해수적조현상과 선박안정수의 처리 방안

Treatment Scheme of Sea-water Red-tide and Ship Ballast-water

소대화*· 전용우**·張芝濤***·鮮于澤***

*명지대학교 전자공학과 · **성덕대학교 정보통신과 · ***中國東北大學

E-mail : dwhsoh@mju.ac.kr

요 약

선박이 배출하는 안정수(ballast water)는 외부로부터 유해 생물들이 유입되어 전파해 오는 주요경로로써 해양환경의 매우 중요하고 위험한 일중의 하나이지만, 이에 대한 효과적인 처리방법은 아직까지도 개발되지 못하였다. 그러나 최근 강 전리방전을 이용하여 고 밀집 산소와 물분자를 고농도 수산자유기(OH: hydroxyl radical)로 전리, 활성입자를 발생시켜 신속히 확산시키면 넓은 범위에서 비교적 낮은 농도로 유해성 침입 생물을 잔류물 없이 저렴한 비용으로 살균제나 촉매제의 사용 없이 소멸시켜 처리하는 효과적인 새로운 녹색방법을 제안하였다.

또한, 수산기는 강 산화제로써(산화환원 전위는 2.80 eV), 적조생물을 신속, 효과적으로 사멸시켜 잔유물과 오염물 발생 없이 이상적으로 해양적조현상을 처리할 수 있는 활성물질이다. 고출력 강 전리장치를 활용하면 수산기 활성제의 발생 농도를 8×10^{-6} 이상으로 얻을 수 있으므로, 해양적조처리에 요구되는 문턱 값 농도($\sim1\times10^{-6}$)를 충족시킬 수 있으며, 이 경우 적조생물 소멸처리시간은 불과 10 sec 내외이므로 선박 안정수 처리문제와 함께 적조발생의 난문제를 해양동력학적으로 동시에 해결할 수 있는 효과적인 기술이다.

실험결과로부터 시간당 1 k톤의 활성물질을 발생하는 수산기활성제 제조장치의 경우, 약 4×10^2 ㎢/h의 적조해면을 처리할 수 있으며, 그 비용은 약 US$1,000 정도에 상당하므로, 적조에 따른 경제손실과는 비교될 수 없는 저렴하고 효과적인 방법이다. 활성물질의 생성시간과 가공시간은 불과 수십 ㎲ 및 수 sec 에 불과하므로, 1 kton/h 용량의 수산기활성제 제조장치의 환산소비동력은 약 200 ㎾이고, 장치의 체적은 10~30 ㎥의 공간으로 충분하므로, 소형선박으로 상당면적의 적조피해를 효과적으로 해결할 수 있다.

키워드

해양적조, 선박안정수, 적조생물, 수산자유기, 플라즈마, 강산화성

Ⅰ. 서 론

우리나라는 3면이 바다로 둘러싸인 반도 국가로써 21세기의 금융, 교통, 무역을 비롯하여 동북아시아 경제중심 국가로 대륙을 향해 의연히 비상하고 있음은 물론, 수산어업을 비롯한 해양산업 발전과 함께 대양을 향해 무한한 발전 가능성을 펼쳐 나아갈 수 있는 해양부국임에 틀림이 없다. 하지만, 최근 들어 육지로부터 수많은 영양염류가 연안으로 공급되면서 기후변화에 따른 난류성 해류의 영향과 함께 소위 연근해안의 부영양화가 형성되어 남해안을 비롯한 주변 해안의 거듭된 적조현상 출현으로 어민과 수산업계에 엄청난 손실과 피해를 안겨주는 한편, 시민생활의 경제적 부담을 가중시켜 온 것도 부인할 수 없는 사실로써 해양 강국의 면모를 때때로 어지럽게 해주고 있다. 그렇다면, 여기서 적조(赤潮)현상에 대한 배경을 살펴보지 않을 수 없는 일이기에 잠시 주목해 본다. 국립수산진흥원이 1997년 한국연안의 적조현상에 대하여 발표한 내용에 의하면, *적조현상이란 "현미경적 미생물이 일시에 다량으로 출현하여 해수의 색깔을 변색시키며 어패류를 폐사시키는 현상"* 으로, 이를 다시 정리하면, 해양에 서식하는 동·식물성 플랑크톤, 원생동물 및 박테리아와 같은 미생물이 일시에 다량으로 증식되거나 또는 생물·물리적으로 집적되어 바닷물의 색깔을 변색시키고 해양생물에게 나쁜 영향을 미치는 현상을 일컫는다. 흔히 해수가 붉은색, 녹색, 갈색으로 변할 때 우리는 이런 현상을 각각 적조(赤潮), 녹조(綠潮), 갈조(褐潮)라고 구분하며, 통칭 적조라고 한다. 적조를 일으키는 생물은 편모조류나 규조류가 대부분이나, 유글레나류나 원생동물인 섬모충류도 적조를 유발한다고 보고 되었다. 적조 시 해수 1 ℓ에는 수백만에서 수 천만 개의

플랑크톤이 포함되어 있다. 수년 전 낙동강하구에서 남조류에 의해 강, 호수 등의 담수에서 발생하는 녹조가 있었다. 우리나라의 갈조 연구는 아직 미비한 분야이나, 미국 동부 대서양연안에서는 크기가 2-3㎛인 미세 편모조류 오리오코커스(Aureococcus)에 의한 갈조가 발생하여 가리비 양식장이 큰 피해를 입었다고 보고 되었다.

우리나라의 적조는 1960년대부터 조사되어, 1961년 진해 진동만의 적조발생 이래 1970년대 중반까지 100여회 이상 발생하였는데, 대부분 규조류에 의한 것으로 큰 피해는 없었으나, 1978년과 1981년에는 와편모조류의 적조발생으로 양식장 피해가 크게 발생하였다. 무독성 규조류에서 유독성 와편모조류로 바뀌며 피해가 늘어났고, 1981년 이후에는 거의 매년 발생되었다. 대형선박의 항해증가로 선박안정수의 영향을 받아 적조원인생물도 신종에 의한 국제화 추세로 전환되었다.

이와 같은 적조발생은 우선 해수의 빈산소상태 유발, 해수점도 증가, 어류의 신경마비사 등의 수산양식업에 피해를 주며, 유독성 어패류 섭취에 의한 공중보건과 환경상의 문제도 일으킨다. 현재까지 적조예방과 피해감소를 위한 많은 연구노력이 경주되어 왔지만, 무엇보다도 생활하.폐수재처리를 통한 영양염류와 오폐수의 유입 억제와 규제로 해수부영양화를 방지하고, 환경문제의 국민의식 고취운동을 필수 선행과제로 전개하여 예방하여야 한다.

그러나 일단 적조가 발생하면 이로 인한 피해를 줄이기 위한 노력이 필요하다. 적조퇴치에는 화학약제 살포나 초음파분쇄기, 오존발생기, 원심분리기 등을 사용한 화학적, 물리적 퇴치법과 점토 살포로 원인생물을 흡착, 침전시키는 방법 외에 와편모조류의 휴면포자 제거를 위한 해저퇴적물의 준설도 하나의 방법이다. 그러나 이런 방법들은 생태계에 또 다른 악영향을 줄 수 있으며, 광범위한 적조발생해역의 효과적 이용에는 많은 문제점이 있다.

한편, 생물학적 방법은 생태계 내에서 피식자-포식자의 관계를 이용하여 불필요한 생물을 제거하는 방법으로 초식성의 동물성 플랑크톤이 식물성 플랑크톤을 대량 섭식토록 하여 퇴치하는 방법과 적조원인의 미생물을 선택적으로 공격하는 미생물 퇴치법 등이 있다.

이와 함께, 이미 언급한 바와 같이, 선박의 대형화와 항해속도의 증진으로 적조현상 유발인자가 국제화 추세로 변해 가는 현상은 오로지 지역근해의 토종생물체에 국한된 현상만이 아니라 선박의 안정수와도 함수관계가 있는 것으로 고려해야 하며, 이것은 곧 외래유해성미생물 개체의 침입현상으로 판단하여야 할 것이다. 따라서 대형선박의 안정수에 들어있던 외래종 생물체의 유입을 차단해야 하며, 이것도 역시 적조발생 생물체와 유사한 수중 미생물임으로 안정수에서 생존해 있거나 또는 죽어있는 생물체들을 사멸 처리하여 외래종침입을 차단하는 문제로 귀착됨으로, 결국 적조생물 처리방식과 함께 해결되어야 한다.

따라서 본 연구의 필요성에 따른 연구목표와 해결방법은 해수 중에 급속히 증식하여 생태계를 위협하는 적조생물과 선박 안정수에 생존해 있는 외래유해성침입생물을 효과적으로 사멸 퇴치시키는 일로써, 환경과 기술적으로 안전한 고주파펄스 대전류 기체강전리방전법을 이용하여 고밀도 산소와 물분자를 고농도 자유수산기와 기타 활성입자로 해리 시켜 강산화성을 지닌 활성수산기 수용액 생산으로 적조생물과 외래유해성 생물체를 사멸, 퇴치시키는 녹색 신 환경공법을 제안한다.

II. 현행 처리 방법과 기준

1. 처리방법

황산동($CuSO_4$) 살포에 의한 적조생물 소멸과 점토에 의한 응집처리법이 있으나, ① 약제나 응집제의 과다한 사용량과, ② 해수에서 쉽게 분해되지 않고 장기적으로 다른 생물체에 피해를 주며, ③ 처리시간이 너무 길고, 파도에 의한 확산과 희석으로 농도저하 현상이 뚜렷하여 단시간내에 임계농도에 도달되어 퇴치효율이 저하된다.

2. 처리기준

Konald M. Anderson, 유지명[5,6] 등에 의해 제안된 해양동력학적 적조처리 요구기준은 ① 약제의 농도, ② 약제의 성능, ③ 처리시간, ④ 파급영향, ⑤ 생산원가, ⑥ 편리성, ⑦ 환경영향 등 7개 제한항목이며, 앞의 4개 필수조건과 그 외의 필요충분조건으로 구성된다.

III. 수산기 성질 및 플라즈마 반응과정

수산기는 자연계에 존재하는 매우 강한 산화력을 지닌 천연물질 중의 하나이다. 수산기는 산소·수소 원자의 원자단 물질이고, 산소와 물(혹은 수소)이 외부조건(천연/인공)에서 반응하여 생성된다. 수산기는 자연계를 정화하는 효과적인 녹색제이고, 동시에 위의 적조처리7가지 기준을 만족시키는 대상물중의 하나이다.

수산기와 기타 활성자유기는 플라즈마의 연쇄반응에서 얻어진다. 그림 1에서 H_2O 분자와 O_2 분자는 강 전장에서 고속전자(전자평균에너지 Te>13 eV)의 강력한 여기자극을 받을 때 OH, HO_2^-, O_3 및 H_2O, O_3OH, O_3^-, HO_3, O_2^-, OH^-, H_2O_2 등 많은 활성입자를 생성한다. 수산기를 생성하는 반응과정은 복잡한 연쇄반응이다. 플라즈마 중 HO_2^-는 O_3와 반응하여 OH를 생성하고, OH 생성으로부터 O_3OH, $HO_2O_2^-$, O_3^-, HO_3^- 등과의 반응을 거친 후 다시 OH를 생성하는 연쇄반응이다.

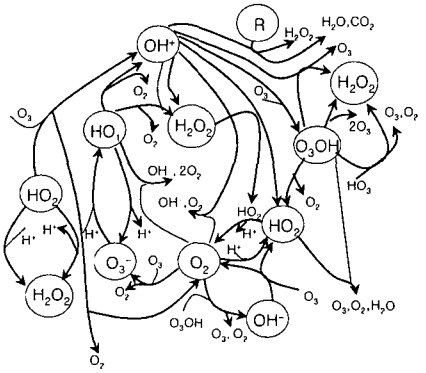


그림 1. 수산기 플라즈마 반응과정

자유수산기는 다음과 같은 독특한 성능을 지니고 있다.

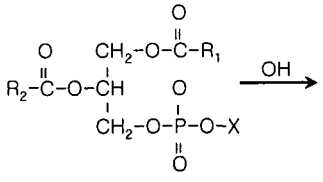
(1) 자유수산기는 강 산화성을 띄며, 불소의 산화력과 유사한 강산화제 (E_0=+2.80 V)이다.
(2) 수산기에 의한 화학반응은 유리기반응으로, 반응속도가 빠르다.
(3) 수산기반응후의 최종잔유생성물은 O_2, H_2O 이다.

IV. 수산기의 적조생물 사멸과정

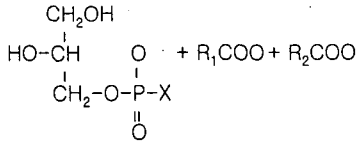
자유수산기[OH·]는 강한 산화력과 유리기의 신속한 반응으로 적조생물에 대하여, 1) 지방질 과산화, 2) 아미노산 산화분해, 3) 디옥시리보핵산(DNA)의 체인 단절(파괴), 4) 효소산화 활력제거와 같은 강력한 영향을 미친다[3].

1. 지방질 과산화

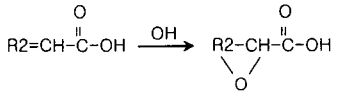
적조생물의 세포막은 4~7㎛의 두께로 세포 내용물질을 갈라놓는다. 세포막은 주로 단백질지방질, 다당류와 함께 물, 금속이온 등으로 이루어지고, 인-글리세린지방산 분자에는 포화지방산과 불포화지방산이 각각 한 분자씩 포함되어 있다. 불포화 지방산은 통상 글리세린의 두 번째 탄소원자 수산기와 결합한다. 이런 구조는 강산화성 수산기의 작용 하에 식 (1)과 같이 지방결합과 불포화지방산 탄소체인이 파괴되는 등 일련의 반응이 쉽게 일어난다.



(1)



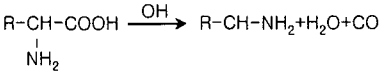
-R 2체인에는 불포화결합을 포함하고 있고, 수산기는 식 (2)와 같이 이 불포화 체인을 산화시킨다. 활성수산기는 강산화제이므로 최종반응은 글리세린 인지질의 분해물질과 함께 CO_2와 H_2O를 생성한다.



(2)

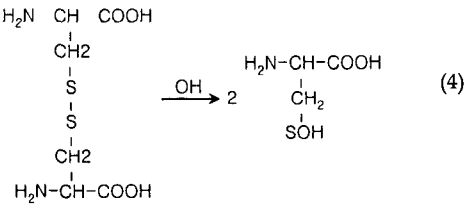
2. 아미노산 산화분해

단백질의 아미노산 펩다이드 체인은 생명기능유지에 가장 중요한 물질이다. 식 (3)에서 수산기는 아미노산을 산화분해하고 펩다이드 체인을 끊어 단백질의 성질을 변화시킨다.



(3)

그리고 일부 아미노산은 메르갑도초산 활성기단(-SH)을 가지고 있어, 이것이 형성한 이황화결합은 단백질 조직유지의 주요 결합이지만, 자유수산기는 식 (4)와 같이 이황화결합을 산화 단절시켜 단백질 공간구조와 성질변경 및 효소 활동성을 상실시켜 생명력을 잃게 한다.



(4)

3. 디옥시리보핵산(DNA)의 체인단절

DNA는 적조생물체 내의 중요한 큰 분자이며, 유전물질이다. 자유수산기는 DNA와 결합하여 DNA 가합물(DNA addcuts)을 형성하여 DNA를 초기 손상시키고, DNA 구조의 소다(soda) 교환, 상실 및 체인단절의 변화를 초래한다. DNA 분자 중 함수탄소와 인산은 수산기의 공격으로 화학성이 손상된 후, DNA 구조와 기능에 영향을 주어

세포의 사망을 초래한다.

V. 수산기 제조 및 방법

자유수산기[OH']는 수소와 산소로 이루어진다. 물과 산소를 고농도 활성원자 혹은 원자단으로 해리 시켜 새 분자수산기를 만드는 것은 분자과학의 과제이다. 물분자, 산소분자의 화학적 결합에너지는 각각 5.0 eV, 5.3 eV이고, 이온화에너지의 크기는 각각 12.6 eV, 12.5 eV이다. 강 전리방전을 통해 H_2O와 O_2를 자극시켜 전자의 여진 에너지가 그 전리에너지보다 클 때 수산기 가공에 필요한 기초원료(원자, 원자단 속)를 생성하고, 수산기 모드에 따라 H_2O, O_2가 해리 한 원자, 원자단을 수산기로 가공할 수 있다. 전장내의 전자가 13eV 보다 큰 에너지를 얻으면 H_2O, O_2를 고농도 해리 시켜 분자, 원자 층에서 수산기를 만든다.

1. 고 에너지 전자의 생성

산소분자를 예로 O_2의 분해과정을 나타내면, 그림3과 같다. O_2의 여진 전이과정에서와 같이, 전자 에너지가 6.1 eV, 8.4 eV 이상에 이를 때 산소분자는 $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Sigma_u^-$의 고 에너지 급에 여기되어 식(5), (6)의 반응과정으로 O_2분자가 분해를 일으킨다.

$$O_2(x^3\Sigma_g^-) + e \rightarrow O_2(A^3\Sigma_u^+) + e \rightarrow O(^3P) + O(^3P) + e \quad (5)$$

$$O_2(x^3\Sigma_g^-) + e \rightarrow O_2(B^3\Sigma_u^-) + e \rightarrow O(^3P) + O(^3P) + e \quad (6)$$

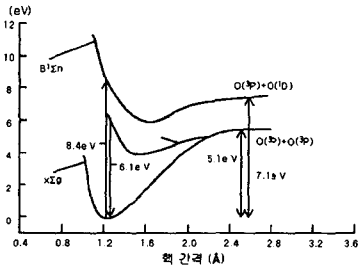


그림 2. 산소분자 에너지에 대한 전이곡선

산소분자는 고 에너지 전자에 의해 천이 되며, 그 과정은 그림 2와 같다. 가속 전자와 산소분자의 충돌 후 여기과정은 매우 짧은 거의 수직과정이다. 기저상태부터 $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Sigma_u^-$ 상태까지 여기에너지는 6.1 eV, 8.4 eV이다. 식(5)는 천이금지상태를 나타내며, 전자가 방전전장에서 8.4 eV 이상의 에너지를 얻을 때 산소분자를 분해, 여기 시켜 격돌상태를 이루고, 기저 상태인 산소원자를 $O(^1D)$, $O(^3P)$로 분해한다. 그림 3에서 여기분해시간은 약 2 ns이고, 수명은 각각 10 ns, 40 μs 전후이다[31].

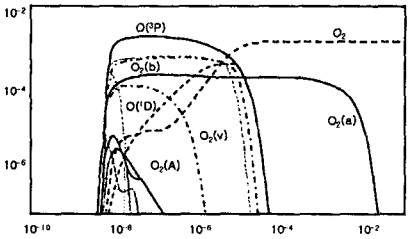


그림 3. 산소분자 해리 과정

단분자 수산기 가공과정은 40 μs 이내이다. 이 경우 수산기 가공시간을 2초 내외로 제어할 수 있다. 전자가 방전전장에서 얻은 에너지는 거의 모두 산소와 물분자에 전달된다. 이때 비평형 플라즈마 상태의 단위체적 내 전자가 얻은 총 출력은[7] 식(7)로 표현된다.

$$P = \frac{n_e e^2 E_g^2}{2 m_c} \cdot \frac{v_c}{w^2 + v_c^2} \quad \cdots\cdots (7)$$

식에서 n_e: 전자농도, m_e: 전자질량, v_c: 전자충돌 주파수, ω: 플라즈마 여진주파수이다.

식(7)에서 플라즈마 내의 전자가 얻은 평균에너지의 크기는 전계의 세기와 기체농도에 의해 결정된다. 강 전리방전(E ≃ 160 kV/cm)은 에너지가 8.4 eV 보다 큰 전자점유율을 크게 증가시키고, 전자농도를 $10^{17}/cm^3$ 정도에 이르게 하며, 반면에 8.4 eV 이하의 전자점유율은 크게 낮아진다. 강 전장은 다수의 전자가 13 eV 이상의 에너지를 얻게 하며, H_2O와 O_2를 원자 또는 원자단의 활성입자로 충분히 대량 전리, 분해하여 수산기 가공에 풍부한 기본 활성입자의 자원을 제공해준다.

2. 수산기 용해방법

수산기 용해과정은 비록 증류수에서의 용해과정 일지라도 매우 복잡하며, 수산기의 반응속도, 열역학분포 및 촉매분해 등의 변수에 관련되며, Henry's Law 가 적용된다.

$$C_L = \frac{1}{H_A} C_G \quad \cdots\cdots (8)$$

식에서 C_i는 수산기용액의 평형농도, C_G는 기상 수산기농도, H_A는 Henry 상수이다. Henry's Law에 근거하여 높은 C_i(포화농도)를 얻기 위해서는 C_G를 높여야 한다. C_i를 높이기 위하여 수용액 온도를 낮춘다. 안정한 기액용해 과정에서 C_i는 용액의 온도 T_{gL}, 기상 용질수산기 분압 P, 기액체적 비 V_g/V_L 등의 변수와 관련되며, 수산기용해속도는 식(9)와 같다.

$$v = k_L \cdot a \cdot (C_i - C_L) + k_d C_L \quad \cdots (9)$$

수산기액상전파속도 $k_L \cdot a$ 를 증대시켜 기액접촉면적을 확대시키고, 기체상태의 수산기농도를 증가시켜서 용해속도를 높여 수산기용해를 효과적으로 제고시킨다.

3. 수산기의 제조

수산기 제조와 조류소멸 실험과정을 그림 4에 나타내었다. H_2O와 O_2는 단계 3에서 자유수산기의 활성입자로 가공되고, 펌프-9, 기액용해기-10, 기액용해분리기-11 등을 거친다. 가공시간 1초 전후, 용해과정의 질량전송효율 98% 이상, 농도는 8×10^{-6} 이상에 달한다. 수산기는 최종 단 노즐에서 수면에 살포되고, 적조생물 추광성으로 수면 살균멸조를 진행하며, 1 : 6 희석용액은 살균멸조 농도의 문턱 값 이상 수준이었다.

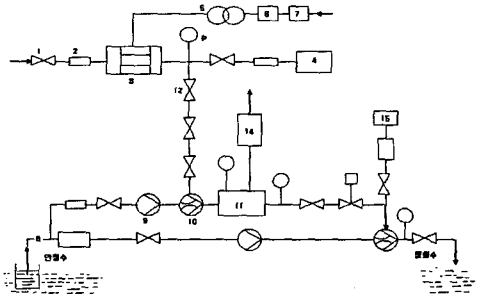


그림 4. 수산기약제 장치의 조류소멸 공정과정

1-인입밸브(O_2+H_2O), 2-유량계, 3-수산기 생성단원, 4-수산기농도 테스트기, 5-변압기, 6-역변기, 7-제어기, 8-여과기, 9-펌프, 10-용해기, 11-기액용해분해기, 12-전동밸브, 13-체크밸브, 14-잔여수산기처리기, 15-수산기약제 농도분석기

최근 실험결과에서, 금조, 편조, 염조의 치사, 치상 농도는 10초 이내에서 다음과 같다.

금조 : 치사농도 1.1×10^{-6}, 치상농도 0.7×10^{-6},
편조 : 치사농도 0.9×10^{-6}, 치상농도 0.6×10^{-6},
염조 : 치사농도 0.8×10^{-6}, 치상농도 0.5×10^{-6}.

위의 결과에서 수산기가 조류식물을 소멸하는 문턱농도는 1×10^{-6} 내외이다. 약제가 파도에 희석됨에 따라 조류식물소멸 문턱농도 이전에 조류식물을 소멸시켜야 하는 기본목적을 이루었고, 동시에 적조중의 세균소멸과 적조생물 분비독소, 적조생물의 유해 사체생성물 HS, NH_3, CH_4 등은 모두 H_2O, CO_2와 무기염으로 분해하여 적조오염해수를 정화하였다. 또한, 수산기가 어류에 미치는 영향을 실험하였다. 몽비어(8 ㎝), 홍잉어(3 ㎝)를 수산기 농도 4×10^{-6} 인 수용액에 넣어 2시간 후 검사결과 어떤 이상이나 변화를 발견하지 못하였고, 2개월 후에도 차이가 없었다. 실험결과들을 종합해 보았을 때, 수산기약제가 적조를 다스리는 가능하고 효과적인 약제이며, 이상적인 새로운 방법임을 확인하였다.

한편, 선박 안정수의 경우도 유사한 종류의 대상으로 간주하여 수산기로 안정수 처리시험을 하였다. 그 결과, 활성수산기의 조류사멸(99% 이상) 최저농도는 0.7 ㎎/ℓ(세균:100%소멸), 포낭 소멸에 농도는 2.5 ㎎/ℓ이였다. 1톤의 활성수산기용액은 5~10톤의 안정수를 처리할 수 있으며, 안정수의 외래미생물뿐만 아니라, 안정수내의 유기물 및 죽은 미생물들을 H_2O, O_2, CO_2 및 무기염류의 무해물질로 분해하여 안정수를 깨끗하게 정화처리하였다.

VI. 결 론

자유수산기[OH]는 자연계에 존재하는 물질로써, 반응속도가 빠르고 산화력이 강한 특징이 있는 자연계 녹색정화제 중의 하나이다.

단분자 제조공정으로 분자, 원자 층에서 가공하여 수산기 등 활성입자로 얻어지며, 20% 이상 고밀도질량비는 양산공정에 의미를 준다. 주변에 흔한 바닷물과 공기를 분해, 전리시켜 얻은 농도는 8×10^{-6} 이상이고, 소규모실험에서 농도 1×10^{-6}에서 10초 이내에 금조, 편조, 남조를 모두 소멸시켰다. 하지만, 몽비어와 홍잉어 등에 대해서는 전혀 피해와 영향이 없었다. 이것은 수산기가 적조처리와 양식수체정화에 효과적인 새 방법임을 보여준다. 고농도 수산기약제는 저 농도에서 신속히 살균멸조 후 잔류부산물이 없으며, 적조생물 이외에는 피해와 영향을 주지 않는다.

또한, 외래미생물 처리에 대한 연구결과로부터,

1) 안정수의 조류사멸 최저농도는 0.7 ㎎/ℓ이고, 이 농도에서 조류는 99% 이상, 기타 세균은 100% 소멸되었고, 포낭 소멸에 필요한 농도는 2.5 ㎎/ℓ 임을 확인하였다.
2) 1톤의 활성 수산기용액으로 5~10톤의 안정수를 처리할 수 있으며, 안정수에 침입한 외래미생물뿐만 아니라, 안정수내의 유기물 및 미생물 사체들을 H_2O, O_2, CO_2 및 무기염류의 무해물질로 분해하여 안정수를 청결하게 처리하였다.

수산기 생성시간과 가공시간은 단지 40 ㎲와 2 s 이내이고, 1 kton/h 규모의 수산기약제 제조장치의 크기는 약 6 m(L) × 4 m(W) × 3 m(H)이고 소요동력은 약 200 ㎾ 정도이며, 적조의 경제적 손실에 비하여 훨씬 적은 비용으로 소형선박에서 대규모 수산기를 양산하여 적조와 안정수의 효과적 처리 가능성을 확인하였다.

참고문헌

[1] Donald M. Anderson. Nature; Vol. 388, p. 613, 1997
[2] Yamamoto K. Insititute J. Electrost. Japan., Vol 22(4), p. 180, 1998
[3] Di Giulio R.T., Washborn J.R., et al. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol 8, p. 1103, 1989
[4] Malins D.D., Ostrander G.R. Molecular, Biochemical and Cellular Per specitives. CRC Press, Inc, 1994
[5] Kitayama J., Kuzumoto M.J. Phys. D : Appl. Phys. 32, p. 3032, 1999
[6] Chemla D.S., Zyss ets. New York. 1987
[7] Roth J.R. Industrial Plasma Engineering, Principles, IOP Publishing Ltd., Vol. 1, p. 270, 1995