

Redox 반응을 이용한 해수 살균에 대한 연구

송주영[†] · 김종화

창원대학교 화학시스템공학과
(2011년 1월 17일 접수 ; 2011년 3월 2일 채택)

A Study on the Sterilization of Sea Water using Redox Reaction

Ju-Yeong Song[†] · Jong-Hwa Kim

Department of Chemical Engineering, Changwon National University
Changwon, 641-773, Korea

(Received January 17, 2011 ; Accepted March 2, 2011)

Abstract : The sterilization of strain and algae in sea water was studied to see the possibility to apply the redox reaction of metal alloy to meet the international marine organization(IMO) regulation, which was to regulate deballasting concentration of strain and algae above 99% of sterilization. Two different kinds of brass were heat treated at different temperature and cooled rapidly to conserve the specific character of β brass. Untreated Muntz metal showed the best result of antimicrobial rate in sea water, and 7:3 brass showed similar result to Muntz metal. Heavy metal elution rate was inversely proportional to the sterilization capability.

Keywords : Redox reaction, sterilization, sea water, Muntz metal.

1. 서론

밸러스트(ballast)란 선박의 바닥에 싣는 화물 혹은 저화(load)라고 하는데, 선박에 화물을 적재하지 않은 채 빈 배로 운항하는 경우 프로펠러가 수면에 떠올라 그 효율이 떨어지거나 심한 손상을 입게 되는 등 안전항해에 큰 지장을 초래할 우려가 있으므로 이를 방지하기 위하여 선박이 일정한 흘수(draft)를 유지할 수 있도록 하며, 선내에 화물이 불균형하게 적재된 경우 균형을 잃지 않도록 하기 위한 것이다. 일반적으로 바닷물을 밸러스트 탱크(ballast tank)에 채우는 방법을 사용하는데 현재 국제해사기구

(IMO)에서는 deballast시 균주나 조류를 99% 이상 살균하여 방류하도록 규정하고 있다. 이를 위하여 다양한 방법이 연구되었지만 적절한 방법이 현재까지 개발되지 못한 실정인데 본 연구에서는 redox(산화·환원)반응을 이용하여, 해수 중에 함유되어 있는 균주나 조류를 살균함으로써 ballast water 처리에 redox 반응의 적용 가능성을 연구하고자 하였다[1-3, 7-9].

Redox 반응은 금속의 산화에 의하여 발생하는 전자가 물 분자에 작용하여 OH radical을 발생시켜서 물 속의 다양한 균주를 살균하는 반응이다.

따라서 본 실험에서는 두 가지 황동의 열처리 정도에 따른 redox 물질의 해수 살균정도를 분석하고, ballast의 특성상 해수 살균의 잔류성

[†]주저자 (E-mail : jusong@changwon.ac.kr)

을 평가하고자 하였다. 먼저 선행된 연구의 결과를 바탕으로 redox 반응이 담수의 살균 잔류성에 미치는 영향을 검토한 다음, 해수 살균의 잔류성을 분석하였다[4-6].

2. 실험 장치 및 방법

2.1 E Coli 배양 실험

구리합금 극세사의 담수에서의 항균능력 및 살균 잔류성을 확인하기 위하여 한국생명공학연구원 생물자원센터로부터 분양받은 KCTC 1923 *Escherichia coli*를 Table 1의 배지를 이용하여 배양하였다. 본 배양은 배지 200 mL를 준비하여 shaking incubator (30 °C, 374 rpm)에서 배양하였다.

Table 1. Composition of Nutrient to Incubate *E. Coli*

Composition	Quantity
Beef extract	3.0g
Pepton	5.0g
Distilled water	1.0L

2.2 담수 살균 잔류성 시험

2.2.1 회분식 실험에 의한 살균 잔류성 시험

*E. Coli*를 순차적으로 1 L 삼각 플라스크 배양 후 냉장 보관한다. 먼저 담수 중 redox 반응의 살균 잔류성을 확인하기 위하여 수도수 20 L를 1 L씩 나누어서 autoclave를 이용하여 살균처리(121 °C, 20분간 처리) 및 상온으로 냉각한 다음 살균처리된 20 L 통에 담는다. Blank 시험을 위하여 살균수 100 mL를 취하고, *E. Coli* 용액 0.1 mL를 섞은 후 약 10분이 경과하도록 정치한 다음, 간이 균주 계수용 plate에 접종하고 균주를 계수할 수 있도록 incubator에 보관한다. 연속식 살균 장치를 20 L 용기에 연결하고 펌프를 가동 시킨 후 약 1/3분 정도의 물을 버린 다음, 펌프를 통하여 나오는 물 1 L를 살균된 비이커에 받는다. 이 과정이 끝나면 연속 실험을 위하여 펌프를 통하여 나오는 물을 20 L 용기로 보냄으로서 물이 용기 속에서 순환되도록 한다. 채취한 1 L의 물 중 100 mL를 채취한 후 *E. Coli* 용액

0.1 mL를 주입시키고 10분 경과 후 살균 정도를 측정한다. 이 때 금속의 농도와 수소이온 농도를 같이 측정한다. 남은 900 mL의 물을 정확하게 30분 방치시킨 다음 위와 같은 방법으로 간이 균주 계수용 plate에 접종한다. 동일한 실험을 60분, 90분, 120분, 4시간 경과 후 같은 방법의 실험을 행한다.

2.2.2 연속식 살균잔류성 시험

회분식 실험 후 출구부 물을 다시 20 L 용기 속으로 순환하게 하는 연속식 실험을 행하여 회분식 실험 결과와 비교하고자 연속실험을 시작한 후 1시간 정도 순환 실험 후 살균 비이커에 물 1 L를 받고, 이 중 100 mL를 취하여 *E. Coli* 용액 0.1 mL를 주입시키고 10분 경과 후 균의 계수를 위하여 회분식과 동일한 방법으로 접종한다. 이 때 채취한 1 L물을 30분 방치시킨 다음 균을 계수한다. 동일한 실험을 60분, 90분, 120분, 4시간 경과 후 같은 방법의 실험을 행한다.

2.3 해수살균 시험

먼저 아연의 함량에 따른 황동의 종류에 따라 해수 살균 정도가 다를 것이라 생각하고 담수를 이용한 실험을 통하여 밝혀진 결과를 기초로 구리와 아연의 함량비가 7:3인 α -황동과 구리와 아연의 함량비가 6:4인 $\alpha+\beta$ 황동(Muntz metal)을 극세사 형태로 시료를 준비하였다. 그리고 Muntz metal은 열처리 정도에 따라 살균력이 차이가 있을 것이라는 가정 하에 Muntz metal 극세사 소재를 각각 40 g씩 나누어 2개 준비하여, 이들을 로에 넣고 온도를 올리기 시작한 후 온도가 650 °C($\alpha+\beta$ 황동)에 도착하면 첫 번째 소재를 꺼내고, 다음은 850 °C(β 황동)에 도달하면 두 번째 소재를 꺼내어 급냉시킨다. 급냉은 β 황동의 특성을 유지할 수 있도록 냉각수로 냉각 시켰으며 7:3황동과 열처리 되지 않은 Muntz metal, 650 °C 및 850 °C로 열처리된 시료를 준비하여 SEM 사진을 찍어서 표면의 형상과 금속의 조성을 확인하고, 각 20 g씩 시료를 장착한 반응기를 제작하였다.

Fig. 1과 같은 장치를 준비한 다음 유량을 30 mL/min으로 일정하게 하고, A-tank로부터 B-tank로 해수를 전부 pumping시킨다. 이때 pumping 이 끝나면 바로 균주를 접종하고, 매 24시간 마다 균주를 접종하여 5일간 균주를 접

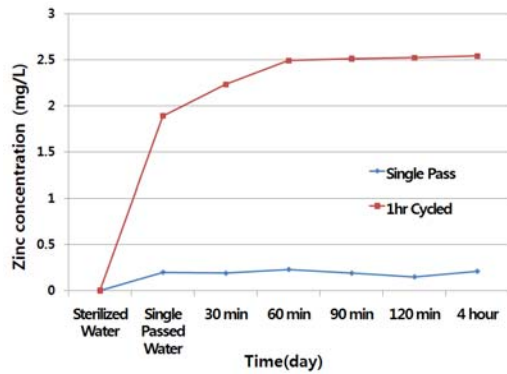


Fig. 5. Variation of zinc concentration in water according to a result of redox reaction.

아연의 경우 1회 통과의 경우 낮게 나타나는 데 이는 초기에 발생한 금속 수산화물이 그대로 존재하는 것으로 사료된다.

3.2 해수 살균시험 및 살균 잔류성 시험

먼저 각 경우의 Fig. 6의 SEM 사진과 Table 2의 EDS 분석표를 보면 열처리를 한 경우 표면에 다공성을 보이면서 아연의 농도가 급격하게 올라간 결과를 보였다. 아연이 용출 증발되면서 일부의 아연은 표면에 소형의 구멍을 남기고 증발한 반면 일부의 아연은 표면에 응축되어서 얇은 아연 피막을 형성한 것으로 보인다. 열처리 온도가 높을수록 표면에서 증발된 아연의 양이 많은 것을 볼 수 있으며 850℃에서 열처리 후 급냉 처리한 사진을 보면 표면에 많은 다공성 구멍을 남긴 것을 볼 수 있다.

살균 효율에 대한 결과는 pH 변화는 원수에 비하여 처리한 해수에서 환원 반응의 결과로 인하여 증가하는 결과를 보였으며 살균력에 비례하여 pH도 많이 변하는 결과를 보여주고 있다.

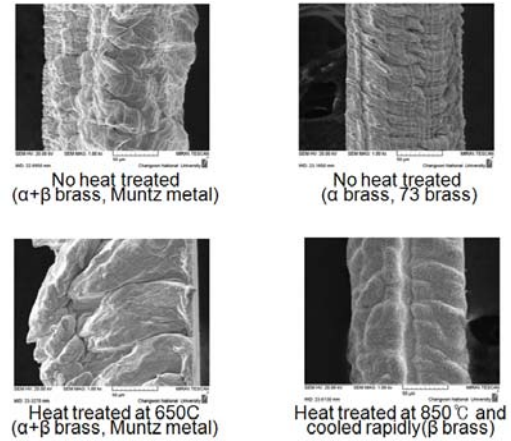


Fig. 6. SEM photograph of a brass, Muntz metal and heat treated Muntz metal.

균주의 살균 정도는 Fig. 8에서 열처리하지 않은 Muntz metal에서 가장 좋은 결과를 보였으며, 7:3황동에서도 유사한 결과를 보였다. 그러나 열처리한 황동에서는 표면에 응축된 아연으로 인하여 산화·환원이 활발하게 일어나지 않는 결과를 보였으며, 살균 정도도 상대적으로 미미한 것으로 나타났다.

Table 2. Composition Change of Brass according to the Heat Treatment

	Weight %			
	No heat treated (α+β brass, Muntz metal)	No heat treated (α brass, 73 brass)	Heat treated at 650C (α+β brass, Muntz metal)	Heat treated at 850℃ and cooled rapidly (β brass)
C	19.10	9.06	3.41	4.27
O	1.52	1.64	18.55	18.85
Cu	49.04	52.69	5.74	3.58
Zn	30.35	36.61	72.31	73.30
Cu:Zn	62.5:37.5	59.0:41.0	7.3:92.7	4.6:95.4

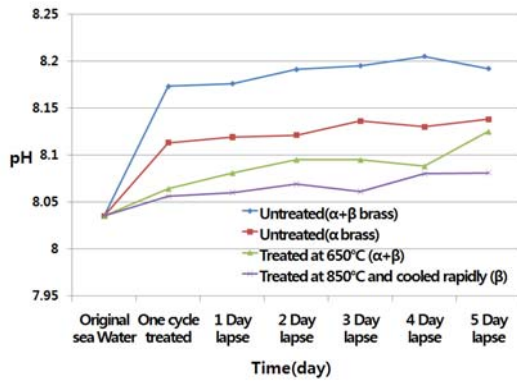


Fig. 7. pH change of sea water according to the various operation method.

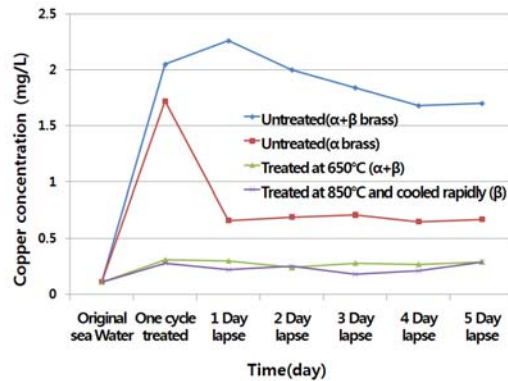


Fig. 10. Copper concentration change of sea water according to the various operation method.

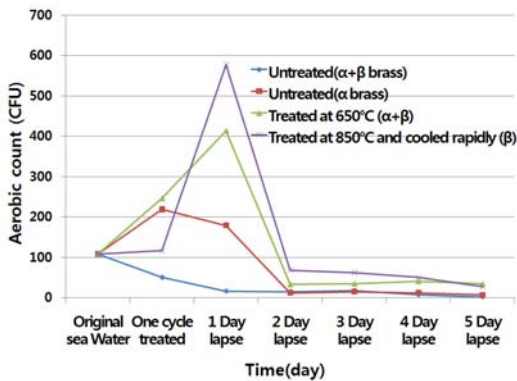


Fig. 8. Strain concentration change of sea water according to the various operation method.

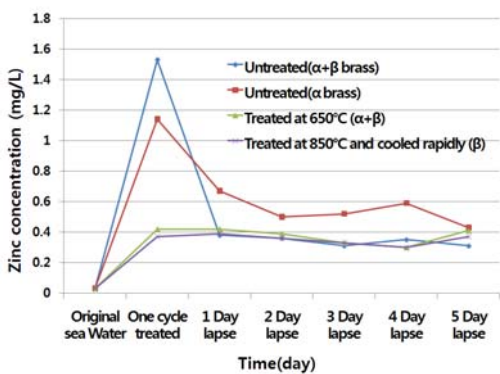


Fig. 9. Zinc concentration change of sea water according to the various operation method.

균주의 살균 정도와 달리 해수 중금속의 용출 정도는 살균력에 반비례하여 열처리 한 금속에서 아연의 증발로 인하여 산화 반응이 활발히 일어나지 않는 것으로 나타나 금속이온의 용출 정도가 낮았고, 처리하지 않은 금속에서 금속이온이 많이 용출된 것으로 나타났다.

4. 결론

본 산화·환원 반응을 이용한 담수에서의 살균 잔류성 실험, 해수살균 실험 및 해수 살균 잔류성 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다

1. pH 변화를 관찰한 결과 순환시킨 경우 환원 효과가 지속적인 금속의 산화반응으로 인하여 1회 통과보다 오래 지속됨을 알 수 있다.
2. 4시간 경과 후의 균주농도가 1회 통과와 경우가 더 우수함에도 살균력은 1회 통과와 경우가 감소하지만 이미 살균된 균주의 회복 정도가 미미한 것으로 나타나 4시간 이 후에도 1회 통과와 경우가 살균 잔류성이 우수한 것으로 사료된다.
3. 금속이온의 경우 1회 통과와 경우가 낮게 나타나는데 이는 초기에 발생한 금속 수산화물이 그대로 존재하는 것으로 사료된다. pH 변화는 원수에 비하여 처리한 해수에서 증가하는 결과를 보였으며 살균력에 비례하여 pH도 많이 변하는 결과를 보여주고 있다.

4. 균주의 살균 정도는 열처리하지 않은 Muntz metal에서 가장 좋은 결과를 보였으며 7:3황동에서도 유사한 결과를 보였다.
5. 중금속의 용출 정도는 살균력에 반비례하며 열처리한 금속에서 금속이온의 용출 정도가 낮았고 처리하지 않은 금속에서 금속이온이 많이 용출된 것으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2010년 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. S. H. Lee, J. H. Kim and J. Y. Song, "A Study on the Antimicrobial Activity of Copper Alloy Metal Fiber on Water Soluble Metal Working Fluids." *J. of the Korean Oil Chemists' Society*, **26(1)**, 69 (2009).
2. H. S. Kim, S. H. Lee, J. H. Kim, K. H. Park and J. Y. Song, " A Study on the Antimicrobial Activity of Microcistis Aeruginosa by Redox Reaction of CU-Zn Alloy Metal Fiber." *J. of the Korean Oil Chemists' Society*, **25(2)**, 168 (2008).
3. H. MATSUOKA and T. SAKAI, "Effect of Properties of Base Oil for Cutting Oil on Wear of Hard Cutting Tool," *Journal of Japan Machine(C)* **62(593)**, 367 (1996).
4. M. Suwalsky, "Cu²⁺ Ions Interact with Cell Membranes", *J. Inorganic Biochemistry*, **70**, 233 (1998).
5. D. Jannaschk, "Application of Metabolic Control Analysis to the Study of Toxic Effects of Copper in Muscle Gcolysis", *FEBS Letters* **445**, 144 (1999).
6. K. M. Hong and K. W. Chung, "The Study on Decomposition against Microbes of Metal-working Fluids", *J. KSTLE*, **32**, 162 (2000).
7. M. Suwalsky, "Cu²⁺ ions Interact with Cell Membranes" *J. Inorganic Biochemistry*, **70**, 233(1998).
8. D. Jannaschk, "Application of Metabolic Control Analysis to the Study of Toxic Effects of Copper in Muscle Gcolysis", *FEBS Letters*. **445**, 144 (1999).
9. K. M. Hong and K. W. Chung, "The Study on Decomposition against Microbes of Metal-working Fluids", *J. KSTLE*, **32**, 162 (2000).
10. B. H. Kim, M. Y. Suh, and M. S. Han, "Effect of Dissolved Microcystin-LR on the Different Phytoplankton Communities in a Microcosm Scale." *Korean Journal of Limnology*, **38(3)**, 313 (2005).