

방사선 그래프트 중합법을 이용한 이온교환 필터의 살균효과

김예진*** · 홍용철* · 김민**†

*국가핵융합연구소
305-806 대전시 유성구 과학로 169-148
**동국대학교 안전공학과
780-714 경상북도 경주시 동대로 123

(2013년 12월 3일 접수, 2014년 1월 18일 수정본 접수, 2014년 1월 23일 채택)

Sterilization Effect of the Ion-exchanger Filter Using by Radiation Graft Polymerization

Ye-Jin Kim***, Yong-Cheol Hong* and Min Kim**†

*Plasma Bio Research Team, National Fusion Research Institute, 169-148 Gwahak-ro, Yeseong-gu, Daejeon 305-806, Korea
**Department of Safety Engineering, Dongguk University, 123 Dongdae-ro, Gyeongju, Gyeongbuk 780-714, Korea
(Received 3 December 2013; Received in revised form 18 January 2014; accepted 23 January 2014)

요 약

방사선 그래프트 중합에 의한 이온교환필터를 이용하여 물에 포함된 미생물의 살균 효과를 연구하였다. 이온교환필터는 부직포 필터에 전자선을 조사한 후, GMA를 그래프트 중합시켰으며, 이 GMA 필터에 이온교환기를 도입시켜 이온교환필터(EtA, DEA, SS)를 도입하였다. 그 결과 이온교환기 밀도는 EtA의 경우 2.38 mol/kg, DEA는 1.79 mol/kg, SS는 0.75 mol/kg으로 나타났다. 이렇게 제작된 필터를 통해 *E. coli*의 살균력을 측정하였다. SS-diol 필터의 경우 log 4.65로 EtA, DEA에 비해 각각 약 3.00배, 1.10배 높은 제거율이 나타났다. 이는 상수처리 기준 3000 CFU/ml와 비교하여 우수한 결과를 나타냈음을 알 수 있었다.

Abstract – We studied the pasteurization effect of the microorganism involved in the water, using ion-exchanging filter made of the Radiation Induced Grafted Polymerization. This ion-exchanging filter is made by the graft polymerization of GMA, after irradiation of electron beam to the non-woven filter. Then, we made the ion-exchanging filter (EtA, DEA, SS) applying ion-exchanging base to the GMA filter. As a result, the density of the ion-exchanging base is shown as 2.38 mol/kg in case of EtA, 1.79 mol/kg in case of DEA and 0.75 mol/kg in case of SS. Through this filter made by this method, we measured the pasteurization power of *E. coli*. We found very high elimination rate such as log 4.65 in case of SS-dial filter, which is higher as 3.00 times in comparison with EtA, and 1.10 times in comparison with DEA. This data show the result is very excellent comparing with 3,000 CFU/ml. of city water treatment basis.

Key words: Radiation Induced Grafted Polymerization, Sterilization, Ion-exchanging Filter

1. Introduction

상수도가 보급되면서 소화기계의 전염병을 비롯하여 풍토병, 눈병, 유아사망률이 저하되었다. 그러나 기온 이상 현상으로 점차 아열대화 되면서 온·습도의 변화로 인해 수중에 서식하는 미생물이 번식하기 좋은 조건이 되고 있어 관리가 소홀할 경우 급성위장염을 일으키는 식중독균, 장티푸스, 콜레라 등으로 인해 전염병이 폭발적으로

확산될 우려가 있다. 또한 하수의 배수상태가 불량하여 각종 오염물질이 하천으로 유입된 경우 배출수의 성격에 따라 다양한 종의 미생물의 번식이 가능하기 때문에 상수 처리시 엄격한 관리가 필요하다. 간단한 방법으로는 sand filtration이 있으며 이는 모래, 자갈, 옥석 등의 사층에서 물을 여과하는 방법으로 여과 시간에 따라 rapid filtration[1]과 slow filtration[2]으로 나뉜다. rapid filtration은 처리 속도가 100~150 m/day로 처리 속도가 4~5 m/day인 slow filtration에 비해 동일 면적/여과시간에 30배 이상의 높은 효율로 여과하는 특징이 있다. 그러나 사층이 빨리 쌓여 물과 압축공기로 사층을 바닥면에서 위로 분사하여 모래를 세척해야하는 번거로움이 있다. 다른 방법으로 수중에 포함된 부유물이 스스로 침전되기까지의 시간을 단축시키기 위해 coagulating sedimentation method[3,4]이다. 이는 수중에 응집제를 투입하여 응집된 물질이 주변의 불순물을 흡착시켜 침

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kimmin@dongguk.ac.kr

‡ 이 논문은 동국대학교 화공생명공학과 김병식 교수님(초당대학교 총장님)의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

전되는 방법으로 응집된 덩어리의 침강속도를 높이기 위해 외부 기계 에너지를 사용하는 교반시설을 갖추게 되면 교반과 응집침전이 동시에 일어나 고속처리가 가능하게 된다. Sand filtration이나 coagulating sedimentation을 이용할 때 스스로 침전되지 못하는 콜로이드상 물질(특히 친수성 물질)과 탁도를 개선하기 위해 Chemical precipitation[5]을 이용하여 정화하며 사용되는 응집제로는 황산알루미늄, 황산철과 같은 알루미늄이나 철의 화합물이 사용된다. 이 방법은 탁도, 색도, 세균제거에 효과가 크며 부유물질의 80~90%, biochemical oxygen demand(BOD)의 65~85% 제거가 가능하다. 그러나 이런 시설은 처리수의 성질에 따라 temporary hardness가 permanent hardness로 될 우려가 있어 고도의 기술과 숙련이 필요하며 수면적 부하의 변동에 대처하기 어려운 결점이 있다. 그 외 흔히 사용하는 방법으로는 염소 소독법이 있는데 이는 소규모의 경우 표백분을 물에 녹인 포화용액을 이용하나 규모가 커지면서 염소 가스를 사용[6-8]한다. 이 염소 가스는 직접 주입(건식)하거나 소량의 물에 녹인 염소수를 주입(습식)하며 대개 습식법을 사용한다. 염소를 물에 주입하여 발생된 HClO이 산소와 염산으로 분해되면서 산소의 강한 산화력이 유기물을 산화 분해하는 방법이다. 염소가 유독물질인 것을 감안하여 상수의 경우 잔류염소가 0.2 mg/l을 유지해야 하며 하수처리 시 염소 주입량은 하수의 수질을 고려하여 실험단계를 거쳐야 하는 번거로움이 있다. 또한 지속된 염소 소독은 미생물의 내성을 키워 살균력이 떨어지게 되어 처리시간의 지연을 가져오며, 잔류염소로 인해 불쾌한 냄새[9]로 소비자의 불만이 발생하기도 한다. 이런 여과법의 단점을 보완하기 위해 방사선 그래프트 중합법[10]을 이용하여 PP-필터에 전자선 동시조사법을 이용하여 glycidylmethacrylate(GMA)를 그래프트 중합하여 그래프트 체인을 형성하고 각 이온교환기를 도입하여 상수도에 적합한 여과법을 개발하고자 각각의 이온교환기와 미생물 살균과의 관계를 검토하였다.

2. Experimental Set Up

PP-필터는 Dewbell Co.에서 판매하는 F10 모델을 사용하였으며, 원기둥 모양으로 내부가 비어있는 필터를 기제로 사용하였다. 그래프트 체인 형성을 위해 질소분위기 하에서 20 vol% glycidyl methacrylate (GMA)-methanol에 침적시켜 25~100 kGy로 각각 다른 선량으로 전자선(GEV Co., MB10-8/635 system) 동시조사를 시행하였다. Electron beam energy는 10 MeV, Scanning speed는 2.71 time/sec으로 발생된다. 이 과정을 통해 얻어진 필터는 GMA-filter라 하며, 그래프트 체인이 형성된 백분율을 그래프트율(dg)이라 하며, $dg[\%]=100(\text{mass of GMA} - \text{mass of polymer})/\text{mass of polymer}$. 각 이온교환기가 미생물 살균에 미치는 영향을 확인하기 위해 GMA-filter에 음이온교환기인 ethanolamine(EtA), diethylamine(DEA)과 양이온교환기인 sodium sulfite(SS)를 도입[11-13]하였고 이를 통해 제작된 필터는 각각 EtA filter, DEA-EtA filter, SS-diol filter라 한다. 이와 같은 도입과정을 Fig. 1에 나타내었다.

Escherichia coli (E. coli) O157:H7는 생물자원센터에서 분양 받은 것을 사용하였으며, 대장균 중에서도 독성을 지니는 균으로 식중독을 유발한다. 이는 nutrient broth (BD Difco™)에 150 rpm, 37 °C 분위기로 24시간 배양을 한 것을 원수로 사용하였다. 처리 후 샘플은 petrifilm (3 M Co.)에 1 ml를 37 °C 분위기에서 24시간 배양하여 CFU (colony-forming unit)를 측정하였다. E. coli가 포함된 초기 원수의

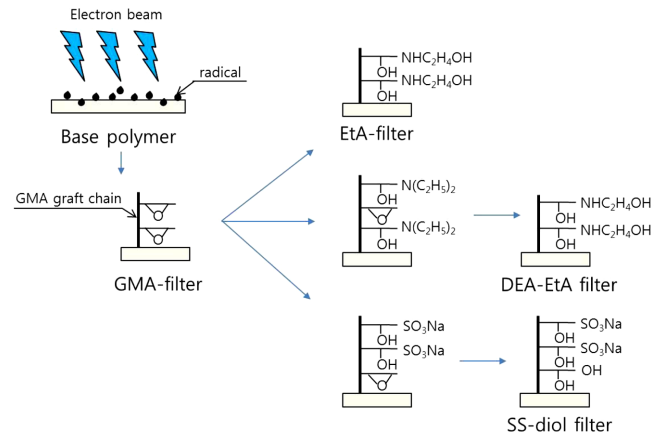


Fig. 1. Ion exchange introduction of filter using radiation graft polymerization.

CFU는 1 ml에 3×10^6 이었다. 처리 후 살균력은 다음 식 1로 나타내었다. 여기서 살균력은 log 값으로 나타내며, 이는 제거율을 %로 나타낸 것을 log 값으로 치환하면서 시간 흐름에 따른 살균력의 변화를 보다 명확하게 구분하기 위해 사용된다. C_0 는 initial count, C_1 는 final count 이다.

$$\text{Log reduction} = \log 10[100/(100\% \text{ reduction})] \quad (1)$$

$$\% \text{reduction} = [C_0 (\text{CFU/ml}) - C_1 (\text{CFU/ml})]/C_0 (\text{CFU/ml}) \times 100 \quad (2)$$

3. Results and Discussion

Fig. 2는 basepolymer, GMA, 각 이온교환기가 도입됨에 따른 물리적 특성을 FT-IR과 Fig. 3 SEM 사진을 통해 나타낸 것이다. FT-IR 측정 결과 GMA를 방사선 그래프트 중합함으로써 760, 840, 910, 1270 cm^{-1} 에서 에폭시 그룹, 1730 cm^{-1} 에서 C=O, 1130~1160 cm^{-1} 에서 C-O의 특성이 나타났으며, 친수성 그룹이 도입되면서 3387~3416 cm^{-1} 에서 -OH가 증가하는 것[14]을 확인하였다. 또한 이온교환기 도입 반응 후 에폭시 그룹의 흡수피크가 모두 사라지는 것으로 보아 이온교환기가 도입된 것을 알 수 있었다. SEM 사진은 건조된 상태의 필터의 표면을 2000배율로 측정된 것으로 밝은 부분이 기체의 matrix, 어두운 부분이 pore를 나타낸다. 이온교환기가 도입되면서 matrix의 팽윤이 나타났으나 pore는 거의 변화가 없었다. 이는 표면 뿐만 아니라 내부에도 방사선 그래프트 중합법에 의한 그래프트 체인이 생성되었다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 GMA 용액에 침적되어 있는 필터를 전자선 선량에 따라 조사한 결과 그래프트율로 나타난 것이다. 그래프에서 보는 것과 같이 조사선량이 늘어날수록 그래프트율이 커지는 것을 알 수 있다. 이는 발생하는 라디칼의 양이 많아짐에 따라 필터에 부착되는 그래프트 체인이 많아짐을 의미하며, 기존의 부직포나 공중사막에 GMA 반응을 한 결과와 비교하여도 같은 양상이 나타났다.

이렇게 제작된 GMA 필터에 EtA, DEA, SS를 도입하기 위해 ethanolamine, 50 vol% diethylamine in water, 85 wt% sodium sulfite in isopropyl alcohol에서 일정시간 반응을 하였으며 각각의 이온교환기로의 전환율과 이온교환기 밀도는 다음 식 3,4로 계산하였고, Fig. 5에 나타내었다. 이때 W_0 은 base polymer의 무게이고, W_1 은 GMA

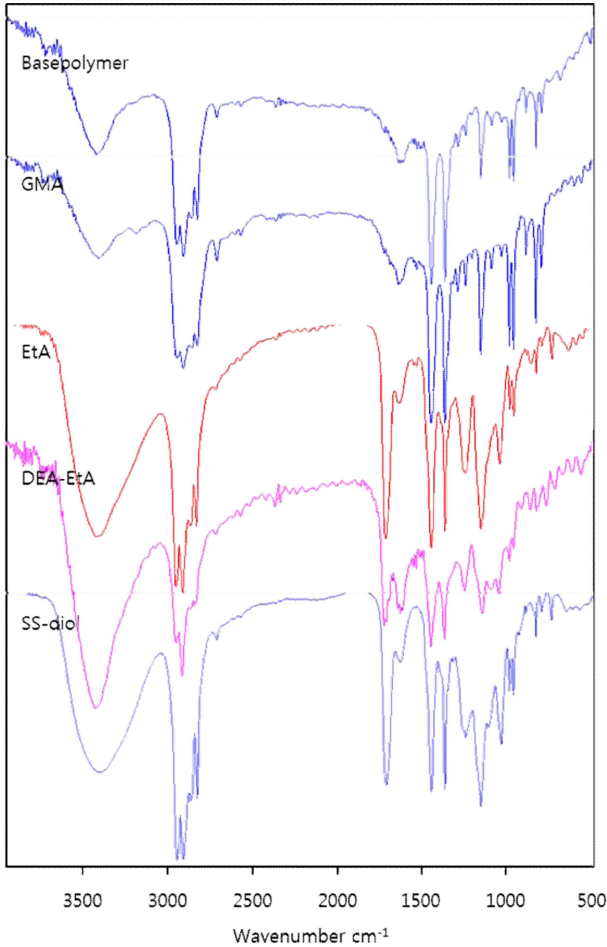


Fig. 2. base polymer, GMA and ion exchanger introduced by FT-IR spectra.

필터의 무게, W_2 는 이온교환 필터의 무게이다. M_1 은 GMA의 몰 질량, M_2 는 이온교환기의 몰 질량이다.

$$\text{Conversion (\%)} = 100 \times (M_1 \times (W_2 - W_1) / M_2 \times (W_2 - W_0)) \quad (3)$$

$$\text{Density of ion-exchange [mol/kg]} = (W_2 - W_1) / (W_2 \times M_2) \times 1000 \quad (4)$$

이온교환기의 밀도는 음이온교환기인 EtA, DEA가 각각 2.85 mol/kg, 1.76 mol/kg, 양이온교환기인 SS-diol은 0.22 mol/kg으로 나타났으며, 전환율은 56.67, 34.82, 5.84%로 나타났다. SS-diol의 밀도가 다른 이온교환기에 비해 낮은 것은 반응하는 물질의 분자량이 2배 이상 크기 때문에 상대적으로 낮은 밀도가 나타났다.

각각의 이온교환기가 도입된 필터의 유속 변화를 Fig. 6에 나타내었으며, 각각의 dg는 22%로 동일하다. 이때 DEV (dimensionless)는 필터를 통해 흘러나온 투과량을 뜻하며 다음 식 5와 같다.

$$\text{DEV[-]} = \text{effluent volume} / \text{filter volume} \quad (5)$$

이온교환기마다 투과유속이 차이를 보였으나 기존 필터와 비교하였을 때 유속의 저하는 나타나지 않았다. 각 이온교환기에 부착된 친수성기가 투과유속에 영향을 준 것으로 예측한다.

각각의 이온교환기를 이용하여 *E. coli* CFU가 3×10^6 포함된 원

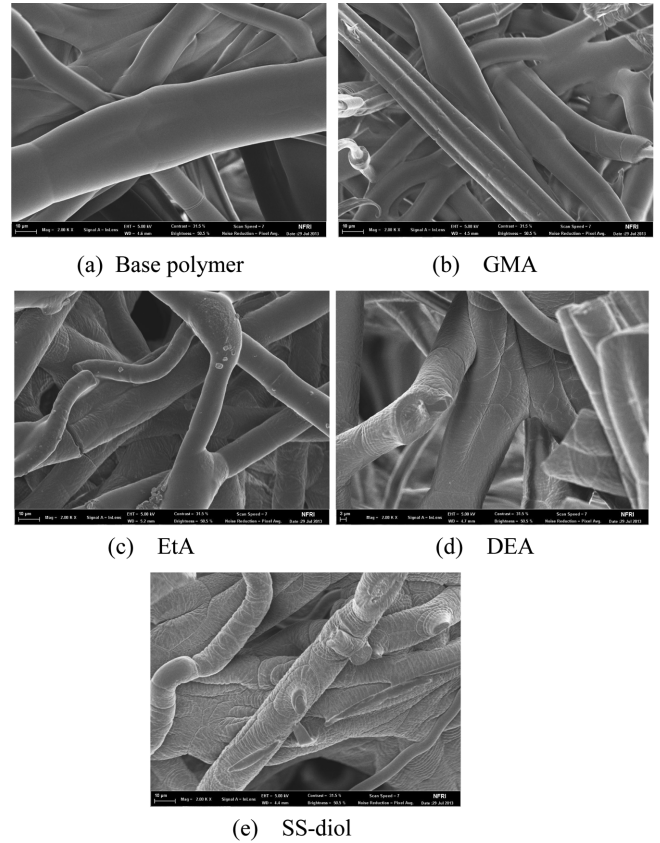


Fig. 3. SEM image.

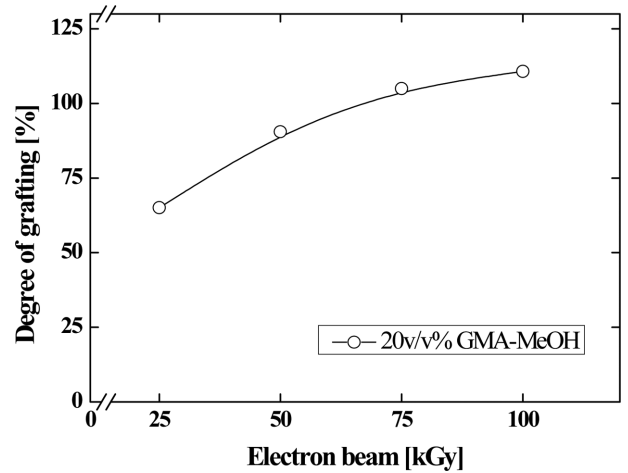


Fig. 4. Electron beam irradiation for degree of grafting.

수를 정화하였으며 살균력은 Fig. 7과 같다. 이온교환기의 밀도가 낮은 SS-diol 필터가 EtA, DEA 필터에 비해 살균효과가 더욱 뛰어났다.

SS-diol 필터를 이용하여 다른 식중독균을 동일한 방법으로 실험하였을 때 *E. coli*는 log 7, *vibrio*는 log 2, *enterococcus*는 log 1로 나타났다. 독성이 강한 장내세균이 가장 적은 제거율(92%)이 나타났지만 상수처리 기준으로 비교하면 *E. coli* 3,000 CFU/ml(원수를 10^6 CFU라고 하였을 때 log 1)로 유효한 것을 알 수 있다.

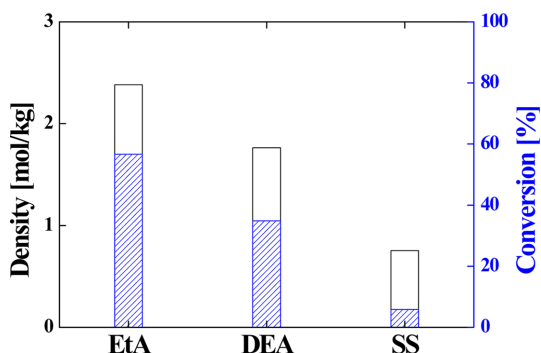


Fig. 5. Conversion rate and density of ion exchanger.

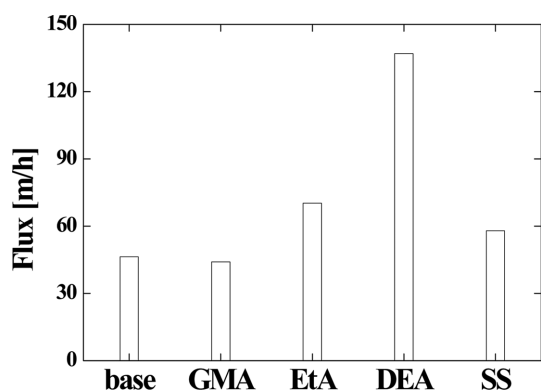


Fig. 6. Water flux of base polymer, GMA and ion exchanger.

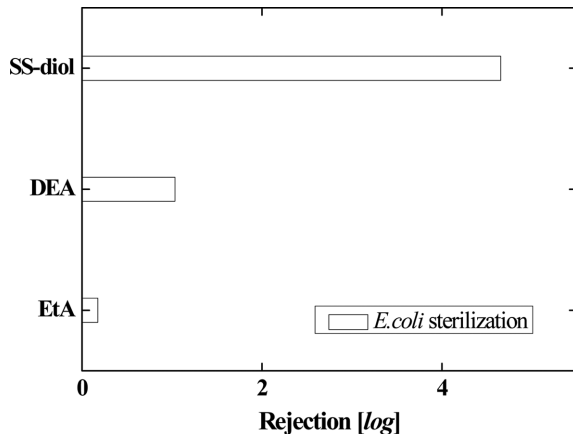


Fig. 7. *E. coli* sterilization of ion exchanger.

4. Conclusions

이온교환기가 도입된 PP 필터를 이용하여 정수처리를 할 때, 양이온교환기가 살균에 더욱 효과적인 것을 알 수 있었다. 여과를 통한 수처리 시 가장 단점으로 꼽히는 유속문제에 있어서도 membrane와 비교하여 월등한 것은 물론, base polymer와 비교하여 큰 유속차이를 보이지 않은 점에 있어 성능이 뛰어난 것을 알 수 있었다. 또한 살균에 가장 뛰어난 효과를 보였던 SS-diol 필터를 이용하여 다른 식중독 균을 동일한 방법으로 살균력을 비교하였을 때 *E. coli*, *vibrio*,

*enryococcus*의 순으로 살균력이 나타났으며, 상수처리 기준과 비교하였을 때 충분히 정화가 가능한 것을 확인할 수 있었다.

References

- Iwasaki, T., Slade, J. J. and Stanley, W. E., "Some Notes on Sand Filtration," *J. American Water Works Association*, **29**(10), 1591-1602(1964).
- Huisman, L. and Wood, W. E., "Slow Sand Filtration," World Health Organization, GENEVA, Switzerland (1974).
- Sathasivan, A. and Ohgaki, S., "Application of New Bacterial Regrowth Potential Method for Water Distribution System—a Clear Evidence of Phosphorus Limitation," *Water Res.*, **33**(1), 137-144 (1999).
- Golob, V., Vinder, A. and Simonì, M., "Efficiency of the Coagulation/flocculation Method for the Treatment of Dyebath Effluents," *Dyes. Pigm.*, **67**(2), 93-97(2005).
- Yilmaz, A. E., Boncukcuoglu, R., Bayar, S., Fil, B. A. and Kocakerim, M. M., "Boron Removal by Means of Chemical Precipitation with Calcium Hydroxide and Calcium Borate Formation," *Korean J. of Chem. Eng.*, **29**(10), 1382-1387(2012).
- Junli, H., Li, W., Nenqi, R., Li, L. X., Fun, S. R. and Guanle, Y., "Disinfection Effect of Chlorine Dioxide on Viruses, Algae and Animal Planktons in Water," *Water Res.*, **31**(3), 455-460(1997).
- Huang, J., Wang, L., Ren, N. and Ma, F., "Disinfection Effect of Chlorine Dioxide on Bacteria in Water," *Water Res.*, **31**(3), 607-613(1997).
- Morino, H., Fukuda, T., Miura, T. and Shibata, T., "Effect of Low-concentration Chlorine Dioxide Gas Against Bacteria and Viruses on a Glass Surface in Wet Environments," *Lett. Appl. Microbiol.*, **53**(6), 628-634(2011).
- Dietrich, A. M., Orr, M. P., Gallagher, D. L. and Hoehn, R. C., "Tastes and Odors Associated with Chlorine Dioxide," *J. American Water Works Association*, **84**(6), 82-88(1992).
- Kim, M. and Saito, K., "Radiation-induced Graft Polymerization and Sulfonation of Glycidyl Methacrylate on to Porous Hollow-fiber Membranes with Different Pore Sizes," *Radiat. Phys. Chem.*, **57**, 167-172(2000).
- Kim, Y. J., Lee, S. H., Hong, S. K., Kim, M. and Park, S. J., "Enzyme Activity of Lipase Immobilized Non-woven Fabric for Biodiesel Production," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **48**(1), 121-127(2010).
- Kawakita, H., Sugita, K., Saito, K. and Tamada, M., "Production of Cycloisomaltooligosaccharides from Dextran Using Enzyme Immobilized in Multilayers Onto Porous Membranes," *Biotechnol. Progr.*, **18**, 465-469(2002).
- Saito, K., Ito, M., Yamagishi, H. and Furusaki, S., "Novel Hollow Fiber Membrane for the Removal of Metal Ion During Permeation: Preparation by Radiation-induced Cograftering of a Crosslinking Agent with Reactive Monomer," *I&EC RESEARCH*, **28**, 1808(1989).
- Kim, M., "Amino Acid Addition to Epoxy-group-containing Polymer Chain Grafted Onto a Porous Membrane," *J. Membr. Sci.*, **56**, 289-302(1991).