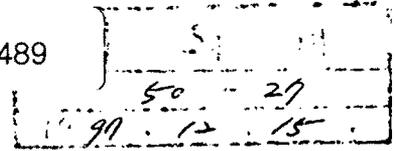


GOVP1199811489



최 종
연구보고서

628.162
L2937

굴 패각류의 재생가공 기술을 이용한 항균·흡착
동시기능을 가지는 수처리제 제조 및 응용도 개발

Development of Water Treatment Agent with
Adsorption and Antimicrobial activity using Oyster Shell

연구기관

동 서 대 학 교

농 립 부

최 종 보 고 서

1995년도 농림수산특정 연구사업에 의하여 완료한 “굴 패각류의 재생가공 기술을 이용한 흡착·항균 기능을 가지는 수처리제의 제조 기술 및 응용도 개발”에 관한 연구의 최종보고서를 별첨과 같이 제출합니다.

- 첨부 : 1. 최종보고서 8부
2. 최종보고서 디스켓 1매

1997. 12. 15

주관연구기관 : 동서대학교 청정기술 연구소

총괄연구책임자 : 신 춘 환 (인)

주관연구기관장 : 김 수 석 (직인)

농 립 부 장 관 귀 하

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “ 굴 패각류의 재생가공 기술을 이용한 항균·흡착 동시기능을 가지는 수처리제 제조 및 응용도 개발 ” 과제의 최종 보고서로 제출합니다.

1997. 12. 15.

주관연구기관 :	동서대학교 청정기술연구소		
총괄연구책임자 :	동서대학교 환경공학과 신	춘	환
공동연구원 :	동서대학교 화학공학과	조	명 찬
공동연구원 :	동서대학교 화학공학과	노	병 일
공동연구원 :	경북대학교 환경공학과	전	영 응
공동연구원 :	부산보건환경연구원	최	진 택
공동연구원 :	부 산 화 학	최	영 두
공동연구원 :	현 대 통 상	백	형 도

요 약 문

I. 제 목

굴 패각류의 재생가공 기술을 이용한 흡착·항균기능을 가지는 수처리제의 제조기술 및 응용도 개발

II. 연구개발의 목적 및 중요성

1. 연구목적

남해 청정해역을 중심으로 한 수산 양식업은 근해를 거점으로 이루어지는 고소득 사업으로 평가받고 있다. 이들 양식업 중 패류 양식은 굴 생산을 주종으로 하고 있어 경제적인 측면에서 주목할 만하다. 그러나 생산기술 및 경제적인 면에서의 장점은 인정되지만 굴 패각 형태의 폐기물 발생량의 관점에서는 많은 문제점을 안고 있다.

표 1에서 볼 수 있는 바와 같이 1993년 기준으로 327,528톤의 굴 패각의 폐기물이 발생하여 재활용 비율이 30% 정도에 그치고 있다. 그나마 재활용은 원형 그대로 사용하는 재사용(reuse)형태이며, 70% 이상이 폐기되는 실정이다. 이러한 관점에서 굴 패각의 재활용 방법을 모색하고 기술적인 타당성을 검토하여 재생가공에 의한 신 물질 개발 및 응용도를 확장하고자 한다.

표 1. 연도별 굴 폐각 발생 및 재활용 현황

(박신수율 : 9%, 단위 : 톤)

연 도	면허면적 (ha)	폐각 발생량	재 활 용				폐기량
			굴 종묘	김포자 배양	기타 (비료 등)	계	
1 9 9 1	5,224	247,744	74,323	1,250	1,000	76,573	171,171
1 9 9 2	5,224	241,912	72,573	1,250	1,000	74,823	167,088
1 9 9 3	5,224	327,528	98,258	1,250	1,000	100,508	227,020

2. 연구개발의 중요성

가. 기술적인 측면

EDX에 의한 굴 폐각의 예비실험 Data를 표 2에 나타내었다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 일반적인 다공성 무기질의 기본 원소들이 굴 폐각을 이루고 있다는 사실이 판명되었다. 특히 산처리에 의해 Ca 이온의 상대적 함량비가 증가하고 있어 CaCO₃를 주성분으로 Al, Si등의 기본 원소들이 골격 구조를 형성하는 근본적인 무기질 경향을 보여주고 있다. 특히 Al 이온은 산 처리 공정에서 제거되고 있어 Al₂O₃의 산화물 형태로 화학적인 구조 변경이 용이할 것으로 예상되며 Si는 오히려 증가하고 있어 경질 특성도 일정비율 존재하고 있음을 알 수 있다.

따라서, 굴 폐각의 소성가공에 의한 흡착기능부여 및 항균성 금속과의 이온 교환 반응에 의한 항균기능을 부여하는 신 물질 개발이 가능한 것으로 판단되어 수 중 중금속 흡착제 및 항균성 수처리제의 대 일본 수입 의존성을 탈피할 수 있을 뿐만 아니라 국제시장에서의 경쟁력 우위를 점할 수 있는 기술 축적의 이중효과를 추진할 수 있다.

표 2. 굴 폐각류의 EDX 분석자료

(Au 코팅처리)

분 석 원 소	산처리전 합량 (wt%)	산처리후 합량 (wt%)	비 고
Al - K	2.26		
Si - K	0.96	1.93	
Cu - K	5.17		
Ca - K	91.61	89.50	
Au - K	0	8.58	EDX측정시 코팅 원소
Total	100	100	

특히, 원수의 정수과정에서의 소독은 염소, 오존, 자외선 등을 이용하여 처리하고 있으나 그 각각의 장단점에 대한 상호간 보완책이 마련되어 있지 않다. 예를 들어 염소는 잔류성은 인정되지만 THM등 2차 생성물을 유발시켜 수질오염을 가중시킬 위험을 내포하고 있으며 오존은 처리효과는 뛰어나지만 잔류성이 없고 처리비용이 높아 경제성이 문제가 되고 있으며 자외선은 청결하게 소독이 가능하고 처리비용이 위의 두 방법의 중간에 위치하는 장점은 인정되지만 UV lamp의 설치비용과 자외선의 촉매작용에 의한 용존 유기물질의 반응성 여부가 미지수로 남아있다. 따라서 소독은 미생물에 대한 항균작용이 있으며 수질오염을 유발시키지 않는 수처리제의 사용을 필요로 하게 되었다는 관점에서 본 연구에서 개발하고자 하는 수처리제의 장점을 나타내고자 한다. 뿐만아니라 수중의 중금속에 대한 흡착기능을 부여함에 따라 수질정화 차원에서 일익을 담당하고자 한다.

나. 경제적 측면

굴 폐각류의 폐기량은 대형처리의 경제적 손실을 감수하고 있어 굴 생산의 원가 상승 요인으로 작용하고 있다. 충무 수협외 자료에 따르면 8ton을 대형처리 하는데 비용 20만원 정도의 비용을 지출하고 있어 93년의 폐기량을 기준으로 산정되는 연간 처리비용은 전국적으로 50여억원에 이를 것으로 추산된다. 따라서, 수처리제의 원료로 사용될 경우 제조 원가중 원료 비용이 절감되어 가격 경쟁력을 확보할 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 항균성 수처리제로 대표되는 일본의 박테킬라(경방), 노바론(동아합성) 등은 종류에 따라 가격의 차이는 있으나 1kg당 15 - 16만원의 가격으로 수입되고 있어 정밀화학제품으로서 엄청난 가격인 점에 비추어 개발하고자 하는 항균성 수처리제는 국산화된 수처리제로서 제조원가 절감 및 판매가격의 하락등의 효과에 의한 수입의존성을 탈피할 수 있다. 항균성 수처리제의 용도 및 수입물량에 대해 표 3에 나타내었다.

표 3. 대표적인 항균성 수처리제의 수입현황 (일본제품)

(수출입 통계연감 : 1994)

년 도 별	제 조 원	상 품 명	단 가 (천원/kg)	수입물량 (kg/년)	수입가격 (천원/년)	용 도
1991	경방	박테킬라	150	14,600	2,190,000	물탱크,수영장,양어장, 청량음료
	선기	아파사이더	160	2,400	384,000	냉장고,가습기,에어컨필터
	동아합성	노바론	160	4,700	752,000	수영장,양어장,방부제
	계				3,326,000	
1992	경방	박테킬라	150	19,200	2,880,000	상 동
	선기	아파사이더	180	3,100	558,000	"
	동아합성	노바론	160	5,200	832,000	"
	계				4,270,000	
1993	경방	박테킬라	130	24,100	3,133,000	상 동
	선기	아파사이더	150	4,000	600,000	"
	동아합성	노바론	130	6,400	832,000	"
	계				4,565,000	

다. 사회적 측면

폐기된 굴 패각류는 패각류에 부착된 육질의 영향으로 악취 원인균인 *S.aureus* 및 *P.Vulgaris* 등이 번식할 가능성이 크다. 이러한 악취발생의 원인을 제공하는 미생물들은 염분 등을 분해시켜 NH_3 , H_2S , Amine과 같은 냄새를 발생시킬 것이기 때문에 폐기 상태로 장시간 방치할 경우 하치장의 악취 원인이 된다. 따라서 작업장 주변의 환경정화 및 정밀상태의 유지차원에서 신속히 처리방법이 제시되어야 하고 이러한 관점에서 폐기 처리된 굴 패각류는 경제성을 감안한 신 물질로 재생가공되어 연차적으로 응용도를 개발해야 한다.

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

1. 연구개발의 세부내용

가. 산처리 기술

앞서 밝힌 바와 같이 굴 패각은 산처리에 의해 금속 이온의 일부가 산화과정을 거쳐 제거되는 특징을 가지고 있다. 본 연구에서는 산 농도조절 종류의 선택과정을 거쳐 이온교환에 필요한 금속이온 즉 K^+ 및 Na^+ 이온을 제거시키지 않는 기술이 선정되어야 한다.

나. 소성가공 기술

소성 온도의 범위를 확장하여 다공성을 조절하고 일정 크기의 cage를 확정함으로써 물리 흡착기능을 부여하고자 하며 골격 구조내의 Al_2O_3 와 SiO_2 의 비율을 조절하여 알칼리도 증대에 따른 난용성 산화물 및 염기성 염 등이 고상으로 석출되어 항균기능을 저하시키는 역 효과를 방지하여야 한다.

다. 분말화 기술

소성가공된 굴 패각은 일정 크기의 cage에 기체 분자를 흡착하고 있을 것이 예상되기 때문에 기계적 파쇄 공정에서 미분쇄 가능성을 예측할 수 있다. 또한 10 μm 이하의 분말은 경우에 따라서는 액체 질소를 이용한 냉동파쇄의 방법으로 제조가 가능한 것도 고려해야 한다.

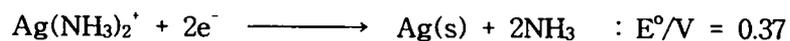
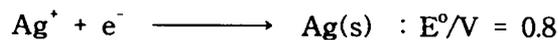
라. 기능성 부여기술

분말화된 굴 패각은 분자 구조의 조절에 따라 $\text{XM}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{YSiO}_2 \cdot \text{ZH}_2\text{O}$ 의 이온교환이 가능한 분자구조로의 변경이 가능하다. 여기서 골격 구조를 형성하지 않으나 전하의 합이 중성이 되도록 위치하고 있는 K^+ 및 Na^+ 와 항균성 금속 ion과의 이온교환이 가능하다. 항균성 금속이온은 예로부터 질산은의 소독 및 살균에 대한 이용으로 부터 예측이 가능하다. 항균성이 밝혀진 금속이온들의 살균 작용은 수은, 은, 구리, 아연, 철, 납 등의 순서로 되어있다. 실제 사용의 경우에는 이들 금속염의 용해성, 해리도 등에 따라 항균력이 지배된다. 이들 금속들 중 가장 일반적으로 사용되는 것으로는 은, 구리, 아연으로 대별된다. 여기서 K^+ 및 Na^+ 이온과의 이온교환 선택도가 가장 클 뿐만 아니라 수질오염의 규제를 넘지않는 은 이온이 적당하며 개발실적의 참고자료에서도 밝힌바와 같이 항균력 또한 가장 우수한 것으로 판명되어 Ag^+ 이온으로 이온교환 시키고자 한다.

또한 Zeloite를 무기담체로 사용하여 Ag^+ 이온을 이온교환시킨 수처리제의 수중 특성에서도 중금속 흡착기능을 가지는 것으로 판명되었으나 (환경공학회지 투고중) 물리흡착일 것으로 예상되기 때문에 소성가공 및 산처리 과정에서 Na^+ 및 K^+ 이온의 일정부분을 잔류시킨다면 수중에서의 중금속과의 이온교환에 의한 화학흡착의 가능성도 예견된다.

마. 수처리제 제조 및 수처리 기술개발

굴 패각을 이용한 수처리제는 수중에서의 용출 및 비용출형으로 선택하여 제조가 가능하다. 비용출형의 경우 다음과 같이 강한 전자 공여체를 결합시킴으로써 안정성이 증가된 수처리제가 제조될 것이며 이러한 수처리제는 접촉 mechanism 혹은 발생기 산소설에 의한 살균이 가능하다.



또한 용출형의 경우 물리흡착의 비율을 높이고 결합력을 약화시켜 제조가 가능하다. 이때는 용출된 Ag^+ 이온의 미생물 침투력에 의한 살균 mechanism이 설정된다. 흡착기능은 앞의 4)에서 밝힌 방법으로 제조가 가능하고 이들은 Cd, Zn, Cr, Hg, Pb 등의 중금속이 흡착가능한 것으로 판명되었으나 Zn의 경우 거의 흡착이 일어나고 있지 않아 연차적인 연구가 필요하다.

결과적으로 굴 패각으로부터 제조된 무기 수처리제가 3차원 망상 구조를 갖는 다공질 담체에 은 이온이 항균성 금속으로 이온교환된 구조로 되어 있기 때문에 무기담체의 다공성 특성 및 흡착특성 그리고 결합된 금속이온의 항균특성이 수중에서 나타날 것이다. 그러므로 항균성 금속의 수중 용출, 미생물의 서식환경, 미생물의 종류에 따라 각기 다른 허용범위를 가질 것으로 예상된다. 따라서 세균류, 사상균류, 조류 등의 미생물에 대한 항균력을 조사하고, 다양한 성상의 미생물에 대한 항균력 연구를 위해 미생물의 서식환경 즉 배지 조성변화 및 수환경 변화에 대한 영향을 고찰하여 중금속 흡착이 부수적으로 수발되는 조건을 설정해야 한다.

바. 수처리제로서의 용용을 위한 세부 실험내용

- 연구방법

1) 수처리제 선택

제조과정에서 물성을 달리하는 수처리제를 제조하여 다음의 기본 실험을 실시한다.

2) 미생물의 선택

가) 세균류 : ① *Staphylococcus aureus*, ATCC 6538, ② *proteus vulgaris* 등의 2종류는 요소 및 단백질 분해균으로 악취유발에 관계하는 미생물이며 ③ *salmonella choleraesuls* AATCC 4352 ④ *salmonella typhi* 등이 있다.

나) 사상균류 : ① *Trichophyton mentagrophtes*, ATCC 6205, ② *Candida albicans*

다) 곰팡이류 : ① *Aspergillus niger*, ② *penicillum citrinum* 등

라) 기타 효모 등은 필요에 따라 선택 실험한다.

3) 배지 제조

가) Halo Test

- ① 세균용 : 육즙배지, 육즙한천배지
- ② 곰팡이용 : PD배지, PDA배지

나) Shaker Flask Test

Nutrient Broth, Nutrient Agar, Tryptone Glucose Extract Agar 인산
완충용액

다) MIC (최소발육저지농도 : Minimum Inhibitory Concentration) 측정

- ① 세균용 : Mueller - Hinton Broth, Mueller - Hinton Medium
- ② 곰팡이용 : Potato - Dextrose agar
- ③ 효모용 : Yeast Morphology Agar

이상과 같이 선택된 수처리제 미생물, 배지 등의 조건으로 수처리제의 종류와 사용량에 따라 항균, 방곰팡이 효과의 정도는 달라질 것으로 예상할 수 있다. 위에서 밝힌 바와 같이 항균력 Test는 다음과 같은 공인된 방법을 사용한다.

- MIC 측정, Halo 측정, Bioassay method
- Shaker Flask Test
- 곰팡이 저항성 실험 (JIS Z 2911, ASTM G-21)

여기서 무기계 수처리제의 항균력 측정에는 MIC 측정법이 가장 적당한 것으로 되어 있기 때문에 본 연구에서는 MIC 측정치를 중심으로 필요에 따라 다른 방법과 비교 검토하고자 한다.

4) 금속ion의 용출 특성

Powder형 수처리제를 도포한 시료, 혹은 부직포 1cm³당 2ml의 용매를 사용하여 60°C에서 30분간 용출시킨 용매를 ICP를 이용하여 용출된 금속의 양을 측정 이때 기준치인 위의 조건을 변화시켜 조건에 따른 용출량을 측정한다. (비용출, 용출형)

- 온도변화 pH변화 용매밀도변화 용매 조성변화

5) 수중 미생물에 대한 항균효과 및 항균특성

수중사상균, 곰팡이균, 조류등의 미생물 서식조건의 변화와 항균제의 사용범위 측정 및 항균특성을 다음의 2가지 mechanism으로 예상할 수있다.

- 항균 금속ion에 근거한 항균작용
- 활성산소에 근거한 항균작용

항균금속 ion에 의한 항균작용은 비표면적이 큰 다공질 담체(Z)에 이온결합하고 있는 항균성 금속(M)이 담체의 활성부근에 분포하면서 해리후 금속 ion으로 용출된다. (MZ → M + Z, M = Ag⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) M은 분산 및 확산에 의해 세포막에 도달하거나 접촉에 의해 세포막들의 단백질에 흡착되어 세포의 구조를 파괴한다. 후자는 담체중의 산소가 결합된 항균금속의 촉매 작용 때문에 부분적으로 활성산소(O₂⁻, O₂⁺, O)로 전환된다. 이 활성산소는 오존(O₃)과 과산화수소(H₂O₂)와 같은 강력한 항균작용을 일으킬것으로 예상할 수 있기 때문에 다음과 같은 방법으로 위의 두 mechanism에 해당하는 항균작용을 수중 미생물을 대상으로 구별하고자 한다.

- SOD(super oxide dismutase) 첨가용액에서 항균특성
- Buffer Solution + 수처리제용액에서의 항균특성
- Buffer Solution + 수처리제 + SOD 용액에서 항균특성

위의 용액에서 잔류미생물에 대한 수처리 효과 판정

6) 생물학적 수처리 system에 미치는 영향 (하수공정)

활성sludge공법으로 운전되고 있는 기존 하·폐수처리장의 잉여sludge와 인공하수를 사용하여 SBR(Sequence Batch Reactor)로 약 3 - 4개월 순화 시킨 후 수처리제 투여균과 대조균에 대하여 다음과 같은 세부 항목들을 분석하고자 한다.

- 유기물 제거속도 변화
- 질소화합물 거동
- 인 방출 및 섭취특성
- sludge bulking에 대한 제어 능력

인공하수의 조성은 다음과 같다.

Component	Comtents**	Parameters (mg/l)
Soluble Starch	3.5 g	CODcr 600
Peptone	2.7 g	TN 73
1N-NH ₄ HCO ₃	10ml	TP 22
0.5N-NaHCO ₃	50ml	Alkalinity 240
Phospate buffer sol'n*	20ml	
Magnesium Sulfate sol'n*	10ml	
Calcium Chloride sol'n*	10ml	
Ferric Chloride sol'n*	10ml	

* Reagent for BOD Test

** Based on Artificial Feed 10L

7) 흡착기능 조사 (정수공정)

수중에 Cd, Cr, Zn, Pb, Hg를 일정양 투여하고 흡착현상을 조사하여 각각의 금속이온에 대한 최적 수처리제를 선택한다.

가) 물리흡착기능

나) 화학흡착기능

다) 수중유기물 흡착특성

① 흡착효과 ② 선택성 흡착

2. 연차별 연구내용 및 범위

구분	연구개발목표	연구개발내용 및 범위
1 차 년 도 (1996)	1. 기본자료 조사 및 수집 2. 자료분석 및 특허 대비표 작성	1) 자료분석, 특허수집 분석 2) 실험방법설정 및 결과물성의 예측 3) 후보 신물질에 대한 타당성 검토
	3. 굴 패각에 대한 처리기술 개발	1) 육질의 부패방지 방법설정 2) 전하균형을 위한 금속 ion의 첨가방법 (물리흡착을 위한 이온교환) 3) 이온교환 용량설계
	4. 소성가공 기술개발	1) Al ₂ O ₃ /SiO ₂ 비율의 조절방법 2) 다공성 조절기술 및 CaCO ₃ 함량조절방법 3) 흡착 Site 조절방법 4) 미분쇄화 공정 및 분급기술
	5. 항균기능 부여기술개발	1) 항균금속 ion의 선택 2) 항균금속 ion과의 이온교환방법 3) 항균 Mechanism 규명 4) 항균용량설계 5) 비용출형 및 용출형 Type의 설계
	6. 흡착기능 부여기술개발	1) 흡착 Site의 결정 2) 흡착 Mechanism에 대한 예상 3) 흡착용량 설계
2 차 년 도 (1997)	7. 수처리제로서의 응용기술 개발	1) 미생물 제어효과 판정 2) 흡착효과 판정 3) 분산입자의 수중특성 결정 4) 수질변화에 대한 수처리제 조절기술 5) 항균성 금속ion 용출특성 결정
	8. 정수공정에서의 적용성 판정기술개발	1) 소독효과 진단기술 2) 수중에서의 반응성 여부판정 3) 수중오염 범위에 대한 판정 4) 중금속 흡착 범위판정 5) 유기물 흡착효과 판정
	9. 기타 응용도 개발 (부산물 이용방법)	1) 무기 filler로서의 가능성 타진 2) 착색성 유무에 대한 염료용 담체이용 3) pellet화 및 충전제로서의 사용 가능성 타진
	10. Field Test	
	11. 최종 보고서	

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

1. 연구개발결과

가. 굴 패각의 소성가공에 의한 분말화

다음과 같은 공정으로 소성가공하고 분말화시켰다.

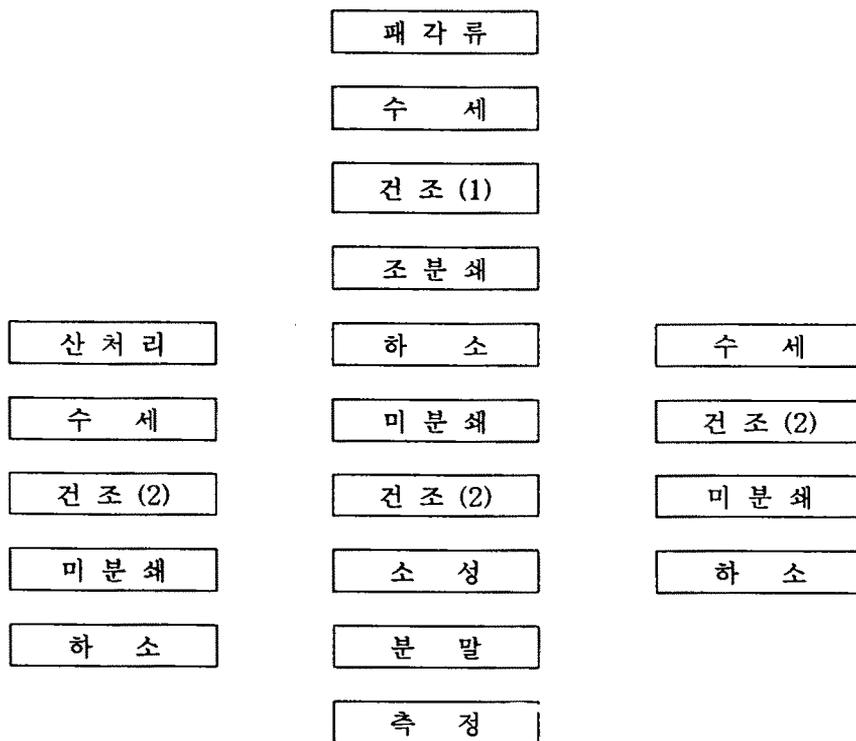


Fig.1. 굴 패각의 소성가공 및 분말화의 Flow Chart.

Fig.1의 소성가공은 최종처리로서 급냉과정을 거치는 간접소성 방식을 채택하여 분쇄했을 경우 미분말을 얻을 수 있도록 설계되었으며 중금속이나 기타 토류 금속류 및 CO₂ gas 등의 분해가스를 휘산시키는 특징을 가질 것으로 예상되며 또한 고온 소성과 급냉과정을 거치기 때문에 독성(LD₅₀)에 무해 할 것으로 예상할 수 있다.

소성온도에 따른 굴 패각의 조성을 확인하기 위하여 온도를 600~1600℃까지 변화시켜 각각의 수용액 중에서의 pH를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. 소성온도의 범위에 따른 pH의 변화

Temperature(℃)	pH	Time(min)	비 고
600 - 700	8.7	6	0.1% 수용액 (21℃)
700 - 800	11.4	6	
800 - 900	12.1	7	
900 - 1200	12.7	7	
1200 - 1600	13	6	

Table 1에 나타난 결과와 같이 소성온도가 높아짐에 따라 분말 수용액의 pH는 상승하고 있다. 따라서 굴 패각의 성분 변화는 CaCO₃에서 CaO로 바뀌고 있음을 알 수 있으며 또한 일반적으로 CaO는 수용액상에서는 CaCO₃로 환원되지만 굴 패각의 CaO는 CaCO₃로 환원되지 못하고 강염기의 특성을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 한편, 이러한 pH 변화는 항균 금속과의 이온교환 반응에서의 이온교환 용량을 예측 할 수 있는 중요한 자료가 될 것이다. 다음 Table에 이론적인 이온교환 용량 및 pH에 따른 이온교환 용량을 설계하여 나타내었다.

나. 굴 패각의 정성분석

예비 실험에서 나타난 굴 패각의 원소분석 Data를 재확인하고 가공기술을 확정하기 위하여 정밀분석 하였다. 이는 굴 패각의 소성가공 후 항균제로서의 기능을 발휘하기 위한 항균금속과의 이온교환이 가능한 금속 이온들을 예측할 수 있는 자료가 될 것이다.

Table 2. 굴 패각의 정성분석

Element	wt%	Element	wt%
Ca	54.7	Cu	0.001이하
Fe	0.022	Na	0.64
Ni	0.001이하	Ti	0.13
Si	0.33	Al	0.019
Mg	0.11	Sr	0.24
Mn	0.001이하	Cr	0.0008

Table 2에서 보는 바와 같이 예비 실험에서 나타나지 않은 Na 성분이 0.64 wt% 존재하고 있어 항균금속 이온 (Ag,Cu,Zn)과의 이온교환 속도가 빠를 것으로 예상할 수 있으며 Zeolite를 무기담체로 사용할 경우와 동일한 이온교환 반응이 예상된다.

다. 굴 패각분말의 이온교환

1) 이론적 이온교환 용량의 설계

Na-A와 금속의 일반적인 반응식은 다음과 같이 예측한다.



여기서 금속 ion을 본 실험의 경우처럼 1가 이온일때로 한정시키고 $[Z-Na_n] = [Z-Na]$ 라는 가정을 선택하면, $M^+ + Z-Na \longrightarrow Z-M + Na^+ \text{ -----(2)}$

이 반응이 평형에 도달했다면 $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln k = 0$ 따라서,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{[ZM][Na^+]}{[ZNa][M^+]} \text{ -----(3)}$$

여기서, C : 이온교환용량 (equiv./kg)

$[M^+]^\circ$: 반응에 사용한 금속이온의 농도 (equiv./kg)

$[ZNa] = C - [Na]$: 이온교환가능한 site의 농도 (equiv./kg)

$[M^+] = [M^+]^\circ - [ZM]$: 용액상에서의 이온교환 반응이 가능한 금속이온 농도(equiv./kg)

$[Na^+] = [ZM] = [M^+]^\circ - [M^+]$: 용액중의 교환반응에 참가한 금속이온 농도(equiv./kg)

와 같은 조건을 (3)식에 대입하면,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{([M^+]^\circ - [M^+])^2}{(C - [M^+]^\circ + [M^+])([M^+]^\circ - [ZM])} \text{ 와 같다.}$$

$$\text{그러므로, } \frac{(C - [M^+]^\circ + [M^+])([M^+]^\circ - [ZM])}{([M^+]^\circ - [M^+])^2} = e^{\Delta G^\circ / RT} \text{ -----(4)}$$

(4)식에서 본 실험에 선택하고자 하는 조건으로는 Na-A의 Na^+ 이온과 Ag^+ 이온과의 이온교환 반응은 급속히 일어날 것이며 등몰비로 치환될 것이기 때문에 용액 중 잔류금속 이온의 농도가 작을 것으로 예상된다. 즉, $[M^+]^\circ \gg [M^+]$ 을 대입하면

$$\frac{(C-[M']) [M']}{[M']^2} = e^{\Delta G / RT} \text{ -----(5)와 같이 간단한 관계식을 도출할 수 있다.}$$

(5)식에서 수처리제의 제조시 Na-A의 이온교환 용량에 미달하는 금속 이온을 치환시켜도 항균효과가 우수할 경우에는 $C \gg [M']^0$ 를 대입할 수 있다.

따라서, (5)식은
$$\frac{C[M']}{[M']^2} = e^{\Delta G / RT}$$

$$[M'] = \frac{[M']^2}{C} e^{\Delta G / RT} \text{ -----(6)}$$

와 같이 잔류 금속 이온의 농도를 결정할 수 있는 관계식으로 표시된다.

한편, $[M'] = [M']^0 - [ZM]$ 이므로 (6)식은

$$[M']^0 - [ZM] = \frac{[M']^2}{C} e^{\Delta G / RT}$$

$$[ZM] = - \frac{e^{\Delta G / RT}}{C} [M']^2 + [M']^0 \text{ -----(7)과 같이 치환생성물의 농도로 표시된다.}$$

(7)식을 변형하면,

$$\begin{aligned} [ZM] &= - \frac{e^{\Delta G / RT}}{C} ([M']^2 - [M']^0) \\ &= - \frac{e^{\Delta G / RT}}{C} ([M']^2 - \frac{C}{2e^{\Delta G / RT}} - \frac{C}{4e^{\Delta G / RT}})^2 + \frac{C}{4e^{\Delta G / RT}} \text{ -----(8)} \end{aligned}$$

(8)식은 Fig.1.와 같이 원점을 지나는 포물선으로 표시된다. 여기서 초기이온 농도의 범위가 $0 \leq [M'] \ll C$ 에서 꼭지점의 좌표는

$$\frac{C}{2e^{\Delta G / RT}}, \frac{C}{4e^{\Delta G / RT}} \text{ 로 결정된다.}$$

한편, (8)식을 $[M']^0$ 에 관해 미분하고 최고의 치환율을 나타내는 X를 구할때 금속이온이 치환되어 bulk상태에서 보다 무기담체와의 complex상태가 안정할 경우 X의 위치는 Fig.1.의 A영역에 나타날 것이며 반대의 안정성을 보일 경우에는 B영역에서 X의 위치가 나타날 것이다. 그러므로 본 수처리제의 경우 무기담체와의 complex형성이 용이한 A영역에서 설계하는 것이 타당하다.

또한 이온교환 용량에 비해 과잉의 금속을 주입한다면 $C \ll [M']^0$ 이다. 그러면,

$$\frac{[M']}{[M']^0} = e^{\Delta G / RT} \text{와 같이 되어 앞의 조건을 대입하면 } [ZM] = [M']^0(1 + e^{\Delta G / RT}) \text{------(9)}$$

와 같이 기울기가 $1 + e^{\Delta G / RT}$ 인 관계식이 도출된다. 이러한 경우는 Zeolite A용액의 PH를 낮추어 proton의 일부를 Zeolite A의 Na^+ 와 치환시켜 이온교환 용량을 낮게 설계하는 경우에 해당하며 제조공정을 용이하게 하는 장점을 가지고 있으나 Ag salt의 손실이 우려된다.

2) 이온교환에 의한 치환용량

이온교환 반응 후의 여액 중의 Ag이온을 ICP로서 분석하여 치환 용량을 Table 3에 나타내었다.

Table 3. 굴 패각 분말의 항균성 금속과의 치환용량.

Sample No.	Water (ml)	AgNO ₃ (g)	AgNO ₃ (M)	Ag (g/l)	Ag (ppm)	Ag in sol.	%
NA-1	650	0.254	0.0023	0.24817	248.1695	0.023	99.99073
NA-2	300	0.169	0.003316	0.357761	357.7614	0.048	99.98658
NA-3	300	0.169	0.003316	0.357761	357.7614	0.093	99.97401
NA-4	300	0.169	0.003316	0.357761	357.7614	0.118	99.96702
NA-5	300	0.169	0.003316	0.357761	357.7614	0.107	99.97009
FD-1	500	0.339	0.003991	0.430584	430.5839	0.068	99.98421
FD-2	500	0.339	0.003991	0.430584	430.5839	0.01	99.99768
FD-3	395	0.254	0.003785	0.40838	408.3802	0.048	99.98825
FD-4	550	0.254	0.002718	0.293291	293.2912	0.05	99.98295
FD-5	500	0.254	0.00299	0.32262	322.6204	0.07	99.9783

여기서 보면 NA 및 FD 시료 모두에서 앞서 밝힌 이론적 용량과 일치하는 99.9% 이상의 이온교환이 일어나고 있음을 확인시켜 주고 있다.

라) 굴 패각 분말의 특성

1) 일반물성

비중(g/cm^3)	비표면적(cm^2/g)	평균입자경(μm)	겉보기 색상
1.28	30	15.8	백색

2) 건조 특성

굴 패각의 특성을 규명하고 적절한 분말의 선택을 위해 열 건조 및 동결건조 실험을 하여 Table 4 및 Table 5에 나타내었다.

Table 4. 굴 패각의 열 건조 특성 (승온온도 $5^\circ C/min$, 2h holding time)

Sample	Temp.($^\circ C$)	Color	pH ($1g/100ccH_2O$)	XRD	비고
NA-0	25		7.5		
NA-1	650	짙은회색	10.5	$CaCO_3$	
NA-2	750	얇은회색	11.8	$CaCO_3$	
NA-3	850	얇은회색	13.1	CaO	
NA-4	950	얇은회색	13.6	CaO	
NA-5	1050	유백색	13.9	CaO	
NA-6	1050	유백색	13.8	3wt% Al_2O_3	

Table 5. 굴 폐각의 동결건조 특성

Sample	Temp.(℃)	Color	pH (1g/100g H ₂ O)	XRD	비 고
FD-1	650	회색	10	CaCO ₃	
FD-2	750	엷은회색	11.3	CaCO ₃	
FD-3	850	엷은회색	12	CaO	
FD-4	950	엷은회색	12.6	CaO	
FD-5	1050	유백색	12.8	CaO	
FD-6	1580	흰색	13	CaO	

이상의 자료들에서 보는 바와 같이 온도가 낮을 경우에는 두 건조방법 모두에서 분말의 색상이 회색으로 나타나며 고온에서 백색 분말을 얻을 수 있다. 따라서, 백색 분말의 생산을 위해 조건 설정을 재정리 할 필요가 있음을 알 수 있었다. 또한 XRD분석 Data에서 나타난 바와 같이 낮은 소성온도에서 CaCO₃, 높은 온도에서 CaO로 확인되고 있어 앞에서 밝힌 성분 변화를 확인 시켜주고 있다.

3) 수중 특성

4)의 시료들을 대상으로 항균금속 ion의 농도를 0.01M로 고정시키고 치환 반응을 실시하여 이에 따른 항균성 분말의 수중 특성을 정리하여 Table 6에 나타내었다.

Table 6. 건조 방법에 따른 항균성 분말의 수중 특성

- * 1. 교반온도: 25℃
- 2. 교반시간: 18-20hr
- 3. ()안의 수치는 시간경과후 측정된 수치.

sample NO.	NA 0		NA 1		NA 2	
이온농도	0.01M		0.01M		0.01M	
담체무게	20g		30g		20g	
중류수량	100ml		150ml		100ml	
원시료용액의 pH	8.246		12.393		12.672	
시료용액의 pH	6.321		6.208		6.219	
교반액의 pH	7.847		7.599		12.138	
여액 실험 data	pH	NTU	pH	NTU	pH	NTU
여액	7.368	1.20	7.524	0.13	11.389	6.30
한번여과후	7.379	1.00	7.627	0.06	11.098	(23.57)
두번여과후	7.220	0.97	7.561	0.03	10.757	(17.07)
filter무게 변화량	0.002g		0.005g		0.096g	
이온교환된 Ag량						
product pH	중류수	수돗물	중류수	수돗물	중류수	수돗물
Blank	6.939	7.293	6.549	7.560	5.561	7.181
10ppm	7.015	7.354	6.904	7.572	7.320	7.807
50ppm	7.575	7.468	8.721	7.622	9.320	7.665
100ppm	8.789	7.529	9.362	7.654	9.333	7.807
1000ppm	9.003	7.841	9.387	7.843	9.875	8.908
비 고	-적은 초산량사용. -여액 연노란빛. -교반후 기포발생. -product량 변화無.		-적은 초산량사용. -여액 무색. -교반후 기포발생. -product량 변화無.		-적은 초산량사용. -여액 탁함(흰색). -시간경과에 따라 탁해짐. -교반후 기포발생. -product량 변화無.	

sample NO.	NA 3		NA 4		NA 5	
이온농도	0.01M		0.005M		0.005M	
담체무게	20g					
증류수량	100ml		200ml			
원시료용액의 pH	12.678		12.891		12.918	
시료용액의 pH	6.303		6.198		5.978	
교반액의 pH	8.541		9.833		6.787	
여액 실험 data	pH	NTU	pH	NTU	pH	NTU
여액	8.137	1.35(460)	9.474	0.09	6.904	0.30
한번여과후	8.041	(4.30)	9.265	0.04	6.903	0.16
두번여과후	8.112	(2.13)	9.128	0.01	6.904	0.11
filter무게 변화량	0.190g		0.113g		0.146g	
이온교환된 Ag 량						
product pH	증류수	수돗물	증류수	수돗물	증류수	수돗물
Blank	6.324	7.181	6.157	7.515	6.157	7.520
10ppm	7.407	7.340	7.424	7.763	6.453	7.618
50ppm	8.362	7.413	8.926	7.931	7.788	7.652
100ppm	8.457	7.516	9.422	8.380	7.839	7.688
1000ppm	9.242	8.974	10.379	8.702	8.662	7.806
비교	<ul style="list-style-type: none"> - 많은 초산량사용. - 시간경과에 따라 탁해짐. - 교반후 기포발생. - product량 1/4로 줄어듬. 		<ul style="list-style-type: none"> - 많은 초산량사용. - 여액 연노란빛. - product량 1/4로 줄어듬. 		<ul style="list-style-type: none"> - 많은 초산량사용. - 여액 연노란빛. - product량 1/4로 줄어듬. 	

sample NO.	Fd 1		Fd 2		Fd 3	
이온농도	0.01M					
담체무게	40g				30g	
증류수량	200ml				150ml	
원시료용액의 pH	12.081		12.043		12.848	
시료용액의 pH	6.042		6.114		6.435	
교반액의 pH	8.054		12.299		9.854	
여액 실험 data	pH	NTU	pH	NTU	pH	NTU
여액	8.318	0.13	12.224	2.25(6.5)	9.970	0.38
한번여과후	10.079	(0.02)	12.186	(0.13)	9.956	0.47
두번여과후	9.672	(0.16)	12.220	(3.10)	9.941	0.20
filter무게 변화량	0.026g		0.021g		0.063g	
이온교환된 Ag량						
product pH	증류수	수돗물	증류수	수돗물	증류수	수돗물
Blank	7.503	7.685	6.308	7.685	7.001	7.643
10ppm	8.028	7.789	7.031	7.807	7.299	7.841
50ppm	9.004	7.825	9.541	7.880	9.140	7.882
100ppm	9.504	7.839	9.720	7.984	9.624	8.060
1000ppm	9.681	8.139	9.247	8.516	9.804	8.537
비 고	-적은 초산량사용. -여액 무색. -시간경과시 여액이 탁해짐. -product량 변화無.		-적은 초산량사용. -여액 무색. -시간경과시 여액이 탁해짐. -product량 변화無.		-많은 초산량사용. -여액 연노란빛. -product량 변화無.	

sample NO.	FD 4		FD 5				
이온농도	0.006M						
담체무게	30g						
증류수량	250ml						
원시료용액의 pH	12.927		12.966				
시료용액의 pH	6.183		6.019				
교반액의 pH	12.113		11.974				
여액 실험 data	pH	NTU	pH	NTU			
여액	12.295	3.60(12.0)	12.003	13.70			
한번여과후	11.992	(4.00)	12.131	2.30			
두번여과후	-	-	-	-			
filter무게 변화량	0.214g		0.118g				
이온교환된 Ag량							
product pH	증류수	수돗물	증류수	수돗물			
Blank	7.001	7.643	6.308	7.788			
10ppm	10.136	8.890	10.213	8.762			
50ppm	11.057	10.136	11.028	9.792			
100ppm	11.399	10.791	11.271	10.052			
1000ppm	12.345	12.302	12.320	12.238			
비 고	<ul style="list-style-type: none"> -많은 초산량사용. -여액 연노란빛. -여액 시간경과시 탁해짐. -product량 변화無. -여액상 기포발생. 		<ul style="list-style-type: none"> -많은 초산량사용. -여액 연노란빛. -여액 시간경과시 탁해짐. -product량 변화無. -여액상 기포발생. 				

여기서 나타난 결과에서 보면 증류수상에서의 pH변화는 크게 나타나고 있으나 수돗물 중에서의 pH변화는 크게 나타나지 않고 있다. 이러한 현상은 수돗물 중에는 미량의 금속 이온들이 존재하여 proton이온의 재 치환이 일어나지 않는 반면 증류수중에서는 proton이온이 분말로의 치환이 일어나고 있음을 알 수 있다.

4) 열적 특성

TG/DTA 측정결과를 Fig.1에 나타내었다. DTA 곡선에서 880℃를 정점으로 하는 발열피크가 확인되었으며, 이 발열반응에 따른 36.3% 정도의 무게감량이 일어났다. 하소온도에 따른 결정상의변화를 XRD로 분석하고, 이를 Fig.2에 나타내었다. DTA곡선에서 발열반응이 시작되는 온도인 710℃ 보다 약간 높은 온도인 750℃ 하소물에서는 CaO 와 CaCO₃ 회절선이 공존하였고, 그 이하의 온도인 650℃에서는 CaCO₃ 회절선만이 출현하였다. 그 후 온도의 상승과 더불어 CaCO₃의 회절강도는 감소하는 반면에 CaO의 회절강도는 증가하여 950℃ 이상에서는 CaCO₃의 회절선이 소실하였다. 이로부터 DTA 결과의 발열피크는 CaCO₃ → CaO + CO₂의 열분해 반응의 결과임을 알 수 있다.

Table 7에 하소분말에 대한 XRF 분석 결과를 나타내었다. 98wt% 이상의 CaO로 구성되어 있으며 소량(1.1wt%)의 SiO₂가 존재하였다. 열처리온도에 따른 0.1% 수용액의 pH변화 측정 결과(Table 2), 650~1100℃ 하소물의 pH는 8.7~13 범위 내에서 변하였으며, 하소온도가 증가할수록 강염기성을 나타내었다.

Table 7. Quantitative Analysis by XRF

Component	wt%
SiO ₂	1.07
CaO	98.87
Al ₂ O ₃	0.05

Table 8. pH Values versus Calcination Temperature

Calcination Temperature(℃)	pH	Remark
650	8.7	0.1% Solution (21℃)
750	11.4	
850	12.1	
900~1000	12.7	
1200~1400	13	

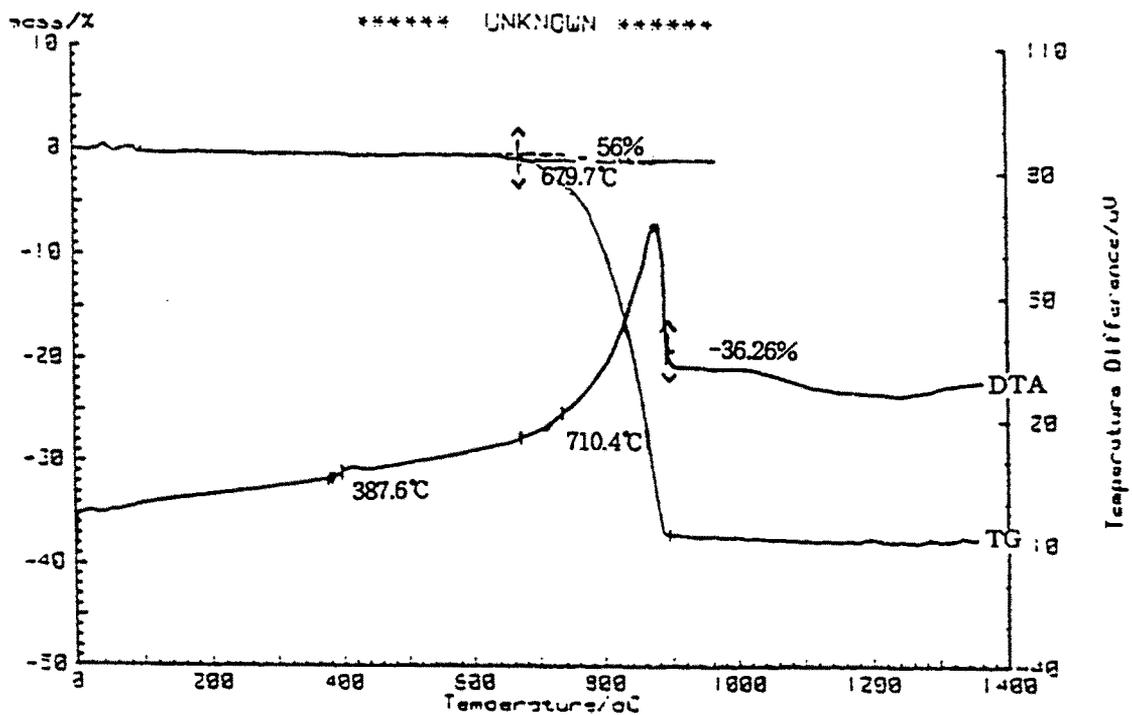


Fig.1. TG and DTA surves for oyster shells.

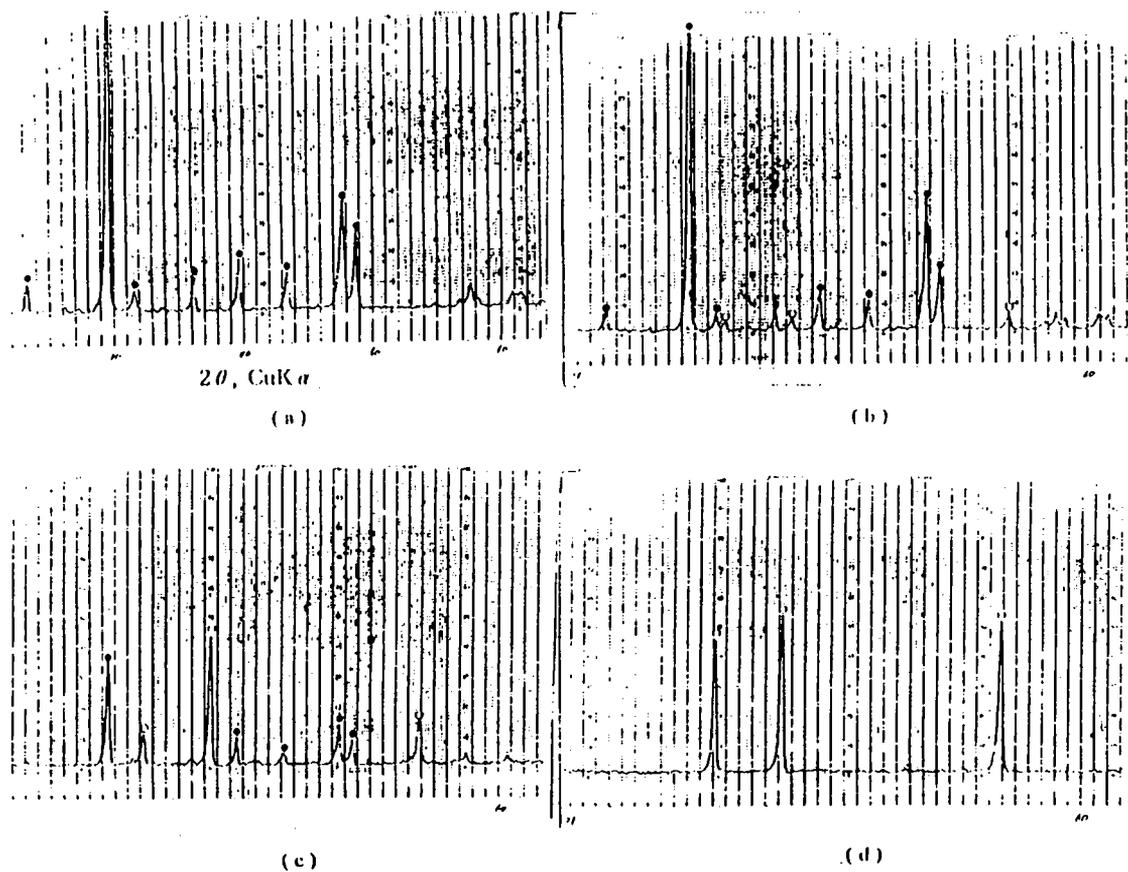


Fig.2. XRD patterns for oyster shells calcined at (a)650, (b)750, (c)850, and (d)950 °C.

마. 항균력 및 살균특성

1) 항균성 수처리제의 수생미생물에 대한 살균특성

본 실험에서 선택한 G- 및 G+ 균주에 대한 MIC 값을 측정한 결과를 Table 9에 나타내었다. 여기서 보면 *E.coli*를 비롯한 G- 균주에 대해 Ag-Os의 살균력이 면감하게 작용하고 있으나 협막을 형성하는 *K.pneumoniae*는 G-임에도 불구하고 저항성이 큰 것으로 나타나 Ag-Os는 협막을 형성하지 못한 G-균주에 대해 더욱 효과가 큰 것으로 판명되었다. 이러한 결과는 Yamamoto 등이 발표한 결과와 동일하였다.

Table 9. Effect of Ag-Os on the Growth of Microorganism. (MIC Test)

Microorganism	(O.D. at 660nm)*				
	Concentration of Ag-Os(ppm)				
	0	25	75	125	175
<i>Escherichia coli</i> (G-)	0.414	0.404	<u>0.291</u>	<u>0.221</u>	0.120
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (G-)	0.672	0.549	<u>0.288</u>	0.090	0.050
<i>Klebsiella pneumoniae</i> (G-)	0.432	0.441	0.436	0.398	<u>0.112</u>
<i>Staphylococcus aureus</i> (G+)	0.481	0.483	0.393	<u>0.302</u>	0.181
<i>Bacillus subtilis</i> (G+)	0.458	0.476	0.322	<u>0.189</u>	0.061

* increased O.D. after 24 hours incubation at 35°C.

또한 Fig.1.에는 접촉시간에 따른 각 균주의 생균수를 측정한 결과를 나타내었다. 여기에서 보는바와 같이 *E.coli*에 대해 강한 살균력을 발휘하고 있으며 *K.pneumoniae*에 대해서는 저항성이 큰 것으로 나타나고 있어 앞의 MIC값과 동일한 결과를 보이고 있다. 그러나 200ppm의 농도에서 30분간의 접촉시간으로 대부분의 균주는 99.9% 이상 사멸하고 있음을 알 수 있다.

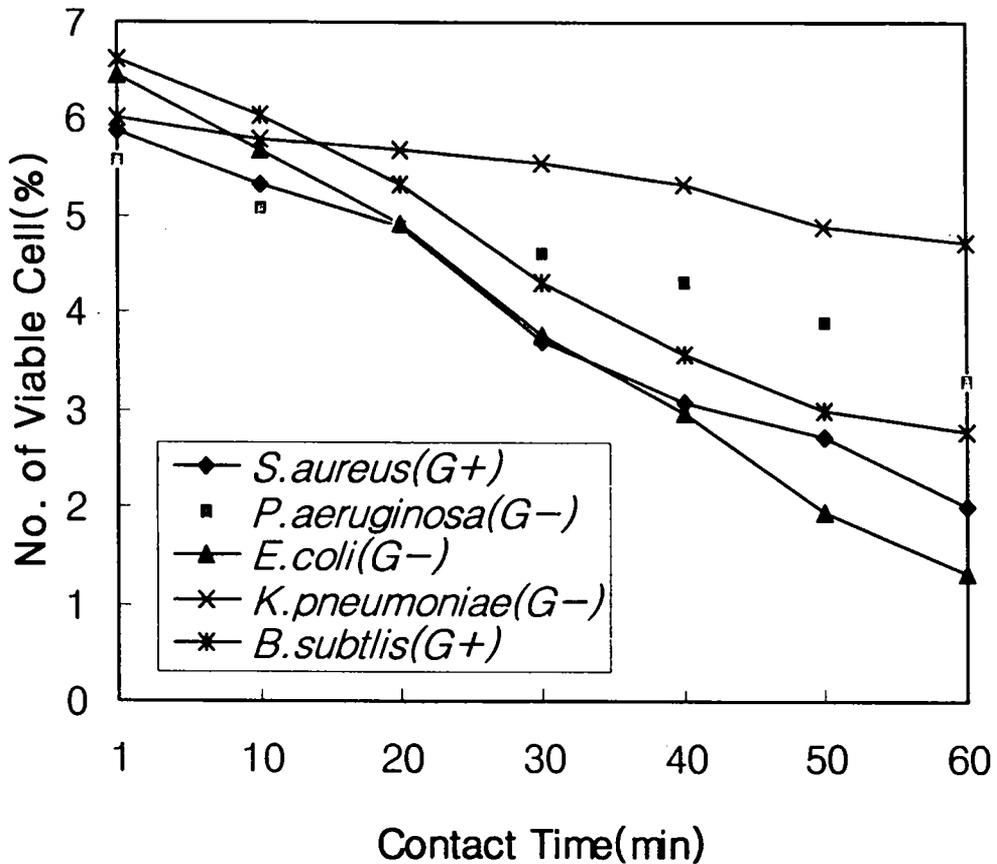


Fig.3. Viable cell in nutrient broth treated with 200ppm Ag-Os at 35°C.

2) 접촉시간과 농도에 따른 살균상수 측정

*E.coli*와 *K.pneumoniae* 및 *S.aureus*에 대해 접촉시간별로 수처리제 농도와 생존균수를 측정하여 각각 20%의 생존균수를 나타내는 접촉시간과 농도와의 상관관계를 Fig.1. 에 나타내었다. 여기서 계산된 각 균주별 살균상수는 *E.coli* ; $C^{0.32}tc = 44.4$, *S.aureus* ; $C^{0.30}tc = 50.1$ 및 *K.pneumoniae* ; $C^{0.35}tc = 101.9$ 이었으며 n값이 1보다 작은 것으로 부터 발균효과는 농도 의존성보다 접촉시간 의존성이 클 것으로 판단할 수 있었다. 또한 여기서도 *K.pneumoniae*는 저항력이 큰 균주로 확인되고 있다.

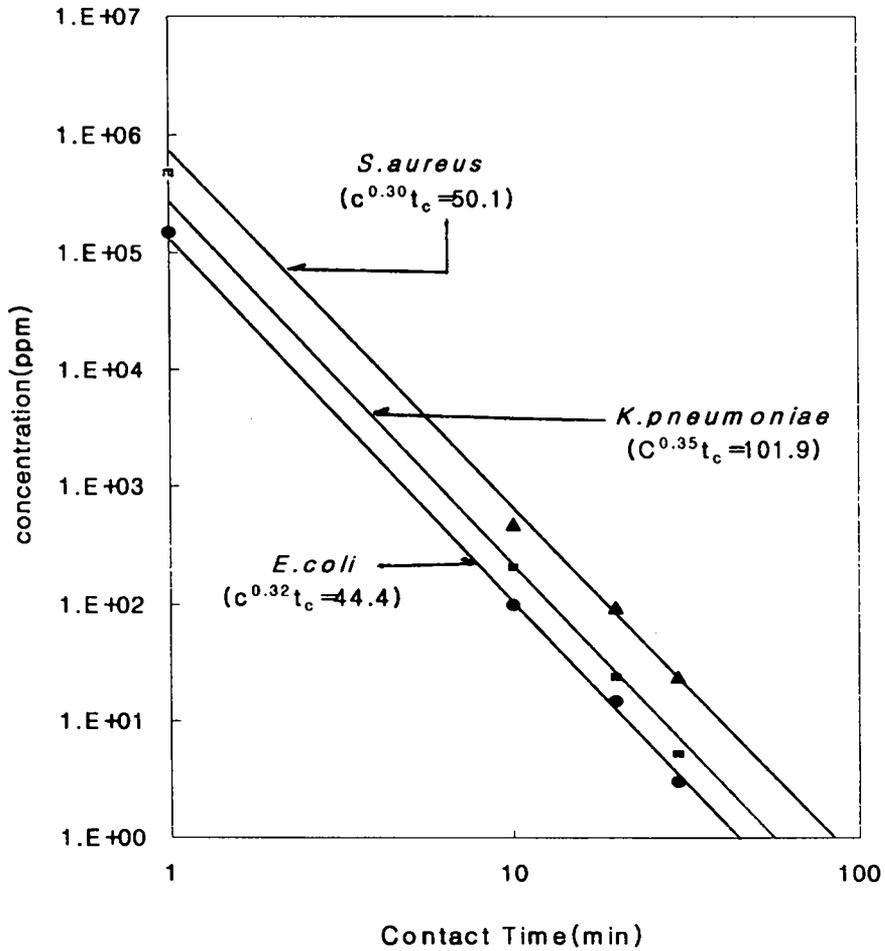


Fig.4. Relationship between contact time and concentration of antin\microbial agent at 20% viable cell.

바. 중금속 흡착특성

수처리제의 중금속 흡착특성을 조사하기 위하여 25℃에서 중금속 표준용액을 사용하여 회분식 흡착실험을 수행하였다. 중금속 용액 10ppm 농도 50ml에 수처리제 0.05-0.25g을 사용하였다. 교반시간은 2시간으로 평형에 도달하기에 충분한 시간이다. 흡착제 종류에 따른 흡착능(mg흡착질/mg흡착제)을 Fig.5, 6, 7에 나타내었다.

150mg Adsorbent

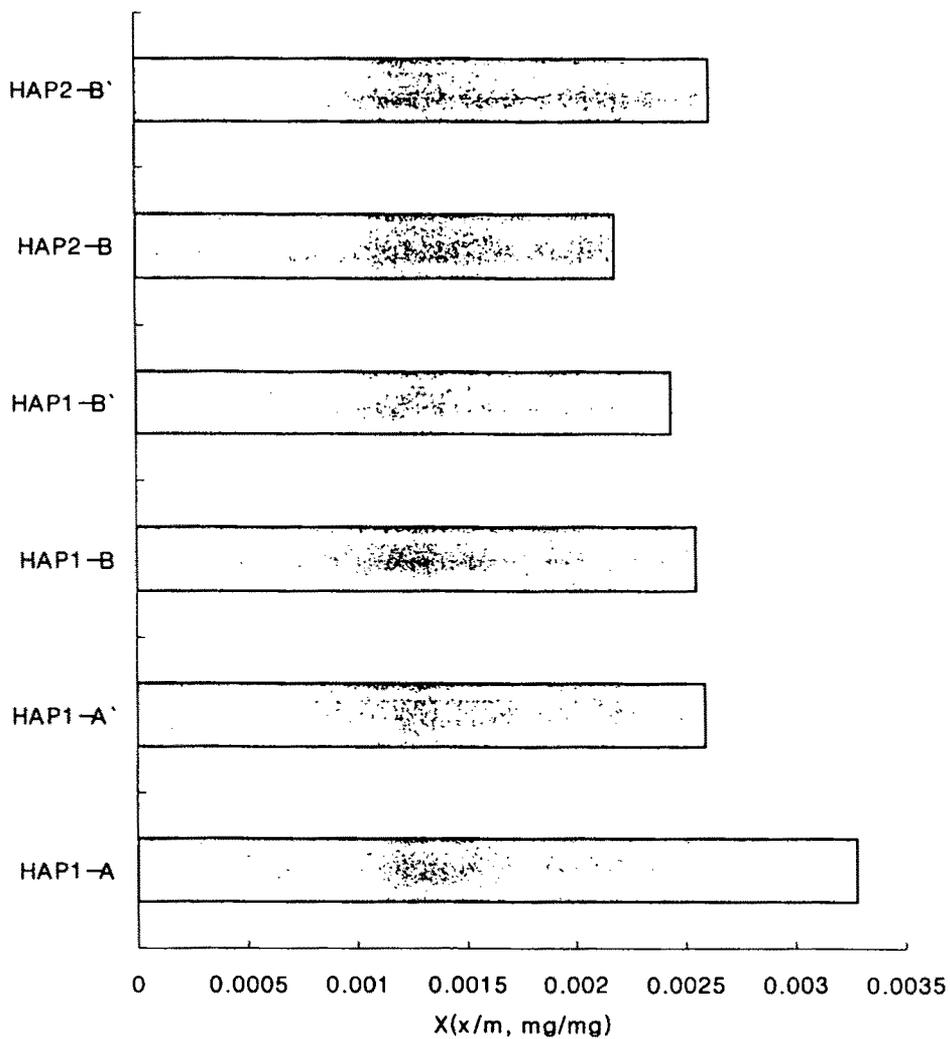


Fig.5. Adsorption for Cd with Different Type of Oyster Shell Powder

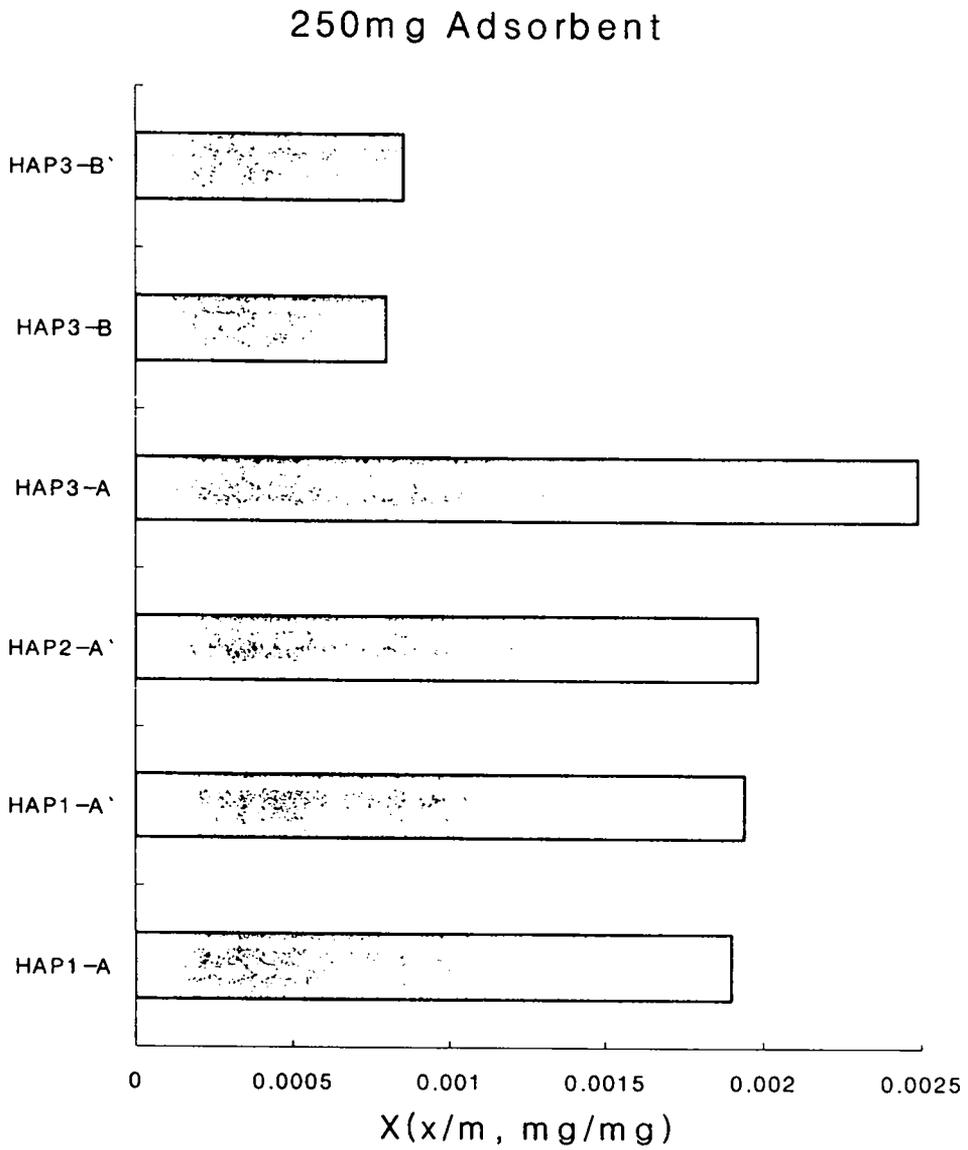


Fig.6. Adsorption for Zn with Different Type of Oyster Shell Powder

250mg Adsorbent

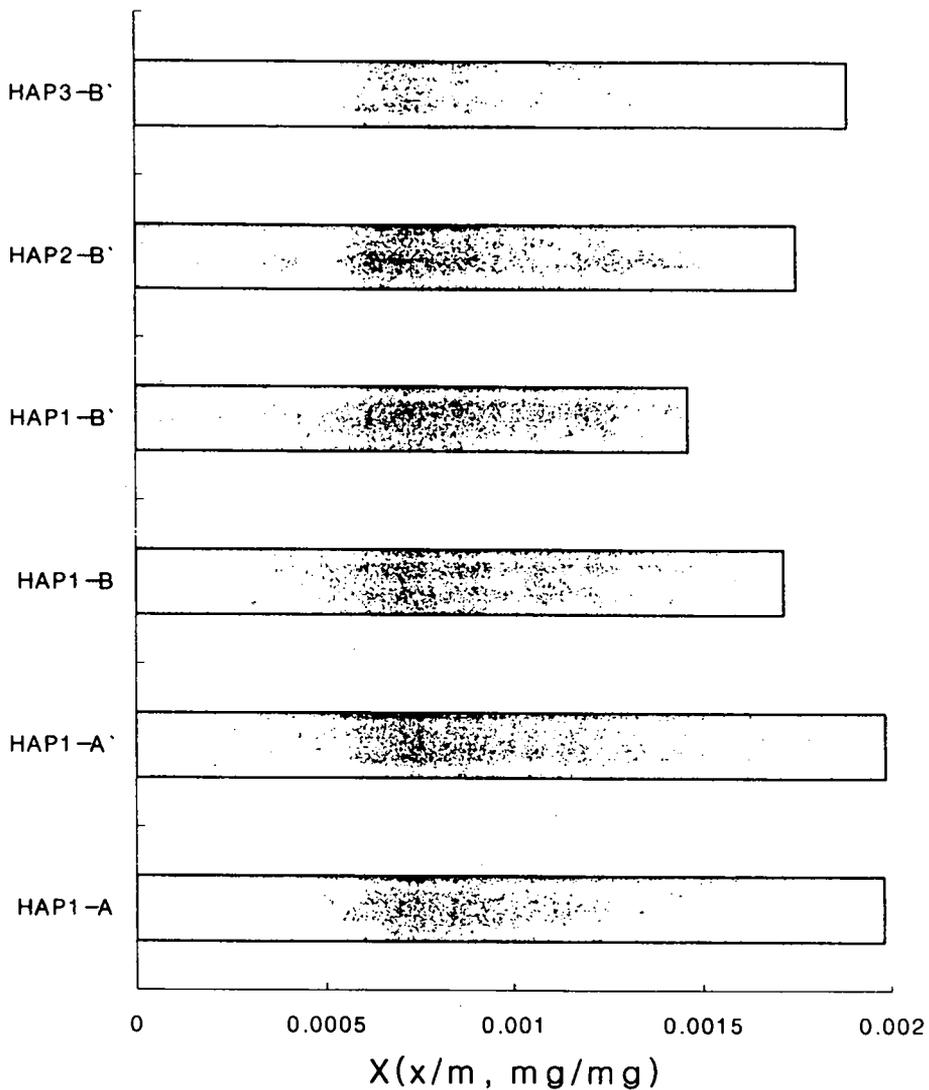


Fig.7. Adsorption for Cu with Different Type of Oyster Shell Powder

Cd에 대한 흡착 선호도는 HAP1-A > HAP1-A' > HAP2-A' > HAP2-B > HAP2-B' > HAP3-B > HAP3-B'의 순으로 나타났다.

Zn에 대한 흡착 선호도는 HAP3-A > HAP2-A' > HAP1-A' > HAP1-A > HAP3-B' > HAP3-B의 순으로 나타났다.

Cu에 대한 흡착 선호도는 HAP1-A > HAP1-A' > HAP3-B' > HAP2-B' > HAP1-B > HAP1-B' > HAP2-B의 순으로 나타났다.

굴 폐각분말의 중금속 흡착 선호도는 Cu, Cd, Zn순으로 나타났다. 또한 Ag⁺ 이온이 교환된 B계열의 흡착제는 이온교환이 안된 A계열의 흡착제에 비해 중금속 흡착능이 떨어지는 것으로 나타났다. 이것은 이온교환된 수처리제의 비표면적이 이온교환 안된 수처리제 보다 작은 사실과 일치한다.

평형농도 실험을 통해 흡착능과 평형농도와의 관계를 Langmuir와 Freundlich 등온식에 적용시켜 보았다. Fig.8, 9, 10, 11에서 보듯이 HAP1-A에 대한 중금속 흡착은 Langmuir 등온식에 잘 맞았고 HAP3-B'에 대한 중금속 흡착은 Freundlich 등온식에 잘 맞는 것으로 나타났다.

HAP1-A Zn 흡착

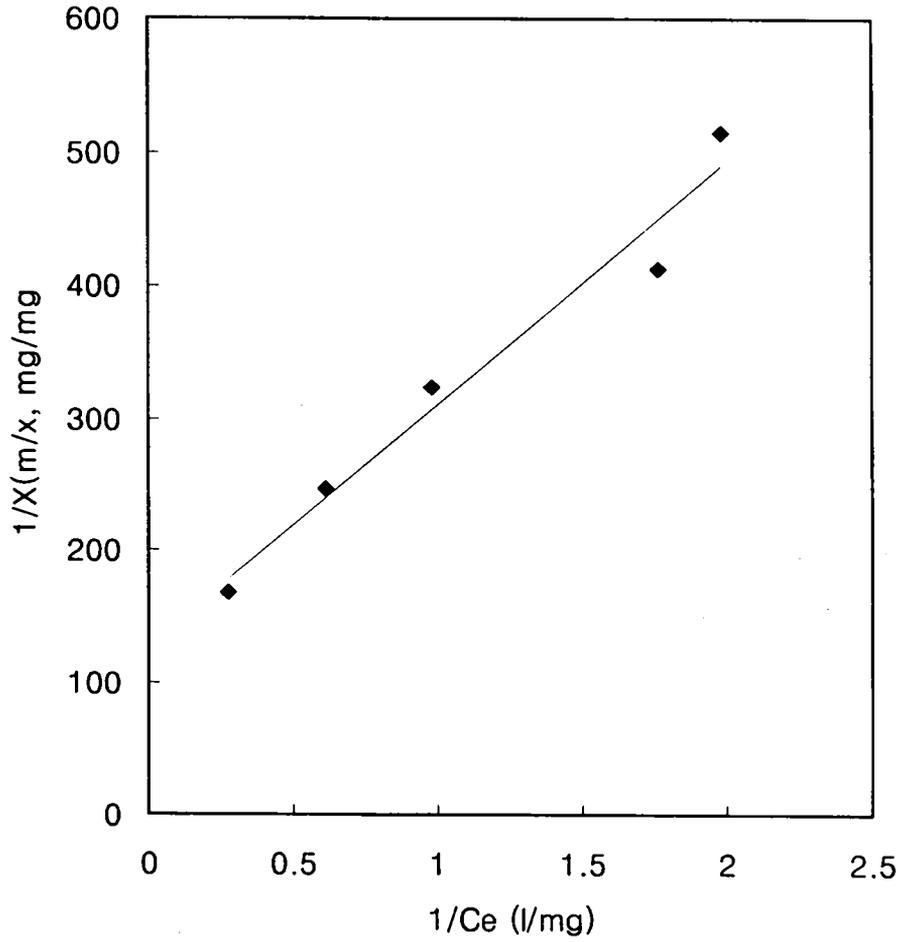


Fig.8. Langmuir Adsorption Isotherm for HAP1-A.

HAP1-A Cd 흡착

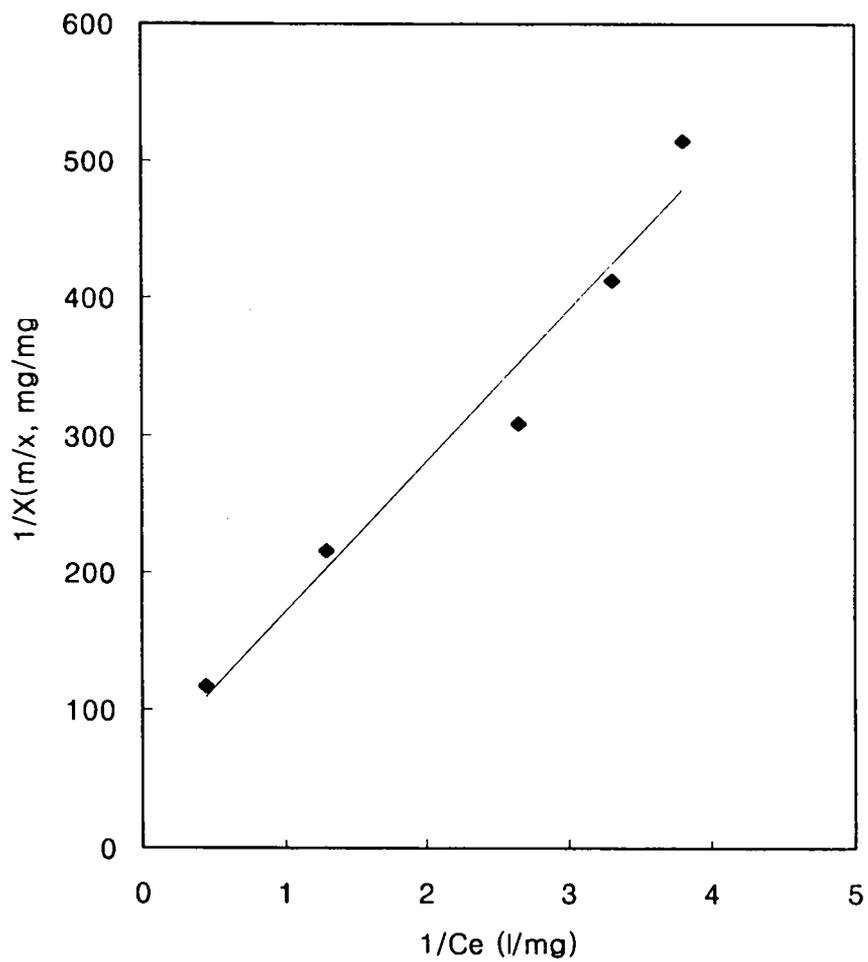


Fig.9. Langmuir Adsorption Isotherm for HAP1-A

HAP3-B' Zn

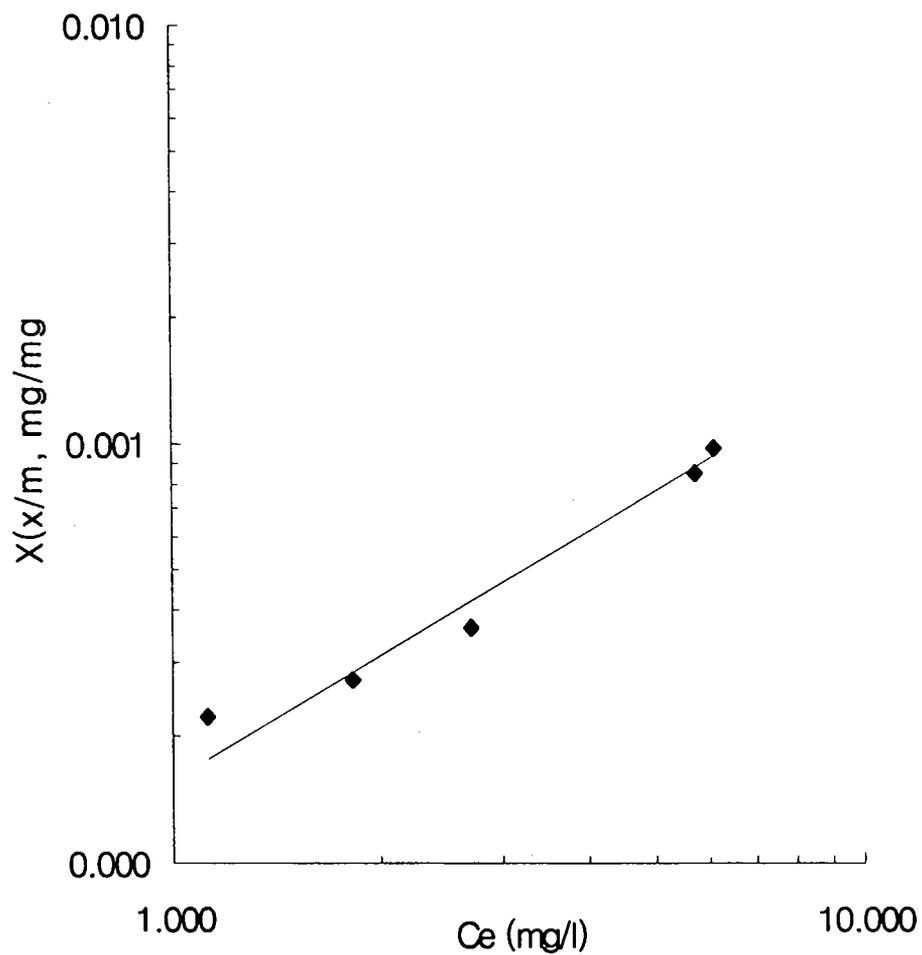


Fig.10. Freundlich Adsorption Isotherm for HAP3-B'

HAP3-B' Cd

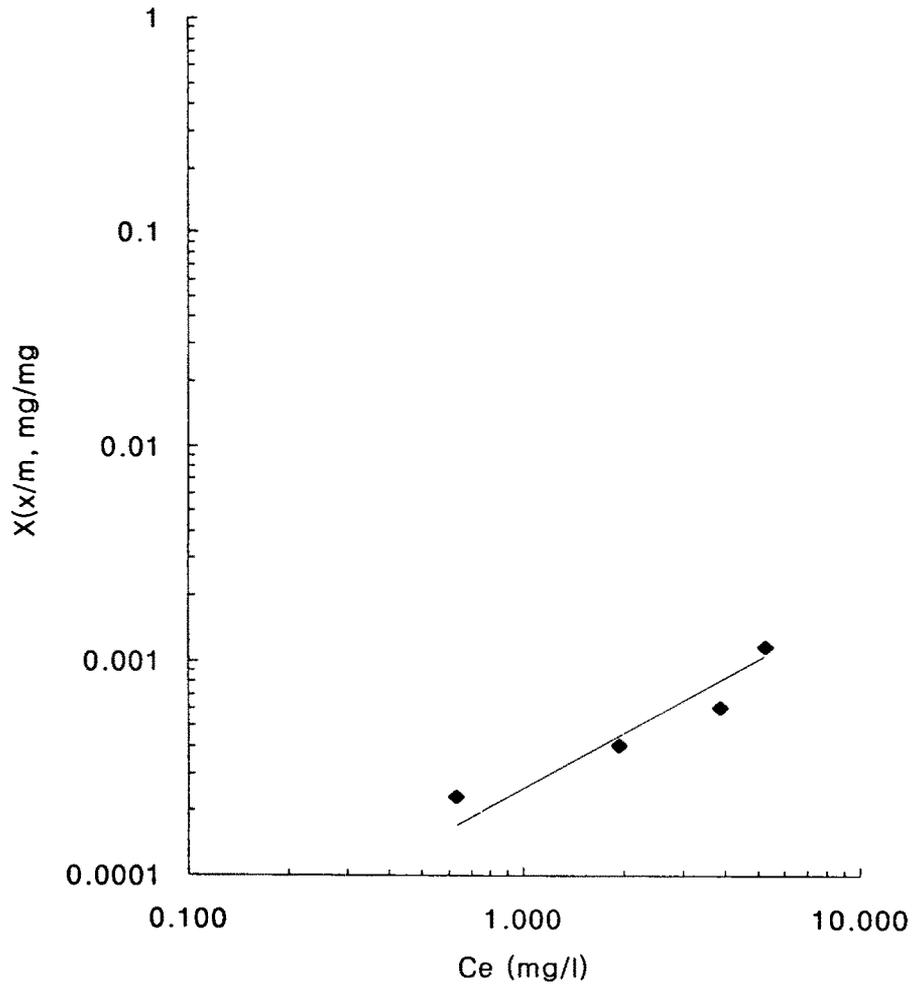


Fig.11. Freundlich Adsorption Isotherm for HAP3-B'

사. 유기물 흡착특성

굴 패각분말의 유기물 흡착특성을 조사하기 위하여 25°C에서 Phthalic acid, Chelidanmic acid, Catechol의 3가지 유기물질을 흡착질로 사용하여 회분식 실험을 수행하였다. 흡착제는 HAP1-A와 이온교환된 HAP1-B를 사용하였다. 실험방법은 50ml 플라스크에 1g 흡착제를 넣고 흡착질 용액 2, 4, 6, 8, 10, 12mg/l 농도를 20ml 넣고 200rpm에서 3시간동안 실험하였고 농도는 UV-Spectrophotometer를 사용하여 분석하였다.

Fig.12에서 보듯이 Phthalic acid는 HAP1-A에서 HAP1-B보다 약 2배정도 더 많이 흡착되는 것을 알 수 있었다. 흡착능은 흡착질 농도가 증가할수록 직선형태로 증가하였다. Fig.13에 Chelidanmic acid와 Catechol의 평형흡착 등온선을 각각 나타내었다.

Phthalic acid의 경우와 마찬가지로 HAP1-A에서 HAP1-B보다 더 많이 흡착됨을 알 수 있었다. 또한 각 흡착능은 흡착질 농도에 직선으로 증가함을 보였다.

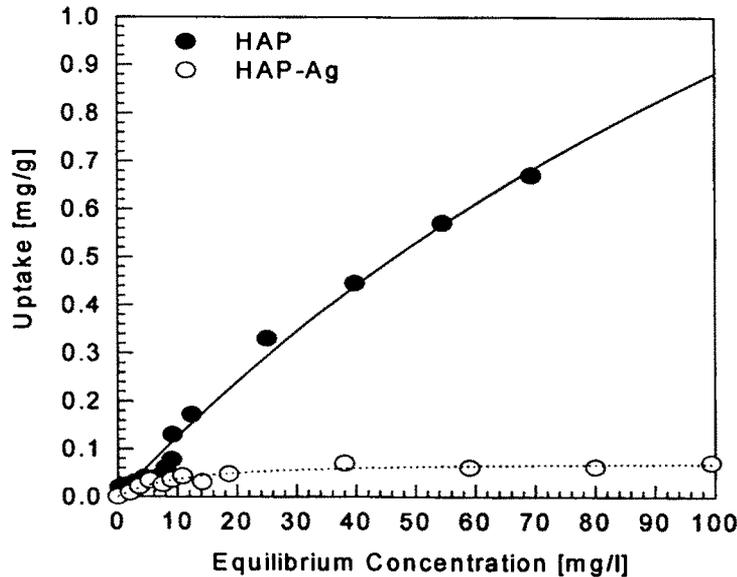


Fig.12. Phthalic acid adsorption on HAP & HAP-Ag.

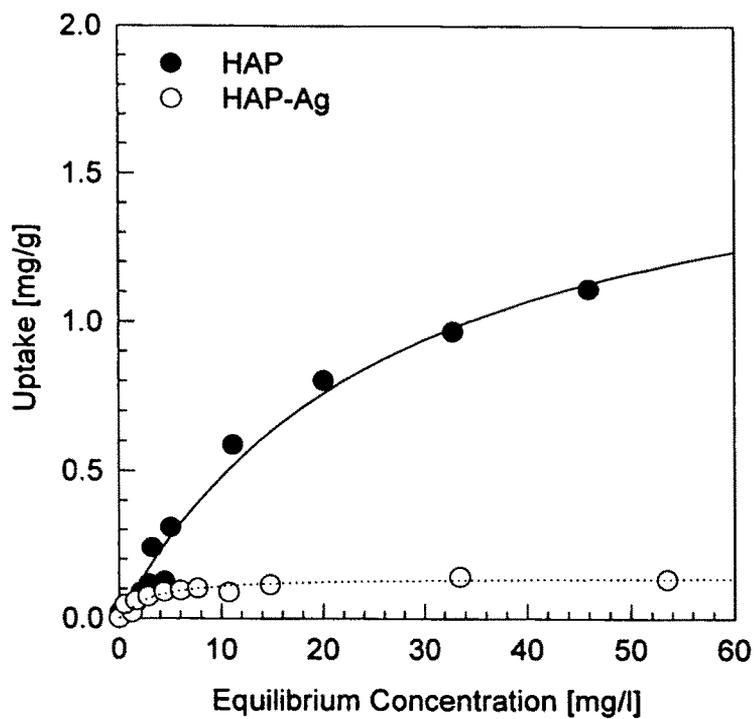


Fig.13. Chelidamic acid adsorption on HAP & HAP-Ag

아. 활성 sludge의 산소소비 속도

1) 서 론

항균제는 예로부터 질산은을 소독 및 살균에 사용하였다던지 구연산은을 녹농균 제거에, 염화아연을 목재 방부제로 사용한 사실로부터 그 역할을 예측할 수 있게 하였다.^{1,2)} 이러한 위생처리의 목적으로 사용된 항균제는 4차 암모늄으로부터 시작된 유기화합물이 주종을 이루면서 유기수은, 유기크롬산, 구리화합물 등으로 항균력을 증가시켜 사용되어 왔으나 이들 유기계 화합물들은 항균력은 우수하지만 수질오염에 대한 위협성과 인체에 미치는 독성 및 유전변이성의 유발로 인하여 규제를 받게 되면서부터 사용자체가 금지되었다.^{3,4)}

따라서 이러한 규제를 벗어날 수 있는 무기항균제가 요구되면서 알루미늄, 실리케이트 등 다공성 무기담체를 이용한 다양한 종류의 무기계 항균제가 개발되어 효과가 있음을 밝히고 있다. 그러나 이들 무기 담체를 이용한 항균제는 pH에 민감하여 양어장, 수영장, 공업용수 및 음용수 등의 수계에 사용하면 항균력이 감소할 뿐만 아니라 항균성 금속이온의 치환용량이 작고 수계에 대한 용출농도가 크기 때문에 수명이 길지 못한 단점이 발견되기 시작하였다.⁵⁻⁸⁾

이러한 점을 고려하여 본 실험에서는 Zeolite A를 무기담체로 은 이온을 치환시킨 비용출형 무기항균제를 제조하여 사용하였다. 여기서 Zeolite A는 Zeolite의 골격에 전하의 합이 중성이 되도록 Na^+ 이온이 결합된 구조를 하고 있기 때문에 Na^+ 이온은 골격을 형성하는 부분이 아니고 이온 상태인 점을 감안하면 다른 이온으로 치환시킨다 하더라도 골격구조에는 영향을 미치지 않아 수계에 유입되었을 경우에 안전할 뿐 아니라 항균성 금속이온과의 강한 공유결합을 통해 열역학적으로 안정한 Complex를 형성할 수 있는 특성을 가지고 있다.^{9,10)}

항균성이 있는 금속들 중 은, 구리, 아연 등이 비교적 작은 입자경을 가지며 결합력이 강한 금속이온에 속한다. 이들중 은 이온은 Na^+ 와 같은 전자수를 가지며 골격구조의 산소와의 결합에너지가 커 안정한 결합을 형성하기 때문에 구리, 아연과는 달리 수계에 유입시 용출농도가 낮아 수중 안정성이 증가한다는 사실이 전보에 보고한 바와 같이 확인되었다.¹¹⁾

따라서 제조된 Ag-Os형 무기 항균제의 수생미생물에 대한 항균력을 조사하였고 이들이 하·폐수에 유입되었을 경우 생물학적 하·폐수에 미치는 영향을 활성슬러지의 산소소비 속도를 중심으로 고찰하여 수계에서 유입될 경우에도 사용가능한가를 타진하고자 하였다.

2) 활성슬러지의 호흡속도에 미치는 영향

활성슬러지의 호흡속도는 유기물과 질소화합물의 산화 및 미생물의 내생호흡의 정도를 나타내는 지표가 된다.^{14,15)} Ag-Os의 투여 농도와 접촉시간, 외부기질의 농도, 활성슬러지 량에 대한 Ag-Os 투여량의 비(이하 Ag-Os/MLSS)가 활성슬러지의 호흡속도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 호흡속도비를 다음과 같이 정의하였다.

$$(Or)r = (Or)a / (Or)c \times 100$$

여기서, (Or)r : 호흡속도비, %

(Or)a : 항균제 투입시의 호흡속도, mg O₂/L/mg MLVSS

(Or)c : 대조실험의 호흡속도

이와 같은 호흡속도비는 대조 시료의 호흡속도에 대한 항균제를 주입한 시료의 호흡속도 백분율이므로 Ag-Os에 영향을 받지 않고 호흡활성이 그대로 유지되는 비율을 나타낸다.

Table 10은 반복 반회분법으로 순화한 활성슬러지 혼합액을 800mg MLSS/l와 외부 기질 100mg COD/l 조건에서 Ag-Os의 투입농도와 접촉시간이 호흡속도비에 미치는 영향을 나타낸 것이다.

Table 10. The Results of Respiration Rate Ratio(%) with Contact Time and Ag-Z Concentration

Conc. of Ag-Os(mg/l)	Contact Time (hr)				
	0.5	1	4	24	48
500	18*	31	41	61	70
100	36	35	46	65	75
50	55	56	74	98	100
20	98	95	98	98	100
10	98	100	100	100	100

* respiration rate ratio (%)

여기서 보면, 활성슬러지의 호흡속도비는 항균제의 투여 농도가 클수록 감소하였다. 투여 농도가 20mg/l 이하일 때에는 활성슬러지의 호흡활성에 미치는 영향이 미미하여 호흡속도비도 거의 100%로 나타났으며 Ag-Os를 투입한 후 30분 내지 1시간 이내에 호흡속도비는 가장 낮았기 때문에 Ag-Os에 의하여 활성슬러지의 호흡이 저지되는 효과가 이 시간 범위 내에서 최대가 되었음을 의미한다. 그 후 접촉 시간이 경과하면서 호흡 속도비는 점점 증가하였다. 이와 같은 경향은 순수 균의 살균 속도를 나타낸 결과와는 상당한 차이를 보이는 한편 활성슬러지의 호흡속도비가 회복된다는 사실은 항균제의 투입량이 활성슬러지의 양에 비하여 상대적으로 적은 상태에서는 미생물이 형성한 플록내부에 존재하여 활성을 유지하고 있던 미생물들의 번식에 의한 결과로 예상된다.

3) Ag-Os의 연속 투입에 의한 영향

여기서 활성슬러지 처리장에 유입된 무기 항균제는 상등수로는 유출되지 않고 다만 잉여 슬러지를 인출할 때에만 슬러지와 함께 유출될 것이기 때문에 무기 항균제가 폭기조에 연속적으로 유입되면 미생물 평균체류시간 만큼 축적된다. 즉, 하루에 Ag-Os가 30mg/l의 농도로 4l가 유입되고 또 하루에 1l의 폭기조 혼합액을 배출시킨 본 실험에서 폭기조 내의 실제 항균제 농도는 120mg/l로 계산되어 두 반응조의 MLVSS는 같음에도 불구하고 Ag-Os를 투여한 반응조의 MLSS는 대조실험의 MLSS보다 약간 높게 나타난 사실과 일치하고 실제 Ag-Os/MLSS비는 0.055로 계산되었다

따라서 Ag-Os의 실제 허용량은 Zeolite중의 은 함유율, 폐수 처리장의 SRT, MLSS 농도와 조성, 기질의 종류와 농도, 그리고 질산화 여부 등에 따라 달라질 것으로 예상된다.

Table 11. The Results of SBR Operation

Items	Treatment of Ag-Os		Control
Respiration Rate Ratio(%)			
Under feeding		60	
End of cycle		80	
COD Removal(%)	95		95
pH	8.1		7.2
NO ₂ -N	0.07		11.8
NO ₃ -N	13.4		30.6
MLSS(mg/l)	2200		2010
MLVSS(mg/l)	1770		1750
SVI	190		195

자. 경구독성 및 돌연변이 원성

1) 경구독성

생후 5주 rat을 암·수 각 6마리로 하여 최대 투여 가능 용량인 5g/5ml/Kg(임상 예상 용량의 600배)을 최고 용량으로 설정하였고, 그 용량을 공비 ×0.1로 하여 모두 5개 용량군을 설정하였으며, 대조군에는 생리 식염수를 5ml/Kg로 투여하였다.

투여 후 모든 개체에 대하여 임상 증상의 발현, 체중의 변화 및 폐사 여부를 2주간 관찰한 후, ether로 마취하고 방혈치사시켜 내부장기의 이상유무 관찰 및 LD₅₀을 산출하였다.

Table 12. Mortality in rats intragastrically treated with HRccine.

Sex	Dose (times)	Hours after treatment						Days after treatment						Final Mortality	
		1	2	3	4	5	6	1	3	5	7	9	11		13
Male	600	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/6
	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/6
	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/6
	0.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/6
	0.06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/6
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/6
Female	600	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/6
	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/6
	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/6
	0.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/6
	0.06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/6
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/6

Table 13. Body weight changes in rats intragastrically treated with Ag-Os.

Sex	Days after treatment	Dose (times)					
		0	600	60	6	0.6	0.06
Male	0	123 ± 12	120 ± 13	119 ± 12	122 ± 14	124 ± 11	126 ± 10
	7	180 ± 16	183 ± 14	175 ± 12	186 ± 14	184 ± 12	190 ± 19
	14	192 ± 12	190 ± 16	188 ± 18	195 ± 16	195 ± 15	196 ± 12
Female	0	120 ± 14	119 ± 11	118 ± 20	125 ± 19	125 ± 13	121 ± 11
	7	158 ± 10	153 ± 20	153 ± 12	165 ± 14	161 ± 14	155 ± 10
	14	176 ± 10	166 ± 22	165 ± 18	177 ± 16	173 ± 18	167 ± 15

Each value represents mean ± SD(g) of 6 rats.

2) 변이원성

Ag-Os의 변이원성을 시험하기 위해 앞의 돌연변이 물질에 대한 반응성 시험과 동일한 방법에서 돌연변이 물질 회석액 대신에 각 농도별의 Ag-Os를 넣고 실험하여 복귀 돌연변이 colony의 수가 용량에 따른 증가성을 관찰하여 Ag-Os의 복귀 돌연변이원성 독성을 시험한다. 대사활성법과 비대사 활성법의 2가지 방법으로 나누어 실험하였으며, 비대사 활성법에서는 0.1M phosphate buffer 대신에 S-9 mix를 사용하였다. 멸균 시험관 각각에 약물 회석액 0.1ml, S-9 mix 0.5ml(비대사활성법시는 0.1M phosphate buffer 0.5ml), 균주현탁액 0.1ml순으로 넣고, 37℃의 incubater에서 20분간 pre-incubation시키고 다시 top agar를 2ml씩 가한뒤 고루 섞고 plate에 붓고 굳힌다. 대조군에서는 약물회석액 대신에 멸균 증류수를, 양성대조군에서는 각 균주에 해당하는 돌연변이 물질을 0.1ml씩 넣고, 완전히 굳힌후 37℃, 48시간 incubation 시킨다.

Table 14. Reverse mutation test of Ag-Os with S-9 mix in S.typhymurium

compound	dose (mg/plate)	S-9 mix	No. of revertants per plate (Mean ± SD)			
			TA1535	TA1537	TA98	TA100
Ag-Os	10	+	16 ± 4	21 ± 6	10 ± 7	42 ± 3
	5	+	16 ± 4	19 ± 4	12 ± 6	46 ± 4
	2.5	+	12 ± 6	16 ± 5	6 ± 4	42 ± 1
	1.25	+	7 ± 4	11 ± 6	17 ± 6	37 ± 3
	0.625	+	9 ± 1	12 ± 3	10 ± 5	38 ± 7
Control	0	+	10 ± 4	14 ± 2	9 ± 3	42 ± 4
2-AA	0.5	+			73 ± 5	
	1	+				169 ± 56
	2	+	89 ± 9	104 ± 17		

SUMMARY

A water treatment agent with adsorption and antimicrobial activity (Ag-Os) was made by reprocessing oyster shell wastes.

The prepared Ag-Os powder went through calcination at about 900°C. The calcined Ag-Os powder, has the composition of 98% of CaO, 1% of SiO₂, and 0.05% of Al₂O₃, and was found to be suitable for ion-exchange.

In order to give antimicrobial activity, silver ion, which is known to be superior disinfectant for under water microorganism, was exchanged on the Ag-Os powder, and 99.9% of the silver ion in the solution was found to be exchanged.

Ag-Os powder showed excellent sterilization effect on G- germs such as *E. coli*, and most of the germs were annihilated with concentration of 20ppm and contact time of 30 minutes.

Sterilization effect was dependent on activated oxygen mechanism for small ion exchange capacity, and on contact mechanism for large ion exchange capacity.

Adsorption characteristics of heavy metal on the Ag-Os powder was investigated from batch experiment.

The Ag-Os powder showed an excellent adsorption preference for Cu and Cd. For organic compound adsorption, phthalic acid, chelidamic acid, phenol, catechol, 2-EP, and cationic surfactant DP was selected as model compound.

Among them, DP was found to be the most preferential adsorbate because of its electrostatical affinity.

From the results, it was found that even though adsorption loading of Ag-Os was less than well-known adsorbate such as activated carbon, Ag-Os has the potential to be a good adsorbent in terms of simultaneous functions of antimicrobial activity and adsorption.

Also, its use has the benefit of eliminating the risk of water pollution while used as a water treatment agent, because the adsorption concentration of exchanged silver ion was within the regulation range.

CONTENTS

Chapter1. Introduction	51
1. Objectives	51
2. Scope	52
Chapter2. Development of Water Treatment Agent Using Oyster Shell	53
1. Manufacturing of Activated Powder for Water Treatment from Oyster Shell	53
2. Development of the Oyster Shell Powder with Antimicrobial Activity	61
Chapter3. Antimicrobial Effect and Mechanism of the Developed Water Treatment Agents	77
1. Antimicrobial Effect and Mechanism	77
2. Effect of the Water Treatment Agent with Antimicrobial Activity on the Oxygent Consuming Rate of Activated Sludge	93
Chapter4. Adsorption Charateristics of the Water Treatment Agent with Antimicrobial Activity	104
1. Effect on Heavy Metal Adsorption	104
2. Measurement of Zeta Potential for the Water Treatment Agent with Antimicrobial Activity	123
3. Effect on Organic Compound Adsorption	137
Chapter5. Toxicity of the Water Treatment Agent	174
1. Oral Toxicity and Mutation	174
2. Reverse Mutation	177

목 차

제 1 장 서 론	51
제 1 절 연구개발의 목적	51
제 2 절 연구개발의 범위	52
제 2 장 굴 패각을 이용한 수처리제 제조	53
제 1 절 굴 패각으로부터 수처리제용 활성화 분말제조	53
제 2 절 굴 패각분말에 대한 항균기능 부여기술	61
제 3 장 수처리제의 항균효과 및 항균 Mechanism	77
제 1 절 항균효과 및 항균 Mechanism	77
제 2 절 항균성 수처리제가 활성 sludge의 산소소비 속도에 미치는 영향	93
제 4 장 항균성 수처리제의 흡착효과 및 흡착특성	104
제 1 절 중금속 흡착효과	104
제 2 절 항균성 수처리제의 Zeta Potential 측정	123
제 3 절 유기물 흡착효과	137
제 5 장 수처리제의 독성	174
제 1 절 경구독성 및 돌연변이원성	174
제 2 절 복귀돌연변이	177

제 1 장 서 론

제 1 절 연구개발의 목적

남해 청정해역을 중심으로 한 수산 양식업은 근해를 거점으로 이루어지는 고소득 사업으로 평가받고 있다. 이들 양식업 중 패류 양식은 굴 생산을 주종으로 하고 있어 경제적인 측면에서 주목할 만하다. 그러나 생산기술 및 경제적인 면에서의 장점은 인정되지만 굴 폐각 형태의 폐기물 발생량의 관점에서는 많은 문제점을 안고 있다.

표 1에서 볼 수 있는 바와 같이 1993년 기준으로 327,528톤의 굴 폐각의 폐기물이 발생하여 재활용 비율이 30% 정도에 그치고 있다. 그나마 재활용은 원형 그대로 사용하는 재사용(reuse)형태이며, 70% 이상이 폐기되는 실정이다. 이러한 관점에서 굴 폐각의 재활용 방법을 모색하고 기술적인 타당성을 검토하여 재생가공에 의한 신 물질 개발 및 응용도를 확장하고자 한다.

표 1. 연도별 굴 폐각 발생 및 재활용 현황

(박신수율 : 9%, 단위 : 톤)

연 도	면허면적 (ha)	폐각 발생량	재 활 용				폐기량
			굴 종묘	김포자 배양	기타 (비료 등)	계	
1991	5,224	247,744	74,323	1,250	1,000	76,573	171,171
1992	5,224	241,912	72,573	1,250	1,000	74,823	167,088
1993	5,224	327,528	98,258	1,250	1,000	100,508	227,020

제 2 절 연구개발의 범위

구분	연구개발목표	연구개발내용 및 범위
1 차 년 도 (1996)	1. 기본자료 조사 및 수집 2. 자료분석 및 특허 대비표 작성	1) 자료분석, 특허수집 분석 2) 실험방법설정 및 결과물성의 예측 3) 후보 신 물질에 대한 타당성 검토
	3. 굴 패각에 대한 처리기술 개발	1) 육질의 부패방지 방법설정 2) 전하균형을 위한 금속 ion의 첨가방법 (물리흡착을 위한 이온교환) 3) 이온교환 용량설계
	4. 소성가공 기술개발	1) Al ₂ O ₃ /SiO ₂ 비율의 조절방법 2) 다공성 조절기술 및 CaCO ₃ 함량조절방법 3) 흡착 Site 조절방법 4) 미분쇄화 공정 및 분급기술
	5. 항균기능 부여기술개발	1) 항균금속 ion의 선택 2) 항균금속 ion과의 이온교환방법 3) 항균 Mechanism규명 4) 항균용량설계 5) 비용출형 및 용출형 Type의 설계
	6. 흡착기능 부여기술개발	1) 흡착 Site의 결정 2) 흡착 Mechanism에 대한 예상 3) 흡착용량 설계
2 차 년 도 (1997)	7. 수처리제로서의 응용기술 개발	1) 미생물 제어효과 판정 2) 흡착효과 판정 3) 분산입자의 수중특성 결정 4) 수질변화에 대한 수처리제 조절기술 5) 항균성 금속ion 용출특성 결정
	8. 정수공정에서의 적용성 판정기술개발	1) 소독효과 진단기술 2) 수중에서의 반응성 여부판정 3) 수중오염 범위에 대한 판정 4) 중금속 흡착 범위판정 5) 유기물 흡착효과 판정
	9. 기타 응용도 개발 (부산물 이용방법)	1) 무기 filler로서의 가능성 타진 2) 착색성 유무에 대한 염료용 담체이용 3) pellet화 및 충전제로서의 사용 가능성 타진
	10. Field Test	
	11. 최종 보고서	

제 2 장 굴 껍질을 이용한 수처리제 제조

제 1 절 굴 껍질로부터 수처리제용 활성화 분말제조

1. 서 론

수산양식에서 필연적으로 발생하는 굴 껍질은 연안해양 오염방지 및 자원활용의 차원에서 이의 응용방안이 강구되어야만 한다. 현재까지 굴 껍질은 비료, 충전제 등에 국한적으로 이용되고 있으나 이를 이용하여 고부가가치를 부여할 수 있는 새로운 용도의 개발이 시급하다. 그 한가지가 수처리제용으로서의 활용이다.

일반적인 분말의 제조공정은 기계적인 힘에 의한 분쇄 및 분급을 포함한다. 그러나, 수처리제용 무기재료분말은 분산상의 상태로 사용되고, 분산계 중의 중금속 및 미생물의 흡착능을 증가시키기 위하여 이의 활성화가 필요하다. 이를 위하여 분말의 제조공정에서 중간하소(calcination)단계를 도입한다. 이 단계는 분말의 성질을 좌우할 수 있는 가장 중요한 과정이며 물질의 종류 및 하소조건에 따라서 분해, 생성반응, 입자성장이 매우 광범위하고 다양하게 이루어진다.

본 연구에서는 우리 나라 남해안에서 발생하는 양식 굴 껍질로부터 중금속 및 미생물 제거능이 우수한 무기재료분말의 제조를 위한 최적의 공정을 설계하고, 그 분말의 특성을 검토하고자 한다.

2. 이론적 배경

가. 입자생성

고체에 힘을 가하여 작은 입자를 얻는 조작을 분쇄라고 한다. 쇄제입자의 크기에 따라 조쇄, 중쇄, 미분쇄등으로 구별되고, 1미크론 이하로 분쇄할 때 초미분쇄라고 한다.

분쇄는 입자의 집합체로, 입자경의 분포는 분체의 물성을 강하게 지배한다. 따라서 단립자의 파괴기구는 분쇄이다. 체적 V (대표경 γ)인 단립자에 힘이 작용해 변형이 일어나고, 고체내의 미세균열이 활성화되고, 탄성에너지는 이들의 균열에 집중해 파괴임계에너지에 달한다. Gilvarry¹⁾는 활성화 확률이 Poisson분포에 따른다고 하고, 이들의 균열이 발전해 충돌해서 생성하는 파편의 크기(x)의 분포를 이론적으로 구하였다. 단립자 파괴의 결과의 체하 $B(\gamma, x)$ 는 다음 식과 같다.

$$B(\gamma, x) = 1 - \exp[-(x/\xi) - (x/\eta)^2 - (x/\zeta)^3] \quad (1)$$

단, ξ, η, ζ 는 정수이다. 똑같은 연구결과, 다음 식이 유도되었다.

$$B(\gamma x) = 1 - [1 - (x/\gamma)]^\gamma \quad (2)$$

$$B(\gamma x) = [1 - \exp(-x/\gamma)] / [1 - \exp(-1)] \quad (3)$$

γ 는 파편의 수이다.

미세균열이 확대될 때의 표면에너지의 증대가 변형에너지와 같다고 가정하면, 파괴의 임계응력은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\lambda = \sqrt{2Y\lambda/\pi c} \quad (4)$$

여기서 λ 는 표면에너지, c 는 임계균열의 길이의 반, Y 는 Young율이다. 만약 균열이 없고 균일하게 된다면, 최대강도 σ 는

$$\sigma = \sqrt{Y\lambda/a} \quad (5) \text{ 이다.}$$

단, a 는 격자정수이고, 통상 λ 는 σ 에 비하여 2자리 정도 작다.

분쇄는 새로운 표면을 생성하고, 표면에너지의 증가가 분쇄일량이라는 원래의 Rittinger(1867)의 법칙으로, 단위질량의 일 W 는 비표면적 증가에 비례한다. x_1, x_2 를 각각 쇄료, 쇄제물의 대표경으로 하고, $R = x_1/x_2$ (분쇄비)로 하면,

$$W \propto (1/x_2 - 1/x_1) = 1/x_2 (1 - 1/R) \quad (6)$$

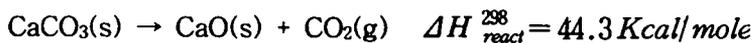
한편, 탄성변형에 근거하는 에너지법칙이 Kick의 법칙으로

$$W \propto \log R \quad (7)$$

이것을 미분식으로 쓰면, $dW \propto (-dx/x^n)$ 로 되고 $n=2$ 에서 Rittinger, $n=1$ 에서 Kick의 법칙이 된다.

나. CaCO_3 의 열역학적 분해반응²⁾

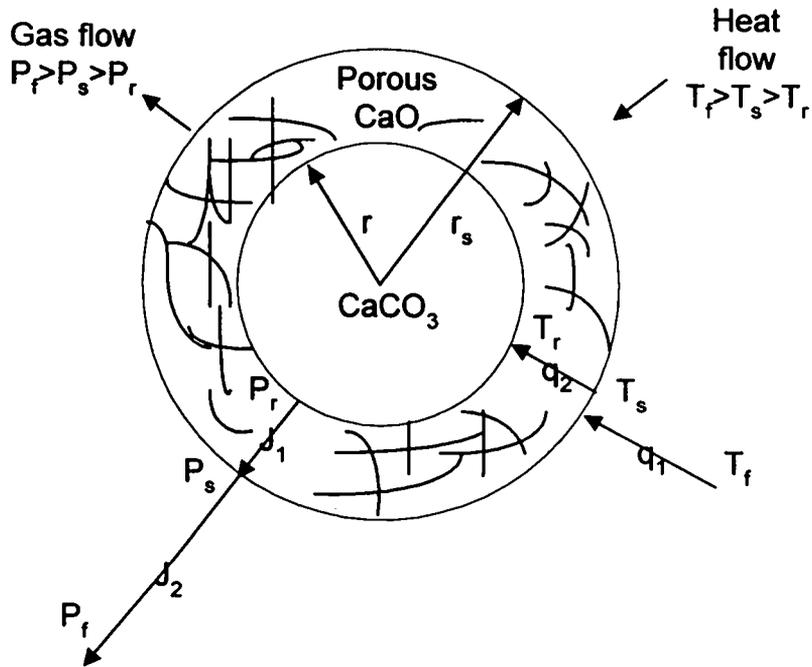
CaCO_3 의 열역학적 분해반응은 다음과 같다.



표준반응열은 44.3Kcal/mole로서 큰 흡열을 수반하는 반응이다. 이 반응열은 여러 분해하기 쉬운 염류에 특징적인 것이며 분해하는 염에 열을 공급하지 않으면 안 된다는 것을 나타내고 있다.

즉, ΔG_0 가 0이 될 때 CaCO_3 위의 P_{CO_2} 는 1 atm으로 되고 이와 같이 되는 온도는 1156K이다 P_{CO_2} 값으로부터 공기 속에서 하소할 때 염이 불안정하게되는 온도를 결정할 수 있다. CaCO_3 는 810K이상에서 불안정하게 된다. 그러나 CaCO_3 가 약 810K이상의 분해온도까지 염으로서 존재한다는 것은 이들의 분해가 열역학적이 아닌 동역학적 인자에 지배되고 있기 때문이다.

위에 말한 반응속도는 표면에서의 반응, 반응표면에서의 열 이동, 혹은 반응표면에서 주의의 분위기에의 생성 기체의 확산에 의해 지배된다. 이 관계를 아래 Fig.2-1-1에 모형적으로 열과 질량의 이동식과 함께 표시했다. 반응속도를 지배하는 단계는 물질과 온도에 의해 정해진다. 예를 들면 고온에서는 분해하나 저온에서는 열역학적으로 불안정한데도 분해하지 않고 있다는 것은 분해의 초기에는 반응계면에서의 열 이동이나 계면에서 기체 생성물이 흩어져 없어지는데 대해서 방해가 되는 반응 생성물이 없기 때문에 반응은 원자적 과정에 의해 지배되고 있다는 것을 뜻한다. 따라서 Fig.2-1-1의 모형적으로 나타낸 반응은 불균일 반응이며 반응은 뚜렷한 반응 계면에서 일어난다.



CO₂ flow to furnace

$$J_{\text{interface}} = k_1 4\pi r^2 (P_e - P_r)$$

$$J_2 = 4\pi \frac{D_{\text{CO}_2} (P_r - P_s) r r_s}{r_s - r}$$

$$J_1 = 4\pi r_s^2 \frac{D_{\text{CO}_2}}{\delta} (P_s - P_f)$$

$$P_e = e^{-\Delta G / RT}$$

δ = boundary -layer thickness

Heat flow to reaction interface

$$Q_{\text{interface}} = \frac{4\pi r^2 \rho}{M} \Delta H_{Tr}^o \frac{dt}{dr}$$

$$q_1 = h_s 4\pi r_s^2 (T_f - T_s)$$

$$q_2 = \frac{4\pi k (T_s - T_r) r r_s}{r_s - r}$$

ρ = density of CaCO₃

M = molecular weight

h_s = heat-transfer coefficient

k = thermal conductivity of CaO

Fig.2-1-1. Schematic representation of decomposition of spherical particle of salt which yields a porous oxide product and a gas.

3. 실험재료 및 방법

경남 고성 해안에서 채취한 굴 껍질의 표면에 존재하는 염분을 제거하기 위하여 수돗물을 사용하여 수세과정을 거친 다음 대기 중에서 3-4일간 건조하였다. 건조된 굴 껍질은 jaw crusher를 사용하여 조분쇄한 후 DTA 분석결과 CaO생성 온도범위인 900℃에서 3시간 하소하였다. 하소물을 ball milling하여 미분쇄한 후 건조기에서 110℃, 24시간 건조하였다. 제조공정의 개략을 Fig.2-1-2에 나타내었다.

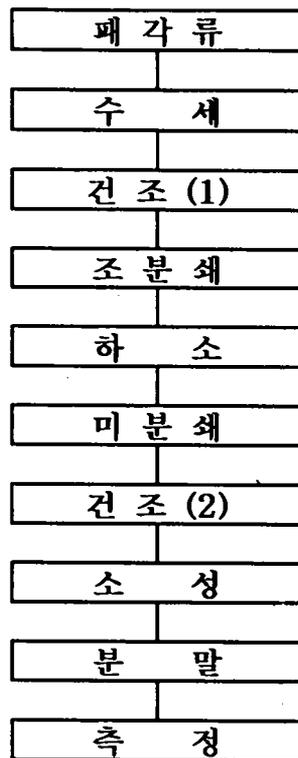


Fig.2-1-2. Experimental flow chart.

굴 껍질의 열적거동을 파악하기 위하여 TG/DTA(Rigaku사 승온속도 5℃/min, 측정온도 1400℃)을 이용하여 열분석을 하였고, 가열에 따른 상분석은 XRD(Rigaku사, CuK α , 2θ :20-60°)를 사용하여 행하였다.

하소분말의 정량분석을 XRF(Rigaku사)로 행하였다. 열처리 온도범위에 따른 pH변화를 pHmeter(Hana사 HI8418)를 이용하여 조사하였다.

4. 결과 및 고찰

TG/DTA 측정결과를 Fig.2-1-3에 나타내었다. DTA 곡선에서 880℃를 정점으로 하는 발열피크가 확인되었으며, 이 발열반응에 따른 36.3% 정도의 무게감량이 일어났다. 하소온도에 따른 결정상의변화를 XRD로 분석하고, 이를 Fig.2-1-4에 나타내었다. DTA곡선에서 발열반응이 시작되는 온도인 710℃ 보다 약간 높은 온도인 750℃ 하소물에서는 CaO 와 CaCO₃ 회절선이 공존하였고, 그 이하의 온도인 650℃에서는 CaCO₃ 회절선만이 출현하였다. 그 후 온도의 상승과 더불어 CaCO₃의 회절강도는 감소하는 반면에 CaO의 회절강도는 증가하여 950℃ 이상에서는 CaCO₃의 회절선이 소실하였다. 이로부터 DTA 결과의 발열피크는 CaCO₃ → CaO + CO₂의 열분해 반응의 결과임을 알 수 있다.

Table 2-1-1에 하소분말에 대한 XRF 분석 결과를 나타내었다. 98wt% 이상의 CaO로 구성되어 있으며 소량(1.1wt%)의 SiO₂가 존재하였다. 열처리온도에 따른 0.1% 수용액의 pH변화 측정 결과(Table 2-1-2), 650-1100℃ 하소물의 pH는 8.7-13 범위 내에서 변화하였으며, 하소온도가 증가할수록 강염기성을 나타내었다.

Table 2-1-1. Quantitative Analysis by XRF

Component	wt%
SiO ₂	1.07
CaO	98.87
Al ₂ O ₃	0.05

Table 2-1-2. pH Values versus Calcination Temperature

Calcination Temperature(℃)	pH	Remark
650	8.7	0.1% Solution (21℃)
750	11.4	
850	12.1	
900~1000	12.7	
1200~1400	13	

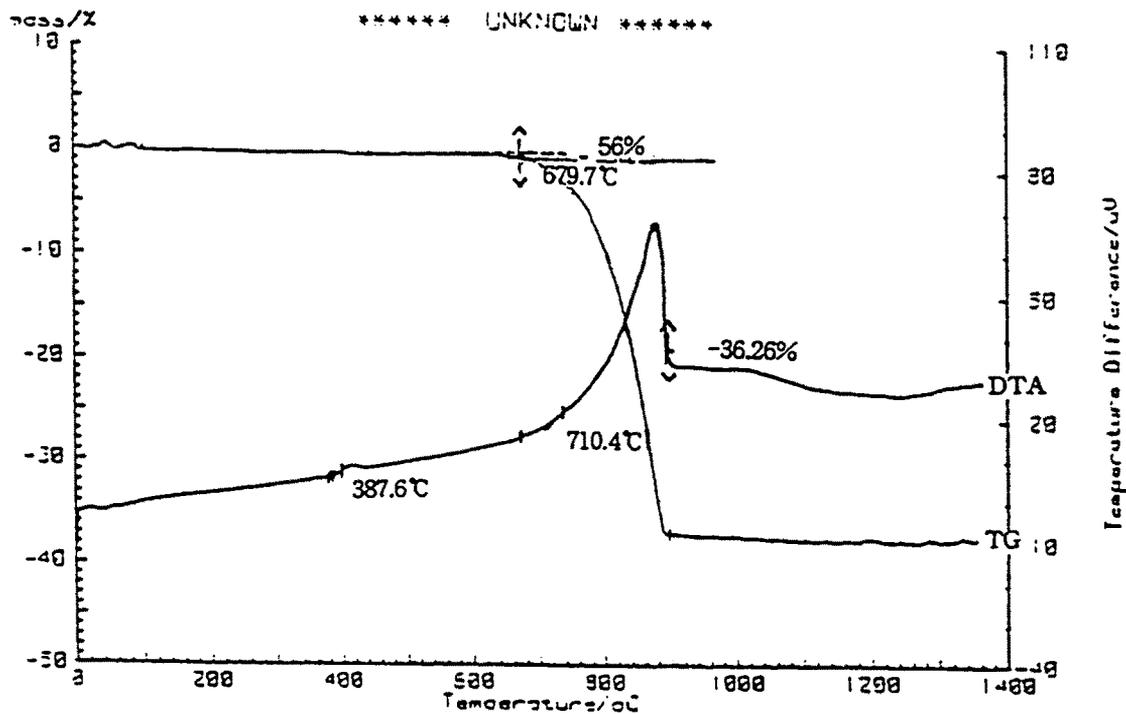


Fig.2-1-3. TG and DTA curves for oyster-shells.

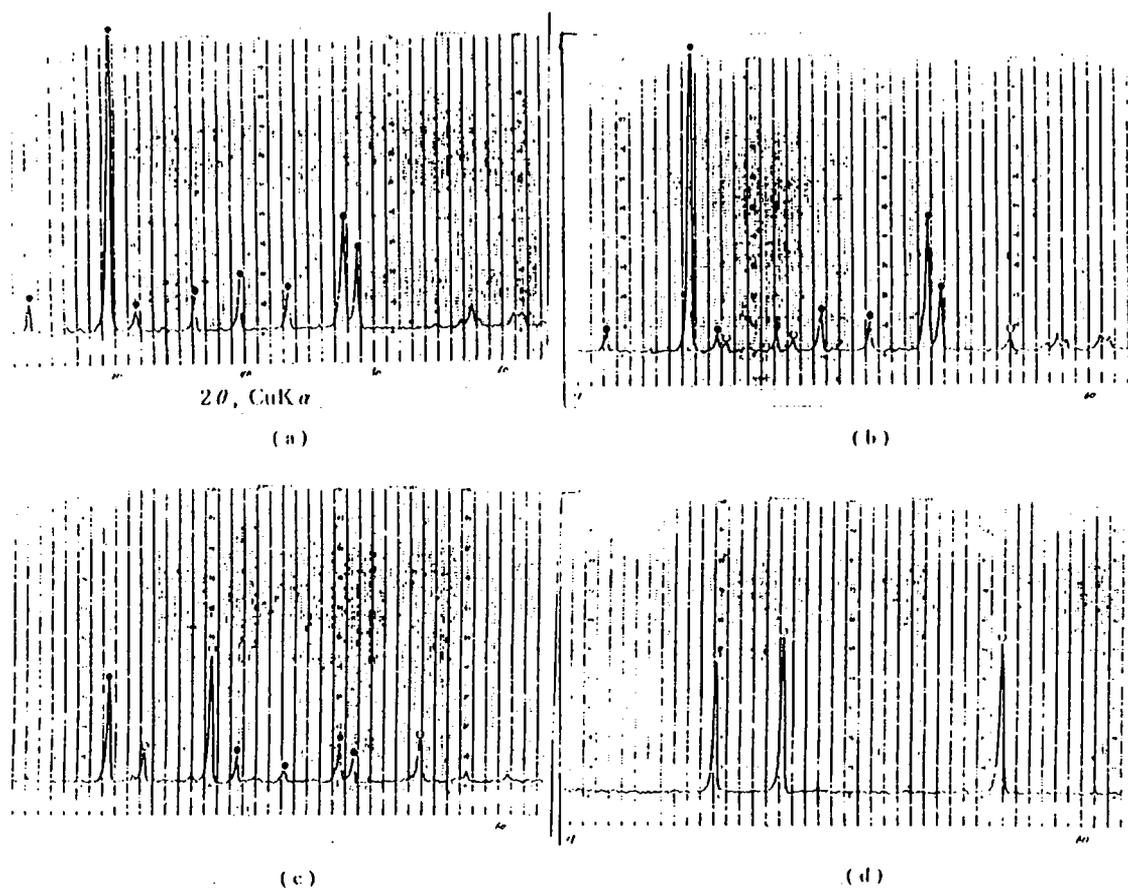


Fig.2-1-4. XRD patterns for oyster shells calcined at (a)650, (b)750, (c)850, and (d)950°C.

5. 결 론

굴 껍질의 주된 성분은 CaCO_3 이었으며, 이는 $710\text{--}900^\circ\text{C}$ 온도범위에서 CaO 와 CO_2 로 발열 분해반응 하였다.

제 2 절 굴 패각분말에 대한 항균기능 부여기술

1. 서 론

분말화된 굴 패각은 분자구조의 조절에 따라 $\text{XM}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{YSiO}_2 \cdot \text{ZH}_2\text{O}$ 의 이온 교환이 가능한 분자구조로의 변경이 가능하다. 여기서 골격 구조를 형성하지는 않으나 전하의 합이 중성이 되도록 위치하고 있는 +1가의 금속이온(P')과 항균성 금속이온과의 이온교환이 가능하다. 항균성 금속이온은 예로부터 질산은의 소독 및 살균에 대한 이용으로부터 예측이 가능하다. 항균성이 밝혀진 금속이온들의 살균작용은 수은, 은, 구리, 아연, 철, 납 등의 순서로 되어있다. 실제 사용의 경우에는 이들 금속염의 용해성, 해리도 등에 따라 항균력이 지배된다. 이들 금속들 중 가장 일반적으로 사용되는 것으로는 은, 구리, 아연으로 대별된다. 여기서, Ag' 이온이 P' 이온과의 이온교환선택도가 가장 클 뿐만 아니라 수질오염의 규제를 넘지 않으며 항균력 또한 가장 우수한 것으로 판명되어있다.

본 연구의 목적은 소성가공된 굴 패각 분말을 이용하여 항균능을 가지는 수처리제의 제조기술의 개발에 있다. 이를 위해 굴 패각 P' 이온을 이온교환반응에 의해 Ag' 이온으로 치환하기 위한 최적의 조건과 방법을 설정하고, 이를 근거로 하여 분말제조를 위한 소성온도, 건조방법 및 입자크기 등에 대한 적정범위를 결정한다.

2. 이론적 배경

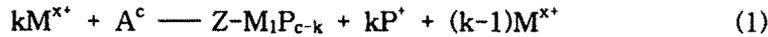
본 연구에서 사용한 굴 패각 분말은 분말골격에 전하의 합이 중성이 되도록 +1가의 금속이온(P')이 결합되어 있는 구조를 하고 있다. 여기서 금속이온은 골격을 형성하는 부분이 아니고 이온상태로 존재하고 있기 때문에 다른 이온으로 치환시킨다 하더라도 골격구조에는 영향을 미치지 않을 것으로 예상되며 특히, 수중에 존재할 때는 분말내부의 분자크기의 작은 구멍 속에 물이 들어가게 되어 반응성 기체를 제거시키는 효과도 동반하게 될 것이기 때문에 수중에서 안정할 것으로 예상된다.

가. 항균금속의 선택

항균성이 있는 것으로 알려진 금속들 중 은, 구리, 아연 등이 비교적 작은 입자경을 가지며 결합력이 강한 금속이온에 속한다. 이들중 Ag⁺이온은 분말골격상의 P⁺이온과 같은 전자가를 가지며 골격구조의 산소와의 결합에너지가 커 안정한 결합을 형성할 것이다. 또한 구리, 아연과는 달리 수질오염의 규제범위가 50 - 100ppb이어서 수처리제로서의 사용중 물리적으로 흡착된 미량의 Ag⁺이온이 수중으로 용출하더라도 수질오염의 위험성을 배제 시킬 수 있는 장점을 지니고 있다.¹¹⁾

나. 이온교환 용량의 설계

분말골격자상의 치환 가능한 이온과 용액중의 금속이온과의 일반적인 반응식은 다음과 같이 예측한다.



여기서 금속 ion을 본 실험의 경우처럼 +1가 이온일 때로 한정시키고 [Z-P_n] = [Z-P]라는 가정을 선택하면 다음과 같다.



이 반응이 평형에 도달했다면 $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln k = 0$ 이 된다. 따라서,

$$\Delta G^\circ = RT \ln \frac{[ZM][P^+]}{[ZP][M^+]} \quad (3)$$

여기서, C : 이온교환용량 (equiv./kg)

[M⁺]^o : 반응에 사용한 금속이온의 농도 (equiv./kg)

[ZP] = C - [P] : 이온교환 가능한 site의 농도 (equiv./kg)

[M⁺] = [M⁺]^o - [ZM] : 용액상에서의 이온교환 반응이 가능한 금속이온 농도 (equiv./kg)

[P⁺] = [ZM] = [M⁺]^o - [M⁺] : 용액중의 교환반응에 참가한 금속이온 농도 (equiv./kg) 와 같은 조건을 (3)식에 대입하면 다음과 같이 된다.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{([M^+]^o - [M^+])^2}{(C - [M^+])[M^+]} \quad (4)$$

그러므로,

$$\frac{(C - [M^+])[M^+]}{([M^+]^0 - [M^+])^2} = e^{\Delta G^0/RT} \quad (4)$$

(4)식에서 본 실험에 선택하고자 하는 조건으로는 P-S의 P⁺이온과 Ag⁺이온과의 이온교환 반응은 급속히 일어날 것이며 등몰비로 치환될 것이기 때문에 용액중 잔류금속 이온의 농도가 작을 것으로 예상된다. 즉, [M⁺]⁰ >> [M⁺]을 대입하면 다음과 같이 간단한 관계식을 도출할 수 있다.

$$\frac{(C - [M^+])[M^+]}{[M^+]^2} = e^{\Delta G^0/RT} \quad (5)$$

(5)식에서 수처리제의 제조시 P-S의 이온교환 용량에 미달하는 금속 이온을 치환시켜도 항균효과가 우수할 경우에는 C >> [M⁺]⁰를 대입할 수 있다.

따라서, (5)식은

$$\frac{C[M^+]}{[M^+]^2} = e^{\Delta G^0/RT}$$

$$[M^+] = \frac{[M^+]^2}{C} e^{\Delta G^0/RT} \quad (6)$$

와 같이 잔류 금속 이온의 농도를 결정할 수 있는 관계식으로 표시된다.

한편, [M⁺] = [M⁺]⁰ - [ZM] 이므로 (6)식은

$$\begin{aligned} [M^+]^0 - [ZM] &= \frac{[M^+]^2}{C} e^{\Delta G^0/RT} \\ [ZM] &= -\frac{e^{\Delta G^0/RT}}{C} [M^+]^2 + [M^+]^0 \end{aligned} \quad (7)$$

과 같이 치환생성물의 농도로 표시된다. (7)식을 변형하면,

$$\begin{aligned} [ZM] &= -\frac{e^{\Delta G^0/RT}}{C} ([M^+]^2 - [M^+]^0) \\ &= -\frac{e^{\Delta G^0/RT}}{C} \left([M^+]^2 - \frac{C}{2e^{\Delta G^0/RT}} \right) + \frac{C}{4e^{\Delta G^0/RT}} \end{aligned} \quad (8)$$

(8)식은 Fig.2-2-1에서와 같이 원점을 지나는 포물선으로 표시된다. 여기서 초기이온 농도의 범위가 $0 \leq [M^+] \ll C$ 에서 꼭지점의 좌표는

$$\frac{C}{2e^{\Delta G^*/RT}}, \frac{C}{4e^{\Delta G^*/RT}} \text{ 로 결정된다.}$$

한편, (8)식을 $[M^+]^0$ 에 관해 미분하고 최고의 치환율을 나타내는 X를 구할 때 금속이온이 치환되어 bulk상태에서 보다 무기담체와의 complex상태가 안정할 경우 X의 위치는 Fig.2-2-1의 A영역에 나타날 것이며 반대의 안정성을 보일 경우에는 B 영역에서 X의 위치가 나타날 것이다. 그러므로 본 수처리제의 경우 무기담체와의 complex형성이 용이한 A영역에서 설계하는 것이 타당하다.

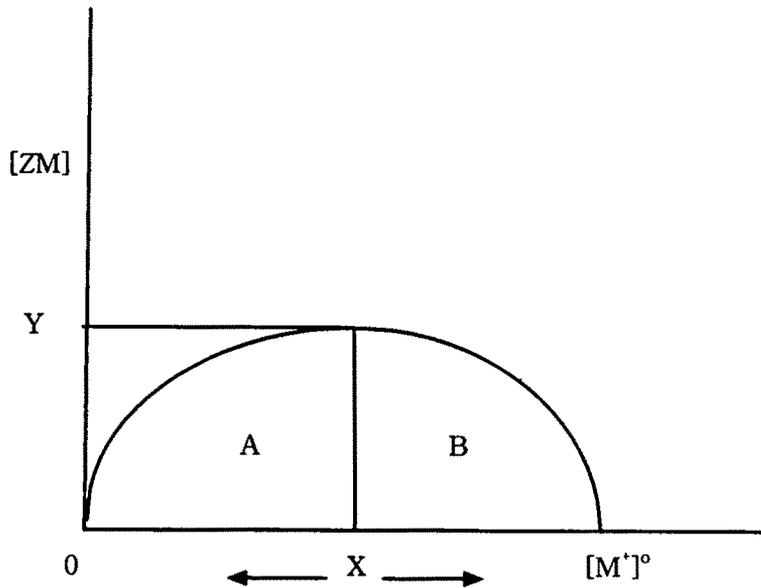


Fig.2-2-1. Relationship between $[M^+]^0$ and $[ZM]$

또한 이온교환 용량에 비해 과잉의 금속을 주입한다면 $C \ll [M^+]^0$ 이다.
그러면,

$$-\frac{[M^+]}{[M^+]^0} = e^{\Delta G^0/RT} \text{와 같이 되어 앞의 조건을 대입하면}$$

$$[ZM] = [M^+]^0(1 + e^{\Delta G^0/RT}) \quad (9)$$

와 같이 기울기가 $1 + e^{\Delta G^0/RT}$ 인 관계식이 도출된다. 이러한 경우는 분말용액의 pH를 낮추어 proton의 일부를 분말격자상의 P⁺이온과 치환시켜 이온교환 용량을 낮게 설계하는 경우에 해당하며 제조공정을 용이하게 하는 장점을 가지고 있으나 Ag salt의 손실이 우려된다.

다. 이온교환 양의 이론적 계산

Table 2-2-1. Weight percent of Exchanged Ion Calculated by Equation(8).

Sample No.	[M ⁺] ^o (M)	[ZM](M)	Exchanged Ion Against 500g Na-A (%)
1	0.001	0.00099997	0.0215757
2	0.002	0.00099997	0.0215757
3	0.01	0.00999708	0.2153709
4	0.015	0.01499342	0.32272545
5	0.02	0.01998831	0.42988692
6	0.025	0.02498173	0.5368259
7	0.03	0.02997369	0.64355303
8	0.035	0.03496419	0.75006892
9	0.04	0.03995323	0.85637418
10	0.045	0.04494081	0.96246941
11	0.05	0.04992692	1.06835524(1.11)
12	0.055	0.05491158	1.17032264
13	0.06	0.05989477	1.27950108
14	0.065	0.0648765	1.3847623
15	0.07	0.06985677	1.49891652
16	0.075	0.07483558	1.59466433
17	0.08	0.07981292	1.69930633
18	0.085	0.08478881	1.80374311
19	0.09	0.08976323	1.90797526
20	0.095	0.09473619	2.01200336
21	0.1	0.09970769	2.11582802(2.18)
22	0.105	0.10467773	2.21944979
23	0.11	0.1096463	2.32286927
24	0.115	0.11957907	2.42608704
25	0.12	0.11461342	2.52910367
26	0.125	0.12454327	2.63191973
27	0.13	0.129506	2.7345358
28	0.135	0.13446727	2.83695245
29	0.14	0.13942707	2.93917024
30	0.145	0.14438542	3.04118974
31	0.15	0.1493423	3.14301151(3.29)
32	0.155	0.15429773	3.24463612
33	0.16	0.15925169	3.34606411
34	0.165	0.16420419	3.44729606
35	0.17	0.16915522	3.54833251
36	0.175	0.1741048	3.64917402
37	0.18	0.17905292	3.74982113
38	0.185	0.18399957	3.8502744
39	0.19	0.18894476	3.95053437
40	0.195	0.19388849	4.05060159
41	0.2	0.19883076	4.15047659(4.24)

3. 실험재료 및 방법

가. 실험재료

본 연구에서는 적정범위의 굴 패각 분말 제조조건을 결정하기 위해 다양한 가공조건하에서 제조된 분말을 사용하였다. Table 2-2-2 및 2-2-3은 본 실험에 사용된 분말의 제조조건과 물리적 특성을 나타낸다. Table 2-2-2에 나타난 NA 및 FD분말은 각각 열건조 및 동결건조에 의해 25 - 1050°C의 소성온도구간에서 제조되었다. Table 2-2-3에 나타난 A 및 B분말은 각각 800°C, 400°C에서 굴 패각을 소성하여 상온에서 냉각한 후 채가름에 의한 입자의 크기별로 구분되어있다.

Table 2-2-2. The Physical Propters of Oyster Shell Powder(I)

Sample	제조방법	소성온도.(°C)	Color	XRD
NA-0	열처리	25	-	-
NA-1		650	짙은회색	CaCO ₃
NA-2		750	얇은회색	"
NA-3		850	"	CaO
NA-4		950	"	"
NA-5		1050	유백색	"
FD-1	동결건조후 열처리	650	회색	CaCO ₃
FD-2		750	얇은회색	"
FD-3		850	"	CaO
FD-4		950	"	"
FD-5		1050	흰색	"

Table 2-2-3. The Physical Propters of Oyster Shell Powder(Ⅱ)

Sample	소성온도.시간	입자크기(mm)	Color	XRD
A1	800℃.4hr	0.477 - 0.526	흰색	CaO
A2		0.085 - 0.477	엷은갈색	"
A3		0.043 - 0.085	유백색	"
A4		0.043이하	"	"
B1	400℃.4hr	0.477 - 0.526	짙은갈색	
B2		0.085 - 0.477	"	
B3		0.043 - 0.085	엷은갈색	
B4		0.043이하	"	

Table 2-2-2와 2-2-3에서 보는 바와 같이 소성온도가 높아짐에 따라 분말의 색상이 회색계통에서 백색계통으로 변화함을 알 수 있다. 또한, XRD에 의한 구조분석 결과는 소성온도가 증가함에 따라 CaCO₃에서 CaO로 바뀌고 있음을 보여주고 있다. 이러한 구조로 인해 낮은 온도에서 소성된 분말에 대해서는 항균능 부여 과정에서 많은 양의 CO₂가스의 생성으로 인한 공정상의 문제점이 야기되기도 한다.

나. 실험방법

소성가공된 굴 패각 분말에 이온교환반응을 이용하여 항균능을 부여하기 위한 실험과정은 Fig. 2-2-2에 나타나 있다.

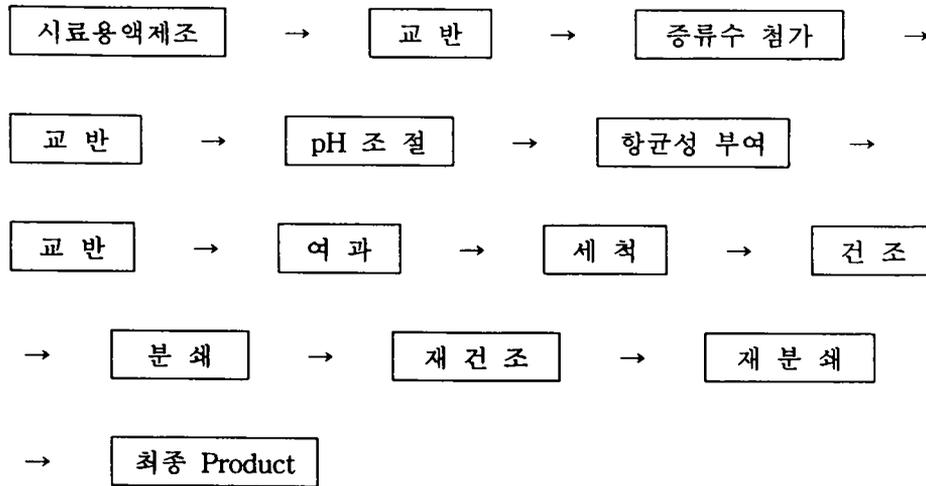


Fig. 2-2-2. Flow Diagram for the Production of Antimicrobial Water Treatment Agent Using Oyster Shell Powder

Table 2-2-2와 2-2-3에 나타난 분말들을 약 10 - 40g정도 채취하여 100 - 250ml의 증류수와 혼합한 다음 약 60°C에서 90분 동안 교반하여 분말의 농도가 0.005 - 0.04M인 시료용액을 제조한다. 이온교환반응을 위한 적당한 조건을 위해 제조된 원시료용액의 pH를 약산인 CH_3COOH 를 이용하여 6.5근처에 맞춘다. 항균성 부여는 pH가 조절된 시료용액에 0.339 - 1.335g의 AgNO_3 를 용해시켜 최대 24시간 교반시켜 행한다. 이론적으로는 분말의 Ag^+ 이온에 대한 선택도가 높기 때문에 짧은 시간 내에 이온교환반응이 거의 100% 완결될 것으로 예상된다. 항균성 부여 공정이 끝나면 진공여과를 통해 용액에서 분말을 분리한 다음, 200 - 500ml의 증류수로 세척하고 105°C에서 60분 정도 건조한다. 이후에 분쇄 및 재건조 공정을 통해 항균능을 가진 분말을 얻는다.

최종적으로 제조된 항균성 분말을 수처리제로 이용할 경우에 수중의 성상에 미치는 영향을 평가하기 위해 분말을 수돗물과 증류수에 투여하여 시간에 따른 pH와 탁도의 변화를 또한, 여과공정을 거친 여과액을 상온중에 방치하여 시간에 따른 pH와 탁도(NTU)의 변화를 조사하였으며 pH조절제를 사용하여 여액의 pH를 변화시키면서 이에 따른 탁도의 변화추이도 살펴보았다. 이외에 제조된 항균성 분말을 증류수에 혼합하여 약 10시간 교반하여 치환된 Ag^+ 이온의 탈착정도도 조사하였다.

4. 결과 및 고찰

가. 제조과정중의 분말별 특성

항균성 부여를 위한 모든 공정에서 최적의 조건을 위해 아래와 같은 사항을 자료화하여 Table 2-2-4에 나타냈다.

- 1) 원시료용액의 pH
- 2) 원시료용액의 pH조절을 위해 사용된 pH조절제의 양
- 3) 항균성부여 전의 시료용액의 조절된 pH
- 4) 항균성 부여 후의 교반액의 pH
- 5) 여과액의 pH 및 탁도
- 6) 이온 교환된 평균이온의 양 - 여과액중의 Ag^+ 이온농도 측정
- 7) 최종 product의 양
- 8) 분말 + 수돗물 및 분말 + 증류수의 pH

또한 각 분말별로 pH조절을 위해 사용한 pH조절제의 양과 최종 product의 양과의 상호연관관계를 조사하였다.

Table 2-2-4. Characteristics of Oyster Shell Powders in Manufacturing Process of Antimicrobial Agent

Sample	원시료 용액의 pH	pH조절시 초산량	교반후 용액의 pH	교반후시료 무게변화	여액의 NTU	기 타
NA-0	8.246	小	7.847	無	1.20	
NA-1	12.393	小	7.599	"	0.13	
NA-2	12.672	小	12.138	"	6.30	여액 방치하면 탁해짐
NA-3	12.678	大	8.541	有 (1/4줄어들음)	1.35 (460.0)	"
NA-4	12.891	大	9.833	有	0.09	초산과다 사용으로 온도상승과 응고현상발생
NA-5	12.918	大	6.787	有	0.30	"
FD-1	12.081	小	8.054	無	0.13	여액 방치하면 탁해짐
FD-2	12.043	小	12.299	"	2.25 (6.50)	"
FD-3	12.848	大	9.854	"	0.38	
FD-4	12.927	大	12.113	"	3.60 (12.0)	초산과다 사용으로 온도상승과 응고현상발생. 여액 방치하면 탁해짐
FD-5	12.966	大	11.974	"	13.7	초산과다 사용으로 온도상승과 응고현상발생. 여액 방치하면 탁해짐
A1	7.036	5ml	6.158	無	0.18	여액 방치하면 탁해짐
A2	6.424	0ml	6.455	"	227.0	"
A3	6.492	0ml	6.458	"	0.17	
A4	6.530	0ml	6.203	"	0.26 (72.90)	
B1	9.058	1ml	7.590	"	4.30	여액을 방치하면 탁해짐은 없지만, 은색을 지닌 침전물이 생성
B2	9.196	2ml	7.625	"	8.00	
B3	9.380	2방울	7.766	"	5.80	
B4	9.417	1방울	7.722	"	1.62	

* 초산 첨가후의 pH는 모든 Sample에 대해 5.978 ~ 6.530으로 조절됨.

* 여액의 NTU-()안의 수치는 방치후 다시 측정한 수치

Table 2-2-5. Effects of Antimicrobial Agent on pH in Various Waters.

Sample	중류수+수처리제	중류수	수돗물+수처리제	수돗물
NA-0	8.789	6.939	7.529	7.293
NA-1	9.362	6.549	7.654	7.560
NA-2	9.333	5.561	7.807	7.181
NA-3	8.457	6.324	7.516	7.181
NA-4	9.422	6.157	8.380	7.520
NA-5	7.839	6.157	7.688	7.520
FD-1	9.504	7.503	7.839	7.685
FD-2	9.720	6.308	7.984	7.685
FD-3	9.624	7.001	8.060	7.643
FD-4	11.399	7.001	10.791	7.643
FD-5	11.271	6.308	10.052	7.788
A1	6.928	6.894	6.765	6.772
A2	6.849	7.076	6.887	6.944
A3	6.696	6.894	6.699	6.754
A4	6.760	7.010	6.797	6.762

* 100ppm

* 수처리제(0.1g) + 중류수(1ℓ) 및 수처리제(0.1g) + 수돗물(1ℓ)의 pH

Table 2-2-5에서 나타난 결과에서 보면 중류수상에서의 pH변화는 크게 나타나고 있으나 수돗물 중에서의 pH변화는 크게 나타나지 않고 있다. 이러한 현상은 수돗물 중에는 미량의 금속 이온들이 존재하여 proton이온의 재치환이 일어나지 않는 반면 중류수 중에서는 proton이온이 분말로의 재치환이 일어나고 있음을 알 수 있다.

나. pH 및 탁도(NTU)의 상관관계

항균능 부여를 위한 이온교환반응 후의 여과공정에서 나오는 여액의 시간에 따른 pH 및 탁도의 변화를 기록하였으며 이중 A2시료에 대한 결과를 Table 2-2-6과 Fig. 2-2-2에 나타내었다.

Table 2-2-6. Variation of pH and NTU in Filtration Process for Sample A2.

time	0min	30min	60min	90min	120min
pH	12.083	12.329	12.313	12.322	12.297
NTU	2.7	40.2	52.0	41.0	64.0

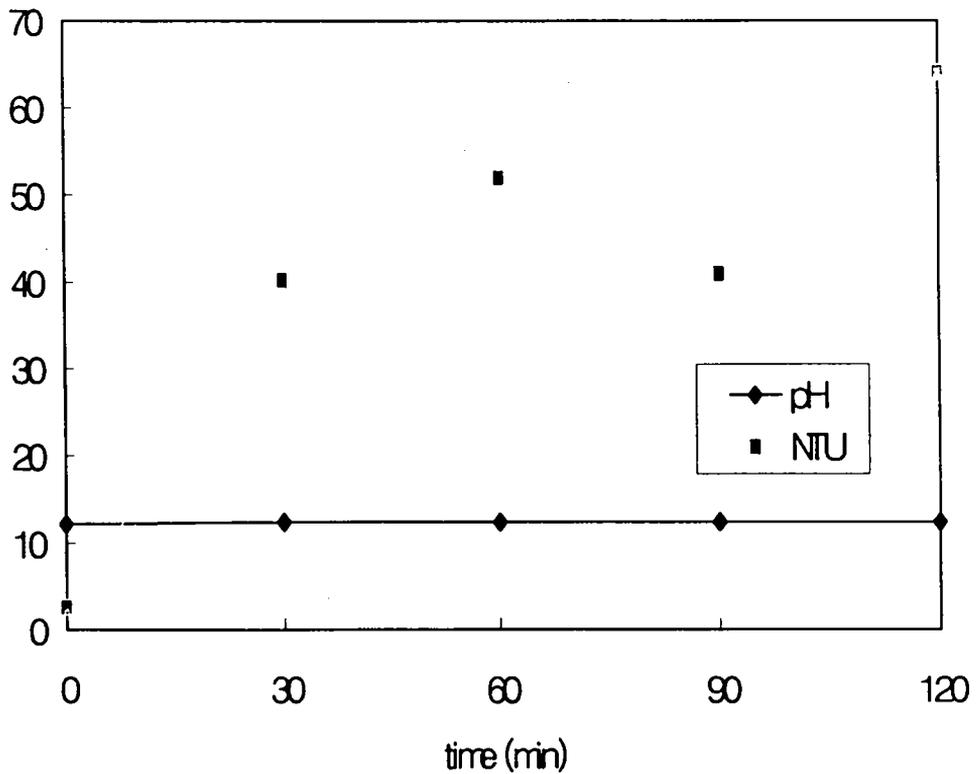


Fig. 2-2-2. pH and NTU Profiles of Filtration Solution for Sample A2.

Table 2-2-6, Fig. 2-2-2 및 Table 2-2-7, Fig. 2-2-3은 각각 A2, A3시료의 여과용액에 대한 pH와 탁도의 상관관계를 나타내고 있다. 이들 그림 및 표에서 알 수 있듯이 pH가 12.3에서 약 10까지 감소할 때 탁도는 완만하게 증가하나 pH가 6까지 계속해서 감소하면 탁도가 급격하게 감소한다. 그러나 pH가 6이하로 감소하게 되면 탁도는 거의 변화가 없음을 알 수 있다.

Table 2-2-7. The Relationship between pH and NTU for Sample A2.

pH	12.297	12.038	10.966	9.970	9.067	8.071	7.036	6.062	5.054	4.006
NTU	64.0	83.0	111.0	124.0	121.0	115.0	61.0	13.2	12.4	11.4

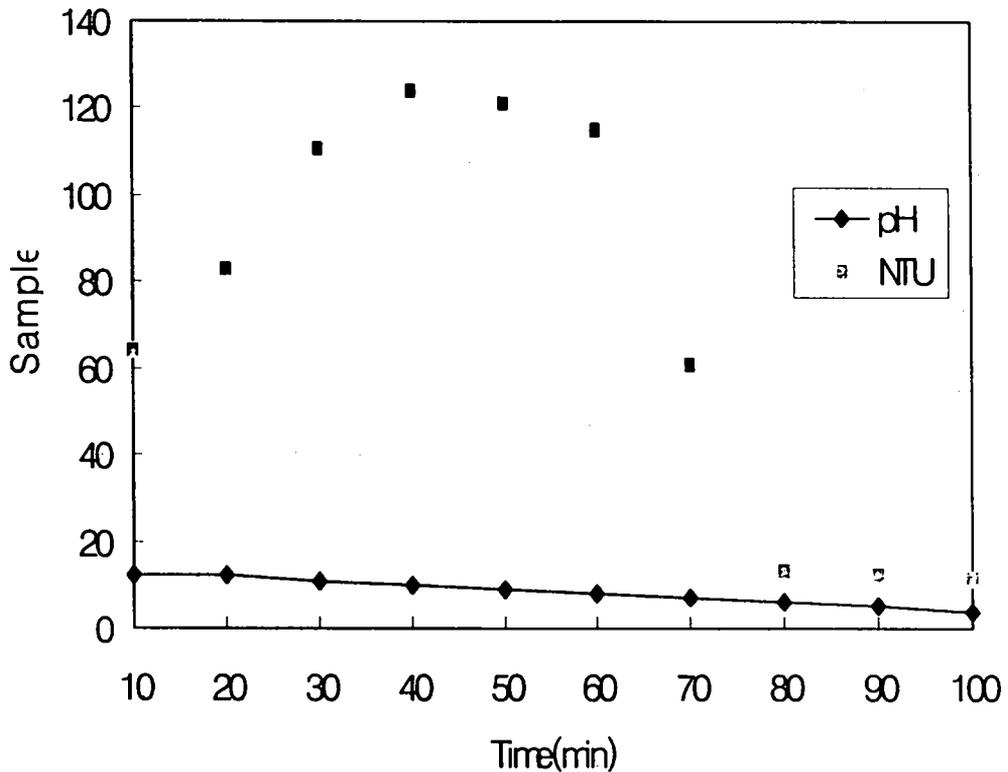


Fig.2-2-3. pH vs. NTU for Sample A2.

다. Ag⁺이온의 이온교환능과 탈착실험

이온교환반응 후의 여액 중의 Ag⁺이온을 ICP로 분석하여 얻은 치환용량 및 25°C, 60°C의 두 온도에서 치환된 Ag⁺이온의 탈착정도가 Table 2-2-8에 나타나 있다.

Table 2-2-8. The Results of Ag⁺ Ion Exchange and Desorption Experiments.

Sample	이온교환실험		탈착실험			
	원용액중의 Ag농도(ppm)	이온교환된 Ag(%)	25°C		60°C	
			탈착된Ag 농도(ppm)	%	탈착된Ag 농도(ppm)	%
NA-0			0.271		0.190	
NA-1	248.1695	99.99	0.317	0.1277	0.064	0.0258
NA-2	357.7614	99.98	0.730	0.0204	0.036	0.0101
NA-3	357.7614	99.97	0.200	0.0560		
NA-4	357.7614	99.96	0.289	0.0808		
NA-5	357.7614	99.97				
FD-1	430.5839	99.98	0.093	0.0209	0.259	0.0601
FD-2	430.5839	99.99	0.260	0.0604	0.366	0.0850
FD-3	408.3802	99.98	0.298	0.0730	0.299	0.0732
FD-4	293.2912	99.98				
FD-5	322.6204	99.97				
A1	2151.33	99.997	0.054	0.0025	0.081	0.0038
A2		99.997	0.221	0.0103	0.253	0.0118
A3		99.994	0.267	0.0124	0.320	0.0149
A4		99.992	0.353	0.0164	0.344	0.0160
B1	2151.33	69.005	2.556	0.1188	3.125	0.1453
B2		92.567	2.425	0.1127	1.123	0.0522
B3		94.695				
B4		85.588				

이온교환반응 실험은 NA, FD분말에 대해서는 시료용액중의 Ag^+ 이온의 농도가 250 - 430ppm이고 A, B분말에 대해서는 약 2150ppm인 조건에서 행하여졌다. Table 2-2-8에서 보는 바와 같이 B분말을 제외하고는 모든 분말의 실험에서 앞서 밝힌 이론적 용량과 일치하는 99.9% 이상의 이온교환반응이 일어나고 있다.

이온교환되거나 물리적으로 흡착한 Ag^+ 이온의 탈착정도는 높은 온도에서보다 낮은 온도에서 더 심한 것으로 보인다. 또한 A분말의 경우를 볼 때 분말입자의 크기가 증가할수록 탈착정도도 증가함을 알 수있다. 그러나 B분말을 제외하곤 탈착정도가 최대 0.3%이하로서 무시 가능한 범위에 있다. 이상의 결과로 볼 때 상대적으로 낮은 이온교환 용량과 높은 탈착정도를 보이고 있는 B분말은 본 연구에 적합하지 못한 것으로 판명된다.

5. 결론

본 연구의 1차년도에 행한 굴 패각류에 대한 항균능 부여를 위한 연구의 기초적인 결론은 다음과 같다.

- 1) 시료 분말에 항균능 부여를 위한 이온교환 기술 습득 및 과정 체계화.
- 2) 시료분말의 종류에 무관하게 Ag^+ 이온의 100%에 가까운 이온교환능 및 교환된 이온의 무시 가능한 범위 내의 탈착정도 확인.
- 3) 이온교환능 부여 실험의 결과를 토대로 하여 굴 패각류로부터의 시료분말 제조에 대한 건조 방법 및 소성온도 등의 적정 조건을 설정.

제 3 장 수처리제의 항균효과 및 항균 Mechanism

제 1 절 항균효과 및 항균 Mechanism

1. 서 론

항균성 수처리제(Ag-Os)의 항균효과를 확인하기 위해 G- 균으로 *Escherichia coli*, *Pseudomonias aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*를 G+ 균으로 *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*를 사용하여 MIC Test와 접촉시간에 따른 균주의 감소효과를 검토하였으며 살균특성을 확인하기 위해 *E.coli*, *K.pneumoniae*, *S.aureus*에 대해 접촉시간별로 수처리제 농도와 생균수를 측정하여 살균상수를 계산하고자 하였다. 또한 살균 Mechanism을 확인하기 위해 교반속도를 달리하고 항균제 농도를 일정하게 한후 각 균주의 생균수를 측정하였고, 활성산소의 활성을 저하시키는 SOD를 첨가하여 생균수를 측정하였다.

2. 실험방법 및 재료

가. 접촉시간에 따른 미생물의 생균수 측정

Ag-Os 농도 200ppm의 준비된 nutrient broth(DIFCO)에 공시균액을 10^6 /ml 부균으로 조절하고 조절된 균 접종배지 100ml을 35℃ shaking incubator에서 접촉시간 0min에서 60min까지 10min간격으로 채취하여 nutrient agar(DIFCO) 평판배지에서 35℃ 24시간 배양후 colony counter로서 측정하였다.

나. 살균상수 계산

Ag-Os를 농도별로 10, 100, 200, 300, 500ppm으로 준비하고 접촉시간을 5, 10, 20, 30분으로 달리하여 위와 같은 방법으로 생균수를 측정한 결과를 semi-log좌표에 나타내어 각 접촉시간에서 20%의 생균수를 나타내는 농도를 찾은 다음 이때의 농도와 접촉시간의 관계인 $C^{n_{tc}}=k$ 로 부터 살균상수를 계산하였다. 사용균주는 G-로 *E.coli*와 *K.pneumoniae*를, G+로 *S.aureus*를 사용하였다.

다. 살균 Mechanism 확인

1) 교반속도와 살균효과의 상관성

Ag-Os-003을 10ppm으로 고정하고 교반속도를 50rpm, 150rpm으로 변화시켜 *E.coli*, *P.vulgaris* 및 *S.aureus*에 대하여 접촉시간 5, 10, 15, 20분에서의 생균수를 측정하였다.

2) SOD(Super Oxide Dismutase) 첨가에 의한 살균효과 측정

*E.coli*를 공시균주로 하고 Ag-Os-001, Ag-Os-001+SOD 및 Ag-Os-015, Ag-Os-015+SOD로서 실험하여 생균수를 측정하였다.

라. 항균성 금속이온의 잔류성과 살균효과 측정

Ag-Os-003 및 Ag-Os-005 1g씩 10g 증류수에 분산시키고 microfilter가 부착된 여과기에서 여과후 여액만 분리하여 사용하였다. 이 여액으로 즉시 살균 실험한 생균수와 48시간 방치한 후의 여액으로 살균 실험한 생균수를 비교하였다.

마. Shaker flask test 배지

1) 영양 배지 (Nutrient broth)

Beef extract	3g
Peptone	5g
D.W.	1000ml

2) 영양한천 배지 (Nutrient agar)

Beef extract	3g
Peptone	5g
Agar	15g
D.W.	1000ml

3) TGE agar

Beef extract	3g
Tryton	5g
Glucose (or Dextrose)	1g
Agar	15g
D.W.	1000ml

아. 인산 완충액 (Phosphate buffer)

KH_2PO_3 34g을 D.W.500ml에 녹인 후 4%(W/V) NaOH 175ml를 가한다. 여기에 D.W.로 pH 7.2로 조정하면서 1L로 정용한다. (10℃이하에서 보존) 이를 시험액으로 사용할 때는 800배 희석한다.

자. 균액 제조

1) 사-2)의 영양한천 배지 (Nutrient agar) 10ml를 test tube에 분주하여 cotton plug를 한 후 121℃, 1기압하에서 20분간 가압숙열 멸균한다. 이것을 경사지게 하여 사면(slant)을 만든다.

2) 1)의 slant배지 균주를 접종하여 37℃, 24시간 배양시킨 후 보관균주로 한다. (4℃ 냉장 보관)

3) 사-1)의 영양배지 10ml에 2)의 균주를 1백금이 접종하여 37℃에서 18시간 배양하고 이것을 전배양액으로 한다.

3. 결과 및 고찰

가. 굴 패각의 이온교환 담체로서의 특성

굴 패각을 소성가공하여 그 분말에 대한 TG/DTA에 의한 열 분석 결과를 Fig.3-1-1에 나타내었으며 XRD측정 결과를 Fig.3-1-2에 나타내었다.

Fig.3-1-1에서 보는 바와 같이 DTA곡선이 880℃를 정점으로 하는 발열 peak가 확인되고 있으며 발열반응에 따른 무게변화가 36.3%정도 일어나고 있다. 또한 Fig.3-1-2에서는 DTA곡선에서 발열반응이 시작되는 710℃보다 약간 높은 온도인 750℃ 부근에서 CaO와 CaCO_3 회절선이 공존하며 그 이하의 온도에서는 CaCO_3 회절선만이 보이고 950℃ 이상에서는 CaO 회절선만이 보이고 있다. 이러한 사실로부터 DTA의 발열 peak는 CaCO_3 가 CaO와 CO_2 로 열분해 되는 반응의 결과임을 알 수 있었다.

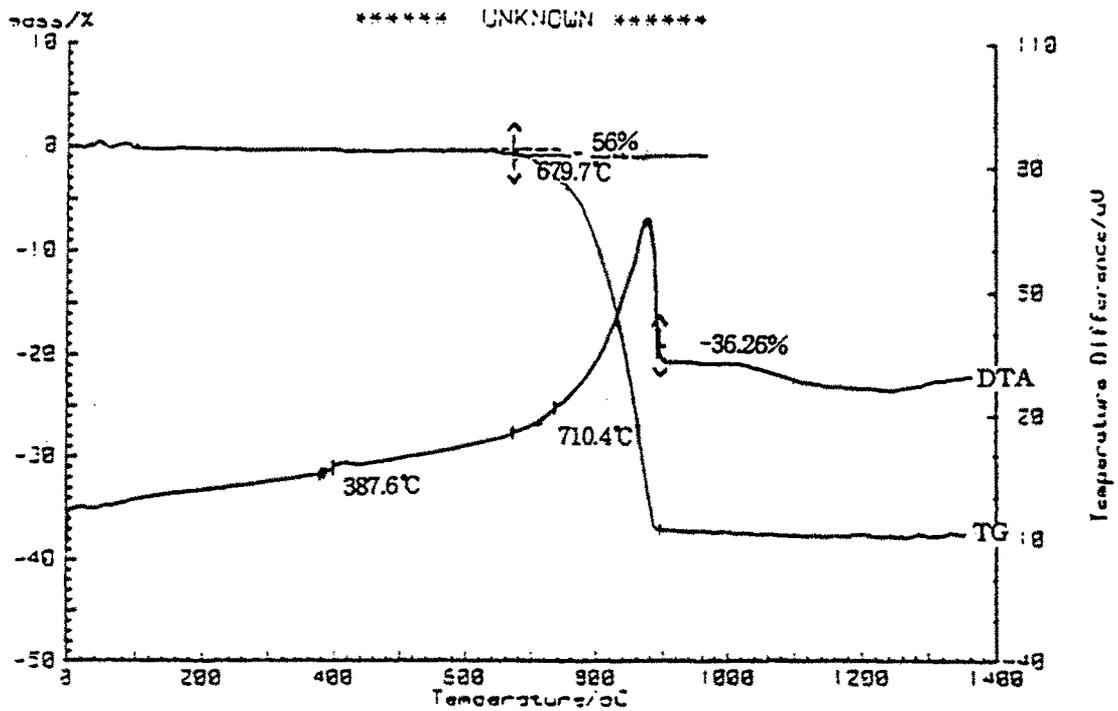


Fig.3-1-1. TG/DTA curves for oyster-shells.

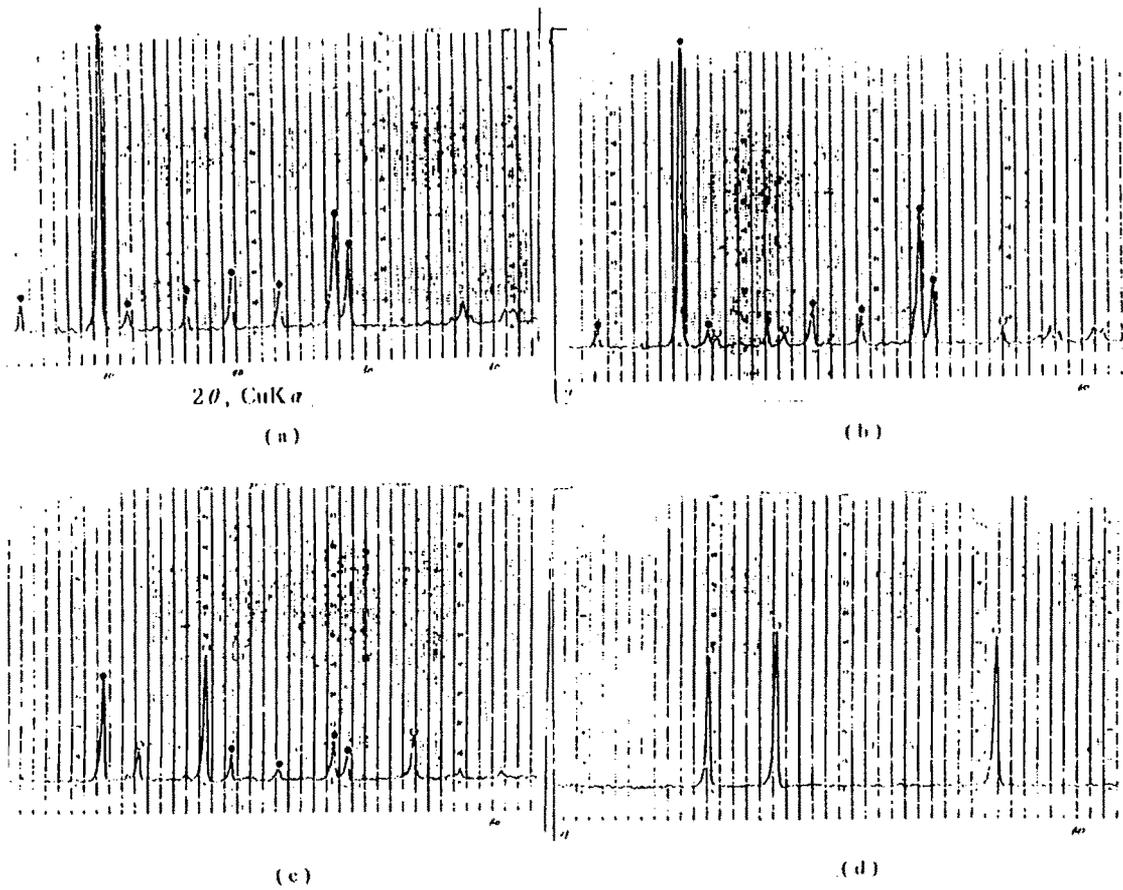


Fig.3-1-2. XRD patterns for oyster shells calcined at (a)650, (b)750, (c)850 and (d)950°C. (\bullet : CaCO_3 , \circ : CaO)

또 Table 3-1-1에 담체용으로 사용될 굴 패각 분말의 XRF 분석결과를 나타내었다. 여기서 보면 98%이상이 CaO로 구성되어 있으며 SiO₂ 및 Al₂O₃가 소량 존재하고 있어 이온교환능을 가지는 전형적인 무기담체의 특성을 보여주고 있다.

Table3-1-1. Quantitative Analysis by XRF.

Component	wt%
SiO ₂	1.07
CaO	98.87
Al ₂ O ₃	0.05

그리고 Table 3-1-2에는 하소온도에 따라 각각 제조된 굴 패각 분말 용액의 pH 변화를 나타내었다.

Table 3-1-2. pH Value versus Calcination Temperature.

Temperature(℃)	pH	Remark
650	8.7	* 0.1% Solution(21℃) * Distilled Water
750	11.4	
850	12.1	
900-1000	12.7	
1200-1400	13.0	

여기서 보면 하소 온도에 따라 pH가 높아지고 있어 강염기성인 CaO형성을 확인시켜 주고 있다.

따라서 하소 분말은 이온교환 담체로서의 가능성을 제시하고 있을 뿐 아니라 수중에서 분산 안정할 것으로 예상되는 CaO형태의 특성을 가지고 있음이 확인되었다.

나. 이온교환 용량 측정

가. 와 같이 제조된 굴 패각 분말을 담체로 사용하여 Ag이온과의 이온교환 반응을 실시한 결과 전보에서 밝힌바와 같이 이론적 용량계산과 일치하는 99.9%이상의 화학흡착 결과를 나타내고 있음을 Table 3-1-3에서 볼 수 있었으며 최대 탈착농도는 0.1%이하로서 무시 가능한 범위 내에 있음을 알 수 있었다. Table 3-1-3에서는 각기 다른 조건으로 제조된 분말을 사용된 결과로서 본 실험에서는 산 처리후의 용량변화가 없으며 이온교환 용량 및 탈착범위를 만족하고 있는 A series를 항균성 수처리제의 담체로 사용하였다.

Table 3-3-3. The Result of Ag⁺ Ion Exchange and Description Experiments

Sample	Ion Exchange		Desorption			
	Ag Concentration of Solution(ppm)	Ag ⁺ Ion Exchanged	25℃		60℃	
			Ag ⁺ Desorption (ppm)	%	Ag ⁺ Desorption (ppm)	%
NA-0			0.271		0.190	
NA-1	248.1695	99.99	0.317	0.1277	0.064	0.0258
NA-2	357.7614	99.98	0.730	0.0204	0.036	0.0101
NA-3	357.7614	99.97	0.200	0.0560		
NA-4	357.7614	99.96	0.289	0.0808		
NA-5	357.7614	99.97				
FD-1	430.5839	99.98	0.093	0.0209	0.259	0.0601
FD-2	430.5839	99.99	0.260	0.0604	0.366	0.0850
FD-3	408.3802	99.98	0.298	0.0730	0.299	0.0732
FD-4	293.2912	99.98				
FD-5	322.6204	99.97				
A1	2151.33	99.997	0.054	0.0025	0.081	0.0038
A2		99.997	0.221	0.0103	0.253	0.0118
A3		99.994	0.267	0.0124	0.320	0.0149
A4		99.992	0.353	0.0164	0.344	0.0160
B1	2151.33	69.005	2.556	0.1188	3.125	0.1453
B2		92.567	2.425	0.1127	1.123	0.0522
B3		94.695				
B4		85.588				

다. 항균성 수처리제의 수생미생물에 대한 살균특성

본 실험에서 선택한 G- 및 G+ 균주에 대한 MIC 값을 측정한 결과를 Table 3-1-4에 나타내었다. 여기서 보면 *E.coli*를 비롯한 G- 균주에 대해 Ag-Os의 살균력이 면감하게 작용하고 있으나 협막을 형성하는 *K.pneumoniae*는 G-임에도 불구하고 저항성이 큰 것으로 나타나 Ag-Os는 협막을 형성하지 못한 G-균주에 대해 더욱 효과가 큰 것으로 판명되었다. 이러한 결과는 Yamamoto 등이 발표한 결과와 동일하였다.

Table 3-1-4. Effect of Ag-Os on the Growth of Microorganism. (MIC Test)

Microorganism	(O.D. at 660nm)*				
	Concentration of Ag-Os(ppm)				
	0	25	75	125	175
<i>Escherichia coli</i> (G-)	0.414	0.404	<u>0.291</u>	<u>0.221</u>	0.120
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (G-)	0.672	0.549	<u>0.288</u>	0.090	0.050
<i>Klebsiella pneumoniae</i> (G-)	0.432	0.441	0.436	0.398	<u>0.112</u>
<i>Staphylococcus aureus</i> (G+)	0.481	0.483	0.393	<u>0.302</u>	0.181
<i>Bacillus subtilis</i> (G+)	0.458	0.476	0.322	<u>0.189</u>	0.061

* increased O.D. after 24 hours incubation at 35°C.

또한 Fig.3-1-4에는 접촉시간에 따른 각 균주의 생균수를 측정한 결과를 나타내었다. 여기에서 보는바와 같이 *E.coli*에 대해 강한 살균력을 발휘하고 있으며 *K.pneumoniae*에 대해서는 저항성이 큰 것으로 나타나고 있어 앞의 MIC값과 동일한 결과를 보이고 있다. 그러나 200ppm의 농도에서 30분간의 접촉시간으로 대부분의 균주는 99.9% 이상 사멸하고 있음을 알 수있다.

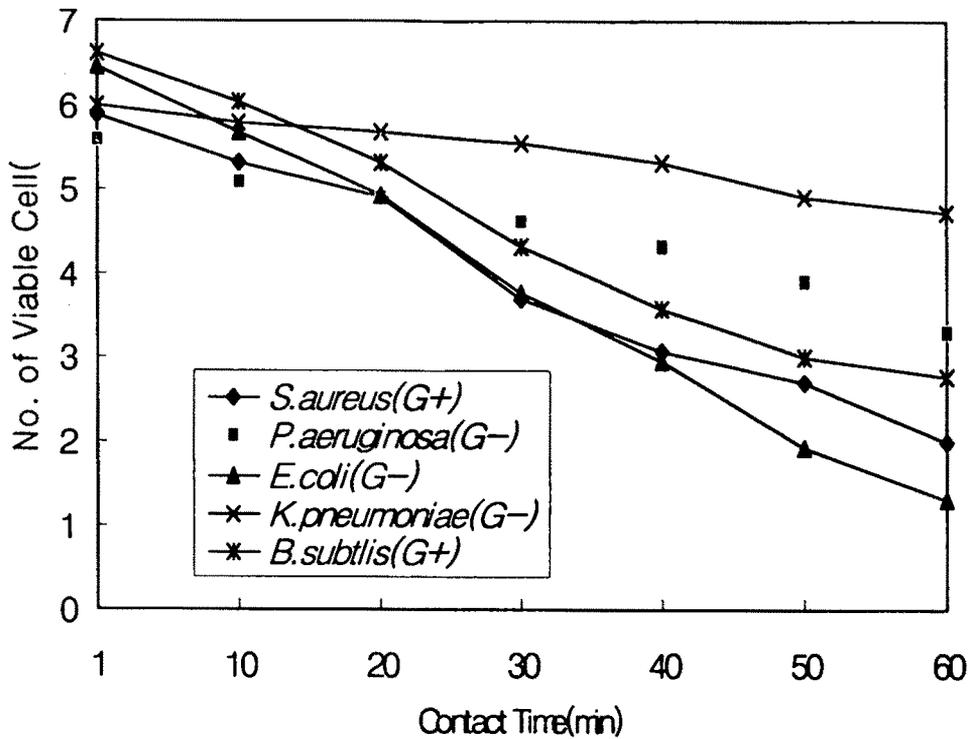


Fig.3-1-4. Viable cell in nutrient broth treated with 200ppm Ag-Os at 35°C.

라. 접촉시간과 농도에 따른 살균상수 측정

*E.coli*와 *K.pneumoniae* 및 *S.aureus*에 대해 접촉시간별로 수처리제 농도와 생균수를 측정하여 각각 20%의 생균수를 나타내는 접촉시간과 농도와의 상관관계를 Fig.3-1-5에 나타내었다. 여기서 계산된 각 균주별 살균상수는 *E.coli* ; $C^{0.32}tc = 44.4$, *S.aureus* ; $C^{0.30}tc = 50.1$ 및 *K.pneumoniae* ; $C^{0.35}tc = 101.9$ 이었으며 n값이 1보다 작은 것으로부터 발균효과는 농도 의존성보다 접촉시간 의존성이 클 것으로 판단할 수 있었다. 또한 여기서도 *K.pneumoniae*는 저항력이 큰 균주로 확인되고 있다.

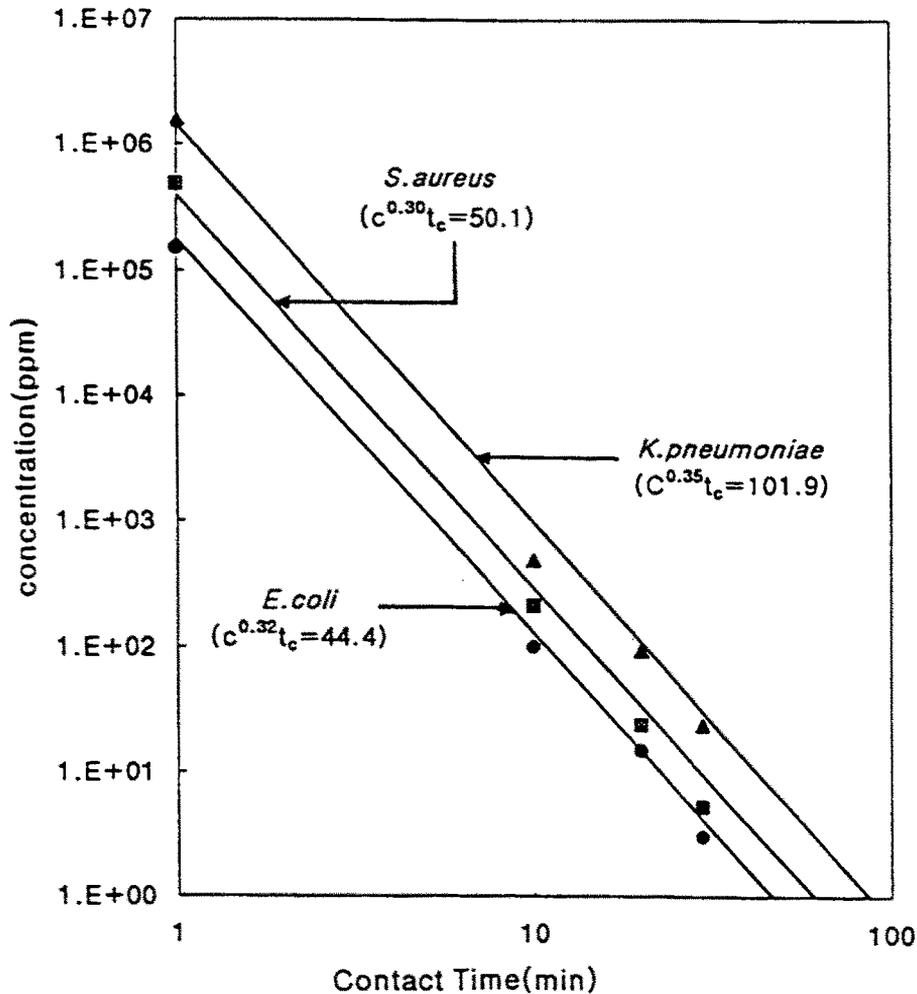


Fig.3-1-5. Relationship between contact time and concentration of anti-microbial agent at 20% viable cell.

마. 살균 Mechanism의 확인

1) 교반속도와 살균효과의 상관성

0.03-Ag-Os를 10ppm 농도로 조절하여 교반속도를 50rpm, 150rpm으로 변화시켜 *E. coli*, *P. vulgaris* 및 *S. aureus*에 대한 생균수를 측정된 결과를 Fig.3-1-6에 나타내었다. Fig.3-1-6에서 보는바와 같이 모든 균주에 대해 교반속도가 증가할수록 생균수는 감소하고 있는 사실을 확인할 수 있었다. 따라서 미생물 세포벽과 수처리재의 접촉빈도수가 증가할수록 세포벽 파괴에 의한 사멸속도가 증가하고 있어 접촉 Mechanism에 의한 살균작용이 우세한 결과를 보이고 있으며 이 결과는 살균상수 측정의 결과와 일치하고 있다.

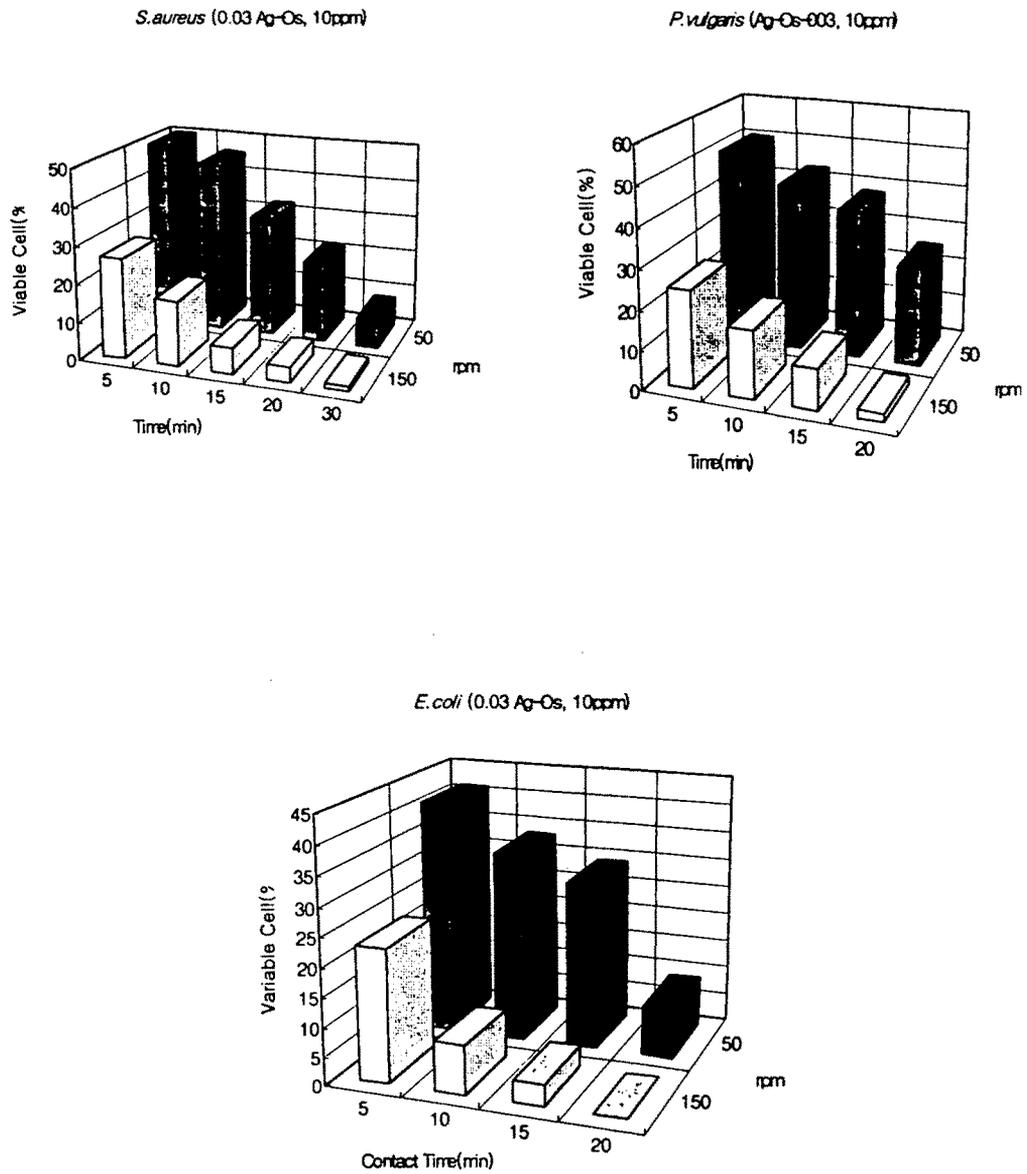


Fig.3-1-6. Effect of mixing speed on microbial activity.

2) SOD 첨가에 따른 살균효과 측정

담체에 이온교환된 은 이온의 촉매작용으로 담체내의 산소가 활성화되어 이 활성산소에 의한 미생물의 사멸한다는 사실을 확인하기 위해 수중의 활성산소의 활성을 저하시키는 SOD를 첨가하여 *E.coli*의 생균수를 측정된 결과를 Fig.3-1-7에 나타내었다. 여기서 보면 이온교환 농도가 낮은 수처리제의 경우 SOD 첨가에 의해 현저한 살균력 감소를 보이고 있는 반면 이온교환 농도가 큰 수처리에서는 SOD의 영향이 크지 않은 사실을 확인할 수 있었다. 따라서 동일한 교반속도에서의 생균수측정에서는 수처리제에 이온교환된 은 이온 농도가 낮을 경우에는 활성산소 Mechanism이 높을 경우에는 많은 양의 Ag이온에 의한 접촉 Mechanism 우세한 것으로 예상된다.

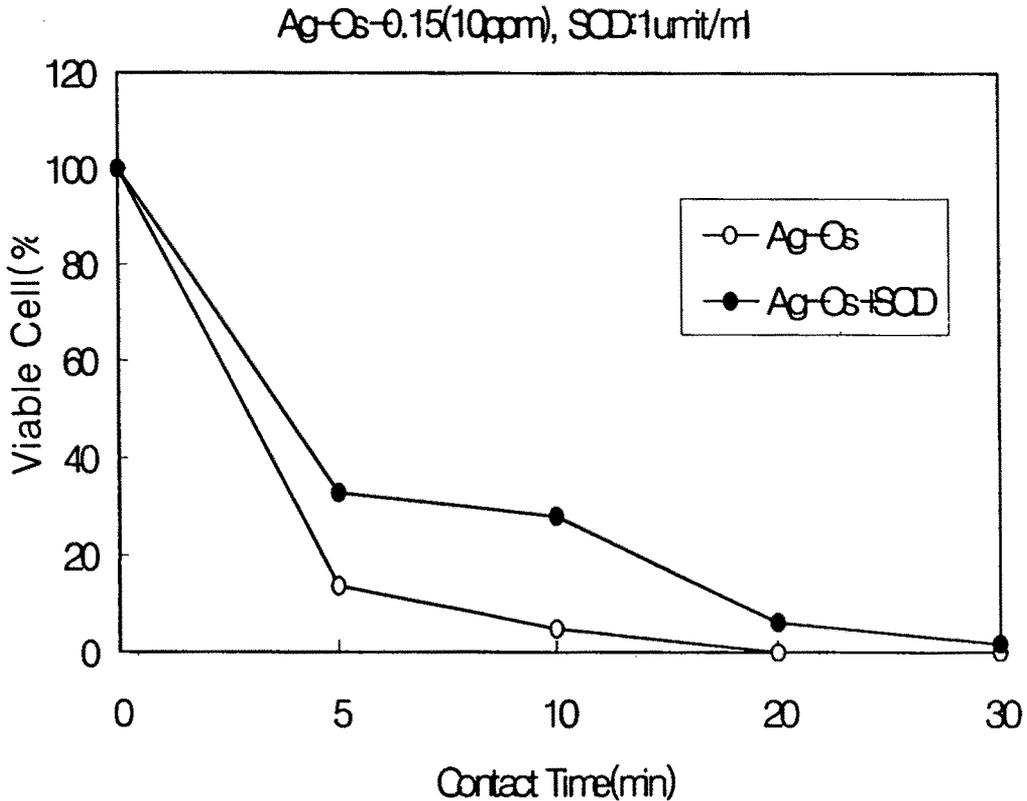


Fig.3-1-7. Effect of SOD on Microbial Activity.

바. 항균성 금속이온의 잔류성과 살균효과 측정

본 실험에 사용한 항균성 수처리제의 잔류성을 확인하기 위해 이온교환 농도가 다른 수처리제를 각각 10% 농도로 용액을 제조한 다음 여과시켜 여액을 준비하였다. 이 여액을 즉시 살균 실험한 결과와 84시간 방치후에 살균 실험한 결과를 Fig.3-1-8에 나타내었다. 여기서는 수처리제 중에서 용출된 Ag이온들의 잔류성을 확인하기 위해 %농도로 높게 조절하였다.

여기서 볼 수 있는 바와 같이 48시간 방치후에는 사용된 수처리제 모두에서 살균효과가 방치 전에 비해서는 20% 정도 감소하고 있으나 만족할 만한 살균범위내에서 있다고 판단되기 때문에 잔류성이 인정된다고 할 수있다. 따라서 본 실험에 사용한 항균성 수처리제의 염소대체 소독에 대한 가능성을 제시하고 있다.

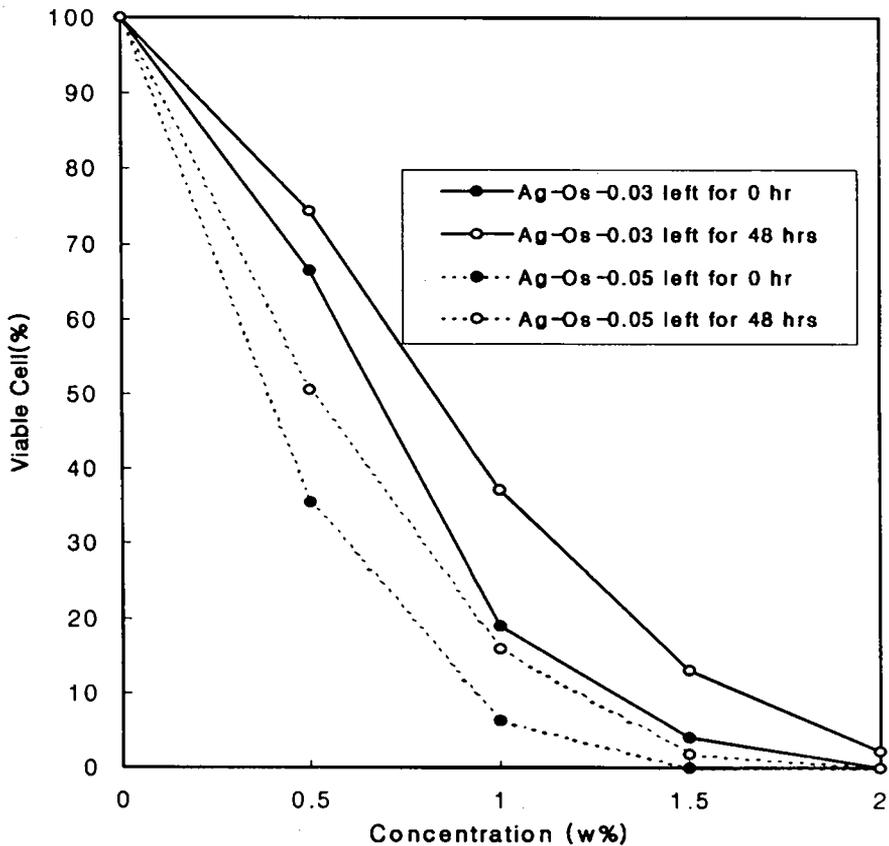


Fig.3-1-8. Viable cell % of *Spaeerotilus natans* treated with supernatant from filtered Ag-Os solution. (contact time : 30min)

4. 결 론

굴 패각을 재생 가공한 항균성 수처리제에 대한 살균실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

가. 굴 패각을 소성가공한 분말은 800℃부근에서 CaCO_3 에서 CaO 형태로 변하고 있음을 확인할 수 있었으며 CaO 를 주성분으로 SiO_2 및 Al_2O_3 로 구성되어 있어 이온교환 담체로서의 전형적인 특성을 보이고 있다.

나. 소성가공된 굴 패각에 대한 항균성 금속이온의 이온교환 반응은 거의 100%의 효율을 보이고 있으며 수처리제의 탈착농도는 무시 가능한 범위에 있는 것으로 확인되었다.

다. Ag-Os형 항균성 수처리제의 수생미생물에 대한 살균력은 협막을 형성하지 않는 G-에 대해 가장 효과적이었으며 사용 균주 모두에 대해 200ppm 농도에서 30분간의 접촉시간으로 전부사멸이 가능한 것으로 확인되었다.

라. 살균특성은 *E.coli* ; C0.32tc = 44.4, *S.aureus* ; C0.30tc = 50.1, *K.pneumoniae* ; C0.35tc = 101.9로 밝혀졌으며 살균상수 n이 1보다 작은 값을 나타내어 살균현상은 수처리제의 농도에 보다 접촉시간에 더욱 의존함을 알 수 있었다.

마. 살균 Mechanism은 항균성 금속이온의 치환용량이 작은 수처리제의 경우 활성 산소 Mechanism이 지배적이거나 치환용량이 큰 수처리제의 경우는 접촉 Mechanism이 우세한 것으로 판명되었다.

바. Ag-Os형 수처리제는 잔류성이 인정되며 대장균에 대한 살균효과가 우수하여 염소소독을 대체할 수 있는 수처리제로서의 가능성을 예상할 수 있었다.

5. 참고문헌

- 1) Annear D. I., Mee B. J., and Baily M. (1976) Instability and linkage of silver resistance, lactose fermentation and colony structure in *Enterobacter cloacae* from burn wounds. *J. Clinical Pathology* 29, 441-443
- 2) Belly R. T., and Kydd G. C. (1982) Silver resistance in microorganisms. in *Developments in industrial microbiology vol 23, Proceedings of the 38th General Meeting of the Society for Industrial Microbiology, Richmond, VA*, pp 567-577
- 3) Bridges K., kidson A., Lowbury E. J. L., Wilkins M. D. (1979) Gentamicin- and silver-resistant *pseudomonas* in a burns unit. *British Medical Journal* 1, 446-449
- 4) Charley C. L., and Bull A. T. (1979) Bioaccumulation of silver by a multispecies community of bacteria. *Arch. Microbiol.* 123, 239-244
- 5) Deshpande L. M. and Chopade B. A. (1994) Plasmid mediated silver resistance in *Acinetobacter baumannii*. *Biometals* 7, 49-56
- 6) Hendry A. T., Stewart I. O. (1979) Silver-resistant *Enterobacteriaceae* from hospital patients. *Canadian J. Microbiol.* 25, 915-921
- 7) MacFaddin J. F. (1976) *Biochemical tests for identification of medical bacteria.* Williams and Wilkins Company, Baltimore.
- 8) Russell A. D., and Hugo W. B. (1994) Antimicrobial activity and action of silver. *prog Med Chem* 31, 351-70
- 9) Shinogi M. and Maeizumi S. (1993) Effect of preinduction of metallothionein on tissue distribution of silver and hepatic lipid peroxidation. *Biol Pharm Bull* 16, 372-4
- 10) Silver S. (1981) Mechanisms of plasmid-determined heavy metal resistances. in Levy S. B. et al. (eds) *Molecular Biology, pathogenicity, and ecology of bacterial plasmids.* Plenum publishing Co., New York, pp 179-189
- 11) Slawson R. M., Van Dyke M. I., Lee H., and Trevors J. T. (1992) Germanium and silver resistance, accumulation, and toxicity in microorganisms. *Plasmid* 27, 72-9
- 12) Solioz M., and Odermatt A. (1995) Copper and silver transport by CopB-ATPase in membrane vesicles of *Enterococcus hirae*. *J Biol Chem* 270, 9217-21
- 13) Starodub M. E., and Trevors J. T. (1989) Silver resistance in *Escherichia coli* R1. *J Med Microbiol* 29, 101-10

14) Tilton R. C., and Rosenberg B. (1978) Reversal of the silver inhibition of microorganisms by agar. *Applied and Environmental Microbiology* 35, 1116-1120

15) Tordi M.G., Naro F., Giodano R., and Silvestrini M. C. (1990) Silver binding to pseudomonas aeruginosa azurin. *Biol Met* 3, 73-6

16) Trevors J. T. (1987) Silver resistance and accumulation in bacteria. *Enzyme and Microbial Technology* 9, 331-333

17) Zelazowski A. J., Gasyna Z., and Stillman M. J. (1989) Silver binding to rabbit liver metallothionein. Circular dichroism and emission study of silver-thiolate cluster formation with apometallothionein and the alpha and beta fragments. *J. Biol Chem* 264, 17091-9

18) 신춘환, 이종일, 박동근(1995), 미생물의 활성 저지 능력을 가지는 수처리제의 화학적 설계, 대한 환경공학회지, 17(2):137-144.

19) 平林敏彦(1988), “消毒の 現状 將來”, 水質汚濁研究, Vol.11, No.5, 2~6.

20) 小泉清(1988), “水道水の 消毒”, 水質汚濁研究, Vol.11, No.5, 7~11.

21) 大恒 眞一郎(1988), “下水處理水の 消毒”, 水質汚濁研究, Vol.11, No.5, 12~16.

22) 鈴木靜夫(1993), “飲料水の 鹽素消毒 による不揮發性有機鹽素化合物 生成と 辨異原生”, 用水と廢水, Vol.35, No.7, 5~11.

23) 津倉洋, 青柳重夫(1993), “下水2次 處理水の オゾン處理特性”, 第30回 下水道 研究 發表會 講演集, 440~442.

24) 下呂町, 新家昇三(1993), “下水2次處理に對する紫外線 殺菌法 の 適用”, 第30回 下水研究發表會 講演集, 452~454.

25) 山本達雄, 内田眞志, 栗原靖夫(1991), “金屬を含有させたセ"オライト の 殺菌について”防菌防微誌 Vol.19, No.8, 36~43.

제 2 절 항균성 수처리제가 활성 sludge의 산소소비 속도에 미치는 영향

1. 서론

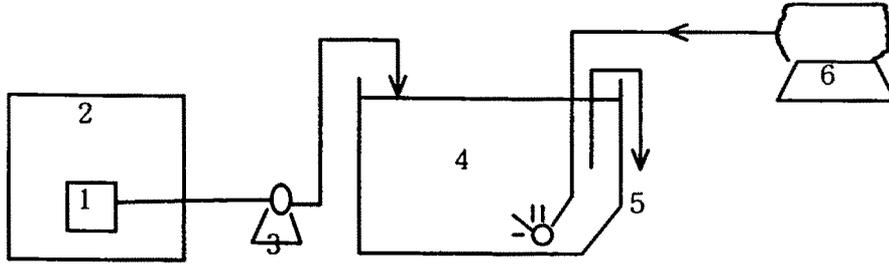
따라서 제조된 Ag-Os형 무기 항균제의 수생미생물에 대한 항균력을 조사하였고 이들이 하·폐수에 유입되었을 경우 생물학적 하·폐수에 미치는 영향을 활성슬러지의 산소소비 속도를 중심으로 고찰하여 수계에서 유입될 경우에도 사용가능한가를 타진하고자 하였다.

2. 실험방법

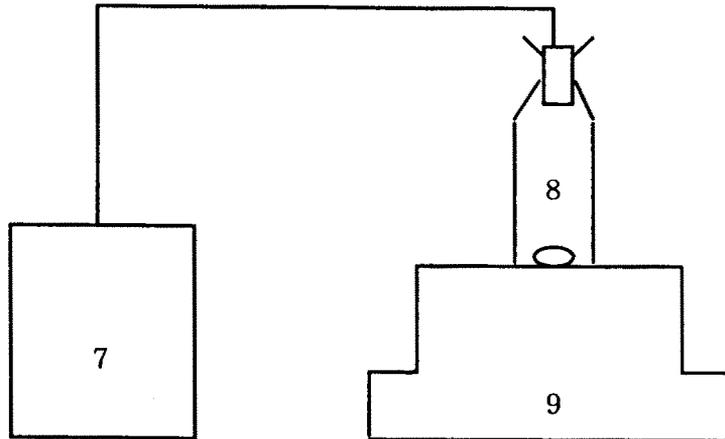
가. 활성 sludge 배양

Fig.3-2-1의 A와 같은 반응조와 Table 3-2-1과 같은 인공하수를 사용하여 실험에 필요한 활성슬러지를 반복 반회분법으로 배양하였다. 종균으로 사용한 슬러지는 활성슬러지법으로 운전하고 있는 S식품회사의 폐수처리장에서 발생한 폭기조 슬러지를 채취하여 세척한 것이다.

폭기와 함께 COD 800mg/l로 조정된 인공하수 4l를 약 8시간에 걸쳐 등속도로 주입하였다. 인공하수의 주입을 종료한 후 계속 폭기하여 반응조내의 용존산소를 5mg/l이상으로 유지하였다. 2시간을 한 사이클로 하여 사이클이 종료되기 2시간 전에 잉여 슬러지 1000ml를 폐기하여 SRT를 8.3일로 조정하고, 폭기를 중지시켜 슬러지를 침강시키고 상등액 4l를 배출하였다.



(A) Culture of Activated Sludge



(B) Measurement of Respiration Rate

- 1 : Feed Tank 2 : Refrigerator 3 : Feed Pump 4 : Aeration Tank
 5 : Siphon for Drain 6 : Air Pump 7 : DO Meter 8 : BOD Bottle
 9 : Magnetic Stirrer

Fig.3-2-1. Experimental apparatus.

Table 3-2-1. Composition of Artificial Feed

Glucose	4.5g	Average Conc. CODcr : 800mg/l TN : 54mg/l TP : 25mg/l Alk. : 240mg/l pH : 8.4
Polypeptone	3.0g	
1N-NH ₄ CO ₃	10ml	
0.5N-NaHCO ₃	50ml	
Phosphate buffer soln	20ml	
2.25 w/v % MgSO ₄ .7H ₂ O	10ml	
2.75 w/v % CaCl ₂	10ml	
0.025 w/v % FeCl ₃ .6H ₂ O	10ml	
Tap Water to 10 liter		

나. 호흡속도 측정 및 호흡속도비 계산

두 개의 비이커에 동일한 조건에서 배양된 잉여 슬러지를 세척하여 정확하게 같은 농도로 주입하고, 하나의 비이커에는 Ag-Os를 적정량 주입하고 나머지 비이커에는 무기 향균제를 주입하지 않고 대조로 하여 일정시간 폭기 하였다.

적정 시간 경과 후 각각의 슬러지를 같은 양으로 채취하여 용해성 전분과 펩톤을 주성분으로 한 인공하수(C:N = 100:6.75)를 같은 양으로 주입하였다. 이 시료를 다시 10분간 폭기 시킨 후 Fig.3-2-1 B의 BOD병에 가득 채우고, 공기가 혼입되지 않도록 주의하면서 호흡속도 측정용 DO 전극을 BOD 병에 장착하여, 밀봉된 상태에서 시료의 호흡속도를 측정하였다.

또 활성슬러지법으로 운전되고 있는 폐수 처리장의 폭기조에서 채취한 활성슬러지에 대해서도 위와 같은 방법으로 호흡속도를 측정하였다. 단, 이 때에는 외부 기질을 따로 공급하지 않고 현장 조건에서 호흡속도를 측정하였다.

다. Ag-Os의 연속 투입 실험

앞 절에 나타난 실험용 활성슬러지 배양 방법을 대조로 하고, 별도로 인공하수 속에 Ag-Os를 30mg/l 함유시켜 대조 실험과 같은 조건으로 반복 반회분 실험하였으며 정상상태에서 호흡속도, CODcr, MLSS, MLVSS, SVI, pH, NO_x⁻-N 등을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 활성슬러지의 호흡속도에 미치는 영향

활성슬러지의 호흡속도는 유기물과 질소화합물의 산화 및 미생물의 내생호흡의 정도를 나타내는 지표가 된다. Ag-Os의 투여 농도와 접촉시간, 외부기질의 농도, 활성슬러지량에 대한 Ag-Os 투여량의 비(이하 Ag-Os/MLSS)가 활성슬러지의 호흡속도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 호흡속도비를 다음과 같이 정의하였다.

$$(Or)r = (Or)a / (Or)c \times 100$$

여기서, (Or)r : 호흡속도비, %

(Or)a : 항균제 투입시의 호흡속도, mg O₂/L/mg MLVSS

(Or)c : 대조실험의 호흡속도

이와 같은 호흡속도비는 대조 시료의 호흡속도에 대한 항균제를 주입한 시료의 호흡속도 백분율이므로 Ag-Os에 영향을 받지 않고 호흡활성이 그대로 유지되는 비율을 나타낸다. Table 3-2-2는 반복 반회분법으로 순화한 활성슬러지 혼합액을 800mg MLSS/l와 외부 기질 100mg COD/l 조건에서 Ag-Os의 투입농도와 접촉시간이 호흡속도비에 미치는 영향을 나타낸 것이다.

Table 3-2-2. The Results of Respiration Rate Ratio(%) with Contact Time and Ag-Os Concentration

Conc. of Ag-Z(mg/l)	Contact Time (hr)				
	0.5	1	4	24	48
500	18*	31	41	61	70
100	36	35	46	65	75
50	55	56	74	98	100
20	98	95	98	98	100
10	98	100	100	100	100

* respiration rate ratio (%)

여기서 보면, 활성슬러지의 호흡속도비는 항균제의 투여 농도가 클수록 감소하였다. 투여 농도가 20mg/l 이하일 때에는 활성슬러지의 호흡활성에 미치는 영향이 미미하여 호흡속도비도 거의 100%로 나타났으며 Ag-Os를 투입한 후 30분 내지 1시간 이내에 호흡속도비는 가장 낮았기 때문에 Ag-Os에 의하여 활성슬러지의 호흡이 저지되는 효과가 이 시간 범위내에서 최대가 되었음을 의미한다.

그 후 접촉 시간이 경과하면서 호흡속도비는 점점 증가하였다. 이와 같은 경향은 순수 균의 살균속도를 나타낸 결과와는 상당한 차이를 보이는 한편 활성슬러지의 호흡속도비가 회복된다는 사실은 항균제의 투입량이 활성슬러지의 양에 비하여 상대적으로 적은 상태에서는 미생물이 형성한 플록내부에 존재하여 활성을 유지하고 있던 미생물들의 번식에 의한 결과로 예상된다.

Ag-Os와 활성슬러지의 접촉시간이 1시간 이상 경과한 후에 호흡속도비가 거의 완전히 원상태로 회복되는 결과는 Fig.3-2-2와 같이 양대수 좌표 상에서 선형의 관계를 보임에 따라 Ag-Os의 접촉시간에 따른 호흡속도비의 변화를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$(Or)r = K \times t_c^n$$

여기서, K, n : 상수

t_c 항균제 투여 후 1시간 이후의 접촉시간, hr

이상의 결과로부터 호흡속도에 관계하는 상수, n은 0.20으로 일정하게 계산되었으며 상수, K는 항균제 투입농도가 500mg/l, 100mg/l, 50mg/l일 때 각각 31, 35, 56으로 변하고 있다. 여기서 n이 0.20으로 나타난 결과는 살균효과가 접촉시간에 의존한다는 결과를 뒷받침하고 있다. 또한 호흡속도비가 100%로 회복되는 시간은 500mg/l, 100mg/l 및 50mg/l의 투입농도에서 각각 14.6일, 7.9일, 0.8일 나타나 Ag-Os가 일정 농도 이하로 수계에 유입되면 활성슬러지의 호흡속도에는 거의 영향을 미치지 않을 것으로 생각되며 일시적으로 영향을 미칠 정도로 유입된다 하더라도 일정시간이 경과되면 정상으로 회복됨을 알 수 있다.

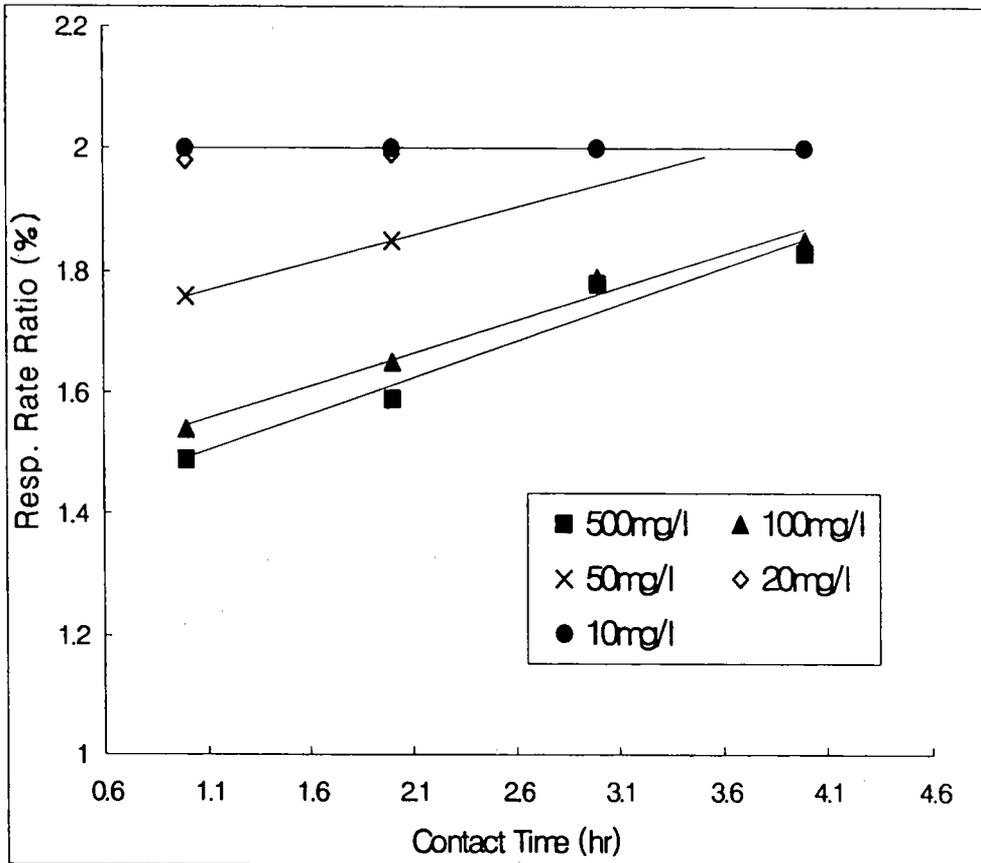


Fig.3-2-2. Relationship between resp. rate ratio and contact time.

Fig.3-2-3에는 Ag-Os/MLSS가 호흡속도비에 미치는 영향을 나타내었다. 여기서 보면 Ag-Os의 주입농도를 80mg/l, 외부 기질 농도를 100mg/l, 접촉시간을 30분으로 일정하게 하고 활성 슬러지 농도를 450, 900, 1800 및 3600mg/l로 달리한 경우의 호흡속도비의 감소경향(○)과 Table 3-2-2에서보는 바와 같이 접촉시간이 30분일 때 Ag-Os의 주입농도를 달리한 호흡속도비의 감소경향(●)이 비슷한 결과를 나타내고 있음을 알 수 있다. 특히 Ag-Os/MLSS가 0.025이하 일 때까지는 호흡속도의 감소경향은 나타나고 있지 않으나 그 이상으로 증가함에 따라 호흡속도비가 감소하고 있다. 이러한 결과로부터 Ag-Os/MLSS를 2~3이상으로 유지시킨다면 활성슬러지의 호흡속도비는 거의 0%에 도달하여 활성슬러지의 호흡은 완전히 정지할 것으로 추정되기 때문에 활성슬러지법으로 운전되는 처리장에 유입되어도 가능한 Ag-Os의 안전 농도는 폭기조내의 미생물 농도에 의존할 것으로 예상할 수 있다.

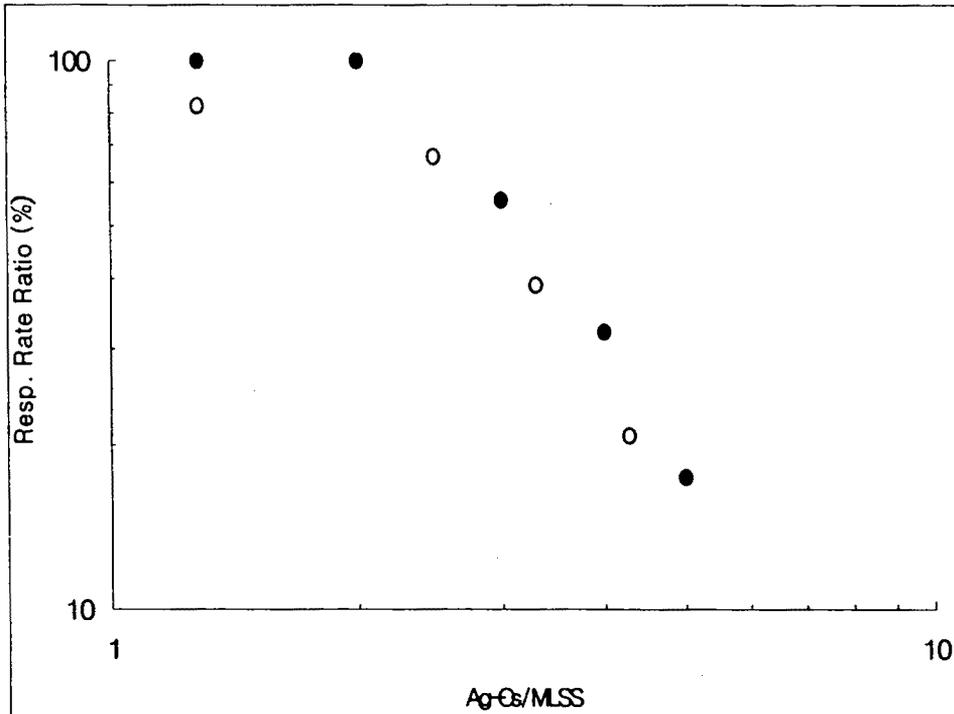


Fig.3-2-3. Effect of the ratio of Ag-Os to MLSS on the resp.rate ratio
 (○; respiration rate ratio at different sludge concentration,
 ●; respiration rate ratio at different Ag-Os concentration)

Fig.3-2-4는 호흡속도비에 미치는 외부 기질의 영향을 나타낸 결과이다. 여기서 보면 외부기질이 존재할 때는 호흡속도비는 떨어지나 슬러지를 공폭기시켜 외부 기질이 없는 상태가 되면 오히려 호흡속도비는 Ag-Os를 투입하지 않았을 때 보다 증가하는 사실을 알 수 있다. 이러한 결과는 활성슬러지는 외부의 유기물과 질소 화합물을 생물학적으로 산화시키거나 내생호흡을 하는 과정에서 산소를 소비하며 소비 속도는 외부 기질의 종류와 농도에 의존할 것이기 때문에 외부 기질이 충분히 있을 때 호흡속도비가 떨어진 것은 외부기질을 섭취하여 산화반응을 저해하였기 때문이라고 생각된다. 또한 외부기질이 없는 경우의 호흡속도비의 증가 경향은 담체로 사용한 제올라이트의 공극에 포함된 산소에 기인하는 것으로 판단된다.

또한 활성슬러지법으로 운전되고 있는 식품가공 공장, 제지공장 등 각기 성상이 다른 6곳의 폭기조에서 채취한 활성 슬러지에 Ag-Os를 100mg/l로 일정 양 주입하고 30분간 접촉시킨 후의 호흡속도비는 약 60~120%의 범위내에서 변동하고 있어 오염물의 종류, MLSS농도 및 구성물질, SRT, F/M비 등 현장의 폐수 처리조건에 따른 영향을 고찰할 수 있을 것으로 판단되기 때문에 이에 대한 기초연구결과로 제시하고자 한다.

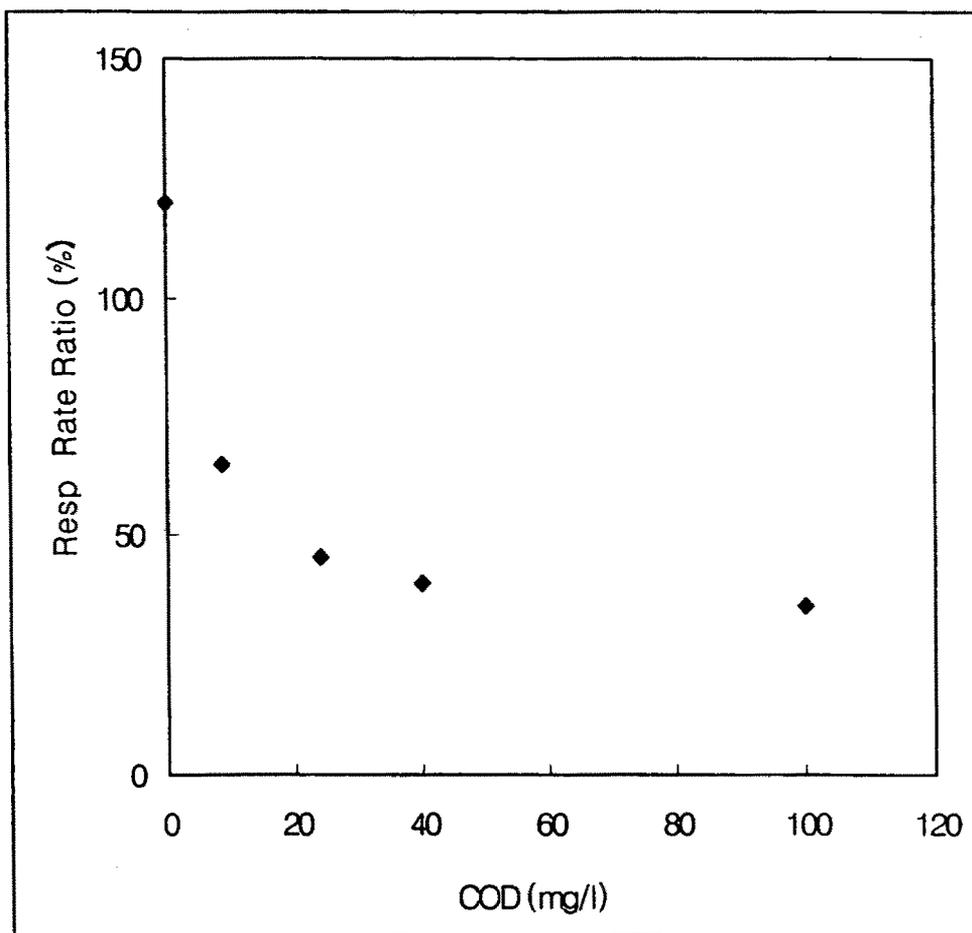


Fig.3-2-4. Effect of COD on the resp. rate ratio.

나. Ag/Os의 연속 투입에 의한 영향

Table 3-2-3에는 F/M비 0.19 SRT 8.3일로 유지하면서 두 개의 SBR을 운전하여 정상 상태에서 얻은 결과를 나타내었다. 다른 조건은 모두 동일하게 설정하고 한 개 반응조에는 30mg/l의 Ag-Os를 함유한 인공하수를 유입시켰다. 기질이 공급되고 있는 동안의 호흡속도비는 60%에 지나지 않았으나 한 사이클이 끝날 즈음의 호흡속도비는 80%까지 상승하였다. 이러한 현상은 무기 항균제를 주입했을 때가 주입하지 않았을 때보다 1사이클 정도의 산소소비량이 적었다는 것을 의미한다.

또한 대조실험에서는 질산성질소와 아질산성질소가 각각 30.6mg/l, 13.4mg/l로 나타나 질산화가 상당히 진행되었음을 알 수 있었으나 Ag-Os를 주입한 실험에서는 질산성질소와 아질산성질소가 각각 11.3mg/l, 0.07mg/l로 나타나 질산화 정도는 대조실험에 비하여 절반 이하에 머물렀다. 따라서 앞절에서 밝힌 산화반응의 저해요소는 유기물 산화에 의한 저해보다는 질산화 반응을 저해하고 있음을 확인할 수 있기 때문에 질산화에 관여하는 미생물에 Ag-Os형의 무기항균제가 더 많은 영향을 미치고 있음이 밝혀졌다. 따라서 이들 질산화에 관여하는 미생물은 Gram 음성 균으로 앞절의 항균력 조사에서 밝혀진 결과와도 일치하고 있다.

여기서 활성슬러지 처리장에 유입된 무기 항균제는 상등수로는 유출되지 않고 다만 잉여 슬러지를 인출할 때에만 슬러지와 함께 유출될 것이기 때문에 무기 항균제가 폭기조에 연속적으로 유입되면 미생물 평균체류시간 만큼 축적된다. 즉, 하루에 Ag-Os가 30mg/l의 농도로 4 l가 유입되고 또 하루에 1 l의 폭기조 혼합액을 배출시킨 본 실험에서 폭기조 내의 실제 항균제 농도는 120mg/l로 계산되어 두 반응조의 MLVSS는 같음에도 불구하고 Ag-Os를 투여한 반응조의 MLSS는 대조실험의 MLSS보다 약간 높게 나타난 사실과 일치하고 실제 Ag-Os/MLSS비는 0.055로 계산되었다

따라서 Ag-Os의 실제 허용량은 Zeolite중의 은 함유율, 폐수 처리장의 SRT, MLSS 농도와 조성, 기질의 종류와 농도, 그리고 질산화 여부 등에 따라 달라질 것으로 예상된다.

Table 3-2-3. The Results of SBR Operation

Items	Treatment of Ag-Z		Control
Respiration Rate Ratio(%)			
Under feeding		60	
End of cycle		80	
COD Removal(%)	95		95
pH	8.1		7.2
NO ₂ -N	0.07		11.8
NO ₃ -N	13.4		30.6
MLSS(mg/l)	2200		2010
MLVSS(mg/l)	1770		1750
SVI	190		195

4. 결론

비용출형 무기 항균제 중의 하나인 Ag-Os를 전보에 보고한 바와 같이 제조하여 Gram 양성균과 Gram 음성균에 대한 항균력을 고찰하고 이들 항균제가 활성슬러지에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

가. 활성슬러지와 같이 고농도로 미생물이 혼합되어 있는 조건에 Ag-Os를 주입하면 약 0.5~1시간 이내에 호흡속도가 최대로 억제되고 이후에는 $(Or)r=K(t_c)^n$ 과 같은 방법으로 호흡속도가 회복됨을 알 수 있기 때문에 Ag-Os가 일정 농도 이하로 수계에 유입되면 활성슬러지의 호흡속도비에는 거의 영향을 미치지 않을 것으로 판단할 수 있었으며 일시적으로 활성슬러지의 호흡속도비에 영향을 미칠 정도로 Ag-Os가 유입된다 하더라도 일정 시간이 경과되면 활성슬러지의 호흡속도비는 다시 회복됨을 알 수 있었다.

나. Ag-Os/MLSS 비가 0.025 이하일 때 활성슬러지의 호흡속도비는 거의 변하지 않았으며 Ag-Os/MLSS 비가 0.025 이상으로 증가하면 호흡속도비가 감소하고 있는 결과로부터 활성슬러지법으로 운전되는 처리장에 유입되어도 좋을 허용량은 폭기조 내의 미생물 농도에 의존할 것으로 추정할 수 있었다.

다. F/M비 0.19, SRT 8.3일로 유지하면서 두 개의 SBR을 운전하여 하나의 반응조에는 30mg/l의 Ag-Os를 함유한 인공하수를 유입시킨 결과, 유기물 제거에는 전혀 영향을 미치지 않았으나 호흡속도 감소와 더불어 질산화가 억제되었다.

이상과 같은 결론으로부터 본 연구에서 제조된 Ag-Os형 무기항균제는 항균능력이 우수하며 활성슬러지에 의한 유기물 산화에 미치는 영향은 우려할 수준은 아닌 것으로 확인되었다. 그러나 질소 산화에는 민감하게 작용하기 때문에 질소 제거가 필요한 수계에 무기항균제가 혼입될 경우에 대하여 지속적인 연구가 진행되어야 될 것이다.

제 4 장 항균성 수처리제의 흡착효과 및 흡착특성

제 1 절 중금속 흡착효과

1. 서론.

굴 패각분말에 Ag^+ 이온을 교환시켜 제조한 항균성 수처리제(Ag-Os)의 중금속 흡착기능을 조사하기 위하여 회분식 흡착시험을 수행하였다. 이는 수생미생물에 대한 항균효과를 검토한 결과와 함께 흡착의 동시기능을 가지는 증거를 제시하기 위한 과정이다. 따라서 Ag^+ 이온이 교환된 항균성 수처리제와 교환되지 않은 수처리제의 흡착능을 비교함으로써 항균, 흡착의 동시기능을 가지는 수처리제의 가능성을 제시해 보고자 하였다.

2. 이론적 배경

흡착은 흡착제(Adsorbent)의 표면에 흡착질(Adsorbate)이 모이는 것인데 반해 흡수(Absorption)는 모인 흡착질이 흡착제 속으로 침투하는 것을 말한다. 이 두 현상은 동시에 발생하기 때문에 이것을 수착(Sorption)이라고도 한다.

흡착실험을 통해서 해석할 수 있는 중요한 메카니즘의 하나는 흡착시간에 따른 흡착능(흡착된 흡착질/흡착제 질량/흡착제 질량)으로 이것으로부터 주어진 조건에서 흡착제가 흡착질을 흡착시키는 속도를 알아낼 수 있다. 또한, 이 결과로부터 흡착제가 포화에 도달하는데 걸리는 시간을 알아낼 수 있는데 이 시간이 흡착평형에 도달하는데 걸린 시간인 것이다. 또한 일련의 실험을 통해서 용액중의 흡착질의 평형농도와 흡착능의 관계로부터 흡착등온식을 알아낼 수 있는데 가장 널리 쓰이는 것은 Freundlich와 Langmuir 등은 흡착식이다.

Freundlich등온흡착식은 다음과 같다.

$$x/m = X = KCe^{1/n}$$
$$\ln X = \ln K + (1/n)\ln Ce$$

- x : 흡착된 용질의 질량 m : 흡착제의 질량
- X : 흡착능, 흡착된 흡착질의 질량/흡착제 질량
- Ce : 용액중의 흡착질의 평형농도
- K : 상대적인 흡착용량을 나타내는 실험상수
- n : 흡착강도를 나타내는 실험상수

여기서 x/m 값이 크고, $1/n$ 값이 0.5이하이면 흡착제로서의 경제적인 효용성은 크다고 할 수 있다.

Langmuir등은흡착식은 다음과 같다.

$$x/m = X = aKC_e/(1+KC_e)$$

$$1/X = 1/aKC_e + 1/a$$

a : 흡착제 단위질량을 완전히 포화시키는데 필요한 흡착된 용질의 질량

K : 실험상수

3. 실험재료 및 방법

가. 실험재료

흡착제로는 분쇄된 굴 패각분말을 850℃에서 4시간 소성시킨 후 상온에서 바로 꺼내서 급냉시킨 것과 전기로 내에서 서냉시킨 2가지의 Sample을 준비하였다. 이것을 수돗물에 무게비로 1:10의 비율로 넣은 후 24시간 교반시켰다. 다음에 110℃ Oven에서 2시간 건조시키면 $Ca(OH)_2$ 가 굴 패각에 형성된다. 그 후의 처리방법에 따라 세 가지의 Sample을 준비하였다. 첫째는 $Ca(OH)_2$ 만 사용한 것이고, 둘째는 $Ca(OH)_2$ 에 $CaCO_3$ 를 섞어서 제조한 것이다. 마지막으로 $CaCO_3$ 만 사용하여 제조한 흡착제를 준비하였다. 흡착제의 제조공정을 Fig.4-1-1.에 나타내었다.

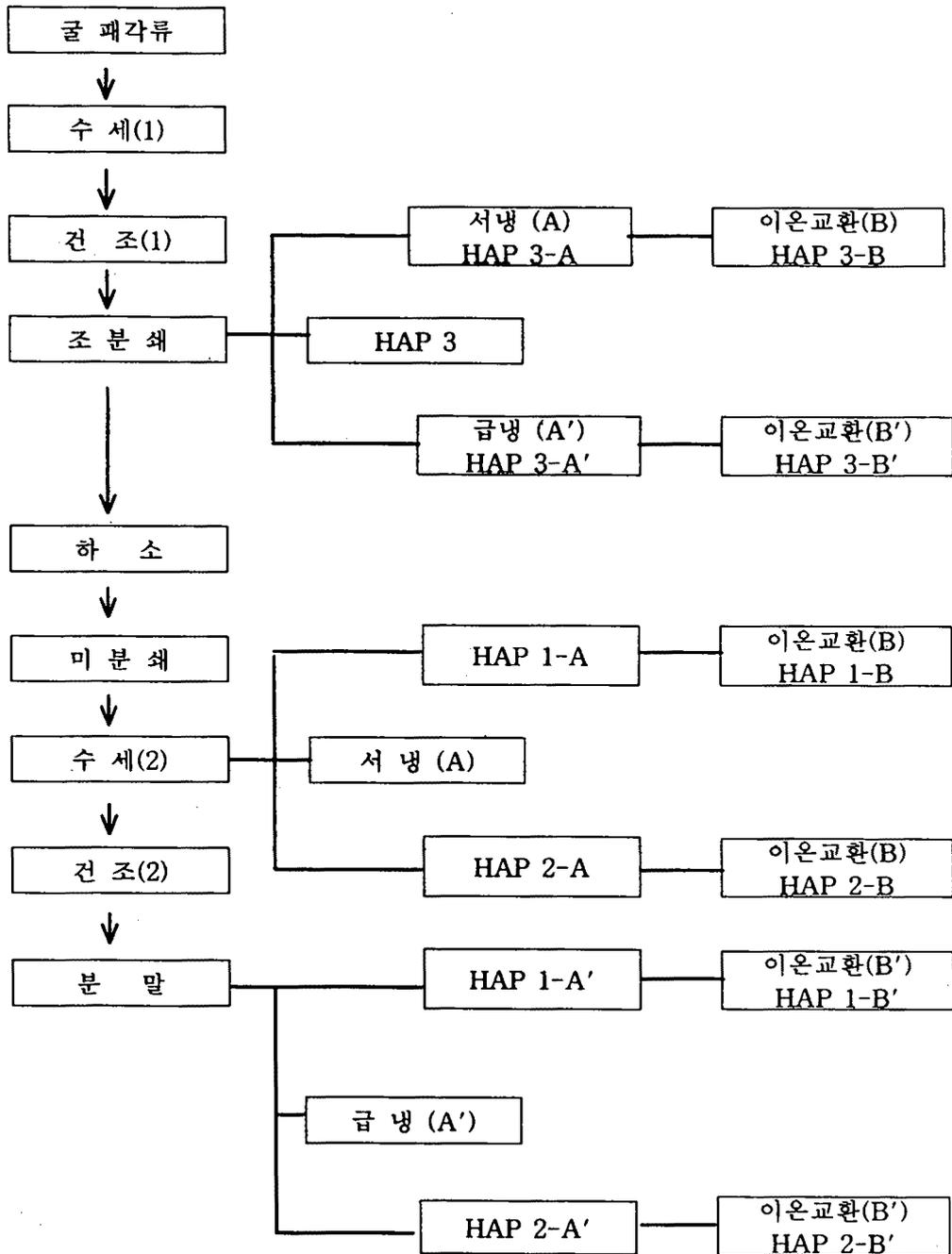


Fig.4-1-1. 흡착제 제조공정

위와 같이 제조된 흡착제의 평균입자경, 평균밀도 및 비표면적은 Table 4-1-1에 나타난 바와 같다.

Table 4-1-1. 굴 패각분말로부터 제조된 흡착제의 기본물성

평균입자경 (μm)	평균밀도 (g/cm^3)	비표면적 (m^2/g)	
		원 시 료	이온교환된 시료
14.81	2.2	3.0	2.0

흡착질로는 공단폐수에서 흔히 나타나는 Cu, Cd, Pb, Zn, Cr의 5가지의 중금속 표준용액을 사용하였다.

나. 실험방법

흡착실험은 25°C에서 Batch식으로 행하였다. 흡착속도식을 조사하기 위한 실험에서는 교반시간을 5, 10, 15, 30, 60분으로 하여 여액을 Microfilter를 사용하여 거른 후 농도를 ICP와 Merck 118 Spectrophotometer를 사용하여 분석하였다. 중금속 용액은 10-50ppm 농도 25ml에 수처리제 0.01g을 사용하였다.

등온흡착식을 조사하기 위한 실험에서는 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25g의 흡착제를 10ppm으로 조절된 중금속용액에 2시간 교반시킨 후 여액의 농도를 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

가. 등온흡착실험

흡착제 제조공정에서 서냉(HAP1-A)과 급냉(HAP1-A')으로 제조된 흡착제의 평형농도에 따른 흡착능의 결과가 Fig.4-1-2와 Fig.4-1-3에 나타내었다. 결과에서 보듯이 두 가지의 다른 흡착제의 흡착능은 차이가 없는 것으로 보이기 때문에 소성 후의 냉각방법에 따라서 비표면적에 의한 흡착 site의 변화는 없는 것으로 확인되었다. 또한, 흡착제의 중금속 흡착 선호도는 흡착제의 종류에 상관없이 $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn}$ 의 순으로 나타났다.

HAP1-A

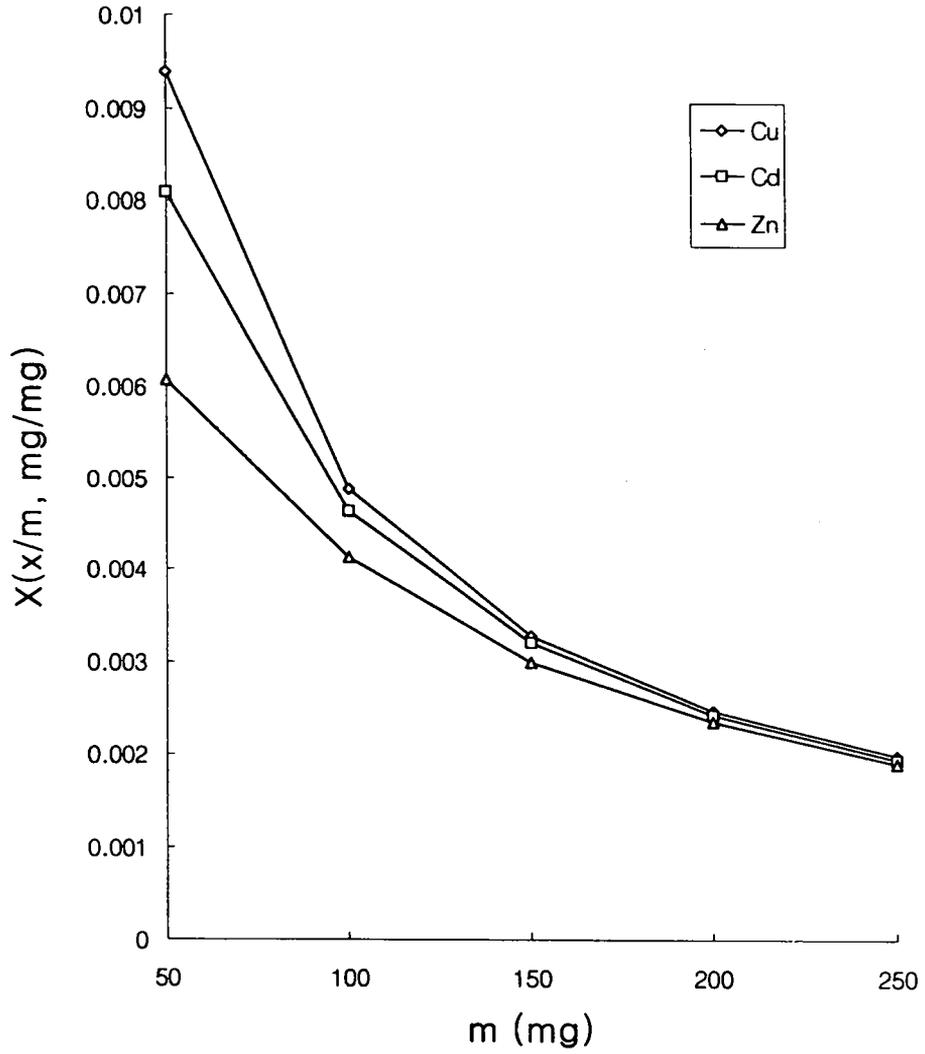


Fig.4-1-2. Adsorption Trend for Heavy Metal.

HAP1-A`

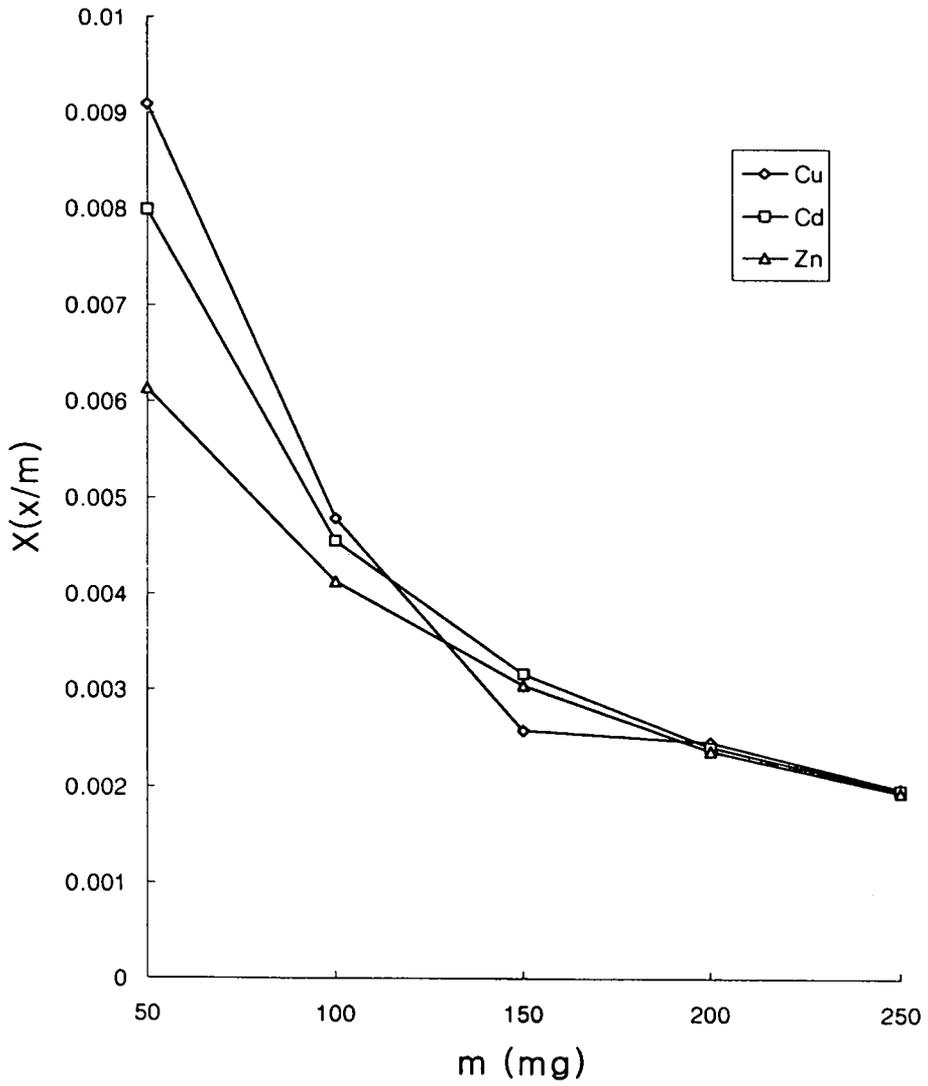


Fig.4-1-3. Adsorption Trend for Heavy Metal

Ag⁺이온이 교환된 항균성 흡착제(B Series)와 교환되지 않은 흡착제(A Series)의 흡착능을 비교한 결과를 Fig.4-1-4와 Fig.4-1-5에 나타내었다. 그래프에서 보듯이 이온교환된 항균성 흡착제의 흡착능이 이온교환 안된 흡착제에 비해서 떨어지는 것을 알 수 있었다. 이것은 이온교환 과정에서 Ag⁺ 이온이 이온교환 용량외에 추가로 흡착제에 흡착되어서 흡착site를 줄이기 때문인 것으로 생각된다. 또한, 증가된 흡착제 표면의 Ag⁺ 이온이 같은 +이온들인 중금속과의 정전기적 반발력에 의해 흡착능을 감소시키는 것으로 생각된다. 하지만 어느 정도의 흡착능을 보유한다는 사실로부터 항균 및 흡착의 동시 기능을 가지는 수처리제의 가능성을 확인할 수 있었다.

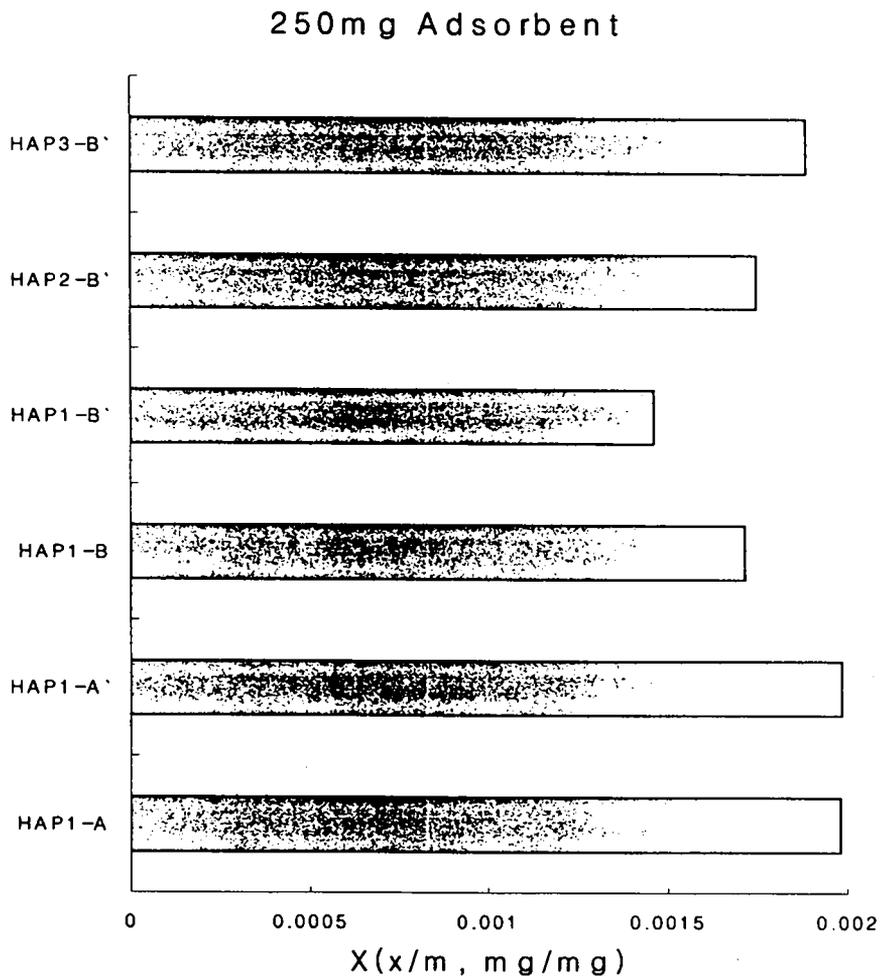


Fig.4-1-4. Adsorption for Cu with Different Type of Oyster Shell Powder.

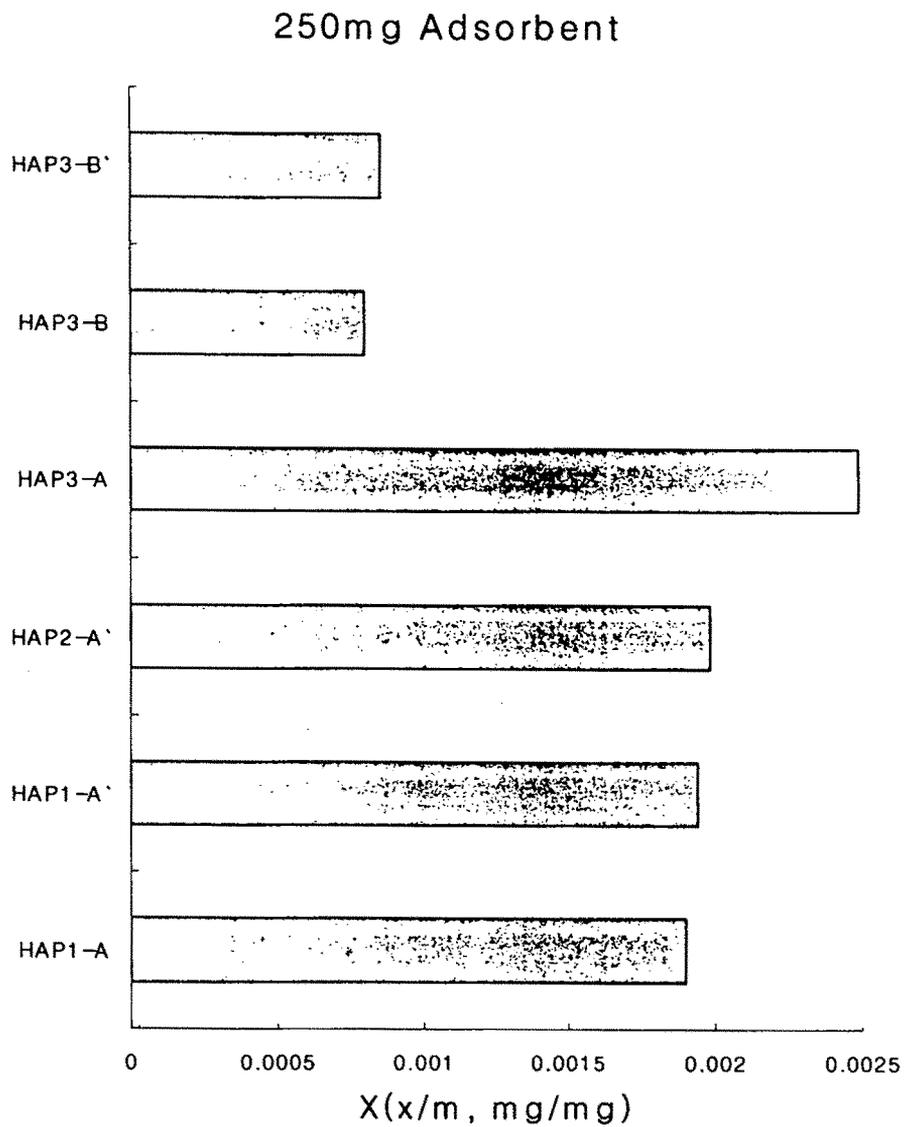


Fig.4-1-5. Adsorption for Zn with Different Type of Oyster Shell Powder.

평형농도로부터 등온흡착식을 얻은 결과 항균성 흡착제인 A Series의 경우는 Langmuir 등온흡착식으로 해석할 수 있었다. Fig.4-1-6과 Fig.4-1-7에 $1/X$ 와 $1/C_e$ 와의 관계식을 나타낸 결과 직선에 잘 맞아 떨어졌다. 또한, B Series의 경우는 Fig.4-1-8과 Fig.4-1-9에 나타낸 바와 같이 Freundlich등온흡착식으로 해석할 수 있었는데 $\ln X$ 와 C_e 와의 관계식을 나타낸 결과 직선에 잘 맞는 것을 알 수 있었다.

HAP1-A Cd 흡착

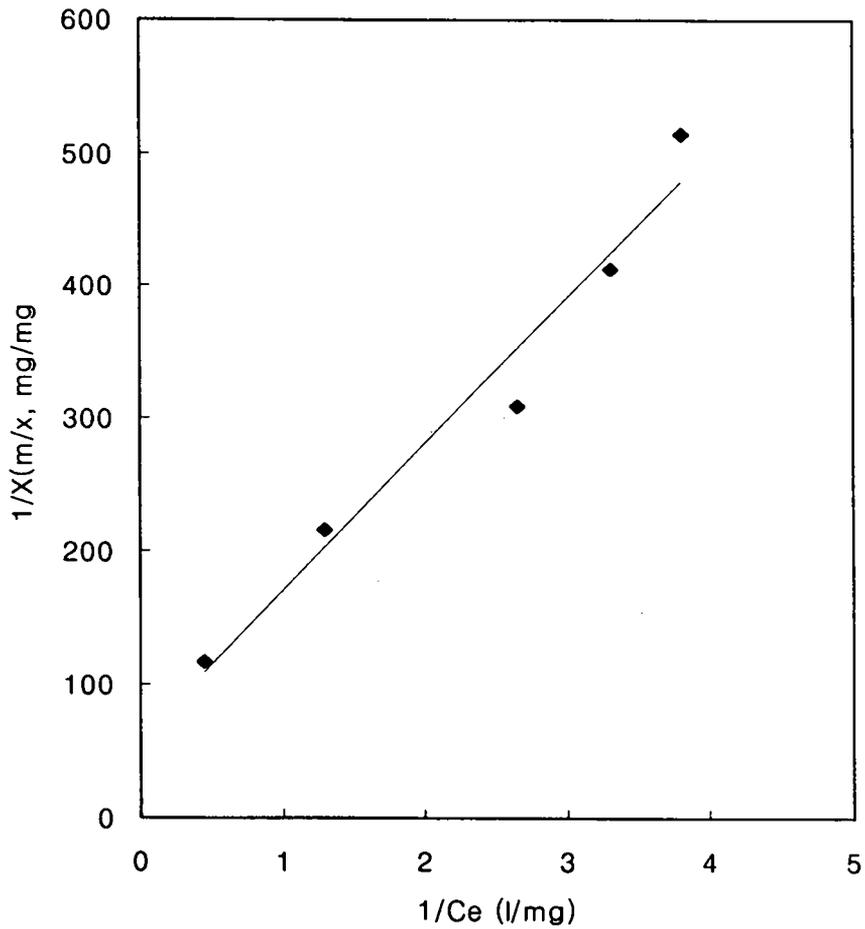


Fig.4-1-6. Langmuir Adsorption Isotherm for HAP1-A

HAP1-A Zn 흡착

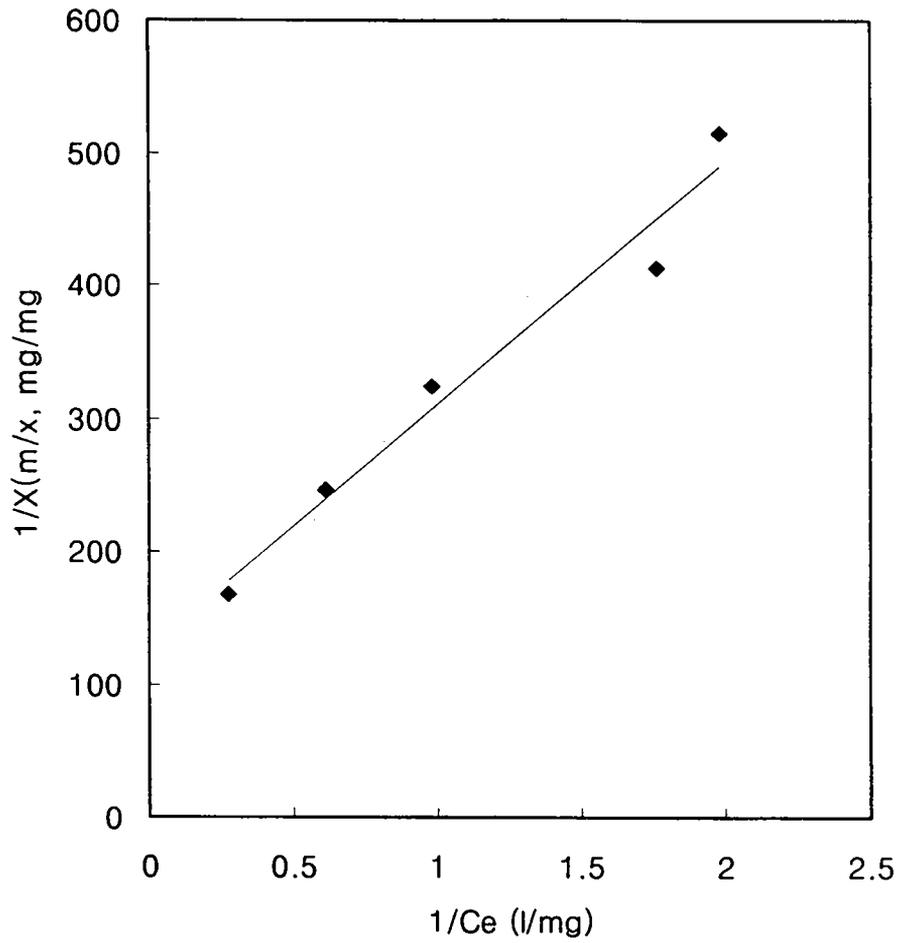


Fig.4-1-7. Langmuir Adsorption Isotherm for HAP1-A.

HAP3-B' Cd

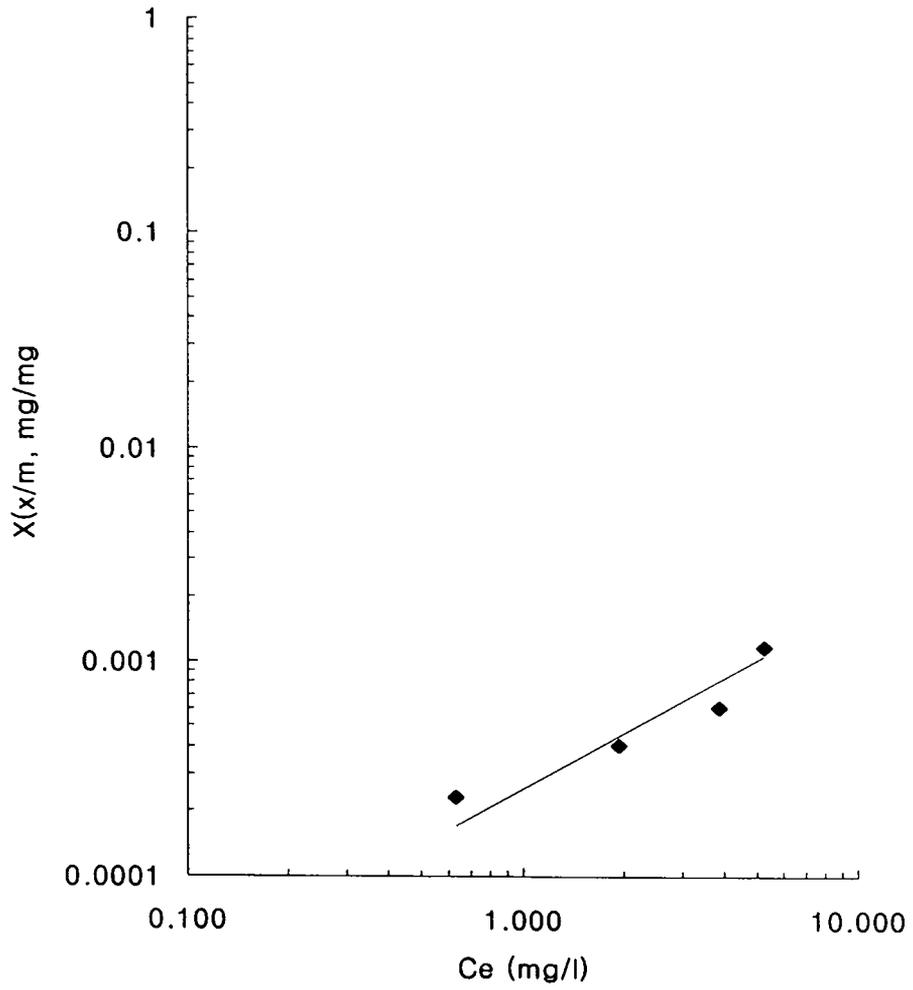


Fig.4-1-8. Freundlich Adsorption Isotherm for HAP3-B'.

HAP3-B' Zn

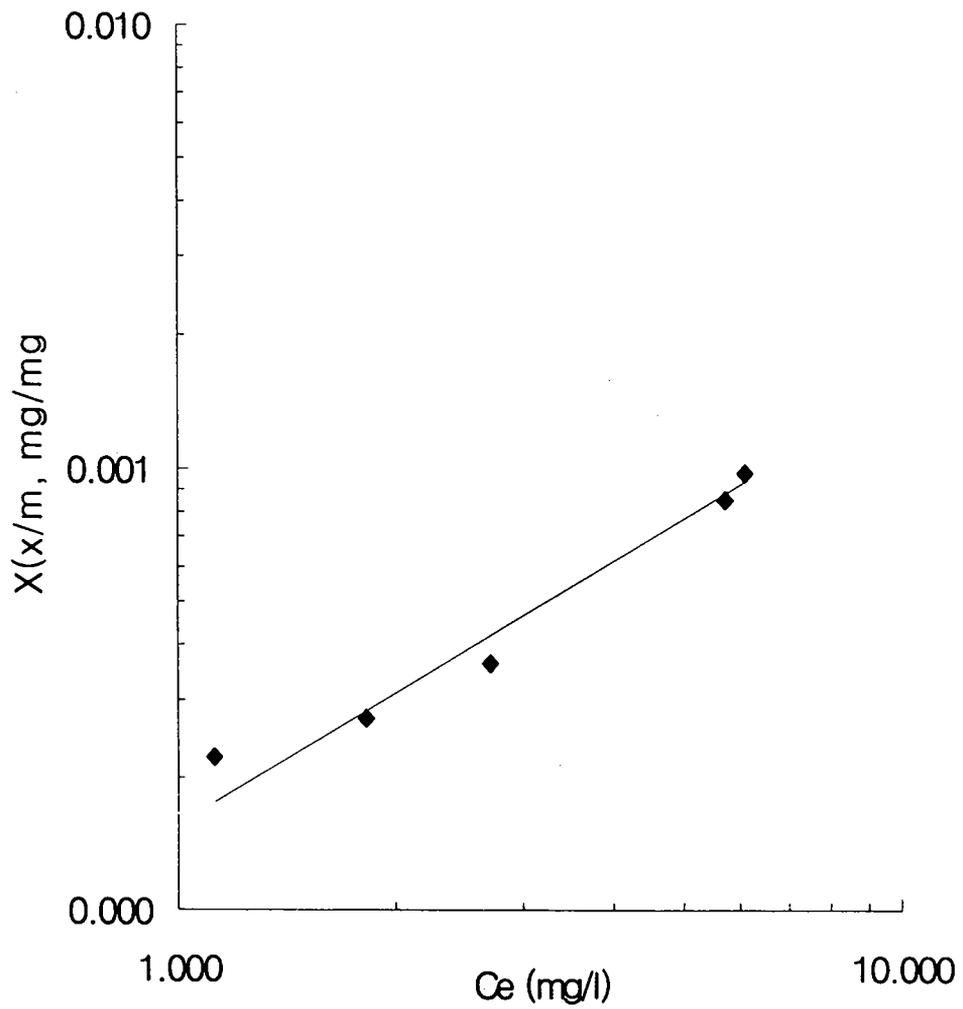


Fig.4-1-9. Freundlich Adsorption Isotherm for HAP3-B'.

나. 흡착속도 실험

흡착제중 HAP1-A와 HAP1-B를 사용하여 흡착속도 실험을 수행하였다. 흡착제 0.01g으로 중금속 10, 30ppm의 농도를 사용하여 5, 10, 15, 30, 60분 간격으로 여액을 채취하여 농도를 분석하였다. 시간에 따른 흡착제의 흡착능 x/m 을 Fig.4-1-10과 Fig.4-1-11, 4-1-12, 4-1-13에 나타내었다. 앞의 결과와 마찬가지로 이온교환된 항균성 흡착제의 흡착능이 이온교환 안된 흡착제에 비해서 떨어지는 것을 알 수 있었다. 흡착선호도는 이온교환이 안된 HAP1-A의 경우 $Pb > Cd > Cu > Zn > Cr$ 의 순으로, 이온교환된 HAP1-B의 경우 $Cd > Pb > Cu > Zn > Cr$ 의 순으로 나타났다. 또한, 흡착 평형은 대략 10-15분 사이에 도달하는 것을 확인할 수 있었다.

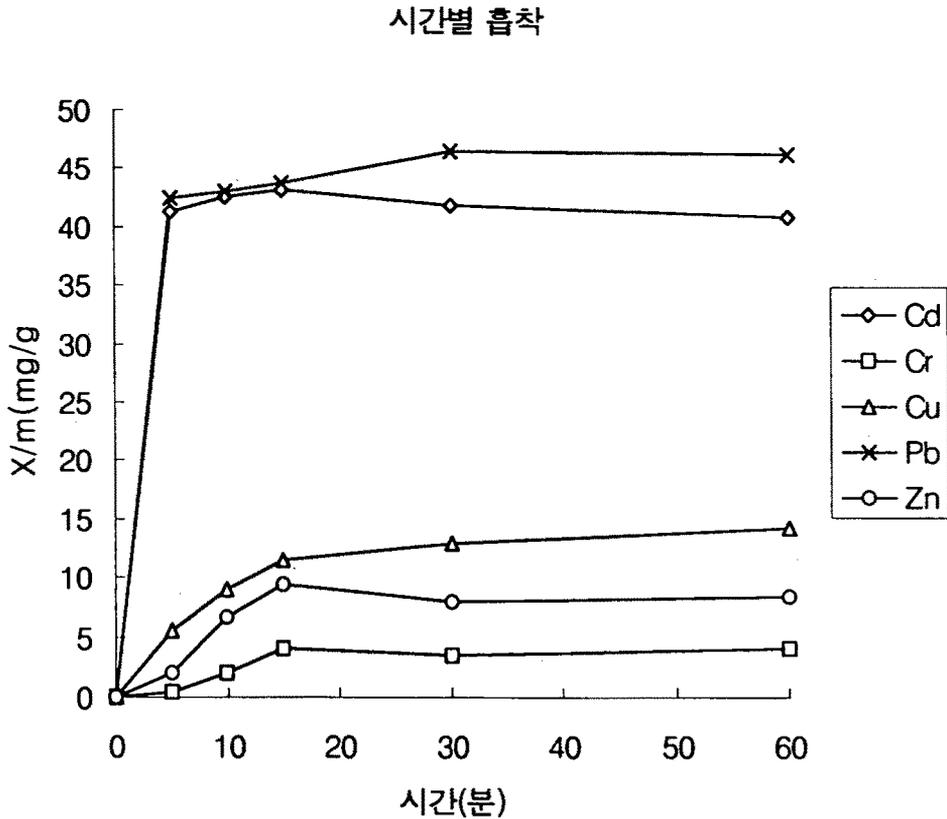


Fig.4-1-10. 각 중금속의 시간별 흡착 (25°C, 0.01g HAP1-A 흡착제)

시간별 흡착(30ppm)

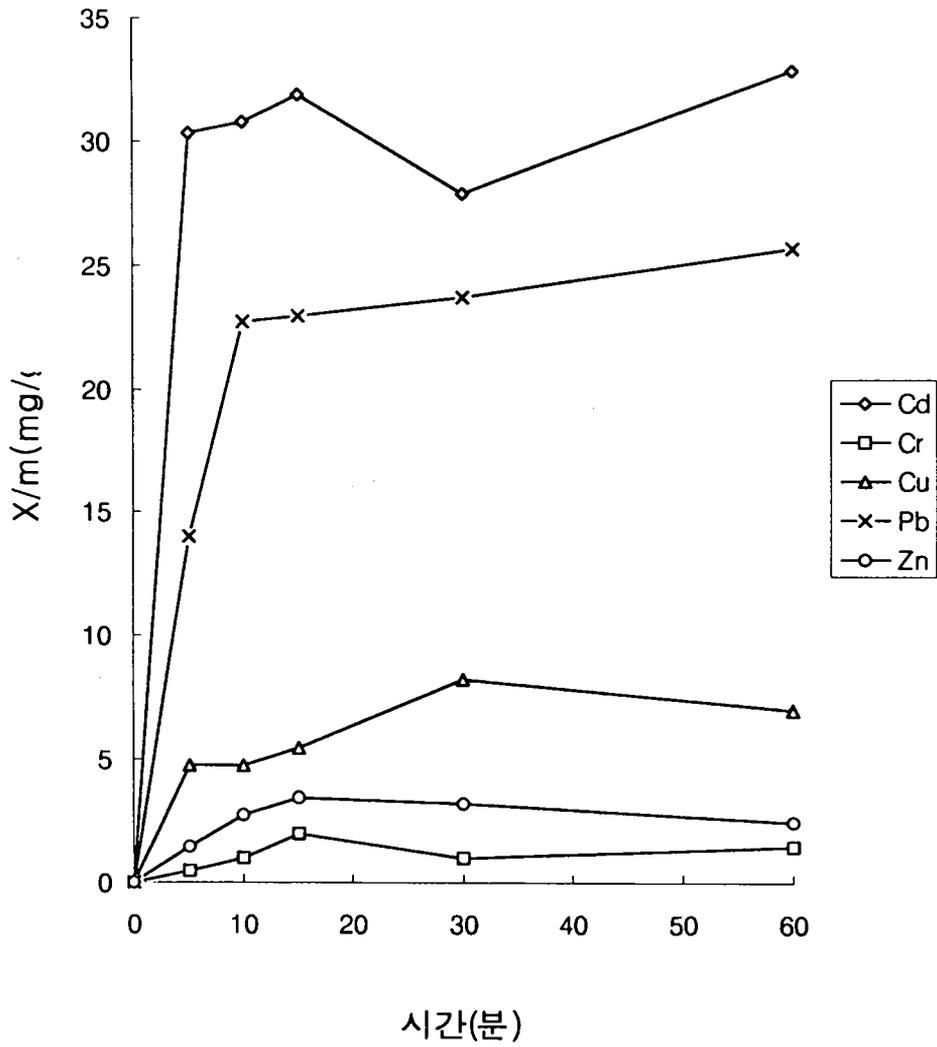


Fig.4-1-11. 각 중금속의 시간별 흡착 (25°C, 0.01g HAP1-B 흡착제)

시간별 흡착(10ppm)

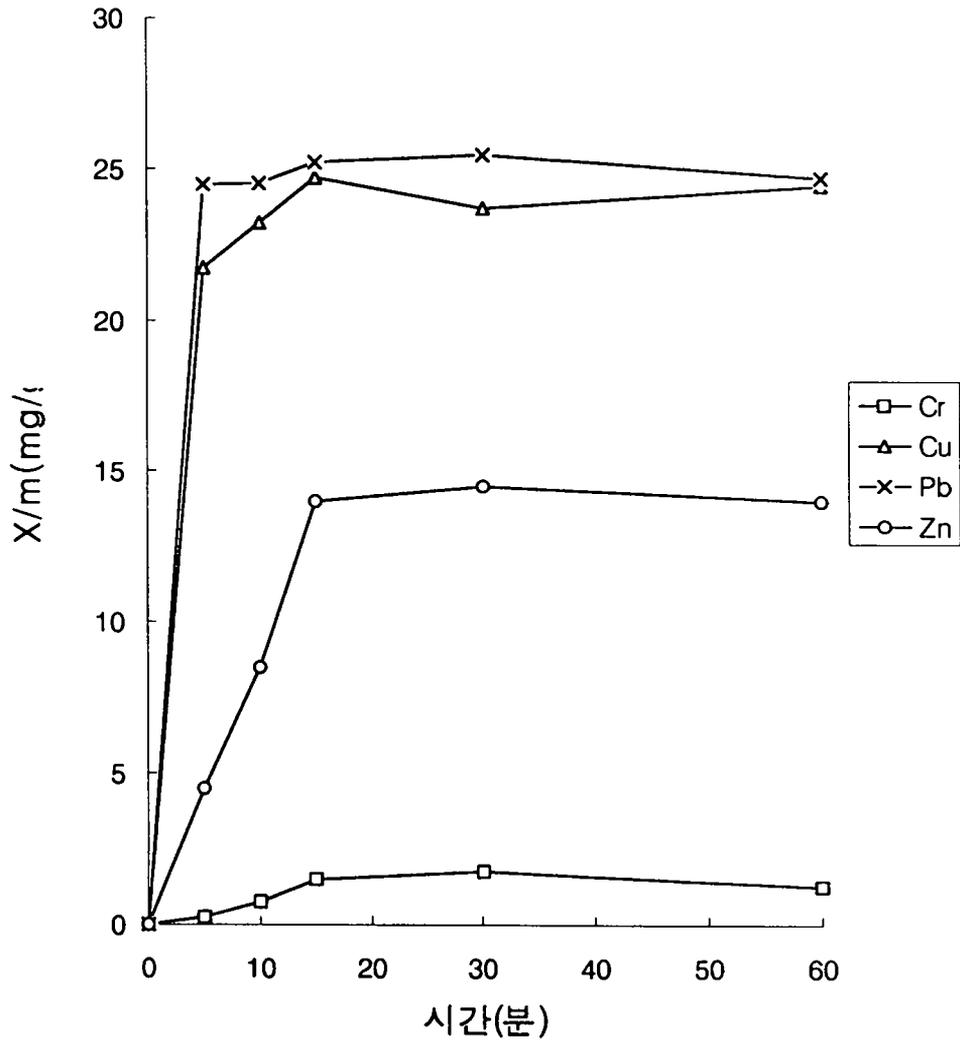


Fig.4-1-12. 각 중금속의 시간별 흡착 (25°C, 0.01g HAP1-A 흡착제)

시간별 흡착(10ppm)

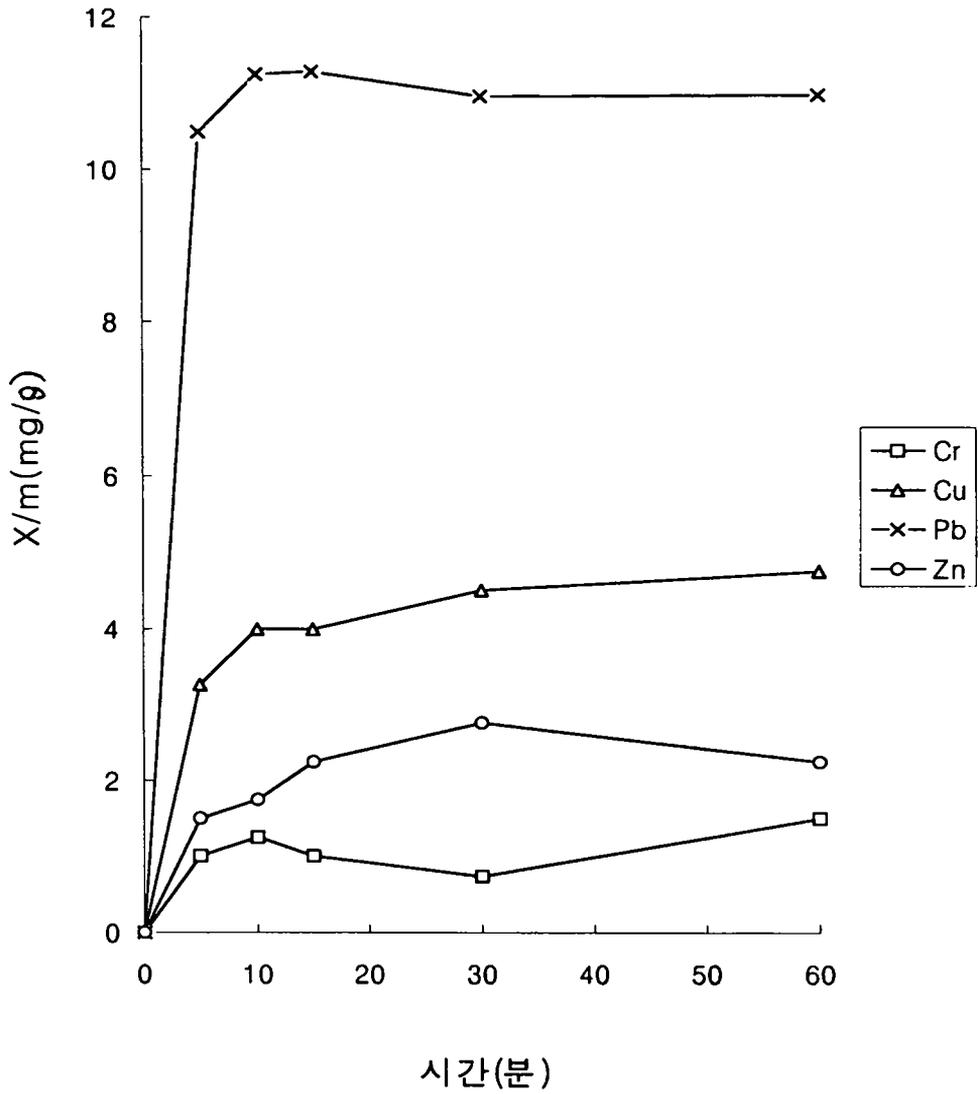


Fig.4-1-13. 각 중금속의 시간별 흡착 (25℃, 0.01g HAP1-B 흡착제)

실제 폐수에는 여러 가지 중금속들이 함께 섞여 있기 때문에 중금속 혼합용액을 만들어서 경쟁흡착실험을 수행하였다. 0.02g의 흡착제에 30ppm의 중금속 혼합용액으로 충분한 평형도달시간인 1시간의 교반으로 실험하였다. 경쟁흡착시의 평형에서의 흡착능을 Fig.4-1-14와 Fig.4-1-15에 나타내었다. 흡착선호도는 이온교환이 안된 HAP1-A의 경우 $Pb > Cr > Zn > Cu > Cd$ 의 순으로, 이온교환된 HAP1-B의 경우 $Pb > Zn > Cr > Cu > Cd$ 의 순으로 나타났다. 또한, 앞의 결과와 마찬가지로 이온교환된 흡착제의 흡착능이 이온교환이 안된 흡착제에 비해 떨어지는 것을 알 수 있었다.

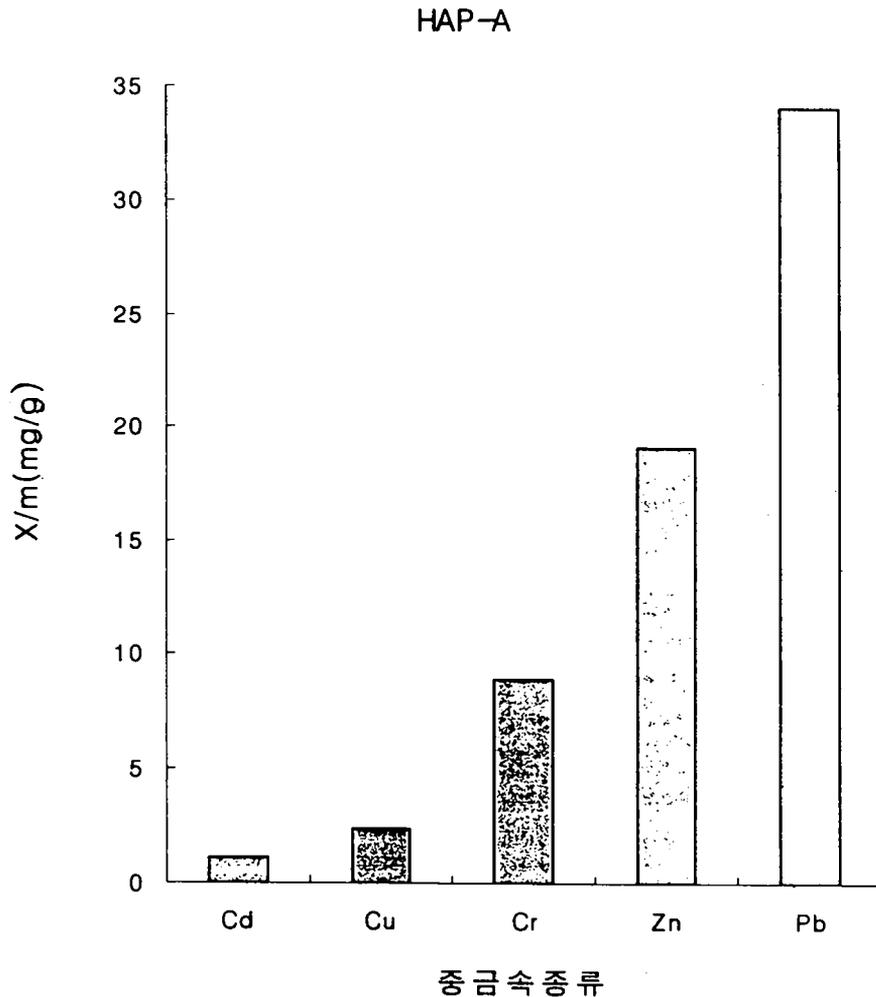


Fig.4-1-14. 경쟁흡착 (30ppm, 1hr교반, 0.02g HAP1-A, 25°C)

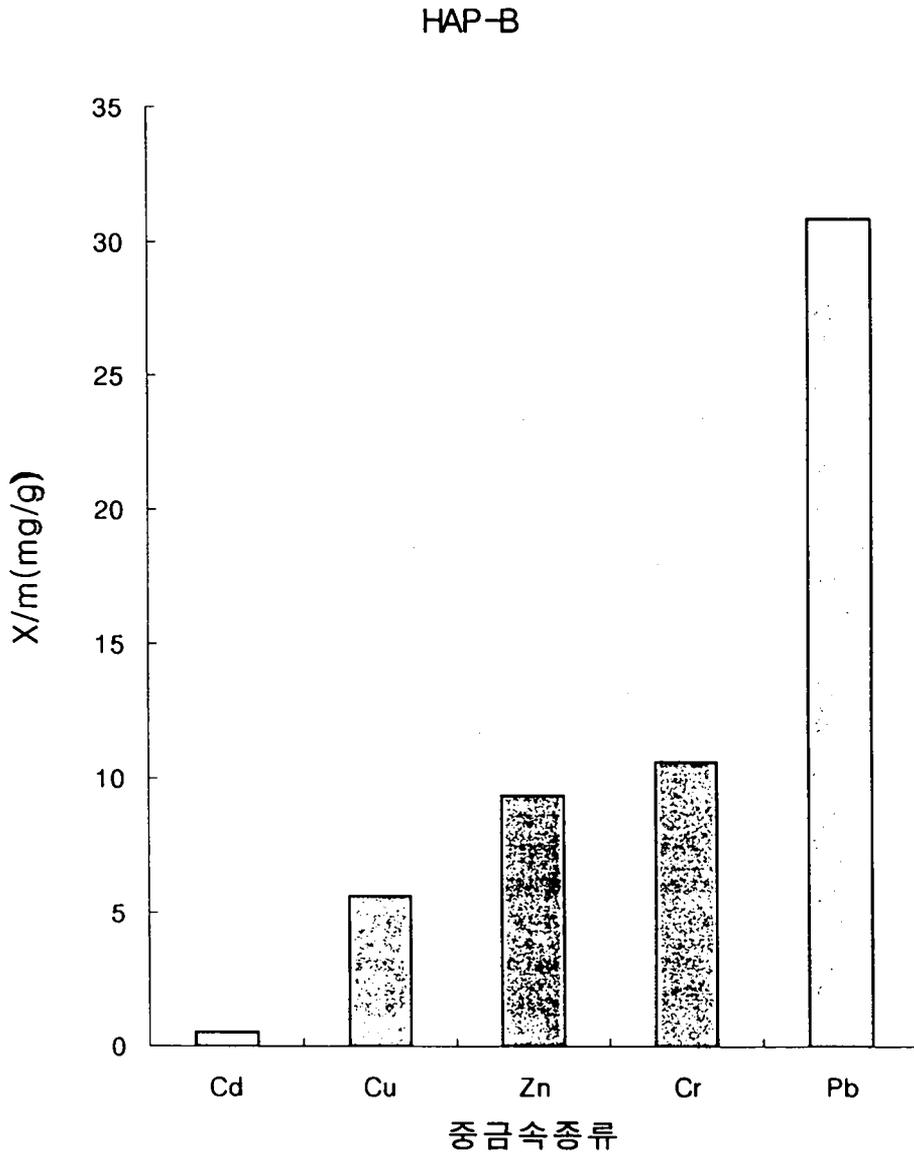


Fig.4-1-15. 경쟁흡착 (30ppm, 1hr교반, 0.02g HAP1-B, 25°C)

5. 결론.

가. 흡착제 제조공정에서 서냉(HAP1-A)과 (HAP1-A')으로 제조된 흡착제의 평형농도에 따른 흡착능은 차이가 없는 것으로 보이기 때문에 소성후의 냉각방법에 따른 흡착 site의 변화는 없는 것으로 확인되었다.

나. 흡착평형은 중금속 농도와 흡착제에 상관없이 대략 10-15분 사이에 도달하는 것으로 확인되었다.

다. 중금속의 흡착선호도는 이온교환이 안된 흡착제(A Series)에 대해 $Pb > Cd > Cu > Zn > Cr$ 의 순으로, 이온교환된 흡착제(B Series)에 대해서는 $Cd > Pb > Cu > Zn > Cr$ 의 순으로 나타났다.

라. 경쟁흡착의 경우 흡착선호도는 이온교환이 안된 흡착제 (A Series)에 대해 $Pb > Zn > Cr > Cu > Cd$ 의 순으로, 이온교환된 흡착제(B Series)에 대해서는 $Pb > Cr > Zn > Cu > Cd$ 의 순으로 나타났다.

마. 평형농도로부터 등온흡착식을 얻은 결과 항균성 흡착제인 A Series의 경우는 Langmuir 등온흡착식으로 해석할 수 있었고, B Series의 경우는 Freundlich 등온흡착식에 잘 맞는 것을 알 수 있었다.

바. Ag^+ 이온이 교환된 항균성 흡착제(B Series)의 흡착능은 이온교환되지 않은 흡착제(A Series)에 비해서 다소 떨어지지만 어느 정도의 흡착능을 보유한다는 사실로부터 항균 및 흡착의 동시기능을 가지는 수처리제의 가능성을 확인할 수 있었다.

사. 바. 의 결과는 이온교환 과정에서 Ag^+ 이온이 이온교환 용량외에 추가로 흡착제에 흡착되어서 흡착 site를 줄이고 증가된 흡착제 표면의 Ag^+ 이온과 같은 + 이온들이 중금속과의 정전기적 반발력에 의해 흡착능이 떨어지기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 다음의 Zeta Potential의 실험을 통해서 Ag^+ 이온의 교환농도에 따른 표면전하밀도를 측정함으로써 이온교환시 추가로 Ag^+ 이온이 흡착되는 지의 여부를 확인해 보고자 하였다.

제 2 절 항균성 수처리제의 Zeta Potential 측정

1. 서론.

액체 매질에 분산된 입자간의 상호작용이 크면 분산매 속의 입자들은 분산매와 인력을 극복하고 서로 집합하려는 경향을 가진다. 이러한 입자집합의 주원인은 입자 사이의 van der Waals 힘이다. 그런데 이러한 집합에 대응하는 안정도는 같은 모양으로 하전된 전기이중층 사이의 반발작용과 입자와 분산매 사이의 친화성으로 말미암은 결과이다.

항균성 수처리제의 사용할 때 최대의 수처리 효과를 위해서는 수처리제 입자들이 가능한 한 균일하게 분포되어 있어야 한다. 이를 위해서는 수처리제 입자들간의 하전된 전기이중층 사이의 반발력이 최대가 되어야 한다. 하지만 수용액 속에 존재하는 중금속 이온들을 제거하려면 최대의 흡착조건을 가진 수처리제를 사용하여야 할 것이다. 이러한 조건중의 하나는 수처리제 입자주위의 반대전하로 제거하려는 이온들을 정전기적 인력으로 흡착시키는 것이다. 경우에 따라서는 위의 두 조건, 즉, 수처리제 입자들의 균일한 분포와 최대의 정전기적 인력을 통한 흡착조건들이 서로 상충될 수도 있기 때문에 사용목적과 처리수의 종류에 따라 타협점을 찾아 최대의 수처리 효율을 갖는 조건을 찾아야 할 것이다.

본 연구에서는 입자주위의 전기이중층안에 존재하는 전하의 밀도를 정량적으로 측정하기 위하여 Zeta Potential을 측정하였다. 이를 위해서 Streaming Potentiometer라는 장치를 고안하여 Zeta Potential을 측정하는 방법을 설정하였다. 일반적으로 입자주위의 전기이중층의 크기는 온도, 용액중의 전해질 농도, 그리고 용액의 pH에 따라 변화한다. 따라서 본 실험에서는 전해질 용액의 농도에 따른 Zeta Potential의 변화를 살펴보고자 하였다. 또한, 흡착실험의 결과로부터 Ag^+ 이온이 교환된 항균성 흡착제의 흡착능이 이온교환 안된 흡착제에 비해 흡착능이 떨어진다는 사실로부터 Ag^+ 이온의 교환농도에 따른 Zeta Potential의 변화를 조사함으로써 이온교환시 추가로 Ag^+ 이온이 흡착되는지의 여부를 확인해 보고자 하였다.

2. 이론적 배경

가. 전기이중층

대개의 물질은 극성용매와 접촉하면 표면전하가 생긴다. 이 표면전하는 극성용매 속에서 바로 접하고 있는 부분의 이온의 분포에 영향을 미친다. 반대전하의 이온은 표면 쪽에 끌리고 같은 전하의 이온은 표면으로부터 멀리 떨어져 나간다. 따라서 입자주위에는 반대전하의 이온이 과잉으로 분포된 부분이 생기게 되는데 이를 전기이중층이라 부른다. 전기이중층의 구조가 Fig.4-2-1에 나타나 있다.

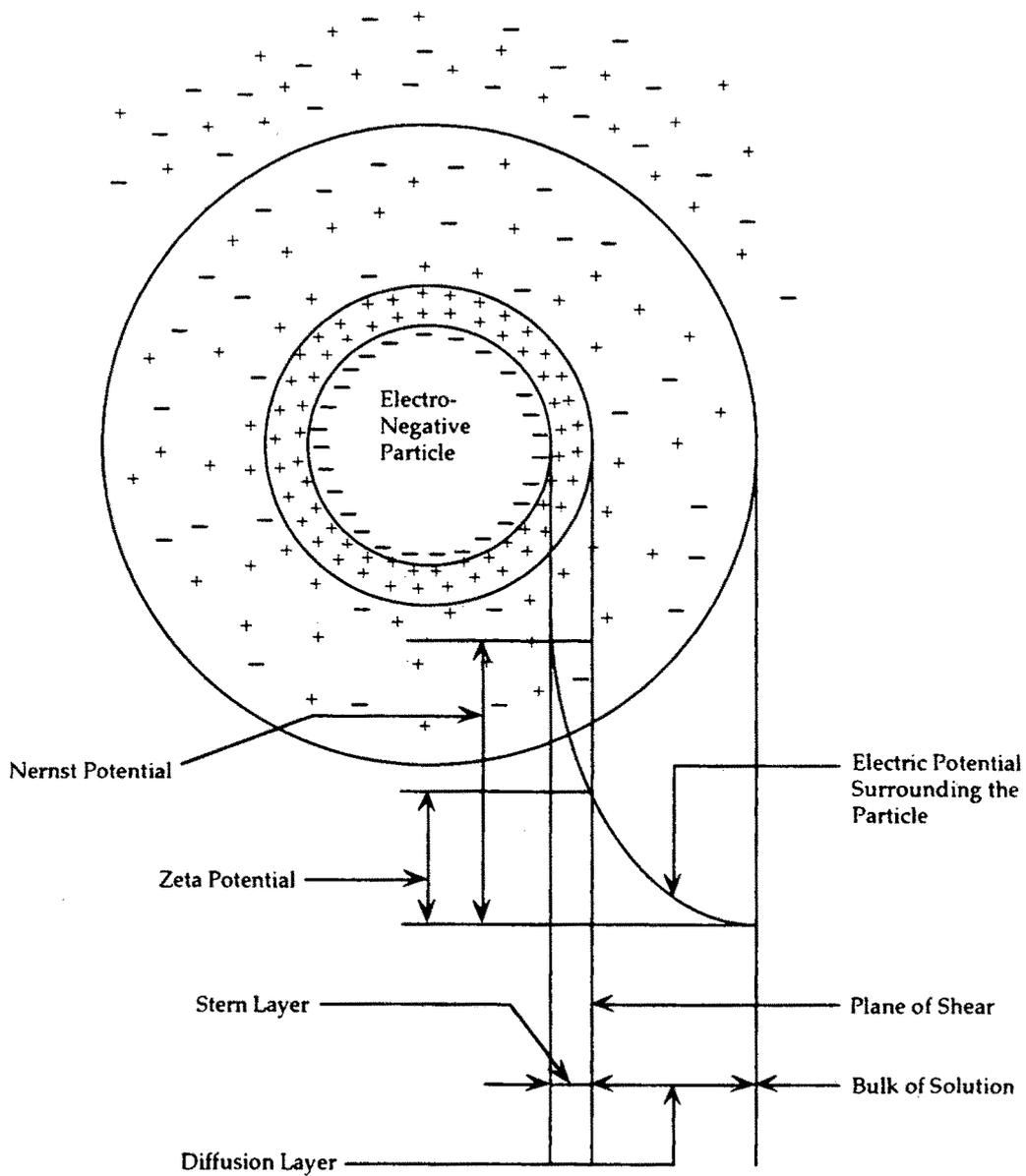


Fig.4-2-1. Schematic Diagram of Electric Double Layer.

입자주위에 분포하는 반대전하의 이온들은 입자표면에 정전기적 인력에 의해 강하게 흡착되어 하나의 이온 층을 형성하게 되는데 이 층을 Stern Layer 또는 Helmholtz Layer라 부른다. 그 다음에 흡착된 층은 Diffuse Guoy Layer 또는 Diffusion Layer라 불리고 표면전하의 영향으로 반대전하의 이온이 과잉으로 분포되어 있는데 입자표면으로부터 멀어질수록 과잉분포 밀도는 감소한다.

Diffusion Layer의 이온들은 Stern Layer와는 달리 강하게 흡착되어 있지 않아서 외력을 받으면 자유로이 이동할 수있다. Diffuse Guoy Layer의 바깥에는 이온들의 과잉분포가 없는 Bulk용액이 존재한다.

Diffusion Layer의 두께는 보통 0.3-10 nm정도로 용액중의 전해질용액의 농도가 클수록, 흡착되는 이온의 전하수가 클수록, 그리고, 온도가 낮을수록 감소한다 (Paul, 1977).

Diffusion Layer의 이온들이 외력을 받아 이동을 하게 되면 Stern Layer바깥쪽으로부터 Bulk용액까지 전위차가 형성되는데 이것을 Zeta Potential이라 한다.

나. Smoluchowski 식

Smoluchowski 식은 Zeta Potential을 계산하는 식으로써 다음과 같다.

$$\zeta = 4 \pi \eta \lambda E / \epsilon P \quad (1)$$

ζ = Zeta Potential (mV)

η = Solution Viscosity

λ = Specific Conductivity

ϵ = Dielectric Constant

E = Streaming Potential

P = Pressure Drop across the Bed

Zeta Potential은 E/P에 비례하므로 Streaming Potentiometer를 통한 실험에서 충전층에 걸리는 압력강하당 Streaming Potential을 측정하면 Zeta Potential을 측정할 수있다. 충전층에 걸리는 압력강하는 Ergun식으로부터 얻을 수있다.

$$\Delta P = k_2 Q / (k_1 \phi_s^2) + 1.75 Q^2 / (k_1 \phi_s) \quad (2)$$

$k_1 = \epsilon^3 / (1 - \epsilon) \times D_p / L \times \pi^2 r^4 / \rho$

$k_2 = 150(1 - \epsilon) \times \pi r^2 \mu / \rho$

ΔP = Pressure Drop across the Bed

ϵ = Porosity

ρ = Solution Density

φ_s = Sphericity
Q = Volumetric Flowrate
 μ = Solution Viscosity
L = Bed Length
 D_p = Particle Diameter
r = Bed Radius

3. 실험재료 및 방법

가. 실험재료

본 연구에서는 400 micron크기의 바다모래와 0.01M과 0.05M의 Ag^+ 이온이 교환된 Zeolite Powder가 표면에 흡착된 모래를 사용하였다. 전해질로는 수돗물과 10^{-3} , 10^{-5} M의 NaCl용액을 사용하였다. 충전층의 길이는 5 cm로 고정하였다.

나. 실험장치

Streaming Potentiometer의 장치구조가 Fig.4-2-2에 나타나 있다. 이것의 재질은 아크릴로 되어 있고 용액이 새는 것을 막기 위하여 O-ring이 양쪽 끝에 설치되어 있다. 입자는 칼럼 안에 넣은 후 양쪽의 전극으로 밀어 넣어 밀착 충전시킨다. 양쪽의 플러그 끝에는 Platinum mesh로 된 전극이 있는데 이것은 전극의 표면적을 넓히기 위해서다. Platinum전극은 다시 Platinum선으로 Voltmeter에 연결되어 있는데 Platinum을 전극과 도선으로 사용한 이유는 이것의 편극현상이 가장 적기 때문이다 (Jo, 1989).

용액통은 On-off valve로 칼럼에 연결되어 있어서 용액의 흐름을 조절할 수 있다. 용액은 칼럼의 입구를 통해 흘러서 충전된 입자를 적시고 출구를 통해서 흘러나가게 된다. 출구의 높이를 변화시키면 충전층에 걸리는 압력강하(ΔP)가 변하게 된다. 따라서 출구의 높이에 따른 ΔP 당 Streaming Potential (E)을 측정하면 Smoluchowski식으로부터 Zeta Potential을 계산할 수 있다.

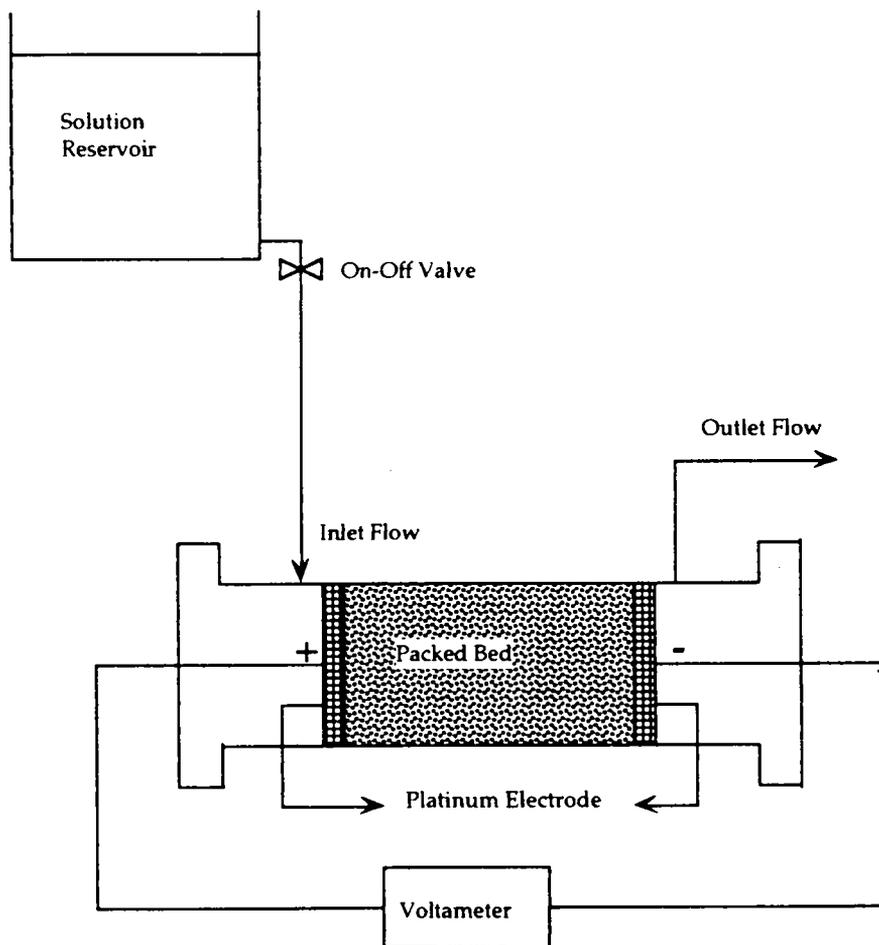


Fig.4-2-2. Schematic Diagram of Steaming Potentiometer.

다. 실험방법

출구의 높이를 11군데로 설정한 후 각각의 높이에서 부피흐름속도를 측정하면 Ergun식으로부터 압력강하(ΔP)를 구할 수 있다. 본 실험에서 설정된 압력강하의 범위는 8-17cm Hg였다. 입자를 충전시킨 후 양극을 Voltmeter에 연결한 후 용액을 흘려서 충전층을 적신다. 이 때 용액이 흐르지 않는 상태에서 Voltmeter에는 0이 아닌 전위차가 나타나는데 이것은 전극의 편극현상 때문이다. 이 전위차를 Rest Potential이라 한다. 그 다음 용액을 흘리면 새로운 전위차가 형성되어 Voltmeter의 값이 변하게 된다. 이 때의 전위차를 Streaming Potential이라 한다.

용액이 흐를 때 전기이중층의 이온들은 유체의 압력으로 인하여 출구 쪽으로 치우치게 되는데 이로 인해 전위차가 발생한다. 이것은 순전히 전기이중층의 전하들이 전극 쪽으로 편향되었기 때문에 생긴 것인데 이 전위차는 전기이중층의 전하밀도에 비례한다. 따라서 Zeta Potential을 얻기 위해서 필요한 전위차 (E)는 Streaming Potential로부터 편극현상으로부터 생기는 Rest Potential을 뺀 값으로 이것을 True Potential이라 한다.

전하의 종류는 다음과 같이 구별할 수 있다. Fig.4-2-2에서 나타나 있듯이 용액의 입구는 +극, 용액의 출구는 -극으로 고정되어 있어서 만일 입자의 주위에 분포하는 이온들이 -전하를 띤다면 이 전하들은 유체의 압력으로 인하여 -극쪽으로 치우칠 것이다. 따라서 전위차는 -값을 나타내게 된다. 만일 +전하를 띤 전하라면 이 전하들은 -극쪽으로 치우침으로써 전위차는 +를 나타내게 된다.

Streaming Potential은 유체를 흘리는 순간 변화된 값을 측정해야 하는데 이것은 그 순간에 변화된 전위차가 순전히 전기이중층의 이온들이 한쪽 극으로 치우침으로써 생기는 전위차일 것이라 생각되기 때문이다. 실제 유체를 흘리는 순간 변화된 전위차는 몇초내에 다시 변화하기 시작하는데 이것은 전극이 새로이 평형을 찾아 편극되기 때문이다 (Reyerson, 1946, Robinson, 1960, Horn, 1977)

여기서 얻어진 데이터로 E vs P 그래프를 그려서 원점을 통과하는 직선을 구한 후 기울기를 구하면 그것이 Zeta Potential을 구할 때 필요한 E/P값이 된다.

5. 결과 및 고찰

Fig.4-2-3은 부피흐름속도 (Q, ml/sec)를 Ergun식으로부터 계산한 충전층에 걸리는 압력강하 (ΔP , cm Hg)의 함수로 나타낸 것이다. 본 실험에서 사용된 부피흐름속도의 범위는 21.7-39.0 ml/sec였고 압력강하의 범위는 7.9-17.3 cm Hg였다. 이러한 조건하에서 실험한 결과로부터 Zeta Potential을 측정하였다.

Table 4-2-1, 4-2-2, 4-2-3은 각각 흡착되어 있지 않은 모래와 Ag^+ 이온이 0.01M, 0.05M흡착된 Zeolite Powder를 표면에 흡착시킨 모래를 사용하여 수돗물, $10^{-5}M$, $10^{-3}M$ NaCl의 용액으로 실험하여 얻은 결과이다.

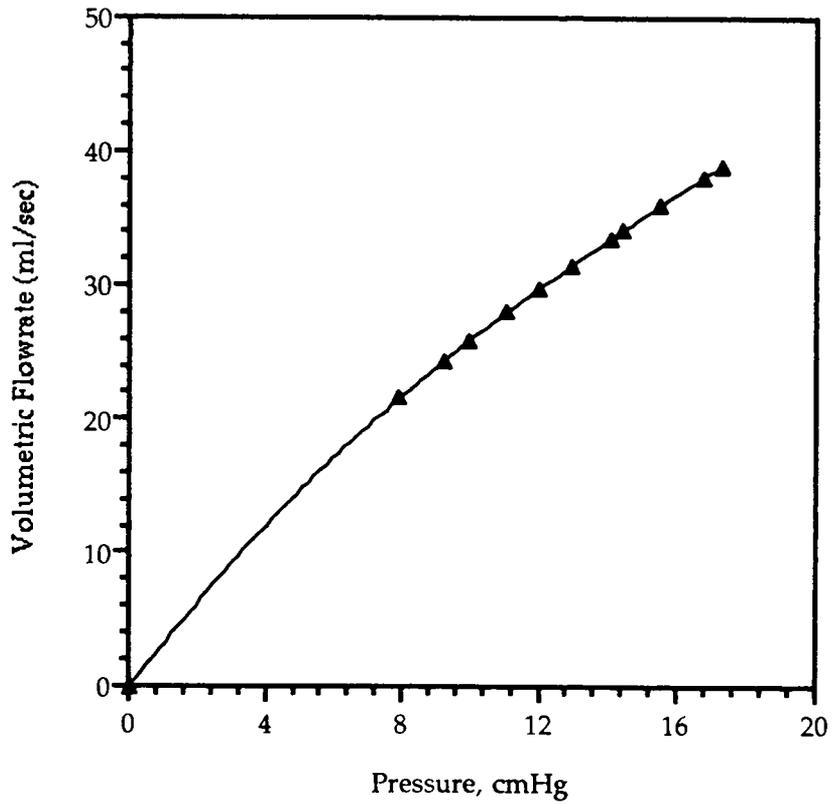


Fig.4-2-3. Volumetric Flowrate vs Pressure Drop across the Bed.

Table 4-2-1. 전해질에 따른 모래입자의 Streaming Potential. (mV)

	수돗물 (mV)			10 ⁻³ M NaCl (mV)			10 ⁻⁵ M NaCl (mV)		
	Rest	Stream	True	Rest	Stream	True	Rest	Stream	True
1	77.6	69.9	-7.7	59.6	50.3	-8.7	33	28	-5
2	82.1	71.2	-10.9	59.2	48.5	-10.7	34.7	27.2	-7.5
3	81.2	68.4	-12.8	57.5	44.6	-12.9	34.8	26.2	-8.6
4	81.1	66.8	-14.3	57.4	44	-13.4	34	24.8	-9.2
5	80.2	64.5	-15.7	56.9	41.5	-15.4	33.5	23.3	-10.2
6	79.4	62.5	-16.9	56.7	42.2	-14.5	33.4	22.2	-11.2
7	79.1	60.5	-18.6	56.2	42	-14.2	33.5	20.7	-12.8
8	78.1	58.6	-19.5	56.1	36	-20.1	33.4	22.4	-11.0
9	76.7	55.3	-21.4	55.6	36.4	-19.2	33.2	20	-13.2
10	77.2	54.4	-22.8	51.5	31.4	-20.1	33.8	20.5	-13.3
11	76.7	53.1	-23.6	55.1	29.7	-25.4	34.6	19.6	-15

Table 4-2-2. 전해질에 따른 Ag⁺이온이 0.01M 흡착된 모래입자의 Streaming Potential. (mV)

	수돗물 (mV)			10 ⁻³ M NaCl (mV)			10 ⁻⁵ M NaCl (mV)		
	Rest	Stream	True	Rest	Stream	True	Rest	Stream	True
1	87.3	78.7	-8.6	69.9	62.4	-7.5	56.7	50	-6.7
2	89.7	75.2	-14.5	73.8	64.4	-9.4	57.3	49.4	-7.9
3	89.8	72.7	-17.1	74.3	62.4	-11.9	56.2	47.2	-9
4	89.1	71.1	-18.0	73.8	58.9	-14.9	57.1	46.4	-11
5	88.1	68.7	-19.4	73.4	54.8	-18.6	57	47.1	-9.9
6	87.9	66.8	-21.1	72.6	55.7	-16.9	56.8	46.4	-10.4
7	87.3	64.4	-22.9	72.4	52.7	-19.7	56.9	42.8	-14.1
8	86.8	62.2	-24.6	72.1	48.0	-24.1	56.9	45.4	-11.5
9	86.1	60.0	-26.1	72.1	51.2	-24.9	57.0	42.4	-14.6
10	85.7	56.7	-29.0	71.5	48.2	-23.2	57.2	42.1	-15.1
11	84.6	54.1	-30.5	72.0	46.1	-25.9	57.0	40.5	-16.5

Table 4-2-3. 전해질에 따른 Ag⁺이온이 0.05M 흡착된 모래입자의 Streaming Potential.

	수돗물 (mV)			10 ⁻³ M NaCl (mV)			10 ⁻⁵ M NaCl (mV)		
	Rest	Stream	True	Rest	Stream	True	Rest	Stream	True
1	84.4	71.8	-12.6	61.1	51.3	-9.8	64.3	56.7	-7.6
2	84.8	70.4	-14.4	63.1	49.3	-13.8	64.5	55.9	-8.6
3	85.3	69.2	-16.1	62.4	47.8	-14.6	64.7	55.2	-9.5
4	84.8	67.3	-17.5	62.4	43.5	-18.9	65.3	53.8	-11.5
5	84.9	65.1	-19.8	62.4	44.1	-18.3	65.3	51.2	-14.1
6	83.8	63.4	-20.4	61.6	45.3	-16.3	65	52.5	-12.5
7	83.2	60.9	-22.3	62.1	36.2	-25.9	65.3	48.2	-17.1
8	83.0	59.0	-24.0	62.4	34.1	-28.3	65	49.6	-15.9
9	83.0	57.3	-25.7	60.1	42.7	-17.4	65.1	50.7	-14.4
10	82.4	55.0	-27.4	62.7	33.2	-29.5	65.1	46.1	-19.0
11	81.8	52.5	-29.3	62.7	31.4	-31.3	64.8	47.7	-17.1

여기서 True Potential은 Streaming Potential로부터 Rest Potential을 빼준 값이다. True Potential값이 -이므로 입자주위의 전하는 -를 띤다는 것을 알 수있다. 여기서 얻은 True Potential (E)값을 Fig.4-2-3의 압력강하 (ΔP)의 함수로 그래프를 그리면 Fig.4-2-4, 4-2-5, 4-2-6과 같다. 이 그래프들로부터 얻은 E/ ΔP 값을 이용하여 계산한 Zeta Potential값이 Table 4-2-4에 나타나 있다.

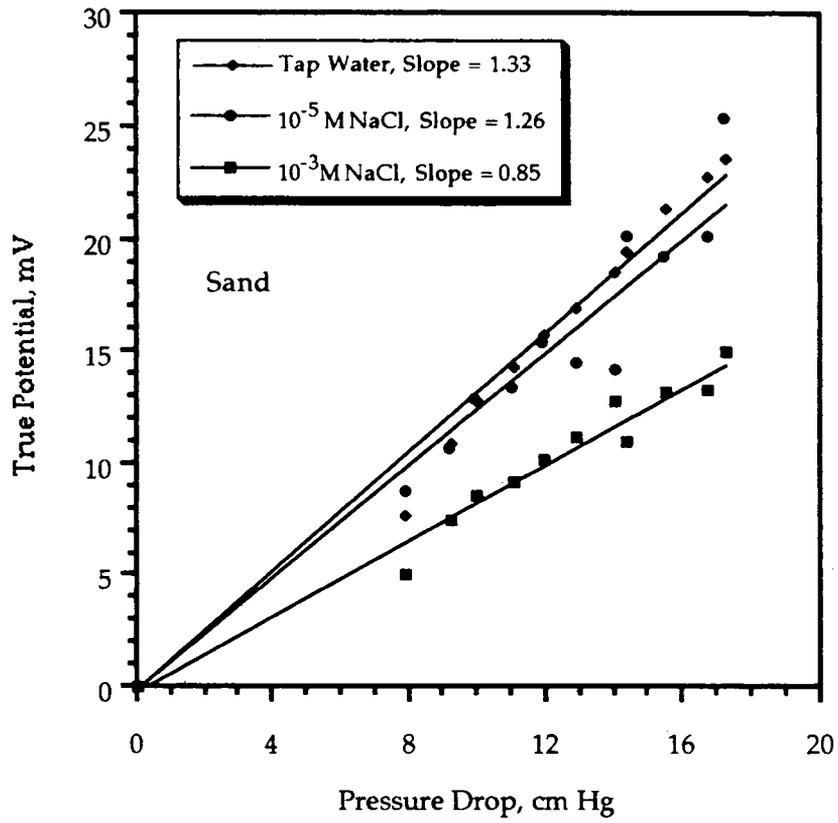


Fig.4-2-4. True Streaming Potential vs Pressure Drop.

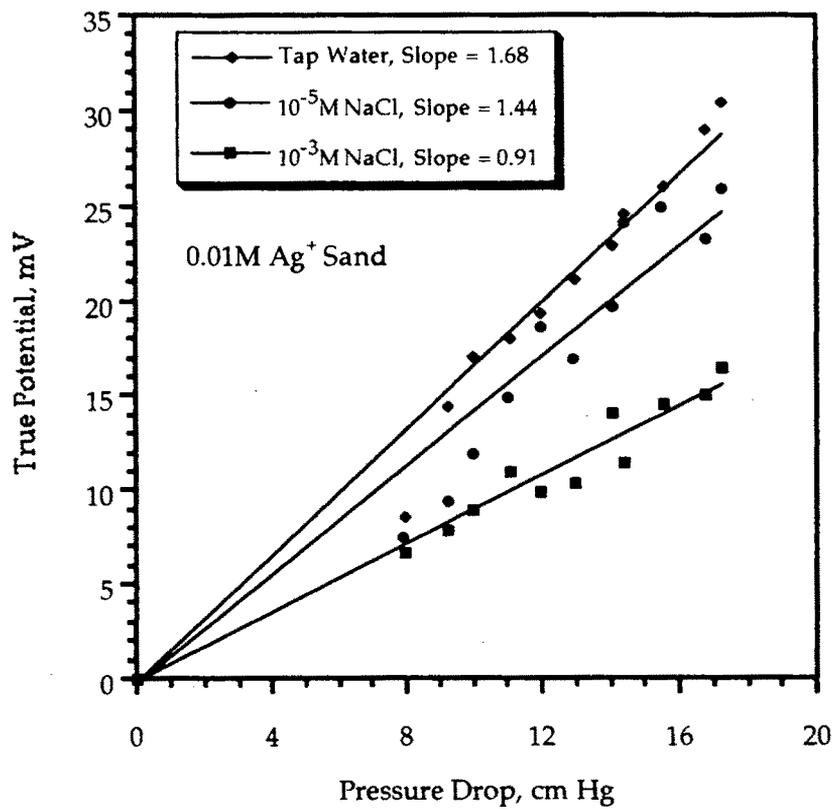


Fig.4-2-5. True Streaming Potential vs Pressure Drop.

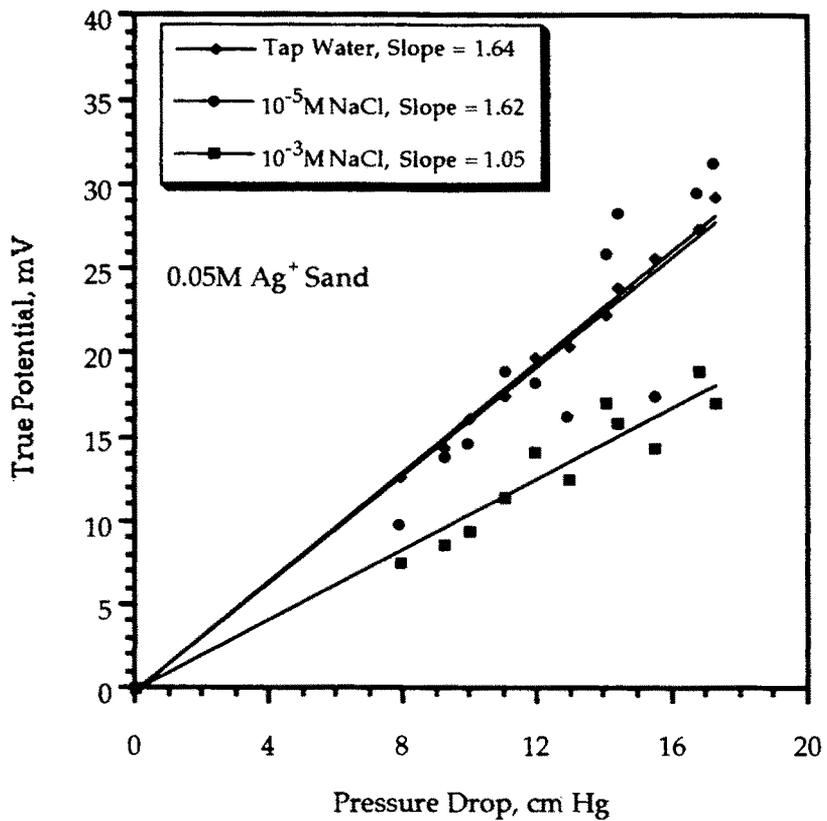


Fig.4-2-6. True Streaming Potential vs Pressure Drop.

Table 4-2-4. 입자들의 용액에 따른 Zeta Potential. (mV)

	모래	0.01M Ag ⁺ 모래	0.05M Ag ⁺ 모래
수돗물	-201	-254	-248
10 ⁻⁵ M NaCl	-191	-218	-245
10 ⁻³ M NaCl	-133	-138	-159

Table 4-2-4에서 보듯이 전해질 용액의 농도가 높을수록 Zeta Potential이 작아 지는데 이것은 입자주위의 전기이중층의 두께가 용액의 농도에 반비례하기 때문이다. 전기이중층의 두께가 작아지면 Stern Layer로부터 Bulk용액까지의 전위차도 작아진다. 0.01M과 0.05M Ag⁺ 이온이 흡착된 모래의 경우를 비교하면 수돗물을 사용한 경우를 제외하고는 0.05M인 경우의 Zeta Potential의 -값이 큰데 이것은 모래 입자 표면이 +전하를 띤 음이온으로 처리되어 있어서 용액중의 -이온들을 정전기적 인력으로 끌어오기 때문으로 생각된다. 모래와 Ag⁺ 이온이 흡착된 모래와의 직접 비교는 어렵는데 이것은 모래입자에 Ag⁺ 이온만이 아닌 Ag⁺이온이 흡착된 Zeolite Powder를 흡착시켰기 때문이다. 따라서 Zeolite의 수중에서의 영향을 고려하여야만 한다. 하지만 그 경향으로 보면 +이온이 흡착된 입자는 수중에서 -이온을 끌어들이어 전기이중층을 형성하기 때문에 -값이 큰 Zeta Potential을 나타낸다고 생각된다.

6. 결론

Streaming Potentiometer를 사용한 Zeta Potential의 측정방법은 시행착오를 거치는 동안 성공적으로 정착되었다. Streaming Potential을 측정시 유체가 흐르는 순간의 전위차를 측정함으로써 전극의 편극현상으로 인한 오차를 제거하여 순전히 전기이중층의 전하들로 인해 생기는 Streaming Potential을 측정할 수 있었다. 또한 충전층에 걸리는 압력강하의 범위를 늘림으로써 E/P를 얻을 때 데이터들이 직선으로부터 벗어나는 정도를 줄일 수가 있었다. 측정된 Zeta Potential로부터 Ag⁺이온이 많이 흡착될수록 -값이 큰 것을 알 수 있었는데 이것은 +로 하전된 입자의 표면이 수중에서 -이온들을 정전기적 인력으로 끌어와서 -이온들의 전하밀도가 큰 전기이중층을 형성하기 때문이라고 생각된다. 또한, 전해질의 농도가 클수록 전기이중층의 두께가 작아져서 Zeta Potential의 크기가 작아지는 것을 알 수 있었다.

Zeta Potential 측정실험으로부터 Ag⁺ 이온의 교환농도가 증가할수록 입자표면에 음이온의 전하밀도의 증가하였다는 사실로부터 앞의 흡착실험에서 Ag⁺ 이온이 교환된 흡착제의 흡착능이 이온교환이 안된 흡착제에 비해 떨어지는 이유는 1:1의 이온교환 외에 추가로 Ag⁺ 이온이 입자표면에 흡착이 되어서 줄어든 흡착 site와 증가된 입자표면과 중금속 이온과의 정전기적 반발력 때문인 것임을 확인할 수 있었다.

7. 참고문헌.

- 1) L. H. Reyerson, I. M. Kolthoff, and Kieth Coad., National Colloid Symposium, 321-332 May 1946.
- 2) McDonald Robinson, J. A. Pask, and D. W. Fuerstenau, Journal of American Ceramic Society, Vol. 47., No. 10, 516-521.
- 3) John M. Horn, Jr., and George Y. Onoda, Jr., Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 61, No. 2, 1977.
- 4) Paul C. Hiemenz, Principles of Colloid and Surface Chemistry, 2nd edition
- 5) D. J. Shaw., 콜로이드 및 계면화학. 1973.
- 6) Myung-Chan Jo, Effect of Aggregate Pretratment with ASA on the Asphalt-Aggregate Bond, M.S. Thesis, Dept. of Chemical Engineering, Auburn University, 1989.

제 3 절 유기물 흡착효과

1. 서론

산업이 발달함에 따라 발생하는 생활하수, 축산폐수 그리고 공장의 폐수에 의해 우리의 식수원인 하천 그리고 호소뿐만 아니라 지하수의 오염마저 우려되고 있는 실정이다. 이와 같은 추세는 더 악화될 것으로 추정된다. 이들 상수원의 오염을 근본적으로 방지하는 일도 매우 중요하겠지만 이들 오염물질을 적절히 처리하여 깨끗한 상수를 공급하는 일도 매우 중요하다고 할 수 있겠다.

음용수 정수 과정중 마지막 단계인 살균시 염소소독을 주로 하는데 이 때 염소와 NOM (Natural Organic Material)의 종류 중 Humic물질인 유기산들이 반응하여 발암물질인 THM(Trihalomethane)이 발생되는데 그 종류에는 Chloroform, Dibromochloromethane, Bromodichloromethane, Bromoform등이 있다. 그래서 대체 소독제로 O_3 에 의한 살균이 고려되고 있지만 O_3 또한 유해한 부산물이 발생하고 설치비도 고가이며 잔류효과도 없으므로 THM의 발생을 원천적으로 봉쇄하는 의미에서 THM의 전구체인 유기산의 제거만이 최선의 방법이다.

한편, 현재 해마다 남해안 일대에서 발생하는 폐굴껍질은 수십만 톤에 이르지만 극히 일부량만이 비료, 사료, 혹은 식품첨가제로 사용되고 있는 실정이고 또한 폐굴껍질은 일반폐기물로 분류되기 때문에 양식어민들이 처리하는데 많은 어려움이 있다. 따라서 해양 수산폐기물인 폐각류의 처리방안과 자원으로써 재활용하기 위한 연구가 시급하다. [1,2]

본 연구에서는 대량 발생되어 그 처리가 문제시되는 폐각류를 처리하여 살균 및 오염물질의 제거를 위하여 제조된 흡착제에 대한 휴민산 기능기의 상호작용에 의한 유기물의 흡착에 대해 연구하였다.

2. 이론적 배경

가. 휴믹물질 (Humic substance)

수중의 휴믹 물질은 여러 가지 성분으로 구성되어 있고 노랑 및 검정색이며 수중에 자연 발생한 용해 유기물의 대부분을 포함하는 유기물질이다. 보통 phenolic 또는 enolic OH, alcoholic OH 그리고 quinone의 C=O와 같은 탄소를 많이 함유한 기능기의 특징을 보인다. 이 물질은 염소소독시 THMs의 생성과 분배/흡착, 촉매작용을 통해 다른 유기,무기종의 생성과 전달에 영향을 주는 것으로 보여진다.

휴머스(Humus)는 분해되지 않은 식물과 동물의 조직을 제외한 토양내의 전체 유기화합물이고 휴민(Humin)은 알칼리에 용해되지 않는 토양유기물 또는 휴머스(Humus)이다.

그리고 휴믹산(Humic acid)은 회석 알칼리와 다른 시약에 의해 토양으로부터 추출될 수 있는 검은 색의 유기물질로서 회석 산에는 불용성이다. [3]

휴믹물질의 생화학은 humus chemistry 중 가장 이해가 적게 된 부분의 하나이다. Humus 합성물의 생성경로는 탄소순환과 토양미생물에 의해 식물성 잔류물과 유기성 오염물이 분해될 때 일어나는 변화에서 기인된다. 여러 형태의 반응으로 토양에서 검은 색의 색소가 생성될 수 있는데, Humic/fulvic acid의 주요 생성경로는 polyphenol과 quinone을 포함한 용축반응을 통한 것으로 보인다. 최근 개념에 따르면 lignin으로부터 유래되고 미생물에 의해 합성된 polyphenol은 효소 적으로 quinone으로 전환되었다. 전조 분자의 수는 매우 많고 결합 경로의 수는 천문학적이다. 대표적인 Humic acid 분자의 구조를 Fig.4-3-1에 나타내었다. [4]

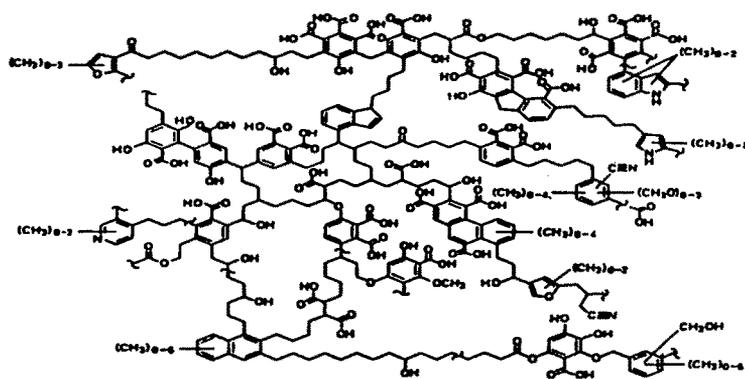


Fig.4-3-1. Chemical network structure of humic acids.

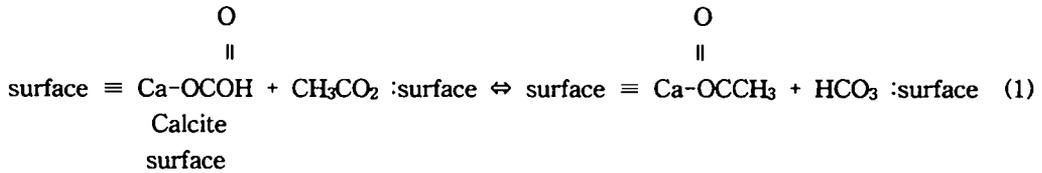
나. Calcite 표면과 유기산 작용기와의 반응

Calcite와 유기 Humus의 물리화학적 성질을 아래의 Table 4-3-1에 나타내었다.
[5]

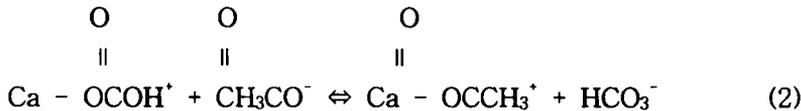
Table 4-3-1. Physical-chemical properties of Calcite and Organic Humus

Category		Specific Surface Area (m ² · g ⁻¹)	CEC (mol · m ⁻²)	AEC (mol · m ⁻²)
Sorbent	Composition			
Organic Humus	C ₁₀ H ₁₂ N _{0.4} O ₆	1	1 to 10 × 10 ⁻³	-
Carbonate Calcite	CaCO ₃	1	-	9 × 10 ⁻⁶

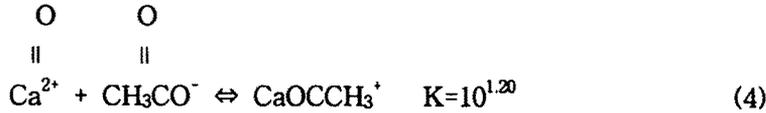
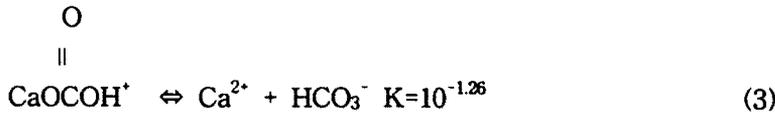
유기 Humus는 1~10mmol/m²의 양이온 교환능(CEC)을 가지며 Calcite는 9 × 10⁻³mmol/m²의 음이온 교환능(AEC)을 가지는 것으로 나타나 있다. Calcite (CaCO₃) 표면에서 bicarbonate리간드(HCO₃⁻)가 acetate(CH₃CO₂⁻)로 교체되는 반응을 아래에 나타내었다.



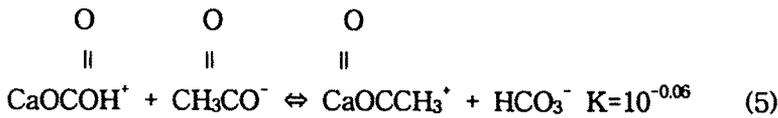
이 acetate의 표면반응은 흡착된 종들이 전기이중층에 단순히 포함된 acetate이온과는 다른 음이온교환 형성을 가능하게 한다. 이 표면반응을 평가하기 위해서 비교될 수 있는 용액의 경우를 조사하였다.



Acetate가 bicarbonate와 수용액상에서 상호 교환되는 경우를 평형식을 사용하여 다음과 같이 단계적으로 표시할 수 있다.



두식을 결합하면



이 전체 용액 평형식 결과에서 입자의 리간드 상호교환에 필요한 free energy charge가 거의 0이란 것을 예상할 수 있다. 더구나 다른 더 긴 카르복실릭산(i.e., 지방산)도 또한 Calcite에서 비슷한 용액상 반응을 보여줄 것이다.

다. 흡착 모델식

흡착등온식은 온도가 일정할 때, 평형상태인 용액상의 용질의 농도와 흡착 상에서 용질농도사이의 관계를 나타낸다. 액상 흡착의 경우 한계 흡착성향을 설명하기 위해 Langmuir 모델이 종종 적용된다. Langmuir 모델은 원래 별개로 배치된 흡착장치에서 화학적 흡착을 설명하기 위해 개발된 것이다. Langmuir 흡착 등온선은 다음 5가지 가정을 전제로 한다.

- 1) 흡착된 분자는 흡착 상에서 이상적으로 행동한다.
- 2) 흡착분자는 한 분자 두께의 층에 한정되어 있다.
- 3) 표면의 성질은 균일하다. 즉 흡착분자의 각 결합 site의 유사성이 일치한다.
- 4) 흡착물 분자 사이의 수평 상호 작용은 없다.
- 5) 흡착된 분자들은 한 장소에 고정된다. 즉 그들은 표면을 움직이지 않는다.

보통 인용되는 형식은

$$q = \frac{q_m bC}{1 + bC} \quad (6)$$

여기서

q_m : 표면 site의 고정된 수를 설명하기 위해 가정된, 온도에 의존하지 않는 상수.

b : 온도에 의존하는 평형 상수

이 식은 흡착된 물질이 낮은 농도일 때 Henry의 법칙을 따르는 반면에 포화 $C \rightarrow \infty$, $q \rightarrow Q_0$ 이기 때문에 단층 흡착은 정확히 점근선 거동을 보인다. 단순한 동적 유도 또는 더 자세히 설명된 열역학적 유도는 온도 의존 평형상수 b 가 Vant Hoff식을 따르는 것을 보여준다. [6]

$$b = b_0(-\Delta H/RT) \quad (7)$$

$$b_0 = \frac{N_{av} \sigma_0 t_0}{(2 M_A RT)^{1/2}} \quad (8)$$

여기서

ΔH = heat of adsorption.

b_0 = the area of a site.

σ_0 = the nature of a frequency factor.

t_0 = a constant about 10^{-12} - 10^{-13} sec.

N_{av} = Avogadro's number.

M_A = Adsorbate molecular weight.

흡착은 발열반응이므로 b 는 온도가 높아짐에 따라 감소한다. 몇 연구자들은 흡착열을 산출하는데 이 식을 성공적으로 이용하였다.

3. 실험재료 및 방법

가. 실험재료

1) 흡착제

가) HAP, HAP-Ag

(1) 제조방법

경남 고성 해안에서 채취한 굴 껍질의 표면에 존재하는 염분을 제거하기 위하여 수돗물을 사용하여 수세과정을 거친 다음 대기 중에서 3~4일간 건조하였다. 건조된 굴 껍질은 jaw crusher를 사용하여 조분쇄한 후 CaO생성 온도범위인 900℃에서 3시간 하소하였다. 하소물을 ball milling하여 미분쇄한 후 건조기에서 110℃, 24시간 건조하였다. 이를 HAP라하고 은이온(Ag^+) 교환된 것을 HAP-Ag라 한다.

(2) 물성조사 자료

하소온도에 따른 결정상의 변화를 XRD로 분석하니 발열반응이 시작되는 온도인 710℃ 보다 약간 높은 온도인 750℃ 하소물에서는 CaO와 CaCO₃회절선이 공존하였고, 그 이하의 온도인 650℃에서는 CaCO₃ 회절선만이 출현하였다. 그 후 온도의 상승과 더불어 CaCO₃의 회절강도는 감소하는 반면에 CaO의 회절강도는 증가하여 950℃ 이상에서는 CaCO₃의 회절선이 소실되었다.

Table 4-3-2. pH and XRD Diffraction at Different Temperature

Temperature (℃)	pH (0.1%수용액, 21℃)	XRD
600 ~ 700	8.7	CaCO ₃
700 ~ 800	11.4	CaCO ₃
800 ~ 900	12.1	CaO
900 ~ 1200	12.7	CaO
1200 ~ 1600	13	CaO

Table 4-3-2에 나타난 것과 같이 소성온도가 높아질수록 분말 수용액의 pH는 상승한다. 따라서 굴 폐각의 성분 변화는 CaCO₃에서 CaO로 바뀌고 있음을 알 수 있다. 표면 특성을 조사하기 위해 SEM (Scanning Electron Microscope) 촬영을 하였는데 HAP, HAP-Ag 모두 입자 지름은 약 0.5-15μm정도이고 그 크기가 균등하지 않다. [Fig.4-3-2, 4-3-3 참조]

BET (Brunauer-Emmett-Teller)에 의한 비표면적 측정결과 HAP는 3m²/g으로 2m²/g인 HAP-Ag 보다 표면적이 컸다. [Fig.4-3-4, 4-3-5 참조]

금속성분 분석을 위해 ICP(원자 발광 분광기)를 사용하였으며 HAP, HAP-Ag 모두 칼슘(Ca)과 인(P)이 주성분인 것으로 나타났고 은의 함유율은 HAP에는 0.0017%이고 HAP-Ag에서는 0.088%로 50배정도 차이가 났다. 자세한 항목은 Table 4-3-2A에 나타내었다. 또한 pore area, pore diameter, density, porosity를 알아내기 위해 Porosimeter로 측정하였으며 그 결과를 아래의 Table 4-3-3에 나타내었다. [Table 4-3-3A, 4-3-3B 참조]

Table 4-3-3. Data of Porosimeter

측정항목 흡착제	Average Pore Diameter (Å)	Pore Area (m ² /g)	Density (g/mL)		Porosity (%)
			Bulk D	Skeletal D	
HAP	12844	4.020	0.3865	0.7713	49.89
HAP-Ag	15930	3.013	0.7114	2.0301	64.96

그리고 순수 CaCO_3 와 HAP, HAP-Ag의 흡착 성향을 비교실험하기 위하여 순도 98%인 CaCO_3 를 Aldrich사에서 구입하였고 평균 입자 직경은 $10\mu\text{m}$ 이었다.

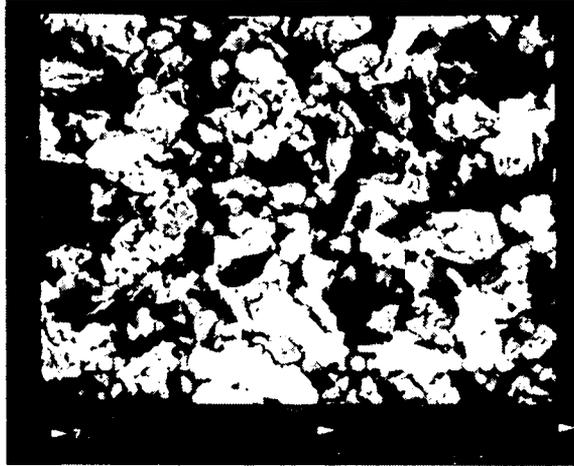


Fig.4-3-2. SEM(Scanning Electron Microscope) of HAP($\times 2000$).

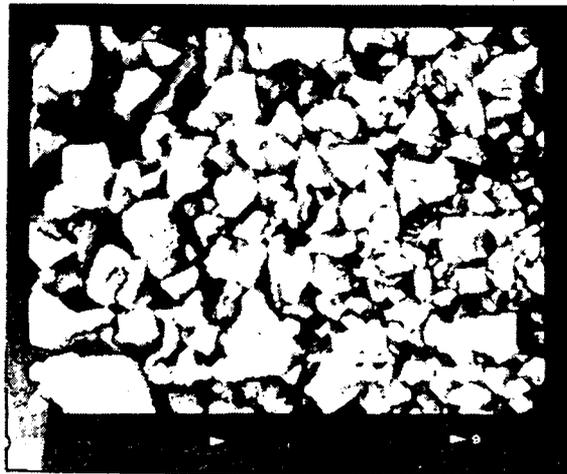


Fig.4-3-3. SEM(Scanning Electron Microscope) of HAP-Ag($\times 2000$).

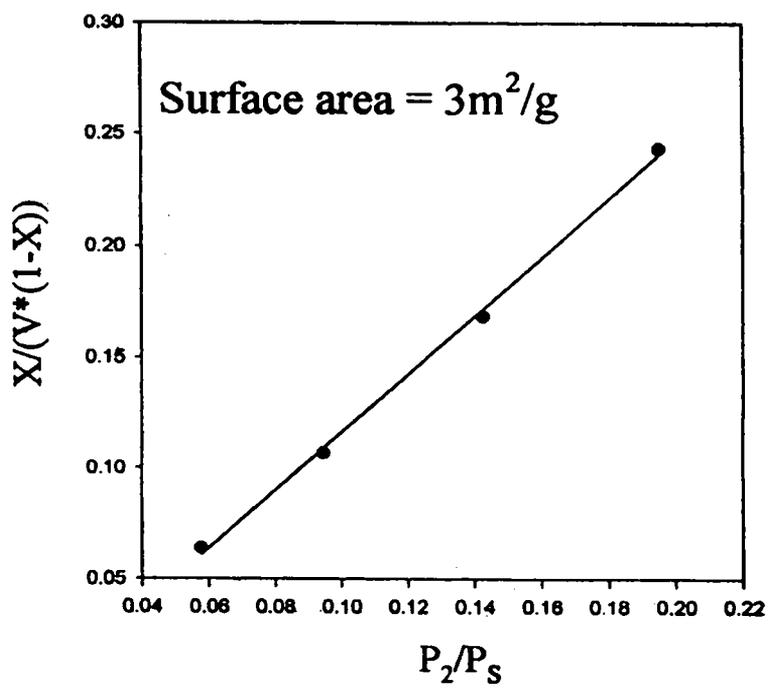


Fig.4-3-4. Surface Area of HAP by BET(Brunouer-Emmett-Teller)

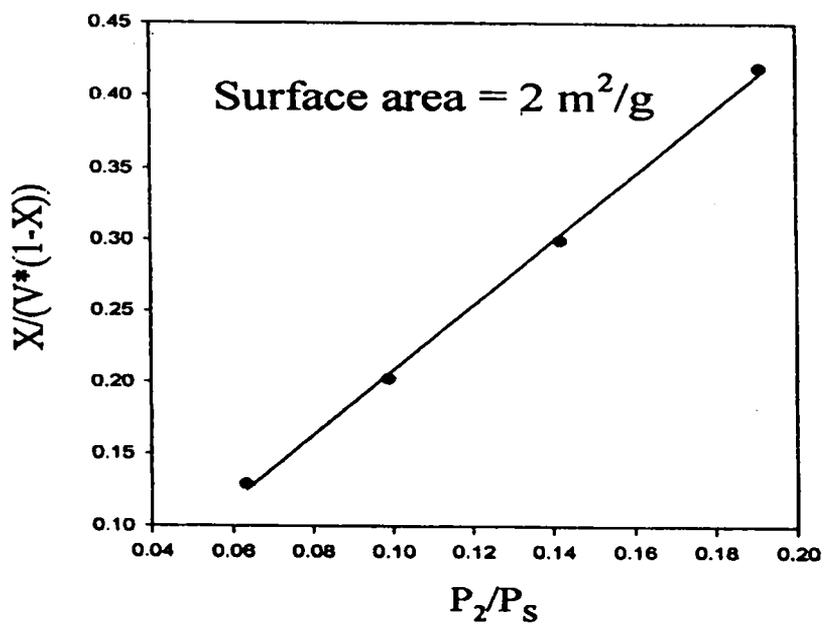


Fig.4-3-5. Surface Area of HAP-Ag by BET(Brunouer-Emmett-Teller)

Table 4-3-2A. Metal Anaoyis of HAP/HAP-Ag by ICP

Appendix

Sample	Element	Wave(nm)	Con(ppm)	R.S.D	Con(%)	Remark
HAP	Ca	393.366	109	0.85	43.04	3948.78배 회석
	P	214.914	135	0.51	17.03	1261.59배 회석
	Ag	328.068	0.172	0.56	0.0017	101.17배 회석
	Mg	279.806	18.5	1.5	0.19	
	Na	588.995	13.5	0.73	0.14	
	Fe	258.588	1.02	1.9	0.010	
	Mn	259.373	0.648	0.96	0.0065	
	Zn	213.856	0.191	1.3	0.0019	
	Sr	338.071	4.61	1.2	0.045	96.96배 회석
	K	766.490	0.380	1.8	0.0037	
Al	396.152	8.58	0.44	0.083		
HAP-Ag	Ca	393.366	94.8	0.64	38.46	4056.81배 회석
	P	214.914	153	0.12	19.89	1300.26배 회석
	Ag	328.068	8.75	1.2	0.088	101.03배 회석
	Mg	279.806	8.95	1.5	0.090	
	Na	588.995	14.1	0.93	0.14	
	Fe	258.588	0.956	0.25	0.0097	
	Mn	259.373	0.606	1.1	0.0061	
	Zn	213.856	0.269	1.5	0.0027	
	Sr	338.071	3.61	1.2	0.038	99.62배 회석
	K	766.490	0.571	3.9	0.0057	
Al	396.152	20.4	0.50	0.20		

Table 4-3-3A. Result of HAP · Porosity

PORESIZER 9320 V2.05

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA1 /124

OPERATOR: kyb
SAMPLE ID: hap
SUBMITTER: ha

LP 07:38:31 07/04/96
HP 07:58:35 07/04/96
REP 07:58:36 07/04/96

PENETROMETER NUMBER: 10-0154	ADVANCING CONTACT ANGLE: 130.0 deg
PENETROMETER CONSTANT: 21.63 $\mu\text{L}/\text{pF}$	RECEDING CONTACT ANGLE: 130.0 deg
PENETROMETER WEIGHT: 68.9956 g	MERCURY SURFACE TENSION: 485.0 dyn/cm
STEM VOLUME: 1.1310 mL	MERCURY DENSITY: 13.5335 g/mL
MAXIMUM HEAD PRESSURE: 4.4500 psi	SAMPLE WEIGHT: 0.3080 g
PENETROMETER VOLUME: 5.8533 mL	SAMPLE+PSN+Hg WEIGHT: 137.7000 g

LOW PRESSURE:

MERCURY FILLING PRESSURE: 2.7813 psia
LAST LOW PRESSURE POINT: 16.2140 psia

HIGH PRESSURE:

RUN TYPE:	AUTOMATIC
RUN METHOD:	EQUILIBRATED
EQUILIBRATION TIME:	2 seconds

INTRUSION DATA SUMMARY

TOTAL INTRUSION VOLUME =	1.2910 mL/g
TOTAL PORE AREA =	4.020 sq-m/g
MEDIAN PORE DIAMETER (VOLUME) =	71062 A
MEDIAN PORE DIAMETER (AREA) =	3118 A
AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A) =	12844 A
BULK DENSITY =	0.3865 g/mL
APPARENT (SKELETAL) DENSITY =	0.7713 g/mL
POROSITY =	49.89 %
STEM VOLUME USED =	35 %

Table 4-3-3B. Result of HAP-Ag · Porosity

PORESIZER 9320 V2.05

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA /126
OPERATOR: kyb
SAMPLE ID: ag
SUBMITTER: hk

LP 08:45:42 07/04/96
HP 09:05:09 07/04/96
REP 09:05:10 07/04/96

PENETROMETER NUMBER: 10-0154	ADVANCING CONTACT ANGLE: 130.0 deg
PENETROMETER CONSTANT: 21.63 $\mu\text{L}/\text{pF}$	RECEDING CONTACT ANGLE: 130.0 deg
PENETROMETER WEIGHT: 68.9956 g	MERCURY SURFACE TENSION: 485.0 dyn/cm
STEM VOLUME: 1.1310 mL	MERCURY DENSITY: 13.5335 g/mL
MAXIMUM HEAD PRESSURE: 4.4500 psi	SAMPLE WEIGHT: 0.4001 g
PENETROMETER VOLUME: 5.8533 mL	SAMPLE+PEN+Hg WEIGHT: 141.0000 g

LOW PRESSURE:

MERCURY FILLING PRESSURE: 2.0903 psia
LAST LOW PRESSURE POINT: 14.5357 psia

HIGH PRESSURE:

RUN TYPE: AUTOMATIC
RUN METHOD: EQUILIBRATED
EQUILIBRATION TIME: 2 seconds

INTRUSION DATA SUMMARY

TOTAL INTRUSION VOLUME =	0.9131 mL/g
TOTAL PORE AREA =	3.013 sq-m/g
MEDIAN PORE DIAMETER (VOLUME) =	15930 A
MEDIAN PORE DIAMETER (AREA) =	7039 A
AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A) =	12124 A
BULK DENSITY =	0.7114 g/mL
APPARENT (SKELETAL) DENSITY =	-2.0301 g/mL
POROSITY =	64.98 %
STEM VOLUME USED =	32 %

2) 피흡착제

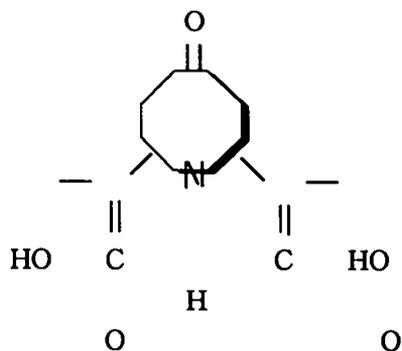
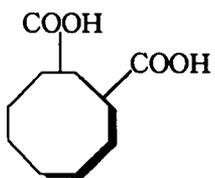
피흡착제도 Phthalic acid, Chelidamic acid monohydrate, Catechol, 1-Dodecyl-pyridinium chloride hydrate의 5가지 유기화합물을 Aldrich사에서 구입 하였다.

HAP, HAP-Ag가 수용액상에서는 이온화되어 흡착질 표면이 Ca^{2+} 에 의해 양전하를 띤다. 여기에 유기산의 음이온이 ($ex.COO^-$) 정전기력과 이온교환에 의해 흡착질 표면에 잘 부착되게 된다. 아래의 Table 4-3-4에 피흡착 화합물의 물성을 나타내었다. [7] 또한 각 화합물의 구조를 Fig.4-3-6에 나타내었다. Fig.4-3-6에서 보는 바와 같이 Phthalic acid와 Chelidamic acid는 두 개의 COOH작용기를 가지고 있으며 Catechol은 두 개의 OH작용기를 가진다. 한편 DP는 양이온 계면 활성제이고 2-EP는 Phenol화합물이다.

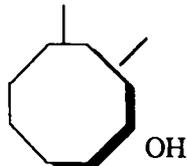
Table 4-3-4. General Properties

물 질	Pka	MW	λ_{max}	순도(%)
Phthalic acid	2.89	166.13	230	99.5+
Chelidamic acid	-	201.13	260	97+
Catechol	9.85	110	276	99+
D P	-	283.9	260	98+
2 - EP	10.09	122.17	272	99+

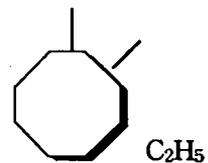
H₂O



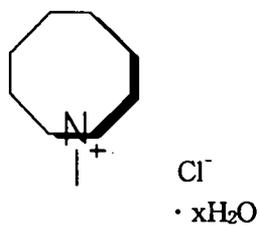
Phthalic acid



Chelidamic acid



Catechol



2-Ethyl Phenol

DP (1-Dodecylpyridinium chloride Hydrate)

Fig.4-3-6. Molecular Structures of Organic Compounds Used.

나. 실험방법

1) 검정곡선

피흡착질의 흡착량과 평형농도를 구하기 위하여 표준시료를 가지고 검정곡선을 조사하여 그 결과를 Table 4-3-5에 나타내었다.

Table 4-3-5. Conditions for Calibration Curve

성분명	pH 조건	측정파장 (nm)	흡광계수 ($\text{lmg}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
Phthalic acid	1.5~2.0	230	0.01219
Chelidamic acid	1.5~2.0	260	0.03148
Catechol	3.5~4.0	276	0.0219
2-Ethyl Phenol	3.5~4.0	272	0.01344
D P	6.0	260	0.01471

분석은 Diode Array Spectrophotometer (Hewlett packard 8452A)를 사용하였으며, Spectrophotometer로 흡광도 측정시 위의 Table 4-3-5에서 나타낸 pKa보다 낮은 pH조건으로 하는 이유는 유기물들의 중성분자에 의한 흡광도를 측정하기 위함이다. 각 흡착물질에 대한 검정곡선들을 Fig.4-3-7, 4-3-8에 나타내었다.

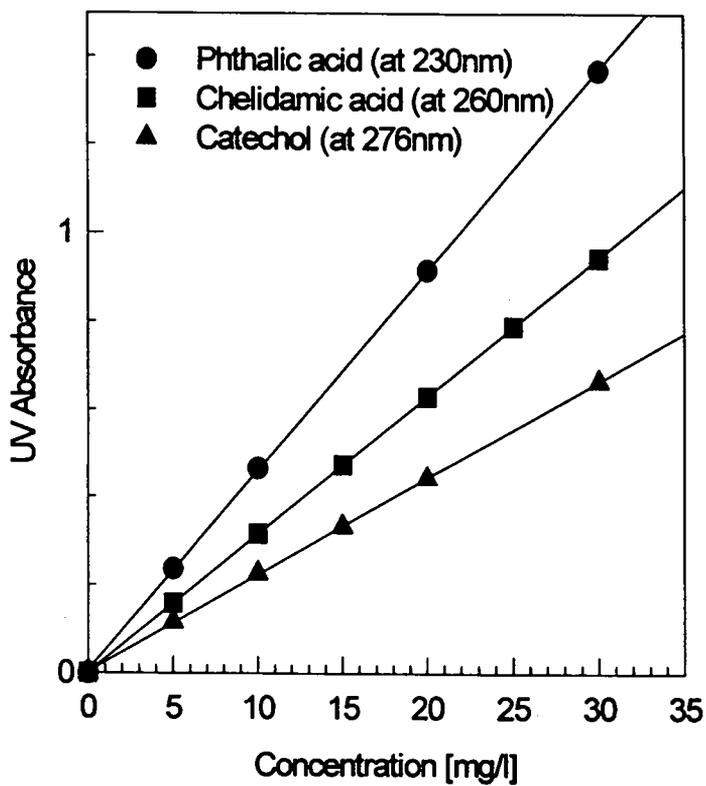


Fig.4-3-7. Calibration curves of Phthalic acid, Chelidamic acid, and Catechol

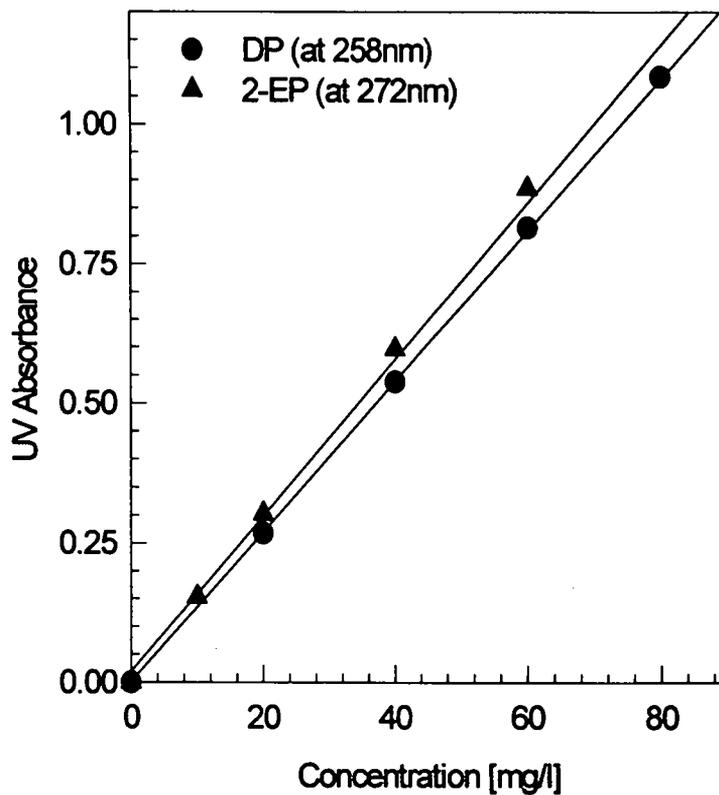


Fig.4-3-8. Calibration curves of Dp and 2-EP.

2) 흡착실험

가) 농도 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 20, 40, 60, 80, 100mg/l 용액을 만든다.

나) blank (1g HAP, HAP-Ag 또는 CaCO_3 + 증류수 20ml)를 3개 준비한다.

다) 50ml 삼각플라스크에 1g HAP (HAP-Ag 또는 CaCO_3)를 넣고 각 용액 20ml을 주입한 후 shaking incubator에서 15시간 동안 흡착 (200rpm, 25℃)시킨다.

라) 몇 시간 침전시킨 후 상등액을 주사기로 뽑은 후 주사기 입구에 직경 13mm인 membrane filter (Pore size $0.2\mu\text{m}$, millipore사)를 사용하여 여과한다.

마) 여과된 각 용액 5ml를 취하고 증류수로 3배 희석한 후 1N(or 0.1N) 황산 용액으로 calibration시의 pH조건으로 acidification시킨다.

바) 각 용액을 Diode Array Spectrophotometer (Hewlett packard 8452A)를 사용하여 각 측정파장에서 흡광도를 측정한다.

사) sigma plot program을 이용하여 Uptake[mg/g] vs C_e [mg/l]인 그래프를 그리고 Langmuir 등은 흡착 모델식을 적용한다.

4. 결과 및 고찰

가. 용액의 pH 측정

Blank와 시료의 흡착 전후의 pH를 측정하여 결과를 Table 4-3-6에 나타내었다. 흡착제(HAP, HAP-Ag, CaCO₃) 1g과 증류수 20ml 혼합시 pH는 HAP는 11.5, HAP-Ag는 9.29이고CaCO₃는 8.24이다. 흡착제를 함유한 수용액의 pH가 상승된 이유는 아래와 같은 반응에서 OH⁻가 발생하기 때문이다. 각 흡착물질 용액의 pH는 산성 및 중성범위인데 흡착제를 넣음으로서 pH가 상승하였다.

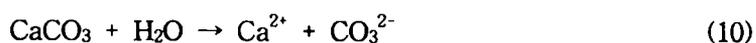


Table 4-3-6. pH variation before and after Adsorption

Adsorption	Before pH (100mg/l)	After pH		
		HAP	HAP-Ag	CaCO ₃
Phthalic acid	3.39	12.4	9.53	6.75
Chelidamic acid	3.37	12.45	9.21	7.5
Catechol	5.9	12.41	9.13	6.74
D P	6.26	12.45	9.3	7.31
2 - EP	7.56	12.52	9.87	-

나. 흡착평형 결과

흡착평형 결과를 Fig.4-3-9(A~G)와 Fig.4-3-10(A~E)에 나타내었으며 흡착결과를 Langmuir모델을 사용하여 흡착매개변수를 구하여 Table 4-3-7에 나타내었다. 각 흡착 등온선에 대한 해석을 그림별로 아래에 기술하였다.

Table 4-3-7. Langmuir Parameter Values

피흡착제	흡착제	a(=q _m b)	b	q _m
Phthalic acid	HAP	0.01319	4.92591e-3	2.68
	HAP-Ag	7.08101e-3	0.09262	7.65e-2
	CaCO ₃	0.01316	0.1863	7.06e-2
Chelidamic acid	HAP	0.06583	0.03615	1.82
	HAP-Ag	0.04782	0.33673	0.142
	CaCO ₃	2.96363e-3	0.041887	7.08e-2
Catechol	HAP	0.05418	0.07468	0.73
	HAP-Ag	0.03267	0.01264	2.58
	CaCO ₃	1.69714e-3	7.8116e-3	0.22
2-EP	HAP	1.03231e-3	0.0118	8.7e-2
	HAP-Ag	1.32755e-3	1.2956e-10	-
DP	HAP	0.05476	0.28811	0.19
	HAP-Ag	7.53889e-3	0.08043	9.37e-3
	CaCO ₃	4.0853e-3	0.06272	6.5e-2

1) Fig.4-3-9A : Phthalic acid는 HAP에 흡착시 q_m 이 2.68로서 HAP-Ag에서의 7.65e-2보다 매우 크므로 그 흡착량이 많으며 HAP, HAP-Ag 모두에서 Langmuir 흡착등온식에 잘 일치된다.

HAP에서는 평형농도가 커질수록 흡착량도 상당히 증가될 것이고 HAP-Ag에서는 평형농도 40mg/l이상일 때 흡착이 완료된다. HAP와 비교하여 HAP-Ag에서 흡착량이 줄어든 것은 기흡착된 Ag이온에 기인한 것으로 생각된다.

2) Fig.4-3-9B : Chelidamic acid는 Phthalic acid와 마찬가지로 HAP에 흡착시 q_m 이 1.82로서 HAP-Ag에서의 q_m 0.142보다 크므로 그 흡착량이 많으며 HAP, HAP-Ag 모두에서 Langmuir 흡착등온식에 잘 일치된다.

HAP에서는 평형농도가 커질수록 흡착량이 약간 더 증가될 것이고 HAP-Ag에서는 평형농도 20mg/l이상일 때 흡착이 완료된다. 흡착량의 차이는 Phthalic acid의 경우와 같이 Ag이온에 기인한 것으로 생각된다.

3) Fig.4-3-9C : Catechol은 전반적으로 볼 때 HAP에서의 q_m 은 0.73이고 HAP-Ag에서는 2.58이므로 HAP-Ag에서의 흡착량이 더 크며, 평형농도가 약 15mg/l의 저 농도 이하에서는 HAP의 흡착량이 HAP-Ag에서 보다 크다.

HAP, HAP-Ag 모두에서 Langmuir 흡착등온식에 잘 일치되며 평형농도가 커짐에 따라 흡착량은 HAP에서는 거의 일정할 것이고 HAP-Ag에서는 증가될 것이다. Catechol이 HAP-Ag에서 큰 흡착친화도를 보인 것은 앞의 Phthalic acid와 Chelidamic acid 작용기가 Ca에 효과적으로 반응하는 반면 Catechol 작용기는 Ag에 더 효과적으로 작용한 것에 기인한 것으로 보인다.

4) Fig.4-3-9D : DP는 HAP에서 q_m 이 0.19로 HAP-Ag에서의 9.37e-3 보다 크므로 HAP에서의 흡착량이 더 크고 HAP, HAP-Ag 모두에서 Langmuir 흡착등온식과 잘 일치한다.

두 경우 모두에서 평형농도가 약 30mg/l일 때 흡착이 완료된다. 양이온 계면활성제 DP가 HAP-Ag에서보다 HAP에 2배의 흡착량을 보인 것도 Ca^{2+} 와 Ag^+ 의 전하량의 비가 2인 것과 일치하는 것으로 관찰되었다.

5) Fig.4-3-9E : EP는 HAP와 HAP-Ag 모두에서 q_m 이 매우 작으며 흡착량도 매우 적다. 흡착작용이 가장 작게 나타난 2-EP은 OH기가 한 개이며 인접한 곳에 ethyl기가 있어 흡착제와 작용하는데 방해가 된 것으로 보인다.

6) Fig.4-3-9F : HAP에서의 각 물질의 흡착량을 나타내었다. 흡착제 단위면적당 흡착량은 Chelidamic acid > Phthalic acid > Catechol > DP > 2-EP 순이며 평형농도가 50mg/l 이상일 때 Phthalic acid는 Catechol보다 흡착량이 크다.

7) Fig.4-3-9G : HAP-Ag에서의 각 물질의 흡착제 단위무게당 흡착량을 나타내었다. Catechol의 흡착량이 다른 물질의 약 10배이다. 인접한 OH기 2개를 갖는 phenol 구조가 HAP-Ag에 매우 효과적인 흡착작용을 가져오는 것으로 생각된다.

8) Fig.4-3-10A : $CaCO_3$ 에 Phthalic acid 흡착시 q_m 은 $7.06e-2$ 로 흡착량은 HAP에서보다는 현저히 적고 HAP-Ag와는 비슷하며 Langmuir 흡착등온식에 잘 일치한다. 평형농도가 10mg/l일 때 흡착이 완료된다.

9) Fig.4-3-10B : $CaCO_3$ 에 Chelidamic acid 흡착시 q_m 은 $7.08e-2$ 로 HAP나 HAP-Ag에서의 흡착량보다 상당히 적으며 Langmuir 흡착등온식에 잘 일치하고 평형농도가 40mg/l일 때 흡착이 완료된다.

10) Fig.4-3-10C : CaCO_3 에 Catechol 흡착시 q_m 은 0.22로 HAP나 HAP-Ag에서의 흡착량보다 상당히 적으며 Langmuir 흡착등온식에 잘 일치하고 평형농도가 커질수록 흡착량도 계속 증가할 것으로 기대된다.

11) Fig.4-3-10D : CaCO_3 에 DP 흡착시 q_m 은 6.5×10^{-2} 로 HAP에서보다는 흡착량이 적지만 HAP-Ag에서 보다는 흡착량이 크다. 평형농도가 40mg/l일 때 흡착은 완료되고 Langmuir 흡착등온식에 잘 일치한다.

12) Fig.4-3-10E : CaCO_3 에 대한 각 물질의 흡착량을 나타내었다. 전반적으로 흡착량은 $\text{DP} > \text{Catechol} > \text{Phthalic acid} > \text{Chelidamic acid}$ 순이고 평형농도가 40mg/l 이하 일 때는 Catechol의 흡착량이 Phthalic acid와 DP보다 적다.

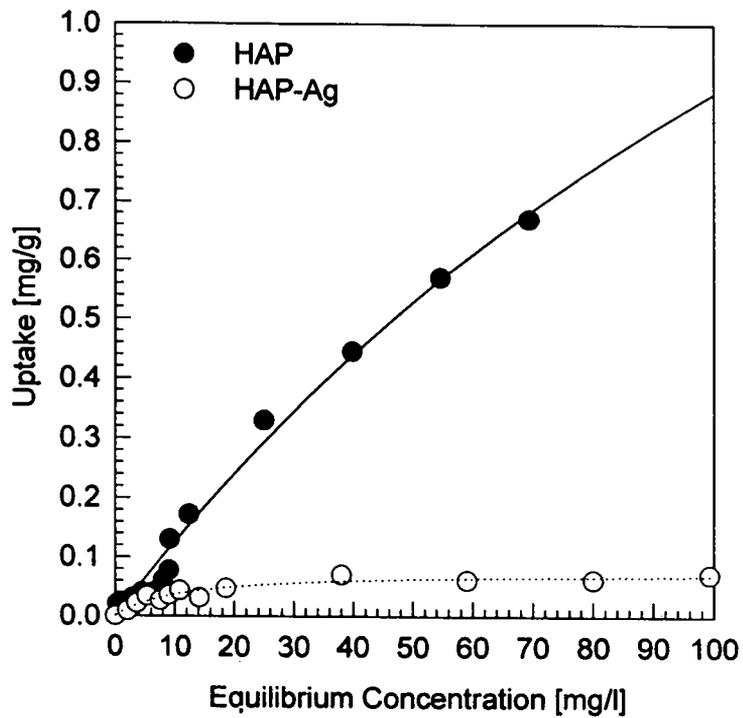


Fig.4-3-9A. Phthalic acid adsorption on HAP & HAP-Ag

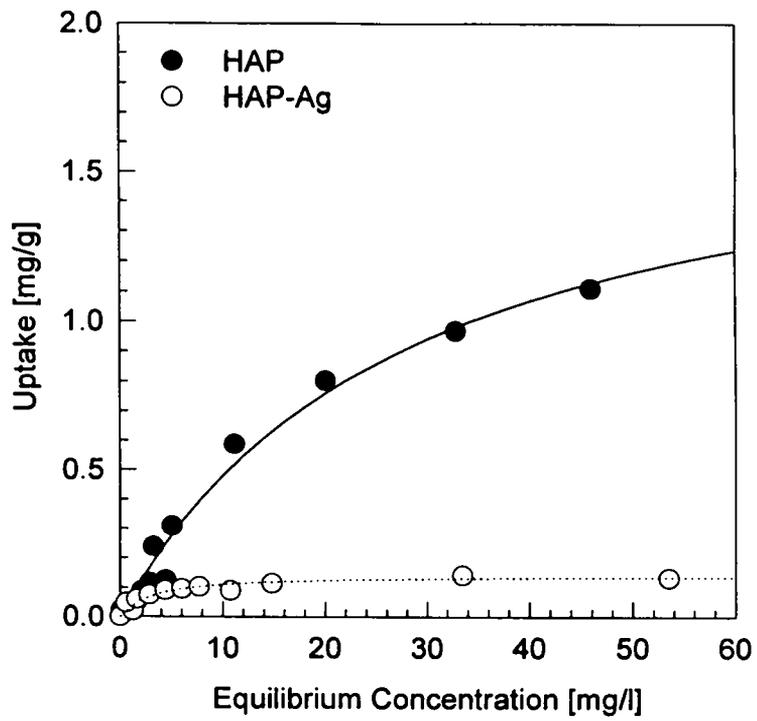


Fig.4-3-9B. Chelidamic acid adsorption on HAP & HAP-Ag

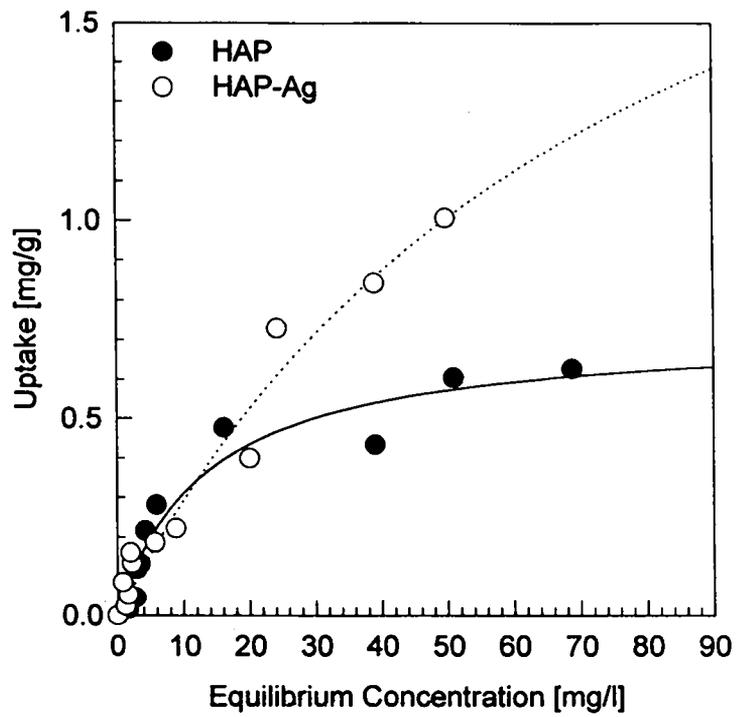


Fig.4-3-9C. Catechol adsorption on HAP & HAP-Ag

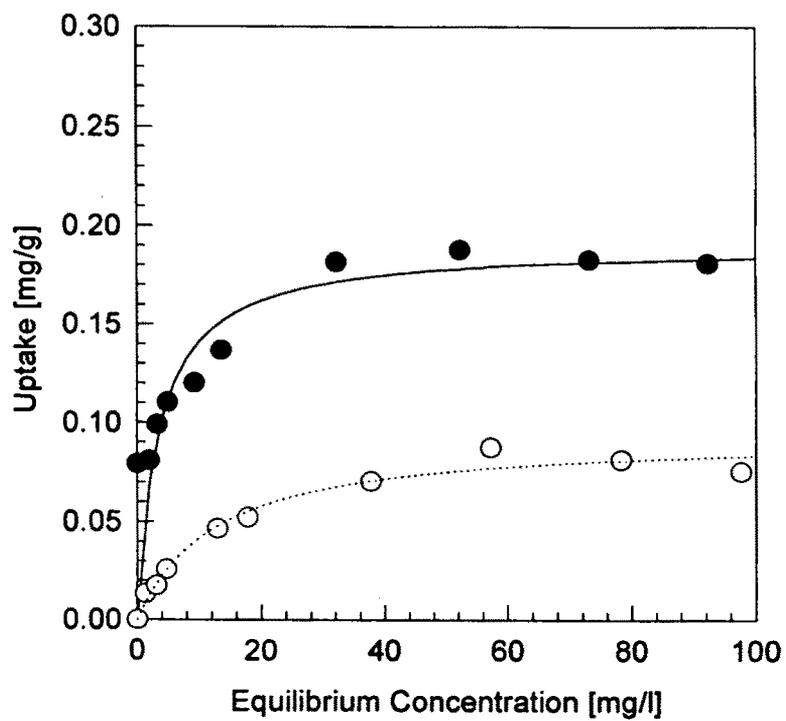


Fig.4-3-9D. De adsorption on HAP & HAP-Ag.

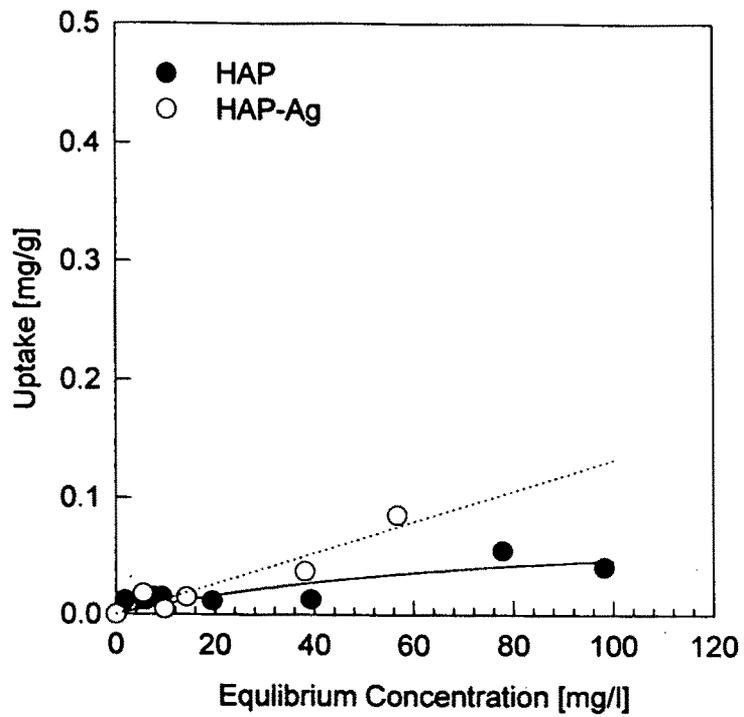


Fig.4-3-9E. 2-E adsorption on HAP & HAP-Ag.

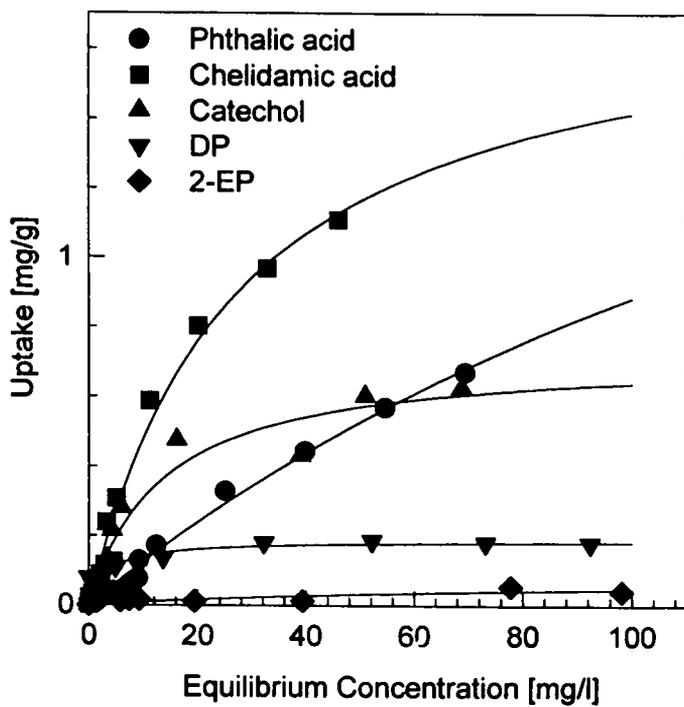


Fig.4-3-9F. Phthalic acid, Chelidamic acid, Catechol, DP and 2-EP adsorption on HAP.

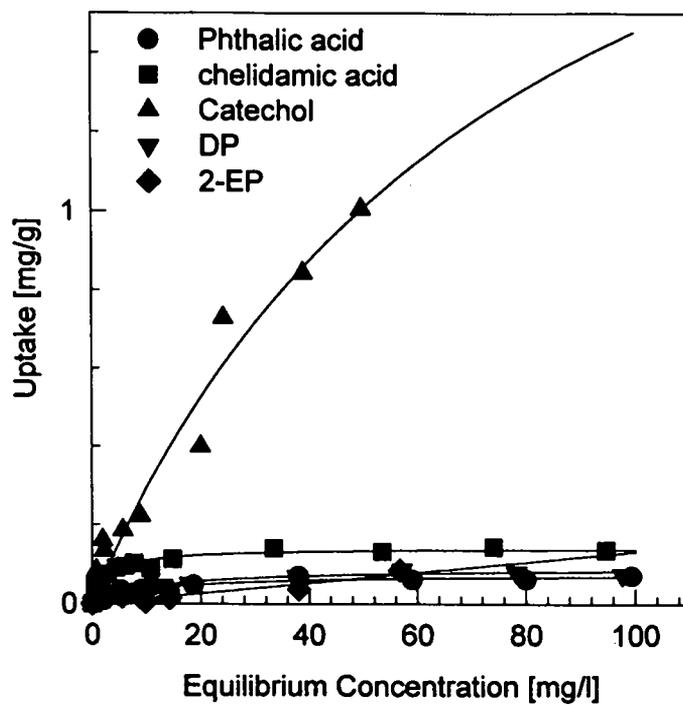


Fig.4-3-9G. Phthalic acid, Chelidamic acid, Catechol, DP and 2-EP adsorption on HAP-Ag.

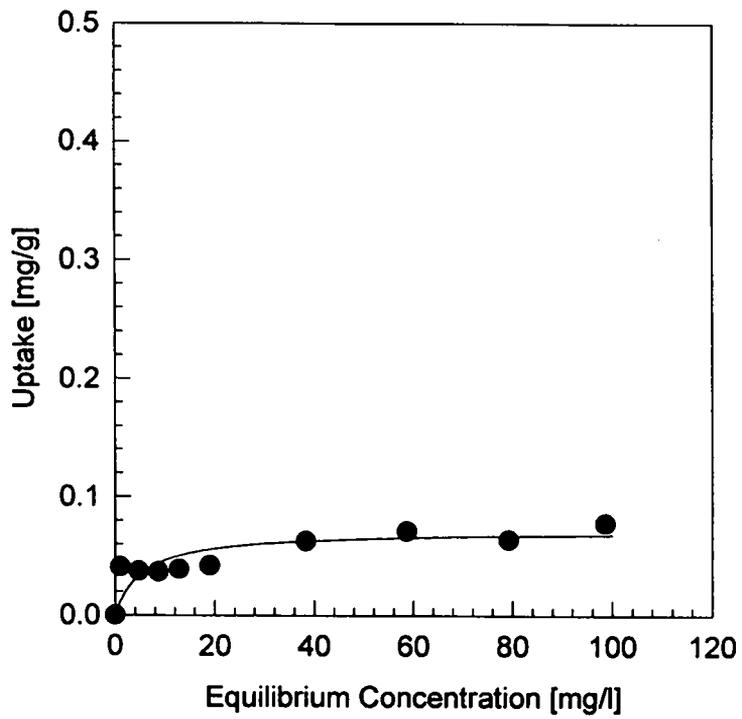


Fig.4-3-10A. Phthalic acid adsorption on CaCO₃.

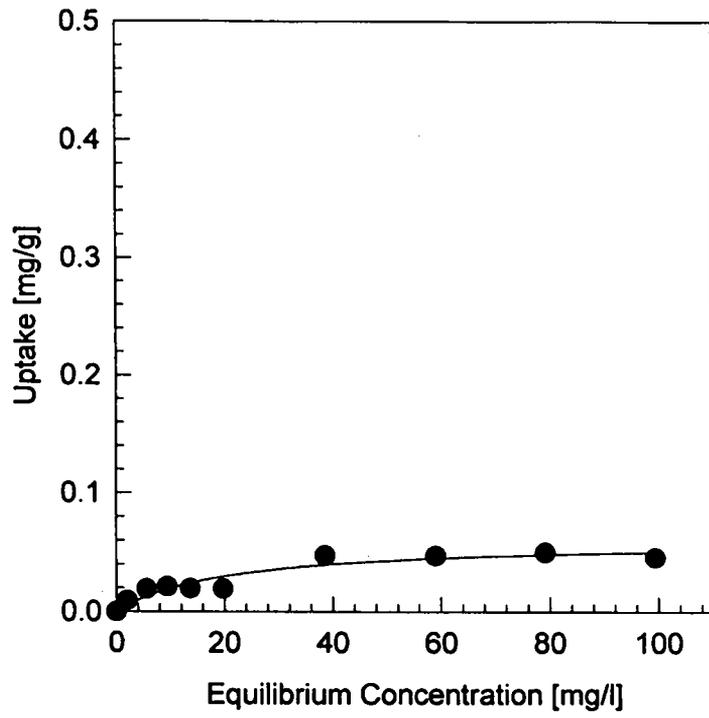


Fig.4-3-10B. Chelidamic acid adsorption on CaCO_3

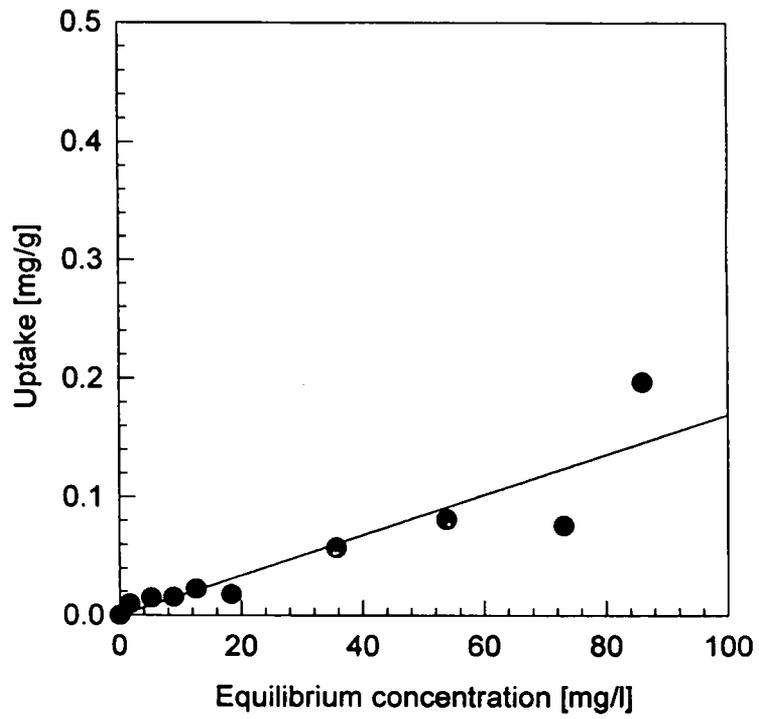


Fig.4-3-10C. Catechol adsorption on CaCO₃.

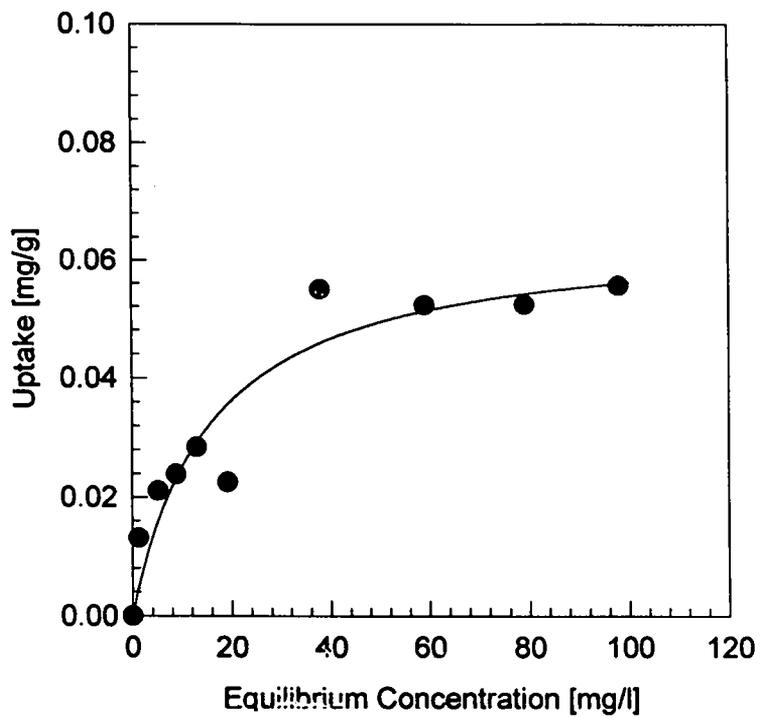


Fig.4-3-10D. DP adsorption on CaCO₃.

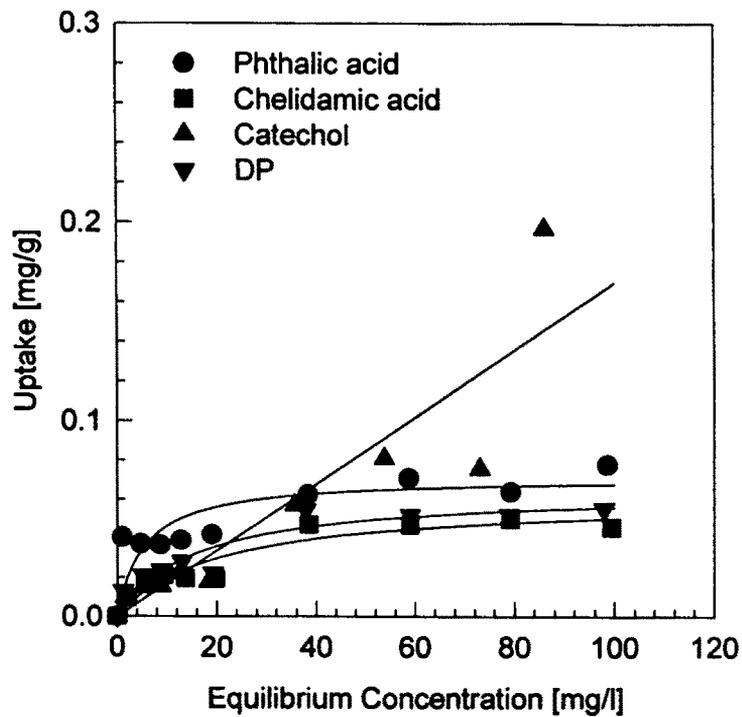


Fig.4-3-10E. Phthalic acid, Chelidamic acid, Catechol, DP adsorption on CaCO_3 .

5. 결론

흡착시 높은 pH조건은 CaO가 H₂O와 결합한 후 OH⁻ 이온이 생성되기 때문이다. 그래서 Ca이온과 결합하는 유기산들은 페놀류나 양이온 계면활성제보다 흡착량이 크다. Phthalic acid와 Chelidamic acid 같은 유기산의 경우는 pKa가 3-4정도이고 흡착제 혼합 수용액의 pH는 HAP가 12이상 HAP-Ag는 9정도이다. 그러므로 유기산의 pKa가 pH보다 작기 때문에 유기물은 모두 이온화 상태로 존재하게되며 흡착제 표면과의 이온교환 및 정전기적 인력 또는 chelation기작에 의해 많은 양이 흡착된다. HAP-Ag에서보다 HAP에서의 uptake(mg/g)량이 큰 이유는 HAP-Ag에서는 표면에 고정된 은이온(Ag⁺)으로 인해 흡착장소가 적어지기 때문이다.

Catechol의 인접한 2개의 OH작용기에 의한 흡착제 표면 금속이온과의 정전기적 친화 및 chelation 기작에 의하여 흡착량이 많아진다. 특히 Ag이온과의 흡착친화도가 큰 것으로 조사되었다. 2-EP에는 OH기가 하나이며 앞에 기술된 흡착질과는 구조적으로 다르므로 흡착량이 감소한다. DP는 양이온을 띠어 전기적 친화력을 가져 Ag⁺, Ca²⁺ 이온과의 이온교환에 의해 2-EP보다는 많은 흡착작용을 보이며 긴 탄소 사슬에 의한 Hydrophobic Bonding작용이 가세하여 흡착량이 증가하였다.

각 흡착제에 대한 흡착 친화도는 HAP에서는 Chelidamic acid > Phthalic acid > Catechol > DP > 2-EP, HAP-Ag에서는 Catechol > Chelidamic acid > Phthalic acid > DP > 2-EP, CaCO₃에서는 Catechol > Chelidamic acid > Phthalic acid > DP 순이고 모두 Langmuir 등온흡착식에 잘 적용된다. HAP, HAP-Ag는 CaCO₃와 비교하여 비표면적이 크고 그 용액의 pH도 크기 때문에 유기산과 Catechol의 흡착량이 증가한다. 그리고 단위면적당 흡착량 (0.3mg/m²)은 타흡착제에 해당하는 수준이므로 비표면적만 크게 한다면, 보다 경제성 있는 유기물 제거효과를 기대할 수 있다.

6. 참고문헌

1) 김문평, 한종대 “굴 껍질을 복토재로 활용하기 위한 중금속과 유기물의 흡착능에 관한 연구” 대한환경공학회지, 19(1), 97-109 (1997).

2) 송동근, 김정권, 성낙창, 김형석 “굴 껍질의 중화능과 흡착특성에 관한 연구 -연속식 흡착탑에 의한 도금폐수를 중심으로-”, 1997년도 대한환경공학회 춘계학술연구 발표회 논문초록집, pp359-362.

3) Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water; 18th edition, 1992.

4) Stevenson, F.J., Humus Chemistry, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., 1994.

5) Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., and Imboden, D.M., Environmental Organic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc, 1993, ch 11.

6) Kemeth E., Gounaris, N.V. and Hou, W-S., Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, Lewis Publishers, Inc, 1992.

7) Handbook of chemistry and physics, 67th Ed., CRC Press, Inc. 1986-1987.

제 5 장 수처리제의 독성

제 1 절 경구독성 및 돌연변이원성

1. 서론

항균제는 4차 암모늄염을 대표로 하는 유기계로부터 여러 고분자물질이 많이 사용되어왔으나, 현재에는 수질 오염의 방지 측면에서 무기계 항균제가 보급되어 용도가 확장되고 있다. 무기계 항균제는 무기담체에 항균성 금속 ion을 치환시켜 항균 효과를 나타내는 것으로 무기담체에 이용되는 무기질로 aluminum, silicate 등이 사용되어 왔다(山本達雄, 1991). aluminum을 이용한 무기항균제는 수질정화제로 사용시 pH변화에 민감하여 사용자체를 재고하고 있으며, silicate계는 치환 용량에 한계가 있어 수중에서의 항균력이 저하되는 약점을 지니고 있다(Lenain, 1984). 따라서 이 같은 단점을 보완하기 위해 본 연구팀이 이전에 zeolite Ag-Os_A(신춘환, 1995)를 개발하였으며, 이 Ag-Os_A보다 Ag이온의 용출량이 많아 항균력이 우수한 Ag-Os를 새로이 개발하여 Ag-Os의 독성을 독성시험기준(국립 보건 안전연구원 예규 제 94-3호)에 따라 시험하고자 한다.

2. 이론적 배경

가. 급성 경구 독성 시험

국립 보건 안전 연구원 예규 제 94-3 호에 따라서 LD₅₀ 및 기타 임상 효과를 관찰한다.

나. 복귀 돌연 변이 시험

Maron and Ames(1983)의 방법에 따라서 대사 활성시와 똑같은 효과를 얻기 위해 간의 microsomal enzyme을 분리한 S-9 fraction을 얻은 후, 대사활성법과 비대사활성법에 따라 돌연 변이 균주에 시험물질을 첨가한 후 배양하여 복귀변이 colony수를 계측하였다.

3. 실험 재료 및 방법

가. 실험 재료

1) 경구 독성 시험 : Sprague-Dawley male and female rat. (5주령)

2) S-9 mix : Aroclor 1254(Moltox, U.S.A), $MgCl_2$, KCl, glucose-6-phosphate, NADP, ether

3) 복귀 돌연 변이 시험 : Salmonella typhimurium 4균주(TA 1535, TA 1537, TA 98, TA100) 2-Aminoanthracene(2-AA)은 Wako Pure Chemical(Japan)에서 9-Aminoacridime(9-AA), sodium azide(NaN_3), histidine, biotin, $MgCl_2$, citric acid monohydrate, glucose sodium phosphate, potassium phosphate, sodium ammonium phosphate 및 ampicillin은 Sigma chemical Co.(U.S.A)에서 2-nitrofluorene(2-NF)은 Aldrich chemical Co. (U.S.A)에서 Agar는 Difco Lab.(U.S.A)에서 구입.

나. 실험 방법

1) 시험 물질

Ag-Os를 백색의 분말 상태로 생리식염수에 녹여 사용하였다.

2) 경구 독성 시험

생후 5주 rat을 암·수 각 6마리로 하여 최대 투여 가능 용량인 5g/5ml/Kg(임상 예상 용량의 600배)을 최고 용량으로 설정하였고, 그 용량을 공비 $\times 0.1$ 로 하여 모두 5개 용량군을 설정하였으며, 대조군에는 생리 식염수를 5ml/Kg로 투여하였다. 투여 후 모든 개체에 대하여 임상 증상의 발현, 체중의 변화 및 폐사 여부를 2주간 관찰한 후, ether로 마취하고 방혈치사시켜 내부장기의 이상유무 관찰 및 LD_{50} 을 산출하였다.

3) 복귀 돌연 변이 시험

시험에 사용한 S. typhimurium TA98, TA100, TA1535, TA1537은 미국 캘리포니아대학의 B.N. Ames교수로부터 직접 입수하였다. 각 균주는 Maron & Ames(1983)가 제시한 방법에 따라, 본 시험에 앞서 ① Histidine 요구성 ② Crystal violet 감수성 ③ UV 감수성 ④ Ampicillin 또는 Tetracycline 내성 ⑤ 자발 복귀변이도 등의 유전적 특성을 확인하였다. 각 균주는 $-70^{\circ}C$ 에 DMSO 동결 보존한 것을 직접 10ml의 nutrient broth에 접종하여 $37^{\circ}C$ 에서 약 12시간 회전식 진탕 배양하였고, 이를 균 현탁액으로 사용하였다.

시험물질은 예비시험에서 설정한 최고용량을 공비 2 또는 5로 희석하여 7단계 용량을 설정하였다. 시험관 ($13 \times 100mm$, glass)에 각각의 균 배양액 0.1ml, 시험물질 0.1ml 및 0.1M phosphate buffered saline(pH 7.4) 0.5ml(대사활성법에서는 S-9 mix 0.5ml)을 넣어 혼합한 후 $37^{\circ}C$ 에서 30분간 preincubation을 행하였다.

Incubation 종료후 바로 top agar 2ml을 첨가하여 혼합하고, minimal glucose agar plate에 증충하였다. 37℃에서 48시간 배양 후, 복귀변이 집락의 수를 자동 집락계수기(Arked model 880) 또는 수동식 집락계수기로 계수 하였다.

복귀변이 집락의 수는 plate 3매의 평균치로 나타내었다. 용매대조의 2배이상의 복귀변이 집락수를 나타내고 용량 상관성이 있는 경우에 돌연변이 유발성 양성으로 판정하였다.

4. 결과 및 고찰

가. 경구 독성 시험

시험 전 기간을 통하여 rat에 대하여 폐사여부를 관찰하였으나 폐사 예는 한 건도 발생하지 않았으므로(Table) LD₅₀ 값은 각각 임상 용량의 600배 이상으로 추정된다. 투여 후 체중의 증가는 Table 5-1-2에 나타내었으며, 본 Ag-Os는 임상 예상용량의 600배에서 안전성을 나타내었으므로 급성독성을 발현하지 않는 제제라고 사료된다.

Table 5-1-1. Mortality in rats intragastrically treated with HRcine.

Sex	Dose (times)	Hours after treatment						Days after treatment							Final Mortality
		1	2	3	4	5	6	1	3	5	7	9	11	13	
Male	600	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/6
	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/6
	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/6
	0.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/6
	0.06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/6
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/6
Female	600	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/6
	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/6
	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/6
	0.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/6
	0.06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/6
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/6

Table 5-1-2. Body weight changes in rats intragastrically treated with Ag-Os.

Sex	Days after treatment	Dose (times)					
		0	600	60	6	0.6	0.06
Male	0	123±12	120±13	119±12	122±14	124±11	126±10
	7	180±16	183±14	175±12	186±14	184±12	190±19
	14	192±12	190±16	188±18	195±16	195±15	196±12
Female	0	120±14	119±11	118±20	125±19	125±13	121±11
	7	158±10	153±20	153±12	165±14	161±14	155±10
	14	176±10	166±22	165±18	177±16	173±18	167±15

* Each value represents mean ± SD(g) of 6 rats.

제 2 절 복귀돌연변이

1. 서론

항균제는 4차 암모늄을 대표로 하는 유기계로부터 여러 고분자 물질이 많이 사용되어 왔으나, 현재에는 수질오염의 방지 측면에서 무기계 항균제가 보급되어 용도가 확장되고 있다. 무기계 항균제는 무기담체에 항균성 금속 ion을 치환시켜 항균 효과를 나타내는 것으로 무기담체에 이용되는 무기질로 aluminum, silicate 등이 사용되어 왔다(山本達雄, 1991). aluminum을 이용한 무기항균제는 수질정화제로 사용할 때 pH 변화에 민감하여 사용자체를 재고 하고 있으며, silicate계는 치환 용량에 한계가 있어 수중에서의 항균력이 저하되는 약점을 지니고 있다(Lenain, 1984). 따라서 이같은 단점을 보완하기 위해 본 연구팀이 이전에 zeolite Ag-ZA(신춘환, 1995)를 개발하였으며, 이 Ag-ZA보다 Ag이온의 용출량이 많아 항균력이 우수한 Ag-Os를 새로이 개발하여 Ag-Os의 독성을 독성시험기준(국립 보건 안전연구원 예규 제 94-3호)에 따라 시험하고자 한다.

2. 재료 및 방법

가. 재료

1) 시험물질의 조제 및 농도

시험물질인 Ag-Os는 본 대학의 환경공학 연구팀에서 제조한 것으로 멸균증류수 혹은 멸균 생리식염수에 각 농도별(10mg/plate, 5mg/plate, 2.5mg/plate, 1.25mg/plate, 0.625mg/plate)로 용해하여 사용하였다.

2) 돌연변이 물질

양성대조군으로 사용한 돌연변이 물질은 2-nitrofluorene(2-NF)은 Aldrich chemical Co(U.S.A)에서, sodium azide(NaN_3), 9-aminoacridine HCl(9-AA)등은 Sigma Chem. Co.(U.S.A)에서 구입하였고, 2-aminoanthracene(2-AA)은 Wako Pure Chem(Japan)에서 구입 하였다.

3) 시 약

histidine, biotin, MgCl_2 , citric acid monohydrate, glucose sodium phosphate, potassium phosphate, sodium ammonium phosphate 및 ampicillin은 Sigma Chemical Co.(U.S.A)에서, Agar와 Nutrient broth는 Difco Lab.(U.S.A)에서 구입 하였다.

4) 균 주

시험에 사용한 *S.typhimurium* TA98, TA100, TA1535, TA1537은 미국 캘리포니아 대학의 B.N Ames 교수로부터 직접 입수하였다.

나. 방법

1) 돌연변이 균주 확인 시험법

가) Histidine 요구성 시험 & Ampicillin 내성 시험

① Control bio plate with Ampicillin의 조제는 agar 3g을 멸균증류수 168.17ml에 가열용해시킨뒤 Autoclave(121℃,15분)에 넣어 멸균한다. 멸균하고 난뒤 Autoclave에서 꺼낸 후 60℃정도로 냉각한 후 clean bench에서 VB-salt 20ml, 40% glucose 10ml, 0.5mM biotin 1.2ml, ampicillin 0.63ml을 첨가하여 준비한다.

② his/bio plate with Amp의 조제는 agar 3g을 멸균증류수 166.17ml에 가열용해시키고 Autoclave에 넣어 멸균한 후 60℃로 냉각한다. 여기에 VB-salt 20ml, 40% glucose 10ml, histidine 2ml, 0.5mM biotin 1.2ml, ampicillin 0.63ml을 첨가하여 준비한다.

③ control bio plate는 agar 3g을 D.W 168.8ml에 가열 용해하여 Autoclave시킨 후 60℃로 냉각한다. 여기에 VB-salt 20ml, 40% glucose 10ml, 0.5mM biotin 1.2ml를 첨가하여 준비한다.

④ his/bio plate는 agar 3g을 D.W 166.8ml에 가열 용해하여 Autoclave에 넣어 멸균한 후 VB-salt 20ml, 40% glucose 10ml, histidine 2ml, biotin 1.2ml를 넣어 준비한다. 멸균 페트리디쉬에 준비된 액 ①②③④를 15ml정도로 하여 분주하고 굳힌 뒤 수분방지를 위해서 parafilm에 싸서 냉장고에 보관하여 준비한다. Nutrient Broth 100ml에 균주(TA 98, TA 100, TA 1535, TA 1537)를 각각 접종시킨 후 37℃에서 24시간 shaking incubater에 넣어 배양한다. 미리 준비한 plate에 대수증식기의 균을 streaking하여 incubater에서 37℃, 48시간 배양시킨 후 결과 관찰한다(단, TA98, TA100은 Ampicillin이 존재하는 plate를 사용하고, TA1535, TA1537은 control plate를 사용한다.)

나) UVB mutation 시험

준비한 plate에 각 균주를 streaking한 뒤, 반원형의 멸균마분지를 streaking되어진 plate위에 깔고 UV를 (TA 98, TA 100를 streaking한 plate는 8sec동안, TA 1535, TA 1537를 streaking한 plate는 6sec 동안) 쬐는다. 그리고 incubater(24시간, 37℃)에서 배양한다.

rfa mutation

① crystal violet(1ml/ml)을 여과 멸균한다.

② filter paper 중앙에 6mm disc 되게 구멍을 낸다.

120℃에서 15분간 autoclave에서 살균한다.

③ strain을 N.Broth culture(overnight) 한 후, 0.1ml을 N.Agar plate에 떨어뜨린 후 spreader로 민다. (이 삼각 spreader는 ethanol에 담근 후 flaming한 후에 사용한다.)

④ 멸균 forcep을 사용하며 plate 중앙에 멸균한 disc를 얻고, crystal violet 10 μ l를 떨어뜨린 후 incubater(37℃)에서, plate를 뒤집어 놓은 상태로 배양한 후 관찰한다.

다) 돌연변이물질에 대한 반응성

Table 5-2-1. 돌연변이물질 회석

Reagent	Dose
2-Nitrofluorence (2-NF)	1 μ g / D.W 0.1ml
Sodium azide (NaN ₃)	0.5 μ g /DMSO 0.1ml
9-Aminoacridine-HCl (9-AA)	50 μ g /DMSO 0.1ml

① top agar를 완전 용해한 후, 0.5mM histidine · biotin용액을 10%되게 가하여 섞어준다. 이 용액은 45℃로 유지되는 water bath에 놓아둔다.

② 완전히 건조된 minimal plate의 아래쪽에 날짜, 균주 및 용량을 표시한다.

③ 멸균시험관에 돌연변이물질 회석 액을 0.1ml씩 넣고, 0.1M phosphate buffer (pH7.4) 0.5ml, 균주현탁액 0.1ml순으로 가한 뒤 37℃에서 20분간 pre-incubation 시킨다. 그리고 다시 시험관에 top agar를 2ml씩 넣고, 잘 섞은 후 plate에 균일하게 붓는다. 완전히 굳은 것을 확인하고 37℃에서 48시간 배양한후 복귀 돌연변이 colony의 수를 관찰한다.

라) Ag-Os의 변이원성 시험

Ag-Os의 변이원성을 시험하기 위해 앞의 돌연변이 물질에 대한 반응성 시험과 동일한 방법에서 돌연변이 물질 회석액 대신에 각 농도별의 Ag-Os를 넣고 실험하여 복귀 돌연변이 colony의 수가 용량에 따른 증가성을 관찰하여 Ag-Os의 복귀 돌연변이원성 독성을 시험한다. 대사활성법과 비대사 활성법의 2가지 방법으로 나누어 실험하였으며, 비대사활성법에서는 0.1M phosphate buffer 대신에 S-9 mix를 사용하였다. 멸균 시험관 각각에 약물 회석액 0.1ml, S-9 mix 0.5ml(비대사활성법시는 0.1M phosphate buffer 0.5ml), 균주현탁액 0.1ml순으로 넣고, 37℃의 incubater에서 20분간 pre-incubation시키고 다시 top agar를 2ml씩 가한 뒤 고루 섞고 plate에 붓고 굳힌다. 대조군에서는 약물회석액 대신에 멸균 증류수를, 양성대조군에서는 각 균주에 해당하는 돌연변이 물질을 0.1ml씩 넣고, 완전히 굳힌 후 37℃, 48시간 incubation 시킨다.

3. 결과 및 고찰

가. 돌연변이 균주 확인 시험법

histidine 요구성시험에서는 사용균주(Salmonella typhymurium TA 98, TA 100, TA 1535, TA 1537) 모두가 histidine이 존재하지 않는 plate에서는 자라지 않고, histidine이 첨가된 plate에서 균이 성장하는 것으로 보아 histidine 요구성을 확인할 수 있었다. ampicillin 내성시험은 ampicillin이 첨가된 plate에서 균주 TA 98, TA 100의 성장으로, TA 98, TA 100의 ampicillin 내성을 확인할 수 있었다. UV mutation시험은 UV를 쬐인 plate에서는 균의 성장이 보이지 않았다. rfa mutation 시험에서는 crystal violet을 떨어뜨린 plate의 중앙(15~25mm)부분에서 균이 자라지 않았다. 양성대조균으로 사용할 돌연변이 물질에 대한 각 균주의 복귀 돌연변이 colony수는 Table 5-2-2와 같이 나타내었다.

Table 5-2-2-. Reverse mutation test of mutagens

compound	dose (mg/plate)	S-9 mix	No. of revertants per plate (Mean \pm SD)			
			TA1535	TA1537	TA98	TA100
NaN ₃	0.5	-	370 \pm 30			130 \pm 17
9-AA	50	-		1300 \pm 250		
2-NF	1	-			480 \pm 10	

이상의 결과로 본 실험에 사용할 4개의 균주(Salmonella typhymurium TA 98, TA 100, TA 1535, TA 1537)는 돌연변이 균주임이 확인되었다.

나. Ag-Os의 변이원성 시험

1) 비대사 활성법

Ag-Os를 0~10mg/plate로 각 돌연변이 균주에 접종후 배양한 결과, 대조균과 유사한 colony수를 나타내었고, Ag-Os농도에 따른 유의성은 나타나지 않았다 (Table 2). 한편 양성대조물은 각기 뚜렷한 돌연 변이성을 나타내었다. Ag-Os는 돌연변이를 일으키지 않는 안전한 물질로 사료된다.

Table 5-2-3. Reverse mutation test of Ag-Os without S-9 mix in *S.typhimurium*

compound	dose (mg/plate)	S-9 mix	No. of revertants per plate (Mean \pm SD)			
			TA1535	TA1537	TA98	TA100
Ag-Os	10	+	30 \pm 6	21.0 \pm 4	16 \pm 4	31 \pm 1
	5	+	33 \pm 5	23 \pm 4	25 \pm 5	19 \pm 4
	2.5	+	23 \pm 7	18 \pm 2	10 \pm 3	13 \pm 4
	1.25	+	19 \pm 4	17 \pm 3	11 \pm 3	16 \pm 3
	0.625	+	28 \pm 6	15 \pm 4	17 \pm 3	18 \pm 6
Control	0	+	25 \pm 2	14 \pm 2	12 \pm 4	19 \pm 4
NaN ₃	0.5	-	371 \pm 42	1400 \pm 216	624 \pm 84	230 \pm 17
9-AA	50	-				
2-NF	1	-				

2) 대사 활성화법

Ag-Os를 0~10mg/plate로 각 돌연변이 균주에 접종후, 흰 쥐 간의 microsomal fraction을 넣어 배양한 결과 대조군과 유사한 colony 수를 나타내었고, Ag-Os농도에 따른 유의성은 나타나지 않았다. (Table 5-2-4) 한편 양성대조물은 각기 뚜렷한 돌연 변이성을 나타내었다. Ag-Os는 산화 효소 시스템이 완전한 생체 내에서도 돌연변이를 일으키지 않는 안전한 물질로 사료된다.

Table 5-2-4. Reverse mutation test of Ag-Os with S-9 mix in S.typhymurium

compound	dose (mg/plate)	S-9 mix	No. of revertants per plate (Mean \pm SD)			
			TA1535	TA1537	TA98	TA100
Ag-Os	10	+	16 \pm 4	21 \pm 6	10 \pm 7	42 \pm 3
	5	+	16 \pm 4	19 \pm 4	12 \pm 6	46 \pm 4
	2.5	+	12 \pm 6	16 \pm 5	6 \pm 4	42 \pm 1
	1.25	+	7 \pm 4	11 \pm 6	17 \pm 6	37 \pm 3
	0.625	+	9 \pm 1	12 \pm 3	10 \pm 5	38 \pm 7
Control	0	+	10 \pm 4	14 \pm 2	9 \pm 3	42 \pm 4
2-AA	0.5	+			73 \pm 5	169 \pm 56
	1	+				
	2	+	89 \pm 9	104 \pm 17		

4. 참고 문헌

- 1) 山本達雄, 内田眞志, 栗原靖夫(1991), "金屬お含有させたせたライトの殺菌について" 微誌, 19(8), 36~43(1991).
- 2) 신춘환, 이종일, 박동근(1995), 미생물의 활성저지능력을 가지는 수처리제의 화학적 설계, 대한 환경공학회지, 17(2):137~144.
- 3) 국립 보건안전 연구원(1994) : 의약품 등의 독성시험 기준, 국립 보건안전 연구원 고시 제 94-3호.
- 4) Maron, D.M. and B.N. Ames.(1983) : Revised methods for the salmonella mutagenicity test, Mutat. Res., 113, 175~215.