

제 2 차 년 도
최 종 보 고 서

GOVP1199705922

628.16833

L2932

V.2

BSPG 00242-971-4

저독성 농축형 유출유 분산처리제 개발 연구

A Study on the Development of Oil Spill
Dispersant Concentrate

연 구 기 관
한 국 해 양 연 구 소

농 립 부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “저독성 농축형 유출유 분산처리제 개발연구” 사업의
2차년도 최종 보고서로 제출합니다.

1996년 12월

한국해양연구소

연구책임자 : 오재룡

연구원 : 강성현 염규설
 이수형 김은수
 양동범 조성록
 김경태 김종근
 심원준 홍상희
 김승규 임운혁
 김보연 장현숙

요 약 문

I. 제 목

저독성 농축형 유출유 분산처리제 개발연구

II. 연구개발의 목적 및 중요성

우리나라 연안에서는 매년 400건 이상의 해상유출사고가 발생하고 있어 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 유회수 능력이 크게 부족하기 때문에 주로 유처리제를 사용하여 수중분산시키는 화학적 처리방법에 의존하고 있다.

그러나 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 개발하여 시제품을 제작하였으며, 6가지 조성물이 해양수산부의 형식승인 시험 기준을 통과하였다. 본 연구에서 개발된

농축형 분산처리제는 세계에서 가장 널리 사용되고 있는 Corexit 9527과 분산성능이 유사하면서도 독성은 이보다 낮은 우수한 성능을 보유하고 있었다.

2. 개발된 농축형 유처리제의 성능과 독성을 기존 제품과 비교 시험하기 위하여 선진 외국에서 널리 사용되고 있는 농축형 유처리제 8종과 일반형 유처리제 7종, 수용제형 유처리제 1종을 입수하여 비교실험한 결과 본 연구에서 개발한 조성물이 외산 제품의 성능과 거의 유사하였다. 개발된 시제품 6개 제품은 정치후 30초에서 60%이상, 10분후 20% 이상의 유화율을 규정하고 있는 성능시험기준에 합격하는 수준을 보였으며, 외산 농축형의 경우외산 농축형의 경우 Enersperse 700 등 3종이 개발된 국내 시제품보다 우수한 분산성능을 보였다. 특히 Enersperse 700과 1037은 분산된 유적의 크기가 매우 적었으며, 분산후 안정도도 매우 높아 이상적인 농축형의 성능을 나타내었다.

3. 물성 및 분산성능이 합격한 6종의 시제품은 알테미아 새우와 송사리를 이용한 독성시험에서 합격했을 뿐만 아니라, 넙치 치어와 바지락에 대해서 96시간 반치사농도가 수십-수백 ppm의 범위로서 기름보다 훨씬 독성이 낮았다. 농축형 유분산제가 현장에서 살포되었을 경우 농축형 유처리제의 자체독성은 해양생물들에게 영향을 미치지 않을 정도로 낮은 수준임을 의미한다.

4. 기름에 오염된 조간대의 정화작업에 유분산제가 사용되었을 경우의 생물독성을 시뮬레이션 한 결과에서는 탄화수소 용제를 사용한 시제품을 고농도로 직접살포할 경우 생물의 서식지 이탈을 유발할 수 있는 가능성을 나타내었다. 농축형을 정화작업에 사용할 경우에는 에테르계 혹은 수용성 제제를 사용하도록 별도의 규제가 필요하다.

5. 농축형 유분산제에 의하여 분산된 원유들이 넘치 및 우력에 미치는 영향을 시험한 결과 저서어류보다는 유영성 어류의 치사율이 높았다. 실제 살포 상황을 시뮬레이션 한 농도감소 실험에서도 자주새우가 그라비 새우보다 총노출에 있어서 훨씬 민감한 결과를 얻었다. 분산된 유류에 의한 2차오염을 최소화하기 위해서는 유류의 종류에 따라 분산가능성과 수중 농도를 사전에 예측하고 서식종에 대한 민감도를 고려하여 유분산처리제의 살포를 결정할 수 있는 체제를 갖추어야만 할 것이다.

6. 본 연구에서 개발한 농축형 유분산제는 관련기업에 이전하여 형식승인을 득한후 시판하여 연내에 방제실무에서 사용될 수 있도록 실용화할 예정이다.

ABSTRACTS

I. Title

A Study on the Development of Oil Spill Dispersant Concentrate

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 formulations of dispersant concentrates having high effectiveness and low toxicity were developed. Six dispersant samples prepared in this study passed the criteria proposed by Ministry of Marine Affairs and Fisheries. New formulations showed higher effectiveness and lower toxicity than Corexit 9527 which has been widely used in the world.
2. In order to compare new formulations of dispersant concentrate with those of conventional concentrates, various foreign dispersants were collected. Effectiveness tests of new formulations showed similar results compared with foreign products.
3. Six formulations passed the dispersant toxicity criteria using *Oryzias*

latipes and brine shrimp *Artemia*, which showed relatively low toxicity. Furthermore, 96 h-LC₅₀ for bottom fish *Limanda limanda* and bivalve *Ruditapes philippinarum* range from tens to several hundreds ppm. This range demonstrates that the toxicity of dispersant concentrates does not affect the marine organisms directly when they are sprayed in the field.

4. Laboratory simulation studies suggest that the toxicity of hydrocarbon-based dispersants may induce the death of intertidal organisms when dispersants are used for cleanup operations. There need the use of ether-based or water-based concentrates in the cleanup operations in the intertidal zone.

5. Rock fish was more sensitive to dispersed oil than bottom fish. Experiments simulating concentration decrease of dispersed oil in water column also showed that brown shrimp *Crangon hakodatei* is more sensitive than *Palaemon gravieri*. In order to reduce resource damage due to the misuse of dispersants, scientific decision-making processes should be introduced. The processes include advanced planning of dispersant use, prediction of dispersability and water column oil concentration, and the recognition of oil susceptibility in individual marine organisms.

6. The know-how related with dispersant formulations will be transferred to industry within several months. Dispersant concentrates will be manufactured and used in the field.

여 백

목 차

표 목차	15
그림 목차	19
제 1 장 유출유 분산처리제를 이용한 해양오염 방제.....	21
제 1 절 서 언	23
제 2 절 우리나라의 해양오염방제 능력	29
1. 해상 유출사고 현황 및 추세	29
2. 우리나라의 유출사고 방제장비와 자재 현황.....	32
3. 우리나라 방제체제의 문제점.....	40
제 3 절 해상유출사고의 화학적 처리기술	42
1. 유분산처리제의 기능	42
2. 유처리제의 종류와 사용원칙	47
3. 유분산처리제의 성능을 좌우하는 요인.....	54
4. 유분산처리제의 살포기술.....	58
5. 유처리제 살포 모니터링	62
6. 유분산처리제로 인한 2차오염	66
제 4 절 유분산처리제의 성능 검정	72
1. 우리나라의 형식승인제도	72
2. 외국의 검사제도	72
제 2 장 농축형 유출유 분산처리제의 성분 개발.....	79
제 1 절 서 언	81
제 2 절 기존 농축형 유분산처리제의 성분 분석.....	83
1. 유분산처리제에 사용되는 계면활성제	83
2. 특허분석.....	96
3. 외산 유분산처리제의 분석	100
제 3 절. 농축형 유출유 분산처리제의 물성 및 성능 시험.....	109

1. 농축형 유분산제의 물성시험 방법.....	109
2. 농축형 유분산제의 분산성능 시험방법.....	109
3. 농축형 유분산제의 생분해도 시험방법.....	112
4. 생물에 대한 독성시험.....	114
5. 농축형 유분산처리제의 성분개발.....	115
제 4 절 원유, 중유 및 풍화유에 대한 분산효율	134
1. 원유 및 중유에 대한 분산 효율	134
2. 수분함유 기름 에멀전에 대한 분산효율	139
제 3 장 농축형 유출유 분산처리제의 독성저감.....	143
제 1 절 서언	145
제 2 절 해양생물에 대한 유분산처리제의 독성	147
1. 계면활성제의 독성	147
2. 유분산처리제의 환경영향	148
3. 유분산처리제의 독성	150
제 3 절 해양생물에 대한 농축형 분산처리제의 독성.....	159
1. 넙치 치어를 이용한 독성실험	159
2. 바지락울 이용한 독성실험.....	161
3. 조간대 서식 고등류를 이용한 해안정화작업의 영향 추정.....	162
제 4 절 유처리제와 기름 혼합물의 독성	164
1. 넙치와 우럭 치어에 대한 기름-유처리제 혼합물의 독성.....	164
2. 연속 회석장치에 의한 분산된 유류의 영향.....	168
제 4 장 결 론.....	179
참고문헌	183
부록	195

Contents

List of Tables	15
List of Figures	19
Chapter 1. Chemical Countermeasures in oil spill response	21
1. Introduction	23
2. Spill response capability in Korea.....	29
1) Status and trends of oil spill accidents.....	29
2) Status of oil spill response resources.....	32
3) Problems in oil spill response in Korea.....	40
3. Chemical countermeasure technology.....	42
1) Function of oil spill dispersants.....	42
2) Principles of the use of oil spill dispersant.....	47
3) Factors controlling the efficacy of oil spill dispersant	54
4) Application of oil spill dispersant.....	58
5) Monitoring after oil spill dispersant use.....	62
6) Environmental problems due to oil spill dispersants	66
4. Approval and decision making of dispersant use.....	72
1) Approval procedure in Korea.....	72
2) Test procedures in foreign countries.....	72
Chapter 3. Development of formulations of dispersant concentrates.....	79
1. Introduction	81
2. Formulations of conventional oil spill dispersants	83
1) Kinds of surfactants.....	83
2) Patents	96
2) Chemical analysis on foreign dispersant concentrates.....	100
3. Effectiveness and toxicity of oil spill dispersant.....	109

1) Testing of general features of oil spill dispersant.....	109
2) Methods of effectiveness test	109
3) Method of microbiological degradability test.....	112
4) Methods of toxicity testing	114
5) Formulation development strategy.....	115
4. Effectiveness on crude oil, fuel oil, and weathered oil	134
1) Effectiveness on crude oil and fuel oil.....	134
2) Effectiveness on water-in-oil emulsion.....	139
Chapter 3. Toxicity reduction of dispersant concentrates.....	143
1. Introduction	145
2. Toxicity of dispersant on marine organisms.....	147
1) Toxicity of surfactant.....	147
2) Environmental impact of oil spill dispersant.....	148
3) Toxicity of dispersant.....	150
3. Toxicity testing of oil spill dispersant on marine organisms.....	159
1) Toxicity testing using flat fish.....	159
2) Toxicity testing using bivalve.....	161
3) Estimation of coastal cleanup using dispersant	162
4. Toxicity of mixtures of oil and dispersant.....	164
1) Toxicity testing using flat fish and rock fish	164
2) Flow-through continuous toxicity testing.....	168
Chapter 4. Conclusion.....	179
References	183
Appendix	195

List of Tables

Table 1-1. Significant oil spills by spill quantity and category of incidents.....	31
Table 1-2. Oil spill response resources of government and private sectors in Korea.....	35
Table 1-3. Comparison of oil recovery vessels between Korea and Japan.....	35
Table 1-4. Oil spill response resources of government and private sectors in Japan	37
Table 1-5. Comparison of regional response capability in Japan	39
Table 1-6. Criteria for dispersant effectiveness, toxicity and other aspects of performance	73
Table 2-1. Classification of fatty acid ester surfactant of polyoxy compounds	87
Table 2-2. Classification of polyethylene oxide surfactants.....	89
Table 2-3. Emulsion stabilizer.....	96
Table 2-4. Foreign dispersant concentrates collected in this study.....	101
Table 2-5. Results of FABMS analysis of dispersant concentrates.....	107
Table 2-6. Chemical constituents of foreign oil spill dispersants	108
Table 2-7. Physical properties of oil dispersant No. 1	119
Table 2-8. Physical properties of oil dispersant No. 2	120
Table 2-9. Physical properties of oil dispersant No. 3	121
Table 2-10. Physical properties of oil dispersant No. 4	122
Table 2-11. Physical properties of oil dispersant No. 5	123

Table 2-12. Physical properties of oil dispersant No. 6	124
Table 2-13. Physical properties of oil dispersant No. 7	125
Table 2-14. Physical properties of oil dispersant No. 8	126
Table 2-15. Physical properties of oil dispersant No. 9	127
Table 2-16. Physical properties of oil dispersant No. 10.....	128
Table 2-17. Physical properties of oil dispersant No. 11.....	129
Table 2-18. Physical properties of oil dispersant No. 12.....	130
Table 2-19. Comparison of effectiveness between new formulation and foreign dispersant in two test methods (10 °C, after 30 second).....	133
Table 2-20. Physical properties of crude oils.....	135
Table 2-21. Physical properties of fuel oils	135
Table 2-22. Dispersion effectiveness (%) of oil spill dispersant for crude oils	137
Table 2-23. Dispersion effectiveness (%) of oil spill dispersant for fuel oils	138
Table 2-24. Dispersion effectiveness (%) of oil spill dispersant for W/O emulsified crude oils.....	140
Table 2-25. Dispersion effectiveness (%) of oil spill dispersant for W/O emulsified fuel oils.....	141
Table 3-1. Summary of threshold effects concentrations.....	157
Table 3-2. Acute toxicity of nonionic surfactants on fish.....	157
Table 3-3. Acute lethal toxicity of BP1100X dispersant to a variety of marine organisms	158
Table 3-4. Acute lethal toxicity of Corexit 9527 dispersant to a variety of	

marine organisms	159
Table 3-5. 96 hour LC 50 of dispersant concentrates on juvenile <i>Limanda limanda</i>	161
Table 3-6. 96 hour LC 50 of dispersant concentrates on juvenile <i>Ruditapes philippinarum</i>	162
Table 3-7. Percentage mortality of three gastropods after 12 hours of exposure at 1,000 ppm of dispersant	164
Table 3-8. Percentage mortality of three gastropods after 72 hours of exposure at 50 and 500 ppm of dispersants	164

여 백

List of Figures

Fig. 1-1. Schematic diagram of physical, chemical and biological processes of oil spill at sea.....	44
Fig. 1-2. Typical chemical dispersion.....	50
Fig. 1-3. Thin slicks are not dispersed in typical manner.....	51
Fig. 1-4. Roll-off effect of fluid dispersant.....	51
Fig. 1-5. Dispersant delivery system using a boom-mounted arrangement....	60
Fig. 1-6. Spray arm system with overlapping spray pattern.....	60
Fig. 1-7. Predicted concentrations of dispersed oil under a slick 0.15 mm thick for selected periods after dispersant application.....	64
Fig. 2-1. FABMS ion chromatogram of dispersant 1	103
Fig. 2-2. FABMS ion chromatogram of dispersant 2	104
Fig. 2-3. FABMS ion chromatogram of dispersant 3	105
Fig. 2-4. FABMS ion chromatogram of dispersant 4	106
Fig. 3-1. Comparison of toxicity index calculations for Corexit 9527.....	153
Fig. 3-2. Flow-through dilution apparatus for toxicity testing with decreasing concentration of chemically dispersed oil.....	169
Fig. 3-3. Dilution of dispersed Labuan crude oil and mortality of <i>Crangon hakodatei</i>	173
Fig. 3-4. Dilution of dispersed Labuan crude oil and mortality of <i>Crangon hakodatei</i>	174
Fig. 3-5. Dilution of dispersed Labuan crude oil and mortality of	

	<i>Palaemon gravieri</i>	175
Fig. 3-6. Dilution of dispersed Labuan crude oil and mortality of		
	<i>Palaemon gravieri</i>	176
Fig. 3-7. Comparison of mortality and total exposure of <i>Crangon hakodatei</i>		
and <i>Palaemon gravieri</i> by dispersed Labuan crude oil.....		178

제 1 장

유출유 분산처리제를 이용한 해양오염 방제

여 백

제 1 장 유출유 분산처리제를 이용한 해양오염 방제

제 1 절 서 언

전세계의 해상에는 매일 약 7억배럴의 기름이 수송중에 있으며(Etkin, 1990), 해상을 통해 우리나라로 수입되는 원유와 석유제품의 수입량도 1일 평균 2백 10만 배럴이 넘는다. 우리나라의 기름 수입량은 1990년 4억 배럴을 돌파한 이후 2년 연속 25%를 넘는 증가율을 보였으며 1994년에는 7억 7천만 배럴에 달했다(대한석유협회, 1995).

철저한 사전 예방과 이중 선저 등 방비책에도 불구하고 충돌, 좌초, 해난, 파손, 부주의 등으로 인해 발생하는 해상 유출사고를 완전히 배제할 수는 없다. 전세계에서 석유의 해상수송이 계속되는 한 해상에서의 유출사고는 피할 수 없는 것이라고 할 수 있다. 지난 15년간 우리나라 연안에서 발생한 총 유출사고는 3천여 건이 넘으며 최근에는 사고의 빈도가 증가하는 것과 동시에 사고의 규모도 커지고 있다(해양경찰청, 1995).

우리나라에서는 이제까지 수천톤급의 유출사고만이 발생했을 뿐, 수만톤 내지 수십만톤 이상이 유출되는 대형사고는 발생하지 않았으나 최근에는 우리나라 주변에서도 대규모 사고가 크게 우려되고 있다. 기름 유출사고로 인한 직접적인 수산자원의 피해는 매년 2천억원 이상일 것으로 추정되고 있는데, 직접적이고 단기적인 피해 못지 않게 수산 자원에 미치는 장기적인 피해는 훨씬 막대할 것으로 보인다. 지난 '93년 10월 광양만에서 발생한 제 5 금동호 병커 C유 유출사고 단 한건에 어민층의 피해보상 청구액이 931억원에 달했는데, 이는 해상 유출사고 피해의 심각성을 단적으로 보여주고 있다.

'95년 씨프린스호 유출사고를 비롯하여 유일호, 사파이어호 유출사고가 연이어 발생하면서 기름오염으로 인한 해양환경 피해는 전국민적인 관심사가 되었다. 연간 400여건의 크고 작은 유출사고가 발생하면서도 방제체제와 능력에 있어서는 크게 낙후되어 있는 우리나라의 현상황에서 이런 일련의 사고들은 해양오염 방제체제를 획기적으로 개선할 수 있는 전기를 마련했다. 이는 '89년 3월 알라스카의 프린스 윌리엄즈에서 발생한 엑슨 발디즈호 사고가 전세계의 방제체제에 큰 변화를 일으킨 분수령이 된 것과 유사하다. 미국에서는 이 사고의 여파로 1990년 8월 유류오염 방지법(Oil Pollution Act 1990)이 통과되고 기름오염의 방지, 대비, 대응, 보상과 관련된 여러가지 법률들이 통합되는 큰 변화가 있었다. 기름오염사고의 준비책임과 피해에 관한 책임한도가 크게 증가되었고, 많은 반대가 있었음에도 해운사들은 2015년까지 단계적으로 미국의 항만에 들어오는 모든 탱커에 대해 이중선저로 개량 혹은 건조하는 부담을 안게 됐다(Lee, 1993).

한편, 국제해사기구(IMO)에서는 범세계적인 유출사고 방제 체제를 구축하기 위하여 1990년 유류오염 대비, 대응 및 협력에 관한 국제협약(International Convention on Oil Pollution Preparedness, Response and Co-operation: 이하 OPRC 협약)을 채택하기에 이르렀으며, 이 협약은 '95년 5월 13일에 발효되었다(Edwards, 1993). 국제해사기구에서는 1991년 MARPOL 73/78을 개정하여 600 DWT이상의 모든 탱커는 이중선저나 mid-deck construction과 같이 이중선저에 상응하는 효과를 갖는 구조를 갖추도록 하였다.

유류 및 유해물질의 유출사고에 대비하기 위해서는 자국의 행정조직이나 시스템에 가장 적합한 체계적인 방제체제를 구축하고

긴급계획을 수립하며, 대량 유출사고에 대비하여 주변국과의 공동 대응체제를 구축하는 것이 무엇보다도 중요하다(IMO, 1995). 오염물질의 유출사고에 대비한 체계적인 대응체제를 갖추기 위해서는 방제인력이나 장비 기구 등 가용한 자원을 사고지역에 신속히 투입하고 이를 효율적으로 운용할 수 있는 체제가 구축되어 있어야만 한다. 특히 대형 유해물질 사고가 발생할 경우에는 동시에 많은 방제 인력이 소요되며, 여러 소속기관에서 방제인원과 장비를 투입하므로, 이를 통제하고 효과적으로 운영하는 것은 사고 처리의 성패를 좌우할 만큼 중요한 문제이다. 특히 대형 유출 사고에 대비하여 주변국과의 공조체제나 상호 지원 체제를 구축하는 것도 필수적이다(IPIECA, 1993). 그리고 방제 작업에 투입할 수 있는 고도의 숙련된 인력을 평상시에 교육 양성하는 훈련체제를 갖추어야 한다. 사고시의 긴급상황을 고려하여 전국에 대한 환경 민감도 지도를 비롯하여 각종 과학적인 도구를 이용할 수 있다면 피해를 최소화하는 방제작업을 수행할 수 있다(Krogh, 1984).

우리나라는 아직 OPRC 협약이 요구하는 기본적인 여건조차 갖추지 못한 상태이기 때문에 협약에 가입하지 못하고 있는 실정이다. '96년 해양수산부가 출범한 이후 오염방제업무가 해양경찰청으로 일원화되고 한국유류오염방제조합이 설립되는 등 방제체제가 정비되고 있는 과도기에 있으나, 씨프린스호 사고 전보다 사고처리 능력이 획기적으로 개선되었다고 보기는 어렵다. 국가 전체의 물리적인 수거능력이 미흡하고 현체제하에서는 그나마 보유하고 있는 수거 장비도 효율적으로 사용되기 어렵다.

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 것인지를 결정할 수조차 없다.

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. 유분산처리제에 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 얕은 연안에서 유분산처리제가 사용될 경우 표층에 부유하던 기름이 수중으로 분산되면서 오히려 피해를 가중시킬 수 있기 때문이다.

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 것이라 예측된다.

유처리제 자체의 독성이 낮은 수준이라고는 하나 유처리제는 그 자체가 화학약품이기 때문에 최소량을 살포하여 최대의 효과를 노려야 하며 민감한 생물의 경우에는 국지적으로 과량 살포되면 2차적인 부작용이 발생할 수도 있다. 그러나 우리나라에서는 유처리제를 최소한 사용하면서 최대의 효과를 거둔다는 기본적인 전략에서 너무나 벗어나 있으며, 기름을 제거하기 위해 필요한 적당량 이상을 살포하고 있는 실정이다. 유처리제 살포용 스프레이 붐을 사용치 않고 소방호스로 살포하는 것은 유처리제를 과량 살포하게 하는 주요한 원인을 제공하고 있다. 일반형 유분산처리제를 소방호스를 통해 투여하면 해수와 직접 접촉하여 분산 성능이 크게 떨어지게 되기 때문이다. 유처리제를 뿌리지 않는 것이 원칙인 벙커 C유 등 점도가 높은 기름을 역지로 분산시키기 위하여 많은 양을 살포하는 경우도 많다.

특히 중요한 점은 국내에서는 선진외국에 널리 사용되고 있는 농축형 유출유 분산처리제가 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 외해에서의 방제에 필수적인 방제약제이다. 농축형 처리제의 독성은 일반형 처리제와 거의 유사한 수준이므로 살포량을 10분의 1 이하로 줄일 수 있어 선진국에서는 이미 10년전 부터 유출사고 방제에 광범위하게 사용되고 있다.

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 유처리제

를 사용하여야만 분산처리가 가능하다. 소량을 살포하여 동일한 효과를 거둘 수 있는 농축형 분산처리제리제는 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.

유분산처리제에 의한 2차오염피해를 줄이기 위해서는 유처리제의 살포에 관한 과학적인 의사결정을 지원할 수 있는 체제의 구축이 필요하다. 선진 외국에서는 유처리제 사전 사용계획을 수립하거나 현장에서의 의사결정을 지원하기 위한 여러가지 기술적인 대안들을 마련해 놓고 있다. 현장의 방제책임자나 참모, 그리고 과학지원관들은 사고가 발생하면 즉시 유출물과 유출원에 관한 정보를 수집하고 유출상황과 환경에 미칠 영향을 예측하여 과학적인 근거하에 신속하고 정확한 방제명령을 하달하게 된다. 환경피해를 최소화하는 방제명령을 내리기 위해서는 사전에 구축된 여러가지 데이터베이스와 예측 모델, 피해추정 모델, 환경민감도 지도, 그리고 각종 의사결정 도구를 사용하게 된다.

본 연구에서는 우리나라의 현상황으로 볼 때 향후 5년내에는 선진국과 같은 물리적인 수거를 최우선으로 하는 방제작업이 이루어질 없다고 판단하고, 가장 현실적인 대안으로서 유분산처리제를 이용한 현행 방제작업의 현안 문제점들을 단기간내에 극복하기 위하여 농축형 유분산처리제를 개발하는 것을 목표로 삼았다. 저독성의 농축형 유처리제의 개발은 방제비용을 절감함은 물론 해상 방제작업의 효율을 높일 수 있을 것이며, 보다 과학적

인 의사결정을 통하여 현장에서 사용된다면 유출사고로 인한 수산 자원 피해를 극소화하는데 크게 기여할 수 있을 것이다.

제 2 절 우리나라의 해양오염 방제능력

1. 해상 유출사고의 현황과 추세

우리나라에서는 이제까지 수천톤급의 유출사고만이 발생했을 뿐, 수만톤 내지 수십만톤 이상이 유출되는 대형사고는 발생하지 않았으나 최근의 통계를 보면 해상유출사고 건수가 꾸준히 증가추세에 있으며, 연근해 물동량의 증가와 유류 수입의 증가로 대규모 유출사고의 발생 가능성은 매우 높은 실정이다(해양경찰청, 1994).

전세계적으로는 지난 10년동안 10억 갤론 이상의 기름이 유출되었는데, 1만 갤론 이하의 소량 유출사고의 총합계는 상당히 일정했던 반면, 10만 갤론 이상의 대형 유출사고가 얼마나 발생하느냐에 따라 연간 유출량은 상당한 변동이 있었다. 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 토리케년호 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 엑스 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 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 (Matora, 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 된다. 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

Table 1-1. Significant oil spills by spill quantity and category of incidents.

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

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). 우리나라는 아직 OPRC 협약에 가입하기 위한 조건들을 갖추지 못하여 가입이 98년 이후에야 가능할 것으로 전망되고 있는 가운데, 우리나라 주변에서 비확률적으로 발생하는 대형 사고가 일어난다면 방제에 큰 어려움이 예상된다.

2. 우리나라의 유출사고 방제장비와 자재 현황

방제 선박과 장비 등 방제자원의 양은 기름과의 전투에서 승리할 수 있는가를 결정하는 중요한 요소이다. 방제자원의 양은 전투에 비유한다면 일종의 군사력이라고 할 수 있다. 따라서 사고에 대비하여 가능한 한 많은 양의 자원을 확보해 두는 것이 바람직하지만 국가나 기업의 경제능력을

감안할 때 빈도가 낮은 대형사고를 처리할 수 있는 대규모 방제능력을 갖추는 것은 쉬운 일이 아니다. 선박이나 장비, 자재 등을 구입하는 것은 물론 이를 계속적으로 유지 관리하는 데는 막대한 예산이 소요되기 때문이다.

이제까지 대부분의 국가에서는 가장 빈번하게 발생하는 사고 규모에 맞추어 방제자원을 갖추는 것이 보통이었다. 그러나 대형사고가 발생할 경우 경제적 피해나 사회적 파급효과가 지대하기 때문에 90년대 이후에는 중규모 사고까지는 각국의 능력으로 처리하고 대규모 사고에 대해서는 지역해나 국제적인 방제능력을 동원하는 체제를 모색하게 되었다(IPIECA, 1991).

우리나라의 가장 큰 문제점은 이제까지 사고대응에 근본적인 책임이 있는 선주나 화주, 시설주에게 위험에 상응하는 사고 대응능력을 갖추도록 법적으로 요구하지 않았다는 것이다. 원인자 책임 원칙을 기본 방제 정책으로 삼고 있으면서도 실제로 민간에게 적절한 책임을 지도록 강제하지 못했던 것은 기업에게 부담을 주지 않기 위한 배려였지만 결국에는 민간에서는 당연히 가져야 할 자체 방제능력을 갖추지 못하게 하는 결과를 초래했다. 우리나라에서는 유출사고 규모를 예측하기 위한 위험분석(hazard analysis)이 이루어지지 못했으며 어느 정도의 사고 위험이 존재하는지를 모르는 상태에서는 지역별로 얼마만큼의 장비와 인력을 준비해야 하는지도 계산될 수 없었다.

씨프린스호 사고의 여파로 '95년 말 정부에서는 민간 방제회사를 설립한다는 취지 아래 대한석유협회로 하여금 이에 대한 타당성 조사 용역을 에너지경제연구원에 의뢰하고, 민간방제회사의 설립을 주된 해결책으로 제시하였다. '96년 화주를 조합원으로 하는 한국유류오염방제조합이 출범했으나 아직 방제능력은 전혀 확보되지 못한 상태가 계속되고 있다.

해상유출사고에 대비하여 정부와 민간에서 보유하고 있는 방제 자원의 보유 현황은 Table 1-2와 같다. Table 1-3는 우리나라와 일본의 방제선 현황을 비교한 것이고 Table 1-4는 보유기관별로 일본의 방제 자원의 현황을 나타낸 것이다.

우리나라 정부소유의 방제선은 140톤급 4척, 100톤급 4척, 85톤급 5척, 50-60톤급 3척, 35톤급 9척 등 25척이며 기업소유의 방제선은 7, 10, 25톤 각각 1척, 고무보트 1척, FRP선박 1척 등 5척이다(해양경찰청, 1995). 우리나라에서는 정부에서 주로 방제선을 보유하고 있는데 반해 일본은 우리나라와는 정반대의 양상을 보이고 있다. 일본의 경우 해상재해 방지센터를 포함해서 정부가 27척, 민간이 79척으로서 민간 소유가 훨씬 많다(해상보안청, 1994). 새로 개정된 해양오염방지법에서는 단기간내의 방제선 확보를 위해 일반선박에 스키머를 장착하여 사용할 수 있는 경우까지 방제선으로 인정하고 있지만 이는 단기처방이라 할 수 있다.

우리나라와 일본의 방제선박 현황을 보다 구체적으로 비교해 보면 일본은 운수성이 보유하고 있는 3천5백톤급 유회수선 靑龍丸을 비롯하여 100톤 이상의 유회수선을 34척 보유하고 있는데 비해, 우리나라는 100톤 이상 방제선이 4척에 불과하다(Table 1-3). 특히 우리나라의 경우 100톤 이상이 차지하는 비율이 15%인데 비해 일본은 32%이며, 우리나라는 특히 35톤 이하가 14척으로서 전체의 53%를 차지하고 있어 날씨가 좋지 않을 경우 거의 제구실을 할 수 없는 실정이다.

유회수기는 일본이 211대를 보유하고 있어 9만톤을 회수할 수 있는 능력을 갖추고 있는데 비해 우리나라는 59대를 보유하고 있으며 1일 12시간씩 2일간 회수한다고 가정하는 일본과 동일한 방식으로 계산했을 때, 최소 2만톤의 회수 능력을 가지고 있는 것으로 추정된다. 일본은 유회수기를 이용한 회수 능력을 9만톤, 유회수 선박을 이용한 회수 능력을 19만톤이나 확보하고 있는 것으로 보고 되어 있는데 이는 106척의 선박에

Table 1-2. Oil spill response resources of government and private sectors in Korea.

구 분	유방제선 (척)	유회수기 (대)	오일펜스 (km)	유흡착재 (톤)	유처리제 (k1)	유겔화제 (k1)
해양경찰청	10	34	7	40	185	
해운항만청	11	13	23	18	68	
수산청/시도/해군		2	12	27	71	
선주협회/수협 등			38	18	155	
정유사	5	10	28	14	143	
유청정소업체			7	5	35	
기타			40	43	167	
총계	26	59	155	165	823	0

Table 1-3 Comparison of oil recovery vessels between Korea and Japan.

단위(척)

구분	3500톤	400 - 500톤	300 - 400톤	200 - 300톤	100 - 200톤	50 - 100톤	50톤 미만	총 계
한 국	-	-	-	-	4	8	14	26
일 본	1	5	2	3	24	72		106

장착된 스키머의 회수용량을 전부 합산한 것이다. 일본이 보유하고 있는 스키머는 흡입식과 인덕션식이 각각 35% 정도이고 벨트식과 디스크식, 혼합형이 각각 10% 씩으로써 10 - 50 kl/h의 성능을 가진 스키머가 53%, 50 - 100 kl/h 성능이 32%, 10 kl/h 이하 10%, 100 kl/h 이상이 4% 순이다(Shirai, 1993).

유회수기의 소유주체를 보면 우리나라는 59대중 49대를 해경과 항만청에서 보유하고 있다. 이에 반해 일본은 32대만을 정부가 소유하고 있고 나머지 279대는 민간이 소유하고 있다. 우리나라에서는 유회수기중 민간 보유 비율이 17%에 불과하지만 일본의 경우에는 유회수기의 81%를 민간에서 보유하고 있다.

흡착재는 흡착재 164톤으로서 일본과 같이 10배의 회수량을 가정하면 1600여톤의 방제능력이 있는데 비해 일본은 흡착재를 약 1만톤을 준비하고 있다. 우리나라 전체의 유분산처리제는 823 kl로서 처리 용량을 4배로 가정하면 약 3천톤으로 추정되는데 일본은 1만 3천톤 정도의 처리능력을 보유하고 있다. 겔화제의 경우 일본은 전국에 113 세트를 갖추고 있으나 우리나라는 전혀 보유하고 있지 않다.

오일펜스는 우리나라가 155 km를 보유하고 있는데 비해 일본은 9배에 가까운 1340 km를 보유하고 있어 큰 차이가 있다. 한국은 오일펜스의 73%를 민간이 보유하고 있고 일본은 89%를 민간에서 소유하고 있다. 일본은 항만형인 A형이 약 24%, B형이 69%, C형과 D형을 7% 보유하고 있는데 외양형인 C, D형의 보유량이 93 km에 달한다. 우리나라의 오일펜스는 거의 대부분이 A, B형으로서 조류가 빠른 우리나라 주변 해역에서는 그 실효성이 의심스럽다. 게다가 13개 지역에 분산 배치되어 있는 것을 감안할 때 사고 선박 바로 인근을 제외하고는 수 km의 A, B형 오일펜스를 이용하여 효과적인 확산 저지 활동을 하기는 어렵다.

Table 1-4. Oil spill response resources of government and private sectors in Japan.

기관명	유회수선 (척)	유회수기 (대)	오일펜스 (km)	유흡착재 (톤)	유처리제 (k1)	유겔화제 (k1)
해상보안청	8	30	30	12	164	1.07
해상재해방지센터	10	1	53	103	154	0.20
석유연맹기재기지		8	15			
항만국	8		0.2	0.7	5	
항만관리자	3	1	162	96	201	5.43
어협			41	39	57	0.36
소방기관	1	1	34	31	329	0.09
계약방제실시자	14	16	70	56	1,232	8.00
국비광역방제체제		8	10			
국가석유비축기지	8		25	24	35	22.21
기업	54	153	916	642	1,036	76.46
총계	106	218	1,356	1004	3,214	113.46

일본과의 비교를 통해 파악할 수 있는 주된 특징은 우리나라의 경우 1) 물리적인 유회수를 위한 장비와 선박을 대부분 정부가 소유하고 있으며, 2) 유회수선과 스키머를 이용한 물리적인 회수 능력이 상대적으로 미약하다는 점이다. 유회수선과 스키머를 민간에서 확보하지 않은 이유는 일본과 달리 법적으로 이를 강제하는 규정이 없었기 때문이다. 법으로 선박과 시설의 비치량이 정해져 있는 흡착제와 유처리제의 민간 보유량이 정부 보유량보다 많은 것은 이를 증거하는 것이라 할 수 있다.

일본은 해양오염 및 해상재해 방지법과 석유콤비나트 등의 재해 방지법에서 민간에서 적절한 양의 물리적인 수거장비와 선박을 갖출 것을 요구하고 있다. 또한 일본의 방제전략은 유회수선과 스키머를 이용한 회수를 80%, 유흡착제와 유분산처리제를 이용한 처리를 20%를 가이드 라인으로 하고 있어 90% 이상을 물리적으로 회수할 수 있도록 장비를 확충하도록 유도해 왔다. 추정치이기는 하지만 일본의 방제능력은 약 93%를 유회수선과 유회수기를 이용하고, 약 3%를 흡착제로, 약 4%를 유분산처리제로 구성되어 있다(Table 1-5).

Table 1-5. Comparison of regional response capacity in Japan.

	1 관구	2 관구	3 관구	4 관구	5 관구	6 관구	7 관구	8 관구	9 관구	10 관구	11 관구	전국	
방재능력 (천kl)	16	13	40	71	34	53	31	14	5	22	3	305	
유회수선(척)	4	5	19	12	16	25	12	1	2	6	4	106	
전장선 (척)	2	3	57	23	23	17	19	1	4	5	0	148	
유회수기(대)	8	9	66	16	24	39	31	7	7	3	1	203	
오일 펜스 (km)	A 형	18	26	38	21	45	82	45	14	5	20	4	319
	B 형	40	81	185	90	150	163	102	22	30	23	18	905
	C,D 형	10	9	24	11	7	25	5	7	0.2	4	5	93
	합계	68	116	249	122	199	271	153	43	35	55	26	1,317
유처리제(kl)	311	296	645	313	330	614	509	61	102	130	66	4,118	
유흡착재(톤)	47	93	135	107	138	214	104	25	31	44	27	955	
겔화제(세트)	2	32	12	20	5	7	11	7	0.6	9	2	113	

유회수기처리 용량 (천kl)	3.0	5.1	22.3	5.9	12.7	14.1	12.6	11.5	1.7	1.6	0.2	90.7
흡착처리용량 (천kl)	0.5	0.9	1.4	1.1	1.4	2.1	1.0	0.3	0.3	0.4	0.3	9.7
분산처리용량 (천kl)	1.2	1.2	2.7	1.2	1.2	2.4	2.0	0.2	0.4	0.5	0.3	13.3
유회수선처리 용량 (천kl)	11.3	6.3	13.6	63.1	18.7	35.0	15.7	2.1	2.6	19.5	3.0	190.9
합계처리용량 (kl)	16.0	13.5	40.0	71.3	34.0	53.6	31.3	14.1	5.0	22.0	3.8	305

3. 우리나라 방제체제의 문제점

한 국가의 방제능력은 단순히 오일 스키머의 숫자나 오일펜스의 길이로 나타내지는 것은 아니다. 국가의 방제능력은 방제장비의 물리적인 수량이 아니라 유출사고가 발생할 경우 신속하고 체계적으로 대처하는 능력을 총괄적으로 일컫는 것이다.

해상 유출사고 방제의 성공 여부는 해양환경에 대한 피해를 얼마만큼 최소화 했는가로 판단된다(Walker et al., 1994). ‘환경피해를 최소화하는 방제’라는 최종 목적을 달성하려면 어떻게 해야 하는가? 그 해답은 단순히 방제선박이나 장비의 숫자를 늘리는데 있지는 않다. 이제까지 해상 유출사고가 발생하고 나면 의례 장비의 태부족이 주된 원인으로 부각되어 왔다. 여러 척의 방제선박과 성능이 우수한 장비만 있었다면 좀더 효과적으로 대처할 수 있었을 것이라는 아쉬움 때문이었다. 물론 선진 외국에 비해 우리나라의 방제 장비 보유량이 턱없이 부족하기 때문에 선박과 장비의 부족은 방제작업시의 가장 큰 어려움 중의 하나임에 틀림없다. 그러나 방제장비를 크게 늘린다고 해서 우리나라의 방제 능력이 획기적으로 개선되리라는 기대를 하기는 어렵다. 왜냐하면 방제장비는 국가 방제체제를 구축하는데 있어서 중요한 한가지 요소일 뿐이지 그 전체는 아니기 때문이다.

지난 10여년 동안 사고 때마다 반복되어 지적되었던 방제 업무의 분산 문제는 이번 해양오염 방지법의 개정으로 정리되었다고 할 수 있다. 유출량과 장소를 근거로 책임소재를 가리던 기존의 업무분장 체제를 개선하여 해양경찰청이 총괄적으로 책임지도록 정리된 것이다. 이미 기존의 체제에서도 방제업무는 해양경찰청에서 대부분 처리해 왔고 해양오염방제를 해경이 맡는다는 업무분장이 새삼스러운 것이 아니지만, 총괄적인 방제책임이 해경에 주어진 것은 궁극적으로는 우리나라 해양오염 방제체제의 발전에 있어서 전환점을 제공한 것은 사실이다. 앞으로 해경은

‘국가 방제 체제의 구축’이라는 무거운 짐을 홀로 떠맡게 되었으며, 관련 법을 만들고, 조직과 체제를 개편하고, 긴급계획을 수립하고, 방제능력을 확충하며, 인력 양성과 모의연습체제의 구축은 물론 국제적인 공조체제 구축과 대응에 이르기까지 모든 방제관련 업무를 총괄적으로 주도해 나갈 권리와 책임을 부여받은 것이다.

우리나라의 방제능력을 개선하기 위한 총체적인 목표인 국가 방제체제의 구축을 위해 어떠한 세부적인 과제들을 해결해 나가야 할 것인지는 이미 선진국들의 걸어온 길을 통해 분명히 제시되어 있다. 우리가 시급히 밟아 나가야 할 국가 방제체제의 구축과정은 이미 어느 정도 표준화되어 있다고 해도 과언이 아니다. 선진국과 국제해사기구(IMO)의 주도로 만들어진 OPRC 협약의 내용은 우리가 가야할 길에 대한 지침이라고 할 수 있다.

OPRC 협약에서 요구한 국가 및 지역 방제체제에는 1) 기름 오염사고에 대비하고 대응하는데 책임이 있는 기관을 지정하고, 2) 기름 오염 사고의 보고를 받고 이를 전파하는 책임을 갖는 창구를 지정하며, 3) 대형사고시 국제적인 지원을 요청하고자 할 때나 외국으로부터 지원을 요청받았을 때 이를 결정할 내릴 당국을 사전에 지정해 놓을 것을 기본적으로 명시하고 있다. 또한 협약국은 4) 국가 긴급계획을 준비해야 하며, 5) 유출사고의 위협에 상응하는 기름 유출 방제 장비의 사전배치 최저 수준 및 이의 사용계획, 6) 기름오염에 대응하는 조직의 훈련 및 양성 프로그램, 7) 기름오염 사고에 대응하기 위한 상세한 계획 및 통신능력, 8) 기름오염 사고시 필요한 자원의 동원 능력을 조화시키기 위한 구조 또는 제도를 갖출 것을 요구하고 있다.

아직 우리나라는 이러한 조건들을 대부분 갖추고 있지 못한 상태에서 사고 때마다 악순환을 거듭해 오고 있다. 유처리제에 의한 2차오염 문제가 발생하는 것도 방제체제의 미흡으로 유처리제를 써야할 곳과 쓰지 말아야

할 곳을 구분하지 못하기 때문이다. 개정된 법과 시행규칙들이 실행되고 유류오염방제조합이 정식 궤도에 오르게 되면 우리나라의 방제체제의 문제점들은 시간을 두고 하나씩 해결되겠지만 당분간은 방제체제가 획기적으로 선진화되리라고는 기대하기 어렵다. 본 연구에서는 이상에서 설명한 바와 같이 우리나라의 현행 방제체제와 방제능력에 있어서의 문제점들을 총체적으로 해결하는데는 상당한 시간이 소요되기 때문에 가장 시급히 해결해야 할 문제점인 유처리제 문제를 주 대상으로 삼았다. 체제나 능력상의 미비로 인해 물리적인 회수를 할 수 없는 현행 체제가 당분간 계속될 경우 해경은 유처리제에 의한 분산처리에 계속 의존할 수 밖에 없기 때문이다. 유처리제의 사용은 방제조치자와 어민들간에 가장 첨예하게 이해가 대립되어 있으므로 본 연구는 저독성의 농축형 유처리제를 개발하고 과학적인 의사결정을 통해 유처리제의 2차적인 부작용을 최소화함으로써 문제를 해결하고자 한다.

제 3 절 해상유출사고의 화학적 처리기술

1. 유분산처리제의 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 % 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 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). 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 μm 이하의 기름방울로 만들어 자연 분산과정을 증대하기 위해 사용한다. 20 μm 이하의 크기를 갖는 기름 방울은 수중에서 다시 응집하지 않으며, 파도의 작용으로 수중으로 분산되면 다시 표층으로 상승하지 않는다.

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 다음과 같다.

- 1) 유류의 체적에 대한 표면적의 비를 크게 증가시켜 미생물에 의한 생물분해(Biodegradation)를 촉진한다.
- 2) 유출유가 연안의 오염 민감지역으로 접근할 경우 사전 분산처리하여 피해를 예방할 수 있다.

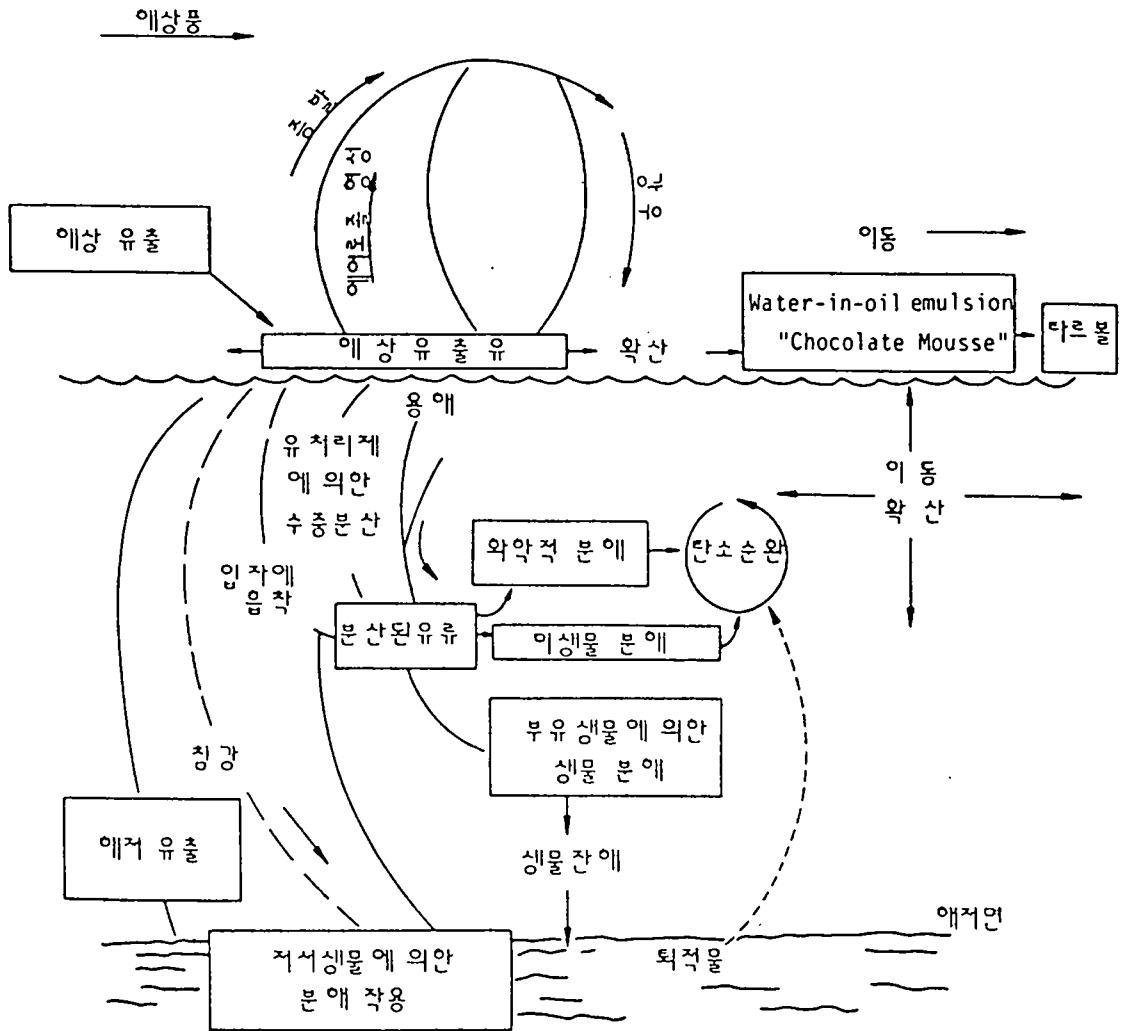


Fig. 1-1. Schematic diagram of physical, chemical and biological processes of oil spill at sea.

- 3) 수표면의 유막을 제거하여 조류(鳥類)의 피해나 발화의 위험을 감소시킬 수 있다.
- 4) 해안으로 유류가 표착하였을 경우 정화작업의 수단으로 사용할 수 있다.
- 5) 수분 함유 기름 에멀전(water-in-oil emulsion)과 타르볼(tar ball)의 형성을 방지할 수 있다.

유분산처리제는 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 검정하여 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 끼칠 수도 있다.

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 토리캐년호 침몰사고 때였다. 이 유조선은 10만톤의 쿠웨이트산 원유를 유출시켰고 영국해안 420km가 기름에 오염됐다. 이때 방제 작업에는 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.

유분산처리제에 의해 분산된 수층에서는 일시적인 기름농도가 1 ppm에서 50 ppm 정도로 측정되었다(Cormack and Nichols, 1977). 이제까지의 연구결과에 따르면 수층에서의 유분농도는 약간 상승하지만 수 시간내에 원상회복되는 것으로 알려져 있다 (McAuliffe et al., 1981; NRC, 1989).

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 회석 과정에 의한 시간에 따른 농도 감소라는 특이한 노출상황을 시뮬레이션하기 위하여, 정적인 시험(static test)보다는 연속 유동 시험(flow through test)이나 농도 감소장치를 이용한 독성지수(toxicity index)의 측정시험이 주로 수행되어 왔다(Bocard et al 1984, 1984).

2. 유처리제의 종류와 사용원칙

화학적 처리제는 크게 분산제와 고형제, 에멀전 파괴제, 소각 촉진제 등으로 분류될 수 있다. 미국에서는 환경청(US EPA)이 유처리제의 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 있는데(US EPA, 1993), 해상과 육상의 구분이 없이 총괄적으로 다루어져 있으므로 우리나라의 해양오염 방제 약제와는 범위에 차이가 있다.

본 연구의 주 관심 대상인 유분산처리제는 계면활성제와 용제 및 기타 첨가제로 구성되는데, 일반형 유처리제, 농축형 유처리제로 크게 대별된다. 유분산처리제에는 한쪽 끝에는 친수성기가 다른 쪽 끝에는 친유성기가 있는 분자, 즉 계면 활성제를 포함하고 있다. 적당한 농도와 혼합 에너지에 의해 계면 활성제 분자들은 기름 분자를 둘러 싸서 기름과 물사이의 계면 장력을 감소시킨다. 이러한 기름과 물사이의 계면 장력의 감소가 기름 방울을 표층의 유막(slick)으로 부터 떨어져 나오게하고 다시 뭉치려는 경향을 감소시킨다.

유분산처리제의 세부 성분은 기업 비밀이지만, 일반적 특성은 알려져 있다. 가장 많이 쓰이는 계면 활성제는 소르비탄 모노올리에이트(sorbitan monooleate), 에톡시레이티드 소르비탄 모노올리에이트(ethoxylated sorbitan monooleate)와 불포화 지방산의 폴리에틸렌 글리콜 에스테르(polyethylene glycol esters) 등이다. 현재 사용되고 있는 유처리제의 성분은 한가지 이상의 비이온 계면 활성제 15-75%, 음이온 계면 활성제 5-25%에 용매로서 물, 물과 섞이는 히드록시 화합물, 혹은 탄화수소로 알려져 있다. 비이온성 계면활성제와 양이온 계면활성제의 혼합물로 되어 있으나, 비이온성 계면활성제가 대부분 유분산처리제의 주요 성분을 차지한다(NRC, 1989).

일반형 유분산처리제는 원액 그대로 사용해야 하며 농축형 유분산처리제는 원액 그대로 사용하거나 해수에 희석하여 사용할 수 있다. 농축형의

표준 사용량은 유처리제와 기름의 비가 1:20 정도이다. 그러나 실제로 현장에서 유처리제를 사용할 경우에는 유막의 두께가 일정하지 않기 때문에 이보다 훨씬 더 많은 양을 살포해야 한다. 미국의 경우에는 유처리제를 공중 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 하고 있다.

NRC(1989)는 효과적인 유출유 분산 처리시의 살포 원칙에 대해 다음의 네가지 기준을 설정하였다.

- 1) 유처리제가 반드시 유막과 접촉을 해야 한다.
- 2) 유처리제는 반드시 기름과 섞이거나 기름-물 계면으로 이동을 해야만 한다.
- 3) 유처리제가 계면에서 적절한 농도에 도달해야 한다.
- 4) 유출유가 반드시 방울로 분산되어야만 한다.

바람이 강하여 유처리제가 유막에 뿌려지지 않거나 유처리제 살포시 시계가 불량하여 항공기가 유막의 위치를 정확히 파악할 수 없다면 문제가 발생할 수 있다. 유처리제의 방울의 크기가 너무 크면 유막을 통과해 버리고 너무 작으면 유막위에 있거나 바람에 날려버리게 되므로 유처리제 살포 농도를 적절하게 조절해야 한다. 유처리제가 유막에서 적절한 농도에 도달해야만 분산이 가능한데, 사실상 유막의 두께가 균일하지 않기 때문에 적정 살포량을 맞추는 것은 상당히 어렵다.

현장에서 위와 같은 논리적인 요인들을 극복하는 것은 명백히 매우 어렵다. 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.

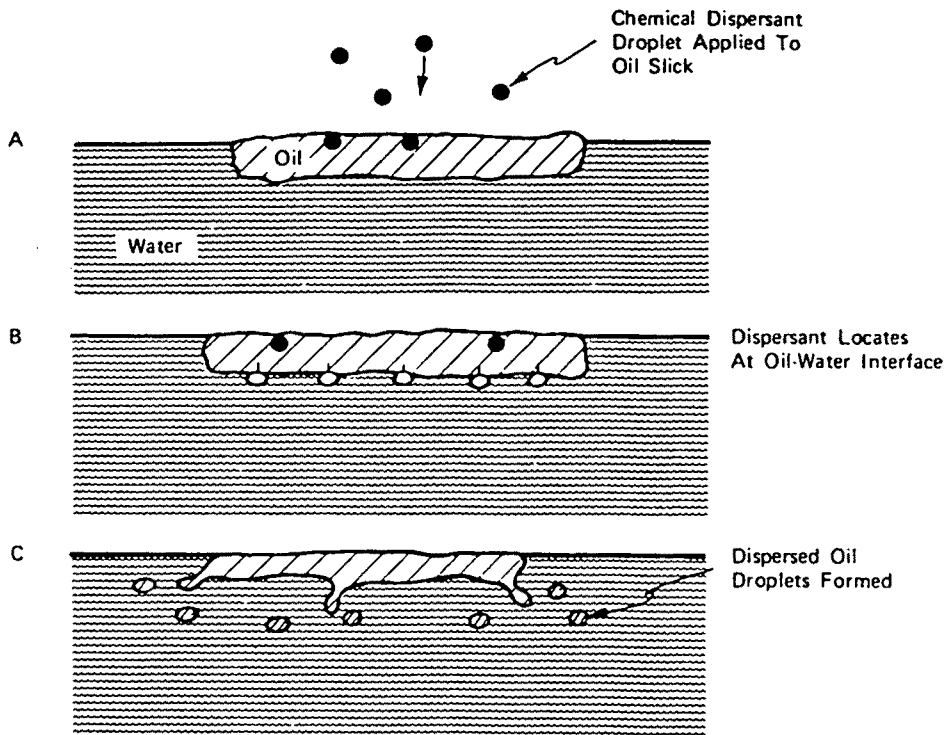


Fig. 1-2. Typical chemical dispersion.

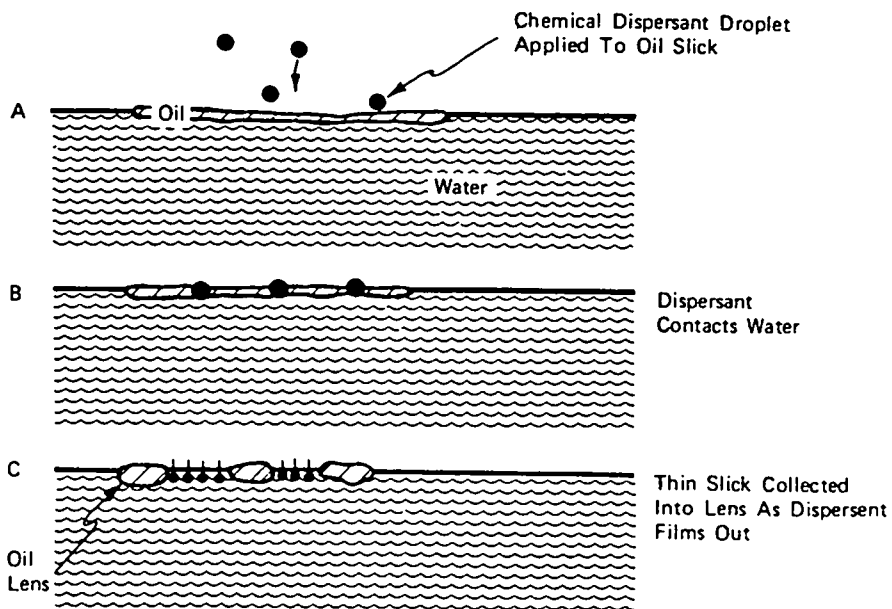


Fig. 1-3. Thin slicks are not dispersed in typical manner.

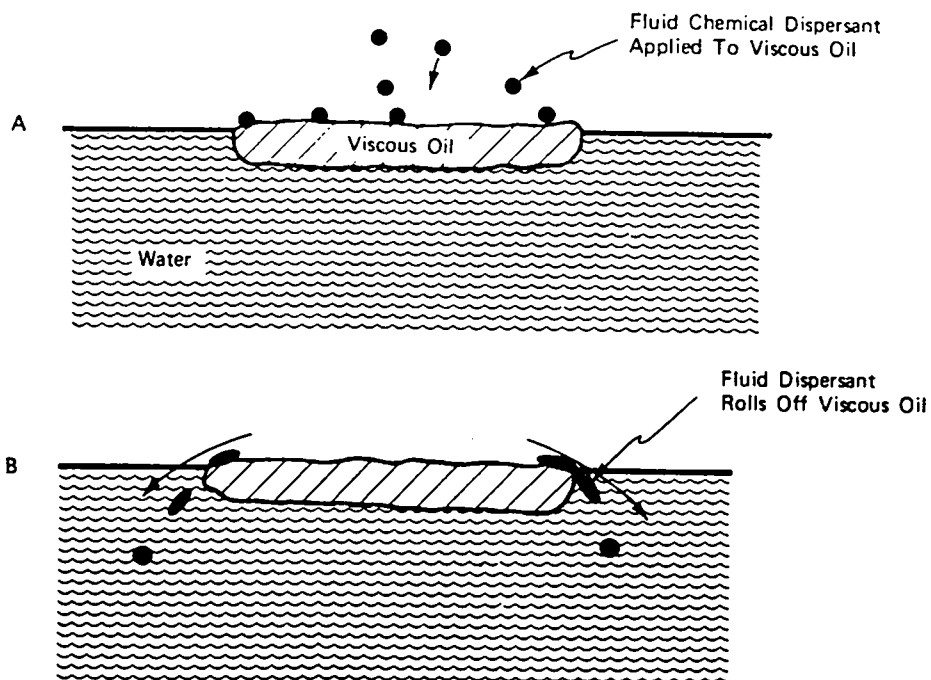


Fig. 1-4. Roll-off effect of fluid dispersant.

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) 풍화되지 않은 원유보다 낮음

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

시간에 따른 점도의 증가를 보면 유처리제의 효과가 급격히 떨어지는 시점을 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 상관관계를 실험실내에서 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 유처리제의 성능은 온도가 증가함에 따라 지수적으로 증가한다.
- 2) 적정 염분도는 40‰이고 이보다 높거나 낮으면 성능이 현저히 떨어진다. 바다에서 사용하기 위해 제조된 유처리제는 담수에서는 전혀 효과가 없다.
- 3) 유처리제의 살포량은 분산에 매우 중요한 요인이 된다.
- 4) 유처리제의 성능과 포화 탄화수소의 양은 정의 상관관계가 있다.
- 5) 유처리제의 성능과 방향족 탄화수소, 아스팔텐, 극성 화합물의 양은 부의 상관관계가 있다.

6) 유처리제의 성능은 기름중의 아스팔텐 양에 좌우된다.

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 실험실 내의 측정결과로 추정하는 것은 쉬운 일이 아니다. 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 해상 시험 결과는 실험실의 약 30%정도로 예상될 수 있다(Moller et al., 1987; US EPA, 1993; Nichols, 1993). 미국에서는 광범위한 살포를 하기 전에 작은 규모로 한 드립 정도를 살포하여 테스트 해 본 뒤 효과를 육안으로 관찰하는 방법을 사용하곤 하는데 흔히 이러한 직접 관찰법을 통해서도 상충되는 의견을 낳는 경우가 많다.

이제까지 유분산처리제의 성능시험은 주로 실험실에서 행해져 왔다. 이러한 실험실내에서의 결과는 현장에서의 사용을 허가하기 위해서 제품을 승인하거나 검정하는데 주로 사용되고 있다. 이제까지 약 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). 주로 기름의 종류가 달라지면 실험실과 현장에서의 분산성능의 결과가 잘 일치하지 않았다(Fingas, 1990). 해상으로 수송되는 기름의

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

실험실내의 성능 검사는 불량제품을 선별해 내기 위한 목적으로는 유용하지만 실험실내에서 얻은 결과로서 실제 해상에서의 성능을 예상하기는 어렵다. 따라서 유분산처리제의 성능을 평가하는 가장 좋은 방법은 사고현장에서 유출된 기름에 대해 성능시험을 실시하거나 형광측정기를 이용하여 분산정도를 파악하는 방법을 사용할 수 있다(Mackay and Wells, 1983; Nichols and Parker, 1985). 그러나 사고현장에서 사용하려는 유처리제로 시험하는 것은 상당히 번거롭고 그 결과가 정량적이기 보다는 정성적이라는데 문제가 있다.

3. 유분산처리제의 성능을 좌우하는 요인

유분산처리제의 성능을 좌우하는 요인은 기름의 종류와 점도, 기름의 풍화정도, 유출사고의 특성, 해상 상태, 염분, 유분산처리제의 종류, 살포 방법 등을 들 수 있다.

가) 기름의 점도

기름의 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 않는다(Gilfillan, 1992). 일반적으로 API gravity가 증가하면 유분산처리가 용이하다고 생각하면 된다. 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. 하지만 최근에 개발된 유분산처리제 중에는 10000 cSt 이상의 고점도 유류에도 효과적인 제품도 있다.

나) 기름의 성분

분산 성능은 기름의 조성에도 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 기름에밀전(water-in-oil emulsion)의 형성 경향이 증가하므로 분산효율이 감소한다(Mackay and Zagorsky, 1982; Daling and Almas, 1988).

다) 기름의 풍화

유출된 후 24 - 48 시간 동안 기름은 상당한 물리화학적 변화를 겪게 되는데 이를 풍화(weathering)라고 부른다. 기름의 풍화는 48시간 이후에도 계속 일어나지만 48시간 이내의 초기 변화가 매우 급격하다. 풍화에는 증발, 용해, 광산화, 에밀전 형성 등이 포함된다. 기름의 풍화과정을 좌우하는 주요 요인으로는 기름의 성분과 수온, 해상상태, 풍속 등의 환경조건을 들 수 있다. 유분산처리제의 성능은 기름이 풍화됨에 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 수증으로 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 어려워진다(Nichols, 1980; Payne and Phillips, 1985; Mackay, 1987).

라) 유출사고의 특성

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

마) 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 줄어들면 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 분산 성능은 떨어진다(NRC, 1989).

바) 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 용제로 사용할 경우 점도가 높은 기름에 쉽게 침투하여 좋은 효과를 낼 수 있다.

사) 살포방법

유분산처리제는 선박이나 항공기에서 살포되는데 어떤 경우에도 유막과 접촉하지 않으면 효과가 없다. 바람의 영향이 있을 경우 살포 효율은

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).

기름 양에 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.

4. 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 기술적인 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 살포하기 결정하였다면 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

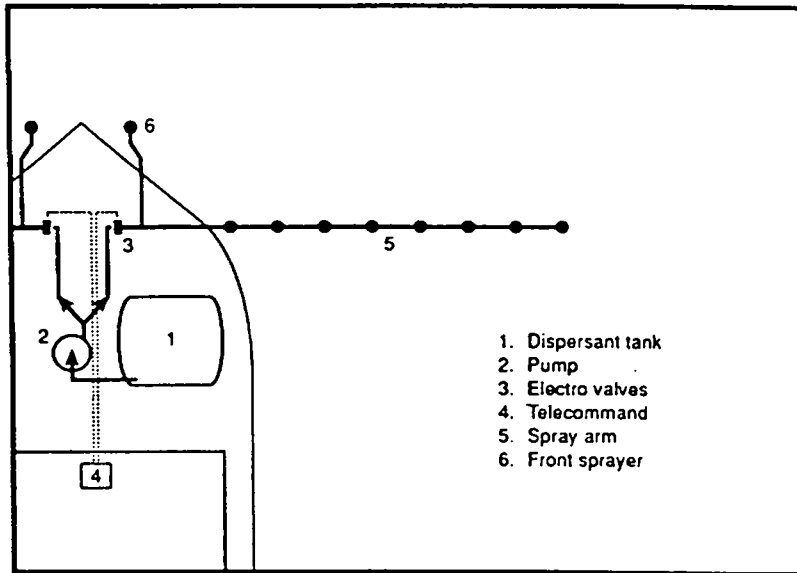


Fig. 1-5. Dispersant delivery system using a boom-mounted arrangement.

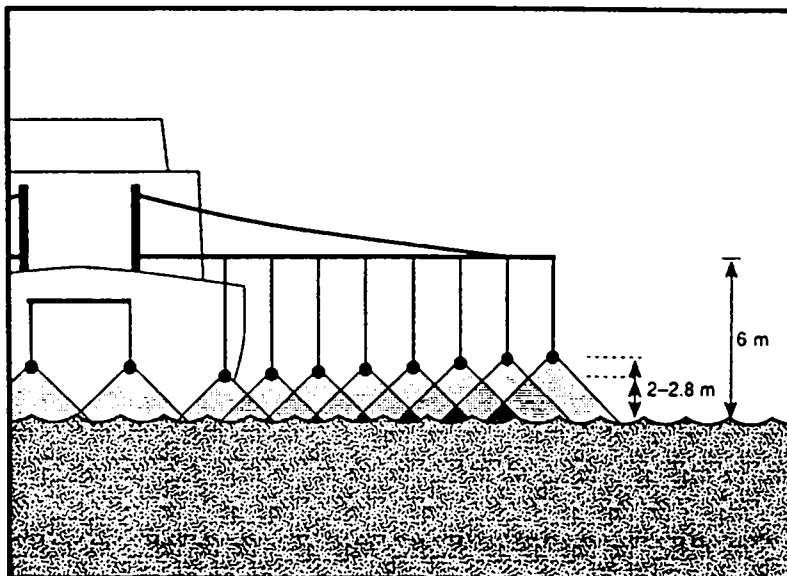


Fig. 1-6. Spray arm system with overlapping spray pattern.

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 살포하면서는 10 노트 이상의 속도를 낼 수 없다. 1척의 선박으로는 10 노트의 속도로 시간당 4000 m² 정도의 면적을 처리할 수 있으나 기름은 해상에서 떠나 조각(patch)의 형태로 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.

5. 유처리제 살포 모니터링

미국내에서 유출유 처리를 위해 유분산처리제의 사용이 승인된 경우는 매우 제한되어 있다. 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.

현장에서 모니터링을 하지 않은 상태에서 유분산처리제가 효과가 있는

지 혹은 분산된 유류가 수중의 생물에 영향을 미쳤는지 등에 관해 의견의 일치를 본다는 것은 매우 어렵다. 그러나 유처리제의 효율을 최대화하기 위해 신속한 사용 승인이 필요한 긴급 상황에서 모니터링 프로그램이 가능한 경우는 매우 적다.

Fingas 등(1991a)에 의하면 과거 15년 동안 유처리제의 성능에 대해 100회 이상의 현장 시험이 실시되었는데 결과는 매우 변화가 심했다. 이 중에서 단지 25건의 유출에 대한 유처리제의 효율 추정치(%)만 보고 되었는데, 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 수중의 분산된 기름 플룸(plume)과 위치 상관관계가 거의 없으므로 무의미하다고 주장하였다.

미국석유연구소(API)에 의해 1979년 캘리포니아에서 실시된 현장시험에서, Prudhoe Bay의 원유를 유출시킨 직후에 항공기를 이용하여 Corexit 9527을 살포한 시험 결과를 보면 30분 이내에 분산된 기름의 수중 최고 농도는 수심 1미터에서 평균 41ppm이었고 수심 3미터에서 평균 10ppm이었는데 거의 40%에 가까운 기름이 수심 2미터이하의 상층 수중에 분산되었다(McAuliffe *et al.*, 1981). 1시간이 지난 후에는 분산된 플룸(plume)이 아래쪽으로의 현저히 섞이면서 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).

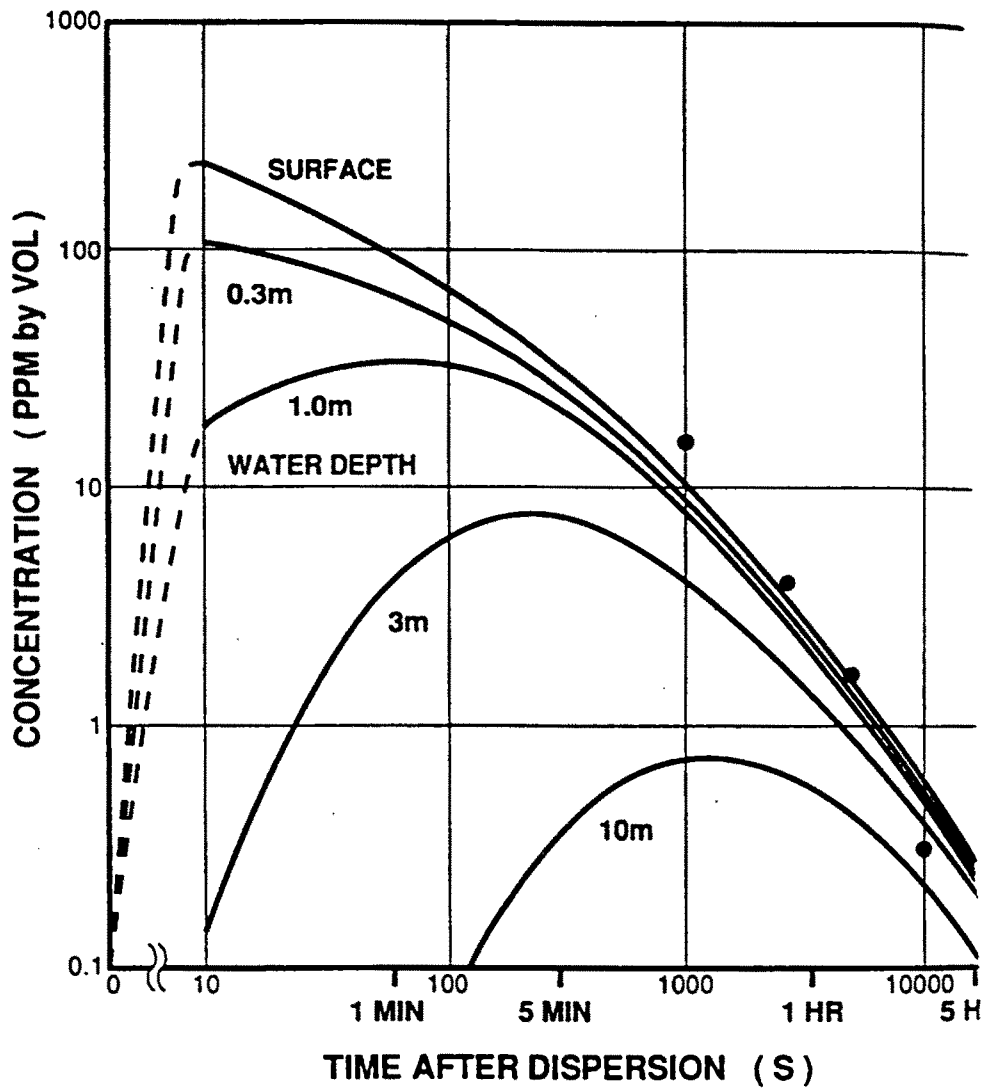


Fig. 1-7. Predicted concentrations of dispersed oil under a slick 0.15 mm thick for selected periods after dispersant application.

이러한 현장 시험 결과는 Mackay와 Wells(1983)의 모델 계산 결과와 큰 차이가 없는데 이들의 계산은 수심 10미터에서 최고 농도를 1ppm으로 예측하였다. 유처리제를 수심이 10미터 미만인 해역에서 사용하면 안된다는 일반적인 규칙은 1ppm이 급성 독성의 한계(threshold)라는 가정에서 이보다 농도가 높으면 저서 생태계에 영향을 줄 수 있다는 데서 추론된 것이다.

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

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

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

3) 비디오테이프와 35mm 사진이 기록하는데 사용되는데 비디오 카메라라는 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 좋을 때에만 수층에서의 해수 채취가 제대로 이루어 질 수 있기 때문이다. 앞에 설명한 두 유출사고시에는 계속적으로 새로운 기름이 새어나오면서 유출이 계속 진행되었으므로 이러한 모니터링이 가능했다. 그러나 미국 해양대기청의 연구시에는 모니터링 연구진은 1-3일간 준비를 할 수 있었음에도 불구하고 연구결과는 만족스럽지 못하였다.

6. 유분산처리제로 인한 2차오염

영국에서 기름에 오염된 암석 해안, 습지(marshes), 모래 해변에 독성이 매우 큰 유처리제를 대량 사용했던 토리 캐년호(Torrey Canyon) 유출사고가 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. 하지만 토리캐년호 사고 이후 급성 독성이 적은 유처리제들이 계속 개발되었으며 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 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 것으로서 “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 둠으로써 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 유분산처리제의 개발은 방제작업의 효율을 높이고 살포량을 최소화하는데 크게 기여할 수 있을 것이다.

제 4 절 유분산처리제의 성능 검사

1. 우리나라의 형식승인제도

우리나라 해양오염방지법의 해양경찰청 고시 1996-13에서 유처리제의 형식승인에 필요한 성능시험기준을 마련해 놓고 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 해양수산부에 형식승인을 요청하면 성능을 검사한 후 형식승인을 내어 주게 되며 임의발췌하여 정기적인 검정을 실시하게 된다. 성능시험 방법 및 판정기준은 Table 1-6과 같다.

2. 외국의 검사제도

가) 미국의 검사제도

미국의 유류오염방지법(Oil Pollution Act of 1990: OPA 90)에서 규정한 국가 긴급계획(National Contingency Plan: NCP)에는 사용할 수 있는 유분산처리제를 NCP Product Schedule에 등재시켜 놓았다(Subpart J of the NCP: 40 CFR 300.900). 300.915와 300.920에는 이 제품 목록에 등재하기 위한 요구 자료와 과정을 규정하고 있는데, 새로 개정된 유분산

Table 1-6. Criteria for dispersant effectiveness, toxicity and other aspects of performance.

시 험 항 목		판 정 기 준
1. 인화점 (°C, C.O.C)		61°C를 초과하는 것일 것, 다만, 물을 주원료로 한 제품은 인화점이 61°C를 초과하는 것으로 보아 시험을 생략할 수 있다.
2. 동점도 (30°C, cSt)		30°C에서 50 센티스톡(cSt)이하일 것
3. 유 화 율 (%)	처 리 상 태	유처리제에 의하여 처리된 기름이 미립자로 되어 해수중에 분해하고 처리된 기름이 가라앉지 않을 것
	30초	정치하기 시작한 후 30초에서 60% 이상이고
	10분	정치하기 시작한 후 10분에서 20% 이상일 것
4. 계면활성제의 생분해도 (%)		생분해시험 개시후 7일째의 값과 8일째의 값과의 평균치가 90% 이상일 것
5. 생 물 에 대 한 영 향 시험	스케리트네마 코스타툼 (100ppm)	육안에 의하여 100ppm 이상의 시험구에서 유처리제를 넣지 않은 시험관과 같은 색조나 약간 엷은 색조의 것을 합격으로 하고 현저하게 엷은 것은 불합격으로 한다.
	송사리 (24hr, TLm, ppm)	송사리에 의한 시험에서 24시간 TLm (또는 LC 50)의 값이 3,000 ppm 이상일 것
	알테미아 새우 (24hr, TLm, ppm)	알테미아 새우에 의한 시험에서 24시간 TLm(또는 LC 50)의 값이 10 ppm 이상일 것
6. 유 동 점 (°C)		물이 주성분인 유처리제는 -0.5°C 이하, 광유가 주성분인 유처리제는 -15°C 이하일 것
7. 색 (ASTM)		신청인이 제시한 값의 1.0±1.0이내
8. 밀 도 (15°C, g/cm ³)		신청인이 제시한 값의 0.94±0.01이내

참고: 해양경찰청 고시 제1996-13호

단, 농축형 유처리제의 경우 10% 수용액을 시험액으로 사용.

처리제의 독성실험을 제조업자의 비용으로 인증받은 실험실에서 실시해야 한다(US EPA, 1993).

제조업자는 실험결과의 원자료와 요약결과를 환경청에 제출하고 환경청은 자료가 완전하고 특정한 시험과정을 따랐다는 것이 확인되면 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 제공하려는데 있다.

미국 국가긴급계획(NCP)의 부록 C에는 유분산처리제의 성능에 관한 개정된 표준시험법(Revised Standard Effectiveness Test: RSDET)을 만들어 놓았는데, 캐나다에서 사용하고 있는 Swirling Flask test나 프랑스, 노르웨이에서 사용하고 있는 IFP-Dilution test 등을 검토하여 시험비용이 적게 들고, 간단하며 타 방법에 비해 숙련된 기술이 덜 필요한 Swirling Flask법을 채택하고 있다(EPA, 1994)

개정되기 이전의 미국의 유분산처리제 표준 독성실험법에서는 어류로서 mummichog (*Fundulus heteroclitus*)와 무척추동물로 brine shrimp (*Artemia salina*)를 사용하고 있었다. 그러나 이들 생물을 이용하는 독성시험 결과에 대해 문제점을 제기하는 각계의 권고를 받아들여 1994년 독성실험 생물을 교체하였다. 그동안 어류인 *Fundulus heteroclitus*은 야생에서는 구하기 쉬우나 실험실에서는 양식하기 어려웠으며 만약 야생에서 채집한다면 환경에 대한 내성이 서로 상이하여 실험결과가 차이가 날 수 있다는 문제가 있었다. 즉, 실험생물간의 유전적인 차이나

계절적인 변화, 영양상태의 차이, 질병에 대한 내성, 1년 연중 가용성 등에 있어서 문제가 발생할 소지가 많았다. 미국 환경청은 *Fundulus heteroclitus*를 보다 배양이나 양식이 쉽고 오염물질에 더 민감하며 다른 독성실험자료가 많은 *Menidia beryllina*로 교체하였다. 무척추동물에 대한 독성을 알아보기 위해 마련했던 알테미아 새우에 대한 독성실험은 알테미아 새우가 특수한 해양환경에서만 서식하는 종이어서 유출사고가 발생하는 해양의 고유종이라고 보기 어렵기 때문에 *Mysidopsis bahia*로 교체하였다. 곤쟁이(Mysid)는 주변해역에 널리 분포하고 있을 뿐만 아니라 알테미아보다 오염물질에 더 민감하고 실험실내에서의 사육도 용이하다 (Thomas, 1995).

미국은 이제까지 성능이나 독성에 있어서 최소 한계를 규정하고 있지 않은 대신 현장책임자, 즉 사용자가 product list에서 자료를 검토하고 판단하여 사용토록하고 있었다. 그러나 분산성능에 있어서 브라질이나 카나다는 50%이상, 프랑스나 노르웨이는 60% 이상을 규정하고 있고 일본, 중국, 한국은 30초 혼합후 60%, 10분 혼합후 20%를 최소치로 규정하고 있다는 점이 감안되어 미국 환경청은 1994년에 45%를 최소 한계로 정하였다.

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

나) 영국의 검사제도

영국의 유처리제에 대한 기준(LR 448 specification)은 1983년 Institute of Petroleum Marine Environment Protection Committee에서 마련했는데, Type 1과 2의 유처리제는 2000 mPa 연료유에 대해 30% 이상의 분산성을 보여야 하고, Type 3의 경우 2000 mPa 연료유에 대해 45%, 500 mPa 연료유에 대해 60% 이상을 요구하고 있다 (Rycroft et al., 1994). 영국에서 사용해 온 WSL 플라스크법(rotating flask test)은 과도한 혼합 에너지를 공급하기 때문에 저에너지 공급시의 분산효율을 정확히 파악할 수 없다는 약점을 보완하기 위하여 최근 개정이 검토되고 있다.

영국에서는 1967년부터 1976년까지는 brown shrimp *Crangon crangon*

성체를 사용하여 48시간 static test를 행했다. 초기의 독성이 높았던 유처리제의 경우 48시간 LC 50값이 6 ppm정도였다. 그러나 독성이 낮은 유처리제가 개발됨에 따라 48 시간 LC 50값이 3000 ppm 이상이 나타났고 static test에서는 높은 농도에서는 유처리제가 고르게 혼합되지 않는 문제점 등이 나타나게 되어 1977년에 "sea test"라 일컬어 지는 기름 혼합독성 실험이 도입되었다. 이 테스트에서는 시험생물이 든 5개의 중복 실험군에 대해 1000 ppm의 쿠웨이트 원유에 100분간 노출시킨 대조군과 타입 1의 경우 1000 ppm, 타입 2와 3의 경우 해수에 희석한 100 ppm이 되도록 유처리제를 1분 후에 첨가한 실험을 실시하는 것이다. 새우는 100분간 노출 시킨 후 깨끗한 해수로 옮겨 24시간 둔 후 치사 개체수를 세어 기름만 들어 있는 것과, 유처리제와 기름이 동시에 들어 있는 것의 차이가 나지않으면 합격으로 하고 있다. 영국에서는 "beach test"라 일컫는 방법도 동시에 사용하고 있는데 조건대 사용시의 독성을 추정하기 위한 것이다. 삿갓조개(limpet)인 *Patella vulgata*를 각 플레이트 당 20개체씩 넣은 5개의 실험군을 대상으로 현장살포 농도와 유사한 0.4 l/m²의 농도로 살포한 후 원유만 뿌린 대조군과 비교하는 실험이다. 6시간동안 노출시간 후 15초간 해수로 씻고 48시간 후 부착력이 떨어지는 생물의 수를 세어 원유의 영향과 통계적으로 차이가 없는 유처리제를 합격으로 하고 있다.

그러나 영국의 시험방법도 *Crangon crangon* 성체를 사용하는 것이 민감하지 않다는 점과 기름과 유처리제의 사용농도가 현실과는 여전히 높은 상태이며, 유처리제만의 독성을 측정하는 방법을 사용하고 있지 않다는 점 등이 문제점으로 지적되어 시험법을 개정하는 작업을 진행중에 있다(Rycroft et al., 1994).

여 백

제 2 장

농축형 유출유 분산처리제의 성분 개발

여 백

제 2 장 농축형 유출유 분산처리제의 성분개발

제 1 절 서 언

농축형 분산처리제는 일반형 처리제의 양에 비해 10% 이하를 살포하여도 충분한 분산효과를 거둘 수 있으며, 자체 독성이 낮은 특성이 있을 뿐만 아니라 점성이 높은 유류에도 분산 효과가 우수하다. 농축형 분산제는 부피를 줄일 수 있으므로 항공 방제 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 약제의 형식승인을 위한 성능시험 및 검정기준에서 농축형 분산제의 형식승인을 별도로 마련하였으나 1개 수입제품만이 형식승인을 받았을 뿐 아직까지 국내 제품은 개발되지 못하고 있는 실정이다.

농축형 유분산 처리제가 기존 일반형 처리제보다 10배 이상의 효과를 내면서 독성이 증가하지 않게 하기 위해서는 계면활성제와 용제의 종류와 조성의 선택이 매우 중요하다. 농축형 유분산처리제는 일반형 처리제와는 달리 고농도의 계면활성제를 용제에 용해시켜야 하며 기름의 층속으로 신속히 침투하여 분산시켜야 하며 해수와 사전에 희석시키더라도 성능 감소가 현저히 일어나지 않아야 한다. 특히 유적의 크기를 최소화하고 분산과 유화의 비가 적절히 유지되려면 조성 성분간의 배합비가 최적으로 조정되어야 한다. 또한 고농도의 계면활성제로 인한 독성의 증가를 억제해야 하므로 독성이 낮으면서도 유화율을 극대화시킬 수 있도록 계면활성제를 선택해야 한다.

본 연구에서는 농축형 유분산제를 개발함에 있어서 다음 7가지 목표를

수립했다.

- 1) 계면활성제의 함량이 높을 것.
- 2) 분산효과가 충분하고 오래 지속될 것
- 3) 균질이고 투명한 액체로서 불용성 물질이 없고 색깔이 탁하지 않을 것.
- 4) 저온에서도 사용가능하고 적절한 점도를 유지하여 살포시 휘발성 용제가 휘발되더라도 점도의 증가가 없이 선박이나 항공기에서 살포가 가능할 것.
- 5) 인화점이 61℃ 이상일 것
- 6) 독성이 낮고 생분해도가 높을 것
- 7) 제조가 쉽고 저가에 생산할 수 있을 것.

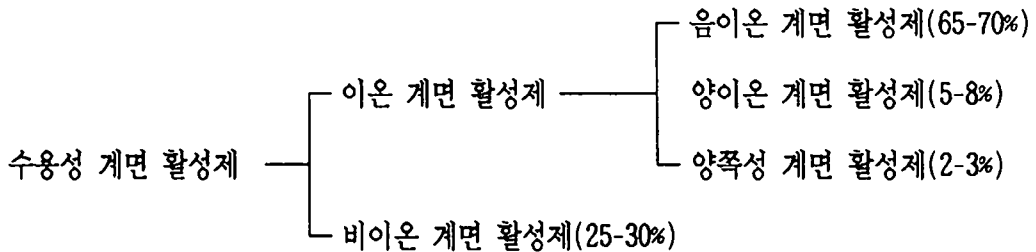
본 연구에서는 기존 제품에 대한 특허 분석을 통하여 기존 제품의 특성을 분석하고, 전세계적으로 널리 사용되고 있는 외산 유처리제를 입수하여 그 성분을 화학분석함으로써 자체 개발 방향을 설정했다. 적정 조성을 찾기 위하여 계면활성제를 종류별로 입수하여 배합하여 시제품을 제작하고 성능검사를 통해 스크리닝하였다. 1차로 스크리닝 된 시제품들은 다시 세부적으로 여러가지 분산성능 시험법을 사용하여 외국제품과 비교 분석하고 조성비를 정밀하게 조정하여 최적화하되 형식승인 시험법에 근거하여 독성 실험을 실시함으로써 독성수준을 최소화하는 성분을 개발하였다. 물리적 성장 및 분산성능, 독성에서 형식승인 기준을 통과하는 제품에 대하여 해양생물에 대한 독성실험을 통해 독성의 영향을 조사하였다.

제 2 절 기존 농축형 분산처리제의 성분 분석

1. 유분산처리제에 사용되는 계면활성제

가. 계면활성제의 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 구조(basic substance)과 이를 용매에 녹게해 주는 그룹(solubilizing group)을 갖고 있다. 기본 구조는 끈은 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 원

자단으로 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 C₈-C₁₈의 끝은 사슬(파라핀 사슬) 혹은 결사슬(이소파라핀 사슬)을 갖는 탄화수소기인데 통상 알킬기(alkyl) 혹은 이소알킬기(isoalkyl)로 불리는 소수기 이다. 그러나 ABS나 Nekal과 같이 벤젠고리나 나프탈렌 고리를 갖는 것도 있으며 소수기 안에 에테르, 에스테르, 산아미드, 유황 등 기타 복잡한 고리형 화합물을 함유하는 예도 많다. 또한 친수기에도 여러가지 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 띄거나 혹은 양이온 활성을 가짐으로써 이온화하여 계면 활성을 나타내는데, 수용액중에서 전혀 이온화하지 않고 계면 활성을 가진 일군의 계면 활성제를 총칭하여 비이온 계면 활성제(nonionic surface active agents)라고 한다.

비이온 계면 활성제의 경우 소수기를 물에 녹이기 위하여 대개 -OH기를 갖거나 혹은 비교적 친수성은 적지만 분자내에 에스테르(-COO-), 산아미드(-CONH-), 에테르(-O-) 결합을 가지고 있다. 비이온 계면 활성제로서는 I.G.에서 개발한 폴리에틸렌글리콜 축합형 제품이 가장 널리 쓰이고 있는데, 최근에는 이것 이외의 구조가 복잡한 여러 종류의 계면 활성제가 개발되어 비이온 계면 활성제의 중요성을 더해주고 있다.

이온 계면 활성제가 갖는 여러 가지 결점과는 달리 비이온 계면 활성제는 어느 것이나 혼용이 가능한 잇점이 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.

- 폴리옥시 화합물(폴리올)의 지방산 에스테르
- 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.

1) 폴리옥시 화합물의 지방산 에스테르형 계면 활성제

OH기 3개를 갖는 글리세린을 지방산으로 완전하게 에스테르화하면 유지를 생성하는데 이는 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 여러개 갖는 화합물 즉 폴리올로서는 글리세린, 폴리글리세린, 펜타에리트리톨, 소르비탄, 만니탄 등이 가장 많이 사용되고 최근에는 사탕 또는 그외의 당류 등도 연구되고 있다.

글리콜에는 OH기가 2개 있으므로 그중 1개를 지방산으로 에스테르화하여 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.

Table 2-1. 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

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.

나) 폴리에틸렌옥사이드 축합형 계면 활성제

고급 지방산(R-COOH), 고급 알코올(R-OH), 고급 알킬아민(R-NH₂), 산아미드(R-CO-NH₂), 고급 알킬메르캅탄(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 반복하

따라서 폴리에틸렌옥사이드 축합물을 생성한다.

이와같이 에틸렌옥사이드를 축합시켜 친수성을 부여한 계면 활성제는 친수기로서 말단에 1개의 OH기와 다수의 $-CH_2-O-CH_2-$ 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, 내염류성이 충분하고 일반적으로 다른 계통의 비이온 계면 활성제에 버금가는 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 점차 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 2-2. Classification of polyethylene oxide surfactants

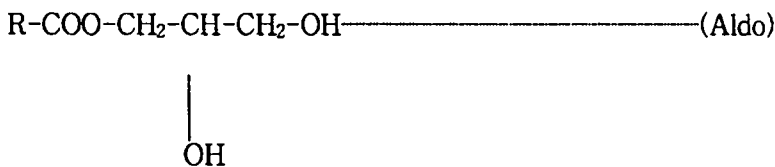
폴리에틸렌옥사이드 축합형 계면 활성제	대표적 제품
N-6 고급 알코올 축합물	Emulphor O, Peregai C
N-7 고급 지방산 축합물	Nonisol, Myrj-45
N-8 고급 알킬아민 축합물	
N-9 고급 지방산아미드 축합물	
N-10 고급 알킬메르캅탄 축합물	Crefak 1300
N-11 알킬페놀 축합물	Igepal B, Triton X-200
N-12 폴리프로필렌옥사이드 축합물	Pluronics

폴리에틸렌옥사이드 축합형의 비이온 계면 활성제는 다음과 같은 특징이 있다.

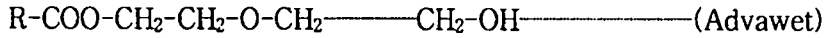
- ① 이 계면 활성제는 완전 중성이므로 음이온 계면 활성제 및 양이온 계면 활성제와 임의로 공용할 수 있다.
- ② 이 계면 활성제는 대부분 매우 순수하게 합성되어 염류 등의 혼입이 없는 것이 잇점이다.
- ③ 축합 에틸렌옥사이드의 몰(mol)수에 따라 기포성, 침투성, 습윤성, 유화성, 분산성, 가용화성 등이 연속적으로 변화되는 이점이 있는데 일반적으로 에틸렌옥사이드의 축합 몰수가 적은 것은 유용성, 축합 몰수가 많은 것은 수용성으로 되며 이것은 소수기의 종류에도 좌우된다.
- ④ 이 계통의 계면 활성제는 원칙적으로 온도가 높은 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



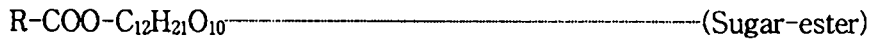
② 지방산 폴리글리콜에스테르



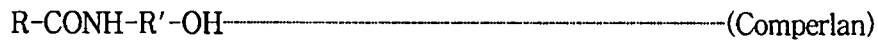
③ 지방산 소르비탄에스테르



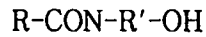
④ 지방산 자당에스테르



⑤ 지방산 알칸올아미드

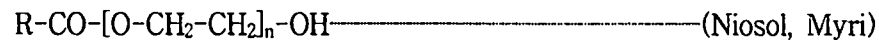


지방산 모노에탄올아미드

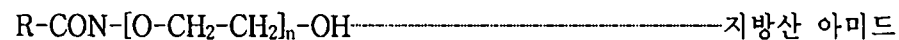


지방산 디에탄올아미드

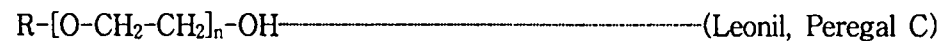
⑥ 폴리에틸렌글리콜 축합형 비이온 계면 활성제



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

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

알킬페놀 폴리에틸렌글리콜 축합물

$H-[O-CH(CH_3)-CH_2]_m-[O-CH_2-CH_2]_n-OH$ ————— (Plunonics)

폴리프로필렌글리콜 폴리에틸렌글리콜 축합물



나. 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 μm 에서 수 μm 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 측정해 보면 알 수 있으며 물 또는 기름을 첨가하면 O/W형에서는 물에 의해서 희석이 되고 W/O형에서는 기름에 의해 희석이 되나, 그 반대의 경우는 균일한 분산이 얻어지지 않으므로 쉽게 구별할 수 있다. 다른 방법으로는 수용성 염료를 첨가하면 O/W형 에멀션에서는 물에 쉽게 분산되므로 바로 유

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

다. 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 적합한데, 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 모

두 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 응집

Table 2-3. 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)

하여 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.

2. 특허분석

1967년 토리캐년 사고 때 사용되었던 유처리제가 독성이 높아 생태계에 많은 부작용을 초래하게 되자 방향족 탄화수소의 함량이 3%이하인 무취의 케로젠이나 이소프로판올과 같은 용제로 대체하여 독성을 크게 낮춘 유처

리제가 개발되기 시작했다. 그러나 새로운 용제도 역시 휘발성이나 폭발성, 화재 위험 등 때문에 문제를 갖고 있었으며, 게다가 이들 대체 용제는 이 당시 주성분으로 사용되던 폴리에틸렌 글리콜의 모노 올레익산 에스테르와 같은 계면활성제가 잘 녹지 않았고, 보관시 층이 분리되거나 충분한 양을 녹일 수가 없었다. 이당시의 조성으로는 농축형이 아닌 일반형 밖에 만들 수 없어서 보관이 힘들었고 해양 방제시에도 다량을 선적하기 어려웠다.

이후 해수나 담수로 희석시켜 사용할 수 있는 농축형에 대한 성분이 개발되기 시작했으나 불행히도 초기의 조성의 문제점은 해결되는 반면 실제 해상에서의 분산능력이 현저히 감소하였다. Shell에서 갖고 있는 영국특허 1,280,259는 최소로 계면활성제로서 aliphatic 카복실산 폴리옥시에틸렌 글리콜 모노 에스테르를 사용했는데, 이는 10% 이상의 방향족 성분을 포함하는 용제에 녹여야만 했다. 이후 ICI의 영국특허 1,338,391, 1,338,385, 1,342,591 등에서는 지방산 폴리옥시에틸렌 글리콜 모노에스테르를 사용했지만 용제로는 탄화수소 용제나 이소프로판올을 사용했다.

영국특허 1,399,860에서도 지방산 폴리옥시에틸렌 글리콜에 탄화수소 용제를 사용했으며, 영국특허 1,404,684에서는 최초로 지방산 폴리옥시알킬렌 글리콜 에스테르와 지방산 솔비탄 에스테르를 혼합하여 사용했는데, 여기서도 역시 3% 이내의 방향족 성분이 포함된 탄화수소 용제를 사용했다. Esso의 미국특허 3,793,218에서는 지방산 솔비탄 에스테르와 솔비탄/폴리옥시알킬렌 글리콜 결합체, 디알킬 설펜시네이트 염을 사용했는데 여기서도 역시 탄화수소 용제를 사용했다.

초기의 농축형 분산제인 1978년의 미국특허 4,110,213에서는 계면활성제 polyoxyethylene glycol monooleate (300몰)과 용제는 di-(iso-octyl) phthalate 혹은 di(tridecyl) phthalate를 사용하고 유동점 강하제로서

ethylene glycol monobutyl ether를 사용했다. 계면활성제 30-40%, 용제 50-65%, 유동점 강하제 10%를 혼합하였다. 흐림점은 유동점 강하제가 5% 함유되었을 때 -18°C , 10% 이상 함유되면 -20°C 로 떨어졌다.

유처리제의 조성을 개발하려면 분산성능과 독성을 동시에 고려해야 한다. 계면활성제가 유막에 살포된 후 해수에 의해 쉽게 씻겨 나가면 다시 기름방울이 응집하여 표층으로 부상하게 된다. 이러한 이유 때문에 독성이 낮은 파라핀계 혹은 시클로 파라핀계 탄화수소나 저급 알콜을 용제로 사용하게 된다. 용제를 사용함으로써 얻는 이득은 유동점을 낮추고, 유막의 점도를 감소시키며, 계면활성제를 회석시켜 유막 위에 계면활성제가 고르게 잘 분포하도록 해주고, 유처리제와 기름이 섞이는데 걸리는 시간을 감소시키는 것이다.

계면활성제가 너무 빨리 물에 녹아 버리면 유막으로 침투할 수가 없으므로, 이러한 이유 때문에 적어도 두가지 이상의 계면활성제를 혼합하여 사용하게 된다. 기름의 분산효율은 친수-친유성 발란스(hydrophilic-lipophilic balance; HLB)를 특정 범위에 속하게 하도록 계면활성제의 조성을 맞추게 되면 분산효율이 증가한다. 영국 특허 1,404,684에서는 지방산 폴리옥시 알킬렌 글리콜 에스테르와 지방산 솔비탄 에스테르를 혼합하여 HLB를 9 - 10.5에 맞추고 방향족 탄화수소 함량이 3% 이내인 탄화수소 용제에 이를 녹인 것이었다. 영국특허 1,255,394에서는 지방산 솔비탄 모노에스테르와 지방산 솔비탄 모노에스테르의 폴리 알킬렌 옥시드 결합물에 디알킬 설포석시네이트 수용액을 혼합하여 만든 유처리제로서 계면활성제와 용제인 이소파라핀계 탄화수소의 비는 40대 60정도에서 좋은 분산효율을 보였다.

용제를 사용할 때 보관시 용제내에 포함되어 있는 휘발성물질 때문에

화재나 폭발의 위험이 있다. 조성에 있어서 용제의 비율이 증가하면 계면활성제의 양이 적어 효율이 감소하게 되며, 살포시 용제내의 휘발성 성분들이 없어지게 되어 용제의 효과가 감소하게 될 수도 있다. 미국특허 4,469,603에서는 기존의 탄화수소 용제형 유처리제의 문제점을 개선하기 위하여 물과 글리콜 에테르를 사용하는 조성을 만들었다. 계면활성제로는 지방산 솔비탄 모노에스테르와 지방산 솔비탄 모노에스테르의 에틸렌 옥사이드를 반응시켜 얻은 폴리알킬렌옥사이드를 사용했다. 지방산 솔비탄 모노에스테르는 sorbitan monooleate와 분자당 평균 20개의 oxyethylene unit을 갖는 sorbitan monooleate의 polyethylene oxide adduct를 사용한 것으로 보인다. 이 특허에서는 디알킬설포석시네이트의 알칼리 염을 사용했는데, 75% 수용액으로 구입할 수 있는 di(2-ethylhexyl)sulfosuccinate를 사용한 것으로 보인다. 이들 세가지 계면활성제의 혼합물은 HLB가 9.4-10.5로 맞추었고, 용제로는 물과 모노알킬 글리콜 에테르를 사용했는데, ethylene glycol monobutyl ether, diethylene glycol monobutyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, dipropylene glycol monomethyl ether 등이 사용되었다.

미국특허 4,502,962에서는 탄소수가 10-20개인 모노카르복실산의 솔비탄 모노에스테르와 이의 폴리옥시알킬렌 결합물, 그리고 음이온 계면활성제를 탄화수소 용제와 글리콜 에테르, 그리고 점도 강하제를 혼합한 것이었다. 미국특허 4,560,482는 기존의 유처리제들이 3°C 정도의 저온에서 병커 C유와 같은 고점도유에 대해 분산성능이 낮은 것을 극복하기 위해 기름에 녹는 폴리머를 넣은 것이 특징이다. 이러한 폴리머들은 끈적끈적한 겔 형태의 액상을 만들어 기름에 달라붙게 하기 위한 것이다. 이러한 폴리머로는 polyisobutylene, ethylene-propylene copolymer, polydimethyl

siloxane, polypropylene oxide, cis polyisoprene, cis polybutadiene, polystyrene 등을 사용할 수 있는데, 특히 ethylene-propylene copolymer, polyisobutylene 등이 우수한 성능을 보이는 것으로 나타나 있다.

미국특허 4,597,893은 기존의 유처리제가 염분이 낮은 담수에서 효과가 감소하고 0°C 정도의 저온에서 분산 효능이 떨어지는 것을 보완하기 위해 탄화수소 용제를 사용하지 않는 조성을 만들었다. 글리콜 에테르와 혼합하여 iso-decanol과 같은 알콜류를 첨가하였을 때 분산성능이 증가하는 것을 알 수 있었다. 3차 아밀 알콜류와 글리콜 에테르를 사용하는 것은 미국특허 4,764,285에서도 언급되어 있는데 용제를 혼합하여 탄화수소 용제를 대체할 수 있다. 유처리제의 조성에 물을 10%까지 첨가하는 것은 탄화수소 용제에 계면활성제의 용해도를 증가시키기 위한 것이다. 미국특허 4,830,759에서는 방향족 성분을 없앤 케로젠을 용제로 사용했는데, 물을 25% 정도까지 첨가하여 계면활성제의 용해도를 증가시켰다.

3. 외산 유분산처리제의 분석

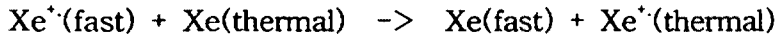
기존의 외산 농축형 유처리제의 성분을 알아냄과 동시에 개발하고자 하는 농축형 유처리제의 성능과 독성을 비교 시험하기 위하여 선진 외국에서 널리 사용되고 있는 농축형 유처리제 8종과 일반형 유처리제 7종, 수용제형 유처리제 1종을 입수하였다. 수거된 외산 농축형 유처리제는 Table 2-4와 같다. 시판되고 있는 유분산처리제에는 여러종류의 계면 활성제를 혼합하여 사용하고 있기 때문에 분석을 통해 성분을 알아내는 것은 매우 어려운 일이다. 양이온, 음이온, 비이온성 등의 특징에 따라 분석해내는 것은 본 연구에서는 무의미하며 계면 활성제의 주성분을 확인분리하기 위해서는 FAB MASS와 같은 고가의 장비와 다년간 숙달된 기술이 필요하다.

Fig. 2-4. 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

국내에는 FAB MASS를 보유하고 있는 연구기관이나 대학이 전무한 상황이므로 불가피하게 세계적으로 유명한 전문 분석회사인 영국의 엠스켄사(M-Scan Ltd)에 분석을 의뢰하여 fast atom bombardment mass spectrometry(FABMS)로 성분을 분석하였다. 유처리제를 글리세롤이나 m-니트로벤질알코올(m-nitro- benzylalcohol, mNBA)와 혼합하여 분석을 실시하였고 음이온 모드(mode)와 양이온 모드를 모두 사용하였다. FABMS는 계면 활성제의 성분을 분석하는 가장 좋은 방법이지만 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.



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 당류(sugar), 펩타이드, 뉴클레오타이드나 열분해되기 쉬운 화합물의 질량 스펙트럼을 구할 수 있다. fast atom bombardment(FAB) source의 장점은 비교적 간단하고 튼튼하다는 점이다. 또한 음전하나 양전하를 띤 준분자(quasi-molecular) 이온((M+X)⁺ 혹은 (M-X)⁻, 단, X는 수소, 나트륨, 칼륨 등)이 다량 생성될 수 있지만, 귀중한 분자의 구조에 관련된 정보를 주는 fragment 이온들이 충분량 존재한다.

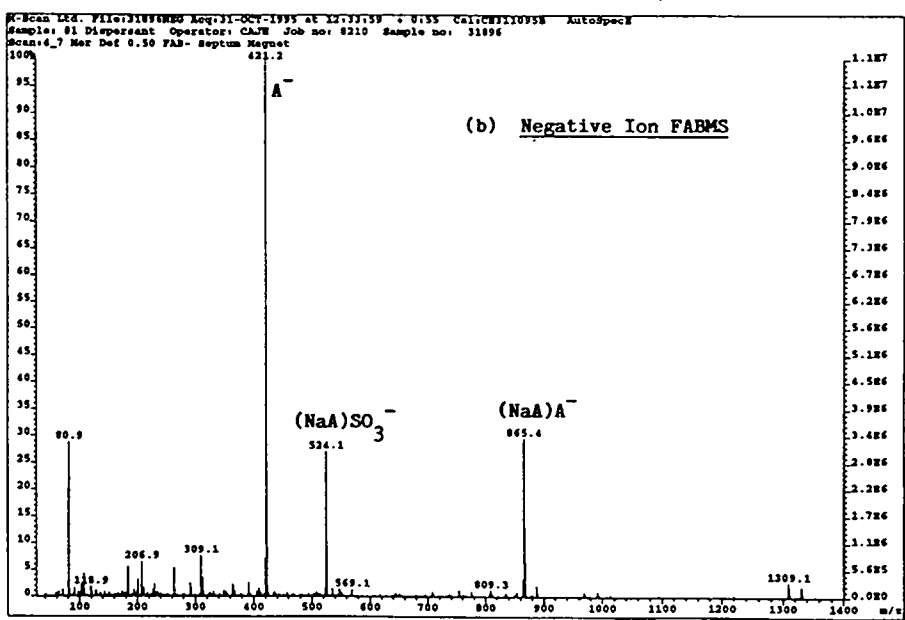
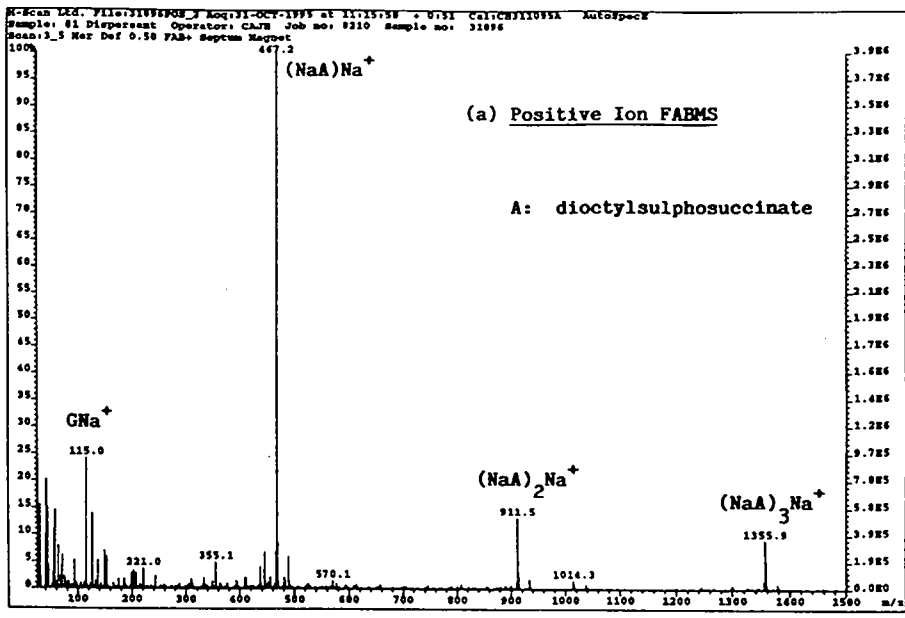


Fig. 2-1. FABMS ion chromatogram of dispersant 1

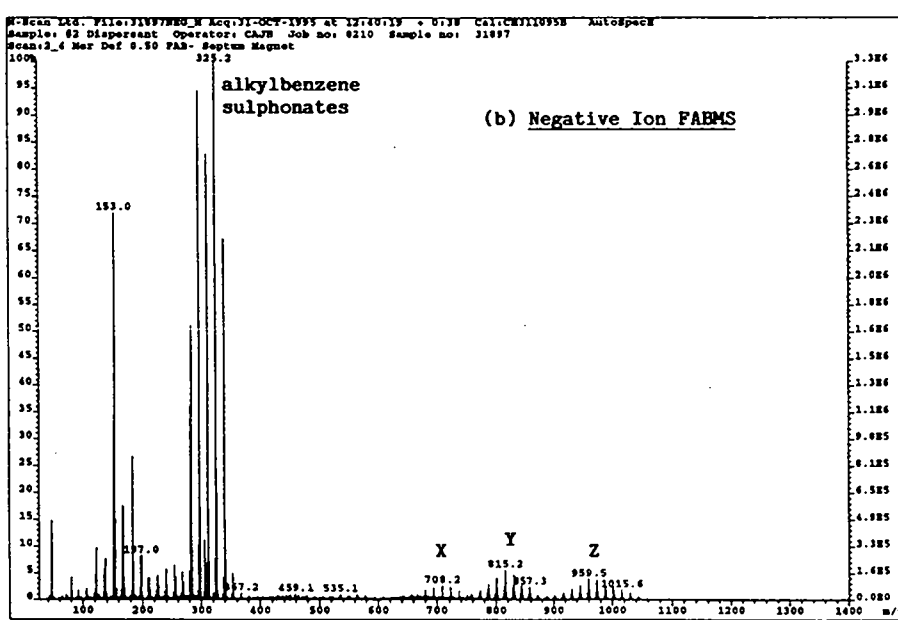
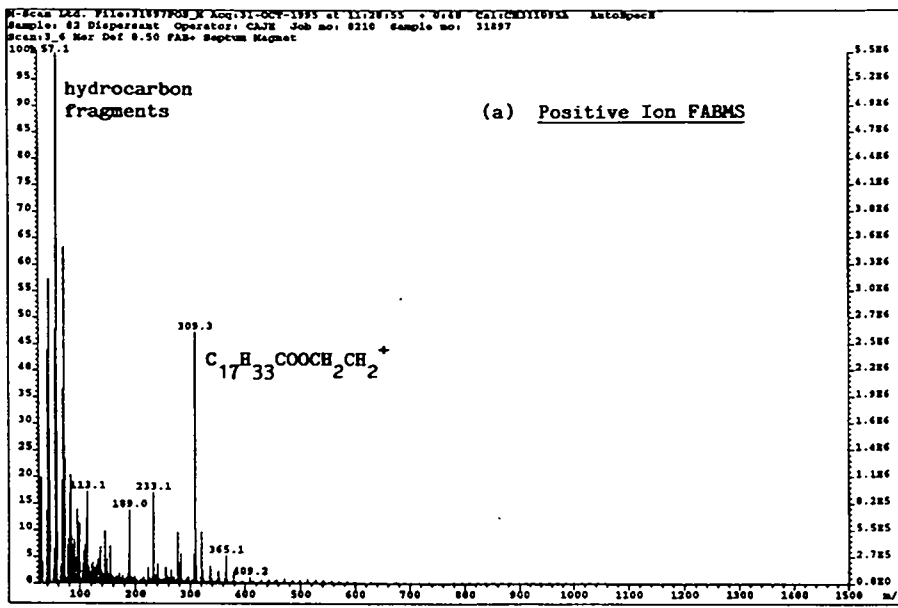


Fig. 2-2. FABMS ion chromatogram of dispersant 2

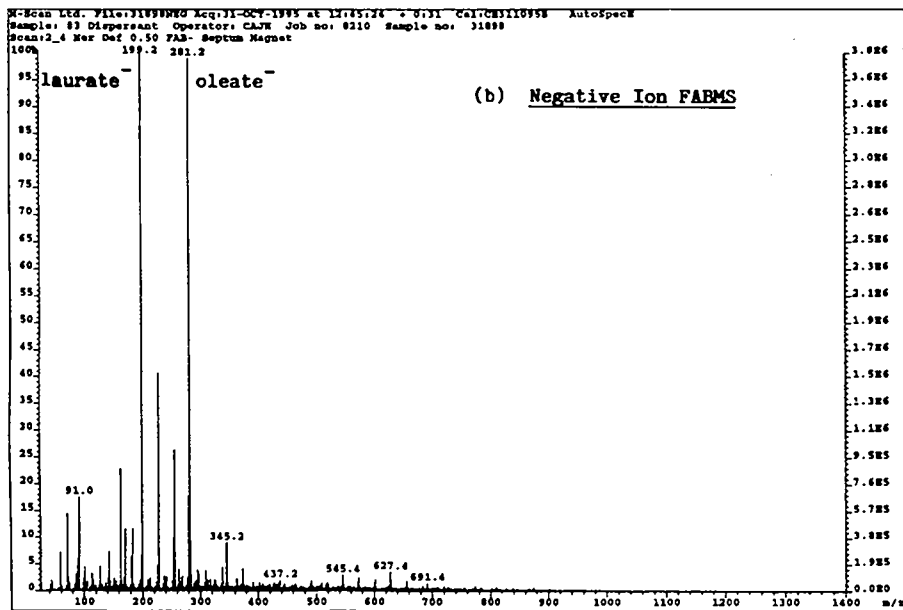
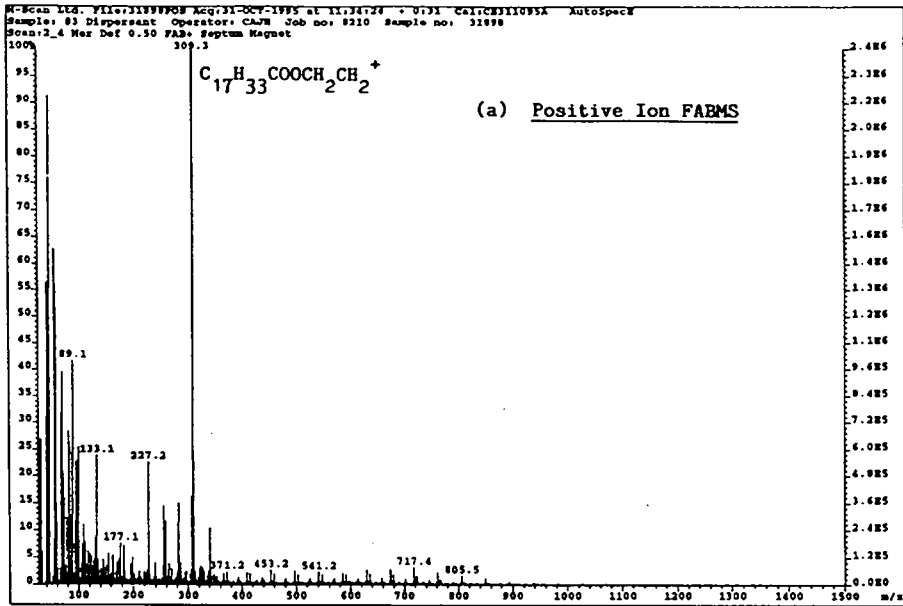


Fig. 2-3. FABMS ion chromatogram of dispersant 3

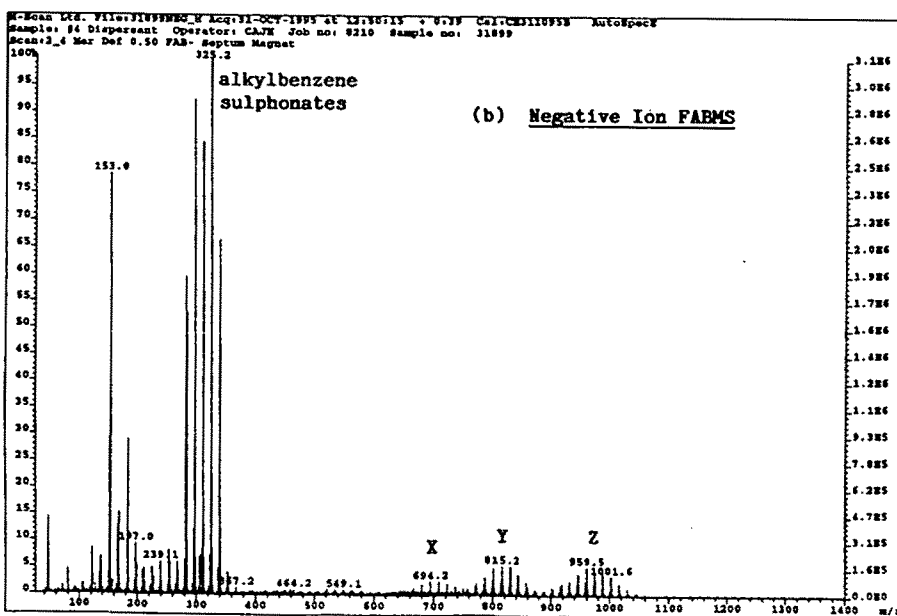
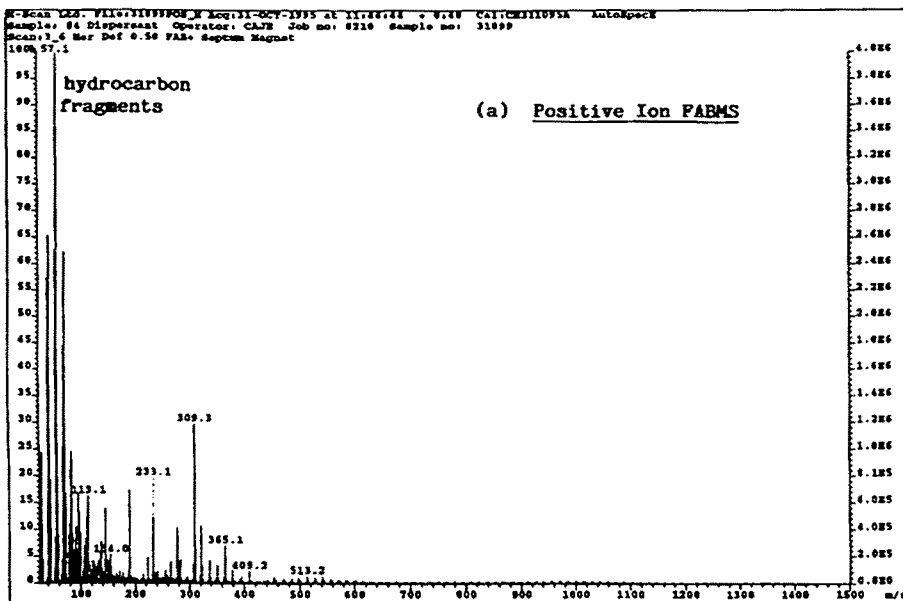


Fig. 2-4. FABMS ion chromatogram of dispersant 4

Table 2-5. 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 (nonylalcoholethoxylate)
Dispersant No. 4	polyethyleneglycol(PEG) monooleate alkylbenzene sulphonates long-chain alkylbenzene sulphonates calcium alkylbenzene sulphonates

Table 2-6. Chemical constituents of foreign oil spill dispersants

Butyl carbitol
Butyl glycol
Calcium alkyl aryl sulphonate
Calcium dioctyl benzene sulphonate
Dearomatised kerosene
Di-propyl glycol monomethyl ether
Di-octyl sulphosuccinate
Ethoxylated natural fatty acids
Ethoxylated tall oils
Fish oil ethoxylate
Glycol monobutyl ether
Monopropylene glycol
Oleic acid diethanol amide
Oleyl polyglycol oleate
Polyethylene sorbitan trioleate ester
Polyethylene oxide
Polyoxyethylene dioleate ester
Polyoxyethylene hexaoleate
Polypropylene oxide
Sodium dialkyl sulphosuccinate
Sodium dioctyl sulphosuccinate
Sodium dioctyl sulphoamber acid
Sodium ethoxylated sorbitan oleates
Sorbitan monooleate
Sorbitan monooleate ethoxylate
Sorbitan polyoxyethylene trioleate

제 3 절. 농축형 유출유 분산처리제의 물성 및 성능시험

1. 농축형 유분산제의 물성 시험 방법

각 농축형 유분산제들의 성능을 평가하고자 해양오염 방지자재·약제의 성능시험기준(해양경찰청고시 제1996-13호)에 따라 다음과 같은 시험을 하였다.

가. 인화점

KS M 2010에 의하여 클리블랜드 오픈컵방법으로 시험하였다.

나. 동점도

KS M 2014에 의하여 30℃에서 시험하였다.

다. 유동점

KS M 2016에 의하여 시험하였다.

라. 색

KS M 2106에 의하여 ASTM색도법으로 시험하였다.

마. 밀도

KS M 2002에 의하여 시험하였다.

2. 농축형 유분산제의 분산성능 시험 방법

가. 해양경찰청 고시 시험법

KS M 2800에 의하여 분산실험장치는 원통모양의 100ml분액 깔대기를 진탕기에 부착하여 분당 300회 수직으로 진탕되도록 제작하였으며 온도는 $22\pm 2^{\circ}\text{C}$, 상대습도는 $60\pm 5\%$ 에서 시험하였다. 원유 20ml에 유분산제 4ml를 가하여 충분히 교반한 뒤 혼합유를 제조하고 이를 시험에 사용하였다. 분액시험관에 KS M 2009에 규정하는 인공해수 50ml 및 유분산제 혼합유 2ml를 각각 정확하게 가하고 진탕기로 수직방향으로 5분간 매분 300왕복,

진폭 40mm로 진탕후 각각 0.5분, 10분 동안 정치하였다. 정치후 분액시험관의 하부에서 에멀전된 기름을 약 30ml 비이커에 채취하였다. 채취한 에멀전시료를 저으면서 25ml를 정확하게 새로운 분액시험관에 피펫을 사용하여 취한 다음 여기에 염화칼슘 약 3g을 가하고 사염화탄소 30ml로 유화층내의 유분을 추출하였다. 추출한 사염화탄소층에 무수황산나트륨 적정량을 가하여 탈수시키고 이소프로필 알코올 5ml를 가하여 맑게해준 다음 또 다시 사염화탄소를 가하여 전량이 50ml로 되게 하였다. 여기에 UV를 조사시키고 파장 650nm에서의 흡광도를 측정하였으며 시험에 사용한 원유로 미리 작성한 검량선에 의하여 추출액 25ml중의 유분량을 구하고 다음식에 의해 분산효율을 측정하였다.

$$\text{분산효율(\%)} = \frac{\text{추출액중의 유분량(ml)}}{2 \times 10/12 \times 25/52} \times 100$$

나. 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 있어 미국에서도 공시 시험법으로 채택하고 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 혼합

하여 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 용기에 부착하는 것을 방지하기 위하여 직경 3 cm의 폴리에틸렌 링을 사용하였다.

분산된 유분의 측정은 15분간 정치시킨 플라스크로 부터 처음 10 ml 는 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.

다. Labofina 법을 이용한 분산성능시험

벨기에의 Labofina에서 개발되고 영국의 Warren Spring Laboratory에서 보완된 Labofina법(Rossemyn, 1980; Martinelli, 1982)을 사용하여 분산 성능을 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 용기

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

3. 농축형 유분산처리제의 생분해도 시험 방법

KS M 2714에 의하여 비이온계면활성제를 정량하고 활성오닐 분해 생물원으로 하여, 시료에 사용되는 비이온 계면 활성제로서 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*-도

데실에테르를 같은 방법으로 약 30ppm 첨가한 비교용 플라스크와 기초 배양액만을 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 8일 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.

4. 생물에 대한 독성 시험

KS M 0111 공장폐수 시험방법에 규정하는 어류에 의한 급성 독성시험에 의한 방법에 따라 송사리(*Oryzias latipes*), Brine Shrimp *Artemia*를 공시 생물로 하여 독성시험을 하였다. 스킨레토네마 코스타툼(*Skeletonema costatum*)에 대한 시험은 KS M 2800의 3.6.1.에 따라 육안에 의하여 100 ppm 이상의 시험구에서 유처리제를 넣지 않은 시험관과 같은 색조나 또는 약간 엷은 색조의 것을 합격으로 하고 현저하게 엷은 것을 불합격으로 하였다.

알테미아 새우를 이용한 독성시험은 유분산처리제의 독성을 검사하기 위해 미국 환경청(US EPA)에서 채택하였던 방법인데, 최근에는 곤쟁이로 대체되었으나, 우리나라에서는 93년 이후 유처리제의 형식승인 시험법에서 사용되고 있다. 기존 미국에서 사용했던 방법과의 차이점은 우리나라에서는 알테미아 성체에 대해 급성 독성시험을 실시한다는 점인데, 냉동건조된 알테미아 알에서부터 직접 유생을 부화시킬 수 있다는 장점 때문에 실험자간의 상대 오차가 최소화될 수 있다는 장점이 우리나라에서는 전혀 실효가 없는 상태이다(McCarthy, 1971; Norton et al., 1978; Rosaline et al., 1987).

원래 알테미아 독성실험에서는 배양온도를 30 °C 정도로 사용하였으며, 부화 후 24시간이 경과한 Nauplii나 부화 후 6 - 8 시간이 경과한 것을 사용하는 것이 보통이다(Rosaline et al., 1987). 알테미아는 냉동보관된 Artemia Cyst (Argentemia Co., USA)를 구입하여 사용할 수 있으며 24시간 동안 사전배양하여 부화시킨 후 부화된 Nauplii를 분리하여 각 시험관에 약 60개체씩 넣어 사용하는 것이 좋다.

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.

송사리에 의한 시험은 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.

5. 농축형 유분산처리제의 성분개발

본 연구에서는 구입된 비이온성 및 양이온 계면활성제를 종류별로 배합

하여 1차 혼합 시제품을 제작하고 간이 성능시험에 의해 1차 스크리닝을 실시하였다. 이를 바탕으로 성분비에 대한 최적 조성비를 조절하여 최종적으로 12종의 2차 시제품을 완성하고 이를 물성시험, 분산성능시험, 독성시험을 실시하였다. 이 중에서 시험에 합격하고 농축형으로 최종적으로 제품화할 수 있는 6종의 조성으로 압축하였다. 이 6종의 시제품은 환경독성을 검사하기 위하여 해양생물에 대한 독성시험을 실시했다. (본 연구에서 개발된 제품은 기업에 이전하여 '97년내에 시판할 예정으로서 자세한 성분에 대한 정보는 밝히지 않았다).

농축형 유분산제 시제품 No. 1~12의 성능시험 결과를 Table 1.~12.에 나타내었다. 시제품 No. 1은 n-paraffin 용매계 농축형 유분산제로서 생분해도가 높으며 독성시험에 있어서도 *Skeletonema costatum*에 대한 영향이 없고 *Oryzias latipes*나 Brine Shrimp *Artemia*에 대한 독성이 TLm 60,000ppm으로 매우 낮았다. 단, 분산효율은 10분 정치후의 값이 19.3%로 기준인 20%에는 다소 미치지 못하였다

시제품 No 2.는 에테르 용매계 농축형 유분산제로서 인화점과 생분해도가 매우 높고 독성 또한 낮으며 분산효율도 30초와 10분 정치후의 값이 96.9%, 25.3%로 모두 기준을 넘고 있었다. 그러나 물에 희석후 거품이 발생하고 용매의 가격이 고가이므로 시료의 조성을 개선해야 할 것으로 사료되었다.

시제품 No. 3.은 글리콜 용매계 농축형 유분산제로서 인화점은 매우 높으나 동점도 또한 비교적 높아 방제작업시 스프레이 분사과정에서 다소 분사압력이 강하게 걸리는 문제점이 있을 것으로 생각되었다. 생분해도의 값이 매우 우수하고 독성 또한 매우 낮으나 분산효율은 기준을 다소 초과하는 정도이다. 높은 점성으로 인하여 기름에 대한 침투율이 다소 낮아 실제

유출유의 방제작업시 큰 교반에너지가 있어야만 분산의 효율성이 있을 것으로 예상되었다.

시제품 No. 4.는 에테르 용매계 농축형 유분산제로서 조성성분인 알콜의 영향으로 인화점이 다소 낮으나 기준 이상이었으며 생분해도 및 독성시험은 매우 우수한 값을 나타내고 있다. 단, 분산효율은 낮아 성능시험 기준 이하였다. 이는 계면활성제의 함량이 너무 적었기 때문으로 보이며, 계면활성제의 함량비를 증가시킬 경우 가능성이 있을 것으로 보였다.

시제품 No. 5.는 n-paraffin 및 에테르 용매를 혼합한 농축형 유분산제로서 생분해도는 높으며 독성시험은 매우 우수하나 분산효율이 성능시험 기준에 미달하였다.

시제품 No. 6.은 시제품 No. 2의 문제점을 개선한 것으로 거품의 발생을 억제하기 위하여 0.05%의 소포제를 첨가하였고, 분산성능을 높이기 위하여 음이온 계면활성제의 비율을 높였다. 에테르 용매를 사용하고 있어 인화점 및 생분해성이 높고 독성은 매우 낮으며 분산효율도 기준을 초과하였으며 물과의 희석시 기포 발생도 낮아져 방제작업에 효율성이 높을 것으로 예상되었다.

시제품 No. 7.은 시제품 No. 1의 n-paraffin용매계 농축형 유분산제의 성능을 개선한 제품으로 음이온 계면활성제의 비율을 크게 높였다. 인화점 및 생분해성이 높고 생물에 대한 독성 또한 비교적 낮으며 30초 및 10분 정치후의 분산효율이 98.2%, 40.2%로 매우 우수하며 생산가격도 No. 6에 비해 낮아 실용화 순위에서 가장 앞서는 것으로 평가되었다. 독성에 있어서는 No. 6보다 높았으나 기준 이상으로서 합격제품이었다.

시제품 No. 8.은 n-paraffin 용매의 함량비가 높은 농축형 유분산제로서 인화점 및 생분해성이 높고 생물에 대한 독성이 매우 낮으며 기름에 대한

분산효율이 매우높아 성능시험에 합격제품이었다. 시제품 7에 비해서는 독성이 낮은 대신 분산효율이 상대적으로 낮았다.

시제품 No. 9.는 n-paraffin 용매와 에테르 용매를 혼합한 농축형 유분산제로서, 인화점 및 생분해성이 높으며 생물에 대한 독성이 매우낮고 분산효율 또한 매우 우수하였다. 생산가격에 있어서 시제품 7보다는 불리하지만 독성에 있어서 시제품 7보다 훨씬 우수하여 성능시험 기준이 강화되더라도 충분히 외국제품과 경쟁력이 있는 조성으로 평가되었다. 물의 함량을 약간 증가시킬 경우 시제품 7만큼 분산효율을 증가시킬 수 있을 것으로 보인다. 유동점에 있어서도 시제품 7보다 낮으므로 일반 물성에서도 시제품 7보다 우수하다.

시제품 No. 10.은 글리콜 용매계 농축형 유분산제로서 점도를 조정하기 위해 조성 성분에 알콜을 첨가하였기 때문에 인화점이 41℃로서 기준에 미달하였다. 생분해도는 매우 우수하며 독성 또한 매우낮고 분산효율은 10분 정치후의 값이 20.4%로 기준을 초과하였다.

시제품 No. 11.은 시제품 8의 성능을 개선하기 위해 음이온 계면활성제를 증가시킨 조성으로서 인화점 및 생분해도가 높으나 독성은 증가하였다. 그러나 분산효율이 증가하고 독성은 성능시험 기준에 합격하였다.

시제품 No. 12. 역시 음이온 계면활성제를 증가시켜 성능을 개선하고자 한 조성으로서 인화점 및 생분해도가 높고 생물에 대한 독성은 시제품 11보다 낮으며 기름에 대한 분산효율은 시제품 11보다 약간 낮은 수준이었다.

Table 2-7. Physical properties of Oil dispersant No. 1

해양오염 방지자재 · 약제 성능시험 성적서				
1. 일반사항				
품 명	유 처 리 제	신 청 회 사 명		
형 식 명	농 축 형			
2. 시험사항				
시 험 기 간	1996. 11.~12.		시 험 기 관	한국기기유화시험연구원
시 험 방 법	해양경찰청 고시 제1996-13호에 의함		접 수 번 호	1
3. 시험 · 검사 결과 및 판정				
시 험 항 목	판 정 기 준		시험 · 검사 결과	판정
1. 인화점 (℃, C.O.C)	61이상, 단 주성분이 물인 제품은 생략		120	불합격
2. 동점도 (10%수용액, 30℃, cSt)	50이하		1.60	
3. 유 화 율 (10%수용액, %)	처 리 상 태	미립자로 분해되고 가라앉지 않을 것	이 상 없 음	
	30초	60이상	90.7	
	10분	20이상	19.3	
4. 계면활성제의 생분해도 (%)	생분해시험 개시후 7일째의 값과 8일째의 값과의 평균치가 90이상		98.3	
5. 생 물 에 대 한 영 향 시험 (10%수용액)	스케리트네마 코스타툼 (100ppm)	100ppm이상의 시험구에서 유처리제를 넣지 않은 시험관과 같은 색조나 약간 옅은 색조일 것.	같 은 색 조	
	송 사 리 (24hr, TLm, ppm)	3,000이상	60,000	
	알테미아 새우 (24hr, TLm, ppm)	2,000이상	60,000	
6. 유 동 점 (10%수용액, ℃)	-0.5이하		-0.5	
7. 색 (ASTM)	신청인이 제시한 값 1.0±1.0이내		1.0	
8. 밀 도 (15℃, g/cm ³)	신청인이 제시한 값 0.94±0.01이내		0.9407	
작 성 일 자 : 1996년 12월 일 검 사 원 : 염 규 설 인				

Table 2-8. Physical properties of Oil dispersant No. 2

해양오염 방지자재 · 약제 성능시험 성적서				
1. 일반사항				
품 명	유 처리 제	신 청 회 사 명		
형 식 명	농 축 형			
2. 시험사항				
시 험 기 간	1996. 11.~12.		시 험 기 관	한국기기유화시험연구원
시 험 방 법	해양경찰청 고시 제1996-13호에 의함		접 수 번 호	2
3. 시험 · 검사 결과 및 판정				
시 험 항 목	판 정 기 준		시험 · 검사 결과	판정
1. 인화점 (℃, C.O.C)	61이상, 단 주성분이 물인 제품은 생략		142	합 격
2. 동점도 (10%수용액, 30℃, cSt)	50이하		1.74	
3. 유 화 율 (10%수용액, %)	처 리 상 태	미립자로 분해되고 가라앉지 않을 것	이 상 없 음	
	30초	60이상	96.9	
	10분	20이상	25.3	
4. 계면활성제의 생분해도 (%)	생분해시험 개시후 7일째의 값과 8일째의 값과의 평균치가 90이상		98.9	
5. 생 물 에 대 한 영 향 시험 (10%수용액)	스케레트네마 코 스타 톱 (100ppm)	100ppm이상의 시험구에서 유처리 제물 넣지 않은 시험관과 같은 색 조나 약간 옅은 색조일 것.	같 은 색 조	
	송 사 리 (24hr, TLm, ppm)	3,000이상	27,000	
	알테미아 새우 (24hr, TLm, ppm)	2,000이상	21,000	
6. 유 동 점 (10%수용액, ℃)	-0.5이하		-0.5	
7. 색 (ASTM)	신청인이 제시한 값 0.5±1.0이내		0.5	
8. 밀 도 (15℃, g/cm ³)	신청인이 제시한 값 0.98±0.01이내		0.9810	
작 성 일 자 : 1996년 12월 일 검 사 원 : 염 규 설 인				

Table 2-9. Physical properties of Oil dispersant No. 3

해양오염 방지자재 · 약제 성능시험 성적서				
1. 일반사항				
품 명	유 처 리 제	신 청 회 사 명		
형 식 명	농 축 형			
2. 시험사항				
시 험 기 간	1996. 11.~12.		시 험 기 관	한국기유화시험연구원
시 험 방 법	해양경찰청 고시 제1996-13호에 의함		접 수 번 호	3
3. 시험 · 검사 결과 및 판정				
시 험 항 목	판 정 기 준		시험 · 검사 결과	판정
1. 인화점 (℃, C.O.C)	61이상, 단 주성분이 물인 제품은 생략		154	합 격
2. 동점도 (10%수용액, 30℃, cSt)	50이하		16.18	
3. 유 화 율 (10%수용액, %)	처 리 상 태	미립자로 분해되고 가라앉지 않을 것	이 상 없 음	
	30초	60이상	91.8	
	10분	20이상	21.0	
4. 계면활성제의 생분해도 (%)	생분해시험 개시후 7일째의 값과 8일째의 값과의 평균치가 90이상		99.0	
5. 생 물 에 대 한 영 향 시험 (10%수용액)	스케레트네마 코 스타 톱 (100ppm)	100ppm이상의 시험구에서 유처리 제를 넣지 않은 시험관과 같은 색 조나 약간 엷은 색조일 것.	같 은 색 조	
	송 사 리 (24hr, TLm, ppm)	3,000이상	30,000	
	알테미아 새우 (24hr, TLm, ppm)	2,000이상	27,000	
6. 유 동 점 (10%수용액, ℃)	-0.5이하		-0.5	
7. 색 (ASTM)	신청인이 제시한 값 1.0±1.0이내		1.0	
8. 밀 도 (15℃, g/cm ³)	신청인이 제시한 값 1.02±0.01이내		1.0253	
작 성 일 자 : 1996년 12월 일 검 사 원 : 염 규 설 인				

Table 2-10. Physical properties of Oil dispersant No. 4

해양오염 방지자재 · 약제 성능시험 성적서				
1. 일반사항				
품 명	유 처리 재	신 청 회 사 명		
형 식 명	농 축 형			
2. 시험사항				
시 험 기 간	1996. 11. ~12.		시 험 기 관	한국기기유화시험연구원
시 험 방 법	해양경찰청 고시 제1996-13호에 의함		접 수 번 호	4
3. 시험 · 검사 결과 및 판정				
시 험 항 목	판 정 기 준		시험 · 검사 결과	판정
1. 인화점 (℃, C.O.C)	61이상, 단 주성분이 물인 제품은 생략		87	불합격
2. 동점도 (10%수용액, 30℃, cSt)	50이하		1.58	
3. 유 화 율 (10%수용액, %)	처 리 상 태	미립자로 분해되고 가라앉지 않을 것	이 상 없 음	
	30초	60이상	85.4	
	10분	20이상	8.2	
4. 계면활성제의 생분해도 (%)	생분해시험 개시후 7일째의 값과 8일째의 값과의 평균치가 90이상		98.9	
5. 생 물 에 대 한 영 향 시험 (10%수용액)	스케레트네마 코 스타 톱 (100ppm)	100ppm이상의 시험구에서 유처리 제를 넣지 않은 시험관과 같은 색 조나 약간 엷은 색조일 것.	같 은 색 조	
	송 사 리 (24hr, TLm, ppm)	3,000이상	54,000	
	알테미아 새우 (24hr, TLm, ppm)	2,000이상	51,000	
6. 유 동 점 (10%수용액, ℃)	-0.5이하		-0.5	
7. 색 (ASTM)	신청인이 제시한 값 1.0±1.0이내		1.0	
8. 밀 도 (15℃, g/cm ³)	신청인이 제시한 값 0.90±0.01이내		0.9069	
작 성 일 자 : 1996년 12월 일 검 사 원 : 염 규 설 인				

Table 2-11. Physical properties of Oil dispersant No. 5

해양오염 방지자재 · 약제 성능시험 성적서				
1. 일반사항				
품 명	유 처 리 제	신 청 회 사 명		
형 식 명	농 축 형			
2. 시험사항				
시 험 기 간	1996. 11.~12.		시 험 기 관	한국기기유화시험연구원
시 험 방 법	해양경찰청 고시 제1996-13호에 의함		접 수 번 호	5
3. 시험 · 검사 결과 및 판정				
시 험 항 목	판 정 기 준		시험 · 검사 결과	판정
1. 인화점 (℃, C.O.C)	61이상, 단 주성분이 물인 제품은 생략		116	불합격
2. 동점도 (10%수용액, 30℃, cSt)	50이하		1.61	
3. 유 화 율 (10%수용액, %)	처 리 상 태	미립자로 분해되고 가라앉지 않을 것	이 상 없 음	
	30초	60이상	88.2	
	10분	20이상	11.0	
4. 계면활성제의 생분해도 (%)	생분해시험 개시후 7일째의 값과 8일째의 값과의 평균치가 90이상		98.4	
5. 생 물 에 대 한 영 향 시험 (10%수용액)	스케리트네마 코스타툼 (100ppm)	100ppm이상의 시험구에서 유처리제를 넣지 않은 시험관과 같은 색조나 약간 엷은 색조일 것.	같 은 색 조	
	송 사 리 (24hr, TLm, ppm)	3,000이상	51,000	
	알테미아 새우 (24hr, TLm, ppm)	2,000이상	51,000	
6. 유 동 점 (10%수용액, ℃)	-0.5이하		-0.5	
7. 색 (ASTM)	신청인이 제시한 값 1.0±1.0이내		1.0	
8. 밀 도 (15℃, g/cm ³)	신청인이 제시한 값 0.92±0.01이내		0.9213	
작 성 일 자 : 1996년 12월 일 검 사 원 : 염 규 설 인				

Table 2-12. Physical properties of Oil dispersant No. 6

해양오염 방지자재 · 약제 성능시험 성적서				
1. 일반사항				
품 명	유 처 리 제	신 청 회 사 명		
형 식 명	농 축 형			
2. 시험사항				
시 험 기 간	1996. 11.~12.		시 험 기 관	한국기기유화시험연구원
시 험 방 법	해양경찰청 고시 제1996-13호에 의함		접 수 번 호	6
3. 시험 · 검사 결과 및 판정				
시 험 항 목	판 정 기 준		시험 · 검사 결과	판정
1. 인화점 (℃, C.O.C)	61이상, 단 주성분이 몰인 제품은 생략		142	합 격
2. 동점도 (10%수용액, 30℃, cSt)	50이하		1.74	
3. 유 화 율 (10%수용액, %)	처 리 상 태	미립자로 분해되고 가라앉지 않을 것	이 상 없 음	
	30초	60이상	96.8	
	10분	20이상	25.3	
4. 계면활성제의 생분해도 (%)	생분해시험 개시후 7일째의 값과 8일째의 값과의 평균치가 90이상		98.8	
5. 생 물 에 대 한 영 향 시험 (10%수용액)	스케레트네마 코스 타 톱 (100ppm)	100ppm이상의 시험구에서 유처리 제를 넣지 않은 시험관과 같은 색 조나 약간 옅은 색조일 것.	같 은 색 조	
	송 사 리 (24hr, TLm, ppm)	3,000이상	27,000	
	알테미아 새우 (24hr, TLm, ppm)	2,000이상	21,000	
6. 유 동 점 (10%수용액, ℃)	-0.5이하		-0.5	
7. 색 (ASTM)	신청인이 제시한 값 1.0±1.0이내		1.0	
8. 밀 도 (15℃, g/cm ³)	신청인이 제시한 값 0.98±0.01이내		0.9812	
작 성 일 자 : 1996년 12월 일 검 사 원 : 염 규 설 인				

Table 2-13. Physical properties of Oil dispersant No. 7

해양오염 방지자재 · 약제 성능시험 성적서				
1. 일반사항				
품 명	유 처 리 제	신 청 회 사 명		
형 식 명	농 축 형			
2. 시험사항				
시 험 기 간	1996. 11.~12.		시 험 기 관	한국기유화시험연구원
시 험 방 법	해양경찰청 고시 제1996-13호에 의함		접 수 번 호	7
3. 시험 · 검사 결과 및 판정				
시 험 항 목	판 정 기 준		시험 · 검사 결과	판정
1. 인화점 (°C, C.O.C)	61이상, 단 주성분이 물인 제품은 생략		102	합 격
2. 동점도 (10%수용액, 30°C, cSt)	50이하		1.64	
3. 유 화 율 (10%수용액, %)	처 리 상 태	미립자로 분해되고 가라앉지 않을 것	이 상 없 음	
	30초	60이상	98.2	
	10분	20이상	40.2	
4. 계면활성제의 생분해도 (%)	생분해시험 개시후 7일째의 값과 8일째의 값과의 평균치가 90이상		98.3	
5. 생 물 에 대 한 영 향 시험 (10%수용액)	스케리트네마 코 스타 톱 (100ppm)	100ppm이상의 시험구에서 유처리 제를 넣지 않은 시험관과 같은 색 조나 약간 엷은 색조일 것.	같 은 색 조	
	송 사 리 (24hr, TLm, ppm)	3,000이상	6,000	
	알테미아 새우 (24hr, TLm, ppm)	2,000이상	5,500	
6. 유 동 점 (10%수용액, °C)	-0.5이하		-0.5	
7. 색 (ASTM)	신청인이 제시한 값 0.5±1.0이내		0.5	
8. 밀 도 (15°C, g/cm ³)	신청인이 제시한 값 0.97±0.01이내		0.9746	
작 성 일 자 : 1996년 12월 일 검 사 원 : 염 규 설 인				

Table 2-14. Physical properties of Oil dispersant No. 8

해양오염 방지자재 · 약제 성능시험 성적서				
1. 일반사항				
품 명	유 처리 재	신 청 회 사 명		
형 식 명	농 축 형			
2. 시험사항				
시 험 기 간	1996. 11.~12.		시 험 기 관	한국기기유화시험연구원
시 험 방 법	해양경찰청 고시 제1996-13호에 의함		접 수 번 호	8
3. 시험 · 검사 결과 및 판정				
시 험 항 목	판 정 기 준		시험 · 검사 결과	판정
1. 인화점 (℃, C.O.C)	61이상, 단 주성분이 몰인 제품은 생략		116	합 격
2. 동점도 (10%수용액, 30℃, cSt)	50이하		1.63	
3. 유 화 율 (10%수용액, %)	처 리 상 태	미립자로 분해되고 가라앉지 않을 것	이 상 없 음	
	30초	60이상	97.3	
	10분	20이상	34.9	
4. 계면활성제의 생분해도 (%)	생분해시험 개시후 7일째의 값과 8일째의 값과의 평균치가 90이상		98.3	
5. 생 물 에 대 한 영 향 시험 (10%수용액)	스케레트네마 코 스타 립 (100ppm)	100ppm이상의 시험구에서 유처리 제를 넣지 않은 시험관과 같은 색 조나 약간 엷은 색조일 것.	같 은 색 조	
	송 사 리 (24hr, TLm, ppm)	3,000이상	51,000	
	알테미아 새우 (24hr, TLm, ppm)	2,000이상	48,000	
6. 유 동 점 (10%수용액, ℃)	-0.5이하		-0.5	
7. 색 (ASTM)	신청인이 제시한 값 1.0±1.0이내		1.0	
8. 밀 도 (15℃, g/cm ³)	신청인이 제시한 값 0.93±0.01이내		0.9323	
작 성 일 자 : 1996년 12월 일 검 사 원 : 염 규 설 인				

Table 2-15. Physical properties of Oil dispersant No. 9

해양오염 방지자재 · 약제 성능시험 성적서				
1. 일반사항				
품 명	유 처 리 제	신 청 회 사 명		
형 식 명	농 축 형			
2. 시험사항				
시 험 기 간	1996. 11.~12.		시 험 기 관	한국기유화시험연구원
시 험 방 법	해양경찰청 고시 제1996-13호에 의함		접 수 번 호	9
3. 시험 · 검사 결과 및 판정				
시 험 항 목	판 정 기 준		시험 · 검사 결과	판정
1. 인화점 (℃, C.O.C)	61이상, 단 주성분이 물인 제품은 생략		117	합 격
2. 동점도 (10%수용액, 30℃, cSt)	50이하		1.53	
3. 유 화 율 (10%수용액, %)	처 리 상 태	미립자로 분해되고 가라앉지 않을 것	이 상 없 음	
	30초	60이상	97.0	
	10분	20이상	37.6	
4. 계면활성제의 생분해도 (%)	생분해시험 개시후 7일째의 값과 8일째의 값과의 평균치가 90이상		98.3	
5. 생 물 에 대 한 영 향 시험 (10%수용액)	스케레트네마 코 스타 톱 (100ppm)	100ppm이상의 시험구에서 유처리 제를 넣지 않은 시험관과 같은 색 조나 약간 엷은 색조일 것.	같 은 색 조	
	송 사 리 (24hr, TLm, ppm)	3,000이상	54,000	
	알테미아 새우 (24hr, TLm, ppm)	2,000이상	51,000	
6. 유 동 점 (10%수용액, ℃)	-0.5이하		-0.5	
7. 색 (ASTM)	신청인이 제시한 값 1.0±1.0이내		1.0	
8. 밀 도 (15℃, g/cm ³)	신청인이 제시한 값 0.95±0.01이내		0.9598	
작 성 일 자 : 1996년 12월 일 검 사 원 : 염 규 설 인				

Table 2-16. Physical properties of Oil dispersant No. 10

해양오염 방지자재 · 약제 성능시험 성적서				
1. 일반사항				
품 명	유 처 리 제	신 청 회 사 명		
형 식 명	농 축 형			
2. 시험사항				
시 험 기 간	1996. 11.~12.		시 험 기 관	한국기기유화시험연구원
시 험 방 법	해양경찰청 고시 제1996-13호에 의함		접 수 번 호	10
3. 시험 · 검사 결과 및 판정				
시 험 항 목	판 정 기 준		시험 · 검사 결과	판정
1. 인화점 (°C, C.O.C)	61이상, 단 주성분이 물인 제품은 생략		41	불합격
2. 동점도 (10%수용액, 30°C, cSt)	50이하		6.41	
3. 유 화 율 (10%수용액, %)	처 리 상 태	미립자로 분해되고 가라앉지 않을 것	이 상 없 음	
	30초	60이상	96.2	
	10분	20이상	20.4	
4. 계면활성제의 생분해도 (%)	생분해시험 개시후 7일째의 값과 8일째의 값과의 평균치가 90이상		99.5	
5. 생 물 에 대 한 영 향 시험 (10%수용액)	스케레트네마 코스타 톱 (100ppm)	100ppm이상의 시험구에서 유처리제를 넣지 않은 시험관과 같은 색조나 약간 옅은 색조일 것.	같은 색 조	
	송 사 리 (24hr, TLm, ppm)	3,000이상	36,000	
	알테미아 새우 (24hr, TLm, ppm)	2,000이상	33,000	
6. 유 동 점 (10%수용액, °C)	-0.5이하		-0.5	
7. 색 (ASTM)	신청인이 제시한 값 0.5±1.0이내		0.5	
8. 밀 도 (15°C, g/cm ³)	신청인이 제시한 값 0.98±0.01이내		0.9876	
작 성 일 자 : 1996년 12월 일 검 사 원 : 염 규 설 인				

Table 2-17. Physical properties of Oil dispersant No. 11

해양오염 방지자재 · 약제 성능시험 성적서				
1. 일반사항				
품 명	유 처리 제	신 청 회 사 명		
형 식 명	농 축 형			
2. 시험사항				
시 험 기 간	1996. 11.~12.		시 험 기 관	한국기기유화시험연구원
시 험 방 법	해양경찰청 고시 제1996-13호에 의함		접 수 번 호	11
3. 시험 · 검사 결과 및 판정				
시 험 항 목	판 정 기 준		시험 · 검사 결과	판정
1. 인화점 (℃, C.O.C)	61이상, 단 주성분이 물인 제품은 생략		102	합 격
2. 동점도 (10%수용액, 30℃, cSt)	50이하		1.64	
3. 유 화 율 (10%수용액, %)	처 리 상 태	미립자로 분해되고 가라앉지 않을 것	이 상 없 음	
	30초	60이상	98.0	
	10분	20이상	37.1	
4. 계면활성제의 생분해도 (%)	생분해시험 개시후 7일째의 값과 8일째의 값과의 평균치가 90이상		98.4	
5. 생 물 에 대 한 영 향 시험 (10%수용액)	스케레트네마 코 스타 톱 (100ppm)	100ppm이상의 시험구에서 유처리 제를 넣지 않은 시험관과 같은 색 조나 약간 엷은 색조일 것.	같 은 색 조	
	송 사 리 (24hr, TLm, ppm)	3,000이상	9,000	
	알테미아 새우 (24hr, TLm, ppm)	2,000이상	9,000	
6. 유 동 점 (10%수용액, ℃)	-0.5이하		-0.5	
7. 색 (ASTM)	신청인이 제시한 값 0.5±1.0이내		1.0	
8. 밀 도 (15℃, g/cm ³)	신청인이 제시한 값 0.96±0.01이내		0.9640	
작 성 일 자 : 1996년 12월 일 검 사 원 : 염 규 설 인				

Table 2-18. Physical properties of Oil dispersant No. 12

해양오염 방지자재 · 약제 성능시험 성적서				
1. 일반사항				
품 명	유 처리 제	신 청 회 사 명		
형 식 명	농 축 형			
2. 시험사항				
시 험 기 간	1996. 11.~12.		시 험 기 관	한국기기유화시험연구원
시 험 방 법	해양경찰청 고시 제1996-13호에 의함		접 수 번 호	12
3. 시험 · 검사 결과 및 판정				
시 험 항 목	판 정 기 준		시험 · 검사 결과	판정
1. 인화점 (℃, C.O.C)	61이상, 단 주성분이 물인 제품은 생략		118	합 격
2. 동점도 (10%수용액, 30℃, cSt)	50이하		1.64	
3. 유 화 율 (10%수용액, %)	처 리 상 태	미립자로 분해되고 가라앉지 않을 것	이 상 없 음	
	30초	60이상	97.8	
	10분	20이상	35.6	
4. 계면활성제의 생분해도 (%)	생분해시험 개시후 7일째의 값과 8일째의 값과의 평균치가 90이상		98.4	
5. 생 물 에 대 한 영 향 시험 (10%수용액)	스케레트네마 코스타툼 (100ppm)	100ppm이상의 시험구에서 유처리 제를 넣지 않은 시험관과 같은 색 조나 약간 옅은 색조일 것.	같 은 색 조	
	송 사 리 (24hr, TLm, ppm)	3,000이상	12,000	
	알테미아 새우 (24hr, TLm, ppm)	2,000이상	10,000	
6. 유 동 점 (10%수용액, ℃)	-0.5이하		-0.5	
7. 색 (ASTM)	신청인이 제시한 값 1.0±1.0이내		1.0	
8. 밀 도 (15℃, g/cm ³)	신청인이 제시한 값 0.93±0.01이내		0.9386	
작 성 일 자 : 1996년 12월 일 검 사 원 : 염 규 설 인				

개발된 시제품 7개 시제품(No. 3, 6, 7, 8, 9, 11, 12) 중 11과 12는 조성비에 있어서만 차이가 있어 최종적으로 No. 3, 6, 7, 8, 9, 11을 선택하였으며, 6종을 해양생물에 대한 독성실험을 실시하였다. 외산 일반형 유처리제의 경우 Enersperse 700 등 3종이 개발된 국내 시제품보다 훨씬 우수한 분산성능을 보였다. 특히 Enersperse 700과 1037은 분산된 유적의 크기가 매우 적었으며, 분산후 안정도도 매우 높아 이상적인 농축형의 성능을 나타내었다.

농축형 유분산 처리제는 일반형 처리제와는 달리 고농도의 계면활성제를 용제에 용해시켜야 하며 기름의 층속으로 신속히 침투하여 분산시켜야 하므로 성분개발이 상당히 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 계면활성제를 적절히 선택하였다.

시제품으로 제작된 농축형 분산제의 조성비는 65-75%의 계면활성제 혼합물에 35-40%의 용제를 혼합하였는데, 물의 총함량은 27.5%를 초과하지 않게 했다. 탄화수소용제가 이들 수용성 용제와 대체되거나 첨가되었을 경우에는 분산력이 저하되는 결과를 얻었다. 영양염류나 부식방지제 등과 같은 첨가제를 사용할 수도 있다. 특히 유동점 강하제로서 diethylene glycol을 사용할 수 있는데, 전체의 5%를 초과하지 않도록 했다.

조성비에서 용제의 비율을 높이고 계면활성제의 비율을 낮추면 분산효율이 떨어지는데, 따라서 용제가 많이 들어가지 않아도 유막으로 침투하는데 별 무리가 없음을 의미한다. 또한 계면활성제 혼합물에서 음이온 계면활성제의 비율을 줄였더니 분산효율이 떨어지는 것이 발견되었다. 계면활

성제 혼합물에서 Sodium di(2-ethylhexyl)sulfosuccinate의 비율을 35% 이하로 줄이면 성능이 저하되는 것이 발견되었다. 용제에서 물의 비율을 줄였더니 분산효율이 감소했으며, 동일한 조건에서 계면활성제의 비를 조정하여 HLB가 9.8에서 10.5로 증가시키면 분산효율이 약간 감소했다. EGBE 대신 diethylene glycol monobutyl ether나 diethyleneglycol monomethyl ether를 사용했을 경우 분산효율이 비슷했으나 약간 적었다. 그러나 용제를 사용하지 않고 계면활성제만으로 실험하면 분산효율이 10%정도 밖에는 안되었다.

분산효율의 상승효과가 나타나려면 계면활성제의 비율이 전체의 65-75%는 되어야 하며, 계면활성제중 음이온 계면활성제의 비율이 35-40%가 되어야 하고, 용제로 사용되는 물의 비율이 전체의 20% 정도는 되어야만 했다. 이러한 조성은 휘발성탄화수소가 포함되어 있지 않을 뿐만 아니라 점도가 -10°C 에서 475-575 cSt로서 겨울에 살포하더라도 살포중 점도가 증가하는 문제가 없을 것으로 보인다.

Table 2-19. Comparison of effectiveness between new formulation and foreign dispersant in two test methods (10 °C after 30 second)

구분	Dispersant Name	분산 성능(%)	
		Labofina법	Swirling법
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
농축형	No. 3	87	77
농축형	No. 6	97	83
농축형	No. 7	100	100
농축형	No. 8	100	85
농축형	No. 9	98	92
농축형	No. 11	100	95

제 4 절 원유, 중유 및 풍화유에 대한 분산효율

1. 원유 및 중유에 대한 분산효율

가. 원유 및 중유의 물성 시험

원유 및 중유의 물리적 특성을 알아보고자 인화점, 동점도, 유동점, 잔류탄소, 황분, 비중에 대한 시험을 각각 한국공업규격 시험방법인 KS M 2010, 2014, 2016, 2017, 2027, 2003에 의하여 측정하였다.

해상에서 기름이 유출되면 증발, 광산화, 교반 등의 풍화작용에 의하여 점성이 크게 증가하고 고점질화 되는등의 물리적 경시변화를 겪게 되는데 이러한 여러요소들은 방제에 어려움을 주게 된다. 즉 해상에 유출된 기름의 유화되게 하는 인자와 주어진 환경조건하에서 기름의 거동을 예측할 수 있어야만 이에 따라 능동적으로 방제 전략을 수정할 수 있게 된다. 유출된 유종의 물성 및 조성을 분석하고 이들의 풍화에 따른 올바른 방제대책을 세우는 것이 매우 중요한데, 본 연구에서는 농축형 유분산제들의 다양한 유종에 대한 분산효율을 평가하고자 Arabia light, Arabia medium, Iran heavy 원유 및 Bunker A, Bunker B, Bunker C를 시료로 하였으며 이들의 물성시험 결과를 Table 2-20, 2-21에 나타내었다.

Table 2-20에서 보면 Arabia light 원유는 유동점이 -30.0°C 로 매우 낮고 비중($15/4^{\circ}\text{C}$)은 0.8403 이었으며, Arabia medium 원유는 중질유이고 Iran heavy 원유는 고밀도, 고점도의 중질유이다. Table 2-21에서 보면 A 중유는 인화점이 70°C 로 매우 낮으며 비중($15/4^{\circ}\text{C}$)이 0.8837인 경질중유이나 C 중유는 동점도(50°C , cSt)가 220.85, 비중($15/4^{\circ}\text{C}$)이 0.9782이며 유동점이 상온에서 나타나는 전형적인 고점질유이다.

Table 2-20. Physical properties of Crude Oils

Oil Samples \ Items	Flash Point (°C, P.M.)	Kinematic viscosity (40°C, cSt)	Pour point (°C)	Sulfur content (%)	Specific gravity (15/4°C)
Arabia light Crude Oil	25	6.87	-30.0	2.0	0.8403
Arabia medium Crude Oil	26	8.39	-20.5	2.4	0.8701
Iran heavy Crude Oil	28	9.88	-15.0	1.9	0.8770

Table 2-21. Physical properties of Fuel Oils

Items \ Samples	Flash Point (°C, P.M.)	Kinematic viscosity (50°C, cSt)	Pour point (°C)	Carbon residue (%)	Sulfur content (%)	Specific gravity (15/4°C)
Bunker A Fuel Oil	70	14.87	-7.3	2	0.2	0.8837
Bunker B Fuel Oil	116	25.51	-2.5	5	2.2	0.9089
Bunker C Fuel Oil	118	220.85	-	-	1.0	0.9782

나. 원유 및 중유에 대한 분산효율

다양한 유종에 대한 분산효율을 평가하고자 Arabia light, Arabia medium, Iran heavy 및 Bunker A, Bunker B, Bunker C에 대한 분산효율을 해양경찰청 고시 제1996-13호에 의하여 시험하였다.

농축형 유분산제는 성능시험에 합격한 제품중 성능이 우수한 시제품 No. 6, No. 7, No. 8, No. 9, No. 11, No. 12를 사용하였으며 그 결과를 Table 2-22, Table 2-23에 나타내었다. 원유들에 대한 농축형 유분산제들의 분산효율 시험결과를 나타낸 Table 15.을 보면 경질원유인 Arabia light에 대하여 농축형 유분산제의 분산효율이 0.5분 정치후 55.8%이하, 10분 정치후 0.2%이하로 경질원유에는 분산효율이 낮은 것으로 보인다. 이는 경질 원유 입자가 일단 유화 분산된 뒤에도 강한 부력으로 인하여 수중에 정체되지 못하고 재부상하여 유적들의 결합이 일어나는 것으로 보인다. 중질 원유인 Arabia medium이나 Iran heavy에 대하여 0.5분 정치후의 값이 85%이상, 10분 정치후의 값이 15%이상으로 비교적 분산효율이 높았다. 중유에 대한 농축형 유분산제들의 분산효율시험 결과를 나타낸 Table 16.을 보면 경질원유인 Bunker A에 대하여 0.5분 정치후의 분산효율값이 97.8% 이상, 10분 정치후의 분산효율값이 31.0%이상으로 다른 중유들에 비하여 높은 분산효율을 나타내었는데 이는 비교적 점도가 낮아 유분산제의 침투가 용이하고 계면활성제들의 친수·친유균형이 A중유의 분산에 가장 적합한 것으로 사려된다. 매우 점도가 높은 C중유에 있어서도 0.5분 정치후의 분산효율이 87.5%이상 10분 정치후의 분산효율이 14.3%이상으로 비교적 높은 수치를 나타내고 있어 고점질유의 방제작업에도 효과가 높을 것으로 보인다.

Table 2-22. Dispersion Effectiveness(%) of oil dispersants for crude oils

Dispersant number	Settling time(min)	Arabia light Crude Oil	Arabia medium Crude Oil	Iran heavy Crude Oil
No. 6	0.5	33.7	85.0	93.4
	10	0.1	15.7	16.0
No. 7	0.5	55.8	91.9	98.0
	10	0.2	18.4	20.2
No. 8	0.5	40.6	85.9	96.1
	10	0.1	16.0	18.0
No. 9	0.5	50.3	91.5	97.5
	10	0.2	17.9	20.1
No. 11	0.5	49.5	91.2	97.0
	10	0.2	17.5	19.5
No. 12	0.5	47.3	88.7	96.5
	10	0.2	16.5	18.8

Table 2-23. Dispersion Effectiveness(%) of oil dispersants for Fuel Oils

Dispersant Number	Settling time(min)	Bunker A Fuel Oil	Bunker B Fuel Oil	Bunker C Fuel Oil
No. 6	0.5	97.8	96.8	87.5
	10	31.0	25.3	14.3
No. 7	0.5	98.9	98.2	92.0
	10	45.3	40.2	25.3
No. 8	0.5	98.0	97.3	87.9
	10	38.8	34.9	17.5
No. 9	0.5	98.4	97.0	89.7
	10	42.5	37.6	25.0
No. 11	0.5	98.6	98.0	88.5
	10	42.2	37.1	22.6
No. 12	0.5	98.4	97.8	88.1
	10	41.6	35.6	20.7

2. 수분함유 기름 에멀전에 대한 분산효율

해상에 유출된 기름은 해수와의 교반작용에 의하여 수분함유 기름 에멀전(water-in-oil emulsion)을 형성하는데 이는 보통 80% 까지의 물을 함유하는 고점질 액체로 물의 입자들이 수 μm 크기로 분산되어 기름내에 밀착되어 있으며 파도나 여러가지 에너지에 의하여 그 상이 계속하여 변화한다. 이러한 에멀전에 대한 농축형 유분산제들의 분산효율을 평가하고자 실험적인 조건으로 기름들을 에멀전으로 만들었다.

풍화된 유류에 대한 분산효율을 평가하고자 Arabia light, Arabia medium, Iran heavy 및 Bunker A, Bunker B, Bunker C로 W/O에멀전을 만들고 이에 대한 분산효율 시험을 하였다. W/O에멀전의 제조는 1l 광구 시약병에 해수 500ml 및 기름 100ml를 각각 정확하게 넣고 수평진탕기로 횡방향으로 60분간 매분 105왕복, 진폭 40mm로 진탕시켜 에멀전 시료를 제조하였다. Arabia medium과 Iran heavy원유는 에멀전화된뒤 그부피가 약 2.5배로 증가하였고 Bunker A, Bunker B, Bunker C는 부피가 약 2.7배로 증가하였다. 분산효율 시험은 에멀전으로 만든 직후 바로 시료를 채취하여 실험을 하였다. 점성이 중유에 가까운 Iran heavy원유의 분산효율이 Arabia medium원유보다 다소 높았으며 Arabia medium원유의 경우 0.5분 정치후의 값이 84.5%이상, 10분 정치후의 값이 11.0%이상으로 분산효율이 비교적 높아 농축형 유분산제들의 분산효율이 우수함을 알 수 있었다. W/O에멀전화된 중유에 대한 농축형 유분산제들의 분산효율을 나타낸 Table 2-25에서 보면 A중유에 대한 분산효율이 가장 높았고 C중유에 대한 분산효율값도 0.5분 정치후가 85.0%이상, 10분 정치후의 값이 13.1%이상으로 비교적 분산효율이 높아 매우 점성이 높은 고점질유에도 분산효과가 있었다.

Table 2-24. Dispersion effectiveness(%) of oil dispersants for W/O emulsified crude oils

Dispersant number	Settling time(min)	Arabia medium Crude Oil	Iran heavy Crude Oil
No. 6	0.5	84.5	88.2
	10	11.0	12.7
No. 7	0.5	91.2	92.8
	10	14.7	16.2
No. 8	0.5	84.0	90.5
	10	11.5	14.0
No. 9	0.5	89.7	92.3
	10	13.9	16.0
No. 11	0.5	89.2	91.5
	10	13.1	15.9
No. 12	0.5	89.0	90.7
	10	12.7	14.5

Table 2-25. Dispersion effectiveness(%) of oil dispersants for W/O emulsified crude oils

Dispersant number	Settling time(min)	Bunker A Fuel Oil	Bunker B Fuel Oil	Bunker C Fuel Oil
No. 6	0.5	96.8	94.0	85.0
	10	30.5	24.2	13.1
No. 7	0.5	98.0	97.7	91.0
	10	38.2	38.0	21.4
No. 8	0.5	96.7	95.2	86.5
	10	34.0	32.8	17.0
No. 9	0.5	97.7	96.5	89.1
	10	36.2	36.9	20.8
No. 11	0.5	97.5	96.5	88.8
	10	36.0	36.2	20.5
No. 12	0.5	97.1	95.8	87.3
	10	35.4	34.5	20.1

여 백

제 3 장

농축형 유출유 분산처리제의

독성 저감

여 백

제 3 장 농축형 유출유 분산처리제의 독성 저감

제 1 절. 서 언

유출사고 현장에서 물리적인 수거가 어려울 경우 유분산처리제를 사용할 것인가 아니면 그대로 방치할 것인가를 결정하는데는 상당한 어려움이 따른다. 물론 기존에 보유하고 있는 유처리제가 사고유에 충분한 분산 능력이 있는가는 분산제를 사용하는데 있어서 전제 조건이 된다. 만약 분산이 가능하다면 그때의 유출상황과 환경조건에 따라 방제책임자는 언제, 어느 정도의 양을, 어떤 방법으로 살포할 것인가를 결정해야만 하는데, 자연방산이 환경에 영향을 적게 미칠 수 있기 때문에 의사결정에는 고도의 기술이 필요하다(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 유추해 내는 일은 상당히 어렵다. 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 사

고발생시에 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 벵커 C 유 등 점도가 높은 기름을 역지로 분산시키기 위해서는 많은 양이 소방호스를 통해 뿌려지고 있다. 국내에서는 선진외국에 널리 사용되고 있는 농축형 유출유 분산제가 아직 사용된 적이 없으며 일반형 처리제만이 사용되어 왔다.

우리나라에서도 유분산처리제에 의한 2차오염피해를 줄이기 위해서는 유처리제의 살포에 관한 과학적인 의사결정을 지원할 수 있는 전국해역에 대한 유처리제 사전 사용계획을 수립해야 한다. 본 연구의 결과물인 저독성 농축형 분산제가 시판되어 현장에 사용되기 시작한다면 소량을 살포하여 10배 이상의 효과를 거둘 수 있을 것이지만 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 새로이 개발된 농축형 유분산처리제가 현장에서 사용되었을 경우 현재의 독성 수준에서 해양생물에게 피해를 줄 수 있는지를 파악하는데 주안점을

두었으며 해양생물에 대한 안전성의 방증자료를 확보하고자 하였다.

제 2 절 해양생물에 대한 유분산 처리제의 독성

1. 계면활성제의 독성

계면 활성제의 독성을 파악하기 위하여 오래 전부터 계면 활성제의 어 독성에 관한 실험이 많이 실시되었다. 그러나 실제적으로는 계면 활성제의 미생물에 의한 분해, 산화, 변질, pH, 염류 등도 중요한 변수가 되며 진정한 독성 이외에 어류의 호흡에 대한 영향도 있으므로 주의를 요한다. 일반적으로 어류는 표면 장력이 50dyne/cm 이하가 되면 호흡 장애가 발생한다고 알려져 있으며, 계면 활성제의 본질적인 독성 이외에 물리화화적인 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 Table *.*과 같다.

2. 유분산처리제의 환경영향

1967년에 일어난 토리 캐년 유출사고시에는 1백만 배럴에 가까운 원유를 영국 해안에 유출시켰다. 2주일 후에 오염된 해역과 연안에서 유출유를 제거하기 위하여 14,000톤의 유출유에 10,000톤의 유처리제를 사용하였다. 이에 따른 환경 영향은 재앙에 가까웠고 상당히 명백하게 나타났다. 암벽해안의 경우에 조간대 생물이 거의 대부분 치사했는데 특히 삿갓조개(limpet), 고둥류(snails), 따개비(barnacles)와 홍합 같은 연체동물이 큰 피해를 입었다. 가장 많이 사용된 유처리제에 대한 독성을 평가한 결과 조간대 생물에 대한 24시간 반수치사 농도(LC₅₀) 범위가 0.5-5.0ppm이었다(Southward and Southward, 1978). 기름과 유처리제의 영향으로 많은 해양생물들이 즉각 치사했으며 자연적인 회복도 매우 느려서 10년 후에도 영향이 남아 있었다(NRC, 1989).

60년대 당시에는 기름을 제거한다는 명분에 의해 생태학적 영향에 대한 고려가 이루어 지지 못했다. 즉 미적인 우선순위가 생태학적인 순위보다 앞섰던 것이다. 그러나 이러한 처리의 결과, 장기적인 피해가 유발되었으며 유처리제가 많이 살포된 지역은 오염이 적게되어 유처리제가 적게 살포된 지역 수준으로 환경이 회복되지 못하였다.

토리캐년호 사고 이후 유분산처리제의 독성에 관한 많은 연구는 활발히 진행되었으며, 유분산처리제의 독성을 줄이기 위한 많은 노력이 계속되었다. 과거의 유처리제 조성은 주로 공업용 그리스 제거제(degreasing agent) 즉 기관실이나 빌지를 청소하는데 사용한 것과 동일하거나 유사한 것이었다. 이 성분중에는 케로젠, 광유(mineral spirits), 나프타 같은 독성이 있는 탄화수소 계통의 화합물들이 포함되어 있었다. 제 2세대 농축형 유처리제는 1세대의 것들과는 매우 다른 조성을 가지고 있

는데, 독성이 훨씬 낮은 알코올류, 글리콜류, 글리콜 에테르류가 포함되어 있다(Fingas *et al.*, 1979). 제2세대 농축형 유처리제중 가장 흔히 사용되었던 유처리제는 엑슨 케미칼의 Corexit 9527이다. Corexit 9527은 비이온 계면활성제(48%)와 음이온 계면활성제(35%)의 혼합물을 탄화수소 용제(17%)에 녹인 것이다 (US EPA, 1993).

새로운 농축형 유처리제들의 급성 독성은 토리캐년 때 사용된 유처리제보다 훨씬 낮았는데, Fingas 등(1979)이 무지개 송어에 대해 96시간 시험을 해본 결과 30배나 낮았다. NRC의 최근의 검토에 의하면 최근 사용되고 있는 유처리제들의 독성 효과는 원유와 정제유 자체보다 낮다고 결론지었다. 그러나 이러한 제2세대 농축형 유처리제도 과량 사용될 경우 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).

① 현재 시판되고 있는 유분산처리제가 해양생물들에게 미치는 급성 독성은 어떠한가?

② 독성 한계에 영향을 미치는 주요 요인을 무엇인가?

③ 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?

④ 현장조건에서 유분산처리제의 성분에 의해 어떠한 영향이 나타나고 있는가?

⑤ 유분산처리제의 분산성능과 독성, 기름과의 혼합독성간의 예상되는 상관관계가 있는가?

⑥ 유분산처리제의 독성을 평가하는 원칙은 무엇인가?

본 연구에서는 이와 같은 문제에 대한 해답을 제공하기 위하여 기존 연구의 자료를 근거로 영향의 수준을 파악하고 우리나라에 서식하는 해양생물에 대한 독성실험을 실시하여 본 연구에서 개발된 제품의 영향을 유추하고자 하였다.

3. 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 오염물질에 민감한 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 좌우되며(Wells, 1984), 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 증가하는 결과를 보였

다(Wells, 1984). 특히 갑각류는 탄화수소 용제형 유처리제에 매우 민감한 반응을 보였다(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 성장단계간의 차이보다 심하게 나타났다. 갑각류 유생의 경우 성장할수록 농도에 대한 내성이 크게 증가하였다(Wells, 1984).

유분산제가 생물체에 영향을 주는 장소는 호흡기나 신경계로서 영향의 정도는 노출시간에 크게 좌우된다. 비이온성 계면활성제에 새우를 72시간 노출시킨 결과 리소솜막의 투과성(permeability)이 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 화학감지 능력을 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 10-40분정도의 짧은 노출 후에도

영향이 나타날 수 있다. 성계의 경우 Corexit 9527 1 ppm 이하에서 20-40 분 노출되어도 수정에 영향을 받으며, 다른 유처리제에서도 30 분정도 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 원인물질과의 연관성을 규명하지 못하기 때문에 더이상 해석이 불가능한 상태에 있다.

유처리제 사용에 따른 독성 효과를 명백히 규명한다는 것은 쉬운 일이 아니다. 실제로는 의사결정 과정에서 여러가지 혼란이 초래될 수도 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 결정하게 된다.

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 개념

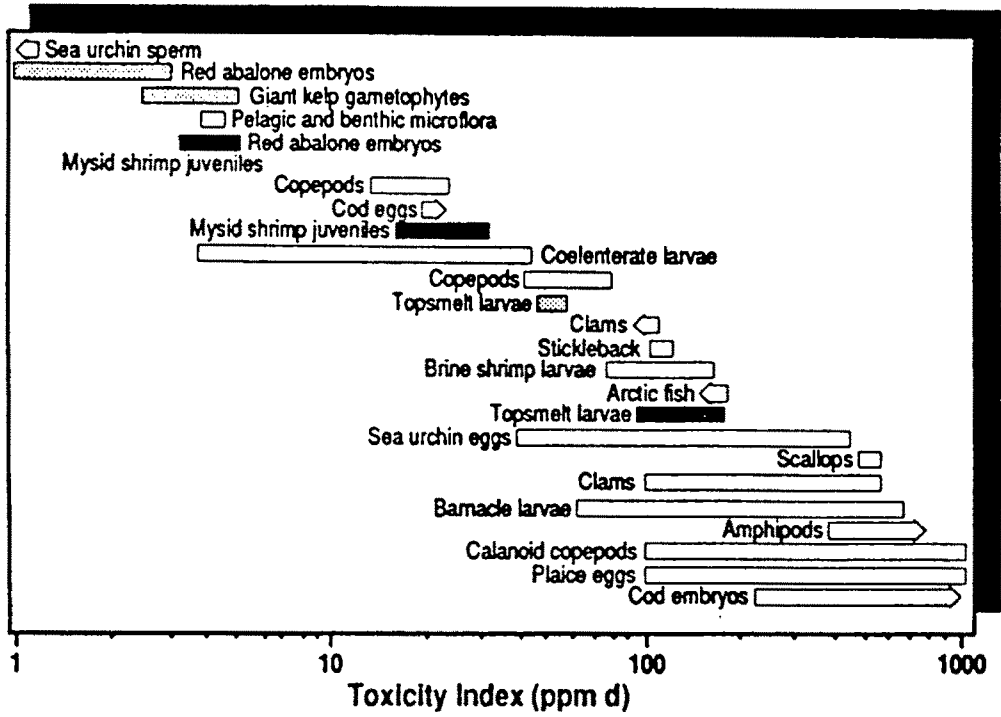


Fig. 3-1. Comparison of toxicity index calculations for Corexit 9527.

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

문헌상에 발표된 많은 LC₅₀ 시험이 명목상 일정한 유처리제나 분산된 유류의 농도에 근거한다고 하나 생물이 노출된 수중의 농도를 실제로 측정 한 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 LC₅₀ 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 자료로 부터 계산된 독

성 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 등(1990)은 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. 이들이 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 연구로 부터 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 요

약하였다(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 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 표층수중의 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.

Wu(1981)는 유처리제 사용에 따른 독성학적 관련성을 평가하는데 따르는 어려움에 대해 언급한 바 있다. 그는 18가지 생물에 대해 실제 유처리제(BP 1100X)와 계면 활성제(Shell Herder)의 독성을 조사했는데 독성이

시험중에 매우 의존한다는 것을 발견했다. 시험한 생물들은 물고기, 피낭동물(tunicate), 섬게(urchin), 불가사리, 따개비, 새우, 이매패류와 고등류였다. 사용된 기름은 1000ppm 농도의 디젤유였는데 몇몇 종들은 BP 1100X에 매우 민감했으나 Herder에는 그렇지 않았고 다른 종들에 대해서는 정반대의 결과를 보였다.

Table 3-1. 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

Table 3-2. 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

Table 3-3. Acute lethal toxicity of BP1100X dispersant to a variety of marine organisms.

Organisms	Species	Exposure time (hr)	LC50 (ppm)
Crustaceans			
Amphipod	<i>Gammarus spp.</i>	96	200-300
Mysid	<i>Neomysis integer</i>	96	150-200
Shrimp	<i>Crangon crangon</i>	48	>1,000
Prawn	<i>Leander adspersus</i>	96	>688
Lobster	<i>Homarus americanus</i>	96	18,200-42,800
Shore crab	<i>Carcinus maenas</i>	48	20,000
Hermit crab	<i>Eupagurus bernhardus</i>	48	>10,000
Molluscs			
Cockle	<i>Cardium edule</i>	96	>688
Mussel	<i>Mytilus edulis</i>	96	>2,000
Oyster	<i>Ostrea edulis</i>	48	2,500
Echinoderms			
Starfish	<i>Asterias rubens</i>	48	3,000-6,000
Fish			
Plaice	<i>Pleuronectes platessa</i>	48	7,100
Baltic herring	<i>Clupea harengus</i>	48	50-300
Rainbow trout	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	96	2,100-2,900
Cod	<i>Gadus morhua</i>	96	>688
Stickeback	<i>Gasterosteus aculeatus</i>	96	>10,000
Coho salmon	<i>Oncorhynchus kisutch</i>	96	1,700

Source: Adapted from National Research Council, 1989

Table 3-4. Acute lethal toxicity of Corexit 9527 dispersant to a variety of marine organisms.

Organisms	Species	Exposure time (hr)	LC50 (ppm)
Crustaceans			
Brine shrimp	<i>Artemia spp.</i>	48	52-104
Isopod	<i>Gnorimosphaeroma oregonensis</i>	96	>1,000
Amphipod	<i>Anonyx laticoxae</i>	96	>140
Amphipod	<i>Anonyx nugax</i>	96	97-111
Amphipod	<i>Boeckosimus edwardsi</i>	96	>80
Copepod	<i>Pseudocalanus minutus</i>	48	8-12
Copepod	<i>Pseudocalanus minutus</i>	96	5-25
Grass shrimp	<i>Palaemonetes pugio</i>	96	840
Brown shrimp	<i>Crangon crangon</i>	48	2,100-8,000
Molluscs			
Scallop	<i>Argopecten irradians</i>	96	1,800
Fish			
Spot	<i>Leiostomus xanthurus</i> egg	48	40-100
Rainbow trout	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	96	96-293
Fourhorn Sculpin	<i>Myoxocephalus quadricornis</i>	96	<40

Source: Adapted from National Research Council, 1989

제 3 절 해양생물에 대한 농축형 분산처리제의 독성

1. 넙치 치어를 이용한 독성실험

가. 독성실험 방법

최종적으로 조성이 확정된 6종의 시제품에 대한 독성실험을 위해 제주도의 배양장에서 넙치 치어 약 1000마리를 구입하였다. 치어는 산소를 공급하면서 실험실로 옮겼으며 미리 수온을 20℃로 조절하여 준비해 둔 수조

에 넣어 24시간동안 순치시켰다. 공기를 공급하는 20x30x20cm의 사각 수조에 넓치 치어를 각각 20마리씩 넣고, 농축형 유처리제 시제품 6종(No. 3, 6, 7, 8, 9, 11)과 대표적인 외산 농축형 유처리제 Corexit 9527, 그리고 대조군에 대해 5가지 농도를 만들어 96시간동안 관찰하면서 독성실험을 실시하였다. 모든 시험 용액은 48시간이 지난후 한번 새용액으로 교체해 주었다.

나. 독성실험 결과

넓치 치어에 대한 6종의 시제품과 Corexit 9527에 대한 96시간 반수치사농도는 29 - 776 ppm의 범위에 있었으며, 본 연구에서 개발한 시제품이 모두 Corexit 9527보다 독성이 낮았다. 6종 중에서는 탄화수소 용제의 함유량이 가장 컸던 시제품 8이 상대적으로 독성이 높았고 에테르형 용제를 사용하는 시제품 6과 9가 독성이 낮았다. 어독성은 탄화수소 용제의 함유량이 높을수록 상대적으로 독성이 높게 나타났다. 대조군에서는 치사율이 0.5% 이하로서 실험 용기나 환경조건에 의해 자연사함으로써 실험에 오차를 발생하지 않았음을 알 수 있다. Corexit 9527의 경우 500 ppm에서 1시간 이내에 실험생물이 모두 폐사하였으며 상대적으로 독성이 높았던 시제품 8의 경우에는 500 ppm에서 24시간 경과하였을 때에도 한마리만이 치사하였다. 이러한 결과를 바탕으로 할 때 Corexit 9527은 단기간의 급성독성이 매우 강한데 비해 본 연구에서 개발한 6종의 경우 100 ppm에서 72시간 까지도 치사한 개체를 거의 찾을 수 없었다. 본 실험의 결과는 세계적으로 가장 널리 사용되고 있는 Corexit 9527보다 독성이 낮고 성능은 이에 버금가는 농축형제제를 개발했음을 의미하는 것이다. 분산성능과 독성과의 관계는 반드시 역의 상관관계를 갖지는 않았으나, 가격적인 측면까지 고려할 경우 시제품 7과 9가 좋은 성능과 낮은 독성을 갖고 있었다.

Table 3-5. 96 hour LC₅₀ of dispersant concentrates on Juvernile

Limanda limanda

Dispersant Name	96 hour LC ₅₀ (ppm)	Toxicity ranking	Effectiveness ranking
Concentrate No. 3	111	4	7
Concentrate No. 6	258	2	6
Concentrate No. 7	141	3	1
Concentrate No. 8	40	6	5
Concentrate No. 9	776	1	2
Concentrate No. 11	93	5	4
Corexit 9526	29	7	3

2. 바지락을 이용한 독성실험

가. 독성실험 방법

최종적으로 조성이 확정된 6종의 시제품에 대한 독성실험을 위해 채취된 자연산 바지락 500마리를 현장에서 구입한후 아이스박스에 담아 실험실로 옮겼다. 미리 수온을 20℃로 조절하여 준비해 둔 수조에 넣어 24시간동안 순치시킨 후 공기를 공급하는 20x30x20cm의 사각 수조에 각각 20마리씩 넣고, 농축형 유처리제 시제품 6종(No. 3, 6, 7, 8, 9, 11)과 대표적인 외산 농축형 유처리제 Corexit 9527, 그리고 대조군에 대해 5가지 농도를 만들어 96시간동안 관찰하면서 독성실험을 실시하였다. 모든 시험 용액은 48시간이 지난후 한번 새용액으로 교체해 주었다.

나. 독성실험 결과

이매패류인 바지락은 고농도의 유처리제에 노출시킬 경우 패각을 닫고 먹이 섭식과 필터링을 중지하였기 때문에 수일이 경과하면서 치사하였다. 바지락의 경우에도 에테르형 용제가 함유된 시제품 6과 9에서 독성이 상대적으로 낮았고 넓치 치어에게 독성이 높았던 시제품 8도 순위 2위로 독성

이 높지 않았다. 이러한 차이는 생물간의 독성 기작의 차이에 의한 것으로 보인다. 바지락에 대한 6종의 시제품과 Corexit 9527에 대한 96시간 반수 치사농도는 10- 189 ppm의 범위에 있었으며, 본 연구에서 개발한 시제품이 모두 Corexit 9527보다 독성이 낮았으며, 이는 넙치 치어에 대한 독성 실험과 동일한 결과였다. 어독성은 탄화수소 용제의 함량이 높을수록 상대적으로 독성이 높게 나타났다. 이매패류인 바지락에 대한 독성 실험 결과는 넙치 치어와 완전히 일치하지는 않았으나 유사한 경향과 순위를 나타내었다.

Table 3-6. 96 hour LC₅₀ of dispersant concentrates on *Ruditapes philippinarum*

Dispersant Name	96 hour LC ₅₀ (ppm)	Toxicity ranking	Effectiveness ranking
Concentrate No. 3	61	4	7
Concentrate No. 6	189	1	6
Concentrate No. 7	28	5	1
Concentrate No. 8	85	2	5
Concentrate No. 9	68	3	2
Concentrate No. 11	12	6	4
Corexit 9526	10	7	3

3. 조간대 서식 고등류를 이용한 해안 정화작업의 영향 추정

기름으로 오염된 해안에서는 주로 유분산처리제로 씻어 내는 정화작업이 수행된다. 해안정화작업을 실시할 경우 고농도의 유처리제가 조간대 생물에 직접 접촉하게 되므로 수중에 서식하는 생물과는 다른 직접적인 영향을 미치게 된다. 본 연구에서는 울타리와 멍가리, 갈고등 등 3종의 고등류를 이용하여 유처리제의 직접접촉에 의한 영향을 시뮬레이션 해 보았다.

첫번째 실험은 3종의 고등을 각각 20개체씩 넣고 7종류의 유처리제를 해수에 1000ppm의 농도를 제조하여 12시간동안 노출시켰다. 이는 간조시에 정화작업을 실시할 경우 조간대 생물에게 최대 12시간까지 높은 농도에 접촉할 수 있다는 가정에 의한 것이었다. 정화작업에 의한 영향을 고려한 본 실험은 매우 의미있는 결과를 보여주고 있다. 탄화수소 용제형 농축형 분산제인 시제품 7, 8, 11에서 유독 치사율이 높게 나타나고 있기 때문이다. 에테르나 글리콜 에테르, 알콜을 사용하는 시제품 3과 6, 그리고 탄화수소와 에테르계 용제를 혼합한 시제품 9에서는 울타리고등에게 전혀 영향을 주지 않았으며, 갈고등과 땡가리에서는 탄화수소 용제가 첨가될수록 영향이 나타나는 경향을 보였다(Table 3-7).

이보다 낮은 농도에서의 장기간 노출을 시뮬레이션한 실험에서도 탄화수소 용제를 사용하지 않은 시제품 3, 6이 낮은 독성을 보였으며 9와 8이 그 다음으로 낮은 독성을 보였다. 500ppm에서 72시간 노출시킨 실험에서는 실험군간의 구별이 어려웠으나 50 ppm에서 72시간 노출시킨 실험에서는 어느정도 실험군간의 차이를 나타냈다(Table 3-8).

조간대 상부에 위치하는 이러한 고등류들은 부유하는 유막이 해안을 오염시킬 때 기름과 직접 접촉하게 되므로 가장 많은 영향을 받게 된다. 조간대 지역에 유처리제를 살포하여 정화작업을 실시하면 이들 고등류들은 낮은 농도에서는 도피하고 높은 농도에서는 복죽을 패각내로 움추리게 되어 부착력을 상실하게 되므로 서식지 이탈에 의해 치사하게 된다.

본 실험결과에 의하면 탄화수소형 용제를 사용하는 농축형 유처리제들은 조간대 서식 고등류의 서식지 이탈에 더 큰 영향을 미침을 알 수 있었으며, 알콜, 에테르계 용제를 사용하는 농축형 분산제로 정화작업을 실시하는 것이 바람직하다는 것을 보여주었다.

Table 3-7. Percentage mortality of three gastropods after 12 hours of exposure at 1,000 ppm of dispersants.

Dispersant Name	1000 ppm에서의 12시간후의 % 치사율		
	울타리고둥	댕가리	갈고둥
Concentrate No. 3	0	20	0
Concentrate No. 6	0	43	0
Concentrate No. 7	100	100	100
Concentrate No. 8	100	100	94
Concentrate No. 9	0	63	29
Concentrate No. 11	100	100	100
Corexit 9526	40	100	87

Table 3-8. Percentage mortality of two gastropods after 72 hours of exposure at 50 and 500 ppm of dispersants.

Dispersant Name	72시간후 %치사율			
	갈고둥		울타리고둥	
	50 ppm	500 ppm	50 ppm	100 ppm
Concentrate No. 3	0	70	0	90
Concentrate No. 6	40	100	30	70
Concentrate No. 7	100	100	40	100
Concentrate No. 8	30	100	20	100
Concentrate No. 9	40	100	10	100
Concentrate No. 11	100	100	100	90
Corexit 9527	80	100	30	100

제 4 절 유처리제와 기름 혼합물의 독성

1. 넙치와 우럭 치어에 대한 기름-유처리제 혼합물의 독성

가. 독성실험 방법

용량 30l의 사각형 유리재질의 투명한 실험용 수조에 모래 및 활성탄으로 정제시킨 자연해수를 채워 $22 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 향온시킨뒤 폭기시키면서 실험용 어류를 넣고 충분히 안정화시킨 다음 혼합유를 주입하였다. 혼합유는 유분

산제와 기름시료들을 일정하게(유분산제와 기름의 비= 1:5) 혼합하여 제조하였으며 각 수조에서 해수 일정량을 채수하여 농도별로 제조한 뒤 수조에 주입하였다. 실험용 어류로는 양식어종인 넙치와 우럭의 치어를 사용하였으며 24, 48, 72시간의 반수치사 농도(TLm)를 측정하였다.

시험결과의 균일성, 재현성, 유효성 등을 확보하고자 공시어를 체장이 7.5cm이하의 건강하고 비슷한 크기의 어류를 준비하였고 자연해수를 사용하므로 공시어의 생물적 요인 및 희석수의 이화학적 요인에 의한 편차를 줄이고자 하였다. 시험시에는 1주 이상 순용 수조에서 희석수와 동일한 자연해수 및 수온하에서 사육하였으며 순용기간중에는 하루에 한번 먹이를 주었고 시험 이틀 전부터는 먹이를 주지 않았다. 희석수는 폭기를 충분히 하여 용존산소 농도가 5 mg/l 이상이 유지되도록 하였다.

나. 독성실험 결과

유분산처리제는 유막 위에 살포되므로 실제로 해양환경내에서는 유분산제 자체의 독성보다는 유분산제가 유출유와 혼합되어 해수중에 분산되면서 혼합독성이 문제가 된다. 물론 유처리제보다 유류 내에 포함된 독성물질의 영향이 더 크지만 혼합되었을 경우 독성이 증가할 수도 있다. 유분산제는 기름자체의 독성물질을 없앨 수는 없으며 단지 많은 양의 해수중으로 기름의 입자들을 미세하게 분산, 희석시키는 역할을 하는 매개체이기 때문이다. 따라서 분산된 기름입자의 농도가 높은 곳에서는 일시적으로 높은 독성을 갖게되므로 본 연구에 있어서는 양식어종인 넙치와 우럭을 대상어종으로 하여 혼합물의 독성을 측정하였다.

원유와 유분산제가 혼합된 혼합유에 대한 독성시험결과를 나타낸 부록의 Table A-1~A-12를 보면 경질원유인 *Atabia light* 혼합유인 경우는 5000 ppm의 높은 농도에서도 치사율이 매우 낮았던 반면, *Arabia medium*

혼합유와 Iran heavy혼합유인 경우는 24시간 반수치사농도가 4000ppm 정도, 72시간의 반수치사 농도는 3000-4000 ppm 사이로 나타났다. 이는 Arabia light 혼합유인 경우 수조에 주입한 초기에는 유화분산되나 높은 부유력으로 재부상하고 독성물질이 폭기로 인해 휘발되어 수중에 방향족 탄화수소 같은 독성물질이 존재하지 않기 때문에 저서어류인 넙치에 대한 영향이 나타나지 않은 것으로 보인다. Arabia medium과 Iran heavy혼합유인 경우는 농축형 유분산제의 강한 유화분산 작용으로 수중에 지속적으로 머물게 되어 치사작용이 나타났으나 반수치사 농도(TLm)가 4000ppm 정도로 비교적 혼합유의 영향이 적은 것으로 나타났다. 또한 48시간 이후에는 이들 혼합유도 재부상하여 수중에 존재하는 정도가 미미하였고 폐사정도는 24시간때의 폐사수와 거의 유사하였으며 농축형 유분산제의 종류에 따른 독성의 차이는 거의 없었다.

중유와 유분산제가 혼합된 혼합유에 대한 독성시험결과에서는 A중유 혼합유와 B중유 혼합유인 경우는 반수치사 농도가 4000ppm 부근이었고 C중유 혼합유인 경우는 반수치사농도가 5000 ppm 이상이였다. 이는 A중유와 B중유인 경우 농축형 유분산제의 강한 유화분산작용으로 수중에 혼합유의 유적이 지속적으로 존재하여 넙치를 폐사시켰으나 C중유인 경우는 너무 높은 점성으로 인하여 잘 유화분산되지 않았으며 수분만에 재부상하여 수중에 존재하는 정도가 낮았기 때문에 독성이 낮게 나타난 것으로 보인다. 48시간 이후에는 혼합유들이 재부상하여 넙치의 폐사수는 거의 일정하였고 농축형 유분산제들의 종류에 따른 독성시험 결과의 차이는 거의 없었다.

우력은 정확성 어류로 해상가두리 양식장에서 대규모로 사육되는 어종 중의 하나이다. 유류오염 사고시에 가장 큰 피해를 당하는 어종 중의 하나

로 본 실험에 사용된 시료는 해상 가두리에서 양성중인 것을 구입하였으며 평균체장 11cm, 평균중량 31g이었다. 우럭의 경우 원유와 유분산제가 혼합된 혼합유에 대한 독성시험결과를 나타낸 Table A-13~24를 보면 넙치와 마찬가지로 Arabia light 혼합유인 경우 반수치사 농도가 5000 ppm 이상이었고 Arabia medium, Iran heavy 혼합유인 경우는 반수치사 농도가 150ppm로서 넙치에 비해 높은 독성을 나타냈다.

우럭과 같은 유영성 어류의 경우 유화분산된 유적들이 아가미에 흡착되어 어류를 폐사시키는 영향이 더 큰 것으로 사료되며 따라서 해상 가두리 양식장의 인근에서 유출유에 대한 방제작업시는 유분산제를 사용하여 방제작업을 하는 것에 더욱 세밀한 주의가 필요할 것으로 보인다. Arabia light 혼합유는 유화분산된지 수분만에 재부상하고 휘발되어 우럭에 대한 영향이 크지 않았으나 Arabian medium, Iran heavy 혼합유는 지속적으로 수중에 유화분산되어 우럭을 폐사시켰고 48시간 이후에는 수표면으로 재부상하여 큰 영향이 없었으며 농축형 유분산제 종류에 따른 독성시험 결과는 거의 유사하였다.

중유와 유분산제가 혼합된 혼합유에 대한 독성시험 결과를 보면 A중유 혼합유와 B중유 혼합유인 경우 반수치사 농도는 150 ppm 정도였다. 48시간 이후의 우럭 폐사수도 혼합유가 재부상하여 거의 일정하였으며 농축형 유처리제 종류별 독성시험결과는 거의 비슷하였다.

동일한 실험조건하에서 분산된 유류에 대한 영향이 우럭과 넙치에서 상당히 상이하게 나온 것은 상당한 의미가 있는 사실로서 유영성 어류와 저서 어류가 유처리제 살포의 영향이 다르게 나타날 수 있음을 암시하고 있다.

4. 연속 회석장치에 의한 분산된 유류의 영향

가. 독성실험 방법

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 회석되는 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 회석 장치는 주로 유분산제의 분산효율의 검정이 주목적이었기 때문에 해양생물의 환경독성을 측정하기 위하여 사용하는데 여러가지 난점이 있었다. IFP 회석 장치는 회석 탱크의 용량이 5 l에 불과하여 독성실험에 사용하기에는 너무 협소하며, 한번에 4시간이 소요되는 1개의 실험밖에 진행시키지 못하므로 대상 생물의 상태에 따라 실험결과와 재현성이 떨어질 가능성이 있다.

제작된 연속 회석 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.

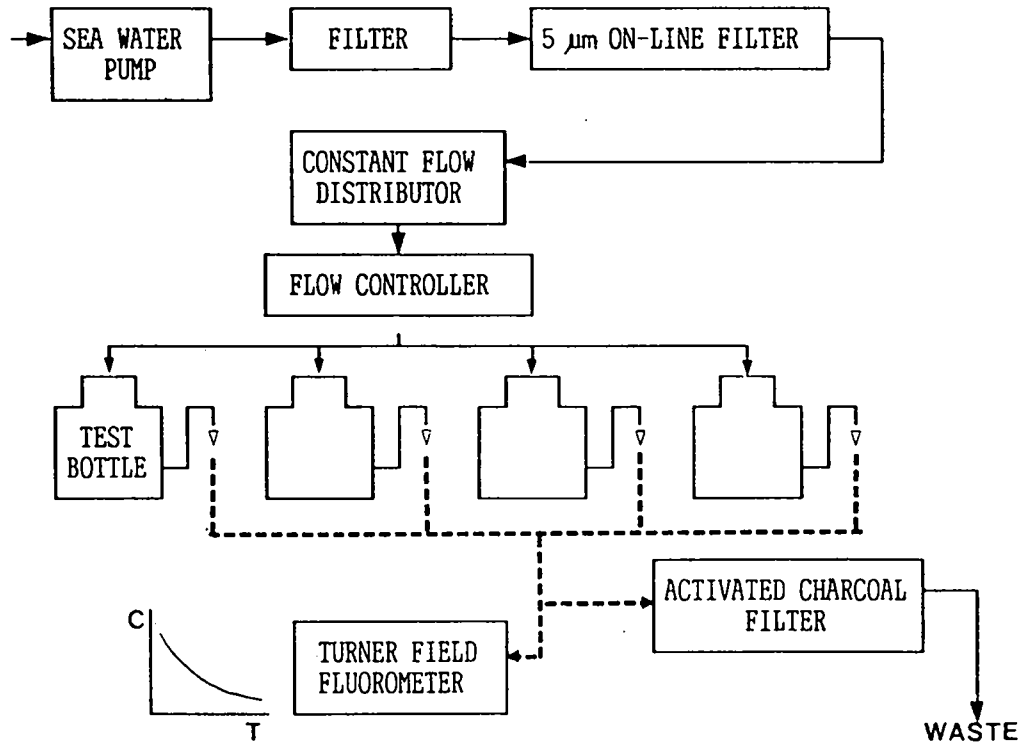


Fig. 3-2. Flow-through dilution apparatus for toxicity testing with decreasing concentration of chemically dispersed oil.

펌핑된 해수는 1차 여과시킨 후 5 μ 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.

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 30분이내에 임해 실험실로 옮겨 연속 흐름 수조에서 사육하였다. 실험전에 48시간 동안 순치시켰으며, 일정 크기의 건강한 개체를 선별하였다. 독성실험에 사용한 유류는 중질 유인 사우디아라비아 원유(Saudi Medium Crude)와 경질유인 말레이시아산 라뷰안 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.

나. 독성실험 결과

유분산처리제는 표층의 유막을 미세한 기름방울 형태로 수중으로 분산시키는 작용을 한다. 따라서 유분산처리제의 살포와 함께 일시에 높은 농도의 기름이 수중으로 확산되며, 희석과정을 거치면서 농도가 지수적으로 감소하게 된다. 본 연구에서는 실제 해상에서 유처리제를 살포하였을 때 발생하는 이러한 농도변화를 시뮬레이션 하여 2종의 새우에 대한 유류와 유처리제의 영향을 추정하고자 하였다.

제작된 연속 희석장치는 동시에 8개의 15 리터 수조에 해수를 공급하여 실제 해수중의 농도감소를 유사하게 만들어 낼 수 있었다. 희석계수를 조

절하고 초기농도를 달리함으로써 여러가지 상황을 유추해 낼 수 있었으며, 지속적인 관찰을 병행하여 각 농도의 변화시 마다 나타나는 영향과 치사율을 파악하였다.

Fig. 3-3과 3-4은 마른자주새우(*Crangon hakodatei*)에 대한 말레지아산 경질 원유인 라뷰안 원유의 8가지 농도변화와 시간경과에 따른 치사율을 보여주고 있다. 높은 초기농도와 희석계수(D)가 낮은 경우에 초기 치사율이 높게 나타났으며, 초기농도가 60 ppm 이상의 두 실험에서는 4시간 이내에 전 개체가 사망하였다. 이에 비해 그라비새우(*Palaemon gravieri*)는 마루자주 새우가 4시간 이내에 전부 사망하는 농도변화와 유사한 초기농도 88 ppm, 희석계수 1.29에서도 4시간 내에는 30%, 24시간 후에는 45%가 사망하였다. 그리고 48시간후에는 전개체가 사망하여 치사효과가 마른자주새우에 비해 느리게 나타났다.

Anderson 등(1981)은 독성지수 (toxicity index)의 개념을 도입하여 노출 시간과 농도의 곱은 노출시간에 관계없이 일정하다고 주장하였다. 독성지수를 이용하여 기존의 48시간이나 96시간 정지실험(static test)의 결과와 농도감소실험 결과를 비교할 수 있는데, 단시간의 노출과 장시간의 노출을 비교하는데 유용하다.

정지실험의 경우 시간이 경과함에 따라 성분의 증발, 흡착, 부상 등에 의해 농도가 감소하기 때문에 연속 흐름식의 실험보다 치사농도가 높게 나타나는 것이 일반적이며, 이러한 현상은 96시간 이상의 실험에서 더욱 두드러진다(Anderson, 1984). 독성지수는 기존의 급성 독성실험에 시간의 개념을 도입함으로써 장시간의 치사효과를 예측하는데 사용될 수도 있는데, 생물이 10 ppm에 2일간 노출되는 것은 4 ppm에 5일, 2 ppm에서 10일간 노출되는 것과 동일한 치사효과를 예측할 수 있다. 따라서 분산된 유류와 같

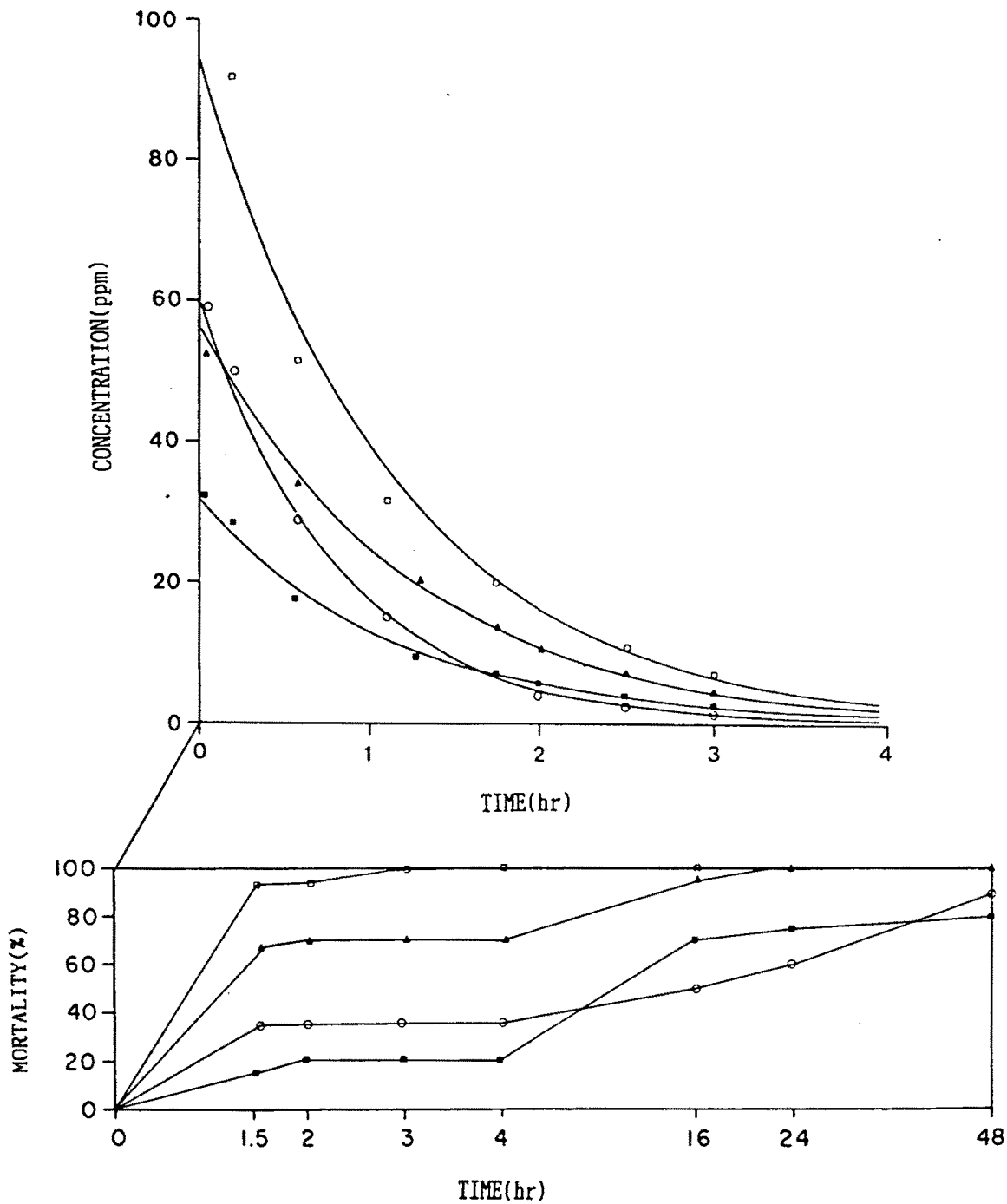


Fig. 3-3. Dilution of dispersed Labuan crude oil and mortality of *Crangon hakodatei*.

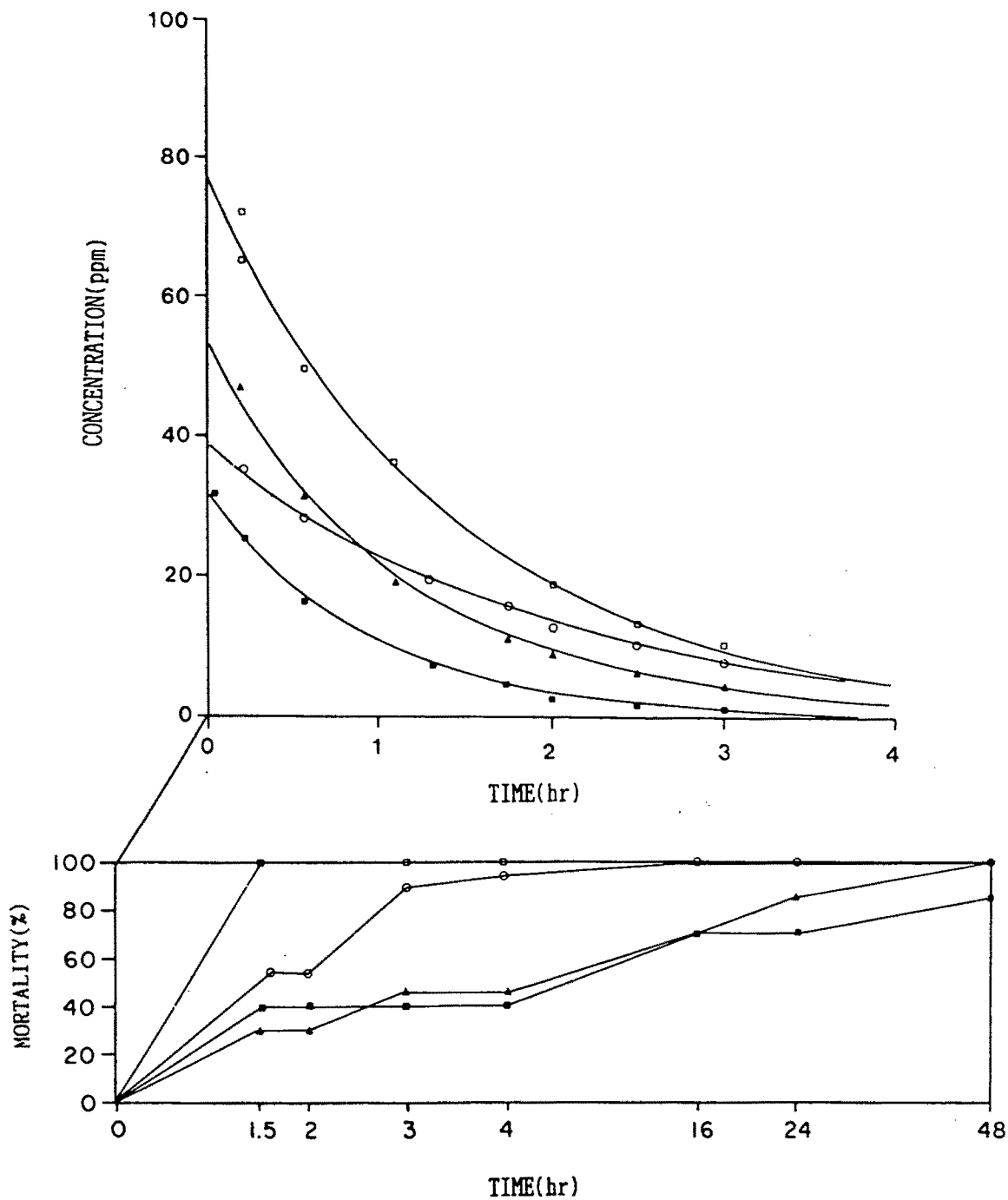


Fig. 3-4. Dilution of dispersed Labuan crude oil and mortality of *Crangon hakodatei*.

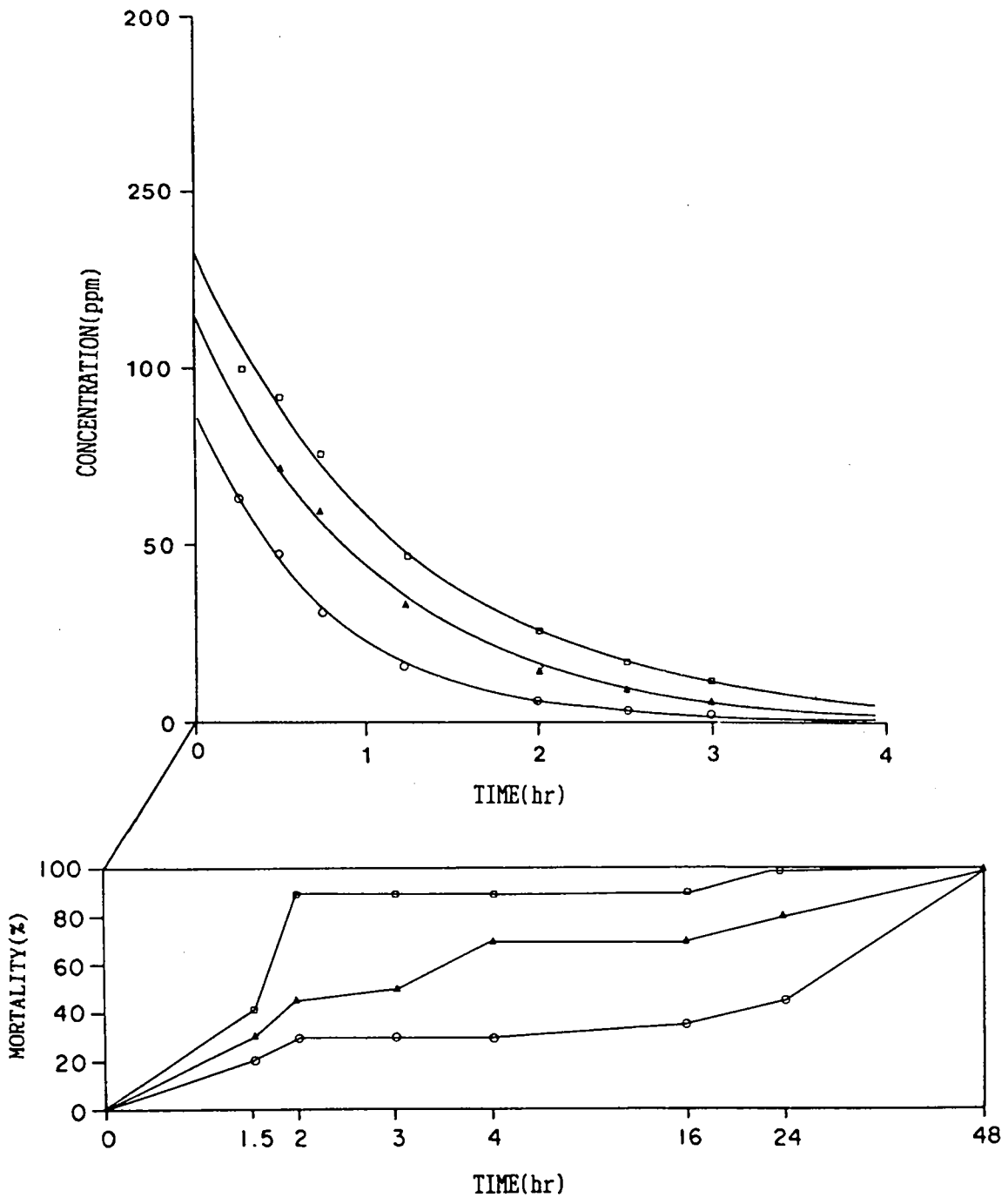


Fig. 3-5. Dilution of dispersed Labuan crude oil and mortality of *Palaemon gravieri*.

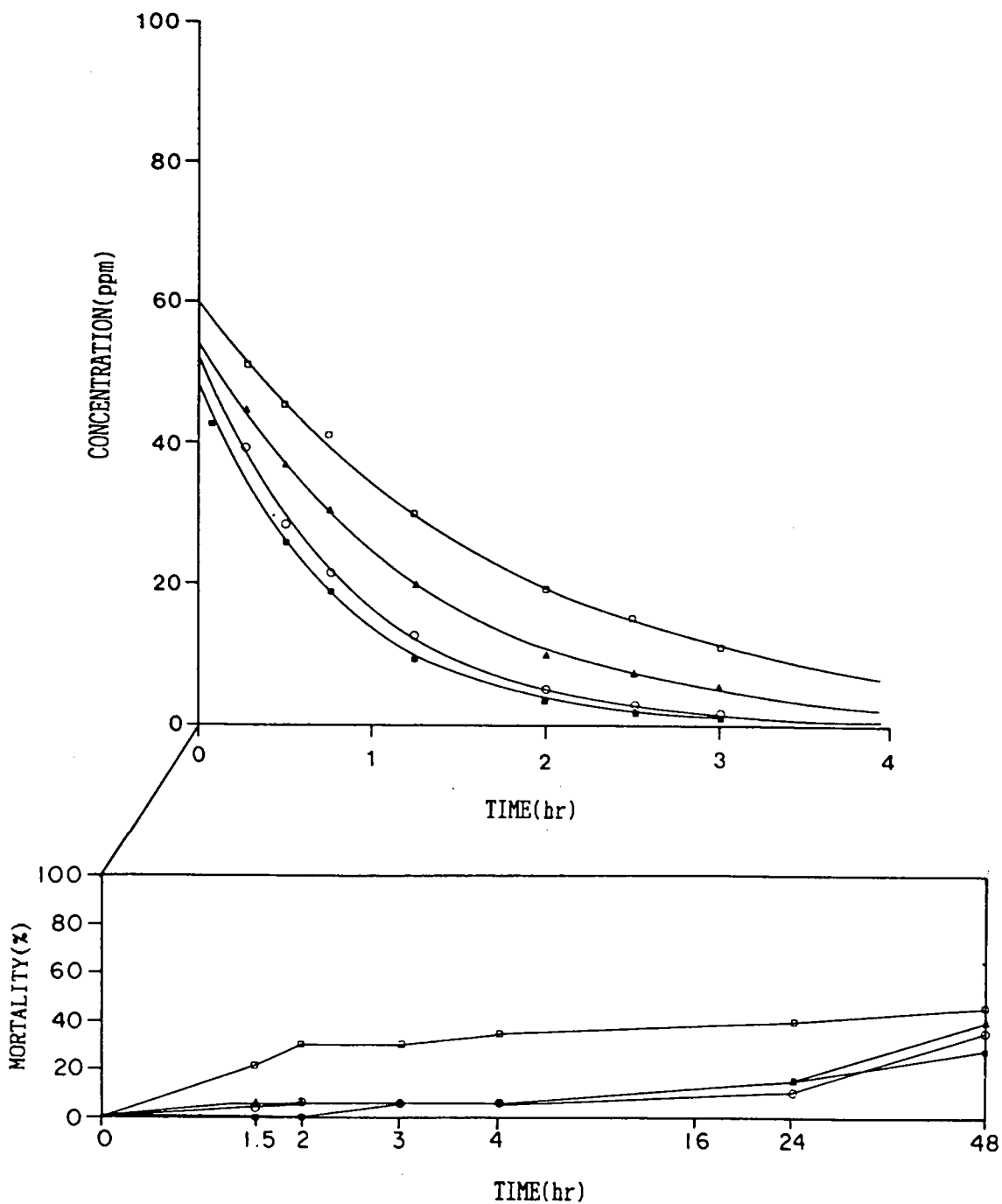


Fig. 3-6. Dilution of dispersed Labuan crude oil and mortality of *Palaemon gravieri*.

이 초기 수시간에 높은 농도의 노출을 받은 경우에는 총 노출이 치사효과와 어떠한 관계를 가지는지에 대해서도 독성지수를 이용하여 예측이 가능하다. 독성지수의 계산을 위하여 측정된 농도변화 곡선의 초기농도와 회석계수를 구하고 적분하여 시간별 총노출 농도를 계산하였다. Fig. 3-7은 마른자주새우와 그라비새우의 총노출 농도와 치사율을 나타낸 것인데, 마른자주새우가 낮은 농도에서 높은 치사율을 보이고 있다.

50%의 치사율을 보이는 총노출 농도는 마루자주새우가 약 41.5 ppm, 그라비새우가 95.9 ppm으로서 마루자주 새우가 훨씬 민감하였다. 농도감소 시험과 함께 실시한 일정농도 시험에서는 마루자주새우의 경우 48h-LC₅₀가 0.6 ppm, 그라비새우는 0.9 ppm으로서 48시간 독성지수는 각각 28.8, 43.2 ppm이었다.

두바이 원유에 대한 두종의 새우의 농도감소 실험에서는 초기농도 80 ppm, 총노출 100 ppm에서도 10%의 치사율밖에 보이지 않았으며, 총노출 60 ppm 이하에서도 치사율이 5% 미만이었다. 그러나 일정농도 시험에서는 마루자주새우가 2 ppm, 그라비새우가 2.4 ppm으로서 나타나서, 동일한 독성지수에서 농도감소 시험보다 치사율이 높게 나타났다. 이와같은 결과는 유분산처리제가 해양생물들에게 미치는 영향을 정확히 파악하기 위해서는 기름에 대한 농도 감소 실험이 필수적이며 정치실험과는 상당한 차이를 보일 수 있음을 나타내고 있다. 현장에서 농축형 유분산제를 살포할 경우에는 유처리제에 의한 영향보다는 기름의 영향이 압도적임을 알 수 있으며 기름의 농도 수 ppm에서 짧은 시간동안 노출되어도 상당한 유해한 영향이 발생할 수 있으므로 유류를 분산처리할 경우에는 유처리제 사용결정에 과학적인 의사결정을 해야 함을 알 수 있다.

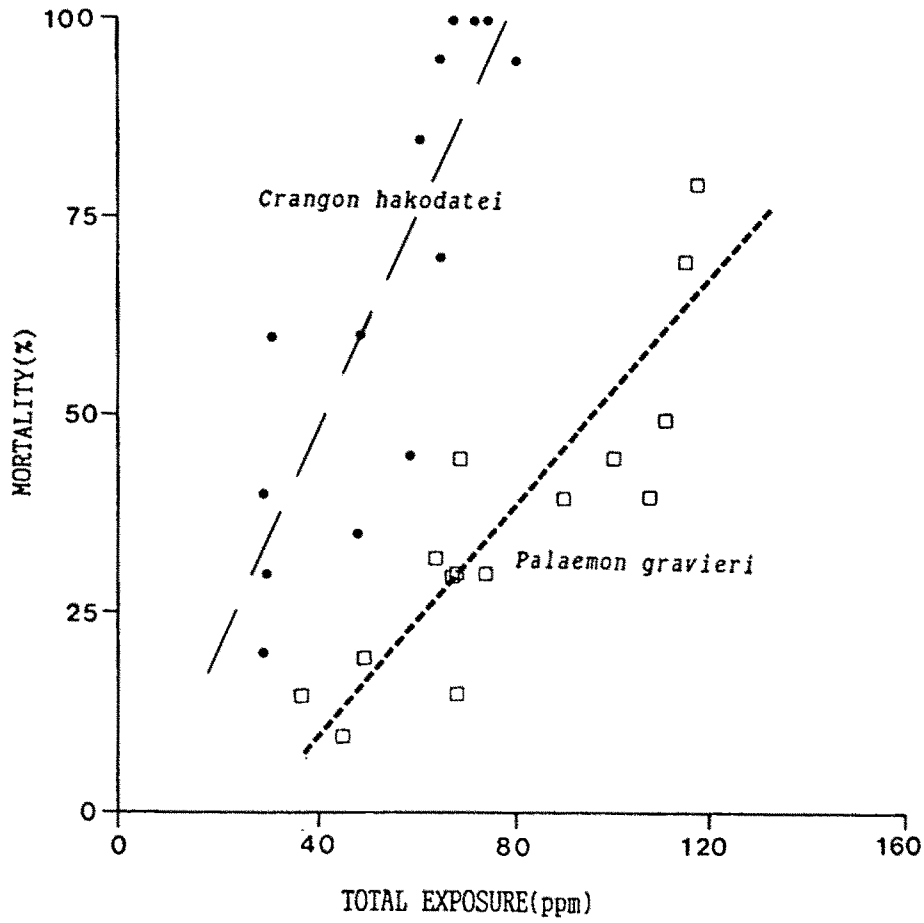


Fig. 3-7. Comparison of mortality and total exposure of *Crangon hakodatei* and *Palaemon gravieri* by dispersed Labuan crude oil.

제 4 장

결론

여 백

제 4 장 결 론

본 연구에서는 현재 우리나라의 방제능력을 감안할 때 적어도 5년 이내에는 물리적인 회수를 위주로 하는 방제가 어렵다고 판단하고, 현재의 방제능력에서 가장 최선의 방법인 유분산처리제에 의한 화학적 방제를 실시하되, 방제효과를 증대하고 2차오염의 피해를 저감할 수 있도록 농축형 유분산처리제를 개발코자 하였다. 본 연구에서는 외산 유분산처리제를 분석하고 특허를 통해 성분을 탐색한 후 자체적으로 외산 농축형 분산제보다 독성이 낮고 성능이 우수한 6종의 성분조성을 개발하는데 성공하였다.

개발된 성분은 시제품으로 제작하여 물성과 성능을 검사한 결과 해양경찰청에서 고시한 해양오염방지 자재·약재 성능시험 기준에 통과하였다. 본 시제품은 형식승인을 득한 후 정식으로 제품으로 시판할 수 있는 성능을 가진 것으로서 연내에 관련기업에 이를 이전하여 빠른 시일내에 방제실무에서 사용할 수 있게 할 예정이다.

본 연구에서 개발한 6종의 성분은 현재의 성능시험 기준에는 정해져 있지 않는 원유 및 중유에 대한 분산효율 실험에서도 우수한 성능을 보였으며 향후 성능시험 기준이 강화되더라도 기준에 합당한 성능을 보유하고 있었다.

최종 확정된 6종의 조성물에 대하여 넙치, 바지락 등 해양생물에 대한 자체 독성을 검사한 결과 96시간 반치사 농도에 있어서 수십-수백 ppm의 범위에 있었다. 이러한 농도범위는 현장에서 결코 발생할 수 없는 농도범위에 해당하므로 본 연구에서 개발된 농축형 유분산제를 해양에 살포함으로써 수중생물에게 직접적인 영향을 미치지 않는다고 판단할 수 있다. 이러한 판단의 근거는 유출사고 현장인 해양에서 모니터링해 본 결과 실제

로 유처리제를 살포하였을 경우 수표면에서의 농도는 수시간 동안 수 ppm 정도에 불과했기 때문이다.

한편 조간대에서 행하는 정화작업시에는 직접 유처리제가 생물들에게 살포되어 높은 농도에 도달할 수 있으므로 해상과는 상황이 다르다고 할 수 있다. 본 연구에서 실시한 조간대 고등류에 대한 정화작업의 영향을 시뮬레이션한 실험에서는 탄화수소 용제를 사용한 제품이 독성작용으로 인해서 식지 이탈을 유발할 수 있음을 알 수 있었다. 따라서 조간대 정화작업용 유처리제는 반드시 에테르계나 수용성의 유처리제를 사용할 수 있도록 별도의 규제를 실시하거나 독성기준을 별도로 마련할 필요가 있을 것으로 사료된다.

이미 잘 알려져 있는 바와 같이 유처리제의 2차오염은 유분산처리제의 자체 독성보다는 유류의 독성 때문에 발생하는 것이므로 유처리제의 2차오염을 줄이기 위해서는 과학적인 의사결정과정을 거치도록 체제를 구축해야 한다. 농축형 유분산제에 의하여 분산된 원유들이 넓치 및 우력에 미치는 영향을 시험한 결과 저서어류보다는 유영성 어류가 민감한 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 이는 방제시에 종간의 민감도 차이까지 고려해야 함을 의미한다. 실제 살포상황과 가장 근접한 농도감소를 시뮬레이션한 실험에서도 자주새우가 그라비 새우보다 총노출에 있어서 훨씬 민감한 결과를 얻었다. 이와같은 연구결과로 볼 때 우리나라에서도 분산된 유류에 의한 영향을 최소화하기 위해서는 유류의 종류에 따라 분산가능성과 수중 농도를 사전에 예측하고 서식종에 대한 민감도를 고려하여 유분산처리제의 살포를 결정할 수 있는 체제를 갖추어야만 할 것이다.

참고문헌

여 백

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.
- 엄규설, 1996. 저독성 능축형 유분산제의 제조와 W/O 에멀전에 대한 분산효율 특성. 단국대학교 박사학위논문. pp. 140.
- 이은, 1994. 해양환경 보호를 위한 국제법적 동향과 우리나라의 대응방안, 해양한국, 1994. 10.
- 해양경찰청, 1994. 전국방제장비 및 기자재 보유현황.
- 환경처, 1993. 해양오염방지 자재·약재의 형식승인을 위한 성능시험 및 검정 기준 개(제)정에 관한 연구 보고서. 1993. 12.
- Allen, A.S., and Ferek, R.J., 1993. Advantages and disadvantages of burning spilled oil. Proc. 1993 Oil Spill Conference, p 765-772.
- Allén, 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, Doubleday, 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.
- Bonn Agreement, 1988. Position paper on dispersants. Bonn Agreement, New Court, 48 Carey Street, London WC2A 2JE.
- Bridie, A.L., Wanders, TH.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.
- Flaherty, L.M.,(ed.), 1989. Oil dispersants: new ecological approaches. ASTM STP 1018.
- IPIECA, 1993. Dispersants and their role in oil spill response. IPIECA report series, volume five.
- IMO, 1990. ORRC Convention, pp. 40.
- IMO/MEPC, 1994a. Implementation of the OPRC Convention and the OPPR Conference resolutions: report of the OPRC Working Group, MEPC 36/14, pp 16
- IMO/MEPC, 1994b. Implementation of the OPRC Convention and the OPPR Conference resolutions: progress report, MEPC 36/14, pp 8
- IMO/MEPC, 1994c. Implementation of the OPRC Convention and the OPPR 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
- MSRC, 1993a. Evaluation of a toxicity test method used for dispersant screening in California. MSRC Technical Report Series, 93-028.
- MSRC, 1993b. MSRC workshop report: research on the ecological effects of dispersants and dispersed oil. MSRC Technical Report Series, 93-014.

- MSRC, 1994. Proceedings of the 1st meeting of the chemical response to oil spills: ecological effects research forum. MSRC Technical Report Series, 94-017.
- 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 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. Klæboe(ed.). IKU Report P-269/1.
- Rycroft, R.J., Matthiesson, P., and Portmann, J.E., 1994. MAFF review of the UK oil dispersant testing and approval scheme. Directorate of Fisheries Research.
- Salinos, J.C., 1995. Regional cooperation in oil spill response in the Mediterranean Sea area, OPRC colloquium '95, Feb. 8-9, Tokyo.
- Scientific Environmental Associates, Inc., 1995. The use of chemical countermeasures product data for oil spill planning and response. Vol. 1. April 4-6, 1995. Leesburg, VA.
- 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.
- Thomas, G., 1995. An overview of revisions to subpart J of the national contingency plan. In: Second International Oil Spill Research and Development Forum. 23-26 May 1995. p. 294-298.
- 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.
- U.S. EPA, 1994. National oil and hazardous substances pollution contingency plan: final rule. 40 CFR Parts 9 and 300.
- 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.

부 록

여 백

Table A-1. Mixed oil (No. 6 + Crude oil) toxicity for Flatfish

Samples	Concentration (ppm)	No. of Survival			
		0(hr)	24(hr)	48(hr)	72(hr)
No.6+Arabia light (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	1000	10	10	10	10
	2000	10	10	10	10
	3000	10	10	10	9
	4000	10	10	10	10
	5000	10	10	10	9
No.6+Arabia medium (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	1000	10	10	10	9
	2000	10	10	10	10
	3000	10	10	10	9
	4000	10	5	0	0
	5000	10	0	0	0
No.6+Iran heavy (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	1000	10	10	10	10
	2000	10	10	10	9
	3000	10	10	10	10
	4000	10	5	0	0
	5000	10	0	0	0

Table A-2. Mixed oil (No. 7 + Crude oil) toxicity for Flatfish

Samples	Concentration (ppm)	No. of Survival			
		0(hr)	24(hr)	48(hr)	72(hr)
No.7+Arabia light (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	1000	10	10	10	10
	2000	10	10	10	10
	3000	10	10	10	10
	4000	10	9	9	9
	5000	10	10	10	9
No.7+Arabia medium (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	1000	10	9	9	9
	2000	10	10	10	8
	3000	10	10	10	10
	4000	10	5	0	0
	5000	10	0	0	0
No.7+Iran heavy (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	1000	10	10	10	10
	2000	10	10	9	9
	3000	10	10	10	9
	4000	10	5	1	0
	5000	10	0	0	0

Table A-3. Mixed oil (No. 8 + Crude oil) toxicity for Flatfish

Samples	Concentration (ppm)	No. of Survival			
		0(hr)	24(hr)	48(hr)	72(hr)
No.8+Arabia light (1 : 5)	0	10	10	10	9
	100	10	10	10	10
	1000	10	10	10	10
	2000	10	10	9	9
	3000	10	10	10	10
	4000	10	10	10	10
	5000	10	10	9	9
No.8+Arabia medium (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	1000	10	10	10	9
	2000	10	10	10	10
	3000	10	10	9	9
	4000	10	5	0	0
	5000	10	0	0	0
No.8+Iran heavy (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	1000	10	10	9	9
	2000	10	10	8	8
	3000	10	10	10	8
	4000	10	5	2	0
	5000	10	0	0	0

Table A-4. Mixed oil (No. 9 + Crude oil) toxicity for Flatfish

Samples	Concentration (ppm)	No. of Survival			
		0(hr)	24(hr)	48(hr)	72(hr)
No.9+Arabia light (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	1000	10	10	10	9
	2000	10	10	10	10
	3000	10	10	9	9
	4000	10	10	10	9
	5000	10	10	10	10
No.9+Arabia medium (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	1000	10	10	10	9
	2000	10	10	10	10
	3000	10	10	10	8
	4000	10	5	0	0
	5000	10	0	0	0
No.9+Iran heavy (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	1000	10	10	10	10
	2000	10	10	10	9
	3000	10	10	8	8
	4000	10	5	1	0
	5000	10	1	0	0

Table A-5. Mixed oil (No. 11 + Crude oil) toxicity for Flatfish

Samples	Concentration (ppm)	No. of Survival			
		0(hr)	24(hr)	48(hr)	72(hr)
No.11+Arabia light (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	1000	10	10	10	10
	2000	10	10	10	10
	3000	10	10	10	10
	4000	10	10	10	9
	5000	10	10	8	7
No.11+Arabia medium (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	1000	10	10	10	9
	2000	10	10	10	10
	3000	10	8	8	7
	4000	10	5	2	0
	5000	10	0	0	0
No.11+Iran heavy (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	1000	10	10	10	10
	2000	10	10	10	10
	3000	10	10	9	9
	4000	10	5	3	1
	5000	10	0	0	0

Table A-6. Mixed oil (No. 12 + Crude oil) toxicity for Flatfish

Samples	Concentration (ppm)	No. of Survival			
		0(hr)	24(hr)	48(hr)	72(hr)
No.12+Arabia light (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	1000	10	10	10	10
	2000	10	10	9	8
	3000	10	10	10	9
	4000	10	10	10	10
	5000	10	10	10	10
No.12+Arabia medium (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	9
	1000	10	10	10	10
	2000	10	10	10	10
	3000	10	8	8	7
	4000	10	5	4	1
	5000	10	1	0	0
No.12+Iran heavy (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	1000	10	10	9	9
	2000	10	10	10	10
	3000	10	8	8	7
	4000	10	5	0	0
	5000	10	0	0	0

Table A-7. Mixed oil (No. 6 + Crude oil) toxicity for Flatfish

Samples	Concentration (ppm)	No. of Survival			
		0(hr)	24(hr)	48(hr)	72(hr)
No.6+Bunker A (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	1000	10	10	10	10
	2000	10	10	10	9
	3000	10	8	8	8
	4000	10	5	3	2
	5000	10	2	0	0
No.6+Bunker B (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	1000	10	10	8	8
	2000	10	10	10	9
	3000	10	10	8	7
	4000	10	5	0	0
	5000	10	0	0	0
No.6+Bunker C (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	1000	10	9	9	9
	2000	10	10	8	6
	3000	10	9	8	8
	4000	10	7	7	7
	5000	10	8	8	8

Table A-8. Mixed oil (No. 7 + Crude oil) toxicity for Flatfish

Samples	Concentration (ppm)	No. of Survival			
		0(hr)	24(hr)	48(hr)	72(hr)
No.7+Bunker A (1 : 5)	0	10	10	9	9
	100	10	10	10	10
	1000	10	10	10	10
	2000	10	9	9	9
	3000	10	7	7	7
	4000	10	5	2	2
	5000	10	1	0	0
No.7+Bunker B (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	1000	10	8	8	8
	2000	10	10	9	7
	3000	10	9	8	8
	4000	10	5	1	0
	5000	10	0	0	0
No.7+Bunker C (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	9
	1000	10	9	9	9
	2000	10	10	8	7
	3000	10	10	10	9
	4000	10	8	8	8
	5000	10	7	7	7

Table A-9. Mixed oil (No. 8 + Crude oil) toxicity for Flatfish

Samples	Concentration (ppm)	No. of Survival			
		0(hr)	24(hr)	48(hr)	72(hr)
No.8+Bunker A (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	9
	1000	10	10	10	10
	2000	10	10	9	8
	3000	10	8	8	7
	4000	10	5	1	1
	5000	10	0	0	0
No.8+Bunker B (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	9
	1000	10	10	10	10
	2000	10	8	8	7
	3000	10	8	7	7
	4000	10	5	0	0
	5000	10	0	0	0
No.8+Bunker C (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	9
	1000	10	10	8	8
	2000	10	10	10	10
	3000	10	10	9	9
	4000	10	7	7	6
	5000	10	7	6	6

Table A-10. Mixed oil (No. 9 + Crude oil) toxicity for Flatfish

Samples	Concentration (ppm)	No. of Survival			
		0(hr)	24(hr)	48(hr)	72(hr)
No.9+Bunker A (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	1000	10	10	10	10
	2000	10	9	9	8
	3000	10	8	8	8
	4000	10	5	1	1
	5000	10	3	1	0
No.9+Bunker B (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	9
	1000	10	9	9	9
	2000	10	10	8	8
	3000	10	8	8	7
	4000	10	5	3	3
	5000	10	0	0	0
No.9+Bunker C (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	1000	10	9	9	9
	2000	10	10	9	9
	3000	10	8	8	8
	4000	10	7	7	7
	5000	10	9	8	8

Table A-11. Mixed oil (No.11 + Crude oil) toxicity for Flatfish

Samples	Concentration (ppm)	No. of Survival			
		0(hr)	24(hr)	48(hr)	72(hr)
No.11+Bunker A (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	1000	10	10	10	9
	2000	10	8	8	7
	3000	10	7	7	7
	4000	10	5	3	3
	5000	10	0	0	0
No.11+Bunker B (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	9
	1000	10	10	10	10
	2000	10	8	8	8
	3000	10	7	7	7
	4000	10	5	4	4
	5000	10	2	1	1
No.11+Bunker C (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	9	9
	1000	10	9	9	9
	2000	10	8	7	7
	3000	10	9	9	9
	4000	10	8	8	8
	5000	10	8	8	8

Table A-12. Mixed oil (No.12 + Crude oil) toxicity for Flatfish

Samples	Concentration (ppm)	No. of Survival			
		0(hr)	24(hr)	48(hr)	72(hr)
No.12+Bunker A (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	1000	10	10	10	9
	2000	10	8	8	8
	3000	10	7	7	7
	4000	10	5	4	4
	5000	10	0	0	0
No.12+Bunker B (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	9	9
	1000	10	10	10	10
	2000	10	8	7	7
	3000	10	8	8	8
	4000	10	5	4	4
	5000	10	1	0	0
No.12+Bunker C (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	9	9	9
	1000	10	10	10	10
	2000	10	8	8	8
	3000	10	7	7	7
	4000	10	9	9	9
	5000	10	8	8	8

Table A-13. Mixed oil (No. 6 + Crude oil) toxicity for Rockfish

Samples	Concentration (ppm)	No. of Survival			
		0(hr)	24(hr)	48(hr)	72(hr)
No.6+Arabia light (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	9	9	9
	150	10	10	10	10
	200	10	10	8	8
No.6+Arabia medium (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	9	9
	150	10	5	4	4
	200	10	0	0	0
No.6+Iran heavy (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	9
	150	10	5	2	2
	200	10	1	0	0

Table A-14. Mixed oil (No. 7 + Crude oil) toxicity for Rockfish

Samples	Concentration (ppm)	No. of Survival			
		0(hr)	24(hr)	48(hr)	72(hr)
No.7+Arabia light (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	150	10	10	9	9
	200	10	8	8	8
No.7+Arabia medium (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	9
	150	10	5	3	3
	200	10	0	0	0
No.7+Iran heavy (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	8
	150	10	5	4	4
	200	10	1	0	0

Table A-15. Mixed oil (No. 8 + Crude oil) toxicity for Rockfish

Samples	Concentration (ppm)	No. of Survival			
		0(hr)	24(hr)	48(hr)	72(hr)
No.8+Arabia light (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	150	10	10	10	9
	200	10	9	9	9
No.8+Arabia medium (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	150	10	5	4	3
	200	10	0	0	0
No.8+Iran heavy (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	9	9	9
	150	10	5	2	2
	200	10	0	0	0

Table A-16. Mixed oil (No. 9 + Crude oil) toxicity for Rockfish

Samples	Concentration (ppm)	No. of Survival			
		0(hr)	24(hr)	48(hr)	72(hr)
No.9+Arabia light (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	9
	150	10	10	10	10
	200	10	8	8	8
No.9+Arabia medium (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	9	9
	150	10	5	5	5
	200	10	0	0	0
No.9+Iran heavy (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	9	8	8
	150	10	5	1	1
	200	10	1	0	0

Table A-17. Mixed oil (No. 11 + Crude oil) toxicity for Rockfish

Samples	Concentration (ppm)	No. of Survival			
		0(hr)	24(hr)	48(hr)	72(hr)
No.11+Arabia light (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	10
	150	10	8	8	8
	200	10	9	9	9
No.11+Arabia medium (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	9	9	9
	150	10	5	3	3
	200	10	1	1	0
No.11+Iran heavy (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	8	7	7
	150	10	5	2	2
	200	10	0	0	0

Table A-18. Mixed oil (No. 12 + Crude oil) toxicity for Rockfish

Samples	Concentration (ppm)	No. of Survival			
		0(hr)	24(hr)	48(hr)	72(hr)
No.12+Arabia light (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	9	9	9
	150	10	10	8	8
	200	10	9	8	8
No.12+Arabia medium (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	9	8	8
	150	10	5	1	1
	200	10	1	0	0
No.12+Iran heavy (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	8	8
	150	10	5	0	0
	200	10	0	0	0

Table A-19. Mixed oil (No. 6 + Crude oil) toxicity for Rockfish

Samples	Concentration (ppm)	No. of Survival			
		0(hr)	24(hr)	48(hr)	72(hr)
No.6+Bunker A (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	9	9	9
	150	10	5	4	4
	200	10	1	0	0
No.6+Bunker B (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	8	8	8
	150	10	5	1	1
	200	10	1	0	0
No.6+Bunker C (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	9	9	9
	150	10	8	8	8
	200	10	6	6	5

Table A-20. Mixed oil (No. 7 + Crude oil) toxicity for Rockfish

Samples	Concentration (ppm)	No. of Survival			
		0(hr)	24(hr)	48(hr)	72(hr)
No.7+Bunker A (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	8	8	8
	150	10	5	4	3
	200	10	2	1	0
No.7+Bunker B (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	7	7	7
	150	10	5	2	2
	200	10	1	0	0
No.7+Bunker C (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	8	8	8
	150	10	8	8	8
	200	10	7	7	6

Table A-21. Mixed oil (No. 8 + Crude oil) toxicity for Rockfish

Samples	Concentration (ppm)	No. of Survival			
		0(hr)	24(hr)	48(hr)	72(hr)
No.8+Bunker A (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	9	8	8
	150	10	5	3	3
	200	10	2	2	0
No.8+Bunker B (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	8	8	8
	150	10	5	5	4
	200	10	1	0	0
No.8+Bunker C (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	7	7	7
	150	10	8	8	8
	200	10	7	7	6

Table A-22. Mixed oil (No. 9 + Crude oil) toxicity for Rockfish

Samples	Concentration (ppm)	No. of Survival			
		0(hr)	24(hr)	48(hr)	72(hr)
No.9+Bunker A (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	8	8	8
	150	10	5	2	2
	200	10	1	0	0
No.9+Bunker B (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	7	7	6
	150	10	5	1	1
	200	10	0	0	0
No.9+Bunker C (1 : 5)	0	10	10	10	9
	100	10	9	9	9
	150	10	8	8	7
	200	10	8	8	8

Table A-23. Mixed oil (No. 11 + Crude oil) toxicity for Rockfish

Samples	Concentration (ppm)	No. of Survival			
		0(hr)	24(hr)	48(hr)	72(hr)
No.11+Bunker A (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	8	7	7
	150	10	5	3	3
	200	10	2	2	0
No.11+Bunker B (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	8	8	7
	150	10	5	3	3
	200	10	1	0	0
No.11+Bunker C (1 : 5)	0	10	10	10	9
	100	10	9	9	8
	150	10	9	9	9
	200	10	8	8	8

Table A-24. Mixed oil (No. 12 + Crude oil) toxicity for Rockfish

Samples	Concentration (ppm)	No. of Survival			
		0(hr)	24(hr)	48(hr)	72(hr)
No.12+Bunker A (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	7	7	7
	150	10	5	1	0
	200	10	2	1	1
No.12+Bunker B (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	8	7	7
	150	10	5	0	0
	200	10	1	0	0
No.12+Bunker C (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	8	8	8
	150	10	9	8	8
	200	10	8	8	7