.5	59.4
503	84.0	98.3	65.8	66.7
509	86.3	98.6	70.3	73.0
516	88.2	98.8	74.9	76.9
522	90.1	99.1	79.3	81.5
528	91.7	99.3	83.3	84.9
534	93.4	99.4	87.0	88.6
539	95.0	99.6	90.1	91.7
545	96.6		93.1	94.5

551	98.1		96.1	96.7
556	99.3		98.3	98.7

[부록 7] 계속

Boiling point [°C]	#3	#3	#4	#4
	#3-MGO	LO-SAE30	#4-B-A	MGO
126	0.0	0.0	0.2	0.2
151	0.6	0.1	0.8	2.1
174	2.1	0.1	2.0	5.8
196	4.9	0.2	4.1	9.9
216	9.6	0.2	7.1	14.9
235	15.5	0.2	11.0	21.0
254	23.5	0.3	15.3	27.9
271	31.6	0.3	20.3	35.3
287	40.5	0.4	26.1	44.2
302	48.8	0.5	32.1	52.2
316	57.9	0.6	39.2	60.4
330	67.0	1.1	47.1	68.3
344	75.5	1.5	54.8	76.1
356	82.0	1.8	60.4	82.3
369	87.8	2.3	66.3	87.3
380	91.6	3.1	70.5	91.1
391	94.3	4.3	73.6	94.1
402	96.2	6.0	76.9	96.2
412	97.4	8.1	78.7	97.6
422	98.5	10.8	80.4	98.7
431	99.0	13.9	81.8	99.2
440	99.4	17.4	82.9	99.4
449	99.6	21.4	84.0	99.6
458		25.6	85.1	
466		30.8	86.1	
474		37.2	87.1	
481		43.0	88.1	
489		50.1	89.0	
496		55.7	89.8	
503		61.9	90.8	
509		70.7	91.8	
516		74.5	92.8	
522		78.3	93.8	
528		83.1	94.8	
534		87.0	95.7	
539		90.2	96.8	

545		93.4	97.8	
551		96.1	98.6	
556		98.5	99.4	

[부록 7] 계속

Boiling point [°C]	#4	#4	#5	#5
	Bilge	Sludge	#5-B-A	MGO
126	0.0	0.1	0.0	0.0
151	0.4	1.6	0.1	0.7
174	1.4	4.7	2.0	2.3
196	2.7	8.4	4.9	5.0
216	5.4	13.0	10.5	9.3
235	9.2	18.5	19.1	15.5
254	13.7	24.5	26.5	23.5
271	18.8	31.8	34.6	32.9
287	24.7	39.7	42.7	43.4
302	30.2	47.1	52.0	53.3
316	36.0	54.9	62.1	63.2
330	42.0	62.7	71.9	71.7
344	47.9	70.3	79.5	79.1
356	52.3	76.3	84.4	84.8
369	55.9	81.3	88.6	89.6
380	58.8	85.2	91.3	93.2
391	61.8	88.2	93.4	95.8
402	64.1	90.6	95.3	97.6
412	66.3	92.6	96.4	99.1
422	68.7	93.9	97.1	99.6
431	70.6	94.7	97.7	
440	73.0	95.6	98.1	
449	74.8	96.1	98.4	
458	77.0	96.7	98.6	
466	78.3	97.1	98.8	
474	80.4	97.5	98.9	
481	82.3	97.8	99.0	
489	84.5	98.0	99.1	
496	86.7	98.3	99.1	
503	88.3	98.6	99.2	
509	90.5	98.8	99.3	
516	92.0	99.0	99.4	
522	93.6	99.2	99.5	
528	94.8	99.4	99.6	
534	96.0	99.6		

539	97.1			
545	98.0			
551	98.8			
556	99.6			

[부록 7] 계속

Boiling point [°C]	#5	#5	#6	#6
	LO-SAE40	Sludge	#6-MGO	LS-MGO
126	0.0	0.0	0.1	0.1
151	0.2	0.4	1.3	1.1
174	0.2	1.0	3.5	4.0
196	0.3	2.0	5.5	8.0
216	0.4	3.7	8.3	13.0
235	0.5	6.1	13.8	19.5
254	0.6	8.9	20.6	26.2
271	0.7	12.3	27.6	33.5
287	0.7	15.8	38.0	42.6
302	0.8	19.2	48.1	50.4
316	1.0	22.5	57.0	58.2
330	2.0	26.4	65.2	65.5
344	2.9	29.7	72.4	72.1
356	3.1	31.6	78.3	77.4
369	3.5	33.2	83.4	82.2
380	3.9	34.7	87.7	86.2
391	4.9	36.1	91.3	89.6
402	7.0	37.9	94.1	92.3
412	10.0	40.1	96.3	95.0
422	15.2	42.9	97.5	96.5
431	20.7	46.1	98.3	97.7
440	26.4	49.5	98.8	98.5
449	31.4	53.2	99.2	99.0
458	38.3	57.1	99.5	99.4
466	43.9	60.4	99.6	99.6
474	49.3	64.9		
481	55.0	68.5		
489	60.7	72.6		
496	66.1	76.5		
503	70.5	79.5		
509	75.4	83.3		
516	78.8	85.7		
522	83.1	88.6		
528	86.0	90.8		

534	89.2	92.9		
539	91.9	94.9		
545	94.5	96.6		
551	96.7	98.0		
556	98.7	99.2		

[부록 7] 계속

Boiling point [°C]	#6	#6	#7	#7
	LO-SAE40	Sludge	#7-Gasoline	Diesel
126	0.0	0.1	84.6	0.0
151	0.0	0.4	89.8	0.8
174	0.1	1.2	93.6	2.5
196	0.1	2.4	96.9	5.1
216	0.2	4.1	98.5	9.0
235	0.2	6.0	100.0	14.4
254	0.2	8.2		21.2
271	0.2	10.7		29.5
287	0.3	13.3		39.1
302	0.4	16.0		48.3
316	0.5	18.8		57.8
330	1.0	22.7		66.5
344	1.6	26.6		74.5
356	1.8	29.5		81.3
369	2.2	32.4		86.9
380	2.6	35.0		91.2
391	3.5	37.7		94.3
402	4.9	40.3		96.4
412	7.1	43.0		98.1
422	10.3	46.0		98.8
431	14.0	48.7		99.3
440	18.6	51.9		99.6
449	23.1	54.5		
458	26.6	57.9		
466	32.8	60.7		
474	39.3	64.3		
481	45.7	67.5		
489	52.3	70.8		
496	58.4	73.5		
503	66.3	77.1		
509	70.5	80.2		
516	76.7	83.1		
522	81.0	86.0		

528	85.1	88.4		
534	88.5	90.9		
539	91.6	93.2		
545	94.7	95.4		
551	96.9	97.4		
556	98.8	98.8		

[부록 7] 계속

Boiling point [°C]	#8	#8	#8	#8
	#8-MFO-180	B-A	Used LO-SAE30	Bilge
126	0.1	0.1	0.0	0.0
151	0.8	0.3	0.4	0.1
174	3.5	1.4	2.2	0.2
196	7.0	3.3	7.1	0.5
216	11.1	6.7	13.8	1.1
235	15.5	10.8	21.1	2.2
254	19.7	14.2	26.2	4.0
271	23.5	18.9	29.5	6.6
287	27.4	25.2	30.8	9.8
302	30.9	32.7	31.3	13.6
316	34.7	43.3	31.6	18.0
330	38.7	54.1	33.1	23.5
344	43.1	66.3	34.5	28.9
356	46.2	75.2	34.7	33.2
369	49.7	83.8	35.1	37.0
380	52.6	89.6	35.8	40.4
391	55.2	94.2	36.9	43.4
402	58.2	96.2	38.6	46.0
412	60.6	97.1	41.0	48.5
422	63.0	97.5	43.9	51.3
431	65.3	97.6	47.1	53.7
440	67.4	97.7	50.7	56.1
449	69.6	97.8	53.6	58.5
458	71.9	98.0	56.7	61.2
466	74.2	98.0	60.3	63.5
474	76.1	98.2	62.6	66.3
481	78.1	98.3	65.7	69.2
489	80.1	98.4	69.1	71.5
496	81.7	98.5	72.6	74.4
503	83.6	98.7	75.5	77.6
509	85.4	98.8	78.9	80.1
516	87.3	99.0	81.8	82.8

522	89.1	99.2	84.4	85.2
528	90.9	99.4	87.3	87.8
534	92.9	99.5	89.7	89.9
539	94.2		92.1	92.4
545	96.2		94.2	94.3
551	97.8		96.4	96.5
556	98.9		98.3	98.6

[부록 7] 계속

Boiling point [°C]	#9	#9	#10	#10
	#9-B-A	LO-SAE40	#10-B-A	MGO
126	0.0	0.0	0.0	0.0
151	0.2	0.1	0.3	0.9
174	1.4	0.2	1.3	2.5
196	3.6	0.2	2.6	4.7
216	9.2	0.3	5.2	8.8
235	19.0	0.4	9.0	14.7
254	26.5	0.6	13.5	21.9
271	35.2	0.8	19.4	32.2
287	42.7	1.1	26.6	42.8
302	51.4	1.4	34.9	52.4
316	61.2	1.8	44.9	61.9
330	71.2	2.6	54.9	70.4
344	79.3	3.3	65.9	77.5
356	84.6	3.7	73.9	83.1
369	88.9	4.1	81.7	87.6
380	91.8	4.5	87.1	91.1
391	93.9	5.0	91.0	93.7
402	95.5	5.6	93.5	96.1
412	96.8	6.2	95.1	97.4
422	97.5	6.8	96.0	98.3
431	98.0	7.5	96.5	98.9
440	98.3	8.4	96.9	99.3
449	98.6	9.6	97.2	99.4
458	98.8	10.8	97.5	99.6
466	98.8	13.9	97.8	
474	99.0	17.4	98.0	
481	99.0	21.7	98.2	
489	99.1	27.8	98.4	
496	99.1	35.9	98.6	
503	99.2	42.8	98.8	
509	99.3	52.9	99.0	

516	99.4	60.0	99.2	
522	99.4	67.6	99.4	
528	99.5	75.0	99.5	
534		81.6		
539		86.7		
545		91.3		
551		95.2		
556		98.4		

[부록 7] 계속

Boiling point [°C]	#10	#11	#11	#11
	LO-SAE40	#11-MFO-18 0	MGO	LO-SAE30
126	0.0	0.1	0.0	0.0
151	0.1	0.8	0.7	0.0
174	0.1	2.9	1.9	0.1
196	0.2	6.2	4.6	0.2
216	0.2	10.1	8.6	0.3
235	0.3	14.5	13.3	0.3
254	0.3	19.1	20.7	0.4
271	0.3	23.9	30.2	0.5
287	0.3	28.6	40.8	0.6
302	0.4	33.3	50.6	0.6
316	0.5	37.9	60.4	0.7
330	0.8	43.0	69.2	1.4
344	1.2	47.7	76.7	2.0
356	1.3	51.4	82.3	2.3
369	1.4	54.6	88.0	2.8
380	1.7	57.4	91.2	3.6
391	2.0	59.9	93.6	4.8
402	2.6	62.0	95.3	6.5
412	3.1	63.8	96.6	8.6
422	3.9	65.7	97.5	11.1
431	4.9	67.5	98.1	14.2
440	6.1	69.3	98.5	17.2
449	7.6	70.9	98.7	21.6
458	9.7	72.8	98.9	26.8
466	12.0	74.4	99.0	31.7
474	16.7	76.1	99.1	38.8
481	21.2	77.8	99.1	45.9
489	29.1	79.4	99.1	53.9
496	35.5	80.8	99.2	61.8
503	45.4	82.6	99.3	68.3

509	53.4	84.4	99.4	75.4
516	61.2	86.1	99.6	80.2
522	69.3	88.1		84.8
528	76.7	90.0		89.7
534	83.1	91.7		92.8
539	88.0	93.6		95.3
545	92.4	95.4		97.5
551	95.7	97.1		99.0
556	98.4	99.0		99.8

[부록 7] 계속

Boiling point [°C]	#11	#12	#12	#12
	Bilge	#12-HS-Diese 1	LS-Diesel	B-A
126	0.0	0.0	0.0	0.1
151	0.2	1.0	3.4	0.6
174	0.8	3.3	10.0	1.4
196	2.5	6.9	16.1	3.2
216	5.7	11.3	21.9	5.7
235	9.9	18.3	28.0	8.9
254	16.7	25.6	34.5	13.0
271	25.6	34.0	41.8	18.0
287	35.6	42.1	49.6	25.7
302	44.9	50.0	56.9	35.2
316	54.3	57.4	64.3	43.8
330	62.8	65.0	71.1	59.6
344	70.2	71.8	78.6	69.2
356	77.2	76.8	84.1	75.6
369	81.2	81.1	88.2	80.0
380	84.4	84.8	91.5	83.0
391	86.8	87.9	94.6	85.6
402	88.6	90.5	96.5	87.6
412	90.1	92.5	97.8	88.8
422	91.3	94.3	98.7	90.2
431	92.1	95.4	99.1	91.4
440	92.8	96.2	99.4	91.8
449	93.2	96.6	99.6	92.7
458	93.7	97.0		93.6
466	94.1	97.2		93.8
474	94.6	97.4		94.6
481	94.9	97.5		95.2
489	95.4	97.6		95.8
496	95.9	97.7		95.9

503	96.4	97.8		96.5
509	96.9	97.9		97.1
516	97.4	98.1		97.7
522	97.7	98.2		97.9
528	98.3	98.4		98.5
534	98.4	98.4		98.9
539	98.8	99.0		99.3
545	99.1	99.5		99.4
551	99.5			99.7
556				

[부록 7] 계속

Boiling point [°C]	#13	#13	#13	#13
	#13-MFO-15 0	MGO	LO-SAE30	Sludge
126	0.1	0.0	0.0	0.1
151	0.7	0.1	0.1	0.2
174	1.7	0.3	0.2	0.3
196	3.6	1.0	0.3	0.5
216	6.0	2.9	0.3	0.8
235	9.2	6.5	0.4	1.2
254	13.1	12.6	0.6	1.8
271	17.6	20.5	0.8	2.5
287	22.5	30.7	1.0	3.2
302	27.3	39.8	1.2	4.1
316	32.1	49.1	1.7	5.1
330	37.8	57.8	2.6	6.9
344	43.4	65.5	3.7	8.6
356	47.6	71.9	4.3	9.5
369	51.6	77.7	5.1	10.5
380	55.2	82.5	6.2	11.8
391	58.6	86.6	7.9	13.6
402	61.5	90.5	10.6	16.1
412	64.0	93.1	14.5	19.4
422	66.5	95.2	19.3	23.4
431	68.9	96.6	24.4	27.7
440	70.9	97.7	30.3	32.5
449	72.9	98.4	34.6	37.0
458	75.0	98.9	39.5	42.0
466	76.7	99.2	43.4	47.3
474	78.6	99.3	48.6	53.1
481	80.3	99.4	53.3	57.5
489	82.1	99.4	58.4	63.1

496	83.5	99.4	64.1	69.2
503	85.3	99.5	67.9	73.9
509	86.9		73.0	79.1
516	88.7		76.3	83.0
522	90.6		80.6	87.1
528	92.1		84.1	90.3
534	93.8		87.6	93.7
539	95.2		90.4	95.9
545	96.6		93.5	97.8
551	98.1		96.2	99.2
556	99.4		98.4	99.8

[부록 7] 계속

Boiling point [°C]	#14	#14	#15	#15
	#14-MGO	Used LO-SAE40	#15-B-C	Fresh LO-SAE40
126	0.0	0.0	0.2	0.0
151	0.5	0.1	0.8	0.1
174	1.6	0.2	2.9	0.1
196	3.8	0.3	5.8	0.2
216	6.4	0.5	9.3	0.4
235	11.6	0.5	13.4	0.5
254	18.4	0.6	17.4	0.6
271	28.4	0.8	21.1	0.7
287	39.0	0.9	24.2	0.7
302	49.0	1.1	27.3	0.8
316	59.0	1.4	30.5	1.0
330	68.0	2.6	36.1	2.2
344	75.5	3.8	41.4	3.4
356	81.5	4.6	44.4	3.9
369	86.4	5.5	47.2	4.8
380	90.1	6.6	49.8	5.8
391	93.0	8.0	52.3	7.1
402	95.5	9.9	54.9	8.8
412	97.0	12.7	57.5	11.4
422	98.1	16.8	60.1	15.3
431	98.7	22.4	62.9	20.5
440	99.2	28.8	65.2	25.9
449	99.5	35.6	67.6	33.6
458	99.7	43.1	70.1	41.2
466		50.3	72.2	47.6
474		57.5	74.4	57.2
481		64.0	76.7	63.0

489		70.3	78.9	69.3
496		75.7	81.1	75.6
503		81.5	82.9	80.5
509		84.9	85.2	84.8
516		88.0	87.1	88.9
522		90.8	88.9	91.6
528		93.5	90.8	93.9
534		94.9	92.5	96.2
539		96.5	94.3	97.6
545		97.7	96.5	98.8
551		98.8	98.0	99.4
556		99.5	99.2	99.8

[부록 7] 계속

Boiling point [°C]	#15	#15	#15	#16
	Bilge	MGO	Diesel	#16-MFO-18 0
126	0.0	0.0	0.0	0.1
151	0.1	0.6	0.6	0.6
174	0.2	2.3	1.8	2.3
196	0.9	5.1	3.4	5.5
216	2.9	9.1	6.6	9.8
235	7.1	15.1	11.6	14.8
254	12.4	21.9	18.0	21.4
271	17.6	30.8	27.4	28.8
287	24.5	39.6	37.4	36.6
302	31.3	49.5	46.7	44.0
316	38.5	58.6	57.1	51.4
330	45.6	66.5	65.7	58.6
344	52.2	74.0	73.8	65.2
356	58.6	79.8	80.1	70.1
369	62.8	84.7	85.3	75.7
380	66.4	88.6	89.4	79.1
391	69.5	91.7	92.5	81.9
402	72.1	94.1	94.9	84.1
412	74.3	95.9	96.6	85.9
422	76.5	97.3	98.1	87.5
431	78.6	98.4	98.8	88.8
440	80.6	99.0	99.3	89.8
449	82.3	99.4	99.5	90.8
458	84.3	99.7		91.7
466	86.0			92.4
474	87.9			93.1

481	89.5			93.8
489	91.0			94.5
496	92.3			95.0
503	93.4			95.7
509	94.6			96.3
516	95.6			96.9
522	96.6			97.5
528	97.5			98.1
534	98.2			98.6
539	98.9			99.0
545	99.4			99.4
551	99.7			99.8
556				100.0

[부록 7] 계속

Boiling point [°C]	#16	#16	#16	#17
	MDO	Used LO-SAE40	Sludge	#17-B-A
126	0.1	0.0	0.1	0.1
151	0.9	0.2	0.1	0.7
174	2.7	0.3	0.4	2.1
196	5.7	0.4	1.3	4.7
216	10.0	0.4	3.8	8.3
235	16.3	0.5	8.5	13.2
254	22.4	0.7	13.4	19.4
271	31.3	0.8	20.2	27.4
287	40.9	0.9	27.4	36.0
302	50.1	1.0	34.1	45.2
316	59.1	1.2	40.8	52.8
330	67.9	2.3	49.0	65.3
344	75.6	3.2	54.7	74.3
356	81.5	3.6	59.2	81.8
369	87.6	4.2	63.0	86.9
380	91.1	5.1	66.1	91.1
391	93.8	6.7	68.8	94.0
402	95.7	9.2	71.0	95.7
412	97.1	12.3	72.8	96.8
422	98.2	15.9	74.7	97.4
431	98.9	20.0	76.3	97.8
440	99.3	24.2	79.3	98.1
449	99.5	28.8	81.7	98.3
458		33.4	83.2	98.4
466		38.3	84.7	98.5

474		42.9	86.1	98.5
481		47.6	87.6	98.6
489		53.1	89.0	98.7
496		58.5	90.4	98.7
503		63.5	91.7	98.8
509		68.8	92.8	99.0
516		73.7	94.1	99.1
522		77.6	95.2	99.4
528		81.8	96.3	99.4
534		85.7	97.2	99.5
539		89.1	98.1	99.5
545		92.6	98.8	
551		95.7	99.4	
556		98.2	99.9	

[부록 7] 계속

Boiling point [°C]	#17	#17		
	MGO	Used LO-SAE30		
126	0.1	0.1		
151	1.9	0.3		
174	5.2	0.3		
196	9.6	0.4		
216	14.5	0.5		
235	19.7	0.7		
254	27.2	1.0		
271	36.2	1.4		
287	46.0	1.6		
302	55.0	1.9		
316	63.7	2.3		
330	71.7	4.6		
344	78.5	6.7		
356	83.9	7.1		
369	88.9	7.7		
380	92.0	8.3		
391	94.3	9.1		
402	96.1	10.2		
412	97.4	11.3		
422	98.4	12.6		
431	99.0	13.9		
440	99.3	15.1		
449	99.6	16.6		
458		18.9		

466		21.1		
474		25.3		
481		29.3		
489		34.0		
496		42.3		
503		48.6		
509		56.0		
516		64.1		
522		69.6		
528		76.4		
534		81.2		
539		86.1		
545		90.5		
551		94.4		
556		97.6		

[부록 8] 사용자 유류 D/B 구축_기본 물성 정보

Name	API	Pour Point	Density		% evaporated	Viscosity Kinematic		Viscosity Dynamic		% evaporated
(source)		deg C	(g/cc)	at °C		(cSt)	at °C	(cP)	at °C	
A.M.Abu_Safah	29.1		0.8777	15	0	8.43	50	14.99	24.4	0
Al_Rayyan	24.0		0.9037	15	0	21.81	50	50.21	22.5	0
Alshaheen	30.8		0.8687	15	0	7.91	50	11.74	24.8	0
Arabian_Extra	39.9		0.8226	15	0	2.38	50	3.00	24.4	0
Arabian_Heavy	27.7		0.8857	15	0	17.04	50	25.48	25.5	0
Arabian_Medium	31.5		0.8647	15	0	7.93	50	11.27	24.2	0
Attaka	40.8		0.8182	15	0		50	1.65	25.4	0
Basrah_Light	31.1		0.8672	15	0	8.71	50	11.33	23.4	0
Bayu_Urban	62.4		0.7271	15	0		50	0.54	25.2	0
Belanak	51.5		0.7702	15	0		50	2.36	25.5	0
Benchamas	40.3		0.8205	15	0		50	15.05	22.4	0
Bintulu	37.0		0.8365	15	0	1.22	50	2.09	25.9	0
Champion	30.7		0.8690	15	0	2.69	50	4.18	25.6	0
De_Ordorized	55.6		0.7535	15	0		50	0.72	24.4	0
Dukhan	40.6		0.8193	15	0	2.10	50	2.88	23.5	0
Duri	19.3		0.9347	15	0	232.90	50	2182.60	23.7	0
Espo	35.0		0.8469	15	0	8.09	50	12.00	26.6	0
Forouzan	30.4		0.8709	15	0	8.00	50	12.26	25.9	0
Handil	39.9		0.8225	15	0		50	1.68	24.6	0
Iranian_Heavy	29.0		0.8781	15	0	10.86	50	14.23	25.9	0

Khafji	28.0		0.8838	15	0	15.04	50	29.18	24.9	0
Kikeh	37.2		0.8356	15	0	2.01	50	3.04	25.6	0
Kuwait	29.9		0.8734	15	0	8.12	50	12.70	25.5	0
Kuwait_Export_Blend	30.9		0.8682	15	0	8.09	50	13.48	26.0	0
Lower_Zakum	40.1		0.8213	15	0	2.23	50	3.20	24.3	0
Madura	42.8		0.8087	15	0	1.15	50	2.04	25.6	0
Malampaya	55.7		0.7531	15	0		50	0.54	24.5	0
Mixture_Gas	41.0		0.8170	15	0	3.80	50	4.74	26.5	0
Mudi	35.5		0.8443	15	0	2.50	50	8.65	25.4	0
Murban	40.7		0.8188	15	0	2.28	50	2.89	25.1	0
Oman_Export	31.6		0.8641	15	0	13.84	50	21.53	25.4	0
Palawan_Light	35.0		0.8465	15	0	1.54	50	2.30	25.7	0
Pattani_Blend	36.7		0.8382	15	0	4.45	50	7.09	23.7	0
Pyreness	19.2		0.9358	15	0	39.86	50	147.74	26.0	0
Qatar_Lower	57.4		0.7465	15	0		50	0.64	24.8	0
Qatar_Marine	31.7		0.8639	15	0	7.42	50	7.35	25.6	0
Ras_Gas	54.6		0.7501	15	0		50	0.71	23.3	0
Ratawi	23.3		0.9104	15	0	34.64	50	66.54	25.1	0
Sakhalin_Vytyaz	40.2		0.8208	15	0	1.58	50	1.51	24.6	0
Seria_Light	36.2		0.8406	15	0		50	2.28	23.8	0
Sharjah_Condensate	64.3		0.7199	15	0		50	0.40	25.5	0
Sokol	38.2		0.8308	15	0	1.74	50	2.50	25.5	0
Soroosh	17.9		0.9434	15	0	141.90	50	601.76	27.1	0
Stag	18.0		0.9431	15	0	23.83	50	79.99	25.8	0

Su_Tu_Den	34.7		0.8480	15	0		50	11357.00	23.0	0
Umm_Shaif	36.0		0.8415	15	0	3.48	50	4.40	24.1	0
Upper_Zakum	33.3		0.8554	15	0	4.55	50	6.36	23.4	0
Van_Gogh	17.0		0.9494	15	0	69.95	50	344.58	25.8	0
Wandoo	19.0		0.9365	15	0		50	97.21	26.7	0
West_Bukha	44.5		0.8011	15	0		50	1.72	25.4	0
Name	API	Pour Point	Density		% evaporated	Viscosity Kinematic		ViscosityDynamic		% evaporated
(source)		deg C	(g/cc)	at °C		(cSt)	at °C	(cP)	at °C	
MGO								4.45	24.8	0
MFO-180	13.8		0.9703	15	0			1091.00	24.3	0
MFO-380	11.9		0.9834	15	0			2254.80	24.4	0
MGO	34.5		0.8493	15	0			5.17	24.6	0
MFO-180	15.7		0.9578	15	0			1620.40	24.2	0
MFO-380	15.2		0.9613	15	0			5213.60	23.8	0
MDO	31.5		0.8646	15	0			8.52	24.2	0
MFO-180	13.4		0.9731	15	0			1159.00	23.8	0
MFO-380	11.2		0.9879	15	0			2776.40	23.7	0
MDO	26.9		0.8902	15	0			5.10	24.0	0
MFO-180	15.1		0.9616	15	0			1042.00	24.9	0
MFO-380	14.0		0.9685	15	0			2863.60	24.7	0
Name	API	Pour Point	Density		% evaporated	Viscosity Kinematic		ViscosityDynamic		% evaporated
(source)		deg C	(g/cc)	at °C		(cSt)	at °C	(cP)	at °C	
#1_MFO180	12.6		0.9781	15	0			1499.00	24.0	0
#1_MGO				15	0					0

#1_LO-SAE30	18.8		0.9377	15	0			463.50	23.9	0
#1_Sludge	19.6		0.9331	15	0			320.70	23.8	0
#1_Bilge	22.1		0.9178	15	0			173.50	23.3	0
#2_MFO-180	11.9		0.9829	15	0			3346.00	23.7	0
#2_MDO	25.4		0.8987	15	0			8.70	23.5	0
#2_Sludge	26.1		0.8947	15	0			270.30	23.7	0
#2_Bilge	19.1		0.9360	15	0					0
#3_MGO	33.4		0.8551	15	0			4.80	23.3	0
#3_LO-SAE30	27.0		0.8893	15	0			275.30	23.7	0
#4_B-A	17.8		0.9440	15	0			132.20	23.5	0
#4_MGO	36.1		0.8413	15	0			3.50	23.7	0
#4_Sludge	33.6		0.8540	15	0			5.80	23.4	0
#4_Bilge	30.5		0.8702	15	0			19.50	23.6	0
#5_B-A	31.8		0.8632	15	0			4.70	23.6	0
#5_MGO	34.7		0.8482	15	0			4.40	23.4	0
#5_LO-SAE40	28.8		0.8793	15	0			236.70	23.6	0
#5_Sludge	29.1		0.8777	15	0			59.40	23.7	0
#6_MFO-280	11.5		0.9855	15	0			2525.00	24.1	0
#6_MGO	31.7		0.8640	15	0			4.80	23.4	0
#6_LS-MGO	34.2		0.8510	15	0			4.50	23.1	0
#6_LO-SAE40	26.5		0.8925	15	0					0
#6_Sludge	17.1		0.9485	15	0			1591.00	22.7	0
#6_Bilge				15	0					0
#7_휘발유	60.5		0.7342	15	0			0.40	23.5	0
#7_경유	35.1		0.8461	15	0			4.80	23.3	0

#8_MFO-180	15.3		0.9601	15	0			2614.50	23.4	0
#8_B-A	24.6		0.9031	15	0			11.40	22.7	0
#8_LO-SAE30				15	0			1296.00	23.2	0
#8_Bilge	0.0		1.0719	15	0			4826.80	23.6	0
#9_B-A	31.0		0.8676	15	0			4.70	23.4	0
#9_LO-SAE40	26.9		0.8901	15	0			378.30	23.0	0
#10_B-A	26.0		0.8951	15	0			10.10	23.0	0
#10_MGO	35.2		0.8457	15	0			4.50	22.9	0
#10_LO-SAE40	28.3		0.8823	15	0			289.40	23.4	0
#10_Bilge				15	0					0
#11_MFO-180	13.3		0.9738	15	0			1583.50	23.0	0
#11_MGO	34.7		0.8482	15	0			5.00	23.0	0
#11_LO-SAE30	24.5		0.9036	15	0			258.50	23.2	0
#11_Bilge	33.0		0.8568	15	0			7.30	23.2	0
#11_경유	38.5		0.8291	15	0			2.90	23.2	0
#12_B-A	20.8		0.9258	15	0			12.60	23.1	0
#12_HS-경유	33.4		0.8547	15	0			4.60	23.5	0
#12_LS-경유	38.7		0.8283	15	0			2.90	23.4	0
#13_MFO-150				15	0			1310.00	23.3	0
#13_MGO	34.4		0.8499	15	0			4.70	23.3	0
#13_LO-SAE30	25.8		0.8961	15	0			257.20	23.3	0
#13_Sludge	22.9		0.9133	15	0			414.70	23.5	0
#14_MGO	35.2		0.8455	15	0			4.90	23.5	0
#14_LO-SAE40	31.6		0.8643	15	0			209.20	23.3	0
#14_MGO	34.5		0.8490	15	0			4.70	23.6	0

LO-SAE40	31.0		0.8677	15	0			211.30	23.6	0
Blige	21.4		0.9218	15	0			125.50	23.4	0
B-C	11.5		0.9860	15	0			4530.00	23.8	0
경유	34.2		0.8509	15	0			5.10	23.7	0
_MFO-180	21.8		0.9197	15	0			54.20	23.4	0
코렉스익스프레스 _MDO	34.5		0.8491	15	0			4.50	23.9	0
코렉스익스프레스 _LO-SAE40	24.4		0.9045	15	0			344.50	23.8	0
코렉스익스프레스 _Sludge	23.5		0.9098	15	0			68.50	23.5	0
코렉스익스프레스 _Blige				15	0					0
B-A	29.8		0.8742	15	0			6.30	23.8	0
MGO	36.1		0.8412	15	0			4.00	23.8	0
LO-SAE30	28.8		0.8797	15	0			236.30	23.7	0

[부록 8] 사용자 유류 D/B 구축_Distillation cuts

Name	C	T	C	T	C	T	C	T	C	T	C	T	C	T	C	T	C	T	C	T	C	T	C	T
(source)	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C
MGO	1	100	2	120	5	140	12	160	21	180	29	200	56	250	85	300	99	350						
MFO-180	10	244	20	280	30	336	40	410	50	532	60	592	70	630	80	672	90	724						
MFO-380	1	180	2	200	8	250	12	300																
MGO	1	100	2	120	5	140	12	160	21	180	29	200	56	250	85	300	99	350						
MFO-180	10	244	20	280	30	336	40	410	50	532	60	592	70	630	80	672	90	724						
MFO-380	1	180	2	200	8	250	12	300																
MDO	1	198	50	296	90	335	99	356																
MFO-180	10	244	20	280	30	336	40	410	50	532	60	592	70	630	80	672	90	724						
MFO-380	1	180	2	200	8	250	12	300																
MDO	1	198	50	296	90	335	99	356																
MFO-180	10	244	20	280	30	336	40	410	50	532	60	592	70	630	80	672	90	724						
MFO-380	1	180	2	200	8	250	12	300																
Name	C	T	C	T	C	T	C	T	C	T	C	T	C	T	C	T	C	T	C	T	C	T	C	T
(source)	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C
#1_MFO180	10	244	20	280	30	336	40	410	50	532	60	592	70	630	80	672	90	724						
#1_MGO	1	100	2	120	5	140	12	160	21	180	29	200	56	250	85	300	99	350						
#1_LO-SAE30	7.4 3	272	38. 44	350	68. 17	388	73. 27	400																
#1_Sludge																								
#1_Bilge																								
#2_MFO-180	10	244	20	280	30	336	40	410	50	532	60	592	70	630	80	672	90	724						
#2_MDO	1	198	50	296	90	335	99	356																

#2_Sludge																									
#2_Bilge																									
#3_MGO	1	100	2	120	5	140	12	160	21	180	29	200	56	250	85	300	99	350							
#3_LO-SAE30																									
#4_B-A	10	244	20	280	30	336	40	410	50	532	60	592	70	630	80	672	90	724							
#4_MGO	1	100	2	120	5	140	12	160	21	180	29	200	56	250	85	300	99	350							
#4_Sludge																									
#4_Bilge																									
#5_B-A	10	244	20	280	30	336	40	410	50	532	60	592	70	630	80	672	90	724							
#5_MGO	1	100	2	120	5	140	12	160	21	180	29	200	56	250	85	300	99	350							
#5_LO-SAE40																									
#5_Sludge																									
#6_MFO-280	1	180	2	200	8	250	17	300	24	350	32	400	38	450	41	500	46	550	56	600	71	650	82	700	
#6_MGO	1	100	2	120	5	140	12	160	21	180	29	200	56	250	85	300	99	350							
#6_LS-MGO	1	100	2	120	5	140	12	160	21	180	29	200	56	250	85	300	99	350							
#6_LO-SAE40																									
#6_Sludge																									
#6_Bilge																									
#7_휘발유	1	30	10	67	20	81	40	97	50	100	60	102	70	104	90	108									
#7_경유	1	100	2	120	5	140	12	160	21	180	29	200	56	250	85	300	99	350							
#8_MFO-180	10	244	20	280	30	336	40	410	50	532	60	592	70	630	80	672	90	724							
#8_B-A	10	244	20	280	30	336	40	410	50	532	60	592	70	630	80	672	90	724							
#8_LO-SAE30																									
#8_Bilge																									
#9_B-A	10	244	20	280	30	336	40	410	50	532	60	592	70	630	80	672	90	724							



#9_LO-SAE40																								
#10_B-A	10	244	20	280	30	336	40	410	50	532	60	592	70	630	80	672	90	724						
#10_MGO	1	100	2	120	5	140	12	160	21	180	29	200	56	250	85	300	99	350						
#10_LO-SAE40																								
#10_Bilge																								
#11_MFO-180	10	244	20	280	30	336	40	410	50	532	60	592	70	630	80	672	90	724						
#11_MGO	1	100	2	120	5	140	12	160	21	180	29	200	56	250	85	300	99	350						
#11_LO-SAE30																								
#11_Bilge																								
#11_경유	1	100	2	120	5	140	12	160	21	180	29	200	56	250	85	300	99	350						
#12_B-A	10	244	20	280	30	336	40	410	50	532	60	592	70	630	80	672	90	724						
#12_HS-경유	1	100	2	120	5	140	12	160	21	180	29	200	56	250	85	300	99	350						
#12_LS-경유	1	100	2	120	5	140	12	160	21	180	29	200	56	250	85	300	99	350						
#13_MFO-150	10	244	20	280	30	336	40	410	50	532	60	592	70	630	80	672	90	724						
#13_MGO	1	100	2	120	5	140	12	160	21	180	29	200	56	250	85	300	99	350						
#13_LO-SAE30																								
#13_Sludge																								
#14_MGO	1	100	2	120	5	140	12	160	21	180	29	200	56	250	85	300	99	350						
#14_LO-SAE40																								
#14_MGO	1	100	2	120	5	140	12	160	21	180	29	200	56	250	85	300	99	350						
LO-SAE40																								
Blige																								
B-C	1	160	2	200	5	250	8	300	13	350	20	400	28	450	33	500	38	550	51	600	68	650	81	700
경유	1	100	2	120	5	140	12	160	21	180	29	200	56	250	85	300	99	350						
_MFO-180	10	244	20	280	30	336	40	410	50	532	60	592	70	630	80	672	90	724						

코렉스익스프레스 _MDO	1	198	50	296	90	335	99	356																
코렉스익스프레스 _LO-SAE40																								
코렉스익스프레스 _Sludge																								
코렉스익스프레스 _Bilge																								
B-A	10	244	20	280	30	336	40	410	50	532	60	592	70	630	80	672	90	724						
MGO	1	100	2	120	5	140	12	160	21	180	29	200	56	250	85	300	99	350						
LO-SAE30																								

[붙임1]

국민안전처 연구개발사업 처리규정[별지 제14호서식]

연구개발성과 활용계획서

사업명	해양오염 및 해양경비지원기술 개발			
과제명	유지문감식 선진화기법 개발			
연구기관	한국해양과학기술원	연구책임자	임운혁	
총연구기간	2017년 4월 1일 ~ 2020년 12월 31일 (45 개월)			
총 연구개발비 (단위 : 천원)	정부출연금	민간부담금	합 계	
	860,000	66,934	926,934	
기술분야	선제적 해양경비안전 지원기술			
참여기업	(주)마하테크 (주)비피엔알			
공동연구기관				
위탁연구기관	경북대학교			
연구개발성과활용 (해당항목에 "○" 표시)	1. 기업화 ()	2. 기술이전 ()	3. 후속연구 추진(○)	4. 타사업에 활용()
	5. 선행 및 기초연구 (○)	6. 기타목적 활용(교육, 연구)(○)	7. 활용중단 (미활용)()	8. 기타()
<p>해양경찰청 소관 연구개발사업 처리규정 제41조제2항에 의거 연구개발성과 활용계획서를 제출합니다.</p> <p>붙임 : 1. 연구개발성과 활용계획서 1부. 2. 기술요약서 1부</p> <p style="text-align: right;">2018 년 11 월 30일</p> <p style="text-align: right;">연구책임자 : 임운혁 </p> <p style="text-align: right;">연구기관장 : 김웅서 </p> <p style="text-align: center;">해양경찰청장 귀하</p>				

연구개발성과 활용계획서

1. 연구개발성과(연구종료시점까지)

가. 논문게재 현황

게재 연도	논문명	저자			학술지명	Vol. (No.)	국내외 구분	SCI 구분
		주저자	교신저자	공동저자				
2017	Paper Spray Chemical Ionization: Highly Sensitive Ambient Ionization Method for Low- and Nonpolar Aromatic Compounds	김동휘	김성환	임운혁, 김병주, 차상원	Analytical Chemistry	89 (17)	국외	SCI
2017	Microbial community composition and PAHs removal potential of indigenous bacteria in oil contaminated sediment of Taeon coast, Korea	이동환	김재진	Aslan Hwanhwi Lee, 이한별, 권봉오, 김중성, 임운혁, 김범석	Environmental Pollution	234	국외	SCI
2018	Estimating degree of degradation of spilled oils based on relative abundance of	김동휘	김성환	하성용, 안준건, 차상원, 임운혁	Journal of Hazardous Materials	359	국외	SCI

	aromatic compounds observed by paper spray ionization mass spectrometry							
2018	선택적다중이온질 량분석기를 이용한 대기 중 휘발성유기화합물 실시간 동시분석법 개발 및 적용	손현동	임운혁	안준건, 하성용, 김기범,	한국대기환경 학회지	34 (3)	국내	등재

나. 특허 출원·등록현황

출원된 특허의 경우					등록된 특허의 경우				
출원연도	특허명	출원인	출원국	출원번호	등록연도	특허명	등록인	등록국	등록번호
2017	유류오염 퇴적물의 자연회복 능을 실험하는 모사 메소코즘	김종성, 권봉오, 이창근	미국	LOP170 025PCT					
2018	오일 유출 감지장치	임강빈, 문혜림	대한민 국	10-2018 -0142392					

다. 기술료 징수 현황

기술실시 계약명	최초기술실시 계약연도	기 징수액	해당연도 징수액	향후 징수액	합계

라. 사업화 현황

사업화명	사업화내용	사업화 업체 개요				기매출 액	해당연도 매출액	매출액 합계
		업체명	대표자	종업원수	사업화형태			

마. 인력활용/양성 성과

(1) 인력지원 성과

지원 총인원	지원 대상 (학위별, 취득자)				성별		지역별		
	박사	석사	학사	기타	남	여	수도권	대전	기타지역
1	김동휘				√			√	
2		손승우 손현동			√				√

(2) 장·단기 연수지원 성과

장기 (2월 이상)		단기 (2월 미만)	
국내	국외	국내	국외
			국가: 덴마크 연수자 : Andrew Loh 기간 : 2018.04.23. - 05.03. 내용 : Copenhagen School of Chemometric CSC-2018

(3) 산업기술인력 양성 성과

프로그램명	프로그램 내용	교육기관	교육 개최 회수	총 교육시간	총 교육인원

바. 국제화/협력 성과

(1) 인력교류 성과

외국 연구자 유치				해외 파견			
유치기간(월)	국적	학위	전공	파견기간(월)	파견국	학위	전공

(2) 기술무역 성과

(단위 : 백만원)

기술명	분야	징수액	해당연도 징수액	향후 예정액	계약 업체명	계약업체 소속국가	수출/수입

(3) 학술회의 개최 성과

명칭	기술분야	규모			개최장소	지원금액 (백만원)
		참가국	인원	기간(일)		

(4) 국제협력 기반

MOU 체결			수요조사			공동연구	
대상국	대상기관	수집자료 (건)	대상국	과제접수 (건)	과제도출 (건)	대상국	협약연구개발 비 (백만원)
						미국 (아리조 나대학)	100

사. 경제사회 파급효과

산업지원 성과 (단위 : 건)				고용창출 성과 (단위 : 명)		
기술지도	기술이전	기술평가	합계	창업	사업체 확장	합계

2. 연구개발 성과 활용현황 (해당항목에(√)표시)

1. 기업화 ()	2. 기술이전()	3. 후속연구추진(√)	4.타사업에 활용(√)
5. 선행 및 기초연구 (√)	6. 기타목적활용(교육,연구) (√)	7. 활용중단(미활용)()	8. 기타()

3. 기술이전 및 연구개발성과 활용계획

가. 해당년도 활용계획

- 총 126종의 수입원유, 정유사 선박연료유, 선박기인유에 대한 다양한 물성 D/B를 ADIOS2 custom oil library로 구축하고 있으며, 당해연도에 library 구축을 완료할 계획임. 유출사고 발생 시 긴급방제 의사결정 지원 및 유출유의 유출시간 추정 등의 용도로 활용할 계획임.
- 유류물성 기반으로 개발 중인 케모메트릭 모델은 주로 점도와 SARA 중심으로 진행 중이며, 국제학술지 논문 투고 및 특허 출원 예비작업을 수행할 계획임.
- 래즈베리 파이 카메라 기반 분광분석과 종이 마이크로플루이딕 분석법은 시제품 개발이 완료된 상태이며, 현재 원유, 선박용 제품유, 윤활유 등의 유종을 통계적으로 의미있게 구분할 수 있음. 추가 기술개발 방향에 대한 논의와 다수 유종에 대한 테스트 계획을 수립할 계획임.
- 레이저 형광분석기의 유지문감식능에 대한 평가가 완료된 후 광학시스템 소형화와 측정프로그램 개발을 진행 중임. 당해연도에 특허가 출원되었으며, 무전기 크기의 소형화 계획을 수립할 예정임.
- 유지문감식 자동화 프로그램은 데이터베이스, 파일, 데이터분석 모듈 중심으로 시제품이 제작되었으며, 필수 항목별 모듈화된 자동화 프로그램은 수정 보완이 진행 중임. 지속적인 성능 개선 작업 후 실제 유출시료에 대한 적용을 시작할 계획임.

나. 활용방법

- ADIOS2 모델의 예측 정확도를 위해 온도에 따른 절대점도와 distillation cut에 대한 정보를 구축 중임. 유류 유출사고 발생 시에 현장용 유지문감식 시스템으로 유종을 확인하고, ADIOS2 모델 Custom oil 데이터베이스를 이용해서 사고 유종에 대한 풍화특성을 예측할 수 있음.
- 유류물성 기반으로 개발 중인 케모메트릭 모델은 개발 중인 현장용 분석장비와 결합하여 유종판별 정확도 향상, 기본 물성 추정 등에 활용할 수 있음.
- 래즈베리 파이 카메라 기반 분광분석과 종이 마이크로플루이딕 분석법은 상업화 가능성이 높은 현장용 장비임. 다양한 유종에 대한 라이브러리 구축 작업과 스마트폰 앱을 개발을 통해 유출사고 현장에서 직접 사용이 가능할 수 있도록 진행할 예정임.

- 레이저 형광분석기의 경우 현장 사용을 위해서는 추가적인 소형화가 필요하며, 유종판별의 신뢰성 확보를 위해서는 다양한 유종에 대해 테스트가 진행될 필요가 있음. 실험실 테스트 완료 후 현장 조건에서 테스트를 진행할 예정임.

- 유지문감식 자동화 프로그램은 시제품 단계이지만 핵심적인 기능인 data import, peak identification, retention time alignment, peak integration, chromatogram overlay, PW-plot, diagnostic ratio 계산 등이 가능한 상황임. 당해연도에 진행된 유지문감식분석 정도관리 시료를 이용하여 시제품을 테스트할 예정이며, 이를 바탕으로 프로그램 개선안을 제시할 예정임.

다. 차년도이후 활용계획

- 본 과제가 목표하는 최종 성과는 크게 두 가지로 현장용 유지문감식 시스템과 유지문감식 자동화 프로그램임. 연차별로 두 개의 성과를 달성하기 위해 요소기술들을 개발하고 있음. 매년 발생하는 요소 기술들을 상호 밀접하게 연관되어 있으며 개별적으로 다른 분야에 활용하기 보다는 최종 성과물의 완성도를 높이는 것을 최우선적으로 진행하고 있음.

- 일부 요소기술들은 논문화 혹은 지적재산권 획득이 가능하며, 요소기술의 성과들이 타 분야에 활용이 가능하면 활용도를 높일 수 있도록 조치할 예정임.

- 최종 성과의 하나인 현장용 유지문감식 시스템의 경우 자동차와 같이 다양한 요소기술이 결합된 종합기술로 타 분야에 미치는 파급력이 클 수 있음. 특히, 이 시스템의 현장용 분석장비 중 신규로 개발되는 장비는 현장 모니터링이 필요한 다른 분야에 활용될 수 있으며 상업화 모델을 제시할 예정임.

- 유지문감식 자동화 프로그램은 두 가지 버전으로 활용이 될 수 있음. 해경 내부 사용을 위한 보완이 강화된 형태의 프로그램과 외부 공개용 혹은 상업화 버전으로 제작되어 활용될 수 있음.

4. 기대효과

- 케모메트릭 기법 활용으로 공정의 효율성을 획기적으로 높인 정유화학 분야의 성과를 유지문감식 분야로 이전할 수 있으며, 이를 통해 새로운 현장용 분석기기 시장이 개척될 수 있음. 스마트폰 센서 기술이 활용된 현장용 분석장비는 다양한 분야의 현장용 장비 개발에 응용될 수 있음.

- 현장에서 요구되는 신속, 정확, 신뢰도 높은 현장용 유지문감식 시스템 개발로 유류유출 사고 초기 골든 타임 내 과학적 대응 가능하며, 혐의 선박의 신속한 검거에 기여할 수 있음.

- 국내 유지문감식 기술의 수월성 확보를 통해 국내 현업기관의 유지문감식 결과에 대한 국제적인 신인도 제고에 기여할 수 있음.

- 매년 지속적으로 발생하는 불명사고의 행위자 적발로 사고 대응에 소요되는 국가

예산을 많게는 건당 수억원씩 절감할 수 있음.

- 현장용 분석장비 개발이 성공적으로 진행되면 수입에 의존하던 수천만원 이상 장비의 수입대체효과가 있음. 이를 해경 혹은 우리 나라 수요 전체로 환산하면 연간 수 십억원 이상의 국가예산 절감효과를 기대할 수 있음.

5. 문제점 및 건의사항

- 최근 대부분의 연구개발사업은 연구 외 불필요한 서류작업을 최소화하는 방향으로 관리 규정이 개정되고 있음. 대표적인 것이 계속사업의 경우 최종연도에 보고서를 제출하도록 간소화되고 있으나, 본 사업의 경우 매년 진도점검보고서 및 연차보고서를 제출하게 되어 있음. 일반적으로 보고서 작성에 소요되는 시간이 수주에서 1개월 이상 소요되는 것을 감안하면, 보고서 작성에 너무 많은 시간을 소모하게 됨. 타 부처의 경우 매년 연차평가회 시 연차실적계획서로 같음하고 있음.

[붙임2]

기술 요약서

■ 기술의 명칭

※ 기술이란? 과제 수행결과 확보된 신기술, 산업재산권, 기술적 노하우 등 개발된 성과중 수요자에게 공급할 수 있는 형태의 기술을 의미함

■ 기술을 도출한 과제현황

과제 관리 번호	KCD-01-2017-06			
과제명	유지문감식 선진화기법 개발			
사업명	해양오염 및 해양경비지원기술개발			
연구기관	한국해양과학기술원	기관유형		
참여기관(기업)	(주) 마하테크			
총연구기간	2017.04.01. - 2020.12.31			
총연구개발비	정부(100,000)천원	민간(33,334)천원	합계(134,334)천원	
연구책임자 1	성명	임운혁	생년월일	1970. 02. 10
	근무기관 부서	생태위해성연구부	E-mail	uhyim@kiost.ac.kr
	직위/직급	책임연구원	전화번호	055-639-8673
연구책임자 2	성명	임강빈	생년월일	1970. 03. 07
	근무기관 부서	기업부설연구소	E-mail	machtech1005@daum.net
	직위/직급	기술이사	전화번호	062-973-1798
실무연락책임자	성명	임강빈	생년월일	1970. 03. 07
	직위/직급	기업부설연구소	E-mail	machtech1005@daum.net
	전화번호	기술이사	전화번호	062-973-1798
	주소	(61005) 광주 북구 첨단단기로 123, 광주과학기술원 창업진흥센터 B동 201호		

■ 기술의 주요내용

<p>[기술의 개요]</p> <p><기술적 특징></p> <p>(1) UV대역 레이저를 이용한 실시간 유지문 광학 분석 장비</p> <p>(2) 시스템을 소형화하여 휴대 가능</p> <p>(3)</p>
<p>[용도 · 이용분야]</p> <p>(1) 해상 유출된 원유 및 폐유 실시간 현장 분석</p> <p>(2) 대형 양식장 실시간 모니터링</p> <p>(3)</p>

■ 지식재산권 보유현황(기술과 관련한)

권리유형	명 칭	국가명	출원단계	일 자	등록번호
특허	오일 유출 감지 장치	대한민국	출원	2018.11.19	10-2018-0142 392 (출원번호)

* '권리유형'란에는 특허, 실용신안, 의장, 컴퓨터프로그램, 노하우 등을 선택하여 기재

* '출원단계'란에는 출원, 공개, 등록 등을 선택하여 기재

■ 기술이전 조건

이전형태	<input type="checkbox"/> 유상 <input type="checkbox"/> 무상	최저기술료	천원
이전방식	<input type="checkbox"/> 소유권이전 <input type="checkbox"/> 전용실시권 <input type="checkbox"/> 통상실시권 <input type="checkbox"/> 협의결정 <input type="checkbox"/> 기타()		
이전 소요기간	년 개월	실용화예상시기	년도
기술이전시 선행요건			

- * 기술이전시 선행요건 : 기술이전을 위한 사전준비사항(필수 설비 및 장비, 전문가 확보 등)을 기술
- * 실용화예상시기 : 기술을 활용한 대표적인 제품이 최초로 생산이 시작되는 시기를 기재

■ 기술의 개발단계 및 수준

[기술의 완성도] (1개만 선택(✓로 표시)하여 주십시오)

	① 기초, 탐색연구단계 : 특정용도를 위해 필요한 신 지식을 얻거나 기술적 가능성을 탐색하는 단계
	② 응용연구단계 : 기술적 가능성의 실증, 잠재적 실용화 가능성의 입증 등 실험실적 확인 단계
✓	③ 개발연구단계 : Prototype의 제작, Pilot Plant Test 등을 행하는 단계
	④ 기업화 준비단계 : 기업화에 필요한 양산화 기술 및 주변기술까지도 확보하는 단계
	⑤ 상품화 완료단계

[기술의 수명주기] (1개만 선택(✓로 표시)하여 주십시오)

	① 기술개념 정립기 : 기술의 잠재적 가능성만 있는 단계
✓	② 기술실험기 : 기술개발에 성공했으나 아직 실용성, 경제성 등이 확실치 않은 단계
	③ 기술적용 시작기 : 최초의 기술개발국에서만 활용되고 있는 단계
	④ 기술적용 성장기 : 기술개발국 및 일부 선진국에서 활용되고 있는 단계
	⑤ 기술적용 성숙기 : 선진국사이에서 활발한 기술이전이 일어나며, 기술의 표준화가 되어가는 단계
	⑥ 기술적용 쇠퇴기 : 선진국에서 개도국으로 기술이전이 활발하게 일어나고, 선진국에서는 기술의 가치가 저하되나, 개도국에서는 아직 시장의 가치가 높은 기술

[기술발전 과정상의 기술수준] (1개만 선택(✓로 표시)하여 주십시오)

	① 외국기술의 모방단계 : 이미 외국에서 개발된 기술의 복제, reverse Eng.
	② 외국기술의 소화·흡수단계 : 국내시장구조나 특성에 적합하게 적응시킴
✓	③ 외국기술의 개선·개량단계 : 성능이나 기능을 개선시킴
	④ 신기술의 혁신·발명단계 : 국내 최초로 개발

■ 본 기술과 관련하여 추가로 확보되었거나 개발중인 기술

[기술개요]

기술명	
개발단계	<input type="checkbox"/> 연구개발 계획 <input type="checkbox"/> 연구개발 중 <input type="checkbox"/> 연구개발 완료
기술개요	

[기술을 도출한 과제현황]

과제관리번호			
과제명			
사업명			
연구기관		기관유형	
참여기관(기업)			
총연구기간			
총연구개발비	합계 : ()백만원 정부 : ()백만원 민간 : ()백만원		
연구책임자	소속		성명
	전화번호		E-mail
연구개발 주요내용			

[붙임2]

기술 요약서

■ 기술의 명칭

※ 기술이란? 과제 수행결과 확보된 신기술, 산업재산권, 기술적 노하우 등 개발된 성과중 수요자에게 공급할 수 있는 형태의 기술을 의미함

■ 기술을 도출한 과제현황

과제 관리 번호	KCD-01-2017-06			
과제명	유지문감식 선진화기법 개발			
사업명	해양오염 및 해양경비지원기술개발			
연구기관	한국해양과학기술원	기관유형		
참여기관(기업)	경북대학교			
총연구기간	2017.04.01. - 2020.12.31			
총연구개발비	정부(50,000)천원	민간()천원	합계(50,000)천원	
연구책임자 1	성명	임운혁	생년월일	1970. 02. 10
	근무기관 부서	생태위해성연구부	E-mail	uhyim@kiost.ac.kr
	직위/직급	책임연구원	전화번호	055-639-8673
연구책임자 2	성명	김성환	생년월일	1969.10.11
	근무기관 부서	경북대학교 화학과	E-mail	sunghwank@knu.ac.kr
	직위/직급	교수	전화번호	053-950-5333
실무연락책임자	성명	김미정	소속/부서	화학과
	직위/직급		E-mail	ckpcbkn@knu.ac.kr
	전화번호	053-950-7930	FAX	053-950-6330
	주소	(41566)대구 북구 대학로 80 경북대학교 화학관 313호		

■ 기술의 주요내용

<p>[기술의 개요]</p> <p><기술적 특징></p> <p>(1) LC를 이용한 유출유 분석법 개발</p> <p>(2) PSI 방법을 이용한 유출유 화학조성 연구법 개발</p> <p>(3) 통계 분석법을 이용한 유출유 화학조성 변화 연구</p>
<p>[용도 · 이용분야]</p> <p>(1) 액체 크로마토그래피 방법은 기름의 분리, 분석을 위하여 일반적으로 사용되는 분석법의 하나이나 우리나라에서는 거의 사용되지 않고 있었음. 본 연구를 통하여 화합물에 포함된 벤젠링의 개수에 의하여 화합물을 분리 및 분취 하는 방법을 개발 및 적용함</p> <p>(2) 고분해능 질량분석기를 활용하여 유출된 원유를 효율적으로 연구하기 위하여 새로운 이온화원을 개발함. 해양 유출유는 염분에 오염되어 있는데, 이를 극복하고 고분해능 질량분석 스펙트럼을 효율적으로 얻을 수 있는 PSI 방법이 세계 최초로 적용됨</p> <p>(3) 다변량 통계 분석법인 PCA, PLS 등을 적용하여 얻어진 질량분석 실험 데이터를 분석하는 방법을 개발하고 적용함</p>

■ 지식재산권 보유현황(기술과 관련한)

권리유형	명 칭	국가명	출원단계	일 자	등록번호

* '권리유형'란에는 특허, 실용신안, 의장, 컴퓨터프로그램, 노하우 등을 선택하여 기재
 * '출원단계'란에는 출원, 공개, 등록 등을 선택하여 기재

■ **기술이전 조건**

이전형태	<input type="checkbox"/> 유상 <input type="checkbox"/> 무상	최저기술료	천원
이전방식	<input type="checkbox"/> 소유권이전 <input type="checkbox"/> 전용실시권 <input type="checkbox"/> 통상실시권 <input type="checkbox"/> 협의결정 <input type="checkbox"/> 기타()		
이전 소요기간	년 개월	실용화예상시기	년도
기술이전시 선행요건			

* 기술이전시 선행요건 : 기술이전을 위한 사전준비사항(필수 설비 및 장비, 전문가 확보 등)을 기술

* 실용화예상시기 : 기술을 활용한 대표적인 제품이 최초로 생산이 시작되는 시기를 기재

■ 기술의 개발단계 및 수준

[기술의 완성도] (1개만 선택(√로 표시)하여 주십시오)

√	① 기초, 탐색연구단계 : 특정용도를 위해 필요한 신 지식을 얻거나 기술적 가능성을 탐색하는 단계
	② 응용연구단계 : 기술적 가능성의 실증, 잠재적 실용화 가능성의 입증 등 실험실적 확인 단계
	③ 개발연구단계 : Prototype의 제작, Pilot Plant Test 등을 행하는 단계
	④ 기업화 준비단계 : 기업화에 필요한 양산화 기술 및 주변기술까지도 확보하는 단계
	⑤ 상품화 완료단계

[기술의 수명주기] (1개만 선택(√로 표시)하여 주십시오)

	① 기술개념 정립기 : 기술의 잠재적 가능성만 있는 단계
	② 기술실험기 : 기술개발에 성공했으나 아직 실용성, 경제성 등이 확실치 않은 단계
	③ 기술적용 시작기 : 최초의 기술개발국에서만 활용되고 있는 단계
√	④ 기술적용 성장기 : 기술개발국 및 일부 선진국에서 활용되고 있는 단계
	⑤ 기술적용 성숙기 : 선진국사이에서 활발한 기술이전이 일어나며, 기술의 표준화가 되어가는 단계
	⑥ 기술적용 쇠퇴기 : 선진국에서 개도국으로 기술이전이 활발하게 일어나고, 선진국에서는 기술의 가치가 저하되나, 개도국에서는 아직 시장의 가치가 높은 기술

[기술발전 과정상의 기술수준] (1개만 선택(√로 표시)하여 주십시오)

	① 외국기술의 모방단계 : 이미 외국에서 개발된 기술의 복제, reverse Eng.
√	② 외국기술의 소화·흡수단계 : 국내시장구조나 특성에 적합하게 적응시킴
	③ 외국기술의 개선·개량단계 : 성능이나 기능을 개선시킴
	④ 신기술의 혁신·발명단계 : 국내 최초로 개발

■ 본 기술과 관련하여 추가로 확보되었거나 개발중인 기술

[기술개요]

기술명	HPLC - 초고분해능 질량분석을 이용한 유지문 감식용 화합물 연구
개발단계	<input type="checkbox"/> 연구개발 계획 <input checked="" type="checkbox"/> 연구개발 중 <input type="checkbox"/> 연구개발 완료
기술개요	online 및 offline HPLC - 초고분해능 분석 시스템을 구축하여 이를 활용해 유지문 감식용 화합물 연구

[기술을 도출한 과제현황]

과제관리번호	KCD-01-2017-06			
과제명	유지문감식 선진화기법 개발			
사업명	해양오염 및 해양경비지원기술개발			
연구기관	한국해양과학기술원	기관유형		
참여기관(기업)	경북대학교			
총연구기간	2017.04.01. - 2020.12.31			
총연구개발비	합계 : (150)백만원	정부 : (150)백만원	민간 : ()백만원	
연구책임자	소속	경북대학교	성명	김성환
	전화번호	053-950-5333	E-mail	sunghwank@knu.ac.kr
연구개발 주요내용				
<p>당해연도에는 초고분해능 질량분석기와 High pressure liquid chromatography (HPLC)를 각각 이용하여 원유 분석 연구를 진행했음. 각 연구 내용을 통합하여 HPLC - 초고분해능 질량 분석기 분석법을 구축하고자 함. HPLC를 이용한 분리분석 후, 고분해능 질량분석기를 활용하여 분리도를 확인할 예정이다. 이 방법 활용시, 유출된 원유의 체계적인 분자 구조를 특성화할 수 있으며, 세부적인 분리분석 시스템을 구축할 수 있음. 이를 통하여 유지문 감식을 더욱 정밀 하고 정확하게 유지문을 감식할 수 있는 기술적 기반을 구축하게 됨.</p>				

[붙임2]

기술 요약서

■ 기술의 명칭

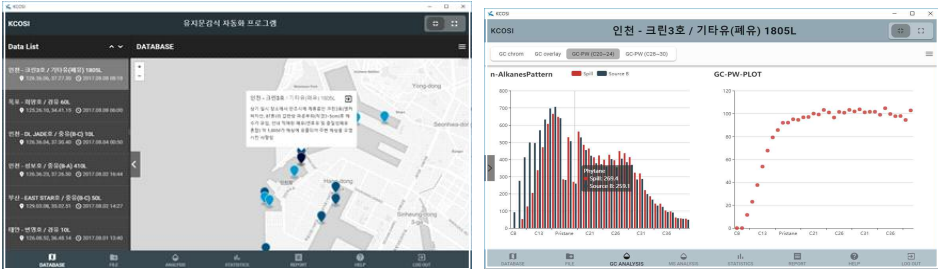
※ 기술이란? 과제 수행결과 확보된 신기술, 산업재산권, 기술적 노하우 등 개발된 성과중 수요자에게 공급할 수 있는 형태의 기술을 의미함

■ 기술을 도출한 과제현황

과제 관리 번호	KCD-01-2017-06			
과제명	유지문감식 선진화기법 개발			
사업명	해양오염 및 해양경비지원기술개발			
연구기관	한국해양과학기술원	기관유형		
참여기관(기업)	(주) 비피엔알			
총연구기간	2017.04.01. - 2020.12.31			
총연구개발비	정부(100,000)천원	민간(33,600)천원	합계(133,600)천원	
연구책임자 1	성명	임운혁	생년월일	1970. 02. 10
	근무기관 부서	생태위해성연구부	E-mail	uhyim@kiost.ac.kr
	직위/직급	책임연구원	전화번호	055-639-8673
연구책임자 2	성명	정경석	생년월일	730820
	근무기관 부서	부설연구소	E-mail	ksjung@bpmr.co.kr
	직위/직급	이사	전화번호	02-723-3591
실무연락책임자	성명		소속/부서	
	직위/직급		E-mail	
	전화번호		FAX	
	주소	(-)		

■ 기술의 주요내용

[기술의 개요]



<기술적 특징>

- (1) 프로그램을 실행하면 유류오염사고 이력등 위치기반의 기존에 등록된 데이터베이스 목록이 지도상에 표시. 이때 유출량에 따라 핀 아이콘의 색상을 달리하여 확인이 편리.
- (2) 유출유와 혐의유간의 유사도 분석결과를 분석모듈로 부터 수신하여 각각의 피크별 비교가 가능하도록 바형태의 차트와 스캐터차트로 구현.

[용도 · 이용분야]

- (1) 언제 어디서나 감식이력 정보 조회 및 신규 데이터 등록 및 분석하고 향후 사용자의 다양한 모바일 기기 환경에서의 주요 현황 지표를 확인함으로써 신속하고 정확한 정보 전달과 의사결정이 가능하도록 하는데 기여.
- (2) 정보의 다양한 표현을 위한 풍부한 그래픽, 데이터 그리드, 차트 오브젝트 제공을 통해 원하는 정보를 직관적으로 확인할 수 있도록 제공하며, 편리한 사용자 인터페이스를 제공하여 누구나 손쉽게 사용할 수 있도록 구축.

■ 지식재산권 보유현황(기술과 관련한)

권리유형	명	칭	국가명	출원단계	일 자	등록번호

■ 기술의 개발단계 및 수준

[기술의 완성도] (1개만 선택(✓로 표시)하여 주십시오)

	① 기초, 탐색연구단계 : 특정용도를 위해 필요한 신 지식을 얻거나 기술적 가능성을 탐색하는 단계
	② 응용연구단계 : 기술적 가능성의 실증, 잠재적 실용화 가능성의 입증 등 실험실적 확인 단계
✓	③ 개발연구단계 : Prototype의 제작, Pilot Plant Test 등을 행하는 단계
	④ 기업화 준비단계 : 기업화에 필요한 양산화 기술 및 주변기술까지도 확보하는 단계
	⑤ 상품화 완료단계

[기술의 수명주기] (1개만 선택(✓로 표시)하여 주십시오)

	① 기술개념 정립기 : 기술의 잠재적 가능성만 있는 단계
	② 기술실험기 : 기술개발에 성공했으나 아직 실용성, 경제성 등이 확실치 않은 단계
	③ 기술적용 시작기 : 최초의 기술개발국에서만 활용되고 있는 단계
✓	④ 기술적용 성장기 : 기술개발국 및 일부 선진국에서 활용되고 있는 단계
	⑤ 기술적용 성숙기 : 선진국사이에서 활발한 기술이전이 일어나며, 기술의 표준화가 되어가는 단계
	⑥ 기술적용 쇠퇴기 : 선진국에서 개도국으로 기술이전이 활발하게 일어나고, 선진국에서는 기술의 가치가 저하되나, 개도국에서는 아직 시장의 가치가 높은 기술

[기술발전 과정상의 기술수준] (1개만 선택(✓로 표시)하여 주십시오)

	① 외국기술의 모방단계 : 이미 외국에서 개발된 기술의 복제, reverse Eng.
	② 외국기술의 소화·흡수단계 : 국내시장구조나 특성에 적합하게 적응시킴
✓	③ 외국기술의 개선·개량단계 : 성능이나 기능을 개선시킴
	④ 신기술의 혁신·발명단계 : 국내 최초로 개발

■ 본 기술과 관련하여 추가로 확보되었거나 개발중인 기술

[기술개요]

기술명	
개발단계	<input type="checkbox"/> 연구개발 계획 <input type="checkbox"/> 연구개발 중 <input type="checkbox"/> 연구개발 완료
기술개요	

[기술을 도출한 과제현황]

과제관리번호			
과제명			
사업명			
연구기관		기관유형	
참여기관(기업)			
총연구기간			
총연구개발비	합계 : ()백만원 정부 : ()백만원 민간 : ()백만원		
연구책임자	소속		성명
	전화번호		E-mail
연구개발 주요내용			