

오존을 이용한 수조속의 오염물질 제거특성에 관한 실험적 연구 A study on sanitary empirical for specific property removal of pollution material inter a water tank by ozone

이관영*, 안승섭**, 박상현***
Kwan-young Lee*, Seung-seop Ahn**, Sang-hyun Park***

<Abstract>

In this study, the initial number of bacteria before ozone sterilizing shows 290 per 1ml in RUN 1 and RUN 2 equally, but the removal rate shows more than 50% in RUN 1, and 100% in RUN 2 respectively when ozone injection amount is 0.28mg/ℓ. It is regarded as a satisfactory result that E-coli concentration without ozone contact is 890, rapid removal effect of E-coli is observed in 0.28mg/ℓ of ozone, and E-coli is removed perfectly in 0.84mg/ℓ of ozone. It is thought that an excellent efficiency is obtained for vibrio alginolyticus because the initial number of bacteria before ozone contact is positive, but it is altered to negative after ozone contact. CODcr shows the tendency which is somewhat reduced as the ozone injection is increased, but the general effect is appeared not so much, and it is thought that the tendency is caused by the reason that sea water contains much salt which is estimated as a component of CODcr, therefore it is regarded that ozone contact has not an important effect on salinity. It is thought that the frequency of changing salt water in the fish preserve of a sliced raw fish restaurant can be reduced to under the standard because NTU of 7 days after sea water injection is 0.70 in the experiment of turbidity, but more than 50% of turbidity removal efficiency is appeared at 0.28 mg/ℓ of ozone injection, and it shows 70% at 0.84 mg/ℓ of ozone injection in RUN 1 and RUN 2 commonly.

Keywords : Ozone, Vibrio alginolyticus, Bacteria, E-coli

1. 서 론

오존을 이용한 예로서는 가정에서의 음료수 정화 및 탈취와 식품공장이나 병원, 호텔, 식당 등에서의 사용, 플장에서 멸균소독, 공기정화

뿐만 아니라 최근에는 상·하수분야에서도 폭 넓게 이용되어지고 있으나 우리나라에서의 오존사용 역사는 그렇게 길지 않은 편이며, 최근 고도정수처리에 대한 관심이 고조되면서 점차 이용률이 증가하고 있는 실정이다.

* 대구대학교 건설환경공학부 교수, 工博
(053) 850-6526

** 경일대학교 도시정보지적공학과 교수, 工博
(053) 850-7314

*** 경일대학교 도시정보지적공학과 겸임교수
(054) 816-4385

* Prof., Dept. of Construction & Environmental Eng.
Taegu University, Dr. Eng.

** Prof., Dept. of Urban Information & Cadastral
Eng., Kyungil University, Dr. Eng.

*** Part-time Lecture, Dept. of Urban Information &
Cadastral Eng., Kyungil University.

우리 나라의 연안해수나 어패류에 대한 세균학적 특성과 오염실태에 관한 보고는 많으나 생선회의 위생 대책 수립을 위한 연구는 거의 없으며, 생선회로 인한 식중독사고가 빈발하는 여름철에는 생선회의 판매금지나 극히 소극적인 대책을 취하고 있는 실정이다¹⁾.

따라서 본 연구는 여름철 식중독 중 생선회에서 제일 문제가 되고 있는 병원균에 대한 위생대책 수립을 위한 일환으로서 기존 연구된

사례들을 조사·분석하고, 오존을 이용한 실증적인 현장실험을 통하여 세균제거 및 유기물 제거능력을 평가하고자 한다.

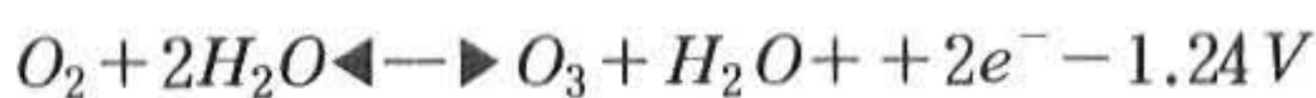
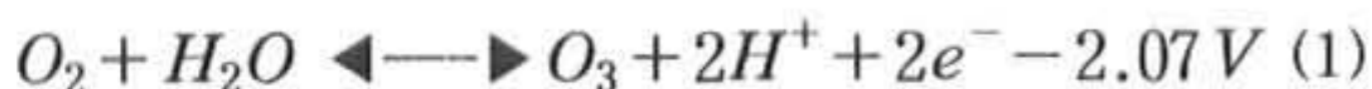
2. 연구의 이론적 배경

2.1 오존의 물리적 특성

오존분자는 동일한 원자분자의 탄소가스과 같은 직선상 구조와는 다르며, 물이나 아황산가스와 같은 구조로서 결합각이 $116^{\circ}50' \pm 30'$, 원자간 간격이 $1.278 \pm 0.003 \text{ \AA}$ 이다²⁾. 또한 각종의 물성이 표현될 수 있는 구조로서 오존분자는 4개의 극한구조의 혼성상태가 배열되어 있다³⁾. 분자궤도에서 각각의 산소원자는 SP_2 혼성궤도를 갖고, 정점의 산소원자 2개의 SP_2 혼성궤도는 각각 2개의 원자를 포함하고 있으며, 각 산소원자는 나머지 4개의 전자로서 P궤도의 공鳴에 의한 π 분자궤도를 형성하고 있다⁵⁾.

2.2 오존의 화학적 특성

오존의 성질 중에서 가장 중요한 것의 하나는 강한 산화력이다. 산성하에서의 환원전위는 2.07V와 프리레지컬 또는 원자와 같은 불안정 물질을 제외하면, 불소보다도 2배 높으며, 또한 알칼리성하에서도 1.24V를 나타낸다⁵⁾.



따라서 쇠붙이와 백금속의 금속을 제외한 모든 금속을 산화하고, 기타 여러 원소와 반응한다. 여러 산화반응에서는 오존 분자 1개의 산소원자가 생성물중에서 결합하고, 나머지 2개의 산소원자가 오존으로부터 떨어져 산소분자를 형성한다. 용액중의 다른 무기화합물은 오존의 산화에 의해서 價數가 높은 상태로 변화한다.



3. 실험장치 및 분석방법

3.1 실험장치

본 연구에서는 오존을 이용한 수조수의 세균 및 유기물 제거특성을 분석하기 위하여 Fig. 1과 같이 $80(L) \times 40(W) \times 40(D)$ cm 크기의 아크릴 수조에 깊이 40cm 되게 해수를 채워 하부에 설치하였으며, 특히 해수 공급이 어려운 곳에서 해수를 반복 사용할 수 있도록 하기 위하여 $80(L) \times 40(W) \times 40(D)$ cm 크기의 별도 수조를 준비하였다. 수조의 총 용량은 128 l (유효용량 102.4 l 80%) 정도 되도록 하였다. 또한, 어류에서 발생하는 배설물 등 유기물의 분해로 인하여 어류에게 미치는 악영향을 방지하기 위하여 우측편에 모래여과장치를 설치하여 배설물을 제거하도록 하였다.

오존주입량은 $0.28 \text{ mg/l} \cdot \text{hr}$ 로 운전되었으며, 오존유입량 조절은 전자타이머를 이용하였다. 전자타이머는 수족관의 상황(어류의 량, 수질의 상태)에 따라 조절이 가능토록 설계되었는데, 주입시간은 3분, 5분, 10분, 연속으로 조절할 수 있도록 제작되었으며, 3분의 경우 3분 동안 오존이 주입된 후, 10분 동안 멈추고 다시 작동되는 형태이며, 이 때의 1일 가동시간은 6시간으로서 오존주입량은 1.68 mg/l 이다. 5분의 경우 1일 가동시간은 8시간으로서 오존주입량은 2.24 mg/l , 10분의 경우 1일 가동시간은 12시간으로서 오존주입량은 3.36 mg/l , 연속의 경우 6.72 mg/l 이다.

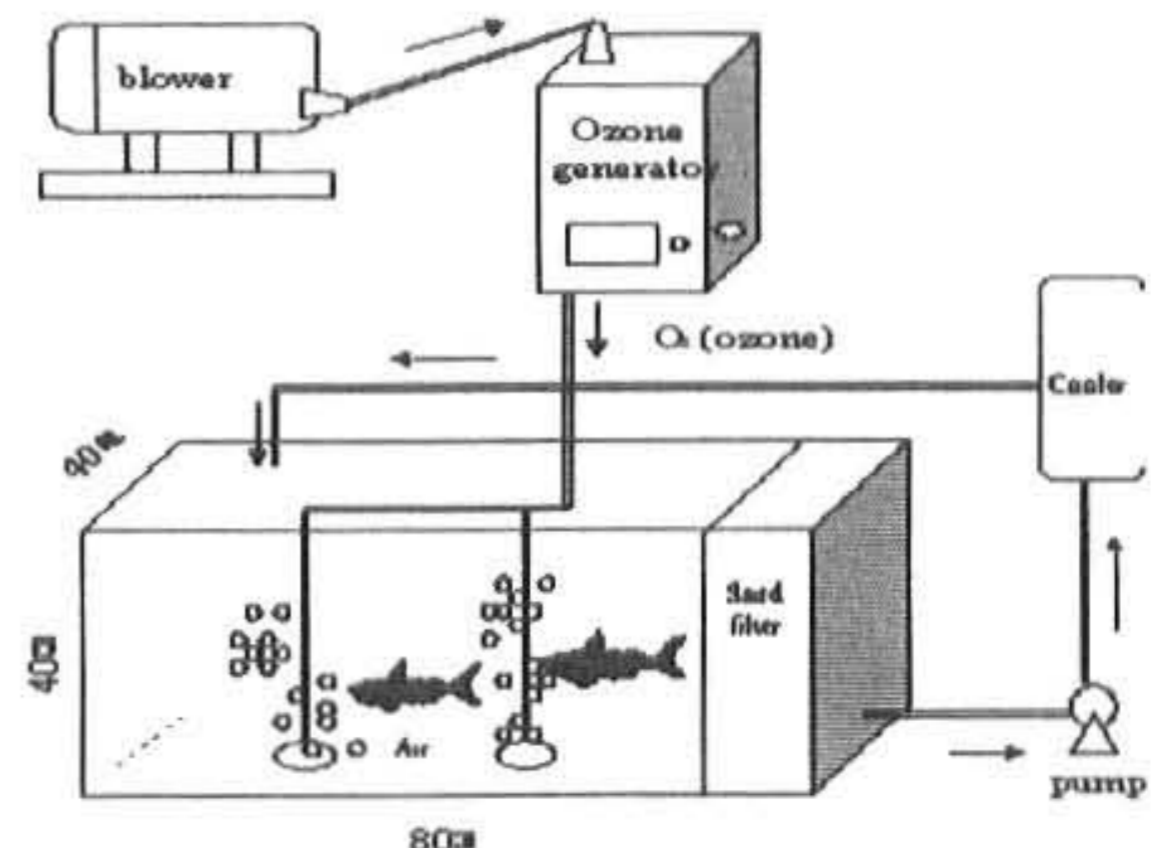


Fig.1 Schematic of inspection equipment

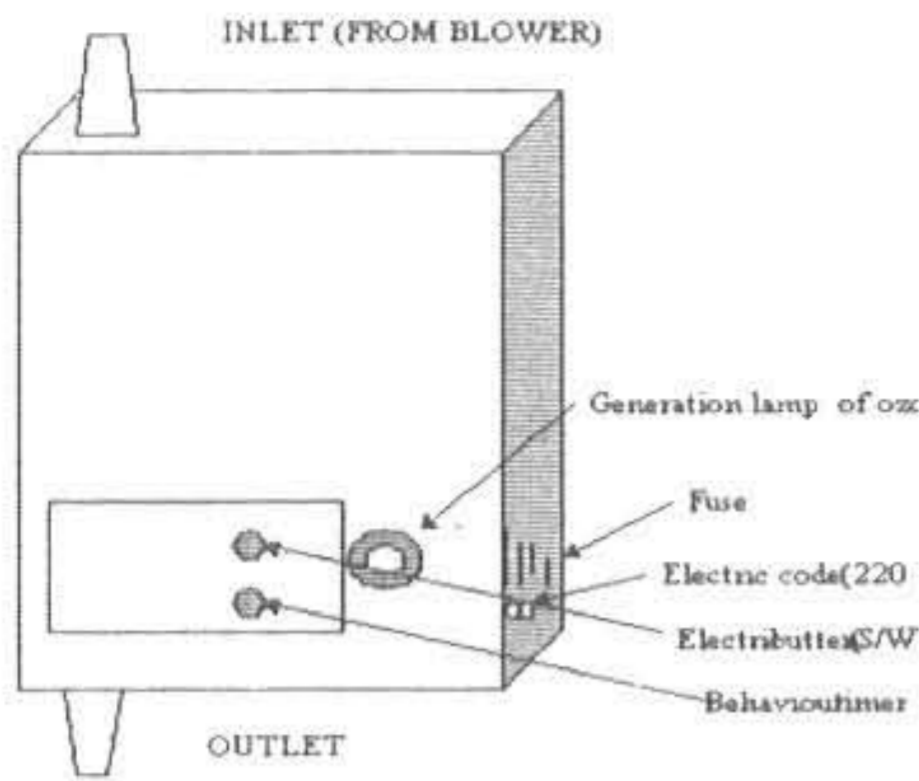


Fig. 2 Generation of ozone

3.2 운영조건 및 분석방법

오존을 이용한 수조수의 세균제거 및 유기물 제거 특성 검토를 위하여 본 연구에서는 오존발생기를 활용하였으며, 실험 대상 장소는 기존 운영중인 경산시 ○○동 J 및 S음식점을 대상으로 하였다. 실험용 해수는 1주일 간격으로 동해 구룡포 앞 바다에서 채수하여 수조탱크가 달린 활어수송용 트럭으로 운반하였으며, 실험 대상 수조까지는 약 1시간 30분 정도 소요되었으나, 수송도중 다소의 수질성상 변화가 예상되나, 이는 불가결한 사항으로 본 실험에서 추구하는 유기물과 미생물에 대한 실험조건은 실험 대상 수조에 도착한 시점부터 수행되었다. 실험 기간은 00년 4월부터 6월까지 3개월 동안 일반수질의 기초항목 등을 7일 간격으로 측정하였다. 또한, 여름철 위생에 가장 큰 영향을 미치는 일반세균, 대장균군, 비브리오 균 등에 대한 세균성을 동시에 병행하여 실험하였다. 오존발생장치는 S전자에서 개발한 오존제너레이터를 +극 고압트랜스 및 전자타이머에 연결하여 오존발생(0.28/HR)을 행하였다.

실험용 해수는 미세조류 및 협잡물을 제거하기 위하여 여과시킨 해수를 사용하여 해수의 오존처리전과 처리후의 수질에 대해 생균수 및 수질변화를 조사하였다. 한편, 수질분석방법은 하수실험방법(일본하수도협회) 및 Standard Method(APHA, AWWA, WPCF)등을 참고로 하여 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 세균의 제거특성

실험에 사용된 해수의 미세 조류 및 협잡물

을 제거하기 위하여 plankton net(pore size: 20 μ m)로 여과시킨 해수를 사용하였으나, 안정화를 위하여 48시간이상 충분히 순환시켰고, 오존발생 전후의 해수를 이용하여 인산완충 희석수로 단계적으로 희석한 다음 균수를 측정하였다. 또한, 대상수조 중에서 J음식점의 수조를 RUN 1, S음식점의 수조를 RUN 2로 선정하여 동일한 조건하에 실험을 실시하였다.

일반세균의 측정은 총 12회로서 00년 4월부터 6월까지 매월 4회씩 측정하였으며, 매월 측정된 data를 평균하여 월별 대표 값으로 선정하였다. RUN 1 및 RUN 2에 대한 오존접촉전의 일반세균 현황을 분석한 결과 Table 1 및 Fig. 3에서 나타낸 바와 같이 실험기간 중의 분석 대상 해수에 대한 오존 미처리수의 일반세균수는 평균 135~273/ml를 나타내고 있어 심한 오염현상을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

또한, 오존주입량에 따른 대상 해수의 일반세균 실험결과는 Fig. 4에 나타낸 바와 같이, 초기 오존살균전의 일반세균은 RUN 1 및 RUN 2에서 동일하게 1ml 중 290을 나타내었으나, 오존의 주입량을 0.28mg/l로 하였을 때, RUN 1 및 RUN 2에서 각각 50/ml, 25/ml으로 제거되었으며, 1.12mg/l로 접촉시켰을 때, 각각 100% 제거됨으로써 RUN 2와 RUN 2가 유사함을 알 수 있었다. 한편, 본 연구에서 진행된 실험 결과에 대한 검증을 위하여 동일한 조건의 시료를 Sampling하여 보건환경연구원에서 실험 의뢰한 결과에서는 오존을 접촉하기 이전의 일반세균의 수가 150/ml를 나타내었으나, 오존을 접촉한 이후의 상태는 100% 제거되는 것으로 나타났다.

실험기간 중 대상 해수에 대한 대장균농도는 Table 2 및 Fig. 5에서 나타낸 바와 같이 평균 실험기간 중 대상 해수에 대한 오존 미처리수의 일반세균수는 평균 $4.25 \times 10^2 \sim 7.68 \times 10^2$ 를 나타내고 있어 심한 오염현상을 나타내고 있음을 알 수 있다

고농도로 오염된 경우에는 대장균 1개당 살균에 필요한 오존량은 일정한 것으로서 1개의 대장균을 살균하는 데 1.3×10^{-10} mg인 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서는 Fig. 6에서 나타낸바와 같이 비교적 저농도인 초기 대장균 농도가 890정도인 해양해수를 이용하여 오존주입량에 따른 대장균 제거효율을 실험한 결과

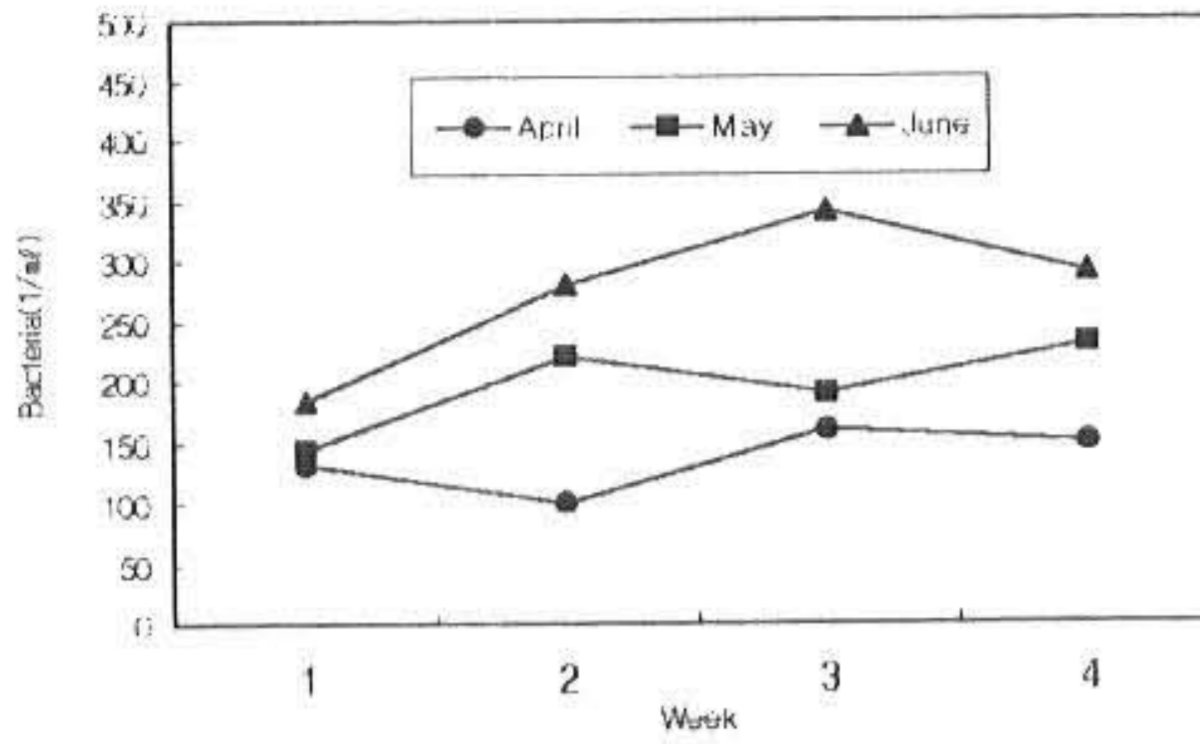


Fig. 3 The inlet bacteria of none contact ozone for RUN1 and RUN2

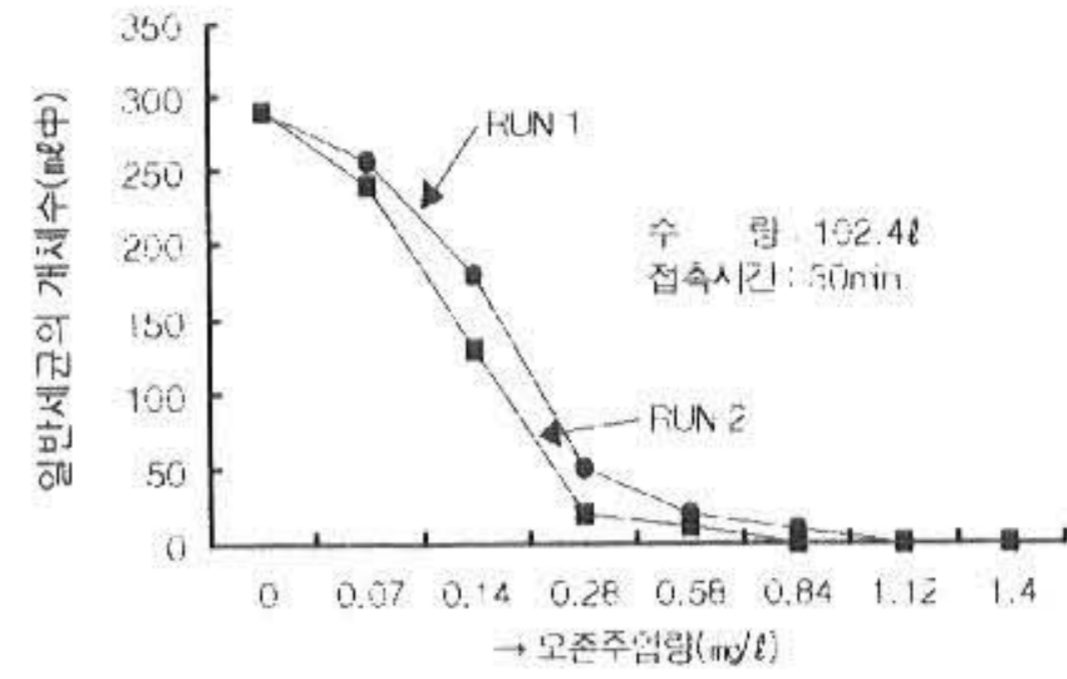


Fig. 4 The removal of bacteria by inlet ozone

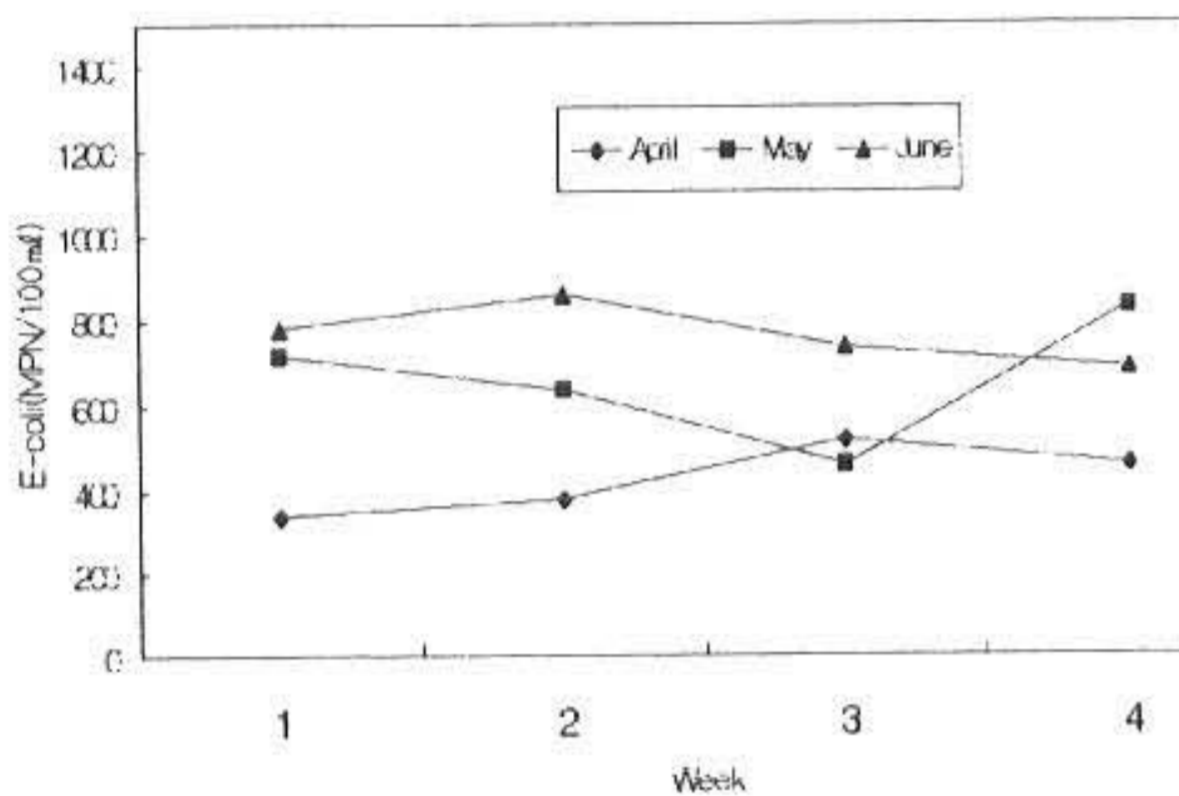


Fig. 5 The inlet E-coli of none contacted ozone

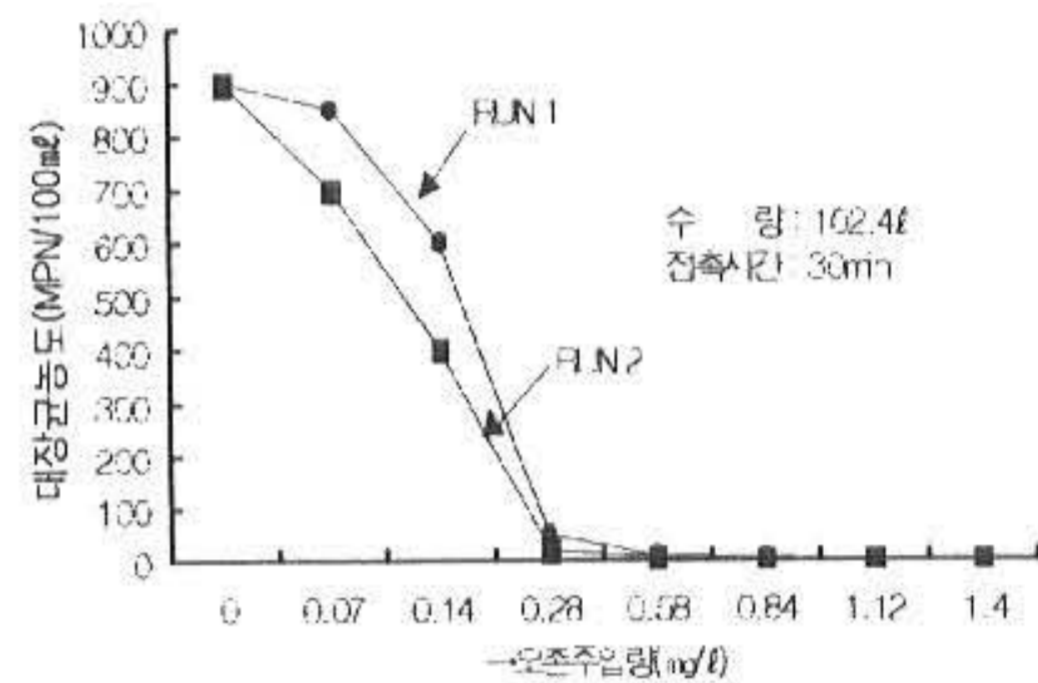


Fig. 6 The removal of E-coli by inlet ozone

RUN1이나 RUN2에서 거의 유사한 경향을 나타내었다. 주입량이 $0.07\text{mg}/\ell \cdot \text{hr}$ 에서는 별다른 변화사항을 일으키지 않았으나, $0.28\text{mg}/\ell \cdot \text{hr}$ 의 오존주입량에서 급속한 제거효율을 가져 왔으며, 오존주입량 $0.84\text{mg}/\ell \cdot \text{hr}$ 에서는 잔존 대장균이 완전히 제거되어 만족할 만한 결과를 가져왔다.

또한 *Vibrio alginolyticus*에 있어서도 초기 오존을 접촉하지 않을 때의 세균수가 양성을 나타내었으나, 오존을 접촉한 후, 음성으로 나타나 여름철 횃집에서의 위생에 기여할 것으로 판단된다.

4.2 유기물 제거 특성

본 연구에서는 오존의 주입으로 인한 유입수의 유기물 제거특성을 판단하기 위하여 유입수에 대한 pH, COD_{Cr}, SS, 탁도, NH₃-N, NO₃-N 등 6개 항목에 대하여 측정하였다.

pH 7.4~8.0정도로서 비교적 알칼리성을 갖고 있는 것으로 나타났으며, COD_{Cr}도 2.2~4.2 mg/ℓ로서 비교적 안정된 값을 유지하고 있는

것으로 나타났으나, 경우에 따라서는 해역수질 기준 III등급을 초과하는 것으로 나타났다. COD_{Cr}의 경우 Fig. 7에서 나타낸 바와 같이 오존의 주입량 증가에 따라 다소 저감되는 경향을 나타내었으나, 전체적으로 큰 영향은 없는 것으로 나타났다.

해수의 경우 대부분 염분으로 구성되어 있어 염분이 COD의 구성물질로 추정되며, 이러한 경향은 오히려 해수를 자주 교환할 수 없는 내륙지역의 해수조에 도움을 줄 수 있을 것으로 판단된다.

NH₃-N는 $0.174\sim 0.190\text{mg}/\ell$, NO₃-N는 $12.5\sim 17.260\text{mg}/\ell$ 를 나타내 비교적 안정된 상태를 나타내고 있다. 한편, 해수어를 수조에서 기를 때, 해수 중에 축적되는 ammonia나 아질산에 의하여 어류의 폐사가 일어나는데, 이것은 계속 해수를 교환하고 있는 연안 횃집에서는 문제가 없으나, 내륙지방과 같이 해수를 자주 교환할 수 없는 곳에서 크게 문제가 될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 Fig. 1과 같은 장치에 오존발생장치를 설치함으로써 어류의 배설물 등으로

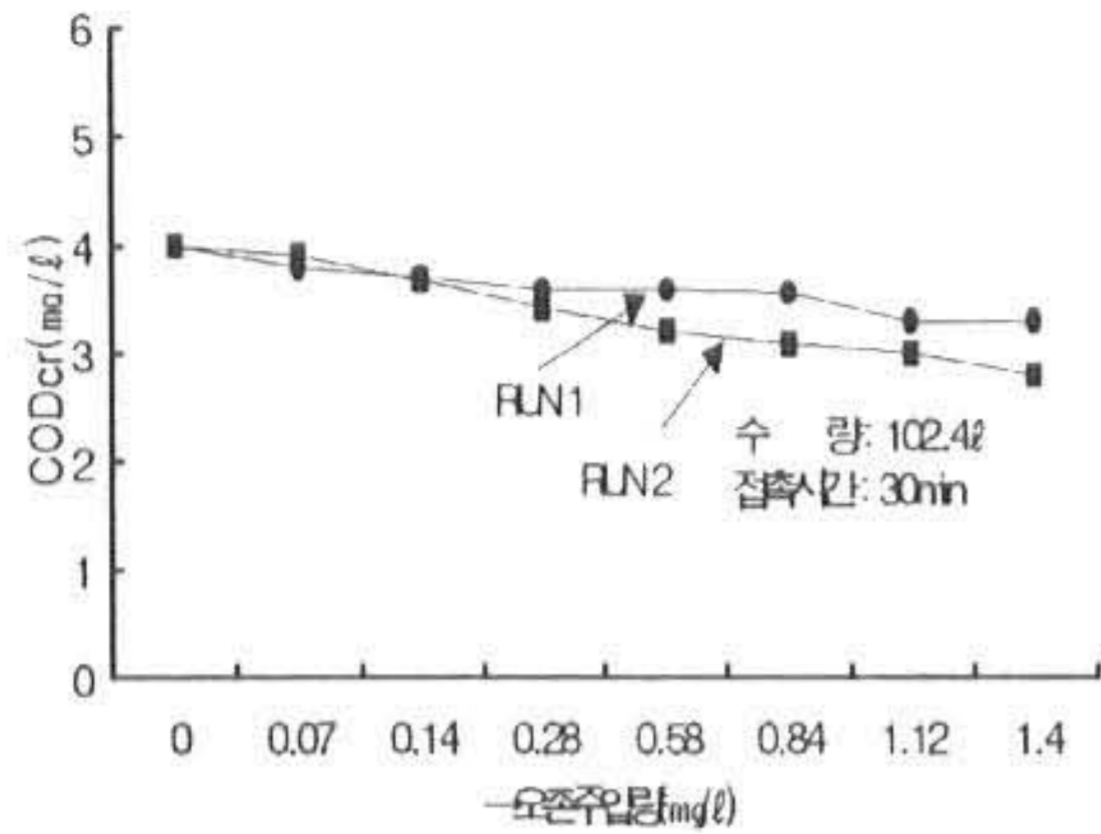


Fig. 7 The removal of CODcr by inlet ozone

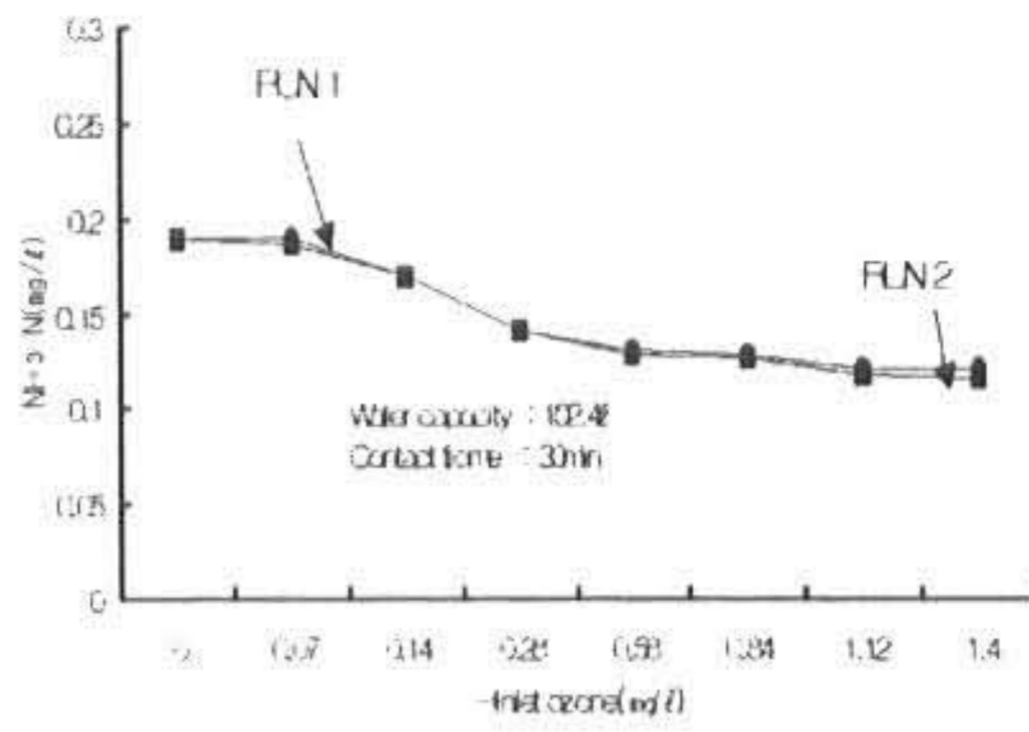


Fig. 8 The removal of NH3-N by inlet ozone

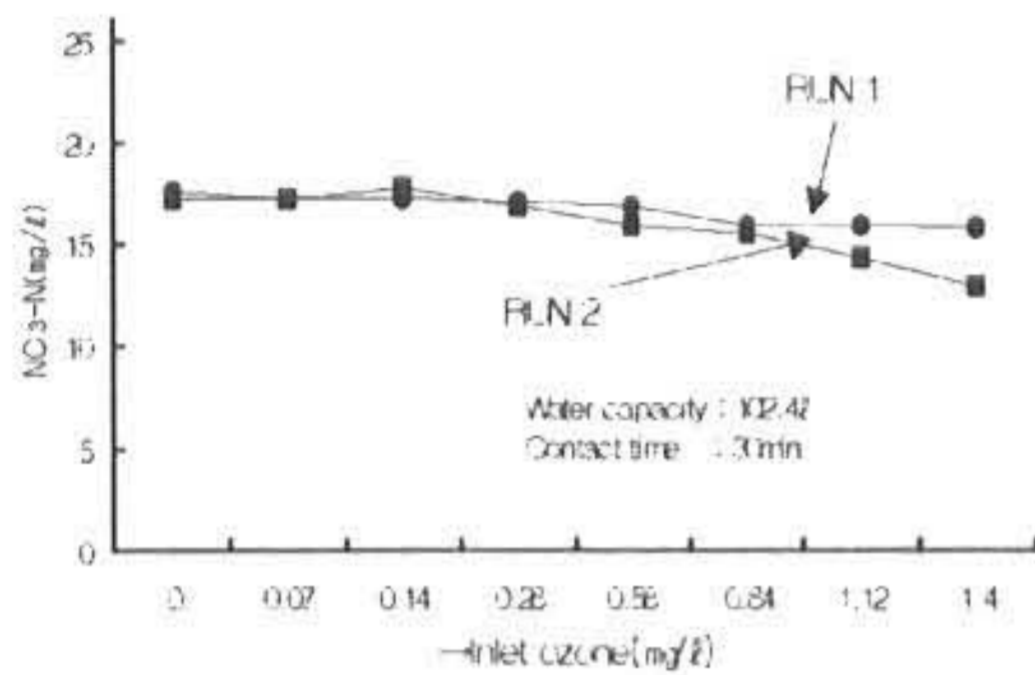


Fig. 9 The removal of NO3-N by inlet ozone

인한 ammonia나 아질산을 상당히 감소시킬 수 있었으며, Fig. 8와 Fig. 9는 NH3-N 및 NO3-N의 제거효율을 나타내고 있다.

SS는 4.3~6.8mg/l로서 해양수질기준 I 등급에 속하는 양호한 상태를 유지하고 있다. 특히 횃집 수조에서 탁도 등에 크게 기여하고 있는 SS의 경우 오존 주입량 0.28mg/l · hr에서 제거율이 50%이상을 나타내 수족관의 탁도제거에 크게 기여하는 것으로 나타났다.

다음으로, 활어음식점에서의 미생물에 의한 식중독 이외에도 물고기 특유의 비린내 뿐만 아니라 진흙냄새(회금내) 등에 의한 거부감이 증가하고 있다. 오존이 이러한 악취에 대하여 우수한 결과가 있는 것은 오래전 부터 잘 알려져 있으며, 유럽에서는 정수장에서 악취제거 목적으로 많이 이용되어지고 있으므로, 본 연구에서는 오존발생장치가 악취제거에 어느 정도 기여하는지의 여부를 판단하기 위하여 악취에 대하여 실험하였다.

초기 대상 횃집의 수족관 유입수의 악취농도(TO)가 10이하로 안정적이었으나, 7일 이후의 악취농도(TO)가 20전후로 상당히 악화됨을

알 수 있었으며, 본 연구에서는 악취상태가 악화된 악취농도(TO) 20에서 오존주입량에 따른 악취제거 효율에 대하여 실험하였다. 그 결과, RUN1 및 RUN2에서 공통적으로 초기농도가 20을 나타내었으나, 오존주입농도가 0.28mg/l에서 급격히 저하하여 악취농도는 50%이상을 나타내었으며, 오존주입량 1.12mg/l에서는 98%이상의 제거효율을 얻을 수 있었다. 따라서 수조의 해수를 자주 교환하기 곤란한 내륙지역의 횃집수조에 적용할 경우 수조수의 교환횟수를 현저히 줄일 수 있을 것으로 판단된다. 한편, 해수에서의 실험결과는 아니나 국내에서 농약에 오염된 수돗물의 경우 오존에 의해서 농약총량의 90%이상이 제거됨으로써 오존에 의한 농약류 제거효과가 크다는 것이 보고된 바 있다⁶⁾.

5. 결론

우리 나라에서 생선회를 이용함으로써 비브리오팀균으로 인한 피해상황은 매년 20여건 이상 발생하고 있는 형편이며, 점차 증가하고 있는 추세로 나타나 활어에 대한 위생관리 대책이

심각한 것으로 나타났다. 따라서, 본 연구에서는 오존을 이용한 수조속의 세균제거 및 유기물제거 능력에 대한 실험결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 일반세균은 RUN 1 및 RUN 2에서 각각 초기 오존살균전의 세균수가 동일하게 1ml 중 290을 나타내었으나, 오존주입량을 0.28mg/ℓ로 하였을 때, RUN 1이 50%이상, RUN 2가 100%의 제거효율을 보였다.

2) 초기 오존을 접촉하지 않았을 때의 대장균농도는 890을 나타내었으나, 오존주입량 0.07mg/ℓ에서는 별다른 효과가 없었으며, 0.28mg/ℓ의 오존주입량에서 급속한 제거효율을 가져왔으며, 0.84mg/ℓ의 주입량에서는 완전히 제거되어 만족할 만한 결과를 가져왔다. 또한, *Vibrio alginolyticus*에 있어서도 초기 오존을 접촉하기 전의 세균수가 양성을 나타내었으나, 오존을 접촉한 후의 결과는 음성으로 나타나 우수한 제거효율을 나타내고 있는 것으로 나타났다.

3) CODcr의 경우 오존의 주입량 증가에 따라 다소 저감되는 경향을 나타내었으나, 전체적으로 큰 영향이 없는 것으로 나타났으며, 이러한 경향은 해수의 경우 대부분 염분으로 구성되어 있어 염분이 CODcr의 구성물질로 추정되며, 이는 오존의 접촉으로 인해 염분의 농도에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다.

4) 악취에 대한 실험에서 해수 유입 7일 후의 악취농도(TO)가 20을 나타내었으나, 오존주입농도가 0.28mg/ℓ에서 급격히 저하하여 악취농도는 50%이상 저감되었으며, 오존주입량 1.12mg/ℓ에서는 98%이상 저감되는 것으로 나타났다.

감사의 글

이 연구는 1999학년도 대구대학교 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

- 1) Chang, D. S. and Y.M.Kim. 1978. Isolation of *Vibrio parahaemolyticus* in marine samples collected during months in Yongho Bay. Bull. Korean Fish. Soc., 11(3), 147~153 (in Korean).
- 2) M. A. El' yashevich. : Atomnye I Molekulyane Spektry, Moscov. fiznatgiz. P558 (1962).
- 3) R. Trambarulo, S. N. Ghosh, C. A. Burrus Jr. and W. Gordy, J. Chem. Phys. , 21,851 (1953).
- 4) W. J. Orville-Thomas, J. Mol. Spectros, 3,588 (1959).
- 5) Ch. Fabjan and R. Mavahedi, Electrochem. Acta. , 22, 185 (1977).
- 6) 강준원, 오존을 이용한 상수원 수중 오염농약류 및 미량 유해유기물질의 제거, 첨단환경기술 3월호, 환경관리 (1999).

(2001년 10월 23일 접수, 2002년 2월 20일 채택)