



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

博士學位論文

총 잔류산화제(TRO) 제어 기술을 이용한
양식 넙치의 생산성 향상 연구

齊州大學校 大學院

에너지化學工學 專攻

韓 政 昊

2022 年 2 月

총 잔류산화제(TRO) 제어 기술을 이용한 양식 넙치의 생산성 향상 연구

指導教授 陸 英 善

韓 政 昊

이 論文을 工學 博士學位 論文으로 提出함

2021年 12月

韓政昊의 工學 博士學位 論文을 認准함

審査委員長 이 호 원

委 員 김 진 근

委 員 김 봉 석

委 員 최 철 영

委 員 목 영 선

濟州大學校 大學院

2021年 12月

A study on the productivity improvement of Olive
Flounder, *Paralichthys olivaceus* using total
residual oxidant (TRO) control technology

Jungho Han

(Supervised by professor Young Sun Mok)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the
degree of Doctor of Engineering

2021. 12.

This thesis has been examined and approved.

Ho Won Lee

Ho Won Lee

Jin Keun Kim

Jin Keun Kim

Bong Seok Kim

Kim bong seok

Cheol Young Choi

Cheol Young Choi

Young Sun Mok

Young Sun Mok

2021. 12.

Major of Energy & Chemical Engineering
FACULTY OF APPLIED ENERGY SYSTEM GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY



목차

SUMMARY

LIST OF FIGURES

LIST OF TABLES

I. 서론	1
II. 이론적 배경 및 문헌 검토(Literature survey)	6
1. 어류양식 현황, 양식장의 물관리 현황 및 최신 공정	6
1) 어류양식 현황	6
2) 우수식 어류 양식장에서의 물관리 현황	9
3) 어류 양식장에서의 물관리 최신 공정	23
2. 오존(O ₃) 특성과 이를 이용한 물관리 기법	29
1) O ₃ 의 일반 특성과 해수에서의 특성	29
(1) 총 잔류산화제(Total residual oxidant, TRO) 값의 중요성	35
(2) O ₃ 처리	39
(3) 유기물 감소	40
(4) 살균	41
(5) 맛 및 냄새 개선	44
2) 문제점	46
(1) 과다 사용 사례 등	46
(2) 싸이오황산나트륨(Na ₂ S ₂ O ₃)의 위해성	47
(3) O ₃ 의 불안전성	48
3) 양식장 적용을 위한 개선방안 관련 연구현황	49
(1) 잔류산화제 vs. 순환 여과 양식 시스템	50
(2) 잔류 오존	50
(3) 잔류 오존 측정 방법 비교	51

III. 재료 및 방법	54
1. 실험 설계	54
2. 오존 및 총 잔류산화제(TRO) 생산	54
3. 실험 장치 및 방법	55
1) 유입 해수의 (살균) 전처리를 위한 오존 발생 시스템 구축	55
2) 양식 수조 내 수질 환경 분석	66
3) 생리활성도 분석	67
IV. 결과 및 고찰	71
1. 살균장치로서 오존의 살균효과 규명을 위한 TRO 생성 및 제어	71
1) 해수 전처리 살균시스템을 위한 오존의 생산 특성	71
2) 살균 TRO 및 중화 TRO 농도에 따른 ORP 값의 변화	75
3) 오존의 기생충 사멸 효과	78
4) 오존 주입량에 따른 탁도(NTU)의 변화	80
5) 수질 정화 능력 분석	82
6) 총 잔류산화제(TRO)가 넙치의 생존에 미치는 영향	90
2. 건강도 분석	91
1) 생존율, 성장률, 사료효율 및 사료 섭취를	91
2) 스트레스 반응과 혈액학적 상관 분석	92
3) 면역력 지표 분석	96
4) 일반 성분(수분, 조단백, 조지질 및 회분) 분석	98
V. 결론	100
참고문헌	103
감사의 글	113

SUMMARY

In this study, the fish mortality rate, feeding status, swimming status, etc. were analyzed by applying ozone to seawater to sterilize influent water and improve water quality. In addition, the correlation between Total residual oxidant (TRO) and Oxidation reduction potential (ORP) was confirmed according to the amount of ozone injected for sterilization, the degree of neutralization of TRO was analyzed according to the amount of neutralizer injected, and the mortality of fish was analyzed.

In general, ozone is widely applied to the sterilization and removal of pollutants in industrial water treatment industries such as water and sewage. Unlike ozone applied to freshwater, its application in seawater is very different. Ozone has a very short half-life of 5.3 seconds because it reacts rapidly with bromine ions widely distributed in seawater. However, the half-life of TRO produced by reaction with bromide is relatively long, so TRO can accumulate rapidly with residence time. Therefore, when applied to saltwater fish farming, it is important to automatically adjust the TRO value to maintain an acceptable TRO value for the fish, and if it exceeds the allowable value, it will die.

Ozone can be applied in a variety of ways to saltwater fish farming. In order to completely inactivate viruses or parasites contained in the influent, the highest CT value among the influent pathogens is selected and the corresponding ozone injection rate is applied to maintain the TRO concentration for inactivation of the pathogens. In this study, the experiment was conducted focusing on the olive flounder, which has the highest production among domestic farmed fish species.

In the case of influent sterilization treatment, in order to secure sufficient residence time to consider the CT value for parasite death, it stays for about

3 minutes or more in the ozone reaction tank (Skimmer) and PE tank (reservoir), and sodium thiosulfate is added to neutralize the high TRO. was used. In order to check and control the neutralization of TRO, the ORP value was allowed to flow into the aquaculture tank in the range of 250 to 280mV.

In addition, when configured with a closed-loop water treatment such as seawater RAS, a protein skimmer is typically used to remove fish metabolites and dissolved organic matter and particulate matter. When controlling by injecting plasma (ozone) into Protein Skimer, the aggregation effect is excellent and water quality can be effectively improved by removing the organic matter dissolved in the water. However, if the TRO concentration exceeds the allowable range for farmed fish, it puts a great stress on the fish and eventually leads to death.

Therefore, the appropriate TRO concentration range of farmed fish was identified, and the fish status and mortality according to exposure to TRO concentration were analyzed. In addition, in order to effectively control the amount of ozone in the low TRO concentration range, it was compared with the ORP value according to the TRO concentration. The ORP value can be maintained proportionally and linearly according to the TRO concentration, so it was analyzed that the method of automatically controlling the ozone injection amount would be sufficient.

However, when high-concentration ozone for influent sterilization was injected, the ORP value did not remain proportionally linear at the high TRO concentration, so it was confirmed that a separate ozone injection rate algorithm was needed.

As a result of analyzing the TRO tolerance of Oliver flounder in the flow-through method, it was possible to confirm the stability of the fish at 30 ppb or less.

LIST OF FIGURES

Fig. 1. World capture fisheries and aquaculture production	9
Fig. 2. Reaction of ozone and bromide ions	12
Fig. 3. Dominant reaction pathways and products in aquaculture ozonation ..	13
Fig. 4. BrO_3^- formation in seawater ozonation (ozone injection rate = 1 mg/L · min, pH 8, 20°C)	14
Fig. 5. Generation of BrO_3^- from Br^- in ozone process	15
Fig. 6. The process of forming foam from protein skimmer	26
Fig. 7. Numbers generated by searching for 'Ozone in aquaculture' on a 5-year cycle using Google Scholar	35
Fig. 8. Oxygen generator system configuration diagram	56
Fig. 9. Correction (trends) of ozone concentration (Ozonia Ltd.)	58
Fig. 10. Ozone generator configuration	58
Fig. 11. Scheme of seawater influent sterilization treatment facility	59
Fig. 12. Ozone reactor (protein skimmer)	61
Fig. 13. Centrifugal mixing impingement plate	63
Fig. 14. ORP sensor piping diagram	64
Fig. 15. Relationship between TRO and ORP by seawater temperature	74
Fig. 16. Inflow TRO (ORP) and neutralization TRO (ORP) during the experiment period	76
Fig. 17. Relationship between TRO and ORP	78
Fig. 18. Parasite killing effect	79
Fig. 19. Turbidity change according to ozone injection amount	81
Fig. 20. Dissolved oxygen variation value	84
Fig. 21. TRO variation value	84
Fig. 22. Unreacted ozone (gas phase) according to ozone injection amount (sea	

water: 80 m ³ /h)	86
Fig. 23. COD and TOC change according to ozone injection amount (seawater : 80 m ³ /h)	88
Fig. 24. Turbidity improvement effect according to residual TRO value	89
Fig. 25. Removal of general bacteria according to TRO value	90
Fig. 26. Changes in plasma cortisol concentration in the olive flounder, <i>Paralichthys olivaceus</i>	93
Fig. 27. Changes in plasma glucose concentration in the olive flounder, <i>Paralichthys olivaceus</i>	94
Fig. 28. Changes in plasma AST concentration in the olive flounder, <i>Paralichthys olivaceus</i>	95
Fig. 29. Changes in plasma ALT concentration in the olive flounder, <i>Paralichthys olivaceus</i>	95
Fig. 30. Changes in IgM expression in the olive flounder, <i>Paralichthys olivaceus</i>	97
Fig. 31. Changes in Lysozyme mRNA expression in the olive flounder, <i>Paralichthys olivaceus</i>	97
Fig. 32. Changes in melatonin concentration in the olive flounder, <i>Paralichthys olivaceus</i>	98

LIST OF TABLE

Table 1. World Fisheries and Aquaculture production, utilization and trade	8
Table 2. Production hypobromite (OBr^-) and hypobromitic acid (HOBr)	12
Table 3. Bromamine formation	13
Table 4. Bromate ion (BrO_3^-)	13
Table 5. Limitation of traditional farming and RAS solution	18
Table 6. Total Loss (%) & % UVT	24
Table 7. Theoretical reactivity by the reaction of ozone with major ions contained in seawater	31
Table 8. Report on beneficial effects of direct ozonation on fish and shellfish and food organisms in aquaculture	36
Table 9. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ toxicity data on phytoplankton, zooplankton, and fish	48
Table 10. Calculation of neutralizing agent supply	62
Table 11. Effect of total residual oxidizer (TROs) concentrations produced by ozonation of seawater on infection of fish pathogen	66
Table 12. Immunoglobulin M (IgM) and lysozyme primers for RT-PCR	68
Table 13. Ozone production and oxygen amount according to ozone concentration	73
Table 14. TRO concentration distribution during the experiment period	91
Table 15. Changes in survival rate and growth performance of pre-adult and adult olive flounder <i>Paralichthys olivaceus</i> in autumn season during 2 months	92
Table 16. Composition analysis of muscle juvenile and pre-adult olive flounder, <i>Paralichthys olivaceus</i> in autumn season during 2 months	99

I. 서론

세계적으로 어류의 소비량은 지난 50여 년(1961년~2017년) 동안 연평균 3.1% 증가했다(FAO, 2020). 같은 기간에 세계 인구 역시 1.6%의 증가율을 보이고 있어 단백질 공급원으로서 어류의 소비는 지속적으로 증가할 것으로 보인다. 1인당 어류의 소비량 역시 생체량 기준으로 1961년 9.0 kg에서 2018년 20.5 kg으로 연간 약 1.5% 증가했다. 특이할 점은 선진국의 어류 소비량이 1인당 24.4~26.4 kg으로 나타나고 있는 반면, 개발도상국에서의 어류 소비량은 큰 폭으로 증가하는 추세이다(FAO, 2020).

수산물은 인류에게 동물성 단백질과 미량 영양소 등의 중요한 영양 공급원으로서 매우 중요한 식량원이다. 양식수산물은 2014년 이후 어획에 의한 수산물 생산량을 능가하면서 인류가 수산물을 비교적 저렴하고 안정적으로 소비할 수 있도록 도와주고 있다. FAO (2020)는 양식수산물이 인류가 소비하는 수산물의 원천으로서, 아시아, 아프리카, 미국 및 유럽 지역의 국가들에 있어서 이들의 소비가 더욱 더 증가할 것으로 예상하면서 양식수산물이 96억 명으로 추정되는 2050년의 미래 수요까지 충족시킬 수 있는 중요한 식량원이라고 전망하고 있다.

넙치는 우리나라의 대표적인 양식수산물이다. 국민들의 기호와 수요에 따라 소비와 가격의 등락은 있으나 전 국민이 저렴한 가격으로 수산물로부터 단백질을 얻는 데 크게 기여하고 있다. 1980년대 중반부터 시작된 넙치양식은 매년 그 생산량이 증가하여 2009년도에 54,674 톤으로 생산량의 정점을 이루었다. 우리나라 2020년 어업생산량은 371만 톤(임 등, 2021년) 생산량 기준으로 김, 미역을 포함한 해조류가 약 176만 톤으로 선두권이지만 생산금액 측면에서 넙치를 포함한 양식어류의 경제적 가치가 더 높다. 특히 넙치 생산금액은 5,392억 원(2020년 기준)으로 그 비중은 양식어류 중에서 단연 1위를 유지하고 있다.

그러나 생산량과 소비량은 하향 경향을 보이고 있는데 경제적인 측면에서의 가계 소비자 물가 압박에 따른 수요 감소와 같은 여러 가지 요인들이 있을 수 있으나 무엇보다 생산성이 악화되고 있다고 판단된다. 이는 장기간 양식 과정에서 인건비의 증가, 사료 비용 증가, 전기료 상승 압박, 그리고 통제 불가능한 유

입수로부터의 질병 발생과 이로부터 이어지는 폐사로 인한 비용 증가 등의 요인들이 생산성을 악화시키고 있다고 보인다. 특히 경기 여건 등 외부여건에 따라 넙치 1kg당 출하 가격의 등락 폭이 크므로 생산 어가의 지속적이고 안정적인 경제적 측면에서의 경쟁력 확보가 절실하다.

이러한 문제를 해결하면서 인류 복지향상과 인구 증가에 대응한 지속적인 단백질 공급이라는 시대적 문제를 해결하기 위해서는 4차 산업혁명 시대의 신기술들을 적용하여 체계적인 양식 시스템을 구축하여 양식하는 시대적 요구에 부응할 필요가 있다. 그러나 현재 양식 현황은 자연에 의존한 가두리 양식이나 해안이나 강변에 인접한 지역에서 유입수를 활용한 채래식 육상양식이 주를 이루고 있다(FAO, 2016, 2020). 따라서 이러한 전통적인 양식업이 누적되어 오면서 생사료 급이에 의한 해양오염과 병원성 질병들이 증가하고 있다(이 등, 2018; KIOST, 2019). 육상양식장의 경우 경제적 압박에 의한 고밀도 사육과정에서 나타나는 질병 증가 등도 현안이라고 할 수 있다(박 등, 2018). 그동안 어류 질병 예방을 위해 양식 어가는 많은 약품을 이용해 왔다. 제주도의 경우 우리나라 넙치 생산량의 약 60%를 담당하는 매우 중요한 생산단지이지만 최근 증가하는 질병과 수질 악화 등의 요인으로 넙치의 평균 생존율은 54.5%로 나타나고 있다고 보고하고 있다(좌 등, 2020).

넙치의 생산과정에서 심각하게 생산성을 저해하는 질병은 기생충성 질병, 세균성 질병, 그리고 바이러스성 질병 등이 있다. 과거에는 계절별로 주 증상을 보이는 질병원이 뚜렷하고 이에 맞는 약제의 처방으로 질병 관리가 용이했던 반면 최근에는 여러 종류의 질병원들이 복합적으로 작용하고 있어 넙치의 생애 전 주기 동안 사육환경의 악화 등에 의한 자가오염까지 가중되어 폐사량이 증가하는 현상을 보이고 있다(박 등, 2018). 이에 반해 소비자들은 수준 높은 식품 요구 추세가 증가하고 있으므로 약품 사용이 없거나 휴약 기간을 잘 지킨 친환경 양식방법에 대한 요구가 점점 증가되고 있다(마 등, 2018). 특히 환경오염에 저항하는 소비자들의 요구도 증가하고 있어 탄소 발자국을 줄이는 시도가 필요한 시점이라고 생각된다.

최근 들어 전통방식의 양식방법에서 벗어나 물관리가 가능한 폐쇄회로식 순환여과 양식시스템(Recirculation aquaculture system, RAS)이 주목받고 있다. 이 방식은 양식 어류의 사육에 필요한 사육수가 유입되는 단계에서부터 살균이나 살균 수준의 수처리를 통해 사육수에서 양식 생물에게로 질병원이 전파되지 않도록 할 수 있다. 그동안 순환여과 양식기술이 40년 이상 지속적으로 연구, 발전되어 왔으나 최근에 생물학적 여과 기술과 가스 및 고형물 제거와 같은 물리적 여과 방식의 눈에 띄는 기술적 진보로 세계적으로 상업화 단계로 진입하고 있다. 따라서, 이 시스템은 안전성, 생산원가 절감 등의 소비자 요구들을 반영하면서 생산 능력 등 그 규모도 점차 대형화되고 있다(Espinal and Daniel, 2019). 유입수로부터 기생충, 세균, 그리고 바이러스를 통제하고 유입된 사육수는 재사용함으로써 효율적인 관리가 가능한 이 시스템의 성공적 사례가 늘어나고 있다. 한 예로 네덜란드 소재 Seafarm 회사에서는 수직 8단 시스템으로 터봇을 12년째 생산, 운영되고 있다. 또한 노르웨이 역시 대규모 연어 생산을 바다에서 육상으로 끌어올려 순환여과방식의 양식 시스템으로 전환하는 추세이다. 국내에서도 동원산업이 노르웨이 Salmon Evolution 회사와 합작하여 강원도 양양지역에서 반순환식(Hybrid system) 대서양 연어 양식에 착수하고 있다. 즉 국내에서도 기업에 의한 대규모 상업적 양식방법으로 우수식을 개선한 스마트 양식방법이 적용되고 있다. 물론 우수식으로 양식 중인 기존 양식장도 이 기술을 적용하면 효과적인 물관리가 가능하다.

물관리 중 소독 장치로서 가능한 중요한 수단은 자외선(Ultra violet, UV) 장치, 전기분해 장치, 그리고 오존(O₃)을 이용하는 장치 등이 있다(국립수산과학원, 2016). 자외선 장치는 일반 양식장에서 손쉽게 활용되고 있다. 그러나 해수의 특성상 교체 수명주기가 짧아 UV램프의 교체 비용이 많이 들고 유효시간을 초과하여 장시간 방치할 경우 원하는 효과를 보기 어려운 단점이 있다. 전기분해 장치는 대규모 저장탱크가 필요하고, 중간산화물의 중화를 위해 싸이오황산나트륨(Sodium thiosulfate, Na₂S₂O₃)을 투입해야 하며 해수 pH의 특성상 담수와 달리 하이포아염소산(HOCl)이 아닌 상대적으로 산화력이 매우 낮은 하이포아염소산 이온(OCl⁻) 산화제가 생산된다. 이는 잔류 농도와 접촉시간의 곱으로 나타나는

CT 값이 상대적으로 커지므로 체류시간이 길어져 이에 적합한 알고리즘을 확보해야 하는 어려움이 있다. 오존을 유입수 또는 사육수에 처리하는 경우 해수에는 담수보다 음이온과 양이온이 많이 존재하므로 수처리 시스템이 담수에서 보다 다소 복잡하다(Jung et al., 2017). 특히 과도한 양의 오존 처리할 경우 기형이나 폐사로 이어지는 등의 부작용이 나타나는데 이에 대한 생리적인 측면에서의 관리 관련 지식이 부족하다(Summerfelt et al., 1997; Good et al., 2011). 그러나 오존 장치는 자외선 장치와 전기분해 방식에 비해 해수의 pH의 분율에 따른 산화제의 산화력이 커서 Ct 값이 작아 유리한 점이 많으므로 더 진보된 연구들이 필요하다. 난제 해결에 있어서 Kasai et al. (2002)과 Powell et al. (2018)이 질병 원인 기생충과 세균, 그리고 바이러스류를 제거하는 데 필요한 총 잔류산화제(Total Residual Oxidant, TRO)의 CT 값에 따라 수처리 공정을 확보하는 것이 중요하다고 제안한 점에 주목할 필요가 있다. 현장에서 유익하게 활용되고 있는 오존의 현황(Gunten, 2003; Hansen et al., 2010; Hansen et al., 2016)을 종합해 볼 때 그 효과는 탁월하다고 생각된다. 오존 공정은 산소분자가 산소원자와 결합하도록 강제될 때 형성되는 가스로서 불안정한 상태로 존재하며 수중에서는 pH와 수온 및 반응물질에 따라 반감기가 결정된다. 오존은 다양한 산업 분야에 적용되고 있지만(Gunten, 2003; Katzenelson and Biedermann, 1976) 수산양식 분야에서 오존의 잠재적인 활용 능력에 대해서는 Hubbs (1930)에 의해 처음으로 논의되었다. 그 이후 오존은 소독 및 수질개선을 위한 강력한 산화제로 양식과정에서 점점 더 많이 사용되고 있다(Summerfelt and Hochheimer, 1997). 강력한 산화제인 오존은 박테리아, 바이러스, 진균 및 원생동물을 포함한 광범위한 병원성 유기체에 대해 높은 살균효과를 나타낸다(Colberg and Lingg, 1978; Danald et al., 1979; Liltved et al., 2006; Schneider et al., 1990). 공정 용수에서 박테리아 바이오매스를 줄이는 것 이외에도 오존은 용존 유기물의 미세 응집을 촉진하여 콜로이드나 부유 물질의 여과 및 스키밍을 개선한다(Otte and Rosenthal, 1979; Williams et al., 1982; Sander and Rosenthal, 1975)고 보고되고 있다. 해수에서는 오존처리 과정에서 추가적인 반응이 발생하여 화학 반응 과정이 훨씬 더 복잡해진다. 바닷물에서 미반응 오존은 해수에 분포된 화학적 물질(Br^-)과 순간적으로 반응하여 여러 반응성 종을 형성하기 때문에 반감기가 약 5.3 s로 매우

짧다(Haag and Hoigne, 1983). Sprague (1971)가 지적한 바와 같이 독성 물질은 중 및 생활 단계에서 특정 방식으로 평가되어야 한다.

그러므로 해양생물의 양식 과정에서 안전한 물관리에 필요한 오존을 사용하기 위해서는 오존처리에 필요한 TRO 운용 지침과 임계값을 제공할 필요가 있다(Reiser et al., 2010).

따라서 본 연구는 2020년 4월부터 11월까지 제주도 넙치양식장에서 성장 단계별(중간 육성어, 성어) 넙치를 대상으로 그동안 본 연구에서 산정한 적정 오존 공정을 양식장 유입수에 적용하여 대조군을 설정한 후 안전한 수준에서의 TRO와 ORP의 상관관계, 오존 제어에 필수적인 주입율 제어 방법, 질병원의 살균효율 및 수질개선 효과를 분석하였다. 또한, 이러한 환경에서 사육된 넙치의 건강도와 생존율을 조사하여 향후 순환 여과 등 오존 장치를 통한 안전한 양식 시스템 구축에 도움이 될 수 있는 유의미한 자료를 생산하여 어류 양식장의 수질개선에 활용할 수 있는 기초자료를 제공하고자 수행되었다.

II. 이론적 배경 및 문헌 검토(Literature survey)

1. 어류양식 현황, 양식장의 물관리 현황 및 최신 공정

1) 어류양식 현황

어류의 전 세계 소비는 1970년대 이후 거의 두 배로 증가했으며 인구 증가, 소득 및 도시 성장에 따라 앞으로도 계속 늘어날 추세이다(Cahu et al., 2004; Delgado et al., 2003; FAO, 2009a). 그리고 잡는 어업은 더 이상 증가하는 인류의 단백질 수요를 감당할 수 없다고 밝히고 있다. 이러한 수산생물로부터 단백질을 얻는 일은 수산업의 큰 과제이므로 이를 해결하는 방법으로 양식이 효과적일 것이라 판단된다.

Table 1 및 Fig. 1과 같이 FAO에서는 전 세계 어류 생산량은 2018년에 1억7천9백 톤으로 보고하고 있으며 이 중 8,200만 톤이 양식어류이다. 그 가치는 미화 2,500억 달러에 해당한다. 전체 총량 중 1억 5,600만 톤이 사람에게 의해 소비되었으며 이는 1인당 공급량이 연간 20.5 kg에 해당한다고 FAO가 보고하고 있으며, 나머지 2,200만 톤은 주로 어분과 어유를 생산하기 위해 비식품 용도로 사용되었다고 했다.

양식업은 전체 생산량의 46%, 식용 어류의 52%를 차지했으며 중국은 2018년 세계 어류 생산량의 35%를 차지하는 주요 어류 생산국이며 중국을 제외한 2018년 생산량 대부분은 아시아(34%), 미주(14%), 유럽(10%), 아프리카(7%), 오세아니아(1%) 순이었다고 보고하고 있다(FAO, 2020). 총 어류 생산량은 유럽(1980년대 후반부터 점진적으로 감소했지만 지난 몇 년 동안 약간 회복됨)과 아메리카(주로 멸치 어획량의 변동으로 인해 1990년대 중반의 정점 이후 여러 차례 기복이 있었다)를 제외한 지난 수십 년 동안 모든 대륙에서 중요한 증가세를 보였지만, 아프리카와 아시아에서는 지난 20년간 약 두 배가 되었다고 보고하고 있다(FAO, 2020).

우리나라 주요 양식 해산어류는 넙치를 중심으로 조피볼락, 돛류, 송어류 등이다. 그중에서 넙치는 매년 약 4만 톤 내외이다. 그러나 가증되는 질병 등의 부정적인 이미지와 경기침체 등에 의한 대내외 여건에 따라 수급 변동 폭이

크고 품질에 대한 논란이 발생하면 출하 가격이 하락하는 등 경쟁력을 갖추는데 한계가 있다. 그럼에도 불구하고 고품질의 친환경 수산물에 대한 소비자의 요구는 꾸준히 증가하고 있다(FAO, 2020). 빈발하는 질병에 대응하기 위해 적절한 약품 개발, 기계적 장치, 고품질 사료 개발 및 영양 강화 기술개발, 그리고 깨끗한 수원 확보 등의 노력이 진행되고 있는바, 이들 문제 해결에 우선하는 과제로서 양식장으로 유입되고 수조에서 사육수로 활용되는 물관리 문제는 그중에도 중요한 현안이라고 생각된다.

FAO에서 양식에 관한 전 세계 통계에 따르면, 세계양식 생산은 2018년에 1억 1,450만 톤의 생체중으로 지속적으로 증가하고 있으며(Fig. 1), 총 농가 판매 가치는 미화 2,636억 달러이다. 총생산량은 8,210만 톤의 수생 동물(미화 2,510억 달러), 3,240만 톤의 수생 조류 (미화 133억 달러), 장식용 조개 및 진주 26,000톤(미화 179,000 달러)으로 구성되었다. 2018년 수생 동물의 양식은 어류(5,430만 톤, 미화 1,397억 달러), 내륙 양식(4,700만 톤, 미화 1,043억 달러)과 해양 및 연안 양식업(730만 톤, 미화 354억 달러)이 주도했다(FAO, 2020).

Table 1. World fisheries and aquaculture production, utilization and trade¹ (FAO, 2020)

Year	1986~ 1995	1996~ 2005	2006~ 2015	2016	2017	2018
	Average per year (million tonnes, live weight)					
Production Capture						
Inland	6.4	8.3	10.6	11.4	11.9	12.0
Marine	80.5	83.0	79.3	78.3	81.2	84.4
Total capture	86.9	91.4	89.8	89.6	93.1	96.4
Aquaculture						
Inland	8.6	19.8	36.8	48.0	49.6	51.3
Marine	6.3	14.4	22.8	28.5	30.0	30.8
Total aquaculture	14.9	34.2	59.7	76.5	79.5	82.1
Total world fisheries and aquaculture	101.8	125.6	149.5	166.1	172.7	178.5
Utilization ²						
Human consumption	71.8	98.5	129.2	148.2	152.9	156.4
Non-food uses	29.9	27.1	20.3	17.9	19.7	22.2
Population (bilions) ³	5.4	6.2	7.0	7.5	7.5	7.6
Per capita opparent consumption (kg)	13.4	15.9	18.4	19.9	20.3	20.5
Trade						
Fish exports - in quantity	34.9	46.7	56.7	59.5	64.9	67.1
Share of exports in total production	34.30%	37.2%	37.9%	35.8%	37.6%	37.6%
Fish exports - in value(USD billions)	37.0	59.6	117.1	142.6	156.0	164.1

¹Excludes aquatic mammals, crocodiles, alligator and coimons, seaweeds and other aquatic plants. Total may not match due to rounding.

²Utilization data for 2014~2018 are provisional estimates.

³Source of population figures: UN DESA, 2019.

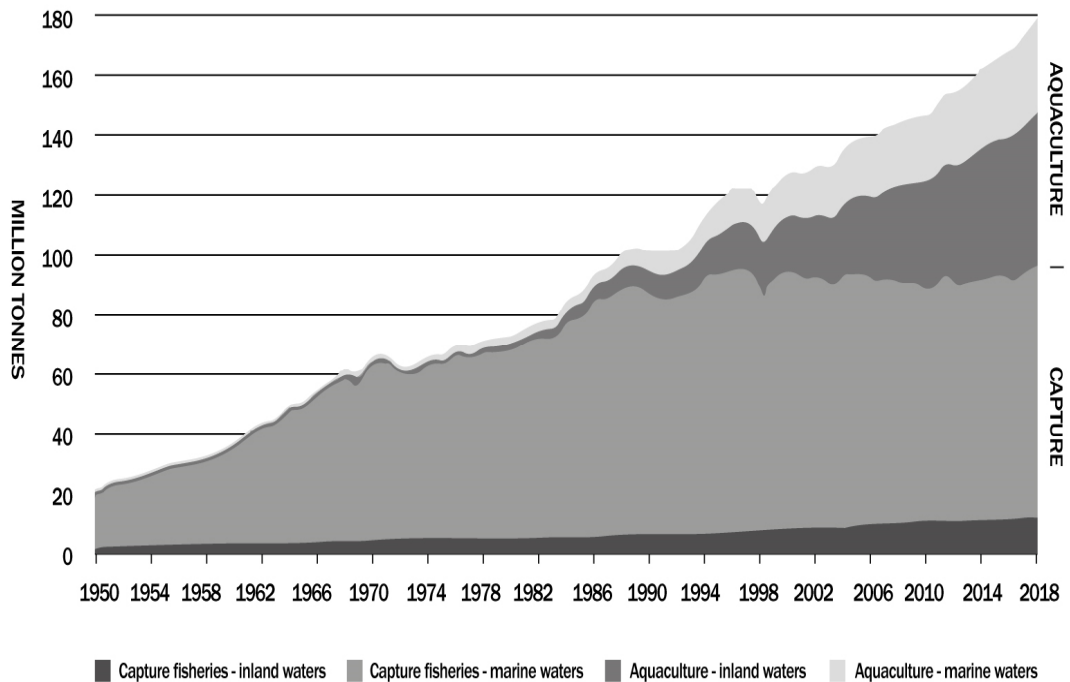


Fig. 1. World capture fisheries and aquaculture production (FAO, 2020)
 Note: Excludes aquatic mammals, crocodiles, alligators and colmans, seaweeds and other aquatic plants.

2) 유수식 어류 양식장에서의 물관리 현황

(1) 유수식 육상 양식장에서의 물관리 현황

육상 어류양식 방법에는 실외에서 양식하는 지수식 양식 방법, 실내에서 양식하는 유수식 양식방법(Flow-through aquaculture system), 하이브리드 양식 방법(Hybrid aquaculture system), 순환여과 양식방법(Recirculation aquaculture system, RAS) 등이 있다. 지수식 양식은 호소나 못 등지에서 양식하는 방법이며, 유수식 양식방법은 육상 양식장에 물을 지속적으로 공급하면서 실시간으로 배출되는 방식이다. 지수식과 유수식은 사육수를 취수하는 데 큰 비용과 시간이 발생하며 대용량의 취수량은 해상 환경에 의존되므로 수질이 계속 변화하고 오염물질이 유입되어 양식어류에 질병 감염 등으로 인한 폐사로 이어지는 등 여러 가지 문제점이 나타나고 있다(KIOST, 2019). 하이브리드 양식 방법은 유수식을 개선하여 수온 조절이 가능하고 유입 수량을 줄여 처리수를 약

60% 정도 재활용하는 장치로 순환여과식의 생물학적 처리와 용존 유기물 제어에 있어 시설이 단순하고 초기 투자비가 저렴하다는 장점이 있어 송어나 연어 양식에서 사용되고 있다.

제어 가능한 사육수 관리를 통한 안정적인 양식관리를 위해 오존의 적용은 해수의 특성을 고려하여 널리 적용할 수 있는 장점이 있어 터봇(*Turbot*, *Scophthalmus maximus*)이나 솔레(*Sole*, *Solea solea*) 등과 같은 어류를 양식하는 유럽에서 점차 확대 적용하고 있다. 일반적으로 유입수(Makeup water or intake water) 살균과 순환여과 양식(RAS)에서의 재순환수 처리에 적용되고 있다.

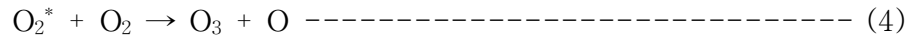
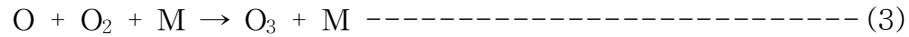
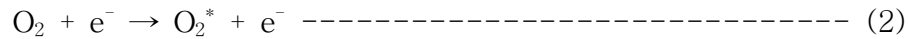
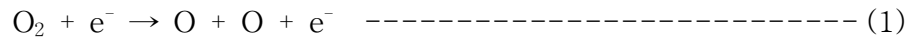
국내에서는 오존을 이용한 수처리 방법 적용은 아직 미흡한 상태이다. 특히 넙치 양식장에 적용한 사례는 거의 없으며 종묘장과 중간 육성장에서 일부 소규모로 적용되어 운영 중에 있다.

산업적 규모의 넙치 순환 여과 양식 시스템을 구축하여 오존을 적용하기 위해서는 사육수의 오존 유래 잔류산화물(Ozone produced oxidants, OPO)과 같은 이차 산화물의 영향을 조사한 논문(정 등, 2018)에서 보고된 바와 같이 터봇에 비하여 넙치가 OPO에 더욱 예민하게 반응하므로 OPO에 대한 내성이 약하고 허용 노출한계 값 역시 낮다. 터봇의 경우 제안된 OPO의 농도를 0.06 mg/L에서 치어 사육에 적합한 것으로 보고하였으며(Reiser et al, 2010), 넙치의 경우 사육수 내 OPO 농도를 0.014 mg Cl₂/L 이하에서 안정적으로 적용할 수 있다(정 등, 2018)고 보고하고 있다.

양식 수질은 어류의 복지에 큰 영향을 미친다. 특히 경제적 이익과 관련된 성장률에 영향을 주는 중요한 요소이다. 또한, 박테리아 부하나 병원체의 양은 자외선 장치에서 오존(O₃)처리 시스템으로 유기물 및 무기 화합물의 소독 및 산화를 위하여 점차 널리 보급되고 있다(Lohmann et al., 2010).

오존 발생 방법은 무성방전 방법, 전해법, 광화학반응, 방사선 조사법, 그리고 고주파 전계법 등이 있다. 이 중 산업용으로 가장 널리 사용되는 방법은 무성방전 방법을 사용하고 있다(조 등, 1999). 전극 사이에 유리 또는 세라믹 유전체를 삽입하고 산소가 함유된 기체를 공급하여 전극에서 고전압을 인가하면 방전 공

간에서 다음 반응에 의하여 오존이 발생된다.



산업용으로 오존 가스를 생산하는 방법으로는 상기와 같이 대부분 유전체 장벽방전(Dielectric barrier discharge, DBD) 방식을 적용하고 있으며 공급 원료 가스를 기준으로 공기식, 산소 발생 기식 및 액체산소(Liquid oxygen, LOX) 식으로 구분하는데 이는 다시 냉각방식으로 공기식과 수냉식으로 구분하여 사용하고 있다(Ozonia Ltd).

TRO 생성 및 작용과 관련하여 해수에 오존을 처리하는 과정은 담수와 달리 바닷물에 풍부하게 존재하는 브롬 이온(Br^-) 때문에 화학 반응 과정이 훨씬 더 복잡하다. 해수에서 오존 반응은 여러 가지 화학적 해수 화합물과 매우 빠르게 반응하면서 여러 반응성 종을 형성하기 때문에 오존의 반감기가 단 몇 초에 불과하다(Haag and Hoigne, 1983). 오존에 의해 생성된 산화제는 OPO라고 하며 주요 OPO는 하이포아브롬산(HOBr)과 하이포아브롬산염이온(OBr^-)이다.

특히 해수에서 할로젠 이온은 오존에 의해 할로산화물로 산화된다(Hoigne et al., 1985). 요오드화물에 대해 가장 높은 할로산화물의 형성 잠재력이 높고 그 다음이 브롬화물이고 염화물 중에 대해 가장 낮음을 보여준다. 일반 해수에서 낮은 농도의 요오드화 이온과 염화물 이온과의 오존 반응에 대한 느린 1차 속도 상수 ($k = 3.0 \times 10^{-3} \text{ M/s}$) (Hoigne et al., 1985)는 이러한 각각의 산화 생성물을 감소시킨다.

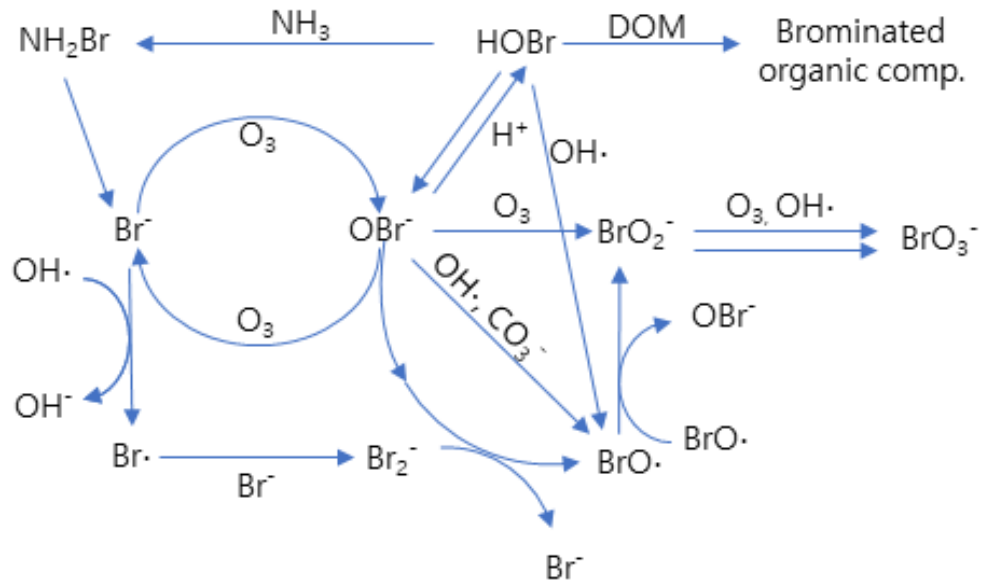


Fig. 2. Reaction of ozone and bromide ions

오존에 의한 브롬 이온(Br^-)의 산화는 Table 2에 기술된 반응식(1, 2)에 의해 OBr^- 와 HOBr 을 생성한다(Haag and Hoigne, 1983). 이들의 반응 경로는 Fig. 2와 같다.

Table 2. Production hypobromite (OBr^-) and hypobromitic acid (HOBr)

No.	Reaction	k or pKa	Reference
1	$\text{O}_3 + \text{Br}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{OBr}^-$	$160 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Haag and Hoigne, 1983
2	$\text{HOBr} \leftrightarrow \text{OBr}^- + \text{H}^+$	8.8 (20°C)	Haag and Hoigne, 1983

HOBr 과 OBr^- 의 합을 '유리브롬'이라고 하며 유리브롬은 그 자체로 강력한 산화제이며 2차 소독제로 작용한다(Johnson and Overby, 1971). 하이포아브롬산은 양식시설에 포함된 암모니아와 빠르게 반응하여 다른 브롬민(NH_2Br , NHBr_2 , NBr_3)을 형성한다(Wajon and Morris, 1979). 하이포아브롬산과 암모니아의 반응은 Table 3과 같이 브로마민(Bromamines)을 형성한다.

Table 3. Bromamine formation

No.	Reaction	k	Reference
3	$\text{NH}_3 + \text{HOBr} \rightarrow \text{NH}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$	$8.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Haag and Hoigne, 1983
4	$\text{NH}_2\text{Br} + \text{HOBr} \rightarrow \text{NHBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$4.7 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Haag and Hoigne, 1983
5	$\text{NHBr}_2 + \text{HOBr} \rightarrow \text{NBr}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$5.3 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Haag and Hoigne, 1983

브로마민은 우수한 살균제이며 하이포아브롬산(Hypobromous acid)과 유사한 활성을 나타낸다. 따라서 브로마민은 소독에 있어서 유리 브롬만큼(Free bromine) 효과적이다(Fisher et al., 1999; Johnson and Overby, 1971).

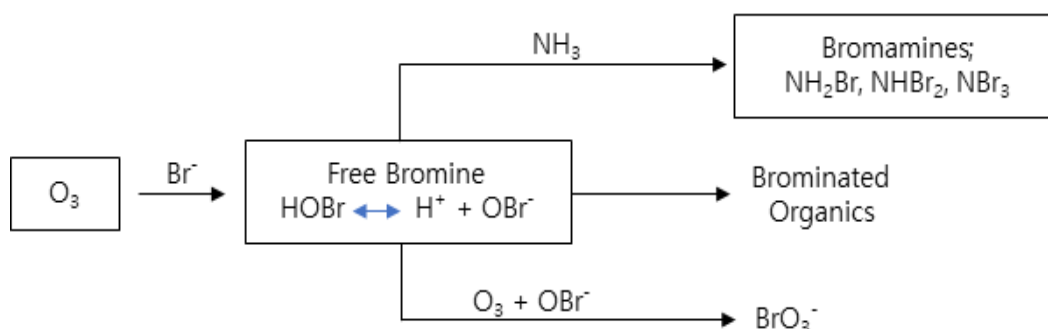


Fig. 3. Dominant reaction pathways and products in aquaculture ozonation

Table 4와 같이 하이포아브로마이트 이온(OBr^-)은 오존에 의해 산화되어 브롬산염 이온 (BrO_3^-)으로도 산화될 수 있다(Haag and Hoigne, 1983).

Table 4. Bromate ion (BrO_3^-)

No.	Reaction	k	Reference
6	$2\text{O}_3 + \text{OBr}^- \rightarrow 2\text{O}_2 + \text{BrO}_3^-$	$100 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$	Haag and Hoigne (1983)

그러나 자연 해수의 경우 Br^- 의 값이 63~67 mg/L이며 오존 주입량을 5 mg/L까지 BrO_3^- 가 검출되지 않았고 5 mg/L 이상 주입량을 늘렸을 때 Fig. 4와

같이 BrO_3^- 가 형성되기 시작했다(Jung et al., 2014).

그러므로 양식장에 적용하는 오존 주입량은 대부분 유입수 살균장치의 경우 최대 2 mg/L을 초과하지 않고 있으며 순환 공정에는 0.1 mg/L를 초과하지 않으므로 BrO_3^- 의 생성은 사실상 불가능하다고 할 수 있다.

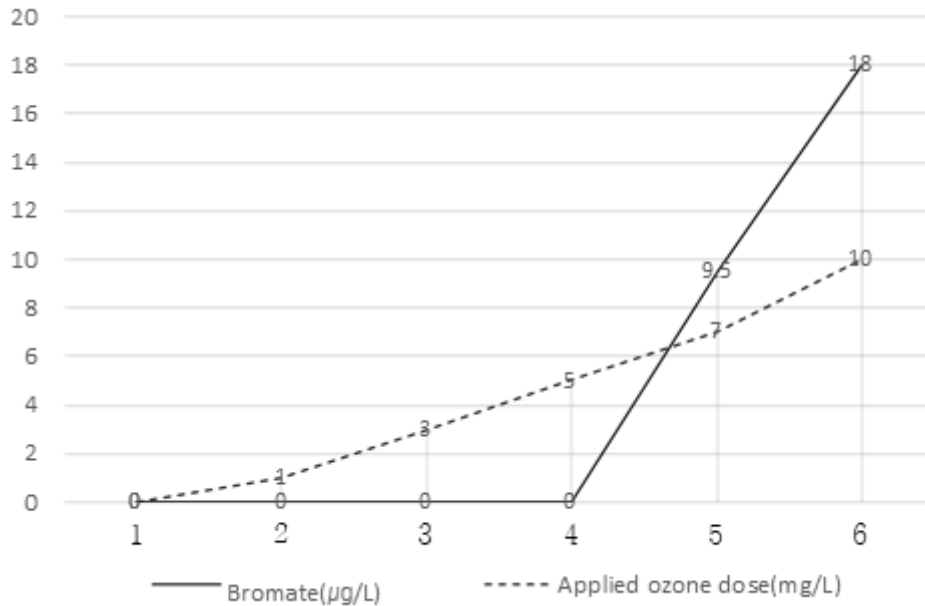


Fig. 4. BrO_3^- formation in seawater ozonation (ozone injection rate = 1 mg/L·min, pH 8, 20°C) (Jung et al., 2014)

해수가 높은 농도의 브롬 이온을 포함하고 있음에도, 매우 낮은 농도의 브롬산염을 생성하는 이유를 찾기 위하여, 브롬 이온과 오존의 반응식을 기반으로 하여 브롬산염이 생성되는 메커니즘을 Fig. 5에 나타내었다(강 등, 2006).

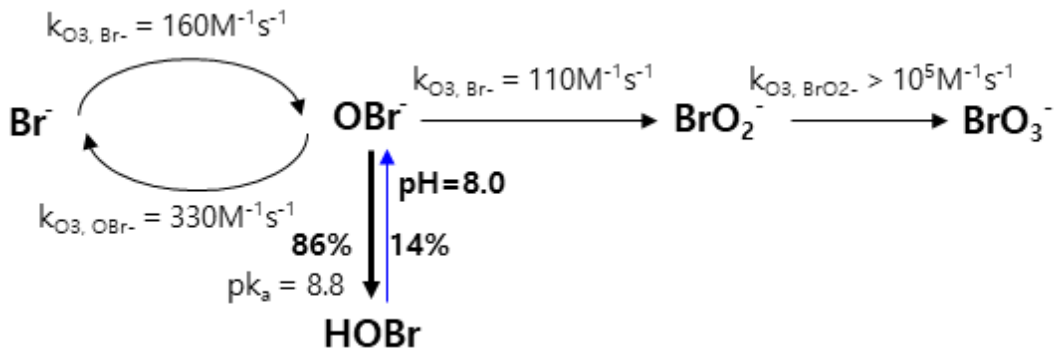


Fig. 5. Generation of BrO_3^- from Br^- in ozone process

하이포아브롬산은 자연 해수 및 양식 공정 수에 존재하는 유기물질과 추가로 반응하여 브롬화 유기 화합물, 특히 브로모폼($CHBr_3$)을 형성할 수 있다(Glaze et al., 1993). 브롬산염과 브로모폼은 수생 동물에게 급성독성이 없는 것으로 보고되었지만 (Liltved et al., 2006), 발암 물질로 간주하며(USEPA, 2004) 이러한 화합물의 형성을 강력하게 피해야 한다. 그러나 대부분의 RAS 브롬산염 및 브롬화 유기물은 암모니아와 함께 유리 브롬과 선택 반응으로 인해 미량만 존재한다(Gunten and Hoigne, 1994; Pinkernell and Gunten, 2001; Sun et al., 2009).

따라서 유리 브롬과 브로민은 훨씬 더 두드러지며 해양 RAS에서 대부분의 OPO를 나타낸다. 해수에서 오존의 높은 불안정성으로 인해 유리 브롬과 브로마민이 주로 소독을 담당하는 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 브롬 화합물은 수중의 농도 값에 따라 어패류 등의 양식생물에도 독성이 있으므로(Jones et al., 2006; Meunpol et al., 2003; Richardson et al., 1983), 양식 공정에 사용하기 위해서는 적용 어패류의 최대 허용 농도를 초과하지 말아야 한다.

OPO 제거 : OPO는 농도 값에 따라 어류에 독성이 크기 때문에 순환 공정에서 잔류 OPO를 제어하는 것은 양식어류 보호에 가장 중요하다. 오존 주입량을 최적화하여 OPO 형성을 최적화하는 것은 후속 과정에서의 OPO 제거보다 바람직하지만, 일부 응용 분야(전처리 살균공정 등)에서는 수중 OPO 농도가 최대 안전 노출 수준을 초과할 수 있다. 다행히 해수에서 형성된 OPO는

담수의 잔류 오존에 비하여 훨씬 더 안정적이지만 OPO는 양식 수조에 유입되기 전에 제거되어야 한다. 잔류 OPO는 환원제 첨가, UV 조사, 공기 제거 또는 활성탄여과 과정을 통해서 제거할 수 있다. 이 중 어류양식에서 OPO를 제거하는 가장 신뢰하는 방법으로서 활성탄여과가 이용되고 있다(Ozawa et al., 1991).

수중의 OPO 농도는 시판되고 있는 잔류염소 분석방법(N, N diethyl-p-phenylenediamine, DPD)을 이용하여 염소 검사 키트를 사용할 수 있다. 일반적으로 이러한 검사는 분말이 샘플링 수에 추가되고 분홍색상이 형성되어 컬러 휠 또는 분광 광도계를 사용하여 분석할 수 있다. 이 검사는 염소(다른 강력한 산화제)를 측정하도록 설계되어있어, 어류양식 환경에서 오존 잔류산화물인 TRO를 효과적으로 분석할 수 있다.

본 연구는 사육수 살균 등 친환경 양식 환경의 제공에 오존을 이용하기 위해서 해수에서의 안전성 확보를 목적으로 관련 논문들을 분석하고, 이를 통해 일반적으로 중화제로 사용하는 싸이오황산나트륨($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)의 적정 농도 평가와 적정 중화제 농도를 선정하고자 한다. 또한, 잔류산화제와 싸이오황산나트륨의 반응은 해수의 오존, 전기분해 공정 기술을 적용할 때 생성되는 주요 산화제로서 브로민(Bromine, HOBr/OBr^-)이 작용하므로 (강 등, 2016), 싸이오황산나트륨의 주입 비율에 따른 브로민의 제거율을 평가하였다. 브로민 농도 대비 싸이오황산나트륨의 농도가 높아질수록 브로민 제거율은 증가하였으며, 그 반응식은 아래와 같다.

$$\text{Removal rate}(\%) = 580.78 \times \frac{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{(\text{HOBr})} \times 176.84 \text{ -----}(5)$$

따라서, 브로민 대비 싸이오황산나트륨의 몰 농도비는 0.48일 때 브로민 제거율이 100%로 계산된다. 예를 들어 선박평형수 처리 기술에서 잔류산화제의 농도가 10 mg/L (as Cl_2)로 유지할 경우, 이를 몰 농도로 바꾸면 0.14 mM 이다. 싸이오황산나트륨은 브로민 몰 농도에 0.48배이며, 0.07 mM이 요구된다(강 등, 2016)고 보고하고 있다.

어류에 안전한 TRO 농도 수준을 유지하여야 TRO에 의한 어류의 폐사가

발생하지 않는다. 잔존하는 산화물질(Total residual oxidants, TRO)이 어류에 요구되는 적정 허용농도 이상일 경우 이를 중화한 후에 공급하여야 한다. 중화제로써 싸이오황산나트륨(Sodium thiosulfate)을 주로 사용하는데 그 반응은 다음과 같다(최 등, 2017).



어류에 적합한 TRO 농도 값을 유지하기 위해서는 초기에 오존 주입보다 중화제 정량 펌프가 선가동 되는 조건이 중요하다고 판단된다. TRO 농도에 대응한 ORP값에 따라 프로그램으로 정량 주입펌프가 자동으로 제어되는데 중화제 주입량의 계산은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} * \text{Neutralizer requirement(g/h)} &= \text{water quantity(m}^3\text{/h)} \times \text{TRO(g/m}^3\text{)} \times \text{Dose} \\ \text{ratio of neutralizer(1.9)} &= 100 \times 1.0 \times 1.9 = 190 \text{ g/h} \text{ ----- (9)} \end{aligned}$$

양식업 부문의 잠재적 주요 동력 및 제약 : 전통적인 양식 방법은 질병을 통제 및 대응에 한계로 약품의 과다 사용과 취수동력원 및 배출수 처리의 한계 등으로 친환경적인 양식이 어렵다. 그러므로 생산성이 취약하고 산업화 및 대량생산에 한계가 있다. 이러한 한계를 극복하기 위하여 Table 5와 같이 RAS가 해결방안이 될 것으로 생각한다(EUMOFA, 2020).

Table 5. Limitation of traditional farming and RAS solution (EUMOFA, 2020)

Restrictions on traditional fish farming	Recirculation aquaculture system solutions
Disease and disease management options	Diseases can be better controlled and prevented through water treatment and a controlled environment.
Demand for sustainability, low carbon Footprint Traceability Social license to operate	The RAS can control all input factors, breeding conditions and emissions (waste). Controlled parenting environments use less or no antibiotics and drugs. RAS, along with the use of renewable energy, can reduce its carbon footprint by building production facilities close to consuming areas.
Environmental protection (Naturally dependent fish farming)	There is no escape opportunity and the effluent can be controlled.
Limited available area and shared use of the sea (Productivity is low)	RAS facilities have unrestricted access to the sea and no impact on wildlife resources.
Global Warming	The water environment and temperature can be controlled.
Consumer acceptance Supply restrictions to developed countries Regional Conflicts and Trade Disputes	Production is closer to the consumer by branding "local production".
General problem	
Access to feeding and alternative sources New species development "Bureaucratic form" / time and costly bureaucracy General increase in cost(shortage of manpower & cost increase) Financing Logistics disturbance	

(2) 순환 여과 양식 시스템에서의 물관리 현황

순환 여과 양식 시스템(RAS)은 일련의 수처리 단계를 사용하여 양식에 필요한 사육수를 정화하고 재사용하는 집약적인 어류 생산시스템이다. RAS에는 일반적으로 어류에서 배출되는 대사산물과 먹지 않고 남은 잔여 사료에서 입자성 물질을 제거하는 장치 (Chen et al., 1994; Couturier et al., 2009), 양식어류 및 사료 등에서 분해되어 생산되는 암모니아성질소(Total ammonia nitrogen, TAN)를 산화시키는 질산화 생물여과 장치가 포함되며(Gutierrez-Wing and Malone, 2006), 어류 및 사료에서 소모되는 산소량에 비례하여 생성되는 이산화탄소를 제거하고, 어류 및 질산화 박테리아에 요구되는 산소를 공급하기 위한 가스 용해장치(Colt and Watten, 1988; Moran 2010; Summerfelt, 2003; Wagner et al. 1995)로 구성된다.

또한 RAS는 물 소독을 위해 자외선 조사(Sharrer et al., 2005; Summerfelt et al., 2009), 미세 고형물 및 미생물 제어를 위한 오존 및 단백질 스키머 장치(Atramadál et al., 2012a, Gonçalves and Gagon, 2011, Summerfelt and Hochheimer 1997), 그리고 질산성질소(NO_3)를 제거하기 위한 탈질 시스템을 사용할 수도 있다(Rijn et al., 2006).

순환 여과 양식 기술은 40년 이상 발전해 왔지만 새로운 기술은 고형물 제거, 생물학적 여과 및 가스 처리(탈기 및 산소 용해)와 같은 전통적인 공정을 개선하면서 RAS의 공정을 바꾸는 방법으로 발전하고 있다. RAS는 또한 규모, 생산 능력 및 시장 수용 측면에서 중요한 발전을 거듭하고 있으며 시스템은 점차 커지고 있다(Espinal and Daniel, 2019).

일반적인 주요 수질 문제는 적합하지 않은 수온, 낮은 산소 포화도 수준, 높은 대사산물 농도, 용존 가스의 과포화, 허용치를 초과한 용존 오존이나 TRO 수준, 그리고 세척제와 같은 특정 화학 물질에 의해 발생할 수 있다(Twarowska et al., 1997).

미세 입자성 물질은 양식 사육수에서 총 부유 고형물의 90% 이상을 형성하는 입자가 $30\ \mu\text{m}$ 미만으로 RAS에서 지배적인 입자성 물질의 분율이다. 최근 조사에 따르면 RAS의 양식수에는 입자성 물질의 94% 이상이 크기가 $20\ \mu\text{m}$ 미만인

거나 미세한 것으로 나타났다(Fernandes et al. 2015). 미세한 고형물의 축적은 주로 더 많은 입자성 물질이 기계적 필터(Drum filter)를 통과되면서 공정상 펌프와의 마찰, 폭기나 미생물에 의해 발생한다. 입자성 물질의 크기가 작아지면 기존기계적 여과장치(Drum filter)의 효율성이 떨어지게 된다.

미세한 고형물질(용존 유기물질) 축적에 의한 부정적인 영향은 탁도(NTU)가 증가하여 양식어류를 육안으로 식별할 수 없게 하고 양식 수조에 광주기 제어 계획을 어렵게 할 수 있다. 또한, 용존 유기물의 증가는 산소소비량을 증가하여 이산화탄소량을 수중에 축적되며 어류에 스트레스를 유발하는 등 수질관리에도 어려움을 가중시킬 수 있다. RAS에서 사용되는 미세 고형물질을 제거하기 위한 방법으로는 오존처리, Protein skimmer 의한 스키밍, 미세 고형물질 부상(Dissolved air flotation, DAF), 카트리지 여과나 막 여과가 포함된다(Couturier et al., 2009; Cripps and Bergheim, 2000; Summerfelt and Hochheimer, 1997; Wold et al., 2014). 거품 분류기(Foam fractionator)로도 알려진 Protein skimmer는 해수 수질관리 시스템에서 널리 사용되고 있는 미세 고형물(용존 유기물) 제어 장치이다(Badiola et al., 2012).

(3) 해외 순환 여과 양식 시스템(RAS)의 기술적 진보 동향

어류는 산소를 소비하고 배설물을 포함한 대사산물과 이산화탄소, 그리고 암모니아성질소 등과 같은 오염물을 생성한다. 유수식과 같이 사육수가 흘러나가는 구조가 아닌 폐쇄식 수조에서 어류를 양식한다면 이러한 오염물은 인위적으로 제거되고 정화되어야 한다. RAS는 양식어류에 적합한 수질을 유지할 수 있는 조건으로 오염물을 제어하며 보충수 소비량을 최소화하도록 설계하는 것이다 즉, RAS는 집약적인 실내 양식 수조 기반 시스템으로 오염수를 정화하여 양식수의 재사용률을 높이는 것을 목표로 한다(EUMOFA, 2020).

RAS는 1980년대에 부활되었으며, 표준화된 용어, 측정 단위 및 보고서 형식의 개발로 수질 변화(예: pH, 산소, 암모니아성질소, 질산성질소)에 있어서 일관된 모니터링이 가능해졌으며, 이는 더 발전된 RAS 기술을 실행될 수 있도록 만들어졌다. RAS 기술은 지난 30년 동안 비약적인 발전을 이루었고 현재 전 세계적으로 연어 등의 부화 시설, 치어 및 스몰트 시스템에 사용되고 있다

(EUMOFA, 2020). 어류 생산에 적용되는 RAS 기술은 담수에서 발전했다. EU에서는 RAS 생산량의 약 90%가 담수 환경에서 생산되고 나머지 10%가 바다와 기수에서 생산한다(EUMOFA, 2020)고 보고하고 있다. 육상기반 양식은 전통적으로 유수식 시스템(Flow-through system)을 일컫는데 담수나 해수를 저장탱크나 못으로 펌핑하고 다시 실시간으로 하천이나 바다로 배출한다. 그러나, 순환 여과 양식 시스템(RAS)은 일반적으로 양식생물 사육수를 재활용하는 방식으로써 그 비율에 따라 시스템의 수준을 구분한다. 전통적인 유수식 시스템의 양식수 재활용 비율은 일간 0%인 반면, 고급 RAS 기술의 사육수 재활용 비율은 95% 이상이다. 일반적으로 완전히 순환되는 순환 여과 양식 시스템(RAS)은 일반적으로 사육수 재활용 비율이 90% 이상으로 정의하고 있지만, 사육수재순환 비율이 낮은 시스템은 “순환 여과 시스템” 이라고 언급하기보다 부분 순환 시스템 또는 “반 순환” 시스템으로 구분한다(EUMOFA, 2020).

유럽 넘치의 경우 유입수 전처리 및 살균처리 시설을 순환 여과 양식 시스템(RAS)을 도입하여 운영 중이다. 앞서 예를 든 네덜란드 Seafarm은 다 단층 순환 여과 시스템을 구축하여 어류의 대사산물이나 먹지 않고 남은 사료를 효과적으로 제거하기 위해 드럼 필터를 사용하고, TAN 물질을 제거하기 위해 생물반응조(Moving-bed bio reactor, MBBR)를 사용하며, 수중의 용존 유기물을 제어하고 난분해성 물질은 분해 가능한 물질로 전환시키고, 응집 효과나 살균효과를 극대화를 위하여 오존을 적용한 단백질 스키머 장치, 수조에 처리수를 유입하기 전에 용존산소를 효과적으로 높이기 위한 산소 용해 장치 등과 이들 각각의 요소 기술을 최적화 및 자동화하여 모니터링 할 수 있는 제어 장치 등으로 구성하여 운용하고 있다. 그럼에도 불구하고 국내에서는 유럽의 순환 여과 양식 시스템의 수처리 수준보다 더 높은 수준의 정화기능을 요구한다. 그 이유는 국내의 경우 유럽과 달리 대부분 회를 즐기는 문화이므로 어류의 필렛에 이취미 물질(Off-flavor substance)이 남아있어서는 안 되기 때문이다. 그러므로 어류의 건강도나 이취미 물질 제어는 매우 중요하다.

초기 순환 여과 양식 시스템은 양식 순환수의 색도가 높고 용존 유기물이 많아 어류가 받는 스트레스가 높으며 이들로 인하여 산소 소모량이 많아지므로

이산화탄소 생성량도 동반 상승하므로 수질이 악화되면서 양식 어류의 성장이 저하되거나 결국 폐사로 이어지는 악순환을 겪어야 했다. 또한, 초기 순환 여과 모델에서 높은 순환율을 유지하기 때문에 어류에 공급하는 사료에서 미네랄 등이 산화되어 장시간 동안 축적되는 중금속 문제 등으로 다양한 시행착오를 겪었으며 이는 시행착오를 거쳐 탁도를 낮추고 맑은 물을 유지하였다. 그러나 이 시스템에 오존처리를 하면서 오존 주입량 제어 알고리즘의 정확도 저하로 독성에 의한 대량 폐사가 나타나 양식 어가의 불신 분위기도 겪어야 했다. 이후 개선된 알고리즘과 정밀한 수질 모니터링 시스템이 적용되면서 장비의 수처리 효율, 실시간 수질의 분석 및 예측, 최적 급이 알고리즘, 자동 성장률 계산 및 출하 기간 예측 등 다양한 솔루션 관련 데이터를 장기간 축적하여 운영자에게 실시간 보고 가능한 시스템 구축에 필요한 프로그램을 개선해 나가고 있다 (EUMOFA, 2020).

해수 순환 여과 시스템의 경우 해수의 특성상 비중과 미네랄 물질이 풍부하므로 센서류 및 해수와 접촉되는 장치류에 스케일이 쉽게 형성되어 담수와 다르게 어려움이 있으며 이들 침착되는 물질들은 정치세척(Clean in place, CIP)을 통해서 세정이 가능하게 된다. 그러므로 유럽의 선진 양식장의 경우 중앙집중식 CIP 공정 장치를 도입하여 주기적으로 CIP를 통해 케미컬 세정작업을 진행하고 있다. 그러므로 해수 양식시설에 적용되는 각 장치, 계측기류 및 배관 등은 염분에 의한 부식성을 고려한 재질 선정이 중요하며 스케일 형성시 박테리아도 함께 증가됨에 따라 계획적인 CIP 작업이 매우 중요함을 알 수 있다. 그러나 CIP에 사용하는 화학약품의 경우에도 해양오염 유발 원인이 되지 않고 각 기기류에도 화학적으로 부식이나 안전성에 문제를 일으키지 않아야 하므로 검증된 제품을 사용해야 할 필요가 있다.

3) 어류 양식장에서의 물관리 최신 공정

(1) 자외선 장치(UV)

UV 장치는 주로 양식수를 소독하기 위하여 적용하고 있으며 병원성 미생물에 대한 효과적인 살균 방법이 될 수 있다. 그러나 UV 장치는 탁도 물질과 색도 물질에 많은 영향을 받는다. 즉, 투과도(UV Transmittance, UVT)가 낮은 경우에는 UV 장치에 유입되기 전에 충분한 여과를 통해 수행되어야 한다. 고형물(입자성 물질)로 인한 조사선량에 대한 그림자는 병원균의 차폐효과로 충분한 살균 목적을 달성할 수 없게 된다(ULTRAQUA, 2021). 그러므로 순환 여과 양식 시스템(RAS)의 수처리 수준에 따라서는 입자성 물질, 탁도, 색도 물질은 UVT를 떨어뜨리는 결과로 자외선 장치에 조사선량이 충분하지 않게 되고 병원균의 불활성화 목적 달성을 어렵게 한다(ULTRAQUA, 2021). 특히, 해수에 적용할 경우 해수에 포함된 많은 미네랄 등으로 석영관 등에 빠른 침착으로 잦은 정치세척(CIP)이 필요하다. 해수 순환 여과 양식 시스템(RAS)에 효율적으로 사용하기 위해서는 CIP를 자동화할 필요가 있어 저압식 UV 장치 보다는 중압식 UV 장치를 점차 널리 적용하고 있다. 중압식 UV 장치의 경우 저압식 UV와 다르게 UVT와 처리 유량에 따라서 출력을 자동 조절할 수 있으며 운전자가 목표로 하는 조사량을 항상 유지할 수 있어 병원균의 불활성 목표에 더욱 쉽게 달성할 수 있다고 보고되고 있다(ULTRAQUA, 2021).

UV 장치를 효율적으로 사용하기 위해서는 UV 장치 전단에 여과장치 방법에 따라서 여과도는 유속, 탁도물질(부유물질)의 농도, 취수 위치 및 UV 투과율에 영향을 주는 많은 요소에 따라 다르다(ULTRAQUA, 2021). UVT는 254 nm의 파장에서 표본인 물을 통과하는 UV광선의 양이며, %로 측정된다. UVT는 Table 6과 같이 UVT에 따라서 조사량(Dose)이 크게 영향을 받는 것을 알 수 있다. 보충수나 사용수 취수 시 UVT 값이 60% 미만도 드문 일이 아니며, 이는 순환 여과 양식 시스템(RAS)의 특성에 따라 UVT가 훨씬 더 낮을 수 있음을 의미한다(ULTRAQUA, 2021). 박테리아 및 바이러스의 크기도 다양하므로 예비 여과를 적용할 때 고려해야 한다. 특히 연어 양식업에서는 최대 4 log 바이러스

제어까지 박테리아 및 바이러스를 제거할 수 있는 한외 여과막(UF)에 대한 수요가 증가하고 있다. 또한 UV 처리와 한외 여과막을 구축할 때 질병에 대한 이른바 '이중 장벽'이 형성되어 서로를 보완할 수 있다(ULTRAQUA, 2021).

노르웨이 수의학 연구소(Norwegian veterinary institute)의 지침은 UV 처리 전에 최소한 <300 μm 여과도 이하를 적용해야 한다고 권고하고 있다. 그러나 일반적으로는 40 μm 이하와 탁도 3 NTU 이하까지 예비 여과하고 있다.

Table 6. Total Loss (%) & % UVT (Megay, 2010)

% UVT	mJ/cm ² at End of Lamp Life	Total Loss (%)
100	151.8	0.00
95	120.8	-20.42
90	97.4	-35.84
85	79.6	-47.56
80	65.9	-56.59
75	55.1	-63.70
70	46.2	-69.37
65	39.6	-73.91
60	34	-77.60
55	29.3	-80.70
50	25.4	-83.27
45	22	-85.51
40	19.2	-87.35
35	16.7	-89.00
30	14.6	-90.38
25	12.7	-91.63
20	11	-92.75
15	9.4	-93.81
10	7.9	-94.80
5	6.4	-95.78

(2) 전기분해

전기분해 수처리 장치는 해수를 전기분해 하여 산화물질인 HOCl, OCl⁻, NaOCl 을 생성하므로 해수 속에 있는 병원성 미생물과 유기물을 산화/정화한다. 해수에서의 전기분해는 별도의 화학약품 없이 해수 중의 암모니아성 질소를 제거할 수 있고 낮은 전력으로 유지관리가 용이하고 그 비용도 저렴한 장점이 있다. 전기화학적 수처리 소독은 전극 표면에서 직류에 의해 전달된 전자가 수중에서 이온과 반응하는 과정이다(Boo, 2001). 이 과정의 기본 사항은 전원 공급장치와 전극(양극 및 음극)이다. 전극 재료, 인가된 전류 및 물 조성에 따라 다양한 산화환원 공정이 다른 속도로 진행된다(Pedersen et al., 2020). 강제 산화환원, 전해소독, 전기화학적 소독, 기능수, 전기화학적 산화 공정(Electrochemical oxidation process, EOP), 전기화학적 활성수, 전기응집 및 수산화 라디칼 생성을 포함하여 이러한 유형의 수처리 공정을 설명하는 데 다양한 용어가 사용된다(Pedersen et al., 2020).

물을 전기분해 하는 동안 각 전극에서는 각기 다른 반응과 과정이 일어나며 EOP의 가장 일반적인 적용은 활성산소종(Reactive Oxygen Species, ROS)의 전기 생성을 기반으로 하는 소독이다(Pedersen et al., 2020). 해수에 적용할 경우 생성된 산화제와 해수 중의 Br⁻와 반응하여 생성되는 HOCl과 OCl⁻가 생성되며 HOCl과 OCl⁻는 pH 7.5에서 화학적 평형을 유지한다(Mendia, 1982). 해수의 pH에 따라서 대부분 산화력이 작은 OCl⁻가 생성되어 CT값에 따라서 체류시간이 충분할 필요가 있으며 어류에 대한 독성 영향과 안전 문제 및 산화제의 생성을 정량화할 수 있을 경우 양식 시스템의 소독 및 수질 정화에 효과적으로 적용할 수 있다.

(3) 오존

오존은 양식 수질과 전반적인 시스템 성능 개선을 위하여 양식 수처리 공정에서 사용된다(King, 2001). 오존처리는 고형물질 제거도 촉진하는 효과가 나타나 양식 수처리 공정에서 유용함이 입증된 바 있다(Rueter and Johnson, 1995; Tango and Gagnon, 2003), 순환 양식 시스템에서 수질 안정화 (Reid and Arnold, 1994; Summerfelt et al., 1997), 물 정화 및 난분해성 유기물질을 분해

가능한 물질로 전환 (Paller and Lewis, 1988; Summerfelt et al., 2004; Ummerfelt and Hochheimer, 1997)하거나 질병 관리(Liltved and Landfald, 1995; Liltved et al., 1995)에 오존처리가 유용하다. 양식 과정에서 오존처리는 어류의 건강도 저하를 개선하는 효과도 보고된 바 있다(Good et al., 2009). 이 점은 오존처리가 고밀도 양식 과정에서 중요한 공정일 뿐만 아니라 상업적 규모의 양식에 필요한 중요한 요소라는 것을 의미한다(Jobling et al., 1993; Ritola et al., 2000).

(4) 기타 중요 요소 기술

Protein skimmer 원리 : Protein skimmer는 재순환 사육수에서 거품 분류를 하는 장치다. 거품 분류기는 양식 시스템에서 단백질 또는 용존 유기물을 제거하는 데 사용되는 요소 공정이다. 거품 분류기는 기포와 물을 혼합하고 거품을 만들어 부상시켜 유기물을 제거한다. Fig. 6과 같이 계면 활성제는 폼 분류의 핵심이다. 계면 활성제는 소수성 말단과 친수성 말단을 모두 가진 분자이며 소수성 말단은 수상(Water phase)을 떠나기를 원하고 친수성 말단은 수상에 남아있기를 원한다. 이것은 소수성 말단이 기포를 파고드는 반면, 친수성 말단은 물에 남아있다는 의미이다.

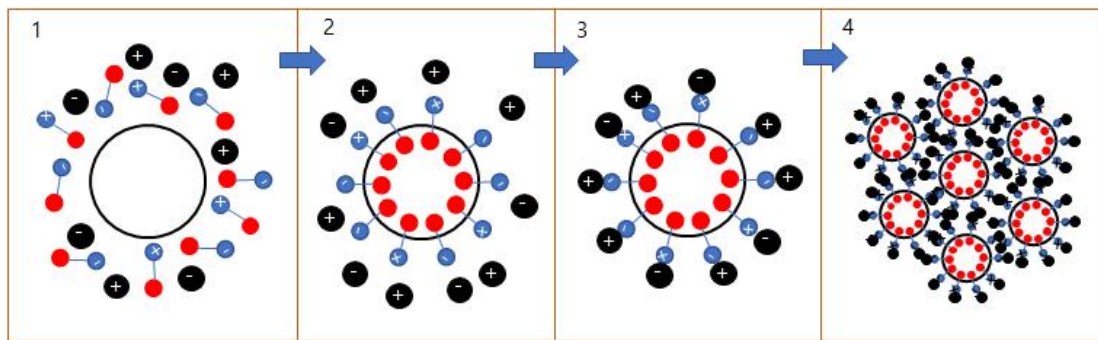


Fig. 6 The process of forming foam from protein skimmer

1) Surfactants(blue and red molecules) are the drives behind protein skimmers foam formation. 2) the hydrophobic end (red circle) of a surfactant pokes into an air bubble, while the hydrophilic end (blue circle) stays in the water. 3) The hydrophilic end is generally charged (positively or negatively) and attracts molecules with opposite charges. 4) Air bubbles

with their attached surfactants and additional molecules join together forming foam (Kim Joao, 2020).

계면 활성제는 일반적으로 대전 되며(양 또는 음), 각 전하는 반대 전하를 가진 분자를 끌어당겨 거품을 생성한다(Brambilla et al., 2008; Roy and Mohanty, 2019; Timmons and Ebeling, 2010). 거품 분류나 부상은 무기 및 유기 이온, 분자, 콜로이드성 입자 및 부유성 고형물(SS)이 거품의 상승 흐름과 함께 수용액에서 부상하는 분리 공정에서 나타난다. 부상은 때때로 기포에 의한 입자성 물질의 제거를 의미하는 데 사용되는 반면, 거품 분류는 용해된 물질이 기포 표면에 흡착하여 거품이 발생한다는 의미이다. 사육 수조의 수질을 개선하기 위하여 단백질 스키머를 적용하여 축적되는 단백질이나 용존 유기물을 효과적으로 제거하기 위하여 널리 사용되고 있다. 단백질 스키머는 수중의 미세 유기물질 및 용존물질까지 분리하는 데 효과적인 것으로 밝혀진 흡착 분리 공정인 거품 분류기를 기반으로 작동한다. 거품 분류기는 양식산업 및 수처리 공정에서 다양하게 적용되는 저비용 수처리 방법이며 거품 분류기의 기본 메커니즘에 대한 이해가 증가함에 따라 점차 적용이 늘어나고 있다.

현대 산업에서 수산 양식업의 중요성은 수산물 수요가 증가하고 거품 분류기와 같은 지속 가능한 친환경 기술에 대한 환경 인식이 높아지면서 증가하고 있다. 양식업에서 거품 분류기는 대규모 및 소규모 재순환 양식 시스템 모두에서 수중의 입자성 물질 및 용존 유기물 관리에 사용된다.

거품 분류기를 사용하여 양식 수조의 양식 처리수에서 유기물 (단백질)을 제거하는 것이다. 양식 수조에는 먹지 않은 사료에서 나온 용존 유기물과 어류의 배설물이 포함되어 있어 양식 수조의 독성 상태를 방지하고 탁도 물질을 단백질 스키머로 효과적으로 제거할 수 있다. 단백질 스키머는 거품 분류기의 원리로 작동한다. 어류양식에서 분리 기술로서 거품 분류기의 효과를 결정하기 위해 수행된 폭넓은 연구는 효과적인 결과를 제공할 수 있음을 확인했다(Chen et al., 1992; Chen et al., 1993; Nava et al., 2004; Timmons et al., 1995).

단백질 스키머(Protein skimmer)는 다량의 작은 공기 입자를 물기둥(water column)에 혼합하여 작동한다. 주로 단백질, 인, 유기성 물질은 주입된 기포의

공기/물 계면에 끌려 기포 표면에 모인다. 부착된 유기물은 거품과 함께 물기 등 위로 올라와 거품으로 표면에 모여며 제거될 거품은 단백질 스키머의 목 위로 밀려 나와서 수집 공간(바스켓)에서 처리수 배관으로 배출된다. 단백질 스키머는 해수에서 효율적으로 작동하지만, 담수는 해수에서와 같이 효율적인 미세 기포 형성 능력이 부족하여 잘 작동하지 않는다. 단백질 스키머는 다양한 형태로 생산되며 모든 단백질 스키머의 주요 차이점은 기포를 생성 또는 공급하는 방법으로 여러 형태의 공기 주입 방법이 개발되어있다. 초기 단백질 스키머는 공기 전달을 위해 압축 공기와 에어 스톤을 사용했으며 오늘날에도 여전히 일부 소형 모델의 공기 구동 모델로 사용되고 있다. 대부분 단백질 스키머는 벤츄리 인젝터를 사용하여 공기를 흡입하거나 특수 펌프 임펠러를 사용하여 미세 기포를 생산한다. Pin wheel, Needle wheel이나 Mesh wheel 임펠러를 사용하는 이러한 유형의 스키머는 매우 효율적이며 이전 모델보다 훨씬 적은 에너지 소비로 많은 양의 공기와 물을 효과적으로 혼합할 수 있다. 기포를 만드는 방법은 디퓨저, 벤츄리 또는 니들휠 펌프를 사용한다. 니들휠 펌프는 유입되는 공기와 처리수를 서로 혼합하면서 절단하는 특수임펠러를 사용하여 미세한 기포를 만들어 공급한다. 재순환 양식 시스템에 사용되는 장비의 표준화로 인해 벤츄리 인젝터는 일반적으로 Protein skimmer에서 기포를 생성하는데 널리 사용하는 방법이다. 일부 상업용 Protein skimmer는 2가지의 펌프를 사용하는데, 하나는 스키머에서 처리를 위해 양식 순환수를 공급하고 또 하나는 기포를 만들기 위하여 사용된다. Protein skimmer를 효과적으로 선택하는 방법으로 Protein skimmer에 공급되는 기체와 처리수의 비율을 확인하여야 한다. 그러나 거품 분류기는 일반적으로 Protein skimmer에서 처리수의 처리수량으로 시판되고 있다. 이상적인 방법으로는 1) 공급되는 기체의 양과 처리수량을 확인하고, 2) 스키머에서 미세기포가 머무르는 시간을 길게 가져가는 것이며, 모든 Protein skimmer에는 부상된 거품이 수집되는 바스켓이 함께 구성된다. Protein skimmer의 운전은 토출밸브를 사용하여 스키머 내부 수위를 조절을 위하여 매일 확인이 필요하며, 어류의 사료 급이량에 따라서 미세 조절이 필요하다(Yxtung, 2020).

Escobal, (2000)은 단백질 스키밍은 단백질 자체의 극성을 사용하여 사료에 있는 단백질 및 아미노산을 포함한 특정 유기 화합 물질을 제거하며 고유 전하로 인해 용존성 단백질은 공기·물 계면에 의해 반발하거나 유인되며 이러한 분자는 소수성 (예; 오일 또는 지방) 또는 친수성 (예; 설탕, 소금, 암모니아, 대부분 아미노산 및 무기 화합물)로 설명될 수 있다고 하였다. 그러나 일부 더 큰 유기 분자는 소수성과 친수성 부분을 모두 가질 수 있으며 일반적으로 같은 부피를 차지하는 작은 기포의 표면적이 더 큰 기포의 동일한 부피보다 훨씬 크기 때문에 기포가 작을수록 단백질 스키밍이 더 효과적이고 하였다.

많은 미세 기포는 소수성 유기 분자와 양친매성 유기 분자가 기포 표면 (공기·물 경계면)에 모일 수 있는 거대한 공기·물 경계면을 나타내며 물의 움직임은 유기 분자의 확산을 촉진하여 더 많은 유기물을 공기·물 계면으로 효과적으로 가져오고 유기물이 기포 표면에 축적되도록 한다고 하였다 이 과정은 기포가 수중에서 제거되거나 파열되지 않는 한 계면이 포화 될 때까지 계속되며, 이 경우 축적된 분자가 물기둥으로 다시 방출되거나 포화 기포가 유기 분자에 추가로 노출되면 더 강하게 결합하는 화합물이 이러한 분자를 계면에 이미 축적된 더 약한 결합으로 대체 할 수 있으므로 계속해서 변화를 초래할 수 있다고 하였다(Escobal, 2000).

단백질 스키머 내에서 재순환 될 때마다 해당 물 샘플의 기포가 파괴되고 재순환 펌프 벤츄리 때문에 새로운 기포가 생성되므로 새로 생성된 기포에 대해 공기-물 접촉시간이 다시 시작되며. 비 재순환 스키머 설계에서 스키머에는 양식 수조에서 물을 끌어와 스키머에 공기를 공급하고 거품 또는 공기-물 혼합물을 반응 챔버로 방출하는 펌프에 의해 공급된다(Escobal, 2000).

2. 오존(O₃) 특성과 이를 이용한 물관리 기법

1) 오존의 일반 특성과 해수에서의 특성

오존은 이미 많은 산업 분야에서 수처리 효과가 증명된 장점을 가지고 있어 수처리 기술에 널리 이용되고 있다(Gunten, 2003; Hansen et al., 2010; Hansen

et al., 2016).

오존은 효과적인 소독제이지만 해수에서의 반응 원리는 담수에서의 반응 원리와 다르다. 주요 차이점은 해수에는 오존과 빠르게 반응하여 안정된 산화제인 Hypobromous acid / Hypobromite($\text{HOBr} / \text{OBr}^-$)을 생성하는 높은 수준의 Br^- 가 포함되어 있다. Br^- 의 오존과의 반응속도 상수($k_{\text{O}_3, \text{Br}^-} = 160 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)는 Cl^- ($k_{\text{O}_3, \text{Cl}^-} = 0.003 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)보다 50,000배 빠르므로, 해수에 오존 처리시 해수는 오존과 빠르게 반응하여 해양 미생물을 비활성화시키는 산화제를 생성하는 브로민 이온을 생성시킨다(Jung et al., 2015). 해수에 대한 오존처리는 1 mg/L의 오존 투여량에서 Cl_2 equivalent/L의 단위로 0.61 mg/L의 속도로 선형적으로 $\text{HOBr} / \text{OBr}^-$ 을 생성하는 것으로, 무기 부산물 형성과 관련하여 Br^- (63 mg/L)의 농도가 고농도임에도 불구하고 5 mg/L의 오존농도로 투여한 후 BrO_3^- 가 생성된다. 이는 오존과 OBr^- 의 반응에 대한 잔류 오존의 가용성이 낮기 때문이며 오존 대부분은 해수에서 높은 농도의 Br^- 에 의해 소비되기 때문이다(Jung et al., 2015).

어류양식에 있어서 오존처리는 이미 수년 동안 적용되어왔지만, 반응 역학, 용량 제어와 과도한 오존처리에 따른 부작용 등에 대한 자료들이 부족하다(Summerfelt et al., 1997; Good et al., 2011). 순환 여과 방식을 적용하면서 오존을 이용하는 것은 양식 어류가 폐사하거나 생물여과가 손상될 위험 등에 대해 양식인들이 꺼리는 점도 있다. 그럼에도 불구하고 양식장에 적용되는 순환 여과 또는 반 순환 여과 시스템에서 완전하고 신뢰할 수 있는 수처리를 위한 오존 시스템의 적용은 양식장 사육수 수질을 향상시킬 것이다(Spiliotopoulou, 2019).

Table 7은 해수에 포함된 주요 이온과 오존의 반응에 의한 이론적 반응성을 나타내었다. 해수의 주요 이온 중 오존은 브롬 이온(Br^-)과 반응성이 가장 빠르다 ($160 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). 하지만 해수 내 주요 이온 농도는 염소이온 18,000 mg/L, 중탄산 이온 140 mg/L, 브롬 이온(Br^-) 65 mg/L로, 주요 이온의 농도와 반응속도를 곱하여 오존과의 이론적인 반응성을 계산한 것을 아래 Table. 7과 같다(강 등, 2016). 브롬 이온(Br^-)은 다른 주요 이온 농도에 비해 농도가 낮음에도 불구하고

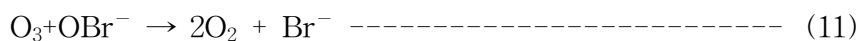
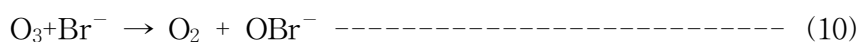
오존과 매우 빠른 반응속도로 인해 가장 큰 오존 소모율을 나타낸다. 이는 바닷물에서 오존 감소는 브롬 이온(Br⁻)과 오존이 반응하여 브로민(HOBr/ OBr⁻) 생성이 주된 반응임을 의미한다(강 등, 2016).

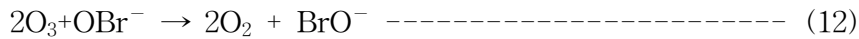
Table 7. Theoretical reactivity by the reaction of ozone with major ions contained in seawater

Anions	Conc. (mg/L)	Conc. (mM)	k _{O₃,A⁻}	Conc, x k _{O₃,A⁻}
OH ⁻	0.000001	5.88 x 10 ⁻⁸	70	4.12 x 10 ⁻⁶
Cl ⁻	18380	517.75	0.003	1.55
Br ⁻	63	0.79	160	126
HCO ₃ ⁻	137	2.25	0.001	0.002
SO ₄ ⁻²	2565	26.72	Too slow	-

브롬 이온은 오존을 촉매적으로 분해한다(Westerhoff et al., 1998; Gunten 2003a, 2003b). 해수에서 오존에 의해 형성되는 1차 브롬화 화합물은 하이포 브롬산염(OBr⁻)과 평형을 이루는 하이포 브롬산(HOBr)이다. 이러한 화합물은 소독 특성을 가지고 있다(Herwig et al., 2006; Perrins et al., 2006). 브롬은 소독 특성을 가지며 일반적으로 Br₂ mg/L 또는 Cl₂ mg/L 단위로 총 잔류산화제(TRO)로 정량화된다(White, 1999).

해수에서 60~70 mg/L의 일반적인 브롬 이온(Br⁻) 농도는 10%의 일반적인 산화 비율에서도 높은 브롬 산화물의 생성 가능성이 있다(Hoigne et al., 1985). 이에 따라 클로로-옥시 음이온(Chloro-oxy anions)이 형성될 수 있지만, 이는 더 높은 산화 환원 전위 장벽에 의해 제한된다(Grguric et al., 1994). Grguric et al. (1994)과 Bonacquist (2006)는 오존과 브롬 이온(Br⁻), 그리고 하이포아브로마이트 이온(OBr⁻)의 반응 과정을 보고하고 있다.





첫 번째 반응은 오존이 해수에 있는 브롬 이온(Br^-)을 하이포아브롬산염 이온(OBr^-)으로 산화시킨다는 것을 보여준다. 하이포아브롬산염 이온(OBr^-)은 하이포아브롬산염(HOBr)으로 가수 분해되며, 이는 20°C에서 pKa가 8.8인 약산($\text{HOBr} \rightleftharpoons \text{OBr}^- + \text{H}^+$)으로 나타난다고 보고하고 있다. HOBr과 OBr^- 의 합은 살균성 물질 브롬이다. 일반적인 pH가 8인 해수에서 하이포브롬산은 빛 조건과 수질 특성에 따라 몇 시간 이상 매우 큰 반감기를 가진 매우 중요한 소독제이다 (Gonçalves, 2011).

담수에서 오존은 적용 후 빠르게 산소로 분해된다. 그러나 해수 시스템에 오존을 도입하면 일련의 산화 환원 반응이 일어나고 몇 가지 반응 중간체가 형성된다. 해수의 할로젠 이온은 오존에 의해 할로 옥시 음이온(Halo-oxy anions)으로 산화된다. 특정 형성 잠재력은 요오드와 브롬의 경우 가장 높고 염소 종의 경우 다소 낮다. 요오드화 이온이 완전히 산화될 수 있지만 해수의 낮은 요오드화물 농도(< 1 mg/L)는 후속 산화물의 중요성이 낮아진다(Liltved et al., 2006).

Wedemeyer et al. (1979b)과 Bullock et al. (1997)은 0.0093 mgO₃/L에 노출된 무지개송어, *Oncorhynchus mykiss*의 아가미 상피 손상과 폐사 현황을 보고하고 있다. 아울러 오존이 시스템 처리수와 송어 아가미의 종속 영양 박테리아 수를 줄이기 위해 양식 수조에 유입되기 전에 재순환 시스템의 물에 오존을 공급하여 새로 입식된 치어의 세균성 아가미 질병(Bacterial gill disease)을 예방한다고 보고하고 있다. 오존이 세균성 아가미 질병을 예방하는 데 성공한 원인은 완전히 이해되지 않았지만, 부분적으로는 개선된 수질 때문일 수 있다고 언급하고 있다. 더 낮은 오존 투여량(25 g O₃/kg사료)의 사용은 더 높은 투여량(36~39 g O₃/kg 사료 공급)과 동일한 이점을 제공하는 것으로 나타났다. 그러나 낮은 오존 주입률은 양식 수조에 잔류하는 독성 오존을 생성할 가능성이 작고 오존 장비 초기자본과 운영 비용을 절감할 수 있다.

오존은 산소분자가 분해되면서 산소 원자(O)와 결합할 때 형성되는 투명하고 비린 냄새가 나는 가스다. 산소 원자는 산소분자에 느슨하게 결합되어 오존을 매

우 불안정한 상태로서 조건에 따라 반감기가 짧다고 할 수 있다. 이러한 오존의 특성은 효과적인 산화제로서 일반적인 수질 정화 및 소독처리에 적용되고 있으며, 오존처리는 상·하수도 및 산업 폐수의 정수처리 및 소독에도 널리 사용되고 있다(Gunten, 2003; Katzenelson and Biedermann, 1976).

양식에서 오존의 잠재적인 활용에 대해서는 Hubbs (1930)에 의해서 처음 논의되었으며. 수십 년 동안 오존은 소독 및 수질개선을 위한 강력한 산화제로 양식 수처리에서 점점 더 많이 적용되고 있다(Summerfelt and Hochheimer, 1997). 오존은 다양한 양식 분야에서 수질개선 및 소독 능이 효과적인 것으로 입증되었다.

강력한 산화제인 오존은 박테리아, 바이러스, 진균 및 원생동물을 포함한 광범위한 병원성 유기체에 대해 높은 살균 및 소독 효과를 나타낸다(Colberg and Lingg, 1978; Danald et al., 1979; Liltved et al., 2006; Schneider et al., 1990). 소독을 위한 오존처리의 효과는 오존 주입량, 접촉시간, 병원균 부하 및 수질의 유기물의 수준에 따라 다르다. 높은 반응성으로 인해 오존은 미생물을 매우 빠르게 불활성화하는 동시에 오존은 최종적으로 분해되어 주로 산소가 되며 또한 유기물을 산화할 경우 이산화탄소와 물로 생산하므로 대부분의 다른 화학 소독제보다 환경친화적이다. 직접 산화 외에도 오존은 특히 해수에서 살균 부산물의 형성으로 간접적으로 유해한 미생물을 파괴할 수 있다.

오존처리는 양식 시스템에 병원균이 유입되는 것을 차단하기 위해 보충 수의 소독에 사용된다. 재순환 양식수의 경우 시스템 내 박테리아 바이오매스, 용존 유기물 축적 및 독성 대사산물을 효과적으로 제어할 수 없으므로 오존이 재순환 공정에 추가로 도입되어 수질개선에 다양한 방식으로 기여한다. 공정 수에서 박테리아 수준을 줄이는 것뿐만 아니라 오존은 유기물의 미세 응집을 촉진하여 콜로이드 및 부유 물질의 여과 및 스키밍을 개선한다(Otte and Rosenthal, 1979; Sander and Rosenthal, 1975; Williams et al., 1982).

또한, 오존은 양식 수의 색과 이취미 물질을 제거하는 데 사용되며(Liang et al., 2007; Otte et al., 1977; Westerhoff et al., 2006), 탄소 이중 결합을 분해하여

다양한 용해된 유기물을 산화시킨다(Hoigne and Bader, 1983). 유기물질은 사료 투입량, 환수율과 순환율 및 부유 고형물 제거효율에 따라 축적된다. 오존은 수중에서 난 분해성 유기물질을 생물학적 여과로 제거할 수 있는 분해 가능한 물질로 부분적으로 산화시킨다(Krumins et al., 2001).

또한, 오존처리는 아질산성질소 제거에 매우 효과적인 것으로 보고되었다(Colberg and Lingg, 1978; Rosenthal and Otte, 1979). 3.7×10^5 M/s의 속도 상수로 오존은 아질산성질소에 대하여 질산성질소로 거의 즉각적으로 반응한다(Hoigne et al., 1985; Lin and Wu, 1996). 암모니아성질소를 제거하는 오존의 능력은 이전 연구에서 논란의 여지가 있다(Colberg and Lingg, 1978; Krumins et al., 2001; Lin and Wu, 1996; Singer and Zilli, 1975). 오존에 의한 암모니아의 산화는 담수에서 매우 느리고($k = 5$ M/s) 알칼리성 매질($\text{pH} > 8$)에서만 합리적으로 얻을 수 있는 것으로 보고되었지만(Lin and Wu, 1996; Singer and Zilli, 1975), 해수 양식 시스템에서 오존 기반 암모니아성질소 제거의 효율성과 pH의존성에 대해서는 잘 알려지지 않았다.

양식의 수처리 시스템(Life Support System, LSS)에 적용되는 오존처리는 유수식과 순환여과식 양식산업에 적용된다(Summerfelt & Hochheimer, 1997). 그러므로 오존처리는 상업적인 규모의 양식을 위한 연구가 증가추세에 있다. Fig. 7과 같이 오존처리와 관련한 논문은 10년 동안 15,900건으로 발표되었다(Google scholar, 1990~2021).

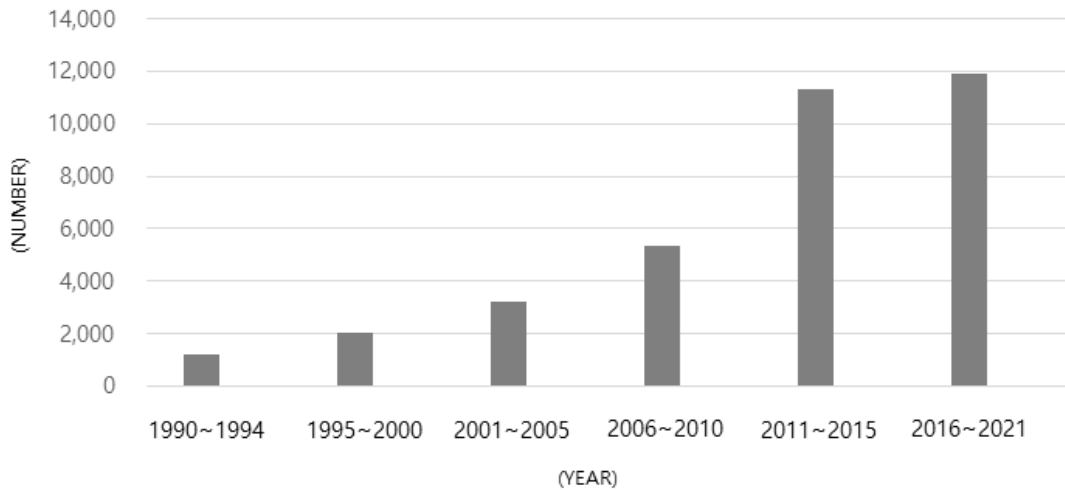


Fig. 7. Numbers generated by searching for 'Ozone in aquaculture' on a 5-year cycle using Google Scholar

기존의 수처리 및 양식 분야에서 기존의 오존처리와 관련한 기술적 고려사항은 이전부터 연구되어왔으며(Goncalves and Gagnon, 2011; Rice, 1997; Summerfelt and Hochheimer, 1997), 연구의 주요 목적은 양식 어류와 무척추동물 종의 직접적인 오존처리에 초점을 맞추었으며 양식업에서 오존의 전통적인 사용은 두 가지 주요 범주 즉, 방류수의 수처리 및 유입수의 전처리와 사육수 처리 시스템, 특히 RAS 순환수의 수질관리로 나누어 연구되고 있다.

(1) 총 잔류산화제(Total Residual Oxidant, TRO) 값의 중요성

해수 어류양식에 있어서 TRO 농도 및 어류에 적용과 관련한 연구논문이 보고되고 있지만 실제로 해수 어류양식에 적용되는 사례는 많지 않다. 오존 처리한 해수에서 오존과 브롬(HOBr)을 분리하는 것은 어렵다(Jung et al., 2017). 오존에 비해 브롬(HOBr)은 더 안정적이지만 바닷물에서 더 낮은 산화전위($O_3 = 2.07 V$, $HOBr = 1.59 V$)를 가진다. Table 8은 양식에서 어패류 및 식품 유기체에 대한 직접 오존처리의 유익한 효과에 대한 자료이다(Powell, and Scolding, 2018).

Table 8. Report on beneficial effects of direct ozonation on fish and shellfish and food organisms in aquaculture (Powell and Scolding, 2018)

(↓, decrease or reduction; ↑, increase or improvement)			
fish eggs, embryos and recently hatched larvae.	Species	Range tested(suggested dose)	References
Increase hatching rate	Brown trout, <i>Salmon trutta</i>)	0.01-0.3 ppm;10 min every day or every other day for up to 60 days(0.01-0.2 ppm)	Forneris et al. (2003)
Reduce egg mortality from pathogens	Atlantic hailand, <i>Hippoglossus hippoglossus</i> ; nodavirus (viral encephalopathy and retinopathy)	0.3-10 mgL ⁻¹ ; 0.5-10 min(<4 mg/L, 0.5 min)	Grotmol & Totland (2000)
	Haddock, <i>Melanogrammus aeglefinus</i> ; nodavirus (viral nervous necrosis)	0-50 mg L ⁻¹ min ⁻¹ (3 mg L ⁻¹ , 3.3-6.7 min)	Buchan et al. (2006)
Reduce bacterial loading or virus particles on egg improved larval survival/disinfection	<i>S. trutta</i> ; Saprolegnia	see above	Forneris et al. (2003)
	Striped trumpeter, <i>Latris linearis</i> ; nodavirus	0.5-5 mg/L; 0.5-5 min (1 mg/L, 1 min)	Battaglone & Cobcoft (2007)
	Iranian sturgeon, <i>Acipenser persicus</i>); fungus	0.05-0.15 ppm; 10 min day ⁻¹ , 75 days(0.15 ppm)	Ghomi et al. (2007)
	Gilthead sea bream, <i>Sparus aurata</i>	0.3 mg L ⁻¹ ; 2-16 min (0.3 mgL ⁻¹ , 2 min)	Ben-Aita et al. (2007)
	M. aeglefinus	see above	Buchan et al. (2006)
	Gilthead sea bream, <i>Sparus aurata</i>) sea bass, <i>Dicentrarchus labrax</i> , red porgy, <i>Pagrus pagrus</i> , common dentex, <i>Dentex, dentex</i>	0.5 mg/L; 2-16 min (4-8 min, species specific)	Cen et al. (2012)
	<i>S. aurata</i>	see above	Ben-Aita et al. (2007)
Fish juveniles and adults improved survival	Japanese Flounder, <i>Parailchthys olivaceus</i>	0.1-1.0 mg/L; 1-15 min(0.5 mg/L, 15 min)	Ohta et al. (2008]
	Cutthroat trout, <i>Oncorhynchus clark</i> ; steelhead trout (Sea Trout, <i>S. trutta</i>)	(0.84 mgL ⁻¹ min ⁻¹)	Tipping (1988)
	Channel catfish, <i>Ictalurus punctatus</i>	0.025-0.039 kg ozone/kg feed (0.025 kg ozone/kg feed)	Bullock et al. (1997)
		ozonated treatment<0.03 mgL ⁻¹	Brazil & Wolters (2002)

improved survival after bacterial challenge compared to unozonated control	Turbot,, <i>Psetta maxima</i>	200-360 mV, 0-34 ugL ⁻¹ , continuous 91days (all groups apparently satisfactory)	Powell et al. (2015)
	(D.labrax)	<270 mV(control)and 300-320 mV; challenge commenced after 60 days exposure	Li et al. (2015)
Improved growth/feed	O. clarki; S. trutta	see above	Tipping (1988)
conversion/condition/growth gene upregulation		Experiment used 250 mV; 3.9 kg feed/m ³ per day; 0.26% water exchange rate	Good et al. (2011)
		20-25 g ozone/kg feed(experiment varied hydraulic retention time and feed rate)	Davidson et al. (2011a)
Reduced disease in population	Red drum, <i>Sciaenops ocellatus</i>	0.05-5 mgL ⁻¹ ; 3-24 h(tolerant to 0.1 mgL ⁻¹ over 24 h	Reid & Anorld (1994)
	P.maxima	see above	Powell et al. (2015)
	O. clarki; O.mykiss; Ceratomyxosis, <i>Ceratomyxa shasta</i>		Tipping (1988)
Reduced in bacteria on fish and/or culture water	S.trutta; bacterial gill disease (<i>Flavobacterium branchiophilum</i>)	see above	Bullock et al. (1997]
	S.trutta; bacterial gill disease/heterotrophic bacteria	see above	Bullock et al. (1997]
		as Bullock et al. (1997)	Summerfelt et al. (1997W]
		see above	Good et al. (2011)
		see above	Davidson et al. (2011a]
		P.maxima	see above
	Black sea bream, <i>Acanthopagrus schlegelii</i>	20-40 g ozone/kg feed per day(20 g kg ⁻¹ day ⁻¹)	Park et al. (2013)
fish eggs, embryos and recently hatched larvae.	Species	Range tested(suggested dose)	References
Improved culture/effluent water physico-chemical characteristics	S. tutta; ↓ suspended solids, nitrite, chemical oxygen demand, ↑ filter performance	see above	Summerfelt et al. (1997)
	O.mykiss; ↓ total suspended solids, colour, biochemical oxygen demand, some metals, ammonia, nitrite, copper, iron; ↑ UV transmittance	see above	
		see above	Davidson et al.(2011a,b)

Crustacea and molluscs	A. shlegelii; ↓ ammonia and nitrite	see above	Shrader et al. (2010] Park et al. (2011, 2013)
	I. punctatus; ↑ water clarity and higher oxygen concentration	see above	Brazil & Wolters (2002)
	S. ocellatus ↑ clarity	see above	Reid & Arnold (1994)
	P. maxima; ↓ nitrite	see above	Powell et al. (2015)
	(A. shlegelii)	see above	Park et al. (2013)
Reduced bacterial loading or virus particles on animal/culture water	pacific white shrimp, <i>Litopenaeus vannamei</i> larvae and juveniles; total CFU; <i>Vibrio</i> spp.	0.50 mgL ⁻¹ LC50 at 96 h (<0.06 mgL ⁻¹)	Schroeder et al. (2010)
	Tiger prawn, <i>Penaeus monodon</i> postlarvae and juveniles; <i>Vibrio</i> and <i>Bacillus</i> challenge; white spot syndrome Baculovirus (WSBV)	Commercial treatment used 0.07 mgL ⁻¹ up to 0.50 mgL ⁻¹ for 24 h (no greater than 0.050 mgL ⁻¹ for 8 h)	Blogoslawski & Stewart (2011) Meunpol et al. (2003)
Improved survival	European lobster, <i>Homarus gammarus</i> larvae; heterotrophs and <i>Vibrio</i> . Spp	In vitro experiment 200-500 mV, 0-40 ppb continuous (400mV, 14-20 ppb)	Chang et al. (1998) Scolding et al. (2012)
	P. monodon (after bacterial challenge)	see above	Meunpol et al. (2003)
	Southern rock lobster, <i>Jasus edwardsii</i> larvae	300-600 mV(intermedia dose decreasing with larval stage)	Ritar et al. (2006)
	Eastern rock lobster, <i>Jasus verreauxi</i> larvae	348-612 mV, 0-55 ppb(5 ppb)	Jensen et al. (2006)
	H. gammarus larvae	see above	Scolding et al. (2012)
		see above	Middlemiss et al. (2015)
Increased growth/production	L. vannamei(hatchery)	see above	Blogoslawski & Stewart (2011)
	P. monodon adult	0.05-5 mg/L; 3-24 h(tolerant to 1 mg/L over 24 h)	Reid & Arnold (1994)
	Penaeid shrimp (farms) to alleviate Taura syndrome virus(TSV)	Details not given for commercial applicaiotn	Schuur (2003)
Improved survival post-setting	L. vannamei (hatchery)	see above	Blogoslawski & Stewart (2011)
	Abalone, <i>Hailotis diversicolor supertexta</i> larvae	Experiment used 0.2 ppm, continuous	Chao et al. (2010]
Improved hatching and growth	Bay scallop, <i>Argopecten irradians</i> and Japanese scallop,	not stated	Yu et al. (2003)

'Live' feeds	<i>Mizuhopecten yessoensis</i> larvae		
Bacterial decontamination	Brine shrimp, <i>Artemia salina</i> ; <i>Artemia franciscana</i> ; <i>Vibrio</i> spp. And total heterotrophs	0.75 g h ⁻¹ ; 10-30min; 75L tank (<30 min exposure satisfactory)	Theisen et al.(1998)
		0.5 mgL ⁻¹ , 30 min	Watanabe & Yoshimizu (1998)
		1-4 ppm; 5 min(4 ppm, 5 min)	
		0.2 mgL ⁻¹ ; 1-10 min	tolomei et al. (2004)
		(0.22 mgL ⁻¹ min ⁻¹)	Allen Davis & Arnold[1997]
		165-225 mV continuous (estimated 0.02 mgL ⁻¹)	Suantika et al. (2001)
		see above	Watanabe & Yoshimizu (1998)
	Diatom, <i>Thalassiosira</i> sp.	see above	Watanabe & Yoshimizu (1998)
Hatching rate	A. salina	(0.8-0.9 mgL ⁻¹)	Gone et al. (2002)
Efficacy of probiotic encapsulation	A. salina	3-700 mV depending on experiment	Van Hai et al. (2010)
Higher culture biomass	B. plicatilis	see above	Suantika et al. (2001)
Improved culture water physico-chemical characteristics	B. plicatilis; ↓ concentration of ammonia, nitrite and nitrate	see above	Suantika et al. (2001)

(2) 오존처리

오존 용해기 또는 접촉 용기의 설계는 안전하고 효율적인 오존처리를 위해 매우 중요하다. 오존을 처리수에 효과적으로 용해시키기 위해 다양한 용해 방법이 있다. 설계 방법에는 미세 기포 디퓨저, 터빈 접촉기, 인젝터, U-튜브 반응기, 살수여상 칼럼, 스테틱 믹서 및 스프레이 접촉 챔버가 포함된다. 일부 설계에는 산소 용해 장치 또는 폭기에도 응용된다. 각 설계에는 여기서 설명하지 않은 장 단점이 있지만, 반응 용해기를 선택할 때 고려해야 할 주요 중요한 사항은 다음과 같다. i) 오존 전달효율, ii) 누출이 없는 설계 및 구조, iii) 내오존성 재료를 사용한 구조(Hunter, 2000; Rakness, 2005; Read, 2008)등 이다.

오존은 일일 연속처리 또는 하루에 단일 배치 처리로 지속적으로 적용될

수 있다(Hunter, 2000; Rakness, 2005). 대부분 상황에서의 적용은 양식 수처리 공정에서 사용되는 사료 공급 전략과 연결될 수 있다. 어류에 사료를 급이하고 3~4 h 후에 암모니아성질소, 용존 유기물 및 기타 폐기물 물질의 농도가 최대에 도달하게 된다. 하루에 여러 번 나누어 어류에게 사료를 급이를 하는 경우, 각 급이 후에 일련의 오존처리를 도입하여 관련 오염물 수준의 증가를 목표로 할 수 있다. 하루 24 h 사료를 급이하면 수질이 지속적으로 저하되므로 오존을 지속적으로 적용해야 한다. 단일 배치 오존처리는 중간 급이와 관련된 수처리 시스템의 오염물 수준 상승을 목표로 삼거나 유입수를 배치 처리하는 데 사용할 수 있다. 연속 오존처리는 양식장 수질을 비교적 안정적으로 유지할 수 있어 유용하다(Hunter, 2000; Read, 2008).

재순환 여과 처리에서 요구되는 오존의 양은 일반적으로 일일 사료 공급량에 따라 계산된다. 수중에 축적되는 유기물의 농도를 줄이기 위해 일반적으로 급이 사료 kg당 오존 10~15 g의 비율을 권장한다. 재순환 여과에 사용되는 전체적인 유기물 부하도 고려해야 한다(King, 2001).

(3) 유기물 감소

소독에 주로 사용되는 것 외에도 오존처리 공정은 입자상 물질이 포함된 물에서의 응집 효과가 관찰되었다. 더욱이 양식장을 위한 필수 요소는 충분한 유량과 적합한 수질을 모두 갖춘 적절한 양식 수 공급이다. 미립자 물질의 존재는 병원균의 차폐, 양식어류로의 산소 전달 속도감소, 사육 수처리 시설내 스케일 형성 및 침전물 누적과 같은 문제를 일으킬 수 있다. Rueter and Johnson (1995)의 연구에서 침전 또는 여과 이전에 오존을 사용하면 부유 고형물(SS) 제거가 개선되고 소독, 폭기, 대사 부산물 제거에 대한 오존의 여러 용도와 개선 사항을 발견했다. 그동안 많은 연구에서 나타난 부유 고형물 제거는 양식장에 특히 적합한 처리 공정으로 만든다. Summerfelt et al. (1997)은 아질산성질소와 유기물질을 산화시키고, 전체 수질을 개선하고, 기계 여과(마이크로 스크린)를 통해 고형물을 제거하기 위해 양식 수조 직전에 재순환하는 무지개송어, *Oncorhynchus mykiss* 양식 시스템에서 오존을 적용했다. 오존(25~39 g O₃/kg 사료 공급)을 추가하면 총 부유 물질(TSS)의

평균 농도가 35%, 화학적 산소 요구량(COD)을 36%, 용존 유기 탄소(DOC)가 17%, 양식 수조로 들어가는 유입수에서 82%의 색도 제거, 또한 오존은 양식 수조에서 아질산성질소 농도를 평균 82%를 감소 시켰다. 세균성 아가미 질병(BGD) 에피주토닉을 제어하는 데 필요한 세균성 아가미 질환 관련 폐사율 및 화학적 처리가 감소하였다.

RAS의 오존 적용에 관한 최근 연구는 공급 속도의 함수로서 일일 오존 주입량에 대한 지침을 제공하지만, 오존이 24 h 동안 지속적으로 공급되어야 하는지 또는 더 짧고 더 강한 주입량으로 공급되어야 하는지를 나타내지는 않았다. 대조군(오존 없음)과 비교하여 하루 6 h, 12 h 및 24 h 동안 동일한 총 오존 주입량(15 g O₃/kg 사료)을 공급하는 효과에 대하여 오존처리는 대조군에 비해 TOC, 탁도 및 총 암모니아 질소(TAN)를 상당히 감소 시켰지만 놀랍게도 평균 아질산성질소 농도를 크게 감소시키지 않았다고 보고하고 있으며, 24 h 오존을 제어하는 것이 질산화 박테리아의 안정적인 개체군을 유지하는 데 도움이 될 수 있다고 결론지었다(Krumins et al., 2001a).

(4) 살균

박테리아 수준의 감소 및 바이러스 불활성화는 재순환 양식 시스템에서 효과적인 수 있으나 재순환 양식 시스템의 순환수를 오존으로 소독하는 것은 다음과 같은 이유로 비용이 높을 수 있다. ① 유기물 부하를 극복하고 상당한 박테리아 및 바이러스 불활성화를 달성하기에 충분한 잔류물질을 유지하는 데 필요한 훨씬 더 높은 오존 주입을 부하. 그리고 ② 양식 수조로 공급되기 전에 물에서 남아있는 잔류 오존을 제거해야 할 필요성(Bullock et al., 1997).

재순환 무지개송어, *O. mykiss* 양식 시스템의 양식 수에 더 낮은 오존 공급률(25 g O₃/kg 사료)로 양식장 수조에 유입하기 직전에 오존을 공급하면 더 높은 오존 투여율(36~39 g O₃/kg 사료 공급)과 거의 동일한 이점을 제공할 수 있다 예를 들어, 박테리아 아가미 질병(BGD) 관련 사망률 감소 및 BGD 후생동물을 제어하기 위해 승인되지 않은 화학적 처리를 사용할 필요가 없다. 이 연구에서 Summerfelt et al. (1997)은 오존이 동일한 오존 비율로 전반적인 수질을 향상시킬 수 있음을 보여주었다. 따라서 더 낮은 오존 주입량의 사용은 모든 이점

을 제공할 수 있을 뿐만 아니라 더 높은 오존 주입량에 따른 초기 투자비 및 운영 비용을 줄일 수 있다(Bullock et al., 1997). 오존은 다른 소독제와 구별되는 독특한 특성이 있다. 휘발성이 높고 물에 있는 유기성 물질과 접촉한 직후 사라진다. 다른 소독제와 달리 오존은 처리 위치와 양식 수조에 분배하기 위한 펌핑조의 충분한 체류시간이 있는 경우 양식 시스템 내의 수류에 지속적으로 적용될 수 있다(Lee et al., 2008; Newman, 2006; Schuur, 2003; USEPA, 1999).

총 오존 주입량은 일반적으로 잔류 오존 농도(C); mg/L와 노출시간(T); minute의 곱인 CT 값으로 표시된다. 여러 연구에 따르면 오존의 독성은 일반적으로 오존 주입량(CT 값)에 따라 증가한다(Davis and Arnold, 1997; Su et al., 2001; Theisen et al., 1998).

오존 산화는 미생물을 죽일 수 있지만 처리수를 소독하려면 주어진 접촉시간 동안 특정 용존 오존농도를 유지해야 한다. 따라서 소독 효율은 오존 잔류 농도에 반응시간을 곱한 값에 따라 달라진다. 오존 접촉 탱크(반응 탱크)는 잔류 오존이 표적 미생물과 반응하고 비활성화하는 데 필요한 시간이 필요하다. 물을 살균 소독하려면 대상 병원균(미생물)에 따라 1~30 min 동안 접촉 용기(반응조)에서 잔류 오존 농도를 0.1~2.0 mg/L로 유지해야 할 필요가 있다(Summerfelt, 2003).

오존처리의 주요 목표가 살균소독이면 필요한 오존 주입량은 처리수의 유기물 부하(농도)에 크게 좌우된다(Summerfelt, 2003). 순수한 물에서 0.01~0.1 mg/L 잔류 오존 농도는 15 s 정도의 짧은 시간 동안에 박테리아 부하 수준을 줄이는 데 효과적일 수 있다. 그러나 수중에 유기물 부하가 높은 처리수에서는 잔류 오존 농도 및 또는 오존의 수리학적 체류시간(Hydraulic Retention Time, HRT)을 증가시켜 CT 값에 상응하는 소독을 해야 한다. 자연수(해수, 기수 및 담수)에서는 일반적으로 0.1 - 0.2 mg/L의 잔류 오존농도와 소독을 위한 접촉시간은 1~5 min이 필요하다. 유기물의 산화 후에 발생하는 수산양식 폐수는 일반적으로 적합한 소독을 위해 1~5 min 동안 0.2~0.4 mg/L 용존 오존이 필요하다(Read, 2008).

취수(용수) 유입수의 미생물 기준과 방류수에 대한 일반세균(박테리아)의

제한은 수산 양식업에서 감염예방 및 질병 통제를 위해 필요하다. 소독할 처리수의 종류와 처리수량과 목표 병원균에 따라서 살균소독 대한 방법, 오존 주입량(g/m^3) 및 설계 기준에 영향을 미친다(Bullock et al., 1997; Liltved et al., 1995).

오존(O_3)은 높은 살균 활성을 특징으로 하는 천연 산소(O)를 생성하는 매우 불안정한 동소체 상태다(Forneris et al., 2003). 경우에 따라서는 *Aeromonas salmonicida*, *Vibrio anguillarum*, *Vibrio salmonicida* 및 *Yersinia ruckeri*와 같은 병원성 세균을 대부분 제거할 수 있다(99.9%). 민물 어류와 해수어류 모두에서 감염성 췌장 괴사 바이러스(Infectious pancreatic necrosis virus, IPNV)와 같은 바이러스성 질병의 소멸도 관찰되었다(Colberg and Lingg, 1978; Liltved et al., 1995). Nodavirus는 바이러스성 뇌병증 및 망막증 (Viral encephalopathy and retinopathy, VER) 또는 어류 뇌병증으로도 알려진 바이러스성 신경 괴사(Viral nervous necrosis, VNN)의 원인 인자이다. Nodavirus 감염은 대서양 넙치, *Hippoglossus hippoglossus*, seven band grouper, *Epinephelus septemfasciatus*, 넙치, *Paralichthys olivaceus*, 점성어, *Sciaenops ocellatus*, 한해성 넙치, *Pseudopleuronectes americanus*를 포함한 30종 이상의 해산 어류에 영향을 미치는 세계적인 문제이다. Arimoto et al. (1996)은 줄무늬 잭 신경 괴사 바이러스(Striped jack nervous necrosis virus, SJNNV)를 비활성화하는 오존(총 잔류산화제)의 효과를 평가했으며, 2.5 min 동안 SJNNV를 비활성화하려면 $0.1 \mu\text{g}/\text{L}$ 가 필요하였고, 수정란을 세정하고 해수를 오존으로 처리하면 바이러스성 신경괴사(VNN) 발생률이 감소한다고 보고하였다.

해수에서의 바이러스 불활성화에 대한 발표된 데이터가 거의 없으므로 Liltved et al. (2006)은 양식장 수처리 시스템에서 중요한 바이러스의 불활성화를 달성하기 위해 양식장, 컨설턴트 및 제조 업체에 오존 및 자외선 조사에 대한 보다 정확한 조사량(Dose) 요구 사항을 제공하는 연구를 시작했다. 이러한 데이터는 소독수 처리 시스템 설계를 위한 확고한 기반을 구축하고 기존 설비의 효과적인 운영 및 제어를 위해 중요하다. 연구된 바이러스는 IPNV,

대서양 넙치 Nodavirus (AHNV) 및 전염성 연어 빈혈 바이러스 (ISAV)였으며, 자외선(UV) 및 총 잔류산화제(TRO)에 대하여 ISAV는 모두 민감하였으며 특히 AHNV 및 IPNV의 경우에는 높은 저항성을 보였다. 따라서 Liltved et al. (2006)은 IPNV 및 AHNV의 TRO 저항성에 관한 결과는 이전에 발표된 다른 결과와 모순되게 나타난 점으로 보아, 해수에서 이러한 바이러스를 비활성화하기 위해 기존 오존처리 관행을 재검토할 것을 제안했다.

양식 환경에서 바이러스를 박멸하거나 비활성화하는 모든 방법은 큰 실질적인 이점이 될 것이다(Chang et al., 1998; Schuur, 2003). 어린 블랙 타이거 새우, *Penaeus monodon*에서 백반 증후군 바실로 바이러스(WSBV)를 불활성화하고 WSBV의 감염성을 0으로 감소하기 위해 25°C에서 10 min 동안 총 잔류산화제(TRO) 농도는 0.5 mg/L라고 하였다(Chang et al., 1998).

오존처리는 전복, *Haliotis discus discus* (Dixon et al., 1991) 및 갑각류 감염, 바이러스 병리(Chang et al., 1998) 또는 대서양 연어의 췌장 바이러스 병리에 대해 긍정적인 효과를 나타냈다(McLoughlin et al., 1996). 오존의 효과는 또한 무지개송어의 세라토믹스증 치료에 긍정적인 결과를 가져왔다고 하였다(Tipping, 1988). 성어의 경우 오존 사용은 저농도에서도 아가미 손상에 따른 폐사 원인이므로 특별한 주의가 필요하다고 하였다(Paller and Heidinger, 1980; Richardson et al., 1983; Wedemeyer et al., 1979b).

오존은 또한 새우 양식에서 질병 예방 및 수질관리를 위한 가능성 있는 후보이며(Matsumura et al., 1998; Menasveta, 1980; Rosenthal, 1980; Sellars et al., 2005) 오존의 잠재적인 이점에도 불구하고, 새우 양식 어가에서는 그 사용을 받아들이지 않는다(Matsumura et al., 1998), 실제적인 적용에 있어서 안전하고 단순한 알고리즘의 부족으로 위험성을 우려하고, 결과가 일치하지 않거나 새우 바이러스를 불활성화시키는 오존의 효과에 대한 자료가 충분치 않아서 일 수도 있다고 하였다(Sellars et al., 2005).

(5) 맛 및 냄새 개선

모든 유형의 양식수산물에서 냄새를 유발하는 원인 물질인 이취미(Off flavor,

Geosmin & 2-Methylisoborneol) 발생에 따라서 처리를 위한 비용이 많이 들고 양식산업의 성장에도 계속해서 해를 끼치고 있다. 이취미는 또한 소비자가 양식된 수산물에 대한 불만족으로 인해 산업에 손실을 주며, 이는 향후 재구매 가능성을 줄이고 새로운 시장으로의 확장을 방해할 수 있다. 재순환 또는 부분 재순환 시스템을 사용하는 생산자는 이취미가 존재할 경우 양식 어류에서 이취미가 사라질 때까지 별도의 탱크에 보관하여 깨끗한 물로 정화하는 관행을 수행하고 있다(Schrader et al., 2005; Tucker et al., 2000). 냄새 물질에는 2-MIB 및 trans-1, Geosmin은 종종 곰팡이/흙냄새를 유발한다. 재순환 양식 시스템(RAS)에서 어류의 생산은 필렛의 "흙냄새" 및 또는 "곰팡이" 맛으로 환경적으로 파생된 "이취미" 문제로 인해 계속해서 생산원가 상승의 원인이 되고 있다. 최근 연구에 따르면 RAS 양식 어류의 필렛에서 냄새가 나는 물질이 Geosmin 및 2-MIB의 존재가 이러한 이취미의 원인이라는 것을 확인했다(Guttman and Rijn, 2008; Schrader et al., 2005; Schrader and Summerfelt, 2010).

재순환 수의 적절한 소독을 달성하기 위한 요구 사항을 결정하기 위해 RAS에서의 오존처리 적용이 연구되었다(Summerfelt et al., 2009). 또한 이전의 연구에서는 RAS에 오존을 주입하면 미세 입자 물질 즉, 총 부유물질(TSS) 및 용존 유기물질 제거를 위한 미세 응집(coagulation)을 유도하고 질산성질소 농도 감소와 유기물 감소(예: 색도 유발물질 및 난분해성 물질의 감소)를 통해 수질을 개선할 수 있다고 하였다(Chen et al., 1994; Krumins et al., 2001a, 2001b; Summerfelt et al., 1997, 2009; Summerfelt, 2003).

오존처리는 Geosmin 및 2-MIB 농도를 줄이는 데 효과적인 것으로 입증되었다. 예를 들어 12 min 접촉시간에 1, 2 및 4 mg/L의 오존 주입량은 담수에서 초기 2-MIB 농도 100 ng/L을 각각 58%, 65% 및 75% 감소시켰다고 보고하고 있다(Koch et al., 1992). 또 다른 연구에서 Glaze et al (1990)은 접촉시간이 20 min인 오존 0.1 mg/L의 처리수로 초기 Geosmin 및 2-MIB 수준 100 ng/L을 각각 35%와 40% 감소시킨다고 하였으며, 0.2 mg/L의 오존(20 min 접촉)은 100 ng/L의 Geosmin 및 2-MIB를 각각 86 - 92% 및 73 - 83% 감소 시켰다고 보고하고 있다(Schrader et al., 2010).

Schrader et al. (2010)의 보고에 의하면 오존 주입량은 위에서 언급한 연구에서 사용된 것보다 상당히 낮은 수준으로 오존처리 3개의 RAS 중 하나에 공급된 오존 주입량을 측정하였고, 매일 공급되는 급이량 1 kg마다 약 20~25 g의 오존을 순환수에 공급하였는데, 이 값은 약 0.25~0.28 mg/L의 오존 주입량에 해당한다. 이 오존 주입량은 248 mV의 ORP를 유지하는 데 사용되었으며 발표한 데이터에 따르면 용존 오존 잔류량 1 $\mu\text{g/L}$ 미만으로 추정된다(Summerfelt, 2009). 실제로 1 $\mu\text{g/L}$ 의 오존 잔류 농도는 ORP가 약 350 mV에 도달할 수 없을 것으로 예상된다. 1 $\mu\text{g/L}$ 미만의 용존 오존농도는 민물에서 무지개송어에 안전하다 (Bullock et al., 1997). 재순환 된 물에 지속해서 오존을 주입했음에도 불구하고, 오존 주입은 오존을 주입하지 않은 RAS에 비해 양식수 또는 송어 펠렛의 지오스민 및 2-MIB 수준을 줄이는 데 큰 영향을 미치지 않았다. 이러한 결과는 특정 수질 매개 변수(예: TSS, 색도 등)를 개선을 위한 의도 된 목표와 함께 "낮은 주입량" 오존을 주입하면 Geosmin 및 2-MIB와 관련된 이취미 문제의 관리에 도움이 되지 않는다는 것을 나타냈다.

2) 문제점

(1) 과다 사용 사례 등

일반적으로 오존은 세포막 기능을 방해하기 때문에 효과적인 살균제, 기생충 제거제 및 바이러스 제거제이다(Bullock et al., 1997; Colberg and Lingg, 1978; Liltved et al., 1995; Liltved, 2002; Lohr and Gratzek, 1984). 세포에 들어가 세포의 핵을 파괴(Lawson, 1995; Sharrer and Summerfelt, 2007)하지만 일부 바이러스는 오존 처리된 해수에 대해 높은 내성을 보였다(Liltved et al., 2006)고 보고되고 있다. 이 효과는 오존 주입량과 접촉시간의 함수(Lawson, 1995)로서 목표 병원체와 수질은 필요한 잔류 오존농도와 필요한 접촉시간을 결정한다(Lawson, 1995; Summerfelt and Hochheimer, 1997).

미생물 감소는 필요한 시간 동안 특정 잔류 오존농도를 유지하는 능력에 의해 제한된다(Summerfelt and Hochheimer, 1997). 양식수 처리에서 오존의 분명한 이점에도 불구하고, 낮은 잔류 오존 농도에서도 예상치 못한 폐사가 발생하는 점

에 대해 관련 어류의 생리학적 영향과 관련한 정보는 많이 알려지지 않았다 (Bullock et al.,1997).

(2) 싸이오황산나트륨($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)의 위해성;

싸이오황산나트륨의 발암성 여부와 관련하여 미국 직업안전건강관리청 (Occupational safety and health administration, OSHA), 국립 독성학 프로그램 (National toxicology program, NTP 미국복지부 운영), 국제 암 연구기관 (International agency for research on cancer, IARC ; 국제 연합 세계 보건기구 산하기관)에서 싸이오황산나트륨을 비발암성 물질로 분류하고 있다. 또한 싸이오황산나트륨의 유해성과 관련된 법적 규제가 우리나라를 포함하여 미국이나 유럽 연합도 아직 규정되어 있지 않다고 보고하였다(강 등, 2016). MSDS (Material safety data sheets)에 명시되어 있는 싸이오황산나트륨의 독성 임계값이 24,000 mg/L으로, 독성이 낮아 인체에 미치는 영향이 거의 없다. 싸이오황산나트륨은 복용 후 소변으로 배출되며, 약물동태학(Pharmacokinetics)에서는 1 g의 싸이오황산나트륨을 섭취하면 반감기가 0.25~3 h으로 알려져 있다. 싸이오황산나트륨 농도에 따른 *E. coli* (ATCC #25922)의 성장억제 평가의 결과에 따르면 성장억제 값이 1에 가까울수록 *E. coli*의 성장이 억제됨을 나타내는데, MSDS의 독성 임계값인 24,000 mg/L에서 0.8의 성장억제를 보였다고 보고하였다(강 등, 2016).

Table 9는 싸이오황산나트륨의 식물성플랑크톤, 동물성플랑크톤과 어류에 대한 독성자료이다. 독성 영향이 가장 큰 식물성플랑크톤의 경우에도 싸이오황산나트륨의 독성농도가 50 mg/L 이상으로, 싸이오황산나트륨의 독성은 전체적으로 낮은 것을 확인할 수 있다(강 등, 2016).

즉, 싸이오황산나트륨의 우려에 대해 아직까지 유해성은 없어 보이나 독성 임계값에 대한 더 많은 자료가 요구된다고 판단된다.

Table 9. Na₂S₂O₃ toxicity data on phytoplankton, zooplankton, and fish (Kang et al., 2016)

Kinds		Time	Toxicity endpoint	Toxic concentration (mg/L)
Phytoplankton	Haptophyte	5 min	LOEC	95
		5 min	NOEC	50
	Green algae	1.2 h	-	64
	Blue-green algae	1.2 h	-	64
	Diatom	48 h	NOEC	720
Zooplankton	Protozoa	24 h	EC50	1,700
		48 h		1,700
		24 h	LC50	1,710
		48 h		1,700
	Water flea	25 h	LC50	2,245
		50 h		1,334
		4.2 day		805
		48 h	LETC	520
Pisces	Western mosquitofish	24 h	LC50	26,400
		48 h		26,000
		96 h		24,000

* LC50 : 50% lethal concentration, EC50 : 50% effective concentration, LOEC : Lowest observed effect concentration, NOEC : No observed effect concentration

(3) O₃의 불안정성

오존은 매우 불안정한 분자이며 처리수에 주입하면 매우 빠르게 분해된다. 오존의 반응 경로는 다양한 수질 조건 즉, pH, 중탄산염 수준, 총 유기 탄소 수준 및 수온뿐만 아니라 수중의 다양한 화합물의 특성과 농도에 따라 달라진다. 이러한 요소들은 오존을 분해하는 데 영향을 미치고 오존의 효과적인 산화력과 산화 속도에 영향을 미친다(Lawson, 1995; Rakness, 2005; Summerfelt and Hochheimer, 1997).

담수에 있어서도 유기 오염물질이 존재하면 오존의 반감기가 몇 분으로 줄어든다(Duvivier et al., 1996). 또한, 용존 오존의 분해 속도는 pH가 증가함에 따라 증가하며 하이드록실 라디칼(OH·)로 변한다(Rakness, 2005; Rice and Wilkes, 1992).

오존이 해수와 접촉할 때 브롬산염과 브로모폼이 형성되고 잠재적인 암 형성 화합물로 간주된다고 하였다(Lee et al., 2008). 소독 부산물(Disinfection by product: DBP) 형성은 소독제 및 산화제와 관련이 있다. 그러나 오존 사용 시에 우려되는 주요 DBP는 원수에서 자연적으로 발생하는 브롬화물(Br⁻)에서 형성되는 DBP인 브롬산염(BrO₃⁻)이다(Legube et al., 2004). 그러나 이후 보고서에 따르면 해수에 있어서 오존과의 반응은 잔류 오존의 반감기가 매우 짧아 오존 주입률이 5 mg/L 이하에서는 브롬산염이 생성되지 않는다(강 등, 2016)라고 보고하고 있다. 오존이 브로마이드(Br⁻) 및 염화물(Cl⁻) 이온과 반응하여 해수에서 산화제를 형성한다는 사실은 담수에서 얻은 결과를 해수에 적용하는 직접적인 외삽이 위험하다는 것을 강력하게 시사하고 있다(Sugita et al., 1996).

오존처리가 양식에 널리 적용되지 않는 주된 이유 중 하나는 오존의 독성과 유발적인 과다 공급으로 양식 어류의 손실을 우려하기 때문이다. 잔류 오존 농도는 낮은 수준에서도 어류에 매우 독성이 있다(Bullock et al., 1997). 오존은 잔류 농도가 0.01 mg/L~0.1 mg/L인 다양한 담수 및 해수 생물에 독성이 있는 것으로 보고되었다. 과도한 오존처리는 어류의 조직 손상(Reiser et al., 2010; Richardson et al., 1983), 섭이 행동의 변화(Reiser et al., 2010), 산화 스트레스(Ritola et al. 2010) 등의 부작용을 유발하여 양식 어류에 부정적인 영향을 미칠 수 있다(Livingstone, 2003). 터봇 치어에서 만성적이고 치명적이지 않은 오존 생성 총 잔류산화제(TRO) 독성을 조사하였으며, 높은 TRO 농도는 터봇 치어의 양성에 크게 영향을 미친다고 하였다(Reiser et al., 2011).

3) 양식장 적용을 위한 개선방안 관련 연구현황

양식 시스템 내에서 오존을 적용하려면 오존을 생산, 처리수로의 오존 전달,

오존 반응에 대한 접촉시간, 잔류 오존이 양식수조(탱크)로 유입되지 않도록 잔류 오존을 제거하여야 한다(Liltved et al., 2006; Sharrer and Summerfelt, 2007; Summerfelt et al., 2001; Summerfelt, 2003; Summerfelt et al., 2004; Summerfelt and Hochheimer, 1997). 오존과 반응 후 잉여 오존 배출 가스도 파괴되어야 한다. 특히 오존에 공급되는 원료 가스인 산소를 현장에서 구입하거나 생산되는 정제된 산소공급 가스를 이용하여 오존을 생산하는 경우 오존을 처리수에 효과적으로 전달(용해)하는 것이 중요하다. 오존 전달 속도와 그에 따른 오존 분해 속도는 접촉 용해 시스템 효율과 수중 성분과의 오존 반응속도에 따라 달라진다. 오존 반응속도는 수중의 온도와 포함된 반응성 성분의 농도 및 유형에 따라 달라진다(Summerfelt, 2003; Summerfelt et al., 2004).

(1) 잔류산화제 vs. 순환 여과 양식 시스템

기수 또는 해수의 오존처리는 다양한 산화 부산물과 수생생물, 즉 브롬산염, 브로모폼 등에 매우 독성이 있는 상당한 양의 TRO를 생성할 수 있다(Holmes-Farley, 2006)고 하였으며 오존은 바닷물에서 브롬 및 염화물 이온과 반응하여 수생생물에 독성이 있는 비교적 안정한 산화제를 생성한다. 해수 시스템에서 오존의 사용은 일반적으로 재순환 흐름과 별도로 순환수의 일부를 처리하여 TRO 농도를 제어한다. 연어과 어류에 대한 만성 오존 노출의 최대 안전 수준은 0.002 mg/L이다(Wedemeyer et al., 1979a, 1979b). 여러 연구 결과를 종합한 결과, 0.008~0.06 mg/L 이상의 오존농도에 노출된 대부분 어류는 삼투압 불균형을 초래할 수 있는 심각한 아가미 손상을 일으키고 물고기를 즉시 폐사되거나 미생물 감염에 더 취약하게 만들 수 있음을 나타낸다(Bullock et al., 1997).

(2) 잔류 오존

담수에서 소독 능력을 올바르게 결정하려면 수중의 잔류 오존을 정확하게 측정해야 한다. 성공적인 잔류 오존의 측정은 다음과 같은 샘플링 시스템을 통해 향상된다. i) 샘플 배관의 체류시간을 최소화한다. ii) 온라인 기기 측정에 영향을 주지 않고 채취할 수 있는 샘플을 쉽게 수집할 수 있어야 한다. iii) 온라인 기기에서 일관되고 충분한 흐름이 보장되어야 한다. iv) 오존 접촉기 내의

다양한 샘플링 위치에서 잔류 오존을 측정하는 유연성을 제공한다(Lee et al., 2008; Rakness, 2005; Rakness and Hunter, 2000).

양식산업에서 오존을 성공적으로 사용하려면 실제 현장 조건에서 수행할 수 있는 신뢰할 수 있고 간단하며 빠른 측정(분석) 방법이 필요하다. 이 측정은 불필요한 잔류 오존의 과다 노출과 높은 폐사율을 방지하기 위해 일정한 잔류 농도를 유지하기 위해 충분한 알고리즘을 확보하여야 하며 처리 과정 동안 여러 번의 판독을 허용해야 한다(Buchan et al., 2005). 어류 및 기타 유기체가 오존과 오존 처리된 해수에서 형성된 산화제에 직접 노출되면 치명적일 수 있지만 대부분은 견딜 수 있다(Coler and Asbury, 1980; Fisher et al., 1999; Wedemeyer et al., 1979a, 1979b). 각 어종에 대한 다양한 수준의 용존 오존 허용 가능한 노출 수준을 결정해야 하며(Grotmol et al., 2003), 따라서 양식어류에 허용 가능한 한계를 초과하지 않도록 해수에서 오존을 연속적으로 측정하는 신뢰할 수 있는 방법이 필요하다. 그러나 과학계 혹은 산업계에서는 다양한 방법으로 각각 적용하기 때문에 노출 비교 및 표준화가 어렵다(Buchan et al., 2005).

가장 중요한 반응은 브로민 이온 (Br^-)의 산화로, 하이포브로마이트 이온 (OBr^-)을 형성하며, 이는 Br^- 로 다시 환원되거나 추가로 산화되어 브로메이트 (BrO_3^-)을 형성할 수 있다(Buchan et al., 2005; Grguric et al., 1994; Liltved et al., 2006). 잔류 산화제(OBr^- , HOBr)는 오존인 것처럼 시약과 반응하여 오존 측정에 사용되는 시약을 방해한다. 이 때문에 해수에 용해된 잔류 오존농도를 보고하는 데 사용되는 단위에 주의하여야 한다. "오존"을 측정하여 얻은 값은 존재하는 모든 오존뿐만 아니라 샘플의 다른 산화제도 포함한다. 그러나 해수에 용해된 오존농도는 총 잔류산화제(TRO), 오존 생성 산화제(OPO) 또는 잔류 오존 농도(Residual ozone concentration, ROC) 및 오존의 mg/L로 표현할 수 있다(Buchan et al., 2005). 최근 해수에 적용되는 오존 처리수에 대하여는 오존의 반감기가 너무 짧아 TRO 농도 단위를 기준으로 분석되는 것이 일반적이다.

(3) 잔류 오존 측정 방법 비교

수중 잔류 오존 측정은 다섯 가지 방법이 문헌에서 정기적으로 인용되며, 중

중 다른 측정 단위를 사용하고 특정 방법이 선택된 이유에 대한 설명이 거의 없다. 이러한 방법은 다음과 같다(Buchan et al., 2005). (1) 오존농도가 TRO의 mg/L로 보고되는 중성 완충 요오드 측정 방법(Shechter, 1973); (2) 수정된 중성 완충 요오드 측정법(Sugita et al., 1992), TRO의 mg/L로 보고됨; (3) 일반적으로 염소 수준을 측정하는 데 사용되는 요오드 적정법(Franson, 1989)과 이 방법을 사용한 오존농도는 TRO 또는 OPO의 mg/L로 보고된다; (4) DPD (N, N diethyl-p-phenylenediamine) 비색법(Franson, 1976), 이 방법을 사용한 오존농도는 ROC 또는 TRO의 mg/L로 보고된다. (5) 산화환원전위(Oxidation-reduction potential, ORP), ORP 센서를 배관 및 수조에 배치하여 ORP를 mV 단위로 제공하는 방법이 있다(Tango and Gagnon, 2003).

또한 잔류 오존은 중량 측정법(Yates and Stenstrom, 2000), 즉 중량을 기준으로 부피를 측정하여 측정할 수 있다. 이 절차는 현장에서 쉽게 구현할 수 있으며 제대로 수행할 경우 매우 정확한 방법이다. Buchan et al. (2005)는 용존 오존을 측정할 수 있는 능력과 양식시설 현장에 적용할 수 있는 용이성에 대해 일반적으로 인용된 오존 측정 방법을 비교했다. 조사된 용존 오존농도를 표현하는 여러 단위 중에서 현장 조건에서 DPD "총 염소 테스트"를 사용하여 용존 오존 수준을 측정하고 그 결과를 TRO (mg/L Cl₂)로 보고된다. TRO 농도 (mg/L)도 는 브롬의 등가 농도로 (Br₂; 1 mol Cl₂ = 0.44 mol Br₂)로 표현되었다 (Jones et al., 2006; Lee et al., 2008; Perrins et al., 2006).

TRO 측정과 유사한 방법으로 AccuVac® Ampoules는 수집된 샘플과 함께 사용되며 실험실 분광계를 사용하여 분석한다. 이것은 미국 콜로라도주 러브랜드에 소재한 HACH chemical company에서 생산한 인디고 비색법의 상업적으로 이용 가능한 변형이다(Hunter and Rakness, 2002). 분말 인디고 시약은 진공 상태에서 작은 유리에 담겨 있으며 앰플 끝이 수면 아래에서 부러지면 특정 부피의 샘플 물이 앰플에 유입되어 특정 양의 인디고 분말과 혼합된다(즉, 저, 중, 고 범위 측정). 잔류 오존이 0.25 mg/L 미만인 경우 저 범위 앰플이 사용되며 중간 범위 앰플은 0~0.75 mg/L 사이의 잔류 오존을 측정하는 데 사용된다. 고 범위 앰플은 0.1 mg/L의 오차 범위로 0~1.5 mg/L 사이의 잔류 오존을 측정하는 데

사용된다(Rakness, 2005; Herwig et al., 2006).

따라서 오존을 적용할 공정 위치를 결정할 때 잔류 오존농도가 바이오 필터 또는 어류에 미치는 영향을 주의 깊게 고려해야 한다. 특히 양식 수조에서 오존을 직접 처리하지 않는 것이 안전하다. 이와 같이 어류가 잔류 오존 농도에 노출될 위험성을 제거할 수 있기 때문이다(Read, 2008).

III. 재료 및 방법

1. 실험 설계

본 연구는 2020년 4월~11월(8개월간), 제주도 내 넙치 양식장 2개소에서 실험군 수조(L10 m x W10 m x H0.6 m) 4개, 대조군 수조(L10 m x W10 m x H0.6 m) 2개를 각각 사용하여 진행하였다.

중간 육성어 넙치에서 오존을 활용할 경우 살균과 수질개선 효과, 그리고 생체 생리활성도 평가를 확인하기 위하여 200~400 g 넙치 1,200 마리를 이용하였다. 이때 오존의 주입 조건은 상기 이론적 고찰과 현장에서 얻은 결과를 토대로 아래의 내용으로 조건을 제시하였다.

또한, 넙치 성어에서 오존의 효과 파악을 위해 800~1,200 g 내외의 800 마리를 이용하여 중간 육성어 실험과 동일한 방법으로 실시하였다.

2. 오존 및 총 잔류산화제(TRO) 생산

오존은 반감기가 짧고 보관이 현실적으로 불가능하므로 오존화 가스 형태로 각 공정에 공급하였다. 전처리 공정으로 해수 유입수 살균처리 시스템과 적정 TRO 범위 분석, 그리고 어류의 기생충 감염 여부와 스트레스 등 생리적 반응 현상 분석에 필요한 오존 처리시설을 적용하였다.

일반적으로 오존의 생산은 다양한 방법으로 생성할 수 있으나 유전체 장벽 방전(Dielectric barrier discharge, DBD) 방법이 산업현장에서 가장 많이 사용되고 있다. 오존을 생산하기 위한 원료 가스 공급 방법으로는 대기 중의 공기를 건조하여 공급하는 방식, 산소를 사용하는 방법 중 액체산소를 이용하는 방법과 산소발생기에서 생산하는 산소를 사용하는 방법이 있는데 본 연구에서는 산소 발생장치를 이용한 공정으로 실험을 수행하였으며 오존을 이용한 해수 유입수 살균시스템의 공정 개발과 넙치 사육에 효과적인 TRO 허용 범위 및 어류의 건강도를 분석하였다.

본 실험에 사용된 방법은 산소 발생장치(Pressure swing adsorption, PSA)를 이용하여 산소 순도 90%의 원료 가스를 오존발생장치(CFS-14, Ozonia Ltd.)에

공급하여 오존을 생산하였다. 해수의 특성상 해수에 존재하는 60~65 ppm의 브롬 이온(Br^-)과 오존에 의하여 산화되어 생성된 TRO를 적용하였다.

3. 실험 장치 및 방법

1) 유입 해수의 (살균) 전처리를 위한 오존 발생 시스템 구축

Fig. 8은 오존 발생장치에 원료 가스 산소를 공급하기 위하여 산소를 생산하는 시스템의 개략도이다. 오존을 양식 현장에서 생산하기 때문에 산소발생기에서 생산한 90% 순도의 산소를 원료로 사용하였다. 대기 중의 산소 21%를 90%의 순도로 생산하기 위하여 PSA 방식의 산소 발생장치를 사용하였다.

본 시스템은 공기압축기(Screw Quincy, 한국유체), 공기저장탱크($3 \text{ m}^3 @ 9.9 \text{ kg/cm}^2$, 안전밸브 포함), Pre-공기필터($3 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$; NGF-S500, NGF-P500 SPXFLOW), 상변환식 에어 드라이어(SPXFLOW), Main 공기필터($0.01 \mu\text{m}$, $0.01 \mu\text{m}$; NGF-H500, NGF-U500 SPXFLOW), 2차 공기저장탱크($3 \text{ m}^3 @ 9.9 \text{ kg/cm}^2$, 안전밸브 포함), 산소발생기(PSA 90%, FNS Co., Ltd), 산소저장탱크($3 \text{ m}^3 @ 9.9 \text{ kg/cm}^2$), 산소순도측정기(0~99%, OXY 3690 MP Greisinger), 역류방지 솔레노이드밸브(220V, NC, 호신전기), 그리고 산소유량계(0~5 Nm^3/h , 한국유량계)로 구성하였고 산소공급압력은 2.5 barg로 정하였다. 산소공급압력은 디지털압력계(PSA-1, DC24, 오토닉스)를 사용하였으며 4~20 mA의 신호를 PLC(Programmable logic controller)에 전송하여 실시간으로 측정하도록 하였고 압력이 부족할 경우 자동으로 오존 발생 시스템이 멈추도록 구성하였다.

산소발생기에서 생산되는 산소 순도 및 유량에 따라서도 오존 발생장치를 보호하기 위하여 자동으로 멈출 수 있도록 구성하였다. 산소 유량이 적게 흐를 경우 오존 발생장치는 매우 높은 오존농도를 생산할 수밖에 없으므로 이와 같은 특성을 이용하여 산소량이 작거나 높을 경우 고농도 오존 모니터에서 실시간 분석된 값과 오존생산량의 목표값에 따라서 상호 비교할 수 있는 알고리즘을 구현하였으며 충족범위 이상에서는 자동으로 경보와 운전을 정지할 수 있도록 적용하였다.

본 연구에 사용한 오존 발생장치(CFS-14, Ozonia, Switzerland)는 Fig. 10과 같이 상업용을 사용하였으며 오존발생기 인입 압력은 1.5 barg로 설정하고 냉각수 온도 인입 수온은 12℃일 때 출구 수온은 17℃ 기준으로 운전하였다.

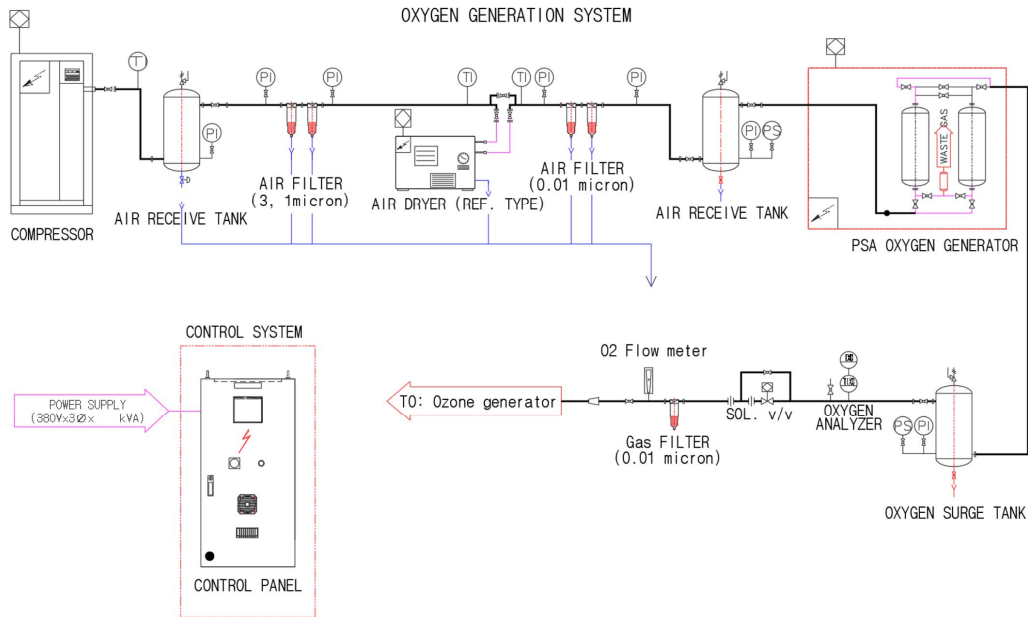


Fig. 8. Oxygen generator system configuration diagram

방전 주파수는 1,425 Hz로 운전하여 16.6% 부하로 운전하고 오존 생산농도를 10 wt%로 운전할 때 0.164 kg/h의 오존이 생성되었으며 이때 산소량은 1.275 Nm³/h을 공급하였다. 오존발생기의 연속 운전시 총 전력량은 2.55 kW였다. 오존발생기에 필요한 냉각수 요구량은 0.19 m³/h이었으나 100% 부하시 필요한 1.09 m³/h으로 적용하여 냉각기(DCF-030, 3.8 kW, 대일냉각기)의 용량은 8,000 kcal/h를 적용하였으며 필요한 열량(kcal/h)은 아래와 같이 산출하였고 약 20%의 범위를 고려하여 적용하였다.

$$\text{Cooling capacity(kcal/h)} = \text{flux(m}^3\text{/h)} \times \text{Temperature difference (outlet temperature } ^\circ\text{C} - \text{inlet temperature } ^\circ\text{C)} \times 1.2 \text{ (latent heat, etc.)} \text{-----(13)}$$

therefore, 1.09 m³/h x 1,000 x Δ5℃ x 1.2 = 6,540 kcal/h ⇒ 8,000 kcal/h

오존발생기와 냉각기 사이에 순환되는 냉각수의 흐름을 감시하기 위하여 별도의 점점형 냉각수 유량계(1 N.C., 한국유량계)를 설치하여 냉각수의 흐름에 문제가 발생할 경우 오존 발생장치가 자동으로 정지되도록 구성하였다. 또한, 오존 압력스위치[803P (H&L), ~1 kg/cm², HISCO]를 구성하여 토출 오존 압력이 높아질 경우 자동으로 오존 발생장치가 멈출 수 있도록 안전장치를 구성하였다.

오존생산량을 조건에 따라 PLC에서 실시간 자동 계산하기 위하여 생산 오존 분석계(BMT 964C 0~200 g/Nm³, Germany)를 설치하였다.

$$\#1) \text{ Amount of ozone(g/h)} = \text{amount of oxygen(Nm}^3\text{/h)} \times \text{ozone concentration (gO}_3\text{/Nm}^3\text{ O}_2) \text{----- (14)}$$

$$\#2) \text{ Amount of ozone(g/h)} = \text{watet flow(m}^3\text{/h)} \times \text{ozone injection amount(g/m}^3\text{)} \text{----- (15)}$$

$$\begin{aligned} \text{O}_3 \text{ concentration(10\%)} &= \frac{1000g \text{ O}_3}{9000g \text{ O}_2 + 1000g \text{ O}_3} = \\ &= \frac{1000g \text{ O}_3}{(9000g \div 32 \times 22.4l) + (1000g \div 48 \times 22.4l)} \\ &= \frac{1000g}{6.7667\text{m}^3} = 147.78 \text{ g-O}_3\text{/Nm}^3\text{O}_2 \text{----- (16)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{C\%의 O}_3 \text{ concentration} &= \frac{Cg - \text{O}_3}{Cg \text{ O}_3 + (100 - C)g - \text{O}_2} = \\ &= \frac{C \times 1000}{C \div 48 \times 22.4l + [(100 - C) \div 32 \times 22.4]} = \frac{1000C}{70 - 0.2333C} \text{ (g-O}_3\text{/Nm}^3\text{-O}_2) \text{--- (17)} \end{aligned}$$

반대로 산소식의 경우 X (g-O₃/Nm³-O₂)농도를 Fig. 9와 같이 C weight % 농도로 변환할 경우의 아래와 같다.

$$C = \frac{70X}{1000 + 0.2333X} \text{ (Weight \%)} \text{----- (18)}$$

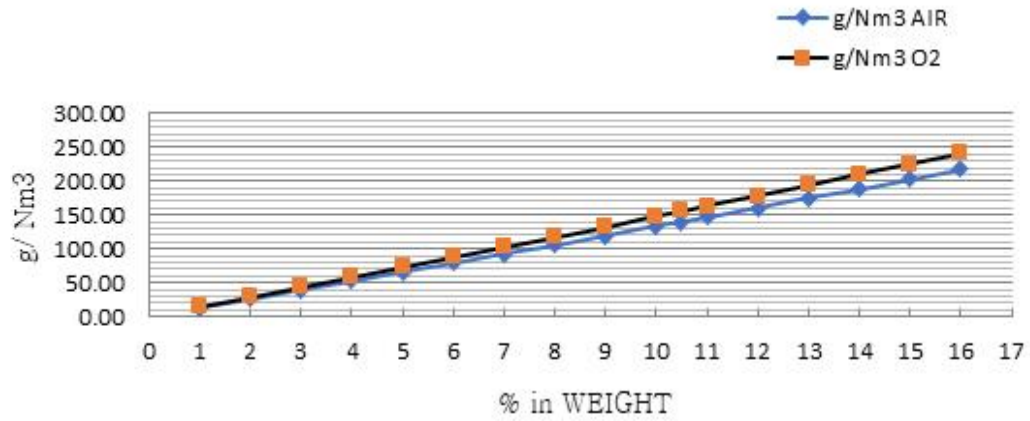


Fig. 9. Correction (trends) of ozone concentration (Ozonia Ltd.)

Fig. 10은 일반적으로 적용되는 오존 발생장치의 기본 구성도이며 원료 가스의 유입상태, 오존발생기의 냉각상태를 감시하고 생산 오존농도를 감시 및 제어하기 위하여 구성되었다.

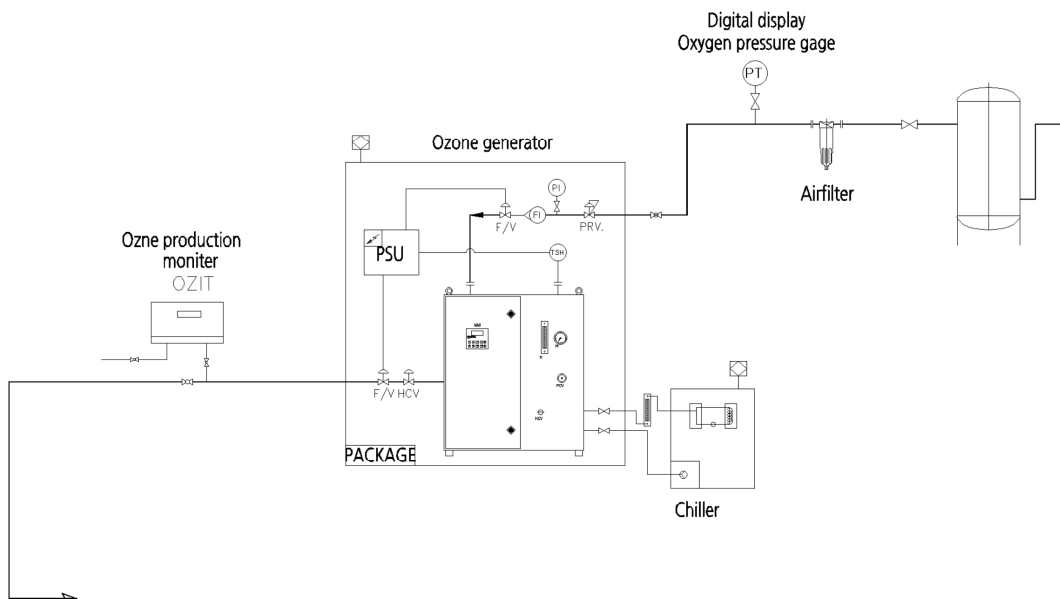


Fig. 10. Ozone generator configuration

오존 발생 용량을 자동으로 조절하고 해수유입 수량을 실시간 측정하기 위하여 초음파 유량계(Xonic 100, 자인테크놀로지)를 설치하여 설정 오존 주입량에 따라 오존 생산량이 자동 조절될 수 있도록 구성하였다.

산소량은 1.25 Nm³/h을 상수값으로 하여 해수 유입 수량에 따라 오존생산량이 조절되도록 하였으며 유입수 살균처리 공정은 Fig. 11과 같다.

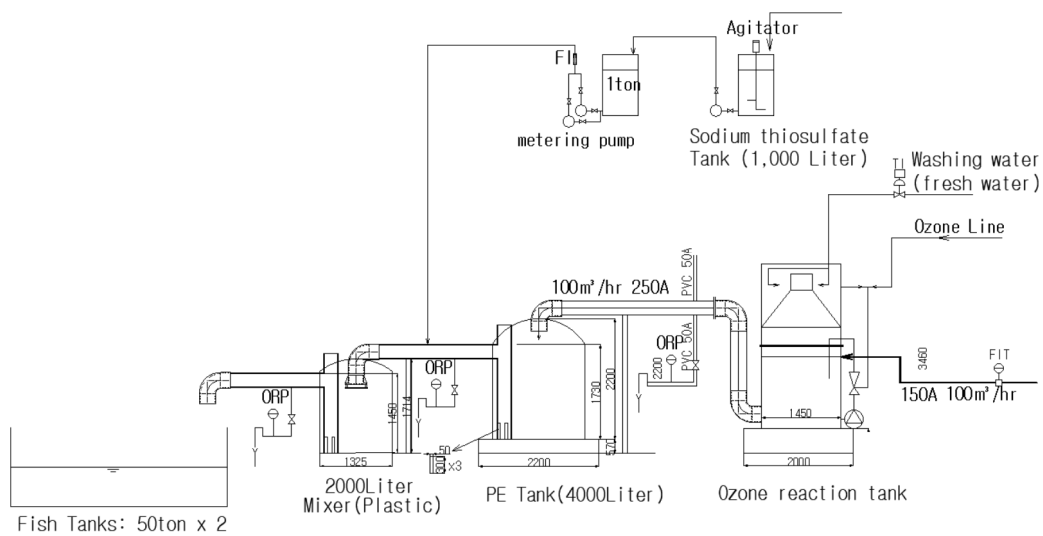


Fig. 11. Scheme of seawater influent sterilization treatment facility

유입 해수를 완전히 살균하는 데 필요한 TRO (HOBr)의 CT 값은 스쿠티카층의 불활성화 목표점을 기준으로 설정하였다. 1 mg/L의 TRO와 3 min의 체류시간을 설정하기 위하여 4,000 L 홀딩탱크(PE, 으뜸플라스틱)을 추가로 설치하였으며 이후 싸이오황산나트륨(Sodium thiosulfate; Na₂S₂O₃)으로 중화하기 위한 탱크(2,000 L, PE 으뜸플라스틱)를 설치하였다. 싸이오황산나트륨은 350 g/h 용량으로 설정하여 중화 탱크 유입 배관으로 정량펌프(다이아프램, 천세 펌프)를 이용하여 공급하고 어류양식 수조에 유입되기 전에 중화탱크에서 완전히 중화한 후에 어류가 활동하는 양식 수조에 유입되도록 하였다.

어류의 안전을 확인하기 위해 중화 여부는 산화환원전위(Oxidation reduction

potential, ORP) 센서를 통하여 중화 여부를 확인하였으며 ORP 값과 비교하여 별도 TRO 분석(DR3900 HACH, USA)으로도 확인할 수 있도록 하였다.

오존 반응 탱크는 Fig. 12과 같이 유입수의 용존 유기물을 동시에 제거하기 위하여 단백질 스키머(Protein skimmer, Galaxy-1400, CM Aqua, Denmark)를 사용하였다. 단백질 스키머의 볼륨은 3.2 m³이며 자체 공기 공급용 Motive 펌프(24 m³/h x 12 mH x 0.55 kW, Centrifugal pump BADU 21-40/53 G-AK-SSV) 토출부에 설치된 벤추리 Injector (50 mm, PVDF)를 이용하여 부상용 공기와 오존을 공급하였다.

부상용 공기는 유입 수량의 약 33%로 하여 33 Nm³/h의 공기량이 인젝터에 의해 흡입될 수 있도록 하였으며 이중 오존화 가스의 양은 1.25 Nm³/h를 포함하였다.

오존 반응조로 사용한 단백질 스키머(Protein skimmer)의 몸통 재질은 HDPE로 제작되었으며 상단 콘 부분 및 스킴제거 부위에는 투명 재질 Simolux로 제작되어 TRO 및 잉여 오존에 견딜 수 있도록 하였다. 주기적으로 담수를 이용한 세척수를 사용하여 단백질 스키머 상단에 누적된 스킴을 제거할 수 있도록 구성하였다. 단백질 스키머의 규격은 부상 버블의 기포경에 따른 부상 속도와 부상 수조 내 처리수의 선속도에 따라 지름이 결정되므로 일반적인 해수에서의 인젝터 공급에 따른 버블 부상 속도는 24 cm/sec에 따라 설계 적용되었다. 일반 부상조의 수표면 유속이 2.2 cm/sec 이하이므로 이에 적합하도록 적용하였다.

단백질 스키머(Protein skimmer)내 지름은 $\Phi 1.4\text{m}$ 이고 단면적은 1.54 m²이며 부상조 내 처리 유속은 0.65 cm/sec ($100 \text{ m}^3/\text{h} \div 1.54 \text{ m}^2 = 64.94 \text{ m}/\text{sec}$)로 매우 안정된 부상 속도를 적용하였다.

부상조 상단에 모인 거품을 제거하기 위하여 세척수의 역세 간격은 타이머 밸브에 의하여 설정하였으며 5 min에 20 s 세척수를 분사하도록 설정하여 단백질 스키머(Protein skimmer) 상단에 쌓여 있는 거품을 효과적으로 제거될 수 있도록 구성하였다.

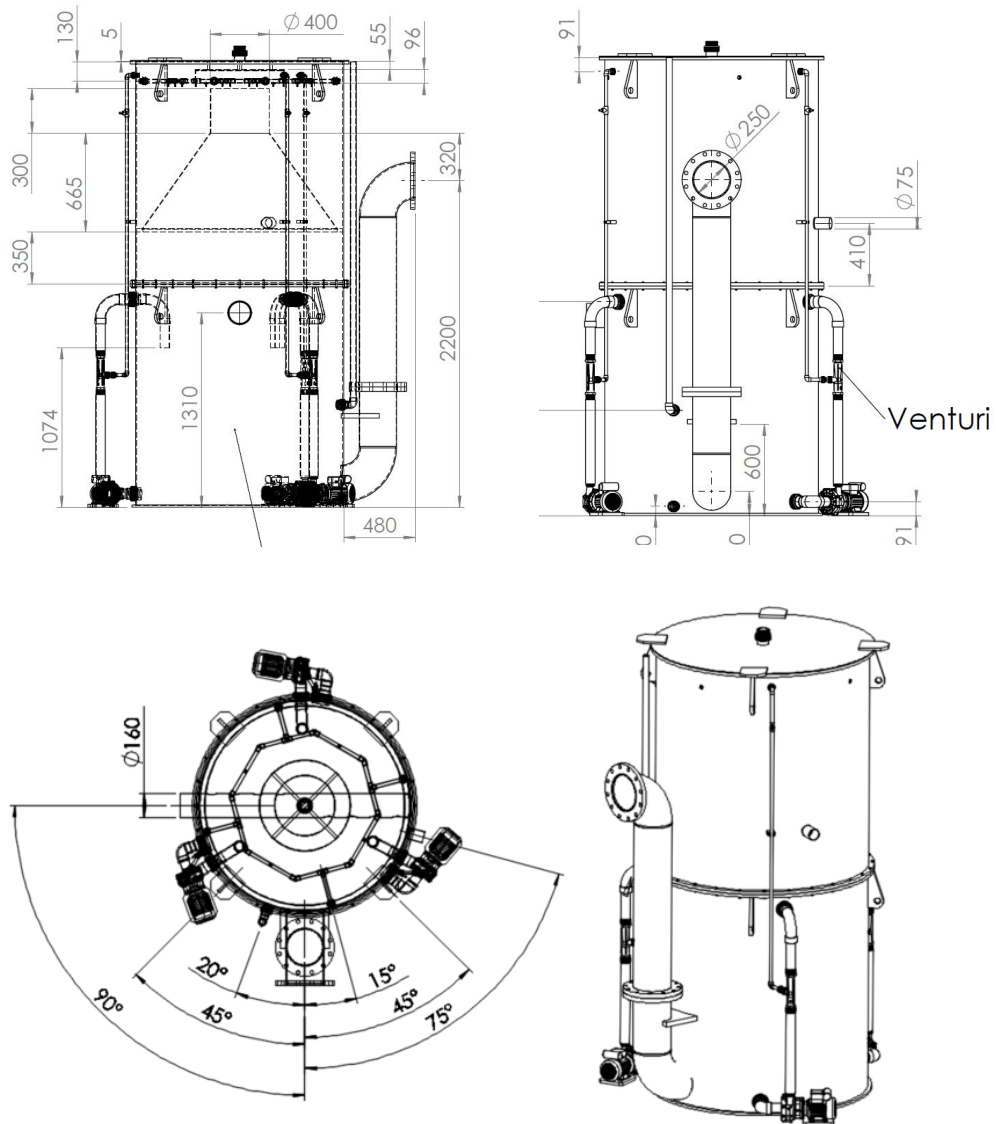


Fig. 12. Ozone reactor(Protein skimmer)

중화제로 사용된 싸이오황산나트륨(99%)은 고체 결정체 25 kg를 교반 탱크(1 ton, 혼합믹서 0.75 kW 으뜸프라스틱)에서 담수 750 L에 충분히 용해시켜 저장탱크(1 ton PE탱크, 으뜸프라스틱)로 이송하여 사용하였다.

정량펌프(AX1-51, 다이어프램, 천세산업)를 통해 유량계(면적식 0~50 CC/min, 한국유량계)를 통과한 중화제는 중화 탱크 (PE 탱크 2,000 L, 으뜸플라스틱)로 정량 펌프(최대 토출량 50 mL/min x 15 bar)를 통해 TRO를 중화시키기 위하여 Table 10과 같이 38 mL/min 로 공급하여 중화하였다.

Table 10. Calculation of neutralizing agent supply

Treated water capacity(A)	100	m ³ /h
Ozone injection rate(B)	1.64	g/m ³
Ozone generator capacity(C) = (A) x (B)	164	g/h
Estimated TRO proportion(D)	61%	%
TRO(HOBr)(E) = (B) x (D)	1	g/m ³
	1	mg/m ³
HOBr Max.	1	mg/m ³
	1	g/m ³
Flow rate	100 m ³ /h	
HOBr mass flow rate	100	g/h
HOBr molecular weight	96.911	
HOBr mass flow rate	0.0010319	kmol/h
Na ₂ S ₂ O ₃ supply is 1.9 times the molar basis	2	apply
	0.002063749	kmol/h
Na ₂ S ₂ O ₃ has a molecular weight of 158.11 kg/kmol	0.326299388	kg/h
Sodium thiosulfate distribution standard	25	kg/1 pack
	5	pack
Sodium thiosulfate	125	kg / 1 time
Water	750 kg	
Aqueous solution	875 kg	
Concentration	14.29	%
Sodium thiosulfate	0.3263	kg/h
Monthly	235	kg/Month
Amount of water needed	1.96	kg/h
Aqueous solution	2.28	kg/h
Sodium thiosulfate specific gravity	1.85	
Specific gravity of water	1.00	
Specific gravity of aqueous solution (average)	1.12	
Required pump capacity	38	mLPM(CC)

TRO를 포함한 해수와 싸이오황산나트륨 중화제를 중화 탱크(PE 탱크, 2,000 Liter 으뜸플라스틱)에서 빠르게 혼합하기 위하여 Fig. 13과 같이 중화 탱크 유입수(100 m³/h)가 자체 개발한 원심 혼합 충돌판(2중 플랜지) 안에 회전 유도판을 이용하여 유입수의 유속을 이용하여 빠르게 혼합되도록 유도하였다.

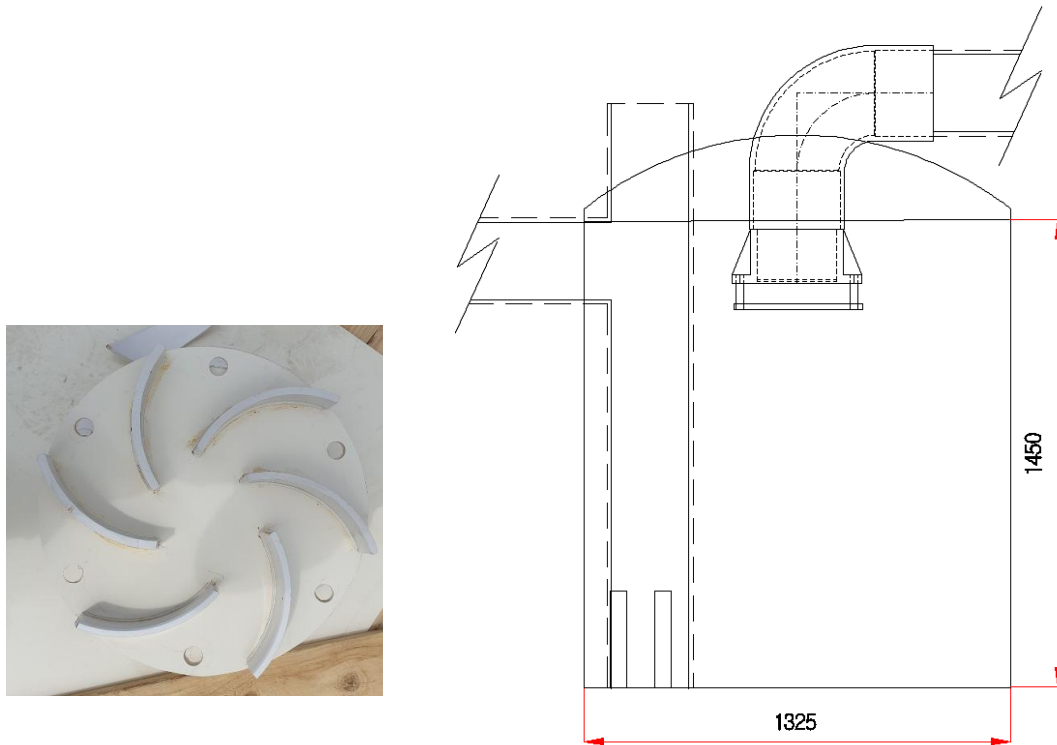


Fig. 13. Centrifugal mixing impingement plate

양식장의 취수 저장 고가수조에서 자연유하로 공급되는 해수의 양을 실시간으로 측정하기 위하여 배관 외부 부착식 초음파 유량계(Xonic 100, 자인테크놀로지)를 설치하여 측정하였으며, TRO를 측정하기 위하여 Fig. 14와 같이 오존 반응조 후단, 각 표본 추출 위치에 ORP센서(침적형 전극 OR-1-pT5-5M Bell Science Co., Ltd; 전극 Pt 순도 99.9% up, 전위차 시약 260 mV 이내, 비교전극 Ag-AgCl, 측정 범위 -1,000 ~ +1,000 mV)를 설치하였으며 오존 반응 탱크 후단, 체류 탱크 후단, 중화 탱크 후단에 각각 설치하여 비교 분석하였다. ORP 센서의 설치는 배관 상에서 설치하여 전극이 언제나 수중에 잠기도록 구성하였으며 2일마다 1몰 HCl 용액으로 10분간 센서를 담가 무기물 및 유기물을 제거한

후에 사용하였으며 3개월에 1회 ORP 용액(86 mV, 263 mV, 475 mV)으로 ORP 센서를 교정하여 주었다.

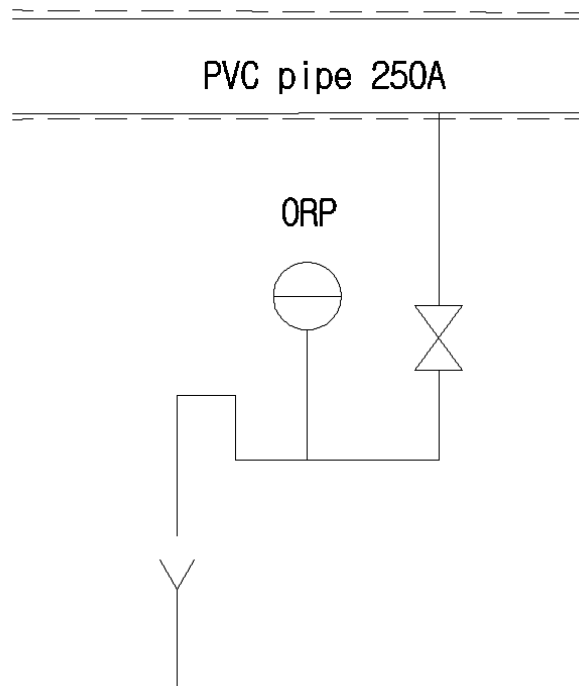


Fig. 14. ORP sensor piping diagram

배관 유속은 1.5 m/sec를 기준으로 하여 적용하였으며 오존 반응 탱크에 유입되는 배관의 구경은 PVC 150A, 반응 탱크 후단 공정 배관은 PVC 250A, 샘플링 배관(ORP)은 PVC 50A로 적용하였으며 배관 구경은 다음 공식을 이용하여 사용하였다.

$$A = \frac{Q}{V} = \pi \frac{D^2}{4}, D(\text{diameter}) = \sqrt{4Q/(\pi \times V)} \text{----- (19)}$$

홀딩 탱크와 중화 탱크의 토출(배출) 배관은 탱크 내부에 설치하여 탱크 안에서 최대한 체류시간을 확보할 수 있는 구조로 설치하여 배관 하단 부분에 처리 유량이 충분히 유출될 수 있도록 개구부(50 mm x 300 mm x 3개)를 만들어 사용하였다.

총 잔류산화제(Total residual oxidants, TRO)는 HACH의 DR3900을 이용하여 DPD(N,N-diethyl-p-phenylenediamine)법으로 분석하였다.

유입수 살균처리를 위한 오존 주입률의 설정은 넙치의 주요 질병원 중에 가장 TRO 농도가 높은 스쿠티카충(Scuticociliatida; ciliata)에 대한 TRO 농도를 Table 11과 같이 0.8 mg/L for 30 s 요구량(Yoshimizu et al, 1995)에 따라서 적용 TRO를 1.0 mg/L로 설정하고 이를 생산하기 위해서 해수 내 존재하는 Br⁻ 65 mg/L에서 오존 공급량이 1 g/m³일 때 0.61 g/m³의 TRO가 형성되므로(강 등, 2014) TRO 1.0 mg/L를 유지하기 위하여 약 1.64 g/m³의 오존 주입량(Dose)을 중심으로 하여 오존 생산량을 아래와 같이 산출하여 본 실험에 적용하였다.

$$\text{Ozone production} : 1.64 \text{ g/m}^3 \times 100 \text{ m}^3/\text{h} = 164 \text{ g/h @ 10 wt\%} \text{----- (20)}$$

$$\begin{aligned} \text{Required amount of oxygen (raw material supply gas): } & 164 \text{ g/h} \div 0.1 \\ & = 1,640 \text{ g O}_2/\text{h} \text{----- (21)} \end{aligned}$$

$$\text{therefore, the purity of oxygen produced by the PSA oxygen generator is 90\%, and } 1.64 \text{ kg/h} \div 0.9 = 1.82 \text{ kg/h} \text{----- (22)}$$

Converting this to volume,

$$1.82 \text{ kg/h} \times (22.4/32) \approx 1.28 \text{ Nm}^3/\text{h} \text{----- (23)}$$

Table 11. Effect of total residual oxidizer (TROs) concentrations produced by ozonation of seawater on infection of fish pathogen (Kasai et al, 2002)

Fish Pathogens	TROs concentration (mg/L)	Treatment time (sec)	Reduction Rate (%)	Initial number (log)
Yellow ascites virus (YAV)	0.5	60	>99	4.3 ¹
<i>Hirame rhabdovirus</i> (HIRRV)	0.5	15	>99	5.6 ¹
Infectious pancreatic necrosis virus (IPNV)	0.5	60	>99	4.1 ¹
Infectious haematopoietic virus (IHNV)	0.5	15	>99	4.1 ¹
<i>Onchorhynchus masou virus</i> (OMV)	0.5	15	>99	3.1 ¹
Chum salmon virus(CSV)	0.5	60	>99	4.1 ¹
<i>Vibrio anguillarum</i> NCMB6	0.5	15	>99.9	5.6 ²
<i>Lactococcus garvieae</i> 538	0.5	15	>99.9	5.8 ²
<i>Aeromonas salmonicida</i> ATTC14174	0.5	15	>99.9	5.1 ²
<i>Aeromonas hydrophila</i> IAM1018	0.5	15	>99.9	4.6 ²
Scuticociliatida BR9001	0.8	30	>99.9	5.5 ³

¹Initial virus infectivity (TCID₅₀/ml).

²Initial viable bacterial number (CFU/ml). ³Initial viable number.

2) 양식 수조 내 수질 환경 분석

(1) 오존 주입량에 따른 TRO와 ORP의 상관관계 분석

오존 주입량 0.672 μmol/min, 1.47 μmol/min, 1.83 μmol/min 및 2.58 μmol/min에 따라서 ORP센서를 사용하여 측정값(측정 범위 -1,000 ~ +1,000mV)을 비교하였다.

(2) 해수 살균실험 : 오존 주입율에 따른 생성된 TRO 값에 따라 유입해수의

살균 능력을 분석하였다. 살균 적용에 있어서는 일반세균을 선택 배지를 사용하여 유입수 100 mL를 여과 후에 25℃ 인큐베이터에서 24 h 배양하여 일반세균의 살균 능력을 분석하였으며, 넙치의 주된 폐사 원인으로 기생충에 대한 살균효과를 분석하기 위하여 넙치 양식장에 유입되는 용수에 높은 오존 주입량을 적용하여 대조군과 비교하여 생존율을 분석하면서 살균에 적합한 TRO 값과 체류시간을 분석하였다.

(3) 수질 분석(탁도) : 취수 유입수에 오존 주입률에 따른 해수 중의 TRO에 의한 탁도 개선 효과를 분석하였으며 휴대용 탁도계(HACH 2100Q, HACH, USA)를 통하여 분석하였다.

3) 생리활성도 분석

중간 육성어 넙치(200~400 g)와 성어 넙치(800~1,200 g)를 수용한 후, 살균정화 장치 설치 유무에 따라 넙치의 크기별 및 사육 기간별로 생존율, 성장률, 사료효율, 사료 섭취량을 측정하였다. 또한, 실험어의 스트레스 반응을 확인하기 위하여 혈액학적 분석 항목(Cortisol, Glucose, AST, ALT)과 면역력 지표 항목(Immunoglobulin M, Lysozyme, Melatonin) 그리고 일반성분 항목(회분, 조지질, 조단백, 수분)으로 구분하여 분석한 후 비교하였다.

(1) 표본 분석

넙치의 크기별로 구분된 실험구에 살균장치를 설치한 후, 살균장치를 설치하지 않은 대조군과 비교하면서 1개월 간격으로 각각의 실험구에서 5마리씩의 표본을 취하였다. 이후 넙치 표본을 200 µg/L 농도의 2-phenoxyethanol로 마취하여 폐사시킨 후 간 조직을 채취하였다. 채취된 조직은 total RNA 추출시까지 -80℃의 초저온 냉동고에 보관하였다. 혈장은 heparin sodium을 처리한 주사기(1 mL)를 사용하여 미부 혈관으로부터 혈액을 채취한 후, 원심분리(4℃, 10,000 rpm, 5 min)하여 얻은 혈장은 호르몬 분석 전까지 -80℃의 초저온 냉동고에 보관하였다.

(2) RNA 추출 및 cDNA 합성

Trizol reagent (Gibco/BRL, USA)를 이용하여 넙치의 간으로부터 total RNA를 추출하였다. 추출된 RNA의 농도 및 순도는 260과 280 nm 파장의 UV spectroscopy에 의해 결정되었다.

2.0 μ g의 total RNA를 template로 하여 oligo-d(T)₁₅ anchor primer와 M-MLV reverse transcriptase (Promega, USA)를 이용하여 cDNA를 합성하였다. 합성된 cDNA는 reverse transcription-polymerase chain reaction (RT-PCR) 분석 시까지 -20°C 냉동고에 보관하였다.

(3) Quantitative real-time PCR (QPCR)

스트레스 관련 유전자는 흔히 면역 지표로 알려진 Immunoglobulin M (IgM)과 Lysozyme의 mRNA의 발현 변화를 QPCR을 이용하여 조사하였다. QPCR의 수행을 위한 primer는 이미 결정된 넙치의 염기배열을 이용하였으며, 설계된 primer의 염기배열은 Table 12에 나타내었다.

Table 12. Immunoglobulin M (IgM) and lysozyme primers for RT-PCR

Genes		Sequence	Size (bp)
IgM	Forward	5'-GAC TCT GAC TTG CTA TGT GAA-3'	101 bp
	Reverse	5'-TTG TGG TAT TGA ACT TGT ATC CT-3'	
Lysozyme	Forward	5'-GTC TAC GAA CGC TGT GAA TG-3'	124 bp
	Reverse	5'-TGG CTC TGG TGT TGT AGT-3'	

QPCR은 BIO-RAD iCycler iQ Multicolor Real-Time PCR Detection System (Bio-Rad, USA)과 iQTM Sybr green Supermix (Bio-Rad, USA)를 이용하여 95°C에서 5 min 초기 열변성 1회, 95°C에서 20 s 동안 열변성, 55°C에서 20 s primer 결합을 총 40회 실시하였다.

내부표준 유전자로는 β -actin을 사용하여 PCR이 진행됨에 따라 calculated threshold cycle (CT) 값을 결정하여 β -actin에 대한 발현량을 정량화하였다.

(4) 성장도 관련 분석

생존율과 성장률, 사료효율 및 사료 섭취율을 다음의 식으로 나타내었다.

$$\text{Survival rate(\%)} = \text{Final number of fish} / \text{Initial number of fish} \times 100.$$

$$\text{Growth rate(\%)} = [\text{Final mean wt (g)} - \text{Initial mean wt (g)}] \times 100 / \text{Initial mean wt (g)}.$$

$$\text{Feed efficiency(\%)} = \text{Weight of feed consumption (g)} / \text{Weight gain (g)}.$$

$$\text{Feed intake rate(\%)} = 100 \times [\text{Mean feed intake (g)} / \text{Mean fish weight (g)} / \text{Feeding days}].$$

(5) 혈중 glucose, AST 및 ALT 분석

혈중 glucose, aspartate aminotransferase (AST) 및 alanine aminotransferase (ALT) 농도는 dry multiplayer analytic slide 방법을 이용하였으며, biochemistry auto-analyzer를 사용하여 측정하였다(Fuji Dri-Chem 4000; Fujifilm, Tokyo, Japan).

(6) 혈장 분석

혈장 내 cortisol과 melatonin 농도 분석은 enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) kit [Fish cortisol (MBS704055, Mybiosource, USA)와 Fish melatonin (MBS013211, Mybiosource, USA)]를 사용하여 측정되었다. 각각의 특이적인 항체가 코팅되어 있는 plate에 혈장 50 μ L와 50 μ L의 HRP-conjugate를 각각의 well에 넣은 후, 혈장 내 호르몬이 plate에 붙어 항체와 반응할 수 있도록 37°C에서 2 h 동안 반응시켰다.

Plate를 washing한 후, 50 μ L의 substrate A와 substrate B를 37°C에서 15 min 반응시켰으며, stop solution 50 μ L를 분주하여 반응을 정지시켰다. 마지막으로 각각의 농도는 450 nm 파장을 이용하여 흡광도를 측정하였다.

(7) 통계분석

모든 자료의 통계처리는 SPSS 19.0 (SPSS Inc., USA) 통계 프로그램을 이용하였다. 살균처리시스템 설치 유무에 따른 스트레스 물질의 통계분석은 분산분석(ANOVA)을 실시하여 Duncan's multiple range test로 평균간 유의성을 95% 신뢰수준에서 검정하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 살균장치로서 오존의 살균효과 규명을 위한 TRO 생성 및 제어

1) 해수 전처리 살균시스템을 위한 오존의 생산 특성

오존을 수중에 용해하기 위해서는 오존농도, 기액비, 인젝터 후단의 혼합 압력, 체류시간 및 혼합속도 등 5가지가 수중에 전달 효과를 결정할 수 있는 제어 변수이다. 그러므로 생산되는 오존농도는 기액비에 직접 연관되기 때문에 가능한 오존생산 농도를 높여 오존화 가스량을 최소화함으로써 기액비를 개선하여 적용할 수 있다. Table 13은 순산소 사용시 오존농도에 따른 오존생산과 산소량의 상호관계 값이다. 오존 발생장치는 전기를 이용하여 산소분자를 원자화하여 오존을 생산하기 때문에 오존 발생장치의 효율과 능력은 경제성에 있어서 중요하다. 그러므로 오존 발생장치의 능력을 나타내는 수치로써 높은 오존농도에서 오존 발생장치가 생산할 수 있는 오존생산량과 전력비를 나타낸 것으로 일반적으로 개량된 제품의 경우 10~12.5 wt%로 운전이 가능하므로 기액비 개선에 효과적이며 용해율을 높일 수 있는 장점이 있으며 높은 생산농도로 운전하기 때문에 원료 가스인 산소량을 획기적으로 줄여 운전할 수 있다. 그러므로 오존을 해수중에 효과적으로 전달하기 위하여 상기 5가지 인자 중 오존발생기에 원료 가스를 산소발생기에서 생산된 90%의 산소를 사용하여 생산 오존농도를 10 wt%로 높여 운전을 수행하였으며 오존화 가스량을 최소화할 수 있었다. 이는 건조공기를 사용할 때 일반적으로 생산되는 오존농도 3%와 비교하였을 때 약 3.7배의 오존화 가스량을 줄일 수가 있으므로 기액비가 개선되어 오존 용해 효율이 높게 유지될 수 있었으며, 오존 반응조로 활용한 단백질 스키머에서는 오존 전달효율에 관여하는 5가지 제어 가능한 인자 중 헨리의 법칙을 이용하는 압력식 오존 용해 장치와 달리 단백질 스키머의 구조상 혼합속도 및 혼합 압력을 제어할 수가 없었다. 그러나 해수에 널리 분포된 브롬 이온(Br^-)과 매우 빠른 반응으로 담수와 달리 해수중에 오존의 반감기가 약 5.3 s 이므로 오존 반응조로 활용한 단백질 스키머에서 오존 용해율이 99% 이상 달성하였기 때문에 잉여오존의 배출량은 매우 작았으나 그럼에도 불구하고 기생충을 불활성화하기 위한 높은 오존

주입량을 적용할 때 잉여오존을 제거하기 위한 별도의 배오존파괴기(Vent ozone destructor, VOD)를 설치할 필요가 있었다. 그러나 양식 수질을 개선하기 위한 순환 여과 양식 시스템에 적용할 경우에는 낮은 오존 주입률로 충분히 목적을 달성할 수 있으므로 잉여 오존이 발생하지 않고 100% 용해되었으며 해수에 적용할 경우에는 오존 주입량의 수준에 따라서 오존처리 공정을 더 단순하게 하고 안전하게 구성할 수 있음을 알 수 있었다.

혼합 압력은 헨리의 법칙에 따라 용해 장치의 압력을 높일 때 가스 전달효율이 높아지며, 체류시간은 목표 병원원에 대한 충분한 CT 값을 확보하는 데 필요하며, 혼합속도는 오존을 반응조에 효과적으로 혼합하기 위하여 반응조 내에 혼합노즐을 설치하여 목표 혼합강도 이상으로 혼합하기 위한 속도로서 혼합 와류를 극대화하는 데 필요하다.

오존을 생산하는 중에 오존발생기 방전관 내부에 걸리는 압력 및 냉각수의 변동 폭에 따라서 오존생산량은 약간의 증감을 확인할 수 있었으나 오존 주입률 제어를 ORP 값을 받아 비례 제어할 경우 안정적인 오존생산 제어를 확인할 수 있었다.

최근 오존발생기에서는 기본적으로 10 wt%의 농도를 기본으로 경제성을 달성하고 있으며 최대 12.5%까지의 경제성을 달성하는 것으로 나타나고 있다. 그러므로 오존농도와 전력비, 산소량을 분석하여 적용하고자 하는 오존 발생장치의 능력 및 효율은 양식장에서 비용으로 지출되는 고가의 액체 산소량을 크게 좌우할 수 있으므로 내구성이 확보된 고효율 장치를 적용하는 것이 생산성에도 기여할 것으로 판단된다.

Table 13. Ozone production and oxygen amount according to ozone concentration

Ozone concentration [wt%]	Ozone concentration [g/Nm ³]	Ozone production [g/h]	Amount of oxygen [NL/h]	Wattage [kW]	Nitrogen (wt%)
6	88	1,070	12,480	8.7	~2.4
7	103	952	9,520	8.7	~2.4
8	118.2	888	7,768	8.7	~2.4
9	133.4	831	6,450	8.7	~2.4
10	148.7	753	5,270	8.7	~2.4
11	164.2	671	4,258	8.7	~2.4
12	179.7	610	3,550	8.7	~2.4
13	195.4	522	2,807	8.7	~2.4

※ Raw gas : LOX

※ Cooling water temp.: 12°C ~ 17°C

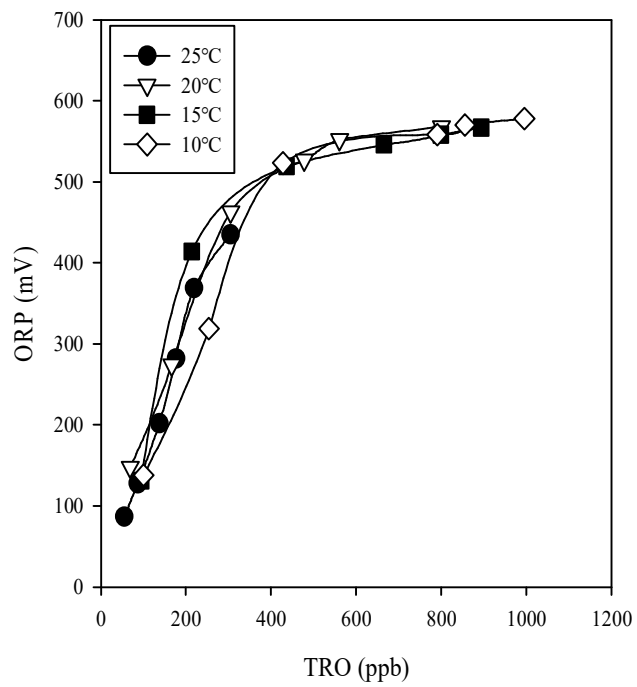
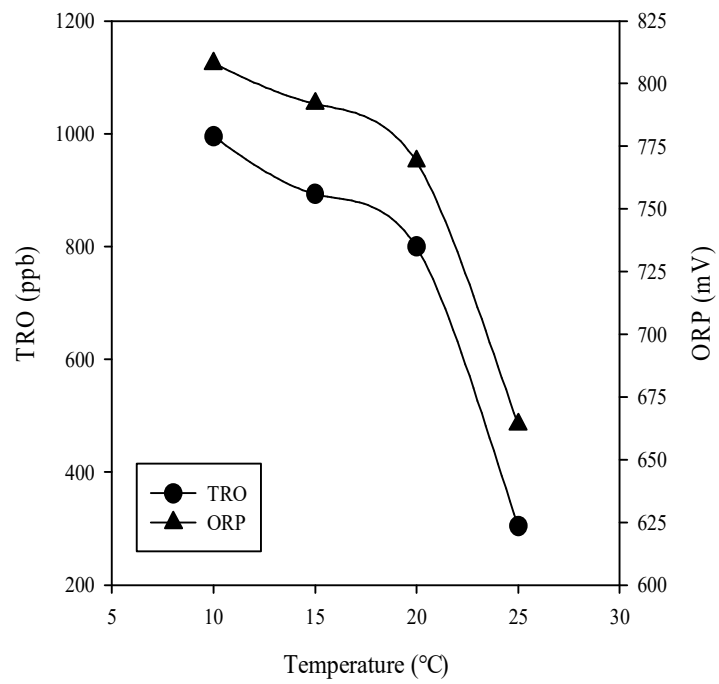


Fig. 15. Relationship between TRO and ORP by seawater temperature

Fig. 15과 같이 해수의 온도별 TRO와 ORP의 관계를 분석하였다. 해수의 온도가 높을수록 TRO와 ORP 모두 감소하는 경향을 보이기는 하나, 온도가 10°C에서 25°C로 높아질수록 TRO 값은 1,000 ppb에서 300 ppb 이하로 감소하는데 넘치 적정 사유 수온을 벗어나는 경계점에서는 약 300 ppb 이하로 낮아진다. 또한 TRO와 ORP의 관계는 선형관계로 나타났다. 그러나 측정 시간이 많이 소요되고, 미량의 TRO를 실시간 분석할 수 없는 문제점이 있어 ORP 센서에서 출력된 신호 값(4~20mA)을 이용하여 목표 오존 발생량을 실시간으로 제어할 수 있었다. 그리고 Fig. 15와 같이 수온에 따른 ORP와 TRO의 선형성은 크게 좌우되지 않았음을 알 수 있었으며 계절별 수온에 따라 주기적인 TRO 분석에 따라서 ORP의 선형을 관리하여 자동화 알고리즘에 적용하여 어류의 안전성을 확보할 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한, ORP센서를 이용함에 따라 해수의 특성상 주기적인 CIP가 필요하였으며 센서의 에러에 대처할 수 있도록 센서의 이중화를 고려하여 센서의 에러에 대비하고 센서값의 변동 폭을 고려하여 안전한 알고리즘 확보가 필요할 것으로 판단되었다.

2) 살균 TRO 및 중화 TRO 농도에 따른 ORP 값의 변화

Fig. 16은 실험기간 동안 오존 반응조로 사용한 단백질 스키머(Protein skimmer) 토출부에서 측정된 총 잔류산화제(TRO)와 중화제 이후 측정된 총 잔류산화제(TRO)의 값이다. 당초 중화제의 공급량에 따른 농도 값에 따라 제거되는 TRO의 값은 산화전위(ORP) 값과 매우 유사하게 유지되어 ORP 값의 아날로그 신호(4~20 mA)에 따라서 정량 펌프에 의하여 자동으로 중화제를 공급하였다. 8월 15일 중화제 약품 부족으로 공급하지 못하여 생긴 폐사 사고를 제외하고 대부분 비슷한 경향을 나타냈으며 ORP 값이 약 700 mV 이하에게서는 TRO 값과 비례하여 선형을 유지하였으나 700 mV 이상 값부터는 TRO 값의 선형보다 낮게 유지되어 분석되었다.

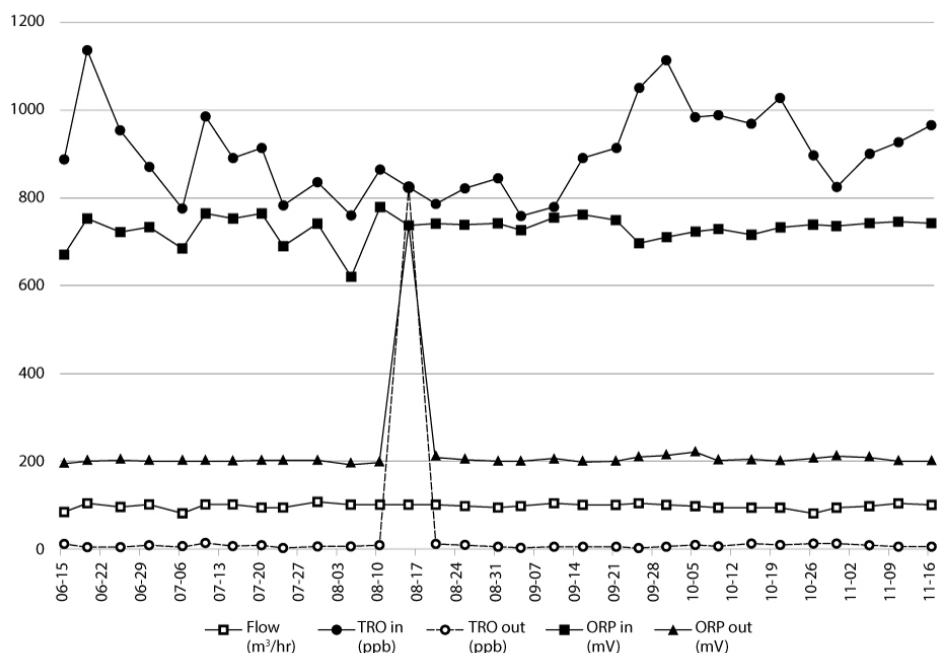


Fig. 16. Inflow TRO (ORP) and neutralization TRO (ORP) during the experiment period

Fig. 17과 같이 해수에 있어서 TRO 값과 ORP 값의 비교 값으로 오존 주입량 증가 시 초기에는 $[\text{Br}^-]/[\text{OBr}^-]$ 비율 변화가 급격하므로 ORP 변화도 급격하지만 (ORP 값은 700 mV까지 빠르게 상승), 이후 오존 주입량의 증가에도 불구하고 Br^-/OBr^- 비율 변화가 작으므로 ORP 변화도 작게 나타났다.

그러므로 ORP와 TRO를 비교 분석한 결과 둘 다 시간 경과에 따라 감소하는 경향을 나타내었고 감소하는 경향도 일치함을 알 수 있었다. 이에 따라 자동제어를 위한 제어인자로 TRO 500 ppb 이하에서는 ORP를 사용하여도 무방할 것으로 분석되었으며 실증을 통하여 직선구간 700 mV까지 TRO 제어 적용에는 큰 무리가 없을 것으로 판단되었다. 살균처리를 위한 700 ppb 이상의 TRO를 ORP 값으로 제어공정으로 적용하기 위하여 전자 유량계에서 측정되는 유량 값에 따른 오존 주입량 비례 제어공정을 구성하여 응답 속도에 대한 대응과 함께 공정을 구성하여 운전하였다.

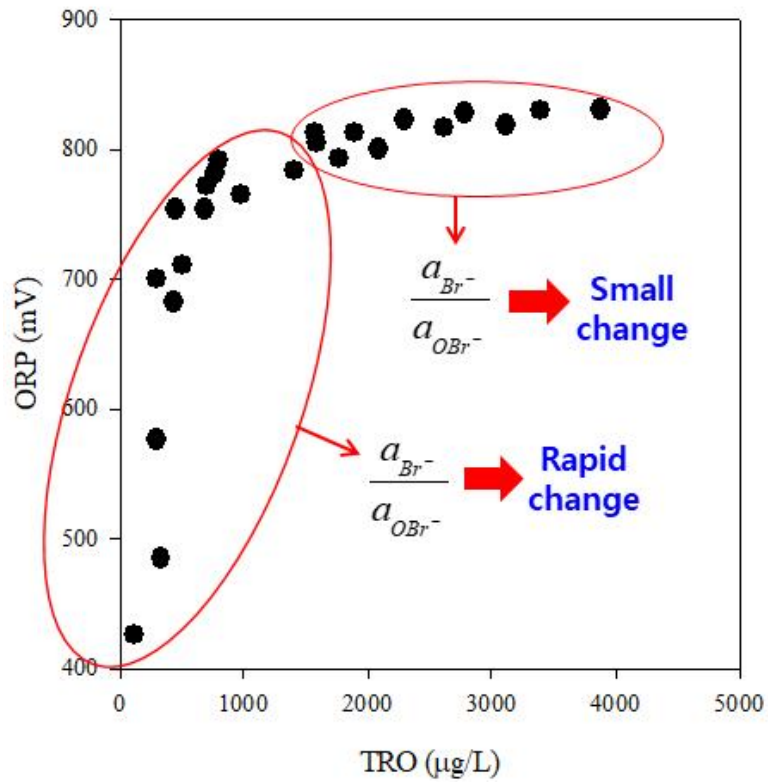


Fig. 17. Relationship between TRO and ORP

3) 오존의 기생충 사멸 효과

넙치 폐사에 가장 크게 영향을 미치는 요인 중 하나는 기생충이다. 오존 주입 이후 넙치의 일일 폐사 현황과 폐사 원인을 분석하였으며 Fig. 18와 같이 완전 살균을 위한 TRO 값이 800 ppb 이하의 분포와 체류시간 약 3 min 이하에서는 기생충의 영향을 받아 폐사율이 계속하여 존재하였다. 그러나 9월 14일 이후 TRO 900 ppb 이상과 약 3 min의 체류시간에서 더 이상 기생충에 의한 감염이 나타나지 않았다. 이를 토대로 TRO 800 ppb 이하에서는 체류시간을 늘렸을 때 기생충 사멸 여부에 대하여 추가 실험이 필요할 것으로 판단되었다. 그러므로 오존 주입량은 목표 TRO 값은 최소 900 ppb 이상을 유지할 때 짧은 시간에도 살균효과가 뛰어난 것을 알 수 있으며 탁도 등 유입 수질의 변동 값을 고려하여 유입 수질(탁도), 유량, 목표 TRO 값에 따라서 자동운전이 가능한 제어 방법이

중요할 것으로 판단되었다.

당초 TRO 값은 Kasai et al. (2002)은 Table 11에서와 같이 해수 수중에 TRO 800 ppb를 기준으로 하여 30 s 에서 스쿠티카충(Scuticociliatida BR9001)의 불활성화를 달성할 수 있다고 보고 하고 있으나 Fig. 18와 같이 본 실험에서는 800 ppb 3 min에서 목표한 기생충을 불활성화할 수가 없었으며 TRO 900ppb 이상에서 3 min 이상을 확보하였을 때 기생충에 의한 폐사가 발생하지 않았다. 그러나 TRO 800ppb 수준에서도 체류시간을 늘렸을 때 기생충의 불활성화 여부를 추가 연구가 필요할 것으로 판단되었다.

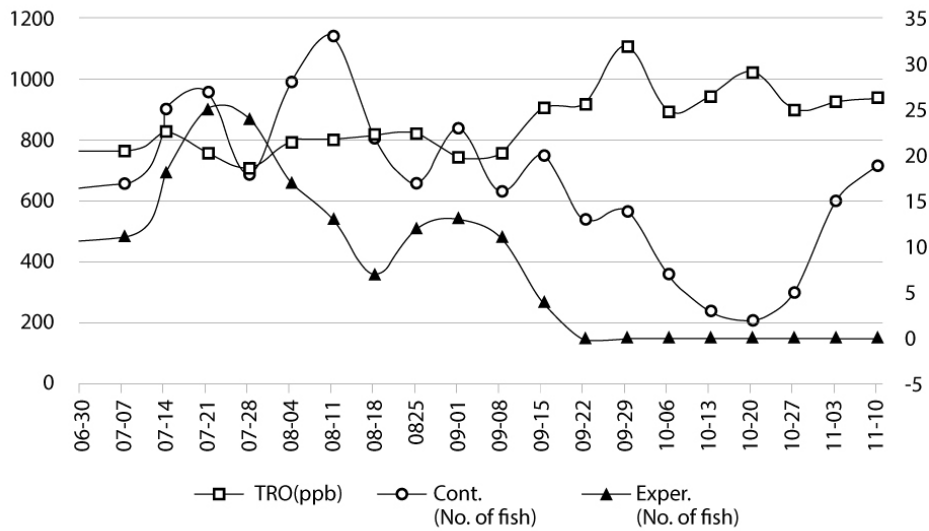


Fig. 18. Parasite killing effect comparison (based on dead carcasses and infected fish)

4) 오존 주입량에 따른 탁도(NTU)의 변화

Fig. 19와 같이 단백질 스키머(Protein skimmer)에 오존 주입량을 변화하면서 탁도의 변화를 분석하였다. 유입수의 탁도는 0.92~1.25 NTU 범위로 변화의 폭이 크지 않았다. 오존 주입량을 120~160 g/h로 변화시켰을 때 오존 반응조로 사용하는 단백질 스키머 출구의 탁도는 유입부 보다 크게 감소하는 경향을 보였으며, 오존을 적용한 단백질 스키머가 탁도 제거에 크게 기여한다는 것을 알 수 있다. 오존을 공급하면 수중 유기물의 응집이 증가한다고 알려져 있는데, 이러한 응집 효과에 의해 탁도 제거율이 증가한 것으로 판단된다. 그러나 수질에 따라 오존 주입량을 너무 높게 하면 유기물이 산화되어 응집 효과는 오히려 감소하는 것으로 보이므로 전처리 목적과 공정에 따라 오존 주입량을 결정할 필요가 있음을 알 수 있었다. 따라서 단백질 스키머 효율을 향상 시킬 수 있는 최적의 오존 주입률이 존재하는 것으로 판단되며 처리수량이 100 m³/h일 경우 적정 오존공급량은 150 g/h 내외로 판단되었다. TRO 중화조 출구(Out-2)의 탁도는 다시 증가하는 경향을 보이는데 이 결과는 실제 탁도가 증가한 것이 아니라, TRO 중화조에서 혼합 와류과정에서 생성된 미세 기포들이 탁도계에서 탁도로 측정된 것으로 판단된다.

높은 파랑과 태풍에 의한 유입수의 높은 탁도 변화에 따라 변화 범위 및 취수량에 따른 제거율도 추가 실험이 필요할 것으로 판단되며 취수 시 유기물질과 무기물질의 농도 범위도 확장하여 연구할 필요가 있을 것으로 판단되었다.

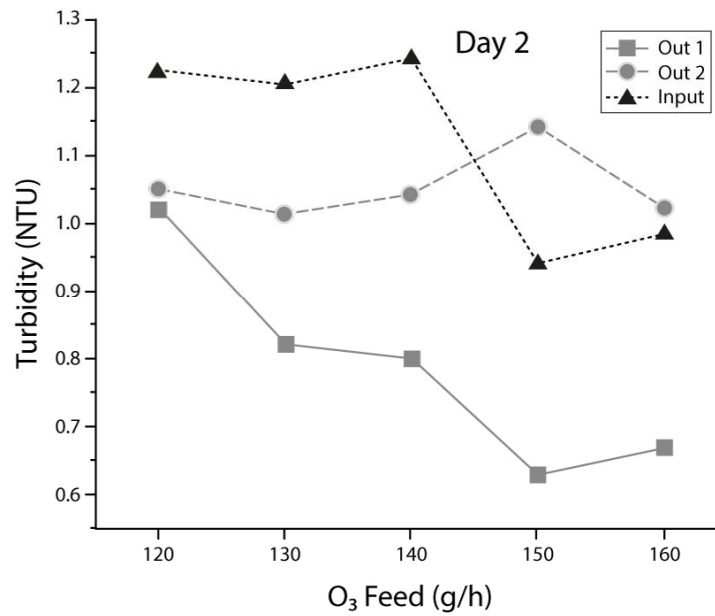
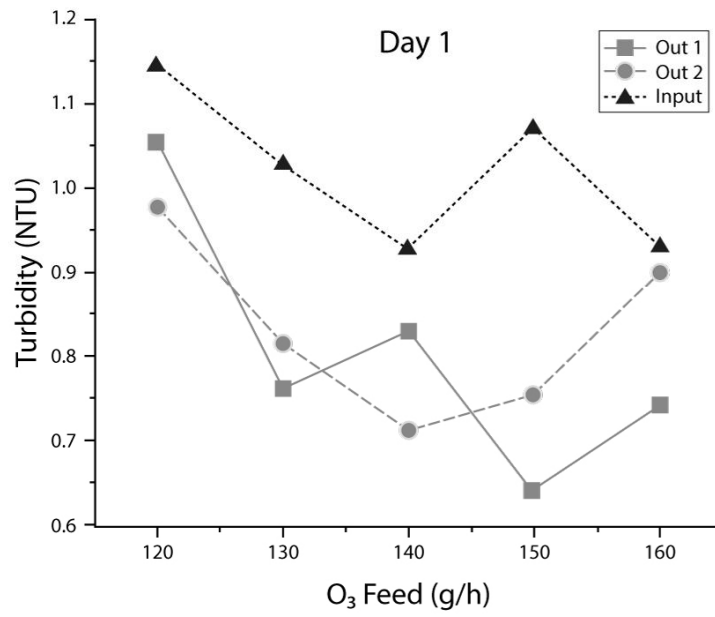


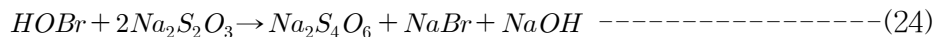
Fig. 19. Turbidity change according to ozone injection amount

5) 수질 정화 능력 분석

8개월간 중간 육성어와 넙치 성어를 대상으로 유입수 살균처리 시스템 설치 유무에 따른 유입/배출수 별로 사육수의 pH를 측정된 결과, 넙치 치어 및 중간 육성어의 사육수 pH는 치어 실험구에서 유입수에 비해 배출수의 pH 변화 값이 낮게 나타나는 경향을 보였다. 이는 pH가 사육수의 흐름이 작고 머무는 시간이 길어짐으로 양식 수조 내 산소 소모량이 증가하고 이에 따른 CO₂ 값이 높아져 pH 값이 낮아지는 것으로 판단된다(Tang, S. et al., 2009). 그러나 유수식 수조에서 환수량이 높은 경우 pH의 변화에서 유의적인 차이는 없었다.

Fig. 20은 오존 주입속도를 120~160 g/h로 변화시키며 측정된 DO 농도와 Fig. 21은 총 잔류산화제를 나타낸다. Fig. 20, 21는 Fig. 19과 마찬가지로 Input, Out-1, Out-2는 각각 단백질 스키머 입구, 단백질 스키머 출구, TRO 중화조 출구이다. 단백질 스키머 입구(유입수)의 TRO는 오존처리 전이므로 TRO 농도가 0에 수렴한다. 단백질 스키머 출구의 TRO는 오존 주입량에 따라 0.23~0.42 mg/L (Cl₂ 등가)로 측정되었으며, TRO 중화조 출구는 매우 낮은 상태로 측정되었다.

이 결과는 TRO 중화를 위해 사용한 싸이오황산나트륨(Na₂S₂O₃, sodium thiosulfate)이 매우 효과적으로 작용했음을 나타낸다. TRO의 주성분인 hypobromous acid(음이온 형태: hypobromite)는 sodium thiosulfate와 다음과 같이 반응한다.



반응식(24)와 같이 싸이오황산나트륨은 약 TRO와 1:2로 반응하므로, 싸이오황산나트륨의 공급량은 몰(mol) 기준으로 TRO의 2배가 되어야 한다.

그러나 공정의 단순화 및 경제성 평가를 위해서는 중화제로서 싸이오황산나트륨 대신에 활성탄여과기를 사용할 경우의 TRO 제거효율 분석도 추가로 연구할 필요가 있을 것으로 판단되었으며 특히, 순환여과시스템에서의 유입 수량은 매우

작으므로 소독을 완벽하게 처리하기 위해서는 2중 살균시스템 즉, 오존과 병행하여 자외선 장치 또는 분리막(UF 또는 MF)을 통하여서도 바이스 등 병원균의 제거 효과를 고려하여 경제성 분석과 시스템의 안전성을 확보할 필요가 있을 것으로 판단된다.

한편 오존처리를 하지 않은 해수(유입수)의 용존산소(DO)는 7.0~7.5 mg/L였으며, 오존처리에 따라 DO가 10.0~11.5 mg/L로 증가하였다. 오존 주입량이 증가할수록 DO도 증가하는 경향을 나타냈다.

본 연구에서 사용한 오존 장치에는 순수한 산소가 원료가스로 공급이 되고 있으며 오존 이외에도 산소가 해수에 용해되므로 DO가 증가한 것으로 판단된다.

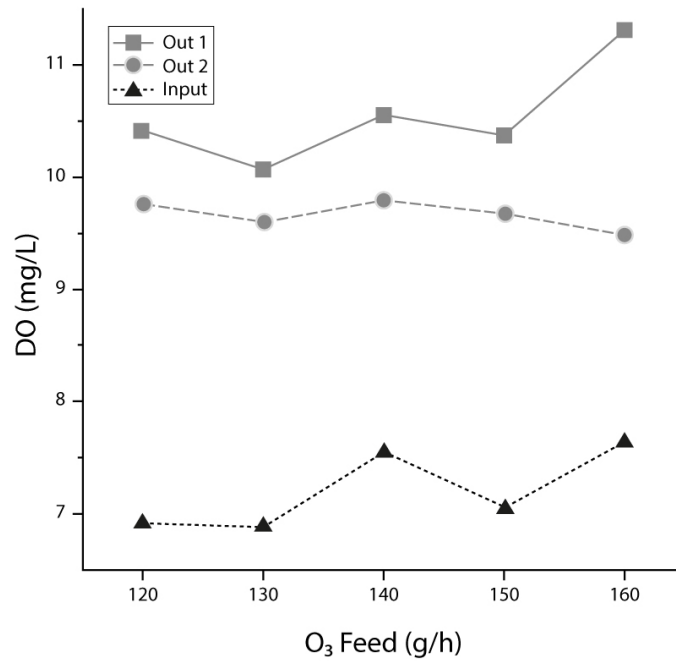


Fig. 20. Dissolved oxygen variation value

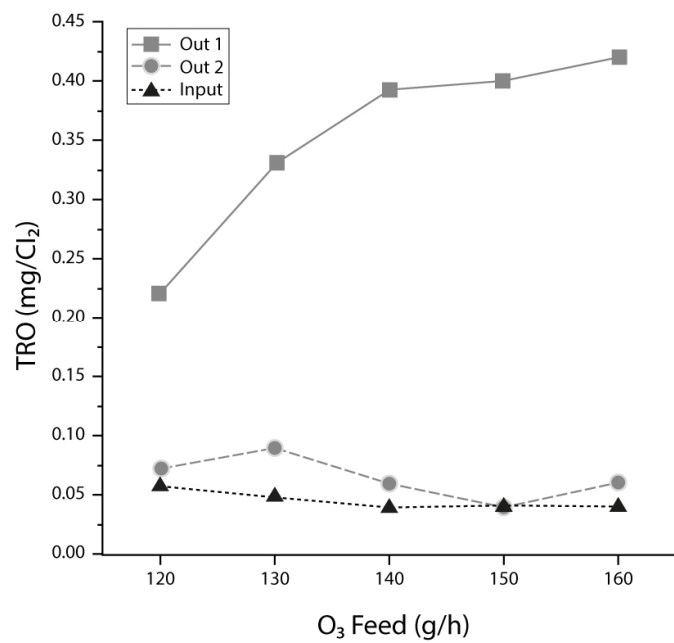


Fig. 21. TRO variation value

또한, 양식 수조 수심에 따라서 TRO의 범위가 변화하였음을 알 수 있었으며 수심이 깊을수록 바닥에서의 TRO 값은 표층에 비하여 약 15~20% 정도 감소하는 경향을 보였다. 넙치의 생활 특성 및 유수식 수조의 구조상 표층에서 주수되어 양식 수조 중앙 배수구에서 배출되는 특성과 넙치는 대부분 바닥에서 착지하여 생활하므로 저층부에서의 유기물 농도가 상층부보다 높게 유지됨으로 인한 결과인 것으로 판단되었다. 그러므로 양식 수조 내 오존처리를 고려할 때 양식 수조의 깊이가 깊을수록 어류의 안전과 수질 확보에 유리할 것으로 판단되었다.

또한, 유입수 살균처리시스템을 적용 여부에 따라서 산화환원전위(ORP)를 측정하였다. 유입수 살균처리시스템을 적용한 실험구에서 ORP 값이 높게 유지됨을 알 수 있었으며 이는 ORP가 물속에 산화환원전위 상태로 산화제의 오염원을 산화시킬 수 있는 능력이 나타나는 결과 값을 의미하며, 산화력(ORP)이 높을수록 수중의 오염물질을 분해하고 살균력이 증가함을 의미한다. 따라서 유입수 살균처리시스템 설치구(Ozone)의 배출수가 미설치구(Cont.)에 비해 오존처리로 인한 산화력이 큼을 알 수 있다. 미설치구의 배출수는 100~220 mV의 범위를 보였으나 설치구에 있어서는 250~280 mV로 유지되었다.

본 연구에서 사용한 오존 접촉조 및 반응조로 활용한 단백질 스키머에서 오존 대부분이 용해되나 일부 미반응 상태로 배출되었다. Fig. 22는 오존 주입량을 변화시키며 단백질 skimmer 출구에서 측정한 기체상 오존농도다.

오존 주입량이 120~160 g/h인 경우, 기체상으로 미반응되어 배출되는 오존은 각각 150~350 ppm으로 오존 주입량이 많을수록 미반응 오존농도가 높은 것으로 나타났다. 그러나 거의 완전한 혼합이 일어나는 단백질 skimmer 반응기에서는 출구 가스 흐름을 재순환시킨다고 해서 혼합 정도가 더 증가하지 않으므로 재순환되는 오존이 추가로 더 이용되는 효과는 없었다.

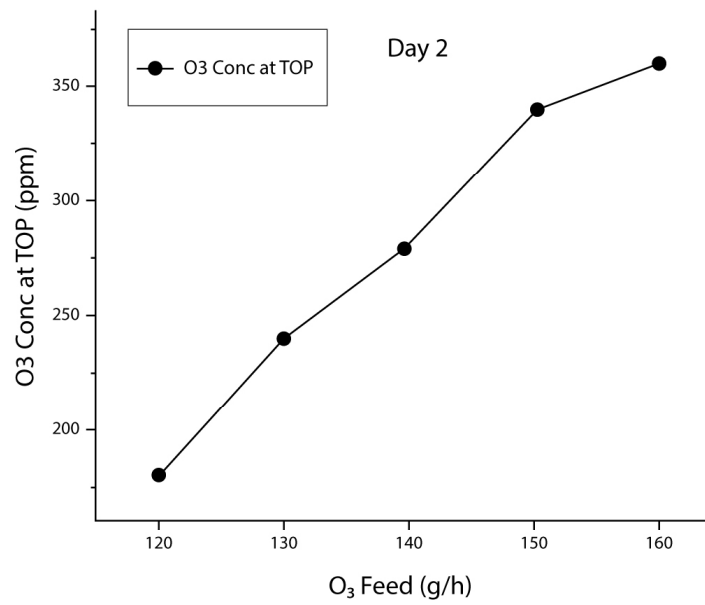
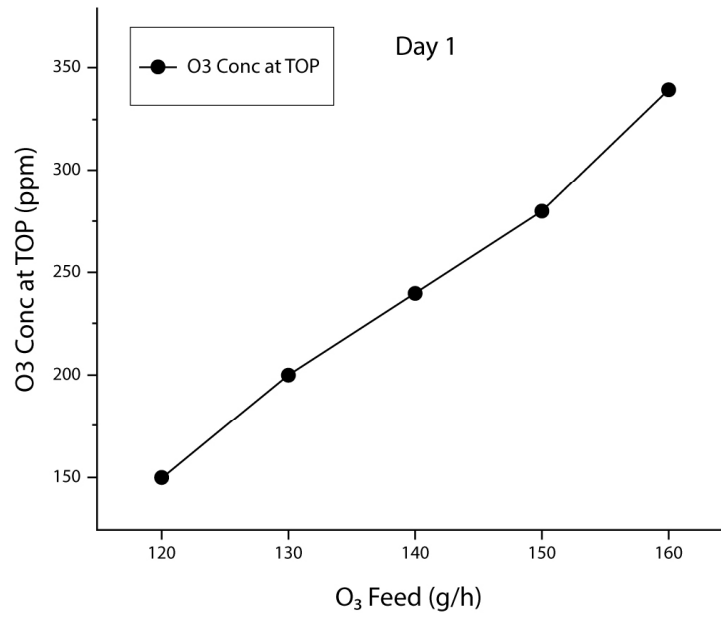


Fig. 22. Unreacted ozone (gas phase) according to ozone injection amount (sea water: 80 m³/h)

Fig. 23은 오존 주입량을 120~160 g/h로 변화시켰을 때 단백질 스키머 입구(input), 단백질 스키머 출구(Out-1) 및 TRO 중화조 출구(Out-2)의 화학적 산소요구량(COD) 및 용존 유기 탄소 농도(DOC) 변화를 분석하였다. 해수 유입 유량이 80~100 m³/h이므로, 120~160 g/h의 오존 주입량은 농도로 환산했을 때 (완전 용해 가정), 1.5~2.0 mg/L (1.5~2.0 ppm)에 해당한다. 유입되는 해수의 COD 농도가 140~260 mg/L 수준이므로 주입되는 오존의 양은 상대적으로 매우 낮으며, 해수를 처리한 후에도 COD 값은 크게 변화되지 않았다. COD 140~260 mg/L를 탄소 농도로 환산했을 때 53~98 mg(C)/L이다. 또한 TRO 중화조 출구(Out-2)에는 미반응된 싸이오황산나트륨이 존재한다. 싸이오황산나트륨은 일종의 환원제로서 COD 시약(산화제)과 반응을 한다. 이러한 간섭으로 인해 COD를 정확히 정량하기 어려운 문제점이 있었다.

한편, 용존 유기 탄소(DOC)의 측정에는 시린지 필터(syringe filter)에 의해 여과된 해수를 분석하였다. 해수에는 부유하는 미세 유기물이 존재하며 탁도 물질로 작용한다. 미세 유기물 또한 COD 시약과 반응하므로 COD가 매우 높은 것으로 측정되었으나, 시린지 필터를 사용하여 측정된 DOC는 유입 해수의 경우 1.2 ppm 이하로 매우 낮았다. DOC의 경우에도 오존 주입에 의한 영향을 파악할 수 없었는데, 이 이유는 앞서 설명한 바와 같이 높은 탄소 농도 (53~98 mg/L)에 비해 주입된 오존(1.5~2 mg/L)농도가 매우 낮았기 때문으로 판단된다.

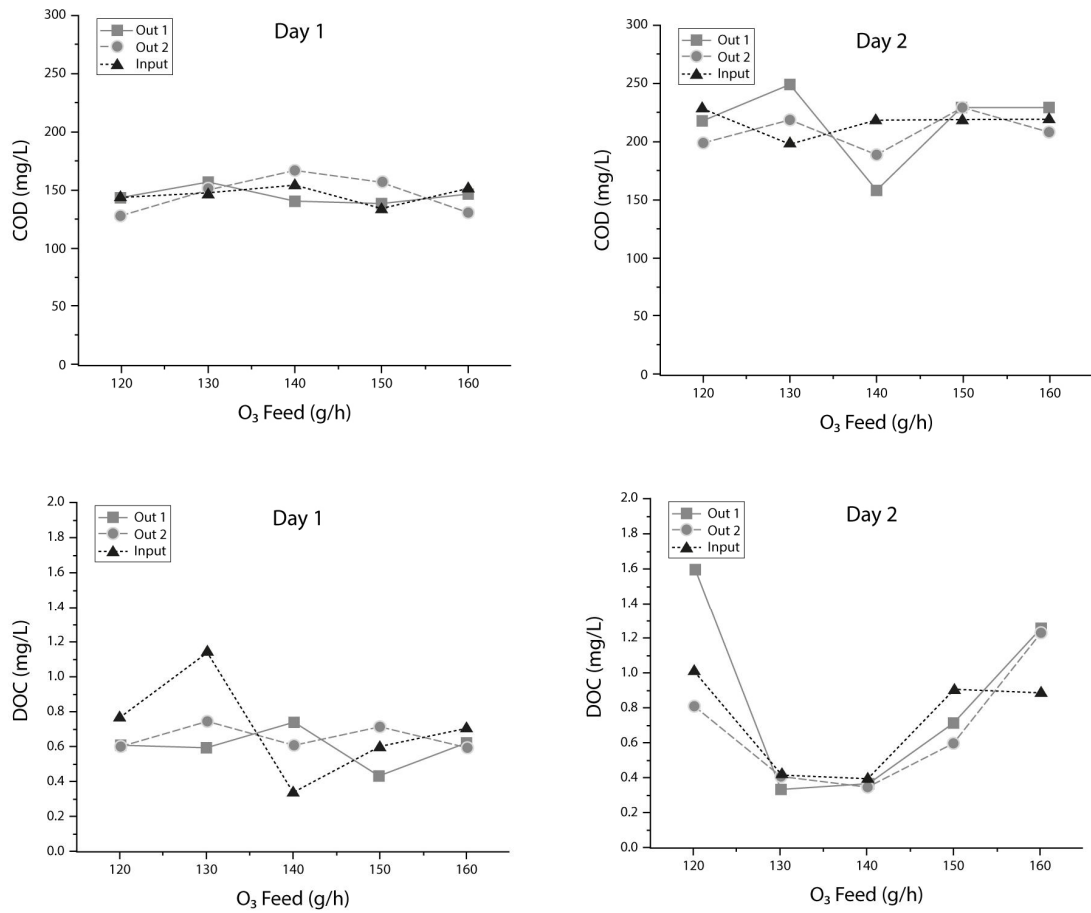


Fig. 23 COD and DOC change according to ozone injection amount (seawater: 80 m³/h)

Fig. 24와 Fig. 25는 양식 수조 내 ORP를 이용하여 지속해서 ORP 값을 295~390 mV로 유지하였을 때, 즉 TRO 범위를 10~15 ppb의 낮은 범위에도 탁도 개선과 지속적인 살균작용 효과를 확인할 수 있었다.

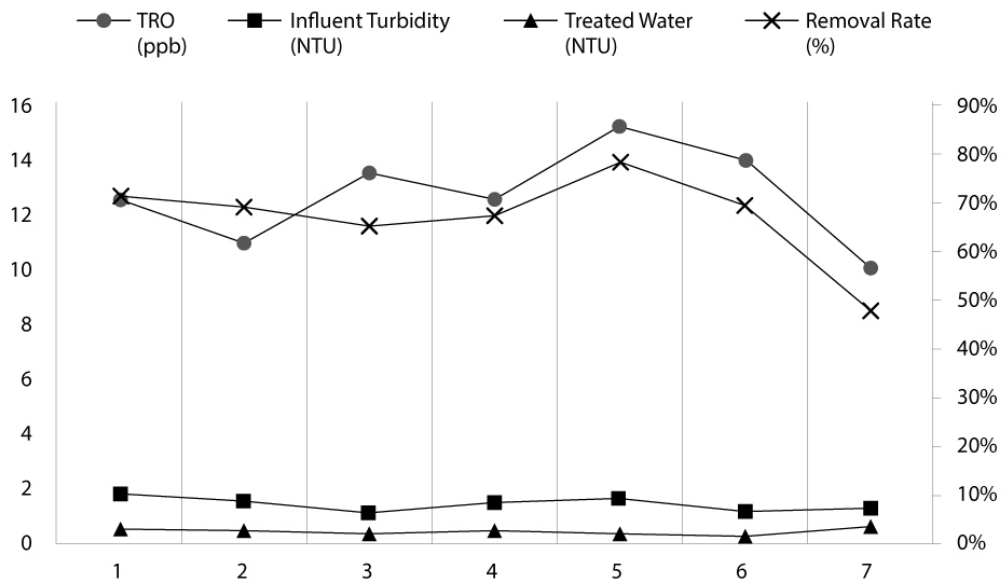


Fig. 24. Turbidity improvement effect according to residual TRO value

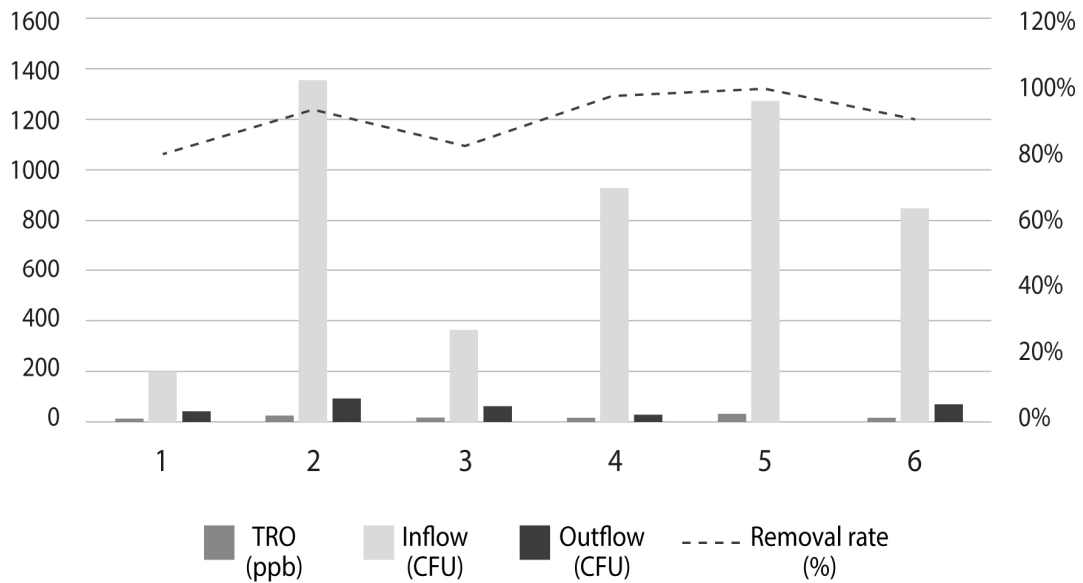


Fig. 25. Removal of general bacteria according to TRO value (TRO range: 10 to 15 ppm)

6) 총 잔류산화제(TRO)가 넙치의 생존에 미치는 영향

TRO 허용 범위를 조사하기 위하여 20일간 유수식 양식 수조에서 TRO 농도는 Table 14와 같다. 농도는 각 처리에 대하여 4개의 양식 수조에서 20일간 일일 3회(10:00, 14:00, 18:00) 측정하였다. TRO를 분석하기 위하여 양식 수조에서 대형 주사기를 통해서 수조 바닥에서 채수하고 양식 수조 상층 부분에서도 채수하여 분석하였다. 양식 수조의 수심에 따라서 수조 바닥의 TRO 값이 상이하여 상층부에서 채수한 것을 사용하여 TRO를 분석하였다. 양식 수조의 수심에 따라서 체류시간이 달라지므로 작은 범위의 TRO 값에서는 많은 차이를 보인 것으로 판단되었다. 양식 수조 상층부와 저층부의 TRO값은 약 10~20%까지 큰 차이를 보였다.

Table 14. TRO concentration distribution during the experiment period

Measurement count	TRO 15($\mu\text{g/L}$)	TRO 30($\mu\text{g/L}$)	TRO 50($\mu\text{g/L}$)	TRO 70($\mu\text{g/L}$)
1	16.1 \pm 0.1	31.0 \pm 0.0	53.0 \pm 0.0	71.0 \pm 0.0
2	15.6 \pm 0.5	32.3 \pm 0.3	50.9 \pm 0.8	70.2 \pm 0.2
3	15.3 \pm 0.3	33.5 \pm 0.5	52.4 \pm 0.3	68.6 \pm 0.5
4	14.6 \pm 0.4	29.2 \pm 0.2	55.0 \pm 0.0	75.0 \pm 0.0
5	16.2 \pm 0.2	30.8 \pm 0.6	50.6 \pm 0.5	72.5 \pm 0.3
6	17.2 \pm 0.1	28.8 \pm 0.7	53.2 \pm 0.2	72.4 \pm 0.4
7	15.5 \pm 0.4	32.5 \pm 0.4	50.6 \pm 0.4	73.3 \pm 0.2
8	16.3 \pm 0.2	31.3 \pm 0.2	51.3 \pm 0.3	70.8 \pm 0.7
9	15.5 \pm 0.3	33.3 \pm 0.3	55.0 \pm 0.0	72.6 \pm 0.5
10	18.1 \pm 0.1	30.1 \pm 0.1	51.1 \pm 0.1	70.1 \pm 0.1
Average	16.0 \pm 0.4	31.2 \pm 0.8	52.3 \pm 0.1	71.6 \pm 0.5

유수식 구조의 특징으로 유입수 환수량에 따른 체류시간에 따라서 TRO 범위가 달라졌으며 TRO 농도 15~30 $\mu\text{g/L}$ 구간에서는 생존율이 100%를 유지하였으나 50~70 $\mu\text{g/L}$ 구간에서는 넙치의 채색이 검게 변한 개체 수가 점점 증가하였고 섭이량이 급격하게 줄어들었으며 폐사가 급격히 늘어나기 시작하였음을 확인할 수가 있었다. 50 $\mu\text{g/L}$ 그룹에서는 10일 누적 폐사량이 46%에 달했으며 70 $\mu\text{g/L}$ 그룹에서는 5일 누적 폐사량이 88%에 달했으며 수심과 유입 수량에 따라서 차이를 보였다.

2. 건강도 분석

1) 생존율, 성장률, 사료효율 및 사료 섭이율

넙치 크기별(중간 육성어, 성어) 및 사육 기간별로 생존율, 성장률, 사료효율 및 사료 섭이율을 확인한 결과, 생존율은 살균처리시스템 설치구가 미설치구에

비해 중간 육성어는 3.9%, 성어는 6.4% 증가하였다. 성장률을 비교한 결과, 살균처리시스템 설치구는 미설치구에 비해 중간 육성어는 51.8%, 성어는 16.3% 향상된 성장률을 보였다. 사료효율을 비교한 결과, 중간 육성어는 3.1%, 성어는 4.3% 향상된 사료효율이 나타났다. 또한, 사료 섭취율을 비교한 결과, 중간 육성어는 1.1 g/day, 성어는 0.7 g/day 정도 높은 사료 섭취율을 보였다(Table 15). 이는 살균처리시스템 설치구가 넙치의 일간 사료 섭취율 및 사료효율의 증가를 유도하여 성장률의 증가를 유도한 것으로 판단된다.

Table 15. Changes in survival rate and growth performance of pre-adult and adult olive flounder, *Paralichthys olivaceus* in autumn season during 2 months

Experimental group		Survival rate (%)	Growth rate (%)	Feed efficiency (%)	Feeding amount (g/day)
Pre-adult	Cont.	95.5	82.1	24.2	3.7
	Ozone	99.4	134.0	27.3	4.8
Adult	Cont.	84.2	34.6	7.2	6.9
	Ozone	90.5	50.9	11.4	7.6

2) 스트레스 반응과 혈액학적 상관 분석

넙치의 크기별 및 사육 기간별로 스트레스 반응의 주요 지표로 사용되는 혈장 내 cortisol 및 glucose 농도를 측정하였다. 호르몬 조절 측면에서의 어체 내 스트레스 방어 기작은 시상하부-뇌하수체-신장축 축을 따라 시상하부에서의 부신피질자극호르몬방출호르몬(Corticotropin Releasing Hormone, CRH)의 방출로 시작되며, CRH는 뇌하수체 전엽의 부신피질자극호르몬 (Adrenocorticotropic Hormone, ACTH)의 분비를 유도한다(Bonga, 1997). 분비된 ACTH는 Pro-opiomelanocortin (POMC) 전구체 단백질에서 파생되어, 전신(Head kidney)의 신장세포(Interrenal cells)에 작용하며 cortisol을 합성한 후 방출시킨다(Flik et al., 2006). Cortisol은 스트레스 반응의 지표로서, 세포막에 존재하는 당질코르티코이드 (Glucocorticoid Receptor, GR)와의 결합을 통해 세포에 직접적으로 영

향을 미치며, 혈장으로 분비되어 다양한 생리학적 메커니즘을 조절한다(Bonga, 1997). 또한, cortisol은 혈장 내 glucose를 직접적으로 증가시키는 원인이 된다고 보고된 바 있다(Begg and Pankhurst, 2004). 따라서, 본 연구에서는 스트레스 지표로 사용되는 cortisol의 농도를 분석한 결과, 중간 육성어 및 성어 모두 사육 기간 1개월째부터 살균처리시스템 설치구는 미설치구에 비하여 낮게 나타났으며 (Fig. 26), 스트레스로 인해 손상된 조직의 에너지원으로 사용되는 glucose 농도 또한 중간 육성어 및 성어 실험구 모두 사육 기간 1개월째부터 살균처리시스템이 설치된 실험구는 미설치구에 비하여 유의적으로 낮게 관찰되었다(Fig. 27). 본 연구 결과에서는 넙치의 크기와 관계없이 넙치는 살균처리시스템이 설치된 실험구에서 사육 기간이 경과함에 따라 스트레스 지표인 cortisol과 glucose가 감소한 것으로 보아 살균처리시스템은 수질의 개선을 통해 어체가 받는 스트레스를 감소시키는 것으로 판단된다.

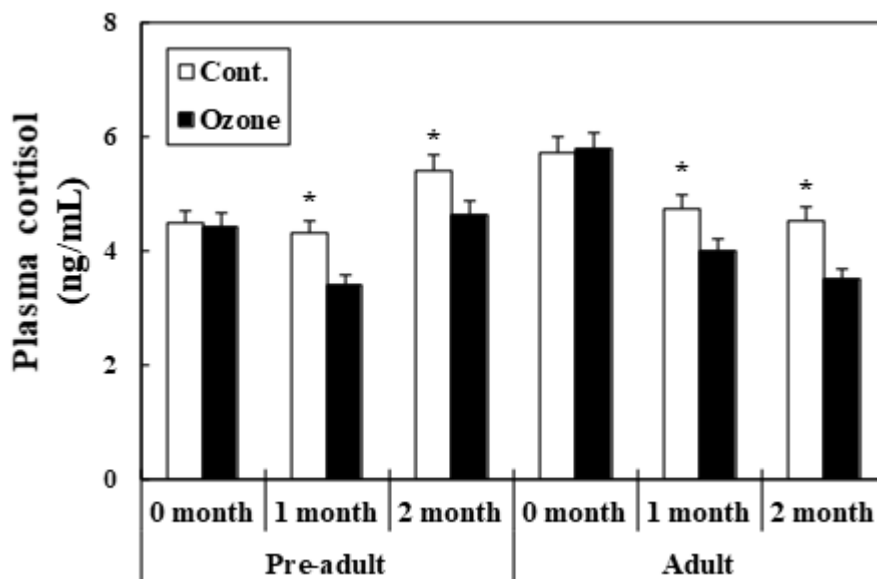


Fig. 26. Changes in plasma cortisol concentration in the olive flounder, *Paralichthys olivaceus*. The asterisk marks indicates significant difference compared with presence of plasma system between same culture period ($P < 0.05$). All values are means \pm SE ($n = 5$).

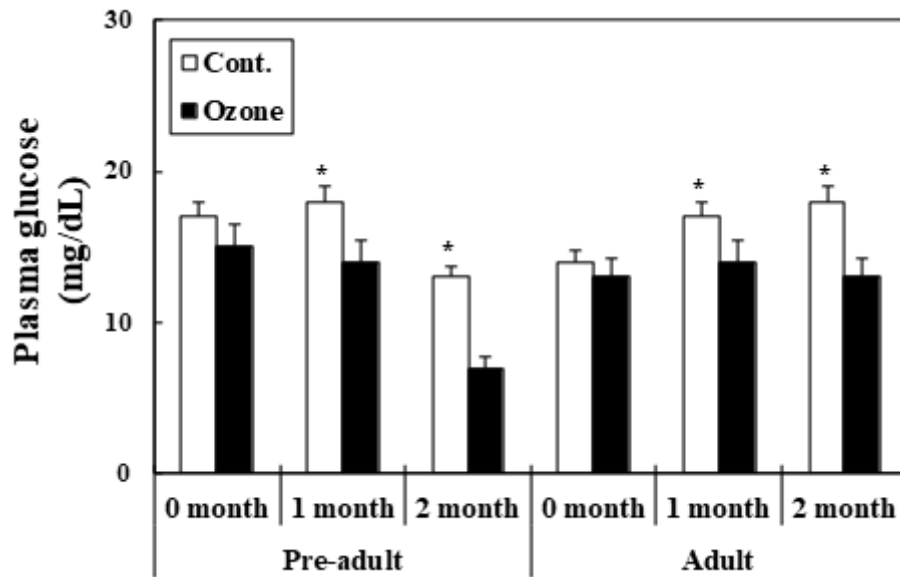


Fig. 27. Changes in plasma glucose concentration in the olive flounder, *Paralichthys olivaceus*. The asterisk marks indicates significant difference compared with presence of plasma system between same culture period ($P < 0.05$). All values are means \pm SE ($n = 5$).

넙치의 크기별 및 사육 기간별로 혈장 내 AST(Fig. 28)와 ALT(Fig. 29)를 측정하였다. 어체에서 발생된 스트레스는 간 손상 수치를 증가시키는 직접적인 원인으로도 작용하며, 일반적으로 AST와 ALT는 어체의 간 손상 정도를 확인하는 지표로 사용된다. AST 및 ALT 농도 모두 중간 육성어와 성어 실험구에서 사육기간 1개월째부터 살균처리시스템 설치구에서 미설치구에 비해 유의적으로 낮은 값을 보였다. 본 연구 결과, 넙치는 살균처리시스템이 설치된 실험구에서 사육 기간이 경과함에 따라 간 손상지표인 AST와 ALT가 감소한 것으로 보아 살균처리시스템은 수질의 개선을 통해 어체가 받는 스트레스를 감소시키는 것으로 판단된다.

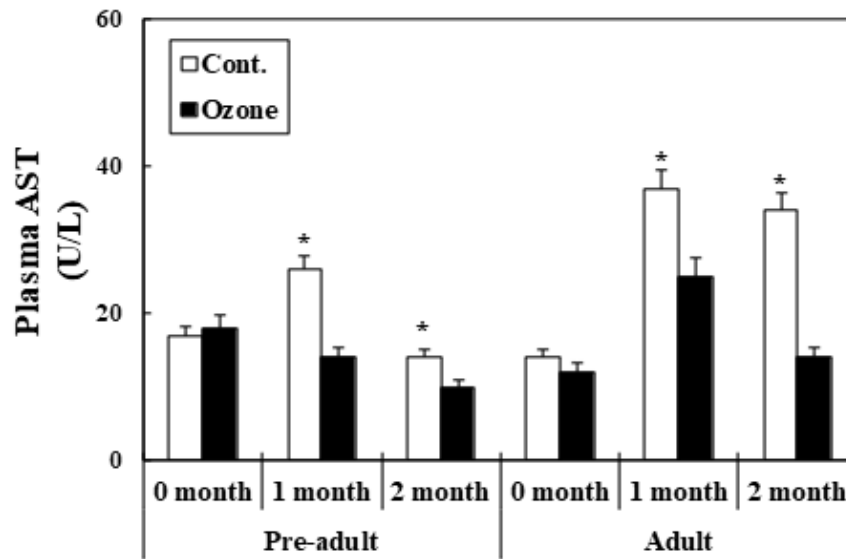


Fig. 28. Changes in plasma AST concentration in the olive flounder, *Paralichthys olivaceus*. The asterisk marks indicates significant difference compared with presence of plasma system between same culture period ($P < 0.05$). All values are means \pm SE ($n = 5$).

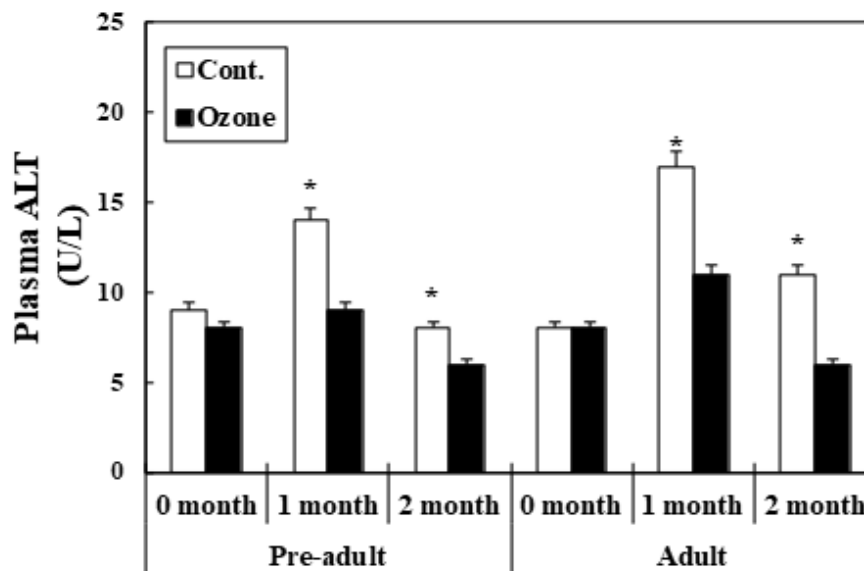


Fig. 29. Changes in plasma ALT concentration in the olive flounder, *Paralichthys olivaceus*. The asterisk marks indicates significant difference compared with presence of plasma system between same culture period ($P < 0.05$). All values are means \pm SE ($n = 5$).

3) 면역력 지표(IgM, Lysozyme 및 Melatonin) 분석

어류의 면역 반응은 에너지가 많이 소비되는 과정으로써, 환경 조건에 따라 많은 차이가 있는 것으로 알려져 있다(Eslamloo et al., 2017). 일반적으로 체내 면역 지표로는 melatonin, IgM 및 lysozyme 등이 알려져 있다(Bowden, 2008). 항원의 자극에 반응하여 가장 먼저 생산되는 면역 항체인 IgM은 체액성 및 세포성 면역 시스템의 주요 물질로서 감염성 바이러스의 중화 및 보체 활성을 매개한다(Tort et al., 2003). 또한, 면역력에 관한 대표적인 지표 중 하나인 Lysozyme은 외부 세균의 침입 발생 시 세균의 세포벽을 손상시켜 세균을 제거하는 역할을 하며, 활성산소에 의해 활성이 저하되는 것으로 알려져 있다(Imoto and Yagishita, 1971).

넙치 중간 육성어 및 성어를 대상으로 면역력 지표인 IgM mRNA의 발현량을 관찰한 결과, 중간 육성어 및 성어 실험구 모두에서 사육 기간 1개월째부터 살균처리시스템 설치구에서 미설치구에 비해 유의적으로 높은 발현량을 보였다(Fig. 30).

lysozyme mRNA의 발현량을 관찰한 결과 또한, 넙치 중간 육성어 및 성어 실험구 모두에서 사육 1개월째부터 살균처리시스템 설치구에서 미설치구에 비해 유의적으로 높은 발현량을 보였다(Fig. 31).

본 연구 결과에 의하면 넙치는 크기와 관계없이 살균처리시스템을 통해 스트레스가 감소하여 어류의 면역력이 증진된 것으로 사료된다.

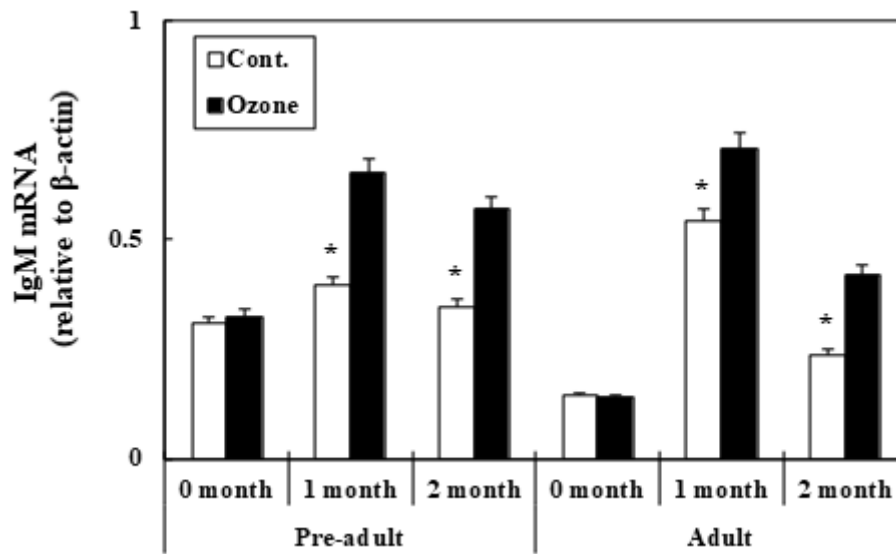


Fig. 30. Changes in IgM expression in the olive flounder, *Paralichthys olivaceus*. The asterisk marks indicates significant difference compared with presence of plasma system between same culture period ($P < 0.05$). All values are means \pm SE ($n = 5$).

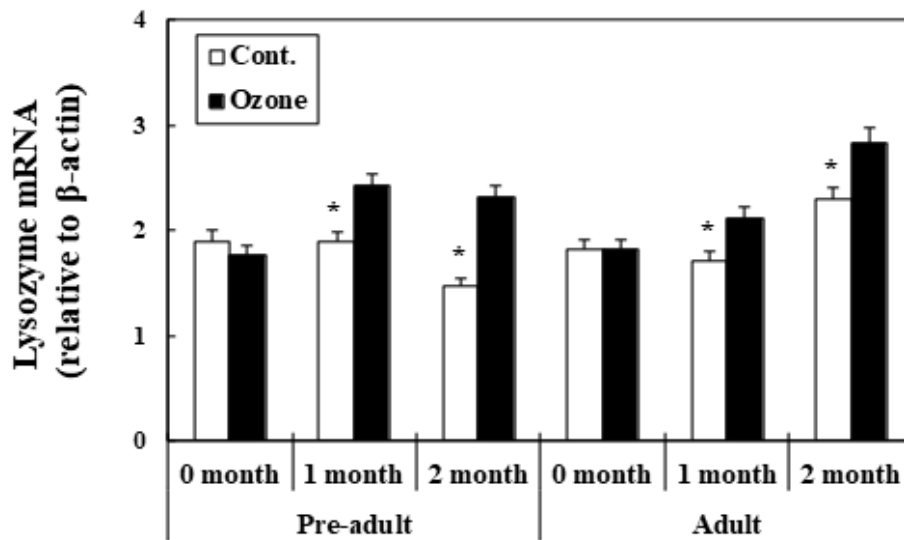


Fig. 31. Changes in Lysozyme mRNA expression in the olive flounder, *Paralichthys olivaceus*. The asterisk marks indicates significant difference compared with presence of plasma system between same culture period ($P < 0.05$). All values are means \pm SE ($n = 5$).

melatonin은 신경전달물질 중 하나로 체내의 활성산소를 직접적으로 제거하는 강력한 항산화 물질로 알려져 있을 뿐만 아니라(Esfandiar et al., 2011), 스트레스 저감 및 면역 조절작용 등의 다양한 생리학적 기능을 가지고 있다(Carrillo-Vico et al., 2013). 본 연구에서는 살균처리시스템이 크기별 및 사육 기간별 사육 중인 넙치에게 미치는 영향을 melatonin 분석을 통해 확인하였다. 넙치 중간 육성어 및 성어를 대상으로 근육 내 혈장 내 melatonin 농도를 관찰한 결과, 넙치 중간 육성어 및 성어 모두 살균처리시스템 설치 유무와 관계없이 실험구별로 유의적인 차이는 관찰되지 않았다(Fig. 32). 이에 따라, 살균처리시스템 시스템의 설치가 melatonin의 증감 조절에는 영향을 미치지 못하는 것으로 판단된다.

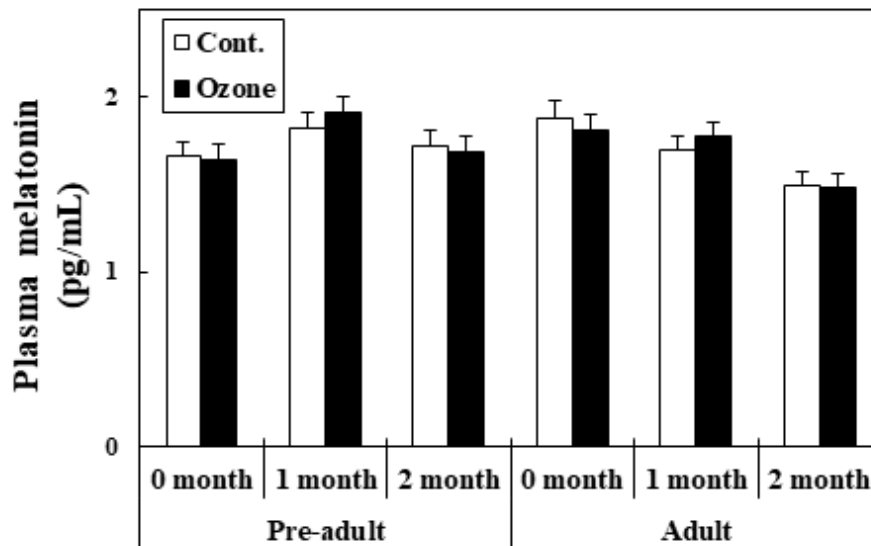


Fig. 32 Changes in melatonin concentration in the olive flounder, *Paralichthys olivaceus*. ($P < 0.05$). All values are means \pm SE ($n = 5$).

4) 일반 성분(수분, 조단백, 조지질 및 회분) 분석

본 실험에서는 넙치 크기별 및 사육 기간별로 살균처리시스템 유무에 따른 넙치의 일반성분의 차이 여부를 파악하기 위하여, 각 실험구별로 실험 개시 후 1개월 간격으로 2달간 넙치의 근육 내에서 수분, 단백질, 지질 및 회분의 변화를

관찰하였다(Table 16). 사육 기간별 및 살균처리시스템 유무에 따라 넙치의 체성분 변화를 비교한 결과, 넙치 크기에 상관없이 모든 실험구 사이에서는 유의적인 차이가 관찰되지 않았다. 이에 따라, 살균처리시스템의 설치가 넙치의 일반성분 변화까지는 영향을 미치지 못하는 것으로 판단된다.

Table 16. Composition analysis of muscle juvenile and pre-adult olive flounder, *Paralichthys olivaceus* in autumn season during 2 months

Proximate composition (%)	Pre-adult						Adult					
	0 month		1 month		2 month		0 month		1 month		2 month	
	Cont.	Ozone	Cont.	Ozone	Cont.	Ozone	Cont.	Ozone	Cont.	Ozone	Cont.	Ozone
Moisture	77.0	77.2	75.5	76.1	74.1	73.6	75.6	75.4	76.9	76.3	73.7	75.5
Ash	2.1	2.3	2.3	2.5	1.9	2.1	2.1	1.7	1.9	1.7	2.1	1.6
Crude lipid	1.3	1.1	1.7	1.7	4.1	1.3	1.2	3.4	1.2	1.3	1.2	4.6
Crude protein	20.6	20.5	21.9	21.4	21.2	24.5	22.2	20.1	21.1	21.5	24.9	19.6

V. 결론

본 연구는 넙치양식 생산성 향상을 위하여 유입수와 사육수에 수처리 시스템으로 효과적으로 알려진 오존을 이용할 경우 해수로부터 유입 가능한 기생충과 세균 등의 질병원의 불활성화와 이를 유지하면서도 넙치의 생리적 건강도를 해치지 않는 적정 TRO 값을 산출하여 친환경적 사육수의 관리 방안을 제시하고자 하였다.

1. TRO 생성 농도에 따른 ORP 값의 선형

해수 안에 있는 기생충 등 수질관리를 위해 오존을 처리할 때 오존이 해수 중에 있는 브롬 이온(Br^-)과 반응하여 TRO를 생성한다. 이때 생성되는 TRO 값과 ORP 값의 비교 값으로 오존 주입량이 증가할 경우 초기에는 OBr^- 에 대한 Br^- 값 비율 변화가 급격하므로 ORP 변화도 700 mV까지 빠르게 상승하는 등 급격하지만, 이후에는 오존 주입량 증가해도 OBr^- 에 대한 Br^- 값 비율 변화가 작으므로 ORP 변화도 작게 나타났다. 그러므로 ORP와 TRO를 비교 분석한 결과 모두 시간 경과에 따라 감소하는 경향을 나타내었고 감소하는 경향도 일치함을 알 수 있었다. 이에 따라 자동제어를 위한 인자로 TRO가 유효하며, TRO 500 ppb 이하에서는 ORP를 사용하여도 무방할 것으로 분석되었으며 700 mV까지는 적용에 큰 무리가 없는 것으로 판단되었다.

그러나, 유입수의 살균처리와 같이 과량의 오존량을 공급하여 운전할 때 생성되는 TRO와 ORP의 선형 관계가 비례하지 않는 것을 확인할 수 있었다. 그러므로 ORP 값이 700 mV 이상에서는 TRO의 상승 값에 대응한 ORP 값은 매우 완만한 증가에 그쳐 사실상 제어가 곤란하다.

기생충 살균처리 범위까지 오존 주입량을 늘리고자 할 때 별도의 오존 주입량 제어를 위하여 유입수에 실시간 유량계(4~20 mA)와 연속 TRO 모니터(4~20 mA)를 설치하여 자동 비례 운전을 할 수 있도록 적합한 알고리즘 확보가 필요함을 확인할 수 있었다.

또한, ORP 등 센서류를 통한 오존량의 제어 즉, TRO의 제어는 해수의 특성

(미네랄 등)으로 센서에 쉽게 점착(코팅)되어 측정값의 오차를 유발하는 등 센서의 오동작에도 대응할 수 있도록 격일 간격의 CIP 처리 등 별도의 알고리즘 확보가 필요할 것으로 판단된다.

또한 이러한 조건 유지를 위해서는 유입수 살균처리를 위해 높은 값의 오존 주입량을 이용하므로 이때 높은 TRO 농도를 생성하기 때문에 이를 중화하기 위해 싸이오황산나트륨 이용이 필요하다. 어류양식 수조에 유입하는 TRO 농도는 ORP 값으로 300 mV 이하를 유지시켜 운전할 필요가 있으므로 실시간 정량 공급을 위해 별도의 정량 펌프와 TRO와 중화제의 반응속도를 고려한 별도 반응 탱크가 필요하다. 펌프의 고장이나 오동작에 대응할 수 있는 예비펌프와 이들이 자동으로 교체 운전이 될 수 있는 구성 또한 필요하다. 특히, 정량펌프와 연동하고 중화제 약품 탱크의 잔량을 확인할 수 있는 별도의 제어 또는 경보시스템 구비가 어류의 안전을 유지하기 위하여 매우 중요하다고 판단된다.

2. 개선 효과

해수 유입수에 오존을 적용한 경우 해수 내 이물질의 응집 효과와 탁도 제거 효과가 뛰어난 부가효과로 양질의 물관리가 가능하다고 판단되었다. 즉, 오존화 가스를 단백질 스키머를 이용하여 용해(반응)할 경우 살균처리 및 유입수 내 포함된 탁도 물질을 함께 제거하여 수질을 개선시킬 수 있다. 오존화 가스는 수중에서 매우 빠르게 반응하고 다시 일부 산소로 전환되므로 용존산소(DO) 상승효과도 있으며 탁도 제거 효과, 기생충 불활성화, 세균 및 바이러스 불활성화 등을 달성할 수 있다.

3. 어류의 건강도 개선

또한, 오존처리에 의하여 적합한 수질을 유지할 때 양식어류의 급이량이 늘어나고 어류의 성장률도 높은 것으로 나타났다. 이 밖에 수질개선 효과로 어류의 스트레스를 감소시켰으며, 면역력 지표에서도 스트레스가 감소하여 면역력이 증진된 것으로 나타났다. 그러므로 어류양식에 있어서 수질개선 효과는 어류양식에 경쟁력으로 이어질 것으로 판단된다.

4. 총 잔류산화제(TRO)가 넙치의 생존에 미치는 영향

유수식 양식수조 실험에 있어서는 TRO 농도가 15~30 $\mu\text{g/L}$ 로서 유지할 경우 20일 동안 넙치 중간치어의 생존율에는 문제가 없었으며, 30 $\mu\text{g/L}$ 보다 높은 50 $\mu\text{g/L}$ 및 70 $\mu\text{g/L}$ 에서는 TRO 농도에서는 채색이 검게 변하면서 급이량이 급격히 떨어지고 결국 폐사로 이어졌다.

TRO 농도는 양성단계에 따라서 생리적 스트레스를 유발하는 TRO 농도와 허용 가능한 TRO 다양한 농도에 대한 노출에 관한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단되었다. 또한, 넙치는 급이 시간 이외에는 바닥에서 대부분 생활하므로 오존을 양식처리수에 적극적으로 적용하기 위하여 수심에 따른 TRO 농도를 규정하기 위한 체류시간 및 TAN 제거율, 필수 미네랄의 산화 및 그 밖의 수질개선 효과에 대한 반응시간과 처리효율 등의 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다.

참고문헌

- Basha, S.P. and Rani, U.A. 2003. "Cadmium-induced antioxidant defense mechanism in freshwater teleost *Oreochromis Mossambicus* (tilapia)." *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56: 218 - 221.
- Bregnballe, J. 2015. "A Guide to recirculation aquaculture" *FAO 2015 edition*.
- Buchan, Kevin A.H., Debbie, J., Martin-Robichaud, and Benfey, T. 2005. "Measurement of dissolved ozone in sea water: A comparison of methods." *Aquacultural Engineering*, 33: 225 - 231.
- Bullock, G.L., Summerfelt, S.T., Noble, A.C., Weber, A.L., Durant, M.D. and Hankins, J.A. 1997. "Ozonation of a recirculating rainbow trout culture system I. Effects on bacterial gill disease and heterotrophic bacteria." *Aquaculture*, 158: 43 - 55.
- Christopher, G, Davidson, J., Welsh, C., Snekvik, K. and Summerfelt, S. 2011. "The effects of ozonation on performance, health and welfare of rainbow trout *Oncorhynchus mykiss* in low-exchange water recirculation aquaculture systems" *Aquacultural Engineering*, 44: 97 - 102
- Clarke, J. U. and McCant, D.D. 1999. "Biomarkers of oxidative stress and genotoxicity in livers of field-collected brown bullhead, *Ameiurus Nebulosus*." *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 37: 236 - 241.
- Dixon, M.G., Hecht, T, and Brandt, C.R. 1991. "Identification and treatment of a *Clostridium* and *Vibrio* infection in South Africa Abalone, *Haliotis midae* L" *Journal of Fish Diseases*, 14: 693 - 695
- FAO, 2020 "The state of world fisheries and aquaculture" *FAO. The state of World Fisheries and Aquaculture 2020*. Sustainability in action. Rome.
- Fornieris, G., Bellardi, S., Palmegiano, G.B., Saroglia, M., Sicuro, B., Gasco, L. and Zoccarato, I. 2003. "The use of ozone in trout hatchery to reduce

- saprolegniasis incidence.” *Aquaculture*, 221: 157 - 166.
- Frank A. and Martin D. S. 2018. “Viewpoint: Induced innovation in fisheries and aquaculture.” *Food Policy*, 76: 1-7.
- Fukunaga, K., Nakazono, N., Suzuki, T. and Takama. K. 1999. “Mechanism of oxidative damage to fish red blood cells by ozone.” *IUBMB Life*, 48: 631 - 634.
- Fukunaga, K., Suzuki, T., Arita, M., Suzuki, S., Hara, A., Yamauchi, K. and Takama. K. 1992a. “Acute toxicity of ozone against morphology of gill and erythrocytes of Japanese charr *Salvelinus Leucomaenis*.” *Comparative Biochemistry and Physiology Part C*, 101: 331 - 336.
- Fukunaga, K., Suzuki, T., Hara, A. and Takama, K. 1992b. “Effect of ozone on the activities of reactive oxygen scavenging enzymes in RBC of ozone exposed Japanese charr *Salvelinus Leucomaenis*.” *Free Radical Research Communications*, 17: 327 - 333.
- Glaze, W.H. 1986. “Reaction products of ozone: A Review.” *Environmental Health Perspectives*, 69: 151 - 157.
- Gonçalves, A.A and Graham, A.G. 2018: “Seawater ozonation: effects of seawater parameters on oxidant loading rates, residual toxicity, and total residual oxidants/by-products reduction during storage time”, *Ozone: Science & Engineering*, 40: 1 - 16
- Gonçalves A.A. and Graham A.G. 2011. “Ozone application in recirculating aquaculture system: An Overview” *Article in ozone science and Engineering*, 33: 345 - 367.
- Goncalves, A.A. and Gagnon, G.A., 2011. “Ozone application in recirculating aquaculture system: an overview.” *Ozone: Science & Engineering*, 33: 345 - 367.
- Gregersen, K.J. 2020. “Beyond water quality: Micro particles in recirculation aquaculture systems.” *DTU Aqua. Ph.D. Thesis*.
- Grotmol, S. and Totland, G.K., 2000. “Surface disinfection of Atlantic halibut

- hippoglossus hippoglossus eggs with ozonated sea-water inactivates nodavirus and increases survival of the larvae” *Diseases Aquat Organisms*, 39: 89 - 96.
- Haag, W. R. and Hoigné, J. 1984. “Kinetics and products of the reactions of ozone with various forms of chlorine and bromine in water.” *Ozone: Science & Engineering*, 6: 103 - 114.
- Häcker, G. 2000. “The morphology of apoptosis.” *Cell and Tissue Research*, 301: 5 - 17.
- Han S.U., Hong, Y.F., Lee, H.Y. and Park, Y.H. 2010. “Decay properties of ozone in seawater and its sterilization effects” *J. Korean Physical Society*. 56: 108-112
- Hanel, R., and Schulz, C. 2011. “Potential and limitations of ozone in marine recirculating aquaculture systems” - *Guidelines and thresholds for a safe application*. 45: 35-41.
- Hansen, B. H., Rømme, S., Garmo, Ø. A., Olsvik, P.A. and Anderson, R.A. 2006. “Antioxidative stress proteins and their gene expression in brown trout *Salmo Trutta* from three rivers with different heavy metal levels.” *Comparative Biochemistry and Physiology Part C*, 143: 263 - 274.
- Hofmann, R. 2000. “Using ammonia to inhibit bromate formation during ozonation.” *University of Toronto, PhD Thesis*
- Horne, M.T., Richards, R.H., Roberts, R.J. and Smith, P.C. 1977. “Peracute vibriosis in juvenile turbot *Scophthalmus maximus*” *Fish biology*, 11: 355-361.
- Javis, P., Hall, T. and Shepherd, D. 2010. “Ozone-potential application in depuration system in the UK.” *Cefas Weymouth Laboratory*. 1-26.
- Jones, A.C., Gensemer, R.W., Stubblefield, W.A., Genderen, E. V., Dethloff, G. M. and Cooper, W.J. 2006. “Toxicity of ozonated seawater to marine organisms.” *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25: 2683 - 2691.
- Jung, S.M., Park, W.G., Park, J.H., Kim, J.W. and Kim, P.K. 2018. “Growth

- performance and physiological changes of olive flounder *Paralichthys Olivaceus* by concentration of ozone produced oxidants in semi-RAS. [In Korean].” *Korean Journal of Fisheries and Aquatic Science*, 51: 688 - 696.
- Jung, Y., Kwon, M. and Kang, J.W. 2015. “Application of ozonation, electrolysis, and UV for seawater treatment” 2015 ALICHe Annual meeting. Salt Lake City. 255F (*Salt Palace Convention Center*).
- Jung, Y., Hong, E., Yooa, Y., Kwon, M. and Kang, J.W. 2014. “Formation of bromate and chlorate during ozonation and electrolysis in seawater for ballast water treatment” *Ozone: Science & Engineering*, 36: 515-525
- Kasai, H., Yoshimizu, M. and Ezura, Y. 2002, “Disinfection of water for aquaculture” *Fishries science*, 68: 821-824.
- Kashiwagi, A., Kashiwagi, K., Takase, M., Hanada, H. and Nakamura, M. 1997. “Comparison of catalase in diploid and haploid *Rana rugosa* using heat and chemical inactivation techniques.” *Comparative Biochemistry and Physiology Part B*, 118: 499 - 503.
- Kim, H., Lee, H., Kim, C.M. and Jang, A. 2020, “Enhancement of ozonation of seawater-based wastewater containing pharmaceutical compounds by total residual oxidants: salinity, ammonia, and organic matter” *Chemosphere*, 259
- Kim, H.Y., Oh, M.J. and Jung, S.J. 1999. “Acute toxicity of ozone on survival and physiological conditions of olive flounder, *Paralichthys olivaceus*. [In Korean].” *Journal of Fish Pathology*, 12: 32 - 41.
- Kim Joao, 2020. “Beyond water quality: Micro particles in recirculation aquaculture system” Technical University of Denmark, National Institute of Aquatic Resources Section for Aquaculture Hirtshals, Denmark
- Kregel, K.C. 2002. “Heat Shock Proteins: Modifying factors in physiological stress responses and acquired thermotolerance.” *Journal of Applied Physiology*, 92: 2177 - 2186.

- Li, X., Blancheton, J.P., Liu, Y., Triplet, S. and Michaud, L. 2014. "Effect of oxidation - reduction potential on performance of European sea bass in ras". *Aquaculture International*, 22: 1263-1282
- Liltved, H., Vogelsang, C., Modahl, I. and Dannevig. B.H. 2006. "High resistance of fish pathogenic viruses to UV irradiation and ozonated seawater." *Aquacultural Engineering*, 34: 72 - 82.
- Mandel, P. 2010. "Modelling ozonation processes for disinfection by-product control in potable water treatment: from laboratory to industrial units." *Engineering Sciences [physics]. Université Rennes, Ph.D. Thesis*
- Martinsa, C.I.M., Edinga, E.H., Verdegema, M.C.J., Heinsbroeka, L.T.N., Schneiderc, O., Blanchetond, J.P., Roque d'Orbcasteld, E. and Verreth, J.A.J. 2010. "New developments in recirculating aquaculture systems in Europe: A perspective on environmental sustainability." *Aquacultural Engineering*, 43: 83-93
- Mendia L. 1982, "Electrochemical process for wastewater treatment." *Water Science and Technology*. 14: 331-344
- Nordberg, J. and Arnér. E. S. 2001. "Reactive oxygen species, antioxidants, and the mammalian thioredoxin system." *Free Radical Biology and Medicine*, 31: 1287 - 1312.
- Oh, M.J., Kim, H.Y. and Cho, H.S. 1999. "Disinfection of culture water supply by ozonation I. Susceptibility of some fish-pathogenic bacteria isolated from cultured marine fish." *Journal of Fish Pathology*, 12: 42 - 48.
- Paller, M. H. and Heidinger. R. C. 1980. "Mechanisms of delayed ozone toxicity to Bluegill *Lepomis Machrochirus Rafinesque*." *Environmental Pollution Series A*, 22: 229 - 239.
- Park, J., Kim, P. K., Lim, T. and Daniels, H. V. 2013. "Ozonation in seawater recirculating systems for Black Seabream *Acanthopagrus Schlegelii* (bleeker): Effects on solids, bacteria, water clarity, and color." *Aquacultural Engineering*, 55: 1 - 8.

- Peng, L., Oh, S.Y. and Jo, J.Y. 2003. "Protein removal by a foam fractionator in simulated" *Ocean and Polar Research Seawater Aquaculture System*, 25: 269-275
- Penru, Y., Guastalli, A. R., Esplugas, S. and Baig, S. 2013. "Disinfection of seawater: application of UV and Ozone" *Ozone Science and Engineering*, 35: 63 - 70
- Perrins, J. C., Cooper, W. J., Van Leeuwen, J. H. and Herwig. R. P. 2006. "Ozonation of seawater from different locations: formation and decay of total residual oxidant-implications for ballast water treatment." *Marine Pollution Bulletin*, 52: 1023 - 1033.
- Poblete-Chávez, R., Cortés-Pizarro, E. and Rojas, R. 2016. "Treatment of seawater for rotifer culture uses applying adsorption and advanced oxidation processes" *Latin American Journal of Aquatic Research*, 44: 779-791.
- Powell, A. and Scolding, J. 2018. "Direct application of ozone in aquaculture systems" *Article in Reviews in Aquaculture*, 10: 424-438
- Powell A., P. Chingombe, Lupatsch I., Robert J. S. and Richard L. 2014. "The effect of ozone on water quality and survival of turbot (*Psetta maxima*) maintained in a recirculating aquaculture system" *Aquacultural Engineering*, 64: 20 - 24.
- Reiser, S., Wuertz, S. Schroeder, J. P. Kloas, W. and R. Hanel. 2011. "Risks of seawater ozonation in recirculation aquaculture-effects of oxidative stress on animal welfare of juvenile turbot *Psetta Maxima*." *Aquatic Toxicology*, 105: 508 - 517.
- Ritola, O., Livingstone, D. R., Peters, L. D. and Lindstrom-Seppa. P. 2002. "Antioxidant processes are affected in juvenile rainbow trout *Oncorhynchus Mykiss* Exposed to ozone and oxygen-supersaturated water." *Aquaculture*, 210: 1 - 19.
- Roch, P. 1999. "Defense mechanisms and disease prevention in farmed marine

- invertebrate.” *Aquaculture* 172: 125 - 145.
- Rojas-Tirado, P.A. 2018. “Microbial water quality within recirculating aquaculture systems” *Technical University of Denmark National Institute of Aquatic Resources Section for Aquaculture. Research output: Book/Report Ph.D. Thesis*
- Schroeder, J.P., Croot, P.L., Von Dewitz, B., Waller, U. and R Hanel. 2011. “Potential and limitations of ozone for the removal of ammonia, nitrite, and yellow substances in marine recirculating aquaculture systems.” *Aquacultural Engineering*, 45: 35 - 41.
- Sharrer, M. J., and Summerfelt, S.T. 2007. “Ozonation followed by ultraviolet irradiation provides effective bacteria inactivation in a freshwater recirculating system.” *Aquacultural Engineering*, 37: 180 - 191.
- Slaninova, A., Smutna, M. Modra, H. and Svobodova, Z. 2009. “Reviews; Oxidative stress in fish induced by pesticides.” *Neuroendocrinology Letters*, 30: 2 - 12.
- Spiliotopoulou, A., Rojas-Tirado, P. A., Chetri, R. K., Kaarsholm, K. M. S., Martin, R., Pedersen, P.B., Pedersen, L-F. and Andersen, H.R. 2018. “Ozonation control and effects of ozone on water quality in recirculating aquaculture systems.” *Water Research*, 133: 289-298.
- Spiliotopoulou, A. 2019. “Ozonation of semi-closed aquatic systems - Online control” *Citation (APA): Technical University of Denmark.*
- Summerfelt, S.T. and Hochheimer, J.N. 1997. “Review of ozone processes and applications as an oxidizing agent in aquaculture”. *The Progressive Fish-Culturist*, 59: 94-105.
- Summerfelt, S.T., Sharrer, M.J., Tsukuda, S.M. and Gearheart, M., 2009. “Process requirements for achieving full-flow disinfection of recirculating water using ozonation and UV irradiation”. *Aquaculture Engineering*, 40: 17-27
- Susanto A., Herjayanto, M., Alimudin, Budiaji,, W., Priyantono E. and Guna,

- N.A. 2021. “The development design of venturi type protein skimmer for mariculture land base system” *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 715: 12–16.
- Tang, S., Thorarensen, H., Brauner, C.J., Wood, C.M. and Farrell A.P. 2009. “Modeling the accumulation of CO₂ during high density, re-circulating transport of adult Atlantic salmon, *Salmo salar* from observations aboard a sea-going commercial live-haul vessel” *Aquaculture* 296(1): 102–109
- Tango, M. S. and Gagnon, G. A. 2003. “Impact of ozonation on water quality in marine recirculation.” *Aquacultural Engineering*, 29: 125 - 137.
- Vadstein, O. and Leiknes, T. 2014. “Effects of membrane filtration on bacterial number and microbial diversity in marine recirculating aquaculture system (RAS) for Atlantic Cod *Gadus Morhua* L. production.” *Aquaculture*, 422: 69 - 77.
- Waller, U., Orellana, J. and Sander, M. 2008. “The control of water quality and hygienic conditions in aquaculture recirculation systems (RAS): The Use of Foam Fractionation and Ozone”
- Wedemeyer, G. A., Nelson, N.C. and Yasutake. W.T. 1979. “Physiological and biochemical aspects of ozone toxicity to rainbow trout *Salmo Gairdneri*.” *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 36: 605 - 614.
- Yamashita, M., Yabu, T. and Ojima, N. 2010. “Stress protein HSP 70 in fish.” *Aqua-BioScience Monographs*, 3: 111 - 141.
- Yoshimizu, M., Kasai, H., Aoki, T., Ototake, M., Sakai, M., Jung, T.S., Hikima, J., Okamoto, N., Sakamoto, T., Ozaki, A. and Yazawa, R. 2016, “Prevention and treatment of diseases caused by fish pathogens”. *Encyclopedia of Life Support Systems*, 1: 83.
- Yxtung, 2020. “Foam fractionation technology in RAS for mud crab aquaculture” *Aquaculture Technology*,

- 김도훈, 박경일, 좌민석. 2020. “제주 광어 양식업의 실태와 경제성 분석” 수산해양교육연구, 32: 1612-1622.
- 김병기 2017. “육상 넙치양식장 생산성 향상을 위한 오존 고도산화 활용 기법 개발” 수산실용화기술개발사업 최종보고서.
- 김병기, 김재원, 박우근, 박정환, 정상명. 2018. “반순환여과시스템에서 오존 유래 잔류산화물 농도에 따른 넙치(*Paralichthys olivaceus*)의 성장과 생리학적 변화” 한국수산과학회, 51: 688-696.
- 김병기, 김윤희, 박성덕, 박정환. 2018. “오존 처리한 넙치 양식장 사육수의 수질과 미생물 변동”. 환경생물, 36: 90-97.
- 김세인, 마창모, 윤미경, 이상철. 2018. “양식어장 환경개선 방안에 관한 연구”. 한국해양수산개발원 기본과제
- 강준원 2016. “선박평형수 처리를 위한 해수 고도산화기술 평가” 기초연구사업, 중견연구자지원사업.
- 김호운, 오명주, 정성주. 1999. “넙치(*Paralichthys olivaceus*)의 생존과 생리상태에 미치는 오존의 급성독성” 한국어병학회지, 12: 32-41.
- 목영선, 최철영, 한정호. 2020. “고밀도 저온 플라즈마 기반의 해수 살균처리시스템 개발 및 사용화” 해양수산과학기술진흥원. 수산실용화기술개발사업 최종보고서“.
- 신경순, 신수철, 이기태, 최재호. 2017 “국제 선박평형수 관리협약 준수를 위한 형식승인 기준을 충족하는 선박평형수 처리용 AOP(오존+UV)응용 기술개발” 최종보고서. 2017. 7. 10. 산업융합촉진사업. 산업통산부.
- 이문기, 이윤호. 2018. “육상양식장 배출수내 유해물질 처리를 위한 장치개발” 광주과학기술원. 수산실용화기술개발사업 최종 보고서.
- 임철균, 최종국. 2021. “2020년 어업생산동향조사 결과(잠정)” 통계청 보도자료 한국해양과학기술원(KIOST) 블로그 2019. “미래를 이끌어갈 수산 양식산업” <https://m.blog.naver.com/kordipr/221566791247#>

List of Publications

국제 학술지

1. Arthanareeswaran, Dilafroz Kulmatova, Eunjin Jwa, Gnanaselvan Gnanasekaranb, **Jeongho Han**, M.S.P. Sudhakaran, G. Young Sun Mok. 2021. “Efficient removal of anionic, cationic textile dyes and salt mixture using a novel CS/MIL-100 (Fe) based nanofiltration membrane”.*Chemosphere*.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131244>.
2. Duc Ba Nguyen, Ho Won Lee, Hyungwon Jeon and Seong Bong Kim. **Jungho Han**, Y.S Mok, Seung-Geon Kim, 2020. “Removal of dilute ethylene using repetitive cycles of adsorption and plasma-catalyst oxidation over Pd/ZSM-5 catalyst” *Journal of Physics D: Applied Physics*, Volume 53, Number 33
3. Eunjin Jwa, Kyo Sik Hwang, Kyunghwan Yoon, Hanki Kim, Ji-Hwan Oh, Jong-In Han, Joo-Youn Nam, **Jungho Han**, Namjo Jeong, Yoon-Cheul Jeung, Young Sun Mok. 2021 “ Enhanced electrochemical disinfection of domestic aquaculture wastewater with energy production in reverse electrodialysis” *Aquaculture*, Received 19 May 2021; Accepted 30 September 2021. 0044-8486/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.<https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2021.737554>
4. Han Seok Ryu, Jin Ah Song & Cheol Young Choi, **Jung Ho Han**. 2020. Effects of Total Residual Oxidant on Oxidative Stress in Juvenile Olive Flounder *Paralichthys Olivaceus*, *Ozone: Science & Engineering*, 42:3, 277-285, DOI: 10.1080/01919512.2019.1645642

감사의 글

너무 늦게 시작한 공부여서 걱정과 긴장 속에 모든 것이 큰 도전이었습니다.

아침 수업이 있는 날이면 야근에도 불구하고 언제나 일찍 일어나서 부지런 떨어던 시간들, 야간 수업이 있는 날에는 저녁도 못 먹고 커피 한잔으로 공부하던 시간들이 기억됩니다. 중간고사 기말고사는 왜 그리 빨리 찾아오는지, 시간이 부족해서 시험공부를 하느라 밤새워 공부하던 시간들도 기억됩니다. 모든 생활시간을 학업 일정에 따르다 보니 해외 출장도 방학에 맞추어 나갈 수밖에 없었고, 회사업무도 대부분 직원들에게 맡기는 시간이었습니다. 어렵고 힘든 시간이었기에 감사함도 클 수밖에 없습니다. 모든 것이 하나님의 은혜였고 앞으로도 인도하여 주실 하나님께 감사 할 뿐입니다.

사업과 병행하여 공부한다는 것이 얼마나 힘든 것인지 깨닫게 되면서 중도에 몇 번이나 어려운 고비가 있었지만, 그때마다 목영선 지도교수님의 조언과 이끌어 주심으로 많은 힘을 얻게 되었고 극복할 수 있게 되었습니다. 교수님의 자상하심과 학자로서의 품위는 저에게 큰 거울이 되었으며, 더욱 열심을 낼 수 있었던 동기가 되었습니다. 또한, 아들딸과 같은 세대의 외국인 학생들과 함께 공부하면서 나이 차이를 초월하고 함께 발표하며 경쟁하던 시간들은 저로 하여금 또 다른 자아를 찾고 젊음을 재발견하게 해주었던 큰 행복의 순간이었으며 사업장의 빈자리를 채워준 직원들에게도 감사함을 표합니다. 자주 자리를 비우는 대표 때문에 많은 불편과 어려움이 있음에도 내색 없이 각자의 역할 이상의 몫을 감당해주었기에 학업을 지속 할 수 있었습니다.

논문심사를 흔쾌히 허락하여 주시고 세심하게 지도하여 주신 이호원 교수님, 김진근 교수님께 감사드립니다. 아낌없는 조언과 함께 시간을 아끼지 아니하시고 제주까지 먼 길을 마다하지 않으신 김봉석 박사님과 최철영 교수님께 진심으로 감사드립니다.

언제나 기도하여 주시고 권면을 아끼지 아니하신 유수영 목사님, 박태규 목사님, 홍춘근 장로님께 감사의 말씀을 드립니다.

기도로 늘 함께하여 주신 아버지, 어머니, 논문을 작성하는 동안 그림과 일을 잘 다듬어 준 딸 진희, 든든하게 뒤에서 응원해준 사위 성경, 공부하는 아버지의 빈자리를 안팎으로 잘 메꾸어준 아들 진원에게 감사함을 전합니다.

끝으로 시작하는 단계에서부터 마무리 지음까지 언제나 응원해주고 힘이 되어준 사랑하는 아내에게 고맙고 감사함을 다시 한번 전합니다.

감사합니다. "Soli Deo Gloria"