

활성물질로 처리된 자연수와 시험수에서 형성된 소독부산물 농도와 환경위해성 평가에 대한 연구

장풍국, 이우진, 우주은
한국해양과학기술원 선박평형수연구센터
e-mail:pgjang@kiost.ac.kr

A study on the concentration of disinfection by-products and evaluation of environmental risk assessment for natural water and test water treated with active substances

Pung-Guk Jang, Woojin Lee, Joo-Eun Woo
Ballast Water Research Center, Korea Institute of Ocean Science and Technology

요 약

선박평형수에 의한 외래종 침입을 막기 위해 개발된 선박평형수처리장치(BWMS)는 정부형식승인을 받기 위해 육상시험을 수행해야 한다. 육상시험 시 시험수는 국제해사기구(IMO)에서 정하는 시험수 기준을 만족하여야 하며, 이를 위해 전분과 글루코오스와 같은 첨가물을 사용한다. 활성물질을 사용해 생물을 사멸시키는 BWMS는 처리수 내 소독부산물(DBPs)을 형성하는데, 이 물질은 환경위해성이 높은 것으로 알려져 있다. 시험수 기준을 맞추기 위해 첨가되는 물질 중 용존성 유기물질(글루코오스)이 소독부산물 생성에 영향을 주기 때문에 이에 대한 유효성 검증이 필요하다. 본 시험에서 글루코오스를 이용한 시험수(AITW)와 자연수를 이용한 시험수(NTW)에서 각각 DBPs 중 THNs 계열은 각각 2종, HAAs 계열은 각각 8종이 검출되었고, HANs 계열은 각각 5종과 3종이 검출되었다. AITW와 NTW에서 검출된 DBPs 중에서 Tribromomethane이 각각 319 mg/L, 823 mg/L로 가장 높은 농도를 나타내었다. 검출된 DBPs에 대한 환경위해성을 평가하기 위해 MAMPEC 프로그램을 이용하였으며, 두 시험구 모두 환경위해도(PEC/PNEC)가 1을 초과하는 DBPs는 검출되지 않았다. 두 시험구 모두 DBPs의 전체 위해도의 합이 1을 초과하지 않았지만, AITW의 환경위해도 합이 0.823으로 NTW의 0.056보다 높아 육상시험 시 시험수 조건을 맞추기 위해서 첨가되는 첨가물의 농도를 최소화할 필요성이 있는 것으로 판단된다.

1. 서 론

선박평형수는 공선선박의 안전한 운항을 위하여 선박에 채워지는 물로서 화물을 실을 때 배출되어진다. 전 세계적으로 연간 190 억톤의 선박평형수와 함께 7,000 여종의 수생 생물도 같이 이동한다[1]. 선박 내의 특수한 환경 때문에 대다수의 수계 생물이 생존하는 것은 아니지만, 일부 생물들이 생존하여 이동한 지역의 고유 생태계를 파괴할 수 있다. 국제해사기구(IMO)는 선박평형수를 관리하기 위해 선박평형수관리협약을 제정하여 선박평형수처리설비(BWMS)를 의무적으로 선박에 설치하도록 하여 선박평형수에 의한 유해생물 및 병원균의 이동을 최소화하고자 하였다[2].

IMO는 평형수 처리 성능 및 선박의 안전 등을 고려한 BWMS의 형식승인 시험기준(G8)을 제정하여 이 기준을 통과한 장치만이 선박에 설치할 수 있도록 하였다[3]. 2019년 11월까지 IMO로부터 형식승인을 득한 BWMS 제품은 45개이며, 이 중에서 주요처리 방

식이 전기분해를 이용하는 장비가 22개로 가장 많으며, 화학물질을 주입하는 장비 12개. UV 방식 7개, 오존 방식이 3개이다. 현재까지 BWMS 시장 점유율을 보면 대부분 전기분해 장치와 UV 장치인 것으로 파악된다[4].

G8 가이드라인에 따른 형식승인시험은 육상시험과 선상시험이 있으며, 육상시험은 G8 기준을 만족하는 시험수를 BWMS로 처리해서 배출수 허용기준(D-2)을 만족해야하며, 각 염분별로 5회 연속 성공해야지만 형식승인을 취득할 수 있다. 활성물질을 이용해서 생물을 사멸시키는 처리장치는 G9 가이드라인에 따라 각 염분별 1회 환경위해성을 평가하여야 한다[5]. 이는 활성물질을 이용하는 BWMS는 환경에 위해한 것으로 알려진 소독부산물(disinfection by-products, DBPs)을 형성하기 때문이다.

DBPs의 전구물질이 용존성 유기물질(DOC)이며, 시험수의 DOC 농도를 증가시키기 위해 glucose, sodium citrate, lignin, methylcellulose 등을 사용하

는데 어떤 물질을 시험수에 첨가하느냐에 따라 생성되는 소독부산물도 다른 것으로 보고되고 있다[6]. IMO G9에서는 첨가되는 물질에 대해서 소독부산물 형성과 생물사멸에 영향을 미치는지를 검증하기 위해 유효성 평가를 하도록 권고하고 있다. 따라서 본 연구는 인위적으로 첨가한 glucose와 용존성 유기물질 농도가 높은 자연수에서 생성되는 소독부산물의 농도를 비교하고 이들의 환경위해성을 평가하여 시험수에 사용되는 첨가제의 유효성을 검증하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

육상시험을 수행하기 위해 시험설비의 인근 해역에서 채집한 생물 시료 약 4톤을 시험수 탱크(500톤)에 glucose와 함께 첨가하여 DOC 농도를 시험수조건(>5 mg/L)에 맞추고 전기분해장치를 이용하는 BWMS(목표 TRO 농도: 8ppm)로 처리한 후 처리수 탱크(250톤)에 보관하였다. 자연적인 용존성 유기물질을 얻기 위해 농축된 식물플랑크톤을 sonicate로 분해하여 DOC 농도를 증가 시킨 후 NaOCl을 첨가하여(목표 TRO 농도: 8ppm) 처리한 후 1L 멸균팩 12개를 만들어 250톤 처리수 탱크에 보관하였다. 첨가제를 주입한 시험구(AITW)와 자연수 시험구(NTW)에서 소독부산물을 분석하기 위해 0, 1, 2, 5일에 시료를 채집하여 DBPs 종류 및 농도를 비교 분석하였다.

환경자료 모니터링은 수질다항목측정기(YSI 6600, Yellow co.)를 이용하여 수온, 염분, 엽록소 등을 측정하였고, TRO 농도는 portable TRO meter (Hach. Co)로 측정하고, DOC 농도는 25mm GF/F를 이용해 자연압으로 여과 시킨 후 TOC 분석장치(TOC-VCHN/CPN, Shimadzu co.)로 분석하였다.

활성물질인 TRO는 수중에 존재하는 유기물과 반응하여 DBPs를 생성하며, 이러한 물질 중 volatile halogenated organic compounds (THMs), halogenated acetonitriles (HAAs), halogenated acetic acids (HANs)을 분석하였다. 소독부산물 중 THMs 시료는 기포가 생기지 않게 하고 티오황산 나트륨을 첨가한 후 산을 추가하였다. HAAs와 HANs는 갈색시약병에 10 mg의 염화암모늄을 첨가하고 염산(6M)을 1~2 방울 첨가하였다. 본 연구에서 분석한 소독부산물은 IMO(국제해사기구) 산하 MEPC(해양환경보호위원회)에서 권고한 선박평형수 처리장치와 관련된 41개 화학물질을 분석하였다.

DBPs의 환경 위해도는 DBP가 환경에 배출되었을 때를 가정하여 환경에 위해성을 줄 수 있는 가능성을 위해도지수로 산출하여 평가하였다. 환경위해성은 검출한계보다 높게 검출된 소독부산물을 대상으로 PEC (예측되는 환경농도)와 PNEC (환경허용농도)를 산출하여 PEC/PNEC가 1 이상의 값으로 계산되면, 환경에 위해성이 있는 것으로 판단했다. 측정된 각 소독부산물의 PEC 농도는 MANPEX 3.1모델을 사용하였으며, 항구 설정은 모델 내의 상업 무역항(GESAMP-BWWG model harbour)을 이용하였다. 소독부산물에 대한 특성정보는 IMO에서 제공한 화학물질 database에 기재된 지표값들을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

육상시험이 이루어지는 동안 처리수 탱크의 수온은 22.0~23.5℃의 범위를 나타내었고, 염분은 32 PSU를 나타내었다. DOC 농도는 AITW에서 8.02 ± 1.16 mg/L 범위를 나타내었고, NTW에서 8.91 ± 1.81 mg/L의 범위를 나타내어 NTW 내 DOC 농도가 다소 높은 값을 보였다. 자연 환경에서 DOC 농도는 식물플랑크톤이 대발생 시점에 높은 값을 나타내는데 이는 식물플랑크톤 성장기와 사멸기에 세포의 안과 밖에서 분비되는 물질에 의해서 DOC 농도가 증가하기 때문이다.

소독부산물은 0, 1, 2, 5일에 각각 채집하여 분석하였으며, 측정된 각각의 DBP 중 가장 높았던 농도를 표 1에 정리하였다. AITW와 NTW에서 검출된 DBPs는 각각 16개, 15개 항목이 검출되었다(표1). THMs의 경우는 NTW의 농도가 AITW보다 높게 나타났다. HAAs 중에서 Br^- 이 포함되는 물질은 AITW에서 비교적 높은 농도로 검출된 반면, Cl^- 이 포함된 물질은 NTW에서 다소 높게 나타났다. 이러한 경향은 HANs에서도 관찰되었다. 이러한 경향은 자연수 내에 존재하는 용존성 유기물질이 Br^- 보다 Cl^- 과 잘 결합할 수 있음을 보여준다.

위해성평가를 위한 MAMPEC의 결과는 각각의 시험구에서 가장 높은 농도를 나타낸 DBPs를 대상으로 평가하였다(표 2). AITW에서 검출된 소독부산물의 PEC(예측되는 환경농도) 값은 0.0001 - 1.6의 범위를 나타내었고, NTW에서는 0.0001 - 4.0의 값을 나타내었다. AITW와 NTW의 PEC 값을 PNEC(환경허용농도)로 나눈 PEC/PNEC 값 중에 1을 초과하는 DBPs가 검출되지 않아 용존성 유

기물질의 농도를 시험수 조건에 맞추기 위해 첨가되는 glucose에 의한 환경위해성은 낮은 것으로 판단된다. 그러나 검출된 DBPs의 PEC/PNEC 값을 합치면 AITW는 0.823의 값을 나타내고 NTW는 0.056을 나타내어 glucose를 첨가한 시험수가 환경위해도가 상대적으로 높았다.

표1. 첨가물이 주입된 시험수(AITW)와 자연수를 이용한 시험수(NTW)에서 시기별(D0, D1, D2, D5) 가장 높은 농도로 검출된 DBPs 농도

Compounds		MDL	AITW	NTW
		Concentration ($\mu\text{g/L}$)		
THMs	Dibromochloromethane (DBM)	0.210	14.50	29.98
	Tribromomethane (TBM)	0.119	319.0	823.3
HAAs	Monobromoacetic acid (MBAA)	0.042	2.384	2.530
	Dichloroacetic acid (DCAA)	0.021	55.05	119.2
	Trichloroacetic acid (TCAA)	0.010	0.157	5.411
	Bromochloroacetic acid (BCAA)	0.038	2.867	3.034
	Dibromochloroacetic acid (DBCA)	0.026	19.10	0.920
	Dibromoacetic acid (DBAA)	0.033	51.57	41.22
	Dichlorobromoacetic acid (DCBA)	0.032	1.921	0.738
	Tribromoacetic acid (TBAA)	0.026	16.16	7.386
HANs	Monochloroacetonitrile (MCAN)	0.016	0.646	1.321
	Dichloroacetonitrile (DCAN)	0.017	0.277	2.440
	Monobromoacetonitrile (MBAN)	0.015	5.410	14.03
	Bromochloroacetonitrile (BCAN)	0.025	0.817	ND
	Dibromoacetonitrile (DBAN)	0.020	47.93	ND
Others	Chloropicrin	0.023	1.049	0.023
	Dalapon	0.042	ND	0.174
Number of DBP species			15	14

표2. MAMPEC을 이용한 자연수 및 시험수에 형성된 소독부산물에 대한 PEC(예측되는 환경농도), PNEC(환경허용농도) 및 환경위해도(PEC/PNEC) 평가

Compounds		AITW W PEC	NTW PEC	PNEC C	AITW W PEC/ PNEC C	NTW PEC/ PNEC C
THMs	DBM	6.4E-02	1.3E-01	2.7E+02	2.4E-04	4.9E-04
	TBM	1.6E+00	4.0E+00	9.6E+01	1.6E-02	4.2E-02
HAAs	MBAA	1.8E-02	1.9E-02	1.6E+01	1.1E-03	1.2E-03
	DCAA	4.1E-01	8.8E-01	2.3E+02	1.8E-03	3.8E-03
	TCAA	1.2E-03	4.0E-03	3.0E+02	3.9E-06	1.3E-04
	BCAA	2.1E-02	2.2E-02	1.6E+01	1.3E-03	1.4E-03
	DBCA	1.4E-01	6.8E-03	3.0E+02	4.7E-04	2.3E-05
	DBAA	3.8E-01	3.0E-01	6.9E+02	5.5E-05	4.4E-05
	DCBA	1.4E-02	5.3E-02	1.0E+02	1.4E-04	5.3E-04
	TBAA	1.2E-01	5.4E-02	2.2E+02	5.4E-06	2.5E-06
HANs	MCAN	2.0E-03	4.1E-03	1.6E+00	1.3E-03	2.5E-03
	DCAN	6.7E-05	5.9E-04	2.4E+02	2.8E-07	2.5E-06
	MBAN	3.9E-02	1.0E-01	2.3E+02	1.7E-04	4.4E-04
	BCAN	2.2E-03	-	6.9E+02	3.1E-04	-
	DBAN	3.5E-01	-	5.5E-01	6.4E-01	-
		01	01	01	01	01
Others	Chloropicrin	3.9E-03	8.6E-05	2.5E-02	1.6E-01	3.4E-03
	Dalapon	-	1.1E-03	1.1E+01	-	9.6E-06

4. 결론

BWMS 형식승인 육상시험에 사용되는 첨가물에 의해서 발생하는 DBPs 농도와 자연 내의 존재하는 용존성 유기물질에 의해서 생성되는 DBPs 농도가 DBPs 종류에 따라서 다소 차이가 나는 것으로 판단되지만, 이들의 환경위해도(PEC/PNEC)의 값을 고려할 때 환경위해성이 낮은 것으로 판단된다. 그러나 첨가물이 첨가되는 경우 환경위해도가 증가하는 것으로 판단되기 때문에 육상시험 시 가능한 적은 양으로 시험수 조건을 맞추어야 할 것이다.

참고문헌

- [1] David, M.; Linders, J.; Gollasch,S.; David, J. Is the aquatic environment sufficiently protected from chemicals discharged with treated ballast water from vessels worldwide? - A decadal environmental perspective and risk assessment, Chemosphere. 2018, 207, 590-600.
- [2] International Maritime Organization, 2004. International Convention for the Control and Management of Ship's Ballast Water and Sediment.
- [3] Marine Environmental Protection Committee (MEPC), Code for approval of ballast water management system (BWMS CODE) (MEPC 72/17/Add.1/Annex 5).
- [4] Jang, P.G., Hyun, B., Shin, K., 2020. Ballast water treatment performance evaluation under real changing conditions. Journal of Marine Science and Engineering. 8(10), 1-19.
- [5] MEPC, 2008, "Procedure for approval of ballast water management system that make use of active substance(G9)", Marine Environment Protection Committee 57/21.
- [6] Lee, J., Shon, M.B., Cha H.G., Choi, K.H., 2017. The impact of adding organic carbon on the concentrations of total residual oxidants and disinfection by-products in approval tests for ballast water management systems. Science of the Total Environments. 605-606, 852-859