

선박평형수처리설비의 형식승인 시험에서  
영양염과 소독부산물의 관계 및 식물플랑크톤  
검출 방법 연구

Ballast water treatment system, Ballast water,  
Disinfection by-products, Nutrients,  
Self test equipment

2017. 2. 28

한국해양과학기술원

# 제 출 문

한국해양과학기술원장 귀하

본 보고서를 “선박평형수처리설비(BWTS)의 형식승인 시험에서 영양염과 소독부산물의 관계 및 식물플랑크톤 검출 방법에 관한 연구”과제의 최종보고서로 제출합니다.

2017. 02 . 28

총괄연구책임자 : 장 풍 국

참 여 연 구 원 : 신 경 순

장 민 철

이 우 진



## 보고서 초록

과제고유 번호	PE99451	해당단계 연구기간	2016.04.01.-12.31	단계 구분	
연구사업명	중사업명	기관 주요사업			
	세부사업명				
연구과제명	중과제명	신진연구자의 연구기반 구축 및 창의적 아이디어 지원			
	세부과제명	선박평형수 처리설비 (BWTS)의 형식승인 시험에서 영양염과 소독부산물의 관계 및 식물플랑크톤 검출 방법 연구			
연구책임자	장 풍 국	해당단계 참여연구원 수	총 : 3 명 내부: 3 명 외부: 0 명	해당단계 연구비	정부: 천원 기업: 천원 계 : 천원
		총연구기간 참여연구원 수	총 : 3 명 내부: 3 명 외부: 0 명	총 연구비	정부: 천원 기업: 천원 계 : 50,000 천원
연구기관명 및 소속부서명	한국해양과학기술원 선박평형수연구센터		참여기업명		
국제공동연구					
위탁연구					
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 국제해사기구의 국제선박평형수협약이 2017년 9월 8일에 발효가 되고, 미국 USCG 선박 평형수처리기술이 향상된다면 처리기준을 현 수준보다 1000배 강화하려고 하고 있음.</li> <li>○ 정부형식승인시험설비가 있는 장목만 2013년부터 가동되고 있으며 앞으로도 계속해서 선박평형수처리장비에 대한 시험설비로 이용될 것임. 따라서 장목만에 지속적으로 BWTS의 처리수가 배출되어질 것이고, 이에 대한 해양환경을 모니터링할 필요성이 있음.</li> <li>○ 시험설비의 배출수의 환경요인 중 용존산소, 영양염, 입자성유기물질, 용존성유기물질 및 소독부산물에 대한 장기적인 모니터링이 필요함.</li> <li>○ 활성물질을 이용하는 BWTS 처리수 내의 잔존하는 소독부산물은 활성물질의 농도가 높을수록 유기물의 양이 많을수록 증가할 수 있음.</li> <li>○ 선박평형수가 지속적으로 배출될 수 있는 국제항만의 장기적인 모니터링이 필요함.</li> <li>○ 선박평형수 처리수에 대한 자가진단을 위한 간편한 장비의 고안되어야 함. 식물플랑크톤 경우 이들의 활성도를 측정하는 방법으로 개발하면 될 것으로 판단됨.</li> </ul>					
색인어 (각 5개 이상)	한 글	선박평형수처리장치, 선박평형수, 소독부산물, 영양염, 자가진단 장비			
	영 어	Ballast water treatment system, Ballast water, Disinfection by-products, Nutrients, Self test equipment			



# 요 약 문

## I. 제 목

선박평형수처리설비 (BWTS)의 형식승인 시험에서 영양염과 소독부산물의 관계 및 식물플랑크톤 검출 방법 연구

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

### 1. 연구개발의 목적

- 선박평형수처리장치의 처리수가 해양환경에 미치는 영향 파악
  - 선박평형수처리장치의 처리수 내 영양염 및 소독부산물에 대한 연구
  - 시험설비의 배출수 및 장모만 환경 요인 모니터링
- 선박평형수 내 식물플랑크톤의 생존 여부를 판별할 수 있는 기초적인 방법 제시
  - 항만국 통제관(PSCO)가 실질적으로 선박평형수를 관리 감독할 수 있는 방법 정립

### 2. 연구의 필요성

- 현재 선박평형수 정부형식승인 시험은 IMO G8 규정(IMO, 2004)에 따라 수행되고 있지만, 향후 USCG Phase I의 규정(EPA, 2010)과 유사하게 IMO G8 규정도 개정되기 때문에 이에 대한 대비를 해야 함. 우리나라에서 개발된 그리고 개발 중인 제품 중에는 활성물질을 이용하는 장비가 상당수 차지하고 있음. 이러한 개발 장치에 있어서 큰 문제가 되는 것이 소독부산물임. 본 연구를 선행함으로써 이에 대한 문제점들을 보완하는데 도움을 줄 것으로 판단됨.
- 현재까지 선박평형수 사업은 장비의 개발이나 위해성 평가 위주로 연구가 수행되었으며, 소독부산물에 대한 분석은 IMO G9 규정에 의해 분석되어지고 독성 평가가 이루어졌으나, 이들의 생성 원인을 밝히는 연구는 미미했기 때문에 환경요인(영양염 등)과 소독부산물 관계에 대한 연구가 필요함.
- 항만 통제국(PSCO)의 통제관은 현재의 업무 양으로도 상당히 많은 시간을 소모하고 있음. 향후, 선박평형수 협약이 발효되면 선박평형수와 관련된 업무가 증가할 것임. 이러한 업무의 과중을 줄이고 신속한 과학적인 판단을 위해서는 선박평형수 내에 생물의 존재 여부를 판단할 수 있는 간단한 장비의 이용이 필요함.
- 현재 국내에서 활성물질을 이용하여 개발 중이거나 개발된 선박평형수 처리장치가 다수 있음. 이러한 장비들에서 있어서 가장 큰 문제점이 소독부산물이며, 환경요인과 이들의 관계를 밝히는 것은 이러한 처리장치에 대한 개발에 도움을 줄 수 있음.
- 선박평형수처리장치와 관련된 사업은 국제적으로 큰 시장이기 때문에 중소기업의 별전을 도모할 수 있으며, 일자리 창출에도 도움이 될 것임.
- 향후, 2004년 BWM 국제협약이 시행되면 국제 선박들은 선박평형수처리장치로 선박평형수를 처리한 후 배출해야 함으로써, 배출수 내 소독부산물은 환경오염의 원인이 될 수 있음. 그래서 환경 요인과 소독부산물의 관계를 이해하는 기초 연구가 필요함.
- 선박평형수 처리장치의 처리수를 올바르게 관리 감독함으로써 해양항만의 환경을

보존 관리할 수 있음.

### III. 연구개발의 내용 및 범위

#### 1. 연구기간

2016년 04월 01일 ~ 2016년 12월 31일

#### 2. 연구 내용과 범위

가. 선박평형수처리설비(BWTS)의 처리수가 해양환경에 미치는 영향

- 시험설비 배출수 내 환경 인자 분석
- 장목만 내의 환경 인자 분석
- 보관기간과 수온이 소독부산물 생상에 미치는 영향 분석

나. BWTS의 처리수 내 소독부산물 형성에 미치는 요인

- 활성물질 농도와 소독부산물 분석 관계
- 식물플랑크톤의 개체수와 소독부산물의 관계

다. BWTS의 처리수 내 생존하는 식물플랑크톤 검출방법의 기초연구

- 배양종 및 자연종에 대한 Phytopam 특성 파악
- Phytopam을 이용한 신속한 분석 방법에 대한 고찰

#### IV. 연구개발결과

가. 선박평형수처리설비의 처리수가 장목만에 미치는 영향

- 시험설비의 배출수의 환경요인 중 용존산소, 영양염, 입자성유기물질, 용존성유기물질 및 소독부산물에 대한 장기적인 모니터링이 필요함.
- 대부분의 소독부산물의 잔류 기간이 짧지만, 일부 소독부산물은 최대 30일까지도 잔존할 수 있음.

나. BWTS의 처리수 내 소독부산물 형성에 미치는 요인

- 활성물질을 이용하는 BWTS에 의해 형성되는 소독부산물은 활성물질의 농도가 높을수록 소독부산물의 농도가 증가함.
- 활성물질을 이용하는 BWTS에 의해 형성되는 소독부산물은 생물의 농도와도 상관성이 있으며, 적조가 발생한 항구에서 취수할 경우 높은 농도의 소독부산물이 생성될 수 있음.

다. BWTS의 처리수 내 생존하는 식물플랑크톤 검출방법의 기초연구

- 10AU와 같은 형광 측정 장비는 탁도에 영향을 받을 수 있기 때문에 선박평형수장치의 자동모니터링시스템에 적용하는 것은 알맞지 않음.
- BWTS의 처리수 내 생존하는 식물플랑크톤을 검출하기 위해서는 형광 측정하는 장비보다 활성엽록소-a를 측정할 수 있는 장비가 유용함.

#### V. 연구개발결과의 활용계획

○ BWTS 처리수 내의 환경요인 중에 해양환경에 미칠 수 있는 인자를 파악함으로써,

장목만에 지속적으로 유입되는 선박평형수 시험설비의 배출수에 대한 장기적인 모니터링 수행에 활용하고자 함.

- 활성물질을 이용하는 BWTS의 처리수 내 소독부산물의 특성을 파악하여, 소독부산물과 관련된 해양환경보호 연구 사업에 기초자료로 활용할 수 있음.
- 활성물질을 이용하는 BWTS의 개발에 있어서 소독부산물에 대한 문제점을 해결하기 위한 기초자료로 활용할 수 있음.
- USCG Phase I 형식승인 시험과 더욱 강해지는 USCG Phase II에 대한 형식승인 시험에 대한 기초자료로 활용할 수 있음.
- 항만 통제관(PSCO)의 선박평형수 간이 검사 방법에 대한 기초자료로 활용할 수 있음.





# S U M M A R Y

## I. Title

Study of relationship between nutrients and DBPs and primary detection method of phytoplankton in Ballast Water Treatment System(BWTS)

## II. Objective and necessities of study

### 1. Objectives of the Study

- Effect of treated water of BWTS in marine environment
  - Study nutrients and disinfection by-product in the treated water of BWTS.
  - Monitor environment parameters in a discharge water of test facility and Jangmok Bay.
- Provide basic method related on simple self diagnosis which determine the viability of phytoplankton in the treated water of BWTS.

### 2. Necessities of the Study

- Type approval test of BWTS are has been carried out in accordance with the IMO G8 regulation and USCG EPA protocol. About half of developed BWTS use an active substance to treat ballast water. These BWTS have the disadvantage of forming disinfection by-products(DBPs) that are very harmful to the environment. So, the study related to form DBPs is basic study to solve the DBPs problem.
- Until now, type approval testing of BWTS was mainly evaluated by the side of BWTS efficiency, and the analysis of DBPs was performed only once for each salinity. It is important to identify the cause of DBP formation, but the research on DBPs formation is insufficient.
- The BWM convention will enter into force in September 08, 2017. The inspection work on ballast water treatment system will be carried out by a Port State Control Officer(PSCO) who also performs a lot of other ship-related tasks. In order to make a decision whether or not a BWTS has been properly operated, it should be necessary to use simple equipment to judge the viability of the phytoplankton in the treated ballast water.
- Some BWTSs using active substance have been developing recently. Identifying the relationship between environment factors and DBPs formation can be an important clue to solving DBPs problems.

- The market of BWTS is a large international market, so it can help the small and medium industry develop and also help create jobs.
- In the near future, ships should be discharged after treating ballast water with BWTS which uses the active substance, and then formed DBPs may be source of environmental pollution. Therefore basic research is needed to understand the relationship between environmental factors and DBPs formation.

### III. Contents and Scope of the Study

#### 1. Research period

April 01, 2016 - December 31, 2016

#### 2. Contents and scopes of the study

##### a. Effect of discharge water from test facility of BWTS on marine environment

- Analyze environment parameters in the discharge water from test facility
- Analyze environment parameters in Jangmok Bay.
- Study relationship between DBPs formation and storage time and temperature

##### b. Factor affecting the formation of DBPs in the treated water by the active substance

- Relationship between the concentration of active substance and DBPs formation
- Relationship between the abundance of phytoplankton and DBPs formation

##### c. Basic study related to the self diagnostic equipment which detects the viability of phytoplankton

- Active chlorophyll-a of culture species and natural species using Phytopam equipment

### IV. Results

#### a. Effect of discharge water from test facility of BWTS on marine environment

- Need to monitor of dissolved oxygen, nutrients, particulate organic matter, dissolved organic matter and DBPs in the discharge water of test facility and Jangmok Bay.
- Most DBPs have a short lasting period, but some DPBs may last up to 30 days.

#### b. Factor affecting the formation of DBPs in the treated water by the active substance

- The higher the concentration of active substance, the greater the concentration of DBPs
- The higher the abundance of phytoplankton, the greater the concentration of DBPs

c. Basic study related to the self diagnostic equipment which detects the viability of phytoplankton

- Fluorescence measurement equipment such as 10 AU don't use self diagnostic equipment because the measured values of 10 AU is affected by the turbidity.
- Phytotam can measure the active chlorophyll-a which may be possible to determine the viability of phytoplankton, so it could use self diagnostic equipment for determining whether the ballast water for is treated or not.

#### V. Application planks of the study results

- By identifying the factors that may affect the marine environment, it can monitor the effect of the discharge from test facility in Jangmok Bay for protecting marine environment
- By understanding the property of DBPs inner treated water of BWTS, it can be used as a basic data for the study of marine environmental protection related to DBPs or ballast water.
- In the development of BWTS using active substance, it can be used as a basic data to solve the problem of DBPs.
- Measurement to use active chlorophyll may be useful on the inspection of ship's ballast water.

KEYWORD: 선박평형수처리장치, 선박평형수, 소독부산물, 영양염, 자가진단 장비, Ballast water treatment system, Ballast water, Disinfection by-products, Nutrients, Self test equipment



# C O N T E N T S

<b>Summary</b> .....	<b>ix</b>
<b>Chapter 1. Outline of the study</b> .....	<b>1</b>
Section 1. Necessities of the study .....	1
Section 2. Object and contents of study .....	5
<b>Chapter 2. States of technical trends and outlook</b> .....	<b>6</b>
Section 1. Trends of study in Korea .....	6
Section 2. Trends of study in foreign countries .....	6
<b>Chapter 3. Result of the study</b> .....	<b>8</b>
Section 1. Influence of the discharge water in test facility on Jangmok Bay .....	8
Section 2. Factors affecting the formation of DBPs in the treat water of ballast water treatment system .....	30
Section A basic study on detection method of viability of phytoplankton in the treat water of ballast water treatment sysytem .....	51
<b>Chapter 4. Achievement of objectives and contributions to the related area</b> .....	<b>57</b>
Section 1. Achievement of objectives .....	57
Section 2. Contributions to the related area .....	62
<b>Chapter 5. Application plans of the study results</b> .....	<b>63</b>
<b>Chapter 6. Reference</b> .....	<b>64</b>



## 〈목 차〉

요약문 .....	v
제 1 장 서론 .....	1
제1절 연구개발의 필요성 .....	1
제2절 연구개발 목표 및 내용 .....	5
제 2 장 국내외 기술개발 현황 .....	6
제1절 국내 연구동향 .....	6
제2절 국외 연구동향 .....	6
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 .....	8
제1절 선박평형수처리설비의 처리수가 장목만에 미치는 영향 .....	8
제2절 선박평형수처리설비의 처리수 내 소독부산물 형성에 미치는 요인 .....	30
제3절 선박평형수처리설비의 처리수 내 생존하는 식물플랑크톤을 검출방법의 기초연구 .....	51
제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외 기여도 .....	57
제1절 목표달성도 .....	57
제2절 대외기여도 .....	62
제5장 연구개발결과의 활용계획 .....	63
제6장 참고문헌 .....	64





# 제 1 장 서 론

## 제1절 연구개발의 필요성

### 1. 기술적인 측면

선박평형수는 공선 선박의 평형과 안정을 유지하기 위하여 싣는 물이며, 이들 평형수는 화물을 선적하기 위하여 특정 항구에서 배출한다. 전 세계적으로 연간 50-100억 톤 규모의 선박평형수가 이송되고, 이와 함께 7000 여종의 수권 생물이 다른 지역으로 옮겨져 그 지역의 고유생태계에 부정적인 영향을 미치고 있다(Sadio and Rodriguez, 2004; Endresen et al. 2004). 대부분의 수서생물은 선박평형수내 환경 조건에 적응하지 못하여 사멸되지만, 일부 내성이 강한 종과 더불어, 휴면포자 또는 휴면란을 생성하는 종은 살아남아 항만 고유의 생태계를 교란시킬 수 있다(Bax et al. 2003; Pimented et al 2005; Zetsche and Meysman, 2012). 따라서 국제해사기구(IMO: International Maritime Organization)는 선박평형수로 인한 외래생물의 교란을 방지하기 위해서 선박평형수를 처리하여 평형수내 생물을 제거 및 사멸시킨 후 배출하는 선박평형수관리 국제협약(International Convention for Control and Management of Ship's Ballast Water and Sediment, BWM Convention)을 2004년에 제정하였다(IMO, 2004). 2004 BWM 협약은 선박보유국가 중 30개국 이상이 가입하고, 가입국가의 선복량이 총톤수의 35% 이상이 되면 1년 후 발효하도록 규정되어 있다. 2016년 9월 8일 52번째로 핀란드가 비준함으로써 이 기준을 만족시켜 올해 2017년 9월8일에 BWM 협약이 자동으로 발효되며, 2017년 1월 9일까지 54개국이 비준하였고, 전체 선복량의 53.3%이다(IMO, 2017). 2004 BWM 협약이 발효되면 협약당사국과 관련된 선박 및 그 권한 하에 있는 모든 선박은 선박평형수처리설비(BWTS)를 설치 운영하여 IMO D-2 규정에 맞게 평형수를 배출하여야 한다.

현재 개발되어 상용화가 단계까지 온 BWTS 장비는 대략 50여개 장비이다. 이러한 장비 중에서 활성물질을 사용하는 BWTS는 약 50%에 달한다. 활성물질을 이용하는 처리장치는 장비에서 생성되는 활성물질로 수중의 유기물 분해, 암모니아성 질소 제거와 살균 및 생물을 제거하는 효과를 가지고 있어 상수도 처리에 먼저 살균 장치로 이용하였다. 하지만 전기분해를 이용하는 BWTS 장치에 의해 발생하는 활성물질이 수체에 존재하는 유기물과 결합하여 소독부산물을 생성할 수 있으며, 잔류하는 활성물질에 의해서도 소독부산물이 생성될 수 있다. 이러한 소독부산물에 대해 IMO G9에서는 23종, USCG에서는 47종의 분석을 권유하고 있지만, Gonsior et al(2015)는 전기분해 방식의 BWTS의 처리수를 Ultra-high-resolution mass로 분석하면 1% 이상의 기여도를 나타내는 소독부산물이 462종 검출된다고 보고하였다. 결과적으로 전기분해 장치를 이용한 BWTS 처리수 내에 소독부산물이 해양환경에 배출되었을 때 해양생태계에 부정적인 영향을 미칠 수 있다.

현재까지 선박평형수처리설비의 개발이나 위해성 평가 위주로 연구가 수행되어 소독부산물에 대한 분석은 IMO G9 규정에 의해 분석되어지고 독성 평가가 이루어져, 이들의 특성에 영향을 미치는 환경요인 (수온, 시간 및 영양염 등)과 소독부산물 관계에 대한 연구의 진행은 미비하였다.

선박에 BWTS 장치가 장착되었다고 할지라도 IMO D2 규정에 맞게 처리된 평형수만 배출할 수 있기 때문에 평형수가 배출수 허용기준에 적합한지에 대한 점검이 필요하다. 이는 선박의 선주뿐만 아니라 선박평형수를 검사해야하는 항만국 통제관(PSCO)도 필요한 것이다. 현재 IMO의 MEPC에서는 이 부분에 대한 논의가 활발히 진행 중이다. 선주 측의 입장에서는 이미 형식승인을 받은 제품이기 때문에 처리장치의 가동여부만으로 선박평형수를 배출할 수 있도록 하자고 주장하고 있지만, 이는 실제 IMO에서 선박평형수처리의 취지에 맞지 않다. 선박평형수의 처리는 외래종 유입을 차단하고 토착종을 보호하는 것이 목적이기 때문에 장비의 가동도 중요하지만, 장비의 유지 보수가 제대로 이루어져 배출수의 기준이 IMO G8과 USCG ETV protocol의 규정을 만족하는가를 판단하는 것이 매우 중요하다고 할 수 있다. 배출수 허용기준은 짧은 쪽 한 변의 길이가 50um 이상인 생물은 1m<sup>3</sup> 당 10개체 미만,  $\geq 10$  and  $< 50$ um 크기의 생물은 mL당 10개체 미만으로 생물이 살아 있을 경우에만 배출이 허용된다. 본 연구는 이중에서  $\geq 10$  and  $< 50$ um 크기의 생물 (대부분 식물플랑크톤)을 검출할 수 있는 방법에 대해서 기초연구를 하고자 한다.

## 2. 경제·산업적 측면

현재 활성물질을 이용하여 IMO 형식승인을 받은 BWTS 장비는 총 69개 제품이며 이 중 국내에서 개발된 제품은 9개로 전체 13%에 해당한다. 또한 활성물질을 이용하지 않는 제품들도 개발되거나 개발되고 있으며, 이러한 제품까지 포함하면, 우리나라의 점유율이 상당히 높다. IMO에서 2004 BWM 협약이 체결되었을 때 우리나라 정부는 적극적으로 대응하여 많은 중소기업에 빠른 대응을 하여 선박평형수처리장치 시장에서 선두적인 역할을 수행해왔다. 지금은 중국 등의 국가에서 BWTS 장치를 개발하고 있어 점유율이 다소 떨어지기는 했지만, 여전히 주도적으로 선박평형수와 관련된 연구 및 처리장치 개발을 하고 있다.

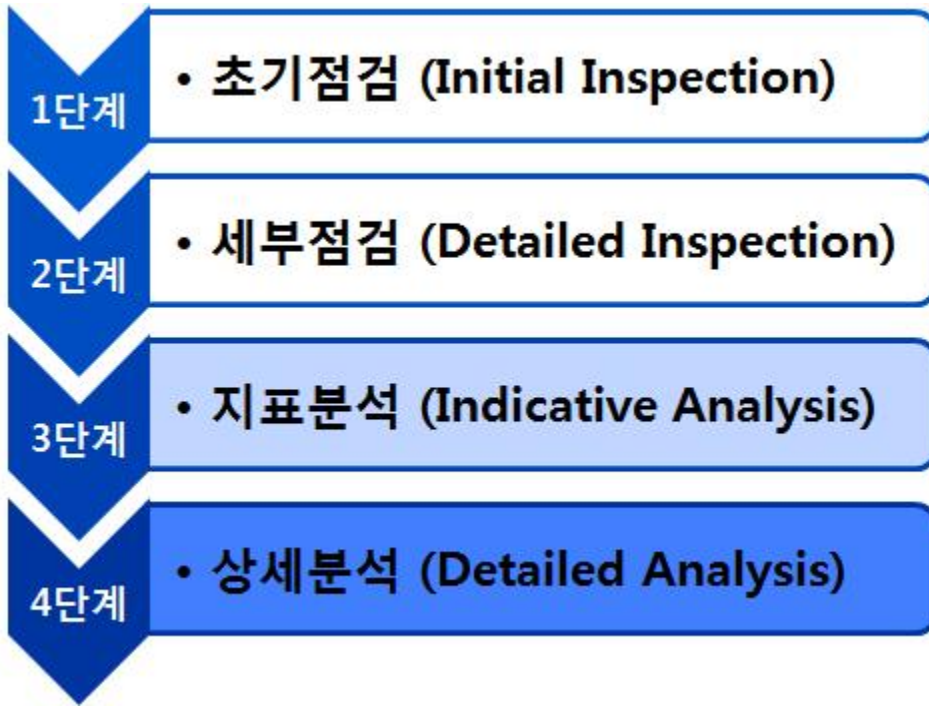
지금까지 BWTS에 대한 형식승인은 국제해사기구(IMO)가 주도하여왔지만, 2012년부터 미국해안경비대(USCG)도 미국의 형식승인 법을 만들어 BWTS에 대한 형식승인을 주도하고 있다. USCG의 경우 현재는 USCG Phase 1의 규정을 따르고 있으며, 이는 IMO G8의 배출기준과 동일하기 때문에 현재 개발된 장비들로 미국의 형식승인을 받을

수 있다. 하지만, USCG는 현재의 기준에 만족하지 않으며, BWTS 장비를 제조하는 기술이 업그레이드되면, 현재의 배출 기준보다 1000배 강화된 기준을 시용하고자 한다. 그래서 현재 우리정부도 이에 대한 장비 개발에 대해 산학연 연계하는 연구 사업을 진행하고 있으며, 세계적인 선박평형수처리설비의 시장을 80조원대로 추정하고 있다. 계속해서 우리나라가 선박평형수 관련 연구 및 사업에 주도권을 잡고 기업과 동반성장을 위해서 선박평형수에 대한 연구 및 기술 개발의 투자가 더욱 더 활발히 이루어져야 한다.

### 3. 사회·문화적 측면

2004 BWM 협약은 선박평형수를 처리함으로써 외래종의 유입으로부터 토착종을 보호하기 위해 시행되는 것이다. 하지만, 선박평형수처리장치 중 상당수가 활성물질을 이용해 수체 내의 미생물을 사멸하는 방법을 사용하고 있으며, 이로 인해 배출수 내 소독부산물 존재하고 소독부산물은 해양환경에 악영향을 미칠 가능성이 있기 때문에 이에 대한 연구가 반드시 필요하다.

협약이 시행되면 우리나라 국제항으로 입항하는 선박에서 배출되는 선박평형수가 배출기준을 만족하는지에 대한 항만통제관의 검사는 국내 항의 해양환경을 보호하는데 있어 중요한 것이다. 하지만 항만통제관은 해양 생물을 전공한 전문가가 아니기 때문에 이를 판단하기는 어렵다. 현재까지는 4 단계를 걸쳐 선박평형수 처리여부에 대한 검사를 진행할 계획이다. 1단계는 주로 선박평형수 기록지에 대한 검사가 수행되고, 2 단계는 선박평형수처리장치의 작동이 이루어졌는지, 이에 대한 환경요인에 대한 모니터링 자료에 대한 점검이 이루어질 것이다. 3 단계에서 처리수 내의 미생물에 대한 간이 검사가 이루어질 것이며, 4 단계에서는 직접 샘플링을 하여 전문기관에 의뢰하는 과정으로 이루어질 것이다. 본 연구는 3 단계에서 사용될 수 있는 장비개발에 대한 기초자료를 제공하고자 한다.



< 선박평형수협약 준수이행에 대한 항만통제관 검사 절차 >

## 제2절 연구개발의 목표 및 내용

구분	년도	세부연구목표	연구내용	연구범위
1차년도	2016년	BWTS 처리수가 장목만에 미치는 영향	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ BWTS 처리수 내 환경 인자 분석</li> <li>○ 장목만 내의 환경 인자 분석</li> <li>○ BWTS 처리수 내 환경 인자와 장목만 내의 환경 인자의 비교 분석</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 환경인지 분석 영양염 용존유기탄소 및 입자성 유기탄소 분석</li> </ul>
		환경인자와 소독부산물의 상관성 분석	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ BWTS 처리수 내 질소계 소독부산물 분석</li> <li>○ 장목만 내 질소계 소독부산물 분석</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 소독부산물 분석</li> </ul>
		식물플랑크톤 검출하는 초기 접근	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Phytopam 및 10-AU을 이용한 신속한 분석 방법에 대한 개발</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 시험수 및 처리수 내 형광값 측정</li> </ul>

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

### 제1절 국내 연구동향

소독부산물에 대한 국내 연구는 대부분 상수도에 대한 것이며, 선박평형수에 대한 언급은 상당히 미흡한 수준이다.

- 국내에서의 소독부산물 관련 연구는 상수도 염소소독에 주로 이루어짐.
  - 모노클로라민과 디메틸아민 농도가 소독부산물 중 하나인 NDMA 미치는 연구(김, 2008)에서는 염소와 질소의 비율이 증가하면 NDMA 생성도 증가하고, pH도 중요한 역할을 한다고 보고함.
  - 오 등(2006)은 상수원의 유기물 특성에 따른 염소처리시 THMs 및 HAAs 생성특성에 영향을 미친다고 보고함.
  - 남조류의 염소처리에 따른 미량의 염소 소독부산물 생성에 관한 연구(손 등, 2012)가 수행되었으며, 다양한 담수 조류종들 따라서 생성되는 소독부산물의 비율이 달라짐을 보고함(손 등, 2015)
  - 이와 이 (2015)는 pH, 수온, 염소 주입량이 정수장 소독부산물 생성에 미치는 영향에 대한 연구를 발표함.
  - 손 등 (2014)에서는 정수처리에 있어서 pH, 염소의 투입농도, 수온, 브롬이온, 암모니아성 질소의 농도, 및 용존 유기물의 특성에 따라서 생성되는 소독부산물의 특성이 다를 수 있음을 보고함.
  - 용존유기질소(DON)는 염소와 반응하여 인체에 유해한 질소계 소독부산물과 소독능을 저하시키는 유기성 클로라민을 생성할 있어, 이들을 제거하기위해 응집제를 사용하고 이에 대한 연구도 수행되었음(이 등, 2012).
- Cha et al(2015)은 전기분해 방식의 선박평형수 처리장치에서 첨가되는 유기물의 종류에 따라 생성되는 소독부산물이 다를 수 있음을 파일럿 시험으로 수행함.

### 제2절 국외 연구동향

외국에서는 선박평형수 처리시스템에서 발생하는 소독부산물에 대해서 2012년부터 언급하기 시작했지만, 상수도의 염소처리에서 언급된 부분들에 비하면 미흡한 수준이다.

- Delarcroix et al (2013)은 노르웨이의 선박평형수 형식승인 시험기관 (NIVA)에서 5개의 전기분해를 이용한 BWTS에서 생성된 소독부산물에 대한 보고를 하였으며, 이들은 22개의 소독부산물 중 4개의 소독부산물이 지역 수중 생태계에 독성에 영향을 미칠 수 있는 농도로 검출되었지만, 식물 독성이 있다는 명확한 증거는 없다고 보고함.

- Barara et al(2012)는 선박평형수 처리장치가 수처리 원리에 의존하고 있으며, 수처리 원리에 의해서 소독부산물인 생성되는 것은 증명하고 있지만, 이것이 해양 환경에서 조사되어진 것은 상당히 드물다고 보고하였음. 염소 처리 시스템에서 검출된 일부 소독부산물은 지금까지 보고되어진 다른 어떤 지역의 농도보다도 높은 값이며, 특히 기수에서 상당히 높은 값을 보인다고 언급하였음. 현재까지 보고되어진 서류만으로 소독부산물에 대해 안정성을 논할 수 없다고 하였음.
- 현재 IMO G9에서는 23종의 소독부산물을 언급하고 있으며, USCG에서는 47 종의 소독부산물을 언급하고 있음. Michael et al (2015)은 전기분해 방식으로 선박평형수를 처리하는 장치에 대한 처리수를 Ultra-high-resolution mass로 분석하면 1% 이상의 기여도를 나타내는 462종의 소독부산물이 검출된다고 보고하였으며, 이에 대해서 주의 깊게 접근해야 한다고 보고함.
- Tamburri (2016)가 6<sup>th</sup> GloBallast R&D Forum에서 살아있는 미생물 (10 ~ 50 $\mu$ m)에 대해서 간단하고 빠른 보조 장치로 형광 장치에 대한 언급이 있었으며, 이에 대한 필요성에 대해서 언급하고 준비 하고 있음을 보고하였음.



## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

### 제1절 선박평형수처리설비의 처리수가 장목만에 미치는 영향

#### 1. 서론

한국해양과학기술원 남해연구소에 설치된 선박평형수처리설비는 2013년 1월에 완공되어 가동되었다(그림 1.1). 2013년 3월부터 현재까지 BWTS 11대에 대한 정부형식승인 시험을 수행하였다 (표 1.1).



Figure 1.1 Land-Based Test Facility of BWRC in South Sea Research Institute of KIOST located at Jangmok, Geoje Island

Table 1.1 Experiences on Land-Based Test Facility Operation

Date	BWTS Vendor	Treatment Mode	Testing method	Objective
16.09.07 ~	TEHCROSS Co. Ltd. (ECS HYBRID™)	Filtration/UV/TiO <sub>2</sub> /Ozone	Marine, estuarine, freshwater treatment efficacy	Type Approval test
15.11.16 ~ 16.05.16	TEHCROSS Co. Ltd. (ECS HYCHEM™)	Chemical injection	Marine, estuarine, freshwater treatment efficacy	Type Approval test
15.06.22 ~ 15.08.04	SK CENTURY Co. Ltd. (ARA PLASMA™)	Filtration/Plasma /MPUV	Marine and estuarine water treatment efficacy	Structural Modification
15.04.22 ~ 15.06.22	NK Co. Ltd. (NK-Cl BLUEBALLAST™)	Chemical injection	Marine, estuarine, freshwater treatment efficacy	Type Approval test
15.04.01 ~ 15.11.16	TEHCROSS Co. Ltd. (ECS HYCHLOR™)	Filtration/Side stream electrochemical generation of NaOCl	Marine, estuarine, freshwater treatment efficacy	Type Approval test
14.12.16 ~ 15.04.31	TEHCROSS Co. Ltd. (Electro Clean System)	Electrochemical generation of NaOCl	Marine and estuarine water treatment efficacy	Structural Modification
14.12.03 ~ 14.12.24	HYUNDAI Heavy Industries Co. Ltd. (HIBALLAST™)	Filtration/ Electrochemical generation of NaOCl	Marine and estuarine water treatment efficacy	Structural Modification
14.04.10 ~ 14.10.22	SUNBO INDUSTRIES Co., Ltd. (BlueZone™)	Ozone/Microbubbling	Marine, estuarine, freshwater treatment efficacy	Makeup Examination
13.10.18 ~ 14.08.12	HWASEUNG R&A Co., Ltd. (HS-BALLAST™)	Electrochemical generation of NaOCl	Marine and estuarine water treatment efficacy	Type Approval test
13.05.13 ~ 13.12.23	SUNBO INDUSTRIES Co., Ltd. (BlueZone™)	Ozone/Microbubbling	Marine, estuarine, freshwater treatment efficacy	Type Approval test
13.03.12 ~ 13.10.15	KT MARINE Co., LTD. (MARINOMATE™)	Electrochemical generation of NaOCl	Marine and estuarine water treatment efficacy	Type Approval test

장목만은 거제도에 위치하고 있으며 인위적인 오염원으로부터 떨어져 있지만, 봄철과 가을철에 식물플랑크톤의 대발생이 일어나고, 여름철에 보름달물해파리의 대발생이 일어나는 곳이다. 선박평형수처리설비 내에서 BWTS 장비에 대한 시험을 수행하고 정부의 형식승인을 받기 위해 보통 한 장비마다 10-20차례의 시험이 이루어지기 때문에 3월부터 그 다음해 1월까지 매 주 시험이 이루어지고, 배출수가 장목만으로 유입된다. 장목만의 경우 2002년부터 주관관측이 현재까지 이루어지고 있는 지역이다. 선박평형수시험설비에 BWTS 장치를 시험하기 위해서 시험수 조건을 맞추어야 한다. 아래 표 1.2에 제시한 조

건을 맞추어야하기 때문에 총부유물질(TSS)을 시험수에 증가시키기 위해서 Silica을 사용하고, DOC을 증가시키기 위해서 글루코즈, POC을 증가시키기 위해서 전분을 사용한다. 장목만의 TSS는 대부분 1 mg/L을 초과하지만, DOC와 POC 농도는 1 mg/L을 초과하지 않는 경우가 있고, 제조사 입장에서는 시험수 조건을 맞추기 위해서 장목만의 DOC와 POC 농도를 아주 낮은 것으로 간주하고 500 ton 탱크에 글루코즈와 전분을 첨가하여 시험을 진행한다. 기수 시험과 담수 시험에서는 silica, 글루코즈, 전분 모두를 첨가하여 시험수의 기준을 맞춘다. 시험설비에서 진행된 대부분의 BWTS는 활성물질을 이용하는 장비였기 때문에 장목만의 소독부산물에 대한 오염에 대해서도 모니터링이 필요한 실정이다.

본 연구는 2016년 4월 이후 설비에서 시험이 수행된 HYCHEM™과 HYBRID™의 처리수 환경요인을 파악하고, 장목만의 수질과 비교하고자 하였다. 또한 염화이소시아닐산나트륨(sodium dichloro socyanurate, NADCC)을 시험수(장목만 해수)에 첨가하여 TRO 농도를 증가시킨 후 발생한 소독부산물(disinfection by-product, DBP) 중 HANs에 대한 수온과 시간에 따른 변화를 살펴보고자 하였다.

Table 1.2. Criteria of test water for testing BWTS

	TSS (mg/L)	DOC (mg/L)	POC (mg/L)
해수 시험	>1	>1	>1
기수 시험	>50	>5	>5
담수 시험	>50	>5	>5

## 2. 재료 및 방법

환경 자료 모니터링은 YSI 수질다항목측정기(YSI6600)를 이용하여 측정하였고, 측정 항목은 수온, 염분, 탁도, 형광값(Fluorescence), 수소이온농도(pH), 용존산소(DO) 이다. 영양염의 시료 채취는 현장에서 니스킨 채수기로 채수한 다음 Whatman GF/F 여과지로 여과하고, 시료를 100 ml을 채취하여 12 ml scintillation vials에 항목별로 넣어 냉동 보관하였고, 암모니아를 측정하기 위한 시료는 여과 해수 50 ml에 8N 황산 100  $\mu$ l를 넣어 냉동 보관하였다. 영양염 분석은 FIA( Flow Injection Analyzer, Quickchem 8000, LACHAT Co. )를 이용해 측정하였으며, 장비에 대한 기기 보정은 해수 표준물질(CSK standard solution, Wako Pure Chemical Industries, Osaka, Japan)을 이용하였으며, 각 영양염에 대한 정밀도는 5% 이내의 값을 나타내었다.

총부유물질(TSS)는 GF/F 유리 섬유 여과지(직경 47mm, pore size 0.7 $\mu$ m)를 20ml의

증류수로 3회 세척한 다음 105℃에서 2시간 건조 시킨 후 제습기에서 방냉하여 무게를 측정 하였다. 일정량의 시료를 무게가 측정된 여과지에 필터 한 후 냉동 보관하여 운반 하였다. 분석 시 105℃에서 2시간 건조 후 제습기에서 방냉한 후 여과지의 무게를 달아 증가한 무게를 이용해 정량화 하였다(APHA, 2012). 용존 유기탄소(DOC) 측정은 일정량의 해수를 25 mm GF/F 여과지로 여과시킨 후 20 ml 갈색 병에 담아 냉동 보관하였다. 해수 중에 용존 되어 있는 유기물을 금속 촉매를 이용한 고온 연소장치로 완전히 산화시킨 후 발생하는 이산화탄소의 양을 비 분산형 적외선 감지기로 측정하여 정량화 하였다(Multi N/C3000, Jena)(APHA, 2012). 입자성 유기탄소(POC) 측정은 450℃에서 5시간동안 회화시킨 후 무게를 측정한 GF/F 여과지로 해수의 일정 양을 여과시켰다. 해수가 걸어진 여과지를 소량의 증류수로 탈염시킨 후, 다시 10 % 염산으로 처리 후 냉동 보관하여 운반하였으며, 분석은 CHN Analyser (Flash EA 1112, Thermo)를 이용하여 입자성 유기탄소를 측정하였다(UNESCO, 1994). 소독부산물은 Halogenated volatile organic compounds, halogenated acetonitriles (HANs), halogenated acetic acids(HAAs)를 측정하였으며, 모든 화학분석은 국제표준시험방법으로 분석하였다(USEPA, 1995; USEPA, 2003; USEPA 2013).

엽록소-a는 채수한 해수시료의 일정 양을 유리 섬유 여과지(GF/F filter, 직경 47mm, Whatman, pore size 0.7 $\mu$ m)로 여과한 후 여과지를 15 ml 원심분리용 튜브에 넣고 호일로 감싸 빛을 차단시킨 후 냉동 보관하여 실험실로 옮긴 후 분석 전까지 냉동보관 하였다. 분석 시 90% 아세톤 (Acetone) 10ml을 넣은 후 교반 시킨 다음 빛을 차단시킨 냉장고에서 12 시간 이상 용출 시켰다. 추출된 용액 중에 섞여 있는 입자를 제거하기 위해 4℃, 1000g에서 5분 동안 원심분리 시킨 후 상등액만을 취하여 형광광도계(Turner Designs 10-AU Fluorometer)로 측정하였다(Parsons et al. 1984). 크기별 엽록소-a 농도를 측정하기 위해 20 $\mu$ m Nyltex mesh, 3.0 $\mu$ m(ISOPORE™MEMBRANEFILTERS)여과지로 해수 적당량을 약한 압력으로 여과한 후 위의 방법과 동일하게 엽록소-a 농도를 측정하였다. 그리고 활성엽록소-a 농도는 Phytopam을 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 토의

#### 가. 장목만 내의 환경인자 변화

2016년 거제도의 기온은 -6.50-30.9℃ (15.6℃±8.57), 강우량은 0.00-175mm (19.31mm ±30.53)의 연변화를 나타내었다(기상청자료)(그림 1.2). 조사 기간 동안 장목만의 물리적인 환경 요인의 연변화는 그림 1.3에 나타내었다. 표층 수온은 5.39-28.1℃ (16.7℃±7.03)로 기온과 유사한 계절적 변화를 나타내었다. 표층 염분은 28.1-33.5 (31.3±1.27)의 값을

보였으며, 저층 염분은 표층 염분보다 다소 높은 평균값을 보였다. 표층 용존산소는 5.59-13.4 mg/L (8.79 mg/L $\pm$ 1.72)의 값을 나타내었으며, 저층 산소의 농도는 1.97-11.2 mg/L (7.61 mg/L $\pm$ 2.40)의 범위를 보였다. 장목만 여름철 용존 산소의 농도가 3 mg/L이하인 저산소층 형성이 매년 1회 이상 관찰 되어 왔으며, 올해에도 용존 산소의 농도가 3 mg/L이하인 저산소층이 1회 관찰 되었다. 수소이온 농도 (pH)는 표층에서는 7.36-8.56 (8.05  $\pm$ 0.20), 저층에서는 7.06-8.47 mg/L (8.06 $\pm$ 0.23)의 범위로 관측되었다. 선박평형수처리설비가 가동된 시기 중 HYCHEM<sup>TM</sup>이 가동된 시기에 수온은 12.0-17.6 $^{\circ}$ C, 염분은 30.9-33.0, 용존 산소는 6.64-11.2, pH는 8.06-8.24의 값의 범위를 보였다. HYCHEM<sup>TM</sup>은 기수와 담수 시험이 이루어졌으며, 대조수의 처리수의 용존산소는 낮은 상태로 배출되었지만, 이 시기의 환경요인은 장목만에서 충분히 관측될 수 있는 범위로 판단된다. HYBRID<sup>TM</sup>가 시험된 시기에는 표층과 저층에서 측정된 수온은 11.33-24.5 $^{\circ}$ C, 염분은 28.1-32.79, 용존산소는 4.14-13.4 mg/L, pH는 7.97-8.56의 범위를 보였다. 이러한 변화는 장목만에서 나타나는 계절적 변화와 유사하다.

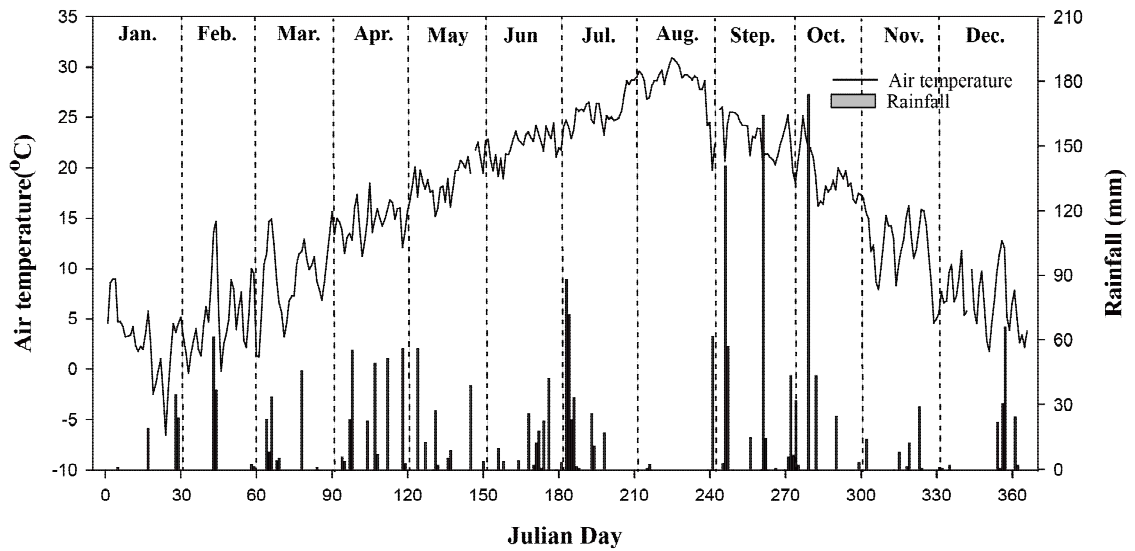


Figure 1.2. Air temperature and rainfall record in 2006(data from Korea Meteorological Administration)

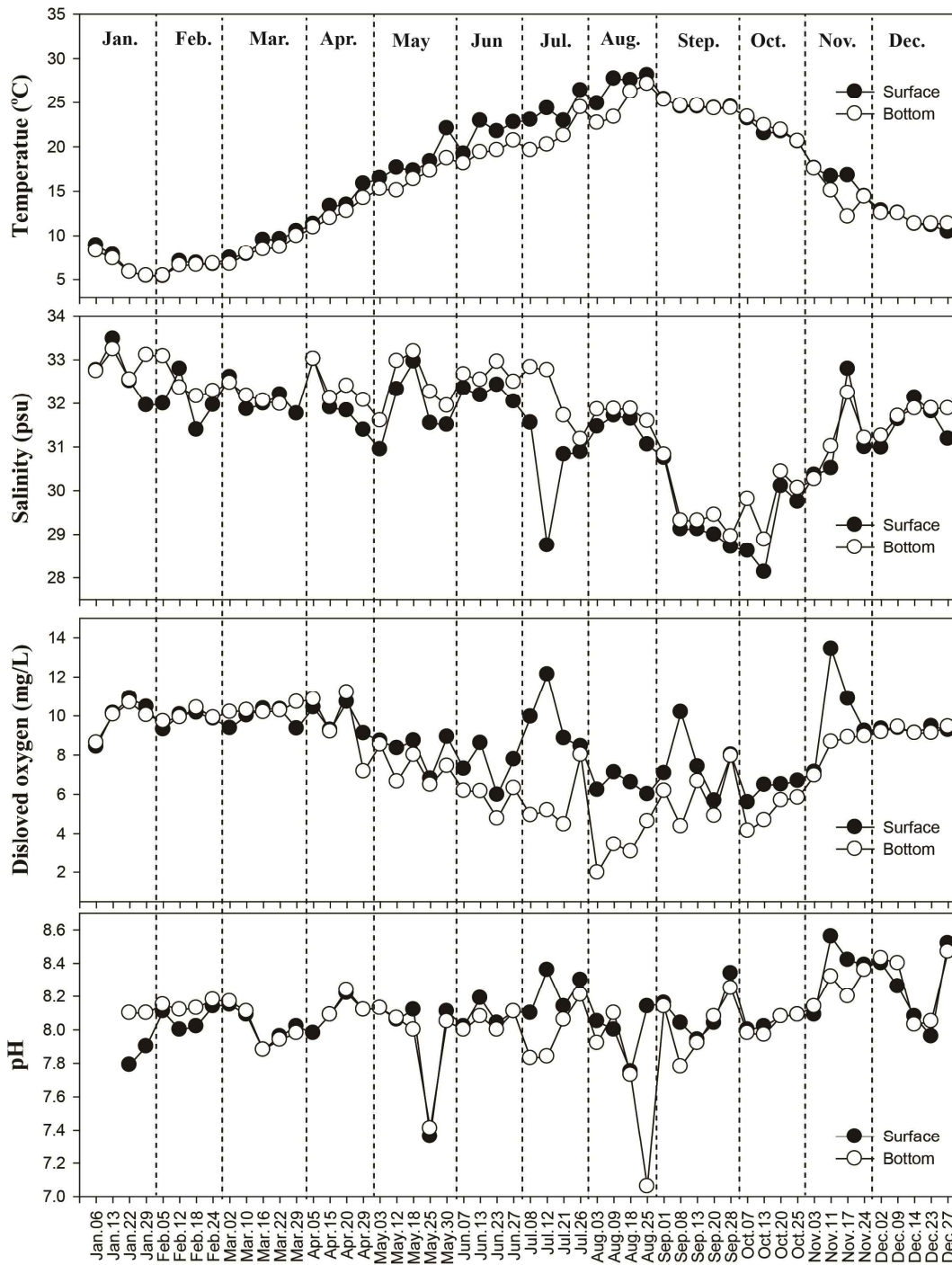


Figure 1.3. Physical parameters on surface and bottom water on weekly monitoring in 2016 at Jangmok Bay

표층 규산염 농도는 0.72-33.2  $\mu\text{M}$  ( $13.2 \pm 9.99 \mu\text{M}$ ), 저층은 0.96-31.7  $\mu\text{M}$  ( $12.8 \pm 10.0 \mu\text{M}$ )의 값을 보였으며, 질산염은 표층에서 0.09-15.1  $\mu\text{M}$  ( $2.31 \pm 3.65 \mu\text{M}$ ), 저층은 0.12-12.85  $\mu\text{M}$  ( $1.70 \pm 2.80 \mu\text{M}$ )로 표층 값보다 낮았다. 암모니아 농도는 표층에서 0.00-14.7  $\mu\text{M}$  ( $2.20 \pm 2.69 \mu\text{M}$ ), 저층은 0.02-13.1  $\mu\text{M}$  ( $2.82 \pm 3.17 \mu\text{M}$ )로 측정되었으며, 인산



염은 표층에서는 0.07–1.10  $\mu\text{M}$  ( $0.36 \mu\text{M} \pm 0.24$ ), 저층은 0.13–1.08  $\mu\text{M}$  ( $0.37 \pm 0.24 \mu\text{M}$ )의 값을 나타내었다 (그림 1.4). 장목만의 영양염 공급은 크게 두 가지로 나누어 볼 수 있는데, 강우에 의한 육지에서 공급과 저층에서의 유기물 분해에 의한 영양염 공급이다. 강우에 의해서 주로 공급되는 영양염은 질산염이며, 유기물 분해에 의해서 주된 공급이 이루어지는 것은 인산염과 암모니아이다. 규산염은 두 가지 요인 (강우 및 저층 유기물 분해)에 의해서 공급될 수 있다. 이러한 이유 때문에 질산염 농도는 강우가 많이 내린 9월–10월에 표층과 저층에서 높은 값을 보였다. 여름철 저층의 영양염 중 인산염, 규산염, 암모니아의 농도가 표층보다 뚜렷하게 높게 나타나는데, 이는 유기물 분해에 의해 재영양염화가 저층에서 일어난 것을 의미한다. 또한 여름철 저층 산소의 농도가 낮은 이유 중에 하나도 호기성 박테리아에 의한 유기물 분해로 산소가 소모되었기 때문이다. 이로 인해 저층 산소 농도가 3 mg/L 이하로 내려가고, 여름철 성층현상으로 인해 표층의 용존 산소가 저층으로 공급되지 않아 표층과 저층의 용존 산소 농도가 확연한 차이를 나타낸다. 여름철 저층에서 분해된 영양염은 가을철 바람의 세기가 강해지면서 수층이 혼합되어 상층부로 이동하게 되는데, 이로 인해 가을철이 되면 표층과 저층의 농도 차이가 감소하면서 전체적으로 농도가 증가한다. 장목만에서도 이러한 계절적 경향이 뚜렷이 관찰된다. HYCHEM™ 시험한 시기에 표층과 저층에서 나타난 규산염은 1.27–12.52  $\mu\text{M}$ , 총무기질산염은 0.99–8.60  $\mu\text{M}$ , 인산염은 0.21–0.41  $\mu\text{M}$ 의 값을 보였다. HYBRID™ 시험한 시기에 1.60–32.5  $\mu\text{M}$ , 총무기질산염은 0.13–15.1  $\mu\text{M}$ , 인산염은 0.13–1.08  $\mu\text{M}$ 의 범위를 보였다.

전체 엽록소-*a* 변화를 보면, 표층은 0.14–183.5  $\mu\text{g/L}$  ( $7.17 \mu\text{g/L} \pm 25.8$ ), 저층은 0.38–7.79  $\mu\text{g/L}$  ( $2.57 \mu\text{g/L} \pm 1.76$ )의 값을 나타내었다 (그림 1.5). 일반적으로 표층의 조건이 식물플랑크톤의 성장에 유리하기 때문에 저층보다는 표층에서의 엽록소-*a* 농도가 높게 관측된다. 늦가을인 11월 11일과 17일 관측에서 45  $\mu\text{g/L}$ 와 183.5  $\mu\text{g/L}$ 의 상당히 높은 엽록소-*a* 농도를 나타내었는데, 이는 이례적으로 이 시기에 *Akashiwo sanguinea*의 대발생이 일어났기 때문이다. 일반적으로 장목만의 경우 여름철 표층에 식물플랑크톤 대발생이 일어나지만, 올해에는 가을철 표층에 식물플랑크톤의 대발생이 일어났다. 올 가을은 다른 시기에 비해 강우로 인한 질산염의 공급과 저층에서의 재영양염화로 인한 인산염, 규산염, 암모니아의 원활한 공급이 원인인 것으로 판단된다. 또한 이 시기에 수온을 보면 표층과 저층이 차이를 보이는데, 이는 바람의 세기가 약해 수층이 혼합되지 않았음을 의미하며, 이로 인해 빛의 조건도 식물플랑크톤 대발생의 원인으로 판단된다. 여름철 장목만에서 식물플랑크톤의 대발생이 관측되지 않았는데, 이는 다른 연도보다 여름철 강우가 적어 질산염이 적게 공급된 것과 연관이 있는 것으로 판단된다.

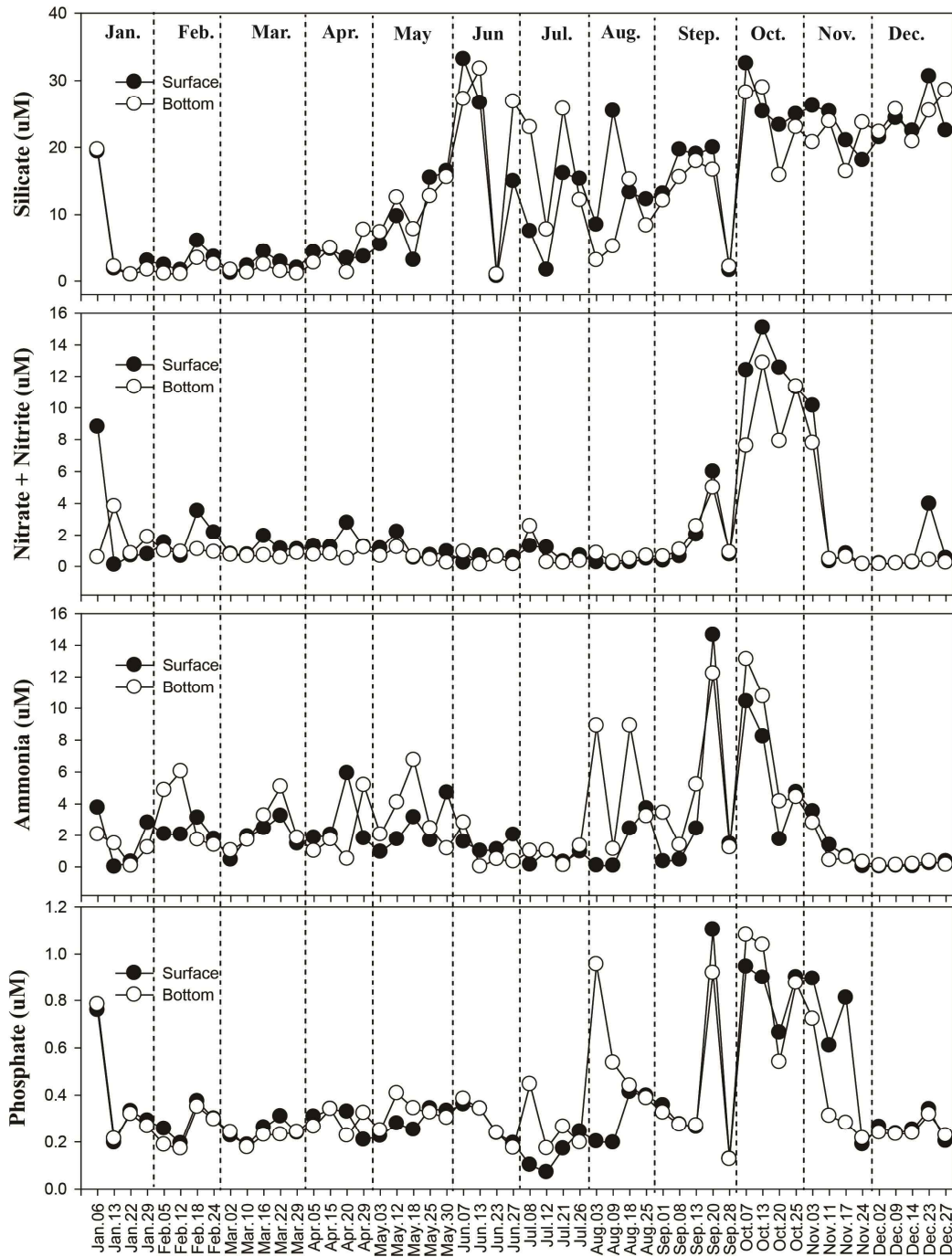


Figure 1.4. Dissolve inorganic nutrients on surface and bottom water on weekly monitoring in 2016 at Jangmok Bay

크기별 엽록소-*a*의 분포를 보면, 20 $\mu$ m 이상의 엽록소-*a*가 다른 크기의 엽록소-*a* 보다 높은 평균값을 나타내었으며, 이는 표층과 저층에서 동일하게 관측되었다. 식물플랑크톤 그룹 중에서 일반적으로 규조류가 큰 사이즈가 많기 때문에 규조류가 우점하는 경우에는 20 $\mu$ m 이상의 엽록소-*a*의 농도가 높게 관측된다. 하지만, 11월 대발생 시기에는 와편모류의 대발생으로 인해 20 $\mu$ m 이상의 엽록소-*a*의 농도가 높게 나타났으며, 이는 우점한 종이와



편모류 중에서는 단축의 사이즈가 50 $\mu$ m 정도로 큰 종이기 때문이다.

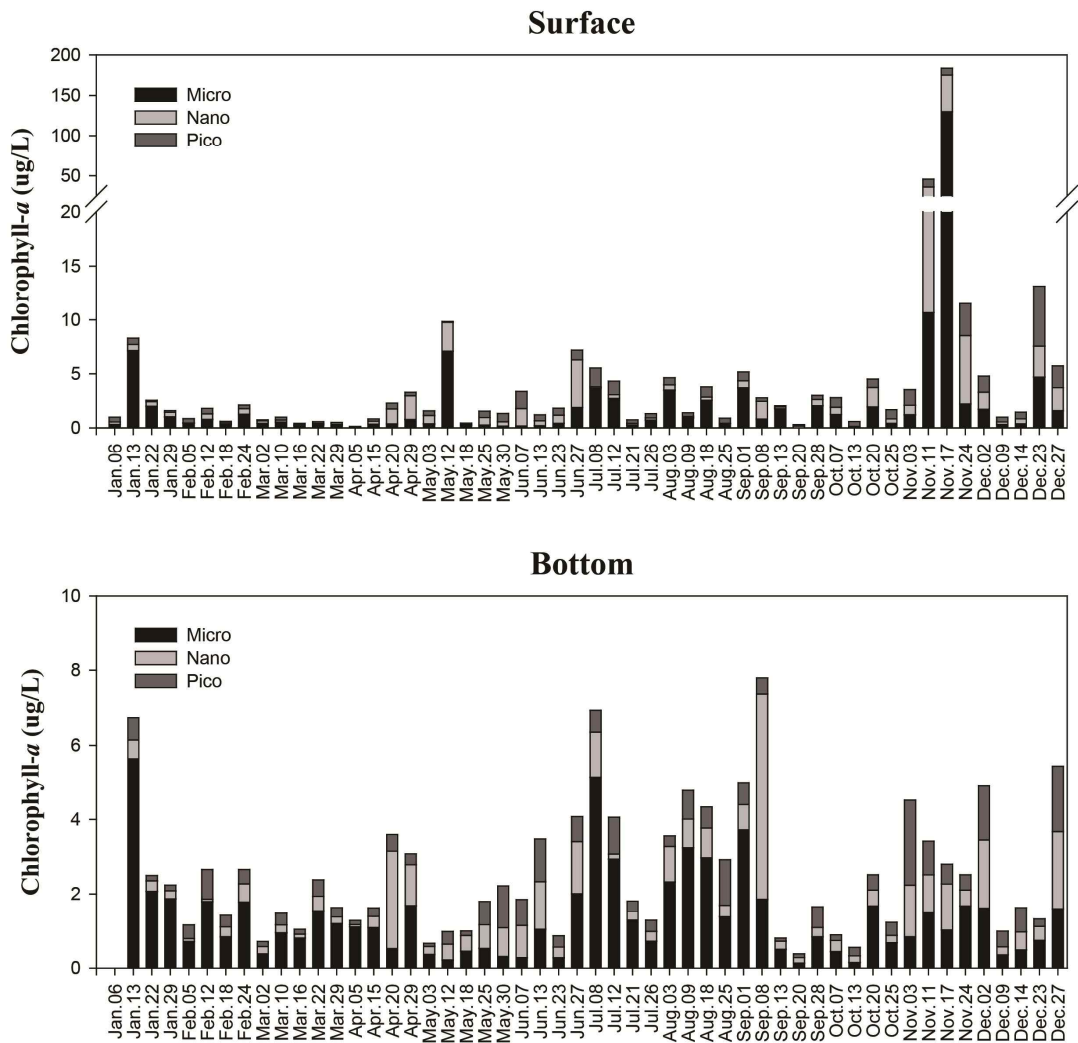


Figure 1.5. The size fraction of chlorophyll-*a* on surface and bottom water on weekly monitoring in 2016 at Jangmok Bay

전체 입자성 유기탄소 (POC)를 보면, 표층은 0.26–9.21  $\mu$ g/L (1.10  $\mu$ g/L $\pm$ 1.92), 저층은 0.28–1.59 mg/L (0.57 mg/L $\pm$ 0.29)의 값을 나타내었다. 그리고 용존성 유기탄소(DOC)를 보면, 표층은 0.52–2.95 mg/L (1.68 mg/L $\pm$ 0.59), 저층은 0.49–3.02 (1.69 mg/L $\pm$ 0.58)의 값을 나타내었다(그림 1.6). 해양 수중 생태계에 유기탄소의 공급은 주로 육상 또는 대기 등과 같은 외부 기원과 해양 생물에 의한 자생 기원이 있다. 일반적으로 장목만의 입자성 유기탄소는 표층과 저층간의 차이는 미미한 차이를 보였으나, 11월 17일 표층에서는 입자성 유기탄소가 9.21 mg/L의 높은 값을 보였고, 이는 식물플랑크톤의 대발생과 연관성이 있는 것으로 판단된다. 앞서서도 언급했지만 이 시기에 대발생을 일으킨 *Akashiwo sanguinea*는 와편모류 중에서도 단축의 크기가 50 $\mu$ m 부근으로 상당히 큰 사이즈의 와편모류에 속한다. 이러한 이유 때문에 입자성유기물질의 농도가 높게 나타난 것으로 추정된

다. HYCHEM™ 시험기간에는 POC는 0.49-0.64 mg/L, DOC는 1.20-1.30 mg/L의 범위를 나타내었고, HYBRID™ 시험 시기에는 POC 0.31-9.21 mg/L, DOC는 1.15-2.74 mg/L의 값의 범위를 보였다.

해양에서 용존성 유기탄소의 주요 기원은 식물플랑크톤인 것으로 보고되고 있으며, 이로 인해 엽록소-*a* 농도가 높은 시기에 용존성 유기탄소 농도도 일반적으로 높게 나타난다. 장목만의 용존성 유기탄소는 표층과 저층의 차이가 미미 하지만, 늦봄이 후에는 다소 농도의 차이가 나타난다. 이는 표층에서의 식물플랑크톤 대발생과 저층에서의 호기성 박테리아에 의한 유기물 분해로 인해 용존성 유기탄소가 증가한 것으로 보인다. 하지만, 용존성 유기탄소 및 입자성 유기탄소는 시험설비에서 시험 조건을 맞추기 위해 인위적으로 물질을 첨가하기 때문에 이에 대한 원인일 수도 있다. 이 두 물질에 대한 모니터링은 올해부터 시작되었기 때문에 계속된 모니터링으로 이들의 거동에 대한 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

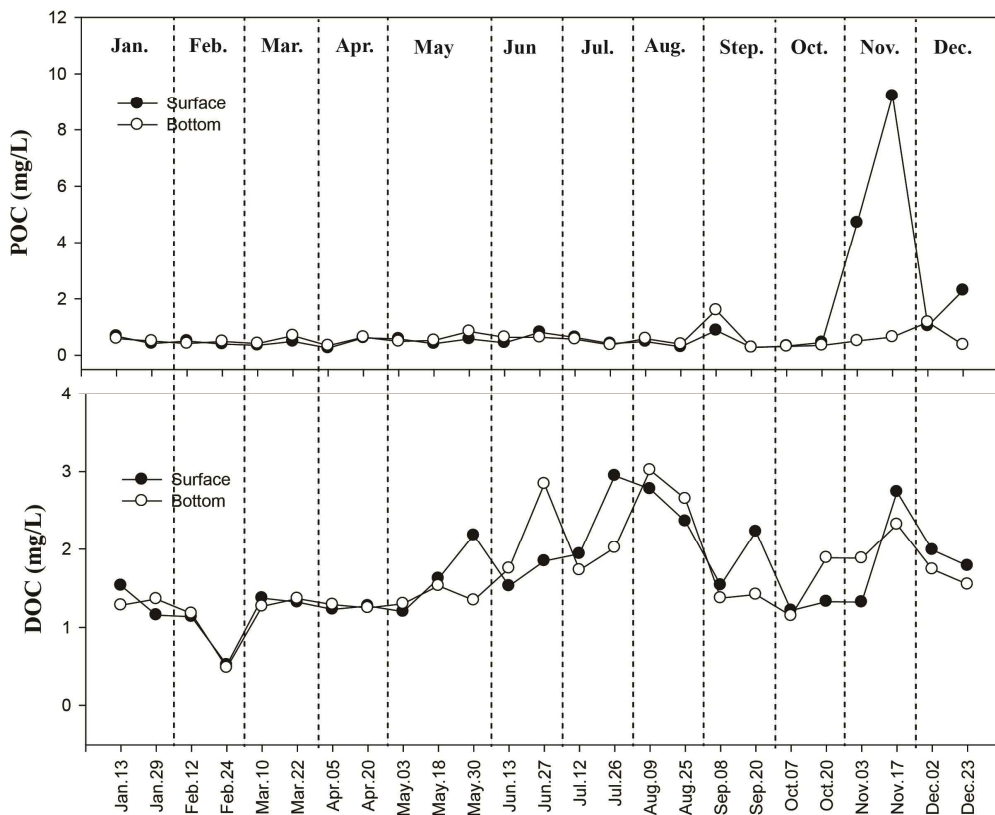
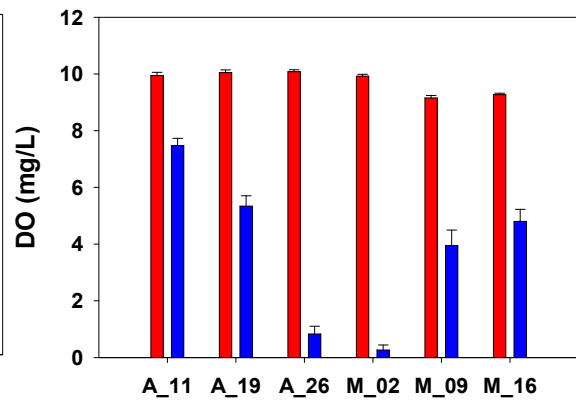
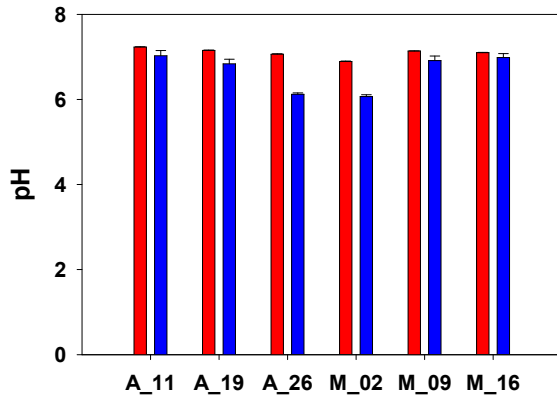
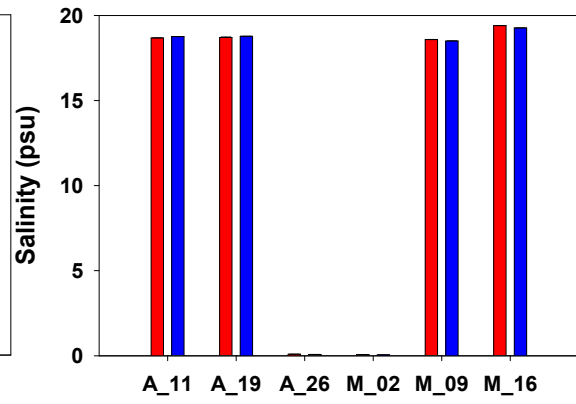
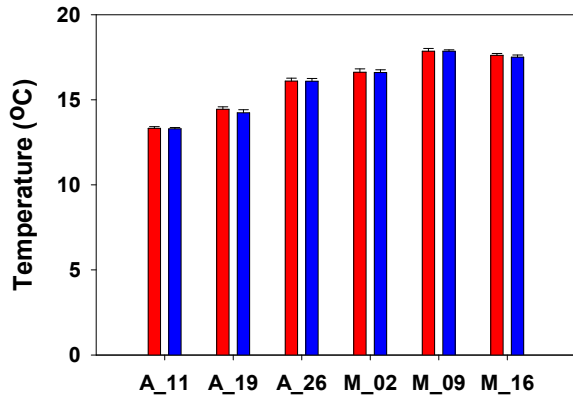


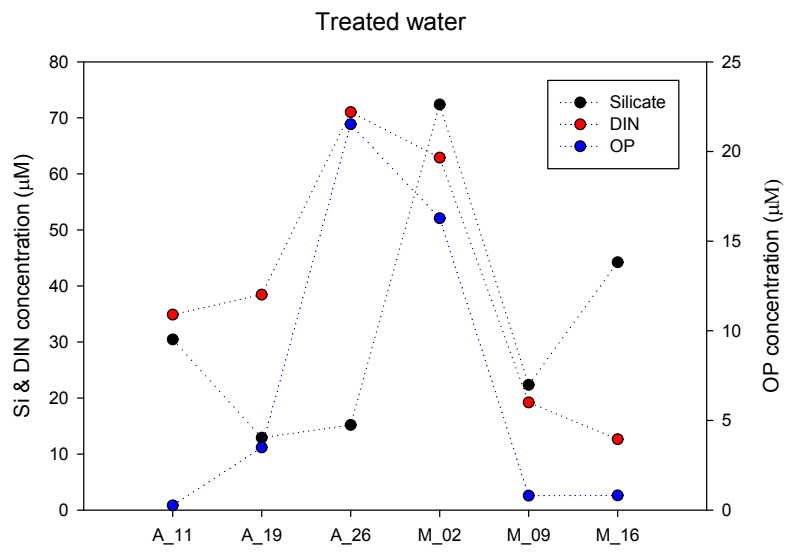
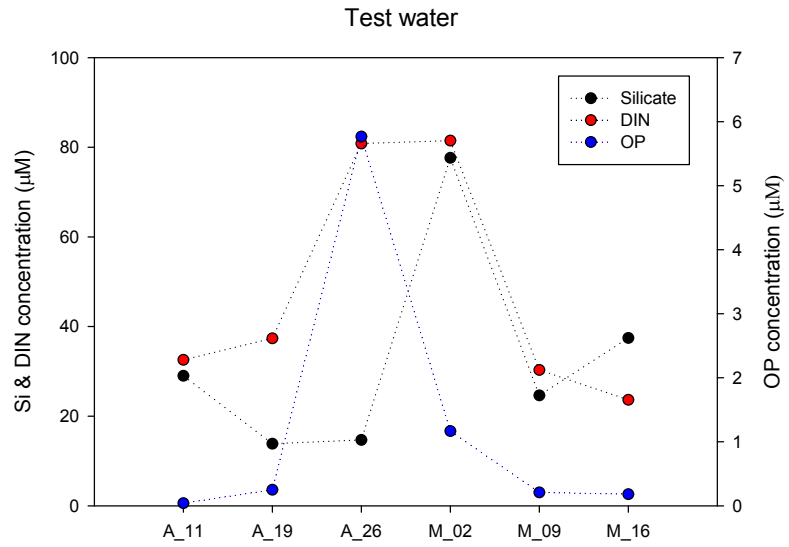
Figure 1.6. Particulate organic carbon and dissolved organic carbon on surface and bottom water on weekly monitoring in 2016

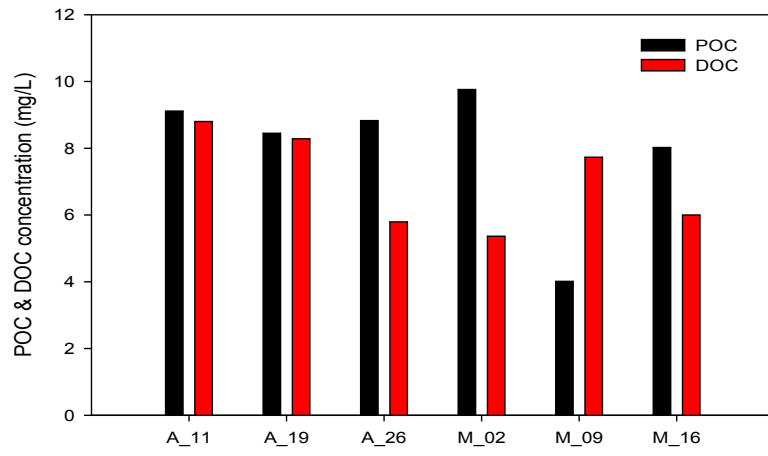
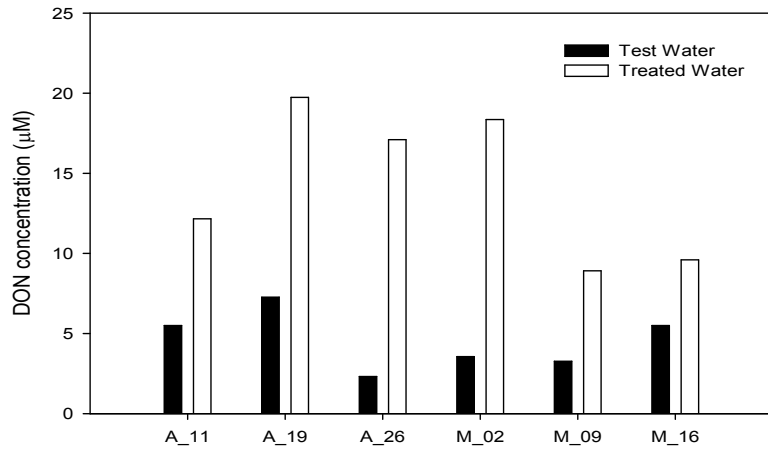
나. BWTS 처리수 내 환경인자 분석 (HYCHEM™ & HYBRID™)

### (1) HYCHEM™ 시험

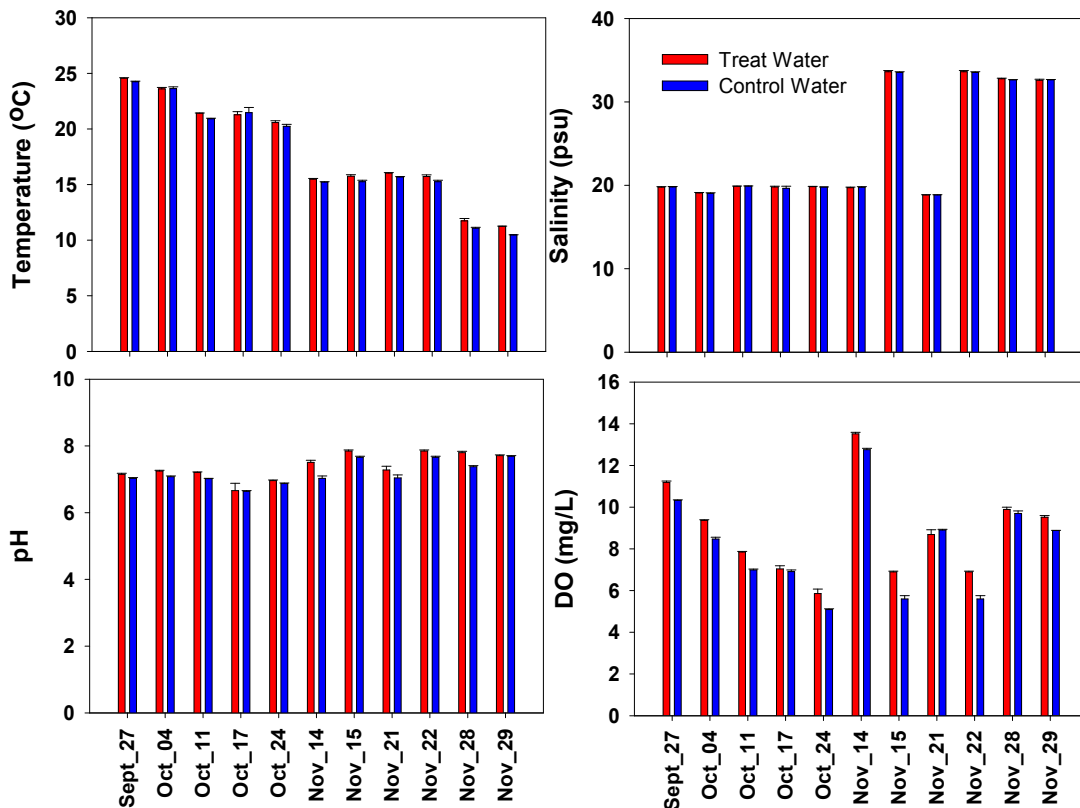
선박평형수처리장치인 HYCHEM™은 NADCC을 이용하여 선박평형수 내 미생물을 사멸시키는 장치이다. 본 장비에 대한 시험은 4월 6일부터 5월 16일까지 6번 수행되었으며, 4번의 해수 시험과 두 번의 담수 시험이 이루어졌다. 각 시험의 처리 5일 후 배출되어진 대조수와 처리수 내의 수온은 13.3-17.8°C로 대기의 기온과 유사한 값을 보였다(그림 1.7). 염분은 본 장비에 대한 시험이 기수와 담수였기 때문에 기수 시험의 염분은  $18.8 \pm 0.32$ 을 나타내었고, 담수 시험에서는  $0.08 \pm 0.12$ 의 값을 보였다. 현재 IMO G8 시험에서는 기수와 담수 시험 시 상수도와 해수를 짝어서 시험수를 제조할 수 있기 때문에 사용된 희석수는 상수도를 사용하였다. 수소이온농도(pH)는 기수 시험에서는  $6.94 \pm 0.08$ 의 범위를 보였다. 이 들 항목들은 대조수와 처리수에서의 값의 차이가 없었지만, 용존산소(DO)는 처리수와 대조수에서 큰 차이를 보였다. 처리수의 경우 기수 시험에서는  $9.60 \pm 0.46$  mg/L의 평균값을 나타내고, 담수 시험에서는  $10.0 \pm 0.11$  mg/L로 담수와 기수에 차이가 거의 없다. 하지만 대조수의 경우 기수 시험에서는  $5.39 \pm 1.50$  mg/L의 평균값을 나타내었고, 담수에서는 평균  $0.54 \pm 0.39$  mg/L을 나타내어 담수 시험 시 대조수의 농도가 상당히 낮은 값을 나타내었다. 처리수와 대조수를 비교하여도 대조수의 DO 농도가 상당히 낮게 관찰된다. 이는 사용되는 시험수에 실제 자연수가 아닌 상수도를 사용한 것과 시험수의 기준 조건을 만들기 위해 배양된 생물이 많이 첨가된 것이 원인일 수 있다. 처리수는 미생물이 사멸된 상태로 탱크에 보관되지만, 대조수의 경우는 탱크 안에서 보관되는 동안 생물이 사멸하면서 호기성박테리아에 의한 유기물분해가 일어나면서 산소가 소모되어진 것으로 판단된다. 특히, 담수에서 상당히 낮은 DO 농도를 나타내는데 상수도에 전부 배양된 생물로 채워지기 때문에 생물의 사멸도 빨리 일어나 DO의 농도가 더 낮아진 것으로 판단된다.



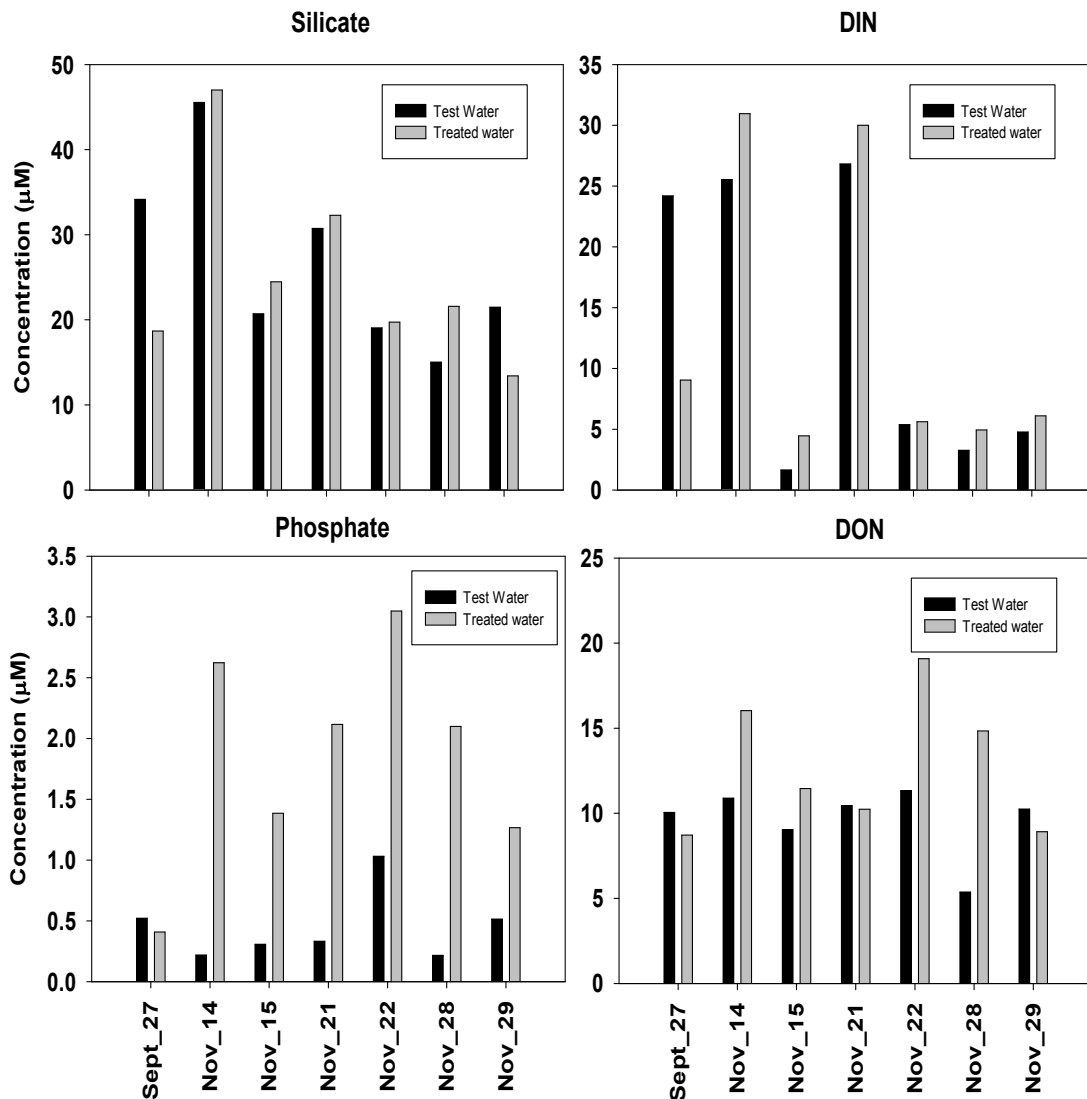




었고, 해수 시험에서는  $33.1 \pm 0.48$ 의 값을 보였다. 수소이온농도(pH)는 기수 시험에서는  $7.05 \pm 0.23$ 의 범위를 보였으며, 해수에서는  $7.70 \pm 0.15$ 의 범위를 보였다. 용존산소 (DO)는 처리수에서 5.86-13.5 mg/L와 대조수에서는 5.09-12.7 mg/L의 범위를 보였다. HYCHEM™ 시험에서는 처리수와대조수 사이에 용존산소 농도의 차이가 심하게 난 반면, HYBRID™ 시험에서는 큰 차이를 나타내지 않았다. 이는 YSI6600의 측정 방법의 차이이다. HYCHEM™은 탱크 내에서 모니터링을 한 것이고, HYBRID™은 샘플을 채수할 때 측정된 값이기 때문에 샘플 채취 시 공기와 접촉하여 농도가 증가한 것으로 보인다. 실제로 기수 시험 때 YSI6600을 대조수 탱크 내에서 측정된 5일 뒤 대조구 탱크 내 용존산소 농도는 3.93 mg/L (10월 4일), 2.55 mg/L (10월 17일), 4.56 mg/L (11월 14)을 나타내었다. 이러한 경향은 시험수에 실제 기수가 아닌 상수도를 장목만 해수와 혼합한 시험수를 사용했기 때문에 첨가된 배양 생물이 대조수 탱크에서 실질적으로 환경에 작용하지 못해 빨리 사멸함으로써, 호기성박테리아에 의한 유기물분해로 탱크 내 산소가 빨리 소모되어진 것으로 판단된다.

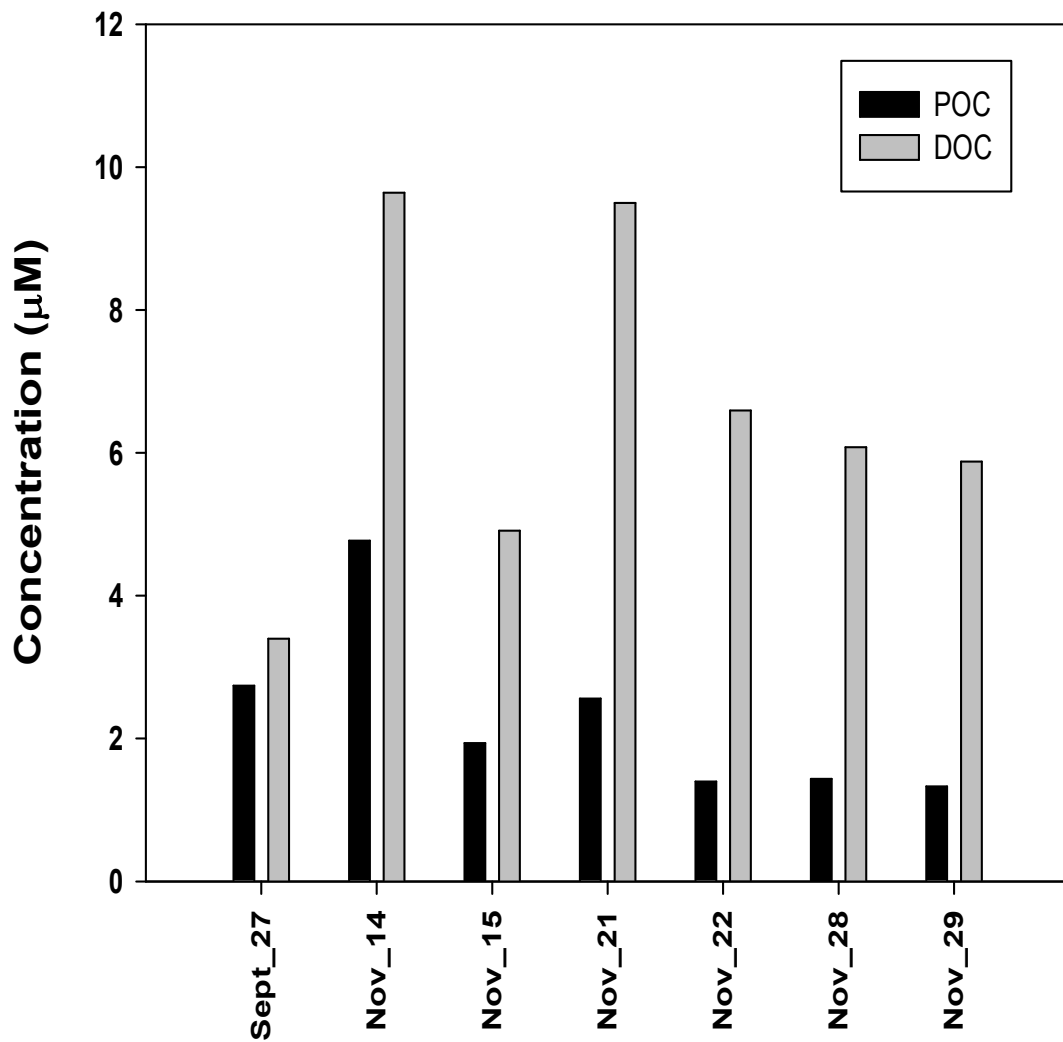


해수 시험이 진행되었다. 원수의 규산염과 질산염은 기수 시험에서 해수 시험보다 높은 값을 나타낸다(그림 1.11). 특히 총무기질산염의 농도가 높는데, 이는 상수도에 높은 질산염이 존재하기 때문으로 판단된다. 인산염 농도는 HYCHEM™ 시험 때와 마찬가지로 대조수에 비해 처리수에서 월등히 증가하는 경향을 보이며, 이는 미생물이 사멸된 이후 유기물분해에 따른 영향으로 판단된다. 용존성 유기질소의 경우 기수 시험에서 다소 높은 경향을 보이지만 해수 시험에서도 높은 값을 보인다. 그리고 시험 시기마다 다소 차이는 있지만 처리수 내에서 보다 더 높은 값을 보인다.





입자성유기탄소(POC)는 기수 시험에서는  $3.36 \pm 1.23$  mg/L, 해수 시험에서는  $1.52 \pm 0.28$  mg/L의 값을 보여, 시험수 제조 시 전분이 첨가된 기수 시험에서 높은 값을 보였다(그림 1.12). 용존성유기탄소는 기수 시험에서  $7.51 \pm 3.56$  mg/L, 해수 시험에서  $5.86 \pm 0.70$  mg/L의 값을 보여, POC와 마찬가지로 시험수 제조 시 첨가된 글루코즈에 의해서 증가된 것으로 판단된다(그림 1.12). 그러나 POC와 달리 해수 시험에서는 DOC 농도가 높게 나와 생물 사멸에 다른 영향도 있는 것으로 판단된다.



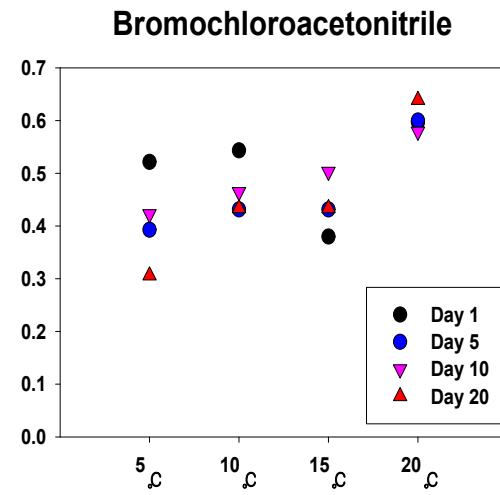
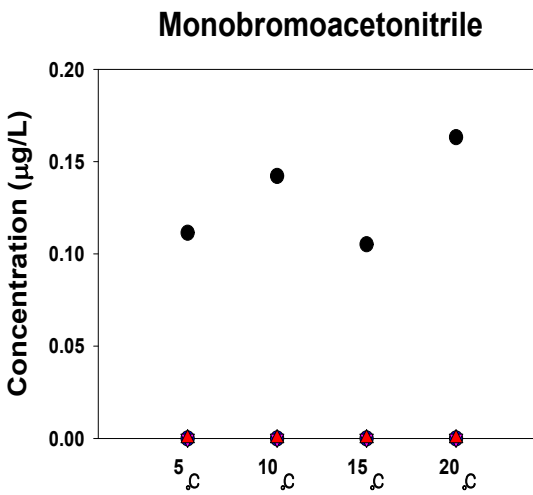
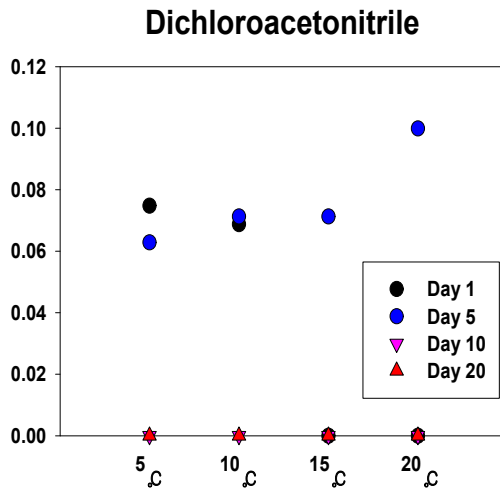
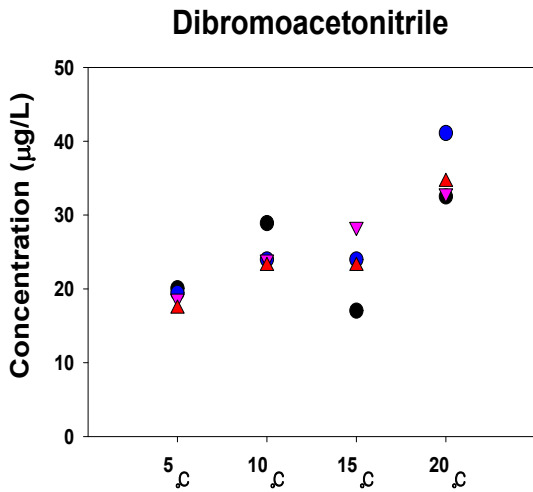
결과적으로 선박평형수처리설비에서 배출되는 처리수 내에 환경요인이 장목만의 일반적인 환경요인과 다르지만 아직까지 장목만에 영향을 주고 있다고 판단하기는 어렵다. 하지만 배출수 내의 환경 요인들이 장목만의 환경 요인과는 차이를 보이기 때문에 이에 대한 지속적인 모니터링이 필요하다고 판단된다. 본 연구 과제를 수행하면서 3번의 장목만의 소독부산물을 분석하였다. 대부분의 소독부산물 항목이 검출되지는 않지만, 한 두 항목에 있어 낮은 농도로 검출이 된다. 향후, 다른 환경 요인과 같이 소독부산물에 대한 모니터링도 필요하다고 판단된다.

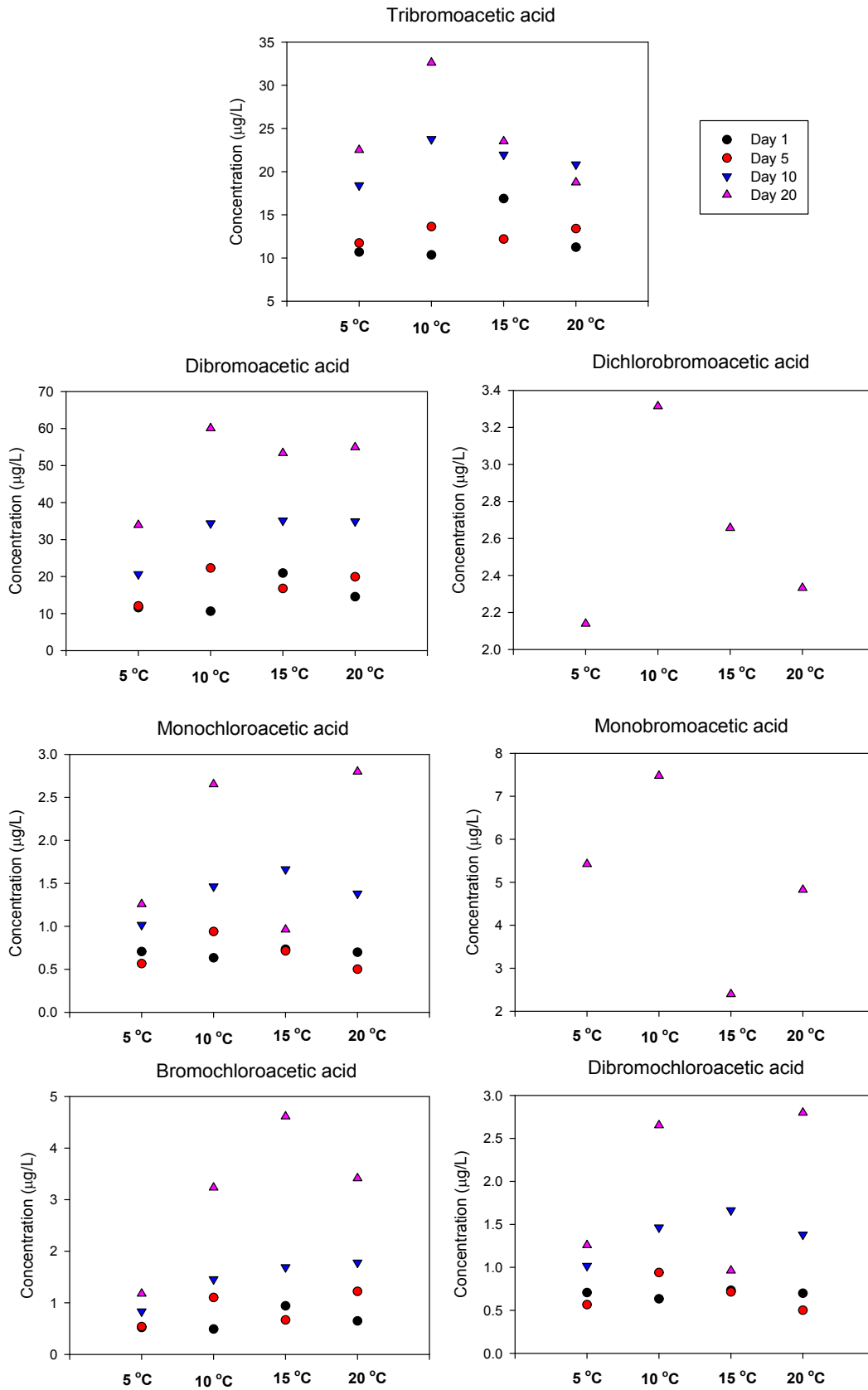
#### 다. HYBRID™ 기수 시험수에 대한 시간과 수온에 따른 소독부산물의 변화 양상

본 시험은 소독부산물에 대한 시간과 수온에 대한 영향을 보기위해서 HYBRID™ 처리장치를 통과한 처리수를 이용하였다. 시험수는 상수도 200 ton과 해수 300ton을 혼합하여 염분을 20으로 제조하였다. 소독부산물 중에서 NDBP인 HANs 중에 대한 분석을 수행하였으며, 이는 다른 소독부산물에 비해 휘발성이 약해 잔류 시간도 길고 낮은 농도에서도 독성을 나타낼 수 있기 때문이다. 분석된 HANs은 7항목이며, 이 중에서 검출된 항목은 4항목이다.

검출된 항목 중에서 가장 높은 농도를 나타낸 것은 Dibromoacetonitrile로 수온이 증가하는 경우 높은 농도가 형성되고 시간이 지나도 큰 감소를 보이지 않았다. 낮은 농도이긴 하나 Bromochloroacetonitrile도 20일간 모든 수온에서 존재하였으며, 농도도 유지되었다. Monobromoacetonitrile는 첫날에만 검출이 되었고, 처리 5일, 10일, 20일 후에는 검출되지 않았다. Dichloroacetonitrile는 처리 1일과 5일에 아주 낮은 농도로 검출되었고 10일과 20일에는 모든 수온에서 검출되지 않았다.

본 시험으로 소독부산물이 시간이 지난다고 해서 모두 사라지는 것이 아님을 알 수 있었으며, Dibromoacetonitrile는 상당 기간 높은 농도로 존재하는 것이 확인되었다. 이러한 결과는 활성물질을 이용하는 선박평형수처리장치가 먼 거리를 이동하더라도 남아있을 수 있음을 보여주며, 해양에 배출되었을 때 문제가 될 수 있음을 보여준다. 장목만에서는 다행이도 이러한 물질이 아직까지는 검출되고 있지 않지만, 장기간의 모니터링이 필요하고, 향후, 선박평형수관리협약이 발효되면 이에 대한 모니터링을 국제 항만에서 지속적으로 수행할 필요가 있다고 판단된다.





HANs의 8개 분석 항목 중 3개 항목이 검출되었으며, HAAs와 달리 시간이 지나 수록 감소하는 경향을 보였으며, 수온에 따른 일관적인 경향을 보이지는 않았지만, Monobromoacetonitrile는 수온이 증가하면 증가하는 경향을 보였으며, Bromochloroacetonitrile는 수온이 증가하면 다소 감소하는 경향을 보였다(그림 1.15).

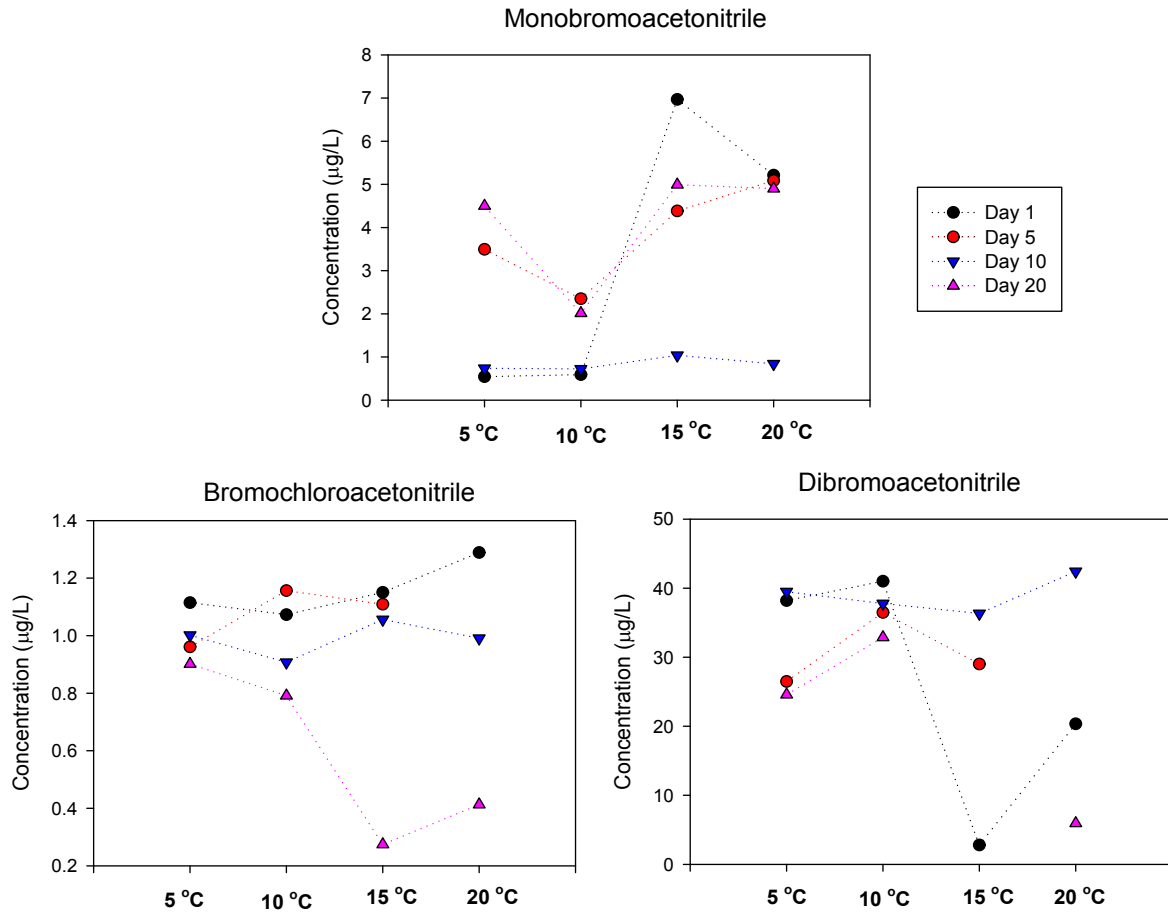
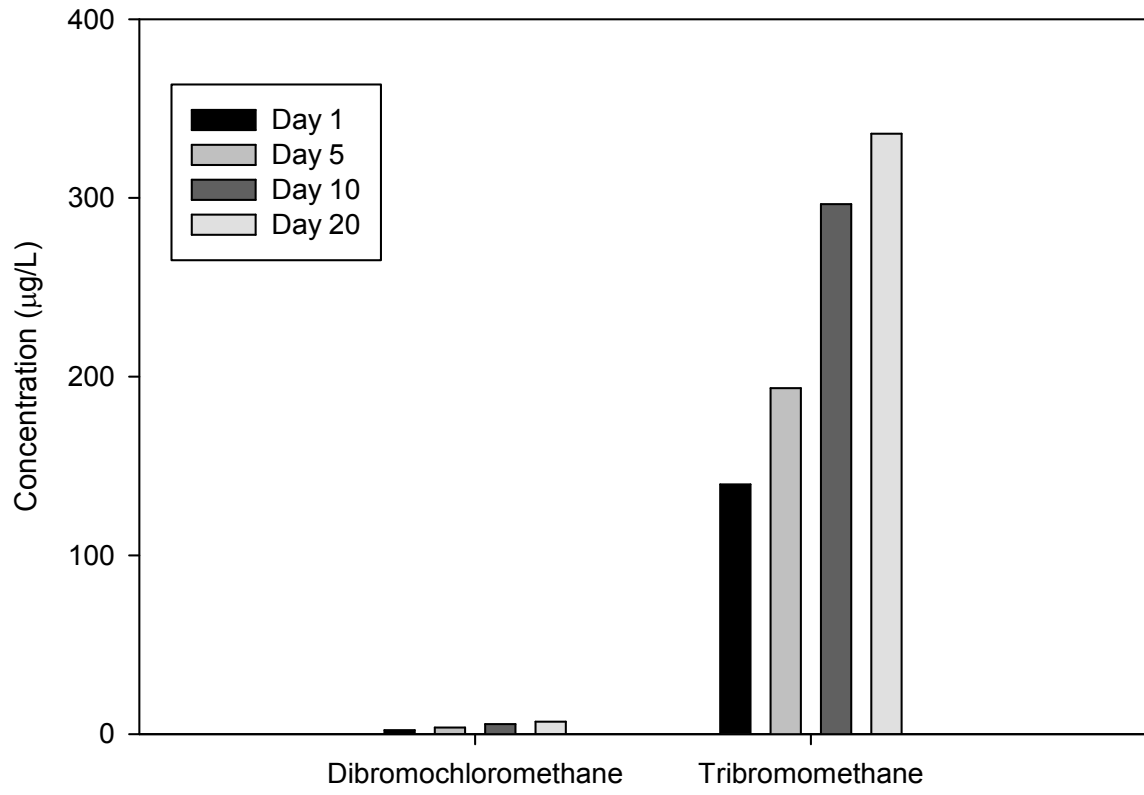


Figure 1.15. Variation of HANs on treated water in time and temperature

소독부산물중 THMs는 다른 계열에 비해 휘발성이 강한 것으로 알려져 있기 때문에 20°C에서만 그들의 양상을 분석하였다. 16개 분석항목 중에 두 항목에서만 검출되었으며, Dibromochloromethane과 Tribromomethane이 검출되었으며, 시감이 지나수록 증가하는 경향을 보였다(그림 1.16).

# THMs (20°C)



## 제2절 BWTS의 처리수 내 소독부산물 형성에 미치는 요인

### 1. 서론

현재까지 개발된 선박평형수처리장치의 기술은 여과시스템, 전기분해 시스템, UV 시스템, 오존시스템, 화학약품 주입시스템과 탈산소시스템으로 나누어 볼 수 있으며, 열 등을 이용하는 처리시스템도 소수지만 개발되었다. 현재는 이러한 시스템들이 단독이나 혹은 혼합되어 개발되고 있다. 현재 선박평형수 형식승인 시험은 IMO G8 규정과 USCG ETV protocol (EPA, 2010)에 따라 진행되어지고 있으며, 우리나라 정부형식승인 시험은 IMO의 형식승인을 준수하고 있다. 향후, 정부에서는 USCG 형식승인을 받은 제품도 정부형식승인 제품으로 인정하려고 한다. 2015년 9월에 미국선주협회(American Bureau of Shipping, ABS)에서 발표한 자료를 보면, IMO에 승인을 받아 사용되고 있는 제품은 54개 정도이며, 미국에서 사용가능한 제품은 50개로 정하고 있다(그림 2.1). 미국의 경우 USCG에서 형식 승인한 BWTS(USCG Accepted Alternate Management System, AMS) 제품이 설치되기 이전이라면 5년 동안 IMO에서 형식된 제품을 사용할 수 있도록 하고 있다. 형식 승인된 BWTS 장비 중 활성물질을 사용하는 장치가 전체의 약 절반정도이다. 이러한 장비들은 전기분해 시스템, 오존시스템, 화학약품 주입시스템을 가지고 있는 장비이다. 이들 장비는 선박평형수를 처리하는데 있어 활성물질을 사용하며, 활성물질은 수중에 존재하는 미생물을 살균 처리함으로써 선박평형수 내에서 사멸시킨다. 활성물질을 사용하는 BWTS 중 전기분해를 이용하는 처리장치가 다수이며, 이러한 장치는 선박평형수가 탱크 내에 보관되는 기간에도 잔류하는 살균제에 의해서 생물의 사멸이나 재성장을 억제할 수 있지만, 소독부산물을 발생시키는 단점이 있다(Table 2.1).

전기분해시스템은 해수중의 염화나트륨( $\text{NaCl}$ )을 전해질로 하여 활성물질인 차아염소산나트륨(Sodium hypochlorite)과 차아염소산(hypochlorous acid,  $\text{HOCl}$ )등의 활성물질을 만들어 선박평형수 내의 세균 및 플랑크톤을 사멸시키는 장치이다. 담수 내에서는 염화나트륨은  $\text{HOCl}$ 과  $\text{OCl}^-$ 로 가수분해 되며, 이들 물질의 구성비는 pH에 따라 달라진다. 해수의 전기분해 시 양극에서는 염소(chlorine,  $\text{Cl}_2$ )가 형성되고, 음극에서는 수산화나트륨(sodium hydroxide,  $\text{NaOH}$ )가 생성된다.  $\text{NaOH}$ 와  $\text{Cl}_2$ 의 반응에 의하여  $\text{NaOCl}$ 이 생성되고 이와 동시에  $\text{Cl}_2$ 와 물과 반응하여  $\text{HOCl}$ 을 생성하게 된다.  $\text{HOCl}$ 은 pH가 증가함에 따라 수소이온(hydrogen ion,  $\text{H}^+$ )과 차아염소산이온(hypochlorite,  $\text{OCl}^-$ )으로 분리된다. 해수 중에는 약 60-70 mg/L의 브롬(bromine,  $\text{Br}$ )이 이온 형태(bromide  $\text{Br}^-$ )로 존재한다. 알칼리 조건에서  $\text{Br}^-$ 은  $\text{HOCl}$ 에 의해 차아브롬산이온(hypobromous acid,  $\text{HOBr}$ )로 산화되고,  $\text{OCl}^-$ 의 형성과 유사한 반응으로 차아브롬산 이온(hypobromite,  $\text{OBr}^-$ )이 생성된다. 주로 pH 8의 조건에서는  $\text{HOBr}$ 이 주요 산화제의 역할을 한다. 형성되어진  $\text{HOBr}$ 은 빛의

조건에 따라 다르지만, 하루 정도의 반감기를 가진다(Liltved et al., 2006; Delarcroix et al., 2013; 손 등, 2013).

전기분해를 이용하는 BWTS 장치에서 상기 언급한 활성물질이 수체에 존재하는 유기물과 결합하여 소독부산물을 생성할 수 있으며, 잔류하는 활성물질에 의해서도 선박평형수 탱크 내의 보관 중에도 소독부산물이 생성될 수 있다. 이러한 소독부산물에 대해 IMO G9에서는 23종, USCG에서는 47종의 분석을 권유하고 있지만, Michaek et al(2015)는 전기분해 방식의 BWTS의 처리수를 Ultra-high-resolution mass로 분석하면 1% 이상의 기여도를 나타내는 소독부산물이 462종 검출된다고 보고하였다. 결과적으로 전기분해 장치를 이용한 BWTS 처리수 내에 소독부산물이 해양환경에 배출되었을 때 해양생태계에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 활성물질을 이용하는 BWTS 처리수 내에서 검출되는 주요 소독부산물을 표 2.2에 정리하였다.

본 연구는 활성물질을 생성하는 전기분해장치인 BWTS가 생물을 사멸시키기 위해서 조절하는 TRO 농도를 시험실에서 NADCC로 조절하여 TRO 농도를 조절하는 시험을 수행하였다. 생물은 배양종인 *Skeletonema costatum*과 낙동강에서 녹조 대발생이 발생한 담수 내의 생물을 이용하였다. 본 연구의 목적은 소독부산물에 형성에 있어서 TRO 농도, DON 농도, 유기물 농도의 변화에 따른 소독부산물 생성 특성을 파악하고자 하였다.

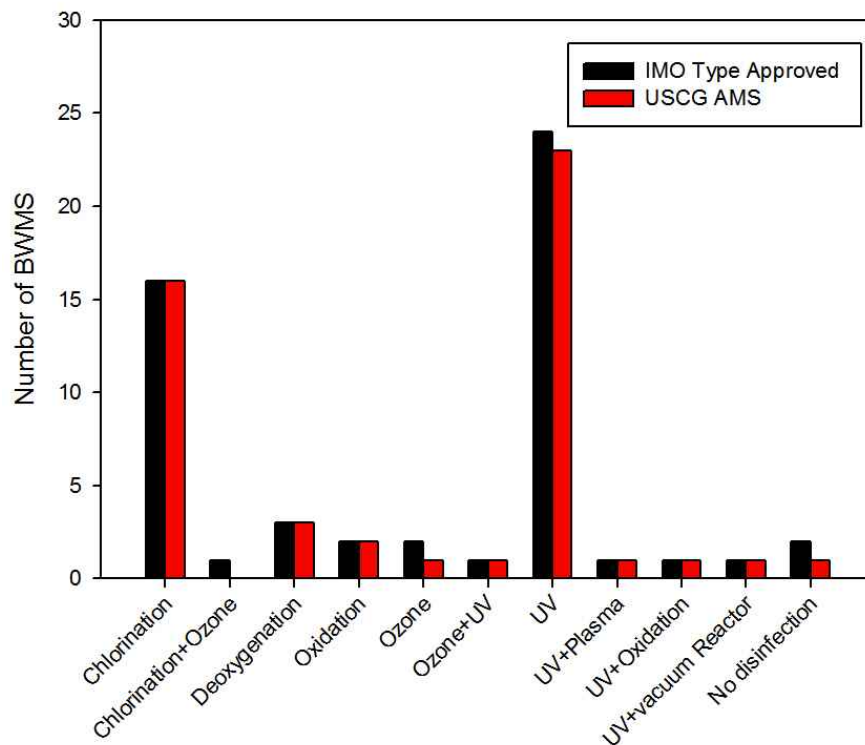


Figure 2.1. Technology of BWTS in IMO Type Approved and USCG Accepted Alternate Management System, ABS



Table 2.1. Advantage and disadvantage of Developed BWTS

전기분해 시스템(Electrochlorination)	
장점	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 추가적인 유량의 제한이 낮음.</li> <li>■ 발라스트 탱크 내의 잔류하는 살균제로도 생물의 재성장을 억제할 수 있음.</li> <li>■ 만약, 수온이 낮다면 평형수 유량의 1%미만만 열을 가하면 됨 (side stream 경우).</li> <li>■ 설치가 용이할 수 있음(side stream 경우).</li> </ul>
단점	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 유해한 가스의 생성</li> <li>■ 유조선 내 설치될 때 전기분해장치의 안전한 설치가 요구됨.</li> <li>■ 전극의 수명과 유지의 문제</li> <li>■ 부식 문제</li> <li>■ 담수에서의 사용이 제한됨.</li> <li>■ 중화제 보관</li> <li>■ 배출하기 위해 중화제를 사용해야 함.</li> <li>■ 소독부산물</li> <li>■ 생물의 치사시간에 대한 문제</li> </ul>
필터시스템(Filtration)	
장점	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 입자가 큰 유기물을 제거하고, 입자가 큰 퇴적입자를 제거하여 황성물질의 효율을 상승시킬 수 있음.</li> <li>■ 선박의 선박평형수 탱크 내에 축적되는 퇴적물 양의 감소</li> </ul>
단점	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 막힘 현상을 유발</li> <li>■ 기계 구성성분의 신뢰성</li> <li>■ 배관 시스템의 제한</li> <li>■ 부식에 대한 신뢰성</li> <li>■ 워터햄머(Water-hammer damage)를 줄 수 있음.</li> <li>■ Piping이 물리적인 물질에 의한 손상</li> <li>■ 예비 부품에 대한 문제(필터 등)</li> <li>■ 역류 세정을 위한 역압이 요구됨</li> </ul>

화학물질의 적용(Chemical Application)	
장점	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 설치된 장비가 복잡하지 않으며, 공간을 적게 차지함.</li> </ul>
단점	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 활성물질-부식에 대한 잠재성 증가</li> <li>■ Hazardous chemical personnel(PPE)의 보관 및 부가적인 처리</li> <li>■ 화학물질의 저장, 공급, 누수 등의 문제</li> <li>■ 시스템의 안정을 위해서 화재 대비 시스템이 필요함</li> <li>■ 배출수 중화가 필요함</li> <li>■ 생물의 치사 시간의 문제</li> <li>■ 일부 기술은 소독부산물을 생성함</li> </ul>

탈산소화 시스템(Deoxygenation)	
장점	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 선박평형수 탱크의 부식 감소</li> <li>■ 선박평형수 탱크의 코팅 수명의 증가</li> <li>■ 전기 방식용 양극 소비의 감소</li> <li>■ 유조선에서 불활성 가스 기술은 일반적임.</li> <li>■ 활성물질이 형성되지 않고, 화학물질의 보관 장소도 필요 없음</li> <li>■ 중화제도 필요 없음</li> <li>■ 필터시스템을 사용하지 않아도 됨</li> </ul>
단점	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 불활성이기 때문에 선박평형수탱크에 접근이 제한</li> <li>■ 일부 탱크선의 설치가 복잡할 수 있음</li> <li>■ 생물 사멸 시간이 충분히 필요함</li> <li>■ 시험 중 입증된 효능을 충족시키기위해 정확한 불활성 조건이 필요함</li> <li>■ 격리, 연동 장치 및 제어를 위한 특별한 고려가 필요하고, 배출시 re-aeration이 필요함</li> <li>■ 일부 기술은 스트리핑 가스 발생기에 LSMGO 연료를 사용할 수 있지만, 다른 연료(HFO 등)는 사용이 제한됨</li> </ul>

오존 시스템(Ozone treatment )	
장점	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 작은 공간에서 대한 장비 설치 옵션이 있음(장비의 설비를 분리해서 설치할 수 있음)</li> <li>■ 오존처리는 담수에서 효과적인 살균력이 있음.</li> </ul>
단점	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 해로운 가스가 발생함</li> <li>■ 도료 및 배관 재료의 부식문제</li> <li>■ 오존 생성시스템 설치 위치 및 오존/산소 누출탐지에 대한 고려</li> <li>■ 오존 배관 경로 제한 및 센스 (건성 자</li> <li>■ Stainless로 배관 구성해야 하기 때문에 설비 비용이 증가하고 설치가 어려운 문제</li> <li>■ 다른 기술에 비해 전력소모가 높음</li> <li>■ 배출시 중화제 사용</li> </ul>

UV 시스템(UV disinfection)	
장점	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 처리시 활성물질을 사용하지 않음</li> <li>■ 중화제가 필요하지 않음</li> </ul>
단점	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ UV 램프에 대한 비용</li> <li>■ 워터 햄머(Water-hammer damage)를 줄 수 있음.</li> <li>■ 유입되는 파편에 의해서 UV 석영 슬리브가 손상될 수 있음.</li> <li>■ 배출 시 UV 처리 재 수행</li> <li>■ UV 살균은 유기체의 생존가능성을 감소시키지만, 생물 사멸에 대해서는 의문은 있음.</li> </ul>

Table 2.2. Chemical information of DBPs which usually is detected by BWTS using active substance


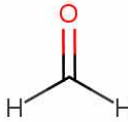
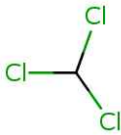
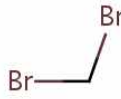
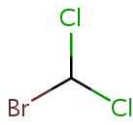
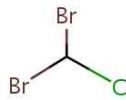
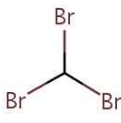

Ingredient (IUPAC name)	CAS number	Molecular weight	Empirical formula	Structural formula	GHS information <sup>a</sup>
Bromate ion	15541-45-4	79.90	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		Not classified
Formaldehyde	50-00-0	30.03	CH <sub>2</sub> O		Flam. Liq. 3 Acute Tox. 4 (oral) Acute Tox. 3 (dermal) Acute Tox. 2 (inh., gas) Skin Corr. 1B Eye Irrit. 2 Skin Sens. 1 Carc. 1A STOT SE 1 STOT RE 1 Aquatic Acute 2
Trichloromethane	67-66-3	119.38	CHCl <sub>3</sub>		Acute Tox. 3 (inhalation, vapour), 4 (oral), 5 (dermal), Skin Irrit. 2 Eye Dam. 1 Carc. Cat. 2 Repr. Cat. 2 STOT RE 1 Aquatic Acute 2
Dibromomethane	74-95-3	173.84	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>		Acute Tox. 3 (oral) Skin Irrit. 2 Eye Irrit. 2 STOT SE 3
Dichlorobromomethane	75-27-4	163.83	CHBrCl <sub>2</sub>		Acute Tox. 4 (oral), Muta. 2 Carc. 2 Aquatic Acute 2 Aquatic Chronic 2
Dibromochloromethane	124-48-1	208.28	CHBr <sub>2</sub> Cl		Not classified
Tribromomethane	75-25-2	252.73	CHBr <sub>3</sub>		Acute Tox. 4 (oral) Acute Tox. 3 (inhalation, vapour) Skin Irrit. 2 Eye Irrit. 2 Muta. 2 Aquatic Acute 3 Aquatic Chronic 3
Monobromoacetonitrile	590-17-0	119.95	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> BrN		Not classified

Table 2.2. Chemical information of DBPs which usually is detected by BWTS using active substance(continuous)

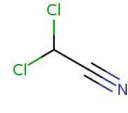
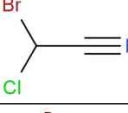
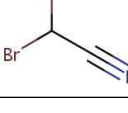
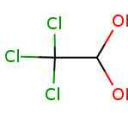
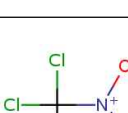
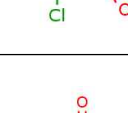
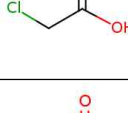
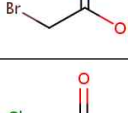
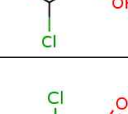
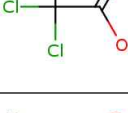
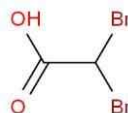
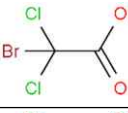
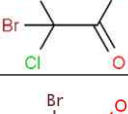


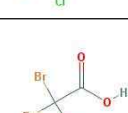
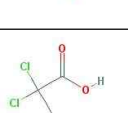
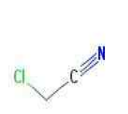

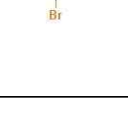
Ingredient (IUPAC name)	CAS number	Molecular weight	Empirical formula	Structural formula	GHS information <sup>a</sup>
Dichloroacetonitrile	3018-12-0	109.94	C <sub>2</sub> HCl <sub>2</sub> N		Not classified
Bromochloroacetonitrile	83463-62-1	154.39	C <sub>2</sub> HBrClN		Not classified
Dibromoacetotrile	3252-43-5	198.84	C <sub>2</sub> HBr <sub>2</sub> N		Not classified
Chloral hydrate	302-17-0	165.40	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		Acute Tox. 3 (oral) Skin Irrit. 2 Eye Irrit. 2 Muta. 2 Repr. 2 STOT SE 2, 3 STOT RE 2
Chloropicrin	76-06-2	164.38	CCl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>		Acute Tox. 2 (Inhalation) Acute Tox. 4 (Oral) Eye Irrit. 2 STOT SE 3 Skin Irrit. 2
Monochloroacetic acid	79-11-8	94.50	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ClO <sub>2</sub>		Acute Tox.3 (oral, derm.) Skin Corr. 1 Eye Dam. 1 STOT SE 1 STOT RE 2
Monobromoacetic acid	79-08-3	138.95	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> BrO <sub>2</sub>		Acute Tox. 2 (oral, derm.) Skin Irrit. 2 STOT SE 3
Dichloroacetic acid	79-43-6	207.84	C <sub>2</sub> HBrCl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Aquatic Acute 2 Aquatic Chronic 2
Trichloroacetic acid	76-03-9	163.39	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		Skin Corr. 1 EyeDam. 1 Muta. 2 Carc. 2 Repr. 2 STOT SE 2&3
Bromochloroacetic acid	5589-96-8	173.39	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> BrClO <sub>2</sub>		Not classified

Table 2.2. Chemical information of DBPs which usually is detected by BWTS using active substance(continuous)

Ingredient (IUPAC name)	CAS number	Molecular weight	Empirical formula	Structural formula	GHS information <sup>a</sup>
Dibromoacetic acid	631-41-1	217.885	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Not classified
Bromodichloroacetic acid	71133-14-7	207.84	C <sub>2</sub> HBrCl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Not classified
Chlorodibromoacetic acid	5278-95-5	252.29	C <sub>2</sub> HBr <sub>2</sub> ClO <sub>2</sub>		Not classified
Tribromoacetic acid	75-96-7	296.74	C <sub>2</sub> HBr <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		Skin Corr. 1 Eye Dam. 1 Aquatic Acute 2 Aquatic Chronic 2
Sodium thiosulfate	7772-98-7	248.18	Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> 5H <sub>2</sub> O		Skin Corr. 2 Eye dam. 2 STOT SE 3
Dibromochloroacetic acid	5278-95-5	252.29	C <sub>2</sub> HBr <sub>2</sub> ClO <sub>2</sub>		Skin Corr. 1 Eye Dam. 1
Dichlorobromoacetic acid	71133-14-7	207.84	C <sub>2</sub> HBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Acute Tox. 2(oral) Acute Tox. 2(dermal) Skin Corr. 1 Eye Dam. 1 Acute Tox. 4(Inhalation)
Dalapon	75-99-0	142.97	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Skin Corr. 2 Eye Dam. 1
Monochloroacetonitrile	107-14-2	75.496	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ClN		Flam. Liquid 3 Acute Tox. 3(oral) Acute Tox. 3(dermal) Eye Dam. 2A Acute Tox. 3(Inhalation)
Dibromoacetonitrile	3252-43-5	198.85	C <sub>2</sub> HBr <sub>2</sub> N		Acute Tox. 3(oral) Acute Tox. 4(dermal) Skin Corr. 2 Eye Dam. 2A Acute Tox. 4(Inhalation) STOT SE 3 Carcinogenicity 2 Aquatic Acute 2

## 2. 재료 및 방법

배양종인 *Skeletonema costatum*의 개체수가 소독부산물에 미치는 영향을 파악하기 위해서 시험수는 장목만 해수에 염화이소시아닐산나트륨(sodium dichloro socyanurate, NADCC)을 주입하여 TRO 농도를 10 ppm을 맞춘 시험수를 이용하였다. 시험에 사용된 배양종은 *Skeletonema costatum*이며, 이 종은 우리나라 항만에서 자주 대발생하는 식물

플랑크톤이다. 시험은 BWTS 형식승인의 시험수 기준인 mL 당 1,000 cells (시험수 1)과 50,000 cells (시험수 2)로 분석하였다. 또한 담수 자연종을 시험에 사용하기 위해 녹조가 발생한 낙동강 삼락 공원장에서 샘플링을 하였다. 3개의 시험수로 시험을 수행하는데, 시험수 1(Test 1)은 원수+TRO 15ppm, 시험수 2(Test 2)는 원수+TRO 5ppm, 시험수 3(Test 3)은 1/2 원수+ TRO 15 ppm으로 하였다.

DON, 소독부산물과 식물플랑크톤의 활성도는 원수와 각각의 처리수의 Day 1과 Day 5에서 분석하였다. DON 분석은 시험수를 유리 섬유 여과지(GF/F filter, 직경 47mm, Whatman, pore size 0.7 $\mu$ m)로 여과하고, 100 mL를 PP screwcap tubes에 넣어 분석 전까지 냉동 보관하였다. 분석 시 영양염자동분석장비(QuAAtro 8000, SEAL Analytical co.)를 이용해 분석하였다. 해수 표준물질(CSK standard solution, Wako Pure Chemical industries, Osaka, Japan)을 이용하여 보정하였으며, 각 질산염에 대한 정밀도는 5% 이내의 값을 유지하였다. 식물플랑크톤의 활성도는 Phytopam을 이용하여 측정하였다. TRO 측정은 DPD(N,N'-diethyl-p-phenylened iamine)방법을 사용하는 Poket Colorimeter<sup>TM</sup> II로 측정하였다(Hach. co). 그리고 활성엽록소-a 농도는 Phytopam을 이용하여 측정하였다. 장목만 해수를 이용한 배양중 시험에서는 생태독성시험 WET(whole effluent toxicity)을 배양종인 *Skeletonem costaum*수행하였다. 시험방법은 *Skeletonem costaum*을 이용하는 성장저해시험을 수행하였다(ISO 10253:2006). 소독부산물은 Halogenated volatile organic compounds, halogenated acetonitriles (HANs), halogenated acetic acids(HAAs)를 측정하였으며, 모든 화학분석은 국제표준시험방법으로 분석하였다. 각 시험수에서 소독부산물은 처리 후 1일과 5일 뒤 처리수에서 분석하였다. 이는 USCG Phase I의 경우, 1 일후에 배출하는 것이 원칙인 반면, IMO G8 기준은 처리 후 5일 후 배출하는 것이 원칙이기 때문이다. 활성물질을 이용하는 BWTS의 경우 잔류하고 있는 TRO가 존재하기 때문에 선박평형수 탱크 내의 보관 기간도 소독부산물 농도 결정에 중요한 역할을 할 수 있다.

### 3. 결과 및 토의

#### 가. 배양종인 *Skeletonem costaum*의 개체수가 소독부산물에 미치는 영향

시험수인 장목만 해수에서 총무기질산염(DIN)과 용존성유기질소의 농도(DON)는 각각 6.96  $\mu$ M과 1.88  $\mu$ M을 나타내었다. 시험수 1(mL 당 1,000 cells)에서는 처리 후에는 이들의 농도가 각각 1.57  $\mu$ M과 10.0  $\mu$ M로 증가하였다. DIN 농도는 처리수에서 시험수보다 낮은 값을 나타낸 반면, DON 농도는 5배 정도 증가하는 경향을 보였다. 시험수 1의 처리 5일 후 농도의 변화를 보면, DIN과 DON의 농도가 각각 1.78  $\mu$ M과 11.6  $\mu$ M을

나타내어 시험 직후 보다는 다소 증가하였지만, 별다른 경향을 보여주지는 않았다. 시험수 2(mL 당 50,000 cells)에서는 처리 후 22.8 $\mu$ M과 25.1  $\mu$ M을 나타내어, 시험수에 비해 DIN은 약 3배 증가하였고, DON은 약 13배 정도 증가하였다.

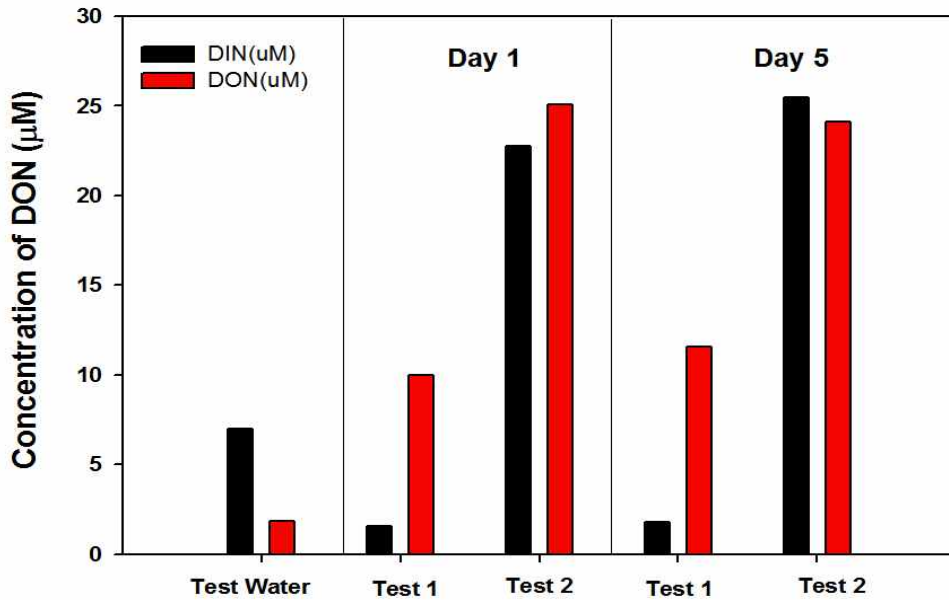


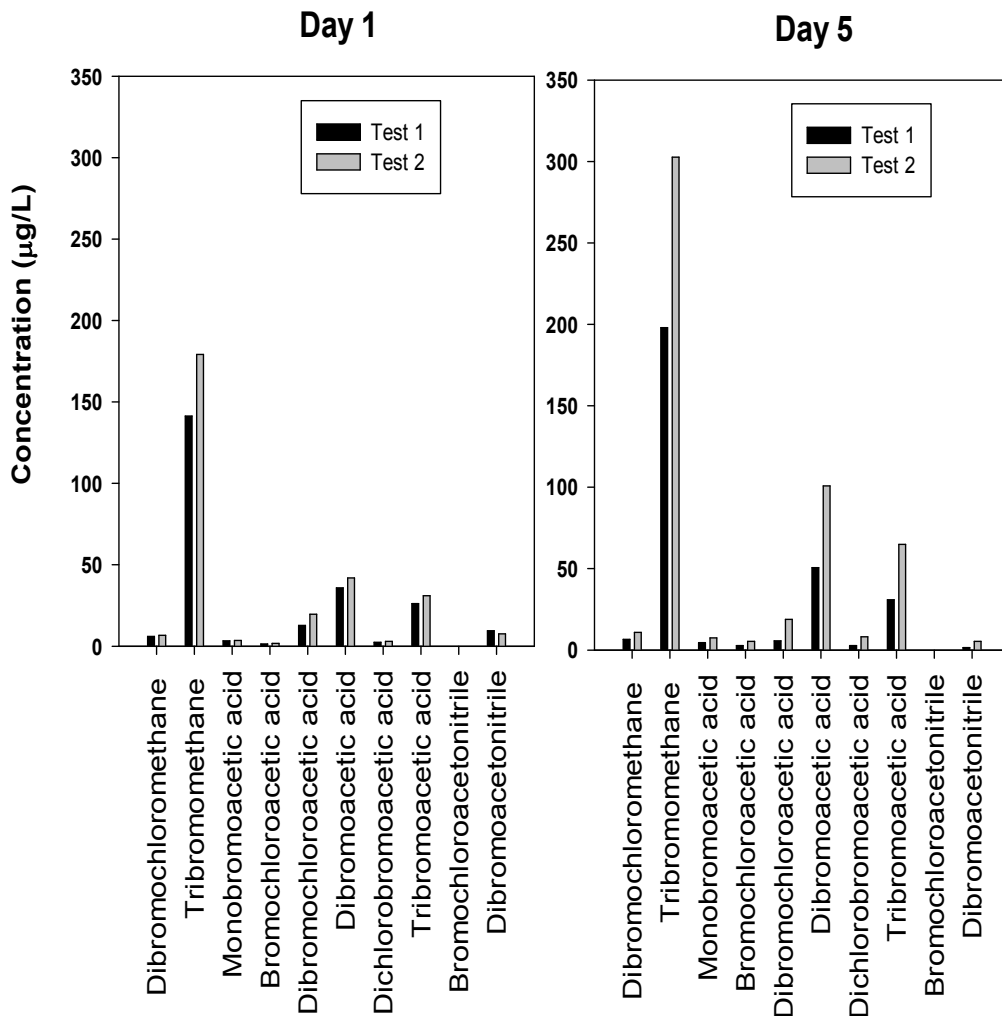
Figure 2.2. DIN and DON concentration on Day 1 and Day 5 in the test water and treated water

모든 시험수에서 소독부산물(disinfection by-product, DBP)은 34 종에 대해서 분석을 하였으며, 이 중에서 THMs 물질은 16종을 분석하였으며, 이 중에서 Dibromochloro-methane과 Tribromomethane이 검출되었으며, HAAs 물질은 10종을 분석하였으며, 이 중에서 Monobromoacetic acid(MBAA), Bromochloroacetic acid(BCAA), Dibromo-chloroacetic acid(DBCA), Dibromoacetic acid(DBAA), Dichlorobromoacetic acid(DCBA), Tribromoacetic acid(TBAA)가 검출되었다(그림 2.3). 그리고 HANs는 6종을 분석하였고 이 중에서 Bromochloroacetonitrile와 Dibromoacetonitrile이 검출되었다. 브롬 이온과 결합한 소독부산물이 많이 검출되었는데 이는 해수 중에 브롬 이온이 많이 존재하기 때문인 것으로 판단된다. DBPs 중에서 Tribromomethane이 가장 높게 나타났으며, GHS 정보에서도 여러 가지 독성이 나타나는 물질로 알려져 있다(표 2.2).

시험수 1의 처리 1일 후와 5일 후의 소독부산물의 농도를 보면, Dibromochloroacetic acid(DBCA)와 Dibromoacetonitrile는 감소하는 경향을 보인 반면, 다른 소독부산물은 증가하는 경향을 보였다. DBP 중에서 가장 높은 농도를 보인 Tribromomethane가 처리 5일 후에도 가장 높은 농도 증가를 보였다. 시험수 2의 처리 1일 후와 5일 후의 소독부산물의 농도를 보면, 시험수 1에서 감소한 두 소독부산물이 시험수 2에서도 마찬가지로



감소하는 경향을 보였다. 하지만, 다른 소독부산물의 경우 6종 중 5종이 100% 이상의 증가율을 보여, 시험수 1 보다 더 높은 비율을 농도가 증가하였다. 이러한 결과를 유추해 볼 때, 활성물질을 이용하는 BWTS의 해수 시험에서는 브롬 이온과 결합하는 DBP의 농도가 높게 나타나는 것으로 생각할 수 있으며, 이 중에서도 Tribromomethane 농도가 상당히 높은 농도로 검출됨을 알 수 있었다. 그리고 식물플랑크톤의 개체수가 증가할수록 사멸하는 식물플랑크톤이 많기 때문에 DIN과 DON의 농도가 증가하는 것을 알 수 있다. 수중에서 형성되는 DON의 경우 NDBP의 농도를 증가할 것으로 판단했지만, 식물플랑크톤의 개체수가 적은 시험수 1이 낮은 농도이지만 식물플랑크톤 개체수가 높은 시험수 2 보다 높은 농도를 나타내었다. 시험수의 DON 농도도 처리 후 1일과 5일 사이에 별다른 변화를 나타내지 않아 처리 1일 후 증가한 DON이 보관 중에 소독부산물과 반응하지 않은 것으로 판단된다. 수중에 존재하는 DON이 전기분해 시 유기물과 결합하여 NDBP 농도를 증가시킬 가능성이 있지만 이에 대한 연구는 보다 더 진행이 되어야 할 부분으로 판단된다.



처리 1일 후와 처리 5일 후의 시험수를 가지고 생태독성시험을 수행하였다. 선박평형수처리장치에 대한 생태독성시험은 미세조류, 무척추동물, 척추동물을 가지고 급·만성시험을 수행하여야 한다. 본 시험에서는 미세조류만 가지고 시험을 수행했는데, 이는 지금까지 수행된 다양한 제품의 BWTS의 생태독성시험의 결과를 보면, 주로 미세조류에서만 독성이 나타났기 때문이다. 식물플랑크톤 성장률에 대한 시험에서 Day 1에서 시험수 100%에서 대조수의 성장에 비해 시험수 1과 2에서 식물성장률이 97%와 95%를 나타내어 식물플랑크톤의 성장에 저해를 주지 않은 것으로 보인다. 하지만, Day 5에서는 식물플랑크톤이 시험수 100%에서 대조수 성장률에 비해 각각 시험수의 성장률이 82%(시험수 1), 73% (시험수 2)로 성장이 저해되는 결과를 보여주었으며, 이는 처리 5일 후 증가한 소독부산물의 농도와 관련이 있는 것으로 판단된다(그림 2.4).

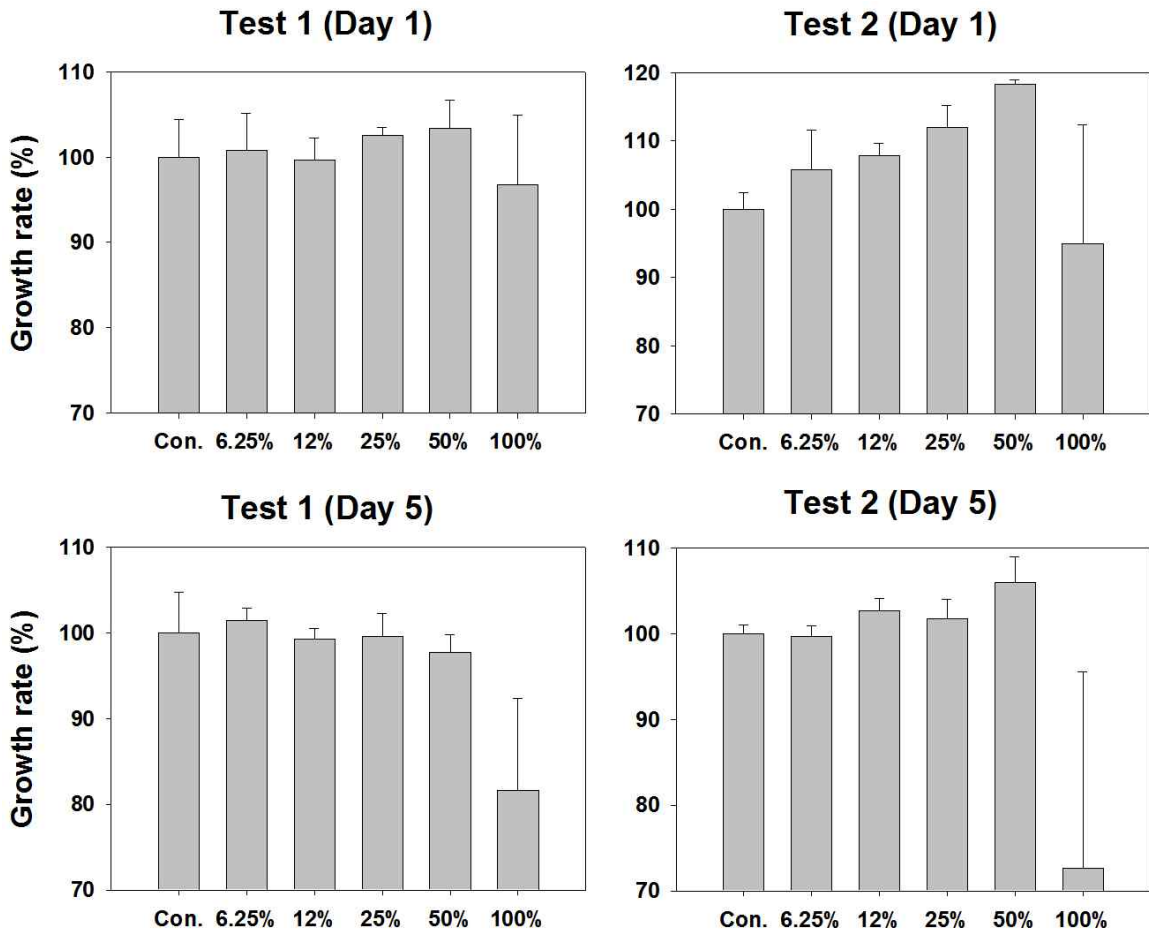


Figure 2.4. Growth rates on Day 1 and Day 5 in the treated water

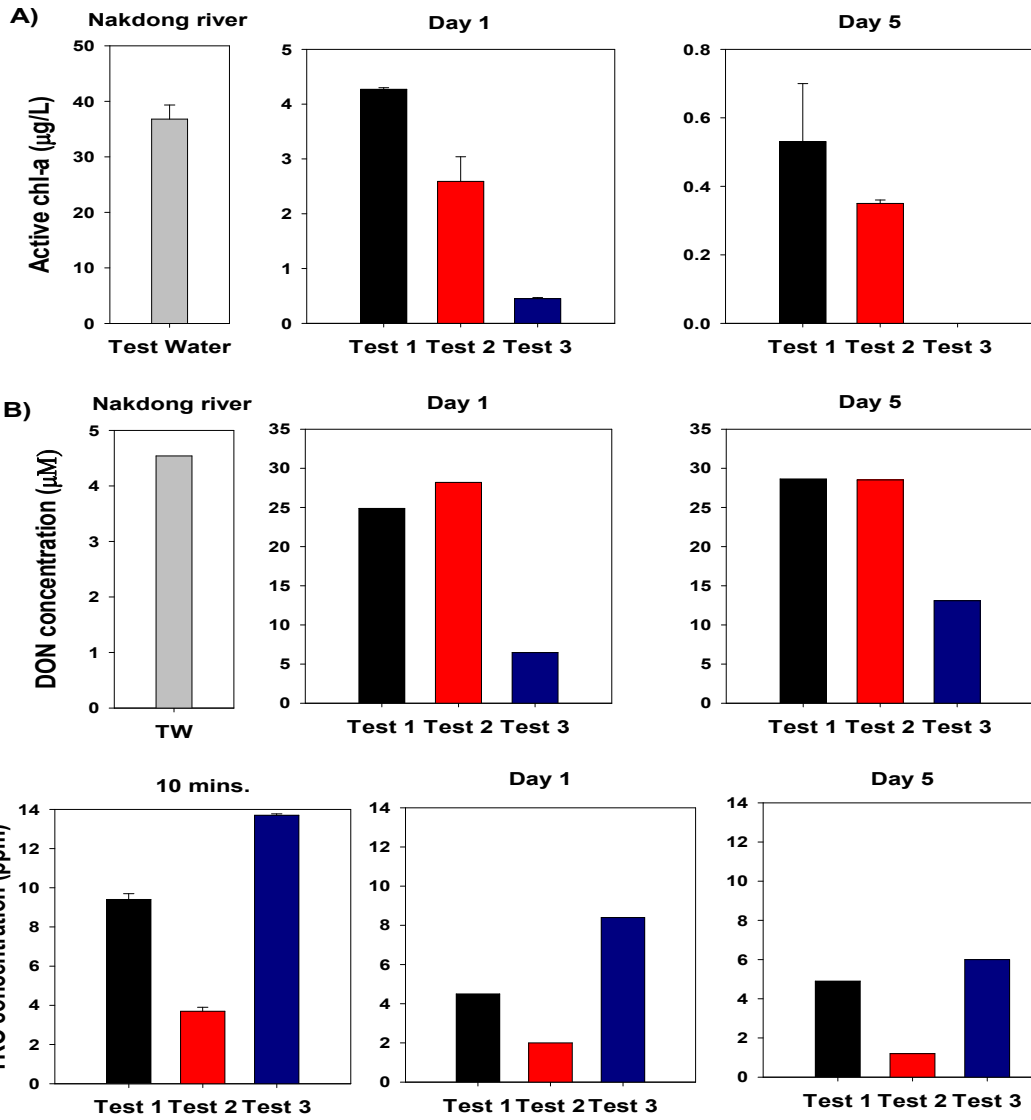
결과적으로 식물플랑크톤의 개체수가 높은 항만에서 BWTS을 운영하고, 일정 기간 이동 후 다른 항만에 배출하면 소독부산물의 농도가 증가할 수 있고, 해양환경에 위해할 수 있음을

보여준다. 현재 BWTS 형식승인 육상 시험의 가이드라인인 IMO의 G8 기준(IMO 2004)과 USCG ETV protol(EPA, 2010) 간에 탱크 보관 시간에 차이가 있다. IMO는 BWTS로 처리한 후 5일 뒤에 처리수에 대한 시험을 하도록 규정되어 있는 반면, USCG는 처리 1일 후에 처리수에 대한 시험을 하도록 되어있다. 본 연구 결과에 따르면 소독부산물에 환경을 재대로 평가하기 위해서는 IMO G8 기준이 USCG의 기준보다 더 타당한 것으로 판단된다.

나. 담수에서 TRO 농도와 식물플랑크톤의 개체수 변화가 소독부산물에 미치는 영향  
낙동강 원수의 식물플랑크톤의 활성엽록소-a 농도는  $36.8 \pm 2.53 \mu\text{g/L}$ 의 값을 나타내었다. 원수에 TRO 15 ppm으로 처리한 처리수(시험수 1)의 Day 1에서는  $4.27 \mu\text{g/L}$ 의 값을 보였고, 처리 5일 후  $0.53 \mu\text{g/L}$ 으로 시간이 지날수록 감소하는 경향을 보였다(그림 2.5a). 이는 선박평형수 보관 시 생존할 수 있는 생물이 잔류 산화제에 의해서 사멸될 수 있음을 보여준다. 원수에 TRO 5로 처리한 처리수(시험수 2)도 Day 1에서는  $2.59 \mu\text{g/L}$ , Day 5에서는  $0.36 \mu\text{g/L}$ 의 값을 보여, 시간이 지나수록 식물플랑크톤의 활성이 낮아짐을 알 수 있다. 원수를 두 배 희석하고 TRO 15로 처리한 처리수(시험수 3)에서는 Day 1과 Day 5에서 각각  $0.45 \mu\text{g/L}$ 과  $0.003 \mu\text{g/L}$ 의 값을 보여 초기 TRO 15의 값이 녹조가 발생한 낙동강의 식물플랑크톤을 Day 1에서 모두 사멸시킨 것으로 판단된다. 이러한 결과는 선박이 항만에서 물을 취수할 때 항만에 적조 혹은 녹조가 심하게 발생하고 이동 거리가 짧은 국가에서 이 물을 배출할 경우 생존하는 식물플랑크톤이 유입될 수 가능성을 보여준다.

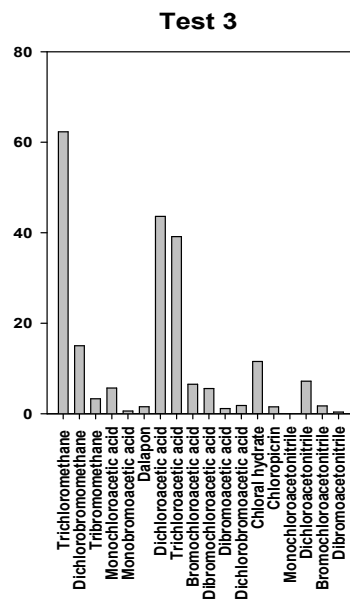
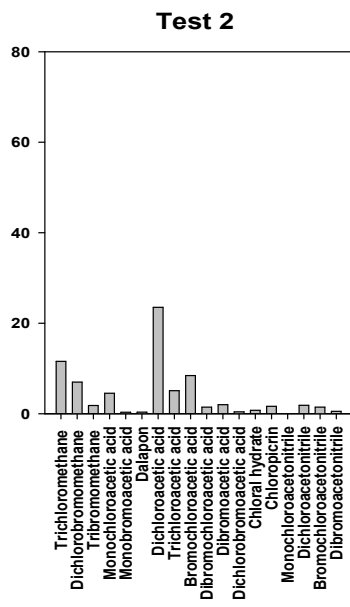
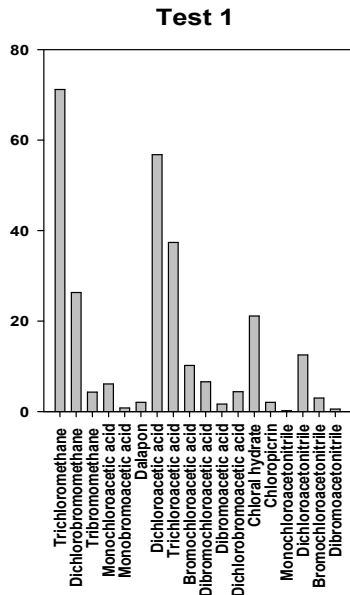
낙동강 원수의 DON 값을 보면, 원수에서는  $4.54 \mu\text{M}$ 의 값을 보였으며, 시험수 1의 Day 1에서는  $24.9 \mu\text{M}$ 의 값을 보였고, 처리 5일 후  $28.9 \mu\text{M}$ 로 유사한 값을 보였다(그림 2.5b). 시험수 2도 Day 1과 Day 5에서  $28.2 \mu\text{M}$ 와  $28.5 \mu\text{M}$ 를 나타내어 시간이 지나도 DON의 농도가 증가하지 않았다. 시험수 3에서는 Day 1과 Day 5에서 각각  $6.46 \mu\text{M}$ 과  $13.09 \mu\text{M}$ 를 보여 다른 시험수와는 달리 2배 증가하는 경향을 보였다. DON 농도에 있어서는 식물플랑크톤의 개체수가 높았던 시험수 1과 2의 농도가 개체수가 적었던 시험수 3보다 두 배정도 높아, 생물의 사멸에 의해서 DON이 높게 형성되었음을 보여준다.

시험수 1에서 NADC로 처리한 직후, Day 1, Day 5 때 TRO 농도는 각각  $9.4 \text{ mg/L}$ ,  $4.5 \text{ mg/L}$ ,  $4.9 \text{ mg/L}$ 를 나타내었으며, 시험수 2의 경우는 각각  $3.7 \text{ mg/L}$ ,  $2.0 \text{ mg/L}$ ,  $1.2 \text{ mg/L}$ 의 값을 나타내었고, 시험수 3의 경우는  $13.7 \text{ mg/L}$ ,  $8.4 \text{ mg/L}$ ,  $6.0 \text{ mg/L}$ 의 값을 나타내었다(그림 2.5C). 시험수 1과 시험수 3을 비교해보면, 같은 TRO 15에서 식물플랑크톤의 양을 변화를 준 것인데, 식물플랑크톤의 개체수가 많으면 그 만큼 빨리 TRO 농도가 감소함을 보여준다.

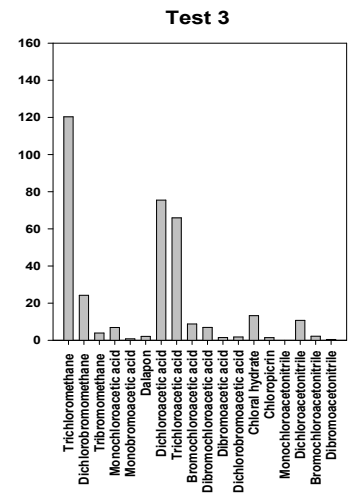
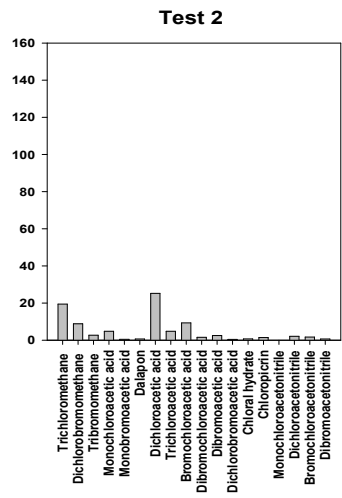
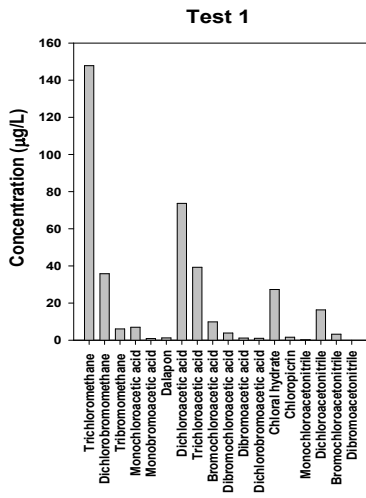


높은 값을 나타낸 반면, 시험수 2에서는 Dichloroacetic acid의 농도가 23.5로 가장 높은 농도를 보였다. 처리 1일 후 TRO 농도가 차이가 나는 시험수 1과 시험수 2를 비교해 보면, TRO 농도가 높은 시험수 1이 TRO 농도가 낮은 시험수 2보다 검출된 DBP의 농도가 높게 나타났다. 10배 이상 차이가 난 DBP가 6종이며, 가장 차이가 큰 것은 Trichloromethane으로 약 60 배 차이를 보였다. 이는 BWTS 장비에 따라서 같은 평형수를 처리할 경우에 형성되는 TRO 농도가 높으면 소독부산물의 양이 증가할 수 있음을 보여준다. 같은 TRO 농도에서 식물플랑크톤의 양의 차이를 둔 시험수 1과 3의 형성된 DBP 농도를 비교하였다. 형성된 DBP 농도의 차이를 보면 2배 이상 증가한 DBP 농도는 Dichlorobromoacetic acid 한 종으로 4.40과 1.81의 농도를 나타내었다. TRO 시험수들의 차이에 비해 식물플랑크톤의 개체수에 의한 차이가 적은 것으로 판단된다. 이러한 결과는 유기물보다는 BWTS의 처리 TRO 농도가 소독부산물 생성에 더 큰 영향을 미친다는 것을 의미한다. 처리 5일 후의 소독부산물 농도 변화를 보면, 시험수 1의 경우 검출된 DBP 18종중에서 11종이 처리 5일 후에 높은 DBP 농도를 나타내었으며, 가장 증가율이 높았던 것은 Trichloromethane이었다. 시험수 2는 검출된 18종중에서 13종이 처리 5일 후에 높은 DBP 농도를 나타내었으며, 가장 증가율이 높았던 것은 Dichloroacetic acid가 1.93배의 높은 증가율을 보였다. 시험수 3이 경우는 검출된 DBP 18개 항목 중 15개 항목이 증가하는 경향을 보여 다른 시험수보다 증가한 항목이 많았다. 검출된 DBP의 상대적인 농도는 시험수 1이 가장 높았고, 시험수 3이 시험수 1보다 높게 나타난 항목은 측정된 DBP 항목 중에서 6개 항목이며, 이 중에서 Trichloroacetic acid가 상대적으로 높게 나타났다.

## DAY 1



## DAY 5



다. 해수에서 TRO 농도와 식물플랑크톤의 개체수 변화가 소독부산물에 미치는 영향  
 본 시험은 장목만에서 가을철 식물플랑크톤의 대발생(11월 7일)이 일어났을 때 장목  
 만 해수를 채취하여 시험을 실시하였다. 시험수에 대한 간략적인 요약은 표 2.3에 정리하  
 였고, 식물플랑크톤의 종조성은 표. 2.4에 정리하였다. 장목만에 적조를 일으킨 식물플랑  
 크톤은 와편모류인 *Akashiwo sanguinea*였으며, ml 당 2160 cells이 검출되었다.

Table 2.3. Condition of test water

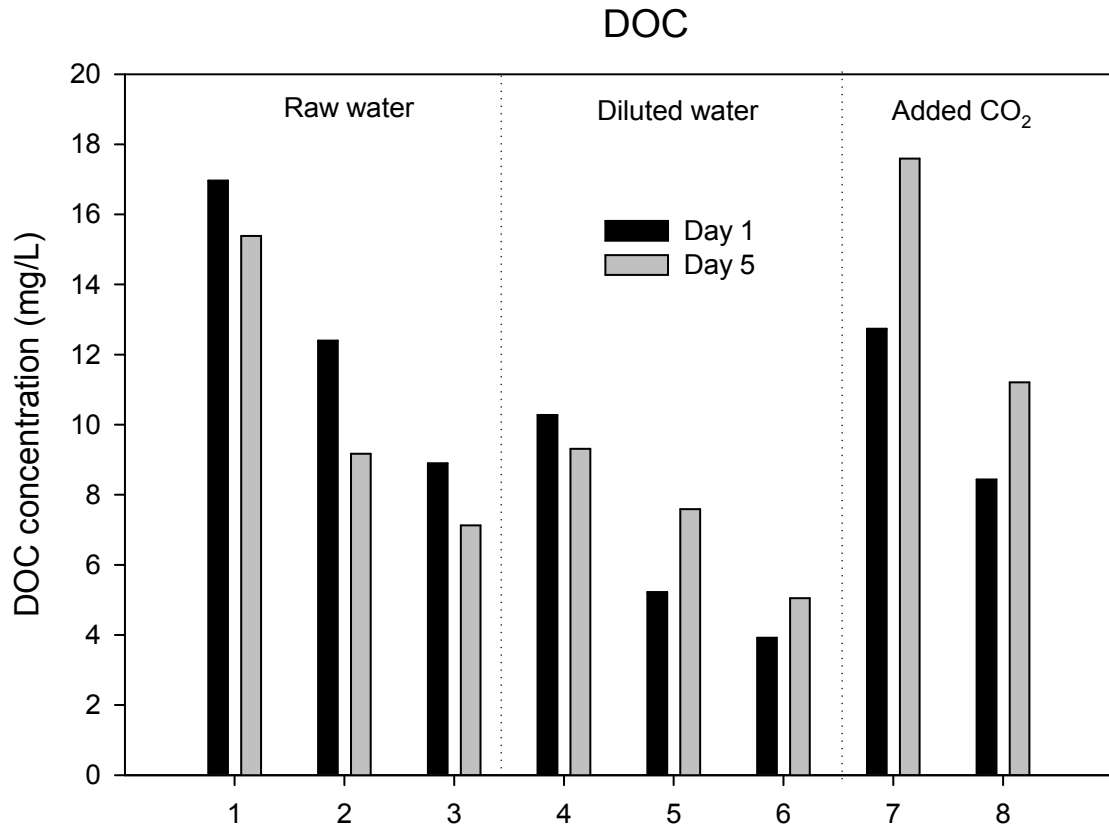
시험수	TRO 농도 (ppm)	식물플랑크톤 개체수 (cells/ml)	CO <sub>2</sub> 첨가 유무
No. 1	15	3010	X
No. 2	10	3010	X
No. 3	5	3010	X
No. 4	15	510	X
No. 5	10	510	X
No. 6	5	510	X
No. 7	10	3010	O
No. 8	10	510	O

Table 2.4. Phytoplankton assemblages in the Jangmok Bay

Live species	원수	5배 희석수
<i>Pseudo-nitzschiaspp.</i>	20	0
<i>Rhizosoleniaspp.</i>	10	0
<i>Thalassiosiraspp.</i>	10	0
<i>Akashiwo sanguinea</i>	2160	420
<i>Alexandrium</i> spp.	50	0
Unidentified dinoflagellate	10	10
<i>Eutreptiella gymnastica</i>	30	10
small flagellate(<5 μm)	720	70
Ciliate(<20μm)	30	10
<b>Total (cells/ml)</b>	<b>3010</b>	<b>510</b>
Bacillariophyceae	40	0
Dinophyceae	2220	430

각 시험구의 DOC 농도를 보면, 처리 1일 후 TRO 농도가 감소하면 DOC 농도도 감  
 소하는 경향을 보였으며, 식물플랑크톤의 농도가 높은 곳에서 DOC 농도도 높은 값을 나

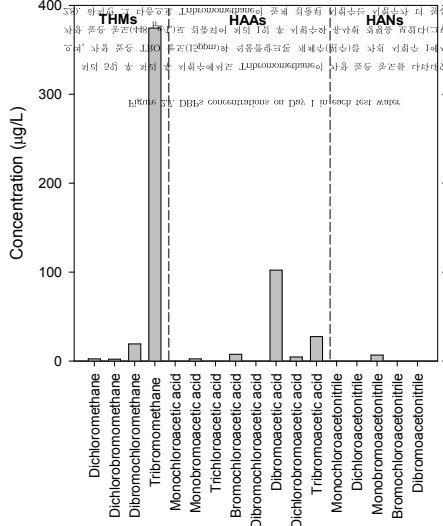
타내었다(그림 2.6). 이는 BWTS에 의해서 사멸된 식물플랑크톤에 의해서 DOC 농도가 증가함을 보여준다. CO<sub>2</sub>를 주입한 경우의 DOC 값은 원수에는 별다른 차이를 나타내지 않았고, 희석한 시험수에서는 다소 증가하는 경향을 보였다. 처리 5 일 후에도 처리 1후와 유사한 경향을 보였지만, CO<sub>2</sub>가 주입된 것이 주입되지 않은 것보다 높은 값을 보였다.



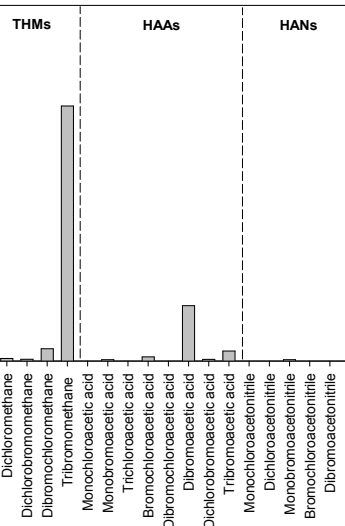


최고 10개 항목의 농도를 나타내며, 나머지는 미검출이다.

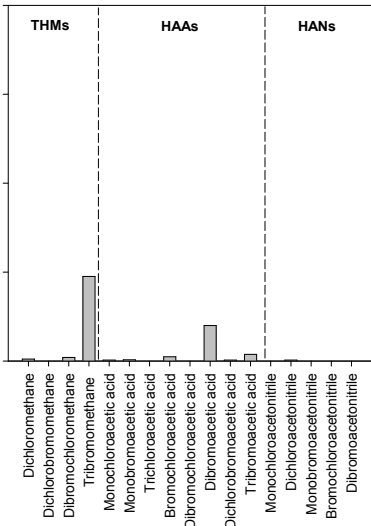
이 그래프는 1일 동안의 평균 농도를 보여줍니다. 이 그래프는 1일 동안의 평균 농도를 보여줍니다. 이 그래프는 1일 동안의 평균 농도를 보여줍니다.



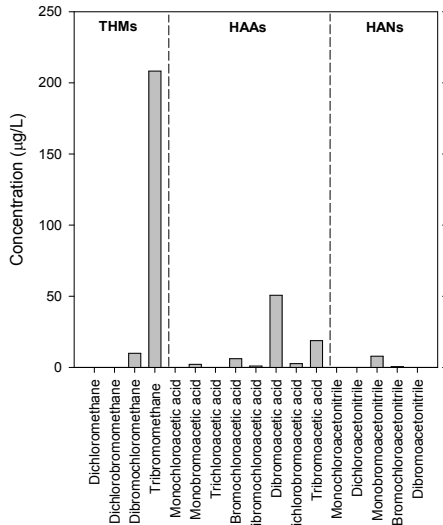
Day 1 \_ Test 2



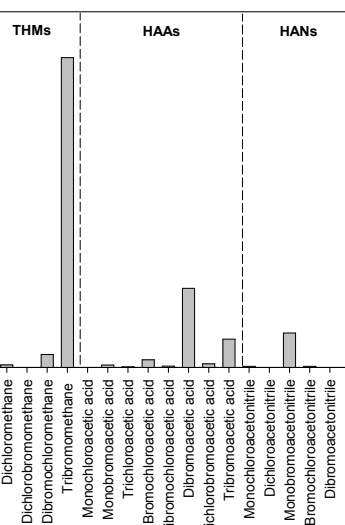
Day 1 \_ Test 3



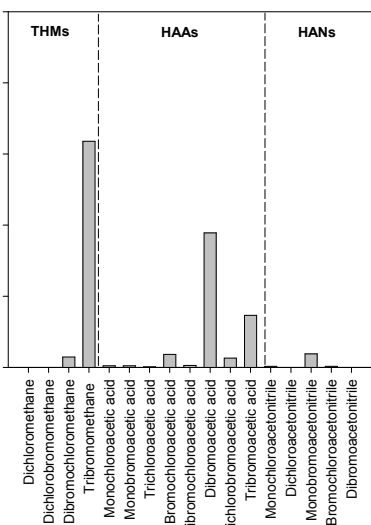
Day 1 \_ Test 4



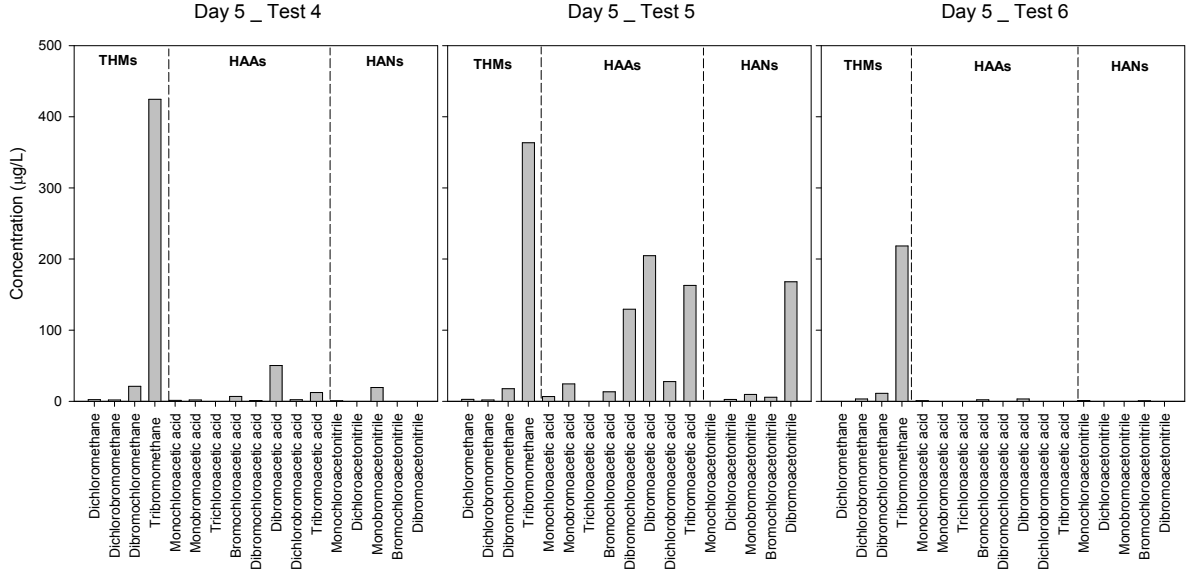
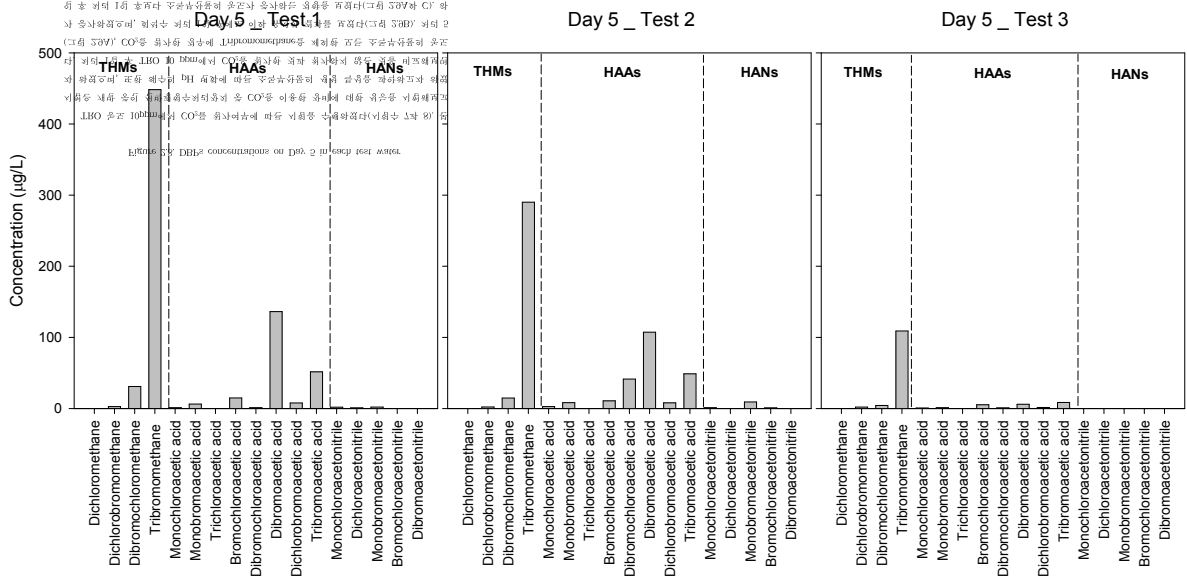
Day 1 \_ Test 5



Day 1 \_ Test 6



이 표는 CO<sub>2</sub>의 농도를 나타내며, CO<sub>2</sub>의 농도는 일반적으로 대기 중의 CO<sub>2</sub> 농도(약 400 ppm)와 비교하여 매우 낮습니다. 이는 공기 중의 CO<sub>2</sub> 농도가 낮기 때문일 수 있습니다. 이 표는 CO<sub>2</sub>의 농도를 나타내며, CO<sub>2</sub>의 농도는 일반적으로 대기 중의 CO<sub>2</sub> 농도(약 400 ppm)와 비교하여 매우 낮습니다. 이는 공기 중의 CO<sub>2</sub> 농도가 낮기 때문일 수 있습니다.



않았지만, CO<sub>2</sub>가 첨가된 시험수에서는 Tribromomethane 다음으로 높은 농도를 나타내었다(그림 2.9C). 희석된 시험수에서 CO<sub>2</sub> 첨가 유무에 따른 소독부산물의 농도는 Tribromomethane과 Dibromoacetonitrile은 CO<sub>2</sub> 첨가한 시험수에서 높게 다소 높게 나타나지만, 오히려 다른 소독부산물은 비슷하거나 CO<sub>2</sub> 첨가이후 검출되지 않은 소독부산물이 많았다. 이러한 경향은 처리수 1의 시험결과와는 다르다. 이에 대한 연구는 보다 더 진행되어야 할 필요가 있다.

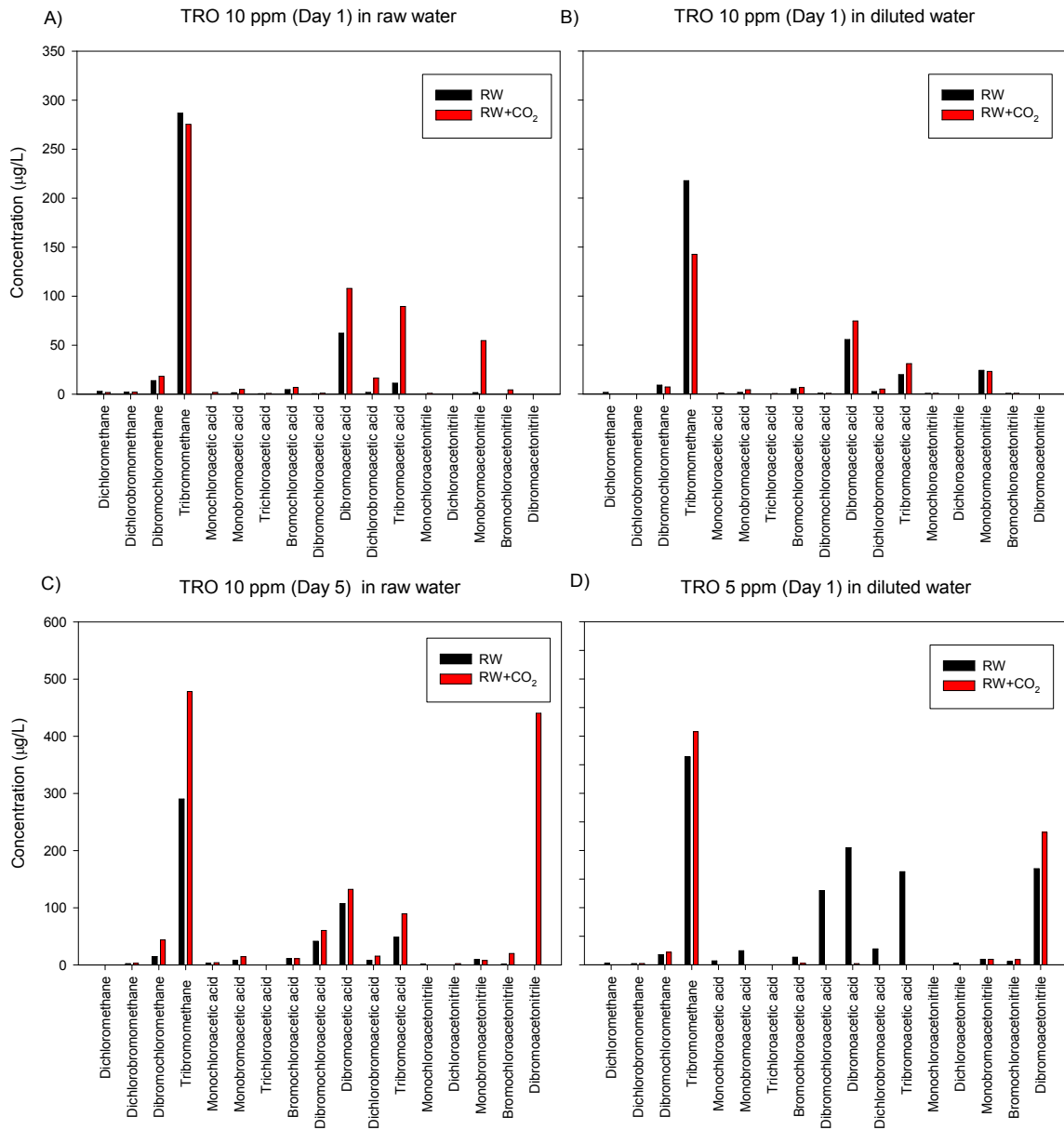


Figure 2.9. DBPs concentrations in a) test 2 and 7, b) test 5 and 8 on Day1, and c) test 2 and 7, d) test 5 and 8 on Day5

# 제3절 BWTS의 처리수 내 생존하는 식물플랑크톤 검출방법의 기초 연구

## 1. 서론

2017년 9월에 선박평형수관리 협약이 발효가 되면 순차적으로 거의 모든 선박에 선박평형수 처리장치(BWTS)를 장착하고 선박평형수를 처리한 후에 배출해야 한다. 선박에 BWTS 장치가 장착되었다고 할지라도 IMO D2 규정에 맞게 처리된 평형수만 배출할 수 있기 때문에 평형수가 배출수 허용기준에 적합한지에 대한 점검이 필요하다. 이는 선박의 선주뿐만 아니라 선박평형수를 검사해야하는 항만국 통제관(PSCO)도 필요한 것이다. IMO에서 규정한 D2 조항을 보면, 짧은 쪽 한 변의 길이가 50um 이상인 생물은 1m<sup>3</sup> 당 10개체 미만,  $\geq 10$  and  $< 50$ um 크기의 생물은 mL당 10개체 미만으로 생물이 살아 있을 경우에만 배출이 허용된다. 선박의 선원이나 PSCO가 해양생물에 대한 전문가가 아니기 때문에 쉽고 간편하게 스크린 할 수 있는 시험방법이 필요하다.  $\geq 10$  and  $< 50$ um 크기의 생물은 대부분 식물플랑크톤이기 때문에 이들의 생사를 판별할 수 있는 방법은 이들의 형광 값을 측정하는 것이 가장 간편한 방법이다. 이에 착안하여 선박평형수의 처리수에 적용할 식물플랑크톤의 형광을 측정하는 장비들이 개발되고 있다(Tamburri, 2006). 본 연구는 식물플랑크톤의 형광 값을 이용하는 자가 진단방법을 정립하기 위해 두 가지 장비를 이용해 기초 연구를 수행하였다. IMO D2 기준은 정량적으로 식물플랑크톤을 규제하기 때문에 정성적인 방법인 형광 값 측정은 1차적인 스크린 방법이다. 선박평형수는 갇혀진 상태의 특수한 환경 조건하에 있기 때문에 해양 환경에서 사용되는 측정 장비를 이용하는데 있어 문제점이 있을 수 있다. 이 중에서도 적은 수의 식물플랑크톤을 검출할 수 있는지, 그리고 다른 환경 요인에 의해서 형광 값이 영향을 받을 수 있는지에 대한 기초적인 연구가 필요하다. 본 연구는 이를 확인하기 위해서 배양종과 자연종에 대한 현미경 관찰 값과 형광 값을 비교 해 보았으며, 실질적인 BWTS의 처리수에 적용해서 형광 값으로 1차적인 스크린이 가능한지 시험을 수행하였다.

## 2. 재료 및 방법

식물플랑크톤의 형광 값 측정은 두 개의 장비를 이용하였다. Phyto-Pam은 식물플랑크톤 광합성 형광분석기로 엽록소의 양, 조성 및 자연 상태에 있는 식물플랑크톤의 광합성 활성뿐만 아니라 미세조류 등의 광합성 활성 분석에 용이한 4개의 파장 (470, 520, 645, 665nm)을 가진 엽록소 측정 장치이며(Morin, 2010), 10 AU는 미국의 EPA 445.0 (In

in vitro Detection of Chlorophyll a and Pheophytin a in Marine and Freshwater Algae by Fluorescence )에서도 공식적으로 엽록소 측정 방법에 이용할 수 있는 장비로 이미 검증되어 널리 사용되고 있는 장비이다(Parsons, 1984). 배양종 및 자연종에 대한 시험에서는 식물플랑크톤의 초기 샘플에서 종의 개체수가 10개체 이하가 될 때까지 희석하면서 현미경으로 식물플랑크톤을 계수하고, 같은 샘플로 10 AU와 Phyto-Pam에서 형광 값 및 활성 엽록소-a를 측정하여 서로 값을 비교 분석하였다. 시험에 사용된 배양 종은 *Prorocentrum minimum*, *Tetraselmis suecica*와 장목만에서 채집한 자연종을 이용하였다. 또한 BWTS 장치 중 여과 장치와 side stream electro chlorination system을 갖춘 장비에 대해서 실제 Phyto-Pam을 이용해 처리수의 활성 엽록소-a를 측정하였다. BWTS의 처리수를 이용한 시험은 총 3회 수행하였으며, Phyto-Pam의 측정은 BWTS 장치를 통과 후 5일 뒤 처리수에서 샘플링하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

자연종과 두 배양종의 현미경 개체수와 10AU 형광 값과 Phyto-Pam 활성 엽록소-a 값을 비교해보면, 서로 간에 유의한 상관성( $p < 0.05$ )을 보인다. 하지만 현미경 개수와 형광 값은 기울기가 완만한 반면, 활성 엽록소-a는 기울기가 급하다(그림 3.1). *P. minimum*과 자연종의 경우 개체수가 작아지면 형광 값이 불안정한 경향을 보였지만, *T. suecica*의 경우 활성 엽록소-a 값이 낮은 값에서도 안정된 값을 보였다. 이는 식물플랑크톤 종마다 엽록소-a의 함량이 다르기 때문에 나타나는 현상으로 판단된다. 결과적으로 형광 값의 결과는 식물플랑크톤의 개체수가 ml 당 10개체 미만이면 측정의 신뢰성이 떨어지는 반면, ml 당 30개체 이상이면 배양종 및 자연종 모두 형광 값 및 활성 엽록소-a 값이 안정되게 측정되는 것으로 판단된다.

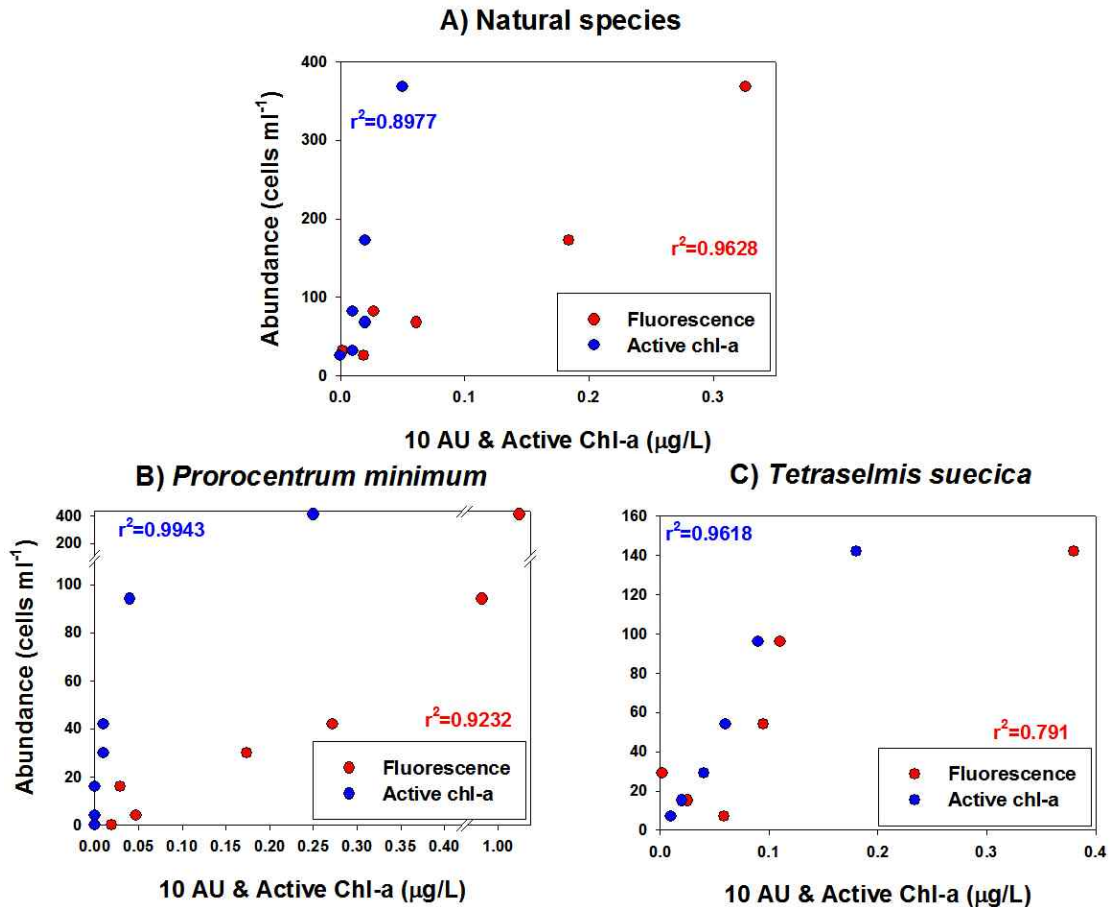


Figure 3.1. Relationship between 10 AU and phytopam, and phytoplankton abundance in a) natural species, b) *Prorocentrum minimum*, and c) *Tetraselmis suecica*

실질적으로 올바르게 BWTS가 작동했다면, 처리수 내 식물플랑크톤의 개체수는 ml 당 10 개체 미만이기 때문에 형광 값을 이용하기 위해서는 식물플랑크톤의 개체수를 증가시키기 위해 시료를 농축할 필요가 있다. 처리수를 10L 농축할 경우 부유물질 및 사멸된 동·식물플랑크톤 때문에 시료 내 탁도가 증가할 수 있다. 일반 환경에서도 탁도는 10 AU 장비로 형광 값을 측정하는데 방해 요소가 된다. 본 연구에서 전분을 이용해 탁도의 구배를 주어 시험한 결과 10 AU는 형광 값에 방해를 받는 것으로 나타났지만, Phyto-Pam의 활성 엽록소-a 는 이에 대한 영향을 받지 않았다(그림 3.2a). 그래서 농축된 처리수의 생존하는 식물플랑크톤의 유무를 판단하기 위해 Phyto-Pam의 활성 엽록소-a 농도와 식물플랑크톤의 개체수를 비교하였다(그림 3.2b). BWTS 처리 후 5일 뒤 시험에서 식물플랑크톤의 현미경 개체수가 증가하면 Phyto-Pam의 활성 엽록소-a 도 증가하는 경향을 보였다. 하지만 배양종과 자연종을 이용한 실험실 시험에서는 식물플랑크톤 종의 차이에 따라 차이는 있지만, 약 30 개체 이상일 때 활성 엽록소-a 값이 측정된 반면, 처리수 내에서는 2-9 cells ml<sup>-1</sup>에서 0.1 µgL<sup>-1</sup>이상의 값을 보였다.

이는 농축된 처리수 내 식물플랑크톤을 6 시간 이내에 관찰해야하기 때문에 실험실 시험보다 적은 양의 샘플(약 300 $\mu$ l)에서 식물플랑크톤을 계수를 했기 때문에 시료 량에 대한 오차일 수 있다.

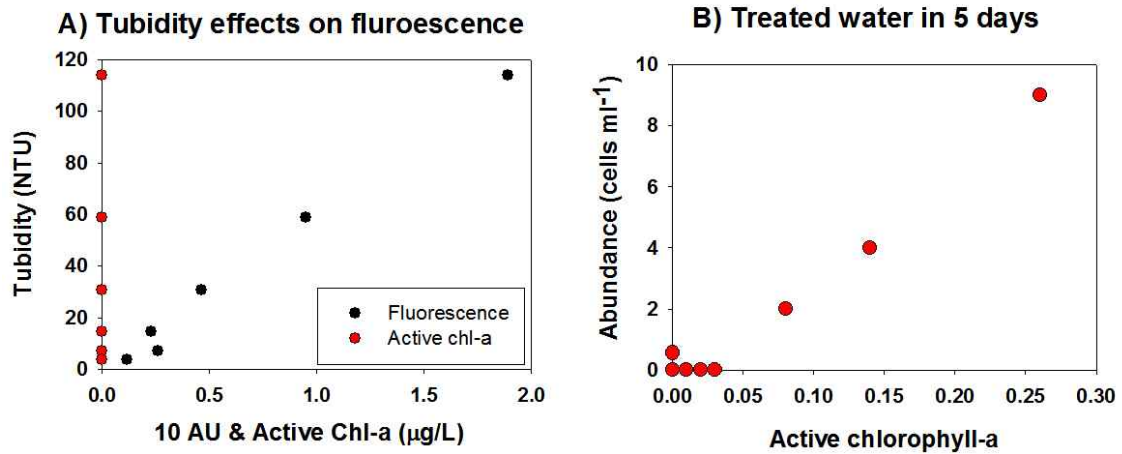


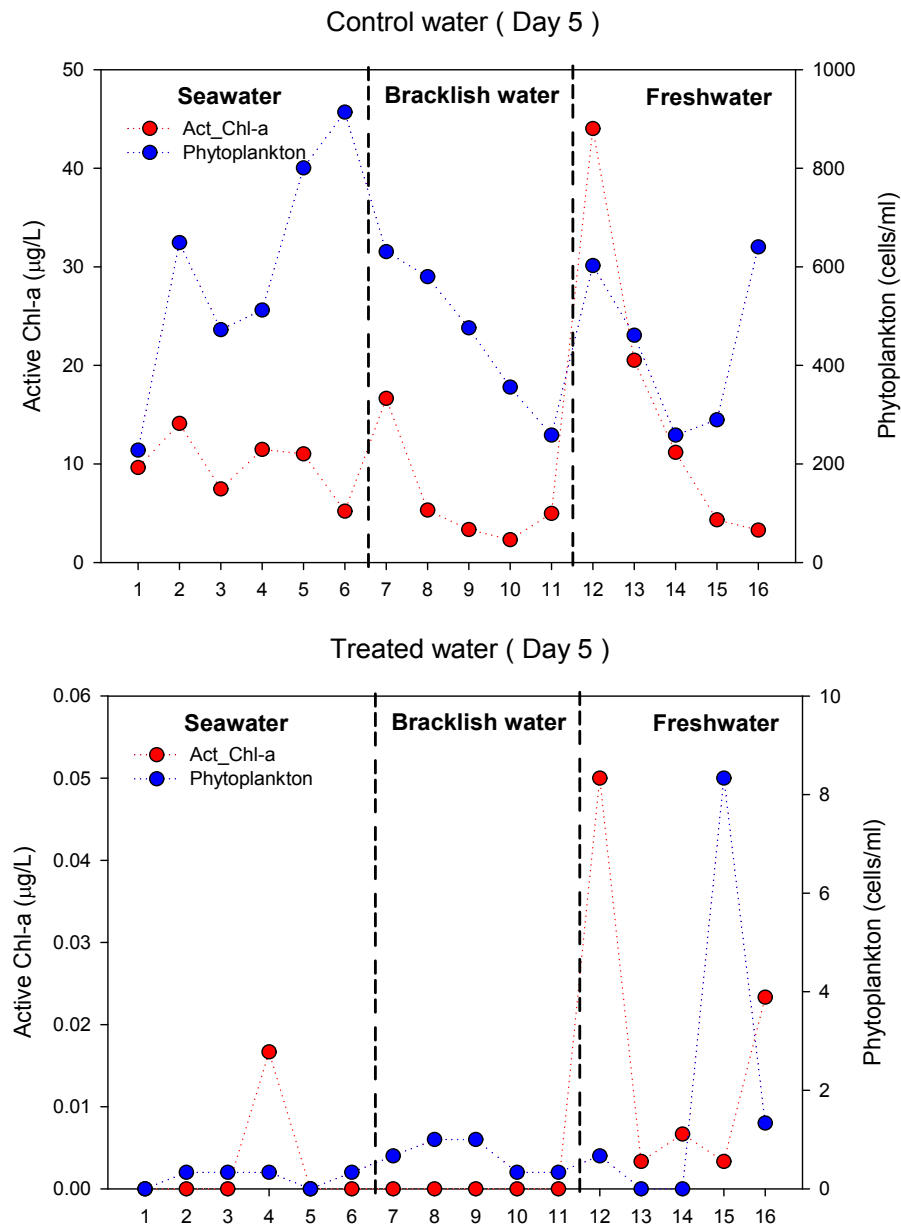
Figure 3.2. Relationship between a)10 AU and active chlorophyll-*a*, and turbidity phytoplankton, and between b) active chlorophyll-*a* and phytoplankton abundance

시험실 시험의 연구 결과는 BWTS로 처리된 선박평형수에서 생존하는 식물플랑크톤을 1차적으로 스크린할 수 있는 방법으로 형광 값을 이용할 수 있을 것으로 판단된다. 단, 활성 엽록소-*a*를 측정하는 장비는 고가의 장비이고 이동이 수월하지 못하기 때문에 간단한 형광 값을 가진 장비를 이용한 방법이 필요하다. 형광 값의 측정에 있어 탁도에 의한 영향이 지배적이기 때문에 탁도에 대한 형광 값을 보정할 수 있다면 현재 이용 중인 형광 장비들에 대한 기준을 확립할 수 있을 것으로 판단된다. 이 외에도 선박평형수의 환경 조건(염분의 구배 등)에 따른 시험 기준과 식물플랑크톤 그룹 또는 종에 따른 시험 기준 등을 보충한다면 선원이나 항만국 통제관들이 실질적으로 선박평형수를 관리하는데 형광 값을 측정하는 장치를 이용할 수 있을 것으로 판단된다.

실제 선박평형수처리장치를 가동 후 5일 뒤 배출되는 대조수와 처리수를 이용하여 Phytpam을 이용한 활성엽록소-*a* 값과 실제 현미경 관찰 값을 비교하였다. NADCC을 주입하는 장비인 HYCHEM™의 처리 5일 후 대조수에서 활성 엽록소-*a* 값은 2.30-44.0  $\mu$ g/L(평균 10.92 $\pm$ 10.26  $\mu$ g/L)의 값을 보였고, 식물플랑크톤의 개체수는 228-913 cells/ml (507 $\pm$ 199 cells/ml)의 값을 보였다(그림 3.3). 대조수에서 활성엽록소-*a*와 식물플랑크톤의 개체수와의 증감이 유사한 것처럼 보이지만, 실제 이들의 상관 계수는 낮다( $r=0.16$ ). 이는 식물플랑크톤의 활성도는 식물플랑크톤의 활성이 높을수록 높은 값을 보이는 반면, 현미경 관찰 값은 형광을 띄면 살아있는 개체수로 개수가 되기 때문에 차이가 있을 수 있다. 처리 5일 후 처리수에서 활성엽록소-*a*는 0.01 $\pm$ 0.01로 상당히 낮았고, 식물플랑크톤

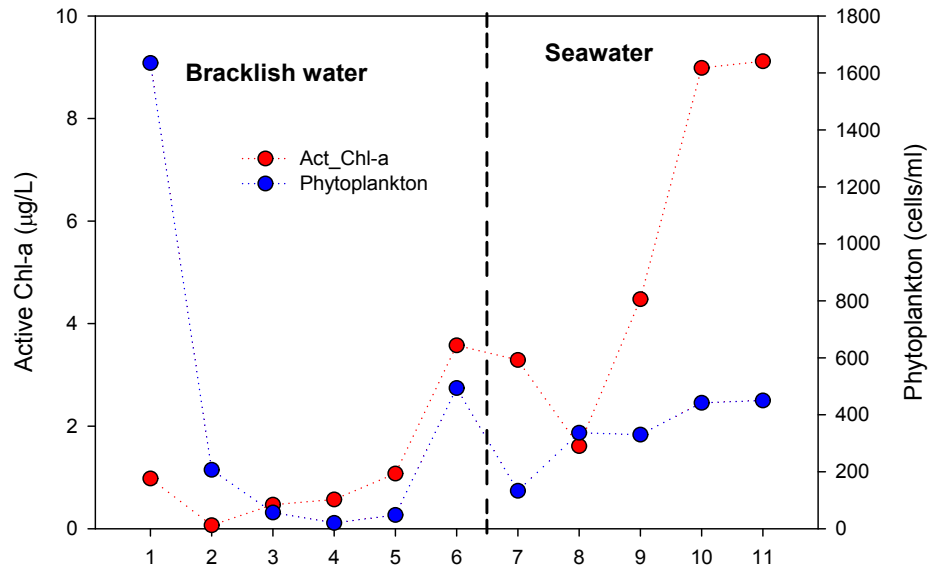
개체수도 평균  $0.94 \pm 2.01$  cells/ml로 나타났다.

필터시스템+UV+전기분해 장치를 혼합한 선박평형수처리장치인 HYBRID™는 처리 5일 후 대조수에서 활성 엽록소-a 값은  $0.07-9.12 \mu\text{g/L}$  (평균  $3.11 \pm 3.26 \mu\text{g/L}$ )의 값을 보였고, 식물플랑크톤의 개체수는  $20-1634$  cells/ml ( $377 \pm 451$  cells/ml)의 값을 보였다(그림 3.4). 대조수에서 활성엽록소-a와 식물플랑크톤의 개체수와의 증감이 유사한 것처럼 보이지만, HYCEM 시험 결과와 마찬가지로 상관 계수는 낮다( $r=0.07$ ). 처리 5일 후 처리수에서 활성엽록소-a는 검출되지 않았으며, 식물플랑크톤 개체수도 평균  $0.33 \pm 0.10$  cells/ml로 나타났다.

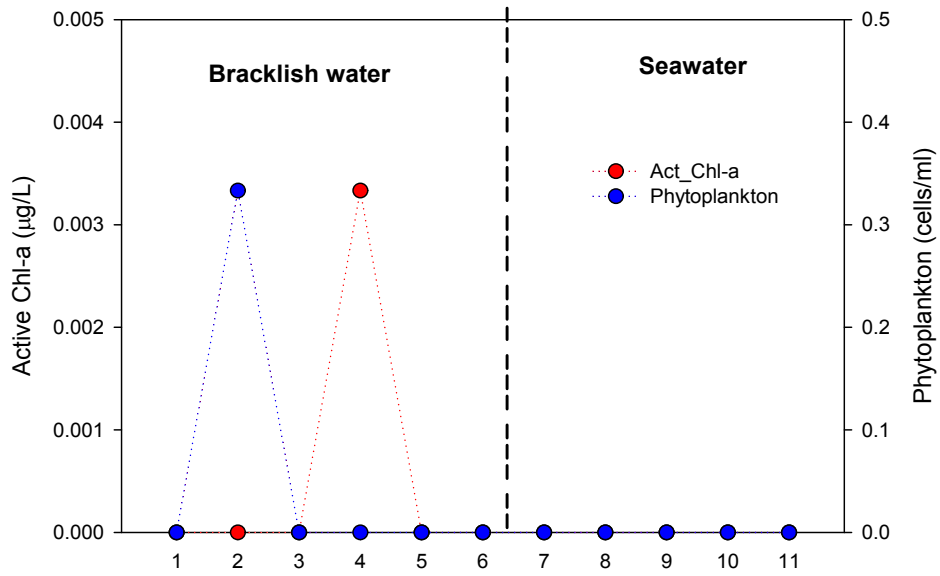




Control water ( Day 5 )



Treated water ( Day 5 )



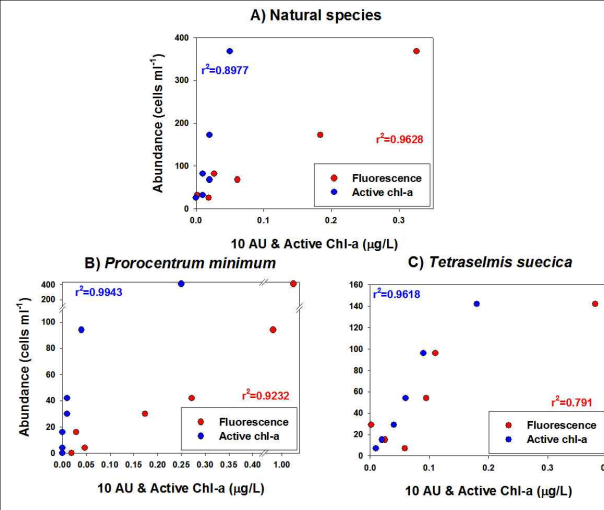
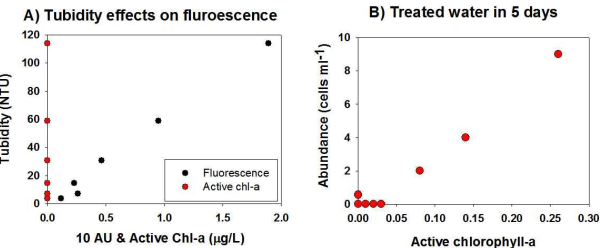
## 제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외 기여도

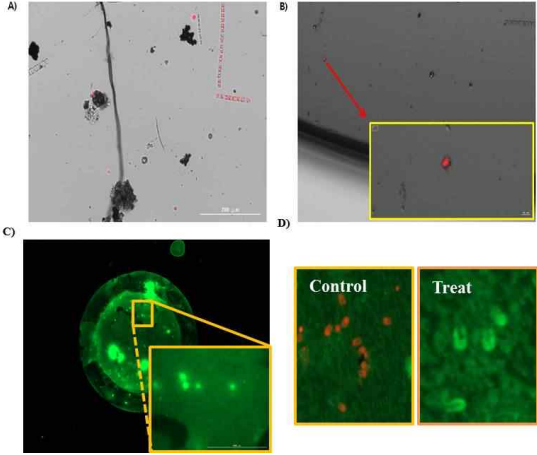
### 제1절 목표달성도

#### 1. 연구내용 대비 달성율

총연구기간내 연차별 목표 대비 달성율(%)					
구분	연차별 달성내용				연차별 계획대비 연구실적 달성율(B) (%)
	성과목표	연구내용	가중치 (A)	달성실적	
1년차 (2016)	1. BWTS 처리수가 해양환경에 미치는 영향	1-1. BWTS 처리수 내 환경인자 분석	0.4	환경인자 분석	100
		1-2. 장목만 내의 환경인자 분석		환경인자 분석	
		1-3. BWTS 처리수가 해양환경에 미칠 수 있는 영향 분석		시간과 수온에 NDBP 형성에 대한 분석	
	2. 환경인자와 소독부산물의 상관성 분석	2-1. BWTS(NADCC)의 처리수 내 소독부산물 분석	0.4	유기물 및 TRO 조절에 따른 DBP 형성에 관한 분석	100
		2-2. 장목만 내 소독부산물 분석		장목만 내 소독부산물 분석	
	3. 식물플랑크톤 검출 방법	3-1. Phytopam 및 10-AU 을 이용한 분석 방법 고찰	0.2	배양중, 자연중 및 BWTS 배출수에 대한 식물활성도 분석	100
	계			1.0	

2. 논문 발표 성과

<p>우수성과 - 1.</p>	<p>선박평형수 처리시스템의 처리수 내 생존하는 식물플랑크톤의 신속한 검출 방법에 대한 기초연구</p>	
<p>성과 내용</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 식물플랑크톤의 형광 값을 측정할 수 있는 두 장비에 대한 비교             <ul style="list-style-type: none"> <li>- 식물의 형광값을 측정할 수 있는 두 개의 장비, 10 AU (형광 값)와 Phytopam(식물활성도)을 이용하여 자연종 및 배양종에 대해서 비교 분석하였음.</li> <li>- 자연종 (장목만 해수)의 경우, 두 장비 모두 식물플랑크톤의 개체수가 증가함에 따라 형광값 및 식물활성도가 비례하여 증가하는 경향을 보였으며, 10 AU가 개체수에 대한 뚜렷한 형광값의 차이를 보였음.</li> <li>- 배양종에 따라 개체수에 따른 식물플랑크톤의 형광 값 및 활성도가 다른 경향을 보임.</li> </ul> </li> <li>○ 식물플랑크톤의 활성도 측정에 영향을 미치는 탁도에 대한 비교             <ul style="list-style-type: none"> <li>- 10AU는 탁도가 증가할수록 형광 값이 증가하는 경향을 보임. 이는 형광 값으로 탁도가 높은 물에서는 생존 식물플랑크톤을 구별할 수 없음을 보여줌</li> <li>- 실제 BWTS를 통과한 처리수를 가지고 분석한 결과 개체수가 증가할수록 식물플랑크톤의 활성도 증가를 확인할 수 있었음.</li> </ul> </li> </ul>	
<p>성과의 우수성</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 생존하는 식물플랑크톤을 판별하기 위해서는 생물활성을 측정할 수 있는 장비만 가능할 것으로 판단됨.</li> <li>○ 배양종에 따라 생물 활성도가 다를 가능성이 있기 때문에 다양한 종에 따른 특성을 파악할 필요가 있음.</li> <li>○ 자연종은 시기에 따라서 우점하는 종이 다르기 때문에 이에 대한 시험을 수행할 필요성이 있음.</li> </ul>	
		
<p>장목만에서 채집한 A)자연종과 배양종인 B)Prorocentrum minimum, C)Tetraselmis suecica에 대한 현미경 개수 값과 10 AU 형광 값 그리고 Phyto-Pam을 이용한 활성 염록소-a 값의 비교</p>	<p>A)탁도 증가에 따른 10AU 형광 값의 변화와 활성 염록소-a의 변화 및 B) 처리 5일 후 BWTS 처리수에 대한 현미경 관찰 값과 활성 염록소-a 값의 비교</p>	
<p>증빙자료</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 논문명: 선박평형수 처리시스템의 처리수 내 생존하는 식물플랑크톤의 신속한 검출 방법에 대한 기초연구</li> <li>○ 2016 춘계 한국산학기술학회(5월 20일), 충남대학교, 확대초록</li> </ul>	

우수성과 -2.	선박평형수 처리시스템의 처리수 내 생존하는 식물플랑크톤 검출에 대한 디지털 형광현미경 적용 연구
성과 내용	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ BWTS의 처리수 내 생존하는 식물플랑크톤을 직접 이미지로 관찰하는 방법 <ul style="list-style-type: none"> <li>- 시험수를 해수, 담수, 기수로 이용하여 BWTS를 가동하여 얻어진 처리수 내의 식물플랑크톤 관찰하는 방법으로 디지털 형광현미경(DEFM)을 적용함.</li> <li>- 자연 해수 내에서의 DEFM 내에 식물플랑크톤을 동정할 수 있을 정도의 이미지를 획득함.</li> </ul> </li> <li>○ 시험 방법의 고안 <ul style="list-style-type: none"> <li>- 처리수 내의 적은 식물플랑크톤을 효율적으로 보기 위해서는 농축이 필요함.</li> <li>- 농축 시 살아있는 세포에 염색을 함으로써 농축에 의해 훼손 가능한 생존 식물플랑크톤을 검출할 수 있음.</li> <li>- 다양한 농축방법, 염색시간, 염색 필터를 사용한 결과 10mL 정도의 농축이 가능하고, 염색 시간은 10분, 사용 필터는 CY5+GFP를 동시에 사용하는 것이 좋을 것으로 판단됨.</li> <li>- 염색약은 FDA를 사용했지만, 다양한 염색 시약을 사용하는 방법을 시험해 필요성이 있음.</li> </ul> </li> </ul>
성과의 우수성	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 본 장비는 디지털 형광현미경과 멀티모드 마이크로플레이트의 리더기가 하나로 구성된 것으로 일반적으로 biochemical assay나 cell biology에 주로 사용됨.</li> <li>○ 본 장비를 이용함으로써 처리수 내의 생존하는 식물플랑크톤에 대한 좋은 질의 이미지를 확보할 수 있기 때문에 자료에 대한 객관성을 확보할 수 있을 것으로 판단됨.</li> <li>○ 분석 방법을 좀 더 체계화시키면 지금의 기준보다 1000배 정도 강화되는 USCG Phase II에도 적용 가능할 것으로 판단됨.</li> </ul>
	<div style="text-align: center;">  </div> <p style="text-align: center;">A)와 B는 해수를 이용한 대조수와 처리수, C)담수를 이용한 처리수, D) 기수를 이용한 대조수와 처리수의 살아있는 식물플랑크톤 이미지</p>
증빙자료	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 논문명: 선박평형수 처리시스템의 처리수 내 생존하는 식물플랑크톤 검출에 대한 디지털 형광현미경 적용 연구</li> <li>○ 2016 추계 해양환경안전학회(11월 24일), 해양경비안전교육원, 확대초록</li> </ul>

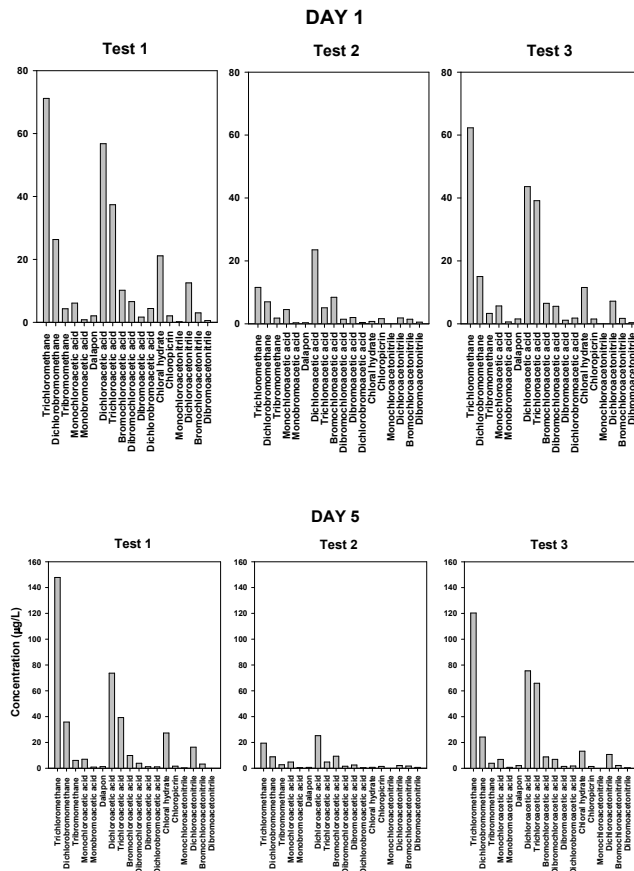
선박평형수 처리장치의 처리수 내 소독부산물  
형성에 미치는 요인에 대한 연구

성과  
내용

○ 소독부산물은 총 34개를 분석하였으며, 그 중에서 18개의 소독부산물이 검출되었다. 소독부산물의 농도는 TRO 농도가 높은 시험수에서 높은 값을 나타내었으며, 낮은 TRO 농도에서는 생물의 농도가 높았지만 소독부산물의 농도는 낮았다. 이는 TRO 농도가 높아 수중에 있는 용존성 유기물과 반응하여 소독부산물농도가 높게 나타난 것으로 판단된다. 생물의 농도가 높은 시험수의 경우 DON의 농도는 높았지만, 반응하는 TRO 농도가 낮아 소독부산물이 적게 형성되어진 것으로 판단된다. 소독부산물을 Day 1과 5을 비교해보면, Day 5에서 농도가 높은 것을 확인할 수 있다.

성과의  
우수성

○ 선박평형수 처리장치에서 발생하는 TRO 농도에 따라서 소독부산물이 높게 형성될 수 있음.  
○ 생물의 농도도 소독부산물 형성에 중요한 역할을 하지만, TRO 농도가 높으면 소독부산물의 농도가 높고, 담수에서는 Trichloromethane이 높게 생성됨을 확인함



우수성과 -4.	식물플랑크톤의 개체수가 소독부산물 형성에 미치는 요인
성과 내용	<p>○ 용존성유기질소(DON)은 시험수에 1.88<math>\mu</math>M이 존재하였으며, 처리후 DON 농도는 시험수 2에서 높은 농도를 보여 높은 생물양에서 뚜렷하게 증가하는 경향을 보임</p> <p>○ 34개의 분석한 소독부산물 중에서 10개의 소독부산물이 검출되었다. 가장 높은 농도를 보인 소독부산물은 Tribromomethane으로 시험수 1에서는 처리 후 Day 1에서 141 <math>\mu</math>g/L, Day 5에서는 198 <math>\mu</math>g/L, 시험수 2에서는 각각 179 <math>\mu</math>g/L와 302 <math>\mu</math>g/L을 나타내었음.</p> <p>○ NADCC 처리 후, 검출된 소독부산물 중 6종의 농도가 Day 5에서 증가하는 경향을 보였다. 특히, 시험수 2에서 6종 중 5종이 100% 이상의 높은 증가율을 보였음.</p> <p>○ Day 5에서는 식물플랑크톤이 대조수에 비해 각각의 시험수의 100%에서 각각 성장률이 82%(시험수 1), 73% (시험수 2)로 성장이 저해되는 결과를 보여주었으며, 이는 처리 5일 후 증가한 소독부산물의 농도와 관련이 있는 것으로 판단된다</p>
성과의 우수성	<p>○ 식물플랑크톤의 개체수가 높은 항만에서 BWTS를 운영하고, 일정 기간 이동 후 다른 항만에 배출하면 소독부산물의 농도가 증가할 수 있고, 해양환경에 위해할 수 있음을 보여 줌.</p> <p>○ IMO는 BWTS로 처리한 후 5일 뒤에 처리수에 대한 시험을 하도록 규정되어 있는 반면, USCG는 처리 1일 후에 처리수에 대한 시험을 하도록 되어 있다. 본 연구 결과에 따르면 IMO G8 기준이 USCG의 기준보다 탱크 보관 시간에 대해서 보다 더 타당한 것으로 판단된다.</p>
<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p><b>Day 1</b></p> </div> <div style="text-align: center;"> <p><b>Day 5</b></p> </div> </div>	
증빙자료	<p>○ 논문명: 식물플랑크톤의 개체수가 소독부산물 형성에 미치는 요인</p> <p>○ 2016 2016 추계 한국산업기술학회(12월 24일), 확대초록</p>

## 제2절 대외기여도

- 시험 설비 관리에 있어 배출수에 대한 해양환경 영향을 최소화하기 위해 중점적으로 관리해야 할 항목들을 파악함.
- 일부 소독부산물은 수온과 시간에 따라서 농도가 변할수 있고, 시간이 지난다고 해서 모든 소독부산물도 소멸되지 않는다는 것을 파악함. 이는 일부 소독부산물도 장목 해양환경에 영향을 줄 수 있음을 파악함.
- 소독부산물의 형성에 있어서 시험수 내의 DON, 주입되는 생물의 양, 첨가되는 유기물에 대한 관리가 필요하다는 것을 파악함.
- 식물플랑크톤의 활성도를 이용해 BWTS 처리수에 대한 간이 검사가 가능할 것으로 파악됨.

## 제5장 연구개발결과의 활용계획

- BWTS 처리수가 해양환경에 미치는 영향
  - 시험설비의 배출수 특성 중에서 대조수는 DO 농도와 DON 농도에 대한 지속적인 모니터링이 필요함. 대조수 내 생물의 사멸로 인해 DO 농도가 <1 mg/L 이하로 방류되고, 생물사멸에 의한 DON 농도가 증가한 상태로 배출될 수 있음. 이는 장목만 내의 DON을 증가시킬 수 있을 것으로 파악됨.
  - 배출되는 처리수 내에서 질소계 소독부산물이 시간과 수온에 따라 다른 분포 양상을 보일 수 있음을 파악함. 일부 질소계 소독부산물은 20일 이후에도 처리수 내 존재하기 때문에 장목만의 해양환경에 잔류할 수 있는 가능성이 있음.
- DON, 유기물, 소독부산물의 관계
  - 염소처리 시 시험수에 DON 농도가 높으면, 소독부산물의 농도가 증가할 수 있음.
  - 유기물의 농도가 높으면, 잔류 염소에 의해 소독부산물이 증가할 수 있음
  - 이러한 결과는 시험설비 운영에 있어 첨가되는 유기물 양과 생물의 양의 조절, 그리고 시험수의 DON 농도가 소독부산물 형성에 주요한 요인임을 입증함. 시험설비 운영에 있어 최소한의 시험 기준 농도로 시험할 수 있도록 해야 함.
- 생존하는 식물플랑크톤에 대한 간이 검출 방법에 대한 연구
  - 식물의 활성도를 이용해서 생존하는 식물플랑크톤의 간이 검출할 수 있을 것으로 파악됨.
  - 하지만, 우점하는 종에 따라서 phytopam 값의 변화가 크기 때문에 보다 더 많은 정보를 획득하여 식물 활성도에 대한 가이드라인을 제시할 필요가 있음.



## 제6장 참고문헌

- 김중오 (2008) 모노클로라민과 디메틸아민 농도가 NDMA 생성에 미치는 영향. 대한환경 공학회, 30권 8호, 755-759.
- 손명백, 손민호, 이지현, 손영준, 이광현, 문창호, 김영수 (2013) 전기분해원리를 이용한 선박평형수관리장치의 배출수에 대한 해양생태특성 및 해양환경위해서에 관한 연구. 한국해양환경·에너지학회, 16(2), 88-101)
- 손희중, 박흥기, 황영도, 정종문, 김상구 (2015) 다양한 조류종들의 세포외 유기물질에서의 염소 소독부산물 생성 특성. Journal of Environmental Science International, 24(4), 541-547.
- 손희중, 염훈식, 김경아, 송미정, 최진택 (2014) 정수처리에 염소 처리시 용오드계 트리할로메탄류 생성에 미치는 인자들. J. Korean SOc. Environ. Eng.. 36(8), 542-548.
- 손희중, 정종문, 염훈식, 최진택, 장성호 (2012) 남조류의 염소처리에 따른 미량의 염소 소독부산물 생성에 관한연구. 한국환경과학회지, 21권 8호, 1015-1021.
- 오순미, 김승현, 이민규, 허미란, 감상규 (2006) 상수원의 유기물 특성에 따른 염소처리시 THMs 및 HAAs의 생성특성. 한국환경과학회지, 15권 8호, 785-797.
- 이기창, 이원태 (2015) pH, 수온, 염소주입량이 정수장 소독부산물 생성에 미치는 영향. J. Korean SOc. Environ. Eng.. 37(9), 505-510.
- 이원태, 최준석, 오헌제 (2012) 지표수 및 재이용수내 용존유기질소의 응집처리. 대한환경 공학회지. 34(11), 729-734.
- APHA (2012). 5310 B. Total Organic Carbon (TOC): High-Temperature Combustion Method in Standard Method for the examination of water and wastewater. 22<sup>nd</sup>edition.
- APHA. (2012). 2540 D. Total suspended solids dried at 103-105°C in Standard Method for the examination of water and wastewater. 22<sup>nd</sup>edition.
- Bax, N., A. Williamson, M. Aguero, E. Gonzalez, W. Geeves, "Marine invasive alien species: a threat to global biodiversity". Mar. Policy, vol. 27, no. 4, pp. 313-323, 2003.
- Cha, H., M. Seo, H. Lee, J. Lee, D Lee, K Shin, K Choi (2015) Enhancing the efficacy of electrolytic chlorination for ballast water treatment by adding carbon dioxide. Marine Pollution Bulletin. 95, 315-323.
- Delacroix, S., C. Vogelsang, A Tobiesen, H. Liltved (2013) Disinfection by-products and ecotoxicity of ballast water after oxidative treatment-Resul and experience from seven years of full-scale testing of ballast management systems. Marine Pollution Bulletin, 73, 24-36.

- Endresen, Ø., H. Lee Behrens, S. Brynstad, A. Bjørn Andersen, R. Skjong, "Challenges in global ballast water management". *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 48, no. 7-8, pp. 615-623, 2004.
- EPA (2010). Generic protocol for the verification of ballast water treatment technology. EPA/600/R-10/146, 156pp.
- Gonsior, M., C. Mitchelmore, A. Heyes, M. Harir, S.D. Richardson, W.T. Petty, D.A. Wright, P. Schmitt-Kopplin, "Bromination of marine dissolved organic matter following full scale electrochemical ballast water disinfection." *Environ. Sci. Technol.* vol.49, pp 9048-9055, 2015.
- IMO (2004) International convention for the control and management of ships' ballast water and sediments, 2004. BWM/CONF/36, 38pp.
- IMO, What's New during 2016. <http://www.imo.org/en/MediaCentre/WhatsNew/Pages/Archive-2016.aspx>, 09/01/2017.
- ISO 10253, 2006. Water quality-Marine algal growth inhibition test with *Skeletonema costatum* and *Phaeodactylum tricornutum*.
- ISO 10253, 2006. Water quality-Marine algal growth inhibition test with *Skeletonema costatum* and *Phaeodactylum tricornutum*.
- Liltved, H., C. Vogelsang, I. Modahl, B. Dannevig (2006) High resistance of fish pathogenic viruses to UV irradiation and ozonated seawater. *Aquacult. Eng.* 34, 72 - 82.
- Michael, G., M. Carys, H. Andrew, H. Mourad, S.D. Richardson, T. P. William, A. W. David, S. Philippe (2015), Bromination of marine dissolved organic matter following full scale electrochemical ballast water disinfection. *Environ. Sci. Technol.* 49, 9048-9055.
- Morin, S., S. Pesce, A. Tlili, M Coste, B. Montuelle, "Recovery potential of periphytic communities in a river impacted by a vineyard watershed". *Ecological Indicators*, 419-426. 2010.
- Parsons, T. R., Y. Maita, C. M. Lalli, "A manual of chemical and biological methods for seawater analysis". New York, Pergamon, 173p, 1984.
- Pimented, D., R. Zuniga, D. Morrison, "Update on the environmental and economic costs associated with alien-invasive species in the United States". *Ecol. Econ.*, vol. 52, no. 3, pp. 273-288, 2005.
- Sadiq, R., M.J. Rodriguez, "Disinfection by-products in drinking water and predictive models for their occurrence: a review", *Science of the total environment*, vol. 321,

pp. 21-46, 2004.

- Tamburri, M. (2016) Compliance tools to rapidly detect living microorganisms in ballast water: How do they compare to traditional microscope counts? 6<sup>th</sup> GEF-UNDP-IMO Global Ballast R&D Forum and Exhibition on Ballast Water Management, 49p.
- UNESCO (1994). Protocols for the joint global ocean flux study (JGOFS) core measurements, Manual and Guides 29. pp. 101-103.
- USEPA, 1995. Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection, EPA Method 551.1
- USEPA, 2003. Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by Liquid-Liquid Microextraction, Derivatization, and Gas Chromatography with Electron Capture Detection, EPA Method 552.3
- USEPA, 2013. Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Gas Chromatography/Mass Spectrometry Using Nitrogen Purge Gas. EPA Method 524.
- Zetsche, E. M., F. J. R. Meysman, "Dead or alive? viability assessment of micro- and mesoplankton". J. Plankton Res. vol. 34, no. 6, pp. 493-509, 2012.