

막전극 미생물 연료전지를 이용한 생물경보장치 적용성 연구

정동희*† · 신인호** · 이준흥*

*환경관리공단, **한국바이오시스템(주)

A Study on Application of Biomonitoring System using MEA (Membrane Electrode Assembly) Type Microbial Fuel Cell

Dong-Hee Jung*†, In-Ho Shin**, and Jun-Heung Yi*

*Environmental Management Corporation

**KORBI Co., LTD

In the previous research, a biomonitoring system using two compartment microbial fuel cells was developed; electrochemically active bacteria in a microbial fuel cell could oxidize organic materials to simultaneously generate electric current without addition of any mediator. In this work, a novel membrane electrode assembly (MEA) type biomonitoring sensor was equipped to improve sensitivity of the biomonitoring system. The membrane electrode assembly (MEA) cathode was assembled with a proton exchange membrane and a cathode electrode by hot press method. Electrochemical active bacteria of the sensor were enriched with activated sludge. This electricity generation shows positive correlations with BOD concentration. In the presence of toxic material, such as Cu, Pb, Se and As metabolism of electrochemically active bacteria was inhibited and consequently decreased electricity generation from microbial fuel cell. If the patterns of electricity generation are compared according to the material added, the proposed method can be utilized to identify the presence of toxicity of water sample.

Key words : Microbial fuel cell (MFC), Bio-electrochemical, Biomonitoring, Membrane electrode assembly (MEA)

1. 서 론

현대 산업문명이 빠른 속도로 발전됨에 따라서 산업 시설, 대학, 연구소 등에서 생산, 연구 활동 등의 목적으로 많은 종류의 화학물질이 사용되어지고 있다. 또한 첨단기술의 도입 등으로 사용되어지는 화학물질은 점차 복잡 다양화되어 가고 있는 실정이다.^{1,2,3)} 이렇게 인간활동으로 만들어진 화학물질은 직, 간접적인 경로를 통해서 수계로 유입이 되어 생태계를 교란시킬 수 있다. 따라서 상수원 보호구역을 포함하는 수계를 보호하기 위해 물리화학적 방법과 생물학적인 방법을 사용하여 수계를 감시하고 있다. 하지만 물리화학적 방법은 연속적으로 수계나 상수원 보호구역을 모니터링

하는 것은 불가능하다. 이는 시료 전처리 과정이 복잡하며, 독성물질을 측정하는데 있어서 비용이 많이 든다. 반면에 생물학적인 방법은 연속모니터링이 가능하며 또한 물리화학적 방법에 비해서 운영비용이 저렴하다.

현재 산업현장에 적용하고 있는 생물학적 경보장치에는 물벼룩, 조류, 송사리 등을 사용하고 있으며, 최근에는 미생물연료전지를 이용한 생물감시장치도 적용되고 있다.^{4,7)} 미생물연료전지는 크게 양극부와 음극부로 구성되어지며, 음극부의 미생물에 의해서 유기물이 분해되면서 생성된 전자가 전극을 통해서 양극으로 이동하면서 전기를 발생하게 된다.^{8,9)} 일반적으로 유기물이 일정하게 음극으로 유입되면, 일정한 전류가 생산되지

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: greenair@emc.or.kr

만, 독성물질이 음극으로 유입되었을 경우에는 미생물의 생화학반응을 촉매하는 단백질이 손상되어 미생물의 대사가 차단되므로 전류 값에 변화가 발생하게 된다. 따라서 이러한 전류값의 변화를 이용하면 독성물질에 대한 모니터링이 가능하다.⁸⁾

기존의 생물경보장치에 사용되어지는 미생물연료전지는 양극부의 전해질로서 증류수를 사용한다.^{10,11)} 하지만 증류수를 전해질로 사용하였을 경우, 미생물 오염으로 인해 전기적 신호가 감소하거나, 증류수가 증발하여 보충해줘야 하는 등 여러 가지 단점이 있다.

따라서 미생물연료전지 양극부에서 발생하는 문제점을 해결하기 위해 양극부에 전해질을 사용하지 않는 막접합전극에 대한 연구가 2001년 이후 이루어졌다.^{12,13,14)} Park and Zeikus(2003)는 Porcelain membrane과 탄소 전극을 접합한 막접합전극을 양극으로 사용해 양극부에 전해질을 사용하지 않는 미생물연료전지를 운영하였을 때에도 양극부에 전해질을 사용했을 때와 비슷한 전류 값이 생산되는 것을 확인하였다.¹²⁾ 본 연구에서는 미생물연료전지에 막접합전극의 적용가능성을 확인하고 막접합전극을 다양한 조건으로 제작하여 양극부에 적용하였으며, 생물감시장치에 적용가능 여부를 확인하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 독극물 감지센서 제작

본 연구에 사용된 미생물연료전지는 크게 음극부와 양극부 그리고 양이온 교환막으로 구성된다. 음극부 전

극으로는 탄소 전극(GF series, f=6 mm, Dupont Co. USA)을 사용하였으며, 양극부와 음극부를 분리하기 위한 양이온 교환막은 Nafion 424(Dupont Co. USA)를 사용하였다. 양극부는 백금으로 촉매화된 탄소 전극(20×60×0.4 mm, XC-72, 0.5 mg/cm²)을 재료로 사용하였다.¹⁵⁻¹⁷⁾ 양극부의 전극은 Nafion 용액(5 wt%, Dupont Co. USA)으로 전극의 표면을 포화시킨 후 80°C에서 2시간동안 건조시키고, 가압기를 사용하여 150°C, 100 kgf/cm², 5 wt% Nafion 용액으로 포화된 전극과 양이온 교환막을 결합하여 제작하였다. 전류 생산값의 최적 조건을 산출하기 위해 막접합전극을 양극만 처리한 전극과 양극부 및 음극부를 처리한 전극과 막접합전극을 적용하지 않은 전극을 제작하여 실험하였다.¹⁸⁾

2.2. 독극물 감지장치의 구성

본 연구에 사용된 독극물 감지장치는 Fig. 1에서와 같이 구성하였다.

미생물연료전지의 음극부에는 인공폐수를 0.4 mL · min⁻¹의 유속으로 매시간 10분간 주입하여, 미생물이 일정한 농도로 유지 될 수 있도록 하였다. 인공폐수는 글루코스와 글루타믹산을 각각 1 g씩을 증류수 20 L에 녹여서 제조하였다.^{19,20)} 발생하는 전압은 다채널 데이터 수집기(Keithly Co. USA)를 이용하여 측정하였으며, 데이터 수집 시스템(Testpoint, Capital Equipment Co. USA)을 이용하여 120초 간격으로 전기적 신호를 측정하고 데이터를 저장하였고, 배양기의 온도는 35로 유지하였다.

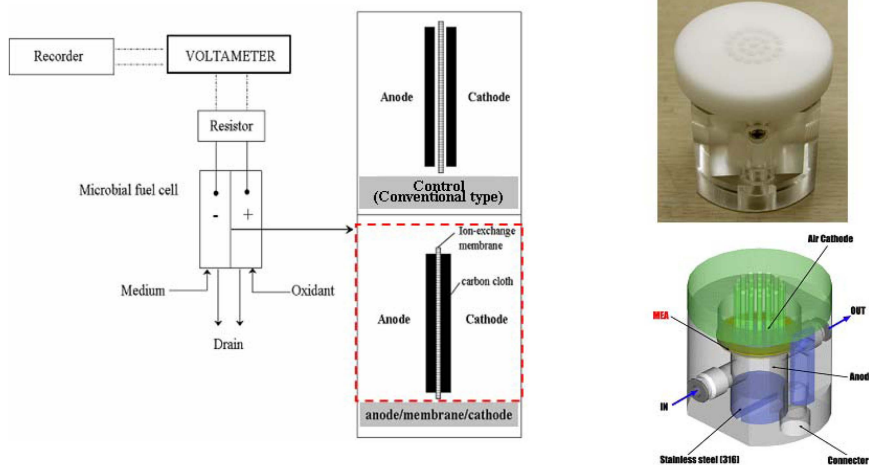


Fig. 1. The scheme of a microbial fuel cell (Membrane-Electrode Assembly type).

2.3. 전기화학적 활성 미생물의 농화배양

독극물 감지센서에 전기화학적활성균을 농화배양하기 위해 음극부에 중량하수처리장에서 취수한 슬러지를 접종하고 인공폐수 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 을 주입하였다. 농화배양 초기에는 무한대 저항에서 24시간동안 운영함으로써 양극부와 음극부 사이의 전압이 0.4V 이상 측정되는 것을 확인 후 저항을 500Ω 으로 낮추어 이후 발생하는 전류량을 측정하여 농화 배양이 되었는지 확인하였다.

2.4. 독성물질 주입실험

본 연구에 사용된 인공폐수는 글루코스와 글루타믹산을 이용하여 유기물의 농도를 조절하여 사용하였으며, 0.1N NaOH 와 0.1N HCl 을 사용하여 pH를 6.8-7.2로 조절하여 주었다. 인공 독극물 시료는 미생물에 민감하게 작용하는 중금속류를 선정하였으며, 일본의 Showa Denko사에서 제조한 특급 표준용액을 사용하였다. 막접합전극이 적용된 독극물 감지 센서를 농화배양하여 구리(Cu) $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 납(Pb) $0.05\text{-}0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 비소(As) $0.05\text{-}0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 크롬(Cr) $0.05\text{-}0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 셀레늄(Se) $0.01\text{-}0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 의 농도가 포함된 각각의 인공 독극물 시료를 주입하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 독극물 감지센서 최적조건

조건별 전류밀도를 비교해보았을 때 막접합전극을 적용하지 않은 독극물 감지 센서가 $0.86 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 가장

낮았으며, 음극만 적용한 독극물 감지 센서가 $1.08 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 막접합전극을 적용한 독극물 감지 센서 중 가장 낮았다. 양극과 음극 모두에 막접합전극을 적용시킨 독극물 감지 센서가 $3.23 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 막접합전극을 적용하지 않은 독극물 감지 센서에 비해 약 3.7배의 전류밀도를 나타내었다.

백금으로 촉매화된 탄소전극을 독극물 감지 센서에 적용함으로써 양극부에 공기를 포화시킨 증류수를 공급하지 않아도 되기 때문에 구조의 단순화, 에너지 소모량을 감소시킬 수 있고 높은 전류 값을 기대할 수 있었다.

백금으로 촉매화된 탄소전극의 효과를 알아보기 위하여 막접합전극을 적용하지 않은 독극물 감지 센서와 양극에만 적용한 독극물 감지 센서, 양극부 및 음극부 모두에 적용한 독극물 감지 센서의 전류 밀도를 측정하여 비교하였고 그 결과는 Fig. 2와 같다. 백금으로 촉매화된 탄소전극을 사용한 독극물 감지 센서는 전류 밀도 $7.45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타 내었다. 이는 막접합전극을 적용하지 않은 독극물 감지 센서에 비해 약 8.6배 높은 수치이며, 막접합전극을 적용한 독극물 감지 센서에 비해 약 1.6배인 수치이다.

3.2. 농화배양

의왕하수처리장에서 채취한 활성슬러지를 종균으로 사용하여 인공폐수를 공급하여 줌으로서 독극물 감지 센서에 전기화학적 활성미생물을 농화배양하였다. BOD 농도 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 의 인공폐수를 $2 \text{ mL}/\text{min}$ 의 유속으로 4시간 간격으로 10분간 주입하였다. 농화배양 시작 8

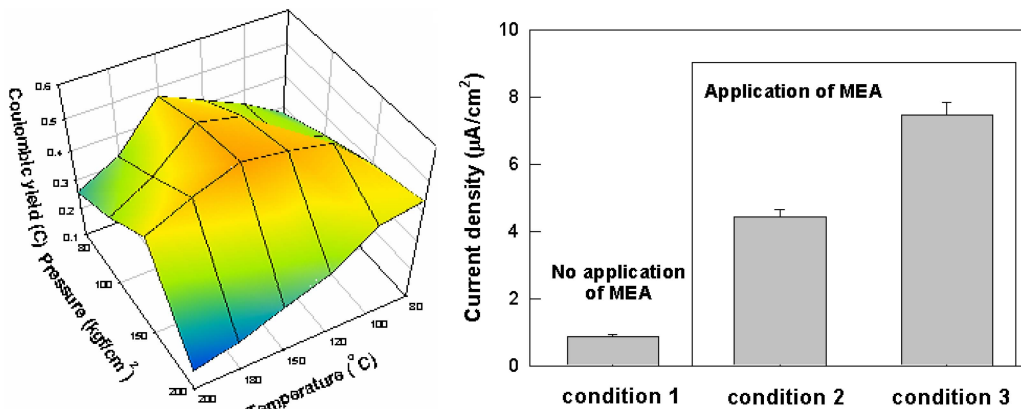


Fig. 2. The effect of the Membrane-electrode assembly fabrication condition on current generation: (condition 1, no application of MEA; condition 2, membrane assembled with cathodic electrode; condition 3, membrane assembled with Pt catalyzed carbon cloth cathodic electrode).

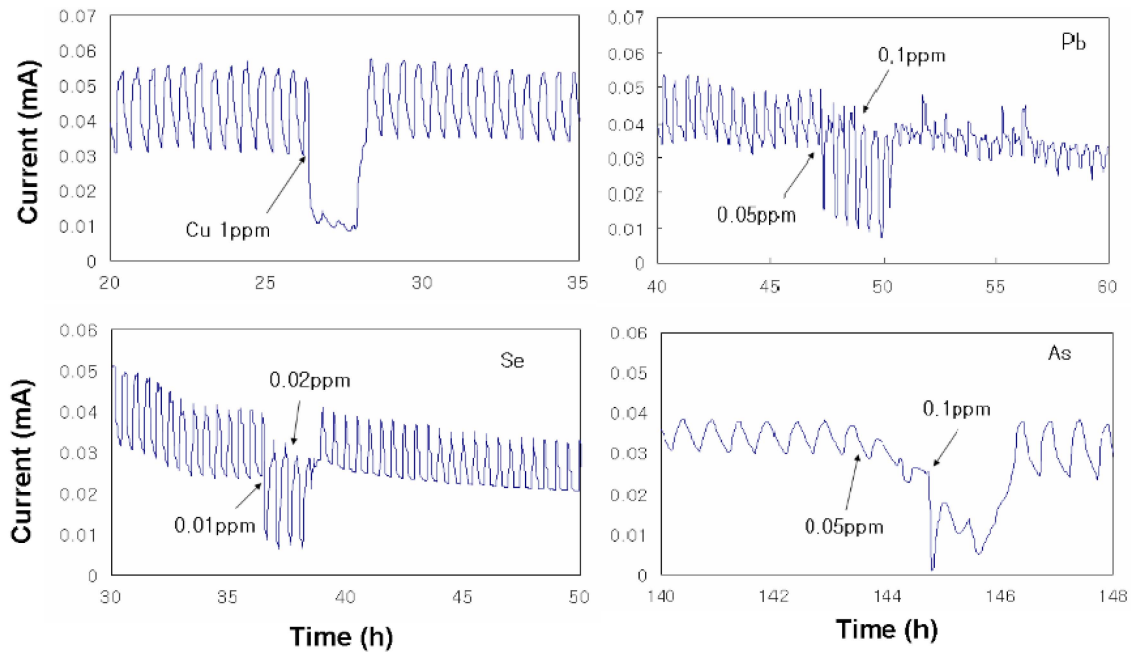


Fig. 3. The current change patterns depend on toxic materials using MEA detection system.

일 후에 측정된 결과 동일 농도에서 신호의 오차가 $\pm 4.21\%$ 였다. 동일농도에서 거의 일정한 신호패턴을 나타내어 농화배양이 되었음을 확인 할 수 있었다.^{21,22)}

3.3. 독성물질 주입에 의한 전류패턴의 비교

막집합전극을 적용하여 농화배양한 독극물 감지 센서에 각각 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 의 유기물이 포함된 인공폐수를 공급하였다. 이때 2.4절의 인공 독극물 시료를 3-way 밸브를 이용 공급해주었다. 유속 2 mL/min 으로 1시간 간격으로 10분씩 주입하였고 전류 값의 변화를 기록하였다. 주입 후 변화된 전류패턴을 조사한 결과, 시료 주입 후 전류 값이 감소하는 것을 확인하였다. 독극물 감지센서로 이용되기 위해서는 일반적인 폐수가 유입이 되면, 폐수 내 유기물을 전기화학적 활성 미생물이 산화시키는 반응에 의해 전류 값이 안정적이어야 하며, 독극물이 유입되었을 경우 민감하게 반응해야 한다.

본 연구 결과 독극물이 유입되었을 경우, 미생물연료 전지의 전류 발생에 영향을 미치는 것을 확인 할 수 있었다. 실험 항목 중 Cu의 경우 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 의 농도에서 전류 값이 감소하는 경향을 보였고, Pb와 Se은 각각 0.05와 0.01 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 의 농도에서 전류 감소를 나타내었다(Fig. 3). As은 주입하는 시점에서 점진적으로 전류 값이 변화하였으며, 0.05 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 에서 감소하다가

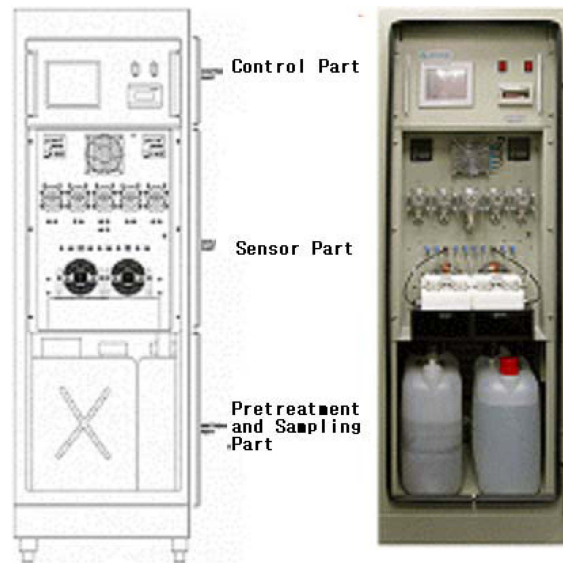


Fig. 4. The bacterial fuel cell type bio-monitoring equipment.

$0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 이후 급격히 전류가 감소하였다. 그리고 모든 독극물이 독극물 감지 센서내로 주입되는 농도가 클수록 전류 값의 감소폭이 커졌다. 이와 같은 결과를 통하여 막집합전극 적용 시 ppb수준의 농도에서 독극물의 감지가 가능한 것으로 나타났고, 독극물질이 전기화

학적 활성 미생물의 활성에 영향을 미쳐 전류발생량이 감소하는 것으로 판단하였다.²³⁻²⁵⁾ 이런 결과를 토대로 수계 현장에서 운영이 가능한 미생물연료전지형 생물 감시장치를 개발하여 수계 모니터링체계에 이용되고 있다(Fig. 4).

4. 결 론

본 연구에서 도출된 주요한 결과를 정리하면 다음과 같다.

1) 막접합전극을 독극물 감지 센서의 양극과 음극에 적용하였을 때 적용하지 않은 때보다 전류밀도가 높게 측정되었다.

2) 막접합전극을 적용한 독극물 감지 센서는 BOD농도 100 mg · L⁻¹의 인공폐수를 2 mL/min으로 유속으로 공급하여 무한대 저항에서 24시간, 이 후 500Ω에서 7일 배양하였을 때, 농화배양이 되었음을 확인하였다.

3) 구리 1 ppm을 막접합전극을 적용한 독극물 감지 센서에 주입하였을 때 전류 값이 80% 감소되는 것을 확인하였다.

4) 반면 납, 셀레늄, 비소는 각각 10 ppb, 100 ppb, 100 ppb를 막접합전극을 적용한 독극물 감지 센서에 주입하였을 때 전류 값이 감소되어, ppb 수준에서 반응하는 것을 확인하였다.

본 연구를 통해서 개발된 막접합전극은 기존의 미생물연료전지의 단점을 개선하고, 독극물 감지센서로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

- Fountain M. T. and Hopkin, S. P., *Ecotoxicol. Environ.*, **2001**, 48, 275-286.
- Hemming J. M., Turner P. K., Brooks B. W. Waller W. T. and La Point T. W., *Environ. Contam. Toxicol.*, **2002**, 42, 9-16.
- Wren C. D. and MacCrimmon H.R., *Wat. Res.*, **1986**, 20, 763-769.
- Lechelt, M., Blohm, W., Kirschneit, B., Pfeiffer, M., Gresens, E., Liley, J., Holz J., Luring, C. and Moldaenke, C., *Environ. Toxicol.*, **2000**, 15, 390-400.
- 김길수, 염동혁, 김영길. *Korean J.of Lab. Ani. Sci.*, **1993**, 9, 31-37.
- 박배경, 박석순, 캐런 어스트필드, 키이스 쿠우퍼, *Korean J. Environ. Biol.* **1996**, 14(1), 55-61.
- 임병진, 박수영, 변명섭, 이철우, 임은숙, 윤승모, *Korean Journal of Limnology*, **1996**, 29(2), 119-131.
- 윤수미, 김미아, 신성혜, 진길주, 현문식, 강동호, 김형주. *대한환경공학회*, **2004**, 26, 522-528.
- Myers, C. R. and Myers, J. M., *J. Bacteriol.*, **1992**, 174, 3429-3438.
- Venkata Mohan S, Saravanan R, Raghavulu SV, Mohanakrishna G, Sarma PN, *Bioresour Technol.*, **2008**, 99(3), 596-603.
- Moon H, Chang IS, Kim BH, *Bioresour Technol.*, **2006**, 97(4), 621-7.
- Doo Hyun Park., J.Gregory Zeikus, *Biotechnol Bioeng.*, **2003**, 81(3), 348-55.
- You S, Zhao Q, Zhang J, Liu H, Jiang J, Zhao S, *Biosens Bioelectron.*, **2007**, 23(7), 1157-60.
- Shaoan Cheng, Hong Liu, Bruce E. Logan, *Electrochemistry Communication*, **2006**, 489-494.
- Kim, B. H., Park, H. S., Kim, H. J., Kim, G. T., Chang, I. S., Lee, J., and Phung, T. N, *Appl. Microbiol Biotechnol.*, **2004**, 63, 672-681.
- Kim, B. H, Ikeda, T., Park, H. S., Kim, H. J., Hyun, M. S., Kano, K., Takagi, K., and Tatsum, H, *Biotech. Tech.*, **1999**, 13, 475-478.
- Mia Kim, Su Mi Youn, Sung Hye Shin, Ji Gu Jang, Seol Hee Han, Moon Sik Hyun, Geoffrey M. Gadd and Hyung Joo Kim, *J. Environ. Monit.*, **2003**, 5, 640-643.
- Pham, T. H., Jang, J. K., Moon, H. S., Chang, I. S., Kim, B. H, *Journal of microbiology and biotechnology*, **2005**, 15(2), 438-441.
- Prasad D, Arun S, Murugesan M, Padmanaban S, Satyanarayanan RS, Berchmans S, Yegnaraman V, *Biosens Bioelectron.*, **2007**, 22(11), 2604-10.
- Ghangrekar M. M, Shinde V. B, *Bioresour Technol.*, **2007**, 98(15), 2879-85.
- 강귀현, 장재경, 이지영, 문현수, 장인섭, 김종민, 김병홍, *대한환경공학회*, **2004**, 26(1), 58-63.
- 현문식, 장인섭, 박형수, 김병홍, 김형주, 이홍금, 권개경, *산업미생물학회지*, **1999**, 27, 252-259.
- Lovely, D.R, *Annu. Rev. Microbiol.*, **1993**, 47, 263-290.
- Maier, R.M., *Environmental Microbiology*, **2000**, 363-423.
- Paul Singleton, Diana Sainsbury. *Dictionary of Microbiology microbiology and molecular biology(second edition)*, **1996**. p59,410-411.