

활성탄에 沈着시킨 TiO_2 와 ZnO 가 자외선에 의하여
活性化되었을때 *Escherichia coli*의 殺菌效果에 미치는
影響에 관한 연구

최명신·김영규*·정문호

서울대학교 보건대학원

*한서대학교 환경공학과

**The effects of UV excited TiO_2 and ZnO
coating on activated carbon for *Escherichia coli***

Myoeng-Sin Choi·Young-Gyu Kim*·Moon-Ho Chung

*Department of Environmental Health
School of Public Health Seoul National University*

**Department of Environmental Engineering
of Han Soe University*

Abstract

There has been increasing awareness on the importance of not only removal of organic materials but also sterilization of microbial cell in the drinking water purification research, so there has been many researches on that area.

This study has been designed to analyze the effects of TiO_2 and ZnO coated on activated carbon on *Escherichia coli*.

In this study, the sterilization power was analyzed by (1) variation of TiO_2 and ZnO concentration coated on activated carbon (2) variation of UV intensity.

In addition, the kinetics between exposure time and sterilization velocity was viewed by the method of Chick.

The results are as follows.

1. Survival ratio of *E. coli* decreased as time goes on in application of TiO₂, ZnO and TiO₂·ZnO. In TiO₂ and ZnO, the effect increased upto certain concentration, but decreased thereafter. In TiO₂·ZnO, the effect of sterilization was in similar way among 3 combinations.
2. Survival ratio of *E. coli* decreased proportionately to an increase of light intensity in ZnO and TiO₂·ZnO. In TiO₂, the survival ratio differed over extent of irradiation but the difference over the light intensity was not significant.
3. When Chick's law of sterilization was applied, m values of three concentrations of TiO₂ were 1.57, 0.98, 1.96 respectively. M values of three concentration of ZnO were 1.10, 1.18, 0.11 respectively and those of three combination of TiO₂·ZnO were 1.17, 1.24, 1.74 respectively.

I. 序 論

음용수에 있어서 化學物質의 오염뿐만이 아니라 水因性 疾病을 일으키는 病原菌에 관한 관심이 증가되어 이들을 殺菌하는 방법에 관한 연구가 많이 되어져 왔다.¹⁾ 과거 미생물 처리는 殺菌劑, 热處理, 자외선 照射 등이 주로 이용되고 있는데 그러한 방법들은 물질 자체나 그로 인한 부산물이 형성되어 인간에게 유해한 효과를 나타내는 것이 많이 보고되고 있다.^{1,2)} 또한 현재 널리 쓰이는 염소 처리는 virus와 芽胞(Cysts)들을 사멸시키지 못하고 Trihalomethane(THM)과 같은 發癌物質과 有機鹽素係 부산물의 발생을 야기하고 있다.¹⁾ 한편 요즘 연구되고 있는 오존 처리방법은 高價이고 殘留性이 없는 단점이 있어⁵⁾ 새로운 殺菌방법의 연구가 요구되고 있다. 그 중의 한 가지 방법은 TiO₂나 ZnO 觸媒를 이용한 光化學的 방법이다. TiO₂, ZnO가 逆值 이상의 에너지를 받으면 전자가 하나 이동하여 electron-hole pair가 생성되고 이것이 물, O₂와 반응하여 H₂O₂, ·OH 등이 생성되고^{1,11)} 이것들에 의한 강력한 殺菌 효과가 있다.⁶⁾ Matsunaga

등은 분말 TiO₂와 자외선을 이용하여 *Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cervisiae*, *E. coli* 등에 대한 殺菌 효과가 있음을 밝혔다. 또한 아세틸 셀룰로오스막에 TiO₂를 沈着시켜 連續 殺菌 實驗을 하였는데 그 實驗에서도 좋은 결과를 보고하여 實用化的 가능성을 제시하였다.²⁾ ZnO에서도 자외선을 照射하여 H₂O₂ 생성을 보고하는 여러 자료들이 있다.^{4,8)} TiO₂, ZnO 분말에 의한 殺菌은 처리후에 이들 분말을 제거해야 하는 어려움이 있어 TiO₂, ZnO 박막을 이용하는 방법이 연구 중에 있다.⁷⁾ 그러나 活性炭에 TiO₂와 ZnO의 光觸媒를 이용한 연구는 이루어지지 않고 있어 이에 대한 연구가 요구된다. 본 연구에서는 활성탄을 TiO₂와 ZnO의 담체로 하였을 때 *E. coli* 살균효과를 평가하고 살균에 적절한 조건을 찾기 위하여 TiO₂, ZnO를 각각 농도별로 침착시킨 활성탄과 광도를 변화시킨 자외선에 의한 *E. coli*의 반응 시간에 따른 살균효과를 평가하고자 한다. 또한 반응속도에 기존자료를 제공하기 위해서 Chick의 법칙을 이용하여 접촉시간과 살균 속도와의 관계를 밝히고자 본 연구를 수행하였다.

II. 實驗 材料 및 方法

1. 實驗 材料

1.1 TiO_2 , ZnO , $TiO_2 \cdot ZnO$ 를 沈着시킨 活性炭 製造

活性炭은 9-20mesh로 선별하여 3ℓ의 중류수로 깨끗이 세척하고 105℃에서 4시간 건조하여 사용하였다. TiO_2 를 입힌活性炭은 0.006M, 0.0314M, 0.314M의 TiO_2 sol을 20mℓ씩活性炭 30g에 섞어沈着시킨 것을 각각 TiO_2 -I, TiO_2 -II, TiO_2 -III으로 하였다. ZnO 를 입힌活性炭은 0.005M, 0.05M, 0.5M의 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 을活性炭 30g에沈着시킨 것을 각각 ZnO -I, ZnO -II, ZnO -III로 사용하였다. $TiO_2 \cdot ZnO$ 의活性炭은 0.0314M TiO_2 sol, 0.05M의 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 용액을 각각 4mℓ, 26mℓ 섞어沈着시킨 것을 $TiO_2 \cdot ZnO$ -I, 15mℓ와 26mℓ 섞어沈着시킨 것을 $TiO_2 \cdot ZnO$ -II, 26mℓ와 4mℓ 섞어沈着시킨 것을 $TiO_2 \cdot ZnO$ -III으로 하였다. 본 실험에서 사용한 미생물은 *E. coli*(KCTC 2441)이며培地는 LB培地와 Desoxycholate培地를 사용하였으며 실험 용액과 희석액 조제는水質公定試驗法¹³⁾에 따랐다.

2. 實驗 方法

냉동 보관되어 있는 *E. coli*菌株 1mℓ를 녹이고 이것을 9mℓ LB培地에 넣어 37℃에서 16시간을培養하였다. 이것을 100배稀釋하고 여기서 0.5mℓ를 취해 50mℓ의 반응용액에接種하였다. 반응 용기에 들어 있는 반응용액에 1.5g의調製活性炭을 넣어 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60분 반응시켰다. 반응 실험 온도는 25℃를 유지하며 교반 속도는 130rpm으로 하였

다. 자외선에 의한 TiO_2 , ZnO 의 광화학적 반응 효과를 보기 위해 반응 용기 10cm위에 20W, 40W의 Black light blub(300~400nm UV)를 켜고 60분까지 조사하였다.

生菌數測定은 sample을 적당히稀釋하여 desoxycholate培地에서 36℃에서 2일간培養한 후 colony수를 count하였다.

TiO_2 , ZnO , $TiO_2 \cdot ZnO$ 를沈着시킨活性炭의比表面積는 전자동흡착장치(Belsorb 36, Japan Bell)를 이용하여 측정하였으며, TiO_2 , ZnO 으로 표면 처리한活性炭의成分은 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer)로測定하였다.

III. 結果 및 考察

1. 調製活性炭成分分析

1.1 TiO_2 를沈着시킨活性炭의 성분 분석

각각 0.006M, 0.0314M, 0.314M의 TiO_2 sol을 20mℓ씩活性炭 30g에 섞어沈着시켜 TiO_2 -I, TiO_2 -II, TiO_2 -III를 조제하였다. 조제한 I, II, III의 고정 탄소 백분율은 92.33%, 89.50%, 90.96%로 큰 차이는 없었고 비표면적은 733.0m²/g, 733.0m²/g, 746.0m²/g으로 큰 차이를 보이지 않았으나 TiO_2 의 경우는 315.0ppm, 414.0ppm, 1838.0ppm으로 차이를 보였다.

1.2 ZnO 를沈着시킨活性炭의 성분 분석

각각 0.005M, 0.05M, 0.5M의 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 20mℓ씩活性炭 30g에沈着시켜 ZnO -I, ZnO -II, ZnO -III를 조제하였다. 조제한 I, II, III의 고정 탄소는 92.08, 91.35, 99.45로 큰 차이를 보이지 않았으며 비표면적도

Table 1. Composition of activated carbon coating with TiO_2

Items\Adsorbent	TiO_2 - I	TiO_2 - II	TiO_2 - III
Fixed Carbon(%)	92.33	89.50	90.96
SiO_2 in ash(%)	0.10	3.20	0.90
Al_2O_3 in ash(%)	0.51	0.47	0.59
Fe_2O_3 in ash(%)	0.40	0.14	0.41
Zn in ash(ppm)	197.0	55.0	64.0
Cu in ash(ppm)	44.0	28.0	34.0
Ti in ash(ppm)	315.0	414.0	1838.0
Mn in ash(ppm)	53.0	34.0	244.0
pH	9.27	9.41	9.27
BET area(m^2/g)	733.0	733.0	746.0

681.0 m^2/g , 567.0 m^2/g , 643.0 m^2/g 으로 큰 차이를 보이지 않아 ZnO 를沈着할 경우 ZnO 에 의한 기공이 막히는 경우는 없는 것으로 보였다.

ZnO 의 함량은 75.0ppm, 2711.0ppm, 31070.0ppm으로 점차적으로 높아지는 것을 볼 수 있었다.

Table 2. Composition of activated carbon coating with ZnO

Items\Adsorbent	ZnO - I	ZnO - II	ZnO - III
Fixed Carbon(%)	92.08	91.35	88.45
SiO_2 in ash(%)	0.57	0.63	0.07
Al_2O_3 in ash(%)	0.48	0.55	0.45
Fe_2O_3 in ash(%)	0.33	0.51	0.67
Zn in ash(ppm)	75.0	2711.0	31070.0
Cu in ash(ppm)	30.0	30.0	27.0
Ti in ash(ppm)	131.0	129.0	103.0
Mn in ash(ppm)	40.0	148.0	51.0
pH	9.37	9.36	9.36
BET area(m^2/g)	681.0	567.0	643.0

1.3 $\text{TiO}_2\cdot\text{ZnO}$ 를沈着시킨活性炭의 성분 분석

0.0314M TiO_2 sol, 0.05M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

용액을 각각 4ml, 26ml 섞어沈着시킨 것을 $\text{TiO}_2\cdot\text{ZnO}$ -I, 15ml와 26ml 섞어沈着시킨 것을 $\text{TiO}_2\cdot\text{ZnO}$ -II, 26ml와 4ml 섞어沈着시킨 것을 $\text{TiO}_2\cdot\text{ZnO}$ -III으로 하였다. 조제한 I, II, III의 고정 탄소의 백분율은 각각 91.56%, 91.89%, 93.25%로 큰 차이를 보이지 않았다. 비표면적은 각각 1137.0 m^2/g , 1124.0 m^2/g , 1137.0 m^2/g 으로 큰 차이를 보이지 않았고 비표면적이 TiO_2 , ZnO 단독으로沈着시킨 경우보다 크게 증가하는데 그 요인에 대한 연구가 요구된다. Zn 의 함량은 2406.0ppm, 1321.0ppm, 346.0ppm으로 점차로 감소하였고, TiO_2 의 함량은 199.0ppm, 399.0ppm, 505.0ppm으로 조금씩 증가하였다.

2. ZnO , TiO_2 , $\text{TiO}_2\cdot\text{ZnO}$ 濃度에 따른影響

2.1 Control, UV, AC가 *E.coli*에 미치는 영향

空實驗 시료의生菌數는 60분까지 관찰했을 때 거의 일정하였다.

UV處理했을 때는 조금 감소하였고,活性炭을處理하였을 때는 시간이 지남에 따라 일정하게減少하는데 이것은菌이死滅했다기보다는 시간에 지남에 따라活性炭 표면에吸着한 것으로 사료된다.

60분후 생존 백분율은 control이 90%, UV로 처리한 것이 74.6%, AC로 처리한 것이 50%, UV·AC로 처리한 것이 40%로 나타났다.

2.2 TiO_2 濃度를 변화시켰을 때 *E.coli*에 미치는 영향

세 가지濃度의 TiO_2 를 사용하여 *E.coli* 실험을 하였을 때生存率이 시간에 따라 감소하

Table 3. Composition of activated carbon coating with $TiO_2 \cdot ZnO$

Items\Adsorbent	$TiO_2 \cdot ZnO$ - I	$TiO_2 \cdot ZnO$ - II	$TiO_2 \cdot ZnO$ - III
Fixed Carbon(%)	91.56	91.89	93.25
SiO_2 in ash(%)	0.43	0.07	0.13
Al_2O_3 in ash(%)	0.40	0.45	0.25
Fe_2O_3 in ash(%)	0.49	0.24	0.14
Zn in ash(ppm)	2406.0	1321.0	346.0
Cu in ash(ppm)	34.0	30.0	85.0
Ti in ash(ppm)	199.0	399.0	505.0
Mn in ash(ppm)	61.0	33.0	27.0
pH	9.3	9.57	9.35
BET area(m^2/g)	1137.0	1124.0	1137.0

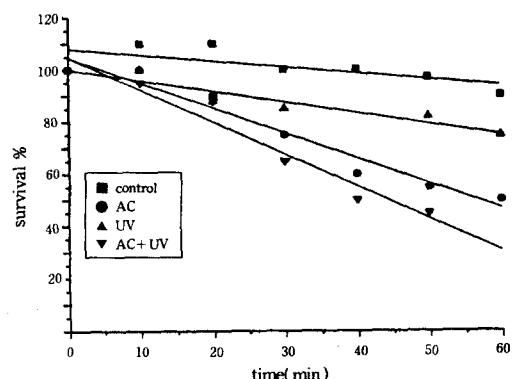


Fig. 1. Time course of *E. coli* cell survival ratio.

AC: *E. coli* was treated with Activated Carbon.

UV: *E. coli* was treated with ultraviolet.

AC+UV: *E. coli* was treated with Activated carbon excited by ultraviolet.

는 것을 볼 수 있었다.

濃度가 각각 0.006M, 0.0314M인 TiO_2 - I, TiO_2 - II 일 때 60분 후의 生存率은 초기의 5% 이하이고 농도가 증가하면 낮은 농도에 비해 死滅率은 낮아지는 경향을 보였다. 세 농도에 있어서 초기 접종 균수의 50%가 사멸하는

시간인 $t_{1/2}$ 는 각각 24.6, 18.6, 36.8분으로 TiO_2 - II 에 의한 사멸 시간이 가장 적게 나타났다. 60분 후의 생존 백분율(survival%)은 TiO_2 - I (0.006M)는 4.9%, TiO_2 - II (0.0314M)는 4%, TiO_2 - III (0.314M)는 18.5%를 보여 TiO_2 - II (0.0314M)에 의한 살균 능력이 제일 큰 것으로 나타났다.

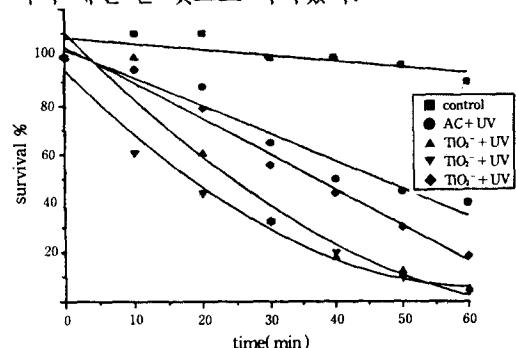


Fig. 2. Effect of TiO_2 concentration on *E. coli* survival ratio under UV(40W).

2.3 ZnO 濃度를 변화시켰을 때 *E. coli*에 미치는 영향

세 가지 浓度의 ZnO 를 사용하여 *E. coli* 실험을 하였을 때 生存率이 시간에 따라 감소하는 것을 볼 수 있었다.

ZnO - I (0.005M), ZnO - II (0.05M)일 때 60분 후의 生存率은 각각 6%, 1%이었고 시간에 따라 비례하여 감소하였다. 그러나 ZnO - III (0.5M)에서는 10분까지는 감소하고 10분 후부터는 일정한 상태를 보였다. 초기 접종 균수의 50%가 사멸하는 시간인 반감기 $t_{1/2}$ 는 ZnO - I, II, III에서 각각 23.7, 15.4, 26.6분으로 ZnO - II에 의한 살균 시간이 가장 짧게 나타났다. 60분 후의 생존 백분율은 ZnO - I은 6%, ZnO - II는 1.6%, ZnO - III는 41.8%를 보여 ZnO - II의 살균 능력이 제일 큰 것으로 나타났다.

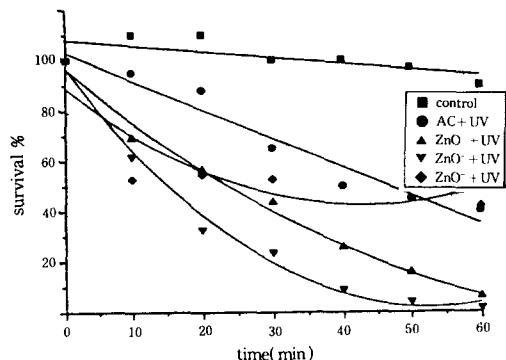


Fig. 3. Effect of ZnO concentration on *E.coli* survival ratio under UV (40W).

2.4 TiO₂·ZnO 濃度를 변화시켰을 때 *E. coli*에 미치는 影響

TiO₂·ZnO-I, II, III를 사용하여 *E.coli* 실험을 하였을 때 生存率이 시간에 따라 감소하는 것을 볼 수 있었다.

TiO₂·ZnO-I, II, III에 있어서 초기 접종균수의 50%가 사멸하는 시간인 반감기 $t_{1/2}$ 는 각각 13.3, 17.28, 21.9분으로 TiO₂·ZnO-I에 의한 살균 시간이 가장 짧게 나타났다. 60분 후의 생존 백분율은 TiO₂·ZnO-I, TiO₂·ZnO-II와 TiO₂·ZnO-III에서 각각 0.6%, 0.5%, 2.8%로 나타나 TiO₂·ZnO-I과 TiO₂·ZnO-II에서 거의 같은 효과가 나타나는 것을 알 수 있었다.

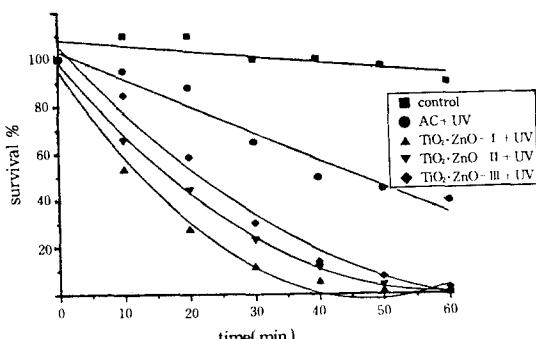


Fig. 4. Effect of TiO₂·ZnO concentration on *E. coli* survival ratio under UV (40W).

TiO₂, ZnO, TiO₂·ZnO으로 처리한 活性炭으로 수중 *E.coli* 살균 실험에서 UV를 조사할 경우 시간이 지남에 따라 *E.coli* 生菌數는 감소하였다.

Boonstra와 Rao 등은 ZnO/water, TiO₂/water system에서 H₂O₂와 ·OH 등이 생성된다는 것을 보고하였고^{11,12)} Jaeger는 radical을 직접적으로 확인할 수 있는 방법인 ESR로 직접 radical이 생성이 됨을 확인하였다.⁹⁾ 그리고 Kormann는 TiO₂, ZnO가 수중에서 UV에 조사되었을 때 시간에 따라 H₂O₂ 생성이 증가되는 것을 확인하였다.⁴⁾ 본 연구자에 의한 실험에서는 調製活性炭으로 수중 *E.coli* 살균 실험에서 UV조사할 경우 *E.coli* 생존율이 점차로 감소함을 보였다. 그리하여 觸媒에 의하여 H₂O₂, ·OH 등의 생성과 그로 인한 *E.coli* 死滅 경향이 위의 논문들의 산화제 생성 경향과 일치하여 *E.coli*의 살균이 H₂O₂, ·OH 등의 생성의 간접 증거임을 말해 준다. 그리고 이들 촉매는 活性炭을 담체로 했을 때도 효과가 있음을 알 수 있다.

E.coli 死滅에 있어서 觸媒의 濃度도 중요한 변수이다.

Matsunaga의 보고에 의하면 TiO₂ 농도에 따라 *E.coli* 생존율 백분율이 달라진다고 하였는데⁵⁾ TiO₂ 혼탁액과 분말을 이용한 Matsunaga의 *E.coli* 殺菌 실험을 보면 2.5 ug/ml의 TiO₂ 농도에서 殺菌效果가 제일 크게 나타났으며^{2,5)} Wel등에서는 1mg/ml의 TiO₂ 분말에서 殺菌效果가 큰 것으로 나타났다.⁶⁾ 그 농도를 넘으면 농도가 증가함에 따라 효과가 감소하는데 이것은 촉매를 활성화시키는데 필요한 에너지 전달이 방해를 받기 때문이라고 보고하였다.⁵⁾

본 연구자의 결과를 보면 TiO_2 는 세 가지 농도 중에서 0.0314M일 때, ZnO 는 0.05M일 때 효과가 가장 큰 것을 볼 수 있는데 이것은 濃度가 낮을 때는 $TiO_2 \cdot ZnO$ 가 活性炭의 表面에 막을 형성해서 에너지 전달에 별 무리가 없이 活性化 되었지만 농도가 증가함에 따라 깊은 표면까지 沈着이 되어 도리어 방해 효과를 주었다고 추론되어 Matsunaga의 연구와 일치하는 것으로 보인다. $TiO_2 \cdot ZnO$ 는 효과가 좋은 각 농도를 세 가지 조합으로 沈着시킨 것인데 세 가지 조합에서 사멸 경향은 비슷하였고 0.0314M TiO_2 4mℓ, 0.05M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 26mℓ를 섞어서 沈着시킨 경우에 살균 효과가 가장 좋았다. 活性炭 表面의 촉매 沈着은 有機物 吸着能력에도 문제가 되므로 適正한 濃度를 찾는 것은 아주 중요하리라 생각된다.

3. 光度의 影響

TiO_2 , ZnO , $TiO_2 \cdot ZnO$ 와 UV를 이용한 殺菌 實驗에서 光度는 중요한 變數이다.

본 실험에서는 ZnO -II과 $TiO_2 \cdot ZnO$ -II는 光度를 높여 줌에 따라 생존 백분율이 줄어드는 것을 볼 수 있었다. ZnO -II의 경우에 60분 후 빛이 없을 때는 생존율이 17.10%, 20W의 빛을 쬐어 주면 3.20%, 40W의 빛을 쬐어 주면 1.60%로 빛의 강도가 높아짐에 따라 사멸률이 높아짐을 알 수 있었다. $TiO_2 \cdot ZnO$ 에서 60분 후 생존율은 빛이 없을 때는 13.60%, 20W의 빛일 때는 7.50%, 40W의 빛일 때는 2.80%로 마찬가지로 빛의 강도가 커지면 사멸률이 높아졌다. TiO_2 -II의 경우는 60분 후 생존율이 빛이 없을 때는 29.30%, 20W의 빛을 쬐어 주었을 때는 3.0%, 40W일 때는 4.0%로 빛을 쬐어 주는 것과 쬐어 주지

않는 것의 차이는 뚜렷하고 빛의 광도에 따른 차이는 거의 보이지 않는다.

광도의 양에 따라 미생물 사멸률이 변화를 받는 것은 TiO_2 , ZnO , $TiO_2 \cdot ZnO$ 에 UV 光度를 증가시키면 H_2O_2 , $\cdot OH$ 등이 증가한다는 다른 보고^{5,6)}와 일치함을 알 수 있다.

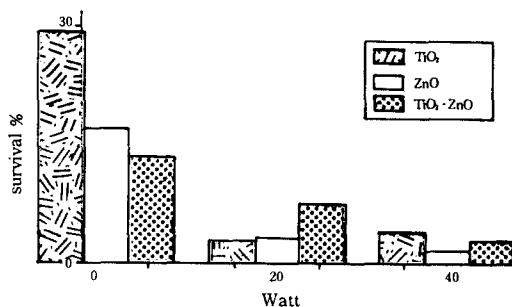


Fig. 5. Influence of UV on the bactericidal activity of TiO_2 , ZnO , $TiO_2 \cdot ZnO$.

TiO_2 , ZnO , $TiO_2 \cdot ZnO$ 와 UV를 이용한 殺菌 實驗에서 光度는 중요한 變數이다.

Matsunaga는 DLEOF (diffuse-light emitting optical fiber)를 사용하여 빛의 손실을 줄이고 Energy를 높였을 때 殺菌 효과가 증가한다고 보고하였고⁵⁾ Wel 등도 光度를 증가시켰을 때 殺菌率이 증가한다고 보고하였다.⁶⁾ 그리고 Sato는 water vapor, CO, TiO_2 표면의 OH기가 광선을 조사하지 않은 상태에서 산소와 교환이 생김을 밝힘으로써 TiO_2 , ZnO 만 처리하고 광선을 조사하지 않은 상태에서도 적은 양이지만 H_2O_2 , $\cdot O$, $\cdot OH$ 등의 발생함을 보였다.¹⁰⁾

본 연구자의 실험에서는 光度를 높여줌에 따라 ZnO , $TiO_2 \cdot ZnO$ 로 처리했을 때는 *E. coli* 생존율이 감소함을 보였는데 이 결과는

ZnO에 UV를 처리하였을 때 H_2O_2 가 증가한다는 다른 논문³⁾의 결과를 뒷바침한다. 그리고 UV 照射 없이觸媒만 있을 때도 control에 비해서 생존 백분율이 줄어드는 것을 볼 수 있는데 이것은 活性炭 자체의 吸着能력과 더불어 暗反應에서 생성된 酸化製의 역할⁴⁾ 때문인 것으로 생각된다.

4. 接觸時間과의 關係

殺菌製의 濃度가 일정하면 接觸時間이 길수록 殺菌 효과가 커진다는 Chick의 법칙은¹³⁾ 다음과 같이 표시한다. 여기서 m은 상수로 1보다 크면 死滅速度는 시간에 따라 증가하고 m이 1보다 작으면 시간에 따라 감소한다는 의미를 지닌다.

$$\ln Nt/No = -kt^m$$

Nt=t시간에서의 미생물의 개체수

t = time

No=t가 0에서의 미생물 개체수

k = constant

TiO_2 - I, II, III 세 가지 농도를 위 식에 적용시켰을 때 결과는 m이 각각 1.57, 0.98, 1.96으로 0.006M(I) 일 때와 0.314M(III) 일 때에 m 값이 1보다 크므로 시간이 증가함에 따라 사멸 속도는 증가함을 알 수 있고 0.0314M(II) 일 때에는 m이 1보다 작으므로 시간이 증가함에 따라 사멸 속도가 감소함을 알 수 있다.

ZnO - I, II, III 세 가지 농도를 위 식에 적용시켰을 때 결과는 m이 각각 1.10, 1.18, 0.11로 0.005M(I) 일 때와 0.05M(II) 일 때에는 m이 1보다 크므로 시간이 증가함에 따라 사멸 속도는 증가함을 알 수 있고 0.5M(III) 일

때는 m이 1보다 작으므로 시간이 증가함에 따라 사멸 속도는 감소함을 알 수 있다.

$TiO_2 \cdot ZnO$ - I, II, III 세 가지 조합을 위 식에 적용시켰을 때 결과는 m이 각각 1.17 1.24, 1.74로 세조합 모두에서 시간이 증가함에 따라 사멸 속도가 증가함을 알 수 있다.

이와 같이 본 연구자의 결과는 光活性化되어진 TiO_2 , ZnO , $TiO_2 \cdot ZnO$ 에 의한 殺菌力이 活性炭을 담체로 사용했을 때도 有效함을 보여주고, 活性炭 표면에 촉매를 처리함으로써 再回收의 문제도 개선 가능하다는 것을 보여준다. 이 방법에 의한 *E.coli* 殺菌 기작은 觸媒 표면에서 생긴 free radical에 의한 세포 DNA 복제(cell DNA replication)에 대한 역효과와 細胞膜 脂質 過酸化 기작과⁶⁾ Matsunaga가 발표한 세포내 보조효소 A (intracellular coenzyme A)가 직접적으로 酸化되어 呼吸 기능이 떨어져 死滅한다는 의견²⁾ 들이 지지를 받고 있다. TiO_2 , ZnO 등을 사용한 *E.coli* 殺菌은 다른 미생물들을 이용한 연구와 적정한 살균 조건을 잡기 위한 광범위한 연구가 필요하다.

IV. 結論

본 연구에서는 光化學的 方法의 適用으로 TiO_2 , ZnO 를 각각 濃度별로 박막을 입힌 活性炭과 光度를 변화시킨 UV에 의한 *E.coli*의 殺菌效果를 反應時間, 觸媒濃度와 UV光度별로 評價하고자 한다. 또한 Chick의 법칙을 이용하여 接觸時間과 殺菌速度와의 관계를 밝히고자 본 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수중에서 TiO_2 , ZnO , $TiO_2 \cdot ZnO$ 을 沈着시

- 킨活性炭을 *E.coli* 살균 실험에 적용시켰을 때 시간이 지남에 따라 生存率이 減少하였다. TiO_2 의 경우에는 0.0314M일 때, ZnO 의 경우에는 0.05M 일 때 살균 효과가 가장 좋았다. $TiO_2 \cdot ZnO$ 의 경우는 0.0314M의 TiO_2 sol 4mℓ와 0.05M의 $Zn(OH)_3 \cdot H_2O$ 26mℓ를 섞어서 沈着시킨 경우에 살균 효과가 가장 좋았다.
2. ZnO 과 $TiO_2 \cdot ZnO$ 는 光度를 높여 줌에 따라 생존 백분율(survival %)이 줄어드는 것을 볼 수 있었다. 그리고 TiO_2 의 경우는 UV를 조사하는 것과 조사하지 않는 것의 차이는 뚜렷하고 빛의 광도를 변화시켰을 때는 거의 살균 효과에 변화가 없었다.
 3. 殺菌劑의 濃度가 일정하면 接觸 時間이 길수록 殺菌 효과가 커진다는 Chick 법칙을 적용시켰을 때, TiO_2 의 농도가 각각 0.006M, 0.0314M, 0.314M이었을 때 m값은 각각 1.57, 0.98, 1.96이었고 ZnO 의 농도가 0.005M, 0.05M, 0.5M 이었을 때 m값은 1.10, 1.18, 0.11이었고 $TiO_2 \cdot ZnO$ 세 가지 조합에서는 각각 1.17, 1.24, 1.74이었다.

参考文献

1. Ireland, J. C. : Microbiological issues to drinking water disinfection chemistry: opportunities for further TiO_2 research, Photocatalytic purification and treatment of water and air, Elsevier science publishers B.V., pp.557-571, 1993.
2. Matsunaga, T. : Continuous-sterilization system that uses photosemiconductor powder, Applied and Environmental Microbiology, 54, 1330-1333, 1988.
3. Sjogren, J. C. : Inactivation of phage MS2 by iron-aided titanium Dioxide photocatalysis, Applied and Environmental Microbiology, 60, 344-437, 1994.
4. Kormann, C. : Photocatalytic production of H_2O_2 and organic peroxides in aqueous suspension of TiO_2 , ZnO , and Desert Sand, Environ. Sci. Technol., 22, 798-806, 1988.
5. Matsunaga, T. : TiO_2 -mediated photochemical disinfection of *Escherichia coli* using optical fibers, Environ. Sci. Technol., 29, 501-505, 1995.
6. Wel, C. : Bactericidal activity of TiO_2 photocatalyst in aqueous media: toward a solar-Assisted water disinfection system, Environ. Sci. Technol., 28, 934-938, 1994.
7. Chun, H. : Photocatalytic oxidation of chlorinated organic compounds over TiO_2 membrane coated on glass tube, Hazardous Waste and Hazardous Materials, 11, 501-510, 1994.
8. Maria, M. C. and K. J. Lander : A kinetic study of photO-oxidations on the surface of zinc oxide in aqueous suspensions, J. Phys. Chem., 57, 363-369, 1953.
9. Jaeger, C. D. and A. J. Bard : Spin trapping and electron spin resonance detection of radical intermediates in the photodecomposition of water at TiO_2 particulate systems, J. Phys. Chem., 83, 3146-3152, 1979.

10. Sato, S. : Hydrogen and oxygen isotope exchange reaction over illuminated and nonilluminated TiO₂, *J. Phys. Chem.*, 91, 2895-2897, 1987.
11. Boonstra, A. H. and C. A. H. A. Mutsaers : Adsorption of hydrogen peroxide, *J. Phys. Chem.*, 79, 1940-1943, 1975.
12. Rao, M. V., K. Rajeshwar, V. R. P. Verneker and J. Dubow : Photosynthetic production of H₂ and H₂O₂ on semiconducting oxide grains in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, 84, 1987-1991, 1980.
13. Chick, H. : Investigation of the laws of disinfection, *J. Hygiene*, 8, 92, 1908.
14. 수질오염 공정 시험방법, 동화 기술, 1991.