

이온 보조 반응에 의하여 활성화된 폴리프로필렌 담체를 이용한 합성폐수 처리시 미생물 부착 및 유기물의 제거

¹한 성 · ²선 용 호 · ¹고 석 근
¹한국과학기술연구원 박막기술연구센터, ²삼지대학교 환경공학과
(접수 : 2002. 3. 22., 게재승인 : 2002. 6. 19.)

Microbe Adhesion and Organic Removal from Synthetic Wastewater Treatment using Polypropylene Media Modified by Ion-Assisted Reactions

Sung Han¹, Yong Ho Seon^{2*}, and Seok-Keun Koh¹
¹Thin Film Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
P.O. Box131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea
²Department of Environmental Engineering, Sangji University,
660-Woosan-Dong, Wonju, Kangwon-Do 220-702, Korea
(Received : 2002. 3. 22., Accepted : 2002. 6. 19.)

The surface of polypropylene was modified by 1 keV Ar⁺ ion beam in an O₂ environment in order to enhance wettability. Contact angle of deionized water on modified polypropylene was reduced from 78° to 22°. The enhanced wettability is originated from newly formed functional groups such as ether, carbonyl, and carboxyl groups. During immersion in deionized water, the enhanced wettability has remained nearly same. After washing in water, the hydrophilic functional groups on the polymer surface have been very stable. The modified polypropylene was adopted as bio-film media to remove organics in synthetic wastewater. Microbe adhesion on the polypropylene surface was improved due to the newly formed hydrophilic groups.

Key Words : microbe adhesion, organic removal, polar functional groups, ion-assisted reactions, synthetic wastewater

서 론

미생물의 부착과 성장에 관한 연구는 환경공학, 해양과학, 토양생태학, 식품공학, 그리고 생의학 등의 넓은 분야와 깊은 연관을 가지고 있다(1-4). 미생물의 담체에 대한 흡착은 일반적으로 담체 표면으로의 유기물의 이동, 담체에 대한 부착 및 성장의 개념으로 설명될 수 있다(1). 특히, 부착 및 성장에 기여하는 미생물과 담체와의 상호작용은 계면으로의 전하를 띄고 있는 활성화된 작용기의 흡착의 범주로 해석되므로 소수적인 작용과 친수적인 작용 모두가 기여하며 중요한 변수로 알려져 있다(5). 그러므로 담체위의 작용기의 전하상태는 미생물의 부착에 중요한 변수가 된다. 일반적으로 생물학적 처리공정은 담체를 고정시키는 생물막 공정과 반응기 내

에 부유 미생물을 이용하는 공정으로 분류될 수 있다. 생물막을 형성시키는 공정은 미생물의 종류에 제한되지 않고 슬러지의 양이 최소화되며 pH값의 변화에 안정된 특성을 갖고 미생물의 배출이 적으므로 유지 보수가 쉬운 장점이 있다(4). 반응조 안에서의 처리 효율의 증가는 담체의 단위 면적당 미생물 부착량과 생물막의 생성 속도와 물리적, 화학적 안정성에 의존한다. 일반적으로 사용되어지는 고분자 담체는 생물막 생성용 담체로서 공정 조건을 만족시키기 위해서는 표면 처리가 필수적이다.

표면처리는 친수성 증가, 이종 물질과의 접착력 향상, 안정된 염색, 우수한 인쇄특성 등을 위해서 광범위하게 연구되어지고 있다. 표면처리는 화학적 처리 방법과 물리적인 방법으로 분류될 수 있으며 계면활성제, 특정 용액 안에서의 처리는 개질 효과가 극성 용매등에 안정적이지 못하고 환경 오염을 유발하므로 물리적 처리 방법이 주목 받고 있다. 물리적 처리 방법으로는 플라즈마 노출법, UV 조사법, 고에너지 이온빔 조사법 등이 있다. 그러나, 물리적 처리 방법은 고분자의 표면에 심각한 결합파괴, 탄화 현상, 분자량의 감소 등의 표면 손상을 나타낼 수 있고 높은 비용 문제가 있다. 표면

* Corresponding Author : Department of Environmental Engineering, Sangji University, 660-Woosan-Dong, Wonju, Kangwon-Do 220-702, Korea
Tel : +82-33-730-0445, Fax : +82-33-730-0403
E-mail : yhseon@mail.sangji.ac.kr

손상을 최소화 하는 방법 중에 우수한 친수 특성을 나타내는 이온 보조 반응이 대안이 될 수 있다. 이온 보조 반응법은 polyethylene(8), polyvinylidene fluoride(6-8), polytetrafluoroethylene (8), polystyrene(9), polycarbonate(10), 그리고 polypropylene [PP](9) 표면을 친수성으로 개질시켰으며 극성 용매내에서 극성작용기의 안정성이 우수하므로 폐수처리용의 담체 표면처리에 관련된 연구가 가능할 것으로 기대된다.

본 연구에서는 산소분위기에서 저에너지 이온빔에 의하여 처리된 PP 담체를 이용하여 합성폐수내의 미생물 부착 실험을 하였다. 또한, 표면 처리후의 화학적 표면 상태를 X-ray photoemission spectrometer와 물에 대한 접촉각을 이용하여 조사하였고 미생물의 부착 결과를 표면에너지와 새롭게 형성된 작용기의 역할로써 설명하였다.

재료 및 방법

PP담체의 표면 처리

상용 PP $[(-C_2H_2-C_2HCH_3)_n]$ 시편을 두께 500 μm , $110 \times 100 mm^2$ 판으로 만들어서 메탄올과 이소프로판올, 삼차증류수의 순서로 초음파와 세척기에서 표면 세척 공정을 수행하였다. 건조 오븐에서 4시간 동안 건조한 후 물에 대한 접촉각을 측정하고 이온 보조 반응용 진공조로 표면처리를 하였다. 기초진공을 5×10^{-6} Torr까지 만든 후, 산소를 6 sccm(mL/min), 아르곤을 이온원에 1.5 sccm을 흘려넣어서 2.2×10^{-4} 로 고정시키고 처리를 수행하였다. 아르곤 이온빔은 5 cm 크기의 그리드를 인출전극으로 사용한 냉간음극 이온원에서 생성되었다. 아르곤 이온빔의 전류는 방전전압과 방전전류로써 제어하였으며 각각 400 V, 300 mA의 값을 나타내었다. 이온 조사량은 2차 전자의 반입을 막기위해 24 V를 인가한 패러데이컵으로 측정하였다. 50 cm 거리에서 이온빔의 전류 밀도는 $14.25 A/cm^2$ 이었으며 노출시간으로 이온조사량을 제어하였다. 이온원에 인가한 가속전압은 1.0 keV였으며 인출전압은 약 300 V였다. 아르곤 가스와 산소 가스는 질량 흐름 제어기(mass flow meter, Sierra Co.)를 이용하여 제어하였으며 산소 가스는 이온빔 조사시 PP근처에서 나오도록 연결하였다. 전체적인 장비의 모식도는 Figure 1에 나타내었다.

표면특성 분석

물에 대한 접촉각은 스크린, 회전가능 각도기, 시편 위치 보정장치, 시편 표면에 수직으로 장착된 미세제어 주사기가 있는 정적접촉각 측정기(Tantec Co: CAM-micro)를 이용하여 측정되었다. 정확한 접촉각을 측정하기 위하여 0.025 mL의 양을 마이크로미터로 제어하여 시편에 6개의 위치에 놓고 평균값을 측정하였다. 표면에서 주사기의 끝까지의 거리는 약 0.5 mm이었으며 물방울을 올려놓은 후 약 15초 후에 측정하여 오차를 최소화 하였다. 측정된 접촉각의 표준편차는 약 $2 \sim 3^\circ$ 였다. 이온 조사에 의한 표면의 화학적 상태 변화는 X-ray 광전자 검출기(XPS, Perkin Elmer, PHI5700ESCA)로 연구되었다. 사용된 X-ray는 monochrome $Al_{K\alpha}$ ($h\nu = 1456.6 eV$)이었으며 검출기의 통과에너지는 scanning mode에서 187.85 V였고 고해상 mode에서는 23.5 V였다. 정확한 피크 위치는 이온빔 조사 후의 표면 에너지에 50도까지

올린 후 4f core level의 spectrum을 이용하여 탄소와 산소의 1s core level의 spectrum을 비교 보정하였다. XPS 장치의 기초진공은 1.0×10^{-10} Torr였으며 XPS spectra를 얻을 때의 진공은 2.0×10^{-9} Torr이었다.

미생물의 부착과 유기물의 제거

섬유상 담체를 이용한 고정생물막 공정에서 반응기내 부착 미생물의 특성과 유기물 제거 특성을 살펴보기 위하여 실험실 규모의 연속 실험장치를 제작하였다. 실험장치는 Figure 2에서 나타낸 바와 같이 크게 원수 저류조, 반응조, 유입펌프, 향온수조, 침전조로 구성되어 있으며, R-1(개질) 반응기와 R-2(비개질) 반응기로 구분하여 각 1개조로 구성되어 있다. 원수조는 일반 시중에서 시판되는 플라스틱 통을 이용하였으며, 반응기 및 침전조는 투명 아크릴 판으로 제작하였다. 반응기는 길이 29 cm, 폭 11.5 cm, 높이 15 cm의 크기로서, 높이 8 cm에 유입·유출구를 설치하여 유효 용량이 2.7 L가 되도록 하였다. 침전조는 내경 11 cm, 높이 30 cm로 제작하였으며, 하단에는 cone type으로 하여 침전 슬러지가 효율적으로 배출되도록 하였다. 반응기를 향온으로 유지하기 위해 반응기를 water jacket 내에 설치하였다. 유입수는 일정하게 공급될 수 있도록 정량펌프(Watson marlow 505S)를 사용하였다. 유입수의 조성은 Table 1에 나타내었다. 폭기는 어항용 폭기기를 각 반응기 2개씩 사용하여 실시하였는데, 폭기기의 용량의 차이는 별로 없었으며 대략 1.7~2.2 L/min의 폭기 능력을 보였다. 반응기 하부에는 각 4개씩 산기석을 설치하

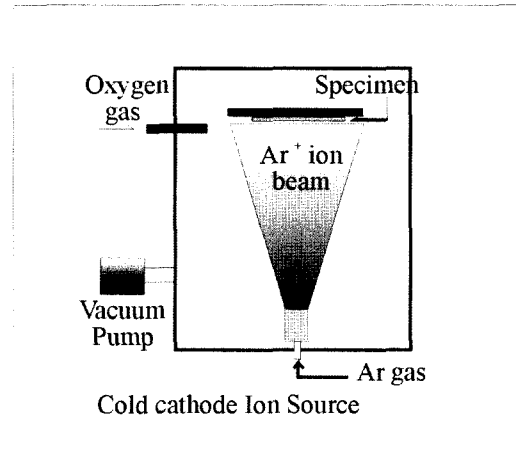


Figure 1. Scheme of ion assisted reactions method.

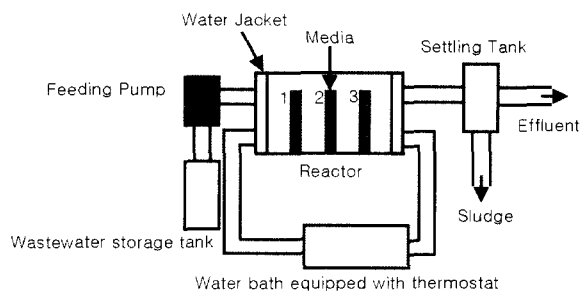


Figure 2. Schematic diagram for microbe adhesion and organic removal experiment.

Table 1. Composition of the synthetic wastewater

Compound	Quantity in 10L distilled water (gram)	compound	Quantity in 10L distilled water (gram)
Glucose	4.04	NaCl	0.12
Sodium glutamate	1.32	K ₂ HPO ₄	0.44
CH ₃ COONH ₄	1.72	KH ₂ PO ₄	0.3
MnSO ₄	0.05	CaCl ₂	0.1
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.16	FeCl ₃ ·6H ₂ O	0.008

였으며 각 조의 연결은 Tygon tube를 이용하여 연결하였다. 충전 담체는 PP계열의 유흡착제(3M, HP-156K)를 표면개질한 것으로 가로 2 cm, 세로 10 cm로 잘라 각 셀당 4개씩 각 반응기당 총 12개의 담체가 설치되었다. COD 측정은 Standard method 로서 closed reflux colorimetric method를 이용하였다(11). 본 논문에서 사용한 미생물은 붉은색을 나타내는 관찰이 용이한 Rhodospirillaceae계 광합성 미생물로 Rhodospseudomonas capsulata이며 상지대학교 환경과학기술연구소에서 분양받은 것이다(12).

결과 및 고찰

IAR 처리된 PP의 표면 특성

이온 보조 반응법으로 개질된 PP의 조건에 대한 접촉각 변화와 삼차중류수 내에서의 시간에 따른 접촉각 변화를 Figure 3에 나타내었다. 그리고 산소 분위기에서 처리한 시편의 접촉각은 처리전의 78°에서 22°로 변화하였다. 이러한 접촉각의 감소는 새롭게 형성된 작용기인 -C-O-, -(C=O)-, 그리고 -(C=O)-O-에 의하여 친수성 표면으로 변화되었기 때문이다. 이온 보조 반응법으로 처리된 시편의 표면에서 PP의 수소와 일부의 탄소 사슬이 끊기고 자유단이 형성되면 분위기 산소가 결합되어 친수 작용기가 생성된다. 친수성 작용기는 이온성 극성을 가지고 있으므로 PP의 표면에너지를 증가시킬 수 있다.

친수성으로 표면 개질된 PP를 미생물 부착 실험에 사용하기 위하여 개질된 고분자는 중류수 속에서도 친수성이 유지되어야 한다. Callen등의 보고에 의하면 UV/Ozone 처리나 플라즈마 처리법으로 개질된 표면은 극성용매에 친수성으로 된 유기물이 용해되어 표면 상태에 친수성이 감소한다(13). 극성 용매에 의한 친수성의 감소는 산소가 결합될 때 탄소사슬을 끊고 종결반응을 일으킴으로써 고분자의 분자량이 급격히 감소하기 때문에 극성 용매에 용해되는 것으로 생각된다. 그러므로 폐수내의 유기물 제거 및 생물막 공정을 위해 표면 개질된 고분자는 극성 용매의 안정성을 위해서는 crosslinking을 통해 3차원적인 결합을 인위적으로 만들거나 에너지를 가진 입자에 의한 표면 손상을 최소화해서 탄소사슬의 길이 감소를 최소화해야 한다. 이온 보조 반응으로 개질된 시편의 경우, Figure 3에 나타낸 바와 같이 대기 중에서 보관된 시편은 약 60°까지 시간에 따라 증가하였고 물속에서 보관한 시편은 25° 이하의 낮은 접촉각이 계속 유지됨을 확인하였다. 대기 중에서 보관한 시편의 접촉각이 증가한 것은 대기와의 평형 상태를 유지하려 하는 표면의 고분자 재배열에 의한 것이다.

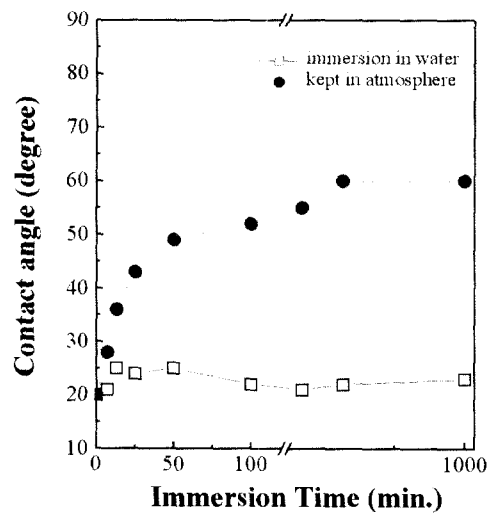


Figure 3. Contact angle results with exposure time in atmosphere (closed symbol) and keeping time in triple distilled water (open symbol).

물속에서 보관한 시편의 접촉각은 이에 반하여 25° 이하로 유지되었는데 이는 물분자와의 상호작용에 의한 것에 의하여 표면 재배열에 의한 친수성 작용기가 담체의 모재안으로 이동하는 현상이 최소화되고 표면 손상이 적어 친수성이 형성된 사슬의 길이가 물에 용해되는 정도로는 감소하지 않았기 때문으로 생각된다.

앞에서 설명한 친수성 작용기의 화학적 상태와 극성 용매 안정성을 확인하기 위하여 표면의 화학적 상태를 XPS로 연구하였고 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 표면처리하지 않은 시편의 C1s 스펙트럼 Figure 4(a)에는 전형적인 hydrocarbon의 결합 만이 나타났으며 대기중에서의 산화에 의한 극성 작용기 결합은 감지되지 않았다. 그리고 표면처리하지 않은 시편의 O1s 스펙트럼을 Figure 4(d)에 나타내었으며 대기중의 흡착산소로 생각되어지는 소량의 산소 만이 있음을 알 수 있었고 처리전의 표면의 상태가 PP의 친수성 변화에 따른 생물학적 작용을 연구함에 있어서 적합한 소수성 상태임을 확인하였다. 이온 보조 반응후의 표면 상태를 Figure 4(b)에 나타내었으며 처리 조건은 단위 면적당 이온 조사량은 5 × 10¹⁶ Ar⁺/cm²이었으며 이온빔의 에너지는 1.0 keV였다. 처리전의 표면과 비교하여 높은 결합에너지 영역에 산소와 관련된 결합이 생성되었음을 확인할 수 있었다. 구체적으로 -C-O- (286.4 eV), -(C=O)- (288.0 eV), 그리고 -(C=O)-O- (289.4 eV)의 극성 작용기가 형성되었음을 알 수 있다. 이러

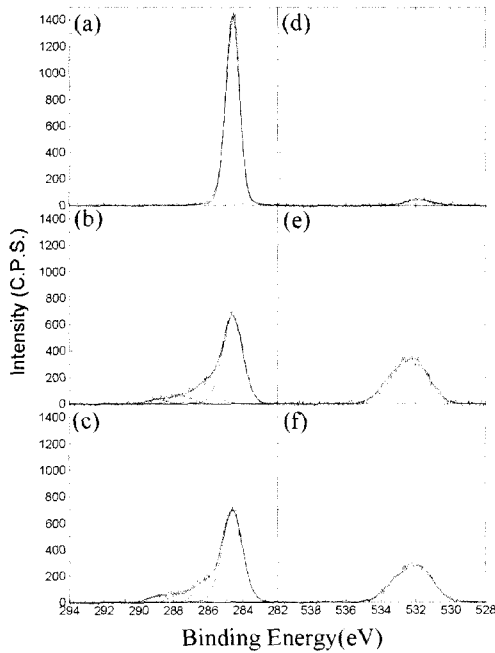


Figure 4. Carbon 1s and Oxygen 1s core level spectra of pristine and modified PP before/after washing. (Ion dose= 1×10^{16} Ar⁺/cm², Acceleration potential=1.0 keV and oxygen gas flow rate=8 mL/min).

한 극성 작용기는 이온 조사에 의하여 국부적인 C—C 또는 C—H 결합들이 파괴되어 만들어진 자유단에 분위기 산소가 결합되어 생성된 것이며 극성 작용기의 생성된 양이 약 27.3% 정도로서 기존의 방법보다 크게 증진됨을 알 수 있다. 그리고 플라즈마에 장시간 노출되었거나 고에너지 이온빔에 의하여 발생하는 탄화된 상이 관찰되지 않았다. 분자량 감소와 관련하여 극성용매 세척 실험을 수행한 표면의 화학적 상태를 Figure 4(c)에 나타내었다. 세척후에도 극성 작용기가 표면에 세척전과 비교하여 잔류하는 양이 거의 유사함을 알 수 있었다. 그러므로 저에너지 이온빔 조사에 의한 표면 손상에 의하여 분자길이 급격히 감소하여 용매에 극성작용기가 형성된 일부의 유기물이 용해되는 현상이 없음을 알 수 있었다. 플라즈마 처리법과 UV-ozone 노출법으로 처리된 시편에서 세척 전에 각각 23%와 37%로 증가한 반면(13), 세척 후 표면의 산소량이 모두 15%까지 감소한다는 결과와 비교하여 본 논문의 표면처리 방법은 표면의 극성작용기가 형성된 고분자가 물에 용해되지 않을 정도의 분자길이를 가지는 정도로 표면의 탄소사슬 파괴 현상이 적음을 의미한다. 이러한 표면 손상의 최소화는 낮은 에너지를 갖는 이온이 고분자 표면에 조사되면 탄소사슬의 파괴보다 수소의 방출량이 크다는 연구 결과를 고려하면 탄소 사슬의 감소보다 잘려진 수소 자리에 산소가 붙는 현상과 사슬간의 crosslinking에 의한 것으로 생각된다(8). 그러므로 이온보조반응법으로 처리된 친수성 시편은 표면 특성과 미생물의 부착과의 연관관계를 친수성의 퇴화없이 연구할 수 있음을 알 수 있었다.

생물막 공정에서의 미생물 부착

이온 보조 반응법으로 처리하지 않은 PP와 처리한 PP를

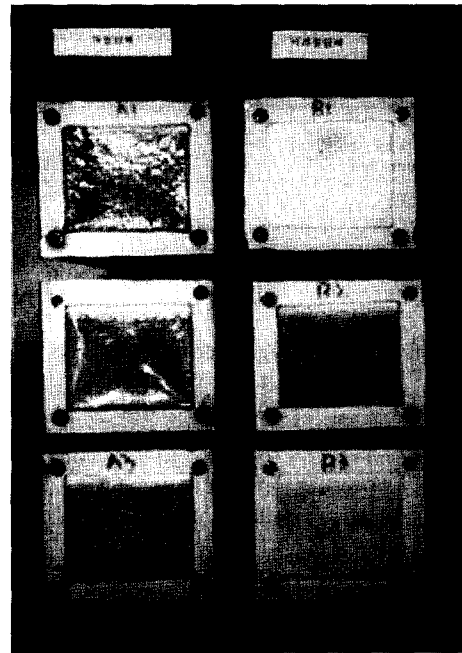


Figure 5. Photographs of pristine and modified PP unwoven texture after 10 days during *Rhodospirillaceae* photosynthetic microbe adhesion test.

인 혐기성 반응조에서 생물막 형성 특성을 연구하였다. 반응조에서 10일후 표면 처리되지 않은 시편과 표면 처리된 시편 위의 미생물 사진을 Figure 5에 나타내었다. 왼쪽의 시편 A1, A2, 그리고 A3는 유입구에서 가까운 순서로 배열된 표면 처리된 담체이다. B1, B2, 그리고 B3는 표면 처리되지 않은 담체이다. 미생물의 부착 정도 차이는 색의 명도차로서 파악될 수 있으며 표면 처리된 담체의 표면에 많은 미생물이 부착되었음을 알 수 있었다. 이전의 논문들에서 나타낸 바와 같이 PP의 표면의 분산력(dispersion force)은 이온 조사량에 따라 거의 변화가 없고 극성력(polar force)이 약 처리전의 5에서 처리후에 약 40 erg/cm²로 급격히 증가함을 알 수 있었다. Figure 4의 결과에서 알 수 있는 바와 같이 탄소의 1s 스펙트럼에서 산소결합이 27.3% 정도 존재하고 이러한 새롭게 형성된 극성작용기가 극성력을 크게 증가시켰다고 생각된다. 산소와 관련된 극성작용기는 염기성이고 전체 표면장력 증가분에 염기성 작용기가 기여한 것으로 생각된다. Good등은 Lifshitz-van der Waals력과 염기성 극성력이 박테리아와 세포의 부착 특성을 크게 향상시킨다고 보고하였으며 처리하지 않은 PP위에 미생물이 거의 부착 및 성장하지 못함을 보고하였다(5). 본 논문에서 증진된 미생물의 부착 특성은 —C—O—, —(C=O)—, 그리고 —(C=O)—O—의 염기성 작용기에 의한 것이다.

COD 변화 및 유기물 제거 효율

COD는 합성폐수의 유기물 함량과 밀접한 관계가 있으며 유입수, 반응조A, 반응조 B의 COD 농도를 Figure 6에 나타내었다. 초기 작동 시간에서 반응조 A와 반응조 B의 COD 농도는 유사한 값을 나타내었으며 반응조 A의 COD 농도는

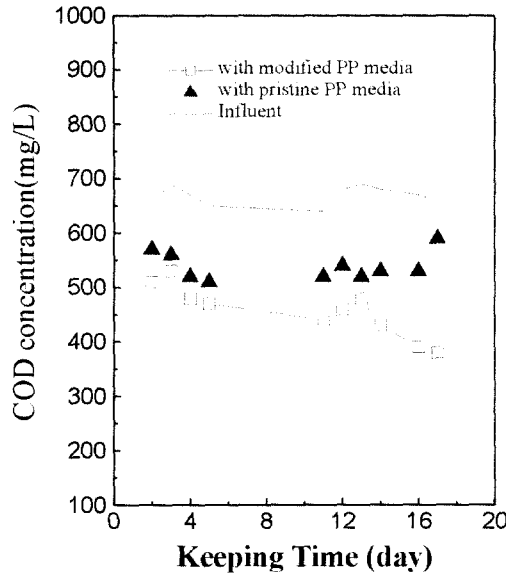


Figure 6. COD concentrations of influent, reactor A (modified PP) and reactor B (pristine PP) with keeping time.

B의 유출수는 거의 초기치와 비슷한 COD 값을 나타내었다. 그러나 16일 후의 표면처리하지 않은 담체가 있는 반응조의 COD 농도는 급격히 증가하였는데 이는 *Rhodospirillaceae*의 부착이 용이하지 않고 생물막이 국부적으로 응집된 형태로 담체에서 분리되기 때문이다. 이와 같은 생물막의 부착력 차이는 유출수의 COD 농도를 측정함으로써 알 수 있었다. 이온 보조 반응법에 의하여 처리된 담체위에 생물막이 잘 성장하므로 반응조 A의 COD는 반응조 B에 비하여 더 감소하였다.

표면 처리한 담체와 처리하지 않은 담체에 따른 반응조의 처리 효율을 Figure 7에 나타내었다. 반응조 A의 처리 효율은 시간에 따라 증가하였고 반응조 B의 처리효율은 감소하였다. 각 반응조의 처리 효율 차이는 각 담체의 생물막 형성 속도와 부착된 미생물의 양에 기인한 것으로 생각되었다. 미생물의 부착은 성장과 분리되어 연구 및 분석되어야 하지만 이온보조 반응법으로 처리된 담체위에 선택적으로 미생물의 성장에도 영향을 미치는 것으로 생각된다. 선택적 부착과 성장은 표면에 형성된 극성 작용기에 의한 것으로 생각되었고 담체를 충전한 처리장치에서 합성폐수를 이용한 실험 결과에서 확인되었다. 그러나 부착기구와 정확한 성장속도를 설명하기 위해서는 박테리아의 종류, pH, 표면의 극성작용기 농도에 따른 영향 등의 체계적인 연구가 수행되어야 할 것이다(14-18).

요 약

친수성 표면을 만들기 위하여 산소분위기에서 1 keV의 에너지를 갖는 아르곤 이온빔을 폴리프로필렌 담체의 표면에 조사하였다. 삼차 증류수에 대한 접촉각은 개질 전의 78°에서 최적의 조건에서 22°까지 감소하였다. 이온 보조 반응 후의 친수성 증가는 ether, carbonyl, carboxyl 등의 새로 형성된 작용기에 의한 것이며 극성 용매에 대한 안정성이 우수하므로 활성화된 표면이 폐수 내에서도 안정하다. 활성화된 폴리프

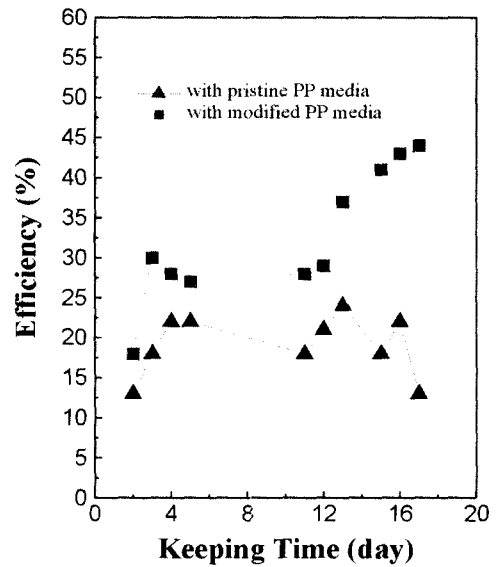


Figure 7. Treatment efficiency of reactor A(modified PP) and reactor B (pristine PP) with keeping time.

로필렌 담체를 합성폐수내의 유기물을 제거하기 위한 bio-film공정에 적용하였다. 이온 보조 반응법으로 친수성 표면으로 개질된 PP 담체는 극성 용매내에서 극성작용기가 유지되었으므로 안정된 표면 특성을 이용하여 박테리아 부착의 생물막 공정에 대한 연구를 수행하여 미생물의 부착은 표면의 염기성 극성작용기에 의하여 증진됨을 확인하였다. 합성폐수에 대한 처리 효율은 30%까지 증가 하였으며 장시간에 걸친 COD 농도 감소 효과를 나타내었으므로 이온 보조 반응법에 의하여 처리된 PP고분자를 수질 개선용의 담체로 사용하여 처리효율을 증가시킬 수 있음을 확인하였다.

감 사

이 논문은 2001년도 상지대학교 교내 연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. Sadr Ghayeni, S. B., P. J. Beatson, R. P. Schneider, and A. G. Fane (1998), Adhesion of Waste Water Bacteria to Reverse Osmosis Membranes, *J. Membr. Sci.* **138**, 29-42.
2. An, Y. H., R. J. Friedman (1998), Concise Review of Mechanism of Bacterial Adhesion to Biomaterial Surfaces, *J. Biomed. Mater. Res.(Appl. Biomater.)* **43**, 338-348.
3. Mittelman, M. W. (1998). Structure and Functional Characteristics of Bacterial Biofilms in Fluid Processing Operations, *J. Dairy Sci.* **81**, 2760-2764.
4. Dillon, R., L. Fauci, A. Fogelson, and D. Gaver (1996), Modeling Biofilm Processes using the Immersed Boundary Method, *J. Comp. Phys.* **129**, 57-73.
5. Good, R. J., M. Islam, R. E. Baier, and E. Meyer (1998), The Effect of Surface Hydrogen Bonding (Acid-Base Interaction) on the Hydrophobicity and Hydrophilicity of Copolymers: Variation of Contact Angles and Cell Adhesion and Growth with Composition, *J. Dis-*

- persion Sci. Technol.* **19**, 1163-1174.
6. Han, S., W.-K. Choi, K. H. Yoon, and S.-K. Koh(1999), Surface Reactions on Polyvinylidene fluoride (PVDF) Irradiated by Low Energy Ion Beam in Reactive Gas Environment, *J. Appl. Polym. Sci.* **72**, 41-47.
 7. Han, S., S.-C. Choi, W.-K. Choi, and S.-K. Koh, K. H. Yoon, and H. K. Lee (1999), Enhancing adhesion of Pt/Poly(vinylidene fluoride) by a keV Ar⁺ irradiation in O₂ environment, *J. Mat. Sci. Lett.* **18**, 509-513.
 8. Han, S., K.H. Yoon, and S.-K. Koh (1999), Induced Surface Reactions and Chemical States ; A Kilo-electronvolt Ion Irradiation on Simple Linear Chain Structure Polymers in an O₂ Environment, *J. Electrochem. Soc.* **146(11)**, 4327-4333.
 9. Choi, S. C., S. Han, W.-K. Choi, H.-J. Jung, and S.-K. Koh (1999), Hydrophilic group formation on hydrocarbon polypropylene and polystyrene by ion assisted reaction in an O₂ environment, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res.* **B152**, 291-300.
 10. Choi, W.-K., S.-K. Koh, and H.-J. Jung (1996), Surface chemical reaction between polycarbonate and kilo-electron-volt energy Ar⁺ ion in oxygen environment, *J. Vac. Sci. and Tech.* **A14**, 2366-2371.
 11. APHA(1998), Standard Methods for examination of water and wastewater, 20th ed., p. 5-17, American Public Health Association, Washington DC.
 12. Blankenship, R. E. and W. W. Parson (1979), The involvement of iron and ubiquinone in electron transfer reactions mediated by reaction centers from photosynthetic bacteria, *Biochim. Biophys. Acta* **545**, 429-444.
 13. Callen, B. W., M. L. Ridge, S. Lahooti, A. W. Neumann, and R. S. N. Sohdi (1995), Remote plasma and ultravioletozone modification of polystyrene, *J. Vac. Sci. Technol.* **A13**, 2023-2029.
 14. Drr, J., T. Hurek, and B. Reinhold-Hurek (1998), Type IV pili are involved in plant-microbe and fungus-microbe interactions, *Mol. Microbiol.* **30**, 7-18.
 15. Virkhaus, R., B. R. Lucchesi, P. J. Simpson, and R. J. Shebuski (1995), The Role of Adhesion Molecules in Cardiovascular Pharmacology : Meeting Review, *J. Pharm. & Exp. Thera.* **273**, 569-575.
 16. Yukoshi, T. U. and T. Matsuda (1995), Cellular Response on a Wettability Gradient Surface with Cntinuous Variations in Surface Compositions of Carbonate and Hydroxyl Groups, *Langmuir* **11**, 4135-4140.
 17. Sato, H., H. Tsuji, S. Ikeda, N. Ikemoto, J. Ishikawa, and S. Nishimoto (1999), Enhanced Growth of Human Vascular Endothelial Cells on Negative Ion (Ag⁻)-implanted Hydrophobic Surfaces, *J. Biomed. Mater. Res.* **44**, 22-30.
 18. Grasso, D. and B. F. Smets (1998), Equilibrium Modeling of Pseudomonad Aggregation and Partitioning to Dolomite, *J. Dispersion Sci. & Technol.* **19**, 1081-1106.