

광촉매(TiO₂)자외선을 이용한 식물성 플랑크톤의 제거

정 경 순^{1*}, 조 영 찬², 강 회 정¹, 정 경 훈³, 정 오 진³

¹조선대학교 대학원 환경학과

²조선대학교 대학원 환경공학과

³조선대학교 공과대학 환경공학부

Phytoplankton disinfection using Photocatalyst(TiO₂) Ultraviolet Radiation

Kyoung-sun Jung^{1*}, Young-Chan Cho², Hee-Jung Kang¹,
Kyung-Hun Jung³, Oh-Jin Jung³

^{1*}Department of Environmental Science, Graduated School Chosun University

²Department of Environmental Engineering, Graduated School Chosun University

³Division of Environmental Engineering, Chosun University

1. 서 론

최근 우리 나라의 남해 일원의 적조 발생 추세는 해가 거듭될수록 대규모화, 장기화, 무독성 중에서 유독성 종으로 변천되어 가고 있고 그로 인한 수산 피해도 증가하고 있기 때문에 심각한 사회적, 경제적 문제로 대두되고 있다¹⁻²⁾.

적조발생시의 대책으로는 적조를 구제하는 방법으로서 화학약품살포, 초음파 및 오존 처리법, 침강법, 점토흡착법 등의 몇가지 방법³⁻⁴⁾들이 사용되고 있으나 점토흡착법을 제외하고는 환경보전 측면과 경제적 측면에서 평가해 볼 때 현실적으로 실효성을 거두기가 매우 힘들고 실제로 적조 발생시에도 뚜렷한 성과를 거두지 못하고 있는 것으로 알려져 있다.

국내의 학자들에 의해 진행되고 있는 연구⁵⁻⁶⁾는 대개가 적조 발생의 사전예방에 관한 연구 또는 적조의 생태학적, 생리학적연구에 치중하고 있고 발생된 적조의 구제에 대한 연구는 아주 미미한 실정이다. 한편 적조를 구제하는 다른 방법으로서 미생물을 이용하여 적조를 제거하고자 하는 연구도 진행되고 있다. 즉, Shilo⁷⁾나 Stewart⁸⁻⁹⁾등은 활주세균이 남조류의 bloom 현상을 소멸시키는 것을 밝힌 바 있으며, Mitsutani¹⁰⁾등도 일본의 호수에서 bloom을 형성한 *Anabaena Solitaria*의 소멸이 남조류의 용해세균의 증식과 일치함을 나타내었다. 이렇게 적조생물을 사멸시킬수 있는 세균을 이용하여 발생된 적조를 구제하고자 하는 연구가 진행되고 있으나 아직 완전히 연구가 이루어진 단계는 아니고 아직 더 규명해야 할 과제가 많이 남아 있다. 또한 적조의 미생물에 의한 구제 방법으로서 천적을 이용한 방법도 연구되고 있다.

자외선을 이용하여 미생물을 살균하는 방법은 이미 널리 알려져 있다^{3, 11-14)}. 그러나 전체 자외선 영역은 미생물을 치사시키는 데 효과적이지 못하고 오직 UV-C 또는 단파장의 UV-B, 즉 200-300 nm 파장의 자외선만이 미생물을 치사시키는 데 효과적이다. 이러한 자외선 조사에 의한 살균 방법은 다른 살균 장치와 비교해 볼 때 우선 장치가 간단하기 때문에 유지 관리가 용이하고, 2차오염을 유발하지 않는 특징을 갖고 있다. 이처럼 광산화법에 이용되는 자외선은 수중의 미생물의 살균 작용뿐만 아니라 유해 화학 물질의 분해에도 적용되고 있다. 현재까지의 자외선을 이용한 적조의 사멸에 관한 연구를 보면 Iseri³⁾ 등이 담수호의 적조를 사멸시키기 위하여 자외선 살균을 이용하였을 뿐 아직까지 이 분야에 관한 연구 결과는 발견되지 못하고 있다. 한편 담수호에서 발생된 적조를 처리하기 위한 대책으로서 일본의 장원댐 호수에 적용시켰던 평가 결과³⁾를 보면 자외선 처리법이 효과, 경제성, 적용면에서 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나 이처럼 담수호의 적조를 사멸시키기 위하여 자외선을 이용한 연구를 제외하고, 해수에서 발생된 적조를 사멸시키는 데 자외선을 이용한 예는 없는 실정이다. 해수에서 발생된 적조를 자외선을 이용하여 사멸시키기 위해서는 적조의 균체를 분산시킬 수 있는 기술이 필요하며 또한 이동 처리가 가능하여야 한다. 따라서 본 연구에서는 1차적으로 자외선을 이용하여 어류양식장에 유입되는 적조를 사멸시킬 수 있는 회분식 처리조건과 처리장치를 이용한 기초연구를 수행하였다. 그리고 이들의 결과를 적용시켜 현장 설치를 위한 연속식 적조처리장치를 개발하여 그 응용성을 검토하였다.

2. 실험 방법

2-1. 배양에서 사용한 원액을 조제하기 위한 시약은 다음과 같다

① 원액 I

· NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

② 원액 II

· $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2EDTA

③ 원액 III (비타민)

· Thiamin · HCl, Biotin(1차 원액), B_{12} (1차 원액)

④ 기 타

· 염색시약(Neutral red, evans blue), 포르말린

이 시약들은 Wako社의 제품을 더 이상 정제함이 없이 사용하였다.

2-2. 장 치

본 실험에서 적조균을 살균처리하기 위하여 설계 제작한 회분식과 연속식 자외선 살조장치는 Figure 1, 2와 같다.

① 회분식 장치(Batch scale)

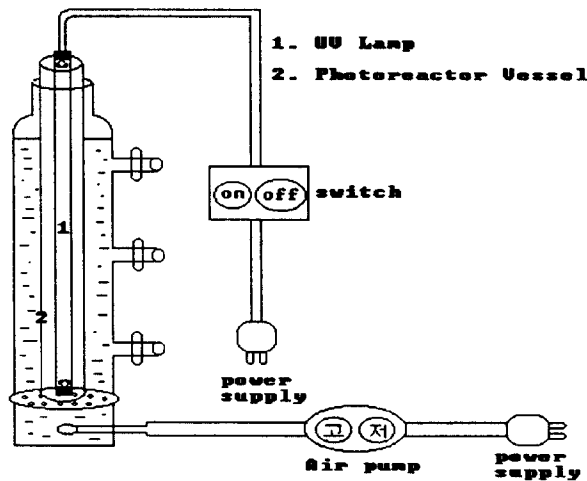


Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus (batch scale) for photocatalytic disinfection of Red Tide(*Amphidinium carterae*) by using ultraviolet radiation

② 연속식 장치 (Continuous flow stirred tank scale)

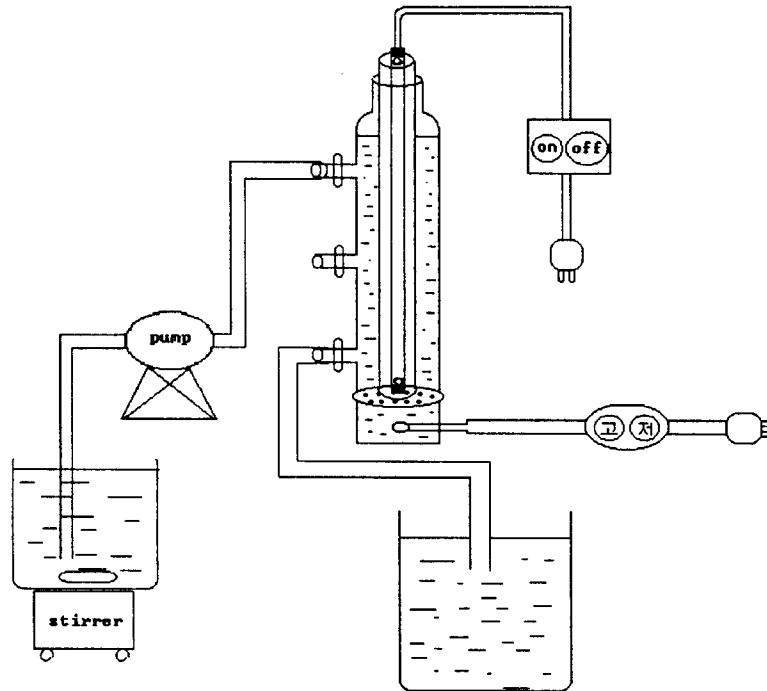


Figure 2. Schematic diagram of experimental apparatus (continuous flow scale for photocatalytic disinfection of Red Tide(*Amphidinium carterae*) by using ultraviolet radiation

2-3. 실험 과정

2-3-1. 조류의 종류 ;

본실험에서 사용하고자하는 식물성 플랑크톤은 우리나라 서·남해 연안에서 분리한 *Amphidinium carterae*로서 군산대학교 해양학 실험실에서 균주를 지원받아 배양하였다.

2-3-2. 조류의 배양¹⁵⁾;

① 배양 : 원액 I 1 mL, 원액 II 1 mL, 원액 III 0.5 mL에 각각 해수 997.5 ml을 넣어 120℃, 15psi 압력에서 15분 동안 멸균하였다.

② 멸균후 저장액 100 ml을 멸균병에 넣어 배양하였다

2-3-3. 조류 관찰¹⁶⁾;

배양액에서 5 mL을 채취하여 neutral red 0.5 mL을 넣어 염색시킨다음 30분후에 조류를 관찰하였다. 그리고 0.1 % 포르말린 0.25 mL을 넣고 4 °C 냉장에서 보관하였다.

2-3-4. 염 색¹⁷⁾;

살아있는 개체수를 확인하기 위해서는 Neutral red을 사용하고 죽은 개체수를 확인하기 위해서는 Evans blue을 넣어 관찰하였다.

- 살아있는 개체수의 확인 : 배양액에서 5 mL을 채취하여 neutral red 0.5 mL을 넣어 염색한다.
- 죽은 개체수의 확인 : 배양액에서 5 mL을 채취하여 Evans blue 0.25 mL을 넣어 염색한다.

이 개체수들을 각각 염색 한 후 20 ~ 30분 사이에 가장 좋은 염색율을 보였다.

2-3-5. 조류 성장 조건 ;

조류 성장 조건은 다음과 같다

- ① 배양온도 : 20°C (통상 15~ 25 °C)
- ② 해수의 염분 농도 : 20~ 30‰
- ③ 조명주기 : 14시간의 광주기 (본 실험에서는 오전 9시 ~ 11시까지를 광주기로 설정하였다)
- ④ 광도 : 약 4500 LUX
- ⑤ 교반 : 식물성 플랑크톤 배양병은 주간에는 하루에 두어번 흔들어 주며 야간에는 약하게 교반
- ⑥ 배양시 pH : 7.0 ~ 8.5

2-3-6. 살조율 관찰 ;

흡착 및 자외선에 의해 식물성 적조 플랑크톤을 살조시킨 다음 살조율을 광학현미경(Inverted Microscope, 1500×DIAPHOT, Nikon, Japan)을 이용하여 적조균 세포의 개체수를 염색한 후에 동정하였다.

2-3-7. 황토에 대한 흡착율 조사 ;

통상 적조 발생시 황토를 살포하고있는 이유를 검증하기 위하여 광주광역시 하남에서 채취한 황토를 우선적으로 X-선 회절분석후 그 성상을 알아보았다. 그리고, 황토량의 변화(0.5, 5, 10 g/L)에 따른 조류 흡착율 조사한 다음 흡착 후 용액을 제1광촉매량의 변화(0.1, 0.5, 1 g/L)에 따른 조류 흡착율 조사하였다.

2-3-8. 촉매(TiO₂)에 대한 흡착율 조사 ;

광촉매량의 변화(0.1, 0.5, 1 g/L)에 따른 조류 흡착율 조사하였다.

2-3-9. 개체량(5, 10, 20, 30만마리)의 수에 따른 조류 살조율 ;

- ① 위 개체량의 수의 변화에 대하여 UV(20W) 광원만을 조사 하였을 경우 조사시간에 따른 살조율을 검토하였다.
- ② 위 개체량의 수의 변화에 대하여 TiO₂ 광촉매 일정량(0.1 g/L)을 현탁시킨 다음 UV(20W) 광원을 조사하여 그 조사시간에 따른 살조율을 검토하였다.

2-3-10. 촉매양(0.1, 0.5, 1 g/L)에 따른 조류 살조율 ;

개체량(10만마리)를 일정하게 하고 촉매량을 변화시켜 현탁시킨 다음 UV 광원을 조사하여 그 조사시간에 따른 살조율을 검토하였다.

2-3-11. 광량 변화(10, 20, 30W)에 따른 조류 살조율 ;

- ① 개체량(10만마리)를 일정하게 하고 UV광원만을 변화시켜가면서 조사하여 그 조사시간에 따른 살조율을 검토하였다.
- ② 개체량(10만마리)을 일정하게 하고 TiO₂광촉매(0.1 g/L)로 현탁시킨 다음 UV광원으로 조사하여 그 조사시간에 따른 살조율을 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 실험 결과

3-1-1. 염 색

염색시간의 변화에 따른 염색율을 광학현미경(10×40)으로 관찰한 결과는 Figure 3과 같다.

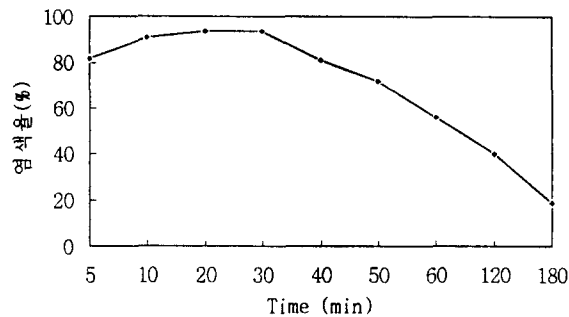


Figure 3. Staining percentage of phytoplankton (*Amphidinium carterae*) as a function of the time

3-1-2. 촉매(TiO_2)에 대한 흡착율 조사

촉매량의 변화(0.1, 0.5, 1 g/L)에 따른 조류 흡착율을 조사한 결과는 Figure 4와 같다.

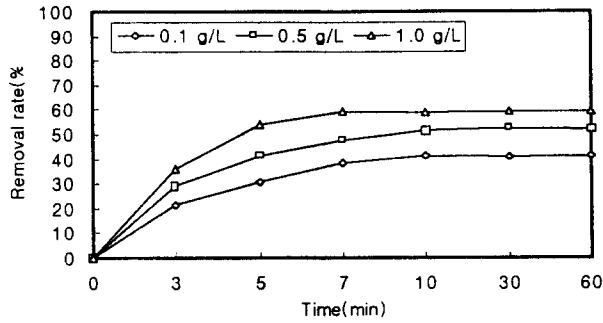


Figure 4. Adsorption percentage of phytoplankton(*Amphidinium carterae*) as a function of the time in aquatic solution suspended by the changes of weight of photocatalyst (experimental condition ; 0.1, 0.5 and 1.0 g- TiO_2 /L-sample solution).

3-1-3. 개체량(5, 10, 20, 30만)에 따른 조류 살조율

① 식물성 플랑크톤의 개체량의 변화에 따라 UV-20W를 조사하였을 경우, 조사시간에 따른 살조율의 결과는 Figure 5과 같다.

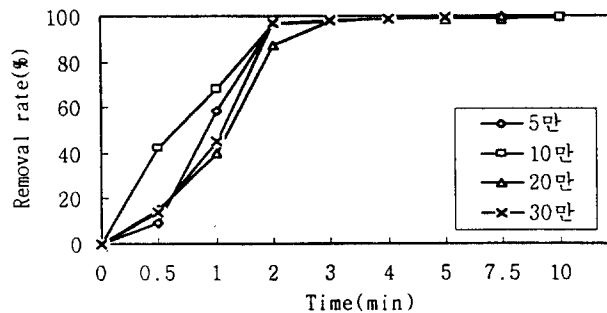


Figure 5. Percentage of phytoplankton(*Amphidinium carterae*) disinfection as a function of illumination time of ultraviolet radiation(20W-Hg lamp).

② 식물성 플랑크톤의 개체량의 변화에 따라 각각 0.1 g/L의 TiO_2 광촉매를

첨가하고 교반하여 균일하게 slurry를 형성시킨다음 UV-20W의 조사시간에 따른 살조율을 조사한 결과는 Figure 6와 같다.

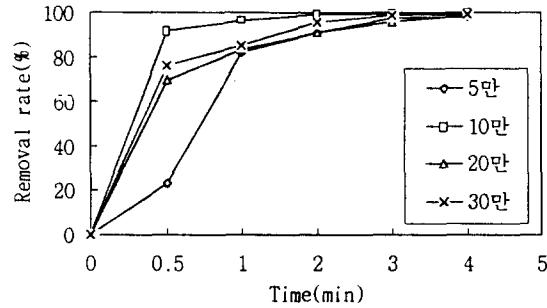


Figure 6. Percentage of phytoplankton(*Amphidinium carterae*) disinfection as a function of illumination time of UV radiation in aquatic solution by TiO_2 -photocatalyst

3-1-4. 촉매양(0.1, 0.5, 1 g/L)에 따른 조류 살조율

일정한 식물성 플랑크톤의 개체수에 대하여 촉매의 양을 변화시키면서 UV-20W lamp로 조사하였을 경우, 조사 시간에 대한 살조율의 변화를 Figure 7에 나타내었다.

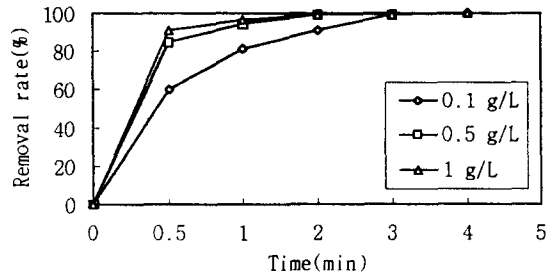


Figure 7. Percentage of phytoplankton(*Amphidinium carterae*) disinfection as a function of the time of illumination of ultraviolet radiation(20W-Hg lamp) in aquatic solution suspended by the changes of weight of photocatalyst(TiO_2)

3-1-5. 광량 변화(10, 20, 30W)에 따른 조류 살조율

- ① 일정한 식물성 적조 플랑크톤 개체수에 대하여 광촉매를 첨가하지 않고 자외선 광원의 세기를 10, 20 및 30W로 변화시키면서 그 살조율을 조사한 결과는 Figure 8과 같다.

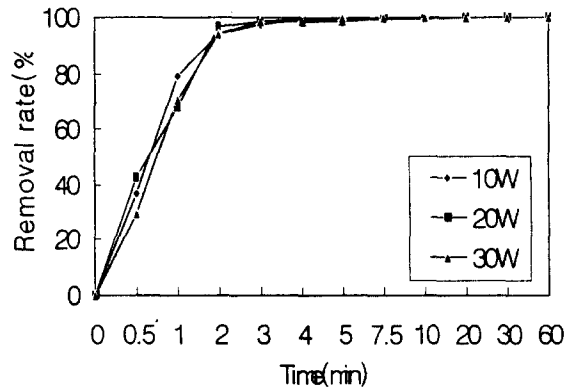


Figure 8. Percentage of phytoplankton(*Amphidinium carterae*) disinfection according to the changes of illumination intensity of ultraviolet radiation

- ② 일정한 조류 개체량에 대하여 0.1 g/L의 TiO_2 광촉매를 첨가하고 자외선 광원의 세기를 달리하면서 조사시간에 따른 살조율을 조사한 결과는 Figure 9과 같다.

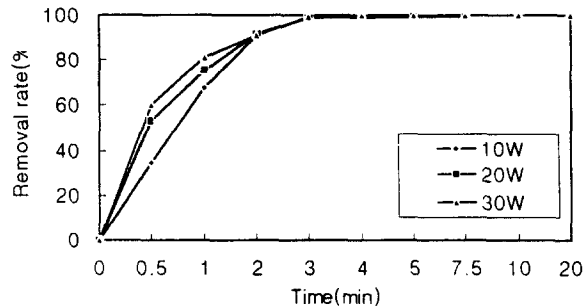


Figure 9. Percentage of phytoplankton(*Amphidinium carterae*) disinfection according to the illumination intensity of ultraviolet radiation in aquatic solution suspended by photocatalyst(0.1 g- TiO_2 /L-sample solution)

4. 인 용 문 헌

1. 김응서, 환경오염과 적조, <http://www.ksdm.or.kr/repo95910/redtide.htm>.
2. 박주석 외 15인, 한국연안의 적조발생과 천이에 관한 연구, 수산진흥사업보고서 (1980).
3. Y. Iseri, Z. Kawabata, K. Fujimoto, M. Itou : 用水の廢水, **38(4)**, 31~37 (1996).
4. S. Sato, T. Ozawa and W. Ito, 超音波 前處理を用いたアオコ 回收技術, 用水の廢水, **39(5)**, 414 (1997).
5. 김동원, 이원재 : 해양미생물과 식물플랑크톤의 상호관계. 한국수산학회지. **26(5)**. 446-457 (1993).
6. 임월애, 김학균, 이원재, 이삼석 : 적조와 편모조류 *Scrippsiella trochokdes*군 증식에 미치는 환경 요인과 지방산 조성. 한국수산학회지. **26(2)**. 198-203 (1993).
7. Shilo, M. : Formation and mode of action of algal toxins. *Bacteriol. Rev.*, **31**, 180-193 (1967).
8. Stewart, J. R. and R. M. Brown : Cytophaga that kills or lysis algae. *Science*, **164**, 1523-1524 (1969).
9. Stewart, J. R. and R. M. Brown : Algicidal non-gruiting myxobacterio with high G + C rations. *Arch. Mikrobiol.*, **85**. 176-190 (1971).
10. Mitsurani, A., A. Uchida and Y. Ishio : Occurrence of blue-green algae and algal lytic bacteric in Biwa. *Bull Jpn, Soc, Microbiol. Ecol.*, **2**, 21-28 (1987).
11. D. H. Kim, M. A. Anderson : *Envir. Sci. Tech.*, **28**, 479 (1994).
12. J. C. Ireland, P. Klostermann, E. W. Rice, R. M. Clark : *Appl. Environ. Microbiol.*, **89**, 1861 (1993).
13. P. Foster, Tracer applications of ultraviolet absorption measurement in coaster water, *Water Res.*, **19**, 701 (1985).
14. D. H. Kim, T. Iyoda, K. Kashimoto and A. Fujishima, Photocatalytic disinfection of *Escherchia coli* in reservoir using a Supported TiO₂ tin film under UV light, *J. KSWQ.*, **12**, 417 (1996).
15. 심재형, 김응서 : 동물플랑크톤 생태연구법, 동화기술, 서울, 대한민국 pp 198-206 (1996).
16. *ibid*, pp 140-143, 동화기술, 서울, 대한민국.
17. R. W. Criffen and J. L. Perrier, The use of neutral red and evans blue for live-dead determination of marine plankton, *Stain Technology*, **49(2)**, 97 (1974).