[UCI]I804:24011-200000234327

2007년 8월
博士學位論文

TiO_2 광촉매의 박막제조와 병원성세균에 대한 살균효과

조선대학교 대학원

치의학과

이 용 준

TiO_2 광촉매의 박막제조와 병원성세균에 대한 살균효과

Preparation of TiO_2 Thin Film and
Anti-Bacterial Effects on Pathogenic Bacteria

2007年 8月 日

조선대학교 대학원

치의학과

이 용 준

TiO_2 광촉매의 박막제조와 병원성세균에 대한 살균효과

지도교수 고 영 무

이 논문을 치의학 박사 학위 논문으로 제출함.

2007年 8月 日

조선대학교 대학원

치의학과

이 용 준

이용준의 박사학위 논문을 인준함

위원장	연세대학교	교 수	김 경 남	印
위 원	조선대학교	교 수	김 동 기	印
위 원	단국대학교	교 수	이 해 형	印
위 원	조선대학교	교 수	고 영 무	印
위 원	조선대학교	교 수	최 한 철	印

2007年 8月 日

조선대학교 대학원

목 차

ABSTRACT ix

제 *1* 장 서 론 1

제 *2* 장 이론적 배경 3

제 *1*절 광촉매의 정의 3

1. 광촉매의 종류 3

가. 금속산화물 3

나. 페로프스카이트 화합물 4

다. 제올라이트 광촉매 8

2. 광촉매 원리 8

가. 광화학반응 8

나. 광화학 반응의 예 9

다. 광화학반응 정리 12

라. 광촉매 TiO_2의 작용의 원리 14

3. 광촉매 제조 20

가. 황산법 20

나. 염소법 20

4. TiO_2광촉매의 종류및 물성 22

5. TiO_2광촉매의 고정화 24

가. 기존 광촉매의고정화방법 24

나. 안정된 광촉매 고정화를 위한 대처방안 24

6. TiO_2 광촉매의 활용 26
가. 대기오염 정화 기능 26
나. 항균·살균·방취 기능 26
다. 방오 기능 26
라. 수질환경문제 해결에의 응용 27
마. 초 친수성 27
바. 초 발수성 28
제 2절 병원성 미생물 29
1. 병원성 미생물의 정의 29
2. 병원성 미생물의 종류 30
가. 식중독균 30
나. 구강미생물 37
다. 적조생물 38
3. 병원성 미생물의 살균 40
가. 자외선 살균 40
나. 오존 살균 41
다. 염소 소독 41
라. 광촉매의 살균효과 42

제 3 장 실험방법 45

제 1절 회분식 TiO_2 광촉매 반응기를 이용한 45
식중독균 항균평가

1. 실험재료 45
2. 실험장치 46

3. 실험방법 46
제 *2*절 연속식 TiO_2 광촉매 반응기를 이용한 49
식중독균 항균평가
1. 실험재료 49
2. 실험장치 49
3. 실험방법 50
제 *3*절 연속식 TiO_2 광촉매 반응기를 이용한 52
적조생물 항균평가
1. 실험재료 52
2. 실험장치 52
3. 실험방법 52
제 *4* 절 *UV LED/*TiO_2 광촉매 시스템을 이용한 53
구강미생물 항균평가
1. 실험재료 53
2. 실험장치 53
3. 실험방법 54

제 *4* 장 실험결과 및 고찰 56
제 *1*절 회분식 TiO_2 광촉매 반응기를 이용한 56
식중독균 항균평가
제 *2*절 연속식 TiO_2 광촉매 반응기를 이용한 59
식중독균 항균평가

제 3절 연속식 TiO_2 광촉매 반응기를 이용한 적조생물 항균평가 63
제 4절 UV LED/TiO_2 광촉매 시스템을 이용한 구강미생물 항균평가 ... 66

제 5 장 결 론 70

참 고 문 헌 71

LIST OF TABLES

Table 1. Classification of photocatalysts 6

Table 2. A characteristics of anatase and rutile 23

Table 3. Fixation method of photocatalyst 25

Table 4. Kinds of pathogenic bacteria and precaution method ... 35

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Band-gap energies of various semiconductors 7

Fig. 2. Decomposition of HCHO 11

Fig. 3. Process of photochemical reaction 13

Fig. 4. Generations of excited oxygen and hydroxyl radical 17

Fig. 5. Coordination of water molecule on TiO_2 surface 18

Fig. 6. Schematic diagrams of hole and electron 19

Fig. 7. Diagrams of preparation of TiO_2 photocatalyst 21

Fig. 8. Kinds of food poisoning and cause 36

Fig. 9. Schematic illustration of the process of *E. coli* 43
photokilling on TiO_2 film. In lower row, the part of cell envelope is magnified

Fig. 10. AFM images of *E.coli* cells on the TiO_2 film: (a) no 44
illumination (b) illumination for 1 day, (c) illumination for 6 days. Light intensity was 1.0 mW/cm^2

Fig. 11. Batch reactor system for anti-bacterial test 48
A: UV-A lamp, B: Sampling tube, C: Magnetic stirrer
D: Air filter, E: Water bath, F: pyrex reactor,

Fig. 12. Experiment apparatus for photocatalytic reaction system: ... 51
Panels (a) schematic diagram of photocatalytic reaction system; (b), schematic diagram of triple annular photocatalytic reactor. A, sampling tube B, varistaltic pump C, thermo -circulator D, UV power supply E, photocatalytic reactor F,

cell suspension vessel G, magnetic stirrer H, UV lamp.

Fig. 13. Light illuminator apparatus and UV-A LED array 55
for photocatalytic bactericidal effect. (A)UV-A LED, (B) UV-A LED Array, (C) Magnetic base, (D) TiO_2 coated pyrex petri dish.

Fig. 14. Effect of TiO_2 concentration and near-UV irradiation time.. 57
on viability of bacteria. A : *S. choleraesuis subsp.*
B: *V. parahaemolyticus* C: *L. monocytogenes*
(●, dark; ○, only UV light; ▲, UV+TiO_2 0.25mg/ml; △, UV+TiO_2 0.50mg/ml; ■, UV+TiO_2 1.00mg/ml; □, UV+TiO_2 1.25mg/ml)

Fig. 15. Comparison of cell viability with difference Bacteria 58
at TiO_2 concentration (1mg/ml) and near-UV illumination time 30min.
(▨ , only UV light; ▨ , UV+TiO_2 1.00mg/ml)

Fig. 16. Bactericidal effect of photocatalytic reactor depending 60
on the UV-A illumination time and flow rate of *V. parahaemolyticus* suspension. Panels (A), 100 ml/min (B), 250 ml/min (C), 500 ml/min (●, dark; ■, UV; ▲, UV+ TiO_2).

Fig. 17. Bactericidal effect of photocatalytic reactor on 61
S. choleraesuis subsp. Symbols ●, dark; ■, UV; ▲, UV+ TiO_2.

Fig. 18. Bactericidal effect of photocatalytic reactor on 62

L. monocytogenes. Symbols ●, dark; ■, UV; ▲, UV+TiO_2.

Fig. 19. Algicidal process of TiO_2 photocatalytic reaction against .. 64
cultured *C. polykrikoides*

Fig. 20. Algicidal effect of photocatalytic reactor on 65
C. polykrikoides

Fig. 21. Relative survival ratio of *S. mutans* as a function of 68
UV-A light illumination time. (▨: control, ▤: UV-A LED only,
■: TiO_2 + UV-A LED)

Fig. 22. Relative survival ratio of *S. mutans* as a function of 69
fluorescent lamp illumination time.

ABSTRACT

Preparation of TiO_2 Thin Film and Anti-Bacterial Effects on Pathogenic Bacteria

Yong-Jun Lee, D.D.S
Director : Prof. Ko Yeong-Mu, Ph. D., M.S.D., D.D.S
Department of Dental Science
Graduate School of Chosun University

Titanium dioxide shows antibacterial effect when exposed to near ultra violet light. This research aimed to design a new photobioreactor and its application to sterilize selected food borne pathogenic bacteria, *Salmonella choleraesuis subsp*., *Vibrio parahaemolyticus*, and *Listeria monocytogenes*. The photocatalytic reaction was carried out with various TiO_2 concentrations and Ultraviolet (UV) illumination time. A feasible synergistic effect was found that the bactericidal effect of TiO_2 on all bacterial suspension after UV light irradiation was much higher than that of without TiO_2. As the concentration of TiO_2 increased to 1.0 mg/ml, bactericidal effect increased. However, the bactericidal effect was rapidly abbreviated at TiO_2 concentration higher than 1.25 mg/ml to all selected bacteria. UV illumination time affected drastically the viability of all bacteria with different death rate. Similar trends were obtained from *S. choleraesuis subsp*. and *V. parahaemolyticus* that their complete killing was achieved after 3 h of illumination. However, *L.*

monocytogenes was more resistant and its death ratio was about 87% at that time. *Streptococcus mutans* is one of the more significant pathogens involved in the development of dental caries in humans. The purpose of this research was to design a TiO_2-coated dental instrument and to determine the bactericidal effects of the instrument on *S. mutans*. TiO_2 photocatalytic films were prepared by the low-pressure metal-organic chemical vapor deposition (LPMOCVD) method using titanium tetraisopropoxide (TTIP) as precursor. The photocatalytic reaction was carried out on a TiO_2-coated pyrex petri dish with an ultraviolet (UV) light emitting diode (LED) illuminator or a fluorescent lamp light source. Our data indicates that the relative survival ratio of *S. mutans* when plated onto TiO_2 photocatalytic films and under exposure to UV-A light for 15 min was 0.01%. In addition, a fluorescent lamp light source also had bactericidal effects on the *S. mutans* plated TiO_2 photocatalytic films. These results indicate that TiO_2 coated dental materials or devices may be useful in dental treatments for the prevention of carious or enamel demineralization.

제 1 장 서 론

광촉매 반응은 비교적 예전부터 알려져 온 표면 반응이다. 은폐성이 높기 때문에 도료의 안료로서 이용되어온 산화티탄은 장기적인 야외 노출에 따라 유기성분이 산화분해 하는 것이 예전부터 문제점으로 인식되어 왔다. 유기성분이 손실되기 때문에 치밀한 도료가 분말체의 집하체로 변화되면서 풍우에 유실되기 때문에 도료의 두께는 서서히 얇아져 가고 있다. 이 과정을 지나 손가락으로 만지게 되면 가루분이 부착되는 상태가 된다. 이 현상을 쵸킹(chalking)이라고 한다. 이러한 원인으로서는 이미 1940년대부터 광화학반응에서 생긴 라디칼(radical)종으로 생각되어져 왔다. 거기에 따른 대책으로서는 산화티탄의 표면에 실리카(silica)와 알루미나(alumina, 산화알루미늄) 등을 코팅하여왔다. 이와 같은 문제를 일으키는 광화학반응은 매우 귀찮은 반응으로 공업적으로는 이용가치가 없다고 생각되었다. 1970년대 초 Fujishima와 Honda가 TiO_2 단결정 전극에 빛을 조사하면 광산화반응과 광환원반응에 의하여 물이 수소와 산소로 분리됨을 발표한 이후 급속히 연구가 진행되기 시작하였고, 이와 같이 산화·환원반응이 공업적으로 이용가치가 있는 것이라는 것이 인식된 것은 큰 의미가 있다고 생각할 수 있었다. 그 후에 광촉매는 빛 에너지의 이용만으로도 다양한 화학물질을 안전하고 용이하게 분해할 수 있다는 장점과 항균, 살균, 초 친수성 등의 특성도 지니고 있는 환경 친화성 재료로서, 21C 유망 기술 분야로 크게 각광받고 있다.[1)]

광촉매(Photocatalyst)는 빛(Photo=Light) + 촉매(catalyst)의 합성어로 빛을 에너지원으로 촉매 반응(산화, 환원반응)을 촉진시켜 각종 세균 및 오염물질을 분해시켜주는 반도체 물질이다.[2)] 광촉매는 광촉매로 이용될 수 있는 다양한 물질 중에서 주로 이산화티탄 (TiO_2)이 이용되는데, 이는 광 여기 반응을 일으키는데 필요한 에너지가 387.5nm(3.2eV) 정도로 태양광으로부터 충분한 에너지를 받을 수 있고, 화학적으로 안정하고, 광 활성이 우수하며, 인체에 무해한 점 등 우수한 물성에 기인한다.[2)] 특히 아나타제 결정구조의 TiO_2 광촉매는 근자외선(UV-A)을 조사받으면 강력한 산화반응으로 인하여 여러 종

류의 유기물을 분해하는 것으로 보고되고 있다.[4-6] TiO_2 입자에 근 자외선을 조사하면 박테리아 및 암세포가 죽는 것으로 보고되어있고 이 원인은 아마도 광 여기에 의해 발생된 프리 라디칼 (free radical) 때문이라고 되어있다.[7,8] 또한 Ireland 등은 TiO_2 분말의 살균효과는 OH· 라디칼에 인한 것으로 보고하였다.[9] 1985년에 Matsunaga 등은 TiO_2-Pt 촉매에 근자외선을 60분에서 120분간 조사 하였을 때 촉매에 접촉한 수중미생물은 죽은 것으로 보고하였다.[10] 그 이후로 TiO_2 광촉매가 바이러스, 박테리아, 조류, 곰팡이, 암세포에 관한 광촉매적 생물학적 작용에 대하여 다양한 연구가 보고되었다.

본 연구에는 기존의 상업적으로 생산되고 있는 초미립자 분말 형태의 TiO_2 광촉매가 식중독균 (살모넬라, 비브리오 및 리스테리아)에 미치는 항균효과를 조사하고, TiO_2 광촉매를 박막의 형태로 재료표면에 코팅하여 광분해 활성 특성을 평가한 후 식중독균, 적조생물 및 구강미생물에 대한 항균효과를 조사하여 광촉매의 항균특성을 치과용 기자재 및 병원에서 항균 위생을 필요로 하는 분야에 응용하고자 한다.

제 2 장 이론적 배경

제 1절 광촉매의 정의

촉매란 화학 반응에서 자신은 변화하지 않고 반응 속도를 변화 시키거나 반응을 개시시키는 등의 역할을 수행하는 것이다. 광촉매란 촉매의 한 종류로서 촉매반응이 빛에너지를 받아 일어나는 물질, 즉, 광을 에너지원으로 촉매반응(산화, 환원반응)을 촉진시켜 각종 세균 및 유기물질을 분해시켜주는 반도체 물질을 의미한다. 반도체 등의 분말을 수용액에 넣어, 그 반도체가 가지고 있는 밴드갭 이상의 에너지 광을 조사하면, 마이너스 전하를 갖는 전자(e^-)와 플러스 전하를 갖는 정공(h^+)이 생성되고 이것의 강한 환원 또는 산화 작용에 의해 수용액중의 이온종이나 분자종을 분해시키는 등 다양한 반응을 일으키게 된다.

1. 광촉매의 종류

가. 금속산화물

현재 개발되어 있거나 실제 응용 및 상업화에 이용되고 있는 대부분의 광촉매는 금속 산화물 계통으로서 TiO_2, WO_3, $SrTiO_3$, α-Fe_2O_3, ZnO_{12}, 그리고 금속황화물 계통인 ZnS 등 다양하다. 일반적으로 우수한 반도체 광촉매로서 가져야 할 기준은 산화 환원전위가 산화/환원시키고자 하는 물질의 밴드갭 영역 안에 존재해야 한다는 점과 장시간 안정해야 한다는 것이다. 이런 점으로 볼 때 금속 황화물 광촉매는 일반적으로 광부식이 쉽게 발생하는 등 안정도가 떨어지는 단점이 있다. 다양한 형태를 지닌 철산화물(α-Fe_2O_3, α-FeOOH, β-FeOOH, δ-FeOOH, ɣ-FeOOH) 역시 경제성은 있으나 광부식이 쉽게 발생하므로 적절치 못하다. ZnO의 경우 용액 속에 존재할 때 ZnO 표면에서 $Zn(OH)_2$를 형성하여 일정 시간 후에는 불활성화가 발생한다는 단점이

있다. 반면 TiO_2는 생물학적 혹은 화학적으로 불활성이고, 광부식이나 화학적 부식에 대해 안정하며 결정적으로 값이 저렴하다는 장점을 가지고 있다. 뿐만 아니라 산화물 반도체의 광산화 반응 활성도에 있어서도 TiO_2(anatase) > TiO_2(rutile) > ZnO > ZrO_2 >SnO_2 > V_2O_3의 순으로, 아나타제 결정구조의 TiO_2가 가장 큰 활성도를 보이고 있다. 이러한 광촉매를 고체와 균일용액이 되는 화합물로 나누워 분류해 보면 Table 1과 같이 나눌 수 있고 또한 각각의 광촉매의 Eg(밴드갭 에너지)를 Fig. 1에 나타내었다.[11] 결론적으로 광촉매 기능이 있는 물질 중 TiO_2는 화학적 안정성이 높고 광촉매 활성은 높으면서도 인체에 무해하여 가장 많이 사용된다. TiO_2의 밴드갭 에너지는 3.2 eV이며 에너지를 빛의 파장대로 환산하면 약 380 ㎚이하의 빛에 해당한다. TiO_2는 자외선이 6% 포함되어 있는 태양광도 광 에너지로 이용할 수 있다는 점에서 환경 친화적이며 에너지 절약 측면에서도 기대가 크다.

나. 페로프스카이트 화합물

물을 분해하여 산소와 수소를 생성시키는 반응에 있어서, 최근 TiO_2 반도체 광촉매보다 광촉매 활성이 매우 우수한 층상구조의 $K_4Nb_6O_{17}$ 광촉매가 개발되었다. 층상구조의 $K_4Nb_6O_{17}$ 광촉매는 기존의 산화물광촉매(TiO_2, $SrTiO_3$)들과 다른 구조의 반응활성을 가지고 있는 것이 특징이며, 메탄올과 같은 정공 소비제를 첨가할 경우 수소 발생속도는 매우 높게 나타난다. 층간을 이용하여 물을 산소와 수소로 분해하는 새로운 $K_4Nb_6O_{17}$ 광촉매의 발견은 광촉매의 연구 분야에 활력소가 되고 있다.

이온교환이 가능한 층상 구조를 가진 $K_4Nb_6O_{17}$에 $Ni(NO_3)_2$ 전구체를 담지시켜 산화 환원처리하면 $K_4Nb_6O_{17}$ 광촉매의 A층에 약 5Å의 Ni가 도입되고, B층에는 Ni가 도입되지 않는 특이한 구조를 하고 있다. 그리고 UV광이 $K_4Nb_6O_{17}$ 광촉매에 조사되면, 광촉매는 UV광을 흡수하여 e^-와 h^+를 생성한 다음 서로 다른 성질을 가진 두 층에서 물을 분해하는데, A층에서는 Ni로 이동한 e^-와 물이 반응하여 수소가 발생하고 B층에서는 물과 h^+이 반응하여

산소가 생성된다. 이처럼 $K_4Nb_6O_{17}$ 광촉매는 기존의 물 분해 산화물광촉매와는 다른 활성위치, 즉 층간에서 산화 환원반응을 발생시키며 따라서 그 성능이 훨씬 우수하다. Niobium계 이온 교환성 층상 페로프스카이트(Ion-exchange layered perovskite)의 일반식은 다음과 같다.

AMn-1NbnO3n+1

여기서 A는 알칼리 금속, M은 알칼리 토금속 또는 알칼리 금속, n은 $2 \leq n \leq 7$로서 나타낸다. 위 식을 기준으로 하여 Niobium계 층상 페로프스카이트 화합물을 살펴보면 $KLa_2Nb_2O_7$, $PbLaNb_2O_7$, $CsLaNb_2O_7$, $KCa_2Nb_2O_{10}$, RbCa2Nb3O10, $CsCa_2Nb_3O_{10}$, $KSr_2Nb_3O_{10}$, $KCa_2NaNb_4O_{13}$ 등이 있다.

Table. 1. Classification of photocatalysts.

Classification	Photocatalyst materials
Solid (metal oxides and sulfides)	TiO_2, ZnO, Nb_2O_5, WO_3, SnO_2, ZrO_2, $SrTiO_3$, $KTaO_3$, Ni-$K_4N_{66}O_{17}$ CdS, ZnS CdSe, GaP, CdTe, $MoSe_2$, WSe_2
Liquid (homogeneous metal complex etc.)	$[Ru(bpy)_3]^{2+}$, Co complex, Rh complex Polyphillin derivatives(Zn, Al, Mg)

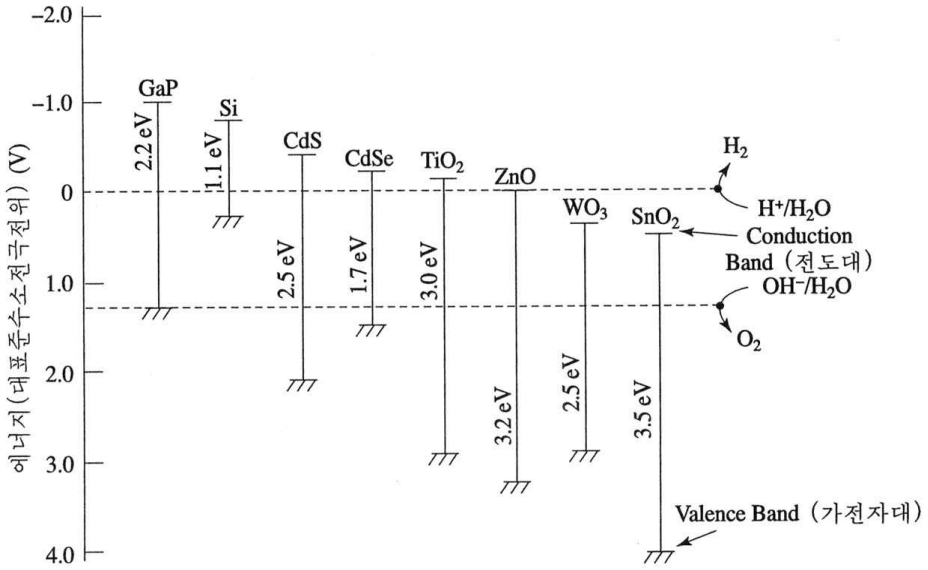


Fig. 1. Band-gap energies of various semiconductors[11)]

다. 제올라이트 광촉매

제올라이트는 미세 다공질 결정성 무기물로서 여러 가지 크기의 유기분자들과 착물을 이루거나, 흡수할 수 있다. 그 입자의 크기는 0.1~10 ㎛이고, 규칙적이며 주기적인 채널과 동공을 가지고 있다. 유기물과 제올라이트가 착물을 형성할 때 제올라이트 결정의 내부와 외부에 모두 형성될 수 있다. 제올라이트 내부에 착물을 형성한 경우는guest 물질이 채널이나 동공으로 확산되어 일어나며 크기와 모양이 선택적이다. 제올라이트를 활용하는데 가장 중요한 역할을 하는 것은 전하를 띠거나 중성 화학종을 선택적으로 제올라이트의 빈 공간에 넣을 수 있다는 특이한 구조 때문이다. 즉, 제올라이트는 SiO_4와 AlO_4의 사면체가 삼차원 공간 내에서 서로 산소를 공유하면서 다양한 구조가 생성되는데, 이때 각 AlO_4로 인하여 하나의 음전하가 생성된다. 이러한 사면체가 연결되는 방법에 의하여 선형 혹은 유사선형구조를 갖는 4.2~7.4 Å 크기의 채널이 형성되거나 직경 6.4~12 Å인 주머니(cage) 모양의 구멍과 2.3~13 Å 크기인 창(cluster), 배위화합물 및 유기 금속화합물 등을 제올라이트의 동공 내에 들어 세울 수 있다. 최근 제올라이트 동공 내에 광 활성을 갖는 guest 물질을 포집하여 빛을 조사하면 선택적 광촉매 반응을 일으킬 수 있다는 연구가 보고되고 있다. 제올라이트 구조 내에서의 광 여기 전자전달 과정은 host와 guest 사이의 구조적 관계 및 화학적 상호작용, Si : Al 비, 교환 가능한 양이온의 전하와 위치, 전자 주게-받게 역할을 하는 구조적 결함, 전하분포에 의한 전자장 구배 등 여러 가지 인자들의 영향을 받는다. 제올라이트 광촉매를 이용한 물 분해 반응, 이산화탄소 환원 반응 등이 시도되고 있지만 아직은 효율이 매우 낮은 단계이다.

2. 광촉매 원리

가. 광화학반응

화학 반응이 일어나기 위해서는 에너지가 필요하며, 열에 의한 화학반응과

마찬가지로 물질이 빛을 흡수 하였을 때 합성, 분해, 중합, 이성질체화 반응 등이 일어나는 것을 광화학 반응이라 한다.

나. 광화학 반응의 예[12,13)]

포름알데히드(HCHO)는 최근 실내 공기를 오염하는 물질로서 호제가 되어 있는데, 이것은 방부제 등에 사용되고 있는 포르말린과 같은 것이다. HCHO는 Fig. 4에 나타낸 것처럼, 광을 흡수하면, 탄소(C)와 수소(H) 사이에 결합이 끊어져, 그 대부분이 수소 원자(H)와 HCO로 분해된다.

$HCHO + 광 \rightarrow H + HCO$

H와 HCO는 Fig. 2에 나타낸 것처럼 전자가 1개만 노출된 상태이며, 대단히 반응성이 높은 물질(라디칼)이므로, 공기 중에 대단히 많은 산소분자(O_2)와 결합하여, HO_2 와 CO(일산화탄소)가 된다.

$H + O_2 \rightarrow HO_2$
$HCO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO$

생성된 HO_2는 별로 알려지지 않는 분자라고 생각되지만, 질소산화물이 1개인 일산화질소(NO)와 결합하면, 자신은 OH가 되면, NO는 이산화질소(NO_2)가 된다.

$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$

OH(물, H_2O부터 H가 떨어진 것)는 산소나 오존(O_3)보다도 강한 산화력을 갖고 있다. 대기 중의 화학 반응의 주역이라고 해도 좋은 것으로, 예를 들면 상온에서 HCHO로부터 H를 1개 빼내면, CO를 산화하여 CO_2가 된다.

$HCHO + OH \rightarrow HCO + H_2O$

$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$

HCHO는 최종적으로 산소에 의해 산화되어 이산화탄소와 물이 된다.

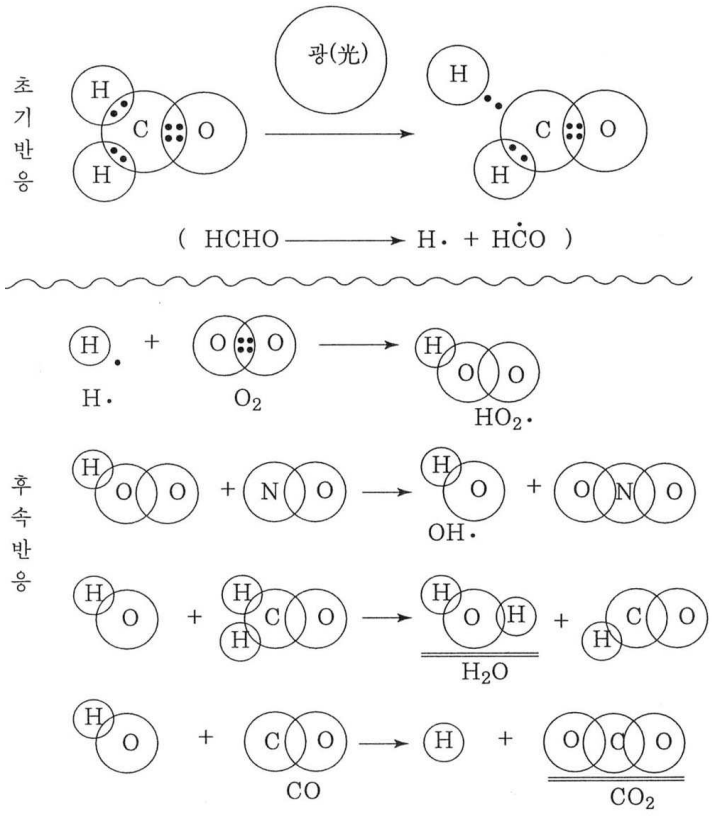


Fig. 2. Decomposition of HCHO[11)]

다. 광화학반응 정리

(1) 광을 흡수하면 시작한다. 통상, 분자 1개가 1개의 광자를 흡수한다.

(2) 광을 흡수함으로 여기 상태의 분자가 되거나, 분자 중의 결합이 끊어져 라디칼 을 생성한다.(이때, 분자에서는 전자의 이동이 일어나게 된다).

(3) 여기된 분자나 라디칼은 자기 자신 혹은 다른 분자 등과 반응하여 각종의 생성물을 생성한다.

(4) 반응이 효율은 반응이 일어난 횟수를 반응하는 계에 흡수된 광의 양(광자수)으로 나눈 값으로 나타낸다. HCHO의 광분해는 약 0.8이다.

(5) 광이 닿으므로 생긴 여기 상태 혹은 반응성이 높은 전자 등을 반응에 이용하기 때문에, 상온에서는 일어나지 않는 반응이 가능하게 된다.

위의 반응과정을 Fig. 3에서 정리하여 나타내었다.

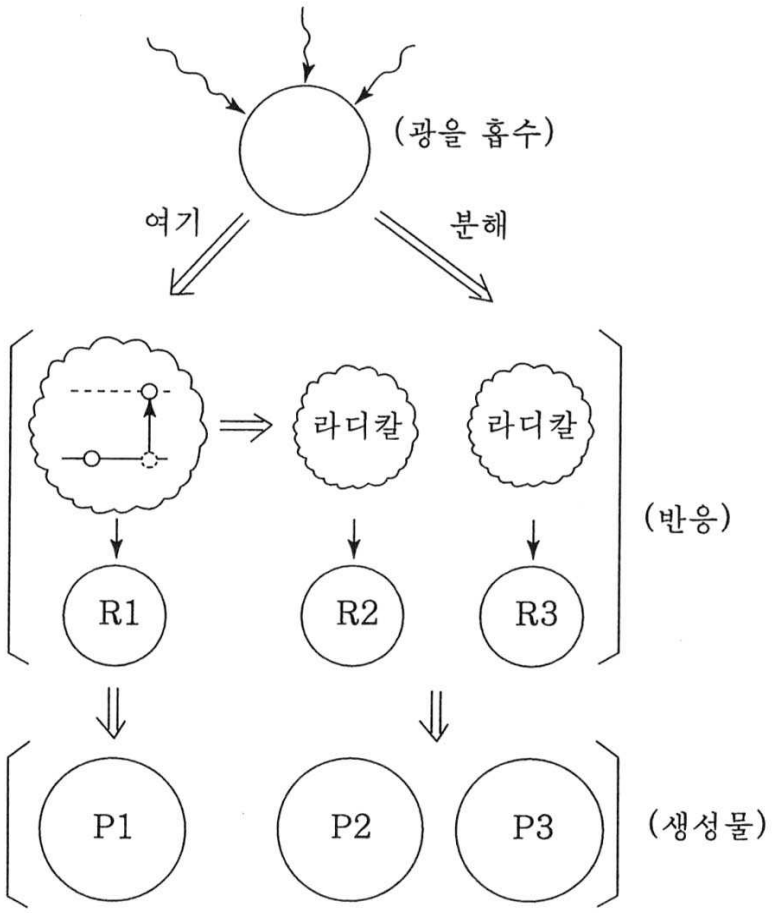


Fig. 3. Process of photochemical reaction[11)]

라. 광촉매 TiO_2의 작용의 원리

산화티탄은 빛(주로 자외선)을 받으면, 활성 산소의 생성과 물 분자의 배위가 동시에 일어나 활성산소의 힘으로 분해력을, 물 분자의 배위 영향으로 친수성을 나타낸다. 산소로부터는 수퍼옥사이드 음이온(O_2)이, 물로부터는 수산라디칼(·OH)이 생성되며, 이들의 분해 작용으로 표면의 유기물들이 분해된다(Fig. 4).
또한 빛이 조사되면 산화티탄 표면은 친수성을 나타낸다(Fig. 5).[13)]

(1) 광을 흡수하여 전자와 정공(正孔)이 발생

밴드갭 에너지보다도 커다란 에너지를 갖는 광이 반도체에 닿으면 가전자대에 있던 전자는 전도대로 이동한다. 가전자대에는 플러스(正)의 전하가 남으므로, 이것을 정공이라 부른다.
이 현상을 모식적으로 표현하면 Fig. 6과 같이 나타낼 수 있다.

$$TiO_2 + 광(<400nm) \rightarrow 전자(e^- + 정공(p^+))$$

생성된 e^-, p^+가 자유롭게 되어 있는 시간은 대단히 짧고, 가가 수십 피코초(1조분의 1초), 200~300나노초(10억분의 1초)로 추정되고 있다.
정공은 TiO_2의 표면 격자 산소의 O_2^-와 결합되어 $O^-(O_2^{--}p^+)$의 형태로 존재하고 있는 것이다. 그런데, 이렇게 해서 생긴 e^-와 p^+의 쌍도 방치하면 다시 결합하여 없어지게 된다.

(2) 전자와 정공의 행방(行方)

전자의 이행(移行)

전자가 붙은 상태로서는, 공기 중에 많이 있는 산소(O_2), 물속에서는 수소

이온(H^+)이 제일 처음에 떠오른다. 실제, 산소와 결합되면 슈퍼옥사이드(O_2^-)가 생기고, 프로톤과 결합하면 수소원자(H)가 생긴다.

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$$

$$H^+ + e^- \rightarrow H$$

단, O_2와 H^+의 전자친화력(電子親和力)을 생각하면, O_2^-생성 쪽이 일어나기 쉬우므로, O_2가 존재하지 않을 때 H의 생성이 일어난다.

정공의 이행(移行)

전자는 결합되어 있는 것을 환원하지만, 정공은 결합되어 있는 것을 산화한다. 물이 결합상태일 경우에는 OH가 생긴다.

$$H_2O(H^+ + OH^-) + p^+ \rightarrow OH + H^+$$

또 반도체를 형성하고 있는 산소(O_2^-)와 반응하여, O^-와 O_3^-가 생기거나, 혹은 반도 표면에 존재하는 수산기(-OH)와 결합하여 OH가 생긴다.

$$O_2^- + p^+ \rightarrow O^-$$

$$O^- + O_2 \rightarrow O_3^-$$

$$OH^- + p^+ \rightarrow OH$$

더욱이, e^-와 O_2로부터 생긴 O_2^- 혹은 O^-와의 반응에서 원자상태의 산소(O)가 생기는 경우도 있다.

$$O_2^- + 2p^+ \rightarrow 2O$$

$$O^- + p^+ \rightarrow O$$

즉 정리하면 O^-, O_2^-, O_3^-, O, OH는, 어느 것이나 산화력을 가지고 있고, 각종의 산화 반응을 일으킨다.

산소가 있는 경우 이산화티탄에 의한 광촉매 반응은 다음과 같이 정리 할 수 있다.

① 광이 닿아서 이산화티탄 표면에 활성인 산소 등이 생성된다.

② 반응하는 물질이 이산화티탄의 표면에 올 때, 반응이 시작한다.

③ 광촉매 반응 전체의 속도는, 표면에 반응하는 물질이 올 때 속도와 반응 물질과 활성인 산소 등이 반응하는 속도의 대소 관계로 결정된다.

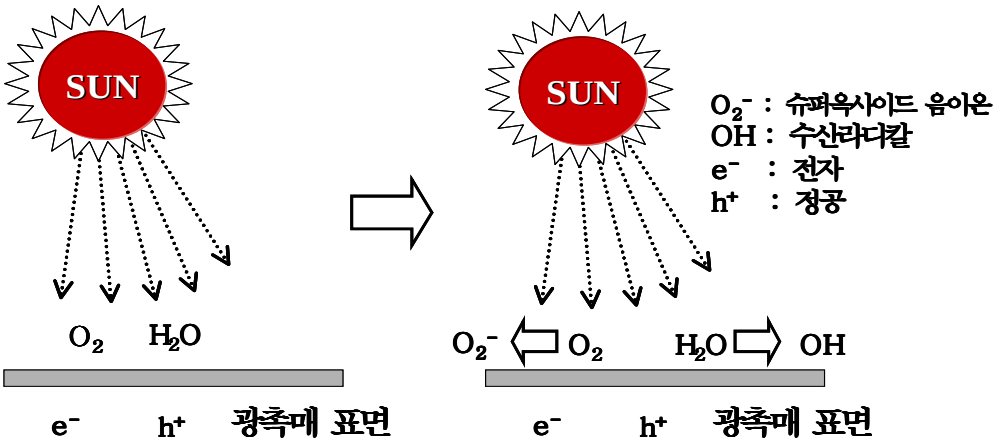


Fig. 4 Generations of excited oxygen and hydroxyl radical

1. 광촉매 산화티탄에 빛이 닿는다.
2. e^-(전자)와 h^+(정공)이 발생한다.
3. 공기중의 O_2와 e^-가, H_2O와 h^+가 반응을 일으킨다.
4. 산화티탄 표면에 O_2^-, ·OH 2종의 활성산소가 생성한다.

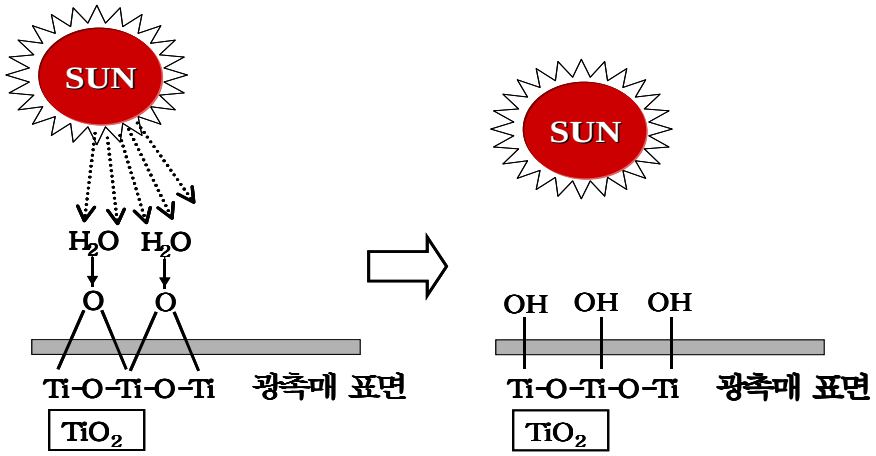


Fig. 5 Coordination of water molecule on TiO_2 surface

1. 광촉매 산화티탄에 빛이 닿는다
2. 산화티탄을 구성하고 있는 산소 2개중 하나와 공기 중의 H_2O와 반응한다.
3. O와 H_2O의 반응결과, 산화티탄 표면에 친수성이 매우 좋은 -OH (친수기)가 생성된다.

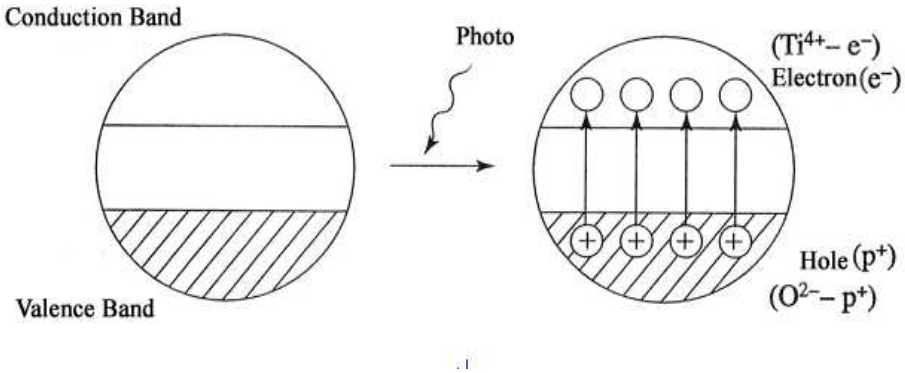


Fig. 6 Schematic diagrams of hole and electron

3. 광촉매 제조

앞에서 언급 한 바와 같이 우리 주변에는 많은 광촉매들이 있다. 그러나 이들 중 TiO_2, ZnO 등은 대기와 물에 들어 있는 유기오염물질을 인체에 무해한 물질로 산화 분해시켜주며, 산, 염기, 유기용매에 침식되지 않는 화학적인 안정성을 가지는 동시에 여러 가지 실험을 통하여 다른 광촉매와는 달리 중독성이 없고, 발암성 물질도 포함되어 있지 않아 본 연구에서는 TiO_2(이산화 티탄)을 사용하였다.

가. 황산법

ⓐ 일푸메나이트광을 진한 황산과 반응시켜, 티탄과 철 등을 물에 녹인다.

ⓑ 이 용액을 가수분해하면 티탄은 수산화물($TiO(OH)_2$)이 되어 침전하고, 철과 분리하는 것이 가능

ⓒ 이수산화물은 로타리 킬른에서 고온으로 열처리하면, 이산화티탄이 된다.

$$TiO(OH)_2 \rightarrow TiO_2 + H_2O$$

나. 염소법

ⓐ 루틸광 등을 1000℃정도의 고온로에서 염소가스(Cl_2)와 반응시켜 사염화티탄 ($TiCl_4$)을 만든다.

$$TiO_2(\text{루틸광}) + 2Cl_2 + C \rightarrow TiCl_4 + CO_2$$

ⓑ 로에서 나온 가스로부터 $TiCl_4$만을 꺼내어 이것을 고속으로 분무하면서 산소분위기에서 연소시키면 이산화티탄 입자가 된다.

$$TiCl_4 + O_2 \rightarrow TiO_2 + 2Cl_2$$

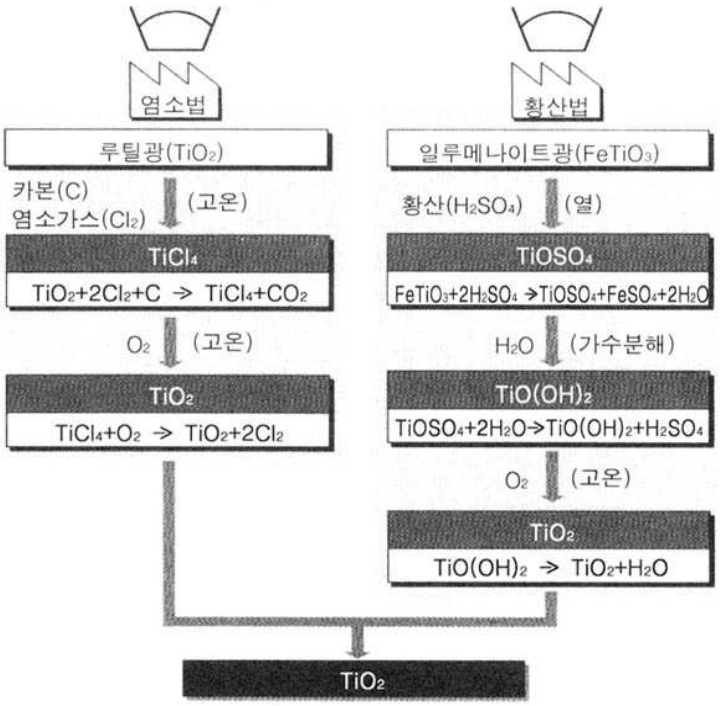
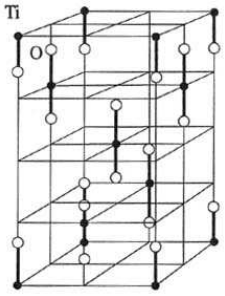
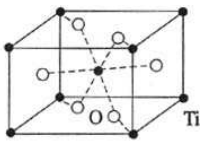


Fig. 7 Diagrams of preparation of TiO_2 photocatalyst

4. TiO_2 광촉매의 종류 및 물성

티탄원자의 결정구조는 이산화티탄의 원자가 2개인 루틸구조와 원자가 4개인 아나타제구조로 되어있으며 열적으로는 루틸이 안정하고, 아나타제를 900 ℃ 이상에서 가열하면 루틸로 변화한다. 입경은 20 nm로부터 0.5 μm 정도까지 커다란 것이 있다. 불산과 가열한 진한 황산 용융알칼리염 이외의 산, 알칼리, 물, 유기용매 등에 녹지 않으며 삼산화유황(SO_3), 염소가스 등의 반응성이 강한 가스에도 상온・상압에서는 반응하지 않는다. 한편 가장 널리 사용되고 있는 이산화티탄의 경우 아나타제 (anatase), 루틸(rutile), 브루카이트(brookite)의 3가지 종류가 있는데, 브루카이트형은 공업적으로 사용되지 않고 있다. 아나타제와 루틸형 이산화티탄의 특징은 Table 2와 같다.

Table 2. A characteristics of anatase and rutile[11].

	Anatase	Rutile
Use	White pigment, use of photocatalyst	White pigment etc. broadly use of industrials
characteristic	· Tetragonal system · Highest activity · Changes to rutile at 900 ℃.	· Tetragonal system · Coloring power was excellent as a white pigment · Stable in thermally · To prevent blazing of paint, photocatalyst activity decreased and surface was coated by aluminium oxide and silicon oxide
Crystal structure		

5. TiO_2 광촉매의 고정화

가. 기존의 광촉매의 고정화 방법

광촉매의 활용에 가장 큰 걸림돌은 이 광촉매 물질을 어떻게 그 재료에서 훼손되지 않게, 반영구적으로 고정화시켜 그 효과를 지속화 시킬 수 있을까가 가장 큰 연구과제이다. 광촉매의 작용은 여러 연구를 통해 그 효과가 널리 알려져 있지만 고정화의 어려움으로 인해 활용화에 어려움을 겪고 있다. Table 3의 고정화방법을 토대로 건축 재료 등에 복합화 하는 경우 원래 재료자체가 가지는 성능(강도, 단열성, 차음성 등)을 손상시키지 않는 범위 내에서 실제 활용하는데 있어서 형태의 다양성이나 의장적인 측면도 고려되어야 하며, 또한 광촉매의 효과도 극대화하여야 하므로 많은 연구노력이 필요할거라 사료된다.

나. 안정된 광촉매 고정화를 위한 대처방안

고정화 과정에서 광촉매를 재료에 견고하게 고정, 부착시키고자 하면 유효한 표면적이 감소하며, 이와 반대로 표면적을 증가시키려 하면 광촉매의 견고한 고정이 불가능한 어려움이 있다. 이러한 문제점은 입체적인 구조를 만들면 재료의 표면과 그 내부의 광촉매 입자도 작용을 하게 되며, 다공질의 형태를 가지는 구조를 고정화하는 방법이 필요하다. 또, 미세한 입자의 광촉매를 많이 사용하는 것이 좋으나 지나칠 경우 재료자체의 강도저하와 고정체 자체의 면적이 감소하는 단점이 있으므로 상호 안정적인 범위 내에서 적용시키는 것이 중요한 대처 방안이 될 수 있을 것이라 보여 진다.

Table 3. Fixation method of photocatalyst.

Method of fixation	Raw materials	Use of example	characteristic and advantage	Problem and disadvantage
Mixing of photocatalyst and other materials	Titanium dioxide power	Pigments, paper, glass fiber, cement curing agent etc.	Easy to manufacture	Activity surface was decreased by binder, Separation of power, Abrasive of binder
Method of surface oxidation in oder to photocatalyst film	Metal titanium, Alloy plate	Titanium dioxide electrode, Titanium building material	Thin film in metal plate	Small size of specific area
After liquid photocatalyst was pasted, Method of photocatalyst film in the processing of heat treatment	Organic titanium compound, Titania sol	Glasses, Metals, Ceramics etc.	transparent thin fim, Specific area is large as the mixing of organic compound	Needs of calcination in high temperature

6. TiO_2 광촉매의 활용

가. 대기오염 정화 기능

광촉매는 정공의 산화력이 각종 유기물을 분해할 뿐만 아니라 NOx, SOx를 제거하는데 탁월한 효과를 갖고 있다. 현재 이러한 광촉매의 유기물 분해 기능을 이용하여 도로 및 고가도로 기둥, 터널 내벽에 광촉매 타일 및 블록을 부착시켜 자동차 배기가스 정화실험을 통해 NOx, SOx가 90% 이상 제거되는 효과가 확인되고 있다. 또한 수퍼 옥사이드 음이온에 의해 납, 수은 등 유해 중금속을 산화 침전시켜 89~90%제거 할 수 있다는 결과도 나오고 있다.

나. 항균·살균·방취 기능

일반 항균제는 항균력이 있는 물질이나 그 주변에 박테리아가 접촉했을 때 효과를 나타내지만, 광촉매는 이산화티탄 표면에서 빛에너지를 받아 전자가 계속해서 이동하므로 정공이 한 곳에만 형성되지 않는다. 따라서 정공에 의해 생성되는 수산라디칼과 전자에 의해 생성되는 수퍼옥사이드 음이온이 표면 여러 곳에서 생성되기 때문에 박테리아와의 접촉 가능성이 매우 높아 항균, 살균 및 방취능력이 기존 항균제에 비하여 뛰어나다. 특히 일반 항균제는 시간이 경과함에 따라 항균력이 둔화되지만, 광촉매 항균타일의 경우 설치만 하면 그 기능이 영구적으로 유지되고, 유지 보수비도 거의 들지 않는다.

다. 방오 기능

광촉매는 빛이 닿으면 산소나 물과 반응하여 활성산소를 생성한다. 광촉매를 도포한 표면은 활성산소의 반응에 의한 산화/환원력에 의해 표면에 붙은 유기물이나 대기중의 질소산화물(NOx), 황산화물(SOx), 불포화 탄화

수소 등의 유해 물질을 분해하여 환경오염을 방지 할 수 있다. 이와 함께 광촉매를 적용한 소재는 소재의 표면의 오염 원인이 되는 여러 가지 유기물을 분해하여 그 표면의 자기정화를 할 수 있는 방오 기능을 가지고 있다. 분해하는 유기물로는 매연, 기름 등에 의한 오염(自淨機能)이나 균・바이러스의 세포막(抗菌・抗바이러스・防臭 기능)이 대표적이다.

라. 수질환경문제 해결에의 응용

수질오염의 문제에 있어서는 가정에서 나오는 각종 오・폐수나 산업시설에서 나오는 폐수 등을 광촉매로 박막화 시키거나 여과장치화한 수로나 저장탱크를 통하여 처리 또는 제거 가능하다 생각되어 지며, 여기에 어떠한 방법으로 광을 조사(照射)시키는가에 대한 문제는 앞으로 연구되어야 할 과제이다.

마. 초친수성

일반적으로 물질의 표면에는 유기물이 흡착되어 있어 소수성을 띠게 되기 때문에 이러한 유기물을 세척하기 위해서는 세제를 하용하지 않을 수 없었다. 그런데 광촉매 표면은 자외선을 조사하면 광촉매 활성을 일으켜 표면에 흡착, 오염된 유기물을 분해하기 때문에 친수성을 유지할 수 있게 된다. 이러한 광촉매의 초친수성은 항균, 방오, 탈취 등 광촉매에 의한 유기물 분해 작용을 응용한 기술 개발 과정에서 발견된, 기존의 광촉매 특성과는 색다른 성질로, 이러한 발견은 광촉매 연구에 있어서 획기적인 사건이었다.
초친수성에 대한 응용 연구도 매우 빠른 속도로 진행되어 PET필름에 광촉매를 코팅하는 기술이 확립되었고, 방오성 외장용 상품이나 우천 시 자동차 미러의 시계 확보를 목적으로 한 제품이 상품화되고 있다.

실제로 일본의 TOTO사는 TiO_2 광촉매에서 이러한 효과를 발견하고 사용화하기 시작하여, 먼지와 자동차 배기가스로 오염되어 도시 미관을 해치는 차음벽에 적용, 오염물질을 물만으로 청소할 수 있는 차음벽을 제품화하였으

며, 이어서 자동차 바디용 스프레이를 개발하여 세제 없이도 기존 물 사용량의 1/10로 세차가 가능하도록 하였다.
특히 초친수성은 표면에 물이 맺히지 않기 때문에 화장실, 실내 유리 등에 김서림 방지용으로 유용하게 사용도리 수 있으며, 향후에는 콘택트렌즈 등의 의료 관련 분야나 유리 온실, 비닐하우스 등의 농업관련 분야 등 다양한 분야에 활용될 것으로 예상된다.

바. 초발수성

빛에 의한 표면의 물흐름 제어에 있어서 친수성 외에 새로운 연구가 진행되고 있다. 빛을 조사하면 친수화하는 것과는 완전히 반대로 소수화하는 현상을 발견한 것이다.
물과의 접촉각이 100도 이상인 초발수 코팅은 착설방지, 방오성, 방청성 등의 기능에서부터 착설방지 건재나 시계확보를 위한 자동차용 유리 등 폭넓은 용도로의 활용이 기대되고 있다.

더욱이, 조사되는 파장을 변화시킴에 따라 친수성과 소수성을 바꾸는 것도 가능하다는 것이 밝혀졌다. 이러한 재료는 아직 실험용 샘플 수준이지만, 물의 흐름성을 발수에서 친수까지 제어할 수 있는 재료는 향후의 응용 가능성이 매우 크며, 인쇄나 마이크로머신, 접착, 박리기술 등으로의 개발이 기대되고 있다.

현재 광촉매를 가장 활발하게 적용하고 있는 회사는 일본의 TOTO사이다. TOTO사는 용도 특허로 특허망을 구축하여, 각 분야마다 최종제품 생산 회사와 개별적으로 제휴하는 전략을 채택하고 있다. Fig. 11에 광촉매를 적용한 제품들을 제시하였다. 이들은 현재 일본에서 적용되고 있는 분에 대하여 기술한 것이고, 적용가능성을 고려한다면 그 범위는 무궁무진하다.

제 2절 병원성 미생물

1. 병원성 미생물의 정의

일반 가정에서 배출되는 하수 속에는 세균과 바이러스 등의 병원성 미생물이 다수 포함되어 있다. 하수 속에 포함된 병원성 미생물은 바다로 흘러들어 가는 동안 희석·사멸되어 바다에서 다시 희석된다. 해수는 높은 염분 때문에 인간에게 질병을 일으키는 병원성 미생물들이 생존하거나 번식 하는 데는 부적합하지만 짧은 시간 안에 모든 병원균이 소멸되지는 않는다. 우리나라에서는 식품 가공 찌꺼기 등이 해양에 투기 되고 있는데, 국내의 경우 88년에 552 t에 불과하던 것이 95년에는 4,170 t에 이를 정도로 증가하였다. 분뇨에 섞인 다량의 병원성 미생물이 바다에 유입됨에 따라, 콜레라, 티푸스, 이질, 간염, 보툴리누스중독증 등이 발생될 수도 있다. 생활하수 속에 있는 병원성 미생물은 물고기의 내장이나 물고기 또는 갑각류의 표피와 아가미, 갑각류의 소화관, 퇴적물 등에서 몇 일에서 몇 달까지도 생존할 수 있다. 따라서 생활하수가 유입된 부근이나 해양투기가 이루어지는 곳에서는 병원체에 접촉할 수도 있다. 오염물질은 조류에 의해 먼 거리까지도 생존할 수 있다. 따라서 생활하수가 유입된 부근이나 해양투기가 이루어지는 곳에서는 병원체에 접촉할 수도 있다. 오염물질은 조류에 의해 먼 거리까지 이동할 수 있으므로 그 병위를 파악하기 위한 지속적인 감시가 이루어진다.

미생물이 어류에 질병을 유발하는 과정에서 두가지 유형이 있다. 첫째는 미생물이 동물의 표면 혹은 체내에서 성장하여 병이 발생할 수 있는 조건을 조성하는 것이고, 두 번째는 미생물이 동물의 외부에서 성장하여 병을 유발할 수 있는 독성물질을 생산하거나 혹은 서식지를 변화시킴으로써 동물이 건강한 상태로 더 이상 생존할 수 없도록 하는 것이다. 이와 같은 조건은 미생물 군집내의 집단간 불균형 상태가 조성되면 자주 발생하는데 환경오염의 결과로 미생물 군집조성에 변화가 생겨 병원성 미생물이 대량으로 증식하게 되는 것이다.

해양생물들은 환경오염으로 인하여 병원성 미생물에 대한 저항력이 약화되어 쉽게 질병에 걸릴 수도 있다. 동물은 특정한 병원성 미생물에 감염되지 않도록 하는 면역계를 가지고 있다. 감염성이 높은 병원성 미생물도 생체의 면역반응이 활발하면 제거될 수 있다. 영양상태가 나빠지거나 스트레스를 받고 있는 동물에게서는 병원체의 침입이 쉽게 일어난다. 실제로 은송어를 18 ppb의 구리에 노출시키고 비브리오균을 주사했을 때 혈액내의 항체수가 대조군에 비해 현격히 낮은 것으로 나타났다. 양놀래기를 12 ppm의 카드뮴에 노출시켰을 때도 세포성 면역반응에는 문제가 없었으나 체액성 면역반응이 제대로 작용하지 않는 것으로 나타났다. 동물의 표피나 장내에는 대단히 많은 수의 무해한 미생물이 분포하고 있는데 환경조건의 변화는 병원체에 대한 동물의 저항성을 유발하여 병원체가 쉽게 침입할 수 있게 만든다.

분변성 세균은 아메바와 같은 원생생물에 잡아먹히지만 비브리오 파라헤모리쿠스(*Vibrio parahaemolyticus*)는 특히 여름철에 연안과 염하구의 해수, 퇴적토, 무척추 생물 등에서 흔; 발견되며 바실루스 세레우스(*Bacillus cerens*), 클로스트리듐 펠프링겐스(*Clostrodium pelfringens*), 살모넬라(*Salmonella*)등과 함께 저서생태계에 서식하는 홍합이나 굴 등의 체내에 축적될 수도 있다.

2. 병원성 미생물의 종류

생물학적 위해란 생물, 미생물들로 사람의 건강에 영향을 미칠 수 있는 것을 말한다. 보통 bacteria는 식품에 넓게 분포하고 있으며 대다수는 무해하나 일부 병원성을 가진 종에 있어서 문제 시 된다. 또한 식육 및 가금육의 생산에서 가장 일반적인 생물학적 요인은 미생물학적 요인이라 할 수 있다. 세균의 종류 및 예방대책에 대하여 Table 4에 나타내었다.

가. 식중독균

식중독은 일종의 임상증후군으로서 오염된 음식을 먹은 후 또는 음식 그

자체의 독성 때문에 발병하는 질병으로 일반적으로는 오염된 식품을 섭취하여 발생하는 경우를 말합니다. 식중독은 치명적인 것도 있으나 대개 증상이 경미한 것이 보통이며 전파성도 그리 문제가 되지 않습니다. 그 원인은 세균성 감염이나 바이러스 감염에 의한 것이 가장 많고 알레르기에 의한 것도 적지 않다.

-세균성 식중독

살아 있는 세균에 의한 감염이나 음식물 내에 세균이 만들어 놓은 독성이 남아 있는 경우, 음식물 섭취 후 장내에서 만들어진 독성에 의하여 발병합니다. 8-12시간 정도의 잠복기를 거쳐 복통, 설사 등의 위장 증상이 나타나며 24시간 이내에 증상은 사라진다.

- 화학물질에 의한 식중독

대부분 음식 조리에 사용되는 조미료, 방부제 등을 섭취하여 발병한다. 증상은 수 시간 이내에 소실되므로 특별한 치료가 필요하지 않다.

- 독성이 있는 음식물

척추를 가진 어류에서 여러 가지 독소를 가지고 있는 것으로 알려져 있고 어류에 의한 식중독은 신경독과 마비를 일으키는 독성, 두 가지로 분류된다. 이 외에도 독버섯, 약초 중 일부가 독성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 사용된 식중독균의 특징은 다음과 같다.

(1) 살모넬라

1885년 미국의 Salmon과 Smith는 돼지콜레라에 걸린 돼지로부터 간균(桿菌)을 분리하였는데 현재의 *Salmonella Serotype Choleraesuis*이다. 1888년 독일에서Gartner가 57명의 집단 식중독 사례의 사망자에서 *Salmonella Enteritidis*를 분리하여 장염 원인으로 지적하였다. 이 사실은 살모넬라가 식중독균의 원인인 것을 확인하였을 뿐만 아니고, 식중독이 세균에 의하여 일어나는 것도 해명한 쾌거였다. 최근, 장티푸스 환자는 하수도의 보급에 따라

서 급속히 감소한 것, 한편에서는 살모넬라에 의한 설사증은 급격히 증가하여 공중위생상 극히 심각한 문제로 되어 있다. 미국에서 발병률을 추정한 결과, 매년 100만 명 당 200건 또는 매년 4000~6000명이 발생한다고 추정하였다. Todd는 미국에서 살모넬라증의 발생 건수를 매년 약 300만이라고 추정하였는데 이것은 보고된 발생건의 약 75배이다. 미국에서 해마다 살모넬라증 때문에 2000명이 사망한다.

살모넬라는 각종 농산물과 가공식품에 의해 전파되며, 이 균은 인수공통감염에 의해 감염되거나 병원 감염에서 얻어진다. 최근에는 신선한 계란이 오염된 계란을 직접 소비함으로써 또는 식품 가공품의 성분으로서 사람에게 살모넬라를 전파하는 수단으로 중요한 자리를 차지하고 있다. 연어, 살라미, 초콜레이트, 우유 심지어는 모유까지 살모넬라균의 벡터로서 작용한다. 쇠고기, 돼지고기, 닭고기, 캥거루고기 및 과일도 살모넬라증을 전파한다. 살모넬라증은 애완동물에서도 걸린다. 치료과정 중에, 혈액제품으로, 임상실험실에서 직업적인 노출에 의해 그리고 오염된 불법약제에 의해 감염되기도 한다.

현재 살모넬라속은 2균종, 6아종(亞種)이 승인되고 있다. 일상의 살모넬라균명의 기재는 다음과 같이 되어 있다. 티푸스균(종래에는 *Salmonella Typhi*)은 현재에는 *Salmonella Choleraesuis Subsp. Choleraesuis serovar Typhi*로 된다. 그러나 너무 길어서 일상의 사용에 부적합하여 *Salmonella Serovar Typhi* 또는 *Salmonella*(혈청형) *Typhi*로 하는 것이 타당할 것이라고 결론짓고 있다.

(2) 비브리오

비브리오 불니피쿠스 *(Vibrio. Vulnificus)* 균의 미생물학적 특징은 형태학적으로는 그람 음성 간균(gram-negative bacilli)으로 보통은 구부러진 쏘시지 모양이다. 균체는 capsule로 둘러싸여 있으며 capsular material이 있는 균은 혈청의 살균작용에 저항하고 항 탐식 작용이 있으며 치사력이 높고 조직 침투력이 강하므로 균이 가진 독력(virulence)의 척도가 된다. 비브리오 불니피

쿠스 균이 생산하여 직접 증상을 일으키거나 유발시키는데 관여하는 독성인자로는 크게 3종류-균독, 효소, 기타 인자가 있다.
비브리오 패혈증균은 바다에 살고 있는 그람음성 세균이며 호염성이다(NaCl의 농도가 1~3 %인 배지에서 잘 번식한다.) 오랫동안 다른 세균으로 오인되었다가 *V. parahemolyticus*와 다르게 락토스(lactose)를 분해한다는 사실이 밝혀지면서 1979년에 *V. vulnificus*로 명명되었다. 이 균은 colistin 내성이다, 하지만 ampicillin이나 carbenicillin에는 감수성이어서 다른 유사한 세균과 구별할 수 있다. 주로 해수온도가 18-20'C로 상승되는 여름철에 서남 해안 지역에서 발생한다.

(3) 리스테리아

리스테리아균(*Listeria monocytogenes*)이 사람에서 식중독을 발생한다는 사실이 처음 알려진 시기는 1980년대부터로 비교적 새로운 식중독균이라 할 수 있다. 리스테리아균은 동물의 장내세균으로 토양, 하수 등 자연계에 널리 분포되어 있으며 이중 *Listeria monocytogenes*(리스테리아 식중독균)는 동물에게는 영향을 끼치지 아니하지만 사람에게는 리스테리아 식중독(Listeriosis)이라는 심각한 식중독을 유발한다. 리스테리아 균은 동물의 장내 세균으로 대부분 오염된 음식 특히 저온 살균되지 않은 낙농 식품을 먹은 이후에 발생하는 경우가 많다. 리스테리아 균은 식세포라고 불리는 면역세포로 하여금 자신을 삼키도록 함으로써 감염을 시작한다. 식세포에 의해 삼켜진 리스테리아 균은 LLO (listeriolysin O)라는 독소를 이용하여 액포의 막에 구멍을 만들어 파괴함으로써 세포질로 빠져 나간다

1981년 캐나다에서 이 세균에 오염된 양배추 샐러드를 먹은 사람 가운데 성인 7명, 신생아 34명이 감염 되어 성인 2명과 신생아 16명이 집단발생 했다. 그 이후 1983년 미국에서 우유를 먹은 49명이 발병하여 48명이 사망하였다. 이 밖에도 산발적인 사례로 아이스크림, 닭고기, 칠면조의 소시지가 의심되는 보고가 있으며, 어패류가 원인인 보고도 있다. 최근 미국산 수입 식육가공품

에서 검출된 리스테리아균(*Listeria monocytogenes*)은 식중독 발생 원인 세균으로 물이나 토양, 목초, 동물의 배설물 등에 흔히 존재하며 소나 돼지, 양 등에 주로 감염된다.

Table 4. Kinds of pathogenic bacteria and precaution method

종 류		예 방 대 책
병원성 세균	*Bacillus cereus*	적정온도에서의 식품보관, 유통기간이 긴 캔 포장 시 완전한 열처리
	Campylobacter jejuni/coli	적절한 저온살균과 완전한 요리 : 사용하는 기구 및 장비에 의한 교차오염방지, 냉동보관 및 안전한 포장
	Cl. Botulinum	유통기간이 긴 캔 포장 시 완전한 열처리 : 양념하여 가공한 식육 제품의 경우 nitrite 나 salt의 첨가, 진공포장육의 경우 냉장보관 준수, pH 4.6미만으로 감소, 수분활성도가 0.93미만으로 감소
	Cl. perfringenes	적정온도에서의 식품보관 : 적절한 요리시간과 온도 준수
	E. coli O157:H7	적정온도에서의 식품보관 : 적절한 요리시간과 온도 준수
	L. monocytogenes	적절한 열처리 : 엄격한 환경 위생관리프로그램 준수 : 원료와 바로 먹는 식품 및 완제품과의 격리보관, 이러한 사항은 위생관리 기준에 명기되어 있음
	Salmonella spp.	적절한 열처리 : 원료와 조리된 식품과의 격리보관, 발효식품의 예방 : 수분활성도의 감소, 도축장으로 오기전 동물에서의 사료 급여를 조절, 박피하는 동안 도체표면의 가죽과 접촉을 피할 것. 항균제를 이용한 세척 : 적절한 박피공정과 소독된 위생적인 칼의 사용
	Staphylococuss aureus	발효공정 시의 pH 조절 : 적절한 열처리와 완제품의 적절한 취급 : 수분활성도를 감소
	Yersinia enterocolitica	적절한 냉장보관 : 열처리 : 염처리 및 산도의 조절, 교차오염을 예방
바이러스	Hepatitis, Norwalk, Rota, Astro, Calici, Enteric, etc.	식품제조 및 생산, 보관업 종사자들의 위생관리 철저, 식품의 적절한 보관
기생충	원충 등	건강한 가축의 생산과 환경위생 관리 철저
해충	쥐, 파리 등	적절한 구서 및 구충대책

Fig. 8. kinds of food poisoning and cause

나. 구강미생물

구강미생물 중에서 치아우식을 유발시키는 대표적인 균주 인 Streptococcus mutans를 본 연구에서 사용하였다. 균의 형태는 그람양성 비피던스 연쇄 구균이다.

S.mutans와 우식의 가장 밀접한 관계를 갖는 것은 열구 우식이지만 다른 형태의 우식에도 마찬가지로 중요한 관계를 갖고 있다. 치태에서 일반적으로 많이 분리되며, 이것의 병원성 인자가 치아우식의 발생에 필수적일 것으로 생각되어 진다. 산모의 S.mutans가 생후 6개월 이내의 어린이에게 전염되며 성인이 되면서 이들의 유전자형이 변형될 수도 있다. 뮤탄스의 특성은 다음과 같다.

타액 및 치태 내의 S.mutans의 수와 우식의 이환율 및 발생빈도 상관관계를 가지고 있으며, 우식이 발생하기 전 특정 부위에서 분리된다. 우식 병소의 진행과 S.mutans의 수와의 상관관계를 가지고 있고 자당으로부터 수용성, 불용성의 세포외 다당체를 만들어 미생물의 부착을 더욱 견고하게 하여 집락의 형성을 돕는다. 동물(사람이외의 동물과 설치동물들)의 우식형성 실험에서 나타난 가장 강력한 연쇄상구균 이고 낮은 ph에서도 생존할 수 있고 지속적으로 산을 생산할 수도 있다. 신속하게 당을 대사하여 젖산과 다른 유기산을 생산하며, 다른 치태세균보다 신속하게 탈회가 일어날 수 있도록 ph를 낮춘다. 세포 내 다당류를 합성하여 식이성 탄수화물의 양이 적을 때를 위하여 저장하며, 동물에 있어서 S.mutans를 사용한 면역이 우식의 발생을 현저하게 감소시킨다. 법랑질과 치근 표면에 발생한 대부분의 우식 병소에서 수가 증가하며, 타액 내의 수는 우식활성도와 관련이 있다. 일부의 종이 무균 쥐에서 우식을 일으키며, 일부 종은 세포외 다당체를 합성한다. 구강 미생물의 종류는 다음과 같다.

streptococcus mutans

porphyromonas gingivalis

fusobacterium nucleatum

actinobacillus actinomycetemcomitans
bacteroides forsythus
campylobacter rectus
camplobacter sputorum
selenomonas sputigena
porphyromonas intermedia
actinomyces israelii
capnocytophaga

다. 적조생물

적조현상이란 식물플랑크톤이 대량 증식하여 바닷물의 색깔이 붉게 변하는 것을 말한다. 식물플랑크톤은 주변 환경이 좋아지면 빠른 속도로 분열하는데, 적조생물들이 가지고 있는 색소는 바닷물의 색깔을 변하게 만든다. 적조를 일으키는 생물은 편모조류나 규조류가 대부분이지만 유글레나류나 원생동물인 섬모충류가 원인이 되는 경우도 있다.

우리나라에서 적조에 대한 과학적인 조사는 1960년대 이후 시작되었다. 1961년 진해만 부근의 진동만에서 적조가 목격된 이래 1970년대에는 104건의 적조가 진해만 일대에서 발생했다. 이들 적조는 대부분 규조류에 의한 것으로서 그다지 큰 피해가 없었으므로 큰 관심거리는 되지 못했다. 그러나 1978년과 1981년에 와편모조류에 의한 적조가 발생하여 양식장에 큰 피해를 준 후, 적조에 대한 관심은 한층 고조 되었다. 1981년 이후에는 발생 범위가 남해안 인근 해역에서 인천, 울산, 여수 등 전 연안으로 확대되었으며, 특히 1995년 이후 매년 남해안과 남동해안에서 발생하고 있는 코클로디니움 적조는 양식어장에 큰 피해를 끼쳐, 많은 관심을 불러 일으켰다. 적조는 우리나라 뿐만 아니라 전 세계적으로 여러 나라에서 발생지역과 발생횟수가 지속적으로 증가하고 있다. 미국에서는 맹독성의 와편조모류인 피스테리아 피시스가

확산되어 공포의 대상이 되기도 했다. 피스테리아 피시스는 어패류뿐만 아니라 사람에게 까지도 치명적인 영향을 미치는 것으로 알려졌기 때문이다.
우리나라 연안에서 출현하여 어류나 패류를 직접 치사시키는 독성물질을 생산하는 종은 Cochlodinium속, Gymnodinium속, Gyrodinium속, Heterosigma속,등 편조류에 속하는 종이다.

(1) *Coclodinium polykrikoides*

1개 또는 수 개의 세포가 연결되어 있으며 세포의 크기는 20~40이다. 우리나라 연안에서 1989년부터 어패류를 치사시키고 있으며, 특히 1990년부터 1993년까지 충무연안, 연대~학림도 주변, 사량도, 남해 미조지선에서 8~10월 중에 그리고 특히 1995년 9~10월중에 대량으로 어패류를 치사시켰다. 이 종은 일사량에 따라 표층으로 부상하고 침강하는 습성이 있으며, 세포가 약하고 많은 점액성분을 가지고 있다. 해수 1 ml 당 3,000개체 이상이면 수 시간 이내에 어류를 호흡곤란 등으로 치사시킬 수 있다.

(2) *Heterosigma akashiwo*

매년 우리나라 연안에서 늦봄에 고밀도 적조를 일으키는 소형 편모조류이다. 일본에서는 이 종이 어류치사를 일으킨 적이 있으나 아직까지 우리나라에서는 치사를 일으킨 기록은 없다.

(3) *Gymnodinium mikimotoi*

이 종은 1981년 진해만에서 대규모 적조를 일으킨 바 있다. 세포의 크기는 22-38이다. 처음에는 Gymnodinium Type'65로 불리우다가 G. nakasakiense로 바뀌었으나 다시 G. mikimotoi로 부르고 있다. 어류에 독성이 강하여 100-200cells/ml 에서도 10시간 이내에 어류가 치사한다.

(4) *Gyrodinium sp.*

이종은 1992년 8월 충무연안에서 대규모 적조를 일으켜 양식어류에 많은 피해을 일으킨 종으로서 제6차 프랑스 국제유독성 플랑크톤 회의에서 세계 신종으로 밝혀졌다. 이 종은 독성이 강하여 적조현장 해수를 사용하여 실험실에서 실험한 결과 밀도 1000cells/ml 에서 8cm크기의 넙치가 2시간 경과시에 치사하였다.

3. 병원성 미생물의 살균

살균의 개념은 병원균을 죽여 무해화 하는 것으로 자외선살균, 염소소독, 오존살균, 고압증기살균, 에틸렌옥사이드 사스살균, 감사선 조사 살균 등이 있다. 살균작용의 원리는 주로 다음과 같이 요약 할 수 있다.

- 미생물 세포의 세포벽에 손상을 줌
- 세포의 투과력을 바꿈
- 원형질의 콜로이드 성질을 바꿈
- 효소작용을 방해하는 등의 작용에 의함

가. 자외선 살균

자외선은 약 397~10 ㎚에 이르는 파장으로 된 넓은 범위의 전자기파의 총칭으로서 화학작용이 강하며 광화학 반응, 홍반현상, 살균작용, 오존발생 등의 작용을 한다.

자외선에 의한 미생물의 살균은 세포막을 투과한 자외선이 DNA에 영향을 일으키는 것으로 미생물의 종류에 따라 다를 수밖에 없다. 따라서 미생물을 살균 하고자 한다면 필연적으로 미생물의 종류를 알아야 하며 대상물에 맞에 설계 하여야만 목적하는 살균을 이룰 수 있다. 살균 파장은 210 - 329 ㎚사이에서 강하게 나타나며 그 중에서도 250 - 260 ㎚ 파장에서 살균작용은 최강이 된다. 핵산류의 자외선 흡수곡선은 자외선 살균효과의 파장특성과 거의

일치하는 것에서 살균선의 조사에 따라 살균선은 핵산류에 흡수되어 변화하고 신진대사에 장해를 일으키며 증식능력을 잃고 사멸한다고 생각되어진다. 자외선 살균의 특징은 모든 균종에 대해서 유효하고 약물이나 가열 등에 의한 살균방법과 달리 피조사물에 거의 변화를 주지 않으며 사용방법이 간단하며 경제적이다. 또 공기, 물의 살균에 가장 적당하고 공기, 물 이외의 대부분의 물질은 조사를 받은 표면의 살균에 한정하며 살균효과는 자외선의 살균효과는 방사강도 및 조사시간과 관계가 있으며 균의 생존율은 조사량(방사강도×조사시간)에 대해 거의 지수관계수적으로 감소한다.

나. 오존살균

오존은 산소의 동위원소로서 F_2(불소) 다음으로 강력한 산화력을 가지며 이중결합을 가진 유기물의 분해, 살균, 탈색 및 탈취 등에 뛰어난 효과가 있으며 2차 공해가 없는 것이 특징이다. 오존을 이용하여 폐수처리 시 대부분의 경우 pH가 강알칼리 영역에서 분해속도가 빨라진다. 오존을 이용하여 용수 및 폐수 처리를 할 경우 살균, 탈취, 탈미, Fe, Mn의 산화제거, BOD, COD 제거, phenol 및 CN 등의 중금속 제거, DO 증가, 염색, 염료 폐수의 처리, 독성물질의 제거 등의 효과가 있다. 소독, 표백, 산화 등의 목적일 때 쓰이면 소독작용이 강하기 때문에 진한 것은 호흡기를 상하게 하고 또 미량이라도 장시간 흡입하면 매우 위험하다. 오존은 산소 원자 3개로 되어 있으며 제 3원자가 결합력이 약해 발생 시 산소를 내는데 이성이 주된 소독작용을 한다. 오존 살균의 장·단점은 다음과 같다.

다. 염소소독

염소의 특징은 산화력을 이용하여 물속에 잔존하는 박테리아, 대장균등 이물질들을 살균하는데 사용된다. 그러나 이물질들을 산화시키는 과정에서 인체에 심각한 피해를 주거나 배관장비 등 금속으로 된 장치 장비를 부식시키기도 한다. 염소의 살균력은 세균의 생존에 중요한 한 효소의 능력을 파괴시

킬 수 있는 염소의 능력에 기인하는 잔류염소의 농도와 형태물의 pH와 온도, 수중의 불순물농도, 접촉시간 등에 영향을 받는다. 즉 pH가 낮고 온도가 높을수록 염소의 농도가 높고 반응시간이 길수록 강해진다.

살균력 : HOCl > OCl > chloramine

염소는 대장균등 소화계 계통의 전염성 병원균(수인성)에 특히 효과가 크게 작용하며, 바이러스는 대장균보다 염소에 대한 저항력이 강해 생존할 염려가 있고 또한 대부분의 박테리아는 음(-)으로 대전되어 있어 OC^- 의 접근이 어렵고 HOCl이 효력이 높다. 염소계열의 소독제에는 염소가스(Cl_2), 차아염소산나트륨(NaOCl), 클로로칼키($Ca(OCl)_2$), 이산화염소(ClO_2) 등이 있고 수영장에서 가장 많이 사용하는 것은 차아염소산나트륨이다.

라. 광촉매의 살균효과

TiO_2 입자에 근자외선을 조사하면 광 여기 된 프리라디칼이 암세포나 박테리아가 사멸되는 것으로 보고되었다. 또한 독성물질인 OH·이 박테리아의 사멸효과를 나타낸다고 보고되어지고 있다. 1985년에 Matsunaga 등은 근자외선을 60분에서 120분간 조사 했을때 TiO_2-Pt 촉매에 접촉한 미생물은 사멸되었다고 보고되었다. 그 이후로 TiO_2 광촉매의 항균성에 대한 연구가 광범위하게 진행되어 바이러스, 곰팡이, 조류 및 암세포에 이르기까지 다양한 연구가 진행되어 발표되었다. 미생물의 사멸의 주된 원인으로는 미생물의 세포벽에 광촉매에서 발생한 반응성이 강한 라디칼의 공격을 받아 파괴되면서 사멸에 이른다는 이론이 정설로 받아 들여 지고 있다. Fig. 9는 대장균이 라디칼의 공격을 받아 세포벽이 파괴되는 과정을 간단한 모식도로 표시한 것이다. Fig. 10은 AFM (Atomic Force Microscopy)을 이용하여 세포벽이 파괴되는 과정을 찍은 사진이다.

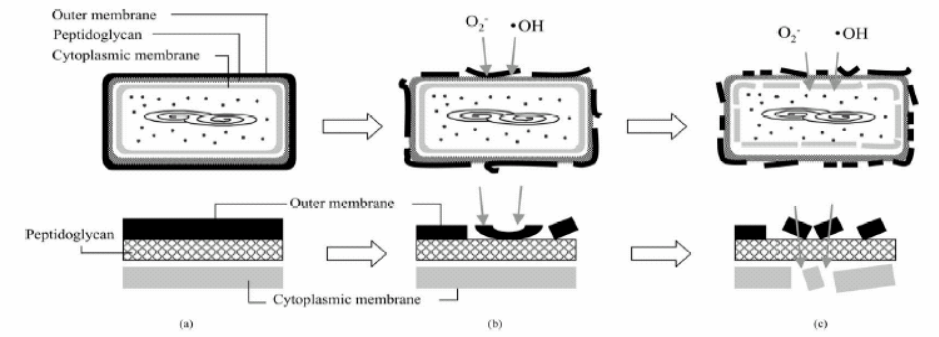


Fig. 9. Schematic illustration of the process of *E. coli* photokilling on TiO_2 film. In lower row, the part of cell envelope is magnified.

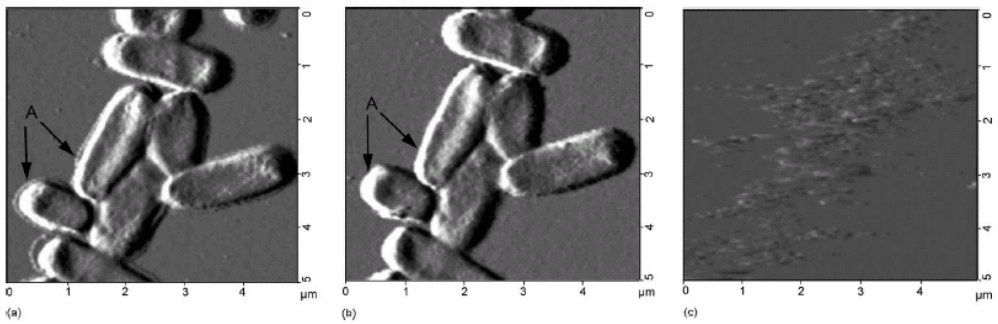


Fig 10. AFM images of *E.coli* cells on the TiO_2 film: (a) no illumination (b) illumination for 1 day, (c) illumination for 6 days. Light intensity was 1.0 mW/cm^2

제 3 장 실험방법

제 1절 회분식 TiO_2 광촉매 반응기를 이용한 식중독균 항균평가

1. 실험재료

본 실험에 사용한 광촉매 시료는 분말형태로서 일본 Yakuri 정밀화학에서 구입하였다. 시료의 물리적 특성값은 다음과 같다.

Anatase	Surface area	porosity size	porosity volume
98%	2.95m^2/g	409Å	0.06 ml/g

또한 항균실험에 이용한 균주 *S. choleraesuis subsp.* ATCC 14028, *V. parahaemolyticus* ATCC 17802, 및 *L. monocytogenes* ATCC 15313은 KCCM (Korean Culture Collection of Microorganisms, Seoul, Korea)에서 구입하였다. 미생물은 다음과 같은 배지를 사용하여 36℃ 24시간 배양하였다.

Microorganisms	*S. choleraesuis*	*V. parahaemolyticus*	*L. monocytogenes*
Medium	Typtic soy broth	TSB + 3% NaCl	brain heart infusion

Typtic soy broth (TSB)는 독일 Merck사에서 구입하였고, brain heart infusion (BHI)는 미국 Becton Dickinson사에서 구입하였다. 구입한 stock은 300 ml 유리플라스크에 50 ml의 배지을 넣고 호기적으로 교반하면서 24시간 동안 배양하였다. 성장한 미생물은 4000 rpm에서 15분 동안 원심분리 한 후 채득하였다. 살모넬라와 리스테리아는 멸균된 phosphate-buffer saline (PBS, pH 7.2)을 사용하여 두 번 세척한 후 PBS에 희석하였다. 비브리오는 NaCl 3 %가 함유된 멸균 증류수로 두 번 세척 한 후 보관하였다. 모든 미생물은 실험에 사용

할 때까지 5 ℃에서 보관하였다.

2. 실험장치

본 실험에 사용한 회분식 광촉매 항균실험 장치는 Fig. 11에 도시하였다. 광촉매 반응기는 UV 램프, 샘플링 관, 교반기, 에어필터, 항온조 및 파이렉스 반응용기로 구성되었다. 회분식 반응기의 용량은 1000 ml이며, 반응용기의 중심부에 위치에 있는 자외선 램프는 20 W를 사용하였으며, 네덜란드 Philps사에서 구입하였다. 램프의 파장은 360 nm이며, 광원의 세기는 1 W/m^2이다. 광촉매의 반응이 진행되는 동안 반응용기의 온도는 항온조를 이용하여 30 ℃로 조절하였다.

3. 실험 방법

본 실험에서는 멸균증류수에 광촉매 분말과 살모넬라, 리스테리아를 희석하여 각각의 미생물에 대한 항균특성을 조사하였다. 비브리오의 경우는 호염성이기 때문에 멸균증류수에 3 % NaCl를 첨가하였다. 또한 최적의 항균효과를 갖는 광촉매의 희석농도를 구하기 위하여 0.25 ~ 1.25 mg/ml 범위에서 항균실험을 실시하였다.

본 실험에 사용된 살모넬라, 리스테리아 및 비브리오균주의 초기농도는 10^7 cfu/ml로 맞추었다.

항균실험에서 대조군과 실험군의 조건은 다음과 같다.

	대조군(Dark)	대조군(UV-only)	실험군
실험조건 (반응용기 내)	TiO_2 없음 UV-A 없음	TiO_2 없음 UV-A 조사	TiO_2 존재 UV-A 조사

자외선 조사시간은 살모넬라와 비브리오의 경우, 3시간으로 설정하였고, 비브

리오는 4시간으로 설정하였다. 샘플수집은 0.5, 1, 2, 3, 4시간 때에 실시하여 TSA plate에 도말하여 37 ℃, 24시간 배양하여 colnony를 세어 생존율을 계산하였다.

Survival ratio (%) = $\frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$ C_0 : 초기의 균수, C: 샘플링 한 균수

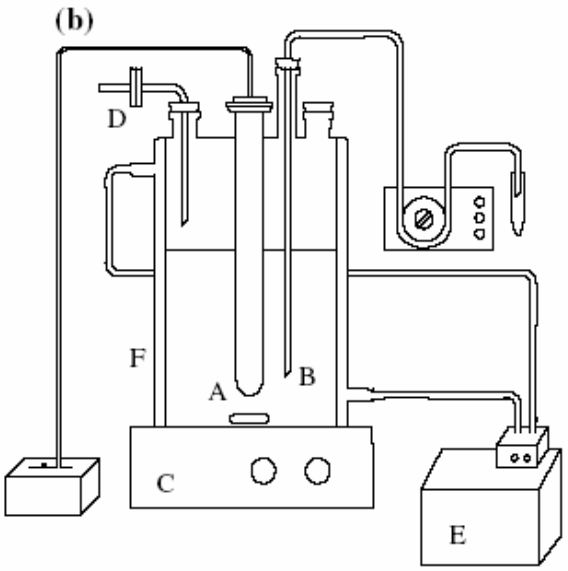


Fig. 11. Batch reactor system for anti-bacterial test.

A: UV-A lamp B: Sampling tube C: Magnetic stirrer D: Air filter E: Water bath F: pyrex reactor

제 2 절 연속식 TiO_2 광촉매 반응기를 이용한 식중독균 항균평가

1. 실험재료

본 실험에 사용한 광촉매는 직경 8 mm 알루미나볼 표면에 졸-겔법을 이용하여 코팅하여 제조하였다. 알루미나 볼은 한국 Asia abrasive사에서 구입하였다. 광촉매 코팅에 이용한 티타니아졸은 물과 질산 그리고 TTIP (titanium tetra iso-propoxide)를 각각 150 ml, 15 ml, 1 ml 비율로 혼합하여 80 ℃에서 24시간 동안 열교환기를 이용하여 가열하여 제조하였다. 졸 용액은 투명하고 공기 중에서도 안정된 상태를 유지하였다. 그 후 제조된 티타니아졸에 알루미나볼을 딥 코팅법으로 30분 동안 코팅한 후 건조하여, 600 ℃에서 2시간 동안 소성을 하였다. X-선 회절분석결과 아나타제 결정구조를 확인 할 수 있었다.

또한 항균실험에 이용한 균주 *S. choleraesuis subsp.* ATCC 14028, *V. parahaemolyticus* ATCC 17802, 및 *L. monocytogenes* ATCC 15313은 KCCM (Korean Culture Collection of Microorganisms, Seoul, Korea)에서 구입하였다. 미생물의 배양은 제 1절에서 설명한 방법과 동일하게 실시하였다.

2. 실험장치

본 실험에 사용한 연속식 광촉매 항균실험 장치는 Fig. 12에 도시하였다. (A)는 실험장치의 모식도이고, (B)는 광촉매 반응기의 그림이다. 실험 장치는 정량펌프, 광촉매 반응기, 박테리아 현탁액 용기, 자석교반기, 에어필터, 자외선램프로 구성되었다. 자외선램프는 18 W로 일본 Sankyo사에서 구입하였으며, 파장은 365 nm, 자외선램프에서 바깥쪽 냉각수로사이의 세기는 10 W/m^2 이었다. 광촉매 반응기는 석영 3중관으로 제작되었으며, 가장 바깥쪽 관은 냉각수가 순환하게 되었으며, 가운데 관은 광촉매가 코팅된 알루미나 볼을 충

진 하였고, 그 사이로 박테리아 현탁액이 알루미나 볼 표면과 접촉하면서 광촉매 반응이 일어나는 부분이다. 가장 안쪽 관은 자외선램프가 삽입되어 자외선을 바깥쪽 관으로 조사하는 구조로 되어있다. 광 반응기의 전체적인 용량은 700 ml 정도이며, 현탁액 용기는 용량은 1500 ml로 설계하였다.

3. 실험 방법

본 실험에 이용된 박테리아의 초기농도는 10^8 cfu/ml로 하였다. 광촉매 반응기를 통과하는 유속은 100, 250, 500 ml로 설정하여 0.5, 1, 2, 3시간 때에 샘플링을 하였다.

실험군과 대조군은 1절에서 설명한 조건과 동일하며, 박테리아의 생존율 계산도 동일하게 하였다.

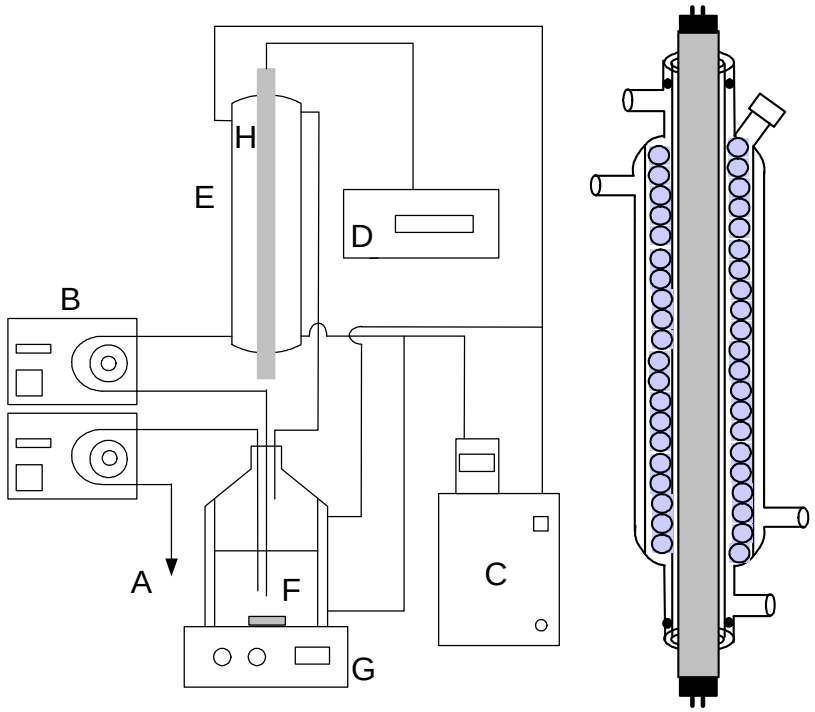


Fig. 12. Experiment apparatus for photocatalytic reaction system: Panels (a), schematic diagram of photocatalytic reaction system; (b), schematic diagram of triple annular photocatalytic reactor. A, sampling tube B, varistaltic pumpC, thermo-circulator D, UV power supply E, photocatalytic reactor F, cell suspension vessel G, magnetic stirrer H, UV lamp.

제 3 절 연속식 TiO_2 광촉매 반응기를 이용한 적조생물 항균평가

1. 실험재료

본 실험에서 사용된 광촉매는 제 2절에서 사용한 광촉매 코팅 알루미나 볼을 이용하였다. *Cochlodinium polykrikoides*는 남해 여수연안에서 채취하였다. 적조생물은 f/2-Si 배지를 사용하여, 20 ml 세포배양용 플라스크에 배양하였다. 배양조건은 20 ℃에서 50 μmol m-2s-1 빛 세기로 12시간 간격으로 명암을 조절하면서 배양하였다.

2. 실험장치

본 실험에 사용된 실험장치는 제 2절에서 사용된 연속식 광 반응기를 사용하였다.

3. 실험 방법

적조생물의 초기농도는 5000 cells/ml로 설정하였다. 광촉매 반응기 통과유속은 100, 250, 500 ml로 하여 실험을 실시하였다. 자외선 조사시간은 120분 동안 하였으며, 샘플링은 매 10분 간격으로 실시하였다. 채취한 샘플은 헤모사이토미터에 놓고 루골용액으로 염색하여 광학현미경 200배로 관찰하여 생육유무를 확인하여 생존율을 계산하였다.

제 *4* 절 **UV LED/TiO_2** 광촉매 시스템을 이용한 구강미생물 항균평가

1. 실험재료

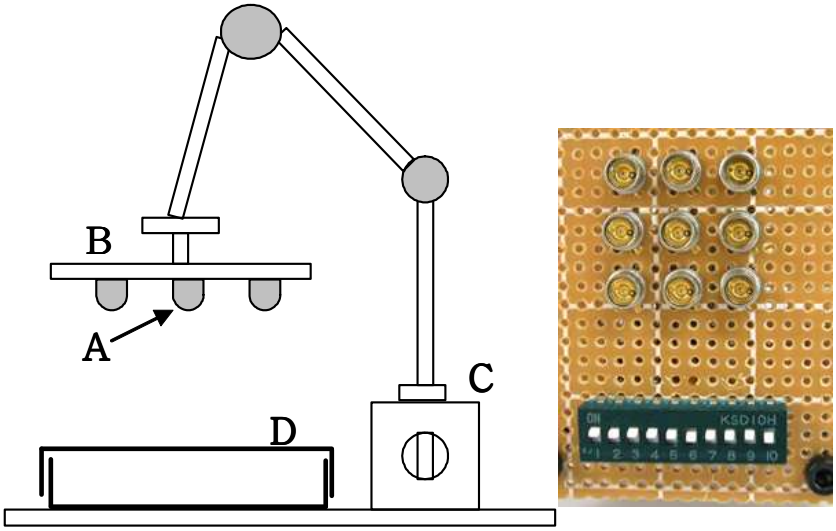
본 실험에 사용된 TiO_2 광촉매 dish는 저압화학기상증착(Low-Pressure Chemical Vapor Deposition)법을 이용하여 반응압력 1torr, 성막온도 773 K, 반응시간 1시간의 반응조건으로 직경 60mm pyrex petri dish 내부에 TiO_2 막을 코팅시켜 광촉매 dish를 제조하였다. 또한 실험에서 사용한 *Streptococcus mutans* ATCC 25175^T는 American Type Culture Collection(ATCC, University Boulevand, Manassas, VA, USA)에서 구입하여 사용하였다. *S. mutans* 균주는 선택배지인 mitis salivarius-bacitracin(MSB; bacitracin 농도는 0.5 μg/mL) 한천배지에 도말하여 37 ℃의 Candle jar에서 48시간 배양하였다. *S. mutans* 균주의 액체배지에서의 배양은 MSB 한천배지에서 자라난 세균 중 1 군락을 채취하여 Todd Hewitt broth(TH broth, Difco, Lab., Detroit, MI. USA)에 접종하여, 37 ℃ CO_2 세균 배양기에서 24시간 배양하여 다음의 실험에 이용하였다.

2. 실험장치

본 실험에 사용된 광조사장치 및 UV-A LED array를 Fig. 13에 나타내었다. UV LED(Nichia, Japan)는 3×3개 의 배열로 배치하였으며, UV-LED의 광 조사 출력은 6단계로 조절 할 수 있게 제작하였고, 마그네틱 베이스를 이용하여 높이 및 위치를 자유스럽게 조절 가능하도록 제작하였다. 또한 광촉매가 코팅된 petri dish 내부표면에 조사되는 UV-A 광량을 quantum photo/radio meter (Delta ohm, HG 9021, Italy)로 측정한 결과 3.0 W/m^2 로 나타났다.

3. 실험방법

S. mutans 균주를 30 mL의 TH broth에서 24시간 배양한 후 enzyme-linked immunosorbent assay(ELISA)를 이용하기위하여 microplate reader (EL311SX, BIO-TEX Instruments Inc., Cortland, NY, USA)을 사용하여 450 nm에서의 흡광도를 측정한 후, 1×PBS로 *S. mutans* 가 10^5 CFU/mL가 되도록 희석한 배양용액 800 μL를 TiO_2가 코팅된 지름 60 mm pyrex petri dishs에 분주하여 UV LED로 제작된 광조사기를 이용하여 UV-A (385 nm)를 조사하였다. 이 때 실험군은 다음과 같다. 1) 대조군으로 UV-A를 조사하지 않고 TiO_2가 코팅되지 않은 pyrex petri dish에 균주를 분주하여 암실에 놓아둔 군과, UV-A는 조사하였지만 TiO_2가 코팅되지 않은 pyrex petri dish에 균주를 분주한 군을 설정하였으며, 2) 실험군으로는 TiO_2가 코팅된 pyrex petri dish에 균주를 분주하여 UV-A를 조사한 군을 설정하였다. 또한 형광등(FL20SD/20, Kumho, Korea)에서 나오는 가시광선에 의한 TiO_2 광촉매의 활성 효과를 알아보기 위해 TiO_2가 코팅된 pyrex petri dish에 균주를 분주하고 형광등에서 약 2 m 떨어진 위치에 놓고 살균 효과를 측정하였다. 본 실험에서 UV LED 광조사기와 pyrex petri dish의 거리는 1 cm 정도의 높이에서 조사하였으며, 25분 동안 5분 간격으로 세균 용액을 채취하여 MSB 한천배지에 도말하여 37℃ CO_2 세균 배양기에서 24시간 배양하여 한천배지에 형성된 세균 군락 수를 세서 TiO_2 광촉매의 살균 효과를 측정하였다.



UV-A LED Array

Fig. 13 Light illuminator apparatus and UV-A LED array for photocatalytic bactericidal effect. (A)UV-A LED, (B) UV-A LED Array, (C) Magnetic base, (D) TiO_2 coated pyrex petri dish.

제 *4* 장 실험결과 및 고찰

제 *1* 절 회분식 TiO_2 광촉매 반응기를 이용한 식중독균 항균평가

살모넬라, 비브리오 및 리스테리아에 대한 자외선 조사시간에 따른 생존율의 변화를 Fig. 14에 도시하였다. 박테리아와 광촉매 분말이 교반하면서 광반응기 중심에 있는 램프에서 가까울수록 광촉매 활성반응이 좋을 것으로 예상된다. 대조군에 비하여 실험군이 현격하게 생존율이 감소함을 알 수 있었다. 살모넬라와 비브리오는 조사시간 30분이 경과하면서 생존률이 급격히 감소하고, 1시간 후에는 20 %이하로 감소하는 것을 알 수 있었다. 그러나 리스테리아의 경우는 1시간 후에도 생존율이 약 50 %밖에 감소하지 않음을 알 수 있었다. 또한 살모넬라와 비브리오는 3시간 광 조사 후에는 99 %이상이 사멸되었다. 리스테리아는 4시간이 경과하고 나서야 99 %이상이 사멸되었다. 그 이유는 리스테리아가 세포벽이 가장 두껍기 때문이라고 사료된다. 살균효과가 가장 최적의 광촉매 분말의 농도는 1 mg/ml 이고, 그 이상 농도가 증가하면 오히려 살균효과가 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 광촉매의 농도가 증가 할수록 광촉매 활성은 증가되지만, 너무 고 농도 일 때는 오히려 자외선 빛이 반응기 전체에 골고루 조사 할 수 없기 때문이라고 생각된다. Fig. 15에는 광조사시간이 30분 일 때에 각 박테리아들의 생존율을 비교한 그림이다. 자외선 만 조사하였을 때는 박테리아 세 종류 모두 생존이 별로 차이가 나지 않았으나 TiO_2 분말과 자외선을 동시에 처리한 경우는 비브리오가 가장 낮은 생존율을 보이고 리스테리아는 높은 생존율을 보였다.

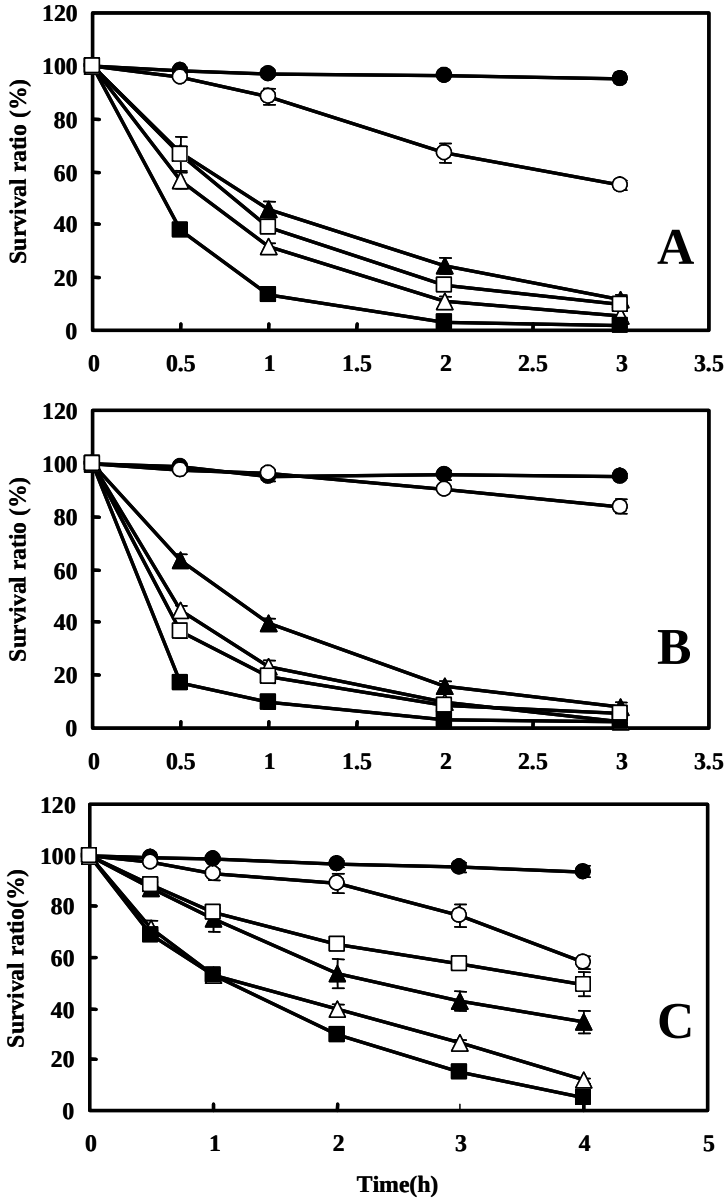


Fig. 14. Effect of TiO_2 concentration and near-UV irradiation time on viability of bacteria. A : *S. choleraesuis subsp.* B: *V. parahaemolyticus* C: *L. monocytogenes* (●, dark; ○, only UV light; ▲, UV+TiO_2 0.25mg/ml; △, UV+TiO_2 0.50mg/ml; ■, UV+TiO_2 1.00mg/ml; □, UV+TiO_2 1.25mg/ml)

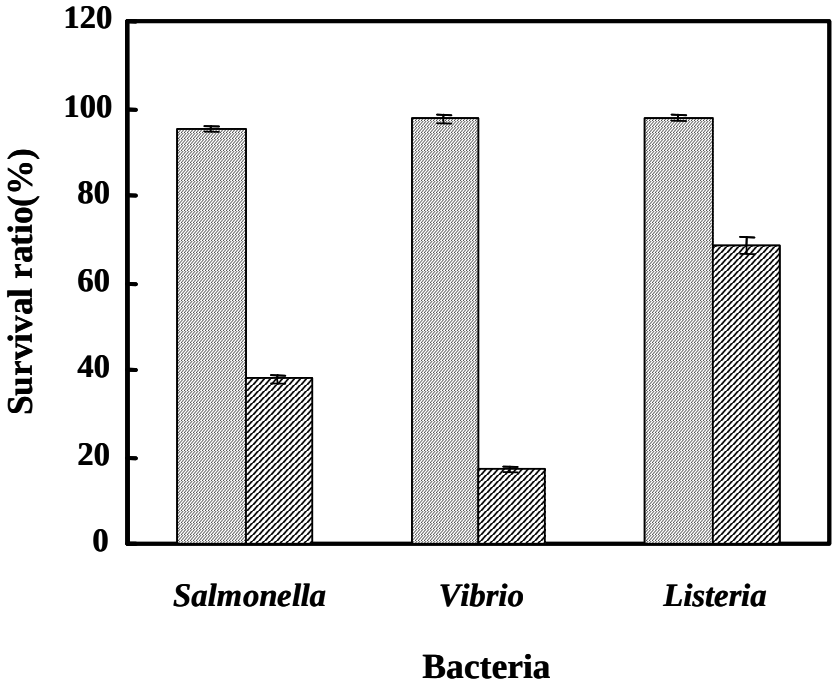


Fig. 15 Comparison of cell viability with difference Bacteria at TiO_2 concentration (1mg/ml) and near-UV illumination time 30min. (▨ , only UV light; ▨ , UV+TiO_2 1.00mg/ml)

제 2 절 연속식 TiO_2 광촉매 반응기를 이용한 식중독균 항균평가

Fig. 16은 비브리오균 현탁액의 유속과 조사시간변화에 따른 생존율의 변화를 도시한 그림이다. 유속이 100 ml/min일 경우는 조사시간 30분 이내에 생존율이 5 %로 감소하였고, 60분이 경과되면서 비브리오균을 검출 할 수 없었다. 그러나 자외선만을 조사한 경우는 그다지 살균효과가 높지 않음을 알 수 있었다. 유속이 250 ml/min으로 증가 하면서 조사시간 30분에 생존율이 18 %로 감소하였고, 500 ml/min로 증가되면서 생존율은 22 %로 감소하였다. 이것은 광촉매 반응기 내에 충진되어 광촉매 코팅 알루미나볼 과의 접촉시간이 유속과 관계 되는 곳으로 생각된다. 따라서 살모넬라와 리스테리아균은 유속을 100 ml/min에 고정하여 항균실험을 실시하였다.

Fig. 17은 유속 100 ml/min에서 살모넬라의 광 조사시간에 따른 생존율의 변화를 도시하였다. 조사시간 30분 후에는 생존율 10 %를 나타냈다. 이는 비브리오에 비하여 살모넬라균의 내성이 강한 것으로 판단된다. 60분후에는 약 3 %의 생존율을 보이고, 2시간 후에는 완전 사멸되었다. 리스테리아균의 생존율의 그림은 Fig. 18에 나타내었다. 리스테리아균은 회분식 광촉매 반응기를 이용한 실험결과에서와 마찬가지로 광촉매에 내성이 가장 강하게 나타났다. 광 조사 30분 후에서 무려 18 %의 생존율을 보여 주었다. 완전사멸에는 3시간이 지난 후에서야 도달하였다. 이 연구결과는 수인성 세균들을 광촉매 연속식 반응기를 효율적으로 설계하면 살균이 가능하고 한 개의 반응기가 아닌 다단식의 배치를 한다면 세균의 완전멸균도 가능하리라고 사료된다.

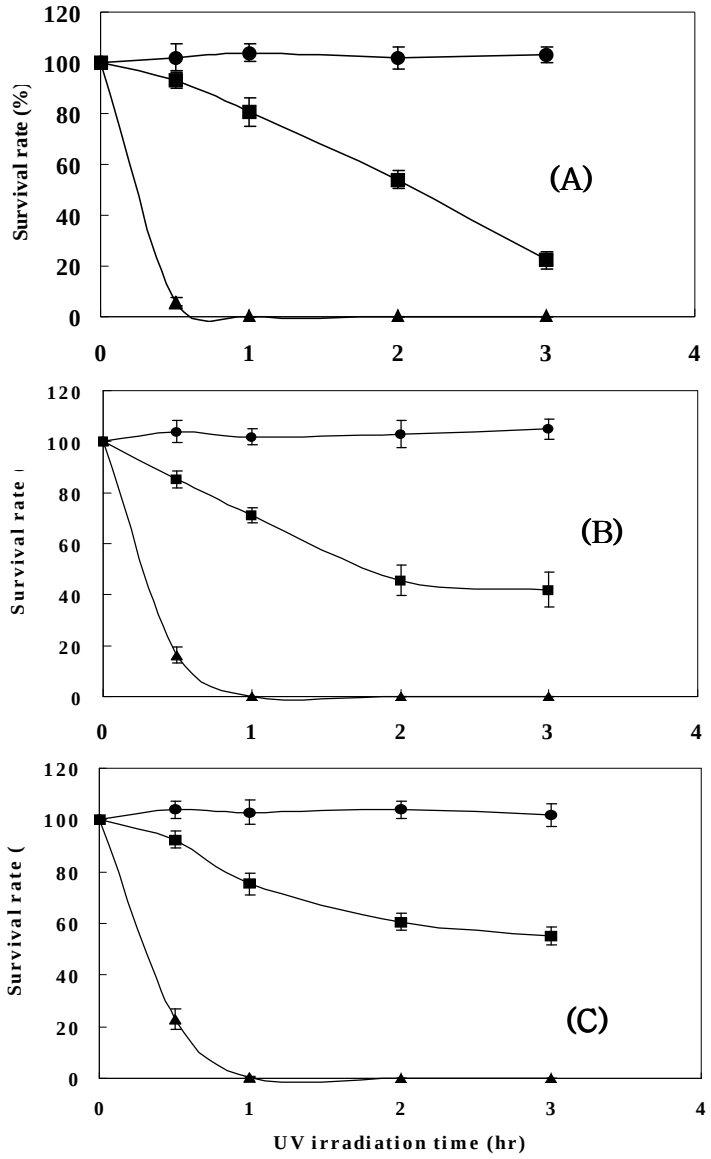


Fig. 16. Bactericidal effect of photocatalytic reactor depending on the UV-A illumination time and flow rate of *V. parahaemolyticus* suspension. Panels (A), 100 ml/min (B), 250 ml/min (C), 500 ml/min (●, dark; ■, UV; ▲, UV+TiO_2).

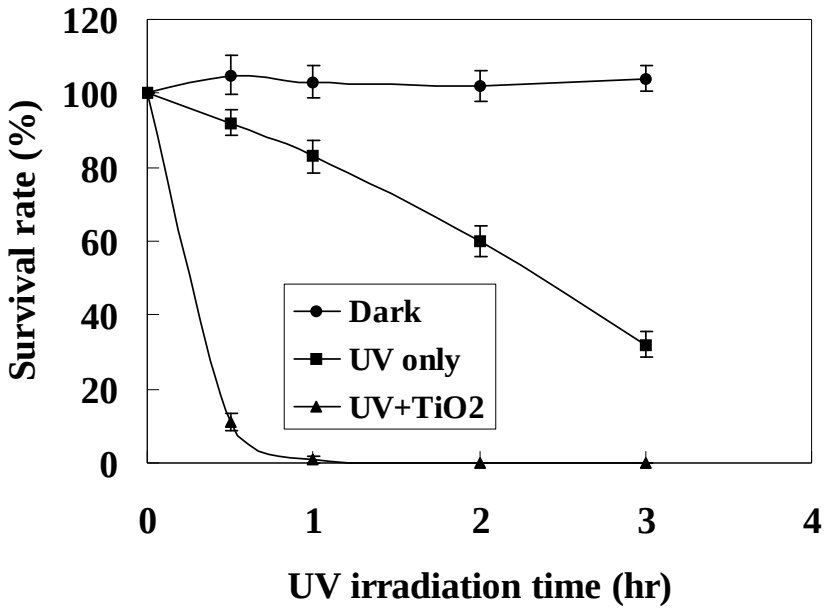


Fig. 17. Bactericidal effect of photocatalytic reactor on *S. choleraesuis* subsp. Symbols ●, dark; ■, UV; ▲, UV+TiO_2.

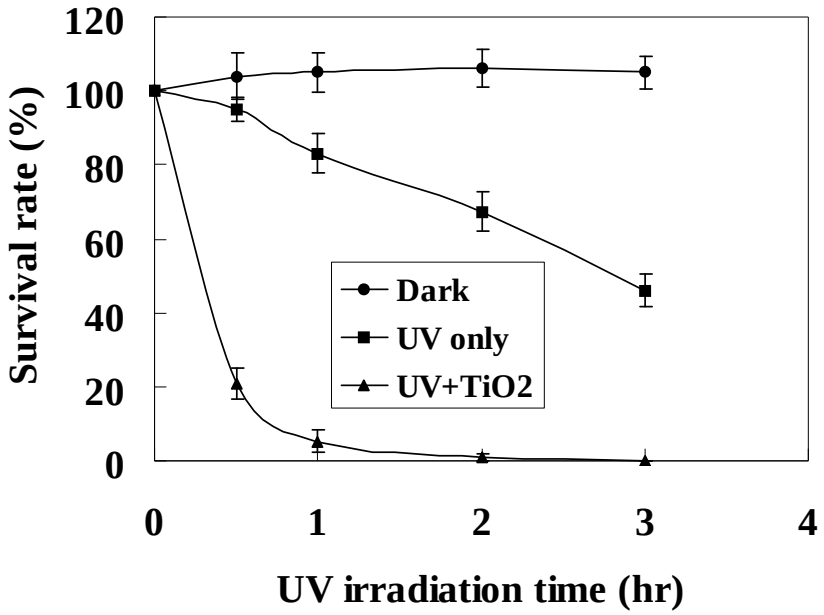


Fig. 18. Bactericidal effect of photocatalytic reactor on *L. monocytogenes*. Symbols ●, dark; ■, UV; ▲, UV+TiO_2.

제 3 절 연속식 TiO_2 광촉매 반응기를 이용한 적조생물 항균평가

해마다 우리나라의 남해연안에 발생하는 적조생물에 대한 제거대책의 한 방편으로서 광촉매를 적용하여 실험을 실시하였다. 실험실적 광 반응기를 사용하여 실험을 했기 때문에 큰 제거효율은 기대 할 수 없었지만 향후 응용가능성과 적조생물에 세포벽이 파괴되는 사진을 얻을 수가 있었다. Fig. 19는 광촉매에서 발생한 라디칼이 작용하여 적조생물의 세포벽이 파괴되고 사슬이 끊어지는 것을 알 수 있는 사진이다. Fig. 20은 유속 100 ml/min 일 때 광조사시간에 적조생물의 생존율을 도시한 그림이다. 대조군에 비하여 살균효과가 있는 것으로 나타났다. 광 조사 50분 후에는 생존율이 10 %까지 감소하였고, 완전사멸에는 100분이 걸렸다. 그러나 이 실험은 초기 적조수가 5000마리로서 실제 연안에서의 적조농도는 훨씬 많다고 할 수 있다.

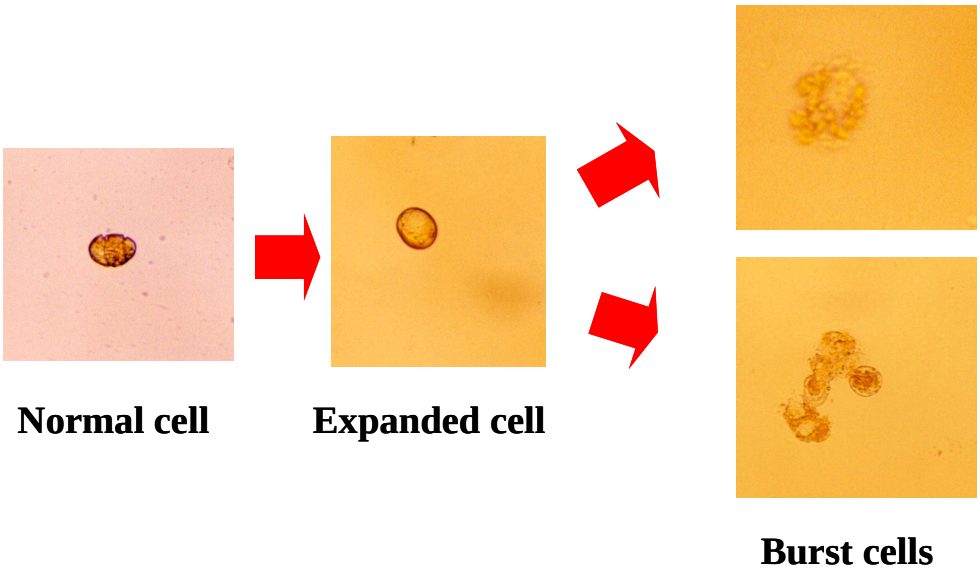


Fig. 19 Algicidal process of TiO_2 photocatalytic reaction against cultured *C. polykrikoides*

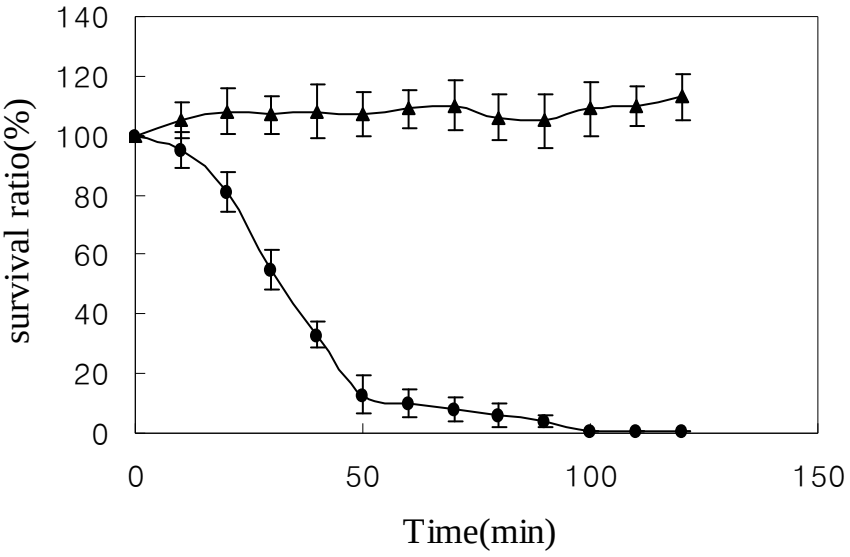


Fig. 20 Algicidal effect of photocatalytic reactor on *C. polykrikoides*

제 *4* 절 UV LED/TiO_2 광촉매 시스템을 이용한 구강미생물 항균평가

Fig. 21은 근자외선(UV-A) 조사시간 변화에 따른 *S. mutans*의 상대적 생존율을 도시한 그림이다. UV-A를 조사하지 않고 TiO_2가 코팅되지 않은 대조군은 조사시간에 관계없이 *S. mutans*의 개체수를 그대로 유지하고 있음을 알 수 있었다. 또한 UV-A만을 조사한 경우는 10분까지는 생존율이 100 %였으나, 15분이 경과하면서 점차적으로 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 UV-A(385 nm) 파장대의 근자외선이 *S. mutans*의 생육에 약간의 영향을 미치는 것으로 사료된다. 실험군은 TiO_2가 코팅된 pyrex petri dish에 균주를 분주하여 UV-A를 조사한 군을 설정하였다. 조사시간 5분 만에 *S. mutans*의 생존율이 36 %로 감소하였고, 15분 만에 약 99.9 %의 *S. mutans*가 사멸되었음을 알 수 있었다. 본 실험에서 알 수 있듯이 광촉매가 코팅된 치과용 교정재료에 저출력·초소형 UV-A LED 광원을 이용하여 근자외선을 조사하면 비교적 단시간에 *S. mutans*를 살균할 수 있을 것으로 예상된다. 또한 기존의 UV-A 광원으로서 lamp형태를 주로 사용하여 왔으나, 본 연구에서는 소형이면서 휴대가 간편한 LED를 이용함으로서 치과용 광조사기로서의 응용가능성이 높다고 예상된다.

Fig. 22는 실내 형광등에서 *S. mutans*의 상대적 생존율을 보여주는 그림이다. 광촉매가 코팅된 치과용 교정장치 재료에 실내등에 의한 *S. mutans*에 대한 살균효율을 알기보기 위해 실험을 실시하였다.

형광등 조사시간이 증가하면서 생존율이 감소하는 것을 알 수 있었다. 조사시간 10분이 경과하면서 생존율이 40 %대로 감소하였으며, 25분에는 5 %대로 감소하였다. 형광등에서 조사되는 광파장대 중에 극소량의 UV-A (대략 5×10^{-3} W/m^2) 가 포함되어 있는데, 이것이 광촉매에 조사되어 촉매활성이 일어나 *S. mutans*균이 사멸되었을 것으로 예상된다. 향후 가시광선만을 조사가능한 LED 광조사기를 제작하여 *S. mutans*에 대한 살균효과를 조사할 예정이다.

본 연구의 결과 UV-A LED 광원과 TiO_2 광촉매가 치아우식증의 주요한

원인균 중 하나인 *S. mutans*에 대한 살균 효과를 갖는다는 것을 확인할 수 있었고, 추후 TiO_2 광촉매를 코팅한 치과용 재료를 개발하여 사용할 경우 치아우식증의 예방에 있어서 중요한 역할을 할 수 있을 것으로 생각된다.

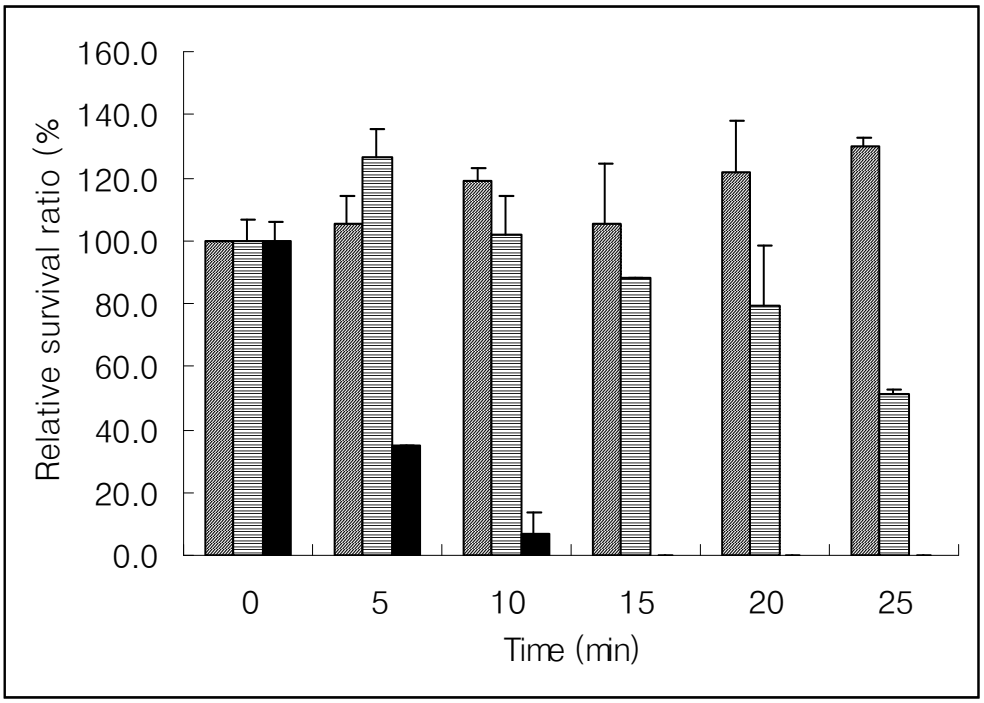


Fig. 21 Relative survival ratio of *S. mutans* as a function of UV-A light illumination time.
(▨: control, ▤: UV-A LED only, ■: TiO_2 + UV-A LED)

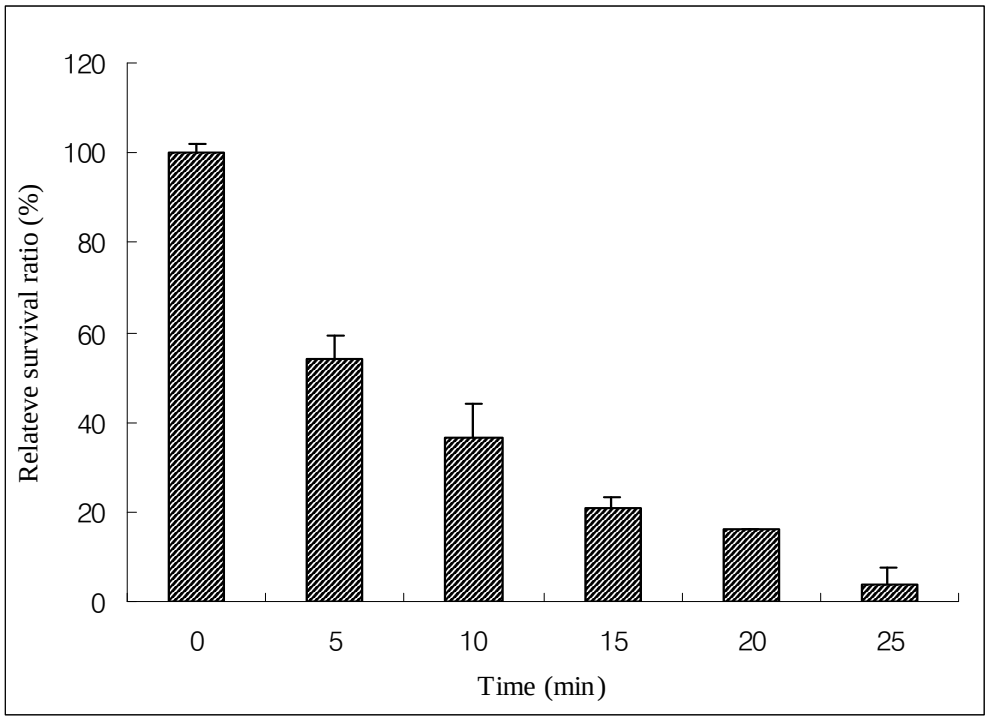


Fig. 22 Relative survival ratio of *S. mutans* as a function of fluorescent lamp illumination time.

제 5 장 결 론

TiO_2 광촉매를 분말형태와 졸-겔법 또는 화학증착 코팅법으로 고정화하여 식중독균, 적조생물 및 구강미생물에 대하여 항균평가를 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 회분식 광촉매 반응기를 사용하여 항균평가를 한 결과, 식중독균의 항균효과는 비브리오 〉 살모네라 〉 리스테리아 순으로 나타났다. 또한 항균효과가 가장 좋은 광촉매 분말의 최적 희석농도는 1.0 mg/ml 이었다.

2. 연속식 광촉매 반응기를 사용하여 항균평가를 한 결과, 식중독균의 항균효과는 비브리오 〉 살모네라 〉 리스테리아 순으로 나타났다. 광촉매 반응기를 통과하는 박테리아 현탁액의 유속이 증가 할수록 항균효과가 감소하였다.

3. 연속식 광촉매 반응기를 사용하여 적조생물 제거실험 한 결과, 유속 100 ml/min에서는 효과가 나타났다. 비록 적조생물의 초기농도는 미량으로 실험을 실시하였지만, 향후 실용화 및 응용가능성을 알았다.

4. 자외선의 광원을 저출력, 초소형 UV LED을 이용하여 *S. mutans*에 조사한 결과, 비교적 짧은 시간 15분 만에 제거됨을 알 수 있었다.

이상의 결과로 TiO_2 광촉매를 이용한 식중독균, 적조 및 구강미생물에 대한 살균효율을 알 수 있었으며, 향후 광촉매를 살균시스템에 적용할 때 유용한 기초자료로서 사용 될 수 있을 것으로 사료된다. 또한 광촉매와 LED을 잘 조합하면 치과용 기자재에 응용 가능 하리라고 사료된다.

- 참 고 문 헌 -

1. 고병열, 김기일, 박창걸, 박영서, 강현무 (2002). 광촉매, 한국과학기술정보연구원.

2. K. Honda and A. Fujishima (1972). Nature 238

3. T. Kouzi, I. Takasi (2001). 光觸媒, 工業調査會.

4. Sauer, M. L. and Ollis, D. F (1996). Photocatalyzed oxidation of ethanol and acetaldehyde in humidified air. *J. Catal.* 158, 570-582.

5. Sopyan I, Murasawa S, Hashimoto K, Fujishima A(1994). Highly efficient TiO_2 film photocatalyst: Degradation of gaseous acetaldehyde. *Chem Lett* 723-726.

6. Vorontsov, A. V., Savinov, E. N., Barannik, G. B., Troitsky, V. N., and Parmon, V. N (1997). Quantitative studies on the heterogeneous gas-phase photooxidation of CO and simple VOCs by air over TiO_2. *Catal. Today* 39, 207-218.

7. Cai, R., Kubota,Y., Shuin, T., Sakai, H., Hashimoto, K., Fujishima, A (1992). Induction of cytotoxicity by photo excited TiO_2 particles, *Cancer Res.* 52, 2346-2348.

8. Kubota, Y., Shuin,T., Kawasaki, C., Hosaka, M., Kitamura, H., Cai, R., Sakai, H., Hashimoto, K., Fujishima, A (1994). Photokilling of T-24 human bladder cancer cells with titanium dioxide, Br. *J. Cancer* 70, 1107-1111.

9. Ireland, J. C., Klostermann, P., Rice, E. W., Clark, R. M (1993). Inactivation of *Escherichia coli* by titanium dioxide photocatalytic oxidation. *Appl. Environ. Microbiol.* 59, 1668-1670.

10. Matsunaga, T., Tomada, R., Nakajima, T., and Wake, H (1985). Photochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS Microbiol. Lett.* 29,211-214.

11. Takeuchi Kougi, Murasawa Sadao, Ibusuki takashi (2000). Introduction of Photocatalyst, 大英社.

12. D.F.Ollis and H.Al-Ekabi(Eds.) (1993). Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, Amsterdam.

13. A. Nakajima, S. Koizumi, T. Watanabe and K. Hashimoto (2000). *Langmuir* 16, 474-479.

저작물 이용 허락서

학 과	치의학과	학 번	20047450	과 정	박사
성 명	한글: 이 용 준 한문 : 李 勇 準 영문 :Lee Yong Jun				
주 소	경기도 수원시 장안구 파장동 495-30				
연락처	031-256-2808	E-MAIL	sjeillee@hanmail.net		
논문제목	한글:TiO_2 광촉매의 박막제조와 병원성세균에 대한 살균효과				
	영어:Preparation of TiO_2 Thin Film and Anti-Bacterial Effects on Pathogenic Bacteria				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제,
   기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함.
   다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가
   없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는
   1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한
   권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의
   전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(0) 반대( )

2007 년 6 월 일

저작자: 이 용 준 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하