P421

TiO_2 광촉매를 이용한 중형 살균장치제작 및 최적살균조건 확립

김중곤[1], 김용호[2], 이영상[2], 이정섭[3], 박돈희[4], 김시욱[5]

조선대학교 생물신소재학과[1], 순천향대학교 자원과학부[2], 생물과학부[3], 전남대학교 화학공학부[4], 조선대학교 환경공학부[5]

전화 (062) 230-6649, Fax (062) 225-6040

Abstract

Optimal bactericidal conditions of pilot scale UV-TiO_2 photoreractor were studied. As the inner diameter of reactor increased, the bactericidal efficiency decreased. Similarly bactericidal effect was elevated according to the higher concentration of TiO_2, however, the effect was not repressed by the highest concentration(6,000 mg/ℓ)of TiO_2. Bactericidal effect of muscovite bead was higher than that of glass bead. When bacterial cells were applied to the photoreacter for 1, 5, and 15 min, bactericidal effects were 62, 94.3, and 99.8%, respectively. When 30 mg/ℓ of H_2O_2 was added to the reaction mixture and sterilized for 5 min, the bactericidal efficiency was 99.8%.

서론

음용수 및 재배용수의 부족현상을 해결하기 위해서 용수를 절약하는 것도 중요하지만 일단 사용된 물을 재이용 하는 것이 이상적이다. 특히 농업용수의 재이용에 있어서 용수 내의 미생물 살균이 가장 먼저 고려되어야 할 요인 중의 하나이다. 물을 살균하는 방법에 있어서 우리나라에서는 염소소독이 주종을 이루어 왔지만 THMs (Trihalomethanes)과 같은 발암성 물질이 부산물로 발생하고 몇몇 병원성 바이러스, 세균, 원생동물들이 염소에 내성을 지니는 문제가 있다.[1)] 최근에는 자외선과 TiO_2 광촉매를 이용한 새로운 살균법이 각광받고 있다[2)]. UV-TiO_2를 이용한 살균법은 고급산화법의 일종이며 강력한 산화제인 OH라디칼을 발생시켜 의학분야의 암세포제거[3)], 각종 유기물 분해 및 난분해성 물질분해[4)]에도 적용되고 있다. 따라서 본 연구에서는 기존에 연구된 소형의 TiO_2 반응기를 중형 크기로 향상시키기 위한 최적 살균조건확립과 살균효과를 관찰하고자 하였다.

재료 및 방법

본 연구에 사용된 균주로는 *Escherichia coli* Y1090(ATCC 37197)를 사용하였으며 *E. coli*의 배양은 Luria- bertani(LB)배지(pH 7.0, 37℃)를 사용하였다. 또한 본 연구에 사용된 자외선원으로는 254 nm에서 최대 39 watt의 방출량을 내는 자외선 램프

(HANKOOK ultra-violet Co., 850 mm)를 사용하였으며 광촉매로 Apatite가 코팅된 TiO_2(JUPITER F4-APS, Showa Denko, Japan)용액을 희석하여 유리구슬과 2.2 mg/kg의 게르마늄을 함유하고 있는 백운모를 이용하여 제조된 bead에 코팅하여 사용하였다. 본 연구에서 최적살균조건을 확립하는데 사용된 반응기는 내경이 55 mm이고 길이가 720 mm인 pyrex 관을 가로로 뉘여 반응기 내부에 자외선 램프를 넣고 구멍이 뚫린 silicone 마개를 반응기의 양쪽 끝으로 나온 자외선 램프에 끼워 반응기 양끝을 막은 뒤 TiO_2가 코팅된 광촉매를 충진하여 순환식으로 실험하였다. 수용액의 흐름은 처리수 2 ℓ를 2 ℓ/min의 유속으로 일정하게 유지하였다. 또한 pilot scale 반응기는 내경이 200 mm 이고 길이가 800 mm인 원통형 반응기 내부에 직접 자외선 램프 5개를 십자형태로 넣고 TiO_2가 코팅된 광촉매를 충진하였다. 반응기의 양끝은 아크릴판을 부착하여 내부를 볼 수 있게 하였으며 아크릴판 뒤에 볼트와 너트를 이용하여 수용액이 누수되지 않도록 고정하였다. 수용액의 흐름은 처리수 60 ℓ를 30 ℓ/min의 유속으로 일정하게 유지하였으며, 두 반응기 모두 하단부에서 상층부로 순환하는 형식을 취하였으며 기포주입을 위해 일정하게 구멍이 뚫린 관을 반응기 하단부에 설치하였다. 살균효과의 측정은 살균하는 동안 일정 시간별로 분획을 취하여 적절히 희석한 후 LB 배지에 100 μℓ씩 도말하였고 24시간 배양하여 계수하였다.

결과 및 고찰

TiO_2 광촉매를 이용한 최적살균조건을 구하고자 그림 1의 (a)는 반응기의 직경 크기별 살균효과를 통하여 UV lamp 1개당 최적 살균범위를 알아보았다. 반응기의 직경에 따른 살균효과는 반응기의 직경이 커질수록 살균효과가 감소되는 것이 관찰되었으며 55 mm와 80 mm직경의 반응기의 경우 초기에 55 mm반응기의 살균효과가 우수했지만 살균이 종료되는 시점에서는 거의 유사한 결과를 얻었다. 하지만 110 mm 반응기의 경우 55 mm와 80 mm반응기에 비해 현저히 떨어진 살균효과가 관찰되어 UV램프 1개당 반응기의 크기는 처리용량이 많을 경우를 감안해 55 ~ 80 mm 사이의 반응기가 가장 적절하다고 사료된다. 농도에 따른 살균 효과는 그림 1의 (b)와 같이 0.6, 0.3, 0.06, 0.03%의 순으로 TiO_2 농도가 높을수록 살균효과는 높게 나타났다. 그러나 일부 문헌에서는 본 실험에서 사용된 TiO_2의 농도에서 보다 더 적은 농도에서 훨씬 효과적이었으며 과도한 양의 TiO_2 농도는 TiO_2 입자에 의한 빛의 산란 때문에 오히려 살균효과를 저해한다고 보고하였다[5,6]. 본 실험에 사용된 TiO_2의 형태는 분말상태가 아니라 고정화상태의 것이므로 Block등[5] 보다 높은 TiO_2의 농도임에도 불구하고 TiO_2의 입자에 의한 산란효과 때문에 살균효과가 떨어지지 않은 것으로 사료되며 0.6%농도까지는 살균효과가 증가하였다. 그림 1의 (c)는 다공성이 매우 큰 백운모분말을 이용한 bead의 *E. coli*에 대한 살균효과를 나타내었다.

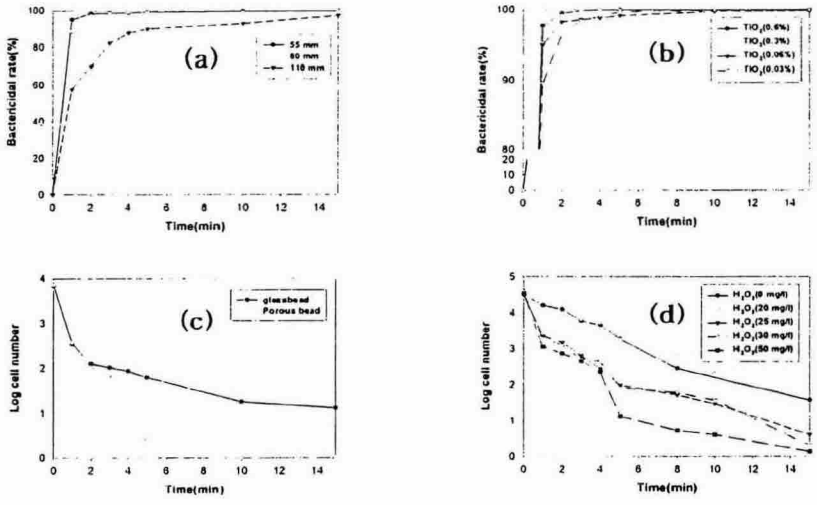

Fig. 1. (a) Bactericidal efficiency of diameter in UV-TiO_2 photoreactor.
(b) Bactericidal efficiency of TiO_2 concentration.
(c) Bactericidal effect of the porous bead coated with TiO_2 with bubbling.
(d) Bactericidal effect of pilot scale photoreactor.

TiO_2가 코팅된 glass bead의 경우 1분 동안에 7.1×10^3 cell/㎖에서 357 cell/㎖로 95%의 살균효과를 나타냈고 15분 후에는 13개의 개체가 남아 99.8%의 살균효과를 나타내었다. 그리고 TiO_2가 코팅된 다공성 bead의 경우 1분동안의 살균효과가 7.2×10^3 cell/㎖에서 370 cell/㎖로 95%의 살균효과를 보여 TiO_2가 코팅된 glass bead와 거의 유사한 살균효과를 보였다. 그러나 15분 후에는 1 cell/㎖의 개체만 남아 99.9%의 살균효과로 glass bead 보다 약간 우수하였다. 하지만 TiO_2가 코팅된 bead로부터 TiO_2의 탈착정도에 있어서 다공성 bead가 glass bead보다 훨씬 탈착율이 낮은 것이 관찰되었고 또한 다공성 bead의 경우 항균물질인 게르마늄을 함유하고 있기 때문에 광촉매의 선정에 있어서 비슷한 살균효과를 보였지만 glass bead 보다는 백운모를 이용하여 제조된 다공성 bead를 사용하는 것이 더 효과적일 것으로 사료된다. 그림 1의 (d)는 그림 1의 (a), (b), (c)의 살균조건들에 기초하여 제작한 pilot scale 반응기의 살균효과와 살균효과를 보다 높이기 위해 산화제로 H_2O_2를 농도별(20, 25, 30, 50 mg/ℓ)로 첨가하고 기포를 주입했을 경우의 살균효과를 나타내었다. 과산화수소가 첨가되지 않았을 경우 1분동안에 3.2×10^4 cells/㎖에서 1.5×10^4 cells/㎖로 51%의 살균효과를 보였으며 2분후에는 1.2×10^4 cells/㎖로 62.3%의 살균효과를 나타내었고, 5분후에는 1.8×10^3 cells/㎖로 94.3%의 살균효과를 보였고 15분후에는 37 cells/㎖의 개체가 생존하여 99.8%의 살균효과를 보였다. 이러한 결과는 살균조건을 최적화하는 실험결과와 비교

해 볼 때 초기의 살균효과는 떨어졌지만 살균이 종료되는 15분후에는 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 하지만 중형 크기의 반응기를 이용하여 살균했을 경우에는 살균조건을 최적화하는 과정보다 살균처리양을 2배로 증가시켰기 때문에 이점을 고려한다면 본 실험실에서 제작한 반응기의 효율이 상당히 우수하다고 사료되며 또한 H_2O_2의 농도가 30 mg/ℓ 이상 처리되었을 경우에는 매우 우수한 살균효과를 얻을 수 있었다.

요약

본 연구에서는 중형 크기의 자외선 광축매 반응기를 이용한 최적 살균 조건을 알아보았다. 반응기의 직경에 따른 살균효과는 반응기의 직경이 클수록 살균효과는 감소하였으며, TiO_2 농도에 따른 살균효과에서는 TiO_2의 농도가 증가할수록 살균효과는 증가하였고 과다한 TiO_2농도에 의한 살균효과의 감소는 본 연구에 사용된 0.6%의 TiO_2농도에서는 관찰되지 않았다. 광촉매의 종류에 따른 살균효과는 glass bead 보다는 백운모를 이용한 bead가 더 우수하였다. 중형 크기 반응기의 살균효율은 1분동안 62%, 5분후에는 94.3%, 15분후에는 99.8%의 살균효율을 보였고 30 mg/ℓ 이상의 H_2O_2를 첨가할 경우 5분후의 살균효과는 99%이상이었다.

참고문헌

1. Regli, S., "Disinfection Requirements to Control for Microbial Contamination" in "Regulating Drinking Water Quality". 1992. ED. C. E. Gilbert and E. J. Calabrese, Sewis Pub., Michigan.
2. Byrne, J. A., B. R. Eggins, N. M. D. Brown, B. McDinnery, and M. Rouse. Immobilisation of TiO_2 powder for the treatment of polluted water. 1998. *Appl. Catal. B : Environ.* 17, 25-36.
3. Kubota, Y., T. Shuin, C. Kawasaki, H. Kitamura, C. H. Sakai, K. Hashimoto, and A. Fujishima. Photokilling of T-24 human bladder canner cells with titanium dioxide. 1994. *Br. J. Cancer.* 70: 107-111.
4. Prairie, M. R., L. R. Evans, B. M. Stange, and S. L. Martinez. An investigation of TiO_2 photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals. 1993. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1776-1782.
5. Block S. S, V. P. Seng, and D. W. Goswami. Chemically enhanced sunlight for killing bacteria. 1997. *J Solar Energy Eng.* 119: 85-91.
6. Choi, Y. S, B. W. Kim. Photocatalytic disinfection of *E. coli* in a UV/TiO_2 immobilised optical-fibre reactor. 2000. *J. Chem. Tech. Biotech.* 75: 1145-1150.