

## 오존 · 음이온을 이용한 가축음용수 처리효과

최희철 · 이덕수 · 강희설 · 권두중 · 유용희 · 연구영 · 송준익 · 양창범 · 김용국\*

축산연구소 축산환경과

### Effect of Ozone and Anion Treatment for Livestock Drinking Water

Choi, H. C., Lee, D. S., Kang, H. S., Kwon, D. J., Yoo, Y. H., Yeon, K. Y., Song, J. I.,  
Yang, C. B. and Kim, Y. K.\*

National Livestock Research Institute

#### Summary

This research was carried out to investigate the effects of ozone and anion treatments in improving the quality of the drinking water for livestock. The drinking water was treated with an ozone concentration of 0.658 ~ 0.722 g/h and with anion of 3.27 ~ 6.17 × 1,000,000 pieces/sec. With the ozone and anion treatments, the pH was significantly increased from a range of pH 6.38 ~ 7.14 to a range of pH 7.5 ~ 7.8(P<0.05). Also, with the ozone and anion treatments, the dissolved oxygen (DO) concentration in the drinking water was increased from a range of 2.0 ~ 3.5 mg/l to 5.5 ~ 6.1 mg/l(P<0.05); the DO decreased in the control. The dissolved ozone was not increased in the beginning of the experiment, but was increased by 0.48~0.56 mg/L after 48 h of the ozone and anion treatment. The colony numbers of *Staphylococcus aureus*, *Salmonella enteritis*, and *Escherichia coli* disappeared after one hour of ozone and anion treatment.

(Key words : Livestock, Drinking water, Ozone, Anion)

#### 서론

물은 가축의 3대 영양소 못지않게 중요한 영양성분으로서, 사료를 소화기관으로 운반하고 혈액의 구성 성분이 되어 영양분을 각 기관에 운반하며 영양분의 흡수를 도와주고 노폐물이나 독성물질을 몸 밖으로 배출시키고 체온을 유지하는 등 체내에서 여러 가지 중요한 역할을 한다<sup>14)</sup>. 우리나라에서 가축의 음용수 수질 기준은 따로 정해져 있지 않으며 환경부에서 정한 먹는 샘물 기준을 이용하고 있다. 그러나

가축사육지역의 지하수 오염은 계속 심해지고 있어서 먹는 샘물기준 중 미생물 관련 기준인 물 50ml당 대장균은 전혀 검출이 되지 않아야 하고 일반세균은 1ml당 100cfu 이하인 기준을 초과하는 경우가 많이 발생하고 있다. 한편 오존은 특유의 자극적 냄새가 나는 기체로서 불소 다음으로 강력한 산화력을 갖고 있어서 살균, 탈취, 탈색, 유·무기물 분해 등 여러 분야에서 이용되고 있다<sup>7,9,11,12,13,14)</sup>. 오존은 산소와 불완전한 동소체로서 분자식은 O<sub>3</sub>로 표현되며 자극성 냄새가 있다. 산소보다 용해도가 높으

\* 충남대학교(Chung-Nam Nat. Univ.)

Corresponding author : Choi, H. C., National Livestock Research Institute, RDA, Suwon, Korea 441-350,  
E-mail : choihc@rda.go. kr

나 분압이 작아서 일반적인 온도나 압력에서 수 ppm 이내로 용해된다. 오존은 역반응이 자발적으로 진행되어 산소로 분해되며 20℃에서 반감기는 20 ~ 30분이다. 또한 오존이 자기분해하는 과정에서 OH기를 발생하는데 이는 오존 자체의 산화력(2.07v)보다 높은 3.08v의 산화력을 갖고 있다<sup>1,2,7,14</sup>). 오존은 1891년 독일의 정수처리장에서 적용한 이래 유럽, 일본, 미국 등을 비롯한 국내 정수처리장에서도 살균과 유기물제거를 목적으로 이용되고 있다<sup>9</sup>). 따라서 최근 축산농가에서 가축음용수 수질 향상을 위하여 이용이 증가하고 있는 오존·음이온의 미생물 살균효과를 알아보고자 본 연구를 수행하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 시험기간 및 장소

2002. 7. 10 ~ 9. 12, 축산연구소

### 2. 공시지하수 및 공시기계

축산연구소 가축에게 급여하는 지하수를 이용하였다. 시험에 사용된 오존·음이온 발생기는 소비전력이 180W이고 풍량이 분당 40ℓ였으며 오존 발생량은 0.658 ~ 0.772g/hr이고 음이온 발생수는 3.27 ~ 6.17 × 1,000,000개/sec이었다.



Fig. 1. Ozone and anion generators used in the experiment.

### 3. 계측장치

pH는 처리시간별로 Hanna Instruments사의 Piccolopus(Portugal)를 이용하여 측정하였으며 Dissolved Oxygen(DO)는 TOA사의 Water Quality Checker(Model WQC-22A, Japan)를 이용하여 측정하였으며 Dissolved Ozone은 Dissolved Ozone Monitor(ATI사, Model A15/64, USA)를 이용하여 측정하였다.

### 4. 시험방법

지하수를 100ℓ의 플라스틱 통에 넣은 후 배양된 *Escherichia coli* 08:H-, *Salmonella enteritis*, *Staphylococcus aureus* 등 농가에서 지하수에 오염되기 쉬운 3종류의 균주를 각각 접종하였으며, 오존음이온 발생기에서 발생한 오존을 기포발생장치에 의하여 주입한 후 처리시간별 물의 특성 변화와 살균효과를 조사 하였다. 공시 표준균주인 *Escherichia coli* 08:H-와 *Staphylococcus aureus*는 Brain Heart Infusion broth에 37℃ 인큐베이터에서 24시간 증균하였으며 *Salmonella enteritis*은 Selenite Cystine Broth에 37℃ 인큐베이터에서 24시간 증균하여 지하수 처리구별로 접종한 후 처리 시간대별 시료를 채취하여 1ml를 멸균식염수로 10의 배수로 희석하여 Plate Count Agar에 접종하여 37℃ 인큐베이터에서 48시간 배양 후 균수를 조사하였다.

처리구는 가축급수용 지하수에 공시미생물을 접종 후 오존·음이온을 처리하였으며 무처리구는 가축급수용 지하수에 공시미생물을 접종하여 정치하였으며, 2처리 3반복으로 시험을 수행하였다.

### 5. 통계처리

SAS 통계처리프로그램<sup>8</sup>)을 이용하여 5% 유의수준에서 분산분석을 실시하였으며 처리간의 유의성 검정은 Duncan's 다중검정을 이용하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 오존·음이온 처리과정중의 물의 pH의 변화

Table 1에서 보는 바와 같이 대조구의 경우 처리 전후에 pH의 변화가 거의 없었으나 오존 음이온 처리구의 경우 처리 전 pH는 6.38 ~ 7.14 이었으나 오존 처리시간이 경과할수록 대장균, 살모넬라균, 포도상구균 등 모든 시험구에서 처리 1시간 후에는 pH가 7.5 ~ 7.8로 증

Table 1. Changes in the pH of the livestock drinking water as a result of ozone and anion treatments.

Item	Control	Ozone · anion treatment
<i>Escherichia coli</i>		
Before treatment	7.14 ± 0.0 <sup>a</sup>	7.14 ± 0.0 <sup>a</sup>
1 h	7.26 ± 0.1 <sup>b</sup>	7.80 ± 0.1 <sup>a</sup>
2 h	7.20 ± 0.1 <sup>b</sup>	7.84 ± 0.0 <sup>a</sup>
3 h	7.08 ± 0.1 <sup>b</sup>	7.67 ± 0.1 <sup>a</sup>
6 h	7.05 ± 0.1 <sup>b</sup>	7.55 ± 0.1 <sup>a</sup>
24 h	6.88 ± 0.0 <sup>a</sup>	6.81 ± 0.1 <sup>a</sup>
48 h	6.57 ± 0.3 <sup>a</sup>	3.75 ± 0.0 <sup>b</sup>
<i>Salmonella enteritis</i>		
Before treatment	6.38 ± 0.0 <sup>a</sup>	6.38 ± 0.0 <sup>a</sup>
1 h	7.09 ± 0.1 <sup>b</sup>	7.51 ± 0.2 <sup>a</sup>
2 h	7.14 ± 0.1 <sup>b</sup>	7.52 ± 0.1 <sup>a</sup>
3 h	7.08 ± 0.1 <sup>b</sup>	7.47 ± 0.1 <sup>a</sup>
6 h	7.06 ± 0.1 <sup>b</sup>	7.44 ± 0.2 <sup>a</sup>
24 h	6.88 ± 0.0 <sup>b</sup>	7.27 ± 0.1 <sup>a</sup>
48 h	6.53 ± 0.3 <sup>a</sup>	3.80 ± 0.3 <sup>b</sup>
<i>Staphylococcus aureus</i>		
Before treatment	6.39 ± 0.0 <sup>a</sup>	6.39 ± 0.0 <sup>a</sup>
1 h	7.02 ± 0.2 <sup>b</sup>	7.50 ± 0.2 <sup>a</sup>
2 h	7.07 ± 0.1 <sup>a</sup>	7.43 ± 0.4 <sup>a</sup>
3 h	7.02 ± 0.1 <sup>b</sup>	7.60 ± 0.2 <sup>a</sup>
6 h	6.89 ± 0.1 <sup>b</sup>	7.57 ± 0.2 <sup>a</sup>
24 h	6.88 ± 0.1 <sup>b</sup>	7.39 ± 0.1 <sup>a</sup>
48 h	6.97 ± 0.0 <sup>a</sup>	6.51 ± 0.5 <sup>a</sup>

Values(mean ± SE) with different superscripts within columns differ significantly(P < 0.05).

가하여 유의적인 차이가 있었으며(p < 0.05), 처리 24시간 까지도 같은 경향을 유지하다가 처리 48시간에는 pH가 급격히 떨어져 강산성으로 변하는 것으로 나타났다. 이는 오존의 가장 일반적인 직·간접 반응의 메카니즘인 오존과 용질이 결합하여 오존 화합물을 형성시킨 후 알데히드와 단순 유기물로 분해되기 때문인 것으로 사료된다. 또 오존을 과량 투입할 경우 유리의 생성율이 증가하고 이때 유기물과 생성된 유리가 1차 반응을 한다<sup>3)</sup>. 오존의 직접반응은 자기분해가 잘 되지 않는 산성영역에서 반응하며 물속에 존재하는 유기물과 직접 반응하여 1차로 중간생성물이 생성되고 이때 생성된 중간생성물이 다시 오존과 선택적으로 반응하여 산화물 또는 최종 생성물을 만드는 반응을 통하여 유기물을 분해한다. 간접반응은 한계 pH값 이상에서 기질과 반응하기에 앞서 자기분해되며, 이때 생성된 유리는 중요한 산화제로서 연쇄반응의 운반체로 작용하여 직접 반응보다도 비선택적이고 더 신속하게 유기물과 반응하며<sup>6)</sup> 이때 발생하는 OH기가 pH를 높이는 역할을 하는 것으로 사료된다.

### 2. 오존·음이온 처리과정중의 물의 용존 산소량 변화

오존·음이온 처리과정중의 가축 음용수의 용존산소량은 Table 2에서 보는 바와 같이 대조구의 경우 시험 개시 전에 2.0 ~ 3.5mg/l 이었고 24시간 이상 경과시 0.6 ~ 2.0mg/l으로 낮아지고 48시간 경과시에는 0.6mg/l으로 급격히 감소하였으나 오존·음이온 처리구에서는 처리 1시간 후부터 5.5 ~ 6.0mg/l으로 매우 상승한 후 일정하게 용존산소 농도를 유지하여 유의적인 차이가 있었다(P < 0.05). 이와 같이 오존·음이온 처리시 용존 산소량이 증가하는 것은 오존과 OH<sup>-</sup>의 초기반응의 결과로 2몰의 과산화기(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)가 생성되며 이들이 다시 오존과 1:1 몰비로 반응하여 각각 1몰씩의 OH기를 생성하

게 되며<sup>3,4)</sup>. 따라서 3몰의 오존이 분해되어 2몰의 OH기와 4몰의 산소가 생성되며 연쇄반응이 지속되어 하나의 초기반응의 결과로 수백몰의 오존이 분해되게 되어 이때 발생된 산소가 처리수중에 용존되어 용존 산소량이 증가하는 것으로 보인다.

Table 2. Changes in the dissolved oxygen (DO) concentration(mg/l) in the livestock drinking water as a result of ozone and anion treatments

Item	Control	Ozone · anion treatment
<i>Escherichia coli</i>		
Before treatment	3.5 ± 0.0 <sup>a</sup>	3.5 ± 0.0 <sup>a</sup>
1 h	3.3 ± 0.1 <sup>b</sup>	6.0 ± 0.1 <sup>a</sup>
2 h	3.3 ± 0.2 <sup>b</sup>	5.8 ± 0.1 <sup>a</sup>
3 h	3.4 ± 0.1 <sup>b</sup>	5.9 ± 0.1 <sup>a</sup>
6 h	3.4 ± 0.1 <sup>b</sup>	6.0 ± 0.1 <sup>a</sup>
24 h	0.6 ± 0.2 <sup>b</sup>	5.8 ± 0.1 <sup>a</sup>
48 h	0.6 ± 0.2 <sup>b</sup>	6.1 ± 0.1 <sup>a</sup>
<i>Salmonella enteritis</i>		
Before treatment	3.5 ± 0.0 <sup>a</sup>	3.5 ± 0.0 <sup>a</sup>
1 h	3.5 ± 0.1 <sup>b</sup>	5.7 ± 0.1 <sup>a</sup>
2 h	3.3 ± 0.1 <sup>b</sup>	5.7 ± 0.1 <sup>a</sup>
3 h	3.1 ± 0.1 <sup>b</sup>	5.6 ± 0.1 <sup>a</sup>
6 h	3.0 ± 0.1 <sup>b</sup>	5.6 ± 0.1 <sup>a</sup>
24 h	1.1 ± 0.3 <sup>b</sup>	5.5 ± 0.1 <sup>a</sup>
48 h	0.7 ± 0.1 <sup>b</sup>	5.5 ± 0.1 <sup>a</sup>
<i>Staphylococcus aureus</i>		
Before treatment	2.0 ± 0.0 <sup>a</sup>	2.0 ± 0.0 <sup>a</sup>
1 h	2.1 ± 0.1 <sup>b</sup>	5.5 ± 0.1 <sup>a</sup>
2 h	1.9 ± 0.0 <sup>b</sup>	5.7 ± 0.1 <sup>a</sup>
3 h	2.1 ± 0.0 <sup>b</sup>	5.8 ± 0.1 <sup>a</sup>
6 h	1.8 ± 0.1 <sup>b</sup>	5.5 ± 0.5 <sup>a</sup>
24 h	2.0 ± 0.1 <sup>b</sup>	6.1 ± 0.1 <sup>a</sup>
48 h	0.6 ± 0.2 <sup>b</sup>	6.0 ± 0.1 <sup>a</sup>

Values(mean ± SE) with different superscripts within columns differ significantly(P < 0.05).

### 3. 오존 · 음이온 처리과정중의 물의 용존 오존량 변화

정수장에서의 오존처리는 1891년 독일에서

적용한 이래 유럽, 일본, 미국 등을 비롯한 국내 정수처리장에서도 살균을 목적으로 이용되고 있다<sup>9)</sup>. 정수 처리시 오존은 역반응이 자발적으로 진행되어 다시 O<sub>2</sub>로 분해되며 20℃에서 반감기는 20 ~ 30분이기 때문에 잔류 오존농도에 대하여 규정하고 있지 않으며, 일본, 프랑스, 호주 등은 식수 살균시 오존의 농도제한이 없이 사용이 가능하고 미국의 경우 0.4mg/l 이 내에서 사용이 가능하다. 가축 음용수에 대한 오존 · 음이온 처리시 용존 오존량은 Table 3에서 보는 바와 같이 대조구에서는 전혀 검출되지 않았으며 처리구의 경우에도 처리 초기 24시간 이내에는 아주 낮은 농도의 용존 오존

Table 3. Changes in the dissolved ozone concentration(mg/l) in the livestock drinking water as a result of ozone and anion treatments

Item	Control	Ozone · anion treatment
<i>Escherichia coli</i>		
Before treatment	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0
1 h	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0
2 h	0.0 ± 0.0	0.02 ± 0.0
3 h	0.0 ± 0.0	0.02 ± 0.0
6 h	0.0 ± 0.0	0.04 ± 0.1
24 h	0.0 ± 0.0	0.13 ± 0.04
48 h	0.0 ± 0.0	0.56 ± 0.04
<i>Salmonella enteritis</i>		
Before treatment	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0
1 h	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0
2 h	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0
3 h	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0
6 h	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0
24 h	0.0 ± 0.0	0.37 ± 0.14
48 h	0.0 ± 0.0	0.48 ± 0.03
<i>Staphylococcus aureus</i>		
Before treatment	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0
1 h	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0
2 h	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0
3 h	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0
6 h	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0
24 h	0.0 ± 0.0	0.25 ± 0.03
48 h	0.0 ± 0.0	0.50 ± 0.14

량이 검출되었으나 처리 후 24시간부터 급격히 증가하여 0.13 ~ 0.37mg/l 이었으며 48시간 처리 시에는 0.48 ~ 0.56mg/l로 높은 농도를 보였다.

#### 4. 오존·음이온 처리에 의한 미생물 수의 변화

오존의 세균 불활성화 기전은 세포막의 파손에 의한 생물기능을 저해하는 것과 DNA 손상, 세포질의 유출 등에 의하여 세포막의 효소가 산화되어 활성을 잃게 하는 것이다. 바이러스

의 경우 카프시드 단백질과 DNA 또는 RNA 본체에 모두 작용하며 카프시드 단백질 손상 시 바이러스는 세포에 흡착되지 못하게 되며 DNA 및 RNA 손상시 증식기능을 잃는다<sup>11)</sup>. 본 시험에서 대조구의 경우 Table 4에서 보는 바와 같이 대장균, 살모넬라균, 포도상구균 등 시간 경과에 따라서 높은 세균 수를 보였으나 오존·음이온 처리시 처리 1시간 후부터 미생물이 전혀 검출이 되지 않아서 살균효과가 높음, 것으로 나타났으며 이는 다른 연구자들<sup>10,11)</sup>이 제시한 결과와 같은 경향이였다.

### 적 요

축산농가에서 가축 음용수의 수질개선을 위하여 이용하고 있는 오존·음이온 발생기의 이용효과를 구명하고자 0.657 ~ 0.772g/hr의 오존과 3.27 ~ 6.17 × 1,000,000개/sec의 음이온이 발생하는 오존·음이온 발생기를 이용하여 가축 음용수에 3종의 표준균주를 접종 후 오존·음이온 처리 효과를 분석하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. 가축 음용수에 오존·음이온 처리시 pH는 대조구의 경우 변화가 없었으나 오존·음이온 처리구의 경우 처리 전 6.38 ~ 7.14에서 처리 1시간 후에는 7.5 ~ 7.8로 증가하여 유의적인 차이가 있었으며(P < 0.05) 처리 48시간에는 급격히 낮아졌다.

2. 용존 산소량은 대조구의 경우 시험 개시 전에 2.0~3.5mg/l 이었으나 24시간 0.6~2.0mg/l, 48시간 0.6mg/l으로 처리시간이 경과할수록 낮아지는 경향이였으나 오존·음이온 처리시 처리 1시간 후부터 5.5 ~ 6.0mg/l으로 급격히 상승하여 유의적인 차이가 있었다(P < 0.05).

3. 용존 오존량은 대조구에서는 전혀 검출되지 않았으며, 처리구의 경우에도 처리 24시간 이내에는 아주 낮은 농도의 용존 오존이 검출되었으나 24시간 0.13 ~ 0.37mg/l, 48시간 0.48

Table 4. Bactericidal effects of the ozone and anion treatment after bacterial inoculation in the livestock drinking water(CFU/ml)

Item	Control	Ozone · anion treatment
<i>Escherichia coli</i>		
Before treatment	2.0 × 10 <sup>5</sup>	2.0 × 10 <sup>5</sup>
1 h	1.8 × 10 <sup>5</sup>	0
2 h	2.0 × 10 <sup>5</sup>	0
3 h	1.5 × 10 <sup>5</sup>	0
6 h	9.0 × 10 <sup>5</sup>	0
24 h	Uncountable	0
48 h	Uncountable	0
<i>Salmonella enteritis</i>		
Before treatment	2.9 × 10 <sup>4</sup>	2.1 × 10 <sup>4</sup>
1 h	1.6 × 10 <sup>4</sup>	0
2 h	1.3 × 10 <sup>4</sup>	0
3 h	1.8 × 10 <sup>4</sup>	0
6 h	1.8 × 10 <sup>4</sup>	0
24 h	2.7 × 10 <sup>3</sup>	0
48 h	1.0 × 10 <sup>2</sup>	0
<i>Staphylococcus aureus</i>		
Before treatment	9.5 × 10 <sup>3</sup>	10.3 × 10 <sup>3</sup>
1 h	9.9 × 10 <sup>3</sup>	0
2 h	9.5 × 10 <sup>3</sup>	0
3 h	7.4 × 10 <sup>3</sup>	0
6 h	11.2 × 10 <sup>3</sup>	0
24 h	4.5 × 10 <sup>4</sup>	0
48 h	4.2 × 10 <sup>4</sup>	0

~ 0.56mg/l로 높은 농도를 보였다.

4. 가축 음용수에 대장균, 살모넬라균, 포도상구균을 접종시 대조구의 경우 시간 경과에 따라서 높은 세균 수를 보였으나 오존·음이온 처리시 처리 1시간 후부터 미생물이 전혀 검출이 되지 않았다.

### 인 용 문 헌

1. Graze, W. H. and Kang, J. W. 1988. Advanced oxidation processes for treatment of ground water contaminated with trichloroethylene and tetrachloroethylene. J. of American Water Works Association, 80(5):57.
2. Graze, W. H., Kang, J. W. and Chapin, D. H. 1987. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. Ozone Sci. and Engrg., 9(4):335.
3. Hoigne, J. and Bader, H. 1976. The role of hydroxyl radical reaction in ozonation processes in aqueous solution. Water Resources, 10:77-85.
4. Hoigne, J. and Bader, H. 1983. Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. Water research, 17:173.
5. Houpt, T. R. 1970. In Dukes physiology of domestic animals. 8th ed.
6. Masschelein, W. J. 1982. Ozonation manual for water and wastewater treatment. A Wiley-Inter Science Publication. Ministry of Environment. ISBN 0-471-10198-2. pp. 63-65.
7. Murphy, J. K., Hulsey, R. A., Long, B. W. and Amarnath, R. K. Use of ozone and advanced oxidation processes to remove color from pulp and paper mill effluents. Proceedings, 11th Ozone World Congress
8. Statistical Analysis System. 1996. SAS user's guide. Statistical Analysis System Inst. Inc., Cary NC USA.
9. Toyoaki Aoki. 1994. 오존의 용수처리 역사와 이용상황. 첨단환경기술(1):26-31.
10. 宗宮 功. 1993. 新版 Ozone 利用의 新技術. 三秀書房.
11. 平田 強. 1994. 오존의 소독효과. 첨단환경기술(4):33~37.
12. 강준원. 1994. 고급산화법의 수처리 이용. 첨단환경기술(1):5-15.
13. 변명대, 최원필, 이대영. 1976. 최신가축생리위생학. 선진문화사. p 83.
14. 최동진. 1997. Humic acid를 포함한 상수의 오존처리에 따른 Aldehyde류의 생성에 관한 연구. 서울대학교 석사학위논문 p. 3.