

광 촉매 이산화 티타늄의 개 피부에 대한 항균효과

장화석 · 김지은 · 정다정 · 이정선 · 최치봉 · 김휘율*

건국대학교 수의과대학
(게재승인: 2006년 9월 14일)

The antibacterial effect of photo-catalytic titanium dioxide on canine skin

Hwa-Seok Chang, Ji-Eun Kim, Dai-Jung Chung, Jung-Sun Lee, Chi-Bong Choi, Hwi-Yool Kim*

College of Veterinary Medicine, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

(Accepted: Sep 14, 2006)

Abstract : Photo-catalytic products have been widely used at home and hospital to prevent bacteria, virus and fungus. Activities of anti-bacteria, anti-viruses and anti-fungi are based upon direct contact of crystals and particles of titanium dioxide with pathogens, into which titanium is catalyzed by photo. Those antimicrobial activities of the photo-catalytic titanium dioxide have been proved in vitro. However, in vivo tests of those activities have not been carried out on dog skin. Aim of this study was to evaluate the antimicrobial activities of the catalytic titanium dioxide in vivo. Ten beagle dogs were divided into two groups. One group was sprayed with 10 ml of titanium dioxide (1 mg/ml) whereas the other was not. The treated dogs were exposed under the sunlight for 120 min. A set of three hairs was taken 15, 30, 60 and 120 min after the exposure and the bacteria contaminated in hairs were amplified in Muller Hilton broth at $35^{\circ}\text{C} \pm 1$ for 3 h. The supernatant of the bacterial culture was diluted 1 : 10 in phosphate-buffered saline. One milliliter of the diluents was transferred into triphenyltetrazolium medium (TTC) and incubated at $35^{\circ}\text{C} \pm 1$ for 2 days. The number of bacteria was counted. The number of bacteria colonies was decreased compared to control group. To further investigate the longevity effect of titanium dioxide, the dogs were kept in indoor without sun light for 6 and 12 h, 1, 2, 3, 7, 14 days after exposure of the chemical during each 15, 30, 60 min. The number of bacteria colony in 1 ml was counted. The number of bacterial colonies was decreased. Treated group is exposed by sun light during 15 min, the longevity effect of titanium dioxide is continued by 1 week. Treated group is exposed by sun light during 30, 60 min, the longevity effect of titanium dioxide is continued over 2 weeks. These data indicated that the photo-catalytic titanium dioxide may be used for prevent bacteria on dog skin.

Key words : antibiotic effect, dog, photo-catalytic titanium dioxide, ultraviolet B

서 론

1972년 Fujishima와 Honda [7]에 의해서 이산화 티타늄의 단 결정 전극에 빛을 조사하면 광산화 반응과 광환원 반응에 의하여 물, 수소와 산소로 분리됨을 발표하였고 그 이후 급속히 연구가 진행되어 다양한 응용분야에 대한 연구가 활발하게 진행 되었다.

이산화 티타늄은 광 촉매에 의한 항균, 소취 그리고

해독 능력이 있어 산업용 항균벽지, 화장품 첨가제, 공기청정제로 일상생활에 활용 되고 있다. 이산화 티타늄의 항균 능력은 일반 고체 물질을 250°C 에서 30분간 열을 가하거나 70% 에탄올로 소독한 것과 비슷하다고 보고 되어있다 [15]. 촉매란 화학반응이 잘 일어나게 도와주는 물질로, 자신은 변하지 않고 반응속도를 증가시키는 것을 의미한다. 광 촉매제란 빛 에너지에 의해 촉매 작용이 일어나는 물질이다 [7].

*Corresponding author: Hwi-Yool Kim
College of Veterinary Medicine, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea
[Tel: +82-2-450-3710, Fax: +82-2-450-3037, E-mail: hykim@konkuk.ac.kr]

광 촉매제가 빛을 받으면 (-)를 띠는 전자와 (+)를 띠는 정공(electron hole; h)이 만들어진다. 광 촉매의 핵심은 바로 이 전자와 정공의 강한 산화, 환원력이다. 광 촉매 반응은 이산화 티타늄에 햇빛이나 자외선이 조사되면 약 3만°C 정도의 연소반응을 통한 산화·환원반응 작용을 빛의 양만큼 반복하여 작용하기 시작한다. 이러한 작용으로 항균, 소취, 해독이 가능하게 된다 [16, 17].

이산화 티타늄 광 촉매에 의해 발생한 수산화라디칼(OH)과 과산화이온(O²⁻)은 세균의 세포막에 달라붙어 산화, 분해함으로써 세포막을 파괴하여 살균한다 [7, 11, 13].

이산화 티타늄이 자외선을 흡수하여 전자와 정공을 TiO₂ 내부에 생성한다. 따라서 많은 양의 전자와 정공을 표면에 확보함으로써 보다 높은 반응효과를 기대 할 수 있다(TiO₂ + hv ⇒ e⁻ + h). 생성된 정공은 산화력이 강하여 TiO₂ 표면 흡착물과 반응하여 수산화라디칼을 생성한다(h + H₂O ⇒ OH + H). 또한 수산화라디칼은 산화력이 높아 유기화합물과 산화반응을 일으키고, 생성된 전자는 표면흡착산소와 환원 반응 하여 과산화 이온이 생성된다. 생성된 과산화이온은 산화반응의 중간체에 붙어 산화물을 형성하기도 하고, 공기 중에 O가 생성되어 세균에 직접작용 한다(e⁻ + O₂ ⇒ O₂⁻) [4, 5, 6].

일반의 항균제와 광 촉매 이산화 티타늄의 장단점을 비교해 보았을 때, 일반 항균제는 항균력이 있는 물질이나 그 주변에 세균이 접촉했을 때 효력을 나타내지만, 이산화 티타늄 광 촉매는 이산화 티타늄 표면에서 빛 에너지를 받아 전자가 이동하므로 정공이 한곳에서만 형성되는 것이 아니다. 그래서 정공에 의해 생성 되는 수산화라디칼과 전자에 의해 생성되는 과산화이온이 이산화 티타늄 표면 곳곳에서 발생하기 때문에 세균과 접촉할 가능성이 훨씬 높아 항균, 살균, 방취 능력이 기존의 항균제보다 뛰어나다. 일반적인 항균제는 시간이 경과하면 항균력이 떨어지는데 광 촉매 이산화 티타늄은 항균력의 지속성을 보여 준다 [11].

이산화 티타늄의 항균력에 대한 *in vitro*에서의 연구는 많이 행해져 왔지만 실제 동물에 적용한 연구는 거의 없었다. 본 연구에서는 수의학분야의 소동물 임상에 있어서 이산화 티타늄의 광 촉매에 의한 피부질환의 예방을 위한 항균 효과를 알아보기 위하여 개의 피부 적용 후 태양광 조사 시간에 따른 항균 효능 및 항균 지속력을 평가 하였다.

재료 및 방법

실험동물

본 실험에 공시된 실험동물은 독립된 견사에서 6개월 이상 사육되어온 10마리의 비글견(8-10 kg, 8-26개월, 암

컷 4마리, 수컷 6마리)으로, 건강 상태가 양호하고, 실험 기간 동안 사료는 시판용 개 사료(바이오 진도)를 하루 권장량 급여하고, 물은 자유 음수 시켰다.

광 촉매 이산화티타늄 분무와 태양광 조사 및 표본의 채취

실험동물의 우측 견부를 대조군으로 두고, 좌측 견부를 실험군으로 정하였다. 대조군은 아무 처치 없이 태양광만 조사하였고 실험군은 이산화 티타늄 에어졸(Neo-Bio; Summit, Japan; 10 mg/10 ml)을 피부 위 30 cm에서 10초간 분사하였다. 광 촉매 이산화 티타늄의 태양광 조사시간에 따른 항균효능실험을 위해 분사직전, 5, 15, 30, 60 그리고 120분 간 태양광 조사 후 견부의 털을 대조군과 실험군에서 각각 3개씩 채취하였다.

광 촉매 이산화 티타늄의 항균효능 장기 지속력 검증 실험을 위해 실외에서 실험동물에 태양광을 15분, 30분 그리고 60분간 조사 한 후 실내로 이동시켜 6시간, 24시간, 2, 3, 7 그리고 14일 후에 표본을 채취하였다.

표본의 배양과 colony count

실험동물에서 채취한 표본을 Muller-Hilton broth (Komed, Korea) 5 ml에 35 ± 1°C 온도에서 3시간 증균 배양하였다. 크린 벤치 내에서 시험관에 마이크로피펫으로 M-H broth에서 0.5 ml을 뽑아 normal saline 4.5 ml에 1:10로 희석하고 이 중 1 ml을 Triphenyl Tetrazolium Chloride Medium(Compact Dry "Nissui" TC, Nissui Pharmaceutical CO., Japan)에 분주하여 온도 35 ± 1°C에서 48시간 배양하여 colony의 총수를 구하였다.

통계처리

실험결과와 유의성 및 통계처리는 paired *t*-test를 이용하였다. 모든 검정에서 *p* < 0.05를 유의성 있는 것으로 판정하였다.

결 과

광 촉매 이산화 티타늄의 태양광 조사시간에 따른 항균 효능

대조군과 실험군을 비교하여 0, 5, 15, 30, 60 그리고 120분 동안 태양광 조사 후 colony 수의 변화를 보았다. 이산화 티타늄 1회 분사 후 0분 부터 120분 동안 시간의 변화에 따라 colony의 수가 감소 하였다. Fig. 1에서 보면 태양광 조사 시간의 증가에 따라 광 촉매 되는 이산화 티타늄의 효과도 증가됨을 알 수 있었다. 광 촉매 이산화 티타늄 에어졸을 분사한 실험군에 있어서 분사 후 태양광 조사가 단 5분이 지나도 대조군 보다 항균 효

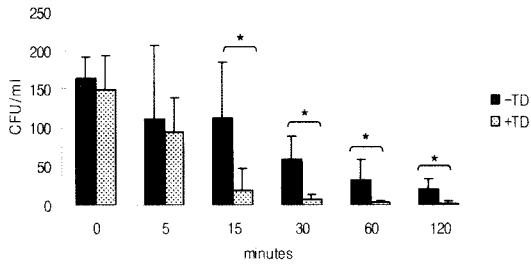


Fig. 1. Short acting antibacterial effect of photo-catalytic titanium dioxide.

+TD; Photo catalytic titanium dioxide aerosol treated group, -TD; Without photo catalytic titanium dioxide aerosol control group, CFU; Colony forming units, *; Significant difference was checked when treated group was compared with control group ($p < 0.05$).

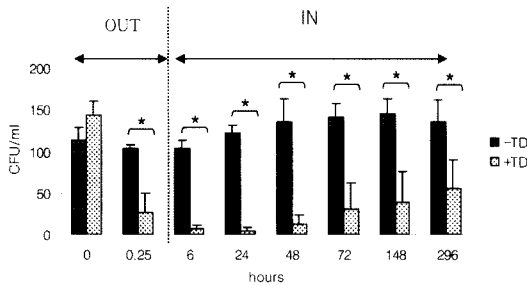


Fig. 2. Long acting antibacterial effect of photo-catalytic titanium dioxide (15 min sunlight exposure).

+TD; Photo catalytic titanium dioxide aerosol treated group, -TD; Control group without photo catalytic titanium dioxide aerosol, OUT; Outdoor stay time, IN; Indoor stay time, CFU; Colony forming units, *; Significant difference was checked when treated group was compared with control group ($p < 0.05$).

과의 높음을 보여주었다. 대조군도 0분에서 120분 동안의 태양광으로 항균효과를 보여주었지만, 실험군은 0분에서 120분 경과 시 항균효과에 있어 colony의 수가 소멸되었다. Fig. 1에서 볼 때 태양광 조사 15분 경과 후의 대조군과 이산화 티타늄 에어졸을 분사한 실험군의 TTC 배지 상의 colony의 숫자가 유의성 있는 차이를 나타내었다. 단기간 태양광 조사 15분 이상 경과부터 광 촉매 이산화 티타늄의 항균효능이 생성됨을 알 수 있었다. 60분이 경과되는 시점에서 항균효능이 극대화 되었다. 대조군에서 태양광 조사 후 TTC배지상 colony의 개수도 시간의 경과에 따라 감소를 보였지만 실험군과 비교할 때 감소의 정도는 적었다. 광 촉매 이산화 티타늄 에어졸을 분사 후 태양광을 조사한 실험군은 대조군에 비하여 단기간의 항균 효능이 있음을 알 수 있었다.

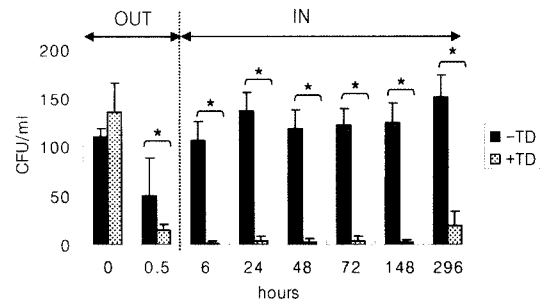


Fig. 3. Long acting antibacterial effect of photo catalytic titanium dioxide (30 min sunlight exposure time).

+TD; Photo catalytic titanium dioxide aerosol treated group, -TD; Control group without photo catalytic titanium dioxide aerosol, OUT; Outdoor stay time, IN; Indoor stay time, CFU; Colony forming units, *; Significant difference was checked when treated group was compared with control group ($p < 0.05$).

광 촉매 이산화 티타늄의 장기 항균지속성 검증

태양광 조사 15분

태양광 조사 15분 후 대조군과 실험군을 비교 하였을 때 태양광조사 직후부터 14일까지 뚜렷한 항균 효능의 차이를 알 수 있었다(Fig. 2). 단기간의 항균 효과 결과에서 알 수 있었듯이, 0분에서 15분이 경과한 후 TTC 배지상 colony의 변화는 유사 하였다. 대조군과 실험군을 태양광조사 후 실내로 비글견을 이동하고 계류시켜 6시간 그리고 1, 2, 3, 7, 14일째 평가한 결과를 살펴보면, 실내에서 6시간이 지난 뒤 TTC 배지상의 colony의 개수 차이가 증가 됨을 알 수 있고 48시간이 경과된 시점까지 그 격차가 증가 되고, 3일부터는 점차 격차가 감소되었다. 대조군에 비하여 실험군에서 알 수 있듯이, 광 촉매 이산화 티타늄 에어졸을 분사 후 태양광의 15분 조사 후 실내로 이동시켜 계류하였을 때 48시간까지 항균 효능이 극대화되었음을 알 수 있었고, 72시간 경과 후부터 colony의 수가 증가됨을 알 수 있었다.

태양광 조사 30분

태양광 조사 30분 후 대조군과 실험군을 비교 하였을 때, 태양광 조사 직후부터 14일이 경과된 시점까지 뚜렷한 항균 효능의 차이를 알 수 있었다(Fig. 3). 단기간의 항균 효과 결과에서 알 수 있듯이, 0분에서 30분이 경과 후 TTC 배지 상 colony의 변화는 유사하였고, 태양광 조사 후 실내에서 6시간, 1, 2, 3일, 1주일 그리고 2주일째, 대조군과 실험군의 colony 수를 비교하면, 태양광 조사 30분이 지난 뒤 TTC 배지상의 colony 수의 차이가 증가 됨을 알 수 있고, 7일이 경과된 시점까지 차이가 증가되고, 7일부터 14일까지 수의 차이는 감소

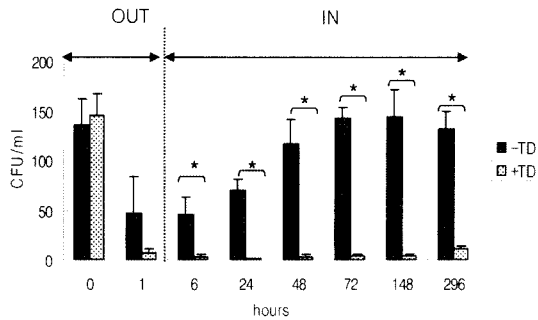


Fig. 4. Long acting antibacterial effect of photo catalytic titanium dioxide (60 min sunlight exposure). +TD; Photo catalytic titanium dioxide aerosol treated group, -TD; Control group without photo catalytic titanium dioxide aerosol, OUT; Outdoor stay time, IN; Indoor stay time, CFU; Colony forming units, *, Significant difference was checked when treated group was compared with control group ($p < 0.05$).

되었다. 광 촉매 이산화 티타늄 에어졸을 분사 후 태양광 30분 조사 후 실내로 이동시켜 계류하였을 때, 대조군의 항균효능은 태양광조사 30분 후 경미하게 생성되었다가 실내로 이동시킨 후 항균 효능이 없어짐을 보여주었다. 대조군에 비하여 실험군에서 7일까지 항균효능이 극대화 되었음을 알 수 있었고, 14일 경과 후부터 colony 수가 증가됨을 알 수 있었다. 항균 지속력에 있어 태양광조사 15분보다 30분이 지속력의 증가를 보여주었다.

태양광 조사 60분

태양광 조사 60분 후 대조군과 실험군을 비교 하였을 때, 태양광 조사 직후부터 14일이 경과된 시점까지 뚜렷한 항균효능의 차이를 알 수 있었다(Fig. 4). 태양광 조사시간에 따른 항균 효과 결과와는 다르게, 0분에서 60분이 경과 후 TTC배지상 colony 수의 변화는 유사하였다. 다른 결과를 따르면 증가하여야 하지만 아마도 실험 과정 중에 발생한 회석량의 오차인 듯 사려된다. 실험동물을 계류하고 6시간, 1, 2, 3, 7 그리고 14일이 경과 할 때마다, 대조군과 실험군을 비교하면, 태양광조사 60분 후 실내로 이동하고 나서는 시간이 경과함에 따라 TTC 배지에서 colony의 개수 변화가 증가 됨을 알 수 있었다. 실내로 이동시켜 6시간이 경과되는 시점은 태양광 조사 60분 후의 colony 수의 변화와 동일하였지만, 1일부터 7일이 경과된 시점까지 대조군과 실험군의 colony 수의 차이가 증가되고, 7일부터 14일까지 변화의 차는 감소되었다. 대조군의 항균효능은 태양광 조사 60분 후 경미하게 생성되었다가 실내로 실험건을 이동시킨 후 6시간 지속되다가 1일이 지나는 시점부터 서서히

항균효능이 없어짐을 보여주었다. 대조군에 비하여 실험군에서 광 촉매 이산화 티타늄 에어졸을 분사 후 태양광 60분 조사 후 실내로 이동시켜 계류하였을 때 7일까지 항균 효능이 극대화 되었음을 알 수 있었고, 14일이 경과 후부터 약간의 colony의 수가 증가됨을 알 수 있었다.

고 찰

광 촉매로 이용 될 수 있는 다양한 물질 중에 주로 이산화 티타늄의 결정형이 이용되고, 촉매 반응을 일으키는 에너지가 387 nm 정도로 태양광으로부터 충분한 에너지를 받을 수 있고, 화학적으로 안전하고, 광 활성이 우수하며, 생체에 무해하다는 점이 우수하다 [5, 8, 13].

이산화 티타늄의 광 촉매로서 항균능력은 생체에서 자외선뿐만 아니라 자외선 파장보다 에너지가 낮고, 파장이 긴 가시광선에서 광 촉매 현상이 일어날 때 발생한다. 이산화 티타늄의 광 촉매 효능을 좋게 하기 위하여 이산화 티타늄이 가능하면 넓은 영역에서 많은 빛을 받는 것이 중요하다. 이산화 티타늄 광 촉매 입자를 작게 하면 할수록 표면적이 증가하는데 이산화 티타늄의 입자가 박테리아 사이즈의 약 20분의 1 이하의 초미립자로 구성되었을 때, 광 촉매 작용을 하는 접촉면이 넓어져서 큰 입자보다 초미립자일 때 항균효과가 커진다 [15]. 빛 파장의 정도가 자외선(300-400 nm), 햇빛(290-325 nm)에 반응하여 항균효과가 생성 된다 [10]. 항균력을 비교하기 위해 항균제의 특성을 보면, 유기계 항균제는 초기 항균력이 우수하나 항균지속성이 떨어지고, 균사체가 표면에 잔존하며, 균사체에서 endotoxin을 발생시킨다 [5]. 그러나 광 촉매 항균제는 균사체까지 분해하고, 균사체에서 발생하는 endotoxin까지 분해하여 지속적인 항균력을 보여준다.

실험건의 피부에 이산화 티타늄 에어졸을 스프레이했을 때, 피부 표면을 코팅하여 광 촉매 막을 형성한다. 이산화 티타늄이 광 촉매 되어 병원성세균, 바이러스, 곰팡이, 여러 형태의 세포 특히 *E. coli*에 항균력이 있음은 1985년 Matsunaga의해 알려졌다 [12, 14]. 이에 수의 분야에서도 적용을 하였을 때 항균효능이 있는지 평가하기 위해 실험건에 적용하였다. 일단 실험동물 피부의 세균총수를 알아 내기 위해 멸균면봉으로 채취하는 방법과 실험동물의 털을 채취하는 방법을 적용한 바 멸균면봉 사용 시 세균총수의 표준편차가 심하였다. 이에 털을 채취하여 세균총수가 TTC배지상에 세기 용이한 150-200개의 범주에 들기 위해 털의 개수와 M-H broth에 증균시간을 정하였다. 3개의 털을 3시간 증균 배양으로 정하였을 때 표준편차의 범위가 가장 적었다.

이산화 티타늄 에어졸(10 mg/10 ml)을 실험견 피부에 1회 분사를 적용하고, 태양광을 조사하였을 때 대조군에 비하여 실험군은 15분이 경과 후부터 항균력이 생성됨을 알 수 있었고, 태양광조사 2시간이 경과 되었을 때는 colony 수가 없어지는 것을 알 수 있었다. 태양광 하에 서는 대조군도 항균작용이 일어나지만, 실험군에서 항균효능이 빠르게 일어남을 알 수 있었다. 이산화 티타늄이 광 촉매 되어 태양광 조사시간에 따라 항균력이 작용됨을 알 수 있었다. 항균 지속성 실험에 있어서도 이산화 티타늄 에어졸의 실험군이 대조군에 비하여, 15, 30, 60분간 태양광 조사 후 실내에서 2주 동안 계류하였을 때 항균력이 2주일 동안 유지됨을 알 수 있었고, 15분보다 30분, 30분보다 60분의 태양광 조사 후의 항균력이 우수함을 알 수 있었다. 균 배양 시 TTC배지의 선택은 세균 수 측정에 있어서 오차를 줄이고, 대조군과 실험군의 colony 수의 변화를 한 시야에 측정하고, colony 수 측정도 용이하여 결정하였다. 그러나 태양광의 노출시 노출된 태양광선의 강도를 일정하게 설정하지 않은 문제점이 있었다 그러므로 일정한 태양광선 강도 내에서의 추가적인 연구가 필요하다.

광 촉매 이산화 티타늄은 산업제재, 공기 청정기, 화장품 첨가제로 사용되고 있는바 생체에 안전성이 있음이 여러 해에 걸쳐 알려져 왔다 [1, 2, 3, 4, 7]. 본 실험에서도 이산화 티타늄 에어졸의 적용으로 인한 개의 피부에 발적, 수포형성, 미란, 궤양과 같은 병변이 나타나지 않아, 개의 피부에 대해 안전하게 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

본 실험의 결과, 광 촉매 이산화 티타늄은 오염된 개의 피부에서 항균력이 검증되었으며 또한 항균지속성이 우수하여 피부병의 예방과 보호에 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 사료된다.

결 론

일반적인 비글견의 피부에 광 촉매 이산화 티타늄 에어졸을 분사 후 태양광 조사 시간에 따른 TTC 배지상의 colony 수를 통하여, 대조군과 실험군을 비교하였을 때, 15분 경과 시 colony 수의 차이가 증가되기 시작하여 120분 경과 시 실험군에서 colony의 수가 상당히 감소됨을 알 수 있었다. 항균 지속성은 광 촉매 이산화 티타늄 에어졸을 비글견 피부에 분사 후 태양광 조사 30분 이상일 때, 항균 지속성이 2주 이상 유지됨을 알 수 있었다.

광 촉매 이산화 티타늄 에어졸을 피부에 분사 후 항균효능은 단기간인 경우 15분 이상 태양광 조사시에 나타났으며, 항균효능을 장기간 지속시키는 데에는 이산

화 티타늄 분사 후 30분간 이상 태양광 조사를 2주간 이내 간격으로 실시하는 것이 적합할 것이다.

참고문헌

1. **Blake DM.** Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air. pp. 211-213, National Renewable Energy Laboratory, Boulevard, 1994.
2. **Blake DM.** Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air. Update Number 1. pp. 254-256, National Renewable Energy Laboratory, Boulevard, 1995.
3. **Blake DM.** Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air. Update Number 2. pp. 88-89, National Renewable Energy Laboratory, Boulevard, 1997.
4. **Blake DM, Pin C, Manass Z, Edward J, Jie Huang.** Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells. Sep Puri Meth 1999, **28**, 1-50.
5. **Crosby HA, Bion JF, Penn CW, Elliott TS.** Antibiotic-induced release of endotoxin from bacteria in vitro. J Med Microbiol 1994, **40**, 23-30.
6. **DeRenzi FA.** Endotoxin-inactivating potency of hydrogen peroxide effect on cell growth. J Dent Res 1981, **60**, 933-935.
7. **Fujishima A, Honda K.** Electrochemical photocatalysis of water at semiconductor electrode. Nature 1972, **238**, 37-38.
8. **Hien N, Thomas MD, Ebtisam WJ.** Photocatalytically-mediated disinfection of water using TiO_2 as a catalyst and spore-forming *Bacillus pumilus* as a model. Environ Sci Health 1995, **21**, 627-636.
9. **Homma Y, Matsuura M, Kumazawa Y.** Studies on lipid A the active center of endotoxine structure activity relationship. Nippon Saikingaku Zasshi 1989, **44**, 585-608.
10. **Issekutz AC.** Removal of gram-negative endotoxin from solutions by affinity chromatography. J Immunol Methods 1983, **31**, 275-281.
11. **Kotani S, Takada H, Tsujimoto M, Ogawa T, Takahashi I, Ikeda T, Otsuka K, Shimauchi H, Kasai N, Mashimo J.** Synthetic lipid A with endotoxic and related biological activities comparable to those of a natural lipid A from an *Escherichia coli* re-mutant. Infect Immun 1985, **49**, 225-237.

12. **Matsunaga T, Tomoda R, Nakajima T, Nakamura N, Komine T.** Continuous-sterilization system that uses photoconductor powders. *Appl Environ Microbiol* 1988, **54**, 1330-1333.
13. **Matsunaga T, Tomoda R, Nakajima T, Wake H.** Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS. Microbiol Let* 1985, **29**, 211-214.
14. **Satio T, Iwase T, Horie J, Morioka T.** Mode of Photo catalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO_2 on mutants streptococci. *J Photoche Photobio* 1992, **21**, 369-379.
15. **Sunada K, Kikuchi Y, Hashimoto K, Fujishima A.** Bactericidal and detoxification effects of TiO_2 thin film photo catalysts. *Environ Sci Tec Biol* 1998, **26**, 1-21.
16. **Wan-Chun C, Ming-Hwa C, Tse-Min L.** Incidence of highly genetically diversified *Vibrio parahaemolyticus* in seafood imported from asian countries. *Bot Bull Acad Sin* 1999, **40**, 207-212.
17. **Wei C, Lin W, Zulkarnain W, Nathan E, Zhu K.** Bactericidal activity of TiO_2 photocatalyst in aqueous media toward a solar assisted water disinfection system. *Environ Sci Techno* 1994, **28**, 934-938.