

투어멀린 처리수의 특성과 세균번식억제 및 살균 작용

소대화, 박정철*, 이우식*, 장동훈*
명지대학교, 경원대학, (주)대 승*

Properties on Tourmaline Treated-water and it's Disinfection, Suppression Effects of Bacteria Multiplication

Soh Deawha, Park Jungcheul*, Lee Woosik*, Jang Donghoon*
Myongji Univ., Kyongwon College*, Dae Seung Co. Ltd.**

Abstract

투어멀린(Tourmaline)은 비대칭 쌍극자를 가진 유극성 결정체로 광물 중에서 영구적으로 전기분극 특성을 띄고 있는 유일한 물질로써, 일명 “전기석”이라고 알려져 있다. 자체의 미약 전류(약 0,06mA)와 함께 음이온 및 원적외선의 발생으로 최근 우리 주변에서 건강과 환경정화를 위한 관심 대상의 투어멀린은 육방정계의 압전성 및 초전성을 띄는 붕규산염으로, 물분자를 만나면 수소(H⁺)와 수산기(OH⁻)로 분해하여 친수기와 소수기를 구분하여 발생하며, H⁺와 OH⁻는 각각 H₂O와 결합하여 활성이 강한 hydronium ion(H₃O⁺)과 계면활성 작용이 있는 hydroxyl ion(H₃O₂⁻)을 생성한다. 물속에서 불안정한 상태로 존재하는 수산기는 hydroxyl (-)ion을 형성하여 약 알칼리성(pH~7.4)을 띄고, 물의 클러스터(cluster)를 세분화하는 수질개선 기능과 함께 살균, 항균 및 세균번식억제 효과를 갖는 것으로 확인되었다.

따라서 투어멀린 소결체를 활용하여 그 처리수의 특성조사 및 기능개발과 함께 대장균의 번식억제 작용 및 살균작용과 수질개선 기능 등 유용한 결과의 분석으로부터 다양한 응용성을 확보하였다.

Key Words : 투어멀린, 전기석, hydroxyl ion, EPD, 초전기, 원적외선, 수질개선, 세균번식억제, 살균

1. 서 론

전기를 대전하는 돌이라는 뜻으로 전기석(電氣石)이라고도 불리는 투어멀린은 경도 7~7.5, 비중 3~3.3의 육방정계 결정구조를 갖는 천연광물의 일종으로, 최근 여러 면에서 관심을 끌게 되면서 소위 환경개선소재라는 별칭으로 불리기도 한다. 투어멀린은 전기적 대칭성이 일그러진 상태에서 영구쌍극자가 형성되어, 마치 인체 내에 흐르고 있는 전류와 비슷한 정도의 미약 전류(~60μA)를 자체적으로 흘린다는 사실이 일본의 광석연구가 쿠보테 쓰지로 교수에 의해서 발견되면서 환경소재나 공업용소재로써 주목을 받고 있다.

물리학자 파엘큐리(라듐 발견, 노벨물리학상 수상자)는 투어멀린의 결정에 외부압력을 가하면 결정표면에 전하가 발생하는 압전현상과 가열하여 전하가 발생하는 초전기(Pyroelectricity) 현상이 나

타남을 발견(1880년)하여 전기석이라고 부르게 되었다. 그 후 X선을 발견한 물리학자 쾨트겐도 투어멀린에 관한 실험에서 동일한 결과를 보고하였고, 일본 도시바 중앙연구소의 쿠보테쓰지로 교수는 물에 대한 연구에서 투어멀린 원석을 수돗물에 넣어 물의 성분과 수질이 변화하는 것을 발견하였고, 이 연구결과로부터 전기석으로서의 투어멀린은 공업분야, 의료분야 및 생활용품 등에서 그 응용가능성이 급격히 확대되고 있다. 투어멀린을 활용한 각 분야에서의 연구와 상품화는 최근 몇 년간 현저한 기술발전을 이루어 왔고, 그 인지도가 점점 높아지면서 투어멀린 성분을 함유한 섬유개발을 비롯하여 건강주택, 각종 응용전자제품, 화장품, 침구류 등의 생활용품들이 다양하게 여러 기업들에 의해서 경쟁적으로 개발되거나, 상품화되어 시판되고 있다.

따라서 본 연구에서는 투어멀린 분말 및 그 혼합물 소결체[1,2]와 EPD에 의한 투어멀린 전착막 [3,4,5]을 소결하여 투어멀린과 그 복합체의 물에 대한 용용성 제고를 위한 기초연구 수행에서 투어멀린의 물에 대한 전기·화학적 작용 및 살균 효과를 조사, 확인하여, 이에 대한 수질개선 효과를 분석하고 그 용용성을 개발, 확보하였다.

2. 투어멀린의 기본적인 특성

투어멀린의 화학조성식은 $WX_3B_3Al_3(AlSi_2O_9)_3$ (O, OH, F)₄로 나타내어지는 6방정계의 이극상 광물(W=Na, Ca; X=Al, Fe^{III}, Li, Mg)로써, 보통은 기둥 모양이나, 바늘모양, 편평한 모양 또는 빨면인 것도 있으며, 기둥면에는 세로 선이 있고, 양쪽 끝의 형상이나 색이 서로 다른 점과 초전기성을 띄는 이극상의 극성 물질이다. 매우 강한 2색상을 띄는 결정편암, 편마암, 접촉변성암 속 등에 널리 분포되어 있고, 화강암의 페그마타이트 속에서는 가끔 큰 결정이 얻어지기도 하며, 편광판으로도 사용되지만 아름다운 것은 보석으로도 쓰인다. 투어멀린 광석은 투어멀린 자체에 함유된 여러 원소를 녹여내어 우리 인체나 동식물에 여러 가지 좋은 영향을 주는 것으로 알려져 있으며, 사람의 피부에 직접 접할 경우는 Mg, Fe, B, Si 등의 원소들이 피부에 바로 접하기 때문에 마이너스 이온과 원격외선 상승효과를 주는 것 외에도 다음과 같은 특성적 기능이 있다.

- 1) 영구쌍극자에 의한 미약전기 발생 기능
- 2) 물분자의 마이너스이온화-약 알카리화 기능
- 3) 물분자 cluster의 세분화와 활성화 기능
- 4) 원격외선의 방사 기능
- 5) 마이너스이온 발생과 물의 계면활성화 기능
- 6) 미세알 용출에 의한 광석수 효과 기능

이와 같은 투어멀린의 특성적 기능과 작용은 우리생활과 인체에 여러 가지 유익한 영향을 미칠 뿐만 아니라, 특히 그림 1의 모형도에서 보인 것과 같이 결정구조에 의한 미약전류와 마이너스이온 발생 및 각종 함유원소들에 의한 상승작용들은 우리생활에서 인체에 크게 작용하며, 다음과 같은 활성효과를 주는 것으로 알려져 있다.

- 1) 인체내의 활성산소 무독화
- 2) 약 알카리성 체액형성의 정상조건 유지
- 3) 생활주변의 공기정화 및 냄새제거 효과
- 4) 금속부식방지, 중금속흡착 및 안면효과

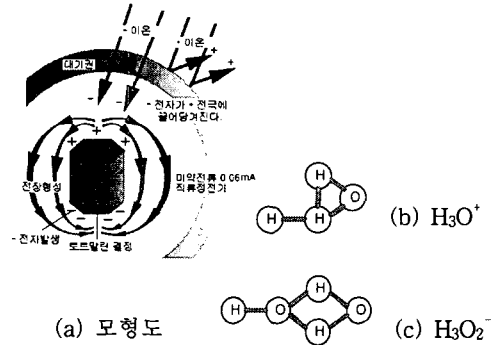


그림 1. 투어멀린의 분극 모형과 물분자 이온
(a) hydronium (+)ion, (b) hydroxyl (-)ion.

3. 투어멀린 소결체

3.1 투어멀린 벌크 소결체

투어멀린에 적정량의 금속산화물과 미량의 염화물을 PVC 또는 PEG 등과 혼합하여 성형한 뒤, 열처리과정(750℃ 1차 소성, 900℃ 소결)을 거쳐 소결 하였다. 전기쌍극자와 자기모멘트 형성이 동시에 가능한 전자기적 기능을 갖는 소결체 형성을 시도하여 쌍극자능률 증배 효과를 위한 전기-자기분극형 초전성 복합소결체 구(볼)를 형성하기 위한 기초 시편으로 제작하였다.

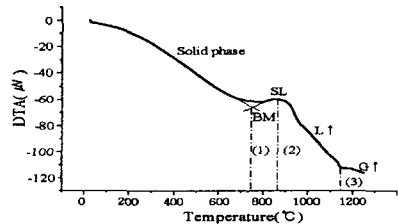


그림 2. 투어멀린의 DTA 분석.

재료의 소결조건 설정을 위하여 DTA를 측정하였다. 그림 2에서 투어멀린의 DTA 특성은 복합산화물 성분들로 인하여 매우 복잡한 특성을 보인다. 특성곡선의 첫 계곡(1)에서 저 융점 성분의 용화가 시작된 다음, 첫 봉우리(2)에서부터 복합성분

의 액상이 증가하거나 성분이 부분적으로 녹아서 들체 계곡(3) 근처 이후부터 유리질 상의 특성이 나타나는 것으로 분석되지만, 명확한 현상은 1250 °C 이후의 용융현상 유무를 확인하여 XRD 분석을 병행하면 더욱 확실한 분석이 이루어질 수 있을 것으로 판단된다.

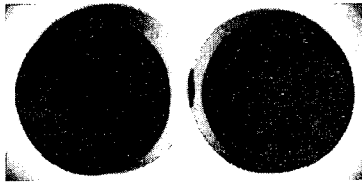


그림 3. 투어멀린 복합소결체의 외형 사진 (5wt% 및 10wt%의 복합첨가물 혼합).

하지만, 분석된 특성으로부터 투어멀린 혼합분말의 하소와 소결 온도를 각각 750/900°C에서 열처리하여 소결성이 양호한 샘플을 얻었으며, 그림 3의 사진과 같은 치밀성이 양호한 소결체를 구성하여 쌍극자 능률 증배효과 개선을 위한 분극형 초전성 복합소결체를 제작하였다.

3.2 투어멀린 EPD전착필름 소결체

투어멀린 세라믹스의 조성과 같은 방법으로 EPD 전착막[2,3]을 구성하여 비교하고자 하였으나, 우선 투어멀린 단독분말을 EPD 전착하여 기본 특성을 검토하였다. EPD 전착과정은 그림 4에 나타난 전착시스템과 전착전류 특성으로부터 일반적인 산화물 분말의 전착형태와 유사하게 나타났다.

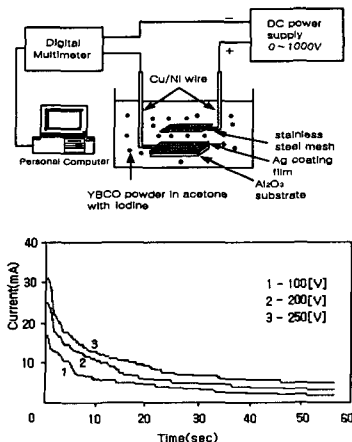


그림 4. EPD 전착시스템과 전착전류 특성[2,3].

그러나 아세톤 용매 중에서 분말입자의 낮은 표면전하 형성을 때문에 표면 전하밀도가 낮게 나타났으며, 또한 입자의 비중이 3 이상으로 매우 커서 초음파 분산에 의한 현탁성이 부족하여 비교적 짧은 시간에 대부분의 현탁 입자들이 중력에 의하여 침적하는 현상을 보였다.

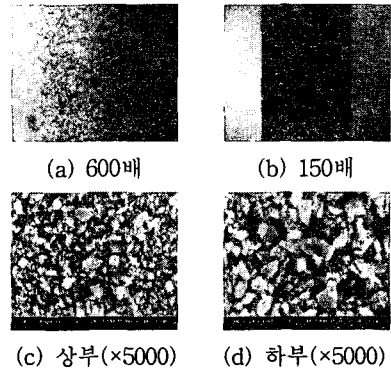


그림 5. EPD전착시편의 외관(a,b)과 SEM사진(c,d)

그림 5의 (a), (b)는 Ag선위에 EPD전착한 투어멀린 전착샘플을 850°C에서 2시간 동안 열처리한 표면과 외형을 광학현미경으로 관찰한 사진이며, (c)와 (d)는 EPD 전착표면을 5000배로 확대한 SEM 사진으로 샘플의 상부와 하부의 전착상태 및 입자크기분포와 함께 표면의 거칠기와 균열상태를 분석, 확인하였다. 상부에 비하여 하부의 입자 크기가 큰 것으로부터 분산상태가 고르지 않으며 현탁성 저하로 상부와 하부의 입자크기분포가 현저한 차이가 있음을 알 수 있다.

4. 결과 및 분석

4.1 샘플침적수의 전기전도도와 산성도

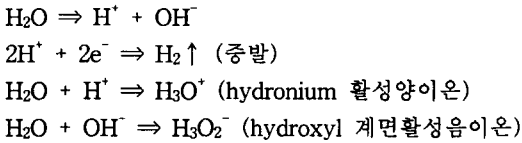
투어멀린 복합체가 물 속에서 물분자와의 반응으로 나타나는 현상을 분석하기 위하여 1ℓ의 증류수에 투어멀린 소결복합체 분말 50gr을 넣어 침적시킨 뒤, 시간이 경과함에 따라서 나타나는 전기전도도(σ)와 산성도(pH)를 측정하여, 다음 결과와 같은 상태의 변화를 확인하였다.

- a) 침적수 준비 직후 $\sigma = 60.5 \mu\text{S/cm}$, pH = 6.5,
- b) 48시간 경과 후 $\sigma = 18.2 \mu\text{S/cm}$, pH = 7.0
(초순수의 전도도 기준치 $\sigma = 18.5 \mu\text{S/cm}$)

이 결과로부터 투어멀린 복합소결체의 물에 대한 반응에서 pH는 약 산성(6.5)에서 중성(7.0)으로, σ 는 초순수의 기준 값($\sigma=18.5\mu\text{S}/\text{cm}$)에 접근하는 중요한 변화가 지속됨을 확인하였고, 이에 대한 장기적 조사의 필요성이 인식되어 변화 추이를 지속적으로 관찰하고 있다.

4.2 살균 작용과 세균번식억제 효과

투어멀린 전기석은 극성을 띠는 독특한 성질 때문에 물분자와 접촉되면 물을 H_2^+ 와 OH^- 이온으로 분해하고, 이들은 다시 아래 반응식과 같이 H_2 가스와 hydronium (+)ion 및 hydroxyl (-)ion이 되어 외부로 증발하거나, 물속에 잔류되어 물과의 지속적인 반응으로 항균, 살균 및 세균증식억제 작용을 하거나, 또는 물분자 cluster의 세분화와 활성화 기능의 수질개선 작용이 기대된다.



이중에서 OH^- 는 강산화성 음이온으로 살균력을 가지며, 유리기반응으로 생물세포를 공격하는 강한 활성이온이다^[6]. 따라서 투어멀린복합체 침적수중에서 미소전류의 전기분해로 발생한 OH^- 가 대장균에 어떤 반응과 영향을 미치는가를 확인하기 위하여, 다음과 같은 실험을 수행하였다.

실험에서, 준비된 증류수에 대장균개체 수를 1300 (MPN/100ml)으로 유지한 다음, 투어멀린 소결체를 wt./vol.%로 50gr/100ml를 증류수에 침적시켜 24시간이 경과된 용액을 시험용액으로 만들어 각각 1ml, 3ml, 5ml 씩 앞에서 준비한 대장균시료액에 넣은 후, 다시 각각 24시간이 경과한 후에 대장균개체수를 계수하였다^[7].

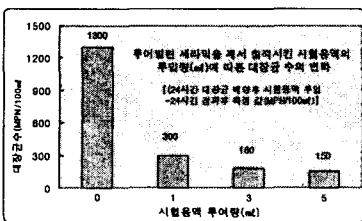


그림 6. 투어멀린 침적수의 대장균 살균 반응.

그 결과, 각각의 경우에 대한 대장균개체수는 그림 6과 같이 300, 180, 150으로 확인되었다.

여기서, 중요한 관점은 초기 시료의 일정한 대장균개체수가 투어멀린복합체를 침적시킨 시험용액을 1ml, 3ml, 5ml로 각각 증가하여 첨가하였을 때 대장균 개체수가 급격히 감소된 현상이다. 초기 대장균시료액에 1ml의 시험용액이 가해진 후 24시간이 경과되었을 때의 개체수가 1300으로부터 300으로 급감하였고, 다시 초기 시료액에 시험용액을 3ml로 증가한 경우에는 개체수가 1300에서 180으로, 그 다음 시액을 5ml 넣은 경우는 1300에서 150으로 감소되었다. 이것은 대장균시료에 침적수 시액을 증가시킴에 따라 시료중의 대장균개체수는 침적수의 양에 반하여 뚜렷하게 감소되어 나타난 사실로써, 이 현상은 앞에서 언급한 바와 같이, 발생된 강산화성 OH^- 의 살균작용이거나, 또는 수산기의 유리기반응에 의한 공격으로 생물세포의 지방질과산화, 단백질 아미노산의 산화분해 혹은 디옥시리보핵산(deoxyribonucleic acid: DNA)의 체인 파괴^[8] 등의 작용에 의한 대장균 사멸현상으로 판단되지만, 좀 더 확고한 신뢰성 확보를 위해서는 계속적 조사가 관찰이 요구된다.

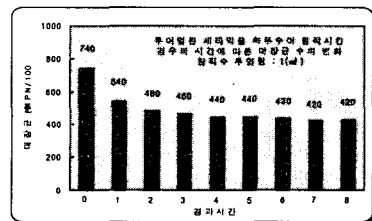


그림 7. 투어멀린 침적수의 대장균 살균 반응 (초기 pH: 6.7, σ : 87.8).

한편, 시험용액의 작용을 자세히 살펴보기 위해서 대장균개체수의 측정간격을 매 시간 계수하여 그림 7과 8에 나타내었다. 그림 7의 결과는 앞의 시험과 동일한 과정으로 준비한 경우이고, 그림 8의 결과는 투어멀린 복합소결체를 깨지 않고 작은 덩어리로 침적시켜 조사한 경우의 결과로써, 이때 투입한 침적수의 양은 각각 1ml 이다.

그러나 시험용액의 반응결과는 이들 두 가지 방법의 조사에서 전혀 상반된 경향을 보였는데, 같은 양의 동일 물질에 대한 반응의 상반된 결과는 분석하기에 용이치 않은 일이지만, 투어멀린 복합체

의 세균번식억제효과와 관련하여 매우 중요한 의미를 내포한다. 즉, 투어멀린 복합체의 물과의 반응은 두 물질의 접촉에 기인하며, 그 결과는 접촉면적에 비례되어야 함으로 결국 본 연구에서 조사된 두 경우의 결과는 투어멀린 복합체 시편을 깨트려서 접촉면적을 크게 한 경우의 결과와 깨트리 지 않고 같은 무게의 동일 물질을 넣어 시험한 경우와의 활성접촉면적의 차에 기인된 현상으로 분석된다.

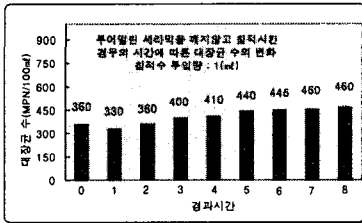


그림 8. 투어멀린 침적수의 대장균 살균 반응 (초기 pH: 7.0, σ : 56.3).

따라서 개체수의 감소는 오히려 투어멀린 복합체의 큰 접촉면적을 요구하는 것으로 그 양을 늘려주거나 아니면 잘게 부수어서 물과의 접촉면적을 늘려줘야 된다는 것을 의미하는 것이다. 그러므로 투어멀린의 활성접촉면적이 이에 미치지 못할 경우에는 대장균 시료액 등의 피 조사물에 대한 투어멀린의 효과부족으로 오히려 대장균 개체수가 증가하여 대장균의 번식억제효과보다 배양효과를 나타내는 중요한 결과를 제공해 줌으로 활성면적의 적정한 수준이 충족되어야 한다.

한편, 해양생물체에 대한 수산기의 공격 능력은 일반적인 수준을 넘어 해수적조생물을 사멸시키는 정도에 이른다[9]. 자연계에 존재하는 수산기는 하나의 원자단물질이며, 자연계를 정화하는 유효한 녹색청정약제이다. 수산기는 불소의 산화력과 비슷한 매우 강한 산화성을 띄고 있어서, 수산기가 참여하는 生化反應은 유리기반응으로 미생물의 사멸 반응속도도 매우 빠르고, 그 최종생성물은 O_2 와 H_2O 이다.

수산기가 생물체 세포를 죽이거나, 단세포 생물인 대장균과 같은 미생물을 사멸시키는 원리는

①생물체의 단백질 아미노산 산화분해

②DNA와 작용하여 DNA 가합물(DNA addcuts) 형성으로 회복할 수 없는 화학적 손상을 초래

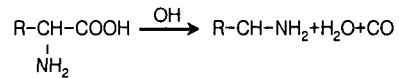
③단세포막의 인지질(磷脂質) 폴리에틸렌지방산의 측방체인 공격으로 폴리에틸렌지방산을 신속히 분해[10,11]하므로, 미생물을 사멸시키는 강력한 성질과 빠른 반응속도를 갖으며, 그밖에 암취제거, 탈색 등의 강한 특징을 나타낸다.

한편, 대장균은 세포핵이 체계적이고 복잡한 다른 고등생물과 달리 세포 내에 핵 분자들이 분산된 모습으로 단순 배열되어 세포분열에 따른 증식이 비교적 쉽게 이루어질 수 있으나, 상대적으로 외부의 공격에는 매우 취약하다.

과산화수소(H_2O_2)는 분해과정에서 수산기(OH)를 발생하므로 역시 미생물을 공격하거나 죽일 수도 있다. 과산화수소의 수중미생물 공격 유효농도는 $10\sim 50mg/l$ 에서 부유동물이나 조류식물을 사멸시키며, 1%의 H_2O_2 는 포낭과 휴면미생물까지 사멸시킨다.

따라서 수중생물을 예로 정리해 보면, 생물체의 세포막 두께는 $4\sim 7\mu m$ 로써 주로 단백질, 지방질, 다당류와 함께 물, 금속이온 등으로 이루어져있고, 인-글리세린지방산 분자에는 포화 및 불포화지방산이 각각 한 분자씩 포함되어있다.

또한, 단백질의 아미노산 펩타이드(peptide) 체인은 생명기능 유지에 가장 중요한 물질로써, 아래식에서와 같이 수산기는 아미노산을 산화분해하고 펩타이드 체인을 끊어 단백질의 성질을 변화시키는 강력한 성분으로 작용한다.



그리고 일부 아미노산은 메르캅도(mercapto) 초산 활성기단(즉, -SH基)을 가지고 있어서, 이것이 형성한 이황화결합은 단백질 조직유지의 주요 필수 결합이지만, 자유수산기는 이황화결합을 산화 단절시켜 단백질 공간구조와 성질변경 및 효소 활동성을 상실시켜 생명력을 잃게 한다.

뿐만 아니라, DNA는 생물체 내의 중요하고 큰 분자이며, 유전물질이다. 수산기가 DNA와 결합하면 DNA 가합물을 형성하여 DNA를 초기에 손상시키고, DNA 구조의 수산화나트륨 교환이나 상실, 또는 체인단절의 변화를 초래하며, DNA 분자 중 합수당소와 인산은 수산기의 공격으로 화학성이 손상된 후, DNA 구조와 기능에 영향을 주어 결국

세포사망을 초래하는 것으로 분석된다.

이와 함께, 투어머린 복합체 분말을 침적시킨 시험수의 분해반응에 따른 산성도(pH)와 전기전도도(σ)의 변화는 계속 조사중에 있다. 초기의 pH 및 σ 값은 각각 6.5와 60.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 측정되어 pH는 약 산성에서 중성 또는 약 알칼리성으로, 또 σ 는 초순수의 기준 값에 접근하는 변화를 보이면서 중요한 수질개선의 특징을 나타내고 있으나, 장시간의 경과에 따른 변화는 계속 조사중에 있다.

5. 결 론

투어머린 전기석의 복합소결체 및 EPD 전착필름의 특성을 확인하고, 이를 시료로 가공한 후 물에 대하여 산도, 전기전도도 및 세균(대장균) 반응을 조사하고 수질개선 효과에 대한 기초 연구를 수행하여 얻은 결과로부터 다음의 결론을 얻었다.

1) 투어머린 복합소결체와 그의 EPD전착막의 소결성 실험에서 유용한 타 물질과의 복합소결체 구성을 위한 양호한 소결 조건을 확보하였다.

2) 투어머린 복합소결체의 물 반응조사에서 산성도는 약산성에서 중성 또는 약 알칼리성으로, 전기전도도는 초순수의 기준 값 $\sigma=18.5\mu\text{S}/\text{cm}$ 에 접근하여 지속적인 변화를 보이면서 수질개선 효과와 그의 응용 가능성을 확인하였다.

3) 투어머린 침적 시험수의 대장균번식억제효과 조사에서 준비된 시험수의 대장균개체 수가 1300 (MPN/100ml)에서 24시간 경과 후 최소한 25% 이하 수준으로 격감된 300(MPN/100ml) 이하로 계수되어 대장균에 대한 번식억제효과 수준을 넘어 강한 살균효과 또는 항균작용이 있음을 확인하였다.

이상의 결과로부터 천연산 투어머린 및 그 복합소결체의 영구분극현상에 따른 미소전류 흐름은 자연계에 유익한 음이온을 제공해 주고, 미네랄 용출과 물 클러스터 세분화, 그리고 음이온발생과 관련 반응으로 수질을 부드럽고 맛있는 약 알칼리성수로 만들어주며, 특히 대장균 등의 세균번식억제 또는 살균효과의 뚜렷한 확인으로 다각적 수질개선 효과가 있음이 확인됨에 따라 그의 광범위한

응용 가능성을 조기에 확보하였다.

감사의 글

본 연구는 KISTEP지원사업 (과제번호: M6-0011-00-0043)과 (주)대승의 협력과 지원으로 수행되었음을 밝히며, 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] 中重治 外, 電子材料 세라믹스-윤기현 外2共譯, 半島出版社, 1993.
- [2] F. R. Sale, NOVEL SYNTHESIS AND PROCESSING OF CERAMICS, The university press of Cambridge, UK, 1994
- [3] Narendra B. Dahotre, T. S. Sudarshan, INTERMETALLIC AND CERAMIC COATINGS, Marcel Dekker, Inc., 1999.
- [4] Soh Deawha, et al., Preparation of Superconducting YBCO Thick Film by Electrophoresis, Physica C, Elsevier, 2000 .
- [5] Soh Deawha, et al., High Temperature Superconducting Thick Films by use of EPD Method(II), Eurasian Chem-Tech. J., 2003.
- [6] 白希堯 外3, 外來有害生物侵入性傳播災害和治理方法的研究, 自然雜誌, 24卷4號, 2002
- [7] 소대화 외, Tourmaline 전기석의 소결특성과 응용, KIMICS 춘계학술대회 논문집, p. 778, 2003.
- [8] 소대화 외, 해수적조현상과 선박안정수의 처리 방안, KIMICS 춘계학술대회 논문집, p. 772, 2003.
- [9] 白希堯, 白敏冬, 周曉見, 自然雜誌, vol. 24, No. 1, p. 26, 2002.
- [10] Di Giulio R.T., Washburn C.P., Wenning J.R., et al., Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 8, p. 1103, 1989
- [11] 孔繁翔, 環境生物學, 北京高等教育出版社, p. 68, 2000.