

# 연안해역의 적조방제와 해조류 사멸 처리

소대화\*, 白敏冬\*\*, 白希堯\*\*, 鮮于擇\*\*\*

\*명지대학교, \*\*대련해사대학교, \*\*\*동북대학교

## Coastal Sea Red-tide Prevention and Killing Treatment of Seaweed and Algae

Soh Deawha\*, Bai Mingdong\*\*, Bai Xiyao\*\*, Xian Yuze\*\*\*

\*Myongji University, \*\*Dalian Maritime University, \*\*\*Northeastern University

E-mail : dwshoh@mju.ac.kr

### 요 약

자유수산기는 단분자 제조공정으로 분자, 원자 층에서 가공되어 기타 활성입자와 함께 얻어지며, 20% 이상의 고 밀도 질량비는 양산공정에 중요한 의미를 부여한다. 자유수산기가 선박안정수의 외래침입생물과 적조처리 및 양식수체 정화에도 효과적인 새로운 처리기술로 선박 안정수에 포함되어 타 지역으로부터 옮겨지는 외래침입생물 처리 방안의 하나로, 강 전리방전 기술을 적용하여 고 밀집 산소와 물분자로부터 고농도 수산자유기(OH: hydroxyl radical)를 전리, 발생시켜서 활성입자를 신속히 확산시켜 비교적 낮은 수산기농도 하에서 유해성침입생물을 사멸 처리하는 환경 친화적 녹색 청정처리방법을 제안하였다.

### 키워드

적조생물, 선박안정수, 자유수산기, 와편모조류, 플라즈마

## 1. 서 론

1990년 이후 해양오염의 새로운 문제로 긴박하게 대두되고 있는 것 중 하나가 선박안정수 배출에 따른 외래생물체의 침입과 이에 따른 해양환경오염이다. 초기에는 먹이사슬의 파괴가 나타나며, 중국에는 해양 생태계의 파괴현상까지 이어지는 것으로 매우 심각하며, 우리나라 동해의 경우 이러한 현상이 자주 발견되는 것으로 나타나고 있다. 그러나 선박으로부터 배출되는 선박안정수는 아직까지 특별한 대책이나 시스템을 갖추지 못한 상태에서 해양으로 직접 배출되는 구조적 문제점을 지니고 있으며, 그 피해성은 해양오염 현상을 넘어서 외래유해생물체의 침입에 따른 환경생태계의 교란, 파괴에 이르는 돌이킬 수 없는 매우 심각한 상황이 초래되는 지경에 이르러 있다. 외국의 선박 배출수에 대한 강력한 법적 규제정책에서도 볼 수 있듯이, 그 경제적 가치는 매우 중요하며 피해에 따른 복구비용은 수십조 원 이상으로 복구보다는 예방보존이 더 중요한 과제로 대두되고 있다. 세계적으로 국제적 해운물류 이동량이 증가하는 추세에서 세계 각국에서는 선박안정수 관리에 대한 기술개

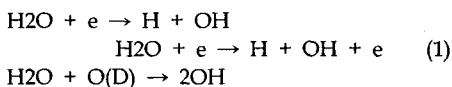
발이 국가의 핵심기술개발과제로 대두되어 연구되고 있다. 따라서 본 연구의 필요성에 따른 연구 대상은 선박안정수에 생존해 있는 외래유해성침입생물의 효과적 사멸 퇴치 방법과 해수 중에 급속히 증식하여 생태계를 위협하는 적조생물의 처리기술로써, 생태환경과 기술적으로 안전한 고주파펄스 대전류 기체강전리방전법을 이용하여 고밀도 산소와 물분자로부터 고농도 자유수산기를 해리시켜 얻은 강산화성의 활성수산기 수용액으로 외래유해성침입생물체를 효과적으로 처리하는 새로운 녹색 친환경공법의 연구가 활발히 수행되고 있다[1],[2].

## II. 본 론

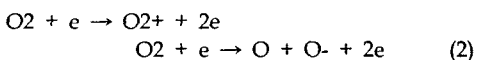
### 1. 수산기제조의 이론적 근거

수산기는 자연계에 존재하는 매우 강한 산화력을 지닌 천연물질이며, 강 전리 플라즈마의 연쇄반응에서 기타 활성자유기와 함께 얻어진다. H<sub>2</sub>O 분자와 O<sub>2</sub> 분자는 강 전장에서 고속전자(전자평균에너지 Te>13 eV)의 강력한 여기자극을 받을 때

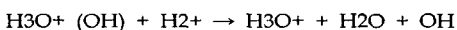
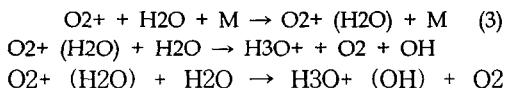
OH, HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>OH, O<sub>3</sub><sup>-</sup>, HO<sub>3</sub>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 등 많은 활성입자를 생성한다. 플라즈마 중 HO<sub>2</sub><sup>-</sup>는 O<sub>3</sub>와 반응하여 OH를 생성하고, OH 생성으로부터 O<sub>3</sub>OH, HO<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>3</sub><sup>-</sup>, HO<sub>3</sub><sup>-</sup> 등과의 반응을 거친 후 다시 OH를 생성하는 연쇄반응을 이룬다.



또한, O<sub>2</sub> 분자전리, 분해전리와 전하교환 등의 반응과정은 다음 식으로 표현된다.



강전장의 작용 하에서 산소이온과 H<sub>2</sub>O분자는 H<sub>2</sub>O 이온을 형성하고, 다시 H<sub>2</sub>O 분자와 반응하여 아래 반응식과 같이 수산기를 생성한다.

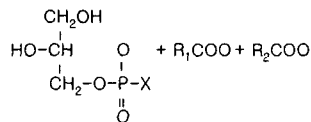
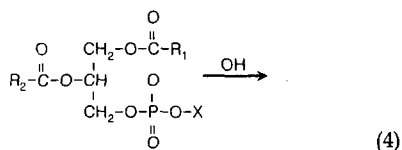


## 2. 수중생물체와 수산기의 반응

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

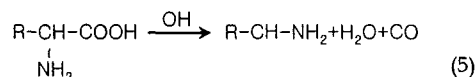
### 가. 지방질 과산화

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. 불포화지방산은 통상 글리세린의 두 번째 탄소원자 수산기와 결합한다. 이런 구조는 강산화성 수산기의 작용 하에 지방결합과 불포화지방산 탄소체인을 파괴하는 반응을 일으킨다.

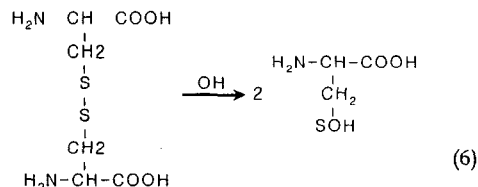


### 나. 아미노산 산화분해

단백질의 아미노산 펩타이드 체인은 생명기능 유지에 가장 중요한 물질이다. 수산기는 아미노산을 산화분해하고 펩타이드 체인을 끊어 단백질의 성질을 변화시킨다.



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



다. 디옥시리보핵산(DNA)의 체인단절 효과  
DNA는 생물체내의 중요한 큰 분자이며, 유전물질이다. 자유수산기는 DNA와 결합하여 DNA 가합물(DNA adducts)을 형성하며 DNA를 초기 손상시키고, DNA구조의 수산화나트륨 교환, 상실 및 체인단절의 변화를 초래한다. DNA분자 중 합수탄소와 인산은 수산기의 공격으로 화학성이 손상된 후, DNA구조와 기능에 영향을 주어 세포사망을 초래하는 효과를 준다.

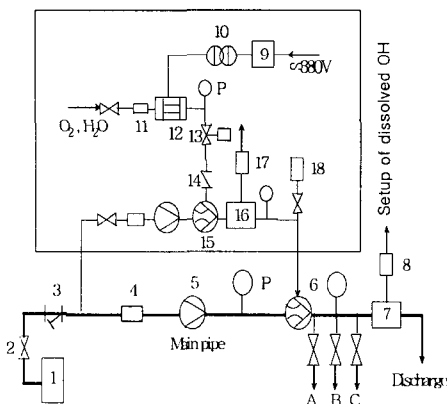
## 3. 수산기의 플라즈마 반응

자유수산기[OH<sup>·</sup>]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 eV이다. 강 전리방전을 통해 H<sub>2</sub>O와 O<sub>2</sub>를 자극시켜 전자의 여기에너지가 그 전리에너지보다 클 때 수산기 가공에 필요한 원자 또는 원자단 속을 생성하고, 수산기 모드에 따

라 H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>가 해리된 원자와 원자단이 수산기를 형성한다. 전장내의 전자가 13eV 보다 큰 에너지를 얻으면 H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>를 고농도로 해리시켜 분자, 원자 층에서 아래의 그림 모형과 같은 연쇄반응을 이루면서 강산화성 수산기를 생성시켜 얻을 수 있다. H<sub>2</sub>O 분자와 O<sub>2</sub> 분자는 강 전장에서 고속전자(전자평균에너지 Te>13 eV)의 강력한 여기자극을 받을 때 OH, HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>OH, O<sub>3</sub><sup>-</sup>, HO<sub>3</sub>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 등 많은 활성입자를 생성한다. 수산기를 생성하는 반응과정은 복잡한 연쇄반응이다. 플라즈마 중 HO<sub>2</sub><sup>-</sup>는 O<sub>3</sub>와 반응하여 OH를 생성하고, OH 생성으로부터 O<sub>3</sub>OH, HO<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>3</sub><sup>-</sup>, HO<sub>3</sub><sup>-</sup> 등과의 반응을 거친 후 다시 OH를 생성하는 연쇄반응이다.

4. 선박안정수 처리 시스템

선박안정수의 처리 및 정화수 배출과정을 그림 1에 개략도로 나타냈으며, 수산기의 생성과 안정수 양과 생물 종 등에 따른 농도조절, 잔여수산기를 안정적으로 처리할 수 있는 시스템이다.



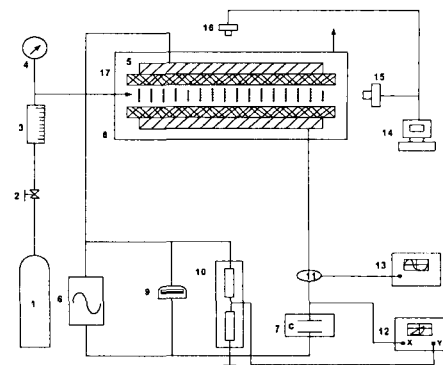
- (1) 선박안정수용기, (2) 인입밸브(O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O), (3) 펌터, (4) 유량계, (5) 펌프, (6) 용액/용액 용해기, (7) 및(16) 가스/용액 분리기, (8) 및(17) 용존 OH 여과기, (9) 제어기, (10) 변압기, (11) 유량계, (12) OH 플라즈마 반응기, (13) 자동밸브, (14) 검사밸브, (15) 가스/용액 용해기, (18) OH 검출기

그림 1. 수산기 제조장치의 개념도

따라서 플라즈마에 의한 수산기 발생기 및 이를 활용한 선박 안정수 처리기술의 특징으로는 다음과 같다.

- (1) 20%이상의 고밀도 질량비를 갖는 자유수산기 생성.
- (2) 저 농도에서 살균·멸종 후 잔류 부산물을 생성하지 않으며, 안정수내의 왜래 및 적조 생물 이외에는 영향을 미치지 않는 안정된 처리.

- (3) 안정수의 조류사멸 농도(최저농도는 0.7 mg/ℓ 이하)의 조건에서 조류(99% 이상)와 기타 세균(100%)을 소멸하고 포낭 소멸에 필요한 농도(2.5 mg/ℓ)의 최적 수산기 생산.
- (4) 자유수산기의 기준 농도 (1×10<sup>-6</sup>) 이하에서 금조, 편조, 남조류 등이 1분 이내에 소멸 처리될 수 있는 처리 조건 확립(선박 안정수 1톤 기준).
- (5) 안정수내의 유기물 및 미생물 사체들을 H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 및 무기염류의 무해물질로 분해하여 잔유물이 남지 않는 청결한 안정수 처리.
- (6) 수산기 생성시간과 혼합 가공시간의 단시간 처리(수 초 이내).



- (1) 가스통, (2) 레귤레이터, (3) 유량계, (4) 압력계, (5) DBD 장치, (6) 교류전원, (7) 정전용량, (8) 차폐용기, (9) 정전원장치, (10) 압력계, (11) 전류계, (12) X-Y 레코더, (13) 오실로스코프, (14) 컴퓨터, (15), (16) CCD, (17) 흡기구, (18) 배기구
- 그림 2. 강전리플라즈마 활성수산기 제조시스템

5. 플라즈마 발생장치 및 설계

기존의 진공 플라즈마와 달리 진공시스템 없이 대기압에서 DBD(dielectric barrier discharge)기술을 이용해 고전압과 접지전극 사이에 유전체 물질을 삽입하고, 고전압 전극에 AC전압을 인가하면 전자들이 두 전극사이의 전기장 영역에서 가속돼 주변의 대기를 이온화시켜 안정된 플라즈마를 발생시키게 된다. 따라서 전극개발기술을 선박안정수내 수산기생성을 위한 플라즈마 발생장치로 적용시키고자 한다 [3-7].

플라즈마를 고가의 진공장치 없이 상압에서 발생시켜 저압에서 생성되는 플라즈마와 상이한 상압 플라즈마만의 고유한 여러 플라즈마 특성을 본 시스템에 적용함으로써 고효율의 균일한 플라즈마를 형성시킬 수 있는 보다 경쟁력 있는 시스템을 제작할 수 있을 것으로 기대된다. 고비용의 Batch type의 저압 플라즈마 공정기술을 저비용의 in-line 상압 플라즈마 공정기술을 개발함으로써 경제성을 획기적으로 개선하고, 다양한 적용을 가능케 하고

자 한다. 저온공정기술과 상압 방전기술을 복합적으로 이용하는 플라즈마 응용기술로 환경청정 공정기술의 특징을 갖는다.

플라즈마를 고가의 진공장치 없이 상압에서 발생시켜 저압에서 생성되는 플라즈마와 상이한 상압 플라즈마만의 고유한 여러 플라즈마 특성을 본 시스템에 적용함으로써 고효율의 균일한 플라즈마를 형성시킬 수 있는 보다 경쟁력 있는 시스템을 제작할 수 있을 것으로 기대된다. 고비용의 Batch type의 저압 플라즈마 공정기술을 저비용의 in-line 상압 플라즈마 공정기술을 개발함으로써 경제성을 획기적으로 개선하고, 다양한 적용을 가능케 하고자 한다. 저온공정기술과 상압 방전기술을 복합적으로 이용하는 플라즈마 응용기술로 환경청정 공정기술의 특징을 갖는다.

6. 활성수산기의 해조류 사멸 특성

고에너지 전자와 가스 분자의 충돌에 의해 발생하는 플라즈마에 의해 O<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O는 이온화와 해리 과정을 거쳐 활성 OH, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O (1D), HO<sub>2</sub>로 되며, H<sub>2</sub>O로부터 OH기를 형성한다. 형성된 활성 수산화물과 박테리아 및 해조류의 치사율 관계는 그림 3에서와 같이 수산기 농도가 0.45 mg/l일 경우 플랑크톤은 96.4 %의 치사율을 나타냈으며, 0.55 mg/l일 경우 98.3 %의 치사율을 얻을 수 있었다. 선박안정수의 사멸 처리 장치로써 충분한 값은 98 % 이상의 치사율을 나타내야 하므로 0.55 mg/l 이상의 활성 수산기를 발생시키는 장치라면 충분히 선박안정수의 처리용으로 사용이 가능할 것으로 본다. 선박안정수 내에 존재하는 박테리아의 경우 0.15 mg/l의 수산기 농도로서 99 %의 치사율을 나타냄으로, 플랑크톤의 사멸 농도로서 박테리아를 충분히 처리할 수 있었다.

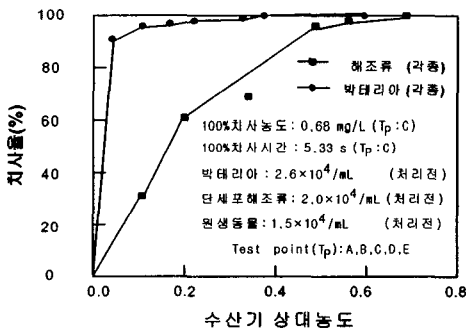


그림 3. 박테리아와 해조류의 수산기 농도와 치사율 관계

III. 결 론

1) 바닷물과 공기를 분해, 전리시켜 얻은 농도는

8×10<sup>-6</sup> 이상이었고, 소규모의 실험에서 자유수산기의 농도가 1×10<sup>-6</sup> 인 경우에 금조, 편조, 남조를 모두 10초 이내에 소멸시켰다.

- 2) 안정수의 플랑크톤 사멸 최저농도는 0.55 mg/l 이고, 이 농도에서 플랑크톤은 96.4% 이상, 박테리아는 99% 이상 소멸시킬 수 있었다.
- 3) 1톤의 활성수산기 용액으로 5~10톤의 안정수를 처리할 수 있으며, 안정수에 침입한 외래미생물뿐만 아니라, 안정수내의 유기물 및 미생물 사체들을 H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 및 무기염류의 무해물질로 분해처리가 가능할 것으로 사료된다.
- 4) 수산기 생성시간과 가공시간은 40 μs와 2 s 이내이고, 1 kton/h 규모의 수산기 제조장치의 크기는 약 6 m(L) × 4 m(W) × 3 m(H)이며, 소요동력은 약 200 kW정도 소요되었다.

플라즈마 발생장치를 이용한 활성 수산기 발생 처리 장치는 인공적 화학성분의 약제를 사용하지 않는 저렴한 처리방법이므로 대·소형 원양선박의 안정수에 들어있는 외래침입생물의 타 지역 해양확산을 안전하게 처리할 수 있는 자연치유적 신기술로 응용성에 대한 활용가능성이 매우 클 것으로 판단된다.

참고문헌

- [1] 선박안정수의 해양외래침입생물체 처리 기술, 한국해양정보통신학회 논문지, 제7권 7호, pp. 1563-1568, '03. 12, 소대화, 장지도
- [2] 선박 안정수의 해양외래침입생물 사멸처리, 한국전기전자재료학회, 하계학술대회논문집, Vol. 4, No. 2, pp. 1235-1240, '03.08., 소대화, Xian YuZe, Zhang ZhiTao
- [3] N. Koura, T. Tsukamoto, et, "Preparation of Functional Material Films by Electrophoretic Deposition Method", Vol.46, No.6, 1995.
- [4] Sochiro Okamura, Takeyo Tsukamoto, Nobuyuki Koura, "Fabrication of Ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> Films by Electrophoretic Deposition", Jpn. J. Appl. Phys., 32, pp.4182-4185, 1993.
- [5] T. Osaka, N. Oyama, T. Ohsaka, "電氣化學測定法", 自由アカデミ, 1998.
- [6] J.C. Park, "A Study on the Crack Phenomenon and Critical Current Density Improvement of Superconductor Wire by EPD Method", 명지대학교 박사학위 논문, 1999.
- [7] 조용준, "전기영동전착에 의한 고온 초전도체 YBCO 후막 제조에 관한 연구", 명지대학교 대학원 석사학위논문, 1999.