

## 감광제/광촉매에 의한 공기오염물질 제거

박주형 · 안기창 · 이재구\*

충북대학교 농과대학 농화학과

### Removal of Air Pollutants Using Photosensitizers/Photocatalysts

Ju Hyoung Park, Ki Chang Ahn, and Jae Koo Lee\* (Department of Agricultural Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea, e-mail:jklee@cbucc.chungbuk.ac.kr)

**ABSTRACT** : For the artificial removal of air pollutants such as pesticides, environmental toxicants, and pathogenic microorganisms in the greenhouse or the living environment, the accelerated photodegradation and the biocidal effects of some photosensitizers (PS)/photocatalysts (PC) were tested under the sunlight and/or artificial light. The selected photosensitizers/photocatalysts included the semiconductors (PC-1 and PC-2), the oxidizers (PC-3, PC-4, PC-5 and PC-6), the aromatic ketone (PS-7) and the aromatic amine (PS-8). In the case of dichlorvos, all the photocatalysts selected showed more accelerated photodegradation than the control without photocatalyst under both the sunlight and artificial light. Whereas, only the photocatalyst PC-1 accelerated the degradation of methyl *tert*-butyl ether about 17 times more than the control under both the sunlight and artificial light. Procymidone was much more degraded by the photosensitizer PS-8 and the two photocatalysts (PC-1, PC-6) than by PS-7. In the preliminary experiments to diminish the population of the microorganisms in the air, the photocatalyst PC-1 added to the suspensions of *Pseudomonas putida*, *Phytophthora capsici*, and *Salmonella typhimurium* obviously inhibited the microbial growth under the artificial light. The photocatalyst PC-1 showed a bactericidal activity against *Salmonella typhimurium* spread on the nutrient broth agar medium. These results suggest that the photosensitizers/photocatalysts under the light can remove some air pollutants and hence they can be used to reduce the exposure of the workers in the horticultural facilities and/or the public in the environment to the harmful pollutants.

**Key words** : Photosensitizer, Photocatalyst, Photodegradation, Dichlorvos, Methyl *tert*-butyl ether, Procymidone, Biocidal effect

## 서 론

광분해는 직접적인 광분해와 간접적인 광분해로 구분할 수 있다. 일반적으로 직접적 광분해는 대상물질이 광을 직접 흡수하여 여기상태로 전이되어 분해되는 기작이고, 간접적 광분해는 광에 의하여 여기된 감광제/광촉매로부터 생성된 에너지, 전자 혹은 수소원자가 대상물질로 전달되어 분해가 일어나거나 분자상의 산소, 또는 물분자 등과 반응하여 반응성이 큰 라디칼을 생성하여 대상물질과 반응하여 분해가 일어나는 기작이다<sup>1)</sup>.

그중에서 간접적 광분해를 응용한 고등산화기술은 특히 환경중 농약 및 여러 환경독성 물질의 잔류량을 인위적으로 줄일 수 있어 직접적으로 광분해가 일어나지 않는 화합물은 보다 신속하고 효율성 있게 광분해를 촉진시켜 그 잔류량을 경감시킬 수 있는 방법이라고 할 수 있다.

유기인계 살충제로 시설재배시 응애방제용으로 사용되는

dichlorvos(DDVP)는 농업에서의 이용뿐만 아니라 모기, 바퀴벌레, 개미와 같은 위생 해충방제에도 사용되고 있지만 고독성의 농약으로 분류하고 있다. 특히 증기압(2.1 Pa, 25 ℃)이 다른 농약에 비하여 높기 때문에<sup>2)</sup> 밀폐된 공간인 재배시설 내에서 사용되었을 경우 작업자의 건강을 해칠 가능성이 매우 클 것으로 생각된다. 미국 환경보호청(EPA)과 국립암연구소(National Cancer Institute)의 보고에 따르면 dichlorvos는 동물에 있어서 암을 유발하며 신경계와 간에 손상을 입힐 가능성이 높은 화합물로 분류되었다<sup>3,4)</sup>.

Procymidone은 딸기, 오이, 고추, 토마토 등의 원예 작물에 자주 발병하는 잿빛 곰팡이병을 방제하기 위해 사용되는 dicarboximide계 살균제로서 증기압이 18 mPa (25 ℃)로 다른 약제들에 비해 약간 높은 편이다<sup>2)</sup>. 그리고 광, 열, 수분에 안정하고 보통독성의 농약으로 분류하고 있지만 최근의 연구에 의하면 procymidone이 male rat에서 androgen receptor의 길항제로 작용

하여 성분화와 발현을 변화시킬 가능성이 있으므로 만일 입산부의 태아에 노출된다면 악영향을 끼칠 수 있다는 보고가 있다<sup>5)</sup>.

Methyl *tert*-butyl ether (MTBE)는 휘발유의 옥탄가를 높여 연소효율을 높이고 CO와 ozone 전구체 등 환경오염물질의 배출을 줄이기 위한 첨가제로서 가장 널리 사용되고 있는 산화제이다. 1980년대에 휘발유의 첨가제로서 처음 사용된 이래로 생산량이 매년 증가되고 있다<sup>6)</sup>. 휘발유중 MTBE의 함량은 미국에서 약 11%로 보고되고 있으며<sup>7)</sup>, 국내에서는 1994년 0.5%, 1996년 0.75%, 1998년 1%로 정부 허용량을 점차 증가시키고 있다<sup>8)</sup>. 이와 같이 MTBE의 사용량이 전세계적으로 증가하는 추세이고, 또한 MTBE의 높은 수용해도 (40,000 mg · L<sup>-1</sup>)와 휘발성 (32.6 kPa, 25°C)으로 인해 수계와 대기오염에 대한 우려가 크게 대두되어<sup>9,13)</sup> 일반 대중의 건강에 악영향을 미칠 가능성이 높은 물질로 주목되고 있다<sup>8)</sup>. 인체에 대한 영향은 아직까지 확실히 밝혀지지 않았지만 노출되었을 경우 멀미, 두통, 현기증 등의 증상을 나타내며<sup>14)</sup> 만성적으로 흡입했을 때 male rat의 경우에는 신장암을 유발한다고 보고된 바 있고<sup>15,16)</sup> 미국 EPA에서도 암 유발 가능성이 있는 물질로 규정하고 있으며 용용수 중 MTBE 잔류 허용량을 0.04 mg/L 이하로 제한하고 있다<sup>10)</sup>.

그러므로 최근 환경 오염물질의 제거를 위한 저비용, 고효율의 고등산화기술이 활발히 연구되고 있다. 감광제/광촉매를 이용한 오염물질 제거기술은 O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup>와 같은 활성 산소종, OH 라디칼 등을 생성하는 광촉매와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> 등의 산화제가 일반적으로 사용되고 있으며<sup>17,18)</sup> 대부분의 초기연구들은 수중에서의 광분해에 관하여 수행되었으나 최근에는 가스 상태로 존재하는 오염물질의 광분해<sup>19-24)</sup>와 유해 미생물의 살균효과에 관한 연구<sup>25,26-29)</sup> 또한 활발히 진행되고 있다.

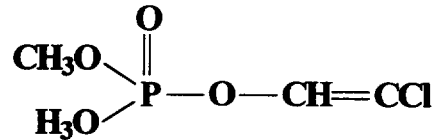
따라서 본 연구는 감광제/광촉매 물질들이 수중 또는 공기 중에 존재하는 환경오염물질들을 효과적으로 제거할 수 있다는 점에 착안하여 생활환경의 오염원은 물론, 최근 농촌에서 성행하고 있는 시설재배에 있어서 밀폐된 공간 내에서 증기상태로 존재하는 농약잔류물 및 환경오염물질의 분해를 촉진시키고, 또한 감광제/광촉매를 이용하여 재배시설 내에서 식물병을 유발하는 미생물과 우리의 주거 공간에 부유하는 유해미생물을 살균하여 시설내 작업자는 물론 일반 대중의 건강을 증진시키는 방법을 모색하고자 함에 그 목적이 있다.

재료 및 방법

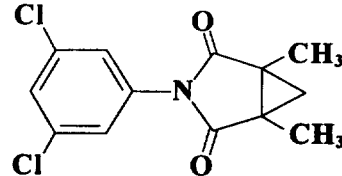
감광제/광촉매에 의한 공기오염물질의 분해 촉진

시험 화합물

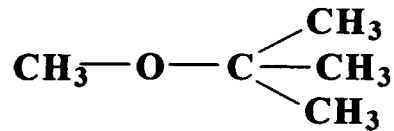
농약 중에서는 시설원예에서 많이 사용되며 증기압이 다른 농약에 비해 높아 시설내 공기를 오염시킬 가능성이 클 것으로 예상되는 약제로, 오이와 장미 등의 시설재배에서 용에방제 목적으로 사용되는 유기인계 살충제 dichlorvos와 토마토, 고추 등의 잿



(A)



(B)



(C)

Fig. 1. Structural formulas of the chemicals used. (A): Dichlorvos, (B): Procymidone, (C): Methyl *tert*-butyl ether

빛곰팡이병 방제를 위해 사용되는 dicarboximide계 살균제 procymidone을 선정하였다. 그리고 최근 들어 환경오염물질로 관심과 우려의 대상이 되고 있는 휘발유 첨가물인 methyl *tert*-butyl ether (MTBE)를 각각 선정하였다.

Dichlorvos, procymidone 및 MTBE의 순도는 각각 95.5%, 99.5%, 그리고 99.8%이상이었으며, 구조식은 그림 1에서 보는 바와 같다. 그리고 각 시험화합물의 최대 흡광파장은 UV/Vis spectrophotometer를 사용하여 측정하였다.

감광제/광촉매(이하 감광제는 PS, 광촉매는 PC라 부름)의 선발 및 피복

시험에 사용된 감광제/광촉매는 자연계에 천연적으로 존재하는 화합물 및 합성된 무기 화합물 중에서 선발하였다. 선발된 감광제/광촉매는 다음 표 1에서 보는 바와 같다.

Table 1. Photosensitizers/Photocatalysts selected

Designation	Identity
PC-1	Semiconductor
PC-2	Semiconductor
PC-3	Inorganic Oxidizer
PC-4	Inorganic Oxidizer
PC-5	Inorganic Oxidizer
PC-6	Inorganic compound
PS-7	Aromatic ketone
PS-8	Aromatic amine

감광제/광촉매에 의한 공기중 오염물질의 광분해 촉진 효과를 시험하기 위하여 선발된 감광제/광촉매의 현탁액을 각각 조제하고 유리봉, 동판 및 silica gel(SiO<sub>2</sub>)이 미리 피복되어 있는 알루미늄판을 이 현탁액에 담근 후 수분을 제거하기 위하여 200℃에서 건조시켰다. 이 과정을 여러 번 반복하여 감광제/광촉매를 균일하게 피복하였다. 광촉매가 피복된 유리봉, 동판, 알루미늄판은 시험 용기를 밀봉하는데 사용될 고무마개에 부착하여 고정시킨 후 광분해 촉진 시험을 위하여 사용하였다.

#### 시료의 광 노출

인공광 하에서의 광분해 촉진시험을 위하여 300~400 nm 사이의 파장 영역을 갖고 있는 5개의 20 W black-light fluorescence lamp (금동조명 주식회사, FL 20T8 BLB)를 설치하고 주변의 온도를 30℃로 유지하였으며 그 광도는 600 Lux 였다. 그리고 자연광 하에서의 광분해 실험에서는 1999년 6~10월 기간 동안 일광이 양호한 시간대인 11~16시 사이에 시료를 자연광에 노출시켰으며, 이 시간대의 평균 광도는 11시 경에는 104,500 Lux, 12시 경에는 108,100 Lux, 오후 1시 경에는 109,800 Lux, 오후 2시 경에는 108,000 Lux, 오후 3시 경에는 95,000 Lux, 오후 4시 경에는 77,600 Lux이었다.

#### 시험 화합물의 조제 및 분석

250 mL 삼각 플라스크 또는 70 mL 시험관에 acetone에 용해되어 있는 dichlorvos 용액 1 mL (1 mg · mL<sup>-1</sup>)을 넣고 각각의 감광제/광촉매가 피복된 유리봉 및 판이 부착되어 있는 고무마개로 용기를 완전히 밀봉하였다. 이 시료들을 자연광에 4시간 동안 노출시켰고 용기내에 휘발된 dichlorvos를 회수하기 위해 -15℃의 냉동고에서 응축시킨 후 4 mL의 acetone으로 용기 기벽을 씻어 최종 5 mL로 만든 다음 그의 잔류량을 GC-NPD (HP 5890 series II Gas Chromatograph, Hewlett Packard, U.S.A.)로 분석하였으며 컬럼은 Ultra 1 (Cross-linked methyl silicone gum phase, 25 m(L) × 0.32 mm(ID) × 0.15 μm (film thickness))이었다. 주입구와 검출기의 온도는 각각 220℃와 250℃, 컬럼의 온도는 최초 130℃로 0.1분 동안 지속시키고 분당 5℃씩 170℃까지 승온시킨 후 1분 동안 지속시켰다. 운반가스로는 질소를 사용하였다. 광분해 시험은 2 반복으로 하였으며 대조구로는 광촉매를 처리하지 않은 시험구를 두어 동일한 시험방법으로 수행하였다.

또한 다음과 같은 방법으로 광촉매가 처리된 용기 내부에 시험 화합물을 완전히 기화시킨 후 광에 노출하여 광촉매에 의한 광분해 촉진효과를 시험하였다. 즉, acetone에 용해되어 있는 dichlorvos와 MTBE 용액을 감광제/광촉매로 피복된 판이 부착된 고무마개로 완전히 밀봉된 시험관 (L. 9.5 cm, I.D. 1.3 cm)에 각각 17 μL (1 μg · μL<sup>-1</sup>)씩 주입한 후 처리 약제를 시험관 내부에 완전히 기화시키기 위해 40℃의 oven에 30분간 넣은 다음 20 W black-light fluorescence lamp 하에서 4시간 동안 노출시켰고, 자연광 하에서는 광조건이 가장 양호한 시간대인 11~16시 사이에

4시간 동안 노출시켰다. MTBE는 GC-FID로 분석하였고, 컬럼은 FFAP (Cross-linked FFAP, 50 m (L) × 0.20 mm (ID) × 0.33 μm (film thickness))을 사용하였다. 주입구와 검출기의 온도는 dichlorvos의 분석조건과 동일하였으며, 분리관의 온도는 초기 35℃로 8분 동안 지속시키고 분당 2.5℃씩 50℃까지 승온시킨 후 1분 동안 지속시켰다. 또한 MTBE의 경우에는 휘발유의 첨가제로서 사용되고 있기 때문에 휘발유의 다른 여러 성분들과 함께 공기 중에 존재할 수 있다. 따라서 시중에서 시판되고 있는 휘발유를 구입하여 휘발유 17 μL를 시험관 (L. 9.5 cm, I.D. 1.3 cm)에 처리하고 감광제/광촉매가 고정되어 있는 고무마개로 밀봉한 다음 전술한 바와 같은 방법으로 시험을 수행하였다. 휘발유 중에는 MTBE 이외에도 많은 산화제 및 고분자 탄화수소계 화합물이 함유되어 있으므로 MTBE를 분리하여 정확한 잔류량 분석을 하기 위하여 컬럼은 연결관 (Quartz column connector)을 이용하여 상기의 FFAP 컬럼과 HP-1 컬럼을 연결하여 사용하였다.

Procymidone은 다른 농약들에 비해 비교적 높은 증기압을 갖고 있지만 광분해 촉진 실험을 수행하기 위해 용기 내부에 procymidone을 기화시키는 과정에서 처리된 약제가 완전히 기화되지 않고 남아 있었기 때문에 광촉매에 의한 정확한 분해 촉진 효과를 얻기 어려웠다. 따라서 광촉매에 의한 procymidone의 광분해 촉진 효과를 검증하기 위해 다음과 같이 시험을 수행하였다. 광분해에 의한 효과만을 보기 위하여 2 mm 체를 통과시킨 모래를 6 N HCl로 세척한 후 물로 충분히 수세하고 건조하여 procymidone을 흡착시킬 수 있는 모래 중의 유기물 및 불순물을 완전히 제거하였다. 이 모래 20 g을 100 mL 비이커에 넣고 모래의 표면에 2 mg의 procymidone을 처리한 후 dichlorvos와 MTBE의 광분해 촉진 시험에서 그 효과가 우수하였던 광촉매 PC-1과 PC-6, 감광제 PS-7과 PS-8을 각각 100 ppm 수준이 되도록 2 mg을 각각 첨가하여 인공광하에서 4시간 동안 노출시켰다. 광노출 후, 이 시료에 acetone 30 mL을 가하여 10분간 초음파 추출하여 여과하고 잔사를 50 mL의 acetone으로 세척한 다음 농축건고하였다. 농축된 시료를 다시 소량의 acetone에 용해시켜 GC-FID로 분석하였다. 컬럼은 HP-1을 사용하였고 주입구와 검출기의 온도는 전술한 바와 동일한 온도였다. 컬럼의 온도는 초기 150℃로 0.1분 동안 지속시켰고 분당 10℃씩 200℃까지 승온시킨 후 다시 1분 동안 지속시켰다. 광분해 촉진효과는 아래의 식으로 계산하였다.

$$\text{광분해 촉진효과(\%)} = \frac{\text{최초처리량} - \text{감광제 또는 광촉매 처리구 잔류량}}{\text{최초 처리량}} \times 100$$

#### 광촉매에 의한 미생물 살균효과

##### 사용 미생물

일반 세균으로는 *Pseudomonas putida*, 고추 역병균인 *Phytophthora capsici* 그리고 음식물의 하수나 분변 오염의 지표로 사용되며 부패세균의 일종인 *Escherichia coli*, 식중독을 유발

하는 *Salmonella typhimurium*을 가지고 광촉매 PC-1에 의한 살균 효과를 시험하였다.

#### 미생물 현탁액의 광노출 및 배양

시험에 사용된 모든 기구와 시약들은 120°C, 15 atm에서 가압 멸균하여 사용하였다. 먼저 각각의 미생물을  $3 \times 10^5$  cell · mL<sup>-1</sup>이 되도록 멸균수를 사용하여 현탁액을 제조하였다. 이를 다시 10 mL의 마개달린 시험관에 5 mL가 되도록 희석배수 10<sup>1</sup>으로 희석한 후, 각각의 미생물 시료마다 0.01 ~ 0.5%의 광촉매 (PC-1)를 처리하여 마개로 밀봉하였다. 그 다음 미생물 현탁액과 광촉매가 완전히 혼합되도록 교반하고 인공광 하에서 2~12시간 노출시켰다. 광노출 후 이 시료액을 0.1 mL씩 취하여 nutrient broth agar 평판배지에 도말하여 *Pseudomonas putida*와 *Phytophthora capsici*는 30°C에서, *Escherichia coli*와 *Salmonella typhimurium*은 37°C에서 각각 24시간 동안 배양한 후, 미생물의 생육상을 관찰함으로써 광촉매에 의한 미생물 살균효과를 검정하였다. 그리고 *Escherichia coli*의 경우에는 PC-1과 함께 0.1%의 AgNO<sub>3</sub>를 첨가하여 금속산화물이 첨가되었을 경우의 광촉매에 의한 살균효과를 확인하였다.

#### 고체배지에서의 살균효과 시험

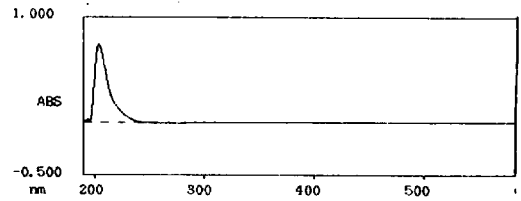
또한 광촉매 PC-1의 살균효과를 확인하기 위하여 paper disc 법<sup>30)</sup>을 이용하였다. 즉, *Salmonella typhimurium* 현탁액을 nutrient broth 평판배지 (2% agar)에 접종 도말한 후 배양하여 배지표면을 덮을 정도로 충분히 성장시킨 배지 위에 PC-1 현탁액 (5%, w/v)을 멸균된 paper disc (지름: 8 mm, Filter paper, Whatman®, England)에 피복시킨 후 이 disc를 배지의 표면 위 3군데에 올려 놓고 48시간 동안 인공광에 노출시켜 disc 주위에 생성된 미생물 생육저지대의 생성유무로 광촉매에 의한 살균효과를 확인하였다. 대조구로는 광촉매가 없는 멸균된 disc를 사용하여 동일한 방법으로 시험하였다.

## 결과 및 고찰

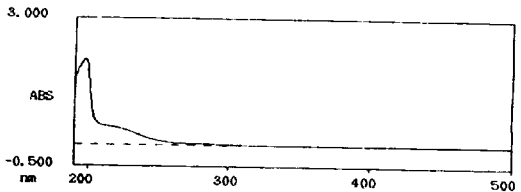
### 감광제/광촉매에 의한 공기오염물질 분해 촉진

#### 시험화합물의 UV/Vis 흡광 스펙트럼

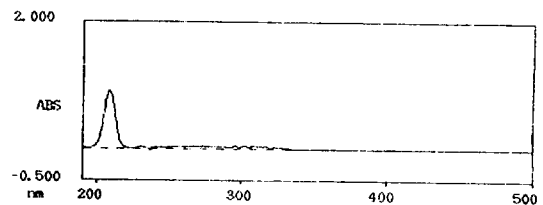
Dichlorvos, procymidone 및 MTBE는 그림 2에서 보는 바와 같이 290 nm이하의 자외선 영역에서 최대 흡광파장을 보였으며, 흡광 강도와 전위형태의 지표인 최대 molar absorptivity ( $\epsilon_{max}$ )는 각각  $7.4 \times 10^3$ ,  $5.9 \times 10^2$ ,  $2.4 \times 10^{-1}$  liters/mole · cm이었다. 태양으로부터 지구에 도달하는 태양광 중에서 290 nm 이하의 자외선은 지상 10~20 km의 대류권에 도달하기 전에 성층권에 존재하는 ozone (O<sub>3</sub>)과 분자상의 산소 (O<sub>2</sub>)에 의해 대부분이 흡수된다. 따라서 시험화합물들이 290 nm이하의 자외선 영역에서 최대 흡광을 갖는다는 것은 자연광에 의한 직접적인 광분해가 일어나기 어렵다는 것을 말해 준다.



(A)



(B)



(C)

Fig. 2. UV/Vis spectra of the test compounds. (A):  $10^{-4}$  M dichlorvos dissolved in methanol, (B): 8.4 M Methyl tert-butyl ether, (C):  $10^{-3}$  M procymidone dissolved in methanol

#### Dichlorvos의 광분해 촉진

광촉매에 의한 유기인계 살충제 dichlorvos의 광분해 촉진시험에서는 선발된 광촉매를 단독, 또는 조합으로 처리하여 시험하였다. Dichlorvos를 용액상태로 자연광에 노출시킨 시험에서 유리봉에 광촉매를 피복한 경우에는 그림 3(A)에서 보는 바와 같이 광촉매 무처리구에서는 최초 처리량의 약 25% 정도가 분해되었지만 PC-1 단독 처리구와 PC-1과 bioceramic을 함께 피복한 처리구에서는 약 30%의 광분해를 보였다.

그리고 동판에 광촉매를 피복한 경우는 그림 3(B)에서 보는 바와 같이 PC-4와 silica gel (SiO<sub>2</sub>)를 함께 피복한 처리구에서 광촉매 무처리구에 비해 약 1.8배의 광분해 촉진효과를 보였으나 다른 광촉매 처리구에서는 광촉매 무처리구와 거의 비슷한 분해효과를 보였다.

용액상태의 시험화합물을 밀봉된 용기내부에 완전히 기화시킨 후 광에 노출시킨 시험에서는 그림 4(A)에서 보는 바와 같이 광촉매 무처리구에 비해 선발된 모든 광촉매 처리구에서 약 8배의 분해 촉진효과를 보였다. 즉 선발된 모든 광촉매 처리구에서 dichlorvos에 대한 광분해 촉진효과가 우수한 것으로 나타났다.

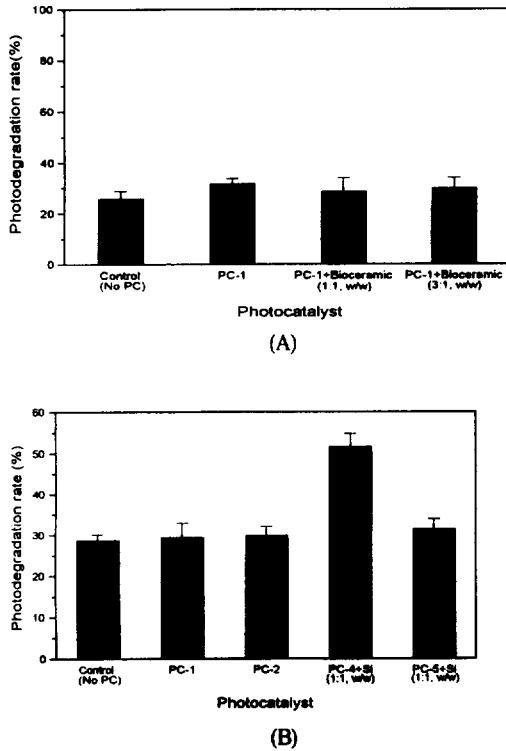


Fig. 3. Effect of the selected photocatalysts on the accelerated photodegradation of dichlorvos in the sunlight. (A): Each photocatalyst was coated on the outer surface of the glass tube (L. 9.5 cm, I.D. 1.1 cm), (B): Each photocatalyst was coated on the copper plate (1×8 cm).

인공광 하에서 광분해 촉진효과가 우수한 것으로 나타난 광촉매들을 사용하여 자연광 하에서의 dichlorvos 광분해 촉진효과를 시험한 결과 역시 그림 4(B)에서 보는 바와 같이 PC-1, PC-4, PC-5 광촉매 처리구 모두에서 광촉매 무처리구에 비해 각각 4.2배, 4.1배, 4.3배의 분해 촉진효과를 보여 인공광에 노출시켰을 경우와 비슷한 경향을 보였다.

MTBE의 광분해 촉진

Dichlorvos의 광분해 촉진효과 시험에서 사용한 동일 광촉매를 처리하여 20 W black-light fluorescence lamp 하에서 4시간 노출시킨 후, 각각의 광촉매에 의한 MTBE의 광분해 촉진효과는 그림 5(A)에서 보는 바와 같이, PC-1 처리구에서는 광촉매 무처리구에 비해 약 17.4배의 높은 분해 촉진효과를 보였지만 PC-4, PC-5 처리구에서는 광촉매 무처리구와 거의 비슷한 수준으로 나타났다.

동일한 방법으로 자연광에 노출시켰을 때의 MTBE 광분해 촉진효과는 그림 5(B)에서 보는 바와 같이 광촉매 무처리구에 비해 PC-1 처리구에서만 약 20배 정도의 뚜렷한 분해 촉진효과가 나타났으나 PC-4와 PC-5 처리구에서는 인공광에 노출시킨 경우처럼 무처리구와 비슷한 분해율을 보였다.

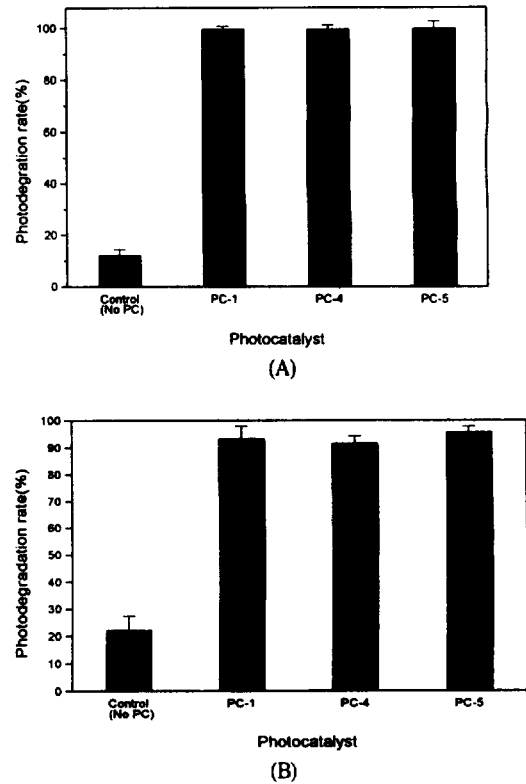


Fig. 4. Effect of the selected photocatalysts on the accelerated photodegradation of dichlorvos in the artificial light (A) and the sunlight (B). Each photocatalyst was coated on the SiO<sub>2</sub>-precoated aluminum plate (1×8 cm).

Idriss 등<sup>31)</sup>은 몇몇 금속산화물을 이용한 ethanol과 MTBE의 광분해 촉진시험에서 동일한 시험화합물에 대해 Fe 산화물 계통의 물질과 Ti 산화물 계통의 물질에 의해 생성되는 최종 광분해 산물이 다르다고 보고하였으며, 이러한 차이는 Fe 산화물 계통 물질의 경우에는 C-C 또는 C-O 결합을 깨기가 불가능하기 때문 일 것이라고 하였다. 본 시험의 결과에서 볼 때, dichlorvos에서 분해 효과가 있었던 광촉매 PC-4와 PC-5가 MTBE에서 분해효과를 보이지 않은 것도 dichlorvos의 P-O 결합 에너지와 MTBE의 C-O 결합 에너지의 차이에서 오는 결과일 것으로 추측된다.

MTBE는 휘발유의 첨가제로서 사용되고 있기 때문에 휘발유 중의 다른 여러 성분들과 함께 공기 중에 존재하게 된다. 그러므로 이러한 경우에 있어서 광촉매에 의한 MTBE의 광분해 촉진효과를 시험하였고 광촉매로는 앞의 실험에서 광분해 촉진효과가 우수했던 PC-1을 선발하여 시험을 수행하였다. 그림 6에서 보는 바와 같이 MTBE가 휘발유의 여러 성분들과 함께 공기 중에 존재할 경우에도 광촉매 무처리구에 비해 PC-1 처리구에서 약 4배의 분해 촉진효과를 보였다. MTBE 단독처리 시험에 비해 휘발유에 함유되어 있는 MTBE 광분해 촉진 시험에서 그 분해효과가 감소한 것은 휘발유 중에 존재하는 다른 여러 물질들이 MTBE의 광분해 반응에 있어서 quencher로 작용하였을 것으로 추측된다.

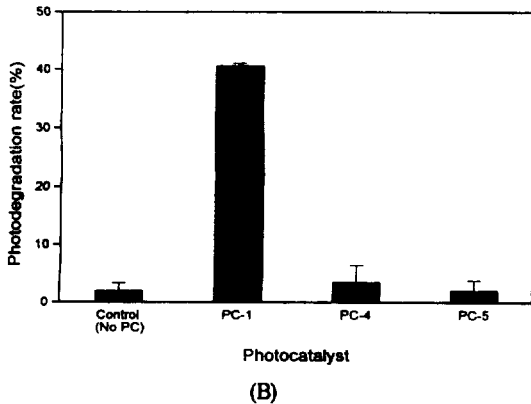
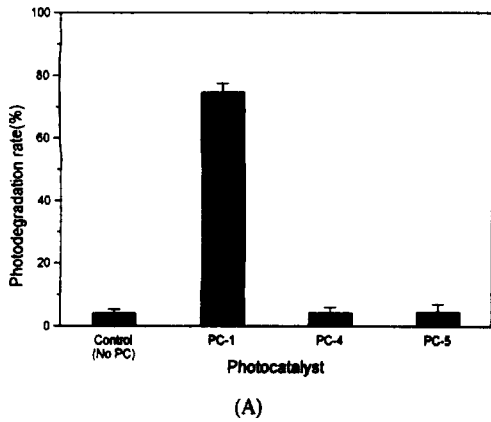


Fig. 5. Effect of the selected photocatalysts on the accelerated photodegradation of methyl *tert*-butyl ether in the artificial light (A) and sunlight (B). Each photocatalyst was coated on the SiO<sub>2</sub>-precoated aluminum plate (1×8 cm).

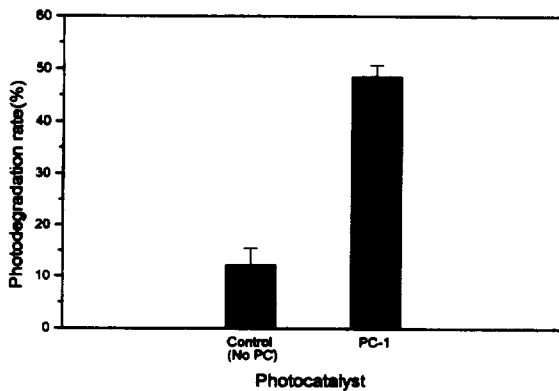


Fig. 6. Effect of the photocatalyst PC-1 on the accelerated photodegradation of gasoline-contained methyl *tert*-butyl ether in the air in the artificial light. The photocatalyst was coated on the SiO<sub>2</sub>-precoated aluminum plate (1×8 cm).

아울러 휘발유 중에 함유되어 있는 여러 성분들도 대조구에 비하여 분해 촉진 효과가 있었다.

Procymidone의 광분해 촉진

Dichlorvos와 MTBE의 광분해 촉진 시험에서 분해효과가 우수했던 PC-1과 이와 별도로 PC-6과 PS-7, PS-8을 처리한 모래 중의 procymidone 광분해 촉진 시험결과는 그림 7에서 보는 바와 같이 감광제/광촉매 무처리구에 비해 감광제/광촉매를 처리했을 경우에는 대조구에 비하여 각각 3.2배, 4.2배, 2.2배, 3.2배의 분해 촉진효과를 보였다. Procymidone의 광분해 촉진효과는 방향족 ketone계 감광제인 PS-7보다 광촉매 PC-1, PC-6 및 방향족 amine계 감광제인 PS-8에서 우수하였으며 이로 미루어 보아 기체상태의 광분해 효과는 물론 procymidone이 토양 및 작물표면에 잔류되어 있을 때에도 이러한 감광제/광촉매의 사용이 광분해를 촉진시킬 수 있을 것으로 생각된다.

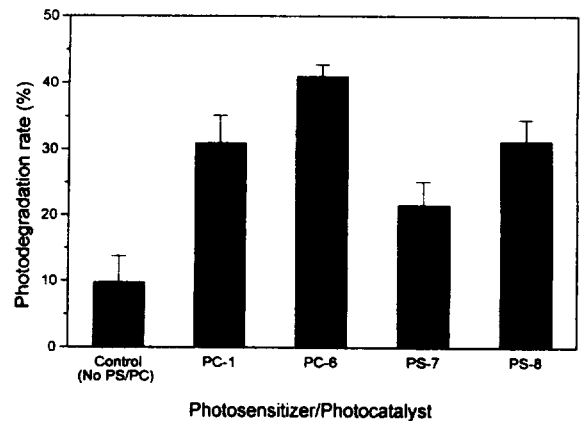


Fig. 7. Effect of the selected photosensitizers/photocatalysts on the accelerated photodegradation of procymidone in the artificial light. Each photosensitizer/photocatalyst was treated to sand.

광분해 촉진효과의 시간별 변화

Dichlorvos와 MTBE의 광분해 촉진 효과가 가장 우수하였던 광촉매 PC-1을 각 시험화합물에 처리하고 인공광에 노출시켰을 때, 노출 시간에 따른 각 화합물의 분해 정도를 시험하였다. Dichlorvos의 경우에는 그림 8(A)에서 보는 바와 같이 광노출 10분 후의 잔류량은 대조구인 암조건과 광촉매 무처리구에 비하여 최초 처리량의 95%이상 감소하였다. 즉 광촉매 PC-1에 의한 dichlorvos의 광분해 촉진정도가 매우 빠르게 진행됨을 알 수 있다. Shifu 등<sup>22)</sup>은 광촉매 TiO<sub>2</sub>를 이용하여 몇몇 유기인계 살충제의 광분해 시험을 한 결과, dichlorvos의 경우는 본 실험과 동일한 시간 (10분)에 최초 처리량의 약 27%의 분해율을 보였고 93% 분해되는데 소요된 시간은 약 90분이었다고 보고하였다. 또한 dichlorvos = monocrotophos > phorate > parathion과 같은 순으로 분해효과를 나타내었다. 이러한 차이는 아마도 각 유기인계 살충제의 분자구조와 관련이 있을 것이라고 보고하였다.

아래 그림 8(B)에서 보는 바와 같이 광촉매를 처리하고 1시간 동안 광에 노출시킨 후 MTBE의 잔류량은 최초 처리량에 비해 60%이상 감소하였으나 광촉매 PC-1을 처리하고 광에 노출시키

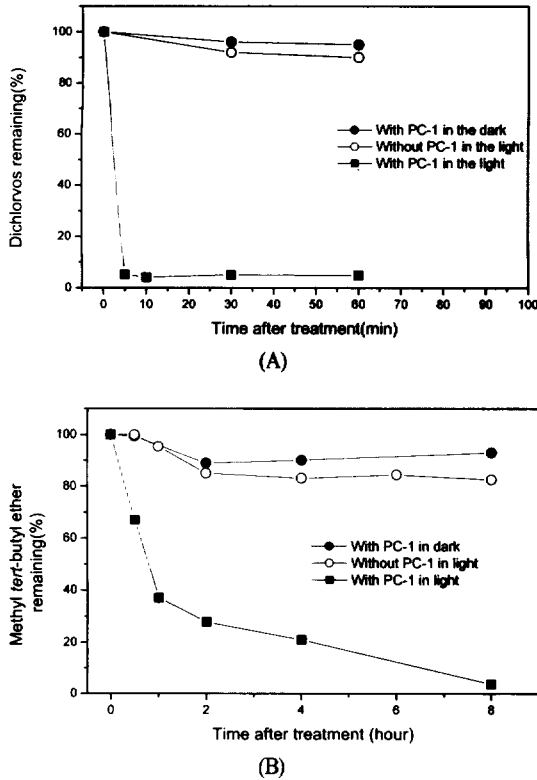


Fig. 8. Effect of the photocatalyst PC-1 on the accelerated photodegradation of dichlorvos (A) and methyl tert-butyl ether (B) in the artificial light as a function of time. The photocatalyst was coated on the SiO<sub>2</sub>-precoated aluminum plate (1 × 8 cm).

지 않은 처리구와 광촉매를 처리하지 않고 광에 노출시킨 처리구에서는 MTBE의 잔류량이 최초 처리량의 약 10%정도만 감소하였다. 그리고 8시간의 광노출 후 광촉매 PC-1에 의한 MTBE의 광분해 촉진효과는 거의 100%이었다.

**광촉매에 의한 미생물 살균효과**

미생물 현탁액에서의 광촉매에 의한 살균효과

유해 미생물에 대한 광촉매의 살균효과를 검정하기 위해 *Pseudomonas putida*, *Phytophthora capsici*, *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium* 등의 미생물 현탁액에 시험화합물의 광분해 촉진시험에서 효과가 뚜렷하였던 광촉매 PC-1을 첨가하여 인공광에 노출시켰다. 이 현탁액을 적당히 희석하여 NB 평판배지에 도말하여 배양시킨 후 각각의 미생물에 대한 생육상을 관찰한 결과는 다음과 같다.

즉, 일반 세균인 *Pseudomonas putida*의 경우는 그림 9에서 보는 바와 같이 광촉매를 처리하고 광에 노출시키지 않은 처리구와 광촉매를 처리하지 않고 광에 노출시킨 처리구에 비해 0.01% 함량으로 광촉매를 처리하여 광에 노출시킨 처리구에서 *Pseudomonas putida*의 생육이 거의 관찰되지 않았다.

또한 고추 역병을 유발하는 병원미생물 *Phytophthora capsici*의

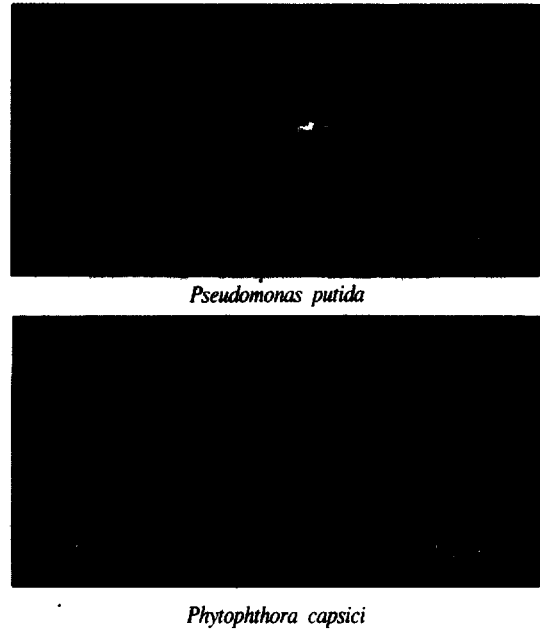


Fig. 9. Bactericidal and fungicidal effect of the photocatalyst PC-1 on *Pseudomonas putida* and *Phytophthora capsici* in suspension in the artificial light. (A) microorganism without photocatalyst in the light, (B) microorganism with 0.01% PC-1 in the dark, (C) microorganism with 0.01% PC-1 in the light.

경우에도 그림 9에서 보는 바와 같이 광촉매를 처리하고 광에 노출시키지 않은 처리구와 광촉매를 처리하지 않고 광에 노출시킨 처리구에서는 미생물의 생육이 관찰되었으나 광에 노출시킨 광촉매 처리구에서는 *Phytophthora capsici*의 생육이 관찰되지 않았다.

*Salmonella typhimurium*의 경우에도 그림 10에서 보는 바와 같이 광촉매를 처리하지 않고 광에 노출시킨 처리구에 비해 0.01%의 함량으로 PC-1을 처리한 광촉매 처리구에서는 생육이 관찰되지 않았다. Saito 등<sup>33)</sup>에 의하면 bacteria에 대한 광촉매의 작용기작은 K<sup>+</sup>가 신속히 유출됨으로서 세포막이 무질서해지고 단백질과 DNA가 서서히 방출됨으로서 세포벽이 붕괴되어 최종적으로 박테리아의 세포가 완전히 파괴되고 pH가 4.5까지 감소되는 것이라 하였다. 또한 Maness 등<sup>34)</sup>은 광에 노출된 광촉매가 초기에는 lipid membrane의 다중불포화 인지질 성분의 과산화(peroxidation)를 증가시켜 세포막의 무질서를 초래하여 결과적으로 호흡활성과 같은 세포막의 필수 작용 등이 감소되어 세포를 완전히 파괴시킨다고 보고하였다.

그러나 *Escherichia coli* 경우에는 0.01% 함량의 PC-1 처리구에서 대조구와 미생물 생육 차이가 없어 미생물 현탁액에 첨가되는 광촉매 함량을 0.5%까지 높여서 시험하였지만 마찬가지로 뚜렷한 살균효과가 나타나지 않았다. 그러므로 광촉매와 함께 금속물질을 함께 첨가해 주면 미생물의 살균효과가 증대된다는 보고<sup>35)</sup>가 있기 때문에 *Escherichia coli* 현탁액에 PC-1과 함께 소량의 AgNO<sub>3</sub>를 첨가하여 미생물 살균효과를 시험하였다. 그 결과 그림 10에서 보

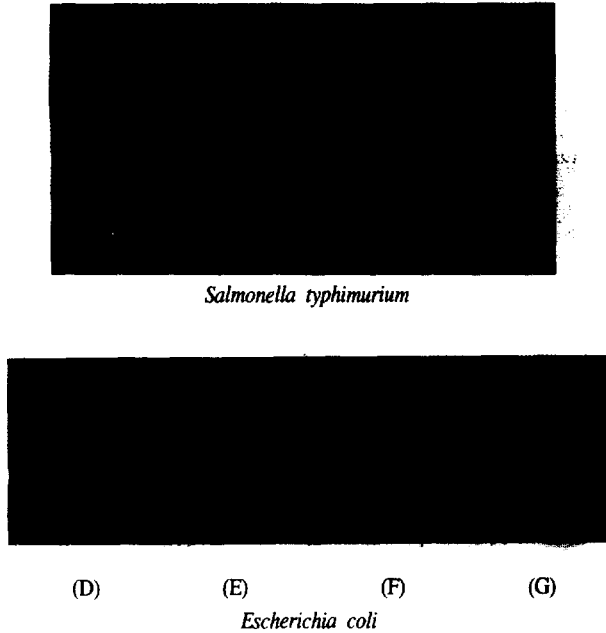


Fig. 10. Bactericidal effect of the photocatalyst PC-1 on *Salmonella typhimurium* and *Escherichia coli* in suspension in the artificial light. (A) *Salmonella typhimurium* without photocatalyst in the light, (B) *Salmonella typhimurium* with 0.01% PC-1 in the light, (C) *Salmonella typhimurium* with 0.5% PC-1 in the light, (D) *Escherichia coli* without photocatalyst in the light, (E) *Escherichia coli* with 0.5% PC-1 in the light, (F) *Escherichia coli* with 0.5% PC-1 + AgNO<sub>3</sub> in the light, (G) *Escherichia coli* with AgNO<sub>3</sub> in the light

는 바와 같이 다른 처리구에 비해 PC-1과 AgNO<sub>3</sub>를 함께 처리한 처리구와 AgNO<sub>3</sub> 단독 처리구에서는 미생물의 생육이 관찰되지 않았다.

그러나 AgNO<sub>3</sub>의 첨가에 의한 살균 효과가 광촉매에 의한 미생물 살균에 있어서 상승작용을 하는 것인지, 아니면 AgNO<sub>3</sub> 자체의 미생물 살균 효과 때문인지 의심을 갖게 되었으나, AgNO<sub>3</sub>를 단독으로 처리한 처리구에서도 *Escherichia coli* 생육이 관찰되지 않은 것으로 볼 때, PC-1에 의한 미생물 살균 효과라고 보기 어려울 것으로 생각된다. 일반적으로 Ag나 Cu는 미생물 살균효과가 있음이 알려져 있다. 그러므로 이런 금속이온이 함께 첨가된 광촉매 PC-1의 사용은 광이 있는 조건과 없는 조건하에서도 유해 미생물을 살균할 수 있으리라 생각한다.

고체배지에서의 광촉매에 의한 미생물 살균효과

*Salmonella typhimurium* 현탁액에서 광촉매 PC-1에 의하여 살균효과가 있었던 것처럼 고체 배지 위에서도 광촉매에 의한 살균효과를 보였다. 그러나 고체배지에서의 미생물 생육의 저해는 그림 11에서 보는 바와 같이 광촉매와 미생물이 인접한 부근에서 약 1-2 mm의 생육 저지대가 관찰되었다. 이는 PC-1의 표면에

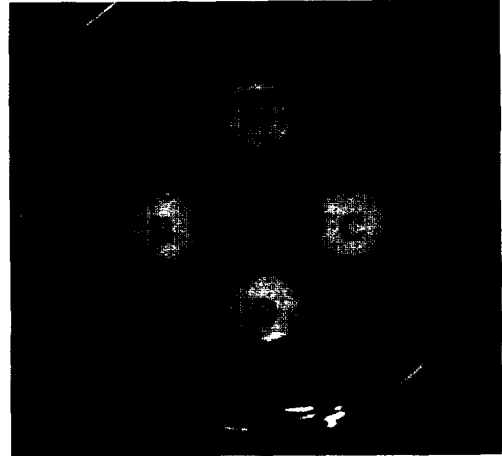


Fig. 11. The bactericidal activity of photocatalyst PC-1 against *Salmonella typhimurium* in the artificial light. A, Control; B, C, and D, paper discs coated with PC-1. Arrows indicate the growth inhibition zones of the bacteria.

생성된 활성 산소종 혹은 라디칼 화합물의 확산이 상당히 제한적임을 알 수 있었고, 이런 활성 물질이 표면에 접하는 미생물만을 살균시킬 수 있음을 보였다. 그러므로 실내의 부유 미생물이 이런 광촉매가 피복된 매체에 부착된다면 충분히 광살균 작용이 가능하여 환경오염 미생물의 생장에 영향을 끼칠 것으로 생각한다. 또한 더 효율적으로 살균효과를 높이기 위해서는 광촉매의 표면적을 넓혀 보다 많은 미생물을 살균시킬 수 있는 피복 기술이 연구되어야 할 것이다.

이상의 결과에서 볼 때, 미생물의 살균에 있어서 이러한 광촉매를 이용하는 기술은 비록 모든 미생물에 대해 적용되지는 않을 지라도 우리의 주변 환경을 오염시키는 주요한 유해 미생물을 효과적으로 제거할 수 있을 것으로 기대된다.

요 약

일반 주거환경 또는 재배시설 내의 공기오염물질인 농약 및 병원성 미생물을 인위적으로 제거하기 위해서 자연광 또는 인공광 조건하에서 몇몇 감광제 (PS)/광촉매 (PC)에 의한 광분해 촉진효과와 미생물의 살균효과 시험을 수행하였다. 광촉매로는 반도체 물질인 PC-1과 PC-2, 그리고 산화제로 사용되는 PC-3, PC-4, PC-5 및 PC-6과 감광제로 PS-7과 PS-8을 선발하였다. Dichlorvos의 경우에는 자연광과 인공광 조건하에서 광촉매 무처리구에 비해 각각의 광촉매가 처리된 모든 처리구에서 4배 이상의 광분해 촉진효과를 보였고, methyl tert-butyl ether의 경우에는 단지 광촉매 PC-1 처리구만이 광촉매 무처리구에 비해 약 17배 이상의 분해 촉진효과를 보였다. 또한 procymidone의 경우에도 PC-1, PC-6 및 PS-8에 의한 광분해가 약 3배 이상 촉진되었다. 공기 중의 미생물을 제거하기 위한 예비시험에서는



*Pseudomonas putida*, *Phytophthora capsici* 및 *Salmonella typhimurium* 현탁액에 각각 광촉매 PC-1을 첨가하고 인공광을 조사함으로써 미생물의 생육이 저해됨을 확인할 수 있었다. 또한 평판배지에 도달된 *Salmonella typhimurium*은 광촉매 PC-1의 주변에서 미생물 생육이 저해됨을 보였다. 이상의 결과에서 볼 때 광조건 하에서 감광제/광촉매를 이용한 고등산화기술은 농약을 비롯한 여러 환경 오염물질을 제거하여 재배시설 내의 작업자와 일반 대중의 환경오염원에 대한 노출을 예방할 수 있을 것으로 기대된다.

## 사 사

본 논문은 한국과학재단지원 첨단원예센터 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

## 참 고 문 헌

1. OECD guideline (1997) "Guidance document on direct phototransformation of chemical in water". OECD Environmental Health and Safety Publications, Series on Testing and Assessment, No. 7.
2. Tomlin, C. (1997) The pesticide manual, 11th Edition, British Crop Protection Council, p.372-374, p.1003-1004
3. Consumers Union of the U. S. Inc. (1988) Warning: pesticide increases cancer risk. *Consumer Reports*, 53(5):286
4. Weis, N., P. Stolz, J. Krooss, and U. Meierhenrich (1998) Dichlorvos insect strips indoors: pollution and risk assessment. *Gesundheitswesen*, 60(7): 445-449
5. Ostby, J., W.R. Kelce, C. Lambright, C.J. Wolf, P. Mann, and L.E.Jr. Gray (1999) The fungicide procymidone alters sexual differentiation in the male rat by acting as an androgen-receptor antagonist *in vivo* and *in vitro*. *Toxicol Ind. Health*, Jan-Mar, 15(1-2):80-93
6. Hanson, J.R., C.E. Ackerman, and K.M. Scow (1999) Biodegradation of methyl *tert*-butyl ether by a bacterial pure culture. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(11):4788-4792
7. Andrews, C. (1998) MTBE-A long-term threat to ground water quality. *Ground Water*, 36(5):705-706
8. Kim, H.J. (1994) Korean oxygenates rule sparks MTBE capacity plans. *Chemical Week*, 154(23):26
9. Moser, G.J., A.W. Brian, C.W. Douglas, F.M. Owen, and L.G. Thomas (1996) Comparative short-term effects of methyl tertiary butyl ether and unleaded gasoline vapor in female B6C3F1 mice. *Fundamental and Applied Toxicology*, 31:173-183
10. Hong, J.Y., Y.Y. Wang, F.Y. Bondoc, C.S. Yang, M. Lee, and W.Q. Huang (1997) Rat olfactory mucosa displays a high activity in metabolizing methyl *tert*-butyl ether and other gasoline ethers. *Fundamental and Applied Toxicology*, 40:205-219
11. Nihlén, A., A. Löf, and G. Johanson (1998) Experimental exposure to methyl tertiary-butyl ether, I. Toxicokinetics in humans. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 148:274-280
12. Nihlén, A., R. Wälinder, A. Löf, and G. Johanson (1998) Experimental exposure to methyl tertiary-butyl ether, II. Acute effects in humans. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 148:281-287
13. Brown, S.L. (1997) Atmospheric and potable water exposures to methyl *tert*-butyl ether (MTBE). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 25, 256-276
14. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1997) Methyl *tert*-butyl ether (MTBE)
15. Poet, T.S., and S.J. Borghoff (1997) *In Vitro* uptake of methyl *tert*-butyl ether in male rat kidney: Use of a two-compartment model to describe protein interactions. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 145:60-67
16. Prescott-Mathews J.S., T.S. Poet, and S.J. Borghoff (1999) Evaluation of the *in vivo* interaction of methyl *tert*-butyl ether with  $\alpha$ 2u-globulin in male F-344 rats. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 145:60-67
17. Alberici, R.M., and W.F. Jardim (1998) Gas-phase destruction of VOCs using TiO<sub>2</sub>/UV and TiO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/UV. *J. Adv. Oxi. Technol.*, 3(2):182-187
18. Huang, A., L. Cao, J. Chen, F.J. Spiess, S.L. Suib, T.N. Obee, S.O. Hay, and J.D. Freihaut (1999) Photocatalytic degradation of triethylamine on titanium oxide thin films. *J. Catalysis*, 188:40-47
19. Yu, J.C., and L.Y.L. Chan (1998) Photocatalytic degradation of a gaseous organic pollutant. *J. Chemical Education*, 75(6):750-751
20. Sopyan, I., S. Murasawa, K. Hashimoto, and A. Fujishima (1994) Highly efficient TiO<sub>2</sub> film photocatalyst. Degradation of gaseous acetaldehyde. *Chemistry letters*, 723-726
21. Kim, J.S., K. Itoh, M. Murabaysshi, and B.A. Kim (1999) Pretreatment of the photocatalyst and the photocatalytic degradation of trichloroethylene in the gas-phase. *Chemosphere*, 38(13):2969-2978
22. Kim, W.B. and J.S. Lee (1999) Gas phase transesterification of dimethylcarbonate and phenol over supported titanium

- dioxide. *J. Catalysis*, 185:307-313
23. Vorontsov, A.V., E.N. Kurkin, and E.N. Savinov (1999) Study of  $TiO_2$  deactivation during gaseous acetone photocatalytic oxidation. *J. Catalysis*, 186:318-324
  24. D'Hennezel, O., and D.F. Ollis (1999) Trichloroethylene-promoted photocatalytic oxidation of air contaminants. *J. Catalysis*, 167:118-126
  25. Goswami, D.Y., D.M. Trivedi, and S.S. Block (1997) Photocatalytic disinfection of indoor air. *Transactions of the ASME*, 119:92-96
  26. Matsunaga, T., and M. Okochi (1995)  $TiO_2$ -mediated photochemical disinfection of *Escherichia coli* using optical fibers. *Environment Science & Technology*, 29(2):501-505
  27. Block, S.S., V.P. Seng, and D.W. Goswami (1997) Chemically enhanced sunlight for killing bacteria. *J. Solar Energy Engineering*, 119:85-91
  28. Armon, R., N. Laot, and N. Narkis (1998) Photocatalytic inactivation of different bacteria and bacteriophages in drinking water at different  $TiO_2$  concentration with or without exposure to  $O_2$ . *J. Adv. Oxid. Technol.*, 3(2):145-150
  29. Cooper, A.T., D.Y. Goswami, and S.S. Block (1998) Solar photochemical detoxification for water treatment in tropical developing countries. *J. Adv. Oxid. Technol.*, 3(2):151-154
  30. Singh, J., A. Khanna, and H. Chander (1979) Antibacterial activity of yogurt starter in cow and buffalo milk. *Journal of Food Protection*, 42:664-665
  31. Idriss, H., A. Miller, and D.G. Seebauer (1997) Photoreactions of ethanol and MTBE on metal oxide particles in the troposphere. *Catalysis Today*, 33:215-225
  32. Shifu, C., Z. Mengyue, and T. Yaowu (1996) Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using  $TiO_2$  supported on fiberglass. *Microchemical J.*, 54:54-58
  33. Saito, T., T. Iwase, J. Horie, and T. Morioka (1991) Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor  $TiO_2$  on *Mutans Streptococci*. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 14:369-379
  34. Maness, P., S. Smolinski, D. Blake, Z. Huang, E. Wolfrum, and W. Jacoby (1999) Bactericidal activity of photocatalytic  $TiO_2$  reaction: Toward an understanding of its killing mechanism. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(9):4094-4098
  35. Hirano, K., H. Asayama, A. Hoshino, and H. Wakatsuki (1997) Metal powder addition effect on the photocatalytic reactions and the photo-generated electric charge collected at an inert electrode in aqueous  $TiO_2$  suspensions. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 110:307-311