



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

이 학 석 사 학 위 논 문

전기분해로 처리한 선박평형수의
해양생태위해성에 관한 연구



2013년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

해 양 학 과

김 태 원

이 학 석 사 학 위 논 문

전기분해로 처리한 선박평형수의
해양생태위해성에 관한 연구

지도교수 문 창 호

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함.



2013년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

해 양 학 과

김 태 원

김태원의 이학석사 학위논문을 인준함.

2013년 8월 23일



주 심 수산학박사 황 운 기 (인)

위 원 이학박사 문 창 호 (인)

위 원 이학박사 손 명 백 (인)

목 차

Abstract	III
List of Tables	V
List of Figures	VII
제1장 서론	1
1.1 선박평형수, 그리고 해양생태계 교란	1
1.2 선박평형수 국제협약	2
1.3 전기분해를 이용한 선박평형수관리장치	6
1.3.1 개발현황	7
1.3.2 생물제거원리 및 해양환경영향	11
1.4 연구목적	14
제2장 재료 및 방법	15
2.1 시료 채집	15
2.2 해양생태독성평가	16
2.2.1 해양생태독성	16
2.2.2 실험농도 설정 및 대상종 선정	17
2.2.3 <i>Skeletonema costatum</i> 을 이용한 조류성장저해실험	18
2.2.4 <i>Brachionus plicatilis</i> 를 이용한 급·만성 독성실험	19
2.2.5 <i>Paralichthys olivaceus</i> 를 이용한 급·만성 독성실험	21
2.2.6 실험의 유효성	22

2.2.7 통계분석	23
2.3 화학물질 분석	24
2.4 해양생태위해성평가	26
2.4.1 생태위해성평가	26
2.4.2 해양생태위해성평가 방법	27
제3장 결과	29
3.1 해양생태독성실험	29
3.1.1 <i>Skeletonema costatum</i> 성장저해실험	29
3.1.2 <i>Brachionus plicatilis</i> 급·만성 독성실험	34
3.1.3 <i>Paralichthys olivaceus</i> 급·만성 독성실험	40
3.1.4 영향농도	46
3.2 화학물질 분석	48
3.3 해양생태위해성평가	52
3.3.1 지속성, 생물축적 및 생태독성	52
3.3.2 PEC, PNEC	58
제4장 고찰	61
제5장 결론	66
제6장 참고문헌	68

The Study on Marine Ecological Risk of Ship's Ballast Water Treated by Electrolysis

Tae Won Kim

Department of Oceanography, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

The international Convention for Control and Management of the Ship's Ballast Water and Sediments (BWM convention) has been adopted by the IMO (International Maritime Organization) in 2004 to prevent transfer of exotic species by ballast water. Since then, many type of BWMSs (Ballast Water Management Systems) have been developed. However the processing method using Electrolysis makes active substances to remove the organisms, which generates relevant chemicals. Therefore, when treated ballast water is discharged into receiving water, it may cause toxic effects to marine organisms.

To verify the unacceptable effects of ship's ballast water treated by Electrolysis on marine ecosystem, the WET (Whole Effluent Toxicity) test using diatom, *Skeletonema costatum* as primary producer, rotifer, *Brachionus plicatilis* as first consumer and olive flounder fish, *Paralichthys olivaceus* as predator, chemical analysis for identifying substances produced by Electrolysis BWMS was conducted. In addition, Marine ERA (Ecological Risk Assessment) using PBT properties and PEC (Predicted Environmental Concentration) / PNEC (Predicted No Effect Concentration) ratios of produced substances was conducted.

S. costatum was the most sensitive organism that gave the NOEC (No Observed Effect Concentration), LOEC (Lowest Observed Effect Concentration) and EC₅₀ (50%

Effect Concentration) values of 12.50%, 25.00% and 83.32%, respectively from WET test results for 20psu of discharged water. In the chemical analysis results, 21 of the substances were newly produced by the Electorlysis BWMS, composing of bromate, 9 volatile halogenated organic compounds, 2 halogenated acetonitriles, 8 halogenated acetic acids and chloropicrin. Twenty one substances was not considered as persistence and bioaccumulative chemicals because the half-life and log Kow value of substances did not exceed 60 days and 3 days, respectively. Uncertainty of toxic property of substances was high. However, the PECs of 21 substances calculated by the MAMPEC program ranged from 7.02×10^{-4} to 5.39×10^0 $\mu\text{g/L}$ and PNECs of them ranged from 2.00×10^{-2} to 4.24×10^3 $\mu\text{g/L}$. The PEC/PNEC ratio of 20 substances did not exceed 1. Therefore, the results of the WET test with discharged water from Electrolysis BWMS and ERA for generated substances in the discharged water indicated that the ship's ballast water treated by Electrolysis was not predicted an adverse effect on the marine ecosystem.

However, WET test results were shown that the ship's ballast water treated by Electrolysis can have potential negative effects on the marine ecosystem. Therefore aquatic toxic effect of discharged water should not be overlooked and should be kept an eye out to prevent an adverse effect on marine ecosystem through continuous monitoring system.

List of Tables

Table 1-1. Guidelines of BWM Convention	5
Table 1-2. Ballast water treatment performance standard proposed by IMO	6
Table 1-3. List of ballast water management systems that make use of active substances which received basic and final approval from IMO	8
Table 2-1. Test validation of criteria of standard methods employed by study	22
Table 2-2. List of standard methods and instruments applied to chemical analysis	25
Table 2-3. Assignment of Assessment Factors used for deriving PNEC values	28
Table 3-1. Specific growth rate of <i>Skeletonema costatum</i> exposed during 72 hours on 34 and 20psu discharged water from the Eletrolysis BWMS	32
Table 3-2. Survival proportion of <i>Brachionus plicatilis</i> exposed during 24 hours on 34 and 20psu discharged water from the Eletrolysis BWMS	34
Table 3-3. Population growth rate of <i>Brachionus plicatilis</i> exposed during 96 hours on 34 and 20psu discharged water from the Eletrolysis BWMS	38
Table 3-4. Survival proportion of <i>Paralichthys olivaceus</i> exposed during 96 hours on 34 and 20psu discharged water from the Eletrolysis BWMS	40
Table 3-5. Survival rate of <i>Paralichthys olivaceus</i> from egg to sac-fry stage exposed during 7 days on 34 and 20psu discharged water from the Eletrolysis BWMS	44

Table 3-6. Values of NOEC, LOEC and E(L)C ₅₀ calculated from end point of each test for 34 and 20psu discharged water from Eletrolysis BWMS	47
Table 3-7. Concentrations of generated active substance and relevant chemicals in 34psu test water, control, treated and discharged water from Electrolysis BWMS at day 0 and 5	49
Table 3-8. Concentrations of generated halogenated acetic acids in 2nd-33psu test water, Control, treated and discharged water from Electrolysis BWMS at day 0 and 5 day	50
Table 3-9. Concentrations of generated active substance and relevant chemicals in 20psu test water, control, treated and discharged water from Electrolysis BWMS at day 0 and 5	51
Table 3-10. Half-life, log Kow and bioconcentration factor of relevant chemicals in 34 and 20psu discharged water from Eletrolysis BWMS	53
Table 3-11. Ecotoxicity data of relevant chemicals in 34 and 20psu discharged water from Eletrolysis BWMS	54
Table 3-12. PEC, PNEC values and PEC/PNEC ratio of relevant chemicals in 34 and 20psu discharged water from Eletrolysis BWMS	59
Table 3-13. PEC, PNEC values and PEC/PNEC ratio of Halogenated acetic acids in 2nd-34psu discharged water from BWMS	60
Table 4-1. Most sensitive test organisms on discharged water from developed BWMS using electrolysis	65

List of Figures

Fig. 1-1. Scheme of direction treated water flow and control water flow in efficacy test of ballast water management system and sampling point.	11
Fig. 1-2. The diagram of reactions during electrolysis of seawater.	13
Fig. 3-1. Linear regression between chlorophyll <i>a</i> concentrations and cell density in the control of <i>Skeletonema costatum</i> growth inhibition test.	30
Fig. 3-2. Growth curves of <i>Skeletonema costatum</i> exposed during 72 hours on 34 and 20psu discharged water from Eletrolysis BWMS.	31
Fig. 3-3. Concentration-response curves of specific growth rate of <i>Skeletonema costatum</i> exposed on 34 and 20psu discharged water from Eletrolysis BWMS after 72 hour.	33
Fig. 3-4. Concentration-response curves of survival prportion of <i>Brachionus plicatilis</i> exposed on 34 and 20psu discharged water from Eletrolysis BWMS after 24 hour.	35
Fig. 3-5. Mean number of <i>Brachionus plicatilis</i> exposed during 96 hours on 34 and 20psu discharged water from Eletrolysis BWMS.	37
Fig. 3-6. Concentration-response curves of population growth rate of <i>Brachionus plicatilis</i> exposed on 34 and 20psu discharged water from Eletrolysis BWMS after 96 hour.	39
Fig. 3-7. Concentration-response curves of survival proportion of <i>Paralichthys olivaceus</i> exposed on 34 and 20psu discharged water from Eletrolysis BWMS after 96 hour.	41

Fig. 3-8. Mean survival rate of fertilized *Paralichthys olivaceus* eggs exposed during 7 days on 34 and 20psu discharged water from Eletrolysis BWMS. 43

Fig. 3-9. Concentration-response curves of survival proportion of fertilized *Paralichthys olivaceus* eggs exposed on 34 and 20psu discharged water from Eletrolysis BWMS after 7 day. 45



제1장 서론

1.1 선박평형수, 그리고 해양생태계 교란

산업기술의 발달과 함께 국가 간의 교역이 활발해 지면서 수송수단인 선박의 중요성 또한 커져왔다. 물적 교류의 양과 빈도가 증가함에 따라 선박을 매개체로한 외래종(exotic species)의 침입도 증가하여 고유의 해양생태계를 교란하거나 파괴하는 주요 원인이 되었다. 해양에서 선박을 통한 외래종의 주요 이동경로는 선박 평형수(ballast water), 선체오염물 부착(hull fouling) 등이 있으며, 그 중 부착생물에 국한된 선체의 부착에 의한 이동보다 선박평형수에 의한 외래종의 이동이 더욱 심각해지고 있다(김, 2005). 선박평형수는 연간 120억톤이 이송되며 약 10,000여종의 미생물 및 동·식물을 옮기는 것으로 알려져 있다(Bax et al., 2003). 국내 연안에 보고된 외래종은 잠재적으로 89종이 있으며(국토해양부, 2008), 이 중 국내 해양생태계를 교란 시키는 종은 18종으로 확인되었다(국토해양부, 2010a).

외래종의 침입으로 인한 생태계 교란의 사례는 전 세계적으로 쉽게 찾아볼 수 있다. 미국 샌프란시스코만에서는 1986년에 처음 발견된 계화도 조개(*Potamocorbula amurensis*)의 대량번식으로 인하여 만 전체의 chlorophyll 농도가 급격하게 감소하였다. 계화도 조개는 먹이생물을 섭식하는 과정에서 셀레늄을 체내에 축적하게 되고, 이들을 포식하는 상위 영양단계의 어류 및 조류(鳥類)들에게 셀레늄 중독을 일으켜 대량폐사를 일으키기도 하였다(Linville et al., 2002; Tompson, 2004). 체사피크만에서는 조개를 먹이로 하는 피뿔고둥(*Rapana venosa*)의 대량 출현으로 조개류의 생산량이 급격히 감소하여 경제적인 피해를 주었으며 현재까지도 큰 문제로 대두되고 있다(Harding and Mann, 1999). 또한 1980년대 오대호에 유입된 얼룩무늬담치(*Dreissena polymorpha*)는 상수도 시설을 비롯한 발전소, 각종 배수 시설의 파이프에 부착하여 시설운영에 차질을 빚거나 이들을

제거하기 위한 피해액만 50억 달러에 달했다(이, 2008).

우리나라 또한 이러한 외래종의 침입으로 인한 생태계의 교란이 확산되고 있다. 1950년대 지중해에서 유입된 지중해담치(*Mytilus galloprovincialis*)는 국내 토종 홍합(*Mytilus corsucus*)의 서식처를 잠식하여 홍합의 서식범위가 좁아졌고, 양식장의 해수 공급 관로 및 발전소의 냉각수 취수구 등에 부착하여 심각한 피해를 입히고 있다(KBS 환경스페셜, 2004). 또 대서양에서 유입된 율령멍게(*Ciona intestinalis*)는 굴 또는 멍게 양식장의 시설물과 밧줄등에 부착하여 시설운영의 차질 및 시설물 교체 비용의 추가발생 등과 같은 피해를 주고 있으며 2010년에 국토해양부의 ‘관리대상 교란생물 후보종’으로 선정되었다(국토해양부, 2010b).

1.2 선박평형수 국제협약

선박평형수에 의한 해양생태계의 교란이 전 세계적인 문제로 대두됨에 따라 국제해양개발위원회(ICES: International Council of the Exploration of the Sea)를 시작으로 국제자연보호연맹(IUCN: International Union for Conservation of Nature and Natural Resources) 등과 같은 관련 국제기구들은 외래종의 유입에 대한 관리 규범을 제정하여 대응마련을 모색하였다(김, 2005). 그 중에서도 국제연합 산하 단체인 국제해사기구(IMO: International Maritime Organization)는 1973년 해양오염 국제회의를 열어 ‘전염병 유발세균이 포함된 밸러스트 수 배출 영향에 관한 연구의 수행을 촉구하는 결의서’를 채택하였다(이, 2008). 이후, 국제해사기구는 해양환경보호위원회(MEPC: Marine Environment Protection Committee)를 중심으로 선박평형수 문제를 비롯한 해양환경관련 입법을 추진하여 1993년에 ‘선박의 평형수에 의한 수중생물 및 병원체의 유입방지를 위한 지침’을 채택하였고, 1997년 11월 총회에서 ‘선박평형수에 의한 외래해양생물종 유입 방지를 위한 지침’을 채택

하였다(이, 2008). MEPC는 선박평형수에 관한 논의를 계속하여 2003년 7월에 ‘선박평형수관리협약안’을 최종 확정하였으며, 2004년 2월에 ‘선박평형수관리협약(International Convention for the Control and Management of Ship's Ballast Water and Sediments)’이 채택되었다. 이 협약은 선박평형수로부터 외래종의 유입을 막기 위한 것으로 모든 선박내에 협약에서 요구하는 성능을 갖춘 선박평형수관리장치(BWMS: Ballast Water Management System)장착을 의무화하기 위함이었다. IMO 선박평형수 관리 협약이 발효되기 위해서는 35% 이상의 상선 선박량 확보 및 30개국 이상이 비준을 하고 가입하여야한다. 2012년 7월까지 선박량은 28%로 35개국이 비준한 상태이며 선박량이 35%에 도달하게되면 그로부터 1년후에 협약이 발효된다(Kim, 2012).

IMO는 ‘선박평형수 관리협약’과 관련하여 15개의 지침서를 채택하였으며(Table 1-1; IMO, 2012), 그 중 BWMS 개발과 관련된 주요 지침서는 G8과 G9 지침서이다. G8 지침서는 BWMS의 승인에 관한 지침서로 BWMS의 성능기준인 생물제거능력은 협약의 Reg. D-2인 ‘선박평형수 성능기준(Ballast Water Performance Standard)’이 적용되었다(Table 1-2; MEPC, 2008a). 배출수의 성능기준인 Reg. D-2는 배출수에 포함된 생존가능한 수중생물의 길이가 50 μm 이상의 생물(viable organisms)이 10개체/ m^3 미만으로 배출되어야하고 10~50 μm 의 생물은 10개체/mL 미만으로 배출되어야 한다는 기준과 Toxicogenic *Vibrio cholerae*는 1 cfu/100 mL (cfu: colony forming unit, 균체형성단위) 미만 이거나 동물플랑크톤 시료의 1 cfu/g (습중량기준) 미만, 대장균 *Escherichia coli*는 250 cfu/100 mL, 장구균 *Enterococci*는 100 cfu/100 mL 미만으로 배출되어야 한다는 기준을 포함하고 있다(Table 1-2, Resolution MEPC 125 (53), 2005). 따라서 BWMS는 위의 기준을 충족하기 위해 평형수내의 생물들을 제거할 수 있는 시스템을 갖추어야한다.

G9 지침서는 ‘활성물질을 이용하는 선박평형수처리장치의 승인 절차’에 관한 지침서로 활성물질을 이용하는 BWMS에 대한 선박의 안전, 인간건강과 방류수역의 생태계 및 환경보호를 위한 구체적인 절차를 제시하고 있다(Resolution MEPC 126 (53), 2005). G9지침서에서 정의한 활성물질은 유해 수중생물과 병원균에 일반적 또는 특이적으로 작용을 하는 물질이나 바이러스 및 균류와 같은 생물이며, 조제물질(preparation)은 특정 첨가물을 포함한 하나 혹은 그 이상의 활성물질을 함유한 commercial formulation으로 정의하였고, 관련물질(relevant chemicals)은 처리되는 과정중이나 방류수역의 환경내에서 변형되거나 반응으로 인해 생성되어, 배출되었을 때 인간의 건강과 수중환경에 영양을 미칠 수 있는 물질로 정의하였다(Resolution MEPC 126 (53), 2005). G9 지침서는 상기한 활성물질 또는 조제물질로 처리된 평형수가 방류수역의 환경에 미치는 영향을 파악하기 위해서 수중식물, 무척추동물, 어류 및 기타 생물군을 이용한 배출수독성시험 및 화학물질 분석을 수행하고 내분비계 혼란, 퇴적물 독성, 생물학적 이용가능성, 생물학적 확대, 생물농축, 먹이사슬 및 생물군집에 대한 영향을 평가하고록 권고하고 있다.

Table 1-1. Guidelines of BWM Convention (IMO, 2012)

No	Title of Guidelines	Adopted resolution
G1	Guidelines for sediment reception facilities	resolution MEPC.152 (55)
G2	Guidelines for ballast water sampling	resolution MEPC.173 (58)
G3	Guidelines for ballast water management equivalent compliance	resolution MEPC.123 (53)
G4	Guidelines for ballast water management and development of ballast water management plans	resolution MEPC.127 (53)
G5	Guidelines for ballast water reception facilities	resolution MEPC.153 (55)
G6	Guidelines for ballast water exchange	resolution MEPC.124 (53)
G7	Guidelines for risk assessment under regulation A-4 of the BWM Convention	resolution MEPC.162 (56)
G8	Guidelines for approval of ballast water management systems	resolution MEPC.174 (58)
G9	Procedure for approval of ballast water management systems that make use of Active Substances	resolution MEPC.169 (57)
G10	Guidelines for approval and oversight of prototype ballast water treatment technology programs	resolution MEPC.140 (54)
G11	Guidelines for ballast water exchange design and construction standards	resolution MEPC.149 (55)
G12	Guidelines on design and construction to facilitate sediment control on ships	resolution MEPC.150 (55)
G13	Guidelines for additional measures regarding ballast water management including emergency situations	resolution MEPC.161 (56)
G14	Guidelines on designation of areas for ballast water exchange	resolution MEPC.151 (55)
G15	Guidelines for ballast water exchange in the Antarctic treaty area	resolution MEPC.163 (56)

Table 1-2. Ballast water treatment performance standard proposed by IMO (MEPC, 2008a)

Viable organisms	IMO Regulation D-2		Remark
	before treatment (for test water)	after treatment (for discharged water)	
50 μm \leq organism	$> 10^5$ inds./m ³	< 10 inds./m ³	at least 5 species from at least 3 phyla
10 \leq and < 50 μm organism	$> 10^3$ inds./mL	< 10 inds./mL	
Toxicogenic <i>Vibrio cholerae</i>		< 1 cfu/100 mL or, < 1 cfu/g (wet weight) of zooplankton samples	
<i>Escherichia coli</i>		< 250 *cfu/100 mL	
indicator microbes	Enterococcus group	not need to be added, but measurement	
	Intestinal <i>Enterococci</i>		< 100 cfu/100 mL
Coliform		-	
Heterotrophic bacteria	$\geq 10^4$ inds./mL	-	

*cfu: colony forming unit

1.3 전기분해를 이용한 선박평형수관리장치

BWMS에 이용되는 생물제거방식은 물리적 처리방식과 화학적 처리방식으로 구분된다. 물리적 처리방식은 필터를 이용하거나 초음파 및 원심분리법등을 이용하며(김과 유, 2003), 화학적 처리방식은 생물을 제거할 수 있는 활성물질(active substances)을 직접 첨가하거나 활성물질의 생성을 유발할 수 있는 장치들이 이용된다(Kim and Shin, 2005).

1.3.1 개발현황

IMO로부터 G9과 관련하여 기본승인(Basic Approval)을 받은 BWMS는 2012년 11월까지 모두 42개가 있으며, 그 중 국내에서 개발된 것은 15개였다. 최종승인(Final Approval)까지 받은 BWMS는 모두 28개이며, 그 중 국내에서 개발된 것이 10개로 가장 많았다(Table 1-3.; ClassNK, 2013; IMO, 2012a; Korean Register of Shipping, 2010; MEPC, 2008c, 2012c, 2012d). BWMS의 생물제거방식별로는 기본승인 또는 최종승인을 받은 42개의 BWMS중 전기분해를 이용한 BWMS가 20개로 가장 많았고 UV를 이용한 것이 7개, 오존을 이용한 것은 4개였으며, 약품주입 및 기타 방법을 이용한 것이 13개였다. 그러나 UV의 경우, IMO에서 활성물질을 생성하지 않는 것으로 분류하였고 UV를 이용한 BWMS관련 장비는 각 국의 정부에서 승인하도록 하였기 때문에 본 개발현황에서 일부 누락되어 있을 수 있다 (Kim, 2012).

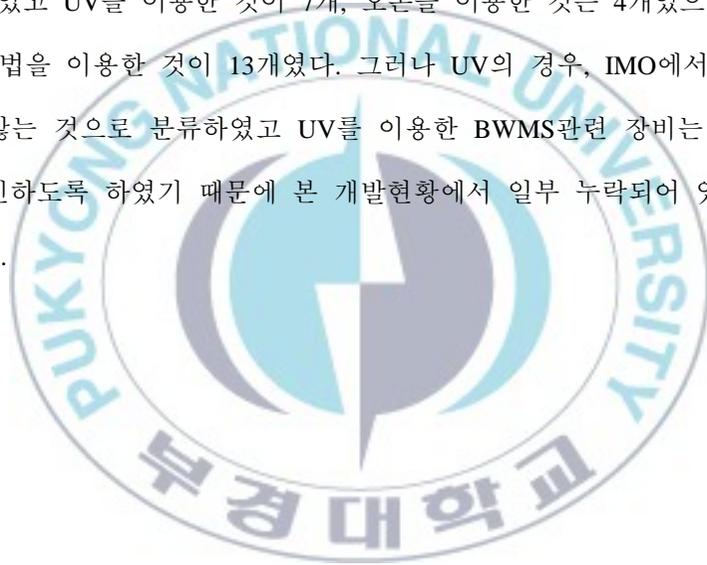


Table 1-3. List of ballast water management systems that make use of active substances which received basic and final approval from IMO (ClassNK, 2013; IMO, 2012; Korean Register of Shipping, 2010; MEPC, 2008d, 2012c, 2012d)

No	Name of systems	Name of manufacturer	Proposing country	IMO Approval		Process
				Basic	Final	
1	PureBallast system	Alfa Laval / Wallenius Water AB	Norway	○	○	Filtration+UV/TiO2
2	Electro-Clean™	Techcross Ltd. and KORDI	Korea	○	○	Electrolysis
3	SEDNA®	Degussa GmbH	Germany	○	○	Filtration+peracetic acid
4	OceanSaver®	OceanSaver AS	Norway	○	○	Filtration+Cavitation+Deoxidation+Electrolysis
5	CleanBallast	RWO GmbH Marine Water Technology	Germany	○	○	Filtration+Electrolysis
6	NK-O3 BlueBallast System	NK Company Ltd.	Japan	○	○	Ozonation
7	ClearBallast	Hitachi, Ltd. / Hitachi Plant technologies, Ltd.	Korea	○	○	Filtration+Coagulation
8	Greenship Sedinox	Greenship Ltd.	Netherlands	○	○	Hydrocyclone+Electrolysis
9	GloEn-Patrol™	Panasia Co., Ltd.	Korea	○	○	Filtration+UV
10	Resource Ballast Technologies System	Resource Ballast Technologies Ltd.	South Africa	○	○	Filtration+Cavitation+Ozonation+Electrolysis
11	JFE BallastACE®	JFE Engineering Corporation	Japan	○	○	Filtration+Chlorination+Cavitation
12	EcoBallast	Hyundai Heavy Industries Co., Ltd.	Korea	○	○	Filtration+UV
13	SP-Hybrid Ozone version	Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.	Japan	○	○	Cavitation+Ozonation

Table 1-3. continued

No	Name of BWMS	Name of manufacturer	Proposing country	IMO Approval		Process
				Basic	Final	
14	ARA Ballast	21st Century Shipbuilding Co., Ltd.	Korea	○	○	Filtration+UV+Plasma
15	BalClor	Qingdao Sunrui Corrosion and Fouling Control Company	China	○	○	Filtration+Electrolysis
16	OceanGuard™	Qingdao Headway Technology Co., Ltd.	Norway	○	○	Filtration+Electrolysis
17	Ecochlor®	Ecochlor, INC, Acton, the United States	Germany	○	○	Filtration+ClO2
18	BalPure®	Severn Trent De Nora, LLC	Germany	○	○	Filtration+Electrolysis
19	Hiballast	Hyundai Heavy Industries Co., Ltd.	Korea	○	○	Filtration+Electrolysis
20	Purimar	Samsung Heavy Industries Co., Ltd.	Korea	○	○	Filtration+Electrolysis
21	SiCURE™	Siemens Water Technologies	Germany	○	○	Filtration+ Sodium hypochlorite
22	ERMA FIRST	ERMA FIRST E.S.K. Engineering Solutions S.A.	Greece	○	○	Filtration+Hydrocyclone +Electrolysis
23	MICROFADE™	Kuraray Co., Ltd.	Japan	○	○	Filtration+ Calcium hypochlorite
24	AquaStar™	AQUA Eng. Co.	Korea	○	○	Filtration+Electrolysis
25	Neo-Purimar™	Samsung Heavy Industries Co., Ltd.	Korea	○	○	Filtration+ Chemical injection
26	DESMI Ocean Guard	DESMI Ocean Guard A/S	Denmark	○	○	Filtration+UV+Ozonation
27	JFE BallastAce (NEO-CHLOR MARINE™)	JFE Engineering Corporation	Japan	○	○	Filtration+ Chemical injection
28	Smart Ballast	STX Metal Co., Ltd.	Korea	○	○	Electrolysis

Table 1-3. continued

No	Name of BWMS	Name of manufacturer	Proposing country	IMO Approval		Process
				Basic	Final	
29	Blue Ocean Shield	China Ocean Shipping Company	China	○	-	Filtration+UV
30	AquaTriComb™	Aquaworx ATC GmbH	Germany	○	-	Filtration+UV+Ultrasound
31	En-Ballast	Kwang San Co., Ltd	Korea	○	-	Filtration+Electrolysis
32	BlueSeas	Envirotech and Consultancy Pte. Ltd.	Singapore	○	-	Filtration+Electrolysis
32	SKY-SYSTEM®	Katayama Chemical, Inc.	Japan	○	-	Filtration+ Chemical injection
34	BallastMaster	GEA Westfalia Separator Systems GmbH	Germany	○	-	Filtration+ Chemical injection
35	BlueWorld	Envirotech and Consultancy Pte. Ltd.	Singapore	○	-	Filtration+ Chemical injection
36	DMU-OH	Dalian Maritime University	China	○	-	Filtration+ Oxygen compound
37	EcoGuardian™	Hanla IMS Co., Ltd.	Korea	○	-	Filtration+Electrolysis
38	KTM	Korea Top Marine(KT Marine) Co., Ltd.	Korea	○	-	Plankill pipe™+ Electrolysis
39	Hamworthy Aquarius™-EC	Hamworthy Water Systems Ltd.	Netherlands	○	-	Filtration+Electrolysis
40	OceanDoctor	Jiujiang Precision Measuring Technology Research Institute	China	○	-	Filtration+Photocatalytic
41	HS-BALLAST	HWASEUNG R&A Co., Ltd.	Korea	○	-	Electrolysis
42	Gloen-Saver™	PANASIA Co., Ltd.	Korea	○	-	Filtration+Electrolysis

1.3.2 생물제거원리 및 해양환경영향

본 연구에 사용된 BWMS는 전기분해를 이용하여 활성물질을 생성시켜 생물을 제거하는 방법으로 선박평형수를 전해조에 직접 통과시키는 직관방식을 이용하며, 그 구성은 Plankill pipe™ unit과 Electrolyzer unit, Neutralizer unit 순으로 연결되어 있다(Fig. 1-1). ballasting 시 생물에게 물리적인 충격이 가해지도록 고안된 Plankill pipe™를 통과한 후 Electrolyzer unit에서 활성물질을 생성하여 생물을 사멸시키며 이때, TRO (총잔류산화물: total residual oxidants)의 목표 농도는 10 mg/L이며 배출시 평형수 내 TRO의 농도에 따라 Neutralizer unit에서는 중화제인 티오황산나트륨(Sodium thiosulfate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)을 주입하여 배출수의 TRO농도를 0.2 mg/L 이하가 되도록 조절한 후 배출한다(MEPC, 2011c).

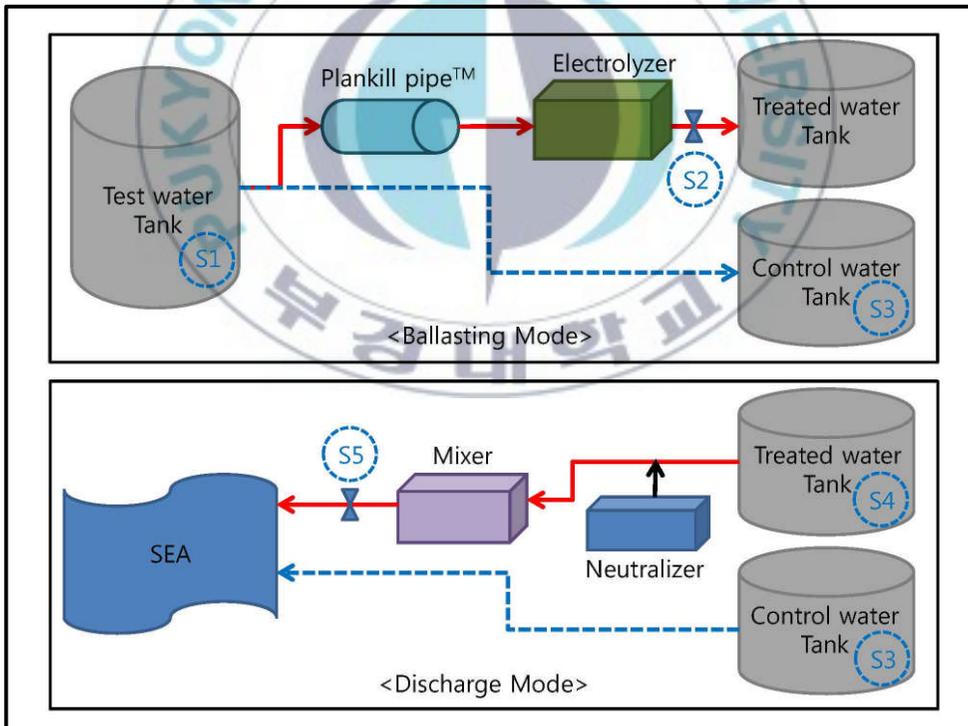


Fig. 1-1. Scheme of direction treated water flow (unbroken arrow line) and control water flow (dotted arrow line) in efficacy test of ballast management system and sampling point (S1~5).

전기분해를 이용한 BWMS는 해수 속 주요성분인 염화나트륨(NaCl)을 이용하여 차아염소산나트륨(NaOCl)과 차아염소산(Hypochlorous acid, HOCl)을 생성하게 되며, 이를 이용하여 선박평형수 내의 생물을 사멸시키기 위해 고안된 장비이다(MEPC, 2011a). 해수를 인위적으로 전기분해하면 양(+)극에서는 부식성이 강한 염소가스(Chlorine, Cl₂)가 생성되고 음(-)극에서는 수산화나트륨(Sodium hydroxide, NaOH)이 생성된다(Fig1-2). Cl₂와 NaOH는 반응하여 NaOCl이 생성되고 동시에 Cl₂는 물과 반응하여 HOCl이 생성된다(Fig1-2). 생성된 HOCl은 pH가 증가하면 H⁺와 차아염소산이온(Hypochlorite, OCl⁻)으로 분리되고 pH가 감소하면 HOCl의 형태로 존재한다. 해수 내에 존재하는 브롬(Bromine, Br)은 이온의 형태(Bromide, Br⁻)로 존재하며 알칼리조건하에서 HOCl과 반응하여 차아브롬산(Hypobromous acid, HOBr)이 생성되어 HOCl과 유사한 반응으로 차아브롬산이온(Hypobromite, OBr⁻)이 생성된다(Fig1-2). 해수의 전기분해에 의해 생성된 활성물질인 NaOCl, HOCl, OCl⁻, HOBr과 OBr⁻등은 수중 유기물 분해, 암모니아성 질소 제거, 살균 및 생물사멸에 탁월한 효과를 가진다(Lee et al., 1997; Kim and Gil., 2007; Yoon et al., 2005; 정 등, 2012). 선박평형수내의 생물은 직관방식으로 처리할 경우 전기분해에 의해 1차적으로 높은 전위차에 의한 물리적 사멸과 2차적으로 생성된 활성물질에 의한 화학적 사멸효과로 제거된다(박 등, 2006). 특히, NaOCl은 강알칼리성으로 염산(HCl)의 살균효과보다 1.4배 크다(Yoon et al., 2005). 이러한 활성물질들은 잔류성을 가지며 선박평형수내에서 지속적으로 생물사멸기능을 가진다(정 등, 2012).

전기분해를 이용한 BWMS에 의해 처리된 배출수는 생성된 활성물질과 반응하여 다양한 부산물질들이 생성되어 잔류될 수 있다. 이들 중에는 해양생물에게 독성을 가지는 물질들이 포함될 수 있기 때문에 전기분해를 이용하는 BWMS에 의해 처리된 배출수는 해양생태계에 부정적인 영향을 미칠수 있다. 따라서

BWMS의 배출수에 대하여 해양생물에게 미치는 잔류독성 및 해양생태위해성평가가 반드시 수반되어야한다.

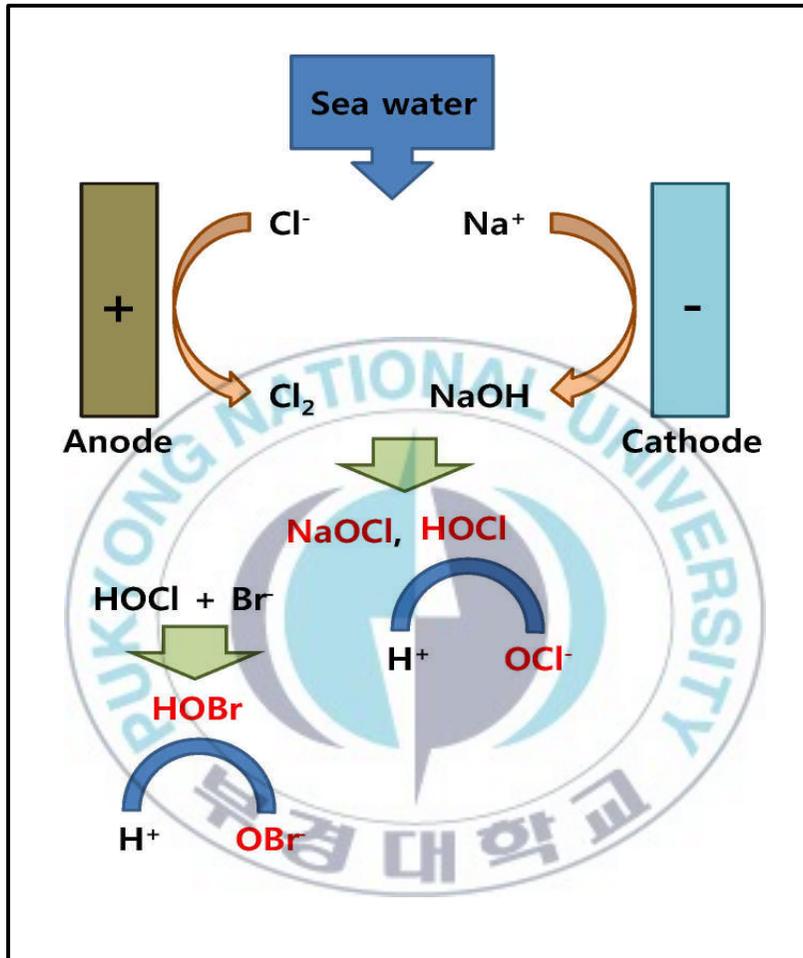


Fig. 1-2. The diagram of reactions during electrolysis of seawater.

1.4 연구목적

선박평형수관리협약이 체결된 후 국제적으로 다양한 방식의 BWMS가 개발되고 있다. BWMS는 선박평형수 내의 생물들을 제거하기 위해 고안된 장비이기 때문에 BWMS에 의해 처리된 배출수는 해양생태계에 부정적인 영향을 미칠 수 있는 잠재력을 가지고 있다.

본 연구의 목적은 현재까지 국내·외에서 개발되고 있는 BWMS의 생물제거방식 중 가장 많이 이용되고 있는 전기분해로 처리한 선박평형수가 해양생태계에 미치는 영향을 평가하기 위함이다. 따라서 ‘전기분해로 처리한 선박평형수는 해양생태계에 위해성을 가질 것이다.’라는 가설을 수립하였으며, 이를 입증하기 위하여 BWMS에 의해 처리된 배출수에 대한 해양생태독성실험을 실시하였고 생성된 화학물질을 파악하였다. 또한 생성된 화학물질을 토대로 해양에서의 지속성(persistency)과 생물농축성(bioaccumulation), 생태독성(toxicity) 및 PEC (predicted effect concentration) / PNEC (predicted no effect concentration)를 이용하여 해양생태위해성을 평가하였다.

제2장 재료 및 방법

2.1 시료 채집

BWMS의 성능검증시험은 선박평형수로 이용되는 해수의 다양한 염분조건을 고려하여 염분농도 10psu 이상 차이가 나는 시험수를 이용하여 2개조(set) 이상의 시험을 수행하도록 권고하고 있다(Resolution MEPC 125 (53), 2005). 본 BWMS의 성능검증시험은 염분 농도 34psu와 20psu의 각각 2개조로 시험이 수행되었고 전기분해로 처리한 선박평형수의 해양생태위해성을 평가하기 위한 시료는 성능검증시험이 수행되는 동일한 현장에서 직접 채집하였다. 100톤의 시험원수(test water) 중 50톤은 BWMS를 거쳐 처리수(treated water) 탱크에 저장하였고, 50톤은 BWMS를 거치지 않고 비처리수(control water) 탱크에 저장하였다. 선박 운항기간을 가정하여 5일간 각 탱크에 보관하였다. 5일 후, 처리수는 TRO 농도 0.2 mg/L 이하가 되도록 중화제를 주입하여 배출하였다(Fig. 1-1).

배출수의 생태독성을 평가하기 위한 시료는 5일 후 중화제를 주입한 배출수(discharged water)와 비처리수를 각각 400L와 800L를 채수하였다. 각 시료는 화학물질에 비활성인 P.E. 재질로 제작된 200L의 용기에 담고 밀봉하여 공기와의 접촉을 차단하고 온도변화를 최소화시키기 위해 냉장탑차를 이용하여 실험실로 운반하였다(Fig. 1-1의 Discharge mode의 S3, S5).

화학물질의 생성여부를 확인하기 위한 시료는 검증실험 시작시, 시험원수, 처리수, 비처리수를 각각 1 L씩 채수하였고(Fig. 1-1의 ballasting mode의 S1~3), 5일 후, 처리수, 비처리수 및 배출수를 각각 1 L씩 채수하였다(Fig. 1-1의 Discharge mode의 S3~5). 화학물질의 성상의 변화를 막기 위하여 시료는 분석항목 별 보존시약을 주입하여 아이스박스에 넣어 실험실로 운반하였고 세부적인 전처리 방법은 2.3 ‘화학물질분석’에 제시하였다.

2.2 해양생태독성평가

2.2.1 해양생태독성

생태독성학(Ecotoxicology)은 생태학(Ecology)과 독성학(Toxicology)을 통합한 종합적인 분야로써 개체군, 군집 및 생태계 수준에서 독성물질이 생물에게 미치는 영향에 대해 연구하는 학문이다. Truhaut (1977)는 “생태독성학은 천연 혹은 인위적으로 생성된 오염물질에 의하여 인간을 포함한 동물, 식물 및 미세생물과 같은 생태계 구성원에 미치는 독성영향을 연구하는 독성학의 일부이다”라고 정의하였다. 따라서, 해양생태독성평가는 해양으로 유입된 자연적 혹은 인위적 오염물질이 해양생태계에 미치는 독성영향을 평가하는 방법이다.

해양으로 유입되는 각종 오염물질 중 유해화학물질은 해양 생태계를 위협하는 주요 독성물질 중 하나이다. 미국환경보호국(US EPA: United States Environmental Protection Agency)은 1981년부터 AQUIRE, PHYTOTOX 및 TERRETOX들의 화학물질에 대한 생물들의 독성자료(database)를 통합하여 1995년에 ‘The ECOTOX (Ecotoxicology) database’를 개발하였고 2000년에는 누구나 이용할 수 있는 웹 기반 인터페이스 시스템을 구축하여 단일유해화학물질에 대한 육상 및 수서생물의 독성정보를 공개하였다(US EPA, 2009).

단일화학물질에 대한 생태독성정보는 그 화학물질에 대한 생물의 유해성을 판단하고자 할때는 유용할 수 있으나 각종 배출수의 경우 여러가지 화학물질이 혼합되어 수괴내에 존재할 때 이들 화학물질이 가지는 잠재적인 독성영향을 평가하기에 어려움이 따른다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 배출수내에 존재하는 모든 화학물질을 검출한다는 것은 경제성이 떨어지며, 검출된 화학물질이라도 생태독성정보가 없어 생물에게 미치는 영향을 정량화하기 어려운점이 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위해 배출수에 포함된 다양한 화학물질들이 복합적으로

가질수 있는 잠재적인 생태독성영향을 평가하기위한 방법이 ‘배출수독성실험 (WET test, whole effluent toxicity test)’이다. 배출수독성실험은 각종 수용성화학복합물, 배출수 및 강수 등이 수서생태계에 미치는 종합적인 독성영향을 추정하기 위한 방법으로 식물, 무척추동물, 척추동물에 대한 독성실험을 수행한다(Fox and Denton, 2006). 따라서 본 연구는 전기분해로 처리한 선박평형수가 해양으로 배출될 때 해양생태계에 미칠 수 있는 독성 영향을 판단하기 위하여 배출수 독성실험을 수행하였다.

2.2.2 실험농도 설정 및 대상종 선정

운반된 시료는 모두 3 μ m CP filter (Chisso Filter, Japan)로 여과한 후, 비처리수를 희석수로 이용하여 실험용액을 제조하였다. 실험용액의 농도는 100%(배출수), 50, 25, 12.5, 6.25% 및 0%(비처리수)로 설정하였고 농도별로 실험용액을 제조하여 각 실험설정온도에서 순차시켜 실험에 이용하였다. 실험은 염분농도 34psu와 20psu 2개의 염분구간에서 실험하였고, 실험용액 제조 방법은 동일하게 하였다.

실험 대상종의 선택은 해양생태계의 먹이사슬 중 각 영양단계를 대표할 수 있는 기초생산자, 1차 소비자 및 포식자로 구분하여 선택하였다. 국내에서 서식하고 있으며 대상종에 대한 생리.생태학적 연구가 많이 진행된 생물 중 국내·외 표준시험법의 공시종이거나 실내사육이 용이하고, 적절한 민감도를 가지는 종을 선택하였다. 따라서 기초 생산자로서 *Skeletonema costatum* (규조류), 1차 소비자로서 *Brachionus plicatilis* (로티퍼), 마지막으로 포식자로서 *Paralichthys olivaceus* (넙치)를 각각 실험대상종으로 선택하였다.

2.2.3 *Skeletonema costatum*을 이용한 조류성장저해실험

전기분해로 처리한 선박평형수가 해양생태계의 기초생산자인 *S. costatum*의 성장률에 미치는 영향을 알아보기 위해 염분농도 34psu와 20psu의 두 염분 구간에서 72시간 동안 실험을 실시하였다. 실험원리 및 방법은 ISO 10253 (2006)에 따라 수행되었다. 염분농도 34psu 배출수의 독성실험의 경우 실험 시작 72시간전 전배양(pre-culture)을 실시한 후에 실험에 이용하였고 염분농도 20psu 배출수의 독성실험은 2주 이상 실험염분에서 계대배양을 거친 후, 전배양을 실시하여 실험에 이용하였다. 각 농도의 실험용액은 f/2 배지를 첨가하여 membrane filter (pore size: 0.2 μm ; Whatman)로 여과한 후 15 mL 시험관에 10 mL씩 분주하였다. 접종밀도는 3,000 cells/mL가 되도록 접종하고 $22\pm 1^\circ\text{C}$, $40.5 \mu\text{mol/m}^2$ 의 조도에서 연속조명하에 배양하였다. 모든 실험의 반복구는 3개로 두었으며, 개체군 성장률 측정은 매 24시간 모든 시험관을 흔들여 실험용액을 균질화한 후 각각 1 mL씩 분취하여 세포밀도를 측정하였다. *S. costatum*의 세포밀도는 대조구와 모든 실험구에서 매 24시간 마다 분취한 시료를 90% 아세톤으로 추출하여 형광분석기(Turner Designs Model 10 AU, USA)의 460과 683 nm의 파장에서 흡광도를 이용하여 chlorophyll-*a* 농도를 측정하였다. 대조구는 Sedgwick-Rafter chamber를 이용하여 광학현미경(CKX 31, OLYMPUS) 하에서 세포밀도를 직접 계수하였다. 대조구의 chlorophyll-*a* 농도와 세포밀도사이의 상관관계분석을 하여 상관성을 판단하였고 회귀방정식을 이용하여 대조구와 모든 실험구의 세포밀도를 추정하였다.

*S. costatum*의 성장률(growth rate, r)은 아래의 식을 이용하여 계산되었다.

$$r = (\ln N_d - \ln N_0) / d$$

여기서, r = *S. costatum*의 성장률

$N_d = d$ 일 후의 세포밀도

$N_0 =$ 실험 시작시의 세포밀도

$d =$ 배양기간(일)

각 농도별 실험용액의 pH는 다항목수질측정기(WQC-22A, DKK-TOA)를 이용하여 실험시작과 종료시에 측정하였다.

2.2.4 *Brachionus plicatilis*를 이용한 급·만성 독성실험

전기분해로 처리한 선박평형수가 해양생태계의 1차 소비자인 *B. plicatilis*에 미치는 급·만성 영향을 알아보기 위해 염분농도 34psu와 20psu의 두 염분 구간에서 각각 24시간, 96시간 동안 실험을 실시하였다. 실험에 이용된 *B. plicatilis*는 cyst (MicroBioTests Inc., Belgium)의 부화유생을 이용하였다. cyst는 20psu의 염분농도에서 $25 \pm 1^\circ\text{C}$, $27 \mu\text{mol/m}^2$ 조도의 연속조명 하에서 28시간 동안 부화시켰다. 부화된 유생(neonate)은 2시간 이내에 실험에 이용하였고 염분 34psu 배출수의 만성독성실험은 부화 후 1시간 동안 34psu의 염분농도에서 순치시킨 후 실험에 이용하였다.

가. 급성독성

전기분해로 처리한 선박평형수가 *B. plicatilis*의 생존율에 미치는 영향을 알아보기 위해 부화 유생을 24시간 동안 실험용액에 노출시켜 생존율을 관찰하였다. 실험 원리 및 방법은 ASTM E-1440-91 (2004)를 따랐다. 각 실험용액은 membrane filter (pore size: $0.45 \mu\text{m}$)로 여과한 후, 48 hole well plate에 1 mL씩 분취하였다. 한 hole 당 5개체씩 수용하였으며 12개의 반복구를 두었다. $25 \pm 1^\circ\text{C}$, 연속 암조건에서

배양하였다. 생존율은 24시간 후 입체현미경(SZ51, Olympus)을 이용하여 생존한 부화유생을 직접 계수하여 생존율을 측정하였다. 각 농도별 실험용액의 수온, pH 및 DO는 다항목수질측정기(WQC-22A, DKK-TOA)를 이용하여 실험시작과 종료 시 측정하였다.

나. 만성독성

전기분해로 처리한 선박평형수가 *B. plicatilis*의 개체군 성장률에 미치는 영향을 알아보기 위해 부화 유생을 96시간 동안 실험용액에 노출시켜 개체군 성장률을 관찰하였다. 실험원리 및 방법은 Janssen et al. (1994)의 방법을 따랐다. 각 실험용액은 membrane filter (pore size: 0.45 μ m; Whatman)로 여과한 후 먹이생물인 *Chlorella vulgaris*를 1 \times 10⁶ cells/mL의 밀도가 되도록 각 실험용액에 접종한 후 48 hole well plate에 1 mL씩 분취하였다. 한 hole당 5개체씩 수용하였고 12개의 반복구를 두었다. 25 \pm 1 $^{\circ}$ C, 연속 암조건에서 배양하였다. 개체군 성장률은 96시간 후 입체현미경(SZ51, Olympus)을 이용하여 개체를 직접 계수하여 측정하였다. *B. plicatilis*의 개체군성장률(population growth rate, r_m)은 아래와 같은 식에 의하여 계산되었다.

$$r_m = (\ln N_4 - \ln N_0) / 4$$

여기서, r_m = *B. plicatilis*의 개체군 성장률

N_4 = 4일 후의 개체수

N_0 = 접종한 개체수

4 = 4일(배양일수)

각 농도별 실험용액의 수온, pH, DO는 다항목수질측정기(WQC-22A, DKK-TOA)를 이용하여 실험시작과 종료 시 측정하였다.

2.2.5 *Paralichthys olivaceus*를 이용한 어류 급·만성 독성실험

전기분해로 처리한 선박평형수가 해양생태계의 포식자인 *P. olivaceus*에 미치는 급·만성 영향을 알아보기 위해 염분농도 34psu와 20psu의 두 염분 구간에서 각각 96시간과 7일간의 실험을 실시하였다. 치어 및 수정란은 종묘생산장(경양수산, 여수시)으로부터 분양받아 실험에 이용하였다. 급성독성실험에 이용된 어린 치어는 부화 후 30일령 내외의 균일한 크기의 개체를 2주이상 실험실내에서 각각의 염분농도에 순치시켜 이용하였고, 만성독성실험에 이용된 수정란은 수정후 8시간 이내의 것을 이용하였다.

가. 급성독성

전기분해로 처리한 선박평형수가 *P. olivaceus*의 생존율에 미치는 영향을 알아보기 위해 치어를 96시간 동안 실험용액에 노출시켜 생존율을 관찰하였다. 실험원리 및 방법은 OECD 203 (1992)를 따랐다. 염분 34psu 배출수의 급성독성 실험에 이용된 치어의 평균 체중과 평균 체장은 각각 0.78 ± 0.13 g(평균±표준편차), 4.91 ± 0.29 cm(평균±표준편차)였고 염분 20psu 배출수의 급성독성실험에 이용된 치어는 각각 0.86 ± 0.16 g, 4.54 ± 0.35 cm 였다. 30 L 사각 유리수조에 농도별로 제조된 실험용액을 20 L 씩 분주하여 3개의 반복구를 두었고 한 반복구당 20개체의 치어를 수용하였다. $20 \pm 1^\circ\text{C}$, $27 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 조도에서 16시간의 명기와 8시간의 암기의 조건하에서 실험하였다. *P. olivaceus*의 생존율은 매 24시간 육안으로 관찰하였다. 실험방식은 반지수식으로 48시간째 부분 환수시켰으며 먹이는 공급하지 않았다. 각 농도별 실험용액의 수온, pH, DO 및 염분농도는 다항목수질측정기(WQC-22A, DKK-TOA)를 이용하여 매 24시간에 측정하였다.

나. 만성독성

전기분해로 처리한 선박평형수가 *P. olivaceus*의 초기생활사에 미치는 영향을 알아보기 위해 수정란을 7일 동안 실험용액에 노출시켜 부화 후 생존율을 관찰하였다. 실험원리 및 방법은 OECD 212 (1998)를 따랐다. 1 L 유리 비커에 농도별로 제조된 실험용액을 0.8 L 씩 분주하여 3개의 반복구를 두었으며 한 반복구당 30개체의 수정란을 수용하였다. 실험의 사육조건과 환수방법은 급성독성실험과 동일하게 하였다.

2.2.6 실험의 유효성

본 연구에 이용된 해양생태독성실험은 국제표준시험방법의 시험원리와 기준에 근거하여 수행되었으며 실험결과가 각 표준시험방법에서 제시하고 있는 시험의 유효성 기준(validation criteria) (Table 2-1)의 충족 여부를 확인하였다.

Table 2-1. Test validation of criteria of standard methods employed by the study

Test organism	End point (Standard method)	Validation of criteria
<i>Skeletonema costatum</i>	-72 and 96h growth inhibition (ISO 10253: 2006)	- Specific growth rate in the control: $\geq 0.9 \text{ day}^{-1}$ - Coefficient variation of average growth in replicate in the control: $\leq 7\%$ - pH change in the control: < 1.0
<i>Brachionus plicatilis</i>	-24h survival (ASTM E-1440091:2004) -96h population growth (Janssen et al.:1994)	- Survival of all organisms in the control: $\geq 90\%$ - Population growth rate in the control: ≥ 0.55 - Percentage growth inhibition in the lowest toxicant concentration: $< 50\%$
<i>Paralichthys olivaceus</i>	-96h survival (OECD 203:1992) -7d survival (OECD 212:1998)	- Survival of all organisms in the control: $\geq 90\%$ - Survival of fertilized eggs in the control: $\geq 70\%$

2.2.7 통계분석

*S. costatum*의 조류성장저해실험에서 세포밀도의 산출을 위해서 대조구의 chlorophyll-*a* 농도와 세포밀도사이의 상관관계를 분석하고, 선형회귀식을 구하여 chl-*a* 농도로부터 세포밀도를 계산하였다. 상관관계 분석과 회귀분석은 SPSS 12.0 program (IBM Inc., USA)을 이용하였다.

NOEC (no observed effect concentration), LOEC (lowest observed effect concentration)의 산출을 위해서 *S. costatum*의 성장률, *B. plicatilis*의 생존율 및 개체군 성장률, *P. olivaceus*의 생존율의 결과를 이용하였다. 대조구와 실험구들 사이에 유의한 차이의 유무를 확인하기 위하여 ANOVA (analysis of variance)를 이용하였고 대조구와 유의한 차이가 나타나는 실험구 중 가장 낮은 농도를 LOEC, 차이가 나타나지 않는 가장 높은 농도를 NOEC로 나타내었다. ANOVA를 수행하기 위한 정규분포(normal distribution)의 검증은 Shapiro Wilk's test와 Komolgorov D test를 이용하였고 Bartlett's test로 자료의 동질성(homogeneity)을 검증하여 Dunnett's test를 이용한 유의수준 $\alpha=0.05$ 에서 분석하였다. 정규분포를 따르지 않거나 동질성을 보이지 않는 경우 비모수 검정으로 Steel's many-one rank test를 이용하여 분석하였다.

*S. costatum*의 EC₅₀ (50% effect concentration)은 선형보간법(linear interpolation)을 이용하여 산출하였다.

모든 생태독성실험의 결과값에 대한 통계분석은 TOXCALC 5.0 program (Tidepool scientific software, USA)를 이용하였다.

2.3 화학물질 분석

전기분해를 이용한 BWMS에 의해서 생성된 활성물질(active substance)인 Chlorine, Bromine, Hypochlorous acid, Hypobromous acid, Sodium hypochlorite, Sodium hypobromite 등은 DPD method 방법을 사용하는 CLX online residual chlorine monitor (HF scientific, USA)를 이용하여 TRO (total residual oxidant)와 FRO (free residual oxidant)를 측정하여 확인하였다.

TRO는 유기물과 반응하여 relevant chemical이 생성된다. 이를 확인하기 위해 bromate ion, volatile halogenated organic compounds (VOCs), halogenated acetonitriles (HANs), halogenated acetic acids (HAAs)의 항목을 측정하였다. 각 해수시료는 채집 후 분석 전 까지 시료의 변질을 막기 위하여 전처리를 하였고, VOCs, halogenated phenols 및 adsorbable organic halogens (AOX)를 측정하기 위한 시료는 기포가 발생하지 않도록 갈색유리병에 가득 채웠고, 잔류염소가 있는 경우 티오황산나트륨($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, sodium thiosulfate)을 첨가한 후 산을 추가하였다. HANs과 HAAs측정을 하기위한 시료는 갈색유리병에 채운 후 10 mg의 염화암모늄을 첨가하고 염산(6M)을 1~2방울 첨가한 후 기포를 없앴다. bromate는 P.E.병에 Ethylenediamine 10 mg을 첨가하여 성상이 변하지 않도록 하였다. 모든 화학물질 분석은 국제표준시험방법을 이용하였으며 각 물질별 장비 및 시험방법은 Table 2-2에 제시하였다.

Table 2-2. List of standard methods and instruments applied to chemical analysis

Compound	Standard method	Instrument
TRO/FRO	ISO 7393-2 : 1985	CLX online residual chlorine monitor (HF scientific, USA)
Bromate	ISO 15061 : 2001	HPLC (Agilent, USA)
Bromide / Chlorate	US EPA 300.1 : 1997	IC (DX-500, Dionex, USA)
Halogenated phenol	US EPA 8041A : 2007	GC/MS (QP 2010, Simadzu)
Volatile halogenated organic compounds (VOCs)	US EPA 524.2 : 1995	Purge & trap GC/MS
Halogenated acetonitriles (HANs)	US EPA 551.1 : 1995	micro ECD-GC MS (Agilent, USA)
Halogenated acetic acids (HAAs)	US EPA 552.2 : 1995	micro ECD-GC MS (Agilent, USA)
Adsorbable organic halogens (AOX)	ISO 9562 : 2004	CI 10 (Behr Labor-Technik, Germany)

2.4 해양생태위해성평가

2.4.1. 생태위해성평가

생태위해성평가(ERA: ecological risk assessment)는 단일 혹은 복합적인 유해인자(stressor)에 노출된 결과로 생태학적으로 부정적인 영향이 발생하거나 발생할 수 있는 가능성을 평가하는 과정으로써 궁극적인 목적은 유해인자에 노출된 생태계로부터 발생가능한 부정적인 영향의 분포양상을 수량화하여 환경정책과 관련된 의사결정을 하기 위함이다(Calow, 1998; US EPA, 1992). 1990년대 시작된 ERA는 기본적으로 생태계에 유입된 화학물질의 독성에 초점을 맞추고 생태독성학, 환경화학 및 생물학을 바탕으로 위해성을 평가하는 방법이다(Bartell et al, 1992). ERA의 구체적인 방법들은 US EPA, OECD (organisation for economic co-operation and development) 및 EC (european commission)등 많은 관련 기구 및 기관에서 개발하고 제정하고 있다. 그 중 EC (2003)는 유해물질을 화학물질로 규정한 ‘위해성평가에 대한 기술안내서(technical guidance document on risk assessment)’를 개발하였다. EC의 ERA 절차는 평가대상의 유해화학물질 검출여부를 확인하는 ‘유해도 식별(hazard identification)’, 생태계에 영향을 주지않는 농도인 PNEC (예상무영향 농도: predicted no effect concentration)를 결정하는 ‘영향평가(effect assessment)’, 대상 물질이 배출되었을 때 유해화학물질이 환경에 존재될 예측농도인 PEC (예상환경 농도: predicted environmental concentration)를 결정하는 ‘노출평가(exposure assessment)’의 3단계를 거치게 되며, 마지막으로 PEC와 PNEC의 비율을 이용하여 산출된 유해지수(hazard index)를 통해 위해도를 판단하는 ‘위해도 결정단계’로 구분되어진다. PEC와 PNEC의 산출에 있어서는 생태계의 각 영양단계를 대표할 수 있는 종에 대한 자료를 활용하도록 권고하고 있으며 해양환경의 경우 유입된 화학물질에 대한 해양생물의 장기적인 노출로 인한 영향을 판단하기 위해 화학물

질의 지속성(P, persistency), 생물축척성(B, bioaccumulation) 및 생태독성(T, toxicity)을 평가하는 PBT특성 평가가 추가되었다. 따라서 본 연구에서는 전기분해를 이용한 BWMS의 배출수 독성시험과 BWMS로 인한 생성가능한 화학물질을 분석하였고 생성된 물질에 대한 해양생태위해성평가를 수행하였다.

2.4.2. 해양생태위해성평가 방법

전기분해로 처리한 선박평형수 내에 존재하는 활성물질과 관련물질이 해양으로 배출되었을 때 해양생태계에 미치는 위해성의 유무를 판단하기 위해 배출수에 최초로 나타나거나 시험수의 배경 농도 보다 높은 농도로 생성된 화학물질을 대상으로 PBT특성을 평가하였다. 지속성은 해수내에서의 반감기(Half-life)가 60일을 초과, 생물축척성은 $\log Kow$ 값이 3을 초과하거나 BCF (bioconcentration factor) 값이 2,000을 초과, 생태독성은 만성독성실험에 의한 NOEC 값이 0.01 mg/L 미만일 경우 PBT특성을 가지는 물질로 판단하였다. 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.

생성된 화학물질의 PEC 산출은 MAMPEC (marine antifoulant model for PEC) 3.0 모델을 이용하여 배출수 내 화학물질의 실제 농도를 MAMPEC 3.0 모델에 지정된 상업무역항(GESAMP-BWWG model harbor)에 적용하여 산출하였다. 생성된 각 화학물질에 대한 정보는 OECD SIDS와 European Commission Joint Research Centre 및 물질제조사 MSDS (material safety data sheet)를 참고하였다.

PNEC의 산출은 PBT특성 평가 중 수집된 생태독성자료를 활용하여 그 중 가장 낮은 값에 해당되는 평가계수(assessment factor, IMO, 2012b)를 적용하여

산출하였다. 평가계수를 적용하기 위한 자료의 구성요소를 Table 2-3에 제시하였다.

Table 2-3. Assignment of Assessment Factors used for deriving PNEC values (IMO, 2012b)

Data-set	Assessment Factor
Lowest short-term L(E)C ₅₀ from freshwater or marine species representing one or two trophic levels	1,000
Lowest short-term L(E)C ₅₀ from three freshwater or marine species representing three trophic levels	100
Lowest short-term L(E)C ₅₀ from three freshwater or marine species representing three trophic levels + at least two short-term L(E)C ₅₀ from additional marine taxonomic groups	10

제3장 결과

3.1 해양생태독성실험

3.1.1 *Skeletonema costatum* 성장저해실험

대조구의 시간경과에 따른 *S. costatum*의 chlorophyll-*a* 농도와 직접계수한 세포 밀도의 상관관계분석결과, 염분농도 34psu와 20psu의 배출수를 이용한 두 실험 모두 강한 양의 상관관계를 보였다(Table 3-1; $r=0.991, 0.994, n=16, p<0.01$). chlorophyll-*a* 농도와 직접계수한 세포밀도의 회귀분석한 결과, 결정계수(R^2)는 0.98~0.99로 매우 높은 적합도를 보였다(Fig. 3-1; $p<0.05$). 따라서 대조구의 Chlorophyll-*a* 농도와 회귀방정식을 이용하여 대조구와 각 시험구들의 세포밀도를 산출하였고 이에 근거하여 성장률 계산 및 성장곡선을 작성하였다(Table 3-1, Fig 3-2).

전기분해로 처리한 34psu의 배출수를 이용한 *S. costatum*의 72시간 성장저해실험 결과, 100% 구간에서 실험시작 후 24시간 이후부터 대조구를 포함한 다른 농도 구에 비해 성장저해가 관찰되었다(Fig. 3-2a). 실험종료시점에서 대조구의 성장률은 1.63 ± 0.04 이었으나 100%의 농도구간에서는 0.72 ± 0.02 로 대조구와 유의한 차이를 보였다(Table 3-1, Fig. 3-3a; ANOVA, $p<0.05$).

염분농도 20psu의 배출수를 이용한 *S. costatum*의 72시간의 성장저해실험결과, 대조구와 비교하여 25%, 50% 및 100%의 농도구간에서 실험시작 후 24시간 또는 48시간부터 농도가 높아짐에 따라 성장저해가 관찰되었다(Fig. 3-2b). 실험종료시점에서 대조구의 성장률은 1.65 ± 0.01 이었으나 25%, 50% 및 100%의 농도구간에서는 각각 1.46 ± 0.04 , 1.08 ± 0.02 및 0.76 ± 0.02 로 대조구와 유의한 차이를 보였다 (Table 3-1, Fig. 3-3 b; ANOVA, $p<0.05$).

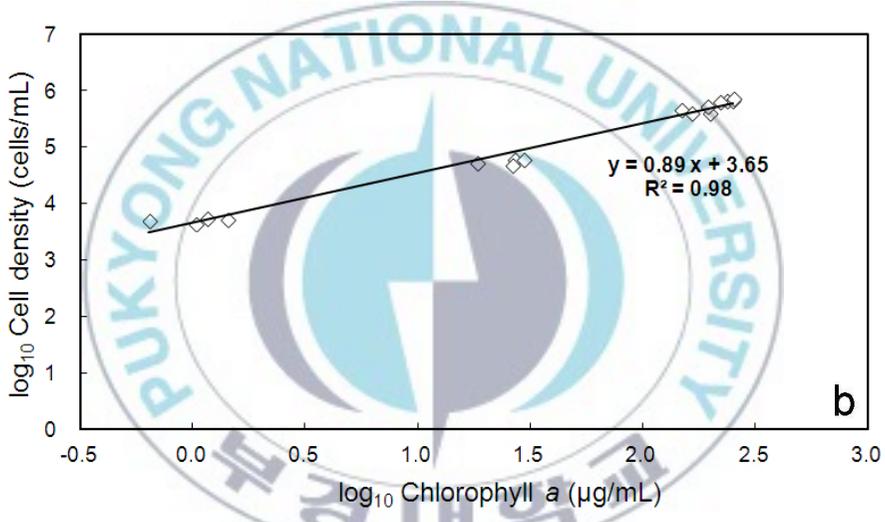
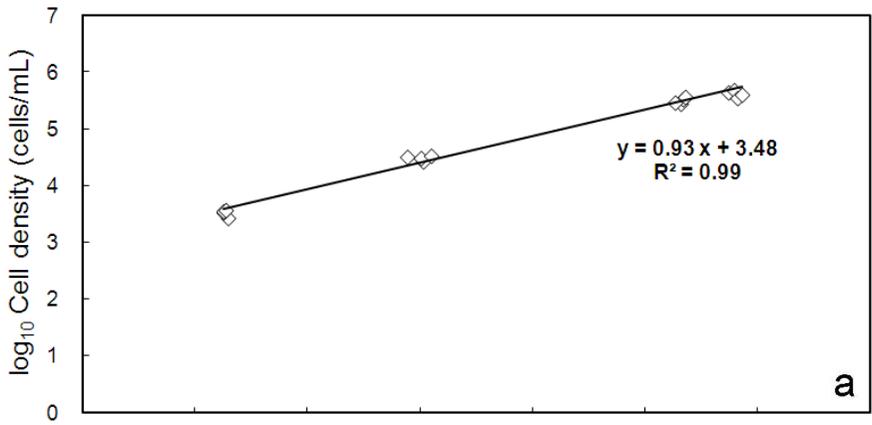


Fig. 3-1. Linear regression between chlorophyll *a* concentrations and cell density in the control of *Skeletonema costatum* growth inhibition test (a: 72h-34psu test, b: 72h-20psu test).

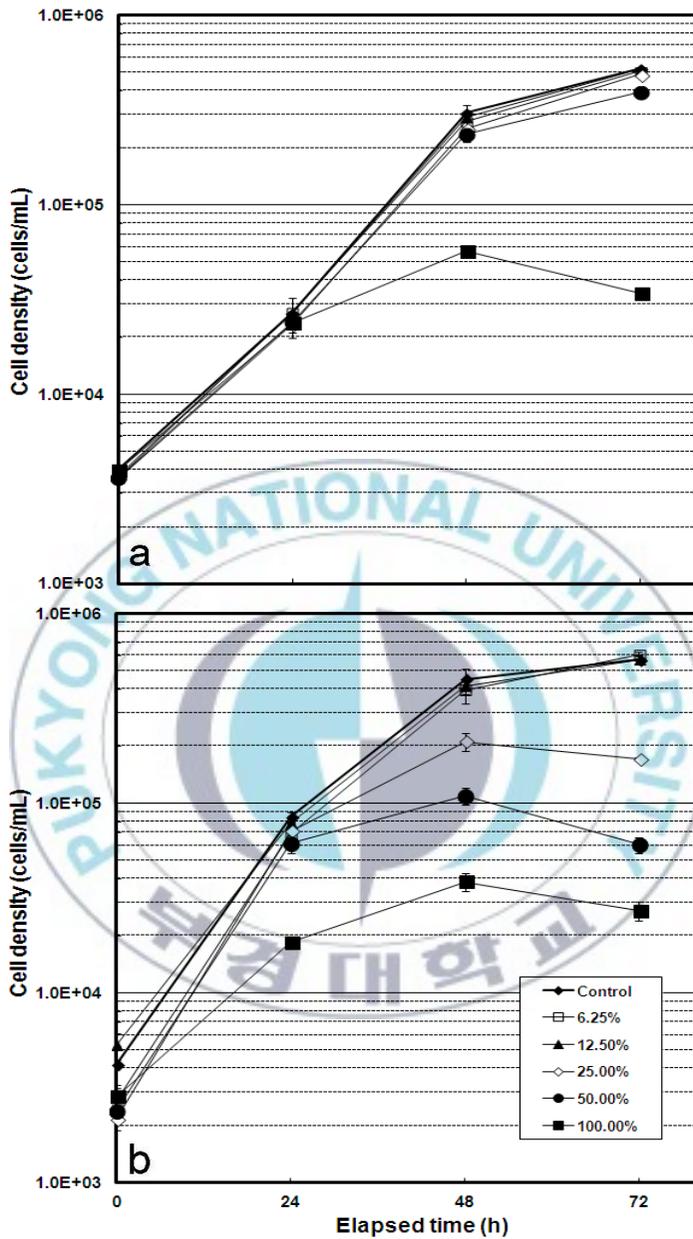


Fig. 3-2. Growth curves of *Skeletonema costatum* exposed during 72 hours on 34 and 20psu discharged water from Eletrolysis BWMS (a: 72h-34psu test, b: 72h-20psu test).

Table 3-1. Specific growth rate of *Skeletonema costatum* exposed during 72 hours on 34 and 20psu discharged water from the Eletrolysis BWMS (mean \pm standard deviation)

Test salinity (psu)	Test Conc. (%)	Elapsed time (h)		
		24	48	72
34	0.00	1.91 \pm 0.17	2.17 \pm 0.13	1.63 \pm 0.04
	6.25	2.03 \pm 0.17	2.16 \pm 0.13	1.65 \pm 0.04
	12.50	1.98 \pm 0.12	2.18 \pm 0.06	1.65 \pm 0.03
	25.00	1.86 \pm 0.12	2.12 \pm 0.06	1.64 \pm 0.03
	50.00	1.90 \pm 0.15	2.08 \pm 0.03	1.56 \pm 0.02
	100.00	1.79 \pm 0.15	1.34 \pm 0.03	0.72 \pm 0.02
	20	0.00	3.03 \pm 0.13	2.35 \pm 0.07
6.25		3.23 \pm 0.13	2.49 \pm 0.07	1.81 \pm 0.01
12.50		2.71 \pm 0.22	2.18 \pm 0.03	1.56 \pm 0.04
25.00		3.50 \pm 0.22	2.29 \pm 0.03	1.46 \pm 0.04
50.00		3.25 \pm 0.16	1.91 \pm 0.13	1.08 \pm 0.02
100.00		1.89 \pm 0.16	1.31 \pm 0.13	0.76 \pm 0.02

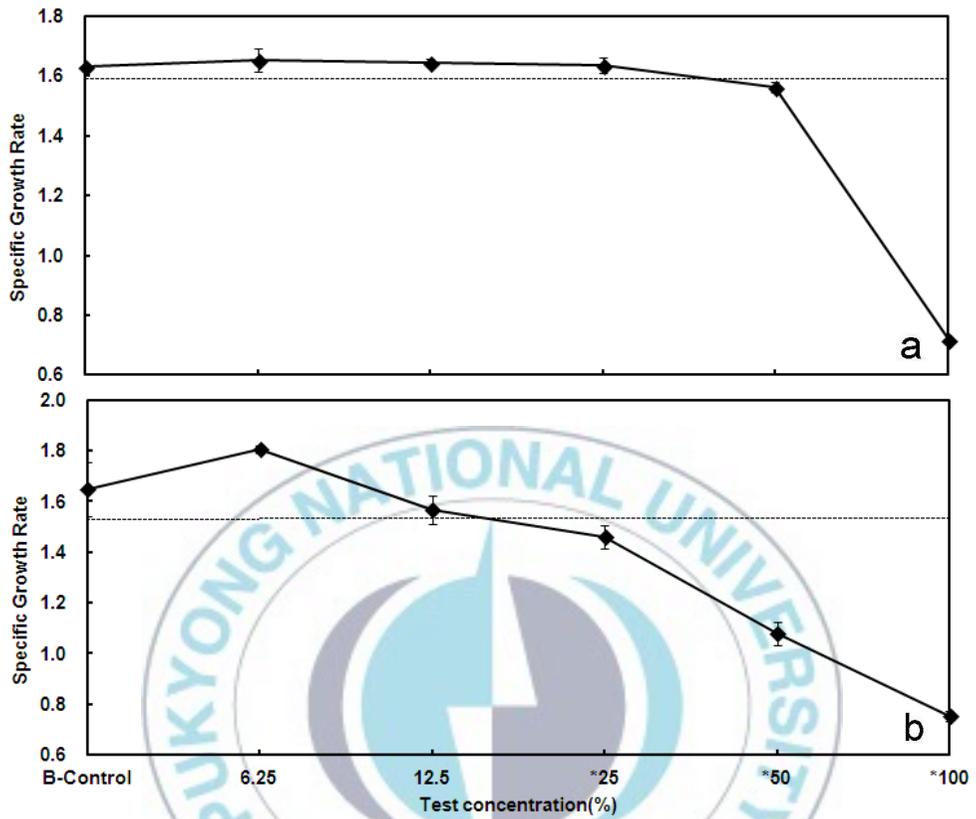


Fig. 3-3. Concentration-response curves of specific growth rate of *Skeletonema costatum* exposed on 34 and 20psu discharged water from Electrolysis BWMS after 72 hour. The dotted line is represented as 0.05 level of significance and vertical bar is represented maximum and minimum value(a: 72h-34psu test, b: 72h-20psu test).

3.1.2 *Brachionus plicatilis* 급·만성 독성실험

가. 급성독성

전기분해로 처리한 염분 34psu 배출수를 이용한 *B. plicatilis*의 24시간 생존율 실험결과, 대조구를 포함한 모든 실험농도 구간에서 사망한 개체를 확인할 수 없었다(Table 3-2).

염분농도 20psu 배출수를 이용한 실험결과, 대조구를 포함한 모든 실험농도 구간에서 95.0±5.8~100.0%의 매우 높은 생존율을 보였으며 대조구에 비해 유의한 차이가 나타나지 않았다(Fig. 3-4; ANOVA, $p > 0.05$).

Table 3-2. Survival proportion of *Brachionus plicatilis* exposed during 24 hours on 34 and 20psu discharged water from the Eletrolysis BWMS (mean ± standard deviation)

End point	Test salinity (psu)	Test Conc. (%)	Survival proportion (%)
34		0.00	100.0±0.0
		6.25	100.0±0.0
		12.50	100.0±0.0
		25.00	100.0±0.0
		50.00	100.0±0.0
		100.00	100.0±0.0
		24h-survival	
20		0.00	100.0±0.0
		6.25	100.0±0.0
		12.50	100.0±0.0
		25.00	100.0±0.0
		50.00	95.0±5.8
		100.00	95.0±5.8

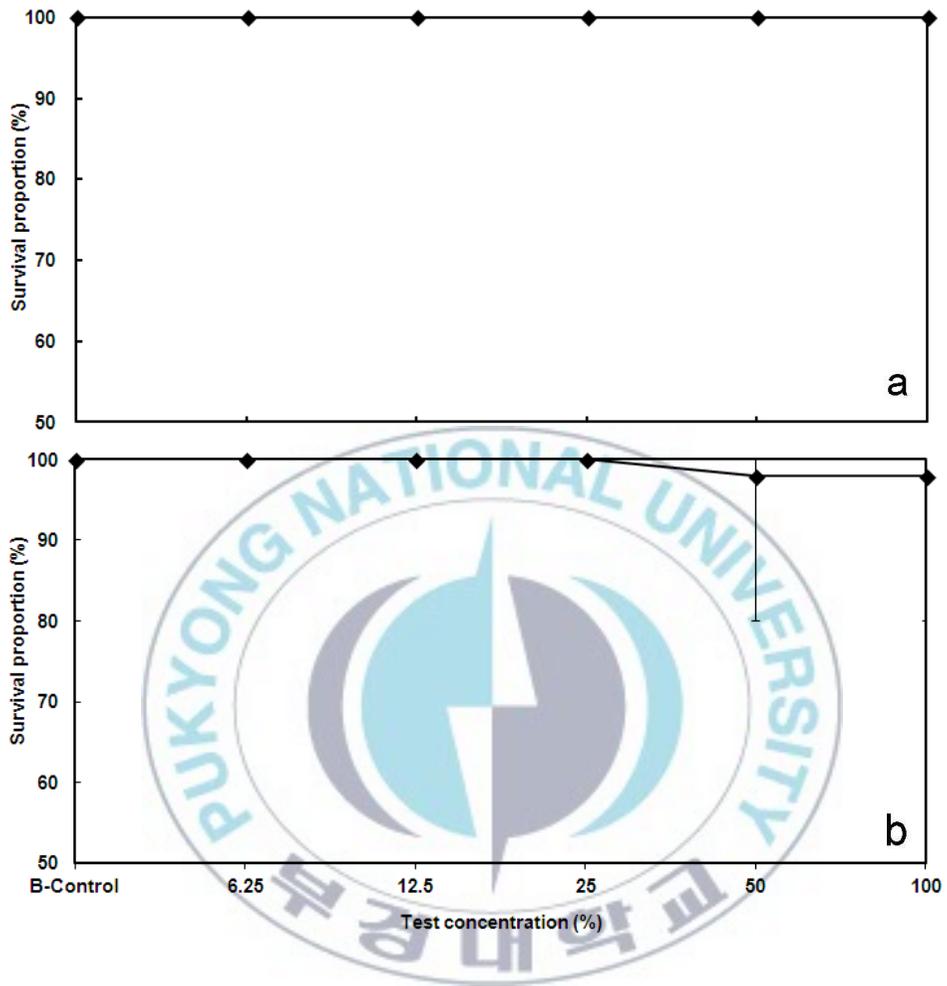
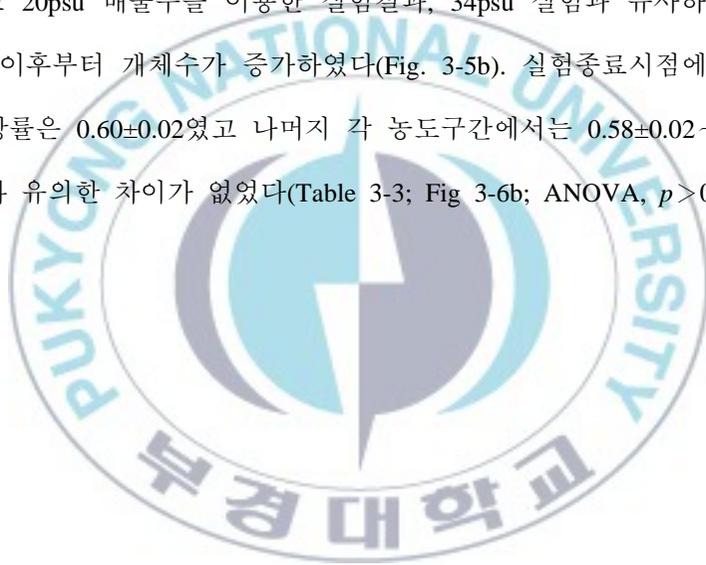


Fig. 3-4. Concentration-response curves of survival proportion of *Brachionus plicatilis* exposed on 34 (a) and 20psu (b) discharged water from Electrolysis BWMS after 24 hour. Vertical bar is represented maximum and minimum value. Vertical bar is represented maximum and minimum value.

나. 만성독성

전기분해로 처리한 염분농도 34psu 배출수를 이용한 *B. plicatilis*의 96시간 개체군 성장률의 실험결과, 실험시작 후 24시간 이후부터 대조구를 포함한 모든 농도구간에서 유사하게 개체수가 증가함을 확인하였다(Fig. 3-5a). 실험종료시점에서 대조구의 개체군 성장률은 0.56 ± 0.02 였고 나머지 각 농도구간에서는 $0.50\pm 0.05 \sim 0.56\pm 0.03$ 으로 대조구와 유의한 차이가 없었다(Table 3-3; Fig 3-6a; ANOVA, $p > 0.05$).

염분농도 20psu 배출수를 이용한 실험결과, 34psu 실험과 유사하게 실험시작 후 24시간 이후부터 개체수가 증가하였다(Fig. 3-5b). 실험종료시점에서 대조구의 개체군 성장률은 0.60 ± 0.02 였고 나머지 각 농도구간에서는 $0.58\pm 0.02 \sim 0.60\pm 0.01$ 으로 대조구와 유의한 차이가 없었다(Table 3-3; Fig 3-6b; ANOVA, $p > 0.05$).



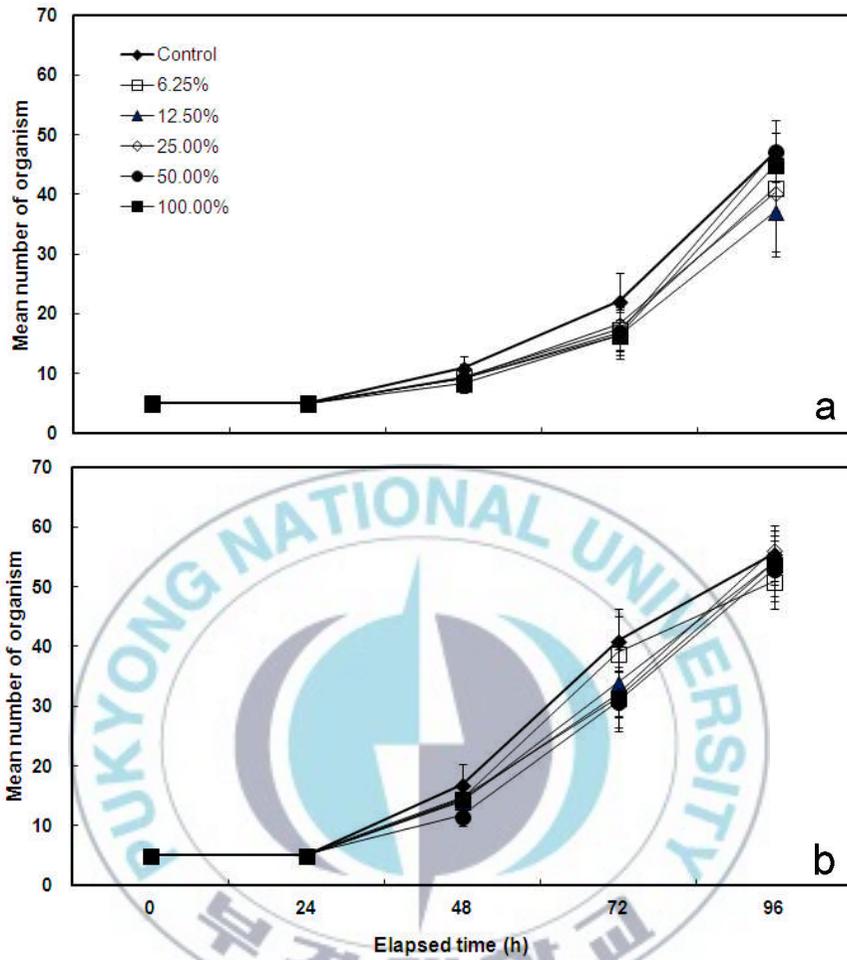


Fig. 3-5. Mean number of *Brachionus plicatilis* exposed during 96 hours on 34 (a) and 20psu (b) discharged water from the Electrolysis BWMS. Vertical bar is represented standard deviation.

Table 3-3. Population growth rate of *Brachionus plicatilis* exposed during 96 hours on 34 and 20psu discharged water from the Electrolysis BWMS (mean \pm standard deviation)

Test salinity (psu)	Test Conc. (%)	Elapsed time (h)			
		24	48	72	96
34	0.00	0.00 \pm 0.00	0.38 \pm 0.09	0.49 \pm 0.07	0.56 \pm 0.02
	6.25	0.00 \pm 0.00	0.31 \pm 0.09	0.41 \pm 0.07	0.53 \pm 0.03
	12.50	0.00 \pm 0.00	0.30 \pm 0.11	0.39 \pm 0.08	0.50 \pm 0.05
	25.00	0.00 \pm 0.00	0.30 \pm 0.06	0.43 \pm 0.05	0.51 \pm 0.07
	50.00	0.00 \pm 0.00	0.28 \pm 0.12	0.40 \pm 0.09	0.56 \pm 0.03
	100.00	0.00 \pm 0.00	0.24 \pm 0.08	0.39 \pm 0.06	0.55 \pm 0.04
20	0.00	0.00 \pm 0.00	0.60 \pm 0.11	0.70 \pm 0.04	0.60 \pm 0.02
	6.25	0.00 \pm 0.00	0.53 \pm 0.08	0.68 \pm 0.06	0.58 \pm 0.02
	12.50	0.00 \pm 0.00	0.51 \pm 0.05	0.63 \pm 0.05	0.59 \pm 0.02
	25.00	0.00 \pm 0.00	0.52 \pm 0.08	0.62 \pm 0.04	0.60 \pm 0.01
	50.00	0.02 \pm 0.05	0.42 \pm 0.08	0.60 \pm 0.05	0.59 \pm 0.03
	100.00	0.02 \pm 0.05	0.53 \pm 0.09	0.61 \pm 0.06	0.59 \pm 0.02

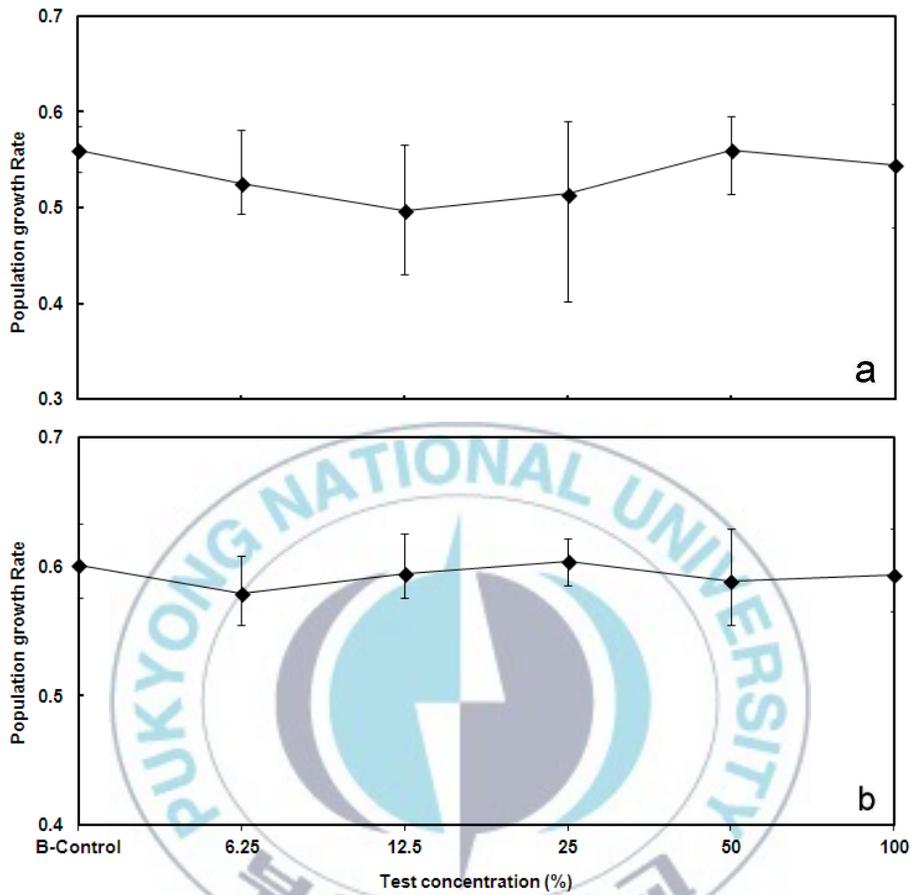


Fig. 3-6. Concentration-response curves of population growth rate of *Brachionus plicatilis* exposed on 34 (a) and 20psu (b) discharged water from Electrolysis BWMS after 96 hour. Vertical bar is represented maximum and minimum value.

3.1.3 *Paralichthys olivaceus* 급·만성 독성실험

가. 급성독성

전기분해로 처리한 염분농도 34psu 배출수를 이용한 *P. olivaceus*의 96시간 생존율 실험결과, 대조구의 생존율은 95.0±5.0이었으며 나머지 농도구간에서는 90.0±0.5~96.7±5.8로 대조구와 유의한 차이가 없었다(Table 3-3; Fig. 3-7a; ANOVA, $p > 0.05$).

염분농도 20psu 배출수를 이용한 실험결과, 대조구를 비롯한 모든 실험구간에 서 사망한 개체가 없었다(Table 3-3; Fig. 3-7b; ANOVA, $p > 0.05$).

Table 3-4. Survival proportion of *Paralichthys olivaceus* exposed during 96 hours on 34 and 20psu discharged water from the Electrolysis BWMS (mean ± standard deviation)

End point	Test salinity (psu)	Test Conc. (%)	Survival proportion (%)
34		0.00	95.0±5.0
		6.25	95.0±7.6
		12.50	96.7±5.8
		25.00	95.0±8.7
		50.00	90.0±5.0
		100.00	96.7±5.8
	96h-survival		
20		0.00	100.0±0.0
		6.25	100.0±0.0
		12.50	100.0±0.0
		25.00	100.0±0.0
		50.00	100.0±0.0
		100.00	100.0±0.0

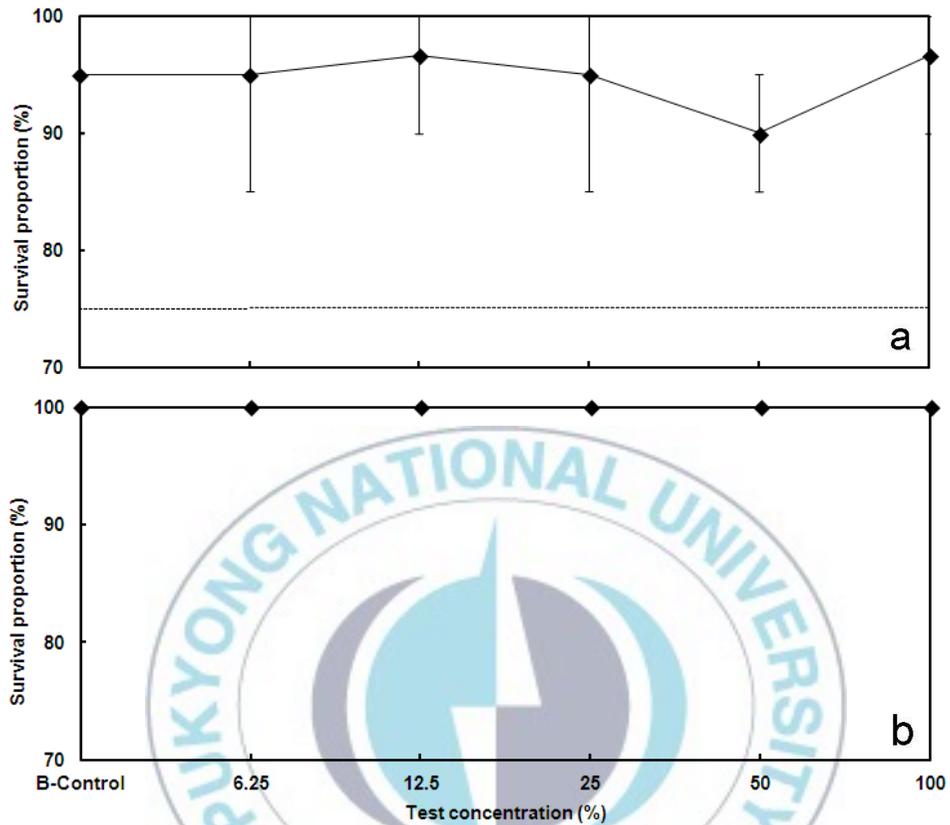


Fig. 3-7. Concentration-response curves of survival proportion of *Paralichthys olivaceus* exposed on 34 (a) and 20psu (b) discharged water from Electrolysis BWMS after 96 hour. The dotted line is represented as 0.05 level of significance and vertical bar is represented maximum and minimum value.

나. 만성독성

전기분해로 처리한 염분농도 34psu 배출수를 이용한 *P. olivaceus* 수정란의 7일간 생존율 실험결과, 실험종료시점에서 50%의 농도 구간에서 대조구를 포함한 다른 농도구간과 비교하여 생존율이 가장 낮았다(Fig. 3-8a). 실험 종료시점에서 대조구의 생존율은 $86.7 \pm 12.0\%$ 였고 각 실험구의 생존율은 64.4~90.0%였다(Table 3-3). 그러나 통계분석 결과, 대조구와 비교하여 유의한 차이가 없었다(Fig. 3-9a; ANOVA, $p > 0.05$).

염분농도 20psu 배출수를 이용한 실험결과, 실험종료시점에서 12.50%의 농도 구간에서 대조구를 포함한 다른 농도구간과 비교하여 생존율이 가장 낮았다(Fig. 3-8b). 실험 종료시점에서 대조구의 생존율은 $72.2 \pm 1.9\%$ 였고 각 실험구의 생존율은 63.3~84.4%였다(Table 3-3). 그러나 통계분석 결과, 대조구와 비교하여 유의한 차이가 없었다(Fig. 3-9b; ANOVA, $p > 0.05$).

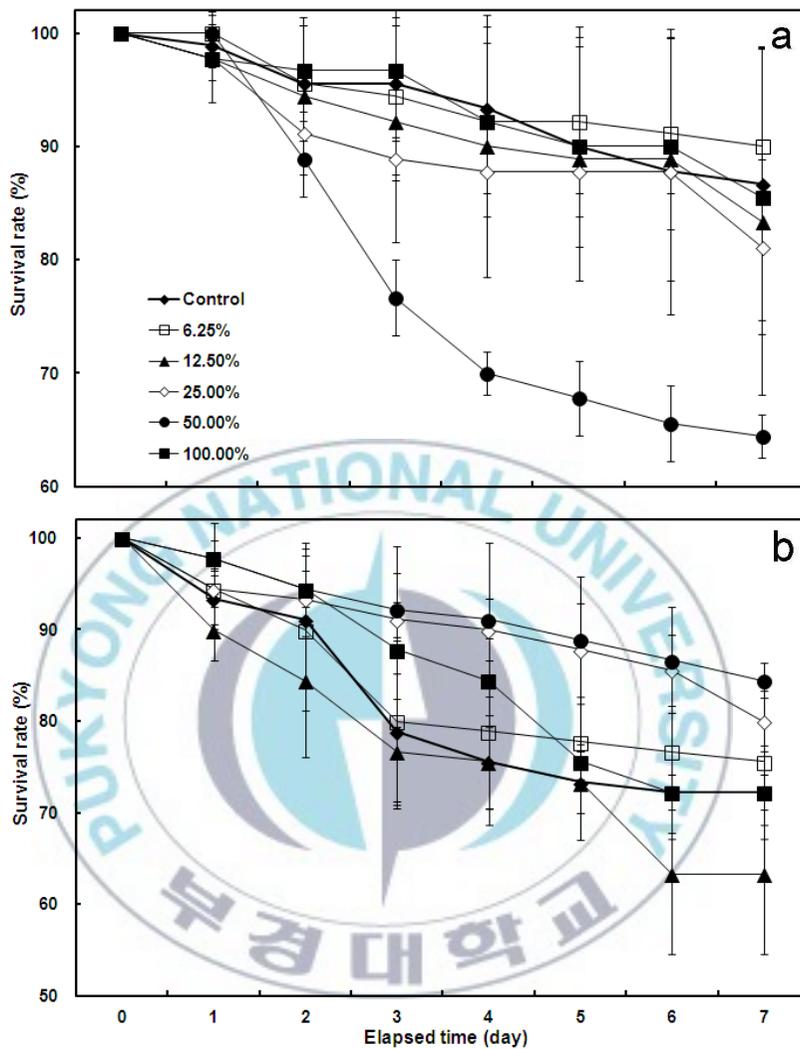


Fig. 3-8. Mean survival rate of fertilized *Paralichthys olivaceus* eggs exposed during 7 days on 34 (a) and 20psu (b) discharged water from Electrolysis BWMS. Vertical bar is represented standard deviation.

Table 3-5. Survival rate of *Paralichthys olivaceus* from egg to sac-fry stage exposed during 7 days on 34 and 20psu discharged water from the Electrolysis BWMS (mean \pm standard deviation)

Test salinity (psu)	Test Conc. (%)	Elapsed time (day)						
		1	2	3	4	5	6	7
34	0.00	98.9 \pm 1.9	95.6 \pm 5.1	95.6 \pm 5.1	93.3 \pm 5.8	90.0 \pm 8.8	87.8 \pm 12.6	86.7 \pm 12.0
	6.25	100.0 \pm 0.0	95.6 \pm 5.1	94.4 \pm 6.9	92.2 \pm 8.4	92.2 \pm 8.4	91.1 \pm 8.4	90.0 \pm 8.8
	12.50	97.8 \pm 3.8	94.4 \pm 6.9	92.2 \pm 10.7	90.0 \pm 11.5	88.9 \pm 10.7	88.9 \pm 10.7	83.3 \pm 15.3
	25.00	97.8 \pm 1.9	91.1 \pm 1.9	88.9 \pm 1.9	87.8 \pm 1.9	87.8 \pm 1.9	87.8 \pm 1.9	81.1 \pm 7.7
	50.00	100.0 \pm 0.0	88.9 \pm 10.7	76.7 \pm 3.3	70.0 \pm 6.7	67.8 \pm 8.4	65.6 \pm 6.9	64.4 \pm 7.7
	100.00	97.8 \pm 1.9	96.7 \pm 3.3	96.7 \pm 3.3	92.2 \pm 1.9	90.0 \pm 3.3	90.0 \pm 3.3	85.6 \pm 1.9
20	0.00	93.3 \pm 3.3	91.1 \pm 6.9	78.9 \pm 8.4	75.6 \pm 5.1	73.3 \pm 3.3	72.2 \pm 1.9	72.2 \pm 1.9
	6.25	94.4 \pm 3.8	90.0 \pm 8.8	80.0 \pm 8.8	78.9 \pm 10.2	77.8 \pm 10.7	76.7 \pm 8.8	75.6 \pm 6.9
	12.50	90.0 \pm 3.3	84.4 \pm 8.4	76.7 \pm 5.8	75.6 \pm 5.1	73.3 \pm 3.3	63.3 \pm 8.8	63.3 \pm 8.8
	25.00	94.4 \pm 1.9	93.3 \pm 0.0	91.1 \pm 1.9	90.0 \pm 3.3	87.8 \pm 5.1	85.6 \pm 3.8	80.0 \pm 1.9
	50.00	97.8 \pm 3.8	94.4 \pm 5.1	92.2 \pm 6.9	91.1 \pm 8.4	88.9 \pm 6.9	86.7 \pm 5.8	84.4 \pm 1.9
	100.00	97.8 \pm 1.9	94.4 \pm 1.9	87.8 \pm 8.4	84.4 \pm 5.1	75.6 \pm 1.9	72.2 \pm 5.1	72.2 \pm 5.1

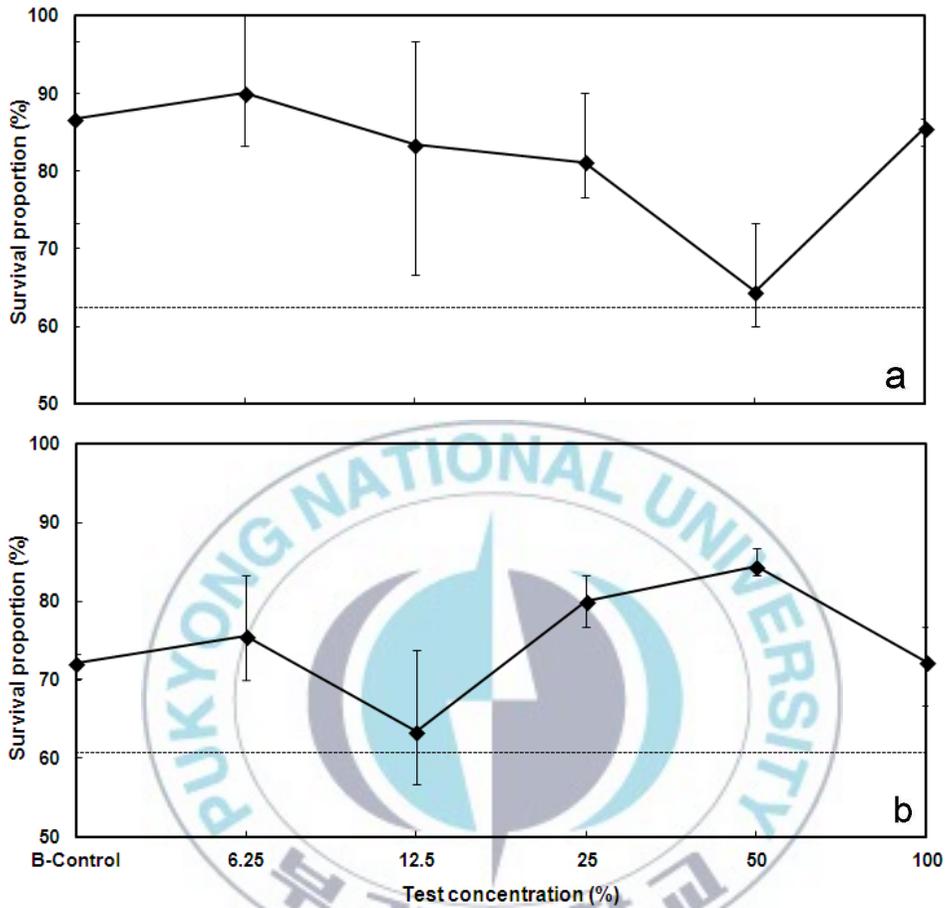


Fig. 3-9. Concentration-response curves of survival proportion of fertilized *Paralichthys olivaceus* eggs exposed on 34 (a) and 20psu (b) discharged water from Electrolysis BWMS after 7 day. The dotted line is represented as 0.05 level of significance and vertical bar is represented maximum and minimum value.

3.1.4 영향농도

전기분해를 이용한 BWMS에 의해 처리된 배출수를 이용한 조류성장저해실험, 무척추동물과 어류에 대한 급성 및 만성 독성실험의 결과를 이용하여 NOEC, LOEC 및 E(L)C₅₀ 값을 산출하였다(Table 3-4). 배출수에 대해 가장 민감한 생물은 *S. costatum*이었다. 34psu 배출수를 이용한 72시간의 실험결과, NOEC, LOEC 및 E(L)C₅₀ 값은 각각 25.00, 50.00 및 93.97% 였으며 20psu 배출수를 이용한 72시간의 실험결과 NOEC, LOEC 및 E(L)C₅₀ 값은 각각 12.50, 25.00 및 83.32% 이었다.

*B. plicatilis*와 *P. olivaceus*를 이용한 모든 급성 및 만성 독성실험의 결과값을 이용한 NOEC와 LOEC 값은 모두 100.00% 이상으로 산출되었다(Table 3-6).



Table 3-6. Values of NOEC, LOEC and E(L)C₅₀ calculated from end point of each test for 34 and 20psu discharged water from Electrolysis BWMS

Test organism	Test salinity (psu)	End point	NOEC (%)	LOEC (%)	E(L)C ₅₀ (%)	95% Confidence of limit (%)	
						Lower	upper
<i>Skeletonema costatum</i>	34	72h-growth inhibition	25.00	50.00	93.97	92.08	95.77
	20	72h-growth inhibition	12.50	25.00	83.32	72.13	92.16
<i>Brachionus plicatilis</i>	34	24h-survival	100.00	> 100.00	> 100.00	-	-
		96h-population growth	100.00	> 100.00	> 100.00	-	-
	20	24h-survival	100.00	> 100.00	> 100.00	-	-
		96h-population growth	100.00	> 100.00	> 100.00	-	-
<i>Paralichthys olivaceus</i>	34	96h-survival	100.00	> 100.00	> 100.00	-	-
		7d-survival	100.00	> 100.00	> 100.00	-	-
	20	96h-survival	100.00	> 100.00	> 100.00	-	-
		7d-survival	100.00	> 100.00	> 100.00	-	-

3.2 화학물질분석

전기분해로 처리한 염분농도 34psu 배출수의 TRO 농도는 0.03 $\mu\text{g/L}$ 미만이었다. 부산물질은 bromate와 VOCs 9종, HANs 2종, HAAs 9종과 chloropicrin을 포함한 총 22종이 검출되었다(Table 3-7). 이 중 시험수보다 배출수에서 최초 생성되거나 보다 높은 농도로 검출되어 BWMS에 의한 영향으로 판단되는 물질은 bromate와 VOCs 9종, HANs 2종, HAAs 7종과 chloropicrin을 포함한 총 20종이었다. VOCs는 Trichloromethane이 5.16 $\mu\text{g/L}$ 로 가장 낮았고 1,2-dichloroethane이 236 $\mu\text{g/L}$ 로 가장 높았다. HANs는 bromochloroacetonitrile과 dibromoacetonitrile이 각각 0.19, 5.25 $\mu\text{g/L}$ 이었다. HAAs는 bromochloroacetic acid가 0.98 $\mu\text{g/L}$ 로 가장 낮았고 monobromoacetic acid가 381 $\mu\text{g/L}$ 로 가장 높았다. 또한 chloropicrin은 0.03 $\mu\text{g/L}$ 이 검출되었다. 하지만 시험에 이용된 시험수 내의 Monobromoacetic acid, Trichloroacetic acid의 예상보다 높은 농도로 검출되었고, 이러한 결과가 이상치인지 여부를 확인하기 위하여 HAAs를 대상으로 시험을 1회 추가 수행하였다. 추가 시험 결과, 배출수내의 TRO 농도는 0.06 $\mu\text{g/L}$ 이었고 생성된 8종의 HAAs중, Monobromoacetic acid가 1.78 $\mu\text{g/L}$ 로 가장 낮았으며 Dibromoacetic acid가 68.3 $\mu\text{g/L}$ 로 가장 높았다(Table 3-8).

염분농도 20psu의 배출수내의 TRO 농도는 0.03 $\mu\text{g/L}$ 미만이었다. 부산물질은 bromate와 VOCs 5종, HANs 1종, HAAs 9종을 포함한 총 16종이 검출되었다. 이 중 시험수보다 배출수에서 최초 생성되거나 보다 높은 농도로 검출되어 BWMS에 의한 영향으로 판단되는 물질은 bromate와 VOCs 3종, HANs 1종, HAAs 6종을 포함한 총 11종이었다(Table 3-9). VOCs는 dichloropropane이 2.50 $\mu\text{g/L}$ 로 가장 낮았고 tribromomethane이 204 $\mu\text{g/L}$ 으로 가장 높았다. HANs는 bromochloroacetonitrile으로 0.03 $\mu\text{g/L}$ 이었다. HAAs는 dichloroacetic acid가 2.90 $\mu\text{g/L}$ 로 가장 낮았고 di-

bromoacetic acid가 79.0 µg/L로 가장 높았다.

Table 3-7. Concentrations of generated active substance and relevant chemicals in 34psu test water, control, treated and discharged water from Electrolysis BWMS at day 0 and 5 day (MDL: method detection limit, unit: µg/L)

Substance	MDL (µg/L)	Day of sampling				
		Day 0			Day 5	
		Test water	Control	Treated	Control	Discharged water
Bromate	0.08	-	-	13.5	-	32.3
<i>Volatile halogenated organic compounds (VOCs)</i>						
Dichloromethane	0.02	2.13	2.39	15.8	0.80	2.18
Bromochloromethane	0.01	5.29	6.20	28.0	6.52	13.2
Trichloromethane	0.01	3.60	3.64	13.4	4.35	5.16
1,2-dichloroethane	0.01	1.52	1.59	-	1.72	236
1,2-dichloropropane	0.02	18.9	18.5	71.7	7.14	29.8
Dichlorobromomethane	0.02	-	-	4.58	-	9.49
Dibromochloromethane	0.01	-	-	12.1	-	57.5
Tribromomethane	0.03	5.62	5.95	147	2.14	217
Bromobenzene	0.01	1.11	1.04	4.74	0.78	89.6
<i>Halogenated acetonitriles (HANs)</i>						
Bromochloroacetonitrile	0.01	-	-	0.70	-	0.19
Dibromoacetonitrile	0.01	-	-	13.2	-	5.25
<i>Halogenated acetic acids (HAAs)</i>						
Monobromoacetic acid	0.04	47.2	42.1	198	143	381
Dichloroacetic acid	0.02	4.46	4.75	1.17	2.05	4.65
Dalapon	0.04	4.32	3.96	8.50	4.69	9.49
Trichloroacetic acid	0.02	70.0	62.1	65.3	104	139
Dibromoacetic acid	0.01	0.83	1.18	2.32	0.55	30.4
Bromodichloroacetic acid	0.03	0.91	1.77	0.59	2.11	0.98
Tribromoacetic acid	0.24	-	-	0.70	-	13.6
Chloropicrin	0.01	-	-	0.35	-	0.03

Table 3-8. Concentrations of generated halogenated acetic acids in 2nd-33psu test water, Control, treated and discharged water from Electrolysis BWMS at day 0 and 5 day (MDL: method detection limit, unit: $\mu\text{g/L}$)

Substance	MDL ($\mu\text{g/L}$)	Day of sampling				
		Day 0			Day 5	
		Test water	Control	Treated	Control	Discharged water
Monochloroacetic acid	0.24	-	-	781	-	67.5
Monobromoacetic acid	0.04	-	-	15.7	-	1.78
Dalapon	0.04	-	-	1.32	-	6.14
Trichloroacetic acid	0.02	-	-	0.75	-	2.86
Bromochloroacetic acid	0.02	-	-	15.8	-	7.38
Dibromoacetic acid	0.01	-	-	31.3	-	68.3
Bromodichloroacetic acid	0.03	-	-	1.57	-	4.48
Tribromoacetic acid	0.24	-	-	173	-	11.9

Table 3-9. Concentrations of generated active substance and relevant chemicals in 20psu test water, Control, treated and discharged water from Electrolysis BWMS at day 0 and 5 day (MDL: method detection limit, unit: $\mu\text{g/L}$)

Substance	MDL ($\mu\text{g/L}$)	Day of sampling				
		Day 0			Day 5	
		Test water	Control	Treated	Control	Discharged water
Bromate	0.08	-	-	15.5	-	20.7
<i>Volatile halogenated organic compounds (VOCs)</i>						
1,2-dichloropropane	0.02	1.31	1.28	2.95	0.03	2.50
Dibromochloromethane	0.01	14.5	12.0	17.8	7.54	25.0
Tribromomethane	0.03	-	-	50.3	-	204
<i>Halogenated acetonitriles (HANs)</i>						
Bromochloroacetonitrile	0.01	-	-	0.03	-	0.03
<i>Halogenated acetic acids (HAAs)</i>						
Monobromoacetic acid	0.04	8.45	8.87	15.3	13.4	34.0
Dichloroacetic acid	0.02	1.06	1.16	2.60	-	2.90
Trichloroacetic acid	0.02	0.83	0.87	9.92	1.38	44.0
Bromochloroacetic acid	0.02	0.89	0.80	43.6	1.47	6.85
Dibromoacetic acid	0.01	2.61	1.79	7.97	0.96	79.0
Tribromoacetic acid	0.24	-	-	14.5	-	61.5

3.3 해양생태위해성평가

3.3.1. 지속성, 생물축적 및 생태독성

BWMS의 전기분해로 생성된 21종의 화학물질의 반감기는 8.7~37.5일로 60일을 초과하는 물질은 없었다. log Kow 값과 BCF 계수는 각각 0.41~2.99와 3.16~43.6 L/Kg wet-weight로 log Kow 값이 3.0을 초과하거나 BCF 계수가 2,000 L/Kg wet-weight을 초과하는 물질은 없었다(Table 3-9).

생성된 21종의 화학물질에 대한 급성 및 만성독성시험에 의한 가장 낮은 NOEC값은 Bromate와 HANs, Chloropicrin의 경우 확인되지 않았다. VOCs는 1,730~433,000 μ g/L이었고, HAAs는 1,600~100,000 μ g/L이었다(Table 3-10).

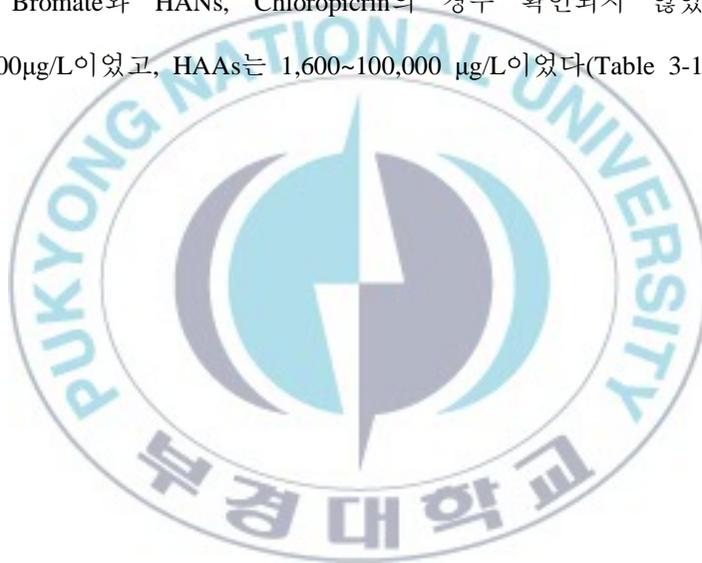


Table 3-10. Half-life, log Kow and bioconcentration factor (BCF) of relevant chemicals in 34 and 20psu discharged water from Electrolysis BWMS (a; KOWWIN v. 1.68 of EPI Suite (2011), b; BCFBAF v. 3.01 of EPI Suite (2011))

Substance	Half life (day)	log Kow ^a	BCF ^b (L/Kg wet-weight)
Bromate	15.0	0.63	3.16
<i>Volatile halogenated organic compounds (VOCs)</i>			
Dichloromethane	37.5	1.34	3.10
Bromochloromethane	15.0	1.43	3.96
Trichloromethane	37.5	1.52	9.26
1,2-dichloroethane	37.5	1.48	4.40
1,2-dichloropropane	37.5	1.98	9.41
Dichlorobromomethane	37.5	2.00	9.70
Dibromochloromethane	37.5	2.16	12.4
Tribromomethane	37.5	2.40	17.8
Bromobenzene	37.5	2.99	43.6
<i>Halogenated acetonitriles (HANs)</i>			
Bromochloroacetonitrile	37.5	0.38	3.16
Dibromoacetonitrile	37.5	0.47	4.16
<i>Halogenated acetic acids (HAAs)</i>			
Monobromoacetic acid	8.7	0.41	3.16
Dichloroacetic acid	15.0	0.92	3.16
Dalapon	37.5	0.78	3.16
Trichloroacetic acid	37.5	1.33	3.16
Bromochloroacetic acid	15.0	0.61	3.16
Dibromoacetic acid	15.0	0.70	3.16
Bromodichloroacetic acid	37.5	1.53	3.16
Tribromoacetic acid	15.0	1.71	3.16
Chloropicrin	60.0	2.09	11.1

Table 3-11. Ecotoxicity data of relevant chemicals in 34 and 20psu discharged water from Electrolysis BWMS

Substance	Media type	Taxnomic group	Scientific name	End point	Conc. ($\mu\text{g/L}$)	Effects
Bromate	SW	Crustacean	<i>Neomysis awatschensis</i>	24h-LC50	176,000	Mortality
		Fish	<i>Oncorhynchus keta</i>	96h-LC50	512,000	Mortality
		other	<i>Crassostrea gigas</i>	48h-EC50	30,000	Development
<i>Volatile halogenated organic carbon (VOCs)</i>						
Dichloromethane	FW	Algae	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	72h-EC10	115,000	
		Crustacean	<i>Daphnia magna</i>	48h-EC50	1,250,000	Immobilization
		Fish	<i>Danio rerio</i>	NOEC	65,500	Behavior
	SW	Algae	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	NOEC	56,000	
Crustacean		<i>Americamysis bahia</i>	NOEC	42,400	Mortality	
Bromochloromethane	FW	Fish	<i>Fundulus heteroclitus</i>	48h-LC50	97,000	Mortality
		Fish	<i>Cyprinus carpio</i>	48h-LC50	67,000	Mortality
Trichloromethane	FW	Algae	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	72h-EC10	3,610	Population
		Crustacean	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	7d-NOEC	3,400	Mortality
		Fish	<i>Lepomis macrochirus</i>	EC50	185	Mortality
	SW	other	<i>Brachionus calyciflorus</i>	LC50	2,000	Mortality, 1h
		Algae	<i>Skeletonema costatum</i>	NOEC	216,000	Population, 5days
		Crustacean	<i>Penaeus duorarum</i>	NOEC	32,000	Mortality, 4days
1,2-dichloroethane	FW	Fish	<i>Pleuronectiformes</i>	LC50	28,000	Mortality, 96h
		other	<i>Brachionus plicatilis</i>	LC50	2,400	Mortality, 1h
		Algae	<i>Microcystis aeruginosa</i>	LOEC	105,000	Population, N.R.
		Crustacean	<i>Daphnia magna</i>	NOEC	68,000	Mortality, 48h
		Fish	<i>Danio rerio</i>	NOEC	1,820	Behavior, 14days

Table 3-11. continued

Substance	Media type	Taxonomic group	Scientific name	End point	Conc. ($\mu\text{g/L}$)	Effects	
1,2-dichloroethane	SW	Algae	<i>Skeletonema costatum</i>	NOEC	433,000	Population, 72h	
		Crustacean	<i>Altemia salina</i>	24h-EC50	36,400	Immobilization	
		Fish	<i>Pleuronectiformes</i>	96h-LC50	115,000	Mortality	
1,2-dichloropropane	FW	Algae	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	NOEC	29,000	Population, 10 days	
		Crustacean	<i>Daphnia magna</i>	NOEL	8,300	Reproduction, 21days	
		Fish	<i>Pimephales promelas</i>	96h-LC50	127,000	Mortality	
		SW	Algae	<i>Skeletonema costatum</i>	NOEC	18,000	Population, 5 days
Crustacean	<i>Americamysis bahia</i>		NOEC	4,090	Mortality, 28 days		
Fish	<i>Pleuronectiformes</i>		96h-LC50	61,000	Mortality		
Dichlorobromomethane	FW	other	<i>Tetrahymena pyriformis</i>	24h-EC50	240,000	Population	
Dibromochloromethane	FW	Fish	<i>Cyprinus carpio</i>	72h-LC50	34,000	Mortality	
		other	<i>Tetrahymena pyriformis</i>	24h-EC50	65,000	Population	
Tribromomethane	FW	Algae	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	NOEC	10,000	Population	
		Crustacean	<i>Daphnia magna</i>	NOEC	7,800	Mortality	
		Fish	<i>Lepomis macrochirus</i>	LC50	29,000	Mortality	
		SW	Algae	<i>Skeletonema costatum</i>	NOEC	1,730	Population, 96h
			Crustacean	<i>Americamysis bahia</i>	NOEC	8,670	Mortality, 96h
Fish	<i>Cyprinodon variegatus</i>		NOEC	2,900	Mortality, 96h		
Bromobenzene	FW	Crustacean	<i>Daphnia magna</i>	EC50	1,600	Immobilization	
		Fish	<i>Pimephales promelas</i>	LC50	5,600	Mortality	
<i>Halogenated acetonitriles (HANs)</i>							
Bromochloroacetonitrile	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	20		
Dibromoacetonitrile	FW	Fish	<i>Pimephales promelas</i>	96h-LC50	550	Mortality	

Table 3-11. continued

Substance	Media type	Taxonomic group	Scientific name	End point	Conc. ($\mu\text{g/L}$)	Effects
<i>Halogenated acetic acids (HAAs)</i>						
Monobromoacetic acid	FW	Algae	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	72h-EC50	200	Population
		Crustacean	<i>Daphnia magna</i>	NOEC	1,600	Reproduction, 21 days
		Fish	<i>Cyprinus carpio</i>	5h-LC100	222,000	Mortality
Dichloroacetic acid	FW	Algae	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	7d-EC03	1,485,000	Histology
		Crustacean	<i>Daphnia magna</i>	24h-EC50	106,000	Behavior, equilibrium
		Crustacean	<i>Nitocra spinipes</i>	96h-LC50	23,000	Mortality
Dalapon	FW	Algae	<i>Chlorella vulgaris</i>	NOEC	100,000	Population, 96h
		Crustacean	<i>Daphnia magna</i>	26h-LC50	6,000	Mortality
		Fish	<i>Labeo rohita</i>	24d-LC00	750	Mortality, field
	SW	Algae	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	1.5h-EC50	25,000	Photosynthesis
		Crustacean	<i>Crangon crangon</i>	48h-LC50	100,000	Mortality
		Fish	<i>Platichthys flesus</i>	48h-LC50	100,000	Mortality
Trichloroacetic acid	FW	other	<i>Cerastoderma edule</i>	48h-LC50	100,000	Mortality
		Algae	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	72h-EC50	3,000	Population
		Crustacean	<i>Streptocephalus proboscideus</i>	24h-LC50	1,200	Mortality
	SW	Fish	<i>Salmonidae</i>	96h-LC50	1,050,000	Mortality
		Crustacean	<i>Nitocra spinipes</i>	96h-LC50	4,800,000	Mortality
Bromochloroacetic acid	N.R.	Fish	N.R.	96h-LC50	69,000	Mortality
Dibromoacetic acid	FW	Fish	<i>Pimephales promelas</i>	96h-LC50	69,000	Mortality
Bromodichloroacetic acid	N.R.	Fish	N.R.	96h-LC50	52,800	Mortality
Tribromoacetic acid	N.R.	Fish	N.R.	96h-LC50	101,000	Mortality

Table 3-11. continued

Substance	Media type	Taxnomic group	Scientific name	End point	Conc. ($\mu\text{g/L}$)	Effects
Monochloroacetic acid	FW	Algae	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	7d-EC03	130	Histology
		Crustacean	<i>Daphnia magna</i>	NOEC	32,000	Reproduction, 21days
		Fish	<i>Cyprinus carpio</i>	0.125d-LC50	177,000	Mortality
		other	<i>Tetrahymena pyriformis</i>	36h-IC50	16,000	Population
Chloropicrin	FW	Crustacean	<i>Daphnia pulex</i>	48h-EC50	63	Immobilization
		Fish	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	96h-LC50	17	Mortality
	SW	Crustacean	<i>Americamysis bahia</i>	96h-LC50	30	Mortality

3.3.2. PEC, PNEC

전기분해를 이용한 BWMS에 의해 생성된 21종 화학물질의 PEC는 $7.02 \times 10^{-4} \sim 5.39 \mu\text{g/L}$ 였고 PNEC는 Table 3-10의 가장 낮은 생태독성값에 1~1,000의 평가계수를 적용한 결과, $2.00 \times 10^{-2} \sim 4.24 \times 10^3 \mu\text{g/L}$ 이었다. PEC/PNEC는 Monobromoacetic acid가 $2.70 \times 10^0 \mu\text{g/L}$ 로 1을 초과하였다. 그러나 Monobromoacetic acid를 제외한 모든 물질은 $2.95 \times 10^{-6} \sim 4.03 \times 10^{-1} \mu\text{g/L}$ 로 1을 초과하지 않았다.

염분농도 34psu의 추가시험결과 생성된 8종의 HAAs의 PEC는 $2.52 \times 10^{-2} \sim 1.21 \mu\text{g/L}$ 였고 PNEC는 $1.30 \sim 1.20 \times 10^2$ 이었다. PEC/PNEC는 모든 물질이 $5.31 \times 10^{-4} \sim 9.15 \times 10^{-1} \mu\text{g/L}$ 로 1을 초과하지 않았다.

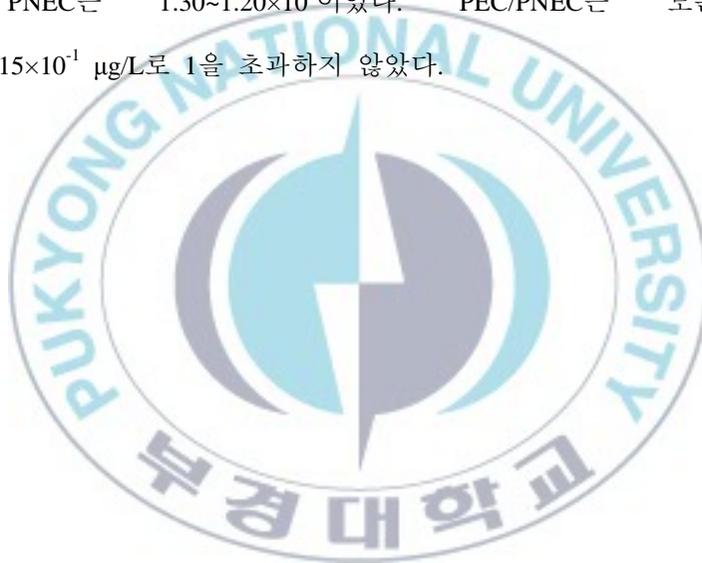
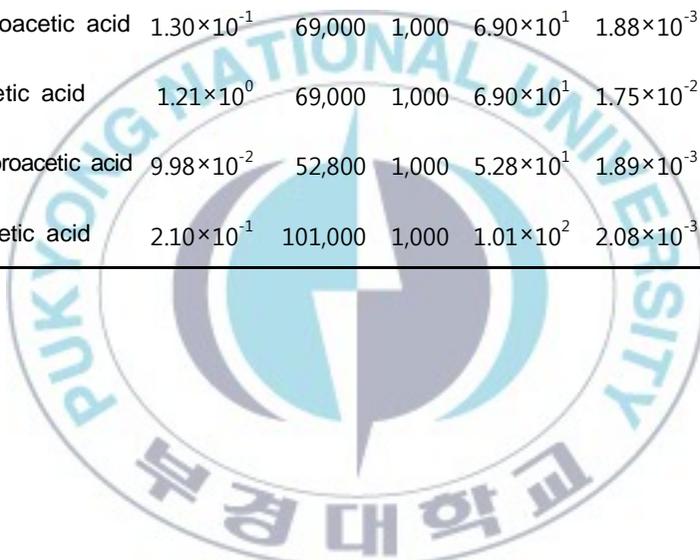


Table 3-12. PEC, PNEC values and PEC/PNEC ratio of relevant chemicals in 34 and 20psu discharged water from Electrolysis BWMS

Substance	PEC (µg/L)	Toxicity (µg/L)	AF	PNEC (µg/L)	PEC/PNEC	Remark
Bromate	1.63×10^{-1}	30,000	1,000	$3.00 \times 10^{+1}$	5.43×10^{-3}	34psu
<i>Volatile halogenated organic compounds (VOCs)</i>						
Dichloromethane	1.25×10^{-2}	42,400	10	4.24×10^3	2.95×10^{-6}	34psu
Bromochloromethane	8.18×10^{-2}	67,000	1,000	6.70×10^1	1.22×10^{-3}	34psu
Trichloromethane	3.31×10^{-2}	185	1,000	1.85×10^{-1}	1.79×10^{-1}	34psu
1,2-dichloroethane	1.55×10^0	1,820	10	1.82×10^2	8.52×10^{-3}	34psu
1,2-dichloropropane	1.90×10^{-1}	4,090	10	4.09×10^2	4.65×10^{-4}	34psu
Dichlorobromomethane	7.00×10^{-2}	240,000	1,000	2.40×10^2	2.92×10^{-4}	34psu
Dibromochloromethane	4.93×10^{-1}	34,000	1,000	3.40×10^1	1.45×10^{-2}	34psu
Tribromomethane	2.16×10^0	1,730	10	1.73×10^2	1.25×10^{-2}	34psu
Bromobenzene	6.45×10^{-1}	1,600	1,000	1.60×10^0	4.03×10^{-1}	34psu
<i>Halogenated acetonitriles (HANs)</i>						
Bromochloroacetonitrile	4.18×10^{-3}	20	1,000	2.00×10^{-2}	2.09×10^{-1}	34psu
Dibromoacetonitrile	1.17×10^{-1}	550	1,000	5.50×10^{-1}	2.13×10^{-1}	34psu
<i>Halogenated acetic acids (HAAs)</i>						
Monobromoacetic acid	5.39×10^0	200	100	2.00×10^0	2.70×10^0	34psu
Dichloroacetic acid	8.22×10^{-2}	23,000	1,000	2.30×10^1	3.57×10^{-3}	34psu
Dalapon	2.11×10^{-1}	750	10	7.50×10^1	2.81×10^{-3}	34psu
Trichloroacetic acid	3.10×10^0	1,200	10	1.20×10^2	2.58×10^{-2}	34psu
Bromochloroacetic acid	1.21×10^{-1}	69,000	1,000	6.90×10^1	1.75×10^{-3}	20psu
Dibromoacetic acid	1.40×10^0	69,000	1,000	6.90×10^1	2.03×10^{-2}	20psu
Bromodichloroacetic acid	2.18×10^{-2}	52,800	1,000	5.28×10^1	4.13×10^{-4}	34psu
Tribromoacetic acid	1.09×10^0	101,000	1,000	1.01×10^2	1.08×10^{-2}	20psu
Chloropicrin	7.02×10^{-4}	17	1,000	1.70×10^{-2}	4.13×10^{-2}	34psu

Table 3-13. PEC, PNEC values and PEC/PNEC ratio of Halogenated acetic acids in 2nd-34psu discharged water from BWMS

Substance	PEC (µg/L)	Toxicity (µg/L)	AF	PNEC (µg/L)	PEC/PNEC	Remark
Monochloroacetic acid	1.19×10^0	130	100	1.30×10^0	9.15×10^{-1}	
Monobromoacetic acid	2.52×10^{-2}	200	100	2.00×10^0	1.26×10^{-2}	
Dalapon	1.37×10^{-1}	750	10	7.50×10^1	1.83×10^{-3}	
Trichloroacetic acid	6.37×10^{-2}	1,200	10	1.20×10^2	5.31×10^{-4}	
Bromochloroacetic acid	1.30×10^{-1}	69,000	1,000	6.90×10^1	1.88×10^{-3}	34psu-2nd
Dibromoacetic acid	1.21×10^0	69,000	1,000	6.90×10^1	1.75×10^{-2}	
Bromodichloroacetic acid	9.98×10^{-2}	52,800	1,000	5.28×10^1	1.89×10^{-3}	
Tribromoacetic acid	2.10×10^{-1}	101,000	1,000	1.01×10^2	2.08×10^{-3}	



제4장 고찰

본 연구에서 전기분해를 이용한 BWMS로 처리된 배출수의 독성실험결과, 가장 민감하게 반응한 생물은 *S. costatum*으로 72h-EC₅₀이 83.32%이었다. 본 연구 이전에 MEPC에 제출된 공개보고서를 종합해보면 전기분해를 이용한 BWMS의 배출수의 독성실험결과, 가장 민감하게 반응한 생물은 식물플랑크톤인 *S. costatum*으로 가장 많아 본 연구의 결과와 일치하였다(Table 3.12). 전기분해를 이용한 BWMS에 의해 처리된 배출수가 5일간 탱크내에 보관 되면서 처리수 내의 사멸된 생물 사체 및 잔존유기물들이 TRO와 지속적으로 반응하여 다양한 소독부산물이 생성되고 이에 의해 *S. costatum*에게 잔류독성이 나타나는 것으로 판단된다.

살균을 목적으로 주입된 염소는 자연상태에서 물속에 존재하는 humic acid, fulvic acid 혹은 인위적인 유기물질들과 같은 전구물질과 반응하여 THMs (trihalomethans), HANs 및 HAAs와 같은 소독부산물(DBPs: disinfection by-products)을 생성하고 이들의 생성은 전구물질의 농도와 특성, 수온, pH, 접촉시간 및 잔류하는 염소의 양 등에 따라 달라진다(Kim, 2009; Lee et al., 2003). 전기분해를 이용한 BWMS 배출수의 잔류독성은 특정 원인물질보다는 초기 TRO의 주입농도, 소독부산물 및 HAAs의 종류와 농도에 따라 잔류독성이 달라질 수 있다(Shon, 2012).

한편 본 연구에서 무척추동물 *B. plicatilis*를 이용한 독성실험결과, 독성이 검출되지 않았다. 그러나 전기분해를 이용하는 Clean Ballast의 경우, 염분 22psu 배출수를 이용한 *B. plicatilis*의 만성독성실험에서는 독성영향이 검출되지 않았으나 염분 32-35psu 배출수를 이용한 만성독성실험에서는 NOEC, 72h-EC₅₀ 값이 각각 56%, >100%로 미약하나마 만성독성영향이 검출되었고 전기분해를 이용한 AquaStar™의 경우 염분 3-32psu 배출수를 이용한 *B. plicatilis*의 만성독성실험에

서 NOEC, LOEC 및 96h-EC₅₀ 값이 각각 50%, 100% 및 >100%로 만성독성영향이 검출되어 본 연구와 다소 차이를 보였다(MEPC, 2008b, 2011a).

본 연구에서 어류 *P. olivaceus*를 이용한 독성실험결과 독성영향이 검출되지 않았다. Park et al.(2005)의 전해소독에 의한 해수 및 담수어의 급성 어독성 연구에서 sodium thiosulfate로 전해수를 중화한 후 독성실험 결과 어류의 급성독성영향이 관찰되지 않아 본 연구의 어류 급성독성실험결과와 일치하였다. 그러나 전기분해를 이용한 HiBallast의 경우 염분 33psu와 20psu 배출수를 이용한 *P. olivaceus*의 만성독성실험결과 NOEC, LOEC 및 7d-EC₅₀ 값이 각각 12.5%, 25% 및 >100%로 미약하나마 만성독성영향이 검출되었고 HS-BALLAST의 경우 염분 3-32psu 배출수의 *P. olivaceus*의 만성독성실험결과 NOEC, LOEC 및 7d-EC₅₀ 값이 각각 50%, 100% 및 82.50%로 만성독성영향이 검출되어 본 연구와 다소 차이를 보였다(MEPC, 2010c, 2012b).

전기분해를 이용한 BWMS의 배출수에 대한 무척추동물과 어류의 독성실험결과들을 종합해보면 무척추동물과 어류의 급성독성영향은 나타나지 않았지만 이들의 초기생활사 단계를 이용한 만성독성실험에서는 미약하나마 독성영향이 검출되기도 하였다. 이는 어류와 무척추동물의 초기생활사 단계가 성체 단계보다 독성물질에 더 민감하기 때문으로 생각되지만(Mohammed, 2013), 전기분해로 처리한 선박평형수가 무척추동물과 어류의 초기생활사에 미치는 독성영향과 소독 부산물질들간의 상관성을 규명하기 위해서는 보다 많은 연구가 수행되어야 할 것으로 생각된다.

전기분해를 이용한 BWMS에 의하여 생성된 화학물질들에 대한 생태위해성평가 결과 PBT특성중 PB의 특성인 반감기와 log Kow 값이 60일과 3을 초과하는 물질은 없었다. T특성의 평가는 각 생성물질들에 대한 만성독성 NOEC값의 정보가

부족하여 T특성을 판단하기 위한 불확실성이 높았지만 생성된 화학물질 21종의 PEC/PNEC는 Monobromoacetic acid를 제외하고 1을 초과하는 물질은 없었다. 염분 34psu 배출수에서 검출된 Monobromoacetic acid의 경우 2.70×10^0 으로 1을 초과하여 해양에 배출되었을 때 해양생물에게 독성영향을 미칠것으로 나타났다. 그러나 *S. costatum*을 이용한 배출수 독성실험결과 생물에 대한 잔류독성은 염분 20psu의 배출수가 34psu의 배출수 보다 높게 검출되어 배출수독성실험결과와 생태위해성 평가의 결과가 일치하지 않았다. 그 원인은 배출수 내에서 생성된 다양한 소독 부산물물질들의 혼합에 의해 수중생물에 미치는 독성영향의 상승작용 또는 길항작용에 의한 것으로 판단된다. 2개 이상의 혼합물에 대한 수중생물의 독성은 각 물질이 가진 독성보다 높거나 낮게 나타날 수 있으며, 배출수에 대한 수중생물의 독성은 방류수역의 pH 및 용존산소의 농도에 따라 달라질 수 있다(Lloyd, 1987). 따라서 배출수에서 검출된 단일화학물질을 대상으로 수행된 생태위해성평가의 결과와 다양한 화학물질들이 혼합되어 있는 배출수를 이용한 독성실험결과가 차이를 보이는 것으로 생각된다.

한편 Monobromoacetic acid의 PEC/PNEC가 1을 초과한 것은 염분 34psu의 배출수에서 검출된 $381 \mu\text{g/L}$ 의 높은 농도에 기인된 것으로 이는 시험원수내에 존재한 Monobromoacetic acid의 최고농도가 원인인 것으로 추정된다. 본 연구에 이용된 시험원수내의 Monobromoacetic acid의 농도는 $47.2 \mu\text{g/L}$ 으로 본 연구 이전의 BWMS 성능검증시험에 이용된 시험원수내에 존재한 Monobromoacetic acid의 농도($0 \sim 1.67 \mu\text{g/L}$)보다 매우 높았다(MEPC, 2010a, 2010d, 2011a, 2012a, 2012b). monobromoacetic acid는 아세트산 분자의 탄화수소 부분에 수소원자 대신 단일 브롬원자로 치환된 형태로 여러 가지 합성원료로 이용되며 수처리 과정에서 염소 소독의 소독부산물로 나타난다(Kim, 2009). 본 연구에 이용된 시험원수는 근해에

서 직접 채수한 해수가 아닌 한 상업지역의 해안가에 밀집한 양식어 축양장 중 한 곳의 취수라인을 이용하여 채수하였다. 그러므로 채수과정에서 축양장의 수조 및 배관의 소독에 이용되는 락스가 잔류하여 소독부산물의 생성을 유발하였거나 여러 축양장의 밀집으로 인해 인근해역에 소독부산물의 농도가 높아 시험원수내에 높은 농도로 존재한 것으로 추정된다. 이를 증명하기 위해 염분 34psu 추가시험이 수행되었다. 추가시험에서 시험원수로 이용된 해수는 비교적 상업적 시설물이 위치하지 않은 지역의 해수를 이용하였고 시험원수 분석결과, Monobromoacetic acid는 검출되지 않았으며 처리된 배출수내의 Monobromoacetic acid의 농도는 $1.78 \mu\text{g/L}$ 으로 PEC/PNEC가 1.26×10^2 로 1을 초과하지 않았다. 따라서 배출수독성실험 결과와 화학물질의 특성 및 생태위해성평가결과로 미루어 볼 때 전기분해로 처리한 선박평형수가 해양생태계에 부정적인 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다.

전기분해를 이용한 BWMS의 경우, 처리방식(직관식 또는 전해수 주입식), 전극의 소재 및 배열방법, TRO 주입 농도 및 반응시간과 같은 다양한 요인들에 따라 생성되는 물질의 수와 농도가 달라질 수 있으며 이에 따른 해양생물의 독성 영향 또한 달라질 수 있으므로 전기분해를 이용한 BWMS의 배출수는 반드시 생태독성 및 해양생태위해성의 평가가 수행되어야 하며 독성영향이 나타날 경우, 독성저감평가(TRE: toxicity reduction evaluation) 또는 독성원인물질평가(TIE: toxicity identification evaluation)와 같은 방법으로 배출수의 독성에 원인이 되는 물질을 식별하고 저감할 수 있는 방안이 마련되어야 한다(US EPA, 1989). 또한 시험원수내에 존재하는 물질의 종류와 양에 따라 배출수에서 생성되는 물질의 종류 및 양이 달라질 수 있으므로 시험원수에 대한 QA (Quality Assurance), QC (Quality Control)가 반드시 사전에 평가되어야 실험에 대한 신뢰도 향상 및 재 실험

험의 방지를 할 수 있을 것이다.

Table 4-1. Most sensitive test organisms on discharged water from developed BWMS using electrolysis

Name of BWMS	Most sensitive organism	Effect conc. (%)	Test water	Reference
CleanBallast Resource	<i>Skeletonema costatum</i>	EC ₅₀ =19	Blackishwater	MEPC, 2008b
Ballast Technologies System	<i>Psammogobius knysnaensis</i>	LC ₅₀ =35	Seawater	MEPC, 2008d
Oceanguard™	<i>Skeletonema costatum</i>	EC ₅₀ =54	Blackish water	MEPC, 2010b
Balpore®	<i>Acartia tonsa</i>	NOEC=19	Low salinity	MEPC, 2010b
Hiballast	<i>Skeletonema costatum</i>	EC ₅₀ =50	Blackish water	MEPC, 2010c
Aquastar™	<i>Skeletonema costatum</i>	EC ₅₀ =70	Blackish water	MEPC, 2011a
Smart Ballast	<i>Skeletonema costatum</i>	EC ₅₀ =46	Blackish water	MEPC, 2012a
En-Ballast	<i>Skeletonema costatum</i>	EC ₅₀ =64	Blackish water	MEPC, 2009a
EcoGuardian™	<i>Skeletonema costatum</i>	EC ₅₀ =75	Blackish water	MEPC, 2011b
Hamworthy Aquarius™-EC	<i>Skeletonema costatum</i>	NOEC=72	Blackish water	MEPC, 2011d
HS-BALLAST	<i>Skeletonema costatum</i>	EC ₅₀ =56	Seawater	MEPC, 2012b

제5장 결론

선박평형수에 의한 해양생태계의 교란이 전 세계적인 문제로 대두됨에 따라 관련 국제기구들은 외래종의 유입에 대한 각종 관리규범을 제정하였으며 IMO는 ‘선박평형수 관리 협약’을 채택하여 2009년부터 단계적으로 모든 선박에 선박평형수관리장치의 장착을 의무화하였다. 또한 선박평형수처리로 인한 2차적 오염을 방지하기 위하여 처리장치가 수중생물에게 미칠 수 있는 영향을 평가하여 안전하다고 판단되는 장치에 한하여 승인을 허가하고 있다. 본 연구에서는 전기분해를 이용하는 BWMS가 해양생태계에 미치는 부정적인 영향을 알아보기 위하여 배출수 독성실험과 배출수내의 화학물질을 분석하였고 생성된 화학물질에 대한 PBT 특성, PEC 및 PNEC 산출을 통해 해양생태계에 미칠 수 있는 부정적 요인에 대해 정성 및 정량적으로 평가하였다.

전기분해를 이용한 BWMS로 처리된 배출수의 독성실험결과, 가장 민감하게 반응한 생물은 *S. costatum*으로 72h-EC₅₀이 83.32%이었다. 전기분해를 이용한 많은 BWMS의 배출수의 독성실험결과 *S. costatum*와 같은 식물플랑크톤이 가장 민감하게 반응한다. 전기분해를 이용한 BWMS 배출수의 잔류독성은 소독부산물의 영향이 가장 큰 원인인 것으로 판단되며 대표적인 소독부산물은 THMs, HANs 및 HAAs이며 이들 부산물은 주로 수중의 유기물과 염소가 반응하여 생성된다. 잔류독성의 주요원인인 소독부산물은 총 21종이었으며 PBT특성 및 PEC/PNEC 값을 살펴본 결과, 해양생물에게 부정적인 영향을 미치지 않을 것으로 예측되었다.

그러나 전기분해를 이용한 BWMS 배출수 독성실험의 결과는 전기분해를 이용한 BWMS가 해양생태계에 부정적인 영향을 미칠 수 있는 가능성을 가지며 처리방식의 변화와 같은 다양한 요건에 따라 생성되는 소독부산물질의 종류와 양이 달라질 수 있음을 의미한다. 그러므로는 전기분해를 이용한 BWMS의 해양

생태계에 대한 영향은 반드시 지속적인 연구와 모니터링을 통해 위해성을 파악하고 소독부산물로 인한 잔류독성의 저감방안이 마련되어야 할 것이다.



제6장 참고문헌

- 국토해양부. 2008. 해양생태계교란생물 관리방안. 219pp.
- 국토해양부. 2010a. 해양생태계 교란생물조사관리. 266pp.
- 국토해양부. 2010b. 한국의 해양 외래종. 37pp.
- 김도훈. 2005. 외래해양생물종(IMP) 이동 및 유입에 대한 국제적 관리동향과 우리나라 대응방향. 환경정책, 13, 143-168.
- 김명훈, 유정석. 2003. 발라스트수 처리기술에 대한 고찰. 한국해양환경공학회, 2003년도 춘계학술대회 논문집, 9-20.
- 박용석, 문성경, 이기태. 2006. 전기분해수의 총 잔류염소가 수생생물에 미치는 영향. 환경독성보건학회, 2006년 추계학술대회논문집, 133-133.
- 이창희. 2008. 선박평형수 관리협약에 관한 연구. 환경법연구, 30, 253-278.
- 정유미, 윤여준, 강준원. 2012. 선박평형수 처리를 위한 전기분해 공정의 소독 산화제 연구. 한국환경학회.대한상수도학회, 2012 공동학술발표회 논문집, 416-417.
- KBS 환경스페셜. 2004. 위기의바다 제3편 중의 침입, 발라스트워터.
- ASTM E-1440-91. 2004. Standard guide for acute toxicity test with the rotifer *Brachionus*. 8pp.
- Bartell, S.M., Gardner, R.H., O'Neill, R.V. 1992. Ecological risk estimation. Lewis Publisher, Boca Raton, FL.
- Bax, N., Williamson A., Aguero M., Gozalez E. and Geeves W. 2003. Marine invasive alien species: a threat to global biodiversity. Marine policy, 27, 313-323
- Calow, P., 1998. Ecological risk assessment: risk for what? How do we decide?. Ecotoxicology and Environmental Safety, 40, 15-18.
- ClassNK. 2013. Latest information of approval of ballast water management system.

Relative from http://www.classnk.or.jp/hp/pdf/activities/statutory/ballast-water/approval_ballast_e.pdf

- EC. 2003. Technical Guidance Document on Risk Assessment in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk assessment for new notified substances, Commission Regulation (EC) 1488/94 on Risk assessment for existing substances and Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market. Parts 1-4. 2nd edition. European Commission (EC), Publication No. EUR 20418/EN/1, 20418/EN/2, 20418/EN/3, 20418/4 (Internet publication at <http://ecb.jrc.it/>).
- Fox, J.F., and D.L. Denton. 2006. Whole effluent toxicity. Encyclopedia of Environmetrics.
- Harding, J.M. and Mann, R. 1999. Observations on the biology of the veined rapa whelk, *Rapana venosa* (Valenciennes, 1846) in the Chesapeake Bay. Journal of Shellfish Research, 18(1), 9-17.
- Hutchinson, T.H., J. Solbe and P. Kloepper-sams, 1998, "Analysis of the ecetoc aquatic toxicity (eat) database iii-comparative toxicity of chemical substances to different life stages of aquatic organisms", Chemosphere., Vol.36, 129-142.
- IMO. 2012a. International convention for the control and management of ship's ballast water and sediment, 2004, List of ballast water management systems that make use of active substances which received basic and final approval. BWM.2/Circ.34/Rev.1.
- IMO. 2012b. International convention for the control and management of ship's ballast water and sediment, 2004, Methodology for information gathering and con-

- duct of work of the GESAMP-BWWG. BWM.2/Circ.13/Rev.1.
- ISO 7393-2. 1985. Water quality - determination of free chlorine and total chlorine - Part 2: colorimetric method using N,N-diethyl-1,4-phenylene diamine, for routine control purposes. International Standard Organisation, Geneva, Switzerland.
- ISO 9562. 2004. Water quality - determination of absorbable organically bound halogens (AOX). International Standard Organisation, Geneva, Switzerland.
- ISO 10253. 2006. Water quality - marine algal growth inhibition test with *Skeletonema costatum* and *Phaeodactylum tricornutum*. International Standard Organisation, Geneva, Switzerland.
- ISO 15061. 2001. Water quality - determination of dissolved bromate - method by liquid chromatography of ions. International Standard Organisation, Geneva, Switzerland.
- Janssen, C.R., G. Persoone and T.W. Snell. 1994. Cyst-based toxicity tests. VIII. Short-chronic toxicity tests with the freshwater rotifer *Brachionus calyciflorus*. *Aquatic Toxicology*, 28, 243-258.
- Kim, E.-C. and K.-S. Shin. 2005. Investigation on ballast water treatment technology and its performance verification facilities. Proceedings of the Annual Autumn Meeting, SNAK, Yongin, 3-4 November, 2005, 160-169.
- Kim, Eun-Chan. 2012. Consideration on the ballast water treatment system technology and its development strategies. *Journal of Korean Society for Marine Environmental Engineering*, 15, 349-356.
- Kim, J.-S. and D.-S. Gill. 2007. Electrolysis characteristics of shipboard wastewater to manage the marine pollution. *Journal of Korean Society of Water Science and*

- Technology, 15, 17-24.
- Kim, Sang-Eun. 2009. Formation and control of chlorinated disinfection by-products in water supply system. Ph.D. thesis, University of Seoul, Seoul, Republic of Korea.
- Korean Register of Shipping. 2010. Guideline for Application of BWTS in Ships.
- 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*, 10, 435-438.
- 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 & TECHNOLOGY*, 16, 249-260.
- Linville, R.G., Luoma, S.N., Cutter, L.S. and Cutter, G.A. 2002. Increased selenium threat as a result of invasion of the exotic bivalva *Potamocorbula amurensis* into the San Francisco Bay-Delta. *Aquatic Toxicology*, 57, 51-64
- MEPC. 2008a. Report of the marine environment protection committee on its fifty-eighth session. Marine Environment Protection Committee 58/23.
- MEPC. 2008b. Harmful aquatic organisms in ballast water, application for final approval of the RWO ballast water management system submitted by germany. Marine Environment Protection Committee 59/2.
- MEPC. 2008c. Harmful aquatic organisms in ballast water, application for basic approval of the AquaTriComb™ ballast water treatment system submitted by germany. Marine Environment Protection Committee 59/2/8.
- MEPC. 2008d. Harmful aquatic organisms in ballast water, application for final approval of Resource ballast technologies system submitted by south africa. Marine

- Environment Protection Committee 59/2/10.
- MEPC. 2009a. Harmful aquatic organisms in ballast water, application for basic approval of Kwang san Co., Ltd. (KS) ballast water treatment system "En-Ballast" submitted by republic of korea. Marine Environment Protection Committee 60/2/7.
- MEPC. 2010a. Harmful aquatic organisms in ballast water, application for basic approval of AquaStar ballast water treatment system submitted by norway. Marine Environment Protection Committee 61/2/1.
- MEPC. 2010b. Harmful aquatic organisms in ballast water, application for final approval of the OceanGuard™ ballast water treatment system submitted by norway. Marine Environment Protection Committee 61/2/7.
- MEPC. 2010b. Harmful aquatic organisms in ballast water, application for final approval of Severn Trent De Nora BalPure® ballast water treatment system submitted by germany. Marine Environment Protection Committee 61/2/9.
- MEPC. 2010c. Harmful aquatic organisms in ballast water, application for final approval of the HHI ballast water treatment system submitted by republic of korea. Marine Environment Protection Committee 62/2/5.
- MEPC. 2010d. Harmful aquatic organisms in ballast water, application for basic approval of the STX Metal Co., Ltd. ballast water treatment system submitted by republic of korea. Marine Environment Protection Committee 62/2/8.
- MEPC. 2011a. Harmful aquatic organisms in ballast water, application for final approval of the AquaStar™ ballast water treatment system submitted by the republic of korea. Marine Environment Protection Committee 63/2/3.
- MEPC. 2011b. Harmful aquatic organisms in ballast water, application for basic ap-

- approval of the EcoGuardianTM ballast water treatment system submitted by the republic of korea. Marine Environment Protection Committee 63/2/4.
- MEPC. 2011c. Harmful aquatic organisms in ballast water, application for final approval of the KTM-BWMS ballast water treatment system submitted by the republic of korea. Marine Environment Protection Committee 63/2/8.
- MEPC. 2011d. Harmful aquatic organisms in ballast water, application for basic approval of the Hamworthy AquariusTM-EC ballast water treatment system submitted by the netherlands. Marine Environment Protection Committee 63/2/9.
- MEPC. 2012a. Harmful aquatic organisms in ballast water, application for final approval of the Smart Ballast ballast water treatment system submitted by the republic of korea. Marine Environment Protection Committee 64/2/2.
- MEPC. 2012b. Harmful aquatic organisms in ballast water, application for basic approval of the HS-BALLAST ballast water treatment system submitted by the republic of korea. Marine Environment Protection Committee 64/2/3.
- MEPC. 2012c. Harmful aquatic organisms in ballast water, report of twenty-second meeting of the GESAMP-Ballast Water Working Group. Marine Environment Protection Committee 64/2/7.
- MEPC. 2012d. Harmful aquatic organisms in ballast water, report of twenty-third meeting of the GESAMP-Ballast Water Working Group. Marine Environment Protection Committee 64/2/19.
- Mohammed, A., 2013, "Why are early life stage of aquatic organisms more sensitive to toxicants than adults?", In: Gowder, S. (ed.), New insights into toxicity and drug testing, InTech, 49-62.

- OECD 203. 1992. Fish, acute toxicity test. OECD guideline for the testing of chemicals (202)
- OECD 212. 1998. Fish, Short-term toxicity test on the embryo and sac-fry stages. OECD guideline for the testing of chemicals (212)
- Park, Y.-S., Y.-J. Kim, K.-P. Lee and K. Rhie, 2005, "Acute toxicity of electrolysis on aquatic and marine fishes", Institute of Global Environment, Vol.15, 69-77.
- Resolution MEPC 125 (53). 2005. Procedure for approval of ballast water management systems that make use of active substances (G8). 29pp.
- Resolution MEPC 126 (53). 2005. Procedure for approval of ballast water management systems that make use of active substances (G9). 14pp.
- Shon, Myung-Baek. 2012. The study on marine ecological risk assessment of discharged ballast water from BWMS. Ph.D. thesis, Pukyong National University, Busan, Republic of Korea.
- Tompson, J.K. and Parchaso F. 2004. The immigration of an asian bivalve *Potamocorbula* into San Francisco bay and the subsequent environmental change. International Seminar on Restoration of Damaged Lagoon Environments.
- Truhaut, R. 1977. Eco-toxicology - objectives, principles and perspectives. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1, 151-173.
- US EPA 300.1. 1997. Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography. U.S. Environmental protection Agency, Cincinnati, Ohio, USA.
- US EPA 524.2. 1995. Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry. U.S. Environmental protection Agency, Cincinnati, Ohio, USA.

- US EPA 551.1. 1995. Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by re-liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection. U.S. Environmental protection Agency, Cincinnati, Ohio, USA.
- US EPA 552.2. 1995. Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and gas chromatography with electron-capture detection. U.S. Environmental protection Agency, Cincinnati, Ohio, USA.
- US EPA 8041A. 2007. Phenols by gas chromatography.
- US EPA. 1989. Generalized methodology for conducting industrial toxicity reduction evaluations (TRES). EPA/600/2-88/070.
- US EPA. 1992. Framework for ecological risk assessment. Washington D.C.; Risk Assessment forum, U.S. Environmental Protection Agency. EPA/630/R-92/001.
- US EPA. 2009. The ECOTOX (ECOTOXicology) database. Retrieved from http://www.epa.gov/ecotox/ecotox_home.htm.
- 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, 8, 174-178.