

## 가짜 고급휘발유 판정을 위한 성분 분석

임영관<sup>1†</sup> · 강병석<sup>2</sup> · 이보오미<sup>2</sup> · 박소희<sup>3</sup> · 박장민<sup>4</sup> · 고영훈<sup>5</sup> · 김승태<sup>6</sup> · 강대혁<sup>7</sup>

<sup>1</sup>한국석유관리원 수도권북부본부 팀장

<sup>2</sup>한국석유관리원 수도권북부본부 대리, <sup>3</sup>한국석유관리원 수도권북부본부 사원

<sup>4</sup>한국석유관리원 시험처 대리, <sup>5</sup>한국석유관리원 시험처 사원

<sup>6</sup>한국석유관리원 영남본부 대리, <sup>7</sup>한국석유관리원 수도권북부본부 본부장

### Analysis of Components to Determine Illegal Premium Gasoline

Young-Kwan Lim<sup>1†</sup>, Byung-Seok Kang<sup>2</sup>, Bo-O-Mi Lee<sup>2</sup>, So-Hwi Park<sup>3</sup>, Jang-Min Park<sup>4</sup>, Young-Hoon Go<sup>5</sup>,  
Seung-Tae Kim<sup>6</sup> and Dea-Hyuk Kang<sup>7</sup>

<sup>1</sup>Team leader, Northern office of Capital Region, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority

<sup>2</sup>Asst Manager, Northern office of Capital Region, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority

<sup>3</sup>Staff, Northern office of Capital Region, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority

<sup>4</sup>Asst Manager, Dept. of Testing and Analysis, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority

<sup>5</sup>Staff, Dept. of Testing and Analysis, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority

<sup>6</sup>Asst Manager, Yeongnam Regional office, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority

<sup>7</sup>Branch office leader, Northern office of Capital Region, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority

(Received November 25, 2021; Revised December 6, 2021; Accepted December 10, 2021)

**Abstract** – Petroleum is the most consumed energy source in Korea with a usage rate of 38.7% among the available primary energy sources. The price of liquid petroleum products in Korea includes taxes such as transportation-environment-energy tax. Thus, illegal production and distribution of liquid petroleum is widespread because of its huge price difference from that of the normal product and its tax-free nature. Generally, the illegal petroleum product is produced by mixing liquid petroleum with other similar petroleum alternatives. The two kinds of gasoline, common gasoline and premium gasoline, are being distributed in Korea. The premium gasoline is often adulterated with cheaper common gasoline that lowers the octane number of gasoline. It is possible to distinguish them with their color difference, green and yellow for different grade gasoline. However, when small volume of common gasoline is added to premium gasoline, it is difficult to determine whether premium gasoline contained common grade or not. In this study, we inspect gasoline, which is illegally produced by mixing common gasoline to premium gasoline. When the ratio of mixing common gasoline is increased, premium gasoline shows decreasing absorbance at 600 nm and 650 nm under UV-Vis spectrometer. Moreover, the detected intensity (mV·s) of green dye in high performance liquid chromatography (HPLC) was decreased by common gasoline under 0.99 correlation value. The more the common gasoline is mixed, the more olefin and naphthene are detected by gas chromatography. In addition, trimethyl pentane as octane improver, paraffin and toluene are decreased by common gasoline mixing. The findings of this study suggests that illegal petroleum can be identified by analysis of components and simulated samples.



© Korean Tribology Society 2021. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License(CC BY, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction of the work in any medium, provided the original authors and source are properly cited.

**Keywords** – illegal gasoline(가짜휘발유), premium gasoline(고급휘발유), common gasoline(보통휘발유), dye(염료), octane number(옥탄가)

<sup>†</sup>Corresponding author: Young-Kwan Lim

Tel:\*\*\*-\*\*\*\*-\*\*\*\* Fax: +82-31-841-0229

E-mail: yklim92001@naver.com

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

## 1. 서 론

에너지경제연구원의 에너지통계연보에 따르면, 2019년 기준, 우리나라의 1차 에너지원 별 구성비는 석유(38.7%), 석탄

**Table 1. Specification of gasoline [9]**

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

<sup>1</sup>Summer season; Jun. 1 ~ Aug. 31 (production step inspection)

<sup>2</sup>Winter season; Oct. 1 ~ Mar. 31 (production step inspection)

(27.1%), 천연가스(17.7%), 원자력(10.3%), 신재생(5.8%), 수력(0.4%) 순의 비중을 차지하고 있다[1]. 석유는 우리나라에서 가장 큰 비중을 차지하고 있는 에너지원으로, 2019년 국내에서 총 1,250,710천bbl의 석유제품이 생산되었다. 이들 석유제품 중 액상연료유가 전체의 약 62%를 차지하고 있다. 액상연료유 중 가장 큰 부분은 경유로서 344,882천bbl (28.0%)를 차지하고 있으며, 항공유는 173,856천bbl (14.1%), 휘발유는 157,908천bbl (12.8%) 순으로 생산되고 있다[2].

이들 석유제품에는 교통에너지환경세 등 다양한 유류세가 부과되며, 국가 재정의 큰 부분(2019년 기준, 42조)을 차지하고 있다[3]. 또한 이러한 석유제품은 국민의 생활과 안전에 밀접하게 관련이 있기 때문에 철저하게 품질 및 유통관리가 되고 있다(Table 1).

액상연료유는 앞서 언급한 것과 같이, 자동차용 연료로 가장 많이 사용되고 있다. 현재 국내 자동차의 등록대수는 2400만대를 돌파하였으며(2021년 기준), 자동차의 종류, 생산사 등이 다변화되고 있다. 한국수입자동차

협회의 통계자료에 의하면, 수입자동차 등록대수는 계속해서 증가하고 있으며, 2020년 당해년도 국내 자동차 총 등록대수(1,367,515대) 중 수입자동차의 점유율이 20% (274,859대)를 차지하고 있으며, 계속 증가세에 있다[4]. 수입자동차 중 일부 자동차 제조사들은 사용 연료를 보통휘발유보다 옥탄가가 높은 고급휘발유를 권고하고 있다.

2020년도 국내 자동차용 휘발유의 판매현황을 살펴보면, 보통휘발유는 12,360,310 kL, 고급휘발유는 266,741 kL의 판매량을 보인다[5]. 고급휘발유가 옥탄가가 높고 연비가 좋기 때문에 평균판매가격은 보통휘발유는 리터당 1,550원, 고급휘발유는 1,780원으로 리터당 약 200원의 차이를 보이고 있다. 이러한 고급휘발유는 국내 주유소 111,176개 중, 1,166개의 주유소에서 취급하고 있으며, 대부분 서울, 경기 및 광역시에서 많이 판매되고 있다[5].

이처럼 같은 유종이라고 하더라도, 가격과 성능차이를 보이고 있으며, 석유제품간의 가격차이(보통 vs 면세유, 보통 vs 고급 등)로부터 부당이익을 얻기 위해 가짜석유제품이 불법적으로 제조, 판매되고 있다[6].

가짜석유제품이란 『석유 및 석유대체연료 사업법』상 자동차 및 대용량으로 정하는 차량, 기계의 연료로 사용하거나, 사용할 할 목적으로 석유제품에 다른 석유제품 또는 석유화학제품을 혼합하거나, 석유화학제품에 다른 석유화학제품을 혼합, 석유제품 또는 석유화학제품에 탄소와 수소가 들어있는 물질을 불법으로 혼합한 제품으로 정의하고 있다[7].

1983년, 석유제품에 대한 품질기준이 법적으로 제정된 이후부터 정상제품과의 가격차이로부터 발생하는 차익을 얻기 위해 가짜석유제품을 제조, 판매하는 사례가 지속적으로 발생되고 있다[8]. 이러한 가짜석유제품은 시대별 원료물질의 수급상황 등에 따라 가짜 유형이 계속 변화되고 있다.

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

가짜석유제품은 전세계적으로 탈세, 환경오염 및 차량 고장 등의 문제가 되기 때문에 가짜석유 판별방법에 대한 연구가 많이 수행되고 있다. Moro et al. 그룹에서는 에탄올이 휘발유에 불법으로 혼합되는 것을 막기 위해, 2,1,3-benzothiadiazole 이라는 형광물질을 합성, 연료의 표지물질(tagging material)로 사용함으로써, 연료 내 에탄올의 혼합농도를 분석하는 연구를 하였다[10]. Langley

et al. 그룹에서는 질량분석법(mass spectrometry)을 이용하여 유종 및 면세유 구분을 위해 인위적으로 첨가하는 식별제(Accutrace S 10)를 분석하는 연구를 하였다[11]. 이들 두 연구는 가짜석유제품 여부를 판단하는데 있어 유용한 연구들이다. 하지만, 기존 석유제품에 인위적으로 첨가한 특정물질(2,1,3-benzothiadiazole, Accutrace S 10)에 대한 분석기법으로 기존 석유제품에 없는 특정물질에 대해 정성, 정량분석은 비교적 쉽게 접근할 수 있다.

또한 Mabood et al. 그룹에서는 근적외선분광광도계(NIR, near infrared spectrometer)를 이용해 옥탄가 95인 고급휘발유와 옥탄가 91인 휘발유를 측정하는 분석법에 대해 연구하였다[12]. 하지만 본 상기 연구들은 단지 다중회귀분석(multiple regression analysis) 통계처리를 이용한 분석방법으로 모집단에 따라 분석결과가 달라질 수 있으며, 특히 연료제조사 또는 생산공정 등에 따라 결과값이 달라지는 오류를 범할 수 있다.

우리 연구팀에서는 기존에 국내 석유제품의 유종구분 및 불법혼합을 방지하기 위해 사용하고 있는 염료(dye, visible marker)를 HPLC를 이용하여 분석하는 방법에 대해 연구하였다[13]. 하지만 이는 단지 국내 유통되고 있는 연료용 염료에 대한 분석으로 일반 석유제품과 면세유 구분을 위한 연구에 한정하였다.

본 연구에서는 다양한 가짜석유제품 유형 중에서 고급휘발유에 보통휘발유가 불법혼입된 사례에서 가짜휘발유 판정을 위한 분석기법을 제시하였다.

## 2. 연구방법 및 내용

### 2-1. 휘발유 및 염료

본 연구에서 사용한 휘발유는 경기도 의정부시에 소재한 GS주유소에서 8월(여름용)에 구매한 제품(고급휘발유, 보통 휘발유)을 사용하였다. 본 연구에서는 고급휘발유에 보통휘발유를 일정비율(5, 10, 20, 50 vol.%)로 혼합한 뒤, 물성을 분석하였다. (Table 2)

**Table 2. Preparation of gasoline test samples**

Sample name	Premium gasoline (vol.%)	Common gasoline (vol.%)
P100	100	0
P95	95	5
P90	90	10
P80	80	20
P50	50	50
P0	0	100

유종(등급)구분 및 불법혼입 방지를 위해 자동차용 휘발유에 혼입시키는 염료는 오리엔트화학(주)에서 생산되는 MAXOL GREEN 4L과 MAXOL YELLOW 4L을 사용하였다.

### 2-2. 휘발유 내 염료 분석

고급휘발유 내 초록색 염료(MAXOL GREEN 4L)와 보통휘발유 내 노란색 염료(MAXOL YELLOW 4L)를 분석하기 위해, UV-VIS Spectrometer (Shimadzu사, UV-1800)로 최대 흡수파장( $\lambda_{max}$ )을 확인한 후, HPLC (UV 검출기)를 이용하여, 휘발유 내 염료를 분석하였다.

HPLC는 영린 사의 YL-9100HPLC System모델을 사용하였으며 검출기는 UV/Vis 검출기를 사용하였으며 컬럼은 Sunfire™사의 Prep Silica (5  $\mu$ m, 4.6  $\times$  250 mm) 제품을 사용하였다. 이동상은 2% Acetone in Hexane을 사용하였으며, 유속은 등용리 1.2 mL/min, 오븐온도는 35°C, 분석시간은 10분으로 분석하였다.

### 2-3. 시료 물성 분석

휘발유의 옥탄가(octane number)는 Core Lab사의 CFR/F-1 장비를 이용해 KS M 2039시험방법에 따라 분석하였다[14]. 옥탄가가 100이하인 제품에 대해서는 안티노크성(anti-knock)이 높은 2,2,4-트리메틸펜탄(2,2,4-trimethyl pentane, isooctane)의 옥탄가를 100으로 하고, 안티노크성이 낮은 헵탄(n-heptane)의 옥탄가를 0으로 하여, 이소옥탄과 헵탄의 혼합에 의한 정표준 연료와 시료의 안티노크성을 비교하여 시료의 옥탄가를 분석하였다.

증류성상은 PAC사의 OptiDist 분석기를 이용해 ASTM D86 시험방법에 따라 분석하였다[15]. 시료를 100 mL 취한 뒤, 4.5 mL/min의 유출속도로 가온시켜, 초류점(IBP)를 측정된 뒤, 10 vol.% 단위로 유출되었을 때 해당온도를 측정하였으며, 97 vol.%가 증류되었을 때 종말점 온도로 설정하였다. 기기 내에 기압계가 장착되어 측정값은 실제 측정값을 1기압에서 측정된 것으로 보정된 값을 보여준다.

연료의 밀도는 Anton Parr사의 DMA 5000을 이용하여 ISO 12185 방법에 따라 분석하였다[16]. 측정방식은 시료를 15°C에서 진동식 U자관법을 이용하여 시료에 일정한 주파수 조건에서 진동주기의 변화를 측정함으로써 밀도로 환산 처리되는 방식을 통해 시료의 밀도를 측정하였다.

증기압은 GRABNER사의 MINIVAP VP Xpert 제품을 사용하였으며, KS M 2962 시험방법에 따라 실시하였다[17]. 시료 1 mL를 넣고 기체/액체의 비가 4:1에서 37.8°C에서의 증기압을 측정하였다.

황분은 Mitsubishi Chemical Corp.의 NSX-2100V Elemental Analyzer System을 이용해 ASTM D5453 시험방법에 따라 측정하였다[18]. 시료를 1000°C로 유지된 연소관 내로 주입시키면 시료중의 황화합물이 열분해가 일어나며, 공급된 산소에 의해 산화가 일어나 황산화물(SO<sub>x</sub>)을 형성한다. 이렇게 형성된 황산화물은 자외선에 의해 여기(excited state)시킨 뒤, 방출되는 형광자외선(fluorescent ultraviolet ray)을 광전자증배관(photo multiplier tube)을 통해 정량적으로 분석하였다.

#### 2-4. 시료 내 특정성분 분석[19]

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

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 휘발유 내 염료 분석

고급휘발유는 초록색 염료를 넣어 유통시킴으로써, 노란색 염료를 넣어 유통시키는 보통휘발유와 육안식별을

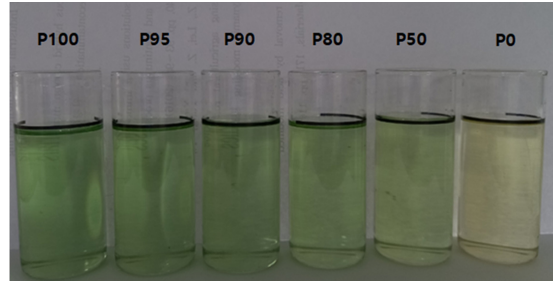


Fig. 1. Premium gasoline color change by common gasoline mixing.

용이하게 하고 있다. 하지만 고급휘발유에 적은 양의 보통휘발유가 섞이더라도, 초록색을 띄기 때문에 고급휘발유에 보통휘발유가 섞인 것을 육안만으로 식별하기에는 힘든 것을 알 수 있다. (Fig. 1, P100, P95, P90, P80)

고급휘발유에 보통휘발유가 섞일 경우, 육안식별의 한계를 극복하기 위해 UV-Vis spectrometer와 HPLC (high performance liquid chromatography)를 이용하여, 염료에 대한 분석을 접근하였다. 먼저 HPLC 분석 전, 낮은 농도의 염료에 대한 분석감도를 최적화하기 위해 UV-Vis spectrometer를 이용하여 염료의 최대흡수파장(λ<sub>max</sub>)을 확인하였다. 분석결과, MAXOL GREEN 4L의 최대흡수파장은 600 nm와 650 nm, MAXOL YELLOW 4L의 최대흡수파장은 430 nm로 분석되었다. 그리고 UV-Vis spectrometer 분석결과, 고급휘발유에 보통휘발유가 혼합되었을 때, 보통휘발유 혼합 정도에 따라 고급휘발유의 초록색영역의 600 nm와 650 nm에서 흡광도가 낮아지는 것을 볼 수 있었다. (Fig. 2)

UV-Vis spectrometer를 이용하여 염료의 최대흡수파장인 600 nm에서 HPLC를 이용해 휘발유 내 염료분석을

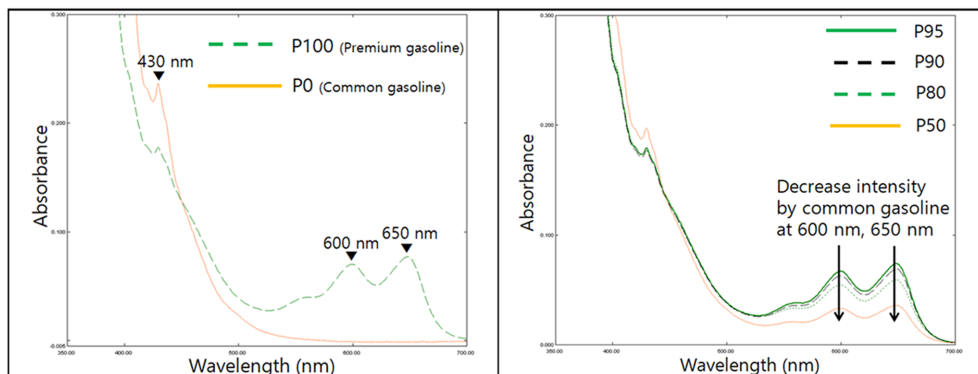


Fig. 2. Dye analysis for premium and common gasoline mixed sample (MAXOL GREEN 4L and MAXOL YELLOW 4L) by UV-Vis Spectrometer.

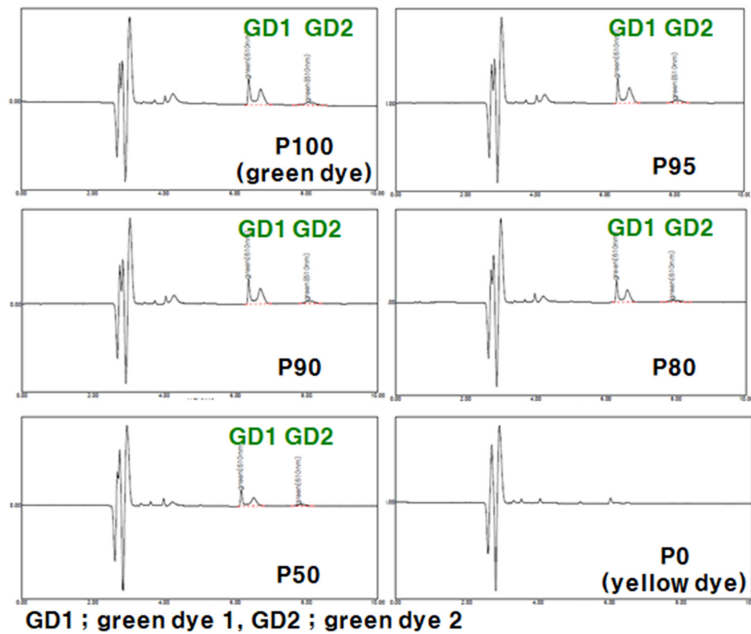


Fig. 3. Determination of dye in gasoline using HPLC.

시도하였다. (Fig. 3)

분석 결과, 고급휘발유에 함유되어 있는 초록색 염료(MAXOL GREEN 4L)와 보통휘발유 내 노란색(MAXOL YELLOW 4L) 염료가 HPLC 상 다른 패턴을 보임을 알 수 있다. 600 nm에서 노란색 염료는 특정 피크가 검출되지 않은 반면, 초록색염료는 머무름시간(retention time) 5.1분과 7.8분에서 특정 염료 성분이 검출되었다. 이를 통해 고급휘발유에 사용하고 있는 초록색염료가 단일 분자가 아닌 2종류 이상의 분자 혼합물임을 알 수 있다.

보통휘발유와 고급휘발유 내에 포함되어 있는 염료(yellow, green)를 HPLC를 이용하여 분석한 후, 5.1분과

7.8분에서 검출되는 초록색염료(MAXOL GREEN 4L)에 대한 검출강도(mV·s)는 Table 3과 같다. 고급휘발유에 보통휘발유를 혼합할 경우, 고급휘발유 내 초록색 염료의 검출강도가 낮아지는 것을 확인하였다. (Table 3) 또한 초록색염료를 구성하고 있는 GD1 (green dye 1)과 GD2 (green dye 2)의 혼합비율이 다르기 때문에 GD1과 GD2의 분석강도(mV·s)에 차이가 있는 것으로 판단된다.

휘발유 내 초록색염료의 검출강도와 보통휘발유의 혼합농도 간 상관관계수( $r^2$ )는 0.99를 보임으로써, 고급휘발유 내 보통휘발유가 혼합되었을 경우, 초록색염료의 검출강도로 보통휘발유의 혼합농도(정량분석)를 유추할 수 있을 것으로 판단된다.

Table 3. Analysis of the area value of green dye in gasoline by HPLC

Sample	Area of GD1 (mV·s)	Area of GD2 (mV·s)	Total area (mV·s)
P100	47.0	10.0	57.1
P95	45.2	6.9	52.1
P90	41.5	6.2	47.7
P80	34.3	5.9	40.2
P50	25.2	3.6	28.7
P0	0	0	0

### 3-2. 고급휘발유와 보통휘발유 혼합시료 물성분석

Table 4는 고급휘발유에 보통휘발유가 일정 비율로 혼합된 시료에 대해 대표적인 연료의 물성을 분석한 결과이다.

옥탄가 분석결과, 고급휘발유는 99.7의 값을 보인 반면, 보통휘발유가 혼합될수록 옥탄가가 낮아지는 현상을 확인할 수 있다. 고급휘발유의 대표적 성능이 옥탄가 제품이란 점에서 보통휘발유가 혼합될 경우, 고급휘발유의 연비, 출력이 감소될 수 있다. 증류성상 분석결과, 10% 유출온도(T10)와 50% 유출온도(T50)가 보통휘발유가 혼

**Table 4. Physical properties of premium gasoline mixed by common gasoline**

Analytic items	Test results						
	P100	P95	P90	P80	P50	P0	
Octane number	99.7	99.2	98.8	98.0	95.4	91.3	
Distillation (°C)	T10	58.2	59.5	58.7	58.8	57.7	55.6
	T50	98.9	99.0	98.0	97.0	92.8	84.4
	T90	142.4	144.0	142.7	145.0	149.0	154.5
	EP	194.7	191.2	190.9	192.6	192.7	195.4
Density	738.7	734.7	733.7	732.8	730.4	725.6	
Vapor pressure (37.8°C, kPa)	54.7	53.5	53.4	53.2	54.2	57.0	
Sulphur (mg/kg)	3.1	3.0	3.1	3.1	3.8	4.1	

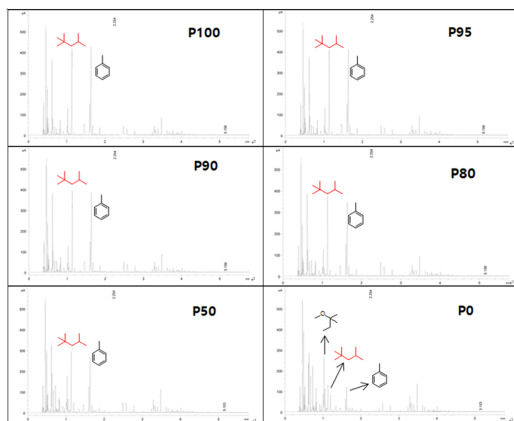
합될수록 낮아지는 현상을 확인할 수 있다. 밀도 역시 고급휘발유는 738.7 kg/m<sup>3</sup>를 보인 반면, 보통휘발유가 혼합될수록 낮아지는 현상이 발생되었다. 황분의 경우, 국내 휘발유의 품질기준은 10 mg/kg 이하이지만, 통상 5 mg/kg 이하로 유통되고 있다. Table 4의 분석결과에서 알 수 있듯이, 보통휘발유와 고급휘발유 내 황분 함량은 거의 차이가 없는 것으로 분석되었다.

**3-3. 고급휘발유와 보통휘발유 혼합시료 GC 분석**  
 고급휘발유에 보통휘발유를 일정비율로 혼합한 뒤, 가

**Table 5. Analytic result of premium gasoline mixed by common gasoline**

Analytic items	Test results						
	P100	P95	P90	P80	P50	P0	
Paraffin (vol.%)	60.88	60.70	60.47	59.90	58.02	54.85	
Olefin (vol.%)	5.55	6.15	6.36	6.38	7.98	10.51	
Naphthene (vol.%)	2.31	2.58	2.89	3.48	4.96	7.29	
	Benzene	0.24	0.25	0.29	0.31	0.36	0.46
Aromatic (vol.%)	Toluene	8.86	8.35	7.67	6.32	4.43	1.71
	Xylene	3.00	3.21	3.68	4.31	3.89	2.75
	Other	6.34	6.63	6.72	7.13	7.98	9.93
Oxygen (wt.%)	2.19	2.18	2.21	2.19	2.21	2.19	
Methanol (wt.%)	Below 0.01						

스크로마토그래피를 이용하여 패턴분석을 하였다. 대부분의 구성분자들의 조성비의 변화가 발견되지 않았지만, 고급휘발유에는 옥탄가를 향상시키는 방향족화합물 (aromatics)로 toluene이 머무름시간(retention time) 1.6분 근처에서 검출되었으며, 옥탄가향상 물질인 2,2,4-trimethyl pentane이 머무름시간 1.2분 근처에서 검출되었다. 반면에 보통휘발유는 옥탄가향상제로 사용되는 TAME (tert-amyl methyl ether)가 머무름시간 1.0분 근처에서 검출된 반면, 고급휘발유에서는 검출되지 않는 것을 확인할 수 있다. (Fig. 4)



**Fig. 4. Gas Chromatogram of Premium gasoline, Common gasoline and mixed gasoline.**

가스 크로마토그래피를 이용한 대략적 패턴분석 후, PONA 가스 크로마토그래피를 이용하여, 휘발유 내 특정 성분들에 대한 정밀분석을 진행하였다. 분석결과, 고급휘발유에 보통휘발유가 많이 혼합될수록, paraffin과 방향족 중 toluene이 낮아지며, olefin과 naphthene 성분이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

석유는 우리나라에서 1차 에너지원으로 가장 많이 사용하고 있으며, 이중 액상 연료가 석유제품의 62%로 가장 많은 비율을 차지하고 있다.

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

최근 해외 고급자동차의 수입이 증가되는 추세에 따라 고급휘발유의 사용량도 증가하는 추세이다. 고급휘발유는 보통휘발유에 비해 출력, 연비가 높고, 배출가스가 낮은 고옥탄 제품이다. 소비자가 쉽게 고급휘발유와 보통휘발유의 구분을 위해, 고급휘발유에는 초록색 염료를, 보통휘발유에는 노란색 염료를 혼합하여, 유통시키고 있지만, 미량의 보통휘발유를 고급휘발유에 불법 혼입시켰을 경우, 육안식별만으로 혼합여부를 판단하는 것은 불가능하다.

본 연구에서는 고급휘발유에 보통휘발유를 일정 비율로 인위적 혼합한 후, 이들 휘발유의 불법 혼합여부를 확인하는 다양한 분석접근을 시도하였다.

먼저 휘발유에 혼합되어 있는 두 종류의 염료를 UV-Vis spectrometer를 이용하여 분석하였으며, 보통휘발유의 혼합비율이 증가할수록, 고급휘발유 내 염료(MAXOL GREEN 4L)에 해당하는 600 nm와 650 nm에서의 흡광도가 낮아지는 현상을 관찰하였다. 또한 600 nm에서 HPLC를 이용해 염료를 분석한 결과, 보통휘발유 혼합농도와 초록색염료 검출강도 간 상관계수( $r^2$ )가 0.99값을 보임으로써, 고급휘발유에 혼합된 보통휘발유의 혼합농도(정량분석)를 예측 가능할 것으로 판단된다.

또한 가스 크로마토그래피를 이용해 분석한 결과, 고급휘발유에 보통휘발유의 혼합농도가 증가할수록, paraffin과 toluene, 2,2,4-trimethyl pentane 비율이 낮아지고, olefin과 naphthene 성분이 증가하는 것으로 알 수 있었다.

본 연구방법은 추후 발생될 수 있는 고급휘발유 내 보

통휘발유를 불법 혼입시키는 가짜석유제품 분석에 적극 활용될 수 있을 것이라 판단된다.

#### References

- [1] Ministry of Trade, Industry and Energy, Korea Energy Economics Institute (KEEI), *Yearbook of Energy Statistics*, 2018(37).
- [2] Korea petroleum association (<http://www.petroleum.or.kr>).
- [3] National Tax Statistics (<http://staats.nts.go.kr>)
- [4] Korea automobile importers & distributors association (<http://www.kaida.co.kr>)
- [5] Opinet (<https://www.opinet.co.kr>)
- [6] S. Y. Kim, "A Study on the Petroleum Industry Policy-with focus on the illegal trade in pseudo-petroleum products and measures to eradicate them" Master Thesis, The graduate school of public administration & local autonomy, Hanyang University.
- [7] Petroleum and Alternative Fuel Business Act, Article 2 Section 10.
- [8] "The black temptation that will not go away, illegal petroleum; Non-finishing illegal petroleum", *The monthly service station*, Vol.35, No.9, pp.98-99, 2019.
- [9] Business act for quality standard, inspection method and inspection fee of petroleum product, Ministry of Trade, Industry and Energy, 2019-67.
- [10] Isoppo, V. G., Gil, E. S., Gonçalves, P. F. B., Rodembusch, F. S., Moro, A. V., "Highly fluorescent lipophilic 2,1,3-benzothiadiazole fluorophores as optical sensors for tagging material and gasoline adulteration with ethanol", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol.309, pp.127701-127711, 2020.
- [11] Langley, G. J., Herniman, J., Carter, A., Wilmot, E., Ashe, M., Barker, J., "Detection and quantitative of ACCUTRAS S 10, a new fiscal marker used in low-duty fuel, using a novel ultrahigh-performance supercritical fluid chromatography-mass spectrometry approach", *Energy & Fuels*, Vol.32, No.10, pp.10580-10585, 2018.
- [12] Mabood, F., Gilani, S. A., Albroumi, M., Alameri, S., Al Nabhani, M. M. O., Jabeen, F., Hussain, J., Al-Harrasi, A., Boqué, R., Farooq, S., Hamaed, A. M., Naureen, Z., Khan, A., Hussain, Z., "Detection and estimation of super premium 95 gasoline adulteration with premium 91 gasoline using new NIR spectroscopy combined with multivariate methods" *Fuel*, Vol.197, No.1, pp.388-396, 2017.
- [13] Lim, Y. K., Kim, D. K., Yim, E. S., Shin, S. C., "Determination of Visible Marker in Petroleum using HPLC", *Appl. Chem. Eng.*, Vol.21, No.3, pp.306-310, 2010.

- [14] KS M 2039, "Motor fuels-Determination of knock characteristics-Research method".
- [15] ASTM D86, "Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure".
- [16] ISO 12185, "Crude petroleum and petroleum products-Determination of density-Oscillating U-tube method.
- [17] KS M 2962, "Standard Test Method for vapor pressure of petroleum products-Mini method".
- [18] ASTM D5453, "Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence".
- [19] KS M 2963, "Test method for determination of components in petroleum products by gas chromatography".