

강 전리 플라즈마 수산기에 의한 선박안정수 해양외래생물의 처리 방안

소 대화* · 장 지도** · 선우 택***

*명지대학교 · **중국대련해사대학교 · ***중국동북대학교

Technical Treatment of Oceanic Living-things in Ship's Ballast-water by Hydroxyl Radical of Electrical Plasma

E-mail : dwshoh@mju.ac.kr

요 약

선박이 배출하는 안정수(ballast water)는 외부로부터 유해 생물들이 유입되어 전파해 오는 주요경로로써, 해양환경 변화를 초래하는 매우 중요하고 위험한 일종의 하나이다. 그러나 이에 대한 효과적인 처리방법은 아직까지도 미흡한 상태이다. 선박 안정수에 포함되어 타 지역으로부터 옮겨지는 외래침입생물 처리 방안의 하나로, 강 전리방전 기술을 적용하여 고 밀집 산소와 물분자로부터 고농도 수산화수(OH: hydroxyl radical)를 전리, 발생시켜서 활성입자를 신속히 확산시켜 비교적 낮은 수산화수 농도 하에서 유해성침입생물을 소멸 처리하는 환경 친화적 녹색 청정처리방법을 제안하였다. 제안된 기술은 대상물의 처리 후 부수적으로 발생할 수 있는 처리잔류물이 전혀 발생하지 않으며, 인공적 화학성분의 약제를 사용하지 않는 저렴한 처리방법이므로 대·소형 원양선박의 안정수에 들어있는 외래침입생물의 타 지역 해양확산을 안전하게 처리할 수 있는 자연친유적 신기술이다.

키워드

플라즈마, 수산화수, 해양적조, 선박안정수, 적조생물, 강산화

1. 서 론

3면이 바다로 둘러싸인 반도 국가로써, 21세기의 금융, 교통, 무역을 비롯하여 동북아시아 경제 중심 국가로 대륙을 향해 비상하고 있는 우리나라는 수산어업을 비롯한 해양산업 발전과 함께 대양을 향해 무한한 발전 가능성을 펼쳐 나갈 수 있는 해양부국임에 틀림이 없다. 하지만, 최근 많은 영양염류가 연안으로 공급되면서 기후변화에 따른 난류성 해류의 영향과 함께 소위 연근해안의 부영양화로 남해안을 비롯한 주변 해안의 거둬낸 적조 현상은 어민과 수산업계에 큰 손실과 피해를 준다. 우리나라의 적조현상은 1960년대부터 조사되어, 1970년대 중반까지 100 여회 이상 발생하였는데, 1978년과 1981년에는 와편모조류의 적조발생으로 양식장 피해가 크게 발생하였다. 또한, 대형선박의 항해증가로 선박안정수의 국지적 이동에 영향을 받아 적조원인생물도 이미 신중에 의한 국제화 추세로 전환되었고, 선박안정수와와의 함수관계를 형

성하였다. 이와 같은 적조발생은 우선 해수의 빈 산소상태 유발, 해수점도 증가, 어류의 신경마비사 등의 수산양식업에 피해를 주며, 유독성 어패류 섭취에 의한 공중보건과 환경상의 문제도 일으킨다. 현재까지 적조예방과 피해감소를 위한 많은 연구 노력이 경주되어 왔지만, 무엇보다도 생활하·폐수 재처리를 통한 영양염류와 오폐수의 유입억제와 규제로 해수부영양화를 방지하고, 환경문제의 국민인식 고취운동을 필수적 선행과제로 전개, 예방하여야 한다. 그러나 일단 적조가 발생하면 이로 인한 피해를 줄이기 위한 노력이 필요하다. 적조 퇴치에는 화학약제살포나 초음파분쇄기, 오존발생기, 원심분리기를 사용한 화학적, 물리적 퇴치법과 점토살포로 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 방

법은 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. 이미 언급한 바와 같이, 선박의 대형화와 항해속도의 증진으로 적조현상 유발인자의 국지적 이동이 국제화 추세로 변해 가는 현상은 오로지 지역 근해의 토중생물체에 국한된 현상만이 아니라 선박의 안정수와의 함수관계가 있는 것으로 고려해야 하며, 이는 곧 외래유해성미생물 개체의 침입현상으로 판단해야 할 것이다. 따라서 대형선박의 안정수에 들어있던 외래종 생물체의 유입을 차단해야 하며, 이것도 역시 적조발생 생물체와 유사한 수중 미생물이므로 안정수에서 생존 또는 죽어있는 사체들을 처리하여 외래종침입을 차단하는 문제로 귀착됨으로, 결국 적조생물 처리방식과 함께 해결되어야 한다.

따라서 본 연구의 필요성에 따른 연구 대상은 선박안정수에 생존해 있는 외래유해성침입생물의 효과적 사멸 퇴치 방법과 해수 중에 급속히 증식하여 생태계를 위협하는 적조생물의 처리기술로써, 생태환경과 기술적으로 안전한 고주파펄스대전류 기체강전리방전법을 이용하여 고밀도 산소와 물분자를 고농도 자유수산기로 해리시켜 강산화성의 활성수산기 수용액으로 적조생물과 외래유해성 생물체를 효과적으로 처리하는 녹색의 신 환경공법을 제안하였다.

2. 현행 처리 방법과 기준

가. 외래생물의 물리적 처리방법

- (1) 수중 미생물 여과 처리법, (2) 가열 처리법
(3) 초음파 처리법, (4) 자외선 방사 처리법

나. 외래생물의 화학적 처리방법

- (1) 염소 및 차아염소산 처리법, (2) H₂O₂의 OH⁻ 발생 처리법, (3) 오존 처리법, (4) 산소결핍환경 처리법

다. 외래생물의 수산기에 의한 처리법

(1) 수산기의 침입생물 사멸처리

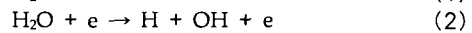
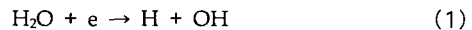
① 단백질 아미노산 산화분해, ② DNA 가합물 형성에 의한 화학적 손상, ③ 단세포막의 인지질(磷脂質) 폴리에틸렌지방산의 측방 연결고리 공격으로 신속히 분해 처리하는 방법.

마. 처리기준

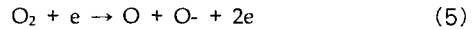
해양동력학적 외래생물과 적조의 처리 요구기준은 ① 약제의 농도, ② 약제의 성능, ③ 처리시간, ④ 파급영향, ⑤ 생산원가, ⑥ 편리성, ⑦ 환경영향에 대하여 Konald M. Anderson[5,6] 등에 의해 ①~④항의 필수조건과 필요충분조건으로 구성.

3. 수산기 성질 및 플라즈마 반응과정

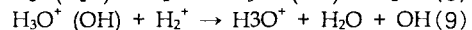
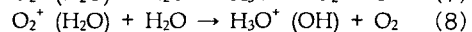
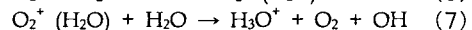
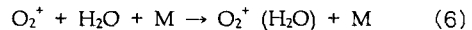
수산기는 자연계에 존재하는 매우 강한 산화력을 지닌 천연물질이며, 강 전리 플라즈마의 연쇄반응에서 기타 활성자유기와 함께 얻어진다. H₂O 분자와 O₂ 분자는 강 전장에서 고속전자(전자평균에너지 Te>13 eV)의 강력한 여기자극을 받을 때 OH, HO₂[·], O₃ 및 H₂O, O₃OH, O₃^{·-}, HO₃[·], O₂^{·-}, OH⁻, H₂O₂ 등 많은 활성입자를 생성한다. 플라즈마 중 HO₂[·]는 O₃ 와 반응하여 OH를 생성하고, OH 생성으로부터 O₃OH, HO₂O₂[·], O₃^{·-}, HO₃[·] 등과의 반응을 거친 후 다시 OH를 생성하는 연쇄반응을 이룬다.



또한, O₂ 분자전리, 분해전리와 전하교환 등의 반응과정은 다음 식으로 표현된다.



강전장의 작용 하에서 산소이온과 H₂O 분자는 H₂O 이온을 형성하고, 다시 H₂O 분자와 반응하여 아래 반응식과 같이 수산기를 생성한다.

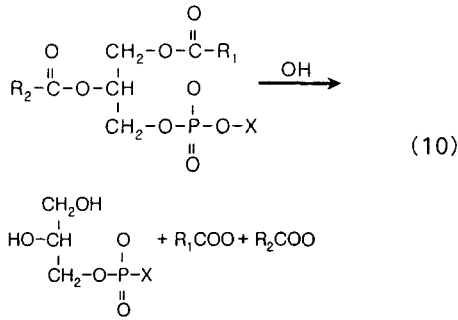


4. 수중생물체와 수산기의 반응

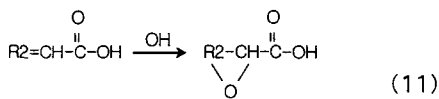
자유수산기[OH[·]]는 강한 산화력과 유리기의 신속한 반응으로 해양 적조생물에 대하여, 1) 지방질 과산화, 2) 아미노산 산화분해, 3) 디옥시리보핵산(DNA)의 체인 단절(파괴), 4) 효소산화 활력제거와 같은 강력한 영향을 미친다[3].

가. 지방질 과산화

적조생물의 세포막은 4~7 μm의 두께로 세포 내용물질을 분리하며, 세포막은 주로 단백질지방질, 다당류와 함께 물, 금속이온 등으로 이루어지고, 인-글리세린지방산 분자에는 포화지방산과 불포화지방산이 각각 한 분자씩 포함되어 있다.

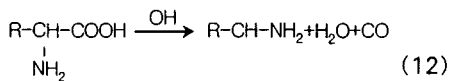


불포화 지방산은 통상 글리세린의 두 번째 탄소원자 수산기와 결합한다. 이런 구조는 강산화성 수산기의 작용 하에 식 (10)과 같이 지방결합과 불포화지방산 탄소체인을 파괴하는 반응을 일으킨다. -R₂체인에는 불포화결합을 포함하고, 수산기는 식 (11)과 같이 이 불포화 체인을 산화시켜 글리세린 인지질의 분해물질과 함께 CO₂와 H₂O를 생성한다.

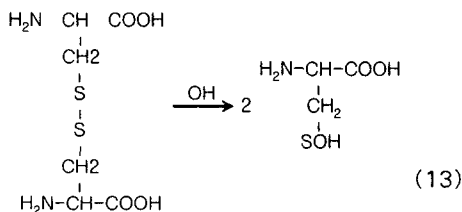


나. 아미노산 산화분해

단백질의 아미노산 펩타이드 체인은 생명기능 유지에 가장 중요한 물질이다. 식 (12)에서 수산기는 아미노산을 산화분해하고 펩타이드 체인을 끊어 단백질의 성질을 변화시킨다.



그리고 일부 아미노산은 메르캅토산 활성기단 (-SH)을 가지고 있어, 이것이 형성한 이황화결합은 단백질 조직유지의 주요 결합이지만, 자유수산기는 식 (13)과 같이 이황화결합을 산화 단절시켜 단백질 공간구조와 성질변경 및 효소 활성성을 상실시켜 생명력을 잃게 한다.



다. 더욱서리보핵산(DNA)의 체인단절

DNA는 생물체내의 중요한 큰 분자이며, 유전물질이다. 자유수산기는 DNA와 결합하여 DNA 가합물(DNA addcuts)을 형성하며 DNA를 초기 손상시키고, DNA구조의 수산화나트륨 교환, 상실 및 체인단절의 변화를 초래한다. DNA분자중 합수 탄소와 인산은 수산기의 공격으로 화학성이 손상된 후, DNA구조와 기능에 영향을 주어 세포사망을 초래한다.

5. 수산기의 제조

자유수산기[OH]는 수소와 산소로 이루어진다. 물과 산소를 고농도 활성원자 혹은 원자단으로 해리시켜 새로운 분자수산기를 만드는 것은 분자과학의 과제이다. 물분자, 산소분자의 화학적 결합에너지는 각각 5.0 eV, 5.3 eV이고, 이온화 에너지의 크기는 각각 12.6 eV, 12.5 eV 이다. 강 전리방전을 통해 H₂O 와 O₂를 자극시켜 전자의 여기에너지가 그 전리에너지보다 클 때 수산기 가공에 필요한 원자 또는 원자단 속을 생성하고, 수산기 모드에 따라 H₂O, O₂가 해리된 원자와 원자단이 수산기를 형성한다. 전장내의 전자가 13eV 보다 큰 에너지를 얻으면 H₂O, O₂를 고농도로 해리시켜 분자, 원자 층에서 수산기를 생성시켜 얻는다.

가. 수산기의 해수용해

수산기의 해수용해과정은 비록 증류수에서의 용해과정 일지라도 매우 복잡하며, 수산기의 반응속도, 열역학분포 및 촉매분해 등의 변수에 관련되는 헨리의 법칙(Henry's Law)이 적용된다.

$$C_L = \frac{1}{H_A} C_G \quad (17)$$

식에서 C_G는 수산기용액의 평형농도, C_L는 기상 수산기농도, H_A는 Henry 상수이다. Henry's Law에 근거하여 높은 C_G(포화농도)를 얻기 위해서는 C_L를 높여야 한다. C_L를 높이기 위하여 수용액 온도를 낮춘다. 안정한 기액용해 과정에서 C_L는 용액의 온도 T_{SL}, 기상 용질수산기 분압 P, 기액체적 비 V_g/V_L 등의 변수와 관련되며, 수산기용해 속도는 식(18)과 같다.

$$v = k_L \cdot a \cdot (C_L^* - C_L) + k_d C_L \quad (18)$$

수산기의 액상전과속도 k_L · a 를 증대시켜 기액 접촉면적을 확대시키고, 기체상태의 수산기농도를 증가시켜서 용해속도를 높여 수산기의 용해과정을 효과적으로 제고시킨다.

나. 용해수산기의 침입생물 살균멸조

수산기의 적용실험에서, H₂O와 O₂는 제조기의 펌프와 기액용해기, 기액용해분리기 등을 거쳐 자

유수산기의 활성입자로 가공되며, 가공시간은 1초 전후, 용해과정의 질량전송효율 98% 이상이며, 용해농도는 8×10^6 이상 이다. 수산기는 최종 단 노즐에서 수면에 살포되고, 1 : 6 희석용액으로 적조생물의 추광성에 의한 수면 살균멸조를 진행시켜 살균멸조 농도의 문턱 값 이상 수준을 유지하였다.

실험결과로부터, 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 기본목적은 이루었고, 동시에 적조중의 세균소멸과 적조생물 분비독소, 적조생물의 유해 사체생성물 HS, NH₃, CH₄ 등은 모두 H₂O, CO₂와 무기염으로 분해하여 적조오염해수를 정화하였다. 또한, 수산기가 어류에 미치는 영향을 실험하였다. 몽비어(8 cm), 홍잉어(3 cm)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 경우 두 유사한 종류의 대상으로 간주하여 수산기로 안정수 처리시험을 하였다. 그 결과, 활성수산기의 조류사멸(99% 이상) 최저농도는 0.7 mg/ℓ(세균 : 100%소멸), 포낭 소멸에 농도는 2.5 mg/ℓ 이었다. 1톤의 활성수산기용액은 5~10 톤의 안정수를 처리할 수 있으며, 안정수의 외래미생물뿐만 아니라, 안정수내의 유기물 및 죽은 미생물들을 H₂O, O₂, CO₂ 및 무기염류의 무해물질로 분해하여 안정수를 깨끗하게 정화 처리하였다.

6. 결 론

자유수산기[OH]는 자연계에 존재하는 녹색 정화기능의 물질로써, 단 분자 제조공정으로 분자, 원자 층에서 가공되어 기타 활성입자와 함께 얻어지며, 강 전리 플라즈마 제조 기술로 20% 이상의 고 밀도 질량비로 얻어지는 양산공정은 매우 중요한 의미를 시사한다. 주변에서 흔하게 얻어지는 바닷물과 공기를 분해, 전리시켜 얻은 농도는 8×10^6 이상이었고, 소규모의 실험에서 자유수산기의 농도가 1×10^6 인 경우에 금조, 편조, 남조를 모두 10초 이내에 소멸시켰다. 하지만, 몽비어와 홍잉어 등에 대해서는 전혀 피해와 영향이 없었다. 이것은 자유수산기가 선박안정수의 외래침입생물과 적조처리 및 양식수체 정화에도 효과적인

새로운 방법임을 보여준다. 고농도 수산기는 저농도에서 신속히 살균, 멸조 후 잔류 부산물을 남기지 않으며, 안정수 내의 외래생물과 적조생물 등의 처리 대상 이외의 생물체에는 아무런 피해와 영향을 끼치지 않는 우수한 선택적 처리방법임이 확인되었다. 이와 함께 선박안정수의 외래침입미생물 처리 방안에 대한 연구 결과로부터, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 안정수의 조류사멸 최저농도는 0.7mg/ℓ 이고, 이 농도에서 조류는 99% 이상, 기타 세균은 100% 소멸되었고, 포낭 소멸에 필요한 농도는 2.5 mg/ℓ 임을 확인하였다.
- 2) 1톤의 활성수산기 용액으로 5~10톤의 안정수를 처리할 수 있으며, 안정수에 침입한 외래미생물뿐만 아니라, 안정수내의 유기물 및 미생물 사체들을 H₂O, O₂, CO₂ 및 무기염류의 무해물질로 분해하여 안정수를 청결하게 처리할 수 있음을 확인하였다.

이상의 결과와 함께 수산기 생성시간과 가공시간은 단지 40 μs 와 2 s 이내이고, 1 kton/h 규모의 수산기 제조장치의 크기는 약 6 m(L) × 4 m(W) × 3 m(H) 정도이며, 소요동력은 약 200 kW 로써, 선박안정수의 외래침입생물과 적조발생으로 인한 경제적 손실에 비하면 매우 적은 비용으로 처리할 수 있으므로, 소형 전용선박의 수산기 양산 설비로부터 적조생물과 안정수침입생물의 효과적 인 처리기술로 특히 선박안정수와 어류양식장 등의 해양수산업 피해를 방지하고 수산물 증산을 도모할 수 있는 가능성 확보와 관련 핵심개발기술의 응용성을 확인하였다.

참고 문헌

- [1] Donald M. Anderson. Nature; Vol. 388, p. 613, 1997.
- [2] Yamamoto K. Insitute J. Electro. 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., Ostrand G. R. Molecular, "Biochemical and Cellular Per spectives", 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.