

## Redox반응을 통한 녹조류의 제거에 관한 연구

김희선, 김종화, 송주영\*

창원대학교 공과대학 화공시스템공학과  
(jusong@sarim.changwon.ac.kr\*)

### A Study on the Antimicrobial Activity of Copper Alloy Metal Fiber In MWF

Hee Seon Kim, Jong Hwa Kim, Ju Yeong Song\*

Department of Chemical Engineering, Changwon National University  
(jusong@sarim.changwon.ac.kr\*)

#### 서론

우리나라는 각종 오염물질의 증가와 이러한 오염 부하량의 끊임없는 증가로 인하여 자연환경은 자정능력의 한계에 시달리고 있다. 호소나 저수지 등의 담수에서 부영양화로 인하여 매년 녹조현상이 발생함으로써 수질을 급격히 악화시키고 있다.

녹조현상 하천이나 호소에서 수온이 올라가고 물속의 영양염류가 많아지게 되어 녹조류나 남조류가 과다 번식하는 현상이다. 녹조류가 발생하면 수중에 산소가 부족하게 되고 정수처리 과정에서 여과지의 상층부에 녹조막을 형성하여 여과기능을 떨어뜨리며 녹조가 심하게 발생하면 수돗물에 풀 또는 곰팡이와 같은 냄새를 유발한다. 뿐만 아니라, 페인트처럼 점액질을 띠고 있어 어류의 아가미를 덮어 질식시키는 등 수질의 급격한 악화로 인해 수생태계를 파괴시키는 문제점을 야기시킨다. 특히 여름에 집중적으로 발생하는데 이때 발생하는 조류 중 일부는 독소를 함유하여 피부접촉에 의한 피부염이나 물을 마셨을 경우에는 복통이나 두통 등을 유발하는 것으로 알려져 있다.

환경부에서도 낙동강 수계에서 주로 발생하는 남조류 중 마이크로시스템 등 일부 독성 물질로 인한 인체유해성 여부 조사를 위하여 1차년도('97~'98)에는 남조류 독성물질 발생현황 및 제거방안을 연구하였고, 2차년도('98~'99)에는 독성물질에 의한 건강위해성 역학조사 등을 추진하였고, 4대강 특별대책의 일환으로 '99년부터 금년까지 총 430억 원을 투입, 하천이 자연정화능력을 활용한 수질개선사업으로 "녹조방지사업"을 시범사업으로 추진하고 있다.

환경부와 같이 조류와 관련한 연구는 많은 연구기관에서 수행하고 있으나 조류의 물리적 또는 화학적 제거 등 조류의 제어에 관한 기술 개발을 계속 진행되고 있으며 여러 가지 추가적인 연구가 필요한 상황이다.

녹조류의 위와 같은 문제점을 해결하기 위해서 본 연구에서는 redox 반응을 이용하여 녹조류의 번식 억제가 가능한지에 대하여 연구하였다.

#### 이론

Redox란, reduction-oxidation의 약자로서 환원-산화의 복합어이다. Redox 반응은 전자의 이동에 의하여 산화 또는 환원 반응이 이루어진다. 산화-환원 반응에 의하여 전기의 흐름이 발생되며 이 전기적인 potential에 의하여 미생물 또는균류는 사멸될 수 있다. 이를 redox 매체가 이러한 능력을 갖게 하는 것은 redox 합금의 전기화학적 에너지와 촉매전위에 의한 것으로 설명될 수 있으며, 다양한 목적에 부합되어 적용할 수 있다.

전기화학반응은 속도론을 기본으로 하여 anode극에  $H^+$ 이온이 전해밀도에 따라 증가하면  $H^+$ 이온의 환원이 아닌  $H_2O$ 의 환원 분해가 선행되어져  $H^+$ 와  $OH^-$ 이온이 생성된다. 그 식은 다음과 같다.



이와 같이 환원 반응이 커지면  $H^+$ 이온의 농도는 증가하여 cathode극면에는 pH가 증가하게 되며 산화환원전위는 음극화하게 된다. Redox harmony는 이러한 원리를 이용하여 cell에 의해 전해밀도를 증가시킴으로써 이용 용수와 접촉하는 금속 표면을 음극화한 것이다. 위의 원리를 바탕으로 redox 반응을 이용하여 녹조류의 번식억제 적용 가능성을 확인하고자 연구하였다.

### 실험

본 실험에 사용된 금속은 copper alloy fiber로서 평균 직경이 5  $\mu m$ 로 된 순수 동(銅)섬유와 구리와 아연의 합금인 황동섬유를 이용하여 24cm × 6.5cm의 filter를 제작하여 아래의 방법과 같이 실험하였다.

#### 1) 회분식 실험

##### ▷ 조류의 배양; BBM(Bold's Basal Medium)

조류의 배양에 사용된 배지는 각각 증류수 400mL에  $NaNO_3$  10g,  $KH_2PO_4$  7g,  $K_2HPO_4$  3g,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  3g,  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  1g,  $NaCl$  1g을 각각 증류수 400mL에 녹여서 각 용액에서 10mL씩 피펫으로 취해서 증류수 940mL를 가하여 전체를 1L가 되도록 한다.

그런 다음 ①  $EDTA$  5g +  $KOH$  3.1g + 증류수 100mL, ②  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  4.98g +  $H_2SO_4$  1mL + 증류수 999mL, ③  $H_3BO_3$  11.42g + 증류수 1L, ④  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  8.82g +  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  1.44g +  $MoO_3$  0.71g +  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  1mg +  $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$  0.49g + 증류수 1L. ①에서 ④ 까지의 용액을 각각 1mL씩 취하여 전체 용액에 가한다. 배양에 사용된 조류는 창원소재 용동못의 조류를 이용하여 배양 및 실험하였다.

##### ▷ 극세사 양에 따른 copper alloy fiber의 살균 실험

Nutrient broth 배지 100mL에 *Escherichia coli*를 10mL를 접종한 후 Shaking incubator( $30^\circ C$ , 394 rpm)에 9시간을 배양함. 9시간 배양한 nutrient broth 배지에 키운 *Escherichia coli*를 원심분리관에 20mL씩 넣어서  $25^\circ C$ , 8000rpm의 원심분리기에 넣고 15분 이상 원심분리 시킨다. 미리 멸균해 둔 증류수 100mL에 원심분리된 분리관에서 상등액을 버리고 준비된 멸균 증류수에 넣고 섞어준다. 이때 극세사의 양은 0g, 1g, 2g, 3g, 4g으로 준비해서 각각의 용액에 넣어준다. 그리고 30분 간격으로 다섯 번에 걸쳐서 실험을 실시하였다.

##### ▷ pH 변화에 따른 copper alloy fiber 살균 실험

Nutrient broth 배지 100mL에 *Escherichia coli*를 10mL를 접종한 후 Shaking incubator( $30^\circ C$ , 394 rpm)에 9시간을 배양함. 9시간 배양한 Nutrient broth 배지에 키운 *Escherichia coli*를 원심분리관에 3mL씩 넣어서  $25^\circ C$ , 8000rpm의 원심분리기에 넣고 15분 이상 원심분리 시킨다. 미리 멸균해 둔 증류수 300mL에 pH를 6과 7로 맞추고 원심분리된 분리관에서 상등액을 버리고 준비된 멸균 증류수에 넣고 섞어준다. 이때 극세사의 양은 똑같은 2g으로 한다. 그리고 30분 간격으로 다섯 번에 걸쳐서 실험을 실시하였다.

## 결과 및 토론

### 1) 극세사 양에 따른 copper alloy fiber 살균 실험

Fig 1은 극세사 양에 변화에 따른 생균수의 변화를 시험한 결과이다. Fig 1에서 보여 지듯이 시간이 경과함에 따라 생균수의 양이 줄어드는 것을 확인 할 수 있고, 극세사가 5g 이상에서는 균의 초기에서도 극세사의 영향을 받아 초기 생균수도 적게 나타났다.

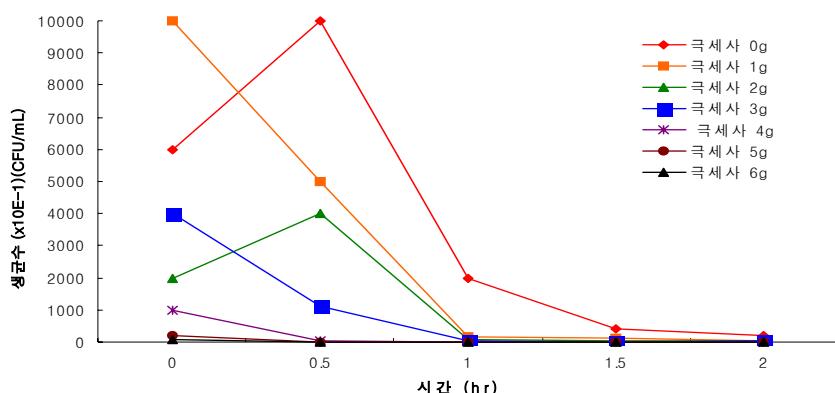


Fig 1. Death rate of *Escherichia coli* according to the amount of copper alloy fiber filter in the 100 mL of solution.

### 2) pH 변화에 따른 copper alloy fiber 살균 실험

Fig 2는 초기 pH에 따른 극세사에 의한 생균수의 변화를 시험한 결과이다. Fig 2에 나타난 결과로는 pH 7보다는 pH 6에서 극세사에 의한 살균이 더 우수함을 알 수 있다. 그러므로 극세사는 염기성 보다는 산성 영역에서 더 우수한 특성을 나타낼 것으로 사료된다.

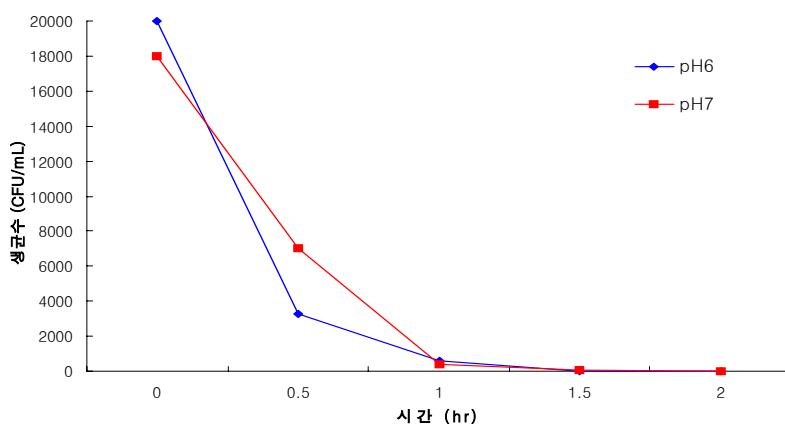


Fig 2. Death rate of *Escherichia coli* according to the pH.

### 3) Copper alloy fiber에 의한 녹조류의 제거

Copper alloy fiber에 의한 녹조류 제거를 실험하기 위해 BBM(Bold's Basal Medium)배지에서 배양한 녹조류를 300ml 준비하여 Copper alloy fiber 2g을 첨가하고 시간에 따른 녹조류의 변화를 클로로필-a를 측정하여 녹조류 제거 효과를 확인하였다.

Fig 3에서 보이듯이 6시간 정도에 대부분의 녹조가 제거된 것을 확인 할 수 있었다.

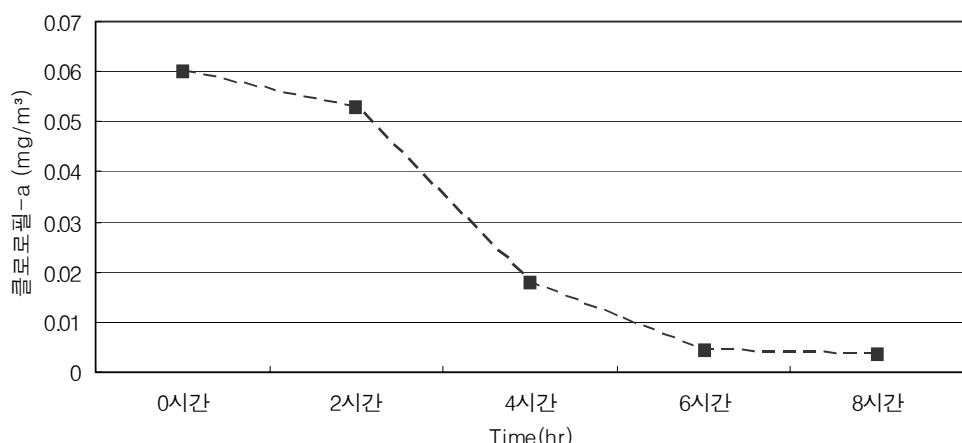


Fig 3. copper alloy fiber에 의한 녹조류의 변화.

### 결론

실험 결과를 바탕으로 아래와 같은 결론을 얻을 수 있다.

- 1) 극세사가 5g 이상에서는 *Escherichia coli*의 성장이 거의 없음을 확인 함
- 2) 극세사의 살균 효과는 염기성 보다는 산성 분위기에서 우수함.
- 3) Copper alloy fiber filter를 녹조류 제거에 활용한 실험에서 녹조류 제거에 효과가 있음을 확인할 수 있었다.

### 참고문헌

- 1) 소택소미, 현대의 전기화학, 천문각, p.130, p.132, 1995.
- 2) 김준용, 현대 전기화학과 공업, 서울대학교출판부, p.85-89, 1985.
- 3) 송형호, 담수생물학(FRESH-WATER BIOLOGY), 형설출판사, p.172-173, 1990.
- 4) 박로학 : “산화환원 전위차의 pH 의존성”, 한국과학기술정보연구원.
- 5) 한채호, 박우식, 김종현, 이영식, 노준혁, 김연규, 윤범상, 담수조류의 대량변식에 따른 피해를 최소화하기 위한 녹조제거기 개발, 한국해양환경공학회, 2000.