

ORIGINAL ARTICLE

해수의 염 농도와 탁도가 전기, UV 및 전기+UV 공정의 *Artemia* sp. 불활성화에 미치는 영향

김동석 · 박영식¹⁾*

대구가톨릭대학교 환경과학과, ¹⁾대구대학교 창조융합학부

Effect of Salt Concentration and Turbidity on the Inactivation of *Artemia* sp. in Electrolysis UV, Electrolysis+UV Processes

Dong-Seng Kim, Young-Seek Park¹⁾*

Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu, Gyeongbuk 38430, Korea

¹⁾Division of Creative Integrator General Studies, Daegu University, Gyeongsan 38453, Korea

Abstract

This study was conducted to investigate the effect of salt concentration and turbidity on the inactivation of *Artemia* sp. by electrolysis, UV photolysis, electrolysis+UV process to treat ballast water in the presence of brackish water or muddy water caused by rainfall. The inactivation at different salt concentrations (30 g/L and 3 g/L) and turbidity levels (0, 156, 779 NTU) was compared. A decrease in salt concentration reduced RNO (OH radical generation index) degradation and TRO (Total Residual Oxidant) production, indicating that a longer electrolysis time is required to achieve a 100% inactivation rate in electrolysis process. In the UV process, the higher turbidity results in lower UV transmittance and lower inactivation efficiency of *Artemia* sp. Higher the turbidity resulted in lower ultraviolet transmittance in the UV process and lower inactivation efficiency of *Artemia* sp. A UV exposure time of over 30 seconds was required for 100% inactivation. Factors affecting inactivation efficiency of *Artemia* sp. in low salt concentration are in the order: electrolysis+UV > electrolysis > UV process. In the case of electrolysis+UV process, TRO is lower than the electrolysis process, but RNO is more decomposed, indicating that the OH radical has a greater effect on the inactivation effect. In low salt concentrations and high turbidity conditions, factors affecting *Artemia* sp. inactivation were in the order electrolysis > electrolysis+UV > UV process. When the salt concentration is low and the turbidity is high, the electrolysis process is affected by the salt concentration and the UV process is affected by turbidity. Therefore, the synergy due to the combination of the electrolysis process and the UV process was small, and the inactivation was lower than that of the single electrolysis process only affected by the salt concentration.

Key words : *Artemia* sp., Inactivation, Electrolysis, Electrolysis+UV, Salt concentration, Turbidity, UV photolysis

1. 서론

해양 운송업은 전 세계 무역의 90%를 차지하고 있으

며, 유조선과 같은 기존 대형 선박 외 1990년대부터 2010년대에 들어서는 크루즈 선박을 이용하는 승객들도 증가하면서 신규 크루즈 선박들의 숫자도 증가하고 있다

Received 31 May, 2018; Revised 3 July, 2018;

Accepted 24 July, 2018

*Corresponding author: Young-Seek Park, Division of Creative Integrator General Studies, Daegu University, Gyeongbuk 38453, Korea

Phone: +82-53-850-4571

E-mail: ysparkk@daegu.ac.kr

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

(Moreno-Andrés et al., 2017). 이러한 대형 선박의 증가로 인해 기름 유출, 선박평형수(Ballast water)의 문제, 대기 중 이산화탄소 증가 등 여러 가지 해양 오염 문제가 발생하고 있으며, 전 세계적으로 이러한 문제를 해결하기 위한 연구 개발 및 활동이 진행되고 있다(IMO, 2016).

특히, 선박의 부력, 안전성 및 기동성을 위해서 사용하는 선박평형수는 전 세계적으로 연간 30~50억 톤 이상이 사용되고 있는 것으로 추정되고 있는데, 국내에서도 선박평형수에 대해 조사한 결과 국내 배출량은 약 21,766천 톤이고 외국으로 나가는 양은 약 70,632천 톤으로 추정되고 있다(Choi et al., 2009). 선박평형수 내에는 박테리아, 원생동물 및 수천 종의 생물종이 함께 존재하는데, 선박평형수가 항만에 배출되어 해양 생태계로 유입되면 그 지역의 해양 환경, 토종 생태계 파괴시킬 뿐만 아니라 경제적인 피해를 발생시키는 것으로 보고되고 있다(Hayes et al., 2003; Pimentel et al., 2005).

선박평형수 문제를 해결하기 위해 국제해사기구(IMO, International Maritime Organization)는 2004년 ‘선박평형수 및 침전물의 관리를 위한 국제협약’을 발의하였고(IMO, 2004), 2016년 9월 8일 핀란드가 협약에 가입하면서 ‘30개국 이상의 협약 비준, 비준국 보유 선박의 적재능력이 전 세계 적재량의 35% 이상이 충족되면 기준 충족 날의 12개월 뒤 협약이 발효’된다는 규정에 의하여 2017년 9월 8일부터는 전 세계적으로 보유중인 선박과 신규 건조되는 선박에 대해 선박평형수 처리 장치의 설치가 의무화되었다(Korea P&I Club, 2017). 그러므로 효율적인 선박평형수 처리를 위한 기술 개발이 우리나라를 비롯한 전 세계에서 활발하게 진행되고 있다(Yoon et al., 2005).

선박평형수 처리기술은 크게 물리적 처리기술과 화학적 처리기술로 분류되며, 입자 분리, 기계적 파괴, 산화 및 응집 등을 사용한 기술들이 이용되고 있다(Werschkun et al., 2014). 2016년 10월을 기준으로 국제해사기구(IMO)에서 최종 승인한 선박평형수 처리 기술은 41가지로(IMO, 2017), 이중 미생물에 대한 소독효율이 좋은 전기분해 공정을 가장 많이 이용하고 있으며, 사용성이 편리한 자외선(UV) 소독도 적용되고 있다(Werschkun et al., 2012).

다양한 처리기술 중 전기분해법은 전극을 사용한 전

기화학적 방법으로, 바닷물에 상당량의 염화이온(Cl⁻)이 있어 바닷물을 전기분해할 때 전극에서 차아염소산(HOCl)이 다량 발생할 뿐만 아니라 오존(O₃), 과산화수소(H₂O₂) 등의 산소계 산화제 및 수산화라디칼 등도 발생하는데, 이들 산화제를 이용하여 선박평형수 중의 미생물을 불활성화 시킬 수 있으며, 전극의 직접적인 영향으로 전위차에 의한 세포막 파괴를 통하여 미생물을 제거할 뿐만 아니라, 잔류하는 염소에 의해서 미생물의 지속적인 제거도 가능하다(Kim and Park, 2009). 이에 비해 자외선 소독은 자외선 에너지가 미생물의 DNA를 손상시켜 미생물을 제거하는 방법으로써, 자외선이 조사되면 미생물 세포내의 핵산이 변하면서 신진대사의 장애가 발생하고 증식능력이 저하되어 미생물을 불활성화시킨다(Cheon et al., 2011).

그러나 전기분해 공정의 효율은 수중의 전기전도도와 밀접한 관련이 있어 기수 지역과 같이 염 농도가 낮은 물에서의 전기분해 공정의 적용은 생성 산화제 농도가 낮아 소독 효율이 감소되고 높은 전압의 사용으로 인한 에너지 소비가 증가될 수 있다(Park, 2014). 또한, 자외선 소독은 대량의 조류를 사멸시키는 데 효과가 낮으며, 소독에 이용되는 자외선의 파장은 침투력이 약하므로 강우로 인해 탁수가 유입되어 바닷물이 탁해지는 경우 소독 효율이 저하되는 단점을 가지고 있다(Bai et al., 2016). 따라서 각 공정이 가지고 있는 단점을 보완하는 방안이 필요하며, 본 연구에서는 염 농도가 낮거나 탁도가 높은 선박평형수 조건에서 전기분해와 자외선 공정 및 두 공정을 결합한 공정을 이용하여 바닷물 중 미생물의 불활성화 실험을 수행하고 단일공정과 성능을 비교하여 공정 결합의 타당성을 고찰하였다.

소독 실험에 저항성이 강한 원생동물의 한 종류인 *Artemia* sp.를 실험 미생물로 이용하였으며, 각 실험 조건에서 불활성화에 대해 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. *Artemia* sp. 불활성화 공정

Artemia sp. 불활성화 실험은 전기분해 단일 공정, UV 단일 공정, 전기분해+UV 복합 공정 등 3가지로 나눌 수 있다. 모든 실험은 2 L 유리 비커를 사용하여 반응 시간동안 충분히 교반을 하면서 회분식 공정으로 진행하

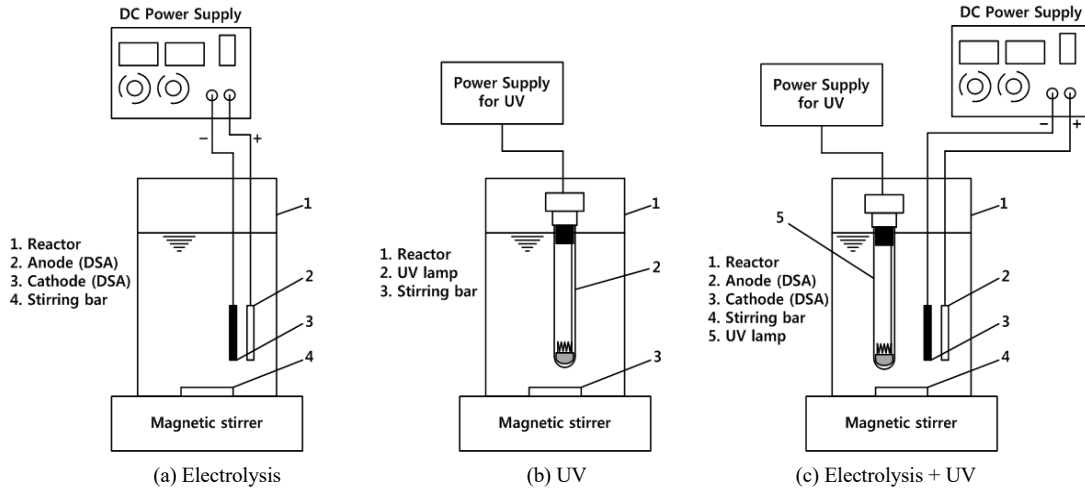


Fig. 1. Schematic diagram of the reactors used for electrolysis, UV, electrolysis+UV process.

였다.

전기분해 공정은 전극과 직류전원 공급장치(DC power supply)로 구성되어 있다(Fig. 1(a)). 전극은 실험실에서 제조한 Ti-Ru-Ir 3성분 전극을 이용하였고, 음극과 양극 2장을 1 set로 총 4 set를 사용하였으며, 크기는 양극과 음극 모두 5.4 cm × 5.4 cm (29.2 cm²)이었다. 전극 사이의 간격은 5 mm로 고정하였고, 해수의 염 농도 변화에 따른 소독 효율을 비교하기 위해 식용소금 (NaCl 함량, 88%)을 사용하였다. UV 공정은 Fig. 1(b)와 같은 UV 장치로 구성되었다. UV 램프는 6 W UV-C 램프(PHILIPS, TUV 6 W, G6 T5)를 사용하였고, 실험 목적에 따라 1~2개 사용하였다. 강우로 인한 흙탕물을 모사하기 위하여 황토를 사용하여 탁도가 0, 156, 779 NTU (Nephelometric Turbidity Unit)가 되도록 조절하였다. 전기분해+UV 복합 공정은 Fig. 1(c)와 같이 전기분해 장치와 UV 장치로 구성되어있으며, 단일 전기분해 공정과 동일한 전극 및 단일 UV 공정과 동일한 UV 램프를 사용하였다.

실험은 세 공정 모두 동일하게 총 전력량이 12 W인 조건에서 실험을 진행하였으며, 복합 공정은 전기분해 공정과 UV 공정의 전력이 같을 때 시너지 효과가 가장 크게 나타난다는 연구결과(Kim et al., 2010)에 따라서, 전기분해 6 W+UV 6 W로 두 공정의 전력을 동일하게 유지하여 실험을 실시하였다.

2.2. 분석 및 측정

2.2.1. *Artemia* sp. 배양 및 계수

Artemia sp.의 배양은 Fig. 2와 같은 회분식 배양기에서 이루어졌다. 동물성 플라크톤인 *Artemia* sp.는 새각류에 속하는 소형 갑각류의 일종으로써, 취급 및 부화 용이하고, 개체수 측정을 위한 특별한 장치가 필요하지 않기 때문에 불활성화 효율을 비교하기 위한 지표 생물로서 많이 사용되고 있다(Tsolaki et al., 2010).

배양액은 수돗물을 사용하여 제조하였으며, 해수의 농도로 유사하게 맞추기 위해서 식용 천일염(NaCl 함량, 88%)을 사용하였다. 플라스틱 탱크(38 L)에 22 L의 수돗물을 넣은 다음, 농도를 30 g NaCl/L로 유지하기 위해서 750 g의 소금을 넣은 다음 교반하였다. 그 다음 7~8 g의 *Artemia* sp. 알(New Generation, GSL)을 넣은 후 48 hr 동안 배양하였다. LED 조명등(20 W)을 이용하여 빛을 조사하였고, 공기 펌프를 이용하여 공기를 공급하여 DO 농도를 4 mg/L로 유지하였으며, 히터(Periha HE-50W, 창미전기)를 사용하여 수온을 25±1 °C로 유지하였다. 2일 후 미부화된 알들은 자석을 이용하여 제거하였고, 부화된 *Artemia* sp.를 충분히 혼합한 후 1 mL의 시험수를 채취하여 *Artemia* sp. 개체수를 측정하였다. *Artemia* sp. 계수 측정 시 생사판별 기준으로 부속지(appendage)의 운동성을 근거로 하였다. 육안으로 관찰 시 *Artemia* sp.의 움직임이 5초 이상 없을 때 추가적으로

빠속한 침을 이용하여 몸체를 자극하여 반응이 없으면 사멸된 것으로 판단하였다. 시험수 내의 살아 있는 *Artemia* sp. 만을 모두 계수하여 전체 개체수로 간주한 후 이를 기준으로 시험수에서의 사멸율을 구하였다. 전기분해 반응이나 UV에 노출 후 압 조건에 방치하고 0.5, 7, 24, 48, 72 hr마다 살아있는 *Artemia* sp. 개체수를 측정하였다(Zheng et al., 2015).

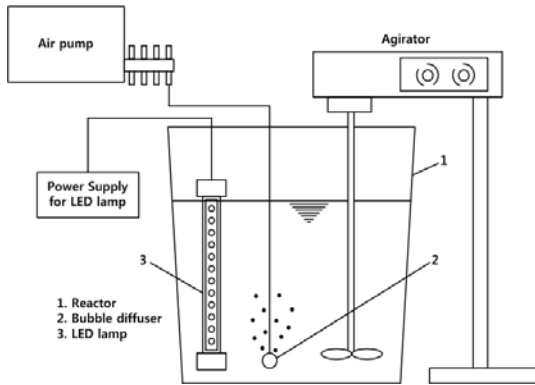


Fig. 2. Schematic diagram of *Artemia* sp. culturing device.

2.2.2. 분석

TRO (Total Residual Oxidant)는 수중에 잔류하고 있는 전체 산화제를 의미하며 TRO 농도는 수질분석기 (DR-2800, HACH)를 이용하여 측정하였다. TRO 농도는 분광광도법(US EPA method 316)에 의해 흡광도 530 nm에서 Br_2 를 이용하여 DPD (N,N-diethyl-p-phenylenediamine)를 정량하였다. 정량범위는 0~4.5 mg/L이며 정량한계는 0.02 mg/L이었다(Kim et al., 2014).

UV 강도측정은 UV 강도측정계(VLX-3W, Vilver)를 이용하여 수중의 탁도와 자외선 빛과의 조사거리에 따라서 UV-C 강도의 변화를 측정하였다. 아크릴로 만든 반응기에 4 cm × 4 cm 크기의 구멍을 만든 다음, 크기가 5.5 cm × 5.5 cm이고 두께가 2 mm인 석영유리를 붙였다. 석영유리 표면에 강도 측정기의 센서를 고정시킨 다음 6 W UV 반응기를 사용하여 조사거리(7~58 mm)와 탁도(공기 상태, 수중 상태(0 NTU, 156 NTU, 779 NTU)의 변화에 따라서 UV-C 강도를 측정하였다.

OH라디칼(OH·)은 직접 측정하기 곤란하므로 OH·과 선택적으로 반응하는 것으로 알려진 지표물질의 분

해를 통하여 분해를 통하여 간접적으로 확인한다. 여러 가지 지표물질 중 RNO (N, N-Dimethyl-4-nitrosoaniline)는 표백효과에 의해 육안으로 쉽게 확인이 가능하고 분석이 간편하여 사용하였다(Li et al., 2009). RNO 농도는 UV-VIS spectrophotometer (Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 농도가 다른 RNO 용액을 만들어 최대 흡수파장인 440 nm에서 흡광도와 농도 관계를 검량선을 사용하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 염 농도 변화에 따른 전기분해 공정의 *Artemia* sp. 불활성화

해수의 염 농도와 유사한 30 g/L와 기수 지역이나 비가 많이 와서 민물이 대량 유입되는 시기 등의 염분 농도를 가정하여 염 농도를 3 g/L로 낮춘 조건으로 12 W의 전력에서 전기분해 접촉시간(10~180 sec)별로 실험을 실시한 후, 경과시간(0.5~72 hr)동안 *Artemia* sp.의 생존 개체수를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다.

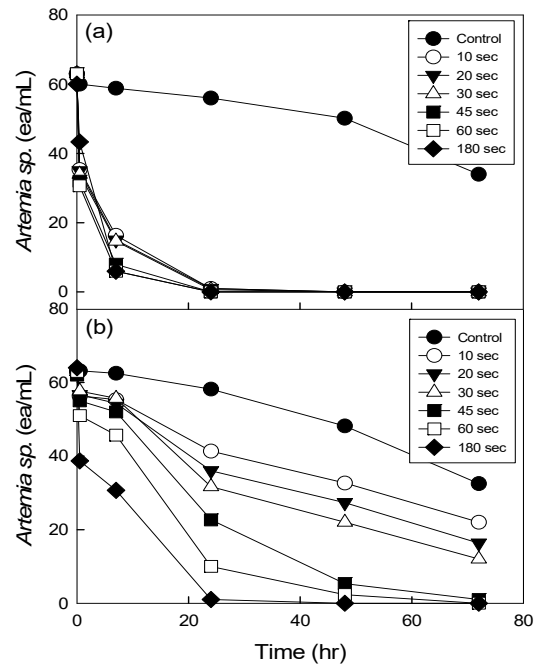


Fig. 3. Effect of salt concentration on the inactivation of *Artemia* sp. with electrolysis process: (a) 30 g/L, (b) 3 g/L.

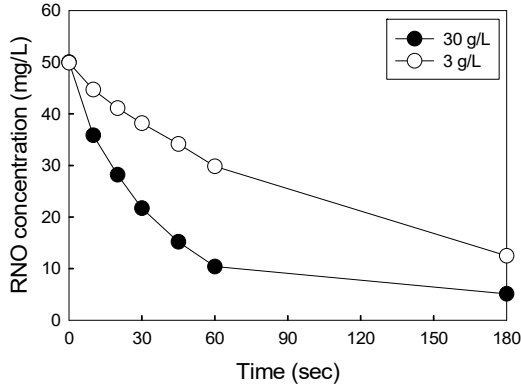


Fig. 4. Comparison of RNO degradation with salt concentration.

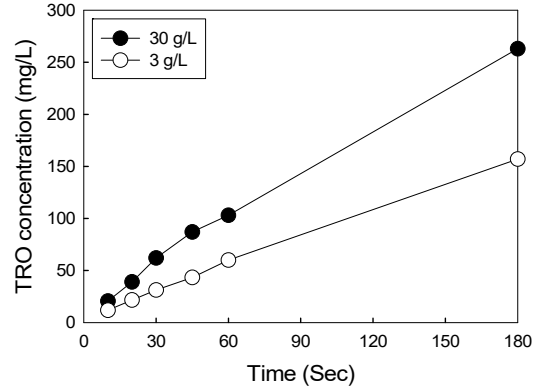


Fig. 5. Comparison of TRO production concentration with salt concentration.

염 농도가 높은 경우[Fig. 3(a)]가 염 농도가 낮은 경우[Fig. 3(b)]보다 *Artemia* sp. 생존 개체수가 낮아 불활성화가 더 빠른 것으로 나타났다. Fig. 3(a)에서 전기분해를 하지 않고 암 조건에서 보관한 대조군은 48시간까지는 사멸율이 적었고, 72시간 경과 후 실험초기 개체수보다 약 30% 정도 감소하였으나 나머지는 생존하고 있었다. 염 농도가 높은 경우 처리군은 반응 후 생존 개체가 없어 처리시간에 관계없이 24시간 경과시 거의 완전한 *Artemia* sp. 불활성화를 나타냈다.

염 농도가 낮은 조건인 Fig. 3(b)의 경우 10~30초의 짧은 접촉시간에서는 반응 후 72시간 경과 후 *Artemia* sp.가 생존하고 있는 것으로 확인되었으며 10초의 경우 34.9%, 20초는 25.9%, 30초는 19.1%가 생존하였다. 45초의 경우 48시간에도 일부 *Artemia* sp.가 생존하였으나(8.4%) 72시간이 되면서 100% 사멸하였고, 180초의 경우 48시간에 100% 사멸율을 나타내었다. 염 농도가 낮은 경우 72시간 후 100% 사멸율을 얻기 위해서는 전기분해 시간이 적어도 45초가 필요한 것으로 나타났다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이, 염 농도에 따라서 생존 *Artemia* sp. 개체수가 다르게 나타나는 이유는 전기화학적 반응으로 생성되는 산화제 발생량이 다르기 때문으로 판단된다. 물을 전기분해하면 전기화학적 방법으로 생성된 차아염소산, 과산화수소, OH라디칼, 오존이 미생물을 사멸시키는 산화제로써 작용하며(Nanayakkra et al., 2012), 그 외에도 직접적인 전기산화를 통해서도 미생물

을 사멸시킬 수 있다(Deborde and Gunten, 2008). Fig. 4는 염 농도에 따른 OH라디칼 생성 지표인 RNO 분해를 나타낸 그래프로, 염 농도가 30 g/L로 높을 때에는 RNO가 빠르게 분해되었지만 염 농도가 낮은 조건에서는 RNO가 상대적으로 느리게 분해되는 것으로 나타났다. 염 농도가 30 g/L에서는 60 초에 RNO가 79.2% 제거되었으나 3 g/L에서는 40.8%만 제거되었고 180 초에서는 각각 89.8%, 75%가 제거되어 OH라디칼이 염 농도가 높을 때 더 많이 발생하는 것으로 판단된다. Fig. 5는 염 농도에 따른 수중의 잔류 산화제 농도를 나타내는 TRO 농도를 측정된 그림이다. 생성되는 TRO 농도는 염 농도가 30 g/L에서 180초에 257 mg/L, 3 g/L에서는 157 mg/L로 나타나 염 농도 증가시 TRO 농도가 1.64배 증가하는 것으로 나타났다. 염 농도가 높아지면 전기전도도가 높아져 전류의 흐름이 원활하여 발생하는 산화제 농도가 높아지는데, 특히 NaCl 농도 증가로 인해 유리염소와 염소 가스와 같은 산화제의 생성 농도 증가가 TRO 증가에 큰 역할을 하는 것으로 판단되었다(Park and Kim, 2010). 동일한 전류밀도에서 염 농도가 30 g/L와 3 g/L인 경우, 잔류염소 농도는 염 농도가 높을 때 더 높게 나왔으며, *Artemia salina*의 생존율도 염 농도가 낮을 때 보다는 염 농도가 높을 때 생존율이 더 낮게 나왔다고 보고한 Lacasa et al.(2013)와 유사한 결과를 나타내었다.

3.2. 탁도 변화에 따른 UV 공정의 *Artemia* sp. 불활성화 UV 공정은 전기분해 공정과는 다르게 염 농도와 같은

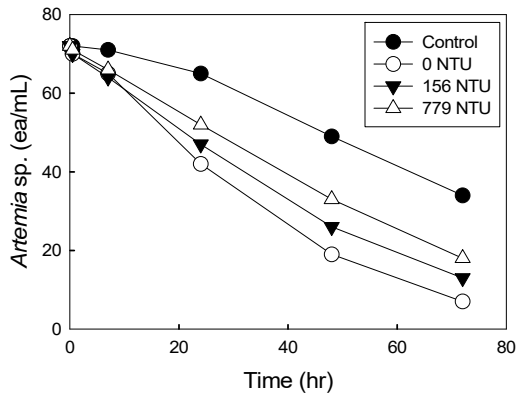


Fig. 6. Effect of turbidity [(○) 0 NTU, (▼) 156 NTU, (△) 779 NTU] on the inactivation of *Artemia* sp. with UV process.

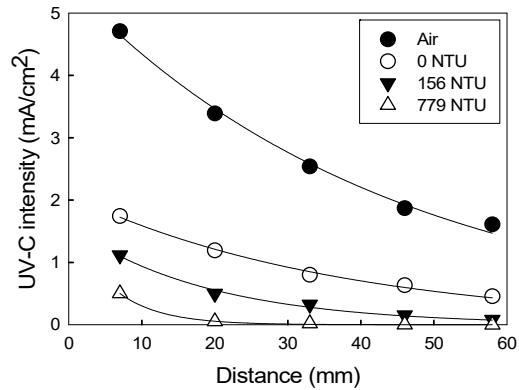


Fig. 7. Effect of irradiation distance and turbidity on UV-C intensity.

인자는 영향을 거의 주지 않지만 탁도와 같이 자외선의 투과에 영향을 주는 인자는 소독효율에 직접 영향을 준다. UV 소독에서 탁도가 소독에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 UV 램프의 전력을 12 W로 유지한 조건에서 탁도를 0, 156, 779 NTU로 변화시켜, 자외선을 30 초간 접촉시켜 실험을 실시한 후, 암 조건에서 경과시간 (0.5~72 hr) 동안 *Artemia* sp.의 생존 개체수를 측정하였다(Fig. 6).

Fig. 6을 보면, 12 W의 UV 램프를 30 초간 조사시 경과시간이 72 hr일 때 탁도가 존재하지 않았을 때 *Artemia* sp.는 9.7%가 생존하였으며, 156 NTU에서는 18.1% 생존, 779 NTU에서는 25.0%가 생존되어 수중의 탁도가 증가할수록 불활성화가 낮게 이루어졌다. 이는 탁도가 높을수록 UV 공정에서 조사되는 자외선 투과율이 감소해서 *Artemia* sp.의 불활성화 효율이 감소하는 것으로 판단된다. Liu et al.(2016)는 UV를 이용한 *Microcystis viridis*와 *Tetraselmis suecica*의 불활성화 실험에서 동일한 탁도 조건에서 자외선 조사량의 범위가 25~500 mJ/cm²인 조건에서 자외선 조사량이 증가할수록 미생물의 불활성화가 증가한다고 보고하였고, Gullian et al.(2012)는 순환양식장에서의 Heterotrophic Bacteria (HB) 제거 실험에서 탁도가 8~30 NTU로 증가할수록 UV 살균 효율성이 감소하였다고 발표하였다. 식용 사이다 내에 존재하는 대장균의 살균 효과를 고찰하기 위하여 탁도가 1400 NTU의 경우보다 2400 NTU

의 경우가 낮은 대장균 살균 결과를 보였다고 보고한 Koutchma et al.(2004)의 결과와 처리대상수, 실험 탁도, 대상 미생물 등이 다르지만 모두 탁도로 인한 자외선 소독효율의 감소를 보여주었다.

탁도가 UV 공정의 효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 자외선 조사거리(UV램프와 자외선 강도 측정기 센서와의 거리, 7~58 mm)에 따른 수중 상태(0 NTU, 156 NTU, 779 NTU)에서 UV-C 강도를 측정하였으며, 비교를 위해 대기 중에서 거리에 따른 UV-C 자외선 강도도 같이 나타내었다(Fig. 7).

탁도가 0, 156, 779 NTU의 물에서는 조사거리가 7 mm일 때 UV-C 강도는 각각 1.744, 1.115, 0.501 mA/cm²로 나타나 깨끗한 물의 UV-C 강도가 탁도가 779 NTU인 물 보다 3.48배 높았다. 동일한 탁도에서는 대기나 수중에 관계없이 자외선과의 조사거리가 멀어질수록 UV-C 강도는 지수적으로 감소하는 것(상관계수(R²)는 모두 0.998이상)으로 나타나 탁도 외 조사거리가 UV 소독에 있어 중요한 인자인 것으로 나타났다(data not shown). 동일한 7 mm 조사거리에서 공기 상태와 수중 상태(0 NTU)의 UV-C 강도를 측정해 본 결과, 자외선 강도가 각각 4.71과 1.74 mA/cm²로 나타나 매질에 따른 UV-C 강도가 차이는 것으로 나타났다.

탁도가 779 NTU에서 조사거리가 7 mm인 경우 UV-C 강도는 0.501 mA/cm²이었으며, 이는 탁도가 156 NTU에서 조사거리 20 mm에서의 강도인 0.499

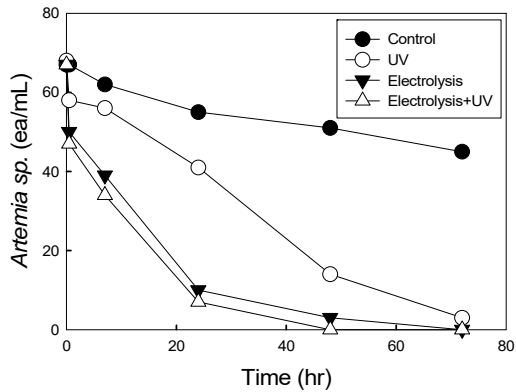


Fig. 8. Effect of salt concentration (3 g/L) on the inactivation of *Artemia* sp. with three process (electrolysis, UV, electrolysis+UV).

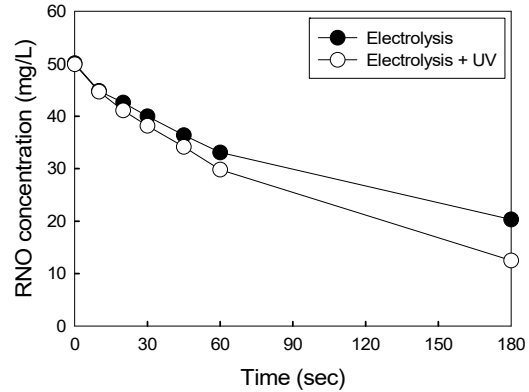


Fig. 9. Comparison of RNO degradation of two process [(●) electrolysis, (○) electrolysis+UV] at low salt concentration (3 g/L).

mA/cm²와 유사하며, 탁질이 없는 깨끗한 물에서의 조사 거리 58 mm에서의 강도인 0.456 mA/cm²보다는 약간 높은 것으로 나타나 탁도에 따른 UV-C 강도의 감소가 큰 것으로 나타났다. Fig. 7에서 보면 UV-C 강도가 가장 낮은 779 NTU의 강도가 7 mm에서 0.501 mA/cm²에 불과하고 20 mm에서는 0.053 mA/cm²로 약 10배의 UV-C 강도가 감소하고 거리가 더 먼 경우 거의 0에 가까운 강도를 나타내었다. 그러나 Fig. 6의 생존 *Artemia* sp. 개체수는 불과 15.3%만 차이나 고탁도로 인한 UV-C 강도 감소에 비례하여 *Artemia* sp. 불활성화율이 이루어지지 않았다. 이에 대한 원인은 추후 조사해보아야겠지만 반응기 하부에서 교반을 하였기 때문에 교반으로 인한 물의 순환이 수중의 *Artemia* sp.와 UV 램프에서 조사되는 자외선과의 접촉을 원활하게 하여 고탁도로 인한 자외선 투과율 감소를 어느 정도 상쇄한다고 판단되었다.

3.3. 전기분해와 UV 공정의 결합이 염 농도와 탁도에 따른 *Artemia* sp. 불활성화에 미치는 영향

전기분해 공정은 염 농도가 낮은 기수 지역에서 불활성화 효율이 감소하고, UV 공정은 강우로 인한 탁도가 일시적으로 높아졌거나 기수 지역의 탁수에서 불활성화 효율이 감소한다. 따라서 전기분해 공정과 UV 공정과 같은 전력을 소비하는 전기분해+UV 공정을 적용한다면 각 공정의 단점을 보완할 수 있다고 판단하여, 저염 농도와 고탁도 조건에서 전기분해+UV 공정과 전기분해 단

일, UV 단일 공정의 불활성화를 비교하였다.

먼저 저염 농도(3 g/L)에서의 각 공정의 영향을 고찰하였다. 전력(12 W)과 공정별 접촉시간(30 sec)이 동일한 조건에서 실험을 실시한 후, 경과시간(0.5~72 hr) 동안 *Artemia* sp.의 생존 개체수를 Fig. 8에 나타내었다.

UV 공정의 경우 초기 *Artemia* sp. 사멸이 전기분해 공정보다 느린 것으로 나타났고, 72시간의 경과시간 후 생존 개체수는 3 ea/mL로 나타나 95.5%의 *Artemia* sp.가 불활성화 되었으나 100% 불활성화를 위해서는 노출 시간이 좀 더 필요한 것으로 나타났다. 전기분해 단일 공정은 UV 단일 공정보다 초기 불활성화 속도가 빠르고 불활성화율이 높은 것으로 나타났다. 전기분해 공정과 전기분해+UV 공정의 불활성화를 비교해보면 불활성화 경향은 두 공정 모두 유사한 것으로 나타났다. 공정의 성능 차이는 크지 않았으나 전기분해 단일 공정의 경우 100% 불활성화에 72시간이 소요되지만 전기분해+UV 공정의 경우 48시간에 100%의 불활성화를 달성할 수 있는 것으로 나타나 염 농도가 낮은 경우 단독 공정보다는 전기분해+UV 공정이 더 유리한 것으로 나타났다.

Fig. 9와 10에 전기분해 공정과 전기분해+UV 공정에서 발생하는 OH라디칼 생성지표인 RNO 분해와 잔류 산화제 농도인 TRO를 측정하여 나타내었다. Fig. 9에서 보듯이 잔류 RNO 농도는 전기분해 공정에서 180 초에 12.5 mg/L로 나타났으나 전기분해+UV 공정의 경우 20.3 mg/L로 전기분해 공정의 잔류 RNO 농도가 1.6배

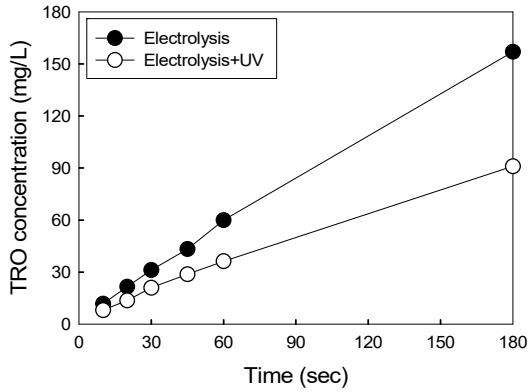


Fig. 10. Comparison of TRO concentration of two process [(●) electrolysis, (○) electrolysis + UV] at low salt concentration (3 g/L).

높았다. 이는 전기분해+UV 공정에서 발생하는 OH라디칼 농도가 전기분해 공정보다 높다는 것을 의미한다.

전기분해+UV 공정에서는 전기분해, UV 공정의 1/2에 해당하는 전력으로 각각 *Artemia* sp.를 불활성화한다. 또한 물의 전기분해시 발생하는 OH라디칼 외 과산화수소(H₂O₂)와 오존(O₃)이 식(1)과 식(2)에 나타낸 바와 같이 UV 램프에서 발생하는 자외선에 의해 광분해되면서 OH라디칼이 추가 생성되어 RNO 분해가 증가된 것으로 나타났고(Kim et al., 2010), 생성량이 증가된 OH라디칼이 불활성화에 이용된 것으로 판단되었다.

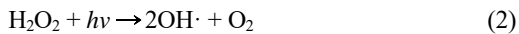
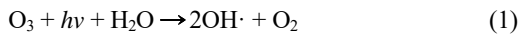


Fig. 10에 잔류 소독제 농도를 나타내는 TRO 그림을 보면 180초에서 전기분해 공정의 TRO 농도는 157 mg/L, 전기분해+UV 공정의 TRO 농도는 91 mg/L로 나타나 전기분해 공정의 TRO 농도가 높았다.

Fig. 8~10을 종합해보면 UV 공정은 같은 전력의 전기분해 공정보다 *Artemia* sp. 불활성화율이 낮다. 또한 UV 공정은 TRO를 발생하지 않기 때문에 전기분해+UV 공정의 생성 TRO 농도는 전기분해 공정보다 낮다. 따라서 전기분해+UV 공정의 불활성화는 낮은 UV 불활성화 효과(Fig. 8)와 TRO 생성 농도가 낮지만(Fig. 10)

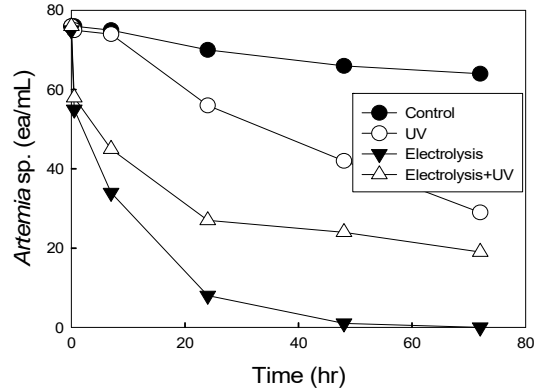


Fig. 11. Effect of salt concentration (3 g/L) and turbidity (779 NTU) on the inactivation of *Artemia* sp. with three process (electrolysis, UV, electrolysis+UV).

OH라디칼 생성농도(Fig. 9)는 높다. 따라서 불활성화는 OH라디칼이 큰 영향을 미치는 것으로 나타났고, 공정의 결합으로 인한 OH라디칼 생성량을 높일 수 있는 전기분해+UV 공정의 불활성화가 저염 농도에서 단독 공정보다 복합 공정을 이용하는 것이 적절하다고 판단되었다. Kim and Park(2010)은 일정한 염 농도에서 UV 16 W, 전기분해 16 W, 전기분해 8 W + UV 8 W를 이용한 *E. coli* 소독 결과에서 전기분해+UV 공정이 다른 두 공정보다 *E. coli* 소독 성능이 더 높았으며 RNO 분해도 가장 높은 것으로 발표하였다. 본 연구결과와 Kim and Park (2010)의 연구를 비교하면, 염 농도와 대상 미생물에 관계없이 공정의 결합으로 인한 불활성화 성능이 높은 것으로 사료되었다.

저염 조건에서 전기분해+UV 복합 공정을 적용하는 것이 단일 공정보다 우수한 것으로 나타났다. 염 농도가 정상 범위이고 탁도만 높은 경우는 전기분해+UV 복합 공정에서 UV의 역할만 감소하기 때문에 불활성화에 미치는 영향이 적다고 판단하여 실험을 진행하지 않고, 염 농도가 낮고 탁도가 높은 경우 *Artemia* sp. 불활성화에 미치는 영향을 고찰하였다.

Fig. 11은 염 농도(3 g/L)가 낮고 탁도(779 NTU)가 높은 조건에서 전기분해, UV 및 전기분해+UV 공정의 생존 *Artemia* sp. 개체수를 나타내었다. 각 공정에 따른 *Artemia* sp. 불활성화는 전기분해 > 전기분해+UV >

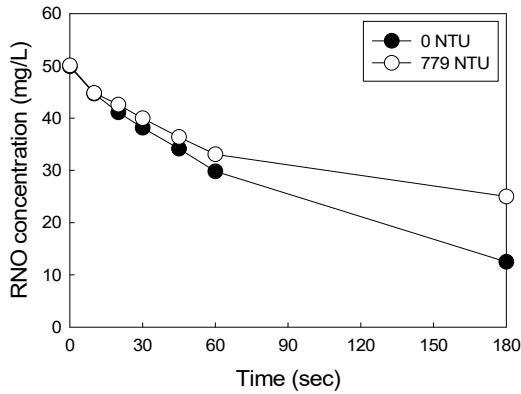


Fig. 12. Comparison of RNO degradation using electrolysis +UV with different turbidity [(●) 0 NTU, (○) 779 NTU] at low salt concentration (3 g/L).

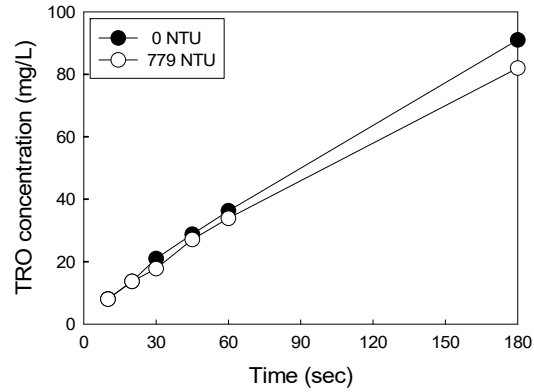


Fig. 13. Comparison of TRO concentration using electrolysis +UV by the turbidity[(●) 0 NTU, (○) 779 NTU] at low salt concentration (3 g/L).

UV 공정으로 나타났다. UV 공정의 경우 Fig. 6에 나타난 바와 같이 탁도만 변화시킨 경우와 Fig. 11처럼 탁도와 염 농도를 모두 변화시킨 경우의 생존 *Artemia* sp. 개체수가 비슷하여 주로 탁도에 의해서만 영향을 받고 염 농도는 전혀 영향을 받지 않는 것으로 나타났으며, 본 연구의 실험조건에서는 완전 불활성화가 이루어지지 않는 것으로 나타났다. 전기분해+UV 공정의 경우 Fig. 8의 염 농도만 낮은 경우와 다르게 UV 공정보다는 불활성화가 높았으나 전기분해 공정보다는 낮게 나타났다. 또한 Fig. 8과 같이 염 농도만 낮은 경우는 전기분해+UV 공정이 전기분해 공정보다 불활성화가 높은 것으로 나타났지만 염 농도가 감소하고 탁도가 증가된 경우는 전기분해+UV 공정에서는 완전 불활성화가 이루어지지 않는 것으로 나타났다. 이는 염 농도만 낮은 경우는 전기분해+UV 공정에서 UV 공정은 영향을 받지 않지만 염 농도가 낮고 탁도가 높은 경우는 전기분해 공정은 염 농도에 의해 영향을 받고, UV 공정은 탁도에 의해 영향을 받기 때문에 공정의 결합으로 인한 시너지 효과가 염 농도만 영향을 받는 전기분해 단일 공정보다 불활성화가 낮게 나타났다고 판단되었다.

이를 확인하기 위하여 염 농도가 3.0 g/L인 조건에서 탁도에 따른 전기분해+UV 공정의 RNO 농도와 TRO 농도를 측정하여 각각 Fig. 12와 Fig. 13에 나타내었다. 염 농도만 낮고 탁도가 없는 경우 RNO 농도는 Fig. 9와

같고, 탁도가 779 NTU로 높은 경우는 RNO 농도가 낮게 나타났다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 탁도로 인해 UV광의 조사가 Fig. 7과 같이 방해받고 전기분해에서 발생한 과산화수소와 오존이 식 (1)과 (2)와 같이 자외선의 반응이 방해 받아 OH라디칼 생성량이 낮아 RNO 분해가 줄어들고 결과적으로 Fig. 11과 같이 *Artemia* sp. 불활성화가 낮은 것으로 판단되었다. Fig. 13은 탁도에 따른 전기분해+UV 공정의 생성 TRO 농도를 나타내었다. 그림에서 보듯이 TRO도 염 농도만 낮은 경우의 TRO 농도보다 탁도가 높은 경우의 TRO 농도가 낮게 나타나 탁도로 인해서 UV에서 조사되는 자외선의 투과율이 감소해서 UV 공정의 시너지 효과가 발휘하지 못해서 *Artemia* sp.의 불활성화 효율이 감소한 것으로 판단된다. 염 농도가 낮고, 탁도가 높은 경우 전기분해 공정을 이용하는 것이 다른 공정보다 *Artemia* sp.의 불활성화에 효과적이라는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

일반적인 해수에 비해 염 농도가 낮은 기수영역이나 강우 등으로 인한 탁도가 높은 지역의 선박평형수의 미생물 불활성화 효율을 유지하기 위한 전기분해와 UV 공정의 결합이 미생물의 불활성화에 미치는 영향과 단일 공정에 대한 성능비교 실험에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 염 농도가 30 g/L에서 3 g/L로 낮아질 때 OH라디칼 생성 지표인 RNO 분해는 감소되었으며, 수중에 잔류하는 총 산화제 농도를 나타내는 TRO도 염 농도에 따라 1.64배 차이 났다. 염 농도가 30 g/L에서는 전기분해 시간이 10초에서도 24시간 경과시 *Artemia sp.*가 100% 불활성화 되었으나 3 g/L인 경우 낮은 RNO 분해율과 생성 TRO 농도로 인해 72시간 후 100% 불활성화를 위해서는 적어도 45초가 필요한 것으로 나타났다.

2) 수중의 탁도가 증가할수록 UV 공정에서 *Artemia sp.* 불활성화가 낮아졌다. 이는 탁도가 높을수록 UV 공정에서 조사되는 자외선 투과율이 감소해서 *Artemia sp.*의 불활성화 효율이 감소하는 것으로 판단되었다. 100% 불활성화를 위해 30초 이상의 조사시간이 필요한 것으로 나타났다.

3) 염 농도만 낮은 조건에서 전기분해+UV > 전기분해 > UV 공정의 순으로 *Artemia sp.*가 불활성화 되었다. 전기분해+UV 공정의 경우 전기분해 공정보다 잔류 산화제 농도인 TRO 농도가 낮지만 산화력이 우수한 OH라디칼 생성지표인 RNO가 더 잘 분해되는 것으로 나타나 불활성화 효과는 OH라디칼이 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

4) 염 농도가 낮고 탁도가 높은 조건에서 *Artemia sp.* 불활성화는 전기분해 > 전기분해+UV > UV 공정으로 나타났다. 염 농도가 낮고 탁도가 높은 경우는 전기분해 공정은 염 농도에 의해 영향을 받고 UV 공정은 탁도에 의해 영향을 받기 때문에 전기분해 공정과 UV 공정의 공정의 결합으로 인한 시너지 효과가 적게 나타나 염 농도만 영향을 받는 전기분해 단일 공정보다 불활성화가 낮게 나타났다.

전체 실험결과를 종합하면 같은 전력을 사용할 때 전기분해 공정이 UV 공정보다 *Artemia sp.* 불활성화에 우수한 것으로 나타났다. 염 농도만 낮은 경우 전기분해+UV 공정을 적용하는 것이 불활성화 성능이 우수하고, 염 농도가 낮고 탁도가 높은 경우는 복합 공정보다는 전기분해 공정이 좋은 것으로 나타났다.

REFERENCES

Bai, M., Zheng, Q., Tian, Y., Zhang, Z., Chen, C., Cheng, C., Meng, X., 2016, Inactivation of invasive marine species in the process of conveying ballast water using

OH⁻ based on a strong ionization discharge, *Wat. Res.*, 96, 217-224.

Cheon, S. G., Park, D. W., Kil, G. S., 2011, Development of an ultra-violet lamp and a ballast for ship's ballast water treatment, *J. Kor. Soc. Mar. Eng.*, 35, 675-681.

Choi, H. S., Kim, H. S., Lee, S. G., 2009, An estimation of the amount of ship's ballast water to be discharged at Korean Major Ports, *J. Kor. Soc. Mar. Environ. Energy*, 12, 284-288.

Deborde, M., Gunten, U. V., 2008, Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment - kinetics and mechanisms : a critical review, *Wat. Res.*, 42, 13-51.

Gullian, M., Espinosa-Faller, F. J., Nunez, A., Lopez-Barahona, N., 2012, Effect of turbidity on the ultraviolet disinfection performance in recirculating aquaculture systems with low water exchange, *Aquacult. Res.*, 43, 595-606.

Hayes, K. R., Sliwa, C., 2003, Identifying potential marine pests-a deductive approach applied to Australia, *Mar. Pollut. Bull.*, 46, 91-98.

International Maritime Organization, 2004, International convention for the control and management of ships' ballast water and sediments, *BWM/CONF/36*.

International Maritime Organization, 2016. IMO [WWW Document]. <http://www.imo.org>.

International Maritime Organization, 2017, Current lists of ballast water management systems, which received type approval certification, Basic and Final Approval.

Kim, D. S., Park, Y. S., 2009, Inactivation of *E. coli* by electrolysis + UV process, *J. Kor. Soc. Wat. Qual.*, 25, 667-673.

Kim, D. S., Park, Y. S., 2010, *E. coli* Inactivation using complex disinfection process, *Kor. Soc. Biotech. Bioeng. J.*, 25, 33-40.

Kim, D. S., Park, H. J., Yoon, J. M., Park, Y. S., Park, Y. S., 2014, Effect of cathode in electrochemical reaction for treating ballast water, *J. Environ. Sci. Int.*, 23, 1175-1182.

Korea P&I Club, 2017, The dilemma of shipowners due to the enactment of the ship ballast water management convention and the US regulations, *Mar. Kor. J.*, 2, 145-147.

Koutchma, T., Keller, S., Chirtel, S., Parisi, B., 2004, Ultraviolet disinfection of juice products in laminar

- and turbulent flow reactors, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 5, 179-189.
- Lacasa, E., Tsolaki, E., Sbokou, Z., Rodrigo, M. A., Mantzavinos, D., Diamadopoulou, E., 2013, Electrochemical disinfection of simulated ballast water on conductive diamond electrodes, *Chem. Eng. J.*, 223, 516-523.
- Li, M., Feng, C., Hu, W., Zhang, Z., Sugiura, N., 2009, Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₂-Pt and Ti/IrO₂-Pt, *J. Hazard. Mater.*, 162, 455-462.
- Liu, L., Chu, X., Chen, P., Xiao, Y., Hu, J., 2016, Effects of water quality on inactivation and repair of *Microcystis viridis* and *Tetraselmis suecica* following medium-pressure UV irradiation, *Chemosphere*, 163, 209-216.
- Moreno-Andrés, J., Romero-Martínez, L., Acevedo-Merino, A., Nebot, E., 2017, UV-based technologies for marine water disinfection and the application to ballast water: does salinity interfere with disinfection processes?, *Sci. Total Environ.*, 581/582, 144-152.
- Nanayakkara, K. G. N., Alam, A. K. M. K., Zheng, Y. M., Chen, J. P., 2012, A low-energy intensive electrochemical system for the eradication of *Escherichia coli* from ballast water: process development, disinfection chemistry, and kinetics modeling, *Mar. Pollu. Bulletin*, 64, 1238-1245.
- Park, Y. S., 2014, Degradation of Rhodamine B in water using Solid Polymer Electrolyte (SPE) in the electrolysis process, *J. Environ. Heal. Sci.*, 40, 137-146.
- Park, Y. S., Kim, D. S., 2010, Effects of operating parameters on electrochemical degradation of Rhodamine B and formation of OH radical using BDD electrode, *J. Environ. Sci.*, 19, 1143-1152.
- Park, Y. S., Woo, H. T., Kim, D. S., 2003, Comparison of color removal of Rhodamine B using powder and immobilized TiO₂, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, 25, 1538-1543.
- Pimentel, D., Zuniga, R., Morrison, D., 2005, Update on the environmental and economic costs associated with alien-invasive species in the United States, *Ecol. Econ.*, 52, 273-288.
- Tsolakia, E., Pittab, P., Diamadopoulou, E., 2010, Electrochemical disinfection of simulated ballast water using *Artemia salina* as indicator, *Chem. Eng. J.*, 156, 305-312.
- Werschkun, B., Sommer, Y., Banerji, S., 2012, Disinfection by-products in ballast water treatment : An evaluation of regulatory data, *Wat. Res.*, 46, 2884-4901.
- Yoon, B. S., Rho, J. H., Kim, K. I., Park, K. S., Kim, H. R., 2005, Development of ballast water treatment technology (feasibility study of NaOCl produced by electrolysis), *J. Kor. Soc. Mar. Environ. & Energy*, 8, 174-178.
- Zheng, C., Kim, D. S., Park, Y. S., 2015, Inactivation of Seawater zooplankton *Artemia* sp. using physical and chemical Processes, *J. Environ. Sci. Int.*, 24, 1181-1188.

-
- 김동석, 대구가톨릭대학교 환경과학과 교수
kimds@cu.ac.kr
 - 박영식, 대구대학교 창조융합학부 교수
ysparkk@daegu.ac.kr