

# 이염화이소시아눌산나트륨(NaDCC) 주입 선박평형수 처리기술의 해양생태위해성평가에 대한 연구

김태원\* · 문창호\*\*† · 박미옥\*\* · 전미해\*\* · 손민호\*\*\*

\*, \*\*\* 해양생태기술연구소, \*\* 부경대학교

## A Study on Marine Ecological Risk Assessment of Ballast Water Management Technology Using the Sodium Dichloroisocyanurate (NaDCC) Injection Method

Tae Won Kim\* · Chang Ho Moon\*\*† · MiOk Park\*\* · MiHae Jeon\*\* · Min Ho Son\*\*\*

\*, \*\*\* Marine Eco-Technology Institute, Busan 48520, Korea

\*\* Pukyong National University, Busan 48513, Korea

**요약** : 이염화이소시아눌산나트륨(NaDCC) 주입 선박평형수처리설비(BWMS, ballast water treatment system)에 의해 처리된 배출수 내에는 브롬 및 염소계열의 활성물질과 소독부산물질(DBPs, disinfection by-products)들이 포함되어 있다. 본 연구에서는 NaDCC로 처리된 선박평형수가 해양환경에 미치는 생태위해성을 파악하기 위하여 생태독성시험(WET test, whole effluent toxicity test)과 생태위해성평가(ERA, ecological risk assessment)를 수행하였다. 배출수독성 시험종은 규조류(*Skeletonema costatum*, *Navicula pelliculosa*), 녹조류(*Dunaliella tertiolecta*, *Pseudokirchneriella subcapitata*), 로티퍼(*Brachionus plicatilis*, *Brachionus calyciflorus*) 및 어류(*Cyprinodon variegatus*, *Pimephales promelas*)로 8개의 해양 및 담수종을 이용하였다. 생태독성시험결과, 규조류 및 녹조류를 이용한 성장저해시험에서만 명확한 독성영향이 나타났으며 해수의 시험 조건에서 무영향농도(NOEC, no observed effect concentration), 최저영향농도(LOEC, lowest observable effect concentration) 및 반수영향농도(EC50, effect concentration of 50%)는 각각 25.0%, 50.0% 및 > 100.0%로 가장 민감한 영향을 나타냈다. 하지만 로티퍼 및 어류를 이용한 독성시험의 경우 모든 염분 구간에서 독성영향이 나타나지 않았다. 한편, 배출수에 대한 화학물질분석결과, bromate, isocyanuric acid, formaldehyde, chloropicrin과 trihalomethanes (THMs), halogenated acetonitriles (HANs), halogenated acetic acid (HAAs) 등 총 25개의 소독부산물질들이 검출되었다. ERA결과, 25개의 소독부산물질들 중, 지속성(P), 생물축적성(B) 및 생물독성(T)의 특성을 모두 보이는 물질은 없었다. 예측환경농도(PEC, predicted environmental concentration) / 예측무영향농도(PNEC, predicted no effect concentration) 비율은 일반적인 항구 환경에서는 모든 물질이 1.0을 초과하지 않았지만 선박 최 인접지역의 경우 Isocyanuric acid, Tribromomethane, Chloropicrin 및 Monochloroacetic acid가 1.0을 초과하여 위해성이 있을 것으로 나타났다. 하지만 실제 배출수를 이용한 생태독성시험결과와 NOEC (25.0%)를 적용한 결과 NaDCC로 처리된 선박평형수가 해양에 배출되었을 때 선박 최 인접지역을 포함한 일반적인 항구 환경에 수용 불가능한 생태위해성을 가지지 않는 것으로 판단된다.

**핵심어** : 선박평형수처리설비, 이염화이소시아눌산나트륨(NaDCC), 생태독성시험, 생태위해성평가, PEC/PNEC

**Abstract** : Ballast water treated by sodium dichloroisocyanurate (NaDCC) injection method in ballast water management system (BWMS) contains reactive bromine, chlorine species and disinfection by-products (DBPs). In this study, we conducted whole effluent toxicity (WET) testing and ecological risk assessment (ERA) to investigate its ecotoxicological effects on the marine environment. WET testing was carried out for eight marine and fresh water organisms, i.e. diatom, *Skeletonema costatum*, *Navicula pelliculosa*, green algae, *Dunaliella tertiolecta*, *Pseudokirchneriella subcapitata*, rotifer, *Brachionus plicatilis*, *Brachionus calyciflorus* and fish, *Cyprinodon variegatus*, *Pimephales promelas*. The WET test revealed that diatom and green algae were the only organisms that showed apparent toxicity to the effluent; it showed no observed effect concentration (NOEC), lowest observable effect concentration (LOEC) and effect concentration of 50% (EC50) values of 25.0%, 50.0% and over 100.0%, respectively, in seawater conditions. In contrast, rotifer and fish showed no toxicities to the effluent in the all salinity conditions. Meanwhile, chemical analysis revealed that the BWMS effluent contained total of 25 DBPs such as bromate, isocyanuric acid, formaldehyde, chloropicrin, trihalomethanes (THMs), halogenated acetonitriles (HANs) and halogenated acetic acids (HAAs). Based on ERA, the 25 DBPs were not considered to have persistency, bioaccumulation and toxicity (PBT) properties. The ratio of predicted environmental concentration (PEC) to predicted no effect concentration (PNEC) of the all DBPs did not exceed 1.0 for general harbour environments, but isocyanuric acid, tribromomethane, chloropicrin and monochloroacetic acid exceed 1.0 for near ship environments. However, when NOEC (25.0%) of the WET test results where actual effluent was applied, it was concluded that the NaDCC injection method did not have unacceptable ecological risks to the general harbor including near ship environments.

**Key Words** : Ballast water management system, Sodium Dichloroisocyanurate (NaDCC), Whole effluent toxicity test, Ecological risk assessment, PEC/PNEC

\* First Author : twkim@marine-eco.co.kr, 051-611-4271

† Corresponding Author : chmoon@pknu.ac.kr, 051-629-6573

## 1. 서론

전 세계적으로 산업화가 가속화되고 국가 간의 교역이 활발해지면서 수송수단인 선박의 중요성의 증가와 함께 선박 평형수(ballast water)로 인한 생태적, 경제적 및 인체건강에 대한 우려의 목소리가 커지고 있다. 선박평형수란 화물을 선적하지 않은 선박 또는 적재된 화물의 양이 적을 경우, 항해 시 복원성을 만족스러운 상태로 유지하기 위해 선박의 밑 부분에 싣는 물로써 오늘날의 대형 기선(汽船)시대에는 주로 해수를 탱크에 채워 이동 후 목적항에서 배출하였다(Yu and Kang, 2001). 물적 교류의 양과 빈도가 증가함에 따라 선박평형수를 매개로 한 외래종(exotic species)의 침입은 고유의 해양생태계를 교란하거나 파괴하는 가장 큰 원인이 되었다(Molnar et al., 2008; GEF-UNDP-IMO, 2009).

국제연합의 산하단체인 국제해사기구(IMO, international maritime organization)는 이 문제에 대해 관심을 가지고 대응책을 모색하기 위하여 1997년 11월 제20차 IMO 총회에서 '선박평형수에 의한 외래해양생물종 유입방지를 위한 지침'을 채택하였고 이후 논의를 거쳐 2004년 2월에 최종적으로 '선박평형수 관리협약(international convention for the control and management of Ship's ballast water and sediments)'을 채택하였다(Lee, 2008). 이 협약은 선박평형수로부터 외래종의 유입을 막기 위한 것으로 모든 선박 내에 협약에서 요구하는 성능을 갖춘 선박평형수처리설비(BWMS, ballast water management system) 장착을 의무화하기 위함이다.

IMO는 활성물질(active substances)을 사용하는 BWMS의 경우 협약의 G9 지침서에 따라 IMO로부터 기본 및 최종승인을 받은 후 각국의 정부로부터 G8 지침서에 따라 형식승인(type approval)을 받는 것을 원칙으로 하며 UV 처리설비 등 물리적 방법을 이용하는 처리설비의 경우 IMO의 G9 승인 없이 각국 정부의 형식승인을 받도록 하고 있다(Kim, 2012). 선박평형수 관리협약이 채택된 이후 2017년 7월 까지 IMO로부터 G9 기본 및 최종승인을 받았거나 각국의 정부로부터 G8 형식승인을 받은 선박평형수처리설비는 총 92개가 있으며 이중 활성물질을 사용하는 설비는 54개로 처리기술의 약 58.7%를 차지하였다(IMO, 2017).

활성물질을 이용하는 선박평형수 처리기술 중 전기분해 방식과 오존처리 방식의 경우 이미 예전부터 오염된 수(육상하수 및 선박오수 등)처리 방법으로 이용되었다. 특히 해수의 적용 및 환경 영향과 관련한 연구가 활발히 진행되었으며 이에 따른 안전성이 대부분 확보되었다(Park et al., 1998; Kim et al., 1999; Kim and Gil, 2007). 이 밖에 직접 약품을 주입하는 방식은 약품에 따라 다양한 활성물질을 생성시

켜 강력한 생물제거 효과를 볼 수 있다. 또한 처리방법이 간소화되고 운전비용을 최소화 할 수 있는 장점이 있으나 약품을 조달하고 저장하는 과정에서의 문제 또는 직접 약품주입 시 인체에 대한 위해성이나 예상치 못한 관련물질 및 소독부산물로 인한 생태계에 대한 위해성이 존재할 수 있는 단점이 있다(Kim et al., 2011).

최근 국내를 중심으로 개발되고 있는 이염화이소시아놀산나트륨(NaDCC) 주입 기술의 경우, 과거 농약의 대체물질로 농작물 재배에 효과가 있는 것으로 보고되었으며(Yoon et al., 2009; Kim and Yun, 2014; Kim et al., 2015) 식자재, 의료가 기 살균제 적용 및 가정용 수 처리에서 차아염소산나트륨의 대체물질 등의 연구가 진행되었다(Clasen and Edmondson, 2006; Ungurs et al., 2011). 그러나 NaDCC의 해수처리와 관련하여 적용된 사례 또는 해양환경과 인체에 대한 영향 연구는 미흡한 것이 실정이다.

NaDCC 주입 선박평형수 처리기술의 원리는 NaDCC와 물이 반응하여 생성된 총 잔류 산화물(TRO, total residual oxidations)를 이용하여 생물을 제거하는 원리로 염소계열의 화학적 산화제를 현장에서 생성하여 생물을 제거하며 브롬계열의 2차 살균제가 복합적으로 생성된다. 생성된 활성물질인 NaOCl, HOCl, OCl<sup>-</sup>, HOBr과 OBr<sup>-</sup> 등은 수중 유기물 분해, 암모니아성 질소 제거, 살균 및 생물사멸에 탁월한 효과를 가지며(Lee et al., 1997; Kim and Gil, 2007; Yoon et al., 2005) 선박평형수내에서 지속적으로 생물사멸기능을 가진다(Jung et al., 2012). 그러나 NaDCC는 물과 반응하는 과정에서 특정 소독 부산물인 Isocyanuric acid를 대량 생성하고 이 Isocyanuric acid는 수중에서 난분해성 물질로, 잔류되어 해양생물 및 인체에 축적되어 영향을 줄 수 있다(OECD SIDS, 1999). 이 외 물과 반응하여 생성될 수 있는 2차적 염소계 및 브롬계 소독부산물의 종류와 양에 따라 해양생물 및 인체에 미치는 부정적인 영향이 존재할 수 있을 것으로 추정된다.

따라서 본 연구의 목적은 현재까지 개발되고 있는 활성물질을 이용하는 선박평형수 처리기술 중 최근 국내에서 개발이 이루어지고 있는 NaDCC를 주입하는 처리기술이 해양 생태계에 미칠 수 있는 영향을 평가하고자 하였다. 이를 위해 BWMS에 의해 처리된 배출수에 대한 생성된 화학물질을 파악하였고 해양생태독성시험(WET testing: whole effluent toxicity testing)을 수행하였다. 또한 생성된 화학물질을 토대로 해양에서의 지속성(persistence)과 생물농축성(bioaccumulation), 생태독성(toxicity) 및 예측환경농도(PEC, predicted effect concentration)/예측무영향농도(PNEC, predicted no effect concentration)를 이용하여 해양생태위해성을 평가하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 시료채집

본 BWMS의 성능(생물사멸) 검증시험은 염분 32(해수), 19(기수) 및 0(담수) psu의 각각 3개 조로 시험이 수행되었고 NaDCC 처리기술에 대한 해양생태위해성평가를 위한 시료는 성능검증시험이 수행되는 동일한 현장에서 직접 채집하였다. 400톤의 시험원수(test water) 중 200톤은 BWMS로 처리한 후 처리수(treated water) 탱크에 저장하였고 나머지 200톤은 BWMS 처리없이 비처리수(control water) 탱크에 보관하였다. 선박의 운항시간을 고려하여 각각의 탱크에 보관된 처리수와 비처리수는 IMO의 권고 기간인 5일간 보관한 후 처리수는 중화제(sodium thiosulfate)를 이용하여 TRO 농도가 0.2 mg/L 이하가 되도록 중화시켜 모두 배출하였고(Fig. 1) 5일간의 항해시간을 가정하여 처리된 선박평형수 내의 잔류독성 및 화학물질의 거동을 파악하기 위해 처리 직후, 처리 1일 후 및 최종 5일 후로 각각 구분하여 시료로 채집하였다.

배출수의 생태독성시험을 위한 시료는 검증시험 시작 시(ballasting process), 처리 1일 및 5일 후, 중화된 처리수(N-treated water)를 50 L를 채집하였고(Fig. 1 ballasting process의 SP3 및 in tank, discharging process의 SP3) 채집된 시료는 모두 P.E. 재질의 4L 멸균 채수병에 담고 밀봉하여 공기와의 접촉을 막아 아이스박스에 얼음을 채워 0~6℃가 되도록 시험실로 운반하였다.

화학물질의 생성 여부를 확인하기 위한 시료는 검증시험 시작 시(ballasting process)와 처리 1일 후, 시험원수, 처리수, 비처리수 및 중화된 처리수를 각각 1 L씩 채집하였고(Fig. 1

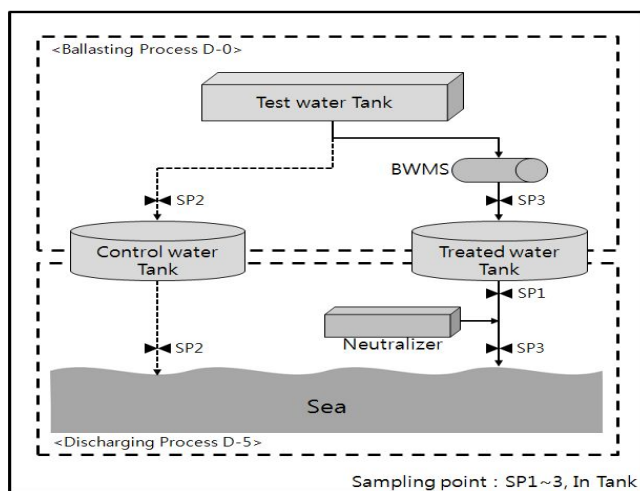


Fig. 1. Scheme of direction treated water flow (unbroken arrow line) and control water flow (dotted arrow line) in efficacy test of ballast management system and sampling point.

ballasting process의 SP 2, 3 및 in tank) 5일 보관 후 배출 시(discharging process) 처리수, 비처리수 및 중화된 처리수를 각각 1 L씩 채집하였다(Fig. 1 discharging process의 SP 1~3). 화학물질의 성상의 변화를 방지하기 위한 시료는 분석항목별로 보존 시약을 주입시켜 아이스박스에 담아 운반하였다.

### 2.2 화학물질 분석

NaDCC를 이용한 BWMS에 의해서 생성된 활성물질인 염소, 브롬, 차아염소산, 차아브롬산 및 차아염소산나트륨 등은 성능검증시험 현장에서 DPD method를 사용하는 CLX online residual chlorine monitor(HF scientific, USA)를 이용하여 TRO와 유리 잔류 산화물(FRO, free residual oxidant)을 3반복 측정하여 확인하였다. 처리된 선박평형수 내의 유기물과 TRO가 반응하여 생성된 관련물질 및 소독부산물을 확인하기 위해 국제표준 시험방법(MEPC, 2015)을 준수하여 bromate ion, trihalomethanes (THMs), halogenated acetonitriles(HANs), halogenated acetic acids (HAAs)의 항목을 측정하였다. 소독부산물질 분석은 측정 전 최소 5개의 표준용액(surrogate and international standard solution)을 이용하여 측정 장비를 보정하였고 측정결과의 신뢰성 보증을 위해 매 20개 시료 측정 마다 공시료(blank samples), 복제시료(duplicate samples) 및 교정확인시료(calibration check samples)를 함께 측정하였다. 모든 화학물질 분석은 한국화학융합시험연구원(KTR, Korea testing & research institute, Korea)에서 수행하였다.

### 2.3 해양생태독성시험

#### 2.3.1 시험농도 설정 및 시험종 선정

성능검증시험 현장에서 채집된 시료는 시험실로 운반되어 60 µm filter로 여과하여 시료 내 고형 불순물을 제거하여 시험에 이용하였다. 시료의 농도구배를 위해 희석수는 무독성의 자연해수 및 ASPM(Guillard, 1983) 배지(해수 및 기수 시험), 증류수 및 reconstituted fresh water 배지(담수 시험)를 이용하였다. 시험용액의 농도는 중화 후 처리수(N-treated water)를 대상으로 100%, 50%, 25%, 12.5%, 6.25% 및 0%로 제조하였다.

시험생물은 모두 국제표준시험법에서 제시하는 시험종을 이용하였다. 해수와 기수시험에서 식물플랑크톤의 경우 ISO 10253(2006)과 ASTM E1218-04(2004)에서 제시하는 *Skeletonema costatum*(해산 규조류)와 *Dunaliella tertiolecta*(해산 녹조류)를 이용하였고 동물플랑크톤의 경우 ASTM E1440-91(2004)에서 제시하는 *Brachionus plicatilis*(해산 로티퍼), 어류의 경우 US EPA-821-R-02-012(2002)에서 제시하는 *Cyprinodon variegatus*(sheepshead minnow)를 이용하였다. 담수시험에서는 식물플랑크톤의 경우 OECD 201(2011)에서 제시하는 *Pseudokirchneriella*

Table 1. Test validation of criteria of standard methods employed by this study

Test organism	End point (Standard method)	Validation of criteria
<i>Skeletonema costatum</i>	72h-growth inhibition (ISO10253:2006)	- specific growth rate in the control $\geq 0.9/\text{day}$ - The variation coefficient of the specific growth rates in the control $\leq 7\%$ - The pH change in the control $< 1.0$ - Mean coefficient variation for section-by-section specific growth rates in the control $< 35\%$
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	72h-growth inhibition (ASTM E1218-04:2004)	- specific growth rate in the control $\geq 0.9/\text{day}$ - The variation coefficient of the specific growth rates in the control $\leq 7\%$ - The pH change in the control $< 1.5$ - Mean coefficient variation for section-by-section specific growth rates in the control $< 35\%$
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> & <i>Navicula pelliculosa</i>	72h-growth inhibition (OECD 201:2011)	- specific growth rate in the control $\geq 1.4/\text{day}$ ( <i>P. subcapitata</i> ), $0.9/\text{day}$ ( <i>N. pelliculosa</i> ) - The variation coefficient of the specific growth rates in the control $\leq 5\%$ - The pH change in the control $< 1.5$ - Mean coefficient variation for section-by-section specific growth rates in the control $< 35\%$
<i>Brachionus plicatilis</i> & <i>Brachionus calyciflorus</i>	24h-survival (ASTM E1440-91:2004)	- Survival of all organisms in the control: $\geq 90\%$
<i>Cyprinodon variegatus</i> & <i>Pimephales promelas</i>	96h survival (EPA-821-R-02-012: 2002)	- Survival of all organisms in the control: $\geq 90\%$

*subcapitata*(담수산 녹조류)와 *Navicula pelliculosa*(담수산 규조류)를 이용하였고 동물플랑크톤의 경우 ASTM E1440-91(2004)에서 제시하는 *Brachionus calyciflorus*(담수산 로티퍼), 어류의 경우 US EPA-821-R-02-012(2002)에서 제시하는 *Pimephales promelas*(silverside minnow)를 이용하였다. 모든 시험생물은 시험규격에서 제시하는 참조물질독성시험(reference toxicant test)을 수행하여 민감도를 확인한 후 본 시험에 이용하였으며 시험의 유효성의 기준을 충족하는지 확인하여 시험결과의 신뢰성을 확보하였다(Table 1).

### 2.3.2 식물플랑크톤 성장저해시험

해수와 기수 시험은 ISO 10253(2006)과 ASTM E1218-04(2004), 담수시험은 OECD 201(2011)의 국제시험규격에 따라 각각 수행되었다. 모든 시험생물은 UTEX(USA), CCAP(UK) 및 MicroBioTests Inc.(Belgium)에서 분양받아 시험 시작 전 2주 이상 시험염분 및 온도에서 계대배양을 거친 후 72시간의 전 배양을 실시하여 지수성장기 시기의 세포들을 시험에 이용하였다. 각 시험수는 시험규격에서 요구하는 영양배지를 첨가한 후 농도 구배하여 시험에 이용하였다. 농도별로 제조된 시험용액은 membrane filter(pore size: 0.2  $\mu\text{m}$ , whatman)로 여과한 후 250 mL 삼각플라스크에 100 mL씩 분주하였다. 접종밀도는 *S. costatum*과 *P. subcapitata*는 5,000 cells/mL, *D. tertiolecta*와 *N. pelliculosa*는 10,000 cells/mL가 되도록 각각 접종하였고 20 $\pm$ 2 $^{\circ}\text{C}$ (*S. costatum*, *D. tertiolecta*), 22 $\pm$ 1 $^{\circ}\text{C}$ (*P. subcapitata*, *N. pelliculosa*)와 6,000~10,000 lx의 연속조명하에서 진탕배양

기(DS-S1220R, DS LAB, Korea)를 이용하여 배양하였다. 모든 시험의 반복구는 4반복으로 두었으며 성장률 측정은 매 24시간 마다 대조구를 포함한 모든 시험구를 1mL씩 분취하여 세포 밀도를 광학현미경(CKX31SF, Olympus, Japan)을 이용하여 직접 계수하여 측정하였다.

### 2.3.3 동물플랑크톤 독성시험

해수, 기수 및 담수 조건에서 24시간 동안 ASTM E1440-91(2004)의 국제시험규격에 따라 각각 수행되었다. 시험에 이용된 생물은 모두 cyst의 부화유생(MicroBioTests Inc., Belgium)을 이용하였다. 각 cyst는 ASPM 배지와 reconstituted freshwater medium에서 25 $\pm$ 1 $^{\circ}\text{C}$ , 1,000~3,000 lx의 연속조명 하에서 28시간 동안 부화시켜 2시간 이내에 시험에 이용하였다. 농도별로 제조된 시험용액은 membrane filter(pore size: 0.45  $\mu\text{m}$ , whatman)로 여과한 후 24 hole well plate에 1 mL씩 분취하였다. 한 hole 당 10개체씩 수용하였으며 5반복구를 두었다. 25 $\pm$ 1 $^{\circ}\text{C}$ , 연속암조건에서 배양하였고 생존율은 24시간 후 시험 종료시에 입체현미경(SZ51, Olympus, Japan)을 이용하여 이동성이 없거나 내부 조직의 유무 등을 확인하여 생존한 유생을 직접 계수하여 측정하였다. 각 농도별 시험용액은 시험시작과 종료시에 pH-DO 측정기(STAR A126, Thermo Fisher Scientific, USA)를 이용하여 pH와 DO를 측정하였다.

### 2.3.4 어류 독성시험

해수, 기수 및 담수 조건에서 96시간 동안 US EPA-821-R-02-012

## 이염화이소시아눌산나트륨(NaDCC) 주입 선박평형수 처리기술의 해양생태위해성평가에 대한 연구

(2002)의 국제시험규격에 따라 각각 수행되었다. 시험에 이용된 생물은 Aquatic Research Organisms, Inc. (USA)에서 분양받아 25±1℃의 조건에서 순치하였으며 모두 수정란에서 부화 후 1~14일 이내의 어린 자어를 이용하였다. 농도별로 제조된 시험용액은 1,000 mL 유리비커에 500 mL 씩 분취하였다. 한 반복구 당 10개체씩 수용하였으며 3반복구를 두었다. 25±1℃, 550~1,000 lx 16:8의 명암주기 하에서 배양하였고 생존율은 매 24시간 마다 육안으로 관찰하였다. 시험방식은 반지수식으로 48시간째 부분 환수시켰으며 환수 2시간 전에 생 알테미아 농축액 0.2 mL를 먹이로 공급하였다. 각 농도별 시험용액은 시험시작과 종료시를 포함하여 매 24시간 마다 pH·DO 측정기(STAR A126, Thermo Fisher Scientific, USA)와 염분측정기(Pro30, YSI, USA)를 이용하여 pH, DO, 수온 및 염분을 측정하였다.

### 2.3.5 통계 분석

본 연구에서 수행된 생태독성시험 결과로 나타난 식물플랑크톤의 성장률과 동물플랑크톤 및 어류의 생존율을 이용하여 무영향관찰농도(NOEC, no observed effect concentration)와 최저영향관찰농도(LOEC, lowest effect observed concentration)를 산출하였다. 이를 위하여 각 시험결과 중 대조구와 실험구들 사이에 유의한 차이의 유무를 판단하기 위해 ANOVA (analysis of variance)를 이용하여 대조구와 비교하여 유의한 차이가 나타나는 실험구중 가장 낮은 농도구간을 LOEC, 대조구와 비교하여 유의한 차이가 나타나지 않는 농도중 가장 높은 농도구간을 NOEC로 나타내었다. 가설검정에서 정규분포의 판단은 Shapiro-Wilk's test를 이용하였고 표본의 동질성 판단은 Bartlett's test를 이용하여 모수 검정과 비모수 검정으로 구분하였다.

또한 식물플랑크톤 성장저해시험의 반수영향농도(EC<sub>50</sub>, 50% effect concentration)와 동물플랑크톤 및 어류 독성시험의 반수치사농도(LC<sub>50</sub>, 50% lethal concentration)는 점추정법(point estimation)을 이용하였다. 모든 생태독성시험의 결과값에 대한 통계분석은 TOXCALC 5.0 program(Tidepool scientific software, USA)를 이용하였다.

## 2.4 해양생태위해성평가

NaDCC로 처리한 선박평형수의 해양생태계위해성평가를 위해 첫 번째 단계인 위해도 식별은 배출수에 최초로 나타나거나 시험수의 배경 농도 보다 높은 농도로 생성된 화학물질을 대상으로 지속성(P, persistency), 생물농축성(B, bioaccumulation) 및 생태독성(T, toxicity)을 평가하는 PBT특성 평가를 수행하였다. 지속성은 해수 내에서의 반감기(Half-life)가 60일을 초과, 생물축적성은 log Kow 값이 3을 초과하거나 BCF(bioconcentration

factor) 값이 2,000을 초과, 생태독성은 만성독성실험에 의한 NOEC 값이 0.01 mg/L 미만일 경우 PBT 특성을 가지는 물질로 판단하였다(EC, 2003). PBT 평가에 이용한 반감기, log Kow 및 BCF 값은 EPI suit™ (v 4.1, US EPA)를 활용하였고, 실험에 근거한 자료가 있는 경우 우선 적용하였다. 생태독성자료는 ECOTOX database(US EPA, 2009)를 활용하였다.

두 번째 단계로 용량-반응평가를 위해 배출수 내의 화학물질이 해양으로 배출되었을 때 해양생물에게 영향이 미치지 않는 안전한 농도의 한계치인 예측무영향농도(PNEC, predicted effect concentration)를 산출하였다. PNEC는 PBT특성 평가 중 수집된 생태독성자료를 활용하여 그 중 가장 낮은 값에 각 물질의 생태독성자료의 다양성을 고려한 평가계수(assessment factor; IMO, 2015)인 10~10,000을 적용하여 산출하였다.

세 번째 단계로 노출평가를 위해 선박평형수가 배출된 후 특정 해역의 특성에 따라 화학물질이 희석 및 분해된 후 안정상태에서의 농도를 추정하기 위해 예측환경농도(PEC, predicted no effect concentration)를 산출하였다. PEC는 MAMPEC (marine antifoulant model for PEC) BW 3.0 모델을 이용하여 일반적인 항구의 전체를 대상으로 PEC<sub>general</sub>을 산출하였고 배출시 선박의 최 인접지역에서의 최대 농도는 아래의 식을 이용하여 C<sub>max</sub> 값으로 PEC<sub>near ship</sub>을 산출하였다(Zipperle et al., 2011; IMO, 2015).

$$C_{max} = \frac{C_{BW} + (S-1) \cdot C_{mean}}{S} \quad (1)$$

C<sub>max</sub> : 선박평형수 배출 시 선박 최 인접지역의 화학물질 최대농도(μg/L)

C<sub>BW</sub> : 배출된 선박평형수 내의 화학물질 농도(μg/L)

S : 희석비율, 고정값=5

C<sub>mean</sub> : MAMPEC-BW 모델로 산출된 항구의 화학물질의 평균농도(μg/L)

해양생태위해성평가의 마지막 위해도 결정은 PEC와 PNEC의 비율을 이용하여 산출된 유해지수(hazard index)가 1.0을 초과할 경우 위해도가 있는 것으로 판단하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 화학물질 분석

NaDCC로 처리한 최종 배출수(해수, 기수 및 담수)의 TRO 농도는 모두 0.2 mg/L 미만이었다. 처리수와 비처리수 및 중화 후 처리수를 포함한 보관기간별(D-0, D-1 및 D-5) 모든 배출수에서 검출된 관련물질 및 소독부산물은 bromate, isocyanuric acid, formaldehyde와 THMs 5종, HANs 5종, HAAs

12종을 포함한 총 25종이 검출되었다. 검출된 화학물질을 대상으로 해양생태위해성평가를 위하여 각 물질의 최대 검출 농도와 그때의 배출수 조건을 Table 2에 제시하였다. 이 중 isocyanuric acid가 13,500 µg/L로 해수 D-5의 처리수에서 가장 높게 검출되었고 THMs에서는 tribromomethane이 해수 D-5 처리수에서 506 µg/L, HANs에서는 dibromoacetonitrile이 기수 D-5 처리수에서 18.7 µg/L, HAAs에서는 dibromoacetic acid가 해수 D-5 처리수에서 135 µg/L 각각 가장 높게 검출되었다. 해수 및 기수에서는 브롬계 THMs, HAAs 및 HANs이 우세하게 검출되었으며 담수에서는 염소계 THMs과 HAAs가 우세하게 검출되었다. 이 원인은 해수와 기수의 경우, NaDCC와 물과 반응에서 생성되는 HOCl이 자연해수를 기원으로 하는

풍부한 Br- 과 결합하여 HOBr과 OBr-이 생성되고 이러한 활성물질이 선박평형수내의 유기물과 반응하여 브롬계열의 소독부산물인 우세하게 존재하고, 반대로 Br- 이 부족한 담수에서는 HOCl과 OCl-가 유기물과 반응하여 염소계열의 소독부산물인 우세하게 존재하기 때문이다(Lee, 2016).

또한 HAAs 중 monochloroacetic acid, dichloroacetic acid, bromochloroacetic acid, chlorodibromoacetic acid 및 tribromoacetic acid 5종의 경우 처리수 보다 TRO를 0.02 mg/L로 중화 시킨 후 높은 농도로 검출되었다. 이는 HAAs 특성 상 최종 배출 시 중화처리로 인한 시간지연에 따른 증가 또는 미량이지만 중화제 투여로 인한 배출수내의 pH감소로 인해 증가한 것으로 추정된다(Chung et al., 1997).

Table 2. Selected maximum concentration of relevant chemicals for further risk assessment (MEPC 69/4/1, 2015)

Chemicals	Maximum Con. (µg/L)	Water type
Bromate ion	43.70	sea water (D-1 treated)
Isocyanuric acid	13,500.00	sea water (D-5 treated)
Formaldehyde	7.66	brackish water (D-5 control)
<b>THMs (Trihalomethanes)</b>		
Trichloromethane	72.60	fresh water (D-5 treated)
Dibromomethane	2.15	sea water (D-5 treated)
Dichlorobromomethane	21.00	fresh water (D-5 treated)
Dibromochloromethane	19.90	fresh water (D-5 treated)
Tribromomethane	506.00	sea water (D-5 treated)
<b>HANs (Halogenated acetonitriles)</b>		
Monobromoacetonitrile	5.27	sea water (D-0 treated)
Dichloroacetonitrile	1.00	brackish water (D-5 treated)
Bromochloroacetonitrile	2.64	brackish water (D-0 treated)
Dibromoacetonitrile	18.70	brackish water (D-5 treated)
Tribromoacetonitrile	0.61	sea water (D-1 treated)
<b>HAAs (Halogenated acetic acids)</b>		
Chloral hydrate	0.28	brackish water (D-0 treated)
Chloropicrin	0.64	brackish water (D-5 treated)
Monochloroacetic acid	3.76	fresh water (D-5 *N-treated)
Mnobromoacetic acid	5.27	brackish water (D-5 treated)
Dichloroacetic acid	33.60	fresh water (D-5 N-treated)
Dalapon	1.36	fresh water (D-5 treated)
Trichloroacetic acid	58.80	fresh water (D-5 treated)
Bromochloroacetic acid	8.04	fresh water (D-5 N-treated)
Dibromoacetic acid	135.00	sea water (D-5 treated)
Bromodichloroacetic acid	3.81	sea water (D-0 treated)
Chlorodibromoacetic acid	9.87	brackish water (D-5 N-treated)
Tribromoacetic acid	127.00	sea water (D-5 N-treated)

\*N-treated: after neutralization

### 3.2 해양생태독성시험

NaDCC로 처리된 선박평형수에 대한 독성시험결과, 가장 민감한 영향을 보인 생물은 해산 식물플랑크톤 *S. costatum*과 *D. tertiolecta* 로 NOEC, LOEC 및 EC<sub>50</sub> 값은 각각 25.00, 50.00 및 >100.00 % 이었다(Table 3). 본 연구 이전에 일본 J사의 NaDCC 주입 방식 BWMS의 배출수독성시험 결과에서도 *S. costatum*이 72시간의 성장저해시험에서 NOEC, LOEC 및 EC<sub>50</sub> 값이 각각 25.00, 50.00 및 >100.00 %로 가장 민감영향을 보여 본 연구결과와 일치하였다(MEPC 64/2/1, 2012). MEPC에 제출된 각종 BWMS의 승인과 관련한 공개보고서를 종합해 보면 전기분해 및 염소계열의 활성물질을 이용하는 BWMS의 경우, 처리된 배출수가 선박운항을 가정한 보관기간(1~5일간) 동안 탱크(treated water tank) 내에 보관되면서 사멸된 생물사체 및 잔존 유기물들이 TRO와 지속적으로 반응하여 다양한 소독부산물(DBPs, disinfection by-products)이 생성되고 이에 의해 최종 배출수에서 수중생물에 대한 잔류독성이 나타나 는 것으로 보고되고 있다.

생물사멸을 목적으로 주입된 염소계 활성물질은 자연해수 또는 담수 속에 존재하는 휴믹산(humic acids) 및 펄빅산(fulvic acids) 등의 유기물질들과 반응하여 THMs, HANs 및 HAAs 등과 같은 DBPs를 생성하고 이들의 생성은 전구물질의 농도와 특성, 수온, pH, 접촉시간 및 잔류염소의 양 등에 따라 구성 형태와 경향이 달라진다(Kim, 2009; Lee et al., 2003). 특히 염소계 활성물질을 발생하는 BWMS의 배출수 잔류독성은 특정 원인물질보다는 초기 TRO의 주입농도, 소독부산물 및 HAAs의 종류와 농도에 따라 잔류독성이 달라질 수 있다(Shon, 2012).

본 연구에서는 해수(32 psu), 기수(19 psu) 및 담수(0 psu)의 3가지 염분 조건하에서 독성시험을 수행하였으며 이 중 해수 조건에서는 *S. costatum*과 *D. tertiolecta*를 이용한 4개의 성장저해시험에서 독성영향이 검출되어 가장 많았고 담수 조

이염화이소시아눌산나트륨(NaDCC) 주입 선박평형수 처리기술의 해양생태위해성평가에 대한 연구

Table 3. Values of NOEC, LOEC and E(L)C<sub>50</sub> calculated from end point of each test for 32 psu treated water after Neutralization from the BWMS

Test organism	After treatment	NOEC	LOEC	LC <sub>50</sub> and/or EC <sub>50</sub>	
		Conc. (%)	End point	Conc. (%)	Conc. (%)
<i>Skeletonema costatum</i>	Day-0	100.00	>100.00	72h-EC <sub>50</sub>	>100.00
	Day-1	50.00	100.00	72h-EC <sub>50</sub>	>100.00
	Day-5	25.00	50.00	72h-EC <sub>50</sub>	>100.00
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	Day-0	100.00	>100.00	72h-EC <sub>50</sub>	>100.00
	Day-1	50.00	100.00	72h-EC <sub>50</sub>	>100.00
	Day-5	25.00	50.00	72h-EC <sub>50</sub>	>100.00
<i>Brachionus plicatilis</i>	Day-0	100.00	>100.00	24h-LC <sub>50</sub>	>100.00
	Day-1	100.00	>100.00	24h-LC <sub>50</sub>	>100.00
	Day-5	100.00	>100.00	24h-LC <sub>50</sub>	>100.00
<i>Cyprinodon variegatus</i>	Day-0	100.00	>100.00	96h-LC <sub>50</sub>	>100.00
	Day-1	100.00	>100.00	96h-LC <sub>50</sub>	>100.00
	Day-5	100.00	>100.00	96h-LC <sub>50</sub>	>100.00

Table 4. Values of NOEC, LOEC and E(L)C<sub>50</sub> calculated from end point of each test for 19 psu treated water after Neutralization from the BWMS

Test organism	After treatment	NOEC	LOEC	LC <sub>50</sub> and/or EC <sub>50</sub>	
		Conc. (%)	End point	Conc. (%)	Conc. (%)
<i>Skeletonema costatum</i>	Day-0	100.00	>100.00	72h-EC <sub>50</sub>	>100.00
	Day-1	100.00	>100.00	72h-EC <sub>50</sub>	>100.00
	Day-5	100.00	>100.00	72h-EC <sub>50</sub>	>100.00
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	Day-0	100.00	>100.00	72h-EC <sub>50</sub>	>100.00
	Day-1	100.00	>100.00	72h-EC <sub>50</sub>	>100.00
	Day-5	50.00	100.00	72h-EC <sub>50</sub>	>100.00
<i>Brachionus plicatilis</i>	Day-0	100.00	>100.00	24h-LC <sub>50</sub>	>100.00
	Day-1	100.00	>100.00	24h-LC <sub>50</sub>	>100.00
	Day-5	100.00	>100.00	24h-LC <sub>50</sub>	>100.00
<i>Cyprinodon variegatus</i>	Day-0	100.00	>100.00	96h-LC <sub>50</sub>	>100.00
	Day-1	100.00	>100.00	96h-LC <sub>50</sub>	>100.00
	Day-5	100.00	>100.00	96h-LC <sub>50</sub>	>100.00

건에서는 *P. subcapitata*와 *N. pelliculosa*를 이용한 3개, 기수 조건에서는 *D. tertiolecta*를 이용한 1개의 성장저해시험에서 각각 독성영향이 검출되었다. 염분조건에 따른 독성영향 차이의 원인을 파악하기 위해 TRO 초기 주입농도, 소독부산물 및 HAAs의 종류 및 농도와 독성영향을 비교한 결과, 최종 배출수 내 총 HAAs의 농도(해수: 458 µg/L, 기수: 128 µg/L, 담수: 201 µg/L)가 높아짐에 따라 독성영향이 증가하는 경향을 보여 이전 연구결과와 부분적으로 일치하였다(MEPC, 2012). 또한 최종 배출수에서 검출된 식물플랑크톤의 독성영향은 담수조건의 *P. subcapitata*를 제외한 모든 시험에서 탱크 내 보관기간에 따라 변화하는 양상을 보였다. 보관기간이 가장

Table 5. Values of NOEC, LOEC and E(L)C<sub>50</sub> calculated from end point of each test for 0 psu treated water after Neutralization from the BWMS

Test organism	After treatment	NOEC	LOEC	LC <sub>50</sub> and/or EC <sub>50</sub>	
		Conc. (%)	End point	Conc. (%)	Conc. (%)
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Day-0	50.00	100.00	72h-EC <sub>50</sub>	>100.00
	Day-1	100.00	>100.00	72h-EC <sub>50</sub>	>100.00
	Day-5	50.00	100.00	72h-EC <sub>50</sub>	>100.00
<i>Navicula pelliculosa</i>	Day-0	100.00	>100.00	72h-EC <sub>50</sub>	>100.00
	Day-1	100.00	>100.00	72h-EC <sub>50</sub>	>100.00
	Day-5	50.00	100.00	72h-EC <sub>50</sub>	>100.00
<i>Brachionus calyciflorus</i>	Day-0	100.00	>100.00	24h-LC <sub>50</sub>	>100.00
	Day-1	100.00	>100.00	24h-LC <sub>50</sub>	>100.00
	Day-5	100.00	>100.00	24h-LC <sub>50</sub>	>100.00
<i>Pimephales promelas</i>	Day-0	100.00	>100.00	96h-LC <sub>50</sub>	>100.00
	Day-1	100.00	>100.00	96h-LC <sub>50</sub>	>100.00
	Day-5	100.00	>100.00	96h-LC <sub>50</sub>	>100.00

짧은 처리직후인 Day-0 배출수를 이용한 시험에서는 독성영향이 검출된 시험구간이 없었고 보관기간이 늘어남에 따라 Day-1 배출수에서는 2개, 보관기간이 가장 긴 Day-5 배출수에서는 4개의 시험구간에서 독성영향이 검출되어 가장 많았다. 이전 연구와 앞서 고찰한 바와 같이 염소계열의 활성물질은 수중의 유기물 등과 반응하여 지속적으로 DBPs를 생성하며 접촉시간이 길어짐에 따라 종류와 양이 변화한다. 또한 전기분해법을 이용하여 염소계열의 활성물질을 이용하는 BWMS의 경우, 탱크 내 보관기간이 증가함에 따라 유기물과 반응하여 HAAs와 THMs의 농도가 증가하며(Lee, 2016) 직접 염소를 주입하여 처리하는 경우 역시 반응시간의 증가에 따라 HAAs의 농도가 증가한다고 보고되고 있다(Chung et al., 1997). 본 연구에서도 보관기간이 증가함에 따라 HAAs와 THMs의 농도가 증가하는 경향을 보였으며(Fig. 2) 이에

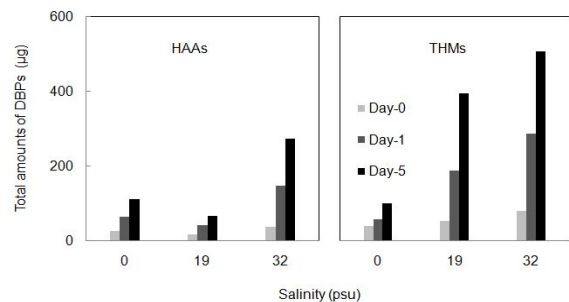


Fig. 2. The variations of total amounts of DBPs (HAAs and THMs) in the 32, 19 and 0 psu treated water after Neutralization from the BWMS over holding time (MEPC 69/4/1, 2015).

Table 6. Ecotoxicity data and PNEC values of relevant chemicals in discharged water from BWMS (MEPC, 2014)

Chemicals	Scientific name	NOEC or E(L)C <sub>50</sub>	Conc. (µg/L)	PNEC for General		PNEC for Nearship	
				AF	PNEC (µg/L)	AF	PNEC (µg/L)
Bromate ion	<i>Skeletonema costatum</i>	EC <sub>50</sub>	125	100	1.25E+00	10	1.25E+01
Isocyanuric acid	<i>Daphnia magna</i>	NOEC	32,000	50	6.40E+02	50	6.40E+02
Formaldehyde	<i>Daphnia pulex</i>	LC <sub>50</sub>	5,800	1,000	5.80E+00	100	5.80E+01
Trichloromethane	<i>Oryzias latipes</i>	NOEC	1,463	10	1.46E+02	10	1.46E+02
Dibromomethane	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	LC <sub>50</sub>	45,000	100	4.50E+02	100	4.50E+02
Dichlorobromomethane	<i>Oryzias latipes</i>	NOEC	780	10	7.80E+01	10	7.80E+01
Dibromochloromethane	<i>Daphnia magna</i>	NOEC	63	10	6.30E+00		
	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	EC <sub>50</sub>	6			100	6.10E+01
Tribromomethane	<i>Cyprinodon variegatus</i>	NOEC	4,800	50	9.60E+01	50	9.60E+01
Monobromoacetonitrile	<i>Pimephales promelas</i>	LC <sub>50</sub>	23,000	1,000	2.30E+01	100	2.30E+02
Dichloroacetonitrile	<i>Pimephales promelas</i>	LC <sub>50</sub>	24,350	1,000	2.44E+01	100	2.44E+02
Bromochloroacetonitrile	Mysid shrimp	LC <sub>50</sub>	690	1,000	6.90E-01	100	6.90E+00
Dibromoacetonitrile	<i>Pimephales promelas</i>	LC <sub>50</sub>	550	1,000	5.50E-01	100	5.50E+00
Tribromoacetonitrile	Green algae	EC <sub>50</sub>	83	1,000	8.30E-02	100	8.30E-01
Chloral hydrate	<i>Carassius auratus</i>	LC <sub>50</sub>	96,600	1,000	9.66E+01	100	9.66E+02
Chloropicrin	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	NOEC	3	100	2.50E-02	100	2.50E-02
Monochloroacetic acid	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	NOEC	6	10	5.80E-01	10	5.80E-01
Mnobromoacetic acid	<i>Daphnia magna</i>	NOEC	1,600	100	1.60E+01	100	1.60E+01
Dichloroacetic acid	<i>Nitocra spinipes</i>	LC <sub>50</sub>	23,000	10,000	2.30E+00	1,000	2.30E+01
Dalapon	<i>Daphnia magna</i>	LC <sub>50</sub>	11,000	1,000	1.10E+01	100	1.10E+02
Trichloroacetic acid	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	NOEC	3,000	50	6.00E+01	50	6.00E+01
Bromochloroacetic acid	<i>Daphnia magna</i>	NOEC	1,600	100	1.60E+01	100	1.60E+01
Dibromoacetic acid	<i>Pimephales promelas</i>	LC <sub>50</sub>	69,000	10,000	6.90E+00	1,000	6.90E+01
Bromodichloroacetic acid	<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	NOEC	3,000	50	6.00E+01	50	6.00E+01
Chlorodibromoacetic acid	<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	NOEC	3,000	50	6.00E+01	50	6.00E+01
Tribromoacetic acid	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	NOEC	3,000	50	6.00E+01	50	6.00E+01

따라 생물에게 미치는 독성영향 역시 증가한 것으로 추정된다. 한편 본 연구에서는 동물플랑크톤과 어류를 이용한 독성시험에서 독성영향이 검출되지 않았지만 과거 J사의 경우 배출수를 이용한 독성시험에서는 해산 로티퍼 *B. plicatilis*를 이용한 4일간의 만성독성시험 결과 LOEC 값이 100%로 미약하나마 독성영향이 검출되었다(MEPC, 2012). 이는 본 연구에서 수행한 24시간 생존을 시험보다 96시간의 개체군 성장률을 시험 종말점으로 설정한 만성독성시험이 더욱 민감한 영향을 검출 할 수 있었기 때문이다.

### 3.3 해양생태위해성평가

NaDCC로 처리된 선박평형수 내에 존재하는 화학물질들을 대상으로 PBT 평가와 PEC/PNEC 비율을 조사하여 생태위해성의 여부를 판단하였다. PBT 평가 결과, 지속성을 가지는 물질은 수중에서 반감기가 60일을 초과한 Dichloroacetonitrile로 1종이 나타났으며 생물축적성을 가지는 물질은 나타나지 않았다. 생물독성을 가지는 물질은 만성독성시험의 NOEC 값이 0.01 mg/L 미만으로 검출된 chloropicrin과 monochloroacetic acid 2종으로 나타났다(Table 6).

그러나 25종의 화학물질 중 PBT 특성을 모두 가지는 물질은 나타나지 않았다.

일반적인 항구 범위에서는 PEC/PNEC 비율이 1.0을 초과하는 물질이 없어 생태위해성이 없는 것으로 나타났지만 선박 최 인접 범위의 경우, Isocyanuric acid, Tribromomethane, Chloropicrin 및 Monochloroacetic acid 4종의 물질이 1.0을 초과하여 생태위해성이 존재하는 것으로 나타났다(Table 7). 이는 NaDCC로 처리된 선박평형수가 항구에 배출되었을 때 일정 시간(약 30일) 후 희석 및 확산에 의한 평형상태(General)에서는 생태계에 대한 위해성이 없지만 선박평형수 배출 직후 선박의 최 인접지역(Near ship)에서는 고농도 배출수로 인한 생태계에 대한 위해성이 존재하는 것으로 나타났다.

본 연구에 적용된 PEC<sub>near ship</sub>은 Zipperle et al.(2011)이 제안한 식의 C<sub>max</sub> 값을 이용하여 산출하였다. 이 식에서는 배출된 선박평형수가 선박 최 인접지역에서 희석되는 최대 비율(maximum dilution factor)을 5.0으로 고정하였다. 이는 선박평형수 배출 후 인접지역의 가장 높은 농도를 20% 수준으로 가정한 값이다. 그러나 실제 NaDCC로 처리된 선박평형수를 이용한 독성시험에서 나타난 결과에서는 가장 낮은 NOEC 값이 25%로 나타났다(Table 3-5). 따라서 PEC/PNEC 비율을 이용한 생태위해성평가에서는 선박 최 인접 지역에서 4종의 화학물질에 의해 위해성이 나타나는 것으로 도출되지만 실제 배출수를 이용한 생태독성시험결과를 포함한 종합적인



이염화이소시아눌산나트륨(NaDCC) 주입 선박평형수 처리기술의 해양생태위해성평가에 대한 연구

Table 7. PEC, PNEC values and PEC/PNEC ratios of relevant chemicals in discharged water from BWMS for general and near ship environment (PEC: MAMPEC 3.0 BW model; PNEC: MEPC, 2014)

Chemicals	Environment	PEC ( $\mu\text{g/L}$ )	PNEC ( $\mu\text{g/L}$ )	PEC / PNEC
Bromate ion	General	1.18E+00	1.25E+00	9.44E-01
	Near ship	9.27E+00	1.25E+01	7.41E-01
Isocyanuric acid	General	3.64E+02	6.40E+02	5.69E-01
	Near ship	2.86E+03	6.40E+02	4.47E+00
Formaldehyde	General	6.51E-03	5.80E+00	1.12E-03
	Near ship	1.53E+00	5.80E+01	2.65E-02
Trichloromethane	General	4.90E-01	1.46E+02	3.35E-03
	Near ship	1.48E+01	1.46E+02	1.01E-01
Dibromomethane	General	1.91E-02	4.50E+02	4.24E-05
	Near ship	4.39E-01	4.50E+02	9.76E-04
Dichlorobromomethane	General	1.64E-01	7.80E+01	2.10E-03
	Near ship	4.28E+00	7.80E+01	5.49E-02
Dibromochloromethane	General	1.83E-01	6.30E+00	2.90E-02
	Near ship	4.07E+00	2.70E+02	1.51E-02
Tribromomethane	General	5.46E+00	9.60E+01	5.69E-02
	Near ship	1.04E+02	9.60E+01	1.08E+00
Monobromoacetonitrile	General	3.30E-02	2.30E+01	1.43E-03
	Near ship	2.71E-01	2.30E+02	1.18E-03
Dichloroacetonitrile	General	2.48E-04	2.44E+01	1.02E-05
	Near ship	2.00E-01	2.44E+02	8.22E-04
Bromochloroacetonitrile	General	1.16E-02	6.90E-01	1.68E-02
	Near ship	5.34E-01	6.90E+00	7.74E-02
Dibromoacetonitrile	General	5.02E-01	5.50E-01	9.13E-01
	Near ship	3.96E+00	5.50E+00	7.21E-01
Tribromoacetonitrile	General	1.64E-02	8.30E-02	1.98E-01
	Near ship	1.29E-01	8.30E-01	1.56E-01
Chloral hydrate	General	2.63E-04	9.66E+01	2.72E-06
	Near ship	5.61E-02	9.66E+02	5.81E-05
Chloropicrin	General	4.54E-03	2.50E-02	1.82E-01
	Near ship	1.30E-01	2.50E-02	5.21E+00
Monochloroacetic acid	General	1.01E-01	5.80E-01	1.74E-01
	Near ship	7.97E-01	5.80E-01	1.37E+00
Monobromoacetic acid	General	1.42E-01	1.60E+01	8.88E-03
	Near ship	1.12E+00	1.60E+01	6.98E-02
Dichloroacetic acid	General	9.05E-01	2.30E+01	3.93E-01
	Near ship	7.12E+00	2.30E+01	3.10E-01
Dalapon	General	2.28E-02	1.10E+01	2.07E-03
	Near ship	2.82E-01	1.10E+02	2.57E-03
Trichloroacetic acid	General	1.58E+00	6.00E+01	2.63E-02
	Near ship	1.25E+01	6.00E+01	2.08E-01
Bromochloroacetic acid	General	2.16E-01	1.60E+01	1.35E-02
	Near ship	1.70E+00	1.60E+01	1.07E-01
Dibromoacetic acid	General	3.64E+00	6.90E+00	5.28E-01
	Near ship	2.86E+01	6.90E+01	4.15E-01
Bromodichloroacetic acid	General	1.03E-01	6.00E+01	1.72E-03
	Near ship	8.08E-01	6.00E+01	1.35E-02
Chlorodibromoacetic acid	General	4.80E+01	6.00E+01	8.00E-02
	Near ship	2.09E+00	6.00E+01	3.49E-02
Tribromoacetic acid	General	3.42E+00	6.00E+01	5.70E-02
	Near ship	2.69E+01	6.00E+01	4.49E-01

판단 결과, NaDCC로 처리된 선박평형수가 해양에 배출되었을 때 수용 불가능한 생태위해성을 가지지 않는 것으로 판단된다.

한편 본 연구에서 PEC를 산출하기 위해 이용된 MAMPEC 3.0 BW 모델에 적용된 항구는 GESAMP-BWWG model harbour로 항구의 형태(수심, 면적) 및 환경조건(조차, 유속 등)을 유럽의 평균값으로 설정하였고 항의 총 면적도 영국의 로테르담항의 25%로 제한하였다. 물론 전 세계적으로 개발되고 있는 선박평형수 처리기술 및 설비를 공통된 기준 하에서 평가하고 비교하기 위해서는 이 방법론적 접근이 객관적이고 합리적이지만 우리나라 해양환경을 보호하기 위한 생태위해성평가의 방법으로는 해양환경 및 항구의 형태 특성상 현실적이지 못하다는 단점이 있다. 이를 보완하기 위해 우리나라에서 선박평형수의 배출량이 가장 많은 항구인 울산, 광양 및 대산항을 대상으로(Lee et al., 2014) 생태위해성을 평가하였다. PEC 산출을 위해 MAMPEC 3.0 BW 모델에 실제 국내 3개의 항구 형태를 적용하였고 조차와 유속은 국립해양조사원의 실시간 해양관측시스템의 자료를 참고하여 항구와 외해의 혼합이 가장 작은 30일 간의 소조기 평균값을 적용하였다(Fig. 3).

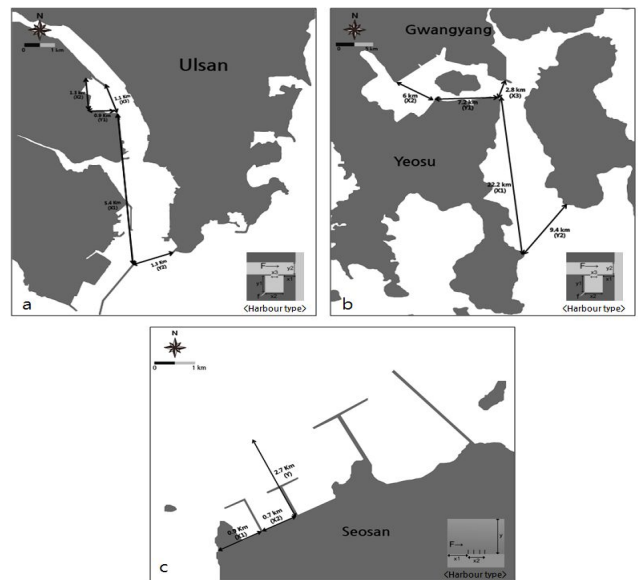


Fig. 3. Locations of the 3 major ballast water discharge harbour in south Korea (a: Ulsan harbour, b: Gwang-yang harbour, c: Dae-san harbour).

그 결과, 일반적인 항구 범위에서는 PEC/PNEC 비율이 1.0을 초과하는 물질이 없어 생태위해성이 없는 것으로 나타났지만 선박 최 인접 범위의 경우, 3개의 항구 모두 MAMPEC 3.0 BW 모델에서 제시하는 GESAMP-BWWG model harbour의 PEC를

이용한 결과와 동일하게 Isocyanuric acid, Tribromomethane, Chloropicrin 및 Monochloroacetic acid 4종의 물질이 1.0을 초과하여 생태위해성이 존재하는 것으로 나타났다(Table 8). 또한 국내 3개 항구와 GESAMP-BWWG model harbour의 선박 최 인접 범위에서 1.0을 초과한 4종 화학물질의 PEC/PNEC 값을 비교해 보면 각 항구 별로 4개 물질 값의 변동계수(coefficient variation)가 모두 0.9~2.3 % 로 나타났으며 변동의 폭을 무시할 수 있는 수준으로 유사하다고 볼 수 있다. 이런 현상이 나타나는 원인은 PEC 산출시 이용되는 MAMPEC 3.0 BW 모델의 경우 환경조건인 항구의 물리적인 요인(수심, 면적, 조차 등)의 변화 보다는 배출된 화학물질의 분해요소(가수분해, 광분해 및 생물분해), 용해도 및 휘발성 등과 같은 성상 및 거동에 의한 화학적인 요인이 예상농도 산출에 많은 영향을 주기 때문으로 추정된다.

Table 8. PEC/PNEC ratios of 4 chemicals in discharged water from BWMS for 4 type near ship environment

Chemicals	PEC/PNEC for Near ship environment			
	Gwang-yang harbour	Dae-san harbour	Ulsan harbour	GESAMP-BWWG model harbour
Chloropicrin	5.13E+00	5.12E+00	5.19E+00	5.21E+00
Isocyanuric acid	4.36E+00	4.32E+00	4.39E+00	4.47E+00
Monochloroacetic acid	1.31E+00	1.30E+00	1.32E+00	1.37E+00
Tribromomethane	1.06E+00	1.05E+00	1.07E+00	1.08E+00

#### 4. 결론

본 연구에서는 NaDCC 주입 BWMS 처리기술이 해양생태계에 미치는 부정적인 영향을 알아보기 위하여 해양생태독성시험과 배출수내의 화학물질을 분석하였고 생성된 화학물질에 대한 PBT 특성, PEC 및 PNEC 산출을 통해 해양생태계에 미칠 수 있는 부정적 요인에 대해 정성 및 정량적으로 평가하였다.

화학물질 분석결과, 모든 배출수에서 검출된 관련물질 및 소독부산물은 bromate, isocyanuric acid, formaldehyde와 THMs 5종, HANs 5종, HAAs 12종을 포함한 총 25종이 검출되었다. 중화 후 처리수의 생태독성시험결과, 가장 민감한 영향을 보인 생물은 해산 식물플랑크톤 *S. costatum*과 *D. tertiolecta*로 NOEC, LOEC 및 EC<sub>50</sub> 값은 각각 25.00, 50.00 및 >100.00%로 나타났으며 이러한 독성영향은 TRO와 유기물의 반응에 의한 소독부산물의 영향이 가장 큰 원인으로 판단된다. 또한 처리수의 탱크내 보관기간이 증가함에 따라 독성영향이

증가하였으며 이 또한 유기물과 반응한 HAAs 와 THMs의 농도 증가가 원인인 것으로 판단된다.

PBT특성 및 PEC/PNEC 값을 살펴본 결과, PBT 특성을 모두 보이는 물질은 없었다. PEC/PNEC의 경우 일반적인 항구 범위에서는 PEC/PNEC 비율이 1.0을 초과하는 물질이 없어 생태위해성이 없는 것으로 나타났지만 국내 3개 항구(광양, 대산 및 울산항)와 GESAMP-BWWG model harbour의 경우, Isocyanuric acid, Tribromomethane, Chloropicrin 및 Monochloroacetic acid 4종의 물질이 1.0을 초과하여 생태위해성이 존재하는 것으로 나타났다. 하지만 실제 배출수를 이용한 생태독성시험결과(NOEC: 25.0%)를 포함한 종합적인 판단 결과, NaDCC로 처리된 선박평형수가 해양에 배출되었을 때 선박 최 인접 지역을 포함한 일반적인 항구 환경에 수용 불가한 생태위해성을 가지지 않는 것으로 판단된다.

그러나 NaDCC를 이용한 BWMS 배출수 독성시험의 결과는 NaDCC 주입기술이 해양생태계에 부정적인 영향을 미칠 수 있으며 특히 과거 연구 사례로 볼 때, 동물플랑크톤의 개체군 성장률과 같은 만성적인 독성을 일으킬 수 있는 가능성을 가진다고 볼 수 있다. 또한 화학물질 분석 결과는 처리 과정에서 NaDCC 주입농도 및 항해기간의 변화와 같은 다양한 요인에 따라 생성되는 소독부산물질의 종류와 양이 달라질 수 있음을 의미한다. 그러므로는 NaDCC 주입 선박평형수 처리기술의 해양생태계에 대한 영향은 반드시 지속적인 연구와 모니터링을 통해 소독부산물질들이 해양생물에 미치는 만성적인 영향을 포함한 위해성을 추가적으로 파악하고 위해성평가 시 각 소독부산물질의 보다 객관적이고 현실적인 PNEC 산출을 위하여 더욱 다양한 생태독성시험 결과를 바탕으로 한 데이터가 구축되어야 한다. 또한 국내 항구 및 생태계 조건을 고려한 NaDCC 주입 기술의 잔류독성 저감 또는 규제방안이 마련되어야 할 것이다.

#### 사 사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2017년)에 의하여 수행된 연구임.

#### References

[1] ASTM E1218-04(2004), Standard guide for acute toxicity test with the micro algae, E1218-04.  
 [2] ASTM E-1440-91(2004), Standard guide for acute toxicity test with the rotifer *Brachionus*, E-1440-91.  
 [3] Chung, Y., D. C. Shin, Y. W. Lim, J. S. Kim and Y. S. Park(1997), A study on haloacetic acids formation potentials

- by chlorination in drinking water, Korean Journal of Environmental Toxicology, Vol. 12, No. 3, pp. 23-29.
- [4] Clasen, T. and P. Edmondson(2006), Sodium dichloroisocyanurate (NaDCC) tablets as an alternative to sodium hypochlorite for the routine treatment of drinking water at the household level, International journal of hygiene and environmental health, Vol. 209, No. 2, pp. 173-181.
- [5] GEF-UNDP-IMO, GloBallast Partnerships, IOI(2009) Guidelines for National Ballast Water Status Assessments, GloBallast Monographs Vol. 17, pp. 1-25.
- [6] Guillard, R. R. L.(1983), Culture of Phytoplankton for Feeding Marine Invertebrates, *Culture of Marine Invertebrates*, pp. 108-132.
- [7] IMO(2015), International convention for the control and management of ship's ballast water and sediment, 2004, Methodology for information gathering and conduct of work of the GESAMP-BWWG, BWM.2/Circ.13/Rev.3.
- [8] IMO(2017), BWM Guidelines. Retrieved from <http://www.imo.org/en/OurWork/Environment/BallastWaterManagement/Documents/Compilation%20of%20relevant%20Guidelines%20and%20guidance%20documents%20-%20September%202017.pdf>.
- [9] ISO(2006), Water quality - marine algal growth inhibition test with *Skeletonema costatum* and *Phaeodactylum tricoratum*. International Standard Organisation, Geneva, Switzerland, 10253.
- [10] Jung, Y., Y. Yoon and J. Kang(2012), Performance of Disinfection Oxidants in Electrolysis for Ballast Water Treatment, Proceedings of the Joint Conference of KSWE and KSWW, pp. 416-417.
- [11] Kim, D. R., G. H. Gang, H. J. Cho, H. S. Yoon and Y. S. Kwak(2015), Evaluation of Antimicrobial Activity and Disease Control Efficacy of Sodium Dichloroisocyanurate (NaDCC) Against Major Strawberry Diseases, The Korean Journal of Pesticide Science, Vol. 19, No. 1, pp. 47-53.
- [12] Kim, E. C.(2012), Consideration on the Ballast Water Treatment System Technology and its Development Strategies, Journal of the Korean Society for Marine Environment & Energy, Vol. 15, No. 4, pp. 349-356.
- [13] Kim, J. H. and S. C. Yun(2014), Effect of gamma irradiation and its convergent treatments on lily leaf blight pathogen, *Botrytis elliptica*, and the disease development. Research in Plant Disease, Vol. 20, No. 2, pp. 71-78.
- [14] Kim, J. S. and D. S. Gil(2007), Electrolysis Characteristics of Shipboard Wastewater to Manage the Marine Pollution, Journal of Korean Society of Water Science and Technology, Vol. 15, No. 1, pp. 17-24.
- [15] Kim, S. K., S. W. Park and D. I. Hong(1999), A study on dye wastewater treatment using the electrolysis, Journal of Korean Environmental Sciences Society, Vol. 8, No. 4, pp. 539-545.
- [16] Kim, T. O., S. K. Lee, H. D. Joo and G. H. Kang(2011), A Study on the Design of Electrolysis Power for the Laboratory Test of BWTS, Proceedings of the KIEE Conference, The Korean Institute of Electrical Engineers, pp. 1181-1182.
- [17] Lee, B. H., J. K. Lee, D. S. Gil and S. Y. Kwak(1997), Ammonia-nitrogen removal in sea water by using electrolysis, Journal of Aquaculture, Vol. 10, pp. 435-438.
- [18] Lee C. H.(2008), A Study On The IMO Ballast Water Management Convention, Journal of Korean Environmental Law Association, Vol. 30, No. 1 pp. 253-278.
- [19] Lee, K. J., J. E. Hong, H. Pyo, S. J. Park, J. K. Yoo and D. W. Lee(2003), A Study on Formation Pattern of DBPs by Disinfection of Drinking Raw Water, Analytical Science and Technology, Vol. 16, No. 3, pp. 249-260.
- [20] Lee, S. G., E. C. Kim and J. H. Oh(2014), An Estimation and Analysis of the Amount of Ballast Water Discharge at the Major Ports in Korea, 2012, Journal of the Korean Society for Marine Environment & Energy, pp. 2364-2368.
- [21] Lee, J.(2016), Occurrence and fate of emerging disinfection by-products in various sources including ballast water, Ph. D. thesis, Pusan National University, Busan, Republic of Korea.
- [22] MEPC(2012), Harmful aquatic organisms in ballast water, application for final approval of JFE BallastAce that makes use of NEO-CHLOR MARINE™ submitted by the Japan. Marine Environment Protection Committee 64/2/1.
- [23] MEPC(2014), Harmful aquatic organisms in ballast water, Information on the GESAMP-BWWG Database of chemicals most commonly associated with treated ballast water. Marine Environment Protection Committee 67/INF. 17.
- [24] MEPC(2015), Harmful aquatic organisms in ballast water, application for final approval of the NK-CI BlueBallast System submitted by the republic of korea. Marine Environment Protection Committee 69/4/1.
- [25] Molnar, J. L., R. L. Gamboa, C. Revenga and M. D. Spalding(2008), Assessing the global threat of invasive species to marine biodiversity, Frontiers in Ecology and the Environment, Vol. 6, No. 9, pp. 485-492.
- [26] OECD 201(2011), Guidelines for the Testing of Chemicals,

- Freshwater Alga and Cyanobacteria, Growth Inhibition Test, 201.
- [27] OECD SIDS(1999), Isocyanuric acid, UNEP Publications, USA.
- [28] Park, S. W., S. K. Kim and K. W. Lee(1998), A study on industrial wastewater treatment using the electrolysis, Journal of Nakdonggang Environmental research institute, Vol. 3, pp. 131-142.
- [29] Shon, M. B.(2012) The study on marine ecological risk assessment of discharged ballast water from BWMS. Ph.D. thesis, Pukyong National University, Busan, Republic of Korea.
- [30] Ungurs, M., M. Wand, M. Vassey, S. O'Brien, D. Dixon, J. Walker and J. M. Sutton(2011), The effectiveness of sodium dichloroisocyanurate treatments against Clostridium difficile spores contaminating stainless steel, American journal of infection control Vol. 39, No. 3, pp. 199-205.
- [31] US EPA(2002) Methods for Measuring the Acute Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater and Marine Organisms, 1200 Pennsylvania Avenue NW Washington, DC 20460, EPA-821-R-02-012.
- [32] US EPA(2009), The ECOTOX (ECOTOXicology) database. Retrived from [http://www.epa.gov/ecotox/ecotox\\_home.htm](http://www.epa.gov/ecotox/ecotox_home.htm).
- [33] Yoon, B. S., J. H. Rho, K. I. Kim, K. S. Park and H. R. Kim(2005), Development of ballast water treatment technology(feasibility study of NaOCl produced by electrolysis), Journal of the Korean Society for Marine Environmental Engineering, Vol. 8, pp. 174-178.
- [34] Yoon, D. H., K. W. Nam, M. K. Han and H. J. Park(2009), Control Effect of NaDCC on the Abnormal-skin-stain during Storage in 'Nittaka' Pears, Journal of Korean Society For Horticultural Science, pp. 119-119.
- [35] Yu, J. S. and S. G. Kang(2001), Technology for Ballast Water Management, Proceeding of the Korean Society for Marine Environmental Engineering Autumn Conference, pp. 39-47.
- [36] Zipperle, A., J. van Gils, B. van Hattum and S. Heise(2011), Guidance for a harmonized emission scenario document esd on ballast water discharge, Report UBA-FB, 1481.

---

Received : 2018. 04. 03.

Revised : 2018. 04. 24.

Accepted : 2018. 04. 27.