Bull. Mar. Res. Inst
Cheju Nat. Univ., 22 : 37~45, 1998

濟州大 海洋硏究論文集, 22 : 37~45, 1998

해산어 양식수중의 암모니아성 질소의 오존분해에 관한 실험실적 연구

허 목·오 희 부
제주대학교 환경공학과

Laboratory Study on Ozone Decomposition of Ammonium Nitrogen in Culturing Sea Fish

Mock Huh and Hee-Boo Oh
Department of Environmental Engineering, Cheju National University, Cheju-do 690-756, Korea

The dissolution and reaction of ozone in sea water with bromide has been tested. In order to obtain the optimal amount of injected ozone which is needed for the oxidation of ammonia in sea water, dissolved ozone concentration and temperature have changed into three conditions, which are 1, 1.5, 2.5 mg/L and 15, 20, 23°C respectively. In this study, Ammonium nitrogen has been injected with different concentration of 0.5, 1, 1.5 and 2mg/L at each Run and at Run 3 which has high dissolved ozone concentration, 5 and 10mg/L of NH_4-N has been added.

pH has decreased rapidly in ten minutes in accordance with denitrification of ammonium nitrogen. With increasing ammonium nitrogen concentration, it has decreased significantly within five minutes and then slowly. In the rate of 1~2.5mg/L of injected ozone concentration, the removal efficiency of ammonium nitrogen has increased clearly with increasing ozone concentration.

In the course of denitrification, the variation of nitrate nitrogen and nitrite nitrogen has scarcely been measured. This is considered that ammonium nitrogen has been denitrified by a complicated mechanism rather than by a simple removal through its oxidation, and has been emitted into the air as nitrogen gas in a short time.

Key words : ozone, oxidation, ammonium nitrogen, denitrification, sea fish

서 론

최근 자연수의 수질오염으로 인하여 수역의 수산자원이 감소됨에 따라 양식에 의한 고급어류 생산의 필요성이 증대되고 있어, 해산어류의 육상수조식 순환양식시설은 급격히 증가추세에 있다. 반면에 고밀도 어류양식은 어류의 노폐물과 잉여 사료의 축적으로 인해 순환수 중에 어류의 성장에 특히 유해한 COD, NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-등이 고농도로 생성되어 아가미에 손상을 입히게 되므로, 가능한 신속하게 이들 오염물질들을 제거해야한다.

일반적으로 암모니아는 총암모니아(Total ammonia)로서 수중에서는 두가지 형태로 존재하는 NH_3와 NH_4^+의 합을 말하고, pH에 따라 평형을 이루고 있다.

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 10^{(pH - pKa)}$$

즉, pH가 높은 알칼리성일수록 유독하고 이온화되지 않은 암모니아의 비율이 많아지며, pH값이 8 전후에서는 pH가 1단위만큼 증가할수록 이온화되지 않은 암모니아의 양은 약 10배로 증가한다. 비이온성 암모니아는 pH가 비교적 낮은 담수에서는 그 독성이 약하지만, pH가 높은 자연해수에서는 그 독성이 대단히 강하게 나타나서, 양식어류의 성장을 저해시키거나 치사시키기 때문에 사육조내의 비이온성 암모니아를 미국 환경 보호청에서는 0.02 ㎎/L이하로 유지하도록 권장하고 있다(EPA, 1976; Rogers and Klemetson, 1985).

육상수조식순환양식시설에 있어서 사육용수를 살균할 목적으로 자외선조사와 오존으로 처리하는 것은 담수어에서는 흔히 볼수 있으나, 해산어 양식시설에서는 오존처리에 의하여 발생하는 각종 산화물이 가지는 살균효과와 독성에 대하여는 연구가 거의 되어있지 않고, 오존처리시 발생한 산화물의 독성에 의해 사육하는 어류가 피해를 입는 경우도 있다고 보고 되었다(명 등, 1995).

오존(O_3)은 산화력이 강한 물질이고, 원형질 등에 직접 작용해서 세포를 살상하기 때문에, 탈취, 탈색, 탁도의 저하, 암모니아와 아질산의 산화 등에 효과가 있어, 상수를 비롯해서 하수, 분뇨, 산업폐수의 고도처리 및 소독 등 많은 분야에서 살균제로 사용되어지고 있다. 특히 용수등의 살균을 위한 연속주입 오존의 안전농도는 0.05ppm이하가 제안되고 있다(杉光英俊, 1996). 하천수나 담수양어용수 등에서는 0.56~1.0㎎/L의 농도로 오존을 주입해서 1~5분간정도 반응시키는 것으로, 거의 대부분 병원미생물을 살상할수 있다고 판명되어지고 있다. 그러나, 해수중에서는 여러가지의 미량성분이 함유되어 있어 해수을 오존처리한 경우, 브롬이온이나 염소이온등과 반응해서, 특히 차아브롬산 이온(BrO) 및 브롬산이온(BrO_3)등의 옥시단트을 생성하기 때문에, 상당히 오랜시간 잔류해서 양식어류에 독성을 나타낸다. 즉, 담수을 소독할 때 필요한 오존량을 그 만큼의 해수에 적용하는 것이 곤란하다고 생각되어진다.

산화재로서 오존은 모든 화합물과 반응하는 하는 것은 아니다. 수중에 함유되어 있는 탄소계화합물, 시안화합물, 방향족인 아닐린 등은 용이하게 분해되지만, 질소계 화합물인 암모니아성 질소에는 효과가 없다고 보고하고 있다(宗宮, 1989). 그러나 오존처리에 대한 연구가 진행됨에 따라 어떤 일정한 조건을 만족시켜 줄 때에는 암모니아성 질소의 탈질(산)화가 된다는 사실이 확인되었다. 그 중에서도 브롬이온(Br^-)이 존재하면 암모니아성 질소의 오존산화가 보다 빨리 진행하고, pH변동에 의한 영향도 적다는 보고도 있다(Haag, 1983). 브롬이온(Br^-)이 존재하에서는 브롬이온(Br^-)이 오존에 의해 산화되어 OBr^-, HOBr이 되고 이 반응생성물이 암모니아성 질소의 산화에 관여하여 질산화(Nitrification) 및 탈질화(Denitrification)를 일으킨다고 보고하였다(이 등, 1995).

특히 브롬이온(Br^-)이 65㎎/L정도 함유되어 있는 해산어 양식시설이나 브롬을 소독제로써 사용하고 있는 수영장인 경우에는 브롬이온(Br^-) 존재하에서 암모니아성 질소의 오존산화를 진행시키는 것은 자연적이고 현실적인 처리 방법으로서 한층 더 연구의 가치가 있다.

따라서 본 연구는 브롬화합물이 존재하는 자연해수를 이용하는 육상 양식장 배출수중의 암모니아성 질소의 제거를 위해 오존의 용해와 반응, 특히 수중 암모니아와의 산화에 필요한 각종 환경조건에서의 최적 오존주입량을 구하기 위한 기초연구의 일환이다.

재료 및 방법

실험장치

본 연구에 사용한 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 반응조는 두께 5mm의 투명아크릴로 제작하였고 유효용적은 20 l (D = 0.29m)로 하였다. pH/온도의 측정을 위해 반응조내에 pH 전극 및 온도센서를 설치하고 자동기록 하였으며, 이때 전극 및 센

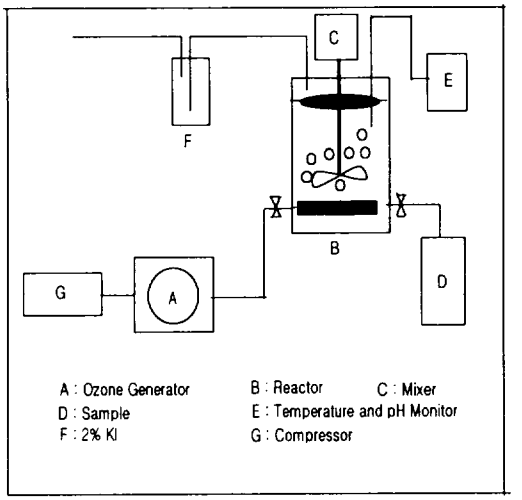


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

서의 설치는 수위저하를 감안하여 부상될 수 있도록 스티로폴 덮개에 설치하였다. 교반을 위해서는 반응조 상부에 회전속도의 조절이 가능한 교반기를 설치하였다. 오존 발생기에서 발생되는 오존의 효율적 주입을 위해 원형 평판 산기석을 설치하였고, 반응조 밖으로 배출되는 폐 오존은 2%KI용액에 흡수시켜 배출하였다. 시료를 채취하기 위해 반응조 하단에 시료채취구를 설치하였다.

분석방법

암모니아성 질소원으로는 100ppm NH_4Cl표준원액을 이용하여 각각의 실험목적에 맞게 희석하여 사용하였으며, 오존의 공급이 종료됨과 동시에 반응조내에 주입하여 완전 혼합 되도록 교반하였다.

시료는 오존의 공급이 종료된 직후(t=0)부터 정해진 시간간격으로 채취하였으며, 분석항목 및 분석방법은 Table 1에 나타내었다.

용존오존농도는 3요소(I_3) 비색법(Blogosawski and Alleman, 1979 ; Danald and Lightner, 1979)을 이용하여 352nm의 파장에서 측정하였고, 질소성분은 수질오염공정시험방법(1997)에 따라 분석하였으며, 암모니아성 질소, 산화성(질산성 + 아질산성)질소 측정용 시료용기에는 환원제로서 0.1[mol/L]의 아황산나트륨 용액을 시료채취량의 1/100 분량만큼 미리 넣어 시료중의 잔류오존과 브롬이온이 반응해서 발생되는 산화제(OBr^-, HOBr 등)의 생성반응이 즉시 멈추도록 했다.

Table 1. Analytical items and methods.

Items	Analytical methods
pH/Temp.	pH/Temp. meter
NH_4^+-N	Indophenol method
NO_3^--N	Cd reduction method
NO_2^--N	Diazo method
Dissolved ozone	UV - spectrophotometry

실험조건

실험장치는 온도조절이 가능한 항온실에 설치하여 운전하였으며, 용존오존농도의 조절은 예비실험을 통하여 얻은 실험결과에 의해, 각각의 목적농도에 맞게 오존공급시간을 조절하였다.

실험은 Run 1에서 Run 3까지 세 가지 조건으로 행하였으며, 그 실험조건을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Experimental conditions by various experimental Run.

Run No.	O_3 Conc. (mg/L)	NH_4^+-N Conc. (mg/L)	Temp (℃)
1-1	1	0.5	15
1-2		1	
1-3		1.5	
1-4		2	
2-1	1.5	0.5	20
2-2		1	
2-3		1.5	
2-4		2	
3-1	2.5	0.5	23
3-2		1	
3-3		1.5	
3-4		2	
3-5		5	
3-6		10	

용존오존농도 및 온도를 1, 1.5, 2.5 mg/L 및 15,

20, 23 ℃의 세 조건으로 각각 변화시켜, 각 Run에서 NH_4^+-N의 농도를 달리하여 실험하였다. 이때 NH_4^+-N의 농도는 0.5, 1, 1.5, 2 mg/L로 각각 주입하였으며, 용존오존농도가 높은 Run 3에 대해서는 5, 10 mg/L에 대한 추가 실험을 실시하였다.

결과 및 고찰

용존오존농도에 대한 온도 및 오존공급시간의 영향

자연해수에서의 온도 및 오존공급시간에 따른 용존오존의 농도분포를 알기위한 예비실험을 실시하였다. 실험은 본 연구에서 온도변수로서 적용한 15, 20, 23 ℃의 조건에서 오존공급시간 경과에 따른 반응조내 용존오존의 농도변화를 측정하였다.

실험결과를 Fig. 2에 나타냈으며, 일반적인 기체의 용해도 특성과 같이 온도가 낮을수록 오존의 용해도가 증가함을 알 수 있다. 일반적으로 온도가 상승하면 오존은 급격히 산소로 분해되어 용존오존농도는 감소하게 된다(이, 1996).

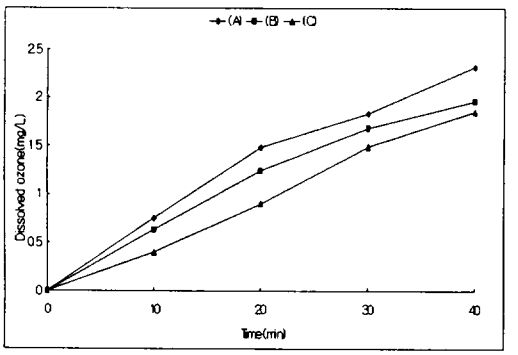


Fig. 2. The effect of temperature on the concentration of dissolved ozone (React. temp. ; 15℃ (A), 20℃ (B), 23℃ (C)).

시간경과에 따른 pH의 변화

탈질(산)화 과정에서의 pH변화를 관찰하기 위해 Run 3과 같이 NH_4^+-N 농도를 1, 2, 5, 10mg/L로 증가시킨 실험결과를 Fig. 3에 나타내었다.

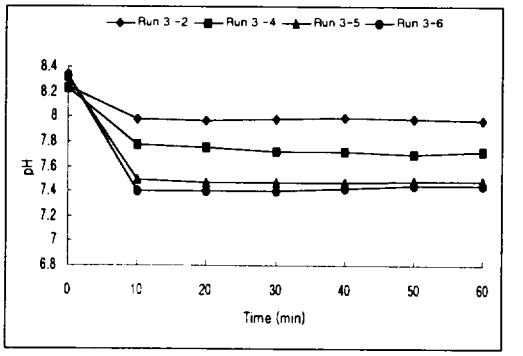


Fig. 3. Variation of pH with reaction time (O_3 dose = 2.5 mg/L).

초기 pH는 8.3±0.1이었으며 10여분 이내에 급격히 감소하여 이후부터는 일정하게 유지되었다. 이것은 Fig. 4에서 암모니아성 질소가 반응시간 5분 사이에 현저히 감소하는 경우와 비교할 수 있다. NH_4^+-N 농도변화에 따라 농도가 증가할수록 pH 변화는 역의 관계로 보여 진다. 암모니아성 질소의 오존산화에 의한 질산화와 탈질반응에 대해서는 다음과 같은 반응이 일어난다고 보고되고 있다(Haag 등 1984; Ozawa 등, 1990).

$$2NH_4^+ + 3HOBr \rightarrow N_2 + 5H^+ + 3H_2O + 3Br^- \quad (1)$$

$$NH_3 + 4O_3 \rightarrow H^+ + NO_3^- + 4O_2 + H_2O \quad (2)$$

$$NH_3 + 2O_3 \rightarrow NO_3^- + H^+ + H_2O + O_2 \quad (3)$$

위 반응식에서 식(1), (2)는 브롬이온이 관여하는 반응식으로, 식(1)은 암모니아성 질소의 탈질화 반응이며, 식(2)는 질산화 반응을 나타낸 것이다. 그리고 식(3)은 브롬이온이 관여하지 않는 오존에 의한 암모니아성 질소의 직접 질산화반응을 나타내고 있다.

위 세 반응식을 볼 때, 어느 반응이라도 H^+ 생

성을 수반하는 반응이다. 질산화에 대해서는 식(2), 식(3) 두 단계의 반응이 각각 어느 정도씩 일어나고 있는지 정확히 확인할 수는 없지만, 실험결과 Fig. 6에서 질산성 질소가 반응시간 5분에서 10분 사이에 약간의 증가를 보이듯이 pH 또한 암모니아성 질소의 탈질에 의해 반응시간 10분 동안 H^+의 생성이 pH저하의 원인이라고 보여진다.

또, Fig. 3에서 pH저하는 운전조건별 차이를 나타내고 있는데, 이것은 식(1), (2), (3)에서와 같은 탈질(산)화 반응이 NH_4^+-N 농도가 높을수록 상대적으로 활발하게 일어났기 때문인 것으로 사려된다.

주입 오존농도에 따른 무기성 질소의 변화

암모니아성 질소

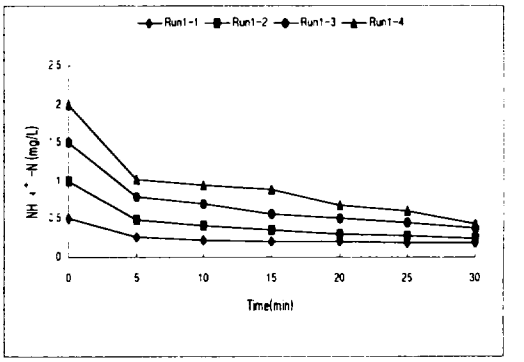
Fig. 4는 반응조내 주입 오존농도를 1, 1.5, 2.5mg/L로 단계적으로 주입한 경우 암모니아성 질소의 제거효율을 나타내고 있다.

그림에서와 같이 반응시간 5분 이내에 NH_4^+-N의 감소량은 현저하였으며, 5분 이후부터는 완만한 감소를 나타내었다. 이러한 실험결과에 의하면, 실시설에서 암모니아성 질소의 제거를 목적으로 한 오존주입시, 경제적인 측면에서 농도에 따른 반응시간을 고려하면 상대적 우위를 확보할 수 있다.

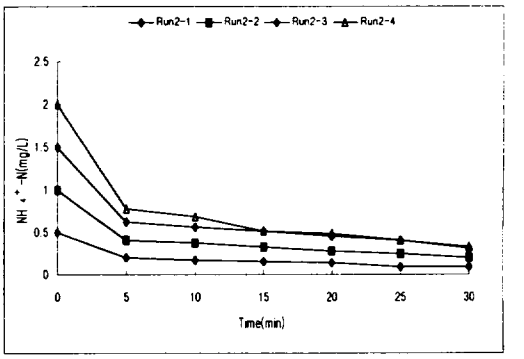
또한 오존농도가 높은 Run 3의 경우가 같은 시간동안 NH_4^+-N량을 더 저하시키고 있다. 이것은, 오존 주입량을 증가시킬수록 암모니아성 질소의 탈질도 커짐을 확인할 수 있다. 하지만 본 실험조건에서는 오존주입농도를 대체적으로 저농도로 운전하여 수조내의 암모니아성 질소를 전부제거 시키지 못하여 암모니아성 질소가 수조내에 잔류하여 나타나고 있다.

산화성 질소

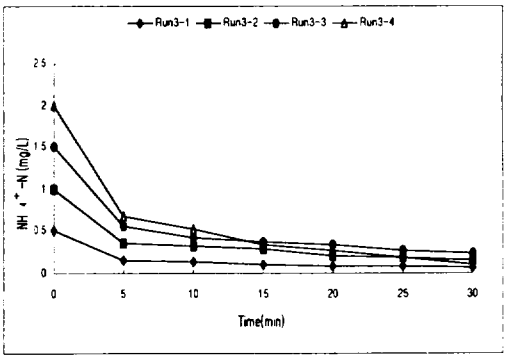
Fig. 5, 6에서는 NH_4^+-N의 증가에 따라 아질산성 질소와 질산성 질소의 생성이 t=5분후부터 일시적으로 증가후 감소 또는 일정농도를 유지하고 있음을 나타내고 있다. 특히, 아질산성 질소는 미량의 증가를 t=5분후부터 일시적으로 보였지만 반응



(A)



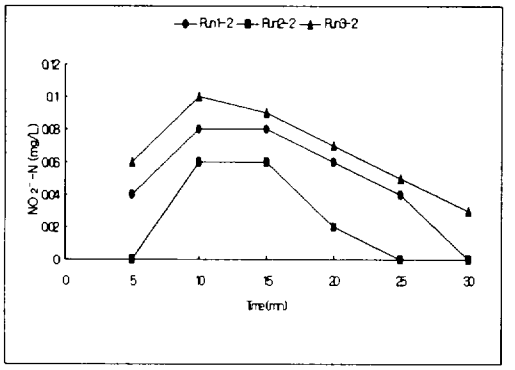
(B)



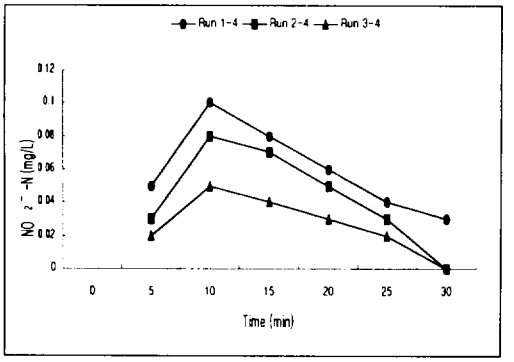
(C)

Fig. 4. Variation of NH_4^+-N with reaction time (O_3 dose ; 1mg/L(A), 1.5mg/L(B), 2.5mg/L(C)).

시간의 경과후 t=30분에서는 대부분 0이 되었다.

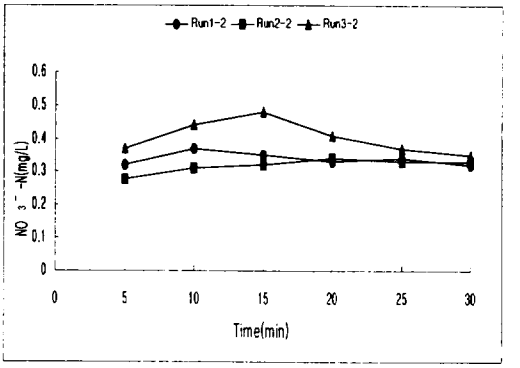


(A)

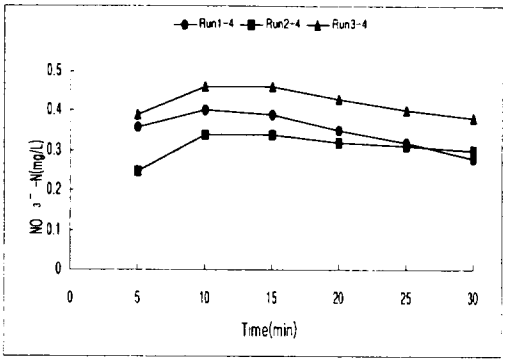


(B)

Fig. 5. Variation of NO_2^- with reaction time (H_4^+-N dose ; 1mg/L(A), 2mg/L(B)).



(A)



(B)

Fig. 6. Variation of NO_3^- with reaction time (NH_4^+-N dose ; 1mg/L(A), 2mg/L(B)).

그리고 질산성 질소는 t=5분이후에서 미량의 증가를 보이고 있지만 반응시간의 경과에도 불구하고 대부분 0.3mg/L 정도의 거의 일정한 농도로 보아 반응조내의 암모니아성 질소가 주입 오존에 의해 직접 탈질화하여 대부분이 N_2형태로 분해되었음을 알 수 있다.

이와 같이 브롬이온이 존재하는 자연 해수중의 암모니아성 질소의 탈질량은 주입 오존농도에 비례함을 확인하였다.

그리고 NH_4^+-N의 탈질은 수중의 브롬이온과 오존, 암모니아성 질소가 반응하여 다음과 같은 반응에 의해서 일어나는 것으로 사려된다(Haag, 등 1984; 이, 1995).

$$O_3 + Br^- \rightarrow OBr^- + O_2 \quad (4)$$

$$H^+ + OBr^- \rightarrow HOBr \quad (5)$$

$$2NH_3 + HOBr \rightarrow NHBr_2 + H_2O \quad (6)$$

$$NH_2Br + NHBr_2 \rightarrow N_2 + 3H^+ + 3Br^- \quad (7)$$

이와 같은 반응을 종합적으로 정리해 보면 (8)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$2NH_3 + 3HOBr \rightarrow N_2 + 3H^+ + 3H_2O + 3Br^- \quad (8)$$

잔류오존의 독성

Fig. 7은 Run 3에서의 NH_4^+-N농도 변화에 따른 잔류오존농도를 보여 주고 있다. 잔류오존 역시 암모니아성 질소의 변화와 비슷한 양상을 보여주고 있는데, 이는 NH_4^+-N량이 증가할수록 잔류오존량은 비례적으로 감소함을 나타내고 있다. 오존은 그 산화력 때문에 잔류오존이 존재할 경우 수중 생태계에 좋지 않은 영향을 주므로 제거하고자 하는 질소의 양에 상응하는 오존을 주입하는 것이 바람직하다.

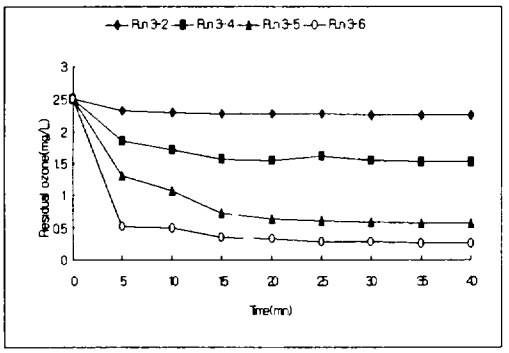


Fig. 7. Variation of residual O_3 with reaction time at 2.5(mg/L) O_3 dose.

결 론

본 연구는 자연해수중에서 암모니아성 질소의 오존산화를 수행하기 위한 기초적 조건을 도출할 목적으로 실험하여 그 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 온도변화에 따른 용존오존의 농도변화는 일반적인 기체의 용해도 특성과 같이 온도가 낮을수록 증가하였다.

2. pH는 암모니아성 질소의 탈질(산)화에 따라 10여분 이내에 급격히 감소하였으며, 암모니아성 질소 농도가 높은 운전조건 일수록 더욱 뚜렷하였다.

3. 암모니아성 질소는 반응시간 5분 이내에 현저히 감소하여, 이후부터는 완만한 감소를 나타내었으며, 실 시설에서 암모니아성 질소의 제거를 목적으로 한 오존주입시, 적절한 반응시간을 고려하여 경제적 낭비를 최소화해야 한다.

4. 암모니아성 질소의 탈질 과정에서 질산성 질소나 아질산성질소의 변화는 거의 없었는데, 이는 단순한 산화제거가 아닌 보다 복잡한 메카니즘으로 탈질되어 단시간내에 질소(N_2)가스로 공기중으로 방출되는 것으로 사료된다.

5. 오존주입농도 1~2.5mg/l의 범위에서 오존주입량의 증가에 따라 자연해수중의 암모니아성 질소의 제거효율은 뚜렷한 양(+)의 상관관계를 나타내었다. 그러나 적절한 양식용수의 수질제어를 위해 제거하려는 암모니아성 질소의 양에 상응하는 오존을 주입하여야 하며, 실험결과로 오존과 암모니아의 완전제거는 가능하지 않았다. 따라서 오존처리 후 잔류오존의 처리를 위한 대책이 필요한 것으로 사료된다.

요 약

브롬화합물이 존재하는 자연해수중에서의 오존의 용해와 반응, 특히 수중 암모니아와의 산화에 필요한 각종 환경조건에서의 최적 오존주입량을 구하기 위해 용존오존농도 및 온도를 1, 1.5, 2.5 mg/L 및 15, 20, 23 ℃의 세 조건으로 각각 변화시켜, 각 Run에서 NH_4^+-N의 농도를 달리하여 실험하였다. 이때 NH_4^+-N의 농도는 0.5, 1, 1.5, 2 mg/L로 각각 주입하였으며, 용존오존농도가 높은 Run 3에 대해서는 5, 10 mg/L에 대한 추가 실험을 실시하였다.

pH는 암모니아성 질소의 탈질(산)화에 따라 10여분 이내에 급격히 감소하였으며, 암모니아성 질소는 반응시간 5분 이내에 암모니아성 질소 농도가 높을수록 현저히 감소하며, 이후부터는 완만한 감소를 나타내었다. 오존주입농도 1~2.5mg/L의 범위에서 오존주입량의 증가에 따라 자연해수중의 암모니아성 질소의 제거효율은 뚜렷한 양(+)의 상관관계를 나타내었다. 암모니아성 질소의 탈질 과정에서 질산성 질소나 아질산성질소의 변화는 거의 측

정되지 않았는데, 이는 단순한 산화제거가 아닌 보다 복잡한 메카니즘으로 탈질되어 단시간내에 질소(N_2)가스로 공기중으로 방출되는 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

강봉래, 1994. 생물막여과법에 의한 육상수조식 양식장 배출수의 처리특성. *제주대학교* 공학석사 학위논문.

수질오염공정시험방법, 1997. *환경부*.

이현동, 1995. 오존처리에서 발생되는 부생성물의 생성메카니즘과 제어대책. *건설기술정보*.

이현동, 1995. 브롬촉매와 휴믹산 존재하에서 오존산화에 의한 암모니아성 질소의 직접탈질에 관한 연구. *대한환경공학회지*, 17(11), 1089~1106.

李鉉東, 宗官功, 李義信, 1995. 브롬이온 존재하에서 오존에 의한 암모니아성 질소의 산화에 관한 연구. *한국수질보전학회지*, 11(3), 163~174.

임진숙, 1997. 순환여과시스템에서 오존을 이용한 암모니아성 질소의 탈질화연구. *제주대학교* 공학석사 학위논문.

허 목, 1995 a. 양식장 배출수 처리방법에 관한 연구. *수산청*.

허 목, 강봉래, 1995 b. 생물막여과법에 의한 육상수조식양식장 배출수 처리(Ⅰ). *한국수처리기술연구회지*, 3(2), 95~105

허 목, 강봉래, 1995 c. 생물막여과법에 의한 육상수조식양식장 배출수 처리(Ⅱ). *대한환경공학회지*, 17(10), 963~972

허 목, 임진숙, 김부길, 1998. 순환여과시스템에서 오존을 이용한 암모니아성 질소의 탈질화 연구. *한국환경과학회지*, 7(4), 493~500

佐野和生, 1988. *養殖工學概論*, *綠書房*.

諸岡成治, 池永喜義, 加藤康夫, 1978. 水溶液中のオゾンの自分解. *化學工學論文集*, 第4卷, p. 377~380.

堺義雄, 中尾彰夫, 布施達雄, 1990. 第27回 *下水道研究發表會講演集*, p. 420~422.

宗宮功, 1989. オゾン利用水處理技術. *公害對策技術同友會*, 127 pp.

平田强, 1991. 日本オゾン協會セミナー, p. 89~99.

杉光英俊, 1996. オゾンの基礎と應用. 光琳, 227 pp.

Asbury, C. and R. Coller, 1980. *J. WPCF*, 52(7).

Blogoslawski, W. J. and D. W. Alleman, 1979. *Ozone Sci. Eng.*, 1, 55~60.

Crisp, L. M and C. E. Bland, 1990. *J. Invert. Pathol.*, 55, 380~386.

Haag, W. R. and J. Hoigne, 1983. Ozonation of bromide containing waters: Kinetics of formation of hypogromous acid and bromate, *Environ. Sci. Tech.*, 17(5), 264~267.

Haag, W. R., J. Hoigne and H. Bader, 1983. Improved ammonia oxidation by ozone in the pressence of bromide ion during water treatment. *Wat. Res.*, 18(9), 1125~1128.

Hiogne, J. 1987. Rate constant of reaction ozone decomposition and reaction with organic in water I. *Wat. Res.*, 17, 103~187.

Kruithof, J. C, R. T. Meijers, 1993. Bromate Formation and Advanced Oxidation. Proc. 11th *Ozone World Conference*, 1, 928~943.

Kjos, D. J, R. R. Furgason, & L. L. Edwards, 1975. Ozone Treatment of portable Water to Remove Iron and Manganess. Proc. 1st *Int. Sym. Ozone*, p. 194~203.

Masschelein, W. J., 1892. Ozonization Manual for Water and Wastewater Treatment. John Wiley & Sons, p. 57~62.

Nakahori, I. T. Honda, M. Tanaka and Y. Shinke, Proc. 1989. 9th *Ozone World Congress*, 2, 176~185.

Ozawa, T., H. Yotsumoto, T. Sasaki and S. Nakayama, 1989. Ozonation in seawater: Applicability of ozone for recycled hatchery cultivation. Proceedings of *9th Ozone World Congress*, 2, 257~266.

Ozawa, T., H. Yotusmoto, T. Kobayashi, H. Kawashara, H. Ono and H. Horike, 1990.

Application of ozone to closed loop aquaculture. Proceedings of *10th Ozone World Congress*. p. 471~482.

Pichet P. and Hurtubise. 1975. Reaction of ozone in artificial seawater. Proc. 2nd *International Symposium on Ozone Technolgy*. p. 664~670.

Schneider. K. R. F. S. Steslow. F. S. Sierra. G. E. Rodrick and C. I. Noss. 1990. Ozone disinfection of vibriovulnificus in artificial seawater. *Ozone Sci. & Eng.* 12. 423~436.

Yuteri. C. and M. D. Gurol. 1988. *Ozone Sci. & Eng.* 10. 277~290.