

마. UV-LED 램프를 적용한 자외선 소독 시스템 개발

(1) 개요

현재 세계에서는 2020년부터 수은 함량이 많은 특정 제품의 생산과 수출입을 막아 전체 수은 배출량을 줄이기 위한 목표를 이루고자 하고 있다. 이는 2013년 1월 유엔환경계획(UNEP) 제5차 정부 간 협상에서 140여 국가가 뜻을 모아 진행되었으며, 2013년 10월 일본 미나타에서 공식적으로 조약이 체결되었다. 해당 조약에서 말하는 수은 함량이 많은 특정 제품은 전지, 형광등, 고압 수은 등(램프), 액정화면표시장치(LCD)용 램프, 혈압계, 농약, 소독제 등 상대적으로 수은 함량이 높은 제품을 말하여 약 2년 뒤인 2020년부터 생산 및 수출입이 금지된다. 이에 따라 자외선 소독 시스템의 가장 중요하고 없어서는 안 될 자외선 램프(대부분 수은 포함 제품)의 사용에 제약이 발생하기에 많은 자외선 소독 시스템 납품 기업, 자외선 램프 생산 기업 등에서는 이에 대한 대책을 4마련하고자 Xenon 램프, UV-LED 램프 개발 등 수은을 사용하지 않는 자외선 램프에 대한 다양한 연구개발이 이루어지고 있다. 본 연구과제에서는 이러한 문제를 보완하기 위하여 세계 최초로 개발된 100 mW급 UVC LED 램프(LG 이노텍 社 제품)를 적용하여 자외선 램프 모듈 및 소독 시스템을 설계, 제작하였으며, 제작 이후 MS2 Phage를 지표미생물로 사용하여 UVC-LED 소독 시스템의 소독 성능을 확인하였다.

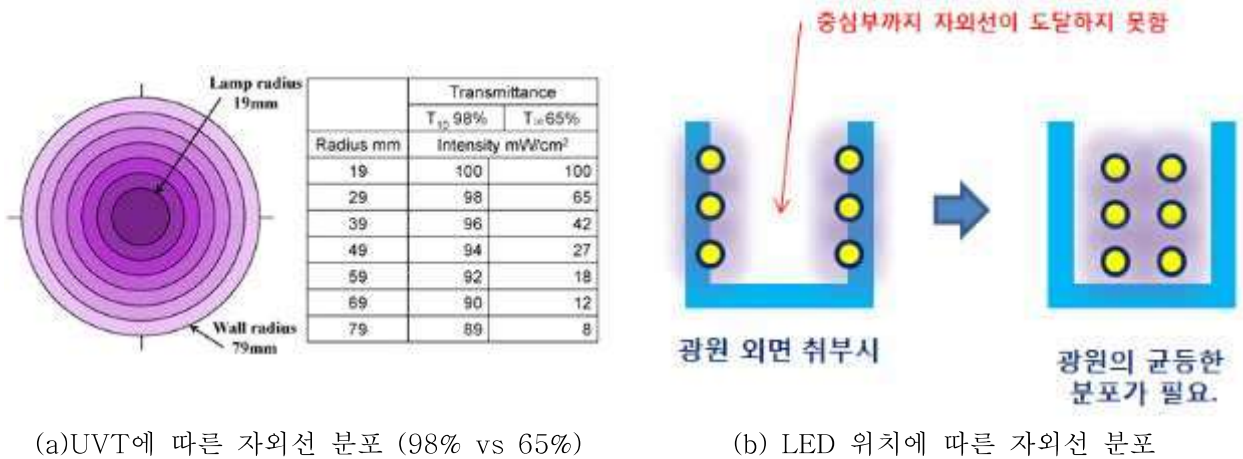
(2) UVC-LED 램프 모듈 형상 결정

현재 UVC-LED 벽체의 외면이나 탱크, 파이프 등의 벽면에 부착하는 평면 부착 형태로 Lab-scale 규모로 대부분 소독 설비가 제작 및 소독 성능에 대한 시험이 이루어지고 있다. 하지만 현재 적용된 자외선 램프의 경우 거의 대부분이 원형 막대 타입(실린더 형태)으로 구성되어 있어 이러한 벽면 부착 형태로는 종래의 수은 자외선 램프를 대체하는 것은 불가능하다.

(가) 자외선 투과도(Ultraviolet Transmittance, UVT)

자외선 반응기 설계시 원수에 자외선이 고르게 분포될 수 있도록 램프의 개수와 반응기 내 램프의 배열을 결정한다. 이러한 램프 개수와 배열을 결정할 시 원수의 자외선 투과도에 따라 결정하게 되는데 그 이유는 적용되는 물의 자외선 투과도에 따라 자외선 분포가 달라지기 때문이다. 예를 들어 아래 그림의 (a)의 경우 UVT 98%와 65%를 비교하였을 때, 램프로부터 30mm 떨어진 위치에서는 초기 자외선 강도가 100 이라고 가정한다면, UVT가 98%인 물에선 94의 강도 값을 나타내고, 65%인 물에서는 27의 강도 값을 나타낸다(약 3.5배 차이). 즉 낮은 UVT의 원수일 경우 램프의 개수를 늘리고 배열을 조밀하게 하여야 한

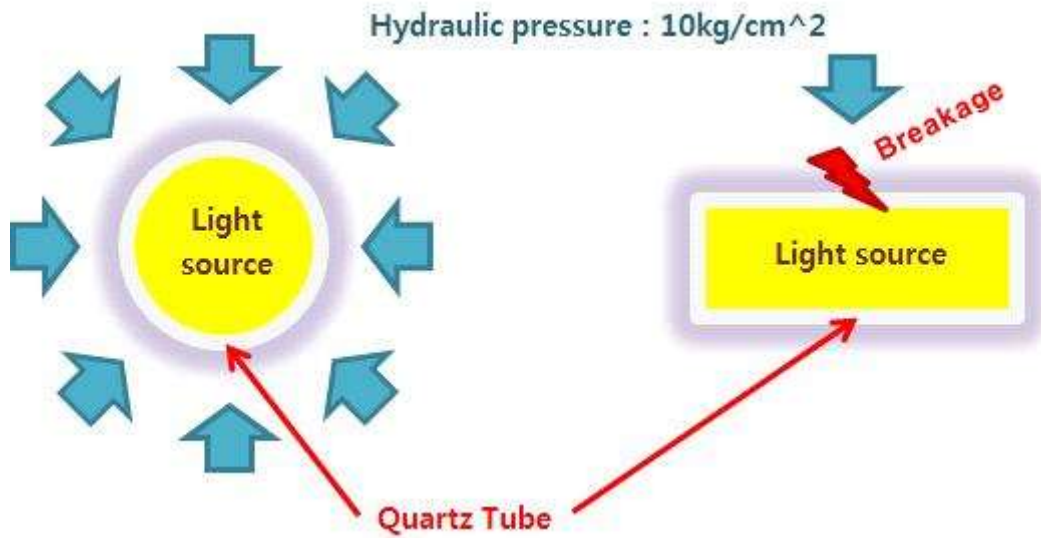
다. UVC-LED의 경우도 마찬가지이다. 원수 내에 자외선이 고르게 분포되기 위해서는 Cylinder(원기둥) 타입 등으로 원수의 중심부에서 자외선을 방출해야 한다. 아래 그림 (b)는 수로에 LED 램프를 벽면에 설치할 경우와 LED 램프를 가운데 설치할 경우 자외선 분포를 비교하였다. 벽면에 설치한 LED의 경우 수로의 중심부까지 자외선 조사량이 도달하기에 한계가 있으나, LED 램프를 가운데 설치한 경우에는 중심부, 벽면까지 자외선 조사량이 고르게 분포되는 것을 볼 수 있다.



〈그림 2.2.173〉 UVT, LED 위치에 따른 자외선 분포

(나) 수압에 의한 파손

자외선 반응기에 설치되는 자외선 램프는 일반적으로 램프와 물이 직접 닿지 않고 보호될 수 있도록 Quartz 재질의 석영관 내에 설치가 된다. 이러한 석영관 또한 램프의 형상과 유사하게 실린더 형태로 사용하는데 그 이유는 반응기 내 수압을 견디기 위하여 원형 형태로 사용되고 있다. 일반적으로 수처리 공정에 적용되는 배관, 반응기 등은 10 bar 수준까지 견딜 수 있도록 설계되어 적용되어 지고 있다. 만약 UVC-LED 램프를 벽면에 설치한다고 할 시 아래 그림의 오른쪽과 같이 직사각형 형태의 석영관을 사용하여야 한다. 이러한 직사각형 형태의 석영관을 사용할 시 길이가 긴 변의 중앙 부분이 구조적으로 가장 약하기에 반응기 내 수압으로 인하여 석영관이 파손될 가능성이 있다. 하지만 원형으로 제작된 석영관의 경우 압력이 가장 균등하게 분포될 수 있는 형태이기 때문에 비교적 높은 수압에서도 파손되거나 손상되지 않는다.



〈그림 2.2.174〉 석영관 모양에 따른 수압

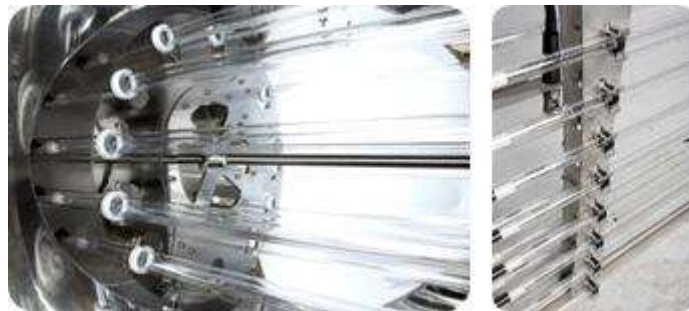
(다) 자동세척 장치 적용

자외선 반응기 내 램프를 보호하고자 설치된 석영관은 물과 직접적으로 접촉을 하기 때문에 설비의 가동 시간이 증가할수록 석영관 표면에 오염이 발생하게 되고 이처럼 석영관이 오염되는 현상을 일반적으로 fouling이라고 한다. 이러한 fouling은 석영관 온도에 독립적인 광화학 반응으로 발생할 수 있고(Derrick, 2005), 낮은 용해도를 갖는 화합물(예: $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$)이 석영관 표면에 침적되어 발생하기도 한다. 유기 오염 물질은 반응기 가동이 중단되고 장시간 원수에 노출되어 있을 경우 발생할 수 있으며(Toivanen, 2000), 무기 성분의 오염물질은 산화되어 석영관 표면에 침적될 수 있다(Wait et al., 2005).



〈그림 2.2.175〉 Fouling된 석영관

위 그림과 같이 fouling이 발생한 석영관은 석영관 내부에서 방출되는 자외선을 감소시키기에 결과적으로 자외선 반응기의 소독 성능을 낮추게 된다. 이러한 Fouling 현상을 줄이기 위하여 대부분의 자외선 반응기는 자동세척기능이 포함되어 있다. 현재는 고무링 등을 이용하여 석영관 표면을 닦아주는 형태의 세척이 진행하고 있다. UVC-LED 램프를 벽면 부착형으로 제작할 경우 석영관은 사각형태로 제작되어 석영관 세척장치 또한 평면 구조로 제작되어야 하기에 석영관 세척 자체가 매우 비효율적이며, 구동 장치의 구조가 매우 복잡해질 가능성이 있기에 부적절하다고 판단된다.

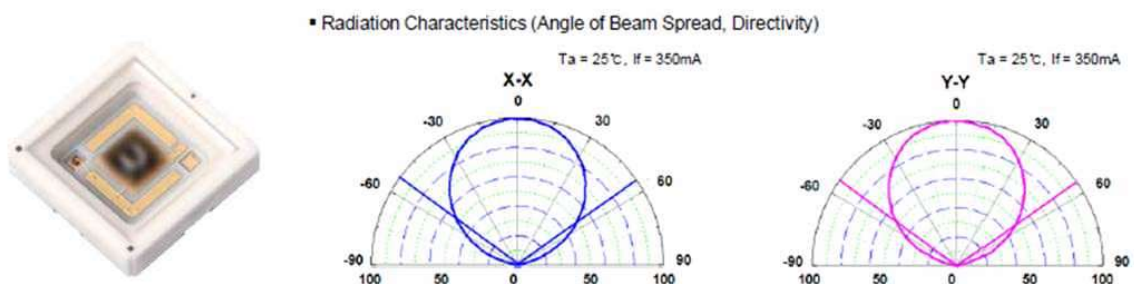


〈그림 2.2.176〉 석영관 클리닝 시스템

(3) UVC-LED 소독 시스템 설계 및 제작

(가) LED 램프 사양

LED 램프 모듈 제작에 사용된 램프는 국내 L社의 UVC-LED 램프를 사용하여 제작하였다. 해당 LED 램프의 경우 주 파장대가 270 ~ 285 nm로 UV-C(200 ~ 280 nm)와 UV-B 파장대(280 ~ 320 nm)의 경계선 영역의 자외선을 방출하고 조사각도는 110° 수준으로 LED 램프 특성상 자외선이 조사되는 영역과 조사되지 않는 영역이 구분되어진다. 아래는 LED 램프 및 조사 각도를 나타낸 것이다.

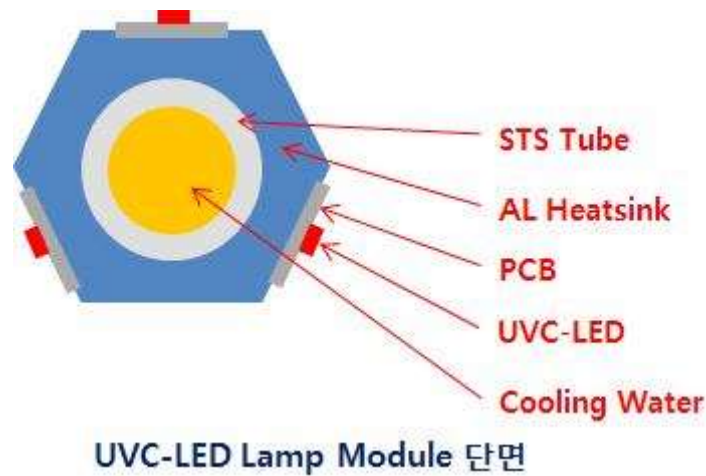


〈그림 2.2.177〉 UVC-LED 램프 및 조사각도

(나) LED 램프 모듈

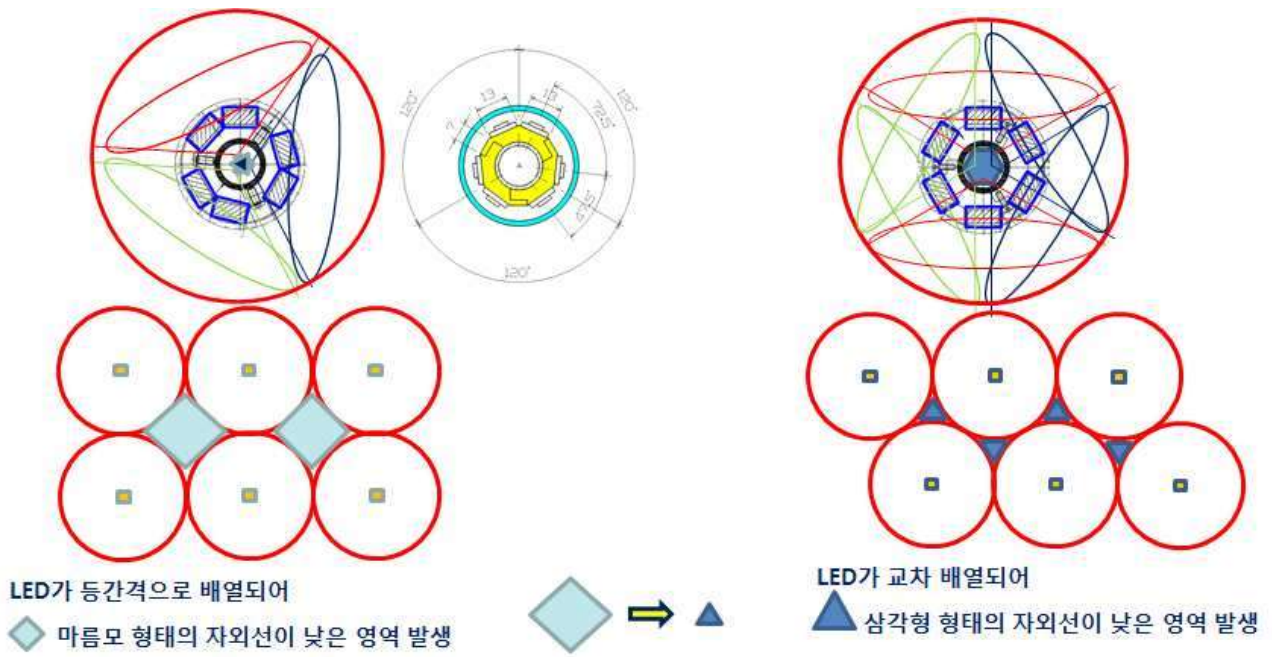
LED 램프의 단점 중 하나로 LED 램프에 입력된 전력은 약 80%가 열로 변환되어 방출되게 되고, 만약 LED 램프에 과도한 전류가 가해지면 100 ~ 125 °C 이상으로 상승한다. 이럴 경우 LED 램프의 효율은 더 감소하여 LED 램프의 발광 효율을 떨어뜨리고 결국에는 램프 수명을 저하시키는 문제가 있다. 그렇기에 LED 제품의 신뢰성 및 수명 확보를 위해서는 LED의 온도를 정상온도로 유지하고 제품을 설계하여야 한다(문철희, 2018). 이러한 점을 고려하여 LED 램프와 LED 램프 사이의 간격을 일정 거리 이상으로 할 필요가 있으며, LED 램프의 온도 상승을 낮추기 위해 히트 싱크를 부착하고 냉각수를 순환시킬 수 있도록 램프 모듈을 설계하였다. 램프의 형태는 기존 자외선 램프를 대체할 수 있도록 원형으로 결정하였으며 램프 모듈의 몸통을 히트싱크로 제작하여 해당 히트싱크 외면에 부착하는 형태로 설계를 진행하였다.

램프 모듈 설계 시 몸통 내부로 냉각수가 순환될 수 있도록 아래 그림과 같이 STS Tube 외면에는 히트싱크를 부착하고, 히트싱크 위에 PCB 판과 UVC-LED 램프가 부착될 수 있도록 설계 Concept을 잡고 진행하고자 하였다.



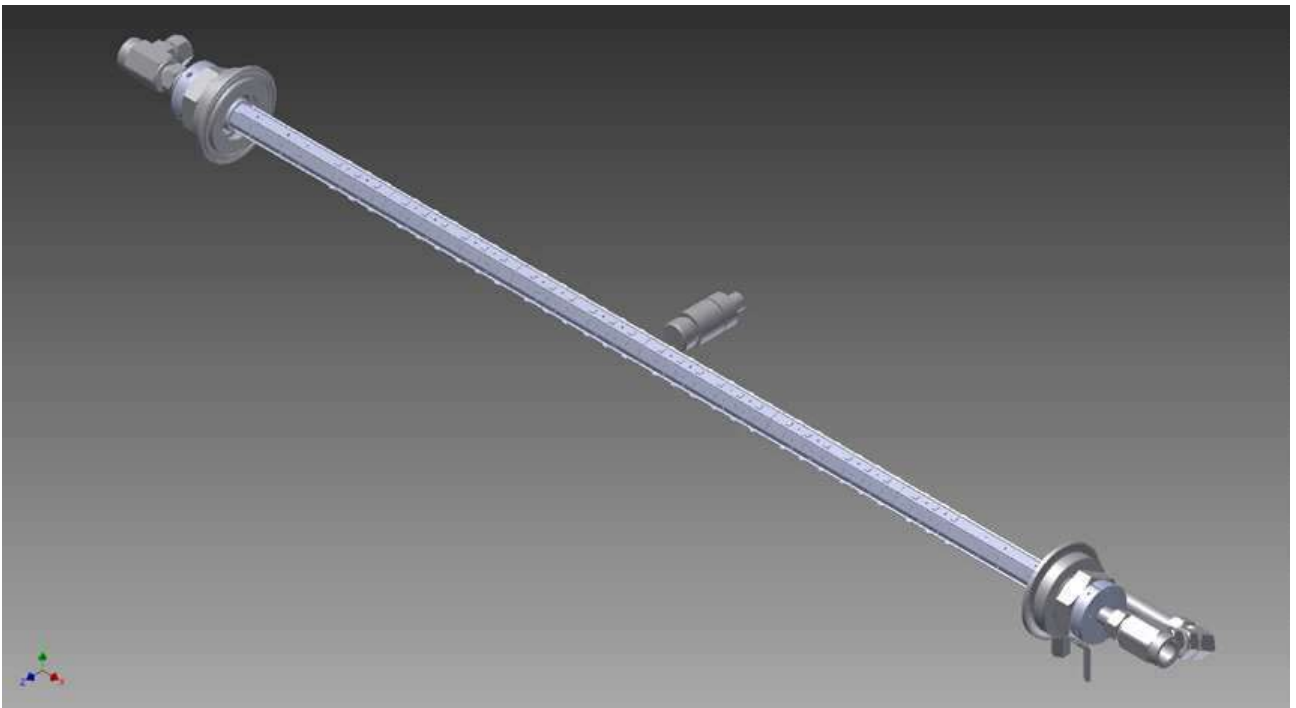
〈그림 2.2.178〉 UVC-LED Lamp Module 설계 컨셉

원형 막대 형태로 램프 모듈을 제작할 시 램프의 조사각도가 110 ~ 120° 수준인 점을 고려하여 히트싱크 외면에 램프를 부착 시 약 110 ~ 120°의 원추형으로 자외선이 조사되게 된다. 초기 3각형 등간격으로 LED 램프를 배열할 시 아래 좌측의 그림처럼 마름모 형태로 자외선이 낮게 도달하는 영역이 발생하게 된다. 이처럼 자외선이 낮게 도달하는 영역을 더 줄이기 위하여 삼각형과 역삼각형을 합친 형태(육각형 배열)로 변경할 시 자외선이 낮은 영역을 줄일 수 있다고 생각하였다.



〈그림 2.2.179〉 램프 배열에 따른 자외선 조사량 분포

최종 설계된 램프 모듈의 3D 설계 도면 및 실제 램프 모듈 제작 사진이다.



〈그림 2.2.180〉 램프 설계 도면

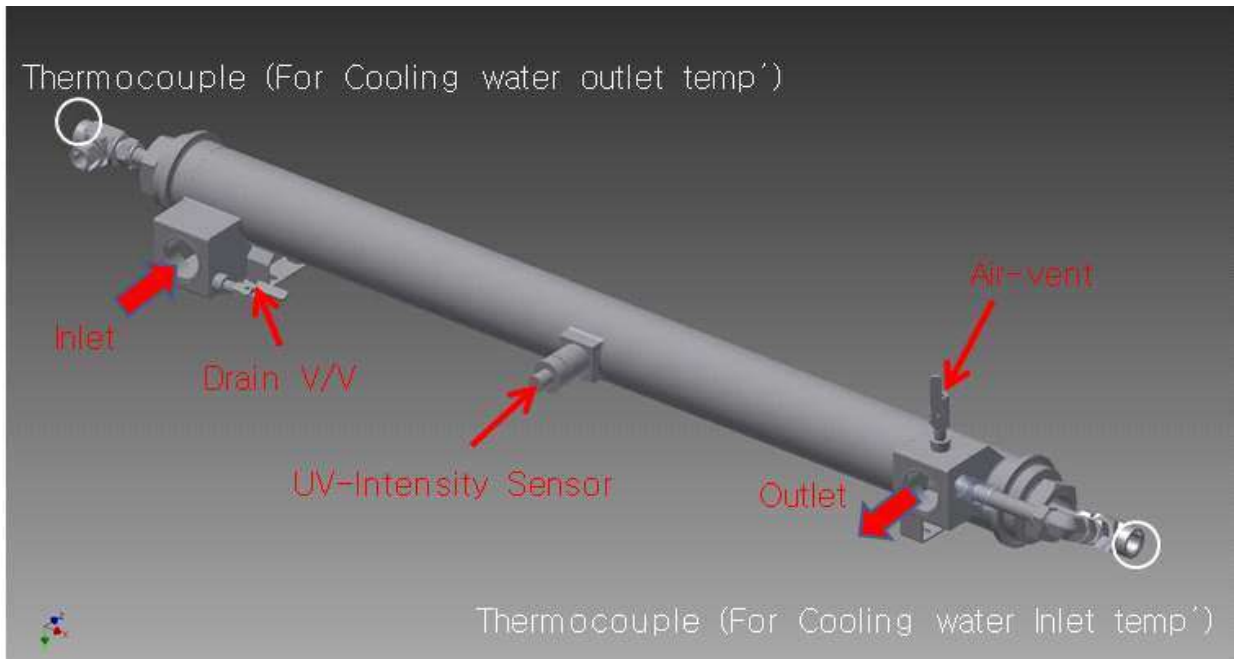


〈그림 2.2.181〉 램프 제작 사진

(다) UVC-LED 반응기 설계 및 제작

LED 램프 모듈이 설치 가능한 자외선 반응기를 설계하였다. 종래의 자외선 반응기와 같이 원통형 파이프에 램프 모듈이 설치 가능한 석영관과 반응기의 크기를 결정하였고, 램프 모듈 내로 냉각수가 순환이 가능하도록 석영관은 양쪽이 모두 열려있는 형태로 제작하였다. LED 반응기 내 냉각수를 순환시키기 위하여 별도의 냉각수 탱크, 칠러, 순환 펌프 등을 추가할 시 제품의 가격이 상승할 수 있기에 처리수 중 일부를 냉각수로 순환시켜 사용할 수 있도록 배관 구성을 하여 별도의 냉각수 공급 설비를 구성하지 않도록 설계하였다.

또한 냉각수의 유입/유출 배관에 온도센서를 부착할 수 있도록 설비를 구성하여 냉각수의 전/후 온도차를 확인하여 LED 모듈이 적절히 냉각되고 있는지, 과열되지 않는지 확인할 수 있도록 제작되었다. 아래는 반응기 설계 도면 및 실제 제작된 반응기의 제품 사진이다.





〈그림 2.2.182〉 LED 반응기 3D 설계 도면 및 제작 사진

(4) UVC-LED 소독 시스템 성능 시험

(가) 실험 내용

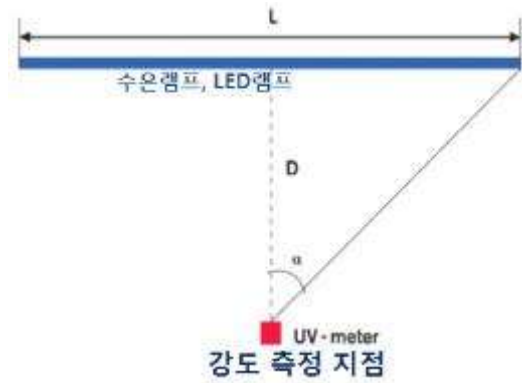
제작된 LED의 성능을 평가하기 위해 41W 수은 램프와 제작된 2열 3각 등간격 LED, 6각 교차배열 LED를 비교하였다. 실험 내용은 절대강도 측정, 위치별 강도 측정, 지표 미생물 소독능 실험을 진행하였다.

(나) 절대 강도 측정

절대 강도 측정은 당사의 시작실 내 암실에서 진행되었으며, 시험 방법은 IUVA Protocol을 준수하여 진행 하였다. LED의 경우에는 과도한 온도 상승을 방지하기 위해 LED 내의 히트싱크에 냉각수를 주입하며 실험을 진행하였으며, 수은램프의 경우에는 약 20분 이내에서 강도 측정을 종료하였다. 측정기기는 Maya 2000 Pro를 사용하였다. 측정거리는 1m를 유지하였으며 상온에서 실험을 진행 하였다.



(A) 측정 사진



(B) 측정 모식도



(C) 냉각수 공급



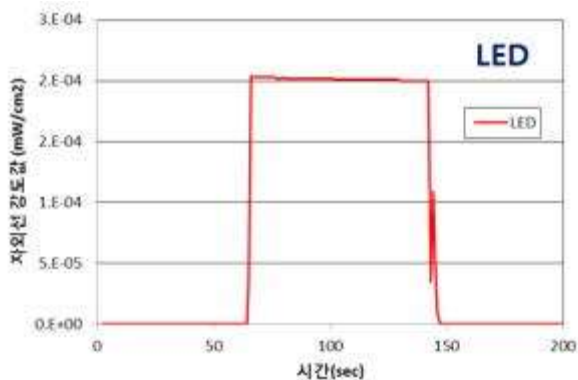
(D) Spectro meter
(Maya 2000 Pro)



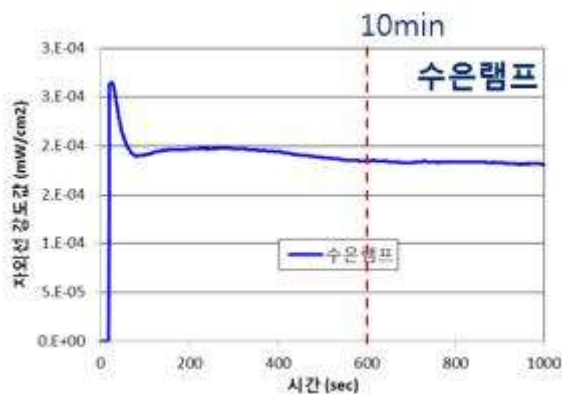
(E) Radio meter
(ILT 1700)

〈그림 2.2.183〉 절대강도 측정사진 및 모식도

절대 강도를 측정 하기전 안정화 시간을 비교 하였다. 램프의 전원을 올리고 안정화된 시간에서의 강도값을 절대 강도값으로 하기 때문에 절대 강도 값 측정 전 안정화 시간을 채는 것은 필수적이다.



(A) 시간에 따른 LED 강도값

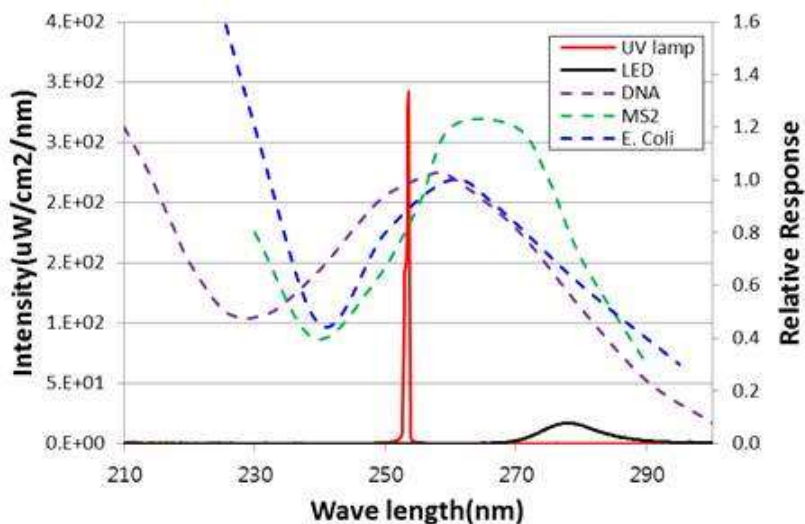


(E) 시간에 따른 수은 램프 강도값

〈그림 2.2.184〉 안정화 시간 측정

먼저 LED 램프의 경우, 전력이 공급되자마자 최대 강도값에서 유지되었다. 반면 수은 램프의 경우 전력을 공급하고 약 3분까지는 강도값이 매우 불안정하게 측정되었으며 약 10분이 지나서야 강도값이 안정됨을 확인하였다.

다음은 Spectrometer를 이용하여 수은램프와 LED의 주요파장을 비교하였다. 아래 그림의 빨간색은 수은램프, 검은색은 LED를 나타내고 점선은 DNA, MS2, E. Coli의 Relative Response값을 나타낸다. 수은램프의 경우 잘 알려진 바와 같이 254 nm에서 주요파장을 나타냈으며, LED 의경우는 270nm부터 285nm까지 비교적 넓은 범위에서 Spectrum을 나타냈다.



〈그림 2.2.185〉 파장대별 강도값(수은램프, UV-LED) 및 미생물별 반응계수

측정된 파장과 DNA, MS2, E. Coli의 Relative Response 값을 아래 표에 나타내었다. 수은 램프의 경우 DNA, MS2, E. Coli 모두 0.9 이상의 높은 값을 나타내는 반면, LED의 경우는 수은램프와 비교시 모든 경우에서 낮은 값을 나타내었다. 고로 파장만 놓고 소독성능을 비교 한다면 Relative Response 값이 높은 수은램프가 성능이 좋을 것으로 사료되었다.

〈표 2.2.65〉 수은램프 및 LED의 파장대별 DNA, MS2, E.Coli의 Relative Response 값

구 분	Action Spectra (Relative Response)		비 고
	254nm (수은램프)	280nm (LED 램프)	
DNA	1.0	0.5	
MS2	0.9	0.7	
E. Coli	0.9	0.6	

절대강도 값을 비교하기 위해 두 종류의 LED 강도 편차를 측정하였다. 2열 3각 등간격 LED는 위의 LED 모듈에 내용이 있듯이 LED라인이 2열과 은색라인 1열이 반복되어 있는 구조로 되어있다. (아래그림 (A) 참조) 그래서 맨 위에 LED 라인을 ‘㉠윗 라인’, 밑의 LED 라인을 ‘㉡아래 라인’, LED 라인 사이를 ‘㉢ 사이 라인’, 맨 아래의 나사 라인을 ‘㉣은색 라인’으로 지정하고 실험하였다. 측정 방법은 램프 거치대 위에 LED를 올려놓고 측정하고자 하는 라인이 측정지점과 일치하도록 LED를 회전시켜 측정하였다. (아래 그림 (B) 참조) 또한 LED에 석영관 유무에 따른 차이를 보기 위해 석영관이 있을 때와 없을 때를 추가하여 측정하였다.



(A) 측정 지점



(B) 측정 방법

<그림 2.2.186> 2열3각 등간격 LED 파장별 강도값 및 측정지점, 사진

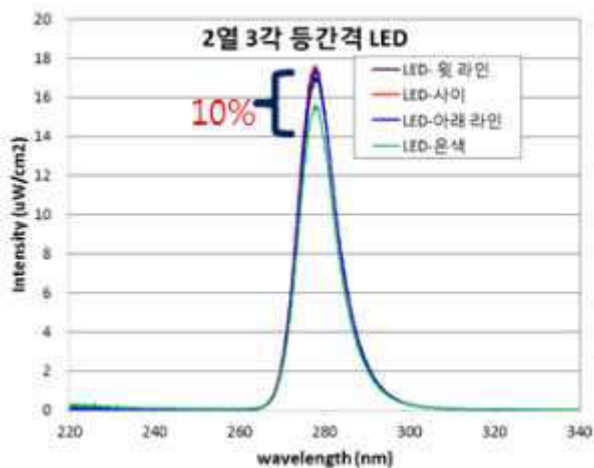
측정 결과는 아래 그림과 같았다. 석영관 유무에 상관없이 ㉒ 사이 라인에서 가장 높은 강도값이 측정되었으며, ㉔은색 라인에서 가장 낮은 값이 측정되었다. 석영관이 없을 때 ㉒ 사이 라인과 ㉔은색 라인의 차이는 약 10%로 었으며, 석영관 삽입시 그 차이는 12%로 측정되었다. 석영관 유무에 따른 강도값 차이는 ㉒ 사이 라인에서 파장별 강도값 중 최대값을 비교해 보면 석영관이 없을 때 17.65 mW/cm² 이었으며, 석영관이 있을 때는 17.01 mW/cm²로 차이는 약 3%정도 석영관이 있을 때 강도값이 낮았다.



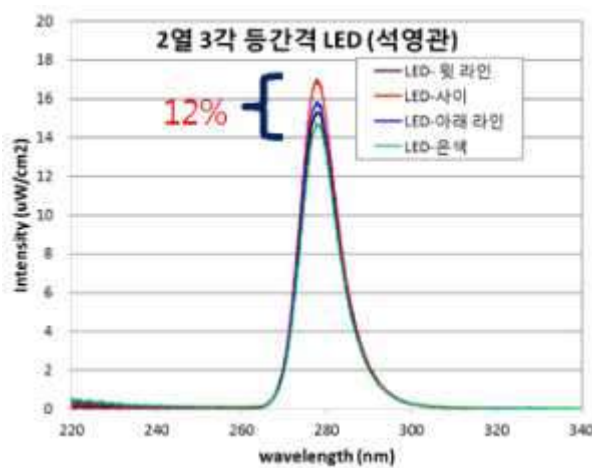
(A) 측정 사진 (석영관 無)



(B) 측정 사진 (석영관 有)



(C) 파장별 강도값(석영관 無)



(D) 파장별 강도값(석영관 有)

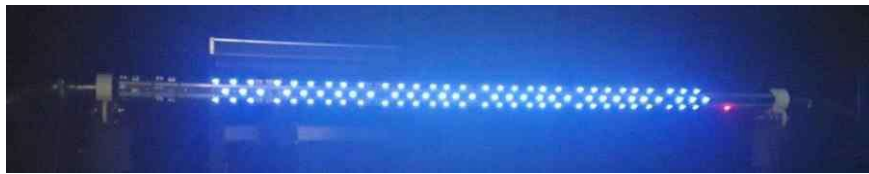
〈그림 2.2.187〉 2열 3각 등간격 LED 측정사진 및 결과

6각 교차 배열 LED 램프는 LED 라인, 은색라인이 반복되어 있는 구조이다. LED 라인 중 맨 윗 라인을 '㉠ LED 라인1', 아래 라인을 '㉢ LED 라인2'로 명명하였으며, ㉠ LED 라인1과 ㉢ LED 라인2 사이 라인을 '㉡ 은색 라인1', ㉢ LED 라인2 밑 라인을 '㉣ 은색 라인2'로 명명하였다 (아래 그림 참조).



〈그림 2.2.188〉 6각 교차배열 LED 램프 측정 지점

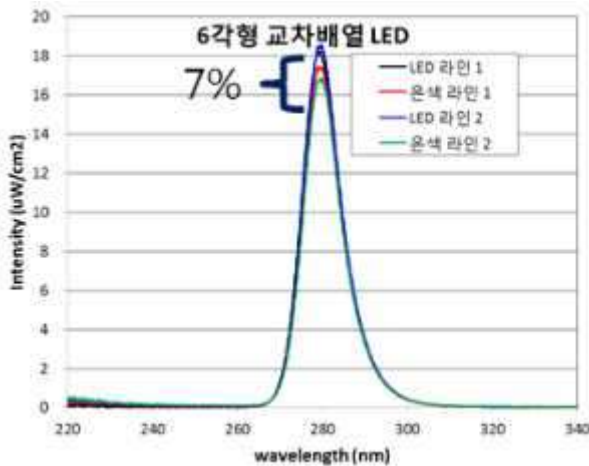
측정 결과는 아래 그림과 같다. 라인별 강도값은 석영관 유무와 상관없이 ㉓ LED 라인 2가 가장 높았으며, ㉔ 은색 라인 2가 가장 낮았다. 석영관이 없을 때 ㉓ LED 라인 2와 ㉔ 은색 라인 2의 차이는 7%였으며, 석영관이 있을 때는 약 3% 였다. 2열 3각 등간격 LED와 비교 시 석영관이 없을 때는 강도값 편차가 10%에서 7%로, 석영관이 있을 때는 12%에서 3%로 6각 교차배열 LED에서의 강도값 편차가 줄어들었음을 확인하였다 (결과 표. 4 참조).



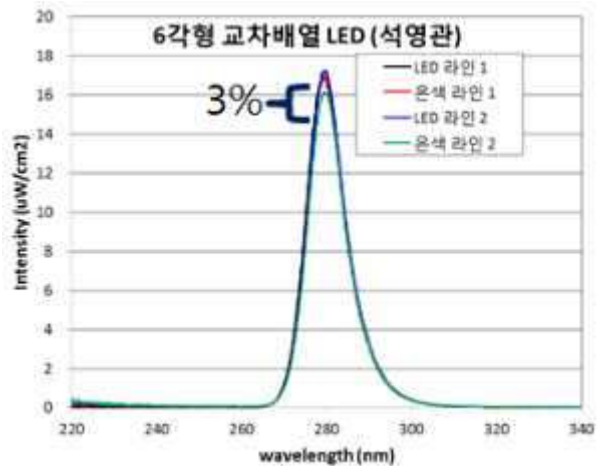
(A) 측정 사진 (석영관 無)



(B) 측정 사진 (석영관 有)



(C) 파장별 강도값(석영관 無)



(D) 파장별 강도값(석영관 有)

〈그림 2.2.189〉 6각 교차배열 LED 측정사진 및 결과

석영관 유무에 따른 강도값 차이는 ㉔ 사이 라인에서 파장별 강도값 중 최대값을 비교해 보면 석영관이 없을 때 17.65 mW/cm² 이었으며, 석영관이 있을 때는 17.01 mW/cm²로 차이는 약 3%정도 석영관이 있을 때 강도값이 낮았다. 석영관 유무에 따른 강도값 차이는 ㉓ LED 라인2에서 파장별 강도값 중 최대값을 비교해 보면 석영관이 없을 때 18.56 mW/cm² 이었으며, 석영관이 있을 때는 17.25 mW/cm²로 차이는 약 7%정도 석영관이 있을 때 강도값이 낮았다. 그렇지만 2열 3각 등간격 LED와 비교 시 석영관 유무에 상관없이 최대값은 6각 교차배열 LED가 약 3~5% 정도 높았음을

확인 하였다.

〈표 2.2.66〉 석영관 유무에 따른 LED별 data

구분	2열3각 등간격 LED		6각 교차배열 LED		비고
	석영관 無	석영관 有	석영관 無	석영관 有	
라인별 최대값 최소값 차이	10%	12%	7%	3%	2열 3각 :
최대 강도값 (mW/cm ²)	17.65	17.01	18.56	17.25	

측정된 절대 강도값은 표 5와 같다. UV A, B, C 영역 전체 합계는 6각 교차배열 LED가 가장 높고 그 다음이 2열 3각 등간격 LED, 수은램프 순으로 나타났다. 그렇지만 UV-C 출력만 비교 시에는 수은램프의 강도값이 가장 높았다. 수은램프의 UV 전체 영역 중 UV-C 영역 비율은 94%로 거의 대부분의 강도값이 UV-C 영역에서 조사되지만, LED의 경우는 UV 전체 영역 중 UV-C 영역은 약 50%로 수은램프와 비교 시 약 절반 정도로 나타났다. 그림 7에서 볼 수 있듯이 소독에 효과적인 파장은 UV-C로 수은램프가 소독에는 더 효율적일 것으로 사료된다. LED 램프에서 석영관 유무에 따른 차이는 석영관이 있을 때, 없을 때보다 약 8% 정도 감소되는 것으로 나타났다.

〈표 2.2.67〉 영역에 따른 각 램프별 절대강도 값

구분	Intensity (mW/cm ²)					비고
	수은램프	2열3각 등간격 LED	2열 3각 등간격 LED (석영관 2t)	6각 교차배열 LED	6각 교차배열 LED (석영관 2t)	
UV A (320~400nm)	0.0058	0.0010	0.0009	0.0028	0.0020	
	3%	0%	0%	1%	1%	
UV B (280~320nm)	0.0065	0.0864	0.0802	0.1141	0.1114	
	3%	41	41%	49%	51%	
UV C (200~280nm)	0.1962	0.1251	0.1162	0.1184	0.1068	
	94%	59	59%	51%	49%	
합계	0.2085	0.2108	0.1958	0.2332	0.2184	
	100%	100%	100%	100	100%	

(다) 위치별 강도 측정

LED 램프의 특성상 자외선 강도가 집중되고 결여되는 부분이 발생할 것으로 예상된다. (상기 그림 및 참조) LED의 유무에 따라, LED의 배열에 따라 자외선이 고르게 분포되는지를 비교하기 위해 LED 램프로부터 7cm이내의 범위에서 석영관 유무에 따라 위치별로 강도값을 측정 하였다.

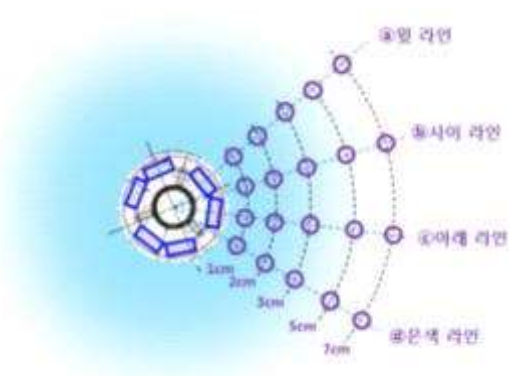
선정된 위치는 절대강도 측정시 명명하였던 라인들에 '① 커넥터 라인', '② LED 라인', '③ 볼트 라인', '④ 단자 라인'을 추가하였다. 아래 그림의 (A), (B)는 2열3각 등간격 LED와 6각 교차배열 LED에 추가된 라인을 나타낸다.



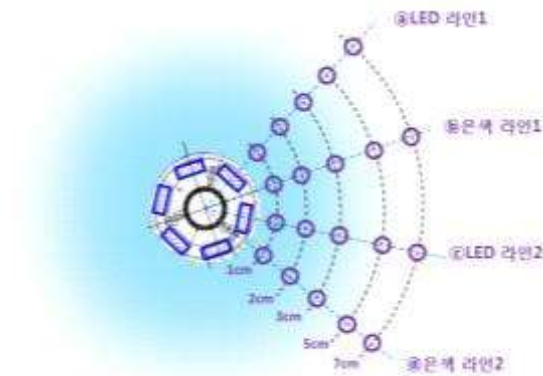
(A) 2열 3각 LED 측정 라인



(B) 6각 교차배열 LED 측정 라인



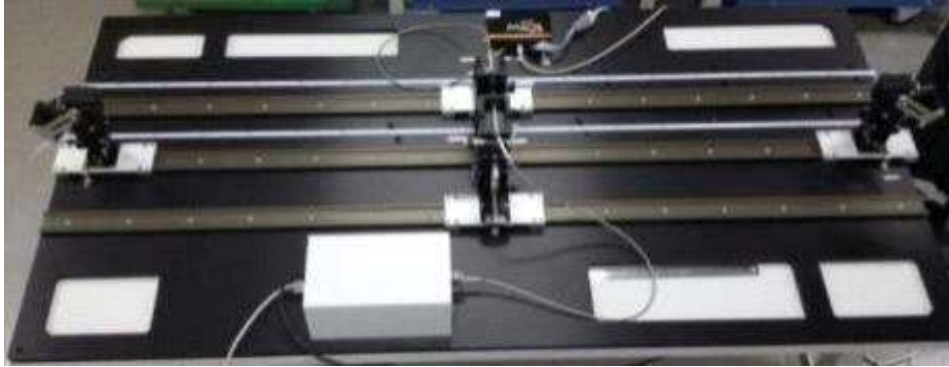
(A) 2열 3각 등간격 LED 거리별, 라인별 측정 포인트



(B) 6각 교차배열 LED 거리별, 라인별 측정 포인트

<그림 2.2.190> LED 라인별 거리별 측정 지점

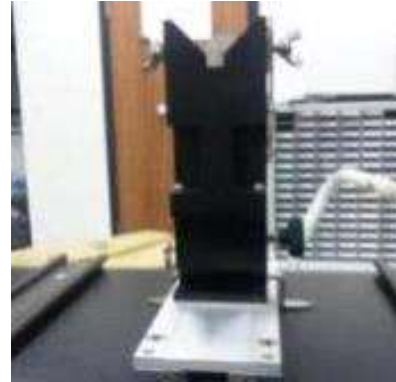
위치별 강도값의 측정 방법은 아래 그림의 (D)처럼 위치별 강도값 측정 거치대에 LED를 올려놓고 LED를 회전시키고 측정부의 거리를 조절하며 측정 포인트를 맞춘 다음 측정기기인 MAYA2000 기기를 사용하여 강도값을 측정하였다.



(A) 위치별 강도값 측정 거치대



(B) 측정기기



(C) 램프 거치대



(D) 측정 사진



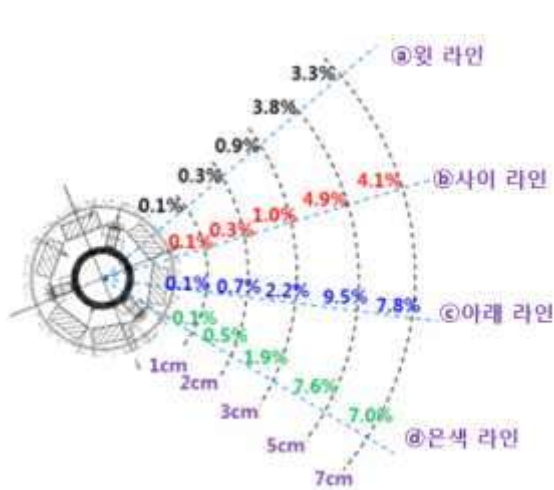
<그림 2.2.191> LED 램프 위치별 강도 측정기기 및 방법

① 커넥터 라인

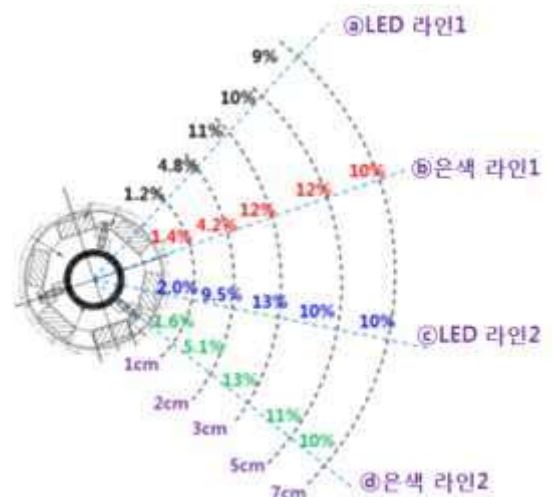
LED가없는 커넥터 라인을 2열 3각 등간격 LED와 6각 교차배열 LED를 비교하였다. 우선 LED가 없는 라인이기 때문에 자외선 강도값이 다른 라인 중 가장 낮을 것으로 예상되었으며, 본 라인에서는 다른 라인의 LED의 영향을 받아 자외선 강도값을 나타낼 수 밖에 없는 라인이다. 아래 그림은 위치별 강도값을 최대값 대비 퍼센테이지로 나타내고((A), (B)), 거리별로 강도값을 나타낸 그래프 이다((C), (D)).

2열 3각 등간격 LED는 측정된 전체 위치에서 강도값이 최대값(2.8×10^7 mW/cm²) 대비 10% 이내의 매우 낮은 값을 나타내었다. 특히, 주변 LED의 영향을 받을 수 없는 램프로부터 3cm까지는 최대값 대비 3% 이내로 나타나 매우 저조한 강도값을 나타내었다. 커넥터 라인에서의 최대 강도값은 5cm에서 측정되었고 그 전까지는 완만하게 올라가는 경향을 보였다.

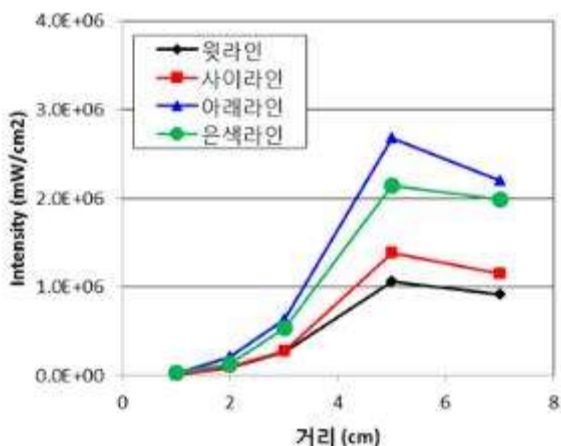
6각 교차배열 LED의 경우는 강도값을 나타내는 분포가 2열 3각 등간격 LED와는 달랐다. 3cm에서 최대 강도값을 나타냈으며, 설치된 LED가 없어 3cm 이전까지는 강도값이 매우 낮을 것으로 예상되었지만, 2열 3각 등간격 LED 만큼 현저하게 낮진 않았다. 또한 2열 3각 등간격 LED와 비교 시 강도 값이 낮은 3cm 이하의 거리를 제외하고 5cm에서의 강도값 편차를 비교해 보면, 2열 3각 등간격 LED는 63.6×10^4 mW/cm², 6각 교차배열 LED는 15.3×10^4 mW/cm²으로 나타났다. 본 data를 통해 2열 3각 LED 보다는 6각 등간격 LED에서 LED가 없는 라인임에도 불구하고, 자외선이 매우 고르게 분포하고 짧은 거리에서 강도값이 나타나며, 비교적 강도값이 더 크게 측정되었다.



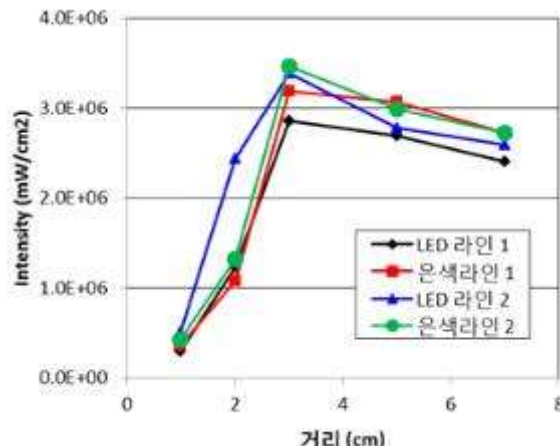
(A) 2열 3각 등간격 LED 위치별 Relative Value (최대 측정치 대비 %, 100% : 2.8×10^7 mW/cm²)



(B) 6각 교차배열 LED 위치별 Relative Value (최대 측정치 대비 %, 100% : 2.6×10^7 mW/cm²)



(C) 2열 3각 등간격 LED 위치별 강도값



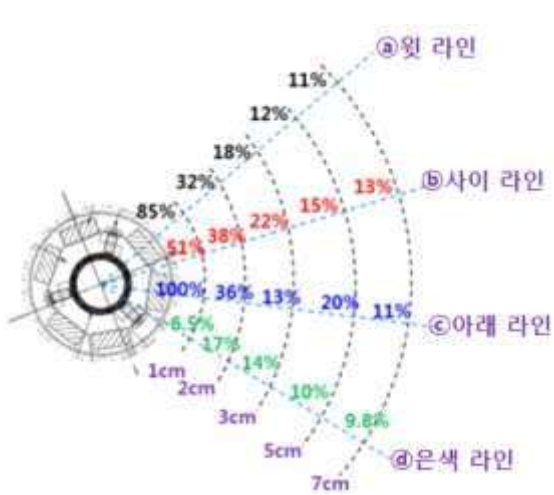
(D) 6각 교차배열 LED 위치별 강도값

<그림 2.2.192> 커넥터라인의 위치별 강도값

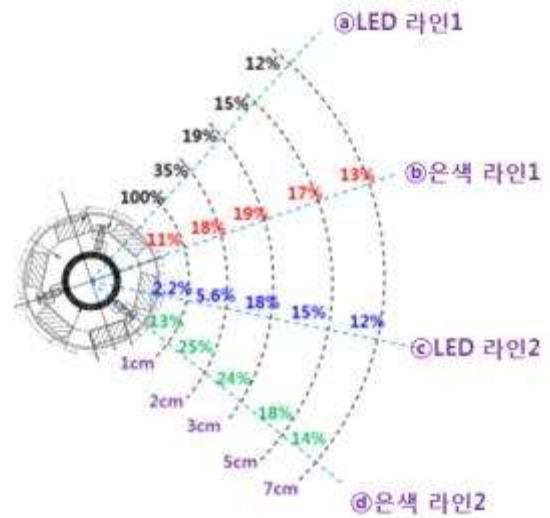
② LED 라인

LED 라인의 경우 2열 3각 등간격 LED는 LED가 2ea가 설치되어 있고, 6각 교차배열 LED의 경우 1개만 설치되어 2열 3각 등간격 LED가 LED 라인 전체에서는 강도값이 더 높을 것으로 예상되었다.

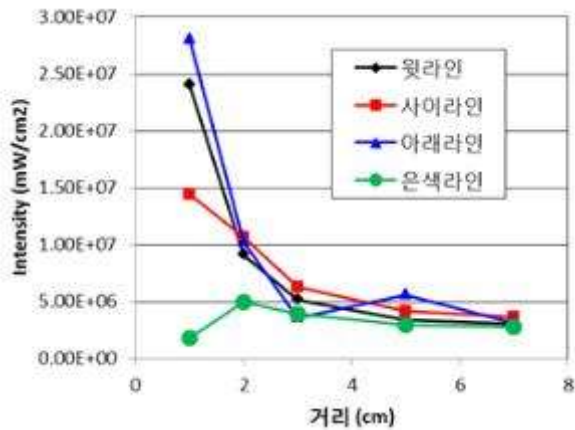
2열 3각 LED와 6각 교차배열 LED의 위치별 강도값 중 최대값은 본라인에서 측정되었다. 두개의 LED 모두 LED 바로 앞 1cm 부분에서 최대값이 측정되었다. 본 라인은 LED가 있는 라인이기 때문에 커넥터 라인과는 다른 경향을 나타내었다. 2열 3각 LED는 @은색라인을 제외하고 모두 1cm에서 가장 높았다가 낮아지는 경향을 나타내었으며, 6각 LED의 경우는 LED가 있는 @ LED 라인 1에서만 높았다가 낮아지는 경향을 나타내고 나머지는 3cm까지 강도값이 올랐다가 낮아지는 경향을 나타냈다.



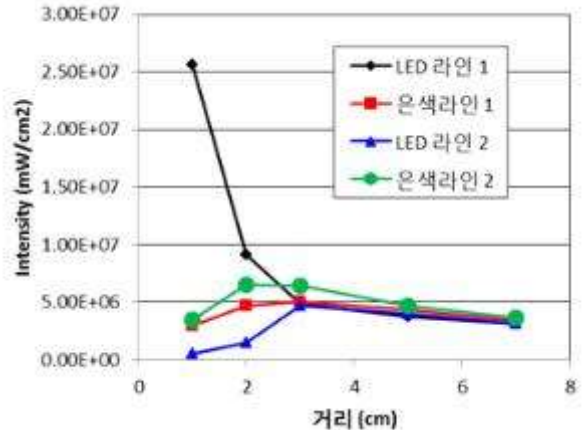
(A) 2열 3각 등간격 LED 위치별 Relative Value (최대 측정치 대비 %, 100% : 2.8×10^7 mW/cm²)



(B) 6각 교차배열 LED 위치별 Relative Value (최대 측정치 대비 %, 100% : 2.6×10^7 mW/cm²)



(C) 2열 3각 등간격 LED 위치별 강도값

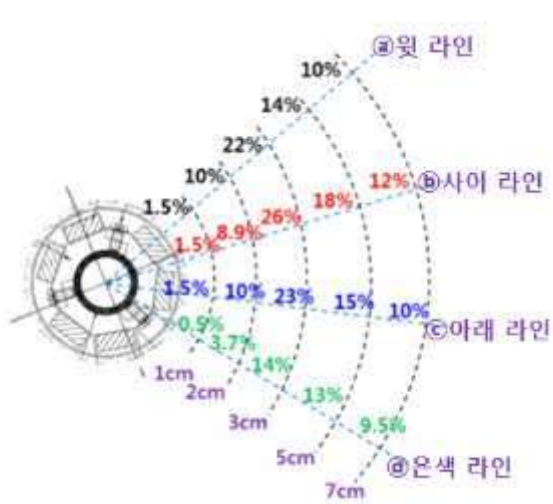


(D) 6각 교차배열 LED 위치별 강도값

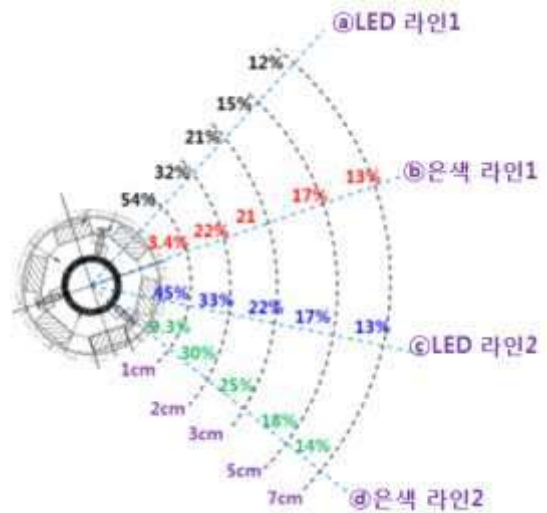
<그림 2.2.193> LED라인의 위치별 강도값

③ 볼트 라인

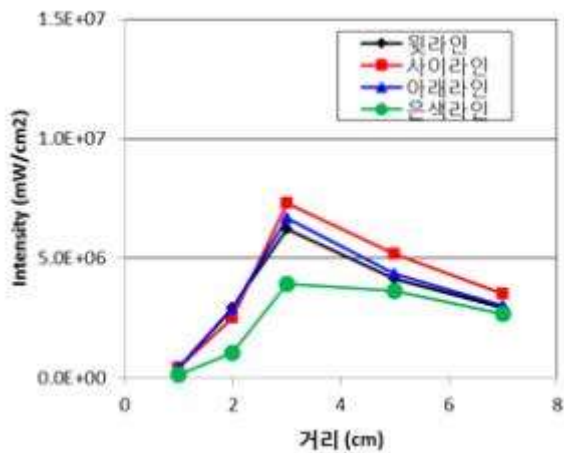
아래 그림은 볼트라인의 위치별 강도값 그림 및 data를 나타낸다. 2열 3각 등간격 LED의 경우 3cm까지 위치별 강도값이 증가하였다가 낮아지는 경향을 나타내며, 6각 교차배열 LED의 경우 ㉠, ㉢ LED 라인에서는 1cm에서 강도값이 가장 높았다가 낮아졌고, ㉡, ㉣ 은색라인의 경우 2cm 까지 강도값이 증가했다 감소하는 경향을 나타냈다.



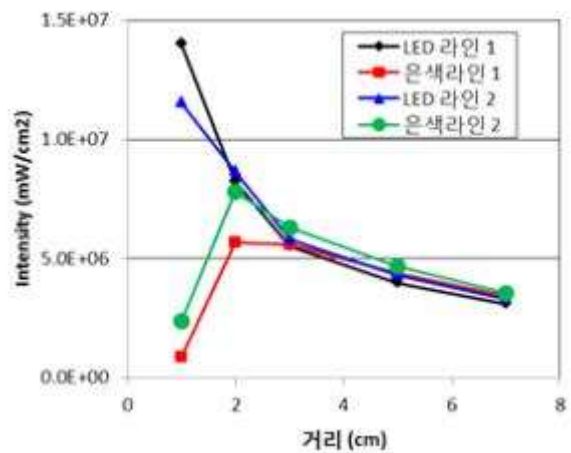
(A) 2열 3각 등간격 LED 위치별 Relative Value (최대 측정치 대비 %, 100% : $2.8 \times 10^7 \text{ mW/cm}^2$)



(B) 6각 교차배열 LED 위치별 Relative Value (최대 측정치 대비 %, 100% : $2.6 \times 10^7 \text{ mW/cm}^2$)



(C) 2열 3각 등간격 LED 위치별 강도값

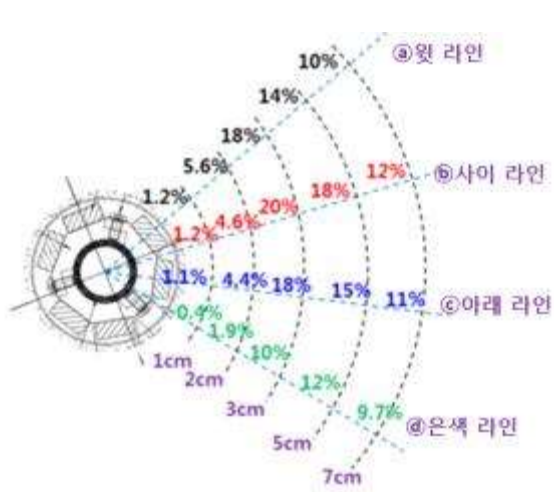


(D) 6각 교차배열 LED 위치별 강도값

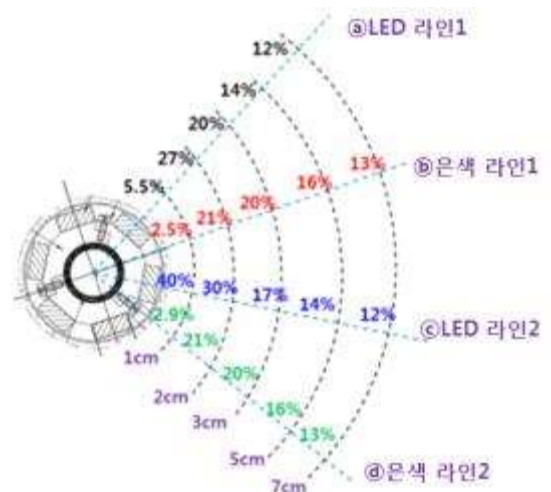
<그림 2.2.194> 볼트라인의 위치별 강도값

④ 단자 라인

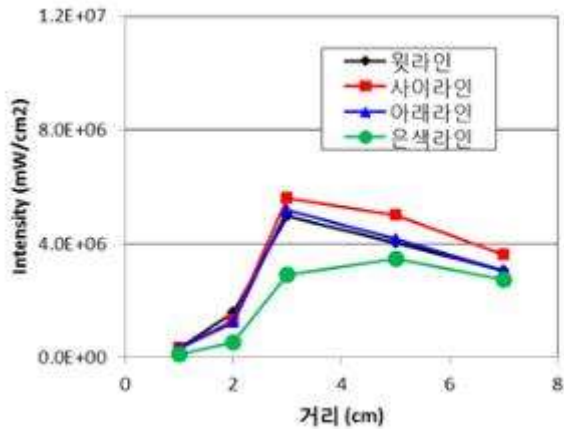
단자라인의 경우 볼트라인과 매우 비슷한 경향을 나타냈다. 볼트라인과 마찬가지로 2열 3각 등간격 LED의 경우 3cm까지 위치별 강도값이 증가하였다가 낮아지는 경향을 나타내며, 6각 교차배열 LED의 경우 ㉠, ㉢ LED 라인에서는 1cm에서 강도값이 가장 높았다가 낮아졌고, ㉡, ㉣ 은색라인의 경우 2cm 까지 강도값이 증가했다 감소하는 경향을 나타냈다.



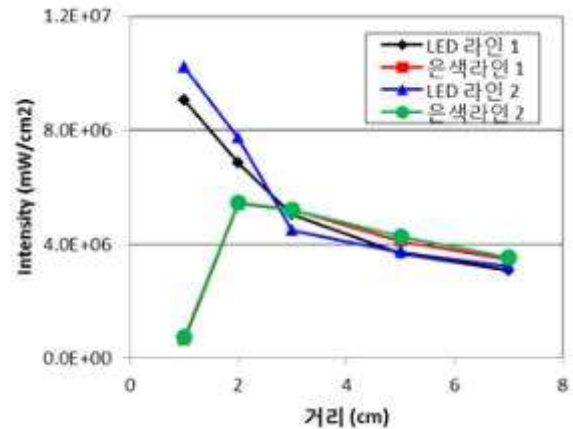
(A) 2열 3각 등간격 LED 위치별 Relative Value (최대 측정치 대비 %, 100% : 2.8×10^7 mW/cm²)



(B) 6각 교차배열 LED 위치별 Relative Value (최대 측정치 대비 %, 100% : 2.6×10^7 mW/cm²)



(C) 2열 3각 등간격 LED 위치별 강도값



(D) 6각 교차배열 LED 위치별 강도값

<그림 2.2.195> 볼트라인의 위치별 강도값

⑤ 위치별 강도값 라인별 비교

2열 3각 등간격 LED와 6각 교차배열 LED의 측정된 위치별 강도값의 평균값을 이용하여 라인별로 강도값을 비교하였다. 아래 그림은 커넥터, 볼트, LED, 단자라인별로 평균 강도값(위치별 강도값 측정 지점 전체 평균)을 나타낸다.

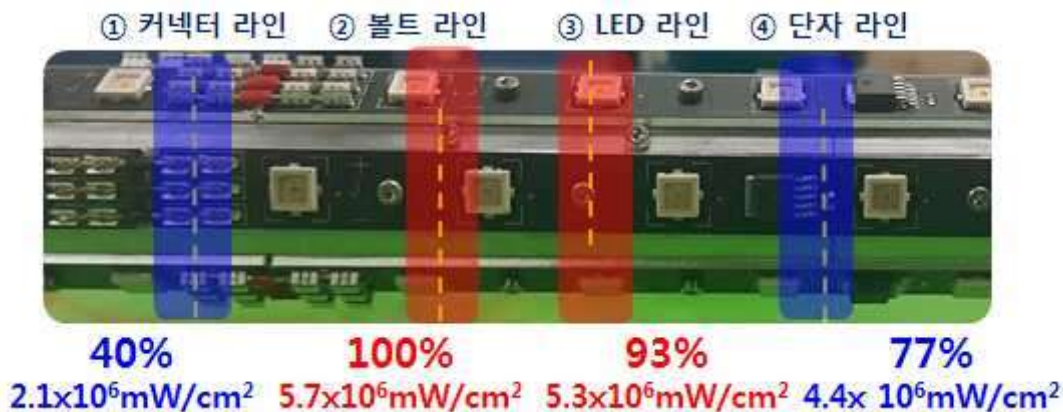
2열 3각 LED의 경우 ③ LED 라인에서 가장 높은 강도값을 보였으며, 다른 라인에 비해 매우 집중되어 조사됨을 볼 수 있다. ②볼트라인, ④단자라인의 경우 ③LED 라인에 비해 35~40% 수준의 강도값을 나타내며, ①커넥터 라인에 비해 LED 라인의 10%만 조사된 강도값이 매우 낮아 다른 라인에 비해 LED 라인에서만 집중적으로 소독이 일어날 것으로 사료

된다. 반면, 6각 등간격 LED의 경우 ② 볼트라인 에서 최대 강도값을 보였으며, ③ LED라인 에서는 ②볼트라인 대비 93% 수준의 높은 강도 값을 보였다. 또한 ④단자라인 역시 77%수준의 비교적 높은 강도값을 보였으며 가장 강도값이 낮은 ① 커넥터 라인 역시 40% 수준이었다.

2열 3각 등간격과 6각 교차배열 LED를 비교해 보면 6각 교차배열은 모든 라인에서 최대값 대비 40% 이상이며, 두 라인에서 90%가 넘는 강도값을 보였으나, 2열 3각 등간격 LED는 ③LED 라인에서만 강도값이 집중되며 다른 라인의 경우는 10~40% 수준으로 라인별 강도값 편차가 매우 심한 것을 알 수 있다. 고로 자외선 반응기 내에 자외선을 고르게 분포시키기 위해선 6각 LED가 적합한 것으로 사료된다.



(A) 2열 3각 등간격 LED



(B) 6각 교차배열 LED

<그림 2.2.196> LED, 라인별 강도값

(라) 생물학적 성능 비교시험

① 실험 목표

제작된 UVC-LED의 성능을 평가하기 위해 40W 수은램프 비교 실험을 진행하였다.

<표 2.2.68> 생물학적 성능 비교 시험 목표

실험 목표	내용
램프 비교	2열 3각 등간격 LED vs 6각 교차배열 LED vs 수은램프
반응기	회전류 반응기 vs 층류형 반응기
LED dose table 작성	1. 2열 3각 등간격 LED 회전류 반응기에서의 dose table 작성 2. 6각 교차배열 LED 회전류 반응기 에서의 dose table 작성

② 실험 설비

아래 그림은 생물학적 성능 시험에 사용한 반응기 종류이다. (A) 회전류 반응기는 원수가 유입되면서 반응기내에 회전류를 일으키는 반응기로 동일 램프 사용 시 자외선 설비의 성능을 상승시킬 수 있도록 제작하였다. (B) 층류 반응기 A와 (C) 층류 반응기 B는 반응기 내에 회전류 생성없이 일반적인 유동 흐름으로 지나가는 반응기이다. 이 두가지 반응기의 차이는 석영관 내경 및 외경 크기 차이로 층류형 반응기 A에는 48Ø의 석영관이 설치되어 있고, 층류형 반응기 B에는 28Ø의 석영관이 설치되어 있다.



(A) 회전류 반응기



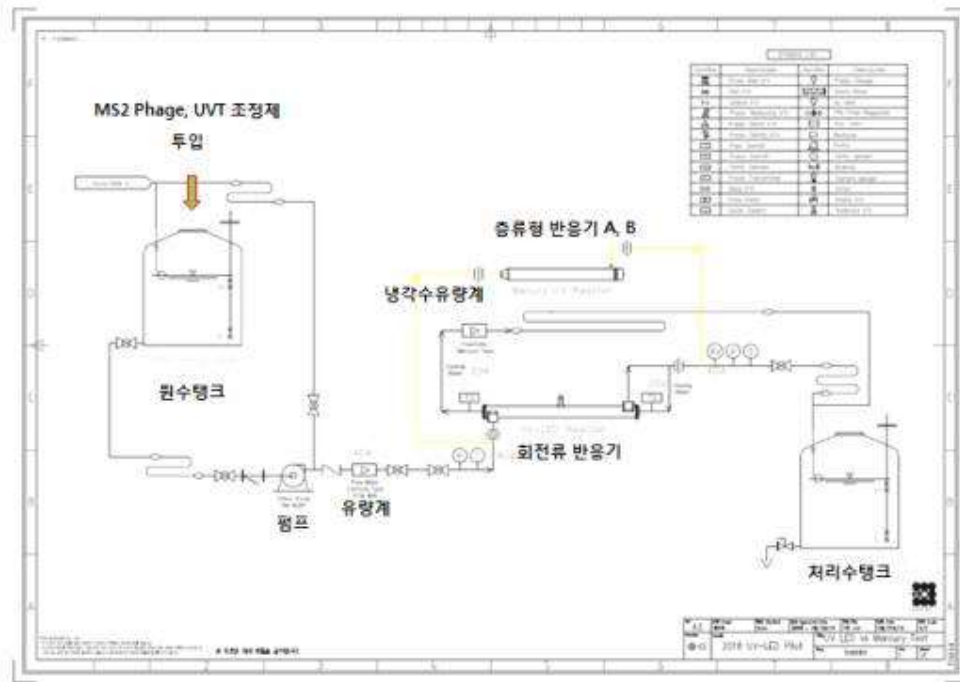
(B) 층류 반응기 A



(C) 층류형 반응기 B

<그림 2.2.197> 시험 설비

이러한 자외선 반응기는 아래의 설비 모식도처럼 설치되어 실험을 진행하였다. 1ton 크기의 원수 탱크에 고농도 MS2 phage 시약과 UVT 조정제를 넣고 원수를 제조하였으며, 원수가 반응기를 거쳐 처리수 탱크로 가도록 시험설비를 구성하였다. 원수탱크와 처리수 탱크 사이에 반응기 교체는 호스라인을 커플링으로 교체할 수 있도록 하여 실험시 반응기 교체를 하면서 세가지 타입의 반응기에 대한 실험을 진행하였다.



(A) 생물학적 성능시험 모식도

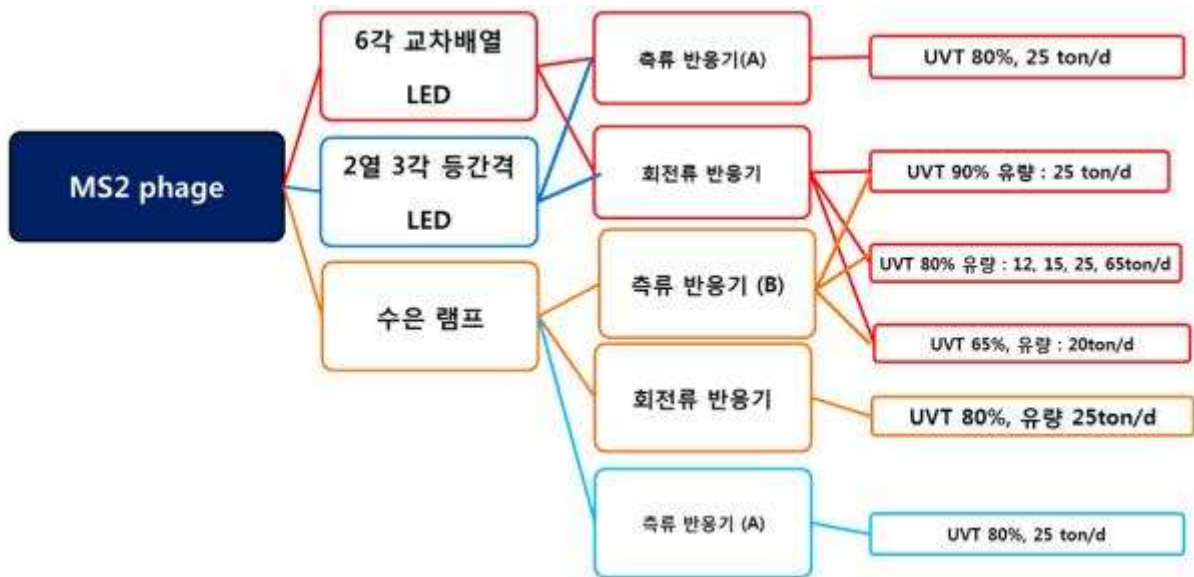


(B) 생물학적 성능시험 설비 사진

<그림 2.2.198> 생물학적 성능시험 모식도 및 사진

실험은 지표 미생물로 자외선 설비 실험에 자주 쓰이는 MS2 phage를 사용하였다. 배양은 위탁기관인 서울대에 요청을 하였으며, MS2의 초기 농도가 10^7 으로 실험이 될 수 있도록 고농도 시약은 10^{10-11} 으로 배양을 요청하였다.

아래 그림은 실험 조건을 나타내고 있다. 회전류 반응기에서의 Dose table 작성을 위해 유량별 UVT별로 다양한 실험 조건이 선정되었으며 총 29조건을 선정하였다.

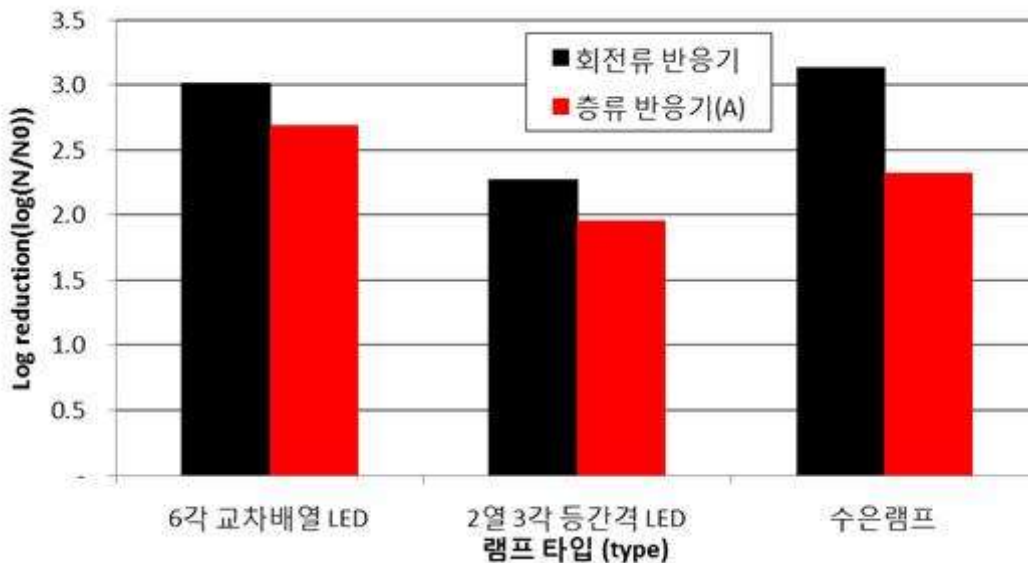


〈그림 2.2.199〉 생물학적 성능시험 조건

② 소독 성능 비교

6각 교차배열 LED, 2열 3각 등간격 배열 LED 그리고 수은램프의 성능을 반응기별로 비교평가 하였다. 아래 그림은 회전류 반응기(검은색), 측류 반응기(빨간색)에 각 램프를 적용 시 보이는 MS2 Phage 의 log reduction을 나타낸다. 실험은 UVT 80% 조건에서 25 m³/day의 유량으로 진행하였다.

우선 빨간색의 측류 반응기 A에서의 실험 결과는 6각 교차배열 LED > 수은 램프 > 2열 3각 등간격 LED 순으로 성능이 나타난 반면, 회전류 반응기에서는 수은램프 > 6각 교차배열 LED > 2열 3각 등간격 LED 순으로 성능이 나타났다. 2열 3각 등간격 LED는 모든 조건에서 가장 낮은 성능을 나타냈으며, 반응기에 따라 수은램프와 6각 교차배열 LED의 성능이 다르게 나타났다. 측류 반응기 A와 회전류 반응기 비교 시 모든 램프 조건에서 회전류 반응기에서 성능이 향상됨을 볼 수 있었고 평균적으로 약 25%정도 제거율이 향상되었다.

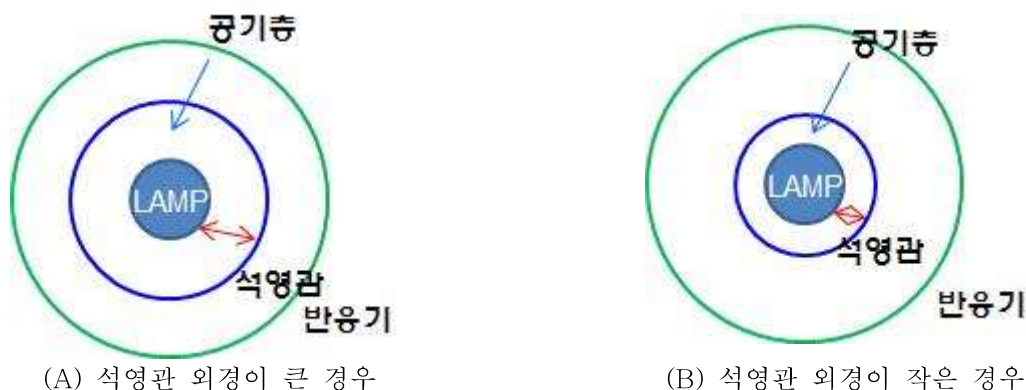


〈그림 2.2.200〉 램프, 반응기에 따른 MS2 Phage log reduction

③ 석영관 두께에 따른 소독 성능 비교

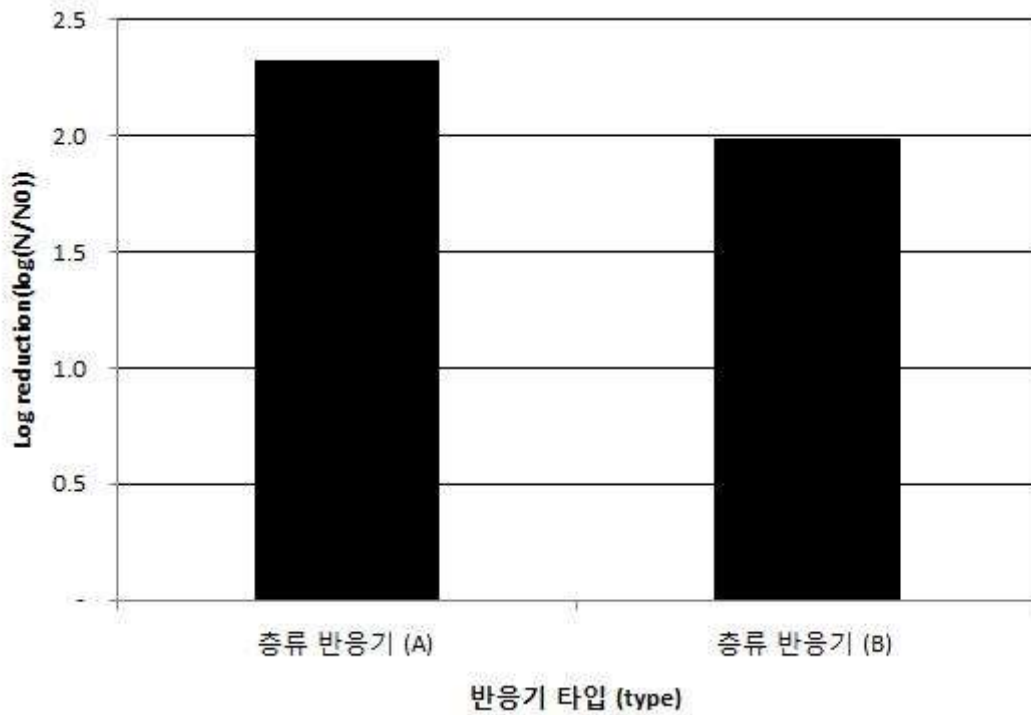
수은램프를 통해 증류형 반응기 A, B를 사용하여 석영관 두께에 따른 소독 성능 비교 평가하였다.

아래 그림은 램프에 적용된 석영관에 따라 형성되는 공기층이 어떻게 바뀌는지 나타낸다. 본 실험은 아래 그림처럼 석영관 직경 변화에 따른 공기층 두께 및 처리대상 용수층 두께 변화에 따른 자외선 설비의 성능이 변화를 알아보았다.



〈그림 2.2.201〉 석영관 두께에 따른 공기층 변화

실험 결과는 아래 그림과 같았다. 48Ø 석영관이 장착된 층류형 반응기 A가 28Ø 석영관이 장착된 층류형 반응기 B 보다 약 9% 성능이 향상되었다.

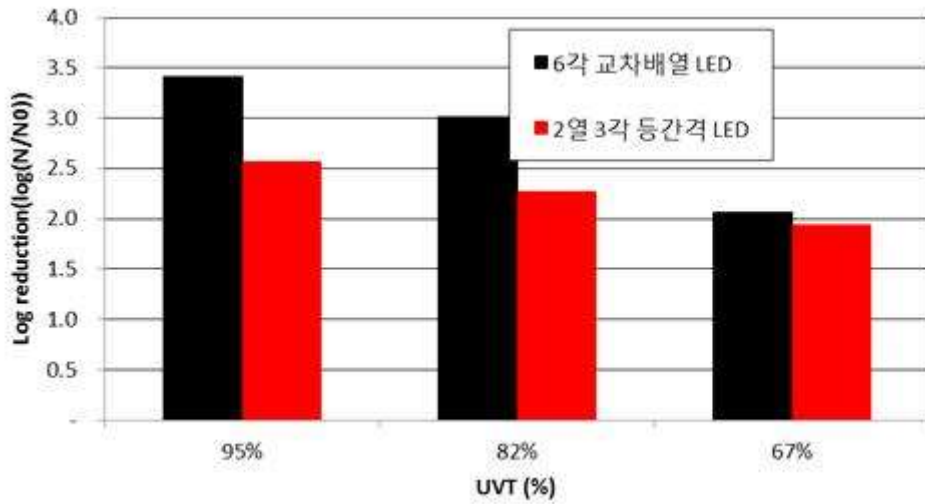


〈그림 2.2.202〉 반응기에 따른 MS2 Phage log reduction

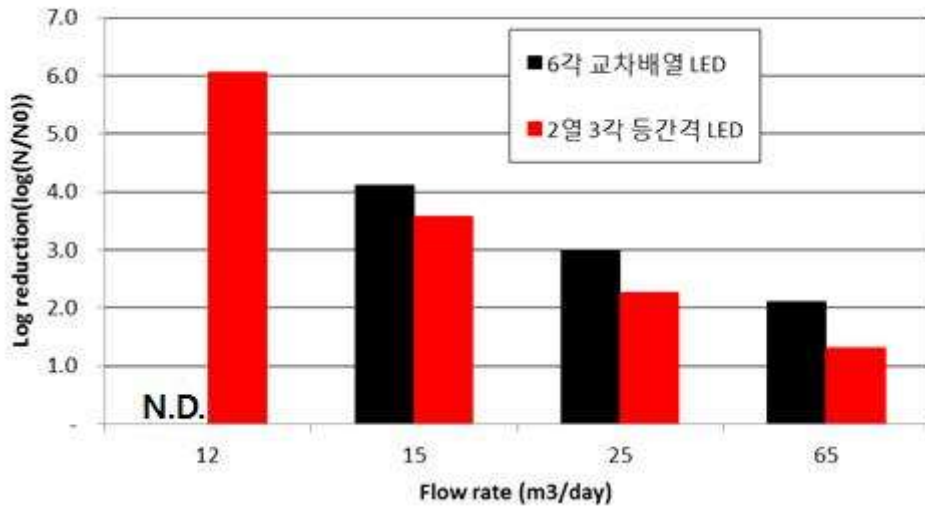
④ Dose table 작성

회전류 반응기에서 2열 3각 등간격 LED와 6각 교차배열 LED적용시 Dose table을 작성하기 위해 유량별, UVT 조건별 실험을 진행하였다. 다양한 원수 적용시 사용할 수 있도록 95%, 82%, 67%의 넓은 범위의 UVT 조건을 선정하였다.

아래 그림은 UVT와 유량별 시험 data를 나타낸다. 먼저 UVT 조건별 실험에서 6각 교차배열 LED가 2열 3각 등간격 LED 보다 같은 UVT 조건에서 평균 12% 성능이 우월하게 나왔다. 각 LED별로 UVT 15% 감소시 평균 20%씩 제거율이 감소되었다. 유량 조건 역시 마찬가지로 같은 유량 조건에서 6각 교차배열 LED가 2열 3각 등간격 LED보다 MS2를 더 제거하는 것으로 나타났다.



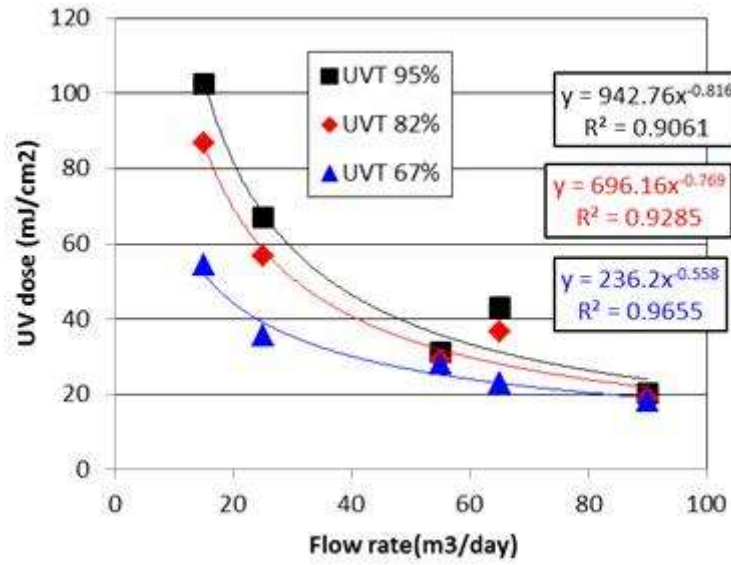
(A) UVT에 따른 반응기별 MS2 log reduction



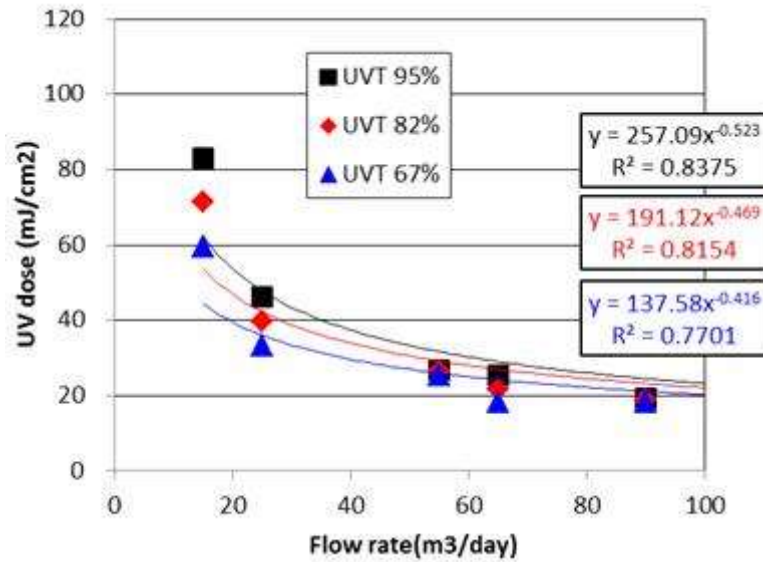
(B) 유량에 따른 반응기별 MS2 log reduction

〈그림 2.2.203〉 반응기별 MS2 log reduction

아래 그림은 UVT와 유량 조건에 따른 dose table을 나타낸다. 6각 교차배열 LED가 2열 3각 등간격 LED 대비 동일 UVT, 유량 조건에서 UV dose가 약 1.4배 높게 table이 작성 되었다.



(A) 6각 교차배열 LED Dose table



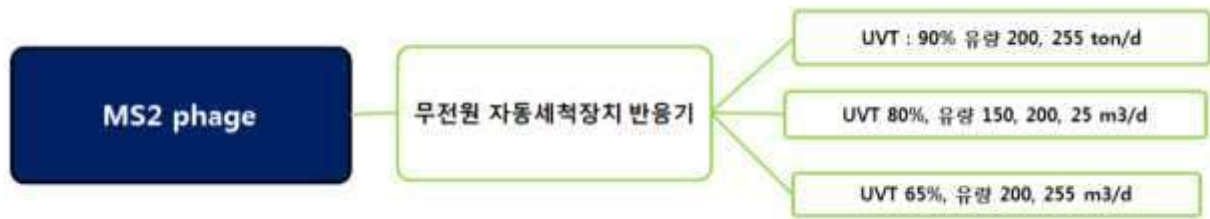
(B) 2열 3각 등간격 LED dose table

<그림 2.2.204> 각 LED 별 회전류 반응기 dose table

④ 소독 성능 평가

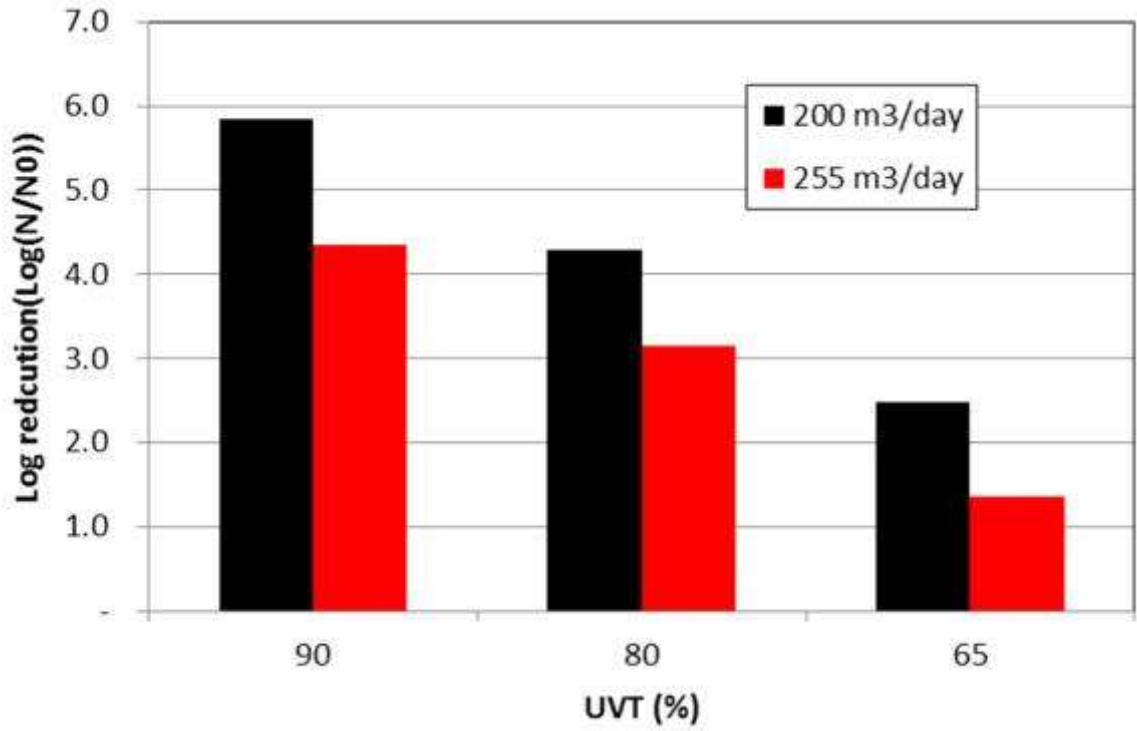
제작된 무전원 자동세척장치 반응기의 소독 성능을 평가 하였다. 실험은 MS2 phage를 이용하여 UVT, 유량 조건별로 실험을 진행하였다.

아래 그림은 무전원 세척장치 반응기의 실험 조건을 나타낸다. 유량조건은 설치된 펌프가 200, 255 m³/d 성능을 보이기 때문에 실제로 사용되는 유량에 150 m³/d 조건을 추가하여 세가지 조건으로 선정하였으며, UVT 조건은 실제 수경시설 에서 보일 수 있는 UVT 조건인 90%, 80%, 65% 조건으로 선정하였다.

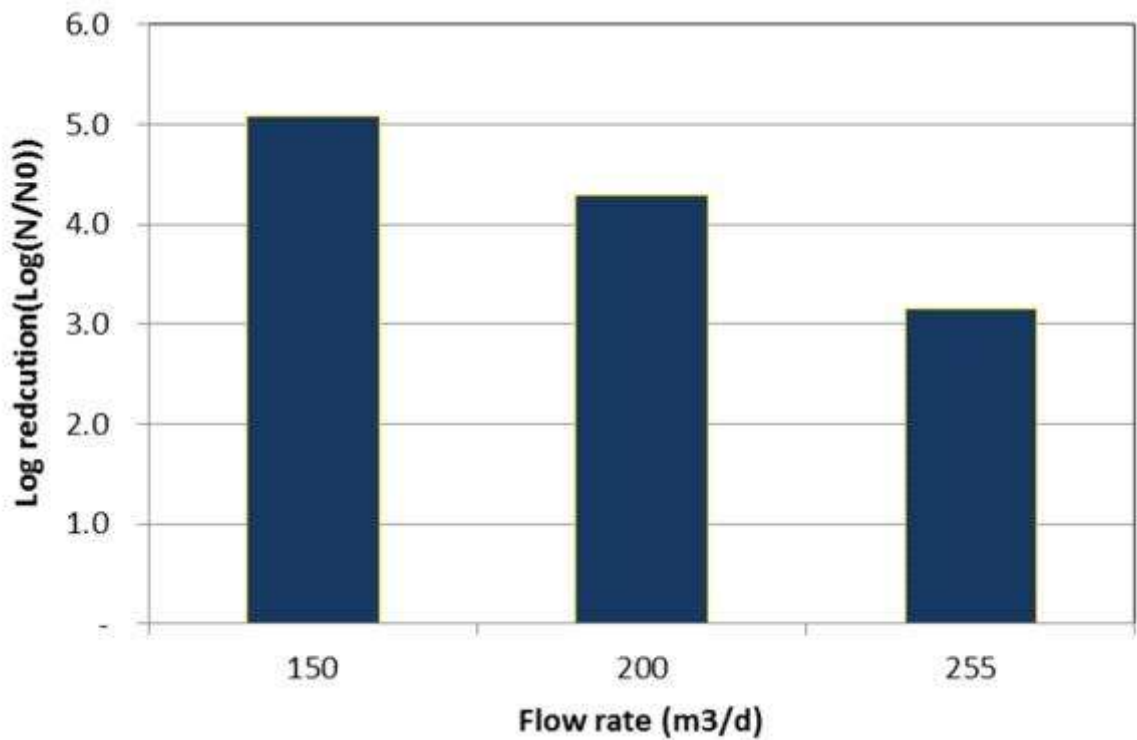


〈그림 2.2.205〉 무전원 세척장치 반응기 실험 조건

아래 그림은 UVT와 유량에 따른 실험 결과를 나타낸다. UVT 조건에서 200 m³/d 조건과 255 m³/d 조건 비교 시 모든 조건에서 유량이 느린 200 m³/d 조건에서 MS2 불활성화가 더 일어났으며 유량 조건별 비교 시에도 유량 조건이 증가 될수록 불활성화가 낮아지는 것으로 나타났다.



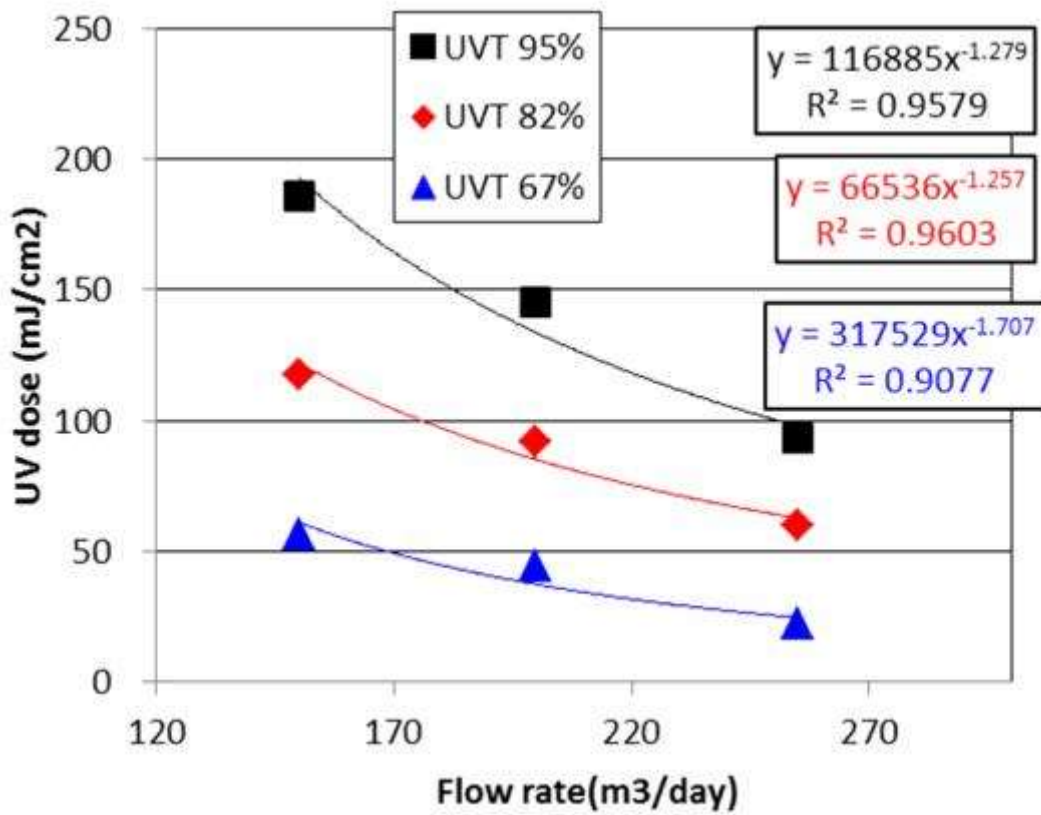
(A) UVT 에 따른 MS2 log reduction



(B) UVT 에 따른 MS2 log reduction

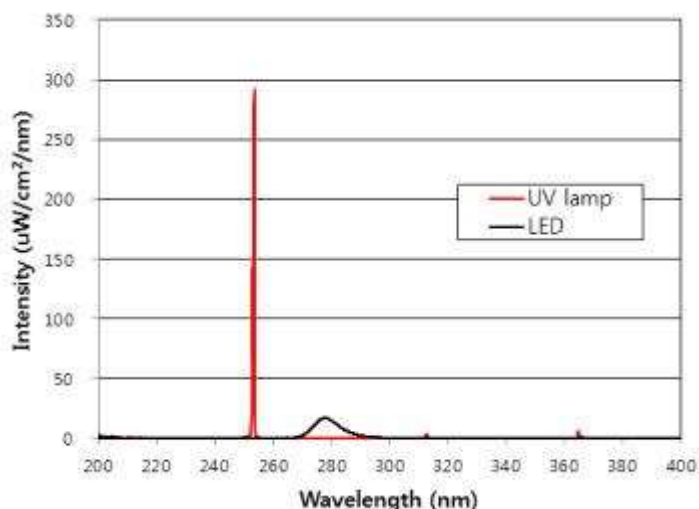
<그림 2.2.206> UVT, 유량 조건에 따른 무전원 세척장치 반응기 MS2 log reduction

실험 data를 바탕으로 UVT와 유량에 따른 dose table 작성 결과는 아래 그림과 같았다. UVT가 높을수록, 유량이 낮을수록 높은 dose를 나타냈다. 본 dose table을 바탕으로 다양한 원수 및 유량조건에서 제거하고자 하는 대상물질에 대한 필요 자외선 조사량 계산이 가능하며, 이에 좀 더 효율적으로 운전이 가능하다.



〈그림 2.2.207〉 무전원 세척장치 반응기 dose table

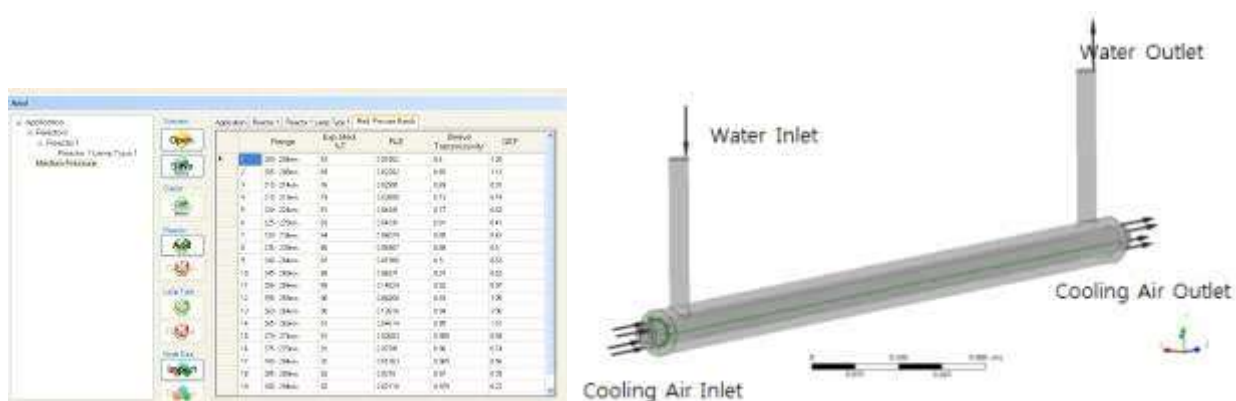
⑤ CFD를 이용한 반응기 해석 작업



〈그림 2.2.208〉 기존 수은 램프 그리고 UV-LED 파장대별 강도값

기존의 저압 UV 램프는 254nm에서 파장 강하게 확인 되며, 기존 해석 프로그램 관련 단파장을 이용 하도록 설정이 되어있다. 당사 자체 실험을 통하여 기존 UV 램프 파장 그리고 UV-LED파장은 위 그림에서처럼 차이가 발견된다.

UV-LED 이용하여 당사 실험을 통해 확인 된 파장 대별 강도값을 이용하여 파장별 상대적인 Emission값을 계산하였다. 파장대별 사대적인 Emission값은 기존의 수은 램프 UV 프로그램을 이용하여 관련 내용 해석 작업에 적용 하는 방법으로 진행 하였다.

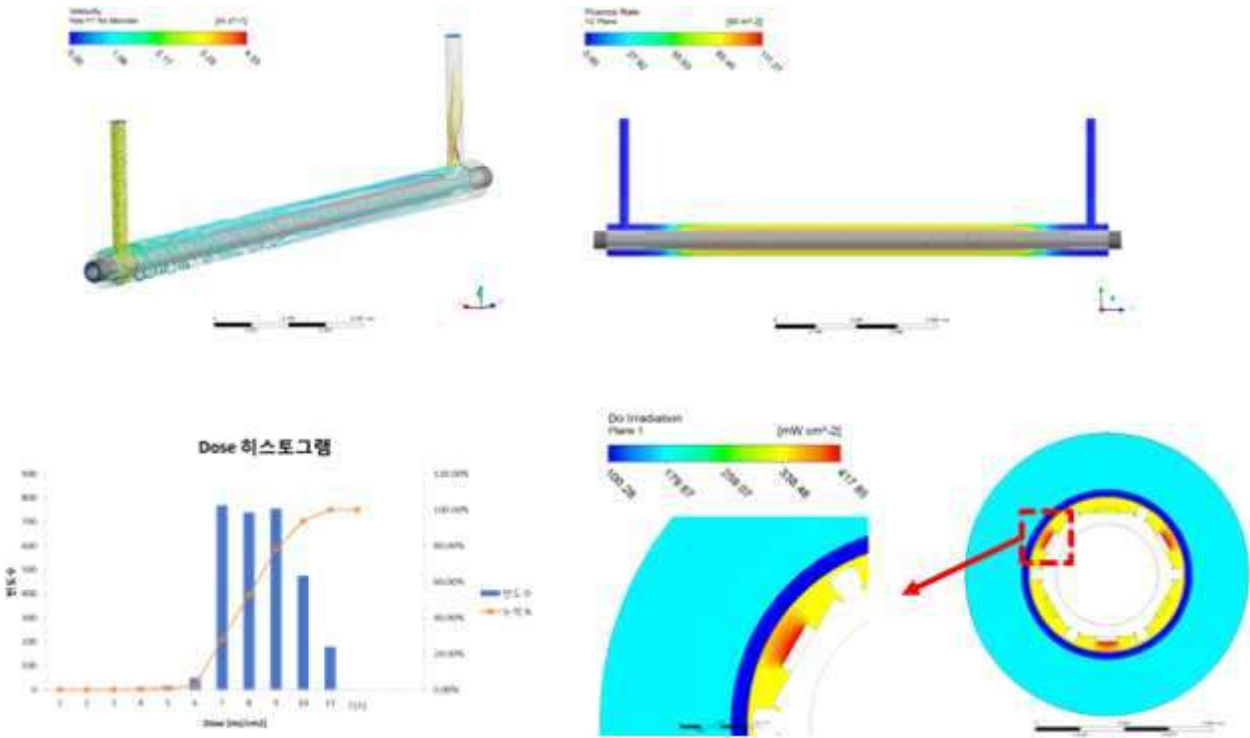


〈그림 2.2.209〉 기존 UV Fluence 상용코드 프로그램 그리고 시험 반응기 해석

위에서 언급된 파장대별 강도값을 다르게 적용하여 기존 UV-프로그램을 해석하기 전에 기존의 상용 프로그램에서 제공하는 UV 방사 모델을 이용가능 여부를 확인하기 위하여 진행 하였다.

위 기존 상용 CFD 프로그램에 UV 방사 모델 DO-모델에 UV-LED를 적용하여 해석 작업을 선행 하였다. 반응기는 당사 일반적으로 제작 되는 반응기에 UV-LED 포함 하여 함께 해석이 수행이 되었다.

(1) 시험 반응기 해석 결과

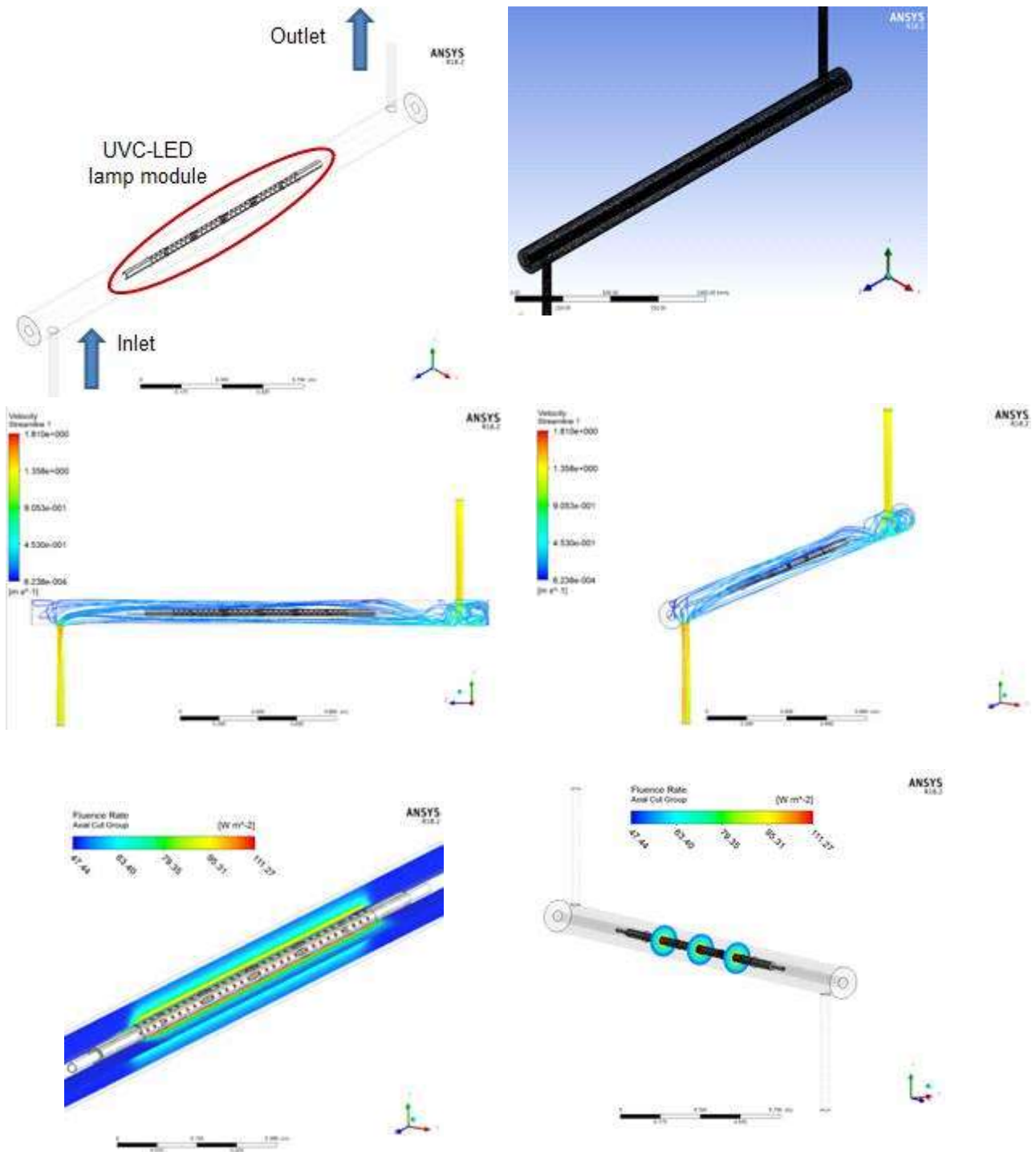


<그림 2.2.210> 수정된 코드를 이용 시험 반응기의 해석 결과

위 내용은 상용프로그램에서 제공하는 DO 모델을 이용하여 UV-LED의 자외선 방사에서 소독 능력을 확인하기 위한 해석 결과이다. 이를 통하여 일반 수은 램프 해석에 사용되는 DO 모델이 UVC-LED 램프에 적용 가능한지 확인 작업 진행 하였다. UV-LED는 일반 반응기에 유량 10 [m3/hr] 그리고 UVT 97[%]의 경계조건을 이용하여 해석이 진행 하였다.

해석 결과 RED 는 8 [mJ/cm2]확인 되었다. 해석 과정에서 석영관 그리고 UV-LED 사이에서 UV-LED의 강도가 낮아 상대적으로 투과도가 낮은 석영관을 통과하지 못하는 것으로 보이는 현상이 발견 되었다. 다른 방식의 UV-LED 해석 작업이 고려할 상황이다.

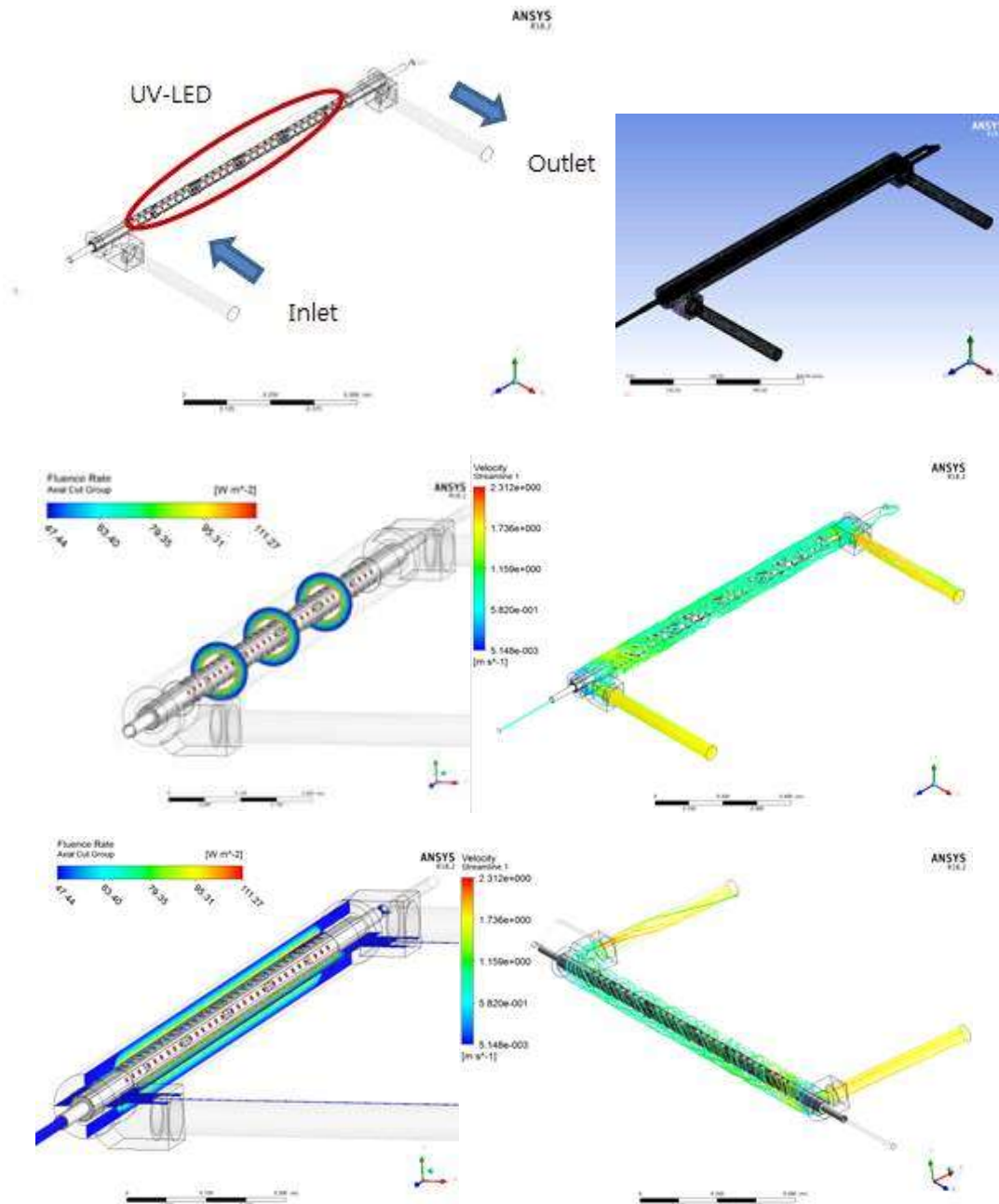
나. UV-LED 총류형 반응기 소독 성능



〈그림 2.2.211〉 총류형 반응기에 UV-LED 설치 관련 해석 결과

UV-LED 해석을 위하여 사용 된 경계조건은 유량 8.33[m³/hr] 그리고 UVT 90[%]로 동일하게 설정하였으며, 층류형 반응기에서 UV-LED를 이용 유동 상태 및 자외선 분포를 확인한 결과 유출 & 유입부분이 동일 선상에 있어, 반응기 내 선회하는 유동현상 보이지 않았다. 자외선 분포는 UV-LED가 설치 되어있는 반응기 중앙 부분에서 확인되었다.

다.UV-LED 회전류형 반응기 소독 성능



〈그림 2.2.212〉 회전류형 반응기에 UV-LED 설치 관련 해석 결과

UV-LED 해석을 위하여 이용 된 경계조건 유량 $8.33[m^3/hr]$ 그리고 UVT 90[%]로 앞선 층류형 반응기와 동일하게 설정하였으며, 회전류형 반응기에 UV-LED 설치하여 유동 상태 및 자외선 분포를 확인한 결과, 유동 상태는 유입 & 유출부의 높이 차로 인하여 반응기 내 선회류가 발견되었으며, 자외선 분포는 UV-LED 설치 되 있는 범위에서 균일하게 확인된다.

바. 실규모 수경시설용 화학적/생물학적 dosimetry 개발

자외선을 활용한 소독공정은 현재 오존, 염소 소독 등 기존에 알려져 있던 전통적인 소독공정과 함께 병원성 미생물을 가장 효과적으로 제어할 수 있는 기술로 각광받고 있으며, 이에 따라 자외선 소독에 관련된 연구는 광범위하게 진행되고 있다. 따라서 현재 자외선을 활용한 소독공정에 관한 문헌이 많이 출판되고 있다.

자외선을 활용한 소독공정의 경우 화학적 소독제를 활용하는 기존의 소독공정과 상반되게 온도의 영향이 거의 없는 것으로 알려져 있으며, 부산물을 발생시키지 않는다는 장점이 있으나 출력의 한계로 인하여 대형 수처리 시설에 적용하기 힘들다는 단점 역시 존재한다.

자외선 소독공정은 미생물 속의 유전물질이나 단백질이 자외선을 흡수하여, 변이 (Mutation)를 일으키는 작용을 통해 이루어진다고 알려져 있다. 따라서 미생물 속 단백질이나 유전물질이 잘 흡수할 수 있는 200 ~ 280 nm 그 중에서도 특히 250 ~ 270 nm 영역대의 자외선을 활용하였을 때, 소독능을 최대로 높일 수 있다. 또한 각 미생물 별로 구조(단백질 구조, 핵산, 세포벽 구조 등)가 다르다는 특징 때문에 최적 파장이 다른 성질이 나타나기도 한다.

선행 연구자들의 연구에 따르면 미생물의 90%(1 log) 불활성화에 필요한 에너지량은 바이러스 > 박테리아 > 원생동물 순으로 알려져 있으며, 이는 미생물의 크기, 구조 차이(핵산의 구조, 세포벽의 유무 등) 등으로부터 기인한 것으로 추정되고 있다. 또한 몇몇의 연구자들은 같은 종의 미생물이라도 Origin(어디서 분리된 것인지)의 차이에 따라 소독능이 달라질 수 있다고 설명한다.

자외선을 이용한 소독공정에 관한 문헌을 통해 다양한 미생물 불활성화에 필요한 에너지량을 계산할 수 있다. 아래 표는 지표미생물과 인체에 영향을 줄 수 있는 미생물의 불활성화에 필요한 에너지량을 나타낸 표이다.

〈표 2.2.69〉 미생물 종별 1 log 불활성화에 필요한 에너지양 (단위: mJ/cm²)

미생물종	필요한 에너지양(mJ/cm ²)	참고문헌
<i>E. coli</i>	3.0	Chang et al. 2003
<i>MS2 phage</i>	20	R. Gher et al. 2003
<i>T1</i>	~5	Wright et al. 2006
<i>T4</i>	3.6	Mackey et al. 2006
<i>Bacillus subtilis</i>	20	Y.J.Jung et al. 2008
<i>Samonella typhi</i>	2.1	Wilson et al. 1992
<i>Clostridium perfringens</i>	16.67	Hijnen et al. 2004
<i>Legionella pneumophila</i>	2.5	Wilson et al. 1992

<i>Vivrio cholerae</i>	0.75	Wilson et al. 1992
<i>Adenovirus ST 40</i>	55.56	Thurson et al. 2003
<i>Rotavirus SA-11</i>	6.49	Malley et al. 2004
<i>Calicivirus bovine</i>	5.26	Malley et al. 2004
<i>Poliovirus type 1</i>	7.41	Hijnen et al. 2006
<i>Qβ phage</i>	11.90	Clancy et al. 2004
<i>B40-8 phage</i>	7.14	Clancy et al. 2004

자외선 소독에 있어 고려해야할 가장 중요한 세 가지는 수질인자(탁도 등), 처리대상 미생물, 광/암 회복 등이 있다. 본 연구에서는 1차년도에는 처리대상 미생물, 2차년도에는 수질인자에 따른 차이, 3차년도에는 광/암 회복에 대해 연구를 진행하고자 하였다.

본 연구진은 2차년도와 3차년도에 자외선과 광활성/비광활성 항균소재를 함께 적용하여 파일럿 규모의 설비에 적용할 계획이 있다. 따라서 광활성 소재에 의한 소독 메커니즘의 이해가 필요하다. 아래 표 2는 현재 광범위하게 연구되고 있는 대표적 광활성 소재인 TiO₂의 작용 메커니즘을 나타낸 표이다 (Cho et al., 2004).

〈표 2.2.70〉 대표적인 광활성 촉매인 TiO₂의 광촉매반응 메커니즘

Major reaction	Reaction No.
$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 (h^+_{vb} + e^-_{cb})$	(I)
$O_2 + e^-_{cb} \rightarrow \cdot O_2^-$	(II)
$O_2 + e^-_{cb} + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$	(III)
$O_2 + H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + OH^- + O_2$	(IV)
$e^-_{cb} + H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + OH^-$	(V)
$h^+_{vb} + OH^- \rightarrow \cdot OH$	(VI)
$h^+_{vb} + H_2O \rightarrow H^+ + \cdot OH$	(VII)
$2\cdot OH \rightarrow H_2O_2$	(VIII)

광활성 소재인 이산화티타늄(TiO_2)은 자외선을 흡수하여 슈퍼옥사이드 라디칼($\cdot\text{O}_2^-$), 과산화수소(H_2O_2), 수산화 라디칼($\cdot\text{OH}$) 등을 생성할 수 있으며, 이는 다양한 문헌을 통해 확인되었다. 광활성 소재에 의한 미생물 불활성화 효과는 광활성 소재의 농도, 빛의 세기, pH 등 여러 인자에 의하여 영향을 받는다고 알려져 있으며, 다양한 연구자에 의하여 연구되어 밝혀지고 있다. 최근 연구에 따르면 이산화티타늄에 의해 발생하는 활성산소 중 중 가장 강력한 산화제인 수산화 라디칼이 미생물 불활성화에 영향을 미치는 주요 경로임이 규명되었다 (Cho et al., 2004, Kikuchi et al., 1997).

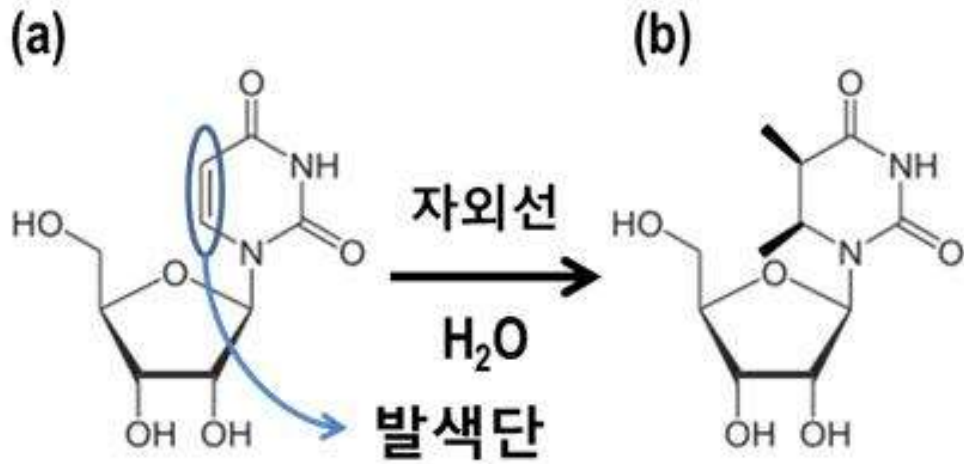
(1) 화학적 소독능 평가방법 확보

본 연구에서는 자외선 조사장치의 자외선 세기를 평가하여 최종적으로 화학적 소독능 평가 방법을 확보하기 위해서 광분해 혹은 광합성 등 자외선에 의해 화학적 성질의 변화가 일어나는 화합물을 활용하고자 하였다. 또한 향후 인체노출 수경시설에 적용될 것을 고려하여 인체에 무해하고, 색, 향 등을 띄지 않는 물질로 제한하였다.

다양한 문헌을 조사하여 참고한 결과 인체에 무해하고, 자외선에 의해 화학적 성질이 변하는 화합물로서 우리딘(Uridine, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$)등을 후보로 선정하고 화학적 소독능 평가방법 개발 실험을 수행하였다.

화학적 소독능 평가방법에 활용한 우리딘은 RNA를 구성하는 염기 중 하나인 우라실과 당의 결합을 통해 만들어진 화합물로서 인체에 무해하여 인체에 노출되어도 문제가 없다. 또한 254 nm 영역의 자외선을 흡수하여 화학적 성질이 변하고 그 변화를 쉽게 확인할 수 있는 편이다.

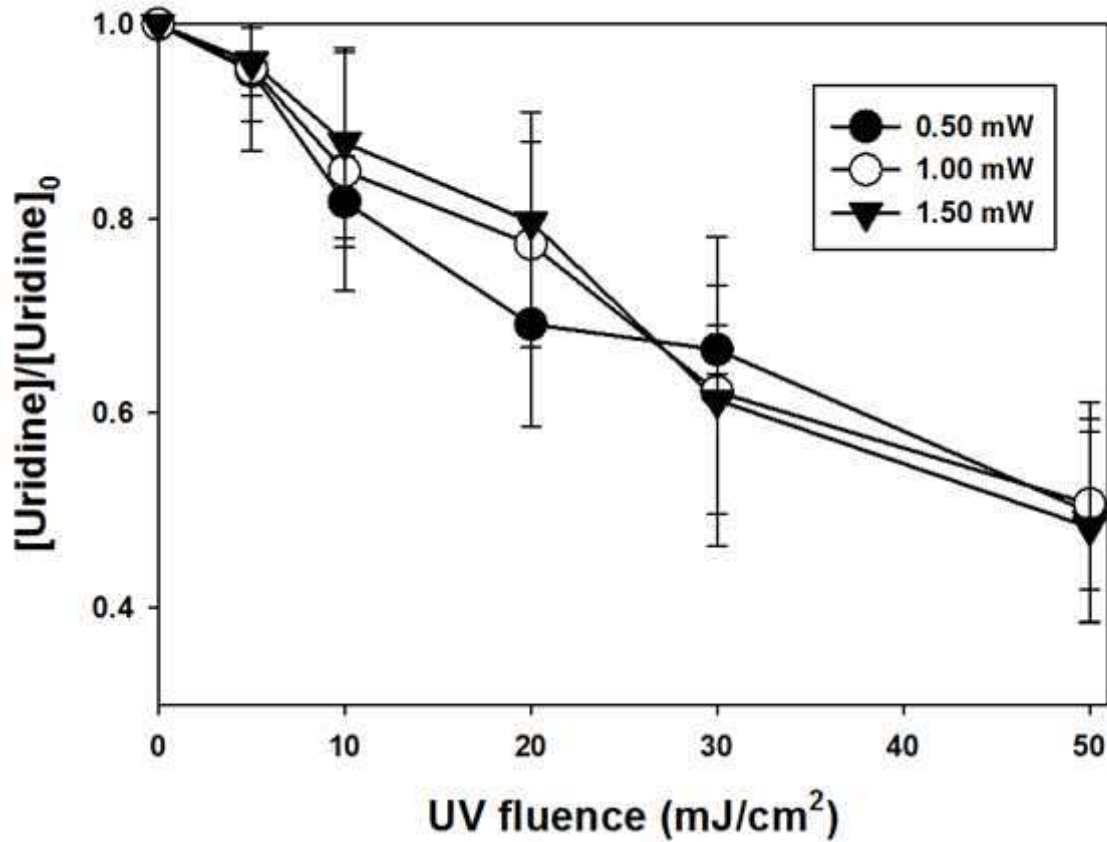
우리딘의 경우 자외선에 의하여 발색단(Chromophore) 중 하나인 탄소 간의 이중결합이 끊어지고 대신 수소나 수산화기가 붙는 광수화(Photohydration)반응이 일어나며 그 결과 특정 파장에 대한 흡광도가 줄어드는 경향이 있음. 그림 1은 우리딘의 광수화 반응을 묘사한 것이다.



〈그림 2.2.213〉 자외선에 의하여 광수화 전 분자식 (a)과 된 후의 분자구조 (b)

우리딘은 262 nm 파장대의 빛을 잘 흡수하고, 그 결과 발색단을 잃게 된다. 254 nm 파장의 자외선 영역에서 광수화 반응을 통해 발색단이 사라지고 나면 262 nm 파장대의 자외선을 잘 흡수하지 못하여 결국 유의미한 흡광도 차이가 나타나게 된다. 따라서 발색단을 잃은 우리딘의 양을 UV spectrometer를 활용하여 흡광도로서 비교적 간단하게 정량할 수 있다. 그림 2는 자외선 세기와 에너지 변화에 따른 우리딘 양의 변화를 나타낸 것이다.

본 연구의 수행에 있어서 우리딘의 특성(흡광도 등)이 미생물에 미치는 영향을 최소화 하고자 20 μM 의 우리딘 농도로 실험을 수행하였다.



〈그림 2.2.214〉 자외선 조사량에 따른 우리딘의 감소

[Uridine]₀ = 20 μM; Light intensity = 0.5, 1.0, 1.5 mW/cm²;

실제 공정에서는 다양한 불순물(자연유기물질, 미세먼지 입자 등)들이 존재할 수 있으므로 HPLC(High Performance Liquid Chromatography)에 의하여 분리한 뒤 UV detector를 활용하여 정량하거나 LC-MS(Liquid Chromatography - Mass Spectrometry)를 활용하여 정량하는 것이 필요하다.

(2) 생물학적 소독능 평가방법 확보

항균성 평가를 위한 미생물 실험은 각 미생물 별로 적절한 배지(Medium)를 준비하여 해당 미생물만을 순수 배양해야한다. 다른 미생물로부터의 오염을 차단해야하며, 동시에 각 미생물이 자라기 좋은 환경을 유지해줄 필요가 있다.

본 연구에서는 실험실에서 존재할 수 있는 미생물로부터의 의도치 않은 오염을 방지하기 위

하여 시약 및 초자류는 모두 121℃ 의 고압멸균에서 15분간 살균하거나, 필터(Pore size 0.22~0.45 μm)를 활용하여 여과하여 멸균된 상태로 실험에 사용하였다. 또한 실험 중 발생할 수 있는 오염에 대비하기 위하여 클린벤치에서 분석을 수행하였다.

본 연구에서 자외선 조사장치(Collimated beam)를 통한 소독실험을 위한 지표 미생물로는 대표적인 미생물인 *E. coli*(ATCC 8739)와 바이러스인 MS2(ATCC 15597-B1), T1(ATCC 11303-B1), T4(ATCC 11303-B4)를 사용하였다. 사용된 바이러스인 MS2와 T1, T4 바이러스는 박테리아인 *E. coli*를 숙주로 하는 바이러스이다.

대장균(*E. coli*)은 도말 평판법(Spread plate method), 바이러스(MS2, T1, T4)는 용균 반점법(Plaque assay method)을 통해 분석이 가능하다.

(가) *E. coli*

① 배양액 및 배지 조성

- 배양액: Nutrient broth(BD 234000) 8 g/L
- 배지: Nutrient broth(BD 234000) 8 g/L + Agar(BD 214010) 15 g/L
- * 121℃에서 15분간 멸균

※ 배양방법: 30 mL의 배양액에 접종하여 37℃ 배양기에서 18시간 배양하였다. 배양 후 남은 nutrient broth를 제거해주기 위해서 3000 g에서 15분간 원심 분리 하고 인산완충 용액으로 수차례 세척해준 후 pellet을 인산완충용액으로 재분산시켜 소독실험의 stock으로 활용하였다.

② 도말 평판법(Spread plate method)

- 용액 내의 대장균의 정량을 위해 인산완충용액을 활용하여 일정한 비율로(매 회 10배씩) 반복적으로 희석 후 각 샘플에서 0.1 mL씩 취하여 배지에 뿌린 후 도말봉(Spreader)으로 골고루 도포하였다. 배지는 37℃ 배양기에서 18-24 시간 배양하였다(그림 3. a). 배양 후 배지 위에 생긴 콜로니(Colony)의 개수를 세어 농도를 구하였다(그림 4. a).

(나) MS2

① 배양액 및 배지 조성

- 배양액: Tryptone (BD 211705) 10 g/L + Yeast extract 1 g/L + NaCl 8 g/L
- 배지: Tryptone (BD 211705) 10 g/L + Yeast extract 1 g/L + NaCl 8 g/L + Agar (BD214010) 15 g/L (Soft agar의 경우 5 g/L)
- * 121℃에서 15분간 멸균 후 10% Glucose 10 mL/L, 1 M CaCl₂ 2 mL/L, 10 mg/mL

Thiamine 1 mL/L 첨가

- ※ 배양방법: 30 mL의 배양액에 host인 *E. coli* C3000 (ATCC 15597)를 접종하여 37°C 배양기에서 18 시간 배양한 후 host가 충분히 자란 배양액에 MS2를 연속적으로 배양하여 18 시간 이상 배양하였다. 배양 후 남은 *E. coli*의 Cell debris를 제거해주기 위해서 3000 g에서 15 분간 원심 분리 하고, 상등액 만을 취하는 과정을 3차례 반복 한 후 0.22 µm의 필터로 여과하여 소독실험의 stock으로 사용하였다.

(다) T1, T4

① 배양액 및 배지 조성

- 배양액: Nutrient broth (BD 234000) 8 g/L + NaCl 5 g/L
- 배지: Nutrient broth (BD 234000) 8 g/L + NaCl 5 g/L + Agar (BD 214010) 15 g/L (soft agar의 경우 5 g/L)
- * 121°C에서 15분간 멸균

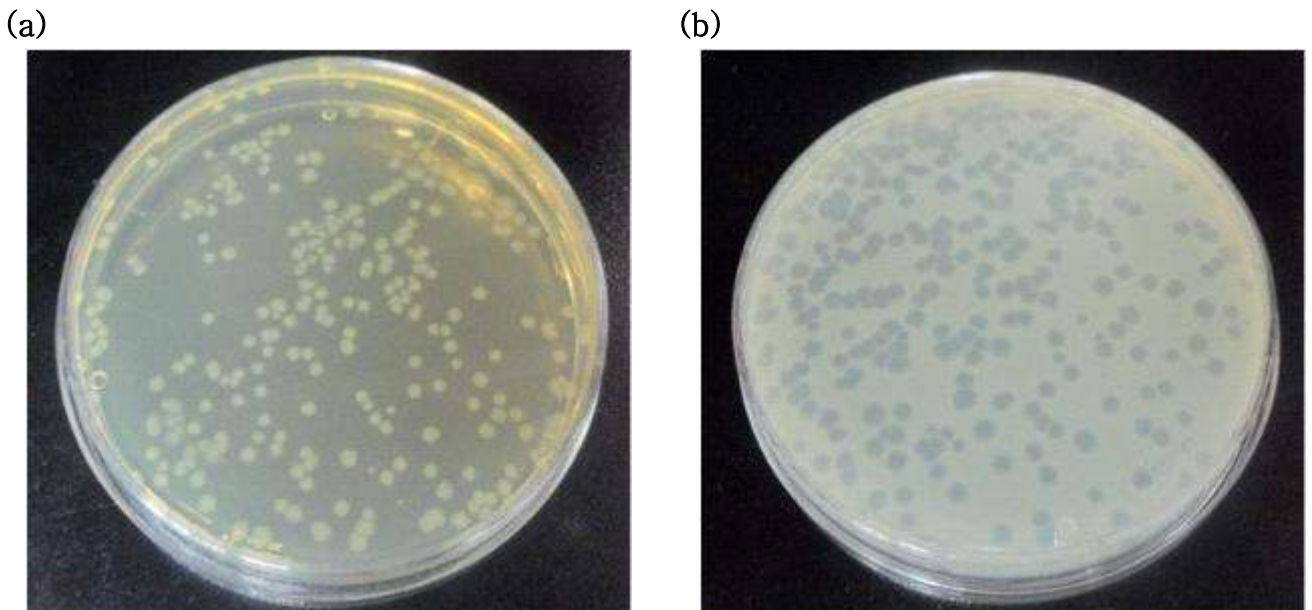
- ※ 배양방법: 30 mL의 배양액에 host인 *E. coli* B (ATCC 11303)를 접종하여 37°C 배양기에서 18 시간 배양한 후 host가 충분히 자란 배양액에 T1혹은 T4를 접종하여 연속적으로 배양하여 18 시간 이상 배양하였다. 배양 후 남은 *E. coli*의 Cell debris를 제거해주기 위해서 3000 g에서 15 분간 원심 분리 하고, 상등액 만을 취하는 과정을 3차례 반복 한 후 0.22 µm의 필터로 여과하여 소독실험의 stock으로 사용하였다.

② 용균 반점법 (Plaque assay method)

- 바이러스인 MS2, T1, T4 를 정량(Assay)하기 위하여 숙주가 될 수 있는 대장균(MS2 - C3000, ATCC 15597, T1 & T4 - *E. coli* B, ATCC 11303)을 인산완충용액을 활용하여 일정한 비율(10배)로 반복적으로 희석한 바이러스 용액으로 감염시켜 배지에 배양하였다. 숙주인 대장균 0.2 mL와 바이러스 0.1 mL를 각 미생물에 적절한 Soft agar에 섞어 미리 만들어 놓은 Hard (Bottom) agar에 부어 굳힘. 완전히 굳은 배지는 37°C에서 18-24시간 배양기에서 배양하고(그림 3. b), 배양 후 배지 위에 생성된 반점(plaque)의 개수를 세어 바이러스의 농도를 구하였다(그림 4. b).



〈그림 2.2.215〉 *E. coli* 분석을 위한 Spread plate method(a)와 MS2, T1, T4 분석을 위한 Plaque assay method(b)



〈그림 2.2.216〉 배양된 *E. coli*의 colony(a)와 MS2의 plaque(b)

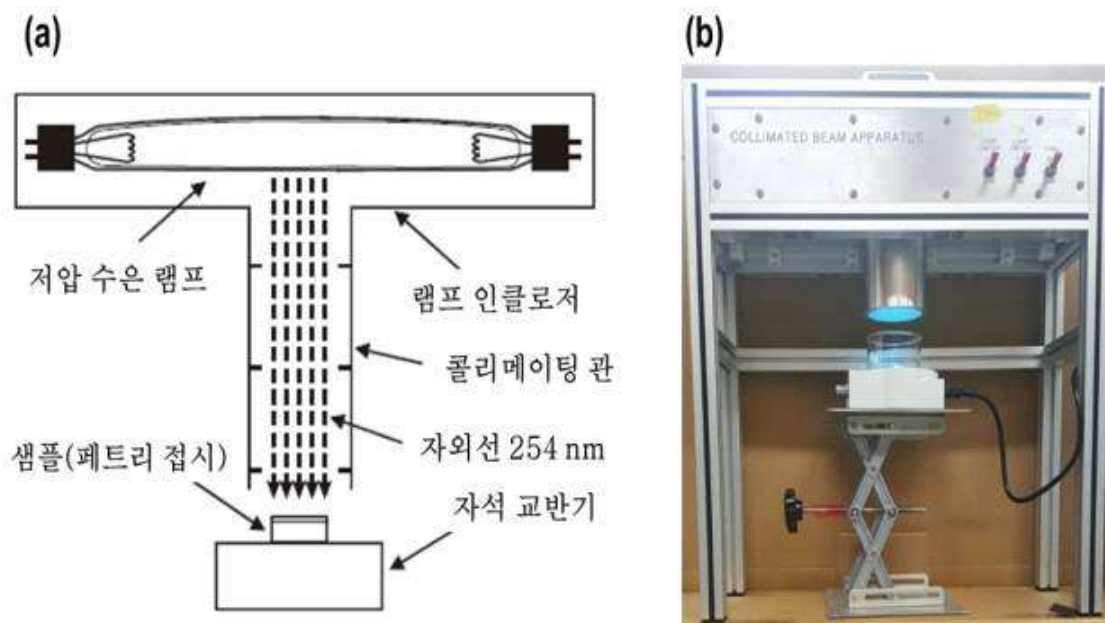
(3) 자외선 소독 실험 방법

본 연구에서는 자외선의 소독능을 정확히 평가하기 위하여 선량의 제어가 비교적 용이한 콜리메이트 빔 장치(Collimated beam apparatus)를 활용하였다. 자외선에 의한 소독 실험을 콜리메이트 빔 장치에서 진행한 후 sampling 하여 생물학적 소독능 평가를 위한 분석을 진행하였다.

콜리메이트 빔 장치는 실제 소독 시스템과 정확히 일치하지 않기 때문에 불확실성이 존재하는 단점이 있다. 따라서 보정 계수를 활용하여 불확실성을 해소할 필요가 있다. 보정 계수란 실제 소독 시스템과 콜리메이트 빔 사이에 실험결과 차이를 보정해주기 위한 값으로 실제 현장에 적용 후 나타난 관측값이다. 이때 보정 계수는 30%를 넘지 않는 것이 권장된다. 이러한 불확실성 속에서도 콜리메이트 빔 장치에서 실험을 수행하는 이유는 불확실성이 존재함에도 자외선의 세기 조절이 용이하다는 장점을 활용하기 위한 것이다.

콜리메이트 빔 장치의 광원은 3개의 저압 램프(253.7 nm, 8 W, Philips Co.)를 사용하였고, 빛이 수직으로 내려오도록 조절하였다. 그림 5는 실험에 사용한 콜리메이트 빔 장치를 표현한 모식도 (a)와 실제로 연구 수행에 사용된 장치의 사진(b)이다.

실험 과정에서 외부에서의 빛 유입을 최소화하기 위하여 콜리메이트 빔 장치의 정면을 포함한 6면(후면, 좌, 우측, 상단, 하단)을 칸막이로 가리고 샘플링 시에만 정면의 칸막이를 열어 실험을 수행하였다. 자외선램프를 켜지 않았을 때 내부에서 측정된 자외선 세기는 평균적으로 0.6 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 로 거의 무시할 만한 수준이다.



<그림 2.2.217> (a) 콜리메이트 빔 모식도, (b) 실제 실험에 사용된 콜리메이트 빔의 사진

반응기는 pyrex재질의 deep petri-dish와 교반기를 실험 직전에 멸균하여 사용하였고 소독 실험을 진행하면서 자석 교반기를 사용하여 지속적으로 교반하였다. 또한 빛의 세기(Light intensity, I)는 Intensity meter를 활용하여 측정하였다.

본 연구의 신뢰도를 높이기 위해 본 연구의 수행에 있어서 미 환경보호청(USEPA, United States Environmental Protection Agency)의 자외선 소독 지침서(Ultraviolet Disinfection Guidance Manual, 2006)을 참고하였다.

자외선의 에너지양을 정확히 계산하기 위해서 다음과 같은 식을 적용하여야 한다.

$$D_{CB} = E_s P_f (1 - R) \frac{L}{(d + L)} \frac{(1 - 10^{-A_{254}d})}{A_{254}d \ln 10} t \quad (1)$$

- 여기서, D_{CB} : 자외선 에너지양 (mJ/cm^2)
- E_s : 평균 자외선 세기 (mW/cm^2)
- P_f : 페트리 계수 (반응기에 가해지는 에너지의 편차, 0.95)
- R : 물과 공기 접촉면에서의 254 nm 자외선의 반사계수 (0.025)
- L : 자외선 광원으로부터 실험샘플까지의 거리 (cm)
- d : 실험샘플의 깊이 (cm)
- A_{254} : 샘플의 254 nm 자외선 흡광도
- t : 자외선 노출시간 (s)

페트리 계수는 반응기 영역 안에서 자외선에너지 양의 편차로서 구할 수 있으며 편차가 작을수록 페트리 계수가 1에 가까운 값을 보이며, 그 값이 0.9보다 커야 해당 연구의 신뢰도를 확보할 수 있다. 본 연구에서는 페트리 계수가 0.95로서 1에 매우 근사한 값으로 나타났다.

자외선 에너지양을 계산하기 위해서는 자외선의 평균 세기와 시간외에도 흡광도, 반사계수 등을 종합적으로 고려할 필요가 있으며 식 (1) 중 실제 실험에서 영향이 컸던 인자들은 빛의 세기와 흡광도, 깊이 순 이었다. 식 (1)에 따르면 깊이와 흡광도가 증가하면 에너지양이 감소하고, 자외선 세기가 증가하면 자외선 에너지양이 증가하는 결과를 보였다.

자외선 조사장치의 소독능 평가를 위하여 확보된 미생물 분석 방법을 활용하여 다양한 자외선 조사조건(자외선 세기)에서 각 미생물 종별 소독 실험을 통해 불활성화 정도를 측정하였다. 소독 실험을 위해 증류수에 적정량의 미생물 stock을 섞어 초기농도가 E. coli의 경우 107 CFU/mL, MS2와

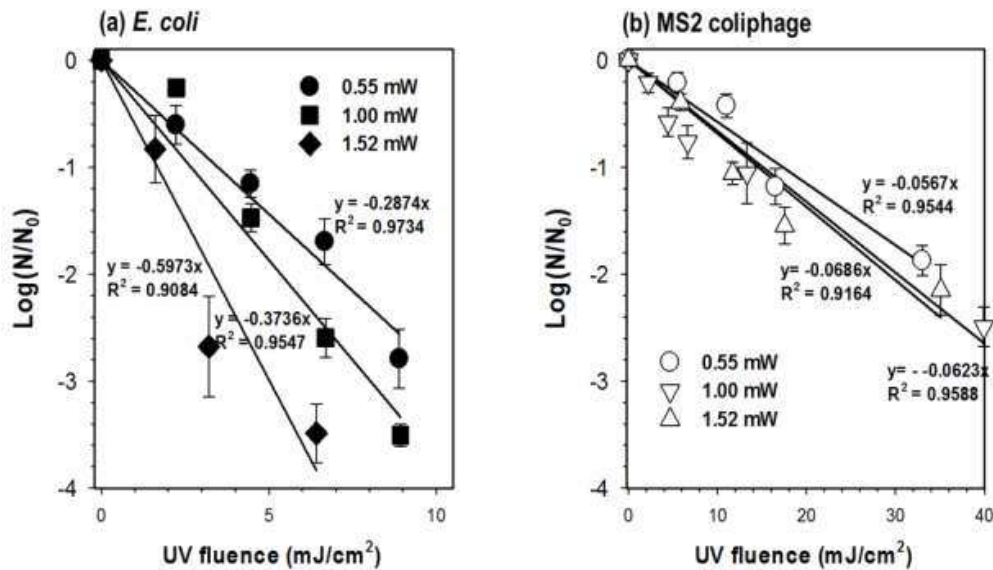
T4의 경우 107 PFU/mL, T1 의 경우 106 PFU/mL 으로 맞추어 총 부피 40 mL에서 실험을 진행 하였다.

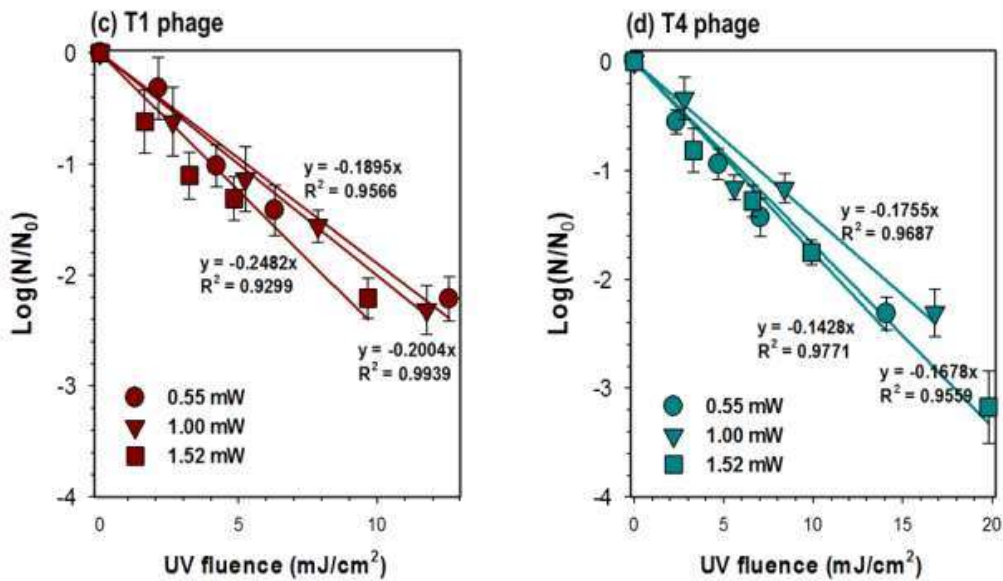
식 (1)을 응용하면 문헌연구 또는 예비실험 결과를 통하여 특정 미생물의 불활성화에 필요한 자외선 에너지양을 알고 있으며 다른 인자를 무시할 수 있거나 값을 알고 있을 경우, 요구되는 자외선 노출시간을 구할 수 있다. 요구되는 자외선 노출시간을 구하는 식은 다음 식 (2)와 같으며 본 식은 식 (1)을 변형한 결과이다.

$$t = D \frac{1}{E_s P_f (1-R)} \frac{(d+L)}{L} \frac{A_{254} d \ln 10}{(1-10^{-A_{254} d})} \quad (2)$$

여기서, D : 특정 미생물 불활성화에 필요한 자외선 에너지양 (mJ/cm²)

다양한 자외선 세기 조건에서 각 미생물 종별 소독 실험을 통해서 얻은 에너지양에 따른 불활성화 정도는 다음 그림 6과 같았다.





〈그림 2.2.218〉 자외선에 의한 미생물 종별 불활성화 정도 대표적 박테리아 종 *E. coli* (a), 바이러스 종 MS2 (b), T1 (c) 과 T4 (d)

$$[E. coli]_0 = 10^7 \text{ CFU/mL}; [MS2]_0 = [T4]_0 = 10^7 \text{ PFU/mL}; [T1]_0 = 10^6 \text{ PFU/mL};$$

콜리메이트 빔의 정확도를 포함한 실험의 정확도를 확인하기 위하여 각 미생물 종의 실험결과가 하단 경계(Lower bound)와 상단 경계(Upper bound) 사이에 존재하는지 확인할 필요가 있다. 상단경계와 하단경계란 특정 자외선 에너지양(UV dose, mJ/cm²)에서 나타날 수 있는 미생물 불활성화도의 최댓값과 최솟값이며 I는 특정 자외선 에너지양에서의 미생물의 불활성화정도인 N/N₀을 나타내는 값이다. 실험에 활용한 미생물 종들 중에서 MS2의 상단경계와 하단경계를 계산하는 식은 다음의 식 (3)과 (4)와 같다.

식 (3)

$$\text{상단경계} : \log I = -1.4 \times 10^{-4} \times UV Dose^2 + 7.6 \times 10^{-2} \times UV Dose$$

식 (4)

$$\text{하단경계} : \log I = -9.6 \times 10^{-5} \times UV Dose^2 + 4.5 \times 10^{-2} \times UV Dose$$

본 연구에서 수행된 MS2 실험의 경우 모든 실험결과가 하단경계와 상단경계의 사이에 존재한다. 따라서 본 연구에서 수행된 미생물에 대한 자외선 소독 실험의 결과 신뢰할 수 있다고 할 수 있다.

본 연구에서 수행된 실험의 결과를 보면 기존 문헌에서 제시한 바와 같이 바이러스에 비해 박테리아의 불활성화가 더 쉽게 일어났다. 특히 MS2 바이러스의 경우 다른 바이러스 종과 비교하여도

약 4배의 에너지가 더 필요한 것으로 보인다. 자외선 세기의 변화에도 미생물의 불활성화 정도의 차이가 거의 없는 것으로 보아 미생물의 불활성화에 영향을 미치는 것은 자외선의 세기보다 자외선 에너지양이라고 할 수 있다. 또한 자외선 세기의 변화에도 자외선 에너지양에 따른 미생물의 불활성화도가 대체로 유사하게 나온 결과로 보아, 자외선 에너지양이 식 (1)을 이용하여 정확하게 보정된 것으로 판단된다.

위의 그림 6에 나타난 결과를 통하여 계산한 각 미생물 종의 자외선 세기별 1 log, 평균 1 log(90%), 평균 3 log(99.9%) 불활성화에 필요한 평균 에너지양(IT value)은 각각 다음 표 3과 같다.

〈표 2.2.71〉 미생물에 따른 1 log 불활성화에 필요한 에너지 양

구 분	E. coli	T1	T4	MS2
0.55 mW	3.48	5.27	5.70	17.36
1.00 mW	2.68	4.99	5.96	15.27
1.52 mW	1.67	4.03	7.00	14.58
1 log 평균	2.61	4.77	6.22	15.74

〈표 2.2.72〉 미생물에 따른 3 log 불활성화에 필요한 에너지 양

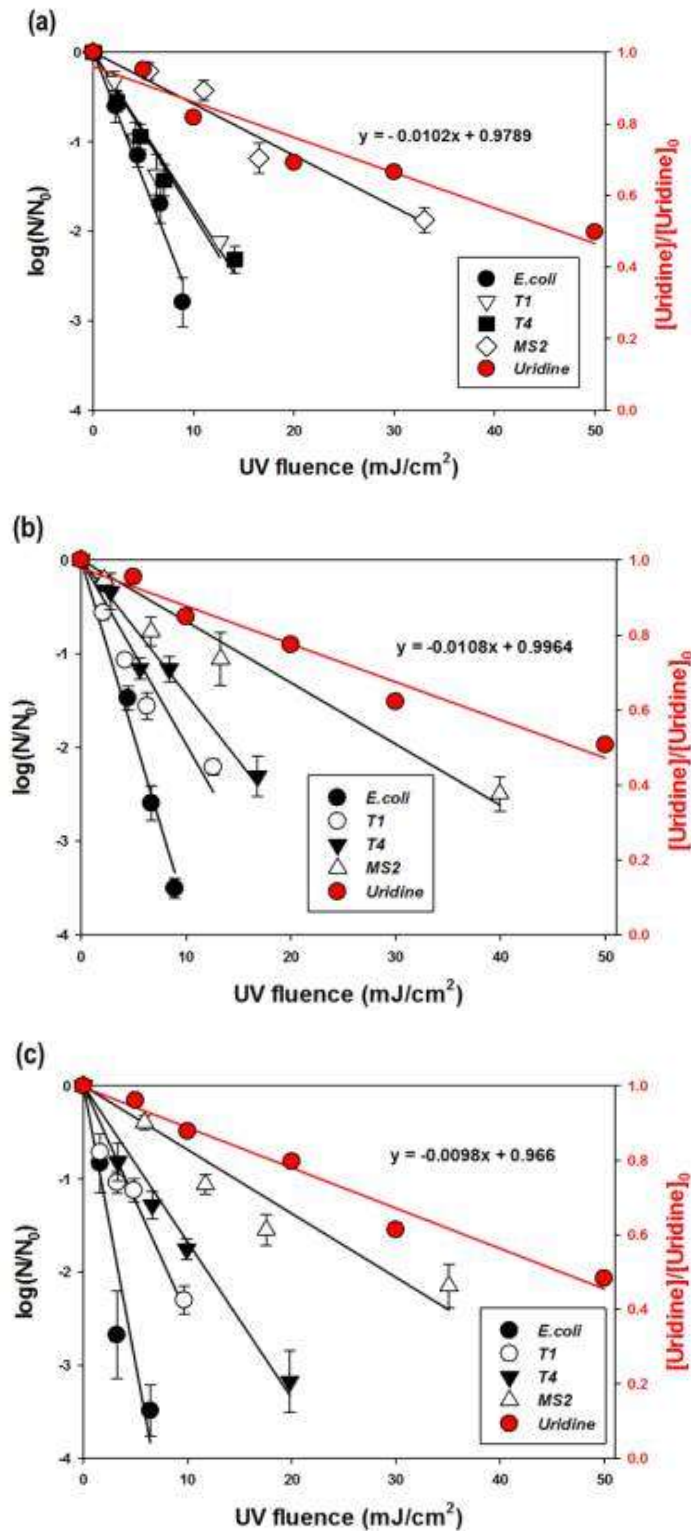
구 분	E. coli	T1	T4	MS2
0.55 mW	10.44	15.83	17.09	52.08
1.00 mW	8.03	14.97	20.20	45.80
1.52 mW	5.02	12.09	21.01	43.73
3 log 평균	7.83	14.30	18.66	47.21

(4) 자외선을 활용한 무약품 소독시스템에서의 도시메트리(dosimetry) 적용

(가) Lab 규모 적용을 통한 도시메트리 평가

본 연구에서는 화학적 소독능 평가방법과 생물학적 소독능 평가방법을 실험실 규모의 자외선을 활용한 무약품 소독 시스템에 적용하여 도시메트리의 적용이 가능한지 확인하고자 하였다. 빛의 세기를 모르는 상태에서 화학적 소독능 평가방법과 생물학적 소독능 평가방법을 통하여 빛의 세기를 유추하고 그 결과의 정확도를 확인하고자 하였다.

미지의 광량(자외선 세기)로 조절하기 위하여 램프의 개수와 램프로부터의 거리를 무작위하게 결정한 뒤, 해당 자외선 세기 조건에서 자외선에 의하여 발색단을 잃은 우리딘의 양을 측정하고, 같은 조건에서 미생물 불활성화 실험을 수행하였다. 그 후 발색단을 잃은 우리딘의 양과 자외선에 의해 불활성화된 미생물의 양을 토대로 자외선의 세기를 역산하여 화학적 소독능 평가방법과 생물학적 소독능 평가방법의 정확도를 확인할 수 있다. 아래의 그림 7은 자외선 세기별 자외선 에너지양에 따른 미생물 종(E. coli, MS2, T1, T4)의 불활성화 정도와 자외선에 의해 발색단을 잃은 우리딘의 양을 나타낸 것이다.

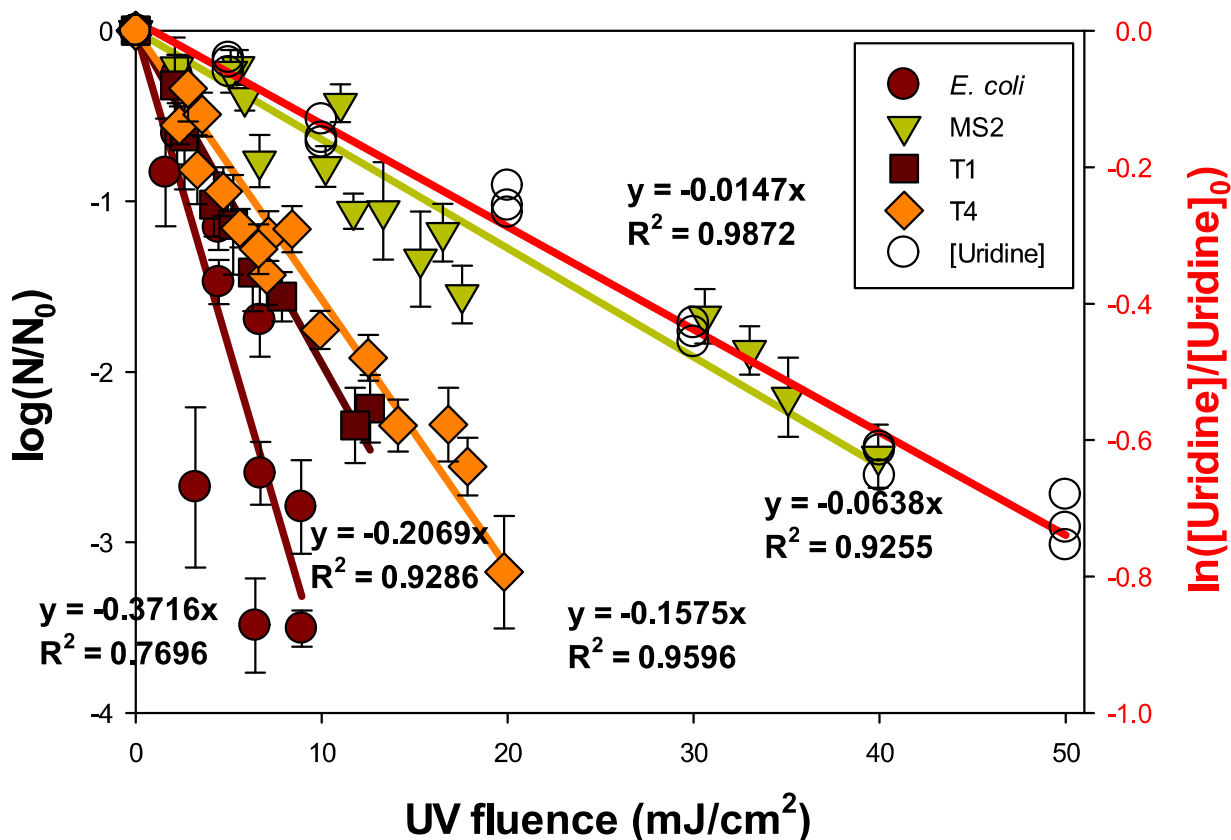


〈그림 2.2.219〉 *E. coli*, T1, T4, MS2의 불활성화도와 우리딘의 분해 실험 결과 (a) 0.5 mW, (b) 1.0 mW, (c) 1.5 mW

$[E. coli]_0 = 10^7$ CFU/mL; $[T1]_0 = 10^6$ PFU/mL; $[MS2]_0 = [T4]_0 = 10^7$ PFU/mL;

$[Uridine]_0 = 20$ μ M;

위 그림 (a), (b), (c)에 표현되지 않은 미생물 종별 기울기 식은 그림 6에서 확인할 수 있다. 또한 아래의 그림 8은 화학적 소독능 평가방법과 생물학적 소독능 평가방법을 0.5 mW에서 1.5 mW영역까지 일반화하기 위하여 0.5, 1.0, 1.5 mW에서의 미생물 불활성화 정도와 우리딘의 분해정도를 각각 평균하여 나타낸 것이다.



〈그림 2.2.220〉 E. coli, T1, T4, MS2의 불활성화도와 우리딘의 분해 실험 결과 평균값

$$[E. coli]_0 = 10^7 \text{ CFU/mL}; [T1]_0 = 10^6 \text{ PFU/mL}; [MS2]_0 = [T4]_0 = 10^7 \text{ PFU/mL};$$

$$[Uridine]_0 = 20 \text{ }\mu\text{M};$$

화학적 소독능 평가방법과 생물학적 소독능 평가방법의 정확도를 확인하기 위하여 임의의 자외선 세기 조건에서 수행된 실험의 결과는 다음의 표와 같다.

〈표 2.2.73〉 임의의 자외선 세기 조건에서 화학적 소독능 평가방법과 생물학적 소독능 평가방법 실험

$$[E. coli]_0 = 10^7 \text{ CFU/mL}; [MS2]_0 = [T1]_0 = [T4]_0 = 10^7 \text{ PFU/mL};$$

$$[Uridine]_0 = 20 \text{ }\mu\text{M};$$

구 분	10초	20초	30초
[Uridine]/[Uridine] ₀	0.9446	0.8765	0.8538
<i>E. coli</i>	-1.86	-3.35	불검출
MS2	-0.29	-0.45	-0.82
T1	-1.01	-1.88	-3.15
T4	-0.68	-1.19	-1.85
화학적 소독능 평가에 의한 예상 에너지양	4.8 mJ/cm ²	8.8 mJ/cm ²	12.7 mJ/cm ²
생물학적 소독능 평가에 의한 예상 에너지양	4.65 mJ/cm ²	8.10 mJ/cm ²	13.17 mJ/cm ²
실제 에너지양	4.5 mJ/cm ²	9 mJ/cm ²	13.5 mJ/cm ²

본 연구에서는 자외선 세기를 고정한 후, 샘플링 시간은 10, 20, 30초로 하였다. 시간을 10, 20, 30초로 선정된 이유는 연구에 사용된 콜리메이트 빔 장치의 최대 에너지 세기인 1.6 mW의 자외선 세기 조건에서도 모든 미생물 종이 검출 가능한 최소시간이 10초이기 때문이다. 실제 현장적용에서는 자외선 세기범위를 알 수 없기 때문에 더 다양한 시간범위에서 실험을 수행해야할 필요가 있다. 본 실험결과의 화학적 소독능 평가와 생물학적 소독능 평가에 의한 에너지양은 그림 8의 그래프를 활용하여 나타낸 결과이다. 에너지양에 따른 우리딘의 분해실험 결과는 10%이내의 오차를 보였으며, 각 미생물 종별 실험결과 역시 종별 결과에서는 약 5%, 평균값에 의한 결과에서는 10%내의 오차를 보였다.

본 실험의 결과를 토대로 생물학적 소독능 평가방법과 화학적 소독능 평가방법을 동시에 활용하거나 화학적 소독능 평가방법을 통해서 생물학적 소독능 평가방법을 예상하는 것이 가능하다는 결론을 도출할 수 있다.

(나) 실규모 수경시설 적용을 통한 도시메트리 평가

본 연구진은 1차년도에 확보한 소독능 평가방법인 우리딘을 활용한 화학적 소독능 평가방법과 *E. coli*, MS2, T1, T4 coliphage를 활용한 생물학적 소독능 평가방법을 파일럿 규모의 소독시설

에 적용해보고자 하였다. 바이러스의 경우 소독 특성이 비슷함을 고려하여, 대표 종으로서 MS2 coliphage를 선정하여 실험을 진행하였다. 따라서 본 2차년도 연구에서는 파일럿 규모의 소독시설에서의 우리딘을 활용한 화학적 소독능 평가방법, E. coli와 MS2 coliphage를 활용한 생물학적 소독능 평가방법을 확보하고자 하였다.

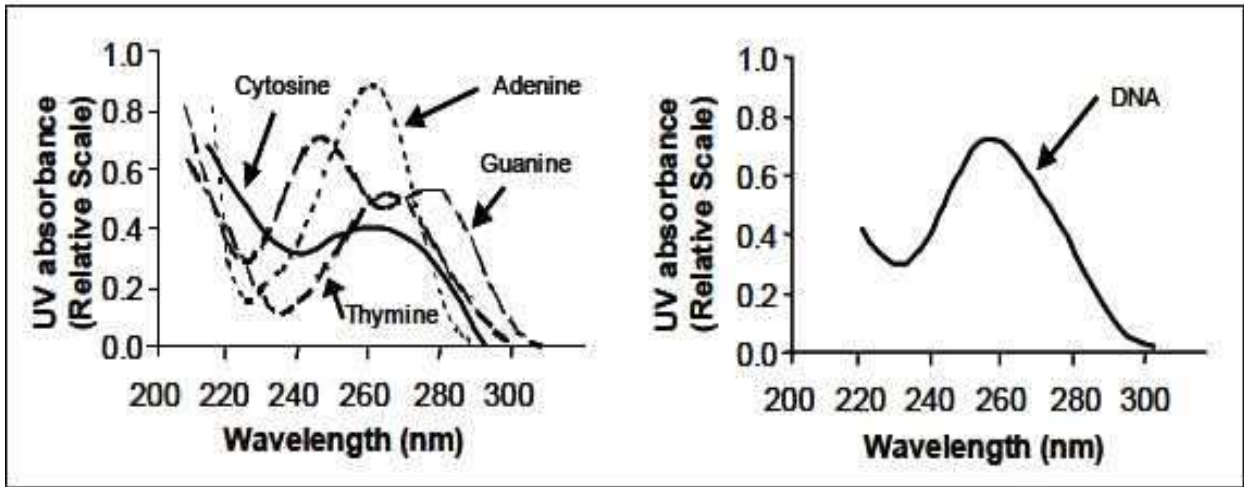
기존의 실 규모 소독시스템의 소독능 평가방법에서는 실험실 규모의 미생물 실험을 통해서 소독능을 평가하고, 실 규모에서 미생물을 주입하여 미생물의 감소를 내부의 자외선 세기 측정 장치(UV intensity sensor)에 의하여 측정된 측정값과 비교하여 유효선량을 확인하는 방법을 활용하였다. 본 연구진은 파일럿 규모의 소독장치의 평가를 위하여, 화학적 probe와 생물학적 probe를 동시에 적용하여 더 쉽게 소독능을 평가할 수 있는 기술을 개발하고자 하였다.

본 연구의 진행에 있어서 광활성라디칼에 의한 소독능 평가기술을 개발할 필요도 있다고 판단하였고, 2차년도의 기타 계획으로서 광활성라디칼 중에 따른 소독능 평가방법을 개발하고자 하였다.

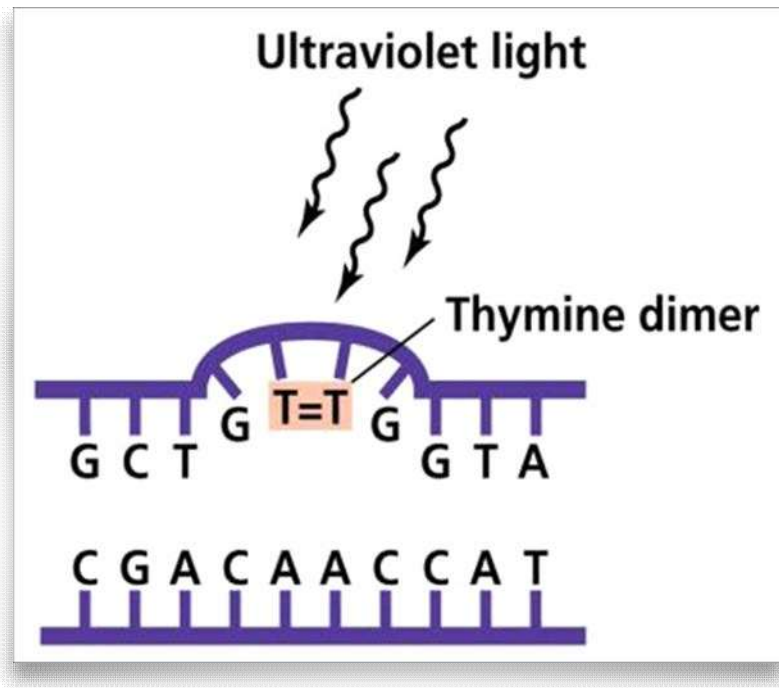
자외선을 활용한 단독 소독공정은 고도산화공정(Advanced Oxidation Process, AOP)을 활용한 소독과 함께 염소, 오존 소독 등의 전통적인 소독공정을 대체할 수 있는 기술로 각광받고 있다. 자외선 소독은 염소 소독과 비교하였을 때 소독부산물 생성 등 다양한 측면에서 이점을 가지고 있다. 또한 최근 자외선 소독에 관한 관심이 증가함에 따라 관련한 문헌의 출판이 증가하고 있다.

자외선 소독은 미생물 속의 유전물질(핵산, RNA/DNA)이나 단백질 등의 세포 구조체가 자외선을 흡수하여 변이(Mutation)를 일으키고, 그 결과 미생물의 불활성화가 이루어지는 것으로 알려져 있다(Shin et al.,2001). 특히 피리미딘 계열의 염기의 경우 자외선에 의하여 쉽게 손상되어 미생물의 불활성화를 나타낸다. <그림 9, (a)>는 핵산의 단위체(뉴클레오타이드, Nucleotide) 별 파장에 따른 흡광도와 DNA의 파장별 흡광도를 나타낸 것이다(Jagger et al.,1967). 또한 <그림 9, (b)>는 자외선에 의한 티민이 이중결합을 형성하는 소독 메커니즘을 나타낸다(Pearson education, 2006).

(a)



(b)



〈그림 2.2.221〉 염기와 DNA의 자외선 흡광도 (a)와 자외선에 의한 불활성화 메커니즘 (b)

미생물의 세포 구조체, 즉 단백질이나 유전물질이 흡광하기 쉬운 파장영역은 200 ~ 280 nm의 파장이다. 특히 250 ~ 270 nm 영역의 자외선(UV-C)을 이용하면 소독능을 최대로 높일 수 있다. 또한 각 미생물 별로 세포 구조(핵산, 단백질 구조, 조성 등)가 다르기 때문에 소독능 최적 파장이 다르게 나타남. 또한 자외선에 의하여 불활성화 되었다 하더라도, 세포의 대사작용이 완전히 정지하지 않았을 경우, 손상된 DNA가 암(Dark) 혹은 광(Light) 조건에서 회복되는 경우도 존재한다(광/암 회복). 미생물 중에 따른 소독능은 기준에 알려진 오존 등의 화학적 소독제와는 다르게 원생동물 > 박테리

아) 바이러스 순으로 나타난다(Shin et al.,2001).

1차년도 연구를 통하여 규명하였던 것과 마찬가지로 자외선을 이용한 소독공정에 관한 문헌을 통해 다양한 미생물 불활성화에 필요한 에너지양을 계산할 수 있다.

선행 연구자의 연구에 따르면 자외선 소독은 수질인자에 따른 차이, 처리 대상 미생물의 종류, 자외선의 파장 차이 등이 영향을 줄 수 있다(Cho et al.,2004).

본 연구진은 3차년도(최종연차)에 자외선과 광활성/비광활성 항균소재를 함께 적용하여 파일럿 규모의 설비에 적용할 계획이 있다. 따라서 광활성 소재에 의한 소독 메커니즘의 이해가 필요하다.

(다) 실규모 소독 시설에서의 화학적 소독능 평가방법 확보

자외선을 활용한 소독의 소독능을 평가하는 방법 중 가장 널리 쓰이고 있는 방법은 전산유체 역학적 방법(Computational Fluid Dynamics, CFD)이다. CFD는 반응기 내부의 각 지점에서의 자외선 조사량을 컴퓨터 모델링을 활용하여 계산하고, 계산된 자외선 조사량을 활용하여 소독능을 예측하는 방법이다. 하지만 CFD 방법은 실제 실험결과가 아니기 때문에 실험적 결과에 비해 상대적으로 신뢰성이 낮은 문제가 있다. 또한 자외선 조사량이 반응기 전체에 균일하지 않기 때문에 반응기 전체의 소독능 평가에 CFD 방법을 활용하여 일반화에는 무리가 따른다. 따라서 기존의 CFD 방법과는 다르게 실험적인 방법(화학적, 생물학적)으로 소독능을 예측하는 것이 요구된다.

본 연구에서는 기존의 방법인 CFD 방법의 단점을 보완하기 위하여 화학적 소독능 평가방법을 확보하고자 하였다. 화학적 소독능 평가방법의 확보를 위하여 자외선에 의하여 광분해 혹은 광합성 등 화학적 성질 변화가 일어나는 화합물을 활용하고자 하였다. 또한 인체노출 수경시설에 적용될 것을 고려하여 인체에 무해하고, 색, 향 등을 띠지 않아 심리적 위화감을 조성하지 않는 물질로 제한하였다.

2차년도 연구는 UNIST에 위치한 파일럿 규모의 수경시설(바닥분수, <그림 10>)에서 진행하였으며, 시료 채취와 probe 주입에 의한 영향을 최소화하고자, probe 주입 및 시료 채취 장소를 동일하게 유지하였다. 채수 위치는 자외선 소독장치의 정반대 위치로 자외선 소독장치에 의한 효과를 최소화할 수 있다. 파일럿 반응기의 내부에 어느 위치에서든 일정한 probe 농도를 유지하기 위하여 probe 주입 후 30분 이상 펌프를 가동하여 용액을 균질화 후 실험을 진행하였다.

기존의 문헌과 본 연구에서 모델링에 의하여 구한 자외선 조사량을 참고하였을 때, 자외선 소독장치 내부의 유속이 증가할 경우 미생물과 자외선의 접촉시간이 감소하여 소독능이 감소하는 것으로 알려져 있다. 반면에 자외선 소독장치 외부의 유속과 소독능의 상관관계는 규명되어있지 않다.

파일럿 규모의 반응기에서의 자외선 소독장치 내부의 유속은 자외선 소독장치와 연결된 펌프를 통하여 항상 일정하게 유지하였다. 자외선 소독장치 외부의 유속은 사전에 설치된 다른 하나의 펌프

프를 가동하여 조절하였다. 실험의 진행에 있어서 자외선 소독장치와 연결된 펌프는 항상 가동하였다. 자외선 소독장치와 연결되지 않은 펌프는 자외선 소독장치 외부의 유속에 의한 효과를 확인하기 위하여 가동할 때(빠른 유속으로 정의)와 가동하지 않을 때(느린 유속으로 정의)를 나누어 실험하였다.



〈그림 2.2.222〉 UNIST에 위치한 파일럿 규모의 수경시설과 채수장소

1차년도 연구 결과를 통하여 인체에 무해하고, 자외선에 의해 화학적 성질이 변하는 화합물로서 우리딘(Uridine, C₉H₁₂N₂O₆)등을 후보로 선정하고 파일럿 규모 소독 시설에서의 화학적 소독능 평가방법을 확보하고자 한다.

파일럿 규모 소독시설에서의 화학적 소독능 평가방법의 개발을 위하여 2차년도 연구에 활용한 우리딘은 RNA를 구성하는 염기 중 하나인 우라실(Uracil, C₄H₄N₂O₂)과 당의 결합을 통해 만들어진 화합물로서 인체에 무해하고, 색, 향이 없다. 또한 254 nm 영역의 자외선을 흡수하여 화학적 성질이 쉽게 변하고 그 변화를 다양한 방법(흡광도 변화, 분자량 변화 등)으로 쉽게 확인할 수 있다.

우리딘은 254 nm 파장의 자외선을 흡수하여 광화학반응이 일어나고 그에 따라 분자량이 유의미한 변화를 나타내었다(245.07 g/mol→262.05 g/mol). 마찬가지로 우리딘의 광화학반응에 의하여 유의미한 흡광도의 변화도 일어나지만 저농도에서는 초기 흡광도가 너무 작아 그 차이를 확인하기가 어려움을 확인하였다.

따라서 물질의 분자량에 의하여 양을 판별 할 수 있는 LC/MS (Liquid chromatography/Mass spectrometry) 장비를 활용하고자 하였다. LC/MS 장비를 활용할 경우 극미량의 우리딘의 양 변화도 정량할 수 있다는 장점이 있다.

2차년도 연구에서는 파일럿 규모의 소독시설 내에 존재할 수 있는 NOM (Natural Organic matter, 자연유기물질) 등의 불순물의 영향을 최소화하고, 소독능 평가방법 구축에 활용된 우리딘을 효율적으로 정량하기 위하여 Liquid chromatography/Mass spectrometry (Q Exactive™, Thermo Fisher Scientific Inc.)(LC/MS) 장비를 활용하였다.



〈그림 2.2.223〉 본 연구에 사용한 Liquid Chromatography(우) 장비와 Mass spectroscopy(좌) 장비

위 그림은 본 연구에서 우리딘을 정량하기 위해 사용한 LC/MS 장치이다. 우리딘을 LC/MS 장비로 정량하기 위하여 column은 ZORBAX Eclipse XDB-C18 Column을 사용하였고, Eluent로는 MS grade의 0.1%의 Formic acid와 Acetonitrile을 각각 50%의 비율로 사용하였다. 유속은 0.3 mL/min으로 흘려주었고, MS 장비에서 물질을 이온화 시키기 위한 Spray voltage는 -3.5 kV였고, negative로 이온화하였다. 분석 범위는 100에서 400 m/z로 정하였고, resolution은 35,000이었다. Capillary의 온도는 320℃, 진공 온도는 350℃에서 분석을 진행하였다.

UNIST에 위치한 바닥분수에서 채수한 샘플을 LC/MS 장비를 활용하여 정량하기 전에 입자성 물질을 걸러주기 위하여 0.22 μm의 필터로 입자성 물질을 제거하여 주었다. 제거된 물질 중 우리딘이 포함되지 않도록 하기 위하여 사전에 필터에 의한 우리딘의 흡착 등을 확인하기 위한 실험을 진행하였고, 필터 과정이 우리딘의 양에 변화를 나타내지 않는 것을 확인하였다.

광반응의 반응속도론(Kinetics of Photochemical reaction)의 경우 반응물질의 흡광도에 의하여 반응차수가 결정된다. 흡광도와 관련된 식은 램버트-비어 식(식 (5))으로 나타낼 수 있으며 광반

응($A+h\nu\rightarrow B$)의 반응속도 식은 식 (6)과 같다.

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon b C} \quad (5)$$

여기서, I/I_0 : 빛 세기 변화량 (= 흡광도(A))

ϵ : 몰 흡광계수 ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

b : 투과거리 (cm)

C : 반응물질의 몰 농도 (M)

$$\frac{d[A]}{dt} = I_0(1 - 10^{-\epsilon b[A]}) \times \Phi \quad (6)$$

여기서, I_0 : 입사 광자 흐름 (Einstein $L^{-1} s^{-1}$)

Φ : 양자 수율

반응 용액의 흡광도가 높을 경우, 즉 반응물질의 농도가 높을 경우 0차 반응속도를 나타낸다. 또한 반응물질의 농도가 낮을 경우 1차 반응속도를 나타낸다. 반응차수에 따른 반응속도는 위의 식 (5)와 식 (6)에 의해 유도된 1차 반응속도 식인 식 (7)과 0차 반응속도 식인 식 (8)과 같이 나타낼 수 있다.

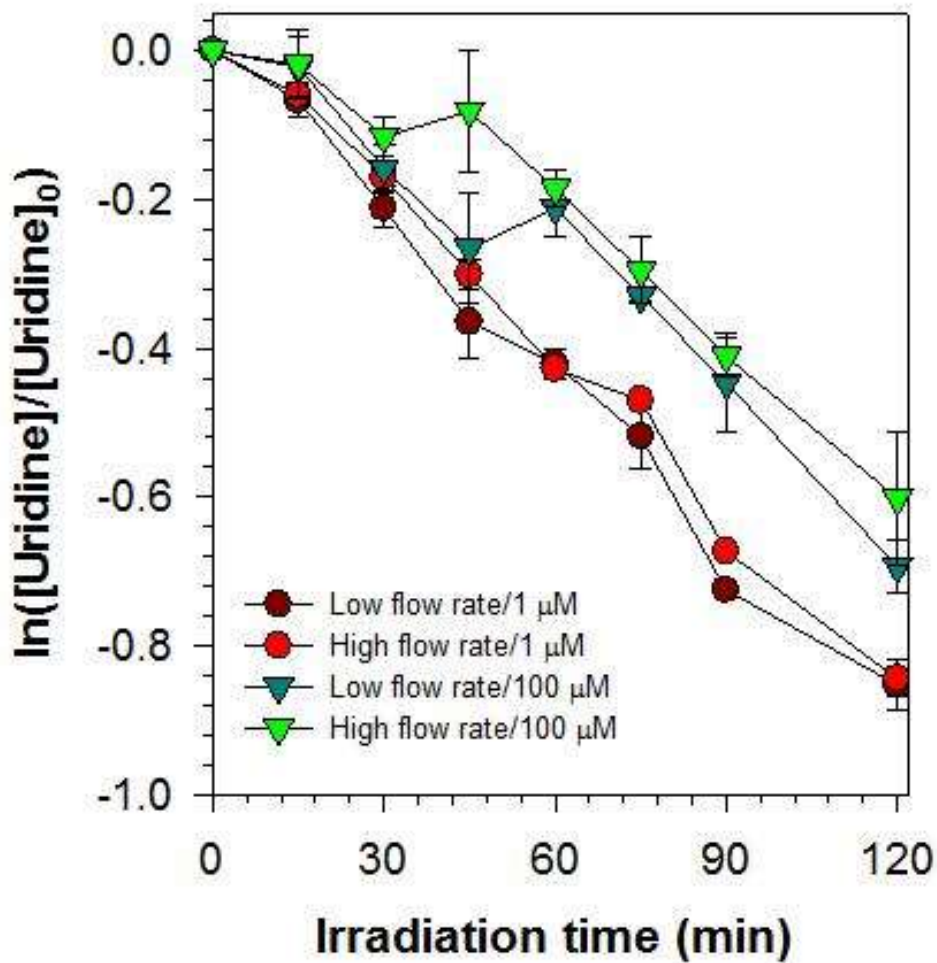
$$\frac{d[A]}{dt} = -I_0(1 - 10^{-\epsilon b[A]}) \times \Phi \approx -2.303I_0\epsilon b\Phi [A] \quad (7)$$

단, $\epsilon b[A] < 0.1$ 일 때(흡광도가 매우 작을 때)

$$\frac{d[A]}{dt} = -I_0(1 - 10^{-\epsilon b[A]}) \times \Phi \approx -I_0\Phi \quad (8)$$

단, $\epsilon b[A] > 1$ 일 때(흡광도가 클 때)

아래 그림은 반응기 내부의 유속과 유리관의 농도를 변화하며, 자외선 조사시간에 따른 유리관의 양 변화를 나타낸 것이다. 반응기 내부의 자외선 세기가 일정하기 때문에 자외선 조사시간은 자외선 에너지양으로 나타낼 수 있다.



〈그림 2.2.224〉 유속과 우리딘의 농도별 자외선 조사량에 따른 우리딘의 감소

본 연구의 수행에 있어서 우리딘의 흡광도가 반응기 내에서 미생물의 소독에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 100 μM(A254 = 0.1)이하의 농도로 실험을 수행하였다. 우리딘의 양이 증가할수록 반응용액의 흡광도가 증가하여 소독능이 변할 수 있다. 따라서 probe는 저농도로 활용하는 것이 적절하다.

본 연구의 결과를 통해 자외선 조사시간과 우리딘의 분해는 유의미한 상관관계가 있음을 확인할 수 있다. 하지만 유속의 경우 우리딘의 분해와 유의미한 상관관계를 보이지 않는 것을 확인하였다. 따라서 유속은 화학적 소독능 평가방법과의 상관관계가 없다고 나타낼 수 있다.

또한 probe의 농도가 높을 경우, 상대적으로 우리딘의 분해속도가 느려지는 것을 확인할 수 있다. 따라서 저농도의 우리딘을 활용하는 것이 적절하다고 판단된다. 하지만 1 μM미만보다 낮은 농도의 우리딘은 LC/MS 장비를 활용하여도 검출이 어려워, 본 연구에서는 1 μM의 우리딘을 활용하는

것이 적절하다고 할 수 있다.

3차년도 연구는 UNIST에 위치한 수경시설에서 진행하였으며, 시료 채취와 probe 주입에 의한 영향을 최소화하고자, probe 주입 및 시료 채취 장소를 동일하게 유지하였다. 채수 위치는 자외선 소독장치의 정반대 위치로 자외선 소독장치에 의한 효과를 최소화 할 수 있다. 파일럿 반응기의 내부에 어느 위치에서든 일정한 probe 농도를 유지하기 위하여 probe 주입 후 30분 이상 펌프를 가동하여 용액을 균질화 후 실험을 진행하였다.

1, 2차년도 연구 결과를 통하여 인체에 무해하고, 자외선에 의해 화학적 성질이 변하는 화합물로서 우리딘(Uridine, C₉H₁₂N₂O₆)등을 후보로 선정하고 파일럿 규모 소독 시설에서의 화학적 소독능 평가방법을 확보하고자 한다.

파일럿/실규모 소독시설에서의 화학적 소독능 평가방법의 개발을 위하여 3차년도 연구에 활용한 우리딘은 RNA를 구성하는 염기 중 하나인 우라실(Uracil, C₄H₄N₂O₂)과 당의 결합을 통해 만들어진 화합물로서 인체에 무해하고, 색, 향이 없다. 또한 254 nm 영역의 자외선을 흡수하여 화학적 성질이 쉽게 변하고 그 변화를 다양한 방법(흡광도 변화, 분자량 변화 등)으로 쉽게 확인할 수 있다.

우리딘은 254 nm 파장의 자외선을 흡수하여 광화학반응이 일어나고 그에 따라 분자량이 유의미한 변화를 나타내었다(245.07 g/mol→262.05 g/mol). 마찬가지로 우리딘의 광화학반응에 의하여 유의미한 흡광도의 변화도 일어나지만 저농도에서는 초기 흡광도가 너무 작아 그 차이를 확인하기가 어려움을 확인하였다.

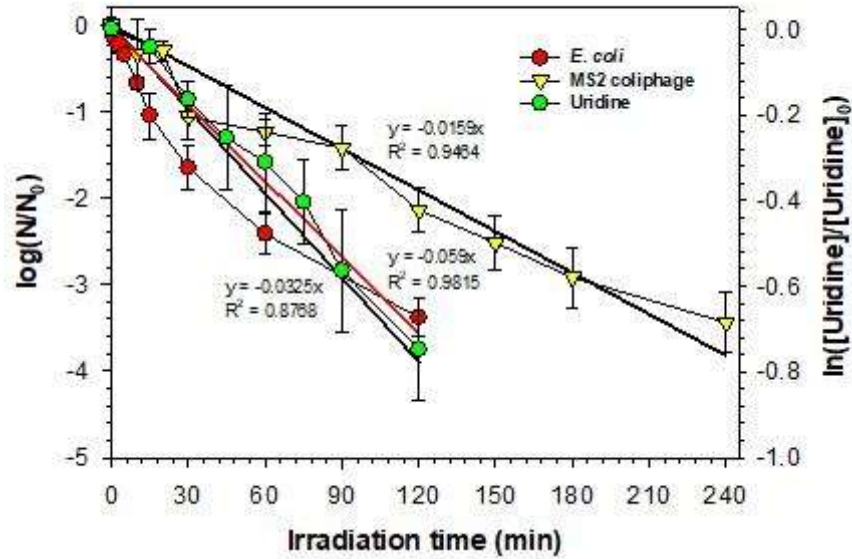
작은 분자량까지 분석이 가능하고, 극미량의 물질도 검출이 가능한 LC/MS (Liquid chromatography/Mass spectrometry) 장비를 활용하고자 하였다. LC/MS 장비를 활용할 경우 극미량의 우리딘을 정량할 수 있다.

3차년도 연구에서는 파일럿 규모의 소독시설 내에 존재할 수 있는 NOM (Natural Organic matter, 자연유기물질)등의 불순물의 영향을 최소화하고, 소독능 평가방법 구축에 활용된 우리딘을 효율적으로 정량하기 위하여 Liquid chromatography/Mass spectrometry (Q Exactive™, Thermo Fisher Scientific Inc.)(LC/MS) 장비를 활용하였다. LC/MS 장비를 활용한 분석을 진행하여 미량을 주입한 실험조건에서도 효율적인 정량이 가능하였다.

UNIST에 위치한 바닥분수에서 채수한 샘플을 LC/MS 장비를 활용하여 정량하기 전에 입자성 물질을 걸러주기 위하여 0.22 μm의 필터로 입자성 물질을 제거하여 주었다. 제거된 물질 중 우리딘이 포함되지 않도록 하기 위하여 사전에 필터에 의한 우리딘의 흡착 등을 확인하기 위한 실험을 진행하였고, 필터 과정이 우리딘의 양에 변화를 나타내지 않는 것을 확인하였다.

실규모 무약품 소독시스템에서 화학적/생물학적 소독능 평가방법 적용가능성을 확인하기 위하여 3개월 동안 주 1회 이상(총 15회) 소독능 평가방법을 시험하였다. 모든 실험결과는 <그림 19>의

평균과 표준편차로 표현하였다. 실험규모의 무약품 소독시스템에서 화학적/생물학적 소독능 평가방법을 적용한 결과 모든 점에서 10% 이내의 오차를 보여 매우 높은 신뢰도를 보였고, R2 역시 *E. coli*의 경우 0.8768, MS2 coliphage와 Uridine의 분석결과는 모두 0.94 이상의 높은 선형도를 나타내어, 우리딘을 이용한 소독능 평가방법을 적용하기에 용이하였다.



〈그림 2.2.225〉 무약품 소독장치의 장기 운영을 통한 화학적/생물학적 소독능 평가 적용 가능성 확인

$[E. coli]_0 = 10^5$ CFU/mL; $[MS2\ coliphage]_0 = 10^6$ PFU/mL; $[Uridine] = 10\ \mu\text{M}$;

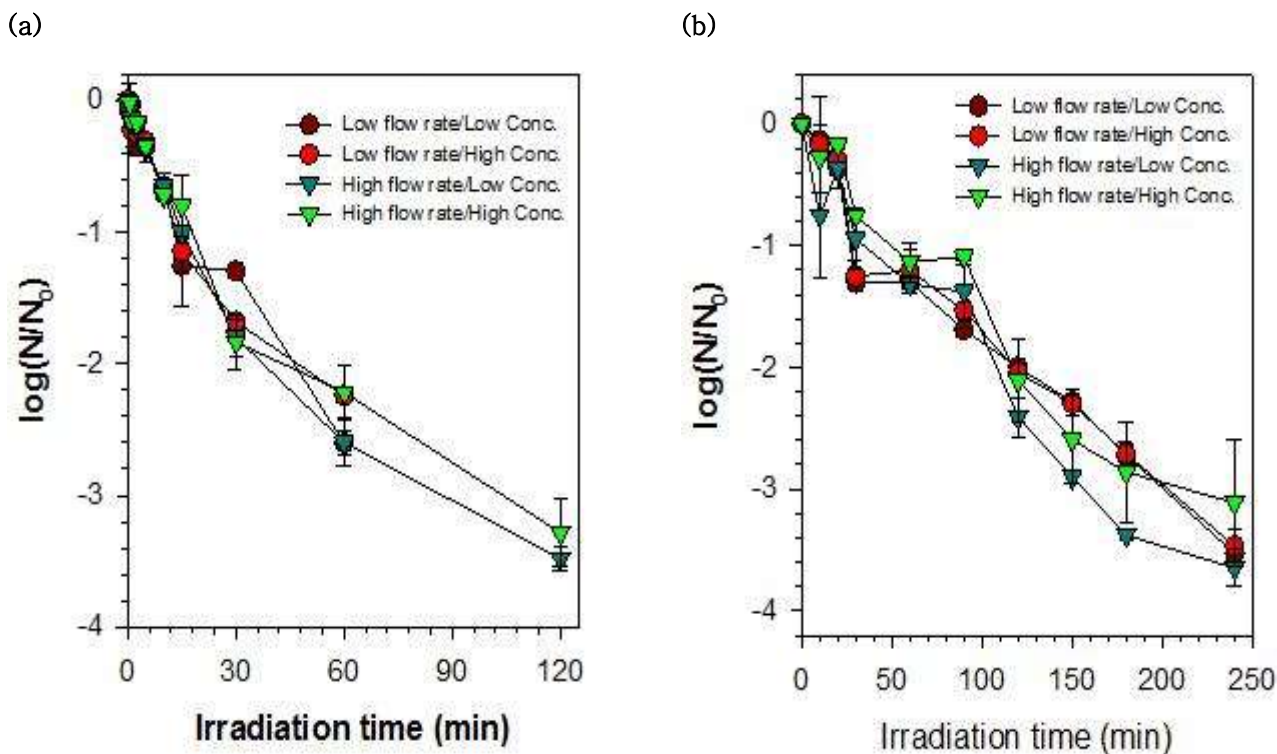
(라) 실험규모 소독 시설에서의 생물학적 소독능 평가방법 확보

항균성 평가를 위한 미생물 실험은 각 미생물 별로 적절한 배지(Medium)를 준비하여 해당 미생물만을 순수 배양해야한다. 다른 미생물로부터의 오염을 차단해야하며, 동시에 각 미생물이 자라기 좋은 환경을 유지해줄 필요가 있다. 실험에 사용된 모든 미생물은 순수 배양을 위하여 단일균집분리(single colony isolation)를 실행하여 적절히 배양 후 사용하였다.

본 연구에서는 실험실에서 존재할 수 있는 미생물로부터의 의도치 않은 오염을 방지하기 위하여 시약 및 초자류는 모두 121℃의 고압멸균기(autoclave)에서 15분간 살균하거나, 미생물 크기보다 작은 공극의 필터(Pore size 0.22~0.45 μm)로 여과하여 멸균된 상태로 실험에 사용하였다. 또한 실험 중 발생할 수 있는 오염에 대비하기 위하여 멸균상태를 유지한 클린벤치에서 분석을 수행하였다.

본 연구에서 파일럿 규모의 소독 시설의 생물학적 소독능 평가방법을 확보하기 위하여 소독

시설에 지표미생물을 직접 접종(Spiking test)하여 소독 실험을 수행하였다. 실험방법은 1차년도와 동일하게 <그림 3, 4>의 방법을 활용하였다.



<그림 2.2.226> 유속과 미생물 농도별 자외선 조사량에 따른 *E. coli* (a), MS2 coliphage (b) 불활성화

[*E. coli*] = 10^5 , 10^6 CFU/mL; [MS2 coliphage] = 10^6 , 10^7 PFU/mL

위 결과를 통해 자외선 조사시간(자외선 조사량)과 미생물 불활성화 정도의 사이에 유의미한 상관관계가 존재하며, 생물학적 소독능 평가방법이 적용 가능하다는 것을 확인 가능하다. 또한 유속과 미생물 농도는 미생물 불활성화 속도와 유의미한 상관관계를 보이지 않음을 확인하였다.

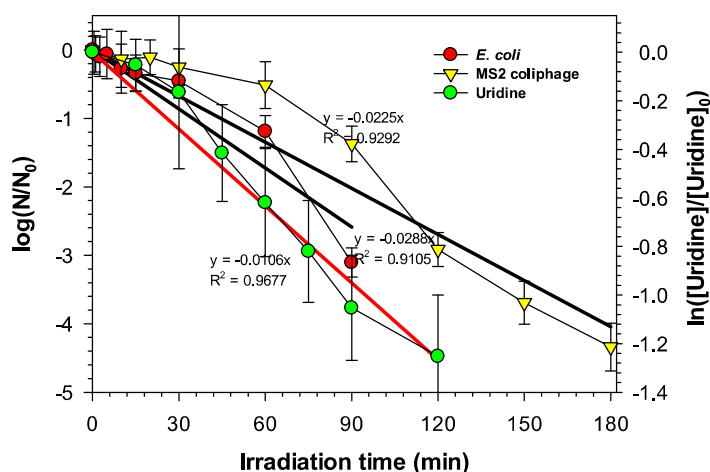
따라서 생물학적 소독능 평가방법의 적용에 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다. 하지만 본 연구에 사용된 미생물 농도보다 저농도의 미생물을 사용할 경우 미생물 검출이 쉽지 않고, 반응기 내부에서의 회석에 의한 오류가 크게 작용할 수 있다.

(마) 광촉매를 활용한 무약품 소독장치의 화학적/생물학적 소독능 평가

본 연구진은 광활성/비광활성 항균소재를 활용한 무약품 소독장치의 화학적/생물학적 소독능 평가기법을 개발하고자 하였으나, 1, 2차년도 연구에서는 광활성 항균소재를 활용한 무약품 소독장치의 화학적/생물학적 소독능 평가방법에 대한 연구가 부족하였다. 본 연구진은 3차년도 연구를 통하여 광활성 항균소재가 포함된 무약품 소독장치의 화학적/생물학적 소독능 평가방법을 개발하고자 하였다. 본 3차년도 연구에서는 광활성 항균촉매가 포함된 조건에서 우리딘을 이용한 화학적 소독능 평가방법, E. coli와 MS2 coliphage를 활용한 생물학적 소독능 평가방법을 확보하고자 하였다.

UNIST에 위치한 바닥분수에 설치하였던 자외선 램프에 광촉매를 추가 설치하였고, 실험에 활용하였다. 채수한 샘플을 LC/MS 장비를 활용하여 정량하기 전에 입자성 물질을 걸러주기 위하여 0.22 µM의 필터로 입자성 물질을 제거하여 주었다. 제거된 물질 중 우리딘이 포함되지 않도록 하기 위하여 사전에 필터에 의한 우리딘의 흡착 등을 확인하기 위한 실험을 진행하였고, 필터 과정이 우리딘의 양에 변화를 나타내지 않는 것을 확인하였다.

광활성 촉매가 포함된 무약품 소독시스템에서 화학적/생물학적 소독능 평가방법 적용가능성을 확인하기 위하여 1개월 동안 주 1회 이상(총 6회) 소독능 평가방법을 시험하였다. 모든 실험결과는 <그림 20>의 평균과 표준편차로 표현하였다. 광촉매가 포함된 무약품 소독시스템에서 화학적/생물학적 소독능 평가방법을 적용한 결과 모든 점에서 15% 이내의 오차를 보여 매우 높은 신뢰도를 보였고, R2 역시 E. coli의 경우 0.9105, MS2 coliphage와 Uridine의 분석결과는 모두 0.93 이상으로 높은 선형도를 나타내어, 우리딘을 이용한 소독능 평가방법을 적용하기 용이하였다. 특히 우리딘의 경우 광활성 촉매가 포함되었을 때와 포함되지 않았을 때, 모두 0.96이상으로 매우 높은 선형도를 나타내었다.



<그림 2.2.227> 광촉매를 활용한 무약품 소독장치의 화학적/생물학적 소독능 평가

$[E. coli]_0 = 10^5$ CFU/mL; $[MS2 coliphage]_0 = 10^6$ PFU/mL; $[Uridine] = 10 \mu M$

(바) 규모 확장과 소독능 평가방법의 상관관계 조사

본 연구의 2차년도 연구에서는 1차년도 연구를 통하여 확보된 실험실 규모의 소독 시설을 파일럿 규모의 소독 시설로 규모를 확장하고자 하였다. 따라서 소독능 평가방법 또한 규모 확장 시 영향을 줄 수 있는 인자에 대해 조사할 필요가 있다.

유속은 자외선 접촉시간과 직접적인 상관관계가 있으므로 소독능과 유의미한 상관관계가 있을 것으로 예상되었다. 따라서 본 연구진은 유속과 소독능 평가방법간의 상관관계를 규명하기 위하여 유속의 변화에 따른 각각의 probe에 대하여 연구를 진행하였다.

각각 실험실 규모의 장치(1차년도)와 실 규모의 소독 장치에서 소독능 평가방법(2차년도)을 통해 확인한 생물학적 소독능 평가방법(*E. coli*, MS2 coliphage) 불활성화와 화학적 소독능 평가방법(우리딘 광분해)이다. 본 연구에서는 화학적 소독능 평가방법 probe인 우리딘과 생물학적 소독능 평가방법 probe인 대장균(*E. coli*)과 박테리오파지 바이러스(MS2 coliphage)를 적용하였다.

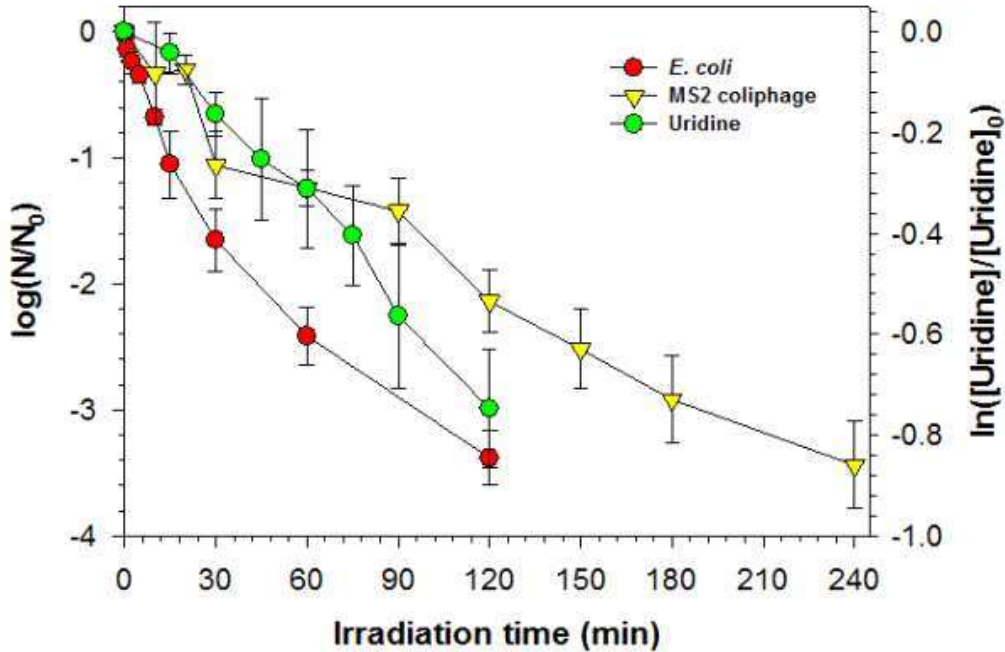
실험실 규모의 화학적 소독능 평가방법에 의하여 구축된 검량선과 비교하였을 때, 파일럿 규모의 소독시설 내부에 조사되는 평균적 자외선의 세기는 24.49 mW/cm²에 해당하는 것을 확인할 수 있다. 적용된 화학적 소독능 평가방법은 1차년도 총괄 연구 결과를 통해 얻은 CFD결과와 비교하였을 때, 유의미한 상관관계가 있다고 볼 수 있다.

실험실 규모의 박테리아, 바이러스를 활용한 생물학적 소독능 평가방법에 의하여 구축된 검량선과 비교하였을 때, 파일럿 규모의 소독시설 내부에 조사되는 평균적 자외선의 세기는 각각 375와 114 mW/cm²를 나타내었다. 이는 파일럿 규모의 소독시설이 매우 크고 소독능 평가방법에 적용된 미생물의 농도가 매우 낮기 때문에 자외선 세기가 과대평가된 것이 원인인 것으로 보인다.

실험실 규모에서 구축된 소독능 평가방법과 파일럿 규모의 소독능 평가방법에서 나타나는 차이는 1) 자외선 조사방식에 의한 차이, 2) 총 부피의 증가와 교반 속도 감소에 의한 실험결과 차이, 3) 기타 반응 저해물질의 차이 등 다양한 요인이 작용했을 것으로 보인다. 파일럿 규모의 소독시설에서는 자외선을 모든 지점에 동일하게 조사할 수 없기 때문에 실험 결과에 오차가 발생할 수 있고, 마찬가지로 교반(물 순환) 속도가 감소함에 따라 실험실 규모의 소독능 평가방법과 다른 양상을 보일 수 있다.

또한 실험실 규모에서는 그 어떠한 반응 저해물질이 들어가지 않지만, 파일럿 규모에서는 소독시설 내부에는 반응 저해물질들이 존재할 수 있기 때문에 실제 실험결과는 일부 차이를 나타낼 수 있다. 따라서 본 연구를 통해 구축된 소독능 평가방법의 적용을 위해서는 실험실 규모의 소독능 평가방법과 파일럿 규모의 소독능 평가방법의 직접적 비교보다는 다양한 종류, 위치의 파일럿 규모의 소독시설을 지속적으로 가동하고, 소독능 평가방법이 유의미하게 적용될 수 있는지 확인하는 것이 중요할 것으로

판단된다.



〈그림 2.2.228〉 파일럿 규모의 소독시설에서의 *E. coli*, MS2의 불활성화와 우리딘 분해실험 결과

(사) 소독능 평가방법 별 최적의 probe 농도 조사

화학적, 생물학적 소독능 평가방법 적용 시 적절한 probe 농도를 사용하는 것이 매우 중요하다. 지나치게 많은 양의 probe를 적용 시 경제적 측면, 환경적 측면에서 큰 손실이 예측된다. 또한 반응차수를 변화시켜 적절한 평가방법이 적용되지 않을 위험이 존재한다. 미량의 probe가 적용될 경우, 검출이 어렵고 소독능이 과대평가 될 우려가 있다. 따라서 probe의 검출이 쉽고, 반응 속도 차수의 변경을 수반하지 않으며, 경제적으로 타당한 최소농도가 적절한 probe 농도라고 할 수 있다.

실험 결과를 통해 화학적 소독능 평가방법에서는 probe의 농도에 상관없이 반응차수와 반응속도는 크게 변하지 않으며, 2차년도 연구에 사용된 모든 probe 농도에서 자외선 조사시간에 따른 농도의 변화가 쉽게 관측되는 것을 확인하였다. 따라서 최적의 probe 농도는 본 연구에서 활용된 최저 농도인 1 μM 이 적합하다고 할 수 있다.

앞선 실험 결과를 통하여 미생물 종별 결과를 토대로 파일럿 규모에서 생물학적 소독능 평가방법을 구축하기 위하여 더 고농도의 미생물을 사용해야 할 것으로 예상된다. 따라서 미생물 별 최적의 농도는 1차년도 연구를 통해 구축된 107 CFU/mL, 107 PFU/mL가 적합하다고 할 수 있다.

(5) 활성 산소종(ROS) 별 소독능 정량 평가

본 과제의 총괄 목표는 광활성 항균 소재를 활용한 자외선 소독 시스템의 개발에 있다. 따라서 소독능 평가방법을 구축함에 있어서 각 미생물에 대하여 광활성 항균 소재에 의해 발생 할 수 있는 소독제, 즉 활성 산소종(Reactive Oxygen Species, ROS)의 소독능(CT value, 농도 시간 곱)을 정량할 필요가 있다.

광활성 항균 소재에 의하여 발생 할 수 있는 활성 산소종(ROS)은 수산화라디칼(Hydroxyl radical, $\cdot\text{OH}$), 과산화수소(Hydrogen peroxide, H_2O_2), 단일중항 산소(Singlet Oxygen, $^1\text{O}_2$), 수퍼옥사이드 라디칼(Superoxide anion radical, $\cdot\text{O}_2^-$) 등이 있으며, 각각의 소독능은 다양한 연구를 통해 규명되었다. 문헌에 따르면 대부분의 활성 산소종이 미미한 소독능을 보이는 것에 반해 1)수산화라디칼과 2)단일중항 산소의 경우 뛰어난 소독능을 보이는 활성 산소종이다(Cho et al., 2003, Kikuchi et al., 1997).

활성 산소종의 경우 반응성이 매우 크고 선택성이 작다. 따라서 수계에서 쉽게 검출이 어려우며, 농도의 정량도 매우 힘들다. 따라서 본 연구를 위하여 수계에 존재하는 활성 산소종의 농도에 대하여 정상상태가정(steady state approximation, 물질의 미시적 변화는 존재할 수 있으나 거시적 변화가 일정한 상태, e.g. 생성속도와 소멸속도가 같아 농도가 일정한 상태)을 가정하고, 활성 산소종의 probe compound의 분해를 통하여, 활성 산소종의 농도를 계산하였다.

2차년도 연구에 앞서 문헌 연구를 통하여 각 미생물에 대한 활성 산소종별 소독능을 확인하였다. 기존 문헌을 통하여 단일중항 산소의 소독능을 확인할 수는 없었으나 수산화라디칼의 소독능은 확인할 수 있었다. 하지만 본 연구에 활용될 불균일계 시스템인 TiO_2/UV system을 활용하였을 때의 소독능과 균일계 시스템인 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ system을 통해 정량된 소독능이 각각 $0.8 \times 10^{-5} \text{ mg min/L}$ 와 $2.3 \times 10^{-9} \text{ mg min/L}$ 로 매우 큰 차이를 보였다.

이러한 차이는 1)산화제와 촉매의 표면결합과 2)미생물 strain의 차이와 밀접한 연관이 있다고 판단된다. 본 연구에서 활용되는 시스템에서는 산화제에 의한 소독능을 직접적으로 평가하는 것이 목적이기 때문에 산화제와 촉매의 표면결합의 영향을 거의 없다고 가정하고 연구를 진행하였다.

본 연구진은 기존 문헌에서 소독능이 알려지지 않은 활성 산소종인 단일중항 산소에 대하여 소독능을 정량하고자 하였다. 따라서 가장 널리 알려진 단일중항 산소 발생 시스템인 Rose bengal Dye/Visible light system을 활용하여 단일중항 산소를 발생시켰고, Furfuryl alcohol을 probe로 하여 발생된 단일중항 산소의 양을 정량하였다.

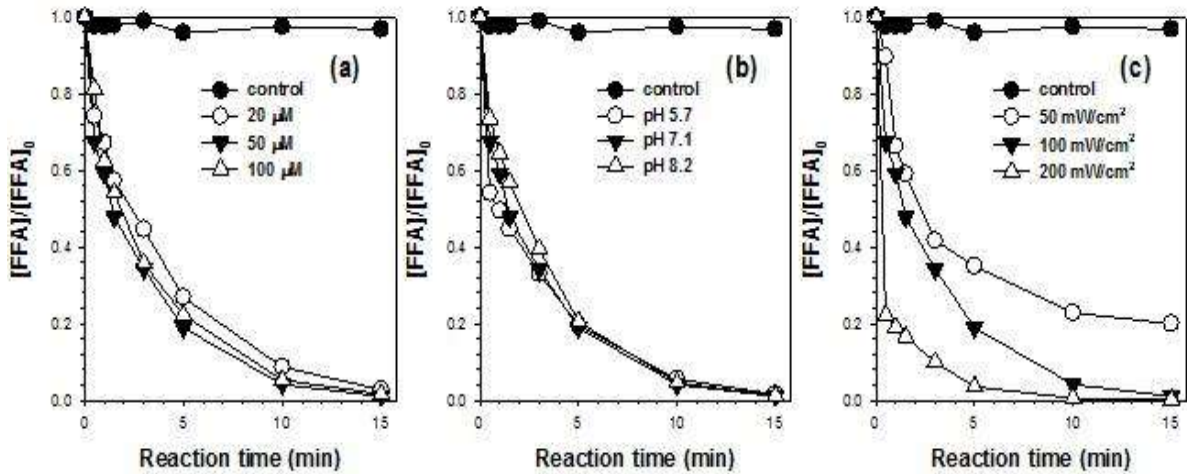
본 실험에서 광조사 장치는 태양광을 모사한 solar simulator(Xenon lamp)를 활용하였

다. 이때 자외선에 의한 광반응을 무시하기 위하여 400 nm 이하의 파장을 cut off 하여 실험을 진행하였다.

또한 빛에 의한 직접 분해, Dye에 의한 직접분해, 광활성된 Dye에 의한 분해에 대한 control로서 200 mW/cm² 빛만 조사하는 조건, 100 µM의 Dye만 주입한 조건, N₂를 purging 하며 실험하는 조건(용존 산소가 없어 단일중항 산소를 만들 수 없음.)을 수행하였으며, 각각의 조건에 의한 probe compound 분해, 미생물의 불활성화는 일어나지 않았다.

박테리아의 경우 상대적으로 높은 소독능(CT value)이 필요하기 때문에 장시간, 혹은 높은 농도의 활성 산소종이 필요하다. 이때, Organic dye의 scavenging effect에 의한 소독능의 왜곡이 일어나지 않도록 고농도의 Dye를 활용하였다.

아래 그림은 Rose bengal/Visible light 시스템에서 Dye의 농도 (a), pH (b), 빛의 세기 (c) 별 probe compound인 Furfuryl alcohol의 분해를 나타낸 그래프이다. 각 실험 조건에서 변화를 준 실험조건을 제외하고 나머지의 실험 조건은 동일하게 유지하였고, 그 값은 각 변인 별 중간 값에 해당하는 Dye 농도 50 µM, pH는 7.1, 빛의 세기는 100 mW/cm²(1 sun)에 해당하였다.

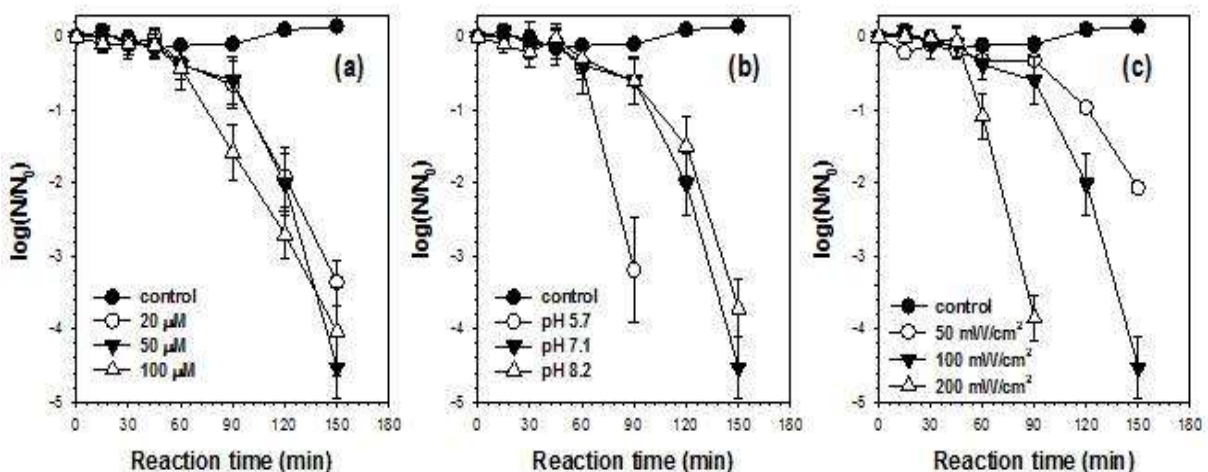


〈그림 2.2.229〉 다양한 실험 조건 하에서 단일중항 산소에 의한 probe compound의 분해

[Furfuryl Alcohol]₀ = 100 μM; [Dye]₀ = 50 μM for (b) and (c); Light intensity = 100 mW/cm² for (a) and (b); [Phosphate buffer] = 10 mM; pH_i = 7.1 for (a) and (c)

위 그림을 통하여 단일중항 산소에 의한 probe compound인 Furfuryl alcohol의 분해에 가장 큰 영향을 주는 것은 빛의 세기임을 확인할 수 있다. 하지만 다른 두 가지 인자인 pH와 Dye의 농도는 분해속도에 큰 영향을 주지 않음을 확인할 수 있다.

아래 그림은 Rose bengal/Visible light 시스템에서 빛의 세기, pH, Dye의 농도의 변화에 따른 박테리아 중(*E. coli*)의 불활성화를 나타낸 그래프이다.

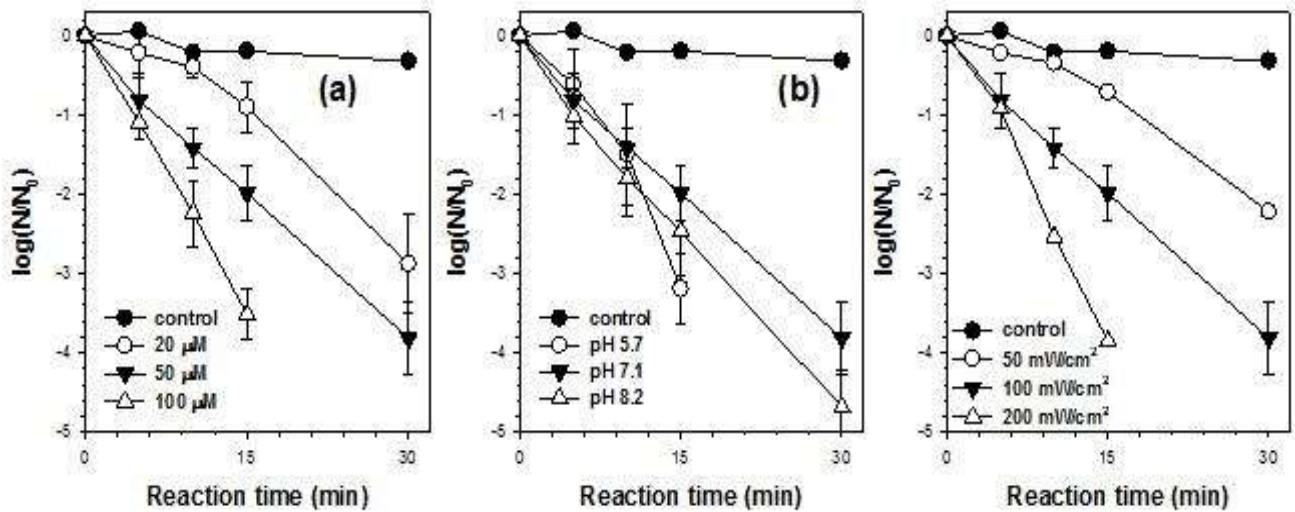


〈그림 2.2.230〉 다양한 실험 조건 하에서 단일중항 산소에 의한 *E. coli* 불활성화

[*E. coli*] = 10⁷ CFU/mL; [Dye]₀ = 50 μM for (b) and (c); Light intensity = 100 mW/cm² for (a) and (b); [Phosphate buffer] = 10 mM; pH_i = 7.1 for (a) and (c)

위 그림을 통하여 확인한 단일중항 산소 생성 조건에서의 E. coli 불활성화 양상은 probe compound의 분해와는 일부 다르게 나타났다. 빛의 세기에 의해서 불활성화 정도가 다른 것은 probe compound의 분해와 동일한 양상을 보이나, pH별로 불활성화 속도가 다른 것은 다른 양상을 보였다.

아래 그림은 Rose bengal/Visible light 시스템에서 빛의 세기, pH, Dye의 농도의 변화에 따른 바이러스(MS2 coliphage)의 불활성화를 나타낸 그래프이다.

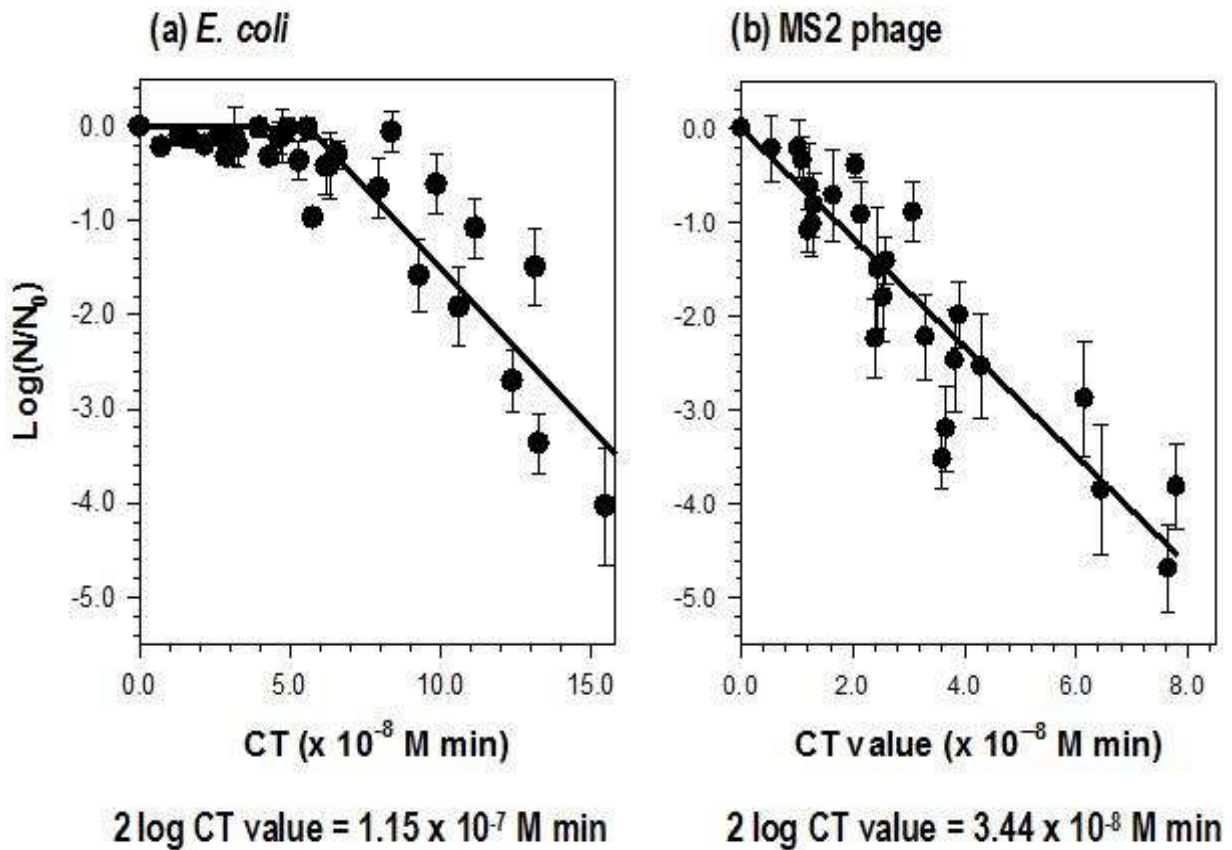


〈그림 2.2.231〉 다양한 실험 조건 하에서 단일중항 산소에 의한 MS2 coliphage 불활성화

[MS2 coliphage] = 10^7 PFU/mL; light intensity = 100 mW/cm^2 for (a) and (b); [Dye]₀ = $50 \text{ } \mu\text{M}$ for (b) and (c); [Phosphate buffer] = 10 mM ; pH_i = 7.1 for (a) and (c)

위 그림을 통하여 확인한 단일중항 산소 생성 조건에서의 MS2 coliphage의 불활성화는 E. coli의 불활성화에 비해 매우 적은 소독능만이 필요한 것으로 확인되었다(동일 조건 동일 수준의 불활성화시 필요한 시간 E. coli 150분, MS2 coliphage 30분). 또한 E. coli와 달리 다른 실험 조건 (Dye 농도, pH)에 의한 불활성화 정도의 차이도 일부 나타나는 것으로 보였다.

단일중항 산소의 정상상태의 농도와 미생물 불활성화 정도를 종합하여 각 미생물 종의 불활성화를 단일중항 산소의 소독능에 대해 나타내면 아래 그림과 같이 나타낼 수 있다.



〈그림 2.2.232〉 단일중항 산소에 대한 각 미생물 별 소독능

각 미생물 중별 2 log 불활성화에 필요한 단일중항 산소의 양은 1.15×10^{-7} M min (2.0×10^{-3} mg min/L)과 3.44×10^{-8} M min (5.85×10^{-3} mg min/L)으로 수산화라디칼에 비해 상대적으로 소독능이 약한 것을 확인할 수 있다.

본 연구를 통하여 광활성 항균 소재를 활용한 자외선 소독 장치의 자외선에 의한 직접 소독과 활성 산소종에 의한 간접 소독에 대하여 각각의 소독능을 정량할 수 있을 것으로 예상된다.

(6) 유기물의 유무에 따른 소독능 평가방법 적용가능성 확인

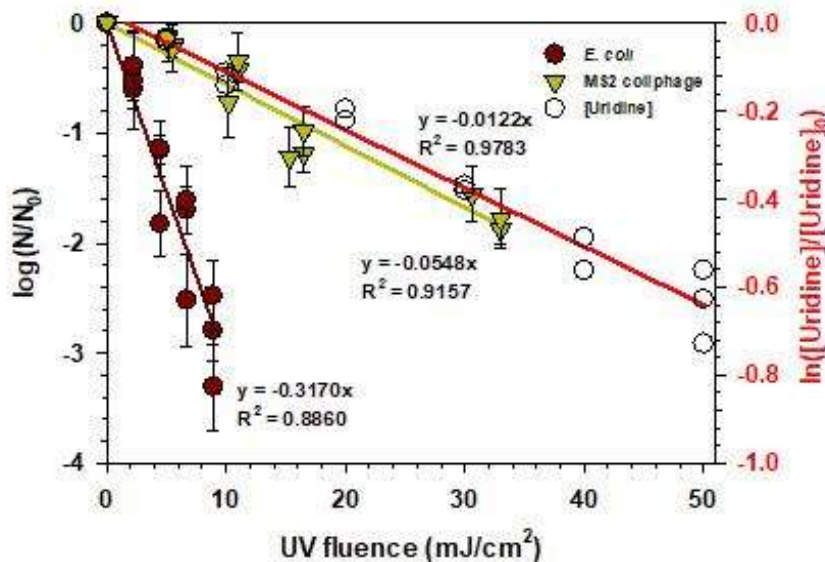
본 연구진은 3차년도 연구를 통하여 유기물이 포함된 자연 수계에서 화학적/생물학적 소독능 평가방법 적용가능성을 확인하였다. 3차년도 연구를 통하여 유기물의 유무에 따라 소독능 평가방법 적용가능성이 어떻게 달라지는지 확인하고, 그 차이를 보정하고자 하였다. 본 3차년도 연구에서는 일정 농도의 유기물이 포함된 조건에서 우리딘을 이용한 화학적 소독능 평가방법, *E. coli*와 MS2 coliphage

를 활용한 생물학적 소독능 평가방법을 확보하고자 하였다.

유기물의 유무에 따른 소독능 평가방법의 적용가능성을 확인하기 위하여 1차년도에 활용하였던 실험실 규모의 자외선 소독실험 장치에 일정농도의 유기물을 가하여 실험에 활용하였다. 채수한 샘플을 LC/MS 장비를 활용하여 정량하기 전에 입자성 물질을 걸러주기 위하여 0.22 μM 의 필터로 입자성 물질을 제거하여 주었다. 제거된 물질 중 우리딘이 포함되지 않도록 하기 위하여 사전에 필터에 의한 우리딘의 흡착 등을 확인하기 위한 실험을 진행하였고, 필터 과정이 우리딘의 양에 변화를 나타내지 않는 것을 확인하였다.

유기물이 포함된 무약품 소독시스템에서 화학적/생물학적 소독능 평가방법 적용가능성을 확인하기 위하여 총 4차례 소독능 평가방법을 시험하였다. 모든 실험결과는 <그림 21>의 평균과 표준편차로 표현하였다. 본 실험은 실험실 규모의 collimated beam 장치에서 수행하였기 때문에 식 (1)을 활용하여 소독에 영향을 준 정확한 광량 값을 계산하였다.

유기물이 포함된 조건에서 무약품 소독시스템의 화학적/생물학적 소독능 평가방법을 적용한 결과 모든 점에서 10% 이내의 오차를 보여 매우 높은 신뢰도를 보였고, R2 역시 E. coli의 경우 0.88 이상, MS2 coliphage와 Uridine의 분석결과는 모두 0.91 이상으로 높은 선형도를 나타내어, 모델링을 적용하기 용이하였다. 또한 광량이 식 (1)에 의하여 보정되어 유기물이 포함된 조건과 포함되지 않은 조건에서 큰 차이를 보이지 않았다.



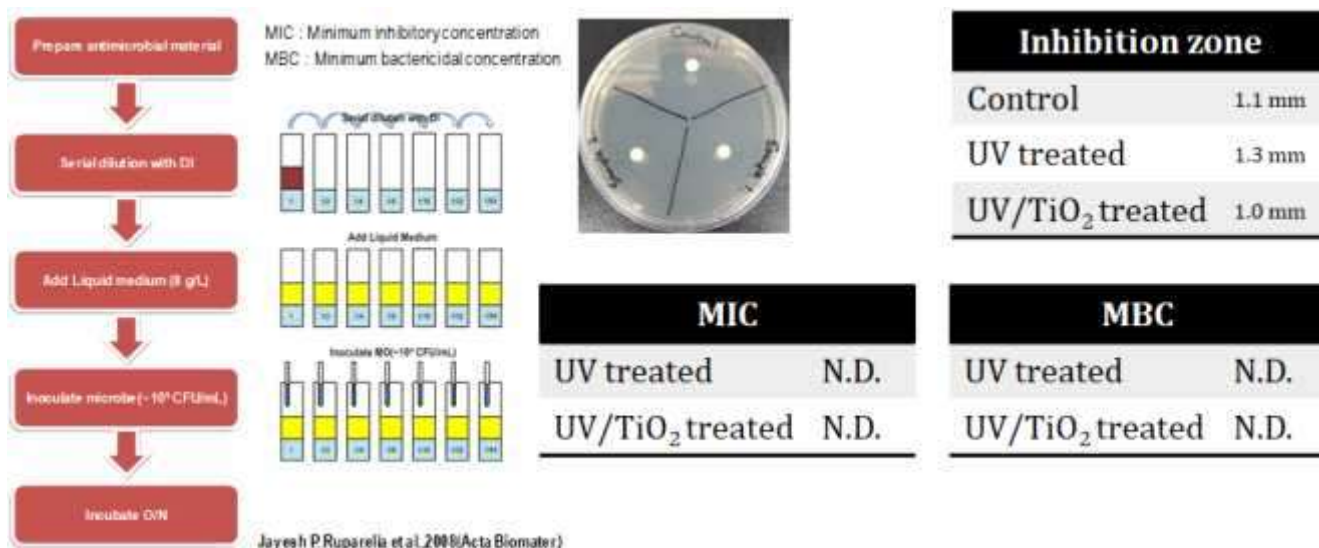
<그림 2.2.233> 유기물의 유무에 따른 소독능 평가방법 적용가능성 확인
 ([Humic acid] = 1 ppm)

$[E. coli]_0 = 10^7$ CFU/mL; $[MS2 coliphage]_0 = 10^7$ PFU/mL; $[Uridine] = 10 \mu\text{M}$

(7) 소독 부산물 발생여부 및 미생물을 활용한 처리수 독성 평가

본 연구진은 3차년도 연구를 통하여 유기물이 포함된 자연 수계에서 발생 가능한 소독부산물의 독성여부를 확인하였다. 본 3차년도 연구에서는 무약품 소독시스템에서 채취한 샘플을 활용하여 미생물에 대한 독성을 나타내는지 확인하였다.

아래 그림은 유기물이 포함된 조건에서 무약품 소독시스템을 가동하고, 그 소독부산물을 활용하여 미생물에 대한 독성을 확인한 결과이다. 소독한 샘플을 최소저해농도(Minimum inhibitory concentration, MIC), 최소사멸농도(Minimum bactericidal concentration, MBC), 저지대 실험(Inhibition zone test)을 통하여 분석하였고, MIC와 MBC는 측정되지 않았다 (독성 없음). 모든 실험결과를 종합해보면 본 연구를 통해 개발된 무약품 소독시스템은 유독한 소독부산물을 발생시키지 않는다는 것을 알 수 있다.



<그림 2.2.234> 소독부산물에 의한 미생물 독성 실험결과

(8) 소독 후 미생물의 재활성화 확인 (광회복/암회복)

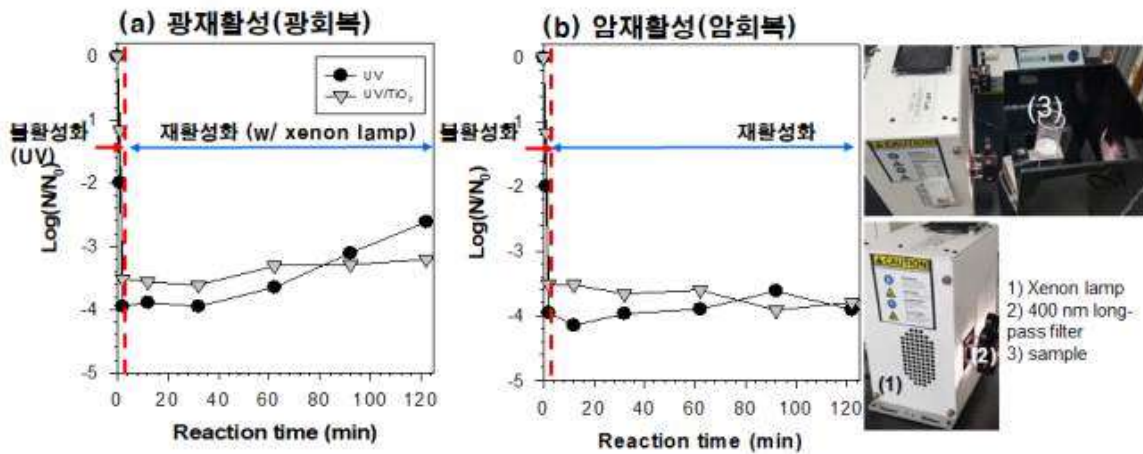
소독 시스템을 실제 현장에 적용하였을 때, 광회복 및 암회복에 의하여 시스템의 소독효율이 저평가되고, 소독능 평가방법이 완벽히 적용되지 않을 가능성이 있다. 따라서 본 연구진은 3차년도 연구를 통하여 실제 현장을 모사한 소독 시스템에서의 광회복, 암회복 정도를 확인하였다.

미생물 회복 (reactivation or repair)은 자외선 조사에 의해 DNA가 손상된 미생물이 정상으로 돌아가는 것을 의미하며 광회복과 암회복으로 나뉜다. 광회복은 310 ~ 490 nm의 빛이 에너지로 작용하여 손상된 DNA를 회복시키는 것을 말한다. 이에 반해 암회복은 빛이 조사되지 않는 조건에서

도 효소 등의 영향에 의해 DNA 손상이 자연적으로 회복되는 것을 말한다. 이러한 광회복과 암회복은 DNA나 RNA의 이중결합이 일정 수준 이상 진행된 경우 관측하기 힘들고, 이중결합 생성량, 미생물의 종, UV 처리정도 등에 따라 서로 다르게 나타나기 때문에 광회복 여부, 정도를 정확하게 예측하는 것은 불가능하다.

본 연구에서는 활용된 미생물 중, UV 처리정도, 광촉매 유무 등을 조절하여 미생물의 광회복을 확인하고, 시스템 별로 그 정도를 비교하고자 하였다. 아래 그림은 미생물의 소독 후 빛의 조사 여부에 따라 재활성화된 미생물을 확인한 결과이다. UV/TiO₂와 UV 단독 소독공정으로 소독한 샘플에 100 mW/cm²의 가시광을 조사하거나 (400 nm longpass filter cutoff, arc Xenon lamp) 빛을 차단하고 2시간 뒤에 미생물의 재활성화를 확인하였다.

실험결과 빛을 조사하지 않은 조건에서는 미생물의 재활성화가 전혀 일어나지 않았으나, 빛을 조사한 실험에서는 UV/TiO₂를 활용하여 소독한 샘플에서 약 0.5 log, 자외선 단독 소독공정을 활용하여 소독한 샘플에서는 약 1 log의 재활성화가 관측되었다. 이를 통해 자외선 단독공정보다 자외선과 광활성 촉매를 동시에 적용한 소독 시스템에서 재활성화가 덜 일어난다는 것을 확인할 수 있다.



〈그림 2.2.235〉 소독 후 미생물 회복 여부 확인

[*E. coli*]₀ = 10⁷ CFU/mL; [MS2 coliphage]₀ = 10⁷ PFU/mL;