

## 혼합 용매계 저독성 농축형 유분산제의 제조와 광유에 대한 분산효율 특성

염규설 · 강두환\* · 김원기\*\*

한국기기유화 시험 연구원  
\*단국대학교 고분자 공학과  
\*\*충주산업대학교 고분자 공학과

### Preparation and Properties of Mixed Solvent Type Low Toxic Concentrated Oil Dispersant on Oil

Yeom, Kuy-Seol · Kang, Doo-Whan\* · Kim, Won-Ki\*\*

*Korea Machinery Meter & Petrochemical Testing & Research Institute.*  
\*Dept. of Polymer Sci. & Engineering, College of Engineering, DanKook Univ  
\*\*Dept. of Polymer Engineering, College of Engineering, Chung Ju National Univ.

(Received Oct., 30, 1997)

#### ABSTRACT

Low toxic concentrated oil dispersant using n-Paraffin and Di(ethylene glycol)mono butylether mixed solvent was prepared, and tested by oil dispersant performance test method, and oil dispersant efficiency was measured using vertical shaking method to 3 kinds of Crude oil, Bunker oil and W/O emulsions with different physical properties by applying the prepared dispersant.

Although toxicity test was performed with Flat fish and Rock fish by applying the mixed oils emulsified using prepared oil dispersant, couldn't find the toxicity to them.

Concentrated oil dispersant prepared has a good dispersion efficiency of 97.2% after 0.5min settling time and 28.3% after 10min settling time to Bunker B oil with 10% water solution. Especially, the concentrated oil dispersant showing the low toxicity to *Oryzias Latipes*(24hr, TLm) was 54,000 ppm and to Brine Shrimp *Artemia*(24hr, TLm) was 51,000ppm, and also, it was completely biodegradated to 99.1% after 7~8days.

#### I. 서 론

1970년대 이후로 해양에서의 유류오염 사고가 증가함에 따라 해양생태계의 파괴는 날로 심화되었으나 해양 환경을 보전하고자 하는 전 세계적인 노력이 경주됨에 따라 해양에 유입되는 유류의 양이 감

소되는 추세에 있으며 유출유의 방제방법에도 많은 진보가 있었다<sup>1)</sup>. 그러나 우리나라에서의 유조선에 의한 기름유출 사고는 1987년 제1보운호, 1988년 경신호, 1990년 코리아호프호, 1993년 제5금동호, 1995년 씨프린스호, 1996년 타이레소스호 등에 이르기까지 매년 증가추세에 있으며 이로 인한 해양 생태계의 파괴 및 수산자원의 고갈로 인한 어민들의 피해

가 심각하다. 해양에 유출된 기름의 방제방법은 크게 3가지로 나눌 수 있는데 유회수선 및 유회수장치를 이용하여 유출유를 제거하는 기계적 회수방법과 유흡착재 등의 기름이 잘 흡착되는 물질을 유출유 표면에 접촉시켜 흡착제거하는 물리적 방법 및 유분산제를 이용한 화학적 분산방법이 있다. 이러한 방제방법 중에서 광범위한 지역의 유출사고나 유막이 넓게 퍼져있는 경우 및 기상이 다소 나쁠 경우의 방제에 있어서 효율성이 가장 높은 것은 유분산제를 이용한 방제로 이들 유분산제의 유분산 매커니즘은 유출유와 접촉하여 기름을 미립자화 하고 유화 분산시켜 해수중으로 확산시키므로써 석유분해 박테리아에 의한 미생물 분해, 일조에 의한 증발·산화작용 등의 자연정화 작용을 촉진시켜 유출유를 제거하는 역할을 하는 것으로 이에 대하여는 많은 연구가 있어왔다<sup>2~8)</sup>. 그러나 해상에 유출된 기름들은 수시간만에 파도 등의 매우 큰 자연적인 교반에너지에 의하여 W/O에멀전이라고 하는 점성과 수분이 매우 증가된 chocolate mouss를 형성하기 때문에 일반적인 유분산제로 유화 분산되지 않는 문제점이 있다. 따라서 분산효율이 우수한 농축형 유분산제의 제조에 관심이 고조되었으며 현재 세계적으로 제품이 몇몇 개발되어 있으나 그 성능 및 제조방법은 개선해야 할 점이 많다<sup>9)</sup>.

유분산제의 성능평가는 1세대라 할 수 있는 1960년대 초에는 사용상의 안정성 및 분산의 효율성 측면에서만 연구되어졌고, 1970년대 이후로는 다양한 표준지표 생물을 통한 유분산제 자체 독성시험에 주안점을 두었으며, 1980년대 이후로는 유분산제 단독 및 다양한 유종과 유분산제가 혼합된 경우의 독성시험 연구가 활발히 진행되어 왔으나<sup>10~20)</sup>, 그 연구결과가 미미하므로 본 연구에서는 고점성유 및 W/O에멀전의 유화분산에도 효과가 우수한 농축형 유분산제를 제조하였고 그 성능을 평가하고자 해양경찰청고시 제1996-13호('96. 10. 22)에 의한 성능시험을 하였으며, 다양한 유종에 대한 분산효율을 평가하고자 3종류의 원유 및 중유에 대한 분산효율 시험을 하였고, 양식어장 근처에서 방제작업의 경우 유화분산된 혼합유가 양식어류에 미치는 영향을 평가하고자 생물독성 실험을 하였으며 기름의 풍화산물인 W/O에멀전에 대한 분산효율 실험을 하였다.

## II. 실험

### 1. 시 약

POE(20) Sorbitan mono Oleate와 Sorbitan mono Oleate는 동남합성공업(주)의 제품을 사용하였으며 POE(9) mono Oleate는 한국포리올(주)의 제품을, n-Paraffin은 현대정유(주)의 제품을 사용하였다. Di(ethylene glycol) mono butylether는 Aldrich사의 제품을, 사염화탄소, 이소프로필알콜, 염화칼슘, 무수황산 나트륨은 일본 Junsei Chemical사의 특급시약을 그대로 사용하였다.

### 2. 농축형 유분산제의 성능시험

제조한 농축형 유분산제의 성능을 평가하고자 해양오염 방지 자재·약제의 성능시험기준(해양경찰청고시 제1996-13호)에 따라 다음과 같은 시험을 하였다.

#### 1) 인화점

KS M 2010에 의하여 클리블랜드 오픈컵방법으로 시험하였다.

#### 2) 동점도

KS M 2014에 의하여 30℃에서 시험하였다.

#### 3) 유동점

KS M 2016에 의하여 시험하였다.

#### 4) 색

KS M 2106에 의하여 ASTM색도법으로 시험하였다.

#### 5) 밀도

KS M 2002에 의하여 시험하였다.

#### 6) 생분해도

KS M 2714에 의하여 비이온 계면활성제를 정량하고 활성오닐을 분해 생물원으로 하여 생분해도를 시험하였다.

#### 7) 분산효율

KS M 2800에 의하여 분산 실험장치는 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. 분액시

시험관에 KS M 2009에 규정하는 인공해수 50mL 및 유분산제 혼합유 2mL를 각각 정확하게 가하고 진탕기로 수직방향으로 5분간 매분 300왕복, 진폭 40mm로 진탕 후 각각 0.5분, 10분 동안 정치하였다. 정치 후 분액시험관의 하부에서 에멀전된 기름을 약 30 mL 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 5 mL를 가하여 맑게 해준 다음 또다시 사염화탄소를 가하여 전량이 50mL로 되게 하였다.

여기에 UV를 조사시키고 파장 650nm에서의 흡광도를 측정하였으며 시험에 사용한 원유로 미리 작성한 검량선에 의하여 추출액 25mL 중의 유분량을 구하고 다음식에 의하여 분산효율을 측정하였다.

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

#### 8) 생물에 대한 영향 시험

Skeletonema Costatum, Oryzias Latipes, Brine Shrimp Artemia를 공시 생물로 하여 독성시험을 하였다.

#### 3. 원유 및 중유의 물성

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.

#### 4. 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.

#### 5. W/O에멀전화된 기름의 분산효율

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 광구시약병에 해수 500mL 및 기름 100mL를 각각 정확하게 넣고 수평진탕기로 횡방향으로 60분간 매분 105왕복, 진폭 40mm로 진탕시켜 에멀전 시료를 제조하였다.

#### 6. 혼합유의 생물에 대한 영향

용량 30L의 사각형 유리재질의 투명한 실험용 수조에 모래 및 활성탄으로 정제시킨 자연해수를 채워 22±2℃로 항온시킨 뒤 폭기시키면서 실험용 어류를 넣고 충분히 안정화시킨 다음 혼합유를 주입하였다. 혼합유는 유분산제와 기름시료들을 일정하게(유분산제 1:기름 5) 혼합하여 제조하였으며 각 수조에서 해수 일정량을 채수하여 농도별로 O/W에멀전을 제조한 뒤 수조에 주입하였다.

실험용 어류로는 양식어종인 넙치와 우럭의 치어를 사용하였으며 24, 48, 72시간의 반수치사 농도(TLM : median tolerance limit)를 측정하였다.

#### 7. 농축형 유분산제의 제조

교반기, 시료 유입구 및 온도계가 장착된 500mL 3구 플라스크에 n-Paraffin을 360mL 넣고 50℃에서 20분간 교반시킨 뒤 POE(20) Sorbitan mono Oleate 100mL와 Sorbitan mono Oleate 100mL, POE(9) mono Oleate 140mL를 넣고 완전혼합되도록 30분간 50℃로 교반하였다. 균질화된 용액에 Di(ethylene glycol) mono butylether 200mL와 물 100mL를 적가하고 완전 혼합되도록 60분간 교반한 뒤 30분간 숙성시키고 상온으로 냉각시킨 후 옅은 노란색 액상 반응물을 얻었다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 농축형 유분산제의 성능시험

농축형 유분산제는 n-Paraffin 및 에테르계 용매를 사용하여 제조한 것으로 친유성과 친수성의 특성을 모두 갖도록 조절되었으며 이의 성능시험 결과를 Table 1에 나타내었다. 표에서 보면 인화점이 높아 자연발화의 위험이 없으며 동점도가 낮아 스프레이 분사장치에도 적합하고 생분해도는 99.1%로 매우

높다. 분산효율도 30초 정치후의 값이 97.2%, 10분 정치후의 값이 28.3%로 성능시험 기준인 60%, 20%를 각각 상회하고 있으며 생물에 대한 독성시험에 있어서도 매우 낮은 독성을 나타내어 성능이 매우

Table 1. Properties of concentrated oil dispersant

Items	Results	
Flash point(°C, C. O. C)	120	
Kinematic viscosity(10% water solution, 30°C, cSt)	1.53	
Pour point(10% water solution, °C)	-0.5	
Color(ASTM)	1.0	
Density(15°C, g/cm <sup>3</sup> )	0.9596	
Biodegradability(%)	99.1	
Toxicity	Skeletonema costatum(100ppm)	Pass
	Oryzias latipes (ppm, 24hr, TLm)	54,000
	Brine shrimp Artemia(ppm, 24hr, TLm)	51,000
Dispersion efficiency(10% water solution,%)	Apperance	Pass
	0.5min.	97.2
	10min.	28.3

우수함을 알 수 있다. 일반적으로 주방용 식기세척제 및 외국 유명회사의 농축형 유분산제인 Coexit제품의 독성시험 결과는 Oryzias Latipes(24hr, TLm)와 Brine Shrimp Artemia(24hr, TLm)에 대해서는 100ppm 이하이며 Coexit제품의 분산효율은 30초 정치후의 값이 95.3%, 10분 정치후의 값이 17.8%이다.

## 2. 원유 및 증유의 물성

해상에서 기름이 유출되면 증발, 광산화, 교반 등의 풍화작용에 의하여 점성이 크게 증가하고 고점질화 되는 등의 물리적 경시변화를 겪게 되는데 이러한 여러 요소들은 방제대책에 다양성을 가져온다. 즉, 해상에 유출된 기름의 유화되게 하는 인자와 주어진 환경조건하에서 기름의 거동을 예측할 수 있는 시스템이 필요하고 이에 따른 능동적인 방제작업이 뒷받침 되어야 하는 것이다. 따라서, 유출된 유종의 물성 및 조성을 분석하고 이들의 풍화에 따른 올바른 방제대책을 세우는 것이 필요하다.

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, 3에 나타내었다. Table 2에서 보면 Arabia light 원유는 유동점이 -30°C로 매우 낮고

Table 2. Physical properties of crude oils

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

Table 3. Physical properties of fuel oils

Items	Flash point (°C, P.M.)	Kinematic viscosity (40°C, cSt)	Pour point (°C)	Sulfur content (%)	Carbon residue (%)	Specific gravity (15/4°C)
Bunker A	70	14.87	-7.3	0.2	2	0.8837
Bunker B	116	25.51	-2.5	2.2	5	0.9089
Bunker C	118	220.85	-	1.0	-	0.9782

비중(15/4℃)은 0.8403이었으며, Arabia medium 원유는 중질유이고 Iran heavy 원유는 고밀도, 고점도의 heavy oil이다. Table 3에서 보면 A중유는 인화점이 70℃로 매우 낮으며 비중(15/4℃)이 0.8837인 경질중유이나 C중유는 동점도(40℃, cSt)가 220.85, 비중(15/4℃)이 0.9782이며 유동점이 상온에서 나타나는 전형적인 고점질유이다.

3. 원유 및 중유에 대한 분산효율

다양한 유종에 대한 농축형 유분산제의 분산효율을 평가하고자 Arabia light, Arabia medium, Iran heavy 및 Bunker A, Bunker B, Bunker C시료에 대한 실험을 하였으며 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 경질 원유인 Arabia light에 대한 분산효율이 0.5분 정치후에 있어서 50.8%, 10분 정치후에 있어서 0.2%로 경질 원유에는 분산효율이 낮게 나타났는데 이는 경질 원유 입자가 일단 유화분산된 뒤에도 강한 부력으로 인하여 수중에 계속 분산되지 못하고 재부상하여 유적들의 재결합이 일어나는 것으로 사려된다. 중질 원유인 Arabia medium이나 Iran heavy에 대하여 0.5분 정치후의 값이 91% 이상, 10분 정치후의 값이 17% 이상으로 비교적 높았다. 중유들에 대한 시험결과를 보면 경질중유인 Bunker A에 대하여 0.5분 정치후의 분산효율값이 98.6%, 10분 정치후의 분산효율값이 33.2%로 다른 중유들에 비하여 높은 값을 나타내었는데 이는 A중유의 점도가 비교적 낮아 유분산제의 침투가 용이하고 계면활성제들의 친유·친수균형이 A중유의 분산에 가장 적합한 것으로 사려된다. 매우 점도가 높은 C중유에 있어서도 0.5분 정치후의 분산효율이 89.9%, 10분 정치후의 분산효율이 15.7%로 비교적 높

은 수치를 나타내고 있어 고점질유의 방제작업에도 효과가 높을 것으로 보인다.

4. W/O에멀전화된 기름의 분산효율

해상에 유출된 기름은 해수와의 교반작용에 의하여 W/O에멀전을 형성하는데 이는 보통 80% 이상의 물을 함유하는 고점질액체로 물의 입자들이 수  $\mu$ m크기로 분산되어 기름내에 밀착되어 있으며 파도나 여러가지 에너지에 의하여 그 상이 계속하여 변화한다. 이러한 W/O에멀전에 대한 농축형 유분산제의 분산효율을 평가하고자 실험적인 조건으로 기름들을 에멀전화시켰다. Arabia medium과 Iran heavy 원유는 W/O에멀전화된 뒤 그 부피가 약 2.5배로 증가하였고 Bunker A, Bunker B, Bunker C는 부피가 약 2.7배로 증가하였다. 분산효율 시험은 W/O에멀전화시킨 직후 바로 시료를 채취하여 실험을 하였으며 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 표에서 보면 점성이 중유에 가까운 Iran heavy 원유의 분산효율이 Arabia medium 원유보다 다소 높았으며 Iran heavy 원유의 경우 0.5분 정치후의 값이 92.5%, 10분 정치후의 값이 15.8%로 분산효율이 비교적 높아 농축형 유분산제들의 분산효율이 우수함을 알 수 있었다. W/O에멀전화된 중유에 대한 농축형 유분산제들의 분산효율을 보면 A중유에 대한 분산효율이 가장 높았고 C중유에 대한 분산효율값도 0.5분 정치후가 87.8%, 10분 정치후의 값이 14.0%로 비교적 분산효율이 높아 매우 점성이 높은 고점질유에도 분산효과가 있었다.

5. 혼합유의 생물에 대한 영향

농축형 유분산제 자체의 독성시험 결과는 Table 1에서 알 수 있듯이 매우 낮은 독성을 나타내어 생물

Table 4. Dispersion efficiency of concentrated oil dispersant for oils

Oils	Item	Dispersion efficiency(%)		
		Appearance	0.5min	10min
Arabia light	Pass		50.8	0.2
Arabia medium	Pass		91.7	17.6
Iran heavy	Pass		97.7	20.1
Bunker A	Pass		98.6	33.2
Bunker B	Pass		97.2	28.3
Bunker C	Pass		89.9	15.7

Table 5. Dispersion efficiency of concentrated oil dispersant for W/O emulsified oils

Oils	Item	Dispersion efficiency(%)		
		Appearance	0.5min	10min
Arabia medium	Pass		89.8	13.3
Iran heavy	Pass		92.5	15.8
Bunker A	Pass		97.7	30.1
Bunker B	Pass		96.1	26.4
Bunker C	Pass		87.8	14.0

에 대한 영향이 거의 없는 것으로 나타났다. 그러나, 유분산제가 유출유와 혼합되어 해수 중에 분산된 에멀전에 대한 독성은 다소 높을 수가 있는데 이는 유분산제가 기름자체의 독성물질을 없앨 수는 없으며 단지 많은 양의 해수 중으로 기름의 입자들을 미세하게 분산시키는 역할의 매개체이기 때문이다. 따라서 분산된 기름입자의 농도가 높은 곳에서는 일시적으로 분산되기 전의 기름과 같은 독성을 갖게 되는데 이들 혼합유에 대한 연구는 조류 및 어류, 식물 등에 대한 다양한 연구가 발표되어 있으며<sup>21-23)</sup>, 본 연구에 있어서는 양식어종인 넙치와 우럭을 대상어종으로 하였다.

독성평가는 반수치사 농도(TLm)로 판정하였으며 시험결과의 균일성, 재현성, 유효성 등을 확보하고자 공시어를 체장이 7.5cm 이하의 건강하고 비슷한 크기의 어류를 준비하였고 자연해수를 사용하므로 공시어의 생물적 요인 및 희석수의 이화학적 요인에 의한 편차를 줄이고자 하였다. 시험시에는 1주 이상 순응 수조에서 희석수와 동일한 자연해수

및 수온하에서 사육하였으며 순응기간 중에는 하루에 한 번 먹이를 주었고 시험 이틀 전부터는 먹이를 주지 않았다. 희석수는 폭기를 충분히 하여 용존 산소 농도가 5mg/L 이상이 유지되도록 하였다.

#### 1) 넙치에 대한 혼합유의 영향

넙치는 저서성 어류로서 일명 광어라고도 하는데 현재 육상수조 및 해상의 가두리 양식장에서 대규모로 사육되는 어종이다. 본 실험에 사용된 시료는 육상수조 양식장에서 구입하였으며 평균 체장 5.2cm, 평균 중량 25.0g이었다. 30L 유리제 사각형 수조에 여과된 자연해수 20L를 채운뒤 22±2℃로 항온시키고 폭기시키면서 건강한 치어 10마리씩을 넣었다. 수조에서 해수 일정량을 채수하여 각 농도별 혼합유를 넣고 균질하게 교반한 뒤 수조에 주입하였으며 24, 48, 72시간의 폐사를 관찰하였다. 원유와 유분산제가 혼합된 혼합유에 대한 독성시험 결과를 나타낸 Table 6을 보면 경질 원유인 Arabia light 혼합유인 경우는 반수치사 농도가 나타나지 않았고 Arabia medium 혼합유와 Iran heavy 혼합유인 경우는

Table 6. Mixed crude oil toxicity for flatfish

Samples	Concentration (ppm)	No. of survival			
		0(hr)	24(hr)	48(hr)	72(hr)
Concentrated oil dispersant + 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
Concentrated oil dispersant + 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
Concentrated oil dispersant + 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	

4000ppm이었다. 이는 Arabia light 혼합유인 경우 수조에 주입한 초기에는 유화분산되나 높은 부력으로 인하여 재부상하고 수분만에 휘발되어 수중에 방향족 탄화수소같은 독성물질이 존재하지 않기 때문에 넙치에 대한 영향이 그다지 크지 않은 것으로 사려된다. Arabia medium과 Iran heavy 혼합유인 경우는 농축형 유분산제의 강한 유화분산작용으로 수중에 지속적으로 머물게 되어 넙치를 폐사시키는 것으로 나타났으나 반수치사 농도가 4000ppm으로 비교적 혼합유의 영향이 낮은 것으로 나타났는데 이는 아가미가 작은 넙치의 경우 기름이 아가미에 흡착되어 영향을 주는 정도가 낮은 것으로 사려된다. 또한 48시간 이후에는 이들 혼합유도 재부상하여 수중에 존재하는 정도가 미미하였고 폐사 정도는 24시간 때의 폐사수와 거의 유사하였다. 중유와 유분산제가 혼합된 혼합유에 대한 독성시험 결과를 나타낸

Table 7을 보면 A중유 혼합유와 B중유 혼합유인 경우는 반수치사 농도가 4000ppm이었고 C중유 혼합유인 경우는 반수치사 농도가 나타나지 않았다. 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 반수치사 농도가 나타나지 않은 것으로 사려된다. 48시간 이후에는 혼합유들이 재부상하여 넙치의 폐사수는 거의 일정하였다.

2) 우럭에 대한 혼합유의 영향

우럭은 정착성 어류로 해상가두리 양식장에서 대규모 사육되는 어종 중의 하나이다. 유류오염 사고시에 가장 큰 피해를 당하는 어종 중의 하나로 본 실험에 사용된 시료는 해상 가두리에서 양성 중인

Table 7. Mixed fuel oil toxicity for flatfish

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

것을 구입하였으며 평균체장 11cm, 평균중량 31g이었다. 넙치의 시험방법과같이 30L유리제 사각형 수조에 여과된 자연해수 20L를 채운 뒤  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 항온시키고 폭기시키면서 건강한 치어 10마리씩을 넣었다. 수조에서 해수 일정량을 채수하여 각 농도별 혼합유를 넣고 균질하게 교반시킨 용액을 수조에 주입하였으며 24, 48, 72시간의 폐사를 관찰하였다. 원유와 유분산제가 혼합된 혼합유에 대한 독성시험 결

과를 나타낸 Table 8을 보면 Arabia light 혼합유인 경우 반수치사 농도가 나타나지 않았으며 Arabia medium, Iran heavy 혼합유인 경우는 반수치사 농도가 150ppm이었다. 이는 넙치에 대한 독성시험 결과와 비교하여 볼 때 매우 낮은 수치인데 우력과 같이 아가미가 큰 어류인 경우는 유화분산된 유적들이 아가미에 흡착되어 독성을 퍼뜨리고 질식사시켜서 어류를 폐사시키는 것으로 사려된다. 따라서 우력 해

Table 8. Mixed crude oil toxicity for rockfish

Samples	Concentration (ppm)	No. of survival			
		0(hr)	24(hr)	48(hr)	72(hr)
Concentrated oil dispersant + Arabia light (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	10	9
	150	10	10	10	10
	200	10	8	8	8
Concentrated oil dispersant + Arabia medium (1 : 5)	0	10	10	10	10
	100	10	10	9	9
	150	10	5	5	5
	200	10	0	0	0
Concentrated oil dispersant + 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 9. Mixed fuel oil toxicity for rockfish

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

상 가두리양식장의 인근에서 유출유에 대한 방제작업시에는 유분산제를 사용하여 방제작업을 하는 것에 더욱 세밀한 주의가 필요하다. Arabia light 혼합유는 유화분산된지 수분만에 재부상하고 휘발되어 우려에 대한 영향이 크지 않았으나 Arabia medium, Iran heavy 혼합유는 지속적으로 수중에 유화분산되어 우려를 폐사시켰고 48시간 이후에는 수표면으로 재부상하여 큰 영향이 없었다.

중유와 유분산제가 혼합된 혼합유에 대한 독성시험 결과를 나타낸 Table 9를 보면 A중유 혼합유와 B중유 혼합유인 경우 반수치사 농도는 150ppm이었으나 C중유 혼합유인 경우는 반수치사 농도가 나타나지 않았다. 이는 넘치의 시험경우와 마찬가지로 A중유, B중유는 농축형 유분산제에 의하여 지속적으로 유화분산되어 수중에 독성을 퍼뜨리지만 C중유인 경우는 높은 점성으로 인하여 수분만에 수표면으로 재부상하였고 우려에 대한 영향이 미미하였다. 48시간 이후의 우려 폐사 수도 혼합유가 재부상하여 거의 일정하였다.

#### IV. 결 론

혼합용매계 농축형 유분산제를 제조하였고 성능을 평가하고자 해양경찰청고시 제1996-13호에 의한 성능시험을 실시하였으며 3종류의 원유 및 중유에 대한 분산효율 실험을 하였다. 다양한 해상조건하에서 해양에 유출된 유류로부터 생성된 점성 및 수분이 매우 증가되는 W/O에멀전에 대한 농축형 유분산제의 분산효율을 실험하였고 농축형 유분산제에 의하여 유화분산된 혼합유가 해양 양식어류에 미치는 영향을 연구한 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 제조한 농축형 유분산제는 해양 경찰청고시 제 1996-13호에 의한 성능시험 기준에 합격인 제품으로 생분해도가 99.1%, 분산효율이 B중유에 대하여 0.5분 정치후의 값이 97.2%, 10분 정치후의 값이 28.3%로 매우 우수하며 독성 또한 매우 낮았다.

2. Arabia light, Arabia medium, Iran heavy 원유들 및 A중유, B중유, C중유에 대한 분산효율 시험결과 Arabia medium, Iran heavy 원유에 대하여는 30초 정치후의 분산효율이 91.7% 이상, 10분 정치후의 값이 17.6% 이상이었으며 중유들에 대하

여는 30초 정치후의 값이 89.9% 이상, 10분 정치후의 값이 15.7% 이상이었으며, Arabia medium, Iran heavy, A중유, B중유, C중유로 W/O에멀전을 제조하고 이들에 대한 분산효율을 실험한 결과 30초 정치후의 값이 87.8% 이상, 10분 정치후의 값이 13.3% 이상이었다.

3. 농축형 유분산제에 의하여 분산된 원유들이 넘치 및 우려에 미치는 영향을 시험한 결과 넘치에 대하여 Arabia light 혼합유는 반수치사 농도가 나타나지 않았고 Arabia medium 혼합유, Iran heavy 혼합유의 반수치사 농도는 4000ppm이었으며 우려에 대하여도 Arabia light 혼합유는 반수치사 농도가 나타나지 않았고 Arabia medium 혼합유, Iran heavy 혼합유인 경우 150ppm이었다.

4. 농축형 유분산제에 의하여 분산된 중유들이 넘치 및 우려에 미치는 영향을 시험한 결과 넘치에 대하여 A중유 혼합유, B중유 혼합유의 반수치사 농도는 4000ppm이었으나 C중유 혼합유는 나타나지 않았고 우려에 대하여도 A중유 혼합유, B중유 혼합유의 반수치사 농도는 150ppm이었으나 C중유 혼합유는 나타나지 않았다.

#### 문 헌

1. Daling, S. and Lichtenthaler, G. : Oil & Chemical Pollution, 3, 19(1986).
2. Kaufmann, S. : ASTM STP659, 89(1978).
3. Clayton, J. R. and Farmer, G. H. : ASTM STP 1018, 4(1989).
4. Brown, H. M. and Goodman, R. H. : ASTM STP 1018, 31(1989).
5. Lasday, A. H. : ASTM STP 1018, 41(1989).
6. EL Samra, M. I. and Abdallah, A. M. and Said, T. O. : J. Environ. Sci. (Mansoura, Egypt), 9; 105(1995).
7. Trevor R. Burrridge and Mary-Anne Shir: Mar. Pollut. Bull., 31(4-12), 446(1995).
8. Middaugh, D. P. and Whiting, D. D. : Arch. Environ. Contam. Toxicol., 29(4), 535 (1995).
9. Hellmann, H. and Marcinowski, H. :

- Thompson, P. A. and Dovey, H. M. : Chem Xiaolin, Mar. Environ. Res., 18(2), 93 (1986).
- "Experiments on Combatting Accidental Release of Oil", U. N. Food and Agriculture Organization Technical Conference on Marine Pollution, Rome, Dec., 1970.
10. Norton, M. G. and Franklin, F. L. and Blackman, R. A. A. : ASTM STP 659, 18 (1978).
  11. Mustafa Unsal, : Toxicol. Environ. Chem., 31-32, 451(1991).
  12. Eric Vindimian, Bernard Vollat, Jeanne Garric, : Bull. Environ. Contam. Toxicol., 48(2), 209(1992).
  13. Grzegorz Bazylak, Joanna Maslowska, : Int. J. Environ. Anal. Chem., 43(1), 1(1991).
  14. Alade Akintonwa and Anyachukwu G. Ebere, : Bull. Environ. Contam. Toxicol., 45(5), 729(1990).
  15. Bjorn Munro Jenssen, : Environ. Res., 48(1), 49(1989).
  16. Verriopoulos, G. and Milliou, E. and Moraitou-Apostolopoulou, M. : Arch. Hydrobiol., 112(3), 475(1988).
  17. Marowitch, J. and Dale, M. R. T. : J. Hoddinott, Environ. Pollut., 51(1), 75 (1988).
  18. Wardrop, J. A. and Butler, A. J. and Johnson, J. E. : Mar. Biol. (Berlin), 96(1), 151(1987).
  19. Stromgren, T. : Mar. Environ. Res., 21(4), 239(1987).
  20. Verriopoulos, G. and Moraitou-Apostolopoulou, M. and Milliou, E. : Bull. Environ. Contam. Toxicol., 38(3), 483(1987).
  21. Anita Thorhaug, Jeffrey Marcus, Fitzgerald Booker, : Mar. Pollut. Bull., 17(8), 357 (1986).
  22. Moraitou-Apostolopoulou, M. and Verriopoulos, G. and Karakassis, I. : Mar. Pollut. Bull., 17(2), 72(1986).
  23. Harrison, P. J. and Cochlan, W. P. and Acreman, J. C. and Parsons, T. R. and