

TiO₂ 광촉매 시스템을 이용한 음용수 중의 대장균 살균연구

정진아 · 광도환 · 오대웅 · 박동민 · 양오봉[†]

전북대학교 화학공학부·태양에너지연구센터
561-756 전북 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14
(2011년 5월 2일 접수, 2011년 7월 7일 채택)

Disinfection of E.coli in Drinking Water by TiO₂ Photocatalytic System

Jin-Ah Jung, Do Hwan Kwak, Dae Woong Oh, Dong Min Park and O-Bong Yang[†]

School of Chemical Engineering-Solar Energy Research Center, Chonbuk National University
664-14, 1 ga, Duckjin-dong, Duckjin-gu, Jeonju-si, Jeonbuk 561-756, Korea
(Received 2 May 2011; accepted 7 July 2011)

요 약

졸-겔 방법에 의하여 제조된 TiO₂와 TiO₂-SiO₂ 광촉매를 이용한 음용수 중의 대장균 살균과 엔도톡신 제거에 관한 연구를 수행하였다. 대장균 살균실험은 대장균이 포함된 물이 순환되는 annular-흐름식 광촉매 코팅 반응기에서 수행되었다. 대장균의 살균능은 TiO₂와 TiO₂-SiO₂ 광촉매의 아나타제 결정성피크의 세기와 비례하였다. UV-A 조사하에 TiO₂가 코팅된 반응기에서 2시간 내에 대장균을 100% 살균시킬 수 있었으며, 대장균 사멸시 생성되는 독성물질인 엔도톡신이 존재하지 않았다. 그러나 UV-C 조사하에서는 30분 이내에 대장균을 100% 살균할 수 있었으나 엔도톡신이 완전히 제거되지 않았다. 따라서 광촉매와 UV-A 조사가 음용수 살균에 유용함을 알 수 있었다.

Abstract – Disinfection of Escherichia coli (*E. coli*) in drinking water was investigated by using TiO₂ and TiO₂-SiO₂ based photocatalyst prepared by sol-gel method. The disinfection test was carried out in an annular flow reactor with circulating sterile water containing the photocatalysts powder under UV-A irradiation. The disinfection activity was proportional to the anatase's intensity of crystalline peak of the TiO₂ photocatalysts. 100% disinfection of E.coli without endotoxin was achieved with TiO₂ coated photocatalytic system under UV-A irradiation within 2 h. However, toxic endotoxine was exist in the disinfection of E.colithe under UV-C irradiation even though 100% disinfection of E.colithe within 30 min, which suggest that TiO₂ coated photocatalytic system with UV-A is useful tool for the disinfection of E.coli in drinking water.

Key words: Disinfection of *E.coli*, TiO₂ Photocatalyst, Toxic Endotoxine, TiO₂-SiO₂ Photocatalyst, Drinking Water

1. 서 론

미생물은 발효식품, 유산균 제품 등의 식품공업, 주류공업뿐 아니라 각종 의약품, 항생제 개발, 인간생활의 부산물 분해 등 인간의 생활에 매우 밀접하게 연관되어 유용하게 사용되어져 왔다. 그러나 수용액상이나 대기 중에 존재하는 병원균은 식품의 변질, 각종 질병을 유발하며 각종 물질의 효용가치를 떨어뜨린다. 최근 복지수준과 문화수준이 향상되면서 건강에 대한 관심이 높아지고 있고, 이로 많은 항균제나 살균 시스템들이 개발되어지고 있으며, 이는 가전, 주방용품, 욕실용품, 가구나 옷감 등에 널리 응용되어지고 있다.

최근 건조 살균기 등에 널리 사용되고 있는 살균 시스템 중 UV를 이용한 살균은 파장 253.7 nm의 단파장을 가지는 살균램프에 의한

살균법이다[1,7,24]. UV가 미생물에 조사되면, 조사되는 즉시 미생물의 DNA 인자 중 티민에 흡수되어 DNA의 배열을 파괴시키며 유전자의 기능을 상실시킨다. 이 작용은 광에 의한 순간적인 수행이 가능하여 다른 살균법보다 접촉시간이 짧고 비가역적인 반응이기 때문에 잔류물질이 없다[2]. 이러한 방법은 사용방법도 간단하고 설치비와 유지비도 싸기 때문에 경제적인 면도 있다. 그러나 UV는 인체의 눈이나 피부에도 유해하여 충혈, 홍반현상을 일으킬 수 있기 때문에 열린 공간에 사용되어질 수 없다. 또한 대장균 등의 사멸시 발생하는 독성물질인 엔도톡신(endotoxin)이나 극미량 존재하는 유기물들을 효과적으로 분해할 수 없다는 문제점이 있다.

살균, 탈취 및 BOD, COD 제거와 용수의 녹조류 제거, 독성물질의 무독성화, 폐수처리 등에 널리 사용되고 있는 오존에 의한 살균법이 있다. 오존은 산소만 있으면 쉽게 생성되어질 수 있고, 강한 산화력을 가지고 있어 색과 맛과 냄새를 제어할 수 있다. 오존은 물속에서 산소보다 용해도가 크고 자기분해 후 생성되는 수산화라디칼

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: obyong@chonbuk.ac.kr

[‡]이 논문은 전북대학교 김기주 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

(OH·)이 유기물과 빠르게 반응하며 반응 후 냄새나 색깔을 남기지 않고 화학적 성질을 남기지 않으므로 2차 공해를 유발하지 않는다. OH· 라디칼을 보다 많이 생성시키기 위하여 pH 조정, UV 조사, H₂O₂ 첨가 등을 이용할 수도 있다[3,28]. 그러나 오존에 의한 살균법은 초기 비용이 많이 들고, 고에너지가 필요하다는 단점을 가지고 있으며 인체에 해롭다는 결정적인 문제점을 가지고 있다.

살균을 위한 또 다른 방법은 Ag에 의한 살균으로 Ag는 그 자체로 항균성을 가지고 있는 금속으로 널리 사용되고 있다. Ag는 쉽게 제조될 수 있고 열저항성과 열안정성을 가지고 있다. 그러나 Ag는 귀금속으로 값이 비싸고, 산화물이나 S, Cl과 화학적 반응에 의해서 활성이 저하가 되며, 세균의 잔해들이 분해되지 않고 그대로 남아 있어 오염을 일으킬 수 있다[4]. 표면이 오염에 의해 덮히게 되면 항균성이 사라지게 된다.

최근에 개발된 새로운 살균법 중 하나인 UV와 TiO₂ 광촉매를 이용한 미생물 살균법은 고급산화법(Advanced Oxidation Process: AOP)의 일종으로 기존의 산화제보다 월등한 산화력을 가지는 OH· 라디칼을 중간물질로 생성시켜 오염물을 제거하는 방법이다[5-8,24-25,28]. 이는 비교적 긴 파장의 자외선인 300~400 nm 범위의 적은 에너지를 가지고도 오존의 20배에 해당하는 살균력을 가지고 있고 태양광을 이용할 경우 획기적으로 에너지를 절감할 수 있다는 장점 때문에 최근에 연구가 활발히 진행되고 있다[9-11,32]. 뿐만 아니라 광촉매를 이용한 살균은 다른 시스템과는 달리 미생물이 사멸하면서 방출하는 엔도톡신이라는 독성을 가진 유기물이나 잔해물까지 분해가 가능하며, self-cleaning, deodorizing 등 응용범위가 넓은 장점을 가지고 있다[12]. 광촉매를 이용한 살균법을 사용하기 위해서는 항상 빛이 필요한데, 그 자체로 항균성을 가지고 있는 Ag, Cu 등의 금속을 첨가시킴으로써 낮에는 광촉매의 효과로, 밤에는 금속의 효과를 통해 광촉매 활성을 높일 수가 있어 그 응용 범위의 한계를 극복할 수 있어 그 응용이 기대되고 있다.

본 연구에서는 음용수의 저장이나 보관 중에 존재하고 증식하여 음용수의 수질을 급격하게 떨어뜨리는 대장균을 효과적으로 살균할 뿐 아니라 잔존하는 엔도톡신이나 유기물까지 분해 가능한 광촉매 살균에 관한 연구를 하였다. 본 논문에서는 졸-겔 법을 이용하여 제조된 TiO₂와 TiO₂-SiO₂ 광촉매의 살균 특성을 규명하였다. UV의 유무에 따라, 광촉매의 열처리 온도, 금속 doping에 따른 광활성을 테스트 하였고, 미생물의 사멸시간을 앞당길 수 있는 촉매와 조건을 최적화하였다. 또한 엔도톡신의 생성 여부에 관한 분석도 병행하였다.

2. 실험

2-1. 광촉매 제조

졸-겔 방법에 의하여 TiO₂(SG-TiO₂) 촉매(Fig. 1)와 TiO₂-SiO₂ 촉매(Fig. 2)를 제조하기 위한 전구체로 titanium tetraisopropoxide (TTIP, Ti(OC₃H₇)₃)와 tetraethyl orthosilicate(TEOS, Si(OC₂H₅)₄)를 사용하였고, 용매로는 isopropyl alcohol(i-PrOH, C₃H₇OH)을 사용하였다. 졸-겔법에 의하여 은이 포함된 Ag-TiO₂ 촉매를 제조하기 위해 TTIP와 i-PrOH, 촉매 코팅성을 향상시키고 촉매 제조시 반응 속도를 조절하기 위한 킬레이트로 Acetic acid(AA, CH₃COOH)을 1시간 혼합한 후 가수분해를 위해 H₂O와 소량의 증류수에 녹인 AgNO₃, i-PrOH를 혼합하여 서서히 첨가하였다. AgNO₃를 첨가한

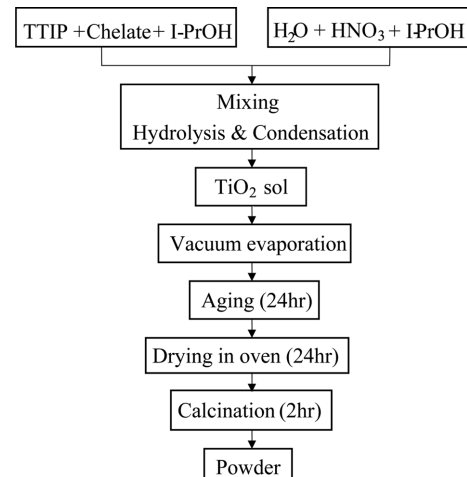


Fig. 1. Preparation of TiO₂ photocatalyst by sol-gel method.

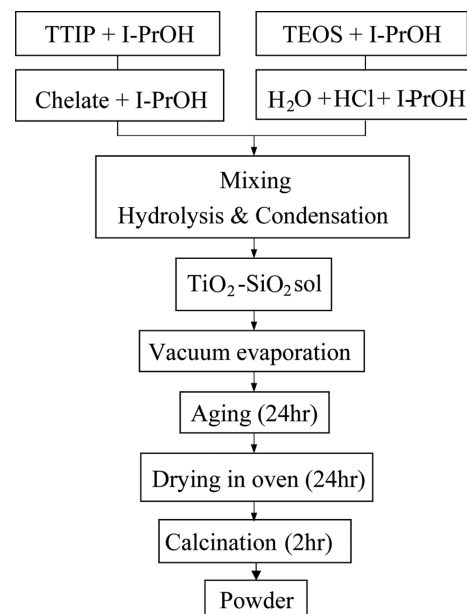


Fig. 2. Preparation of TiO₂-SiO₂ photocatalyst by sol-gel method.

후에는 Ag의 침전을 방지하고 TiO₂와 Ag의 균일한 혼합을 위하여 강하게 교반시켜 주었다.

Fig. 2와 같이 졸-겔법에 의하여 TiO₂-SiO₂ 광촉매를 제조하기 위해 TiO₂ 졸과 SiO₂ 졸을 각각 제조하여 혼합하는 방법을 택하였다. 먼저 TiO₂ 졸을 만들기 위해 TTIP와 i-PrOH를 30분 이상 혼합시켜 준 후, 여기에 혼합된 acetylacetonate(Acac, CH₃COCH₂CH₃)와 i-PrOH를 넣고 80 °C에서 1시간동안 강하게 교반시켜준다. Acac는 킬레이트로서 TiO₂-SiO₂의 연결고리를 만들어주기 위해 사용되었다. SiO₂ 졸은 TEOS와 i-PrOH의 혼합한 후 혼합된 H₂O, HCl, i-PrOH를 넣고 50 °C에서 45분간 강하게 교반시켜준다. 여기서 만들어진 SiO₂ 졸에 위에서 제조된 TiO₂ 졸을 첨가하여 50 °C에서 1시간 교반시켜줌으로써 TiO₂-SiO₂ 광촉매를 제조하였다.

제조된 촉매는 진공건조기를 이용, 진공 건조하여 분말로 만들었으며 오븐에서 12시간동안 건조하였고, 300~900 °C 온도 범위에서 2시간 동안 소성시켰다. 이렇게 만들어진 광촉매 분말을 특성화 분석하였으며, 광촉매 반응기에 분말상태로 넣어 대장균 제거 실험을 하였다.

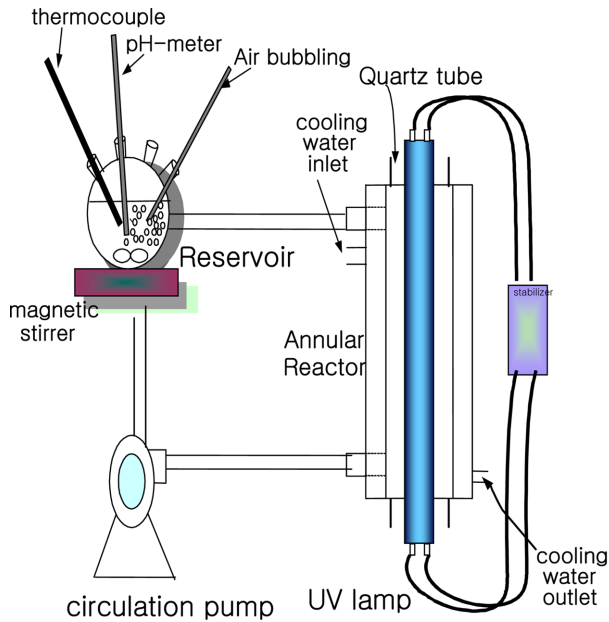


Fig. 3. Schematic diagram of the annular-flow photocatalytic reactor for disinfection of *E. coli*.

2-2. *E. coli* 살균 실험

살균 실험을 위한 균주로 *E. coli*를 사용하였고, 액체배지로 Luria BERTANI(LB) 배지를 사용하였다. 액체배지 2.5 ml에 *E. coli* 한 개의 균집을 넣고 37 °C에서 16시간 배양하여 대장균액을 준비하였다. 살균반응장치는 Fig. 3과 같이 반응기 내부에 UV 램프(UV-A or UV-C)가 들어가고 quartz 관으로 둘러 쌓이게 되며 Quartz 관과 반응기 내벽 사이에는 반응에 사용되는 광촉매 분말과 함께 대장균을 포함한 액이 지나가게 된다. 여기서 UV램프에 사용되는 UV-A는 320~400 nm의 wavelength를 가지며, 자외선의 세기는 약해 생물학적으로 많은 손상을 일으키지는 않지만, 유리를 투과하며 생물의 피부 깊숙이 침투한다. 이에 비해 UV-C는 200~290 nm의 wavelength를 가지며, 자외선의 세기가 강해 생물의 피부세포나 세균과 파괴력이 매우 강한 영역대의 파장이다.

대장균액은 순환 펌프에 의해 계속해서 순환되었고, 공기 거품을 통해 OH· 라디칼의 생성을 쉽게 해 주었다. 반응기에 300 ml NaCl 수용액(멸균수)을 넣은 후 대장균액 100 °C를 넣어주었으며 대장균액의 농도는 희석하여 10³ colony forming unit(CFU)/ml로 하였다. 대장균이 포함된 액을 순환시켜준 후 피펫팅하여 초기농도를 측정하였고, UV를 켜 상태에서 시간에 따라 대장균액 100 µl 씩 피펫팅함으로써 광반응 후에 살아있는 대장균 수를 측정하였다. 피펫팅한 대장균액을 고체배지에 깔아준 후 37 °C에서 24시간 배양함으로써 살아있는 대장균의 균집 수를 측정하였다.

2-3. 엔도톡신 실험

살균선으로 알려진 UV-C와 TiO₂계 광촉매의 엔도톡신 분해능을 비교하기 위한 실험으로, 사용되는 엔도톡신은 control endotoxin standard(CES)를 LAL reagent water(LRW)로 적절히 용해한 10 ng/ml 엔도톡신이다. 엔도톡신 테스트를 위해 LAL(Limulus Amebocyte Lysate) Reagent를 LRW로 용해하여 0.1 ml씩 분주하여 사용하였다. 광촉매를 코팅하지 않은 glass와 광촉매를 코팅한 glass에 CES 0.1 ml를 떨어뜨린 후 각각 UV-C 또는 UV-A를 조사하였다. 일정

시간 후 glass에 있는 CES를 시험관에 떨어뜨리고, 여기에 용해된 LAL을 0.1 ml 넣었다. 시험관을 부드럽게 흔들어 내용물을 섞고 물 증탕이나 가열기에 넣고 37 °C로 60분 동안 배양한다. 60분 후에 시험관을 꺼내 180° 천천히 뒤집었을 때 바닥에 단단한 겔이 형성되어 떨어지지 않으면 결과는 양성으로 기록한다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 광촉매 특성 분석

졸-겔 방법으로 제조된 TiO₂와 TiO₂-SiO₂ 광촉매의 소성 온도를 변화시킨 시료의 X-ray diffraction(XRD) 결과를 각각 Fig. 4와 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 4는 킬레이트로 Acetic acid를 첨가한 TiO₂ 광촉매(TiO₂-AA)의 결과로 300 °C에서 열처리하였을 때 TiO₂는 무정형 상태를 보이다가 450 °C에서 열처리하였을 때 2θ=25°에서 아나타제 피크를 보이며 전체적인 결정성이 형성되었다. 500 °C로 열처리 온도를 증가시켰을 때 2θ=25°에서 아나타제 피크가 최대를 나타냈다. 600 °C로 열처리 온도를 증가시키며 따라 아나타제 피크가 작아지면서 2θ=28°에서 루타일 구조가 형성되기 시작했으며, 750 °C로 온도를 증가시켰을 때 아나타제 피크보다 루타일 피크가 월등하게 우세하였다. 900 °C에서는 아나타제 피크는 없어지고 루타일 피

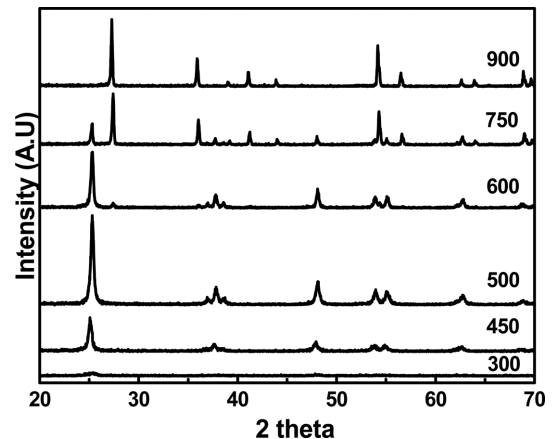


Fig. 4. XRD patterns of the TiO₂ photocatalyst prepared in acetic acid chelating agent as a function of calcination temperature.

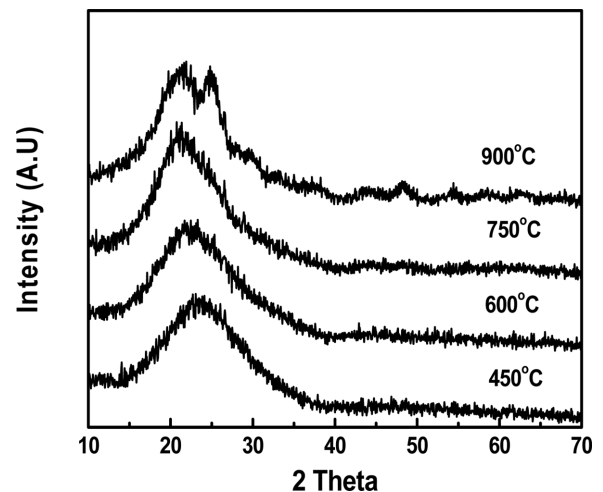


Fig. 5. XRD patterns of the TiO₂-SiO₂ photocatalyst as a function of calcination temperature.

크만을 보였다.

Fig. 5에서 TiO_2 - SiO_2 촉매의 경우에는 750°C 까지 열처리하였을 때 결정성을 보이지 않는 무정형의 상태를 보이다가 900°C 로 열처리 하였을 때 $2\theta = 25^\circ$ 에서 아나타제에 해당하는 피크가 나타났으나 결정성은 TiO_2 에 비하여 높지 않음을 알 수 있었다. 앞의 TiO_2 촉매와 비교해 볼 때 TiO_2 - SiO_2 촉매의 경우 더 높은 온도에서 TiO_2 의 아나타제 결정성이 형성되는 것을 볼 수 있었다. 이렇게 TiO_2 와 TiO_2 - SiO_2 촉매에서의 TiO_2 사이의 결정화 온도가 다른 이유는 산화물 안의 Ti-O-Si 결합이 끊어지는데 필요한 에너지 때문으로 알려져 있다[13]. TiO_2 - SiO_2 촉매의 경우 900°C 이상 고온에서 열처리를 해주었을 때 Ti-O-Si 결합이 끊어지게 되고 TiO_2 가 아나타제 결정성을 나타내는 것을 알 수 있다.

3-2. 살균 테스트

Fig. 6는 UV와 광촉매의 유무에 따라 항균성을 테스트 한 것이다. UV를 조사하지 않은 dark 상태에서는 2시간 만에 대장균의 살아있는 비율이 140%까지 증가하였고, UV-A조사 조건에서는 80%로 약간 감소하였다. TiO_2 계 광촉매로 코팅한 메쉬를 반응기에 끼운 상태에서 UV-A를 조사하였을 때 2시간 만에 균이 사멸하였다. 살균 램프로 알려진 UV-C 조사 아래에서는 조사 30분후에 대장균이 모두 사멸하였다. 이 실험을 통해 TiO_2 광촉매와 UV-A의 조사만으로도 대장균을 모두 살균할 수 있음을 알 수 있었다. 살균 램프인 UV-C 조사시 빠른 시간에 살균을 할 수 있지만[1,2] UV-C가 인체에 유해하며, 유기물을 분해할 수 없다는 한계를 가지고 있어 활성이 더 우수한 광촉매를 개발하는 것이 더 안전한 방법으로 판단된다.

Fig. 7은 광촉매의 양에 따른 항균효과를 나타낸 것이다. 광촉매의 활성에 있어서 반응물과의 반응면적이 증가하고 미생물이나 유기물을 분해하는데 기여하는 OH·의 생성이 많을수록 유리하다고 알려져 있다[14]. 대장균 제거에 대한 실험에서도 Fig. 7에서 보는 바와 같이 광촉매의 양이 증가할수록 촉매의 활성이 증가되는 것으로 나타났다. 그러나 광촉매 반응은 일반적인 촉매와는 달리 일정량 이상의 촉매에 의해서는 반응속도가 크게 증가하지는 않았다. 본 실험에서도 0.21 g 이상 코팅된 경우 반응 활성이 크게 증가하지 않았는데, 이것은 입사광을 흡수할 수 있는 일정량의 촉매 이외에는

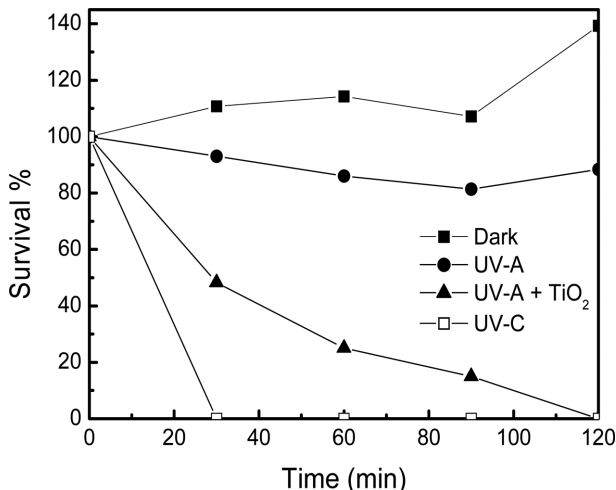


Fig. 6. Survival ratio of E. coli in the flow reactor with TiO_2 photocatalyst under UV illumination.

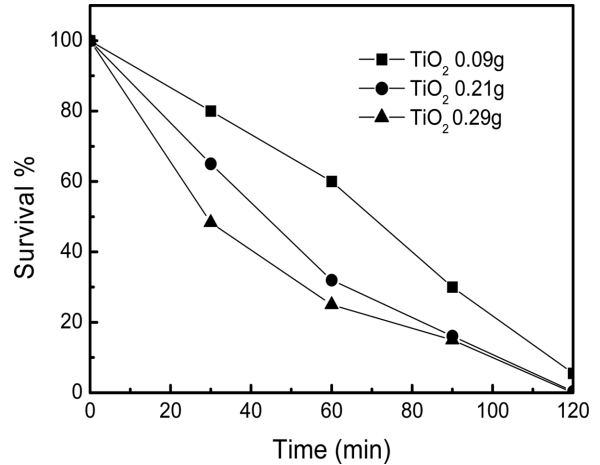


Fig. 7. Antibacterial effect according to the weight of TiO_2 photocatalyst.

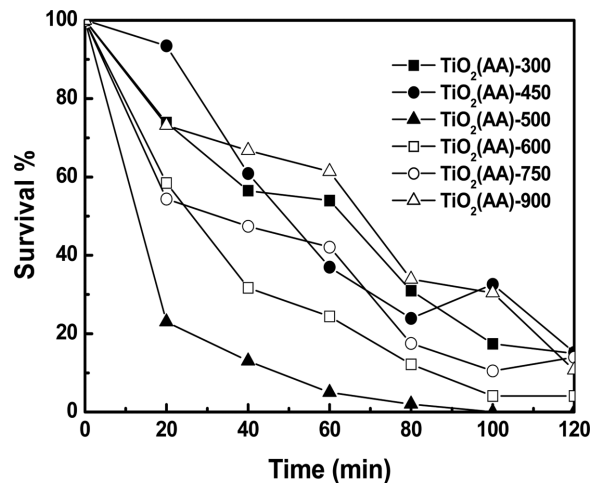


Fig. 8. Antibacterial effect of $\text{TiO}_2(\text{AA})$ photocatalyst according to the calcination temperature.

반응에 관여하지 않기 때문으로 해석할 수 있으며 0.21 g이 최적의 양으로 사료된다.

Fig. 8은 TiO_2 촉매의 열처리 온도에 따른 활성 테스트이다. Fig. 4의 XRD 결과에서 TiO_2 촉매의 열처리 온도가 300, 450, 500°C 로 증가할수록 무정형 상태에서 TiO_2 의 아나타제 결정성이 형성되는 것을 관찰할 수 있었다. 대장균에 대한 활성도 열처리 온도가 300, 450, 500°C 로 증가함에 따라 증가하여 TiO_2 의 아나타제 결정성이 최대인 500°C 에서 가장 좋은 활성을 나타내었다. 또한 열처리 온도가 600, 750, 900°C 로 증가함에 따라 TiO_2 의 아나타제 결정성이 감소하고 루타일 결정이 생성되는데 이때 촉매의 광활성이 떨어지는 것을 관찰할 수 있었다. 보통 TiO_2 계 광촉매의 활성이 아나타제 결정성에서 나노크기를 가지며 비표면적이 크기 때문에 좋다고 보고되고 있는데[15,16], 대장균 제거에 대한 활성에 있어서도 아나타제가 좋은 활성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이는 아나타제의 경우 루타일에 비해 비표면적이 크기 때문에 UV의 조사에 의한 전자와 홀의 생성에 유리하며 생성된 전자와 물의 반응을 통해 미생물을 파괴시키는 데 중요한 역할을 하는 OH·를 많이 생성하기 때문으로 설명할 수 있다.

Fig. 9는 TiO_2 - SiO_2 촉매의 열처리 온도에 따른 활성 테스트로서

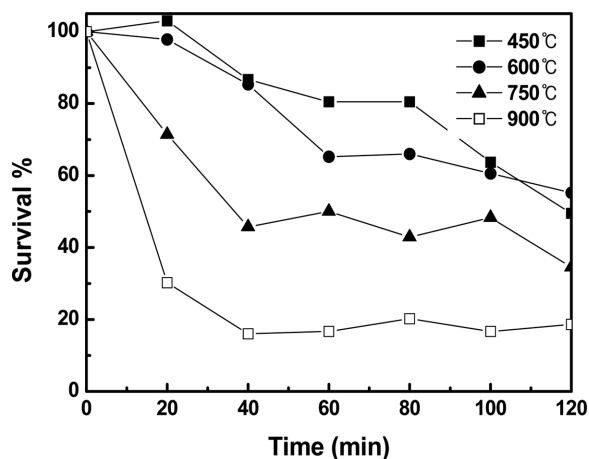


Fig. 9. Antibacterial effect of TiO₂-SiO₂ photocatalyst according to the calcination temperature.

TiO₂ 계 촉매와 TiO₂-SiO₂ 계 촉매의 대장균 살균에 대한 활성을 비교한 결과이다. Fig. 5에서 TiO₂-SiO₂ 촉매의 열처리 온도에 따른 XRD 결과로서 TiO₂-SiO₂ 촉매는 450~750 °C에서 소성하였을 때에는 무정형이었다가 900 °C에서 소성하였을 때 아나타제 결정성을 가지는 것으로 관찰되었다. Fig. 9의 결과에서 TiO₂-SiO₂ 촉매를 450, 600 °C에서 열처리하였을 때 UV 조사 후 2시간만에 대장균의 생존 비율이 50% 정도였고, 750 °C에서 소성한 촉매에서는 대장균 생존율이 34%, 900 °C에서 소성한 촉매에서는 대장균 생존율이 18%가 되었다. 소성 온도가 증가함에 따라 촉매의 활성이 증가하였으며, 900 °C 소성에서 최대의 활성을 보이는 것은 TiO₂의 아나타제 결정성 때문인 것으로 설명할 수 있다. TiO₂ 촉매와 TiO₂-SiO₂ 촉매의 경우 각각 최고의 활성을 나타냈던 500 °C로 열처리한 TiO₂ 촉매와 900 °C로 열처리한 TiO₂-SiO₂ 촉매를 비교할 때 TiO₂ 촉매가 TiO₂-SiO₂ 촉매보다 활성이 우수한 것을 알 수 있다. 이것은 TiO₂-SiO₂ 촉매에 비하여 TiO₂ 촉매의 아나타제 결정성이 우수하기 때문으로 설명할 수 있다. 그러나 20=25에서의 아나타제 피크의 intensity가 유사한 450 °C에서 소성한 TiO₂ 촉매보다 900 °C에서 소성한 TiO₂-SiO₂ 촉매가 더 우수한 대장균 살균 활성을 보이는 것은 SiO₂를 추가함으로써 대장균 살균성이 분명히 증가함을 알 수 있었다. 따라서 SiO₂의 첨가는 항균성에 큰 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다. 또한 TiO₂-SiO₂ 촉매의 경우에는 TiO₂와 SiO₂의 함량비에 따라서, Ti-O-Si 결합을 만들어주는 킬레이트(Acac)의 몰비에 따라서 Ti-O-Si 결합의 구조나 활성이 달라지므로[17-21], 이를 조절함으로써 광활성이 우수한 TiO₂-SiO₂ 광촉매를 만들 수 있을 것으로 사료된다. 그러나 TiO₂-SiO₂ 촉매의 경우 고결정을 만들기가 상대적으로 어렵다는 단점이 있다.

Fig. 10은 킬레이트로 Acetic acid를 사용한 TiO₂ 촉매에 금속 Ag를 첨가한 촉매의 대장균 제거에 대한 활성을 테스트한 결과이다. Ag를 첨가하지 않은 TiO₂ 촉매에 비하여 Ag를 0.5, 1, 1.5 wt%로 첨가한 TiO₂ 촉매는 더 뛰어난 활성을 보였다. 그러나 Ag를 0.5 wt% 첨가한 경우 80분에서 대장균이 모두 사멸되었으며, Ag의 양을 1 wt%나 1.5 wt%로 증가시켜도 대장균 살균능이 크게 증가하지 않았다. 그러나 Ag를 2 wt% 첨가하였을 때 Ag를 첨가하지 않은 TiO₂ 촉매보다 활성이 더 떨어졌다. 많은 문헌에서는 광촉매에 금속을 도핑 시킴으로써 UV 조사에 의해 생성된 전자를 잡아주어 전자와 정공

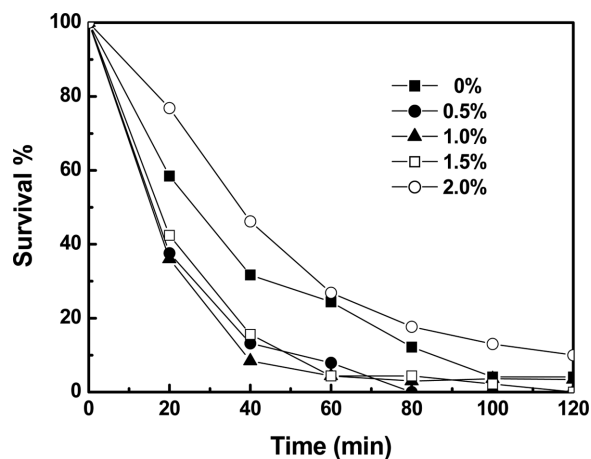


Fig. 10. Antibacterial effect of TiO₂ photocatalyst according to the addition of Ag.

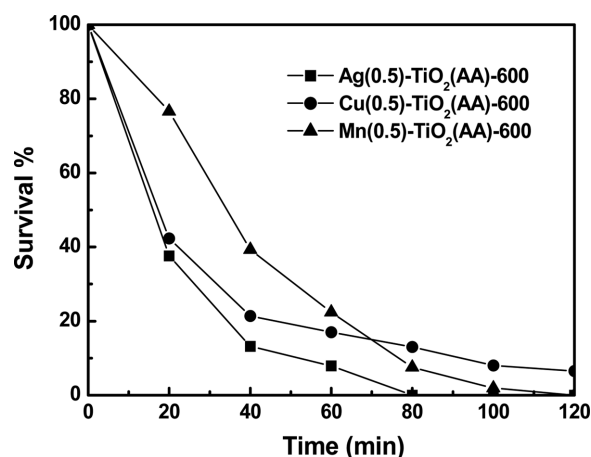


Fig. 11. Antibacterial effect of TiO₂ photocatalyst according to the addition of metals.

의 재결합을 지연시킬 수 있는데 이는 매우 적은 양의 금속이 도핑되었을 때만 효과를 나타내고, 많은 양이 도핑되었을 경우 오히려 역효과를 내는 것으로 보고된 바 있다[22,23]. 이러한 이유로 많은 양의 Ag가 첨가되는 경우 오히려 광활성이 감소하는 것으로 사료된다.

Fig. 11은 0.5 wt%의 Ag, Cu, Mn을 각각 도핑한 TiO₂ 촉매의 항균성을 비교한 것으로 모두 금속을 도핑하지 않은 촉매에 비하여 좋은 촉매활성을 나타내었으며 그 중에서도 Ag가 가장 대장균 살균에 좋은 영향을 나타냈다.

3-3. 엔도톡신 실험

광촉매를 코팅한 glass와 광촉매를 코팅하지 않은 glass에 CES를 떨어뜨린 후 각각 UV-A, UV-C 조사 아래 놓고 일정 시간 후에 엔도톡신 테스트를 한 결과를 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12(a) 그림은 UV-C 조사 아래 있던 시료로서 LAL 시약을 넣고 배양하였을 때 겔이 형성되었다. 시험관을 뒤웠을 때 액체가 잘 흐르지 않는 것으로 보아 엔도톡신이 남아있다는 것을 알 수 있다. UV 조사만으로는 엔도톡신이 분해되지 않았다. 그러나 Fig. 12(b)의 그림은 UV-A 조사하에 광촉매가 코팅된 glass에 광반응 후의 시료로서 LAL 시약을 넣고 배양하였을 때 겔이 형성되지 않았다. 시험관을 뒤웠

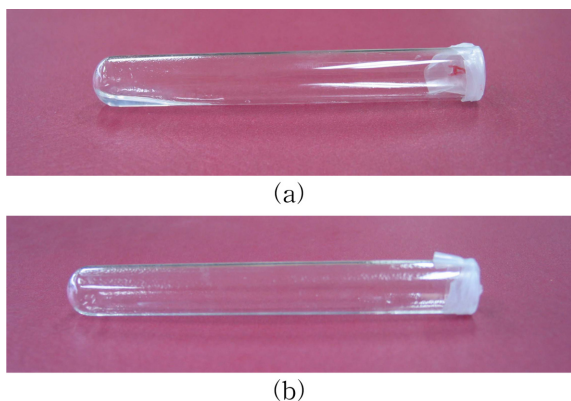


Fig. 12. The test of endotoxin decomposition of UV and photocatalysts.

을 때 액체가 쪽 흘러 내린 것을 볼 수 있었다. 이것은 엔도톡신이 없다는 증거로 광촉매 반응을 통하여 엔도톡신을 완전히 분해할 수 있다는 것을 보여주는 결과이다.

4. 결 론

TiO₂ 광촉매를 이용한 대장균 살균과 엔도톡신 제거 연구에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) TiO₂와 TiO₂-SiO₂ 광촉매의 아나타제 결정성과 대장균의 살균능이 비례하는 결과로 부터 TiO₂의 아나타제 결정이 대장균의 활성점임을 알 수 있었다.
- (2) UV-A 조사로는 대장균 살균이 불가하며, UV-A 조사하에 TiO₂ 광촉매가 코팅된 반응기를 사용할 경우 2시간 내에 100% 대장균을 살균할 수 있었다.
- (3) TiO₂ 광촉매에 Ag 금속을 첨가할 경우 대장균 살균능이 가장 많이 증가하였고 0.5 wt% Ag 첨가가 최적점이었으며, 2 wt% 이상의 Ag 첨가시 오히려 대장균 살균능이 감소하였다.
- (4) UV-C 조사로 대장균을 30 이내에 모두 살균시킬 수 있었으나, 대장균 사멸시 발생하는 독성물질인 엔도톡신(endotoxin)이 존재하였으나, TiO₂ 광촉매가 코팅된 glass에 UV-A를 조사시켜 대장균 사멸 실험을 한 결과 엔도톡신이 발견되지 않았다. TiO₂ 계 광촉매는 균 사멸 후 발생하는 엔도톡신이나 잔해물까지 분해할 수 있는 기능이 있어 음용수 처리에 유용하게 응용할 수 있음을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 지식경제부(한국에너지기술평가원) 지원 에너지 인력 양성사업 “실리콘계 태양전지 소재·소자 고급트랙(과제번호: 20104010100660)”의 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Shiraishi, F. and Toyoda, K., “Photolytic and Photocatalytic Treatment of An Aqueous Solution Containing Microbial Cells

- and Organic Compounds in An Annular-flow Reactor,” *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 1547(1999).
2. Hassen, A., Mahrouk, M., “UV Disinfection of Treated Wastewater in a Large-scale Pilot Plant and Inactivation of Selected Bacteria in a Laboratory UV Device,” *Bioresource Technol.*, **74**, 141(2000).
3. Driedger, A. and Staub, E., “Inactivation of Bacillus Subtilis Spores and Formation of Bromate During Ozonation,” *Wat. Res.*, **35**, 2950(2001).
4. Sokmen, M. and Candan, F., “Disinfection of *E. coli* by the Ag-TiO₂/UV System : Lipidperoxidation,” *J. Photochem. Photobiol.*, **143**, 241(2001).
5. Butterfield, I. M. and Christensen, P. A., “Water Disinfection Using An Immobilised Titanium Dioxide Film in a Photochemical Reactor with Electric Field Enhancement,” *Wat. Res.*, **31**, 675 (1997).
6. Kikuchi, Y. and Sunada, K., “Photocatalytic Bactericidal Effect of TiO₂ Thin Films : Dynamic View of the Active Oxygen Species Responsible for the Effect,” *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry*, **106**, 51(1997).
7. Kim, J. K., Shin, Y. G. and Kim, S. W., “The Killing Effect of Microorganisms by UV-TiO₂ Photocatalytic Reactor,” *The Korean Journal of Microbiology*, **37**, 130(2001).
8. Huang, N. and Xiao, Z., “Photochemical Disinfection of Escherichia Coli with a TiO₂ Colloid Solution and a Self-assembled TiO₂ Thin Film,” *Supramolecular Science*, **5**, 559(1998).
9. Belhacova, L. and Krysa, J., “Inactivation of Microorganisms in a Flow-through Photoreactor with an Immobilized TiO₂ Layer,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **74**, 149(1999).
10. Ollis, D. F., “Photocatalytic Purification and Remediation of Contaminated Air and Water,” *Chemistry*, **3**, 405(2000).
11. Sunada, K. and Kikuchi, Y., “Bactericidal and Detoxification Effects of TiO₂ Thin Film Photocatalysts,” *Environmental Science & Technology*, **32**, 726(1998).
12. Zhao, G. and Kozuka, H., “Sol-gel Preparation and Photoelectrochemical Properties of TiO₂ Films Containing Au and Ag Metal Particles,” *Thin Solid Films*, **277**, 147(1996).
13. Vamathevan, V., “Effect of Fe³⁺ and Ag⁺ Ions on the Photocatalytic Degradation of Sucrose in Water,” *Catal. Today*, **68**, 201 (2001).
14. Gesenhues, U., “Al-doped TiO₂ Pigments: Influence of Doping on the Photocatalytic Degradation of Alkyd Resins,” *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **139**, 243(2001).
15. Yoon, J. W., “Preparation and Characterization of M/TiO₂(M=Ag, Au, Pt) Nanocomposite Thin Films,” *Scripta mater.*, **4**, 1865 (2001).
16. Ranjit, K. T., “Synthesis Characterization and Photocatalytic Properties of Iron-doped TiO₂ Catalysts,” *J. photochem. photobiol. A: Chemistry*, **108**, 79(1997).
17. Dutoit, D. C. M., “Influence of Ti Content and Aging on Structural and Catalytic Properties of Aerogels,” *J. catal.*, **161**, 651(1996).
18. Kriventsov, V. V., “XAFS Study of TiO₂/SiO₂ System Prepared by Sol-gel from Inorganic Precursors,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **470**, 347(2001).
19. Gallardo, J. and Duran, A., “Structure of Inorganic and Hybrid SiO₂ Sol-gel Coatings Studied by Variable Incidence Infrared Spectroscopy,” *J. Non-Crystalline Solids*, **298**, 219(2002).

20. Dutoit, D. C. M. and Schneider, M., "Influence of Sol-gel and Drying Conditions On Structural Properties," *J. catal.*, **153**, 165 (1995).
21. Dutoit, D. C. M. and Gobel, U., "Effect of Sol-gel Drying Conditions on Surface Properties," *J. Catal.*, **164**, 433(1996).
22. Herrmann, J. M. and Tahiri, H., "Characterization and Photocatalytic Activity in Aqueous Medium of TiO₂ and Ag-TiO₂ Coatings on Quartz," *Applied Catalysis B: Environmental* **13**, 219(1997).
23. Fallet, M. and Mahdjoub, H., "Electrochemical Behaviour of Ceramic Solgel Coatings on Mild Steel," *J. Non-Crystalline Solid* **293**, 527(2001).
24. Park, S. S. and Koo, Y. M., "Mathematical Model for the Cell Lysis of *E. Coli* Double-lysogen by UV-irradiation," *HWAHAK KONGHAK*, **33**(3), 386-392(1995).
25. Kim, K. W., Kim, Y. J. and Lee, M. H., "Effect of pH, Anions, Cations, DO, UV and Organics on the Photocatalytic Reaction in TiO₂ Slurry," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **42**(6), 2-770(2004).
26. Park, S. G., Joo, H. K. and Kim, Y. G., "Effects of Transition Metal Ion Doping on the Photocatalytic Reactivity and Physical Properties of TiO₂," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(4), 542-548(2003).
27. Park, S. S., Park, J. H. and Kim, S. J., "The Microwave-assisted Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Solution Using TiO₂ Balls Prepared by Chemical Vapor Deposition," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **46**(6), 1063-1068(2008).
28. Kim, K. W., Lee, E. H. and Kim, Y. J., "Effect of the Non-Stoichiometry of Photocatalytic TiO₂ on 4CP Decomposition," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(2), 152-159(2003).
29. Kwon, T. O., Park, B. B. and Moon, I. S., "Advanced Oxidation Process for the Treatment of Terephthalic Acid Wastewater using UV, H₂O₂ and O₃: Organic and Color Removal Studies," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **45**(6), 648-655(2007).
30. Jung, S. C., Kim, S. C. and Seo, S. G., "Photocatalytic Activity of the TiO₂ Film Grown by Chemical Vapor Deposition," *HWAHAK KONGHAK*, **39**(4), 385-389(2001).
31. Park, D. R., Ahn, B. J. and Park, H. S., "Photocatalytic Oxidation of Ethylene to CO₂ and H₂O on Ultrafine Powdered TiO₂ Photocatalysts: Effect of the Presence of O₂ and H₂O and the Addition of Pt," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(6), 930-934(2001).
32. Yoa, S. J., Cho, Y. S. and Kim, J. H., "Photocatalytic Degradation of Toluene with Ozone Addition," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(3), 364-369(2005).
33. Lee, E., Lee, H. and Jung, W., "Influences of Humic Acids and Photoreactivation on the Disinfection of *Escherichia coli* by a High-power Pulsed UV Irradiation," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(5), 1301-1307(2009).
34. Lee, S. M., Chang, W. J. and Choi, A. R., "Influence of Ionic Liquids on the Growth of *Escherichia coli*," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(5), 687-690(2005).