Korean Chem. Eng. Res., 56(4), 524-535 (2018)
https://doi.org/10.9713/kcer.2018.56.4.524
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

거대 기공을 갖는 다공질 TiO_2 분말의 살균 효과

노성훈 · 김정근 · 조영상†

한국산업기술대학교 생명화학공학과
15073 경기도 시흥시 산기대학로 237
(2018년 2월 16일 접수, 2018년 5월 24일 수정본 접수, 2018년 6월 4일 채택)

Synthesis of Macroporous TiO_2 Microparticles for Anti-Bactericidal Application

Seong Hoon Roh, Jeong Keun Kim and Young-Sang Cho†

Department of Chemical Engineering and Biotechnology, Korea Polytechnic University, 237, Sangidadaehak-ro, Siheung-si, Gyeonggi-do 15073, Korea
(Received 16 February 2018; Received in revised form 24 May 2018; accepted 4 June 2018)

요 약

본 연구에서는 에멀젼 자기조립틀을 활용하여 거대기공을 갖는 타이타니아 분말을 합성하였으며, 자외선 조사를 활용한 광촉매 실험을 통해 상용화된 타이타니아 나노입자와 다공질 타이타니아 분말을 이용한 고초균의 살균 효과를 비교하였다. 다공질 분말의 기공 크기를 달리하여 자외선 조사 시간에 따른 고초균 수의 감소를 측정하였으며, 살균 실험의 최적 조건을 도출하기 위하여 기공 크기에 따른 다공질 타이타니아 분말의 살균력을 비교하였다. 기공 크기가 작아질수록 살균 효과는 증대됨을 관찰하였으며, 광촉매의 활용 및 자외선 조사에 의해 1시간 동안 50% 이상의 고초균이 제거되는 효과를 확인하였다. 또한 활성 화학종의 발생을 촉진하기 위하여 과산화수소의 희석 용액을 광촉매 살균 방식과 결합하였으며, 1시간 동안의 자외선 조사에 의해 균주의 거의 대부분이 사멸되는 등 고초균에 대한 살균 효과를 증진시킬 수 있었다.

Abstract – In this study, macroporous titania powders were synthesized utilizing the emulsion-assisted self-assembly to apply the removal of *B. subtilis* under UV irradiation, and the results were compared with the bactericidal effect of commercial titania nanoparticles. By changing the pore size of the porous titania powder, the reduction of *B. subtilis* by photocatalytic effect was measured, and the bactericidal capacity of the porous particles according to the pore size was compared in order to derive the optimum condition of the sterilization experiment. It was observed that the sterilization effect increased as the pore size became smaller, and it was confirmed that more than 50% of *B. subtilis* cold be removed for 1 hour of UV irradiation. Also, in order to promote the generation of active chemical species, a diluted solution of hydrogen peroxide was combined with the photocatalytic sterilization method, resulting in the removal of most of the strain after ultraviolet irradiation for 1 hour.

Key words: Macroporous titania, Photocatalyst, *B. subtilis*, Antibacterial activity

1. 서 론

최근 병원성 세균에 의해 인간의 삶에 필요한 식품들이 오염되거나 의료기관에서의 세균 감염 등의 문제가 발생하고 있다. 특히 항생제에 내성을 갖는 병원성 세균이 출현하면서 인간의 생명을 위협하는 경우가 늘어나고 있다. 이러한 병원성 세균은 다양한 감염경로를 통해 건강 장해를 유발할 수 있다[1]. 병원성 세균은 크게 부유세균과 낙하세균 등 두 가지로 분류 할 수 있는데, 부유세균은 공기 중에 떠돌면서 부유하는 상태로, 낙하세균은 공중에서 바닥으로 떨어지는 상태로 존재한다. 공기 중의 먼지나 수증기 등에 미생물들이 부착되어 생존하는 부유세균은, 호흡기로 유입되어 각종 전염병과 알레르기 질환, 호흡기 질환을 유발한다. 낙하세균은 지표면으로 낙하하여 물품 등에 축적되어 전파될 수 있으며 전염성 질환, 알레르기 질환, 호흡기 질환 등을 유발시킨다[2-6]. 한편, 병원성 세균을 살균하는 방법에는 가열살균 방법 및 비가열살균 방법으로 분류할 수 있다. 그 중에 비가열살균 방법에 속하는 자외선 살균법은 다른 살균법들에 비해 조업 및 관리가 용이하고 잔존화합물을 생성하지 않는 장점을 가지고 있다[7,8].

최근에는 환경오염의 정화 수단으로 빛에너지를 이용한 광촉매의

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yscho78@kpu.ac.kr
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.

광화학 반응 연구가 주목받고 있다. 촉매란 어떤 반응에서 자신의 상태는 그대로 유지한 채 반응 속도를 향상시키는 물질을 의미하며, 이 중 광촉매는 광에너지를 흡수하여 촉매작용을 갖게 되는 물질을 뜻한다. 대표적으로 ZnS, CdS, WO, TiO_2를 들 수 있다[9-12]. 특히 TiO_2는 산화력이 커서 살균 작용이 우수하고, 악취제거 및 항균작용이 있다. 또한 화학적인 안정성과 가격 경쟁력을 갖기 때문에 널리 활용되는 광촉매 물질이다[13,14]. 광촉매 반응에서 빛을 쪼이게 되면 표면에 전자와 정공이 발생하며, 전자는 광촉매의 표면에 있는 산소와 반응해서 슈퍼옥사이드 음이온을 생성한다. 또한 정공은 수분과 반응하여 하이드록실 라디칼을 형성하게 된다. 따라서 각종 악취물질, 바이러스, 박테리아 같은 세균 등을 분해할 수 있다. 광촉매 물질인 TiO_2는 지속 효과의 기간이 반영구적이며 기존의 산화제들보다 산화력이 커서 살균작용을 기대할 수 있다[15-17]. 기존의 광촉매 살균법에는 타이타니아 나노 입자가 사용되었으나, 본 논문에서는 거대기공을 갖는 다공질 타이타니아 입자를 사용하여 살균 효율을 높이기 위한 실험을 수행하였다. 자외선을 조사하여 광촉매 효과를 얻을 경우 강한 살균력을 기대할 수 있으며, 자외선 램프 대신 태양광을 이용하는 경우 상당한 에너지의 절감이 가능할 것이다.

본 연구에서는 자외선과 다공질 타이타니아 입자를 적용한 고초균(*B. subtilis*)의 살균 실험에 관한 정량적인 실험 결과를 얻고자 하였다. 특히 기존의 상용화된 타이타니아 나노 입자와 같은 0차원 나노 소재의 살균 효율을 극복하기 위하여 거대 기공을 갖는 다공질 타이타니아 분말을 광촉매로 활용한 살균 실험을 수행하였다. 이를 위하여 에멀젼을 제한공간으로 활용한 자기조립법에 의해 다공질 타이타니아 분말을 합성하였으며, 거대 기공의 형성을 위하여 분산 중합에 의해 합성된 폴리스티렌 입자를 고온 소성에 의해 제거하는 희생 주형법을 채택하였다. 주형 물질인 폴리스티렌의 크기를 조절하여 다공질 타이타니아 분말의 기공 크기를 제어할 수 있었으며, 이에 따른 살균 효과를 정량적으로 비교하였다.

2. 실 험

2-1. 시약

고초균 배양을 위한 액체배지 제조에는 LB Broth Miller (# 244620, BD Difco, USA)를, 고체배지의 제조에는 LB Agar Miller (# 244520, BD Difco, USA)를 사용하였다. 폴리스티렌 입자(polystyrene nanospheres)의 합성에 사용된 시약은 단량체로써 대정화금의 스티렌(styrene monomer, 99%)을, 개시제로써 Sigma-Aldrich의 α,α′-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, 99%)을 활용하였다. 공단량체로써 Aldrich Chemicals의 2-(methacryloyloxy) ethyltrimethylammoniumchloride (MTC, 72%)를, 안정화제로써 Junsei Chemicals의 polyvinylpyrrolidone (PVP, M.W.=40,000 g/mol)을 사용하였다. 반응 용매는 대정화금의 에탄올(99.9%)을 활용하였다. 다공질 타이타니아(macroporous titania) 입자의 합성에 사용된 시약으로 Aldrich Chemicals의 titanium diisopropoxideacetylacetonate [TDIP, 75% (w/v) in isopropanol]를 전구체(precursor)로, 코스넷사의 Abil EM 90을 액적의 안정화제로 활용하였다. 한편, Sigma-Aldrich의 헥사데칸(hexadecane, 99%) 또는 KANTO CHEMICAL의 테트라데칸(tetradecane, 99%)은 연속상으로, Sigma-Aldrich사의 염산(hydrochloric acid) (0.1 N)는 겔화(gelation) 반응의 촉매로 사용하였다. 타이타니아 나노 입자는 Nanostructured and Amorphous Materials, Inc.의 Titanium oxide (Anatase, 15 wt%, 5-30 nm) (7011WJWA)을 사용하였다.

2-2. 분석 기기

폴리스티렌 입자의 크기 및 크기 분포는 입도 분석기(ZETA PLUS, Marlvern Instruments)로 측정하였다. 다공질 타이타니아 분말의 표면 형상은 주사전자현미경(FE-EM, Hitachi-S4700)을 사용하여 관찰하였다.

2-3. 단분산 폴리스티렌 구형입자(polystyrene nanospheres)의 합성

폴리스티렌 비드(polystyrene nanospheres)는 Table 1의 조성에 따라 분산중합 방식으로 합성하였다. 먼저 288 nm의 입경을 갖는 단분산 폴리스티렌 구형입자를 합성하기 위해 polyvinylpyrrolidone (PVP, 40,000)가 용해된 반응 매질인 에탄올을 75 ºC로 유지되는 회분식 반응기에 첨가하였다. 이어서, styrene과 양이온 단량체인 2-(methacryloyloxy) ethyltrimethylammonium chloride (MTC)를 140 rpm으로 교반하고 있는 상태의 반응기에 첨가하였다. 개시제의 첨가 전에 반응기 내에 존재하는 산소를 제거해주기 위해 질소 퍼징을 1.5 시간 동안 진행하였고, α,α'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN)을 중합 반응기에 첨가하였다. 이후 반응을 19시간 동안 진행하였다. 558 또는 713 nm의 입경을 갖는 단분산 폴리스티렌 구형입자를 합성하기 위해 반응 온도를 85 ºC로 유지하여 분산 중합을 진행하였다. 폴리스티렌 입자의 크기 및 크기 분포는 입도 분석기(ZETA PLUS, Marlvern Instruments)로 측정하였다[18].

2-4. 다공질 TiO_2 분말의 제조

분산중합으로 합성된 폴리스티렌 구형 입자를 고형분 함량 30%를 갖도록 에탄올에 재분산시킨 후, titanium diisopropoxide bis (acetylacetonate)를 첨가하고 강한 교반 강도에서 1시간 동안 반응한다. 분산상의 제조를 위해 소량의 증류수를 첨가하고 30분 동안 추가 교반한다. 연속상으로 3 wt% 농도의 ABIL EM90을 테트라데칸에 용해시켜 제조한다. 두상의 유화를 위해 연속상과 분산상을 3:1의 부피비로 혼합하고 유화기를 이용하여 60초간 유화 후, 에멀젼(emulsion)을 증발시키는 동시에 교반시키면서 1시간 동안 90 ºC에서 가열하여 휘발성 용매를 제거한다. 얻어진 분말이 침전된 후 헥산(hexane)에 다시 분산하여 세척 후 침전과 헥산 첨가를 반복한다. 분말의 건조 후 다공성 TiO_2 형성을 위해 500 ºC에서 5시간 동안 소성하여 거대 기공을 갖는 다공질 분말을 형성한다[18].

거대 기공(macropore)을 갖는 다공질 타이타니아 구형 입자의 합

Table 1. The synthesis conditions of polystyrene beads

Average Particle Size	PVP (polyvinylpyrrolidone)	Ethanol	2-(methacryloyloxy) ethyltrimethylammoniumchloride	Styrene monomer	α,α'azobis (isobutyronitrile)	H_2O	Polymerization Temperature
288 nm	2 g	245 ml	4.2 g	40 ml	0.525 g	123 ml	75 ºC
558 nm	2.188 g	245 ml	3.36 g	40 ml	0.525 g	123 ml	85 ºC
713 nm	2.188 g	245 ml	4.2 g	40 ml	0.525 g	123 ml	85 ºC

성을 위해 자기 조립 방식이 사용되었다. 전체적인 합성 방식은 Fig. 1에 개략적으로 설명되어 있는데, 수중유 에멀젼 액적(water-in-oil emulsion droplet)이 제한공간(confining geometry)으로서 자기 조직화를 위한 전구체 물질을 포함하고 있다. 타이타니아의 전구체로는 titanum isopropoxide와 같은 유기 금속 화합물이 대표적이나, 수분에 민감하고 가수 분해 속도가 매우 빠른 전구체 물질이므로 본 연구에서는 사용하지 않았다. 본 연구에서는 반응성을 줄이기 위하여 아세틸아세톤으로 안정화된 전구체인 titanium diisopropoxideacetylacetonate (TDIP)를 사용하였다. Fig. 1(a)는 다공질 타이타니아 입자의 합성 과정을 개략도로 도식화한 것이다. 언급된 구성 성분들은 겔화(gelation)를 위해 첨가한 소량의 산과 함께 물과 에탄올의 혼합액에 분산되어 있다. 타이타니아의 전구체 물질과 더불어 폴리스티렌 구형 입자가 첨가되며, 이러한 혼합액을 테트라데칸과 같은 유상과 혼합하여 에멀젼 액적을 형성시키기 위한 유화 공정을 진행한다. 액적 내부에는 TDIP와 폴리스티렌 입자가 존재하며, 액적 상호간의 유착(droplet coalescence) 방지를 위한 유화제로는 Abil EM90이 용해되어 있는 테트라데칸을 유상(oil phase)으로 사용하여 유화시킨 후 90 ℃에서 1시간 동안 가열 공정을 진행하였다. 액적의 증발에 의한 수중유 액적은 수축되는 과정에서 발생하는 모세관 힘에 의해 전구체 물질의 자기 조직화에 의해 복합 입자가 형성되게 된다. 이어지는 고온 소성 과정을 거쳐 복합 입자로부터 폴리스티렌 입자들이 제거되며 거대 기공을 갖는 다공성 타이타니아 분말로 변환된다. Fig. 1(b)는 광촉매 살균시스템의 과정을 개략도로 도식화 한 것이다.

2-5. 다공질 TiO_2 Fiber의 제조

분산중합으로 합성된 폴리스티렌 구형 입자를 고형분 함량 20%를 갖도록 에탄올로 재분산시킨 후, polyvinylpyrrolidone (PVP, M.W. =360,000 g/mol) 1 g과 titanium diisopropoxide bis (acetylacetonate)를 2 ml 첨가 한 후 강한 교반 하에 30분 동안 반응시킨다. 0.1 N HCl 0.67 ml를 첨가하고 30분 동안 추가로 교반한다. 전기 방사 공정을 위해 사용된 전압 발생장치(HV Power Supply, Nano NC)을 사용하였으며 12 kV의 전압으로 실험하였다. 주사기에 담겨있는 용액은 syringe pump (NE300, NEWERA)에 의해 일정한 속도(20 ml/min)로 주사기 바늘의 끝으로 이동하게 된다. 주사기 바늘 끝에 맺힌 용액은 전압에 의해 jet을 형성하게 되며 평판형 콜렉터에 포집된다 [19,20].

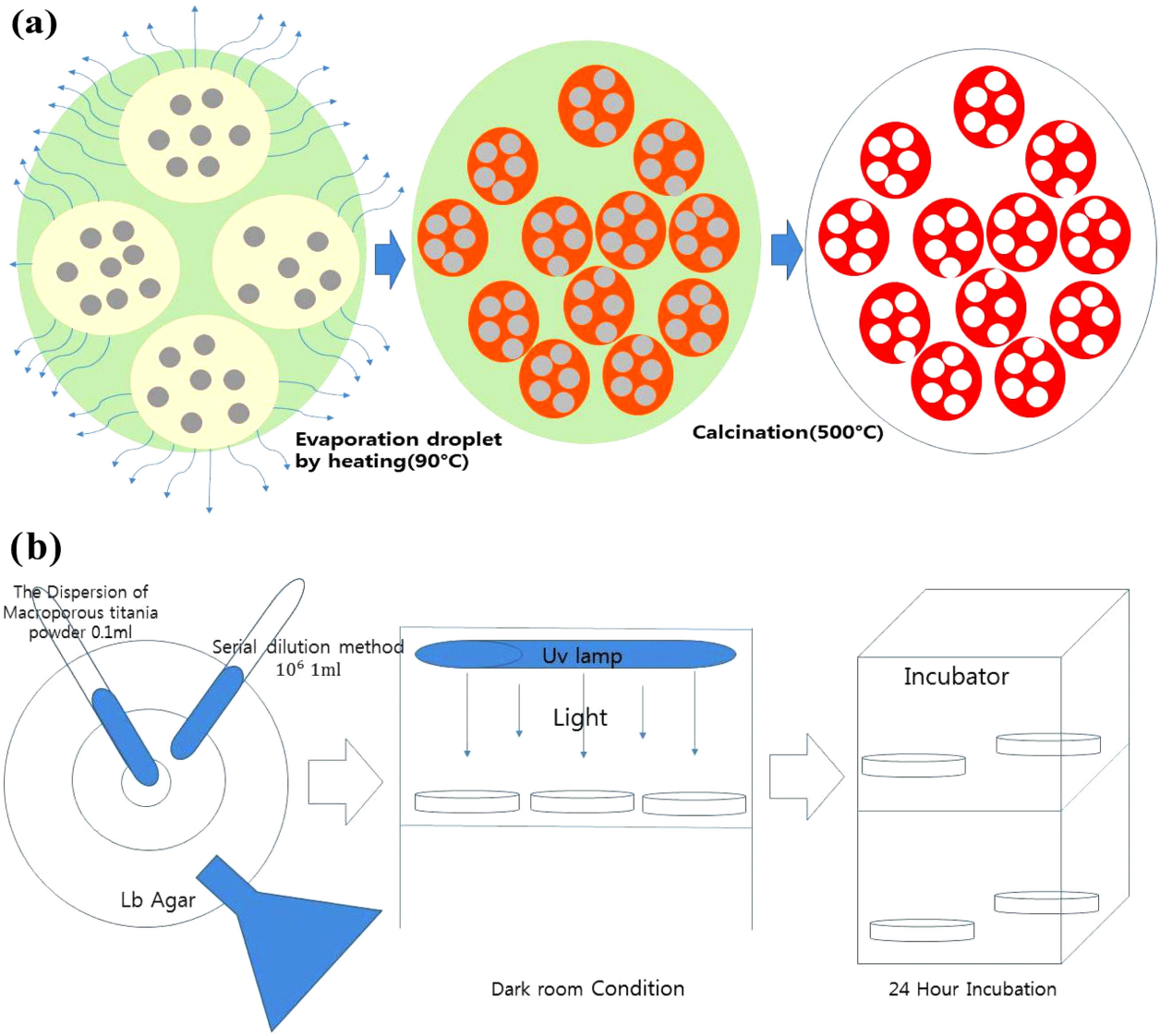


Fig. 1. (a) Schematic figure for the synthesis of macroporous titania particles and (b) photocatalytic bactericidal system.

2-6. 다공성 타이타니아 입자의 살균력 테스트

LB Broth Miller (244520, Difco™) 200 ml을 오토클레이브(Auto Clave-ST-G series, JEIO tech)를 사용하여 멸균(121 ºC, 15 min) 후 고초균(KCTC 2023)을 접종하였다. 접종 후 배지는 교반배양기(Shanking Incubator. JEIO tech)에서 18시간 배양하였다[21]. 고초균 배양액은 10~10^7배로 희석하였으며 희석액 각각은 LB 한천배지를 사용하여 주입평판법을 수행하였다. 고초균 접종 배지는 37 ºC 배양기에서 24시간 배양 후 균수 측정을 실시하였다.

다공성 타이타니아 분말의 살균력을 측정하기 위해 다음과 같은 방법을 사용하였다. 증류수 10 ml에 타이타니아 분말 0.02 g을 첨가 후 초음파 세척기에서 10분간 분산시켰다. 제조된 타이타니아 혼합액 0.1 ml와 18시간 액체 배양한 고초균액 1 ml를 페트리디쉬에 분주 후 주입평판법을 수행하였다. 타이타니아와 고초균 첨가 배지는 굳힌 후 차광상태에서 UV 램프(G30 T8, Sankyo)를 각각 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60분 조사하였다. UV 조사 후 배지는 37 ºC 배양기(Incubator, JEIO tech)에서 24~48시간 배양 후 균수 측정을 실시하였다.

다공성 타이타니아 분말 0.02 g과 증류수 10 ml 혼합액 0.1 ml 와 10^5 연속희석법 균액 1 ml를 고체배지에 주입평판법으로 접종한다. 고체배지를 도포하고 본 논문에서 도말평판법이 아닌 주입평판법을 사용한 이유는 균액을 1 ml 이상 사용할 경우, 도말평판법은 균액들이 고체배지에 도말과 흡착이 되지 않아 균이 제대로 성장하지 못하기 때문이다[22]. 5분 동안 기다린 후에 오버레이 과정을 거친다. 오버레이 과정이 끝나면 실험장소를 모든 빛이 차단된 암실 상태로 유지하고 클린 벤치에서 UV 램프를 사용하여 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60분 시간의 간격으로 자외선을 조사한다. 완료된 샘플은 배양기(Incubator, JEIO tech)에 24시간 배양한다. 세균수의 측정은 평판계수법을 사용하였다. 적정기간 배양한 콜로니수가 30 내지 300의 범위로 생성된 동일 희석배율의 평판배지를 선정하여 숫자를 세고 평균을 구한다. 평균 세균수에 희석비율을 곱하면 원래의 시료 1 ml(약 1 g)에 존재하는 세균 중 콜로니 형성능이 있는 살아있는 세균의 평균수를 구할 수 있으며 그 결과는 Table 3에 나타내었다 [23].

3. 결과 및 고찰

Fig. 2의 (a), (b), (c)는 주형 물질(templating materials)로 활용되는 단분산 폴리스티렌 구형입자로, 분산 중합의 조건을 조절하여 직경이 288, 558, 713 nm로 다르게 합성하였다. Fig. 2(a)는 288 nm의 직경을 갖는 단분산 폴리스티렌 구형입자의 주사 전자 현미경(scanning electron microscope, SEM) 이미지로, 단분산 구형 입자들이 균일한 크기로 합성되었음을 확인할 수 있다. Fig. 2(b)는 588 nm의 직경을 가진 폴리스티렌 구형 입자, Fig. 2(c)는 713 nm의 폴리스티렌 구형 입자의 SEM 이미지로, PVP를 안정화제로 활용하였다. 또한 분산중합 조건을 조절하여 폴리스티렌 입자의 입도가 제어될 수 있음을 확인하였다. 주사전자현미경을 활용한 고분자 입자의 관찰 외에, 폴리스티렌 입자의 크기 및 크기 분포는 입도 분석기를 활용하여 측정하였다. Fig. 2(a)의 입도 분포 그래프의 평균은 288 nm를, Fig. 2(b)의 입도 분포 그래프의 평균은 588 nm를, Fig. 2(c)의 입도 분포 그래프의 평균은 713 nm을 나타낸다. 이러한 폴리스티렌 입자를 주형 물질로 다공질 소재를 제조하는 공정은 콜로이드 주형법으로 불리우며, 주형으로 활용되는 고분자 입자의 크기는 개념

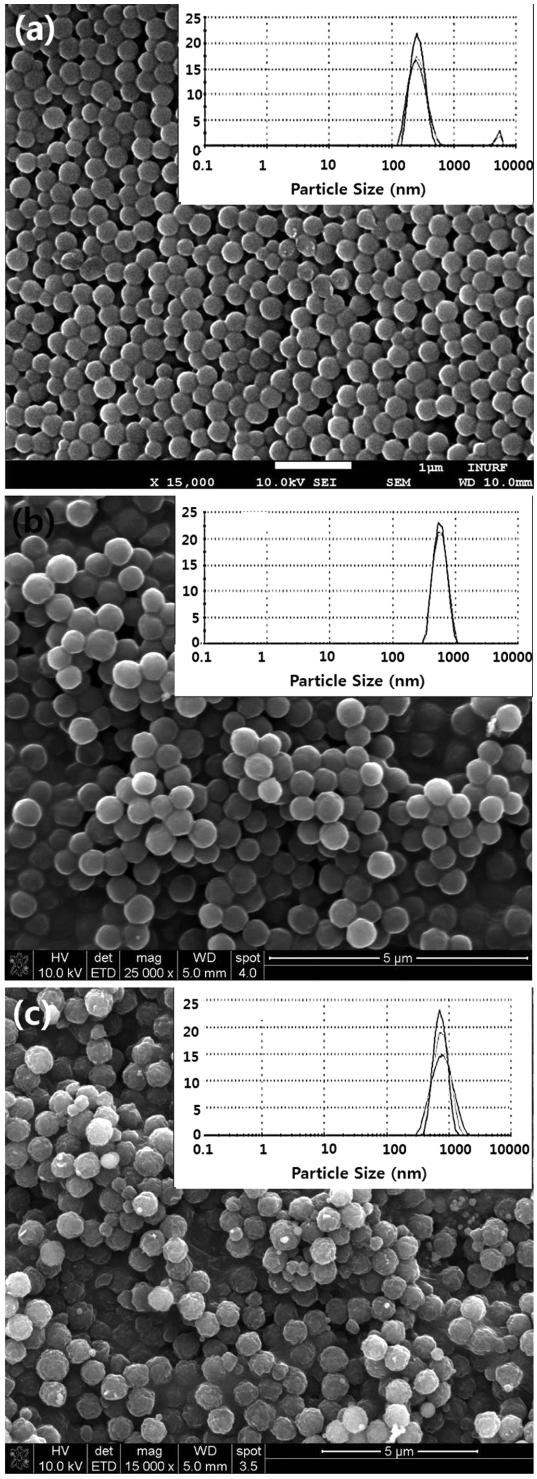


Fig. 2. The size distribution of polystyrene nanospheres with (a) 288 nm, (b) 558 nm, and (c) 713 nm in diameter.

적으로 제한이 없으며 기공 크기의 조절이 용이하다는 장점을 들 수 있으므로, 본 논문에서와 같은 살균 소재 뿐 아니라 태양전지의 전극 소재 등 다양한 응용 분야에 적용되고 있다[24].

Fig. 3은 합성된 다공성 타이타니아 분말의 SEM 이미지이다. 다공질 타이타니아 입자들의 형상은 전체적으로 구형인데, 이는 구형의 에멀젼 액적들이 수축되는 방식으로 합성되어 야기된 것으로 예상할 수 있는 형상이다. SEM 이미지에서 확인할 수 있는 바와 같

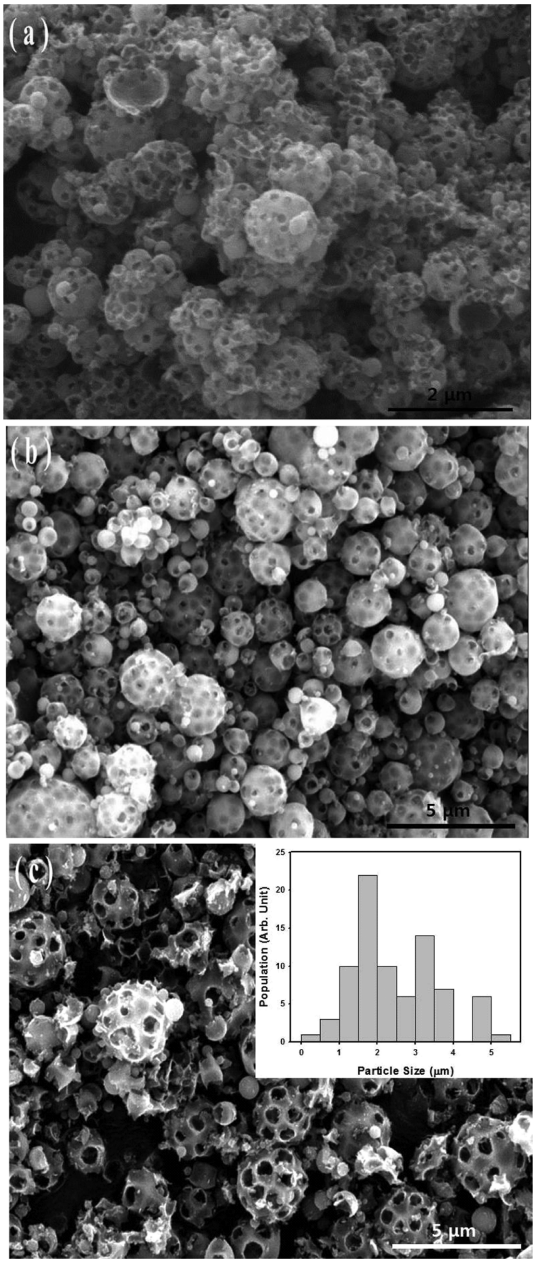


Fig. 3. SEM image of macroporous TiO_2 powder made using polymer particles with (a) 288 nm, (b) 558 nm, and (c) 713 nm in diameter. The inset figure in (c) displays the size distribution of the porous particles.

이, 다공질 구조체를 가진 타이타니아 분말은 소성 공정을 통한 폴리스티렌 입자의 제거에 의해 형성된 것을 확인할 수 있다. Fig. 3(a)는 288 nm의 크기를 갖는 단분산 폴리스티렌 구형입자를 사용하여 합성한 다공성 타이타니아 분말의 SEM 이미지로, 거대 기공의 존재를 전자현미경 이미지로부터 확인할 수 있다. Fig. 3(b)는 588 nm의 입경을 갖는 단분산 폴리스티렌 구형입자를 주형으로 사용하여 만든 다공성 타이타니아 분말의 주사전자현미경 이미지이며, Fig. 3(c)는 713 nm의 입경을 갖는 단분산 폴리스티렌 구형입자를 사용하여 제조한 다공성 타이타니아 분말의 주사전자현미경 이미지로, 주형 물질의 크기에 따라 거대 기공의 크기를 제어할 수 있음을 확인할 수 있다. Fig. 3(c)에 삽입된 그래프는 713 nm의 입경을 갖는 폴리스

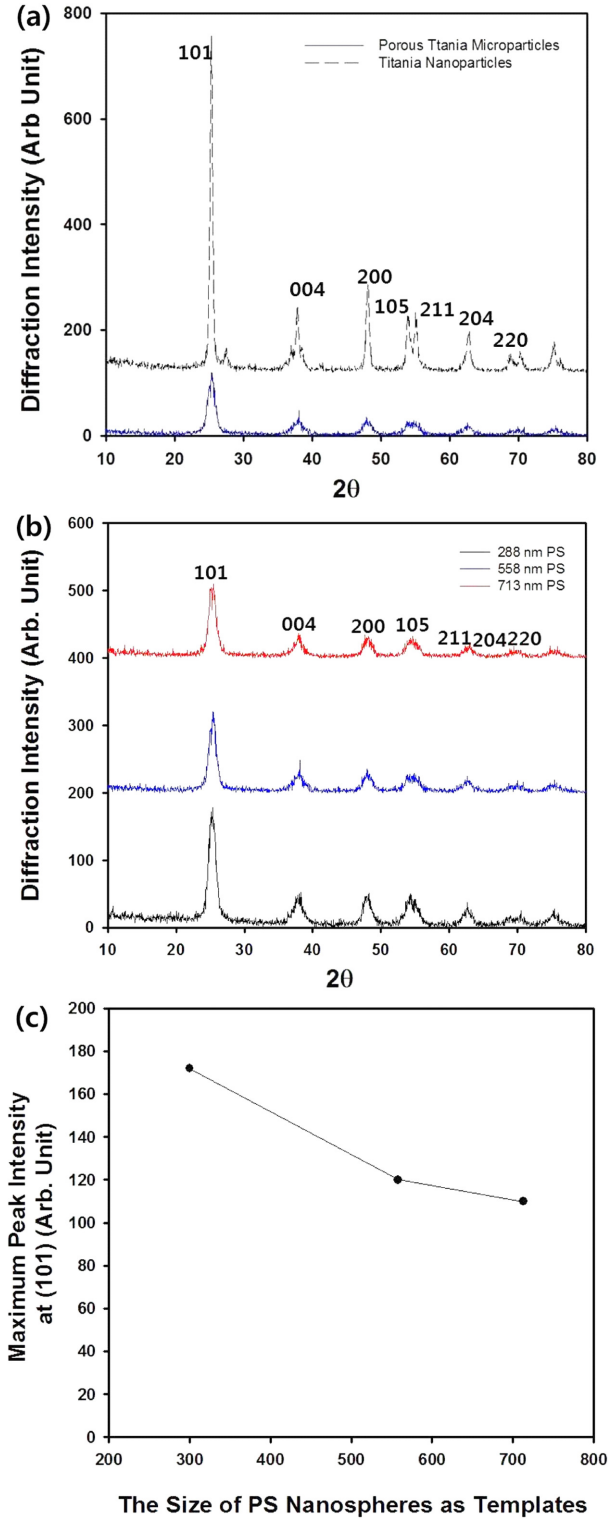


Fig. 4. (a) XRD analysis result of macroporous titania particles fabricated using polystyrene nanospheres with 558 nm in diameter (solid line). The XRD pattern of commercial titania nanoparticles is also included as dotted line. (b) The XRD pattern of macroporous titania microparticles. (c) The Maximum peak Intensity as a function of the size of macropores.

티렌 입자를 주형으로 활용하여 합성한 다공질 타이타니아 분말의 크기 분포를 나타낸 것으로, 평균 입경은 약 2.41 μm로 측정되었다. 이를 통해 다공질 타이타니아 분말은 마이크로미터 크기의 입도를

보이므로, 타이타니아 나노 입자와 달리 피부 침투에 따른 독성이 발현될 우려가 적을 것으로 예상된다. Fig. 4a는 588 nm의 입경을 갖는 다공질 타이타니아 분말의 엑스선 회절 분석 결과이다. 회절 패턴으로부터 TDIP를 전구체 물질로 활용한 자기조립 및 소성 결과 얻어진 다공질 타이타니아 분말은 아나타제 결정상(anatase phase)를 갖으며, 상용화된 타이타니아 나노 입자와 유사한 결정 패턴을 갖음을 확인할 수 있다. 이는 500 °C의 소성 온도에서 얻어질 수 있는 결정상으로 소성 온도를 더욱 높일 경우 루타일 결정상(rutile phase)이 얻어질 수도 있으나, 광촉매 효과가 더욱 우수한 아나타제 결정상이 본 연구의 목적인 살균 실험에는 적합하다고 판단된다. Fig. 4b는 Fig. 3의 SEM 이미지에 나타낸 다공질 타이타니아 분말의 기공 크기에 따른 엑스선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다. 주형물질로 활용된 폴리스티렌 입자의 크기가 감소할수록 다공질 타이타니아 분말의 기공 크기는 감소하며, 이에 따른 엑스선 회절 패턴의 강도도 증대됨을 확인할 수 있다. 이는 기공 크기의 증가에 따른 결정성의 감소에 기인한 것으로 예상된다[25]. 다공질 타이타니아 분말의 기공 크기에 따른 엑스선 회절 피크의 세기로부터 반치폭(FWHM)을 측정할 수 있었으며, Scherrer 식을 적용한 결정립의 크기를 계산하여 Table 2에 정리하였다. 이를 통해 기공 크기의 감소에 따른 반치폭의 감소 및 결정립의 크기가 증가하는 경향을 확인할 수 있다. Table 2에는 기공 크기에 따른 비표면적 데이터가 함께 정리되어 있으며, 주형으로 활용된 폴리스티렌 입자의 크기가 288 nm인 경우 BET 표면적이 201.06 m^2/g으로 가장 넓게 측정되었고, 558 nm 및 713 nm의 입경을 갖는 폴리스티렌 입자를 주형으로 합성한 다공질 타이타니아 분말의 비표면적은 178.87 및 181.48 m^2/g으로 큰 차이를 보이지는 않는 것으로 측정되었다. 한편, 다공질 타이타니아 분말의 엑스선 회절 강도의 상대적인 세기는 Fig. 4(c)에 나타내었으며, 기공 크기가 감소할수록 상대적인 회절 강도가 증가하여 결정성이 향상됨을 확인하였다. Fig. 5(a)는 상용화된 타이타니아 나노 입자의 주사전자현미경 이미지다. 나노 입자는 침전이 거의 없는 잘 분산된 상태로 존재하지만, SEM 관찰을 위한 시료의 건조 과정에서 응집된 분말의 형태로 관찰되었다. 개별 입자의 경우 직경 5 내지 30 nm 안팎의 구형으로 존재함을 SEM 이미지로부터 확인할 수 있다. Fig. 5(a)에 삽입된 입도 분포 그래프는 상용화된 타이타니아 입자 분산액에 대하여 측정된 결과로, 나노 입자의 응집에 의해 평균 입경이 278 nm로 얻어졌음을 확인할 수 있다. Fig. 5(b)는 490 nm의 입경을 갖는 단분산 폴리스티렌 구형입자를 활용하여 제조한 다공성 타이타니아 섬유의 SEM 이미지다. 미세 섬유의 내부에 폴리스티렌 입자가 제거되어 형성된 거대 기공이 존재함을 확인

Table 2. FWHM and crystallite size of macroporous titania particles according to the size of macropores

Macropore size	PS 288 nm	PS 558 nm	PS 713 nm
FWHM (2θ)	1.29515	1.31452	1.32508
Crystallite size (nm)	14.61	14.4	14.3
BET surface area (m^2/g)	201.06	178.87	181.48

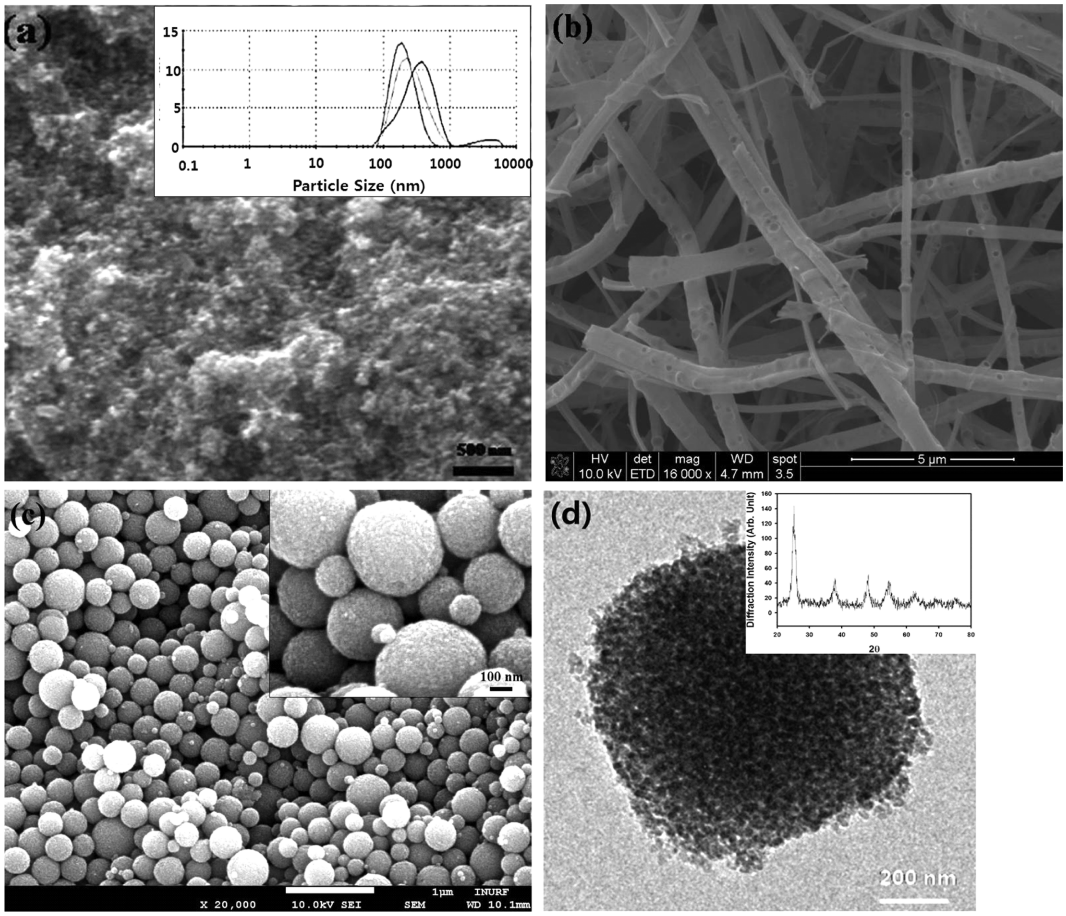


Fig. 5. SEM image of (a) commercial titania nanoparticles, (b) macroporous titania fibers, (c) spherical titania microparticles. and (d) TEM image and XRD analysis resut of titania microspheres.

할 수 있었다. 다공질 미세 구조를 형성함으로 인해 기존의 섬유질 소재에 비하여 큰 비표면적을 가질 것이라는 것을 예상할 수 있다. Fig. 5(c)는 본 연구에서 살균 실험을 위한 광촉매로 활용된 구형 타이타니아 분말의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 이러한 타이타니아 구형 입자의 합성에는 폴리스티렌 입자가 주형으로 활용되지 않았으므로, 거대 기공을 갖지 않는 단순 구형 입자로 합성되었음을 Fig. 5(c)에 삽입된 확대 사진에서 확인할 수 있다. 또한 수백 나노미터 이상의 크기를 갖는 거대 기공이 존재하지 않는 비다공질 구조를 갖는 타이타니아 구형 분말이므로 Fig. 3의 SEM 이미지에 나타낸 거대 기공을 갖는 타이타니아 분말에 비하여 입도가 상당히 줄어들었음을 확인할 수 있다. 이는 주형 물질이 합성 과정에 도입되지 않았으므로 타이타니아 전구체 물질만 에멀젼 내에서 자기조립을 거쳐 구형 분말을 형성하기 때문으로 파악된다[26]. Fig. 5(d)는 타이타니아 구형 분말의 TEM 이미지 및 엑스선 회절 분석 결과를 나타내고 있으며, 아나타제 상의 미세한 결정자들이 마이크로미터 크기의 구형 분말을 형성하고 있음을 확인할 수 있다.

타이타니아로 구성된 광촉매 소재의 살균력을 비교하기 위해 서로 다른 8가지 방법으로 살균 실험을 진행하였다(Fig. 6). 구체적으로 언급하면, (1) 다공성 TiO_2 입자와 UV 램프를 사용하지 않고 측정한 것, (2) UV 램프만 사용하여 측정한 것, (3) 288 nm의 입경을 갖는 단분산 폴리스티렌 입자를 주형으로 사용하여 합성한 다공질 TiO_2 분말과 UV 램프를 사용하여 살균한 것, (4) 558 nm의 입경을 갖는 단분산 폴리스티렌 입자를 주형으로 사용하여 합성한 다공질 TiO_2 분말과 UV 램프를 사용하여 살균한 것, (5) 713 nm의 입경을 갖는 단분산 폴리스티렌 입자를 주형 물질로 사용하여 합성한 다공질 TiO_2 분말과 UV 램프를 사용하여 살균한 것, (6) 490 nm의 입경을 갖는 단분산 폴리스티렌 구형입자를 주형 물질로 사용하여 합성한 다공질 TiO_2 섬유와 UV 램프를 사용하여 살균한 것, (7) 상용화된 TiO_2 나노입자와 UV 램프를 사용하여 살균한 것, (8) 거대기공을 갖지 않는 구형 타이타니아 분말과 UV 램프를 사용하여 살균한 방법으로 실험하였다.

Fig. 6(a)를 통해 광촉매인 TiO_2와 UV 램프를 사용하지 않고 측정한 경우, 초기집락은 총 210 개였으며 1 시간 후 최종집락은 300개를 넘어서는 것으로 나타났다. 즉, 광촉매가 첨가되지 않고 자외선 조사도 가하지 않은 샘플은 1시간 후에 최종 집락의 수가 오히려 증가하는 등 고초균의 증식이 관찰되어 살균 효과가 없다는 점을 확인할 수 있었다. 이는 살균 효과를 기대할 수 있는 광촉매에 의한 활성 화학종의 생성 및 자외선에 의한 고초균의 파괴가 전혀 진행되지 않으므로, 세균의 증식만 관찰된 것으로 설명될 수 있다. Fig. 6(b)는 UV 램프로만 살균한 것에 대한 사진으로, 1시간 후 최종집락은 158개로 초기 210개의 집락에 비하여 감소한 것으로 나타났으며 고초균에 대한 UV 램프의 살균 효과를 확인할 수 있었다. 자외선이 조사되는 과정에서 고초균이 파괴되어 증식이 억제되는 것으로, 식기 등의 살균을 위해 응용되고 있는 자외선 살균의 원리가 적용된 것으로 고려될 수 있다. Fig. 6(c)는 288 nm의 입경을 갖는 폴리스티렌 입자를 주형으로 사용하여 합성한 다공질 TiO_2 분말과 UV 램프를 사용하여 살균한 샘플의 사진을 나타낸다. 이 경우 1시간 후의 최종집락은 총 99개로 나타났으며, 단순히 자외선 램프만 활용하여 살균한 Fig. 6(b)의 결과에 비하여 살균 효과가 대폭 향상되었음을 확인할 수 있다. 이는 다공질 타이타니아 분말에 의해 자외선 분위기에서 고초균에 유해한 활성 산소 및 수산기와 같은 물질이 발생하고, 단순히 자외선만 조사한 경우에 비하여 살균 효과를 증가시키기 때문에 나타나는 결과로 해석된다. Fig. 6(d)는 558 nm의 입경을 갖는 폴리스티렌 입자를 주형 물질로 사용하여 합성한 다공질 TiO_2 분말과 UV램프를 사용하여 살균한 샘플에 대한 사진을 나타내고 있다. 1시간 후에 최종집락은 총 104개로 나타났으며, 자외선 처리만 거친 샘플에 비하여 우수한 살균 효과가 얻어짐을 확인할 수 있다. 하지만 Fig. 6(c)의 결과에 비하여 1시간 후에 집락의 수가 다소 많은 것을 알 수 있는데, 이는 광촉매로 활용된 다공질 타이타니아 분말의 기공 크기가 288 nm에서 558 nm로 증가되었기 때문으로 해석된다. 주형 물질로 활용된 폴리스티렌 입자의 입도 증가는 다공질 타이타니아 입자에 포함된 거대 기공의 크기 증가 외에 비표면적의 감소를 야기하므로, 활성을 갖는 화학종의 양이 감소할 것이다. 이로 인해 살균 효과가 Fig. 6(c)에 비하여 다소 감소한 것으로 해석된다. 이는 Table 2에 나타낸 기공 크기 증대에 따른 비표면적의 감소(201.06에서 178.87 m^2/g)에 따른 데이터로도 뒷받침된다. Fig. 6(e)는 713 nm의 입경을 갖는 단분산 폴리스티렌 입자를 사용하여 합성한 다공질 TiO_2 분말과 UV 램프를 사용하여 살균한 샘플의 사진을 나타낸 것이다. 1시간 후의 최종 집락은 총 112개로 나타났으며, Fig. 6(d)의 결과에 비하여 고초균의 집락수가 다소 증가되었음을 확인할 수 있다. Table 2에 따르면 주형으로 활용된 폴리스티렌 입자의 입도가 558에서 713 nm로 증대된 경우 비표면적의 차이가 거의 없으므로, 살균력의 감소가 다공질 타이타니아 분말의 비표면적 변화에 따른 영향이라고 해석되기에는 어려우며, Fig. 4(c)에 나타낸 기공 크기 증대에 따른 다공질 타이타니아 분말의 결정성 감소로 인해 야기된 현상으로 해석된다. 광촉매의 활성은 결정성의 증대에 따라 향상될 수 있으므로, 기공 크기가 713 nm로 증대된 경우 다공질 분말의 결정성 감소에 의해 살균력 또한 감소된 것으로 판단된다[27]. 하지만 Fig. 6(e)의 결과도 단순히 자외선 조사만 수행한 경우에 비해서는 더욱 우수한 살균 효과를 갖는 것을 알 수 있는데, 이는 다공질 타이타니아 분말의 광촉매 효과 및 이를 활용한 살균 효과가 의미 있는 수치로 검증되었음을 의미하는 것이다. Fig. 6(f)는 490 nm의 입경을 갖는 폴리스티렌 입자를 사용하여 합성한 다공질 TiO_2 섬유와 UV 램프를 사용하여 살균한 샘플의 사진을 나타낸다. 이 경우 최종집락은 124개로 나타났으며, 다공질 타이타니아 분말과 유사한 수준의 살균 효과를 보임을 확인할 수 있다. 한편, Fig. 6(g)는 상용화된 타이타니아 나노 입자 및 UV 램프를 활용하여 살균한 샘플의 사진을 나타내고 있다. 이 경우 1시간 후의 최종 집락은 총 118개로 나타났다. 따라서 기존에 수처리용 광촉매로 빈번하게 활용되던 타이타니아 나노 입자는 우수한 살균 효과를 보임을 확인할 수 있으나, 다공질 타이타니아 분말 및 다공질 타이타니아 섬유에 비하여 살균 효과는 다소 떨어짐을 알 수 있다. 이를 통해 기존의 나노 입자에 비하여 본 연구진에 의해 제조된 다공질 타이타니아 소재의 광촉매 효과 및 살균 효율이 더욱 우수함을 확인하였다.

본 연구에서 활용된 다공질 타이타니아 및 상용화된 타이타니아 나노 입자는 살균 효과가 우수한 아나타제 결정상을 갖으며, 고초균 제거에 대한 살균력에 있어서도 아나타제 결정상이 좋은 활성을 나타내는 것으로 보인다[28-30].

Fig. 7(a)는 자외선 조사 및 타이타니아 광촉매를 활용하지 않은 시료의 균주 수 변화 및 자외선 조사만 수행한 샘플의 결과를 나타낸 것이다. 타이타니아 광촉매와 자외선 램프의 활용이 모두 이루

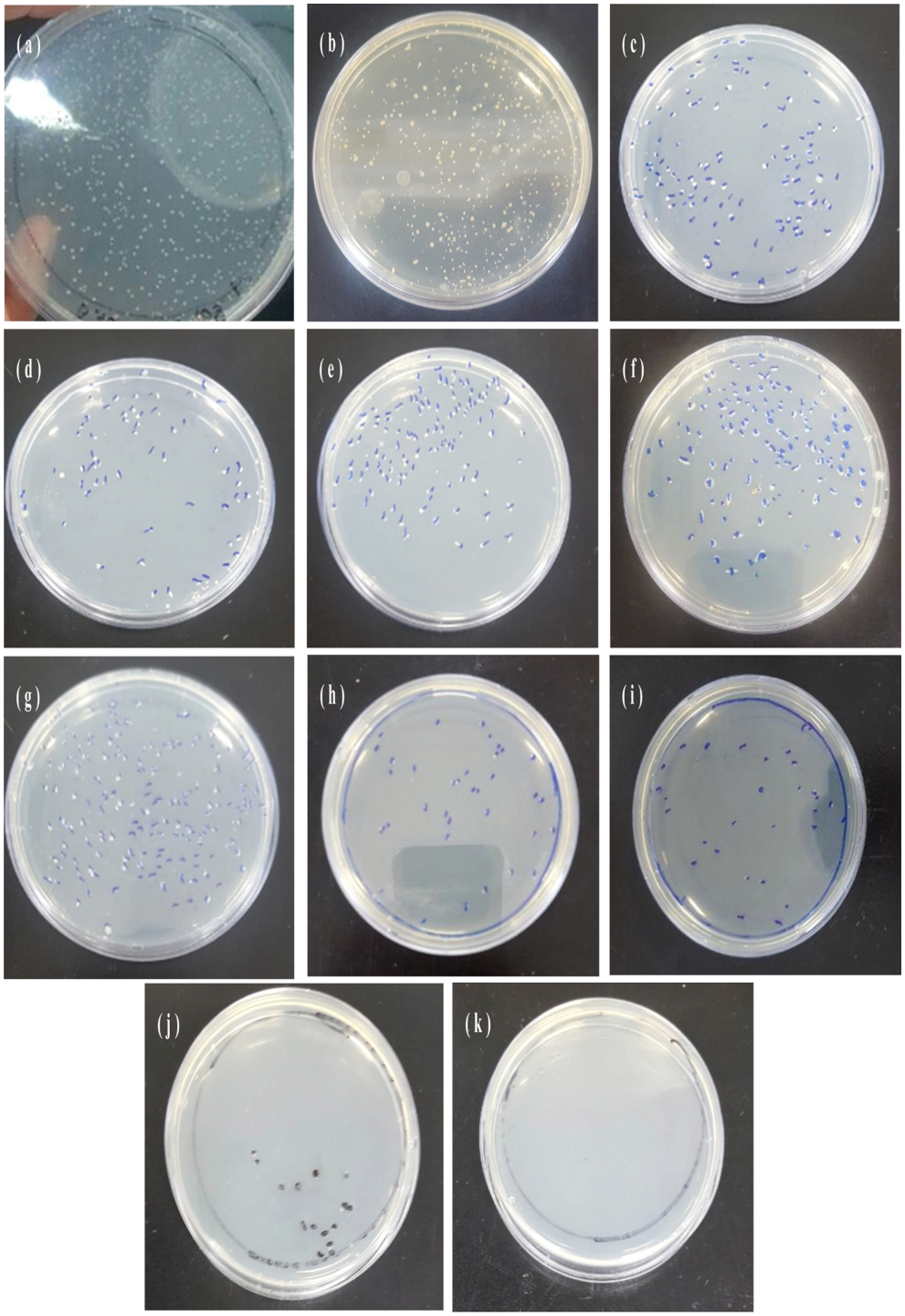


Fig. 6. The photograph of the colony of *B. substilis*. (a) The sample without using TiO_2 and UV lamp. (b) Sterilized by UV lamp only (c) Sterilized by using macroporous TiO_2 powder made of polymer particles with 288 nm in diameter and UV lamp (d) Sterilized by using macroporous TiO_2 powder made of polymer particles with 558 nm in diameter and UV lamp (e) Sterilized with macroporous TiO_2 powder made of polymer particles with 713 nm in diameter and UV lamp (f) Sterilized by using macroporous TiO_2 fibers made using polymer particles with 490 nm in diameter and UV lamp (g) Sterilized with commercial TiO_2 nanoparticles and UV lamp (h) A macroporous TiO_2 powder made using polymer particles with a diameter of 558 nm was dissolved in 3.5 wt% hydrogen peroxide and sterilized with an UV lamp (i) A macroporous TiO_2 powder made using polymer particles with the diameter of 558 nm was dissolved in 1.75 wt% hydrogen peroxide and sterilized with an UV lamp (j) A macroporous TiO_2 powder made using polymer particles with the diameter of 558 nm was dissolved in 5 wt% hydrogen peroxide and sterilized with an UV lamp (k) A macroporous TiO_2 powder made using polymer particles with the diameter of 558 nm was dissolved in 7 wt% hydrogen peroxide and sterilized with an UV lamp.

어지지 않은 경우 시간에 따라 균주의 수가 초기의 1.5배까지 증가함을 확인하였다. 하지만 광촉매를 투입하지 않고 자외선 조사만 수행한 경우에는 초기의 0.8배 수준까지 균주의 수가 감소함을 알 수 있다. 이는 자외선에 의한 고초균의 파괴가 진행되어 증식이 다

소 억제됨으로써 얻어진 결과로 해석된다. 비교를 위하여 거대 기공을 갖지 않는 구형 타이타니아 분말(titania microsphere)을 광촉매로 활용한 경우 고초균의 수를 Fig. 7(a)의 그래프에 함께 삽입하였으며, 자외선만 조사한 경우와 살균 효과는 거의 차이가 없음을 확인하였다. 이는 다공질 구조를 갖지 않는 구형 타이타니아 분말의 광촉매 효과에 기반한 살균력이 미미함을 나타내는 결과로 해석된다. 한편, 전기 방사로 제조한 다공질 타이타니아 섬유를 광촉매로 사용한 경우의 균주 수의 변화를 같은 그래프에 삽입하였다. 이 경우 시간에 따라 고초균의 수가 점차적으로 감소되는 것을 확인할 수 있으며, 다공질 구조를 갖는 타이타니아 섬유의 광촉매 효과에 의해 발생한 활성 물질들이 세균의 증식을 억제하고, 자외선 조사만 수행하는 경우에 비하여 부가적인 살균 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다. Fig. 7(b)는 0분부터 60분까지 UV 조사 시간에 따른 다공질 TiO_2 분말의 살균력을 나타내고 있다. 그래프에 나타낸 결과와 같이 다공성 TiO_2 입자를 광촉매로 활용하여 살균한 샘플들은 시간에 따라 고초균의 수가 점차적으로 감소되는 것을 확인할 수 있다. 그 중에서도 주형 물질인 단분산 폴리스티렌 구형입자의 크기가 작아질수록 살균력이 더 우수하다는 것을 확인할 수 있다. 다공질 타이타니아 분말의 합성에 활용된 고분자 입자의 입도 감소는 다공질 타이타니아 분말에 포함된 거대 기공의 크기 감소 및 비표면적 증가를 야기하므로, 자외선을 조사할 경우 활성을 갖는 화학종의 양이 증가할 것이며, 이에 따른 고초균의 살균 효과 역시 향상되리라 예상된다. 또한 Fig. 4(c)와 같이 기공 크기가 증가할 경우 타이타니아 광촉매의 결정성이 감소하므로, 이에 따른 광촉매 활성 및 살균력 역시 감소하는 것으로 예상된다. Fig. 7(c)는 다공질 TiO_2 입자를 광촉매로 활용하여 자외선을 60분 동안 조사하였을 때 남아 있는 고초균의 수를 비교한 결과이다. 비교 결과 주형 물질인 단분산 폴리스티렌 구형 입자의 크기에 따라 다공질 TiO_2 입자의 살균력이 각기 다르게 나타남을 확인할 수 있으며, 단분산 폴리스티렌 구형 입자의 크기가 작아질수록 살균력이 더 우수하다는 결론을 얻었다. 폴리스티렌 구형 입자를 주형 물질로 활용하지 않고 합성한 구형 타이타니아 분말은 다공질 구조를 갖지 않으므로, 광촉매 현상에 기반한 살균력이 가장 떨어짐을 확인하였다. 이는 살균력을 향상시키기 위하여 반드시 거대 기공과 같은 다공질 미세 구조가 요구됨을 반영하는 결과이다. Table 3을 통해 다공질 TiO_2 입자의 합성에 활용된 단분산 폴리스티렌 구형 입자의 크기가 작아질수록 살균력이 더 증가한다는 것을 확인할 수 있다.

또한 Table 4의 결과를 통해 입도 288 nm의 단분산 폴리스티렌 구형 입자를 주형 물질로 활용하여 합성한 다공질 TiO_2 입자를 살균 용도로 주입하고, 60분 동안 자외선을의 조사하였을 때 상용화된 TiO_2 나노입자 보다 최대 0.95%의 추가 살균력을 얻었음을 확인할 수 있다. 사멸율 계산을 통해 이를 균수로 환산하면 초기 균의 수 $(210\times10^5)\times0.95(\%)/100=199{,}500$ 마리의 균을 추가 살균할 수 있다는 결론이 나온다. 한편, 사멸율은 (1-살균 후 균수/초기 균수) × 100(%)로 구할 수 있다. 288 nm의 단분산 폴리스티렌 구형 입자를 주형 물질로 활용하여 합성한 다공질 TiO_2 입자의 사멸율이 상용화된 TiO_2 나노 입자에 비하여 0.95% 만큼 뛰어나다는 결과가 얻어지는 것이다. 최종집락에 포함된 균의 개수를 통해 상용화된 타이타니아 나노입자에 비하여 다공질 TiO_2 분말의 광촉매 활성과 살균 효과가 우수함을 확인하였다.

Fig. 8(a)는 과산화수소를 첨가하고 다공질 TiO_2 분말을 살균을

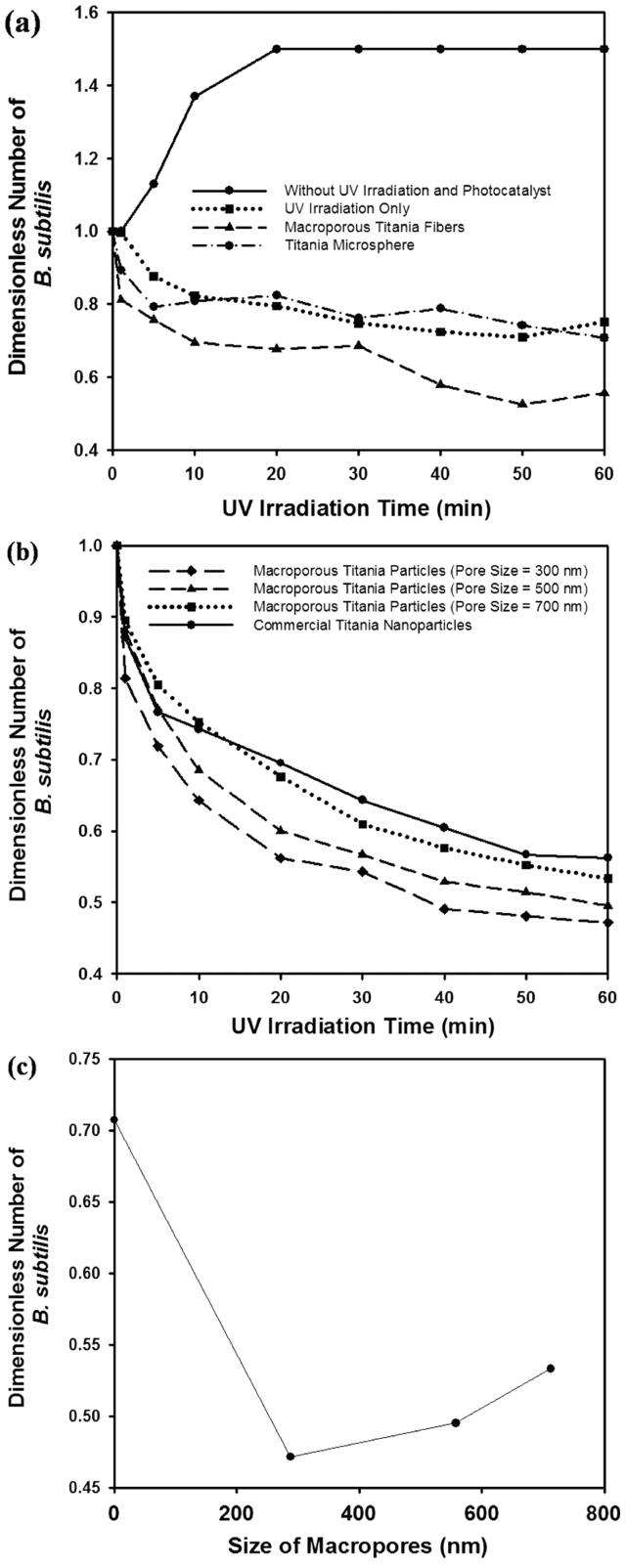


Fig. 7. (a) Dimensionless number of *B. substilis* without using UV lamps and titania photocatalyst. The data obtained using spherical titania microspheres and macroporous titania fibers as photocatalyst were also included for comparison. (b) The measured bactericidal power of macroporous TiO_2 powder as a function of UV irradiation time. (c) Dimensionless Number of *B. substilis* remaining after 60 minutes as a function of the size of macropores.

Table 3. The number of *B. subtilis* remained after 60 min without H_2O_2

Experimental group	UV lamp irradiation time 60 min (*B. subtilis*)							
	Control Group	UV lamp only	spherical titania microspheres + UV lamp	PS 288 nm + UV lamp	PS 558 nm + UV lamp	PS 713 nm + UV lamp	macropous titania fiber + UV lamp	Commercial Titania Nanoparticle + UV lamp
Number of standard bacteria	210×10^6	210×10^6	198×10^6	210×10^6	210×10^6	210×10^6	223×10^6	210×10^6
Number of colonies (after 60 minutes/Initial number of colonies)	315/210	158/210	140/198	99/210	104/210	112/210	124/223	118/210
Number of *B. subtillis* (CFU/ml)	3.15×10^7	1.58×10^7	1.40×10^7	9.9×10^6	1.04×10^7	1.12×10^7	1.24×10^7	1.18×10^7

Table 4. The survival and removal percentage *of B. substilis*

Experimental group	UV lamp irradiation time 60 min (*B. subtilis*)							
	Control Group	UV lamp only	spherical titania microspheres +UV lamp	PS 288 nm +UV lamp	PS 558 nm +UV lamp	PS 713 nm +UV lamp	macroporos titania fiber +UV lamp	Commercial Titania Nanoparticle +UV lamp
Survival percentage (%)	150	75.24	70.7	47.14	49.52	53.33	55.60	56.19
Removal percentage (%)	-50	24.76	29.3	52.86	50.08	46.67	44.40	43.81

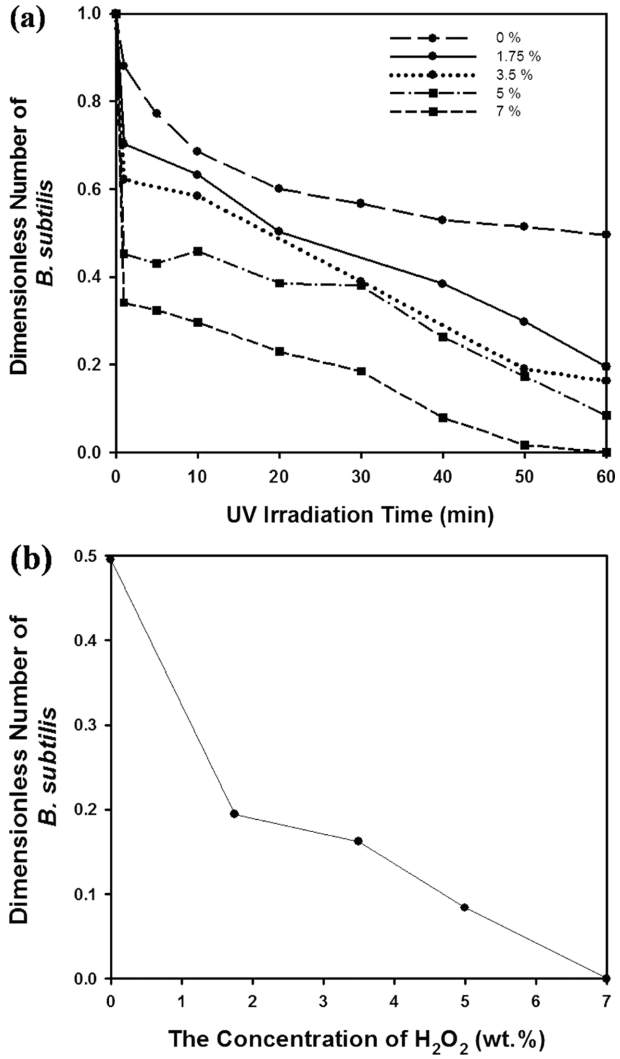


Fig. 8. (a) Dimensionless number of *B. substilis* as a function of UV irradiation time. Macroporous titania particles having the pore size with 588 nm was used as photocatalyst. Aqueous hydrogen peroxide solutions with 1.75, 3.5, 5, and 7 wt% were used as dispersion medium. (b) Dimensionless Number of *B. substilis* remaining after 60 minutes as a function of the concentration of H_2O_2.

위한 광촉매로 사용하여 0분부터 60분까지 UV 조사시킨 시료의 시간에 따른 살균력을 나타내고 있다. 그래프에 나타낸 결과와 같이 다공성 TiO_2 분말을 과산화수소 수용액에 분산시킨 샘플을 활용하여 살균한 샘플들은 자외선 조사 시간에 따라 고초균의 수가 현저히 감소되는 것을 확인할 수 있다. 또한 과산화수소의 농도가 커질수록 살균력이 더 우수하다는 것을 확인할 수 있다. 과산화수소의 광촉매 반응을 통하여 OH 라디칼을 생성하며, 촉매인 TiO_2 입자에 일정 범위의 자외선이 조사되면 TiO_2 표면에서 강한 산화반응을 유발하는 반응 인자로 작용하여 유기물질의 산화를 촉진하게 된다. 따라서 과산화수소의 농도를 늘려서 자외선을 조사할 경우 활성을 갖는 화학종의 양이 증가할 것이며, 이에 따른 고초균의 살균 효과 역시 향상된 것으로 해석된다. 특히 과산화수소의 농도를 7 wt% 까지 증가시킨 경우에는 자외선 조사 후 60분 뒤에 남아 있는 고초균의 수가 0으로 확인되었으며, 이는 다공질 타이타니아 분말을 활용한 광촉매 살균 효과가 과산화수소 첨가제에 의해 완벽한 수준으로 구현될 수 있음을 시사하는 결과이다. Fig. 8(b)는 과산화수소를 용매로 사용하고 다공질 TiO_2 분말을 광촉매로 활용하여 자외선을 60분 동안 조사하였을 때 남아 있는 고초균의 수를 비교한 결과이다. 비교 결과 과산화수소 농도에 따라 살균력이 각기 다르게 나타남을 확인할 수 있으며, 과산화수소 농도가 커질수록 살균력이 더 우수하다는 결론을 얻었다. 과산화수소를 첨가제로 활용하지 않은 타이타니아 광촉매는 OH 라디칼의 생성이 과산화수소를 활용한 타이타니아 광촉매에 비하여 적게 생성됨으로, 광촉매 현상에 기반한 살균력이 가장 떨어짐을 확인하였다. 이는 살균력을 향상시키기 위하여 과산화수소를 소량 첨가하는 것이 유리함을 반영하는 결과이다[31].

Table 5를 통해 과산화수소를 용매로 사용하고 다공질 TiO_2 분말을 광촉매로 활용하였을 때 과산화수소에 농도가 증가할수록 살균력이 더 증가한다는 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 TiO_2의 광촉매 활성으로 인한 살균력을 확인하기 위해 자외선 조사 및 다공질 TiO_2 분말을 활용하여 고초균의 증식을 억제하는 실험을 수행하였다. 다공성 타이타니아 분말은 자기 조립

Table 5. The number of *B. subtilis* remained after 60 min with H_2O_2

Experimental group	UV lamp irradiation time 60 min (*B. subtilis*)			
	A macroporous TiO_2 dissolved in H_2O_2 1.75 wt% +UV lamp	A macroporous TiO_2 dissolved in H_2O_2 3.5 wt% +UV lamp	A macroporous TiO_2 dissolved in H_2O_2 5 wt% +UV lamp	A macroporous TiO_2 dissolved in H_2O_2 7 wt% +UV lamp
Number of standard bacteria	185×10^5	185×10^5	179×10^5	179×10^5
Number of colonies (after 60 minutes/Initial number of colonies)	36/185	30/185	15/179	0/179
Number of *B. subtillis* (CFU/ml)	3.6×10^6	3.0×10^6	1.5×10^6	0
Survival percentage (%)	19.46	16.22	8.38	0
Removal percentage (%)	80.54	83.78	91.62	100

방식으로 합성하였으며, 주형 물질로 분산 중합법으로 제조된 단분산 폴리스티렌 입자를, 타이타니아의 전구체로 TDIP를 사용하였다. 다공질 타이타니아 분말의 광촉매 활성은 타이타니아의 살균력을 측정하기 위해 기공의 크기가 다른 다공질 타이타니아 입자를 광촉매로 활용하였으며, 합성된 다공질 타이타니아 분말은 사용되는 주형 물질의 크기, 즉 폴리스티렌 입자의 크기에 따라 기공의 크기가 제어될 수 있음을 확인하였다. 살균 효과는 상용화된 타이타니아 나노 입자 및 전기방사로 제조한 다공질 타이타니아 섬유와 비교하였다. 자외선 조사 시간에 따른 균주의 수를 측정하여 다공질 타이타니아의 살균 효과는 상용화된 타이타니아 나노입자 및 타이타니아 섬유에 비하여 더 뛰어남을 확인할 수 있다. 또한 주형물질인 단분산 폴리스티렌 구형 입자의 크기가 작아지거나 다공질 타이타니아의 기공이 많아질수록 살균력이 더욱 우수하다는 것을 정량적으로 측정하였다. 주형물질인 폴리스티렌 구형입자의 입도 감소는 다공질 타이타니아 입자에 포함된 거대 기공의 크기 감소 및 비표면적 증가와 결정성 증대를 야기하므로, 자외선 조사 시 활성을 갖는 화학종의 양이 증가하고 살균력 또한 증대될 것이다.

본 연구에서는 자외선 조사에 따른 다공질 타이타니아 분말의 광촉매 효과에 의하여 50% 이상의 고초균 사멸을 관찰할 수 있었으며, 활성 화학종의 증대를 위하여 7.5% 수용액의 과산화수소수를 다공질 타이타니아 광촉매와 함께 활용한 경우 대부분의 고초균이 제거됨을 확인하였다. 이는 1 시간 동안의 자외선 조사를 통해 달성된 결과로, 자외선의 강도나 조사 시간을 늘릴 경우 살균 효과는 더욱 향상되리라 예상된다.

다공질 타이타니아 입자는 마이크로미터 크기의 입경을 보이므로, 타이타니아 나노 입자와 같은 나노 콜로이드에 비해 피부 침투가 어려워서 인체에 안전하고 균에 대한 높은 사멸율을 가지고 있다는 장점을 가지고 있다. 따라서 다공질 타이타니아 입자는 우수한 살균 효과를 얻기 위한 보조적인 첨가제로써 피부 독성이 적은 유용한 물질로 활용될 수 있으리라 예상된다.

감 사

본 연구는 한국연구재단 신진연구자지원사업(NRF-2017R1C1B5017174), 중점연구소사업(NRF-2017R1A6A1A03015562) 및 산업통상자원부 산업기술핵심사업의 연구비 지원(과제번호: 10077545)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Lee, W. W., Son, S. K., Lee, G. R., Kim, G. H. and Kim Y. H., "Antimicrobial Effects of Garlic Extract against Pathogenic Bacteria," *Korean J. Vet. Serv.,* **34**(2), 167-178(2011).
2. Lee, S. Y., Jung, J. H., Jin H. H., Kim, Y. H. and Oh, S. W., "Inhibitory Effect of Aerosolized Commercial Sanitizers against Foodborne Pathogens," *J. Fd. Hyg. Safety,* **22**(4), 235-242(2007).
3. Yeon, J. H., Kim, I. J., Park, K. H., Park, B. K., Park H. K., Park, D. W., Kim, Y. S., Kim, H. I., Jeon, D. H., Lee, Y. J. and Ha, S. D., "Treatment and Effect of Sanitizers and Disinfectants in Animal Food Manufacturing Plant," *Korean J. Food Sci. Technol*., **38**(4), 599-603(2006).
4. Yang, B. G., Lee, J. H. and Heo, M. S., "Antibacterial Activity of Lactobacillus sakei BK19 against Fish Pathogenic Bacteria," *Korean J. Microbiol*., **39**(1), 56-61(2003).
5. Jeon, B. H. and Hwang, I. Y., "Concentrations of Total Culturable Microorganisms and its Identification in Public Facilities," *JKAIS*, **16**(1), 868-876(2015).
6. Nam, E. J., Kang, Y. J. and Lee, Y. K., "Evaluation of Microbiological Hazard of Cooking Utensils and Environment of Large Foodservice Establishments in Daegu city," *Korean J. Food Preserv.,* **13**(2), 234-240(2006).
7. Mok, C. K., Lee, N. H., "Distribution of Ultraviolet Intensity and UV Leaking of Commercial UV Sterilizers Used in Restaurantsi", *Korean J. Food Sci. Technol.*, **40**(2) 228-233(2008).
8. Choe, S. B., Han, S. J., Han, O. H., Kim, H. S. and Kang, S. T., "Effects of UV Sterilization on Quality of Acer Mono Sap," *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr*., **42**(1), 148-152(2013).
9. Choi, S. H., Han, M. N. and Cha, M. H., "A Study of Photoreaction of Semiconductor CdS, ZnS - Dispersed in DHP Vesicle," *Theories and Applications of Chem. ENG.*, **1**(2), 919-922(1995).
10. Hyeon, H. H. and Lee, D. K., "Effect of Surfactants on ZnO Synthesis by Hydrothermal Method and Photocatalytic Properties," *J. Korean Oil Chemists' Soc*., **34**(1), 50-57(2017).
11. Zhu, Z., Yang D. and Liu, H., "Microwave-assisted Hydrothermal Synthesis of ZnO Rod-assembled Microspheres and their Photocatalytic Performances," *Adv. Powder Techno*l., **22**(4), 493-497(2011).
12. Park, J. H., Ahn, K. C. and Lee, J. K., "Removal of Air Pollutants using Photosensitizers/Photocatalysts," *Korean J. Environ. Agric.*, **19**(4), 284-293(2000).
13. Chae, S. Y., Park, M. K., Lee, S. K., Kim, T. Y., Kim, S. K. and Lee, W. I., "Preparation of Size-Controlled TiO_2 Nanoparticles and Derivation of Optically Transparent Photocatalytic Films," *Chem. Mater*., **15**(17), 3326-3331(2003).
14. Choi, W., "Studies on TiO_2 Photocatalytic Reactions," *J. Korean Ind. Eng. Chem.,* **14**(8), 1011-1022(2003).

15. Kim, J. K., Shin, Y. K., Lee, Y. S., Kim, Y. H. and Kim, S. W., "Killing Effects of UV-TiO_2 Photocatalytic System on Microorganisms," *Kor. J. Microbiol.,* **37**(2), 130-136(2001).
16. Dllert, R., Siemon, U. and Bahnemann D., "Photocatalytic Disinfection of Municipal Wastewater," *Chem. Eng. Technol*., **21**(4), 356-358(1998).
17. Ekpeghere, I., Koo, J. H., Kim, J. H., Lee. B. W., Yi, S. N., Kim, Y. H. and Koh, S. C., "Effective Biodegradation of Polyaromatic Hydrocarbons Through Pretreatment Using TiO_2-Coated Bamboo Activated Carbon and UV," *Korean J. Microbiol*., **47**(2) 137-142 (2011).
18. Oh, I. A., Shin, C. H. and Cho, Y. S., "Photocatalytic Properties of Spherical Porous Titania Particles Synthesized by Emulsion-Assisted Colloidal Self-Assembly," *Korean J. Met. Mater*., **54**(8), 573-584(2016).
19. Wu, Y., Hench, L. L., Du, J., Choy, K. L. and Guo, J., "Preparation of Hydroxyapatite Fibers by Electrospinning Technique," *J. Am. Ceram. Soc*., **87**(10), 1988-1991(2004).
20. Shao, C., Kim, H. Y., Gong, J., Ding, B., Lee, D. R. and Park, S. J., "Fiber Mats of Poly(Vinyl Alcohol)/Silica Composite via Electrospinning," *Mater. Lett*., **57**(9), 1579-1584(2003).
21. Park, S. Y., Lee, M. H. and So, Y. J., "A Study on Antimicrobial and Antioxidant Activity of Ethanol Extract of Rhus chinensis Mill," *Culi. Sci. Hos. Res.*, **23**(5), 151-158(2017).
22. Jung, Y. J., Joung, Y. C. and Ahn, T. S., "Characterization of Actinomyces Isolated from Freshwater Sponges in Lake Baikal," *Korean J. Microbiol.,* **47**(2), 130-136(2011).
23. Shin, J. H., Kim, G. M., Kang, M. J., Yang, S. M. and Sung, N. K., "Preparation and Quality Characteristics of Yogurt with Black Garlic Extracts," *Korean J. Food Cookery Sci.*, **26**(3), 307-313 (2010).
24. Lee, J. W., Lee, J., Kim, C., Cho, C.-Y. and Moon, J. H., "Facile Fabrication of sub-100 nm Mesoscale Inverse Opal Films and Their Application in Dye-sensitized Solar Cell Electrodes," *Scientific Reports*, **4**, 6804-6811(2014).
25. Raj, K. J. A. and Viswanathan, B., "Effect of Surface Area, Pore Volume and Particle Size of P25 Titania on the Phase Transformation of Anatase to Rutile," *Indian J. Chem.*, **48A**, 1378-1382 (2009).
26. Cho, Y.-S., Oh, I.-A. and Jung, N. R., "Fabrication of Porous Titania Particles from Water-in-oil Emulsions for the Applications of Photocatalyst," *J. Dispersion. Sci. Technol.*, **37**, 676-686(2016).
27. Song, P. K., Irie, Y., Ohono, S., Sato, Y. and Shigesato, Y., "Crystallinity and Photocatalytic Activity of TiO_2 Films Deposited by Reactive Sputtering Using Various Magnetic Field Strengths," *Jpn. J. Appl. Phys*., **43**(4A), L442-L445(2004).
28. Chen, M. L., Bae, J. S. and Oh, W. C., "Photocatalytic Effect for the Pitch-coated TiO_2," *Anal. Sci. Technol.*, **19**(4), 301-308(2006).
29. Ranjit, K. T. and Viswanathan B., "Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties of Iron-doped TiO_2 Catalysts," *J. Photochem. Photobiol. A Chem*., **108**(1), 79-84(1997).
30. Jung, J. A., Kwak, D. H., Oh, D. W., Park, D. M. and Yang, O. B., "Disinfection of *E.coli* in Drinking Water by TiO_2 Photocatalytic System," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(1), 11-17(2012).
31. Son, D. R., Kim, J. H., Lee, S. H. and Lee, H. I., "The Effect of H_2O_2 on the Photodegradation of Cyanide over TiO_2 Catalyst," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**(4), 391-396(2006).