

## 구리-아연 합금사의 산화-환원 반응을 통한 *Microcystis aeruginosa*의 사멸 특성에 관한 연구

김희선 · 이상호 · 김종화 · 박근호 · 송주영<sup>†</sup>

창원대학교 공과대학 화공시스템공학과  
(2008년 2월 25일 접수 ; 2008년 6월 3일 채택)

### A Study on the Antimicrobial Activity of *Microcystis aeruginosa* by Redox Reaction of Cu-Zn Alloy Metal Fiber

Hee-Seon Kim · Sang-Ho Lee · Jong-Hwa Kim · Keun-Ho Park · Ju Yeong Song<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Changwon National University,  
Changwon, Gyeongnam, 641-773, Korea  
(Received February 25, 2008 ; Accepted June 3, 2008)

**Abstract** : This study is focused on the antimicrobial activity of cyanobacteria *Microcystis aeruginosa* by the reduction and oxidation reaction of copper and zinc alloy metal fiber filter. Cu/Zn ion is easily makes radicals with molecular hydroperoxide. Especially, hydroperoxide radical shows strong toxicity to the strains. Plasma membrane causes conformational change when hydroperoxide radical binds to plasma membrane. Elution of copper ion from copper and zinc alloy metal fiber is detected in the cyanobacteria solution as 0.5 ppm, and that of zinc ion is 0 ppm respectively. Zinc ion is figured to form a hydroxide in the cyanobacteria solution and precipitated to form a sludge. The concentration of chlorophyll-a in the cyanobacteria solution was proved to be the index of antimicrobial level of *Microcystis aeruginosa*.

**Keywords** : *Microcystis aeruginosa*, Cyanobacteria, Cu-Zn alloy metal fiber, Antimicrobial.

### 1. 서론

세계적으로 부영양화가 심화된 수계에서 남조류 대발생 및 조류독소의 생성은 수서생태계 교란 및 사람의 건강을 위협하기 때문에 21세기

환경문제의 새로운 화두로 등장하였다.

우리나라에서는 팔당호를 비롯한 대형 인공 호는 상수원으로도 이용되고 있어 수질의 관리가 매우 중요하다. 이들 호소를 대상으로 생태학적, 수리·수문학적인 많은 조사와 수질 관리를 위한 노력이 있었다[1,2]. 그러나 이러한 많은 연구와 노력에도 불구하고 국내 대부분의 호소는 부영양화와 함께 남조류의 대량증식에

<sup>†</sup> 주저자 (E-mail : jusong@sarim.changwon.ac.kr)

의한 녹조현상이 발생하고 있으며, 그 정도는 기상 및 기후조건에 따라 다른 것으로 보고되고 있다[3,4].

이러한 녹조현상을 일으키는 원인이 되는 조류들 중 대부분이 남조류로, 약 25종의 남조류가 독소를 가지고 있다고 알려져 있다. 그리고 남조류 중 독소를 가지는 대표적인 종은 *Microcystis*로 대부분 부영영화 호수에서 우점종으로 녹조현상의 90%가 이 균주에 의하여 일어나고 있으며 국내외에서 이로 인한 피해가 속출하고 있는 실정이다.[1]

구리-아연 합금사에 의한 살균은 산화-환원 반응을 통해서 전자가 발생되고, 발생된 전자는 균류 또는 미생물의 세포와 전자적 이온교환에 따른 세포막 파괴로 인한 살균작용을 한다.

미생물의 세포막과 구리-아연 합금 소재와의 사이에 대전이 일어나며, 직접적인 전하이동이 발생하여 세포막을 파괴함으로써 미생물을 살균한다.

용액 내의 구리-아연 합금사에 의한 반응은 다음과 같다.

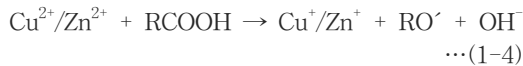
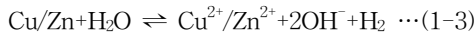
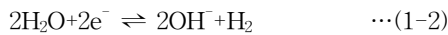
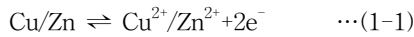


Table 1. Standard Electrode Potentials at 25°C [5]

Reaction	Potential E <sup>0</sup> (Volts)
$\text{Cu}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0.345
$\text{Zn}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 0.760

본 연구에서는 녹조현상의 원인이 되는 남조류 중에서 녹조현상의 발생에서 제일 큰 원인이 되는 균주인 *Microcystis aeruginosa*를 녹조현상의 원인 종으로 여기고, 구리-아연 합금사를 이용하여 *Microcystis aeruginosa*의 사멸 특성에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험

본 실험에 사용한 구리-아연 합금사는 평균 직경이 100 ~ 500 μm로 된 구리와 아연의 합금인 황동섬유를 이용하였고, 그 비율은 구리가 60%, 아연이 40%의 조성으로 균주 살균을 위해 특별히 제작한 filter를 사용하였다.

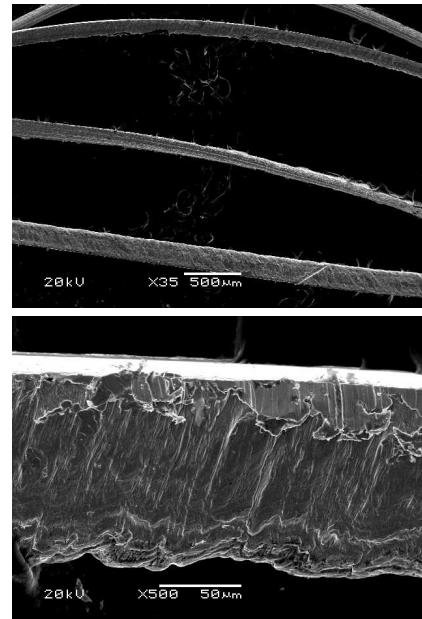


Fig. 1. SEM images of Cu-Zn alloy metal fiber.

그리고 실험에 사용된 시험균주는 한국생명공학연구원 생물자원센터에서 *Microcystis aeruginosa*(KCTC AG30009)를 분양 받아서 계대 배양하여 사용하였다.

### 2.1. Cu-Zn alloy metal fiber 양이 *Microcystis aeruginosa* 성장에 미치는 영향

교반배양기에 25±1°C, 800 lux, 초기 BG11 배지 150 mL의 pH 6.5로 준비하고, 그 용액에 조류를 150 mL를 넣어준 배양액 300 mL에 구리-아연 합금사를 0 g(대조군), 0.5 g, 1 g, 2 g, 3 g 준비하고, 24 시간 조도배양 하였다.

결과는 chlorophyll-a의 농도측정 방법을 이용하여 그래프로 표현하였다[6].

**2.2. *Microcystis aeruginosa*의 최적 성장 후 사멸에 관한 회분식 실험**

최적 상태로 배양된 *Microcystis aeruginosa* 배양액(pH 11~11.4, 25±1°C, chlorophyll-a 농도 200~250 mg/dm<sup>3</sup>) 각각 2000 mL에 구리-아연 합금사 0 g(대조군), 10 g, 20 g씩 넣어 주고, 교반배양기 속도 550±5 rpm, 800 lux, 26±1°C의 조건에서 실험하였다.

결과는 day 단위로 20일간 pH 측정, UV-Vis spectrophotometer 측정, 부유물질 측정[7], chlorophyll-a 측정[6], atomic absorption spectrometer(aa6701f, Shimadzu, Japan) 측정(Cu/Zn 이온) 하였다.

**2.3. *Microcystis aeruginosa*의 사멸에 관한 연속식 실험**

최적 상태로 배양된 *Microcystis aeruginosa* 배양액 6 L용액을 pump를 이용하여 0.05 mL/s, 0.1 mL/s, 0.2 mL/s 유속으로 구리-아연 합금사 필터(Cu-Zn alloy metal fiber 20 g, 반응기 부피 73.9 cm<sup>3</sup>)를 통과하게 하였다.

결과는 시간 단위로 pH 측정, UV-Vis spectrophotometer 측정, 부유물질 측정, chlorophyll-a 측정, atomic absorption spectrometer 측정(Cu/Zn 이온) 하였다.

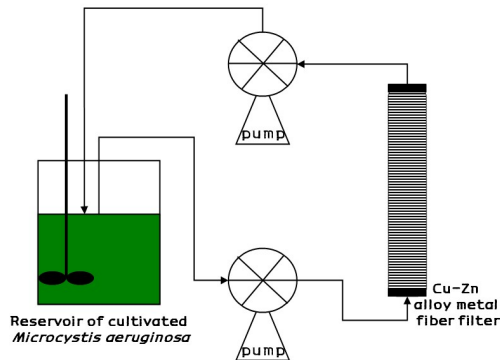


Fig. 2. Schematic diagram of an apparatus for the continuous flow experiment.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 온도에 따른 *Microcystis aeruginosa*의 변화**

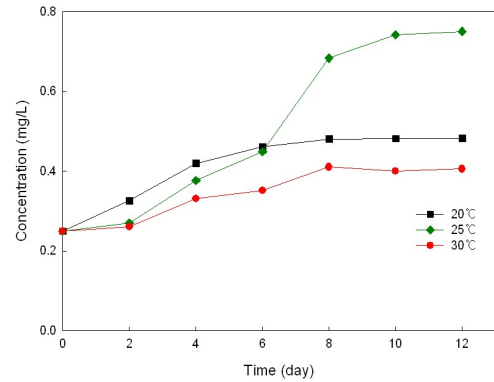


Fig. 3. Growth rate of *Microcystis aeruginosa* at various cultural temperature.

Fig. 3.에서 보듯이 20°C, 25°C, 30°C에서의 *Microcystis aeruginosa*의 성장곡선을 비교해 보면, 20°C와 30°C에서는 대체적으로 느리게 성장하는 반면에 25°C에서는 성장속도가 빠른 것을 알 수 있다. 특히, 6일과 8일 사이에 성장곡선이 급격하는 지수성장곡선이 보이고, 이후에 평형상태에 도달하는 것으로 보아 25°C가 *Microcystis aeruginosa*의 적정성장온도임을 확인할 수 있다.

**3.2. pH에 따른 *Microcystis aeruginosa*의 변화**

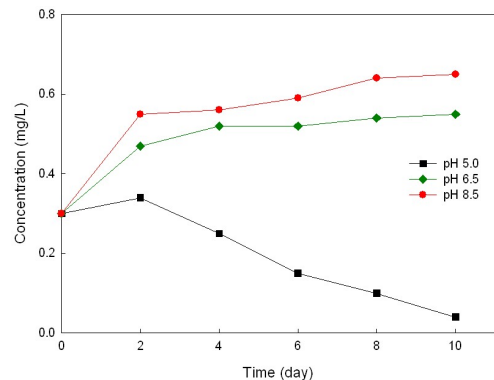


Fig. 4. Growth rate of *Microcystis aeruginosa* at various pH of cultural solution.

Fig. 4.에서 보듯이 pH 6.5와 pH 8.5에서는 *Microcystis aeruginosa*가 성장하지만, pH 5.0에서는 점차 사멸하는 것을 관찰할 수 있었다.

이를 바탕으로 *Microcystis aeruginosa*는 pH가 6.5 이상의 영역에서 성장경향을 나타내며, pH가 6.5 이상의 영역에서는 pH에는 영향을 받지 않는 것을 확인할 수 있다.

### 3.3. Cu-Zn alloy metal fiber 양이 *Microcystis aeruginosa* 성장에 미치는 영향

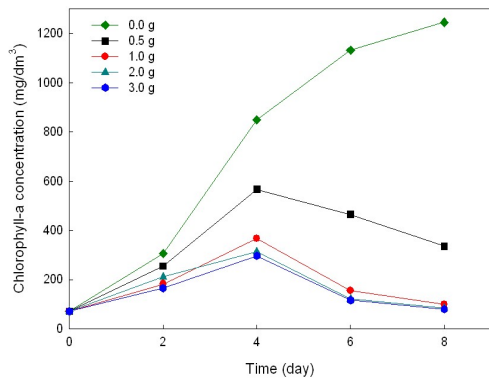


Fig. 5. Death rate of *Microcystis aeruginosa* according to the various amount of Cu-Zn alloy metal fiber measured by the concentration of chlorophyll-a.

Fig. 5.에서 보듯이 구리-아연 합금사가 들어가면 *Microcystis aeruginosa*의 성장이 저해되는 것을 알 수 있었다. 그리고 0.5 g, 1 g, 2 g, 3 g씩 넣었을 때, *Microcystis aeruginosa*의 성장이 저해되지만, 0.5 g에서는 빠른 사멸곡선을 보여주지 못하고 있다. 이를 토대로 300 mL의 *Microcystis aeruginosa*의 용액에서는 구리-아연 합금사가 1 g 이상 들어가야 *Microcystis aeruginosa*의 사멸에 뚜렷한 영향을 주는 것을 확인할 수 있다.

### 3.4. *Microcystis aeruginosa*의 최적 성장 후 사멸에 관한 회복식 실험

Fig. 6.에서 보듯이 대조군의 pH가 10.5~11인 반면에 구리-아연 합금사를 넣었을 때는 *Microcystis aeruginosa*가 사멸되면서 pH가 9 정도로 떨어지는 것을 관찰하였다. 이것은 구리-아연 합금사가 용액을 산화시키고, 이 영향에 의하여 *Microcystis aeruginosa*가 사멸하는 것으로 사료된다.

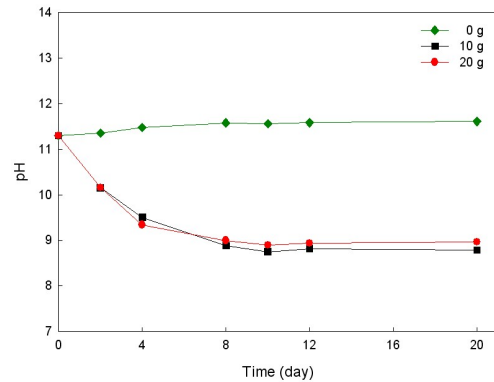


Fig. 6. pH charge of the solution according to the various amount of Cu-Zn alloy metal fiber.

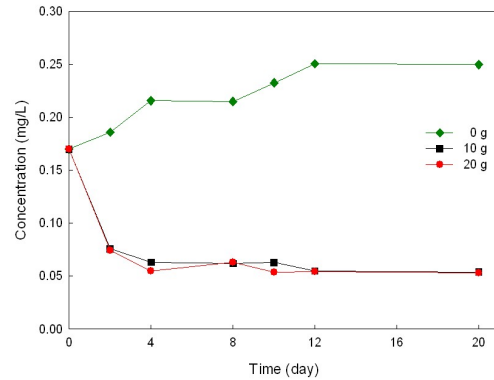


Fig. 7. Concentration charge of *Microcystis aeruginosa* according to the various amount of Cu-Zn alloy metal fiber.

Fig. 7.에서 보듯이 구리-아연 합금사를 넣은 용액과 넣지 않은 용액간에 큰 차이를 보인다. 구리-아연 합금사를 넣지 않은 용액은 *Microcystis aeruginosa*가 1.5배 정도 증가하지만, 넣은 용액은 그 값이 1/3 정도로 낮아지는 경향을 가진다.

*Microcystis aeruginosa*는 수나 양에 따라 colony를 가지므로 부유물질을 측정하면 그 양의 정도를 알 수 있다. Fig. 8.에서 보듯이 부유물질의 값이 감소하기는 하지만 뚜렷한 사멸곡선을 그리지 못하고 있다. 이는 사멸한 균도 여과 시에 필터에 존재하므로 그것에 대해서 영향을 받는 것으로 사료된다. 그리고 구리-아연 합금사에서 나오는 아연이 수화물을 형성하여 침전을 일으키므로 일정한 부유물질의 값을 유

지하는 것이다.

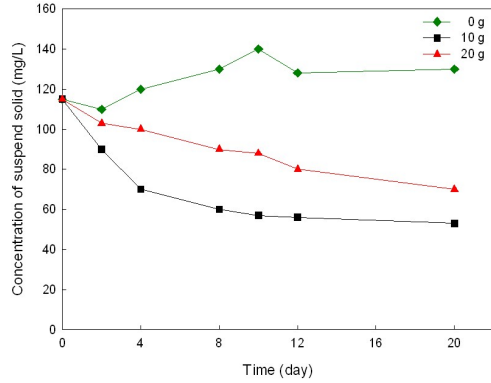


Fig. 8. Suspend solid variation according to the various amount of Cu-Zn alloy metal fiber.

아래의 Table 2.는 침전된 물질에 대해서 EDX(Jsm-5610, Jeol, Japan)를 통하여 성분을 분석한 것이다. Table 2.를 통해 아연이 침전을 형성하여 존재함을 확인할 수 있다.

Table 2. Composition of Sediment of Solution Treated with Cu-Zn Alloy Metal Fiber Analyzed by EDX

Element	Weight (%)	Atomic (%)
C	14.96	27.58
O	38.20	52.88
Si	0.72	0.57
P	7.80	5.58
Ca	1.31	0.72
Cu	13.24	4.61
Zn	23.78	8.06
Total	100.00	100.00

Fig. 9.에서 보면 2일이 경과하면 chlorophyll-a 값이 200 mg/dm<sup>3</sup>에서 50 mg/dm<sup>3</sup> 가까이 떨어지며, 시간이 갈수록 0 mg/dm<sup>3</sup>에 가까이 떨어진다. 이 결과를 통해 chlorophyll-a의 농도가 균주의 사멸정도를 나타내는 척도로 이용될 수 있음을 보여준다.

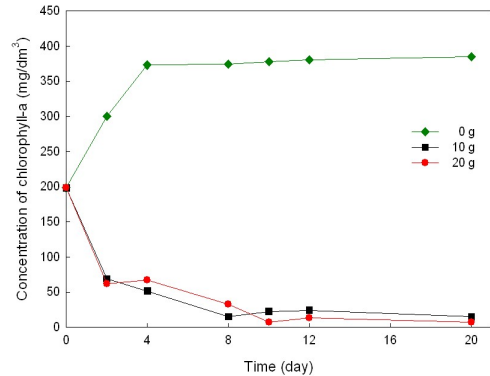


Fig. 9. Chlorophyll-a concentration charge of the solution at various amount of Cu-Zn alloy metal fiber.

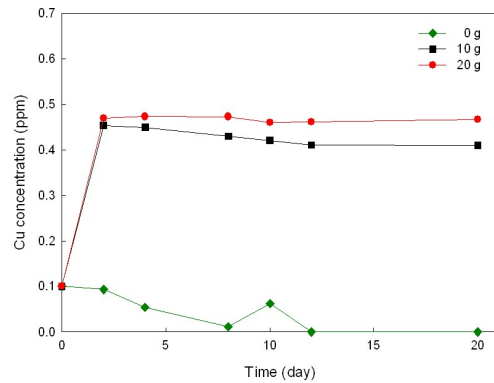


Fig. 10. Concentration of Cu eluted through the treatment.

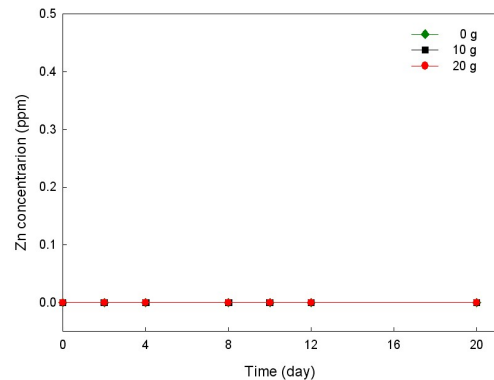


Fig. 11. Concentration of Zn eluted through the treatment.

Fig. 10.과 Figure 11.에서 배양액 내의 구리-아연 합금사의 용출량은 구리 이온 0.5 ppm, 아연 이온 0 ppm으로 관찰되었다. 여기서 아연 이온은 Table 2.에서 보듯이 아연이 빠져나오면서 해리된 OH<sup>-</sup>이온과 반응하여 수산화물에 의한 침전이 발생한 것으로 사료된다.

### 3.5. *Microcystis aeruginosa*의 사멸에 관한 연속식 실험

연속 실험에서 사용된 용액의 총량은 6 L 였으며, 구리-아연 합금사 필터의 양은 20 g 정도였다.

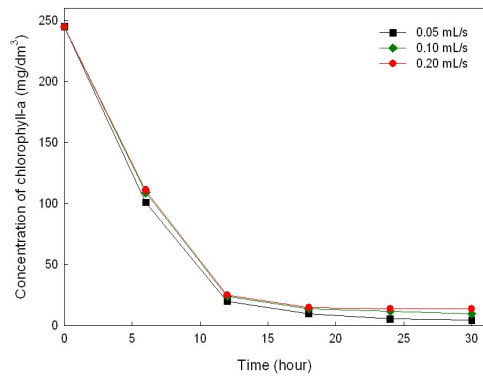


Fig. 12. Chlorophyll-a concentration charge of the solution at various flow rate.

연속 실험을 통하여 구리-아연 합금사 필터를 12시간 정도 통과시키면 *Microcystis aeruginosa*가 거의 90% 사멸하는 것을 관찰할 수 있다.

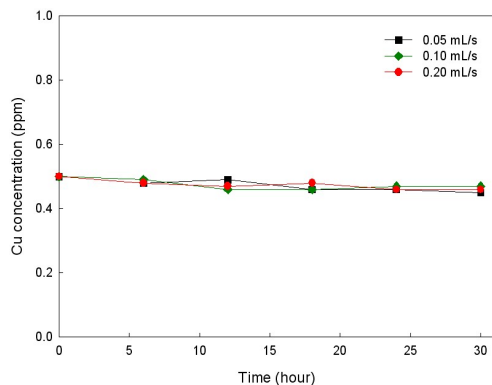


Fig. 13. Cu Concentration charge of the solution at various flow rate.

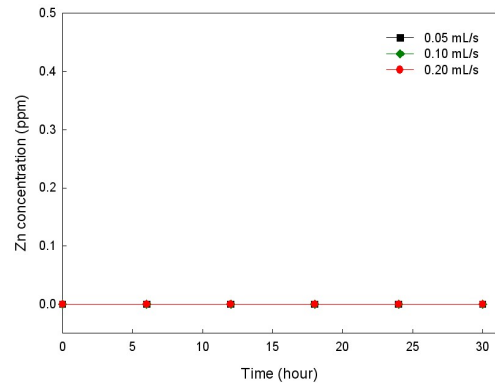


Fig. 14. Zn Concentration charge of the solution at various flow rate.

연속실험에서도 회분식 실험 결과와 유사한 결과를 얻었는데, Fig. 13.과 Fig. 14.에서 배양액 내의 구리-아연 합금사의 용출량은 구리 이온 0.5 ppm, 아연 이온 0 ppm으로 관찰되었다. 여기서 아연 이온은 Table 2.에서 보듯이 아연이 빠져나오면서 해리된 OH<sup>-</sup>이온과 반응하여 Zn(OH)<sub>2</sub>의 수화물 형태로 침전을 형성하는 것으로 사료된다.

## 4. 결론

본 구리-아연 합금사의 산화-환원 반응을 통한 남조류의 사멸 특성에 관한 연구를 통하여 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. *Microcystis aeruginosa*의 사멸 mechanism은 Cu-Zn alloy metal fiber의 산화·환원 반응에 의한 사멸이 주를 이루는 것으로 나타났다.
2. Chlorophyll-a의 농도를 균주의 사멸정도를 나타내는 척도로 사용가능하다.
3. *Microcystis aeruginosa*의 성장은 pH 범위 7~11, 온도범위 20℃~30℃의 상당히 넓은 영역에서 비교적 잘 자란다.
4. *Microcystis aeruginosa*가 사멸하면서 균주의 환원능력이 구리-아연 합금사의 산화능력보다 현저하게 떨어져서 사멸과 동시에 pH가 떨어짐을 알 수 있었다.
5. 부유물질의 농도나 균류의 농도는 사멸된 균주가 용액 중에 존재할 수 있기 때문에 생

- 균 농도를 측정할 수 있는 척도로 사용할 수 없었다.
6. 연속 실험 결과로 냉각탑이나 조류가 증식하는 저장로의 조류사멸에 이 공정을 적용할 수 있는 가능성을 얻었다.

### 감사의 글

본 논문은 2007년도 창원대학교 연구비 및 교육인적자원부와 산업자원부의 출연금 및 보조금으로 수행한 산학 협력 중심대학 육성 사업의 연구결과입니다.

### 참고문헌

1. D. S. Kong, I. B. Yoon, and J. K. Ryu, Thermal Environment and Heat Budget of Lake Paldang, *Korean Journal of Limnology*, **29(1)** 39 (1996).
2. H. K. Park, A Study on Physio-Ecological Characteristics from Korean Cyanobacteria, *Microcystis* Species, Kyungpook National University Doctor of Science Dissertation (1998).
3. H. K. Park, S. U. Cheon, I. N. Jin, and J. K. Ryu, A study on the distribution of cyanobacterial strains and microcystins in Korean freshwater. *Preceedings of Asian WaterQuality '97*. IAWQ. **2**, p. 1035-1043 (1997).
4. W. H. Jheong, W. S. Lee, H. K. Park, Y. T. Rim, and H. M. Chung, Characteristics of Microcystins Production of Cyanobacteria Strains Isolated from Korean Freshwater. *Korean Society of Water Qyality*, 157 (2004).
5. Vernon L. Snoeyink and David Jenkins, "Water Chemistry", p. 328-329, Donghwa technology publishing company, (1980).
6. Standard method for water quality analusis, Donghwa technology publishing company, p. 269-270 (1993).
7. Standard method for water quality analusis, Donghwa technology publishing company, p. 173-174 (1993).