

유처리제 방제 효용성 및 안전성 비교 연구

진영민 · 이준혁 · 조영혁 · 이순홍[†]

안양대학교 환경·에너지공학과

(2015. 10. 23. 접수 / 2015. 11. 10. 수정 / 2015. 11. 12. 채택)

A Study on the Effectiveness and Safety Comparison of Dispersants

Young-Min Jin · Joon-Hyuk Lee · Young-Hyuk Jo · Soon-Hong Lee[†]

Department of Environmental and Energy Engineering, Anyang University

(Received October 23, 2015 / Revised November 10, 2015 / Accepted November 12, 2015)

Abstract : Using dispersants is known to be an effective solution to accelerate the natural dispersion and being an appropriate oil spill response strategy. By breaking up large oil chunks into small droplets, dispersants are generally intended to help reducing further oil exposures and slicks. Collecting property data of circulating crude oil in South Korea and understanding the interaction between crude oils and dispersions need to be preceded for the effective dispersant use. This paper provides an property analysis of three selected oils which have the same composition of spilt oils from the *Herbei Spirit* Incident and conducts an emulsification and toxicity experiment with selected domestic and foreign dispersants. Results will present a direction of future domestic dispersants' development which aimed at eco-friendly and safety.

Key Words : herbei spirit incident, oil spillage management, dispersants, emulsification, toxicity evaluation

1. 서론

해마다 전 세계적으로 기름유출에 의한 크고 작은 해양오염의 빈번한 발생으로 유출유의 효과적이고 환경친화적인 방제법에 대한 관심이 상존하고 있다. 수년 전 태안 해상에서 허베이스피리트호(Hebei Spirit, 이하 HS호라 칭함) 사고로 유출된 원유가 에멀전(emulsion)을 형성하여 충청남도 및 전라남북도 해안과 도서지역에 광범위하게 표착되어, 수년 후 까지도 태안 만에서 잔류 유출유가 발견되고 있다¹⁾. 이처럼 해상 유출유는 환경 변화 및 풍화 등에 따라 물리·화학적 성상의 변화로 유류의 회수 및 유처리제 살포 등의 방제기법 활용 시기 결정에 큰 영향을 미치게 된다²⁾. 특히, 안정하게 에멀전화(emulsification)된 유류 역시 수년에 걸쳐 광범위한 유출권역 내·외에 잔류하므로 해상은 물론 해안 방제에 추가적인 비용과 시간이 발생하고 있다.

유류오염 사고시, 우선적으로 요구되는 것은 유출유에 대한 물성자료이다³⁾. 유출유의 물성자료와 국내·

외 실적용 유처리제의 성상분석 및 성능평가를 바탕으로 유처리제 선정 및 사용 여부를 판단할 수 있기 때문이다.

유처리제의 작용원리는 분산과 에멀전 형성이라는 두 메커니즘의 결합으로 설명될 수 있다⁴⁾. 파도에 의해 해상에서 부유하고 있는 사고유의 유막이 깨지며 기름방울을 형성시킨다. 분산된 기름방울은 수층하에 머물다가 수표층으로 부유하면서 새로운 유막을 형성하게 된다. 유막을 형성하지 못한 물방울이 기름과 재결합하여 형성한 에멀전은 원래 기름보다 높은 점도와 부피를 가져 자연분산이 더욱 어려워진다. 유처리제는 조성내의 계면활성제가 기름과 물이 접촉하는 계면의 성질을 변화시켜 에멀전 형성을 방해하는 기능을 갖고 있다.

유처리제를 이용한 화학적 방제보다 물리적 흡착제 거법도 있으나⁵⁾ 유처리제가 해양에 미치는 2차오염 우려에도 불구하고, 방제효과가 훨씬 크고 대안이 없어 유처리제는 더욱 보편화될 전망이다⁶⁾. 화학적 유처리제법의 방제 예를 Table 1에 정리하였다.

[†] Corresponding Author : Soon-Hong Lee, Tel : +82-31-467-0965, E-mail : leesh@anyang.ac.kr

Department of Environmental and Energy Engineering, Anyang University, 22 Samdeok-ro, 37 Beon-gil, Manan-gu, Anyang, Gyeonggi-do 14028, Korea

Table 1. Analysis on application cases of using dispersants⁷⁾

Occurrence area	Occurrence year	Type of spilled oil	Volume (bbl)	Application results
Bantry Bay, Ireland	1979	Saudi arabian (sweet crude)	15,000	BP 1100 WD were applied from planes cleaned up more than 7,000 barrels in twelve days
Sivand, United Kingdom	1983	Nigerian light (sour crude)	43,980	BP 1100 WD had decentered approximately 12,000 barrels of spilled oil
Rosebay, United Kingdom	1990	Iranian light (sweet crude)	7,800	More than 5,850 barrels of spilled oth natural and chemical dispersion
Wales, United Kingdom	1996	Iranian light (sour crude)	500,000	Approximately 3,000 barrels of seven ADDS pack-installed DC-3 dispersants were sprayed which decentered 165,000 barrels of spilled oil
Texas, United States	1999	IFO 180 (sour crude)	100	2,660L of Corexit 9500 were applied and observes marked reduction in heavy concentration of oil
Taan, South Korea	2007	Iranian / Kuwait UAE (sour crude)	79,000	The cleanup involved 30 airplanes and 327 vessels. More than 30,000 barrels of crude oil spilled had been collected

※ In general, sweet crude oil refers to petroleum with less than 0.42wt% sulfur, and sour crude oil refers to petroleum containing higher levels of sulfur with 0.42wt%.

본 연구에서는 태안 해상에서 발생한 HS호 유출유와 동일 조성의 3종 원유에 대해 국내 유처리제 4종의 효율성과 생태환경 영향성을 비교·평가하여 국내 유처리제 1종을 선정하고 국외 최다 실적용된 유처리제와 비교분석하여 국내 유처리제의 개발방향을 제안하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서 국내 적용 시 가장 효율적인 유처리제

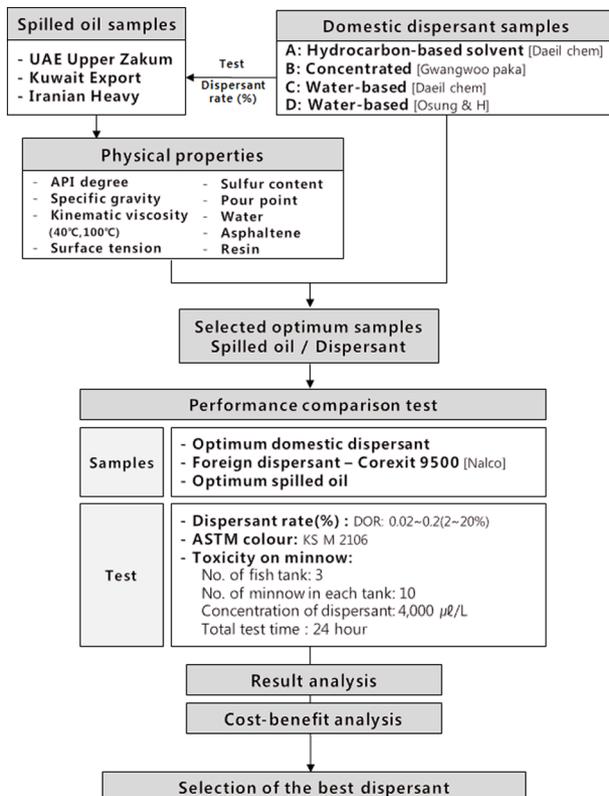


Fig. 1. Flow diagram of test and analysis procedure for selection of the best dispersant.

의 선정을 위한 실험 및 분석 절차를 아래 Fig. 1에 종합하여 나타내었다.

2.1. 대상 선정

2.1.1 유출유 분석

우리나라는 2014년 기준, 세계 5위의 석유소비국이자 국제유류오염보상기금 분담금 4위국이다⁸⁾. HS호 사고가 발생했던 2007년과 그 다음 해인 2008년도 통계를 보면 30개 원유산지에서 원류를 수입하였으며 이는 중동, 동남아시아, 중남미, 아프리카, 러시아, 중국, 호주 등 다양한 지역들을 포괄하고 있다. 원유 도입량으로 비교하면 주로 중동에서 80 %이상 수입되고 있으며, 사우디아라비아, 아랍에미레이트(UAE), 쿠웨이트, 이란, 카타르, 오만 등의 순으로 도입되고 있었다.

이러한 원유도입경향은 HS호 유출사고로 인해 3종의 원유(UAE Upper Zakum, Kuwait Export & Iranian Heavy)가 주로 유출되었는데, 이는 국내 도입 원유 산지 중 수입량의 비중이 가장 큰 국가들의 원유목록과 일치하는 결과이다. 본 논문에서는 전술한 3종의 원유와 대표적 국내 유처리제 4종 및 국외 1종을 선택하여 성능평가를 수행하였다.

기름의 물리화학적 특성과 화학적 조성은 거동과정에 영향을 주는 주요인자들이다. 일반적으로 비중, API⁹⁾(American Petroleum Institute degree), 유동점, 미량성분의 존재 등으로 기름의 물리적 특성을 평가한다. 기름의 비중은 같은 부피와 같은 온도에서 기름의 밀도와 담수(fresh water)와의 질량비로 정의된다. API 비중(API gravity)은 원유의 비중을 나타내는 지표로서 미국석유회(API)가 제정한 화학적 석유비중의 표시방법이다⁹⁾. 이 값의 범위는 일반적으로 0에서 60 이상의 값을 나타낸다. 이 지표는 일반적으로 탄소 수가 많을수록 비중이 커진다. API 비중이 높은 기름 또는 정제된 제품유에서는 저

분자량 탄화수소의 조성이 많고, API 비중이 낮을수록 고분자량 조성이 증가한다. API 34도 이상의 원유를 경질(輕質)원유(light crude oil), API 30도 이상의 원유를 중질(中質)원유(middle crude oil), API 30도 이하의 원유를 중질(重質)원유(heavy crude oil)로 분류한다. API 비중을 계산하는 식은 다음과 같다.

$$°API = \frac{141.5}{\text{비중}} - 131.5 \quad 60 \text{ } ^\circ\text{F} \quad (15.5 \text{ } ^\circ\text{C})$$

풍화를 받은 기름과 정제유에서는 API 비중이 감소한다. 10에 가까운 API 비중을 지닌 유류가 경시변화를 받으면 주변해수와 같거나 보다 작은 API 비중을 가지게 되어 해상에서 가라앉거나 수층 중간에 부유할 가능성이 있다. 본 논문에서는 밀도 측정기를 이용하여 API 비중을 측정하였다.

표면장력(surface tension)은 표면장력 시험기와 Zuidema and Waters correction을 이용하며, 고리에 의해 들어 올려진 upper phase의 중량으로 보정된다.

$$\sigma = \sigma_{APP} \left(0.7250 + \sqrt{\frac{1.452\sigma_{APP}}{C^2(D-d)} + 0.04534} - \frac{1.679}{Rr} \right)$$

여기서, σ 는 계면장력, σ_{APP} 는 instrument scale reading, C는 링의 지름, D는 lower phase의 밀도, d는 upper phase의 밀도, R은 du Noüy ring의 반지름, 그리고 r은 고리의 반지름을 나타낸다. 측정은 0.0 °C 그리고 15 °C 조건에서 3회 반복하였다.

황분의 경우, X-ray 형광분석기를 이용하여 시료를 저에너지의 방사선이 방출되는 55Fe(전형적으로 740 MBq을 방사) 위치에 둔 후 특징적으로 방출되는 X-선을 측정하고, 황 함량을 측정하기 위해 농도 질량 % 단위로 측정된 검량용 표준물질과 비교하였다. 마지막으로, 유동점은 유동점 시험기를 이용하여 측정하였다.

2.1.2 국내 · 외 유처리제 선정

국내 유처리제는 해양경찰청 고시(2009-6호, KS M 2800:2006)에 의하여 시험을 하고 있으며, 30초에 90% 이상, 10분에 35% 이상의 유화율을 만족하여야 사용할 수 있다. 유화율 시험에 사용되는 기름은 50 °C 동점도가 15~30mm²/s 중유를 사용 하고 있으며, 일반 중유에 비해 아스팔텐(asphaltene), 레진(resin) 함량이 더 높은 원유에 대한 유화율 평가기준은 현재 국내에는 없다. 미국환경보호국(EPA)에서는 South Louisiana crude oil (SLC)과 Prudhoe Bay crude oil (PBC)로 유화율을 시험하였을 경우 10분에 45% 이상 효율을 만족

을 해야 한다.

일반적으로 탄화수소용제형 광유가 주성분인 유처리제는 고점성 유출유에 분산효과가 크나, 용제로 인한 2차 오염이 있다. 수용제형 유처리제의 경우 독성이 적으나 저온에서 동결되어 사용에 제약이 있으며, 농축형 유처리제는 알코올 또는 글리콜 용제로 구성되어 기름과 유처리제의 비율을 10대1로 희석사용이 가능하여 분산효과가 우수하나 제품 단가가 고가라는 단점이 있다.

본 연구에서는 앞서 언급한 이란산, 쿠웨이트산, 아랍에미레이트산 원유 3종의 물성 데이터를 분석하고 국내 · 외 유처리제들의 방제시 유화율을 비교시험하였다. 국내 유처리제는 최근까지 해양유출유 방제용으로 납품을 위하여 검정을 신청하였던 업체들의 제품군을 기준으로 자료를 검토하여 성상 및 용제별로 구분하여 3개 업체, 4개 품목의 유처리제를 Table 2와 같이 선정하였다. 국외 유처리제는 세계적으로 실적용 예가 많고 효율이 검증되어 시장점유율이 가장 높은 Corexit 9500을 국내 유처리제와의 비교자료로 하였다.

유처리제는 유성, 수성 및 농축 유처리제로 구분하였으며, 선정된 국내 유처리제는 유성 A, 농축 B 및 수성 C, D로 표기하여 국외 농축 유처리제 Corexit 9500와 비교시험하였다. 본 연구에서 사용된 유처리제에 대한 평가결과는 특정 실험조건 하에서 나온 수치를 바탕으로 도출하였으므로, 처리 대상유의 종류, 사용 조건 및 환경의 차이에 따라 변할 수 있다.

Corexit 9500의 경우, 비이온계 계면활성제(48vol%)와 음이온계 계면활성제(38vol%)가 혼합된 농축형이며, 고점도의 유류에 대해서도 효율이 높은 것이 특징이다. 특히 Corexit 9500은 생태환경 안전성 문제는 여전히 논란이 되고 있지만 실제 사고에서 중질(重質)유인 벙커유 방제에 대량의 유처리제를 효율적으로 사용한 첫 사례에 해당되어 비교자료로 선정하였다.

2.2 유화율 실험

유처리제의 유화율을 알아보기 위해, 분액깔대기 두

Table 2. Dispersant manufacturers and types

Order	Manufacturers	Types
A	Daeil chem	Hydrocarbon-based solvent
B	Gwangwoo paka	Concentrated(alcohol, glycol)
C	Daeil chem	Water-based
D	Osung & H	Water-based
Corexit 9500	Nalco	Concentrated(petroleum distillates, propylene glycol)

개에 각각 해수 50 mL 및 유처리제 혼합유 2 mL을 정확하게 취하여 진탕기에 고정시킨 후 수직방향으로 진폭 40 mm, 1분당 300회 왕복으로 5분간 진동시켰다. 그 후 30초내, 다른 하나는 10초간 정치시킨 후, 분액 깔대기 하부로부터 유화층을 약 30 mL을 뽑아 비커에 취하였다. 채취한 유화층을 교반하면서 그 중에서 25 mL을 피펫으로 정확히 취하여 다른 새 분액 깔대기에 각각 담았다. 여기에 염화칼슘을 약 3g을 가하고, 사염화탄소 10 mL로 유화층의 유분을 추출하는 조작을 3회 반복하였다. 추출한 사염화탄소층을 합하여 여기에 무수황산나트륨을 가하여 탈수시킨 후 이소프로필알코올 5 mL와 사염화탄소를 추가하여 총량이 50 mL가 되도록 하였다. 이것을 파장 650 nm로 흡광도로 측정하고, 시험유를 표준물질로 하여 작성한 검량선에 의하여 추출액 25 mL 중의 유분량(mL)을 구한 뒤, 정치시킨 시간에 따라 다음 식에 의하여 유화율을 측정하였다. 다만 시험 조작 중 분액깔대기에 하부로부터 유화층을 추출하는 조작을 할 때까지는 평균 25°C의 온도조건에서 실시하였다.

$$\text{유화율}(\%) = \frac{\text{추출액중의 유분량}(mL)}{2 \times \frac{10}{12} \times \frac{25}{52}} \times 100$$

유처리제의 농도별 유화율은 중질(重質)원유 10 mL, 유처리제 2mL 즉 5:1의 비율로 혼합시킨 후 분석하였다. 시험법상 기름에 대한 유처리제 비율인 DOR (Dispersant to Oil Ratio)은 0.2이며 국내산 유처리제에 대한 경제적 DOR을 추가 확인하였다. 기존 유처리제의 적정 사용권장량은 10vol%가 주류를 이루고 있으나, 사용량의 저감이 생물안전성과 경제성에 영향을 미치므로 기름량 대비 유처리제 사용량을 기존 대비 20vol% 이하에서 2vol% 단위로 나누어 구간별 유화율을 시험하였다.

유처리제의 효용성은 살포 후 유화율의 지속성과 밀접한 연관이 있다. 국내기준은 10분에서 35% 이상의 유화율을 유지하는 것이며, 본 실험에서는 240분까지 단기간의 1차 평가 후 이를 3,000분까지 장기간 연장해서 실험하였다. 일반물성시험은 국내기준에 의해 수행하였다.

2.3 ASTM 색 시험

국내 유처리제 중 가장 좋은 유화율을 갖는 유처리제 1종을 선정하여 국외에서 가장 시장점유율이 높은 미국 엑스모빌사가 실적용한 Corexit 9500와 비교평가하였다. 두 시료를 표준색으로 정의하기 위하여 바이

알에 옮겨담고 ASTM 색 시험기를 이용하여 KS M 2106 규격에 따라 ASTM 색 시험을 진행하였다.

2.4 생물안전성 평가시험

앞서 선정된 국내·외 유처리제 5종의 시험농도를 국내기준인 4,000 μL/L로 희석하여 유리수조에 넣었다. 유처리제를 희석한 수조에 공시어(testing fish)를 넣고, 공시어를 마른 표면에 놓거나 필요 이상으로 오랫동안 외기에 노출시키지 않도록 주의하였다. 본 평가에서 유처리제의 생물에 대한 영향을 평가하기 위하여 사용된 공시어는 송사리이며, 총 3개의 수조에 각각 10마리를 넣고 시험을 진행하였다. 유리 막대기로 수조를 가볍게 두드렸을 때 어체의 반응이 나타나지 않으면 폐사한 것으로 간주하였으며 총 실험시간은 24시간이었다.

3. 결과 및 분석

3.1 유출유 물성

본 연구에서 선정한 유출유 시료의 물성 측정 결과 값은 Table 3과 같다. API도를 계산한 결과, 이란산과 쿠웨이트산 원유는 API 30도 이하로 중질원유(heavy crude oil)임을 알 수 있었고, 아랍에미레이트산의 경우 API 35도 이상으로 경질원유(light crude oil)임을 알 수 있었다.

유처리제의 유화율은 기름의 점도와도 밀접한 관계가 있다. 보편적으로 사용되는 40°C와 100°C에서의 동점도를 측정해 본 결과 아랍에미레이트산이 제일 낮게 측정되었으며, 표면장력의 경우에도 아랍에미레이트산

Table 3. Property data of selected oils

Test Item	Unit	Measured Value		
		Iranian	Kuwait	UAE
API degree	-	29	30	35
Specific gravity (15/4°C)	g/cm ³	0.884	0.877	0.852
Kinematic viscosity 40°C	mm ² /s	10.53	9.685	5.862
Kinematic viscosity 100°C		8.999	3.296	2.323
Surface tension	dyne/cm	36	37	24
Sulfur content	wt %	2.17	2.88	2.06
Pour point	°C	- 17.5	- 20.0	- 7.5
Water	mg/kg	566	542	583
Asphaltene	wt%	5.60± 0.08	4.50 ± 0.35	2.97 ± 0.11
Resin	wt%	5.59± 0.64	4.07 ± 0.19	2.84 ± 0.29

이 제일 낮게 측정되었다. 황분시험의 경우에는 3종의 기름 모두 2wt% 이상의 고유황 함유원유 (sour crude oil)임이 밝혀졌고, 시험원유 중 황함량이 가장 낮은 것은 아랍에미레이트산으로 2.06wt%이었다. 유동점 시험의 경우 이란산과 쿠웨이트산의 경우에는 -17.5℃, -20.0℃로 비슷한 물성결과가 나왔지만, 아랍에미레이트산의 경우에는 -7.5℃로 측정되어 기온이나 수온의 온도가 낮은 겨울에는 다루기 힘들 것으로 예상되었다.

원유조성, 주위온도 및 압력조건에 따라 응집력이 크고 침전물을 잘 생성시키는 화합물인 아스팔텐 함유량은 2.55~5.68wt% 이었다¹⁰⁾. 아스팔텐은 이란산 원유가 5.52wt% 이상으로 가장 높은 함량을 보였으며 레진 함량도 유출유 시료 모두 아스팔텐의 함량증가에 따라 비례적으로 변화하였다. 특히 아스팔텐, 레진 및 황성분의 함량증가에 따라 점도가 증가하였다.

이처럼 아스팔텐, 레진, 황성분 및 비중 등 점도와 침전성에 영향을 미치는 인자를 고려하여 유화율 비교평가의 최적 시료는 이란산으로 선정하였다.

3.2 국내 유처리제 유화율

유출유 시료에 대한 국내 유처리제 10vol% 용액의 유화율 실험결과는 Table 4와 같다.

유성형인 A유처리제의 30초 유화율은 94.6~97.4%로 국내 기준치인 90%를 만족하였으며, 10분 유화율은 3종의 원유에 대해 57% 이상으로 기준치인 35%를 20% 이상 상회하는 수준이었다. 농축형인 B유처리제의 경우 30초 유화율은 이란산과 쿠웨이트산의 경우에만 국내기준을 만족하였으며 아랍에미레이트산의 경우 89.6%로 국내기준을 소폭 하회하는 수준으로 측정되었다. 수성형인 C유처리제는 30초 유화율이 3종의 원유시료에 대하여 모두 70% 이하로 모두 국내기준을 만족시키지 못하였지만 10분 유화율에서는 44.1~47.4%

Table 4. Dispersant rates among domestic dispersants with spill oils

Oil dispersant	Time	Dispersant rate(%)			
		Iranian	Kuwait	UAE	
Hydrocarbon-based	A	30sec	94.6	97.4	95.6
	10min	57.2	63.5	62.6	
Concentrated	B	30sec	92.8	95.0	89.6
	10min	58.3	60.6	58.6	
Water-based	C	30sec	68.2	64.8	70.0
		10min	47.4	42.5	44.1
	D	30sec	64.1	66.4	63.2
		10min	22.1	46.3	40.3

Table 5. Average dispersant rates among domestic oil dispersants

Oil dispersant		Time	Average dispersant rate(%)
Hydrocarbon-based	A	30sec	95.9
		10min	61.1
Concentrated	B	30sec	92.4
		10min	59.2
Water-based	C	30sec	67.7
		10min	44.7
	D	30sec	64.6
		10min	36.2

로 모두 국내기준을 충족하였다. 수성형인 D 유처리제의 경우에도 C유처리제의 경우와 마찬가지로 30초 유화율이 63.2~66.4% 로 국내기준을 만족시키지 못하였고, 10분 유화율에서도 이란산 원유에 대해서는 22.1%로 국내기준을 충족시키지 못하였다. 유출유 3종의 시료로 시험을 한 결과 유성 및 농축 유처리제인 A, B는 대부분 국내 기준을 만족하는 반면 수성 유처리제인 C, D는 국내 기준보다 20% 이상 낮게 측정되었다.

Table 5에 나타낸 바와 같이 유처리제 4종 10vol% 농도 용액의 유출유 시료 3종에 대한 유화율 시험결과 수성 유처리제보다는 유성 및 농축 유처리제의 유화율이 상대적으로 우수한 결과를 보였다. 이는 유성 및 농축 유처리제가 수성 유처리제에 비해 유출유 시료와의 우수한 친화성(affinity)으로 유출유 입자사이로 용이하게 침투하여 분산을 촉진시켜 에멸전 형성능을 저하시키기 때문인 것으로 판단된다.

유처리제 농도별 유화율 시험은 동일농도하 비교시험시 유화율 효율이 가장 뛰어났던 A유처리제를 선정하였으며, 시험유로는 아스팔트와 레진 함량이 가장 높았던 이란산 원유 시료를 각각 선정하여 시험하였다.

Table 6에서 보는 바와 같이 원유 시료에 대한 유처리제 농도를 2~20vol% 까지 조정하여 시험한 결과, 30초 유화율은 농도 8vol%부터 국내 유화율 기준 90%를 충족하였다. 10초 유화율은 농도 6vol% 이상부터 49.7%로 국내유화율 기준 35%를 상회하였으며, 10vol% 농도에서는 30초와 10분 유화율은 각각 94.2% 및 55.9%로

Table 6. Dispersant concentration test with Iranian oil

Test item	Dispersant concentration test(vol%)	2	4	6	8	10	20
		Dispersant rate(%)	30sec	33.3	67.0	85.8	91.9
10min	2.6		10.4	49.7	52.5	55.9	56.1

20vol% 농도와 유사한 값을 보였다. 그러므로 유화율과 경제성을 고려한 최적 유처리제 농도범위는 6~10vol% 이었다.

3.3 국내·외 유처리제 유화율 비교

국내 A유처리제의 비교평가용인 국외 유처리제 Corexit 9500의 일반 물성시험 결과와 10vol% 농도에서의 이란산 원유 시료를 대상으로 한 유화율 결과를 Table 7에 나타내었다.

일반물성에서 인화점은 110℃ 로 국내 기준인 61℃ 이상을 만족하였으며, 10분 유화율도 61%로 국내기준인 35%를 크게 상회하였다. 그러나, 30초 유화율은 71.0%로 국내기준인 90% 이상을 충족하지 못하였다. Corexit 9500은 국외에서는 원유의 대량유출시에 좋은

Table 7. General properties of Corexit 9500

Test item	Unit	Measured value
Flash point (C.O.C)	℃	110
Dispersant rate	Processing status	-
	30sec	%
	10min	%
Pour point	℃	-57.5
Specific gravity (15/4℃)	g/cm3	0.960

방제효과가 있음이 이미 검증되었음에도, 본 연구의 이란산 원유의 방제시에는 적합지 않은 것으로 판단되었다.

이는 분자량과 점도가 높은 아스팔틴과 레진 함량이 많은 이란산 원유의 자가응집력 및 침전능 증대로 형성되는 에멀전을 30초 유화율 71.0%인 Corexit 9500이 초기에 고효율로 방지하지 못하기 때문이다.

국내 유처리제 중 가장 높은 유화율을 보였던 A유처리제와 국외 Corexit 9500 유처리제를 이란산 원유 시료에 3,000분까지 장기간 적용한 유화율과 240분까지의 단기간 유화율을 변화 결과를 Fig. 2과 Fig. 3의 a), b)에 각각 나타내었다.

3.4. ASTM 색 시험

ASTM색 시험결과는 Table 8과 같이 30분과 40분의 수치는 Corexit 9500 제품이 더 높았으며, 40분 이후부터 3,000분까지는 A유처리제가 더 높은 값을 가졌다.

이는 유화율 비교실험 결과인 Fig. 2과 Fig. 3에서 보았듯이 20분과 30분 유화율이 Corexit 9500은 각각 약 31%와 22%로 A유처리제의 같은 시간대 유화율 약 27%와 14%에 비해 상대적으로 높은 값을 가짐에도 기인할 것이다. 국내기준을 만족하는 10분~20분 이내까지의 유화율의 색은 L 6.5 이었으며, 20분 이후의 ASTM색 시험결과는 L 6.5 이하로 모두 국내기준을 충

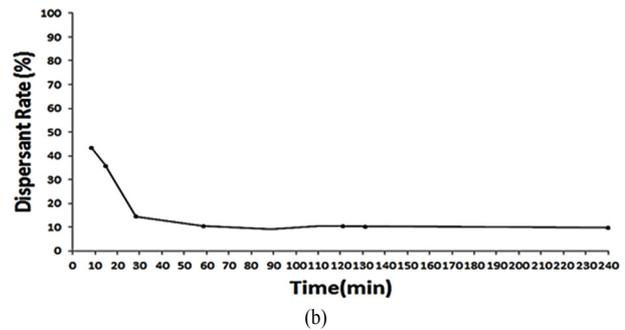
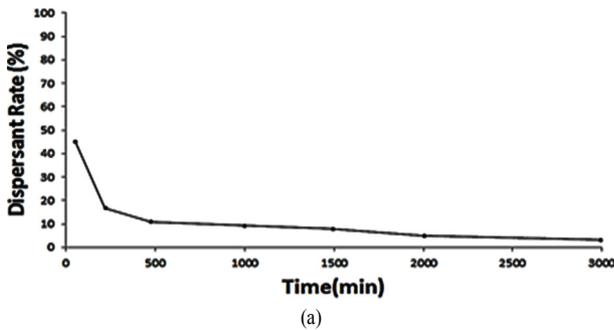


Fig. 2. Long-term(a) and short-term(b) variations of dispersant rate for Iranian oil using dispersant A.

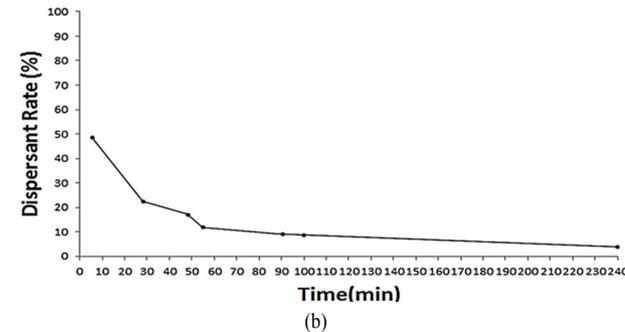
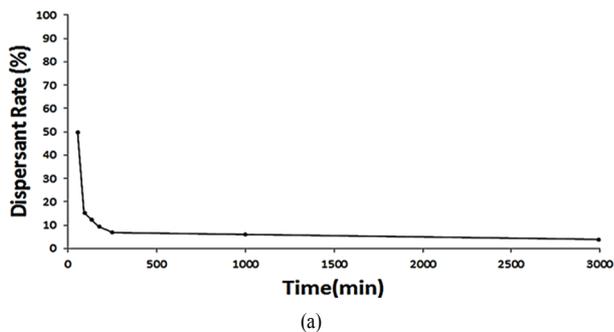


Fig. 3. Long-term(a) and short-term(b) variations of dispersant rate for Iranian oil using Corexit 9500.

Table 8. ASTM colour test results

Time	ASTM colour	
	Iranian + Dispersant A	Iranian + Corexit 9500
20min	L 6.5	L 6.5
30min	L 4.5	L 5.0
40min	L 3.5	L 4.0
50min	L 3.0	L 2.5
1hr	L 3.0	L 2.5
1.5hr	L 2.5	L 2.0
2hr	L 2.5	L 1.5
4hr	L 2.5	L 1.0
8hr	L 1.5	L 1.0
24hr	L 1.5	L 1.0
48hr	L 1.5	L 1.0

족시키지 못하였다. 이역시 시간에 따른 20분 이후 유화율이 국내기준인 35%에 미치지 못하는 실험결과와 일치하였다. 상기의 결과로부터 ASTM 색 시험은 해상 오염 발생 시 유처리제를 사용한 후에 유화율과의 상관관계로부터 유처리제의 성능을 간접 확인할 수 있는 현장평가 지표로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

3.5 생물안전성

국내 기준으로 선정된 국내 유처리제 4종 및 Corexit 9500을 4,000 $\mu\text{L/L}$ 로 희석하여 시험한 결과, Table 9에서 보듯이 국내 유처리제는 공시어인 송사리가 모두 생존 한 반면에 Corexit 9500은 모두 폐사하였다. 따라서, 생물에 대한 영향 시험은 Corexit 9500보다 국내 유처리제가 상대적으로 안전한 것으로 확인되었다.

간이독성평가에서 국내 유처리제가 국외 유처리제보다 생물안전성이 확보된 결과를 보인 것은 시간별 유화율과 밀접한 관련이 있을 것이다. 특히 수조에서 평가가 이루어져 확산, 이동 및 희석 등의 수리·수문학적 인자가 고정된 조건하에서 유화율에 따른 누적농

Table 9. Domestic and foreign dispersants' toxicity test on minnows.

A	B	C	D	Corexit 9500
More than 4,000 $\mu\text{L/L}$	Less than 4,000 $\mu\text{L/L}$			

도가 생물안전성의 주요 요소로서 작용하였을 것이다. 가장 시간별 유화율이 우수했던 A유처리제와 Corexit 9500의 비교에서 알 수 있듯이, A유처리제의 경우 60분까지는 Corexit 9500과 비슷한 유화율 감소폭을 보였으나 60분에서 이후부터는 유화율의 변화가 상대적으로 작았다. 따라서 유처리제 독성평가 24시간 동안 초기 60분까지 유화율이 높았던 Corexit 9500이 생물에 영향을 미치는 독성성분의 초기 누적 농도도 상대적으로 더 많이 증가시킨 것으로 판단된다. 또한 A유화제의 주조성인 탄화수소계 용제가 계면활성제와 물과의 친화성이 좋으므로 해수내 확산성의 상대적 증대에 의한 수조내 농도분극을 방지하여 독성성분을 분산시킨 것도 생물 안전성 확보에 기여하였을 것이다.

국내 유처리제 시료들은 4,000 $\mu\text{L/L}$ 희석액에서 공시어인 송사리가 24시간 동안 모두 생존하여 4,000 $\mu\text{L/L}$ 이상에서도 생존가능성이 높은 반면, Corexit 9500은 4,000 $\mu\text{L/L}$ 이하에서 사용하여야 하므로 농도에 따른 유화효율의 저하로 폭 넓은 사용에 제약을 받을 것이다.

4. 비용편익분석

상기 성능 및 안전성 비교실험 결과와 경제성 등을 종합하여 분석한 비용편익 순위를 Table 10에 나타내었다.

모든 평가항목을 고려하여 A유처리제가 최고의 유처리제로 선정되었으며 Corexit 9500은 국내 유처리제에 비해 비용편익면에서 경쟁력이 없었다. 이러한 결

Table 10. Cost-benefit analysis for the selection of the best dispersant

Dispersants	Corexit 9500	A	B	C	D
Type	Concentrated	Hydrocarbon-based	Concentrated	Water-based	Water-based
Main solvent	Propylene glycol	Normal paraffin	Alcohol	Water	Water
Dispersant rate (%) 30sec : > 90% 10min : > 35%	30sec : 71 10min : 61	30sec : 94.6 10min : 57.2	30sec : 92.8 10min : 58.3	30sec : 68.2 10min : 47.4	30sec : 66.4 10min : 22.1
Applicability in cold weather	Good	Good	Good	Bad	Bad
Toxicity on minnow	Bad	Good	Good	Good	Good
Cost(won/L)	17,000~ 20,000 won/L	2,500~ 4,000 won/L	3,500~ 5,000 won/L	2,500~ 4,000 won/L	2,500~ 4,000 won/L
Practicality ranking	4	1	2	3	5

과는 Corexit 9500의 제조사인 Nalco사가 Corexit 9500A라는 고효율 및 저독성의 제품을 함께 생산중임을 미루어 짐작해봐도 예견된 결과이다. 그러나 Corexit 9500A 역시 고가이므로 다양한 장점을 가진 국내 유처리제의 개량연구를 통한 실용성의 확보가 가능 할 것이다.

5. 결론

본 연구에서 HS호 사고와 동일한 3종의 원유와 국내·외 유처리제를 대상으로 물성 데이터 분석, 유화율 시험 및 독성평가를 수행한 결과는 다음과 같다.

1) 원유 시료에 대한 국내 유처리제 유화율 시험결과에서는 대상 국내 4종의 유처리제 중 A유처리제가 나머지 3종보다 효율이 우수하였다.

2) 국내 A유처리제는 국외 Corexit 9500와의 비교에서도 국내 유화기준과 공시어로 송사리를 이용한 생물안전성 시험인 독성평가에서도 우수한 결과를 보였다.

3) A유처리제는 Corexit 9500에 비해 초기유화율과 생물안전성은 비교우위에 있으나 20분 이후부터 시간별 유화율이 급격히 감소하므로 장기 유화율 지속시간의 개선 연구가 필요하였다.

4) A유처리제의 탄화수소용제형 광유는 분산효과가 커서 독성성분의 농도분극 방지효과가 크고 유동점이 높은 장점이 있으나 수질배수기준이 5 mg/L 이하인 자체독성이 있어 친환경 용제로의 대체가 필요할 것이다.

5) 국내 유처리제의 신조성 설계시 고효율성, 2차 독성 피해 방지를 위한 친환경 조성, 경제적인 최적 사용농도 및 다양한 방제환경 변화에 따른 광범위한 적용조건 확립이 요구되었다.

6) 비용편익분석 결과는 국내 유처리제의 성능개량 연구를 통한 실용성의 확보 가능성을 보여주었다.

7) 본 연구의 결과는 실험실적 회분식 실험 등을 통해 제한된 조건하에서의 도출되었으므로 실제 유출해역의 수리·수문학적 인자를 고려한 추가실험을 수행한다면 보다 실용적 결과를 얻을 수 있을 것이다.

8) 향후 국내 유처리제의 개발은 유출지역의 지형학적 및 기후학적 자연조건도 고려하여 장기간에 걸쳐 시간별 유화율의 감소폭이 적으며 안전성이 확보되는 방향으로 이루어져야 할 것이다.

9) 본 연구에서 기존 국내·외 해양유출 유처리제의 성능과 안전성 평가를 통해 도출된 결과와 개발 방안은 토양 및 담수계 유출유 방제 등의 유처리제 선정기준으로도 적용될 수 있을 것이다.

References

- 1) U. H. Yim, M. Kim, S. Y. Ha, S. Kim and W. J. Shim, "Oil Spill Environmental Forensics: the Hebei Spirit Oil Spill Case", *Environmental Science & Technology*, Vol. 46, No. 12, pp. 6431-6437, 2012.
- 2) Q. Lin and I. A. Mendelsohn, "Impacts and Recovery of the Deepwater Horizon Oil Spill on Vegetation Structure and Function of Coastal Salt Marshes in the Northern Gulf of Mexico", *Environmental Science & Technology*, Vol. 46, No. 7, pp. 3737-3743, 2012.
- 3) M. Reed, Ø. Johansen, P. J. Brandvik, P. Daling, A. Lewis, R. Fiocco and R. Prentki, "Oil Spill Modeling to Wards the Close of the 20th Century: Overview of the State of the Art", *Spill Science & Technology Bulletin*, Vol. 5, No. 1, pp. 3-16, 1999.
- 4) J. R. Clayton, J. R. Payne, J. S. Farlow and C. Sarwar, "Oil Spill Dispersants: Mechanisms of Action and Laboratory Tests", *Science Applications International Corp*, Vol. 68, No. 8, pp. 62, 1993.
- 5) J. Joeckel, A. H. Walker and D. Scholz, "Dispersant use Approval : Before, during and After Deepwater Horizon", *International Oil Spill Conference*, Vol. 11, No. 1, pp. 12, 2011.
- 6) H. J. Cho and C. W. Ha, "The Effectiveness of the Dispersant Use during the "Deepwater Horizon" Incident", *Journal of the Korean Society of Marine Environment & Safety*, Vol.18, No. 1, pp. 61-65, 2012.
- 7) M. Fingas, *The Basics of Oil Spill Cleanup*, CRC Press, pp. 10-16, 2012.
- 8) A. Almansoori, "The Influence of South Korean Energy Policy on OPEC Oil Exports", *Energy Policy*, Vol. 67, No. 1, pp. 572-582, 2014.
- 9) C. D. Masters, D. H. Root and E. D. Attanasi, "World Petroleum Assessment and Analysis" *World Petroleum Congress*, Vol. 15, No. 5, pp. 1-14, 1994.
- 10) D. C. Podgorski, Y. E. Corilo, L. Nyadong, V. V. Lobodin, B. J. Bythell, W. K. Robbins and R. P. Rodgers, "Heavy Petroleum Composition: Compositional and Structural Continuum of Petroleum Revealed" *Energy & Fuels*, Vol. 27, No.3, pp. 1268-1276, 2013.