

층상이중수산화물에 의한 인공지하수내의 박테리오파지 T7 제거

Removal of Bacteriophage T7 from Artificial groundwater by Layered Double Hydroxide

박정안 · 이창구 · 강진규 · 김성배*[†]

Jeong-Ann Park · Chang-Gu Lee · Jin-Kyu Kang · Song-Bae Kim*[†]

서울대학교 환경미생물공학연구소 · *서울대학교 지역시스템공학과 · 농업생명과학연구원

Environmental Biocolloid Engineering Laboratory, Seoul National University

*Department of Rural Systems Engineering · Research Institute for Agriculture and Life Sciences, Seoul National University

(2011년 4월 12일 접수, 2011년 6월 26일 채택)

Abstract : The objective of this study was to investigate the virus removal from artificial groundwater using Mg-Fe layered double hydroxide (LDH). Batch experiments were conducted under various experimental conditions to examine bacteriophage T7 removal with Mg-Fe LDH. Results showed that the removal of T7 by Mg-Fe LDH was a fast process, reaching equilibrium within 2~3 hrs. Mg-Fe LDH had the virus removal capacity of 1.57×10^8 pfu/g with a removal percent of 96%. Results also showed that the effect of solution pH on T7 removal was minimal between pH 6.2 and 9.1. The influence of anions (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-}) on T7 removal was significant due to their competition with bacteriophage at the sorption sites on LDH, while the effect of NO_3^- was negligible. This study demonstrated that Mg-Fe LDH could be applied as adsorbents for virus removal in water treatment.

Key Words : Layered Double Hydroxide, Virus Removal, Bacteriophage T7, Sorption, Batch Test

요약 : 본 연구의 목적은 마그네슘-철 층상이중수산화물(Mg-Fe LDH)을 이용하여 인공 지하수에서 바이러스를 제거하는 것이다. Mg-Fe LDH를 이용한 박테리오파지 T7의 제거를 관찰하기 위하여 다양한 실험조건에서 회분실험을 실시하였다. 실험 결과, Mg-Fe LDH에 의한 T7 제거는 빠른 반응으로써, 2~3시간 안에 평형에 도달하였다. Mg-Fe LDH의 T7 제거능은 1.57×10^8 pfu/g이었고, 제거율은 96%이었다. 또한, pH 6.2~9.1 범위에서 용액 pH가 T7 제거에 미치는 영향은 미미하였다. 음이온들(SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-})이 T7 제거에 미치는 영향은 중요하였는데, 이유는 이들 음이온들이 LDH상의 흡착지점에 T7과 경쟁하기 때문이다. 반면, 질산염(NO_3^-)이 T7 제거에 미치는 영향은 미미하였다. 본 연구에 의하면, Mg-Fe LDH는 흡착제로써 수처리 과정에서 바이러스제거에 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

주제어 : 층상이중수산화물, 바이러스제거, 박테리오파지 T7, 흡착, 배치실험

1. 서론

국내 지하수 이용 현황을 살펴보면, 농어촌 지역의 먹는 물 급수량은 81.1%가 지하수에 의존하고 있고, 소규모 수도 시설의 73.2%(마을상수도 80.3%)가 지하수를 사용하는 것으로 파악되고 있다. 더불어, 마을상수도 등 소규모 수도 시설은 농경지, 축사 등 오염원이 인근에 위치하여 오염가능성이 상존하며, 시설 노후화 현상이 심화되고, 소독처리가 미흡한 것으로 보고되고 있다.¹⁾ 또한, 수련원, 집단급식소 등에서 빈발하고 있는 바이러스(virus) 식중독의 주요 발병 원인이 지하수로 추정된다는 보건당국의 보고가 있다.¹⁾ 먹는 물과 관련된 바이러스는 매우 적은 개체수로도 인체에 질병을 일으킨다. 미국, 일본에서는 식중독 환자 중 상당수가 바이러스에 기인한 것으로 판명되고 있다. 특히, 국내의 경우 음용수와 식품용수로서 지하수를 사용하고 있어서, 바이러스에 의하여 지하수 오염이 될 경우, 이로 인한 질병의 발생 확률이 매우 높다.

일반적으로 바이러스는 크기가 매우 작기 때문에 처리가 쉽지 않으나, 응집·침전, 여과, 소독 등 정수처리 공정에서

제거될 수 있다. 하지만, 소규모 지하수 공급인 경우 일반적인 수 처리 방법인 응집·침전이나 살균 등의 과정에 의한 처리가 제대로 이루어지지 않은 실정이다.²⁾ 정수 처리 시스템에서, 응집·침전에 의한 바이러스 제거가 어느 정도 가능하지만, 응집의 경우에는 많은 양의 슬러지(sludge)를 발생시킨다. 또한, 살균소독의 경우 염소 과다 주입 시 소독 부산물 생성되는 문제가 발생된다. 반면, 흡착여과에 의한 제거는 슬러지 발생량이 적고, 2차 부산물의 생성이 적으며, 에너지 사용이 적은 친환경적인 방법이다.³⁾ 하지만, 일반적인 모래여과는 바이러스 제거 정도가 매우 낮으므로, 효율적인 바이러스 제거가 가능한 여과가 필요하다.

층상이중수산화물(layered double hydroxide, LDH)은 2차원 나노구조로 된 점토(clay)의 한 종류이다. LDH는 6개의 수산기(OH⁻)가 팔면체(octahedral) 형태로 둘러싸고 있는 2가 양이온들의 일부가 3가 양이온에 의해 이질동상형(isomorphous)로 치환되어 판(sheet)이 양전하를 띠는 구조이다(Fig. 1). 판의 양전하는 판 사이층(interlayer region)에 존재하는 음이온들에 의해 상쇄된다. 또한, 일부 수소 결합된 물 분자들이 사이층 안의 빈 공간을 차지하기도 한다.⁴⁻⁶⁾

[†] Corresponding author E-mail: songbkim@snu.ac.kr Tel: 02-880-4587 Fax: 02-873-2087

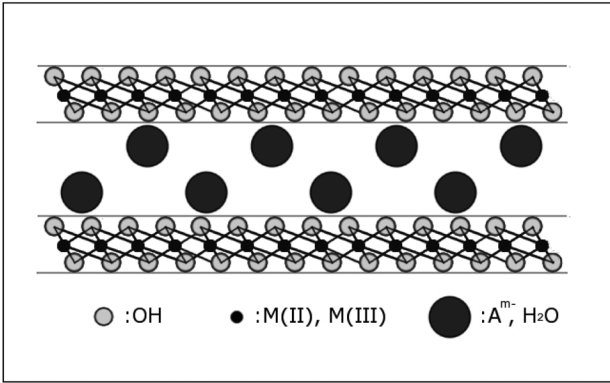


Fig. 1. Schematic diagram for the layered double hydroxide structure.

LDH는 자연상태로 존재하지만 이를 제조하는 것이 상대적으로 간단하고 경제적이기 때문에, 인공적으로 제조하여 다양한 분야에 적용되고 있다. LDH는 비표면적이 크고, 다른 교환체에 비해 음이온 교환능력이 크며, 열에 대한 안정성이 높다는 장점을 가지고 있어서, 음이온성 오염물질의 제거에 적용될 수 있다.^{4,7-9)} 따라서, LDH는 흡착제로써 바이러스 제거에 적용될 수 있는데, 해외의 경우 LDH를 이용한 바이러스 제거 연구 사례가 드물고,^{10,11)} 국내의 경우에는 전무한 실정이다. You 등¹⁰⁾은 마그네슘(Mg)-알루미늄(Al) LDH를 이용하여 박테리오파지(bacteriophage) MS2와 ϕ X174의 흡착 제거실험을 수행하였고, Zin 등¹¹⁾은 Mg-Al LDH와 아연(Zn)-알루미늄(Al) LDH를 이용한 MS2와 ϕ X174의 제거실험을 실시하였는데, 이들은 모두 알루미늄 기반(Al-based) LDH를 이용하였다.

따라서, 본 연구에서는 철(Fe) 기반의 LDH중 오염물질의 제거 연구에 이용되는 Mg-Fe LDH의 바이러스 제거특성을 살펴보았다. 실험에는 박테리오파지 T7을 모델바이러스로

사용하였다. T7은 MS2나 ϕ X174에 비하여 크고, 꼬리가 달려있는 특징이 있는데, 정이십면체(icosahedral)의 머리와 비수축성 꼬리(noncontractile tail)로 구성되어 있으며(Fig. 2), 그 크기는 머리 60 nm, 꼬리 17 nm인 것으로 알려져 있다.^{12,13)} 소수의 연구자들이 T7을 이용하여 자철석과 점토 광물에서 박테리오파지의 흡착을 연구하였다.^{14,15)} 실험을 위하여, Mg-Fe LDH를 제조하고, 다양한 조건에서 배치실험을 수행하여 바이러스에 대한 LDH의 제거율(removal percent)과 제거능(removal capacity)을 분석하였다. Mg-Fe LDH의 특성을 분석하기 위하여, 전계방출주사현미경(field-emission scanning electron microscope, FESEM), X선 회절(X-ray Diffractometer, XRD)분석, 그리고 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 표면적 분석을 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. LDH 제조 및 특성 분석

2가(Mg^{2+}), 3가 양이온(Fe^{3+})으로 이루어진 Mg-Fe LDH는 각각의 질산염 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 이용하여 공침법(co-precipitation)으로 제조하였다. 실험에 사용되는 시약들은 Sigma Aldrich에서 구매하였다. 앞에서 언급한 700 mL 질산염 용액(Mg/Fe molar ratio = 2)을 펌프(QG400, Fasco, USA)를 통해 3 mL/min의 속도로 한방울씩 NaOH (3.5 mol)와 Na_2CO_3 (0.94 mol)가 혼합된 1,000 mL 염기성 수용액(pH = 13)에 떨어뜨렸다. 이 때 생성된 침전물을 65°C 오븐에서 18시간 동안 건조하였고, 나트륨 이온(Na^+)을 제거하기 위하여 증류수로 깨끗이 세척하였다. 최종 침전물을 8,500 rpm에서 20분간 원심분리 한 후 상등액을 제거하고, 분리된 침전물은 105°C 전기로(C-FMA, Vision Lab, Korea)에서 24시간 재건조한 후 ball mill에서 갈아주었다. 이렇게 제조된 Mg-Fe LDH는 300°C 전기로에서 24시간 고온처리(calcination)하여 실험에 사용하였다.

LDH의 광물 형태를 알아보기 위하여 XRD 분석(D8 Advance, Bruker, Germany)을 수행하였는데, 40 kV, 40 mA,

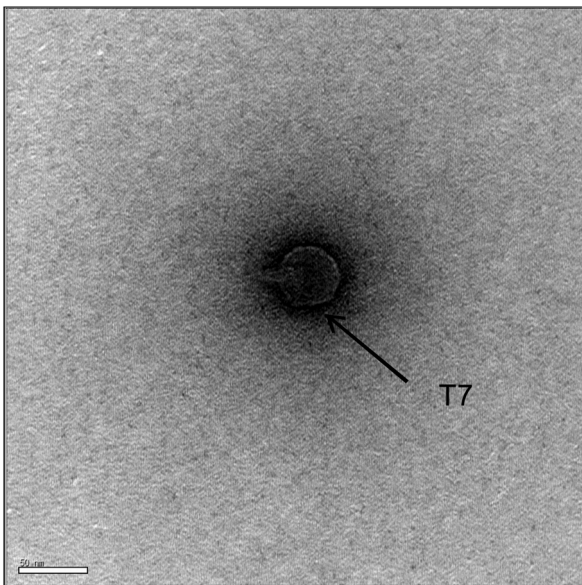


Fig. 2. Transmission electron microscope image of bacteriophage T7 used in the experiment (bar = 50 nm).

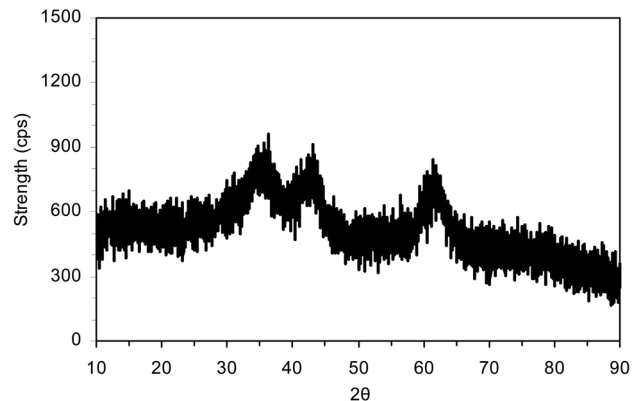


Fig. 3. X-ray diffraction pattern for Mg-Fe layered double hydroxide used in the experiment.

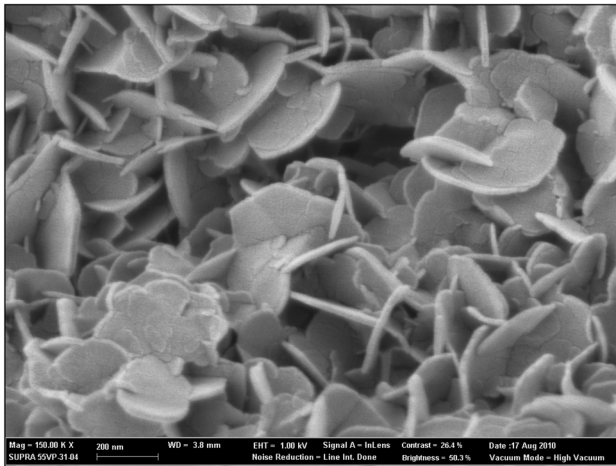


Fig. 4. Field emission scanning electron microscopy image of Mg-Fe layered double hydroxide used in the experiment (bar = 200 nm).

CuK α radiation(=1.5406 Å)을 이용하여 분석하였다. Fig. 3에 제시한 것처럼, 300°C에서 고온처리한 Mg-Fe LDH는 금속 산화물(MgO, FeO) 상(phase)을 나타냈다. 또한, 합성된 Mg-Fe LDH를 FESEM (SUPRA 55VP, Carl Zeiss, Germany)을 이용하여 분석하였는데(Fig. 4), 얇은 판 형태의 결정체(crystalline)로 이루어져 있으며, 나노크기의 공극(pore)도 관찰되었다.¹⁰⁾ 그리고, 비표면적(BJH surface), 전체공극부피(total pore volume), 평균공극직경(average pore diameter)은 N₂가스 흡착-탈착 기법(ASAP 2010, Micromeritics, USA)을 이용하여 측정하였다. 측정결과, 비표면적은 101.78 m²/g, 전체공극부피는 0.0508 cm³/g, 그리고 평균공극직경은 1.995 nm이었다.

2.2. 바이러스 정량법

실험에 사용된 바이러스인 박테리오파지 T7 (ATCC BAA-1025-B2)은 American Type Culture Collection (ATCC)을 통하여 구입하였으며, 숙주(host)는 *Escherichia coli* B (ATCC 11303)를 사용하였다. 박테리오파지의 정량은 double agar overlay plaque assay에¹⁶⁾ 의해 이루어졌다. 0.2 mL 배양된 숙주와 0.1 mL 희석된 바이러스 샘플을 5 mL soft agar에 넣고, trypticase soy agar (TSA) 평판(plate)에 부은 후, 골고루 퍼뜨려서 고체화 시켰다. 그 후 플레이트를 뒤집어서 37도 배양기에 4시간 보관하였다. 실험에 사용한 모든 배지와 초자기구들은 다른 미생물에 의한 오염을 방지하기 위하여, 17.6 psi, 121°C 조건의 가압멸균기(JISICO, J-NAS2)에서 15분간 멸균하였다.

2.3. 바이러스 제거실험

Mg-Fe-CO₃ LDH에 의한 박테리오파지 T7 제거를 살펴보기 위하여 회분실험(batch experiment)을 실시하였다. 실험은 실험결과와 신뢰도를 높이기 위해 4번 반복하여 수행하

였다. T7은 인공지하수(artificial groundwater; 0.075 mM CaCl₂, 0.082 mM MgCl₂, 0.051 mM KCl, 1.5 mM NaHCO₃, pH 7.6)에 의해 희석하여 ~10⁵ pfu/mL 농도로 실험에 사용하였다. 바이러스 용액은 LDH를 포함하고 있는 50 mL 섀트립튜브(centrifuge tube)에 첨가되었으며, 튜브를 잘 밀봉한 후 온도에 의한 바이러스의 불활성화를 막기 위해 4°C, 25 rpm으로 저온인큐베이터(JEIO TECH, IS-971R, Korea)에서 반응시켰다. 실험 후 15분간 9000 xg, 4°C에서 원심분리(HANIL, COMBI-514R, Korea)한 후, 상층액을 이용하여 double agar overlay plaque assay를 수행하였다. 대조군 튜브(control tube)의 경우 LDH 없이 바이러스 용액만 넣었으며, 다른 실험튜브와 동일한 처리절차로 실험하였다. 모든 실험은 pH 조절 없이(pH 영향 실험 제외) 이루어졌다. 이때, 바이러스 제거량은 다음 식에 의해 계산하였다:

$$S = \left[\frac{C_i - C}{M} \right] \quad (1)$$

여기에서, S는 LDH 1 g당 바이러스 제거량(pfu/g), C_i와 C는 각각 실험 전과 후의 바이러스 농도(pfu/mL), 그리고 M은 실험에 사용된 LDH 농도(g/mL)이다.

동역학적 실험(kinetic experiment)은 위의 언급한 절차대로 실험을 수행하였는데, 각각 다른 시간(5~240분) 동안 반응시킨 후 원심 분리하여 바이러스를 정량 분석하였다. 동역학적 실험결과는 유사 1차 모델(pseudo first-order model)과 유사 2차 모델(pseudo second-order model)을 이용하여 분석하였는데,^{17,18)} 이를 위하여 SigmaPlot 프로그램을 사용하였다.

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (2)$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (3)$$

여기에서, q_t는 시간 t일 때 LDH 단위질량당 제거된 바이러스 양(pfu/g), q_e는 평형상태에 도달하였을 때 LDH 단위질량당 제거된 바이러스 양(pfu/g), k₁은 유사 1차 반응 상수(1/h), 그리고 k₂는 유사 2차 반응 속도 상수(g/pfu/h)이다.

LDH의 농도의 영향을 보는 실험도, 동일한 절차를 따라 수행하였으며(반응시간 = 3시간), 이때 LDH의 농도의 범위는 1.0~4.0 g/L이었다. 또한, LDH에 의한 바이러스 제거에 있어서 pH와 경쟁 음이온(competitive anions)의 영향도 관찰하였다. pH 실험에서는 0.1 M NaOH와 0.1 M HCl 용액을 이용하여 pH를 조절하였고, pH 4.1~12.3에서 수행하였다. 경쟁음이온 실험은 인공지하수에 NO₃⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, HPO₄²⁻를 각각 1, 10, 50, 100 mM씩 첨가한 후 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응시간과 LDH 주입량에 따른 T7 제거

Mg-Fe LDH의 시간에 따른 박테리오파지 T7 제거율 및 제거능을 Fig. 5에 나타내었다. T7의 제거는 반응시간이 30분 지났을 때, 약 60%가 제거 되었고, 60분이 지난 후에는 85%가 제거되었다. 그리고, 180분이 경과한 후에는 제거율이 95% 이었고, 제거능은 1.38×10^8 pfu/g이었다. 본 실험결과에 의하면, 제거반응은 2~3시간 정도가 지난 후에 평형에 도달하였는데, 이는 LDH에 의한 T7제거가 빠른 반응을 나타낸다. 다른 연구자들도 유사한 결과를 보고하였는데,¹⁰⁾ 그들은 Mg-Al LDH에 의한 박테리오파지 MS2 제거가 빠른 반응이며, 5분 내에 70%의 MS2가 제거되고 1시간 정도에 반응이 평형에 도달한다고 보고하였다.

유사 1차 모델과 유사 2차 모델을 이용하여 실험결과를 해석하여 획득된 변수 값을 Table 1에 나타내었다. 유사 1차 모델에서 q_e 는 1.266×10^8 pfu/g이었고, k_1 은 0.0749 L/

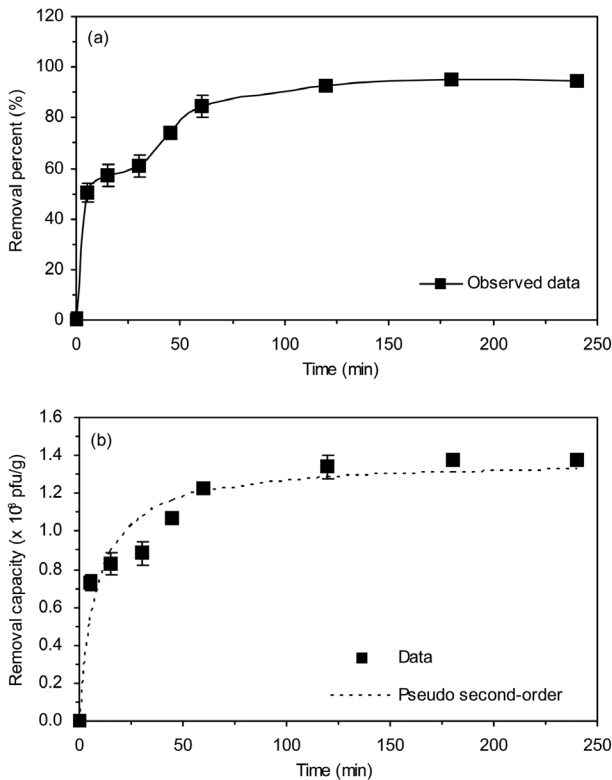


Fig. 5. Kinetics of bacteriophage T7 removal in Mg-Fe layered double hydroxide: (a) removal percent; (b) removal capacity along with pseudo second-order model fit.

Table 1. Kinetic model parameters obtained from model fitting to kinetic experimental data

Parameter	Pseudo first-order model			Pseudo second-order model		
	q_e ($\times 10^8$ pfu/g)	k_1 (1/min)	R^2	q_e ($\times 10^8$ pfu/g)	k_2 (g/ 10^8 pfu/min)	R^2
		1,266	0,0749	0,854	1,368	0,0917

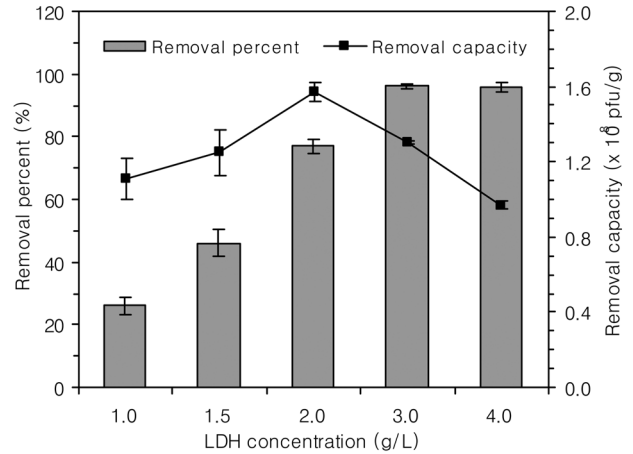


Fig. 6. Removal of bacteriophage T7 under different concentrations of Mg-Fe layered double hydroxide (LDH).

min이었다. 유사 2차 모델에 의해서 분석된 결과 q_e 값은 유사 1차 모델을 통해서 분석된 값보다 크게 나타났는데, q_e 값은 1.368×10^8 pfu/g, k_2 값은 0.0917 g/ 10^8 pfu/min이었다. Table 1에 제시한 상관계수 값(R^2)에 의하면, 유사 2차 모델($R^2 = 0.934$)이 유사1차 모델($R^2 = 0.854$)보다 실험결과에 잘 부합되는 것으로 나타났다.

Mg-Fe LDH의 주입량(1.0~4.0 g/L)에 따른 박테리오파지 T7 제거율 및 제거능을 Fig. 6에 나타내었다. LDH의 주입량이 증가하였을 때 T7 제거율이 증가하였는데, LDH 1.0 g/L에서의 제거율은 26%이었으며, LDH 3.0 g/L에서는 96%이었다. 반면, 제거능(=LDH 단위 질량당 바이러스 제거량)은 LDH 1.0 g/L와 2.0 g/L 사이에서는 1.11×10^8 pfu/g에서 1.57×10^8 pfu/g로 증가하였다가, LDH의 주입량이 4.0 g/L로 증가함에 따라 0.97×10^8 pfu/g까지 감소하였다. 즉, 주어진 조건(LDH 1.0~4.0 g/L)에서 LDH의 주입량이 증가함에 따라서 T7 제거율은 증가하지만, 제거능은 증가하였다가 다시 감소하는 것으로 나타났다.

3.2. 용액 pH와 경쟁 음이온에 따른 T7 제거

Mg-Fe LDH의 용액 pH에 따른 박테리오파지 T7 제거율 및 제거능을 Table 2에 나타내었다. 실험결과에 의하면, pH 6.2~9.1 범위에서 T7 제거율은 95% 정도, 제거능은 1.32×10^8

Table 2. Removal of bacteriophage T7 in Mg-Fe LDH at different solution pHs

pH	T7 concentration (pfu/mL)		Removal percent (%)	Removal capacity (pfu/g)
	Initial	Final		
4.1	4.05×10^5	4.03×10^3	99.16 ± 0.47	$(1.38 \pm 0.01) \times 10^8$
6.2	4.05×10^5	2.03×10^4	95.76 ± 0.73	$(1.33 \pm 0.01) \times 10^8$
7.7	4.05×10^5	1.98×10^4	95.86 ± 2.49	$(1.33 \pm 0.04) \times 10^8$
9.1	4.05×10^5	2.79×10^4	94.17 ± 0.51	$(1.30 \pm 0.01) \times 10^8$
11.1	4.05×10^5	2.30×10^2	99.95 ± 0.02	$(1.39 \pm 0.00) \times 10^8$
12.3	4.05×10^5	0.00	100.00 ± 0.00	$(1.40 \pm 0.00) \times 10^8$

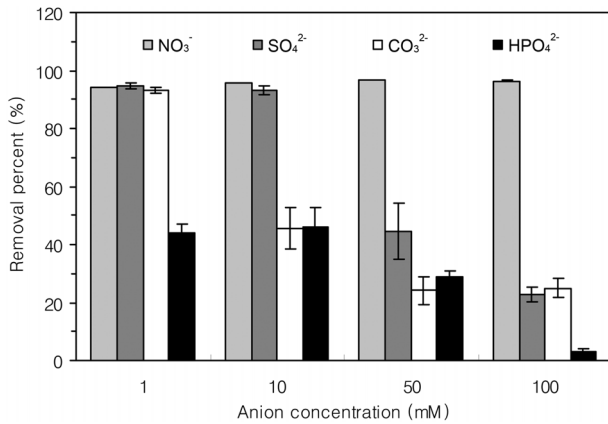


Fig. 7. Removal of bacteriophage T7 in Mg-Fe layered double hydroxide under different concentrations of anions.

pfu/g 정도로 pH의 변화에 따른 영향이 미미하였다. 일반적으로 LDH의 등전점(point of zero charge)은 pH 10~11로 알려져 있다.¹⁰⁾ 따라서, pH 6.2~9.1 범위에서 LDH는 양전하를 띄고 있으므로, 음전하를 띄고 있는 바이러스를 효과적으로 흡착할 수 있다. 다른 연구결과에 의하면,¹⁰⁾ pH 5~9에서 Mg-Al LDH에 의한 박테리오파지 MS2 제거율에 대한 pH의 영향은 미미한(1% 미만) 것으로 알려져 있다. 본 실험에서, pH가 4.1로 낮아졌을 때의 제거율은 99.2%로 중성 pH조건에서 보다 4% 정도 증가하였는데, 이는 pH변화에 따른 LDH의 제거능 증가와 관련이 있는 것이 아니라, 산성용액 조건에서 박테리오파지 사멸과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. 또한, pH가 11.1으로 높아짐에 따라 T7 제거율은 99.95%로 증가하였고, pH 12.3에서는 100%의 제거율을 나타내었는데, 이 경우도 역시 강염기성 조건에서 박테리오파지 사멸과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. 문헌에 따르면,¹⁹⁾ 강산성(높은 H⁺ 농도)이나 강염기성(높은 OH⁻ 농도) 조건에서는 수소이온이나 수산화이온이 바이러스를 구성하는 단백질과 화학적으로 반응하여 바이러스를 불활성화(inactivation) 시키는 것으로 알려져 있다.

경쟁 음이온(NO₃⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, HPO₄²⁻)이 존재할 때, Mg-Fe LDH에 의한 박테리오파지 T7 제거율을 Fig. 7에 나타내었다. 결과에 따르면, 질산염(NO₃⁻)은 주어진 농도범위(1~100 mM)에서 T7 제거율에 영향을 미치지 않았다. 황산염(SO₄²⁻)의 경우, 1, 10 mM에서는 T7 제거율에 미치는 영향이 미미하였지만, 50, 100 mM에서는 그 영향이 큰 것으로 나타났다. 탄산염(CO₃²⁻)의 경우 1 mM에서는 영향이 미미하였지만, 10 mM에서 100 mM로 그 농도가 증가함에 따라 T7 제거율에 미치는 영향이 증가하였다. 인산염(PO₄³⁻)의 경우에는 낮은 농도(1 mM)에서도 T7 제거율에 미치는 영향이 크게 나타났고, 농도가 증가함에 따라 그 영향은 증가하였다. 본 실험의 결과는 다른 문헌이 제시한 결과와 유사하다. You 등은¹⁰⁾ 황산염과 인산염이 Mg-Al LDH에 의한 박테리오파지 MS2 제거에 미치는 영향이 매우 크다고 보고하였다. 또한, 그들은 질산염이 바이러스 제거에 미치는

영향이 미미하다고 보고하였다. 이러한 결과는 이들 경쟁 음이온들의 LDH에 대한 친화력(affinity)과 밀접한 연관이 있다. 예를 들면, Mg-Al LDH에 대한 음이온들의 친화력은 CO₃²⁻ > SO₄²⁻ > NO₃⁻ 순서인 것으로 보고되었다.²⁰⁾ 본 실험 결과에 따르면, 질산염을 제외한 황산염, 중탄산염, 인산염은 Mg-Fe LDH의 T7 제거에 부정적인 영향을 미치는 것으로 나타났다. 또한, LDH에 의한 T7 제거에 가장 영향을 미치는 음이온은 인산염인 것으로 나타났다.

3.3. LDH에 의한 바이러스 제거

일반적으로, LDH에 의한 음이온들(anions)의 제거는 세 가지 다른 기작이 작용하는 것으로 알려져 있다. 첫 번째는, 표면흡착(surface adsorption)에 의해 음전하를 띤 이온들이 양전하를 띄고 있는 LDH표면에 흡착된다. 두 번째 제거 기작은, 음이온 교환과정(anion exchange process)에 의해 음이온들이 판 사이층에 존재하는 전하균형이온(charge balancing anion)인 탄산염(carbonate)을 대체함으로써 일어난다. 마지막의 경우, 고온처리한 LDH에게 수용액상에서 재구성/재수화(reconstruction/rehydration) 현상이 일어나는 과정 중에, 음이온들이 판 사이층에 삽입(intercalation)됨으로써 제거가 일어난다.²¹⁻²³⁾

하지만, LDH에서의 박테리오파지 T7 제거는 LDH 외부 표면(external surface)에서의 흡착에 의해서만 일어나는데, 그 이유는 T7의 크기(머리 60 nm, 꼬리 17 nm) 때문이다. T7은 LDH의 공극직경(≈ 2 nm) 보다 커서, LDH 내부표면(internal surface)에 접근이 용이하지 않은 것으로 보인다. 또한, T7은 LDH 판 사이층 공간(≈ 0.48 nm)보다 크기 때문에, 판 사이층에 삽입(intercalation)되는 것이 불가능한 것으로 판단된다.¹⁰⁾ 문헌에 따르면, 중성 pH조건에서 Mg-Fe LDH의 표면은 양전하를 띤 반면, T7은 음전하를 띄고 있는 것으로 알려져 있다.^{10,24,25)} 따라서, 본 실험조건(pH = 7.6)에서 T7은 정전기적 인력(electrostatic attraction)에 의해 LDH 표면에 부착되는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 회분실험을 통하여 Mg-Fe LDH에 의한 박테리오파지 T7의 제거를 관찰하였다. 동역학적 실험결과에 의하면, Mg-Fe LDH에 의한 T7 제거는 빠른 반응으로써, 2~3시간 안에 평형에 도달하였고, T7에 대하여 1.57 × 10⁸ pfu/g 제거능을 나타내었다. pH 실험결과, pH 6.2~9.1 범위에서 용액 pH가 T7 제거에 미치는 영향은 미미하였다. 경쟁음이온의 영향을 분석한 결과, SO₄²⁻, CO₃²⁻, 그리고 HPO₄²⁻이 T7 제거에 미치는 영향은 중요하였다. 본 실험에서 T7은 정전기적 인력에 의해 Mg-Fe LDH의 외부표면에 부착되어 제거되는 것으로 판단되었다. 본 연구에 의하면, Mg-Fe LDH는 흡착제로써 수처리 과정에서 바이러스제거에 적용될 수 있을 것으로 보인다.

사사

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원(일반연구자지원사업)을 받아 수행된 연구입니다 [과제 번호 2009-0073524].

KSEE

참고문헌

1. 환경부, 환경백서(2007).
2. Maier, R. M., Pepper, I. L. and Gerba, C. P., Environmental microbiology, 2nd ed., Academic Press, Vermont, 531~535 (2009).
3. Zhang, H., Zhang, J., Zhao, B. and Zhang, C., "Removal of bacteriophages MS2 and phiX174 from aqueous solutions using a red soil," *J. Hazard. Mater.*, **180**(1-3), 640~647 (2010).
4. Cavani, F., Trifirb, F. and Vaccari, A., "Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications," *Catal. Today*, **11**(2), 173~301(1991).
5. Li, F., Duan, X., "Applications of layered double hydroxides," *Struct. Bonding*, **119**, 193~223(2005).
6. Evans, D. G. and Duan, X., "Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine," *Chem. Commun.*, **5**, 485~496(2006).
7. Bish, D. L., "Anion-exchange in takovite: applications to other hydroxide minerals," *B. Mineral.*, **103**, 170~175(1980).
8. Vaccari A., "Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays," *Catal. Today*, **41**(1-3), 53~71(1998).
9. Das, N. N., Konar, J., Mohanta, M. K. and Srivastava, S. C., "Adsorption of Cr(VI) and Se(IV) from their aqueous solutions onto Zr⁴⁺-substituted ZnAl/MgAl-layered double hydroxides: effect of Zr⁴⁺ substitution in the layer," *J. Colloid Interface Sci.*, **270**(1), 1~8(2004).
10. You, Y., Vance, G. F., Sparks, D. L., Zhuang, J. and Jin, Y., "Sorptions of MS2 bacteriophage to layered double hydroxides: effect of reaction time, pH, and competing anions," *J. Environ. Qual.*, **32**(6), 2046~2053(2003).
11. Jin, S., Fallgren, P. H., Morris, J. M. and Chen, Q., "Removal of bacteria and viruses from waters using layered double hydroxide nanocomposites," *Sci. Technol. Adv. Mat.*, **8**(1-2), 67~70(2007).
12. Van Duin J., Single stranded RNA bacteriophages. In: The Bacteriophages, R. Calendar ed, Plenum Press, New York, (1988).
13. Ackermann, H. W. and Dubow, M. S., Virus of prokaryotes: General properties of bacteriophages, CRC Press, Boca Raton (1987).
14. Bitton, G. and Mitchell, R., "The removal of Escherichia coli-bacteriophage T7 by magnetic filtration," *Water Res.*, **8**, 549~551(1974).
15. Schiftenbauer, M. and Stotzky, G., "Adsorption of coliphages T1 and T7 to clay minerals," *Appl. Environ. Microbiol.*, **43**, 590~596(1982).
16. Adams, M. H., Bacteriophages, Interscience Publishers, New York(1959).
17. Ho, Y. S. and McKay, G., "The sorption of lead (II) ions on peat," *Water Res.*, **33**, 578~584(1999).
18. Mathialagan, T. and Viraraghavan, T., "Adsorption of cadmium from aqueous solutions by vermiculite," *Sep. Sci. Technol.*, **38**, 57(2003).
19. Feng, X. Y., Ong, S. L., Hu, J. Y., Tan, X. L. and Ng, W. J., "Effects of pH and temperature on the survival of coliphages MS2 and Qβ," *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, **30**(9), 549~552(2003).
20. Sato, T., Onai, S., Yoshioka, T. and Okuwaki, A., "Causticization of sodium carbonate with rock-salt type magnesium aluminum oxide formed by the thermal decomposition of hydrotalcite-like layered double hydroxide," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **57**(2), 137~140(1993).
21. Goh, K. H., Lim, T. T. and Dong, Z., "Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review," *Water Res.*, **42**(6-7), 1343~1368(2008).
22. Cheng, X., Huang, X., Wang, X., Zhao, B., Chen, A. and Sun, D., "Phosphate adsorption from sewage sludge filtrate using zinc-aluminum layered double hydroxides," *J. Hazard. Mater.*, **169**(1-3), 958~964(2009).
23. Koilraj, P. and Kannan, S., "Phosphate uptake behavior of ZnAlZr ternary layered double hydroxides through surface precipitation," *J. Colloid Interface Sci.*, **341**(2), 289~297 (2009).
24. Gerba, C. P., "Applied and theoretical aspects of virus adsorption to surfaces," *Adv. Appl. Microbiol.*, **30**, 133~168(1984).
25. Rossi, P., "Advances in biological tracer techniques for hydrology and hydrogeology using bacteriophages," Ph.D. thesis, University of Neuchâtel, Neuchâtel(1994).