

GOVP1199605463

제1차년도
연차보고서

BSPG 00224-875-4

저독성 농축형 유출유 분산처리제 개발연구(I)

A Study on the Development of Oil Spill
Dispersant Concentrate

연구기관
한국해양연구소

농림수산부



제 출 문

농림수산부 장관 귀하

본 보고서를 “저독성 농축형 유출유 분산처리제 개발연구” 사업의
1차년도 보고서로 제출합니다.

1995년 12월

한국해양연구소

연구책임자 : 강 성 현

연구 원 : 오 재 룡 이 수 형

김 은 수 양 동 범

조 성 록 김 경 태

김 종 근 심 원 준

김 보 연 장 현 숙

홍 상 회

요 약 문

I. 제 목

저독성 농축형 유출유 분산처리제 개발연구(I)

II. 연구개발의 목적 및 중요성

한국 연안에서는 연간 300건 이상의 유출사고가 발생하여 수산자원에 막대한 피해를 유발하고 있을 뿐만 아니라 해양생태계에 심각한 영향을 미치고 있다. 이는 오염물질의 유출사고에 대비한 체계적인 대응체제가 선진국에 비하여 상당히 낙후되어 있기 때문이다. 우리나라에서는 물리적인 수거능력이 크게 부족하기 때문에 주로 유처리제를 사용하여 수중분산시키는 화학적 처리방법에 의존하고 있다.

유처리제의 무분별한 살포는 2차오염문제를 유발하여 어민들은 이에 반발하고 있으며, 피해보상 과정에서도 많은 논란이 거듭되어 왔다. 현재 발생하고 있는 유처리제 2차오염 문제의 원인은 첫째, 과학적인 의사결정과정 없이 유출사고시에 무조건 유처리제를 살포하고 있는 현행 방제기술상의 문제점과 둘째, 선진 외국에서는 농축형 유처리제가 주로 사용되고 있어 소량 사용으로도 좋은 효과를 거둘 수 있으나 우리나라에서는 과량의 일반형 유처리제가 사용되고 있다는 점을 꼽을 수 있다.

유처리제 역시 화학약품이기 때문에 약간의 독성은 갖고 있으며 최대한 소량을 살포하여 유출된 기름을 처리하는 것이 바람직하다. 그러나

선진외국에서는 이미 널리 사용되고 있는 저독성의 농축형 유출유 분산제가 국내에서는 아직 생산되지 못하고 있기 때문에 과다한 양의 분산제가 사용되고 있다. 농축형 분산제는 일반형의 10%량만으로도 충분한 효과를 거둘 수 있으며 자체 독성이 낮은 특성이 있을 뿐만 아니라 점성이 높은 유류에도 분산 효과가 우수하다. 또한 농축형이기 때문에 항공방제 등에 용이하며 방제비용을 크게 절감할 수 있는 잇점을 가지고 있다.

국내에서는 1994년 6월에 개정된 해양오염방지 자재 약재의 형식승인을 위한 성능시험 및 검정기준에서 농축형 분산제의 형식승인을 별도로 마련하였으나 아직까지 국내 제품은 개발되지 못하고 있는 실정이다. 국내에서도 저독성의 농축형 분산 처리제가 개발된다면 유처리제의 과다한 사용에 의한 부작용을 크게 줄일 수 있을 뿐만 아니라 방제작업의 효율성을 크게 증대시킬 수 있을 것이다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

기존 시판되고 있는 일반형 유처리제보다 10배 이상의 분산성능을 가지면서도 독성은 낮은 새로운 저독성 농축형 유처리제의 성분개발

IV. 연구결과 및 활용에 관한 건의

1. 국내에서 시판되고 있는 일반형 유처리제보다 10배 이상의 분산성능을 가지면서도 독성은 낮은 새로운 저독성 농축형 유처리제의 성분개발을 위해 조성 화합물에 대한 연구를 실시하였다. 본 처리제는 환경부의 형식승인 기준에 부합하는 성능과 독성 수준을 확보하여 2차년도

종료후 생산 판매가 가능하도록 연구를 진행하였다.

2. 환경부의 유처리제 형식승인기준과 외국의 검사기준을 바탕으로 유처리제의 성능 및 독성실험 방법을 확립하고 이에 따라 조성이 확정된 1차 시제품을 검사하였음.

3. 해양오염방지법에 규정된 해양오염방제기자재의 성능시험 및 검정시험 기준과 선진 외국의 유처리제 시험기준에 의거하여 농축형 유분산 처리제의 성능과 독성을 시험하기 위한 체제를 확립하였다. 또한 외국에서 분산성능 검사에 사용하고 있는 Labofina method와 swirling flask method, IFP method를 도입하여 유화율 검사를 위한 장비를 제작하고 시험준비를 완료하였다.

4. 고농도의 계면활성제를 복합한 약 20여종의 1차 농축형 처리제 시제품을 제작하고 이를 스크리닝을 통해 분산 성능과 독성을 검사하였다. 성능이 우수하고 독성은 낮은 4종의 농축형 처리제에 대한 성분 배합비를 완성하여 유화 및 분산성능을 조절하기 위한 실험을 수행하였다.

5. 개발하고자 하는 농축형 유처리제의 성능과 독성을 기존 제품과 비교 시험하기 위하여 선진 외국에서 널리 사용되고 있는 농축형 유처리제 8종과 일반형 유처리제 7종, 수용제형 유처리제 1종을 입수하여 비교실험에 사용하였다.

6. 개발된 1차 시제품 5개 제품은 정치후 30초에서 60%이상의 유화율을 규정하고 있는 성능시험기준에 합격하는 수준을 보였으며, 외산 농축형의 경우에도 모두 이 기준에 합격하였음. 그러나 외산 일반형 유처리제는 모두 농축형 기준에 미달하였음. 외산 농축형의 경우 Enersperse 700 등 3종이 1차 개발된 국내 시제품보다 훨씬 우수한 분산성능을 보였음. 특히 Enersperse 700과 1037은 분산된 유적의 크기가 매우 적었으며, 분산후 안

정도도 매우 높아 이상적인 농축형의 성능을 나타내었다.

7. 분산성능을 기준으로 하여 스크리닝을 거쳐 1차 개발된 5종의 시제품과 외산 농축형 유분산제의 분산 성능을 비교하기 위해 미국 환경청(US EPA)에서 사용하고 있는 알테미아 새우에 의한 시험방법과 송사리에 대한 24시간 TLM(LC50)을 실시한 결과 시험 결과 5종 중에서 3종만이 두가지 시험에 합격하였으며, 외국산 농축형 유처리제는 공히 시험기준에 합격하였다.

8. 2차년도에는 독성 수준에서 합격한 시제품에 대해 조성에 대한 정밀 성분 배합시험이 수행중에 있으며 분산 및 유화의 비율을 최적화함으로써 최종 성분을 확정할 예정이다. 성능 및 독성시험에 합격한 농축형 유처리제는 해양생물에 대한 환경독성실험을 실시하여 참고자료를 제공할 예정이며, 관련 중소기업에 생산기술을 이전할 계획이다.

ABSTRACTS

I. Title

A Study on the Development of Oil Spill Dispersant Concentrate(I)

II. Significance and Objectives of the Study

The increase of accidental oil spills in the Korean Waters has caused the irrevocable loss in fisheries as well as the severe damage to marine ecosystem. Strategic response activities for the various spill accidents are critical to take immediate actions to minimize the damage. Chemical treatments with dispersant are dominant actions due to the lack of response capability to recover spilled oil mechanically.

However, the use of chemical dispersant may have caused adverse impacts on the fisheries and mariculture beds, which has been debated in the damage assessment. A variety of toxic and sublethal effects to water-column and benthic biota was anticipated from dispersed oil and dispersants. The negative experience led to the prohibition of dispersant use and the perception that all dispersants are highly toxic.

Reduction of chronic exposure to dispersed oil is believed to be the key to reduction of biological impacts in Korea. Because large amounts of hydrocarbon-based dispersants are widely applied in all cases, the

development of dispersant concentrates is urgently needed to reduce the amount of dispersant. Dispersant concentrates are especially useful for aerial application and offshore spill response.

In this study, several formulations of dispersant concentrates are developed. Some of the formulations has high dispersing capability and has acute toxicities lower than those of hydrocarbon-based dispersants. The laboratory tests on effectiveness and toxicity were performed to select the formulation. The development of new concentrate may improve the clean-up capability for effective recovery of spill oil in Korea.

III. Scope of the Study

To develop the formulation of dispersant concentrate having high effectiveness and low toxicity

IV. Results and Suggestions

1. The goal of this study is to develop the formulation of dispersant concentrate having high effectiveness and low toxicity.
2. In order to develop new formulation of dispersant concentrate, the blending experiments were carried out. The screening tests were performed in the mixtures of nonionic and cationic detergent combinations.
3. Several effectiveness tests were prepared to screen the formulations having high dispersing ability. Labofina test, swirling flask test, and IFP test are compared.
4. Five formulations among 20 combinations were shown to be highly

effective in oil dispersion compared to foreign products. Dispersant toxicity test using brine shrimp *Artemia* showed relatively low toxicity in three formulations.

5. Laboratory studies suggest that the toxicity of dispersants is correlated with efficiency. The more efficient a product is in moving oil into the water column, the greater the toxicity to organisms in the water column or in the benthos.

6. Toxic actions of dispersants and their components were studied in detail at realistic exposure concentrations. Certain life stages of organisms appear to be most at risk from exposure to dispersants.

7. The formulation of effective dispersant concentrates will be completed and patented in next year study. According to the dispersant approval procedures the effectiveness and toxicity will be tested and verified. Factors influencing toxicity thresholds of dispersants will be identified and quantified by ecotoxicological testing.

여 백

목 차

표 목차	13
그림 목차	14
제 1 장 서 론	17
제 2 장 유출유 분산처리제를 이용한 해양오염 방제.....	23
제 1 절 서 언	25
제 2 절 우리나라의 유류오염사고 대응현황.....	27
1. 해상 유출사고 현황 및 추세	27
2. 유분산처리제의 2차오염	34
제 3 절 해상유출사고의 화학적 처리기술	41
1. 유분산처리제의 기능	41
2. 유처리제의 종류와 사용방법	44
3. 유분산처리제의 살포기술	61
4. 유처리제 살포 모니터링	67
제 4 절 유분산처리제의 승인 및 사용결정	69
1. 우리나라의 형식승인제도	69
2. 미국의 검사제도	69
제 3 장 농축형 유출유 분산처리제의 성분개발.....	73
제 1 절 서 언	75
제 2 절 계면활성제의 선정	76
1. 계면활성제의 종류	76
2. 유화와 유화파괴	86
3. 유화제와 유화안정제.....	88
제 3 절. 유출유 분산처리제의 검사	91

1. 유출유 분산처리제의 검정시험 기준	91
2. 외산 유분산처리제의 입수	92
3. 유화율 검사방법	92
4. 계면활성제의 생분해도 측정방법	93
5. 진탕 플라스크를 이용한 분산성능 시험방법.....	95
6. Labofina 법을 이용한 분산성능 시험.....	96
7. 연속 희석장치에 의한 분산성능 시험	98
8. 원유의 물리화학적 특성 분석	100
9. 농축형 분산처리제의 성분개발.....	101
제 4 절. 유분산처리제의 분석	104
1. 계면활성제의 분석	104
2. 계면활성제의 분리와 확인.....	108
3. 농축형 유분산처리제의 분석	112
제 4 장 농축형 유출유 분산처리제의 독성저감.....	119
제 1 절 서언	121
제 2 절 해양생물에 대한 유분산처리제의 독성	123
1. 유분산처리제의 환경영향	123
2. 유분산처리제의 독성	126
3. 계면활성제의 독성	134
제 3 절 농축형 분산처리제에 대한 독성실험.....	136
1. 알테미아 새우를 이용한 독성실험	136
2. 송사리를 이용한 분산처리제의 독성실험.....	136
3. 연속 희석장치에 의한 분산된 유류의 독성실험.....	137
참고문헌	149

3. Test of oil spill dispersant.....	91
1) Criteria in oil spill dispersant.....	91
2) Collection of foreign dispersant.....	92
3) Method of effectiveness test.....	92
4) Method of microbiological degradability test.....	93
5) Swirling flask test.....	95
6) Labofina test.....	96
7) IFP test.....	98
8) Physicochemical features of crude oils.....	100
9) Formulation of dispersant concentrates.....	101
Chapter 4. Toxicity reduction of dispersant concentrates.....	119
1. Introduction	121
2. Toxicity of dispersant on marine organisms.....	123
1) Environmental impact of oil spill dispersant.....	123
2) Toxic actions of dispersant.....	126
3) Toxicity of surfactant.....	134
3. Toxicity testing of oil spill dispersant.....	136
1) Brine shrimp toxicity test.....	136
2) Toxicity test using fish.....	136
3) Flow-through continuous toxicity test.....	137
References	149

List of Tables

Table 2.1. Summary of oil spill accidents in the adjacent seas of Korea.....	28
Table 2.2. Significant oil spills by spill quantity and category of incidents.....	31
Table 3.1. Classification of fatty acid ester surfactant of polyoxy compounds.....	81
Table 3.2. Classification of polyethylene oxide surfactants.....	83
Table 3.3. Emulsion stabilizer.....	90
Table 3.4. Criteria of oil spill dispersant in Korea.....	91
Table 3.5. Foreign dispersant concentrates collected in this study.....	92
Table 3.6. Comparison of effectiveness between new formulation and foreign dispersant in two test methods (10 C, after 30 second).....	103
Table 3.7. Results of FABMS analysis of dispersant concentrates.....	118
Table 4.1. Summary of threshold effects concentrations.....	132
Table 4.2. Acute toxicity of nonionic surfactants on fish.....	133
Table 4.3. Stranding of oil from various volume oil slicks.....	135
Table 4.4. Comparison of toxicity between new formulations and foreign dispersants concentrates.....	148

List of Figures

Fig. 2.1. Annual amounts spilled by source type	32
Fig. 2.2. Schematic diagram of physical, chemical and biological processes of oil spill at sea.....	35
Fig. 2.3. Typical chemical dispersion.....	48
Fig. 2.4. Thin slicks are not dispersed in typical manner.....	49
Fig. 2.5. Roll-off effect of fluid dispersant.....	49
Fig. 2.6. Variation of dispersant effectiveness with temperature.....	51
Fig. 2.7. Variation of dispersant effectiveness with salinity.....	52
Fig. 2.8. Increase of viscosity if several crude oils with weathering.....	53
Fig. 2.9. Correlation of dispersant effectiveness with A) saturate fraction and B) aromatic content.....	56
Fig. 2.10. Correlation of dispersant effectiveness with A) asphaltene content and B) polar compounds content.....	57
Fig. 2.11. Dispersant delivery system using a boom-mounted arrangement.....	60
Fig. 2.12. Spray arm system with overlapping spray pattern.....	60
Fig. 2.13. Variation of dispersant effectiveness with dispersant quantity....	64
Fig. 2.14. Predicted concentrations of dispersed oil under a slick 0.15 mm thick for selected periods after dispersant application....	66
Fig. 3.1. Test apparatus used in Labofina test.....	97
Fig. 3.2. Flow chart of analysis of nonionic surfactant.....	107

Fig. 3.3. Flow chart of analysis of polyethylene oxide nonionic surfactant.....	110
Fig. 3.4. FABMS ion chromatogram of dispersant 1	114
Fig. 3.5. FABMS ion chromatogram of dispersant 2	115
Fig. 3.6. FABMS ion chromatogram of dispersant 3	116
Fig. 3.7. FABMS ion chromatogram of dispersant 4	117
Fig. 4.1. Comparison of toxicity index calculations for Corexit 9527.....	131
Fig. 4.2. Flow-through dilution apparatus for toxicity testing with decreasing concentration of chemically dispersed oil.....	138
Fig. 4.3. Dilution of dispersed Labuan crude oil and mortality of <i>Crangon hakodatei</i>	142
Fig. 4.4. Dilution of dispersed Labuan crude oil and mortality of <i>Crangon hakodatei</i>	143
Fig. 4.5. Dilution of dispersed Labuan crude oil and mortality of <i>Palaemon gravieri</i>	144
Fig. 4.6. Dilution of dispersed Labuan crude oil and mortality of <i>Palaemon gravieri</i>	145
Fig. 4.7. Comparison of mortality and total exposure of <i>Crangon hakodatei</i> and <i>Palaemon gravieri</i> by dispersed Labuan crude oil.....	146

여 백

제 1 장
서 론

여 백

제 1 장 서 론

우리나라의 연안해역에서는 연간 300여건 이상의 기름 유출사고가 발생하여 수산 피해만도 매년 2천억원 이상이 발생하고 있으며, 잠재적인 자원 피해는 훨씬 막대할 것으로 추정하고 있다. 지난 '93년 10월 광양만에서 발생한 제 5 금동호 병커 C유 유출사고 단 한건에 어민측의 피해보상 청구액이 931억원에 달했으며, 금년 소리도 부근에서 좌초한 씨프린스호 유출사고로 1천억원대 이상의 피해가 예상하고 있다.

일찌기 대형 유출사고를 경험한 선진 각국에서는 지난 20여년 동안 유류와 유해물질의 유출사고에 대응하기 위해 막대한 투자를 해왔으며, 이미 상당한 수준의 기술력과 완벽한 대응 체제를 갖추었다. 미국과 캐나다, 영국, 노르웨이 등은 1970년대 초부터 방제기술연구에 막대한 투자를 해 왔으며, 일본의 경우에도 해상보안청과 해상재해방지센터를 중심으로 1973년(소화 47년)부터 활발한 연구를 수행해 왔다. 그러나 우리나라의 경우 유출사고 방제에 관한 연구는 80년대 후반부터 시작되었으며, 아직도 방제능력을 확충하기 위한 기본적인 법적, 제도적 장치들이 마련되지 못한 상태에 있기 때문에 선진국 수준에 도달하기 위해서는 앞으로 상당한 시간이 필요할 것으로 보인다.

우리나라의 경우 유출사고 규모를 예측하기 위한 위험분석(Hazard analysis)이 전혀 이루어져 있지 못한 상태이기 때문에 지역별로 어느 정도 규모의 사고 대응능력이 필요한지를 정확히 규정하기는 어려운 상태에 있다. 어느 정도의 사고 위험이 존재하는지를 모르는 상태에서는 지역별로 유출사고의 위험에 해당하는 장비와 인력을 준비할 수 없다.

그러나 현재 우리가 가지고 있는 사고 대비능력이 수백톤 내지 천여톤의 규모에서도 효과적인 방제가 어려운 상태라는 것은 분명하다.

이웃나라 일본의 경우 오일 펜스 1,340 km, 유분산처리제 3,382 kl, 유흡착재 971 톤, 겔화제 113 세트, 유회수용 네트 213 세트, 유회수기 211대, 유회수선 106대, 전장선 154대 등 총 30만톤 규모의 사고에 대응할 수 있는 능력을 갖추고 있다(Okimoto, 1994). 이에 비해 우리나라 전체의 방제장비의 총보유량은 소형방제선박 19척, 오일펜스 77 km, 오일 스키머 22 대, 흡착재 40 톤, 유분산처리제 3,428 드럼으로서 성능 비교 없이 단순히 양적으로만 비교하더라도 일본에 비해 매우 적은 양이다 (해양경찰청, 1994).

이처럼 선진국에 비해 크게 뒤떨어져 있는 우리나라의 현 방제능력으로서는 사고발생시에 물리적인 수거보다는 주로 유분산처리제를 이용하여 수중으로 분산시키는 화학적 처리에 의존할 수 밖에 없는 실정이다. 유분산 처리제에 의한 처리는 매우 신중한 의사결정과정을 거쳐 이루어져야 하는 것임에도 불구하고 우리나라에서는 전혀 이러한 과정을 거치지 않고 무분별하고 있어 적지않은 문제를 유발하고 있다. 양식장이 밀집해 있고 수심이 얇은 연안에서 유분산처리제가 사용될 경우 기름이 수중으로 분산되면서 오히려 피해를 가중시킬 수 있다는 점이 간과되고 있다.

최근 수년간의 사고실례에서도 이와같은 사실은 극명하게 나타난다. 제 5 금동호 사고의 경우 무분별한 유처리제 사용으로 2차오염이 유발되어 피조개 어장 등에서 피해가 발생했다는 어민측의 주장은 상당히 설득력이 있다. 물론 어민들은 유처리제 살포후 피해가 발생하자 이를 유처리제의 독성 때문이라고 오해하고 있으나 실은 유처리제의 살포로 기름이 수중으로 다량 확산되면서 수중 혹은 저서생물에게 영향을 미친 것이다.

우리나라에서는 유처리제의 살포방법이 잘못되어 있어 많은 양이 살포되고 있는 것도 또다른 문제점이다. 벙커 C유 등 점도가 높은 기름을 억지로 분산시키기 위해서는 많은 양을 뿌려야 하며, 일반형 유분산처리제를 소방호스를 통해 투여하기 때문에 과량이 뿌려지고 있다.

특히 중요한 점은 국내에서는 선진외국에 널리 사용되고 있는 저독성의 농축형 유출유 분산제가 아직 개발되어 있지 못한 상태이기 때문에 일반형 유처리제만이 사용되고 있다는 사실이다. 농축형 분산처리제는 일반형 처리제에 비해 10배 이상의 분산성능을 가지고 있으므로 적은 양을 뿌려서도 동일한 효과를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 수송 및 보관이 용이하여 항공방제나 원해에서의 방제에 필수적인 방제약재이다. 농축형 처리제의 독성은 일반형 처리제와 거의 유사한 수준이므로 살포량을 10분의 1로 줄일 수 있어 선진국에서는 이미 10년전 부터 유출사고 방제에 광범위하게 사용되고 있다.

우리나라에서도 유분산처리제에 의한 2차오염피해를 줄이기 위해서는 유처리제의 살포에 관한 과학적인 의사결정을 지원할 수 있는 전국해역에 대한 유처리제 사전 사용계획을 수립해야 함은 물론 소량을 살포하여 동일한 효과를 거둘 수 있는 저독성의 농축형 분산처리제의 개발이 시급하다.

현재 우리나라에서 형식승인된 유출유 분산처리제는 Seagreen 805A 등 일반형 유처리제 8종과 수입제품인 농축형 유처리제 1종이 있을 뿐이다. 일반형의 경우 실제로 해상에서 살포할 경우 유출유량과 동량의 유처리제를 사용하여야만 분산처리가 가능하기 때문에 화학약품을 다량 투여한다는 측면에서 상당한 문제가 있다. 유출유 분산처리제는 그 자체가 화학약품이기 때문에 아무리 독성이 낮다고 하더라도 최소량을 살포하여 최대의 효과를 노려야 하며 과량으로 살포될 경우 2차적인 부작용이 발생할 수

도 있다.

농축형 유분산처리제는 항공방제나 대형사고시에 특히 유용하며 점성이 높은 유류의 처리에 일반형 유분산제보다 탁월한 능력이 있으므로 일반형 유분산제를 과량 사용함으로써 발생할 수 있는 부작용을 크게 줄일 수 있다. 1994년에 개정된 해양오염방지 자재 약재의 형식승인을 위한 성능시험 및 검정기준에서는 농축형 분산제의 형식승인을 별도로 마련하였으므로 농축형의 판매가 가능하게 되었으나 아직까지 국내에서는 농축형 유분산제가 생산되지 못하고 있다. 본 연구에서는 방제작업의 효율을 높이고 유출사고로 인한 피해를 극소화하기 위하여 2차오염문제를 크게 감소시킬 수 있는 저독성의 농축형 유분산처리제를 개발하고자 한다.

제 2 장

유출유 분산처리제를 이용한 해양오염방제

여 백

제 2 장 유출유 분산처리제를 이용한 해양오염 방제

제 1 절 서 언

유분산처리제는 해상에서 발생하는 각종 유출사고시, 물리적 수거가 불가능할 경우에 가장 보편적으로 사용되어 온 유출유 방제법으로서 유출사고로 인한 생태계의 피해를 감소시키고, 예측되는 각종 위험을 최소화하려는데 그 궁극적인 목적을 두고 있다(Allen, 1982).

유처리제는 특히 유출유가 연안의 오염 민감지역으로 접근하거나 높은 농도로 존재할 경우, 이를 수층 내로 분산시켜 유출유의 진로를 변경시키거나, 탄화수소의 농도를 아치사 농도 이하로 감소시키는데 효과적으로 사용될 수 있으며, 또한 이미 오염된 해안에 살포하여 유분을 제거하는데 사용될 수 있다. 수표면에 부유하는 기름의 분산처리에 있어서는 우선 유출된 유류가 유처리제에 의하여 효과적으로 분산될 수 있는가가 고려되어야 하며, 만약 분산 가능하다면 처리 후 수층 내에서 일어나는 희석 과정(dilution process)에 의하여 급속한 수중 유분감소나 유출유의 진로 변경이 가능한가가 고려되어야 한다(Bocard et al. 1984).

따라서 유처리제의 분산 성능은 화학적 분산처리에 있어서 1차적 전제가 되며, 유류에 대하여 유처리제가 효과를 나타낼 수 있는 살포 비율에 따라서 처리 효율 및 처리 비용이 결정된다. 이제까지 세계 각국에서는 자국에서 생산하고 있는 유처리제의 성능 시험을 위하여 실험실 내에서 각종 혼합 장치나 파동탱크(wave tank)를 사용하여 분산력을 검토하여 왔으며, 우수한 처리 효율과 낮은 독성을 갖는 유처리제를 개발하려는 노력을 경주해 왔다(Klaeboe 1980, Makay and Szeto 1980,

Rossemy 1980, Delft Hydraulics Laboratory 1982, Sprague et al., 1982, Fingas et al. 1987).

그러나 실험실 내의 분산 성능 시험 방법은 대부분 실제 해상보다 혼합 에너지가 과도한 상태이기 때문에 실험실 내의 분산효율이 해표면에 살포한 후 관찰되는 분산효율보다 과대평가될 가능성이 있으며, 실험실 내의 성능 시험 결과가 현장과 유처리제 별로 상이할 수 있다 (Fingas et al., 1990). 특히 혼합 에너지가 부족한 경우 분산효율이 현저하게 불량하거나, 처음에는 효과가 있는 것 처럼 보이지만 처리후 수 시간이 경과하면 유막이 다시 해표면으로 상승하는 등, 폐쇄된 용기 내에서의 성능 순위나 효율이 실제와 차이를 보이는 경우가 많이 관찰되었다.

유처리제의 분산성능 저하는 과도한 량의 유처리제를 해상에 살포하는 결과를 초래하므로, 이는 유처리제에 의한 부차적인 오염을 가중시키게 되고, 유류와 유처리제의 독성은 1차적으로 자연 해수 중에 존재하는 유류분해 미생물의 활성을 저하시키는 물론, 2차적으로는 해양 생태계 내의 많은 생물들에게 악영향을 끼치게 된다.

이제까지 유처리제의 독성 및 유류와의 혼합 독성에 관한 연구가 활발히 시도되고 있으나, 시판되고 있는 유처리제의 성분이 거의 공개되어 있지 않으므로, 생리학적, 독성학적 연구에 있어서 커다란 장애가 되고 있을 뿐만 아니라, 환경독성학적 연구보다는 주로 독성검사에 의한 제품 심사에 주안점이 두어져 왔다는 약점이 있다(Wells 1984). 유처리제의 독성 실험은 특히 표면유의 분산으로 인한 급작스런 수층 내의 농도 증가와 희석과정에 의한 시간에 따른 농도 감소라는 특이한 노출상황을 시뮬레이션하기 위하여, 정적인 시험(static test)보다는 연속 유동 시

험(flow through test)이나 농도 감소장치를 이용한 독성지수(toxicity index)의 측정시험이 주로 수행되어 왔다(Bocard et al 1984, 1984).

본 절에서는 우리나라의 유류오염사고 대응 현황을 분석하고 유출유 분산처리제를 이용한 해양오염 방제기술에 관한 이론과 농축형 유분산제의 개발에 있어서 고려되어야 될 사항에 대하여 세부적으로 검토하였다.

제 2 절 우리나라의 유류오염사고 대응현황

1. 해상 유출사고 현황 및 추세

우리나라 연근해에서 '94년까지 16년간 발생한 총 유출사고는 3,534건으로서 약 16만 드롭이 해상으로 누출됐다. 최근 수년간의 통계를 보면 해상유출사고 건수는 꾸준히 증가추세에 있으며, '92년부터는 연간 300건이상이 발생하고 있다(해양경찰청, 1994). 우리나라에서는 이제까지 수천톤급의 유출사고만이 발생했을 뿐, 수만톤 내지 수십만톤 이상이 유출되는 대형사고는 발생하지 않았으나 최근에는 우리나라 주변에서도 유출사고의 규모가 크게 증가하고 있어 대규모 사고가 크게 우려되고 있다.

'79년부터 '94년말까지 16년간 우리나라 주요 항.포구에서 발생한 해양오염사고 발생건수는 총 3,534건이었다. 그중에 기름에 의한 오염사고는 3,217건으로 91.0%를 차지하였고, 폐기물 및 유해액체물질에 의한 오염사고는 317건으로 9.0%로 나타났다. 연도별 오염사고 발생 추이는 '79년의 사고발생건수 128건에 비해 '94년에는 365건으로 무려 285% 증가했다.

'79-'94년까지 각 해역별로 발생한 오염사고 발생건수를 보면 부산해역이 875건으로 전체사고 건수의 24.8%를 차지했고 그 다음으로 오염사고가 많이 발

Table 2.1. Summary of oil spill accidents in the adjacent seas of Korea, 1979-1994.

(금액 : 백만원)

구 분	발생건수 (대량, 대형)	유 출 량 (드럼)	방제비용(건)		피해보상(건)	
			전 체	국고세입	요 구 액	보 상 액
계	3,534 (755, 162)	158,600.5	24,433 (1,942)	837 (217)	532,316 (102)	34,291 (89)
1979	128 (55, 4)	2,432	30 (56)		100 (1)	29 (1)
1980	140 (43, 5)	1,980	133 (100)	1 (1)	2,651 (3)	38 (2)
1981	185 (57, 13)	4,915	993 (100)	6 (7)	6,172 (11)	1,874 (10)
1982	221 (24, 4)	715	102 (106)	8 (2)	287 (1)	197 (1)
1983	248 (53, 5)	1,808	1,235 (115)	22 (9)	6,708 (7)	2,490 (5)
1984	226 (28, 4)	1,005	962 (84)	14 (9)	429 (2)	418 (2)
1985	166 (27, 10)	11,020	447 (80)	19 (13)	5,107 (8)	587 (7)
1986	158 (35, 5)	13,088	796 (86)	44 (6)	3,294 (5)	915 (5)
1987	152 (46, 11)	2,412	1,294 (95)	55 (10)	52,618 (9)	7,877 (7)
1988	158 (38, 4)	5,291	609 (91)	14 (2)	1,637 (2)	191 (2)
1989	200 (69, 7)	1,840	374 (125)	16 (10)	1,007 (5)	173 (5)
1990	248 (56, 14)	12,103	6,475 (132)	146 (23)	129,260 (12)	7,135 (10)
1991	240 (59, 13)	6,285	3,918 (157)	29 (15)	54,368 (7)	5,921 (6)
1992	328 (53, 25)	14,332	1,315 (177)	23 (21)	3,811 (6)	324 (6)
1993	371 (51, 17)	77,301	5,277 (213)	260 (36)	263,432 (16)	6,312 (15)
1994	365 (61, 21)	2,073.5	473 (225)	190 (53)	1,435 (7)	102 (5)

생된 해역은 인천해역으로 701건이 발생되어 19.8%를 차지한 것으로 나타나 해양오염사고는 선박 입·출항이 빈번한 해역에서 많이 발생되고 있는 것으로 나타났다.

오염사고 발생건수는 배출원별로 구분하여 보면 선박에 의한 사고가 전체건수 3,534건중 3,040건(86.0%)를 차지했고, 육상 및 해양시설로 부터 배출된 사고건수가 384건으로 10.9%, 출처불명인 사고건수도 110건이나 발생했다. 원인별로는 부주의에 의한 사고가 1,701건(48.1%), 고의에 의한 사고가 965건(27.3%), 해난에 의한 사고가 572건(16.2%), 파손에 의한 사고가 186건(5.3%), 원인불명의 사고가 110건을 차지해 대다수의 오염사고는 관련 종사자들의 해양 오염에 대한 인식부족으로 발생한 것으로 나타났다.

또한 물질별로는 폐유로 인한 오염사고 발생건수가 1,536건(43.5%), 방카유에 의한 오염사고는 753건(21.3%), 경유에 의한 오염사고가 666건(18.8%), 그외 기타유, 폐기물, 유해물질 순으로 발생했다. 권역별로 오염사고 발생 빈도는 남해권에서 1,667건(47.2%), 서해권에서 1,211건(34.3%), 동해권에서 656건(18.5%)의 순으로 발생되어 우리나라의 해양오염 사고는 주로 남해와 서해에서 주로 발생되고 있는것을 알 수 있다.

전세계적으로는 매일 약 7억배럴의 기름이 해상 수송중에 있으며 (Etkin, 1990), 지난 10년동안 10억 갤론 이상의 기름이 유출되었다. 1만 갤론 이하의 소량 유출사고의 총합계는 상당히 일정했던 반면, 10만 갤론 이상의 대형 유출사고가 얼마나 발생하느냐에 따라 연간 유출량은 상당한 변동이 있었다 (Table 2.1). 우리나라에서는 재난 규모의 대규모 유출사고는 아직 발생한 적이 없으나 연근해 물동량의 증가와 유류 수입의 증가로 대규모 유출사고의 발생가능성은 매우 높은 실정이다.

해상에서의 대형 유류 유출사고는 주로 기름 수송 탱커의 충돌이나 침몰에 의해서 발생한다. 비록 이러한 대형사고는 빈번하게 발생하지는 않지만 수천톤 이상의 기름이 한번에 유출될 경우 지역적으로 막대한 피해를 유발하게 된다. 1967년 토리케년 호 사고 이후 1993년까지 55,000 DWT 이상의 탱커에서 발생한 대형 유출사고는 35건이었다 (Welch and Yando, 1993). 토리케년호 사고 이후 1971년 탱커 규모의 제한 등 대형 유류 유출사고를 줄이기 위한 일련의 노력이 계속되어 왔으며, 1989년 엑슨 발데즈호 사고 이후 미국이 1990년에 유류오염에 관한 법률(OPA 90)을 통과시킴에 따라 미국 영해내를 통과하는 모든 탱커는 이중선저(double hull)가 의무화 되었다(Kelso and Kendziorek, 1990; Lee, 1993).

한편 국제해사기구(IMO)에서는 1991년 MARPOL 73/78을 개정하여 600 DWT이상의 모든 탱커는 이중선저나 mid-deck construction과 같이 이중선저에 상응하는 효과를 갖는 구조를 갖추도록 하였다. 이 개정안은 1993년 7월 이후 건조계약되고 1996년 7월 이후 인도되는 탱커에 적용된다. 그러나 현존하는 탱커에 대해서는 선령 25년-30년의 유예기간을 주도록 되어 있다 (Matora, 1995). 이중 선저 구조의 탱커가 증가할 수록 유류 유출사고의 수는 감소하겠지만 이중선저가 모두 파손될 경우에는 마찬가지로 유류가 유출될 수 밖에 없다.

1991년 발효된 이중 선저구조에 관한 규제에 따라 탱커로 인한 유류 유출사고의 수는 감소할 것으로 예상되지만 모든 문제가 해결되는 것은 아니다. 첫째, 현존하는 탱커가 모두 이중 선저구조를 갖는 탱커로 대체되는 데는 상당한 시간이 필요하다. 둘째는 이중 선저가 모든 형태의 사고에 효과가 있지는 않다는 점이다. 선저가 심하게 손상되지 않을

Table 2.2. Significant spills by spill quantity and category of incident

Spilled Oil quantity (tons)	Category of incidents									Total spill oil quantity (tons)
	Groundings	Collisions	Contacts	Fire and Explosion	Weather	Oil transfer	Flood, engine room trouble	Unknown	Total	
100-500	33	27	17	1	5	13	2	9	107	32,100
500-1,000	22	10	8	2	2	2	1	16	63	47,300
1,000-5,000	10	11	12	4	4	3	—	10	54	36,200
5,000-10,000	6	2	1	4	2	2	—	3	20	15,000
10,000-50,000	3	5	6	4	2	—	1	7	28	112,000
50,000-100,000	—	1	—	3	—	—	—	—	4	360,000
More than 100,000	1	1	—	1	—	—	—	—	3	300,000
Unknown quantity	4	2	1	—	—	—	1	2	10	—
Total	79	59	45	19	15	20	5	47	289	902,600

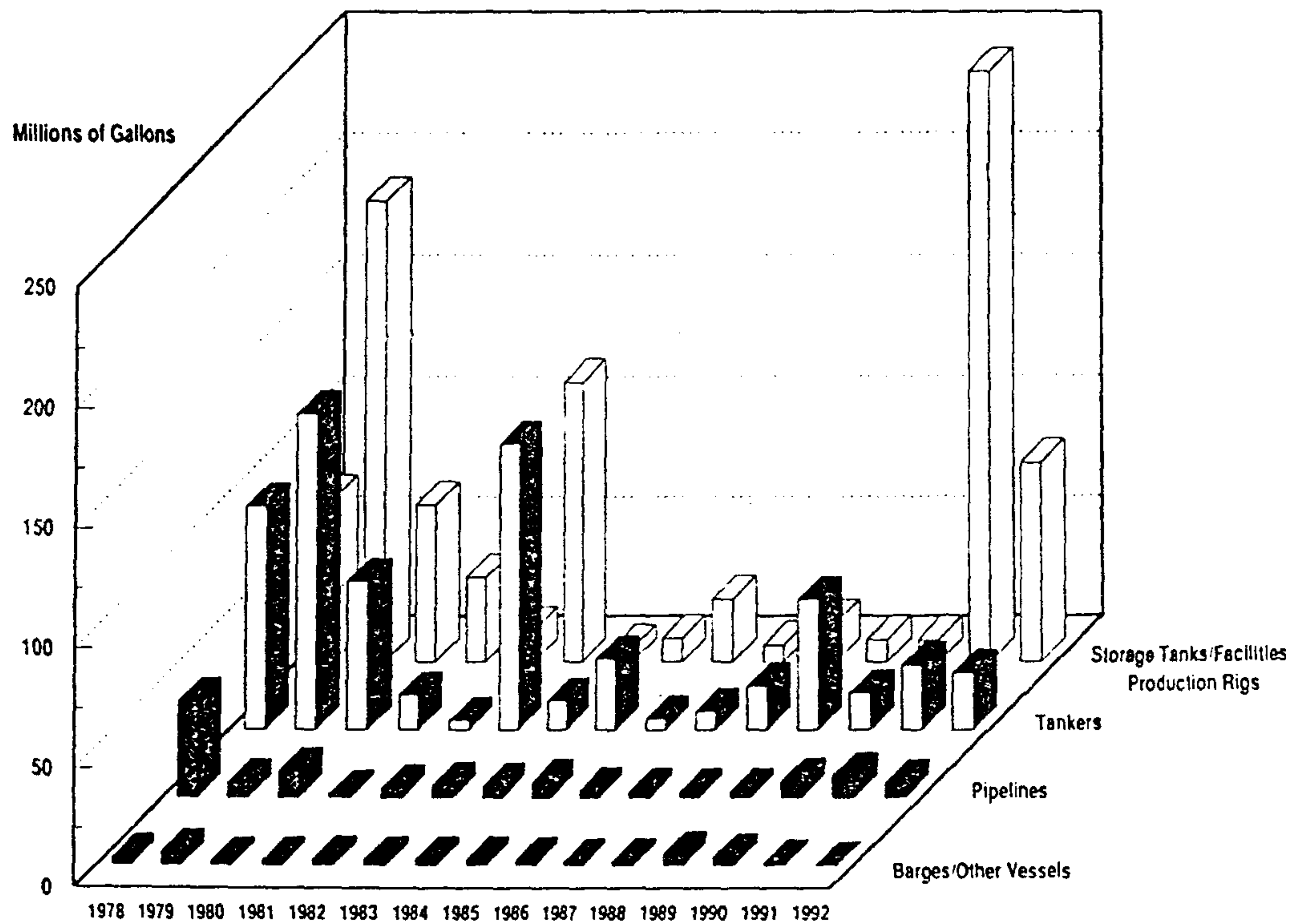


Fig. 2.1. Annual amounts spilled by source type

경우에는 이중 선저가 매우 효과적일 수 있으나 선저의 손상이 클 경우에는 효과가 없기 때문이다. 국제 해사기구에서 이중 선저의 효과를 예상한 결과에 따르면, 선저의 내벽에까지 손상을 주는 사고는 약 40%정도에 달하므로 이러한 사고에 대해서는 이중선저 구조가 기름 유출사고의 피해를 줄일 수 없다고 판단하고 있다 (Motora, 1995).

따라서 이중 선저 구조화 되더라도 유조선 사고의 위험은 여전히 남아 있으며, 일단 사고가 발생하면 그 결과는 심각한 해양오염을 유발함은 물론 광범위한 해역에 막대한 피해를 초래하게 될 것이다. 대형 유출사고가 발생할 경우 일부 지역이나 단일 국가의 능력으로는 방제가 역부족일 수 밖에 없다는 사실에도 불구하고 언제 발생할지 모르는 이러한 위험에 대처하기 위하여 막대한 투자를 한다는 것 역시 경제적 측면에서는 큰 부담일 수 밖에 없다 (Etkin, 1990).

국제해사기구(IMO)에서는 사고 발생후 신속하고 효과적인 방제조치를 하지 못할 경우 그 오염피해가 더욱 확산된다는 사실과 이를 위한 범국가적, 범세계적인 대비, 대응 및 협력이 긴요하다는 인식 아래 1989년 10월 IMO 제 16차 총회에서 미국측의 제안에 의거하여 총회결의서(A.674)를 채택하였으며, 해양환경보호위원회 (MEPC)로 하여금 협약안을 작성토록 요청하였다. 국제해사기구는 1990년 5월 준비회의를 가졌으며, 1990년 11월 유류오염 대비, 대응, 및 협력에 관한 국제협약 (International Convention on Oil Pollution Preparedness, Response and Co-operation: OPRC Convention)을 채택하였다(IMO, 1990, IMO/MEPC, 1994a, b, c).

본 협약은 1995년 5월 13일에 발효되었으며 현재 아르헨티나, 호주, 캐나다, 이집트, 핀란드, 프랑스, 아이슬란드, 멕시코, 네덜란드, 나이지리아,

노르웨이, 파키스탄, 세네갈, 스페인, 스웨덴, 미국, 일본, 우르과이, 베네주엘라 등 23개국이 비준한 상태이다(Edward, 1993). 그러나 우리나라의 경우 지난해 해운항만청이 추진한 해상재해방지법이 국회에서 통과되지 못함에 따라 1995년 5월 13일 발효된 OPRC 협약에 대비하여 뚜렷한 대응책을 마련하지 못하고 있는 실정이다(이, 1994).

2. 유분산처리제의 2차오염

영국에서 기름에 오염된 암석 해안, 습지(marshes), 모래 해변에 독성이 매우 큰 유처리제를 대량 사용했던 토리 캐논(Torrey Canyon) 유출 사고가 일어난지도 거의 30년이 흘렀다. 이 당시에 조간대의 생물에 끼친 영향이 지대했다는 것은 이미 잘 알려져 있다. 이로 인하여 많은 국가에서 유처리제의 사용을 금지시켰고 유처리제는 독성이 매우 크다는 인식을 심어주었다. 그 이후에 기름성분보다 급성 독성이 작은 유처리제들이 개발되었다. 이제까지 유처리제의 효과와 독성에 대해 집중적으로 실험실과 현장에서 실험이 행해졌다.

우리나라의 해양오염 방제기술 수준이 매우 낙후되어 있다는 것은 이미 여러차례에 걸쳐 전문가들에 의해 지적되어 왔다(권, 1993; 김, 1993; 강, 1994). 선진 외국에서는 사고초기에 긴급출동하여 오일펜스로 확산을 저지하고 오일 스키머로 물리적으로 수거하는 것을 최우선의 전략으로 수립해 놓고 있으나, 방제선박과 물리적인 회수장비가 태부족인 우리나라에서는 이러한 형태의 방제를 할 수 없는 상황이기 때문에 주로 유분산처리제를 사용하여 수중으로 분산시켜 버리는 화학적 처리방법에 의존하고 있다.

그러나 유분산처리제의 무분별한 살포는 해양 생태계 및 어장에

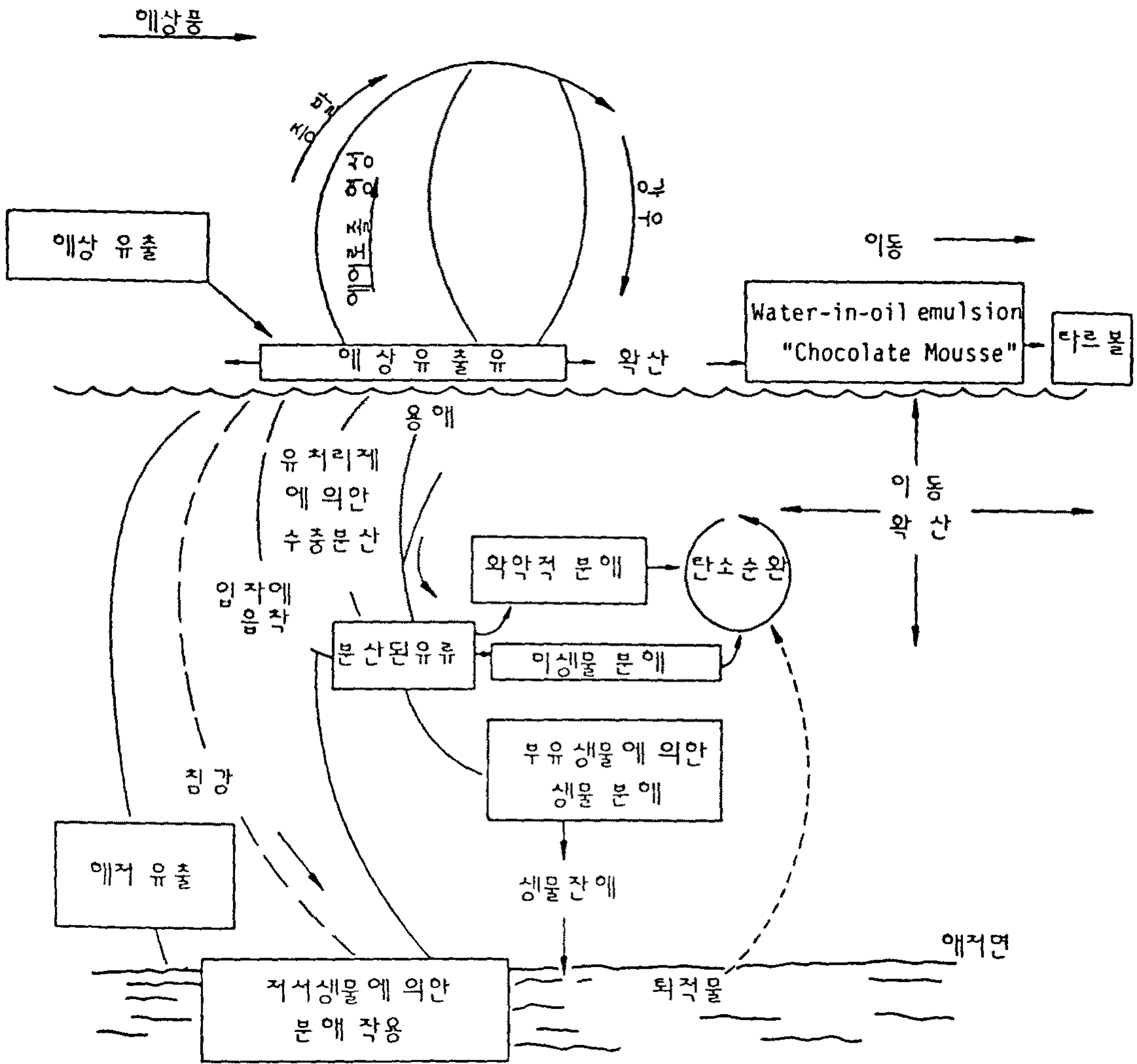


Fig. 2. 2. Schematic diagram of physical, chemical and biological processes of oil spill at sea.

2차오염문제를 유발하고 있으며 어민들은 유처리제의 살포에 크게 반발하고 있다. 유분산처리제를 사용해도 된다는 측과 써서는 안된다는 측이 서로 상충되는 주장을 하고 있어 이를 둘러싸고 방제실무진과 어민, 환경부간에 마찰이 계속되고 있다. 일부에서는 유처리제를 맹독성의 화학물질로 간주하고 아예 사용을 거부하는 사태까지 벌어졌으며 유처리제 생산업체에서는 해양생물에 대한 독성실험을 통해 독성이 없음을 입증해 보이기도 했다.

유분산처리제의 독성문제는 해양오염방지 기자재의 형식승인과 밀접한 연관이 있다. 90년대 이전에는 해운항만청이 해양오염방지 기자재의 형식승인을 담당하고 있으며 실질적으로는 선급협회가 타기관에 의뢰해 유처리제의 성능 및 독성검사를 실시했다. 그러나 성능검사와 독성실험은 제품의 형식승인을 처음 내줄 때만 하고 있었으므로 형식승인을 받은 후에는 상이한 제품이 생산되어도 규제할 수 없는 상태였다. '91년 코리아호프호 사고 처리과정에서 독성이 높은 유처리제가 시중에 유통되고 있다는 사실이 신문지상에 발표되었고, 시중에서 수거한 제품을 대상으로 국립수사연구소가 재검사를 실시한 결과 한국화학공업의 Sea Green 805A 1개 제품만이 합격되었을 뿐 나머지는 모두 불합격 판정을 받았다.

유처리제의 형식승인이 환경처로 이관된 후 환경처는 1994년에 해양오염방지 기자재의 형식승인 기준을 개정하면서 검사기준을 대폭 강화했다. 개정된 기준에서는 미국에서 사용하고 있는 방법인 알테미아 새우를 이용한 독성시험을 첨가했고, 성능검사와 독성시험을 연중 정기적으로 실시하여 불량제품이 유통되지 못하도록 했다. 외국에서 널리 사용되고 있는 농축형 처리제가 생산, 사용될 수 있도록 농축형에 대한 형식승인 기준을 새로 신설했다. 환경부의 형식승인 기준 강화로

1980년대에 쓰여지던 독성이 높은 제품은 더이상 유통될 수 없게 되었다.

그러나 이러한 행정규제조치를 통해 독성이 높은 유분산처리제가 더이상 유통될 수 없게 된 후에도 2차오염문제는 계속 거론되고 있는데, 이는 유분산처리제에 대한 근본적인 이해부족에 근거하고 있다. 과거에는 유분산처리제가 기름을 감쪽같이 없애주거나 중화시키는 약제로 생각하는 사람이 많았지만 이제는 일반 어민들의 인식 수준도 크게 향상되어 유분산처리제가 기름을 없애 버리는 것이 아니라 잘게 쪼개어 미세한 기름방울로 분산시키는 작용을 한다는 것이 널리 알려지게 되었다.

하지만 유분산처리제 문제는 '93년 광양만에서 발생한 제5급동호 사건을 계기로 왜곡되기 시작했다. 유분산처리제를 살포한 해역에서 어장 피해가 발생했고 어민들은 이것이 모두 유분산처리제 때문이라고 생각했다. 유처리제는 화학물질이고 독성이 있으므로 뿌리면 피해가 커진다는 생각이 확산되면서 유처리제의 독성이 2차오염의 원인으로 오해되기 시작했다. 광양만 주변 어민들은 유처리제의 2차오염으로 1종 공동어장 피해가 발생했다고 주장한 반면, 보험사 측에서는 그때 사용한 유처리제를 시험해 본 결과 독성이 없으므로 피해가 없다는 결론을 내렸다.

유처리제의 2차오염이라는 용어는 언론에서 사용하기 시작한 것으로써 “유처리제의 독성으로 인한 오염”을 의미하는 것인지 “유처리제의 살포로 인한 기름오염 확산”을 의미하는 것인지 분명치가 않다. 엄밀히 말하면 이 두가지가 모두 2차오염에 해당하기 때문에 전문가들이 말하는 2차오염과 일반인들이 이해하는 2차오염간에 오해가 발생할 수 밖에 없었다.

유처리제의 2차오염은 “유처리제의 자체 독성보다는 유처리제가 기름을 3차원적으로 수중에 분산시킴으로써 미치는 기름의 피해”가 압도적이다.

유처리제의 2차오염은 유분산처리제의 자체 독성 때문이 아니라 주로 기름의 독성 때문에 발생한다. 유분산처리제를 사용하면 해수 표층에 부유하던 기름이 미세한 기름방울로 변해 물속으로 확산됨으로써 피해가 발생하는 것인데, 일반인들은 유처리제의 살포와 피해발생을 연관시켜 유처리제가 독성이 있으므로 2차오염이 발생한다고 오해하게 된 것이다.

기름은 여러종류의 탄화수소의 혼합물로서 원유의 경우 급성독성이 높은 저분자량 방향족 탄화수소가 많이 포함되어 있다. 게다가 환경내에서 거의 분해가 되지 않고 만성적인 독성을 나타내는 고분자량 다환 방향족 탄화수소도 많이 포함되어 있어 장기간 환경내에 남아 영향을 미치게 된다. 벙커 C유의 경우 급성독성을 나타내는 성분이 매우 적은 대신, 만성적이고 장기적인 영향을 주는 성분이 상당량 포함돼 있으므로 벙커 C유가 해수면위에 떠 있다면 바닥에 살고 있는 조개나 저서 어류는 거의 영향을 받지 않는다. 그러나 유분산처리제를 사용하면 이 기름띠가 미세한 기름 방울이 되어 수중으로 들어가서 확산되므로 해양생물들은 이를 섭취하여 영향을 받게 된다.

원칙적으로 외국에서는 벙커 C유 사고에 유분산처리제를 사용하지 않는데, 이는 벙커 C유가 점도가 매우 높아서 유처리제로 잘 분산되지 않기 때문이다. 점도가 높은 기름을 억지로 분산시키려면 많은 양을 써야 하므로 오히려 유처리제를 뿌리지 않는 것보다 환경에 더 많은 부담을 주게 된다. 벙커 C유는 점도가 높아 쉽게 에멀전이 되며, 수주 이상 떠다니면서 해안의 접근하지 않는다면 덩어리가 되어 침강하게 되므로 차라리 덩어리 상태가 되는 것이 미세한 기름방울이 되는 것보다 생태계에 영향을 덜 미칠 것으로 판단되기 때문이다.

그러나 벙커 C유에는 유처리제를 쓰지 않는다는 것이 항상 통용되는

원칙은 아니다. 유처리제를 써서 더 큰 피해를 줄일 수 있다면 사용할 수도 있다. 점도가 높은 기름에 해변이나 개펄이 오염되면 제거하기 어렵고 장기간 동안 피해를 줄 수 있기 때문에 기름이 해안을 덮치지 않도록 방향을 바꾸기 위해 유처리제를 사용할 수도 있다.

물론 유처리제도 화학물질이므로 기름보다는 적지만 약간의 독성은 가지고 있다. 따라서 과량을 사용한다면 초기에 높은 농도에 노출될 수 있으며 우렁쟁이나 새우 등 민감한 해양생물들은 유해한 영향을 받을 수도 있다.

유분산처리제를 사용하는 방제방법은 현재의 기술 수준에서는 없어서는 안될 중요한 방법이며 잘만 사용한다면 유출사고로 인한 환경피해를 크게 저감할 수 있는 방법이다. 우리나라에서 유분산처리제의 문제가 발생하고 있는 것은 이를 무분별하게 남용하고 있기 때문이다. 유분산처리제를 언제, 어느 곳에 사용할 것인지는 그 지역의 여러가지 여건과 상황을 고려하여 전문가가 의사결정을 내려야 함에도 우리나라에서는 이러한 과정을 따르지 않기 때문에 문제가 발생하고 있는 것이다.

선진국의 경우 유처리제의 사용여부는 고도의 과학적인 의사결정을 통해 결정된다. 현장의 방제책임자는 사고지역의 조건과 사고상황에 따라 언제, 어디에, 어떤 유처리제를 어떤 방법으로 살포할 것인지를 결정한다. 긴급한 사고현장에서는 이러한 과학적인 의사결정을 할 만큼 충분한 정보가 없게 마련이며, 충분히 많은 자료를 근거로 잘못된 판단을 할 경우에는 환경피해나 어장피해가 확대될 소지가 크기 때문에 선진 외국에서는 수심에 따라 사용을 제한하거나 전국 해안지역에 대해 사전에 환경민감도 지도나 전자지도상에 유처리제 사용결정에 필요한 정보와

사용제한 구역을 결정해 줌으로써 긴급한 상황에 신속히 대응케 하고 있다. 또한 유처리제 사용 결정을 지원하는 컴퓨터 모델을 개발하여 현장책임자가 직접 판단하는데 이용하고 있다.

우리나라에서 유분산처리제가 과량이 뿌려지고 있는 또다른 이유는 살포방법이 잘못되기 때문이다. 붐과 노즐을 이용하여 미세하게 유막위에 살포되는 것이 원칙이지만 우리나라에서는 소방호스로 유처리제를 뿌리기 때문에 많은 양이 뿌려지고 있다. 탄화수소 용제형 유처리제는 해수에 섞어 뿌리거나 기름보다 먼저 해수와 접촉하면 분산효율이 크게 저하될 수도 있다.

현재 우리나라에서 사용되고 있는 유처리제는 탄화수소 용제형이나 수용제형으로서 외국에서 상용화 되어 있는 농축형 처리제는 전혀 사용되지 않고 있다. 농축형은 10배정도 분산성능이 좋으면서 독성은 비슷하므로 10분의 1만 뿌려서도 동일한 효과를 거둘 수 있다. 농축형을 사용함으로써 얻는 이득은 살포량을 10분의 1로 크게 줄일 수 있어 유처리제 자체의 독성으로 인한 2차오염 피해를 크게 줄일 수 있으며 부피가 적으므로 보관이나 이동이 용이하여 외양의 방제나 항공살포에 유리하다는 점이다. 농축형 유처리제는 해수와 혼합하여 살포해도 성능이 저하되지 않으며 자체 혼합력(self-mixing ability)을 가지고 있어 분산효능이 훨씬 우수한 특성도 가지고 있다.

현재로서는 유출사고에 대한 방제능력이 수 년 이내에 획기적으로 개선될 것을 기대할 수 없을 뿐만 아니라 과학적인 방제를 수행할 수 있는 역량을 단기간 내에 확보할 수 없을 것으로 전망되기 때문에 유분산처리제의 2차오염 문제는 당분간 계속될 것으로 보인다. 따라서 현재의 상태에서는 유분산처리제를 살포와 관련하여 과학적인

의사결정과정을 거치도록 유도하고 살포량을 최소화할 수 있도록 하는 것이 최선이라고 할 수 있다. 본 연구에서 시도하고 있는 농축형 유분산 처리제의 개발은 방제작업의 효율을 높이고 살포량을 최소화하는데 크게 기여할 수 있을 것이다.

제 3 절 해상유출사고의 화학적 처리기술

1. 유분산 처리제의 기능

해상에서 발생하는 각종 유출오염 사고시에 방제자가 취할 수 있는 최선의 대응방법은 유출된 유류를 해상에서 전량 회수하는 것이다. 그러나 현실적으로 물리적 수거방법은 기상조건이나 유출사고의 규모나 기름의 성상, 유출된 지역의 조건 등에 따라 불가능한 경우가 많다. 일반적으로 외양에서 유출사고가 발생할 경우 기름의 회수율은 10-15%정도 밖에 되지 않는데, 이는 기상이나 장비의 접근에 시간이 소요되며 기계적인 유회수 장치는 풍속이 8 m/sec 이상에서는 제기능을 다하기 어렵기 때문이다(EPA, 1993). 만약 물리적인 회수가 어려운 상황이라면 차선의 방법은 유처리제를 살포하거나 해상소각을 하거나 그대로 방치할 수 밖에 없다. 현재 물리적인 수거가 어려운 상태에서 해상 유출유의 처리에 가장 널리 사용되고 있는 방법은 유분산처리제를 살포하여 표류하는 유막을 수중으로 분산처리하는 방법이다.

유분산처리제는 “수중으로 기름을 유화, 분산, 용해시키거나 수중 분산을 용이하게 하기 위해 유막을 넓게 확장시키는 것을 촉진하는 약제”라고 정의된다(US EPA, 1993). 유분산처리제는 표층의 유막을 20 um 이하의 기름방울로 만들어 자연 분산과정을 증대하기 위해 사용한다. 20 um 정도의 크기를 갖는 기름방울은 다시 응집하지 않으며, 파도의

작용으로 수중으로 이동하였다가 다시 표층으로 상승하지 않는다. 분산된 기름은 해수중에서 급격하게 희석된다. 유분산처리제에 의해 분산된 수층에서는 일시적인 기름농도가 1 ppm에서 50 ppm 정도로 측정되었다(Cormack and Nichols, 1977). 이제까지의 연구결과에 따르면 수중에서의 유분농도는 약간 상승하지만 수 시간내에 원상회복되는 것으로 알려져 있다(McAuliffe et al, 1981; NRC, 1989).

유분산처리제는 물리적인 수거방법에 비해 취급이 용이하고 복잡한 장비나 기기가 불필요할 뿐만 아니라, 나쁜 해상상태 하에서도 살포가 가능하다는 점 등 고유한 장점을 가지고 있다. 유분산처리제는 해수와 유막간의 계면장력을 감소시켜 줌으로써 해수의 유동에 의해 표면유를 미세한 유적의 형태로 분산시키는 작용을 한다.

유분산처리제를 사용함으로써 얻을 수 있는 잇점을 요약하면,

- 1) 유류의 체적에 대한 표면적의 비를 크게 증가시켜 미생물에 의한 생물분해(Biodegradation)를 촉진하며,
- 2) 유출유가 연안의 오염 민감지역으로 접근할 경우 사전 분산처리하여 피해를 예방할 수 있으며,
- 3) 수표면의 유막을 제거하여 조류(鳥類)의 피해나 발화의 위험을 감소시키거나,
- 4) 해안으로 유류가 표착하였을 경우 정화작업의 수단으로 사용할 수 있으며,
- 5) 수분포함 기름 에멀전(water-in-oil emulsion)과 타르볼(tar ball)의 형성을 방지할 수 있다는 점이다.

그러나 이러한 여러가지 장점에도 불구하고 유분산처리제는 궁극적으로 유출된 기름을 제거하는 것이 아니라 수중으로 분산시켜 장기적인

생물분해를 유도하는 것이며, 기름의 독성을 감소시키지 못할 뿐만 아니라 오히려 자체의 독성이나 기름과의 혼합독성의 증가, 독성이 큰 휘발성 저분자 탄화수소의 분산 등에 의하여 환경에 악영향을 가중시킬 우려가 있다.

유분산처리제의 역기능이 처음 문제시 된 것은 1967년 영국 근해에서 발생했던 토리캐년 침몰사고 때였다. 이 유조선은 10만톤의 쿠웨이트산 원유를 유출시켰고 영국해안 420 km가 기름에 오염됐다. 이때 방제작업에는 BP1001이라는 방향족 탄화수소 용제형 유처리제 1만 5천톤이 뿌려졌는데 유처리제의 독성은 기름의 독성과 함께 기름오염의 피해를 가중시키는 결과를 초래했다. 이 사건 이후 유처리제에 대한 연구가 본격적으로 시작됐으며 세계 각국은 유처리제의 성능과 독성을 엄격히 법으로 규제하기 시작했다.

유분산처리제는 점도를 감소시키기 위해 용제를 포함하는 계면활성제로 구성되어 있다. 즉 친수성(hydrophilic)과 친유성(hydrophilic)을 동시에 갖은 계면활성제 에스테르의 혼합물이다. Sulfosuccinate, sorbitan monooleate, polyethylene glycol ester 등이 가장 널리 사용되는 계면활성제인데, 보통 비이온성 계면활성제와 양이온 계면활성제의 혼합물로 되어 있으나, 비이온성 계면활성제가 대부분 유분산처리제의 주요 성분을 차지한다(NRC, 1989). 용제는 물과 섞이는 하이드록시 화합물이나 탄화수소가 사용되는데 용제의 독성을 최소화하는 측면에서 선택된다.

미국에서는 환경청(US EPA)가 화학적 처리제의 승인을 담당하고 있는데 허가된 처리제는 국가긴급계획(Product Schedule of the National Contingency Plan: NCP -40 CFR 300)에 포함되어 있다. 현재 미국에서는

48종의 유분산처리제, 2종의 표면 회수제제(surface collecting agent), 42종의 생물첨가제(biological additives), 10종의 기타 기름오염 처리제(miscellaneous oil spill control agent)가 등재되어 있다(US EPA, 1993).

2. 유처리제 종류와 사용 방법

유처리제는 한쪽 끝에는 친수성기가 다른 쪽 끝에는 친유성기가 있는 분자, 즉 계면 활성제를 포함하고 있기 때문에 유출유 처리에 효과가 있다. 적당한 농도와 혼합 에너지에 의해 계면 활성제 분자들은 기름 분자에 붙을 수 있고 기름과 물사이의 계면 장력을 감소시킨다. 이러한 기름과 물사이의 계면 장력의 감소가 기름 방울을 slick으로 부터 떨어져 나오게하고 다시 뭉치려는 경향을 감소시킨다.

유처리제의 세세한 성분은 기업 비밀이지만, 일반적 특성은 알려져 있다. 가장 많이 쓰이는 계면 활성제는 소르비탄 모노올리에이트(sorbitan monooleate), 에톡시레이티드 소르비탄 모노올리에이트(ethoxylated sorbitan monooleate)와 불포화지방산의 폴리에틸렌 글리콜 에스테르(polyethylene glycol esters) 등의 비이온 계면 활성제이다.

현재 사용되고 있는 유처리제의 성분은

한가지 이상의 비이온 계면 활성제 15-75%

음이온 계면 활성제 5-25%

용매: 물

물과 섞이는 hydroxy compounds

탄화수소

유처리제는 그냥 사용하거나 희석하여 사용을 하는데 표준 사용량은 유

처리제와 기름의 비가 1:20 이다. 그러나 실제로 유처리제를 사용할 경우에는 유막의 두께가 일정하지 않다는 사실에 주의를 해야한다. 미국의 경우에는 유처리제를 즉시 살포할 수 있는 여러 종류의 항공기를 보유하도록 노력해 왔고, 효과적인 유분산을 위한 유처리제 방울의 크기와 이러한 크기의 방울을 만들 수 있는 장비에 대해 많은 연구를 하고있다.

NRC(1989)는 효과적인 유출유 분산에 대해 다음의 네가지 기준을 설정하였다.

1) 유처리제가 반드시 유막과 접촉을 해야한다.

바람이 강하여 유처리제가 유막에 뿌려지지 않거나 유처리제 살포시계가 불량하여 항공기가 유막의 위치를 정확히 잡지 못하면 중대한 문제가 될 수 있다.

2) 유처리제는 반드시 기름과 섞이거나 기름-물 계면으로 이동을 해야만 한다.

이 경우에 유처리제의 방울의 크기가 중요한데, 너무 크면 유막을 통과해 버리고 너무 작으면 유막위에 있거나 바람에 날려버리게 된다.

3) 유처리제가 계면에서 적절한 농도에 도달해야 한다.

이렇게 되야만 계면 장력이 최소화될 수 있다. 주의할 것은 유막의 두께가 균일하지 않기 때문에 적정 살포량을 잘 안다는 것은 불가능하고 또 적절한 살포도 불가능하다.

4) 유출유가 반드시 방울로 분산되어야만 한다.

그러므로 유처리제가 작용하기 위해서는 어떤 최소량의 에너지가 필요하다.

현장에서 위와 같은 논리적인 요인들을 극복하는 것은 명백히 매우 어렵다. 또다른 문제점은 유처리제 성능 시험 결과를 보면 실험실에서 행한

실험에도 불구하고 많은 유처리제가 별로 효과가 없다는 점이다. Fingas 등(1991a)은 여러 원유에 대하여 “swirling flask” 시험법으로 4가지 유처리제의 성능 시험을 하였는데 이를 보면 유처리제와 기름의 종류에 따라 명백한 차이를 보이는데 평균적인 성능을 보면 다음과 같다.

중원유(重原油, heavy crude oils)	1%
중원유(中原油, medium crude oils)	10%
경원유(輕原油, light crude oils)	30%
고경원유(高輕原油, very light crude oils)	90%
경화유(傾化油, weathered oils)	항상 원래 원유보다 낮음

유출유의 경시변화는 유처리제 사용을 결정하는데 중요한 인자중의 하나이다. 많은 연구 결과에 의하면, 유처리제의 성능은 점도(viscosity)와 밀접한 연관이 있는데: 유처리제는 점도가 2000 centistokes(cSt) 이하일 때 가능 효과가 크고 10,000 이상일 경우에는 전혀 효과가 없다(Cormack *et al.*, 1986/87).

시간에 따른 점도의 증가를 보면 유처리제의 효과가 급격히 떨어지는 싯점을 볼 수 있는데 경험적으로 유처리제는 반드시 유류 유출 후 24시간 이내에 뿌려야만 효과가 있다. 최근에 Fingas 등(1991b)은 유처리제의 성능과 온도, 염분도, 유처리제 살포량, 원유의 구성 성분비(아스팔텐, 방향족 탄화수소, 극성 화합물, 포화 탄화수소, 왁스의 성분비)의 상관관계의 실험실 연구결과를 요약하였다.

Fingas 등(1991b)은 그들의 연구결과를 다음과 같이 요약하였다.

- 1) 유처리제의 성능은 온도가 증가함에 따라 지수적으로 증가한다.
- 2) 적정 염분도는 40‰이고 이보다 높거나 낮으면 성능이 현저히 떨어진다.

어진다. 바다에서 사용하기위해 제조된 유처리제는 담수에서는 전혀 효과가 없었다.

3) 유처리제의 살포량은 매우 중요하다.

4) 유처리제의 성능과 포화 탄화수소의 양은 정의 상관관계가 있다.

5) 유처리제의 성능과 방향족 탄화수소, 아스팔텐, 극성 화합물의 양은 부의 상관관계가 있다.

6) 유처리제의 성능은 점도와 직접적인 관계는 없고 오히려 점도와 상관관계가 매우 큰 아스팔텐의 양과 상관관계를 보였다.

유분산처리제의 성능을 정량적으로 측정하는 가장 좋은 방법이 무엇인가에 대해서는 여러가지 상반된 의견이 존재한다. 물과 기름간의 계면장력을 감소시키는 정도를 측정하는 것이 가장 재현성이 있고 이론적으로 합당한 시험방법이지만 실제 해상에서의 분산성능을 실험실에서 측정하도록 바꾸는 것은 매우 어려운 일이다. 많은 유분산처리제들이 실험실에서는 계면장력을 거의 0으로 떨어뜨리지만 현장에서의 시험에서는 3분의 2정도 밖에는 수중으로 분산되지 않았다(McAuliffe et al., 1981). 재현성에 있어서도 계면장력 측정을 제외한 다른 방법에서는 실험실 자료가 현장에서 잘 맞지 않는 경우가 많았다. 현실적으로는 해상시험결과는 실험실의 약 30%정도로 예상될 수 있다(Moller et al., 1987; US EPA, 1993; Nichols, 1993). 미국에서는 광범위한 살포를 하기전에 작은 규모로 한 드럼정도를 살포하여 테스트 해본 뒤 효과를 육안으로 관찰하는 방법을 사용하곤 하는데 흔히 이러한 직접 관찰법을 통해서도 상충되는 의견을 낳는 경우가 많다.

이제까지 유분산처리제의 성능시험은 주로 실험실에서 행해져 왔다. 약

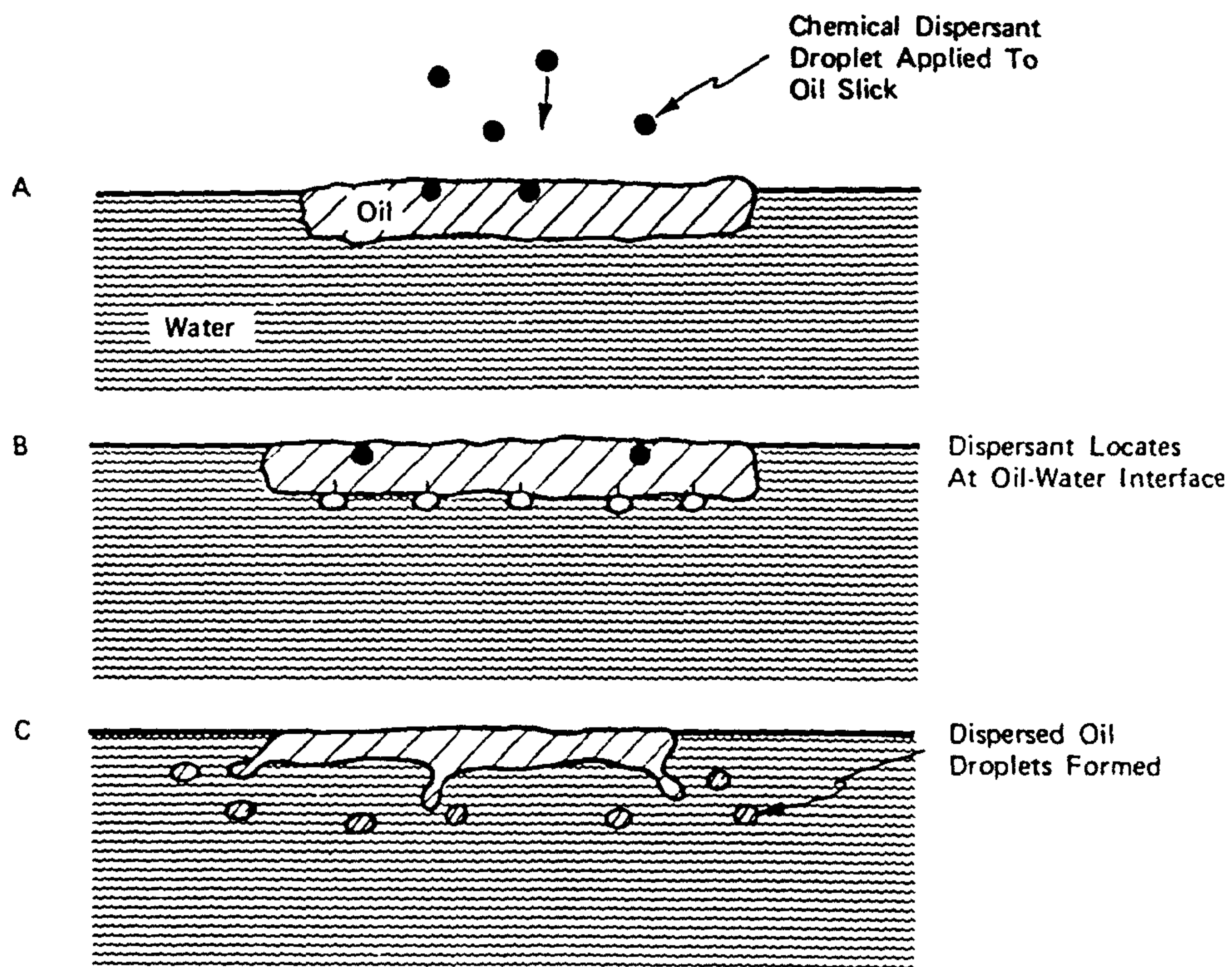


Fig. 2.3. Typical chemical dispersion

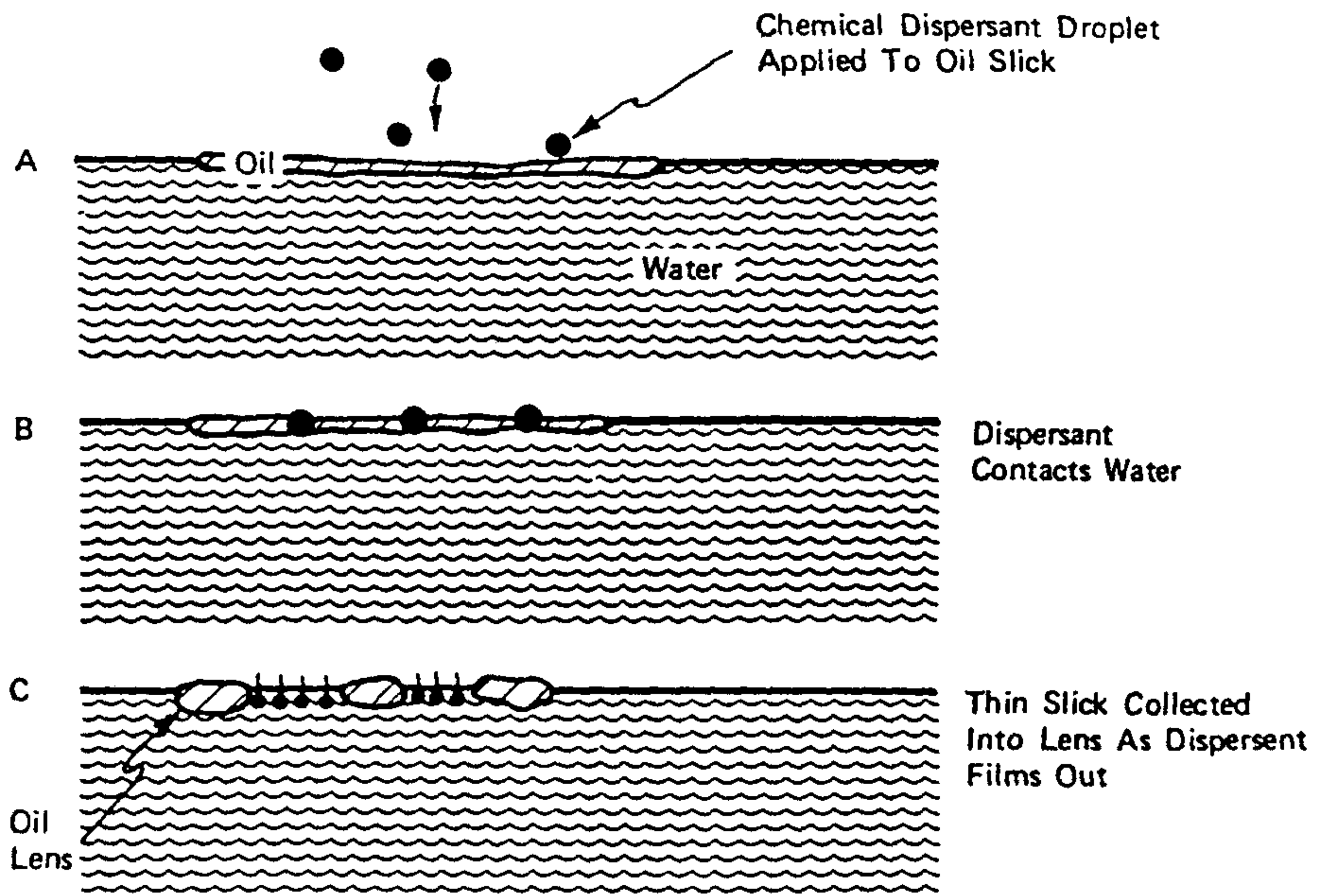


Fig. 2.4. Thin slicks are not dispersed in typical manner

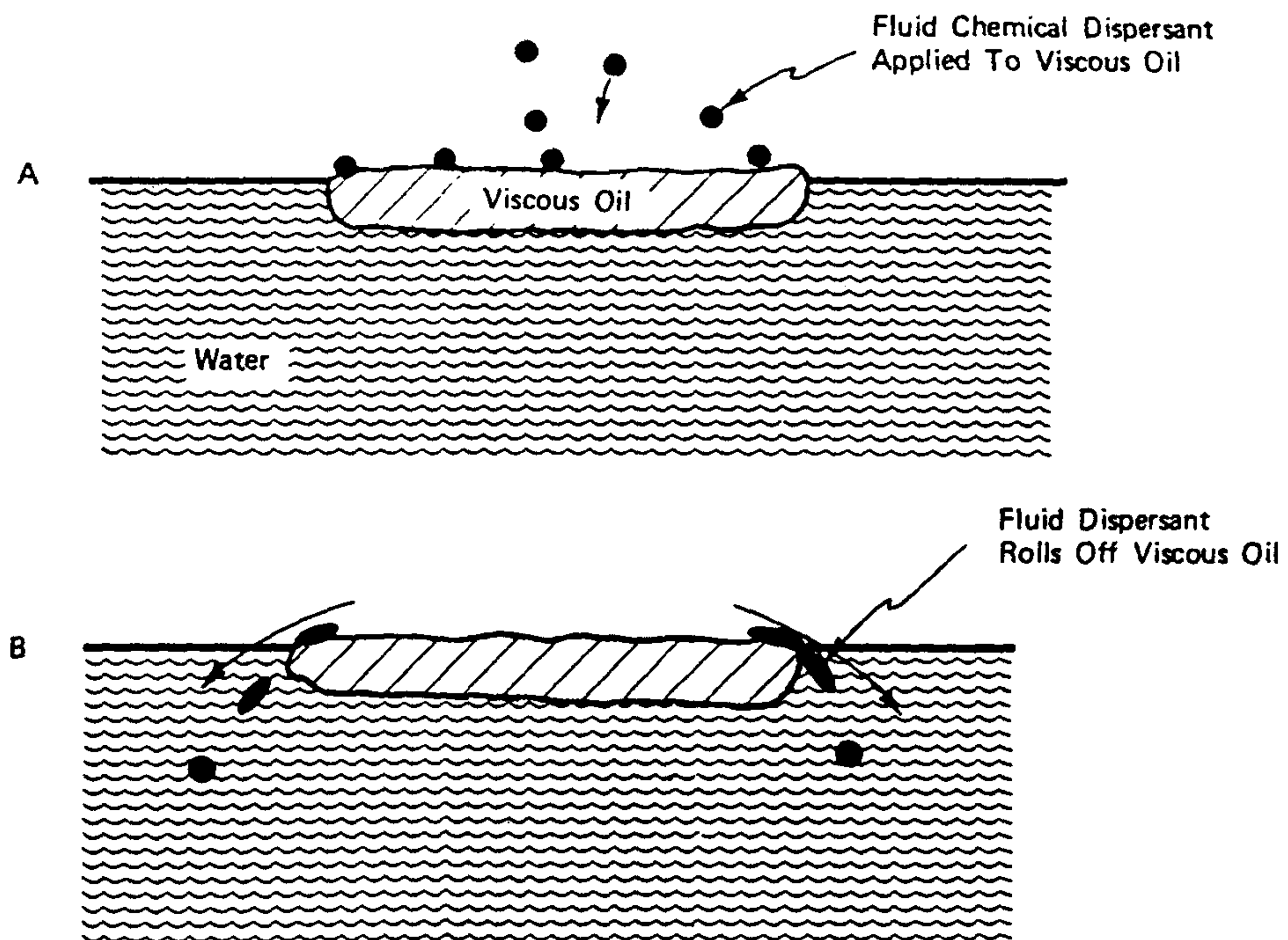


Fig. 2.5. Roll-off effect of fluid dispersant

35가지의 방법이 개발되었으나 전세계적으로 6가지 방법이 주로 사용되고 있다. 주로 수표면에 기름을 띄워놓고 유분산처리제를 적가한 후 에너지를 가하여 수중으로 분산된 기름의 양을 측정하는 방법을 사용하는데, 실험실에서 얻은 성능결과가 항상 현장에서 일치하는 것은 아니다(Clayton et al., 1992). 그러나 이러한 실험실내에서의 결과는 현장에서의 사용을 허가하기 위해서 제품을 승인하거나 검정하는데 주로 사용되고 있다.

실험실내에서 행해지는 여러 시험 방법들을 비교한 결과 결과가 반드시 일치하지 않는 경우가 많았는데 주로 기름의 종류가 달라지면 분산성능의 결과가 잘 일치하지 않았다(Fingas, 1990). 비록 실험실내의 성능 검사는 불량제품을 선별해 내기 위한 목적으로는 유용하지만 실험실내에서 얻은 결과는 실제 해상에서의 성능과는 잘 일치하지 않는 경우가 많다. 현장에서의 시험은 성능을 판별할 수 있는 좋은 방법이지만 그 결과는 정량적이기 보다는 정성적이다. 기름의 종류와 점도, 기름의 풍화정도, 유출사고의 특성, 해상 상태, 염분, 유분산처리제의 종류, 살포 방법 등이 현장에서 유분산처리제의 성능을 좌우하는 요인으로 작용할 수 있다. 따라서 유분산처리제의 성능을 평가하는 가장 좋은 방법은 사고현장에서 유출된 기름에 대해 성능시험을 실시하거나 형광측정기를 이용하여 분산정도를 파악하는 방법이다(Mackay and Wells, 1983; Nichols and Parker, 1985).

해상으로 수송되는 기름의 종류는 적게는 수백종에서 천여종에 달하며 기름 속에는 수천가지의 탄화수소가 포함되어 있기 때문에 분산 특성은 각각 다르게 마련이다.

가) 기름의 점도

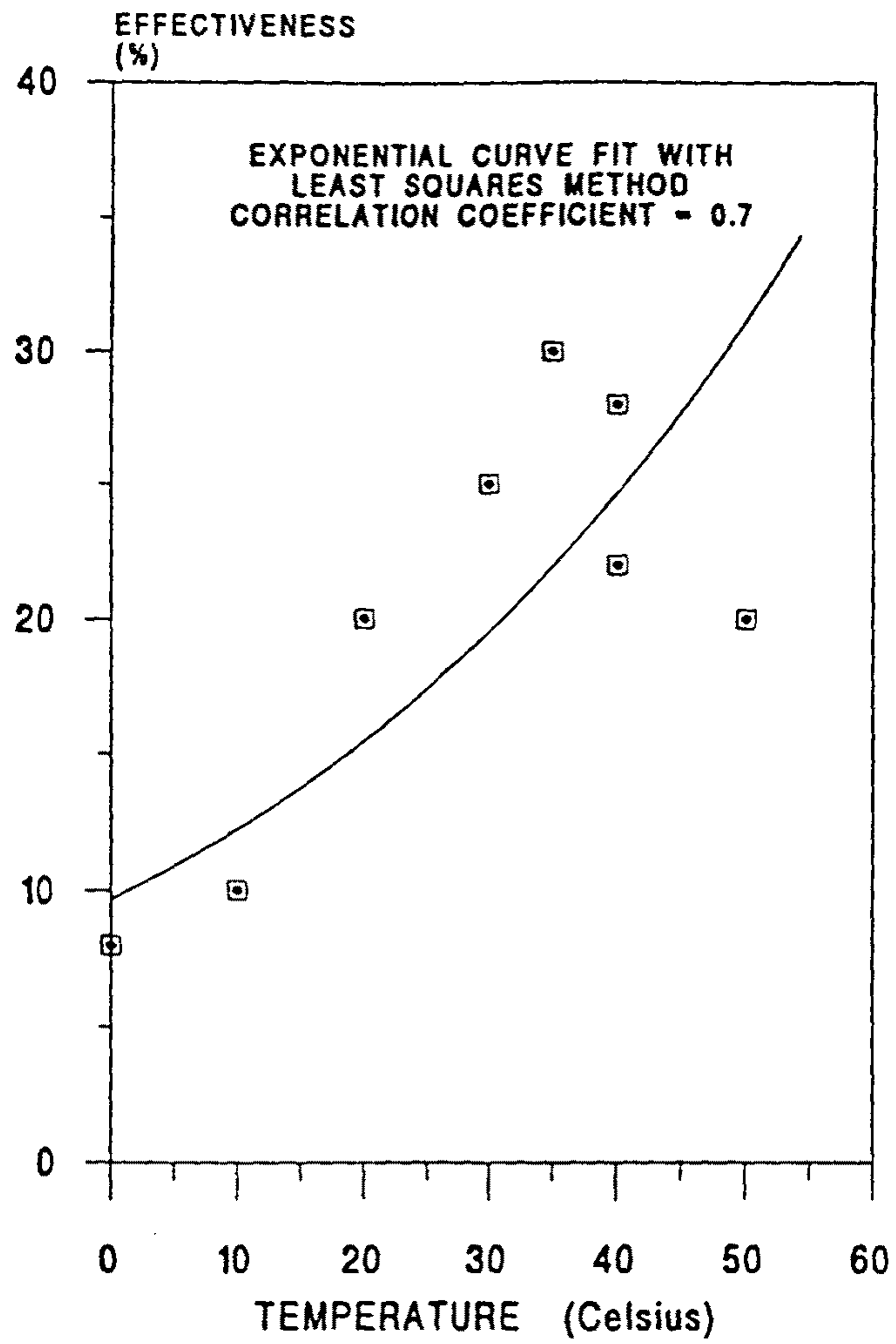


Fig. 2.6. Variation of dispersant effectiveness with temperature

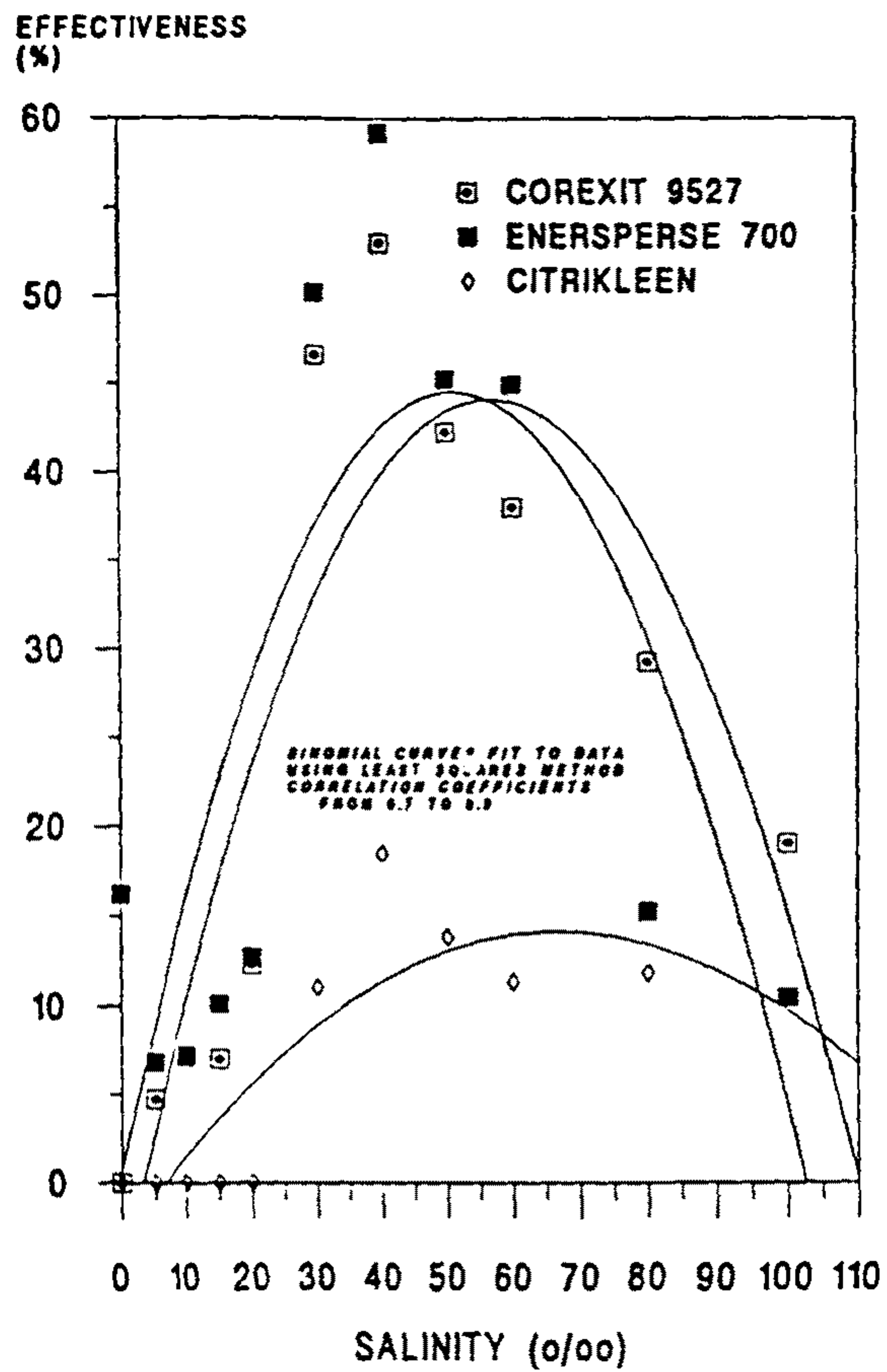


Fig. 2.7. Variation of dispersant effectiveness with salinity

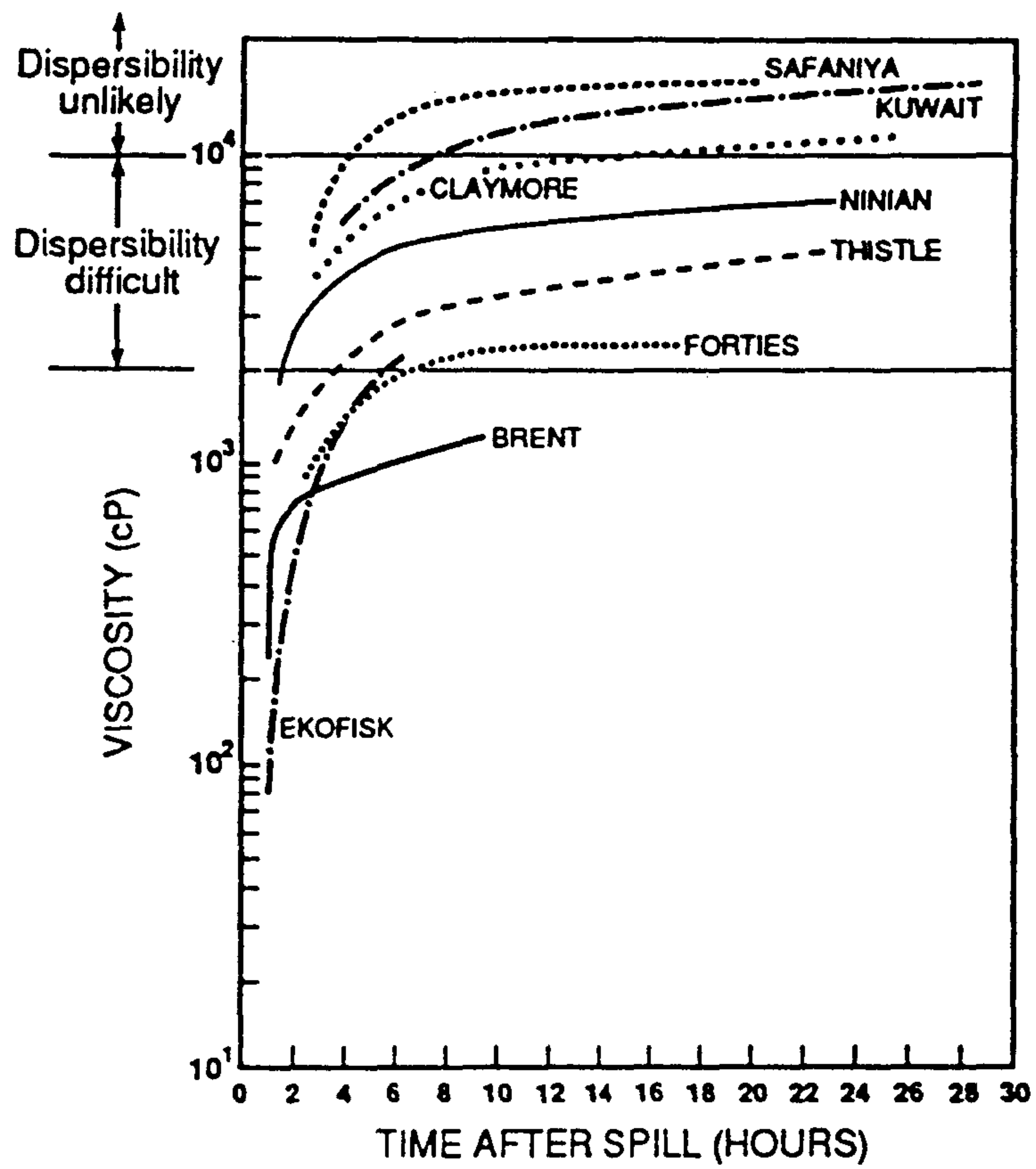


Fig. 2.8. Increase of viscosity if several crude oils with weathering

API gravity 값을 이용하여 분산 가능성을 예측할 수 있는데, 기름의 밀도가 감소함에 따라 API gravity는 다음과 같이 증가한다.

$$\text{API gravity} = 141.5 / \text{specific gravity} - 131.5$$

원유의 API gravity는 5 - 50 정도이며 API gravity가 5 이하인 기름은 잘 분산되지 않는 것으로 판단할 수 있다(Gilfillan, 1992). API gravity가 증가하면 유분산처리가 용이하다고 생각하면 좋다. 점도도 API gravity와는 역상관 관계를 가지므로 일반적으로 API gravity가 높을수록 점도는 낮다. 점도 그 자체만으로도 유분산 처리 효율을 어느정도 알 수 있다(Clayton et al., 1992). 2000 cSt 이하의 점도를 갖는 기름에 대해서는 유분산처리가 용이하지만 10000 cSt 이상의 기름에서는 분산이 거의 일어나지 않는다. 최근에 개발된 유분산처리제 중에는 10000 cSt 이상의 고점도 유류에도 효과적인 제품도 있다.

분산 성능은 기름의 조성과도 관련이 있다. 유분산처리제의 효능은 주로 기름 성분중 지방족(saturate) 탄화수소의 양과 밀접한 관련이 있다. 지방족 탄화수소의 양이 높을수록 분산이 잘되며 특히 탄소수가 19개 이하의 지방족 탄화수소가 많을수록 분산이 잘된다. 그러나 아스팔텐 함량이 증가할수록 수분 함유 기름에멀전(water-in-oil emulsion)의 형성 경향이 증가하므로 분산효율이 감소한다(Mackay and Zagorsky, 1982; Daling and Almas, 1988).

나) 기름의 풍화

유출된 후 24 - 48 시간 동안 기름은 상당한 변화를 겪게 되는데 이를 풍화(weathering)이라고 부른다. 기름의 풍화는 48시간 이후에도 계속 일어나지만 48시간 이내의 초기 변화가 매우 급격하다. 풍화에는 증발,

용해, 광산화, 에멀전 형성 등이 포함된다. 기름의 풍화과정을 좌우하는 주요 요인으로는 기름의 성분과 수온, 해상상태, 풍속 등의 환경조건을 들 수 있다. 유분산처리제의 성능은 기름의 풍화에 따라 급격히 감소할 수 있다. 심할 경우에는 2 - 4 시간 사이에 유분산처리제의 효과는 50%까지 감소하기도 한다(Mackay et al., 1980).

휘발성 성분이 증발되면 비휘발성 성분의 농도가 증가하고 기름의 밀도와 점도, 표면장력이 증가한다. 수용성이 큰 저분자량 탄화수소들은 수중으로 용해하거나 유막에서 쉽게 증발한다(Mackay et al., 1985). 48 시간에서 72시간 사이에 해상에 부유하는 기름 속에 함유된 나프탈렌 보다 가벼운 탄화수소들은 거의 전부 사라진다(Stiver and Mackay, 1980; Berner et al., 1990).

광산화(photooxidation)는 천천히 일어나므로 방제 의사결정과정에는 잘 고려되지 않는다. 그러나 왁스를 많이 함유하는 원유는 다른 원유보다 광산화에 의해 더 많은 영향을 받을 수 있다. 공기와 햇빛에 노출되면 수분함유 기름 에멀전의 생성 경향이 증가한다(Allen and Ferek, 1993).

무스(mousse)라 불리는 수분함유 기름 에멀전은 해상상태가 거칠수록 잘 형성된다. 무스가 생성되면 점도가 크게 증가되며 유분산처리제가 에멀전 속으로 침투하지 못하게 되므로 분산되기 어려워 진다(Nichols, 1980; Payne and Phillips, 1985, Mackay, 1987).

다) 유출사고의 특성

기름 유출사고의 특성에 따라 유막의 분산정도도 달라진다. 멕시코만의 Ixtoc 유정 폭발사고에서는 기름 수표면에 도달하기 전에 수중에서 높은 압력에서 빠져나오면서 에멀전화 되었기 때문에 분산시키기가 거의

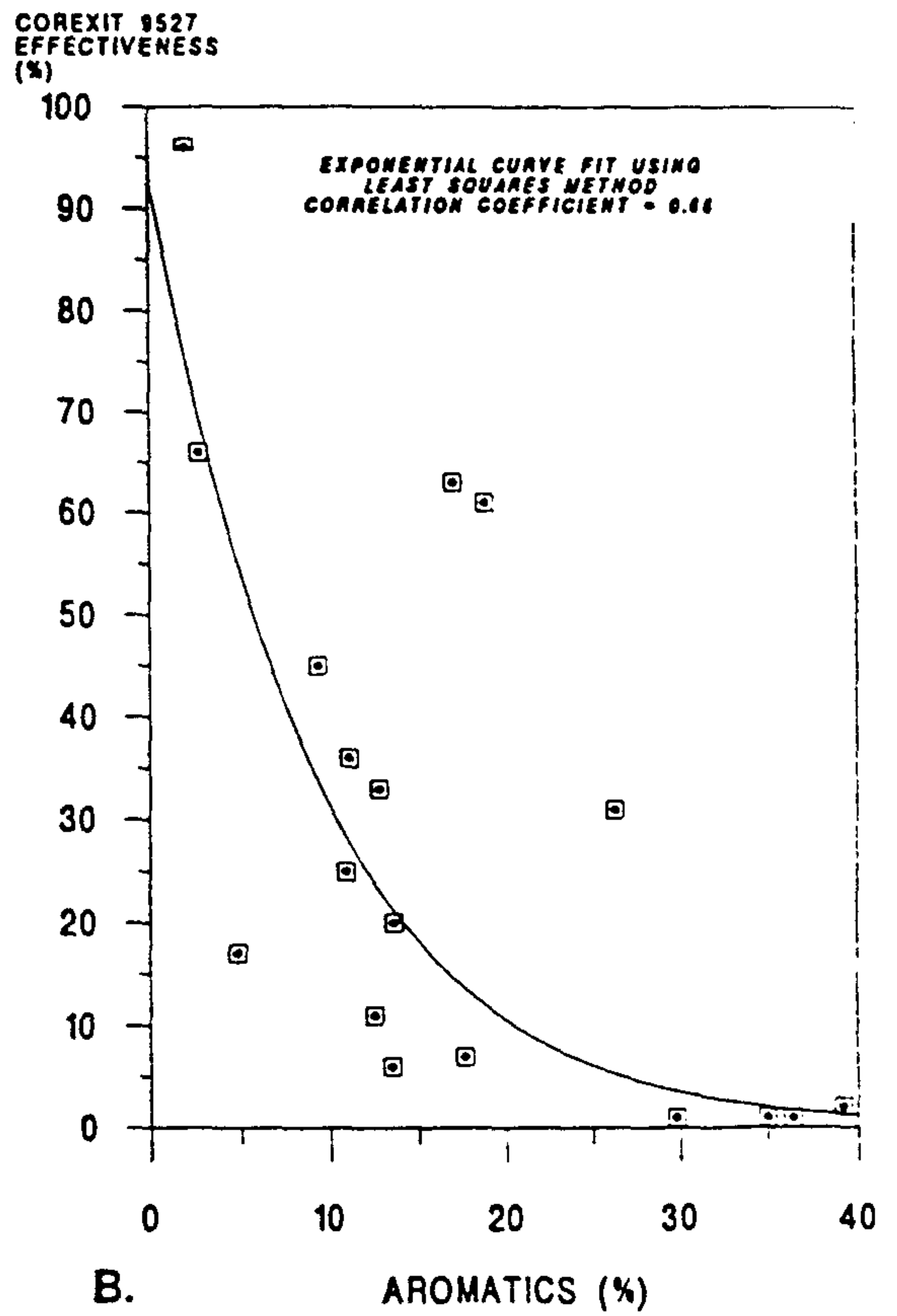
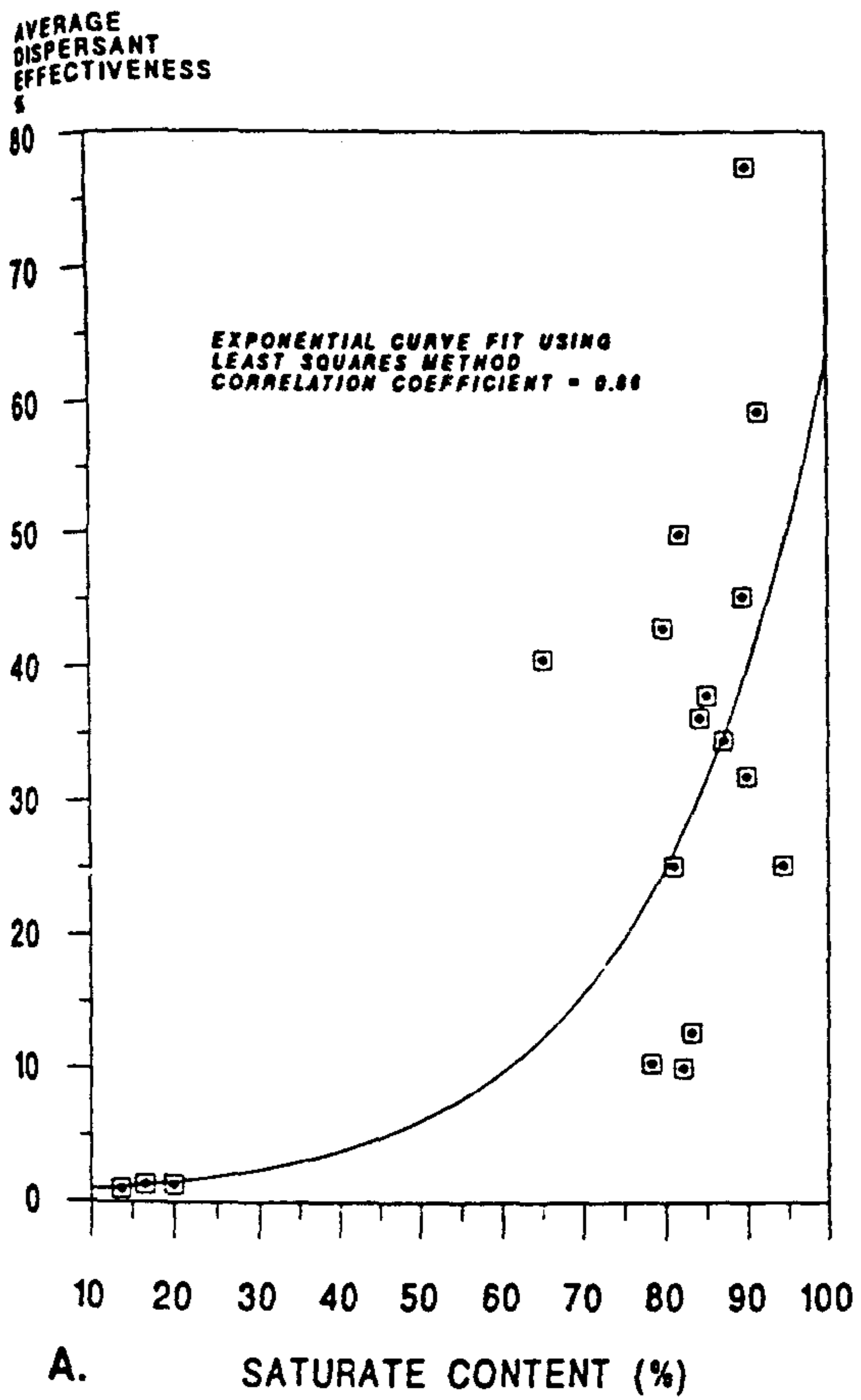


Fig. 2.9. Correlation of dispersant effectiveness with A) saturate fraction and B) aromatic content

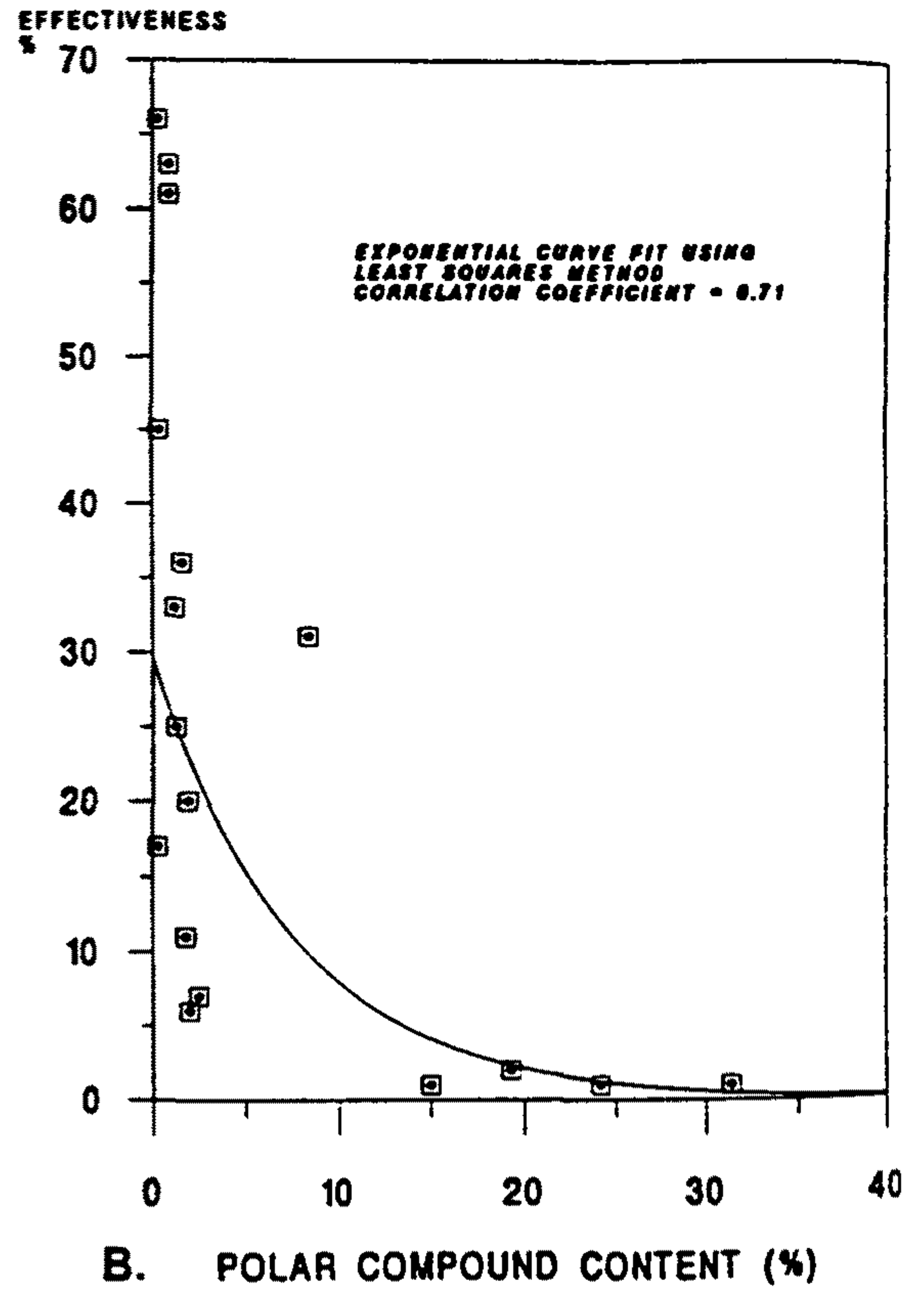
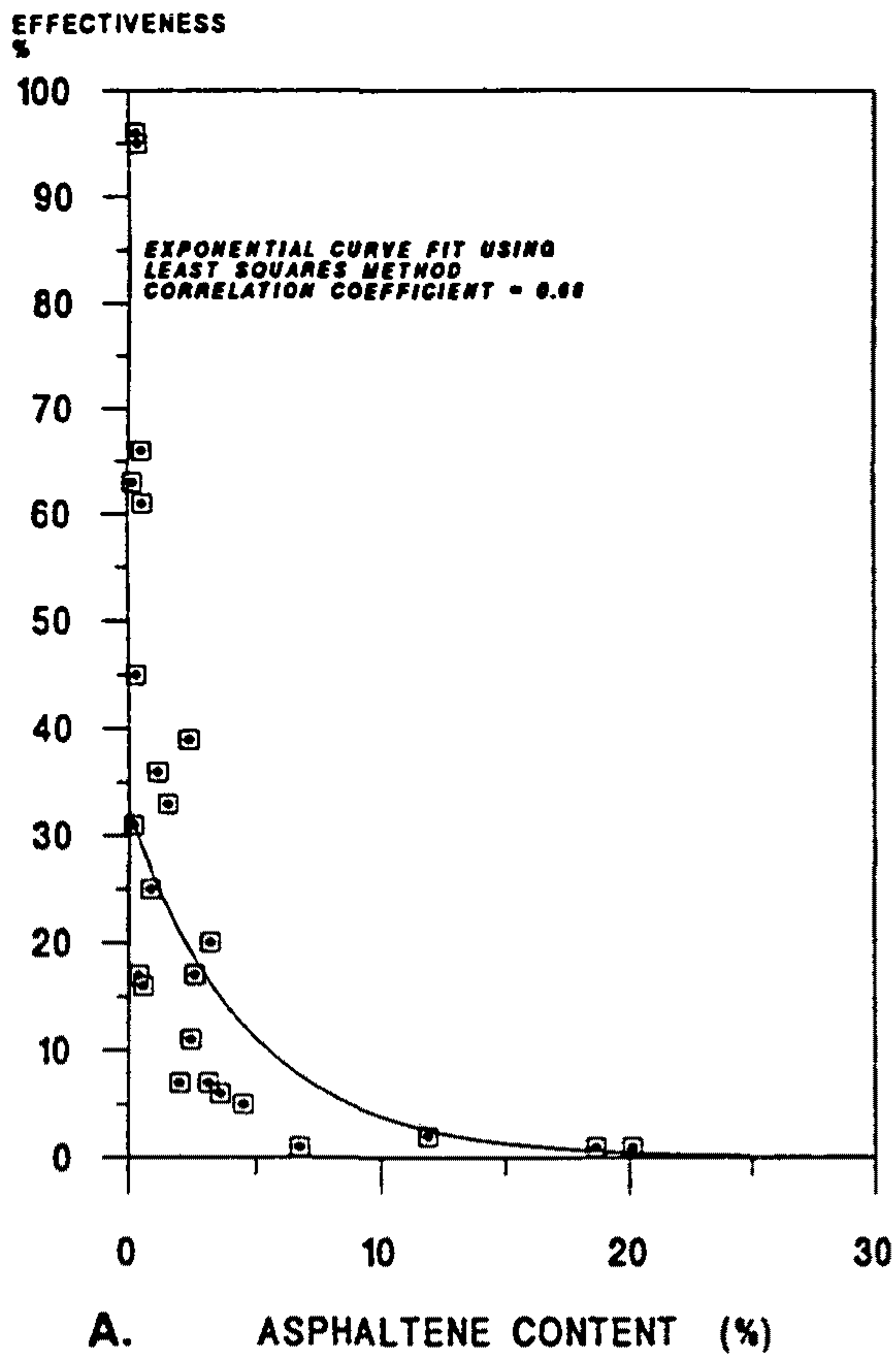


Fig. 2.10. Correlation of dispersant effectiveness with A) asphaltene content and B) polar compounds content

불가능한 상태였다. 이와같은 수중에서의 기름 유출사고시에는 유분산처리가 상당히 어려워진다.

화재가 발생할 경우에도 기름 속의 저분자 성분이 제거되므로 분산효과는 감소할 수 있다. 타고 남은 기름은 점도가 높아지며 분산이 용이한 성분들이 사라지기 때문이다.

라) 해상상태

해상에서의 자연적인 에너지는 기름을 작은 방울로 만들어 수중으로 분산시킨다. 유분산처리제를 살포할 때 바람이 심하게 불 경우에는 살포장치를 적절히 조절해야만 유막위에 정확히 뿌릴 수 있다. 바람이 심하면 파도가 높아 유막을 빨리 확산시키며 유분산처리제를 사용할 시간은 감소한다. 유분산처리제와 접촉하지 않고 자연적으로 분산된 기름방울은 크기가 크기 때문에 바람이 잦아지면 다시 표층으로 떠오른다.

Beaufort Wind Scale이 3일때 풍속은 7 내지 10 노트이며 Beaufort Wind Scale이 5 이상이면 자연분산이 충분하므로 유분산처리제를 살포하지 않아도 된다(Bates et al., 1984; Mackay et al., 1985).

기존 유분산처리제는 염분이 증가할수록 분산성능이 향상된다. 그러나 어떤 계면활성제들은 염분이 증가하면 용해도가 떨어지므로 조성에 따라 염분의 영향은 변화한다. 수온이 떨어지면 기름의 점도가 증가하므로 분산성능은 떨어진다고(NRC, 1989).

라) 유분산처리제의 종류

기존 유분산처리제의 조성은 15 - 75%가 비이온성 계면활성제이며 5 - 25%가 양이온 계면활성제로 되어 있다. 비이온성 계면활성제로는 oleic

acid 혹은 lauric acid의 sorbitan ester나 ethoxylated sorbitan ester이거나 oleic acid의 polyethylene glycol ester나 ethoxylated and propoxylated fatty alcohols, ethoxylated octylphenol인 것으로 알려져 있다(NRC, 1989). 양이온 계면활성제는 sodium dioctyl sulfosuccinate나 sodium ditridecanoyl sulfosuccinate이다. 또한 용제로는 수용성 hydroxy compounds나 탄화수소가 사용되고 있다. 방향족 탄화수소가 적은 케로젠을 사용할 경우 점도가 높은 기름에 쉽게 침투할 수 있다.

마) 살포방법

유분산처리제는 선박이나 항공기에서 살포되는데 어떤 경우에도 유막과 접촉하지 않으면 효과가 없다. 바람의 영향이 있을 경우 살포효율은 떨어지게 마련이다. 유분산처리제를 살포할 때 방울의 크기는 분산효율에 영향을 미친다. 적당히 혼합되려면 유분산처리제의 방울 크기는 유막의 두께와 비슷하거나 작아야만 한다. 방울의 크기가 크면 유막을 뚫고 지나가 버리게 되기 때문이다. 살포시 유분산처리제의 방울 크기는 점도, 휘발성, 밀도, 계면장력 등이 영향을 주게 된다(Fingas et al., 1992b). 살포장치는 적절한 방울 크기를 만들 수 있도록 물리적 성질과 부합하는 장치를 사용해야 한다(Lewis et al., 1985).

기름양에 대한 유분산처리제의 비율은 분산에 직접적인 영향을 미친다. 제조업자들은 일반적으로 유분산제와 기름의 비를 1:10 혹은 1:20으로 권장하고 있다. 유막이 두꺼우면 유분산제가 더 많이 살포되어야 하므로 면적당 일정한 속도로 살포된다면 실제 유막의 불균일성 때문에 효과도 일률적으로 나타나지는 않는다. 유분산제의 비율은 분산효율을 최적화하기 위하여 유막의 두께에 따라 변화시킬 필요가 있다.

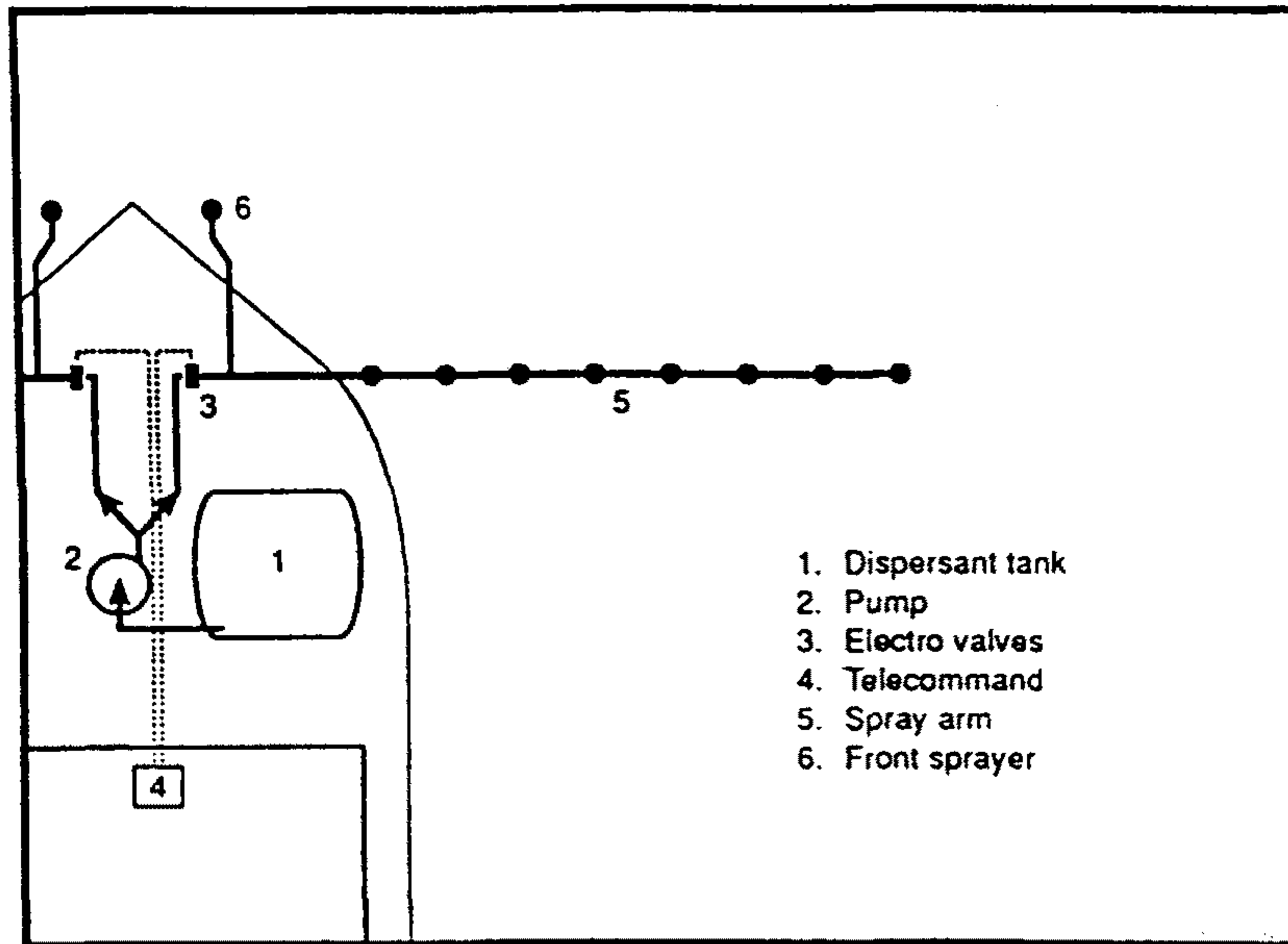


Fig. 2.11. Dispersant delivery system using a boom-mounted arrangement

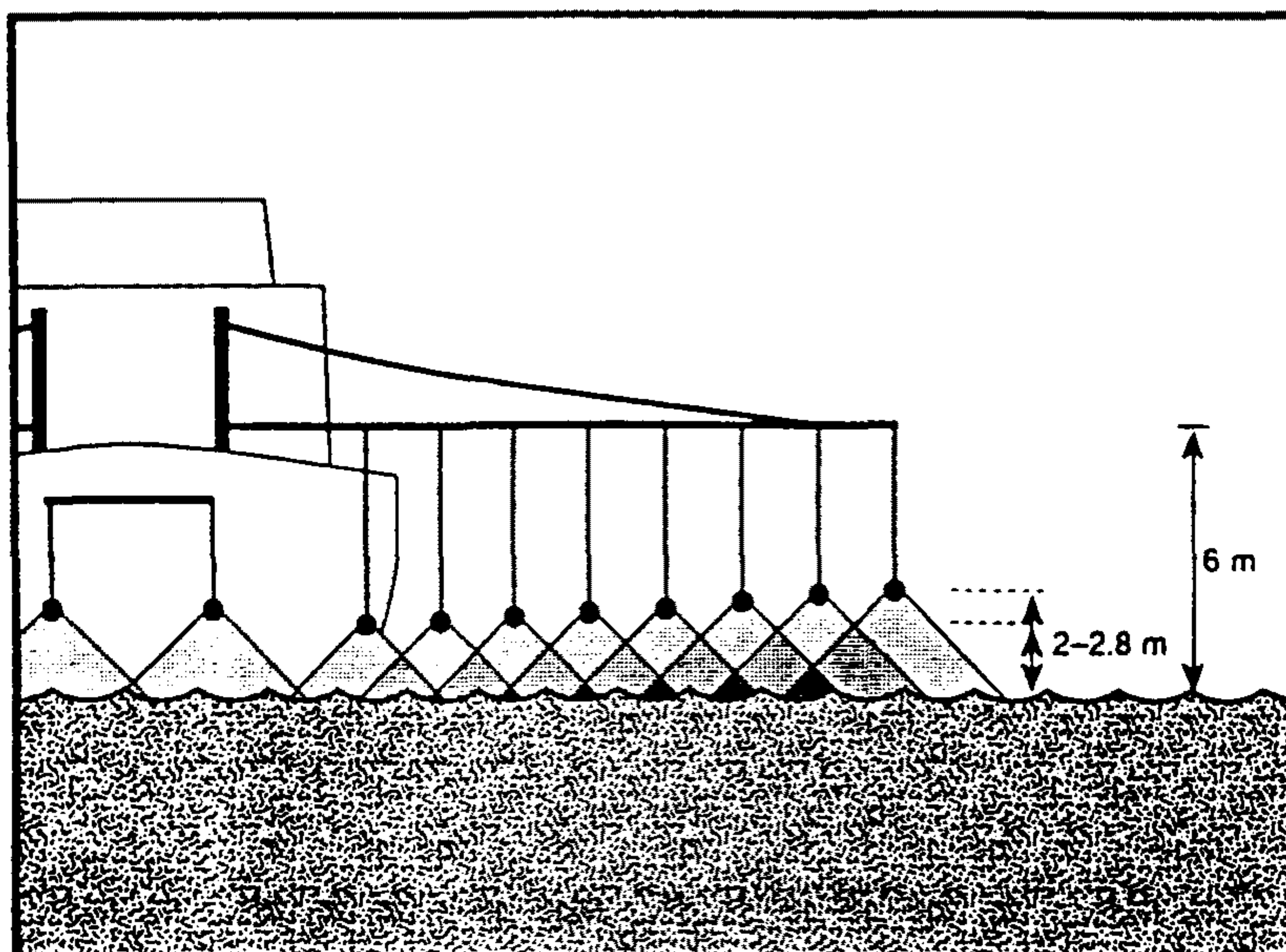


Fig. 2.12. Spray arm system with overlapping spray pattern

3. 유분산처리제의 살포기술

현장의 방제책임자가 어떠한 방법으로 유분산처리제를 살포할 것인지를 결정하는 것은 분산효율이나 환경적 측면에서의 여러가지 요인들을 고려하는 것보다는 쉬운 일이지만 유분산제를 살포한 후 혼합이 잘되지 않거나 잘못된 살포방법을 사용함으로써 그 효과가 크게 감소할 수 있으므로 신중히 결정되어야만 한다. 일단 유분산제를 사용하기로 결정하였다면 살포상의 기술적인 문제를 해결해야 하며 충분한 장비와 충분한 양의 유분산제를 정해진 시간내에 현장에서 확보해야만 한다(Lichtenthaler and Daling, 1985).

유분산처리제의 살포에 있어서 중요한 일반 원칙은 다음과 같다.

가) 유분산처리제를 희석하지 않고 살포하라.

선박에는 해수와 유분산제를 희석하는 장치가 설치되어 있는 경우가 많지만 사전에 해수와 희석할 경우 분산성능이 감소하므로 사전 희석을 하지 않은 것이 좋다.

나) 유분산처리제가 유막과 접촉하도록 살포하라.

유막 위에 살포되지 않고 해수 위에 떨어진 유분산제에는 효과가 없으며 설사 해수와 접촉한 후 기름막이 접근해도 효과가 없으므로 반드시 유막위에 살포되어야 한다.

다) 유막이 진행되는 앞부분, 즉 가장 유막이 두꺼운 부분에 유분산처리제를 살포하라.

유막이 진행되는 앞부분은 면적으로는 전체 유막에서 조그만 부분을 차지하지만 가장 유막이 두껍고 기름의 농도가 높다. 전체 유막 면적의 10%정도의 면적에 90%의 기름이 몰려 있는 경우를 흔히 발견할 수

있다(US EPA, 1993).

라) 유출사고 발생후 가능한 빠른 시간내에 유분산제를 살포하라.

유출후 시간이 경과함에 따라 분산이 잘 되지 않으므로 유분산제를 살포하기로 결정되었다면 가능한 한 빨리 처리하는 것이 유리하다.

마) 계속 누출되고 있다면 가능한 한 유출원과 가까운 곳에 유분산제를 살포하라.

풍화되기 이전의 유막이 두꺼운 상태에서의 기름처리가 분산 효과를 극대화할 수 있다(Daling and Brandivik, 1988).

바) 얇은 유막에는 유분산제를 살포하지 말라.

은빛 혹은 무지개 빛이 나면 유막의 두께가 0.005 mm 이하이라고 볼 수 있다. 얇은 유막은 자연분산될 수 있으며 유분산제의 방울이 유막을 뚫고 지나가 버리기 때문에 화학적인 분산효율이 매우 낮기 때문에 유분산제를 살포하지 않아도 된다.

사) 육안으로 유분산제의 성능을 관찰하라.

유분산처리제가 효과적으로 유막을 분산시키는지 살포중에 계속 관찰해야 한다. 육안으로 하는 관찰은 주관적일 수도 있지만 현장에서 가장 확실한 방법이다. 만약 유분산제를 살포한 후에도 유막이 사라지지 않는다면 방제방법 자체를 재평가 해보아야 한다.

아) 최적의 분산효율을 얻을 수 있도록 살포속도를 조정하라.

유분산제의 살포량은 기름의 종류, 풍화정도, 유막의 두께 등에 따라 조절되어야만 최적의 분산효율을 얻을 수 있다.

자) 유회수 작업 인근해역에서는 유분산처리제를 사용하지 말라.

유회수 작업이 수행중인 해역에 유분산제를 살포하면 회수작업 효율이 감소할 수 있다.

선박을 이용하여 유분산제를 살포할 경우에는 고도로 훈련된 방제팀이 아니더라도 쉽게 방제행위를 할 수 있으며, 선박의 크기에 따라 세밀하게 연안에서 작업이 가능하다. 그러나 선박은 이동속도에 한계가 있으며 유분산제를 살포하면서도 10 노트 이상의 속도를 낼 수 없다. 1척의 선박으로는 10 노트의 속도로 시간당 4000 m² 정도의 면적을 처리할 수 있으나 기름은 patch로 분포하므로 이동시간 때문에 처리효율은 훨씬 떨어지게 마련이다.

선박에서 유분산제를 살포하는데 필요한 장비는 저장탱크, 이송 펌프, 밸브, 살포분관 노즐 등인데, 선박의 크기나 재원에 관계없이 쉽게 조립하여 설치할 수 있어야 한다. 붐의 길이는 선박의 크기와 관련이 있는데, 3 - 12 m가 주로 쓰인다. 노즐은 붐에 직접 장착되어 있거나 가지에 달려 있는데 수면위 2 - 3 m에서 살포되어야 한다. 붐의 길이는 선박이 롤링을 할 때 노즐이 해수면에 닿지 않을 정도의 길이로 제한되어야 한다. 노즐에서는 방울의 지름 크기가 500 - 700 um 정도가 되도록 조절해야 한다.

짧은 시간내에 광범위한 지역에 유분산처리제를 살포하고자 한다면 항공살포가 더 바람직하다. 그러나 우리나라와 같이 항공기나 장비, 인력이 지원되지 못하는 상황에서는 제한이 많은 것도 사실이다. 특히 항공살포를 위해서는 전문 훈련을 받은 조종사와 승무원이 있어야 한다. 해상에서 유막이 불균일하게 분포하기 때문에 정확하게 유막위에 유처리제를 살포하기 위해서는 상당한 기술이 필요하다. 항공기를 지원하는 유처리제를 공급하는 기지의 역할도 매우 중요하며 철저한 사전계획이 필요하다.

EFFECTIVENESS %

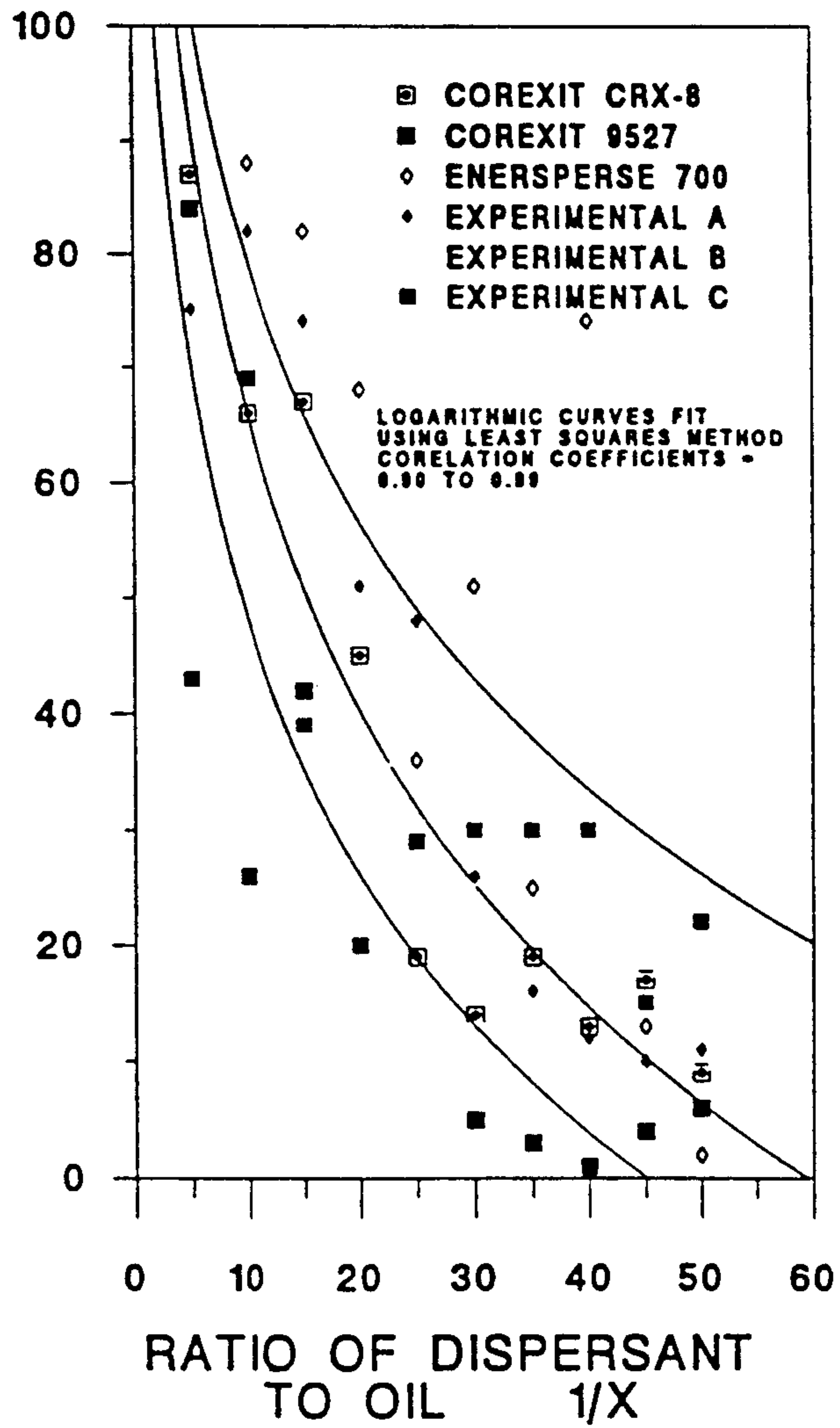


Fig. 2.13. Variation of dispersant effectiveness with dispersant quantity

Fingas 등(1991a)에 의하면 과거 15년 동안 유처리제의 성능에 대해 100회 이상의 현장 시험이 실시되었는데 결과는 매우 변화가 심했고 단지 25건의 유출에 대한 유처리제의 효율 추정치(%)만 보고 되었다. 평균 효율은 30%였고 효율 범위는 0-100% 였다. 대부분의 경우에 유처리제의 효율은 분산된 유막 아래의 수층(water column)의 기름 농도를 측정하여 결정하였다. 표층 유막의 넓이를 분산된 기름의 양을 계산하는데 사용하였는데 Fingas 등(1991a)은 이러한 접근 방식은 표층 유막이 수층의 분산된 기름 플룸(plume)과 위치 상관관계가 거의 없으므로 무의미하다고 주장하였다.

미국의 경우에 가장 기록이 잘된 대양에서의 현장 시험은 API에 의해 1978년 뉴저지와 1979년 캘리포니아에서 실시되었다(McAuliffe *et al.*, 1981). 캘리포니아에서 Prudhoe Bay의 원유를 유출시킨 직후에 항공기를 이용하여 Corexit 9527을 살포한 시험 결과를 보면 30분 이내에 분산된 기름의 수층 최고 농도는 수심 1미터에서 평균 41ppm이었고 수심 3미터에서 평균 10ppm이었는데 거의 40%에 가까운 기름이 수심 2미터이하의 상층 수층에 분산되었다. 1시간이 지난 후에는 분산된 플룸(plume)이 아래쪽으로의 섞임이 현저하여 수심 2미터이하에 31%, 2-4미터에 24%, 4-7.5미터에 29%의 기름이 분산되었다. 3시간이 지난 후에는 0-6미터층에서 최고 1-2ppm, 9미터층에서 0.5ppm의 기름이 측정되었다. 북해, 캐나다와 프랑스에서의 현장 시험도 비슷한 결과를 보였는데 최고 기름 농도가 상층에서 1-100ppm이었다(NRC, 1989).

이러한 현장 시험 결과는 Mackay와 Wells(1983)의 모델 계산과 큰 차이가 없는데 이들의 계산은 수심 10미터에서 최고 농도를 1ppm으로 예측하였다. 유처리제를 수심이 10미터 미만인 해역에서 사용하면 안된다는 일

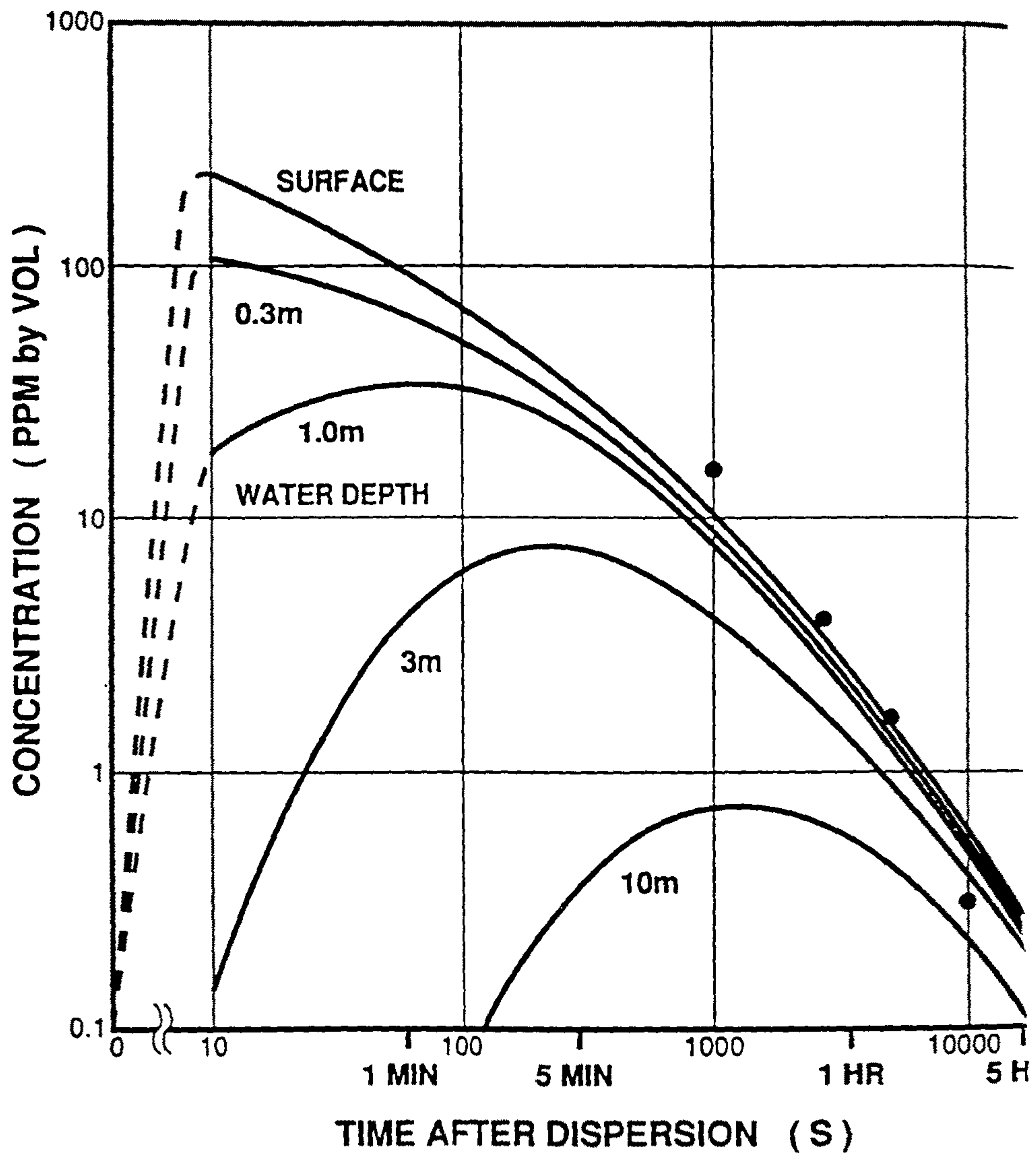


Fig. 2.14. Predicted concentrations of dispersed oil under a slick
0.15 mm thick for selected periods after dispersant application

반적인 규칙은 1ppm이 급성 독성의 문턱(threshold)이라는 가정에서 이보다 농도가 높으면 저서 생태계에 영향을 줄 수 있다는 데서 추론된 것이다.

4. 유처리제 살포 모니터링

미국내에서 유출유 처리를 위해 유처리제의 사용이 승인된 경우는 매우 적다. 1984년에 Farallon Islands 부근에서 Puerto Rican호에 화재가 발생하고 파손되어 유출사고가 일어난 긴급 상황이 있었다. 사고가 발생한 3일 후에 거의 2,000갤론의 Corexit 9527을 유막에 살포하였는데 악천후로 인하여 필수적인 수중 유류 모니터링 프로그램을 실시할 수 없어 유처리제의 효율은 육안 관찰로 대신하였다. 그러나 관찰자들은 얼마나 많은 양의 기름이 분산되었는지에 대해 일치된 의견을 보이지 않았는데 대부분이 0-30%로 추정하였다.

유처리제가 효과가 있는지 여부, 고도의 현장 모니터링을 하지 않고 분산되지 않은 유막이 수중의 생물에 미치는 영향이 무엇인지에 대해 의견의 일치를 본다는 것은 매우 어렵다. 그러나 유처리제의 효율을 최대화하기 위해 신속한 사용 승인이 필요한 긴급 상황에서 고도의 모니터링 프로그램을 어떻게 준비해야 하는지의 해답은 단지 변경이 가능한 세부 계획, 훈련된 인력과 많은 행운이 따라야 한다는 것이다.

미국 해양대기청(NOAA)은 1987년 캘리포니아 앞바다에서 일어난 Pac Baroness호와 1990년 텍사스의 Galveston에서 일어난 Mega Borg호 유출 사고시에 여러 가지 유처리제 모니터링 전략을 시험하였다. 그 모니터링 결과들은 Payne 등(1991a, b)에 요약되 있고 이때 얻어진 교훈들은 다음과 같다.

1) 지도, 관측, 시료채취를 하는 여러 종류의 항공기와 선박 사이에 원활한 의사소통이 이루어 져야만 한다.

2) 각각의 참여 연구진의 역할과 의무가 명시된 상세한 계획이 미리 개발돼 있어야 한다.

3) 비디오테이프와 35mm 사진이 기록하는데 사용되는데 비디오 카메라는 관측 헬리콥터의 앞쪽 끝에 장착을 하고 리모콘을 사용하여 조정을 한다. 항상 가능하다면 선박이나 다른 물체를 동시에 화면에 담아 참조하거나 규모를 아는데 사용한다.

4) 만일 수층의 시료를 채취할 필요가 있다면 연속 형광분석기 (continuous flow flourometer)를 사용하면 좋으나 분산된 기름 농도를 확인하기 위해서는 시료를 채취해야 한다.

5) 광범위한 해역에서 유막을 모니터링해야 한다면 SLAR과 IR/UV 리모트 센싱 기술을 사용하는 것이 좋다.

실제적으로는 많은 연구진들이 모니터링 프로그램에 수층 시료채취 부분을 포함시켜야되는지에 많은 의문을 제기하고 있다. 이는 단지 상황이 가장 좋을때라야 종합적인 해수 채취 프로그램을 제대로 수행할 수 있기 때문이다. 앞에 설명한 두 유출사고시에는 계속적으로 새로운 기름이 새어나오면서 유출이 계속 진행되었다. 미국 해양대기청의 연구시에는 모니터링 연구진은 1-3일간 준비를 할 수 있었으나 연구결과는 만족스럽지 못하였다. 최종적으로 유처리제 사용 승인을 저녁에 받고 그 다음날 동이 트자마자 해수 채취 프로그램을 중단하는 것이 어떻게 여겨질지는 누구나 상상할 수 있을 것 이다. 그러므로 고성능 비디오 및 사진 촬영 훈련과 전략에 집중하는 것이 더 나을 것이다.

제 4 절 유분산처리제의 승인 및 사용결정

1. 우리나라의 형식승인제도

우리나라 해양오염방지법에서는 규칙 제 39조에서 유처리제의 형식승인에 필요한 성능시험기준을 고시하고 있다. 성능시험기준에서는 인화점, 동점도, 유화율, 생분해도, 생물에 대한 독성 등을 정해놓고 이를 통과하는 제품에 대해서만 해상방제에 사용할 수 있도록 허가하고 있다. 생산 혹은 수입 업체가 환경부에 유처리제의 시험을 의뢰하면 유화시험검사소에서 성능을 검사하여 형식승인을 내어 주게 된다.

2. 미국의 검사제도

미국의 유류오염방지법(Oil Pollution Act of 1990: OPA 90)에서 규정한 국가 긴급계획(National Contingency Plan: NCP)에는 사용할 수 있는 유분산처리제를 시험에 의해 승인하여 NCP Product Schedule에 등재시켜 놓았다(Subpart of the NCP: 40 CFR 300.900). 300.915와 300.920에는 이 제품 목록에 등재하기 위한 요구자료와 과정을 규정하고 있는데, 새로 개정된 유분산처리제의 독성실험을 제조업자의 비용으로 인증받은 실험실에서 실시해야 한다(US EPA, 1993).

실험결과의 원자료와 요약결과는 환경청에 제출되고 자료가 완전하고 특정한 시험과정을 따랐다는 것이 확인되면 환경청은 리스트에 추가시키게 된다. 그러나 이 리스트에 등재되었다는 것은 자료의 제출의무가 만족되었다는 것일 뿐, 환경청이 유출사고시에 이의 사용을 권고하거나 보장하는 것은 아니다. 즉 리스트에 등재되었다고 해서 환경청이 제품의 안정성이나 성능을 보장하는 것이 아니다. 단지 표준화된 시험방법을 만든 목적은 방제책임자가 독성과 성능 및 특성을 제품간에 비교할 수 있도록

자료를 제공하는데 있다.

개정된 유분산처리제의 표준 독성실험법에서는 어류로서 mummichog (*Fundulus heteroclitus*)와 무척추동물로 brine shrimp (*Artemia salina*)를 사용하고 있다. 유분산처리제의 반치사농도는 기름의 반치사농도와 두가지의 혼합물의 반치사농도와 비교될 수 있다. 현재 분산성능에 대한 기준은 없지만 환경청은 분산성능기준을 만들 것을 고려하고 있다 (US EPA, 1993).

미국에서는 유분산처리제의 사용을 위해서는 사전계획을 세워 승인을 받아야 한다. 유분산처리제의 사용 승인을 얻기 위한 과정은 지역긴급계획상에 명시되어 있다. 지역 방제팀은 사전에 특정 유분산제와 기름 종류에 따라 허가를 받은 계획서를 만들어야 한다. 만약 사전에 계획을 통해 승인을 득하지 않았을 경우 방제책임자는 Product Schedule상의 제품을 사용할 때 환경청과 지역방제팀의 대표자와 함께 상무성과 내무부의 자문을 받아 이의 사용을 허가할 수 있게 되어 있다. 지역 방제팀에서 이를 승인해 주려면 적어도 6시간 이상의 시간이 소요되므로 방제실무에서는 귀중한 시간이 허비될 수 있다. 유처리제의 사전 사용승인계획에는 최소한 다음과 같은 정보가 포함되어야 하도록 되어 있다.

- 해당 지역에 수송되는 기름의 종류와 양
- 해당 지역에 수송되는 기름의 분산가능성에 대한 토의
- 유출사고가 발생했을 경우 피해를 입을 수 있는 환경민감지역
- 해당 지역의 어류와 야생동물의 계절적 서식처에 관한 정보
- 유분산제의 사용결정 이전에 수집되어야 할 정보의 내용

(유출상황 및 기름의 종류, 유출유의 특성, 기상조건 및 확산경로)

- 가용한 유분산처리제
- 유분산처리제를 살포하는데 필요한 장비 내역
- 유분산처리제 살포지역에서 행해져야할 모니터링 내용

여 백

제 3 장

농축형 유출유 분산처리제의 성분개발

여 백

제 3 장 농축형 유출유 분산처리제의 성분개발

제 1 절 서 언

농축형 분산처리제는 일반형 처리제의 10% 양만으로도 충분한 분산효과를 거둘 수 있으며 자체 독성이 낮은 특성이 있을 뿐만 아니라 점성이 높은 유류에도 분산 효과가 우수하다. 또한 농축형이기 때문에 항공방제 등에 용이하며 방제비용을 크게 절감할 수 있는 잇점을 가지고 있다. 국내에서는 농축형에 대한 별도의 기준이 없었던 법제도상의 문제점을 해결하기 위해 1994년 6월에 개정된 해양오염방지 자재 약재의 형식승인을 위한 성능시험 및 검정기준에서 농축형 분산제의 형식승인을 별도로 마련하였으나 1개 수입제품만이 형식승인을 받았을 뿐 아직까지 국내 제품은 개발되지 못하고 있는 실정이다.

농축형 유분산 처리제의 성분개발에 있어서 기존 일반형 처리제보다 10배이상의 효과를 내기 위해서는 계면활성제의 종류와 조성을 특수하게 개발하여야 하며, 동시에 독성이 증가하지 않도록 성분을 선택해야 한다. 농축형 유분산 처리제는 일반형 처리제와는 달리 고농도의 계면활성제를 용제에 용해시켜야 하며 기름의 증속으로 신속히 침투하여 분산시켜야 하므로 성분개발이 대단히 까다롭다. 특히 유적의 크기를 최소화하고 분산과 유화의 비가 적절히 유지되려면 조성성분간의 배합비가 최적으로 조정되어야 한다. 또한 고농도의 계면활성제로 인한 독성의 증가를 억제해야 하므로 독성이 낮으면서도 유화율을 극대화시킬 수 있는 계면활성제의 선택이 가장 어려운 문제라고 할 수 있다.

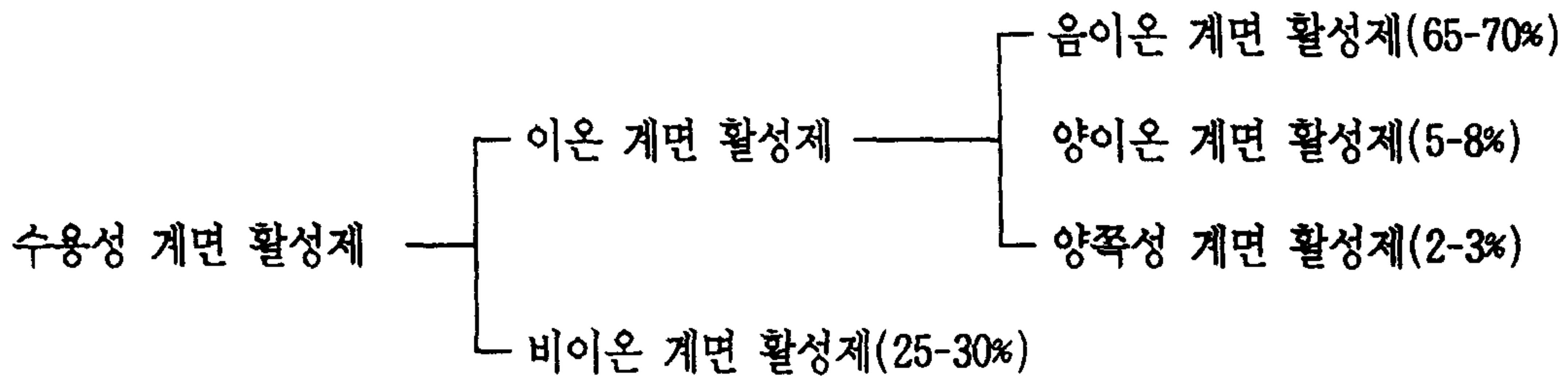
본 연구에서는 계면활성제 생산업체로부터 비이온성 및 양이온 계면활

성제를 종류별로 입수하여 적정 배합배율로 배합하여 시제품을 제작하고 우선 성능검사를 통해 스크리닝하는 방법을 사용하고자 한다. 1차로 스크리닝 된 시제품들은 다시 세부적으로 여러가지 분산성능 시험법을 사용하여 외국제품과 비교 분석하고 조성비를 정밀하게 조정하여 최적화하되 형식승인 시험법에 근거하여 독성실험을 실시함으로써 독성수준을 최소화하는 성분을 개발하고자 한다.

제 2 절 계면활성제의 선정

1. 계면 활성제의 종류

비누에서 출발하여 발달한 계면 활성제는 화학적으로 이온 계면 활성제와 비이온 계면 활성제로 구분된다. 이온 계면 활성제는 수용액에서 해리하여 이온 혹은 이온 미셀(ionic micelle)을 형성하여 계면 활성을 나타내는데 반해 비이온 계면 활성제는 수용액에서 해리되는 작용기(functional group)가 없음에도 불구하고 계면 활성 작용을 하는 것으로 화학적으로는 완전한 중성체이다. 이온 계면 활성제는 계면 활성 현상을 보이는 이온이 양이온이거나 음이온인데, 경우에 따라서는 두 이온성을 모두 띠는 양쪽성일 경우도 있다. 따라서 이온 계면 활성제는 양이온 계면 활성제, 음이온 계면 활성제와 양쪽성 계면 활성제의 세 종류로 구분된다. 이외에도 생산량이 매우 적으나 유분산제의 재료로 쓰이는 유용성(油溶性) 계면 활성제가 있다.



모든 계면 활성제는 계면 활성제의 본체를 형성하는 기본(basic substance)과 기본을 용매에 녹게 해 주는 원자단(solubilizing group)을 갖고 있다. 기본은 곧은 사슬 혹은 곁사슬 분자를 갖는 탄소사슬 혹은 이런 종류의 원자단이 혼합되어 있거나 혹은 고리형 화합물 등 여러 종류가 있으나 모두 기름 성분에는 잘 용해되지만 물에 잘 녹지 않는 비교적 큰 원자단으로 구성되는데 이것을 소수기(hydrophobic group) 혹은 친유기(liphophilic group)라고 한다. 이러한 원자단으로 구성된 계면 활성제는 물에 녹지 않으므로 이 소수기를 수용성으로 만들기 위해서는 친수기(hydrophilic group) 혹은 소유기(lipophobic group)가 결합되어야 한다. 계면 활성제의 소수기는 사슬상, 고리상, 헤테로 고리상 등 그 종류가 매우 많다. 그러나 가장 널리 쓰이는 것은 C_8-C_{18} 의 곧은 사슬(파라핀 사슬) 혹은 곁사슬(이소파라핀 사슬)을 갖는 탄화수소기인데 통상 알킬기(alkyl) 혹은 이소알킬기(isoalkyl)로 불리는 소수기 이다. 그러나 ABS나 NekaI과 같이 벤젠고리나 나프탈렌고리를 갖는 것도 있으며 소수기 안에 에테르, 에스테르, 산아미드, 유황 등 기타 복잡한 고리형 화합물을 함유하는 예도 많다. 또한 친수기에도 여러 가지 종류가 있는데 그중 많이 쓰이는 것들의 친수성이 강한 순서에서 약한 순서로 정리하면 다음과 같다.

1. 카르복시산(-COONa 혹은 기타 가용성염)
2. 술폰산(-SO₃Na 혹은 기타 가용성염)
3. 황산에스테르나트륨(-OSO₃Na 혹은 기타 가용성염)
4. 히드록시기(-OH) (-ONa 혹은 기타 가용성염)
5. 에테르 결합(-O-)
6. 아민기(-NH₂, =NH, ≡N)(HCl 혹은 기타 산성염)
7. 산아미드기(-CONH₂)
8. 카르복시산에스테르(-COOR)
9. 할로젠기(-Cl)
10. 불포화 결합(-CH=CH-)

계면 활성제의 대부분은 그 수용액이 음이온 활성을 띠든지 혹은 양이온 활성을 갖든지해서 이온화하여 계면 활성을 주는데, 수용액중에서 전혀 이온화하지 않고 계면 활성을 가진 일군의 계면 활성제를 총칭하여 비이온계면 활성제(nonionic surface active agents)라고 한다.

비이온계면 활성제의 공통적인 특징은 친수기로서 이온화한 원자단을 갖지 않는 계면 활성제의 일종으로서 소수기를 물에 녹이기 위해서는 대개 -OH기를 갖거나 혹은 비교적 친수성은 적지만 분자내에 에스테르(-COO-), 산아미드(-CONH-), 에테르(-O-) 결합을 가지고 있다. 비이온계면 활성제로서는 I.G.에서 개발한 폴리에틸렌글리콜 축합형 제품이 가장 널리 쓰이고 있는데, 최근에는 이것 이외의 구조가 복잡한 여러 종류의 계면 활성제가 개발되어 비이온계면 활성제의 중요성을 더해주고 있다.

이온계면 활성제가 갖는 여러 가지 결점과는 달리 비이온계면 활성제

는 어느 것이나 혼용이 가능한 이점이 있고 친수기와 소수기의 조합에 의해 임의의 성질을 갖는 제품을 만들 수 있는 장점이 있다.

비이온 계면 활성제는 친수기의 구조에 따라 다음과 같이 크게 두가지로 분류할 수 있다.

1. 폴리옥시 화합물(폴리올)의 지방산 에스테르
2. 폴리에틸렌옥사이드 축합물

폴리옥시 화합물의 지방산 에스테르는 비이온 계면 활성제로는 역사가 오래됐으나 현재 쓰이는 비이온 계면 활성제는 폴리옥시에틸렌 즉 폴리옥시에틸렌옥사이드 축합물 쪽이 안정성이 양호하여 용도가 다양하다.

가) 폴리옥시 화합물의 지방산 에스테르형 계면 활성제

OH기 3개를 갖는 글리세린을 지방산으로 완전하게 에스테르화하면 유지를 생성하는데 유지는 물에 녹지 않는다. 그런데 글리세린속에 OH기를 1-2개 남긴 모노에스테르 혹은 디에스테르로 만들면 친수성이 나타나게 되지만 물에 완전히 용해되지는 않는다. 원칙적으로 OH기는 친수성의 원자단이며 그 수가 증가할수록 물에 대한 용해도가 커진다. 이와 같은 원리에서 OH기를 많이 함유한 다가 알코올, 당류 등을 지방산에서 부분적으로 에스테르화하면 에스테르형의 비이온 계면 활성제의 일군이 얻어진다. 그래서 OH기를 여럿 갖는 화합물 즉 폴리올로서는 글리세린, 폴리글리세린, 펜타에리트리톨, 소르비탄, 만니탄 등이 가장 많이 사용되고 최근에는 사탕 또는 그외의 당류등도 연구되고 있다.

글리콜에는 OH기가 2개 있으므로 그중 1개를 지방산으로 에스테르

화하여 비이온 계면 활성제를 만드는 것이 가능한데 이것만으로는 친수성이 충분하지 않아 디글리콜, 트리글리콜, 테트라글리콜 등과 다수 축합시켜서 친수성을 준다. 그러나 이 경우에는 엄밀한 의미에 있어서 폴리에테르 에스테르형이라고 해야 할 것이며 폴리옥시형 화합물이라고는 할 수 없다. 이를테면 글리콜 혹은 에틸렌옥사이드가 아무리 중합해도 최후의 제품에는 OH기가 반드시 양단에 2개 존재할 뿐이다. 이와 같은 축합물을 지방산 혹은 알코올, 페놀, 그리고 그외의 다른 활성 수소를 갖는 소수기와 축합시킨 것이 소위 폴리에틸렌옥사이드 축합형 계면 활성제(N=6-12)이다. 글리세린은 글리콜과 같이 축합하면 디글리세린, 트리글리세린, 등을 생성하는데 실제적으로는 폴리에틸렌옥사이드의 경우와 같이 글리세린을 10-20개 혹은 그 이상 축합시킨 것같은 구조를 갖는 물질은 현재 사용되지 않고 대부분 디글리세린 혹은 트리글리세린 정도의 것이 많이 쓰여지고 있다. 이 폴리글리세린의 경우에는 글리세린기 1개에 대해 적어도 1개의 OH기가 유리 상태로 잔존하고 있다. 따라서 글리세린의 경우에는 OH기가 3개, 디글리세린의 경우에는 4개, 트리글리세린의 경우에는 5개가 잔존하고 있으므로 분명히 에테르 결합을 갖는 폴리옥시형 화합물이다.

펜타에리트리톨 및 헥시톨에는 각각 OH기가 4개 혹은 6개 결합하고 헥시톨이 고리화된 헥시탄으로 되어도 5개의 OH기가 잔류하고 있는데 OH기가 감소하면 그 알킬 유도체 즉 그것에서 합성된 계면 활성제의 물에 대한 용해도는 감소하게 된다. 이와 같은 의미에서 Atlas Powder Co의 Span형 계면 활성제는 다시 폴리에틸렌옥사이드를 축합시켜 Tween형으로 하여 친수성을 증가시키고 있다.

Table 3.1. Classification of fatty acid ester surfactant of polyoxy compounds

폴리옥시 화합물의 지방산 에스테르형 계면 활성제	대표적 제품
N-1 지방산의 글리세린 에스테르	Emcol RH, Aldo 33
N-2 지방산의 글리콜 에스테르	Emcol MS, Aldo 250
N-3 지방산의 펜타에리트리톨에스테르	Pentamull 126
N-4 지방산의 자당 에스테르	Sugar-ester
N-5 지방산의 소르비탄 및 만니탄 에스테르	Span, 40, 60, 80, G-1164, 1165

나) 폴리에틸렌옥사이드 축합형 계면 활성제

고급 지방산(R-COOH), 고급 알코올(R-OH), 고급 알킬아민(R-NH₂), 산아미드(R-CO-NH₂), 고급 알킬메르캡탄(R-SH), 페놀(Ph-OH) 류 등과 같이 활성 수소원자를 함유하는 물질과 에틸렌 옥사이드는 곧 축합하여 에테르알코올(R-O-CH₂-CH₂-OH)과 유사한 화합물을 생성하는데 축합과정에서 새로 생성된 OH기와 에틸렌옥사이드가 다시 축합을 반복하므로써 폴리에틸렌옥사이드 축합물을 생성한다.

이와같이 에틸렌옥사이드를 축합시켜 친수성을 부여한 계면 활성제는 친수기로서 말단에 1개의 OH기와 다수의 -CH₂-O-CH₂- 결합을 가진 것으로 일반적으로 폴리에틸렌옥사이드 축합형 계면 활성제라 하여 현재 공업적으로 중요한 제품을 다수 포함하고 있는 일군의 계면 활성제이다. 또 폴리에틸렌옥사이드 축합형 계면 활성제를 다음과 같은 명칭으로 부르는 경우도 있다.

폴리알코올에스테르형 계면 활성제
 폴리글리콜에스테르형 계면 활성제
 폴리알킬에스테르형 계면 활성제
 폴리알킬렌에스테르형 계면 활성제
 폴리에틸렌에스테르형 계면 활성제
 폴리에틸렌글리콜에스테르형 계면 활성제
 폴리옥시에틸렌형 계면 활성제

이 계통의 계면 활성제는 2차 세계 대전전에 I.G.에서 Igepal, Leonil, Emulphor, Peregol 등의 명칭으로 수십 종의 제품을 시판하였다. 전후 미국에서 에틸렌옥사이드가 공업적으로 다량으로 생산되었고 또 Carbide and Carbon Chem. Corp. 에서 이 계통의 계면 활성제의 다량 합성하여 급속히 발전하였다. 내산성, 내경수성, 내염류 용액에 대해서도 충분하고 일반적으로 다른 계통의 비이온 계면 활성제에 보인 정도의 세정력, 침투력, 기포력을 가지며 유화력, 분산력은 다른 계면 활성제에서는 도저히 얻을 수 없는 특징이 있으므로 가장 장래성이 있는 부류에 속하는 계면 활성제이다. 그 구성은 소수기 모체에 의해 구분된다.

폴리에틸렌옥사이드 축합형 계면 활성제의 합성 원리는 활성 수소를 가진 산, 알코올, 티오알코올, 산아미드, 페놀 등에 에틸렌옥사이드를 직접 반응시켜 글리콜의 분자수를 잠차 증가시키는 방법과 미리 에틸렌옥사이드를 일정 분자수 중합시켜 놓고 이것을 에스테르화 혹은 에테르화 하는 방법이 있는데 대부분은 전자 쪽이 공업적으로 이용된다. 또 에틸렌옥사이드만을 중합시킨 제품은 통상 그 평균 분자량에 따라 액상 폴리에틸렌옥사이드(liquid polyethylene oxide) 200, 300, 400, 600 등으로 불리며 1000 이상의 평균 분자량을 가진 것은 Carbowax-1000, 15000, 4000, 6000 등과 같이

숫자로 나타내고 있다.

Table 3.2. Classification of polyethylene oxide surfactants

폴리에틸렌옥사이드 축합형 계면 활성제	대표적 제품
N-6 고급 알코올 축합물	Emulphor O, Peregol C
N-7 고급 지방산 축합물	Nonisol, Myrj-45
N-8 고급 알킬아민 축합물	
N-9 고급 지방산아미드 축합물	
N-10 고급 알킬메르캅탄 축합물	Crefak 1300
N-11 알킬페놀 축합물	Igepal B, Triton X-200
N-12 폴리프로필렌옥사이드 축합물	Pluronics

폴리에틸렌옥사이드 축합형의 비이온 계면 활성제는 다음과 같은 특징이 있다.

1. 이 계면 활성제는 완전 중성이므로 음이온 계면 활성제 및 양이온 계면 활성제와 임의로 공용할 수 있다.
2. 이 계면 활성제는 대부분 매우 순수하게 합성되어 염류 등의 혼입이 없는 것이 이점이다.
3. 축합 에틸렌옥사이드의 몰(mol)수에 따라 기포성, 침투성, 습윤성, 유화성, 분산성, 가용화성 등이 연속적으로 변화되는 이점이 있는데 일반적으로 에틸렌옥사이드의 축합 몰수가 적은 것은 유용성, 축합 몰수가 많은 것은 수용성으로 되며 이것은 소수기의 종류에도 좌우된다.

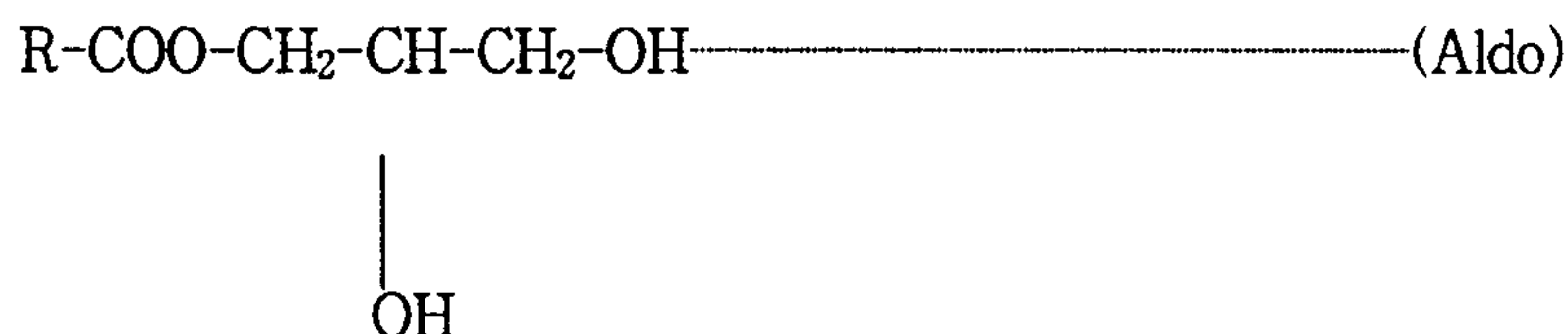
4. 이 계통의 계면 활성제는 원칙적으로 온도가 높은 쪽이 용해성이 적으므로 투명 용액을 가열하면 그 종류의 농도에 따라 일정 온도에서 혼탁해 지는데 이것은 염류, 불순물, 다른 종류의 계면 활성제의 공존 등으로 혼탁 온도, 즉 흐림점이 달라진다.

5. 산, 알칼리 염류 등에 영향이 적은 것이 특징이며 비교적 낮은 농도에서도 계면 활성이 좋으나 기포성은 적다.

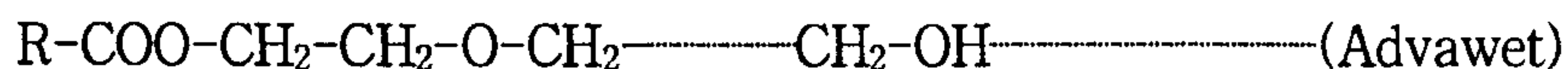
6. 소수기의 종류에 따라서는 비교적 독성이 적으나 발암 물질의 흡수를 조장하는 경향이 있다.

이제까지 살펴본 비이온 계면 활성제는 다음과 같은 구조를 가지고 있다.

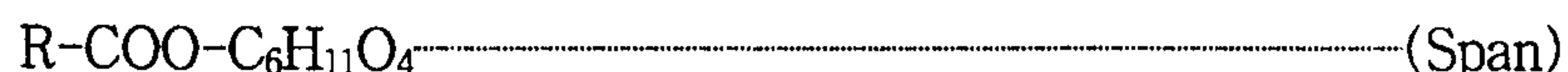
1. 지방산 모노글리세린에스테르



2. 지방산 폴리글리콜에스테르



3. 지방산 소르비탄에스테르



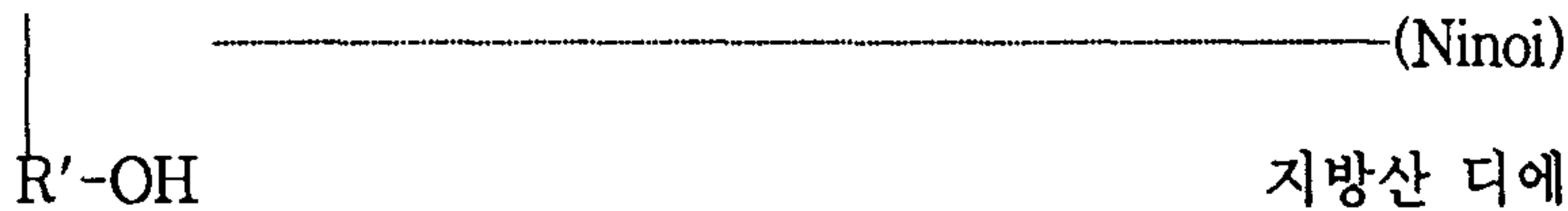
4. 지방산 자당에스테르



5. 지방산 알칸올아미드

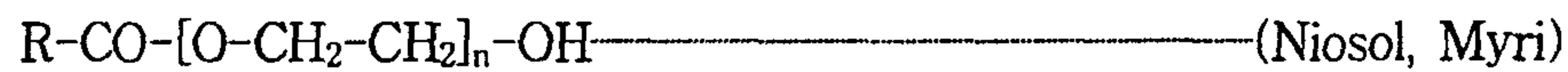


지방산 모노에탄올아미드

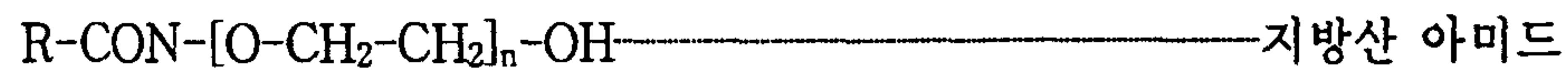


지방산 디에탄올아미드

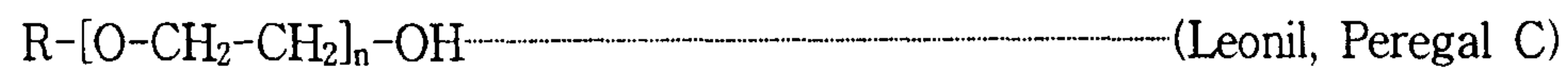
6. 폴리에틸렌글리콜 축합형 비이온 계면 활성제



지방산 폴리에틸렌글리콜 축합물



폴리에틸렌글리콜 축합물



지방산 알코올 폴리에틸렌글리콜 축합물

$R-NH-[O-CH_2-CH_2]_n-OH$ -----지방족 아민 폴리에틸렌글리콜 축합물

$R-S-[O-CH_2-CH_2]_n$ ----- (Nyon 218)

지방족 메르캡탄 폴리에틸렌글리콜 축합물

$R-\phi-[O-CH_2-CH_2]_n-OH$ ----- (Igepal)

알킬페놀 폴리에틸렌글리콜 축합물

$H-[O-\underset{\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_2]_m-[O-CH_2-CH_2]_n-OH$ ----- (Plunonics)

폴리프로필렌글리콜 폴리에틸렌글리콜 축합물



2. 유화와 유화 파괴

서로 불완전하게 혼합되거나 전혀 혼합되지 않는 2가지 액체로 구성된 분산계에서 한 액체가 다른 액체속에서 미립자로 되어 분산되고 그 입자의 크기가 0.1 μ 에서 수 μ 정도의 크기일 때는 에멀션 혹은 유제라고 한다. 또한 미립자상으로 분산된 액체를 불연속상(discontinuous phase) 혹은 내상(internal phase)이라고 하며, 이들을 둘러싼 주변의 상을 연속상(continuous phase) 혹은 외상(external phase)이라 한다. 연속상이 물이고 기름이 불연속상인 경우를 수중유계(oil in water system, O/W형)이라고 하며 그 반대의 경우를 유중수계(water in oil system, W/O형)이라고 하는데 조건에 따라서 그 구별이 분명치 않은 이중 유제(dual emulsion)의 경우도 있다. 에멀션이 O/W형인지 W/O형인지는 전기 전도도를 측정해보면 알 수 있으며 물 또는 기름을 첨가하면 O/W형에서는 물에 의해서 희석이

되고 W/O형에서는 기름에 의해 회석이 되나, 그 반대의 경우는 균일한 분산이 얻어지지 않으므로 쉽게 구별할 수 있다. 다른 방법으로는 수용성 염료를 첨가하면 O/W형 에멀션에서는 물에 쉽게 분산되므로 바로 유제가 착색되어 간단히 확인할 수 있게 된다.

에멀션의 입자 크기는 보통 현미경으로 직접 관찰되거나 혹은 현미경 사진을 찍어 측정하며, 입자 크기의 분포 상태는 보통 눈으로 관측되지만 유전(誘電) 상수의 완화효과 측정에 의한 방법도 제안되고 있다. 에멀션은 열역학적으로 불안정한 상태인데, 장기간 방치하면 액체입자끼리 서로 충돌 접촉함으로써 결국에는 2개의 상으로 응집 분리하게 된다. 이것을 분리(segregation)라고 하며 침전물 또는 부유물로 분리현상을 육안으로 확인할 수 있다. 이것은 분산상에서 중력, 브라운 운동 혹은 이와 유사한 운동에 의해 일어난다. 이밖의 다른 조건이나 원인에 의해서도 점차 큰 입자로 되고 마침내 연속상을 형성하게되며 비중에 따라 침강 또는 부유하게 되는데 이 응집현상은 가역적인 것과 비가역적인 것이 있다. 따라서 에멀션의 자연적 파괴를 방지하고 안정화시키려면 효과적인 유화제 또는 안정제를 첨가해야 되는데 안정화되기 위한 조건은 다음과 같다.

1. 불연속상(액체입자)의 입자 크기를 작게 한다.
2. 불연속상과 연속상의 밀도 차이를 작게 한다.
3. 연속상의 점도를 크게 한다.
4. 두 액체의 계면 장력을 작게 한다. (계면 활성제 즉 유화제를 사용하여 미립자 표면에 흡착층을 생성시켜 충돌을 방해함으로써 에멀션이 현저히 안정화된다.
5. 액체 입자가 전하를 띤 경우에는 pH를 조절하여 안정화시킨다.
6. 안정제를 첨가한다.(에멀션 상태를 오래 유지시키기 위해서는 고점

도를 갖는 고분자계의 보호 콜로이드를 첨가하는 것이 필요하다. 이것은 미립자의 표면에 고정되어 코팅되므로 입자간의 충돌 및 응집되는 것을 방해하는데 큰 역할을 한다.

3. 유화제와 유화안정제

서로 불용성 혹은 가용성인 액체는 교반, 충격, 초음파 등의 물리적인 방법으로 유화시킬 수도 있지만 이 방법으로 형성된 에멀션은 매우 불안정하고 단시간내에 분리된다. 즉 열역학적으로 미립자는 계면 에너지를 방출하고 큰 입자로 되려는 경향이 있으므로 이를 방지하기 위해서는 계면 활성제를 첨가하여 표면장력을 저하시켜 응집되는 것을 억제해야 한다. 이러한 목적으로 사용되는 계면 활성제를 분산제(dispersing agent) 또는 유화제(emulsifier)라고 하는데 여러 가지 기계적 방법에 의한 유화 생성을 용이하게 하는 동시에 에멀션의 안정성을 높이는 역할을 담당한다.

유화제로서는 HLB 8-18인 것은 O/W형 에멀션에, 4-7은 W/O형 에멀션에 적합하다고 하는데, 일반적으로 계면 활성제의 친수기가 수화성 및 이온성이 강할수록 O/W형 에멀션에 적합하고 이와 반대로 친유성이 강할수록 W/O형 에멀션에 적합하다. 고분자 유화제는 유화 입자 표면에 피막을 생성함과 아울러 액의 점도를 상승시키는 경우도 많다.

계면 활성제를 유화제로 사용할 때는 O/W형인가 W/O형인가에 따라서 친수기와 친유기가 불연속상에 흡착되어 배위되는 방향이 다르고 이외에도 용액의 pH와 염류 등의 영향도 받는 것에 주의해야 한다. 이러한 이유 때문에 비이온 계면 활성제가 유화제로 많이 쓰이고 있다. 에멀션을 만들 때 이것이 O/W형으로 되는지 혹은 W/O형으로 되는지는 유화시키려고 하는 액체의 특성에 따라 결정하는 경우가 많은데, 일반적으로 식물성 기름은

O/W형의 에멀션을 형성하기 쉬우나 광물성 기름은 W/O형의 에멀션을 형성하는 경향이 있다. 그러나 사용 목적에 따라서 O/W형으로 할 것인지 W/O형으로 할 것인지가 결정되는데 유분산제, 살충제, 섬유 유제 등은 모두 O/W형 유제가 적합하고 공업적으로도 널리 사용되며 W/O형으로는 인조 버터 등이 있다.

분산상의 미립자 표면에서 계면 활성제만으로도 흡착 보호 피막을 생성할 수 있지만 그 표면 피막을 더욱 강하게 하는 여러 가지 물질이 있다. 이와 같이 에멀션의 안정성을 향상시키기 위한 물질을 보호 콜로이드(protective colloid)라고 하며 유화 안정제(stabilizer)라고도 하는데 천연물 및 합성물을 포함해 여러 가지가 제안되고 있고 유화에서는 유화제의 선택과 더불어 안정제의 선택도 매우 중요한 인자로 되고 있다.

천연 안정제의 대부분은 O/W형 에멀션에 적합하고 알긴산염은 증점 효과도 있으나 시간이 지남에 따라 성능 저하가 현저하다. 식물 고무에는 종류가 매우 많으나 각기 독특한 성질이 있을 때에는 서로 대체가 불가능한 경우도 있다. 수용성 섬유소 에테르인 메틸셀룰로오스(Methocel)는 O/W형 에멀션의 안정제로 사용되고 있는데, 대개는 글루코오스의 수산기 1-2개가 메틸기로 에테르화되어 PEG계의 비이온 계면 활성제와 같이 에테르형의 산소(-O-)가 옥소늄형 산소(-O-)로 되어 수화됨으로써 차가운 물에 잘 녹는다. CMC는 차가운 물과 더운 물에서 안정하여 O/W형 에멀션에 적합하나 산에 예민한 결점이 있다. 메틸셀룰로오스와 CMC의 혼합물은 유화 안정제로 우수한데, Kalle und Co의 Adulsion은 이 종류의 제품이며 7% 용액으로 바셀린 정도의 조도를 갖는 점조액을 형성할 수 있다. 폴리아크릴산염, 예를 들면 알칼리염, 암모늄염, 에탄올아민염 등의 수용액은 소량으로도 매우 점도가 높아지는 특징이 있는데 CMC와 마찬가지로

산, 중금속염에 대해서 예민하므로 양이온 계면 활성제와는 혼용하지 못하는 단점이 있으나 폴리아크릴아미드 및 그 유도체는 이러한 결점이 없다. 규산 분말 같은 고체의 미립자는 O/W형 에멀션의 유상(油相) 계면에 응집하여 보호층을 형성하므로써 안정제 작용을 한다. 이 목적에 사용되는 무기물은 가능한 한 입자의 크기가 작은 것이 좋으며 겔상의 철 또는 알루미늄 수산화물도 적당한 것으로 알려져 있다.

Table 3.3. Emulsion stabilizer

유화 안정제	천연물	식물 고무(아라비아 고무, 트라간트 고무, 가치 고무) 전분, 덱스트린, 로커스트빈 알긴산염 단백질(젤라틴, 카세인, 알부민) 레시틴, 세파린
	합성품	섬유소 에테르(메틸셀룰로오스) CMC PVA(폴리비닐알코올) 폴리비닐피롤리돈 폴리아크릴산 유도체(폴리아크릴산염, 폴리아크릴아미드)
	무기물	규산콜로이드(에로질)

제 3 절 유출유 분산처리제의 검사

1. 유출유 분산처리제의 검정 시험 기준

해양오염방지법의 해양오염방제기자재의 성능시험 기준과 선진 외국의 유처리제 시험기준에 의거하여 농축형 유분산 처리제의 성능과 독성을 시험하기 위한 체제를 확립하였다.

해양오염 방지법에서는 해상 및 해안에서 유출유를 처리하는 처리제에 관하여 비이온 계면 활성제를 석유계 탄화수소 용매에 균일하게 녹인 것으로서, 고형물·현탁물이 없고 용기의 부식성이 없고, 인체에 유독한 물질이 없어야 한다고 규정하고 있다. 유출유 분산처리제의 품질은 다음 기준에 합격하여야만 승인하도록 되어 있다.

Table 3.4. Criteria of oil spill dispersant in Korea

인 화 점 (℃)	동 점 도 (40℃, Cst)	유 화 율		
		30 초 (%)	10 분 (%)	침 강 성
75 이상	30 이하	60이상	20이상	기름이 해수 중에 미립자로 잘 분산되고, 침강하지 않을 것

계면활성제의 생분해도(%)	생물에 대한 독성		
	스케리토네마 코스 타 톱	알테미아 새우	송 사 리
90 이상	100 ppm 이상	100 ppm 이상	3000ppm 이상

2. 외산 유분산처리제의 입수

개발하고자 하는 농축형 유처리제의 성능과 독성을 비교 시험하기 위하여 선진 외국에서 널리 사용되고 있는 농축형 유처리제 8종과 일반형 유처리제 7종, 수용제형 유처리제 1종을 입수하였다.. 수거된 외산 농축형 유처리제는 다음과 같다.

Fig. 3.5. Foreign dispersants concentrate collected in this study

Dispersant Name	Use	Manufacturer
Corexit 9527	직접살포 및 사전 희석용	Exxon Chemical
Enersperse 700	항공살포용, 저온용	British Petroleum
Enersperse 1583	북해산 원유용	British Petroleum
Enersperse 1037	연료유용	British Petroleum
Finasol OSR-5	담수로 사전 희석용	Labofina
Finasol OSR-7	해수로 사전 희석용	Labofina
Finasol OSR-5	직접살포 및 사전희석용	Labofina
Finasol OSR-52	직접살포용	Labofina

3. 유화율 검사 방법

분액 깔때기 두 개에 각각 해수 50ml 및 유출유 처리제 혼합유 2ml를 정확하게 취하여 진탕기에 고정시킨 후 세로 방향으로 진폭 40mm, 1분간에 300회 왕복 하는 것으로 5분간 진동시켰다. 그 후 30초간 다른 하나는 10분간 정지시킨 후 분액 깔때기 하부로부터 유화층을 약 30ml씩 뽑아 비이커에 취했다. 채취한 유화층을 교반하면서 그 중에서 25ml를 피펫으로 정확히 취하여 다른 분액 깔때기에 각각 담았다

염화칼슘 약 3g을 가하고, 사염화탄소 10ml로서 유화층의 유분을 추출하는 조작을 3회 반복한 후 추출한 사염화탄소층을 합하여 여기에 무수황산나트륨을 적당히 가하여 탈수시킨 후 이소프로필알코올 5ml를 가해서 맑게 하고, 사염화탄소를 더 가하여 전량이 50ml로 만들었다.

파장 650nm으로 흡광도를 측정하고, 시험에 사용한 증유로부터 미리 작성된 검량선에 따라서 추출액 25ml 중의 유분양(ml)을 구하고, 다음 식에 따라서 유화율을 산출했다

$$\text{유화율(\%)} = \frac{\text{추출액 중의 유분양(ml)}}{2 \times 10 / 12 \times 25 / 52} \times 100$$

4. 계면활성제의 생분해도 측정방법

활성오닐을 본해 생물원으로 하고, 시료에 사용되는 비이온 계면활성제로서 순화 배양된 활성오닐을 시료 중에서 진동 배양하고, 그 생분해도를 시험했다.

도시하수를 활성오닐 방식으로 처리하고 있는 하수처리장으로부터 채취한 오닐을 현탁물 농도를 10000~20000mg/l으로 조절한 것으로 조제 후 5시간 이내에 사용했다. 기초 배양기의 조성은 물 1ℓ, 염화암모늄 3g, 인산2칼륨 1g, 황산마그네슘 0.25g, 염산칼륨 0.25g, 황산제 1철 0.002g, 효모액 0.3g으로 만들고 효모액은 사용 직전에 첨가했다. 효모액을 가한 배양기를 8시간 이상 경과한 후 사용할 경우에는 미리 고압멸균(1.1~1.3kg/cm² 또는 122~125℃에서 20분간) 처리했다.

기초 배양액 500ml를 담은 플라스크에 비이온 계면활성제 성분을 30ppm이 되도록 가했다. 시험 조건의 검정을 위하여 폴리옥시에틸렌-n-도데실에테르를 같은 방법으로 약 30ppm 첨가한 비교용 플라스크와 기초 배

양액만을 넣는 공시험용 플라스크를 준비했다.

각 플라스크에 활성오니를 1ml 접종한 후 진폭 5~10cm, 매분 100~300회 왕복하는 왕복식 진동배양기에 플라스크를 넣어 25±3℃에서 72시간 동안 진동배양했다. 배양 개시시와 7일 후 및 8일 후에 각각 플라스크의 내용물을 일부 채취하고 비이온 계면 활성제의 농도를 측정했다. 생분해도는 7일 후와 7일 후의 분해도 평균치로서 계산했다.

$$D = \frac{(S_0 - B_0) - (S_x - B_x)}{S_0 - B_0} \times 100$$

D : x일 후의 생분해도(%)

S₀ : 시험 개시시의 폴리옥시에틸렌-n-도데실에테르 또는 시험에 사용한 비이온 계면 활성제의 농도(ppm)

B₀ : 공 시험치

S_x : x일 후의 폴리옥시에틸렌-n-도데실에테르 또는 시험에 사용한 비이온 계면 활성제의 농도(ppm)

B : x일 후의 공 시험치

폴리옥시에틸렌-n-도데실에테르에 대하여 생분해도가 95.0% 이하이거나 7일 후와 8일 후의 생분해도 차이가 2.0% 이상일 경우에는 그 시험치를 무효로 했다.

비이온 계면 활성제와 코발트 티오시안산 암모늄으로 된 복합체를 벤젠층에 옮겨서 흡광 광도법에 따라서 비이온 계면 활성제를 정량했다. 300 ml들이 분액 시험관에 시료 100ml(비이온 계면활성제 성분으로서 0~3000 μg을 함유)를 넣고 코발트 티오시안산암모늄 15ml와 염산나트륨 35.5g을 가하여 1분간 진동시키고 15분간 방치한 후 벤젠 25ml를 가한 후 1분간 진

동시켰다. 두층으로 분리되면 물층은 빼어내고 벤젠층은 유리섬유를 통과 시켜서 25ml들이 메스플라스크로 옮겼다.

1cm의 석영셀을 사용해서 322nm에 있어서 흡광도를 측정하고 작성된 검량선으로부터 비이온 계면활성제의 농도를 구했다. 시험에 사용되는 계면 활성제를 0~4000 μ g을 함유하도록 각 비이온 계면활성제의 표준액을 적당량 취하여 100ml가 되게 한 것을 시험액으로 하여 위와 같은 방법으로 처리해서 흡광도를 측정했다.

5. 진탕 플라스크(Swirling flask)를 이용한 분산성능 시험방법

진탕 플라스크법(Swirling flask test)는 캐나다 환경청에서 개발한 방법을 사용하였다(Fingas, 1987). 이 방법은 유처리제의 성능시험 기준에 비하여 용이하고 실험상의 오차와 어려움을 극복할 수 있도록 플라스크의 하부로부터 분산된 용액을 쉽게 취할 수 있게 되어 있다. 본 방법은 재현성이 좋고 타 방법보다 시간이 적게 걸리는 잇점이 있다.

아래쪽이 뚫린 500ml Erlenmyer flask는 진탕 배양기 상에서 60 rpm으로 10 분간 유류와 유처리제를 혼합시키고 15분간 정치시킨 후, 하층액을 뽑아 유분의 함량을 측정했다. 시험되는 유처리제는 기름에 사전 혼합하여 적가하였으며 해수는 35%의 여과 해수를 사용하였다. 유처리제의 분산 성능은 시험되는 방법에 따라 결과가 상이하게 나올 수 있으므로, 이를 최대한 보완하기 위하여 기름과 해수의 비를 1:2000 으로 사용하였으며, 유처리제와 기름의 비는 농축형 유처리제의 경우 1:10을 사용하였으며, 일반형 유처리제의 경우 1:5를 사용하였다. 유처리제와 기름은 20 ml Polyethylene scintillation vial에 사전 혼합하여 Ultrasonic cleaner로 균질한 상태로 만든후 0.1 ml 씩 적가하였다. 해수위에 적가할 때 유막이 용기

에 부착하는 것을 방지하기 위하여 직경 3 cm의 폴리에틸렌 링을 사용하였다.

분산된 유분의 측정은 15분간 정치시킨 플라스크로부터 처음 10 ml는 버리고 다음 하층액 50ml를 채취하여 분액 플라스크에 넣고 25ml 클로로포름으로 추출한 후, 무수황산나트륨으로 수분을 제거하고, Lambda III UV-VIS Spectro-photometer로 흡광도를 측정하여 정량하였다. 검량선은 시험되는 유류를 사용하여 작성하였으며, 각 유처리제에 대하여 바탕실험을 하여 보정하였다.

6. Labofina 법을 이용한 분산성능시험

벨기에의 Labofina에서 개발되고 영국의 Warren Spring Laboratory에서 보완된 Labofina법(Rossemyn, 1980; Martinelli, 1982)을 사용하여 분산성능을 검사하였다. 분산 실험장치는 Fig. 3.1과 같이 제작되었으며 250 ml separatory funnel을 직류모터를 사용하여 분당 33회 수직적으로 회전되도록 하였다. 제작된 회전장치는 온도조절을 위하여 Griffin 저온 배양기 내에 장착하여 고정하였다.

시험되는 유분산처리제는 기름에 각각 사전 혼합하여 적가하거나 유막위에 첨가되었으며, 유막위에 직접 유처리제를 적가할 때에는 유막이 용기의 벽으로 급속히 확산하여 유처리제가 수면에 혼합되는 것을 방지하기 위하여 직경 3 cm의 폴리에틸렌 링을 사용하였다(Delft Hydraulic Laboratory, 1982).

해수는 35 %의 250 ml 해수를 미리 실험온도에 맞추어 사용했으며 시험되는 유류의 종류에 따라 기름의 양을 1-5 ml 내외에서 적정 수준으로 조절하였다. 적가된 기름과 유처리제는 각각 1분간 수온에 평형을 이루게

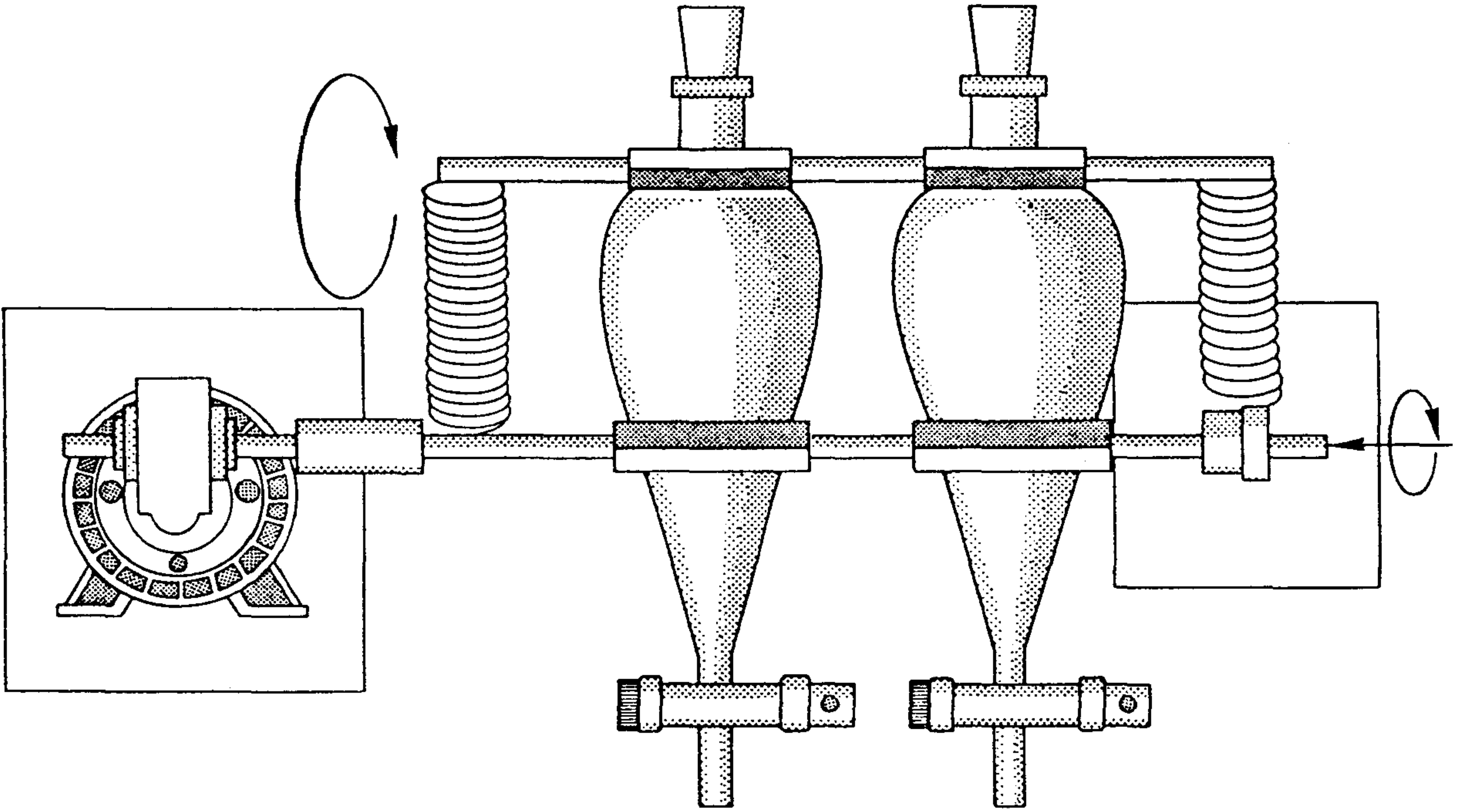


Fig. 3.1. Test apparatus used in Labofina test

한 후 정확히 2분간 회전시켰으며, 정지시킨 후 1분 혹은 15분 정치시켰다. 유화된 하층액 50 ml를 정확한 시간에 채취하여 분액 깔때기에 넣소 25 ml의 클로로포름으로 추출하였다. 분산된 유분의 측정은 진탕플라스크법과 동일하게 실시하였다.

7. 연속 회석장치에 의한 분산 성능 시험

유처리제의 분산성능을 측정하는 가장 일반적인 방법인 Labofine법, Swirling flask법, Makay법 등의 여러 난점들을 극복하기 위하여 연속회석 장치를 제작했다. 제작된 연속회석 장치는 Bocard 과 Castaing(1986, 1987)이 고안한 IFP dilution test의 기본장비를 수정 보완하였다.

본 장치의 회석 탱크는 5l Pyrex 비이커를 가공하여 입수부분을 수표면으로 부터 10mm하단에 설치하고 분산된 해수는 비이커 하단을 통하여 수표면과 동일한 높이의 방출구로 빠져 나가도록 제작하였다. 입수관과 방출관은 각각 외경이 8mm, 10mm이었으며, 해수를 채운 상태에서 부피를 측정한 후 회석속도가 0.5/h 가 되도록 유입수의 속도를 조절하였다.

Wave generator는 외경 155mm 내경 125mm의 둥근 띠모양의 3mm 두께의 스테인레스 스틸 판을 제작하였는데 3mm 굵기의 지지대를 연결하여 에어 실린더에 부착하였다. Wave generator는 해수표면으로 부터 20mm 아래에 위치하도록 하였으며, 상하 15mm의 왕복운동을 하도록 제작하였다.

Bocard(1984, 1986, 1987)의 방법에서는 Wave generator의 기동시에 Electromagnet를 사용하였으나, Electromagnet의 특성상 상승시에만 힘이 작용하고 하강시에는 중력에 의해 떨어지게 되므로 실험시 오차의 원인이 되는것으로 밝혀졌다(Daling 1988). 따라서 본 회석 장치에서는

전자석 대신에 압축공기의 힘으로 상승, 하강시키는 에어 실린더를 사용하였다. 제작된 에어 실린더는 직경 45mm, 길이 110mm이었으며, 공기정화기와 유압류 공급장치, 솔레노이드 밸브, 릴레이, 타이머 등을 사용하여 분당 15회 상하운동을 하도록 제작하였는데, 타이머를 조정하여 분당 에너지 공급량의 조절이 가능하도록 하였다. 또한 유막이 비이커의 벽에 붙지 않도록 하기 위하여 직경 60mm, 높이 25mm의 아래위가 뚫린 링을 표층에 설치하여 이속에 기름과 유분산제를 투여하였다. 실험 도중의 온도 조절을 위하여 입수구로 공급되는 해수는 냉장 순환기를 통해 20 C로 유지시켰으며, Peristaltic pump를 사용하여 일정 속도로 유입되도록 하였다.

각 유처리제의 분산성능 시험은 연속 분산 회석 장치에 4.5l의 해수를 넣고 매시간 peristaltic pump를 이용하여 2.5l의 해수를 공급하여 비이커의 해수 용적이 5 리터가 될 때까지 흘려 보낸 다음, 배출구를 닫고 10분간 안정화 시킨후 표층에 oil ring을 설치하였다. 그리고 ring의 내부에 4g의 시험하고자 하는 기름을 넣고 3분간 대기하였다. 유처리제는 미리 비율에 따라 유류와 혼합하여 초음파 세척기로 완전히 혼합한 후 투여하거나, 유막위에 유처리제를 한방울씩 고르게 적가하였다. 유처리제 투여후 1분이 경과한 다음, Wave generator를 시동시켜 분당 15회, 상하 15mm 왕복운동을 시켰으며, 이와 동시에 배출구를 개방하고 타이머를 작동 시켰다. 60분간 분산된 용액을 배출구에서 수집하여 직접 Turner Field Fluorometer로 유분을 측정하였다. 형광 광도계의 램프는 F4T5 Near UV lamp를 사용하였고 350mm에서 Excitation 시켜 410 - 550nm의 Wide band에서 Emission을 측정하였다.

이론적인 경우에 분산된 기름은 Exponential law에 의해 농도가 감소되어야 하므로, 기름의 농도를 X , 시간을 t , 초기농도를 X_0 , 회석농도를 D

라고 한다면 다음과 같이 표시된다.

$$X = X_0 e^{-Dt}$$

해수의 유입속도를 Q 라하고 비이커내의 해수용적을 V 라 하면 $D = Q/V$ 이며, 시간 t 동안에 제거되는 기름의 %는

$$P = 100(1 - X/X_0) = 100(1 - e^{-Dt})$$

이다. 실제에 있어서 유처리제 A에 의해 제거되는 기름의 %는 $P = P_A$ 로 표시되며, 유처리제의 분산성능(%)은 $E = 100P / P_A = a \times 100$ 이므로, 초기 기름 적가량을 m_0 , 측정된 유분량을 m_1 이라하면 $P_A = 100 \times m_1/m_0$ 이다, 1시간동안 회석속도 0.5/h에서는 $P_A = 39.3$ 으로 계산되었으며 유처리제의 분산 성능은

$$E = 254.5 (m_1/m_0)$$

로 계산하여 산출하였다.

8. 원유의 물리.화학적 특성 분석

수집된 원유는 총 16종이었는데 비중, API 비중, 동점도, 유동점, 황분, 총질소, 포화탄화수소, 방향족 탄화수소, 레진 함량, 그리고 니켈과 바나듐 함량은 호남정유, 극동, 경인에너지, 유공의 분석자료를 직접 수집하였으며, 원유의 아스팔텐 함량과 왁스 함량은 다음과 같이 분석하였다.

원유의 Asphaltene 함량은 약 1g의 원유를 Toluene 3ml에 녹이고 40ml의 n-pentane을 첨가한 후 8시간 동안 암소에 보관한 후, 용액을 여과하여 침전된 asphaltene의 무게를 측정하였다(Steffgen et al., 1979; Daling, 1988).

원유시료의 Wax 함량은 Methy ethyl ketone과 Dichloromethane의 1:1 혼합용액 6ml에 1g의 원유를 넣고 -10 C에서 왁스의 침전을 만든 후 같은

온도에서 여과하여 무게를 측정하였다(Bridie et al., 1980).

9. 농축형 유분산처리제의 성분개발

본 연구에서는 구입된 비이온성 및 양이온 계면활성제를 종류별로 배합하여 80여종의 시제품을 제작하고 간이 성능시험에 의해 1차 스크리닝을 실시하고 다시 20종으로 압축하였다. 20종의 1차 시제품은 분산 성능과 독성실험을 실시하였으며 성능이 농축형으로서 합격 수준이상이면서 독성이 상대적으로 낮은 5종의 성분으로 압축하였다.

5종의 성분은 외국산 농축형 유처리제와 비교실험을 통해 성능과 독성 수준을 검토하였으며 유화와 수중 분산율의 극대화를 위해 성분을 조정중에 있다. 아직 농축형 유분산제의 최종적인 성분은 확정되지 않았으나 2차년도 초까지는 성분개발이 완료될 예정이다. 농축형 유분산제의 성분 및 용제에 관한 사항은 특허 및 생산기술에 관련된 내용이므로 본 중간보고서에 공개할 수 없으며, 5종의 1차 시제품은 임의로 X1, X2, X3, X4, X5라 명명하였다.

개발된 1차 시제품 5개 제품은 정치후 30초에서 60%이상의 유화율을 규정하고 있는 성능시험기준에 합격하는 수준을 보였으며, 외산 농축형의 경우에도 모두 이 기준에 합격하였다. 그러나 외산 일반형 유처리제는 모두 농축형 기준에 미달하였다. 외산 농축형의 경우 Enersperse 700 등 3종이 1차 개발된 국내 시제품보다 훨씬 우수한 분산성능을 보였음. 특히 Enersperse 700과 1037은 분산된 유적의 크기가 매우 적었으며, 분산후 안정정도도 매우 높아 이상적인 농축형의 성능을 나타내었다.

환경부의 유처리제 형식승인기준과 외국의 검사기준을 바탕으로 확립된 유처리제의 독성실험 방법에 따라 조성이 확정된 1차 시제품을 검사하

였다. 최종 조성 성분의 확정을 위해서는 실험실내에서의 분산성능 검사와 독성실험 생물을 이용한 독성 검사를 실시하여 분산능을 향상시키고 독성을 줄이는 실험이 필수적이다.

농축형 유분산 처리제의 성분개발을 위하여 계면활성제 생산업체로부터 30여종의 비이온성 및 양이온 계면활성제를 입수하여 적정 배합배율 및 농도를 조사하였으나 농축형 유분산 처리제는 일반형 처리제와는 달리 고농도의 계면활성제를 용제에 용해시켜야 하며 기름의 증속으로 신속히 침투하여 분산시켜야 하므로 성분개발이 대단히 까다로웠다. 유적의 크기를 최소화하고 분산과 유화의 비가 적절히 유지되려면 조성성분간의 배합비가 최적으로 조정되어야 하기 때문이다. 또한 고농도의 계면활성제로 인한 독성의 증가를 억제해야 하므로 독성이 낮으면서도 유화율을 극대화 시키기 위해 계면활성제의 선택이 가장 어려운 문제라 할 수 있다.

5종의 제조 성분은 외국산 농축형 유처리제와 비교실험을 통해 성능과 독성 수준을 검토하였는데 유화와 수중 분산율의 극대화를 위해 성분을 조정이 필요한 상태이다.

Table 3.6. Comparison of effectiveness between new formulation and foreign dispersant in two test methods (10 C, after 30 second)

구분	Dispersant Name	분산 성능(%)	
		Labofina법	국내시험법
농축형	X1 (자체개발성분)	92	88
농축형	X2 (자체개발성분)	78	72
농축형	X3 (자체개발성분)	75	56
농축형	X4 (자체개발성분)	88	82
농축형	X5 (자체개발성분)	90	79
농축형	Corexit 9527	96	88
농축형	Enersperse 700	100	100
농축형	Enersperse 1583	100	100
농축형	Enersperse 1037	64	84
농축형	Finasol OSR-5	73	77
농축형	Finasol OSR-7	53	89
농축형	Finasol OSR-51	100	94
농축형	Finasol OSR-52	100	100
수용제형	Corexit 7664	7	2
일반형	Corexit 8667	18	31
일반형	Corexit 9550	24	14
일반형	BP 1100X	24	6
일반형	Enersperse 1100	20	8
일반형	Finasol OSR-2	15	10
일반형	Finasol OSR-12	23	15
일반형	Finasol OSR-121	17	13

제 4 절 유분산처리제의 분석

1. 계면활성제의 분석

시판되는 계면 활성제 및 그 제품은 대개가 단일 화합물이거나 순수한 것은 적고 공업원료로 공급되는 제품도 배합 혹은 혼합된 제품이 많다. 또 순수 제품으로 시판되는 원료 제품도 미반응 원료를 비롯하여 제조 공정중에서 생성되는 부산물, 불순물이 혼합되어 있는 것이 적지 않고, 또 대개의 경우 수분, 유기 용제 등이 존재하는 것도 있다. 계면 활성제는 사용 목적에 따라 많은 종류의 무기 및 유기 성분이 배합되어 있기 때문에 계면 활성제의 분석은 처음에 수분, 유기 용제를 제거함과 동시에 이들 충전물, 혼합물을 제거할 필요가 있는데 이것은 대개의 경우에 쉽지 않다. 또 계면 활성제 제품은 단일 성분이 아니고 여러 종류의 활성제가 적당한 비율로 배합되어 있는 경우도 적지 않은데 음이온 계면 활성제와 양이온 계면 활성제가 공존하는 예는 거의 없고 비이온 계면 활성제가 같이 혼합되어 있는 경우가 훨씬 많다.

현재 계면 활성제의 분석에는 자외선 및 적외선 분광 분석, 핵자기 공명, 이온교환 크로마토그래피 등의 기기분석법이 도입되어 유용하게 이용되고 있다. 시판되는 계면 활성제 제품의 성분이 복잡하지만 수분 혹은 유기 용제를 함유하는 액체 제품에서는 미리 이것을 감압 증류, 공비 증류 혹은 그외의 방법으로 휘발성 성분을 제거하고 유효한 계면 활성제 성분만을 에테르 혹은 에테르/펜탄 혼합 용제로 추출하는데 때로는 부탄올, 벤젠, 디옥산, 트리클렌, DMF 등으로 추출하는 경우도 있다. 불순물을 제거하고 건조한 시료에 대해서 유기 정성 시험의 예에 따라서 금속 나트륨과 용융시켜 미리 질소, 황, 인, 붕소와 할로젠을 검출하는 것이 편리하다. 질소의 존재는 양이온 계면 활성제의 존재를 시사하는데 반드시 양이온만이 아니고

그것 이외에 질소 화합물이 존재하는 것을 나타내는 것이다. 황의 대부분은 황산에스테르와 술폰산에 의한 것이 많고 술폰늄염의 예는 적으며 오히려 술파미드 결합이 존재할 가능성이 있다. 인은 대개의 경우에 유기인 화합물이 아니고 인산에스테르의 존재를 나타내고 붕소는 매우 특수한 붕산에스테르계 계면 활성제이다. 할로젠이 다량 검출되면 바로 양이온 계면 활성제를 상상할 수 있는데 특수한 음이온 계면 활성제에 대해서도 주의할 필요가 있다. 그러나 이들 원소의 검출은 원료중에 무기염으로 배합되어 있기 때문이 아닌가를 미리 확인해 둘 필요가 있다는 것은 설명할 필요조차 없다.

계면 활성제 시료 수용액의 pH를 미리 아는 것도 중요하다. 대개의 경우 중성이지만 염산 산성에서 침전하는 것은 카르복시산을 함유하고 있는 경우가 많고 이것은 CaCl_2 , BaCl_2 로 간혹 흰색 덩어리로 침전되는 것도 있다. 또 용액 자체가 산성인 경우는 유리 술폰산 유도체, 양이온 계면 활성제가 예상되고 알칼리성인 경우는 비누 등의 카르복시산염이 예측되지만 빌더(builder)에 의한 것도 있기 때문에 이것도 주의를 해야만 한다.

만일 시료가 단일 성분일 때에는 미리 비누화값을 측정하고 이것으로부터 분자량을 쉽게 예상할 수 있다. 물론 에스테르 결합은 적외선 흡수 스펙트럼에서 $1700\text{-}1800\text{cm}^{-1}$ 의 영역에서 특유의 날카로운 흡수를 나타내기 때문에 이것으로 판정하는 것도 한 방법이지만 비누화후 대개의 경우 소수기는 물에 녹지 않기 때문에 쉽게 분리할 수 있고 이것에 대해서 구조를 검토하는 것이 편리하다. 또 용액에서 황산, 인산 등이 검출되면 이들의 에스테르이고 또 소수기 중에 에스테르 결합이 있는 것이나 비이온 계면 활성제의 일부에도 에스테르 결합이 있기 때문에 계면 활성제의 분석에 직접 혹은 간접적으로 유리하다.

마찬가지로 정성시험에서 질소가 검출된 것에 대해서는 켈달법으로 함유율을 측정해두면 이후의 분석에 유익한 점이 많고 또 계면 활성제 수용액에 브롬수, 과망간산칼륨 용액을 넣어주어 그 퇴색 속도를 보는 것도 잊어서는 안된다.

가) 양이온 계면 활성제

시료 수용액에 DBS와 같은 음이온 계면 활성제 용액을 넣어주면 불용성 침전이 생기고 또 직접 염료 용액을 가해도 염료와의 착화합물이 침전한다. 이 원리를 응용하여 브로모페놀블루 용액을 사용하는 방법이 널리 이용되고 있다. 0.2 N 아세트산 나트륨 75ml와 0.2 N 아세트산 925ml 혼합액에 0.1% 브로모페놀 블루 용액(96% 에탄올) 20ml를 첨가한 지시약을 pH7로 조정된 시료용액에 넣어주어 진한 청색을 보이면 양이온 계면 활성제이고 농도가 높다면 분광광도계를 사용하여 정량도 가능하다.

나) 음이온 계면 활성제

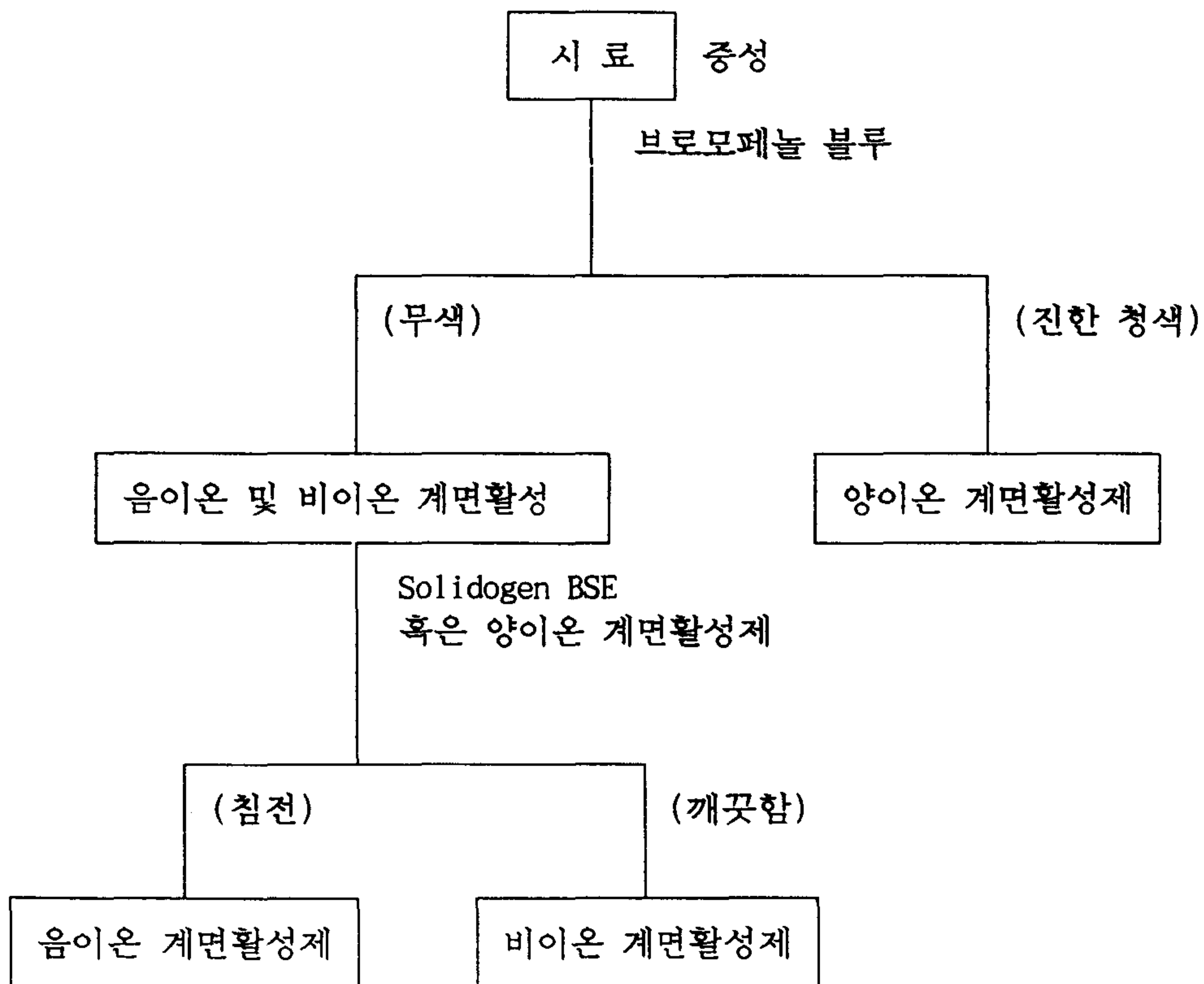
양이온 계면 활성제와는 거의 상반된 성질이 있기 때문에 시료용액에 양이온 계면 활성제를 첨가하면 침전 혹은 혼탁하게 되는데 이것은 양이온성의 직접 염료 고착제 Solidogen BSE(Cassella), 기타 고착제를 사용해도 비슷하고 메틸렌 블루와 같은 염기성 염료를 사용해도 비슷한데 메틸렌 블루와의 착화합물은 클로로포름에 용해되어 청색을 나타내고 수용액은 무색으로 되어 매우 미량인 경우에도 검출이 가능하다.

다) 비이온 계면 활성제

비이온 계면 활성제에는 폴리에틸렌옥사이드 축합형과 이것을 함유하지

않는 것으로 크게 나눌 수 있다. 전자의 검출에 가장 널리 이용되는 것은 요오드 1.27g과 요오드화칼륨 2.0g을 물 1L에 용해시킨 KI₃ 용액에 의해 적갈색으로 착색하는 반응을 보는 것인데 요오드화칼륨, 비스무스, 요오드화칼륨수은, 인텟스텐암모늄 등의 시약도 사용되며 가장 널리 사용되고 있는 것은 코발트티오시아나화암모늄((NH₄)₂Co(SCN)₄)이다. 이것은 티오시아나화암모늄(NH₄SCN) 174g과 질산코발트(Co(NO₃)₂·6H₂O) 28g을 물 1L에 용해시킨 시약에 의해 청색을 나타내는 것으로 적자색 내지 자색일 때에는 비이온 계면 활성제는 아니다.

Fig. 3.2. Flow chart of analysis of nonionic surfactant



2. 계면 활성제의 분리와 확인

구조를 모르는 계면 활성제가 음이온, 양이온, 비이온계의 어느 것인가를 알고나면 이것을 확인하고 때로는 정량하면서 동시에 소수기와 친수기의 구조를 명확하게 하므로서 비로소 계면 활성제의 전체를 아는 것이 가능하다. 하지만 실제로는 상당한 경험과 숙련을 필요로 하고 그 종류에 따라서는 쉬운 작업이 아닌 것이 많다. 그러나 원칙적으로는 각 이온성에 따라서 처음에 친수기의 종류를 밝힌 후에 계속하여 소수기를 확인하는 것이 편리하며 이것은 소수기에 비해서 친수기의 종류가 현저히 적고 친수기의 종류에 따라서 비교적 쉽게 소수기의 구조를 예측할 수 있는 이점도 있기 때문이다. 여기서는 비이온 계면 활성제의 분석방법에 대해서 알아보기로 한다.

1) 비이온 계면 활성제의 분석

음이온과 양이온 계면 활성제의 정성반응으로 이들의 존재가 확인되지 않는 계면 활성제에 대해서는 다가 알코올의 에스테르형 비이온 계면 활성제와 폴리에틸렌옥사이드 축합형 비이온 계면 활성제가 존재한다고 보고 이 용액에 KI_3 액을 가하여 적갈색을 나타내면 폴리에틸렌옥사이드 축합형의 비이온 계면 활성제이고 이 반응도 나타나지 않을 때에는 다가 알코올의 지방산에스테르형의 비이온 계면 활성제라고 판정한다. 또한 폴리에틸렌옥사이드 축합형 비이온 계면 활성제는 온도가 상승함에 따라 뿌옇게 되기 때문에 이것을 보는 것도 편리한데 치오시안화암모늄과 질산코발트로 만든 코발트치오시안화암모늄액으로 청색이 나타나는지를 확인한다. 그러나 이 반응에서는 양이온 계면 활성제가 방해할 위험성이 있기 때문에 주의를 해야한다.

가) 다가 알코올의 지방산에스테르

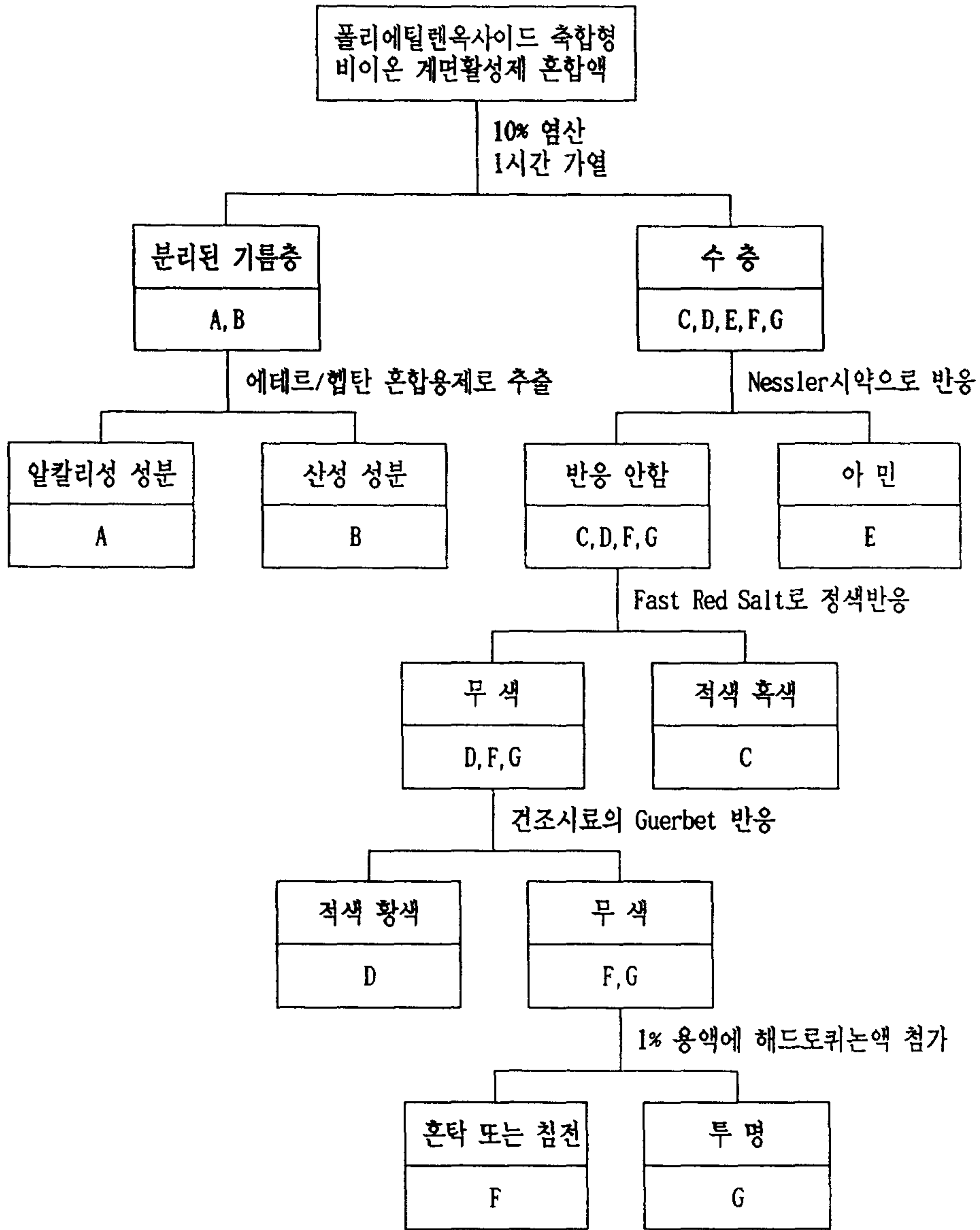
글리콜, 디글리콜 등, 글리세린, 디글리세린 등, 펜타에리트리톨, 헥시탄 (소르비탄) 등에 지방산이 결합되어 있는 에스테르형 비이온 계면활성제는 보통의 유지분석법에 따라 처음에 비누화시켜 알코올 부분과 지방산부분으로 나눈다. 지방산쪽은 알칼리에는 녹지만 산에는 녹지 않기 때문에 에테르와 헥산 혼합액으로 추출한 후 건조시켜 중화값, 요오드값을 측정해서 이것을 판별한다.

다가 알코올 성분은 물에 용해성이 크기 때문에 아세틸화한 후 비누화 값을 측정하는 방법도 있지만 건조시료에 대해 적외선 흡수 스펙트럼을 검토하는 쪽이 용이하다. 또 시판되는 소르비탄은 여러 가지 혼합물로 되어 있기 때문에 뚜렷한 흡수를 나타내지 않는 경우가 있고 자당(사카로스)에 스테르는 비누화할 때에 글루코오스(포도당)와 프룩토오스(과당)로 분해하기 때문에 Fehling액, 암모니아성 질산은액에 대한 환원반응을 보는 것이 간단하다.

나) 폴리에틸렌옥사이드 축합형 비이온 계면 활성제

활성 수소에 에칠렌옥사이드를 축합시킨 비이온 계면 활성제는 에칠렌 옥사이드의 축합 몰수가 2-3이상인 때에는 KI₃용액에서 적갈색으로 뚜렷이 착색하는데 이것 이외에도 페로시안화칼륨을 이용하는 Schonfeld법, 인몰리브덴산나트륨을 이용하는 Oliver-Presson법, 인텅스텐나트륨을 이용하는 Barber법, 티오시안화코발트암모늄을 이용하는 정색반응 혹은 침전반응 등이 정성 정량에도 이용되는데 항상 양이온 계면 활성제가 존재하는지 주의할 필요가 있다.

Fig. 3.3. Flow chart of analysis of polyethylene oxide nonionic surfactant



- A: 지방산 알킬아미드 폴리에틸렌옥사이드 축합물
- B: 지방산 폴리에틸렌옥사이드 축합물
- C: 알킬나프톨 폴리에틸렌옥사이드 축합물
- D: 알킬페놀 폴리에틸렌옥사이드 축합물
- E: 고급 알킬아민 폴리에틸렌옥사이드 축합물
- F: 고급 알코올 폴리에틸렌옥사이드 축합물
- G: 폴리프로필렌글리콜 폴리에틸렌옥사이드 축합물

폴리에틸렌옥사이드 축합형 비이온 계면 활성제에는 비교적 안정한 구조의 것부터 불안정한 구조의 것이 있으며 양이온성이나 음이온성의 계면 활성제도 포함되어 있기 때문에 예비 정성분석에서는 질소와 황을 확인해 둘 필요가 있다. 음이온 계면 활성제의 경우처럼 지방산으로 부터 유도된 에스테르형의 비이온 계면 활성제는 가장 안정성이 작고 산아미드로 부터 유도된 것은 그 다음으로 안정성이 작으므로 쉽게 비누화된다. 그러나 고급 알코올이라든가 알킬페놀 등으로부터의 비이온 계면 활성제는 안정성이 크데 폴리프로필렌글리콜로부터 유도된 제품이 가장 안정성이 크다. 또 고급 알킬아민의 폴리에틸렌옥사이드 축합물은 양이온성이고 폴리에틸렌옥사이드의 말단을 황산에스테르화, 술폰화한 것은 음이온성이 강하다. 또 라놀린을 원료로 한 비이온 계면 활성제는 고급 알코올 폴리에틸렌옥사이드 축합물의 안정성을 갖고 있다.

폴리에틸렌옥사이드 축합형의 비이온 계면 활성제에는 소수기가 사슬상으로 된 것과 알킬페놀, 알킬나프톨, 라놀린계의 폴리에틸렌옥사이드 축합물과 같이 벤젠 고리, 나프텐 고리를 갖는 것이 있는데 후자는 니트로화한 후 환원시켜 NH_2 기를 도입하고 이것을 HNO_2 로 디아조화시켜 나프톨류와 알칼리성에서 결합시켜 색을 나타나게 하는 Guerbet 반응 등이 이용되고 있다. 물론 이런 종류의 반응은 비이온 계면 활성제에 국한되지 않고 방향족 전체에 나타나는 것이다. 따라서 폴리에틸렌옥사이드 축합형의 비이온 계면 활성제에서는 Rortland와 Dammer의 분석법과 함께 적외선 흡수 스펙트럼도 충분히 활용해야 한다.

폴리에틸렌옥사이드 축합형 비이온 계면 활성제에서 중요한 요소는 에틸렌옥사이드의 축합 몰수이고 이것에 따라 같은 종류의 계면 활성제에서도 용해성을 비롯하여 여러가지 성질이 연속적으로 현저하게 변한다. 보통

이것은 흐름점으로 추정하는데 염류, 다른 종류의 계면 활성제가 존재하느냐에 따라 좌우된다. 물론 이것에는 미리 축합 몰수를 아는 시료에 대해서 흐름점과 축합 몰수와의 관계곡선을 구해둘 필요가 있는데 거의 직선이라고 해도 소수기의 종류 혹은 구조의 근소한 차이에 의해서도 흐름점이 변할 수 있다는 점에 주의를 해야한다.

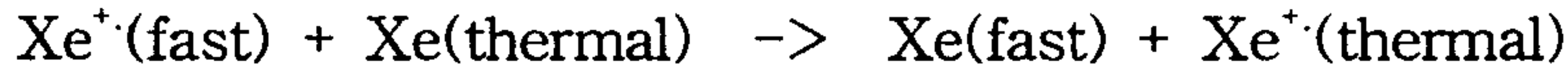
시판되고 있는 계면 활성제는 순수한 경우는 매우 적고 대개의 경우에 여러 가지 계통의 다른 계면 활성제가 배합되어 있거나 사용목적에 따라 많은 종류의 첨가물이 혼합되어 있다. 그러므로 계면 활성제의 주성분을 확인분리하는데 많은 어려움이 따르고 완전한 분석을 하려면 상당한 숙련과 풍부한 경험, 광범위한 지식, 우수한 기술 등이 필수적이라 하겠다.

3. 농축형 유분산처리제의 분석

현재 외국에서 사용중인 농축형 유처리제를 구하여 영국의 M-Scan Ltd에서 fast atom bombardment mass spectrometry(FABMS)로 성분 분석을 하였다. 유처리제를 글리세롤이나 m-니트로벤질알코올(m-nitrobenzylalcohol, mNBA)와 혼합하여 분석을 하였고 음이온 모드(mode)와 양이온 모드를 모두 사용하였다. FABMS는 계면 활성제의 성분을 분석하는데 매우 좋은 방법이다. 그러나 혼합된 계면 활성제를 분석할 경우에는 suppression 효과로 인하여 정량 정밀도가 감소되는 단점이 있다. 또한 FABMS 이온화중에 이온 클러스터링(ion clustering)이 생성되는 단점이 있다.

제논(Xe) 분자를 이온화시킨 후에 전기장내에서 가속시키면 Xe^+ 이온 빔(beam)이 생성된다. 이 이온 빔을 제논 기체 챔버를 통과시키면 빠른 원자들이 생성된다(원래 이온의 대부분의 운동 에너지와 방향이 생겨난 원자

에서 거의 그대로 유지됨).



빠른 원자 빔은 그대로 두고 과량의 빠른 제논 이온들은 편향시킬 수 있다. 헬륨이나 아르곤 기체도 같은 방법으로 빠른 원자를 만들 수 있다. 분석하고자 하는 물질이 코팅된 금속판을 빠른 원자 빔이 충돌을 하면 원자들의 운동 에너지의 대부분이 여러 가지 방법으로 흡수되는데 이 에너지의 일부분이 시료를 휘발시키거나 이온화시킨다. 금속판에 적당한 전기 구배(electric gradient)를 유지시키면 음이온이나 양이온을 질량 분석기쪽으로 유도할 수 있다. 보통 시료를 비교적 휘발성이 적은 글리세롤 같은 극성 용액과 혼합하여 금속 판에 코팅하므로써 가장 좋은 결과를 얻을 수 있다. 이 방법을 이용하면 휘발성이 적은 슈가(sugar), 펩타이드, 뉴클레오타이드나 열분해되기 쉬운 화합물의 질량 스펙트라를 구하는데 매우 좋은 방법이다. 이 fast atom bombardment(FAB) 소오스(source)의 장점은 비교적 간단하고 튼튼하다는 점이다. 또한 음전하나 양전하를 띤 준분자(quasi-molecular) 이온((M+X)⁺ 혹은 (M-X)⁻)이 다량 생성될 수 있지만, 귀중한 분자의 구조에 관련된 정보를 주는 fragment 이온들이 충분량 존재한다(X는 수소, 나트륨, 칼륨 등).

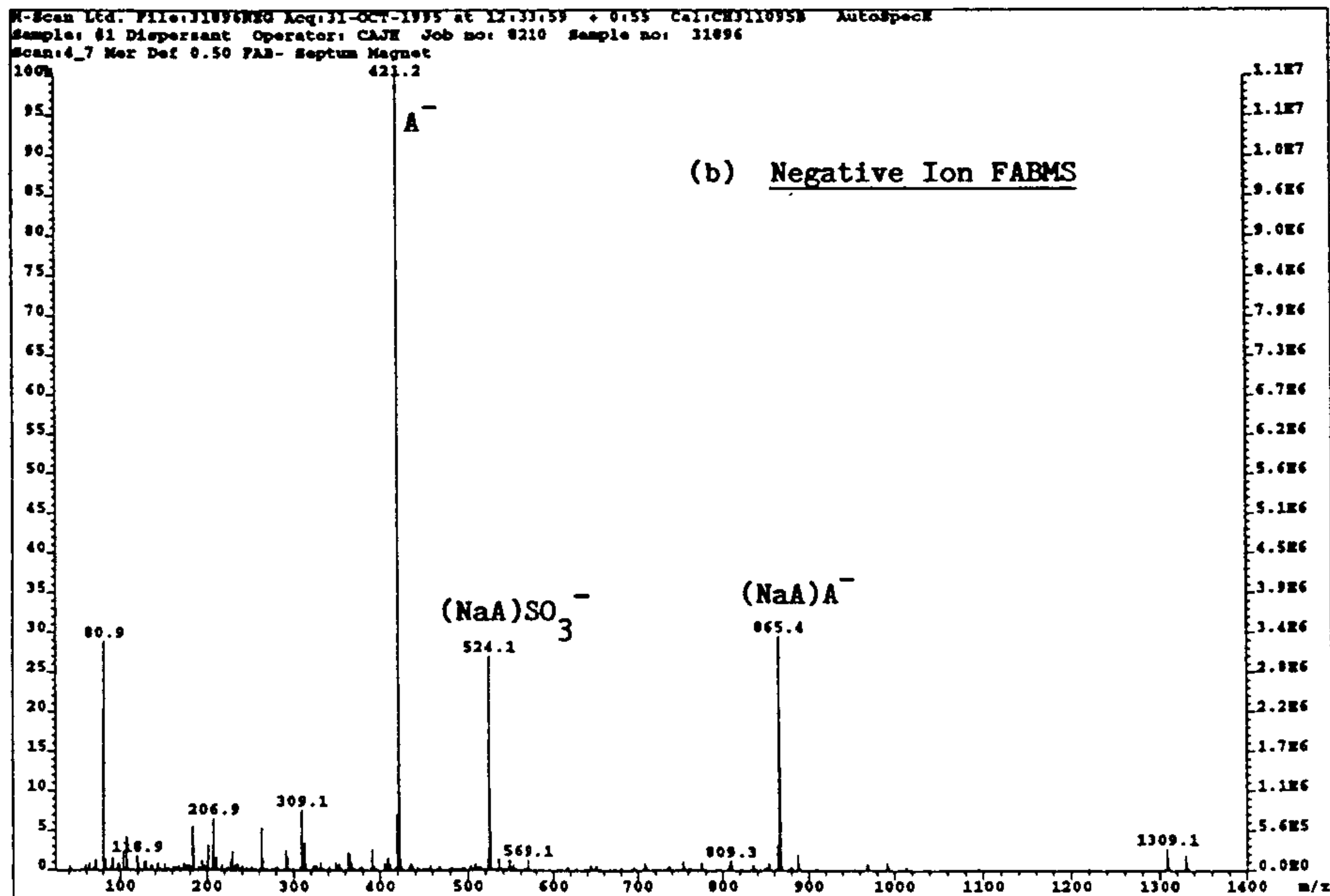
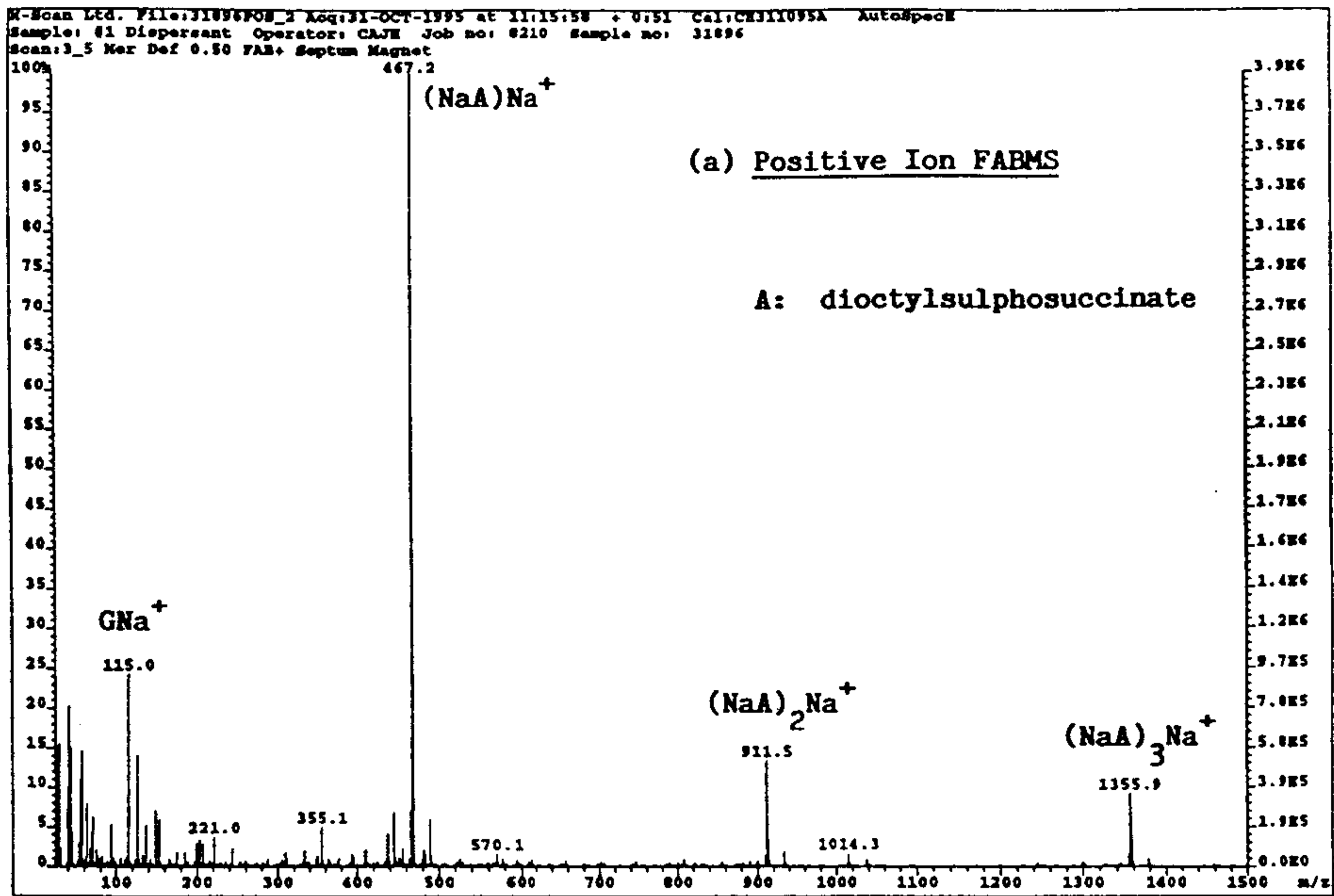


Fig. 3.4. FABMS ion chromatogram of dispersant 1

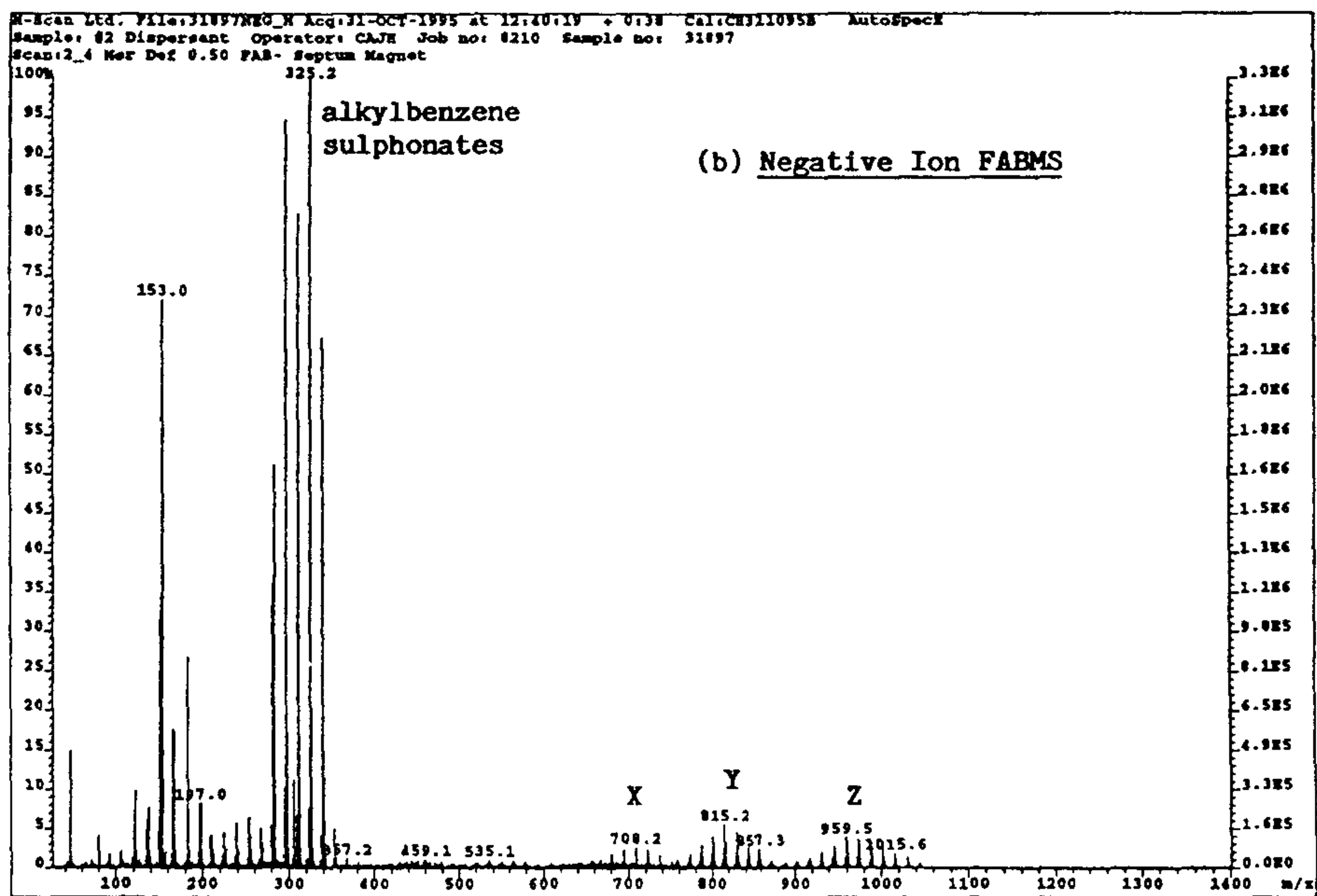
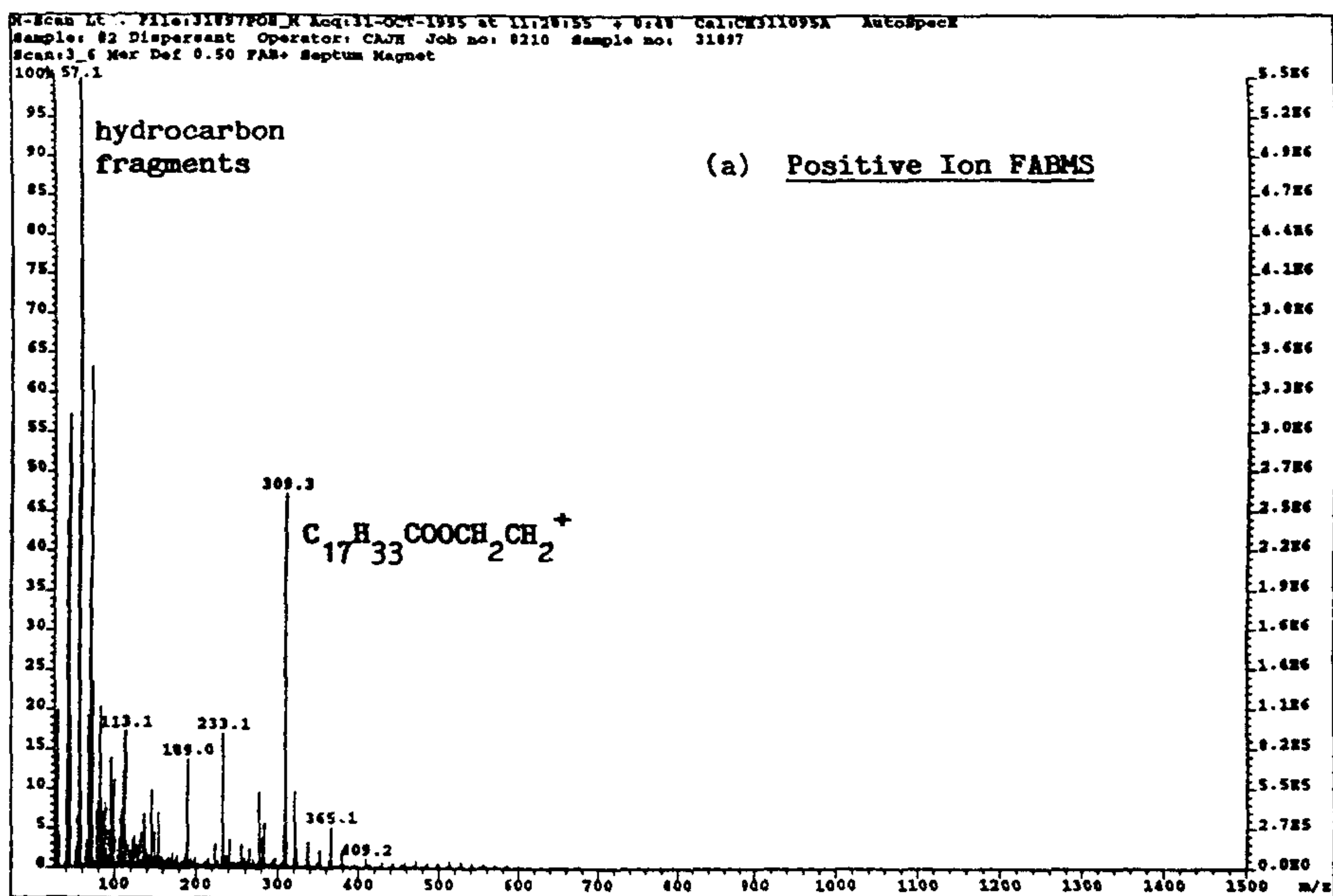


Fig. 3.5. FABMS ion chromatogram of dispersant 2

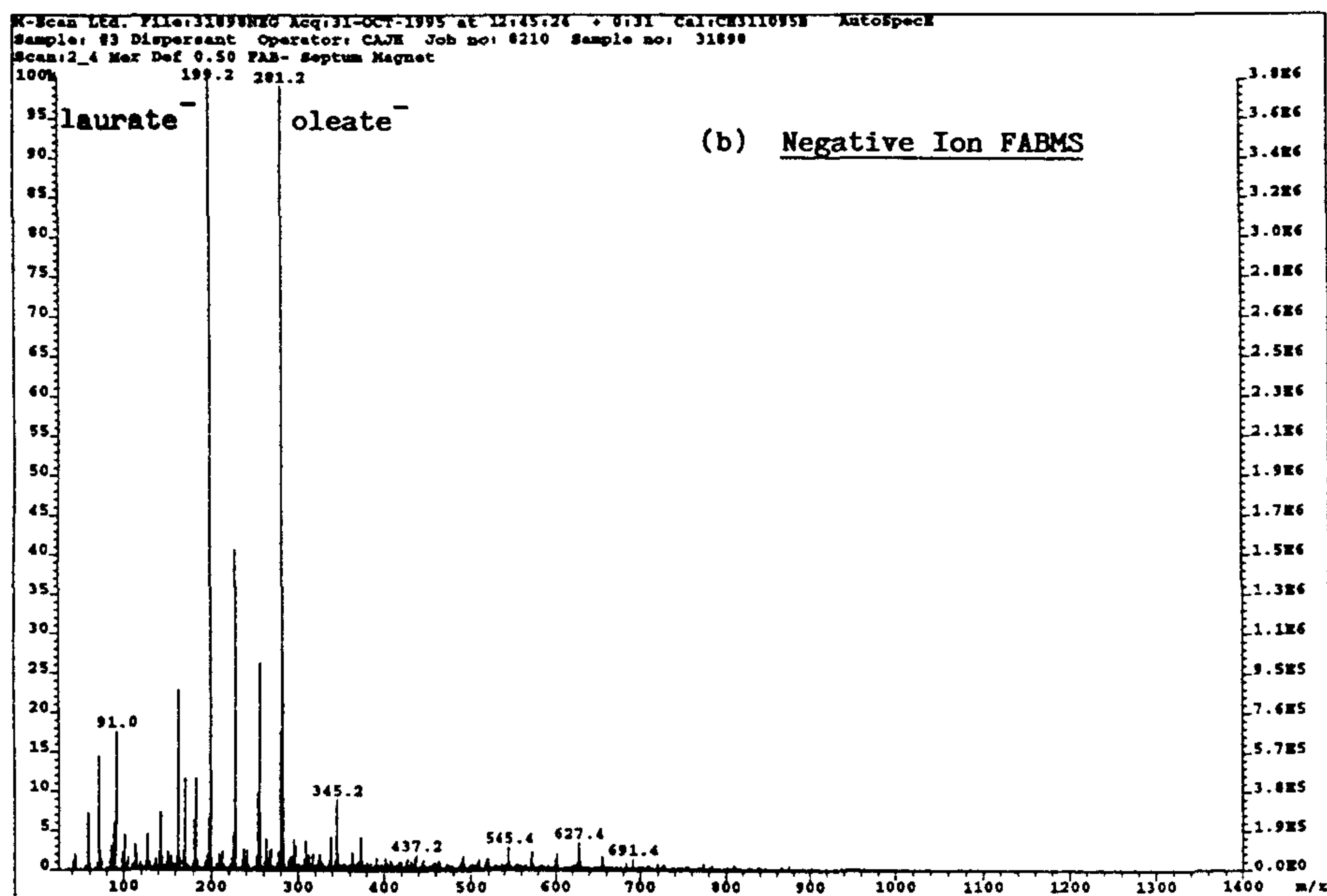
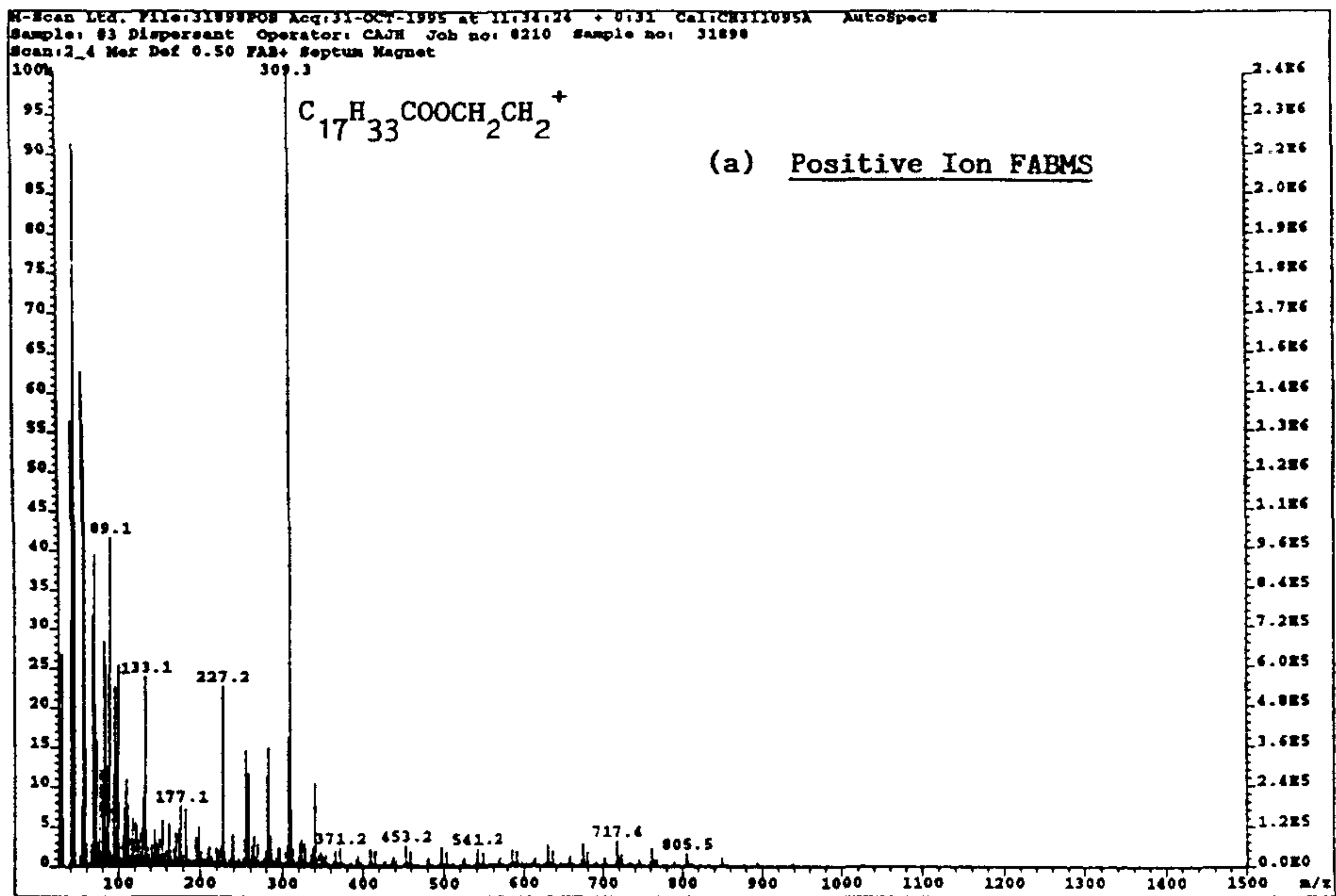


Fig. 3.6. FABMS ion chromatogram of dispersant 3

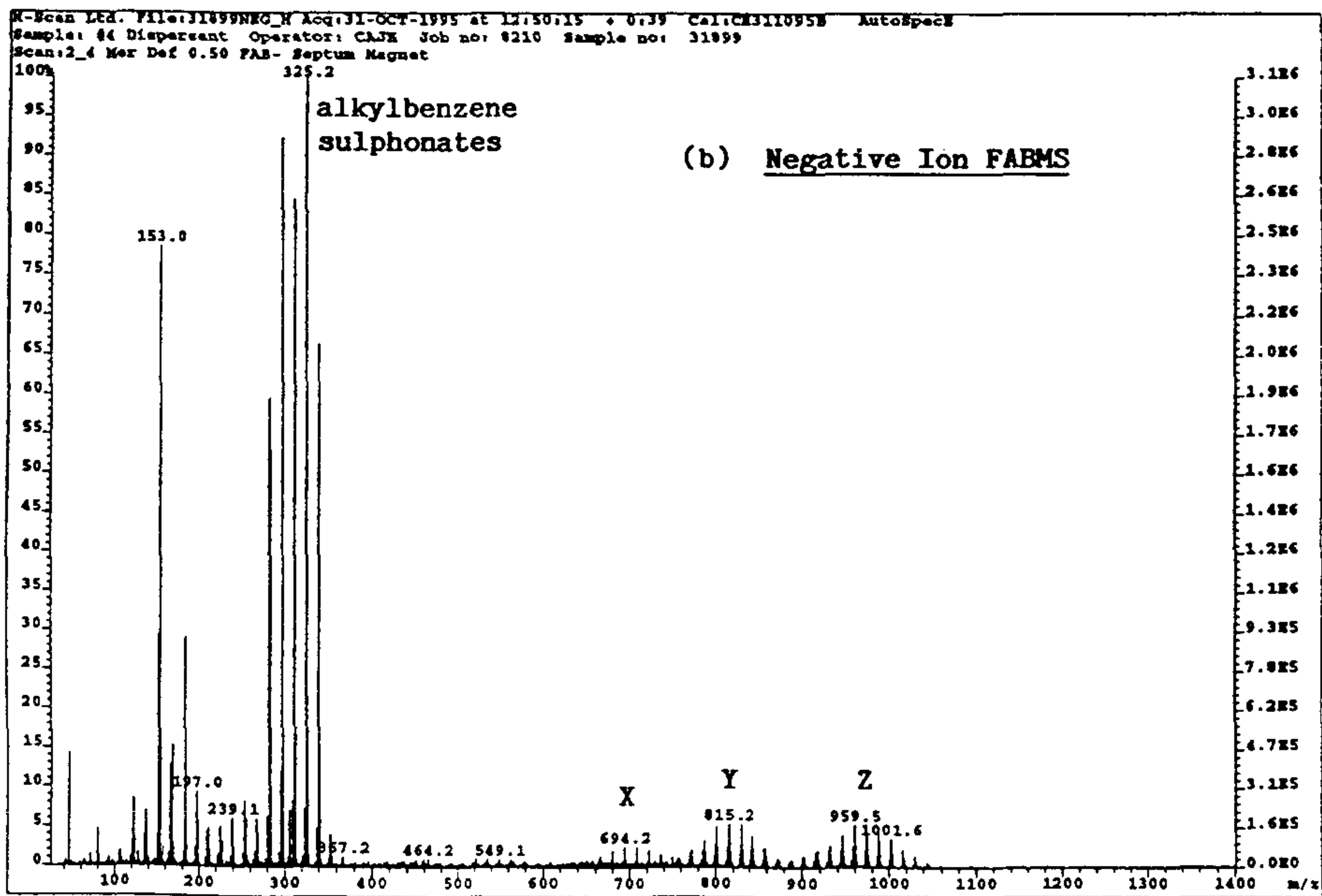
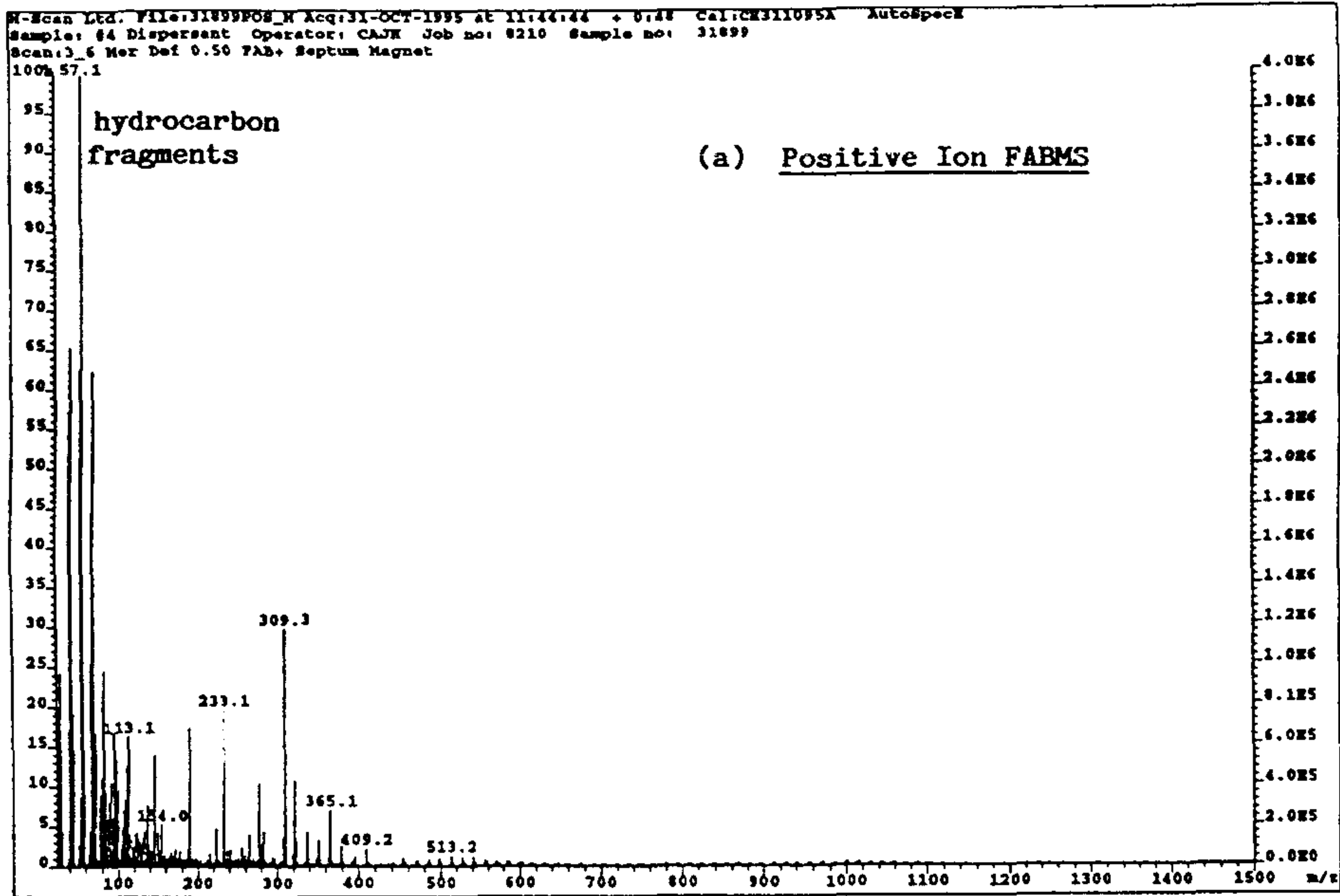


Fig. 3.7. FABMS ion chromatogram of dispersant 4

Table 3.7. Results of FABMS analysis of dispersant concentrates

유처리제	주요 성분
Dispersant No. 1	sodium dioctylsulphosuccinate
Dispersant No. 2	polyethyleneglycol(PEG) monooleate alkylbenzene sulphonates long-chain alkylbenzene sulphonates calcium alkylbenzene sulphonates
Dispersant No. 3	ethoxylated natural fatty acids (lauric, myristic, palmitic, oleic) ethoxylated non-ionic detergent (nonylalcholethoxylate)
Dispersant No. 4	polyethyleneglycol(PEG) monooleate alkylbenzene sulphonates long-chain alkylbenzene sulphonates calcium alkylbenzene sulphonates

제 4 장

농축형 유출유 분산처리제의

독성저감

여 백

제 4 장 농축형 유출유 분산처리제의 독성 저감

제 1 절 서 언

해양에서 발생하는 유류오염 사고는 돌발적이며 유출된 유류의 종류나 유출상황, 기상조건 등이 각각 상이하므로, 방제시에 유분산처리제를 사용할 것인가 아니면 그대로 방치할 것인가를 결정하는데 상당한 어려움이 따른다. 기존에 보유하고 있는 유처리제가 사고유에 충분한 분산 능력이 있는가는 분산제를 사용하는데 있어서 전제 조건이 되며, 만약 분산이 가능하다면 그때의 유출상황과 환경조건에 따라 방제책임자는 언제, 어느 정도의 양을, 어떤 방법으로 살포할 것인가를 결정해야만 한다(Anderson et al., 1981, 1984).

유처리제의 사용 결정 컴퓨터 프로그램을 이용할 경우에도 각 단계의 분기점 중에서 특히 주변환경이나 서식 생물에 대한 영향을 예측하는 일은 무척 판단하기 어려운 경우가 많다. 유분산처리제의 사용을 허가하는데 가장 큰 영향을 미치는 결정 요인은 유분산처리제의 사용으로 주변해역의 생태적 피해가 가중될 것인가, 아니면 피해가 훨씬 경감될 것인가는 문제이다. 그러나 현실적으로 화학적 처리에 따르는 2차적인 오염문제가 매우 민감하기 때문에 유처리제의 사용 이후에 나타나는 결과를 사용전에 정량적으로 예측하고 유추해내는 일은 상당히 고도의 기술을 요구한다. 화학적 처리의 어려움은 긴급한 상황에서 사용의 결정에 대한 책임을 전적으로 방제책임자의 판단에 의존한다는 데 있다. 이러한 판단은 일회적인 것이며 되돌이킬 수 없는 결과를 낳기 때문에 그 책임이 막대하다(Dutton, 1987a, 1987b).

선진국에 비해 크게 뒤떨어져 있는 우리나라의 현 방제능력으로서는 사고발생시에 물리적인 수거보다는 주로 유분산처리제에 의존하고 있으며 사용에 대한 의사결정과정도 전혀 거치지 않고 있는 상태이므로 2차오염 문제가 심각하게 대두되고 있다. 양식장이 밀집해 있고 수심이 얕은 연안에서 유분산처리제가 사용될 경우 기름이 수중으로 분산되면서 오히려 피해를 가중시키는 경우가 많은 것이다(Canevari, 1969, 1979).

우리나라에서는 유처리제의 살포방법이 잘못되어 있어 많은 양이 살포되고 있으며 벙커 C유 등 점도가 높은 기름을 역지로 분산시키기 위해서는 많은 양이 소방호스를 통해 뿌려지고 있다. 국내에서는 선진외국에 널리 사용되고 있는 농축형 유출유 분산제가 아직 개발되어 있지 못한 상태이기때문에 과량의 일반형 처리제가 사용되는 경향이 있다.

우리나라에서도 유분산처리제에 의한 2차오염피해를 줄이기 위해서는 유처리제의 살포에 관한 과학적인 의사결정을 지원할 수 있는 전국해역에 대한 유처리제 사전 사용계획을 수립해야 함은 물론 소량을 살포하여 동일한 효과를 거둘 수 있는 저독성의 농축형 분산처리제의 개발이 시급하다. 유출유 분산처리제는 그 자체가 화학약품이기 때문에 아무리 독성이 낮다고 하더라도 최소량을 살포하여 최대의 효과를 노려야 하며 생물피해를 정확하게 예측할 수 있도록 살포 후 모니터링을 실시하는 것이 매우 중요하다.

분산된 유류와 유처리제가 각개 생물에게 어떠한 영향을 끼칠 것인가는 환경독성학적 연구를 통해 파악될 수 있으며, 독성실험을 통해 얻어진 결과는 실제 상황에서 생물들이 받을 수 있는 각종 영향을 유추해 내는데 매우 중요한 자료가 된다.

본 연구에서는 새로운 농축형 유분산처리제를 개발하는데 있어서

가능한 한 독성수준을 낮추어 환경피해를 감소시키는 데 주안점을 두고 연구개발을 수행하고 해양생물에 대한 독성실험을 실시하여 안전성에 대한 방증자료를 확보하고자 한다.

제 2 절 해양생물에 대한 유분산처리제의 독성

1. 유분산처리제의 환경영향

1960년대부터 유분산처리제의 독성에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다. 이러한 연구는 몇건의 대형 사고시에 사용된 유처리제가 심각한 환경피해를 유발했기 때문이었다. 1967년의 탱커 토리캐년호 사고 이후 유분산처리제의 독성을 줄이기 위한 많은 노력이 계속되어 왔다. 토리캐년호 사고 때는 1백만 배럴의 원유를 분산처리 했는데 그 결과 생태계는 막대한 피해를 입었다. 많은 해양생물들이 즉각 치사했으며 자연적인 회복도 매우 느려서 10년 후에도 영향이 남아 있었다(NRC, 1989).

1967년에 일어난 토리 캐년 유출사고시에는 1백만 배럴에 가까운 원유를 영국 해안에 유출시켰다. 2주일 후에 오염된 해역과 연안에서 유출유를 제거하기 위하여 약 1만 배럴의 화학 유처리제를 살포하였다. 이에따른 생물학적인 결과는 재앙에 가까웠고 상당히 명백하였다. 암벽 해안의 경우에 조간대 생물이 치사했는데 특히 삿갓조개(limpet), 고둥류(snails), 따개비(barnacles)와 홍합 같은 연체동물이 큰 피해를 입었다. 차후의 가장 많이 사용된 유처리제의 독성 평가에 따르면 24시간내에 조하대 시험 생물의 반을 죽이는데 필요한 농도(LC₅₀) 범위가 0.5-5.0ppm이었다. 조간대 생물의 LC₅₀의 범위는 5.0-100ppm이었다. 유처리제가 모든 생물에게 유독한 농도는 유출유를 분산시키는데 필요한 유처리제의 농도보다 훨씬 낮고(1:2-4,

유처리제:기름), 실제 살포된 유처리제의 양보다는 훨씬 더 낮은 농도였다 (14,000톤의 유출유에 10,000톤의 유처리제를 사용하였음, Southward and Southward, 1978).

위의 예에서 보듯이 생태학적 영향은 유출유를 제거하라는 명령에 명백히 우선 순위가 처졌다. 즉 미적인 것이 생태학적인 것보다 우선 순위가 앞섰다. 그러나 이러한 처리원칙의 결과는 장기적인데 Southward and Southward가 토리캐년 사고가 난지 10년 후에 지적했듯이 오염이 심해서 유처리제가 많이 살포된 지역은 오염이 적게되어 유처리제가 적게 살포된 지역 수준으로 환경이 회복되지 못하였다.

토리캐년 사고가 일어난 후 25년 동안 유처리제에 대한 인식을 개선하기 위한 많은 변화가 있었다. 그럼에도 불구하고 이 기간동안 유출유 대응 기술로서 유처리제를 사용한 경우가 비교적 적고 사용한 경우에도 대부분이 불완전한 결과를 보였다. NRC가 인용한 바에 의하면 미국에서 토리 캐논 사고와 1989년 사이에 유출유에 대응하기 위하여 대형사고에 유처리제가 조직적으로 사용된 예는 6건 밖에 없다.

유처리제 사용 허가와 관련하여 가장 현저한 변화는 유처리제 자체와 관련된 것이다. 과거의 유처리제 조성은 주로 공업용 그리스 제거제 (degreasing agent) 즉 기관실이나 빌지를 청소하는데 사용한 것과 동일하거나 비슷한 것이었다. 이 성분중에는 케로젠, 광유(mineral spirits), 나프타 같은 독성이 있는 탄화수소 계통의 화합물들이 포함됐었다. 제2세대 유처리제는 매우 다른 조성을 갖는데 독성이 훨씬 낮은 알코올류, 글리콜류, 글리콜 에테르류가 포함돼 있다(Fingas *et al.*, 1979). 제2세대 유처리제중 가장 흔하고 비축이 많이 돼있는 유처리제는 엑슨 케미칼의 Corexit 9527이다. Corexit 9527은 비이온 계면 활성제(48%)와 음이온 계면 활성제

(35%)의 혼합물을 탄화수소 용제(17%)에 녹인 것이다. 계면 활성제의 조성은 에톡시레이티드 소르비탄 모노올리에이트(ethoxylated sorbitan monooleates), 에톡시레이티드 소르비탄 트리올리에이트, 소듐 디옥틸 설포석시네이트(sodium dioctyl sulfosuccinate)이다. Corexit 9527의 용제는 에틸렌글리콜 모노부틸 에테르와 물이다(US EPA, 1993).

새로운 유처리제들의 급성 독성은 토리캐년 때 사용된 유처리제 보다 훨씬 낮는데 Fingas 등(1979)이 무지개 송어에 대해 96시간 시험을 해본 결과 30배나 낮았다. NRC의 최근의 검토에 의하면 유처리제의 독성 효과가 원유와 정제유보다 낮다고 결론지었다. 그러나 제2세대 유처리제도 이에 노출된 해양생물들에게 나쁜 영향을 준다는 것이 알려지고 있으므로 유출유 대응 결정 매트릭스(matrix)에 유처리제 사용에 따른 독성위험을 요소화하는 것이 중요하다.

유분산처리제의 독성과 관련된 문제는 다음과 같이 몇가지로 요약될 수 있다(Wells, 1984).

- 현재 시판되고 있는 유분산처리제가 해양생물들에게 미치는 급성 독성은 어떠한가?
- 독성 한계에 영향을 미치는 주요 요인을 무엇인가?
- 유분산처리제에 노출되어 받게 되면 어떤 아치사 효과를 미치게 되며 어느정도의 농도 수준에서, 유분산제의 아치사 효과가 나타나는가? 유분산처리제의 성분이 생체내에서 치사 혹은 아치사 영향을 미치는 장소는 어디인가?
- 현장조건에서 유분산처리제의 성분에 의해 어떠한 영향이 나타나고 있는가?
- 유분산처리제의 분산성능과 독성, 기름과의 혼합독성간의 예상

되는 상관관계가 있는가?

- 유분산처리제의 독성을 평가하는 원칙은 무엇인가?

2. 유분산처리제의 독성

이제까지 유분산처리제의 급성독성에 관한 많은 연구가 수행되어 왔으나 제품별로 혹은 생물의 종류별로 상당한 차이를 보이고 있다. 해양의 calanoid copepod(*Pseudocalanus minutus*)와 brine shrimp (*Artemina* sp.)를 비교실험한 결과 copepod의 경우가 각 유처리제별로 독성의 차이를 쉽게 판별할 수 있었는데 공히 농축형인 Corexit 9527에 대해서 96시간 반치사 농도는 수 ppm 수준으로 나타나고 있다(Wells, 1984).

유분산처리제의 독성은 주로 계면활성제의 분자구조나 이온 상태와 용제의 독성에 크게 좌우된다(Wells, 1984). 또는 유분산제의 화학적 안정도나 농도, 지속시간, 수온, 염분, 용존산소 등도 영향을 줄 수 있다. 분류군에 따라 양이온 계면활성제와 비이온 계면활성제에 대한 민감도를 보면 96시간 반치사 농도는 0.1 - 800 ppm 까지 차이가 있다(Czyzewska, 1976). 계면활성제에 대한 민감도는 갑각류, 이매패류, 어류 순으로 커지지만 탄화수소 용제형 유분산제에 대한 민감도는 이와는 역으로 어류, 이매패류, 갑각류의 순으로 증가한다(Wells, 1984). 특히 갑각류는 탄화수소 용제형 유처리제에 매우 민감한 반응을 보인다(Benyon and Cowell, 1974).

어란의 경우에는 수정시기에 가장 민감하며 embryo가 larvae보다 민감하다. embryo나 larvae의 민감도는 유처리제의 종류에 따라 다르게 나타나는데, larvae에 있어서는 종간의 차이가 한 종에서의 성장단

계간의 차이보다 심하게 나타났다. 갑각류의 유생은 성장할수록 농도에 대한 내성이 증가한다(Wells, 1984).

유분산제가 생물체에 영향을 주는 장소는 호흡기나 신경계로서 영향의 정도는 노출시간에 크게 좌우된다. 비이온성 계면활성제에 새우를 72시간 노출시킨 결과 리소솜막의 permeability가 변하여 blood enzyme activity가 증가하는 것이 관찰됐으며, 200 ppm에서 어류의 아가미에 lamella나 막의 침투성에 장애를 일으켜 손상이 나타나는 것이 관찰되기도 했다(Czyzewska, 1976). 호흡기에 미치는 영향은 직접 아가미에 물리적인 손상을 입히는 경우(asphyxiation)는 물론이고 아가미의 점액질 분비에 영향을 주거나 아가미 세포에 계면활성제가 침투하는 것이 관찰된 바 있다(Granmo and Kollberg, 1976; McKeown and March, 1978). 유분산제는 호흡을 증가시키거나 신경계에 영향을 주어 화학감지능력을 상실케하거나 중심을 잃는 경우도 있었으며, 운동성에 변화가 일어나고 마비나 마취효과도 나타났다(Wildish, 1974). 유분산처리제는 세포수준에서 영향을 미치는 것이 조직학적으로 관찰되었으며 지질대사의 변화도 측정되었다(Wells, 1984). 낮은 농도에서의 아치사 영향으로는 생식과 발달, 행동, 성장, 병리 등에 영향이 나타날 수 있는데 예민한 경우에는 100 ppm 이하에서 10- 40분 정도의 짧은 노출 후에도 영향이 나타날 수 있다. 성계의 경우 Corexit 1 ppm 이하에서 20-40 분 노출되어도 수정에 영향을 받으며, 다른 유처리제에서도 30분정도 노출되면 수정에 영향을 주는 것이 관찰되었다(Hagstrom and Lonning, 1977). 어류의 경우에는 1 - 10 ppm에서 3일간 노출시켰을 때 행동에 이상을 일으켰으며 새우의 경우 BP1100X 10-100 ppm에 2일간 노출시켰을 때 먹이를 찾는데 이상이

발견되었다(Evans et al., 1977; Butler et al., 1982). 그러나 이러한 여러 연구결과도 유처리제의 성분이 공개되지 않은 상태에서는 원인 물질과의 연관성을 규명하지 못하기 때문에 더이상 해석이 불가능한 상태에 있다.

유처리제 사용에 따른 독성 효과를 명백히 규명한다는 것은 쉬운 일이 아니다. 실제로는 의사결정 과정에서 매우 혼란스러울 수가 있다. 생태계나 특정 생물자원의 최저 독성은 최소한 다음의 다섯 가지 성분, 즉 유처리제, 분산되는 유류의 종류, 노출 상황(농도와 시간), 영향이 우려되는 생물, 영향이 우려되는 생물의 성장 단계와 관련이 매우 깊다. 이러한 성분과 다른 특수한 상황이 생물자원에 미치는 최종 영향을 결정한다.

유처리제 자체의 독성은 차치하고라도 유처리제를 사용함에 따라 예측되는 분산된 유류의 독성도 생태학적 평가를 하는데 NRC는 분산된 유류의 독성은 일반적으로 유처리제 성분의 독성보다는 기름 성분의 독성에 기인한다고 결론지었다. 분산된 유류와 처리가 안된 유류가 같은 정도의 독성이 있다고 가정하면 노출 상황이 영향을 미치는 중요한 인자가 된다.

LC₅₀의 개념을 간단히 살펴보면 시험 생물 개체군을 일정한 농도의 오염물질에 일정 시간동안(보통 24, 48, 혹은 96 시간) 노출시키는 것이다. 여러 다른 농도에서 획득된 독성을 외삽법(extrapolating)으로 시험 생물의 반이 죽는 노출 농도를 구한다. Anderson 등(1984)은 이 방법(LC₅₀)이 개념적으로는 간단하지만 여러 가지 단점이 있는데 특히 석유 화합물의 평가와 관련하여 다음과 같은 단점이 있다고 지적하였다. LC₅₀ 시험법은 보통 시험 생물에 먹이를 주지 않고 오염물질도 갈아주지 않으면서 밀폐계(closed system)에서 행해진다. 많은 화학분석을 수행하면서 연구자는 많은 종류의 오염물질의 상당량이 용기의 벽에 흡착이 되고 휘발하며 시험 생물이 섭취

한다는 것을 깨닫게 된다. 유류로 시험을 하는 경우에는 표층에 떠다니는 기름 방울(유막을 형성함)과 여러가지 특정 유류 성분의 여러가지 변화가 문제가 된다.

실행되거나 문헌상에 발표된 많은 LC_{50} 시험이 명목상 일정한 유처리제나 분산된 유류의 농도에 근거한다고 하나 생물이 노출된 수중의 농도를 실제로 측정하는 것이 아니다. 이러한 사실은 탄화수소가 시험용기에 흡착하는 경향이 있을 뿐만 아니라 소수성인 화합물들을 물에 녹이는데 많은 어려움이 있으므로 노출 농도를 추정하는데 오차를 일으키는 근본적인 원인이 될 수 있다.

Anderson 등(1984)은 고전적인 LC_{50} 독성 시험법이 부적절함을 알리고 상이한 노출 시간과 노출 농도에서 얻은 결과들을 비교할 수 있는 근거를 마련하고자 독성 지수(toxicity index)의 개념을 도입하였다. 독성 지수는 노출 시간과 유독물질의 농도가 독성에서 동등한 인자로 고려한다. 독성 지수는 노출 시간과 유독물질의 농도의 곱으로 표현된다(ppm days 혹은 ppm hours). 이러한 접근방식에 따르면 10ppm의 오염물질에 2일간 노출된 것이 4ppm에 5일간 노출된 것이나 2ppm에 10일간 노출된 같은 독성 효과를 보인다.

Singer 등(1990)은 과거에 보고된 결과들을 검토하였고 새로 획득된 캘리포니아의 해양생물에 대한 유처리제의 독성 연구 자료로부터 계산된 독성 지수값으로 비교표를 만들었다. 비록 이 비교표에 따르면 몇몇 생물에 끼치는 독성 효과가 유처리제 살포 후에 실제 환경에서 노출될 수 있는 낮은 농도에서 일어날 수 있는 것이 예상되나, Singer 등은 이 그래프의 기본 개념에 문제가 있을 수 있다고 경고하였다. 그들은 그들이 연구하는 동안 획득한 캘리포니아의 해양생물에 대한 결과에 근거한 독성 지수 자료의

타당성에 의문을 제기했다. 곤쟁이(mysid crustacean)와 한종의 어류(topsmelt)에 대해 획득한 독성 지수값을 보였는데 곤쟁이의 경우에는 독성 지수 개념을 입증하나 어류의 경우에는 명백히 그렇지 않다. 어류의 경우에 지수값이 시간에 따라 증가를 하는데 이는 어류가 시간이 지남에 따라 유처리제 노출 효과를 완화시킬 수 있다는 것을 시사한다.

Singer 등은 우리의 독성 지수는 독성에 영향을 줄 수 있는 복잡한 생리학적 생화학적 과정을 관과할 수 있으므로 종(species)간에 진짜로 비교가 가능한 지수값을 구할 수 없을 수도 있다고 논평하였다. Singer 등의 연구진이 캘리포니아의 해양생물을 연구하는데 채택한 시험법은 다른 시험법이 여러모로 부적절하다는 것을 보이려 하였다. 그럼에도 불구하고 어느 실험실이든 실제 환경 조건 모의 실험에 관련된 실험실 평가가 완벽하지 못하므로 옛날 방법을 사용한 연구로부터 유용한 통찰력을 획득할 수도 있다. 급성 독성을 평가하는 옛날 시험법을 사용한 연구 결과 등을 포함한 여러 다른 종류의 독성 연구 결과는 이러한 접근 방식들이 한계와 단점이 있다는 것을 상기해야만 한다.

Wells(1984)는 많은 양의 유처리제 독성 정보를 검토하여 정리하였다. Wells는 그의 연구 논문에 Corexit 9527의 독성에 초점을 맞췄는데 다른 유처리제에 대한 정보도 포함돼있다. Wells는 원생동물에서 새에 이르는 생물에 대한 문턱 영향 농도(threshold effect concentration)를 검토하여 요약하였다(Table 4.1).

Wells의 검토에 근거하면 평가된 치사와 아치사 효과에 대해 보고된 대부분의 문턱 농도(threshold concentration)는 유처리제를 현장에 살포했을 때의 실제 농도나 예상 농도보다 높다. 그러나 Wells는 유처리제의 독성학적 평가와 관련된 여러 분야의 많은 정보가 필요하다고 지적하였는데

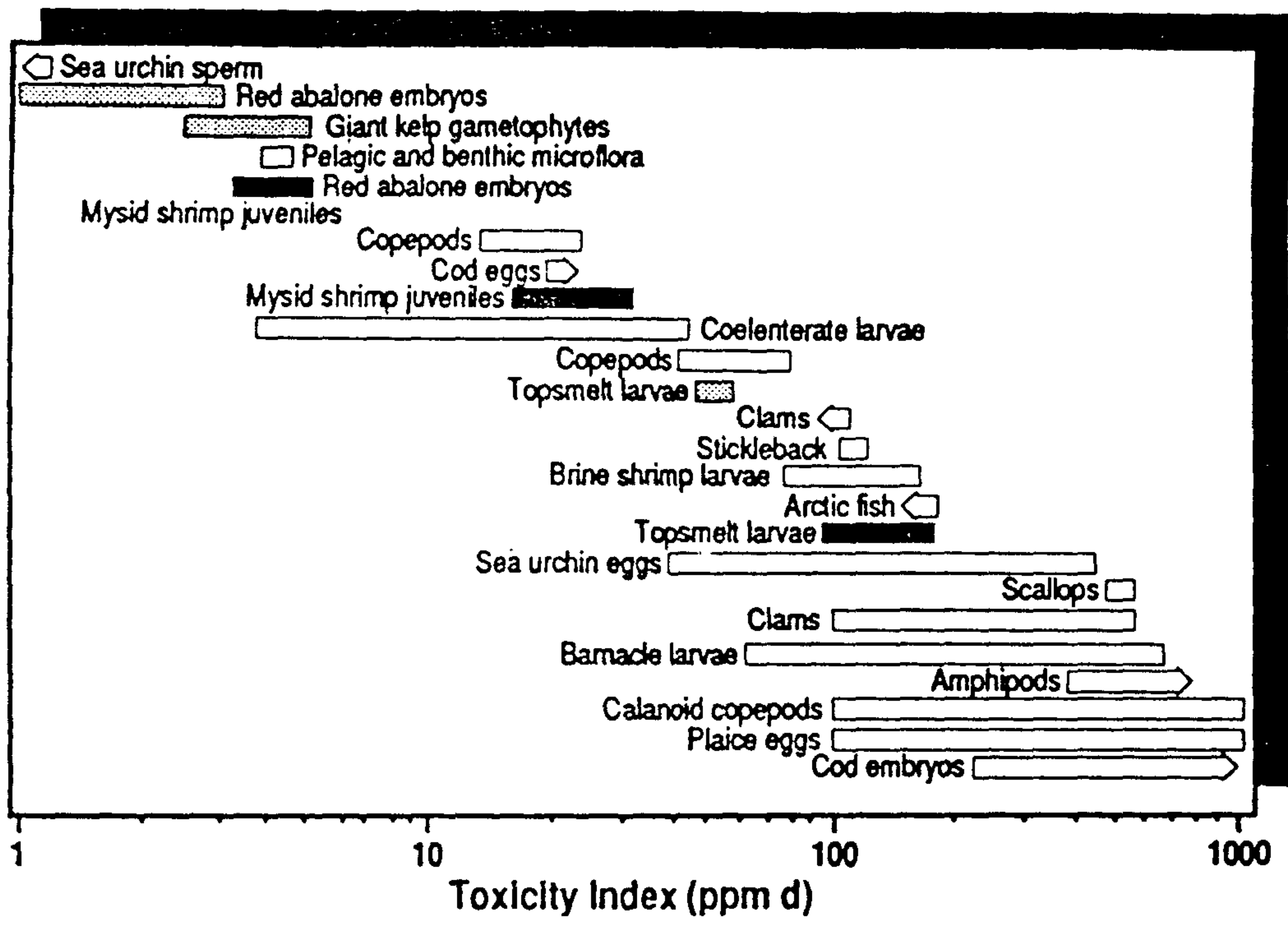


Fig. 4.1. Comparison of toxicity index calculations for Corexit 9527

그는 다음과 같은 제안을 하였다.

1. 유처리제의 독성연구는 유처리제의 특정 조성이나 주요 성분들과 효과와 영향 문턱(threshold)과 연관시키도록 노력해야 한다.
2. 유처리제와 분산된 유처리제와 기름의 혼합물의 연구는 파괴되기 쉬운 서식지의 상업적, 생태학적으로 중요한 종들의 초기 성장 단계와 유처리제와 탄화수소에 민감하다고 알려진 주요 과정(행동, 호흡, 털갈이, 부화, 초기 태아 발생)을 포함시켜야 한다.
3. 유처리제의 독성 문턱(threshold)에 영향을 주는 인자들을 확인하고 정량화시켜야 한다.
4. 유처리제와 유처리제 성분의 독성 작용을 모의 실험 조건과 실제 현장 조건하에서 실제 노출 농도로 상세하게 연구해야 한다. 조건대와 표층수층의 유처리제 성분의 추정 노출 농도를 비교해야하고, 급성 치사 효과가 일어날 수 있는 최저 농도와 아치사 효과를 일으키는 농도를 비교해야 한다.
5. 광범위하게 사용하기 이전에 장소에 따른 위험 평가를 해야한다. 유처리제 독성학의 사실과 원칙을 정부에서 허가하거나 허용하는데 적용해야 한다.

Table 4.1. Summary of threshold effects concentrations

Effect	Concentration(mg/l)
Lethal thresholds	<10-10 ² , some: 10 ² -10 ⁴ , most
Sublethal thresholds	<10 ² (short exposures), some: >10 ² , most
Expected initial concentrations in water column	0.1 - 10

Wu(1981)는 유처리제 사용에 따른 독성학적 관련성을 평가하는데 따르는 많은 어려움에 대해 그의 연구에서 보였다. Wu는 18가지 생물에 대해 실제 유처리제(BP 1100X)와 계면 활성제(Shell Herder)의 독성을 조사했는데 독성이 시험종에 매우 의존한다는 것을 발견했다. 시험한 생물들은 물고기, 피낭동물(tunicate), 섬게(urchin), 불가사리, 따개비, 새우, 이매패류와 고둥류였다. 사용된 기름은 1000ppm 농도의 디젤유였는데 몇몇 종들은 BP 1100X에 매우 민감했으나 Herder에는 그렇지 않았고 다른 종들에 대해서는 정반대의 결과를 보였다.

Table 4.2. Acute lethal toxicity of oil spill dispersants to marine organisms

Species	Dispersant Type	96h-LC 50 (mg/l)
Invertebrates		
Oligochaete(<i>Madracis mirabilis</i>)	HC, Concentrate	> 1000
Limpet(<i>Patella vulgata</i>)	HC	> 3700
Crustaceans		
Amphipods (<i>Gammarus</i> spp.)	HC-based disp.	200
Mysids (<i>Neomysis</i> sp.)	HC-based disp.	150
Brown shrimp(<i>Craxon craxon</i>)	HC-based disp.	3300->10000*
	Concentrates	2800->10000*
Fish		
Gobies (<i>Chasmishthys</i> sp.)	HC-based disp.	440-480
Stickleback(<i>Gasterosteus</i> sp.)	HC-based disp.	>10000
Coho salmon(<i>Oncorhynchus</i> sp.)	HC-based disp.	1700
Killifish (<i>Fundulus</i> sp.)	HC-based disp.	100*

Note *: 2-day toxicity test

3. 계면활성제의 독성

계면 활성제의 독성을 간접적으로 보기 위해서 전부터 폐수에 대한 물고기의 영향을 나타내는 계면 활성제의 어독성에 관한 실험이 종종 실시되었다. 그러나 실제적으로는 계면 활성제의 미생물에 의한 분해, 산화, 변질, pH, 염류 등도 고려해야 하며 진정한 독성이외에 어류의 호흡에 대한 영향도 있다. 일반적으로 어류는 표면 장력이 50dyne/cm 이하가 되면 숨쉬기가 곤란하다고 알려져있으며, 계면 활성제의 본질적인 독성이외에 물리화학적인 조건도 개입되므로 LD₅₀ 혹은 LC₅₀만으로 독성을 판정하는 것은 문제가 있다. 폴리에틸렌옥사이드 축합형의 비이온 계면 활성제는 일반적으로 폴리에틸렌옥사이드의 축합 몰(mol)수가 커질수록 수용성은 증가하나 독성은 급속히 저하된다. 이것은 계면장력이 45dyne/cm 이하로 되는 때의 농도와 관계가 있다고 설명되며 옥틸페놀의 폴리에틸렌옥사이드에테르의 동물에 대한 급성독성(LD₅₀)은 에틸렌옥사이드 축합 몰수가 10 전후에서 가장 강하다. 계면 활성제의 어독성은 실험방법에 따라 결과가 다르므로 간단히 결론을 내리기 어려우나 붉은 송사리를 이용한 연구 결과를 보면 다음과 같다.

Table 4.3. Acute toxicity of nonionic surfactants on fish

비이온 계면 활성제	어독성(LC ₅₀)
스테아르산 폴리에틸렌옥사이드 축합물 비이온 S-10: 일본유지 KK $C_{17}H_{35}-COO-[CH_2-CH_2-O]_n-H$	500ppm
올레산 폴리에틸렌옥사이드 축합물 비이온 O-6: 일본유지 KK $C_{17}H_{33}-COO-[CH_2-CH_2-O]_n-H$	500ppm
올레일알코올 폴리에틸렌옥사이드 축합물 비이온 E-208: 일본유지 KK $C_{18}H_{35}-O-[CH_2-CH_2-O]_n-H$	5ppm
노닐페놀 폴리에틸렌옥사이드 축합물 노니폴: 삼양화성 KK $C_{16}H_{19}-\Phi-O-[CH_2-CH_2-O]_n-H$	25ppm
스테아르산소르비탄에스테르 Sp-60: 일본유지 KK	500ppm
스테아르산소르비탄에스테르 폴리에틸렌옥사이드 축합물 ST-221: 일본유지 KK	500ppm

제 3 절 농축형 분산처리제에 대한 독성시험

1. 알테미아 새우를 이용한 독성시험

성분이 개발된 유분산처리제의 독성을 검사하여 스크리닝할 목적으로 미국 환경청(US EPA)에서 채택한 표준방법이며 유처리제의 형식승인 시험법에서 규정하고 있는 알테미아에 대한 급성 독성시험을 실시하였다 (McCarthy, 1971; Norton et al., 1978; Rosaline et al., 1987).

본 독성실험에서는 EPA의 방법을 따르되 배양온도를 30 C 로 사용하였으며, 부화 후 24시간이 경과한 Nauplii 대신에 부화 후 6 - 8 시간이 경과한 것을 사용하였다(Rosaline et al., 1987). 알테미아는 냉동보관된 Artemia Cyst (Argentemia Co., USA)를 구입하여 사용하였으며 24시간 동안 사전배양하여 부화시킨 후 부화된 Nauplii를 분리하여 각 시험관에 약 60개체씩 넣어 사용하였다.

독성실험시에는 유분산처리제를 1000 ppm, 330 ppm, 100 ppm, 33 ppm, 10 ppm의 농도로 희석하여 사용하였다. 죽은 개체는 6시간에 한번씩 계수하였으며 48시간 동안 배양기 속에서 배양하였다. 각 유분산처리제의 반치사농도(LC-50)값은 Trevors(1986)의 프로그램을 이용하여 계산하였다.

2. 송사리를 이용한 분산처리제의 독성실험

송사리에 의한 시험 방법은 공장 폐수 시험 방법(KS M 0111)의 55. 어류에 의한 급성 독성시험 방법 중 송사리에 의한 시험 방법에 따랐다. 75mm 이하의 송사리과(송사리, 뽕돌치 등)의 공시어를 채취하여 수조에 넣고 적당한 수온과 수질하에서 시험에 사용할 때까지 사육하였다.

1주간 순용 수조 속에서 사육하되 순용시키는 기간 중에는 가급적 하루에 한번 먹이를 주고 시험 이틀 전부터 먹이를 주지 않았다. 배양에

사용하는 희석수는 pH 7 전후의 단물을 사용하여 폭기를 잘해서 산소를 충분히 용해시켰다. 시험 수조속에 유분산처리제를 10000 ppm, 3000 ppm, 1000 ppm, 330 ppm, 100 ppm의 농도로 희석하고 송사리를 10마리씩 넣고 96시간 동안 배양했다. 시험 중에 용존 산소의 부족으로 인한 지장이 없도록, 수중의 용존 산소량은 5mg/ℓ 이하가 되지 않도록 조절했다. 24시간, 48시간, 96시간의 생존 어체수를 기록하고 대조군이 10%가 넘는 폐사어가 있을 때에는 시험을 중단하였다.

3. 연속 희석장치에 의한 분산된 유류의 독성 실험

해상으로 유출된 유류를 유분산제를 사용하여 수중으로 분산시켰을 경우의 생태학적 영향을 시뮬레이션하기 위하여 연속 흐름 방식의 농도 감소 실험 장치를 제작하였다(그림 2.1). 기존의 급성 독성 실험 방법은 일정농도 조건하에 1 - 4일 동안 대상 생물을 노출시킨 후 개체수의 절반이 치사하는 농도 혹은 영향을 받는 농도로 독성의 정도를 판단하여 왔다. 그러나 해상에서 분산처리된 기름은 일시에 높은 농도로 수중으로 투입되며, 시간이 경과함에 따라 수직, 수평으로 급속도로 희석되는 과정을 거치게 된다. 따라서 이러한 특이한 농도 변화를 시뮬레이션하지 않는다면 분산된 유류와 유처리제의 영향을 예측할 수 없는 난점을 가지고 있다.

Bocard와 Castaing(1987)이 고안한 IFP 희석 장치는 주로 유분산제의 분산효율의 검정이 주목적이었기 때문에 해양생물의 환경독성을 측정하기 위하여 사용하는데 여러가지 난점이 있었다. IFP 희석 장치는 희석 탱크의 용량이 5ℓ에 불과하여 독성실험에 사용하기에는 너무 협소하며, 한번에 4시간이 소요되는 1개의 실험밖에 진행시키지 못하

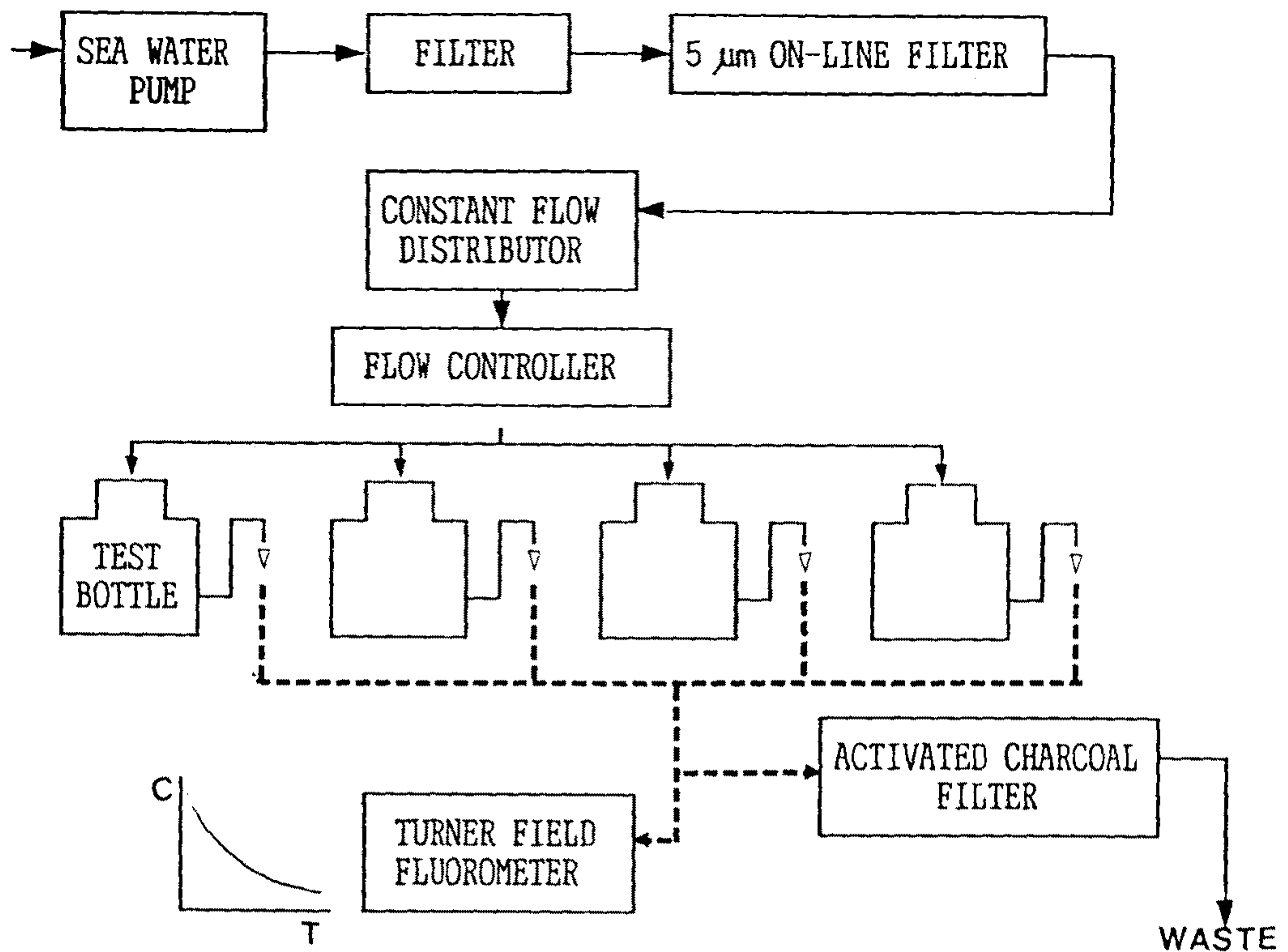


Fig. 4.2. Flow-through dilution apparatus for toxicity testing with decreasing concentration of chemically dispersed oil.

므로 대상 생물의 상태에 따라 실험결과의 재현성이 떨어질 가능성이 있다.

새로 제작된 연속 희석 장치는 15 리터 용량의 수조 8개 내지 16개를 동시에 설치하여 농도 감소 실험을 실시할 수 있는 시스템으로 개조되었다. 15 리터의 수조는 일정한 수위를 유지하면서 연속흐름 방식의 실험이 가능하도록 해수가 하단의 출수구를 통하여 방출되도록 제작하였다.

펌핑된 해수는 1차 여과시킨 후 $5\mu m$ 여과장치를 통해 2차 여과시켰으며, 8개 내지 16개의 수조로 해수를 공급 할 수 있는 분배장치에 의해 공급되었다. 과잉 공급되는 해수는 분배장치 내에서 일정 수위 이상이 되면 폐기되도록 함으로써 수위변동에 따른 유속 변화를 방지하였다. 해수는 분배장치를 통한 후 각 수조로 공급되기 전에 희석율을 조정하기 위한 유속조절 장치를 거치게 되는데, 이를 통해 각각 유속을 약 100, 200, 300, 400ml/min로 조정하였다. 방출된 해수는 시간별로 채수하여 Turner Field Fluorometer로 직접 유분을 측정하였는데, 형광 광도계의 램프는 F4T5 Near UV lamp를 사용하였고 350nm에서 excitation시켜 410 - 550nm의 Wide band에서 emission을 측정하였다.

해양생물에 대한 독성실험을 준비하기 위하여 1차년도에는 기존 농축형 유처리제를 이용하여 시험을 실시했다. 실험대상인 새우를 직접 채집하여 사전에 순치하는 과정을 거치고 실험전까지 생물이 환경변화로 인한 생리적인 타격을 받지 않도록 사육하기 위하여 본 연구에서는 실험생물의 채집과 유지가 가능하도록 거제도에 임해 실험실을 설치하였다.

해금강 부근 해역에서 채취된 마루자주 새우와 그라비 새우는 30 분이내에 임해 실험실로 옮겨 연속흐름 수조에서 사육하였다. 실험전에 48시간 동안 순치시켰으며, 일정크기의 건강한 개체를 선별하였다. 독성실험에 사용한 유류는 중질유인 사우디아라비아 원유(Saudi Medium Crude)와 경질유인 말레이시아산 라부안 원유(Labuan Crude)였으며 유분산제는 미국 엑슨 케미칼(Exxon Chemical Co.)의 농축형 처리제인 Corexit 9527을 사용하였다. 원유와 유처리제의 비는 10:1로 하였으며, 사전에 초음파세척기(Ultrasonic Cleaner)를 이용하여 2분간 골고루 혼합시킨 후 투여하였다.

농도감소 실험(Decreasing Concentration Test)의 초기농도를 선정하기 위하여 원유별로 사전 테스트를 한 후 100ppm과 50ppm으로 결정하였으며, 희석계수(Dilution Constant) D를 각각 0.5 - 1.5 내외가 되도록 유속을 조절한 후 초기 농도를 2가지로 투여하였다. 농도감소 실험은 유류와 유처리제 혼합액을 투여한 후 24시간 동안 실시하였으며, 이 후에도 깨끗한 해수로 옮겨 24시간 동안 관찰하였다.

농도감소 실험과 함께 LC₅₀를 계산하기 위한 일정농도 실험(Constant Concentration Test)을 24시간 동안 두가지 유류에 대하여 병행하였다. 일정농도 실험은 정지 실험(Static Test)으로 실시하였는데 두가지 원유를 25, 10, 5, 1, 0.5ppm의 농도로 희석한 후 두 종을 각각 20마리씩 따로 넣고 초기에는 1시간 간격, 6시간 이후에는 6시간 간격으로 죽은 개체를 계수하였으며 치사한 개체는 관찰시마다 제거하였다. 각 유류의 LC₅₀값은 Trevors(1986)의 계산 프로그램을 사용하여 계산하였으며, 농도 감소실험과의 비교를 위하여 독성지수(Toxicity Index)를 계산하였다.

본 연구에서는 계면활성제 생산업체로부터 비이온성 및 양이온 계면활성제를 종류별로 입수하여 적정 배합배율로 배합하여 시제품을 제작하고 우선 성능검사를 통해 스크리닝하는 방법을 사용하고자 한다. 1차로 스크리닝 된 시제품들은 다시 세부적으로 여러가지 분산성능 시험법을 사용하여 외국제품과 비교 분석하고 조성비를 정밀하게 조정하여 최적화하되 형식승인 시험법에 근거하여 독성실험을 실시함으로써 독성수준을 최소화하는 성분을 개발하고자 한다.

본 연구에서 분산성능을 기준으로 하여 스크리닝을 거쳐 1차 개발된 5종의 시제품과 외산 농축형 유분산제의 분산 성능 비교를 위해 미국 환경청(US EPA)에서 사용하고 있는 알테미아 새우에 의한 방법을 사용했으며 송사리에 대한 24시간 TLM(LC50)을 동시에 실시했다.. 독성실험 생물에 대한 시험 결과 5종 중에서 3종만이 두가지 시험에 합격하였으며 2종은 불합격한 반면, 외국산 농축형 유처리제는 공히 시험기준에 합격하였다.

성능시험기준에 합격한 1차 시제품의 조성을 중심으로 유화율과 분산율을 최적화 하기 위한 성능시험과 독성실험을 실시하고 1차년도에 2종 이상의 시제품 조성을 완성할 예정이다. 특히 유종에 따른 분산 성능의 차이를 비교하여 원유 및 벵커 C 유에 적합한 성분을 찾아내는데 주력할 계획이다.

현재 우리나라의 환경부에서 고시한 유처리제의 형식승인 기준에는 해양생물에 대한 독성실험을 포함되어 있지 않으며, 스켈레토네마코스타툼, 알테미아 새우, 송사리 3종에 대한 독성시험만을 요구하고 있다. 이러한 독성실험은 유처리제에 대한 독성을 스크리닝하여 독성이 높은 제품이 사용되지 못하도록 하는데 목적이 있으며, 해양생물에 대한 환경독성을 파악하고자 행해지는 것은 아니다. 따라서 본 연구에서는 농축형의 형식승인기준에

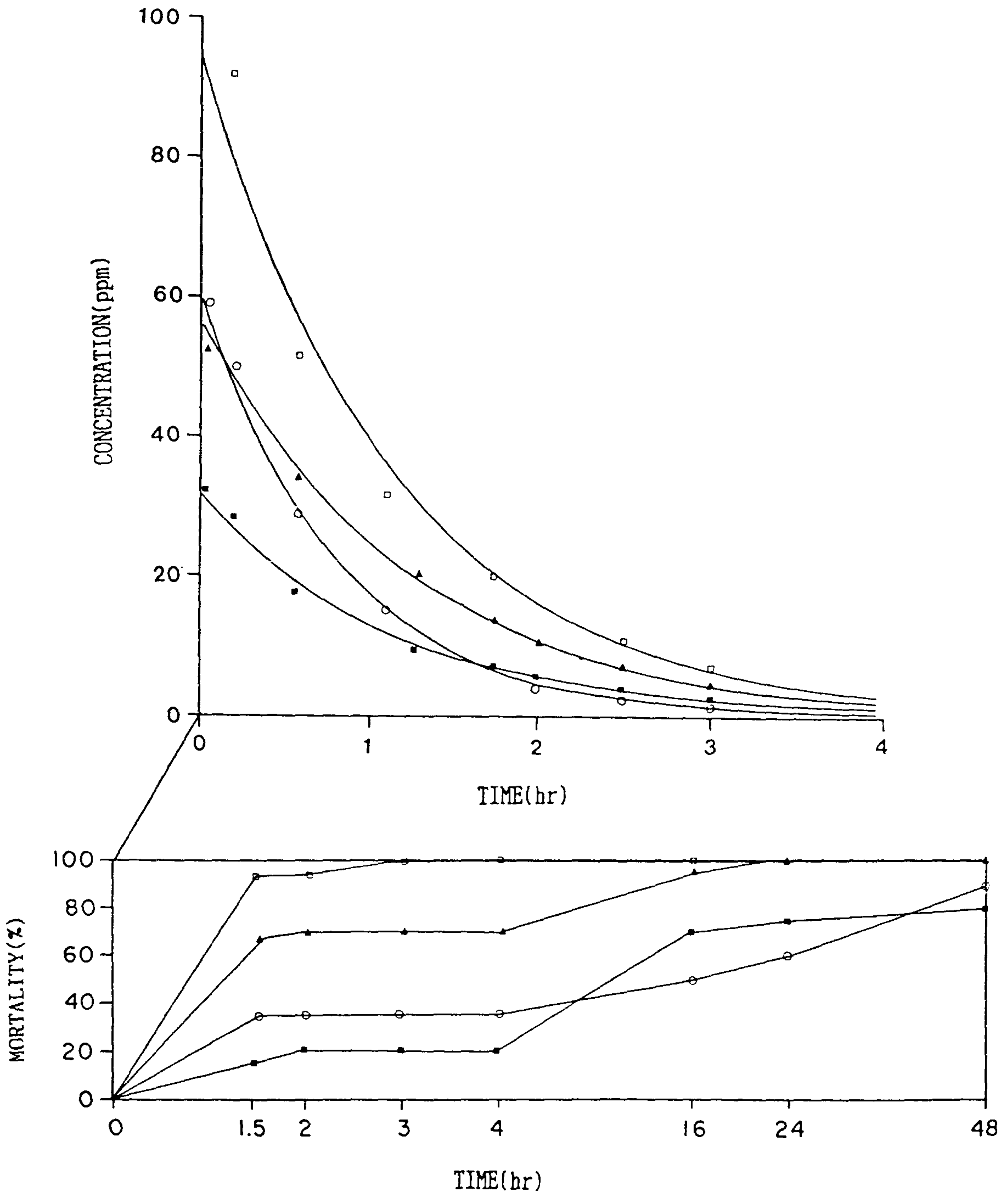


Fig. 4.3. Dilution of dispersed Labuan crude oil and mortality of *Crangon hakodatei*.

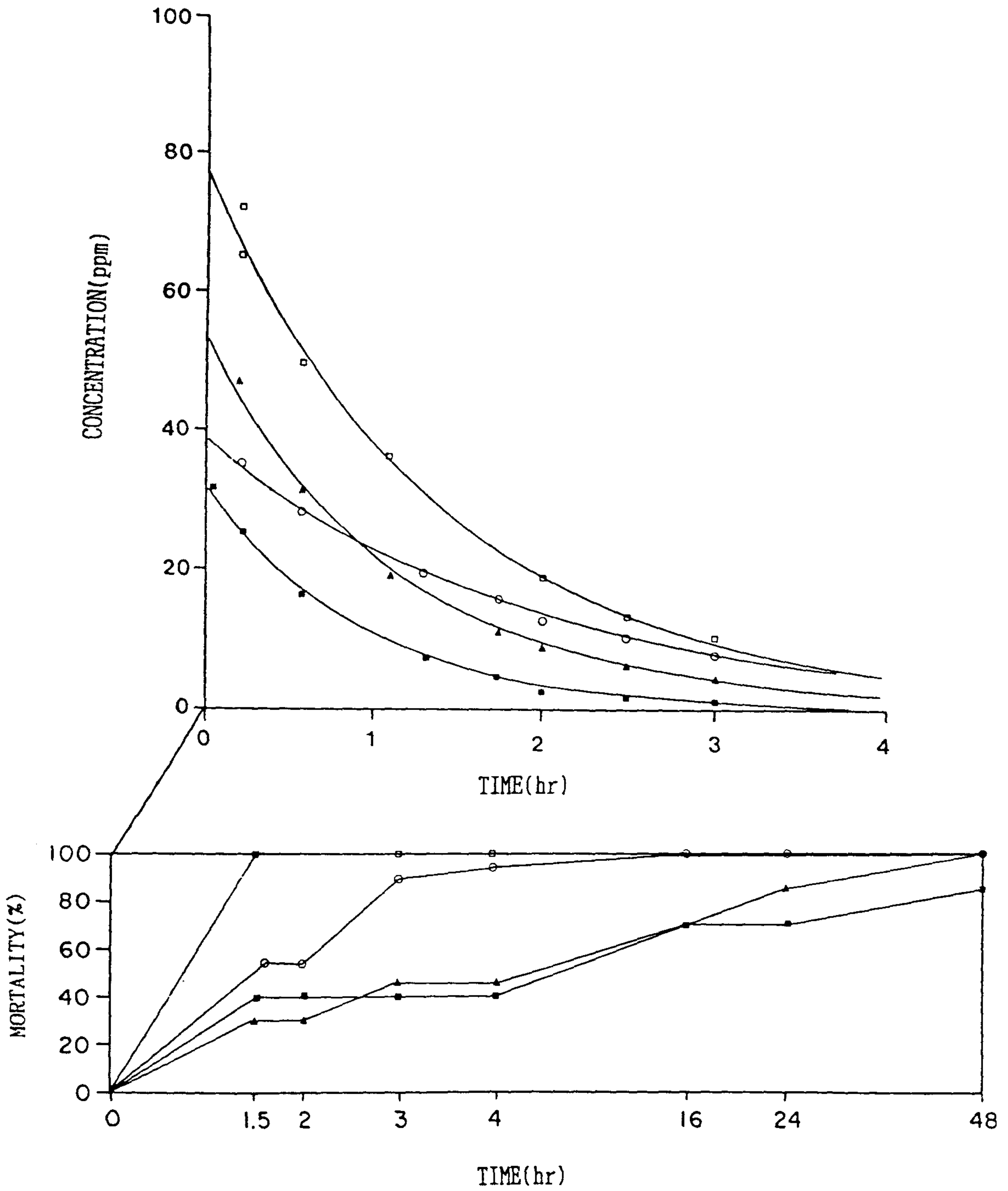


Fig. 4.4. Dilution of dispersed Labuan crude oil and mortality of *Crangon hakodatei*.

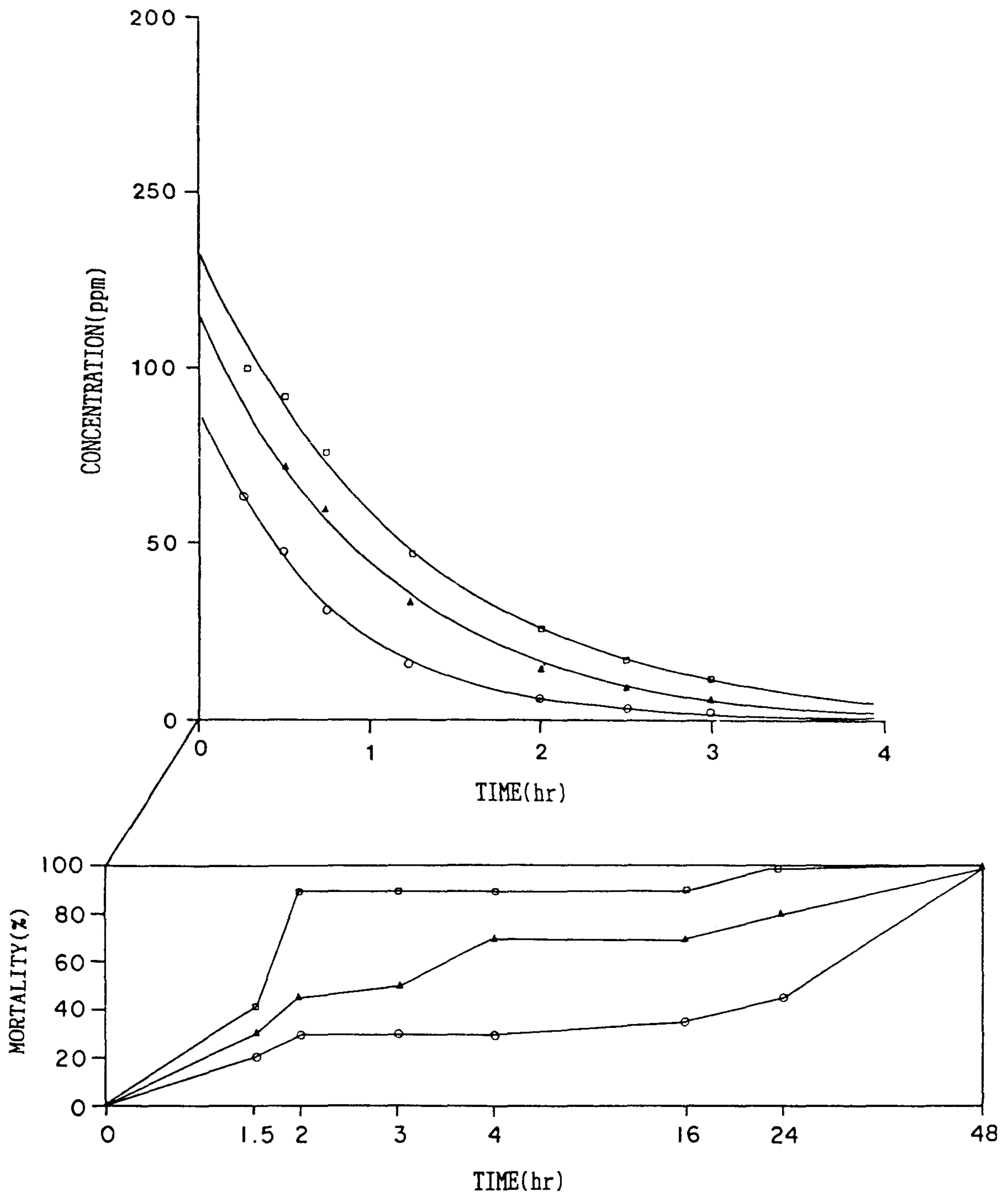


Fig. 45. Dilution of dispersed Labuan crude oil and mortality of *Palaemon gravieri*.

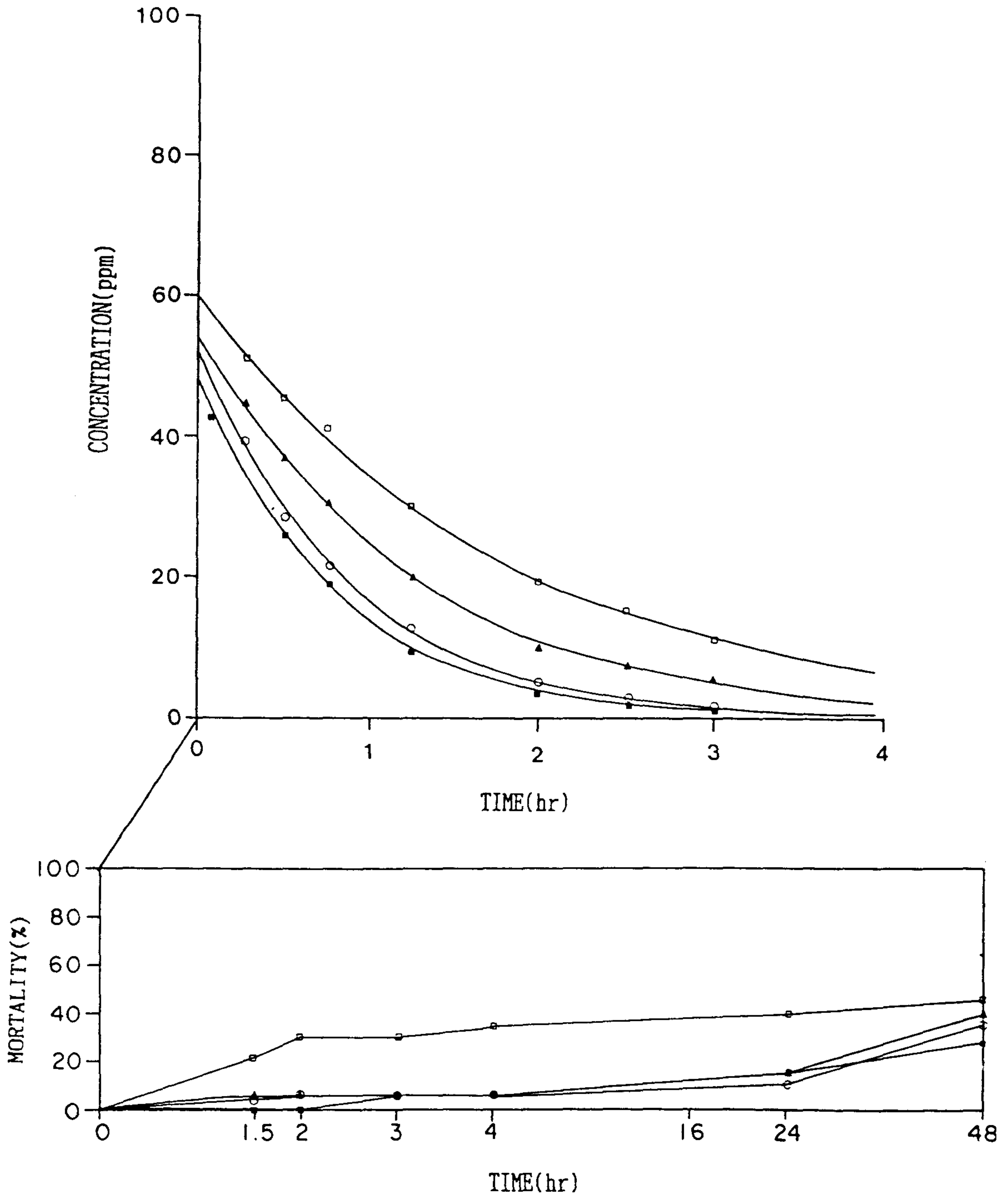


Fig. 46. Dilution of dispersed Labuan crude oil and mortality of *Palaemon gravieri*.

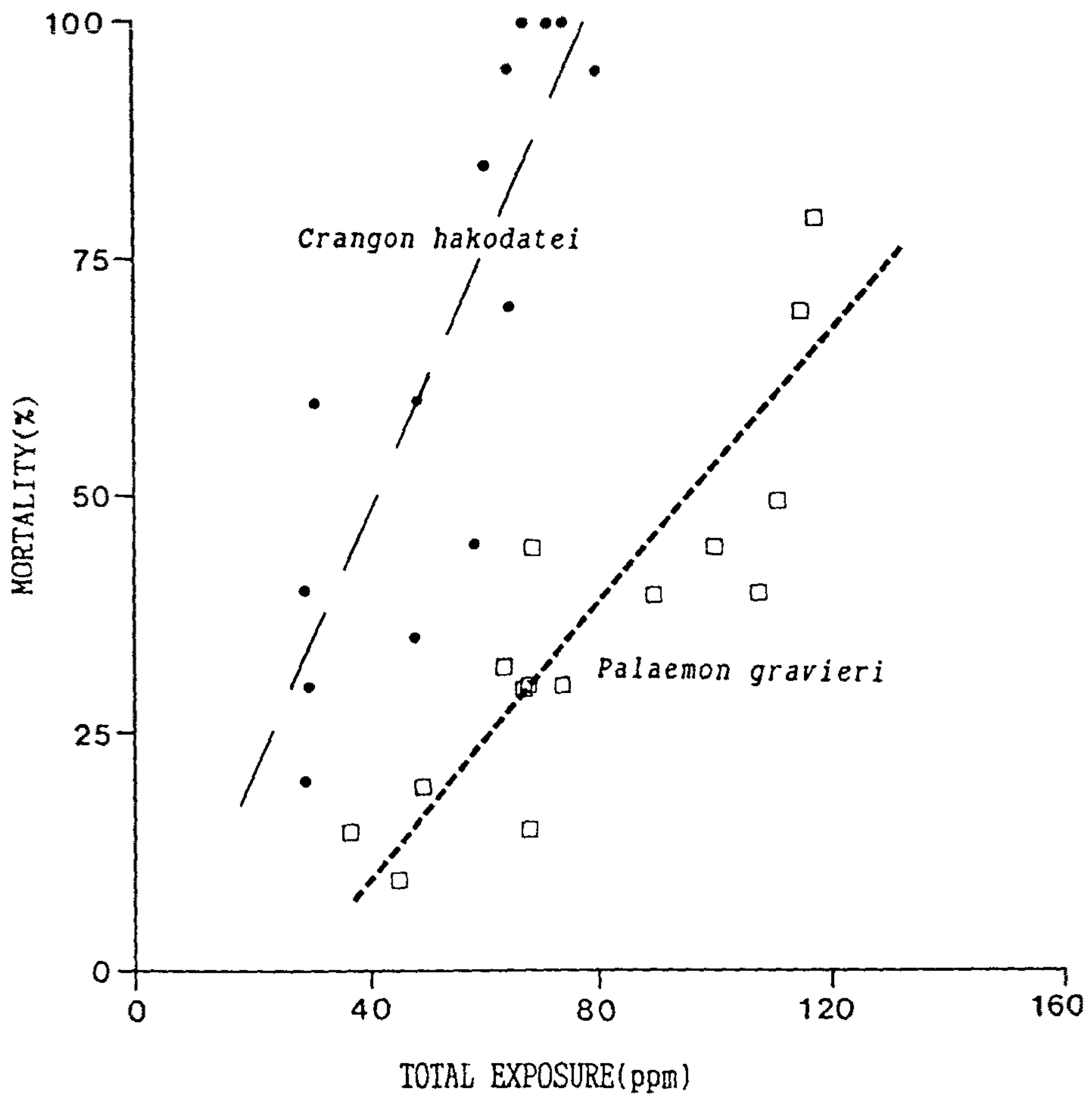


Fig. 47. Comparison of mortality and total exposure of *Crangon hakodatei* and *Palaemon gravieri* by dispersed Labuan Crude oil.

합당한 제품을 개발하는 것으로 목적인 바를 달성할 수 있지만 2차오염 문제를 고려할 때 환경독성에 관한 자료를 확보할 수 있는 현장실험이 필요하다.

본 연구에서는 동물 플랑크톤(copepod), 새우류(자주새우 등), 우렁쉥이, 굴, 어류 등에 대한 환경독성실험을 실시하여 개발된 농축형 유처리제의 독성 수준에 관한 정밀한 참고자료를 제공할 예정이다.

Table 4.4. Comparison of toxicity between new formulations and foreign dispersants concentrates

구분	Dispersant Name	24-TLM LC 50 (ppm)	
		알테미아새우	송사리
농축형	X1	240	388
농축형	X2	135	272
농축형	X3	240	356
농축형	X4	123	282
농축형	X5	279	379
농축형	Corexit 9527	266	354
농축형	Enersperse 700	345	453
농축형	Enersperse 1583	385	343
농축형	Enersperse 1037	276	364
농축형	Finasol OSR-5	150	243
농축형	Finasol OSR-7	253	467
농축형	Finasol OSR-51	334	332
농축형	Finasol OSR-52	543	376

참고문헌

- 강성현, 1994. 국내 해상 유출사고의 현황과 방제체제의 개선방향. 해양한국, 1994. 10.
- 권귀생, 1993. 해양오염 방제조직 현황과 개선방향, 석유 58: 29-39.
- 김영우, 1993. 현행 해양오염 방지제도에 관한 소고. 석유 58: 2-10.
- 이은, 1994. 해양환경 보호를 위한 국제법적 동향과 우리나라의 대응방안, 해양한국, 1994. 10.
- 해양경찰청, 1994. 전국방제장비 및 기자재 보유현황.
- Allen, A.S., and Ferek, R.J., 1993. Advantages and disadvantages of burning spilled oil. Proc. 1993 Oil Spill Conference, p 765-772.
- Allen, T.E, 1982 Oil spill chemical dispersants:research, experience, and recommendations.STP 840. ASTM.
- Anderson, J.W., Kiesser, S.L., Beab, R.M., Riley, R.G. and B.L. Thomas, 1981. Toxicity of chemically dispersed oil to shrimp exposed to constant and decreasing concentrations in a flow system. In Proc. of the 1981 Oil Spill Conference, API, pp 69-75.
- Anderson, J.W., Kiesser S.L., McQuerry, D.L., Riley, R.G. and M.L. Fleischmann. 1984. Toxicity testing with constant or decreasing concentrations of chemically dispersed oil. In Oil Spill Dispersants: Research, Experience, and recommendations, STP 840, T.E. Allen (ed.) ASTM pp 14-22.
- Bates, R.L., and J.A., Jackson. 1984. Dictionary of geological terms. Anchor Book, Boubleday, NY.
- Berner, Jr., B.A., Bryner, N.P., Wise, S.A., Mulholland, G.W., Lao, R.C., and Fingas, M.F., 1990. Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from

the combustion of crude oil on water. Environ. Sci. Technol., 24: 1418-1427.

Bocard, C., and G. Castaing. 1987. Measuring the effectiveness of dispersants in dynamic testing by dilution. Appendix to IFP-report, 1987.

Bocard, C., G. Castaing, and C. Gatellier, 1984. Chemical oil dispersion in trials at sea and in laboratory tests: the key role of dilution processes. In Oil spill chemical dispersants. STP 840. T.E. Allen(ed.). ASTM p.125-142.

Bocard, C. and G. Castaing. 1986. Dispersant effectiveness evaluation in a dynamic flow-through system: The IFP dilution test. in Proc. of International Seminar on chemical and Natural Dispersion of oil on Sea. Sorostrom, S.E.(ed.). IKU.

Bridie, A.L., Wanders, T.H.H., Zegveld, W. and H.B. Den Heijde. 1980. Formation, prevention and breaking of Sea water in crude Oil emulsions, chocolate mousse. Marine Poll. Bull. 11:343-348.

Canevari, G.P. 1969 The role of chemical dispersants in oil cleanup: in D.P. Hoult, (Ed), Oil on the Sea. New York: Plenum Press. pp. 29-51

Canevari, G.P. 1979. Basic study reveals how different crude oil influence dispersant performance. In Proc. of the 1979 Oil Spill Conference. API. p.293-296.

Canevari, G.P. 1982. The formulation of an effective demulsifier for oil spill emulsion. Marine Pollution Bulletin. 13(2):49-54. Daling, P.S. 1988. A study of the formation and stability of water-in-oil emulsions. DIWO-Report No.1.

- Cormack, D. and J.A. Nichols, 1977. The concentration of oil in sea water resulting from natural and chemically induced dispersion of oil slicks: In: Proc. 1977 Oil Spill Conf., p-381-385.
- Cormack, D., W.J. Lynch, and B.D. Dowsett. 1986/87. Evaluation of dispersant effectiveness. Oil and Chem. Poll. (3): 87-103.
- Daling, P.S. and I.K. Almas. 1988. Description of laboratory methods in part 1 of the DIWO-project; a technical report. DIWO-Report NO.2.
- Daling, P.S. and P.J. Brandvik. 1988. A study of the chemical dispersability of fresh and weathered crude oils. DIWO-report No.1.
- Delft Hydraulics Laboratory, 1982. Effectiveness of natural and chemical dispersion of oil slicks; review and evaluation of measuring methods. Delft report R1786-1.
- Dutton, I.M.(ed.), 1987a. Workshop on the role of Scientific Support Coordinator (SSC) in oil spill response. Great Barrier Reef Marine Park Authority Workshop series, No. 12, pp 134.
- Dutton, I.M., 1987b. The case for more effective scientific support in oil spill response, In: Workshop on the role of Scientific Support Coordinator (SSC) in oil spill response. Dutton, I.M.(ed.), Great Barrier Reef Marine Park Authority Workshop series, No. 12, p 87-96.
- Edwards, D.T., 1993. Status of implementation of the OPRC Convention and Resolutions adopted by the OPRC Conference. In: Proc. 1993 Oil Spill Conf. p 646-653.
- Etkin, D.S., 1990. Oil spill contingency planning: a global perspective. Cutter Information Co. pp 118.
- Fingas, M., I. Bier, M. Bobra, and S. Callaghan. 1991b. Studies on the

- physical and chemical behavior of oil and dispersant mixtures. Proceedings of the 1991 Oil Spill Conference, March 4-7, 1991, San Diego, California, pp. 419-426.
- Fingas, M.F., M.A. Bobra, and R.K. Velicogna, 1987. Laboratory studies on the chemical and natural dispersability of oil. In Proc. of the 1987 Oil Spill Conference. API. p.241-246.
- Fingas, M.F., Munn, D.L. White, B., Stoodley, R.G. and I.D. Crerar, 1989. Laboratory testing of dispersant effectiveness: the importance of oil-to-water ratio and settling time. (in press). Graham, D.E., Stockwell, A., and D.G. Thompson, 1986. Chemical demulsification of produced crude oil emulsions. BP Research Centre.
- Fingas, M.F., R. Stoodley, N. Stone, R. Hollins, and I. Bier. 1991a. Testing the effectiveness of spill-treating agents: laboratory test development and initial results. Proceedings of the 1991 Oil Spill Conference, March 4-7, 1991, San Diego, California, pp. 411-414.
- Fingas, M.F., R. Stoodley and N. Laroche. 1990. Effectiveness Testing of spill-treating agents. Oil and Chemical Pollution, 7:337-348.
- IMO, 1990. ORRC Convention, pp. 40.
- IMO/MEPC, 1994a. Implementation of the OPRC Convention and the OPRC Conference resolutions: report of the OPRC Working Group, MEPC 36/14, pp 16
- IMO/MEPC, 1994b. Implementation of the OPRC Convention and the OPRC Conference resolutions: progress report, MEPC 36/14, pp 8
- IMO/MEPC, 1994c. Implementation of the OPRC Convention and the OPRC Conference resolutions : draft IMO manual on oil pollution - section II, contingency planning, MEPC 36/14/1,

- Kelso, D.D., and Kendziorek, M., 1990. Alaska's response to the Exxon Valdez oil spill. *Environ. Sci. Technol.* 25: 16-29.
- Klaeboe, H., 1980 Oil dispersants; review of effectiveness. IKU report 269/1.
- Lee, J.E., 1993. Contingency planning, contractor requirements and oil pollution act of 1990 implementation. In: *Proc. 1993 Oil Spill Conf.* p 51-56.
- Lewis, A., Byford, D.C., and P.R. Laskey. 1985. Significance of dispersed oil droplet size in determining dispersant effectiveness under various conditions. in *Proc. of the 1985 Oil Spill Conference.* API. p433-440.
- Lichtenthaler, R.G., and P.S. Daling, P.S., 1985. Aerial application of dispersants-comparison of slick behaviour of chemically treated versus non-treated Slicks. *Proc of the 1985 Oil Spill conference* API. p471-478.
- Mackay, D., 1987. Formation and stability of Water-in-oil emulsions. DIWO-report no. 1, IKU.
- Mackay, D., and W.Zagorsky, 1982. Studies of Water-in-Oil Emulsions. Report EE-34: Environment Canada.
- Mackay, D., Buist, I., Mascarenhas, R., and S. Paterson, 1980. Oil Spill processes and models. Report EE-8, Environment Canada.
- Mackay, D., Chau, A., and Y.C. Poon, 1985. A Study of the mechanism of chemical dispersion of oil spills. Environment Canada report
- Mackay, D., Szeto, F., 1980. Effectiveness of oil spill dispersants: development of a laboratory method and results for selected commercial products. Institute of Environmental Studies, Publ. no. EE-16.

- Mackay, D. and P.G. Wells. 1983. Effectiveness, behavior, and toxicity of dispersants. Proceedings of the 1983 Oil Spill Conference, February 28-March 3, 1983, San Antonio, Texas, pp. 65-71.
- Martinelli, F.N., 1984. The status of the Warren Spring Laboratory's rolling flask test. In-Oil spill dispersants. STP 840. T.E. Allen (ed.). ASTM p55-68.
- McAuliffe, C.D., B.L. Steelman, W.R. Leek, D.E. Fitzgeral, J.P. Ray, and C.D. Barker. 1981. The 1979 Southern California dispersant treated research spills, Proceedings of the 1981 Oil Spill Conference, March 2-5, 1981, Atlanta, Georgia, pp.269-282.
- McCarthy, Jr., I. Wilder, and J.S. Dollier 1973. Standard dispersant toxicity test. EPA-R2-73-201. US EPA. p22-34.
- Meeks, D.G., 1981. A view of the laboratory testing and assessment of oil spill dispersant efficiency. In Proc. of the 1981 Oil Spill Conference. API.
- Moller, T.H., H.D., Parker, and J.A. Nichols, 1987. Comparative costs of oil spill cleanup techniques. In: Proc. 1987 Oil Spill Conf.
- Motora, S., 1995. The significance of combating major oil spill incidents. OPRC colloquium '95, Feb. 8-9, Tokyo.
- MSA, 1988. The status of marine safety. pp 262
- MSA, 1991. Countermeasures against oil spill accidents in Japan. Maritime Safety Agency. pp 26
- National Research Council. 1989. Using Oil Spill Dispersants on the Sea. Washington, D.C., National Academy Press. 335pp.
- Nichols, J.A., 1980. Test procedure for the assessment of solvent emulsifiers in beach cleaning efficiency. Warren Spring Laboratory.

- Nichols, J.A., and H.D. Parker, 1985. Comparison of laboratory tests and field trials with practical experience at spills. In: Proc of the 1985 Oil Spill Conference, API, p421-427.
- Norton, M.G., Franklin, F.L., and R.A. Blackman, 1978. Toxicity testing in the United Kingdom for the evaluation of oil slick dispersants.
- Okimoto, T., 1994. Policy and systems for preventing marine pollution in Japan. IMO/industry East Asia and Pacific seminar on contingency planning for oil spill response, Hong Kong, 23-25 Nov. 1994.
- Payne, J.R., and C.R. Phillips, 1985. Petroleum Spills in the Marine Environment: The Chemistry and Formation of Water-in-oil emulsions and Tar Balls. Lewis Publ. Inc., Michigan, USA.
- Payne, J.R., and nine others. 1991a. Dispersant trials using the Pac Baroness, a spill for opportunity, Proceedings of the 1991 Oil Spill Conference, March 4-7, 1991, San Diego, California, pp. 427-433.
- Payne, J.R., and seven others. 1991b. Mega Borg oil spill dispersant efficiency testing. Seattle: Hazardous Materials Response Branch, National Oceanic and Atmospheric Administration. 39pp. plus appendices.
- Potter, S.G., Ross, S.L., and Oddy, L.C., 1987. The development of a Canadian oil spill countermeasures training programme, Environmental Studies Research Fund Report No 079, pp 24.
- Rosaline P.de A.A., K. Mone, E. Gherardi-Goldstein, M.G. Nipper, and P.G. Wells, 1987. Marine dispersant propersant program for licencing and research in Sao Paulo State, Brasill. In Proc. of the 1987 Oil Spill Conference. API. p289-292.
- Ross, S.L., 1986. An Experimental Study of the Oil Spill Treating Agents

that inhibit emulsification and Promote Dispersion. Report EE-87, Environment Canada.

Rossemy, L.I., 1980. Laboratory method to test dispersant efficiency. In Oil Dispersants. H. Klaeboe(ed.). IKU Report P-269/1.

Salinos, J.C., 1995. Regional cooperation in oil spill response in the Mediterranean Sea area, OPRC colloquium '95, Feb. 8-9, Tokyo.

Smith, D.P., 1993. The oil pollution act of 1990: a regional challenge, In: Proc. 1993 Oil Spill Conf. p 836-837.

Smith, J.E. 1968. Torrey Canyon Pollution and Marine Life. New York: Columbia University Press.

Sprague, J.B., J.H., Vandermeulen, J.H., and P.G. Wells 1982. Oil and dispersants in Canada Seas: Research Appraisal and Recommendations. Environment Canada. EPS-3-EC-82-2.

Stiver, W., and D. Mackay, 1984. Evaporation rate of spills of hydrocarbons and petroleum mixtures. Environ. Sci. Technol., 18(11): 834-840.

USCG, 1993. Federal On-Scene Coordinator's report, T/V Exxon Valdez oil spill, pp 570.

U.S. EPA, 1993. Use of chemical dispersants for marine oil spills, EPA/600/R-93/195.

Welch, J., and Yando, F., 1993. Worldwide oil spill incident database: recent trends, In: Proc. 1993 Oil Spill Conf. p 811-814

Wells, P.G., 1984. The toxicity of oil spill dispersants to marine organisms: a current perspective. In Oil Spill Chemical Dispersants. T.E. Allen (ed.). STP 840. ASTM.