

## 붕소가 도핑된 다이아몬드 전극을 이용한 오존발생과 발생된 오존에 의한 미생물 살균 효과

유지영, 인진경 榮長 泰明<sup>\*</sup>, 藤嶋 昭<sup>\*\*</sup>, 박수길<sup>\*</sup>

충북대학교\*, Keio Univ. Univ<sup>\*\*</sup>. of Tokyo<sup>\*\*</sup>

### Disinfaction effect of bacteria with ozone generation by BDD electrode

Dept. of Industrial Chemical Eng., School of Process Eng., Chungbuk Natl Univ.,

San 48, Kaeshin, Heungduk, Cheongju, Chungbuk, Korea

\*Dept. of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University, Japan

\*\*Dept. of Applied Chemistry, School of Eng., The University of Tokyo, Japan

( Ji-Young Yoo, jin-kyoung In, Y. Einaga<sup>\*</sup>, A. Fujishima<sup>\*\*</sup>, Soo-Gil Park)

#### Abstract

Ozonic use of sterilization and heat treatment of raw material to extend the conservation period of food recently is increased by hard vegetable or microorganism sterilization purpose of fruit.

If ozone can create as is easy comparatively because do air or oxygen by raw material and schedule period passes, there is advantage that do not leave the second contaminant because being gotten restored by oxygen.

Also, because the effect is big to decolorization beside disinfection effect about microorganism, deodorization, disjoining of venomousness hazardous substance, food save, indoor air purge, good hand processing, hydrospace agricultural chemicals processing etc. the use extent is wide.

This research ran parallel a sterilization experiment of E.coli colitis germs by ozone that manufacture ozonizer that use doped diamond maund electrode (BDD) by boron and searched special quality electrochemistry enemy of the ozonizer and is created.

After cultivate E.coli colitis germs during 37C 1 day is LB ship, after do ozonation, was sterilized more than 90% by ozone as result that examine disinfection effect by substance microscope and could confirm excellency of diamond electrode.

**Key Words :** boron-doped diamond(BDD), ozone

#### 1. 서 론

오존은 강력한 산화제로 살균, 소독, 탈색, 털취 등의 효과등이 우수하고 화학적 성질이 잔류하지 않으므로 최종적으로 산소로 돌아가서 이차 공해를 일으키지 않기 때문에 살균과 열처리가 힘든 야채나 과일의 미생물 살균 목적으로 그 사용이 증가되고 있는 실정이다.<sup>[1]</sup> 전기분해식 오존발생기는 고전압 방식의 오존 발생방식이 전혀 다르고

발생기 용량도 고전압 방식에 비하여 소규모(통상 100g/hr 이하)이나 많은 장점을 가지고 있다.<sup>[2-4]</sup> 기존의 전기분해식 오존발생기는 이산화납 등의 전극을 이용하여 오존을 발생시켰으나, 이를 전극은 장시간 운전 시 전극의 구조가 바뀌고 표면 또한 오염되거나 노화되는 등의 문제점을 안고 있어 영구적으로 사용하기에는 부적합하지만, 붕소가 도핑된 다이아몬드전극은 탁월한 경도, 우수한 물리적·화학적 안정성, 내구성을 지니는 매우 기대되는 재료이다. 또한 넓은 전위창과 낮은 잔류전류로

인해 많은 관심이 집중되고 있다.[5-10]

따라서, 본 연구에서는 전도성 다이아몬드 전극을 이용하여 오존발생기를 제작하고, 그 오존 발생기의에서 발생된 오존을 생성하여 오존수를 만들고 그 오존수와 UV lamp를 동시에 투여하여 미생물 살균 실험을 하여 다이아몬드 전극을 이용하여 발생시킨 오존의 미생물 살균효과를 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험장치

전해system과 전해cell은 Fig. 1과 Fig. 2에 나타나 있다. 셀은 테프론을 사용하여 제작하였고, 집전체로는 Cu를 사용하였으며, cathode로는 Pt plate를 사용하였다. 전해질로는 1M의  $H_2SO_4$  수용액을 사용하였다. 우선  $H_2SO_4$  수용액은 펌프를 통해 셀 속으로 들어가게 된다. 셀속에는 다이아몬드 전극이 anode, Pt plate가 cathode로 Power Supply에 연결되어 있으며, 다이아몬드 전극에서는 오존, 산소가, 백금전극에서는 수소가 발생하게 된다. 여기서 발생된 가스들과 미 반응 전해질은 다시 관을 통해  $H_2SO_4$  수용액 통속으로 들어가게 된다. 통속에서 가스들은 다시 관을 통해 KI 용액속으로 버블링 된다. 이 순환과정 중 반응기 내부에서 열이 발생하지만 전해질의 계속적인 Cooling System 순환에 의해 발생열은 감소하게 되고, 반응에 의해 생성된 발생가스를 모두 포집할 수 있다는 장점을 가지게 된다. 상온에서의 실험을 위하여 반응기를 별도의 냉각기에 넣어 저온 특성을 실험하였다. 또한 동시에 uv lamp 254nm를 동시에 투여하며 실험을 진행하였다.

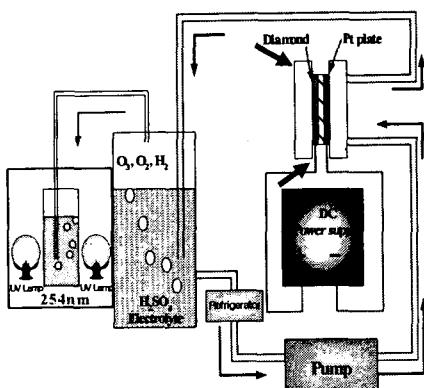


Fig. 1. Schematic diagram of ozone generation system and electrolysis cell.

이 장치에 쓰인 전기화학 셀은 Fig 2에 나타내었다. 테프론 판으로 전체적인 셀을 구성하고 실리콘 고무를 이용하여 셀을 밀폐하였다. 다이아몬드 전극은 실버 페이스트를 이용하여 구리 접전체와 접착시켰고, Pt plate의 경우도 동일한 방법으로 접착하였다. 실버 페이스트와 전극과의 접점의 힘을 주면서  $H_2SO_4$  수용액에 견디게 할 수 있도록 접점 부분을 내 산성 에폭시로 견고함을 도모하였다.

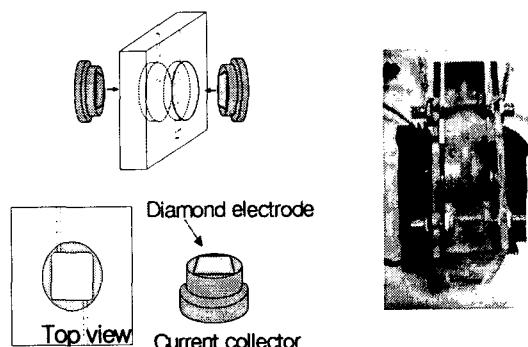


Fig. 2. Real Image of electrolysis flow cell.

### 2.2 실험 방법

e.coli 대장균은 37°C를 유지하며 LB배지에 하루 동안 배양하였으며, 오존수는 BDD전극을 이용한 오존발생기를 사용하여 각각 5,10,15,20ppm 농도의 오존수를 준비했다. 배양된 배지에 각각 5,10,15,20ppm의 오존수를 주입한 후 60초가 지난 후에 원심분리를 통하여 오존수를 제거하였다 그리고 이를 다시 고체 배지에 도포시키고 하루 동안 배양시킨 후 배양된 대장균의 콜론수를 관찰하였다. 2차 실험은 동일한 조건에서 세균이 배양된 배지에 각각 염소수와 오존수를 주입하여 염소와 오존의 살균력을 비교해 보았다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 오존 수에 의한 e.coli 대장균의 살균효과 (농도와 시간)

Fig. 3은 LB 배지에 e.coli 대장균을 하루동안 배양한 초기 image와 오존수의 농도를 각각 5,10,15,20ppm으로 하여 오존 살균 실험을 한 image이다. 농도에 따라 대장균의 감소비율이 현저한 차이를 보였으며, 특히 농도가 5~10ppm일 때

의 살균효과가 뛰어남을 보였다. 이로써 오존에 의 한 대장균의 살균 효과를 확인할 수가 있었다.

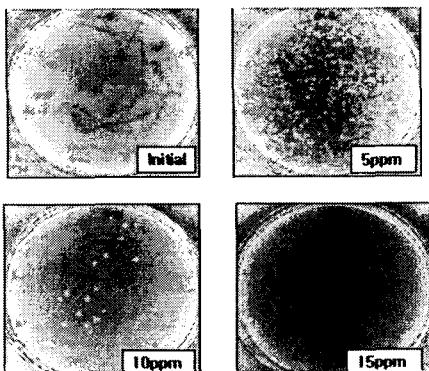


Fig. 3. Disinfection by ozone(concentration).

Fig. 4. 은 LB 배지 위에 e.coli 대장균을 하루동안 배양한 초기 image와 시간간격을 0s, 30s, 60s, 90s로 두고 살균 실험을 한 image이다. 실험결과 시간이 90초가 경과하면 대장균이 거의 배양되지 않는 것으로 보아 오존을 주입한 후 90초 이내에 살균이 일어남을 보였다.

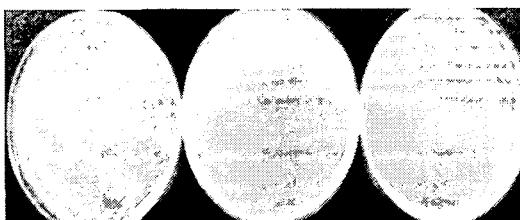


Fig. 4. Disinfection by ozone(time).

### 3.2 염소와 오존의 대장균 살균효과 비교

Figure. 5 는 염소와 오존의 대장균 살균 효과 비교 image이다. 오존과 염소의 농도를 모두 10 ppm 으로 하고 모든 조건을 동일하게 하여 실험하였다. 실험 결과 같은 조건에서 염소를 주입하였을 때 보다 오존을 주입하였을 때 살균효과가 약 10~30배 정도 우수함을 알 수 있었다

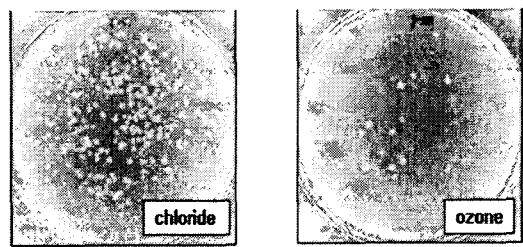


Fig. 5. Compare ozone with chloride of disinfection.

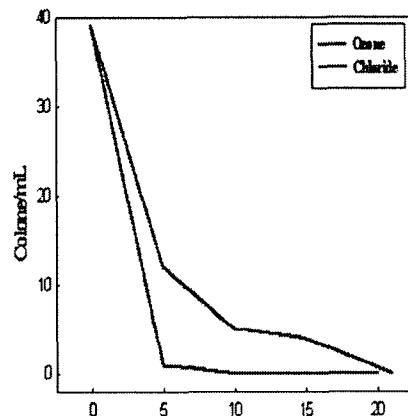


Fig. 6. Compare ozone with chloride of disinfection(graph).

Figure. 6 은 오존수와 염소수의 살균력을 비교한 그래프이다. 세균이 배양된 배지에 동일한 조건에서 오존수와 염소수를 주입하고 이를 다시 고체 배지에 배양시킨 후 배지에 배양된 세균의 콜론수를 세어 보았다. 그 결과 오존을 주입한 배지에서는 세균의 수가 현저하게 줄어듦을 보이나 염소수를 주입한 배지에서는 오존수 보다 완만한 수의 감소를 보였다. 이 실험결과로 오존수의 살균력이 뛰어남을 알 수 있다.

### 4. 결 론

기존의 전극을 대신할 새로운 전극으로 다이아몬드를 이용하여 오존발생기를 제작하였고, 전극의 영구화와 더 높은 효율을 얻었다. 특히 장시간 내구성 실험 시 PbO<sub>2</sub>전극은 시간이 경과함에 따라 오존 발생량이 점점 감소하나, 다이아몬드 전극은

일정한 오존 발생량을 항상 유지하였을 뿐만 아니라 전극의 표면에 아무 변화가 없는 것을 확인하였다. 본 실험에서는 이런 우수한 다이아몬드 전극을 사용하여 오존발생기를 제작하여 오존을 발생시켰다. 그리고 오존의 살균효과를 알아보기 위하여 발생된 오존을 이용하여 살균실험을 진행하였다. 실험결과 오존은 염소보다 낮은 농도에서도 그 살균력이 매우 뛰어났으며 특히 염소에 비하여 그 살균 효과가 10~30배 정도 우수함을 보았다.

### 감사의 글

본 연구는 2003.년도 충청북도 환경보호 생물산업 연구비 지원(Project 01MB9)에 의해서 이루어졌습니다.

### 참고 문헌

- [1] A. A. Rouse, J. B. Bernhard, E. D. Sosa, D. E. Golden, *Appl. Phys. Lett.*, **75**,3417, (1999)
- [2] J. W. Lindsay, J. M. Larson, S. L. Girshick, *Diamond Relat. Mater.* **6**, 481, (1997)
- [3] H. B. Martin, A. Argoitia, J. C. Angus, U. Landau, *J. Electrochem. Soc.*, **146**,2959, (1999)
- [4] Y. Einaga, Gyu-sik Kim, Soo-Gil Park, A. Fujishima, *Diamond and Related Materials* **10**, 3-7, (2001)
- [6] J.C.Angus, C.C.Hayman, *Scienc*,**241**,913, (1988)
- [7] W.A.Yarbrough, R.Messier, *Science* ,**247**, 688, (1990)
- [8] W. Piekarczyk, W. A. Yarbrough, *J. Cryst. Growth* , **108**, 583,(1991).
- [9] K. Hirabayashi, Y. Hirose, *Diamond Relat. Mater.* **5**, 48, (1996)
- [10] E.Popă, Y.Kubota, D. A. Truk, and A. Fujishima, *Anal. Chem.*, in press.