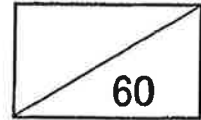


GOVP1200951599

최종
연구보고서



새우양식에 피해를 주는 바이러스 및
기타 병원균 제거 양식수 제조 시스템 개발
Development of Shrimp Cultivating Sea Water Preparation System for
the Disinfection of Virus and other Microorganism

연구기관
한국과학기술연구원

농림수산식품부

제 출 문

해양수산부 장관 귀하

본 보고서를 “새우양식에 피해를 주는 바이러스 및 기타 병
원균 제거 양식수 제조 시스템 개발” 과제의 최종보고서로 제
출합니다.

2008 년 9 월 19 일

주관연구기관명 : 한국과학기술연구원

주관연구책임자 : 조 정 혁

연 구 원 : 김 상 규

연 구 원 : 장 현 록

연 구 원 : 정 선 영

요 약 문

I. 제 목

새우양식에 피해를 주는 바이러스 및 기타 병원균 제거 양식수 제조 시스템 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

1. 목 적

본 연구는 새우 양식에서 최근 문제점으로 대두된 흰 반점 바이러스 감염을 근본적으로 방지함과 동시에, 각종 병원성 미생물로부터 새우를 보호하여 안전하게 양식 할 수 있도록, 양식수를 근본적으로 소독 처리하는 기술 및 양식수 제조 시스템을 개발하는데 그 목적을 둔다.

2. 필 요 성

가. 기술적 측면

1) 대하 생산

대하 양식은 서·남해안 지역에서는 매우 중요한 양식 산업의 하나로 자리 잡고 있고, 주로 서해안 지역을 중심으로 약 300여개 새우 양식장에서 년 간 3천 톤 이상을 생산하고 있다. 흰 반점 바이러스는 한국과 일본을 포함한 아시아를 중심으로 중남미까지 광범위하게 발생하고 있어 이로 인한 경제적인 피해규모는 매우 심각한 상황이다
한국에서는 1993년 충남과 전북의 새우 양식장에서 처음 발견된 이후

피해지역이 확산되었고, 1996년에는 폐사율이 75%에 이를 정도로 피해가 급증하였다.

2003년도에 경기 화성시와 안산시 대부도, 충남 태안 당진군, 전남 신안군 등 서해안 일대의 양식장에서 새우가 ‘흰 반점 바이러스’에 감염돼 집단 폐사하는 사례가 잇따르고 화성시 우정, 조암, 서신면과 안산시 대부도 등의 40여개 양식장에서 흰 반점 바이러스 감염으로 양식새우의 70%가량이 집단 폐사했다.

대부도에서는 10여개 양식장에서 새끼새우들이 전멸하였고 충남 당진, 태안, 보령지역 100여개 양식장에서도 바이러스 감염 현상이 나타나 새끼새우 70% 정도가 폐사했다.

새우 흰 반점 바이러스의 감염의 예방 및 치료할 수 있는 백신 등에 대한 필요성이 점점 증대되고 있지만 뚜렷한 대책이 없는 실정이다.

국내에서도 베타 글루칸 제제를 사료에 첨가하여 면역능력을 향상시키는 방법, 염소소독제로 새우의 입식전에 호지를 소독하여 바이러스를 소멸시키는 방법, 어류 및 대하의 복합 양식 등이 이용되었지만 뚜렷한 효과를 보지 못하고 있다.

면역을 증강시키기 위한 항생제나 백신은 항생제 내성이나, 양식 대하 체내의 항생 물질 잔존 가능성, 양식 대하의 품질 저하 등의 문제점을 노출하고 있다.

2) 종묘 생산

WSSV-free 종묘생산기술은 PCR을 이용해 흰 반점바이러스에 감염되지 않은 모하만을 이용해 종묘를 생산하여 양식하는 기술로서 국내와 국외에서 사용되고 있는 방법이다. 그러나 이러한 SPF 종묘는 새우 양식 시설이 흰 반점바이러스 유입을 차단할 수 있는 순환여과방법을 이용해야만 하기 때문에 시설비용이 많이 들며, 현재

국내외에서 새우양식을 하는데 사용하고 있는 노지 양식 시설에서는 양식장 주변 및 생사료에 흰 반점바이러스를 전파시킬 수 있는 reservoir host들이 많기 때문에 실질적인 흰 반점바이러스 예방효과를 기대하기가 힘든 단점이 있다

나. 경제 산업적 측면

새우는 유충에서 성어(치하)까지의 성장기간이 매우 짧아 양식업 중에서 가장 단기간 내에 수확이 가능하므로 매우 유망한 양식 산업이다. 새우양식은 전국 300여개의 축제식 양식장에서 연간 3천톤을 생산하는 서해안의 주요 양식 산업 품종이지만 (시장 규모 400억원)최근 바이러스질병 발생으로 해마다 50% 이상의 양식장이 대량폐사 피해를 입고 있으며 현재의 축제식 양식기술은 바이러스 감염의 근본적인 차단이 불가능하다.

우리나라에서도 바이러스 질병에 의한 피해 규모는 매년 200억원 이상으로 추정된다. 흰 반점 바이러스에 의한 피해액은 아시아에서만 매년 600만원/ha로 전세계로는 3조원이 넘고 있다.

동남아시아 에서도 사장은 마찬가지로, 고밀도 양식으로 폐사율이 더 높은 실정이다. 새우는 주로 구미에서 소비되고 ,미국에서는 1977년에만도 3억 톤이 소비되었다.

다. 사회 문화적 측면

새우 양식에 있어 폐사를 방지하기 위해 지나친 양의 항생제를 투여하거나, 소독제를 투입하는 경향이 있다. 그러나 과도한 소독제 투입은 국민 건강에 직접적인 해를 끼칠 수 있다. 예를 들어 지나친 염소계 소독제의 투입은 염소계 소독제가 유기물과 반응하여 THM

(trihalomethane)이라는 발암 물질을 형성한다(5 ppm 농도로 양식수 처리시 THM 0.15 ppm 생성).
오존의 경우도 마찬가지이다. 바닷물 속의 브롬성분(67 gram/m³)과 반응하여 브로모포름(bromoform)이라는 발암성 물질이 생성된다(WTO 규제 농도 0.01 ppm). 또한 과다 투입되어 분해 되지 않는 이유로 양식수에 잔류하는 염소 성분을 제거하기 위하여 소듐 치오설파이트(sodium thiosulfate)를 사용하는 바, 이것의 dimer 가 생성 되고 이물질의 위해성 및 독성은 아직 검증 되지 못한 실정이다. 또한 일반수와는 달리 바닷물은 pH가 8.4 정도이므로 알칼리성에서는 염소 성분이 소듐 치오설파이트에 의해 완전히 환원되지 못한다. 항생제 투여는 공공연한 비밀로 인체에 거의 쓰지 않는 저질 항생제를 사료에 섞어서 사용하고 있는 실정이다. 그러나 세균에는 유효하여도 바이러스 등에는 항생제가 대안이 될 수는 없다. 그러므로 국민의 건강과 안전한 식탁을 보장하기 위해서도 본과 제는 범국가적인 필요성이 절실하다.

III. 연구개발 내용 및 범위

본 연구는 새우 양식에 있어서 폐사율이 높은 흰 반점 바이러스 및 기타 병원성 미생물을 제거하는 양식수 제조 시스템을 개발하는 것에 그 목표를 두고 있고, 현장 적용 실험을 통해 향후 양식업계에서 사용하게 함으로써 양식 산업의 발전과 어민의 수입 증대를 도모하는데 그 목적을 둔다.

양식수 소독 및 제조에 있어서, 사용 되는 각종화합물이 향후 환경 오염의 측면에서도 영향이 없도록 화합물의 사용 및 제거에 관한 연구도 아울러 진행 되었다.

1. 양식수 전처리 (여과) 기술 개발

조류 제거 뿐 아니라 재배수에 함유된 비교적 큰 부유물(20 micro meter) 을 제거 할 수 있는, 본 새우 양식에서 양식용 해수를 전처리 하는데 사용되는 1차 전처리 시스템을 개발하고, 재배수 1차 전처리 시스템인 RTS를 통과한 20 μ m이하 부유물이 섞인 재배수는 모래 여과조 로 공급되는데, 이 모래 여과조 는 상향식으로 재배수를 모래 여과층의 하부에서 상부로 통과시키면서 정수시킨다.

하부에서 상부로 여과하는 상향식 여과 방식은 여과수를 세척없이 오래 사용할 수 있고, 세척 또한 역세척 방식이 아니라 세척수 주입구를 통하여 상부에서 하부로 자연스럽게 물을 흘러 내려주는 간단한 방법으로 가능하기 때문에 효율적이다.

2. 전위차 살균용 전극 개발

본 연구에서는 새우등의 양식용 해수공급 및 살균 소독에 있어서, 전위차 전극에 해수를 통과시킴으로서, 해수에 포함되어 있는 각종 세균 및 생물, 조류 등을 살균 제거하였다. 이때 해수가 전위차 전극을 통과할 때 차아염소산이 최소로 발생되고, 그 대신 Criptos-Oxidant (미지의 산화제, 자유 라디칼 등) 가 다량 발생하도록 설계하였다. 이는 발생하는 차아염소산이 살균 능력은 우수하나, 해수로 흘러들어 갈 경우 부산물로서 발암성 THM(TriHaloMethane)등을 생성하고 쉽게 분해되지 못하는 단점이 있기 때문이다.

따라서, 해수의 살균 및 소독 효과를 높임과 동시에 어류생존에 미치는 영향 및 환경 위해성을 최소화할 수 있도록 해수를 전위차로 살균하여 공급하기 위한 어류양식용 전위차 전극을 개발하였다.

본 연구에서는 차아염소산이 최소한으로 발생하고

Criptos-Oxidant 가

다량 생성되도록 전극을 두가지로 설계 제작 하였다.

3. 전위차 살균수의 차아염소산 농도 측정

본 연구에서는 전위차 살균을 위하여 효과적인 전위차, 전류, 유속을 조절하여 목적하는 차아염소산 생성 억제 및 Criptos-Oxidant 생성 증가의 최적 조건을 찾는 실험을 계속 하였다.

그 결과 1차로 아래의 조건으로 전위차 살균 소독수를 생산하고 생성 양식수의 차아염소산 농도를 측정하였다.

양식수로는 실제 서산 양식장에서 새우 양식에 사용된 양식수를 사용하였다.

1) 유속, 전위차, 전류량 과 차아염소산 농도 실험(유속 2.5-6.2 ml/min)-전극 A,B

2) 유속, 전위차, 전류량 과 차아염소산 농도 실험(유속 1.0-2.0 ml/min)-전극 A,B

3) 차아염소산 농도와 전류 밀도, pH(유속 2.5-6.2 ml/min)-전극 A,B

4) 차아염소산 농도와 전류 밀도, pH(유속 1.0-2.0 ml/min)-전극 A,B

4. 차아염소산의 해수에서의 경시 변화 측정

차아염소산의 해수에서의 분해 속도 및 안정도는 잘 알려져 있지 않다. 일반적으로 해수의 pH는 8.3-8.5 정도로서 약알칼리성이므로 NaClO 형태로 존재하여 안정한 것으로만 알려져 있다.

해수 및 증류수에서의 차아염소산의 분해 실험을 실시하였고, 해수로는 실제 사용된 양식수를 대상으로 하였고, 조건은 아침 9시부터 햇빛이 잘 비치는 곳에서 2 liter 비이커에 차염 용액을 각각 해수와 증류수에 섞어서 25시간동안 stand 하였다.

5. 전위차 살균에 의한 세균 및 조류 제거 실험

전위차 전극에 실제 새우 양식수를 통과 시킨 후 처리된 양식수내의 세균과 조류(algae)의 사멸을 측정하였다.

처리 방법은 제 4절의 전위차 살균수의 차아염소산 농도 측정과 연계하여 제1차 ,제2차 처리를 실시 하였다.

세균 사멸 여부는 첫 번째 방법으로 OD(Optical Density)에 대한 상대값을 구하는 방법을 사용하였고 ,두 번째 방법은 처리수 1 ml을 nutrient broth 9 ml 에 섞은 후 72시간후에 broth를 관찰하여 세균의 성장을 측정하는 방법을 사용하였다.

6. 전위차 살균수 차아염소산의 과산화 수소에 의한 중화 실험(종묘 생산 가능)

염소소독법의 가장 큰 문제점은 잔류 염소를 제거하기가 어려우며, sodium chlorite 같은 중화제의 사용으로도 알칼리성 해수에서는 완전한 환원이 불가능하여, 양식에는 어느 정도 가능하나 종묘 생산이 불가능하다는 것이다.

전위차 살균 장치를 사용할 때 위해성 우려가 있는 차아염소산의 발생을 최대한 억제하는 전극을 설계 하였고,또한 발생되는 차아염소산이 해수에서 장기간 파괴되지 않고 있는 점을 고려하여, 종래의 환경 위해성이 검증되지 않은 중화제인 sodium chlorite 등을 사용하지 않고 친환경적이고 경제성 높은 중화제를 개발하였다.

7. 전기 분해 Cell을 이용한 이산화 염소 발생

1) 전기 분해에 의한 이산화 염소 제조용 Cell

전기 분해용 Cell은 양이온 교환 막(Nafion[®] N-324, Dupont Fluoroproducts,Fayetteville,NC,USA)을 중심으로 왼쪽은 양극 전극판이 위치하고 오른쪽은 음극 전극판이 위치한다.

2) 해수 전기 분해에 의한 이산화 염소 발생

양극에서는 차아염소산과 약간의 산소가 발생되고 음극에서는 물이 전기분해하여 수소와 가성소다가 발생되며 아염소산염이 주입된다.

이 양극 전해수와 음극 전해수에 염산 탱크에서 필요한 염산양을 정량펌프를 통하여 혼합기에 주입된다.

이 때 양극 전해수와 음극 전해수 그리고 염산수 반응 용액은 순간적으로 혼합기에서 혼합과 동시에 아산화염소용액이 생성되어 이산화 염소(ClO_2) 저장탱크에 저장된다.

8. Aspirator를 이용한 이산화 염소 발생

미세한 공기 방울은 반응조 상부에서 투입되는 고농도의 약품을 신속하고도 원활하게 교반과 동시에 생성되는 고농도의 이산화염소를 반응혼합물 및 부반응물의 반응 용액으로부터 순간적으로 순수한 기체상의 이산화염소 가스를 쉽게 추출한다. 이 순수한 이산화염소 가스는 감압기에서 유출되는 감압수에 흡수되어 순수한 이산화염소 수용액을 얻는다.

9. 불활성 기체를 이용한 이산화 염소 발생

헬륨, 네온, 아르곤 등의 영족 가스와, 상대적으로 매우 안정한 탄산가스나 공기(air)가 사용될 수 있다.

이산화염소는 반응조 내부의 압력차와 미세한 공기 방울에 의하여 손쉽게 가스 상의 순수한 이산화염소 가스로 되어 배출구로 배출된다. 이 결과, 순수 이산화염소 수용액을 얻을 수 있다.

10. 발생된 이산화 염소에 의한 세균 및 조류 제거 실험

1) 세균 제거 실험

제조된 이산화염소 세균 제거 실험을 희석 중화 시험법으로 실시하였다.

2) 조류 제거 실험

본 연구에서 발생된 이산화염소를 사용하여 실제 해수 샘플에서 조류의 제거 효능을 측정하였다.

실험 장소 : 한국 해양 연구원 남해 연구소(경남 계제시 장목면 소재)

해수 : 한국 해양 연구원 남해 연구소(경남 계제시 장목면 소재) 앞 pier

실험 방법:

조류의 밀도를 높이기 위하여 특수 제작된 조류 채취기를 사용하여 조류를 고농축 채취(네팅)하였다.

고농축 조류를 50배 희석한 후 흔들지 않고 40ml 시험관에 담은 후 이산화염소를 희석하여 5,10,20,40 ppm 농도의 용액으로 조제한다.

조제후 즉시 유리관에 소량(1ml) 도포한 후, 특수 형광(Fluorescence) 현미경을 사용하여 조류의 개수를 수동으로 count 하였다.

이때 형광을 사용하지 않으면 조류의 사멸을 구분 할 수 없다. 왜냐면 사멸된 조류라 할지라도 형태가 유지 될 수 있고, 육안으로 구별이 불가능하기 때문이다.

그러므로 특수 형광 현미경을 사용하여 조류에 형광을 쬐여주면, 사멸된 조류에서는 클로로필이 변형되어 클로로필에 결합된 Mg(마그네슘) 결합이 형광을 반사하지 못하여(살아있는 조류의 클로로필은 형광을 반사함) 보이지 않게 된다.

같은 방법으로 대조 할 목적으로 차아염소산 나트륨의 조류 제거 효능도 측정하였다.

11. 전위차 살균과 이산화 염소 발생을 결합한 양식수 제조 시스템 개발

본 연구에서는 바닷물을 전기분해 할 때 생성되는 순간 전위차와 해수에 포함된 소금의 전기분해로 발생하는 차아염소산 및 숨어 있는 산화제(Cryptos-Oxidant)에 의하여 해수에 포함된 병원성 세균, 바이러스등 해양의 여러 생물종을

일차적으로 사멸시키고 이차적으로는 살균 소독이 어려운 병원성 세균이나 흰반점 바이러스를 바닷물을 전기분해하여 발생되는 이산화염소로 제거한다.

생성된 염소 소독물 및 그 부산물을 과산화수소로 환경 친화성으로 중화하여 수산 양식 및 종묘 배양에 사용한다

12. 양식수 제조 시스템 사용 새우 양식 적용 및 바이러스 전염 예방 실험

본 연구에서 개발된 양식수 제조 시스템을 실제 양식장에 설치하고 새우 양식수를 처리하였다.

- 1) 살균 소독수의 새우 독성 검사 실험
- 2) 흰반점 바이러스 전염 예방 실험

IV. 연구개발 결과

1. 양식수 전처리 (여과) 기술 개발

조류 제거 뿐 아니라 재배수에 함유된 비교적 큰 부유물(20 micro meter) 을 제거 할 수 있는, 원심 분리 방식을 이용하여 녹조류, 적조류 그리고 여타 수중 미생물과 부유물(Sludge)을 필터(Filter)를 사용하지 않고 분리 제거 할 수 있는 RTS System 이 개발되었다.

20 μ m이하 부유물이 섞인 재배수는 하부에서 상부로 여과하는 상향식 여과 방식으로 여과수를 세척없이 오래 사용할 수 있고, 세척 또한 역세척 방식이 아니라 세척수 주입구를 통하여 상부에서 하부로 자연스럽게 물을 흘러 내려주는 간단한 방법으로 가능하기 때문에 효율적인 여과 기술이 개발되었다. 이 때, 모래 여과조를 구성하는 모래 여과층에서 하부 모래여과층의 입자 크기가 2 ~ 5 mm, 상부 모래 여과층의

입자 크기가 0.6 ~ 2 mm인 경우에 바람직한 결과를 얻을 수 있다.

2. 전위차 살균용 전극 개발

해수의 살균 및 소독 효과를 높임과 동시에 어류생존에 미치는 영향 및 환경 위해성을 최소화할 수 있도록 해수를 전위차로 살균하여 공급하기 위한 어류양식용 전위차 전극을 개발하였다. 가로 9 Cm, 세로 5 Cm 두께 1.5 mm의 전극판을 3 mm 간격으로 7개를 음극-양극-음극-양극-음극-양극-음극 순으로 배열 한후 Cell Box 안에 배치하고 양 side 는 밀봉하여 해수가 전극사이에만 흐르도록 한다. 본 전극에 해수를 통과시키면 접촉 시간에 비례하여 세균 및 미생물들은 부하된 전위차에 의해 사멸된다. 본 연구에서는 차아염소산이 최소한으로 발생하고 Criptos-Oxidant 가 다량 생성되도록 전극을 두가지로 설계 제작 하였다.

전극 A로는 상기와 같이 양극은 일반적으로 해수 전기 분해에 사용되는 티타늄-이리듐 코팅을 사용하였고 음극으로는 polishing 처리된 Haselloy 재질을 사용하였다.

소독 부산물을 생성하고 해수에서 잘 분해되지 않는 차아염소산의 생성을 억제하기 위하여 전극에서 양극을 티타늄 지지체에 이리듐이나 백금 등으로 코팅 하지 않는 전극B를 개발 하였다.

3. 전위차 살균수의 차아염소산 농도 측정

본 실험에서는 예비 실험을 통하여 유속은 6.2-2.5 liter/min (1차 전극 A,B 공통) 1.0-2.0 liter/min(2차 전극 A,B 공통), 전위차 3-10 Volt (1차

전극 A,B

공통) 5.0-8.0 Volt (2차 전극 A,B 공통) 전류량 15-163 Ampere(1차 전극 A)

56-125 Ampere(2차 전극 A) 20-190 Ampere(1차 전극 B) 55-132 (2차

전극 B) 로 조정하는 것이 최적의 조건임을 도출하였다.

이때, 전류 밀도는 0.055-0.6 Ampere/cm²(1차 전극 A),

0.21-0.46 Ampere/cm²(2차 전극 A) ,0.074-0.7 Ampere/cm²(1차 전극 B)

0.21-0.49 (2차 전극 B) 로 조정되었다

1) 유속,전위차,전류량 과 차아염소산 농도 실험-전극 A,B

전위차 살균수의 차아염소산 농도 측정 실험에서 농도는 전위차 와 전류량에 정비례하고 유속에는 반비례하는 것으로 나타났다(전극 A,B 공통).

3) 차아염소산 농도와 pH-전극 A,B

차아염소산 농도와 pH는 거의 무관 하였다(전극 A,B 공통). 즉 차아염소산 농도가 변하여도 pH는 거의 일정한 수준(8.2-8.8)을 유지하였다.

4) 차아염소산 농도와 전류 밀도-전극 A,B

차아 염소산 농도에 있어서 유속이 빠를 경우에는(1차 실험)(6.2-2.5 liter/min) 발생 농도가 전류 밀도에 비례하나 (전극 A,B 공통)

반면에 유속이 느린 경우에는(2차 실험)(1.0-2.0 liter/min)

차아염소산의 생성 농도는 전류 밀도가 상승하여도 유속에 더 좌우됨을 알 수 있었다.

이는 충분한 접촉 시간이 매우 중요한 요인임을 나타낸다.

5) 전극 A,B 와 차아염소산 농도

유속이 빠른 경우(6.2-2.5 liter/min) 전극의 코팅 유무에 관계없이 차아염소산 농도가 비슷했으나 유속이 느린 경우 (1.0-2.0 liter/min) 전극과 해수가 접촉하는 시간이 늘어나고, 이때 이리디움으로 코팅된

전극 A에서는 소금의 전기 분해가 더욱 많이 일어나고, 코팅이 얇던 전극 B에서는 소금의 전기 분해가 덜 일어남으로써 차아 염소산 농도가 전극 A가 전극 B보다 크게 측정되었다.

4. 차아염소산의 해수에서의 경시 변화 측정

실험 결과 초기 0.2 % 정도의 차아염소산이 5.5 시간 경과 후 1/2 수준으로 분해되었고, 25시간 후에는 1/5 수준으로 감소 하였다. 5.5 시간 까지는 해수에서 조금 빨리 분해가 일어났으나 ,그시간 이후로는 증류수에서 더 빠른 분해를 보였다. 이결과는 일반적으로 알려진 알칼리 ,소금 존재하에서 더 안정하다는 사실과 잘 일치한다.

5. 전위차 살균에 의한 세균 및 조류 제거 실험

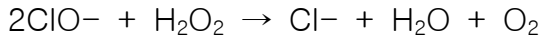
유속이 큰 값을 가질 경우 (6.2-2.5 liter/min) 전극과 세균, 미생물과의 접촉 시간이 짧게 되어 세균과 조류가 사멸되지 못했으나, 유속이 느린 경우 (1.0-2.0 liter/min), 세균은 모두 100% 사멸되었고, 조류는 1/3로 줄어 들었다. 이 결과는 전위차 살균으로 세균을 사멸시키고, 남은 조류는 본연구의 중요한 소독제인 이산화 염소의 사용을 필요로 하는 것을 보여준다.

6. 전위차 살균수 차아염소산의 과산화 수소에 의한 중화 실험(종묘 생산 가능)

염소소독법의 가장 큰 문제점은 잔류 염소를 제거하기가 어려우며, 소듐 치오설페이트 같은 중화제의 사용으로도 알칼리성 해수에서는 완전한 환원이 불가능하여, 양식에는 어느 정도 가능하나 종묘 생산이

불가능하다는 것이다.

과산화 수소가 반응 상대 물질에 따라 산화제로 작용하거나 환원제로 작용하는 점을 착안하여 차아염소산의 중화제로 과산화 수소를 선택하여 중화 실험을 실시하였다.



반응 용액을 대상으로 차아염소산을 Iodometry 로 소듐 티오 설페이트로 적정 한 결과 차아 염소산이 검출 되지 않았다.

이 결과는 본 반응이 정량적으로 당량 대 당량으로 반응함을 나타내는 것이다.

7. 전기 분해 Cell을 이용한 이산화 염소 발생

1) 전기 분해에 의한 이산화 염소 제조용 Cell

전기 분해용 Cell은 양이온 교환 막(Nafion[®] N-324, Dupont Fluoroproducts, USA)을 중심으로 왼쪽은 양극 전극판이 위치하고 오른쪽은 음극 전극판이 위치한다.

2) 해수 전기 분해에 의한 이산화 염소 발생

본 연구에서는 양극전해수를 염(NaCl)만을 사용하고 음극 전해수는 아염소산염을 사용하여 양극에서는 염소 (차아염소산) 이 생성 되고 음극에서는 아염소산과 수소와 가성소다가 생성된다.

이 두 전해수 , 즉 양극에서의 염소 (차아염소산) 용액과 음극에서의 아염소산 용액을 산을 혼합조에서 반응시켜 이산화염소를 고순도(98 %) 고수율(2,500 ppm)로 얻을 수 있었다.

8. Aspirator를 이용한 이산화 염소 발생

반응조 상부로부터 아염소산 소다와 황산을 정량펌프를

이용하여 주입하였다.

3~3.5 기압의 가압수에 연결된 아스피레이터를 가동하였으며 반응조에 감압이 생기며 외부로부터 공기를 분당 400 ml씩 반응조 하부에 설치된 다공성 미세 초자필터를 통하여 흡입시켰으며, 미세공기 방울이 생성되면서 두 화합물의 신속한 혼합과 더불어 생성되는 이산화염소를 반응혼합물 및 부반응물 용액으로부터 쉽게 기화시켰다. 상기 기화된 이산화염소는 아스피레이터의 분출되는 감압수에 흡수되었으며, 상기 이산화염소가 용해된 감압수로부터 순수한 이산화염소 용액(5.8 liter/분)을 얻었다.

본 실험에서 얻은 이산화염소 용액의 농도는 172-185mg/l이었으며, 수율은 85-95%였다.

9. 불활성 기체를 이용한 이산화 염소 발생

병렬로 연결된 3개의 유기용매 흡착탑에 6 liter의 에틸 알콜을 넣고, 반응조 제2영역의 투입구에 25 wt.% 아염소산 소다와 30 wt.% 황산을 넣었으며, 반응조의 제1영역에 비활성 질소가스를 350 ml/min씩 15분 투입하였다.

이때 최종적으로 얻어진 이산화염소 에틸 알콜 용액의 농도는 2,125 mg/l이었다(수율 85%)

같은 방법으로 메탄올, 이소부틸 알콜 및 아세톤도 2,000 mg/l~ 2,200 mg/l를 얻을 수 있었다.

10. 발생된 이산화 염소에 의한 세균 및 조류 제거 실험

1) 세균 제거 실험

제조된 이산화염소 세균 제거 실험을 희석 중화 시험법으로 실시한 결과 녹농균, 살모넬라, 쉬겔라, 황색 포도상 구균, 대장균 모두에서 조제수 10^3 order에서 반응 10초 후 모두 사멸하였다.

2) 조류 제거 실험

이산화 염소:	5 ppm	: 99 % mortality
	10-40 ppm	: 100 % mortality
차아 염소산 나트륨:	10-20 ppm	: 99 % mortality
	40 ppm	: 100 % mortality

11. 전위차 살균과 이산화 염소 발생을 결합한 양식수 제조 시스템 개발

본 연구에서는 무균종묘 배양 및 양식에 필요한 바닷물의 살균 소독 방법과 장치가 개발 되었다.

해수를 순간 전위차와 해수에 포함된 소금의 전기분해로 발생하는 차아염소산 및 숨어 있는 산화제(Cryptos-Oxidant)에 의하여 해수에 포함된 병원성 세균, 바이러스등 해양의 여러 생물종을 일차적으로 사멸시키고 이차적으로는 살균 소독이 어려운 병원성 세균이나 흰 반점 바이러스를 바닷물을 전기분해하여 발생하는 이산화염소로 제거하는 기술을 개발 하였고 이를 실험 결합한 형태의 양식수 제조 시스템이 개발되었다..

생성된 염소 소독물 및 그 부산물은 과산화수소로 환경 친화성으로 중화하여 수산 양식 및 종래에 염소 독성으로 불가능 하였던 종묘 배양에 사용할 수 있다.

12. 양식수 제조 시스템 사용 새우 양식 적용 및 바이러스 전염 예방 실험

본 연구에서 개발된 양식수 제조 시스템을 실제 양식장에 설치하고 새우 양식수를 처리하였다.

1) 살균 소독수의 새우 독성 검사 실험

제 1회실험: 살균 소독수의 새우 독성 검사 실험
이산화 염소의 새우 독성을 측정하기 위하여 LD₅₀ 값을 측정하였다.
실험 결과 : LD₅₀ = 5 ppm

2) 흰반점 바이러스 전염 예방 실험

수조 물 100 liter에 바이러스로 폐사된 새우 분말 33 g을
희석 시키는 방법으로 흰반점 바이러스를 감염 시켰다.
감염후 수조 A에는 계속 본 연구에서 개발된 양식수 제조
시스템에서 제조되는 양식수를 2일간 공급 하고 수조 B (100 liter)
에는 일반 양식 해수를 공급한 후, 새우를
입식하였고, 수조 B의 새우가 모두 건강 한 결과를 도출
함으로써 ,본 연구에서 개발된 양식수 제조 시스템이 바이러스
감염을 차단할 수 있음을 명확히 보여주었다.

V. 연구개발 결과의 활용계획

1. 학문적 분야

본연구에서는 전위차에 의한 살균 기술과 이산화 염소 발생
기술 개발이 달성되었다. 학문적으로 전위차 살균에 관한
연구는 벨러스트수 처리와 광범위한 세균 처리 분야에의 응용
가능성이 크다.

이산화 염소 발생 연구 결과 또한 세균, 조류 및 바이러스
제거에 폭넓게 이용 될 수 있어, 벨러스트수 처리, 하수처리,
고도 정수 처리, 녹조, 적조 제거 분야에 적용될 경우 큰 기술적
진보가 기대 된다.

또한 새우 양식 분야에서 바이러스 전염 예방 연구 결과도 수산
양식에서 미생물 제어 및 양식 기술 개발에 응용 될 수 있다.

2. 경제 산업적 응용

바이러스 질병에 의한 피해 규모는 매년 200억원 이상으로

추정된다. 흰 반점 바이러스에 의한 피해액은 아시아에서만 매년 600만원/ha로 전 세계로는 3조원이 넘고 있다.

본 연구 결과가 기업화되어 바이러스 등 질병 예방 기술이 보급될 경우 매우 큰 규모의 경제 산업적 가치가 기대 된다. 특히 잔류 염소로 인해 종묘 생장이 어려운 실정에서, 본연구 결과 개발된 중화제의 응용은 종묘 생산의 성공을 기대 하게 되어

이 또한 대규모의 경제적 효과가 기대 된다.

3. 사회 문화적 응용

새우 양식등에서 사용되는 각종 수처리제와 중화제로 인한 환경 오염을 사전에 차단해 주는 효과를 본 연구는 제시하고 있어

사회 문화적 측면에서의 응용이 확실히 된다.

4. 기업화 추진 방안

해면과 내수면 수역의 특성에 적합한 건강한 수산종묘를 방류하여 수산자원 증강 및 어업인들의 소득 증대를 꾀하고자 정부가 의욕적으로 추진하고 있는 수산종묘 매입방류 사업 중 새우종묘 배양장과 새우양식장에 우선적으로 적용코자 하며 다음 단계로는 일반 수산 양식장에도 보급을 계획하고 있음.

SUMMARY

(영문요약문)

I. Title

Development of Shrimp Cultivating Sea Water Preparation System for the Disinfection of Virus and other Microorganism

II. Objective and Significance

Shrimp culture has been a booming business since the beginning of the 1990s, reaching a worldwide production of 1 million metric tons in 2002 . However, cultured shrimp are often affected by different pathogen agents, creating a serious economic problem for shrimp farming in many parts of the world.

One of these pathogens, white spot syndrome virus (WSSV), causes up to 100% mortality within 7–10 days in commercial shrimp farms, resulting in large economic losses to the shrimp farming industry.

There are no adequate treatments available against WSSV , which, once introduced, spreads rapidly and uncontrollably. Some chemotherapy, vaccines or other control methods were reported, but their efficacies turned out to be not sufficient.

Among the methods of cultivating water treatment, disinfection by chlorine was used to prevent the spread of WSSV, but the residual chlorine caused a serious problem for the environment. Therefore it is very important

to develop the efficient method to prevent the spread of WSSV by appropriate treatment of cultivating water.

III. Contents and Scope

In order to develop the cultivating water treatment system, the following experiments were performed:

1. Development of cultivating water pre and final filtering method
2. Development of eradication method of bacteria and algae by high voltage of water treatment electrolysis cell
3. Development of preparation method of chlorine dioxide and its potency evaluation against bacteria and algae
4. Development of reductive removal method of hypochlorite
5. Development of shrimp cultivating sea water preparation system for the disinfection of virus and other microorganism

IV. Results

The following results were obtained in this study:

1. Cultivating water pre and final filtering method (from bottom to top) was developed
2. Two types of electrolysis cell were developed and eradication method of bacteria and algae by high voltage of water treatment electrolysis cell
3. Three kinds of preparation methods of chlorine dioxide and its activity against bacteria and algae were evaluated
4. Reductive removal method of hypochlorite was developed
5. Shrimp cultivating sea water preparation system for the

disinfection of virus and other microorganism was
deveopled

CONTENTS

Chapter 1. Outline of research and development project	25
Chapter 2. The present state of study in home and abroad	37
Chapter 3. Contents and results.....	53
Chapter 4. Degree of Achievement & Contribution to the Related Research Field	141
Chapter 5. Plans of apply on study results	143
Chapter 6. References	150
Appendix	

목 차

제 1장	연구개발 과제의 개요.....	25
제 2 장	국내외 기술개발 현황 및 과학기술정보.....	37
제 3 장	연구개발수행 내용 및 결과.....	53
제 4 장	연구개발 목표달성도 및 관련분야에의 기여도.....	141
제 5 장	연구개발결과의 활용계획.....	143
제 6 장	참고문헌.....	150
별 첨	자체평가의견서 사진 자료	

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1절 연구개발의 목적

본 연구는 새우 양식에서 최근 문제점으로 대두된 흰 반점 바이러스 감염을 근본적으로 방지함과 동시에, 각종 병원성 미생물로부터 새우를 보호하여 안전하게 양식 할 수 있도록, 양식수를 근본적으로 소독 처리하는 기술 및 양식수 제조 시스템을 개발하는데 그 목적을 둔다.

새우 양식에서 전위차와 이산화 염소를 이용한 양식수 소독 처리 기술 개발을 통하여, 종묘 생산에서 성하 생산까지 모두 사용될 수 있는 양식수 제조 시스템 개발

○ 최종목표

본 연구는 새우 양식에서 전위차와 이산화 염소를 이용한 양식수 소독 처리 기술 개발을 통하여, 종묘 생산에서 성하 생산까지 모두 사용될 수 있는 양식수 제조 시스템 개발에 그 목표를 둔다.

- 흰 반점 바이러스 완전 제거
- 기타 병원성 미생물 완전 제거
- 처리 용량: 시간당 20-200톤 처리
- 전위차: 20 볼트-200 볼트
- 이산화 염소의 전기분해 생산량: 분당 1,000 mg/liter

제 2절 연구 개발의 필요성

1. 기술적 측면

가. 새우 양식

전 세계인이 즐겨 식사하는 새우 양식은 지난 30년 동안 열대, 아열대 지역에서 성장해 왔고 저개발국가의 연안 경제 산업 증진에 기여해왔다(Adger,W.N. 1998). 새우 양식은 90년도부터 본격적인 세계적인 사업으로 발돋움하여 2002년도에는 100만톤 규모의 생산량에 도달하였다

(Rosenberry,B.2002). 이는 새우의 톤당 가격이 다른 수산물에 비해 고가인 이유이다(톤당 10,000-15,000 달러, Sañchez-Martínez,J.G. et al ,2007). 이러한 생산량 중 태국, 중국, 인도네시아, 인도 등 아시아 지역의 생산량이 2002년도에 109만톤으로 전 세계생산량의 약 74%를 차지하고 있으며, 이들 나라에서 새우류의 양식은 가장 고부가가치의 중요한 양식 산업으로 국가적인 차원에서 적극적으로 지원하고 있다. 우리나라의 새우류 양식은 태국이나 중국에 비하면 매우 빈약하지만 1995년도에 대하의 양식 생산량이 517톤이었으나 1996년도부터 서·남해안지역의 폐염전이 대하 양식장으로 개발되면서 2004년도에는 2,426톤으로 증가하여 지금까지 대하 양식은 서·남해안 지역에서는 매우 중요한 양식 산업의 하나로 자리 잡고 있고, 주로 서해안 지역을 중심으로 약 300여개 새우 양식장에서 연간 3천톤 이상을 생산하고 있다. (해양수산부, 2000, Oh,M.J. et.al. 2000).

국내 새우 품종 및 종별 생산량은 아래 표1, 표2과 같다.

표1 국내 새우 품종

종 류	주 분 포 지 역
Pcnacus japonicus	서해안, 남해안, 동해안
P. semisulcatus	남해안 (분포량이 적음)
P. carinatus	남해안
P.orientalis	남해안
Penaeopsis joyneri	서해안, 남해안
P. daleli	서해안
Parapenaeopsis tenella	서해안, 남해안
Trachypenacus curirostris	남해안 (분포량이 적음)
Parapenacus fissurus	남해안
Solenocel distincta	남해안

표2 연도별 생산량

단위 : 천톤

구 분	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
일반해면어업									
(대 하)	1.1	0.9	1.4	1.4	1.2	1.9	1.2	0.8	1.2
(중 하)	6.9	3.8	5.0	2.2	2.2	2.0	3.7	3.6	2.6
(보리새우)	2.3	2.5	2.3	2.4	1.8	2.1	1.1	0.5	0.6
(젓 새 우)	29.3	24.3	18.5	16.5	18.4	15.6	16.0	19.4	14.0
(닭 새 우)	1.0	0.4	0.6	1.2	1.1	0.9	0.5	0.5	0.5
(기타새우류)	23.7	25.7	17.9	12.3	11.6	14.0	19.4	11.8	10.5
천 해 양 식									
(대 하)	0.6	0.3	0.5	0.4	0.4	1.5	0.8	1.1	1.2

자료 : 통계청

나. 흰 반점 바이러스(white spot syndrome virus, WSSV)

전 세계 새우산업은 1990년대 초반까지는 심각한 질병의 위협 없이 성장해 왔다. 1980년대 말과 1990년대 초에는 새우 생산량을 위협하는 질병으로는 비브리오 감염에 의한 것이 주요하였으나, 1990년대에 들어서면서 새로운 타입의 노랑 머리 바이러스(yellow head virus), 흰 반점 바이러스(white spot syndrome virus), 타우라(Taura) 신드롬 바이러스 등의 치명적인 바이러스가 소개되며 새우 생산량에 커다란 영향을 미치게 되었다(Lightner, D.V. 1996).

특히, 흰 반점 바이러스는 한국과 일본을 포함한 아시아를 중심으로 중남미까지 광범위하게 발생하고 있어 이로 인한 경제적인 피해규모는 매우 심각한 상황이다

새우 흰 반점 바이러스 (WSSV, White Spot Syndrome Virus)는 전 세계적으로 새우 양식에 심각한 폐사를 일으키는 질병의 원인균으로서 현재까지 알려진 새우의 질병 중 가장 치명적인 것으로 알려져 왔다. 새우 흰 반점 바이러스는 림프기관, 조혈기 조직, 아가미, 장, 위, 중앙신경조직, 피하조직 및 촉각선을 포함하는 중배엽 및 외배엽의 다양한 조직으로 감염되어, 각 감염조직에 심각한 피해를 주어 대량폐사를 유발한다. 새우 흰 반점 바이러스는 수직감염 (모체로부터 자손에게 직접 이행되는 감염)되며, 감염된 개체군이나 양식장 주변의 게나 숙 등의 갑각류에게 수평감염 (불특정 다수의 개체에게 전파되는 일반적인 감염)되는 것으로 알려져 있다.

흰 반점 바이러스는 다양한 종류의 갑각류를 숙주로 하고 있는 2중 나선 DNA 바이러스로 Nimaviridae과 Whispovirus 속에 속한다(van Hulten, M.C. et al. 2000). 비리온(virion)은 비교적 커서 80-120nm×250-380nm이며 막대(rod) 또는 타원형으로 3개의 박막을 지니고 있으며 과거에는 배쿨로바이러스(baculovirus)로 구분되기도 하였다. 흰 반점 바이러스가 새우, 가재, 게 등의 절지동물에 감염되면 아가미 등과 같은 새우의 외피나 중피 등의 갑피, 외지, 큐티클 등에 흰 반점이 생기는 것을 특징으로 하며 감염된 새우 등은 무기력하게 되어 운동성이 급격히 감소하고 섭취를 하지 않으며 감염 후 3-5일이 지나면 폐사하게 된다(Vlask, J.M.et al., 2002).

이러한 흰 반점바이러스는 발견한 학자 및 지역 등에 따라 WSSV(white spot syndrome virus, 흰 반점증후군바이러스), WSV(white spot virus, 흰 반점바이러스), WSBV(white spot baculovirus, 흰 반점 바큇로바이러스), CBV(Chinese baculo-like virus, 중국 바큇로상 바이러스), HHNBV(hypodermal and hematopoietic necrosis baculovirus, 피하 및 조혈 괴사성 바큇로바이러스), PV-PJ(rod shaped virus of Penaeus japonicus, 보리새우 간상바이러스), PRDV(penaeid rod-shaped doavirus, 보리새우류 간상 도바바이러스), PAV(penaeid acute viremia, 보리새우류 급성 바이러스혈증) 및 SEM BV(systemic ectodermal and mesodermal baculo-like virus, 외배엽 및 중배엽 바큇로상 바이러스)로 명명되기도 하나, 이들은 모두 동일한 바이러스로 판명되었다.

1992년 8월 중국의 푸안 지방의 보리새우 양식장에서 최초로 보고된 이래 1993년 일본, 대만, 중국 등지에서 다발적으로 발견되었다. 현재는 일본, 중국을 비롯하여 필리핀, 태국, 인도네시아 및 인도에 이르기까지 동남아시아 거의 전역에 확산되고 있다. 한국에서는 1993년 충남과 전북의 새우 양식장에서 처음 발견된 이후 피해지역이 확산되었고, 1996년에는 폐사율이 75%에 이를 정도로 피해가 급증하였다. 동아시아에서 처음으로 발견된 이래 동남아시아, 미국 및 중남미의 새우 양식장으로 빠르게 확산되는 것으로 보고되었다.

현재까지의 흰 반점 바이러스는 봉입체의 난형 바이러스이며 이중나선의 DNA를 가지고 있으며, 그 길이는 약 275nm이고 직경은 약 120nm 로 게, 새우, 가재와 같은 갑각류에 발병을 일으킨다. 주요 감염부위는 아가미, 림프기관, 표피층으로 감염 증상으로는 움직임이 둔해지며 특징으로 표피에 흰 반점 무늬가 나타난다. 1990년대 초반 아시아에서 최초로 발생한 이래 현재는 전 세계의 새우 양식장에서 발견되고 있으며, 양식장에서 발병시 7-10일 이내에 치사율이 90-100에 이르러, 새우 양식 산업에 막대한 피해를 입히는 등의 문제점이 발생되고 있다.

새우 흰 반점 바이러스의 게놈은 약 292,697bp의 길이를 가진 환형의 이

중 나선 DNA (double-strand DNA)로 이루어져 있으며, 길이는 약 275nm, 폭은 120nm 이다. 비리온 (Virion)은 rod형으로 3겹의 외피 (envelop)에 단단히 둘러 싸여 있고, 말단에는 꼬리와 같은 부착물을 가지고 있다. 새우 흰 반점 바이러스는 15~28kDa의 크기를 가지는 5개의 주요한 단백질을 가지고 있는데, 외피 (envelop)에는 VP28 및 VP19가 존재하고, 비리온 (virion)에는 VP26, VP24, VP15 세 개의 주요한 단백질이 존재하며, 이것은 바이러스 입자 표면에 위치하여, 새우 흰 반점 바이러스 (WSSV)의 감염에 중요한 역할을 하는 것으로 알려졌다.

다. 흰 반점 바이러스 국내 피해

2003년도에 경기 화성시와 안산시 대부도, 충남 태안 당진군, 전남 신안군 등 서해안 일대의 양식장에서 새우가 '흰 반점 바이러스'에 감염돼 집단 폐사하는 사례가 잇따르고 화성시 우정, 조암, 서신면과 안산시 대부도 등의 40여개 양식장에서 흰 반점 바이러스 감염으로 양식새우의 70%가량이 집단 폐사했다.

대부도에서는 10여개 양식장에서 새끼새우들이 전멸하였고 충남 당진, 태안, 보령지역 100여개 양식장에서도 바이러스 감염 현상이 나타나 새끼새우 70% 정도가 폐사했다.

<흰 반점바이러스의 발병과 확산 경로>

- 1) 1992 대만에서 발생
- 2) 1993년 일본, 중국, 한국에서 발견
- 3) 1994년 태국, 인도에서 보고
- 4) 1995년 인도네시아에 확산
- 5) 1995년 미대륙 최초로 텍사스에서 발견
- 6) 1996년 미국 북동부 국립동물원에서 발견
- 7) 1997년 미국 남 캐롤라이나주에서 발견
- 8) 1999년 과테말라, 혼두라스, 니카라과, 파나마의 새우양식장에 확산

국내에서 WSSV질병에 의한 피해가 처음 보고된 것은 1993년 충남과 전북의 일부 새우 양식장이었고 이후, 매년 증가하여 1996년도에는 대하의 생산량이 지역에 따라 50~75%나 감소하는 피해를 가져왔다. 1997년부터 대하 양식장이 꾸준히 개발되어 왔음에도 불구하고 2000년도 이후부터는 그 생산량은 거의 변화가 없었으며 단위면적당 생산량이 ha당 2000년에 1.3M/T, 2002년에는 1.1M/T, 2004년에는 1.0M/T에 지나지 않았다. 이러한 원인의 주된 요인은 WSSV에 의한 대하의 대량폐사로 알려져 왔으며, 매년 대하종묘 입식량의 60%가 WSSV에 의해 폐사되었다는 보고가 있다. 따라서 우리나라에서도 바이러스 질병에 의한 피해 규모는 매년 200억원 이상으로 추정된다(Lim H.J. et.al. 2004). 흰 반점 바이러스에 의한 피해액은 아시아에서만 매년 600만원/ha로 전세계로는 3조원이 넘고 있다 (Smith,D.M. et al., 2003).

라. 흰 반점 바이러스 및 기타 병원성 미생물 예방의 취약점

1) 양식 기술의 취약점

국내외에 이용중인 흰 반점증후군바이러스 제어 기술의 취약성을 아래와 같이 설명하면, 먼저, 흰 반점바이러스(WSSV)에 대한 신속진단 기술 개발은 상기에서 언급한 대로 흰 반점바이러스에 대한 전체 염기서열이 보고되어 이를 토대로 specific primer를 이용한 흰 반점바이러스 진단 기술이 널리 활용되고 있으나 흰 반점바이러스의 질병진행 속도가 매우 빠르기 때문에 일단 발병 후의 진단은 피해 예방에 큰 역할을 하지 못하고 있는 실정이다.

WSSV-free 종묘생산기술은 PCR을 이용해 흰 반점바이러스에 감염되지 않은 모하만을 이용해 종묘를 생산하여 양식하는 기술로서 국내외에서 사용되고 있는 방법이다. 그러나 이러한 SPF 종묘는 새우 양식 시설이 흰 반점바이러스 유입을 차단할 수 있는 순환여과방법을 이용해야만 하기 때문에 시설비용이 많이 들며, 현재 국내외에서 새우양식을 하는데 사용하고 있는 노지 양식 시설에서는 양식장 주변 및 생사료에 흰 반

점바이러스를 전파시킬 수 있는 reservoir host들이 많기 때문에 실질적인 흰 반점바이러스 예방효과를 기대하기가 힘든 단점이 있다(Hameed ,et.al.2003).

2) 백신, 면역 증강제, 항바이러스제, 염소 소독의 문제점

새우 흰 반점 바이러스의 감염의 예방 및 치료할 수 있는 백신 등에 대한 필요성이 점점 증대되고 있지만 뚜렷한 대책이 없는 실정이다. 국내에서도 베타 글루칸 제제를 사료에 첨가하여 면역능력을 향상시키는 방법, 염소소독제로 새우의 입식전에 호지를 소독하여 바이러스를 소멸시키는 방법, 어류 및 대하의 복합 양식 등이 이용되었지만 뚜렷한 효과를 보지 못하고 있다.

따라서, 흰 반점바이러스의 감염을 예방 및 치료하기 위한 백신 등을 제조하기 위하여 많은 연구가 이루어지고 있는데, 일예로, 항혈청(Van Hulten,M.C.et al. 2001)이나 단일클론항체(Zhan,W.B. 2002)를 이용하여 항체를 개발하는 방법이 보고되었다. 그러나, 이 경우 다량의 바이러스 및 혈청항체를 얻는데 경비가 많이 소요되고, 이들의 분리 및 보관에 따른 기술적 문제점 등으로 인하여 실용적이지 못한 문제점이 있다. 또한, 초유항체의 경우에는 초유가 제한된 기간에만 분비되기 때문에 충분한 양의 초유항체 생산이 불가능한 실정이다.

새우 흰 반점 바이러스 (WSSV)의 경우에는 아직 숙주 세포가 정확히 밝혀지지 않았고, 계대 배양이 어려워 생균이나 약독화 혹은 불활성화된 바이러스를 항원으로 이용한다는 것이 현실적으로 불가능한 상황이다. 새우의 면역체계는 척추동물과는 틀려서 백신의 개발에 어려움이 있다. 새우의 면역체계에 관한 문헌이나 정보를 입수하는 것도 어려움중의 하나이다. 새우류 등의 무척추 동물은 항체를 이용한 특이적 면역 기능이 존재하지 않는 것으로 알려져 있으나, 비브리오 페네우스의 불활성화 균체를 이용한 새우 혈구 세포의 변식 활성 촉진 작용에 의한 감염 방제 효과가 보고 되어있다 (일본 특개평 3-204820). 또한 WSSV의 외피 (envolope) 단백질인 VP28의 면역성 실험 (challenge test) 결과 새우의 생존률이 증가함이 보고되었고, 이것은 특정한 면역 반응이 새우에서 유도될 수 있는 가능성을 제시한 결과이다 (Witteveldt,J.et al., 2004a). 그러나 아직 이

러한 바이러스 감염증에 대해 유효한 약제가 개발되고 있지 않아 효과적인 방제 대책이 없는 상태이다.

흰 반점바이러스의 피해를 줄이기 위하여 많은 연구와 개발들이 진행되고 있고 이중, 새우 등의 면역력을 증진시키는 것으로 베타-1,3-glucan, peptidoglycan, 리포폴리사카라이드, 푸코이단(fucoidan) 등이 있으나 실질적으로 바이러스 피해를 억제하기에는 부족한 상태이며 이외에도 키토산, 사포닌, 락토페린(lactoferrin), 텍스트란, 이눌린 등의 효과도 보고되고 있으나 큰 효과를 기대할 수 없는 실정이다.(Newman, S.G.1999, Sakai,M.1999,Chang,C.F.2003).

면역을 증강시키기 위한 항생제나 백신은 항생제 내성이나, 양식 대하체내의 항생 물질 잔존 가능성, 양식 대하의 품질 저하 등의 문제점을 노출하고 있다(장인권, et.al. 2000).

2. 경제·산업적 측면

새우는 유충에서 성어(치하)까지의 성장기간이 매우 짧아 양식업 중에서 가장 단기간 내에 수확이 가능하므로 매우 유망한 양식 산업이다. 새우양식은 전국 300여개의 축제식 양식장에서 연간 3천톤을 생산하는 서해안의 주요 양식 산업 품종이지만 (시장 규모 400억원)최근 바이러스질병 발생으로 해마다 50% 이상의 양식장이 대량폐사 피해를 입고 있으며 현재의 축제식 양식기술은 바이러스 감염의 근본적인 차단이 불가능하다. 동남아시아 에서도 사장은 마찬가지로, 고밀도 양식으로 폐사율이 더 높은 실정이다. 새우는 주로 구미에서 소비되고, 미국에서는 1977년에만도 3억톤이 소비되었다. 이와 같이 새우 양식 산업은 큰 잠재력을 가지고 있다. 기술 개발이 완료 될 경우 동남아시아에 기술 수출 및 구미 각국에의 수출이 매우 유망하다.

3. 사회·문화적 측면(공공성 포함)

새우 양식에 있어 폐사를 방지하기 위해 지나친 양의 항생제를 투여하거

나, 소독제를 투입하는 경향이 있다. 그러나 과도한 소독제 투입은 국민 건강에 직접적인 해를 끼칠 수 있다. 예를 들어 지나친 염소계 소독제의 투입은 염소계 소독제가 유기물과 반응하여 THM (trihalomethane)이라는 발암 물질을 형성한다(5 ppm 농도로 양식수 처리시 THM 0.15 ppm 생성:유명진,et.al.1987).

오존의 경우도 마찬가지이다. 바닷물 속의 브롬성분(67 gram/m³)과 반응하여 브로모포름(bromoform)이라는 발암성 물질이 생성된다(이윤진,et.al.,2002)(WTO 규제 농도 0.01 ppm). 또한 과다 투입되어 분해 되지 않는 이유로 양식수에 잔류하는 염소 성분을 제거하기 위하여 소듐 치오설페이트 (sodium thiosulfate)를 사용하는 바, 이것의 dimer 가 생성 되고 이물질의 위해성 및 독성은 아직 검증 되지 못한 실정이다. 또한 일반수와는 달리 바닷물은 pH가 8.4 정도이므로 알칼리성에서는 염소 성분이 소듐 치오설페이트에 의해 완전히 환원되지 못한다.

항생제 투여는 공공연한 비밀로 인체에 거의 쓰지 않는 저질 항생제를 사료에 섞어서 사용하고 있는 실정이다. 그러나 세균에는 유효하여도 바이러스등에는 항생제가 대안이 될 수는 없다. 그러므로 국민의 건강과 안전한 식탁을 보장하기 위해서도 분과제는 범국가적인 필요성이 절실하다.

제3절 연구개발의 내용 및 범위

상기 제 2절 연구 개발의 필요성 중 라. 흰 반점 바이러스 및 기타 병원성 미생물 예방의 취약점에 기술 되어 있듯이, 폐사율이 매우 높은 흰 반점 바이러스로부터 양식 새우를 근본적으로 보호하고 무균 새우를 양식하기 위한 양식수 제조 시스템이 개발 되어야 한다. 바이러스가 일단 감염이 된 후에는 치료가 거의 불가능 한 것으로 보고되어 있고, 또한 면역력 증강제 투입이나 기타 항체를 이용하는 방법 또한 실효성이 없다.

그러므로 본연구에서는 물리적 방법(전압차에 의한 멸균) 과 화학적인 방법 (이산화 염소) 및 차아염소산 과 Cryptos-Oxidant 발생을 활용하여 양식수를 입식 단계에서부터, 완벽하게 소독 함으로써 흰 반점 바이러스를 근본적으로 차단한다.

아울러 본 연구에서는 기존의 염소 소독에 의한 흰 반점 바이러스 및 기타 병원성 미생물의 차단 기술에서의 환경 오염의 문제점도 아울러 해결함으로써, 기술의 활용에 있어서의 향후 장애 요인을 제거 하는데 그 역점을 둔다.

○ 연구내용 및 범위

- 기초문헌조사
 - 전기 분해
 - 양식수 처리 시스템
- 전기 분해 셀 제조
 - 전기 분해용 전극 개발
 - 이산화 염소 생산 셀 개발
- 전위차 이용 소독
 - 코팅 전극 개발
 - 살균 및 미생물 사멸 실험
- 이산화 염소 발생 적용
 - aspirator 이용 발생 기술 개발
 - 비활성 기체 이용 발생 기술 개발
 - 실험실적 살균 및 미생물 사멸처리 연구
 - 현장 실험
- 양식수 처리 시스템제조
 - 실험실적 처리 연구
 - 현장 실험(서산 소재 새우 양식장)
- 새우 생산 적용
 - 실험실적 처리 연구
 - 현장 실험

○ 연구 개발 주요내용

구분	연구개발목표	연구개발내용
1차년도	<p>본연구는 새우 양식에서 전위차와 이산화 염소를 이용한 양식수 소독 처리 기술 개발을 통하여, 종묘 생산에서 성하 생산까지 모두 사용될 수 있는 양식수 제조 시스템 개발에 그 목표를 둔다.</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 흰 반점 바이러스 완전 제거 ○ 기타 병원성 미생물 완전 제거 ○ 처리 용량: 시간당 20-200톤 처리 ○ 전위차: 20 볼트-200 볼트 ○ 이산화 염소의 전기분해 생산량: 시간당 1,000 mg/liter 	<ul style="list-style-type: none"> ○기초문헌조사 <ul style="list-style-type: none"> -전기 분해 -양식수 처리 시스템 ○전기 분해 셀 제조 <ul style="list-style-type: none"> -전극 개발 -이산화염소 생산 전기분해 셀 개발 ○전위차 이용 소독 <ul style="list-style-type: none"> -전극 개발 -살균 및 미생물 사멸 실험 ○양식수 처리 시스템제조 <ul style="list-style-type: none"> -실험실적 처리 연구 -현장 실험 ○이산화 염소 발생 적용 <ul style="list-style-type: none"> -전기분해 이산화염소 발생 -aspirator 이용 발생 기술 개발 -불활성 기체 이용 발생 기술 개발 -실험실적 살균 및 미생물 및 조류 사멸처리 연구 <ul style="list-style-type: none"> -현장 실험 ○새우 생산 적용 <ul style="list-style-type: none"> -실험실적 처리 연구 -현장 실험

제 2 장 국내외 기술개발 현황 및 과학기술정보

제 1절 국내기술동향

1. 양식수 소독 처리

가. 전기분해 살균 기술

1) 전기 화학적 방법을 이용한 해양미생물 살균처리

산화 금속 물질을 지지체에 도포하여 불용성 전극을 제조한 후 전기 분해시 전류밀도(Current Density)의 변화에 따른 대장균(*E.coli*)과 조류(*Algae*)종의 미생물 살균 효과를 확인하였다. 전류밀도 0.01A/cm² 조건하에 시간에 따른 살균의 주요인자인 pH, HClO, OCl⁻의 조성변화를 살펴보았다. 그 결과 pH가 감소함에 따라 HClO, OCl⁻가 활성이 증가하였으며 HClO가 OCl⁻ 보다 더 높은 활성을 나타내었다. 또한, 전류밀도변화(0.001-0.015A/cm²)에 따른 미생물의 제거 양상을 살펴본 결과 전류밀도가 증가함에 따라 미생물의 살균력이 높아졌고, 조류에 비해 대장균이 더 높은 살균 효과를 나타냈다. 이를 통해 대장균이 전해반응에 더 민감하게 반응함을 알 수 있었다. SEM과 Microscopy를 통해 미생물의 형태가 유지되지 못하고 파괴 되었음을 확인 할 수 있었다(대한 환경 공학회 2005).

2) 전기 분해를 이용한 순환 여과

순환 여과식 어류 양식장의 암모니아성 질소제거 및 살균작용을 위한 전해장치에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 양식장 또는 수족관 등의 해수중

에 존재하는 일반 세균의 살균 및 암모니아를 효율적으로 제거함은 물론, 양식장 수질기준에 적합하고 해수와 동일한 pH 7~8의 범위로 유지되도록 하며, 생물학적 처리시 오존살균 장치와 같은 부가적인 살균장치가 필요 없어 경제성을 높일 수 있도록 하는 순환 여과식 양식장 및 수족관등의 암모니아성 질소제거 및 살균작용을 위한 전해장치에 관한 것이다.

일반적으로 전기분해법은 유기물, 무기물, 중금속이 함유된 폐수에 전기를 가하여 전해반응을 일으킴으로써 생성되는 산화, 환원, 석출반응 등에 의하여 오염물질들을 제거시키는 폐수처리 공법중의 하나로서, 현재 도금폐수를 비롯한 산업폐수 처리에 일부 적용되고 있다.

이와 같이 산업폐수 처리에 적용되고 있는 전해반응은 대부분 전기 응집과 전기적 산화법으로 구분할 수 있는데, 전기응집은 용해된 금속이 가수분해하여 용존성 현탁 물질 및 콜로이드성 물질로 수산화물을 형성하게 되어 응집, 흡착, 침강특성이 향상되어 폐수처리에 효과적이며, 전기적 산화법은 양극에서 산화력이 강한 발생기 산소가 생성되어 수중의 유기물을 산화시키는 공정이다.

또한, 기존의 전해장치는 멤브레인이 없는 무격막 시스템을 기본으로 하고 있으며, 전기적 응집, 전기적 산화 반응이 폐수처리에 가장 핵심적인 반응으로써 양극에서 생성된 산소(O₂)가 유기물과 반응하여 산화되고 또한 음극과 양극에서 발생하는 수소와 산소 기체에 의해 가스와 거품이 형성되고 산화되거나 응집된 물질은 침전하여 제거하는 메카니즘을 가진다.

상기와 같은 기존 전해반응 공정을 순환 여과식 양식장 또는 수족관 등에 적용할 경우 여러 가지 문제점이 있다. 즉, 순환 여과식 양식시스템에서 암모니아성 질소를 제거하는 공정은 일반적인 폐수처리 공정과는 달리 전해반응기의 유출수가 시스템 밖으로 배출되는 것이 아니라, 사육조로 다시 순환되는 폐쇄적 시스템으로 처리수의 수질이 어류에 직접적인 영향을 미치게 되므로 처리방법이 복잡하고 고도의 기술이 요구된다.

또한, 현재까지 순환 여과식 양식장에 전해반응 공정이 적용된 예가 없으며, 이와 같은 이유는 전해반응 공정은 차아염소산(HOCl) 및 차아염소산이온(OCl⁻)과 같은 미반응 산화제 및 부산물 등이 처리수 중에 잔존하고, 처리수의 pH가 산성화되어 어류의 생육환경에 치명적인 영향을 미치는 문제점이 있기 때문이다 (대한민국특허 2002-0048343).

3) 전기 분해와 UV 처리

새우 양식수를 순환시키는 과정에서 전기분해 이외에 자외선조사를 병행함으로써 해수에 존재하는 해양 생물의 효율적인 사멸은 물론 자연 해수로 복원된 해수의 배출 위한 양식수 수 처리 방법 및 처리장치를 개발하였다 (대한민국특허 2007-0044954)

나. 염소, 요오드, UV 처리 기술

WSBV를 염소소독 효과를 조사하기 위하여 유효농도 5, 10, 30 ppm의 차아염소산나 트림 용액을 처리한 결과 전혀 폐사가 일어나지 않았으나, 대조구에서는 전량 폐사되었다. 포비돈 요오드 10,20, 30 ppm에서는 불활성화를 나타내지 않았는데 이는 유기물의 다량함유나 요오드 독성에 의해 시험새우가 폐사할 가능성이 있다. 일광소독에서는 2, 4시간 처리한 시험구에서는 폐사가 일어나지 않으므로 WSBV를 불활성화 시키는 것 같다. 건조처리에서는 1,2,3시간 처리한 시험구에서는 WSBV가 불활성화가 되었다. 담수 처리에서는 담수 60%첨가한 시험구(비중 1.015)에서 효과가 가장 크게 나타났다(허문수 et.al.,2000).

White Spot Baculovirus(WSBV) 미감염 새우 건강 종묘를 생산하기 위하여 난의 요오드 소독을 실시하였다. 유효 요오드농도 20,50,100,200 ppm에서 각 시험구의 대하(Penaeus chinensis) 수정란을 각각 30,60초 처리한 결과 각 농도의 30초 처리구에서는 50%이상의 상대부화율을 보였고, 60초 처리구에서는 20ppm 처리구에서만 약 50%상대 부화율을 보인 반면 50 ppm이상에서는 부화율이 거의 없었다. 보리새우(Penaeus japonicus) 에서도 비슷한 결과를 보였다. 대하의 경우 세란만 실시한 대조구의 부화율은 33.3%이었지만, 보리새우는 55.2%로 상대적으로 높았다. 부화후 생존율을 보면 수정란의 소독으로 부화율은 낮아지지만 수정란 소독후 부화된 유생은 초기생육에는 문제점이 없었다.WSBV 미감염 건강종묘를 생산하기 위해서는 수정란을 세척하고 저농도의 요오드를 짧은 시간에 소독해야 한다(허문

수 et.al.,2001).

다. 순환 여과 기술

1) 생물 여과 방식 개선

기존의 축제식 새우양식은 계절관계상 연간 1회 양식(5월~10월 양성, 0.3kg/m² 생산)이 가능하며 생산성이 낮고 항상 바이러스에 의한 대량폐사 위험에 노출되어 있는 문제점이 있다.

현재까지 순환여과방식을 이용한 양식품종은 주로 어류에 집중되어 왔으며 새우류에서는 아직 성공적으로 상품생산이 이루어진 바 없다. 기존의 어류양식용 순환여과 시설은 대부분 trickling filter, fluidized bed filter, submerged filter 등의 생물여과장치와 microscreen, centrifuge 방식의 기계적인 장치 등을 사용하는 방식으로 과다한 시설투자비가 요구되며 여과면적 대비 양식면적의 비율이 10~30% 점유하여 상대적으로 넓은 사육면적을 필요로 하는 새우양식에는 적절치 않다.

기존 생물여과방식 중 침지형의 유동상 여과방식의 경우, 여과재(biofilm)와 사육수와의 비효율적인 교반과 여과재가 한 곳으로 몰리는 현상으로 인하여 여과재 표면과 유기물 접촉효율이 떨어지며 사육조 내에서의 공기(산소)의 공급과 분산이 불균등하게 이루어지기 때문에 산소부족 현상과 질산화효율이 저하되는 문제점이 있다.

또한 기존의 순환여과방식은 노폐물의 제거를 위하여 5% 내외의 사육수를 배출시키며 복잡한 기계장치와 사육수 이동을 위한 모터 등의 사용으로 운영과 관리가 어려운 문제점이 있다.

2) 넙치 양식과 생물 여과조

담수 어류 양식에서 과거부터 운영 되어 오던 IBK(Intensive Bioproduction Korean) 순환 여과 양식 시스템을 넙치 전용 해수 여과 양식 시스템으로 전환 하여 상업적 가능성을 검토 하였다. 전

환된 시스템 내에서 특히 질소 노폐물 제거를 위한 생물학적 여과상을 안정화 시킨뒤 넘치의 성장 상태를 질병의 발병에 초점을 두었고, 이를 통해서 현재 넘치 양식이 안고 있는 질병 문제를 해결하는 방안이 제시 되었다(방종득, et.al.2005).

3) 공기를 공급하는 폭기관과 생물 여과조

사육수조와, 상기 사육수조의 사육수를 유입시켜 여과한 후 여과수를 상기 사육수조에 공급하는 생물여과조와, 공기 공급장치와, 상기 생물여과조 내부 하측에 배치되며, 상기 공기 공급장치에 연결되어 수중에 공기를 공급하는 폭기관을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

이 구성에 의하면, 시스템을 이루는 구성요소가 단순해져 여과시스템이 차지하게 되는 공간이 최소화되며, 생물여과효율을 높일 수 있다. 상기 생물여과조는 적어도 두개이상 구비되며, 각각의 생물여과조를 연결하는 연결관의 높이는 상류에 배치된 생물여과조의 수면높이보다 낮게 형성되어, 사육수가 자연적으로 하류로 흐를 수 있도록 하여 수중모터 등이 불필요하게 되므로 그 구조가 단순해지는 이점이 있다.

상기 사육수조와 상기 생물여과조 상류 사이에는 침전조가 배치되고, 상기 침전조와 상기 생물여과조 사이에는 포말분리기가 배치되며, 상기 생물여과조 하류와 상기 사육수조 사이에는 탈질조가 배치되어, 다기능 고효율 생물여과장치를 집적함으로써 생물사육면적 대비 생물여과장치가 차지하는 면적의 비율을 낮춰 공간 활용률을 높일 수 있으며 시설비도 저렴해지는 이점이 있다.

본 기술의 순환여과방법은 사육수조의 사육수를 침전조를 통과시키는 침전단계와, 침전 여과된 사육수를 포말 분리 장치를 통과시키는 포말분리단계와, 포말 분리된 사육수를 폭기된 생물 여과조를 통과시키는 생물 여과 단계와, 생물 여과된 사육수를 탈질조를 통과시키는 탈질 단계와, 탈질된 사육수를 상기 사육수조로 보내는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다(대한민국특허 2007-0036407).

라. 탈질화 세균이용 수질 관리

현재 운영되고 있는 한국, 동남아 등의 일반적인 새우 양식장의 설계 시스템에서는 지속적인 사료의 공급으로 인하여 먹이의 찌꺼기나 배설물 등이 쌓여서 저질의 혐기화로 저질의 색이 까맣게 되고 악취가 나며, 독성의 황화수소(H_2S)가 발생하기도 한다. 저질의 혐기화는 산소의 부족을 나타내는데 이는 또한 저질에서 성장하는 새우에게는 치명적이다. 침전 슬러지의 혐기화는 이외에도 슬러지 중의 암모니아, 아질산염, 질산염 등의 농도를 높인다.

그 중에서 암모니아가 가장 독성이 강한데, 수중에서 암모니아를 아질산으로 산화시키는 미생물은 아질산균(Nitrosomonas)이고, 아질산을 질산으로 산화하는 미생물은 질산균(Nitrobacter)이다. 이 두 유형 세균은 호기적 상태 하에서 살아가는 자가영양 세균으로서 보통 질화균이라고 부른다. 최근 선진국에서 이러한 세균을 농축한 액상제품이 개발되어 시판되고 있다. 이러한 질화균을 이용함으로써 양식장 수질에서 암모니아 및 아질산을 안정시킬 수 있다고 하나, 아직 그 사용효과는 충분히 검증이 되어 있지 않다.

그리고 슬러지 또는 해수 중의 과량의 질소성 영양 염류는 제거되어야 한다. 왜냐하면 과량의 N, P 등의 영양 염류는 유기체 특히 조류의 순간적 증폭을 야기할 수 있으며, 그로 인한 산소 결핍, 스트레스 등을 유발하기 때문이다.

해수 새우 양식장의 탈질화 세균의 분리 및 수질관리 방법에 관한 것이다. 새우는 유충에서 성어(치하)까지의 성장기간이 짧아 새우 양식업은 단기간 내에 수확이 가능하므로 다른 양식업에 비하여 매우 유망한 양식 산업이나, 종래의 새우 양식장에는 음식물 쓰레기, 죽은 플랑크톤, 새우 분비물과 오염물질 등의 퇴적된 슬러지와 과도한 사료 공급, 사육 밀도의 초과 등에 의한 수질오염을 제때에 처리하지 못함으로써 실패하는 경우가 많이 있었다.; 본 기술은 상기의 문제점을 해결하고자 안출한 것으로, 이의 기술 요지는 해수 새우 양식장

에 있어서 새우가 서식하는 해저의 저질과 수질을 개선하기 위하여 슬러지를 효율적으로 분해하는 탈질(denitrification) 성능이 우수한 탈질화 세균을 해저로부터 분리하여 이를 천연 무유기물에 고정화시키는 균주 배양의 구축과 탈질화 세균에 의한 새우 양식장의 슬러지 질소 제거 및 탈질화 세균에 의한 유기물 분해에 의한 해수 새우 양식장의 저질 환경 및 수질을 개선할 뿐만 아니라 해수 처리용 제품의 기능을 향상시키는 특징이 있는 것이다(대한민국특허 2005-0037522).

라. 구리, 은 이용 살균

양식어류가 서식할 용수가 담겨 있는 수족관 및 양식장 등의 사육용수 내에 통기공이 뚫려 있는 별도의 통내에 구리와 은을 별도로 구분하여, 해수내에 집어 넣고 두 도선 상에 전류를 흐르게 하면 전기 분해하여 이온이 방출하게 되는 것이며, 사육용수를 체류시킬 수 있는 살균 체류조와 살균이 된 사육용수의 산화능력을 제거할 수 있는 쏠라 전원장치를 추가로 설치하여 1년 365일 언제나 양식어류를 사육용수를 살균한 후 사육용수에 직접적으로 투입시켜도 양식어류에는 직접적인 피해를 입히지 않고 살균된 용수로 양식을 가능하게 하였다.

마. 기타 살균 기술

살균수 STEL(Safety and protective eject of a disinfectant)을 사용하여 양식수를 소독하여 흰 반점 바이러스 제거 효능을 확인 하였다(Park,et al.2004).

2. 흰 반점 바이러스 예방

가. 항원 유전자를 이용한 흰 반점바이러스에 대한 면역증강 효과

흰 반점바이러스의 항원 유전자를 이용한 흰 반점바이러스에 대한 면역증강 효과를 갖는 갑각류의 사료첨가제를 제공하는 것으로. 여기서 갑각류는 해수 및 담수를 포함하는 새우, 가재, 게 등을 의미한다.

유전자 재조합에 의한 융합 단백질 제조에 있어서, 바큇로 바이러스 발현 벡터계(Baculovirus expression vector system: BEVS)는 가장 강력한 진핵 발현계 중의 하나로 다양한 응용이 가능한 유용한 발현계이다. 동물, 식물, 곰팡이, 세균, 바이러스 등 매우 다양한 이종 유전자의 발현에 이용되고 있다. 유전자의 발현을 위한 벡터계인 바큇로 바이러스는 사람이나 척추동물에는 병원성이 없으며 오로지 곤충에만 병원성을 가지고 있는 곤충 병원성 바이러스이다. E. coli와 같은 원핵 세포계를 이용할 경우 발현된 단백질이 원래의 단백질과 다른 특성을 지니는 경우가 종종 있으나, 바큇로 바이러스 발현 벡터계(BEVS)는 진핵 세포계를 이용함으로써 발현된 단백질이 원래의 단백질과 거의 비슷한 특성을 지니고 있으며, 또한 같은 진핵세포인 동물 세포를 이용한 다른 발현 벡터계에 비해 그 생산성이나 속도면에서 월등히 우수하다(대한민국특허 2008-0061582).

나. 흰 반점 바이러스 항원의 표면 발현벡터 및 이에 의해 형질 전환된 미생물

새우 흰 반점 바이러스 항원의 표면 발현벡터 및 이에 의해 형질 전환된 미생물에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 폴리감마글루탐산 합성 복합체 유전자 및 새우 흰 반점 바이러스 항원을 암호화하는 유전자를 포함하는 표면 발현벡터, 상기 벡터에 의해 형질 전환된 박테리아 및 상기 새우 흰 반점 바이러스 항원이 표면 발현된 박테리아 또는 상기 박테리아로부터 조 추출된 항원을 유효성분으로 함유하는 새우 흰 반점 바이러스성 질병 치료 또는 예방용 백신 및 사료 첨가제에 관한 것이다.; 본 기술에 따른 새우 흰 반점 바이러스 항원이 표면 발현된 박테리아 및 상기 박테리아로부터 조추출된 새우 흰 반점 바이러스 항원은 백신, 사료 첨가제 등으로 사용되어, 새우 흰 반점 바이러스로 인해 유발된 질병을 치료 및 예방할 수 있으므로, 상기 바이러스로 인한 갑각류의 집단폐사를 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 양식업 및 어업의 이익 증대에 기여할 수 있다.

새우 흰 반점 바이러스의 항원을 미생물의 세포 표면에 발현시키기 위하

여, pgsA, pgsB 및 pgsC로 구성된 균에서 선택된 어느 하나 이상의 폴리감마글루탐산 합성 복합체 유전자 및 새우 흰 반점 바이러스 항원을 암호화하는 유전자를 포함하는 미생물 표면발현용 재조합 벡터를 제작하였다. 본 기술의 일 실시예에서는 상기 항원으로 새우 흰 반점 바이러스 비리온의 항원 단백질인 VP26 및 외피 (envelop)의 항원 단백질인 VP28을 표면발현할 수 있는 벡터 pBT:pgsA-VP26 및 pBT:pgsA-VP28을 제작하였다. 상기 미생물 표면 발현벡터 pBT:pgsA-VP26 및 pBT:pgsA-VP28로 유산균인 락토바실러스 카세이를 형질 전환시켜 상기 항원을 유산균의 표면에 발현시킨 다음, 상기 형질 전환체를 새우의 사료에 섞어 공급하고, 새우 흰 반점 바이러스를 감염 (근육감염 및/또는 침지감염)시켜, 시일의 경과에 따른 새우의 치사율을 측정하였다.

그 결과, 대조군에 비해 새우 흰 반점 바이러스의 항원이 발현된 미생물을 처리한 균에서 새우의 치사가 지연되거나 저하됨을 관찰할 수 있었다. 이를 통하여, 본 기술에 따른 새우 흰 반점 바이러스의 항원이 발현된 미생물은 새우 흰 반점 바이러스의 감염에 대하여 치료 및 예방 효과를 가진다는 것을 확인할 수 있었다(대한민국특허 2007-0077307).

다. 제비쑥 추출물 및 삼백초(Saururus chinensis) 추출물

제비쑥 추출물 및 삼백초(Saururus chinensis) 추출물을 포함하는 것을 특징으로 하는 새우, 가재, 게 등의 절지동물의 흰 반점바이러스(white spot syndrome virus) 치료 또는 예방용 조성물이 개발되었다.

상기 조성물 있어 제비쑥 추출물 및 삼백초 추출물의 혼합비율이 7:3 내지 3:7 중량비인 것이 가장 효과적 이었다(대한민국특허 2007-0115017).

라. 수용성 항체 단백질

흰 반점바이러스 감염의 예방 및 치료를 위한 수용성 항체 단백질 및 이를 포함한 알, 및 이들의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 기술은 흰 반점바이러스 유래의 단백질을 유전자 재조합으로 제조한 후, 이를 항원으로 사용하여 면역화시킨 산란계로부터 산란되고, 새우, 게, 가재 등의 갑각류를 폐사시키는 흰 반점바이러스에 의한 감염을 예방 및 치료하는데

유용한 수용성 항체 단백질을 포함한 알 및 이러한 알의 난황으로부터 분리되고, 흰 반점바이러스의 감염을 예방 및 치료하는데 유용한 수용성 항체 단백질에 관한 것이다. 또한, 이들의 제조방법 및 이 수용성 항체 단백질을 포함하는 백신 및 진단키트에 관한 것이다(대한민국특허 2004-0026426).

마. 키토산

대하 양식 중 키토산 함유 사료첨가제에 의한 WSSV의 억제효과와 양식 대하의 품질 독성을 조사하였다. CBA 급여는 양식 대하의 성장률을 급격하게 증가시켜 3월 양식 후에 대하의 평균 체중은 27.5 3.97g, 평균 체장은 17,0± 0.79 cm를 나타내었으며, WSSV에 대한 면역력 증가로 높은 생존율을 나타내었다. WSSV의 검출은 양식 대하의 genomic DNA를 이용한 방법으로 하였으며, WSSV의 primer는 340F/R로 WSSV genome 으로부터 340 bp DNA fragment를 증폭시키도록 제작하였다. CBA급여 양식 대하는 대조군(1호지)에 비하여 3호지와 4호지에서 각각 37%에서 0%로, 64%에서 0%로, WSSV의 감염율이 감소하여 WSSV에 대한 높은 억제효과를 나타내었다. 그리고 WIS는 WINS와 비교하여 일반성분, 아미노산 및 불포화지방산 구성의 큰 함량 차이가 없었다. 이러한 결과로 CBA급여가 양식 대하의 면역시스템을 효율적으로 증가시키고, WSSV감염에 대한 양식 대하의 생존율을 향상시키며, 대하의 품질 향상에 기여하는 것을 제안한다(김종태, et.al., 2005).

바. PCR 이용 비감염 유생 생산

1) 바이러스 감염율: PCR에 의해 분성된 총 522개체 (암컷 385, 수컷 137개체) 중 458개체가 감염된 것으로 조사되어 바이러스 감염율은 87.7%였다. 이중 암컷의 감염율은 88%, 수컷은 85%로서 암수 거의 비슷한 감염율을 보여주었다.

2) 바이러스에 감염되지 않은 64개체를 분리하여 별도의 수조에 수용하고 성숙유도 시킨 결과, 최초의 산란은 성숙유도 사육 20일째인 '99년 2월

20일 30톤 원형수조에서 6×10^5 개가 산란되었으며 그후 24일째 6×10^5 개, 27일째 1.8×10^5 개가 산란되었다.

3) 부화된 난과 유생(zoea-mysis stages)을 예 PCR 의해 바이러스 감염 여부를 조사한 결과 모두 negative로 나타났다.

사) Probiotics

Probiotic는 Metchnikoff가 lactic acid bacteria를 인간의 장속에 넣으면, 다른 미생물의 활성이 억제됨을 보고한 이래 Lilley 와 Stillwell 가 최초로 “다른 미생물의 성장을 촉진시키는 미생물에 의해 분비 되는 물질” 로 정의 되었다(Lilly, D.M. et al. 1965) Bacillus sp 와 Nitrosomonas sp를 혼합한 probiotics의 사용은 새우 양식장 사육수의 안정과 세균성 질병을 낮추는데 도 매우 효과가 있는 것으로 확인 되었다.(장인권 et al., 2004.)

제 2절 국외기술동향

흰 반점 바이러스는 일단 감염 후에는 치치가 불가능하다 (Witteveldt, J. et al. 2004b). 감염후 매우 빠르게 전파되기 때문이다.(Yi, G., et al., 2003). 그러므로, 효과적인 방법은 양식조에서 바이러스를 퇴출 시키는 밖에 없다. 아래에 여러 가지 흰 반점 바이러스를 제어하는 기술이 나와 있다.

백신 기술

무척추 동물은 적응성 면역 반응이 결여되어 있으나, kuruma shrimp, *P. japonicus* 종은 흰 반점 바이러스에 노출되면 바이러스에 저항성을 갖는다(면역 새우). 이는 면역 새우의 humonal 중화 인자가 바이러스를 억제하는 것으로 추측된다(Wu, et al., 2004). 이 사실은 흰 반점 바이러스 백신 개발의 가능성을 제공한다. 면역 새우가 백신 투여 후, 흰 반점 바이러스에서 *P. monodon*의 envelope 단백질 VP19 와 VP28의 근육내 면역은 control에 비해서 증가된 생존율($P < 0.05$)을 보

이는 사실은 새우나 다른 갑각류의 바이러스 질병 제어의 희망을 보여주는 것이다(Witteveldt, J. et al., 2004a). 그러나 불활성의 흰 반점 바이러스 백신을 근육내에 주사한 후 kuruma 새우를 흰 반점 바이러스에 노출 시키면 불확실한 면역을 나타낸다. 반면에 가열 처리로 불활성화된 흰 반점 바이러스는 저항성을 나타내지 못한다. 또한 재조합 rVP28은 높은 저항성을 보인다는 사실은 흰 반점 바이러스에 대한 재조합 단백질의 면역 백신의 가능성을 시사한다(Namikoshi, A. et al., 2004). 흰 반점 바이러스 envelope 단백질 VP 19와 VP 28로 구성된 subunit 백신을 경구로 투여하는 시도가 P.monodon에서 행해졌고, 결과는 immersion을 통한 실험에서 VP 28 백신 새우의 치사율이 유의성 있게 저하되었다. 그러나 VP 19 백신은 보호성을 나타내지 못했다. 이와 같은 예방 효과는 일시적이고 백신 후 21일 후 사라지는 것으로서, 이는 P.monodon에서 특수한 면역 반응과 보호가 있음을 나타낸다(Witteveldt, et al. 2004b).

기타 제어 기술

수온이 흰 반점 바이러스의 전염성을 조절한다. 흰 반점 바이러스의 전개에 대한 온도의 영향이 연구되었고, 낮은 온도 ($12^{\circ}\pm 2^{\circ}$)가 흰 반점 바이러스에 영향을 주고 crayfish와 새우에서의 치사율을 줄인다(Dupuy, J.W., et al., 2004). 고온성도 또한 감염된 새우의 생존율을 증가시키는 바, 이는 흰 반점 바이러스 감염된 L. vannamei에서 세포 자살을 촉진하기 때문으로 추측된다(Granja, C.B. et al., 2003). cysteine이 풍부한 양이온성 항생 펩타이드인 Mytilin은 바이러스 레벨에서 반응하여 바이러스 DNA의 복제를 저해한다(Dupuy, J.W. et al. 2004). 이는 바이러스 제어의 수단으로 사용될 수 있다. 흰 반점 바이러스 제어의 다른 유용한 물질로는 β -1,3-glucan이 있고, 이것을 사료에 첨가 할 경우 P.monodon의 면역성과 생존율을 증가시킨다(Chang, C.F. et al., 2003). Sargassum polycystum에서 추출된 정제되지 않은 fucoidan(CF)를 사료와 함께 투여하면 P.monodon에서 감염율을 낮추고 Vibrio harveyi, Staphylococcus, 대장균의 성장을 저해한다.(Chotigeat, et al., 2004). 무척추 동물의 비특정 면역 체계를 활성화

하는 능력을 가지는 다른 물질들도 새우의 바이러스 제어에 실험 되었다. 그중에서 *Bifodobacterium* sp., *Brevibacterium* sp. and *Bacillus* sp. peptidoglycan 이 성공적으로 흰 반점 바이러스에 실험되었다. 이런 물질에 사전에 처리한 새우는 미처리 새우에 비교하여 높은 생존율을 나타내었다.(Itami,T.et.al.1998; Lee,M.H.et.al.2004). sulphated polysaccharides, fucoidan or microalgae cell walls 와 같은 다른 물질들도 면역 증강제로 사용 되었다. 이런 물질들은 흰 반점 바이러스와 같은 병원균에 약간 성공적이었다(Chotigeat,T.et.al.2004). 그러나 그 mechanism 은 잘 밝혀지지 않았고 ,향후 연구가 필요하다. 또한 *Dunaliella* extract and probiotics도 흰 반점 바이러스 감염의 저항성에 좋은 영향을 보여 주었다(Itami,T.et.al.1998; Supamattaya,K. et.al., 2005). *M.japonicus*(보리새우)에서 염도도 면역성에 영향을 주었고 ,이종은 흰 반점 바이러스에서 염도의 영향을 많이 받는 것으로 알려져 있다 (Yu,Z.M. et.al.2003). 이런 유전자에서 유래된 펩타이드, 예를 들면 2E6 는 흰 반점 바이러스와 특이적으로 결합하여바이러스의 감염을 저해한다. 이 사실은 이런 펩타이드가 항바이러스성 펩타이드 제제로 사용될 수 있는 가능성을 시사한다(Yi,G.et al.2003). *P.monodon* 에서 몇몇 항바이러스성 유전자도 바이러스 질병 제어에 도움을 준다 (Luo,T. et.al.2003).

흰 반점바이러스의 감염을 예방 및 치료하기 위한 백신 등을 제조하기 위하여 많은 연구가 이루어지고 있는데, 일례로, 항혈청(Van Hulten,M.C. et al.2001)이나 단일클론항체(Zhan,W.B.2002)를 이용하여 항체를 개발하는 방법이 보고되었다. 그러나, 이 경우 다량의 바이러스 및 혈청항체를 얻는데 경비가 많이 소요되고, 이들의 분리 및 보관에 따른 기술적 문제점 등으로 인하여 실용적이지 못한 문제점이 있다. 또한, 초유항체의 경우에는 초유가 제한된 기간에만 분리되기 때문에 충분한 양의 초유항체 생산이 불가능한 실정이다.

그러나, 산란계에 바이러스 항체를 유도하기 위해서는 생균이나 약독화 또는 불활성화된 바이러스를 사용하여야 하는데, 바이러스 자체를 항원으로 사용하는 경우에는 바이러스 내에 여러 이종 단백질이 많

이 함유되어 있기 때문에 단일항원을 사용하는 경우에 비해 항체 역가가 높게 나타나지 않는 단점이 있다. 더구나, 흰 반점바이러스의 경우에는 숙주세포가 아직 밝혀지지 않아 계대배양이 어렵기 때문에 생균이나 약독화 또는 불활성화된 바이러스를 항원으로 이용한다는 것이 현실적으로 불가능한 상황이다.

2. 능동 면역, 수동 면역

사람을 비롯한 가축 등의 포유동물은 바이러스성 감염증의 방제를 위해 능동면역이 실용화되고 있다. 능동 면역이란 불활성화 또는 약독화 바이러스, 세균 등의 병원체를 사람, 가축 등의 개체에 투여하여 자가 면역력을 자극하여 생성된 해당 병원체에 대한 항체로 인해 감염증을 방어할 수 있는 면역 기능을 일컫는다. 양식 분야에서도, 감염증의 방제를 목적으로 한 능동 면역의 연구가 활발하게 진행되고 있다. (일본특허공보 소 56-53286호, 특허공보 소 56-53287호, 특허공개 소 58-50026호)에서는 양식 어류의 비브리오 병에 대한 연구를 통해 양식류의 능동 면역을 실용화하고 있다.

새우류 등의 무척추동물은 항체를 이용한 특이적 면역 기능이 존재하지 않는 것으로 알려져 있으나, 비브리오 페네우스의 불활성화 균체를 이용한 새우 혈구 세포의 번식 활성 촉진 작용에 의한 비브리오병 감염 방제 효과가 보고되어 있다(일본 특허 공개 평 3-204820). 무척추동물의 면역은 항체를 이용한 특이적 면역 기능이 아니라, 혈구의 번식작용에 의한 생체 방어 기능이 주는 것으로 추정되지만 상세한 기작에 대한 연구는 이루어지지 않았다.

새우류에 대한 감염증의 방제 대책으로 수동 면역이 주목받고 있다. 수동 면역은 병원체에 대한 항체를 새우가 아닌 조류와 같은 가축에게 투여하여 생성된 항체를 새우 감염증의 방제에 이용하는 것이다. 산란계의 난황 항체를 이용한 수동 면역의 공지 예로서는, 스트렙토코카스류탄스 세균이 이에 부착 감염되어 일어나는 충치의 예방, 로타바이러스가 장관 표피 세포에 부착하여 감염된 로타바이러스성 설사증의 예방 등이 보고되어 있다.

양식 분야에 있어서 수동 면역의 공지 예로서는 부리유결절증의 예방, 광어 치어의 장관 백탁증의 예방 등, 어류의 감염증에 대한 항체를 이용한 수동 면역의 유효성에 관하여 보고되어 있다(일본 특허공개 평1-168246호). 하지만 무척추동물이 가지는 생체 방어 기구는 척추동물의 면역 기구와는 현저하게 다르며, 새우류 등의 무척추동물의 감염증 방제에 대한 수동 면역의 유효성에 관한 구체적인 보고가 없는 실정이다.

제 3절 향후 전망

향후 새우 양식에 있어 바이러스와 기타 병원균을 효과적으로, 환경 친화적으로 제거 하는 기술 개발에 추점이 맞추어져 있다. 단순한 수산 소독용 약품을 개발 한다거나, 설비를 개조하는 것은, 바이러스 등을 퇴치하는데 매우 미흡하다. 그러므로, 새우의 종묘 생산에서부터, 치하, 성하의 모든 양식에 있어, 완벽한 병원균 제어가 이룩된 양식수를 공급해야 한다. 즉, 양식의 초기종묘 단계에서 출하 까지 해수를 소독 처리하는 하나의 시스템을 개발하는 것이 중요 과제이다.

제 4절 기술동향 분석 결론

현재 새우에 관한 정부의 관할 역할을 하는 국립 수산 과학원 서해 수산 연구소의 서해 특성화 연구 센터 갑각류 연구 센터 (충남 태안군 근흥면 소재)에서는 새우 양식수의 소독 처리에 관하여 하나의 표준 기술을 정립하고 있다.

즉 해수를 끌어 들여 여과 한후, 클로로칼키(염소계 소독제) 농도 20 ppm에서 1차 소독하고, 다시 2차로 오존으로 처리한후, 최종 잔류 염소 소독제를 중화제로 소듐 티오설페이트를 사용하여 제거한 후 이를 사용한다.

이 기술은 단계가 복잡하고, 상기에서 언급한대로, THM 이라는 발암 물질을 생성하는 단점이 있다.

또한, 염소소독법의 가장 큰 문제점은 잔류 염소를 제거하기가 어려우며, 소디움 차오셀페이트 같은 중화제의 사용으로도 알칼리성 해수에서는 완전한 환원이 불가능하여, 양식에는 어느 정도 가능하나 종묘 생산이 불가능하다는 것이다.

본 연구에서 개발된 전위차-이산화 염소 소독기술을 응용하는 것이, 가장 간단, 편리하고 환경 친화적이며, 잔류 염소를 효과적으로 제거하는 기술이 본 연구에서 개발 됨으로써, 종묘 생산이 가능해 다는 사실이다..

제 3 장 연구 개발 수행 내용 및 결과

본 연구는 새우 양식에 있어서 폐사율이 높은 흰 반점 바이러스 및 기타 병원성 미생물을 제거하는 양식수 제조 시스템을 개발하는 것에 그 목표를 두고 있고, 현장 적용 실험을 통해 향후 양식업계에서 사용하게 함으로써 양식 산업의 발전과 어민의 수입 증대를 도모하는데 그 목적을 둔다.

양식수 소독 및 제조에 있어서, 사용 되는 각종화합물이 향후 환경 오염의 측면에서도 영향이 없도록 화합물의 사용 및 제거에 관한 연구도 아울러 진행 되었다. 이를 위하여 연구는 아래의 단계별 기술 개발로 구성되었다.

1단계: 양식수의 전처리 여과 기술

2단계: 역여과(아래에서 위로) 기술

3단계: 전위차 살균용 전극 제조

4단계: 전위차 살균수의 차아염소산 농도 측정

5단계: 차아염소산의 해수에서의 경시 변화 측정

6단계: 전위차 살균에 의한 세균 및 조류 제거 실험

7단계: 전위차 살균수 차아염소산의 과산화 수소에 의한 중화 실험

8단계: 전기 분해 Cell을 이용한 이산화 염소 발생

9단계: Aspirator를 이용한 이산화 염소 발생

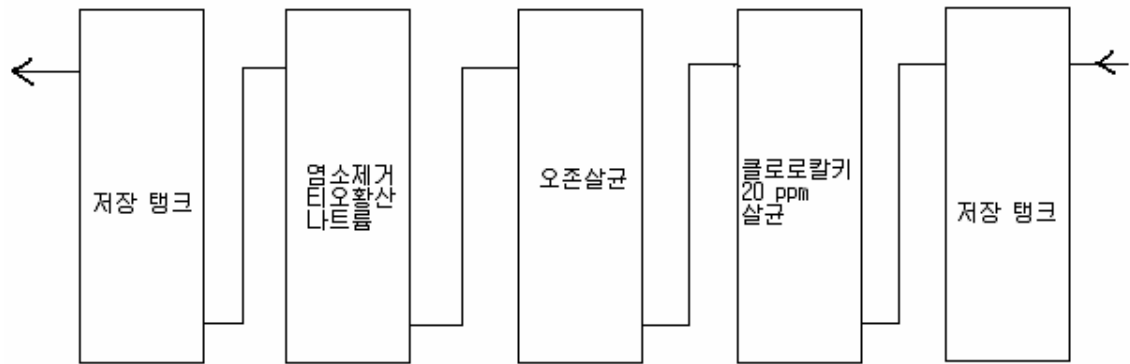
10단계: 불활성 기체를 이용한 이산화 염소 발생

11단계: 발생된 이산화 염소에 의한 세균 및 조류 제거 실험

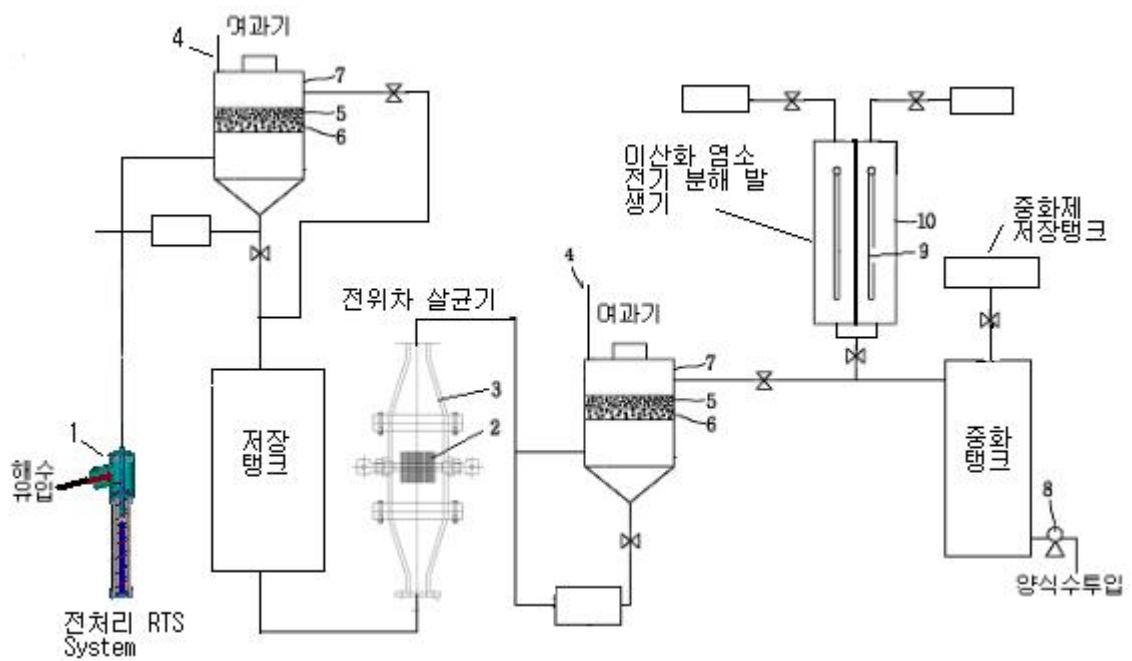
12단계: 전위차 살균과 이산화 염소 발생을 결합한 양식수 제조 시스템 개발

13단계: 양식수 제조 시스템 사용 새우 양식 적용 및 바이러스 전염 예방 실험

기존 새우 양식수 제조 시스템



본 연구 개발 양식수 제조 시스템



제1절 양식수 전처리 (여과) 기술 개발

1. 재배수 전처리 시스템-RTS

RTS는 국내 에서 조류 제거기로 개발 되었다. 조류 제거 뿐 아니라 재배수에 함유된 비교적 큰 부유물(20 micro meter)을 제거할 수 있어 본 새우 양식에서 양식용 해수를 전처리 하는데 사용하였다.

·RTS (Redtide Treatment System)란 원심 분리 방식을 이용하여 녹조류, 적조류 그리고 여타 수중 미생물과 부유물(Sludge)을 필터(Filter)를 사용하지 않고 분리 제거 할 수 있는 System 이다

RTS원리 소개

·유입관을 통하여 수류(水流)에 일정한 압력(4kgf/cm²이상)을 가하여 물의 흐름을 직선 운동에서 회전운동으로 전환시킨다. 이때 분리관 내부의 조류 및 sludge가 섞인 물은 고속으로 회전하며 이 회전에 의해 발생하는 원심력은 물보다 비중이 조금이라도 큰 조류 및 부유물(Sludge)등을 물과 분리시키는 현상을 일으킨다. RTS는 이러한 원리를 이용하여 크기가 20 μ m 이상의 어떠한 종류의 부유물도 분리 제거가 가능하도록 설계·제작했으며 (20 μ m이하 부유물도 일부 분리가 가능), 분리제거 효율은 수류(水流)에 가해지는 압력이 높을수록 증가한다. RTS에 의해 분리되는 물과 부유물(Sludge)의 비율은 약 93:7이다.

·이미 운영되고 있는 조류 및 미립자 부유물(Sludge)제거 방식을 보면 대부분 모래 여과 방식(Sand Filter)이거나 Micro-Filter방식을 사용하였으나 필터의 특성상 장시간 연속 사용이 불가능하여 시간이 경과 할수록 처리효율이 떨어지며 필터(Filter) 미세공(微細孔)의 막힘 현상으로 일정 시간마다 역세(Back wash)를 해주거나 필터

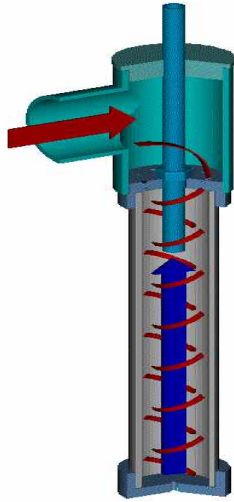
(Filter) 체를 교체해 주어야 하며 이는 불필요한 시간, 인력, 그리고 비용이 낭비 된다. 또한 필터(Filter) 또는 다른 제거 방식의 최대 큰 문제는 처리 용량의 한계가 있어서 대용량의 처리가 어렵다는 점이다.

·이에 비하여 RTS는 필터 및 다른 제거방식의 불합리한 점을 전면 개선, 필터(Filter)를 사용하지 않으므로 장시간 연속 사용이 가능하며 이에 따라 불필요한 시간적, 인적, 비용의 소모가 없다.

·RTS는 System 내부의 기계적인 작동에 의하지 않고 단지 수류(水流) 압력에 의한 원심 분리라는 물리적인 현상만을 이용하기 때문에 부품의 손·망실이 없어서 반영구적으로 사용이 가능하며 특히, 처리용 량에 제한받지 않으므로 대용량의 처리가 쉽다. 용량도 50 m³/hr 에서 300m³/hr 까지 또는 그 이상으로 확장이 가능하다.

·특히 각종 산업 현장 폐수의 부유물 및 고형물질을 제거하는 수질 개선에 획기적인 System이다.

RTS 작동원리



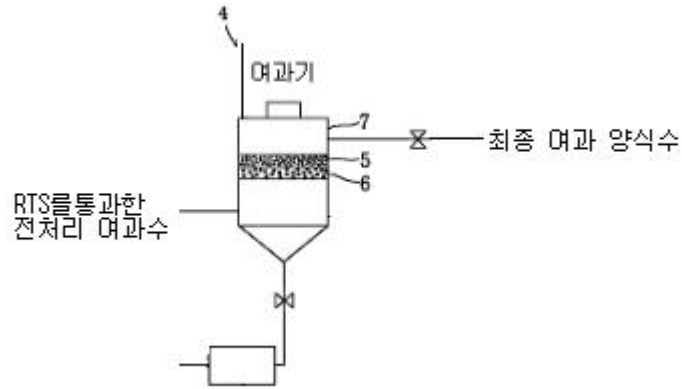
- ① 원수(Raw Water)가 약 4~6kg/cm²의 압력으로 가압이 되어 압력실(Pressure Chamber)로 유입된다.
- ② 압력실로 유입된 원수는 경사진 Cell의 Nozzle을 통과하면서 회전력을 얻게 된다.
- ③ 원심력(Centrifugal Force)과 비중차에 의해 물과 Sludge는 분리관의 가장자리로 분리된다.
- ④ 분리된 Sludge는 분리관의 가장자리에서 아래로 침강한다.
- ⑤ 분리관의 바닥으로 침강된 Sludge는 중력과 원심력의 합력에 의해 Sludge 토출부로 토출된다.
- ⑥ Sludge와 분리된 처리수(Clean Water)는 분리관의 중심부에서 소용돌이를 형성하며 역류하여 분리관 상부의 토출부로 토출된다.

제2절 역 여과 기술 개발 (아래에서 위로 여과)

상기 제1절의 재배수 전처리 시스템인 RTS를 통과한 20 μ m이하 부유물이 섞인 재배수는 배출되어 모래 여과조 (7)로 공급되는데, 이 모래 여과조 (7)는 상향식으로 재배수를 모래 여과층의 하부에서 상부로 통과시키면서 정수시킨다.

본 연구에서 개발된 신규 여과 기술로서 아래 그림에서와 같이 하부에서 상부로 여과하는 상향식 여과 방식은 여과수를 세척없이 오래 사용할 수 있고, 세척 또한 역세척 방식이 아니라 세척수 주입구(4)를 통하여 상부에서 하부로 자연스럽게 물을 흘려 내려주는 간단한 방법으로 가능하기 때문에 효율적이다.

이 때, 모래 여과조 (7)를 구성하는 모래 여과층(5, 6)에서 하부 모래여과층(6)의 입자 크기가 2 ~ 5 mm, 상부 모래 여과층(5)의 입자 크기가 0.6 ~ 2 mm인 경우에 바람직한 결과를 얻을 수 있다.



제3절. 전위차 살균용 전극 제조

1. 해수 살균, 소독 종래 기술 (해수 전기 분해, 클로로칼키, 오존, 중화제)

본 연구에서는 새우등의 양식용 해수공급 및 살균 소독에 있어서, 전위차 전극에 해수를 통과시킴으로서, 해수에 포함되어 있는 각종 세균 및 생물, 조류 등을 살균 제거하였다. 이때 해수가 전위차 전극을 통과할 때 차아염소산이 최소로 발생되고, 그 대신 Criptos-Oxidant (미지의 산화제, 자유 라디칼 등) 가 다량 발생하도록 설계하였다. 이는 발생하는 차아염소산이 살균 능력은 우수하나, 해수로 흘러들어 갈 경우 부산물로서 발암성 THM(TriHaloMethane)등을 생성하고 쉽게 분해되지 못하는 단점이 있기 때문이다.

그러므로 많은 연구자들이 양식수를 차아염소산으로 처리한 후 반드시

중화제, 예를 들면 소듐 치오 설페이트(sodium thiosulfate) 등이나 자외선(대한민국 특허 공개번호10-2007-0044954)으로 중화 처리 한다. 이런 종류의 중화제는 dimer를 생성할 수 있고 그것의 위해성은 아직 검증되지 못하고 있다.

본 연구에서는 차아염소산이 바닷물에서 분해되는 속도, 즉 경시 변화를 측정하였고(제5절 전위차 살균수 차아염소산의 해수에서의 경시 변화 측정 참조) 또한 차아염소산을 본 연구에서 최초로 개발된 중화제인 과산화수소수로 분해 중화 하는 실험도 실시하였다(제7절 전위차 살균수 차아염소산의 과산화 수소에 의한 중화 실험 참조).

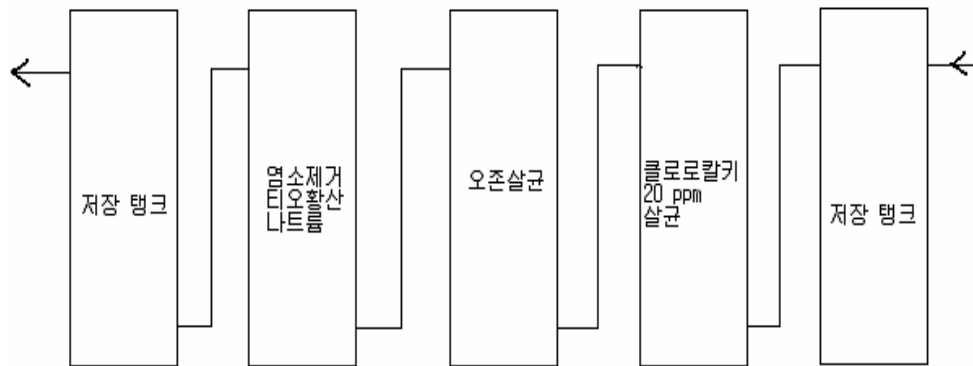
자연 해수에는 다양한 유해생물인 병원균 및 병원충들이 존재할 수 있으며, 이러한 유해 생물들은 특히 양식되는 어류에 치명적인 영향을 미칠 수 있으며, 이는 어패류를 낚 것으로 먹는 우리의 식습관에 의할 때 심각한 사회적 문제를 일으킬 수 있다.

일반적으로 육상의 양식장 등에서는, 해수를 취입할 경우에 먼저 이물질 제거를 위해서 다양한 여과방법을 사용하고 있으며, 또한 자연 해수 속에 포함된 유해 생물들을 제거를 위해서 UV ,과산화물 (일본 특허 제 2695071호)혹은 오존 처리를 하고 있다.

그러나, 이러한 방법들은 자연 해수 속의 유해생물들인 병원균 및 병원충을 완벽하게 제거하지 못한다. 특히 UV 혹은 오존 처리법들은 그 경제성이 문제시되며, 특히 UV처리의 경우에는 해수 특수성으로 인하여 자외선 투과가 약하며, 살균, 살충 효과가 떨어지기 때문에 자외선의 투과를 위해서 일정 기간이 지난 후에 UV 전등을 보호하고 있는 유리관을 청소하여야 하는 작업을 수행하여야 한다. 또한 어류에 직접적으로 자외선이 영향을 미치지 않아 어류에 직접적으로 살균 효과를 볼 수 없다(대한민국 특허공개번호 10-2007-0068136).

종래의 해수 살균 소독은 아래 도식과 같이 해수를 여과하여 클로로칼키를 해수에 다량(20ppm이상) 투입하여 해수에 생존하고 있는 여러 생물종을 사멸하고 사멸이 어려운 병원균이나 바이러스 등은 오존을 투여하여 살균 소독한 후 잔류 되어 있는 차아염소산염(NaClO)이나 오존(O₃)은 소듐 치오 설페이트(sodium thiosulfate,Na₂S₂O₃)로 제거한다.

바다에는 일반적으로 브로마이드(Br⁻)가 67~80g/m³ 포함되어 있고



이것을 오존으로 처리하면 강력한 발암 물질인 브로메이트(BrO^-)가 생성된다. 세계보건기구에서는 2004년 브로메이트(BrO^-)의 규제치를 0.01ppm으로 낮게 책정하였다.

또 차아염소산염이 알칼리성인 바닷물($\text{pH}=8.3\sim 8.5$)에 잘 분해가 되지 않고 작은 치어에게는 강한 독성이 되므로 소듐 치오 설페이트 (sodium thiosulfate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)로 분해하여 잔류 염소를 제거한다.

그러나 이때 사용된 소듐 치오 설페이트(sodium thiosulfate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)가 소듐 치오 설페이트다임($\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$)로 변화하는데 이 화합물의 독성과 환경에 미치는 영향이 알려져 있지 않다.

또한 일반수와는 달리 바닷물은 pH 가 8.4 정도이므로 알칼리성에서는 염소 성분이 소듐 치오설페이트에 의해 완전히 환원되지 못한다.

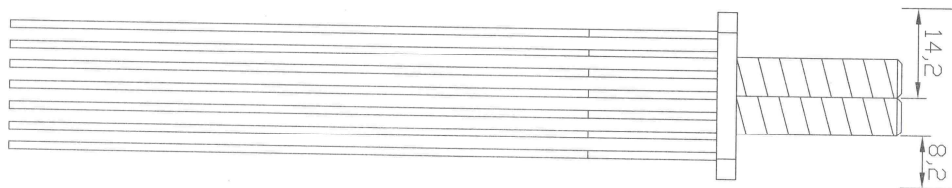
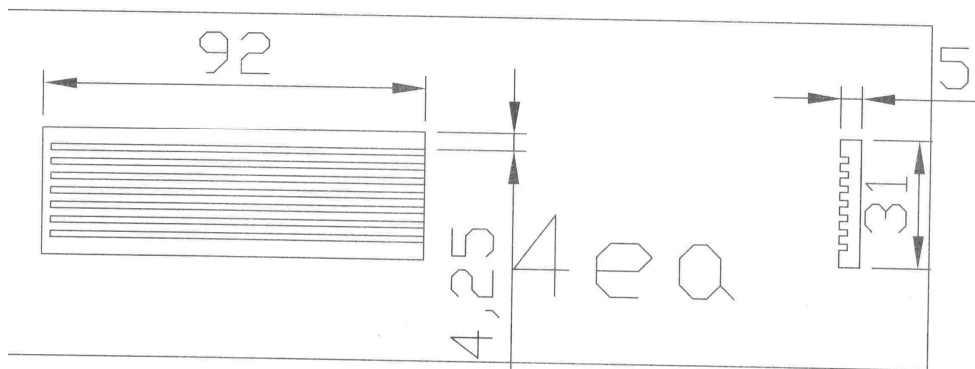
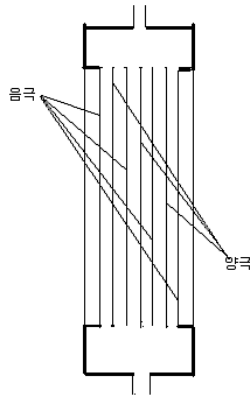
그럼에도 불구하고 현실적인 면에서 상기 처리방법들은 환경 위해성과 경제성이 문제시되지만 아직까지 대안이 없는 상황에서 계속적으로 이용되고 있는 실정이다.

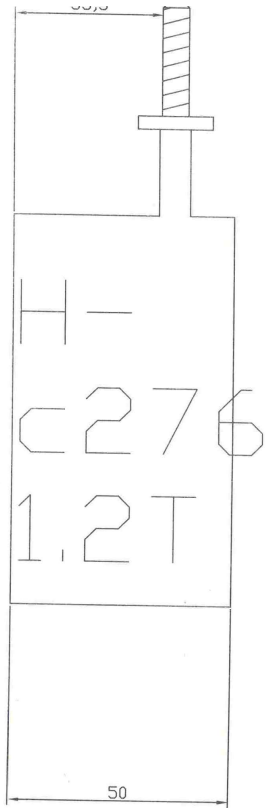
2. 전위차 살균, 소독

따라서, 본 연구의 목적은, 해수의 살균 및 소독 효과를 높임과 동시에 어류생존에 미치는 영향 및 환경 위해성을 최소화할 수 있도록 해수를 전위차로 살균하여 공급하기 위한 어류양식용 전위차 전극을 개발하였다.

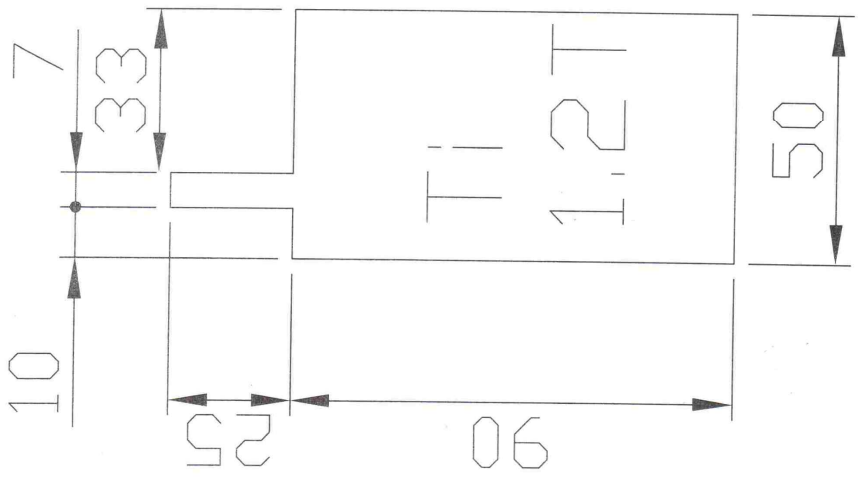
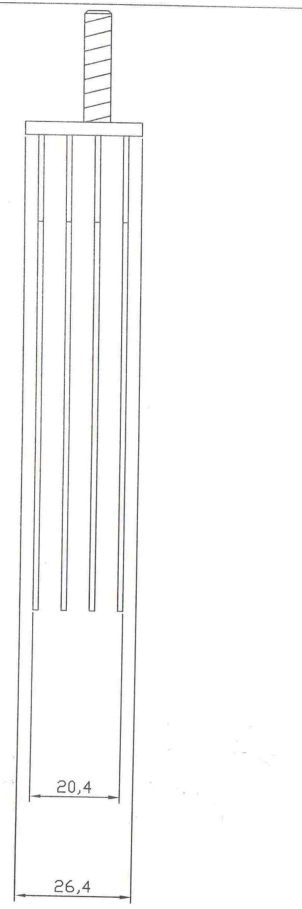
순간 전위차 살균기

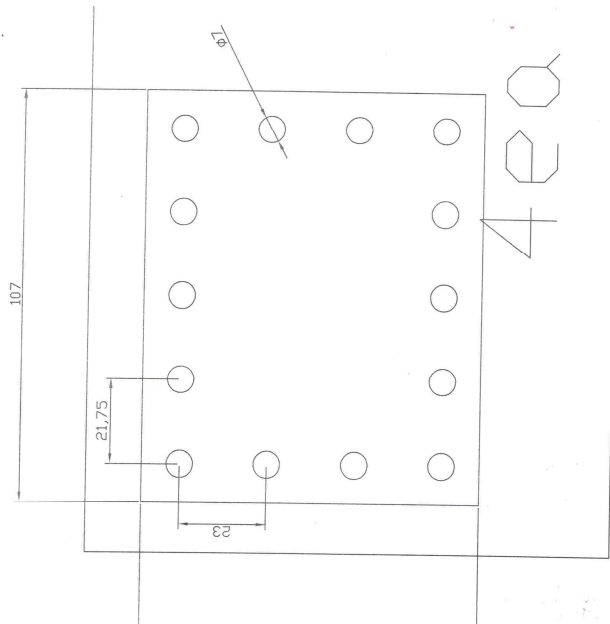
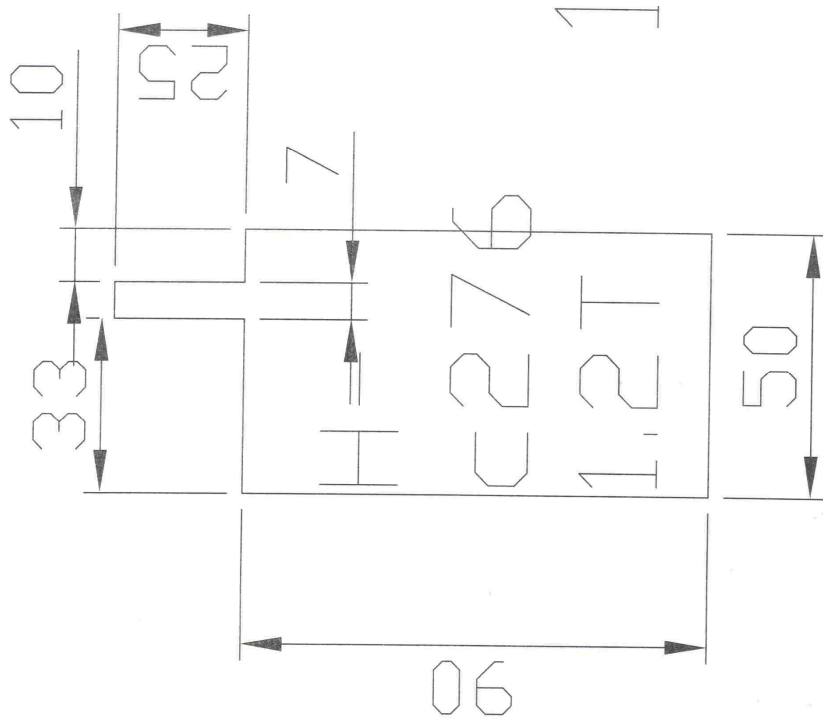
가로 9 Cm,세로 5 Cm 두께 1.5 mm의 전극판을 3 mm 간격으로 7개를 음극-양극-음극-양극-음극-양극-음극 순으로 배열 한후 Cell Box 안에 배치하고 양 side 는 밀봉하여 해수가 전극사이에만 흐르도록 한다.본 전극에 해수를 통과시키면 접촉 시간에 비례하여 세균 및 미생물들은 부하된 전위차 에 의해 사멸된다.

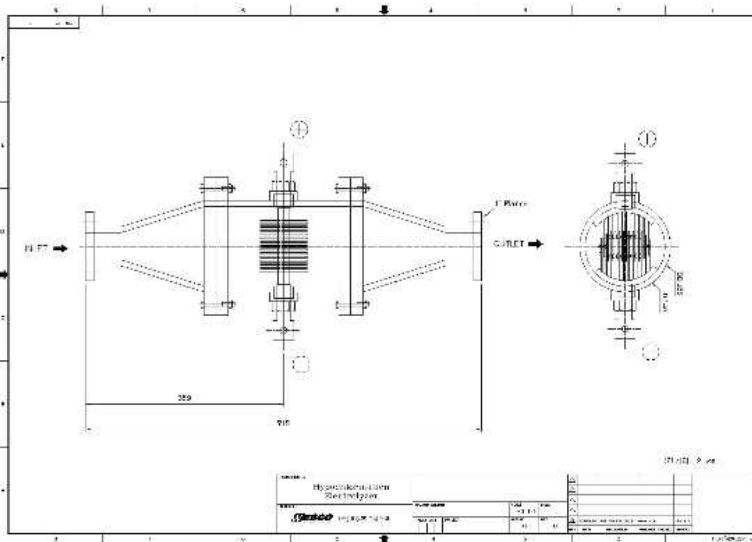
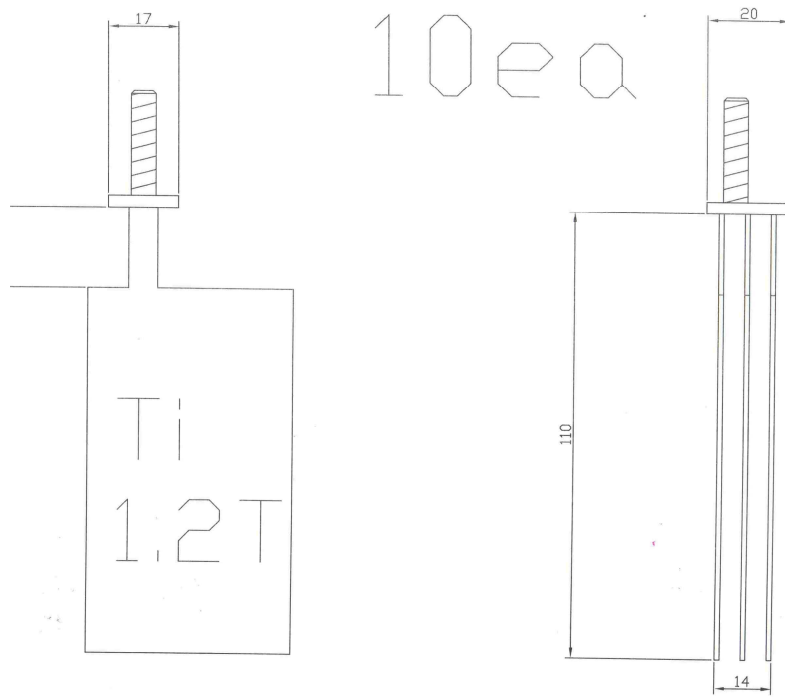


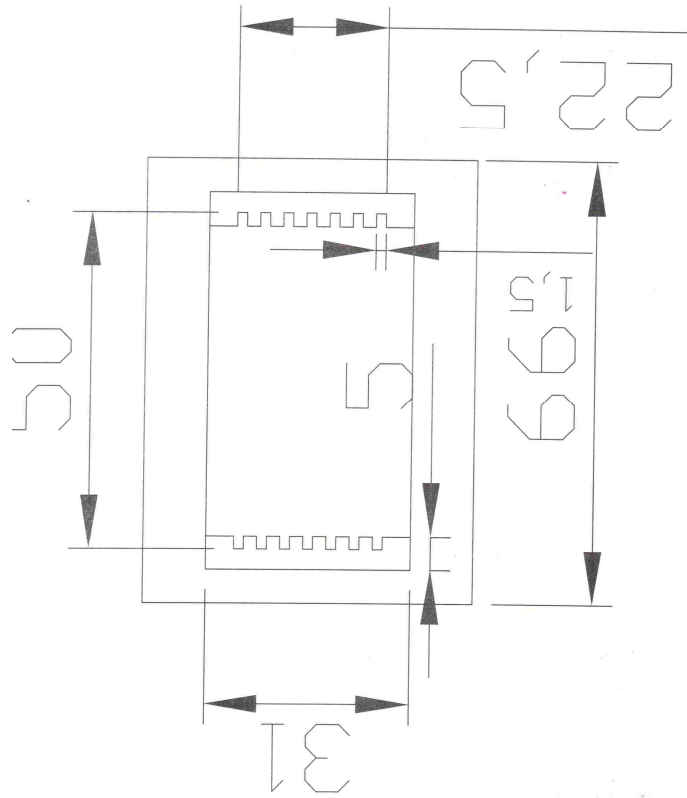


13e a





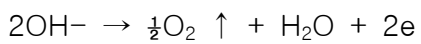
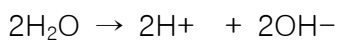
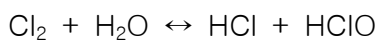




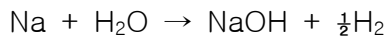
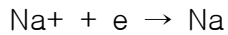
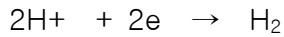
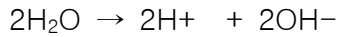
또한 일반적으로 해수를 전기분해하면 주요 구성성분인 염화나트륨(NaCl)이 나트륨이온 (Na⁺)과 염소이온(Cl⁻)으로 해리되며, 물(H₂O)은 수소이온(H⁺)과 수산화 이온(OH⁻)으로 분해된다.

이후 나트륨이온(Na⁺)과 수산화 이온(OH⁻)이 만나 수산화나트륨(NaOH)이 되고 여기에 염소이온(Cl⁻)이 반응 차아염소산나트륨(NaOCl)이 형성된다.

-양전극



-음전극



즉, 해수에 포함된 염화나트륨이 전기분해되면서 양전극에서는 산화반응이 일어나면서 염소가스가 발생되게 되고, 음전극에서는 수소가스가 수산기와 함께 발생되게 되며, 이때 염소가스와 수산기가 화학반응을 일으켜 산화력이 강한 차아염소산(HClO)을 생성시키게 되고, 이 차아염소산이 해수에 포함된 해양 자생물을 강력하게 멸균 내지 사멸시키게 된다(대한민국 특허 공개번호 10-2008-0057469).

위에서 서술한 대로 본 연구에서는 차아염소산이 최소한으로 발생하고 Criptos-Oxidant 가 다량 생성되도록 전극을 아래의 두가지로 설계 제작 하였다.

가. 전극 A

양극 : 티타늄-산화 이리듐(Ti/IrO₂) 코팅

음극 : Hastelloy polishing 처리

전극 A로는 상기와 같이 양극은 일반적으로 해수 전기 분해에 사용되는 티타늄-이리듐 코팅을 사용하였고 음극으로는 polishing 처리된 Haselloy 재질을 사용하였다.

전기분해에 사용되는 전극으로는 주로 백금, 또는 탄소가 사용되며, 탄소 전극을 사용하는 경우 사용경비는 저렴하나 전극의 소모량이 많고, 특히 처리수에 부유되는 탄소입자로 인해 시각적인 효과가 감소되는 문

제점이 있으며, 백금 전극을 사용할 경우 고가의 비용이 소요되므로 산업용으로는 그의 사용이 한정적일 수밖에 없는 문제점이 있었다.

이에 전극으로서의 기능을 수행할 수 있고 상용화할 수 있는 전극을 제조하기 위해 우선 전극으로서의 기능을 만족시키기 위하여서는 전극 표면 반응에 있어서 코팅물질의 화학적 조성과 이에 따른 전기적 관계를 밀접하나 코팅방법, 코팅용액의 농도, 코팅두께, 소결온도 및 시간, 소결 분위기 등도 중요하다.

이런 것을 만족시키기 위해 기체(基體) 재질로는 내식성을 보완하고, 전도성의 산화피막형성을 해결해 밀착성을 개선하고 전도성을 원활하게 하기 위해 티타늄을 선정하였으며, 전기분해시 촉매 코팅 물질의 선택으로는 전기적 효율을 기하기 위해 이리듐을 선정하였다.

양극 제조는 티타늄 지지체를 sand blaster로 연마하고 10% 옥살산(oxalic acid)으로 가열하여 티타늄지지체의 산화막을 제거하고 에칭하였다.

금속 산화물인 이리듐 (6% w/v)을 이소프로필알콜에 산화물을 용해하여 1:1로 혼합하여 도포할 용액을 제조하였다. 그리고 혼합된 용액을 지지체에 도포하여 120℃ 건조, 450℃에 열처리 과정을 여러 번 반복 실시하였다.

전해수생성장치의 사용상의 최대의 문제점은 원수에 용해 함유되어 있는 칼슘, 마그네슘 양이온의 수산화물, 탄산화물과 기타 비전도성물질이 음극표면에 부착 퇴적하여 전해전압을 상승과 전해전류의 강하를 일으켜 전해효율이 저하되어 생성전해수의 품질을 떨어뜨리며, 종내에는 전극을 열화 시키어 수명을 단축시키고 이온투과격막, 부품 등에 많은 양이 퇴적하면 장치의 가동이 불능상태에 이르게 된다는 것이다.

이러한 문제점을 해결하기 위한 종래의 기술로는 전극의 극성전환방법, 강산성전해수의 전해조내의 환류방법, 세정제의 전해조 내 투입방법 등에 의한 전극 세정이 이루어져 왔다. 그러나 극성전환방식은 역전으로 양극이 음극으로 됨으로서 전극원판에 도금이나 코팅된 고가의 백금, 이리듐, 팔라듐 등이 용이하게 탈리되어 전극의 유효수명이 단축되며, 음극에는 스테인리스스틸, 페라이트 등 비교적 저렴한 음극전용의 전극을

사용할 수 없게 되어 생성단가를 높게 되고, 전극이외의 이온투과격막, 기타 세밀한 부품에 부착하는 스케일은 제거할 수가 없었다.

염산, 구연산 등의 세정제 투입에 의한 세정방법에 있어서도 전해조를 전해수 생성 장치로부터 탈리하여 별도 세정하는 등 세정제의 투입방법과 세정 후의 행굼 과정이 장치의 운전과 연계하여 일괄 자동화되어 있지 못하였다. 또한 가동시간 누적이나 통수량에 의하여 일정시간 간격으로 세정을 행하는 것은, 원수의 수질이나 첨가하는 전해조제의 순도에 따라 전기의 기간 내에 스케일 부착량이 달라지기 때문에 세정의 과불급을 초래할 수 있는 단점을 가지고 있었다.

(대한민국특허 2007-0078823)

그러므로 본 연구에서는 음극은 최근 각광을 받고 있는 Hastelloy 재료를 사용하였다. 일반적으로 SUS 316 등이 사용되나 내구성에서 Hastelloy가 더 우수한 것으로 알려져 있다.

음극의 Hastelloy 전극판은 polishing 한 바, 이는 해수에 용해되어 있는 칼슘, 마그네슘, 철등이 음극에 침착되어 스케일이 생기는 것을 방지하려는 목적이다.

스케일 방지로는 polishing 이외에, 본연구에서는 정류기를 사용하여 1시간마다 음극과 양극을 교체함으로써(swich) 목적을 이룰 수 있다.

나. 전극 B

본 연구에서는 강한 전위차와 Criptos-Oxidant 즉, 라디칼에 의한 살균소독이 목적이고 소독 부산물을 생성하고 해수에서 잘 분해되지 않는 차아염소산의 생성을 억제하기 위하여 전극에서 양극을 티타늄 지지체에 이리듐이나 백금 등으로 코팅 하지 않는 전극B를 개발 하였다.

티타늄 지지체에 상기 촉매 물질을 코팅하면, 전류의 흐름이 용이하게 되어 전기 분해 반응이 활성화 되어 차아염소산이 더욱 많이 생성된다.

본 연구에서는 전극A 와 전극 B의 동일 조건에서의 차아염소산 생성 양을 비교 분석하였다 (제 4절 전위차 살균수의 차아염소산 농도 측정 참조).

제4절 전위차 살균수의 차아염소산 농도 측정

1. 전위차, 전류, 유속 차아염소산 실험(전극 A)

본 연구에서는 전위차 살균을 위하여 효과적인 전위차, 전류, 유속을 조절하여 목적하는 차아염소산 생성 억제 및 Criptos-Oxidant 생성 증가의 최적 조건을 찾는 실험을 계속 하였다.

그 결과 1차로 아래의 조건으로 전극 A를 사용하여 전위차 살균 소독수를 생산하고 생성 양식수의 차아염소산 농도를 측정하였다.

양식수로는 실제 서산 양식장에서 새우 양식에 사용된 양식수를 사용하였다.

표3. 전위차, 전류, 유속 차아염소산 실험(전극 A, 1차)

번호	유속(liter/min)	전위차 (Volt)	전류량(Ampere)
1	6.2	4	38
2	6.2	5.9	80
3	6.2	6.0	100
4	6.2	8.0	135
5	5.8	9.0	163
6	4.5	3.0	20
7	4.5	4.0	46
8	3.5	4.5	50
9	2.5	4.5	50
10	2.5	6.0	80
11	5.0	4.0	15
12	3.5	10	130

제2차 실험(전극A)

표4. 전위차, 전류, 유속 차아염소산 실험(전극 A, 2차)

번호	유속(liter/min)	전위차(Volt)	전류량(Ampere)
1	2.0	5.0	57
2	1.5	5.0	56
3	1.0	5.0	56
4	2.0	7.0	106
5	1.5	7.0	106
6	1.0	7.0	103
7	1.0	8.0	125

차아염소산 농도 측정

250 ml 엘렌마이어 플라스크에 증류수 100 ml를 넣고, KI 2 g과 conc. 초산 1 ml를 섞는다. 여기에 전위차 살균 시료수 5 g 내외를 취하고 그 무게를 정확히 달아 섞는다.

여기에 뷰렛으로 0.1 N 의 소듐 치오설페이트 용액으로 적정하였다. 지시약인 수용성 녹말은 거의 종말점에 다다랐을 때 한두 방울 적가한다. 미리 적가하면 산화 석출되는 요오드와 착색을 하여 종말점을 찾기가 어렵다. 이때, 수용성 녹말 용액은 수용성 녹말 분말을 뜨거운 물에 녹인 후 식혀서 녹은 용액만을 사용한다.

시료의 차아염소산 농도는 유효 염소량(염소 %)으로 표시되며, 아래의 식으로 계산하였다. 이때, 티오황산나트륨의 용액량은 적정(titration) 부피를 말한다.

$$3.545 \times 0.1 \times \text{들어간 소듐 치오설페이트 용액량(titer volume)}$$

시료 무게(g)

제1차 실험(전극A)

표5. 차아염소산 농도 실험(전극 A, 1차)

번호	시료무게(g)	titer volume (ml)	차아염소산 농도(%)
1	5.27	1.35	0.009
2	5.20	3.5	0.024
3	9.89	8.3	0.030
4	4.03	4.5	0.040
5	3.99	4.1	0.036
6	4.20	0.85	0.007
7	5.04	2.2	0.016
8	5.01	3.6	0.026
9	5.03	5.1	0.036
10	5.01	8.2	0.058
11	5.07	0.65	0.005
12	5.09	12.1	0.084

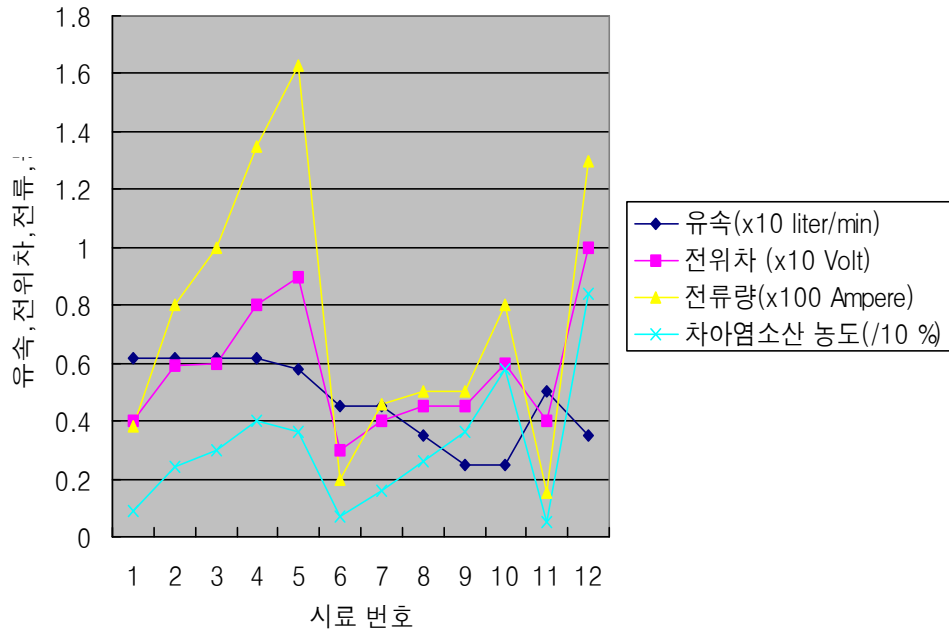
표6. 유속,전위차,전류량 과 차아염소산 농도 실험(전극 A, 1차)

번호	유속(liter/min)	전 위 차 (Volt)	전 류 량 (Ampere)	차아염소산 농도(%)
1	6.2	4	38	0.009
2	6.2	5.9	80	0.024
3	6.2	6.0	100	0.030
4	6.2	8.0	135	0.040
5	5.8	9.0	163	0.036
6	4.5	3.0	20	0.007
7	4.5	4.0	46	0.016
8	3.5	4.5	50	0.026
9	2.5	4.5	50	0.036
10	2.5	6.0	80	0.058
11	5.0	4.0	15	0.005
12	3.5	10	130	0.084

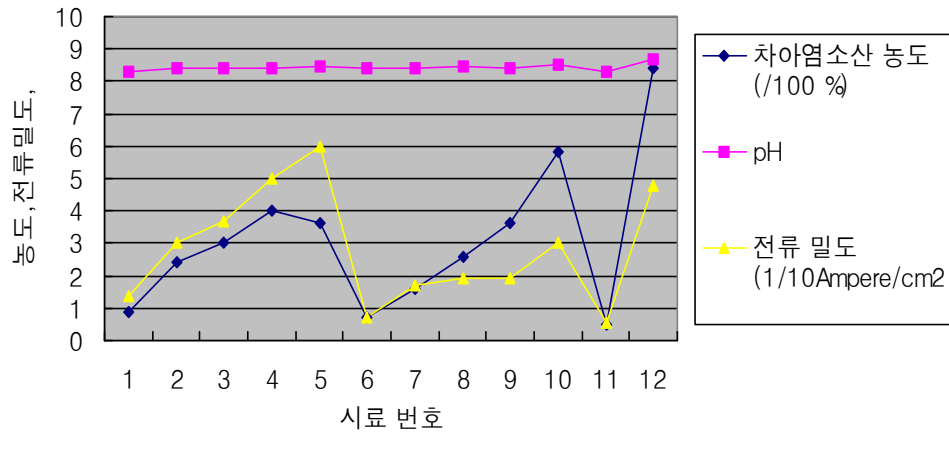
표7. 차아염소산 농도와 전류 밀도, pH

번호	차아염소산 농도(%)	pH	전류 밀도 (Ampere/cm ²)
1	0.009	8.27	0.14
2	0.024	8.38	0.3
3	0.030	8.39	0.37
4	0.040	8.42	0.5
5	0.036	8.45	0.6
6	0.007	8.41	0.074
7	0.016	8.39	0.17
8	0.026	8.44	0.19
9	0.036	8.4	0.19
10	0.058	8.52	0.3
11	0.005	8.3	0.55
12	0.084	8.68	0.48

전위차 살균수의 차아염소산 농도(제1차)전극A



차아염소산 농도와 전류밀도, pH 1차 전극A



제2 차 실험(전극 A)

표8 차아염소산 농도 실험(전극A,2차)

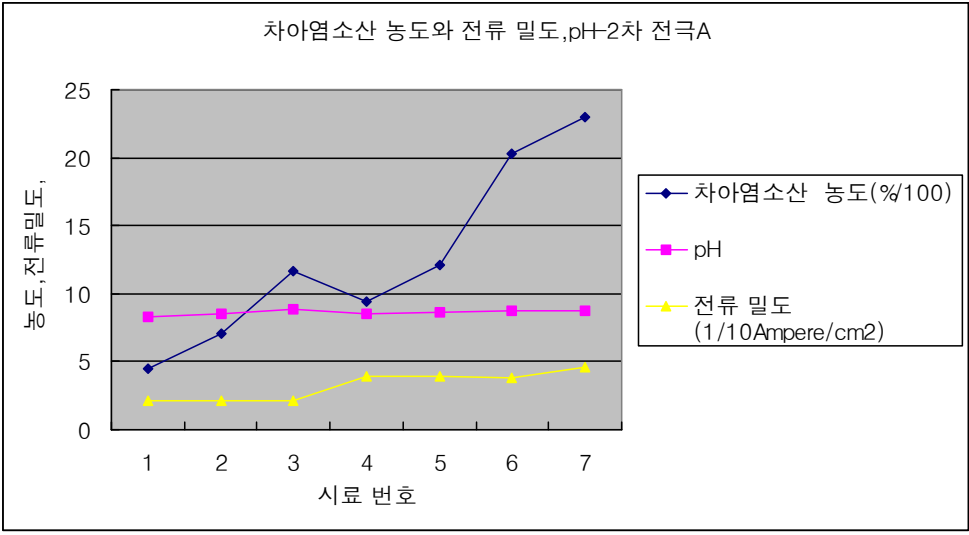
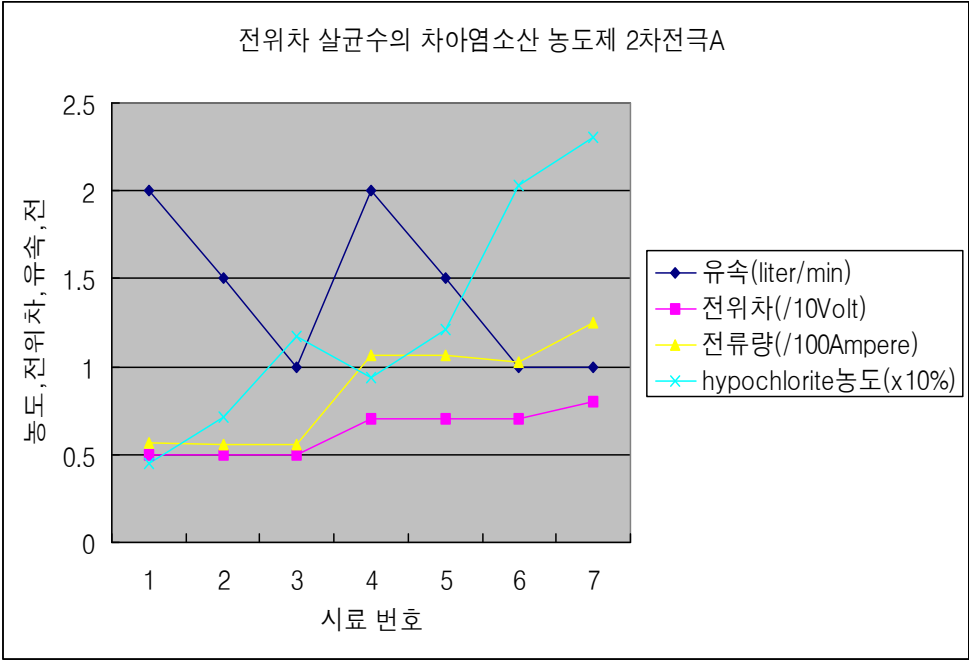
번호	시료무게(g)	titer volume (ml)	차아염소산 농도(%)
1	5.1	0.65	0.045
2	4.98	1.0	0.071
3	5.0	1.65	0.117
4	5.0	1.3	0.094
5	5.0	1.7	0.121
6	5.13	3.1	0.203
7	5.0	3.25	0.230

표9 유속,전위차,전류량 과 차아염소산 농도 실험(전극 A, 2차)

번호	유속(liter/min)	전위차(Volt)	전 류 량 (Ampere)	차아염소산 농도(%)
1	2.0	5.0	57	0.045
2	1.5	5.0	56	0.071
3	1.0	5.0	56	0.117
4	2.0	7.0	106	0.094
5	1.5	7.0	106	0.121
6	1.0	7.0	103	0.203
7	1.0	8.0	125	0.230

표10. 차아염소산 농도와 pH(전극 A,2차)

번호	차아염소산 농도(%)	pH	전류 밀도 (Ampere/cm ²)
1	0.045	8.30	0.21
2	0.071	8.50	0.21
3	0.117	8.84	0.21
4	0.094	8.55	0.39
5	0.121	8.65	0.39
6	0.203	8.73	0.38
7	0.230	8.69	0.46



2. 전위차, 전류, 유속 차아염소산 실험(전극 B)

본 연구에서는 전위차 살균을 위하여 효과적인 전위차, 전류, 유속을 조절하여 목적하는 차아염소산 생성 억제 및 Criptos-Oxidant 생성 증가의 최적 조건을 찾는 실험을 계속 하였다.

그 결과 1차로 아래의 조건으로 전극 B를 사용하여 전위차 살균 소독수를 생산하고 생성 양식수의 차아염소산 농도를 측정하였다.

양식수로는 실제 서산 양식장에서 새우 양식에 사용된 양식수를 사용하였다.

상기 1. 전위차, 전류, 유속 차아염소산 실험(전극 A)에서와 동일하게 실험을 실시하였다

제1차 실험(전극 B)

표11. 유속, 전위차, 전류량(전극B, 1차)

번호	유속(liter/min)	전위차 (Volt)	전류량(Ampere)
1	6.2	4.0	38
2	6.2	5.9	80
3	6.2	6.0	100
4	6.2	8.0	135
5	5.8	9.0	163
6	4.5	3.0	20
7	4.5	4.0	46
8	3.5	4.5	50
9	2.5	4.5	50
10	2.5	6.0	80
11	5.0	4.0	42
12	3.5	10.0	190

제2차 실험(전극 B)

표12. 유속, 전위차, 전류량(전극B,2차)

번호	유속(liter/min)	전위차(Volt)	전류량(Ampere)
1	2.0	5.0	62
2	1.5	5.0	62
3	1.0	5.0	55
4	2.0	7.0	110
5	1.5	7.0	112
6	1.0	7.0	108
7	1.0	8.0	132

차아염소산 농도 측정

250 ml 엘렌마이어 플라스크에 증류수 100 ml를 넣고, KI 2 g과 conc. 초산 1 ml를 섞는다. 여기에 전위차 살균 시료수 5 g 내외를 취하고 그 무게를 정확히 달아 섞는다.

여기에 뷰렛으로 0.1 N 의 소듐 치오설페이트 용액으로 적정하였다. 지시약인 수용성 녹말은 거의 종말점에 다다랐을 때 한두 방울 적가한다. 미리 적가하면 산화 석출되는 요오드와 착색을 하여 종말점을 찾기가 어렵다. 이때, 수용성 녹말 용액은 수용성 녹말 분말을 뜨거운 물에 녹인 후 식혀서 녹은 용액만을 사용한다.

시료의 차아염소산 농도는 유효 염소량(염소 %)으로 표시되며, 아래의 식으로 계산하였다. 이때, 티오황산나트륨의 용액량은 적정 부피를 말한다.

$$3.545 \times 0.1 \times \text{들어간 소듐 치오설페이트 용액량(titer volume)}$$

시료 무게(g)

제1차 실험(전극 B)

표13. 차아염소산 농도 실험

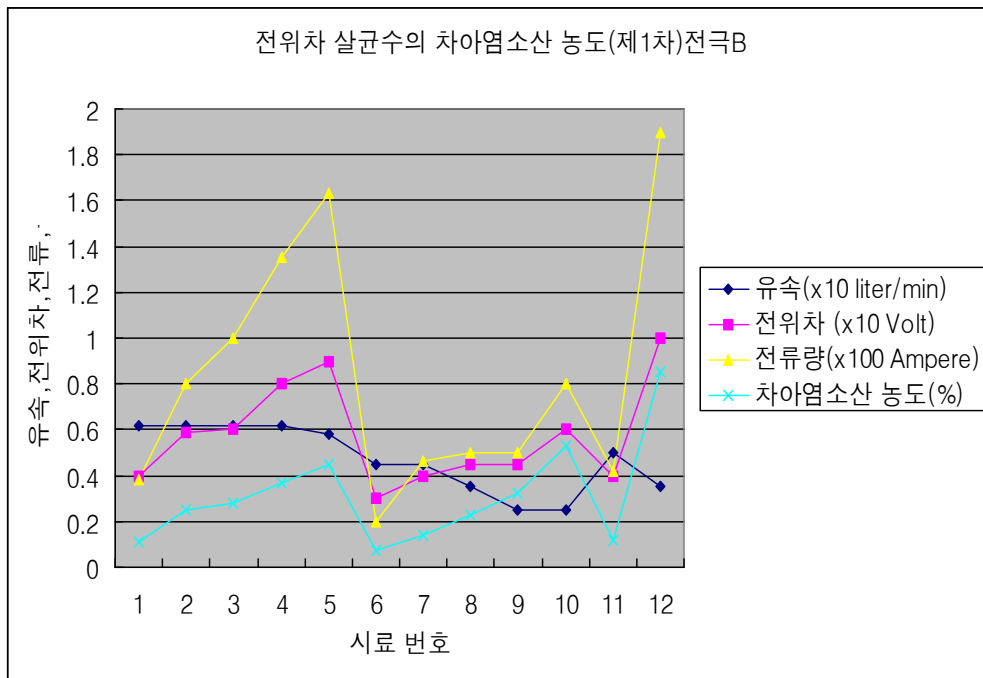
번호	시료무게(g)	titer volume (ml)	차아염소산 농도(%)
1	5.16	1.6	0.011
2	5.15	3.6	0.025
3	4.90	3.9	0.028
4	4.96	5.2	0.037
5	4.91	6.3	0.045
6	4.85	1.0	0.007
7	4.99	2.0	0.014
8	5.48	3.6	0.023
9	4.20	3.8	0.032
10	3.09	4.6	0.053
11	2.01	0.7	0.012
12	2.30	5.5	0.085

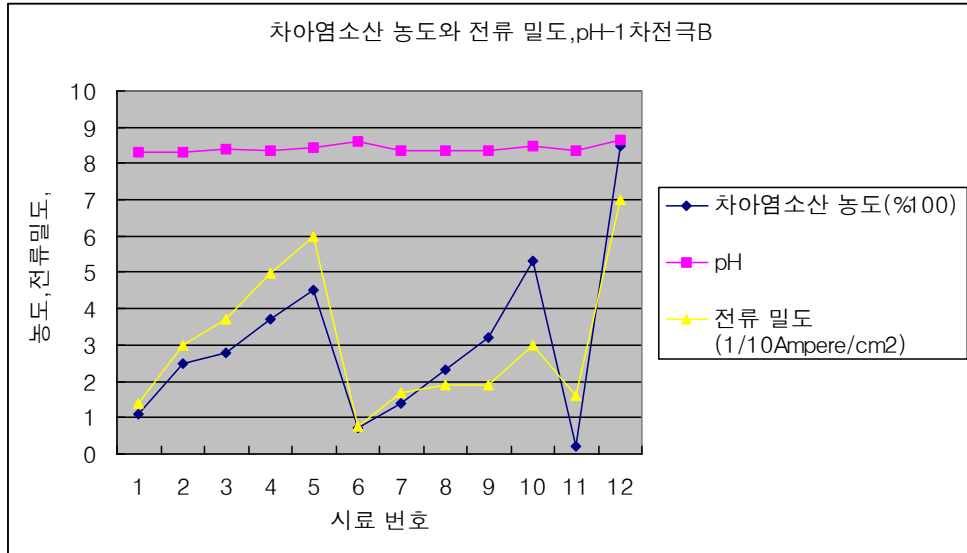
표14. 유속, 전위차, 전류량과 차아염소산 농도 (전극B,1차)

번호	유속(liter/min)	전 위 차 (Volt)	전 류 량 (Ampere)	차아염소산 농도(%)
1	6.2	4.0	38	0.011
2	6.2	5.9	80	0.025
3	6.2	6.0	100	0.028
4	6.2	8.0	135	0.037
5	5.8	9.0	163	0.045
6	4.5	3.0	20	0.007
7	4.5	4.0	46	0.014
8	3.5	4.5	50	0.023
9	2.5	4.5	50	0.032
10	2.5	6.0	80	0.053
11	5.0	4.0	42	0.002
12	3.5	10	190	0.085

표15 차아염소산 농도와 pH (전극B,1차)

번호	차아염소산 농도(%)	pH	전류 밀도 (Ampere/cm ²)
1	0.011	8.32	0.14
2	0.025	8.30	0.30
3	0.028	8.38	0.37
4	0.037	8.37	0.50
5	0.045	8.43	0.60
6	0.007	8.61	0.074
7	0.014	8.36	0.17
8	0.023	8.37	0.19
9	0.032	8.35	0.19
10	0.053	8.46	0.30
11	0.002	8.36	0.16
12	0.085	8.64	0.70





제2 차 실험(전극 B)

표16. 차아염소산 농도 실험 (전극 B,2차)

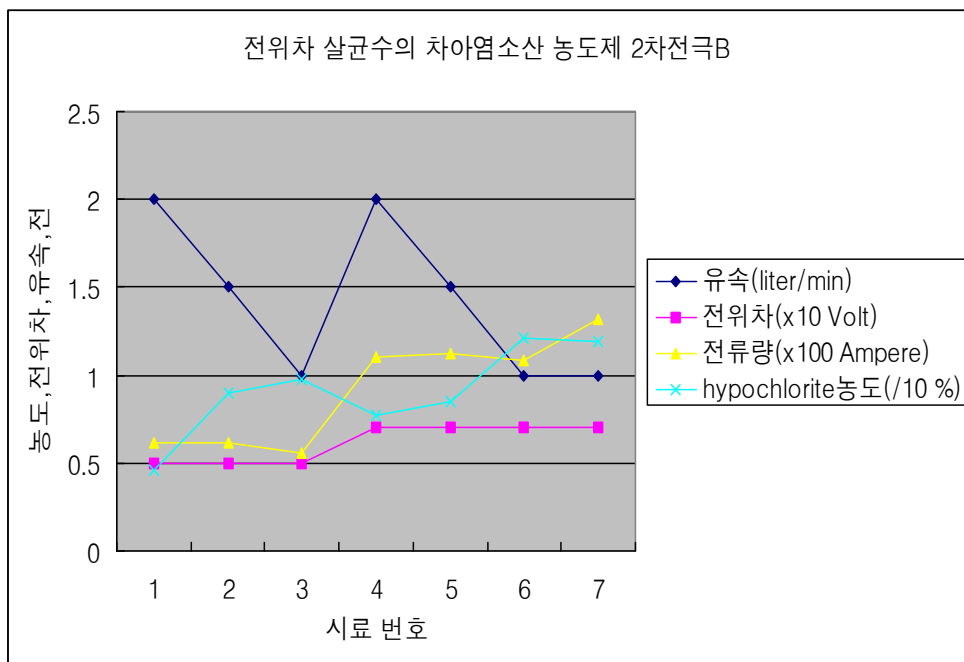
번호	시료무게(g)	titer volume (ml)	차아염소산 농도(%)
1	4.9	6.4	0.046
2	2.0	5.1	0.090
3	2.03	5.6	0.098
4	2.06	4.5	0.077
5	2.09	5.0	0.085
6	2.16	7.4	0.121
7	2.05	6.9	0.119

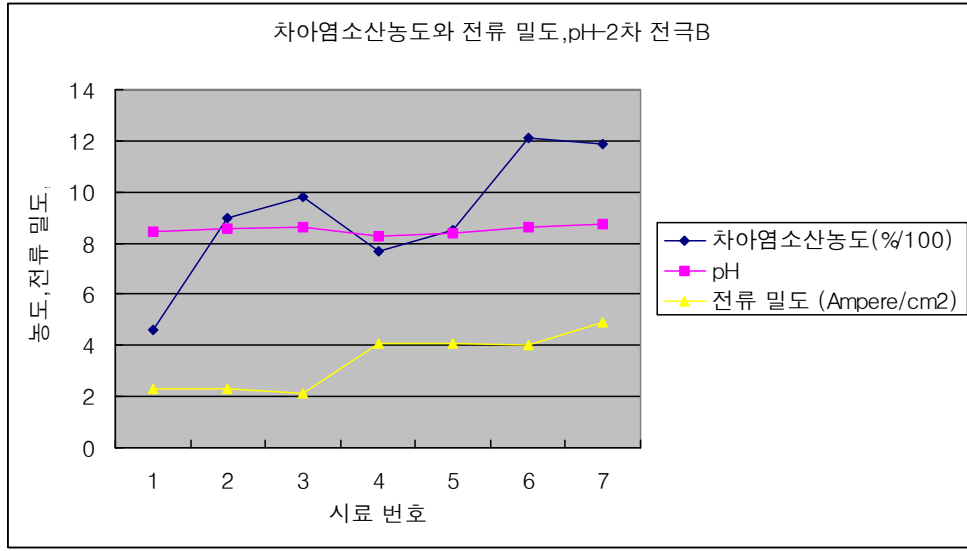
표17. 유속, 전위차, 전류량과 차아염소산 농도 (전극B,2차)

번호	유 속 (liter/min)	전 위 차 (Volt)	전 류 량 (Ampere)	차아염소산농도(%)
1	2.0	5.0	62	0.046
2	1.5	5.0	62	0.090
3	1.0	5.0	56	0.098
4	2.0	7.0	110	0.077
5	1.5	7.0	112	0.085
6	1.0	7.0	108	0.121
7	1.0	8.0	132	0.119

표18 차아염소산 농도와 pH (전극B,2차)

번호	차아염소산농도 (%)	pH	전류 밀도 (Ampere/cm ²)
1	0.046	8.42	0.23
2	0.090	8.57	0.23
3	0.098	8.61	0.21
4	0.077	8.28	0.41
5	0.085	8.41	0.41
6	0.121	8.60	0.40
7	0.119	8.73	0.49





실험 결과

가. 유속, 전위차, 전류량, 전류 밀도

본 실험에서는 예비 실험을 통하여 유속은 6.2-2.5 liter/min (1차 전극 A,B 공통) 1.0-2.0 liter/min(2차 전극 A,B 공통), 전위차 3-10 Volt (1차 전극 A,B 공통) 5.0-8.0 Volt (2차 전극 A,B 공통) 전류량 15-163 Ampere(1차 전극 A) 56-125 Ampere(2차 전극 A) 20-190 Ampere(1차 전극 B) 55-132 (2차 전극 B) 로 조정하는 것이 최적의 조건임을 도출하였다.

이때, 전류 밀도는 0.055-0.6 Ampere/cm²(1차 전극 A), 0.21-0.46 Ampere/cm²(2차 전극 A) ,0.074-0.7 Ampere/cm²(1차 전극 B) 0.21-0.49 (2차 전극 B) 로 조정되었다(전류 밀도= 전류량/ 양극 전극 표면적). 이는 전류 밀도가 0.01-0.2 Ampere/cm² 수준이 가장 적합하다는 문헌보다 많은 양으로서, 본 연구에서는 전극에서 차아염소산이 덜 생기고 있고, 또한 생성된 차아 염소산을 완전히 환원 중화 할 수 있는 과염소산을 개발 했으므로 (제 7절 중화 실험 참조) 전류 밀도가 다소 높게 측정 되었다(대한민국 특허 10-0768096).

여기서 전극 B의 경우는 전극 A와 비교하여 같은 전위차에서 전류량이 증가 하였다. 이는 전극A는 이리디움 코팅된 것이고 전극B는 코팅이 안된 차이에 기인한다.

나. 전위차 살균수의 차아염소산 농도

전위차 살균수의 차아염소산 농도 측정 실험에서 농도는 전위차 와 전류량에 정비례하고 유속에는 반비례하는 것으로 나타났다(전극 A,B 공통).

이는 본 연구에서 최초로 밝혀진 것으로서 기존의 전기분해 연구에서도 자세한 결과는 보고 되지 않았다.

이 결과는 유속이 감소하면(1차 실험과 2차 실험 비교) 양식수가 전극 표면에 접촉하는 시간이 증가하게 되고 그 경우 소금의 전기 분해가 많이 일어나게 된다.

전기 분해가 많이 일어나면 전기 분해 산물인 차아염소산의 농도도 비례하여 증가하는 결과가 도출되었다.(전극 A, B 비교는 아래 라.항에 기재))

다. 차아염소산 농도와 pH

차아염소산 농도와 pH는 거의 무관 하였다(전극 A,B 공통). 즉 차아염소산 농도가 변하여도 pH는 거의 일정한 수준(8.2-8.8)을 유지하였다.

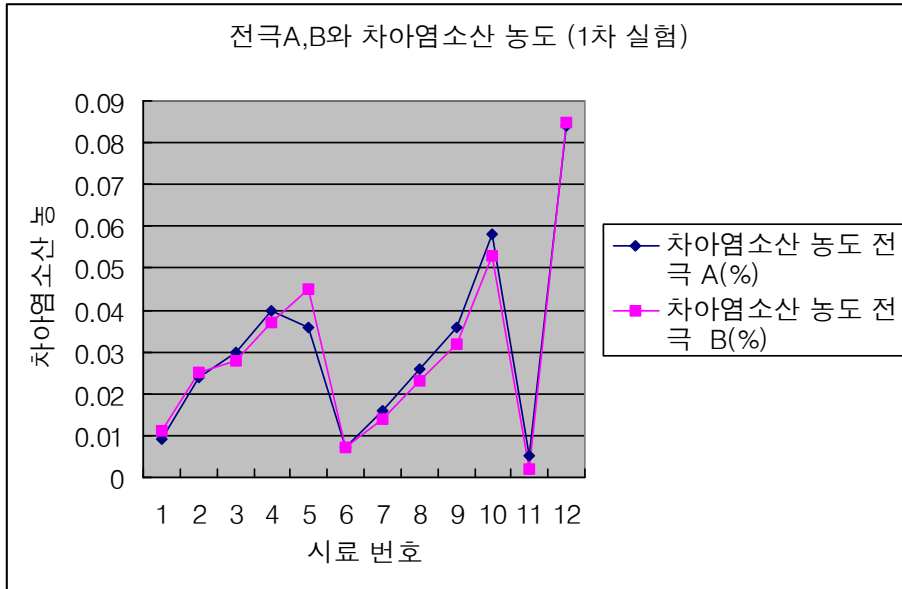
라. 전극 A, 전극 B 와 차아 염소산 농도 비교 분석

전극 A와 전극 B 의 차아염소산 농도를 비교하면 다음과 같다.

1차 실험

표 19. 전극 A, B 와 차아염소산 농도(1차)

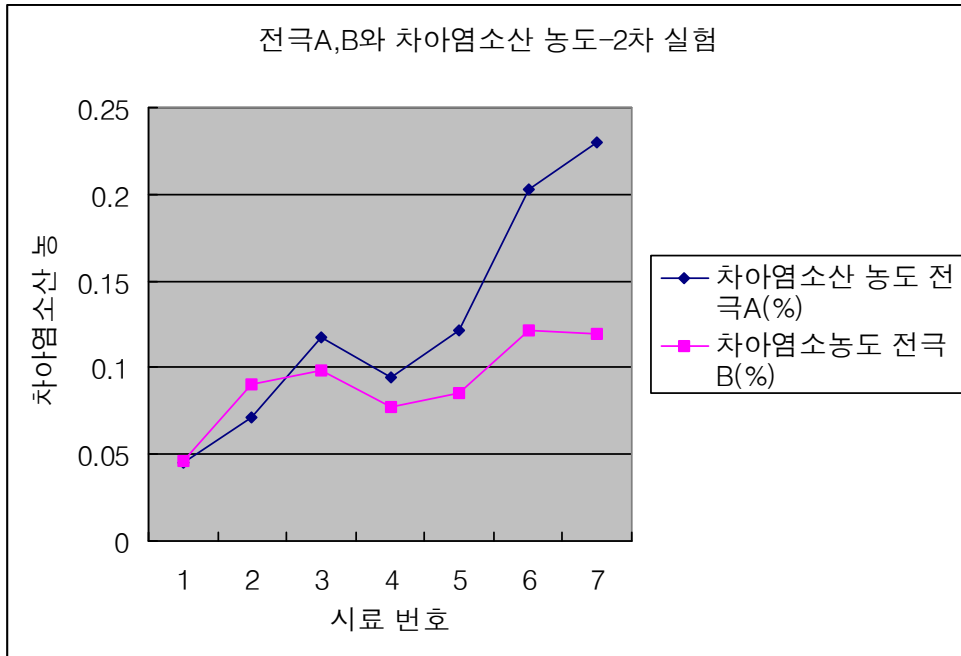
번호	차아염소산 농도 전극 A(%)	차아염소산농도 전극 B(%)
1	0.009	0.011
2	0.024	0.025
3	0.03	0.028
4	0.04	0.037
5	0.036	0.045
6	0.007	0.007
7	0.016	0.014
8	0.026	0.023
9	0.036	0.032
10	0.058	0.053
11	0.005	0.002
12	0.084	0.085



2차 실험

표 20. 전극 A, B 와 차아염소산 농도(2차)

번호	차아염소산 농도 전극 A(%)	차아염소산농도 전극 B(%)
1	0.045	0.046
2	0.071	0.09
3	0.117	0.098
4	0.094	0.077
5	0.121	0.085
6	0.203	0.121
7	0.23	0.119

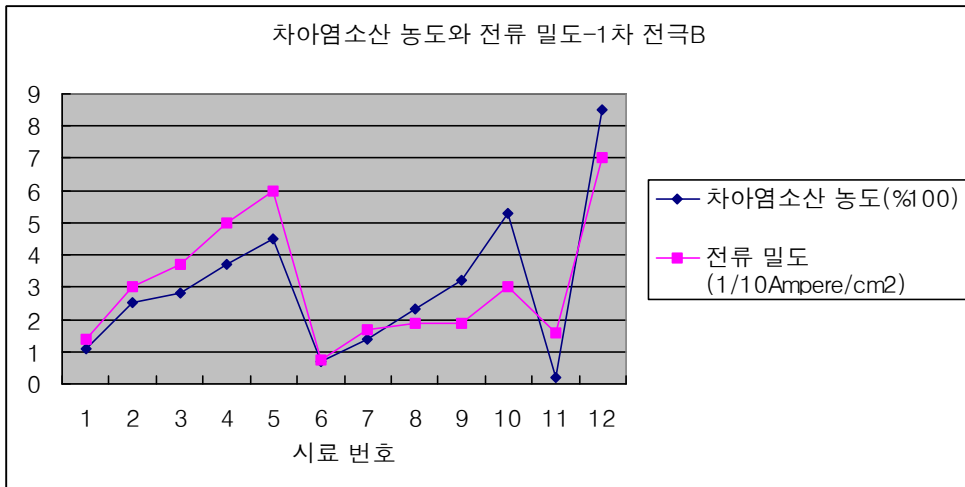
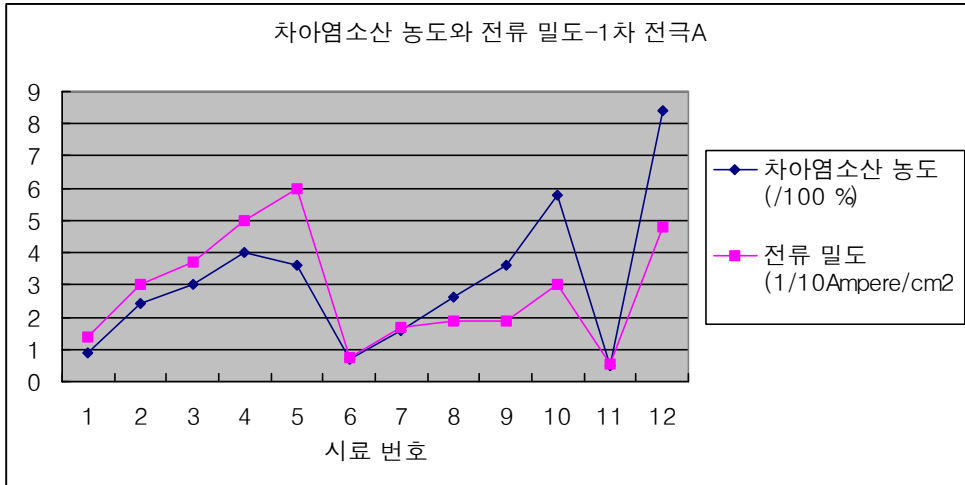


상기 표 및 그래프에서 나타났듯이 1차 실험에서는 유속이 빠르므로 (6.2-2.5 liter/min) 전극의 코팅 유무에 관계없이 차아염소산 농도가 비슷했으나, 2차 실험에서는 유속이 느리므로 (1.0-2.0 liter/min) 전극과 해수가 접촉하는 시간이 늘어나고, 이때 이리디움으로 코팅된 전극 A에서는 소금의 전기 분해가 더욱 많이 일어나고, 코팅이 안된 전극 B에서는 소금의 전기 분해가 덜 일어남으로써 차아 염소산 농도가 전극 A가 전극 B보다 크게 측정되었다.

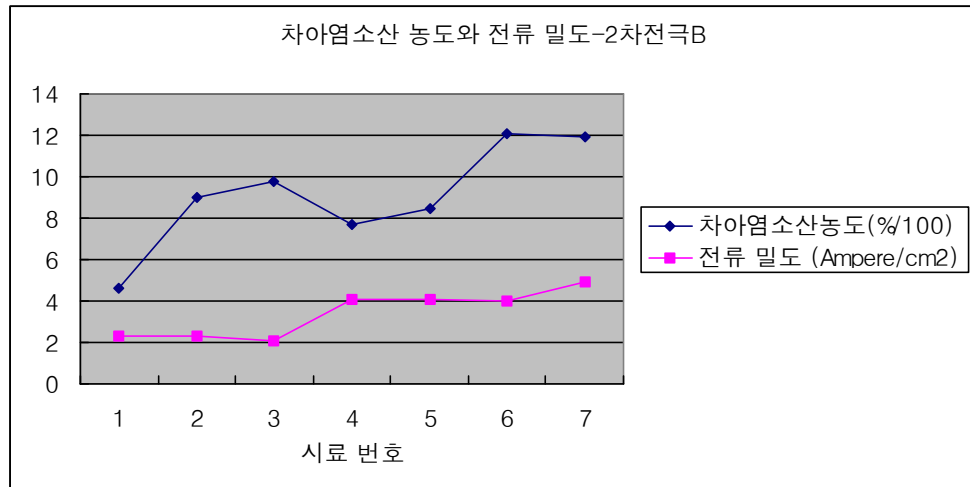
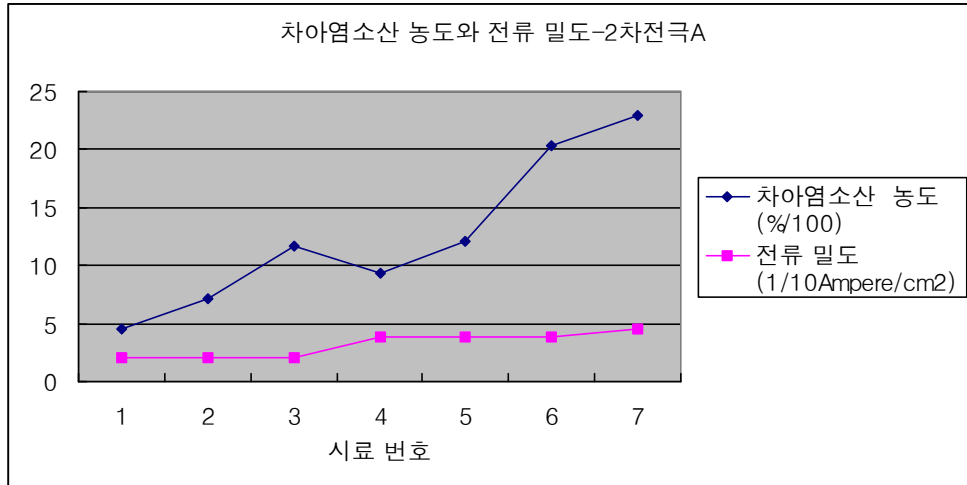
이 결과는 본연구의 하나의 목표인 같은 전위차, 유속에서 차아염소산이 덜 발생되어, 이물질들을 중화시키는 중화제의 사용량을 줄임과 동시에 해수로 흘러 들어가는 차아염소산의 양도 줄임으로써, 발암성 THM등의 생성을 미연에 방지 할 수 있는 것이다.

라. 차아염소산 농도와 전류밀도 비교 분석에서의 유속의 영향

차아 염소산 농도에 있어서 유속이 빠를 경우에는(1차 실험)(6.2-2.5 liter/min) 발생 농도가 전류 밀도에 비례하나 (전극 A,B 공통)



반면에 유속이 느린 경우에는(2차 실험)(1.0-2.0 liter/min) 차아염소산의 생성 농도는 전류 밀도가 상승하여도 유속에 더 좌우 됨을 알 수 있었다. 이는 충분한 접촉 시간이 매우 중요한 요인임을 나타낸다.



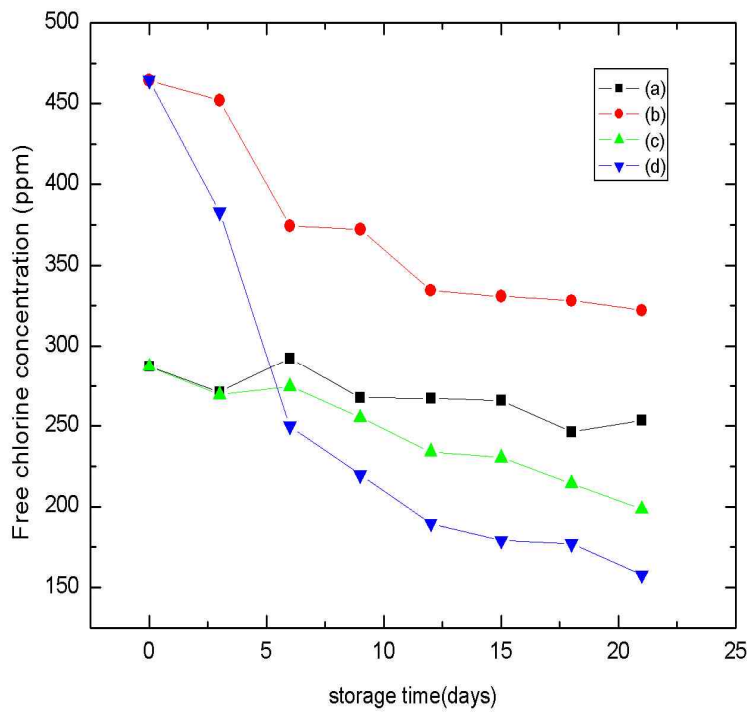
제5절 차아염소산의 해수에서의 경시 변화 측정

차아염소산의 해수에서의 분해 속도 및 안정도는 잘 알려져 있지 않다. 일반적으로 해수의 pH는 8.3-8.5 정도로서 약알칼리성이므로 NaClO 형태로 존재하여 안정한 것으로만 알려져 있다.

표21. pH 에 따른 NaClO 와 HClO 의 비율

pH	5	6	7	8	8.5
HClO	99.7	96.8	75.2	23.2	8.75
ClO ⁻	0.3	3.2	24.8	76.8	91.25

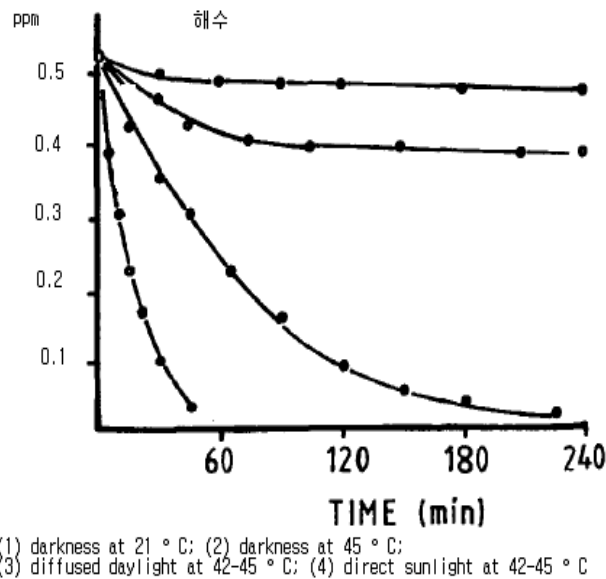
유사한 연구 결과로는 산성 전기 분해 용액(AEW, pH= 2-3)과 중성 전기 분해 용액(NEW, pH= 6-7)의 자체 안정도를 실험한 보고가 있다(양시아홍,2007). AEW는 병에서 마개를 막았을 때와 비교해서 마개를 열어 놓았을 때 시간 경과에 따라 빠른 속도로 분해되는 반면, NEW는 큰 변화가 나타나지 않았고 전체적으로 NEW 가 AEW 보다 안정하고 shelf-life 도 길게 나타났다.



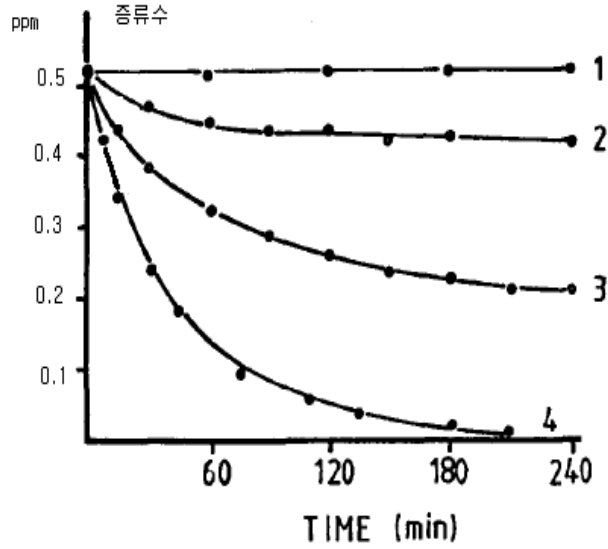
(a) NEW 마개 막은 병 보관 (b)AEW 마개 막은 병 보관 (c)NEW 마개 열린 병 보관 (d)AEW 마개 열린 병 보관

차아염소산은 일반적으로 태양광에 약하고 온도가 낮을수록, 소금양이 많을수록 안정하며 알칼리에서 안정한 것으로 알려져 있다.

해수 담수화 시설에서 증류 설비의 미생물 제거를 목적으로 차아염소산을 0.4-0.45ppm으로 해수에 분산 시키는바, 이때 최적의 조건을 확립하기 위해 해수와 증류수에서 5 ppm 농도의 차아염소산의 분해 속도를 측정 한 결과 직접 태양광이 있는 경우 가장 빠른 분해가 보고되었고, 증류수가 해수 보다 안정한 것으로 나타났다(Shams,A.M.2000)



실험실적인 결과이지만, 이결과는 종래의 알려진 사실과는 정반대 결과로서 본연구에서는 양식에 실제 사용되는 양식수에서 차아염소산이 본연구의 전위차 살균전극에서 배출되는 차아염소산 농도인 0.2 % 의 농도에서 그 분해 속도,경시 변화를 측정 하였다.



(1) darkness at 21 ° C; (2) darkness at 45 ° C;
 (3) diffused daylight at 42-45 ° C; (4) direct sunlight at 42-45 ° C

차아염소산 농도 측정

250 ml 엘렌마이어 플라스크에 증류수 100 ml를 넣고, KI 2 g과 conc. 초산 1 ml를 섞는다. 여기에 전위차 살균 시료수 5 g 내외를 취하고 그 무게를 정확히 달아 섞는다.

여기에 뷰렛으로 0.1 N 의 티오황산 나트륨 용액으로 적정하였다.

지시약인 수용성 녹말은 거의 종말점에 다다랐을 때 한두 방울 적가한다. 미리 적가하면 산화 석출되는 요오드와 착색을 하여 종말점을 찾기가 어렵다. 이때, 수용성 녹말 용액은 수용성 녹말 분말을 뜨거운 물에 녹인 후 식혀서 녹은 용액만을 사용한다.

시료의 차아염소산 농도는 유효 염소량(염소 %)으로 표시되며, 아래의 식으로 계산하였다. 이때, 티오황산나트륨의 용액량은 적정 부피를 말한다.

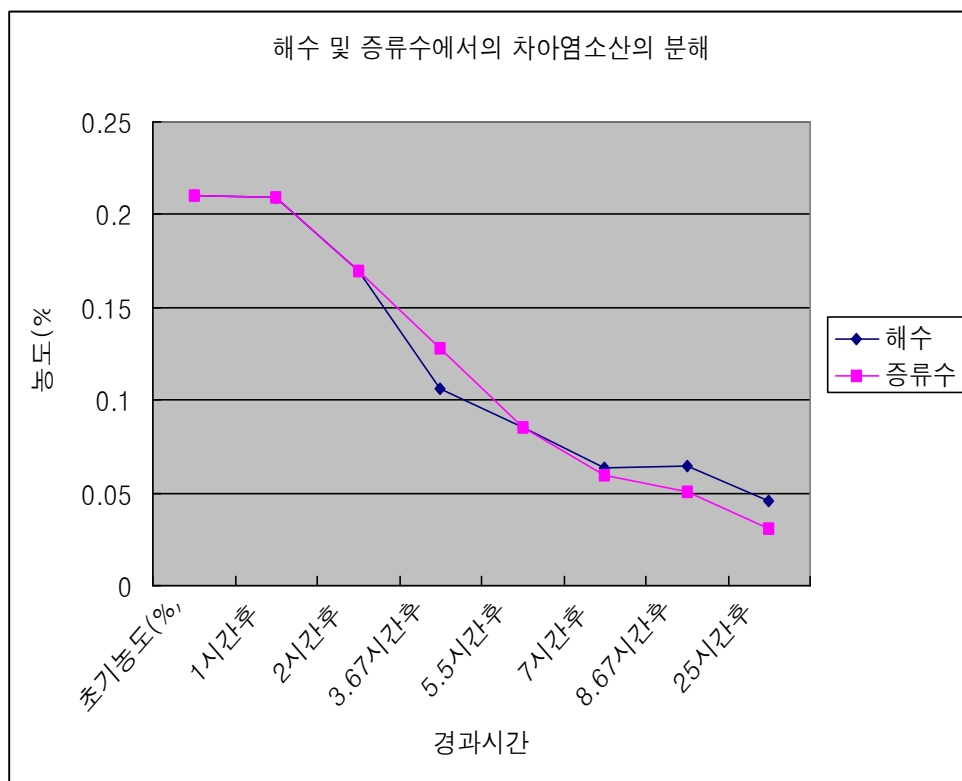
$$3.545 \times 0.1 \times \text{들어간 티오황산 나트륨 용액량(titer volume)}$$

 시료 무게(g)

표22. 해수 및 증류수에서의 차아염소산의 분해

단위: %

	초기 농도	1시간	2시간	3.67시간	5.5시간	7시간	8.67시간	25시간
해수	0.21	0.209	0.17	0.106	0.085	0.0632	0.064	0.046
증류수	0.21	0.209	0.17	0.128	0.085	0.0592	0.051	0.031



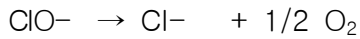
실험 결과

실험 결과 초기 0.2 % 정도의 차아염소산이 5.5 시간 경과 후 1/2 수준으로 분해되었고, 25시간 후에는 1/5 수준으로 감소 하였다.

해수로는 실제 사용된 양식수를 대상으로 하였고, 조건은 아침 9시부터 햇빛이 잘 비치는 곳에서 2 liter 비이커에 차염 용액을 각각 해수와 증류수에 섞어서 25시간동안 stand 하였다.

5.5 시간 까지는 해수에서 조금 빨리 분해가 일어났으나 ,그시간 이후로는 증류수에서 더 빠른 분해를 보였다.

화학식



이결과는 일반적으로 알려진 알칼리 ,소금 존재하에서 더 안정하다는 사실과 잘 일치한다.

차아염소산 해수 용액의 유기 할로젠(organic halogen) 농도 측정

차아염소산은 농도에 따라 해수의 유기물과 반응하여 부산물로서 발암성 THM(TriHaloMethane)등을 생성하고 또한 바다에는 일반적으로 브로마이드(Br⁻)가 67~80g/m³ 포함되어 있고 이것을 차아염소산으로 처리하면 브로모포름이 생성된다.

본 연구에서는 0.1 % 농도의 차아염소산 해수 용액 에서의 소독 부산물 농도를 purging trap 과 GC/MS 로 분석하였다.

표준 물질 fluobezene 과 사용하여 정량 하였다.(KIST 생체대사연구센터,표희수 박사)

유해 물질	농도(ppb)
bromodichloromethane	446.66
dibromochloromethane	314.50
bromoform	110.60
chloroform	209.68

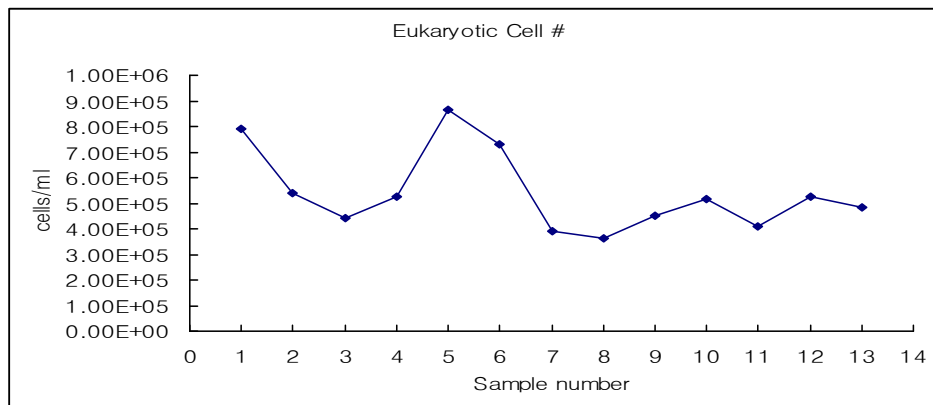
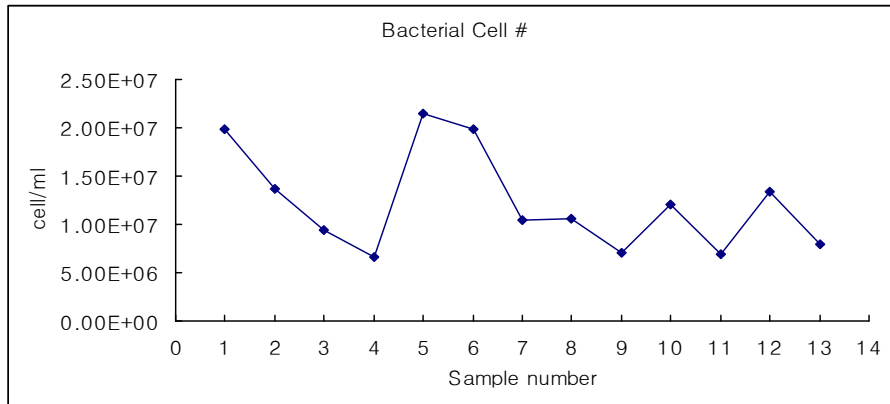
제 6절 전위차 살균에 의한 세균 및 조류 제거 실험

일반적으로 해수를 전기 분해 하여 차아염소산을 생성하는 방법이 널리 사용되고 있고, 특히 최근에는 밸러스트(ballast) 수 소독 및 미생물 제어에 많은 연구가 이루어지고 있다 (대한민국특허 공개번호 10-2007-0113494).

1차 미생물 사멸 실험 결과(전극 A)

표23. 미생물사멸실험시료(1차, 전극A)

번호	유속(liter/min)	전위차 (Volt)	전류량(Ampere)
1 Control (양식해수)	-	-	-
2	6.2	4.0	38
3	6.2	5.9	80
4	6.2	6.0	100
5	6.2	8.0	135
6	5.8	9.0	163
7	4.5	3.0	20
8	4.5	4.0	46
9	3.5	4.5	50
10	2.5	4.5	50
11	2.5	6.0	80
12	5.0	4.0	15
13	3.5	10	13



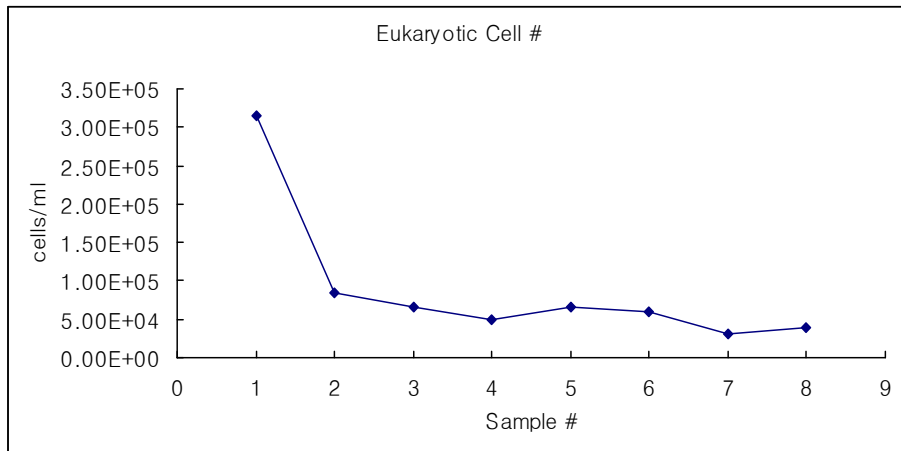
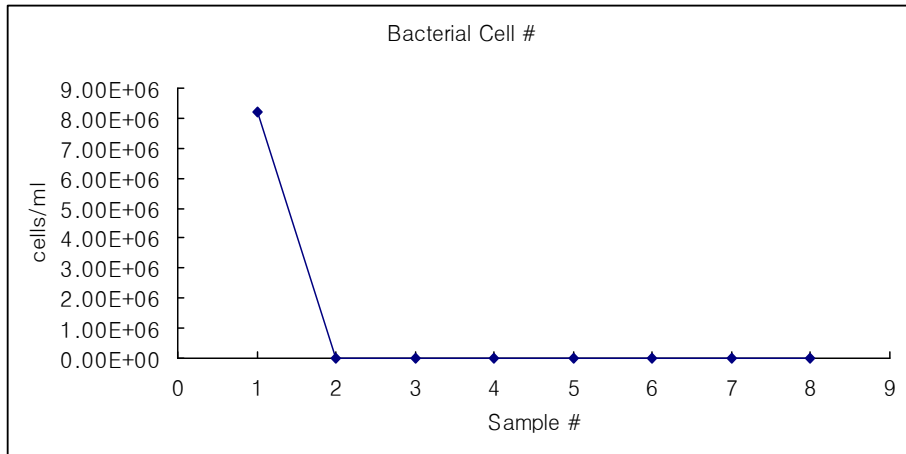
	Bacterial Cell #	Eukaryotic Cell #
1	1.98E+07	7.90E+05
2	1.37E+07	5.40E+05
3	9.34E+06	4.40E+05
4	6.61E+06	5.25E+05
5	2.14E+07	8.65E+05
6	1.99E+07	7.30E+05
7	1.04E+07	3.90E+05
8	1.06E+07	3.65E+05
9	7.12E+06	4.50E+05
10	1.20E+07	5.15E+05
11	6.87E+06	4.10E+05
12	1.34E+07	5.25E+05
13	7.87E+06	4.85E+05

미생물 사멸 실험 결과(제2차)

표24. 미생물 사멸 실험 시료(2차,전극 A)

번호	유속(liter/min)	전위차(Volt)	전류량(Ampere)
1(Control,해수)	-	-	-
2	2.0	5.0	57
2	1.5	5.0	56
3	1.0	5.0	56
4	2.0	7.0	106
5	1.5	7.0	106
6	1.0	7.0	103
7	1.0	8.0	125

	Bacterial Cell #	Eukaryotic Cell #
1	8.19E+06	3.15E+05
2	0.00E+00	8.50E+04
3	0.00E+00	6.50E+04
4	0.00E+00	5.00E+04
5	0.00E+00	6.50E+04
6	0.00E+00	6.00E+04
7	0.00E+00	3.00E+04
8	0.00E+00	4.00E+04



실험 방법

본 실험에서 전위차 전극에 실제 새우 양식수를 통과 시킨 후 처리된 양식수내의 세균과 조류(algae)의 사멸을 측정하였다(한양대학교 생물학부 진연선 교수). 처리 방법은 제 4절의 전위차 살균수의 차아염소산 농도 측정과 연계하여 제1차, 제2차 처리를 실시하였다.

세균 사멸 여부는 첫 번째 방법으로 OD(Optical Density)에 대한 상대값을 구하는 방법으로서, 세균의 OD 값에 대한 표준 개체수를 이용하여 처리수의 OD 값을 구하는 방법이다(한지숙 ,2001)

본연구 에서는 양식수 시료 0.1 ml을 배체에 접종한 후 32°C에서 72시간 배양한 후 600 nm에서 Bioscreen 으로 O.D. 값을 측정하였다.

두 번째 방법은 처리수 1 ml을 nutrient broth 9 ml 에 섞은 후 72시간후에 broth를 관찰하여 세균의 성장을 측정하는 방법이다. 세균의 사멸 여부를 판정하는 매우 정확한 방법이다(KIST 생리 활성 연구실 서선희).

조류(algae) 의 경우는 처리수를 현미경에서 grid가 있는 판에 접종한 후 수동으로 count 하는 방법을 사용하였다. 조류등의 미생물을 직접적으로 정량하는 가장 기초적인 방법이다.

실험 결과 및 고찰

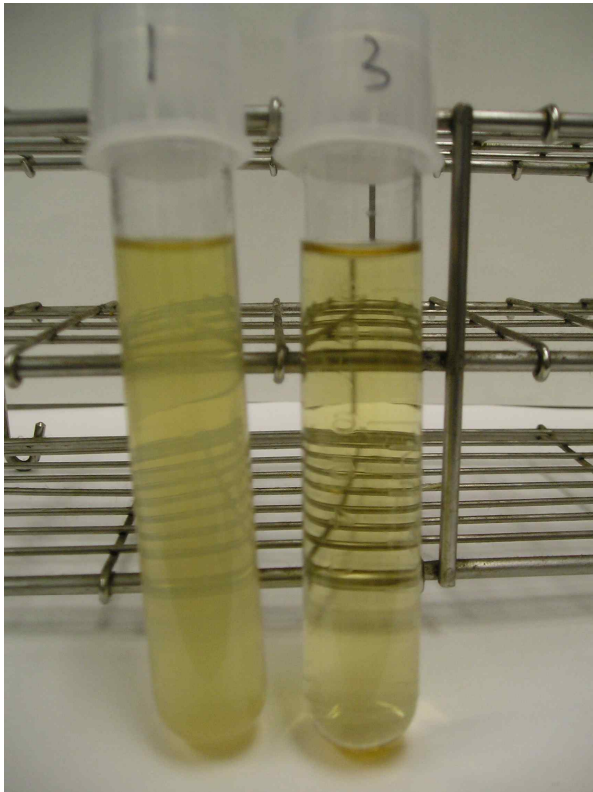
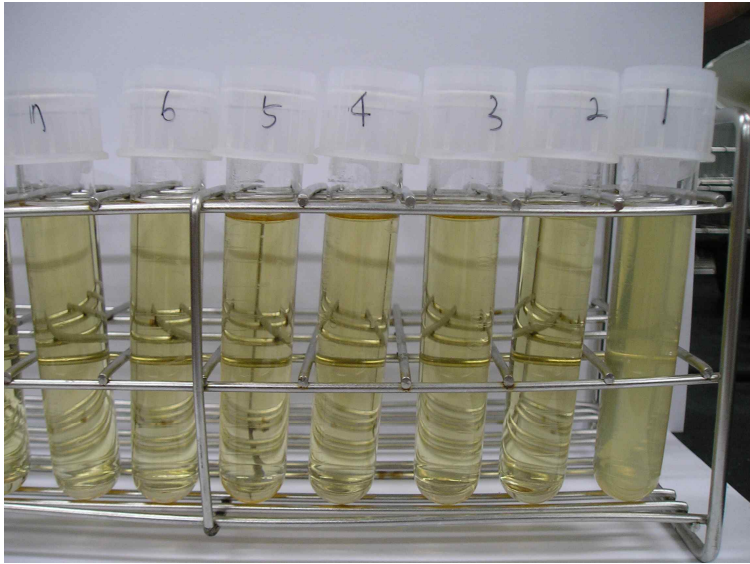
본연구 에서는 전위차 살균에 의한 세균과 조류(algae) 제거 실험에서 1차와 2차에 걸쳐 결과가 도출되었다.

세균 사멸 실험에서 1차 실험에서는 세균이 완전히 사멸되지 않은 결과가 얻어졌다. 반면에 2차 실험에서는 세균이 시료 모두에서 사멸하였다.

1차 실험 결과는 유속이 큰 값을 가짐으로서 (6.2-2.5 liter/min) 전극과 세균, 미생물 과의 접촉 시간이 짧게 되어 세균과 조류가 사멸되지 못했으나, 2차 실험에서는 유속이 느려서(1.0-2.0 liter/min),세균은 모두 100% 사멸되었고, 조류는 1/3로 줄어 들었다.

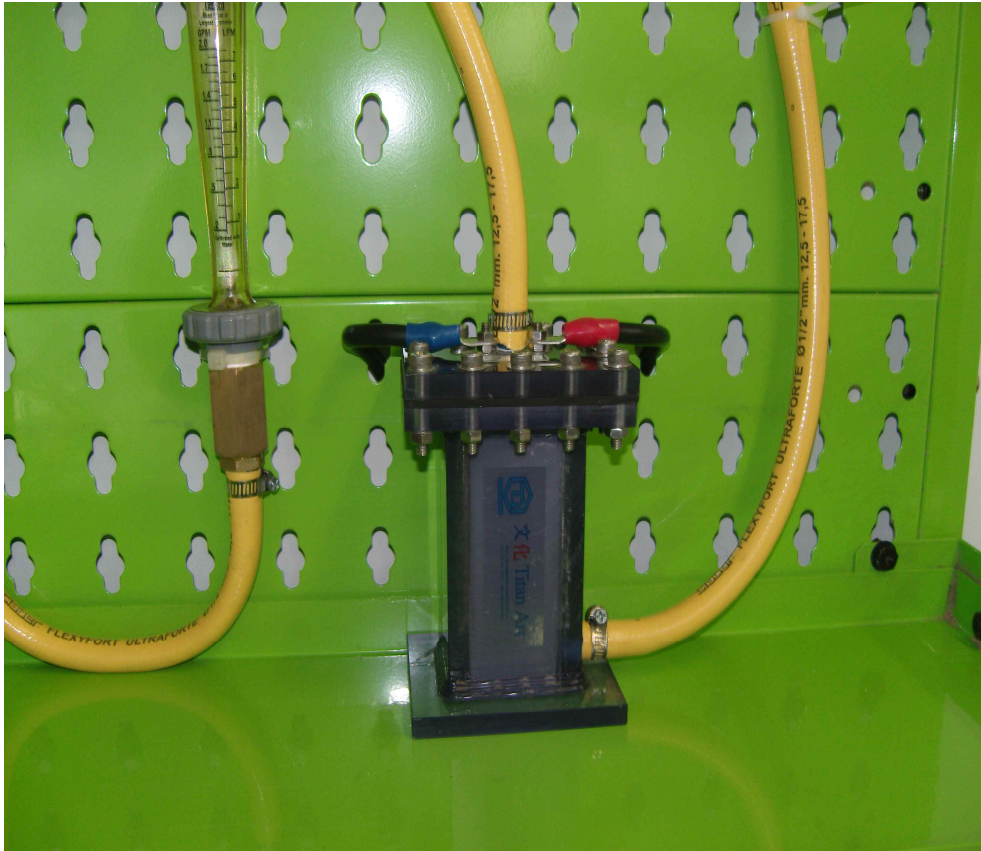
이 결과는 전위차 살균으로 세균을 사멸시키고, 남은 조류는 본연구의 중요한 소독제인 이산화 염소의 사용을 필요로 하는 것을 보여준다.

nutrient broth 세균의 성장 측정



상기 사진에서 1번 시료는 세균이 살아있는 시료이고 나머지2-7번(전극A,2차

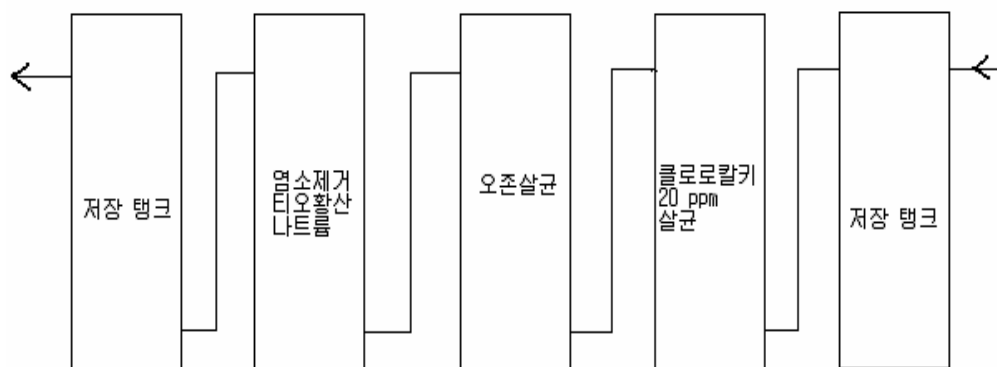
실험)은 세균이 사멸되었음을 보여 준다



전위차 살균기

제 7절 전위차 살균수 차아염소산의 과산화 수소에 의한 중화 실험(종묘 생산 가능)

상기 제3절. 전위차 살균용 전극 제조에서 기술하였듯이 종래의 해수 살균 소독은 아래 도식과 같이 해수를 여과하여 클로로칼키를 해수에 다량(20ppm이상) 투입하여 해수에 생존하고 있는 여러 생물종을 사멸하고 사멸이 어려운 병원균이나 바이러스 등은 오존을 투여하여 살균 소독한 후 잔류 되어 있는 차아염소산염(NaClO)이나 오존(O_3)은 소듐 치오설페이트, sodium thiosulfate($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)로 제거한다.



염소소독법의 가장 큰 문제점은 잔류 염소를 제거하기가 어려우며, 소듐 치오설페이트 같은 중화제의 사용으로도 알칼리성 해수에서는 완전한 환원이 불가능하여, 양식에는 어느 정도 가능하나 종묘 생산이 불가능하다는 것이다.

바다에는 일반적으로 브로마이드(Br^-)가 $67\sim 80\text{g}/\text{m}^3$ 포함되어 있고 이것을 오존으로 처리하면 강력한 발암 물질인 브로메이트(BrO^-)가 생성된다. 세계보건기구에서는 2004년 브로메이트(BrO^-)의 규제치를 0.01ppm 으로 낮게 책정하였다.

또 차아염소산염이 알칼리성인 바닷물($\text{pH}=8.3\sim 8.5$)에 잘 분해가 되지 않고 작은 치어에게는 강한 독성이 되므로 소듐 치오설페이트, sodium thiosulfate($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)로 분해하여 잔류 염소를 제거한다.

그러나 이때 사용된 소듐 치오설페이트, sodium thiosulfate가 소듐 치오설페이트, sodium thiosulfate다이머($\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$)로 변화하는데 이 화합물의 독성과 환경에 미치는 영향이 알려져 있지 않다.

그럼에도 불구하고 현실적인 면에서 상기 처리방법들은 환경 위해성과 경제성이 문제시되지만 아직까지 대안이 없는 상황에서 계속적으로 이용되고 있는 실정이다.

종묘 생산의 문제점

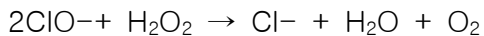
WSSV-free 종묘생산기술은 PCR을 이용해 흰 반점바이러스에 감염되지 않은 모하만을 이용해 종묘를 생산하여 양식하는 기술로서 국내와 국외에서 사용되고 있는 방법이다. 그러나 이러한 SPF 종묘는 새우 양식 시설이 흰 반점바이러스 유입을 차단할 수 있는 순환여과방법을 이용해야만 하기 때문에 시설비용이 많이 들며, 현재 국내외에서 새우양식을 하는데 사용하고 있는 노지 양식 시설에서는 양식장 주변 및 생사료에 흰 반점바이러스를 전파시킬 수 있는 reservoir host들이 많기 때문에 실질적인 흰 반점바이러스 예방효과를 기대하기가 힘든 단점이 있다.

종묘 생산에서 양식수를 염소계 소독제로 처리 할 경우, 염소가 완전히 제거 되지 못하므로(해수에서는 소듐 치오설페이트로도 100% 중화 환원이 낡됨), 생산이 불가능 한 실정이다.

그러므로 본 연구에서는 전위차 살균 장치를 사용할 때 위해성 우려가 있는 차아염소산의 발생을 최대한 억제하는 전극을 설계 하였고, 또한 발생하는 차아염소산이 해수에서 장기간 파괴되지 않고 있는 점을 고려하여, 종래의 환경 위해성이 검증되지 않은 중화제인 소듐 치오설페이트 등을 사용하지 않고 친환경적이고 경제성 높은 중화제를 개발하였다.

이로서 종묘 생산의 가능성을 열게 된것이 본연구의 큰 수확이다.

과산화 수소가 반응 상대 물질에 따라 산화제로 작용하거나 환원제로 작용하는 점을 착안하여 차아염소산의 중화제로 과산화 수소를 선택하여 중화 실험을 실시하였다.



과산화 수소수의 농도 측정

11.5 ml 의 30 % 과산화 수소수를 증류수와 섞어 1 liter로 하여 대략 0.1 mol의 용액을 제조한다. 농도는 0.1 N potassium permanganate 를 사용하여 농도를 결정한 결과 , 0.091 mol 로 확인 되었다.

실험 방법

Iodometry 로 농도가 측정된 8.25 % 차아염소산 나트륨 10 ml을 100 ml round bottom flask 에 넣고 증류수 90 ml를 섞는다. 이용액의 차아염소산농도는 0.111 mol 이다.

이 용액 100 ml에 상기 용액 122 ml을 섞고 교반 한다. 섞이는 순간 부터 산소 기포가 바로 발생 한다. 15분 후에는 기포가 더 이상 발생하지 않고 반응이 종결 된다.

반응 용액을 대상으로 차아염소산을 Iodometry 로 소듐 티오 설페이트로 적정 한 결과 차아 염소산이 검출 되지 않았다.

이 결과는 본 반응이 정량적으로 당량대 당량으로 반응함을 나타내는 것이다.

제 8절 전기 분해 Cell을 이용한 이산화 염소 발생

본 연구에서는 전위차 살균 으로 세균과 조류등 병원성 미생물을 일차적으로 제거한다.

상기 제 6절 전위차 살균에 의한 세균 및 조류 제거 실험에서 결과로 나타났듯이 세균의 경우는 제거가 완전하게 이루어지나, 조류등의 미생물 제어는 부분적으로 이루어졌다.

그러므로 본 8절부터 10절 까지에 걸쳐서 이산화 염소의 각종 제조 방법을 본 연구에 응용하였고 11절에서는 이산화 염소를 사용함 실제 세균과 미생물 제거 실험이 기술된다.

1. 이산화 염소 제조 방법

이산화염소는 1811년 험프리 데이리 경(Sir. Humphrey Dary)에 의해 발견되었다. 이산화염소는 어는점이 -59°C , 끓는점이 11°C 이며, 상온에서 녹색을 띠는 기체이다. 약간 염소냄새가 나며 물과 에테르 등에 잘 녹는다.

이산화염소는 저장시 서서히 분해되어 ClO_2^- , ClO_3^- , Cl^- 등으로 변환되며, 강력한 산화력으로(산화 상태: +4) 살균효과를 가진다.

이러한 이산화염소의 장점은 유기물을 산화시키지 않는 데 있으며, 특히 발암 물질인 트리할로메탄(trihalomethane, THM), 할로아세트산(haloacetic acids, HAAs) 할로아세토니트릴(Haloacetonitrile) 및 기타 염소화 유기화합물을 생성하지 않는 것에 장점이 있다. 또한, 넓은 pH 범위에서 살균 효능을 유지하는 장점이 있다. 그 외에도 부산물로 인한 발암물질 등의 생성이 없고 빛에 의해 쉽게 분해되는 환경친화적 특성 때문에 염소계 소독제의 대체 약품으로 활용도가 급속히 확대되고 있는 물질이다.

이러한 특성을 이용하여 1944년 나이에가라 폭포(미국, 뉴욕 주)의 수처리 시설에 최초로 적용되었고 현재 미국 900여 곳을 비롯하여 유럽 등 수천 곳에 살균 소독제로 사용 중이다.

우리나라에서도 환경부 고시(1999-173호)에 의하면, 이산화염소는 먹는물 관리법 상 살균소독제로 인정(1ppm이하 사용)되고 있다. 최근 식약청 입법 고시에 의하면 이산화염소 제조 장치 및 전기 분해로 생산된 이산화염소수는 야채, 과일 등의 식품의 살균용으로 사용 가능하다.

문제는 이산화염소가 경시변화가 심하며 제법이 까다로우며 보관이 용이하지 못하고 분석도 용이하지 않는다는 것인데, 시중에는 안정화 이산화염소라는 장기 보관이 가능한 소위 안정화 이산화염소 제품이 유통되고 있다.

그러나 1996년 들어 경기도 지역 3개 정수장에 비치된 이산화염소 용액을 분석한 결과 이들은 순수한 이산화염소가 아닌, 아염소산나트륨과 염소산나트륨으로 구성되며 소독력이 없는 안정화 이산화염소이며 청색증을 유발하는 물질이라고 밝혀졌고(아주대 환경공학과 윤제용), 실제 성분 분석 결과 안정화 이산화염소는 순수 이산화 염소가 0.01-0.09%의 매우 적은 양만 포함되어 있음이 보고된 바 있다(신호상, 1999).

제조방법으로는 통상 상기 네 가지 방법이 있으나 아염소산 소듐염(소

딤 클로라이트)(NaClO_2)를 염소와 반응시켜 가스 혹은 용액 상태의 이산화염소를 발생시키는 이 방법이 수율이 높고 부산물이 거의 생성되지 않는 장점이 있다.

상기 방법은 (대한민국 특허 등록 10-0376913-00-00, 2003) 반응 용액의 pH를 모니터링하기 위한 pH 미터, pH 미터와 대칭되는 위치에 설치된 이산화염소 유출구, Cl_2 의 주입구에 별도 설치된 유량계, 반응장치의 하단부에 좌우 대칭으로 설치된 Cl_2 주입구 및 NaClO_2 주입구, NaClO_2 의 공급량을 조절하기 위한 정량펌프, Cl_2 공급관 중에 설치된 미세유리 섬유막, Cl_2 및 NaClO_2 의 주입구와 수직방향으로 설치된 배플 및 반응장치 바닥 중앙부에 교반기가 장착된 이산화염소의 제조장치가 보고된 바 있다.

아염소산염과 염산 및 차아염소산염을 반응시켜 얻는 방법에 관련하여서는 (대한민국 등록특허 제 10-0456483-00-00 호, 2004)에서 아염소산염 또는 아염소산염 및 차아염소산염, 고압노즐의 분사수 및 염소 가스를 반응시켜 이산화염소를 제조하는 방법에 있어서, 분사수가 부스터에 이르기 전에 아염소산염을 분사수에 주입하여 알칼리화된 분사수를 이젝터 분사용액으로 이용하는 것을 특징으로 하는 정수장에 적합한 이산화염소의 제조 방법이 기술되어 있다.

트리 컴퍼넌트 시스템으로는 (대한민국 등록특허 제 10-0590345-00-00 호, 2006)에 염소산 이온, 산 그리고 과산화수소를 수용액으로 반응기에 공급하여 반응기 내에서 염소산 이온을 이산화염소로 환원시키고, 이것을 압력수와 혼합하고 이로써 이산화염소를 함유하는 희석된 수용액을 이젝터로부터 회수하는 단계를 포함하는 연속적으로 이산화염소를 제조하기 위한 공정이 기술되어 있다.

이산화염소를 미량 서방형으로 발생되게 하는 장치는 (대한민국 특허 등록 번호 10-0364235-00-00, 2002)에서 튜브 내에 모래층 또는 실리카겔층, 이산화염소 제조반응층, 왕모래층 및 실리카겔 또는 제올라이트층이 아래에서부터 위로 순차적으로 충전되고, 상부층에는 ClO_2 가스 방출구가 구비되고, 장치의 바닥에는 다수의 용액흡수구를 가지는 것을 특징으로 하는 이산화염소의 미량 서방형 발생 장치가 소개되어 있다.

반대로 이산화염소를 순간적으로 발생되게 하는 장치는 (대한민국 등록

특허 제 10-0454547-00-00 호,2004)에서 튜브 내에 모래층 및 이산화염소 제조반응층이 아래에서부터 위로 순차적으로 충전되고 튜브의 바닥에는 용액을 흡수할 수 있는 다수의 용액흡수구가 마련되고, 튜브의 맨윗부분에는 이산화염소 가스가 배출되는 다수의 기공이 마련된 것을 특징으로 하는 이산화염소의 순간 발생 장치가 공지되어 있다. 그러나 제조 원료인 아염소산과 염소화합물, 예를 들면 이소시아뉴릭산등이 사전에 반응을 일으켜 변질되는 단점이 있다.

초음파와 자외선을 이용한 발생 장치는 (대한민국 공개특허 제 10-2005-0015949호,2005)에 초음파 진동 장치의 구비 하에 이산화염소 생성 용액을 자외선에 노출시켜 그로부터 필요한 이산화염소를 생성하는 이산화염소 생성 장치 및 방법이 소개되어 있다.

최근에는 전기 분해방법에 의한 이산화염소 발생 장치개발이 활발하게 이루어지고 있다. 이는 고압가스 등을 사용하지 않고, 스위치 조작으로 간편하게 제조하는 장점이 있기 때문이다. 전기 분해 관련 특허로는 (대한민국 등록특허 제 10-0575036-00-00 호,2006)에 수성 피드 용액을 전기분해하고 이산화할로젠 염을 이산화할로젠으로 전환하기 위해 애노드와 캐소드 간에 전류를 흘리면서, 아염소산염을 함유하는 수성 피드 용액을 애노드와 캐소드를 포함하는 비-멤브레인 전해셀 내, 및 애노드에 근접한 곳에 통과시킴으로써 이산화염소를 제조하는 방법이 기술되어 있다.

그 외에도 (대한민국 등록특허 제 10-0643591-00-00 호,2006)에는 아염소산나트륨(NaClO_2)을 일정량의 물이 담긴 용기에 넣은 후 전해셀이 내장된 분무기 형태의 분사모듈을 용기에 연결시켜 사용하는 전해살균수 제조장치와 그 방법에 관한 것이 기술 되어 있다.

이산화염소의 최대 단점인 안정성을 증가 시키려는 연구의 일환으로 (대한민국 공개특허 제2006-0009355 ,2006)에는 할로젠 이산화물 용액을 안정화시키기 위한 하이드록사이드 이온 제거 시스템에 있어서, (a) 하이드록사이드 이온 제거제-포함 할로젠 이산화물 전구체 용액의 전체 중량 기준으로 0.001% 내지 10%의 하이드록사이드 이온 제거 시스템이 공개되어 있다.

그 외에도 (대한민국 공개 특허 제 2007-0028405 호,2007)에는 치료용 안과 제제에서 이산화염소가 씨트릭산 존재하에 부분적이거나 안정

화됨을 기술하고 있다.

상기한 이산화염소는 상온에서 불안정하여 현장에서 사용 직전에 제조해야 하고, 운반 및 유통에 많은 제약이 있다.

또한 상기의 방법으로 이산화 염소수를 제조할 때, 그 용액에는 반응하지 않거나 반응 후 생성된 부산물등 많은 물질, 예를 들어 아염소산(ClO_2^-) 및 그 염, 염소산(ClO_3^-) 및 그 염, 염화나트륨 등이 반응 조건 및 원료에 따라 많게는 40 %까지 함유 되어 있다.

그 중 아염소산(ClO_2^-), 염소산(ClO_3^-) 및 그들의 염은 체내 헤모글로빈과 반응하여 청색증을 일으키는 것으로 보고 되어 있어, 우리나라 환경부에서는 음용수에 이산화 염소 농도를 1 ppm 이하로 규제하고 있다.

그러므로, 이산화 염소수를 순수하게, 아염소산(ClO_2^-), 염소산(ClO_3^-) 및 그들의 염등이 함유되지 않는 방법으로 제조하는 것은 이산화 염소수를 식품 등에 사용하는 데 있어서 절대적인 필수 조건이다.

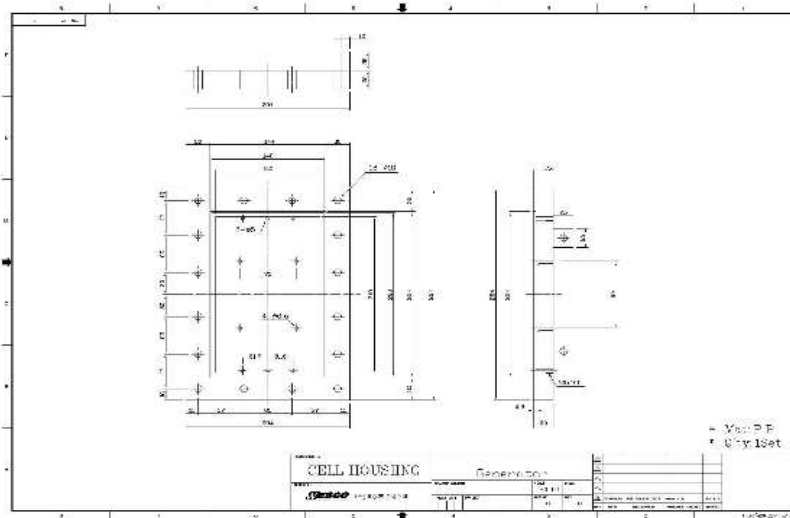
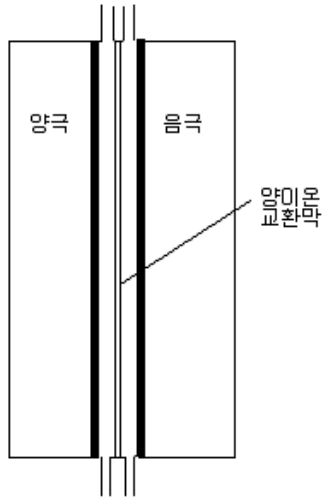
2. 전기 분해에 의한 이산화 염소 제조용 Cell

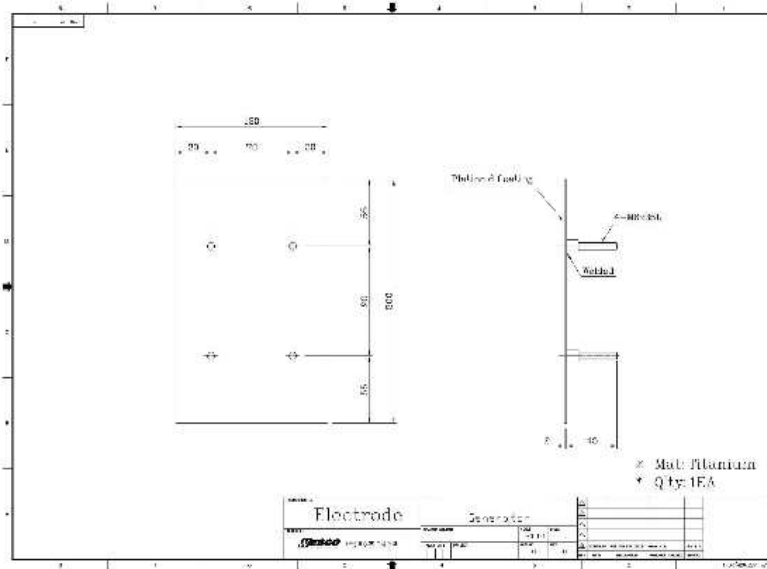
전기 분해용 Cell은 아래 도식과 같이 가운데 양이온 교환 막(Nafion[®] N-324, Dupont Fluoroproducts, Fayetteville, NC, USA)을 중심으로 왼쪽은 양극 전극판이 위치하고 오른쪽은 음극 전극판이 위치한다.

Dimension

전극: 가로 13 cm 세로 20 cm

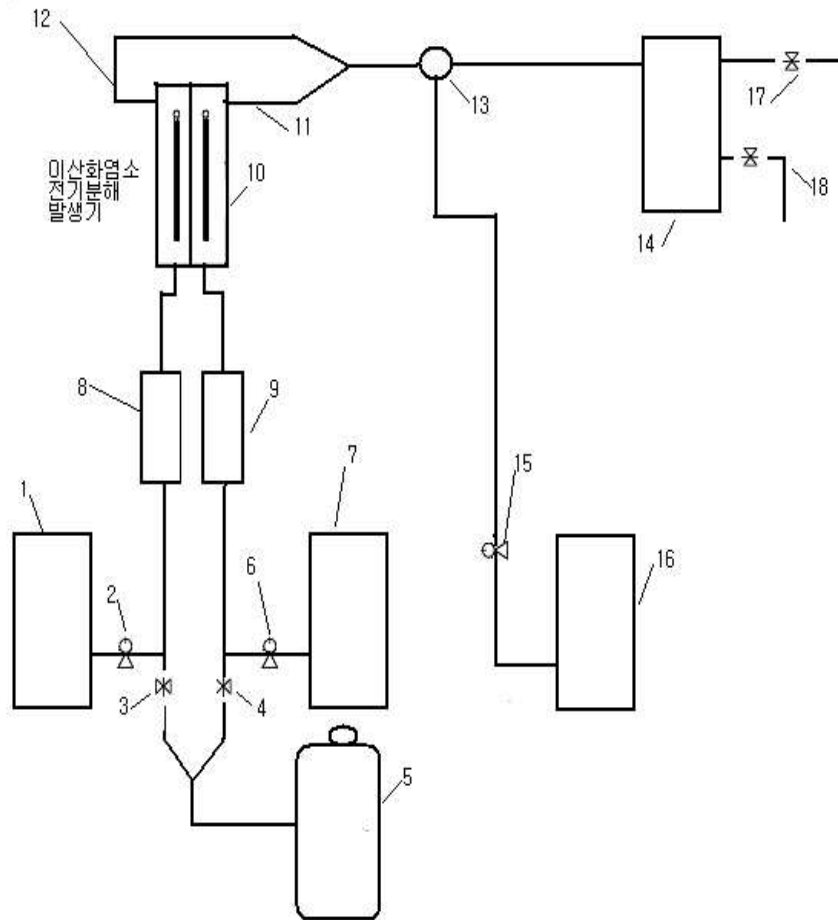
Cell Box: 가로 20 cm 세로 28 cm





3. 해수 전기 분해에 의한 이산화 염소 발생

- 1 : 포화염수 탱크 2 : 염수정량 펌프
- 3,4 : 유입수 조절밸브 5 : 물가압 탱크 및 압력계
- 6 : 아염소산염 정량펌프 7 : 아염소산염탱크
- 8 : 염수 Flowmeter(양극) 9 : 아염소산염 Flowmeter(음극)
- 10 : 전해조 11 : 음극 전해조 용액 12 : 양극전해조 용액
- 13 : 혼화조 14 : 이산화염소 저장탱크
- 15 : 정량펌프 16 : 산탱크(염산 또는 황산)
- 17 : 배기관 및 밸브



18 : 이산화염소 배출관 및 밸브

기존의 이산화 염소 제조를 위한 전기분해 방법으로 대표적인 것이 보고되어 있다(대한민국 등록특허 10- 0445756,2004).

이 방법은 양극 전해수로 아염소산염과 염(NaCl)을 동시에 양극에서 전기분해하여 이산화염소와 산소가 생성되고 음극전해수는 염(NaCl)을 사용하여 음극에서 수소와 가성소다(NaOH)가 발생되어 중화하여 버리게 된다.

기존의 방법에서는 양극과 음극 전해조에 전해 촉진제로 소금을 넣어 주는바 원료인 아염소산 나트륨과 소금을 증가시켜도 생성되는 이산화 염소의 양이 증가하지 않는다.

또한 가장 큰 단점은 생성된 이산화 염소 용액의 순도가 낮다는 것이다, 실제로 생성된 용액의 아염소산과 염소산 농도를 측정된 결과 아염소산이 1.36 ppm, 염소산이 3,783 ppm 으로 나타났다.

본 연구에서는 양극전해수를 염(NaCl)만을 사용하고 음극 전해수는 아염소산염을 사용하여 양극에서는 염소 (차아염소산) 이 생성 되고 음극에서는 아염소산과 수소와 가성소다가 생성된다.

본연구 에서는 이 두 전해수 ,즉 양극에서의 염소 (차아염소산) 용액과 음극에서의 아염소산 용액을 산을 혼합조에서 반응시켜 이산화염소를 고순도 고수율로 얻을 수 있는 특징을 갖고 있다.

즉, 소금을 양극에서 전기 분해하여 차아염소산 수용액을 생성하고 음극에 투입된 아염소산염은 진한 알칼리성의 아염소산염수 용액이 생성된다.

이 양극 전해수와 음극 전해수를 약간의 산을 반응시키면 쉽게 고순도 고수율의 이산화염소가 발생된다.

상기 도식에서 알 수 있듯이 고압 탱크수(5)에서 수량 조절 밸브(3) 와 (4)를 조절하여 수량을 유량계(Flowmeter)(8) 와 (9)로 조절하고 포화염수 탱크에서 포화 염수는 필요한 양만큼 정량펌프(2)로 양극 전해수로 유입되게 하고 아염소산염(25%) 탱크에서는 펌프(6)을 통하여 필요한 아염소산이 음극 전해수로 유입된다.

양극에서는 차아염소산과 약간의 산소가 발생되고 음극에서는 물이 전기 분해하여 수소와 가성소다가 발생되며 아염소산염이 주입된다.

이 양극 전해수와 음극 전해수에 염산 탱크(16)에서 필요한 염산양을 정량펌프(15)를 통하여 혼합기(13)에 주입된다.

이 때 양극 전해수와 음극 전해수 그리고 염산수 반응 용액은 순간적으로 혼합기(13)에서 혼합과 동시에 아산화염소용액이 생성되어 이산화 염소(ClO_2) 저장탱크(14)에 저장된다.

발생된 수소(H_2)와 산소(O_2)는 (17)의관과 밸브를 통하여 배출되며 이산화염소 용액은 필요에 따라 (18)의 관과 밸브를 통하여 투여하게 된다.



이산화 염소 발생 실험 (제 1차)

염수 32.7% 용액을 7.6 ml/mim 유속으로 정량 펌프로 양극수에 투입하며 유량계(Fluometer)를 100 ml/mim로 조정한다.

아염소산염 6.25% 용액을 10.7 ml/mim 유속으로 정량 펌프로 음극수에 투입하여 유량계(Fluometer)를 100 ml/mim로 조정한다.

염산 2.7% 용액을 5 ml씩 정량 펌프로 혼합조에 투입한다.

이 양극 전해수와 음극 전해수 및 염산이 혼합조에서 반응하여 이산화염소 농도 2,500ppm, 98%순도를 발생시킨다.

이산화 염소 농도는 Iodometry로 아래와 같이 정량 한다.

이산화 염소 분석

분석할 이산화 염소 용액 40 ml을 정확히 달아 pH 7 의 완충 용액 50 ml 에 녹인후 250 ml elenmeyer 플라스크에 넣고, KI(포타슘 아이오다이드) 2 g을 넣는다.

여기에 뷰렛으로 0.0 N 의 소디움 치오 설페이트 용액으로 적정한다.

지시약 수용성 녹말은 거의 종말점에 다달았을 때 한두 방울 적가한다.

미리 적가하면 산화 석출되는 요오드와 착색을 하여 종말점을 찾기가 어렵다.

수용성 녹말 용액은 수용성 녹말 분말을 뜨거운 물에 녹인후 식혀서 녹은 용액만을 사용한다.

이산화 염소 농도(ppm)는 아래의 식으로 계산된다.

$$\frac{67.45 \times 0.1 \times \text{들어간 티오황산 나트륨 용액량(titer volume)}}{\text{이산화 염소 용액 부피(sample volume= 40 ml)}} \times 1,000$$

이산화 염소 발생 실험 (제 2차)

염수 32.7% 용액을 3.8 ml/mim씩 정량 펌프로 양극수에 투입하여 유량계(Fluometer)를 50 ml/mim로 고정한다.

아염소산염 4.2% 용액을 11 ml/mim씩 정량 펌프로 양극수에 투입하여 유량계(Fluometer)를 50 ml/mim로 고정한다.

염산 1.4% 용액을 6.64 ml/mm씩 정량 펌프로 혼합조에 투입한다.

이 양극 전해수와 음극 전해수 및 염산용액이 혼합조에서 반응하여 이산화염소 농도 3,440ppm 순도 98 %가 생성된다.

제 9절 Aspirator를 이용한 이산화 염소 발생

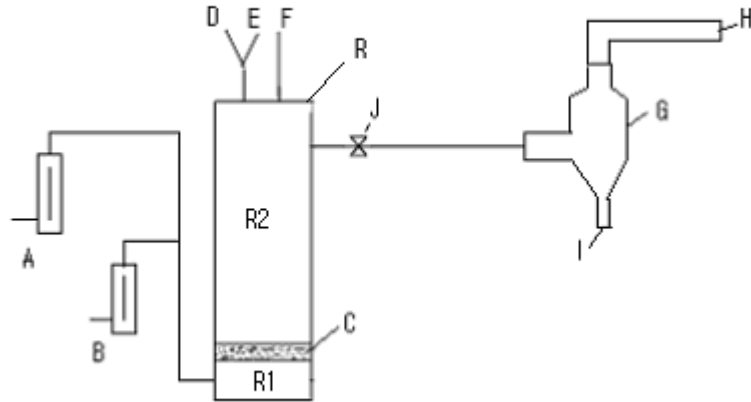
상기 제8절의 전기 분해에 의한 이산화 염소 제조 이외에 본연구 에서는 순수한 이산화 염소 제조에 매우 유용한 방법이 개발 되었다.

본 연구에서는 반응조 상부에 이산화염소 제조에 필요한 화학 약품을 고 농도로 투입하는 장치 및 반응조 내부에 일정한 감압을 유지하기 위하여 감압기(ASPIRATOR)를 반응조 상단에 연결하였다.

반응조내의 감압으로 인하여 외부로부터 비활성인 질소가스(N_2), 탄산 가스(CO_2) 또는 공기가 반응조 하부에 설치된 미세한 다공성 초자 필터를 통과하면서 비활성인 미세한 공기 방울이 생성된다.

이 미세한 공기 방울은 반응조 상부에서 투입되는 고농도의 약품을 신속 하고도 원활하게 교반과 동시에 생성되는 고농도의 이산화염소를 반응혼 합물 및 부반응물의 반응 용액으로부터 순간적으로 순수한 기체상의 이산화염소 가스를 쉽게 추출한다.

이 순수한 이산화염소 가스는 감압기에서 유출되는 감압수에 흡수되어 순수한 이산화염소 수용액을 얻는다.



도면을 참조하면, 본 연구에 따른 이산화염소 발생장치는 반응에 의해 이산화염소가 발생하는 반응조(R)를 포함하여 구성된다.

상기 반응조(R)의 내부에는 반응조(R)를 두 영역으로 나누는 다공성 초자 필터층(C)이 구비된다. 즉, 상기 필터층(C)은 반응조(R)를 제1영역(R1)과 제2영역(R2)으로 분리한다.

상기 다공성 초자 필터층(C)은 상기 반응조(R)의 내부를 상부나 하부, 좌부나 우부 등으로 다양하게 나눌 수 있으나, 제1영역(R1)은 하부이며 제2영역(R2)이 상부인 경우가 가장 바람직하다. 이는 액체 상에서 반응이 일어나 기체가 생성되는 경우 상부 방향으로 이동하므로, 상부에서 발생한 기체를 감압기로 흡입하고 그를 통해 배출할 수 있기 때문이다.

상기 반응조(R)의 제1영역(R1)에는 이산화염소 생성반응에 사용될 수 있는 염소 가스와 염소가스의 농도를 조절하는 비활성 가스를 공급하는 적어도 1개의 주입구가 형성되어 있다. 상기 주입구는 염소 가스 주입구와 비활성 가스 주입구가 따로 형성될 수 있으며 1개의 주입구로 두 가지의 기체가 동시에 공급되도록 1개로 형성될 수 있다. 필요에 따라 다양한 비활성 가스를 공급할 수 있도록 복수 개의 주입구를 형성할 수 있음은 물론이며, 도면에서는 염소가스 주입구(B)와 비활성 가스 주입구(A)를 구비한 예를 도시하였다.

이때 공급되는 비활성 가스는 이산화염소 반응에 참가하지 않는 가스를 사용하며, 헬륨, 네온, 아르곤 등의 영족 기체와, 상대적으로 매우 안정한 탄산가스나 공기(air)가 사용된다.

상기 반응조의 제2영역(R2)에는 이산화염소 생성반응에 사용될 수 있는 아염소산염 또는 차아염소산염, 황산이나 염산이나 질산과 같은 산을 공급하는 적어도 1개의 주입구가 형성되어 있다. 상기 주입구 또한 각각의 물질을 별개로 공급하도록 형성될 수 있으며, 또는 한 주입구에 두 가지 이상의 물질을 공급하도록 형성될 수 있다. 본 주입구 역시 필요에 따라 다양한 개수로 형성될 수 있음은 물론이며, 도면에서는 유입구는 별개이나 1개의 주입구로 반응조에 연결되는 Y자형 아염소산주입구(D)와 차아염소산 주입구(E) 및 별도의 산(acid) 주입구(F)를 구비한 예를 도시하였다.

상기 제1영역(R1)과 제2영역(R2)의 주입구에는 각각 유량계(flowmeter)가 구비되었다.

상기 반응조의 제2영역(R2)에는 상기 반응조(R) 내부의 압력을 조절하기 위한 감압기(G)가 연결되어 구비되며, 이때, 상기 반응조(R)와 감압기(G) 사이에는 차단밸브(J)가 구비될 수 있다. 상기 감압기(G)는 반응조(R) 내부의 기체를 흡입하여 반응조(R) 내부의 압력을 낮춘다. 여기서 상기 감압기(G)는 필요에 따라 다양한 형태의 감압기, 예를 들어 기체 감압기, 공기 펌프 등을 사용할 수 있으나, 본연구에서는 감압수 또는 감압 가스를 이용한 아스피레이터를 사용하였다.

상기 감압기에는 상기 반응조 내부에서 형성된 기체가 배출되는 배출구(I)가 형성되어 있으며, 상기 감압기가 아스피레이터인 경우에는 감압수 또는 감압 가스가 배출되는 배출구와 동일한 배출구를 사용할 수 있다.

상기한 구조를 가진 이산화염소 발생장치를 이용하여 이산화염소를 발생시키는 메커니즘은 다음과 같다.

이산화염소를 제조하는 방법은 필요한 원료에 따라 예를 들어 세 가지를 들 수 있는데, ① 아염소산염과 산(황산 또는 염산 등)을 사용하여 제조하는 경우, ② 아염소산염과 차아염소산염 및 산(황산 또는 염산 등)을 사용하여 제조하는 경우, ③ 아염소산염과 염소를 사용하여 제조하는 경우를 들 수 있는데, 각각의 경우 상기 제1영역과 제2영역의 주입구를 이

용하여 원료를 공급한다. 상기 실험예를 예를 들면 ①은 D주입구를 이용하여 아염소산염을 공급하고, ②는 D, E, F 주입구를 이용하여 아염소산염과 차아염소산염 및 산(황산 또는 염산)을 공급하며, ③의 경우에는 B, D를 이용하여 염소와 아염소산염을 공급한다.

이때, 상기 감압기는 반응조 내의 기체를 흡입하는 방식으로 반응조 내부의 압력을 감소시키는데, 이하 감압기로 아스피레이터를 사용하는 경우를 예로서 설명한다.

상기 아스피레이터에 감압수(H)를 감압기(G)를 통하게 하면 반응조(R)의 압력이 감소되며, 이에 따라 외부로부터 비활성 가스(질소가스, 탄산가스 또는 기체)가 유량계(A)를 통하여 반응조(R)내부로 흡입된다.

이때 비활성 가스가 반응조(R)의 하단에 설치된 미세한 다공성 초자필터(C)를 통하면서 미세한 공기 방울로 제2영역에 생성된다. 이러한 미세한 공기방울에 의해 제2영역의 유입구를 통해 투입된 반응물과 균일한 교반이 이루어지게 되며, 동시에 고농도, 고수율의 이산화염소가 발생된다. 이 반응혼합물 및 부반응물의 용액에 포함된 이산화염소는 반응조 내부의 감압과 미세한 공기 방울에 의하여 손쉽게 기체상의 순수한 이산화염소 가스로 추출된다.

이 이산화염소 가스는 감압기(G) 쪽으로 흡수되며 유출되는 감압수(I)에 흡수된다. 이 결과, 순수 이산화염소 수용액을 얻을 수 있다.

상기한 바와 같이, 본 연구에서는 통상의 이산화염소 제조방법에 사용되는 원료를 사용하였으나, 통상의 방법보다 원료의 농도를 높여 사용할 수 있으며, 반응속도 또한 증가시킬 수 있다. 그 뿐만 아니라, 같은 시간에 고농도의 이산화염소 가스가 발생하게 하였다.

이러한 고농도의 이산화염소가 발생하여도 폭발없이 고수율, 고농도를 유지할 수 있는 이유는 동일한 반응조 제2영역에 설치된 반응물의 연속적이며 정량적인 투입과 같은 반응조 하부에 설치된 미세기포 발생기가 외부로부터 유입되는 비활성 기체를 연속적으로 미세한 기포를 발생시키기 때문이다. 이러한 조건을 달성하기 위하여 동일한 반응조 상부와 감압기를 연결하여 반응조 내에 일정한 감압을 유지하는 것이다.

이때, 이러한 미세한 기포에 의한 신속하고 균일한 반응물의 교반이 일어나게 되며, 이에 따라 생성된 고농도의 이산화염소를 반응물 및 반응

부산물의 용액으로부터 미세한 비활성 기포가 이산화염소를 가스화하여 추출할 수 있게 된다.

다시 말하면 이 미세한 비활성 가스 방울은 반응물을 이상적으로 교반해 주며 동시에 발생된 고농도의 이산화염소를 혼합 반응액 및 부반응물의 용액으로부터 쉽게 이산화염소를 가스상으로 추출할 수 있고 또 이산화염소 가스를 희석할 수 있어 폭발을 억제할 수 있다.

이 추출된 순수한 이산화염소 가스는 감압기에서 유출되는 감압수에 흡수되어 순수한 이산화염소 수용액을 얻을 수 있다.

순수한 이산화염소 수용액을 제조함에 있어서 무엇보다 중요한 것은 반응조 내부의 압력, 흡입되는 비활성가스 및 미세한 다공성 초자 필터를 들 수 있다. 상기 다공성 초자 필터층의 공극의 크기는 바람직하게는 10마이크론 내지 100마이크론, 더욱 바람직하게는 10 내지 40 마이크로로 형성된다. 공극의 크기가 10마이크론보다 작으면 제1영역과 제2영역 사이에 물질의 이동이 일어나기 힘들며, 100마이크론보다 더 큰 경우 다공성 초자 필터층에서 발생될 기체 방울의 크기가 매우 커져 반응이 잘 일어나지 않는 문제가 있다.

그리고, 감압기를 사용하여 반응조 내부의 압력을 조절하는 경우 200mmHg에서 400mmHg가 적당하나, 좋기는 210mmHg~240mmHg가 효과적이다. 200mmHg보다 작은 경우에는 기포의 직경이 커지게 되어 미세 기포를 형성할 수 없게 되며, 400mmHg보다 클 경우에는 기체 발생율이 저하되어 폭발의 위험성이 증가하는 문제가 있다.

또한, 반응조 내부로 흡입되는 비활성 기체의 양은 100ml/분에서 1,000ml/분이 사용가능하나, 200ml/분에서 600ml/분이 가장 적당하다. 100ml/분보다 작으면 폭발의 위험이 있으며, 1000ml/분보다 큰 경우에는 염소가스의 비율이 낮아져 이산화염소 발생 효율이 떨어지기 때문이다.

Aspirator를 이용한 이산화 염소 발생 실험(제1 차)

반응조 상부로부터 분당 6.5ml씩 25% 아염소산 소다와 분당 2 ml씩 30%의 황산을 정량펌프를 이용하여 주입하였다.

3~3.5 기압의 가압수에 연결된 아스피레이터를 가동하였으며 반응조에 감압이 생기며 외부로부터 공기를 분당 400 ml씩 반응조 하부에 설치된 다공성 미세 초자필터를 통하여 흡입시켰으며, 미세공기 방울이 생성되면서 두 화합물의 신속한 혼합과 더불어 생성되는 이산화염소를 반응혼합물 및 부반응물 용액으로부터 쉽게 기화시켰다. 상기 기화된 이산화염소는 아스피레이터의 분출되는 감압수에 흡수되었으며, 상기 이산화염소가 용해된 감압수로부터 순수한 이산화염소 용액(5.8 liter/분)을 얻었다. 본 실험에서 얻은 이산화염소 용액의 농도는 172mg/l이었으며, 수율은 85%였다.

Aspirator를 이용한 이산화 염소 발생 실험(제 2 차)

반응조 상부로부터 분당 4.8 ml씩 25% 아염소산 소다와 분당 4 ml씩 12%의 차아염소산소다 및 30%의 황산 2 ml/분을 정량 펌프로 주입하였다.

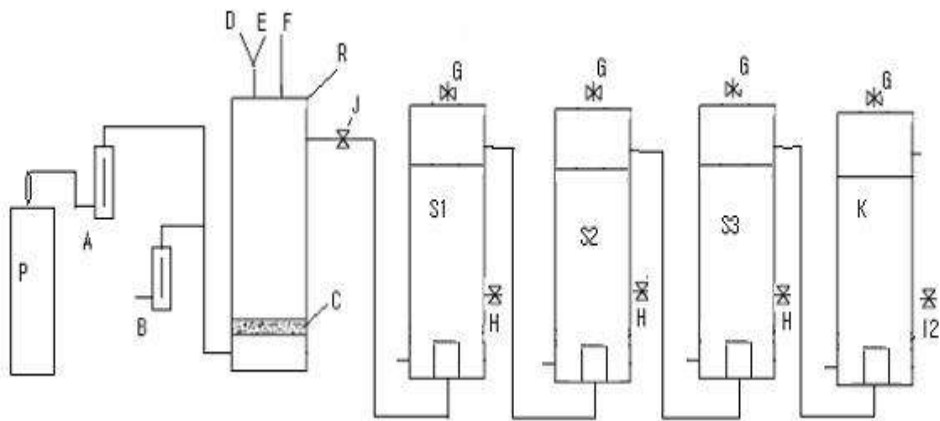
또 3~3.5 기압의 가압수에 연결된 아스피레이터를 가동하면 반응조 내부에 진공이 발생하며 외부로부터 400 ml/분씩 질소가스 반응조 하단에 설치된 다공성 미세 초자필터를 통하여 흡입하였다. 반응조에서는 미세공기 방울이 생성되면서 세가지 반응 화합물이 빠른 혼합과 동시에 생성된 이산화염소를 부반응물과 불순물이 용액으로부터 쉽게 기화되었으며, 분출되는 감압수에 흡수되어 순수한 이산화염소수(5.8 liter/분)을 얻을 수 있었다.

본 실험에서 얻은 이산화염소 용액의 농도는 185 mg/L이었으며, 수율은 95%였다.

제 10 절 불활성 기체를 이용한 이산화 염소 발생

본 연구에서는 아염소산(HClO_2), 염소산(HClO_3) 및 그들의 염 등이 함유되지 않은 순수한 이산화염소를 발생시킬 수 있는 방법과 장치를 개발 하였다.

또한, 단시간에 고농도의 이산화염소를 발생시킬 수 있으며 상기 고농도의 이산화염소가 발생하여도 폭발의 위험 없이 안전한 이산화염소 발생 장치로 판명 되었다.



P : 가압 비활성 가스 용기(질소가스, 탄산가스, 공기)

A : 비활성 가스 주입구

B : 염소가스 주입구

C : 미세다공성 초자필터

D : 아염소산염 투입구

E : 차염소산염 투입구

F : 산(Acid)-황산 또는 염산

G : 유기용매 투입구 및 차단 밸브

H : 이산화염소 유기용매액 유출구 및 차단밸브

I : 이산화염소 가스 파괴액 투입구 및 차단 밸브

I2 : 이산화염소 가스 파괴액 유출구 및 차단밸브

J : 차단밸브

K : 이산화염소 가스 파괴탑

S1, S2, S3 : 이산화염소 흡착탑

본 연구에 따른 이산화염소 발생장치는 반응에 의해 이산화염소가 발생되는 반응조(R)가 제조되었다.

상기 반응조(R)의 내부에는 반응조(R)를 두 영역으로 나누는 다공성 초자 필터층(C)이 구비된다. 즉, 상기 필터층(C)은 반응조(R)를 제1영역(R1)과 제2영역(R2)으로 분리한다.

상기 다공성 초자 필터층(C)은 상기 반응조(R)의 내부를 상부나 하부, 좌부나 우부 등으로 다양하게 나눌 수 있으나, 제1영역(R1)은 하부이며 제2영역(R2)이 상부인 경우가 가장 바람직하다. 이는 후술할 가압 가스가 투입되고 배출되는 방향에 따라 달라질 수 있으며, 바람직하게는 일반적인 가스의 이동 방향, 즉 액체 상에서 반응이 일어나 가스가 생성되는 경우 상부 방향에 따라 구분할 수 있다.

상기 반응조(R)의 제1영역(R1)에는 이산화염소 생성반응에 사용될 수 있는 염소 가스를 공급하는 주입구가 형성되어 있으며, 상기한 염소 가스를 필터층(C)을 통해 제1영역에서 제2영역으로 이동시킴과 동시에 염소 가스의 농도를 조절할 수 있도록 하는 비활성 가스를 공급하는 주입구가 형성되어 있다. 상기 비활성 가스를 공급하는 주입구와 연결된 관의 일단에는 비활성 가스 용기(P)가 구비되며, 상기 비활성 가스 용기(P)에는 비활성 가스가 준비된다.

여기서 상기 비활성 가스는 고압으로 제공되어 제1영역과 제2영역의 기압차를 유발함으로써 제1영역의 물질이 필터층을 통해 제2영역으로 이동하도록 하는 역할을 한다.

상기 주입구는 염소 가스 주입구와 비활성 가스 주입구가 따로 형성될 수 있으며 1개의 주입구로 두 가지의 가스가 동시에 공급되도록 1개로 형성될 수 있다. 필요에 따라 다양한 비활성 가스를 공급할 수 있도록 복수 개의 주입구를 형성할 수 있음은 물론이며, 도면에서는 염소가스 주입구(B)와 비활성 가스 주입구(A)를 구비한 예를 도시하였다.

이때 공급되는 비활성 가스는 이산화염소 반응에 참가하지 않는 가스를

사용하며, 헬륨, 네온, 아르곤 등의 영족 가스와, 상대적으로 매우 안정한 탄산가스나 공기(air)가 사용될 수 있다.

상기 반응조의 제2영역(R2)에는 이산화염소 생성반응에 사용될 수 있는 아염소산염 또는 차아염소산염, 황산이나 염산이나 질산과 같은 산을 공급하는 적어도 1개의 주입구가 형성되어 있다. 상기 주입구 또한 각각의 물질을 별개로 공급하도록 형성될 수 있으며, 또는 한 주입구에 두 가지 이상의 물질을 공급하도록 형성될 수 있다. 본 주입구 역시 필요에 따라 다양한 개수로 형성될 수 있음은 물론이며, 도면에서는 유입구는 별개이나 1개의 주입구로 반응조에 연결되는 Y자형 아염소산주입구(D)와 차아염소산 주입구(E) 및 별도의 산(acid) 주입구(F)를 구비한 예를 도시하였다.

상기 제1영역(R1)과 제2영역(R2)의 주입구에는 각각 유량계(flowmeter)가 구비될 수 있다.

상기 반응조의 제1영역(R1)과 상기 비활성 가스 용기(P) 사이, 즉, 제1영역(R1)과 유량계 사이 및 유량계와 비활성 가스 용기(P) 사이에는 도시하지는 않았지만 가압펌프가 더 구비될 수 있다. 가압펌프는 비활성 가스를 제1영역에 고압으로 공급하기 위해 구비된다.

상기 반응조의 각 부분은 별도로 설명하지는 않았으나 다양한 종류의 관, 파이프 등의 연결 장치로 연결될 수 있으며 필요에 따라 연결 장치 없이 각 부분이 직접적 연결될 수도 있다.

상기 반응조의 제2영역에는 발생된 이산화염소 가스를 배출하는 배출구가 구비되며, 상기 배출구에는 배출량을 조절하는 차단밸브(J)가 구비될 수 있다.

상기한 구조를 가진 이산화염소 발생장치를 이용하여 이산화염소를 발생시키는 방법은 다음과 같다.

먼저, 상기한 바와 같이 다공성 필터층에 의해 제1영역과 제2영역으로 분리된 이산화염소 발생장치를 준비한다.

이산화염소를 제조하는 방법은 필요한 원료에 따라 예를 들어 세 가지를 들 수 있는데, ① 아염소산염과 산(황산 또는 염산 등)을 사용하여 제조하는 경우, ② 아염소산염과 차아염소산염 및 산(황산 또는 염산 등)을 사용하여 제조하는 경우, ③ 아염소산염과 염소를 사용하여 제조하는 경우를 들 수 있는데, 각각의 경우 상기 제1영역과 제2영역의 주입구를 이

용하여 원료를 공급한다.

실시예를 예를 들면 ①은 D주입구를 이용하여 아염소산염을 공급하고, ②는 D, E, F 주입구를 이용하여 아염소산염과 차아염소산염 및 산(황산 또는 염산)을 공급하며, ③의 경우에는 B, D를 이용하여 염소와 아염소산염을 공급한다.

이때, 상기 가압기는 반응조 내에 비활성 가스를 공급하는 방식으로 반응조 내부의 압력을 증가시키는데, 이하 가압펌프로 반응기 내의 압력을 증가시키는 경우를 일 실시예로서 설명한다.

상기 반응조 내의 제1영역으로 염소 가스와 함께 가압펌프에 의해 비활성 가스가 고압으로 공급되면 반응조 내의 제1영역의 압력이 반응조 내의 제2영역의 압력보다 월등히 높아지게 되며, 이러한 압력차는 제1영역의 가스가 제2영역으로 이동하게 하는 원동력이 된다. 이에 따라 제1영역의 비활성 가스 및 염소 가스가 다공성 초자필터층(C)를 통해 제2영역으로 이동하게 되며, 상기 초자필터층(C)을 통과함과 동시에 미세한 공기방울이 제2영역에 생성된다. 이러한 미세한 공기방울에 의해 제2영역의 유입구를 통해 투입된 반응물과 균일한 교반이 이루어지게 되며, 동시에 고농도, 고수율의 이산화염소가 발생된다.

이 반응혼합물 및 부반응물의 용액에 포함된

이때 발생된 순수한 이산화염소 가스는 병렬로 연결된 유기 용매 흡착탑(S1, S2, S3)에 흡수되어 순수한 이산화염소 유기 용매 용액을 얻을 수 있다.

이 연구에 응용된 유기용매는 물과 혼합할 수 있는 용매 즉 메탄올, 에탄올, 프로파놀, 이소프로파놀 등이다.

상기한 유기 용매 중 휘발성이 강하고 물과 혼합되지 않고 층을 이루는 유기 용매는 이산화염소 수용액으로부터 직접 분액기로 추출하며 사용할 수 있다.

또 상기 유기 용매 흡착탑 내에 제올라이트나 실리카겔을 더 추가하여 가스 상의 이산화염소를 제올라이트나 실리카겔에 흡착시켜 회수할 수 있다. 제올라이트나 실리카겔에 흡착된 이산화염소는 추후 비활성가스를 다량 가함으로써 탈착시킬 수 있다.

상기한 바와 같이, 본 연구에서는 통상의 이산화염소 제조방법에 사용되는 원료를 사용하였으나, 통상의 방법보다 원료의 농도를 높여 사용할

수 있으며, 반응속도 또한 증가시킬 수 있다. 그 뿐만 아니라, 같은 시간에 고농도의 이산화염소 가스가 발생하게 하였다.

이러한 고농도의 이산화염소가 발생하여도 폭발없이 고수율, 고농도를 유지할 수 있는 이유는 동일한 반응조 제2영역에 설치된 반응물의 연속적이며 정량적인 투입과 같은 반응조 하부에 설치된 미세기포 발생기가 외부로부터 유입되는 비활성 가스를 연속적으로 미세한 기포를 발생시키기 때문이다.

이때, 이러한 미세한 기포에 의한 신속하고 균일한 반응물의 교반이 일어나게 되며, 이에 따라 생성된 고농도의 이산화염소를 반응물 및 반응부산물의 용액으로부터 미세한 비활성 기포가 이산화염소를 가스화하여 추출할 수 있게 된다.

다시 말하면 이 미세한 비활성 가스 방울은 반응물을 이상적으로 교반해 주며 동시에 발생된 고농도의 이산화염소를 혼합 반응액 및 부반응물의 용액으로부터 쉽게 이산화염소를 가스상으로 추출할 수 있고 또 이산화염소 가스를 회석할 수 있어 폭발을 억제할 수 있다.

순수한 이산화염소 수용액을 제조함에 있어서 무엇보다 중요한 것은 반응조 내부의 압력 및 미세한 다공성 초자 필터를 들수 있다. 상기 다공성 초자 필터층의 공극의 크기는 바람직하게는 10마이크론 내지 100마이크론, 더욱 바람직하게는 10 내지 40 마이크로론으로 형성된다. 공극의 크기가 10마이크론보다 작으면 제1영역과 제2영역 사이에 물질의 이동이 일어나기 힘들며, 100마이크론보다 더 큰 경우 다공성 초자 필터층에서 발생될 가스 방울의 크기가 매우 커져 반응이 잘 일어나지 않는 문제가 있다.

그리고, 반응조 내부의 압력을 조절하는 경우 비활성 가스의 유입량은 10ml/min에서 800ml/min 가능하나, 좋기는 300ml/min에서 600ml/min 이 적당하다.

흡착탑을 여러 개 병렬로 연결하여 하부로부터 미세 혼합 가스 방울(비활성 가스 + 이산화염소)이 유기 용매에 대부분 흡착되지만, 극소량의 이산화염소가 공기 중에 분산될 수 있으므로 이산화염소를 환원시켜 제거하는하는 탑(K)을 설치하였다.

이 파괴액은 알카리성 과산화수소나 알카리성 티오황산 소다를 사용하였다.

불활성 기체를 이용한 이산화 염소 제조 실험

병렬로 연결된 3개의 유기용매 흡착탑에 6 liter의 에틸 알콜을 넣고, 반응조 제2영역의 투입구에 6.5 ml/min로 25 wt.% 아염소산 소다와 2 ml/min로 30 wt.% 황산을 넣었으며, 반응조의 제1영역에 비활성 질소가스를 350 ml/min씩 15분 투입하였다.

이때 최종적으로 얻어진 이산화염소 에틸 알콜 용액의 농도는 2,125 mg/l이다(수율 85%)

같은 방법으로 메탄올, 이소부틸 알콜 및 아세톤도 2,000 mg/l~ 2,200 mg/l를 얻을 수 있었다.

제 11절 발생된 이산화 염소에 의한 세균 및 조류 제거 실험

1. 세균 제거 실험

제 10절에서 제조된 이산화염소 세균 제거 실험을 희석 중화 시험법으로 실시하였다.(한국 환경 수도 연구소, 오윤숙 기술 책임자)

희석중화시험법은 간섭물질이 들어있는 시험균주 현탁액을 시험용액에 첨가하여 20°에서 5분간 반응시킨 후 미리 검증해 둔 적합한 중화제를 즉시 사용하여 반응을 억제시키고 각 시료중의 생균수를 측정하여 생균수 감소율을 측정하는 방법이다.

시험균주의 활성화배양

시험균주를 TSA배지에 도말하여 36°에서 18~24시간 배양한다. 같은 방법으로 2차 배양을 하고 다시 3차 배양을 하며, 2차 배양균 또는 3차 배양균을 활성화배양균으로 한다. 다만, 추가 시험균주 중 *V. parahaemolyticus*의 활성화배양을 위해서는 염화나트륨이 2%가 되도록 조정된 TSB배지 10m/에 시험균 10 μ l를 접종하여 36°에서 18~24시간 배양한다. 1차 배양이 완료되면 2차 배양 및 3차배양은 염화나트륨이 2%가 되도록 조정된 TSB배지 100m/에 한다.

시험균주 현탁액의 조제 및 계수

(1) 조제 : 100m/ 삼각플라스크에 희석액(TSCS) 10m/와 유리비드(직경 3~4mm) 5g을 넣고 백금이를 사용하여 *E. coli* 활성화배양균을 옮긴다. 이때 백금이를 희석액(TSCS)에 담그고 삼각플라스크의 벽면에 문질러 완전히 균괴가 떨어지도록 한 다음 3분간 진탕교반기를 이용하여 잘 섞은 후 유리비드 안쪽의 현탁액을 취하여 다른 시험관으로 옮긴다. 희석액(TSCS)을 사용하여 생균수를 1.5~5 $\times 10^8$ cfu/m/로 조정하고 20°의 항온수조에서 2시간 방치한 액을 *E. coli* 시험균주 현탁액으로 한다.

따로 *S. aureus* 활성화배양균을 상기 시험조작과 동일하게 조작하여 *S. aureus* 시험균주 현탁액을 조제한다. 다만, 추가 시험균주중 *V. parahaemolyticus*의 경우에는 상기 3)의 활성화배양균을 멸균된 50m/ 원심분리관에 넣고 20°, 5000 \times g (6,000rpm)에서 5분간 원심분리하여 상

등액을 조심스럽게 버린 후, 잔류된 균액에 희석액(TSCS) 25m/를 첨가하여 10초간 진탕교반기를 이용하여 교반한다. 교반이 완료되면 다시 원심분리하여 상등액을 버린 후, 희석액(TSCS) 2m/를 첨가하여 균액을 현탁시켜 둔다. 100m/ 삼각플라스크에 희석액(TSCS) 10m/와 유리비드 5g을 넣고 미리 준비한 균 현탁액을 첨가하여 3분간 진탕교반기를 이용하여 잘 섞은 후 희석액(TSCS)을 사용하여 생균수를 $1.5 \sim 5 \times 10^8$ cfu/m/가 되도록 조정하고 20°의 항온수조에서 2시간 방치한 액을 시험균주 현탁액으로 한다.

(2) 계수 : 희석액(TSCS)을 사용하여 *E. coli* 시험균주 현탁액을 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ 으로 희석한 후 이 액 1m/씩 2매의 페트리접시에 각각 넣고 45°로 유지한 TSA배지 약 15m/를 무균적으로 분주하여 냉각응고 시킨 후 TSA 배지 3~5m/를 가하여 중첩시킨다. 냉각응고된 페트리접시를 거꾸로 하여 36°에서 24시간 배양한다. 페트리접시에서 집락수를 세고 페트리접시를 24시간 추가 배양한다. 잘 분리된 집락이 추가로 보이지 않을 때, 페트리접시의 최대 집락수를 세어 *E. coli* 시험균주 현탁액의 생균수(M)를 다음 계산식에 따라 산정한다.

$$\text{시험균주 현탁액의 생균수}^*(\text{cfu/m}) = \frac{c}{(n_1 + 0.1n_2)d}$$

c : 페트리접시에서 계수된 집락수의 합

n_1 : 첫 번째 희석에서 계수된 페트리접시의 수

n_2 : 두번째 희석에서 계수된 페트리접시의 수

d : 첫 번째 희석액의 희석배수

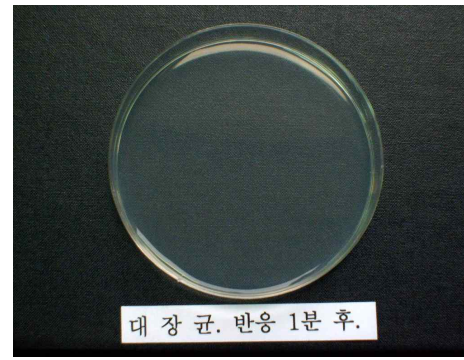
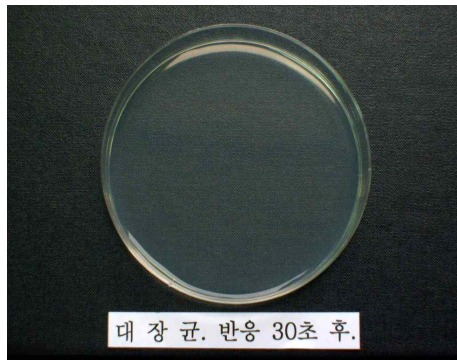
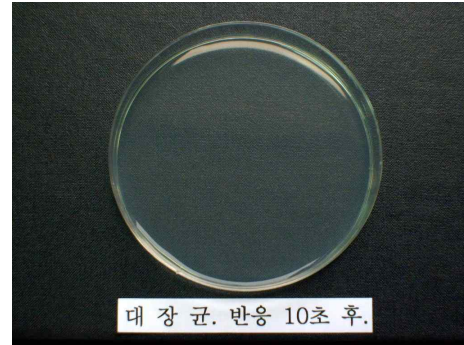
본시험

시험관에 간섭물질 1m/ 및 *E. coli* 시험균주 현탁액 1m/를 첨가하여 즉시 혼합하고 20° 항온수조에서 2분간 방치한 후 시험용액(제1액) 8m/를 첨가하여 혼합한 다음 20° 항온수조에서 5분간 반응시킨다. 이 반응혼합액 1m/를 취하여 중화제 8m/와 물 1m/가 들어있는 시험관에 넣고 20° 항온수조에서 5분간 중화시킨다. 중화완료 후 중화반응액 1m/씩 2매의 페트리접시에 각각 넣고 TSA 배지를 가하여 배양한다. 페트리접시에서

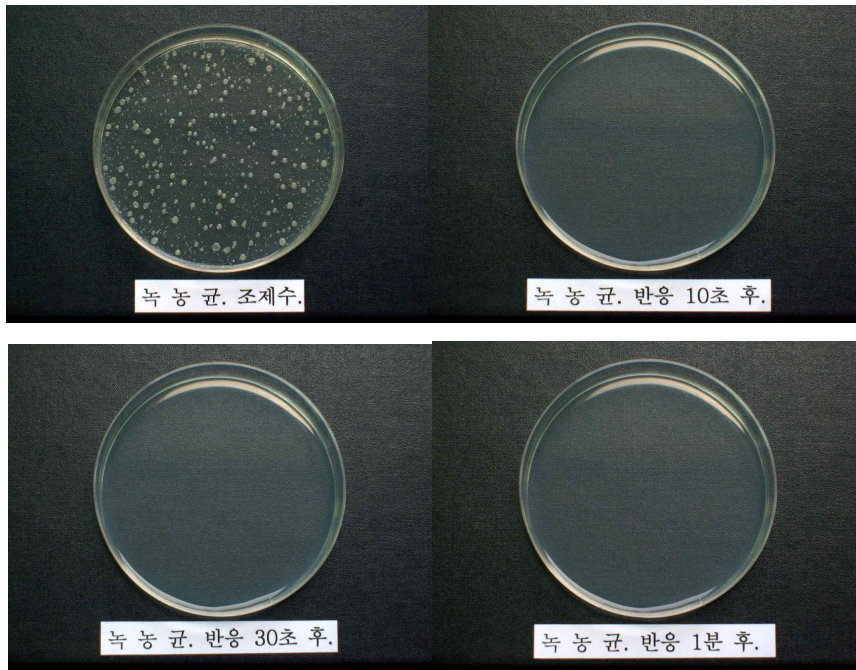
최대 집락수를 세고 시험용액의 살균소독 작용에 의한 생균수(N_a)를 상기 계산식에 따라 산정한다.

따로 *S. aureus* 시험균주 현탁액 및 나머지 시험용액(제2액 및 제3액)에 대해서도 상기 시험조작과 동일하게 조작하여 시험용액의 살균소독 작용에 의한 생균수를 산정한다.(식약청 고시 염소계 소독제 살균력 시험법,2008)

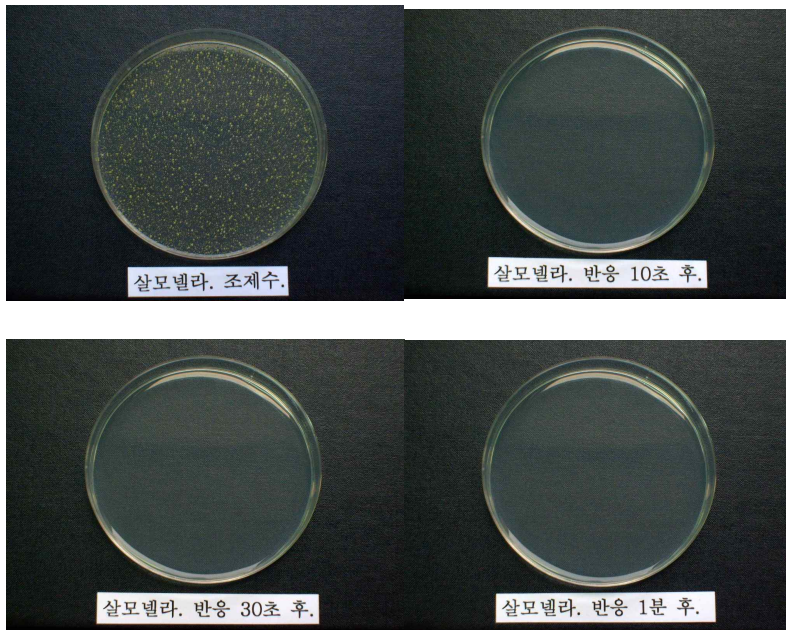
실험 결과(대장균)



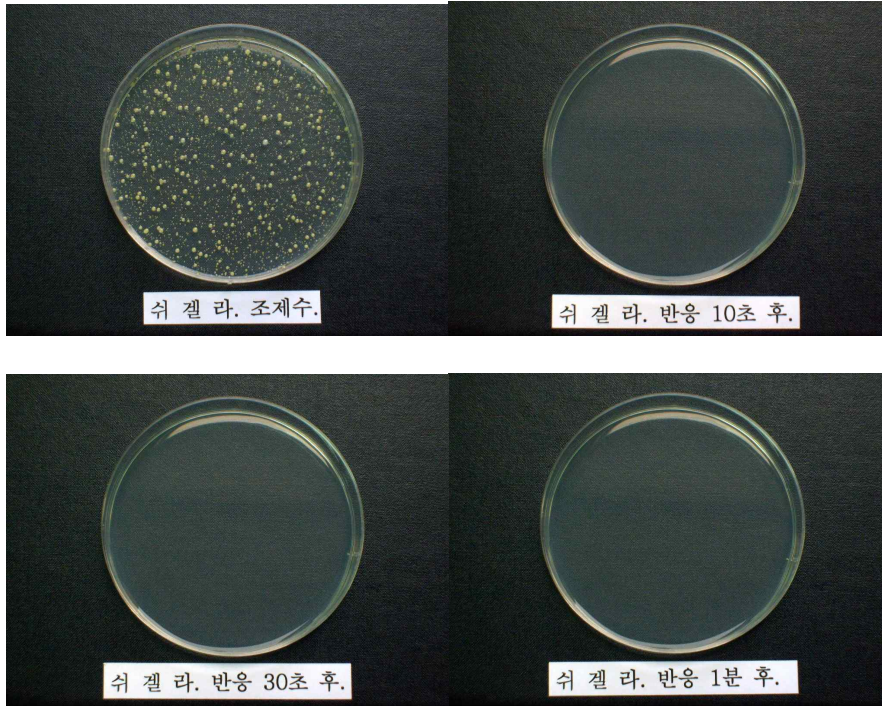
녹농균



살모넬라



쉬겔라



황색 포도상 구균

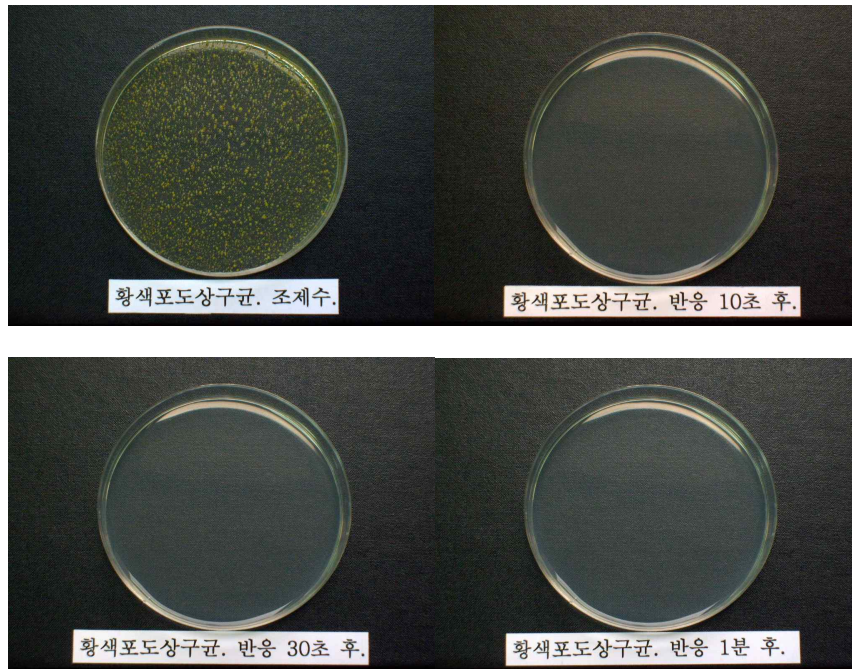


표24. 이산화 염소 살균 실험

시험 항목	단위	결과				
		조제수	반응10초 후	반응 30초 후	반응 30초 후	반응 1분 후
황색 포도상 구균	CFU/ml	1.6×10^3	불검출	불검출	불검출	불검출
살모넬라	CFU/ml	1.3×10^3	불검출	불검출	불검출	불검출
취켈라	CFU/ml	1.3×10^3	불검출	불검출	불검출	불검출
대장균	CFU/ml	1.3×10^3	불검출	불검출	불검출	불검출
녹농균	CFU/ml	1.1×10^3	불검출	불검출	불검출	불검출

제 11절 발생된 이산화염소에 의한 세균 및 조류 제거 실험

2. 조류 제거 실험

본 연구에서 발생된 이산화염소를 사용하여 실제 해수 샘플에서 조류의 제거 효능을 측정하였다.

실험 장소 : 한국 해양 연구원 남해 연구소(경남 계제시 장목면 소재)

해수 : 한국 해양 연구원 남해 연구소(경남 계제시 장목면 소재) 앞 pier

실험팀: 신경순 박사

실험 방법:

조류의 밀도를 높이기 위하여 특수 제작된 조류 채취기를 사용하여 조류를 고농축 채취(네팅)하였다.

고농축 조류를 50배 희석한 후 흔들지 않고 40ml 시험관에 담은 후 이산화염소를 희석하여 5,10,20,40 ppm 농도의 용액으로 조제한다.

조제후 즉시 유리관에 소량(1ml) 도포한 후, 특수 형광(Fluorescence) 현미경을 사용하여 조류의 개수를 수동으로 count 하였다.

이때 형광을 사용하지 않으면 조류의 사멸을 구분 할 수 없다. 왜냐하면 사멸된 조류라 할지라도 형태가 유지 될 수 있고, 육안으로 구별이 불가능하기 때문이다.

그러므로 특수 형광 현미경을 사용하여 조류에 형광을 쬐여주면, 사멸된 조류에서는 클로로필이 변형되어 클로로필에 결합된 Mg(마그네슘) 결합이 형광을 반사하지 못하여(살아있는 조류의 클로로필은 형광을 반사함) 보이지 않게 된다.

같은 방법으로 대조 할 목적으로 차아염소산 나트륨의 조류 제거 효능도 측정하였다.

실험 결과

형광관찰 이산화염소

측정시간		Totalcount	Live	Dead	Mortality rate(%)
14:30	Control	1334	836	498	37.3
13:30	40ppm	13340	1	13339	100.0
13:45	20ppm	13340	2	13338	100.0
14:00	10ppm	13340	4	13336	100.0
14:16	5ppm	13340	7	13333	99.9

형광관찰 이산화염소

측정시간		Sample Volume (ml)	관찰 Volume(mL)	현존량 (cells/ml)	Live (Cells/ml)	10-AU
14:30	Control	1	0.1	#REF!	#REF!	11.200
13:30	40ppm	40.64	1.0	13340	1	0.000
13:45	20ppm	40.32	1.0	13340	2	0.000
14:00	10ppm	40.16	1.0	13340	4	0.000
14:16	5ppm	40.08	1.0	13340	7	0.000

형광관찰 차아염소산나트륨

측정시간		Totalcount	Live	Dead	Mortality rate(%)
15:40	Control	1043	654	389	37.3
15:05	40ppm	10430	3	10427	100.0
15:13	20ppm	10430	7	10423	99.9
15:23	10ppm	10430	7	10423	99.9

형광 관찰

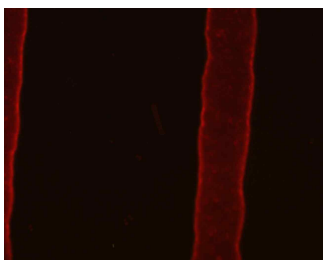
차아염소산나트륨

측정 시간		Sample Volume (ml)	관찰 Volume(mL)	현존량 (cells/ml)	Live (Cells/ml)	10-AU
15:40	Control	1	0.1	#REF!	#REF!	11.000
15:05	40ppm	40.02	1.0	13340	3	0.000
15:13	20ppm	40.01	1.0	13340	7	0.009
15:23	10ppm	40.005	1.0	13340	7	0.031

이산화염소 사진



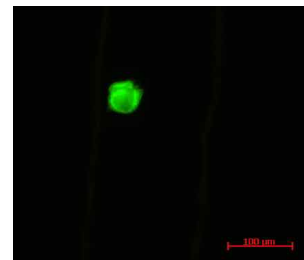
이산화 염소 실험용 시료 50 배 희석 사진



이산화염소 40 ppm



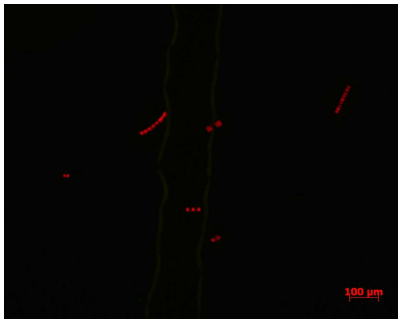
이산화염소 20 ppm



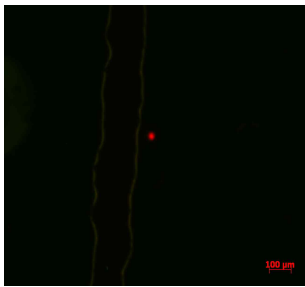
이산화염소 10 ppm



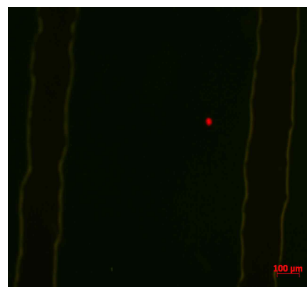
이산화 염소 5 ppm



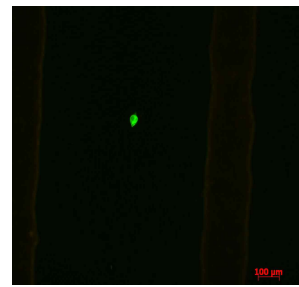
차아염소산 실험용 시료



차아염소산 40 ppm
10ppm



차아염소산 20 ppm

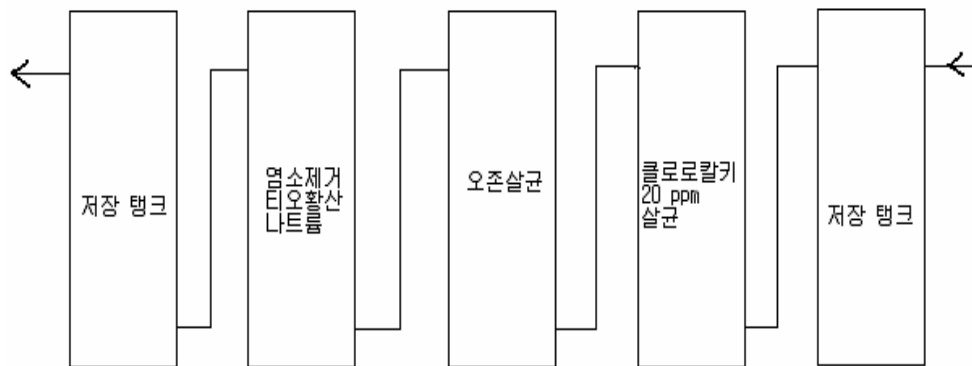


차아염소산

제12절 전위차 살균과 이산화 염소 발생을 결합한 양식수 제조 시스템 개발

1. 기존 양식수 제조 시스템

종래의 해수 살균 소독은 아래 도식과 같이 해수를 여과하여 클로로칼키를 해수에 다량(20ppm이상) 투입하여 해수에 생존하고 있는 여러 생물종을 사멸하고 사멸이 어려운 병원균이나 바이러스 등은 오존을 투여하여 살균 소독한 후 잔류 되어 있는 차아염소산염(NaClO)이나 오존(O_3)은 소듐 치오설페이트, sodium thiosulfate($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)로 제거한다.



바다에는 일반적으로 브로마이드(Br^-)가 $67\sim 80\text{g}/\text{m}^3$ 포함되어 있고 이것을 오존으로 처리하면 강력한 발암 물질인 브로메이트(BrO^-)가 생성된다. 세계보건기구에서는 2004년 브로메이트(BrO^-)의 규제치를 0.01ppm 으로 낮게 책정하였다.

또 차아염소산염이 알카리성인 바닷물($\text{pH}=8.3\sim 8.5$)에 잘 분해가 되지 않고 작은 치어에게는 강한 독성이 되므로 소듐 치오설페이트, sodium thiosulfate($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)로 분해하여 잔류 염소를 제거한다.

그러나 이때 사용된 소듐 치오설페이트, sodium thiosulfate($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)가 소듐 치오설페이트다이머($\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$)로 변화하는데 이 화합물의 독성과 환경에 미치는 영향이 알려져 있지 않다.

그럼에도 불구하고 현실적인 면에서 상기 처리방법들은 환경 위해성과 경제성이 문제시되지만 아직까지 대안이 없는 상황에서 계속적으로 이용되고 있는 실정이다.

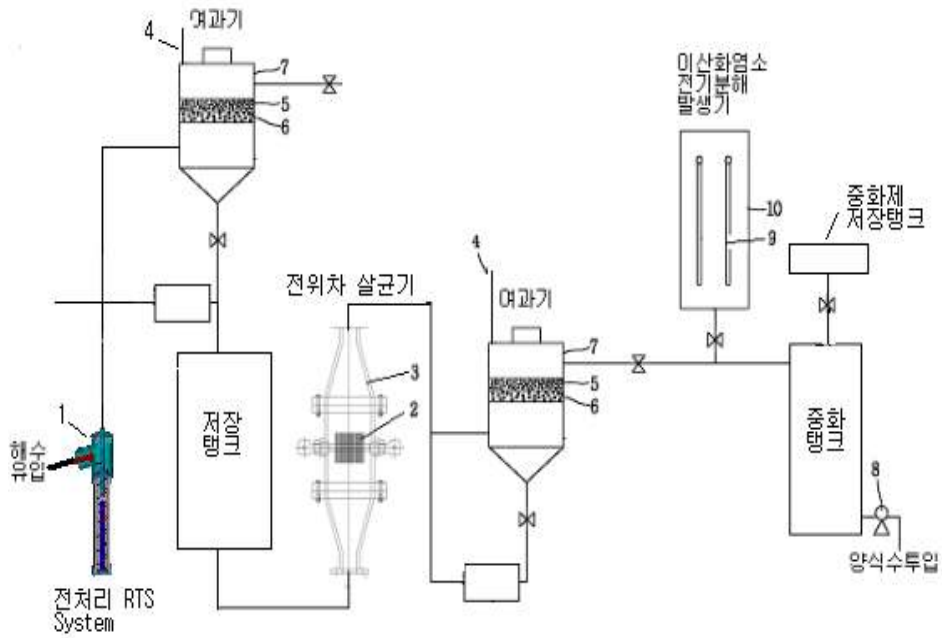
2. 본연구 개발 양식수 제조 시스템

본 연구에서는 무균종묘 배양 및 양식에 필요한 바닷물의 살균 소독 방법과 장치가 개발 되었다.

본 연구에서는 바닷물을 전기분해 할 때 생성되는 순간 전위차와 해수에 포함된 소금의 전기분해로 발생하는 차아염소산 및 숨어 있는 산화제(Cryptos-Oxidant)에 의하여 해수에 포함된 병원성 세균, 바이러스 등 해양의 여러 생물종을 일차적으로 사멸시키고 이차적으로는 살균 소독이 어려운 병원성 세균이나 흰반점 바이러스를 바닷물을 전기분해하여 발생하는 이산화염소로 제거한다.

생성된 염소 소독물 및 그 부산물을 과산화수소로 환경 친화성으로 중화하여 수산 양식 및 종묘 배양에 사용한다.

《 대표도 》



《 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 》

1. 원심분리방식 여과 장치
2. 전위차 살균 전극
3. 전위차 살균 Cell
4. 세척수 주입구
5. 모래여과층(상층)
6. 모래 여과층(하층)
7. 아래에서 위로 여과 장치
8. 수송 펌프
9. 이산화 염소 발생 전극
10. 이산화 염소 발생 전기분해 Cell

제13절 양식수 제조 시스템 사용 새우 양식 적용 및 바이러스 전염 예방 실험

1. 새우 양식 적용

본 연구에서 개발된 양식수 제조 시스템을 실제 양식장에 설치하고 새우 양식수를 처리하였다.

설치 장소 : 충남 서산군 대산읍 독곶리 소재 새우 양식장

양식 실험밀도 : 중하 새우 200마리/m³밀도

실험기간: 15일간 시스템으로 살균 소독된 양식수를 공급

사료: 시판 상업용 사료 1일 2회 오전 9시,오후 5시, 중하 체중 6 % 급여
양식조 바닥에 가라 앉은 사료는 매일 제거 하였다.

양식 환경: 1일 1회 측정

수온 20°C-26°C

pH : 8.0-8.5

용존 산소 3.5 ppm

바이러스 측정 키트: Kitshiple,EnbioTech.Lab.Co., Japan

실험은 총 2 회 실시 되었다.

제 1회실험: 살균 소독수의 새우 독성 검사 실험

이산화 염소의 새우 독성을 측정하기 위하여 LD₅₀ 값을 측정하였다.

실험 결과 : 20마리중 11 마리가 이산화 염소 농도 5 ppm에서 폐사

LD₅₀ = 5 ppm

그러므로 실험 실시간 동안 이산화 염소 투입량을 3 ppm 이하로 조절유지 하여 한 마리도 소독수 투입 7일 까지 폐사 하지 않았다.

제 2회 실험: 환반점 바이러스 전염 예방 실험

실험 시작전 2 일간 수조 A (100 liter)에는 본연구에서 개발된 양식수 제조 시스템에서 제조되는 양식수를 공급 하고 수조 B (100 liter) 에는 일반 양식 해수를 공급하였다. 그후 3일째 되는 날 수조 A,B 모두에 바이러스 감염되어 폐사된새우 2미(감염 여부는 바이러스 측정 키트 양성 반응과 현미경으로 흰 반점을 새우 머리 측면 갑각 절편에서 확인)를 10 ml 의 멸균수에서 분말화 한 후 수조 물 100 liter에 33 g을 희석 시키는 방법으로 흰반점 바이러스를 감염 시켰다.

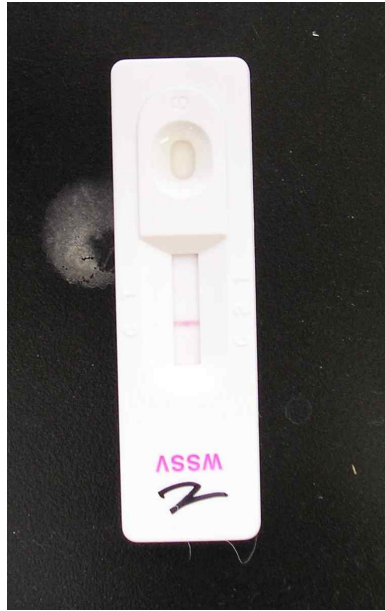
감염후 수조 A에는 계속 본 연구에서 개발된 양식수 제조 시스템에서 제조되는 양식수를 2일간 공급 하고 수조 B (100 liter) 에는 일반 양식 해수를 공급하였다.

그후 수조 A,B 에 각각 건강한 새우 200미를 입식하였다.

10일간 양식을 계속 한 결과 수조 A의 새우는 모두 건강 하였고, 수조 B의 새우는 5일째부터 10일 까지 모두 폐사 하였다.

바이러스 측정 키트와 현미경 사진으로 관찰 하여 바이러스 감염으로 인한 폐사를 확인 하였다.

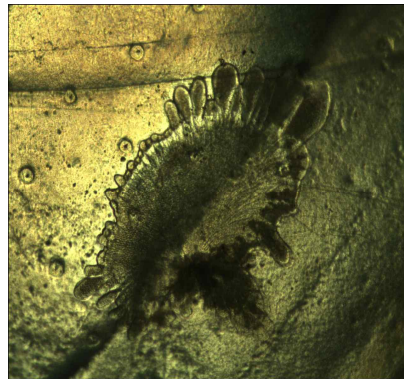
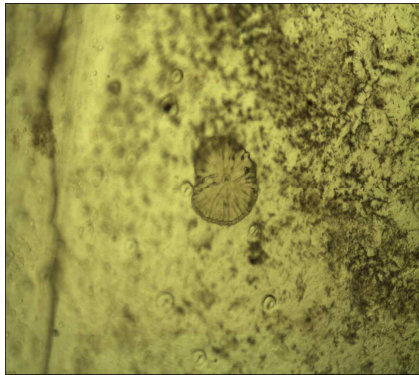
본 실험 결과는 본 연구에서 개발된 양식수 제조 시스템이 바이러스 감염을 차단할 수 있음을 명확히 보여주고 있다.



바이러스 측정 키트(미감염)



바이러스 측정 키트(감염)



흰 반점 바이러스 현미경 사진

제 4 장 연구개발 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

* 연도별 연구목표 및 평가착안점에 입각한 연구개발목표의 달성도 및 관련분야의 기술발전예의 기여도 등을 기술

연차별 연구개발의 목표 및 내용

구분	연도	연구개발의 목표	연구개발의 내용	연구범위
1차년도	2007-2008	새우 양식에서 전위차와 이산화 염소를 이용한 양식수 소독 처리 기술 개발을 통하여, 종묘 생산에서 성하 생산까지 모두 사용될 수 있는 경제성있는 저렴한 양식수 제조 시스템 개발	<ul style="list-style-type: none"> ○ 흰 반점 바이러스 제거 효능 실험 ○ 전위차 소독기술 ○ 이산화 염소 전기분해 생산 ○ 소독 시스템 개발 ○ 종묘 생산 응용 ○ 성하 생산 적용 ○ 현장 시험 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 소독 용량 결정 시험 ○ 전기 화학시험 ○ 소독 기술 개발 및 적용 ○ 모델 정립 ○ 분야별 적용 ○ 분야별 적용 ○ 시제품 제작

제 1절 연구 개발 목표 달성도

1. 전위차 살균

전위차 살균에서 아래와 같이 목표가 달성 되었다.

가. 살균용 전극: 이리디움 코팅 전극 A 와 코팅 되지 않은 전극 B 개발
전극 B에서 차아염소산 발생 감소-중화제절감, THM 부산물 억제

나. 살균 및 조류 제거 효능: 전위차 살균중 세균에서 100% 살균
조류는 부분적 사멸

2. 이산화 염소

이산화 염소 분야에서 아래와 같이 목표가 달성 되었다.

- 가. 전기 분해 방식 이산화 염소 생산 및 전극 개발
고순도 (98 %), 고농도 이산화 염소 발생 기술 개발
- 나. Aspirator를 이용한 이산화 염소 발생
100 % 순도, 고농도 이산화 염소 발생 기술 개발
- 다 불활성 기체를 이용한 이산화 염소 발생
100% 순도, 고농도 이산화 염소 발생 기술 개발
- 라. 살균 및 조류 제거 효능
각종 세균 살균 100% 달성
조류 제거능 100 % 달성-차아염소산보다 효능 우수 확인

3. 양식수 제조 시스템

- 전위차 살균과 이산화 염소 발생기의 결합으로 세균과 조류를 완전히 제거한 무균 양식수 제조 시스템 개발 목표 달성
- 새우 양식 실험에서 바이러스 전염 예방 효능 확인
- 종묘 생산에의 실험은 시기적으로 부적합하여 실시하지 못하였으나. 종묘 생산 에도 사용 가능성 확실히 됨

4. 차아염소산 중화제 개발 및 역여과(아래에서 위로)기술 개발

- 가. 차아염소산이 해수에서 소듐 치오설페이트로도 완전하게 중화가 않되어, 본 연구에서 과산화 수소수로 100% 중화 달성-종묘 생산 가능
- 나. 역여과(아래에서 위로) 기술이 개발되어 해수의 불순물을 용이하고 경제 성 있게(역세척 불필요, 모래 절약) 제거하는 기술 달성

평가의 착안점 및 기준

구분	연도	세부연구개발 목표	가중치	평가의 착안점 및 기준
1차 년도	2007- 2008	전위차 소독	25 %	전위차 소독효능 (병원균 제거 효능)
		이산화염소 소독	30 %	이산화 염소 소독효능 (흰반점 바이러스 제거 효능)
		양식수 처리 시스템	45 %	시스템효율, 간편성, 현장 적용성

전위차 소독 분야: 병원균 제거 효능 목표 달성

이산화 염소 소독 분야: 흰반점 바이러스등 소독 효능(세균,조류) 목표 달성

양식수 처리 시스템: 효율, 간편성, 현장 적용성 목표 달성

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

* 추가연구의 필요성, 타연구에의 응용, 기업화 추진방안을 기술

제1절 연구개발결과의 활용방안

본 연구 개발 기술은 아래의 산업에 미치는 파급 효과가 기대된다.

- o 어류 양식 기술
- o Ballast Water 처리 기술
- o 이산화 염소 발생기 개발
- o 어병 연구

1. 기대성과 및 타 연구에의 응용

전 세계적으로 바이러스성 질병을 제어하기 위해 항생제, 면역증강제 등 약품시장이 매년 3억불 이상 되기 때문에 본 연구에서 개발된 양식수 제조 시스템 응용은 국내외적으로 큰 경제적 효과를 가진다.

가. 기술활용도

1) 소규모 정수장 및 간이 정수장

염소가 주로 사용 중이나 상수원수의 수질 악화등으로 소독처리 강화요인 발생하였으며 염소 사용량 증가시 염소 화합물(THMs, HAAs등 발암물질)로 인한 폐해 우려된다. 따라서 미국, 유럽의 경우 이산화염소 병행 사용하고 있다.

2) 하수처리장

방류수 소독에 유용하게 사용 가능.

3) 중수도

염소계 소독제와 달리 발암물질이나 냄새가 없고 쉽게 분해되어 재활용성을 높일 수 있다. 화장실이나 청소용수로 재활용시 농도를 높여주면 살균 및 탈취 효과가 있다.

4) 공업용수, 냉각탑, 양식장, 음식점 식품 가공

중소형 발생기를 사용하면 간편하게 원하는 만큼의 이산화 염소를 사용하게 되어 살균 및 악취제거에 유용하게 사용 가능

나. 기술적 파급효과

1) 기술적 파급효과

- 이산화 염소 제조 기술의 파급
- 이산화염소 응용범위 확대 및 제조 기술 파급
- 관련 연구활성화의 결과로 환경산업 발전에 기여함
- 환경관련 연구 수준을 한차원 높이는 효과(염소소독 부산물인 THMs나 HAAs등의 억제 ,포르말린 이나 염산등의 등의 저급 소독제를 이산화염소로 대체함)
- 정수.하수 등 수질관리능력 제고

2). 경제적 파급효과

-정수장

시장환경 : 최근 수돗물에서 바이러스가 검출됨에 따라 정수처리공정에서의 살균.소독의 기능과 염소소독의 문제점이 제기되고 있는바 (악취나 발암물질의 생성등) 대체 살균소독제의 개발이 시급한 현실이다.

경쟁력 : 물에 쉽게 녹고 냄새가 거의 없으며 산화력이 강하고 pH에 의한 영향을 받지 않을 뿐만 아니라 할로겐화합물을 생성하지 않는 이산화염소의 장점이 불안정한 가스 상태로는 운반이 불가능하여 현장에서 특별히 제조하여 완충용액 상태로 사용하여야 한다는 단점 때문에 부각되지 못하고 있으나 본개발 기술 중 이산화 염소 발생장치는 이와같은 단점을 뛰어넘은 기술로서 응용 범위가 넓은 것으로 사료된다.

- 하수처리장

시장환경 : 2003년 1월부터 방류수의 검사항목에 장균이 추가되고 법규로 살균. 소독이 의무화 되어 사용량의 증가 기대됨

경쟁력 : 2003. 1월부터 방류수의 살균. 소독처리가 의무화됨에 따라 신규시장 발생. 염소, 클로로칼키 등은 잔류성이 높아 사용이 부적합하고, 이산화염소 발생기, 안정화 이산화염소등이 기존 정수장에서 일부 사용된바 있으나 부산물이 다량 함유되어 있거나 제조기법이 불안정하여 사용치 않고 있는 현실임.

- 그 외 주요 국내 시장

- 양식산업의 생산성 증가, 적조 제거 및 이에 따른 수익성 증대
- 재생용지의 고급지 생산효과에 따른 자원 재활용 증가
- 이산화염소 발생기 수입대체 효과 및 기술수출 효과
- 수입산 미국, 유럽제품에 비하여 품질 및 가격 경쟁력 우위

- 국외 시장

- 일본 : 수영장에서 클로로칼키 사용금지 및 이산화염소의 사용 의무화, 수도물, 하수처리장등에서의 대체소독제로 이산화염소의 활용을 적극 추진 중인바 현재 제조공법으로는 부산물이 많아 높은 수율의 이산화염소 제조가 요구되고 있는 것으로 판단됨.
- 중국 및 동남아 : 양식산업이 대형화되어 있는데 반하여 어병예방(치료)을 위한 수처리제의 개발은 낙후되어 있음.
- 미국, 유럽 : 개발제품은 전기분해법으로 제품 품질이 우수하고 제조공정이 간단하므로 제조 기법 또는 설비의 수출이 기대됨.

3) 사회·문화적 파급 효과

새우 양식에 있어 폐사를 방지하기 위해 지나친 양의 항생제를 투여하거나, 소독제를 투입하는 경향이 있다. 그러나 과도한 소독제 투입은 국민 건강에 직접적인 해를 끼칠 수 있다. 예를 들어 지나친 염소계 소독제의 투입은 염소계 소독제가 유기물과 반응하여 THM (trihalomethane)이라는 발암 물질을 형성한다(5 ppm 농도로 양식수 처리시 THM 0.15 ppm 생성).

오존의 경우도 마찬가지이다. 바닷물 속의 브롬성분(67 gram/m³)과 반응하여 브로모포름(bromoform)이라는 발암성 물질이 생성된다(WTO 규제 농도 0.01 ppm). 또한 과다 투입되어 분해 되지 않는 이유로 양식수에 잔류하는 염소 성분을 제거하기 위하여 소디움 치오설페이트(sodium thiosulfate)를 사용하는바, 이것의 dimer 가 생성 되고 이물질의 위해성 및 독성은 아직 검증 되지 못한 실정이다. 또한 일반수와는 달리 바닷물은 pH가 8.4 정도이므로 알칼리성에서는 염소 성분이 소디움 치오설페이트에 의해 완전히 환원되지 못한다.

항생제 투여는 공공연한 비밀로 인체에 거의 쓰지 않는 저질 항생제를 사료에 섞어서 사용하고 있는 실정이다. 그러나 세균에는 유효하여도 바이러스등에는 항생제가 대안이 될 수는 없다. 그러므로 국민의 건강과 안전한 식탁을 보장하기 위해서도 본연구 결과는 사회 문화적 파급 효과가 지대하다.

제2절 기업화 추진방안

1단계

▷ 새우 종묘 및 양식장

해면과 내수면 수역의 특성에 적합한 건강한 수산종묘를 방류하여 수산자원 증강 및 어업인들의 소득 증대를 꾀하고자 정부가 의욕적으로 추진하고 있는 수산종묘 매입방류 사업 중 새우종묘 배양장과 새우양식장에 우선적으로 적용코자 함.

현재 우리나라 새우 종묘 배양장은 5개소, 연간 10억만 마리의 생산량을 가지고 있으며, 새우 양식은 전국 500개 소의 양식장에서 연간 3천톤을 생산하고 있음.

2단계

▷ 수산 종묘 및 양식장

새우종묘 및 양식장에 우선 적용 후 해면과 내수면 수역의 특성에 적합한 38개 전 품종에 걸쳐 활용할 계획임.

2007년도 수산 종묘 매입·방류 사업비는 14,702 백만원으로 국비 10,303 백만원, 지방비 4,399 백만원이고 수산종묘 양식장은 773개소 832ha이며

전체 양식장은 23,000개소 64,098ha의 면적을 가지고 있어 전 양식장에 본 기술을 확대 보급할 경우 어류 양식 기술 향상에 커다란 파급효과가 있을 것으로 예상됨.

3단계

▷ 정수장

2004년말 현재 상수도 보급률은 약 89%이며, 상수도 분야의 총 세출액은 4조 8천억원 이고 전국 상수도 시설 용량은 30,791㎥, 시장

규모로는 300억원으로 추산된다.

상수원수의 수질악화, 조류의 효과적 제거, 수돗물에 대한 불신감 해소, 염소 과다사용으로 인한 약품 냄새 및 발암물질의 생성억제 등의 대책으로 이산화염소의 사용이 필요한 시점이라고 사료된다.

▷ 하수처리장

2004년말 현재 하수 종말 처리시설수 242개소에 시설 용량은 1일 20,954천톤, 세출액은 약 4조원이며 1,600억원의 시장 규모로 추산된다.

이산화염소는 대장균 살균에 탁월한 효능을 발휘하고 있으며 여러 산업현장에서 사용되고 있는 페놀, 황화물, 티오 알콜류, 시안화물, 기타 산화에 민감한 유기물질의 제거에 탁월하며 강한 산화력에 의한 철, 망간 등의 제거가 가능하여 하수종말처리장의 소독공정에 적용할 수 있다.

▷ 중수 및 산업용수

염소계 소독제를 주로 사용하고 있으며 살균력, 환경성, 유해성 등을 감안 할 때 이산화염소 대체 수요가 발생할 것으로 예상되며 기화형 이산화염소 발생기, 다용도 살균, 탈취, 표백용 약품, 간이형 정수 설비 부분이 동 제품의 수요처 시장이다.

가) 기화형 이산화염소 발생기

건물, 차량, 선박등의 실내에 발생하는 습기와 순환기기 미흡 등으로 인한 오염(곰팡이, 세균감염 등)과 악취를 효과적으로 제거하기 위하여 이산화염소를 가스형태로 투입 할 수 있도록 개발할 계획이며 대상시장은 1)지하 에 위치하여 습기가 많은 주점, 음식점, 횡집 등의 살균, 탈취용 2)야채, 과일, 생선 등을 보관하는 냉동, 냉장창고 및 가정용 냉장고 3)에어콘, 히터 및 건물내 닥터 및 필터 4)자동차, 선박등의 실내 환기 설비 5)축사, 쓰레기 처리장등 악취 배출시설 6)탄저균 등 생화학 테러 발생시 방제용등이 있다.

간 시장 규모로는 760억원 이를 것으로 예상한다.

나) 다용도 살균 , 탈취, 표백용

수처리용 살균, 소독 약품이 소비되는 곳은

- 1)음용수, 간이 정수장, 지하수 등의 식품제조 가공업 2) 산업용수 등의 음용수 살균, 소독 처리용 3)냉각수의 레지오넬라균 살균 처리용
- 4)사용된 물의 재처리 공정상의 살균.소독용 재활용수 5)수영장
- 6)생활용수(가습기의 물살균 처리, 행주, 식기, 위생기기, 야채, 과일, 생선류 등의 살균 및 탈취) 7)냉장, 냉동용 수산물의 세척용 8)화학수 등이 있으며 시장 규모로는 년 간 388억원에 이를것으로 추정된다.

동물용 약품이 소비되는 곳은

- 1)수족관, 활어 운반용 수조 2)적조의 제거(년간 황토살포 예산 80억원)
- 3)축산(구제역 바이러스 등의 방제용, 축사 및 축산 폐수의 살균 및 탈취용, 유두, 계란, 가공육의 살균 처리용) 4)애완동물(사육 기기류의 살균, 탈취 및 병원균 살균)등이 있으며 시장 규모로는 200억원 대에 이를 것으로 추정된다.

다) 간이형 정수 설비

간이형 정수 설비가 소비되는 곳은

재활용수, 콩나물 재배수, 산업용수 및 세척용수(세차, 청소용수, 위생처리수 등) 담수나 해수 수영장, 수족관의 사용수 순환이 있으며 빗물, 지표수 정수처리(도서 지역용)과 이동형 간이 정수처리(비상사용) 등이 있으며 년 간 총 시장 규모로는 210억원 이를 것으로 예상된다.

제 6 장 참고문헌

Adger W.N. (1998) Sustainability and social resilience in coastal resource use. CSERGE working paper GEC 97-23.

Chang C.F., Su M.S., Chen H.Y. & Liao I.C. (2003) Dietary beta-1,3-glucan effectively improves immunity and survival of *Penaeus monodon* challenged with white spot syndrome virus. *Fish and Shellfish Immunology* 15, 297-310.

Chotigeat W., Tongsupa S., Supamataya K. & Phongdara A. (2004) Effect of fucoidan on disease resistance of black tiger shrimp. *Aquaculture* 233, 23-30.

Dupuy J.W., Bonami J.R. & Roch P. (2004) A synthetic antibacterial peptide from *Mytilus galloprovincialis* reduces mortality due to white spot syndrome virus in palaemonid shrimp. *Journal of Fish Diseases* 27, 57-64.

Granja C.B., Aranguren L.F., Vidal O.M., Aragon L. & Salazar M. (2003) Does hyperthermia increase apoptosis in white spot syndrome virus (WSSV)-infected *Litopenaeus vannamei*. *Diseases of Aquatic Organisms* 54, 73-78.

Hameed A.S.S., Balasubramanian G, Syed Musthaq S, Yoganandhan K (2003) Experimental infection of twenty species of Indian marine crabs with white spot syndrome virus (WSSV). *Diseases of Aquatic Organisms* 57, 157-161.

van Hulten M.C., Goldbach R.W. & Vlak J.M. (2000a) Three functionally diverged major structural proteins of white spot syndrome virus evolved by gene duplication. *The Journal of General Virology* 81, 2525–2529.

van Hulten M.C., Westenberg M., Goodall S.D. & Vlak J.M. (2000b) Identification of two major virion protein genes of white spot syndrome virus of shrimp. *Virology* 266, 227–236.

van Hulten M.C., Witteveldt J., Snippe M. & Vlak J.M. (2001) White spot syndrome virus envelope protein VP28 is involved in the systemic infection of shrimp. *Virology* 285, 228–233.

Itami T., Asano M., Tokushige K., Kubono K., Nakagawa A., Takeno N., Nishimura H., Maeda M., Kondo M. & Takahashi Y. (1998) Enhancement of disease resistance of kuruma shrimp, *Penaeus japonicus*, after oral administration of peptidoglycan derived from *Bifidobacterium thermophilum*. *Aquaculture* 164, 277–288.

Lee M.H., Osaki T., Lee J.Y., Baek M.J., Zhang R., Park J.W., Kawabata S., Soderhall K. & Lee B.L. (2004) Peptidoglycan recognition proteins involved in 1,3- β -D-glucan-dependent prophenoloxidase activation system of insect. *Journal of Biological Chemistry* 279, 3218–3227.

Lightner D.V. (1996) *A Handbook of Pathology and Diagnostic Procedures for Diseases of Penaeid Shrimp*. World Aquaculture Society, Baton Rouge, LA, USA.

Lilly, D.M. and Stillwell, 1965 Probiotics: Science, 147,747-748

Lim H.J., Park J.H., and Jang I.K. (2004) Effect of probiotics on water quality in the shrimp pond, J. Kor. Fish. Soc., 37, 91-97

Luo T., Zhang X., Shao Z. & Xu X. (2003) PmAV, a novel gene involved in virus resistance of shrimp *Penaeus monodon*. FEBS Letters 551, 53-57.

Namikoshi A., Wu J.L., Yamashita T., Nishizawa T., Nishioka T., Arimoto M. & Muroga K. (2004) Vaccination trials with *Penaeus japonicus* to induce resistance to white spot syndrome virus. Aquaculture 229, 25-35.

Newman S.G. (1999) Fifth Ecuadorian Aquaculture Conference, Oct. pp28-30,

Oh M.J., Choi D.L., Sim D.S., Jung S.H., Sohn S.C., Park M.A., Kim Y.J., Heo M.S., and Kim J.W. (2000) Isolation and characterization of white spot syndrome baculovirus in cultured penaeid Shrimp, J. Fish. Pathol., 13, 7-13

Park J.H., Seok S.H., Cho S.A., Baek M.W., Lee H.Y., Kim D.J., Kim H.Y., Chang S.O. & Park J.H. (2004) Safety and protective effect of a disinfectant (STEL water) for white spot syndrome viral infection in shrimp. Diseases of Aquatic Organisms 60, 253-257.

Rosenberry B. (2002) 2002-Year in Review. In:World Shrimp Farming 2002 (ed. by B. Rosenberry), pp. 3–6. Shrimp News International, San Diego, USA

Sakai M (1999) Current Research status of Fish Immunostimulants ,Aquaculture,172,63–92

Saánchez-Martínez J. G et al. (2007) WSSV in cultured shrimp ,Aquaculture Research, 38, 1339–1354

Shams,A.M., Din,El., Rasheed A. A, . Hammoud,A.A (2000)On the chlorination of seawater, Desalination 129 53–62

Smith, D.M., Burford, M.A., Tabrett, S.J., Irvin, S.J. and Ward, L. (2002). The effect of feeding frequency on water quality and growth of the black tiger shrimp (*Penaeus monodon*). Aquaculture 207, 125–136.

Supamattaya K., Kiriratnikom S., Boonyaratpalin M. & Borowitzka L. (2005) Effect of a *Dunaliella* extract on growth performance, health condition, immune response and disease resistance in black tiger shrimp (*Penaeus monodon*). Aquaculture 248, 207–216.

Vlak J.M. et al.(2002), XII International Congress of Virology, Paris

Witteveldt J.,Vlak J.M. & van Hulten M.C. (2004a) Protection of *Penaeus monodon* against white spot syndrome virus using a WSSV subunit vaccine. Fish and Shellfish Immunology16,571–579.

Witteveldt J., Cifuentes C.C., Vlak J.M. & van Hulten M.C. (2004b) Protection of *Penaeus monodon* against white spot syndrome virus by oral vaccination. *Journal of Virology* 78, 2057–2061.

Wu J.L. , Muroga K. (2004) Apoptosis does not play an important role in the resistance of 'immune' *Penaeus japonicus* against white spot syndrome virus. *Journal of Fish Diseases* 27,15–21.

Yi G., Qian J., Wang Z. & Qi Y. (2003) A phage–displayed peptide can inhibit infection by white spot syndrome virus of shrimp. *The Journal of General Virology* 84, 2545–2553.

Yu Z.M., Li C.W. & Guan Y.Q. (2003) Effect of salinity on the immune responses and outbreak of white spot syndrome in the shrimp *Marsupenaeus japonicus*. *Ophelia* 57,99–106.

Zhan W.B.(2002) Neutralization by monoclonal antibodies against white spot syndrome virus in vivo of crayfish, *cambarus proclarkii*. 3rd Korea–Japan–China joint symposium for the exchange of marine and fishery science and technology

김종태, 최애진, 신원선, 김철진, 조용진, 한호규, 남기달 (2005) 대하 양식중 키토산 함유 사료 첨가제의 흰 반점 바이러스 억제 효과 및 품질 특성, *J.Chitin.Chitosan*,10(1), 32–39

대한 환경 공학회(2005) 추계 학술 연구 발표회 논문집, 한서대학교, 2005.11.3–11.5

방종득, 최용석, 서영철(2005) ,해수 순환 여과 시스템에서 넙치 시육 시험, *한국어병학회지*,18(1),91–97

신호상,오윤숙 (1999),안정화 이산화 염소의 성분 분석, Analytical Science & Tech., 12, 403-407

양시아홍, 조을생, 정옥진(2007)Assessment of disinfection activity and stability of electrolyed water compared to conventional disinfectant Sodium Hypochlorite,대한상하수도학회 · 한국물환경학회 2007공동 추계학술발표회 논문집,2007년 11월 21-22일 (KINTEX, 경기도)

유명진,손은주 (1987) 조류 제거를 위한 염소와 이산화 염소 처리의 비교 연구,대한 토목학회논문집,7(3),61-69

이윤진,이선종,이동찬,김현,이환,이철효,남상호(2002),정수소독 공정에 이용되는 염소,이산화 염소,오존 소독제의 비교,고찰에 관한 연구, 한국환경위생학회지,28(3) 1-8

장인권 ,임현철,박중현(2004) 대하(*Fenneropenaeus Chinensis*)양식장 사육수에 미치는 Probiotics의 효과 ,J.Kor.Fish.Soc.,37(2)91-97

장인권, 박민우, 정달승, 송재희, 최용석, 임현정, 김종화. (2000). 새우양식과 질병관리. 수산기술지,제7호,해양수산부, pp127.

한지숙,신동화 (2001) 식중독 미생물에대한 큰까치 수영(*Lysimachia clethroides* Duby)의 항균 활성,Kor,J,Food.Sci.Tech.,33(6),774-783

허문수 ,손상규,(2000),염소,요오드,일광,건조 및 담수 처리에 의한 White Spot Baculovirus(WSBS)의 불활성화, 한국어병학회지,13(2),97-102

허문수,손상규(2001), 양식 대하(*Penaeus chinensis*) 감염 White Spot Baculovirus(WSBS)의 병원성 및 병리 조직학적 특성,한국어병학회지,14(1),11-15

일본 특허 공보 소 56-53286호,
일본 특허 공보 소 56-53287호,
일본 특허 공개 소 58-50026호

일본 특허 제 2695071호
일본 특허공개 평 1-168246호
일본 특허 공개 평 3- 204820호

대한민국 특허 등록 번호 2002-0048343 (2002년 6월 22일)

대한민국 특허 등록 번호 2007-0036407 (2007년 4월 3일)

대한민국 특허 등록 번호 2005-0037522 (2007년 4월 22일)

대한민국 특허 등록 번호 2008-0061582 (2008년 7월 3일)

대한민국 특허 등록 번호 2007-0077307 (2007년 7월 26일)

대한민국 특허 등록 번호 2007-0115017 (2007년 12월 5일)

대한민국 특허 등록 번호 2004-0026426 (2004년 3월 31일)

대한민국 특허 등록 번호 2007-0768096 (2007년 10월 11일)

대한민국 특허 공개 번호 10-2007-0044954 (2007년 5월 2일)

일본 특허 제 2695071호

일본 특허 공개 번호 평 3-204820

대한민국 특허 공개 번호 10-2008-0057469 (2008년 6월 25일)

대한민국 특허 공개 번호 10-2007-0068136 (2007년 6월 29일)

대한민국 특허 공개 번호 10-2007-0113494 (2007년 11월 29일)

대한민국 특허 등록 번호 2007-0078823 (2007년 8월 2일)

대한민국 특허 등록 번호 10-0376913-00-00 (2003년 3월 7일)

대한민국 등록특허 제 10-0456483-00-00 호,2004년 11월 1일)

대한민국 등록특허 번호 10-0590345-00-00 호(2006년 6월 8일)

대한민국 특허 등록 번호 10-0364235-00-00 (2002년 11월 27일)

대한민국 등록 특허 번호 10-0454547-00-00 호(2004년10월 18일)

대한민국 공개특허 번호 10-2005-0015949호(2005년 2월 21일)

대한민국 등록특허 번호 10-0575036-00-00 호(2006년 4월 24일)

대한민국 등록특허 번호 10-0643591-00-00 호(2006년 11월 1일)

대한민국 공개특허 번호2006-0009355 (2006년 1월 31일)

대한민국 공개 특허 번호 2007-0028405 호(2007년 3월 12일)

별 첨 자체평가의견서

1. 전위차 살균

전위차 살균에서 아래와 같이 목표가 달성 되었다.

- 가. 살균용 전극: 이리디움 코팅 전극 A 와 코팅 되지 않은 전극 B 개발
전극 B에서 차아염소산 발생 감소-중화제절감, THM 부산물 억제
- 나. 살균 및 조류 제거 효능: 전위차 살균중 세균에서 100% 살균
조류는 부분적 사멸

2. 이산화 염소

이산화 염소 분야에서 아래와 같이 목표가 달성 되었다.

- 가. 전기 분해 방식 이산화 염소 생산 및 전극 개발
고순도,고농도 이산화 염소 발생 기술 개발
- 나. Aspirator를 이용한 이산화 염소 발생
100% 순도,고농도 이산화 염소 발생 기술 개발
- 다 불활성 기체를 이용한 이산화 염소 발생
100% 순도,고농도 이산화 염소 발생 기술 개발
- 라. 살균 및 조류 제거 효능
각종 세균 살균 100% 달성
조류 제거능 100 % 달성-차아염소산보다 효능 우수

3. 양식수 제조 시스템

전위차 살균과 이산화 염소 발생기의 결합으로 세균과 조류를 완전히 제거한
무균 양식수 제조 시스템 개발 목표 달성
새우 양식 실험에서 바이러스 전염 예방 효능 확인

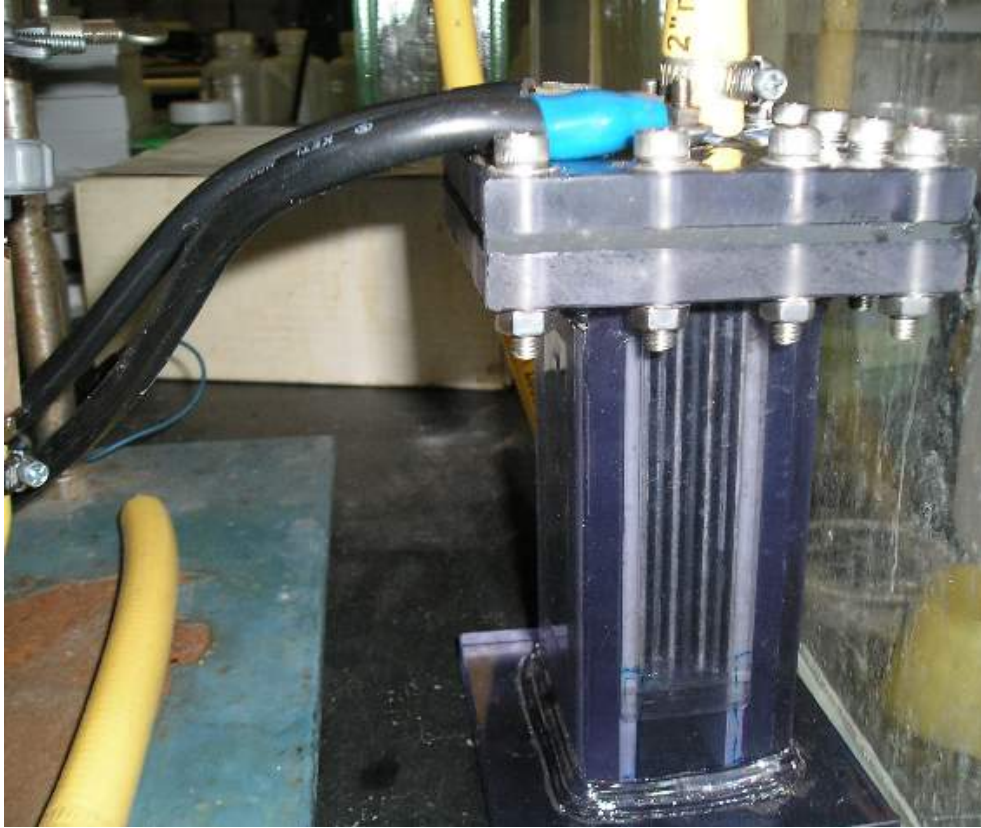
종묘 생산에의 실험은 시기적으로 부적합하여 실시하지 못하였으나. 종묘 생산에도 사용 가능성 확실히 됨

4. 차아염소산 중화제 개발 및 역여과(아래에서 위로)기술 개발

- 가. 차아염소산이 해수에서 소디움 치오설페이트로도 완전하게 중화가 안되어, 본 연구에서 과산화 수소수로 100% 중화 달성-종묘 생산 가능
- 나. 역여과(아래에서 위로) 기술이 개발되어 해수의 불순물을 용이하고 경제성 있게(역세척 불필요, 모래 절약) 제거하는 기술 달성

부록: 연구 개발 사진

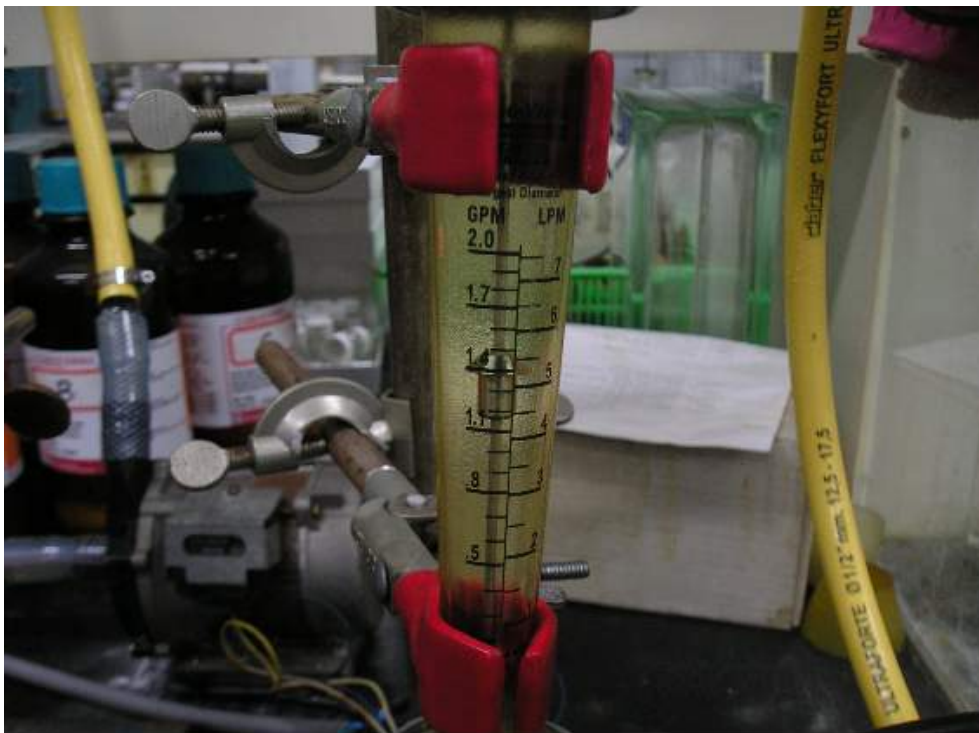
1. 전위차 살균기





2. 정류기

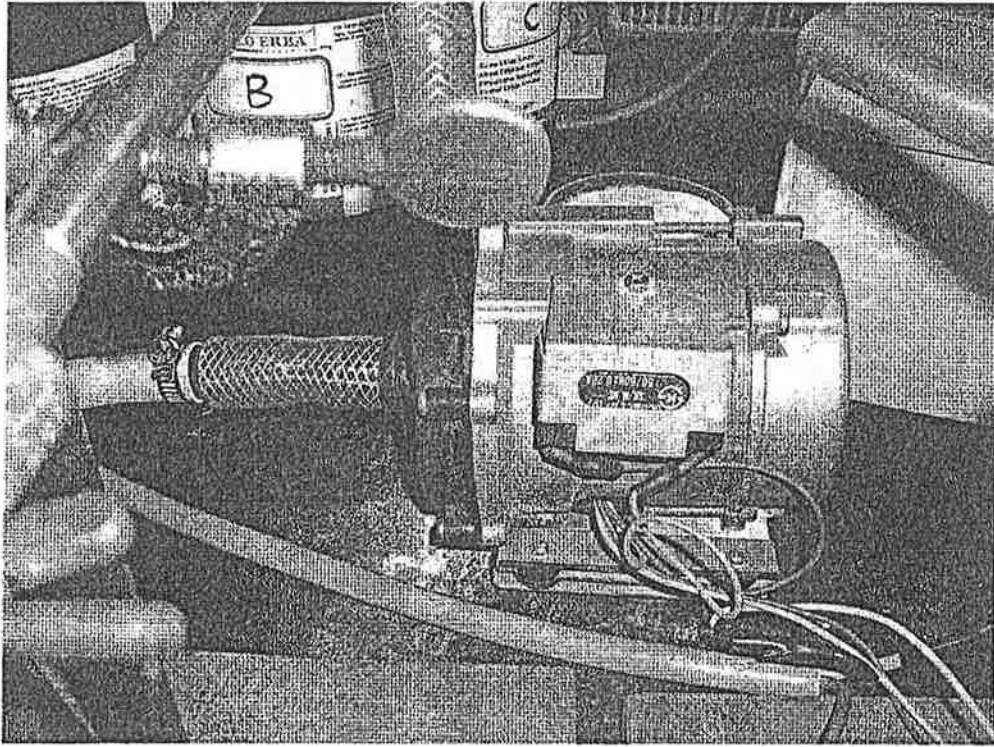




3. Fluometer



4. 흡수 모터



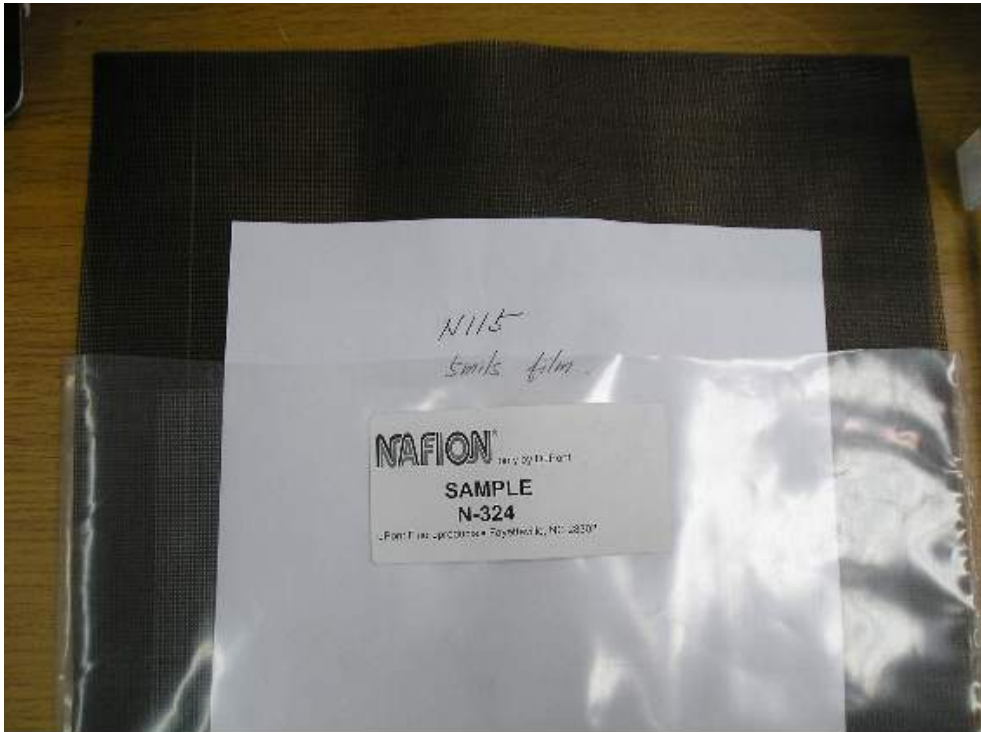
5. 이산화 염소 발생기



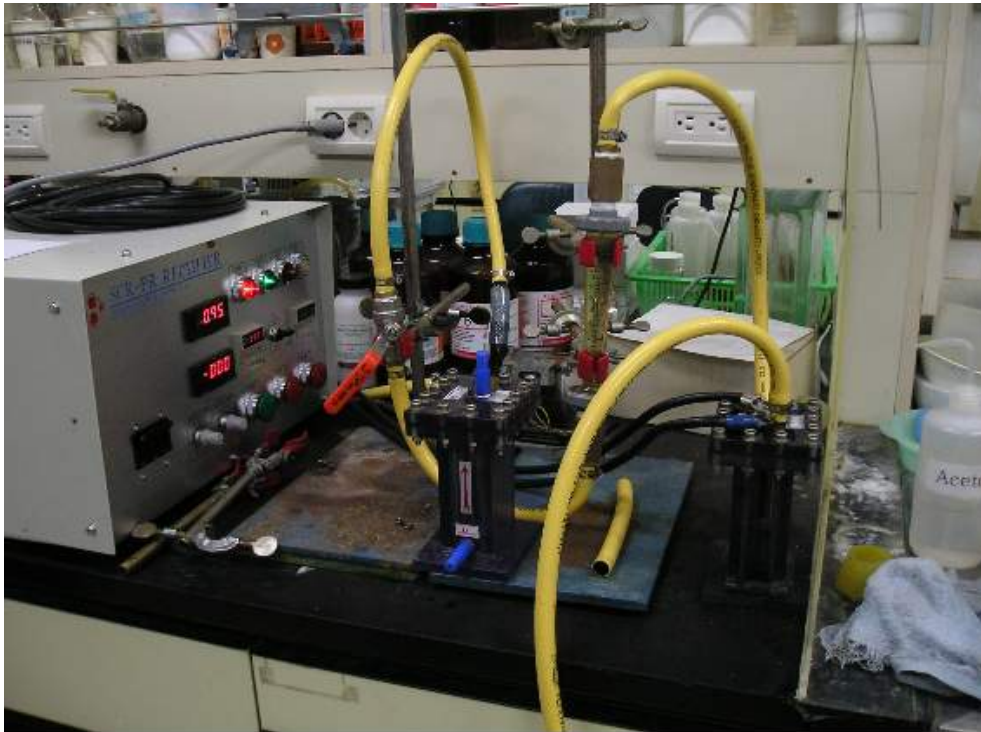
6. 이산화 염소 발생 전극



7. 양이온 반투과 막



8. 전체 사진



9. 현장 사진





10. 바이러스 검사-1

11.바이러스 검사-2

