

전해처리를 통한 밸러스트수의 유해생물 살균처리

박상호* · 김인수**

*한국해양대학교 토목환경시스템공학부 시간강사, **한국해양대학교 토목환경시스템공학부 교수

Disinfection of harmful organism for ballast water using electrolytic treatment system

Sang-Ho Park.* · In-Soo Kim**

*Doctor course, Division of Civil and Environmental Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

**Division of Civil and Environmental Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

요 약 : 선박에서 발생하는 밸러스트수를 처리하기 위하여 수중에 포함되어 있는 미생물을 복극전해처리시스템을 이용하여 살균처리 하였다. 전해처리시스템에 유입되는 시료는 정량펌프를 사용하여 상향류로 전극판 사이를 통과하도록 하였으며, 반응시간별로 유량을 조절하여 체류시간을 다르게 하였다. 양극판은 티타늄에 이산화이리듐을 전착한 Ti/IrO₂ 극판으로 하였으며, 음극판은 스테인리스 스틸판을 사용하였다. 전원공급은 최대 전압이 250V, 전류가 100Amper의 맥류가 전혀 없는 트랜지스트 평활회로를 사용한 D.C. Power Supply를 사용하여 전류밀도를 조절하여 운전하였다. 반응시간에 따라 전류밀도를 0.1~1.0A사이로 변화를 주어 실험한 결과 5초 이내에 대부분의 미생물이 사멸됨을 확인 할 수 있었고 연구결과를 통하여 발라스트수 처리에 적용 가능한 기술임을 알 수 있었다.

핵심용어 : 발라스트수, 전해살균처리, 전류밀도

ABSTRACT : Ballast water from ship harmful microorganism sterilized use of electrolytic sterilization system. The experimental methods were use of peristaltic flow pump upward on electrode pole. Due to reaction time, HRT were unlike microorganism on flow rate. In electrolysis, dioxide iridium coated titanium(Ti/IrO₂) and stainless steel plate were used for anode and cathode respectively. Current density controls make use of D.C power supply on 250V, 100Amper. Experimental use of current density between 0.1 and 0.5A was able to disinfect microorganism at 5 seconds by the reaction time. This study shows that the electrolyzed water has a potential for the sterilization of ballast water.

KEY WORDS : Ballast water, Electrolytic Sterilization Equipment, current density

1. 서 론

1988년도 캐나다의 오대호에 해양 생물종의 침입을 최초로 보고한 이후, 여러나라에서 외래 생물종에 의한 피해가 발생하여, 국제해사기구(IMO)의 해양환경보호위원회(MEPC)는 밸러스트수의 이동에 따른 문제를 논의하기 시작하였으며, 1991년도에 밸러스트수 관리에 관한 지침서를 채택하고 1997년도에는 이를 개선하여 “유해한 수중생물체 및 병원균의 이동을 최소화하기 위한 선박 밸러스트수의 규제와 관리에 관한 지침서”를 총회 결의서로 채택하였으며, 동 의제를 계속 논의하여, 2003년도 MEPC 49차에서 협약초안을 마련하였고 협약발효에 대한 준비를 하고 있다. 대양에서의 발라스트수 교환 작업은 많은 시간과 노력이

필요하며 선박안전에 위협을 초래할 가능성이 있고 근거리 항해 시에는 교환 작업이 불가능하므로 새로운 밸러스트수 처리 장치의 개발이 시급한 실정이다. 최근에 미국과 유럽의 일부국가에서 밸러스트수 처리용 여과장치, 자외선 살균장치 등과 같은 물리, 화학적인 처리를 할 수 있는 장치를 개발하여 여객선을 중심으로 사용이 점차 증가되고 있다.

현재 밸러스트수 살균에 적용되는 기술로 미생물의 살균에 이용되는 대표적인 방법들에는 막 분리, 염소 소독, 자외선 소독, 오존처리 등이 있으나, 여러 가지 문제점을 가지고 있다. 오존이나 자외선 처리는 효과적이고 위험물질을 생성하지 않지만 처리비용이 많이 들어 대용량을 빠른 시간 내에 처리하는 곳에는 적합하지 않다(Christopher M. and Richard L., 1995). 막에 의한 처리의 경우 시설비가 고가이며, 미생물을 단지 분리해 내는 방법이므로 분리된 미생물을 다시 처리해야하는 2차적인 문제를 가지고 있다. 처리수의 소독을 위해 염소

*대표저자: 박상호

회원, sangho@bada.hhu.ac.kr 051)410-4983

**회원, iskim@hanara.kmaritime.ac.kr 051)410-4416

처리가 가장 많이 사용되고 있으며 취급이 간편하고 비용이 적게 든다. 그러나 염소처리 중에 생성된 부산물에서 독성물질이나 발암물질을 생산하는 단점이 있다(Jolley R. et al., 1998). 잔류염소가 생태계에 미치는 영향과 THM 등의 부생성물의 문제로 인하여 염소소독을 대체하는 소독법의 하나로 전해살균처리가 연구되고 있다. 전해살균처리는 소독제가 남지 않고, 장치가 단순하며 약품의 과잉주입 우려가 없다는 등 여러 가지 장점을 가진다. 또한 전해살균처리는 물의 전기분해를 통해서 생성된 과산화수소, 활성산소, 전기적 에너지 등을 이용하며(P. Droguet et al., 2001) 처리비용이 적게 들고 살균효과가 지속되며 오염물질을 생성하지 않는 청정기술이다. 본 연구에서는 발라스트수 처리에 적용할 전해살균 처리장치를 고안하여 해수속의 대장균과 세균의 살균효율을 평가하고 최적의 전해살균처리 조건을 연구하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

Fig.1은 전해살균장치를 나타낸 것이다. 전해살균장치의 전극판의 재질은 염소가스 발생 및 극판의 전자방출로 인한 전극판의 부식방지를 위해 양극판(Anode)은 티타늄(Ti)에 이산화이리듐(IrO_2)을 코팅한 불용성 극판(Dimensionally Stable Anode, DSA)을 사용하였고, 음극판(Cathode)은 스테인리스 스틸을 사용하였다. 양극과 음극판의 크기는 두께 2mm, 가로, 세로가 각각 300mm, 100mm이다. 전해살균장치는 내부면적이 $300\text{mm} \times 150\text{mm}$ 이고, 전극간격은 김인수(1994)가 보고한 최적산화 간격을 참고하여 55mm, 75mm, 95mm의 3가지로 고정시켜 전체 용적을 0.36L로 하여 실험하였다. 시료의 유입은 정량펌프(Peristaltic Flow Pump)로 일정한 체류시간을 유지하기 위하여 상향류로 전극판 사이를 통과하도록 하였으며, 반응시간별로 유량을 조절하였다. 전원공급은 최대 전압이 250V, 전류가 100Amper의 맥류가 전혀 없는 트랜지스트 평활회로를 사용한 D.C. Power Supply를 사용하여 전류밀도를 $0.1\text{A}/\text{dm}^2$ 단위로 조절하였다.

2.2 시료의 성상

본 실험에서 사용된 해수는 한국해양대학교 앞바다에서 수중펌프를 설치하여 수면에서 2m 아래의 해수를 채수하여 시료에 이물질 제거하기 위하여 $40\mu\text{m}$ 의 체(strainer)로 여과한 후 사용하였다. 실험에 사용된 해수의 성상은 Table 1에 나타내었다.

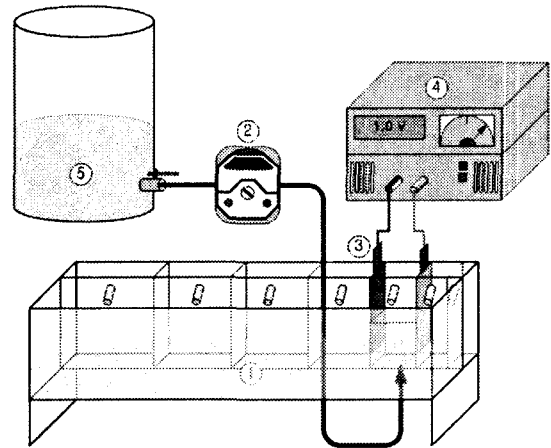
2.3 분석방법

(1) 미생물 생균수 측정

전해처리에 대한 미생물의 영향을 알아보기 위해 *E. coli* (ATCC 11775), *Bacillus cereus* (ATCC 9364), 일반세균의 사멸

을 변화를 관찰하였다.

실험에 사용된 배지는 3M Petrifilm으로 시료 1ml를 Petrifilm에 수직으로 집중한 후 상부필름을 기포가 생기지 않도록 덮은 다음 누름판으로 누른 후 30~60초 후 겔화가 완료되면 25°C의 배양기에서 24~48시간을 배양한 후 붉은색으로 나타난 부분을 카운팅 하였다.



- ① Electrolytic Sterilization Reactor ② Feed Pump
③ Electrode ④ D.C. Power Supply
⑤ Inlet Reservoir

Fig. 1 Schematic diagram of electrolytic sterilization system

Table 1 Characteristics of seawater

Analysis Items	Unit	Range	Average
<i>E. coli</i>	CFU/ml	50~170	100
Bacteria	CFU/ml	1000~1600	1,250
pH		8.16~8.34	8.26
Salinity	‰	30.5~31.5	30.8
Conductivity	micro mhos/cm	30.5~31.5	47,700
Temperature	°C	20.1~22.6	21.2

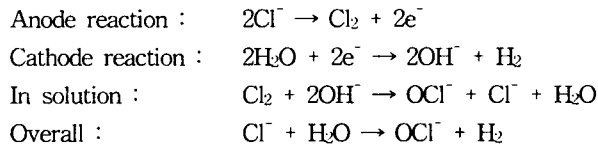
(2) 처리수의 분석

전해살균처리수의 pH와 산화환원전위력(oxidation-reduction potential)는 전해처리를 하기전과 후를 pH와 ORP전극을 사용하여 pH meter로 측정하였고 전기전도도는 ZETA-METER, 염분도는 염분도 측정기를 사용하였다. 잔류염소는 수질오염 측정장치인 SQ 118을 사용하여 잔류염소 측정법으로 측정하였다. 실험을 한 분석항목 및 사용기기는 Table 2에 나타내었다.

Table 2 Summary of analytical instruments

Item	Analytical Method
Culture medium	DAEIL DBO-232 Incubator
Counter	SUNTEX Colony counter 560
Conductivity	ZETA-METER 3.0+
pH, Temp.	pH meter(Thermo Orion 720)
ORP	ORP meter(Thermo Orion 720)
Salinity	Orion 105
Free Chlorine	Merck SQ118

해수의 전기분해에서 하이포아염소산염을 포함하는 반응은 다음과 같은 화학반응을 보여준다.



3. 결과 및 고찰

3.1 전해살균수의 성장변화

전해처리수의 pH, ORP, 잔류염소 농도는 Table 3에 나타내었다. 전해살균처리하기 전의 시료의 pH와 ORP는 7.01 ± 0.15 와 428 ± 7 mV 였고, 잔류염소는 측정되지 않았다. 실온에서 전해살균처리를 한 전해수의 pH, ORP, 잔류염소는 각각 6.5 ± 0.05 , 1103 ± 10 mV, 45.2 ± 1.5 mg/l 이다.

Table 3 Properties of electrolyzed water

Temp. (°C)	Solutions	pH	ORP (mV)	Residual chlorine (mg/l)
21.5	Deionized water	7.01 ± 0.15	428 ± 7	0
	Electrolyzed water	6.5 ± 0.05	1103 ± 10	45.2 ± 1.5

3.2 전해살균수의 pH변화

전류밀도의 변화에 따른 pH의 변화를 관찰하기 위해 전기전도도도 $750 \mu S/cm$, 유량을 $0.5L/min$ 의 운전조건에서 전류밀도를 $0.1 \sim 1.0 A/dm^2$ 까지 변화시켜 실험하였다. Fig. 2는 전류밀도의 변화에 따른 pH의 변화를 나타내었다. pH의 변화는 전해반응의 생성물과 깊은 관계가 있으며, 전류밀도가 0.1에서 $1.0 A/dm^2$ 로 증가함에 따라 pH는 7에서 6.5로 감소하였다. 전류밀도가 증가함에 따라 유기물질의 산화에 의해 생성된 차아

염소산의 농도가 증가하고 잔류 OH^- 이온의 농도가 낮아져서 pH가 떨어졌다.

3.3 전해살균 처리장치의 반응시간별 살균력 평가

전해살균 장치를 통하여 미생물 살균실험을 한 결과 5초 후에는 대부분의 미생물이 사멸하였다. 화학적 살균제에 내성이 크고 성장에 불리한 조건에서는 포자를 형성하는 바실러스균(*Bacillus* sp.)은 살균제로도 잘 사멸하지 않는다. 본 연구에서는 전해살균 장치에서는 *E. coli*, *Bacillus* sp. 일반세균이 체류시간이 5초 후에 완전 사멸하였다. 반응시간별 처리결과는 Table 3에서 나타내었다. 포자를 형성하는 바실러스균도 5초 동안에 완전히 사멸하였고 다른 미생물도 활성을 잃었고 병원성 미생물들은 다 사멸하여 경제적인 체류시간은 5초이었다.

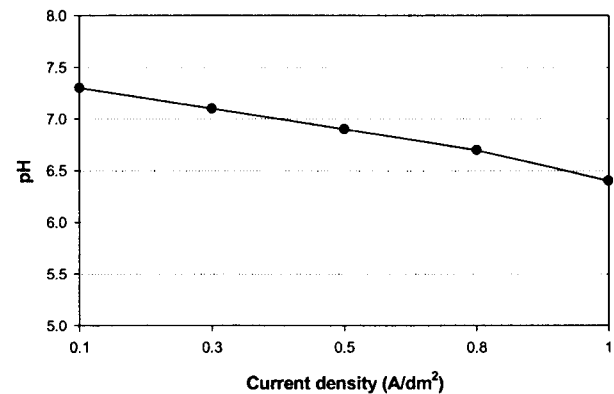
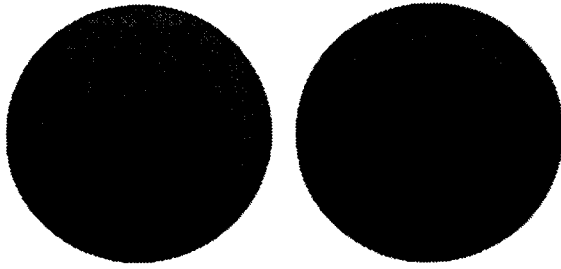


Fig. 2 Variation of pH according to the current density with conductivity $750 \mu S/cm$ and flow rate $0.5L/min$

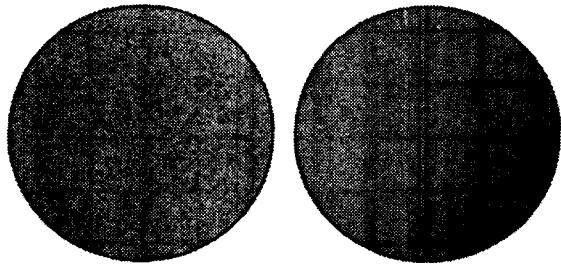
Table 4 Sterilizing power on electrolytic sterilization system

Culture/Time	Result			
	Primary	3s	5s	10s
<i>E. coli</i>	2.3×10^4	1.5×10^4	0	0
Bacteria	3.6×10^4	0	0	0
<i>Bacillus</i> sp.	3.3×10^3	1.8×10^3	0	0

전류밀도 $1.0 A/dm^2$, 처리시간 5초, 전극간격 55mm로 박테리아 및 대장균의 원수와 전해 살균처리 후 처리수의 수생생물 변화를 관측하여 Fig. 2, Fig. 3의 사진으로 나타내었다. 사진에서와 같이 처리하지 않은 바닷물에서는 박테리아와 대장균이 관찰되었고 전해 살균처리된 바닷물에서는 나타나지 않아 전해처리 후 사멸하였다. 전해 살균처리의 전류량이 높을수록 살균효율이 가장 좋았지만 과도한 전기소비로 경제성이 떨어지므로 처리용량에 따른 적정 전기량은 주어진 살균조건에서 수생생물 사멸이 가능한 최저전류량을 선정해야 할 것으로 생각된다.



Deionized water Electrolyzed water
Fig. 2 Variation of *E. coli* by electrolytic disinfection



Deionized water Electrolyzed water
Fig. 3 Variation of Bacteria by electrolytic disinfection

3.4 전극간격의 차이에 따른 전압의 변화

Fig. 4는 해수의 전극간격의 차에 따른 전압과 전류 밀도의 상호관계를 나타내었다. 전류밀도와 전압은 전극 간격에 따라 1차 함수의 관계로 전류밀도는 전압에 비례하고, 전극 간격이 좁을수록 기울기는 급하게 나타난다. 전류밀도가 1.0A/dm² 이고 전극간격이 각각 55, 75, 95mm 일때 전압이 각각 6, 7, 8.2V를 나타내었고 전류밀도가 5.0A/dm² 일때는 전극간격에 따라 전압이 각각 20.0, 24.7, 28.6V를 나타내었다. 전극의 간격차이에 따라 전압의 변화는 크게 나타나지는 않았고 해수에는 염분의 농도가 높아 넓은 전극간격에서도 낮은 전압으로 일정한 전류밀도를 나타낼 수 있었다. 전기분해의 처리특성에 미치는 영향인자로 전류밀도, 체류시간 및 전극간격 등의 운전조건과 함께 염소이온의 첨가량도 중요한 인자로 작용한다. 염소 이온이 없는 폐수는 전기분해에 의한 유기물질의 산화를 기대할 수 없기 때문에 하수에 해수를 첨가하여 전기분해 하였다(Calvin, 1985). 염분 농도에 따른 전기분해 반응조의 전압변화를 연구한 결과 전해조내의 전압은 염소이온의 농도가 높을수록 전압이 높아졌으며, 이는 전해액의 전기저항이 커지기 때문에 당연히 전압이 높아진다고 밝혔다(Costaz, 1983). 염소이온의 농도가 높을수록 각 공급전류에 해당하는 전압이 낮아 전력소비량이 감소하여 운전 비용면에서 경제적이다(길, 2000). 해수는 평균 30.8‰의 염분도와 47,700 micro mhos/cm의 높은 전기전도도를 가지고 있어 NaCl 등의 전해질의 투입 없이 넓은 전극간격에서 낮은 전압으로 높은 전류밀도를 낼 수가 있어 경제적으로 대용량을 처리할 수 있는 처리시스템으

로 선박에서 발생하는 발라스트수를 효과적으로 처리할 수 있을 것이다.

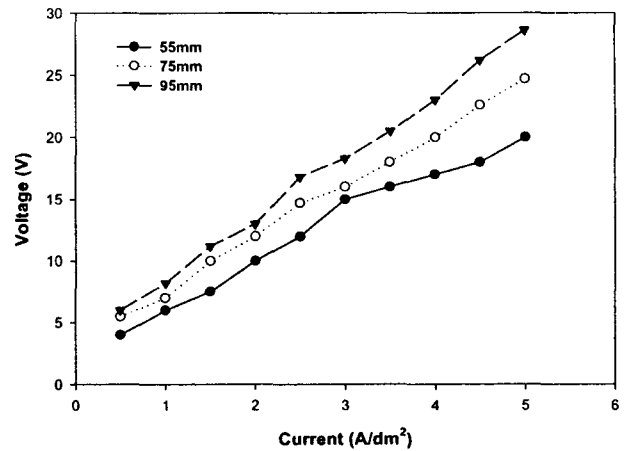


Fig. 4 Voltage versus current density various an electrode clearance on seawater

3.5 해수의 전해 살균효율 평가

전해살균장치를 이용하여 처리시간은 5초로 고정을 하고 전류밀도와 전극간격에 변화를 주어 해수속의 미생물에 대한 살균효율을 측정된 결과를 Fig. 5, Fig. 6에 나타내었다. 초기 0.1A/dm²에서 0.5A/dm²로 전류밀도를 올리면 살균효율이 급속히 증가하나 1.0A/dm²이상으로 전류밀도를 높이면 살균효율의 증가가 감소함을 보였다. 전극간격에 따른 처리효율의 차이는 55mm와 75mm에서는 큰 차이를 보였으나 75mm와 95mm에서는 차이가 크지 않았다. 전해살균처리에서 전극의 간격은 처리용량을 결정하는 변수로 매우 중요한 역할을 하며 전극간격이 넓을수록 대용량의 처리가 가능하다. 선박에서 발생하는 대용량의 발라스트수를 처리하기 위해서는 전해처리장치에서 전극의 간격이 일정한 크기 이상이 되어야한다.

대장균의 경우는 95mm의 전극간격에서는 2.0A/dm²의 전류밀도로 90%이상의 살균효율이 나타났고, 55mm의 전극간격에서는 2.0A/dm²의 전류밀도로 100% 정도의 처리효율을 나타내었다. 일반세균의 경우도 95mm의 전극간격에서는 2.0A/dm²의 전류밀도로 90%이상의 살균효율이 나타났고, 55mm의 전극간격에서는 2.0A/dm²의 전류밀도로 100% 정도의 처리효율을 나타내었다. 낮은 전류밀도에서는 전극의 간격에 따라 살균효율의 차가 커지만 전류밀도가 높아질수록 전극의 간격에 따른 살균효율의 차이는 줄어들었다. 55mm의 전극 간격에서는 대장균과 일반세균의 살균효율의 차가 2~13%이었으나 75mm와 95mm에서는 2~5%로 살균효율의 차가 적었다.

좁은 전극간격에서는 생성된 유리잔류염소와 유기물질과의 반응이 활발하지만 전극간격이 멀면 양극에서 생성된 하이포아염소산 등이 전극간격이 좁은 경우보다 유기물질과 반응성이 적어 유기물질의 간접산화 상대적으로 적게 일어나지만 실제 살균효율

의 차는 적어 전극간격 95mm에서도 벨러스트수의 처리에는 문제가 없었다.

선박 벨러스트수의 전해살균수에 의한 미생물 살균작용은 차아염소산과 높은 ORP의 영향으로 판단되고 살균기작 반응에는 (1) 설프하이드릴(Sulfhydryl)계 혼합물에 의한 세포 표면의 산화 (Leyer and Johnson, 1997), (2) 호흡작용에 관련된 효소의 억제 작용 (Albrich et al., 1986, Hurst et al., 1991), (3) ATP 생성의 저해 (Barrette et al., 1989), (4) 활성물질 전달의 지연 (Albrich et al., 1986, Hurst et al., 1991) 등이 작용하였다.

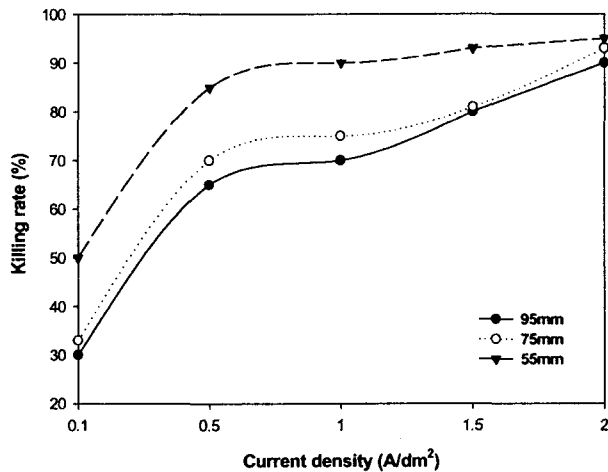


Fig. 5 Killing effect of various current density with electrode treatment on seawater (*E. coli*)

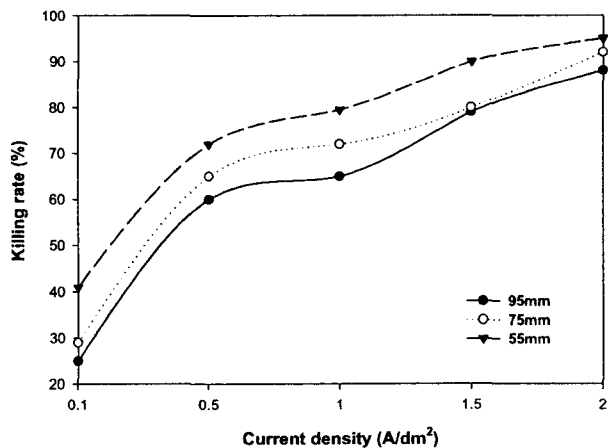


Fig. 6 Killing effect of various current density with electrode treatment on seawater (bacteria)

4. 결 론

벨러스트수를 처리하기 위한 장치를 만들기 위한 전처리 실

험으로 해수에 존재하는 대장균과 일반세균에 대하여 전해살균장치를 통하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 본 실험장치에서 전류밀도가 증가함에 따라 pH는 7에서 6.5로 감소하였고 약 산성을 나타내었다.
- (2) 반응시간별 살균력 평가에서 체류시간을 5초로 하였을 때 병원성 미생물의 90%이상이 사멸하여 가장 경제적인 처리 시간이었다.
- (3) 해수는 높은 전기전도도를 가지고 있어 NaCl 등의 전해질의 투입 없이 넓은 전극간격에서도 낮은 전압으로 높은 전류밀도를 낼 수가 있어 전해처리장치로 대용량을 처리할 수가 있다.
- (4) 낮은 전류밀도에서는 전극의 간격에 따라 살균효율의 차가 커지만 전류밀도가 높아질수록 전극의 간격에 따른 살균효율의 차이는 줄어들었다.

참 고 문 헌

- [1] 길대수, 이병현, 이제근 (2000) 전기분해에 의한 고농도 유기물질 제거 특성, 대한환경공학회지, Vol. 22, No. 2, pp.251-264.
- [2] 김인수 (1994) DSA 전극에 의한 선박오폐수의 전해처리 (I), 회분식 전해처리, 해양안전학회지, Vol. 3, No. 2, pp.69-76.
- [3] Albrich, J.M., Gilbaugh III, J.H., Callahan, K.B., Hurst, J.K. (1986) Effects of the putative neutrophil-generated toxin, hypochlorous acid, on membrane permeability and transport systems of *Escherichia coli*. *J. Clin. Invest* 78, pp.177-184.
- [4] Barrette Jr., W.C., Hannum, D.M., Wheeler, W.D., Hurst, J.K. (1989) General mechanism for the bacterial toxicity of hypochlorous acid: abolition of ATP production. *Biochemistry* 28, pp.9172-9178.
- [5] Cenkin, V. E. and Belevtsev, A. N. (1985) Electrochemical treatment of industrial wastewater, *Effluent and Water Treatment Journal*, 25, pp.243-247.
- [6] Christopher M. and Richard L. (1995) Oxidation behavior of aqueous contaminants in the presence of hydrogen peroxide and filter media. *J. Hazardous Mater.* 41, 105-116.
- [7] Chyer Kim, Yen-Con Hung, Robert E. Brackett. (2000) Efficacy of electrolyzed oxidizing (EO) and chemically modified water on different types of foodborne pathogens.
- [8] Costaz, P., Miquel, J. and Reinbold (1983) Simultaneous electroflotation and disinfection of sewage, *Water Research*, Vol. 17, No. 3, pp.255-262

- [9] Hurst, J.K., Barrette Jr., W.C., Michel, B.R., Rosen, H., 1991. Hypochlorous acid and myeloperoxidase-catalyzed oxidation of iron-sulfur clusters in bacterial respiratory dehydrogenase. *Eur. J. Biochem.* 202, pp.1275-1282.
- [10] Jolley R., Cumming R., Lee N. and Lewis L. (1982) Micropollutants produced by disinfection of wastewater e.uents. *Water Sci. Techol.* 14, pp45.59.
- [11] Leyer, G.J., Johnson, E.A., 1997. Acid adaptation sensitizes *Salmonella typhimurium* to hypochlorous acid. *Appl. Environ. Microbiol.* 63, pp.461-467.
- [12] P. Drogui, s. Elmaleh, m. Rumeau, c. Bernard and a. Rambaud (2001) Oxidising and Disinfecting by Hydrogen Peroxide Produced in a two-electrode cell *Wat. Res.* Vol. 35, No. 13, pp.3235.3241.
- [13] Scarpino, P.V., G.Berg,S.L. Chand, D.Dhling and M. Lucas (1972) Bacterial air pollution from sewage treatment plants *Water. Res.* Vol. 26, pp.959