

## Plasma와 MPUV를 이용한 평형수관리장치의 배출수에 대한 해양생태독성 및 해양환경위해성에 관한 연구

손명백<sup>1</sup> · 손민호<sup>1</sup> · 이지현<sup>2</sup> · 이성욱<sup>2</sup> · 이재도<sup>3</sup> · 문창호<sup>4</sup> · 김영수<sup>5,†</sup>

<sup>1</sup>해양생태기술연구소

<sup>2</sup>한국화학융합시험연구원

<sup>3</sup>삼건세기

<sup>4</sup>부경대학교

<sup>5</sup>한국조선해양기자재연구원

## The Study on the Marine Eco-toxicity and Environmental Risk of Treated Discharge Water from Ballast Water Management System using Plasma and MPUV

M.-B. Shon<sup>1</sup>, M.H. Son<sup>1</sup>, J. Lee<sup>2</sup>, S.U. Lee<sup>2</sup>, J.-D. Lee<sup>3</sup>, C. H. Moon<sup>4</sup> and Y.-S. Kim<sup>5,†</sup>

<sup>1</sup>Marine Eco-technology Institute

<sup>2</sup>Korea Testing and Research Institute

<sup>3</sup>Samkun Century Co., Ltd.,

<sup>4</sup>Pukyong National University

<sup>5</sup>Korea Marine Equipment Research Institute

### 요 약

MPUV와 Plasma를 사용하여 선박의 평형수를 처리하는 ARA Plasma BWTS가 개발되었으며, 이로부터 방류되는 배출수가 해양생태계 미치는 영향을 파악하기 위하여 *Skeletonema costatum*, *Tigriopus japonicus* 및 *Paralichthys olivaceus*를 이용하여 배출수독성시험과 생성된 화학물질에 대한 환경위해성을 평가하였다. 34 psu 배출수는 *P. olivaceus*에 대하여 미약한 만성 독성영향을 보였다(7d-LC<sub>50</sub>=>100.00% 배출수, 7d-LC<sub>25</sub>=85.15% 배출수). 34 psu 배출수에서 Bromobenzene, chlorobenzene과 4-chlorotoluene이 해수의 배경농도보다 높게 검출되었다. MAMPEC을 이용한 Bromobenzene, chlorobenzene과 4-chlorotoluene의 PEC 산출결과는 각각 3.34E-03, 2.10E-03 및 1.73E-03  $\mu\text{g L}^{-1}$ 이었고, PNEC는 1.6, 0.5 및 1.9  $\mu\text{g L}^{-1}$ 였다. 세 화학물질의 PEC/PNEC 비율은 1을 초과하지 않았고, PBT 특성을 보이지 않았다. 따라서 WET test 결과와 환경위해성평가결과는 ARA Plasma BWTS에 의하여 처리된 해수가 해양생태계에 수용 불가한 영향을 미치지 않을 것임을 시사하였다.

**Abstract** – In this study, WET (whole effluent toxicity) test with *Skeletonema costatum*, *Tigriopus japonicus* and *Paralichthys olivaceus* and ERA (environmental risk assessment) were conducted to assess the unacceptable effect on marine ecosystem by emitting the treated discharge water from ‘ARA Plasma BWTS’ BWMS (ballast water management system) using filtration, Plasma and MPUV module. 34 psu treated discharge water from ARA Plasma BWTS shown slight chronic toxicity effect on the *P. olivaceus* (7d-LC<sub>50</sub>=>100.00% treated discharge water, 7d-LC<sub>25</sub>=85.15% treated discharge water). Bromobenzene, chlorobenzene and 4-chlorotoluene in 34 psu treated discharge water from ARA Plasma BWTS were higher than in the background original content of seawater. The PECs (predictive environmental concentrations) of bromobenzene, chlorobenzene and 4-chlorotoluene calculated by MAMPEC (marine antifoulant model to predict environmental concentrations) program (ver. 3.0) were 3.34E-03, 2.10E-03 and 1.73E-03  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectively and PNECs (predicted no effect concentrations) of them were 1.6, 0.5 and 1.9  $\mu\text{g L}^{-1}$ . The PEC/PNEC ratio of bromobenzene, chlorobenzene and

<sup>†</sup>Corresponding author: catenatum@komeri.re.kr

4-chlorotoluene did not exceed one and 3 substances did not consider as persistence, bioaccumulative and toxic. Therefore, it was suggested that treated discharge water from ARA Plasma BWTS did not pose unacceptable effect on marine ecosystem.

**Keywords:** Ballast water management system(선박평형수관리장치), Ultra violet(자외선), Plasma(플라즈마), Whole effluent toxicity test(배출수독성시험), Environmental Risk Assessment(환경위해성평가)

## 1. 서 론

선박평형수에 의한 외래종 유입에 대한 연구는 Osenfeld가 1903년에 아시아에서 출현하는 식물플랑크톤인 *Odontella* (*Biddulphia sinensis*)가 북해에서 대량으로 출현한 것을 보고하면서 시작되었다. 그 후 선박평형수내에 생물들이 상당한 수와 밀도로 존재하며 선박평형수에 의해 다른 지역으로 이동한 후 생존한 외래종이 토속 생태계를 위협하고 있음을 많은 연구를 통하여 밝혀져 왔다(Gollasch *et al.*[2007]). 이에 국제해사기구는 2004년에 '선박평형수 관리 협약'을 채택하여 모든 무역선박에 선박평형수관리장치(BWMS: Ballast Water Management System)를 의무 장착하도록 하였다.

2012년 2월까지 총 38개의 BWMS가 IMO로부터 기본승인을 받았으며 그 중 25개의 BWMS가 최종승인을 받았다(IMO[2010]; MEPC[2011b], [2011c], [2011d], [2011e], [2011f], [2012]). 국내에서는 총 12개의 BWMS가 IMO로부터 기본승인을 받았고, 9개의 BWMS가 최종승인을 받았다. 현재까지 개발된 BWMS는 크게 염소와 오존 등과 같은 활성물질을 사용하는 형식과 UV와 filter와 같은 활성물질을 사용하지 않는 형식으로 나누어진다. 국내 기업(삼진세기(주))에 의하여 filter, UV와 Plasma가 주요 설비인 ARA Plasma BWTS가 개발되었다.

UV (ultra violet)는 파장의 길이에 따라 UV-A, B와 C로 구분되며(ISO[2007]), 그 중 UV-C (200-280 nm)는 DNA의 thymine을 이합체화반응(dimerization)을 유발시켜 DNA의 합성을 억제하여 박테리아, 바이러스, 원생동물 및 식물플랑크톤과 같은 미세생물들을 직접 사멸 시킨다(Hallda and Taube[1972]; Smith[1977]; Fraikin and Rubin[1979]; Rahn[1979]; Caldwell[1981]). UV의 lamp에 따라 LPUV (low pressure UV)와 MPUV (medium pressure UV)로 구분되며, 254 nm만 방출하는 LPUV보다 200~300 nm의 파장을 방출하는 MPUV가 살균력이 더 높다(MEPC[2009]). 따라서 ARA Plasma BWTS는 살균력이 더 좋은 MPUV (medium pressure UV)를 사용하였다. UV에 노출된 물은 용존유기탄소 양과 분자 크기 감소(Parkinson *et al.*[2003]), *Selenastrum capricornutum*의 성장 억제(Gjessing and Källqvist[1991]), *Daphnia carinata*의 급성독성 영향과 같은 잔류독성을 가질 수 있다(Parkinson *et al.*[2003]). 따라서 MPUV를 이용하여 생물을 제거하는 BWMS는 해양생물에게 부정적인 영향을 미칠 수 있는 여지를 가지고 있다.

Plasma는 전자, 이온과 중성자로 구성되어 기본적으로 여기된 상태로, 전기적으로 중성이지만 자유대전입자를 가지고 있어 전도성이 있다(Tendero *et al.*[2006]). 본 연구에서 사용된 plasma는 높은 전압과 전류가 반응조에서 두 개의 전극사이에 공급 될 때 고에너지

의 plasma arc가 압력충격파를 생성하여 세포조직의 응축과 세포내 미세 소용돌이 형성으로 단세포 생물들을 사멸 시킨다(EI-Aragi [2008]). Plasma를 이용하여 살균처리를 할 때  $\text{OH}^{\cdot}$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{O}_2\text{H}^{\cdot}$ ,  $\text{O}_3\text{H}^{\cdot}$ ,  $\text{OH}^{\cdot}$ ,  $\text{HO}_2^{\cdot}$ ,  $\text{O}_3\text{OH}^{\cdot}$  및  $\text{O}_3^{\cdot-}$  등의 radicals와 미량의  $\text{H}_2\text{O}_2$ 와  $\text{O}_3$ 의 물질들이 함께 생성된다(Bai *et al.*[2005]; Juák *et al.*[2011]). 저온 plasma를 이용한 살균기술이 개발되면서 비열처리로 살균을 필요로 하는 곳에 많이 활용되고 있으며(Gadri *et al.*[2000], Moisan *et al.*[2002], Feichtinger *et al.*[2003]), plasma의 sparker를 이용하여 오존생물 및 바이오 필름의 증식을 조절하는데 활용되기도 한다(Miller and Lowery [2000]). 그러나 앞서 제시한 연구를 포함한 대부분이 plasma를 활용한 살균 및 처리효과에 집중이 되어 있다. 또한 BWMS 개발에 plasma 기술을 응용한 것은 본 연구에서 처음 시도한 것이기 때문에 plasma로 살균처리한 해수가 해양생물들에게 미치는 영향에 대한 연구는 국내외 전무하므로 이에 관한 연구가 필요하다.

상기와 같이 MPUV와 plasma는 활성물질을 사용하지 않고 생물체에 직접 작용하여 사멸을 시키는 장치들이지만, MPUV와 plasma를 혼용하여 처리한 해수가 해양에 배출되었을 경우 해양생물에게 미칠 수 있는 영향에 대하여 연구된바가 없다. 따라서 본 연구에서는 MPUV와 plasma를 사용하는 ARA Plasma BWTS에 의해 처리된 해수가 해양생물이 수용불가한 부정적인 영향을 평가하고자 하였다. 이를 위하여 ARA Plasma BWTS로 처리된 배출수에 대한 WET (whole effluents toxicity) test를 수행하였고, 생성된 화학물질에 대한 특성 및 생성 가능한 기작을 고찰하였다. 또한 생성된 화학물질의 PBT (지속성(persistence), 생물축적성(bioaccumulation) 및 생태독성(toxicity)) 특성과 유해지수인 PEC (predicted environmental concentration)/PNEC (predicted no effect concentration)를 이용한 환경위해성평가 (ERA, environmental risk assessment)방법을 이용하여 ARA Plasma BWTS의 처리된 배출수에 대한 위해성을 구명하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 BWMS 배출수의 채집

ARA Plasma BWTS의 처리장치는 filter, Plasma와 MPUV의 순서로 배치되었다. 시험원수 탱크로부터 BWMS를 통과시켜 생물을 제거한 해수는 처리수 탱크에 보관하고, BWMS를 우회시킨 해수는 대조구 탱크에 보관 하여 5일간 거치시켰다. 5일 후 대조구와 처리수 탱크의 해수(treated discharge water)를 배출하였다(Fig. 1). WET test를 위한 시료는 5일 후 대조구와 처리수의 탱크에서 배출

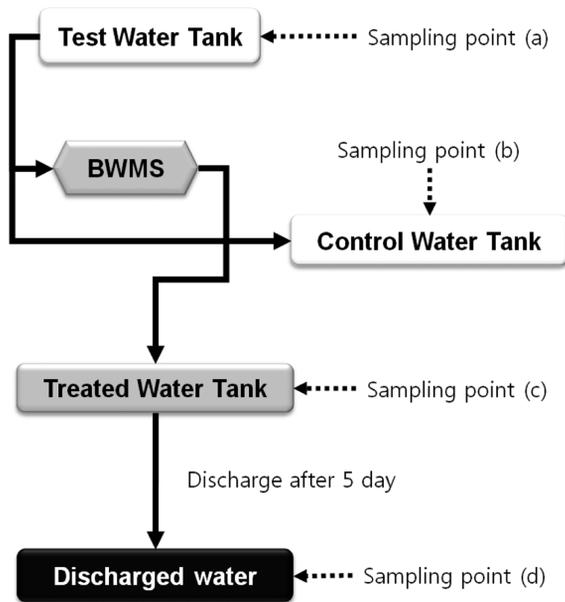


Fig. 1. Scheme of direction seawater flow (unbroken arrow line) in efficacy test of ballast water management system and sampling point (dotted arrow line).

시 각각 400 L와 600 L를 채수하여 시험에 이용하였다(Fig. 1의 sampling point (b)와 (d)). BWMS에 의한 물질 생성 확인을 위한 화학분석은 BWMS의 성능검증시험 당일(Fig. 1의 sampling point (a)-(c))과 5일 후(Fig. 1의 sampling point (b)와(d))에 시험원수, 대조구 및 처리수를 1 L씩 채수하였다. 시료내 화학물질 성상의 변화를 막기 위하여 분석 항목 별 보존시약을 주입 후 즉시 아이스박스에 넣어 실험실로 운반하였다. 세부적인 채집 후 보존 시약의 주입방법은 '2.3 화학분석'에 제시하였다.

## 2.2 BWMS의 배출수에 대한 WET test

### 2.2.1 배출수의 농도구배

채집된 시료는 냉장차를 이용하여 실험실로 운반하였고, 3  $\mu\text{m}$  CP filter (Chisso Filter, Japan)로 여과한 후 배출수를 희석(대조구 이용하여 배출수 100%, 50%, 25%, 12.5%, 6.25% 및 0%(대조구)의 농도로 시험수를 제조하였으며, 각 농도구는 150 L씩 제조하여 하루 동안 시험온도에 순차 시킨 후 각 시험에 사용하였다. *Skeletonema costatum*과 *Tigriopus japonicus*의 시험은 0.45  $\mu\text{m}$  membrane filter로 시험수를 여과한 후 사용하였다.

### 2.2.2 *Skeletonema costatum*

BWMS의 배출수가 *S. costatum*의 개체군 성장에 미치는 영향을 알아보기 위해 ISO에서 제시한 방법에 따라 수행하였고(ISO 10253[2006]), 72시간과 96시간동안 개체군의 성장을 관찰하였다. *S. costatum* 원종의 배양조건은 f2배지, 온도 22 $\pm$ 1  $^{\circ}\text{C}$ , 3,000 lux의 연속조명으로 하였다. 시험에 사용된 *S. costatum*의 배양주는 시험 시작 3일 전 접종하여 배양한 후 사용하였고, 20 psu 배출수의 시험은 2주간 순차한 후 시험에 사용하였다. 15 mL test tube에 f2배

지를 첨가한 시험수를 10 mL 분주한 후 초기 밀도 3,000 cells mL $^{-1}$ 가 되도록 접종하였고 3개의 반복구를 두었다. 배양은 원종의 배양조건과 동일하게 하였다. 세포밀도의 정량분석을 위해 매 24시간마다 대조구와 시험구에서 각각 2 mL와 1 mL씩 분취하였고, 분취 시료의 1 mL는 Chlorophyll-*a*의 농도를 측정하기 위해 90% 아세톤으로 추출하여 형광분석기(Turner Designs Model 10 AU, USA)로 파장 460 nm (excitation filter)와 683 nm (emission filter)에서 흡광도를 측정하였고, 나머지 대조구의 1 mL 분취 시료는 세포밀도 측정을 위해 Sedgwick-Rafter chamber를 이용하여 도립현미경(CKX 31, Olympus) 하에서 계수하였다. 대조구에서 chlorophyll-*a*의 농도와 세포밀도사이의 회귀방정식을 구한 다음 측정된 각 시험구의 chlorophyll-*a*의 농도로 세포밀도를 환산하였다. *S. costatum*의 성장률(growth rate,  $r$ )은  $r = (\ln N_t - \ln N_0) / t$  ( $r = S. costatum$ 의 성장률,  $N_t$ = $t$  시간 후의 세포밀도,  $N_0$ =시험 초기의 세포밀도,  $t$ =배양시간)의 식에 의하여 산출하였다. 대조구내 pH의 변화는 시험시작 전과 시험종료 직후에 pH meter (Orion Research, INC. Model 230A $^+$ , USA)를 이용하여 측정하였다.

시험의 유효성 판단은 대조구의 성장률이 0.92 day $^{-1}$  이상, 대조구 성장률의 변동계수(coefficient variation)값이 7%이내, pH 변화가 1.0이내이며, 시험결과는 유효성을 만족하였다.

### 2.2.3 *Tigriopus japonicus*

BWMS의 배출수가 *T. japonicus*의 유영저해, 생존 및 번식에 미치는 영향을 알아보기 위해 OECD에서 제시한 방법에 따라 48시간 유영저해(급성독성)와 28일간 생존율 및 번식률(만성독성)을 관찰하였다(OECD[1998a], [2004]). *T. japonicus* 원종의 배양조건은 온도 22 $\pm$ 1 $^{\circ}\text{C}$ , 2,000-3,000 lux의 조도로 명암주기 16L:8D로 하였고, 배지는 여과멸균해수를 사용, 매주 2/3가량 환수하였다. 먹이생물은 *Chlorella* sp.를 약 10 $^6$  cells mL $^{-1}$ 의 밀도로 주 3회 공급하였다. 시험을 위한 *T. japonicus*는 부화한지 24시간 이내의 유생을 이용하였고, 20 psu 배출수의 시험은 어미개체를 2주간의 순차 후 부화유생을 확보하여 시험에 사용하였다. 48시간 유영저해 시험은 6 well plate에 시험수 10 mL씩 분취하여 1개 culture well에 부화유생 5 개체씩 접종하였고, 4개 culture well을 1개의 반복구(부화유생 20 개체)로 하여 총 3개의 반복구를 두고, 원종과 동일한 배양조건에서 매 24시간마다 부화유생의 유영저해율을 관찰하였다. 유영저해는 부화유생의 부착지의 움직임이 관찰되지 않을 경우로 판단하였다.

*T. japonicus*의 28일간 생존율 및 번식률 시험은 60 mL 유리병에 시험수를 50 mL씩 분주한 후 부화유생 20개체를 접종하였고, 3개의 반복구를 두었다. 원종과 동일한 조건에서 배양을 하였고 매일 생존율을 관찰하였다. 대조구 및 시험수의 환수는 매 2일마다 하였으며, 환수 후 *Chlorella* sp.를 약 10 $^6$  cells mL $^{-1}$ 의 밀도로 공급하였고, 배양조건은 원종과 동일하게 하였다. 번식률 관찰은 생존율 시험 중 포란한 개체 출현 시 시험수가 미리 분주된 48 well plate에 pasteur pipet을 이용하여 1개체씩 옮겨 배양 하면서 생산된 부화유생의 수를 계수하였다. 개체의 사망은 움직임이 없는 개체를 중 바늘로 살펴

시 자극을 주었을 때 반응이 없는 개체를 사망한 것으로 판단하였다.

시험의 유효성은 48시간 유영저해 시험의 경우 대조구에서 *T. japonicus*의 부화유생 생존율이 90%이상, 28일간 생존율 및 번식률 시험의 경우 대조구에서 어미개체의 생존율이 80%이상, 시험종료 시점에서 대조구의 한 어미개체당 생산한 생존부화유생이 평균 30개체 이상의 조건이며, 모두 유효성을 충족하였다. 28일간 생존율 및 번식률 시험의 한 어미개체당 생산한 생존부화유생의 수는 Park and Hur [1993]의 실험결과를 참고하여 설정하였다.

#### 2.2.4 *Paralichthys olivaceus*

BWMS의 배출수가 어류의 생존 및 기형발달에 미치는 영향을 알아보기 위하여 OECD에서 제시한 방법에 따라 치어의 4일간 생존(급성독성)과 수정란의 7일간 생존 및 기형발달(만성독성)을 관찰하였다(OECD[1992], [1998b]). 시험에 사용된 넙치(*Paralichthys olivaceus*) 치어는 시험 전 2주 또는 3주간 실험실조건에서 순치시켰다. 34 psu 배출수 시험에 사용된 치어의 체장과 체중은 각각  $2.0 \pm 0.22$  cm (평균±표준편차)과  $0.03 \pm 0.02$  g이었으며, 20 psu 배출수 시험에 사용된 치어는  $4.31 \pm 0.38$  cm과  $0.59 \pm 0.15$  g이었다. 치어의 4일간 생존 시험은 30 L 유리수조에 시험수 20 L를 분주한 후 넙치 치어 20개체씩 수용하였으며, 3개의 반복구를 두었다. 사육조건은 온도  $20 \pm 1$  °C, 명암주기 16L:8D로 조도 2,000 lux이었고 부드럽게 폭기하였다. 시험용액은 2일에 1회 2/3가량을 환수하였으며, 먹이는 공급하지 않았다.

수정란의 생존 및 기형발달 시험은 수정 후 12시간 이내의 어란을 상업 종묘생산장(경양수산, 여수)에서 분양받아 사용하였으며, 각 시험수에 7일 동안 노출시켜 난황이 사라지기 전까지의 기간동안 생존율과 기형 발달율을 관찰하였다. 생존율 시험은 1 L 비이커에 시험용액 0.8 L를 분주 한 후 수정란 30개를 수용하였으며, 3개의 반복구를 두었다. 사육조건과 환수는 치어의 4일간 생존시험과 동일하게 하였다.

시험의 유효성은 4일간 생존 시험의 경우 대조구에서 치어 생존율이 90%이상, 수정란의 7일간 생존 및 기형발달 시험의 경우 시험종료 시 대조구에서 수정란에서 부화자어의 생존율 70%이상의 조건이며, 모두 유효성을 충족하였다. 7일간 생존 및 기형발달 시험의 생존율은 김[2000], Shin *et al.* [2009]과 Kim [2007]의 문헌을 참고하였다.

#### 2.2.5 통계분석

*S. costatum* 개체군 성장률, *T. japonicus*의 생존율 및 번식률, *P. olivaceus*의 생존율과 기형 발달율 자료로 LOEC (lowest observed effect concentration)와 NOEC (no observed effect concentration)를 ANOVA test를 이용하여 산출하였고, 대조구 자료와 각 시험구 자료의 평균을 비교하였다. ANOVA test의 절차는 Shapiro-Wilk's test로 자료의 정규분포를 검증한 후, Bartlett's test로 자료의 등분산을 검증하였고, Dunnett's test와 Bonferroni *t* test (동물플랑크톤 번식률 자료)로 분석하여 유의수준  $\alpha=0.05$ 에서 차이를 검증하였다. *P. olivaceus*의 LC<sub>50</sub>과 LC<sub>25</sub>의 값은 7일간 생존율 자료를 사용하여 Maximum Likelihood-Probit 방법으로 산출하였다. 모든 자료의 통계분석은 TOXCALC 5.0 program (Tidepool scientific software, USA)를 이용하였다.

### 2.3 화학분석

ARA Plasma BWTS에 의하여 생성 가능한 활성물질을 확인하기 위하여 ozone, chlorine peroxide, sulfide, bromate와 bromide를 분석하였고, CHOH, BrOH, BrO<sup>-</sup> 등은 TRO와 FRO의 농도를 측정하였다. 측정장비는 DPD method를 사용하는 CLX online residual chlorine monitor (HF scientific, USA)를 사용하여 현장에서 측정하였다.

활성물질인 TRO는 수중에 존재하는 유기물과 반응하여 relevant chemicals를 생성하게 되며 이를 확인하기 위해 bromate, volatile halogenated organic compounds, halogenated acetonitriles (HANs), halogenated acetic acids (HAAs), chlorinated phenols (ClPhs), brominated phenols (BrPhs)과 adsorbable organic halogens (AOX)를 측정하였다. 해수 채집 시 분석 전까지 시료의 변질을 막기 위하여 volatile halogenated organic compounds, halogenated phenols 및 AOX는 기포가 생기지 않도록 해수 시료를 갈색유리병에 가득 채운 후, 잔류염소가 있는 시료는 티오황산나트륨(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sodium thiosulfate)을 첨가한 후 산을 추가하였다. HANs와 HAAs는 갈색유리병에 10 mg의 염화암모늄을 첨가하고 염산(6M)을 1~2방울 첨가한 후 시료를 유리병에 기포가 없도록 채취하였다. bromate는 PE 병에 Ethylenediamine 10 mg을 첨가하여 시료의 성상이 유지되도록 하였다. 모든 화학분석은 국제표준시험방법으로 분석하였고,

**Table 1.** List of standard methods applied to chemical analysis in this study

Compound	Standard method (year)	Instrument
TRO / FRO	ISO 7393-2 (1985)	OT-method / DPD-method
Ozone	APHA Standard Method 21 <sup>st</sup> Edition, 4500-O <sub>3</sub> -B (2005)	Indigo colorimetric method
Chlorine dioxide	APHA Standard Method 21 <sup>st</sup> Edition 4500-ClO <sub>2</sub> -B (2005)	Titration method
Bromide	US EPA 300.1 (1997)	IC (DX-500, Dionex, USA)
Bromate	ISO 15061 (2001)	HPLC (Agilent, USA)
Volatile halogenated organic compounds	EPA 524.2 (1995)	Purge & trap GC/MS
Halogenated acetonitriles	US EPA 551.1 (1995)	micro ECD-GC MS (Agilent, USA)
Halogenated acetic acid	US EPA 552.2 (1995)	micro ECD-GC MS (Agilent, USA)
Chlorinated phenol / Brominated phenol	US EPA 8041A (2007)	GC/MS (QP 2010, Simadzu)
Adsorbable organic halogens	ISO 9562 (2004)	CI 10 (Behr Labor-Technik, Germany)

각 성분별 분석관련 장비 및 표준시험방법은 Table 1에 제시하였다.

### 2.4 PEC와 PNEC

ARA Plasma BWTS의 배출수가 해양에 배출되었을 경우 환경위해성을 가질 수 있는지 여부를 판단하기 위하여 유해지수를 산출하여 평가하였다. 유해지수는 배경농도보다 높게 검출된 각각의 화학물질에 대하여 예상환경농도(PEC)와 예상무영향농도(PNEC)를 산출하여 비교하는 방법으로 PEC/PNEC가 1 이상이 산출될 경우 위해성을 가지는 것으로 판단한다. 생성된 각 화학물질의 PEC는 MAMPEC 3.0모델에 탑재된 상업 무역항(GESAMP-BWWG model harbour)을 적용하여 산출하였다(Baart *et al.*[2008]). 생성된 각 화학물질에 대한 특성 정보는 OECD SIDS 및 European commission joint Research Centre에서 제공하는 database에서 수집하였으며, database에 없는 화학물질은 물질 제조사에서 제공하는 MSDS (material safety data sheet)의 자료를 활용하였다. PNEC는 수집된 생태독성자료 중 가장 낮은 값에 평가계수(assessment factor, MEPC [2011a])를 적용하여 산출하였다. PNEC 산출 시 각 화학물질에 대한 생태독성정보의 수집은 ECOTOX database (US EPA[2009])를 이용하였다.

## 3. 결 과

### 3.1 BWMS의 배출수에 대한 WET test

#### 3.1.1 *Skeletonema costatum*

*S. costatum*의 Chlorophyll *a*와 세포밀도 사이 회귀분석을 한 결과 결정계수(R<sup>2</sup>)는 0.95~0.99로 회귀방정식의 적합도가 매우 높았다( $p < 0.05$ ). 따라서 Chlorophyll *a*와 세포수사이의 회귀방정식에 의해 산출된 세포밀도에 근거하여 각 시험농도별 성장률을 계산하

였다. 각 시험농도별 배출수에 72시간과 96시간동안 노출시킨 *S. costatum*의 성장률은 1.36~1.96의 범위였고, 대조구의 성장률과 유의한 차이를 보이는 시험구는 없어 NOEC는 100.00%였다(Table 2; ANOVA,  $P > 0.05$ ).

#### 3.1.2 *Tigriopus japonicus*

48시간 동안 34 psu와 20 psu 배출수에 *T. japonicus*를 노출시킨 결과 모든 농도구간에서 평균 95.0% 이상이 생존하였다. 시험기간 동안 *T. japonicus*의 유영저해를 보이지 않았다. 시험종료 시점에서 대조구의 생존율과 유의한 차이를 보이는 시험구는 없었다(Table 2; ANOVA,  $P > 0.05$ ).

28일 동안 34 psu와 20 psu 배출수에 *T. japonicus*의 유생을 노출시킨 결과 대조구는 각각 평균 85.0%와 88.3%가 생존하였고, 모든 시험구에서 평균 71.7% 이상이 생존하였고, 시험종료 시점에서 대조구의 생존율과 유의한 차이를 보이는 시험구는 없어 NOEC가 100.00%였다(Table 2; ANOVA,  $P > 0.05$ ).

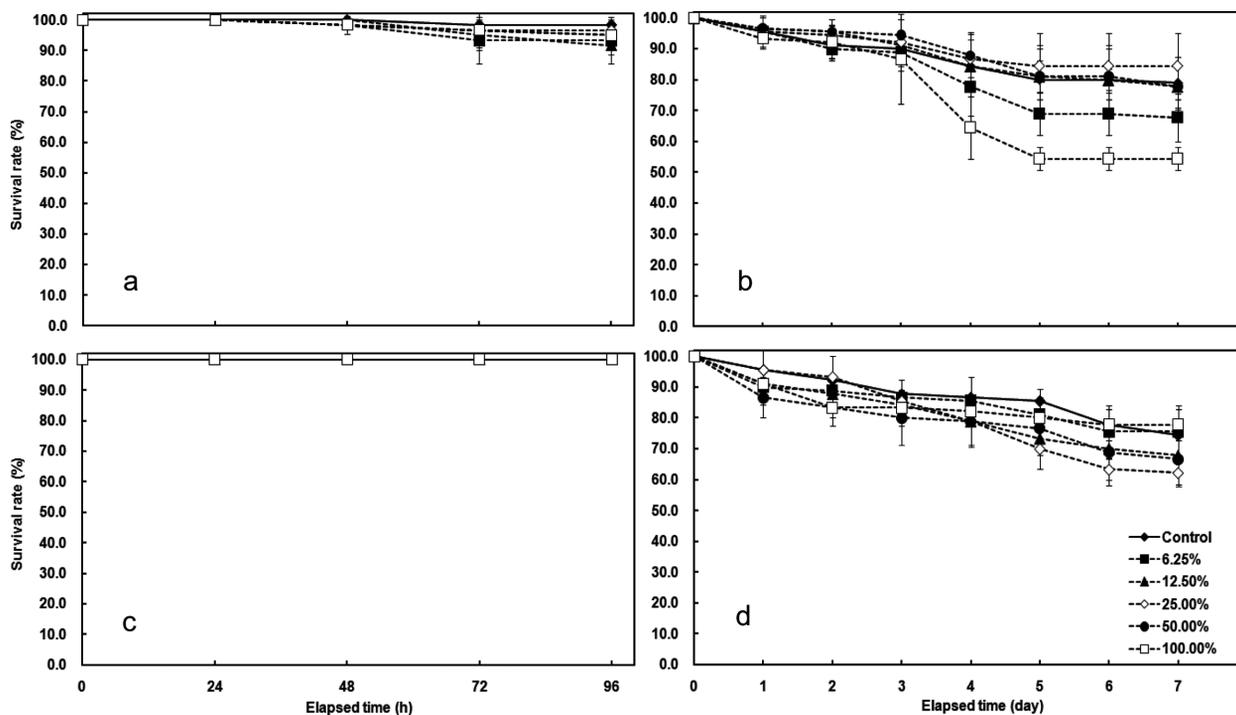
28일 동안 생존율 시험 중 포란한 어미 10개체를 선별하여 번식률을 측정하였다. 선별된 어미개체는 번식률 시험 동안 모든 시험구에서 70% 이상이 생존하였다. 34 psu 배출수의 경우 어미 개체당 생산한 유생은 대조구에서 32개체, 시험구에서 26개체 이상을 생산하였으며, 20 psu 배출수의 경우 대조구와 시험구에서 33개체 이상의 유생을 생산하였다. 시험종료 시점에서 대조구의 한 어미 개체당 생산한 유생의 수와 유의한 차이를 보이는 시험구는 없어 NOEC는 100.00%였다(Table 2; ANOVA,  $P > 0.05$ ).

#### 3.1.3 *Paralichthys olivaceus*

96시간 동안 34 psu와 20 psu 배출수에 *P. olivaceus*의 치어를 노출시킨 결과 각각 91.7% 이상이 생존하였다. 시험종료 시점에서 대

**Table 2.** Acute and chronic aquatic toxicity data on the effluent from ARA Plasma BWTS (TJ: *Tigriopus japonicus*; PO: *Paralichthys olivaceus*; SC: *Skeletonema costatum*; GI: Growth Inhibition; SR: Survival rate; RP: Reproduction)

	Salinity of Ballast water	Species	L(E)C <sub>50</sub>		95 % confidence of limit		NOEC	LOEC	Remarks
			End point	Conc.(%)	lower	upper			
Acute	34 psu	TJ	48h-LC <sub>50</sub>	>100.00	-	-	-	-	SR
		PO	96h-LC <sub>50</sub>	>100.00	-	-	-	-	SR
	20 psu	TJ	48h-LC <sub>50</sub>	>100.00	-	-	-	-	SR
		PO	96h-LC <sub>50</sub>	>100.00	-	-	-	-	SR
Chronic	34 psu	SC	72h-EC <sub>50</sub>	>100.00	-	-	100.00	>100.00	GI
			96h-EC <sub>50</sub>	>100.00	-	-	100.00	>100.00	GI
		TJ	28d-LC <sub>50</sub>	>100.00	-	-	100.00	>100.00	SR
			28d-EC <sub>50</sub>	>100.00	-	-	100.00	>100.00	RP
	20 psu	PO	7d-LC <sub>50</sub>	>100.00	-	-	50.00	100.00	SR
			7d-LC <sub>25</sub>	85.15	72.17	> 100.00	50.00	100.00	SR
		SC	72h-EC <sub>50</sub>	>100.00	-	-	100.00	>100.00	GI
			96h-EC <sub>50</sub>	>100.00	-	-	100.00	>100.00	GI
		TJ	28d-LC <sub>50</sub>	>100.00	-	-	100.00	>100.00	SR
			28d-EC <sub>50</sub>	>100.00	-	-	100.00	>100.00	RP
PO	7d-LC <sub>50</sub>	>100.00	-	-	100.00	>100.00	SR		
	7d-LC <sub>25</sub>	>100.00	-	-	100.00	>100.00	SR		



**Fig. 2.** The change of survival rate of the olive flounder fish, *Paralichthys olivaceus*, exposed on the effluent from ARA Plasma BWTS during 96 hours and 7 days (a: 96hrs-34psu experiment (juveniles); b: 7days-34psu experiment (fertilized eggs); c: 96hrs-20psu experiment (juveniles), d: 7days-20psu experiment (fertilized eggs)). Vertical bar is represented standard deviation.

**Table 3.** Chemical analysis results in test water, control water and treated water by ARA Plasma BWTS test waters (TEW: Test Water (Background seawater for using experiment); CW: Control water (untreated seawater by ARA Plasma BWTS); TW: Treated water by ARA Plasma BWTS; TWBD: Treated water before discharge; TWAD: Treated water after discharge; MDL: Minimum detection limit; -: Not detected.)

Sampling time	0 day			1 day		5 day			
	TEW	CW	TW	CW	TW	CW	TWBD	TWAD	
Compounds	MDL								
<i>Active Substance (mg L<sup>-1</sup>)</i>									
Bromide (Br <sup>-</sup> )	0.01	65.5	63.5	64.2	62.4	63.2	65.5	64.5	63.5
<i>Volatile halogenated organic compound (μg L<sup>-1</sup>)</i>									
1,2,3-Trichloropropane	0.01	-	-	0.45	0.00	0.30	0.00	0.00	0.00
1,1-Dichloroethene	0.02	-	0.01	-	-	0.02	-	-	-
34 psu 4-chlorotoluene	0.01	-	-	-	-	-	-	0.12	0.10
Bromobenzene	0.01	-	-	0.32	-	0.21	-	0.15	0.18
Chlorobenzene	0.01	-	-	0.16	-	0.15	0.14	0.12	0.13
Dichlorobromomethane	0.01	0.31	0.30	-	0.27	-	0.18	-	-
Tetrachloromethane	0.01	0.79	-	-	-	-	-	-	-
Trichloromethane	0.01	3.38	1.23	1.02	0.89	0.68	0.63	0.58	0.49
<i>Active Substance (mg L<sup>-1</sup>)</i>									
Bromide (Br <sup>-</sup> )	0.01	37.5	36.9	37.4	36.8	37.1	37.5	36.4	36.9
<i>Volatile halogenated organic compound (μg L<sup>-1</sup>)</i>									
Chlorobenzene	0.01	0.33	0.32	0.21	0.17	0.18	0.04	0.05	0.06
Dichlorobromomethane	0.01	0.13	0.12	-	0.08	-	0.02	-	-
20 psu Dichloromethane	0.02	0.98	0.83	0.51	-	-	-	-	-
Trichloromethane	0.01	4.15	3.85	1.13	2.95	0.92	0.85	0.37	0.45
<i>Halo-acetonitriles (μg L<sup>-1</sup>)</i>									
Chloral hydrate	0.002	0.27	0.25	0.19	0.17	0.15	0.08	0.05	0.07
Dichloroacetonitrile	0.001	0.38	0.35	0.30	0.21	0.10	0.19	0.03	0.04

조구의 생존율과 유의한 차이를 보이는 시험구는 없어 NOEC는 100.00%였다(Table 2; ANOVA,  $P>0.05$ ).

34 psu 배출수에 넙치의 수정란을 노출시켜 7일 동안 부화자어 단계까지 관찰한 결과 대조구의 생존율은 78.9%였고, 시험구의 생존율은 54.4~84.4%로 배출수 농도가 100.00%인 시험구에서 가장 낮았다(Fig. 2b). 34 psu 배출수 시험의 종료시점에서 100.00% 시험구의 생존율은 대조구의 생존율과 유의적인 차이를 보였다(Fig. 2b; ANOVA,  $P<0.05$ ). 따라서, NOEC와 LOEC는 각각 50.00과 100.00%였다. 7d-LC<sub>50</sub>은 100.00%이상으로 산출되었고, NOEC와 7d-LC<sub>50</sub> 사이의 독성영향농도를 정량화하기 위해 7d-LC<sub>25</sub>값을 산출하였으며, 그 값은 85.15%이었다(Table 2). 반면 20 psu 배출수의 경우 대조구의 생존율과 유의한 차이를 보이는 시험구는 없어 NOEC는 100.00%였다(Table 2; ANOVA,  $P>0.05$ ).

### 3.2 화학분석결과

34 psu 및 20 psu 배출수에서 활성물질로 분류되는 bromide가 검출되었다. 하지만 bromide 이온은 일반적으로 해수에 수십 ppm 농도로 존재하고 있으며, 본 연구에서 배출시 검출된 농도는 배경농도보다 낮았다.

부산물질로 34 psu 배출수에서 volatile halogenated organic compounds가 주로 검출되었다(Table 3). 그 중 배출시 해수의 배경농도보다 높거나 새로 생성된 물질은 bromobenzene, chlorobenzene 및 4-chlorotoluene이었고, 각각 0.13, 0.18 및 0.10  $\mu\text{g L}^{-1}$ 의 미량으로 검출되었다. 20 psu 배출수의 경우 volatile halogenated organic compounds와 halo-acetonitrile 성분들이 주로 검출되었으며, 검출된 물질들은 34 psu 배출수와 다소 달랐으나, 해수의 배경농도보다 높게 검출된 물질은 없었다.

### 3.3 PEC와 PNEC

ARA Plasma BWTS의 34 psu 배출수에서 배경농도보다 높게 검출된 bromobenzene, chlorobenzene과 4-chlorotoluene에 대하여 PEC를 산출하였고, 최대 PEC는 각각 3.34E-03, 2.10E-03 및 1.73E-03  $\mu\text{g L}^{-1}$ 로 예측되었다(Table 4). Bromobenzene은 담수종 2종에 대하여 생태독성정보가 있어 PNEC 산출 시 평가계수 1,000을 적용하였다. Chlorobenzene 및 4-chlorotoluene은 담수종 또는 해수종에 대하여 3종 이상의 생태독성정보가 있어 PNEC 산출 시 평가계수 100을 적용하였다(Table 4와 5). Bromobenzene, chlorobenzene과 4-chlorotoluene의 PNEC는 각각 1.6, 0.5 및 1.9  $\mu\text{g L}^{-1}$ 였다(Table 4). Bromobenzene, chlorobenzene과 4-chlorotoluene의 PEC/PNEC는 각각 2.09E-03, 4.20E-03과 9.11E-04로 1을 초과하는 물질은 없어 환경위해성이 없을 것으로 예측되었다(Table 4).

## 4. 고 찰

본 연구에서 34 psu 배출수에 대한 WET test 결과 *S. costatum*과 *T. japonicus*에 대하여 개체군 성장, 유영저해, 생존 및 번식력에 미치는 독성영향이 검출되지 않았다. 현재까지 개발된 UV를 사용하는 BWMS의 WET test 결과는 *S. costatum*을 포함한 식물플랑크톤 (*Phaedactylum tricornerum* 및 *Dunaliella tertiolecta*), 단각류(*Hayle barbicornis*), 요각류(*Nitocra spinipes*), 갑각류(*Artemia franciscana*), 로티퍼(*Brachionus plicatilis*)를 이용한 실험은 급만성 독성영향을 보이지 않아 본 시험의 결과와 일치하였다(MEPC[2007], [2009a], [2011e]). UV의 살균은 DNA의 분자가 UV를 흡수하면서 이합체 화반응을 야기시켜 살균작용을 하게 된다. 그러나 이와 유사한 방식으로 수괴내의 유기 및 무기 분자가 UV를 흡수함으로 인하여 수

**Table 4.** PEC value from MAMPEC 3.0, PNEC value calculated from lowest ecotoxicity data multiplied by assessment factor and PEC/PNEC of relevant chemicals generated by ARA Plasma BWTS (toxicity: lowest ecotoxicity data)

Compounds	PEC ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Toxicity ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Assessment Factor	PNEC ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	PEC/PNEC
Bromobenzene	3.34E-03	1,600	1,000	1.6	2.09E-03
Chlorobenzene	2.10E-03	50	100	0.5	4.20E-03
4-Chlorotoluene	1.73E-03	190	100	1.9	9.11E-04

**Table 5.** Ecotoxicity data of relevant chemicals generated by ARA Plasma BWTS (source: ECOTOX database)

		Taxonomic / Scientific name		Endpoint	Value ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Bromobenzene	Fresh water	Crustacean	<i>Daphnia magna</i>	24h-EC <sub>50</sub>	1,600
		Fish	<i>Pimephales promelas</i>	96h-LC <sub>50</sub>	5,600
		Algae	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	NOEC	100,000
Chlorobenzene	Fresh water	Crustacean	<i>Daphnia magna</i>	NOEC	1,400
		Fish	<i>Micropterus salmoides</i>	6.5d-LC <sub>50</sub>	50
		Algae	<i>Skeletonema costatum</i>	NOEC	100,000
4-Chlorotoluene	Salty water	Crustacean	<i>Americamysis bahia</i>	NOEC	11,100
		Fish	<i>Cyprinodon variegatus</i>	LC <sub>50</sub>	8,900
		Algae	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	7d-EC <sub>03</sub>	160,000
4-Chlorotoluene	Fresh water	Crustacean	<i>Daphnia magna</i>	24hr-EC <sub>50</sub>	9,000
		Fish	<i>Carassius auratus</i>	NOEC	190
		Crustacean	<i>Nitocra spinipes</i>	96hr-LC <sub>50</sub>	11,800

질의 변화를 야기할 수 있다(Liltved and Tryland[2005]). 특히, 살균력이 가장 좋은 254 nm의 파장에서  $10^3 \sim 10^5$  mWs/cm<sup>2</sup>의 세기로 천연유기물(NOM, Natural organic compound)에 UV를 조사하였을 때 용존유기탄소의 양과 분자 크기를 감소시킨다(Parkingson *et al.*[2003]). 또한, NOM을 함유한 물에 UV를 강하게 조사한 결과 녹조류인 *Selenastrum capricornutum*의 성장이 억제되었고(Gjessing and Källqvist[1991]), 물벼룩 *Daphnia carinata*을 이용한 급성독성 실험에서 물벼룩의 유영저해가 관찰되어 잔류 독성을 보여 본 시험결과와 차이를 보였다(Parkingson *et al.*[2001], [2003]). 그러나 이러한 차이는 UV 조사시간에 기인한 것으로 생각된다. 상기 실험에서 UV의 조사시간은 15~30시간이었지만, 본 시험의 경우 ballast water 배관내 유속은 최대 3 m/s로 ballast water가 MPUV 반응을 통과하는 시간은 수초이내이므로 UV 조사에 의하여 생성될 수 있는 부산물질들의 농도가 *S. costatum* 및 *T. japonicus*에게 독성 영향을 미치기에 충분하지 않았던 것으로 판단된다.

Plasma를 이용하여 살균처리를 할 때 Hydroxyl radicals (OH<sup>•</sup>)과 O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, O<sub>2</sub>H<sup>•</sup>, O<sub>3</sub>H<sup>•</sup>, OH<sup>•</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, O<sub>3</sub>O<sup>•+</sup> 및 O<sub>3</sub><sup>•-</sup> radical 그리고 미량의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 O<sub>3</sub>의 물질들이 함께 생성되지만, hydroxyl radical 및 관련 물질들은 반응성이 높아 bacteria와 단세포 조류를 제거하는 데 효율적이면서 잔류성이 매우 낮기 때문에 UV와 plasma를 이용하여 해수를 처리할 때 잔류화학물질의 생성이 예측되지 않는다(Bai *et al.*[2005]; Juák *et al.*[2011]). 상기 고찰한 바와 같이 UV를 조사한 해수도 어류에 대한 잔류독성을 예상하기 어렵다. 그러나 본 시험 결과 *P. olivaceus*의 수정란을 ARA Plasma BWTS에 의하여 처리된 34 psu 배출수에 7일간 노출 시켰을 때 100.00%의 배출수에서 반수치사가 나타나지 않지만, 85.15%의 배출수에 7일간 노출될 경우 *P. olivaceus*가 수정란에서 자어기 동안 25%가 사망하는 것으로 나타났다(Table 2). *P. olivaceus*에 대한 배출수의 독성원인을 추정해보면 다음과 같다. 20 psu 배출수에서 검출되지 않은 어류 만성독성은 34 psu 배출수에서만 검출되었고, 화학분석결과 bromobenzene, chlorobenzene 및 4-chlorotoluene의 생성은 34 psu 배출수에서만 나타났기 때문에 이 세가지 화학물질에 기인된 것으로 생각되며, bromobenzene, chlorobenzene 및 4-chlorotoluene의 생성은 시너(thinner)에 의한 것으로 추정된다. 34 psu 배출수 시험 시작 30여 일 전에 ballast water tank 내부에 도색작업이 이루어졌었고 시험 중 실험탱크 내에 시너 특유의 냄새가 남아있어 도료가 완전히 건조되지 않았음을 인지하였다. 따라서 도색작업에 사용된 시너에 포함되어 있는 benzene과 toluene이 세 가지 물질의 생성에 관여한 것으로 추정된다. bromobenzene 및 chlorobenzene의 합성은 iron 존재 하에 bromine 또는 chlorine과 결합하면서 iron (III) bromide (2FeCl<sub>3</sub>) 또는 iron (III) chloride (2FeBr<sub>3</sub>)가 생성되어 이들이 촉매작용을 하고, benzene과 치환반응에 의하여 일어난다(Murty[2008]). 또한 촉매가 없다고 하더라도 UV 존재 하에 열로 인하여 bromine 또는 chlorine과 결합하여 생성되기도 한다(Murty[2008]). 수중에서 직접 작용하는 plasma의 양극에서 해수 중의 Br<sup>-</sup> 또는 Cl<sup>-</sup> 일부가 Br<sub>2</sub>와 Cl<sub>2</sub>로 변환되어 iron 이온과 결합하여 촉매역할을 하였거나,

ballast water 처리장치인 MPUV와 plasma 주변에서 발생하는 열이 해수 내의 bromine과 chlorine을 benzene과 반응시켜 bromobenzene 또는 chlorobenzene이 생성된 것으로 추정된다. 또한 chlorobenzene은 toluene이 산화 되면서도 생성되기 때문에(Patterson *et al.*[1999]), 시너에 함유된 toluene이 MPUV와 plasma에 의한 산화작용으로 인하여 생성되었을 가능성도 있다. 한편, 4-chlorotoluene은 정상기압과 상온조건에서 chlorine의 존재 하에 toluene의 촉매변환으로 생성되며(OECD[2005]), 염산과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용하여 toluene을 산화염소화(oxidizing chlorination)시켜서 생성시킬 수 있다(Salakhov [2003]). 따라서, MPUV와 plasma에 의하여 bromobenzene, chlorobenzene 및 4-chlorobenzene이 생성되었으나 MPUV와 plasma의 살균처리시 필연적으로 발생하는 부산물질로 생각되지 않는다.

수중에 특정 화학물질이 배출되었을 때 PBT 특성 즉, 지속성(persistency)과 생물축적성(bioaccumulation) 그리고 생태독성(toxicity)으로 정성적 평가가 수반되어야 하며, 지속성과 생물축적성은 화학물질의 반감기(Half-life), log Kow 또는 BCF값으로 평가한다(EC[2003]). MEPC에서 제안한 PBT 기준은 반감기가 60일 초과, log Kow 값이 3 초과, 만성독성시험에 의한 NOEC값이 0.01 mg L<sup>-1</sup> 미만일 경우 PBT 특성을 가지는 물질로 판단한다(MEPC[2011a]).

본 연구에서 수집한 각 물질에 대한 생태독성자료만으로는 PBT 특성 중 생태독성을 평가하기 위한 만성독성 NOEC 값이 없어 불확실성이 높다(Table 5). 그러나 생성된 물질 3종의 PEC/PNEC 결과 1을 초과하는 물질은 없었기 때문에 이들 화학물질이 해양생물에게 미치는 독성영향은 없을 것으로 판단된다. Bromobenzene의 반감기 및 log Kow 값은 각각 38일 및 2.99이며(EPI Suite<sup>TM</sup>, v4.1 (US EPA); MERCK[2010]), chlorobenzene의 반감기 및 log Kow 값은 각각 15일 및 2.84이고(EPI Suite<sup>TM</sup>, v4.1 (US EPA); ACROS [2010]), 이 두 물질은 지속성과 생물축적성을 가지는 물질로 분류되지 않는다. 그러나 4-chlorotoluene의 반감기 및 log Kow 값은 각각 38일 및 3.33으로, log Kow 값이 3을 초과하여 생물축적성을 가진다(EPI Suite<sup>TM</sup>, v4.1 (US EPA); OECD[2005]). 평가대상 물질이 생물축적성을 가질 경우 BCF 계수와 BMF (Biomagnification factor)계수를 이용하여 물질의 생물축적 또는 생물확대에 대한 PEC를 산출하고 어류의 생태독성정보를 이용한 PNEC 값으로 PEC<sub>fish</sub>/PNEC<sub>fish</sub>를 산출하여 평가해야한다(EC[2003]). 본 연구에서는 유럽 위원회(European Commission)에서 제시한 방법에 따라 4-chlorotoluene의 PEC<sub>fish</sub>/PNEC<sub>fish</sub> 산출해본 결과 6.68E-01로 1을 초과하지 않았다(EC[2003]). 따라서 생성된 물질의 특성상 PBT 특성으로 인하여 해양에 서식하는 수용 불가한 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다.

## 5. 결 론

외래종의 유입을 막아 자국의 토속종을 보호하기 위해 국제사회는 모든 무역선박에 평형수처리장치의 부착을 의무화하였고, 이로 인한 해양의 2차적인 오염을 막기 위하여 IMO에서는 처리장치가 수중생물에게 미칠 수 있는 영향을 다각적으로 평가하고 안전하다

고 판단되는 장치에 대하여 승인을 허가하고 있다. ARA Plasma BWTS는 filter, MPUV와 Plasma를 혼용하여 선박평형수를 처리하는 관리장치이며, WET test 결과, 화학물질 분석 후 생성된 물질에 대한 PBT 특성 및 유해지수를 산출하여 평가한 결과는 해양생물에 대해 수용불가능한 부정적인 영향은 없을 것으로 판단된다.

## 후 기

본 연구는 ARA Plasma BWTS의 개발과 관련하여 진행되었던 일련의 시험결과들이며, 연구에 참여하고 도움을 주신 모든 분들에게 심심한 감사를 전합니다.

## 참고문헌

- [1] ACROS, 2010, "Safety data sheet, chlorobenzene", ([http://www.acros.com/DesktopModules/Acros\\_Search\\_Results/Acros\\_Search\\_Results.aspx?Type=WERCs&URL=http://wercs.acros.com/wercsdata/results.aspx?X\\_LANGUAGE=EN|x\\_SKU=ACR22211|x\\_PLANT=ACR|x\\_SUBFORMAT=CLP1](http://www.acros.com/DesktopModules/Acros_Search_Results/Acros_Search_Results.aspx?Type=WERCs&URL=http://wercs.acros.com/wercsdata/results.aspx?X_LANGUAGE=EN|x_SKU=ACR22211|x_PLANT=ACR|x_SUBFORMAT=CLP1)).
- [2] APHA Standard methods for the examination of water & wastewater, 21<sup>st</sup> edition, 4500-CLO<sub>2</sub>, 2005, American Public Health Association, Washington, USA.
- [3] APHA Standard methods for the examination of water & wastewater, 21<sup>st</sup> edition, 4500-O<sub>3</sub>, 2005, American Public Health Association, Washington, USA.
- [4] Baart, A., Boon, J. and van Hattum, B., 2008, "User manual-quick guide MAMPEC version 2.0", IVM Report, Deltares/Delft Hydraulics Report, Institute for Environmental Studies, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, Deltares/Delft Hydraulics, Delft, The Netherlands, 27pp.
- [5] Bai, X., Zhang, Z., Bai, M., Yang, B. and Bai, M., 2005, "Killing of invasive species of ship's ballast water in 20t/h system using Hydroxyl radicals", Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol.25, 41-54.
- [6] Caldwell, M.M., 1981, "Plant response to solar ultraviolet radiation reaching the ocean surface", In Physiological plant ecology - I. Responses to the physical environmental, edited by Lange, O.L., Noble, P.S., Osmond, C.B. and Ziegler, H., Springer-Verlag, Berlin, 169-197.
- [7] EC, 2003, "Technical guidance document on risk assessment in support of commission directive 93/67/EEC on Risk assessment for new notified substances, commission regulation (EC) 1488/94 on risk assessment for existing substances and directive 98/8/EC of the European parliament and of the council concerning the placing of biocidal products on the market. Parts 1-4. 2nd edition", European Commission (EC), Publication No. EUR 20418/EN/1, 20418/EN/2, 20418/EN/3, 20418/EN/4.
- [8] El-Aragi, 2008, "Pulsed high voltage discharge induce hematologic changes", African J. Biotech., Vol.8, 5552-5558.
- [9] Feichtinger, J., A. Schulz, M. Walker and U. Schumacher, 2003, "Sterilisation with low-pressure microwave plasmas", Surface and Coatings Technology, Vol.174-175, 564-569.
- [10] Fraikin, G.Y. and Rubin, L.B., 1979, "Some physiological effects of near-ultraviolet light on microorganisms", Photochem. Photobiol., Vol.29, 185-187.
- [11] Gadri, R.B., J.R. Roth, T.C. Montie, K. Kelly-Wintenberg, P.P.-Y. Tsai, D.J. Helfritsch, P. Feldman, D.M. Sherman, F. Karakaya, Z. Chen and UTK Plasma sterilization Team, 2000, "Sterilization and plasma processing of room temperature surface with a one atmosphere uniform glow discharge plasma (OAUGDP)", Surface and Coatings Technology, Vol.131, 528-842.
- [12] Gjessing, E.T. and Källqvist, T., 1991, "Algicidal and chemical effect of UV radiation of water containing humic substances", Water Research, Vol.25, No.4, 491-494.
- [13] Gollasch, S., M. David, Voigt, M., Dragsund, E., Hewitt, C. and Fukuyo, Y., 2007, "Critical review of the IMO international convention on the management of ship's ballast water and sediments", Harmful Algae, Vol.6, 585-600.
- [14] Hallda, P. and Taube, Ö., 1972, "Ultraviolet action and photo-reactivation in algae", In Photo physiology, edited by Giese, A.C., Academic press, New York, Vol.7, 163-188.
- [15] IMO, 2010, "BWM technologies", ([http://www.imo.org/OurWork/Environment/Ballast WaterManagement/Documents/table%20updated%20in%20October%202010.pdf](http://www.imo.org/OurWork/Environment/Ballast%20WaterManagement/Documents/table%20updated%20in%20October%202010.pdf)).
- [16] ISO 10253, 2006, "International Standard, water quality - marine algal growth inhibition test with *Skeletonema costatum* and *Phaeodactylum tricornutum*", International Standard Organisation, Geneva, Switzerland, 12pp.
- [17] ISO 15061, 2001, "Water quality - Determination of dissolved bromate - Method by liquid chromatography of ions", International Standard Organisation, Geneva, Switzerland.
- [18] ISO 7393-2, 1985, "Water quality - determination of free chlorine and total chlorine - Part 2: colorimetric method using N,N-diethyl-1,4-phenylene diamine, for routine control purposes", International Standard Organisation, Geneva, Switzerland.
- [19] ISO 9562, 2004, "Water quality - Determination of absorbable organically bound halogens (AOX)", International Standard Organisation, Geneva, Switzerland.
- [20] ISO 21348, 2007, "Space environment (natural and artificial) - Process for determining solar ir radiances", International Standard Organisation, Geneva, Switzerland.
- [21] Juák, J., Scholtz, V., Kotúcová, S. and Janoušková, O., 2011, "The persistent microbial effect in water exposed to the corona discharge", Physica Medica, doi:10.1016/j.ejmp.2011.08.001.
- [22] Kim, K.S., 2007, "Effect of heavy metal on early life stage of oliv flounder, *Paralichthys olivaceus*", MSc. Thesis, Pukyong National University, Busan, Korea.
- [23] Litved, H. and Tryland, I., 2005, "Photochemical water quality changed and by-products from UV-irradiation", Norwegian Institute for Water Research, 9pp.
- [24] MEPC, 2007, "Harmful aquatic organisms in ballast water, report

- of the third meeting of the GESAMP-Ballast water working group”, Marine Environment Protection Committee 56/2/2.
- [25] MEPC, 2009, “Harmful aquatic organisms in ballast water, application for final approval of HHI ballast water management system 'EcoBallast’”, Marine Environment Protection Committee 60/2/1.
- [26] MEPC, 2011a, “Methodology for information gathering and the conduct of work of the GESAMP -BWWG (updated version September 2011)”, Marine Environment Protection Committee 63/2-10.
- [27] MEPC, 2011b, “Harmful aquatic organisms in ballast water, report of the fifteenth meeting of the GE SAMP -Ballast water working group”, Marine Environment Protection Committee 62/2/11.
- [28] MEPC, 2011c, “Harmful aquatic organisms in ballast water, report of the sixteenth meeting of the GESAMP-Ballast water working group”, Marine Environment Protection Committee 62/2/12.
- [29] MEPC, 2011d, “Harmful aquatic organisms in ballast water, report of the seventeenth meeting of the GESAMP-Ballast water working group”, Marine Environment Protection Committee 62/2/18.
- [30] MEPC, 2011e, “Harmful aquatic organisms in ballast water, report of the eighteenth meeting of the GESAMP-Ballast water working group”, Marine Environment Protection Committee 63/2/10.
- [31] MEPC, 2011f, “Harmful aquatic organisms in ballast water, report of the nineteenth meeting of the GESAMP-Ballast water working group”, Marine Environment Protection Committee 63/2/11.
- [32] MEPC, 2012, “Harmful aquatic organisms in ballast water, report of the twentieth meeting of the GESAMP-Ballast water working group”, Marine Environment Protection Committee 63/2/21.
- [33] MERCK, 2010, “Safety data sheet, bromobenzene”, ([http://www.emd-chemicals.info/belgium/cosmetic-ingredients/bromobenzene/MDA\\_CHEM-801786/p\\_lkib.s1Ln1kAAAEW6ZwfVhTm;sid=XGEi57gDiT4i5\\_X9oJMwsBDDj2Kn-HAXm04cwBfCeVHPFqgfX7jf35EEfZU7o0501\\_cy-7vaj2Kn-GsA2X4H11Xy?attachments=MSDS](http://www.emd-chemicals.info/belgium/cosmetic-ingredients/bromobenzene/MDA_CHEM-801786/p_lkib.s1Ln1kAAAEW6ZwfVhTm;sid=XGEi57gDiT4i5_X9oJMwsBDDj2Kn-HAXm04cwBfCeVHPFqgfX7jf35EEfZU7o0501_cy-7vaj2Kn-GsA2X4H11Xy?attachments=MSDS)).
- [34] Miller, A.C. and Lowery, P., 2000, “Controlling zebra mussels, quagga mussels, and biofilm growth with the plasma sparker”, Zebra Mussel Technical Notes Collection (ERDC TN-ZMR-2-23), U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS. 3pp.
- [35] Moisan, M., Barbeau, J., Crevier, M.-C., Pelletier, J., Philip, N. and Saoudi, B., 2002, “Plasma sterilization. Methods and mechanisms”, Vol.74, 349-358.
- [36] Murthy, P.R., 2008, “Synthetic methods based on activating the reactant”, In Synthetic strategies in chemistry, edited by Viswanathan, B., National Centre for Catalysis Research, Indian Institute of Technology, Madras, India, 361pp.
- [37] OECD, 1992, “Fish, acute toxicity test”, OECD guideline for the testing of chemicals (203).
- [38] OECD, 1998a, “*Daphnia magna*, reproduction test”, OECD guideline for the testing of chemicals (211).
- [39] OECD, 1998b, “Fish, Short-term toxicity test on the embryo and sac-fry stages”, OECD guideline for the testing of chemicals (212).
- [40] OECD, 2004, “*Daphnia* sp., acute immobilisation test”, OECD guideline for the testing of chemicals (202).
- [41] OECD, 2005, “SIDS initial assessment report for SIAM 20, p-chlorotoluene”, UNEP, Paris, France, 154pp.
- [42] Park, H.G. and Hur, S.B., 1993, “Optimum culture environment of the benthic copepod, *Tigriopus japonicus*”, Journal of Aquaculture, Vol.6, 147-157.
- [43] Parkington, A., Roddick, F.A. and Hobday, M.D., 2003, “UV photooxidation of NOM: issues related to drinking water treatment”, Journal of Water Supply and Technology-AQUA, Vol.52, 577-586.
- [44] Parkington, A., Barry, M.J., Roddick, F.A. and Hobday, M.D., 2001, “Preliminary toxicity assessment of water after treatment with UV-irradiation and UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>”, Water Research, Vol.35, 3656-3664.
- [45] Patterson, M.J., Angove, D.E., Cant, N.W. and Nelson, P.F., 1999, “The formation of benzene and chlorobenzene during the oxidation of toluene over rhodium-based catalysts”, Applied Catalysis B: Environmental, Vol.20, 123-131.
- [46] Rahn, R.O., 1979, “Nondimer damage in deoxyribonucleic acid caused by ultraviolet radiation”, In: Photochemical and photobiological reviews, edited by Smith, K.C. Plenum Press, New York, Vol.4, 267-330.
- [47] Salakhov, M.S., Guseinov, M.M., Chalabiyev, Ch.A. and Abdullayev, D.K., 2003, “Preparation of chlorotoluene by oxidizing chlorination of toluene”, Petroleum Chemistry U.S.S.R., Vol.14, 113-117.
- [48] Shin, Y.K., Cho, K.C., Jang, D.J. and Jin, Y.G. 2009, “Effect of crude oil on early life stage of the flounder, *Paralichthys olivaceus*”, Journal of Environmental Health and Toxicology, Vol.24, 119-125.
- [49] Smith, K.C., 1977, “Ultraviolet radiation effects on molecules and cells. In, Science of photobiology”, edited by K.C. Smith, Plenum Press, New York, 113-142.
- [50] Tendero, C., C. Tixier, P. Tristant, J. Desmasion and P. Leprince, 2006, “Atmospheric pressure plasmas: A review”, Spectrochimica Acta Part B, Vol.61, 2-30.
- [51] US EPA 300.1, 1997, “Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography”, U.S. Environmental protection Agency, Cincinnati, Ohio, USA.
- [52] US EPA 524.2, 1995, “Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry”, U.S. Environmental protection Agency, Cincinnati, Ohio, USA.
- [53] US EPA 551.1, 1995, “Determination of chlorination disinfection

tion byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection”, U.S. Environmental protection Agency, Cincinnati, Ohio, USA.

- [54] US EPA 552.2, 1995, “Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and gas chromatography with electron capture detection”, U.S. Environmental protection Agency, Cincinnati, Ohio, USA.

[55] US EPA 8041A, 2007, “Phenols by gas chromatography”.

[56] US EPA, 2009, “The ECOTOX (ECOTOXicology) database”, ([http://www.epa.gov/ecotox/ecotox\\_home.htm](http://www.epa.gov/ecotox/ecotox_home.htm)).

[57] 김인배, 2000, “어류양식화”, 구덕인쇄사, 부산, 433pp.

---

2012년 4월 17일 원고접수

2012년 6월 13일(1차), 2012년 8월 3일(2차) 심사수정일자

2012년 8월 3일 게재확정일자