
석사학위논문

순환여과시스템에서 오존을 이용한
암모니아성 질소의 탈질화 연구

제주대학교 대학원

환경공학과



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

임진숙

1997년 6월

순환여과시스템에서 오존을 이용한 암모니아성 질소의 탈질화 연구

지도교수 허 목

임 진 숙

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함.

1997年 6月

 제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY
임진숙의 공학석사학위 논문을 인준함.

심사위원장	노	섬
위	원	허 목
위	원	이 용 두



제주대학교 대학원

1997년 6월

**Denitrification of Ammonium nitrogen by
Ozone for a Closed Recirculating Culture
System**

Jin-Suk Lim

(Supervised by Professor Mock Huh)

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF MASTER
OF ENGINEERING**



**DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL
ENGINEERING GRADUATE SCHOOL
CHEJU NAIONAL UNIVERSITY**

1997. 6.

목 차

Summary	1
I. 서 론	3
II. 이론적고찰	5
1. 오존의 반응특성	5
2. 오존처리에 의한 2차생성물	8
3. 브롬이온존재하에서 오존에 의한 암모니아성 질소의 탈질(산)화	9
III. 재료 및 방법	14
1. 실험장치	14
2. 분석방법	19
3. 실험조건	19
IV. 결과 및 고찰	22
1. 오존처리에 따른 넙치의 성장	22
2. 수질특성	25
3. 순환율에 따른 무기성 질소의 변화	36
4. 주입오존농도에 따른 무기성질소의 변화	39
5. 잔류오존농도에 따른 어류의 독성영향 및 사육환경	45
V. 결 론	48
VI. 참고문헌	50
감사의 글	

Summary

Recently, the amount of fish caught has decreased gradually owing to ocean pollution and overfishing. Because of these problems, fish farming using enclosing calm waters with nets in bays or lakes has increased greatly.

However, fish farming causes a pollution problem in open water due to the residual diets and the excrement from fish. Therefore a closed recirculating culture system incorporating water purifying technique has recently been introduced to remove ammonium nitrogen excreted by fish and to prevent diseases.

In this work, the denitrification of ammonium nitrogen and the growth rate of fish using a closed recirculating culture system incorporating the processes of biofilm filtration and ozonation were systematically investigated and the finally results were obtained.

1. After 90 days, Monthly mean body weight and length of fish gained in Ozonation tank and Control tank were 35.83g and 15.36cm, 28.81g and 14.25cm, respectively. The survival rate of fish was 83% in both culture tank. There was no significant differences among the mean body weight of fishes($P > 0.05$). Therefore ozonation for a closed recirculating culture system had no bad effects on the growth of fish.

2. During the experiment period, pH was 7.8~8.8 and DO was above 5mg/l. SS was below 5~8mg/l after biofilm was formed in the biofilm filtration reactor. In addition, it can be known that the culturing water was improved greatly from the investigation of T-N, T-P and TIN by biofilm

and ozonation.

3. As the result of a variation of circulation ratio, Denitrification of ammonium nitrogen was increased in proportion to the circulation ratio. But Nitrification of microorganism was opposite to the circulation ratio.

4. With increasing injected ozone concentration in ozonation tank under a 21cycle(6.7l/min), denitrification of ammonium nitrogen was increased linearly in proportion to the increasing of injected ozone concentration.

5. This experiment demonstrated that ozonation for a closed recirculating system was effective for disinfection of virus and algae. But residual oxidants in the culturing water affected the growth and survival rate of fish. Therefore if the culturing water is treated by ozonation, the either equipment which alarms residual oxidant concentration or the exchange of activated carbon is needed.



I. 서론

최근 해산어류의 육상양식시설은 급격히 증가추세에 있다. 그러나 연안어장의 오염 및 노화 등 연안해역의 환경변화에 의한 각종 질병의 다발 등으로 양식생산성은 오히려 감소하고 있는 실정이며, 특히 최근에는 연안해역에서 다발되고 있는 적조현상에 의한 그 피해가 범국가적인 문제점으로 대두되고 있어 양식어민들은 불안정한 생활을 하고 있다.

따라서 양식생산성을 높이고, 적조 등의 오염피해를 극복하기 위해서는 인위적인 수질관리와 어류를 순환여과식으로 고밀도 양식을 하는 사육방안이 시급한 과제로 지적되고 있다(김, 1980). 그러나 현재 순환여과시스템은 상업적 규모에서 많은 투자가 이루어지고 있을 뿐 기술적인 면에 있어서는 아직은 미진한 상태이다.

이처럼 순환여과식 해산어류양식에 있어서 가장 중요한 것은 어류의 질병을 예방하는 측면과 어류의 배설로 인한 암모니아성 질소와 같은 유해물질을 제거하는 사육수질의 정화 측면이다(Dupree, 1981; Ozawa et al., 1990). 어류양식에 있어서 사육용수를 살균할 목적으로 자외선 조사와 오존처리를 사용하고 있는데 암모니아성 질소제거에 관한 기술은 아직 체계적이지 못하고 있다.

이와 같은 오존은 현재 상수원수의 악화에 따른 고도처리가 필요함에 따라 소독제보다는 산화제로써 많이 사용하고 있고, 살균, 탈색, 탈취처리에도 그 이용빈도가 증가하고 있다. 또한 최근에는 오존의 한계성을 보완시키고 OH radicals의 생성을 극대화시키기 위하여 과산화수소나 자외선 등을 병용하는 고도산화법(advanced oxidation process; AOP) 등의 많은 연구가 진행되고 있다(이, 1995).

해수에 대한 오존처리에 의해 발생하는 각종 산화물이 가지는 살균효과와 독성에 대해서는 연구가 거의 되어 있지 않고 오존처리시 발생한 산화물의 독성에 의해 사육하는 어류가 피해를 입는 경우도 있다고 보고된바가 있다(명 등, 1995).

그리고 宗宮(1989)은 오존은 수중에 함유되어 있는 탄소계화합물, 시안화합물,

방향족인 아닐린 등을 용이하게 분해하지만, 질소계 화합물인 암모니아성 질소에
는 효과가 없다고 보고하고 있다. 그러나 최근 오존처리에 대한 연구가 진행됨에
따라 어떤 일정한 조건을 만족시켜 줄 때에는 암모니아성 질소의 탈질산화가 된
다는 사실이 확인되고 있다.

그 중에서 Haag(1984)는 브롬이온(Br⁻)이 존재하면 브롬이온이 오존에 의해
산화되어 OBr⁻, HOBr이 되고 이 반응생성물이 암모니아성 질소의 산화에 관여하
여 탈질화를 일으킨다는 보고를 하여 주목받은 바 있다.

특히 Br⁻이 65mg/l정도 포함되어 있는 해수가 처리대상이 되는 해산어 양식
시설, 해산어 수족관이나 브롬을 소독제로써 사용하고 있는 수영장인 경우에는
Br⁻ 존재 하에서 암모니아성 질소의 오존산화를 진행시키는 것은 보다 자연적이
고 현실적인 처리 방법으로써 한층 더 연구의 가치가 있다.

따라서 본 연구는 현재까지 각종 오·폐수처리와 상수의 고도처리에 주로 이
용하여온 오존처리 방법을 순환여과시스템에 적용하여 어류 배설물과 잔존사료
에서 발생하는 암모니아성 질소의 탈질화와 사육환경 그리고 오존처리에 따른
어류의 성장 등을 실험실적으로 조사·분석하여, 허와 강(1995)에 의해서 기개발
되어진 생물막여과시스템과 단위공정의 조합에 의한 새로운 순환여과시스템의
개발가능성을 검토하고자 하였다.



II. 이론적 고찰

1. 오존의 반응특성

수중의 용존오존은 용해도가 10mg/l로 산성에서는 비교적 안정하나, pH나 온도의 상승에 따라서 급속히 산소로 분해한다. 그 기구는 가수분해에 의해 hydroperoxyl(HO₂) radicals를 생성하고, 이것이 다시 오존분자와 반응하여 Hydroxyl(OH) radicals를 생성시키는데, 이 생성된 OH radicals는 오존분자 보다 산화력이 강하다. 또한 오존은 어떤 용질과 반응하여 산화제를 생성하는데, 그 대표적인 예가 브롬이온에서 차아브롬산(hypobromous acid, HOBr)의 생성이다(이, 1996; 이 등, 1995).

OH radicals는 오존분자에 비해 비선택적으로 반응하나 OH radicals 자체의 높은 산화환원전위에 의해 매우 짧은 시간(10^{-5} sec)에 방향족과 불포화탄화수소, 지방족알코올 또는 브롬산 같은 용질과 매우 빠르게 반응한다.

오존을 과량으로 주입하게 될 경우에는 자유 radicals 생성율이 증가하고, 이때 유기물과 생성된 자유 radicals의 일차반응으로 인하여 유기물이 급속히 감소한다.

오존과 유기물이 반응속도에 영향을 주는 인자는 pH, 온도, 압력, 유기물 종류 및 오존주입량 등이나 오존분해량에 거의 영향을 미치지 못한다는 연구보고도 있다. 그중 pH는 가장 중요한 인자중의 하나이며, 오존은 pH 조건에 따라 유기물과 직·간접으로 반응을 하여 유기물 제거속도에 영향을 미친다.

Hoigne과 Bader(1979), Langlais(1991)는 수중에서 용해성 유기물질과 오존과의 반응에서 ① 오존에 의한 직접반응과 ② 오존이 분해되어 생성되는 ·OH radicals에 의한 간접반응의 두 가지가 있다고 보고하였다.

오존과 유기물의 직·간접으로 반응하면 유기물의 구조를 변형시켜 최종적으로 간단한 물질을 형성한다. 가장 일반적인 메카니즘은 오존과 유기물이 결합 ozonide를 형성시킨 후 알데히드(aldehyde)와 단순유기물질로 분해되는 것이다.

1) 오존에 의한 직접반응(D형 반응)

용질 M은 분자상태의 오존과 반응하여 직접산화된다.



용질 M과 O₃ 분자의 직접반응은 오존에 관한 1차 반응이고, 용질의 농도에 관해서도 1차 반응에 가까운 반응으로써 (2)식과 같이 표시할 수 있다.

$$-\ln\left(\frac{[M]_t}{[M]_0}\right) = k_{O_3} [O_3] t \quad (2)$$

여기서, [M]₀ : 용질의 초기농도(mg/ℓ)

[M]_t : t시간 후의 용질의 농도(mg/ℓ)

[O₃] : 반응시간 t에서 수용액에서의 평균오존농도(mg/ℓ)

k_{O₃} : 반응속도정수

또한 2종의 용질(M₁, M₂)을 동시에 오존으로 처리할 경우는 (3)식과 같은 관계가 성립한다.

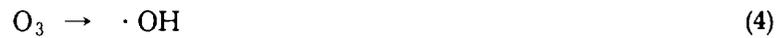
$$\frac{\ln\left(\frac{[M_1]_t}{[M_1]_0}\right)}{\ln\left(\frac{[M_2]_t}{[M_2]_0}\right)} = \frac{k_1}{k_2} \quad (3)$$

이러한 직접반응은 물 속에 존재하는 유기물이 오존분자와 직접반응하여 일차 중간생성물을 형성시키며, 이러한 중간생성물질들은 다시 오존과 선택적으로

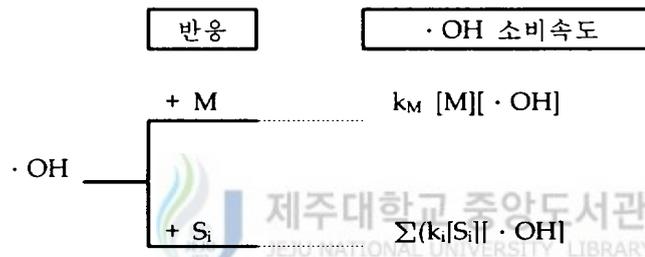
반응하여 다른 산화생성물 또는 최종 생성물로 전환된다. 이들 유기물과 오존의 직접반응은 pH조건에 크게 좌우되며, 오존의 자기분해가 잘 일어나지 않는 산성 영역에서 일어난다(Masschelein, 1982).

2) ·OH Radical 반응(R형 반응)

오존은 분해하여 ·OH radicals를 형성한다.



이 ·OH radicals는 용질 M을 산화시키며, 또 물 속에 존재하는 CO_3^{2-} , HCO_3^- , Humic acid 등의 radicals 소비물질(scavenger)들과 반응한다.



여기서 $[M]$: 용질의 농도(mg/l)

$[S_i]$: i성분의 농도

k_M : 용질 M과 ·OH radicals와의 반응속도 정수

$k_i [S_i]$: 각종 용질에 의한 ·OH radicals의 scavenger의 반응속도

따라서 ·OH radicals에 의한 용질의 산화는 scavenger와의 경쟁반응으로 되고 $k_M \ll k_i[S_i]$ 이면 (5)식과 같이 된다.

$$\ln\left(\frac{[M]_t}{[M]_0}\right) = \frac{\eta \cdot \Delta O_3 \cdot \Delta k_M}{\sum k_i [S_i]} \quad (5)$$

간접반응은 한계 pH값 이상에서 기질과 반응하기에 앞서 자기분해되며 이때 생성된 자유라디칼(free radicals)은 중요한 산화제로서 연쇄반응의 운반체로 작용한다. 따라서 간접반응은 자유라디칼(free radicals)의 존재 유·무에 의하여 크게 좌우되며, 염기성 조건의 한계 pH값 이하에서는 OH radicals와 같은 오존분해 중간생성체가 중요한 산화제가 되어 유기물과 반응하며 또한 오존의 직접반응과 비교할 때 비선택적이고 더 빠른 반응이 일어난다. Hoigne 등(1987)은 한계 pH값을 OH radical이 해리되는 pH 11이라고 보고하였다.

2. 오존처리에 의한 2차생성물

오존처리에 의해 발생하는 2차생성물은 그 기원에서 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 상수원수 중에 함유되어 있는 휴믹질(humic substances) 등 천연유기화합물(NOM: natural organic material)에 기인하는 반응생성물과 다른 하나는 브롬화물이온 존재 하에서의 반응생성물이다. 후자의 경우, 유기화합물이 공존하면 반응생성물은 더욱 복잡해지는데, 생성경로는 개략적으로 그리면 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있다(山田, 1995).

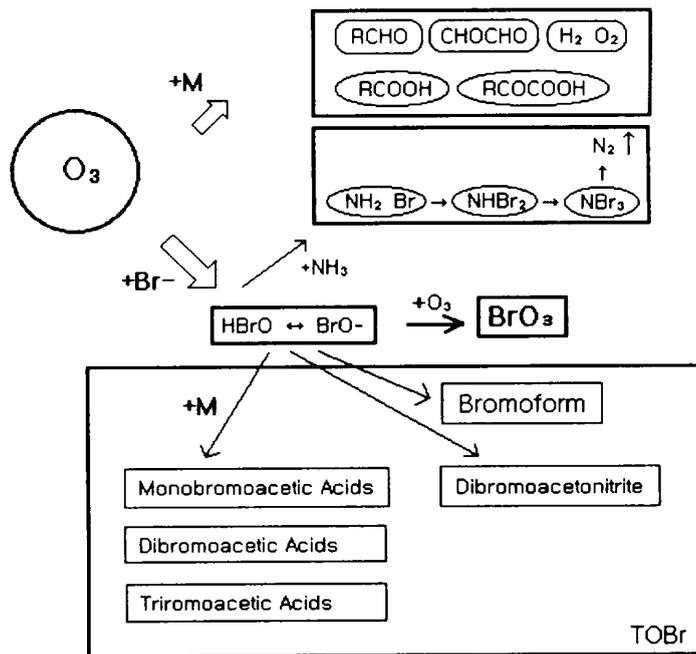


Fig. 1. Formation route of by-products



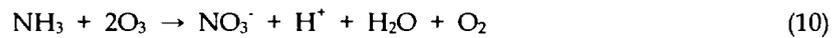
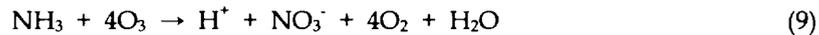
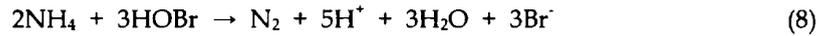
3. 브롬이온이 존재 하에서 오존에 의한 암모니아성 질소의 탈질(산)화

(1) pH의 영향

브롬이온 존재 하에서 오존을 주입하게 되면 초기 pH는 상승하게 된다. 이러한 pH의 상승원인은 수중에 존재하는 브롬이온(Br⁻)과 O₃이 아래와 같은 반응이 진행되어 생성된 OBr⁻이 가수분해에 의해 OH⁻를 방출하기 때문이다(化學大辭典 IV, 1980; Hagg et al., 1983).



그리고 초기에 pH의 상승이 일어난 후 pH는 저하현상이 일어나는데 이것은 오존산화에 의해 다음과 같은 암모니아성 질소가 탈질과 질산화반응이 일어나서 H⁺을 생성하기 때문이다(Ozawa et al., 1990; Haag et al., 1984; 山田, 1987)

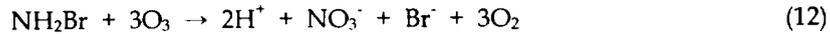
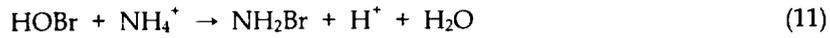


위 반응식에서 (8)식은 브롬이온이 관여한 암모니아성 질소의 탈질반응이며, (9)식은 브롬관여의 질산화반응이다. 그리고 (10)식은 브롬이온이 관여하지 않는 오존에 의한 암모니아성 질소의 직접 질산화반응을 나타내고 있다. 위 세반응식을 볼 때, 어느 반응이라도 H⁺ 생성을 수반하는 반응이다. 따라서 이 세단계의 반응에서 H⁺의 생성이 pH저하의 원인이 된다.

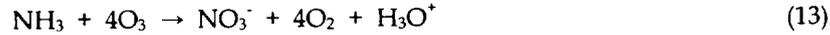
pH가 저하한 후 다시 pH가 재상승현상이 일어나는데 이 경우에는 암모니아성 질소가 거의 분해를 마친 시기와 일치하고, H⁺의 생성을 수반하는 식 (8)~(10)식의 반응이 일어나지 않고 (6), (7)식의 반응이 일어나기 때문이다(Hagg et al., 1984). 이러한 반응식들에서 보면 최초의 pH가 상승하는 것은 (6), (7)식의 반응이 어느 반응보다도 대단히 빠르게 진행되고 있다는 것을 나타내고 있다.

(2) 오존에 의한 암모니아성 질소의 질산화

수중에 브롬이온이 존재하게 되면 암모니아성 질소는 오존에 의해 아래와 같은 반응의 질산화가 진행되게 된다(Haag et al., 1984)

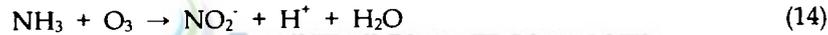


그리고 전체반응식은 (13)식과 같다.



이와 같이 암모니아성 질소의 오존산화에 의한 질산화는 차아브롬산(HOBr)이 암모니아성 질소를 산화하여 Monobromamine(NH₂Br)을 형성하고 NH₂Br는 다시 오존에 의해 산화되어 질산성 질소가 되며, 브롬이온은 촉매로써 역할을 하고 다시 복귀한다. 게다가 Monobromamine(NH₂Br)과 오존반응은 암모니아와 오존의 직접반응보다 빠르게 진행된다.

한편, 브롬이온이 없는 상태의 경우에도 오존에 의한 암모니아성 질소의 질산화반응이 일어나는데 이 반응은 그 산화속도가 아주 느리지만 다음과 같은 반응이 일어난다(山田, 1987).

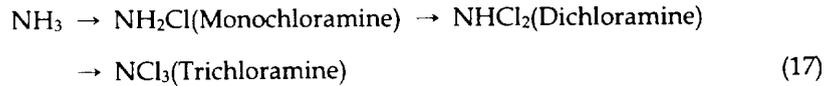


(14), (15)식을 종합적으로 정리하면 (16)식과 같이 나타낼 수 있다.



(3) 오존에 의한 암모니아성 질소의 탈질

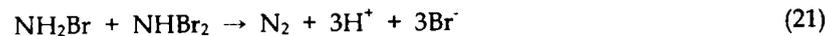
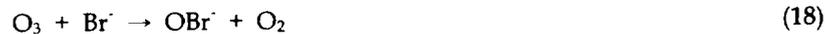
정수처리의 염소소독에서 암모니아성 질소가 포함되어 있는 경우, 다음과 같이 Chloramine이 생성된다.



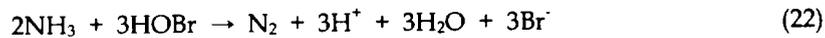
이와 같은 반응에서 보면 화합물의 우측에 위치하는 염소수가 많은 유도체가 생성되는 것은 염소첨가량이 암모니아량에 비해 높을 때이고, 우측의 반응은 처음의 반응에 비해서는 느리다.

이처럼 암모니아성 질소농도가 일정한 경우, 주입브롬이온농도가 큰 만큼 (65mgBr/l 이상) NHBr_2 의 생성이 많게 된다. 이것으로부터 NH_2Br 과 NHBr_3 에 의한 탈질반응의 우세하게 진행된다.

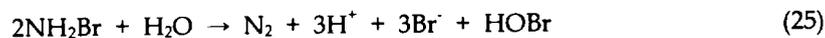
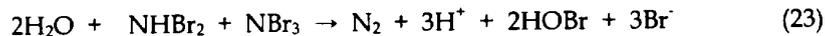
이러한 브롬이온이 관여하는 오존에 의한 암모니아성 질소의 탈질반응은 다음과 같은 반응으로 나타내어진다(Ozawa et al., 1990).



이와 같은 반응을 종합적으로 정리해 보면 (22)식과 같이 나타낼 수 있다.



그리고 확인되지는 않았지만 (20)식과 (21)식에 의해 생성된 중간체에 따라 다음과 같은 반응이 일어날 수 있다(Ozawa et al., 1990; Haag et al., 1984).



따라서 브롬농도가 낮은 경우 암모니아성 질소는 질산화 과정을 거쳐 질산성 질소로 되는 것이 대부분이다. 이에 반해 브롬농도가 높은 경우에는 탈질반응이 대부분인데 이것은 브롬농도가 높아지면 NHBr_2 , NBr_3 의 생성이 많아져서 NH_2Br 과 NHBr_2 그리고 NBr_3 작용에 의한 탈질반응이 진행되어 NH_2Br 밖에 관여하지 않는 (13)식의 질산화 반응은 억제되는 것이다.

Ⅲ. 재료 및 방법

1. 실험장치

본 실험에 사용되어진 사육수조는 500ℓ 사각FRP 수조를 사용하였다. 그리고 Table 1에 나타나는 것처럼 대조구는 오존처리를 한 오존처리구와 비교하기 위한 실험구로써 오존처리는 하지 않고 단지 부유물질을 제거할 목적으로 모래여과조만을 설치한 반면 오존처리구는 생물막여과조(BF), 오존접촉조(OZ), 활성탄여과조(AF), 폭기조 및 pH 완충조(AR)를 기본적인 반응조로 하였으며 Table 4에 나타낸 것처럼 Run II, III에서는 오존처리구 반응조의 순서를 변경하였다. 오존처리구의 실험장치를 Photo. 2와 Fig. 2에 나타내었다. 그리고 각 실험구의 마지막 반응조를 통과한 물은 다시 양식수조로 들어가 순환하게 되어 있다.

Table 1. Water treatment system used in this experiment

System	Process	SF/BF	OZ	AF	AR
Control		SF			
Ozonation		BF	○	○	○

SF : Sand filtration

BF : Biofilm filtration

OZ : Ozonation reactor

AF : Activated carbon filtration

AR : Aeration and coral sand filtration

오존처리구의 BF, AF, AR반응조는 용량이 각각 30ℓ이고 OZ는 38ℓ로 오존화 공기의 bubble로 인해 다른 반응조에 비해 조금 크게 제작하였다. 반응조의 재질

은 육안으로 쉽게 내부를 관찰할 수 있도록 투명아크릴로 제작하였다.

생물막여과조(BF)에는 원수중의 부유성 입자성 물질과 용존유기물질의 일부를 제거하기 위하여 다공질이며 저비중의 특수침적(submerged형 플라스틱) 여과재를 약 18ℓ 충전하였으며, 여재 표면에 부착증식되는 미생물막에 의해서 물리적인 내부여과(infiltration)와 생물막여과(biofilm filtration)를 도모하였다. Photo. 1에 나타낸 여재는 오존처리구의 생물막여과조(BF)에 사용되어진 플라스틱여재로 사용전과 사용후를 비교하여 볼 수 있는데 사용후의 여재는 미생물의 부착되어 있는 것을 볼 수 있다.

오존접촉조(OZ)는 생물막여과조에서 제거되지 않는 용존·무기성 물질을 자연 해수중의 브롬이온을 촉매로 하여 미량의 오존과 반응시킴으로써 탄소계의 각종 용존성 유기물질의 산화와 암모니아성 질소를 비롯한 질소계 용존무기물질의 화학적 산화에 의한 제거와 더불어 순환수중의 적조성 세균류와 병원성 해양 미생물의 살균효과를 도모하고자 하였다.

활성탄여과조(AF)는 전단계의 오존접촉조에서 처리대상의 고분자화합물들이 오존과의 반응에 의해 저분자화되는 과정에서 생성되는 브롬산염(Bromate, BrO_3^-) 등의 오존산화물이 순환수중에 축적되면 양식어류에의 성장장애와 중독사를 일으킬 수 있으므로 이를 제거하기 위하여 S화학의 입상활성탄(mesh 4×8)을 약 6ℓ 충전하였고, Run II-2 기간에 잔류오존이 검출된 후 K회사의 입상활성탄(ϕ 10mm)으로 교체하였다.

폭기 및 중화공정(AR)은 전 단계공정들에서 처리된 처리수의 용존산소(DO)농도를 높이기 위하여 분산관을 통해 미세공기를 주입하였고 pH의 하강을 완충시키기 위해서 약간의 산호모래를 넣었다.

그리고 본 시스템의 운영중에 상향류의 활성탄여과조(AF)에서의 압력손실이 커져 순환율의 증가가 곤란하였기 때문에 활성탄여과조(AF)와 폭기조(AR)를 한 반응조(AAF)로 하는 하향류 접촉방식으로 시스템의 일부를 개량하여 고순환율에서의 실험을 계속하였다.

오존발생기는 S건설에서 제작한 무성방전식 오존발생기를 사용하였다. 오존의

유로는 삼방코크에 의해 반응조내로의 유로와 오존주입농도 측정기의 유로로 변환이 가능하게 하였으며 반응조에서 폭기시킨 후의 배출오존은 오존과쇄기에서 제거하였다.

실험에 이용한 어류는 평균전장 6.95cm, 평균어체중이 2.78g인 넙치를 사용하였고 넙치치어의 수용량은 수조에 실험어를 60미씩 각각 수용하였으며 먹이는 K사의 E·P사료를 매일 넙치가 먹을때까지 사료를 공급하였다. Table 2는 본 실험에 사용되어진 사료의 성분을 나타내고 있다.

Table 2. General composition of extruded pellet used in the experiment.

Component	Moisture	Crude protein	Crude fat	Ash	Carbohydrate
(%)	6.30	40.44	19.92	9.25	24.09



Before

After

Photo. 1. Shape of plastic media used in the biofilm filtration.

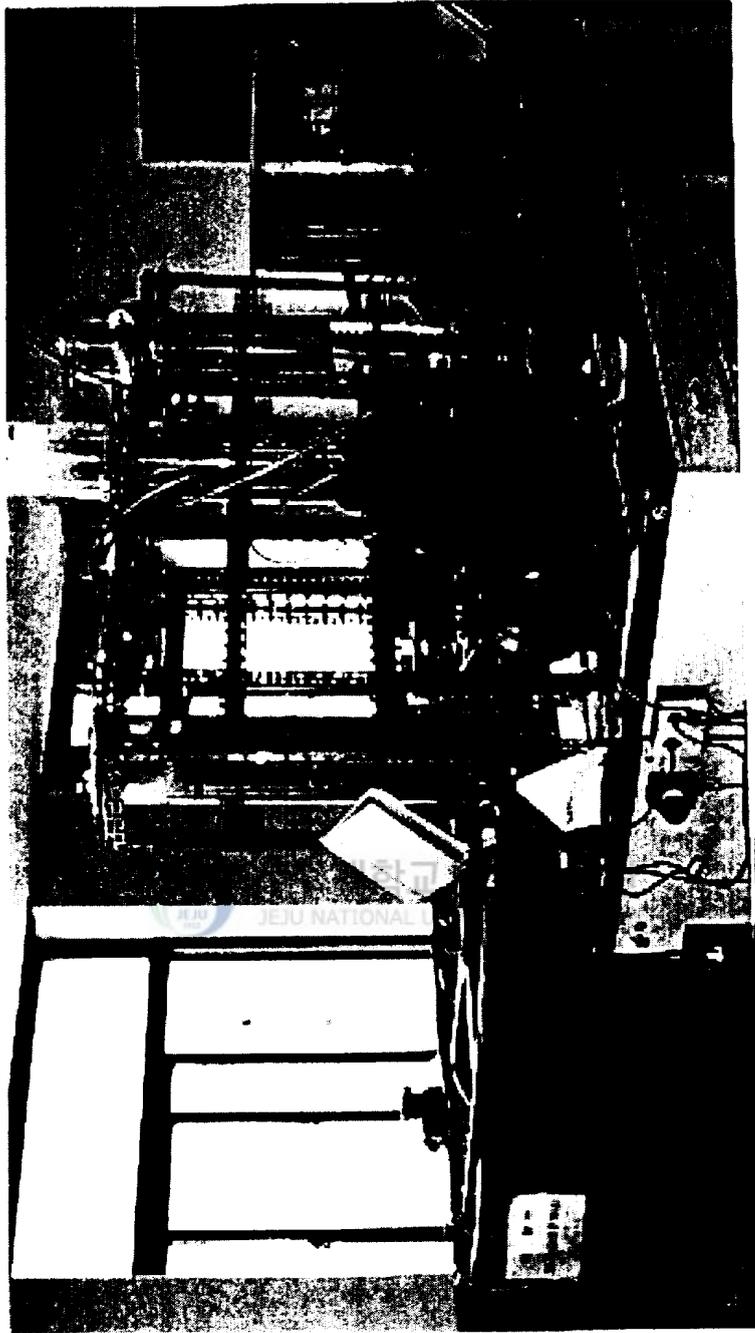


Photo. 2. Experimental apparatus.

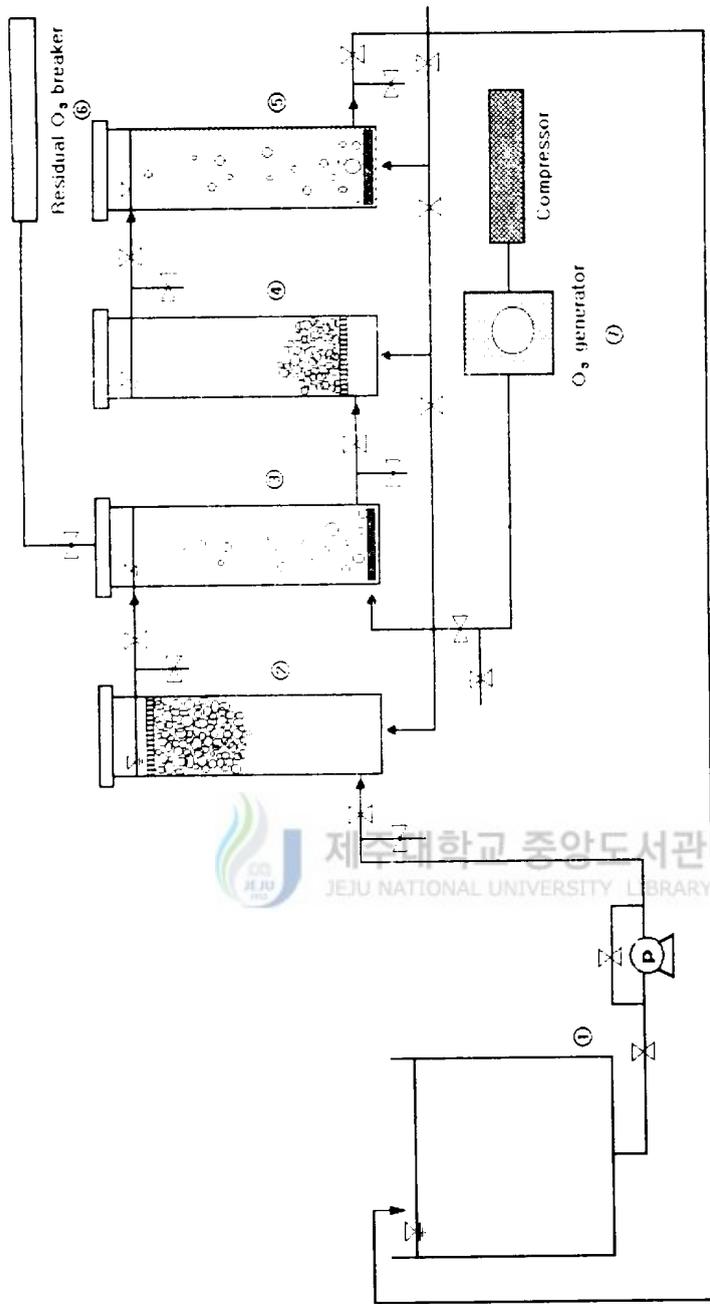


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

- (1) Cultivation tank(CT), 2. Biofilm filtration(BF), 3. Ozone reactor(OZ),
- 4. Activated carbon filtration(AF), 5. Aceration and coral sand filtration(AR),
- (6) Ozone breaker, 7. Ozone generator

2. 분석방법

시료채수는 수조내의 오염부하 변동이 적은 오후 3시경에 하였고 대조구는 수조에서, 오존처리구는 수조와 각 처리공정에서 나오는 배출수를 채수분석하였다.

본 실험의 모든 항목은 환경오염공정시험방법(環境部, 1995), 일본상수도 시험법(日本水道協會, 1985), Standard method(APHA, AWWA, WPCF, 1987)에 따랐으며 이에 사용한 수질분석 항목 및 방법은 Table 3과 같다.

Table 3. Analytical Item and methods

Item	Analytical methods
pH	pH meter(HM-149)
DO	DO meter(YSI model 57)
Temperature	Temp. meter(DAC-302H)
Injected Ozone	Potassium iodide method(1/100 - Na ₂ S ₂ O ₃)
Residual Ozone	Potassium iodide method(1/100 - Na ₂ S ₂ O ₃)
SS	Weight method(SS filtering apparatus)
NH ₄ ⁺ -N	UV-Spectrophotometric method(DT-A01)
NO ₂ ⁻ -N	UV-Spectrophotometric method(DT-A01)
NO ₃ ⁻ -N	UV-Spectrophotometric method(DT-A01)
T-N	UV-Spectrophotometric method(DT-A01)
T-P	UV-Spectrophotometric method(DT-A01)

3. 실험조건

실험은 Run I에서 III까지 세가지 조건으로 행하였고, 그 실험조건을 Table 4에 나타내었다. 각 실험구의 초기온도는 20±1℃였고 pH는 8.21~8.30, 평균

DO는 오존처리구가 4.9, 대조구가 5.4로 오존처리구와 대조구의 초기 사육환경은 비슷하였다.

Run I 은 수조에 넙치를 넣어 어류가 순응하는 기간으로 대조구와 오존처리구 모두 오존을 주입하지 않았고 단지 여과처리만을 행하여 어류의 성장만을 살펴보였다.

Run II는 오존처리구의 어류에게 독성을 미치지 않을 정도의 오존 1mg/ℓ을 주입 고정하고 순환율을 11회전(3.5ℓ/min), 16회전(5.2ℓ/min)의 2단계로 변화시켜 순환율과 암모니아성 질소의 탈질관계, 그리고 각 실험구에서 사육수질의 수질특성을 살펴보고자 하였다.

그리고 Run III에서는 실험구의 오존주입농도를 단계적으로 증가시켜 오존주입농도에 따른 암모니아성 질소의 탈질관계와 어류성장에 영향을 미치지 않는 탈질의 조건(오존주입농도, 잔류오존농도) 등을 알아보려고 했다.

Run I-1, II-1, III-1은 오존처리구와 비교하기 위한 대조구로서 실험초기에서부터 실험종료시까지 오존을 투입하지 않았고 단순히 부유물질만을 제거할 목적으로 모래여과조만을 설치하였으며 순환율은 38회전(12.3ℓ/min)으로 고정하였다.



Table 4. Experimental conditions by various experimental run

Run no.	Initial fish number	Exper. term	Injected Ozone		Water flow rate (ℓ/min)	Circulation ratio (cycle)	System
			(mg O ₃ /ℓ)	(gO ₃ /day)			
I-1	60	2/24~3/7	0	0	12.3	38	SF(Control)
I-2	60	2/24~3/7	0	0	5.2	16	BF→AF→AR
II-1	60	3/7~4/15	0	0	12.3	38	SF(Control)
II-2	60	3/7~3/13	1	5.0	3.5	11	BF→OZ→AF→AR
II-3	54	3/16~4/15	1	7.5	5.2	16	BF→OZ→AF→AR
III-1	54	4/29~5/22	0	0	12.3	38	SF(Control)
III-2	54	4/29~5/7	2	19.3	6.7	21	BF→OZ→AAF
III-3	54	5/9~5/14	3	28.9	6.7	21	BF→OZ→AAF
III-4	50	5/15~5/22	5	48.2	6.7	21	BF→OZ→AAF
III-5	50	6/3~6/7	7	67.5	6.7	21	BF→OZ→AAF

SF : Sand filtration

BF : Biofilm filtration

OZ : Ozone reactor

AF : Activated carbon filtration

AR : Aeration and coral sand filtration

AAF : Aeration, activated carbon and coral sand filtration

IV. 결과 및 고찰

1. 오존처리에 따른 넙치의 성장

넙치치어의 사육시 오존처리에 대한 성장효과를 알아보기 위하여 1997년 2월 17일부터 총 90일간 사육실험을 행하였다. 넙치성장의 측정은 실험개시시와 실험 종료시, 그리고 실험개시 후 양식일수 한달을 주기로 하여 각 개체의 전장 및 어 체중을 측정하여 평균계산하였다. 그 결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다.

Fig. 3, 4를 보면 실험개시시에는 넙치의 평균전장과 평균어체중이 대조구가 6.96cm, 2.78g, 오존처리구가 6.94cm, 2.79g로 서로 비슷하였다. 실험을 시작하여 양식일수 한달 후 역시 각 실험구에서 성장의 큰 차이는 보이지 않았으나 다소 오존처리를 한 실험구의 성장이 낮게 나타났다. 그러나 양식일수 두달 후 대조구의 넙치는 평균전장과 평균어체중이 12.21cm, 14.85g이었고 오존처리구는 12.39cm, 15.60g으로 오존처리를 한 실험구가 오존처리를 하지 않은 대조구에 비해 조금 높은 성장을 보였다. 그리고 양식일수 3개월 후의 넙치의 성장은 대조구 넙치의 평균전장과 평균어체중이 14.25cm, 28.81g인 반면 오존처리구는 15.36cm, 35.83g으로 사육일수가 경과함에 따라 다소 성장이 빠른 편이었으나 대조구와 평균간의 유의성 검정결과 유의차는 인식되지 않았다($P > 0.05$).

그리고 양식일수 3개월 후 오존처리를 하지 않은 대조구와 오존처리를 한 오존처리구에서 넙치의 생존율은 모두 83%로 동일한 생존율을 보였다.

이와 같은 실험결과로 부터 실험초기에는 대조구에 비해 오존처리구의 넙치 성장이 낮게 나타났는데 이것은 오존처리구의 초기 순환율이 대조구에 비해 1/4 정도여서 오존처리구 수조내의 부유물질이 빠르게 제거되지 못하여 대조구에 비해 SS가 높았고, 또한 오존처리구의 생물막여과조(BF)에서 충분한 미생물막이 형성되지 못하여 수조내의 유기물질이 축적되어 실험구의 사육환경이 악화되었기 때문인 것으로 생각된다.

그러나 양식일수 2개월 후부터는 오존처리구의 넙치성장이 대조구에 비해 높게 나타나고 있는데, 이것은 오존처리구의 순환율을 단계적으로 상승시켜서 수조내의 부유물질이 빠르게 제거되었고, 시간이 경과함에 따라 생물막여과조에서는 미생물막이 형성이 되어 유기물질과 부유물질 등의 사육수중 오염물질의 제거효율이 보다 향상되었기 때문인 것으로 사료된다.

또한 小林(1992)은 오존처리가 없는 순환수처리계와 오존처리계에서 참돔을 부화한 후 사육시켜 성장효과를 비교했는데 오존처리가 없는 순환계의 참돔은 *Vibrio*병에 감염되어 성장과 생존률의 차이를 보였다고 보고한 바가 있다.

이처럼 순환여과시스템을 장기간 운영할 경우는 수조내에 오염물질로 인해 어병을 유발하게 되는데, 이 실험에서는 오존처리를 하지 않은 대조구의 넙치가 어병에 감염된 사실을 직접적으로 확인하지는 못하였으나 오존처리구에 비해서 대조구의 사육수조 벽면내에서 부착성 규조류의 과다번성을 육안으로 현저한 차이를 확인할 수 있었다. 그리고 Fig. 3, Fig. 4에서와 같이 대조구의 넙치성장이 오존처리구에 비해 느린 것으로 보아 본 순환여과시스템에 의한 오존처리는 사육수질환경의 개선과 규조류 등의 미생물 살균효과가 크다는 것을 확인할 수 있었다.

따라서 이전까지의 보고에 의하면 오존처리시 발생하는 산화물의 독성에 의해 사육하는 어류가 피해를 입는 경우가 있다(명 등, 1995)고 보고된 바가 있었으나 본 연구의 약 90일간 사육실험기간동안에 오존처리구와 대조구의 넙치 체중에는 유의차가 없는 것($P > 0.05$)으로 보아 이 순환여과시스템에서의 저농도 오존처리가 넙치의 성장과 생존율에 미치는 악영향이 없음을 확인할 수 있었다.

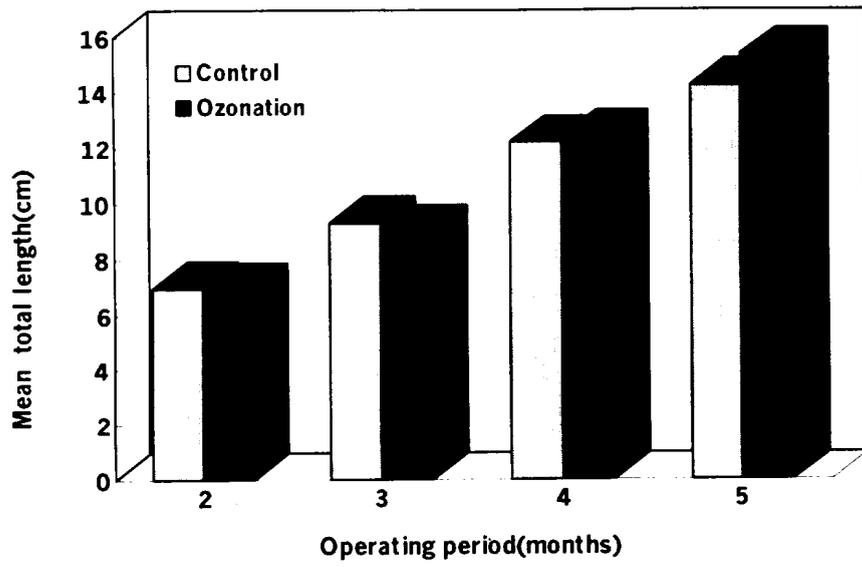


Fig. 3. Monthly mean total length of fish in two system.

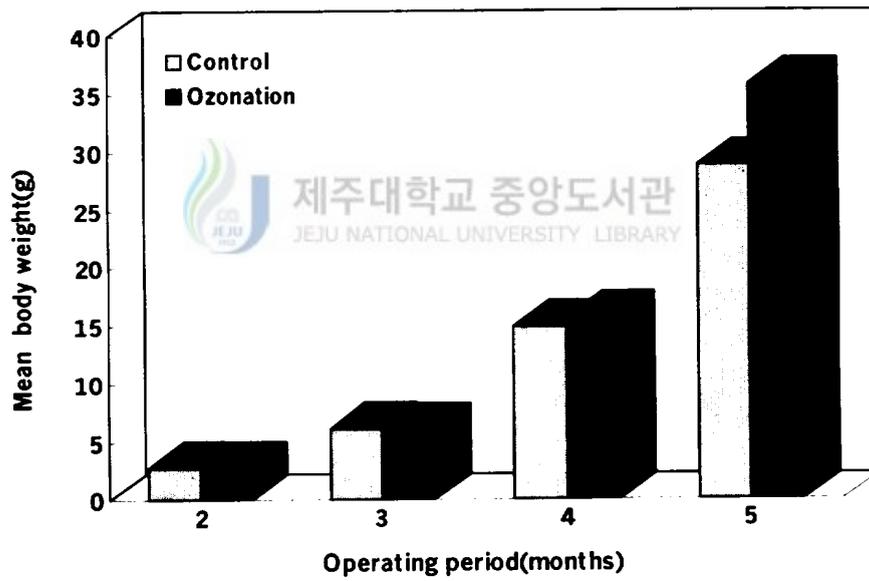


Fig. 4. Monthly mean body weight of fish in two system.

2. 수질특성

1) pH, DO

Fig. 5는 본 사육실험기간동안(2/24~4/30)에 각 실험구 수조내에서의 pH와 DO의 일일변화를 나타내고 있다. 실험기간동안에 대조구와 오존처리구의 pH는 7.6~8.8로서 순환여과시스템의 적정 pH 범위인 6~9에서 비축이 가능한 것으로 알려져 있는데 이 pH범위에 거의 부합되게 조정되었다(在野和生, 1979). 그리고 전반적으로 오존처리구에서의 pH가 대조구보다 조금 높게 나타났고 실험초기에는 최고 pH 8.8까지 상승하였다가 그 후는 점차적으로 감소하여 실험종료시에는 약 pH 8정도를 유지하는 반면 대조구에서는 pH 7.61까지 감소하였다.

이와 같이 본 실험기간동안에 오존처리구에서의 pH가 8이상으로 대조구보다 다소 높게 나타나고 있는데 이것은 오존처리구에서의 폭기조에 충전되어 있는 산호모래가 CaCO_3 와 MgCO_3 로 구성되어 있어서 pH가 7.6이하로 떨어졌을 때 pH를 상승시켜주는 완충제의 역할을 한 것으로 판단된다(Hirayama, 1974; Ozawa et al., 1990).

또한 실험초기에 오존처리구에서의 pH가 대조구 보다 다소 높게 나타났는데 이와 같은 pH 상승의 원인은 앞에서의 (6), (7)식에서 기술한바와 같이 해수중에 존재하는 Br^- 과 오존의 반응으로 생성된 OBr^- 이 다시 가수분해되면서 OH^- 를 방출하였기 때문으로 사려된다(이, 1995).

그리고 순환여과시스템으로 물을 전부 교환시키지 않고 장기간 운전하게 되면 일반적으로 pH는 점차 저하하는데, 이러한 현상은 순환여과시스템내에서 시간이 경과함에 따라 사육수중의 암모니아의 최종 산화물인 질산염의 축적과 알칼리도의 저하에 기인하는 것이다(Saeki, 1963; Hirayama, 1974). 그리고 (8)~(10)식에 알 수 있듯이 암모니아성 질소의 질산화 및 탈질산화 반응과정에서 H^+ 의 생성 또한 pH를 저하시키는 요인으로 사려된다(이, 1995).

그리고 DO농도는 본 실험기간동안에 대조구와 오존처리구에서 모두 약

5mg/l 이상의 수준으로 비슷하게 나타났다. 이와 같이 양식수중의 DO농도의 감소를 방지하기 위해서는 본 오존처리시스템에서처럼 잔류오존의 탈기와 DO농도 상승을 위한 목적으로 오존반응조(OZ)의 다음 공정에서 높은 용해율을 갖는 미세기포기를 이용한 강제포기공정의 도입이 필요함을 인지할 수 있었다.



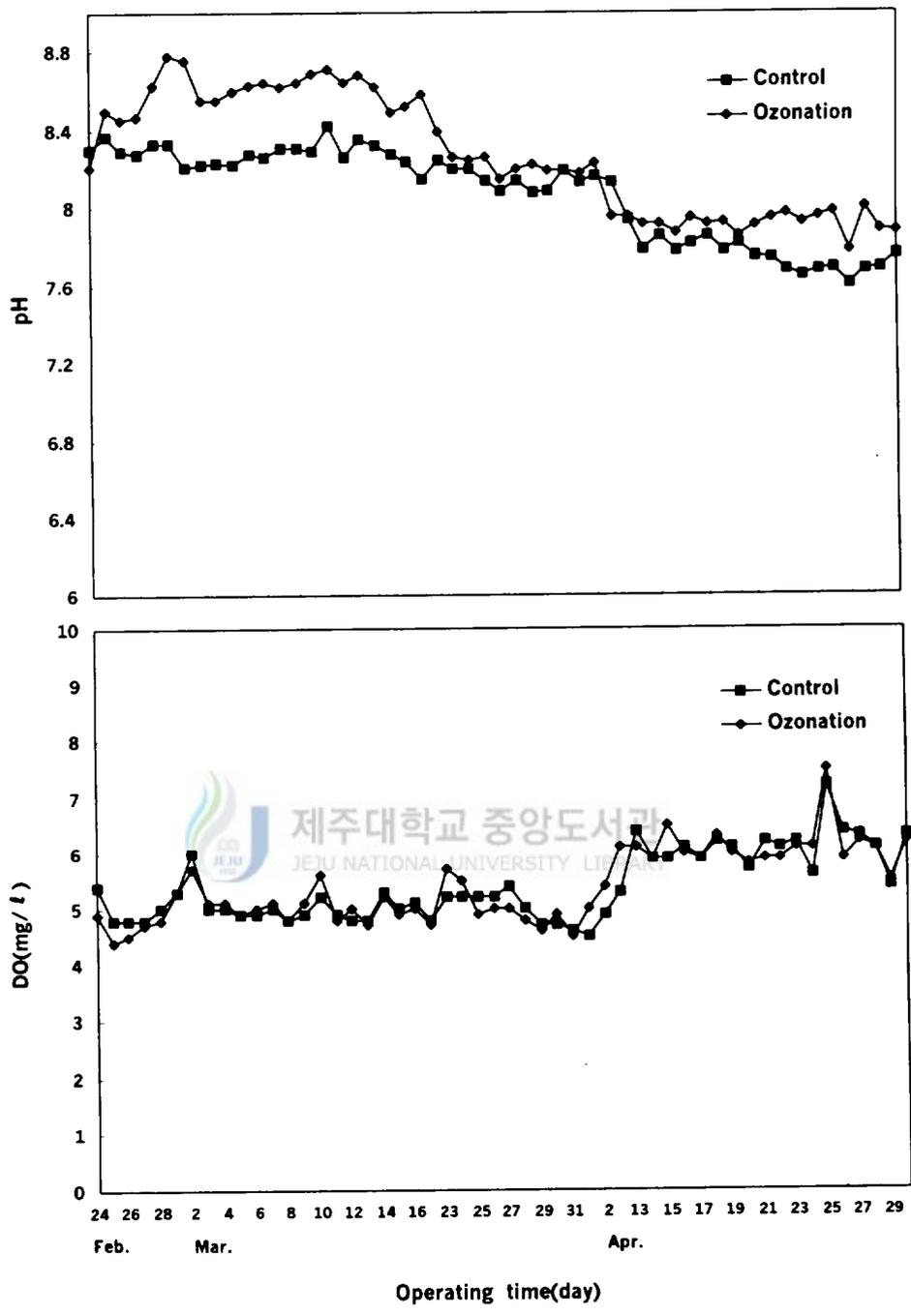


Fig. 5. Daily variation of pH and DO in two system.

2) SS

Fig. 6은 본 실험기간(3/7~5/7)동안에 대조구와 오존처리구 수조내의 일일 SS변화를 나타내고 있다. Fig. 6에서와 같이 실험초기단계에서는 대조구, 오존처리구 모두 불안정한 SS제거효율을 나타내고 있고, 특히 순환율이 낮은 실험초기의 오존처리구에서는 SS가 일시적으로 다소 높아져 최고 50mg/l까지 나타내었다. 그러나 순환율을 16회전(5.2l/min)으로 상승시킨 초기에는 다소 불안정한 처리효율을 나타내고 있으나 점차 안정된 처리효율을 나타내었고, 약 30일 이후부터는 5mg/l 이하까지 감소하였다. 그리고 4월 29일부터는 순환율을 21회전(6.7l/min)으로 상승시켰는데 이때 순환율을 상승시키기전에 생물막의 역세척을 하였기 때문에 여재에 부착되어 있던 미생물이 탈리되어 초기에는 조금 높은 SS값을 나타내고 있지만 곧 안정된 처리효율을 나타내었다.

이와 같이 본 순환여과시스템에서 사육초기단계에서는 다소 SS가 높고 불안정한 처리효율을 나타내고 있는 것은 생물막여과조에서의 여재의 표면에서의 생물막의 생성이 불충분하였기 때문이며, 더욱이 물을 가온하기 때문에 그 현상이 더욱 급속하게 악화된 것이다(在野和生, 1979; Hirayama, 1974).

따라서 실험초기에는 순환율이 높은 대조구에 비하여 3.5배나 낮은 순환율을 갖고 있는 오존처리구에서가 대조구에 비해 처리효율이 낮게 나타나고 있지만 순환율을 높이고 시간이 경과함에 따라 여재에 미생물막이 생성되어 부유물질과 유기물질의 처리효율이 상승됨에 따라 대조구와 서로 비슷한 SS농도를 보이고 있는 것으로 보아 오존처리구에서의 순환율을 대조구와 같은 수준으로 상승시킨다면 오존처리구에서의 처리수는 대조구에 비하여 계속된 안정한 SS값을 나타낼 것으로 파악된다.

Fig. 7에서와 같이 본 순환여과시스템에서의 양식수중 SS의 제거는 주로 생물막여과(BF)공정에서 일어나며, 활성탄여과(AF)와 폭기 및 중화(AR)공정에서도 잔존부유성물질의 제거가 이루어 짐을 알 수 있다. 특히 생물막여과공정에서는 여재의 표면에 생성된 미생물막에 의한 내부여과의 효과향상과 일부 생물학적 산

화작용에 기인된 것으로 파악되었다(허와 강, 1995).

특히, 在野和生(1979)은 양식수조내의 부유현탁성 물질은 저생생물이나 부착조류 등을 사멸시키며 수조내의 탁도를 유발하고, 조류에 의한 광합성 저해 등의 피해를 주게 된다고 보고하고 있다. 이와 같이 부유현탁성 물질은 그 농도가 아주 낮은 경우에도 병해생물을 함유하는 경우가 있기 때문에 저항력이 극히 약한 어류의 종묘생산과 순환여과시스템에서의 부유현탁물질의 평가는 아주 중요한 평가요인이 될 수 있으며, 최근 MP사료에 의한 사육을 주로하는 양식장에서의 순환수중의 SS제거는 순환여과시스템의 효율을 평가하는 가장 중요한 결정사항이 될 수밖에 없다.



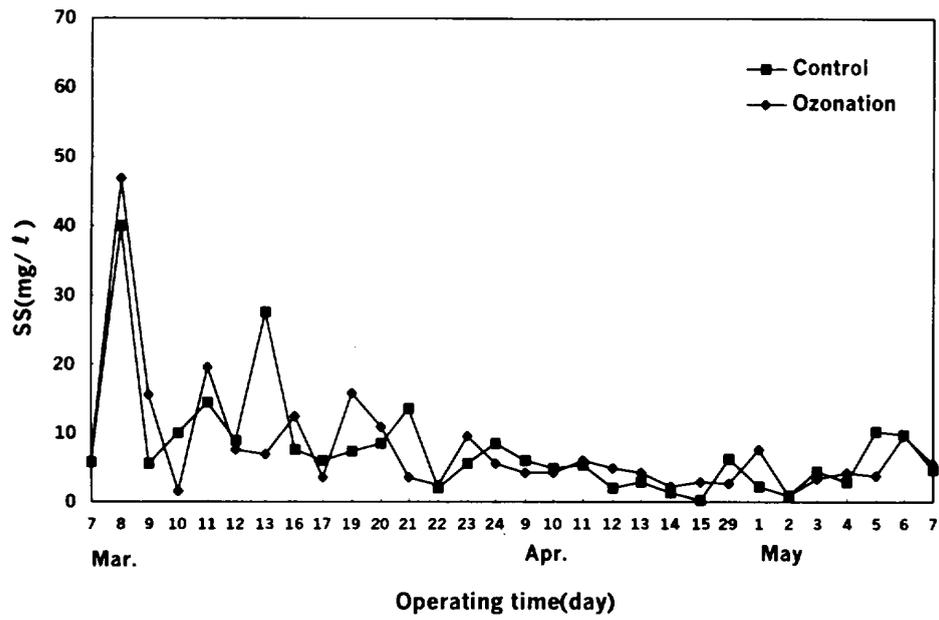


Fig. 6. Daily variation of SS in two system.

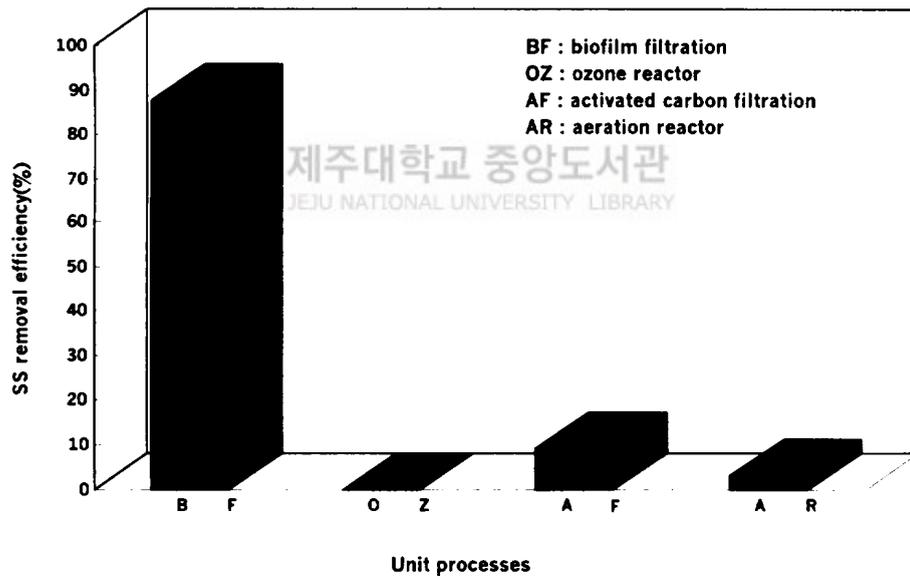


Fig. 7. Removal efficiency of SS in each unit process at Run II-3.

3) T-P

Fig. 8은 대조구와 오존처리구에서의 T-P의 경시변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 두 시스템에서 모두 실험초기 보다는 실험경과 후 약 7일 후부터 급격히 T-P의 농도가 낮아졌음을 알 수 있으며, 전 실험기간동안의 T-P의 농도변화는 대조구에 비해서 오존처리구에서가 보다 낮은 농도범위를 나타내고 있음을 알 수 있다.

이와 같은 경향의 원인은 실험초기에는 대조구에서의 모래 여과조와 오존처리구에서의 생물막여과조 모두에서 생물막의 생성이 불충분하였으나, 그 생물막의 생성기간인 약 7일 정도가 소요된 이후 부터는 충분한 생물막의 생성에 따른 SS의 제거효율이 상승됨에 따라서 잔존사료에 기인된 T-P의 제거효율이 향상된 결과로 판단된다(허와 강, 1995). 그리고 기존의 사여과에 의한 대조구에 비해서 본 생물막 여과시스템에 의한 SS의 제거효율이 향상이 두시스템간의 T-P의 농도 차이로 해석될 수 있다고 사려되었다.

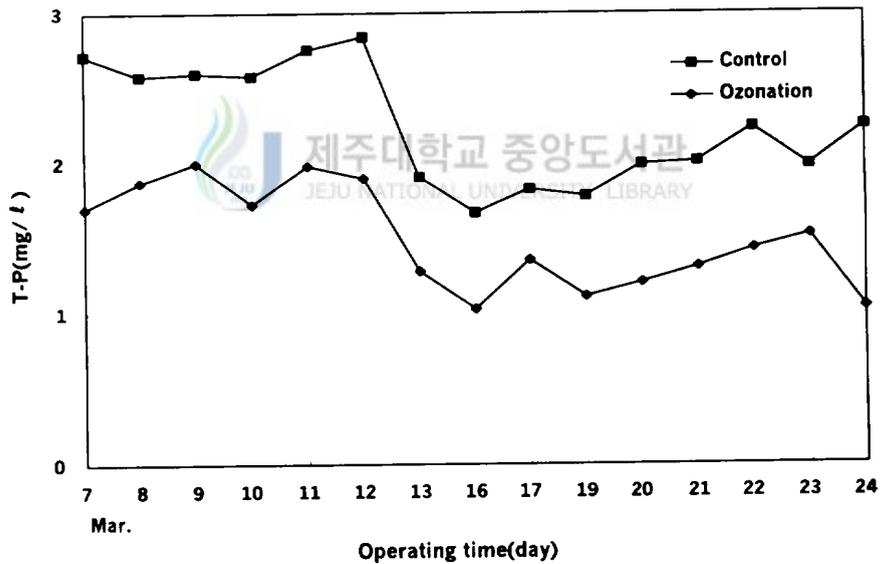


Fig. 8. Daily variation of T-P in two system.

4) T-N

Fig. 9에서는 대조구에서와 오존처리구에서의 T-N의 경시변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 실험초기에는 대조구에 비해서 오존처리구에서의 T-N의 농도가 다소 높게 나타났으며, 그 후 점차 농도의 증가 경향을 보이다가 약 1주일 이후부터 급격한 T-N의 감소를 나타내고 있다. 특히, 이 이후부터는 오히려 오존처리구에서의 T-N 농도가 대조구에서의 T-N농도보다 다소 낮은 경향을 지속하고 있다.

이와 같은 경시변화의 원인은 T-P의 경시변화의 원인해석에서와 동일한 생물막의 생성에 기인된 SS제거효율이 향상과 직접적인 관련이 있는 것으로 판단되며, 약 1주일 기간 이후의 오존처리구에서의 T-N 처리효율의 향상은 오존주입농도 극미량인 1mg/ℓ 주입한 오존에 의한 직접탈질효과와 생물막여과조에서의 질화 및 부분적 탈질화에 기인된 것으로 사려된다.

이와 같은 사실은 Fig. 10에서의 순환여과시스템의 각 단위공정에서의 T-N의 제거효율 비교에서도 그 명확한 원인을 증명할 수 있었다.

5) TIN

Fig. 11은 대조구와 오존처리구에서의 TIN(무기성 질소 = $\text{NH}_4^+\text{-N} + \text{NO}_2^-\text{-N} + \text{NO}_3^-\text{-N}$)의 경시변화를 나타내었다. Fig. 11(A)에서와 같이 오존처리구에서의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 는 실험개시 후 1주일 이후부터 점차 증가하였음에 비해서 대조구에서는 실험초기단계에서부터 그 농도가 큰 진폭을 가지며 점차 증가되는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 11(B)에서는 오존처리구에서 실험개시후 즉시 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 의 농도가 급격한 증가경향을 나타내다가 약 1주일 이후부터 그 농도가 급격히 감소되는 특성을 나타내는 반면 대조구는 0.2mg/ℓ이하로 큰 변화없이 거의 일정하게 나타나고 있다.

그리고 Fig. 11(C)에서는 각 실험구에서 NO_3^- -N의 변화를 나타내고 있다. 그림에서 보면 실험개시후 약 1주일동안에는 NO_3^- -N농도는 두 시스템간에 뚜렷한 차이를 나타내지 않았으나 약 1주일 이후부터 오존처리구에서가 대조구에 비해 다소 낮은 NO_3^- -N의 농도경향을 나타내고 있다.

이와 같은 결과로 보아 실험개시 후 약 7일동안은 오존처리구에서의 NO_2^- -N 농도가 대조구에 비해 높게 나타나고 있는데 이러한 경향의 원인은 실험초기단계에서는 높은 pH상태의 오존처리구에서 분자상 암모니아성 질소가 브롬이온이 관여하지 않는 상태에서 오존과의 반응을 하여 (14), (15)식과 같은 질산화반응이 이루어지기 때문인 것으로 사려된다(이, 1995; 在野和生, 1979).

또한 (11)~(13)식에 나타낸것처럼 브롬이온의 존재하에서도 오존산화에 의한 질산화반응이 일어나는데 이 반응은 암모니아와 차아브롬산(HOBr)이 반응하여 생성된 Monobromamine(NH_2Br)이 오존과 반응하여 질산화 반응을 일으키는 것이다(Haag et al., 1983).

그리고 실험개시 7일후부터 오존처리구에서는 NO_2^- -N농도가 감소하였고 NH_4^+ -N농도가 대조구에 비해 전반적으로 낮은 것으로 보아 오존처리구에서는 암모니아성 질소가 오존에 의해 직접탈질되고 있음을 확인할 수 있었다.



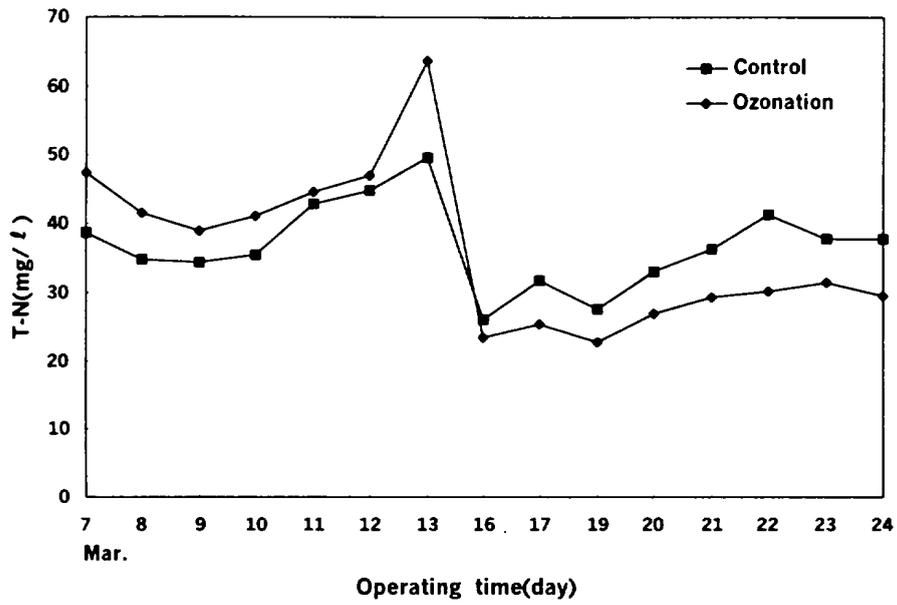


Fig. 9. Daily variation of T-N in two system.

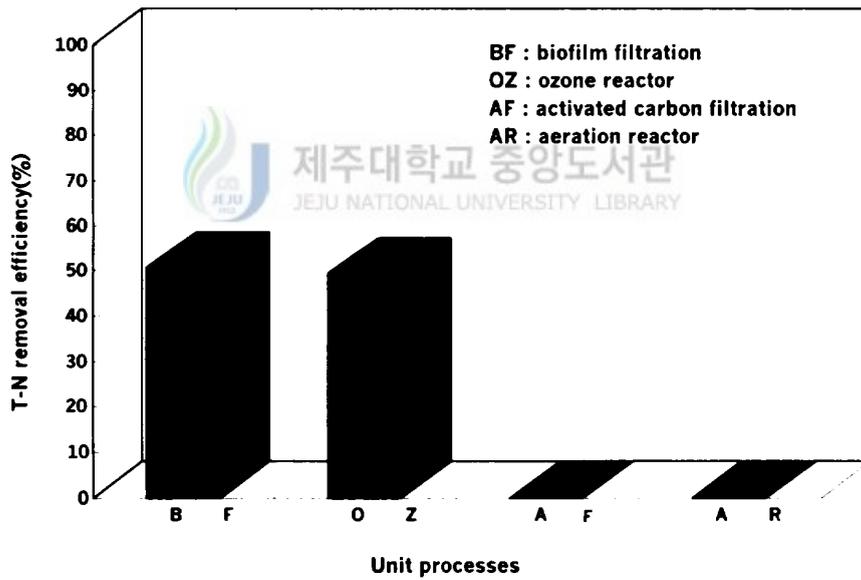


Fig. 10. Removal efficiency of T-N in each unit process at Run II-3.

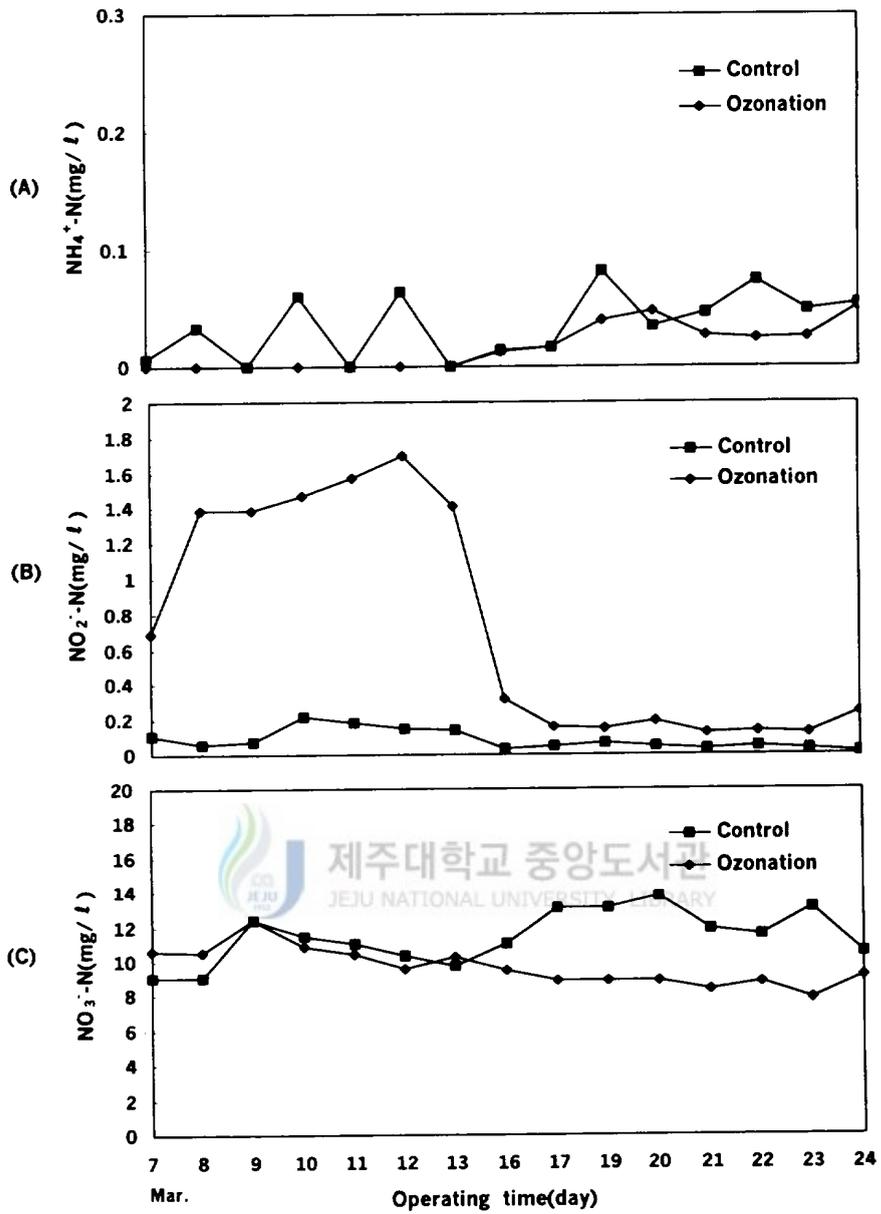


Fig. 11. Daily variation of inorganic nitrogen in two system.

(A: $\text{NH}_4^+\text{-N}$, B: $\text{NO}_2^-\text{-N}$, C: $\text{NO}_3^-\text{-N}$)

3. 순환율에 따른 무기성 질소의 변화

Fig. 12는 본 순환여과시스템에서 순환율의 변화에 따른 각 단위공정에서의 무기성 질소($\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$)의 농도변화를 나타내었다.

Fig. 12(A)는 순환율이 11회전(3.5l/min)이고, 오존주입농도가 1mg/l 인 Run II-2에서는 각 단위공정에서 모두 암모니아성 질소가 검출되지 않았다. 그러나 아질산성 질소는 유입초기에 1.39mg/l 이었으나 생물막여과조(BF)를 거친 후 1.13mg/l , 그리고 오존반응조를 거친 후에는 0.77mg/l 으로 감소된 후 폭기조(AR)와 활성탄여과조(AF)를 거치면서 다시 1.24mg/l 로 증가되는 경향을 나타내었다. 그리고 질산성 질소는 유입초기에 10.5mg/l 에서 생물막여과조(BF)에서 10.4mg/l 로 감소된 후, 오존반응조(OZ), 폭기조(AR) 및 활성탄여과조(AF)를 거치면서 12.2mg/l 로 아질산성 질소에서와 같이 다시 증가되는 특성을 나타내고 있다.

그리고 Fig. 12(B)는 순환율이 16회전(5.2l/min)이고, 오존주입농도가 1mg/l 인 Run II-3에서는 순환율이 보다 낮은 Run II-2에서와 같이 각 단위공정에서 암모니아성 질소가 거의 검출되지 않았다. 아질산성 질소는 유입초기에 0.32mg/l 에서 생물막여과조(BF)를 거친 후 0.16mg/l 로 감소되었고, 오존반응조(OZ), 폭기조(AR) 및 활성탄여과조(AF)를 거치면서 약간의 감소경향을 나타내었다. 그러나 이때의 아질산성 질소의 농도범위는 Run II-2에서의 농도범위에 비하여 약 20% 정도의 아주 낮은 $0.15\sim 0.32\text{mg/l}$ 의 농도수준인데 비해서 질산성 질소는 모든 각 처리공정에서 $9.3\sim 9.9\text{mg/l}$ 범위에서 크게 농도변화를 나타내지 않았다는 것을 알 수 있었다.

이와 같이 보다 낮은 순환율의 조건에서 암모니아성 질소는 모두 불검출되었고, 아질산성 질소와 질산성 질소는 일시적인 감소 후 다시 회복되는 것에 비해서 보다 높은 순환율의 조건에서의 아질산성 질소의 특별한 감소의 원인은 순환율이 증가됨에 따라 제거대상의 질소산화물의 양은 일정함에 비해서 오존주입의 총부하량이 상대적으로 증가되었기 때문으로 판단되었다. 즉 처리대상의 사육수

조수 중의 질소성분의 생물학적 산화와 탈질화에 의한 제거는 본 실험조건에서의 순환율의 증감과 큰 상관관계를 갖지 못하였으나, 오존에 의한 화학적 직접탈질화는 상대적으로 순환율의 증가와 함께 직접적인 양의 상관관계를 나타낸 것으로 사료된다.

이와 같은 사실은 브롬이온이 65mg/l 존재하는 해수중에서 오존에 의해 산화된 오존산화물과 브롬이온, 그리고 암모니아성 질소가 반응하여 암모니아가 직접탈질화되어 제거된다는 것으로 증명이 될 수 있으며(Haag, et al., 1984). 오존산화물이 Hypobromous acid(HOBr)라고 한다면 암모니아성 질소의 화학적 직접탈질은 (18)~(22)식에 나타낸 반응에 의해 제거가 된다.

여기에서 암모니아성 질소 1mg/l를 제거하는데 필요한 이론적인 오존소모량은 (18), (19), (22)의 반응식으로부터 5.14mg/l임을 알 수 있다. 그러나 실제 오존 1mg/l를 주입했을 때 제거되는 암모니아성 질소는 그 이론적인 소모량과는 상당한 차이를 보이고 있다. 이것은 본 Run II의 실험조건에서는 오존처리구에 오존 1mg/l를 주입을 했지만 암모니아성 질소와 반응하는 오존양은 1mg/l보다 작고 나머지 오존은 기상(氣相)잔류오존 파괴장치에서 파괴되거나 활성탄흡착에 의해 제거되었기 때문에 이론적인 양하고는 차이가 있는 것으로 파악된다.

이 등(1995)은 브롬이온이 존재하에서 오존에 의한 암모니아성 질소의 탈질화 연구를 연속식 실험을 통해 살펴보았는데 이 연구에서는 오존접촉시간을 길게 함으로써 소비오존량이 증가하여 탈질효율이 커졌다고 보고하고 있다. 하지만 본 연구결과에서 순환율 11~16회전(3.5~5.2l/min)의 범위에서의 탈질은 이 등(1995)의 연구결과와 비교해볼 때 순환율의 증가에 따라 확연한 차이를 나타내지는 않았다. 이러한 것은 본 실험조건에서는 적정순환율을 정확히 도출하기에는 다소 무리가 있다고 판단되며, 이를 위한 연구는 앞으로 계속되는 연구에서 규명되어야 할 과제로 제시하고자 한다.

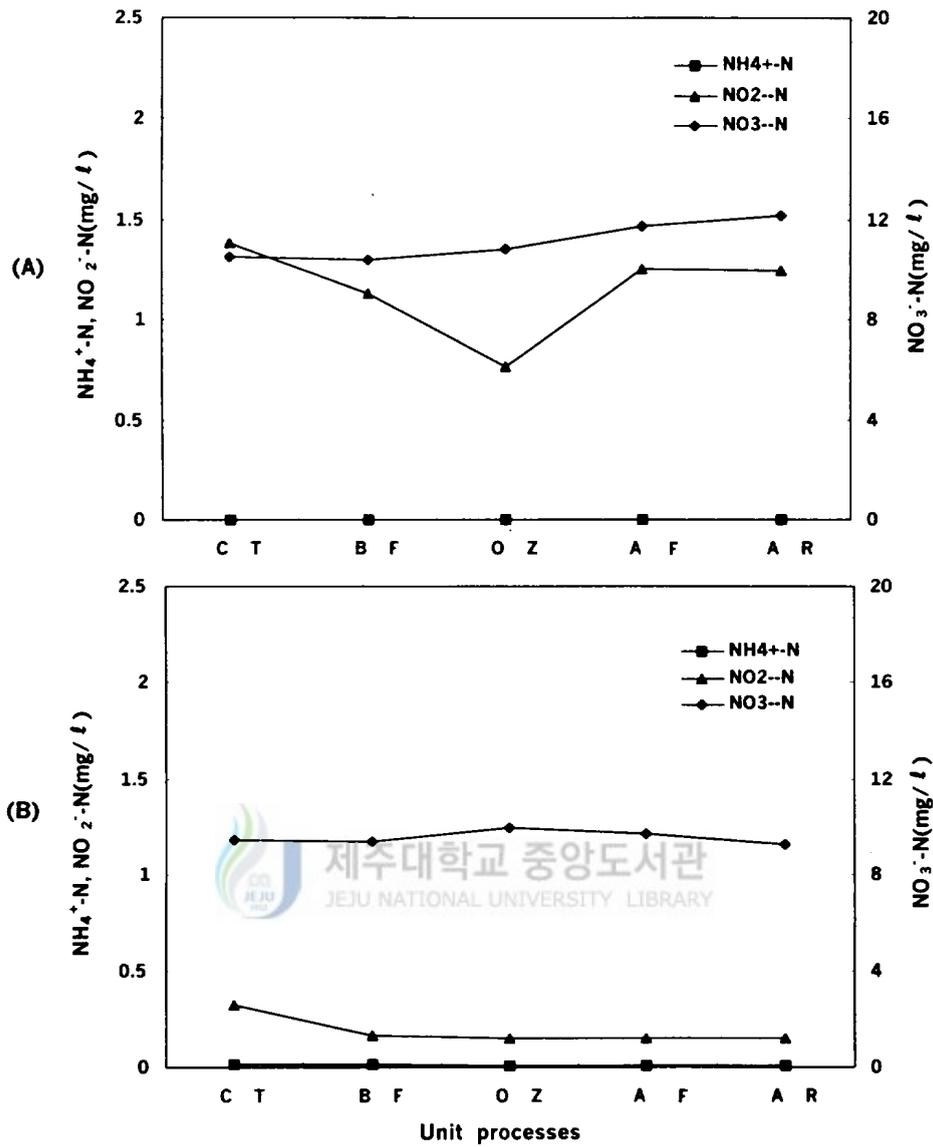


Fig. 12. Variation of inorganic nitrogen in each unit process at the circulation ratios[A:11cycle(3.5l/min), B:16cycle(5.2l/min)].

4. 주입오존농도에 따른 무기성질소의 변화

Fig. 13은 오존처리구에 오존주입농도를 증가시킴으로써 대조구와 오존처리구 수조내에서의 무기성 질소의 경시변화를 나타내고 있다.

Fig. 13(A)은 대조구와 오존처리구에서의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도변화를 나타내고 있다. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 는 실험초기에 오존처리구에서 오존 $1\text{mg}/\ell$ 를 주입한 경우만 제외하고는 오존처리구에 비하여 대조구에서의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도가 조금 높은 값을 보이고 있다. 이것은 이 실험기간에 오존처리구에서의 넘치가 대조구에 비해서 투입사료량중의 먹이섭취율이 향상되었기 때문으로 사려된다.

Fig. 13(B)은 각 실험구에서의 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 농도변화를 나타내고 있다. 오존처리구에서의 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 는 실험초기에 대조구와 비교해 최고 $0.3\text{mg}/\ell$ 까지 높은 차이를 보였고 실험종료시에는 대조구에서의 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 농도와 비슷한 값을 나타내고 있다. 그리고 대조구에서의 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 농도는 오존처리구와 같이 큰 폭의 감소는 없고 $0.1\text{mg}/\ell$ 정도의 일정한 값을 유지하였다.

그리고 Fig. 13(C)는 대조구와 오존처리구에서의 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 변화를 나타내고 있다. $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 는 대조구와 오존처리구 모두에서 실험초기단계에서 보다 실험종료단계의 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 농도가 상당히 높은 값을 나타내어 실험종료단계에 대조구에서는 최고 $100\text{mg}/\ell$, 오존처리구에서는 $80\text{mg}/\ell$ 로 대조구의 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 가 오존처리구에 비해 약 $20\text{mg}/\ell$ 의 큰 차이의 농도를 보였다.

Fig. 13(C)를 보면 실험종료시에 대조구, 오존처리구에서 모두 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 농도가 상당히 높은 값을 나타내고 있는데 오래된 양식수에서는 질산염이 100ppm 을 초과하는 경우도 있다고 한다. 이러한 질산염의 어류에 대한 영향에 대해서는 아직 정확하게 보고된 바는 없지만 pH와 alkalinity를 감소시키고 어류호흡에 영향을 미친다고 한다(Hirayama, 1966c).

이와 같은 결과로 보아 오존을 주입한 오존처리구에서는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 가 조금씩 증가를 하고 있지만 대조구에 비해 다소 낮게 나타나고 있고, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 는 점점 감소하여 실험종료시에는 거의 대조구와 비슷하게 나타나고 있는 것으로 보아 오

존처리구에서 암모니아성 질소가 직접탈질되고 있음을 알 수 있었다. 하지만 본 실험조건에서는 오존주입농도가 비교적 저농도로 운전되었으며, 그 또한 오존반응기에서 오존분산판에 의한 기(氣)·액(液)접촉을 하도록 장치되어서 오존의 흡수효율이 비교적 낮았기 때문에 실험구 수조내의 암모니아성 질소를 전부 제거시키지 못하고 암모니아성 질소가 수조내에 잔류하여 나타나고 있다. 따라서 오존처리구에서의 암모니아성 질소를 전부 탈질시키기 위해서는 오존주입농도의 증가와 더불어 오존흡수효율을 보다 높일 수 있는 장치상의 개선이 요구되었다.

Fig. 14는 오존처리구의 각 처리공정(BF, OZ, AF, AR)에서 오존주입농도에 따른 무기성 질소의 변화를 나타내고 있다. Fig. 14(A), (B), (C)를 보면 전반적으로 생물막여과조(BF)에서는 미생물의 질산화반응에 의해 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 는 감소하였고 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 는 증가하는 추세를 보이고 있다. 그리고 오존반응조(OZ)에서는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 가 감소하였고 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 는 오존산화에 의해 감소하였으며 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 는 거의 일정한 것으로 보아 오존반응조(OZ)에서의 암모니아성 질소가 직접탈질되고 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 활성탄조(AF)와 폭기 및 pH 완충조(AR)에서는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거는 보이지 않았다.

그리고 Fig. 15는 오존반응조(OZ)에서 오존주입농도를 1, 2, 3mg/l로 단계적으로 주입한 경우 암모니아성 질소의 제거효율을 나타내고 있다. 그림에서 보면 오존반응조(OZ)에서의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 제거효율은 각각 45, 52.0, 73.5%로 오존주입량을 증가할수록 암모니아성 질소의 탈질도 커짐을 알 수 있었다. 하지만 Fig. 13에서 오존처리구에서의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도가 증가형태를 보이고 있는 것으로 보아 오존반응조(OZ)에서 제거되는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도보다도 수조내에서의 사육어의 배설물과 사료잔재물에 의해 생성되는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도가 보다 높아 결국은 수조내의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도가 증가추세를 보이고 있는 것으로 판단되었다.

이와 같이 브롬이온이 존재하는 해산어 양식수중의 암모니아성 질소의 탈질량은 주입오존농도에 비례함을 확인하였다. 그리고 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 탈질은 수중의 브롬이온과 오존, 암모니아성 질소가 반응하여 (18)~(22)식과 같은 반응에 의해서 일어나는 것으로 사려된다(이, 1995; Haag, et al., 1984).

따라서 앞으로의 연구에서는 사육수중에 존재하는 유기물질을 제거하는데 필요한 오존주입량의 평가, 그리고 오존을 이용하여 암모니아성 질소를 제거할때 생성되는 오존산화물 특히 브롬산염 등의 분석을 통하여 탈질의 정량적인 평가와 함께 암모니아성 질소의 탈질기구의 보다 정확한 해석이 이루어져야 하겠다.



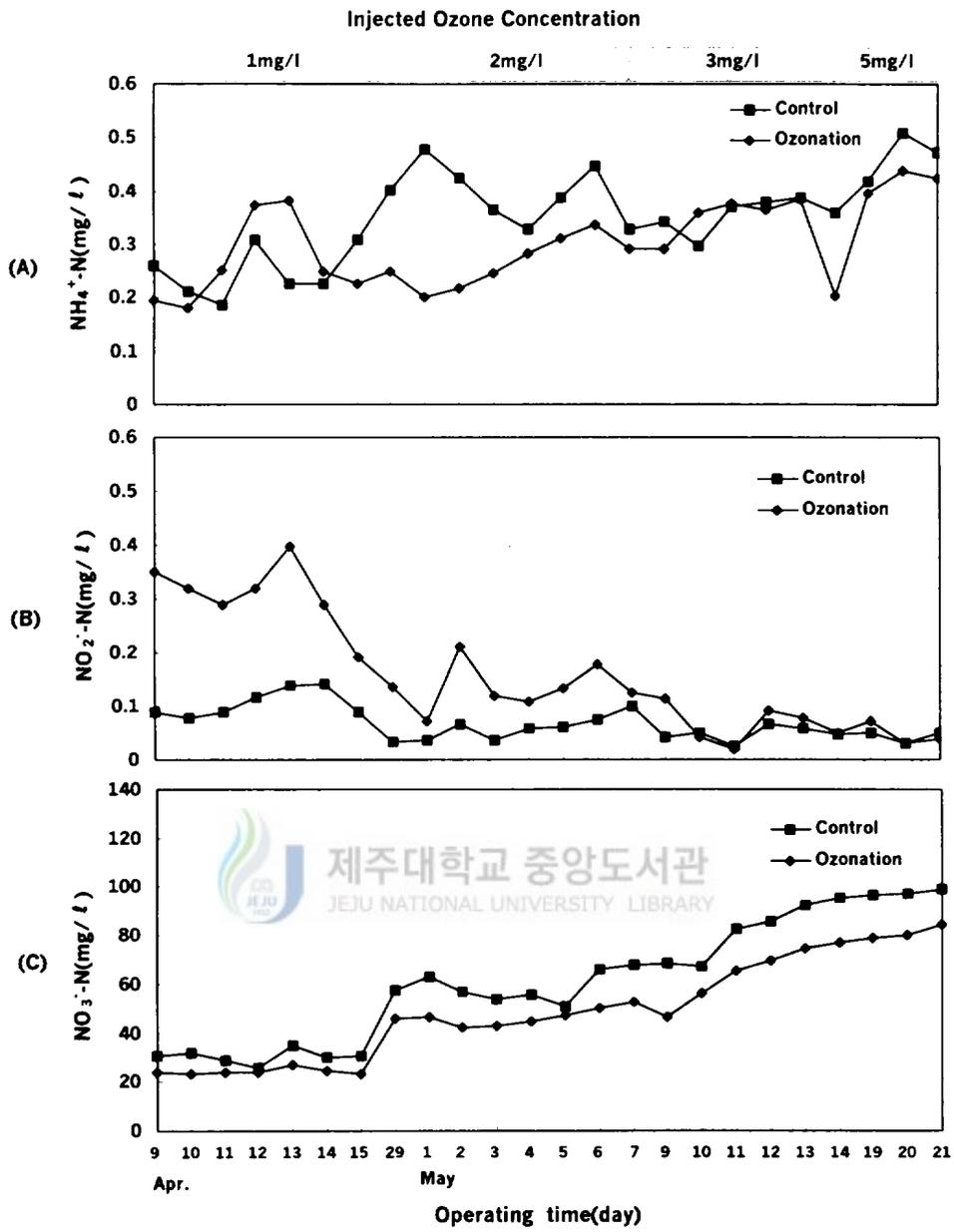


Fig. 13. Daily variation of inorganic nitrogen in two system.

(A: $\text{NH}_4^+\text{-N}$, B: $\text{NO}_2^-\text{-N}$, C: $\text{NO}_3^-\text{-N}$)

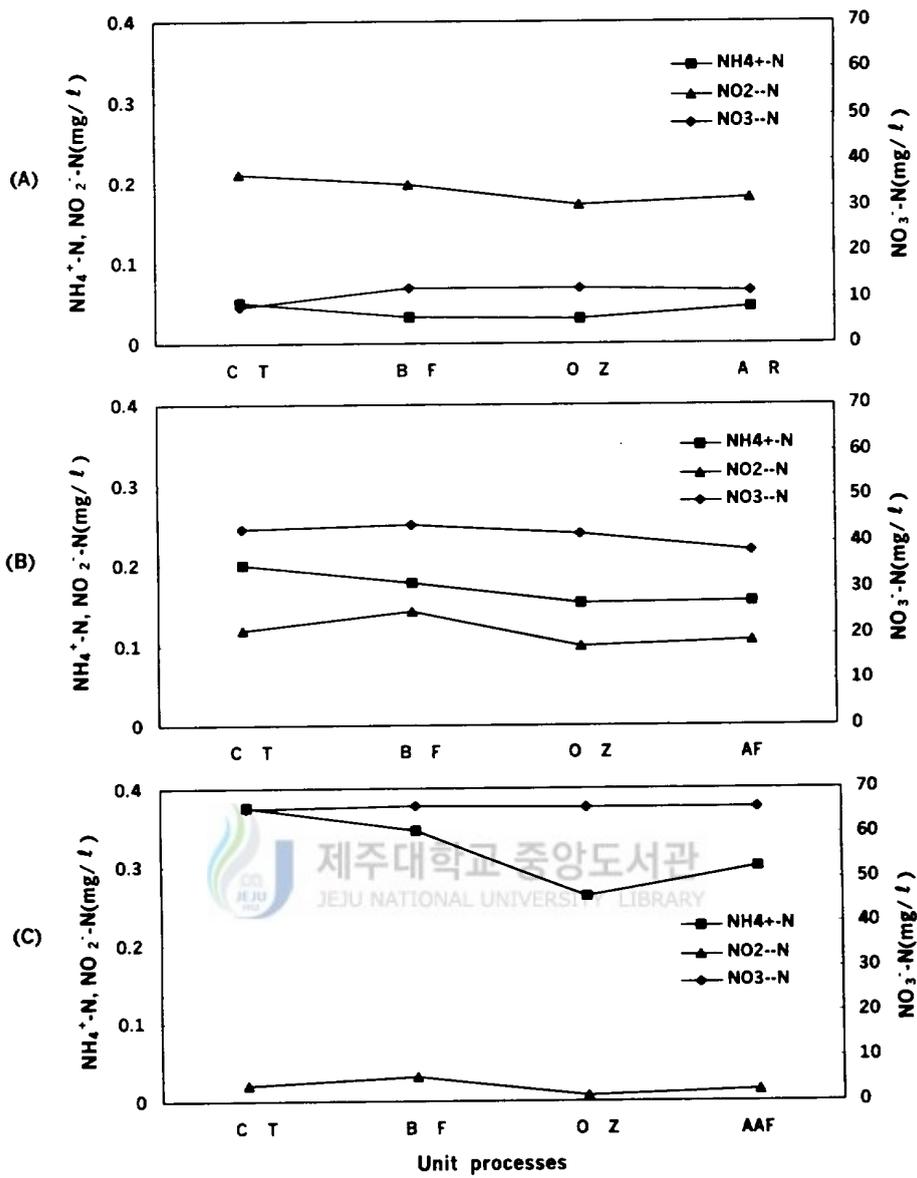


Fig. 14. Variation of inorganic nitrogen in each unit process by the increasing with injected ozone concentrations.
 (A: $1\text{mgO}_3/\ell$, B: $2\text{mgO}_3/\ell$, C: $3\text{mgO}_3/\ell$)

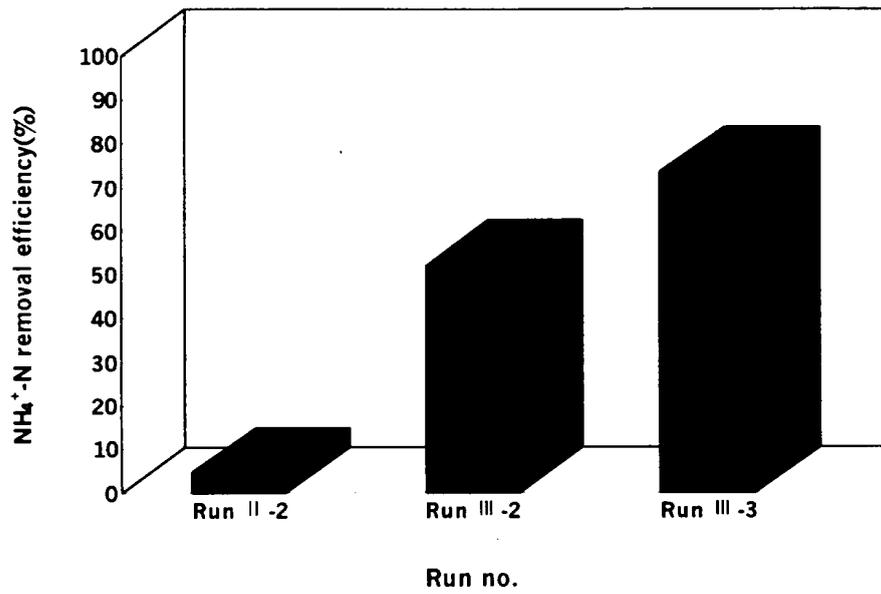


Fig. 15. Removal efficiency of ammonium nitrogen in ozonation reactor(OZ) with increasing injected ozone concentrations.

(Run II-2 : 1mgO₃/ℓ, Run III-2 : 2mgO₃/ℓ, Run III-3 : 3mgO₃/ℓ)



5. 잔류오존농도에 따른 어류의 독성 영향 및 사육환경

잔류오존이 넙치에 미치는 영향과 적정주입오존농도를 파악하기 위하여 오존 처리구 수조내의 잔류오존농도를 매일 측정하였는데 그 결과를 Table 5에 나타냈다. Table 5에 나타난 것 처럼 총 90일간 사육실험을 통하여 오존주입농도에 따른 잔류오존농도를 측정해본 결과, 주입오존농도가 1mg/ℓ이고 총오존주입량이 237.5g이 되는 Run II-3기간(4월 10일)에 0.36mgO₃/ℓ가 검출되었다. 그러나 이 경우에는 실험을 계속하기 위하여 잔류오존이 검출되자마자 활성탄을 교체하여 수조내의 잔류오존을 제거하였다.

그 후 주입오존농도를 2, 3, 5mg/ℓ로 단계적으로 증가시켜 주입한 경우에는 오존처리구내의 수조에서 잔류오존은 검출되지 않았고, 넙치 또한 양호한 성장을 보였다. 그러나 주입오존농도를 3mg/ℓ로 주입한 시기에 7%의 넙치가 폐사되었는데 이것은 잔류오존의 독성에 의한 것보다는 사육환경조건의 급격한 변화와 사육시설의 미비로 인한 것으로 사려된다.

그리고 주입오존농도를 7mg/ℓ로 주입하고 총오존주입량이 1,282.7g이 주입된 Run III-5(6월 5일)기간에 잔류오존농도가 0.44mgO₃/ℓ가 검출되었고 48hr 후인 6월 7일에 모든 넙치가 폐사하는 현상이 나타났다.

여기에서 잔류오존농도는 총오존주입량이 237.5g일 때 0.36mgO₃/ℓ 그리고 총오존주입량이 1,282.7g을 주입했을 때 잔류오존농도가 0.44mgO₃/ℓ로 총오존주입량이 크게 차이가 나는 반면에 잔류오존은 서로 비슷한 값을 나타내고 있다. 이러한 것은 처음 오존처리구의 수조에서 잔류오존이 검출되었을 때 실험초기에 충전한 활성탄을 다른 활성탄으로 교체하여서 활성탄 자체의 흡착능력의 차이로 인한 것으로 판단된다.

따라서 이와 같은 결과로부터 잔류오존에 의한 넙치에의 독성영향은 약 0.3~0.4mgO₃/ℓ의 농도에서도 지극히 심각함을 확인할 수 있었다. 그러나 Ozawa (1990) 등의 보고에 의하면 어류가 영향을 받지 않는 수중의 잔류오존농도는 0.08mgO₃/ℓ 이하가 되도록 유지시켜야 하며, 24hr LC₅₀은 0.16mgO₃/ℓ으로 본

실험에서 측정된 0.36, 0.44mgO₃/ℓ와는 다소 큰 차이를 나타내고 있다. 이러한 차이는 Ozawa(1990) 등에 사육되어진 실험어는 독성에 대한 저항성이 아주 적은 부화해서 얼마되지 않은 넙치치어인 반면에, 본 실험에 사용되어진 넙치는 약 90일간 사육되어진 미성어여서 어린 치어보다는 잔류오존의 독성에 대한 저항력이 크기 때문인것으로 판단된다.

그리고 이러한 잔류오존농도에 의한 독성평가로부터 사육수중의 수조내의 NH₄⁺-N를 제거하기 위하여 오존을 주입할 경우에는 사육어의 어종별, 어체중별 등의 각종 사육환경조건에 따라 오존주입농도를 조정하여야 할 것이며, 잔류오존에 의한 사육어의 독성피해를 방지하기 위해서는 활성탄공정에 사용되어질 활성탄의 정확한 오존흡착능을 평가하여 사용하든가 또는 수조내에 잔류오존 경보장치 부착하여 잔류오존이 발생할 경우에는 즉시 순환수의 재공급 또는 활성탄의 교체 등의 대응조치를 강구하여야 할 것으로 사려된다(Harumi, 1992).

Table 5. Residual ozone concentration due to ozonation

Run no.	Injected ozone		Residual ozone conc. (mg O ₃ /ℓ)	Initial fish number	Final fish number
	(mg O ₃ /ℓ)	(g O ₃)			
I-1	0	0	0	60	60
II-3	1	267.5	0.36	54	54
III-2	2	441.2	0	54	54
III-3	3	614.6	0	54	50
III-4	5	1,000.2	0	50	50
III-5	7	1,337.7	0.44	50	0

photo. 3은 사육실험기간동안 대조구의 수조벽면에 부착된 규조류를 나타내고 있다. 이처럼 오존처리를 하지 않은 대조구는 시간이 경과할수록 사육수의 투명도가 떨어지고 수조벽면에 부착성 규조류의 다량 발생으로 인하여 수조 벽면전체가 갈색현상을 띠는 반면에 오존처리구는 대조구에 비해 부착성규조류의 생성이 적고 사육수의 투명도가 현저하게 향상됨을 볼 수 있었다. 이처럼 오존처리가 각

종 세균, 조류 등의 살균 및 소독효과와 더불어 수질정화효과를 향상시킴을 알 수 있었다(Kovayashi et al., 1991; 平田, 1992).

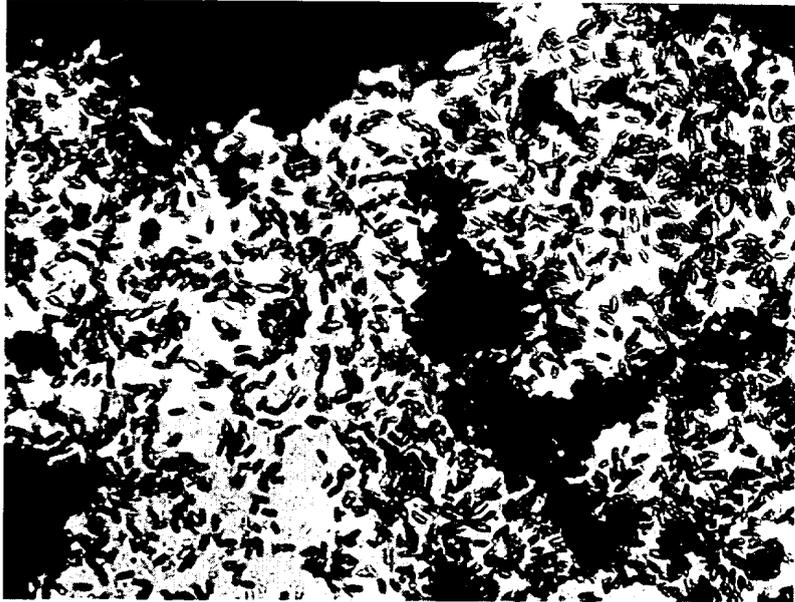


Photo. 3. Attached algae at the wall of cultivation tank in control system
($\times 100$).



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

V. 결 론

해산어 순환여과양식시스템개발을 위한 연구의 일환으로써 오존을 이용한 사육해수중의 암모니아성 질소의 탈질화 연구를 생물막여과조와 오존반응조를 연결한 실험실적 순환여과시스템을 이용하여 수행한 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1. 오존처리에 의한 넙치의 성장에 미치는 영향을 파악하기 위한 약 90일간의 사육실험결과로부터 사육일수가 경과함에 따라 본 순환여과시스템에 의한 사육어의 성장이 대조구에서 보다 다소 빠른 편이었으나 평균간의 유의성 검정결과로부터 그 유의차($P > 0.05$)가 인식되지 않았으므로 본 순환여과시스템에서의 저오존농도에서는 넙치의 성장과 생존율에 미치는 악영향이 없음을 확인할 수 있었다.

2. 본 순환여과시스템에 의한 사육해수의 수질변화특성을 분석하여 본 결과로부터 pH와 DO는 안정된 사육환경을 유지하였고, SS는 생물막여과조의 생물막의 생성기간이후부터 $5 \sim 8\text{mg}/\ell$ 이하를 유지할 수 있었으며, T-P, T-N, TIN의 경시변화특성에서도 생물막여과와 오존처리가 사육수 수질의 뚜렷한 정화효과를 나타내었다.

3. 순환율에 따른 사육해수중의 무기성질소의 변화를 분석한 결과로부터 순환율의 증가(11~16회전)에 따라 오존에 의한 화학적 직접탈질화는 양(+)¹⁾의 상관관계를 나타내었으나 상대적으로 생물막여과에 의한 생물학적 산화와 탈질화는 뚜렷한 상관관계를 나타내지 않았다.

4. 오존주입농도 $1 \sim 3\text{mg}/\ell$ 의 범위에서 오존주입량의 증가에 따라 사육해수중

의 암모니아성 질소의 제거효율은 뚜렷한 양(+)¹⁾의 상관관계를 나타내었다.

5. 오존처리가 각종 사육해수중의 세균, 조류 등의 살균 및 소독효과와 더불어 수질정화효과가 있음을 확인할 수 있었으나, 수중의 미량 잔류오존에 의해서도 사육어는 심각한 독성영향을 받을 수 있으므로 사육해수의 오존처리시에 이에 대한 완벽한 대응조치가 필요하였다.



VI. 참고문헌

- 在野和生, 1979, 水産 養殖と水“, セイエティスト社, 70~97.
- 宗宮 功編, 1989, オゾン和用水處理技術“, 公害對策技術同友 會, 274~280.
- Dupree, H. K., 1981, An overview of the various techniques to control infectious disease in water supplies and in water reuse aquacultural system, *Proceedings, Bio-Engineering Symposium for Fish Culture*, 83~89.
- Greetberg, A. E. et al., 1985, APHA-AWWA-WPCF STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater, 15th edition.
- Haag, W. R., and J. Hoigne, 1983, Ozonation of bromide containing waters; Kinetics of formation of hypobromous acid and bromate, *Environ. Sci. Technol.*, 17(5), 264~267.
- Haag, W. R., J. Hoigne and H. Bader, 1984, Improved ammonia oxidation by ozone in the presence of bromide ion during water treatment, *Water Research*, 18(9), 1125~1128.
- Haag, W. R., 1983, Ozonation of bromide-Containing Waters : Kinetics of Formation of Hypobromous Acid and Bromate, *Environ. Sci. Technol.* 17(5), 261~267.
- 한국건설기술연구원, 1992, 이산화염소와 오존을 이용한 공동정수기술에 관한 연구, 한국과학기술연구원
- Harumi Y., 1992, By-products of ozonation of low bromide waters and reduction of the by-products by activated carbon, *11th Ozone World Congress*, 58~67.
- Hirayama K., 1966c, Influences of nitrate accumulated in culturing water on *Oztopus vulgaris*, *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 32, 105~111.

- Hirayama, K., 1974, Water Control by filtration in closed culture systems, *Aquaculture*, 4, 369-385.
- Hoinge, J., 1987, Rate constant of reaction of ozone decomposition and reaction with organic in water I, *Water Research*, 17, 103~187.
- Hoigne, J. and H. Bader, 1979, Ozonation of water: selectivity and rate of oxidation of solutes, *Ozone Science and Engineering* 1, 77~85.
- 허목 · 강봉래, 1995, 생물막여과법에 의한 육상 수조식양식장 배출수의 처리(II) -다공성플라스틱여과재와 송이여과재를 이용한 현장 모형 실험 -, 대한환경공학회, 17(10),
- 化學大辭典編纂委員會, 1980, 化學大辭典 4, 共立出版株式會社, p. 8
- 환경오염공정시험방법, 1988, 환경부
- 厚生省活衛生局, 1985, 上水試驗方法, 日本水道協會, 327~331.
- 김인배, 1980, 순환여과식 사육수 재사용 방법에 의한 pilot 규모의 어류양식시험, 한국수산학회지, 13(4), 195~206.
- Kovayashi, T., H. Totsumoto, T. Ozawa, H. Kawahara, H. Ono and H. Horike, 1991, The use of ozone in recycled aquaculture water, *Proceedings, 1st IAWPRC Int. Symp. on Hazars Assessment & CEC*, 608.
- Kovayashi, T., H. Yotusumoto, T. Ozawa and H. Kawahara, Closed circuit water reuse in aquaculture using ozone, 日本水産學會志.
- 高橋信行, 香月收, 1982, オゾンの水中での溶解特性に及ぼす自己分解の影響(I), 用水と廢水, 24(5), 28~33.
- 堀江政治, 靜野一夫, 武内剛, 1973, オゾンの處理による處理-ヘ ンリ-定量と容存オゾンの自己分解速度, 用水と廢水, 15(3), 59~64.
- Langlais, B., D. A. Reckhow and D. R. Brink, 1991, Ozone in water treatment application and engineering, *AWWAKF Cooperative Report, Lewis Publisher, Chelsea, Mich.*, 190~213.
- 이무강 · 박성배, 1995, 오존처리에 의한 형광증백제의 처리시 반응속도론적 연

- 구, 경성대학교 환경연구논문, 5, 5~15.
- 이현동, 1995, 브롬축매와 휴믹산 존재하에서 오존산화에 의한 암모니아성 질소의 직접탈질에 관한 연구, 대한환경공학회지, 17(11), 1089~1106.
- 李鉉東外 2人, 1995, 有機物存在下でのアンモニア性の窒素のオゾン酸化, 日本水道協會雜誌, 64(5), 12~17.
- 이현동, 1996, 오존처리에서 발생되는 부생성물의 생성메카니즘과 제어대책, 건설기술정보, 12~18.
- 李鉉東·宗官 功·李 義信, 1995, 브롬이온 존재하에서 오존에 의한 암모니아성 질소의 산화에 관한 연구, 한국수질보전학회지, 11(3), 163~174.
- Masschelein, W. J., 1982, *Ozonization Manual for Water and Wastewater Treatment*, John Wiley & Sons, 57~62
- 명정인·박승렬·백혜자·민광식, 1995, 오존처리수가 넙치의 성장 및 사육수질에 미치는 영향, 수진사업보고서, 310~318
- Ozawa, T., H. Yotsumoto, T. Sasaki, and S. Nakayama, 1989, Ozonation in seawater-Applicability of ozone for recycled hatchery cultivation, *Proceedings, 9th Ozone World Congress*, 2, 257~266.
- Ozawa, T., H. Yotsumoto, T. Kobayashi, H. Kawashara, H. Ono and H. Horike, 1990, Application of ozone to closed loop aquaculture, *Proceedings of the 1991 IOA and 10th Ozone World Congress*, 2, 471~482.
- Ozawa, T., 1993, Closed circulation system for mariculture using ozone, *Ozone Science and Engineering*, 15(4), 311~330.
- Saeki, K., 1963, The composition and some chemical control of the sea water of the closed circulation aquarium, *Bull. Mar. Biol. Stn Asamushi, Tohoku Univ.*, 11, 99~104.
- 山田春美, 1995, 副生成物とTHMFPの舉動, 日本水道協會志, 64(10), 21~26.
- 出田春美, 1987, オゾンおよび鹽素による化學酸理に関する研究, 京都大學 工學部

工學博士論文

小林敏昭, 1992, プール用水處理および養魚分野等へのオゾン利用, 用水と 廢水, 34(4), 37~40.

平田 強, 1992, オゾンの消毒効果, 用水と 廢水, 34(4), 331~335.

Wang, B. and J. Yin, 1988, Removal of Aromatic Nitro-Compounds from Water by Ozonation, *Ozone Science & Eng.*, 10, 1~23.



감사의 글

본 논문이 완성될때까지 어려운 여건속에서도 항상 부족한 저를 끊임 없는 열려와 사랑으로 지도해 주신 허목교수님의 은혜에 깊은 감사를 드립니다. 그리고 학위과정동안 많은 도움과 아울러 심사를 위하여 면밀한 검토와 조언을 아끼지 않으신 노섭교수님, 이용두교수님께 감사를 드립니다. 또한 항상 저를 격려해주시고 조언을 아끼지 않으신 오윤근교수님, 허철구교수님, 감상규교수님, 이기호교수님께도 고마움을 느끼며 감사의 말씀을 글로써 대신 할까 합니다.

오랫동안 실험실에서 동고동락을 같이 하며 항상 웃음으로 같이해주 오희부, 고인범, 김승건, 한지용학형과 오명희, 강진영, 강선아, 오경미, 이상현, 진동일을 비롯한 폐기물공학실험실 후배들에게도 감사의 마음을 전하며, 어려운 사육실험을 오랫동안 함께 도와준 증식학과 김원평조교선생님과 어류양식연구실험형들에게도 고마움을 전합니다. 그리고 바쁜 직장생활속에서도 항상 시간적인 배려를 해주신 복군청 수도과 직원들에게 감사의 말씀을 드립니다.

무엇보다도 긴 시간동안 동생을 위해 깊은 사랑으로 뒷바라지를 해주 언니와 형부에게 감사드리고, 언제나 저를 이해해주 오빠와 동생들에게도 고마움을 전합니다. 그리고 내가 어떤 일을 하든 항상 아무말 없이 막내 딸을 믿고 학업에 임할 수 있도록 해주신 부모님께 이 논문을 드립니다.