

장비개발분야

·RFID 기술을 활용한 해양인명구조 시스템 개발에
관한 연구

Study on the Development of an RFID System for
Recreational Boating Safety

RFID 기술을 활용한 해양인명구조 시스템 개발에 관한 연구

이완섭·양동신·성철·최태성

A Study on the Development of an RFID System for Recreational Boating Safety

W. S. Lee·D. S. Yang·C. Sung·T. S. Choi

Abstract

Finding out the exact location of survivors in short period of time is critical to conduct rescue activity successfully in oceans. Current technology with natural circumstances limits the activity that our efforts come along. R&D Center housed at Korea Coast Guard (KCG) has developed the system named "RFID for Life jacket" which enables us to access the location of persons under distressed situation. The RFID has been widely known as state-of-art technology to monitor the location even in inland or in ocean. Composed of tag, antenna, reader and middleware, RFID is attached to a life jacket that people usually wears in recreational activity. By conducting experiments in pilot-scale several times, successful results showing 96.7% of transmission within 3.5km in diameter were produced. This study explains the routes of experiments to reach the goal and expected results coming from this accomplishments.

Keywords : RFID, GPS, Life Jacket

1. 서 론

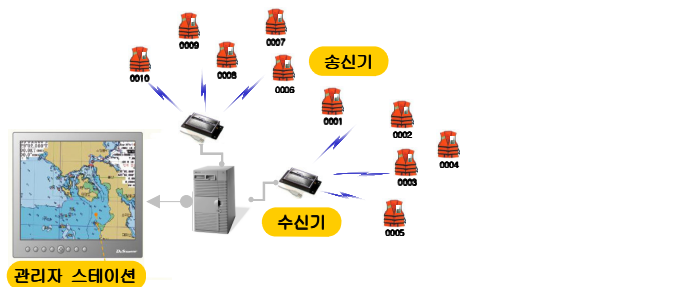
최근 주 5일제 근무와 소득수준 향상으로 해양레저 인구가 증가하고 있으며, 더불어 사고 발생 건수도 증가하고 있다. 해상에서 사고가 발생할 경우 약천후나 야간 또는 해류이동으로 조난자의 위치를 파악하기 힘들어 수색과 구조에 어려움을 겪고 있다. 이처럼 조난자의 생명을 구조해 줄 해양레저 안전지원용 첨단 장비나 시스템 구축이 시급한 실정이지만 전무한 상태이다.

본 연구는 유비쿼터스 사회의 핵심기술인 RFID(Radio Frequency Identification)를 해상에서 활용하여 조난자의 위치를 정확하게 파악할 수 있는 과학적 해양인명구조 시스템 개발을 목적으로 한다. 이를 통해 해상에서의 각종 사고에 신속·정확하게 대응함으로써 국민의 생명과 재산을 보호하고자 한다.

2. 연구 시스템 개요 및 구성

2.1. 시스템 개요

본 연구 시스템은 송신기, 수신기, 관리자 스테이션 3부분으로 구성된다 <그림 1>. 10mW 특정 소출력에 424MHz 대역의 주파수와 FSK(Frequency Shift Keying) 방식을 사용하여 무선으로 데이터를 송·수신한다. 송신기는 라이프재킷에 부착되며 조난자가 송신기 스위치를 누르면 구조요청 신호를 송신한다. 송신기는 위성항법장치 GPS에서 수신한 조난자의 위치정보와 송신기의 고유 식별코드(ID)를 송신하도록 설계하였다. 수신기는 경비함정과 파출소 등에 설치되며 수신된 구조요청 신호를 관리자 컴퓨터 즉 관리자 스테이션으로 전달하여 전자해도(電子海圖)상에 표시한다. 이를 통해 조난자의 정확한 위치를 실시간으로 모니터링한다.



<그림 1> 시스템 구성도

2.2. 구조요청 신호 구조

본 시스템에서 사용하는 구조요청 신호는 식별코드, 위치정보 등 총 28Byte로 구성되며 <표 1>과 같다. 신호의 시작을 의미하는 헤더(Header) 문자로 \$를 사용하였고, 송신기의 고유 식별코드(ID)는 Hex 형식으로 000 0 ~ FFFF까지 총 65,536개까지 설정할 수 있다. 위치정보는 GPS의 NMEA(National Marine Electronics Association) 통신프로토콜의 \$GPRMC를 이용하여 위도와 경도 값을 추출하였다. 체크섬(Check Sum)은 구조요청 신호의 송·수신시 오류 유무를 점검할 수 있도록 “식별코드+위도+경도” 등의 값을 더하는 방식으로 생성하였다.

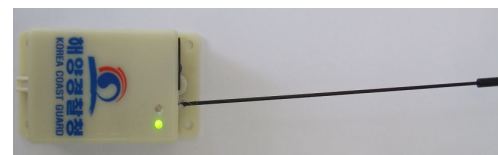
<표 1> 구조요청 신호 구조

헤더	식별코드 (ID)	항목 구분	위도	항목 구분	경도	체크섬	종료 코드
1Byte	4Byte	1Byte	9Byte	1Byte	10Byte	1Byte	1Byte

2.3. 송신기 구성

RFID 태그(Tag) 즉 송신기<그림 2>는 사용자의 라이프재킷에 부착되며 GPS 수신부<그림 3>, MCU(Micro Controller Unit : 마이크로제어장치), RF Modem<그림 4>, 안테나부, 전원부 등 5부분으로 구성된다. GPS 수신부는 조난자의 위치를 파악하기 위해서 위성에서 위도, 경도 등의 위치정보를 수

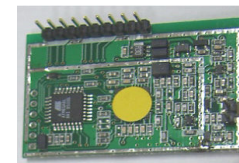
신한다. MCU는 송신기의 두뇌역할을 담당하는 부분으로 구조요청 신호의 송신 주기 설정, 에러정정, 전원관리 등 송신기 전체를 제어한다. MCU는 수신된 GPS 데이터와 송신기의 고유식별코드를 전송할 수 있는 형태의 정보로 가공 후 $\lambda/4$ 휘프(whip) 안테나를 이용하여 수신기로 전송한다. 안테나는 바람이나 파도 등의 충격에 대해 탄력을 갖도록 니켈-티타늄의 형상기억합금(形狀記憶合金) 소재를 사용하였다. 3.7V, 1000mA 용량의 리튬폴리머(Lithium Polymer) 배터리를 내장하고 있으며 실험결과 최소 12시간 이상 연속 사용이 가능하였다. 송신기의 크기는 안테나 길이를 제외하고 59mm (L)×39mm(W)×28mm(H) 이며, 무게는 배터리 포함 77g의 소형·경량으로 제작하였다.



<그림 2> 송신기 외형



<그림 3> GPS 수신부



<그림 4> RF Modem

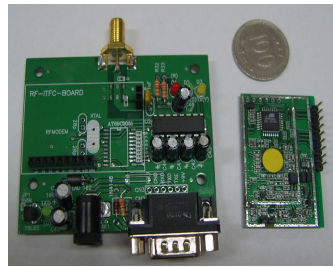
2.4. 수신기 구성

RFID 리더기(Reader) 즉 수신기<그림 5>는 함정 또는 파출장소에 설치되며 안테나부, MCU, RF Modem, 전원부<그림 6> 등 4부분으로 구성된다. 송신기에서 송출된 신호는 수신부의 지향성(指向性) 6소자 야기(Yagi) 안테나<그림 7>를 통해 수신기에 전달된다. 수신 안테나는 약 60° 범위 내의 전파를 수신할 수 있다. RF Modem은 수신된 신호를 원래의 신호로 복조하고 MCU를 통해 송신 데이터의 오류 유무 등을 점검하여 관리자스태

이선으로 데이터를 전달한다. 수신기는 70mm(L)×80mm(W)×40mm(H) 크기로 제작하였다.



<그림 5> 수신기 외형



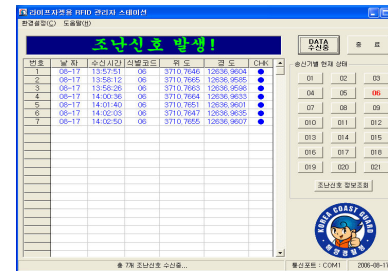
<그림 6> 수신기 내부



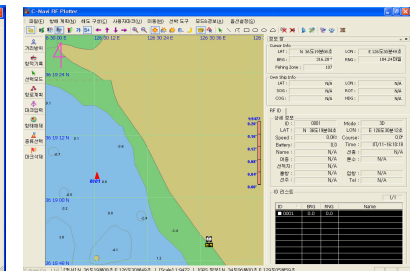
<그림 7> 수신용 Yagi 안테나

2.5. 관리자 스테이션 구성

RFID 수신기에서 수신한 정보는 RS-232C 시리얼 인터페이스를 통해 전달되고 관리자스테이션 프로그램을 통해 컴퓨터 모니터 화면에 결과를 출력한다. 프로그램<그림 8>은 송신기를 실시간으로 모니터링하며 구조요청 신호가 발생하면 송신기의 식별코드(ID), 신호 수신일시, 위도, 경도, 신호 에러유무 등을 표시한다. 구조요청 신호 발생시 경고음 출력으로 사고 상황을 신속하게 인지할 수 있도록 프로그램 되었으며, 전자해도<그림 9>상에 조난자의 현재 위치를 표시하는 기능을 제공하여 신속하고 정확한 구조가 이루어질 수 있도록 제작하였다.



<그림 8> 관리자 스테이션 프로그램



<그림 9> 전자해도 표시

3. 실험

3.1. 실험 개요

경기도 화성시 입파도 해역<그림 10>에서 인천해양경찰서 관내 대부과 출소 순찰정<그림 11>을 이용하여 해상실험<그림 12>을 실시하였다. 순찰 정에는 라이프재킷에 송신기를 부착한 사용자가 탑승하였고, 수신기 3개와 수신용 Yagi 안테나 3개를 1세트<그림 13>로 구성하여 180° 전방(前方)을 커버할 수 있도록 지상에 설치하였다. 관리자 스테이션<그림 14>은 차량 내부에 설치하고 송신기를 실시간으로 모니터링하였다.



<그림 10> 실험 해역 지도



<그림 11> 실험에 사용된 순찰정



<그림 12> 해상실험 진행 모습



<그림 13> 수신기와 수신 안테나 설치 모습



<그림 14> 관리자 스테이션 모니터링 모습

3.2. 실험 방법

RFID 송신기를 부착한 사용자가 탑승한 순찰정을 거리별로 이동하면서 입수(入水) 상태에서 데이터 수신율을 측정하였다. 최적의 성능을 발휘할 수 있는 조건을 찾기 위해 수신 안테나를 해수면으로부터 1m, 5m 높이에 설치하고 각각 측정하였다. 또한 송신기에서 사용하는 $\lambda/4$ whip 안테나의 길이는 이론상 $\lambda=c/f$ 계산식에 의해 약 17.68cm 길이를 사용하나 RF 모듈과 안테나의 정합(matching) 등의 조건을 고려하여 16.5cm로 제작하였다. 특히 안테나 길이와 데이터 수신율, 수신거리 등의 관계를 확인하기 위해 10cm, 16.5cm, 20cm 등 3가지 종류로 송신기를 제작하여 실험하였다.

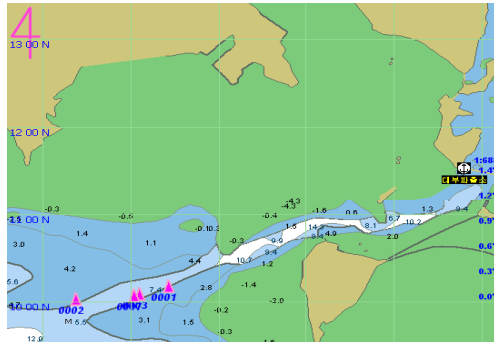
3.3. 실험 결과

실험 당일 기상은 흐렸고 미풍이 있는 상태로 파도의 높이는 0.5~1m이었다. 송신기는 관리자스테이션 모니터에 ▲와 식별코드<그림 15>로 표시되었으며 실시간 모니터링을 실시하였다. 실험 결과<표 2>를 정리하면 다음과 같다.

(1) 수신 안테나의 높이를 1m 에서 5m 로 높게 설치했을 때 데이터 수신율은 송신안테나 길이가 10cm 에서는 63%, 20cm 에서는 16.7% 향상되었다. 따라서 데이터 수신율을 높이기 위해서는 수신 안테나를 가능한 높게 설치하는 것이 효과적이다.

(2) 수신 안테나의 높이 5m, 송신 안테나의 길이 16.5cm 에서 96.7% 데이터 수신율과 3.5km 수신거리가 측정되어 가장 좋은 결과를 보였다. 이는 RF Modem과 안테나의 정합(matching) 등을 고려했을 때 가장 이상적인 송신 안테나 길이가 16.5cm 라는 것을 증명하고 있다. 송신 안테나의 길이가 10cm 로 짧은 경우 사용자가 라이프제킷에 송신기를 부착했을 때 편리함을 줄 수는 있지만, 수신거리가 2km로 짧아 효용성이 낮다. 또한 수신안테나의 높이가 5m 에서 송신 안테나의 길이가 20cm인 경우 10cm 보다는 데이터 수신율이 3.7% 향상되었지만, 16.5cm 비교하면 수신거리가 1.5km 짧게 측정되어 좋은 성능을 보여주지 못했다. 따라서 송신 안테나는 착용시 편리함 보다 최상의 성능을 발휘할 수 있는 길이를 선택하는 것이 바람직하다.

(3) 결론적으로 10mW 특정 소출력에 424MHz 주파수 대역을 사용하는 본 시스템은 수신용 안테나의 높이를 5m, 송신용 안테나의 길이를 16.5cm로 사용한 경우 3.5km 거리에서 데이터가 96.7% 수신되었다. 이 결과는 상기 시스템을 해상인명구조 시스템으로 활용할 경우 3.5km 범위내의 구조요청 신호는 어떤 악천후에서도 통신이 가능하다는 것을 증명한다. 실험 결과 최대 10km 까지 구조요청 신호가 수신되었으나 데이터 수신율이 15% 이하로 감소하여 신뢰도가 낮다. 하지만 10분 동안 단 1회 수신된 구조요청 신호라고 할지라도 조난자의 정확한 위치가 담겨있으므로 소중한 인명을 구조하는데 기여할 수 있는 의미 있는 정보라 평가할 수 있다.



<그림 15> 송신기 실시간 모니터링 결과 화면

<표 2> 실험 결과

수신안테나 높이	송신안테나 길이	데이터 수신율	최대 수신거리
1m	10cm	30%	2km
1m	20cm	80%	2km
5m	10cm	93%	2km
5m	20cm	96.7%	2km
5m	16.5cm	96.7%	3.5km
5m	16.5cm	15%	10km

4. 결 론

본 연구에서는 GPS와 RFID 기술을 해상에서 활용하여 조난자의 위치를 정확하게 파악하고 구조할 수 있는 시스템을 실험을 통해 검증하였다. 상기 연구 시스템을 활용하면 연안해역 인명 구조율을 향상시킬 수 있으며, 내수면의 인명구조 시스템으로 확대 할 수 있을 것으로 기대한다.

과학적 해양인명구조 시스템이 구축되기 위해서는 자동위치추적이 가능한 해양인명구조 장치를 구명동이에 부착하도록 수상레저안전법, 낚시어선

업법, 유선 및 도선사업법 등의 관련법령의 개정이 필요하다.

향후 시스템의 실용화를 위해서 섬, 등대, 해상부표 등의 해상 시설물에 중계기를 설치하여 음영지역을 최소화하고, AIS(Automatic Identification System), VMS(Vessel Monitoring System) 등의 기존 해상교통안전시스템과 연동하여 원거리 통신이 가능할 수 있도록 연구할 예정이다.

참고문헌

- [1] 한국전산원(2005), RFID 도입방법론 기초 연구, pp. 243
- [2] 한국전산원(2005), 유비쿼터스 사회 새로운 희망과 도전, pp. 312-313
- [3] 산업자원부 기술표준원(2006), RFID 기술표준 및 실용화 가이드, pp. 75
- [4] 구자영(2006), 과학적 해상관리를 위한 IT 기술 응용에 관한 연구, 2006 춘계 해양환경안전학회 학술발표회지, pp. 195-200
- [5] 박경순(2005), 수상레저활동의 안전 확보를 위한 방안 고찰, 2005 교수요원 논문집, 해양경찰학교, pp. 139-173
- [6] 유승화(2005), 유비쿼터스 사회의 RFID, 전자신문사, pp. 24-55
- [7] 샤람 모라드푸(2005), RFID 실무가이드, 피어슨에듀케이션코리아, pp. 26-77
- [8] 김완석(2004), 유비쿼터스 코드 RFID객체와 u응용모델, Jinhan M&B, pp. 27-118
- [9] Steven Shepard(2005), 알기 쉬운 전파식별, 홍릉 과학출판사, pp. 61-164
- [10] 사단법인 일본자동인식시스템협회(2005), 알기 쉬운 RFID, 미래컴, pp. 45-96
- [11] 이창희(2003), 정보통신개론, 정익사, pp. 48-66
- [12] 김장주(2004), 이동통신시스템 실무기술, 연학사, pp. 57-89, pp. 322-371
- [13] 강희조(2002), 무선정보통신기초, 대영사, pp. 78-117
- [14] 신윤기(2004), 아날로그 및 디지털 통신이론, 인터비전, pp. 438-468
- [15] 김광영(2003), 차세대 위성통신공학, 진한도서, pp. 337-362
- [16] 손병태(1999), 위성통신공학, 연학사, pp. 321-337
- [17] 박진택(2000), 공중선과 전파전파, 생능출판사, pp. 81-165
- [18] 임승각(2003), 안테나 공학, 삼보, pp. 91-216
- [19] AGRAWAL(2004), 무선 및 이동통신시스템, 교보문고, pp. 283-290
- [20] 김충남(2004), 차세대 정보통신 세계, 전자신문사, pp. 45-80

과학수사연구분야

·화재감식기법 및 사례연구

Investigation and Case Study for Fire Incident

·해양사고조사 및 법과학 분석

Investigation and Forensic Analysis of Ship Collision Incident

화재감식기법 및 사례연구

이완섭·박일남·구성완·최강호

Investigation and Case Study for Fire Incident

Y. S. Lee-I. N. Park-S. W. Ku-G. H. Choi

Abstract

The cause of a fire is various but for analysis of that, we must collect amounts of informations and evidences in that scene. Especially, in case of vessels, as we don't expect immediate action for fire extinguish and there is the possibility of demolish of evidence, sinking vessel, it's important to set up the procedure for fire investigation.

Normally, As a fire occurred, the trace of V pattern trace or short circuit are founded in the scene and we investigate the cause of fire on that basis. The fire can be classified with ventilation controlled fire type and fuel controlled fire type by burning type, accidental fire and arson by cause of being occurred. The order of fire occurrence is as follows; first it has to be made up of 3 elements of fire and completed in all combustion by way of inner the spread of a fire. The normal procedure of investigation for fire is as follows; total observation, the statement research by the concerned people, the observation of inside structure, excavation of the scene and restoration, finding the evidence, the judgement of the fire starting point, final judgement of the cause of fire, after that, all investigation is completed. Also, the fire can be investigated from 3 point of view; electric factor, implement factor and human factor.

Keywords : Fire, Arson, Investigation, V pattern, Short circuit

1. 서론

원시시대의 인류는 불을 발견하고 사용하기 시작하면서 열과 빛을 취하게 되었고 이로 인한 의식주의 변화, 금속의 제련 등을 거쳐 공동체를 형성하고 비로소 오늘날의 인류로 성장하는 밑바탕을 이루었다. 현재까지도 불은 인류의 문명에 엄청난 영향을 끼치며 개인에서부터 산업사회 전반에 걸쳐 없어서는 안 되는 중요한 자원으로 활용되고 있으나 이를 잘못 사용하였을 때 돌아오는 피해도 심각하다. 통계자료에 따르면 우리나라의 경우 매년 3만 여건의 크고 작은 화재가 발생하고 있고 이로 인해 수많은 인명과 수천억에 달하는 재산피해가 발생하고 있다. 그러므로 화재의 원인을 파악하고 예방대책을 강구하여 그 피해가 줄어들도록 하는 것은 무엇보다 중요하다.

화재발생의 원인은 난로, 전기 등의 사용부주의에 의해서 발생하는 실화가 대부분이지만 최근에 보험금 또는 증거은폐 등을 목적으로 발생하는 방화도 증가하고 있다. 화재의 원인을 규명하기 위해서는 현장의 수많은 증거물들을 통한 과학적 원인분석이 진행되어야 하지만 인력과 장비의 부족으로 수많은 화재사고의 원인을 분석하는 것은 현실적으로 쉽지 않다. 또한 현장입회자의 감식방법 및 기준에 따라 원인규명이 모호하며 시간경과에 따른 주요증거의 멸실, 방화범죄의 지능화로 인해 화재의 원인을 판단하는 것은 더욱 어려워져서 현재 전체 화재사건의 20~30%정도만 화인이 규명되고, 나머지 60~70%정도는 원인불상으로 남아있다. 특히 선박화재의 경우 공해상에 있을 때 신속한 외부 소방 활동이 어려우므로 초기에 진압되지 않으면 대형화재로 번져 화재현장의 증거가 모두 멸실되거나 침몰의 여지도 있으므로 화인의 규명은 더욱 어려운 실정이다. 따라서 매년 발생하는 수많은 화재의 원인을 규명하고 방화여부를 판단하여 범인을 수색하기 위해서는 신속하고 과학적인 수사기법 확립과 전문가 양성 및 첨단 분석기기의 도입 등이 필요하다.

본 연구에서는 먼저 화재에 대하여 정의하고 기본적인 현장감식방법을 소개하였다. 또한 몇 가지 화재사고 사례분석을 통하여 화재원인을 판별하는 방법을 알아보고 이를 통해 선박화재 원인분석을 체계화 하기위한 토대를 마련하고자 하였다.

2. 화재의 고찰

2.1. 화재의 정의

화재(火災)는 사전적 의미로 “불이 나는 재앙”을 의미하며, 법률적 의미(행정자치부 훈령 제 17호, 1998.11.7)로 “인간의 의도에 반하여 발생하고 확대 되거나 방화에 의하여 발생된 불로 소화할 필요성이 있는 연소현상”으로 정의하고, 사법기관에서는 “자연 또는 인위적으로 발생한 연소에 의하여 야기되는 인명 및 재산상의 피해에 대하여 범죄혐의의 유무 판단을 위한 발화원인, 연소확산원인 등의 조사를 필요로 하는 상태”로 정의하고 있다.

2.2. 연소이론

연소는 가연물, 산화제(산소), 점화원의 3요소가 충족될 때 반응을 일으킬 수 있으며 이것을 연소의 3요소라 한다. 가연물은 산화제(산소)와 혼합하여 산화 발열반응을 할 수 있는 모든 물질의 총칭이며, 고체, 액체, 기체 상태로 존재한다. 산화제(산소)는 연소 시 가연물과 반응하는 필수요소 중의 하나로 공기 중의 질소 등을 제외한 순수 산소를 의미하며 전체 공기의 약 21%를 차지하고 있다. 점화원은 연소반응을 개시하는 가연물에 에너지를 부여하는 원인으로 일반적으로 불을 붙이는 충격, 압축, 전기적인 스파크 등 많은 원인이 존재한다.

2.3. 연소형태의 분류

가연물이 연소할 때 공간의 크기, 가연물의 특성, 공기의 유동 등에 의한 연소조건의 차이로 연소형태가 여러 유형으로 나타나는데 기본적인 연소형태는 Fig. 1.과 같이 발화지점에서 상단으로 연소하려는 성향이 가장 크다. 이러한 연소현상을 흔히 2차원적인 표현으로 V자 모양의 연소 형태를 보여 “V패턴(V Pattern)”이라는 화재용어로 표현하고 있으며, 연소변화의 형태를 아래와 같이 크게 3가지 형태로 분류한다.

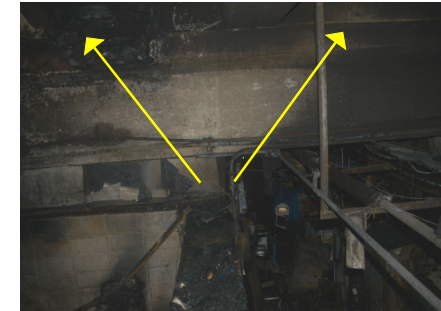


Fig. 1. Typical V pattern in the scene

2.3.1. 일반적인 연소형태

한 장소에서 단일 가연물에 의한 연소라고 가정하면 화염부(Flame zone)와 가스부(Hot gas zone)가 존재한다. 화재가 발생하면 일단 V패턴으로 화염부가 생성, 화염이 확장되고 약 12~15°의 경사를 유지하며 상향전파된다. 또한 화염으로 인해 생성되는 가스부, 즉 화염부 상단은 역원뿔형태의 화염 및 연기기둥이 나타나며 이들의 전파로 인해 직접적인 인명피해를 발생시킨다.

2.3.2. 연료 및 환기조건에 따른 연소형태

가연물은 많고 상대적으로 산소가 부족해서 산소의 공급 조건에 따라 연소형태가 바뀌는 환기 지배형 화재(Ventilation controlled fire), 반대로 가연물에 비해 산소의 공급이 충분하여 가연물의 조건에 따라 연소형태가 바뀌는 연료 지배형 화재(Fuel controlled fire)가 있다. 일반적으로 화재초기에는 연료 지배형 화재로 시작하여 환기 지배형 화재로 전이된다. 환기 지배형 화재는 산소유입 조건에 따라 연소형태가 좌우되므로, 산소가 유입되는 개구부의 방향으로 화염이 확산되는 경향을 보이며 연료 지배형 화재는 대부분 산소가 충분히 유입되는 개방형공간으로 가연물의 연소특성과 표면적에 따라 확산방향이 결정된다.

2.3.3. 가연물의 성상에 따른 연소형태

가연물은 성상에 따라 기체, 액체, 고체 3가지 형태로 나뉘어서 연소형태를 살펴볼 수 있다. 기체가연물은 공기 중으로 확산하려는 경향이 있고, 공기와의 혼합 비율에 따라 공간 내에서 대단히 빠른 연소 확산이 이루어지며, 어떤 경우에는 음속보다 빠른 폭굉 상태에 이를 수도 있다. 액체가연물은 액체가 흐르는 방향으로 표면 연소를 하면서 비교적 빠르게 확산하고, 고체가연물은 고체 표면에서 직접 연소되는 표면연소, 열분해에 의해 생성된 가스가 연소되는 분해연소, 직접 증발한 증기가 연소되는 증발연소로 나눌 수 있는데 비교적 확산속도가 느린 편이다. 화재발생시 이러한 연소형태의 종류에 따라 진화 후 수많은 연소 탄화흔이 나타난다. 화재조사는 이를 식별하여 화재발생에서부터 소화단계의 시나리오를 가정함으로써 출발하는데 이를 위해선 화염확산 특성을 정확히 이해하는 것이 중요하다.

2.4. 연소확산 특성

일반적으로 화재는 건축물 등 일정 구획 내에서 발생하게 되며 이는 가연물 및 공기유동 등의 영향을 받아 대류, 복사, 전도의 형태로 복합적인 연소확산 과정을 거친다. 대류는 화염발생시 온도 편차에 의한 공기의 순환에 의해 온도가 전달되어 가는 것이고, 복사는 고온에서 저온으로 공기라는 매체를 통해 간접적으로 전달하는 것이며, 전도는 가연물에 직접 접촉하여 열이 이동하는 현상이다. 구획 내 가연물이 발화되었을 때 밀폐공간의 경우 산소공급부족으로 자연소화되며 개방형공간이라면 전소에 까지 이르게 된다.

2.5. 화재발생순서

2.5.1. 화재 발생 초기

화재의 3요소가 채워져 발화원에 의해 가연물이 연소가 시작되면 밀폐공간이라도 내부 잔류 산소를 소모하기 전까지 연소가 진행되며 이는 가연물에 지배를 받는 연료 지배형 화재이다.

2.5.2. 내부 연소확산 단계

연소가 진행됨에 따라 가연물이 발화하면서 천장에 고온의 연소 가스층을 형성하고 복사열을 발산한다. 또한 발화부에서 확대된 화염은 가스층과 전도, 대류, 복사의 복합적인 열교환을 거쳐 전체온도를 약 500℃ 정도로 상승시킨다. 이 온도는 화염에 직접적으로 노출되지 않은 부분의 표면을 열분해시키고 이로 인해 계속적인 화염의 전파가 이루어진다.

밀폐공간의 경우 구획 내 창문과 출입문 등이 화염 및 고온으로 소실되지 않는다면 열분해 생성물과 연소생성물은 증가하지만 산소의 농도는 줄어들어 훈소(燻燒)로 전이, 결국 소화된다. 그러나 화염에 의해 창문 및 출입구가 소훼되면서 개구부가 노출될 경우 초기 산소농도의 저하로 인해 생성된 다량의 고온 불완전 연소생성물이 산소의 공급으로 급격히 산화하면서 플래쉬오버(Flashover)¹현상이 나타난다. 이후 산소가 유입되는 방향으로 화염이 전파되며 폭발적인 연소확산을 거치는 백드래프트(Backdraft)²현상이 발생한다.

2.5.3. 내·외부 완전 소훼 단계

밀폐공간의 경우 초기화재발생으로 인한 고온으로 외부로부터 산소가 유입될 수 있는 개구부가 존재하지 않으므로 내부 산소가 유실될 때까지 연소하다 자연소화 된다. 그러나 개구부가 노출되면 유입된 산소로 인해 내부의 모든 가연물이 연소하며 천장 및 벽면의 붕괴로 이어진 후 마침내 소화된다.

2.6. 방화와 실화

방화는 고의로 “불을 놓아” 객체를 연소케 하는 행위로, 목적물을 직접 발화시키는 행위뿐만 아니라 인접한 물건이 연소되도록 하는 행위도 포함되며 작위적인 진화방해 행위도 방화로 간주한다. 방화에 관련된 법규는 형법상 “현주건조물 등 방화죄(제164조 9항), 현주건조물 등 방화치사죄(제164조 2항), 공용건조물 등 방화죄(제165조), 일반건조물 방화죄(제

1 Flashover : 화재로 인해 열이 연소물에 축적되어 연소물이 발화점 이상의 온도로 올라가면서 순간적으로 엄청난 연소확대가 일어나는 현상.

2 Backdraft : 화재발생시 새롭게 산소가 공급되어 불완전연소물이 급격히 재연소함으로써 일어나는 폭발역류(逆流)현상.

166조), 일반물건방화죄(제167조), 연소죄(제168조), 진화방해죄(제169조), 방화에비음모죄(제175조)”등을 규정하고 있다.

실화는 과실에 의해 화재가 발생되어 물질이 소멸되는 것으로 부주의에 의한 행위에 의해 화재에 이른 것을 의미한다. 발화하여 목적물을 소멸할 가능성이 존재하는데도 부주의로 그것을 인식하지 못하거나 또는 발화의 가능성이 없는 것으로 잘못 인식하여 어떠한 발화방지 조치를 강구하지 않아서 발생한 화재에 대해서도 실화로 규정한다. 실화에 관련된 법규는 형법상 “현주건조물·공용건조물·일반물건실화죄(제170조 1항), 자기소유일반건조물실화죄, 일반물건 실화죄, 자기소유일반물건실화죄(제170조2항), 업무상실화·중실화(제171조)”등을 규정하고 있다.

2.7. 폭발

폭발은 물리적 변화에 의한 폭발과 화학적 변화에 의한 폭발로 나뉜다. 특히 화재에서의 폭발은 화학적 변화에 의한 폭발로 설명하는데, 급격한 화학반응으로 다량의 가스와 열이 발생하고 폭음, 화염 및 파괴작용을 수반하는 현상을 말한다. 특히 연소물질 자체에 산소원을 가지고 있는 자기연소성물질은 신속, 원활하게 필요량의 산소공급이 행해지기 때문에 폭발할 가능성이 높다. 그러나 일반적인 가연물은 산소 공급속도에 한계가 있으므로 온도가 높아도 연소속도가 급격히 빨라지지 않는다. 이를 연소속도로 구별하여 전자를 비정상연소(폭발)이라하고 후자를 정상연소라고 한다.

물리적 폭발의 경우에는 피해가 광범위한 경우가 많고 공공의 위험성이 있기 때문에 소화의 필요성이 없을 때에도 소방기관은 현장에 출동하여 피해방지를 위한 조치를 해야 하며, 그 현상이 극히 빠른 연소이기 때문에 현장의 식별이나 발화원의 추정이 어려워 세심한 현장 조사가 필요하다. 그러나 물건 등의 손괴를 일으켰다 하더라도 정상연소가 일어나지 않거나, 미미하여 초기소화기구등을 필요로 하지 않는 정도의 연소로 그친 경우는 화재로 취급하지 않는 것이 타당하다고 본다.

2.8. 자연발화

자연발화란, “물질이 공기 중에서 발화점보다 훨씬 낮은 온도이지만

장시간 열이 축적되어 결국 발화점에 도달하여 연소에 이르는 현상”이라고 정의할 수 있다. 자연발화를 일으키는 원인으로는 물질의 산화열(불포화성유지, 금속분, 석탄), 분해열(질화면, 셀룰로이드), 흡착열(활성탄), 중합열(액화시안화수소)등이 있다. 또한, 발화점이 아주 낮아 공기와 접촉하는 즉시 발화하는 황린과 같은 것은 엄밀한 의미로 자연발화라고는 할 수 없으나 직접적인 화원이 없다는 점에서 자연 발화로 간주한다.

3. 화재감식방법

3.1. 조사목적

조사의 목적은 화재원인을 신속정확하게 규명하여 책임의 소재를 명백히 하고, 공소유지의 실효를 거양함으로서 민심의 불안을 일소함에 있다. 또한, 인적, 물적 피해를 조사하여 피해사항을 복구 및 보상하고, 원인을 조사하는 과정에서 화재예방 교육이 가능하기 때문이다.

3.2. 조사 시 유의사항

과학적 근거에 의한 조사에 중점을 두고 화재관계자 및 목격자등에 대한 조사는 보조적인 방법으로 실시한다. 특히, 지극히 일부의 상황으로 무리한 추론을 하거나 독단적인 견해를 내세우지 않도록 과학적이고 객관적인 근거에 의해 판단해야 한다. 또한 개인의 인권침해, 명예훼손, 비밀누설 등에 유의하고 타 기관의 조사에 상호협력하면서 보험회사 등의 증거수집자료도 수사자료로 적극 활용할 수 있도록 한다.

3.3. 현장조사

화재현장전체의 상황을 관찰하여 관련된 많은 문제점등을 검토 조사하는 것으로서 현장수집 증거를 토대로 발화부분, 발화원인, 연소확대 요인등을 규명하는 것이다. 특히, 합리적 판단과 과학적 분석을 위해 선입관을 배제하는 것이 필수적이며 단순히 발화원인만을 밝혀냄으로써 끝나는 것이 아니고, 화재가 발생한 요인에서부터 진화에 이르는 일련의 과정을 조

사한다. 이를 위해선 신뢰성이 높은 정보, 연소상황 등의 관찰자료, 현장 사진, 현장발굴을 통해 얻은 많은 자료 등이 유용한 증거로 사용되어진다.

특히, 선박화재 조사의 경우 신속한 조사를 통해 최대한 증거의 멸실을 막아야 하며 투묘정박된 선박의 경우는 외부 화원도입여부, 공해상의 경우는 내부 화원위주의 조사가 선행되어야 한다.

3.3.1. 사전 준비

조사원은 화재규모에 따라 적정인원으로 구성해야한다. 먼저 화재조사를 합리적으로 추진할 지휘자 및 현장관찰, 사진촬영, 도면작성, 현장발굴 및 재현관찰, 관계자 및 신뢰성부여를 위한 인원까지 최소 3인 이상이 현장조사에 임해야한다. 조사담당자는 안전사고에 대비하여 항상 안전모와 같은 보호의 및 보호용구를 착용하고 있어야 하며 조사장비로는 기본적인 감식용구(핀센트, 채취용 병(비닐봉지), 확대경, 테스트, 휴대용 X-ray 투사기, 가스탐지기, 유류탐지기 등)와 발굴용기(삽, 공구류 등), 조명기기, 기록용구 등이 필요하다.

3.3.2. 현장보존

현장에서 타고 남은 가구, 집기류, 각종기기, 전기, 가스설비 등 소훼물건 모두 화재조사에 있어 중요 상황증거가 되는 것임을 명심하여 정확한 화인규명을 위해 가능한 본래의 상태로 현장이 보존되어야 한다.

현장보존의 범위는 화재 상황에 따라 다르지만 원칙적으로 소훼 장소 전체가 보존대상이 되며, 특히 건물화재일 경우 건조물 주변까지 현장보존 대상이다. 증거의 훼손·멸실을 방지하기 위해 사고주변에 출입금지구역 설정하고 현장복구 시 이동·변경 등을 예상하여 미리 사진촬영 및 구증자료를 확보한다.

3.3.3. 사전 조사사항

화재의 감식을 진행하기 전 기본적으로 화재현장의 위치와 주변상황, 건물 내 구조 및 도면, 사상자의 위치와 대피경로, 전기·가스 및 기타 설비상황과 수리경력, 목격자, 관계자 및 전후 상황 등을 확인한 후 추상적 발화부분을 대략 설정하여 조사를 시작한다. 특히, 피해자 및 목격자의 진술을 토대로 사건개요를 파악하고, 보험과 채무관계까지 복합적으로 파악해서 사고원인과의 연관유무를 파악해야한다.

3.4. 화재조사실무

3.4.1. 화재조사 순서

화재 시 현장조사는 재조사가 불가능한 경우가 많고, 잘못된 현장관찰은 화인의 규명을 오히려 어렵게 만들 수도 있으므로 체계적인 접근방법을 이용 많은 자료를 수집할 수 있도록 노력하여야 한다.

1) 전체관찰 : 높은 곳에서 화재위치를 파악하여 연소확대 경로 및 화염유입가능 경로, 구조물의 특징 등을 파악한다. 필요시 사진을 촬영하여 향후 보존자료로 사용하고 내부관찰 전에 도면을 확보한다.

2) 화재관련자 진술 : 목격자, 피해자, 소방관계자 등을 중심으로 당시 상황과 관련된 진술을 확보한다. 진술 시에는 진술자 인적사항, 화재발견 경위 및 발견 후 조치 내용, 건물 보수경력 및 사용관리상황 등에 대해 자세히 기록하며 보험관련 내용도 조사해둔다. 선상화재의 경우 화재사고의 위치에 따라 선원 및 관계자들을 폭넓게 조사한다.

3) 건물내부구조 관찰 : 내부상황을 파악하기 위해 관계자들이 참여하여 건조물 내외 구조 및 각종 집기류 등의 배치상황 등 기본적인 파악을 진행하고 내부에서 하는 일의 종류, 내용, 정리정돈상태, 화기시설물의 위치 등을 토대로 연소진행상황 및 발화장소, 발화지점 등을 추정한다.

4) 현장발굴 및 복원 : 발굴은 대부분 화재현장에서 연소와 낙하, 퇴적 등에 의해 묻혀진 초기 연소정보를 얻는 과정으로 매우 중요한 부분이다. 발굴을 통해 발화범위를 추정·설정하고 연소경로를 파악할 수 있기 때문에 가능한 많은 자료를 수집하고 피해자의 증언에 따라 가급적 동일하게 현장복원을 진행한다.

발굴 시에는 발굴범위를 선택하고 퇴적된 위층부터 사진촬영과 함께 차례로 발굴하며 결정적 증거가 훼손될 수 있으므로 주요부분에 근접할수록 붓 등을 이용해 조심히 발굴한다. 복원도 발굴을 토대로 관계진술과 함께 가급적 원래의 모습으로 복원할 수 있도록 한다.

5) 증거물확보 및 발화지점 판정 : 증거수집분석 및 화재발생 전 재연관찰 등을 통해 최종발화부분을 결정한다.

화재의 직접적 원인이 될 수 있는 배선, 인화성 물질 등을 확인하고 화재로 인한 화상자 및 소사체의 위치를 통해 발화원을 추정한다. 특히,

인간은 본능적으로 생명에 위협이 발생하였을 때에는 반대 방향으로 대피하는 경향이 있으므로 화상자 및 소사체는 화상경위이나 소사위치가 발화부를 추적하는데 중요한 자료가 될 수 있다.

발화지점은 주변에 비해 상대적으로 연소상태가 심하거나 주위로 V자형의 연소흔적, 벽면의 박리, 목재의 부분손실, 합선흔적 등을 파악하여 추정할 수 있다.

6) 발화원인 판정 : 화흔 및 가연물건등의 분석을 통해 연소경과를 확인하여 발화원인(방. 실화)을 최종 결정하고 이에 대한 보완조사를 실시한다. 발화원인은 크게 네 가지 정도로 분류할 수 있는데 전기적요인, 기구적요인, 자연적요인, 인위적요인 등이 있다.

7) 부가 수사 : 관련되어진 수사대상을 결정하고 관련 부수범죄 수사대상을 결정한 후 조사를 시작하고 현장을 해제한다.

4. 화재 원인별 감식

화재의 원인은 여러 가지가 있으나 크게 네 가지 정도로 나눌 수 있다. 가장 많은 경우로 트래킹, 반단선, 절연손상 등에 의해 발생하는 전기적요인, 연소기구, 주방기구, 조명기구, 일반기구에 의해 발생하는 기구적요인, 자연발화에 의한 자연적요인과 실화, 방화에 의한 인위적요인 등이 있다.

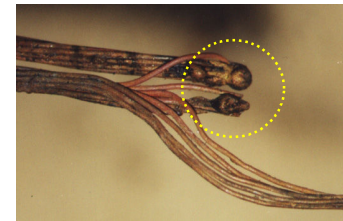
4.1. 전기적요인

전기에너지에 의한 발열에 의해 인접가연물 등에 착화되어 연소가 일어날 수 있는데 이를 전기적 요인으로 분류한다. 그 종류로는 놀림이나 꺾임 등으로 전선의 절연피복손상에 의해 발생하는 합선(단락), 두 단자 사이에 도전성 이물질(습기, 먼지 등)이 들어가 단자 사이에 도전로가 형성되고 전류가 흘러 절연체가 탄화, 결국 착화하게 되는 트래킹(Tracking), 불완전접촉, 접촉불량, 반단선, 과전류, 누전 등이 있다.

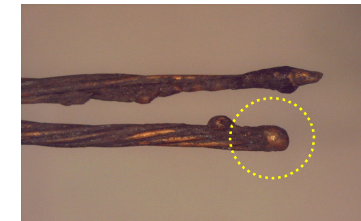
특히 전기적 요인에 의해 발생한 화재는 발화원의 배선에 단락흔이 존재하는데, 대부분 전선이 초기 발화에 의해 녹아서 구형으로 뭉쳐있으며 이러한 단락흔을 조사해보면 그 원인을 파악할 수 있다.

4.1.1. 단락흔

단락된 전선의 용융 상태를 단락흔이라하며 전선의 일부분이 접촉되면서 극히 일부분이 녹아서 망울형태로 존재하는 것을 말한다. 일반적으로 화재에 의해 배선이 녹는다면 전체적으로 광범위하게 녹지만 전기적인 요인이라면 전선의 일정 부분이 순간적으로 녹아 단락흔을 생성하므로 이는 화재의 원인을 찾는 중요한 단서가 될 수 있다. Fig. 2.는 화재 시 전선에서 발견된 단락흔의 대표적인 예이다.



(a) The trace of short circuit



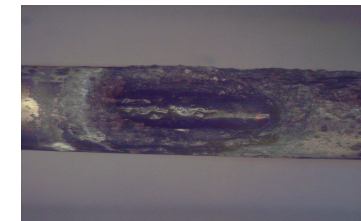
(b) Tracking



(c) Contact badness



(d) Half disconnection



(e) Electric over load

Fig. 2. Typical trace of short circuit

4.1.2. 전기적 요인에 의한 사례

Fig. 3.은 냉온수기의 온수부분에 부착된 thermostat의 arc tracking으로 전기적 발열에 의해 출화된 것으로 추정되는 사례이다. 화재현장에서 발굴한 증거자료를 확인해본결과 트래킹 흔적이 발견된다.

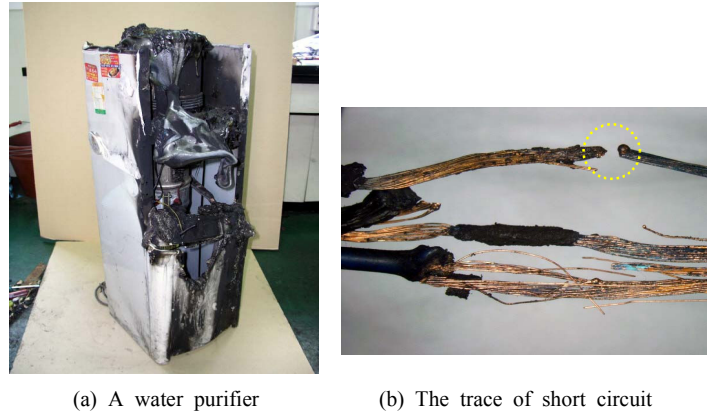


Fig. 3. The trace of short circuit in the purifier

4.2. 기구적 요인

가스의 누출이나 기기 및 부품의 고장, 파열 등이 화재의 원인이 될 수 있다. 가스의 경우 먼저 가스누출 원인을 찾아야하며 이후 점화원을 판단한다. 가스에 대한 연소형상은 비닐, 수지 등의 열변형 흔적이 나타나며 급격한 수열 연소흔적이 확인되고 열에 약한 부분만 연소된다. 또한 점화원의 위치와 발화원의 위치가 항상 같지는 않아서 다른 외적요인들을 부가적으로 검토해야한다.

4.2.1. 기구적 요인에 의한 사례

1) 가스누출

Fig. 4.는 2003년 7월 발생한 원인불상의 화재로 저녁식사를 위해 세면장에 설치된 주물형 버너에 점화봉으로 점화하는 순간 화재가 발생하여 방안으로 불이 번진 사건이다. 이 사건으로 2명이 화상을 입고, 사고관련

자의 진술부족으로 정확한 사고경위를 찾기 어려웠으나 화재현장의 가스 배관을 조사결과 가스누출에 의한 사고임을 확인하였다.

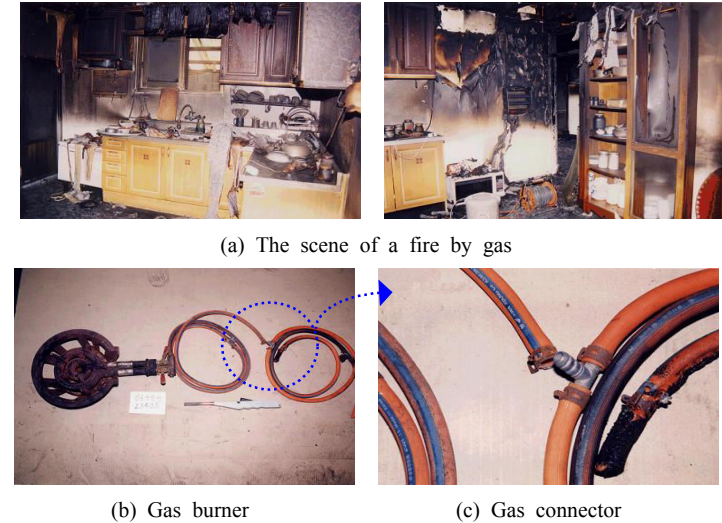


Fig. 4. The trace of gas drained

2) 유류에 의한 사고

연료를 잘못 사용한 경우, 특히 등유사용 기구에 휘발유를 쓸 경우 처음엔 이상 징후가 없다가 추후 화염이 발생한다. 또한 연료배관의 누유나 주유과정상의 누출로 인한 난로에의 전도, 기기고장, 가연물접촉, 불완전 연소 등의 원인이 있다.

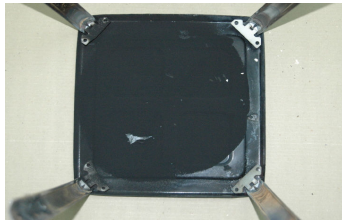
Fig. 5.는 사람이 없는 사이 사무실내 석유난로부근에서 원인불상의 화재가 발생한 사건의 현장이다. 현장정황상 중앙부 난로검사결과 심지를 최대한으로 올리고 밀폐된 공간 및 그늘음의 영향으로 불완전연소가 진행된 후 소파로 화원이 옮겨 붙어 일어난 현상임을 확인하였다.



(a) The scene of a fire by oil



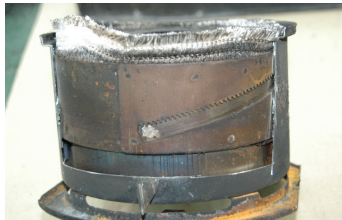
(b) Oil stove



(c) Soot in the bottom of stove



(d) Soot in the stovepipe



(e) High position of wick

Fig. 5. The trace of fire occurred by imperfect combustion

3) 미소화원에 의한 화재

담뱃불과 같은 미소화원(火原)에 의한 화재는 일정시간 축열조건을 형성한 후 무염(無炎)연소가 시작되고 발염하여 유염착화 단계로 번지는 특성을 갖는다. 또한 미소화원근처 바닥부위에 바닥연소흔이 발견되므로 화재현장 주위에서 발견된 미소화원은 주의 깊게 관찰하여야 한다. 또한, 무염→발염→유염착화의 단계가 이어지므로 주변의 그을음 상태 등을 유심히 살펴야한다.

4.3. 인적요인

인적요인으로는 취급자의 부주의에 의한 것도 있겠으나 여기서는 방화에 의한 것을 다루고자한다.

방화에 대한 판단은 주변정황 및 관련자 조사, 현장조사 등을 통해 종합적으로 판단하여야 하는데, 종류로는 직접착화, 지연착화, 피해자행위 이용착화, 실화위장착화 등이 있다.

4.3.1. 직접착화

연소되기 쉬운 종이류, 의류, 이불 등에 인화성 물질을 뿌리거나 첨가하여 직접 불을 붙이고 원거리 착화 또는 투척에 의해 불을 지르는 것이다. 직접착화의 경우에는 화재현장에 인화성물질의 용기가 남거나 축진재의 흔적이 남을 수 있다.

검사 시에는 먼저 방화용의자의 경우 의류에 인화성물질이 묻어있거나, 머리카락, 손발의 체모에 탄화흔적 및 신체 손상이 나타나는 경우가 있으므로 주의해서 살펴본다. 현장에서는 출입문 시건장치의 개폐여부, 경보장치의 작동여부, 바닥상태 등을 파악하여야 한다. 창문의 파단면으로부터 내부소행인지 외부소행인지를 판단할 수도 있으며, 특히 방화의 발화부위는 바닥에서 이루어지는 경우가 많으므로 바닥을 유심히 살펴야한다. 그리고 인화성물질의 용기 또는 냄새, 기름띠 등을 확인하여 방화의 유무를 판단한다.

4.3.2. 지연착화

양초 등을 이용하여 시간 지연 후 발화시키거나, 전기발열체에 가연물을 올려놓아 전기화재로 위장하거나 타이머 등을 이용하여 도피할 시간을 획득한 후 발화시키는 방화이다. 이러한 경우 실화위장 혹은 범행 후 도피시간 획득 등의 목적이 있으므로 조사 시 신중해야하며 건물주 자신이 방화하는 경우 시건장치를 잠그는 경우가 있으므로 시건장치가 잠겨있다고 해서 내부소행으로 판단하면 안 된다. 또한 절도 범행 후 이의 은폐를 위한 방화는 현장에서의 이탈이 목적이므로 시건장치가 열려있는 경우가 많다.

검사 시에는 전기기구의 통전상태, 스위치의 작동여부, 가연물과 발열

장치의 위치관계 파악, 양초 등의 잔해 등을 파악하여야 하며 특히 자동 스위치 등이 발견되는 경우 의심해 보아야한다.

4.3.3. 피해자행위 이용착화

빈집에 들어가 가스호스에 기밀을 파괴시켜 피해자가 열기구를 사용하는 순간 화재에 이르게 하거나, 미리 전기기구를 합선시켜 기구를 작동하면 불이 나도록 하는 수법이다. 이는 피해자가 행위자가 되는 경우로 일상적인 행위를 하였지만 원인불명의 화재가 일어나기 때문에 피해자의 구체적 행위 진술이 중요하다. 특히 이에 대한 수사시에는 피해자의 행위를 잘 파악하여 평상시와는 다른 조건들, 즉 전열기의 부착물질, 배선판의 회로변경 등을 확인해보아야 하며 기존 외에 첨가된 외부 기기 및 의심스러운 반입물의 흔적 등을 유심히 살펴야한다.

4.3.4. 실화위장착화

보험금 등 개인적 이득을 취하기 위해 실화로 착각하도록 위장하는 방화의 수법이다. 낡은 가전제품을 일부러 사용하여 결함에 의한 화재로 은폐하거나 또는 전기배선 근처에 가연물을 놓고 착화시켜 조사과정에서 발화원이 전기에 의한 화재로 판명 나도록 하는 등 매우 지능적 수법이므로 조사 시에 매우 주의를 요한다.

검사 시에는 화재관련자와의 진술이 매우 중요한데 실화를 쉽게 인정하거나 현장을 심하게 훼손하여 증거인멸의 여지가 보이고, 알리바이를 매우 강조하는 경우에는 보험관련 부분을 포함하여 광범위한 수사를 진행할 필요가 있다.

5. 결 론

지금까지 화재 정의와 분류, 원인조사를 위한 감식방법과 그 사례를 종합적으로 정리하였다. 우리나라에서 발생하는 화재사건·사고는 계속해서 증가되고 있고, 단순사고가 아닌 범죄현장 은폐나 보험 등의 지능적이

고 복합적인 사건이 급격히 증가되고 있어 화재의 정확한 화인을 밝히는 것이 매우 중요하다고 인식되고 있다. 소방방재청, 경찰청, 국립과학수사연구소 등에서 실제 화재사고 재연실험을 통하여 발화원을 규명하고, 연소확산 현상 등을 활발히 연구하고 있는 것도 이 때문이다. 선박화재는 연소진행이 육상화재보다 외부환경 영향을 더 크게 받기 때문에 발화점을 규명하기가 어렵고, 침몰될 경우 현장조사를 수행할 수 없는 경우가 빈번하다. 또한 바다, 선박이라는 특정한 공간에서 화재가 발생하기 때문에 목격자나 사고당사자들의 진술이 부정확한 경우가 대부분이다. 따라서 선박화재의 발화원인을 규명하고 화재의 원인조사를 수행하기 위하여 다음과 같은 방법에 기초하여 현장조사에 임해야 할 것이다. 첫째, 선박화재조사는 지금까지 알려진 선박화재 발화원인에 기초하여 먼저 주요 발화원인을 중심으로 세부적, 정밀하게 현장조사를 수행해야 한다. 주요 발화원인으로 전기 기기 또는 배선에 의한 화재, 엔진과 변속기의 과열이 대부분을 차지하고 있으며, 이러한 전기계통 이상에 의한 화재가 전체 선박화재의 50% 이상을 차지하고 있기 때문이다. 둘째 화재 원인은 매우 다양하고, 확산되는 연소현상은 바람 등의 영향을 크게 받으므로 일반적인 사실에 근거하여 화재현장을 잘못 관찰하는 오류를 피해야 한다. 이러한 오류를 피하기 위하여 선박화재 사례별 현장조사 결과를 분석, 분류하고 실제사고 재현기술을 축적해 나가야 할 것이다. 이를 토대로 빈번하게 발생하는 선박화재 원인을 규명하고 원인에 따른 화재 예방 교육을 통하여 화재로부터 소중한 인명과 재산이 피해를 입는 사례를 줄여나갈 수 있을 것으로 기대한다.

참고문헌

- [1] 박종택, 2006, “발화원인감정”, 화재수사 전문교육과정 자료집
- [2] 김윤희, 2006, “전기와 화재”, 화재수사 전문교육과정 자료집
- [3] 이재상, 2005, 형법, 서울박영사
- [4] 이재상, 2005, 형사소송법, 서울박영사
- [5] 국립과학수사연구소, 2005, “과학수사실무”, 화재수사 전문교육과정 자료집
- [6] 문용수, 2005, “화재현장조사”, 화재수사 전문교육과정 자료집
- [7] 원준희, 1996, “화재조사업무의 문제점과 개선대책”, 화재수사 전문교육과정 자료집
- [8] 해양안전심판원, 2003, “선박화재 사고분석 현황”, 해양안전심판원 인터넷 홈페이지 자료실
- [9] 백남훈, 2005, “선박화재 진압전술”, 서울특별시 소방학교 교육자료집
- [10] 김용운, 2006, 한국화재조사학회지 제9권 1호, pp.29 ~ 41

선박충돌사고조사 및 법과학 분석

이완섭·박일남·최강호·김영남

Investigation and Forensic Analysis of the Ship Collision Accident

Y. S. Lee-I. N. Park-G. H. Choi-Y. N. Kim

Abstract

Many marine accidents have been occurred with the increase of marine transport volume. Generally, investigator of marine accident has collected various evidences in the scene. The evidence is classified with 3 types - 1) physical evidence included solids, liquids and gases, 2) documentary evidence such as charts, logbooks, instrument charts, recorder, as-built drawings and vendor information 3) human evidence.

In this report, we investigated evidences collected in the accident scene using the stereomicroscope, microscope-IR, pyrolysis-GC, SEM/EDS and LS-DYNA. From these results, we identified the cause of collision accident. In order to investigate accidents thoroughly, we will examine using various skills developed. And also we may be helpful in preventing the marine accidents for the future.

Keywords : Marine accident, Ship's collision, Forensic science, Investigation

1. 서론

전 세계적인 경제성장에 힘입어 해상 물동량이 증가하고, 이에 따라 늘어난 해상교통량으로 인하여 항만과 주변해역의 교통질서가 혼잡하여 해양 사고도 매년 증가하고 있는 실정이다. 최근 5년간 평균 715건의 크고 작은 해양사고가 발생하였으며, 엔진고장 등의 단순사고가 전체사고의 33%, 충돌사고가 26%를 차지하였다(Table 1). 특히, 인적 사상, 물적 손실 및 해양 환경오염 등을 발생하는 대형사고는 충돌사고가 대부분이었다.

Table 1. Statistics of marine accidents for recent 5 years.

년도	계	단순사고	좌초	충돌	화재	전복	침수	기타
2001	614	196	52	140	75	55	84	12
2002	652	146	58	250	43	49	79	27
2003	728	170	87	231	59	52	81	48
2004	784	299	44	201	57	51	66	66
2005	798	376	40	123	61	52	73	73
평균	715	237	56	189	59	52	77	45

해양사고조사는 해양경찰서에서 초기현장조사 및 수사를 담당하고 있으며, 복잡하고 난해한 사건의 경우 전문가 자문을 통하여 일부만을 수행하고 있다. 또한 해양안전심판원의 조사원은 문서 위주의 조사 및 원인분석을 하고 심판관의 재결을 통하여 관련자에 대한 징계, 권고 등의 조치를 취함으로써 사고 재발 방지를 도모하고 있다. 해상에서 발생하는 사고는 공간적 특성으로 인하여 현장보존이나 목격자 확보가 어려우며 용의선박의 계류가 법적으로 불가능하여 신속하고 확실한 물적 증거자료 확보가 사건을 해결하는 중요한 열쇠가 된다. 따라서 사고조사팀은 현장에 도착하자마자 사고 선박 및 주변환경을 사진, 비디오 등을 이용하여 기록하고 수집할 수 있는 모든 물적 증거물을 수집, 분류, 저장하여야 한다. 물적 증거물에는 충돌

흔, 선박에서 사용되는 화학제품, 연료유, 윤활유, 기체시료 등이 있다. 물적 증거물과 더불어 항해일지, 송·수신장치, 운항기록장치, 각종 증서 등의 문서증거물이 선체 내에 존재하며, 외부기관의 기록물과 비교분석하여 사고경위를 파악할 수 있다. 그러므로 해양사고는 현장조사에서 증거수집 및 분석과정이 종합적으로 이루어져야 하며, 정밀한 사고원인분석을 통하여 사고를 예방할 수 있는 방안도 마련할 수 있을 것으로 기대된다.

본 보고서에서는 해상에서 발생하는 대형사고의 주범인 충돌사고의 초기현장조사, 증거수집 및 분석에 관한 수사공정을 체계적으로 정리하고자 하였다. 충돌사고현장에서 수집되는 각종 증거물을 종류별로 분류하고, 증거물 특성에 따라 현미경, 적외선분광광도계, 주사전자현미경, 열분해질량분석기, 컴퓨터시뮬레이션 프로그램을 적용하여 실제 분석사례를 비교 검토하였다.

2. 현장조사 및 증거물 수집

충돌사고 시 증거물을 수집하는 방법은 현장조사, 사고 관련자의 면담, 서면에 의한 관련문서 접수, 사고 관련자의 구술 또는 진술서, 관세청, 해양수산청 등의 통제실 자료 등 여러 가지 방법이 있다. 사고의 중요한 증거자료인 항해와 관련된 모든 자료는 가능한 현장에서 취득하여야 한다. 충돌사고에서 수집할 수 있는 증거물은 크게 물적 증거물, 목격자 증언과 문서 증거물 세 가지로 분류할 수 있다. 그리고 수집된 증거물은 채취 당시 주변 환경이나 상황을 포함한 사진이나 비디오를 촬영하고 물적 증거물은 항상 증거물의 크기 등을 분석할 수 있도록 표시자, 볼펜 등을 포함시켜 기록해야 한다. 사진이나 비디오는 증거물의 왜곡이 발생하지 않도록 전문가의 자문이나 기술을 요청하여 분석하도록 하고 증거물 이동은 세심한 주의와 포장을 거쳐 실험실로 보내도록 해야 한다.

3. 증거물의 물리·화학 분석

법과학이란 법적 절차에 적용할 수 있는 모든 과학을 말하며 주로 증거물의 비교 및 동일성 여부 실험을 주로 수행한다. 해상에서 빈번하게 발생하는 충돌사고는 교통사고와 유사한 법과학 분석을 적용할 수 있다. 즉, 선박 대 선박, 선박 대 해양구조물의 상호 충격부위에 전이되는 충돌흔 감정에 의해 사고선박의 식별은 물론 충돌도주선박의 개체식별을 할 수 있다. 따라서 충돌사고현장에서 수집되는 충돌흔은 가해선박의 추적을 위한 중요한 증거물이다. 도막은 제조회사에 따라 수지 및 안료성분이 각기 다르고, 도막의 조성을 바꾸고자 할 경우 막대한 비용손실을 감수하여야 하기 때문에 시일이 경과하여도 그 조성이 일정하게 유지되는 장점이 있다. 따라서 사고선박에 부착된 충돌흔을 분석하면 용의선박을 추적하고, 검거 후 범행여부 규명을 위한 가장 좋은 수단으로 사용될 수 있다. 법과학적 측면에 현장 및 용의 물체에서 유류되는 시료는 거의 미량으로 주로 기기분석에 의해 규명되어지고 있으며 도막 분석은 일차 실체현미경 및 이차 정밀분석과정인 적외선분광광도계, 열분해 가스크로마토그래피, 자외/가시분광광도계 및 전자주사현미경, 이차이온질량분석기를 이용하여 성분 특성을 분석할 수 있다.

3.1. 선박용 도료

액상 도료가 건조되고 남은 고체 피막층을 통상적으로 도막이라 부르며, 선박 대 선박, 선박 대 해양구조물 등의 상호 충격부위에 전이되는 도막시편을 충돌흔이라 한다. 일반적으로 철이나 목재 등으로 만들어진 선체의 대부분은 바닷물 속에 잠겨 있으며 물 위에 보이는 부분도 끊임없이 해수의 포말이 튀어 이를 보호하기 위하여 방청도료가 필수적이며 바닷속에 잠기는 선저부는 생물 부착에 의한 오염을 방지하는 방오도료가 추가로 사용된다.

시판되는 선박용 도료는 기본적으로 수지, 안료, 용제, 첨가제 4가지 성분으로 구성되며 각 성분별로 용도, 특징, 주로 사용되는 원료를 정리하였다.

[수지]

수지는 안료, 첨가제가 분산될 수 있는 고분자 물질로 용매가 증발하여 건조되면 도막을 이루는 주성분이다. 알키드, 비닐, 염소처리 된 고무, 에폭시 폴리우레탄, 아크릴, 페넬, 실리콘 등 이들을 서로 조합한다.

선박 외부에는 항상 바닷속에 잠기는 선저부와 바닷속에 잠졌다가 물 위로 올라왔다 하는 수선부가 있고 항상 물 위에 있는 외현부가 있다. 선저, 수선, 외현부의 방청용으로 사용되는 도료의 수지로 비닐계, 염화고무계, 폴타르 에폭시 및 에폭시계가 주로 사용된다. 생물의 부착을 방지하는 방오도료는 유성계, 염화고무계, 비닐계가 일반적으로 사용된다.

수선부는 건조가 교대로 반복되며 내수성 및 내후성과 함께 방오성도 요구된다. 수선부와 외현부에 사용되는 염화 고무나 비닐 및 순수 에폭시계 수지도료가 사용되고 있다.

[안료]

안료는 색을 내는 착색안료, 바탕을 은폐시키는 체질안료, 녹 방지를 위한 방청안료로 구분되며 그 외에 내열성, 발광성, 내마모성 등의 특성을 갖는 도료도 있다.

착색안료는 무기안료와 유기안료로 구분되며, 물, 기름, 용제에 녹지 않고 햇빛에 견디는 색을 갖는 분말로 수지바니쉬와 연육시켜 도료에 색체를 갖도록 하기 위해 사용한다. Table 2는 도료에 주로 사용되는 색상별 착색안료 종류를 정리한 표이다. 무기안료는 주로 금속의 산화물로서 색이 탁하고 유기안료는 색상이 선명하지 않으며 은폐력이 다소 떨어지는 특징을 보이는 것으로 알려져 있다.

체질안료는 주로 하도도료로 사용되고 도료막을 보호하고 도막의 두께 증가(살오름성)를 제공하는 역할을 한다. 종류로는 Talc, Calcium carbonate, Silica, Clay, 산성백토, Dolomite 등이 있다. 방청안료는 녹 발생을 방지해주는 역할을 수행하며 주로 금속의 분말 또는 금속의 산화물, 염화물 등 (Zinc dust, Pb₃O₄, Pb₂O, PbCN₂, Zinc chromate)이 여기에 속한다.

Table 2. Classifications of color pigments.

	무기 계	유기 계
백 색	Zinc oxide Titanium oxide	
흑 색	Carbon black Graphite, I.O.B	
적 색	Red lead, Cadmium red Iron oxide red	Lake red Toluidine red
황 색	Chrome yellow Zinc chromate Cadmium yellow Y.I.O	Novopem yellow
청 색		Phthalo cyanine green Green gold
녹 색	Chrome green Zinc green	Phthalo cyanine blue Cobalt blue
자 색	Mangane violet	Dioxadine violet

[용제]

용제는 수지를 녹이거나 도료를 묽게 할 때 쓰이는 액체로 도료 중 함량은 약 30 ~ 50%이다. 주로 도료에 사용되는 용제는 Aliphatic hydrocarbon계, Aromatic hydrocarbon계, Alcohol계, Ester계, Ketone계로 이들의 용해속도, 용액 점도, 희석률이나 비중, 증발 속도, 흡수성 등 고유의 특성을 고려하여 목적에 따라 여러 가지로 조합해서 사용되고 있다.

[첨가제]

첨가제란 도료의 제조에서부터 도료가 건조되어 내구성을 지속시킬 때까지 각각의 단계에서 도료에 필요한 기능을 충분히 발휘할 수 있게 보조 역할을 하는 약품이다. 도료의 작업성, 마감 도막 성능이 첨가제에 따라 결정되므로 도막 성능에 중요한 영향을 미친다. 예를 들면 안료가 수지 중에 잘 분산되도록 분산제를 첨가한다든지 안료가 용기 밑에 침전되는 것을 방지하기 위하여 침전 방지제를 첨가한다든지 도장 작업을 할 때 도료가 흐르는 것을 방지하기 위하여 흐름 방지제나 증점제를 첨가한다.

3.2. 실체현미경 분석

실체현미경은 법과학 분야에서 가장 널리 사용되는 현미경으로 가시범위가 넓고 초점 심도가 깊기 때문에 파편, 천, 총기, 공구 등에서 미세 증거물을 찾아내는데 가장 적합한 장비이다. 또한 작업거리(대물렌즈와 시료 사이의 거리)가 길기 때문에 커다란 물체를 관찰할 수도 있고, 수직 조명을 장착하면 페인트, 토양, 화약잔사, 마리화나 등을 관찰하는 수단으로 사용할 수도 있다.

Fig. 1과 2는 충돌사고선박에서 수집된 충돌흔을 실체현미경으로 촬영한 결과이다. Fig. 1은 선체도막 최외각 표면을 촬영한 사진으로 표면에 백색의 무기물이 관찰되었다. 충돌흔의 경우 보통은 백색 이물질이 유, 무기물질인지 여부를 판별하고, 유기물질인 경우 생물현미경을 사용하여 생체물질의 존재여부, 종류 등을 추가 조사해야 한다. Fig. 2는 부성호(벌크선, 30톤급)와 해원호(유선, 20톤급)의 선저부와 외현부 사진으로 도막 색상, 도장된 도막층의 배열구성과 순서를 보여주고 있다. 부성호선저부는 총 8층으로 도장되었고 갈색과 metallic 회갈색이 차례로 배열되었다. 부성호 외현부는 녹색표면에 오렌지색, 남색, 녹색, 오렌지색, 녹색, 진녹색의 순으로 배열되었고 총 14층으로 구성되어 있다. 해원호는 선박의 연수가 오래되고 덧칠작업이 여러 번 이루어진 것으로 보이며, 남색, 흰색, 회색, 갈색의 순으로 방오도료가 도장되었고 방청도료로 갈색, 회색의 도료가 사용된 것으로 나타났다. 특히 해원호는 보수작업 시 선체 안쪽 도막층까지 제거하고 재도장되어야 함에도 불구하고 지속적인 덧칠 작업으로 유지 보수하였다는 사실을 알 수 있다. 각각의 사진으로 선체 도막은 각 선박의 개체식별이 가능하며, 충돌도주선박과 피해선박의 충돌흔을 비교분석하여 동일성 여부를 판별할 수 있음을 확인할 수 있을 것이다.



Fig. 1. Photomicrograph of film surface

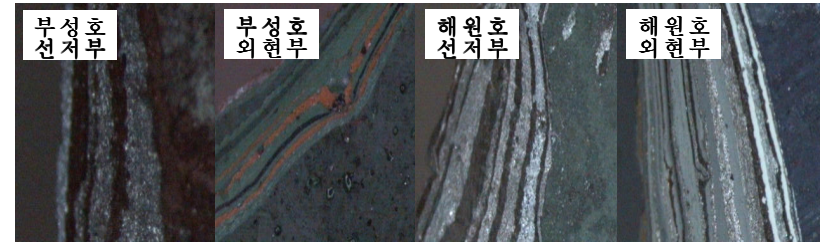


Fig. 2. Photomicrograph of paint cross section

3.3. 현미경 적외선분광광도계(Micro-IR Spectroscopy) 분석

현미경적외선분광광도계는 기존의 적외선분광광도계의 장점을 미세증거물에 적용할 수 있는 유용한 장비이다. 적외선 흡수 스펙트럼에서 지문영역의 스펙트럼은 모든 물질마다 다르게 나타난다. 따라서 섬유나, 페인트의 적외선 흡수 스펙트럼을 얻을 수 있다면 물질의 종류 및 구성성분을 쉽게 비교 확인할 수 있게 된다. Fig. 3은 해원호 도막의 각층을 분석한 적외선 스펙트럼이다. 해원호 도막층을 각각 분리하여 현미경적외선분광광도계를 사용하여 얻은 결과이다. A영역의 분석에 의하여 도막에 사용된 수지의 종류를 구분하고 B영역에서는 안료의 종류를 알 수 있다. 스펙트럼은 해원호 남색, 백색부분과 선저부 8층, 1층(최외각)순이다. Fig. 4는 도막층을 분리하지 않고 tip을 이동하며 찍은 스펙트럼이다. 해원호 도막에 사용된 수지는 폴리프로필렌계였고 백색안료는 zinc oxide임을 알 수 있었다.

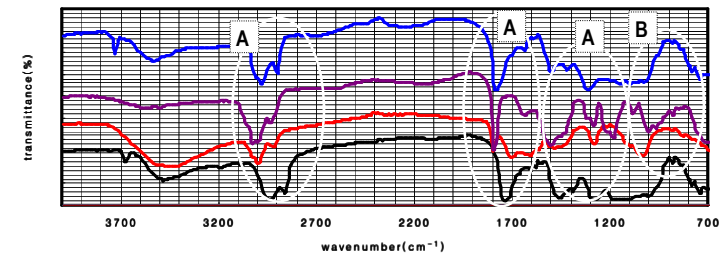


Fig. 3. IR spectra of separated paint film

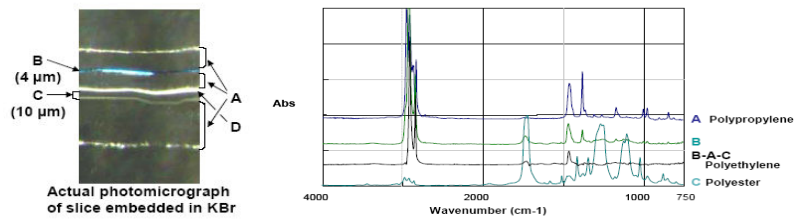


Fig. 4. IR spectra of multi-layered film

3.4. 열분해 가스크로마토그래프 분석

열분해법이 분석분야에 도입되어 그 응용범위가 넓어짐에 따라 다루기 어려운 고분자 물질의 구조, 열안정성, 열분해 메커니즘 등을 확인하는데 주로 적용하여 이들에 대한 화학적 정보를 얻을 수 있다. Fig. 5는 주석 함유 자기마모형 방오도료를 분석한 결과이다. 질량스펙트럼 분석결과 메타아크릴산이 기본 수지로 사용되었음을 확인할 수 있었다.

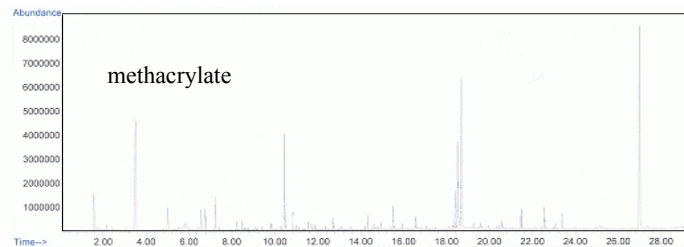


Fig. 5. Mass spectrum of tin contained self-polishing type paint

Fig. 6는 SEM/EDS 장비를 사용하여 분석한 결과이다. 도막층은 일반적으로 현미경과 현미경적외선분광광도계를 사용하여 동일성 여부를 비교 분류하고 개체 분류할 수 있으나 추가로 SEM/EDS 분석을 수행하기도 한다.

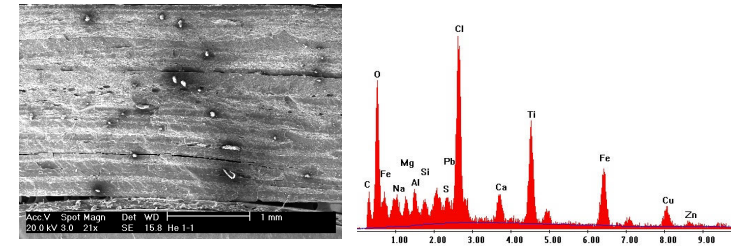


Fig. 6. SEM image and EDS spectrum of paint film

4. 충돌사고 역학분석

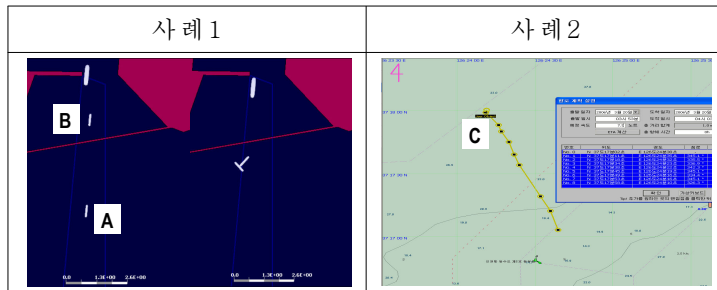
사고의 중요한 증거자료인 침로유지와 관련된 기록, 사고해역에서 선위가 확인된 해도, 기관사용 기록지, 선교 조타실 안전절차, 항해일지 등을 수집하고 인근 R/S, VTS 등과 협조하여 사고 시간대 사고지점을 통과한 선박의 정보 및 사고선박과의 교신기록을 증거물로 수집한다. 피해선의 충돌방향, 피해정도 등 피해상황을 분석하고 문서증거물을 기초로 사고상황을 역추적할 수 있다. Fig. 7은 사례1과 사례2를 컴퓨터 시뮬레이션 프로그램을 사용하여 사고 상황을 재연한 결과이다. 충돌사례의 기본정황은 다음과 같다.

[사례 1]

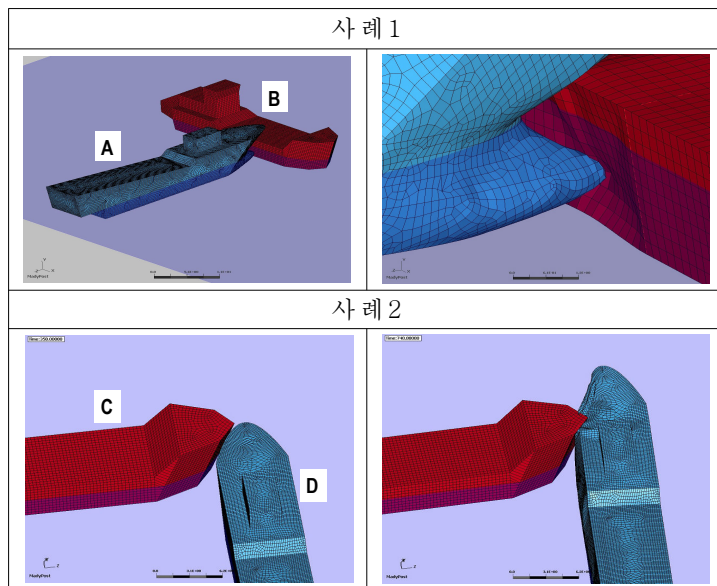
2005년 0월 0일 18:00경 부산 남항대교 공사현장부근에서 입항하던 A 유조선(160톤) 우현 중앙부와 B트롤러선(139톤) 정선수가 상호 충돌하여 유조선이 파공되고 벙커C유가 유출된 사건

[사례 2]

2006년 0월 0일 04:02경 인천항 입항 중 입항수속 대기 투묘지에서 C 화물선(2972톤)이 투묘중인 D가스운반선(3980톤)을 충돌 침몰하여 3명 사망, 9명 실종된 사건



(a) Moving paths of ships in collision scene



(b) Collision simulation of FEM model ships

Fig. 7. Simulation results of case 1 and case 2

Fig. 7의 (a)는 두선박의 선체도면, 운항일지, 레이더기록과 VTS 통신 자료를 수집하여 사고 직전 두선박의 이동경로를 마디모와 시뮬레이터 프

로그램으로 재연한 것이며 (b)는 비선형방정식을 적용하여 충돌직전의 선체의 충돌강도, 충돌부위 변형을 LS-DYNA 프로그램을 사용하여 구현한 결과이다. Fig. 7(a) 시뮬레이션에 의하여 충돌상황에서 충돌선박이 상대선박을 발견하고 충돌에 이르기까지 시간대별 거동을 구현하여 충돌당사자의 진술의 진위여부를 판별할 수 있으며, 충돌회피 동작의 적절성도 판단할 수 있었다. Fig. 7(b)는 유한요소해석 결과로 사례 1은 파공부위가 받은 충돌에너지 및 파공부위 내판의 안정성을 분석할 수 있었다. 또한 사례 2는 C선의 침몰로 인하여 사고원인 규명이 어려운 사건으로 침몰선의 침로, 속도 등을 입력하여 사고상황을 역추적한 결과 C선이 우현으로 롤링(rolling)되는 현상이 관찰되었으며 이로부터 충돌의 직접적인 원인을 예측할 수 있었다.

5. 결론

선박충돌사고는 심각한 재산, 인명, 환경오염을 일으키는 사고가 대부분을 차지하므로 신고가 접수되면 사고 규명, 피해 규모 등을 분석하는 조사팀과 구조, 방제를 위한 팀이 신속하게 투입되어야 한다. 사고조사과정에서 사고현장사진, 충돌흔, 항해 관련 기록물은 신속하게 수집되어야 증거물의 은폐, 훼손, 수정, 파괴 가능성을 사전에 차단할 수 있다.

본 보고서에서는 사고현장에서 수집되는 물적 증거물, 문서 증거물과 진술자료를 분석하는 데 필요한 물리, 화학적 분석 및 사고의 역학적 해석방법을 정리하였다. 이러한 결과를 바탕으로 사고원인을 과학적으로 분석하고, 나아가 해상사고를 예방할 수 있는 방안을 마련하는데 유용하게 사용할 수 있으리라 기대한다.

참고문헌

- [1] Richard Safersteain(2005), “수사와 과학-법과학에 대한 소개”, 한림원
- [2] 백광기(2004), “선박 및 해양 구조물의 부식과 도장 방식(II)”, 부식과 방식, 제 3권 2호, pp.112 ~ 120
- [3] 조성희외(2000), “열분해-가스크로마토그래피에 의한 자동차 페인트 분석”, 분석과학과 기술, 제 13권 1호, pp101 ~ 107
- [4] Gene Lawrence(2005), "Marine Coatings: Components and Analysis", Microscope, Vol 53, No 2, pp.69 ~ 72
- [5] 홍태호외(2005), “목포항 인근해역의 해상사고 조사·분석”, 2005년도 해양환경안전학회 춘계학술발표회, pp63 ~ 66
- [6] 지상진외(2003), “금속도장”, 한국산업인력공단
- [7] 박성우외(2002), "범죄사고 감식 및 예방기술 개발", NISI·KIST 공동연구 최종보고서
- [8] 백점기외(2004), “이중 선체 화학 운반선의 충돌 강도 평가”, 한국항해항만학회지 제 28권 6호, pp.481 ~ 489
- [9] 이제명외(2006), “105K Tanker선의 좌초충돌 수치해석에 관한 연구”, 대한조선학회 추계학술대회, pp.522-529

유출유분석분야

- 선박방오페인트 도막에 함유된 유기주석물질 분석 연구
Study for Organotin Compounds in Ship Hull Antifouling Paints
- 2차원 가스크로마토그래프를 이용한 해상유출유 감식기법 연구
Study for Oil Spill Source Identification by Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography
- 비지속성 해상유출물질의 감식·분석기법 연구
Study for Identification Method of Non Persistent Spilt Oil
- 기름유출사고 감식·분석 사례 연구
The Case Study for Identification of Oil Spill Accidents
- 해상유출물질의 감식·분석기법 연구
 - HNS를 중심으로
Study for Forensic Identification of Waterborne Spilt Substances
 - Focus on Hazardous and Noxious Substances

선박 방오페인트 도막에 함유된 유기주석물질 분석 연구

이완섭·이상진·박일남·신병석·김인태·오현정·김차수*

Study for Organotin Compounds in Ship Hull Antifouling Paints

Y. S. Lee-S. J. Lee-I. N. Park-B. S. Shin-I. T. Kim-H. J. Oh-C. S. Kim

Abstract

Due to its excellent antifouling capability, organotin compounds have been widely used from the early of 20th centuries as heat stabilizers, catalyst, insecticide, and antifoulant etc. Usage of the compounds began to increase significantly from 1970s, however, side effect was exposed in Arcachon, France that drew public attention. The significance of its usage in the aspect of marine environment produced AFS convention, which was selected finally by IMO in 2001. According to the convention, usage of organotin including TBT(tributyltin) was banned, and residual amounts of organotin existed in out-layer of vessel will be regulated and monitored from 2008. This study has intent 1) to compare current analytical methods including gas chromatography equipped with different detectors gas chromatograph(GC-FPD) and mass spectrometer(MS) suggested by MEPC, and 2) to find a way to follow the agreements made in IMO accordingly.

Keywords : TBT, Organotin, AFS Convention, FPD, GC-MS

1. 서 론

유기주석화합물은 최초 1925년 방충제로 사용된 이후 여러 가지 목적으로 사용되었다. P.V.C등 합성수지의 열안정제, 합성수지의 촉매제, 각종 플라스틱 첨가제, 살균제, 목재보존제 등으로 사용되었으며 그 효과의 입증으로 해양에서 사용되는 어구, 어망 및 해양구조물 그리고 선박 등에 사용되어 생물부착을 방지하는 용도로 적용되어 1970년대부터 사용이 급격히 증가하였다. 이런 급격한 증가는 1982년 프랑스에서 문제가 크게 제기되었다. 프랑스 아카송만은 18세기부터 프랑스의 굴양식지로 유명한 곳으로 1970년 후반부터 굴 생산이 급감하는 현상이 발생하였다. 그래서 프랑스 국립해양연구소는 3년간에 걸친 조사를 토대로 요트 정박소와 조선소에서 사용되어 발생하는 트리부틸틴(TBT)이 임포섹스 현상을 유발, 결과적으로 굴양식이 급감한 원인이라고 최종결론을 내렸다. 이런 트리부틸틴(TBT)의 영향은 프랑스뿐만 아니라 영국이나 캐나다 미국, 오스트레일리아 및 우리나라에서도 임포섹스 등을 일으키는 물질로 트리부틸틴(TBT)이 원인이라는 연구결과가 제출되었다.

트리부틸틴(TBT)이 해양생태계에 심각한 영향을 미친다는 사실이 밝혀짐에 따라 국제사회에서는 선박 방오시스템에 대한 규제 논의를 1988. 9 제26차 국제해사기구(IMO) 해양환경보호위원회(MEPC)회의를 필두로 논의를 시작하여 1990. 11 제30차 MEPC에서는 “TBT 방오도료의 사용과 관련, 잠정적으로 나쁜 영향을 통제하는 법안”을 결의서 형식으로 채택하였다. 이후 1999. 11 제21차 IMO총회에서 유기주석물질 규제에 관한 결의서가 채택되고 유기주석성분의 방오도료가 생태계에 유해함을 인식하여 사용금지를 골자로 하는 법적 조치를 개발하기로 하였고, 2001. 10 런던에서 선박 유해방오시스템의 규제에 관한 국제 협약(International Convention on the Control of Harmful Anti-Fouling Systems on Ships, 2001)을 채택하기에 이르렀다. 이 협약은 MARPOL 협약 부속서가 아닌 독립된 협약으로 군함이나 해군 보조정, 정부의 비상업적으로 사용되는 기타 선박 등을 제외한 모든 선박에 적용된다. 또한 방오시스템으로 유기주석화합물의 사용 및 잔존을 부속서 I에서 규제하고 있는데 2003. 1. 1부터 사용을 금지하고 2008. 1. 1부터는 선체잔존금지를 규정하고 있다. 특히 모든 선박은 선체, 외부, 표면에 유기

주석 화합물이 함유되지 않게 하거나 방오시스템으로부터 화합물이 용해되는 것을 방지할 막을 형성하는 코팅(Sealer coat)을 채택하도록 하고 있다.

해양에서 선박이나 어구 등에 방오제로 사용된 트리부틸틴(TBT)은 선체 표면에 칠해진 후 해수나 빛 등 환경적 영향으로 바닷물에 서서히 수화되는데 분리된 TBT biocide는 자체독성으로 생물부착을 방지하는 특징이 있다(Fig. 1).

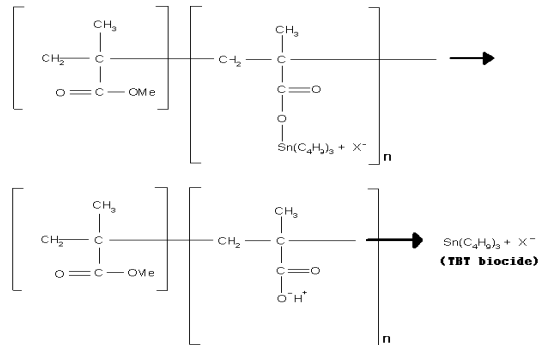


Fig. 1. The hydrolysis of co-polymer paint in seawater reaction

이 트리부틸틴(TBT)은 주석원자를 중심으로 3개의 부틸기가 결합된 형태이다. 해상에 수화된 트리부틸틴(TBT)은 시간이 지나면서 부틸기가 1개 탈락되어 디부틸틴(DBT)으로 디부틸틴(DBT)은 다시 모노부틸틴(MBT)으로 모노부틸틴(MBT)은 거의 독성이 없는 주석원소(Sn)나 무기물 형태의 주석으로 존재한다.

이런 유기주석화합물중 가장 문제가 되는 것은 트리부틸틴(TBT)으로 이런 트리부틸틴(TBT)중 TBTO는 그 독성이 카페인보다 독한 것으로 보고되었고, 지속적인 환경 잔류성질이 있으며 해수, 패류, 어류 중에 잔류 축적된다는 여러 보고가 있다. 또한 인체 흡입 시 중추신경을 침해하는 성질이 있고 다량 섭취 시 간장장애 및 빈혈을 일으킬 수 있다고 보고되어 있다.

Table 1. Relative toxicity of TBTO and TBTN.

Compound	LD ₅₀ (mg/kg)	Species
Copper(II) sulphate 5H ₂ O	300	Rat
TBTN	224	Rat
Caffeine	192	Rat
TBTO	127	Rat
Nicotine	50	Rat

본 연구에서는 선박에서 채취된 페인트 도막시료를 이용하여 페인트에 함유된 유기주석물질 중 테트라부틸틴(TetBT), 트리부틸틴(TBT), 디부틸틴(DBT), 모노부틸틴(MBT)에 대한 추출감도 향상을 위한 다양한 용매별 추출특성을 연구하였다. 또한 가스크로마토그래프(GC-FPD, GC-MS)를 이용하여 표준시료 및 실제 사용되는 선박으로부터 페인트 도막에 함유된 유기주석물질의 함유량을 정량·분석하고, 표준분석법을 제시하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료

연구에 사용된 페인트 시료는 트리부틸틴(TBT)이 함유된 점액상태의 페인트로 선박에서 채취하는 도막페인트와 유사한 성질의 시료로 만들기 위해 일정량을 분취하여 인공적으로 충분히 건조시킨 다음 분쇄하여 시료로 사용하였으며, 또한 선박에서 채취한 시료를 분석대상으로 하였다. Table 2에 선종별 시료현황을 나타내었다. 선박에서 도막페인트 시료 채취시 선저 표면의 최외측 표면에 해당하는 상도를 채취하려고 노력하였고, 채취한 페인트는 공기와 햇빛을 차단한 형태로 저온에서 보관 후 분쇄기를 이용, 입자를 작게 만들어 시료로 사용하였다.

Table 2. Sample from ship hull.

Type	Sum	Fishing Boat	Oil Tanker	Tugboat	Government Boat	ETC
Sum	16	7	2	1	3	3

2.2. 분석장비 및 시약

분석장비는 일본 SHIMADZU사의 GC-2010을 사용하였으며, Tin분석을 위한 Tin filter와 FPD(Flame Photometric Detector)를 장착한 가스크로마토그래프를 기본으로 하여 질량분석기(GC-MS QP-2010)를 같이 사용하여 실험하였다. 또한 질량분석기(GC-MS)에서의 시료주입은 동일한 회사의 AOC- 20i Auto injector를 이용하여 주입하였다.

본 연구에서 사용한 유기주석화합물 표준용액은 Accustandard사의 Organometallic Butyltin Chloride Standard 혼합용액(Tetra-Butyltin, Tri-Butyltin, Di-Butyltin, Mono-Butyltin) 및 Aldrich사의 Tri-Butyltin Chloride(96%)를 사용하였으며, hexan은 Kanto사 PCB 분석용으로 1,000배 농축된 것을 사용하였고, Ethanol 및 Toluene은 Kanto사 300배 농축된 것으로 PCB 분석용을 사용하였다. 그리고 Sodium Sulfate Anhydrous 및 Sodium Borohydride는 Kanto제품으로 Sodium Sulfate Anhydrous는 450℃의 회화로에서 4시간 회화시킨 것을 사용하였다.

2.3. 전처리

표준용액은 Mono-Butyltin Chloride(MBTC), Di-Butyltin Chloride(DBTC), Tri-Butyltin Chloride(TBTC), Tetra-Butyltin Chloride(TetBTC) 이 혼합된 용액을 $5\mu\text{gmL}^{-1}$ 이하로 희석한 후 2.5% Sodium Borohydride(Alcohol 용액)를 첨가하여 서서히 20분 교반한다. 증류수와 hexan을 넣은 후 Magnetic stirrer로 10분 교반한 후, 분액깔때기에 옮긴다. 10분간 정치한 후 수층을 버리고 hexan층만 플라스크에 옮겨 농축한다. 이 중 $1\mu\text{L}$ 를 기기분석에 사용한다.

시료는 막자사발이나 밀(Mill)을 이용하여 분쇄한 후 0.1g을 정량하여 플라스크에 넣는다. 톨루엔을 넣어 시료를 용해시키고 2.5% Sodium Borohydride를 첨가시켜 반응을 시킨 후, 이 중 1mL를 Sodium Sulfate Anhydrous층을 통과시킨다. 여러 차례 톨루엔을 유출시키고 기기 분석할

시료를 얻는다. 희석배수를 감안하여 시료를 희석하고 이 중 $1\mu\text{L}$ 를 취하여 기기분석에 사용한다.

2.4. 실험방법 및 분석

기기의 분석조건은 Table 3과 같다. 각 기기의 조건은 서로 컬럼이나 가스, 온도조건 등 여러 면에서 유사하게 선택을 하여 분석하고자 하였다. 물질 확인 시 질량분석기(GC-FPD)의 선택적이온모니터링(SIM)을 이용하여 분석한 크로마토그램을 많이 사용한 반면 가스크로마토그래프(GC-FPD)에서는 분석하고자 하는 물질 정량 시 주로 사용하였다.

질량분석기(GC-MS)에서 선택적이온모니터링(SIM)을 이용한 방식에서 사용한 모니터링 분자량은 Table 4에 나타내었다. 이 표를 보면 유사한 분자량이 많거나 겹치는 경우가 많다. 특히 분자량이 겹치는 경우는 물질정량을 어렵게 하는 경우가 종종 있다.

Table 3. Operational condition of GC-FPD and GC-MS.

	Gas Chromatograph(FPD)	Gas Chromatograph(GC-MS)
Column	- DB-5MS(5%-phenyl)-methyl-polysiloxane coated - length 30m, 0.25 μm I.D - film thickness 0.25 μm)	- DB-5MS(5%-phenyl)-methyl-polysiloxane coated - length 30m, 0.25 μm I.D - film thickness 0.25 μm)
Carrier gas	- He 1.2mL/min	- He 1.14mL/min
Injection mode	- Splitless	- Splitless
Injection temp.	- 200℃	- 200℃
Oven temp.	- 60℃(hold : 0.5min) - rate(10℃/min) - final temp : 270℃	- 50℃(hold : 0.5min) - rate1(10℃/min, 200℃) - rate2(20℃/min) - final temp : 300℃
running time	- 24.5min	- 24min
Detector	- FPD	- MS

Table 4. Selected Ions by GC-MS.

Item	Selected Ions
Mono-Butyltin(MBT)	120, 177, 179
Di-Butyltin(DBT)	120, 179, 234
Tri-Butyltin(TBT)	121, 179, 235
Tetra-Butyltin(TetBT)	179, 235, 291

GC-FPD로 분석한 결과 Fig. 2와 같은 크로마토그램을 얻었다. 이 그림에서 정량하고자 하고자 하는 분석대상물질의 피크는 확인하였으며 또한 특징적인 것은 표준물질이지만 두 크로마토그램을 비교하면 피크가 검출되는 시간 및 피크의 크기나 형태 등 너무나 유사한 점이 많아 금방 식별이 가능하여 상호 보완하여 분석이 가능하다는 것이다.

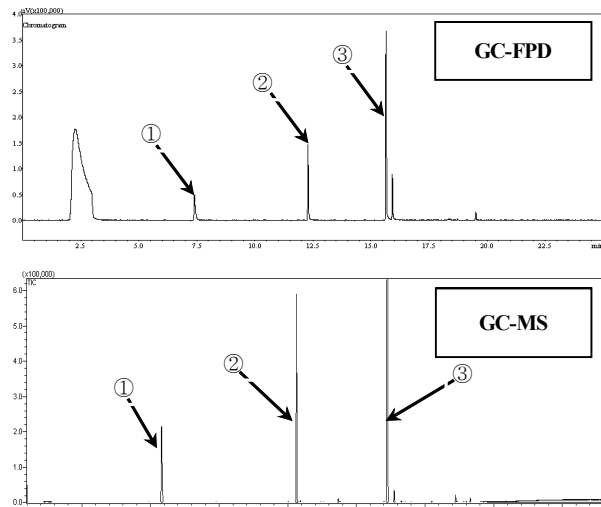


Fig. 2. Chromatogram by GC-FPD and GC-MS.

① MBT/DBT ② TBT ③ TetBT

3. 결과 및 고찰

3.1. 분석대상 물질의 확인

이미 분석된 표준물질의 분석 Method를 이용하여 전처리된 페인트 시료를 분석하였는데 두 기기 모두 7분대의 피크를 같은 피크로 인식하지 못하고 있다.(Figure 3.) 이것은 7분대의 피크가 서로 6초정도의 시간 간격을 보이는데 정성 및 정량 시 그 시간차를 3초로하였기 때문에 동일물질 여부를 확인할 필요가 있다. Fig. 3은 각각의 분석기기로부터 표준물질과 페인트 시료를 분석한 후 크로마토그램을 오버레이 해 본 그림이다.

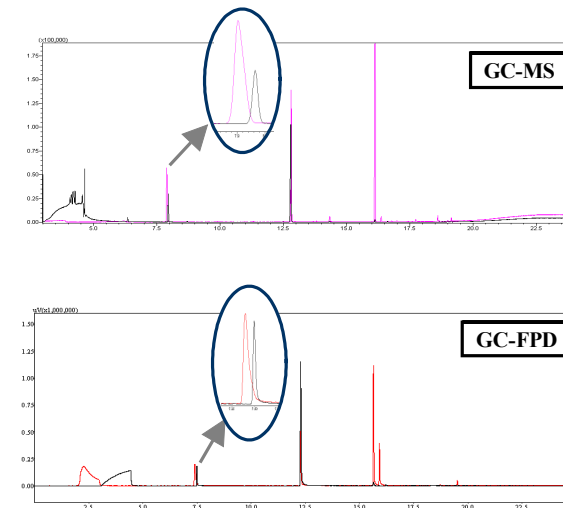


Fig. 3. Paint Chromatogram by GC-FPD and GC-MS

Fig. 3에서 먼저 검출되는 피크는 표준물질이고 이후에 검출되는 피크는 페인트 시료로서 7분대 두 피크 간에는 6초정도의 시간 차이를 보이고 있다. 그래서 이 피크가 동일물질인지 판단하는 실험을 하였다. 실험은 전처리된 표준물질에 표준물질보다 네 배가 많은 톨루엔을 가한 후 기기분석을 해 보았다. 그로부터 얻은 크로마토그램은 겹쳐 본 그림은 Fig. 4와 같다.

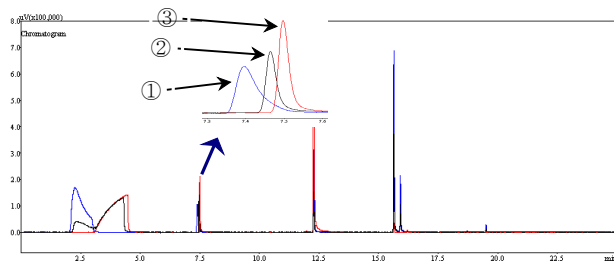


Fig. 4. Chromatogram diluted with Toluene
① Standard. ② Diluted with Toluene. ③ Paint sample

전처리된 표준물질에 인위적으로 페인트 전처리 시 사용되는 Toluene 용액으로 희석시켜 분석한 그림이 Fig. 4의 그림②이다. 이 크로마토그램으로부터 용매인 Toluene이 분석기에 과량 주입되면서 가장 가까이 위치한 MBT/DBT가 영향을 받아 검출되는 시간이 밀려 추출되는 것이다. 이런 현상은 질량분석기에서도 확인할 수 있다. 이외에도 질량분석기 스캔(SCAN) 방식 분석한 후 표준물질과 페인트 시료를 비교해 본 질량스펙트럼에서도 확인할 수 있다.

Fig. 5에서 보듯이 저분자 그룹만 약간 다를 뿐 이온분자량 110이상에서는 질량스펙트럼의 패턴이 거의 유사하여 동일물질이라 판단이 가능하다.

전처리한 표준물질 및 페인트의 시료의 시간 경과에 따른 안정성을 알아보기 위하여 표준물질 및 트리부틸틴이 함유된 시료를 전처리하여 시간 경과에 따른 농도변화를 알아보았다. 이 때 선택적이온모니터링(SIM) 방식을 이용하였는데 그림은 Fig. 6과 같다.

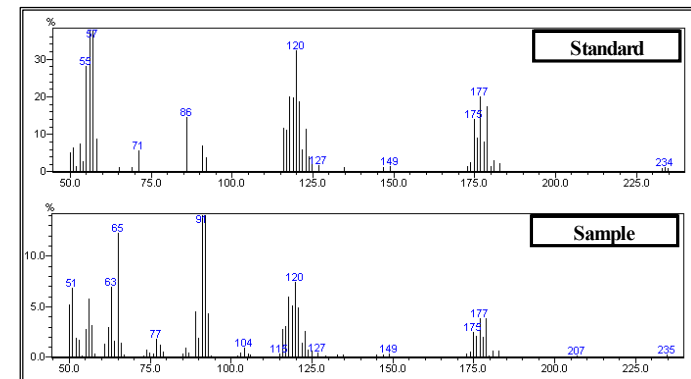


Fig. 5. Mass Spectrum of Standard and Paint Sample

이 그림은 검량선에서 바로 정량한 농도로 Fig. 6의 표준물질은 처음농도인 2.89ppm에서 24시간까지 증가하다가 24시간이 지나서는 급격히 감소하는 특징을 보이고 있다. 페인트 시료의 경우에는 24시간이 지난 후부터 감속하기 시작하여 60시간이 지나면서 급격히 감소하였다. 그래서 이와는 분석방식이 다른 별도의 페인트 시료를 전처리하여 질량분석기 스캔방식과 가스크로마토그래프(GC-FPD)로 시료를 분석하여 보았다(Fig. 7).

질량분석기의 스캔방식에 의한 시간변화에 따른 농도변화를 살펴보면 처음시작농도인 9.41ppm에서 마지막 분석시간인 72시간의 9.94ppm농도까지 편차가 어느 정도 존재하지만 최종적인 농도는 크게 변하지 않았다. 다시 말하면 질량분석기에 의한 선택적이온모니터링(SIM) 방식은 농도편차가 심하고 최종적으로 농도가 줄어드는 약점이 있어 정량하기 어려운 단점이 있다. 가스크로마토그래프(GC-FPD)를 이용한 분석결과도 편차를 보이지만 일정한 농도를 유지하는 양상으로 질량분석기의 선택적이온모니터링 방식을 적용하기 곤란하다.

Fig. 7 자료를 바탕으로 표준편차를 측정하면 질량분석기(GC-MS)에서는 0.73이고 가스크로마토그래프(GC-FPD)에서는 0.59로 가스크로마토그래프(GC-FPD)를 이용하여 분석하는 것이 편차가 심하지 않은 것으로 나왔다.

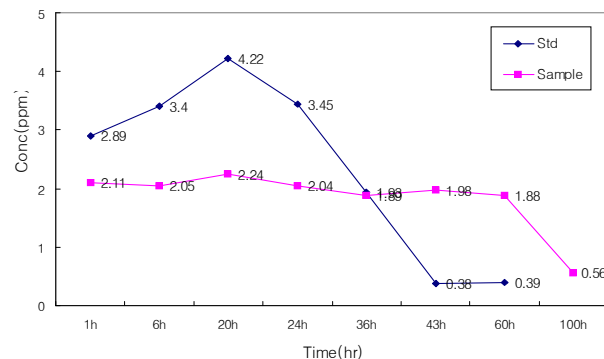


Fig. 6. Sample and Standard Quantitation by SIM mode

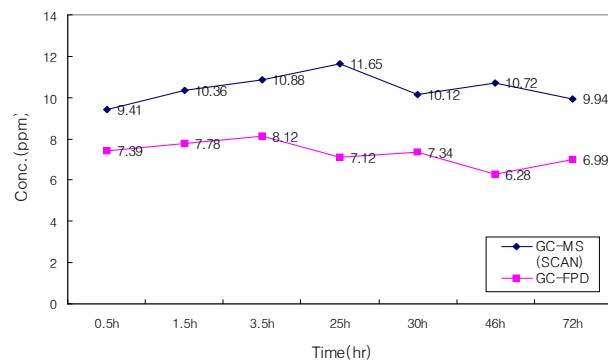


Fig. 7. Sample Quantitation by SIM GC-MS and GC-FPD

3.2. 추출용매에 따른 효과

선박에서 채취한 페인트 도막시료를 특정용매를 이용하여 유기주석물질을 추출할 수 있는 용매는 다양하지 않다. 선박에 적용된 페인트는 해수나 태양등 기후의 영향을 받아 휘발성 물질은 없고 딱딱하게 굳어진 형태로 존재하기 때문에 이 페인트 입자를 작게 만들어 표면적을 넓혀 용매와의 접촉효율을 높여야 추출효율이 향상되고 적당한 용매를 사용하여야 추출효

율이 높아진다. Fig. 8은 페인트 시료를 사용하여 톨루엔, 디클로로메탄, 헥산으로 유기주석물질중 트리부틸틴(TBT)을 추출, 전처리 후 가스크로마토그래프(GC-FPD)를 이용하여 분석하였다. 이 그림에서 톨루엔으로 추출한 것이 디클로로메탄이나 헥산으로 추출한 것보다 분석결과 더 높게 나왔다. 그리고 각 추출용매별 시간경과에 따른 농도를 보면 톨루엔은 거의 일정하게 유지되나 디클로로메탄과 헥산으로 추출한 것은 톨루엔으로 추출한 것보다 편차가 심한 것으로 나타났다.(표준편차 : 톨루엔 0.21, 디클로로메탄 0.35, 헥산 0.38)

이 외에도 추출효율에 영향을 미치는 것으로 반응시간, 수소화 반응시약인 Sodium Borohydride의 양, pH등도 추출효율에 영향을 미치는 것으로 보고되어 있다.

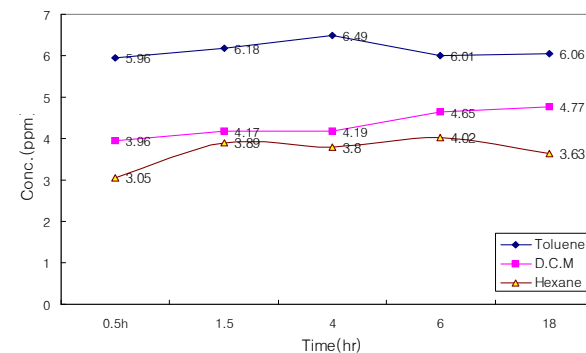


Fig. 8. Extraction effect of solution

3.3. 페인트 도막 분석

페인트 도막시료의 농도를 측정하기 위한 표준물질의 표준편차 및 검정계수에 대한 데이터는 Table 5에 나타내었다. 이 표에서 표준편차는 5ppm 농도를 6회 분석하여 나타내었다.

Table 5. Relative Standard Deviation and Correlation coefficient 4 Organotins.

	GC-FPD		GC-MS	
	RSD	C.C(R ²)	RSD	C.C(R ²)
MBT/DBT	0.673	0.9702	0.608	0.9933
TBT	0.726	0.9902	0.704	0.9975
TetBT	0.252	0.9961	1.263	0.9481

이 표준물질의 분석 Method로부터 페인트 도막시료를 분석한 결과 시료 16점중 모노부틸틴(MBT)/디부틸틴(DBT)이 검출된 횟수는 5회, 가장 높은 농도는 8,650mg/kg이었고 트리부틸틴(TBT)은 5회 검출, 최고농도는 53,763 mg/kg 그리고 테트라부틸틴(TetBT)은 4회 검출, 최고농도 343mg/kg이었다 (Table 6). 표의 분석결과는 시료의 회석배수가 10,000배이고 규제기준 농도가 높기 때문에 소숫점 이하는 의미가 없어 나타내지 않았다. 선박에서 채취하여 분석한 페인트 도막 분석결과와 특징은 트리부틸틴(TBT)이 검출된 시료는 유기주석물질도 검출되는 특징이 있었다.

Table 6. Analytical Result of 16 Paint Sample.

	MBT/DBT	TBT	TetBT
Detected	5	5	4
Maximum	8,650 mg /kg	53,763 mg /kg	343 mg /kg

4. 결 론

수소화 전처리하여 유기주석화합물을 분석하는 방법에서 트리부틸틴(TBT)과 테트라부틸틴(TetBT)은 분리가 잘 되어 정성과 정량이 용이하나 모노부틸틴(MBT)과 디부틸틴(DBT)은 서로 분리되지 않고 같은 시간대에 검출되어 나오는 특징이 있다. 페인트 시료 분석결과 표준물질과 달리 용매의 영향으로 모노부틸틴(MBT)/디부틸틴(DBT)은 표준물질보다 약 6초정도

후에 검출되는 것을 알 수 있었다. 이 사항은 질량스펙트럼에서도 확인할 수 있다.

질량분석기로 분석해 본 결과 선택적이온모니터링(SIM) 방식의 한계와 스캔(SCAN) 방식의 시간경과에 따른 표준편차가 가스크로마토그래프(GC-FPD)보다 높게 나와 정량하는데 있어 오차가 발생할 확률이 더 높아질 수 있어 불꽃광도검출기(FPD)를 장착한 가스크로마토그래프가 정량에 있어 더 나은 장점이 있었다.

또한 선박에서 채취한 페인트 도막시료의 경우 디클로로메탄이나 헥산으로 추출한 것 보다 톨루엔으로 추출한 것이 효율이 좋았으며, 일부 페인트 도막시료에서는 고농도의 트리부틸틴이 검출되는 경우도 있었고 트리부틸틴이 검출되면 다른 유기주석물질도 검출되는 특징이 있었다.

선박 유해방오시스템의 규제에 관한 국제 협약(International Convention on the Control of Harmful Anti-Fouling Systems on Ships, 2001)에서는 선박 방오시스템의 검사가 선박이 부당하게 억류되거나 출항이 지연되지 않도록 노력이 이루어져야 한다고 규정되어 있다. 다시 말하면 선박에서 페인트 도막시료의 채취, 시료 분석에서 결과가 나오기까지 모든 조치가 신속하고 정확하게 이루어져야 하기에 이 연구결과가 의미가 있다.

더불어 현재 해양환경공정시험법에 기재된 유기주석화합물 분석법은 해수나 퇴적물 및 해양생물 시료에 대한 분석으로 추출법이나 분석의 장시간 소요 등 여러 가지 면에서 부족하여 2008년부터 규제예정인 선체 도막에 함유된 유기주석물질 분석에 대한 분석법 보완이 필요하다.

참고문헌

- [1] 설동일외(2002), “IMO-AFS 협약 채택에 따른 국내 대처방안 연구”, 한국해양환경학회, pp.39 ~ 44
- [2] 권영택외(1997), “유기주석화합물에 의한 환경오염과 생체독성”, 경남대학교 환경문제연구소, pp.7 ~ 21
- [3] 해양수산부(2002), “TBT 사용규제에 따른 국내 대처방안 연구”, 한국해양대학교, pp.1 ~ 11
- [4] 홍지은외(2000), “기체크로마토그래프/질량분석기에 의한 물시료 중 Organotin의 추출 및 유도체 반응에 관한 연구”, 한국과학기술연구원·경희대학교, pp.636 ~ 645
- [5] 홍상희외(2001), “옥포만내 퇴적물, 해수 및 참굴 중의 유기주석 화합물의 분포”, 한국생태학회지, pp.19 ~ 24
- [6] 이성언외(2000), “GC-FPD, GC-MS, GF-AAS를 이용한 갯벌 속의 유기주석화합물, 총 주석함량에 관한 연구”, 한국환경분석학회지, pp.30
- [7] Hee Gu Choi외(2003), “Contamination of Tributyltin in Sediment from Four Bays in the Southeastern Part of Korea”, J of the Environment Sciences, pp881 ~ 882
- [8] 해양수산부(1998), “TBT 오염실태 조사 및 대책 수립 연구”, 서울대학교
- [9] Hui Leong Tan, "Analysis of organotin(TBT) in the environment and Analytical Method", QUEENSLAND University
- [10] Anderson, C. D, Dally R(1986), "Use of the organotin in antifouling paints", Washington DC, Marine Technology Society 4, pp1108 ~ 1113
- [11] Bennett. R. F(1996), "Industrial manufacture and applications Tributyltin : Case study of an environment contaminant T.N.G.a.R.M.H.P.G.C Campbell, Cambridge University press, pp21 ~ 61
- [12] Champ, M. A.(1996), "Organotin Environment Fate and Effects", Chapman & Hall
- [13] K. Takahashi and Y. Ohyagi(1990), "Analytical method for dibutyltin and tributyltin contents in antifouling paint by gas chromatography, J Oil Color Chem Assoc 73, pp.493 ~ 495

- [14] TETSUYA SENDA외(2003), “Inspection Method for the Identification of TBT-containing Antifouling Paints, Biofouling, pp.231 ~ 237

2차원 가스크로마토그래프를 이용한 해상유출유 감식기법 연구

이완섭·이상진·김인태·김차수·오현정·김한규

Study for Oil Spill Source Identification by Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography

Y. S. Lee·S. J. Lee·I. T. Kim·C. S. Kim·H. J. Oh·H. G. Kim

Abstract

A distinctive difference of hydrocarbon in crude oil and petroleum products exists. Depending on the origin where it comes from, crude oil shows its own unique pattern which is different from petroleum products containing characteristics according to their operating process and production period. A process of mixing behavior in a tank containing residual amounts of oil draws its own pattern when analysis is conducted. The analytical process described above is named oil fingerprint method. This study investigates an effectiveness of the method for comparing data sets produced by conventional gas chromatography with mass spectrometer (GC/MS) and comprehensive two-dimensional gas chromatography(GC×GC) which is known as powerful new technology for chemical analysis.

Keywords : oil fingerprint method, two-dimensional gas chromatography

1. 서 론

우리나라 항만 및 주변해역의 해상교통량은 매년 증가하고, 고속화·대형화 하고 있어 연평균 약 400여건의 해양오염사고가 발생하고 있으며 발생위험성도 점점 증대되고 있는 실정이다. 우리나라는 대부분의 원유를 수입에 의존하고 있고 수입경로는 유조선을 이용한 해상수송로를 통해 이루어지고 있다.

수출입 화물선 등과 연근해에서 활동하고 있는 선박 등의 폐유 불법 배출과 해난사고로 인한 유류유출사고가 빈번하게 발생하고 있고 정유사와 산업시설이 밀집해 있는 서해와 남해에는 대형유조선 및 연안 유조선등의 빈번한 운항이 사고위험성을 가중시키고 있어 유출원(source of oil spill)의 신속한 적발과 오염지역 확인 등의 분석기법이 절실하게 요구되고 있다.

해상에 유출되는 기름으로는 원유(crude oil), 연료유(refined petroleum), 윤활유(lubrication) 및 유성혼합물인 선저폐수(bilge), 폐기물, 위험·유해물질(HNS) 등으로 나눌 수 있다. 유출형태로는 고의적인 불법 배출, 밸브 조작 및 기계적 결함으로 인한 유출, 그리고 충돌, 좌초, 침몰 등 해난사고에 의한 유출로 구분될 수 있다. Table 1은 최근 5년간 발생한 전체적인 해양오염사고 현황을 나타내었다.

해상유출물질의 감식·분석업무는 선박의 국가간 항행 특성 때문에 국내는 물론이고 국제적인 업무 성격을 가지고 있어 분석능력 등이 이에 걸맞는 수준을 유지해야만 하고 대형 오염사고 시 방제방법의 결정, 오염지역의 확인 및 불명오염사고의 행위자 적발 등을 위해 정확하고 신속한 기법을 필요로 한다.

현재의 유용한 분석기법으로는 가스크로마토그래프(GC: Gas Chromatograph), 적외선분광광도계(IR: Infrared Spectroscopy),형광분광광도계(FL: Fluorescence Spectroscopy)를 이용한 방법들이 있으며 GC/MS는 이용한 분석방법은 보완적으로 사용되는 감식기법이다. 이러한 기법들은 주시험법과 선택적·보완적 시험방법으로 시스템을 구성하고 있다.

주 시험법으로 사용하고 있는 크로마토그래피 기술은 복잡한 화합물의 분리를 위한 기기분석방법으로 개별화합물을 정량 또는 정성하는 목적으로 사용된다. 분석기기의 발전과 더불어 빠르고 다양한 분석방법이 개발되고 있

는데 특히, 최근에 다양한 활용성이 기대되고 있는 것이 이차원 가스크로마토그래프(GC×GC) 기법이다.

본 연구에서는 최근 새로운 유지문기법으로 활용 가능성이 대두되고 있는 2차원 가스크로마토그래프(Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography, GC×GC)를 이용하여 기존의 가스크로마토그래프(GC)와 가스크로마토그래프 질량분석기(GC/MS)와의 분석방법 비교 등을 통해 유지문 분석기법의 실효성에 대해서 논하고자 한다.

Table 1. Number of oil spill accidents and an amount of spilt oil for recent 5 years.

year	total	under 1kl	1~10kl	10~30kl	30~100kl	over 100kl
number of cases	1,835	1,696	88	29	17	5
amount (kl)	-	92.4%	4.8%	1.6%	0.9%	0.3%
	4,407.7	124.7	260.2	456.9	850.8	2,715.1
	-	2.8%	5.9%	10.4%	19.3%	61.6%
2001	455	428	22	1	3	1
2002	385	363	15	4	2	1
2003	297	263	23	3	6	2
2004	343	315	16	9	2	1
2005	355	327	12	12	4	-

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 유종

연구에 사용된 기름시료는 1종의 원유(crude oil)와 2종의 제품유(product oil)를 사용하여 GC, GC/MS, GC×GC를 이용하여 분석하였다. Table 2는 실험에 사용된 유종을 나타내었다.

Table 2. Class of oil for experiments.

	class	producer	remark
crude oil	Iran heavy	-	weathering alteration
product oil	gasoil	SK REFINERY	marine fuel
product oil	MF100	SK REFINERY	marine fuel

2.2. 가스크로마토그래프(Fast GC-FID)

가스크로마토그래프는 GC 2010(Shimadzu, Japan)을 사용하였다. 기체크로마토그래프법(gas chromatography)은 기름중의 포화탄화수소류를 불꽃이온화검출기(flame ionization detector)가 부착된 기체크로마토그래프(gas chromatograph)로 분리·분석하여 얻어진 정보를 피크패턴에 의하여 유종의 식별과 동질여부를 판정하는 방법이다.

이 방법은 적외선분광광도계(IR)나 형광분광광도계(FL)로 분석하는 방법보다 선택성이 높고 분리능력이 뛰어나며 높은 재현성으로 유출유 분석의 주시험법으로 사용되고 있다. 탄화수소화합물은 비등점에 따라 분리관에서 분리되고 불꽃이온화검출기(FID)로 측정되어 기록계에 각기 고유의 크로마토그램(chromatogram)을 나타낸다. GC 분석방법은 패스트 가스크로마토그래프를 이용하여 분석하였다. Table 3은 GC의 분석조건을 나타내었다.

Table 3. GC experimental conditions.

Columns	10m×0.18mm ID×0.18 μ m film 100% dimethyl polysiloxane(VB-1) 80℃(1min hold)~300℃ @ 15℃/min
Injection	Split 300℃
Detection	FID 320℃
Flow	N2 at a constant flow of 1.2ml/min

2.3. 가스크로마토그래프 질량분석기(GC/MS)

가스크로마토그래프 질량분석기는 GC2010(Shimadzu, Japan)과 QP2010(Shimadzu, Japan)을 결합한 시스템을 사용하였다

GC/MS를 이용한 해상유출유 감식·분석방법은 GC-FID에서 확인하기 곤란한 경우 또는 보완적인 방법으로 사용되는 방법이다. GC의 전체적인 패턴분석과 달리 개별적인 타겟이온의 패턴분석이 가능하여 경시변화된 유출유와 혐의유 식별에 보완적으로 사용되는 기법이다.

이 분석방법은 26개의 대표적인 타겟이온(target ion)을 선정한 선택이온 모니터링(selected ion monitoring)방식을 사용하여 분석하였다. 주요 분석 대상물질은 크게 지방족(aliphatic)과 방향족(aromatic)계열로 구분할 수 있으며 세분하면 alkane(m/z 85, 113, 183), PAHs(C2N ~ C4N, P/A ~ C3PA etc), 황(sulfur)을 포함한 PAHs(D ~ C3D), 그리고 biomarker로 알려진 m/z 191, 217, 218등이다. 필요한 경우 Fluorenes(C0F ~ C3F) 또는 Chrysenes(C0C ~ C3C)등을 포함할 수 있다. GC/MS 분석을 위해 F1, F2 분석은 별도로 하지 않고 *n*-Hexane으로 추출한 whole oil을 사용하였다.

Table 4는 GC/MS의 분석조건을 나타내었다.

Table 4. GC/MS experimental conditions.

Columns	30m×0.25mm ID×0.25 μ m film, 5% diphenyl 95% dimethyl polysiloxane(DB-5ms) 60°C (0.5min hold) ~ 300°C @ 6°C/min
Injection	Splitless 300°C
Ion Source temperature	200°C
Mode	Selected Ion Monitoring
Flow	He at a constant flow of 1.2ml/min

2.4. 2D GC(GC×GC) 가스크로마토그래프

2D GC(GC×GC)는 LECO사의 Thermal Modulator를 장착한 Agilent 6890 GC를 사용하였다.

Table 5는 2D GC의 분석조건을 나타내었다.

Table 5. 2D GC experimental conditions.

Columns	1st column	10m×0.18mm ID×0.18 μ m film Rtx-5
	Main oven	40°C (0.2min hold) ~ 320°C (1min hold) @ 15°C/min
	2nd column	1m×0.1mm ID×0.1 μ m film Rtx-1701
	2nd oven	40°C offset from main oven
Injection	Split	250°C
Detection	FID	250°C
Flow	He	at a constant flow of 1.5ml/min
Modulator	temperature	30°C offset from main oven
	frequency	5s with a 1s hot pulse time

크로마토그래피는 복잡한 화합물의 분리를 위한 기기분석법으로 개별화합물을 정성 혹은 정량하는 목적으로 사용된다. 기름과 같은 복잡한 화합물을 대상으로 할 때 모든 화합물을 단일분리차원에서 분리하는 것은 어려운 경우가 많다. 이러한 복잡한 화합물을 분리하기 위해 다차원분리기법이 개발되게 되었다.

Comprehensive 분리라는 개념은 모든 시료가 분리기작에 노출되는 것으로 정의될 수 있다. Giddings[15]에 의하면 분리가 다종의 분리차원을 포함하게 되면 “종합적인 다차원분리 분리”는 모든 시료가 모든 차원의 분리기작에 노출되고 연이은 분리차원은 이전의 분리차원에서 분리된 정보를 보유허게 되는 것으로 정의하고 있다.

GC×GC 시스템은 우선 직교하는 컬럼이 있어야 하며, 인터페이스(interface)나 모듈레이터(modulator)를 통해 이 두 컬럼이 연결되어 1st 컬럼(first column)에서 나오는 화합물을 샘플링하거나 모아서 주기적으로 2nd 컬럼(second column)으로 유입해야 한다. GC×GC 시스템으로 주입된 시료는 일반적인 일차원 GC와 마찬가지로 먼저 일차컬럼에서 크로마토그래피적인 분리가 일어난다. 분리된 화합물은 바로 검출기로 연결되지 않고 일차컬럼에서 나온 화합물은 모듈레이터로 들어간다. Fig. 1은 기본적인 2D GC 시스템의 개략도를 나타내었다.

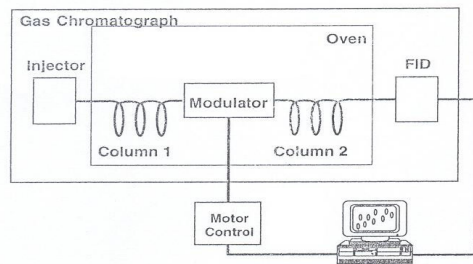


Fig. 1. 2D GC(GC×GC) System[16]

이 모듈레이터는 화합물을 일정한 시간동안 모아서 짧은 크로마토그래피 펄스 형태로 이차컬럼으로 주입하게 된다. 그 후 일차컬럼에서 또 다른 부분을 모아서 이차컬럼으로 보낼 준비를 하게 된다. 이 시간동안 이차컬럼에서는 이전 부분의 분리가 발생하게 된다. 이차컬럼에서는 일차컬럼에서 발생하는 분리과정과는 독립적으로 분리가 이루어진다. 최종적으로 이차컬럼을 통과한 화합물들은 검출기에 도달해서 일련의 크로마토그램을 생산하게 된다.

Fig. 2는 GC×GC 데이터 생성원리를 나타내었다.

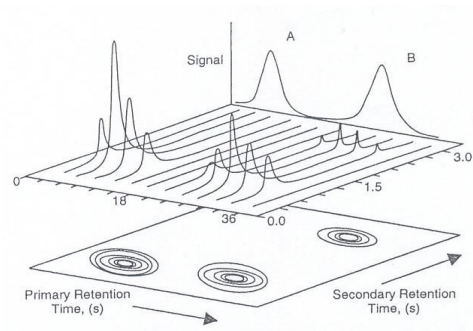


Fig 2. Principle of generating data on 2D GC[16]

3. 결과 및 고찰

해상유출유 감식기법의 주시험법으로 사용되고 있는 패스트분석방법(fast column analysis)은 충전컬럼법과 모세관컬럼법의 두 가지 장점을 모은 것으로 충전컬럼에 비해 분석시간을 1/2 단축하면서도 모세관컬럼의 정밀 분석을 가능케 하는 새로운 분석기법이다.

모세관컬럼(capillary column)에서 분리되는 Pristane ($C_{19}H_{40}$ 2,6,10,14-Tetramethylpentadecane)과 Phytane($C_{20}H_{42}$ 2,6,10, 14-Tetramethylhexadecane)은 *n*-Heptadecane(C_{17}), *n*-Octadecane(C_{18})과 함께 나타나는 커플피크(couple peak)이며 기름임을 나타내주는 바이오마커(biomarker)의 일종이다.

Pristane과 Phytane을 가지고 Pri/phy의 비와 C_{17} 과의 높이비(C_{17}/pr)와 C_{18} 과의 높이비(C_{18}/phy)를 이용하여 감식하는 방법이 매우 유용하게 사용된다.

해상유출유와의 동질여부를 밝히기 위해서는 분석된 GC-FID의 크로마토그램 패턴의 유사성을 분석하여야 한다. 일반적으로 피크로 구성된 패턴은 a) 최초로 검출된 peak의 탄소수, b) 최후에 검출된 peak의 탄소수, c) 최대 peak 높이를 나타내는 탄소수 d) peak의 정점을 이루고 있는 선의 흐름, e) peak의 바탕선을 이루고 있는 선의 흐름, f) pristane, phytane과 C_{17} , C_{18} 의 높이비, g) UCM(unresolved complex mixture)의 분포 등을 분석하여 동질-유사성의 판단을 내릴 수 있다. Fig. 3는 GC를 이용한 경시변화된 Iranian heavy crude oil의 크로마토그램을 나타내었다.

가스크로마토그래프 질량분석기(GC/MS)의 분석방법은 일종의 다차원적인 분석으로 볼 수 있다. 질량분석기를 검출기로 이용하게 되면 크로마토그래피의 분리와 질량스펙트럼 정보를 추가하게 되므로 다차원적인 결과를 얻을 수 있다.

Fig. 4는 이란헤비유의 m/z 85, 113, 183의 패턴을 나타내었다. GC/MS를 이용한 분석은 기름중의 다환방향족탄화수소류 및 황화합물의 패턴비교에 매우 유용한 방법이다.

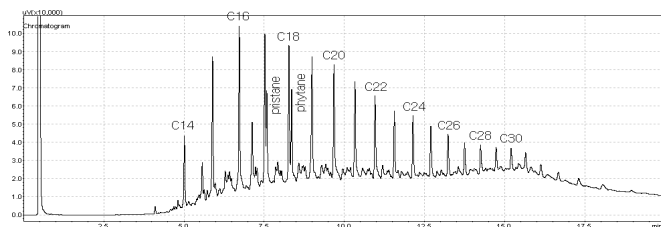


Fig. 3. GC Chromatogram of weathered Iranian heavy crude oil

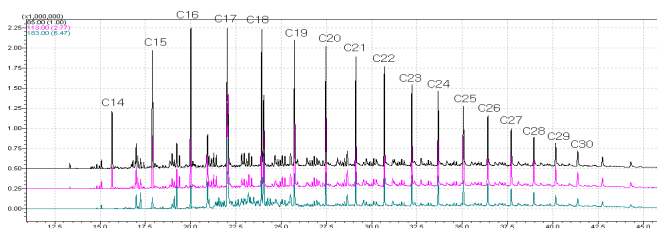
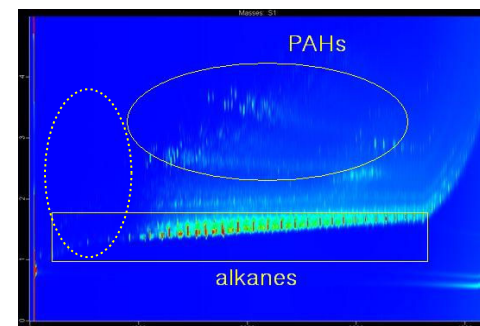


Fig. 4. GC/MS ion chromatogram of weathered Iranian heavy crude oil

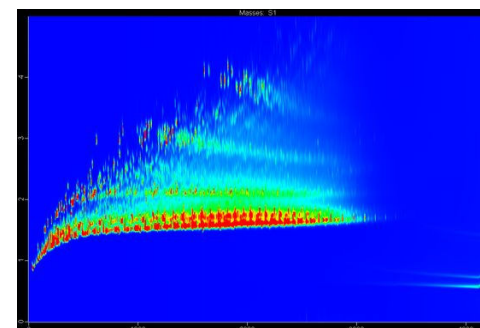
2차원 GC×GC시스템은 기존의 단일 GC의 분리한계를 극복하기 위하여 최근에 개발된 가스크로마토그래프 시스템으로서 서로 다른 두 상(phase)의 컬럼에서 분리가 이루어지도록 구성되어 있다.

서로 다른 두상의 컬럼, 즉 1st 컬럼은 GC의 메인오븐을 사용하며 2nd 컬럼은 독립적인 온도조절이 가능한 자체오븐(mini oven)을 가지고 있다. 이 두 컬럼의 연결부는 모듈레이터(modulator)가 장착되어 있어 1st 컬럼에서 분리된 성분을 잠시 보관(trap)하였다가 다시 2nd 컬럼으로 용리(elution)시켜 1st 컬럼에서 분리하지 못한 성분을 2nd 컬럼에서 다시 분리하는 원리이다.

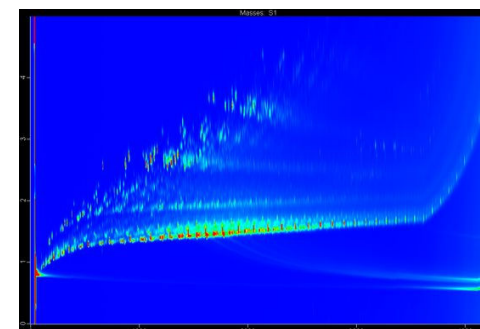
모듈레이터는 hot jet 2개, cold jet 2개 총 4개의 jet로 구성되어 1st 컬럼에서 분리된 성분이 2nd 컬럼으로 도입되기 직전 cold jet에서 액체질소를 이용한 냉각방식으로 물질을 트랩한다. 그리고 hot jet에서는 고온의 압축공기를 이용하여 2nd 컬럼으로 물질의 도입시킨다.



(a) Iranian heavy crude oil



(b) gasoil



(c) MF100(marine fuel oil)

Fig. 5. Contour plot chromatogram of GC×GC

유출유는 지방족(aliphatic)과 방향족(aromatic)성분으로 구분 할 수 있는데 1st 컬럼에서는 지방족분리가 주로 일어나고 2nd 컬럼에서는 방향족물질이 주로 분리가 일어나는 것을 알 수 있다.

Fig. 5은 실험유종에 대한 2차원 GC의 contour plot chromatogram을 나타내었다. Fig. 5의 (a)는 contour plot chromatogram에 나타난 이란헤비원유의 주요 구성성분을 대략적으로 분류하여 나타내었고 점선으로 표시된 구역은 (b)와 (C)의 그래프와 달리 저비점탄화수소가 나타나 있지 않는데 이는 시료의 경시변화로 인한 결과이며 Fig. 3과 Fig. 4에서의 GC와 GC/MS와의 결과와 같다.

Fig. 6은 이란헤비유의 2D크로마토그램을 Surface plot의 형태로 나타내었다.

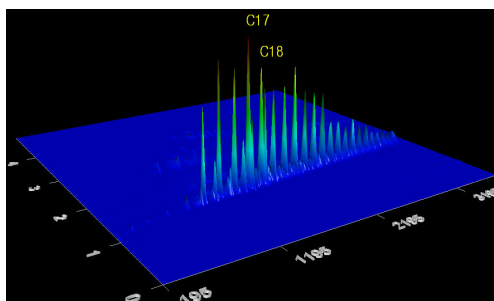


Fig. 6. Surface plot of 2D GC(Iranian heavy oil)

Fig. 7에서와 같이 2D GC에서도 GC와 GC/MS처럼 동일한 형태의 스파이크 크로마토그램(spike chromatogram)을 얻을 수 있다. 단일 GC에 비해 분리도가 높아 그래프가 좀더 세분화되어 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 8과 Fig. 9은 Fig. 7의 이란헤비유 분석결과를 세밀하게 나타내었다. 단일 GC 결과와 비교하면 알칸(alkanes)성분 이외에도 많은 다른 성분들이 검출되는 것을 알 수 있다. 또한 일정부분을 구획하여 입체적으로 물질의 구성피크를 관찰할 수 있어 해상유출유 감식과 같은 패턴분석에 있어 매우 유용한 것을 알 수 있다.

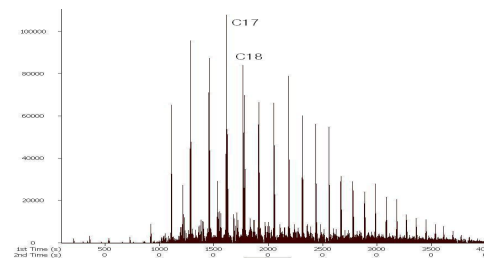


Fig. 7. Graph of Iranian heavy oil(2D GC)

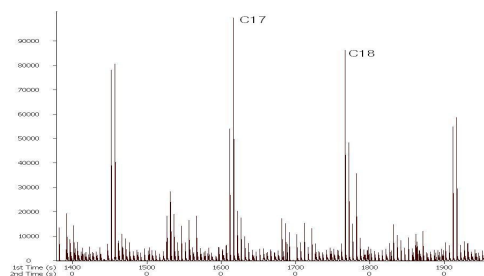


Fig. 8. nC16 ~ nC19 region of Iranian heavy oil(2D GC)

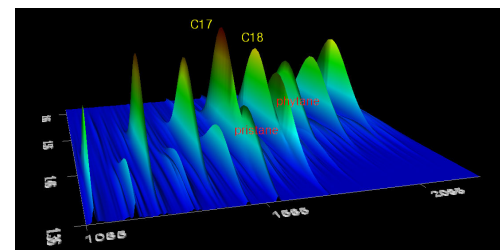


Fig. 9. nC16 ~ nC19 region of Iranian heavy oil(2D GC)

4. 결 론

일반적으로 단일 GC에서는 유사성분의 경우 분리가 어려운 반면, 2D GC(GC×GC)에서는 서로 다른 두 가지 상(phase)의 컬럼을 단 한번의 분석을 통하기 때문에 1차원에서 분리되지 못한 피크를 2D 또는 3D로 확인할 수 있어 동일시료에 대하여 단 한번의 분석만으로도 원하는 결과를 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다.

복잡한 유류계탄화수소는 수천종의 화합물로 구성되어 분리가 매우 어려운 화합물이다. 이러한 복잡한 화합물의 경우 개별화합물을 정성, 정량하기 앞서 같은 계열의 화합물을 우선적으로 분리해내는 패턴분석에 아주 유용하게 사용될 수 있다. 단점으로는 기기취급의 어려움이 예상되며 분석시간의 다소 많이 소요되는 경향이 있다.

2D GC(GC×GC)는 단일 GC에 비해 감도 증대효과 분리능이 매우 우수한 것으로 나타났으며 GC/MS와는 기능면에 있어 직접비교는 어려우나 최근에는 2D GC(GC×GC)와 TOFMS(time of flight mass spectrometer)와의 결합을 통해 우수한 분리능과 다양한 활용분야에 접목될 수 있는 기술의 개발이 이루어지고 있다.

향후에는 2D GC의 분석결과의 물질동정을 통해 GC/MS의 m/z 크로마토그래프와 직접비교를 통해 2D GC의 활용가능성을 조사해 보고자 한다.

참고문헌

- [1] 박용철외(2002). "3차원 형광지문을 이용한 해양유류오염 감식시스템 개발", pp.101
- [2] 정진원외(2001), "유지문기법을 이용한 해상유출유 감식방법에 관한 연구", 2001 춘계 해양환경공학회지, pp.15 ~ 25
- [3] 정진원외(2003), "기름중의 PAHs 및 Biomarker패턴을 이용한 해상유출유 감식기법", 2003 추계 해양환경공학회지, pp.161 ~ 172
- [4] 이완섭외(2004), "Fast GC를 이용한 해상유출유 감식·분석기법 연구", 해양환경공학회지 제7권 3호, pp.122 ~ 130
- [5] 이완섭외(2004), "에멀전연료유 오리멸전의 특성 및 감식기법연구", 2004 춘계 해양환경공학회지, pp.236 ~ 243
- [6] 이완섭외(2004), "우리나라의 해상유출유 감식·분석시스템", 2004 추계 해양환경공학회지, pp.29 ~ 41
- [7] 이완섭외(2005), "미지속성 해상유출물질의 감식·분석기법 연구", 2005 춘계 해양환경공학회지
- [8] 이완섭외(2005), "해상유출물질의 감식·분석기법 연구", 2005 추계 해양환경공학회지, pp 657 ~ 657.
- [9] 해양경찰청(2001), "시험연구보 제9권", pp. 248
- [10] 해양경찰청(2004), "시험연구보 제10권", pp. 267
- [11] 해양경찰청(2004), "제1회 「산·학(연)·관」 공동연구 심포지움", pp.140
- [12] 해양경찰청(2005), "제2회 「산·학(연)·관」 공동연구 심포지움", pp.115
- [13] 해양경찰청(2005), "제3회 「산·학(연)·관」 공동연구 심포지움", pp.114
- [14] 해양수산부(2006), "유류오염 환경재해 평가기술개발"
- [15] Giddings, J. C. Anal. Chem. 6. 1258A-1270A
- [16] Richard B. Gaines & Glenn S. Frysinger(1999), "Oil Spill Source Identification by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography
- [17] Robert K.Nelson et al(2006), "Tracking the Weathering of an Oil Spill with Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography"

비지속성 해양유출물질의 감식·분석 기법 연구

이완섭·김창균·김한규·김인태

Study for Identification method of non persistent spill oils

W. S. Lee-C. G. Kim-H. G. Kim-I. T. Kim

Abstract

Oil spilt on the sea is classified into persistent and non persistent oil as its durability. While non persistent oil is rapidly disappeared on the surface of the sea because of its strong volatility and low viscosity, persistent oil which is hard to be dispersed naturally should be removed by artificial response works.

The object of this study is to explain oil spill response, laws relative to compensation for oil pollution damage and classification methods as physical characteristics of oil and to establish methods to analyze and identify various substances spilt on the sea: a) persistent refined petroleum such as gas oil, kerosene and gasoline, b) condensate crude oil which is one of typical super light crude oil, c) xylene which is one of HNS(hazardous and noxious substances).

Keywords : spilt oil, persistent oil, non persistent oil

1. 서론

모든 원유(crude oil)와 제품유(refined petroleum)는 다른 기름들과 구별되는 개별 탄화수소 특성을 가지고 있다. 원유의 경우 산지별로 고유한 특성을 지니고 있고 제품유의 경우 같은 유종의 기름이라 할지라도 그 원료가 되는 원유의 특성, 또는 생산공정, 생산시기 등에 따라 차이점이 발생하고 생산시기가 동일하다 할지라도 선박의 연료탱크 내에 남아있는 잔류물과의 혼합 등에 의해 구별될 수 있는 특징을 가지게 된다. 심지어는 동일 유정의 원유일지라도 채유시기에 따라 차이점이 발생할 수 있다. 이렇게 구별되는 특징적 차이를 이용하여 동질여부를 판정하고 분석하는 방법을 유지문기법(oil fingerprint method)이라 하며 이러한 기법은 정밀한 기기분석을 통해 결과를 얻을 수 있다.

현재의 유용한 유지문 분석기법으로는 기체크로마토그래프(GC : Gas Chromatograph)를 이용한 포화 탄화수소류·방향족탄화수소류·황화합물 패턴분석방법과 적외선분광광도계(IR : Infrared Spectroscopy)를 이용한 적외선스펙트럼측정방법 그리고 형광분광광도계(FL : Fluorescence Spectroscopy)를 이용한 방향족탄화수소류 스펙트럼분석방법 등이 있으며 GC/MS를 이용한 EICs(Extracted Ion Compounds)의 패턴분석은 보완적으로 사용되는 감식기법이다. 이러한 기법들은 주시험법과 선택적·보완적 시험방법으로 시스템을 구성하고 있다.

해양유출유 감식·분석은 선박의 국가간 항행 특성 때문에 국내는 물론이고 국제적인 업무 성격을 가지고 있어 분석능력 등이 이에 걸 맞는 수준을 유지해야만 하고 대형오염사고 시 방제방법의 결정, 오염지역의 확인 및 불명오염사고의 행위자 적발 등을 위해 정확하고 신속한 기법을 필요로 한다. 해상에 인접한 대부분의 국가에서는 해상에 고의·부주의 또는 해난사고 등에 의해 유출된 기름에 대한 감식·분석업무를 수행하고 있다. 국가별로 분석기법에 있어 약간의 선택적 차이점은 발견할 수 있으나 분석절차와 목적은 동일하다.

본 연구에서는 방제측면과 유류오염손해배상보장법 그리고 물리적 성질에 의한 분류방식에 대해 정리하였고, 방제측면에서 비지속성물질로 취급되는 경유(gas oil), 등유(kerosene), 휘발유(gasoline)등의 제품유(refined

petroleum)와 대표적인 초경질성원유인 컨덴세이트원유(condensate crude oil), 그리고 HNS(hazardous & noxious substances)로 분류 되는 자이렌(xylene)을 중심으로 이들 물질이 유출되었을 경우의 감식·분석 기법에 대해 연구하였다.

2. 지속성기름(persistent oils)과 비지속성기름(non persistent oils)의 분류방식

2.1. 방제측면에서의 지속성유와 비지속성유의 분류

해상 유출유의 성상 면에서 기름 유형은 비지속성기름과 지속성 기름으로 구분된다. 비지속성 기름은 휘발성이 강하고 저점도의 특성을 가지고 있어 해면으로부터 급속히 소멸되는 것을 말하고 반면에 지속성 기름은 자연적 분산이 어려워 인위적인 방제작업을 필요로 하는 유형을 말한다.

비지속성 기름에는 일부 컨덴세이트유와 같은 초경질성원유(crude oil), 가솔린(gasoline), 나프타(naphtha), 등유(kerosene), 경유(gas oil) 등이 포함될 수 있으며 지속성 기름은 대부분의 원유(crude oil)와 정제중질유(refined residual oils), 윤활유(lubrication)등이 포함된다.

해상유출유의 대비·대응측면에서 지속성과 비지속성 기름을 통상적으로 분류하는 기준은 경유(gas oil)이다.

2.2. 유류오염손해배상보장법의 분류

유류오염손해배상보장법¹은 선박으로부터 유출 또는 배출된 유류에 의하여 유류오염손해가 발생한 경우에 선박소유자의 책임을 명확히 하고 유류오염손해의 배상을 보장하는 제도를 확립하기 위해 1993년에 제정된 법이다. 이 법에서 규정된 지속성탄화수소광물성유(persistence hydrocarbon mineral oil)는 원유(crude oil), 중유(fuel oil), 선용연료유(heavy diesel oil), 윤활유(lubrication)이며, 이 유류 외에 340℃ 이하에서 그 부피의 50%를 초과하는 양이 유출되지 아니하는 탄화수소유²로 규정되어 있어 지속성

탄화수소유의 법적 정의를 규정하고 있다. 그러므로 통상적인 분류방식과는 다소 구분의 차이가 있으며 경유(gas oil)와 등유(kerosene)의 일부 유종은 증류시험의 결과 지속성유에 포함되는 경우도 있다.

2.3. 물리적성질에 의한 분류

해상유출유의 거동의 영향을 미치는 주된 물리적 성질은 비중(specific gravity), 증류특성(distillation characteristics), 점도(viscosity), 유동점(pour point)등이다

2.3.1. 비중

석유의 비중은 그 성분의 탄화수소구조를 추정하는데 활용되고 중량 및 용량의 계산에 필요하다. 일반적으로 기름의 비중이 작을수록 지속성은 낮아진다. Table 1은 비중에 의한 원유와 연료유를 분류를 나타내었다.

Table 1. Classification of crude oil and fuel oil by specific gravity.

	Group I	Group II	Group III	Group IV
specific gravity	<0.8 (°API>45)	0.8 ~ 0.85 (°API 35 ~ 45)	0.85 ~ 0.95 (°API 17.5 ~ 35)	>0.95 (°API<17.5)
type	gasoline	gas oil	medium fuel oil	heavy fuel oil

2.3.2. 증류성상(distillation)

석유제품을 제조하는 첫 단계로 원유를 증류하면 주성분인 각종 탄화수소들이 비점이 낮은 순으로 증발하게 된다. 탄화수소의 비점은 일반적으로 분자량이 클수록 높은 것이 보통이다. 석유제품은 다량의 탄화수소 혼합물이기 때문에 그 비점도 비교적 넓은 범위를 차지하고 있다. 특히 경질유에서는 비점의 분포상태가 그 제품의 휘발성을 표시하는 중요한 성상이다.

또한 유류오염손해배상보장법에서 지속성과 비지속성을 구분할 때 사

1 유류오염손해배상보장법(법률 제7002호) : 1993. 1. 1. 제정, 2003.12.11 일부개정

2 KSM ISO 2405(2003) 석유제품- 증류시험방법

용하는 시험방법이 바로 증류시험방법을 기준으로 하고 있다.

2.3.3. 증기압(vapour pressure)

증기압이란 석유제품의 휘발성능을 평가하는 규격항목으로서 특정온도(37.8℃)로 유지된 밀폐용기 내에서 액체와 증발된 증기가 평형을 이룰 때의 압력을 말하며 특정온도에서 휘발성이 강한 경질유일수록 증기압이 높고 중질유일수록 증기압이 낮다

3. 해양에서의 비지속성유의 거동 특성

3.1. 해상유출유의 경시변화

해상에 유출된 기름은 여러 가지 물리·화학·생물학적 변화를 받아 해면으로부터 소실되거나 잔류하게 된다. 이렇게 변화되어가는 과정을 경시변화(weathering alteration)과정이라 한다.

해상에 넓게 형성된 유막(oil film)은 증발(evaporation)과 용해(dissolution)의 현상이 두드러지며 일반적으로 높은 비점(boiling point)으로 갈수록 경시변화의 영향을 적게 받는다.

3.2. 증발(evaporation)

증발속도와 정도는 기름의 휘발성(volatility)에 의해 결정되며 저비점(low boiling points) 성분의 비율이 클수록 증발은 용이해 진다. 또한 확산면적이 클수록 경질성분이 빨리 증발하기 때문에 기름의 초기 확산속도, 해상의 풍속, 파고, 온도 등은 증발속도에 영향을 미치는 주요인자들이다.

비점 약 200℃이하의 기름성분들인 C11~C12이하의 탄화수소성분은 온대지역의 조건에서 24시간 이내에 증발한다. 등유(kerosene)나 휘발유(gasoline)등의 제품유는 유출될 경우 수 시간 내에 대기 중으로 증발할 수 있다. Fig. 1은 n-alkane의 탄소수에 비례한 비점의 분포를 나타내었다.

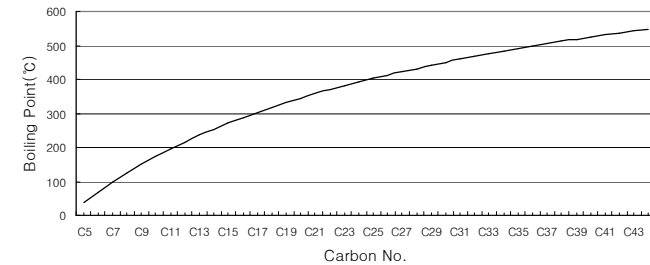


Fig. 1. Boiling point distribution of n-alkane

3.3. 용해(solution)

기름의 중질성분은 사실상 해수에 용해되지 않는데 반해 벤젠, 톨루엔 등 방향족 탄화수소와 같은 경질성분은 다소 용해된다. 그러나 이 경질성분들은 휘발성이 매우 커서 증발속도가 용해속도에 비해 10~1000배나 더 빠르기 때문에 용해에 비해 증발의 영향을 더 많이 받는다. 기름 중에서 용해속도는 hetero compound > aromatic compound > saturated hydrocarbons의 순이다.

4. 감식대상으로서 비지속성기름의 특징

4.1. 감식 범위

해상유출유와의 동질여부를 밝히기 위해서는 분석된 GC-FID의 크로마토그램 패턴의 유사성을 분석하여야 한다. 일반적으로 피크로 구성된 패턴은 a) 최초에 검출된 peak의 탄소수, b) 최후에 검출된 peak의 탄소수, c) 최대 peak 높이를 나타내는 탄소수, d) peak의 정점을 이루고 있는 선의 흐름, e) peak의 바탕선을 이루고 있는 선의 흐름, f) pristane, phytane과 C17, C18의 높이비, g) UCM(unresolved complex mixture)의 분포 등을 분석하여 동질·유사성의 판단을 내릴 수 있다.

Table 2에 나타낸 분석조건 중 A법은 유종에 관계없이 전체적인 기체

크로마토그램을 얻기 위한 방법이며 B법의 경우 비지속성기를 즉 저비점 물질의 분석에 적합하게 설정한 분석조건이다. 일반적인 유종의 판단과 동질여부의 판정은 A법을 기준으로 한다.

경유, 컨테이너유와 같은 경질유종에서도 비교적 높은 비점분포를 가진 물질들은 Table 2의 A법과 같은 분석방법의 승온조건을 사용하여도 무방하나 낮은 비점분포를 가진 가솔린, 등유(1호), 나프타, 항공유등은 저비점유를 중심으로 분석조건을 달리하여 분석해야 좋은 해상도를 얻을 수 있다.

Table 2. Analysis conditions of gas chromatograph.

	A-method	B-method
Detector	FID	FID
Column	Fused Capillary, 30m×0.25mm×0.25 μ m	Fused Capillary, 30m×0.25mm×0.25 μ m
Phase	100% dimethylsiloxane or equivalent	100% dimethylsiloxane or equivalent
Carrier gas, flow	N2(99.9% more), split ratio 1:80 column flow 1.2mℓ/min air : 400mℓ/min, hydrogen : 47mℓ/min	N2(99.9% more), split ratio 1:80 column flow 1.2mℓ/min air : 400mℓ/min, hydrogen : 47mℓ/min
Temp. program	60(0.5min) ~ 310℃	50(5min) ~ 250℃
Temperature rate	6.0℃ /min	4.0℃ /min
Detector Temp.	320℃	320℃
Injector Temp.	300℃	300℃
Stop time	60min	50min
Run time	70min	65min

Fig. 2는 Table 2의 A법 분석조건으로 분석한 가솔린, 경유, C중유(MF180)의 기체크로마토그램이다.

기름은 그자체가 가지고 있는 탄소의 분포와 구조에 의해 성질이 결정되며 감식의 범위 또한 탄소수의 분포가 가장 기본이 된다.

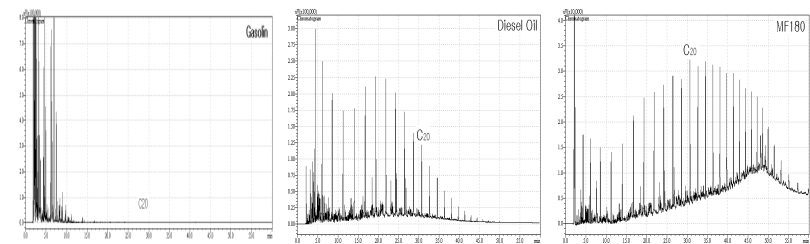


Fig. 2. Representative chromatogram of gasoline, gas oil, and MFO 180

Table 3에서는 탄소수에 비례한 유종별 감식의 범위를 나타내었다. 이 표에서와 같이 낮은 비점을 가진 비지속성 유출물질들은 원유나 중질유에 비해 감식·분석의 범위가 제한되어 있는 것을 알 수 있다.

Table 3. Identification range classified by oil as carbon number.

Carbon No.	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	
evaporation																											
naphtha																											
gasoline																											
kerosene																											
Jet oil																											
Condensate																											
gasoil & Boiler Kero																											
Crude oil & Bunker																											

4.2. 경시변화

전술한 바와 같이 복잡한 조성을 가진 기름은 해양에서 시간의 경과에 따라 기름 본래의 조성에 변화가 생기게 된다. 경시변화의 정도는 해상의 기상과 기름의 비중, 점도, 증기압, 용해도 등의 물성에 따라 좌우된다. 비지속성의 기름들은 특히 경시변화의 영향을 많이 받게 되므로 채취 가능한 시료의 양이 매우 적을 수 있다. 해상유출유 감식의 경우 시료의 양이 많으면 많을수록 활용 가능한 기기분석의 방법이 많으므로 신속한 시료의 확보가 중요하다.

4.3. 불순물

해상에 기름이 유출될 경우 사용되는 유처리제, 유겔화제, 유흡착제 등은 해상유출유 분석 시 방해물질로 작용한다. 또한 해수 중에는 육상유입 쓰레기라든지 생활폐수 및 여러 가지 유기물들이 존재하므로 이와 같은 물질들의 혼입에 유의하여야 한다. 특히 비지속성유의 경우 유출물질 자체가 용제역할을 할 수 있으므로 특히 유의하여야 한다.

4.4. 신속성

해상유출유 감식·분석 대상의 대부분은 운항을 목적으로 하는 선박인 경우가 많으므로 분석결과를 통한 신속한 조치가 필수적이다.

5. 감식·분석방법 및 사례

5.1. 컨덴세이트원유(condensate crude oil)

컨덴세이트 원유는 일반적으로 지하에서 가스상태로 존재하다가 지상에 나올 때 대기압 및 상온에서 액체상태로 바뀌는 물질을 말한다. 중질분(重質分)의 함량에 따라 색상이 무색, 담색 및 갈색을 띠고 있으며 비중은 평균 API 55 이상의 물성을 띠고 있다.

우리나라에서 최초로 생산되는 원유인 동해-1 컨덴세이트유는 천연가스를 채취할 때 응축분리된 경질액상탄화수소로 색상은 거의 무색이며 API 56.4(비중 0.7530)의 초경질원유이다. 화학적성분으로는 기름중의 파

라핀성분이 52%를 차지하고 있어 파라핀기원유로 분류할 수 있으며 대부분의 컨덴세이트유와 유사한 초저유황(0.01Wt%)의 원유이다.

비중에 의한 분류 시 휘발유, 등유와 같은 Group I 에 속하는 유종으로 해상에 유출시 1일 이내에 확산·증발될 수 있다. 기체크로마토그램으로 분석 시 일반적인 원유는 C5~C35의 성분들로 구성되어 있지만 동해-1 컨덴세이트유의 경우 C5~C25(나프타분, 중간유분, 그리고 소량의 중질성분)로 구성되어 있으며 C11 이하의 성분들의 81% 정도 분포하고 있어 휘발성분이 대부분이다. 또한 C20이하의 탄화수소가 99%를 차지하고 있어 경유(Diesel Oil)보다 저비점, 저비중인 초경질유이다.

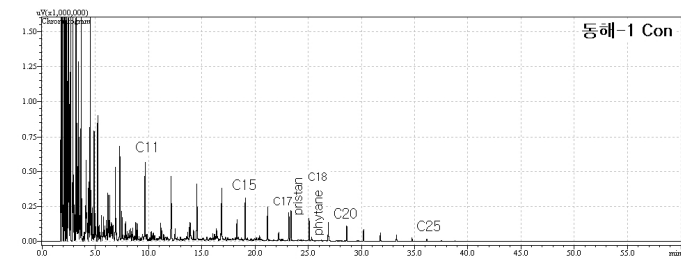


Fig. 3. Gas chromatogram of Donghae-1 condensate crude oil(A-method)

5.2. 경유(diesel oil, gas oil)의 분석사례

경유는 nC6~nC26까지의 넓은 비점범위의 가지고 있다. 해운분야에서의 경유는 소형기관의 연료유와 중대형기관의 보조기관의 연료유로 사용하고 있다. 선박용과 자동차용은 황분농도에서 차이점이 발생한다.

Fig. 4는 서로 다른 종류의 경유 피크패턴을 비교한 결과이다. GC/MSD를 이용한 m/z 85의 피크패턴은 GC-FID의 분석결과와 유사한 크로마토그램 패턴을 나타낸다. 이렇게 전체적으로 유사한 피크패턴이 나올 때에는 GC-FID에서 isopreniod(pristane, phytane)과 n-alkane(C17, C18)의 관계비를 구하여 동질여부를 확인할 수도 있지만 이와 같이 GC-MSD를 이용한 피크패턴 분석에서도 구별되는 특징을 나타낼 수 있다.

Fig. 4와 같은 저유황경유와 비교적 고유황인 경유인 경우, 다환방향족

탄화수소와 황성분이 결합된 C0 dibenzothiophene ~ C3dibenzothiophene의 피크패턴을 나타내는 m/z 184, 198, 212, 226의 분석이 유용하다.

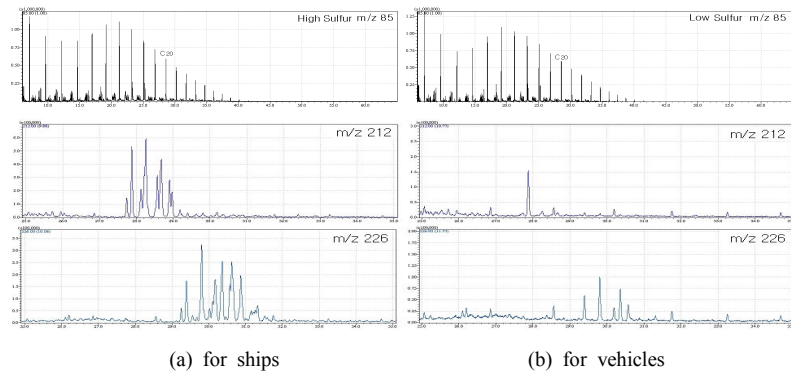


Fig. 4. GC-MSD/SIM chromatogram of gas oil for ships and vehicles

5.3. 저비점 석유제품의 분석사례

5.3.1. 가솔린(gasoline)

비점범위가 30 ~ 200℃ 정도로서 휘발성이 있는 액체상태의 석유유분을 총칭하는 말이다. 화학적 성질로는 성분적으로 C4 ~ C12 정도까지의 탄화수소 혼합물로 한 종류의 휘발유에 포함되어 있는 탄화수소는 수십 종류에서 수백 종류가 된다. 휘발유의 조성은 개개탄화수소의 종류 및 그 양을 알기는 간단하지 않으며 그 성분적 구성의 상위점을 보는 정도이다. 일반적으로 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌 등의 방향족 부분이 다수 검출되며 n-파라핀분은 nC6 ~ nC8이 주로 검출된다.

사용용도에 따라 자동차용가솔린(motor gasoline), 항공가솔린(aviation gasoline), 공업용가솔린(industrial gasoline)로 분류된다. Fig. 5는 자동차용가솔린의 크로마토그램이다.

5.3.2. 나프타(naphtha)

나프타는 원유를 증류할 때 LPG와 등유 유분사이에서 유출되는 것으

로 일반적으로 경질나프타(light naphtha)와 중질나프타(heavy naphtha)로 구분하나 KS규격 및 석유사업법상의 품질기준은 없다.

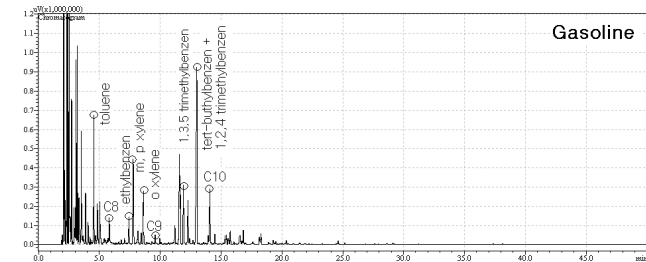


Fig. 5. Chromatogram of gasoline for vehicles(B-method)

경질나프타는 비점 30 ~ 130℃, 비중 0.65 ~ 0.70이며, 중질나프타는 비점 90 ~ 170℃, 비중 0.70 ~ 0.75 정도이다. 이 두 가지를 포함하는 것을 통칭하여 나프타(full range naphtha)라고 한다. 개질휘발유의 원료 및 석유화학의 나프타분해의 원료 등에 사용된다.

5.3.3. 항공터빈연료유(aviation turbine fuel)

항공유는 등유와 거의 같은 50 ~ 300℃의 비점범위에 들어가는 석유유분이다. 성분적으로 복잡한 석유제품은 아니지만 이 연료유가 고공에서 사용되는 것인 만큼 연소성, 발열량, 저온특성 등이 중요한 제품요소로 작용된다. Table 4는 항공유의 KS규격을 나타내었고 Fig. 6은 나프타와 항공유(Jet A-1)의 크로마토그램을 나타내었다.

Table 4. Standards of aviation turbine fuel(KSM 2608).

class	mark	type
No. 1	Jet A-1	등유형(저석출점)
No. 2	Jet A	등유형
No. 3	Jet B	광범위비점형

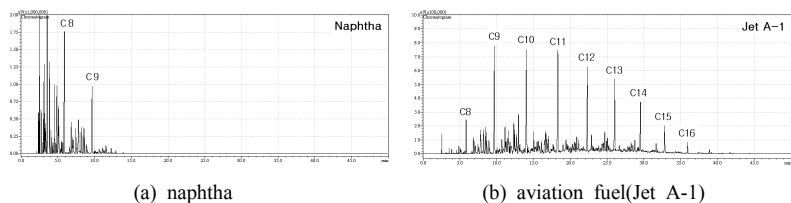


Fig. 6. Chromatogram of naphtha and aviation fuel(B-method)

5.3.4. 등유(kerosene)

휘발유보다 무겁고 경유보다 가벼운 유분으로 그 비점범위는 160~300℃정도이며, 난방용, 동력용, 용제 등으로 성상은 각 용도에 따라 다르다. '98년 8월 1일부터 산업자원부는 겨울철 난방유로 주로 쓰이는 등유를 보일러등유와 실내등유로 구분해 공급하고 있다. 실내 난방에 주로 사용되는 팬히터, 스토브 등 실내에서 사용하는 난방기기에 적합한 실내등유는 기존의 등유를 더욱 고급화한 것이다. 그리고 가정용보일러, 아파트단지 등 중소규모 보일러에 적합하도록 등유와 경유를 5.5대 4.5의 비율로 배합한 보일러 등유는 보일러 전용 유류로서 경유와 등유의 중간이라고 볼 수 있다. 보일러등유는 경유보다 그을음 발생이 적어 보일러내의 열전달효율이 높은 것은 물론 리터당 가격도 저렴해 연료비 절감효과가 높다. Table 5는 등유의 KS규격을 나타내었고 Fig. 7은 등유1호와 2호를 나타낸 크로마토그램이다.

Table 5. Classification of kerosene(KSM 2613).

class	type	main use
No. 1	boiler kerosene	boiler fuel for a home, buildings, and industries
No. 2	indoor kerosene	fuel for an indoor sub-heater, drying machine for farm products, lamplight, and cooking

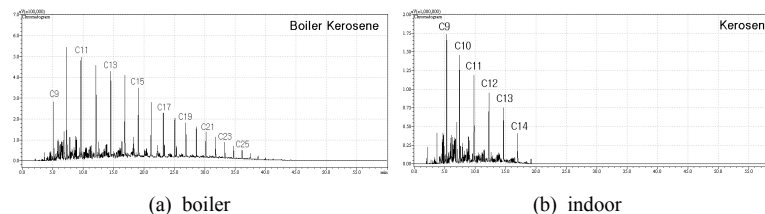


Fig. 7. Chromatogram of kerosene(A-method)

5.4. HNS(hazardous & noxious substance)의 분석사례

OPRC-HNS의정서 제2조에 의하면 HNS란 해양환경에 유입되면 인간의 건강 및 해양생물에 해를 주거나 쾌적한 생활환경의 손상 또는 기타 해양 이용을 저해하는 물질로써 독성, 인화성, 환경유해성, 부식성 및 화학반응성을 가지고 중독, 질식, 폭발, 화재, 해양오염사고 및 해양쾌적성을 손상시킬 수 있는 위험·유해 물질을 일컫는다.

광의의 의미로서 HNS는 해상인명안전에 관한 협약(SOLAS)에서 규정하는 위험물질(포장위험물, 산적고체위험물, 산적액체위험물)과 해양오염방지협약(MARPOL 73/78)에서 규정하는 유해물질(기름, 산적유해액체물질, 포장유해물질)등을 모두 포함하는 개념이나 분류의 편의상 해양오염방지법상에서 정의하는 기름과 구분하기도 한다.

최근의 HNS 유출사고로는 '04년 12월 24일 온산항에서 발생했던 자이렌(xylene : C8H10)혼합물 10kl 유출사고이다. Fig. 8은 해상에 유출된 물질과 오염발생원의 물질과 성분구성이 동일함을 알 수 있으며 유출물질의 구성은 ethylbenzene 13%, m, p-xylene 63%, o-xylene 22%의 성분임을 확인하였다.

기름과 달리 HNS와 같은 물질들은 각각의 분자량, 분자구조를 가지는 단일성분으로 되어 있다. 그러나 케미컬탱커나 원료로서 수송되는 물질들은 시약과 같이 순도가 높지 않고 다른 물질이 혼입되어 있는 경우가 많다. 결과에서와 같이 자이렌은 자이렌 이외에 에틸벤젠(ethylbenzene)이 혼입되어 있다. 유출물질의 성분의 확인은 표준물질과 GC/MSD를 통해 확인하였다.

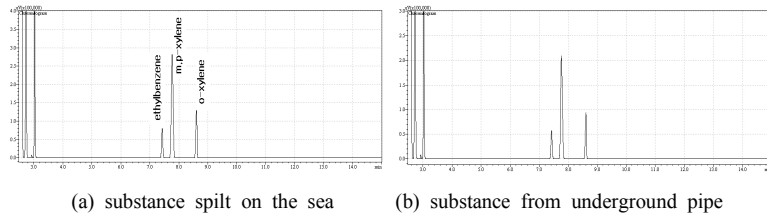


Fig. 8. Gas chromatogram of xylene(B-method)

6. 결 론

방제측면에서는 경유를 기준으로 지속성과 비지속성유를 기준으로 하고 있고 유류오염손해배상보상방법에서는 상압형 증류시험기를 통해 340℃ 이하에서 그 부피의 50%를 초과하는 양을 기준으로 설정하고 있다.

비지속성유의 거동특성은 저비점 특성상 증발, 확산 등의 경시변화가 심하며 불순물이 혼입될 가능성이 많으므로 감식에 필요한 신속한 시료확보가 중요하다.

기름은 그 자체가 가지고 있는 탄소의 분포와 구조에 의해 성질이 결정되며 감식의 범위 또한 탄소수의 분포가 가장 기본이 된다. 낮은 비점을 가진 비지속성 유출물질들은 원유나 중질유에 비해 감식·분석의 범위가 제한되어 있는 것을 알 수 있다.

HNS(hazardous and noxious substances)로 개념화 되어있는 유해물질들은 기름과는 달리 물질별 개별분자량 및 분자구조를 가지는 단일성분으로 되어 있지만 해상에서 케미컬탱커로 수송되는 HNS는 일반석유와 같이 순도가 높지 않고 다른 물질이 혼입되어 있는 경우가 많아 표준물질만으로 분석된 spectral search program만으로는 충분치 않다. 그러므로 사고 발생 시 신속한 유출물질 확인과 방제 대비·대응의 자료로 활용할 수 있게 하기 위해선 해상에 운송되는 물질들을 대상으로 질량스펙트럼 및 적외선분광스펙트럼을 사전에 확보하여야 한다.

참고문헌

- [1] 대한석유협회, “석유의 이해”, 1995
- [2] 대한석유협회, “석유제품의 규격과 품질”, 1999
- [3] 유영찬, “법과학”, 1991.
- [4] 이중화, “해양오염”, 1998.
- [5] 박용철외, “해양유출유의 형광지문에 의한 식별연구”, 한국해양학회지, 1991.
- [6] 박용철외. "3차원 형광지문을 이용한 해양유류오염 감식시스템 개발", 2002.
- [7] 정진원외, “해상에서 원유 및 중질유의 경시변화 특성 연구”, 한국해양학회지, 1985.
- [8] 정진원외, “해상유출유 식별방법에 관한 연구”, 한국해양학회지, 1986.
- [9] 정진원외, “유지문기법을 이용한 해상유출유 감식방법에 관한 연구”, 2001년 해양환경공학회지, 2001.
- [10] 이완섭외, “Fast GC를 이용한 해상유출유 감식·분석기법 연구”, 해양환경공학회지 2004년 제7권3호
- [11] 이완섭외, “에멀전연료유 오리멀전의 특성 및 감식기법연구”, 2004년 해양환경공학회지 2004.
- [12] 이완섭외, “우리나라의 해상유출유 감식·분석시스템(KOIS)”, 2004년 해양환경공학회지 2004.
- [13] 해양경찰청, “시험연구보제9권”, 2001
- [14] 해양경찰청, “시험연구보제10권”, 2004
- [15] 해양수산부, “해양환경공정시험방법”, 2002.
- [16] 일본해상보안청, “해상환경관계자료집”, 1990.
- [17] Charles B. Henry, Jr "Salt Marsh Recovery From a Crude Oil Spill", International Oil Spill Conference, 1993.
- [18] Klaus H. Altgelt and T.H. Gouw, "Chromatography in Petroleum Analysis", Marcel Dekker, Inc. 1979,
- [19] Zendi Wang, Merv F. Fingas, "Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification technique", Maritime Pollution Bulletin 46, 2003
- [20] ASTM, "Test Method for Comparison of Waterborne Petroleum Oils by

Gas Chromatography", 2002, D 3328-00.

[21] ASTM, "Test Method for Comparison of Waterborne Petroleum Oils by Infrared Spectroscopy", 2002, D 3414-98.

[22] ASTM, "Test Method for Comparison of Waterborne Petroleum Oils by Fluorescence Analysis", 2002, D 3650-93

[23] ASTM, "Practice for Oil Spill Source Identification by Gas Chromatography and Positive Ion Electron Impact Low Resolution Mass Spectrometry", 2002, D 5739-00

[24] Nordtest method, "Oil spill identification", 2002, NT CHEM 001 Edition 2

기름 유출 사고 감식·분석 사례연구

이완섭·이상진·김한규·김인태·김차수·오현정·홍희정

The Case Study for Identification of Oil Spill Accidents

W. S. Lee·S. J. Lee·H. G. Kim·I. T. Kim·C. S. Kim·H. J. Oh·H. J. Hong

Abstract

Crude oil is complex mixture of thousands of different organic compounds formed from a variety of organic materials that are chemically converted under differing geological conditions over long periods of time. Also oil composition varies according to crude source, refining, processing, handling, and storage.

The oil fingerprint method is application of specific knowledge of petrochemicals and use of sophisticated analytical equipment and techniques to identify the source(s) of oil pollution.

KCG currently utilizes four primary analytical techniques: Gas Chromatography(GC), Fluorescence Spectroscopy(FL), Infrared Spectroscopy(IR) and Gas Chromatograph mass spectrometer(GC/MS). Of all these techniques, GC technique is the most widely used as a primary analytical method because of high reliableness, separating efficiency, and repeatability.

Keywords : oil fingerprint

1. 서 론

우리나라 항만 및 주변해역의 해상교통량은 매년 증가하고, 고속화·대형화 하고 있어 연평균 약 400여건의 해양오염사고가 발생하고 있으며 발생위험성도 점점 증대되고 있는 실정이다. 우리나라는 대부분의 원유를 수입에 의존하고 있고 수입경로는 유조선을 이용한 해상수송로를 통해 이루어지고 있는 실정이다.

수출입 화물선 등과 연근해에서 활동하고 있는 선박 등의 폐유 불법 배출과 해난사고로 인한 유류유출사고가 빈번하게 발생하고 있고 정유사와 산업시설이 밀집해 있는 서해와 남해에는 대형유조선 및 연안 유조선 등의 빈번한 운항이 사고위험성을 가중시키고 있어 유출원(source of oil spill)의 신속한 적발과 오염지역 확인 등의 분석기법이 절실하게 요구되고 있다.

해상에 유출되는 기름으로는 원유(crude oil), 연료유(refined petroleum), 윤활유(lubrication) 및 유성혼합물인 선저폐수(bilge), 폐기물, 위험·유해물질(HNS) 등으로 나눌 수 있다. 유출형태로는 고의적인 불법 배출, 밸브 오조작 및 기계적 결함으로 인한 유출, 그리고 충돌, 좌초, 침몰 등 해난 사고에 의한 유출로 구분될 수 있다. Table 1은 최근 5년간 발생한 전체적인 해양오염사고 현황을 나타내었다.

해상유출물질의 감식·분석업무는 선박의 국가간 항행 특성 때문에 국내는 물론이고 국제적인 업무 성격을 가지고 있어 분석능력 등이 이에 걸맞는 수준을 유지해야만 하고 대형 오염사고 시 방제방법의 결정, 오염지역의 확인 및 불명오염사고의 행위자 적발 등을 위해 정확하고 신속한 기법을 필요로 한다.

현재의 유용한 분석기법으로는 기체크로마토그래프(GC : Gas Chromatograph), 적외선분광광도계(IR : Infrared Spectroscopy), 형광분광광도계(FL : Fluorescence Spectroscopy)를 이용한 방법들이 있으며 GC/MS는 이용한 분석방법은 보완적으로 사용되는 감식기법이다. 이러한 기법들은 주시험법과 선택적·보완적 시험방법으로 시스템을 구성하고 있다.

Table 1. Number of oil spill accidents and an amount of spilt oil for recent 5 years.

year	total	under 1kl	1 ~ 10kl	10 ~ 30kl	30 ~ 100kl	over 100kl
number of cases	1,835	1,696	88	29	17	5
amount (kl)	-	92.4%	4.8%	1.6%	0.9%	0.3%
	4,407.7	124.7	260.2	456.9	850.8	2,715.1
	-	2.8%	5.9%	10.4%	19.3%	61.6%
2001	455	428	22	1	3	1
2002	385	363	15	4	2	1
2003	297	263	23	3	6	2
2004	343	315	16	9	2	1
2005	355	327	12	12	4	-

2. 해양유출물질 감식·분석방법

2.1. 기체크로마토그래프(GC-FID)를 이용한 방법

기름 감식·분석의 목적은 채취한 해양유출유와 혐의대상 시료와의 동질여부를 밝혀 오염조사활동에 자료를 제공하여 유출원(source of oil spill) 즉, 배출선박이나 시설을 찾아내는 것이다. 해양에 인접한 대부분의 국가에서는 해상에 고의·부주의 또는 해난사고 등에 의해 유출된 기름에 대한 감식(정)·분석업무를 수행하고 있다. 국가별로 분석기법의 선택에 있어 다소 차이점은 발견할 수 있으나 분석절차와 목적은 동일하다.

해양유출물질의 분석에 있어 기본적인 방법은 기체크로마토그래프를 이용한 방법이며 적외선분광광도계를 이용한 방법과 형광분광광도계를 이용하는 방법은 시료의 특성, 시료의 상태 및 시료의 수량에 따라 선택적으로 실시할 수 있다.

기체크로마토그래프법으로 분석한 경우 경시변화 외에 비교대상 그래프가 서로 상이한 경우에는 추가적인 분석을 필요치 않는다. 분석레벨이 높아 갈수록 부분적이며 경시변화영향에 크게 받지 않는 다환방향족탄화수소류와 바이오마커(m/z 191, 217, 218)를 분석하게 된다.

기체크로마토그래프법(gas chromatography)은 기름중의 포화탄화수소류

를 불꽃이온화검출기(flame ionization detector)가 부착된 기체크로마토그래프(gas chromatograph)로 분리·분석하여 얻어진 정보를 피크패턴에 의하여 유종의 식별과 동질여부를 판정하는 방법이다. 이 방법은 적외선분광광도계(IR)나 형광분광광도계(FL)로 분석하는 방법보다 선택성이 높고 분리능력이 뛰어나며 높은 재현성으로 유출유 분석의 주시험법으로 사용되고 있다. 탄화수소화합물은 비등점에 따라 분리관에서 분리되고 불꽃이온화검출기(FID)로 측정되어 기록계에 각기 고유의 Chromatogram을 나타낸다. GC분석방법에서 피크패턴을 분석하는 방법은 A법(packed column), B법(Fast capillary column), C법(capillary column)으로 구분된다. Table 2는 방법에 따른 분석조건을 나타내었고 Fig. 1은 각각의 분석방법에 의한 분석결과를 나타낸 크로마토그램이다.

Table 2. Analysis conditions of gas chromatograph.

	A-method	B-method	C-method
detector	FID	FID	FID
column	stainless steel 2m×3.0mm	capillary 15m×0.1mm×0.1 μ m	capillary 30m×0.25mm×0.25 μ m
phase	chromosolveW with settlement of 2% GC silicon ov-1 (AW-DMCS) (60-80 mesh)	100% dimethylsiloxane	100% dimethylsiloxane
carrier gas, flow	N ₂ or He(99.9% more) 50ml/min	N ₂ or He(99.9% more) 1.2ml/min	N ₂ or He(99.9% more) 1.2ml/min
assistant gas flow	-	30ml/min	30ml/min
temperature program	80(2min) ~ 300℃	80(1min) ~ 300℃	60(0.5min) ~ 300℃
temperature rate	9.5℃/min	15℃/min	6.0℃/min
detector temperature	320℃	320℃	320℃
injector temperature	300℃	300℃	300℃

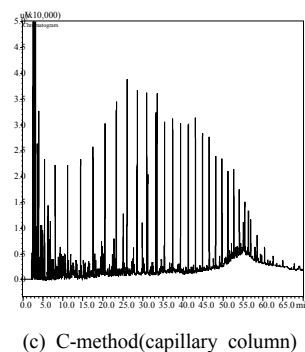
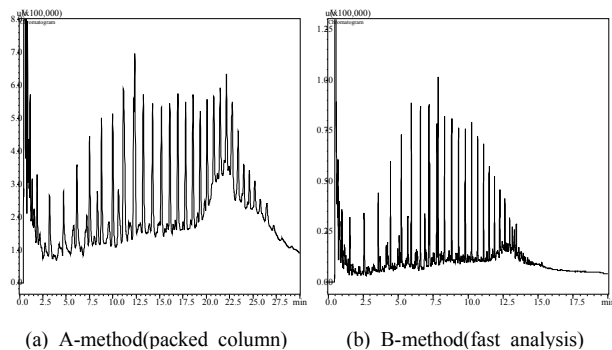


Fig. 1. Chromatogram of crude oil form ShengLi, China

충진칼럼의 경우 비교적 빠른 분석시간과 고점도 시료 및 윤활유가 포함된 선저폐수 등의 시료의 분석에 효과적이며 경제적이다. 모세관칼럼은 판정요소를 보다 정밀하게 분석할 수 있는 방법이다.

패스트분석방법(fast column)은 위의 두 가지 장점을 모은 것으로 충진칼럼에 비해 분석시간을 1/2 단축하여 하면서도 모세관칼럼의 정밀분석을 가능케 하는 새로운 분석기법이다.

모세관칼럼(capillary column)에서 분리되는 Pristane($C_{19}H_{40}$ 2,6,10,14-Tetramethylpentadecane)과 Phytane ($C_{20}H_{42}$ 2,6,10,14-Tetramethylhexadecane)은 n-Heptadecane(C_{17}), n-Octadecane(C_{18})과 함께 나타나는 커플피크(couple peak)이며 기름임을 나타내주는 바이오마커(biomarker)의 일종이다. Pristane

과 Phytane을 가지고 Pri/phy의 비와 C_{17} 과의 높이비(C_{17}/pr)와 C_{18} 과의 높이비(C_{18}/phy)를 이용하여 감식하는 방법이 매우 유용하게 사용된다.

해상유출유와의 동질여부를 밝히기 위해서는 분석된 GC-FID의 크로마토그램 패턴의 유사성을 분석하여야 한다. 일반적으로 피크로 구성된 패턴은 a) 최초에 검출된 peak의 탄소수, b) 최후에 검출된 peak의 탄소수, c) 최대 peak 높이를 나타내는 탄소수 d) peak의 정점을 이루고 있는 선의 흐름, e) peak의 바탕선을 이루고 있는 선의 흐름, f) pristane, phytane과 C_{17} , C_{18} 의 높이비, g) UCM(unresolved complex mixture)의 분포 등을 분석하여 동질-유사성의 판단을 내릴 수 있다.

2.2. 적외선분광광도계를 이용한 분석방법

적외선분광광도계에 의한 분석방법은 적외선이 시료를 통과할 때 흡수되는 양을 각 파장에 대하여 적외선흡수스펙트럼을 측정하고 이 흡수대를 비교 분석하여 유종의 식별 및 경시변화 여부를 조사하는 방법이다.

해상유출물질 발견 시 부유하고 있는 물질이 원유 또는 선박에서 사용하는 연료유인지 아니면 유해액체물질인지를 판단하는 최초의 방법으로 주로 사용하고 있으며 이 결과를 토대로 다음단계의 분석방법을 결정할 수 있다.

2.3. 형광분광광도계를 이용한 분석방법

물질을 구성하는 원자 또는 분자는 외부에서 조사되는 자외/가시광을 흡수하면 흡수된 에너지에 비례하여 흥분상태로 변환된다. 즉, 기저상태(ground state)에서 여기상태(excite state)로 들떠지는 현상을 말한다. 이 흥분상태 에너지가 다시 기저상태로 돌아올 때 방출하는 광이 바로 형광이며 이런 원리를 가지고 있는 분석기기를 형광분광광도계(fluorescence spectroscopy)라 한다.

이 시험방법은 유출유중에 포함되어 있는 다환방향족탄화수소류가 나타내는 형광을 특정의 흥분파장(exciting wavelength)에서 일정범위의 형광스펙트럼을 측정하여 세기와 패턴을 비교하여 확인하는 방법이다. 석유류 중에 존재하는 다환방향족화합물은 안정되어있어 난분해성 성질을 가지고 있다. 이러한 다환방향족 화합물의 특성 때문에 경시변화를 받은 기름이

나 받지 않는 기름 모두에 적용될 수 있으며 분석에 필요한 시료의 양이 10ppm ~ 100ppm 농도로 희석 사용되므로 충분한 양의 시료채취가 어려운 경우에도 적용될 수 있다. 그러나 다른 형광물질로부터 오염(contamination)이 되었을 경우에는 적합하지 않는 문제점이 있다.

2.4. GC/MS 이용한 분석방법

GC/MS를 이용한 해상유출유 감식·분석방법은 GC-FID에서 확인하기 곤란한 경우 또는 보완적인 방법으로 사용되는 방법이다. GC의 전체적인 패턴분석과 달리 개별적인 타겟이온의 패턴분석이 가능하여 경시변화된 유출유와 혐의유 식별에 보완적으로 사용되는 기법이다.

이 분석방법은 Table 3과 같이 22개의 대표적인 타겟이온을 선정한 선택이온모니터링(Selected Ion Monitoring)방식을 사용하여 분석한다. 주요 분석 대상물질은 크게 지방족(aliphatic)과 방향족(aromatic)계열로 구분할 수 있으며 세분하면 alkane(m/z 85, 113, 183), PAHs(C2N ~ C4N, P/A ~ C3PA etc), 황(sulfur)을 포함한 PAHs(D ~ C3D), 그리고 biomarker로 알려진 m/z 191, 217, 218등이다. 필요한 경우 Fluorenes(C0F ~ C3F) 또는 Chrysenes(C0C ~ C3C)등을 포함할 수 있다.

Table 3. Representative target ions of GC/MS.

Compound Type	Ion	Abbrev.	Compound Type	Ion	Abbrev.
alkanes	85		C1-phenanthrenes	192	C1PA
alkanes	113		C2-phenanthrenes	206	C2PA
alkanes and acyclic isoprenoid	183		C3-phenanthrenes	220	C3PA
C2-naphthalenes	156	C2N	mono-aromatic steranes	253	
C3-naphthalenes	170	C3N	norhopanes	177	
C4-naphthalenes	184	C4N	methyl hopanes	205	
C0-dibenzothiophene	184	CD	bicyclonaphthalenes	208	
C1-dibenzothiophenes	198	C1D	tri-aromatic steranes	231	
C2-dibenzothiophenes	212	C2D	Triterpanes(hopanes)	191	
C3-dibenzothiophenes	226	C3D	14 α (H) steranes	217	
phenanthrene/anthracene	178	P/A	14 β (H) steranes	218	

GC/MS 분석을 위해 F1, F2 분석은 별도로 하지 않고 n-Hexane으로 추출한 whole oil을 사용한다. 물론 불순물의 제거, 검출감도 향상을 위해 분획(F1, F2, 또는 F1+F2)의 필요성과 GC/MS의 분석조건 등을 변경할 수 있지만 감식·분석 시에는 동일한 조건을 유지하여야 한다.

3. 해양오염사고 감식·분석 사례

3.1. 신속한 분석이 요구되는 경우

해양에서 발생하는 유류오염사고는 선박의 특성인 이동성 때문에 현장 보존이 매우 어렵고 행위자 색출을 이유로 모든 혐의대상 선박에 대해 강제적 조사가 현실적으로 불가하다. 그러므로 신속한 분석결과를 필요로 하는 해상유출유 감식·분석의 경우 패스트 분석은 가장 필요한 기법이라 할 수 있다.

Fig. 2와 Fig. 3은 패스트 분석기법을 이용하여 불명오염사고 행위자를 적발한 사례를 나타내었다

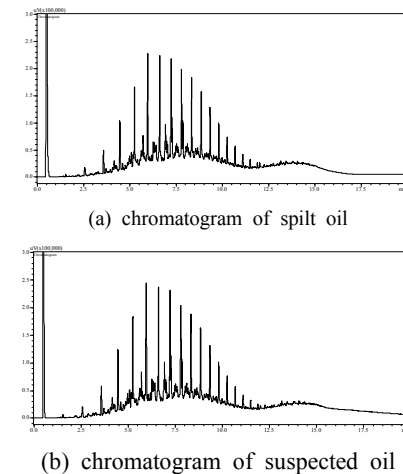


Fig. 2. Case of exposing the oil spiller(2004, Incheon)

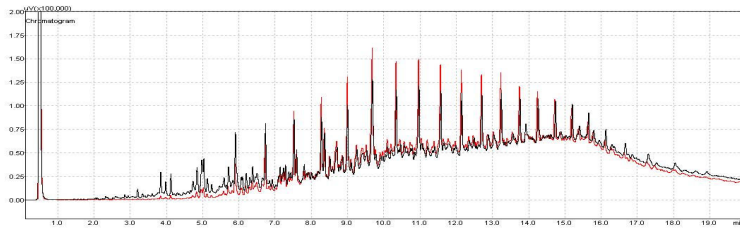


Fig. 3. Case of exposing the oil spiller(2006, Yeosu)

3.2. 시료의 경시변화

해상에 유출된 기름은 해면에서 확산되면서 경시변화를 받게 된다. 경시변화의 정도는 기름의 종류, 파고, 수온, 풍속 등의 해상과 대기의 기상 상태에 따른 복합적인 요인에 의해 결정된다. 그러므로 감식·분석을 하는데 있어서 이러한 유종별 경시변화의 경향을 사전에 파악하고 있어야 한다. Fig. 4는 Iranian heavy crude oil의 경시변화의 예를 나타내었고 Fig. 5는 n-alkane의 C25를 기준으로 하여 Fig. 4의 크로마토그램의 값을 막대그래프(bar-chart by Excell)로 표시한 것이다. 경시변화 전후의 n-alkane의 분포를 잘 나타내고 있음을 알 수 있다.

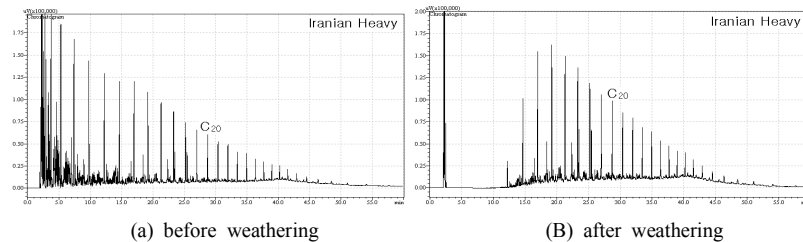


Fig. 4. Chromatogram of Iranian heavy oil before and after weathering

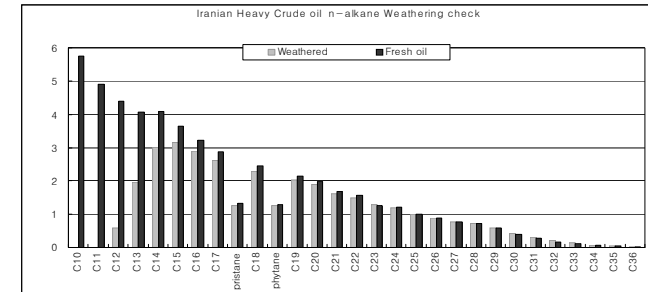


Fig. 5. Alteration tendency of saturated hydrocarbon as weathering

3.3. 황분의 차이가 있을 경우

경유는 nC6 ~ nC26까지의 넓은 비점범위의 가지고 있다. 해운분야에서의 경유는 소형기관의 연료유와 중대형기관의 보조기관의 연료유로 사용하고 있다. 선박용과 자동차용은 황분농도에서 차이점이 발생한다.

Fig. 6은 서로 다른 종류의 경유 피크패턴을 비교한 결과이다. GC/MS를 이용한 m/z 85의 피크패턴은 GC-FID의 분석결과와 유사한 크로마토그램 패턴을 나타낸다. 이렇게 전체적으로 유사한 피크패턴이 나올 때에는 GC-FID에서 isopreniod(pristane, phytane)과 n-alkane(C17, C18)의 관계비를 구하여 동질여부를 확인할 수도 있지만 이와 같이 GC-MSD를 이용한 피크패턴 분석에서도 구별되는 특징을 나타낼 수 있다.

Fig. 6과 같은 저유황경유와 비교적 고유황인 경유인 경우, 다환방향족 탄화수소와 황성분이 결합된 C0 dibenzothiophene ~ C3 dibenzothiophene의 피크패턴을 나타내는 m/z 184, 198, 212, 226의 분석이 유용하다.

3.4. 위험·유해물질(HNS)의 감식·분석

기름과 달리 HNS와 같은 물질들은 각각의 분자량, 분자구조를 가지는 화합물의 형태로 구성되어 있다. 그러나 케미컬탱커나 원료로서 수송되는 물질들은 시약과 같이 순도가 높지 않고 다른 물질이 혼입되어 있는 경우가 많다. 최근의 HNS 유출사고로는 '04년 12월 24일 온산항에서 발생했던 자이렌(xylene : C₈H₁₀)혼합물 10kl 유출사고이다. Fig. 7은 해상에 유출

된 물질과 오염발생원의 물질과 성분구성이 동일함을 알 수 있으며 유출 물질의 구성은 ethylbenzene 13%, m, p-xylene 63%, o-xylene 22%의 성분임을 확인하였다.

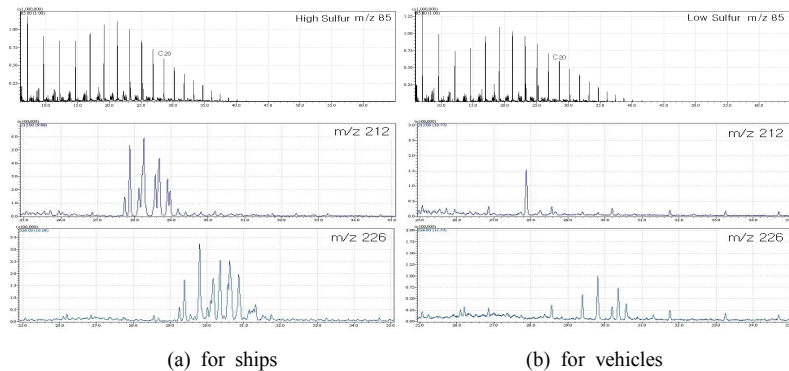


Fig. 6. GC-MSD/SIM chromatogram of gas oil for ships and vehicles

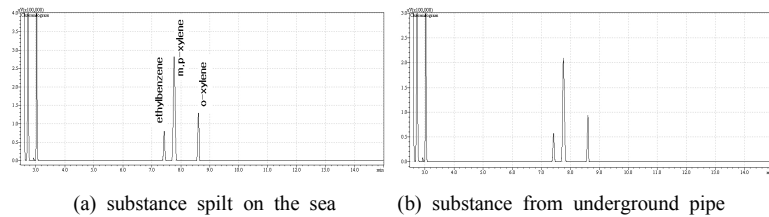


Fig. 7. Gas chromatogram of xylene

3.5. 유처리제 혼입의 경우

유처리제는 해상에 유출된 기름의 생물·화학적 처리에 사용되는 방제 약제이다. 소량 유출사고가 발생할 경우 행위자 측에서 사고의 은폐 또는 유출유 방제를 목적으로 선내에 보유중인 유처리제를 사용하는 경우가 있다. 이런 과정에서 유출유 시료를 분석할 경우 Fig. 8의 (c)와 같은 유출유에 대한 크로마토그래프 결과를 얻을 수 있다. 유처리제와 기름과의 혼합비에 따라 크로마토그래프 분석결과가 서로 상이해 질 수 있다.

Fig. 8은 유처리제가 혼합되지 않은 (a)경유, (b)유처리제, (c)경유와 유처리제가 혼합된 경우를 나타낸 크로마토그래프이다.

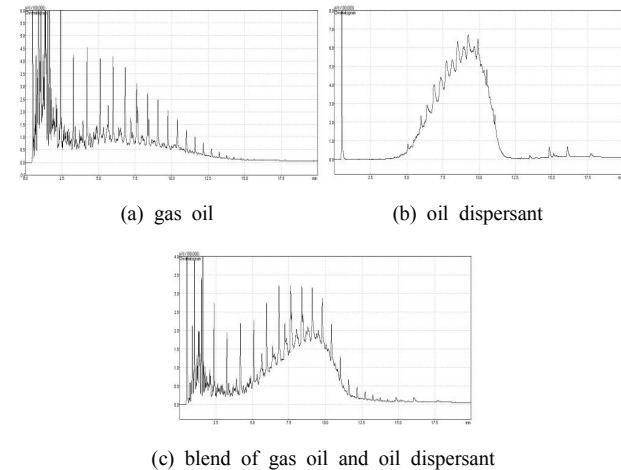


Fig. 8. Blend of fuel(gas oil) and oil dispersant

3.6. 신규도입물질의 사전 감식·분석자료 수집

오리멀전(Orimulsion : ORInoco + eMULSION)은 Venezular Orinoco 지역에서 채굴된 천연비투멘(natural bitumen)을 유화제(계면활성제, 안정제)를 사용하여 물과 에멀전 되어 있는 발전연료이며 Venezuela PDVSA (Petroleos de Venezuela S.A)-BITOR사에 의하여 생산 판매되고 있는 상품명이다.

Orimulsion은 중유와 유사한 연소특성을 가지고 있으나 연소효율과 열량이 중유에 비해 높은 특성을 지니고 있기 때문에 영국, 일본, 캐나다 등 주요국가에서는 발전소 및 보일러에서 석탄 또는 중유의 대체연료로 사용되고 있다. 우리나라에서도 발전용 대체연료로 사용하기 위해 한국에너지기술연구소(KIER)를 중심으로 발전연료로의 사용 가능성에 대한 연구를 토대로 2003년도부터 남부발전(주) 영남화력발전소에서 연간 14만톤 사용을 시작으로 2005년에는 국내수요가 약 270만톤에 이르고 있다.

오리멸전의 주요한 해상유출사고가 현재까지 발생된 경우는 없으나 원유(Crude oil)와 마찬가지로 유조선에 의한 해상수송로를 통해 수입되기 때문에 유출사고에 의한 해양오염의 우려는 상존하고 있다. 더욱이 오리멸전이 해상에 유출되었을 경우 예멸전화된 물질의 특성상 기존의 기름들과는 다른 거동특성을 가지고 있어 새로운 유출물질에 대한 감식·분석방법과 방제방법이 요구된다.

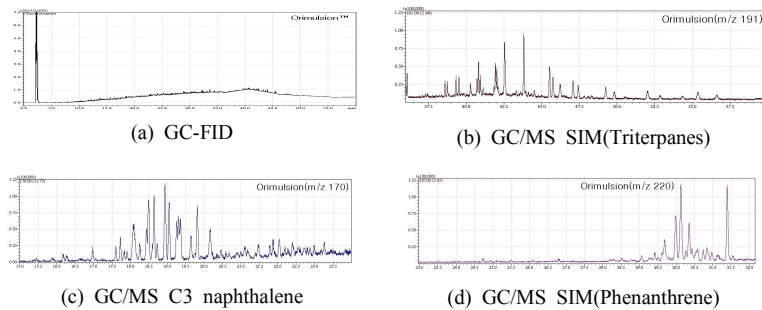


Fig. 9. GC and GC/MS chromatogram of orimulsion

4. 결론

기름 감식·분석의 목적은 채취한 해상유출유와 혐의대상 시료와의 동일여부를 밝혀 오염조사활동에 자료를 제공하여 유출원 즉, 배출선박이나 시설을 찾아내는 것이다. 해상에 인접한 대부분의 국가에서는 해상에 고의·부주의 또는 해난사고 등에 의해 유출된 기름에 대한 감식·분석업무를 수행하고 있다. 국가별로 분석기법의 선택에 있어 다소 차이점은 발견할 수 있으나 분석절차와 목적은 동일하다.

충진칼럼의 경우 비교적 빠른 분석시간과 고점도 시료 및 윤활유가 포함된 선저폐수 등의 시료의 분석에 효과적이며 경제적이다. 모세관칼럼은 판정요소를 보다 정밀하게 분석할 수 있는 방법이다.

패스트분석방법은 위의 두 가지 장점을 모은 것으로 충진칼럼에 비해

분석시간을 1/2 단축하여 하면서도 모세관칼럼의 정밀분석을 가능케 하는 새로운 분석기법이다.

GC/MS를 이용한 해상유출유 감식·분석방법은 GC-FID에서 확인하기 곤란한 경우 또는 보완적인 방법으로 사용되는 방법이다. GC의 전체적인 패턴분석과 달리 개별적인 타겟이온의 패턴분석이 가능하여 경시변화된 유출유와 혐의유 식별에 보완적으로 사용되는 기법이다.

해상유출물질의 감식·분석방법은 물질의 종류, 구성화합물의 차이, 혼합물의 성상 등을 고려하여 적절한 분석기법을 선택하여 분석할 수 있다

참고문헌

- [1] 박용철외, “해양유출유의 형광지문에 의한 식별연구”, 한국해양학회지, 1991.
- [2] 박용철외. “3차원 형광지문을 이용한 해양유류오염 감식시스템 개발“, 2002.
- [3] 정진원외, “해상에서 원유 및 중질유의 경시변화 특성 연구”, 한국해양학회지, 1985.
- [4] 정진원외, “해상유출유 식별방법에 관한 연구”, 한국해양학회지, 1986.
- [5] 정진원외, “유지문기법을 이용한 해상유출유 감식방법에 관한 연구”, 2001춘계 해양환경공학회지, 2001.
- [6] 이완섭외, “Fast GC를 이용한 해상유출유 감식·분석기법 연구”, 해양환경공학회지 2004년 제7권3호
- [7] 이완섭외, “에멀전연료유 오리멀전의 특성 및 감식기법연구”, 2004춘계 해양환경공학회지 2004.
- [8] 이완섭외, “우리나라의 해상유출유 감식·분석시스템(KOIS)”, 2004추계해양환경공학회지 2004.
- [9] 이완섭외, “비지속성 해상유출물질의 감식·분석기법 연구”, 2005춘계 해양환경공학회지 2005.
- [10] 이완섭외, “해상유출물질의 감식·분석기법 연구”, 2005추계해양환경공학회지 2005.
- [11] 해양경찰청, “시험연구보제9권”, 2001
- [12] 해양경찰청, “시험연구보제10권”, 2004
- [13] 해양경찰청, “「산·학(연)·관」 공동연구 심포지움”, 2004.
- [14] 해양경찰청, “「산·학(연)·관」 공동연구 심포지움”, 2005.
- [15] Charles B. Henry, Jr "Salt Marsh Recovery From a Crude Oil Spill", International Oil Spill Conference, 1993.
- [16] Klaus H. Altgelt and T.H. Gouw, "Chromatography in Petroleum Analysis", Marcel Dekker, Inc. 1979,
- [17] Zendi Wang, Merv F. Fingas, "Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification technique", Maritime Pollution Bulletin 46, 2003
- [18] ASTM, "Test Method for Comparison of Waterborne Petroleum Oils by

Gas Chromatography", 2002, D 3328-00.

- [19] ASTM, "Test Method for Comparison of Waterborne Petroleum Oils by Infrared Spectroscopy", 2002, D 3414-98.
- [20] ASTM, "Test Method for Comparison of Waterborne Petroleum Oils by Fluorescence Analysis", 2002, D 3650-93

해양유출물질의 감식·분석 기법 연구

- HNS를 중심으로 -

이완섭·김창균·김한규·김인태

Study for Identification of Waterborne Spilt Substances

- Focus on Hazardous and Noxious Substances -

W. S. Lee·C. G. Kim·H. G. Kim·I. T. Kim

Abstract

In the analysis and identification area for pollutant spilt on the sea, a high ability of analyzing spilt substances and accurate and rapid analytical methods is required to decide a response way, to confirm contaminated area and to expose a pollutant spiller.

In particular, the quantity of HNS(hazardous and noxious substances) reaches 50% of total quantity of goods transported on the sea in Korea. For that reason, the possibility of occurring a disaster by HNS spill is increased.

The object of this study is to confirm methods of analysis and identification for HNS using a gas chromatograph(GC), Fourier transform infrared spectrometer(FT/IR) and gas chromatograph mass spectrometer(GC/MS) and to demonstrate why the analytical database for HNS should be established for HNS spill response.

Keywords : HNS, waterborne spilt substances

1. 서론

우리나라 항만 및 주변해역의 해상교통량은 매년 증가하고, 고속화·대형화 하고 있어 연평균 약 400여건의 해양오염사고가 발생하고 있으며 발생위험성도 점점 증대되고 있는 실정이다. 우리나라는 대부분의 원유를 수입에 의존하고 있고 수입경로는 유조선을 이용한 해상수송로를 통해 이루어지고 있는 실정이다.

수출·입 화물선 등과 연근해에서 활동하고 있는 선박 등의 폐유 불법 배출과 해난사고로 인한 유류유출사고가 빈번하게 발생하고 있고 정유사와 산업시설이 밀집해 있는 서해와 남해에는 대형유조선 및 연안 유조선 등의 빈번한 운항이 사고위험성을 가중시키고 있어 유출원(source of oil spill)의 신속한 적발과 오염지역 확인 등의 분석기법이 절실하게 요구되고 있다.

해상에 유출되는 기름으로는 원유(crude oil), 연료유(refined petroleum), 윤활유(lubrication) 및 유성혼합물인 선저폐수(bilge), 폐기물, 위험·유해물질(HNS) 등으로 나눌 수 있다. 유출형태로는 고의적인 불법 배출, 밸브 오조작 및 기계적 결함으로 인한 유출, 그리고 충돌, 좌초, 침몰 등 해난 사고에 의한 유출로 구분될 수 있다. Table 1은 최근 10년간 발생한 전체적인 해양오염사고 현황을 나타내었고, Table 2는 최근 5년간의 HNS 유출사고 현황을 나타내었다

해양유출물질의 감식·분석업무는 선박의 국가간 항행 특성 때문에 국내는 물론이고 국제적인 업무 성격을 가지고 있어 분석능력 등이 이에 걸맞는 수준을 유지해야만 하고 대형 오염사고 시 방제방법의 결정, 오염지역의 확인 및 불명오염사고의 행위자 적발 등을 위해 정확하고 신속한 기법을 필요로 한다.

Table 1. Number of oil spill accidents and an amount of spilt oil for recent 5 years.

year	total	under 1kl	1~10kl	10~30kl	30~100kl	over 100kl
number of cases	1,835	1,696	88	29	17	5
	-	92.4%	4.8%	1.6%	0.9%	0.3%
amount (kl)	4,407.7	124.7	260.2	456.9	850.8	2,715.1
	-	2.8%	5.9%	10.4%	19.3%	61.6%
2001	455	428	22	1	3	1
2002	385	363	15	4	2	1
2003	297	263	23	3	6	2
2004	343	315	16	9	2	1
2005	355	327	12	12	4	-

Table 2. Present state of pollutant spill accidents for recent 5 years.

[case number/amount(kl)]					
year	total	oil	HNS	the others	
total	1,963/4,580	1,885/3,080	22/1,437	57/64	
2000	483/ 583	463/ 569	3/ 3	17/11	
2001	455/ 668	440/ 631	4/ 10	11/27	
2002	385/ 410	372/ 199	6/ 211	7/0.4	
2003	297/1,458	284/1,452	5/ 2	8/ 4	
2004	343/1,462	325/ 230	4/1,210	14/22	

현재의 유용한 분석기법으로는 기체크로마토그래프(GC : Gas Chromatograph), 적외선분광광도계(IR : Infrared Spectroscopy), 형광 분광광도계(FL : Fluorescence Spectroscopy)를 이용한 방법들이 있으며 GC/MS는 이용한 분석방법은 보완적으로 사용되는 감식기법이다. 이러한 기법들은 주시험법과 선택적·보완적 시험방법으로 시스템을 구성하고 있다.

본 연구에서는 우리나라 해상물동량의 약 50%를 차지하며 대형 유출 사고의 위험성이 높아져 새로운 대처능력의 필요성이 제기되고 있는 위험·유해물질(HNS)의 감식·분석방법에 대해 중점적으로 논하고자 한다.

2. 해상유출물질의 종류별 특성

2.1. 유출유의 구분

2.1.1. Light distillates

C3 ~ C12의 탄화수소 구성을 가지고 있는 석유제품으로 나프타(naphtha), 휘발유(automotive gasoline) 등이 있다.

2.1.2. Mid-range distillates

C6 ~ C26의 탄화수소 구성을 가지고 있는 석유제품으로 등유(kerosene), 제트유(jet fuel oil), 경유(diesel oil) 등이 있다.

2.1.3. Heavy fuel types

증류잔사유(residual oils)를 주성분으로 하고 경유, 감압유출유 등과 혼합한 석유제품이다. 주로 디젤기관용 및 보일러연료로 사용되지만 품질과 점도에 의해 A중유, B중유, C중유로 구분할 수 있으며 차례로 점도가 높아진다. 선박에서는 경유와의 혼합에 따라 점도를 달리하여 선박의 크기와 엔진의 종류에 따라 MFO(marine fuel oil)로 불리는 다양한 점도를 가진 혼합연료를 사용한다.

2.1.4. Lubricating oils

C28 ~ C40의 탄화수소 구성을 가지고 있으며 분리되는 alkane의 성분이 거의 존재하지 않으며 일반적으로 crankcase oil, hydraulic oil, cutting oil 등을 포함한다.

2.1.5. Bilge etc.

석유류 제품에 포함되지 않으나 해양오염방지법에서 규정하고 있는 기름의 종류에 포함된다. 빌지 혹은 선저폐수라 불리는 이 물질은 선박의 선저에 물과 연료유, 윤활유등이 혼합된 유성혼합물이다. 선박에서 발생하는 오염물질이며 불법해상배출이 이루어지는 대표적인 물질이다.

Fig. 1은 정제유의 비점(boiling point)에 따른 연료유의 종류와 선저폐수(bilge)를 나타낸 GC-FID 크로마토그램이다.

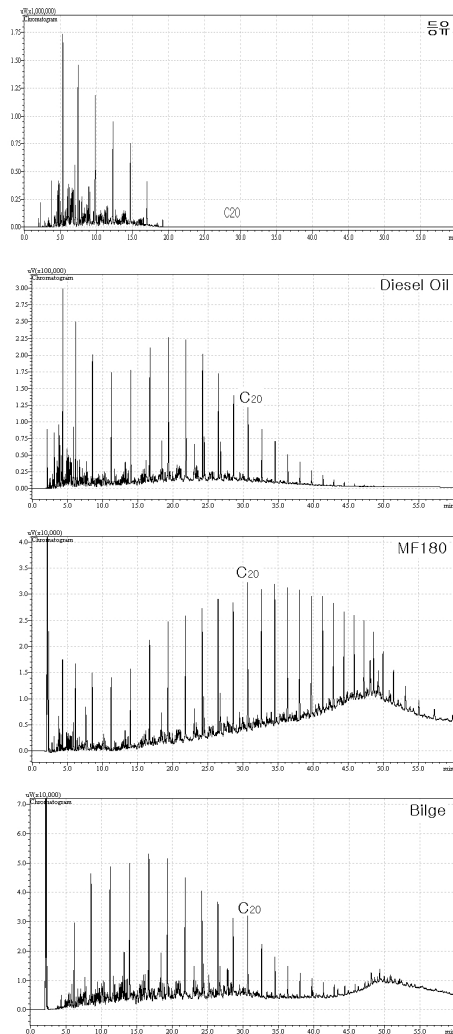


Fig. 1. Representative chromatogram of refined oil and bilge

2.2. HNS(Hazardous and Noxious Substances)

OPRC-HNS의정서 제2조에 의하면 HNS란 해양환경에 유입되면 인간의 건강 및 해양생물에 해를 주거나 쾌적한 생활환경의 손상 또는 기타 해양 이용을 저해하는 물질로써 독성, 인화성, 환경유해성, 부식성 및 화학반응성을 가지고 중독, 질식, 폭발, 화재, 해양오염사고 및 해양쾌적성을 손상시킬 수 있는 위험·유해 물질을 일컫는다.

광의의 의미로서 HNS는 해상인명안전에 관한 협약(SOLAS)에서 규정하는 위험물질(포장위험물, 산적고체위험물, 산적액체위험물)과 해양오염방지협약(MARPOL 73/78)에서 규정하는 유해물질(기름, 산적유해액체물질, 포장유해물질)등을 모두 포함하는 개념이나 분류의 편의상 해양오염방지법상에서 정의하는 기름과 구분하기도 한다.

3. 우리나라의 해상유출유의 감식·분석 체제

기름 감식·분석의 목적은 채취한 해상유출유와 혐의대상 시료와의 동질여부를 밝혀 오염조사활동에 자료를 제공하여 유출원(source of oil spill) 즉, 배출선박이나 시설을 찾아내는 것이다. 해상에 인접한 대부분의 국가에서는 해상에 고의·부주의 또는 해난사고 등에 의해 유출된 기름에 대한 감식(정)·분석업무를 수행하고 있다. 국가별로 분석기법의 선택에 있어 다소 차이점은 발견할 수 있으나 분석절차와 목적은 동일하다.

Fig. 2는 우리나라의 해상유출유 감식·분석방법에 대한 일반적인 절차를 나타낸 그림이다. 그림에서와 같이 유출유와 혐의유 시료에 대해 분석항목별로 전처리를 실시하고 순차적·선택적 그리고 보완적으로 감식절차를 거치게 된다. 가장 기본적인 방법은 기체크로마토그래프를 이용한 방법이며 적외선분광광도계를 이용한 방법과 형광분광광도계를 이용하는 방법은 시료의 특성, 시료의 상태 및 시료의 수량에 따라 선택적으로 실시할 수 있다.

기체크로마토그래프법으로 분석한 경우 경시변화 외에 비교대상 그래프가 서로 상이한 경우에는 추가적인 분석을 필요하지 않는다. 분석레벨이 높아 갈수록 부분적이며 경시변화영향에 크게 받지 않는 다환방향족탄화수소류와 바이오마커(m/z 191, 217, 218)를 분석하게 된다.

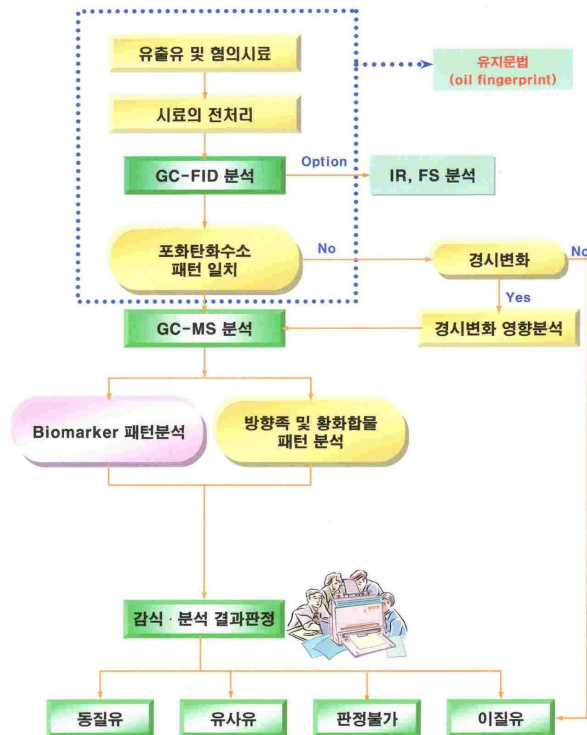


Fig. 2. Diagram of analysis procedures for spilled oil

경시변화영향이 아닌 서로 다른 결과를 도출한 GC그래프가 GC/MS의 바이오마커나 다환방향족탄화수소류의 결과만 동일하다고 해서 GC분석결과를 우선할 수 없다. 반드시 GC결과(포화탄화수소류)가 우선이며 GC/MS의 결과는 보완적이고 정확도를 높이기 위한 방법이다. 즉, IR법과 FS법은 선택적으로 실시할 수 있는 방법이며 GC/MS는 보완적인 방법이다.

4. HNS의 감식·분석 특성

4.1. 감식대상으로서 HNS의 특징

4.1.1. 업무의 전문성이 요구

생활수준의 향상에 따라 편리함을 추구하는 인간의 욕구는 지속적으로 증대되고 있다. 이러한 욕구의 충족을 위하여 새로운 용도와 개념의 화학물질이 끊임없이 개발·생산되고 있는데 현재 전 세계적으로 유통되고 있는 화학물질의 수는 10만여종에 이르며 국내에도 3만7천여종의 화학물질이 사용되고 있다.

또한 매년 2천여종의 새로운 화학물질이 개발되어 상품화되며 국내에서도 매년 300여종의 화학물질이 국내시장에 신규로 진입하고, 이들 물질의 유통량이 증가하고 있는 것으로 조사되고 있다.

이처럼 다양한 물질들이 생산·운송·가공되는 과정에서 화학물질을 지칭하는 용어의 사용이 매우 복잡하며, 관용적으로 사용되는 명칭과 생산제품명의 사용, 그리고 기존의 독일어식 및 일본어식으로 사용되어오던 화학용어가 혼재되어 화학분야를 직접 접하지 못한 현장담당자들에게는 매우 힘든 분야의 업무라 할 수 있다.

감식측면에서도 미지의 물질이 무엇인가를 감식·분석하여 판단하기 위해서는 고도의 지식과 기능이 필요하며 많은 노력과 시간이 요구된다.

4.1.2. 다른 물질과의 혼입특성

기름과 달리 HNS와 같은 물질들은 각각의 분자량, 분자구조를 가지는 화합물의 형태로 구성되어 있다. 그러나 케미컬탱커나 원료로서 수송되는 물질들은 시약과 같이 순도가 높지 않고 다른 물질이 혼입되어 있는 경우가 많다. HNS중의 많은 물질들은 유출물질 자체가 용제역할을 할 수 있으므로 특히 유의하여야 한다.

최근의 HNS 유출사고로는 '04년 12월 24일 온산항에서 발생했던 자이렌(xylene : C₈H₁₀)혼합물 10kl 유출사고이다. Fig. 3은 해상에 유출된 물질과 오염발생원의 물질과 성분구성이 동일함을 알 수 있으며 유출물질의 구성은 ethylbenzene 13%, m, p-xylene 63%, o-xylene 22%의 성분임을 확인하였다.

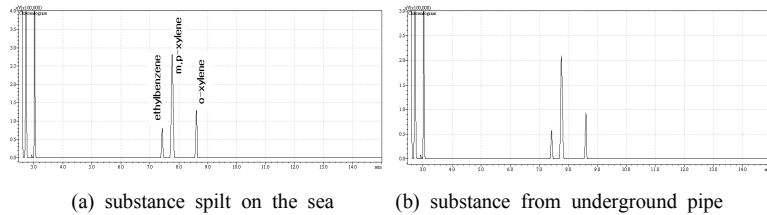


Fig. 3. Gas chromatogram of xylene

4.1.3. 신속한 분석결과가 요구

HNS 유출사고가 발생하였을 경우 가장 먼저 요구되는 사항은 유출물질의 종류를 파악하는 것이 가장 중요하다. 대부분의 케미컬 탱커사고의 경우에는 산적화물의 종류를 알고 있기 때문에 신속한 사고대응의 방향을 정할 수 있지만 미지의 유출물질인 경우 신속한 물질정보파악은 매우 중요하다.

4.2. 감식·분석을 위한 방법과 해석

4.2.1. HNS 유출사고 대응매뉴얼 개발·운용

6,000여종에 이르는 HNS 물질별 특성이 상이하여 대응방법이 각각 다를 뿐만 아니라, 유해화학물질 취급 관련기관에서 관리목적에 따라 매뉴얼을 작성하여 활용하고 있어 해상에 직접 활용하기에는 적절하지 않은 측면이 있다

해양환경에 적합한 대응매뉴얼을 개발하기 위해 국립환경과학원, 소방방재청, 한국해양연구원 등의 화학사고 대응 매뉴얼과 IMO, 일본, 미국 등 대응 매뉴얼 자료를 수집하는 등 국내·외 자료를 비교·검토하여 대응 매뉴얼을 작성하고 있다. 우선 작성대상은 운송빈도가 높아 사고위험이 높고 독성과 인화성이 높은 주요 HNS 130종을 대상으로 하고 있다.

4.2.2. 푸리에변환 적외선분광광도계(FT/IR)를 이용한 방법

이 시험방법은 물질에 조사한 적외선이 시료물질을 통과할 때 흡수되

는 양을 각 파장별로 측정하고 얻어진 적외선 흡수스펙트럼에서 물질의 개략적판별 및 자료간의 유사성 판별을 행하는 방법이다.

HNS는 기름과 달리, 저휘발성물질, 고휘발성물질, 상온에서의 고상상태의 물질들이 다양하게 존재하기 때문에 적절한 시료셀을 준비하여야 한다. 일반적으로는 ATR(Attenuated Total Reflectance) 방식의 시료셀을 사용한다.

적외선흡수스펙트럼의 일반적인 해석방법으로는 주요한 흡수영역별로 물질의 구조성분을 판단한다. 일반적으로 IR search program을 이용하여 기존에 있는 reference 데이터베이스를 이용하여 측정된 물질성분을 분석하여 해당물질의 개략판별 할 수 있다.

해상에 운송되는 HNS의 물질특성상 다른 이물질이 함유되어 있을 수 있으므로 사전에 측정된 스펙트럼을 데이터베이스화하여 향후 분석물질에 대한 Search 결과가 더 빨리 이루어질 수 있다.

Fig. 4와 Fig. 5는 IR search program을 이용하여 물질정보를 파악하는 과정을 나타내었다.

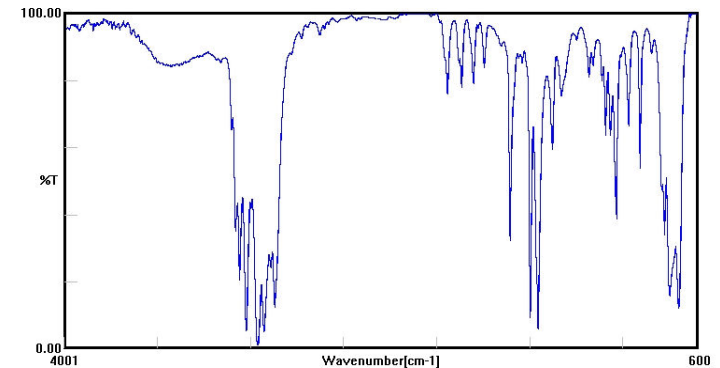


Fig. 4. Infrared spectrum of ethylbenzene

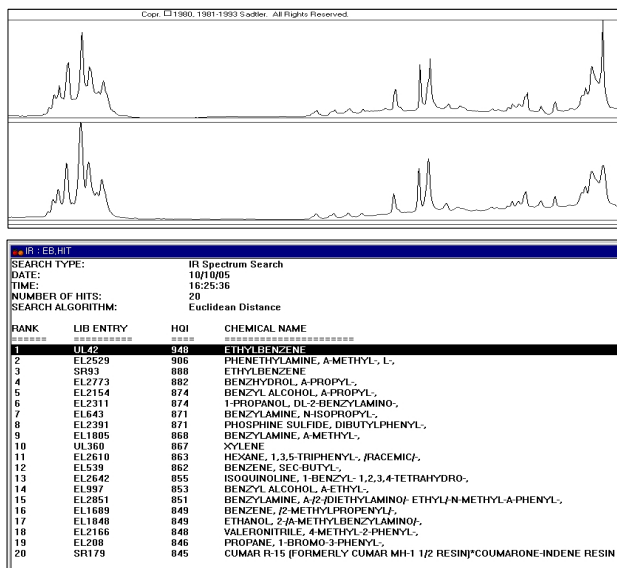


Fig. 5. Example for searching FT/IR library

4.2.3. 기체크로마토그래프(GC)를 이용한 방법

이 시험방법은 HNS의 구성성분을 피크로 하여 검출하고, 피크의 체류시간으로 물질의 개략판별 및 자료간의 유사성을 판별하는 방법이다.

기체크로마토그래프에서 물질의 정보를 판단하기 위해서는 물질이 가진 체류시간(retention time)이 유일한 정보가 된다.

특정 분석조건에서 기체크로마토그래프 분석결과가 하나의 피크만 검출되는 경우 단일성분으로 된 물질일 것으로 추정할 수 있고 여러개의 피크가 검출된 경우는 다종의 이성체로 된 물질, 복수의 혼합물질 또는 불순물이 혼입되어 있는 것으로 추정할 수 있다.

일례로 Fig. 6에 ethylbenzene의 기체크로마토그램을 나타내었다. 정량분석과 달리 정성분석에 있어서는 물질의 판단정보는 체류시간이 유일하므로 사전에 이러한 물질사고에 대비하여 Fig. 7과 같이 기체크로마토그램의 데이터베이스화가 필요하다

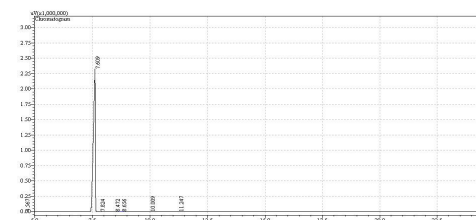


Fig. 6. Gas chromatogram of ethylbenzene
VB-1 Column(30m×0.25mm×0.25mm), 50 °C(5min)→4 °C/min→250 °C(10min)

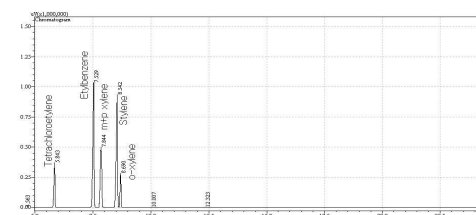


Fig. 7. Pre-drawn gas chromatogram of ethylbenzene etc.

4.2.4. 기체크로마토그래프 질량분석기(GCMS)를 이용한 방법

이 시험방법은 기체크로마토그래프와 질량분석계를 조합하여 GC에서 분리한 각 성분을 MS로 측정하는 방법이다. 얻어진 매스스펙트럼의 분자이온 질량수에서 분자량을 알 수 있으며 동시에 프래그먼트 이온에서 분자구조를 추정할 수 있다.

Fig. 8은 Xylene 혼합물의 Total Ion Chromatogram을 나타내었고 Fig. 9는 xylene 혼합물중 ethylbenzene의 질량스펙트럼을 Library Search 프로그램으로 검색한 결과이다.

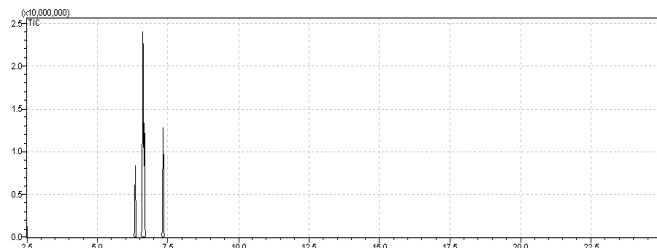


Fig. 8. Total ion chromatogram of xylene compounds

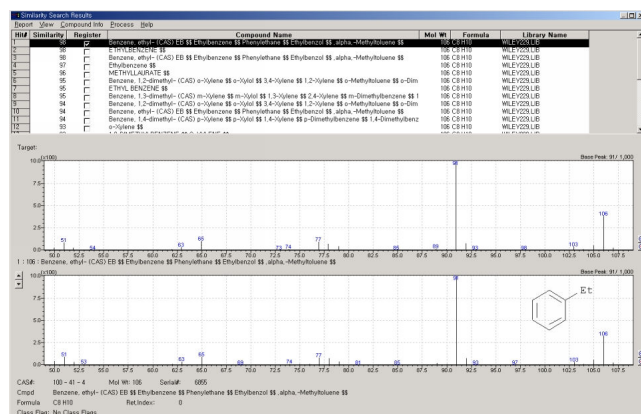


Fig. 9. Mass spectrum of ethylbenzene in xylene compounds

4.2.5. 현장측정·분석장비

현장측정·분석장비는 사고 우려지역이나 사고발생지역에서 신속하게 물질을 확인 및 판단을 할 수 있는 방법 중의 하나이다.

현지에서 물질을 측정하는 장비는 간단히 사용할 수 있는 키트에서부터, 전문가의 조작이 필요한 분석장비까지 그 종류가 다양하다. [표 3]은 다양한 분석장비 중 일부장비에 대해서 소개한다.

Table 3. Class of measuring and analyzing instruments(in a field).

item	class of equipments
detector and detection kit	KM8
	KM9
	water quality measuring kit
gas detector	KM18A2
	CDS(Contained Detection system) Kit
potable measuring instrument	Chempro100
	CAM2
	APD-2000
potable analyzing instrument	gas chromatograph(Portable GC)
	gas chromatograph mass spectrometer(Portable GCMS)

5. 결 론

OPRC-HNS 의정서 국제발효에 대비하여 HNS 유출사고 국가긴급계획 수립, 법과 제도를 마련하고 기름방제방법과 다른 HNS 물질별 방제장비와 자재, 사고현장에 접근하기 위한 보호장구 확보 및 HNS의 관리부터 사고처리까지 담당하는 전문인력 및 전담기구 설치의 국가차원에서 적극 추진해 나가야 할 것이다.

HNS 물질의 동정 또는 시료간의 유사성을 판정하기 위해서는 적외선 분광광도법(FT/IR), 기체크로마토그래프법(GC), 그리고 기체크로마토그래프 질량분석기법(GC/MS)을 조합한 방법으로 종합적인 판단을 내려야 한다.

HNS(hazardous and noxious substances)로 개념화 되어있는 유해물질들은 기름과는 달리 물질별 개별분자량 및 분자구조를 가지는 단일성분으로 되어 있지만 해상에서 케미컬탱커로 수송되는 HNS 들은 일반시약과 같이 순도가 높지 않고 다른 물질이 혼입되어 있는 경우가 많아 표준물질만으로 분석된 spectral search program만으로는 충분치 않다. 그러므로 사고 발

생시 신속한 유출물질 확인과 방제 대비·대응의 자료로 활용할 수 있게 하기 위해선 해상에 운송되는 물질들을 대상으로 질량스펙트럼 및 적외선 분광스펙트럼을 사전에 확보하여야 한다.

참고문헌

- [1] 대한석유협회, “석유의 이해”, 1995
- [2] 대한석유협회, “석유제품의 규격과 품질”, 1999
- [3] 유영찬, “법과학”, 1991.
- [4] 이중화, “해양오염”, 1998.
- [5] 박용철외, “해양유출유의 형광지문에 의한 식별연구”, 한국해양학회지, 1991.
- [6] 박용철외. "3차원 형광지문을 이용한 해양유류오염 감식시스템 개발“, 2002.
- [7] 정진원외, “해상에서 원유 및 중질유의 경시변화 특성 연구”, 한국해양학회지, 1985.
- [8] 정진원외, “해상유출유 식별방법에 관한 연구”, 한국해양학회지, 1986.
- [9] 정진원외, “유지문기법을 이용한 해상유출유 감식방법에 관한 연구”, 2001춘계 해양환경공학회지, 2001.
- [10] 이완섭외, “Fast GC를 이용한 해상유출유 감식·분석기법 연구”, 해양환경공학회지 2004년 제7권3호
- [11] 이완섭외, “에멀전연료유 오리멀전의 특성 및 감식기법연구”, 2004춘계해양환경공학회지 2004.
- [12] 이완섭외, “우리나라의 해상유출유 감식·분석시스템(KOIS)”, 2004추계해양환경공학회지 2004.
- [13] 해양경찰청, “시험연구보제9권”, 2001
- [14] 해양경찰청, “시험연구보제10권”, 2004
- [15] 해양경찰청, “「산·학(연)·관」 공동연구 심포지움”, 2004.
- [16] 해양경찰청, “「산·학(연)·관」 공동연구 심포지움”, 2005.
- [17] Charles B. Henry, Jr "Salt Marsh Recovery From a Crude Oil Spill", International Oil Spill Conference, 1993.
- [18] Klaus H. Altgelt and T.H. Gouw, "Chromatography in Petroleum Analysis", Marcel Dekker, Inc. 1979,
- [19] Zendi Wang, Merv F. Fingas, "Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification technique", Maritime Pollution Bulletin 46, 2003
- [20] ASTM, "Test Method for Comparison of Waterborne Petroleum Oils by

Gas Chromatography", 2002, D 3328-00.

[21] ASTM, "Test Method for Comparison of Waterborne Petroleum Oils by Infrared Spectroscopy", 2002, D 3414-98.

[22] ASTM, "Test Method for Comparison of Waterborne Petroleum Oils by Fluorescence Analysis", 2002, D 3650-93

해양배출물연구분야

·해양배출물 성분검사

Analysis of Ocean Dumping Wastes

·폐기물배출해역 환경오염도 조사

Monitoring of Marine Environmental Pollution in the Ocean Dumping Areas

·부산 감천항 폐기물 저장탱크 폭발관련 해양환경 변화

Investigation of Marine Environmental Changes Provoked by Explosion of Waste Tank at Gamcheon Port, Busan

해양배출 폐기물 성분검사

이완섭·조현진·신성규·김인구·박선희·박관석·장선희·한재철·
김동욱·양병석·김은미·채선웅·표광모·황선주·이재철·이호경·
김태원·홍희정·장관길·송인철·서문석·길성수·박남준

Analysis of Ocean Dumping wastes

W. S. Lee·H. J. Cho·S. K. Shin·I. G. Kim·S. H. Park·G. S. Park·
S. H. Cchang·J. C. Han·D. W. Kim·B. S. Yang·Y. M. Kim·
S. W. Chae·G. M. Pyo·S. J. Hwang·J. C. Lee·H. K. Lee·
T. W. Kim·H. J. Hong·P. G. Jang·I. C. Song·M. S. Seo·
S. S. Gil·N. J. Park

Abstract

In order to reduce the amount of wastes which have been dumped at sea, 96 Protocol on London Conference became effective on March 24, 2006. Following the protocol, the number of chemical analysis items for wastes prepared for ocean dumping was decided to increase from 14 to 26 by a newly revised regulation on Prevention of Marine Pollution. The method of chemical analysis changed more thoroughly as well as the number of items.

In this study we tried to clarify the efficiency by the newly decided method; the result revealed 9-29 times reducing effect of the amount of ocean dumping wastes.

Keywords : ocean dumping wastes, reducing the amount of wastes, 96 Protocol

1. 서 론

해양배출 규제를 강화하기 위한 국제협약인 런던협약 '96의정서가 금년 3월 24일 발효됨에 따라 그동안 준비해왔던 폐기물 성분검사에 대한 강화대책이 빠르게 진행되었다. 특히 해양수산부에서 '04년부터 폐기물해양배출 종합관리를 위하여 배출해역에 대한 종합관리시스템을 구축하여 '96의정서를 수용하기 위한 법적, 제도적 개선방안과 배출해역에 대한 종합적 정보망 구축 및 평가체제 개발 등 정밀모니터링을 위한 제도적 보완을 추진하고 있다.

폐기물의 해양배출은 1970년 이후 연안국가들 간에 해양생태계와 자국 연안의 수자원 보호를 해야 한다는 위기감과 함께 국제적 규제 분위기가 조성되어 마침내 「72런던협약」을 통하여 규제가 시작되었다. 무분별한 폐기물의 해양배출을 규제하기 위하여 1972년 오슬로 협약을 시작으로 같은 해 12월 런던협약에서는 「폐기물 및 기타물질 등으로 인한 해양오염방지」에 관한 협약이 체결되었으며 우리나라도 1978년 이후, 분뇨와 당밀 폐액의 해양배출이 소량씩 이루어져 '88년도 55만톤 배출을 시점으로 '05년도 992만톤(18배 증가)에 대한 통계적 수치를 가지고 있다.

우리나라의 해양배출 폐기물 관리업무 주관기관을 살펴보면 1978년도에는 해운항만청에서 관장하고 1985년 이후부터 환경부에서 관리하던 중 1993. 12. 21. 「72런던협약」에 가입하여 관리하여 왔으며 현재의 해양배출 폐기물 관련 업무는 1996. 8. 8 해양수산부가 발족됨으로서 1997년부터 해양경찰청에서 해양배출 폐기물 관리에 대한 배출해역의 지정, 폐기물 운반선의 등록, 위탁업체 신고, 배출해역관리 등의 정책 및 집행업무를 총괄하여 해양오염방지법을 근거로 폐기물의 오염물질별, 항목별 특성 분류 및 해양배출처리기준 적합 여부를 판단하고 있다.

해양배출 폐기물 중 육지에서 처리가 곤란한 폐기물에 대하여 해양오염방지법 제16조 제4항에 의거 해양배출을 허용하여 왔다. 해양배출이 가능한 폐기물은 두 가지 방식으로 처리되는데 1)오수·분뇨, 축산폐수, 오수·분뇨·축산폐수시설 및 수질오염방지시설 중 생물학적 처리시설, 수산물가공에서 배출되는 폐수, 수산물가공잔재물, 오니(분뇨, 오수, 축산폐수정화시설 및 수질오염방지시설 중 생물학적 처리시설, 하수종말 처리장

에서 발생된)등에 대해서는 확산식으로, 2) 수산물가공잔재물, 조개껍질 등수저준설토사(협잡물 제거), 하수준설 물질, 오니, 광물성 폐기물(수산화알루미늄 제조공정에서 발생한 것), 기타 해수부장관이 고시하는 폐기물 등에 대해서 집중식으로 처리하고 있다.

이들 폐기물 중 해양오염방지법 제35조 제2항에 의하여 해양배출폐기물 성분검사 기준에 적용 받지 않는 분뇨, 축산폐수 등을 제외한, 식품, 섬유염색, 피혁, 화학약품, 제지 등의 제조·가공업체에서 발생하는 폐수 및 오니류에 대하여 유분 및 중금속 등 14개 유해물질에 대한 처리기준 적합 여부의 검사를 현재 2개본부 분석팀(인천, 부산)과 및 2개 해양경찰서(여수, 포항) 분석계에서 실시하고 있다.

현재 우리나라는 해양배출 처리기준 이내의 폐기물에 대해서는 해양오염방지법 제16조 제4항에 의거 육상에서 처리가 곤란한 섬유염색 등의 공정오니, 음식물, 하수처리오니, 분뇨, 축산폐수 등의 폐기물을 동해병, 동해정, 서해병 등 3개의 지정해역 내에서의 해양배출을 허용하고 있다.

해양배출 폐기물의 배출해역으로는 3개의 지정해역으로서, 포항 동방 125km 지점에 면적 3,700km²의 ‘동해병’ 해역과 울산 남동방 63km 지점에 면적 1,616km²의 ‘동해정’ 해역 그리고 군산 서방 200km 지점에 면적 3,165km²의 ‘서해병’ 해역으로 나누어 관리하고 있으며, 폐기물의 해양배출업체로는 부산, 인천, 군산, 목포, 여수, 포항, 울산, 통영, 제주 등에 위치한 19개 업체가 2005년 말 기준으로 5,419개의 위탁업소에서 발생하는 폐기물을 수집·운반하여 배출하고 있으며 해양경찰청에서는 매년 증가하고 있는 해양배출폐기물로 인한 해양오염을 방지하고, 깨끗한 해양환경보전을 위하여 해양배출처리 하고자 하는 폐기물의 업종별 특성을 파악하여 기준 초과 우려항목에 대한 중점적인 관리와 기존 해양배출업체에 대한 현장 지도점검을 지속적으로 강화하고 있다.

2006년 2월 21일 해양오염방지법 시행규칙 제52조의 일부개정으로 폐기물 성분검사 방법이 폐기물공정시험방법에 의한 용출시험방법에서 해양환경공정시험방법(해양폐기물편)에 의한 함유량시험방법으로 변경됨에 따라 신속하고 신뢰할 수 있는 분석기술 확보가 필요하게 되었다. 본 연구에서는 해양배출 폐기물 278점을 대상으로 처리기준 초과가 우려되는 중금속 항목에 대해 개정된 해양환경공정시험방법(해양폐기물편)인 함유량

시험방법으로 성분검사를 실시하였으며, 민간시장의 자율성이 최대한 활용되도록 '08. 2. 22.부터 해양배출폐기물 전문검사기관에 의하여 전국 5,400여개의 폐기물 위탁처리업체가 폐기물위탁처리 신고 시 전문검사기관에서 발급하는 검사 성적서를 제출토록 하는 제도개선사항에 대하여 설명하였다.



Fig. 1. Diagram of waste dumping areas

2. 폐기물의 해양배출 처리기준 및 성분검사 방법

2.1. 폐기물의 해양배출 처리기준

해양오염방지법 제16조제4항 및 동법 시행규칙 제35조 (해양배출이 가능한 폐기물의 종류 등)

- ▶ 육지에서 처리가 곤란한 폐기물로서 해양배출이 가능한 폐기물
 - 1) 분뇨 또는 축산폐수와 오수·축산폐수·분뇨처리시설에서 발생된 액상(수분함량 95%초과 또는 고형물의 함량 5% 미만)의 것
 - 2) 배출시설에서 배출된 폐수 및 그 수질오염방지시설에서 발생된 액상의 것
 - 3) 수질오염방지시설 중 생물화학적 처리시설에서 발생된 액상의 것
 - 4) 수산물가공잔재물, 하수종말처리시설 오니, 원료 동식물 폐기물
 - 5) 하수·정수오니 및 건설공사 배출 오니
 - 6) 수산화알루미늄의 제조공정에서 발생한 광물성의 폐기물
 - 7) 수저준설토사, 하수도 준설물질 및 폐각류

폐기물을 해양배출 하고자 하는 경우 그 폐기물로 인한 해양오염을 방지하고 해양환경보전을 위하여 해양배출 처리기준에 대한 적합여부를 사전에 검사 받아야 하며, 폐기물 해양배출 처리기준은 해양오염방지법 시행규칙 제35조 제2항 처리기준의 별표 16에서 유분, 시안화합물 등 14항목의 유해물질에 대한 해양배출 처리기준 농도를 규정하여, 액상과 고상에 따라 시험방법과 처리기준을 달리 적용하고 있다.

2.2 폐기물의 성분검사 방법

현재까지의 해양오염방지법에 따른 분석방법은 고상폐기물 및 액상폐기물에 대하여 폐기물관리법 제11조 규정에 의한 「폐기물공정시험방법」에 의하고 다만, 시험방법이 명시되지 아니한 항목에 대하여는 수질환경보전법 제7조 규정에 의한 「수질오염공정시험방법」 중 수질편의 시험방법에 의한다.

Table 1. The items of analysis and their criteria permitting ocean dumping for wastes.

구 분	고상폐기물 (검액 : mg/ℓ)	액상폐기물 (시료 : mg/ℓ)
유 분		50 이하
시 안 화 합 물	1 이하	1 이하
크롬 또는 그 화합물	2 이하	20 이하
아연 또는 그 화합물	5 이하	90 이하
구리 또는 그 화합물	3 이하	15 이하
카드뮴 또는 그 화합물	0.1 이하	1 이하
수은 또는 그 화합물	0.005 이하	0.05 이하
유 기 인 화 합 물	1 이하	1 이하
비소 또는 그 화합물	0.5 이하	5 이하
납 또는 그 화합물	1 이하	10 이하
6 가 크 롬	0.5 이하	5 이하
불 소 화 합 물	15 이하	200 이하
P C B	0.003 이하	0.03 이하
폐 놀 류	5 이하	50 이하

비고 : 1. 폐기물종류별 처리기준에의 적합여부 판단은 다음의 각목의 시험방법에 의한다.

- 가. 고상폐기물 및 폐기물관리법상 폐기물로 분류되는 액상폐기물
 - 폐기물관리법 제11조의 규정에 의한 폐기물 공정시험방법에 의한다.
 - 다만, 시험방법이 명시되지 아니한 항목에 대하여는 수질환경보전법 제7조의 규정에 의한 수질오염공정시험방법 중 수질편의 시험방법을 준용할 수 있다.
- 나. 가목외의 액상폐기물 : 수질환경보전법 제7조의 규정에 의한 수질오염공정시험방법 중 수질편의 시험방법에 의한다.
- 2. 별표 14중 제1호의 가목과 제2호의 가목·나목에 해당되는 폐기물은 위 기준을 적용하지 아니한다. 다만, 다른 폐기물과 혼합된 경우에는 그러하지 아니하다.
- 3. 유분은 광유류를 말한다.

수분함량에 따라 함수율 95%를 초과하는 액상폐기물의 경우에는 시료 전량을 검액으로 하는 함수량시험방법에 따라 성분검사를 하고 있으며, 함수율 95% 이하인 고상폐기물의 경우에는 시료 100g 이상을 정밀하게 취하여 달아 정제수에 염산을 넣어 pH를 5.8~6.3으로 한 용매(mL)를 1 : 10(W : V)의 비율로 혼합하여 혼합액을 진탕기(진탕수 200회/분, 진폭 4~5cm)로 6시간 연속 진탕한 다음, 1.0 μ m의 유리섬유여지로 여과하고 여과액을 적당량 취하여 용출시험용 검액으로 한다. 다만 여과가 어려운 경우에 원심분리기를 사용하여 (3,000회/분)이상으로 20분간 원심 분리한 후 상등액을 검액으로 하여 성분검사를 한다.

해양배출 폐기물의 크롬, 아연, 구리, 카드뮴, 납의 중금속 전처리는 마이크로파(Microwave Q-Lab 6000 ; 테크톤)에 의한 유기물 분해 장치를 이용하여 전처리를 한 후 원자흡광광도계(AA200,220FS : 베리안)로 측정하였으며, 페놀류의 경우에는 직접법으로 증류하여 4-아미노 안티피린법(흡광도 510nm)으로 측정하였고, 시안은 피리딘-필라졸론법(흡광도 620nm)으로, 불소는 란탄-알리자린프렉손법(흡광도 620nm)에 의하여 자외선분광광도계(Cary3C : 베리안)를 사용하여 측정하였다.

3. 폐기물 배출현황

3.1. 해역별 배출현황

해역별 배출되는 폐기물 종류로는 서해병의 경우 분뇨, 축산폐수를 포함하는 액상류와 폐수처리오니와 하수처리오니를 포함하는 오니류가 주로 배출되고 있으며, 동해병의 경우에는 각종 산업체의 폐수처리과정에서 발생하는 폐수오니와 하수처리오니를 배출하며, 동해정의 경우는 인근 지역에서 발생하는 분뇨와 축산폐수가 주로 해양배출 되고 있다.

2005년 12월 현재 전국의 폐기물 해양배출업체는 19개 업체로서 39척의 폐기물 운반선이 등록되어 있으며, 이들 업체로부터 해양배출되는 폐기물량은 1999년도에 664만m³을 넘어 2000년도에는 710만m³, 2005년도에는 993만톤으로 증가하고 있는 추세이다.

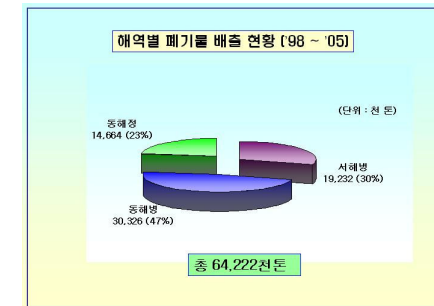


Fig. 2. The state of wastes disposal at sea from '98 to '05

해역별 배출량은 서해의 경우 1999년도 서해병 해역에 대한 학계·언론 등에서 배출해역오염 심화우려 지적에 따라 해양환경영향평가를 실시, 배출 허용량을 제한하여 연간 242.9만m³으로 축소하여 허용량을 엄격 관리하였다. 반면 동해의 경우는 확산이 쉽게 이루어지는 해역의 특성으로 배출량이 매년 증가하여, 지난해에는 동해병·정을 합하여 754만톤을 배출하였으며 이는 2005년도 전체 배출량의 75% 이상을 차지하고 있는 실정이다. 1998년도부터 2005년도까지 최근 8년간의 배출량으로는 총 6,422만m³중에서 동해“병”해역으로 3,032만m³(47%)이 서해“병”해역으로 1,923만m³(30%)이 동해“정”해역으로 1,466만m³(23%)이 배출되었다. 이러한 문제점을 해결하고자 해양경찰청은 폐기물 해양배출 감축방침을 연차적으로 수립하여 2011년도 400만m³까지 감축을 목표로 금년에는 해양배출 허용총량을 900만톤(서해병 해역 216만m³, 동해병 해역 555만m³, 동해정 해역 129만m³)으로 정하여 추진하고 있다.

3.2. 물질별 배출현황

해양배출 폐기물은 크게 액상류, 오니류, 무기물류, 준설물질 및 기타 동·식물 폐기물, 수산가공잔재물 등이 있으며 1998년 이후 폐기물의 물질별로 분류하여 보면 분뇨, 축산폐수, 폐산·폐알카리('02.1.1부터 해양배출 금지)를 포함한 액상폐기물이 3,735만m³(58%), 분뇨처리오니, 폐수처리오니 등의 오니류가 2,240만m³(35%), 건설공사, 정수공사 등의 무기오니류가 198만m³(3%), 원료동식물폐기물, 수산가공잔재물 등 기타 약105만m³이 있으며 수저준설토사가 144만m³(2%)으로 나타났다.

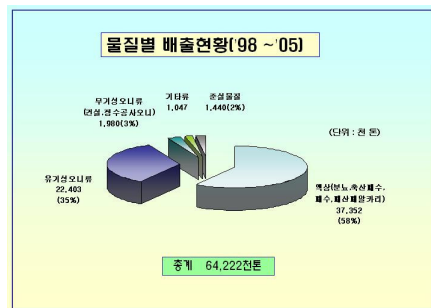


Fig. 3. The kinds of wastes disposal at sea from '98 to '05

4. 해양배출 폐기물 성분검사

4.1. 성분검사 현황

1997년 이후 해양배출폐기물 성분검사 시료수는 총 11,692점으로 신규·변경 3,647점(31.2%), 지도점검 8,045점(68.8%)을 분석하였다. 이중 배출허용 기준초과 시료수는 323점으로 총 분석시료 대비 2.8%를 나타내었으며, 신규·변경 152점(4.2%), 지도점검 171점(2.1%)으로 나타났다.

폐기물의 성분검사 시료수는 증가 추세이고, 최근에는 신규업체의 증가가 둔화되는 경향이며 지도점검의 시료의 증가가 높게 나타나고 있다.

4.2. 업종별 성분검사

폐기물의 해양배출처리를 위탁하는 업체의 유형별로는 분뇨, 축산폐수, 음식료품, 수산물, 섬유·염색업, 피혁가공업, 화학약품업 등 다양한 업종이 있으나, 제조·가공업체 위주로 식품제조업, 섬유·염색업, 수질오염방지시설업, 화학약품업, 피혁가공업, 종이펄프업, 기타 7개 업종으로 크게 분류하였다.

Table 2. The number of waste samples analyzed for ocean dumping from '97 to '05.

구 분	계	'97	'98	'99	'00	'01	'02	'03	'04	'05
합계	11,692 (323)	536 (30)	727 (57)	1,194 (41)	1,355 (34)	1,444 (40)	1,366 (22)	1,462 (35)	1,505 (31)	2,103 (33)
신규·변경	3,647 (152)	404 (19)	376 (30)	391 (14)	450 (15)	442 (22)	395 (10)	459 (19)	400 (19)	330 (4)
지도점검	8,045 (171)	132 (11)	351 (27)	803 (27)	905 (19)	1002 (18)	971 (12)	1003 (16)	1105 (12)	1,773 (29)

※ () The samples over the criteria(unable to dispose at sea)

성분검사 현황을 업종별로 분류하면 총 11,692점 중 식품제조업이 4,283점(36.6%)로 가장 많으며, 섬유·염색업 2,554점(21.8%), 화학약품업 1,481점(12.7%), 수질오염방지시설업 1,325점(11.3%), 기타 업종 1,127점(9.6%), 피혁가공업 521점(4.4%), 종이펄프업 401점(3.4%)으로 나타났다.

'97년에서 '05년도까지의 업종별 폐기물 분석추세를 살펴보면 식품제조업 및 수질오염방지시설업의 시료수는 증가하고 있는 반면, 섬유·염색업 및 피혁가공업의 시료수가 감소하고 있는 것으로 나타났으며, 폐기물 성분검사 결과를 분석하여 '97년부터 '04년까지 초과시료가 1점도 없는 종이펄프업에 대해서는 지도점검 시 중점검사 대상에서 제외할 것을 요구하여 '05년의 종이펄프 시료는 급격히 감소됨을 알 수 있다.

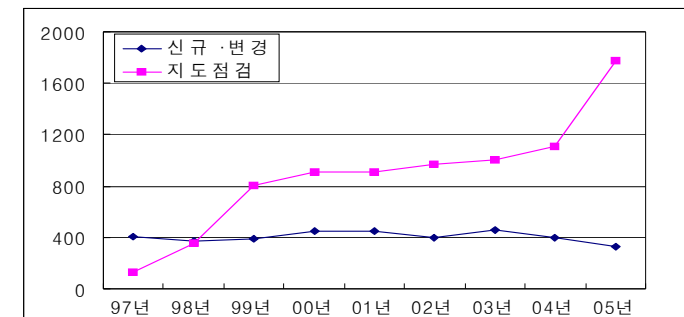


Fig. 4. The changes of the number of waste sample analysis from '97 to '05

Table 3. The number of waste samples analyzed for ocean classified by industrial characteristics.

업종 년도	계	식품 제조	섬유 염색	화학 약품	피혁 가공	수질오염 방지시설	종이 펄프	기타
계	11,692	4,283	2,554	1,481	521	1,325	401	1,127
'97	536	191	114	40	63	27	28	73
'98	727	222	197	65	60	71	20	92
'99	1,194	291	351	209	61	64	45	173
'00	1,355	422	374	185	79	94	54	147
'01	1,444	503	368	186	83	104	70	130
'02	1,366	497	300	180	81	143	58	107
'03	1,462	591	275	171	48	207	62	108
'04	1,505	583	272	213	23	217	57	140
'05	2,103	983	303	232	23	398	7	157

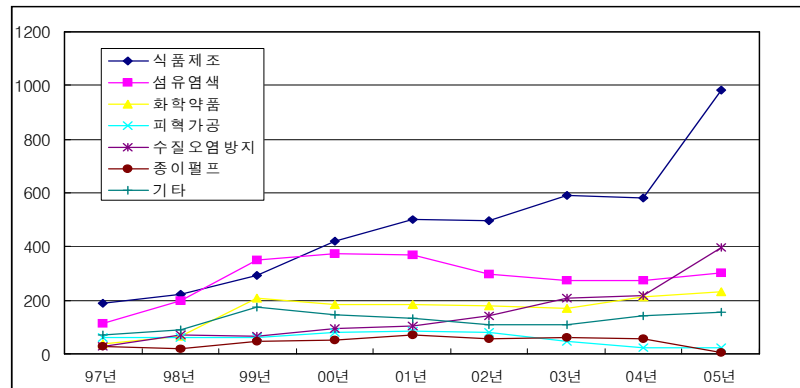


Fig. 5. The changes of waste samples analyzed from '97 to '05 classified by industrial characteristics

4.3. 업종별 초과 현황

1997년 ~ 2005년 동안 업종별 시료수(11,692점) 대비 초과시료는 323점 (2.8%)로 이 중 식품제조업 114점(1.0%), 섬유·염색업 92점(0.8%), 화학약품업 37점(0.3%), 피혁가공업 28점(0.2%), 수질오염방지시설업 22점(0.2%), 기타업 30점(0.3%) 이었으며, 초과시료 중 최다 검출항목은 아연 124점이었고, 다음으로 페놀류 85점, 구리 59점, 크롬 26점, 카드뮴 26점 순 이었다.

Table 4. The number of waste samples over the criteria from '97 to '05.

업종 항목별	계	식품 제조	섬유 염색	화학 약품	피혁 가공	수질 방지 시설	종이 펄프	기타
분석시료	11,692	4,283	2,554	1,481	521	1,325	401	1,127
계	323	114	92	37	28	22	0	30
'97	30	3	15	3	4	2		5
'98	57	9	29	5	6	2		6
'99	41	9	12	8	3	2		7
'00	34	10	12	4	4	2		2
'01	40	18	8	2	5	2		5
'02	22	13	1	1	2	5		
'03	35	19	3	6	2	4		1
'04	31	19	5	2	1	4		
'05	33	14	7	6	1	1		4

기준 초과된 항목별로 업종을 구분하면, 가장 많이 초과된 아연 124점 중에 섬유·염색업 64점으로 이는 아연이 섬유에 안료로 사용되거나 염착성을 양호하게 하는 매염제로 사용되기 때문이며 식품제조업 24점, 화학약품업 14점, 수질오염방지시설업 11점 순으로 검출되었다.

페놀류 항목 85점 중에서는 식품제조업 41점, 피혁가공업 19점 순으로 높게 검출되었으며 이는 페놀류가 방부제, 소독제 등 식품보존, 피혁가공을 위한 약품의 원료로 많이 사용되기 때문인 것으로 생각되며 기타업종 9점, 섬유·염색업 6점, 화학약품업 6점, 수질오염방지시설업 5점 순으로 검출되었다.

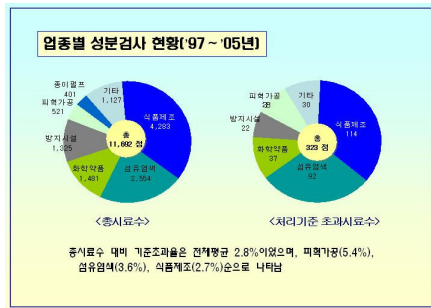


Fig. 6. The state of analysis samples

구리 초과 59점 중에서는 식품제조업 29점, 섬유·염색업 16점, 화학약품업 6점, 수질오염방지시설업 4점, 기타업 4점 순으로 나타났다.

크롬 초과 29점 중에 피혁가공업 9점, 섬유·염색업 8점, 화학약품업 3점, 기타업종 2점, 식품제조업 2점, 수질오염방지시설업 1점 순으로 검출되었다.

카드뮴 초과 26점 중에 22점이 식품제조업이며 기타업 3점, 수질오염방지시설업 1점 순으로 나타났다.

수은 초과 15점 중에 화학약품업 6점, 식품제조업 5점, 섬유·염색업 2점, 기타, 수질오염방지시설업이 각 1점이 검출되었으며, 납 초과 13점 중에는 섬유·염색업 6점, 화학약품업 3점, 식품제조업과 기타업이 각 2점 순이며, 시안 초과 5점 중에는 화학약품업 3점, 섬유·염색업, 수질오염방지시설업 각 1점 순으로 검출되었다.

5. 함유량시험방법 비교

5.1. 배경

LC 96의정서 수용 및 감량화 추진에 따른 해양오염방지법 시행 규칙이 개정('06. 2. 21)되어 '08년 2월 22일부터 적용되는 새로운 해양환경공정시험방법에 대한 신뢰할 수 있는 분석기술 확보의 필요성에 의해 기준초과가 우려되는 중금속 항목에 대하여 함유량 시험방법으로 성분검사를 실시하여 제1기준과 제2기준을 적용할 경우 업종 및 항목에 대한 초과 경향을 고찰하였다.

5.2. 검사시료 선정

분석시료는 현재 해상에 배출되고 있는 폐기물중 인천 및 경인지역에서 주로 배출되는 폐기물 83점 등 278점을 검사시료로 선정하였다.

Table 5. The number of waste samples analyzed for ocean dumping classified by industrial characteristics.

계	식품제조	화학약품	섬유염색	피혁가공	방지시설	축산폐수	기타
287	14	91	9	22	127	10	5

특히 최근 배출량이 증가하고 있는 식품제조업 14점과 런던협약 '96의 정서의 발효로 규제가 강화되는 수질오염방지시설의 배출오니 127점, 중점 관리대상인 화학약품업 91점과 피혁가공업 22점, 섬유·염색업 9점, 기타업 5점과 특히 기존의 법에서는 검사대상이 아니었으나 2008년 2월 22일부터 개정된 법에 따라 성분검사가 시행되는 축산폐수 10점을 선정하여 분석을 하였다.

5.3. 폐기물의 해양배출 처리기준

[별표 16] <개정 2006. 2. 21>

폐기물의 해양배출처리기준(제35조제2항 관련)

1. 별표 14 제1호가목 내지 라목 및 사목의 폐기물(mg/kg, 건중량기준)

구 분	제1기준	제2기준
유분(광유류)	7,500	1,500
시안화합물	200	40
페놀류	4,000	800
크롬 또는 그 화합물	1,850	370
아연 또는 그 화합물	9,000	1,800
구리 또는 그 화합물	2,000	400
카드뮴 또는 그 화합물	20	4
수은 또는 그 화합물	5	1
유기인화합물	100	20
비스 또는 그 화합물	145	29
납 또는 그 화합물	1,100	220
폴리클로리네이트드비페닐-28	0.15	0.03
폴리클로리네이트드비페닐-52	0.15	0.03
폴리클로리네이트드비페닐-101	0.15	0.03
폴리클로리네이트드비페닐-118	0.15	0.03
폴리클로리네이트드비페닐-138	0.15	0.03
폴리클로리네이트드비페닐-153	0.15	0.03
폴리클로리네이트드비페닐-180	0.15	0.03
나프탈렌	4	0.8
페난트렌	5	1
안트라센	4	0.8
벤조(a)피렌	4.5	0.9
플루오란텐	10	2.5
벤조(a)안트라센	5	1
벤조(b)플루오란텐	4	0.8

2. 별표 14 제1호가목·바목 및 제2호 가목의 폐기물(mg/kg, 건중량기준)

오염물질	제1기준	제2기준
수은 또는 그 화합물	5	1
폴리클로리네이트드비페닐-28	0.15	0.03
폴리클로리네이트드비페닐-52	0.15	0.03
폴리클로리네이트드비페닐-101	0.15	0.03
폴리클로리네이트드비페닐-118	0.15	0.03
폴리클로리네이트드비페닐-138	0.15	0.03
폴리클로리네이트드비페닐-153	0.15	0.03
폴리클로리네이트드비페닐-180	0.15	0.03

3. 별표14 제2호나목의 폐기물(mg/kg, 건중량기준)

오염물질	제1기준	제2기준
크롬 또는 그 화합물	370	80
아연 또는 그 화합물	410	200
구리 또는 그 화합물	270	65
카드뮴 또는 그 화합물	10	2.5
수은 또는 그 화합물	1.2	0.3
비스 또는 그 화합물	70	20
납 또는 그 화합물	220	50
니켈 또는 그 화합물	52	35
총 폴리클로리네이트드비페닐	0.180	0.023
총 다환방향족탄화수소	45	4

※비 고

- 제1기준과 제2기준의 적용방법은 다음과 같다.
가. 별표14의 배출허용품목중 제1기준을 넘는 폐기물은 해양에 이를 배출할 수 없다.
나. 별표14의 배출허용품목중 제1기준 이하이면서 제2기준 이상인 폐기물은 배출적합성을 판정하기 전에 정밀평가를 거쳐 해양에 이를 배출할 수 있다.
- 폐기물종류별 처리기준에의 적합여부 판단은 법제4조의3과제3항의 해양환경 공정시험방법에 의한다.
- “총 폴리클로리네이트드비페닐”은 폴리클로리네이트드비페닐 - 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180의 합이다.
- “총 다환방향족탄화수소”는 나프탈렌, 페난트렌, 안트라센, 벤조(a)피렌, 플루오란텐, 벤조(a)안트라센, 벤조(b)플루오란텐의 합이다.

5.4. 전처리 및 분석방법

5.4.1. 시료의 전처리

동결건조된 시료 약 0.5~1g을 정확히 취하여 테프론 가열용기에 넣고 진한 질산 5mL를 가하고 가열판에서 약 120℃에서 한 시간 정도 가열한다.

고순도의 불산 5mL, 과염소산 2.5mL를 가한 뒤 용기의 뚜껑을 닫고 가열판에서 120℃에서 입자가 완전히 녹아 투명한 용액이 될 때까지 가열한다. 투명한 용액이 되면 시료와 산이 건조될 때까지 가열한다. 만약 용액이 휘발되어도 시료가 완전히 녹지 않을 경우에는 진한 질산 5mL, 진한 과염소산 2.5mL, 진한 불산 5mL를 다시 첨가하여 가열한다.

시료가 완전히 분해되면 진한 질산 2mL를 가하여 남아있는 불산을 완전히 휘발시킨 다음 2% 질산 10mL를 가하여 가열판 위에서 따뜻한 상태로 완전분해된 원소들을 용존시키고 1% 질산용액으로 희석용액을 만들어 정확하게 부피를 측정된 다음 측정용 시료로 사용한다.

5.4.2. 분석방법

원자흡광광도계를 이용하여 중금속을 분석을 하였다.

5.5. 분석결과

Table 6. The number of waste samples over first criterion.

구 분	분석대상	초과시료	초 과 항 목	초과율
계	278	40	구리 5, 아연 1 크롬 5, 크롬·구리 2 아연·구리 1, 크롬·납 1	14.4%
식품제조	14	-	-	-
화학약품	91	8	구리 6, 크롬 1, 아연·구리 1	8.8%
섬유염색	9	1	크롬·납 1	11.0%
피혁가공	22	20	크롬 19, 크롬·구리 1	90.1%
방지시설	127	10	크롬·구리 1, 크롬 1, 구리 7, 아연 1	7.9%
축산폐수	10	1	아연 1	10.0%
기 타	5	-	-	-

제1기준의 초과시료수는 분석대상 시료 278점 중 40점(14.4%)을 나타내었으며 초과된 시료를 업종에 따라 분류하면 화학약품업에서는 대상시료 91점 중 8점(9%), 피혁가공업의 시료에서는 대상시료 22점 중 20점(90%), 섬유·염색업에서는 대상시료 9점 중 1점(11%), 수질오염방지시설업에서는 대상시료 127점 중 10점(8%), 축산폐수는 대상시료 10점 중 1점(11%)이 초과되었으며, 피혁가공업에서는 가죽을 부드럽게 하기 위하여 사용하는 크롬의 영향 때문인지 주로 크롬항목이 초과되었다.

Table 7. The number of waste samples over second criterion.

구 분	분석대상	초과시료	초 과 항 목	초과율
계	278	128	카드뮴 6, 비소 3, 크롬 6, 구리 52, 크롬 19, 아연2, 카드뮴 2, 아연·구리 15, 크롬·아연·구리 6, 카드뮴·비소 1, 크롬·납 1, 구리·카드뮴 1, 크롬·구리 8, 아연·구리·카드뮴 1, 크롬·구리·납 1, 크롬·아연·구리·카드뮴 1 크롬·아연·구리·납 1, 크롬·아연·구리·카드뮴·납 2	46%
식품제조	14	2	카드뮴 2	14%
화학약품	91	27	카드뮴 3, 구리 10, 크롬 6, 비소 1, 아연 2, 크롬·구리 1, 아연·구리 2, 카드뮴·비소 1, 크롬·아연·구리·카드뮴·납 1	30%
섬유염색	9	6	크롬 1, 구리 1, 크롬·납 1, 크롬·구리 3,	67%
피혁가공	22	21	크롬 18, 크롬·구리 2, 크롬·구리·납 1	95%
방지시설	127	60	비소 1, 구리 39, 카드뮴 3, 아연·구리 5, 구리·카드뮴 1, 크롬·구리 2, 크롬·아연·구리 6, 크롬·아연·구리·납 1, 크롬·아연·구리·카드뮴 1, 크롬·아연·구리·카드뮴·납 1,	47%
축산폐수	10	9	아연·구리 8, 구리 1	90%
기타	5	3	구리 1, 비소 1, 아연·구리·카드뮴 1	60%

총 분석시료수 278점 중 128점(46%)이 초과 되었으며 피혁가공업은 22점 중 21점(95%)이 초과되었고, 이 중 제1기준 초과와 같이 크롬이 주로 초과되었고, 축산폐수는 아연과 구리가 초과되었다

Table 8. The number of waste samples over the criteria.

구 분	분석완료(점)	초과시료	
		1기준적용	2기준적용
계	278	40(14.4%)	128(46.0%)
식품제조	14	-	2(14.2%)
화학약품	91	8(8.8%)	27(29.6%)
섬유염색	9	1(11.1%)	6(66.7%)
피혁가공	22	20(90.9%)	21(95.4%)
수질오염 방지시설	127	10(7.9%)	60(47.2%)
축산폐수	10	1(10%)	9(90%)
기 타	5	-	3(60%)

제1기준 적용 시는 대상시료 278점 중에서 40점(14.4%)이 초과 되었고,
제2기준을 적용하면 128점(46.0%)이 초과되었다.

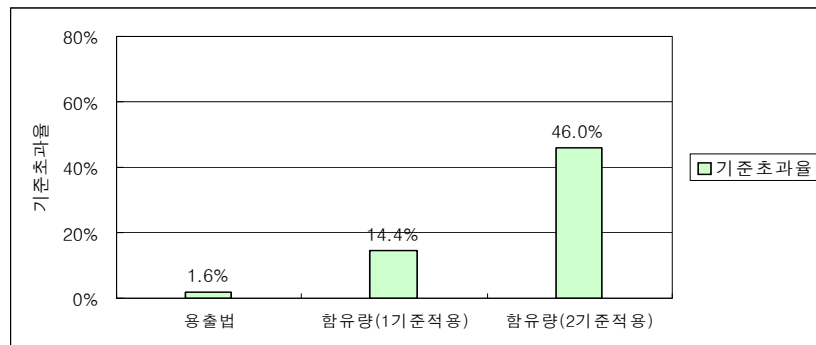


Fig. 7. The comparison of the ratios over criteria analyzed by extracting(1.6%) and whole content(14.4% by first criterion, 46.0% by second criterion) methods

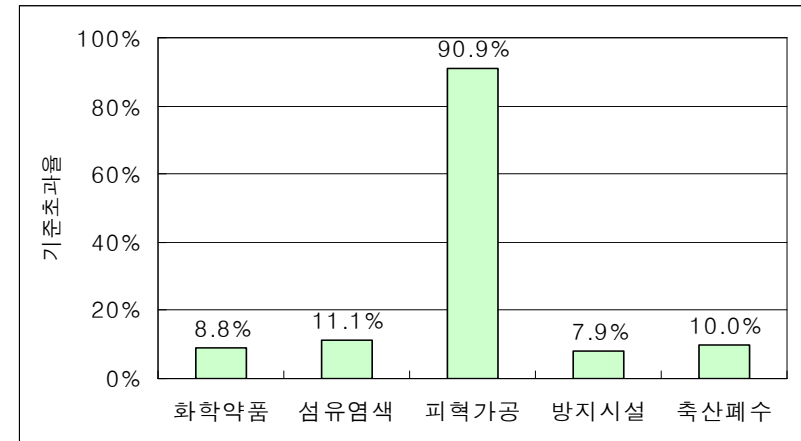


Fig. 8. Over first criterion ratios according to the characteristics of industry

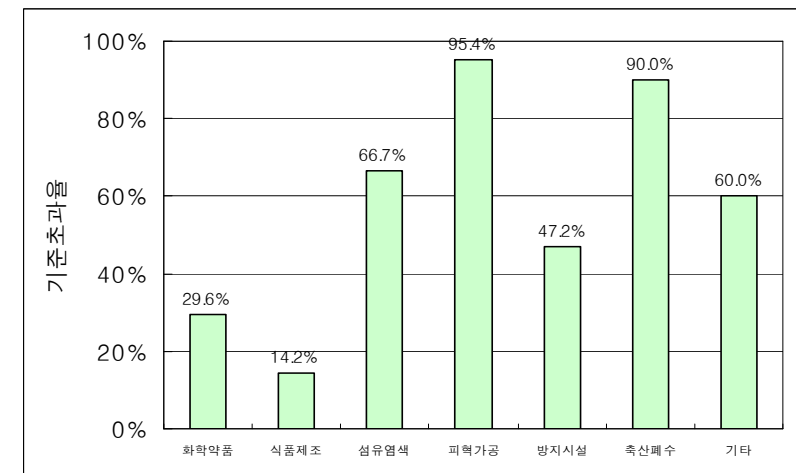


Fig. 9. Over second criterion ratios according to the characteristics of industry

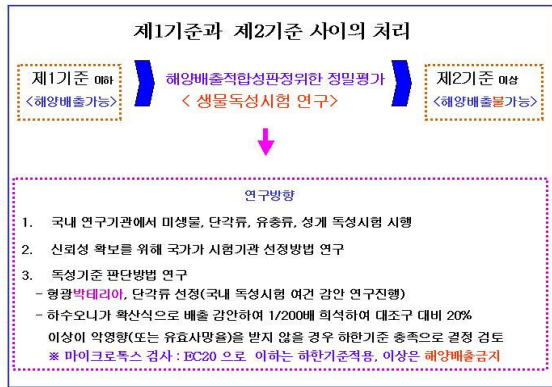


Fig. 10. Microtox test for permission set by regulation

한편, 2011년 2월 22일부터 시행되는 해양오염방지법 별표 16의 배출 허용품목 중 제1기준 이하 이면서 제2기준 이상인 폐기물의 해양배출 적합성을 판정하기 위한 정밀평가에 대한 연구는 재현성 및 신뢰성 확보를 위하여 미생물, 단각류, 유충류, 성체 독성시험 등 환경생태계 변화에 대한 생물학적인 다양한 연구가 진행되고 있다.

정밀평가에 대한 연구가 진행 중인 형광 박테리아의 발광억제율(%)은 배출허용기준의 제1기준과 제2기준사이의 농도를 갖고 있는 폐기물에 대하여 생물학적인 평가기준을 설정하고자 하는 것으로 폐기물이 형광미생물의 발광도에 영향을 미치는 농도를 정하는 것이다.

생물학적 독성시험 연구의 특징은 항목별 각각의 성분을 모두 분석해야 하는 화학적인 성분검사와 다르게 한번의 시험으로 전체적인 환경의 위험상태를 알 수 있는 최종적인 영향평가를 하는 검사방법으로써 이미 선진 각국에서는 해양배출 폐기물에 대한 최종적인 감시시스템으로 구축하여 활용하고 있어 우리나라도 일부 전문연구기관에서의 연구된 결과를 바탕으로 많은 연구기관에 보급되어 보편성이 있는 검사기준이 설정되도록 적극적인 기관투자와 재현성 있는 연구가 필요한 실정이다. 이러한 면에서 이번에 개정된 해양오염방지법은 해양배출폐기물에 대하여 생물학적인 환경영향평가의 장을 열어주는 제도적인 첫 걸음이 되었으며 앞으로 이 분야에 대한 많은 관심과 제도적 기반이 마련되어야 할 것으로 본다.

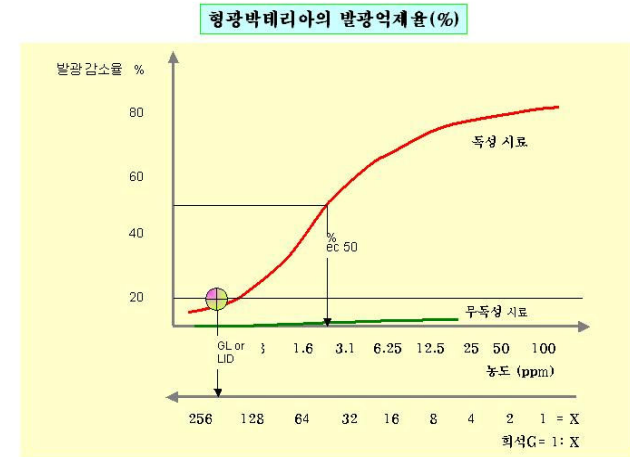


Fig. 11. Restricted rate of fluorescence

6. 해양배출폐기물 전문검사기관제도 도입

6.1. 전문검사기관 제도 도입 근거

폐기물의 해양투기로 인한 해양환경 변화에 공동 대처하려는 국제적 규제강화를 위한 LC 96의정서의 국내법 수용에 대비하여 해양오염방지법 시행규칙 제52조제6항을 개정('06. 2. 21)하여 해양경찰청장이 전문검사기관을 지정할 수 있도록 하여 해양배출폐기물 전문검사기관 지정에 관한 고시('06. 3. 17)를 마련하게 되었다

6.2. 지정 절차

현재 전국에 전문검사기관 지정신청을 원하는 검사기관은 민간연구소, 산업체, 대학 등 30여 곳으로 우리청에 신청서를 제출 시 각 단계별로 서류검사, 표준시료 제공을 통한 검사능력평가, 현지 확인 및 종합보고를 하여 고시로 지정하는 절차에 따라 업무를 수행하고 있으며 신청 접수 시 1

단계서류검사, 2단계 분석평가, 3단계 현지 확인, 4단계 종합검토를 통하여 해양배출폐기물 전문검사기관으로 지정 및 고시하고 있다.

6.3. 전문검사기관 평가 및 결과

6.3.1. 분석능력 확인

전문검사기관 신청서류는 기술인력, 시설 및 장비 등의 확보내역서, 검사업무 수행 계획서(검사수수료, 업무 절차 및 방법 등), 검사능력 입증서류(신청업체의 측정 자료제출)를 제출토록 하였으며, 분석능력평가 시 일반항목은 중금속 혼합표준물질(고상시료)로 3개 항목을 검사하였으며, 특수항목(14개 항목)은 PCBs, PAHs 혼합고상물질로 폴리클로리네이티드비페닐류(PCB-28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) 7개 항목과 다환방향족탄화수소류(PAHs : 나프탈렌, 페난트렌, 안트라센, 벤조(a)피렌, 플루오란텐, 벤조(a)안트라센, 벤조(b)플루오란텐) 7개 항목을 모두 검사한 결과를 제출받아 가부를 결정하였다. 평가결과 적합한 기관에 대하여는 현지 확인을 실시하여 「해양배출폐기물 전문검사기관 지정에 관한 고시」에 따라 신청기관의 시설·장비 및 검사인력 확보의 사실여부와 검사능력에 대한 전반적 실험실 운영실태 등 확인하였다.

6.3.2. 항목별 전문검사기관 종합평가

일반항목 분야는 분석시설, 장비, 전문인력 및 검사능력 확인(3개 항목 이상)을 위하여 크롬, 구리, 아연, 납, 비소 등 혼합표준시료를 활용하여 함유량 시험방법으로 평가한 결과 11개 신청기관 모두 오차범위 $\pm 30\%$ 이내 범위로 적합하였으며, 특수항목 분야는 폴리클로리네이티드비페닐류(PCBs 7개 항목), 다환방향족탄화수소류(PAHs 7개 항목)를 포함하는 혼합표준시료를 활용하여 함유량 시험방법으로 분석, 평가한 결과 14개 특수항목분야를 모두 만족(70 ~ 130% 범위)하는 3개 기관을 적합으로 판정하였다.

Table 9. The facilities permitted for analysis of wastes for ocean dumping.

지정항목	전문검사기관 지정현황
일반항목지정기관	(주)명성과학기술연구원, (주)이화환경, (주)해성환경, (주)한국이앤씨, (주)청룡환경, (주)산업공해연구소, 한국생활환경시험연구원, FITI 시험연구원(8개 기관)
일반·특수항목지정기관	(주)원일화학엔vironment, (주)랩프런티어, 전북대학교 공동실험실습관 인증센터(3개 기관)
법정지정기관	환경관리공단, 한국해양연구원(2개 기관)

7. 맺음말

1997년부터 2005년까지 해양배출폐기물의 성분검사 시료 수는 총 11,692점으로 신규·변경 3,647점(31.2%), 지도점검 8,045점(68.8%)이었으며, 업종별로는 식품제조업 4,283점, 섬유·염색업 2,554점, 화학약품업 1,481점, 수질오염방지시설업 1,325점, 기타업 1,127점, 피혁가공업 521점, 종이펄프업 401점 순 이었다.

업종별 배출허용기준 초과 시료수는 323점으로 식품제조업 114점, 섬유·염색업 92점, 화학약품업 37점, 기타업 30점, 피혁가공업 28점, 수질오염방지시설업 22점으로 나타났으며, 전체시료의 배출허용기준 초과 항목으로는 아연 124점, 페놀류 85점, 구리 59점, 크롬 26점, 카드뮴 26점, 수은 15점, 납 13점, 시안 5점, 6가크롬 2점, 불소 1점 순으로 나타났다.

업종별로 초과항목을 보면 식품제조업의 경우 구리가 22점으로 가장 높았으며, 섬유·염색업의 경우는 아연이 64점으로 가장 높았고, 피혁가공업은 페놀류가 14점으로 높게 나타났다.

해양오염방지법 시행규칙개정에 따른 분석방법이 변경(용출법에서 함유량으로)됨에 따라 사전에 폐기물 시료 분석기술 확보를 위하여 함유량 방법으로 폐기물 287점에 대해 분석을 하였으며, '05년도 분석시료를 기준으로 할 경우 용출법으로는 1.6%의 초과율이 나타났으나, 함유량방법으로 성

분검사를 하였을 경우, 제1기준 적용 시 14.4%, 제2기준을 적용 하였을 경우 46.0%의 시료가 기준 초과되었다.

현재 해양배출폐기물 성분검사 시료 수는 해양배출폐기물 위탁처리를 위한 신규등록 신청 업체가 감소 추세인 반면 기존 배출업체에 대한 현장 지도 강화로 인한 지도점검은 매년 증가하고 있음을 알 수 있으며, 식품 제조업, 수질오염방지시설업과 화학약품업의 해양배출량 증가와 기준초과가 지속적으로 증가하고 있는 경향이 나타나고 있고, 지도점검을 강화하고 또한 보다 능률적으로 해양배출 폐기물관리를 위하여 성분검사의 이상 유무를 통보하여 주고 있으며, 해양배출 허용기준농도의 50%이상 검출된 항목의 위탁업체에 대해서는 해양배출기준이 초과되지 않도록 지도하는 등 적극적인 관리를 하도록 하고 있다.

또한, 해양오염방지법의 개정으로 모든 위탁업체는 개정법이 시행되는 '08년 2월 22일부터는 사업장에서 발생하는 폐기물을 전문검사기관에서 함유량시험방법으로 성분검사를 하여 제1기준 이하 일 경우에만 해양배출할 수 있기 때문에 사전에 법제도의 취지에 따라 민간검사기관 제도가 정착할 수 있도록 전문검사기관의 육성과 함께 우리청은 지도점검을 강화시킬 수 있어 보다 효과적인 업무수행을 추진하게 될 것이다.

참고문헌

- [1] 김석현, 홍기훈, 정창수, 김영일, 2003. 폐기물 해양배출규제의 국제적 동향, 한국해양연구원.
- [2] 해양수산부, 2005년도 런던협약 당사국회의 결의
- [3] 해양수산부, 2005, 해양환경공정시험방법
- [2] 윤이용, 박재규, 2000. 해양오염, 53-59, 동화기술.
- [3] 윤오섭, 2001. 폐기물 실험, 26-85, 동화기술.
- [4] 정창수, 2004. 하수오니 해양배출 평가체제 개발 연구, 한국해양연구원
- [5] 폐기물 공정시험방법해설, 1995. 동화기술.
- [6] 해양경찰청, 2005. 통계 및 참고자료.
- [7] 이봉길, 2003. 폐기물 해양배출 현황 및 관리방안, 해양경찰청
- [8] 김석현, 2003, 폐기물 해양배출 규제의 국제적 동향, 한국해양연구원
- [9] 해양경찰청, 2003. 72런던협약 및 96의정서, 5-59.
- [10] 환경부, 2001, 수질오염공정시험방법
- [11] 한국해양연구원, 폐기물 해양배출 종합관리시스템 구축(2005. 12. 30)
- [12] 개정 해양오염방지법 시행규칙('06. 2. 21)
- [13] 이규태, 2004. 발광박테리아를 이용한 해양환경독성평가기술

폐기물 배출해역 해양환경오염도 조사

이완섭·조현진·신성규·김인구·박선희·박관석·장선희·김동욱·
양병석·채선희·이재철·길성수·황선주

Monitoring of Marine Environmental Pollution in the Ocean Dumping Areas

W. S. Lee·H. J. Cho·S. K. Shin·S. H. Park·K. S. Park·
S. H. Chang·D. W. Kim·B. S. Yang·S. H. Chae·J. C. Lee·
S. S. Gil·S. J. Hwang

Abstract

Dumping of wastes at sea is forbidden by the law named Prevention of Marine Pollution in Korea, except of a certain wastes hard to treat in land with low concentration of hazardous materials, such as waste matter, waste water from stock raising and sludges, etc. The increasing amount of dumping of wastes at sea induces pollutant condition in marine environment. Therefore, international convention on prevention of marine pollution by ocean dumping of wastes such as '96 Protocol on London Convention enforces the participants to follow the agreement.

We, Korea Coast Guard, conducts persistent investigation at ocean dumping areas every year from 1998 to monitor marine environment changes probably effected by dumping of wastes at the sea areas. More intensive and seasonal monitoring is needed to protect marine environment, continuously damaged by artificial pollutant.

Keywords : ocean dumping areas, monitoring, marine pollution

1. 서론

폐기물 해양투기의 근거는 「해양오염방지법」 제16조제4항에 명시되어 있으며, 육상에서 처리가 곤란한 폐기물을 그 배출이 가능한 해역에서 해양배출처리기준에 적합한 폐기물만을 배출토록 허용하고 있다. 우리나라에서는 1988년 폐기물해양배출 제도가 도입된 이후 배출량은 해마다 급격히 늘어나고 있는 실정에 있으며, 550천㎥을 시작으로 2005년에는 총 9,929천㎥으로 약 18배 이상 해양배출량이 증가하였다(여 [2006]).

해양으로 배출되는 폐기물이 해마다 증가된 이유로는 1997년 도입되어 2003년 전면 시행된 하수오니 등 유기성 오니의 육상 직매립 금지(환경부), 그리고 2002년에 실시되어 축산폐수를 해양배출업자에게 전량 위탁 처리하는 경우 축산농가의 폐수처리시설 설치 의무를 면제해 주는 오수분뇨 및 축산폐수의 처리에 관한 법률 개정(환경부) 등으로 인하여 육상에서의 폐기물 매립 및 재활용 등이 어려워졌기 때문이다. 현재 폐기물 해양배출 비용이 매립, 소각, 재활용 등의 비용에 비하여 훨씬 저렴하게 책정된 것도 큰 이유가 된다. 또한 지방자치단체의 하수종말처리장 처리시설의 부족과 육상 폐기물의 재활용이 미흡한 것도 해양에 폐기물 투기가 늘어나는 이유로 지적되고 있다(여 [2006], 정 [2004]). 현재 폐기물 배출해역에 배출되는 폐기물의 종류로는 주로 분뇨, 축산폐수, 유기성폐수, 폐수·하수처리오니 등이 있다.

해양배출 처리기준에 적합한 폐기물은 해양경찰청에서 폐기물 성분검사를 실시하여 판정하고 있는데, 해양오염방지법에 규정된 총 14항목에 대하여 기준치 이하의 적합한 농도를 가진 폐기물에 대해서만 해양투기를 허가하고 있다. 또한 오랜 기간에 걸친 폐기물 해양배출로 인하여 발생할 수 있는 해양환경 변화를 지속적으로 모니터링하기 위하여 해양경찰청에서 폐기물 업무를 본격적으로 실시한 1998년부터 배출해역에 대한 해양환경오염도 조사를 매년 실시하고 있다.

본 연구에서는 폐기물의 해양배출에 따른 배출해역 오염도를 파악하기 위하여 2005년에 조사한 수질 및 해저퇴적물 오염도 결과를 중심으로 분석하였다.

2. 조사개요

2.1. 조사해역

해양오염방지법 시행규칙 제37조에 의거 지정된 3개 폐기물 배출해역인 서해병, 동해병, 동해정(총면적 : 약 8,481km²)에서 '98년 17개 정점(년 3회)을 시작으로 해양환경오염도 조사를 실시하고 있다. 각 해역의 특성을 살펴보면, 서해병 해역은 군산 서방 200km 떨어진 해상에 위치하며 평균 수심이 약 80m의 비교적 얕은 해역이며 면적은 3,165km²에 달한다. 동해에는 동해병 해역과 동해정 해역 등 2개 배출해역이 위치하며 동해병 해역은 포항에서 동방 125km 앞 해상에 위치하며 수심은 200~2,000m로 변동 폭이 크며 면적은 3,700km²이다. 동해정 해역은 울산에서 남동방으로 63km 지점에 위치해 있으며 평균수심은 약 150m로 우리나라 남해안의 특성을 잘 나타내며 면적은 약 1,161km²에 달한다.

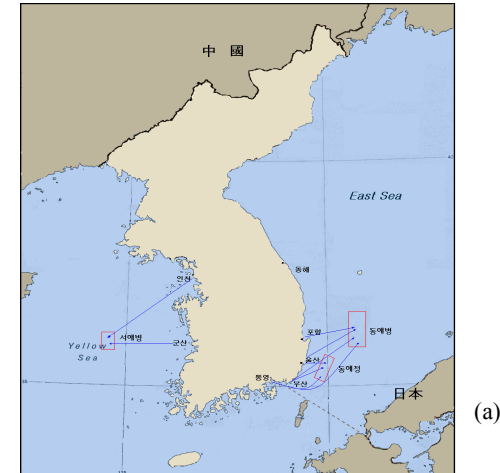
Table 1. The capacity of ocean dumping areas, Korea.

해역	면적	수심	위치
서해병해역	3,165km ²	약 80m	군산 서방 200km 앞 해상
동해병해역	3,700km ²	200 ~ 2,000m	포항 동방 125km 앞 해상
동해정해역	1,616km ²	약 150m	울산 남동방 63km 앞 해상

배출해역 조사는 '99년부터 2006년 2월 조사까지는 조사 정점을 증가시켜 총 28개 정점에 대하여 년 4회 2, 5, 8, 11월에 계절적인 조사를 실시하였다. '05년부터 서해병 해역에 대한 해저퇴적물 조사를 추가하여 진행하고 있으며 '06년 5월 조사부터는 '06년 6월 1일부터 폐기물 배출해역에서 실시하는 휴식년제에 따라 조사정점을 재조정하여 총 37개 정점에 대하여 해양환경오염도 조사를 실시하고 있다.

휴식년 구역은 서해병과 동해병 해역에서 운영중이며 폐기물 해양투기로 퇴적물의 중금속 등 유해물질 오염도가 미국 NOAA의 퇴적물 기준을 초과하거나 초과할 우려가 있는 해역으로 설정되어 있으며, 동해병 해역

은 어획되는 홍게에서 머리카락 등 협잡물이 부착된 해역을 포함하고 있다. 휴식년 구역은 서해병에서 기존 면적의 20%, 동해병에서 기존 면적의 53.3%를 차지하고 있으며, '06년 6월 1일부터 일정기간 동안 폐기물 배출을 금지시켜 해양환경의 복원을 도모하고자 시행되고 있다.



(b)

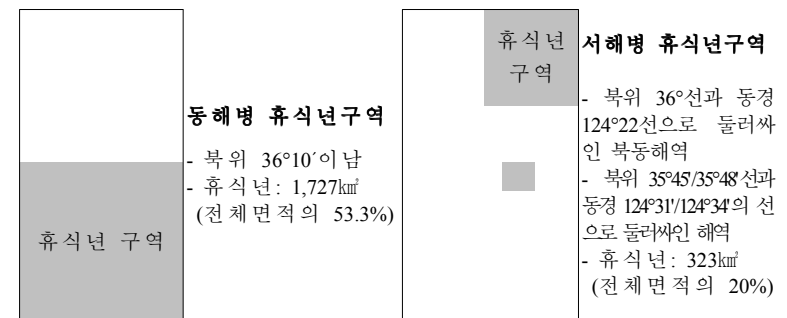
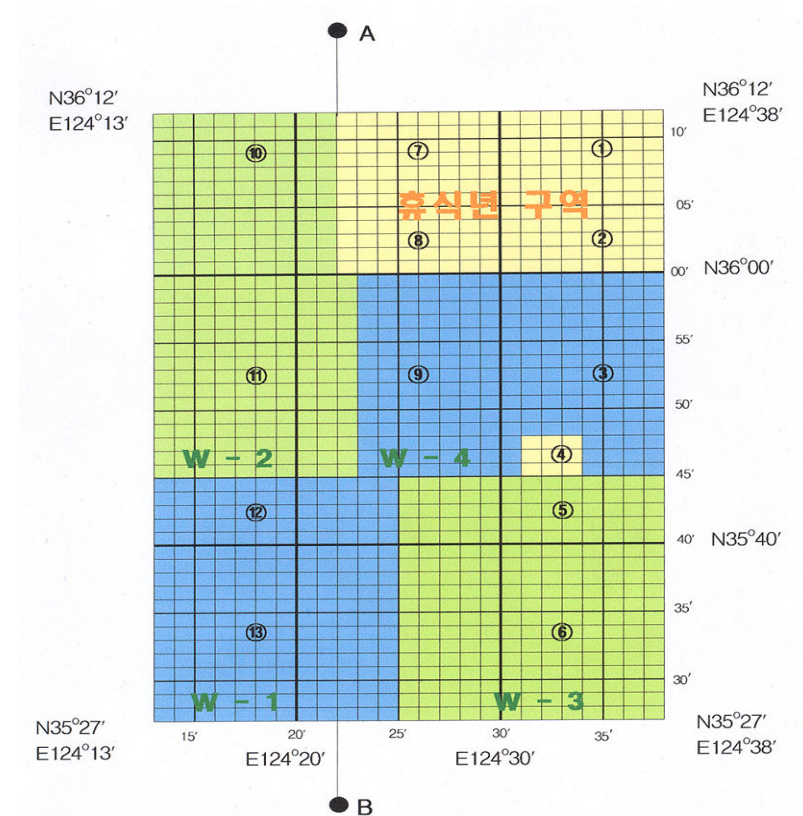


Fig. 1. (a) Schematic diagram showing three dumping areas apart from Korea Peninsula; (b) temporary resting parts in Donghae Byung and Seohaebyeong

Table 2. The location of each site in ocean dumping areas, Korea.

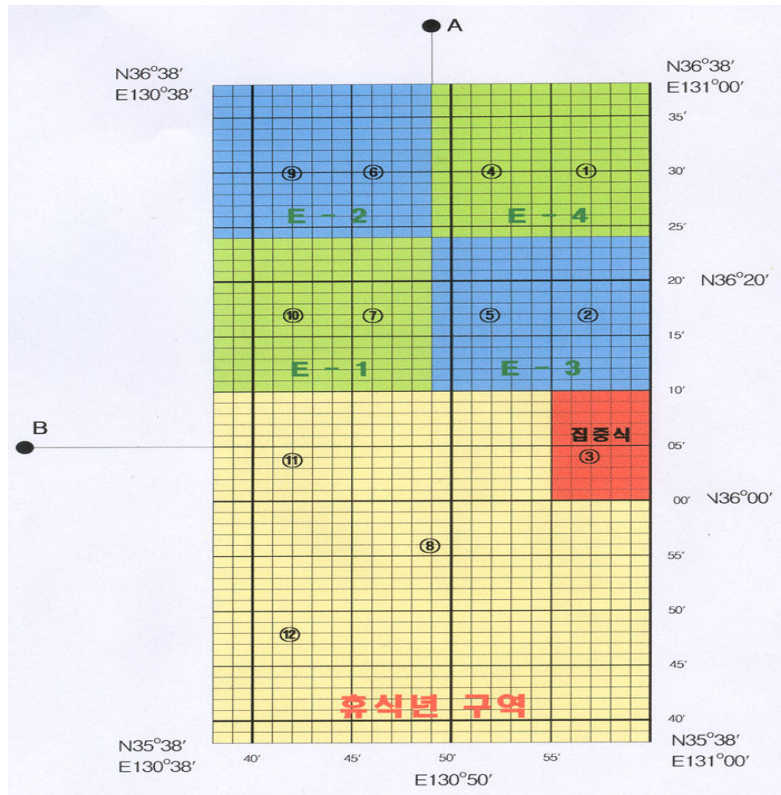
해역	정점번호	해점		비고
		북위	동경	
서해병	①	36°09'00"	124°34'00"	배출해역내 북부 우측
	②	36°02'00"	"	"
	③	35°54'00"	"	배출해역내 중앙부 우측
	④	36°09'00"	124°26'00"	배출해역내 북부
	⑤	36°02'00"	"	"
	⑥	35°54'00"	"	배출해역내 중앙부
	⑦	35°45'00"	"	배출해역내 남부
	⑧	35°35'00"	"	"
	A	36°19'48"	124°23'30"	배출해역외 북측
동해병	B	35°20'06"	"	배출해역외 남측
	1	35°47'00"	130°42'00"	배출해역내 남부 좌측
	2	35°56'00"	"	"
	3	36°05'00"	"	배출해역내 중앙부 좌측
	4	35°47'00"	130°49'00"	배출해역내 남부
	5	35°56'00"	"	"
	6	36°05'00"	"	배출해역내 중앙부
	7	36°14'00"	"	배출해역내 북부
	8	36°26'00"	"	"
동해정	A	36°05'00"	130°18'00"	배출해역외 서쪽
	B	36°44'00"	130°49'00"	배출해역외 북측
	1	35°11'00"	129°50'00"	배출해역내 남부 좌측
	2	35°17'00"	129°55'00"	배출해역내 중앙부 좌측
	3	35°24'00"	130°00'00"	배출해역내 북부 좌측
	4	35°07'00"	129°55'00"	배출해역내 남부
	5	35°13'00"	130°00'00"	배출해역내 중앙부
	6	35°20'00"	130°05'00"	배출해역내 북부
	A	35°05'00"	129°32'00"	배출해역외 남서측
	B	35°30'48"	130°16'54"	배출해역외 북측

※ 정점 1 ~ 8은 배출해역내에 위치하며 A와 B는 비교정점을 나타냄
서해병 해역의 □는 해저퇴적물 채취정점을 나타냄



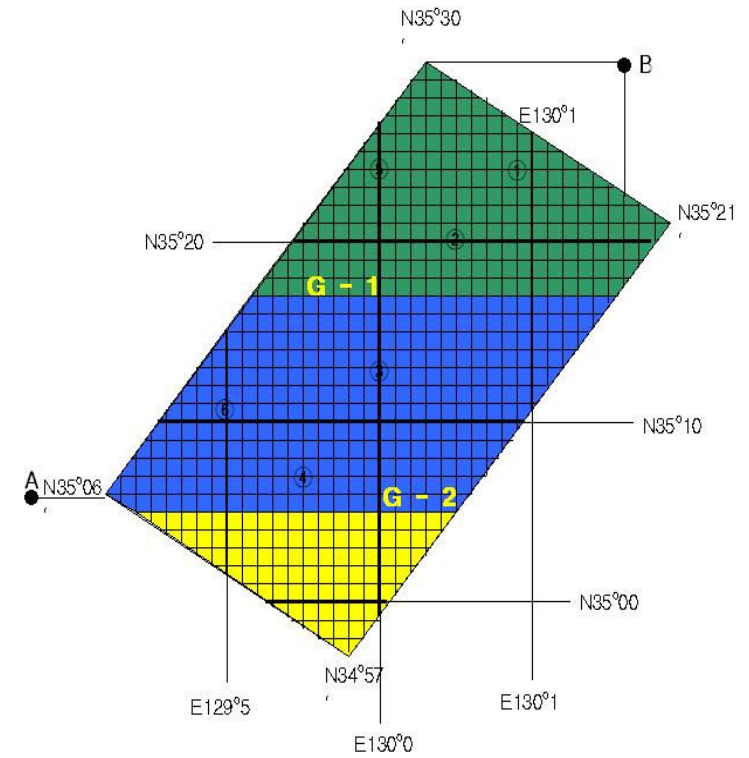
서해병면적	배출위치	평균수심	지정내용
3,165km ²	군산서방 약 200km	80m	휴식년 구역 지정 책임배출구역지정 (W-1,W-2,W-3,W-4)

Fig. 2. Sampling sites and resting areas in Seohae Byeong, Donghae Byeong and Donghae Jeong.



동해면적	배출위치	평균수심	지정내용
3,700km ²	포항동방 약 125km	200 ~ 2,000m	휴식년 구역 지정 책임배출구역지정 (E-1,E-2,E-3,E-4)

Fig. 2. (continued)



동해정면 적	배출위치	평균수심	지정내용
1,616km ²	울산남동방 약 63km	150m	책임배출구역 G-1, G-2

Fig. 2. (Continued)

2.2. 조사시기

조사시기는 1998년 3회(4, 9, 11월), '99, 2000년 이후로는 매년 4회(2, 5, 8, 11월) 계절별로 조사하고 있으며, 시료 채취 시에는 조사해역의 조석·조류, 해양기상 상태 등을 고려하여 조사정점의 해수특성을 대표할 수 있도록 시료를 채취하였다.

2.3. 조사방법

2.3.1. 시료채취

시료의 채취, 보관, 분석은 해양오염방지법 제4조의3 제2항의 규정에 의거한 <해양환경공정시험방법>에 따라, 니스킨 채수기를 사용하여 해수 시료를 채취하였으며, 해저퇴적물은 그래프형 시료채취기(Grab sampler)를 이용하여 채취하여 분석 시까지 시료에 따른 보존방법에 따라 냉장 및 냉동보관하였다.

현장 조사요원은 본청 배출물연구팀원과 해역관할 및 분석계가 위치한 해경(본부)서 직원의 합동으로 구성되어, 2월과 8월 조사에서는 국립수산물 학원의 서해동해수산연구소의 해양조사선에 공동 탑승하고, 5월과 11월에는 해양경찰청의 방제정 혹은 경비정을 이용하여 해양조사를 실시하고 있다.

Table 3. Method of preserving samples until experiment.

구 분	항 목	시료용기	보 존 방 법	비고
해 수	COD, SS, TOC	PE병, 1000ml	4℃ 이하 냉장	본청에서 분 석
	클로로필-a, 영양염류	PE병, 1000ml	즉시 냉동	
	중금속	PE병, 500ml	즉시 냉동	
해 저 퇴적물	중금속, PCB 등	유리병, 500 g	즉시 냉동	

2.3.2. 조사항목

1998년도 및 1999년도는 환경기준이 설정된 15개 항목과 수온 등 6개 일반항목을 조사하였으며, 2000년부터 총유기탄소(TOC)와 클로로필-a를 추가하여 분석하였다.

Table 4. Items of chemical analysis in the samples.

구분	조 사 항 목		조사시기
해수 (15)	생활환경 항목 (9)	수온, 염분, 수소이온농도(pH), 용존산소(DO), 화학적산소요구량(COD), 부유물질(SS), 총질소(T-N), 총인(T-P), 총유기탄소(TOC)	2,5,8,11월
	건강보호 항목 (6)	6가크롬(Cr ⁶⁺), 비소(As), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 구리(Cu), 아연(Zn)	2,8월
해양 생물(1)	생활환경 항목 (1)	클로로필-a	2,5,8,11월
해저 퇴적물 (22)	생활환경 항목 (1)	총유기탄소(TOC)	8월 (서해병: 8개)
	건강보호 항목 (21)	1. 중금속 크롬(Cr), 비소(As), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 구리(Cu), 아연(Zn), 수은(Hg) 2. 폴리클로리네이티드비페닐(PCB) PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-153, PCB-180 3. 다환방향족탄화수소(PAHs) Naphthalene, Phenanthrene, Anthracene, Benzo(a)pyrene, Fluroanthene, Benzo(a)anthracene, Benzo(b)fluroranthene	

'06년 2월 21일 해양오염방지법 시행규칙 일부개정령에 따라 변경되는 폐기물 성분검사 항목에 맞추어 폐기물 배출해역에 대한 조사항목을 대폭 수정하였다. 특징적인 사안으로는 '08년 2월 22일부터 시행되는 폐기물 성분 검사에 새로이 추가된 지속성유기오염물질(POPs)인 폴리클로리네이티드비페닐(PCB)와 다환방향족탄화수소(PAH)에 대한 분석을 해저퇴적물에 대하

여 실시토록 하였으며, '98년부터의 축적된 조사자료를 분석하여 수질에서 계속적으로 검출되지 않은 항목은 삭제하여 해수 및 해저퇴적물 시료분석에 효율성을 기하였다.

2.3.3. 항목별 시험방법

국가해양조사 자료의 표준화를 위하여 해양환경공정시험방법을 준용하였으며, 항목별 시험방법은 다음과 같다

1) 해수

- 수온(Temperature) : CTD로 현장에서 측정, 단위는 섭씨(℃)로 기록
- 염분(Salinity) : CTD(SBE-25)로 현장에서 측정하였고, 천분율(‰)로 소수점 한자리까지 기록하였다.
- 수소이온농도(pH) : CTD 또는 수소이온농도계로 현장에서 측정
- 용존산소(DO) : CTD 또는 Winkler-Azide방법으로 현장에서 측정하였고, 단위는 mg/L로 기록
- 화학적산소요구량(COD) : 알칼리성 과망간산칼륨법으로 분석하였고, mg/L 단위로 기록
- 부유물질(SS) : 유리섬유여지(GF/C) 여과법으로 분석하였고, mg/L 단위로 기록
- 총질소(TN), 총인(TP) : 총질소 총인 자동분석기로 분석하였고, mg/L 단위로 측정하였다.
- 6가 크롬(Cr^{+6}) : 유기착화제(APDC/DDDC)에 의한 유기금속착화합물을 클로로포름으로 추출하여 ICP/MS로 분석하였고, 단위는 mg/L로 기록
- 비소(As) : 유기착화제(APDC/DDDC)에 의한 유기금속착화합물을 클로로포름으로 추출하여 ICP/MS로 분석하였고, 단위는 mg/L로 기록
- 카드뮴(Cd) : 유기착화제(APDC/DDDC)에 의한 유기금속착화합물을 클로로포름으로 추출하여 ICP/MS로 분석하였고, 단위는 mg/L로 기록
- 납(Pb) : 유기착화제(APDC/DDDC)에 의한 유기 금속착화합물을 클로로포름으로 추출하여 ICP/MS로 분석하였고, 단위는 mg/L로 기록
- 구리(Cu) : 유기착화제(APDC/DDDC)에 의한 유기금속착화합물을 클로로포름으로 추출하여 ICP/MS로 분석하였고, 단위는 mg/L로 기록
- 아연(Zn) : 유기착화제(APDC/DDDC)에 의한 유기금속착화합물을 클로

로포름으로 추출하여 ICP/MS로 분석하였고, 단위는 mg/L로 기록

- 수은(Hg) : 금아말감 포집장치에 의한 자동수은분석기(NIPPON SP-3D)로 분석하였고, 단위는 mg/L로 기록
- 시안(CN) : 피리딘-피라졸론법으로 분석하였고, 단위는 mg/L로 기록
- 총유기탄소(TOC) : 고온연소법(SHIMADZU 5000A)으로 분석하였고, 단위는 mg/L로 기록

2) 해양생물

- 엽록소-a(Chlorophyll-a) : 아세톤으로 추출하여 분광광도계로 분석하였고, 단위는 $\mu\text{g/L}$ 로 기록

3) 해저퇴적물

- 총유기탄소(TOC) : 고온연소법(SHIMADZU 5000A)으로 분석하여, %로 기록
- 구리(Cu) : 산분해하거나 완전 분해한 후 질산용액으로 재용해한 다음 원자흡광광도계(AAS) 혹은 ICP/MS로 측정하며, 단위는 mg/kg, dw
- 납(Pb) : 산분해하거나 완전 분해한 후 질산용액으로 재용해한 다음 원자흡광광도계(AAS) 혹은 ICP/MS로 측정하며, 단위는 mg/kg, dw
- 아연(Zn) : 산분해하거나 완전 분해한 후 질산용액으로 재용해한 다음 원자흡광광도계(AAS) 혹은 ICP/MS로 측정하며, 단위는 mg/kg, dw
- 카드뮴(Cd) : 산분해하거나 완전 분해한 후 질산용액으로 재용해한 다음 원자흡광광도계(AAS) 혹은 ICP/MS로 측정하며, 단위는 mg/kg, dw
- 크롬(Cr) : 산분해하거나 완전 분해한 후 질산용액으로 재용해한 다음 원자흡광광도계(AAS) 혹은 ICP/MS로 측정하며, 단위는 mg/kg, dw
- 비소(As) : 완전 분해한후 염산용액으로 재용해한 다음 KI 및 아스코르빅 용액으로 환원시켜 원자흡광광도계 혹은 ICP/MS 측정, mg/kg, dw
- 수은(Hg) : 금아말감 포집장치에 의한 자동수은분석기(NIPPON SP-3D)로 분석, mg/kg, dw으로 기록
- 다환방향족탄화수소(PAH) : 속슬렛 추출장치를 이용하여 추출한 후 정제과정을 통해 분석방해 물질들을 제거하고 기체크로마토그래프(GC)에서 분리되어 나오는 다환방향족탄화수소를 질량분석기(MS)를 사용하여 선택적 이온모니터링으로 분석, 단위는 mg/kg으로 기록
- 폴리클로리네티드비페닐(PCB) : 알칼리 분해하여 추출한 후 분석방

해 물질을 제거하고 기체크로마토그래프에서 분리되는 화합물들을 선택적으로 감도가 높은 전자포획검출기(ECD)를 사용하여 분석, 단위는 mg/kg으로 기록

3. 폐기물 배출해역 환경현황

3.1. 폐기물 배출해역의 환경변화 경향

서해병 해역은 서해의 중앙부에 위치한 해역으로 겨울철에 형성된 황해 저층냉수괴 및 황해난류수, 한국남해연안수 중국대륙연안수, 양자강회석수 등이 복합적으로 영향을 미치며 특히 동계에 형성된 황해 저층냉수괴에 의하여 저층의 평균 수온은 연중 6.8~7.0℃를 유지하는 반폐쇄성 해역이다.

동해병 해역은 대마난류가 한국동안과 일본연안을 따라 분지하는 기점 부근에 위치하고 있으며, 여름철의 경우는 북상하는 대마난류수의 영향을 받아 표층에 저염, 고온의 해수가 나타나기도 하는 해역이며, 동해정해역은 연중 대마난류수의 영향을 받는 해역으로 다른 해역과 비교 해 볼 때 고온, 고염의 해수가 존재하며, 여름철에는 해수면 부근에서 고온, 저염의 해수가 출현하기도 하며, 특히 동해정해역의 서쪽은 우리나라 동안을 따라 남하하는 저층냉수가 여름철에 용승하여 표층에 저온의 해수가 나타나기도 하는 해역이다.

3.2. 2005년 배출해역 해양환경오염도 조사

3.2.1 수질조사

2005년 폐기물 배출해역에서 조사한 해수 중 중금속 등 오염물질 농도를 Table 1에 나타내었다(해양경찰청 홈페이지 www.kcg.go.kr에 수심별 분석 자료가 게재되어 있음). 해수의 부영양화를 측정할 수 있는 화학적 산소요구량(COD), 총질소(TN), 총인(TP)의 평균농도를 비교하여 살펴보면, 전체적으로 서해병해역이 가장 높게 나타났다. 향후 해역의 부영양화와 관련하여 이들 농도의 변화추이를 지속적으로 모니터링 할 필요가 있다고

판단된다.

부영양화 현상이란 생산성이 낮은 해역에 식물플랑크톤의 증식에 필요한 영양염류가 하천 및 기타 오염원을 통하여 과도하게 유입되어 해역의 영양수준을 증가시키는 것으로(김 등 [2002]), 일반적으로 「환경정책기본법」(환경부)에서 해역기준은 총질소의 경우 I등급(0.3ppm이하), II등급(0.6ppm이하), III등급(1.0ppm이하)으로 나누고 있다.

그러나 지난 3년간의 TN의 농도변화를 살펴보면 Fig. 2에서 나타난 바와 같이 특별한 변화를 보이지 않고 해역기준 I 등급내의 낮은 농도분포를 보이고 있었으나, '05년을 기점으로 뚜렷한 증가양상을 나타내어 '05년 11월의 경우에는 II등급의 농도분포를 나타내었다.

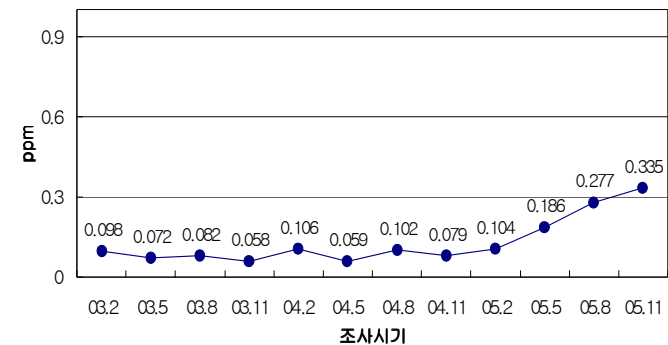
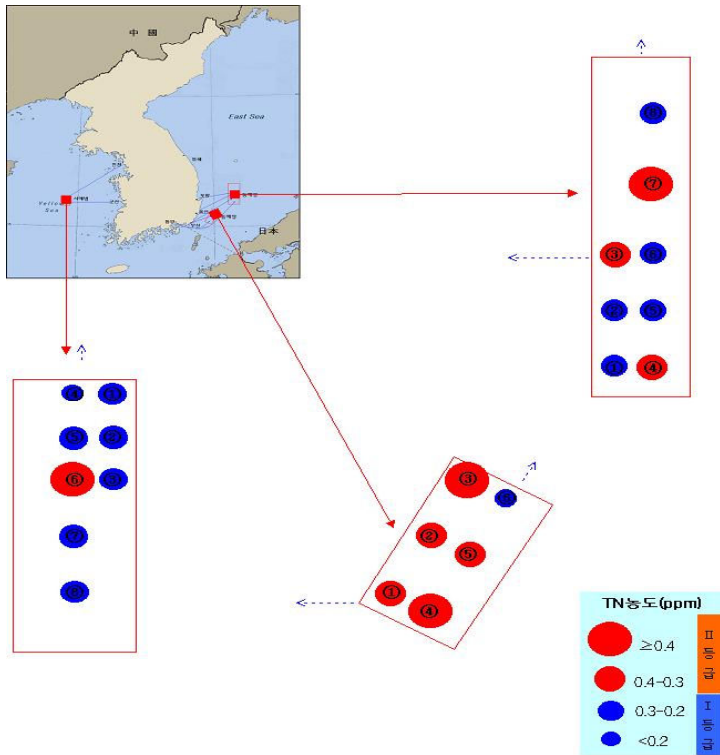


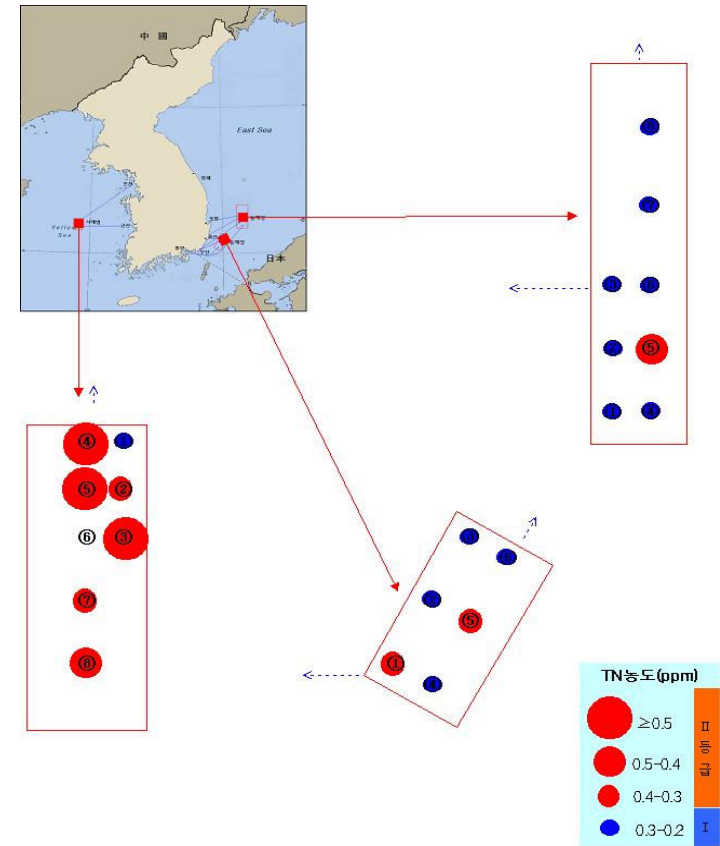
Fig. 3. Fluctuation of Total Nitrogen(TN) mean concentration from ocean dumping sites in recent three years

그 외 6가크롬(Cr^{+6}), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 구리(Cu), 아연(Zn) 등 중금속 농도는 3개 배출해역에서 비슷한 농도분포를 나타내었으며 해역기준과 비교해 보았을 때 기준치에 훨씬 못 미치는 낮은 농도(1/100~1/40)를 나타내었다. 그러나 비소(As)의 경우 해역기준 1/3정도의 값을 나타내어 다른 중금속들에 비하여 상대적으로 높은 농도를 보이고 있었다.



범례 : ①~⑧ 조사점

Fig. 4. Distribution of Total Nitrogen(TN) concentration in seawater collected from ocean dumping sites, Aug. 2005.



범례 : ①~⑧ 조사점

Fig. 5. Distribution of Total Nitrogen(TN) concentration in seawater collected from ocean dumping sites, Nov. 2005.

Table 5. Pollutant concentrations in seawater from ocean dumping sites and the adjacent areas(control stations).

해역/항 목	조사 (월)	COD (ppm)	TN (ppm)	TP (ppm)	Cr ⁺⁶ (ppb)	As (ppb)	Cd (ppb)	Pb (ppb)	Cu (ppb)	Zn (ppb)
서해병	2	1.3 1.2	0.11 0.12	0.028 0.027	0.1 0.1	0.5 0.4	0.1 0.1	0.3 0.2	0.5 0.3	2.0 2.1
	5	1.2 1.1	0.19 0.21	0.010 0.010	-	-	-	-	-	-
	8	1.1 0.9	0.23 0.35	0.018 0.021	0.9 0.8	34.0 35.1	0.1 0.1	0.5 0.4	0.9 0.7	3.5 2.6
	11	1.1 0.9	0.50 0.30	0.006 0.008	-	-	-	-	-	-
	평균	1.2 1.0	0.26 0.30	0.016 0.017	0.5 0.5	17.3 17.8	0.1 0.1	0.4 0.3	0.7 0.5	2.8 2.4
동해병	2	1.2 1.0	0.104 0.111	0.011 0.013	0.2 0.1	0.4 0.3	0.2 0.1	0.4 0.3	0.4 0.4	2.2 2.0
	5	0.8 1.0	0.169 0.171	0.003 0.007	-	-	-	-	-	-
	8	1.2 1.0	0.298 0.234	0.014 0.016	0.4 0.3	35.6 35.6	ND ND	0.2 0.1	0.4 0.4	2.0 1.5
	11	1.2 1.0	0.271 0.303	0.006 0.006	-	-	-	-	-	-
	평균	1.1 1.0	0.211 0.205	0.009 0.011	0.3 0.2	18.0 18.0	0.1 0.1	0.3 0.2	0.4 0.4	2.1 1.8
동해정	2	1.2 1.1	0.097 0.124	0.011 0.009	0.2 0.2	0.3 0.3	0.3 0.2	0.2 0.2	0.5 0.5	2.4 2.1
	5	0.8 0.8	0.194 0.190	0.009 0.005	-	-	-	-	-	-
	8	1.0 0.9	0.368 0.317	0.012 0.016	0.6 0.5	35.4 34.5	0.1 ND	0.4 0.3	1.4 0.8	2.5 2.2
	11	1.0 1.0	0.285 0.362	0.008 0.011	-	-	-	-	-	-
	평균	1.0 1.0	0.236 0.248	0.010 0.010	0.4 0.4	17.9 17.4	0.2 0.1	0.3 0.3	1.0 0.7	2.4 2.2
해역 기준	I 등급 II 등급 III 등급	1이하 2이하 4이하	0.3이하 0.6이하 1.0이하	0.03이하 0.05이하 0.09이하	50 50 50	50 50 50	10 10 10	50 50 50	20 20 20	100 100 100

※ 아래쪽 숫자는 비교해역의 오염물질 농도를 나타냄

배출해역 해수 내에 존재하는 미량 중금속의 농도를 연안과 비교하여 보면, 이등 [2003] 이 조사한 2002년 7월 영일만의 경우 Cu, Zn, Cd, Pb의 농도가 각각 0.86, 6.75, 0.10, 0.14ppb으로, 배출해역 전체의 평균농도와 비교하여 보면 Cu와 Cd는 각각 0.7, 0.1ppb로 비슷한 농도를 나타내었고, Zn은 2.4ppb로 영일만보다 약3배 낮은 농도를 나타내었고, Pb는 영일만에 비하여 2배 이상 높은 농도를 나타내었다. 또한 권 [2004] 의 마산만 준설토 투기지역의 해수 중금속 분석결과와 비교해 보면, Cu, Zn, Cd, Pb이 1.58, 1.82, 0.15, 0.19ppb의 농도로 전체적으로 배출해역과 비슷한 농도를 보였으나, Pb의 경우 배출해역이 약간 높게 나타났다. 그러나 배출해역과 영일만, 마산만 준설토 투기지역 모두 해수 중 중금속 농도는 해역 환경기준치 이하의 낮은 값을 보이고 있었다(Table 5).

해수 중 오염물질의 농도는 배출해역과 비교해역에서 특별한 차이를 나타내지 않았으며, 이는 해수의 물리적 작용으로 배출해역에 투기된 폐기물들이 혼합·확산되었기 때문으로 사료된다. 따라서 폐기물의 해양배출이 배출해역의 오염도 변화에 미치는 영향을 수질분석만으로 파악하는 데는 한계가 있음을 알 수 있다.

Table 6. Comparison of heavy metal concentrations in seawater from ocean dumping sites with inshore areas of Korea (unit : ppb)

조사해역	Cu	Zn	Cd	Pb
배출해역(전체평균)	0.7	2.4	0.1	0.3
(비교정점)	0.5	2.1	0.1	0.3
영일만	0.86	6.75	0.10	0.14
마산만 준설토 투기지역	1.58	1.82	0.15	0.19

3.3.2. 배출해역 해저퇴적물 조사

.육상으로부터 유입된 용존성 및 입자성 중금속은 해수와의 접촉으로 착화합물 형성과 응집 침전 현상에 의해 침강·퇴적되므로 퇴적물에는 중금속 함량이 높다. 그러나 해수 중에는 유입된 오염물질들이 많은 양의

해수와 혼합, 희석되어 해수에 존재하는 중금속의 농도는 높지 않은 것이 일반적이다(권 [2004]). Table 7은 서해병해역의 퇴적물중에서 측정된 중금속 평균농도와 인근해역에서 측정된 농도를 비교하여 나타낸 것으로, Cr(151mg/kg,dw)의 경우 미해양대기청의 퇴적물 기준 하한치(ERL) 이상의 농도를 나타내었으며(국내 해저퇴적물 기준치는 없음), 그 외 Cu, Zn 등 중금속의 평균농도는 퇴적물 기준 하한치 이하의 농도분포를 나타내고 있었다. 그러나 배출해역의 해저퇴적물은 퇴적물 기준 상한치(ERM)을 초과하는 농도는 나타나지 않았다.

Table 7. Heavy metal concentrations in sediments from ocean dumping sites and inshore areas of Korea (mg/kg,dw).

해역 / 항목	Cr	Zn	Cu	Pb	References
배출해역(전체평균)	151	132	33	25	this study
(비교해역)	86	110	21	24	
새만금 조간대	49	43	12	24	조 등 [2001]
인천북항 내부	214	420	251	56	이 등 [1998]
인천북항	136	260	138	38	
진해만	59	128	30	37	Lee&Lee [1983]
광양만	67	95	19	35	조 등 [2000]
마산만	-	182	67	50	우 등 [2003]
시화호	85	158	115	26	현 등 [1999]
시화호(안쪽)	142	272	210	54	최 등 [1999]
(바깥쪽)	81	122	55	29	
시화호	210	432	147		홍 등 [2005]
황해중부 니질대	89	101	28		Kim et al. 1998]
남해	53	61	11		조 등 [1993]
황해	48	67	15		Kim et al. [1998]
영일만	25	94	13	29	이 등 [2003]
ERM	370	365	271	220	
ERL	81	271	34	47	

※ 미해양대기청(NOAA) 퇴적물 환경권고치 :

ERM(상한치, effective range median) - 저서생물 50%에 영향을 주는 독성농도;

ERL(하한치, effective range low) - 저서생물 10%에 영향을 주는 독성농도

정점별 중금속 농도분포를 살펴보면(Fig. 5), Cr의 경우 점점 1과 5에서 200mg/kg,dw 이상의 매우 높은 농도가 나타나 폐기물이 집중적으로 배출된 정점임을 잘 나타내고 있었으며(정점 1은 현재는 휴식년제 실시중), 이들 정점에서 떨어진 정점 6, 8 및 비교정점 A, B에서는 100mg/kg,dw 이하의 상대적으로 낮은 농도를 보이고 있었다. Cu, Zn, As 등 중금속의 경우 정점 5에서 가장 높은 값을 나타내었으며 비교정점을 포함한 나머지 정점들은 비슷한 분포를 보였다.

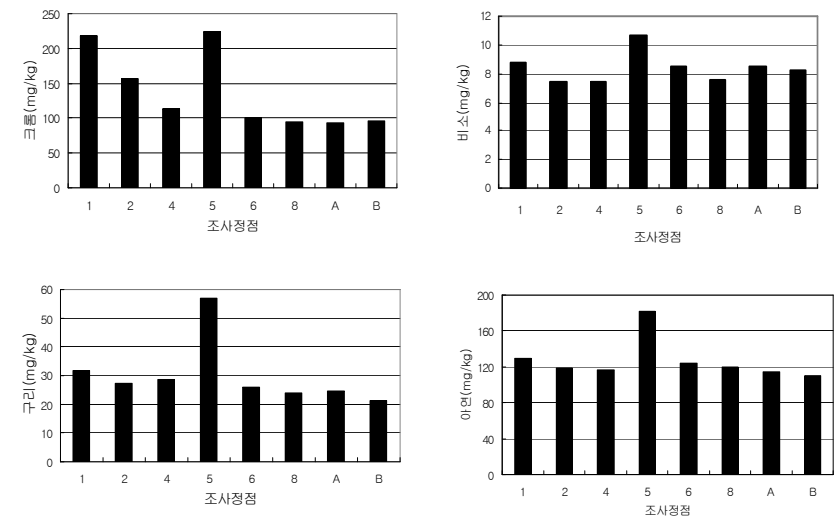


Fig. 6. Heavy metal concentrations in sediments of Seohae Byeong according to sampling stations (A, B control stations)

비교정점과의 중금속 농도차는 Cr을 제외하고는 크게 나타나지 않았는데, 이는 폐기물 해양배출로 인하여 Cr의 영향이 가장 크다는 것을 나타낸다. 폐기물 위탁처리 업체 중 피혁가공업체의 경우 가공 공정에서 Cr을 다량으로 사용하여 폐기물 중 Cr 농도가 높은 경우가 많다.

육상과 가까운 지리적 영향으로 2001년까지 폐기물이 집중적으로 배출

되었던 정점 1은 Cr을 제외하고 다른 정점들과 비슷한 중금속 농도분포를 나타내었으나, 정점 5의 경우 중금속 농도가 전체적으로 높게 나타나 폐기물 운반선에 의한 집중적인 배출 혹은 중금속 농도가 높은 폐기물의 배출 가능성을 시사한다고 판단된다.

참고문헌

- [1] 김종구, 김양수, 조은일, 2002, “새만금 사업지구의 연안해역에서 부영양화관리를 위한 생태계모델의 적용 2. 오염부하의 정량적 관리”, 한국수산학회지, 35(4), 356-365.
- [2] 권영택, 2004, “오염 준설토 투기지역 퇴적물 및 패류의 중금속 오염도 평가”, 경남대학교 환경문제연구소 환경연구, 27, 17-32.
- [3] 우한준, 조진형, 정갑식, 정창수, 권수재, 박성민, 2003, “중금속 원소와 유공충을 이용한 마산만 퇴적물의 오염 역사에 관한 연구”, 한국지구과학회지, 24(7), 635-649.
- [4] 이미경, 임동일, 엄인권, 신응배, 정희수, 2003, “영일만의 수질 및 퇴적물의 특성”, 대한환경공학회 춘계학술연구발표회 논문집, 698-706.
- [5] 이종현, 이정석, 김범수, 이창복, 고철환, 1998, “경기만 퇴적물의 중금속 분포 특성”, 한국해양학회지, 3(3), 103-111.
- [6] 여기동, 2005, “바다에 버리는 폐기물 2011년까지 절반 줄인다”, 국정브리핑.
- [7] 정창수, 2004, “하수오니 해양배출 평가체제 개발 연구용역”.
- [8] 조영길, 류상욱, 구영경, 김주용, 2001, “새만금 조간대 표층퇴적물의 성분원소 함량과 지화학적 특성”, 한국해양학회지, 6(1), 27-34.
- [9] 조영길, 이창복, 고철환, 2000, “광양만 표층퇴적물의 중금속 함량 및 분포”, 한국해양학회지, 5(2), 131-140.
- [10] 최만식, 천중화, 우한준, 이희일, 1999, “시화호 표층퇴적물의 중금속 및 퇴적상 변화”, 한국환경과학회지, 8(5), 593-600.
- [11] 홍혁기, 박종민, 김동훈, 임홍빈, 2005, “시화호 표층퇴적물의 중금속 분석”, 한국환경분석학회지, 8(1), 1-6.
- [12] Kim, G.B., H.S. Yang and Y. Kodama, 1998, “Distribution of transition elements in the surface sediments of the Yellow Sea”, Continental Shelf Research, 18, 1531-1542.
- [13] Lee, S.H. and K.W. Lee, 1983, “Heavy metals in sediments from Jinhae Bay, Korea”, Journal of the Korean Society of Oceanography, 18, 49-54.

APPENDIX

환경정책기본법 해석기준

폐기물 배출해역 수질분석 결과(2000-2004)

- 서해병 해역
- 동해병 해역
- 동해정 해역

2003-2006 수질조사 평균농도

○ 환경정책기본법 해석기준

※ 근거 : 환경정책기본법 제10조(환경기준의 설정)
환경정책기본법 시행령 제2조(환경기준)
[별표 1]<개정 '00.8.17, '03.6.30, '05.9.8>

1) 생활환경

항목 등급	수소이 농도	화학적산 소 요구량 (mg/ℓ)	용존산소량 (mg/ℓ)	용매추출 유분 (mg/ℓ)	총대장균군 수/100ml ()	총질소 (mg/ℓ)	총인 (mg/ℓ)
I	7.8 ~ 8.3	1 이하	7.5 이상	0.01 이하	1,000 이하	0.3 이하	0.03 이하
II	6.5 ~ 8.5	2 이하	5 이상	0.01 이하	1,000 이하	0.6 이하	0.05 이하
III	6.5 ~ 8.5	4 이하	2 이상	-	-	1.0 이하	0.09 이하

2) 사람의 건강보호

등 급	항 목	기 준 ((mg/ℓ)	등 급	항 목	기 준 ((mg/ ℓ)
전 수 역	6가크롬 (Cr6+)	0.05	전 수 역	다이아지논	0.02
	비 소 (As)	0.05		파라치온	0.06
	카드뮴 (Cd)	0.01		말라티온	0.25
	납 (Pb)	0.05		1.1.1트리클로로메탄	0.1
	아 연 (Zn)	0.1		테트라클로로에틸렌	0.01
	구 리 (Cu)	0.02		트리클로로에틸렌	0.03
	시안 (CN)	0.01		디클로로메탄	0.02
	수은 (Hg)	0.0005		벤젠	0.01
	폴리클로리네이 티드비페닐 (PCB)	0.0005		페놀	0.005
				음이온계면활성제 (A BS)	0.5

비고 : 1. 등급 I 은 참돔·방어 및 미역 등 수산생물의 서식, 양식 및 해수욕에
적합한 수질

2. 등급 II 는 해양에서의 관광 및 여가선용과 승어 및 김 등 등급 I 의 해역에

서 서식·양식에 적합한수산생물외의 수산생물의 서식·양식에 적합한 수질

3. 등급Ⅲ은 농업용 냉각수, 선박의 정박 등 기타 용도로 이용되는 수질

○ 2000년도

구 분	서 해 병				동 해 병				동 해 정			
조 사 시 기	제1차 (2월)	제2차 (5월)	제3차 (8월)	제4차 (11월)	제1차 (2월)	제2차 (5월)	제3차 (8월)	제4차 (11월)	제1차 (2월)	제2차 (5월)	제3차 (8월)	제4차 (11월)
수소이온농도 (pH)	8.1	8.2	8.1	8.2	8.2	8.4	8.3	8.4	8.3	8.3	8.3	8.3
용존산소(%)	8.7	8.6	5.1	7.4	8.8	-	7.8	7.2	8.6	6.9	6.8	8.3
화학적산소요구량 (mg/l)	1.5	1.3	1.2	1.1	1.2	1.5	1.2	1.0	1.0	1.0	1.3	0.8
유분 (mg/l)	0.0009	0.0009	0.0009	0.0002	0.0009	0.0006	0.0009	0.0002	0.0006	0.0011	0.0007	0.0001
암모니아질소 (mg/l)	0.011	0.015	0.006	0.005	0.004	0.016	0.003	0.002	0.008	0.018	0.002	N.D
아질산질소 (mg/l)	N.D	N.D	N.D	0.005	0.005	0.001	0.004	0.002	0.005	0.001	0.002	0.006
질산질소 (mg/l)	0.091	0.007	0.041	0.029	0.080	0.008	0.025	0.006	0.050	0.007	0.040	0.018
총 질소 (mg/l)	0.102	0.022	0.047	0.039	0.089	0.025	0.033	0.010	0.063	0.026	0.045	0.024
총 인 (mg/l)	0.016	0.009	0.011	0.008	0.015	0.008	0.007	0.005	0.009	0.006	0.007	0.006
6가크롬 (mg/l)	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
비소 (mg/l)	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
카드뮴 (mg/l)	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
납 (mg/l)	N.D	N.D	N.D	N.D	0.0001	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
구리 (mg/l)	0.0001	N.D	N.D	N.D	0.0003	0.0001	N.D	N.D	0.0002	N.D	N.D	N.D
아연 (mg/l)	0.0028	0.0017	0.0041	0.0065	0.0038	0.0025	0.0048	0.0044	0.0029	0.0019	0.0044	0.0061
총 수은 (mg/l)	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
시안 (mg/l)	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D

※ N.D : 검출한계 미만

○ 2001년도

구 분	서 해 병				동 해 병				동 해 정			
조 사 시 기	제1차 (2월)	제2차 (5월)	제3차 (8월)	제4차 (11월)	제1차 (2월)	제2차 (5월)	제3차 (8월)	제4차 (11월)	제1차 (2월)	제2차 (5월)	제3차 (8월)	제4차 (11월)
수소이온농도 (pH)	8.2	8.2	8.2	8.2	8.3	8.4	8.2	8.3	8.3	8.3	8.2	8.3
용존 산 소 (mg/l)	9.7	7.4	7.1	8.0	8.6	7.7	6.3	7.7	8.2	7.3	6.5	7.8
화학적산소요구량 (mg/l)	1.2	1.5	1.6	1.6	1.2	1.3	1.3	1.4	1.3	1.2	1.5	0.9
유분 (mg/l)	0.0003		0.0004		0.0004		0.0001		0.0002		0.0003	
암모니아 질 소 (mg/l)	0.001	0.017	0.034	0.015	0.000	0.018	0.038	0.007	0.000	0.011	0.049	0.010
아 질 산 질 소 (mg/l)	0.001	0.001	0.000	0.000	0.003	0.000	0.001	0.000	0.005	0.001	0.002	0.001
질 산 질 소 (mg/l)	0.064	0.013	0.045	0.021	0.067	0.002	0.033	0.021	0.062	0.028	0.044	0.021
총 질 소 (mg/l)	0.066	0.032	0.079	0.036	0.071	0.020	0.072	0.028	0.066	0.040	0.094	0.032
총 인 (mg/l)	0.001	0.004	0.010	0.006	0.001	0.002	0.006	0.003	0.001	0.006	0.009	0.005
6가크롬 (mg/l)	0.0001		0.0001		0.0001		0.0002		0.0001		0.0002	
비 소 (mg/l)	0.0002		0.0025		0.0003		0.0016		0.0003		0.0016	
카드뮴 (mg/l)	0.0001		0.0000		0.0000		0.0000		0.0000		0.0000	
납 (mg/l)	0.0001		0.0001		0.0002		0.0002		0.0003		0.0001	
구 리 (mg/l)	0.0005		0.0005		0.0003		0.0003		0.0003		0.0005	
아 연 (mg/l)	0.0027		0.0014		0.0041		0.0031		0.0025		0.0016	
수 은 (mg/l)	0.0000		0.0000		0.0000		0.0000		0.0000		0.0000	
시 안 (mg/l)	0.000		0.000		0.000		0.000		0.000		0.000	
다이 아 지 논 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
파라타온 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
말라타온 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
1,1,1-트라이클로로에탄 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
테트라클로로에틸렌 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
트라이클로로에틸렌 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
디클로로메탄 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
페놀류 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	

○ 2002년도

구 분	서 해 병				동 해 병				동 해 정			
조사 시기	제1차 (2월)	제2차 (5월)	제3차 (8월)	제4차 (11월)	제1차 (2월)	제2차 (5월)	제3차 (8월)	제4차 (11월)	제1차 (2월)	제2차 (5월)	제3차 (8월)	제4차 (11월)
수소이온농도 (pH)	8.3	8.2	8.2	8.2	8.3	8.2	8.2	8.2	8.3	8.3	8.3	8.2
용존산소 (mg/l)	8.8	8.6	6.6	7.6	7.5	7.6	6.1	7.5	7.1	8.0	6.3	7.5
화학적산소요구량 (mg/l)	1.3	1.5	1.4	1.3	1.1	1.4	1.5	1.4	1.1	1.3	1.0	1.0
유분 (mg/l)	0.0003		0.0004		0.0000		0.0002		0.0000		0.0003	
암모니아질소 (mg/l)	0.005	0.013	0.016	0.026	0.007	0.010	0.023	0.021	0.004	0.008	0.028	0.019
아질산질소 (mg/l)	0.001	0.000	0.000	0.001	0.003	0.001	0.002	0.002	0.005	0.001	0.001	0.002
질산질소 (mg/l)	0.080	0.031	0.051	0.017	0.054	0.012	0.036	0.019	0.058	0.001	0.050	0.021
총질소 (mg/l)	0.086	0.043	0.066	0.044	0.064	0.022	0.061	0.041	0.067	0.009	0.079	0.042
총인 (mg/l)	0.017	0.009	0.015	0.007	0.012	0.005	0.009	0.008	0.011	0.004	0.011	0.009
6가크롬 (mg/l)	0.0001		0.0000		0.0001		0.0001		0.0002		0.0001	
비소 (mg/l)	0.0003		0.0004		0.0003		0.0005		0.0002		0.0003	
카드뮴 (mg/l)	0.0000		0.0001		0.0000		0.0000		0.0000		0.0000	
납 (mg/l)	0.0001		0.0001		0.0000		0.0000		0.0000		0.0001	
구리 (mg/l)	0.0004		0.0004		0.0002		0.0001		0.0003		0.0002	
아연 (mg/l)	0.0026		0.0009		0.0009		0.0009		0.0010		0.0011	
수은 (mg/l)	0.0000		0.0000		0.0000		0.0000		0.0000		0.0000	
시안 (mg/l)	0.000		0.000		0.000		0.000		0.000		0.000	
다이아지논 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
파라티온 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
말라티온 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
1,1,1-트라이클로로에탄 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
테트라클로로에틸렌 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
트라이클로로에틸렌 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
디클로로메탄 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
페놀류 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	

○ 2003년도

구 분	서 해 병				동 해 병				동 해 정			
조사 시기	제1차 (2월)	제2차 (5월)	제3차 (8월)	제4차 (11월)	제1차 (2월)	제2차 (5월)	제3차 (8월)	제4차 (11월)	제1차 (2월)	제2차 (5월)	제3차 (8월)	제4차 (11월)
수소이온농도 (pH)	8.2	8.3	8.2	8.2	8.3	8.3	8.2	8.2	8.3	8.3	8.2	8.2
용존산소 (mg/l)	7.5	8.6	6.6	7.6	7.7	7.0	6.4	7.5	7.4	7.5	6.2	7.5
화학적산소요구량 (mg/l)	1.3	1.2	1.1	1.2	1.1	1.1	1.2	1.1	1.1	0.9	0.9	1.0
유분 (mg/l)	0.0002		0.0002		0.0001		0.0001		0.0001		0.0000	
암모니아질소 (mg/l)	0.005	0.007	0.010	0.004	0.002	0.004	0.014	0.010	0.001	0.009	0.011	0.014
아질산질소 (mg/l)	0.001	0.001	0.002	0.004	0.003	0.002	0.002	0.004	0.005	0.002	0.001	0.003
질산질소 (mg/l)	0.063	0.031	0.053	0.016	0.073	0.020	0.054	0.019	0.040	0.021	0.050	0.029
총질소 (mg/l)	0.102	0.089	0.082	0.058	0.107	0.068	0.085	0.049	0.086	0.058	0.079	0.068
총인 (mg/l)	0.020	0.020	0.016	0.011	0.019	0.015	0.010	0.009	0.013	0.015	0.009	0.009
6가크롬 (mg/l)	0.0000		0.0001		0.0000		0.0001		0.0000		0.0002	
비소 (mg/l)	0.0012		0.0005		0.0013		0.0005		0.0013		0.0004	
카드뮴 (mg/l)	0.0000		0.0000		0.0000		0.0000		0.0000		0.0000	
납 (mg/l)	0.0002		0.0000		0.0002		0.0000		0.0002		0.0000	
구리 (mg/l)	0.0004		0.0002		0.0003		0.0001		0.0004		0.0002	
아연 (mg/l)	0.0038		0.0027		0.0015		0.0012		0.0019		0.0017	
수은 (mg/l)	0.0000		0.0000		0.0000		0.0000		0.0000		0.0000	
시안 (mg/l)	0.000		0.000		0.000		0.000		0.000		0.000	
다이아지논 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
파라티온 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
말라티온 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
1,1,1-트라이클로로에탄 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
테트라클로로에틸렌 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
트라이클로로에틸렌 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
디클로로메탄 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
페놀류 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	

○ 2004년도

구 분	서 해 병				동 해 병				동 해 정			
조사 시기	제1차 (2월)	제2차 (5월)	제3차 (8월)	제4차 (11월)	제1차 (2월)	제2차 (5월)	제3차 (8월)	제4차 (11월)	제1차 (2월)	제2차 (5월)	제3차 (8월)	제4차 (11월)
수소이온농도 (pH)	8.3	8.2	8.2	8.2	8.3	8.2	8.2	8.2	8.3	8.3	8.2	8.2
용존산소 (mg/l)	8.0	7.7	6.5	7.6	7.6	7.5	6.6	7.6	7.5	7.7	6.4	7.6
화학적산소요구량 (mg/l)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.0	1.1	1.2	1.2	1.2	1.0	1.1	1.0
유분 (mg/l)	0.0001		0.0003		0.0003		0.0002		0.0004		0.0001	
암모니아질소 (mg/l)	0.002	0.004	0.009	0.003	0.003	0.007	0.010	0.002	0.005	0.002	0.011	0.003
아질산질소 (mg/l)	0.001	0.001	0.000	0.002	0.005	0.001	0.001	0.006	0.004	0.001	0.001	0.006
질산질소 (mg/l)	0.072	0.029	0.057	0.025	0.065	0.021	0.063	0.034	0.054	0.025	0.050	0.030
총질소 (mg/l)	0.112	0.063	0.106	0.097	0.105	0.058	0.099	0.065	0.105	0.055	0.102	0.075
총인 (mg/l)	0.026	0.018	0.014	0.017	0.022	0.015	0.012	0.015	0.016	0.014	0.014	0.016
6가크롬 (mg/l)	0.0000		0.0001		0.0000		0.0009		0.0000		0.0003	
비소 (mg/l)	0.0016		0.0002		0.0014		0.0002		0.0012		0.0001	
카드뮴 (mg/l)	0.0000		0.0003		0.0000		0.0005		0.0000		0.0003	
납 (mg/l)	0.0001		0.0002		0.0002		0.0001		0.0002		0.0009	
구리 (mg/l)	0.0004		0.0003		0.0003		0.0003		0.0002		0.0003	
아연 (mg/l)	0.0023		0.0022		0.0013		0.0018		0.0014		0.0022	
수은 (mg/l)	0.0000		0.0000		0.0000		0.0000		0.0000		0.0000	
시아나 (mg/l)	0.000		0.000		0.000		0.000		0.000		0.000	
다이아지논 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
파라티온 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
말라티온 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
1,1,1-트라이클로로에탄 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
테트라클로로에틸렌 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
트리클로로에틸렌 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
디클로로메탄 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	
페놀류 (mg/l)			0.0000				0.0000				0.0000	

○ 2003-2006 수질조사 평균농도

구 분	2003년			2004년		
조사해역	서해병	동해병	동해정	서해병	동해병	동해정
수온 (℃)	11.3	16.4	18.0	11.0	16.0	17.9
염분도(‰)	32.3	33.8	33.9	32.2	34.1	34.1
수소이온pH	8.2	8.3	8.3	8.2	8.2	8.2
DO(mg/l)	7.6	7.2	7.2	7.5	7.3	7.3
COX(mg/l)	1.2	1.1	1.0	1.2	1.1	1.1
SS (mg/l)	2.5	2.2	1.6	1.5	1.4	1.1
투명도(m)	10.3	14.9	11.7	8.0	-	-
유분 (mg/l)	0.0002	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002	0.0003
암모니아질소(mg/l)	0.007	0.008	0.009	0.004	0.005	0.005
아질산질소(mg/l)	0.002	0.003	0.003	0.001	0.003	0.003
질산질소(mg/l)	0.041	0.042	0.035	0.046	0.046	0.040
총질소(mg/l)	0.083	0.077	0.073	0.095	0.081	0.084
총인(mg/l)	0.017	0.013	0.012	0.019	0.016	0.015
6가크롬(mg/l)	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000	0.0005	0.0002
비소(mg/l)	0.0009	0.0009	0.0009	0.0009	0.0008	0.0007
카드뮴(mg/l)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0002	0.0002
납(mg/l)	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0005
구리(mg/l)	0.0003	0.0002	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003
아연(mg/l)	0.0033	0.0014	0.0018	0.0022	0.0016	0.0018
총수은(mg/l)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
시아나(mg/l)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
총유기탄소(mg/l)	1.2	1.0	0.9	1.0	1.1	0.9
클로로필-a(μg/l)	0.24	0.16	0.36	0.18	0.14	0.16
다이아지논(mg/l)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
파라타온(mg/l)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
말라타온(mg/l)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1,1,1-트라이클로로에틸렌(mg/l)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
테트라클로로에틸렌(mg/l)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
트리클로로에틸렌(mg/l)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
디클로로메탄(mg/l)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
페놀류(mg/l)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

구 분	2005년			2006년(2, 5월 자료)		
	서 해 병	동 해 병	동 해 정	서 해 병	동 해 병	동 해 정
수온 (℃)	12.1	16.1	18.6	9.8	12.3	12.7
염분도(‰)	32.6	33.9	33.8	33.0	33.9	34.0
수소이온pH	8.3	8.1	7.9	8.4	8.4	8.3
DO(mg/l)	7.9	7.0	6.7	7.8	7.9	8.0
COD(mg/l)	1.2	1.1	1.0	1.3	1.0	1.0
SS (mg/l)	1.5	1.5	1.5	1.3	1.1	1.8
투명도(m)	8.4	23.0	17.5	-	-	-
유분(mg/l)	0.0000	0.0000	0.0000	-	-	-
암모니아질소(mg/l)	0.002	0.001	0.000	-	-	-
아질산질소(mg/l)	0.002	0.009	0.005	-	-	-
질산질소(mg/l)	0.074	0.064	0.062	-	-	-
총질소(mg/l)	0.238	0.210	0.236	0.240	0.163	0.194
총인(mg/l)	0.015	0.011	0.010	0.011	0.008	0.008
6가크롬(mg/l)	0.0005	0.0003	0.0004	0.0003	0.0002	0.0002
비스(mg/l)	0.0172	0.0180	0.0179	0.0235	0.0156	0.0207
카드뮴(mg/l)	0.0001	0.0001	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000
납(mg/l)	0.0004	0.0003	0.0003	0.0000	0.0001	0.0001
구리(mg/l)	0.0007	0.0004	0.0008	0.0003	0.0003	0.0004
아연(mg/l)	0.0027	0.0021	0.0024	0.0004	0.0007	0.0007
총수은(mg/l)	0.0000	0.0000	0.0000	-	-	-
시안(mg/l)	0.000	0.000	0.000	-	-	-
총유기탄소(mg/l)	1.7	2.3	2.0	1.7	1.3	1.5
클로로필-a(μg/l)	0.10	0.11	0.06	0.03	0.02	0.01
디아아자논(mg/l)	0.0000	0.0000	0.0000	-	-	-
파라타온(mg/l)	0.0000	0.0000	0.0000	-	-	-
말라타온(mg/l)	0.0000	0.0000	0.0000	-	-	-
1,1,1-트라이클로로에틸렌(mg/l)	0.0000	0.0000	0.0000	-	-	-
테트라클로로에틸렌(mg/l)	0.0000	0.0000	0.0000	-	-	-
트로클로로에틸렌(mg/l)	0.0000	0.0000	0.0000	-	-	-
디클로로메탄(mg/l)	0.0000	0.0000	0.0000	-	-	-
페놀류(mg/l)	0.0000	0.0000	0.0000	-	-	-

부산 감천항 폐기물 저장탱크 폭발관련 해양환경 변화 조사

이완섭·조현진·신성규·김인구·박선희·박관석·장선희·표광모·
이재철·이호경

Investigation of marine environmental changes provoked by explosion of waste tank at Gamcheon Port, Busan

W. S. Lee·H. J. Cho·S. K. Shin·I. G. Kim·S. H. Park·
G. S. Park·S. H. Chang·K. M. Pyo·J. C. Lee·H. K. Lee

Abstract

After short-term response to pollutant material spilled at sea, it must be very important of tracing the movement of the pollutant, because we can not certify if the material really disappeared or not from the sea area. From now on, long-term monitoring on pollutant movement is not carried out in the sea around Korea.

An explosion of waste tank occurred in Gamcheon Port, Busan, on March in 2006, we constituted a group of marine pollution investigation to investigate the accident occurred area in longer term after immediate response, till the concentration of the pollutant returns to that before the accident. The purpose of this study is to trace the pollutant at sea and to recognize the pattern of the concentration change and to provide scientific data to support resonable response.

Keywords : explosion of waste tank, marine pollution, Gamcheon Port, long-term monitoring

1. 서론

해양오염 사고가 발생하였을 경우 오염물질이 해양환경에 미치는 영향을 지속적으로 모니터링하고 그 영향을 파악하여 방제작업을 과학적이고 체계적으로 지원하기 위하여 2006년 3월 27일 해양오염조사반을 구성하였다. 해양오염조사반 활동의 근거는 해양오염방지법 시행규칙 제87조(해양오염의 감식·분석 등)로 ‘해양경찰청장 및 해양경찰서장은 기름등 폐기물이 해양에 배출된 경우 해양오염관리를 위하여 오염물질을 감식·분석하거나 해역의 오염도를 조사할 수 있다.’라고 명기되어 있다.

해양오염조사반의 주요한 추진배경은 기름, 폐기물 등의 유출로 인한 해양오염 사고 시 단기적인 방제작업 완료 후 오염물질의 농도변화에 관한 지속적인 모니터링 시스템 부재로, 해양환경에 미치는 장·단기 영향을 파악하는 기초자료의 축적이 부족한 점을 들 수 있으며 이에 대한 예로서 대형 기름유출사고로 알려진 씨프린스호('97. 원유 5,031kl), 정양호('03. 벙커C유 623kl)로 인한 해양오염에 대하여 장기적이며 지속적인 조사가 이루어진 적이 없다는 것이다.

해양오염조사의 역할로는 1) 사회적 이슈가 되는 해양오염 사고 시 현장에 투입되어 오염물질 거동 및 농도 변화양상 파악, 2)방제작업 종료 판단의 과학적 기초 자료로 활용, 그리고 3) 조사 데이터의 체계적인 관리로 오염실태 보고서 작성 등이다.

본 조사는 해양오염조사반의 활동상을 나타낸 첫 번째 연구보고서로서 '06년 3월 18일 부산 감천항 부두에서 발생한 축산폐수 탱크의 폭발사고에 의하여 감천항의 오염도가 시간에 따라 변화하는 양상을 나타내었다.

2. 조사개요

2.1. 감천항의 해역특성

감천항은 부산의 감천만에 위치해 있으며, 동서로 약 0.9~1.7km, 남북으로 약 4km의 길게 뻗은 형상을 하고 있다. 만내의 수심은 방파제 부근

을 제외하고는 변화폭이 적고 평균 12m의 얕은 수심을 나타낸다.

남쪽 외해 경계에 2개의 방파제가 있고 그 사이는 약 250m 정도의 입구로 외해와 내만의 해수가 교환되고 있는 전형적인 반폐쇄만으로, 만내의 평균 유속은 0.15m/sec이며 저층에서의 최강유속은 약 0.5m/sec로 조사되어 있다. 북쪽 경계에는 화력발전소가 위치하고 있으며 약 3,400m³/일의 온배수가 방출되고 있어 만내 해수와 밀도가 다른 밀도류를 형성하여 만내 해수유동에 중요한 영향을 끼치고 있다.



Fig. 1. The landscape of Gamcheon Port and accident occurred area(red spot)

2.2. 사고현황

2006. 3. 18. 08:40, 부산 사하구 구평동 (주)동광기업의 폐기물 저장탱크가 파열되면서(원인 미상) 주위에 있던 하수처리오니 저장탱크 및 팜유 저장탱크를 충격, 균열시켜 1,760여톤이 주변도로에 유출되어 그 중 축산 폐수 및 하수오니 200톤이 해상에 유입되었다.



Fig. 1. The scene of exploded waste tank



Fig. 2. The way of waste water stream from the accident area to the sea showed by a red arrow(the distance about 0.3km)

2.3. 방제조치

사고 발생 후 부산해양경찰서 및 방제조합에 의한 즉각적인 방제가 이루어 졌으며, 해상방제, 해안방제 그리고 육상수거 등 다양한 방제조치가 취해졌다. 해상방제 작업('06. 3. 18 ~ 3. 19)으로 소화포 이용 희석·확산 등 분산촉진, 부유 팜유 확산방지를 위해 하수구 중심으로 오일펜스 2중 설치, 해상부유 폐기물 수거를 실시하였고, 해안방제 작업(3.22 ~ 3.23)으로 태종대 자갈마당 및 감지해안 자갈 속에 스며든 팜유찌꺼기를 수거하였다. 또한 육상수거 작업(3.18 ~ 3.24)으로 탱크로리 차량을 이용 흡입 수거 후 폐기물 운반선에 이송하였고, 도로주변 잔존 폐기물은 포크레인 등을 이용 수거하였으며 미끄럼 방지용 모래 살포 및 브러쉬 흡입 차량으로 잔존 폐기물을 수거하였다.

조사정점은 오염물질이 유입된 항내에 4개 정점(s1~s4)과 오염물질의 영향이 비교적 적을 것으로 예상되는 항외의 2개(비교정점, s5와 s6) 등 총 6개 정점을 조사대상으로 정하였으며 이에 따라 전체적인 분석 시료수는 48개로 구성되었다(6개 정점 × 표저층 해수 × 4회).

분석방법은 해양환경공정시험법에 의거하여 화학적산소요구량(COD)은 과망간산칼륨 알칼리법으로 측정하였고 총유기탄소(TOC)와 총질소총인은 각각 총유기탄소분석기(TOC analyzer, TOC-5000A)와 자동수질분석기(Auto water analyzer, FUTURA) 등 자동분석장비를 이용하여 측정하였다.



Fig. 5. Sampling seawater by water sampler



Fig. 6. Transportation of sampled seawater from sampler to bottle

3. 분석결과

3.1. 화학적산소요구량(COD, Chemical Oxygen Demand)

화학적산소요구량의 정점별 및 조사시기별 농도변화를 Fig. 7와 Fig. 8에 나타내었다. COD의 농도는 시간이 지날수록(1차 → 4차) 감소하는 경향을 나타내었으며 감천항내 COD의 평균농도는 1.0 ~ 1.2mg/ℓ로 해역기준 I 내지 II등급의 비교적 일정한 범위를 나타내었다. 비교정점인 감천항 외(s5, s6)의 농도 범위는 1.0 ~ 1.1mg/ℓ로 전체적인 평균 농도는 감천항內(1.1mg/ℓ)가 감천항外(1.0mg/ℓ) 보다 0.1mg/ℓ 높은 분포를 보이고 있었다.

오염사고가 발생하기 전의 감천항의 오염물질의 농도와 비교하기 위하여 '03년부터 '05년까지 부산보건환경연구원에서 조사한 감천항 분석결과와 비교하였다. 그에 따르면 COD는 '03년도에 1.4mg/ℓ, '04년도에 1.6mg/ℓ, '05년도에 1.1mg/ℓ를 나타내어 본 조사에서 한 달간 측정한 평균치인 1.1mg/ℓ에 비하여 약간 높은 분포를 나타내고 있었다.

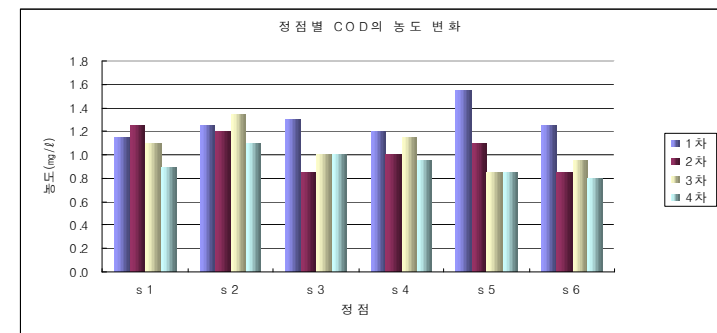


Fig. 7. The fluctuation of COD concentration according to stations at each sampling date

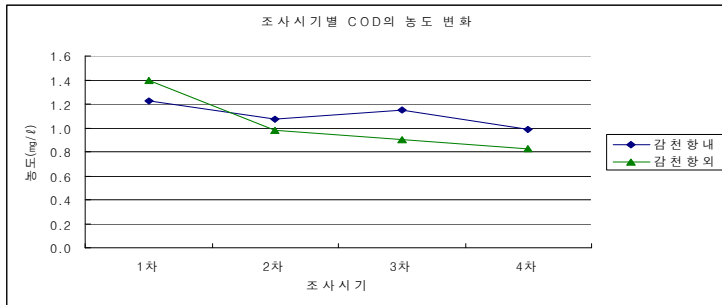


Fig. 8. Changes of COD concentration during the investigation

Table 3. The analysis result of pollutant material concentration comparing the inside port sites from the outside.

항목 조사시기		화학적산소 요구량 COD(mg/ℓ)		총유기탄소 TOC(mg/ℓ)		총질소 TN(mg/ℓ)		총인 TP(mg/ℓ)	
		港内	港外	港内	港外	港内	港外	港内	港外
1차(3.28)		1.2	1.4	2.00	2.29	0.220	0.215	0.022	0.025
2차(4. 4)		1.1	1.0	2.06	2.26	0.242	0.232	0.019	0.022
3차(4.13)		1.2	0.9	2.52	1.83	0.293	0.216	0.031	0.020
4차(4.18)		1.0	0.8	2.62	2.73	0.238	0.207	0.024	0.027
평 균		1.1	1.0	2.30	2.28	0.248	0.218	0.024	0.024
해역 기준	I 등급	1이하		기준없음		0.3이하		0.03이하	
	II 등급	2이하				0.6이하		0.05이하	
	III등급	4이하				1.0이하		0.09이하	
비 고		I 등급 : 참돔·방어 등 수산생물의 서식, 양식 및 해수 욕에 적합한 수질 II 등급 : 해양에서의 관광 및 여가선용과 I 등급 이외의 수산생물에 적합한 수질 III등급 : 공업용 냉각수, 선박의 정박 등에 이용되는 수질							

3.2. 총유기탄소(TOC, Total Organic Carbon)

총유기탄소의 정점별 및 조사시기별 농도변화를 Fig. 9과 Fig. 10에 나타내었다. TOC의 농도는 시간이 지날수록 다소 높아지는 양상을 나타내었으며 항외 정점은 특별한 패턴을 나타내지 않았다. 감천항내 총유기탄소의 평균농도는 2.09 ~ 2.42mg/l로 측정되었으며, 비교정점인 감천항 외(s5, s6)의 농도 범위는 2.21 ~ 2.34mg/l로 전체적인 평균 농도는 감천항내(2.30mg/l)가 감천항외(2.28mg/l) 보다 0.02mg/l 높게 나타났다.

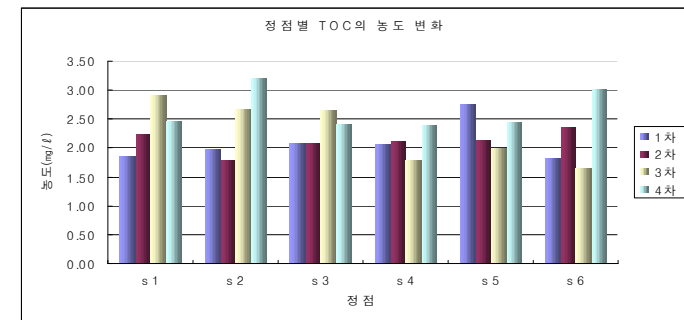


Fig. 9. The fluctuation of TOC concentration according to stations at each sampling date

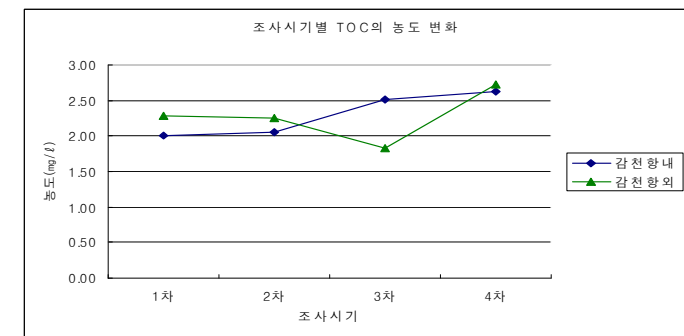


Fig. 10. Changes of TOC concentration during the investigation

3.3. 총질소(TN, Total Nitrogen)

총질소의 정점별 및 조사시기별 농도변화를 Fig. 11와 Fig. 12에 나타내었다. TN의 농도는 항내 정점에서는 3차로 갈수록 증가하는 경향을 나타내었으나 4차 조사에서 감소하였고 항외 정점은 특별한 경향을 나타내지 않았다. 감천항내 총질소의 평균농도는 0.241 ~ 0.255mg/ℓ로 해역기준 I 등급에 속하였으나 3차 조사에서 0.3mg/ℓ에 근접한 비교적 높은 값을 나타내었다. 비교정점인 감천항외(s5, s6)의 농도 범위는 0.216 ~ 0.220mg/ℓ로 전체적인 평균 농도는 감천항내(0.248mg/ℓ)가 감천항외(0.218mg/ℓ)보다 다소 높게 나타났다.

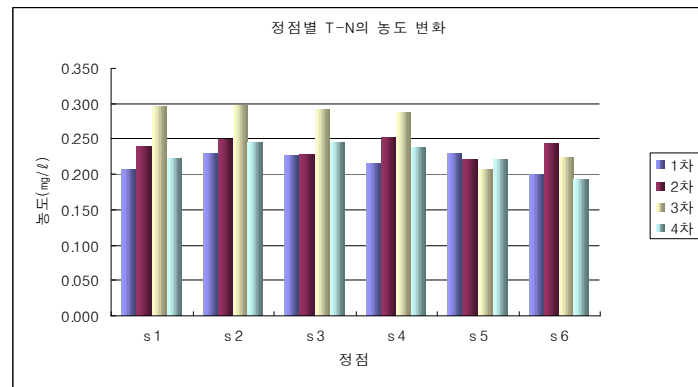


Fig. 11. The fluctuation of TN concentration according to stations at each sampling date

오염사고가 발생하기 전의 감천항의 오염물질의 농도와 비교하기 위하여 '03년부터 '05년까지 부산보건환경연구원에서 조사한 감천항 분석결과와 비교하였다. 그에 따르면 TN은 '03년도에 0.122mg/ℓ, '04년도에 0.163mg/ℓ, '05년도에 0.206mg/ℓ, 그리고 본 조사에서 0.248mg/ℓ을 나타내어 지속적으로 증가하는 양상을 나타내고 있었다.

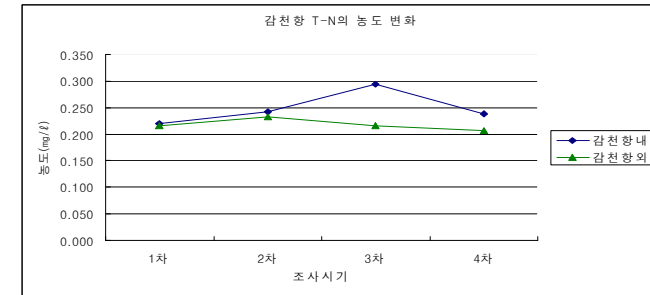


Fig. 12. Changes of TN concentration during the investigation

3.4. 총인(TP, Total Phosphate)

총인의 정점별 및 조사시기별 농도변화를 Fig. 13와 Fig. 14에 나타내었다. TP의 농도는 항내 정점에서는 1차와 3차에서 비교적 높은 값을 나타내었으며 항외 정점은 3차조사에서 가장 낮은 농도를 나타내었다. 감천항내 총인의 평균농도는 0.020 ~ 0.027mg/ℓ로 해역기준 I 등급에 속하였으나 s4 정점의 3차 조사에서 해역등급 II등급에 속하는 값을 보였다. 비교정점인 감천항외(s5, s6)의 농도 범위는 0.021 ~ 0.026mg/ℓ로 전체적인 평균 농도는 감천항내가 0.024mg/ℓ이며, 감천항외는 0.023mg/ℓ으로 거의 비슷한 농도분포를 보이고 있었다.

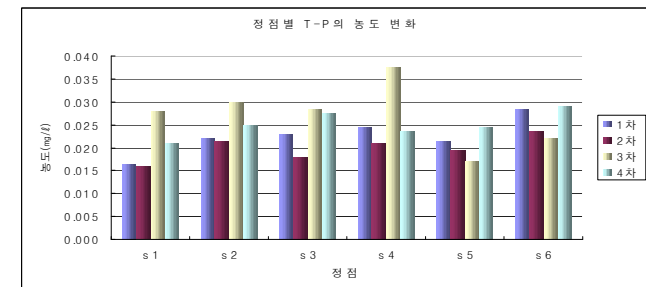


Fig. 13. The fluctuation of TP concentration according to stations at each sampling date

오염사고가 발생하기 전의 감천항의 오염물질의 농도와 비교하기 위하여 '03년부터 '05년까지 부산보건환경연구원에서 조사한 감천항 분석결과와 비교하였다. 그에 따르면 TN은 '03년도에 0.021mg/l, '04년도에 0.017mg/l, '05년도에 0.019mg/l, 그리고 본 조사에서 0.024mg/l을 나타내어 다소 증가하는 양상을 나타내고 있었다.

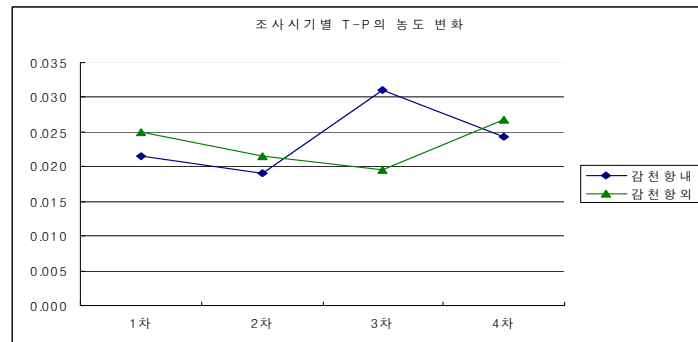


Fig. 14. Changes of TP concentration during the investigation

4. 고찰

김 등(1999)에 의하면 감천항내의 조차는 약 1m 정도이며 평균 유속이 0.15m/sec으로 8시간 이내에 해수 순환이 이루어진다. 총질소(TN) 및 총인(TP)의 농도가 3차 조사 시('06. 4. 13) 가장 높게 나타났는데, 이는 시료채취 전 이틀간 내린 강우(102mm)에 의해 항내로 생활 오수 등의 오염물질이 유입되었기 때문으로 사료된다.

단기적인 방제조치가 종료된 후 실시된 오염물질 거동 파악을 위한 조사결과 '06. 3. 18, 감천항 6부두 폐수 저장탱크 폭발로 인해 해상에 일시적으로 다량 유입된 축산폐수 등은 외해로 희석·확산되어 항내에는 지속적인 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 오염물질의 농도는 시간에 따라 특별히 감소하는 경향을 나타내지 않았으며, 감천항의 3년간 평균농도

와 비슷한 농도를 나타내고 있었다.

사회적 이슈가 되는 해양오염사고에 신속히 조사반을 투입하여 오염물질의 거동을 파악하여 방제작업에 과학적, 체계적 자료를 제공하고자 구성된 해양오염조사반은, 제 1차 활동으로 부산 감천항내 축산폐수탱크 폭발로 인한 해양오염사고를 조사하였다. 사고 발생('06. 3. 18)에서 조사반 구성 및 운영(3.28)까지의 시간적 갭으로 인하여 즉각적인 조사가 이루어지지 못한 아쉬움이 있으나 1개월에 걸친 조사를 통하여 감천항의 해상에 일시적으로 다량 유입된 축산폐수 등은 외해로 희석·확산되어 항내에는 지속적인 영향을 미치지 않는 것으로 밝혀졌다.

참고문헌

- [1] 김기철, 김재중, 장필훈, 1999, 감천항만의 해수유동 특성, 한국항만학회지13(2), 1 ~ 10.
- [2] <http://www.bihe.re.kr>, 2006, 2005년도 부산항 수질조사 보고서, 부산광역시 보건환경연구원 환경조사과.
- [3] <http://www.bihe.re.kr>, 2006, 2006년 1/4분기 부산항 수질조사 결과, 부산광역시 보건환경연구원 환경조사과.
- [4] <http://www.kma.go.kr>, 2006, 기후자료, 기상청.
- [5] <http://www.gamcheon.com>, 감천항조감도, 부산항만공사.

APPENDIX

감천항 수질분석 결과(1차~4차)

(단위 : mg/l)

항 목	조 사 시 기	조 사 정 점											
		s1		s2		s3		s4		s5		s6	
		표	저	표	저	표	저	표	저	표	저	표	저
COD	1차	0.9	1.4	1.2	1.3	1.1	1.5	1.1	1.3	1.6	1.5	1.6	0.9
	2차	0.9	1.6	1.4	1.0	0.9	0.8	0.9	1.1	1.0	1.2	0.9	0.8
	3차	0.9	1.3	1.6	1.1	1.2	0.8	1.0	1.3	0.8	0.9	1.1	0.8
	4차	0.8	1.0	0.9	1.3	1.2	0.8	1.0	0.9	0.8	0.9	0.8	0.8
TOC	1차	1.47	2.23	1.80	2.18	1.68	2.49	1.59	2.54	2.23	3.27	2.11	1.55
	2차	2.46	2.03	2.06	1.52	2.19	1.99	2.29	1.95	2.79	1.51	2.83	1.90
	3차	3.43	2.43	2.31	3.04	1.86	3.47	1.98	1.60	2.52	1.51	1.72	1.56
	4차	3.34	1.59	3.85	2.58	1.70	3.12	2.70	2.09	2.33	2.55	2.91	3.12
TN	1차	0.194	0.221	0.230	0.229	0.221	0.233	0.196	0.235	0.228	0.231	0.226	0.176
	2차	0.232	0.248	0.248	0.249	0.235	0.221	0.258	0.246	0.209	0.233	0.243	0.244
	3차	0.283	0.308	0.304	0.291	0.308	0.277	0.299	0.277	0.214	0.200	0.228	0.222
	4차	0.224	0.221	0.260	0.231	0.259	0.233	0.248	0.229	0.228	0.215	0.187	0.199
TP	1차	0.016	0.017	0.025	0.019	0.023	0.023	0.020	0.029	0.019	0.024	0.033	0.024
	2차	0.013	0.019	0.020	0.023	0.017	0.019	0.019	0.023	0.021	0.018	0.021	0.026
	3차	0.025	0.031	0.028	0.032	0.028	0.029	0.034	0.041	0.017	0.017	0.016	0.028
	4차	0.017	0.025	0.027	0.023	0.029	0.026	0.030	0.017	0.020	0.029	0.027	0.031