

UV-TiO₂ 광촉매 반응기에 의한 미생물의 살균효과

김종곤 · 신용국¹ · 이영상² · 김용호² · 김시욱*

조선대학교 환경공학부, ¹조선대학교 생물신소재 센터, ²순천향대학교 자원과학부

두가지 형태(1단 반응기와 2단 반응기)의 UV-TiO₂ 광촉매 시스템과 3가지 형태의 TiO₂가 코팅된 촉매를 이용하여 미생물에 대한 살균효과를 살펴보았다. 첫번째 형태는 석영관에 TiO₂가 박막증착된 것이고 두번째 형태는 glass bead 표면에 TiO₂가 코팅된 형태이며 세번째는 alginate bead에 TiO₂가 혼합된 형태이다. 1분동안 UV를 조사하였을 때 1단 반응기에서 TiO₂가 박막증착된 석영관과 TiO₂가 코팅된 glass bead의 살균효율은 각각 63.2%와 89.9%이었다. 반응기에 기포를 주입했을 때의 살균효율은 glass bead의 경우 95%로 기포를 주입하지 않았을 때의 90.6%보다 훨씬 효과적이었다. 기포를 주입하면서 광촉매로 alginate bead에 TiO₂가 혼합된 것을 이용하였을 경우의 살균효율은 86%이었다. TiO₂가 코팅된 glass bead를 이용한 반응기에 기포를 주입하면서 H₂O₂를 처리하였을 때의 살균정도는 미량농도에서도 매우 효과적이었다. 1단 반응기보다 2단 반응기에서의 살균효율이 더욱 증가하였으며 *E. coli*에 대한 살균효과가 *S. cerevisiae*보다 더 높게 나타났다.

Key words □ bactericidal effect, UV-TiO₂ photocatalytic system

서 론

최근에 개발된 새로운 살균법으로 UV와 TiO₂ 광촉매를 이용한 미생물 살균에 대한 연구가 활발해지고 있는데(10,14,21, 31,32,35), 특히 의학분야에서는 백혈병을 일으키는 세포를 죽이거나(20) 방광세포에 존재하는 암세포를 제거하는데 TiO₂를 이용하기도 하였다(11,24). TiO₂ 광촉매는 빛을 이용한 광산화반응을 유발함으로써 각종 유기오염물질(2,27,30,33) 및 난분해성물질의 제거에도 이용되고 있다(25,30,33).

이런 UV와 TiO₂를 이용한 산화처리방법은 고급 산화법(Advanced Oxidation Process: AOP)의 일종이며 AOP 산화법에 관한 연구가 처음으로 시작된 것은 미국과 일본에서 산업폐수처리에 적용하기 시작된 것에서 비롯되었다. 최근에는 폐수 뿐 아니라 상수처리에 AOP 산화법의 응용이 점차 확대되고 있으며 지하수의 trichloroethylene와 tetrachloroethylene 같은 미량 유기물 제거(16)와 지표수의 맛·냄새 유발물질인 지오스민 및 methylisoborneol 제거, 기타 산화 부산물 생성을 억제하는 방안으로의 응용이 검토되고 있다. AOP 산화방법은 기존의 산화제보다 월등한 산화력을 가지는 OH 라디칼을 중간물질로 생성시켜 오염물질을 제거하는 공법을 말하는데, AOP의 종류로는 오존/UV, 오존/H₂O₂, H₂O₂/UV, Fenton 산화, electron beam irradiation 등의 AOP 공정과 광촉매 산화공정 등을 예로 들 수 있다. 이 방법들의 공통점은 OH 라디칼을 이용해 유해물질을 산화처리하는 방법이며, OH 라디칼은 유기물과의 반응속도 상수가

10⁹~10¹⁰ M⁻¹s⁻¹로 매우 빠르고 거의 모든 유기물과 골고루 반응한다는 뛰어난 장점을 가지고 있어 모든 AOP 공정은 가능한 많은 양의 OH 라디칼을 생성하는데 목적을 두고 있다(15-18).

광촉매 산화공정 가운데 UV/TiO₂ 방법은 비교적 긴 파장의 자외선인 300~400 nm 범위의 파장대의 광에너지를 TiO₂ 촉매에 조사하여 TiO₂ 표면에 중간물질로 생성된 OH 라디칼을 이용하여 유기물을 제거하는 방법이다. 이 방법은 비교적 적은 에너지를 이용해서 유기물을 제거할 수 있고 태양광을 자외선 에너지원으로 이용할 경우, 획기적으로 에너지를 절감할 수 있다는 장점 때문에 최근에 활발하게 연구가 진행되고 있다. 그리고 반응계에 산화제를 첨가하거나(28,29), 전이금속을 광촉매에 도핑하였을 경우에 광촉매 반응의 효율이 증가하는 것으로 보고되어 있다(9,19). 또한 광촉매에 의한 각종 유기물의 광분해 반응에서 반응 메커니즘과 반응속도식 등의 기초연구 이외에도 광촉매 반응을 상용화하기 위해 고정화시킨 광촉매를 이용하여 유기물의 분해반응을 연구하기도 하였다(4,7,34).

TiO₂ 광촉매는 유독한 약품 등을 사용하지 않고, 화석연료를 사용하지 않으며, 태양광 등의 광에너지로 분해가 어려운 각종 화학물질을 안전하고 용이하게 분해시킬 수가 있으며(12,22) 살균 등도 가능하기 때문에, 환경을 배려한 환경정화재료로서 각광받고 있다(20,23). 광촉매 반응의 원리는 Fig. 1에 나타내었으며 Fig. 1의 과정을 거쳐서 생성된 OH 라디칼이 유기물과 반응해서 유기물을 제거하게 되는데, 일부 학자들은 OH 라디칼 이외에도 TiO₂ 표면에 유기물이 흡착되어 valence band에서는 양공에 의해 산화가 이루어지고 conduction band에서는 전자에 의해 환원이 이루어져서 유기물이 분해 제거된다는 주장도 하고 있다(6,26). 또한 H₂O₂나 iron을 촉매로 사용하여 TiO₂ 광반응의 효과를 높이기도 하였다(8,13,36). 그리고 TiO₂ 광반응의 최적화를 위해서

*To whom correspondence should be addressed.
Tel : 062-230-6649, Fax : 062-225-6040
E-mail : swkim@mail.chosun.ac.kr

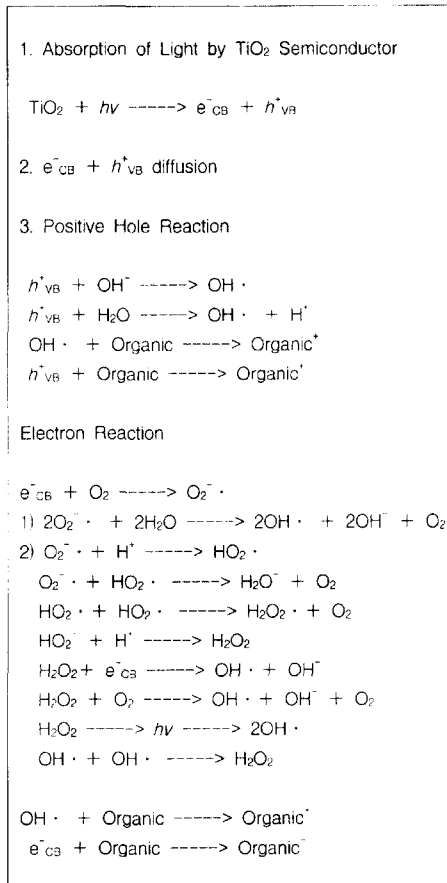


Fig. 1. Reaction mechanisms of TiO₂ with ultraviolet.

는 Re, DO, TOC level (COD), alkalinity, UV flux, electron acceptor, TiO₂, color/turbidity와 같은 인자를 고려하여야 한다.

TiO₂ 광분해를 이용한 많은 연구 활동에도 불구하고 농작물 등에 많은 피해를 주는 여러 미생물들을 살균하기 위한 TiO₂ 광분해 응용에 대한 연구 활동은 아직 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 단시간(15분) 이내에 90% 이상의 살균효과를 나타내는 살균조건을 구하고자 본 실험에서 제조한 몇 가지 형태의 TiO₂ 촉매들을 이용하여 살균효과를 측정하였으며, 또한 경제성이 있으면서 최대 살균효과를 나타내는 살균 장치를 고안하여 살균효과를 측정하였다.

재료 및 방법

사용균주 및 배지

본 실험에서는 분리균주인 *Escherichia coli* Y1090과 한국생명공학연구원의 유전자은행(Korean Collection for Type Cultures)에서 분양받은 *Saccharomyces cerevisiae* KCTC 1199를 사용하였다. 세균의 배양은 LB 배지(pH 7.0, 37°C)를 사용하였고 효모는 YM 배지(pH 7.0, 24°C)에서 24시간 동안 진탕 배양하였다. 본 살균실험에는 모두 *E. coli*를 대상으로 하였으며 미생물 살균효과 비교실험에서 *S. cerevisiae*를 사용하였다.

살균효과측정

모든 실험에서의 세포농도는 분광 광도계(Ultraspac 2000, Pharmacia Biotech, Upsal, Sweden)로 600 nm에서 흡광도 0.7인 균체를 취하여 50 mM의 potassium phosphate buffer (pH 7.0)와 0.9% NaCl 용액을 사용하여 연속희석 방법으로 결정하였다. 살균효과측정은 반응기에 희석수를 넣고 일정한 농도의 균을 접종한 뒤 5분간 순환펌프를 이용하여 희석수와 균을 완전히 혼합한 다음 초기 균체의 농도측정을 위해 시료를 채취하고 자외선 조사와 동시에 그로부터 15분간 매분별로 시료를 채취하였다. 자외선-광촉매 반응 후 살아남은 균체는 적정농도로 희석하여 영양한천배지에 100 μl씩 도말하고 24시간 배양 후 계수하였다. 살균효과를 높이기 위해 처리된 H₂O₂의 농도는 각각 10~25 mg/l로 조절하였고 NaClO의 농도는 각각 0.5~50 mg/l로 변화시키면서 각각의 살균효과를 알아보았으며, 잔존된 H₂O₂의 농도는 간접요오드 적정법(3)을 이용하여 측정하였다.

광촉매 및 자외선원

본 실험에서 사용한 자외선원으로는 254 nm에서 최대 39 watt의 방출량을 내는 850 mm 길이의 자외선 램프(Philips, USA)를 사용하였다. 광촉매로서는 apatite를 함유하고 있어 산화능력이 높은 TiO₂ (Jupiter F4-APS, Showa Denko, Japan)용액과 anatase (Sigma, USA) 결정을 적당히 희석하여 glass bead에 코팅하였거나 석영관에 박막증착시켰으며 alginate bead의 경우 희석된 TiO₂ 용액과 혼합하여 제조하였다.

광촉매 코팅방법

Glass bead (5 mm)에 코팅한 광촉매는 bead의 막표면이 가능한 한 넓게 되도록 하기 위하여 1:500으로 희석한 Jupiter TiO₂ 용액을 glass bead에 적신 후 100°C에서 24시간 동안 단순히 열처리하여 실험에 사용하였다. 반면 석영관에 TiO₂ 광촉매를 박막증착한 것은 TiO₂ 광촉매제 결정을 chemical vapor deposition 방식으로 박막증착시킨 형태로서 석영관을 지지대로 하여 TiO₂ tablet (density : 4.260, Z-ratio : 0.4, Merckd-6100 Darm Stadt Co.)를 이용하였으며, TiO₂ tablet에 electron beam (5 kv) 발생기 (Leybold Inffcon Inc.)를 이용하여 1,800 ~ 2,200°C의 증발온도 이상으로 높여 TiO₂를 증발시키고 로내 온도는 310°C, 증착율은 3.5 Å/sec를 유지하고 내부압력을 2.0 × 10⁻⁵ torr의 진공하에서 증착용 석영관을 1,000 rpm으로 회전시키면서 두께를 7,000 Å으로 표면을 일정하게 증착시켜 실험에 사용하였다. Alginate bead의 경우 TiO₂의 농도를 0.1%로 조절하고 4%의 alginate 용액과 1:1로 혼합하여 immobilizing apparatus (MIA-1, EYELA, Japan)를 이용하였으며, 0.1 M CaCl₂ 용액에 적하시켜 직경이 4 mm인 bead를 제조하였다. 만들어진 bead는 증류수로 몇 차례 세척한 후 증류수에 담귀 보관하고 실험에 사용할 때는 0.9% NaCl 용액과 함께 사용하였다.

반응장치

본 실험에 사용된 반응기는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 1단 반응기는 내경이 55 mm이고, 길이가 950 mm인 pyrex관 내부에

결 과

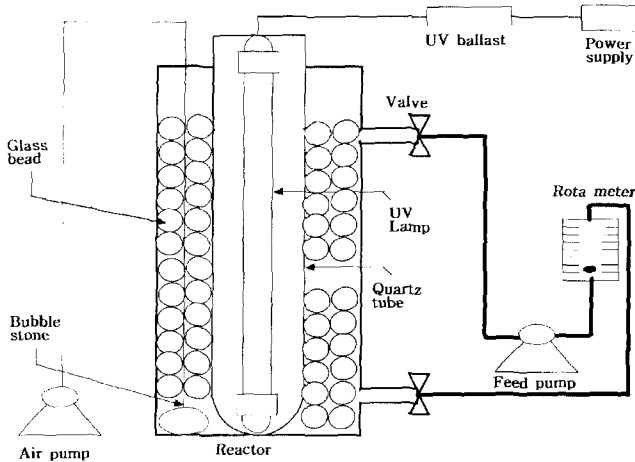


Fig. 2. Schematic diagram of one-phase UV-TiO₂ photoreactor.

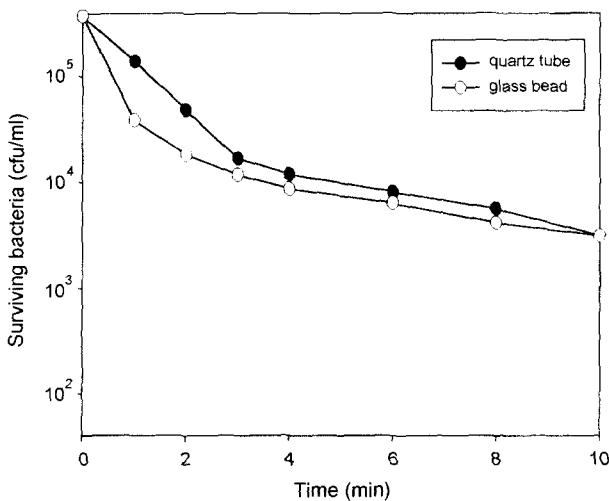


Fig. 3. Comparison of bactericidal effect between thin-film TiO₂-coated quartz tube and TiO₂-coated glass bead.

내경이 21 mm, 길이 1 m인 석영관을 넣고 그 안에 자외선 램프를 넣은 후 순환식으로 실험하였다. 수용액의 흐름은 순환 펌프(PH-80-D, Hanil)를 이용하여 2.5 l/min의 유속으로 일정하게 유지하였고, 반응기 하단부에서 상층부로 순환하는 형식을 취하였다. 기포주입을 이용한 실험에서는 유리관 안쪽의 바닥에 기포 발생기를 설치하여 공기를 주입하였다. 2단 반응기는 내경이 55 mm이고 길이가 720 mm인 2개의 pyrex 관을 가로로 뉘여 병렬 형태로 연결하였다. 1단 반응기와는 달리 석영관을 넣지 않고 직접 자외선 램프를 구멍이 뚫린 silicone 마개에 끼워 pyrex 관 양끝을 막은 뒤 순환식으로 실험하였다. 또한 기포주입을 위해 일정하게 구멍이 뚫린 관을 자외선 램프 하단에 설치하였다. 수용액의 흐름은 순환펌프(ND 300 KT. 18, KNF FLO-DOS)를 이용하여 2 l/min의 유속으로 일정하게 유지하였으며, 반응기 하단부에서 상층부로 순환하는 형식을 취하였다. 수용액의 유량은 반응기 하단부에 유량 조정조를 설치하여 조절하였다.

TiO₂로 박막증착된 석영관과 TiO₂로 코팅된 glass bead의 살균효과 비교

Fig. 3에 1단 반응기에서 TiO₂로 박막증착된 석영관과 TiO₂가 코팅된 glass bead 사이의 *E. coli*에 대한 비교실험 결과를 나타내었다. TiO₂로 박막증착된 석영관에서는 1분 동안에 3.8×10⁵ cells/ml에서 1.4×10⁵ cell/ml로 63.2%의 살균효과를 나타냈고, 2분 후에는 4.8×10⁴ cells/ml로 87.3%의 살균효과를 나타냈으며 10분 후에는 99%의 살균효과를 나타내었다. 반면 광촉매로 TiO₂가 코팅된 glass bead를 넣었을 경우에는 초기 개체수가 3.8×10⁵ cells/ml에서 1분 동안에 4.2×10⁴ cells/ml로 89.9%의 살균효과를 나타냈고, 2분 후에는 1.8×10⁴ cells/ml로 95.2%의 살균효과를 나타냈으며 10분 후에는 99%의 살균효과를 나타내었다. 즉 TiO₂로 박막증착된 석영관보다 광촉매로 TiO₂를 코팅한 glass bead를 이용 것이 반응초기에 훨씬 더 높은 살균효과를 나타내었다.

기포의 영향

1단 반응기에서 TiO₂로 코팅된 glass bead에 기포발생기를 이용하여 기포를 넣어주었을 때와 그렇지 않은 경우의 살균효과를 알아보았다. 기포를 넣지 않은 경우에는 Fig. 4에서와 같이 1분 동안에 7.1×10³ cells/ml에서 668 cells/ml로 90.6%의 살균효과를 나타냈고, 15분 후에는 70 cells/ml의 개체가 생존하였다. 같은 시간동안에 기포를 주입하였을 때의 살균효과에서는 1분 후에 7.1×10³ cells/ml에서 357 cells/ml로 95%의 살균효과를 나타냈고, 15분 후에는 13 cells/ml개의 개체만이 생존하여 기포를 주입하였을 경우가 그렇지 않은 경우보다 반응초기에 더 높은 살균효과를 나타내었다.

TiO₂가 혼합된 alginate bead의 살균효과

1단 반응기에서 TiO₂를 이용한 촉매들 가운데 TiO₂로 코팅된

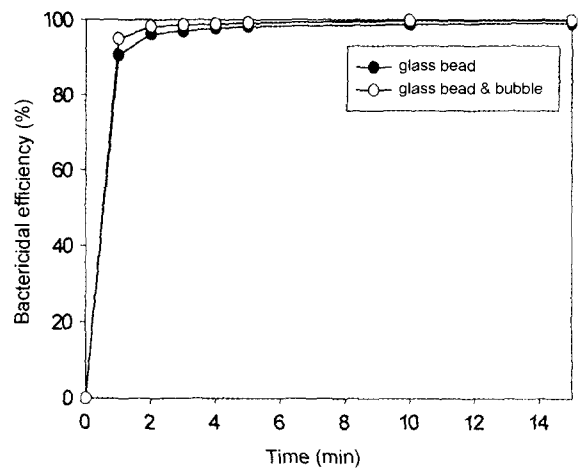


Fig. 4. Effect of air bubble on the bactericidal efficiency in the UV TiO₂ photocatalytic system.

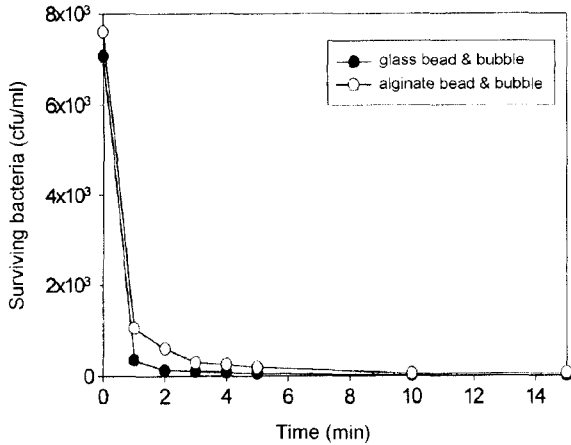


Fig. 5. Bactericidal effect of TiO_2 -mixed alginate bead.

glass bead와 TiO_2 가 혼합된 alginate bead에 대한 실험은 Fig. 5에 나타내었다. Alginate bead의 경우에는 1분 동안 7.6×10^3 cells/ml에서 1.1×10^3 cells/ml로 86%의 살균효과를 보였고 15분 후에는 70개의 개체가 남아 99%의 살균효과를 나타내었지만 위의 실험결과에서 나타난 glass bead 촉매에 비해 살균 초기의 살균효과가 약간 떨어지는 것이 관찰되었다.

반응액에 H_2O_2 를 첨가했을 때의 살균효과

광촉매에 의한 살균효과를 더욱 높이기 위해 살균제인 H_2O_2 의 농도를 조절하면서 TiO_2 가 코팅된 glass bead가 들어있는 1단 반응기에 기포를 넣어 주었을 때와 동일한 방법으로 실험을 수행한 결과 Fig. 6(a)에 나타난 바와 같이 1분 후의 살균효과가 각각 96.7, 97.7, 98.2, 99%의 살균효과를 보였으며 H_2O_2 를 25 mg/l를 주입했을 경우 5분 후에는 완전히 살균되었음을 알 수 있었다. 또한 UV조사 없이 과산화수소에 의한 살균효과를 Fig. 6(b)에 비교실험으로 나타내었다. 과산화수소의 주입 최고 농도인 25 mg/l의 경우에도 UV조사가 없는 경우는 15분 동안의 살균효과가 51%밖에 되지 않았다.

광촉매 살균 후의 잔존된 H_2O_2 량은 Fig. 6(c)와 같이 관찰되었다. 초기 농도를 500 mg/l로 했을 때 15분 후의 농도가 118.4 mg/l 이었고, 광촉매에 UV를 조사하지 3시간 후에 농도가 1.3 mg/l로 감소하였다. 100 mg/l의 경우 15분 후 22.3 mg/l이었고, 2시간 후에는 1.3 mg/l로 감소하였으며 75 mg/l의 경우에는 15분 후에 15.6 mg/l, 30분 후 1.8 mg/l, 60분 후 0.6 mg/l이었다. 초기 농도를 50 mg/l로 조정했을 때는 15분 후 9.2 mg/l로 감소하였고, 30분에는 1.3 mg/l 그리고 1시간 후에는 검출되지 않았다. 25 mg/l의 H_2O_2 를 넣었을 때도 50 mg/l의 H_2O_2 를 넣었을 때와 유사하게 15분 후에 7.1 mg/l의 H_2O_2 가 검출되었고 30분 후에는 0.89 mg/l로 감소하였으며 1시간 후에는 검출되지 않았다.

2단 반응기에서의 살균 효과

TiO_2 로 코팅한 glass bead에 기포를 주입하면서 반응기를 2단

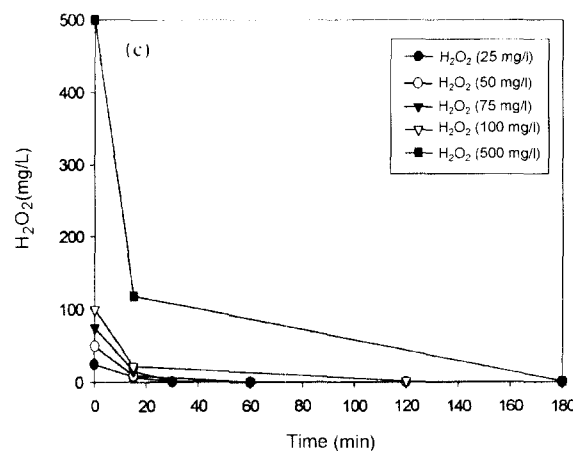
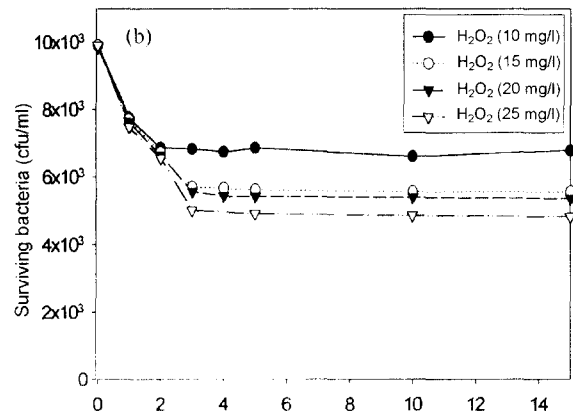
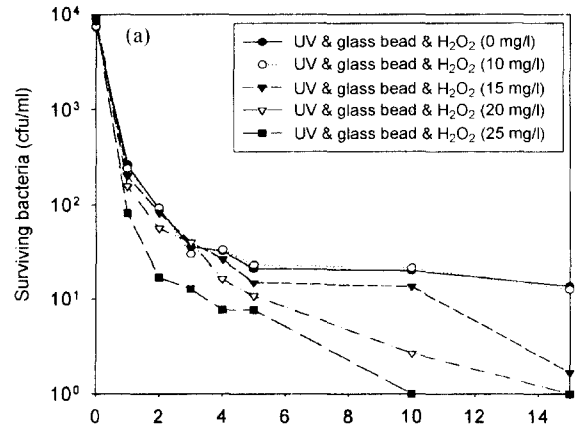


Fig. 6. (a) Synergistic effect of H_2O_2 on the bactericidal efficiency in the UV- TiO_2 photocatalytic system, (b) Bactericidal effect of H_2O_2 without UV- TiO_2 photoreaction, (c) Decrease of residual H_2O_2 concentration during reaction.

으로 설치했을 때의 살균효과를 1단으로 설치했을 때와 비교한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 반응기를 2단으로 설치했을 경우 초기 개체수 7.3×10^3 cells/ml에서 1분 동안에 266 cell/ml로 96.4%의 살균효과를 나타내었고 이것은 1단으로 설치했을 경우의 95% 살균효과와 비교했을 때 약 1.4% 높은 효과를 나타내었

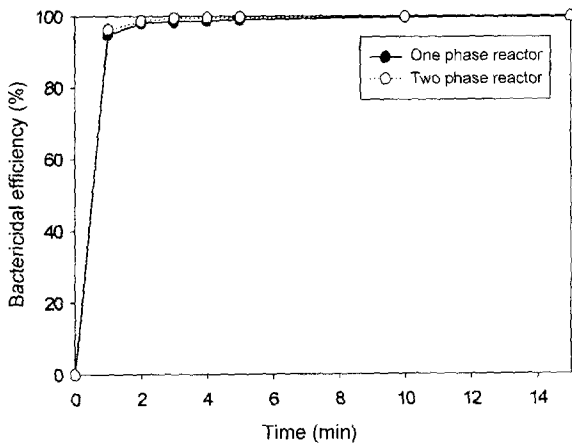


Fig. 7. Comparison of bactericidal efficiency between one-phase and two-phase photocatalytic system.

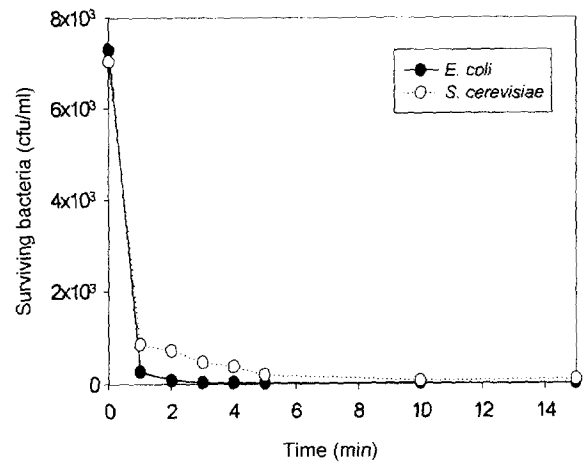


Fig. 8. Comparison of killing effect between *E. coli* and *S. cerevisiae*.

다. 15분 후 살균이 끝났을 때는 99.8%의 살균효과를 나타내어 1단 반응기를 사용할 때와 유사한 결과를 나타내었다.

세균과 효모에 대한 살균효과 비교

TiO₂를 코팅한 glass bead를 넣고 기포를 주입시키는 2단 반응기에서 균종간의 살균효과를 알아보기 위한 *E. coli*와 *S. cerevisiae*의 살균효과를 Fig. 8에 나타내었다. *E. coli*의 경우 초기 개체수 7.3×10^3 cells/ml에서 1분 동안에 266 cells/ml로 96.4%의 살균효과를 나타내었고 15분 후에는 99.8%의 살균효과를 내는 반면, 효모인 *S. cerevisiae*는 초기 개체수 7.0×10^3 cells/ml에서 1분 동안에 850 cells/ml로 87.9%의 살균효과를 보였고 15분 후에는 98.6%의 살균효과를 나타내었다. 따라서 2단 반응기를 사용했을 때 효모인 *S. cerevisiae* 보다는 *E. coli*에 대한 살균효과가 더 큰 것을 관찰하였다.

2단 반응기의 반응액에 NaClO를 첨가했을 때의 살균효과

H₂O₂와 같이 *E. coli*에 대한 살균효과를 증대시키기 위해 염소 소독제의 하나인 NaClO의 유효 염소농도를 조절하면서 1단 반응기에 H₂O₂를 첨가했을 때와 동일한 방법으로 2단 반응기에서 실험을 수행하였다. 저농도의 유효 염소량을 0.5 mg/l, 1 mg/l 그리고 1.5 mg/l로 각각 주입했을 때는 모든 농도에서 초기 1분 동안의 살균효과가 96.4%를 보였고 15분 살균 후에도 TiO₂를 코팅한 glass bead를 넣고 기포를 주입시키는 2단 반응기에서의 살균효과와 비슷한 결과를 나타내어 더욱 증가된 살균효과는 관찰되지 않았다. 그러나 유효 염소량을 10 mg/l, 30 mg/l 그리고 50 mg/l로 각각 주입했을 경우 Fig. 9에서와 같이 초기 1분 동안의 살균율이 각각 97.7%, 98.5%, 99.6%를 나타내었고 15분 후에는 50 mg/l의 농도를 주입했을 때 99.98%의 높은 살균효과를 보였다.

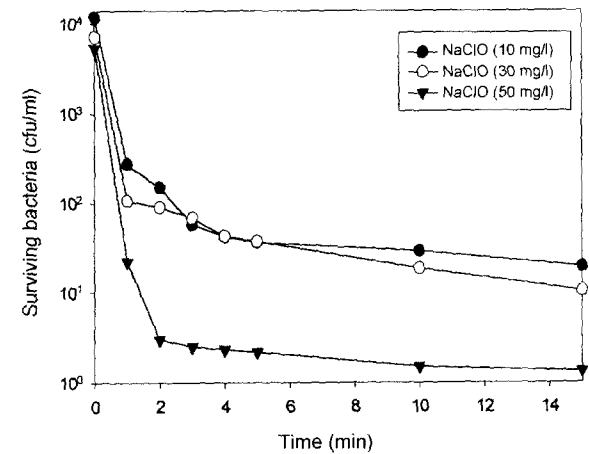


Fig. 9. Synergistic effect of NaClO on the bactericidal efficiency in the UV- TiO₂ photocatalytic system.

석영관에 박막증착시킨 것보다는 표면적이 더 넓은 glass bead에 코팅한 광촉매가 초기살균에 있어서 더욱 효과가 있었다. 또한 본 실험에 사용된 촉매들 모두 UV를 조사하면서 기포를 불어넣어 주었을 때 더 높은 살균효과를 나타냈는데 이는 조사된 UV에 의해 TiO₂로부터 생성된 전자와 정공이 폭기를 시킴으로써 증가된 용존산소와 반응하여 더욱 많은 OH 라디칼이 형성되었을 것으로 생각된다(1).

각 촉매별 살균효과에서 보면 코팅된 glass bead가 가장 우수하였으며, 다음은 박막증착된 석영관이었고, glass bead와 비슷한 효율을 보일 것으로 기대되었던 alginate bead는 예상외로 좋은 효과를 나타내지 못하였다. 그 이유는 alginate bead 역시 glass bead와 같이 bead 자체의 표면적은 넓지만 glass bead와는 달리 가볍고 말랑말랑하여 물이 순환할 때 고정되지 못하고 물의 흐름에 따라 이동하여 반응기의 한쪽으로 밀집하기 때문에 UV와 촉매간의 반응 표면적이 감소한 것으로 사료된다.

적은 양의 H₂O₂의 첨가에 의해 살균효과가 단시간에 높게 나타났으며 H₂O₂의 분해 역시 빨리 일어나는 것으로 보아 광촉매 살균시 소량의 H₂O₂를 첨가하는 것이 매우 효율적인 것으로 판

고 찰

자외선 광촉매 반응기를 이용한 살균실험에 이용된 광촉매 중

단된다.

반응기를 2단으로 설치할 경우 반응기가 하나일 때보다 좀 더 나은 살균효과를 나타내었고 *E. coli*와 *S. cerevisiae*의 살균 비교 실험에서는 세균보다는 효모인 *S. cerevisiae*의 살균효과가 떨어지는 것을 관찰할 수 있었다. 하지만 15분 동안의 살균 후에는 *S. cerevisiae* 역시 99%의 높은 살균효과를 나타내었다(4).

1단 반응기에서와 같이 살균효과를 보다 더 높이기 위해 2단 반응기에 살균제인 NaClO를 저농도와 고농도로 나누어 첨가하였을 경우 저농도에서는 특별한 살균효과가 나타나지 않았는데 이는 본 살균장치의 살균시간이 너무 짧아서 저농도의 염소량으로 염소 소독에 대한 기대 효과를 얻지 못한 것으로 생각되며 염소를 고농도로 높였을 경우 살균효과가 증가했음을 관찰할 수 있었다. 하지만 이 경우에는 수용액 내에서 염소 냄새가 발생했으며 따라서, 살균제를 첨가할 경우에는 염소보다는 과산화수소를 첨가하는 것이 더 바람직한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음.

참고문헌

- 강준원, 박훈수, 최광호. 1995. 이산화티타늄 광촉매에서의 광분해반응에 의한 유기물질 제거에 관한 연구. *J. Kor. Sci. Environ. Eng.* 17, 283-294.
- 김현용, 조일형, 이홍근. 1999. TiO₂를 이용한 Humic acid의 광촉매분해에 대한 영향인자에 관한 연구. *Kor. J. Environ. Hlth. Soc.* 25, 26-30.
- 이용근, 박정학, 이동수, 팽기정, 한강완. 1996. 분석화학. p.369-372. 圖書出版 喜重堂.
- 전은주, 강성환, 김병욱, 임재명. 1999. 정수처리용 TiO₂ 고정화촉매 비교. 대한상하수도학회지. 13, 58-63.
- 주현규. 1992. TiO₂ 촉매를 이용한 광살균 효과. *J. Kor. Agric. Chem. Soc.* 35, 294-299.
- Al-Ekabi, H., A. Safrazadeh-Amiri, J. Story, and W. Sifton. 1990. Advanced technology for destruction of organic pollutants by photocatalysis, in proceedings of a symposium on advanced oxidation processes. pp. 4-5. Toronto, Canada.
- Anderson, M.C., M.J. Gieselmann, and Q. Xu. 1988. Titania and alumina ceramic membranes. *J. Membrane Sci.* 39, 243-258.
- Benitz, F.J., J.B. Heredia, T. Gonzalez, and F. Real. 1995. Photo-oxidation of carbofuran by a polychromatic UV irradiation without and with hydrogen peroxid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 4099-4105.
- Borgarello, E., J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca, and M. Gratzel. 1981. Sustained water cleavage by visible light. *J. Am. Chem. Soc.* 103, 6324-6329.
- Byrne, J.A., B.R. Eggins, N.M.D. Brown, B. McDinnery, and M. Rouse. 1998. Immobilisation of TiO₂ powder for the treatment of polluted water. *Appl. Catal. B: Environ.* 17, 25-36.
- Cai, R., K. Hashimoto, K. Itoh, Y. Kubota, and A. Fujishima. 1991. Photokilling of malignant cells with ultrafine TiO₂ powder. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64, 1268-1273.
- Dillert, R., I. Fornefett, U. Siebers, and D. Bahnemann. 1996. Photocatalytic degradation of trinitrotoluenene: influence of hydrogen peroxide. *J. Photochem. Photobio.* 94, 231-236.
- Foster, N.S., A.N. Sancerster, R.D. Noble and C.A. Koval. 1995. Effect of organics on the photodeposition of copper in titanium dioxide aqueous suspension. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 3865-3871.
- Gaswami, D.Y., D.M. Trivedi, and S.S. Block. 1997. Photocatalytic disinfection of indoor air. *J. Sol. Energy Eng.* 119, 92-96.
- Glaze, W.H., J.W. Kang, and K.H. Chapin. 1987. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Eng.* 9, 335-352.
- Glaze, W.H. and J.W. Kang. 1988. Advanced oxidation processes for treatment of groundwater contaminated with trichloroethylene and tetrachloroethylene. *J. Am. Wat. Works Asso.* 80, 57.
- Glaze, W.H. and J.W. Kang. 1989. Descripton of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in aqueous media with ozone and hydrogen peroxid in a semi-batch reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 28, 1573-1580.
- Glaze, W.H. and J.W. Kang. 1989. Test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semi-batch reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 28, 1580-1587.
- Herrmann, J.M., C. Guillard, and P. Pichat. 1993. Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for water treatment. *Catal. Today* 17, 7-20.
- Huang, N.P., M.H. Xu, C.W. Yuan, and R.R. Yu. 1997. The study of the photokilling effect and mechanism of ultrafine TiO₂ particles on U937 cells. *J. Photochem. Photobio. A: Chemistry* 108, 229-233.
- Ireland, J.C., P. Klostermann, E.W. Rice, and R.M. Clark. 1993. Inactivation of *Escherichia coli* by titanium dioxide photocatalytic oxidation. *Appl. Environ. Microbiol.* 59, 1668-1670.
- Kang, J.S., H.S. Park, and K.H. Choei. 1995. Photocatalytic degradation of organic pollutants over a TiO₂ semiconductor. *J. Kor. Sci. Environ. Eng.* 17, 283-294.
- Kikuchi, Y., K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto, and A. Fujishima. 1997. Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect. *J. Photochem. Photobio.* 106, 51-56.
- Kubota, Y., T. Shuin, C. Kawasaki, H. Kitamura, C.H. Sakai, K. Hashimoto, and A. Fujishima. 1994. Photokilling of T-24 human bladder cancer cells with titanium dioxide. *Br. J. Cancer.* 70, 107-111.
- Matsunaga, T. and M. Okochi. 1995. TiO₂-mediated photochemical disinfection of *Escherichia coli* using optical fibers. *Environ. Sci. Technol.* 29, 501-505.
- Matthews, R.W. 1986. Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Wat. Res.* 20, 569-578.
- Matthews, R.W. 1990. Purification of water with near-U.V. illuminated suspensions of titanium dioxide. *Wat. Res.* 24, 653-660.
- Ollis, D.F., E. Pelizzetti, and N. Serpone. 1991. Destruction of water contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1523-1529.
- Pelizzetti, E., V. Carlin, C. Minero, and M. Gratzel. 1991. Enhancement of the rate of photocatalytic degradation on TiO₂ of 2-chlorophenol, 2,7-dichlorodibenzodioxin and atrazine by oxidizing species. *New J. Chem.* 15, 351-359.
- Prairie, M.R., L.R. Evans, B.M. Stange, and S.L. Martinez. 1993. An investigation of TiO₂ photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1776-1782.
- Saito, T., T. Iwase, and T. Morioka. 1992. Mode of photocatalytic

- bactericidal action of powdered semiconductor TiO₂ on mutans streptococci. *J. Photochem. Photobiol. B : Biol.* 14, 369-379.
32. Stevenson, M., K. Bullock, W.Y. Lin, and K. Rajeshwar. 1997. Sonolytic enhancement of the bactericidal activity of irradiated titanium dioxide suspensions in water. *Res. Chem. Intermed.* 23, 311-323.
33. Suri, R.P.S., J. Liu, D.W. Hand, J.C. Crittenden, D.L. Perram, and M. E. Mullins. 1993. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. *Wat. Environ. Res.* 65, 665-673.
34. Tanaka, K., T. Hisanaga, and K. Harada. 1989. Photocatalytic degradation compounds in semiconductor suspension with added hydrogen peroxide. *New J. Chem.* 13, 5-7.
35. Wei, C., W.Y. Lin, Z. Zaina, N.E. Williams, K. Zhu, A.P. Kruzic, R. L. Smith, and K. Rajeshwar. 1994. Bactericidal activity of TiO₂ photocatalyst in aqueous media: toward a solar-assisted water disinfection system. *Environ. Sci. Technol.* 28, 934-938.
36. Zepp, R.G. 1992. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.* 26, 313-319.

(Received February 21, 2001/Accepted March 26, 2001)

ABSTRACT : Killing Effects of UV-TiO₂ Photocatalytic System on Microorganisms

Jung Kon Kim, Yong Kook Shin¹, Young-Sang Lee², Yong-Ho Kim², and Si Wouk Kim*(Department of Environmental Engineering, ¹Chosun Bio-Materials Research Institute, Chosun University, Kwangju 501-759, ²Division of Life Sciences, Soonchunhyang University, Asan 336-745, Korea)

The killing effects of two types (one-phase reactor and two-phase reactor) of UV- TiO₂ photocatalytic system on the microorganisms have been studied. The UV-lamp which emits maximum 39 watts at 254 nm was prepared in these system. Three types of TiO₂ coating method were adopted. One type is thin film coated form on the quartz tube in the reactor and another one is surface rough coated form on the glass bead. The other one is TiO₂-mixed alginate bead form. UV irradiation was carried out for 1 min. In case of one phase reactor, the bactericidal efficiencies of *E. coli* by TiO₂-coated quartz tube and TiO₂-coated glass bead were 63.2% and 89.9%, respectively. In the air-bubbling system, the bactericidal efficiency was 95%, however, the efficiency decreased to 90.6% in the non-bubbling system. In the TiO₂-mixed alginate bead system, bactericidal efficiency was 86%. When H₂O₂ was treated (10, 15, 20, and 25 mg/l) to the TiO₂-coated glass bead reactor, bactericidal efficiency significantly increased according to the concentration of H₂O₂. Two phase reactor showed more elevated efficiency. *E. coli* was more sensitive to the reaction than *S. cerevisiae*.