

## 저온 유전체장벽 플라즈마로 생성된 해수중의 오존농도 변동과 살균 특성

이영식\* · 김윤빈 · 김광석 · 한형균

국립수산과학원 내수면양식연구센터

(2012년 4월 24일 접수; 2012년 8월 13일 수정; 2012년 9월 27일 채택)

## Disinfection Properties and Variation in the Ozone Concentration in Seawater Generated Using a Low-Temperature Dielectric Barrier Discharge Plasma Reactor

Young Sik Lee\*, Yoonbin Kim, Kwang Seog Kim, Hyung-Gyun Han

Inland Aquaculture Research Center, NFRDI, Kyungnam 645-806, Korea

(Manuscript received 24 April, 2012; revised 13 August, 2012; accepted 27 September, 2012)

### Abstract

We studied the ozone concentrations generated by low-temperature dielectric barrier discharge plasma reactor after adding air and phytoplankton to control the ozone concentrations in seawater. We also examined the numbers of bacteria and *Vibrio* spp. after treatment using the plasma reactor. As the airflow rate was increased, more ozone was removed. Although marked variation in the ozone decrease was observed with and without airflow, the rate of ozone removal did not increase proportionately with the airflow rates. The ozone concentration decreased with increasing organic matter and time. The amount of organic matter seems to be an important factor decreasing the dissolved ozone concentration in liquid. The ozone concentration was 0.07, 0.32, 1.28, and 2.3 mg/L when operating the plasma reactor for 30, 60, 180, and 300 s, respectively; i.e., the ozone concentration increased with the reactor operating time. The initial numbers of bacteria and *Vibrio* spp. were 800 and 480 CFU/mL, respectively. After operating the plasma reactor at a flow rate of 6 L/min for 30 s, no bacteria or *Vibrio* spp. were detected. The disinfection effect of this plasma reactor seems to be superior to that of a conventional ozone generator.

**Key Words** : Plasma, Seawater, Bacteria, *Vibrio* spp., Ozone concentration

### 1. 서론

오존은 자연계에서 불소 다음으로 강한 산화력을 가진 물질로 살균력은 염소보다 강하기 때문에 각종 유기물 분해와 살균처리에 널리 이용되고 있다. 또 해

수를 오존 처리하면 암모니아의 질화효율을 높여 순환 여과식 양식장의 수질관리뿐만 아니라 수계 병원 생물을 살균할 수 있어 양식장에서도 널리 이용하고 있다(임, 1997). 그리고 오존이 분해되는 과정에서 OH 라디칼이 생성되며 이 OH 라디칼은 오존과 반응하지 않는 유기물과 반응하며, 오존보다 살균 효과가 강한 것으로 알려져 있다(Song, 2005). 또 산업적으로 오존의 잔류 특성을 이용하여 오존과 OH 라디칼 등으로 발전소 냉각 시스템의 부착생물을 제거하거나, 식

\*Corresponding author : Young Sik Lee, Inland Aquaculture Research Center, NFRDI, Kyungnam 645-806, Korea  
Phone: +82-55-540-2729  
E-mail: leeys@nfrdi.go.kr

품의 살균 소독 등 다양하게 활용하고 있다(Leynen 등, 1998). 특히, 선박 밸러스트수 문제는 국제 해사 기구(International Maritime Organization, IMO)가 중심이 되어 1980년대로부터 국제적인 논의가 진행되었고, 2004년 2월에 런던에서 개최된 회의에서 선박의 밸러스트수 관리 조약이 채택되었다. 이로 인해 대부분의 선박은 밸러스트수 중의 수생 생물을 제거해야하며 그 방법으로 오존처리법을 많이 사용하고 있다(사토 등).

오존은 공기 중에서 비교적 안정하기 때문에 반감기가 12시간 정도이지만 수중에서는 불안정하여 20°C의 증류수 중에서 약 3시간 정도이고 더욱이 피산화 물질이 존재하면 반감기는 더욱 짧아진다(Song, 2005). 이러한 특성은 수 처리나 양식장에서 오존이 오래도록 머물지 않는다는 장점도 되지만 세균의 살균효율이 떨어지고 장시간 오존발생장치를 운전해야 하는 단점도 된다. 또 해수에는 65 mg/L 이상의 브롬화이온이 있어 이것이 오존과 반응하여  $\text{BrO}^{\cdot}$ ,  $\text{BrO}_3^{\cdot}$ 와 같은 산화력이 강한 옥시던트를 생성하며, 특히  $\text{BrO}_3^{\cdot}$ 는 발암 물질로 알려져 있다(최, 1999). 이 옥시던트는 어류에 대하여 독성이 매우 강하고 담수에 비해 장시간 잔류하는 특성이 있다(김 등, 1999; 오 등, 1999). 이로 인해 오존 처리한 양식 및 생활 폐수, 선박의 밸러스트수를 직접 해양에 방출할 경우 어류 또는 그 외 서식생물을 치사시킬수 있으며 이에 대한 연구도 활발히 진행 중이다(사토 등, Yoshimizu 등, 1995). 예로 해수 중 잔류 옥시던트는 넘치에 대하여 치사독성이 강하고 생리 상태에 미치는 저해성이 매우 높았으며, 저 농도일지라도 옥시던트를 제거하지 않고 양식 생물을 키울 경우 폐사가 일어날 수 있는 것으로 조사되었다. 또 민물에서 서식하는 무지개 송어도 오존농도가 10.2 ppb에서 48시간에 50%가 치사하였다(김 등, 1999; 오 등, 1999). 이와 같이 오존은 물속에서 많으면 피해를 주기 때문에 잔류 오존을 처리해야하는 처리공정이 필요하고, 그 농도가 낮거나 잔류시간이 짧으면 기대한 만큼의 효과를 얻기가 어렵거나 비용이 많이 든다. 따라서 용액중의 오존의 농도변동과 이로 인한 살균 특성을 정확히 이해할 필요가 있다.

본 연구에서는 가장 최근의 방법인 저온 유전체 장벽 수중 플라즈마를 이용하여 해수의 용존 오존농도

를 높인 후, 공기 및 유기물 등과 접촉했을 때 그 농도 변동 특성과 살균효과에 대하여 검토하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 오존해수의 제조

해수는 통영 연안 해역에서 채취하여 모래로 여과하였으며, 저온 수중 플라즈마 반응기를 이용하여 해수의 오존농도를 높였다. 플라즈마 반응기는 부피가 약 3 L인 아크릴 용기 내에 일자형 접지전극과 방전전극을 설치하였으며 방전전극은 원통형 석영관에 삽입하여 유전체 역할을 하게 하였다(Fig. 1). 두 전극에 플라즈마를 발생시키기 위해 네온트랜스(15,000 V)를 연결하고 가정용 전기를 연결하였다. 그리고 석영관 내 물이 스며들어 단락이 생기는 것을 방지하고 또 공기를 플라즈마와 직접 접촉시키기 위해 펌프를 이용하여 상부로부터 석영관내로 공기를 주입시켰으며, 석영관 하단에 에어스톤을 부착하여 플라즈마에 노출된 공기, 즉 플라즈마로 생성된 각종 라디칼이 물과 잘 반응할 수 있도록 하였다. 유입 공기량은 해수에서 오존농도가 가장 효과적으로 생성되는 유량인 6 L/min로 하였으며 유량계를 부착하여 조절하였다(미 발표). 해수의 오존농도는 colorimeter(C105, Eutech Instruments Pte Ltd, Singapore)로 측정하였다.

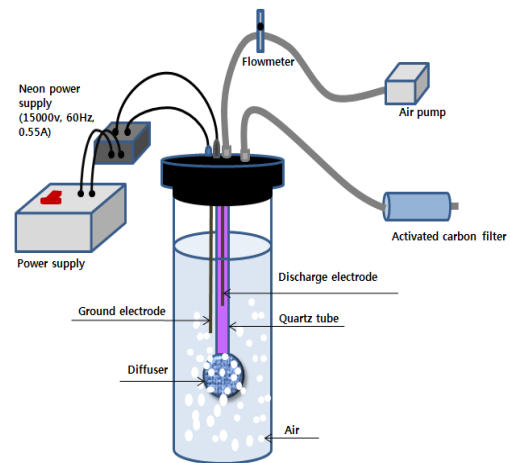


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus. (Low temperature dielectric barrier discharge plasma reactor under water)

## 2.2. 공기유입량에 따른 오존농도 변동

1 L 눈금 실린더(외경 60 mm, 높이 450 mm)에 플라즈마로 처리한 해수 1 L을 주입하고 수족관용 공기 펌프로 공기를 넣었으며, 공기 호스의 끝 부분에 에어 스톤을 부착하여 실린더 하부에서 공기를 분산시켰으며, 일정시간이 지난 후 용존 오존농도를 측정하였다. 초기 오존농도는 1.25 mg/L 이상이 되도록 하였으며, 공기 유입량은 0, 200, 500, 1500 mL/min으로 설정하였다.

## 2.3. 유기물에 의한 오존농도 변동

플라즈마로 오존농도가 0.4 mg/L이 되도록 처리한 해수에 유기물로 대량 배양한 *Isochrysis* sp.를 넣고 초기 클로로필 농도가 2.31, 197, 439, 909  $\mu\text{g/L}$ 이 되도록 하였으며, 1시간 간격으로 교반하였다. 일정시간 후 시료를 채취하여 0.2  $\mu\text{m}$  여과지로 여과한 후 해수의 오존농도를 측정하였다. 염분은 YSI 6600 XL(YSI Nanotech, Yellow Springs, Ohio, USA)로 전기전도도법으로 측정하였으며, 유기물 양, 즉 *Isochrysis* sp.의 양은 같은 YSI 6600 XL로 형광검출법으로 클로로필 농도를 측정하였다.

## 2.4. 오존농도와 세균수의 변동

오존농도와 세균수의 변동을 보기 위해 위에서 언급한 해수 2.8 L를 플라즈마 반응기에 넣고 플라즈마를 발생시켰다. 실험에 사용한 해수의 초기 균수와 비브리오균수는 각각 800, 480 CFU/mL이었다. 공기량을 6 L/min로 하고 일정시간(0, 30 sec, 1, 3, 5 min) 플라즈마를 발생시킨 후 일정량의 시료를 채취하여 오존농도, 균수 및 비브리오균수를 조사하였다. 일반 균수 및 비브리오균수는 marine agar(Difco™) 및 TCBS agar(Difco™) 배지에 각각 도말하여 30°C에서 2일간 배양하여 colony를 계수하였으며(임 등, 2004), 해수의 오존농도는 colorimeter로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 공기 유입량에 따른 해수중의 오존농도

공기 주입량에 따른 해수중의 오존농도 감소를 Fig. 2에 나타냈다. 8시간 후 오존농도는 공기량이 0, 200, 500, 1500 mL/min에서 각각 1.06, 0.9, 0.89, 0.85

mg/L이었으며 제거율은 각각 15.2, 28.0, 28.8, 34.1%였다. 그리고 92시간 후에는 각각 0.16, 0.10, 0.05 mg/L이었으며, 제거율은 각각 59.2, 87.2, 92.0, 96.1%였다. 오 등(1999)은 공기를 주입하지 않은 상태에서 초기 잔류옥시던트 농도가 0.1, 0.3, 0.5 mg/L에서 2시간 후에는 각각 46.2, 26.5, 21.2%가 감소하여, 이번 실험에서 공기를 주입하지 않은 계에서 8시간 후의 제거율 15.2%보다 높았다. 이번 실험에서 초기 오존농도는 1.25 mg/L 이상으로, 오 등(1999)이 실험한 농도인 0.5 mg/L보다 2배 이상 높은 농도이고 제거율은 초기 농도가 높을수록 낮았다. 이러한 점을 고려하면, 이번 실험에서 오 등(1999)의 결과보다 제거율이 낮은 것은 초기의 높은 오존농도 때문으로 보인다.

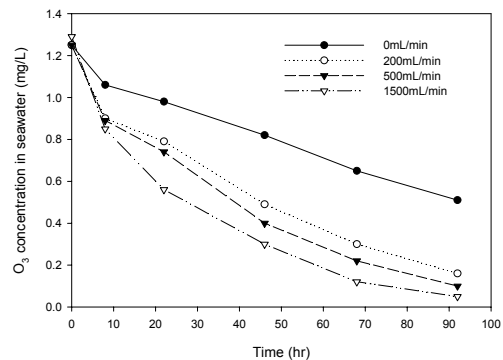


Fig. 2. Variations of O<sub>3</sub> concentrations in seawater by air flow rate.

이번 실험에서 오존의 제거량은 공기를 주입하지 않은 계보다 공기를 주입한 계에서 상당히 높았다. 다음으로 공기 주입량이 많을수록 오존의 제거량은 많았지만, 공기량이 많을수록 오존의 제거량이 정 비례해서 증가하지는 않았다. 즉, 92시간 후 공기 주입량이 200 mL/min보다 2.5배, 7.5배 많은 500, 1500 mL/min의 공기를 주입했음에도 불구하고 오존의 제거율은 92.0, 96.1%로 공기 주입량이 200 mL/min에서 제거율 87.2%보다 약간 높은 수준으로 조사되었다. 따라서 해수중의 오존농도를 줄이기 위해서는 공기를 주입하지 않는 것보다 적은 양일지라도 공기를 주입하는 것이 효과적으로 보이며 과량의 공기주입보다 적절한 양의 공기주입이 필요해 보인다.

다음으로 세균의 살균이나 수질개선 측면에서는 오존농도가 일정한 수준에서 어느 정도 유지되는 것이 필요하다. 오 등(1999)의 연구에서 잔류옥시던트 농도가 낮은 계에서는 옥시던트의 자연 제거율이 높았으며, 높은 농도에서는 낮은 경향으로 나타났다. 또, 이번 실험에서 약간의 공기를 주입시킴으로서 오존농도가 급격히 떨어지는 점을 고려하면, 대상 해수 또는 담수를 적절한 농도까지 오존농도를 증가시켜 멸균이나 수처리한 후에 공기를 주입하여 잔류오존을 처리하는 방법이 가장 적절한 방법으로 보인다. 따라서 잔류 오존의 처리가 중요한 점(사토 등)을 고려하면 효과적으로 오존으로 살균하고 잔류오존을 제어하기 위해서는 살균할 수 있는 적절한 수준의 오존농도에 대한 정확한 조사 및 연구가 아주 중요해 보인다.

### 3.2. 유기물량에 따른 해수중의 오존농도

유기물량에 따른 해수중의 오존농도 변화를 Fig. 3에 나타냈다. 5 min 후 오존농도는 클로로필 농도가 2.31, 197, 439, 909  $\mu\text{g/L}$ 에서 각각 0.39, 0.31, 0.26, 0.19 mg/L로 초기 농도와 비교해 각각 2.5, 22.5, 35.0, 52.5% 감소하였다. 360분 후에는 클로로필 농도가 2.31, 197, 439, 909  $\mu\text{g/L}$ 에서 각각 27.5, 60.0, 82.5, 85.0%가 제거되어 시간이 경과함에 따라 많은 양의 오존이 감소하였다. 그리고 840분 후에는 클로로필 농도가 2.31, 197  $\mu\text{g/L}$ 에서 각각 45.0, 75.0%가 제거되었으며, 439, 909  $\mu\text{g/L}$ 에서는 92.5%가 제거되어 시간이 경과할수록, 유기물이 많을수록 많은 양의 오존이 제거되었다. 그러나 제거 속도는 유기물 양이 많을수록 시간이 경과할수록 계속해서 증가하지는 않았다 (Fig. 3 B, C). 최(1999)는 양식장 내의 어류배설물과 사료 기인 유기물은 브로메이트 생성을 억제하는 효과가 있는 것으로 조사되었으나, 유기물질인 휴믹산(Humic acid)은 브로메이트 생성을 억제하는 효과가 없는 것으로 조사되었다. 따라서 모든 유기물이 오존과 반응하는 것으로는 볼 수는 없으며, 유기물내의 단백질이나 핵산과 같은 성분의 유무에 따라 달라지는 것으로 보인다. 이번 실험에서 사용한 식물플랑크톤을 포함한 연안해역에 서식하는 다양한 식물플랑크톤은 다소 정도의 차이는 있을 것으로 보이나 당이나 단백질 성분이 있어 오존과 반응하는 것으로 볼 수 있다.

이상의 결과로 유기물이 필요 없는 횃집 수족관처럼 안정적인 오존농도를 유지하고 살균 효과를 내기 위해서는 유기물을 제거한 후에 플라즈마로 처리하는 것이 효과가 있어 보인다.

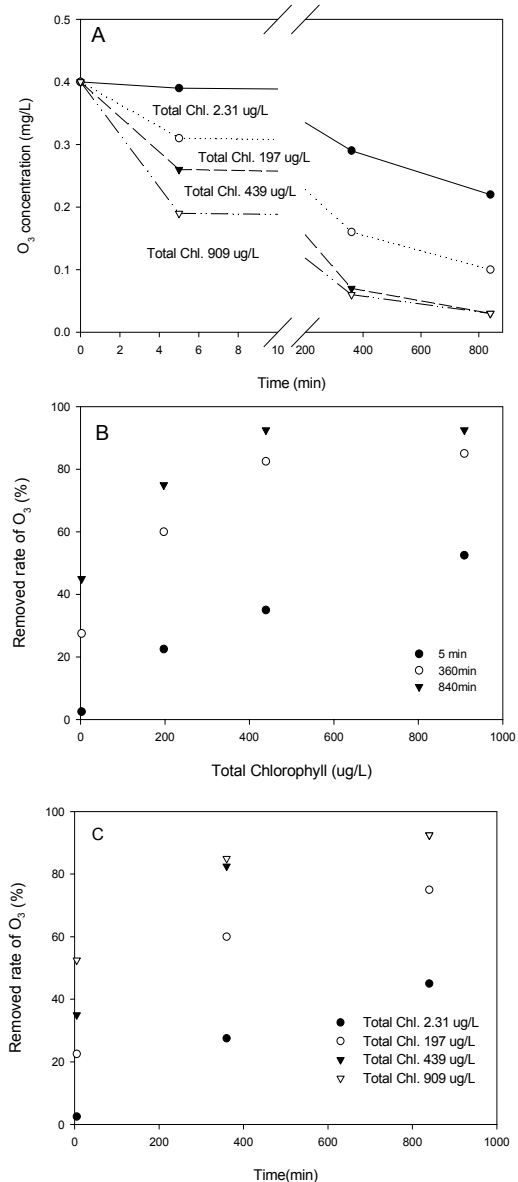


Fig. 3. Variations of O<sub>3</sub> concentrations by Chl. concentration (A), removed rate of O<sub>3</sub> in seawater by Chl. concentration (B) and time (C).

그리고 오존 처리한 선박 밸러스트수의 배출은 연안해역의 생태계에 나쁜 영향을 미칠 수 있다. 이번 실험에서와 같이 유기물로 해수 중에 오존농도를 줄여 주면 해수에서 브로메이트의 생성은 억제될 수밖에 없다. 선박 밸러스트수를 방출하는 대부분 연안해역은 식물플랑크톤 및  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도가 외해보다 높고(이 등, 2011),  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 은 오존과 먼저 반응하는 특성이 있어 브로메이트의 생성을 줄여준다는 연구결과가 있다(최, 1999). 따라서 오존 처리한 선박 밸러스트수에 식물플랑크톤 또는  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도가 높은 연안해역의 해수를 선박 밸러스트 탱크에 주입하여 혼합시킨 후 밸러스트수를 배출함으로써 오존 배출을 제어할 수 있을 뿐만 아니라 발암물질인 브로메이트의 생성을 줄여줄 수 있을 것으로 보인다.

### 3.3. 오존농도와 세균수의 변동

저온 수증 플라즈마 반응기의 운전시간에 따른 해수중의 오존농도 변화와 세균수의 변동을 Fig. 4에 나타냈다. 공기량이 6 L/min의 조건에서 운전시간이 30 sec, 1, 3, 5 min에서 오존농도가 각각 0.07, 0.32, 1.28, 2.3 mg/L이었으며, 운전시간이 많을수록 오존농도는 증가하였다. 그러나 그 증가 속도는 30초에서는 1분 이상보다 낮았다. 저온 수증 플라즈마 반응기에서 운전 초기에는 정상적으로 플라즈마가 발생하기 위해서는 공기와 해수가 유입되고 약간의 안정시간이 필요하다. 이러한 이유로 운전 초기(30 sec)에 해수의 오존농도의 증가속도가 낮은 것으로 보인다. 다음으로 공기량을 6 L/min으로 하고 저온 수증 플라즈마 반응기를 30 sec 운전한 후의 일반 균과 비브리오균은 관찰되지 않았으며, 1, 3, 5 min에서도 일반 균과 비브리오균은 관찰되지 않았다. 즉, 해수의 일반 균과 비브리오균은 저온 수증 플라즈마 반응기를 30 sec 운전했을 때 모든 세균은 제거되는 것으로 나타났다. 국립수의과학검역원에 의하면 오존농도가 0.72~1.20 mg/L에서 5 sec 동안 노출시키면 미생물이 100% 사멸하는 것으로 보고하였다(Song, 2005). 그리고 국제 오존협회에 따르면 살균력을 지니는 오존의 농도는 1.2 mg/L 이상은 되어야하며, 일부학자는 1~2 mg/L 되면 양호하다고 한다(Song, 2005). 또, 오 등(1999)은 해산어에서 분리한 그램양성 구균류의 99.99% 이상의

살균을 위해 잔류옥시던트의 농도가 0.1 mg/L에서 2 분간의 처리가 필요하다고 하였다. Itoh 등(1997)은 *Vibrio anguillarum* 균에 대한 실험에서 저 농도 옥시던트 농도(0.1 mg/L)에서 1분간의 처리로 99.9% 이상을 제거하였다. 오 등(1999)이 보고한 그램양성 구균, Itoh 등(1997)이 보고한 *Vibrio anguillarum*이 이번 실험의 일반 균 및 비브리오 균과는 약간 다를 수 있어 직접 비교하기는 어렵지만, 위의 보고서중 멸균에 필요한 가장 낮은 농도인 0.1 mg/L(Itoh 등, 1997)보다 이번 실험에서 모든 세균이 사멸된 0.07 mg/L이 약간 낮아 기존의 오존발생기에 의한 살균효과보다 이번 실험의 저온 수증 플라즈마 반응기의 살균효과가 우수한 것으로 보인다. 저온 수증 플라즈마는 오존 외 UV, 그리고 OH 라디칼 등과 같은 각종 화학종이 발생하고 있어(김과 박, 2011; Shi 등, 2009), 이러한 물질이 그 원인으로 보인다.

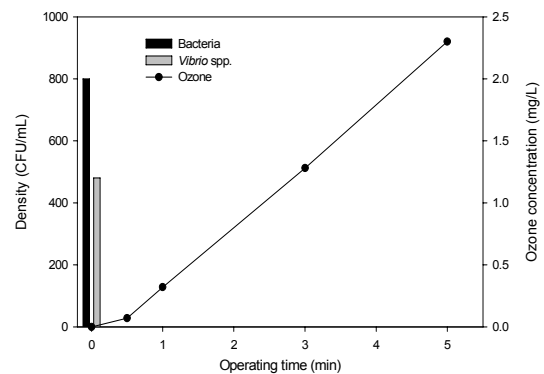


Fig. 4. Changes of total bacteria, *Vibrio* spp. densities and ozone concentrations in seawater (salinity: 33.64) by operating time in plasma reactor.

## 4. 결론

해수중의 오존농도를 제어하기 위해 저온 유전체장벽 수증 플라즈마로 생성된 해수 중의 오존농도 변화 특성과 살균효과에 대하여 검토하였다. 그 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 공기를 많이 넣어줄수록 오존의 제거량은 증가하였으며, 공기를 불어넣는 계와 넣지 않는 계간에 오존농도 변화에 큰 차이가 있었지만, 공기량

- 이 많을수록 오존의 제거량이 정 비례해서 증가하지는 않았다.
- 오존의 제거량은 유기물의 농도가 높을수록 시간이 많이 경과할수록 많은 양이 제거되어 오존의 농도변화에 유기물의 양이 많은 영향을 미치고 있었다.
  - 저온 수중 플라즈마 반응기의 운전시간이 30초, 1분, 3분, 5분에서 오존농도가 각각 0.07, 0.32, 1.28, 2.3 mg/L이었으며, 운전시간이 많을수록 오존농도는 증가하였다.
  - 공기량을 6 L/min으로 하고 저온 수중 플라즈마 반응기를 30초 운전한 후(오존 농도: 0.07 mg/L)의 일반균과 비브리오균은 관찰되지 않았으며, 기존의 오존 발생기에 의한 살균효과보다 저온 수중 플라즈마 반응기의 살균효과가 우수한 것으로 나타났다.

### 감사의 글

이 연구는 국립수산과학원 시험연구 사업비(RP-2012-ME-028)로 수행되었으며, 연구비 지원에 이 자리를 빌려 감사의 말씀을 드립니다.

### 참고 문헌

- 김동석, 박영식, 2011, 수처리용 유전체장벽 플라즈마 반응기에 대한 기초 연구, 한국환경과학회지, 20(5), 623-630.
- 김홍윤, 오명주, 정성주, 1999, 넙치(*Paralichthys olivaceus*)의 생존과 생리상태에 미치는 오존의 급성 독성, 한국어병학회지, 12, 32-41.
- 사또 요시아끼, 우에끼 슈우지, 미야나베 료오이찌, 혼다 겐이찌, 벨러스트수 중의 잔류 옥시던트(TRO) 농도의 측정 장치, 감시 방법 및 감시 시스템, 특허, 출원번호 10-2011-0060954.
- 오명주, 김홍윤, 조현서, 1999, 오존처리법에 의한 양어용수 살균에 대하여, I. 해산어류 병원세균의 오존감수성, 한국어병학회지, 12, 42-48.
- 이영식, 임월애, 정창수, 박종수, 2011, 통영주변해역 수질의 공간분포 및 월변화 특성, 한국해양환경공학회지, 14, 154-162.
- 임진숙, 1997, 순환여과시스템에서 오존을 이용한 암모니아성 질소의 탈질화연구, 석사학위논문, 제주대학교.
- 임현정, 박중현, 장인권, 2004, 대하(*Fenneropenaeus chinensis*) 양식장 사육수에 미치는 Probiotics의 영향, 한국수산학회지, 37, 91-97.
- 최혁, 1999, 해수의 오존처리시 브로메이트 생성에 관한 연구, 박사학위논문, 부경대학교.
- Itoh, S., Yoshimizu, M., Ezura, Y., 1997, Disinfectant effects of low level of total residual oxidants in artificial seawater on fish pathogenic microorganism, Nippon Suisan Gakkaishi, 63, 97-102.
- Leynen, M., Duviver, L., Girboux, P., Ollevier, F., 1998, Toxicity of ozone to fish larvae and *Daphnia magna*, Ecotoxicol. Environ. Safety, 41, 176-179.
- Shi, J., Bian, W., Yin, X., 2009, Organic contaminants removal by the technique of pulsed high-voltage discharge in water, J of Hazard. Mater., 171, 924-931.
- Song, J. W., 2005, A study on the production of ozonized water for environment improvement by gaseous discharge, Master's D. Dissertation, Yeungnam University, South Korea.
- Yoshimizu, M., Hyuga, S., Oh, M. J., Itoh, S., Ezura, Y., Minura, G., 1995, Disinfectant effect of oxidant produced by ozonization of sea water on fish pathogenic viruses, bacteria and ciliata, in: Schariff, M., Arthur, J. R. and Subasinghe, R. P. (eds), Diseases in Asian Aquaculture II, Fish Health Section, Asian Fisheries Society, Manila, 203-209.