

오존을 이용한 유기물 및 세균의 제거 특성에 관한 연구 A Study on the Removal Characteristics of Organic matter and Bacteria with the Use of Ozone

이관영*, 박상현**
Kwan-Young Lee*, Sang-Hyun Park**

<Abstract>

The aim of this study is to measure the removal characteristics of organic matter and bacteria with the use of ozone to reduce the problems caused by bacteria and organic matter which appear in sea-water is summer season. When the total input of ozone was 1.4mg/ℓ O₃, the removal rate of bacteria and E-coli from sea-water proved to be 100%. With the same input of ozone, on the other hand, the removal rate of COD turned to be relatively low, 50%, which was to the fact that sea-water consists of salt matter which is a kind of COD matter. This result supports the idea that we can keep using ozone steadily in the future to remove organic matters and bacteria from sea-water because ozone destructs relatively less salt matter in sea-water. Also, the treatment effect rate of SS, turbidity and organic matters such as NH₃-N, NO₃-N etc, was very high. As a result, we assume that the treatment of organic matter in sea-water with ozone is very effective

Keywords: *Ozone, Bacteria, Organic matter, Sea-water*

1. 서론

오존은 강력한 산화력과 반응성이 풍부하기 때문에 상수나 하수의 처리에 오래전부터 이용되어져 왔지만, 다른 용도로의 이용은 그 범위가 제한되어져 온 것이 사실이다. 그러나 오존은 여타의 약품과는 달리 액체 또는 기체로 다

양하게 사용가능성이 있기 때문에 최근에는 생활환경의 개선과 관련한 응용방식으로서 식품의 살균보존 등 그 범위가 확대되어가고 있는 추세에 있다¹⁾. 특히 생활수준의 향상으로 생선 회에 대한 선호도가 높아지면서 이용자가 급격히 증가하고 있으나, 수조내의 등은 심각한 현실로서 이에 대한 오염물질 및 세균의 제거를

* 정희원, 대구대학교 토목공학과 교수, 工博
E-mail:kylee@daegu.ac.kr

** 경일대 도시환경연구센터 연구원

* Prof. Dept. of Civil Engineering Daegu University
E-mail:kylee@daegu.ac.kr

** Research Center of Urban & environmental affairs

위한 수단으로 오존을 적용하는 사례가 증가하고 있다.

비브리오패혈증균(*Vivrio vulnificaus*)은 해수, 갯벌 그리고 어패류에 서식하고 있다. 만성 간 질환 환자 등 저항력이 약한 허약자들이 생선, 조개 등을 위생적으로 처리하지 않고 날것으로 섭취하거나 노출되면 해로울 수 있는데, 특히 해수 온도가 20℃ 이상 올라가는 6~10월에 발생하여 목숨을 잃게 하는 치명적인 질병이다. 기 조사된 자료에 의하면 서해안을 중심으로 2005년 해수에서 25건, 갯벌에서 8건, 환자에게서 2건 등 모두 35건의 세균이 분리된 바 있다²⁾. 이는 음식점에서 생선회와에 의한 오염의 가능성이 심각함을 보여주고 있다. 이에 따라 국내외적으로 이러한 세균에 대한 연구도 활발하게 전개되고 있는 실정이다³⁾.

따라서 본 연구는 여름철 식중독 중 병원균 및 유기물에 오염된 생선회의 위생대책 수립을 위한 일환으로서, 오존발생기를 이용한 실증적인 현장실험을 통하여 수조에서의 유기물 및 세균의 제거특성에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 오존의 이론적 고찰

오존은 Fig. 1과 같이 결합각이 116.8°, 원자간 간격이 1.278Å이다⁴⁾. 또한 각종의 물성이 표현될 수 있는 구조로서 오존분자는 4개의 극한구조의 혼성상태가 배열되어 있다⁵⁾. 분자궤도를 단순화하면, 각각의 산소원자는 SP₂ 혼성궤도를 갖고, 정점의 산소원자 2개의 SP₂ 혼성

궤도는 각각 2개의 원자를 포함하고 있으며, 각 산소원자는 나머지 4개의 전자로서 P궤도의 공명(共鳴)에 의한 π분자궤도를 형성하고 있다⁶⁾.

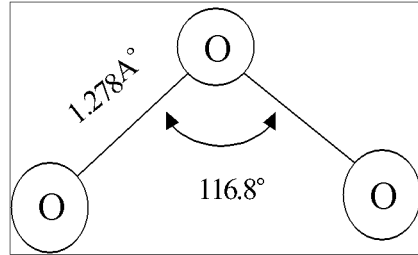


Fig. 1 The structure of ozone atoms.

3. 결과 및 고찰

3.1 실험항목 선정

본 대상실험은 세균의 움직임과 증식이 활발한 하절기로서 6, 7, 8월에 걸쳐 실시되었으며, 실험항목은 세균으로서 일반세균, 대장균군을 대상으로 하였으며, 유기물의 제거특성을 판단하기 위하여 pH, CODcr, SS, 탁도, NH₃-N, NO₃-N 등 6개 항목을 설정하였다.

실험용 해수는 미세조류 및 혐잡물을 제거하기 위하여 여과시킨 해수를 사용하여 해수의 오존처리전·후의 수질에 대해 수질변화를 조사하였다.

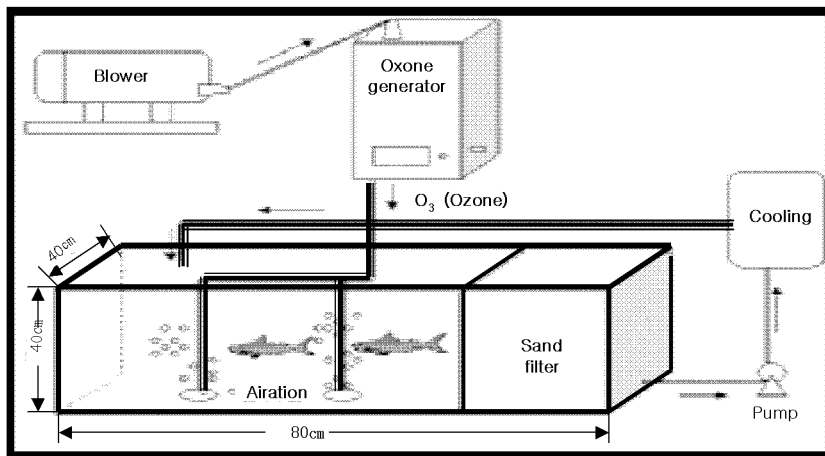


Fig. 2 Schematic diagram of ozone treatment pilot-plant unit

3.2 재료 및 실험방법

실험에 활용된 수조는 Fig. 2와 같이 80(L)×40(W)×40(D)cm 크기의 아크릴 수조에 깊이 40cm 되게 해수를 채웠으며, 특히 해수 공급이 어려운 곳에서 해수를 반복 사용할 수 있도록 하기 위하여 80(L)×40(W)×40(D)cm 크기의 수조를 별도로 준비하였다. 수조의 총 용량은 128ℓ (유효용량 102.4ℓ 80%) 정도 되도록 하였다.

오존발생기와 공기발생기는 나란히 상단벽면에 설치하여 해수의 유입이나 기타 이물질이 침투하지 못하도록 하였으며, 수조에 유입된 해수는 Pump에 의하여 모래여과장치를 거친 후 다시 해수수조로 유입되도록 하였다.

실험용 해수는 1주일 간격으로 채수하여 수조탱크가 달린 활어수송용 트럭으로 운반하였으며, 실험대상지까지의 소요시간은 약 1시간 정도 소요되었다.

오존주입량은 0.28mg/ℓ·hr로 운전되었으며, 오존유입량 조절은 S전자에서 제작된 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, 이때의 1일 가동시간은 6시간으로서 오존주입량은 1.68mg/ℓ이다. 5분의 경우 1일 가동시간은 8시간으로서 오존주입량은 2.24mg/ℓ, 10분의 경우 1일 가동시간은 12시간으로서 오존주입량은 3.36mg/ℓ, 연속의 경우 6.72mg/ℓ이다.

인양된 해수에 대하여 미세 조류 및 협잡물을 제거하기 위하여 plankton net(pore size: 20μm)으로 여과시킨 해수를 사용하였으나, 안정화를 위하여 48시간 이상 충분히 순환시켰고, 오존발생 전후의 해수를 취해 인산완충 희석수로 단계적으로 희석한 다음 균수를 측정하였다.

3.3 실험결과

(1) 세균제거 특성

Table 1 및 Fig. 3은 유입수의 일반세균 현황을 나타내고 있다.

Table 1 The bacteria of inflow water

Month		6	7	8	
data (EA/ml)	Week	1	150	210	310
		2	200	250	308
		3	210	200	320
		4	200	300	315
	Average	190	275	313.25	

실험기간 중 유입수의 일반세균수는 평균 190~313.25/ml를 나타내고 있어 심한 오염현상을 나타내고 있음을 알 수 있다.

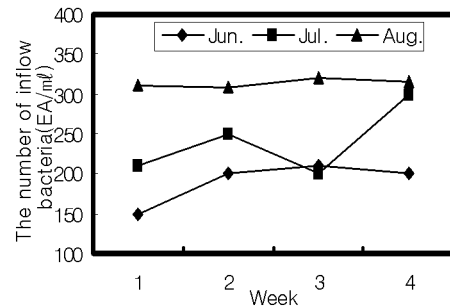


Fig.3 The concentration of bacteria inflow.

한편, 계절별로 단계적 오존주입량에 따른 대상 해수의 일반세균 실험결과는 Fig. 4에 나타내었으며, 이 때 수조의 유효용량은 102.4ℓ이고, 각 단계별로 각각 30초간 오존과 접촉시킨 결과 Fig. 4에서 나타난 바와 같이 계절별, 주입량별로 유사한 경향을 나타내고 있다. 하절기에 접어들기 시작한 6월의 경우 유입수의 평균 일반세균 농도가 190/ml를 나타내고 있으나, 기온이 증가함과 동시에 유입수의 일반세균 농도도 점차적으로 증가하여 7월에 평균 275/ml, 8월에 313.25/ml를 나타내었다.

Table 2. The E-coli. of inflow water

Month		6	7	8	
data (EA/100ml)	Week	1	6.6×10 ²	7.4×10 ²	8.1×10 ²
		2	6.8×10 ²	8.2×10 ²	8.0×10 ²
		3	5.3×10 ²	7.3×10 ²	7.8×10 ²
		4	7.7×10 ²	7.7×10 ²	7.6×10 ²
	Average	6.6×10 ²	7.65×10 ²	7.87×10 ²	

그러나 오존의 접촉농도가 증가함으로써 점

차적으로 세균의 수는 급격히 제거되어 오존의 접촉농도가 1.12mg/ℓ 일 때, 90% 이상 제거되었으며, 접촉농도가 1.4mg/ℓ 일 때, 100% 제거됨을 알 수 있었다.

실험기간 중 유입수의 평균 대장균수는 $6.6 \times 10^2 \sim 7.87 \times 10^2$ 를 나타내고 있어 심한 오염 현상을 나타내고 있음을 알 수 있다.

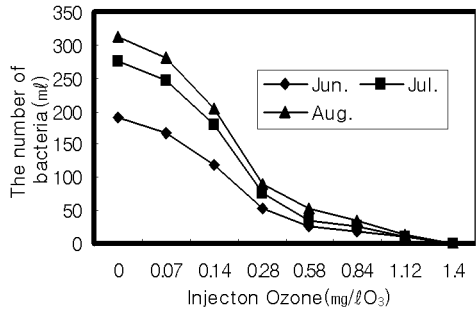


Fig.4 The volume of bacteria removal on concentration injection ozone(mg/ℓ).

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 나타난바와 같이 비교적 저농도인 초기 대장균 농도가 계절별로 평균 6월 660, 7월 765, 8월 787정도인 유입수를 이용하여 오존주입량에 따른 대장균 제거효율을 실험한 결과 Fig. 6에서 나타난 바와 같이 각 계절별로 유사한 제거효율을 나타내었다.

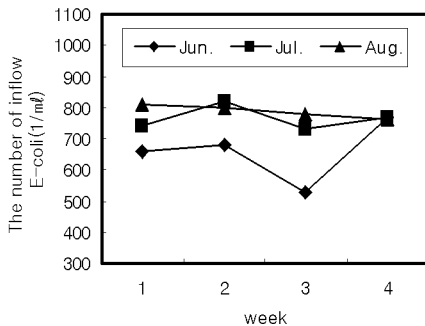


Fig.5 The concentration of E-coli inflow.

오존 주입량이 0.07mg/ℓ · hr에서는 별다른 변화사항을 일으키지 않았으나, 0.28mg/ℓ · hr의 오존주입량에서 급속한 제거효율을 가져 왔으

며, 오존주입량 0.58mg/ℓ · hr에서는 잔존 대장균이 완전히 제거되어 만족할 만한 결과를 가져왔다.

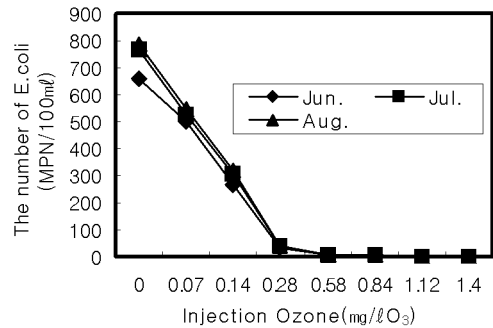


Fig.6 The volume of E-coli removal on concentration injection ozone(mg/ℓ).

(2) 유기물제거 특성

본 연구에서는 오존의 주입으로 인한 유입수의 유기물 제거특성을 판단하기 위하여 Table 3에서와 같이 유입수에 대한 pH, CODcr, SS, 탁도, NH₃-N, NO₃-N 등 6개 항목에 대하여 실험하였다.

Table 3. Characteristic of raw water

Month	6	7	8	
data (mg/ℓ)	pH	7.0	7.1	7.5
	CODcr	2.4	2.6	3.0
	SS	5.0	5.2	6.4
	Turbidity	0.45NTU	0.51NTU	0.61NTU
	NH ₃ -N	0.25	0.20	0.14
	NO ₃ -N	16.1	15.2	17.8

pH는 7.0~7.5정도로서 비교적 약알카리성을 갖고 있는 것으로 나타났으며, CODcr은 2.4~3.0mg/ℓ로서 비교적 안정된 값을 유지하고 있는 것으로 나타났으나, 경우에 따라서는 해역수질기준 III등급을 초과하는 것으로 나타났다. CODcr의 경우 오존의 주입량 증가에 따라 다소 저감되는 경향을 나타내었으나, 전체적으로 급격한 저감효과는 나타나지 않는 것으로 조사되었다.

이는 해수의 경우 대부분 염분으로 구성되어 있어 염분이 CODcr의 구성물질로 추정되며, 이러한 경향은 오히려 해수를 자주 교환할 수 없는 내륙지역의 해수조에 도움을 줄 수 있을

것으로 판단된다. 따라서 오존의 주입으로 인하여 염분의 파괴가 일어나지 않으므로 해수조의 위생관리를 위하여 오존의 이용 가능성을 한층 높여줄 것으로 판단된다.

수족관에서 물갈이의 주요 요인으로서 악취뿐만 아니라 가장 크게 영향을 미치는 것은 탁도로서 SS의 경우 Fig. 2와 같은 장치에 부착된 Sand filter로서 거의 대부분 제거가 가능하나, 탁도의 경우 콜로이드성이거나 용존성이기 때문에 제거하기 곤란하다. 탁도는 빛의 투과를 방해할 뿐만 아니라 유기물을 함유하고 있기 때문에 분해시 용존산소의 소비를 촉진시키고, 시각적으로도 나쁜 영향을 주며, 현실적으로 수족관에서의 탁도 제거를 위한 방법으로는 수조의 해수를 교환하는 방식을 채택하고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 탁도 제거에 대한 오존의 가능성을 평가하기 위하여 실험을 실시한바, 유입수의 탁도가 0.45~0.61NTU를 나타내었으며, 또한, 유입수의 SS도 5.0~6.4mg/ℓ로서 해양수질기준 I 등급인 10mg/ℓ 이하 수준을 나타내고 있는 것으로 조사되었다. 특히 수조에서 탁도 등에 크게 기여하고 있는 SS의 경우 오존 주입량 0.28~0.58mg/ℓ에서 제거율이 50% 이상을 나타내 수족관의 탁도 제거에 크게 기여하는 것으로 나타났다. 이러한 제거효율은 일반 하천수의 경우 토량입자에 의한 SS의 농도가 영향을 많이 미칠 수 있으나, 본 대상수역의 원수는 해수로서 이러한 토량입자에 의한 탁도보다는 각종 조류와 수조에서 어류의 배설물 등에 의한 탁도의 영향이 클 것으로 판단되는바, 오존의 접촉에 의하여 쉽게 제거할 수 있음을 알 수 있다. 이러한 제거효율은 결국 내륙지역의 수족관에서 해수의 교환시기를 현저히 줄일 수 있을것으로 판단된다.

NH₃-N는 0.25~0.20mg/ℓ, NO₃-N는 15.2~17.8mg/ℓ를 나타내 비교적 안정된 상태를 나타내고 있다. 한편, 수조에서 어류의 배설물로 인해 해수 중에 축적되는 ammonia나 아질산에 의하여 어류의 폐사가 일어나는데, 이것은 계속 해수를 교환하고 있는 연안 수조에서는 문제가 없으나, 내륙지방과 같이 해수를 자주 교환할 수 없는 곳에서 크게 문제가 될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 Fig. 2와 같은 장치에 오존발생장치를 설치함으로써 어류의 배설물 등으로

인한 ammonia나 아질산을 상당히 감소시킬 수 있음을 알 수 있다.

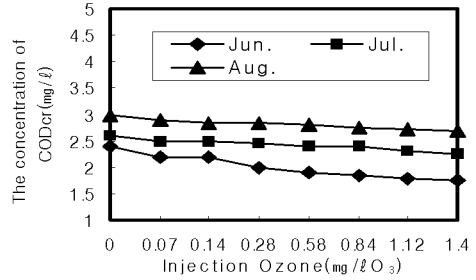


Fig.6 The CODcr removal on concentration injection ozone(mg/ℓ).

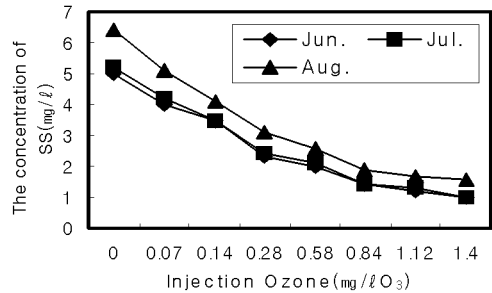


Fig.7 The SS removal on concentration.

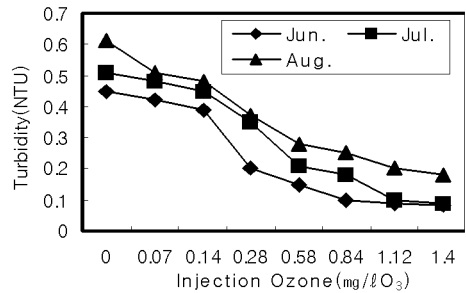


Fig.8 The turbidity(NTU) removal on concentration injection ozone(mg/ℓ).

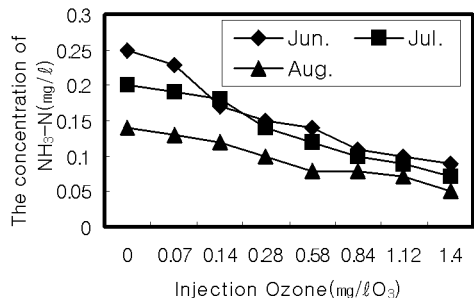


Fig.9 The NH₃-N removal on concentration injection ozone(mg/ℓ).

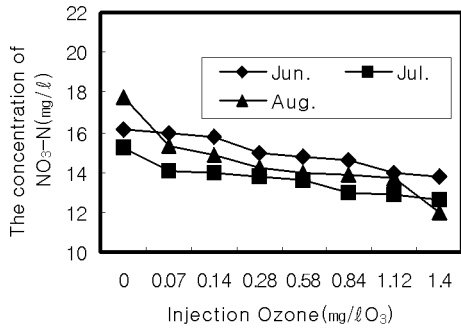


Fig 10 The NO₃-N removal on concentration injection ozone(mg/ℓ).

4. 결론

본 연구는 하절기의 오염된 해수조내의 유기물 및 세균의 제거 특성을 판단하기 위한 실험으로써 오존을 이용한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 해수조내 유입수의 일반세균은 6월, 7월, 8월 각각 190, 275, 313을 나타내었으나 오존 투입량을 점차적으로 증가시켜 0.28mg/ℓ · O₃에서 일반세균의 급격한 제거율을 나타내어 각각 71.8%, 71.1%, 70.0%의 높은 제거율을 나타내었으며, 오존투입량 1.4mg/ℓ · O₃에서는 100%의 일반세균이 제거됨을 알 수 있었다.

(2) 초기 유입수의 대장균의 농도는 6월, 7월, 8월에 각각 660, 765, 787을 나타내었으나, 오존 투입량 0.14mg/ℓ · O₃에서 대부분 50%이상의 제거율을 나타내었으며, 투입량 1.12mg/ℓ · O₃에서 99%이상을 나타내고, 1.4mg/ℓ · O₃에서는 100%의 제거효율을 나타내었다.

(3) COD_{Cr}의 경우 유입농도가 각각 2.4mg/ℓ, 2.6mg/ℓ, 3.0mg/ℓ로서 비교적 저농도 상태를 보였고, 제거효율도 오존투입량 0.28mg/ℓ · O₃에서 16%~23%의 낮은 제거효율을 나타내었으며, 최종 오존투입량 1.4mg/ℓ · O₃에서도 50%~54%의 비교적 낮은 제거효율을 나타내었는데, 이는 해수의 경우 대부분 염분으로 구성되어 있어 염분이 COD_{Cr}의 구성물질로 추정되며, 이는 오존의 접촉으로 인해 염분의 농도에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다.

(4) 유입수의 SS농도는 각각 5.0mg/ℓ, 5.2mg/ℓ,

6.4mg/ℓ를 나타내었으나, 오존주입량 0.28mg/ℓ · O₃에서 각각 50%이상의 제거효율을 나타내었으며, 최종 오존주입량 1.4mg/ℓ · O₃에서는 75%~80%이상의 제거효율을 나타내 수족관의 탁도 제거에도 크게 기여하는 것으로 나타났다. 이러한 제거효율은 결국 내륙지역의 수족관에서 해수의 교환시기를 현저히 줄일 수 있을 것으로 판단된다.

(5) 유입수의 NH₃-N는 0.25~0.20mg/ℓ, NO₃-N는 15.2~17.8mg/ℓ를 나타내고 있으나, 오존주입량 1.4mg/ℓ · O₃에서 60%이상의 제거효율을 나타내고 있어 비교적 안정된 상태를 나타내고 있다. 한편, 수조에서 어류의 배설물로 인해 해수 중에 축적되는 ammonia나 아질산에 의하여 어류의 폐사가 일어나는데, 이것은 계속 해수를 교환하고 있는 연안 수조에서는 문제가 없으나, 내륙지방과 같이 해수를 자주 교환할 수 없는 곳에서 크게 문제가 될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 Fig. 2와 같은 장치에 오존발생장치를 설치함으로써 어류의 배설물 등으로 인한 ammonia나 아질산을 상당히 감소시킬 수 있음을 알 수 있다.

참고문헌

- 1) 上水處理におけるオゾン技術, オゾン水處理研究會, (1986)
- 2) 성지열, 2006년 보건환경연구원보 제16권, 충청남도 보건환경연구원, (2006)
- 3) Beuchat L. R. nteracting effects of pH, temperature and salt concentration on growth and survial of Vibrio parahaemolyticus. Appl. Microbiol. 25, pp.844~846 (1973).
- 4) W. J. Orville-Thomas, J. Mol. Spectros, 3, pp.588 (1959).
- 5) R. H. Hughes, Phys. Rev. 85, pp.719 (1952).
- 6) M. K. Wilson, R. M. Badger, J. Chem. Phys.21, pp.1643 (1953).

(2006년 11월 27일 접수, 2007년 2월 23일 채택)