

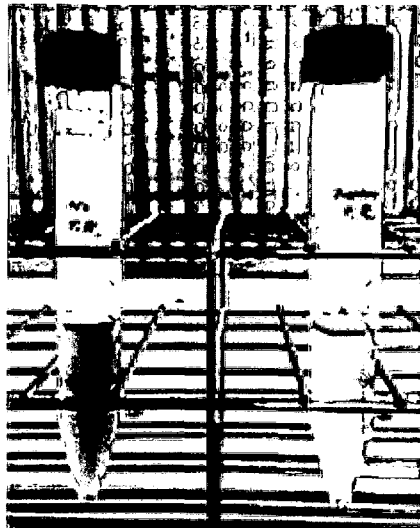


- (51) 국제특허분류: *C02F 1/50* (2006.01) *C02F 1/40* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/013237
- (22) 국제출원일: 2017 년 11 월 21 일 (21.11.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0075588 2017 년 6 월 15 일 (15.06.2017) KR
- (71) 출원인: 경상대학교산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY) [KR/KR]; 52828 경상남도 진주시 진주대로 501, Gyeongsangnam-do (KR).
- (72) 발명자: 권종희 (KWON, Jong-hee); 52829 경상남도 진주시 내동로 348번길 10, 104동 302호, Gyeongsangnam-do (KR).
- (74) 대리인: 황이남 (HWANG, E-Nam); 05836 서울시 송파구 법원로 127, 1317호 (문정동, 대명벨리온지식산업센터) 아시아나국제특허법률사무소, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,

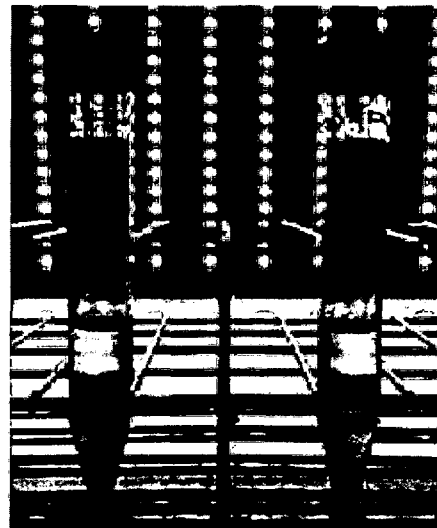
(54) Title: METHOD FOR KILLING FRESHWATER MICROALGAE BY USING CONTACT STERILIZING POWER OF TRIIODIDE RESIN

(54) 발명의 명칭: 트리아이오다이드 수지의 접촉 살균력을 이용한 담수조류의 살균방법

[도1]



(a)



(b)

(57) Abstract: The present invention relates to a method for killing freshwater microalgae, comprising a step of making a triiodide resin come into contact with freshwater microalgae, and has an effect of instantly killing, on contact and in real-time, microalgae, such as green algae or blue-green algae, swimming in a river or a stream, a lake, a pond, drinking water, a reservoir, a water purification facility, and the like, by using the instant, contact sterilization ability of a triiodide resin.

(57) 요약서: 본 발명은 트리아이오다이드 수지를 담수조류에 접촉시키는 단계를 포함하는 담수조류의 살균방법에 관한 것으로, 트리아이오다이드 수지의 순간 접촉 살균력을 이용하여 강이나 하천, 호수, 연못, 식수, 저수지, 정수 시설 등에서 유영하는 녹조류와 남조류 등과 같은 미세조류를 실시간으로 순간 접촉 살균하는 효과가 있다.

MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 트리아이오다이드 수지의 접촉 살균력을 이용한 담수조류의 살균방법

기술분야

- [1] 본 발명은 트리아이오다이드 수지(triiodide resin)의 접촉 살균력을 이용한 담수조류(freshwater microalgae)의 살균방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 트리아이오다이드 수지를 담수조류에 접촉시키는 단계를 포함하는 담수조류의 살균방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 녹조(water-bloom)는 부영양화(eutrophication)된 호소나 유속이 느린 하천에서 식물성 플랑크톤인 녹조류나 남조류가 크게 늘어나 물빛을 녹색으로 변화시키는 현상을 말한다.
- [3] 낙동강, 팔당호의 경안천 등 일부 강이나 하천에서는 규조류가 많아지면서 물이 황갈색으로 변하기도 한다. 호소의 표면에 녹조가 덮히면 수중으로 햇빛이 차단되고, 용존산소가 추가로 유입되지 않으면서 물의 용존 산소량이 줄어들게 된다. 이렇게 되면 물고기와 수중생물이 죽고 악취가 나며, 그 수역의 생태계가 파괴되어 사회적경제적환경적 측면에서 많은 문제가 생긴다.
- [4] 가장 심각한 문제는 유독 조류가 생산하는 독소이다. 1878년 호주에서 처음으로 녹조로 인해 동물이 폐사한 사건이 보고되었다. 이후 미국캐나다영국일본 등 세계 각지에서 조류 독소 때문에 가축이나 야생동물의 피해가 발생한 적이 있다. 국내에서는 동물 피해는 일어나지 않았지만, 최근 상수원으로 이용되는 호수에서의 녹조가 자주 일어난다. 따라서 앞으로 일어날 위험을 방지하기 위하여 독성물질을 생산하는 녹조를 제거하고 방지해야 한다.
- [5] 한편, 일본공개특허공보 JP2003-326276호에는 해수에 요오드화 강염기성 음이온 교환 수지를 접촉시킴으로써 상기 해수 중의 플랑크톤을 비활성화 혹은 사멸시키는 해수 중의 플랑크톤의 제거 방법을 개시되어 있으나, 해수중의 규조류, 소용돌이 편모조류, 녹조류, 남조류 등의 독립영양성 미소편모조류를 대상으로 하고 있다.
- [6] 또한, 한국등록특허공보 제10-1527384호에는 트리아이오다이드 수지를 사용하여 미세 조류를 오염시킨 박테리아를 선별적으로 살균하는 방법, 한국공개특허공보 제10-2000-0037233호에는 항생제 대신 음이온 교환수지를 사용하여 세균 및 바이러스를 살균하는 방법, 또한 한국공개특허공보 제10-2017-0035013호에는 트리아이오다이드 수지를 사용하여 녹농균, 대장균, 살모넬라균, 황색포도상구균, 식중독균 등과 같은 세균을 살균하는 방법이 개시되어 있다.
- [7] 그러나, 상기 종래기술들은 세균, 바이러스 또는 해양성 조류를 대상으로 하는

살균방법이 개시되어 있을 뿐으로서, 담수조류를 효과적으로 살균할 수 방법의 개발이 절실히 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 트리아이오다이드 수지의 순간 접촉 살균력을 이용하여 하천, 호수, 강, 연못, 식수, 정수 시설 등과 같은 담수에서 서식하면서 녹조현상을 유발하고 독성물질을 배출하는 담수조류를 살균할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [9] 본 발명은 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 트리아이오다이드 수지를 담수조류에 접촉시키는 단계를 포함하는 담수조류의 살균방법을 제공한다.

발명의 효과

- [10] 본 발명에 의하면, 트리아이오다이드 수지의 순간 접촉 살균력을 이용하여 강이나 하천, 호수, 연못, 식수, 저수지, 정수 시설 등에서 유행하는 녹조류와 남조류 등과 같은 미세조류를 실시간으로 순간 접촉 살균하는 효과가 있고, 강력한 살균제인 트리아이오다이드 이온이 음이온 수지에 강력히 결합되어 있어 쉽게 용출되지 않으므로, 트리아이오다이드 수지에 직접 접촉하는 녹조를 유발하는 미세조류 등과 같은 미생물 이외에는 환경에 거의 영향을 미치지 않고, 내구성이 높아 오랜 기간 사용이 가능하며, 관리가 용이한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [11] 도 1은 대표적인 녹조현상 유발 담수조류인 마이크로시스티스(*Microcystis* sp.) 균주 20ml를 같은 부피의 트리아이오다이드 수지에 순간 접촉시킨 후 분리하여, 강한 LED 광원을 1시간 동안 조사한 다음 광합성시 발생하는 산소의 발생 유무를 나타낸 것으로서, (a)는 LED 광원 조사전, (b)는 LED 광원 조사후의 결과이다.
- [12] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 사용된 푸롤라이트(Purolite) D4851 트리아이오다이드 수지를 나타낸 것이다.
- [13] 도 3은 대표적인 녹조현상 유발 담수조류인 마이크로시스티스(*Microcystis* sp.) 균주 20ml를 같은 부피의 트리아이오다이드 수지에 순간 접촉시의 살균 효과를 나타낸 것으로서, (a)는 트리아이오다이드 수지 처리 전의 마이크로시스티스 균주, (b)는 마이크로시스티스 균주를 트리아이오다이드 수지가 담겨 있는 용기에 넣고 수초 동안 흔들어 섞은 후의 마이크로시스티스 균주, (c)는 상기 (b)에서 한번 흔들어 섞은 후, 바로 균주층만 분리하여 깨끗한 용기에 옮긴 2일 후의 마이크로시스티스 균주 상태를 나타낸 것이다.
- [14] 도 4는 0.5 이하의 OD_{680nm} 값을 갖는 마이크로시스티스 균주 20ml를 같은 부피의 트리아이오다이드 수지에 순간 접촉시킨 후 분리하여 다시 배양한

결과를 나타낸 것이다.

- [15] 도 5는 트리아이오다이드 수지를 재사용하여 트리아이오다이드 수지 처리하지 않은 각각의 같은 부피의 마이크로시스티스 균주 샘플 100개를 개별 접촉 살균시켜, 트리아이오다이드 수지의 재사용 가능성과 그 내구성 및 살균성의 지속성을 실험한 결과를 나타낸 것이다.
- [16] 도 6은 0.47 이하의 OD_{680nm} 값을 갖는 마이크로시스티스 균주 20ml를 같은 부피의 트리아이오다이드 수지를 이용하여 순간 접촉살균 후 분리하고, 2일 동안 배양하여 균주의 사멸을 관찰한 후, 재접종하여 배양결과를 관찰하여 접촉에 의한 살균효과를 점검한 결과를 나타낸 것이다.
- [17] 도 7은 20ml의 트리아이오다이드 수지를 사용한 접촉 살균에 의해서 1.4×10^9 cells/ml의 마이크로시스티스 배양물 2l를 완전히 사멸시킨 결과를 나타낸 것이다.
- [18] 도 8은 낙동강 유역과 호수 인근에서 채취한 녹조 샘플(a)을 트리아이오다이드 수지를 이용한 접촉 살균방식으로 사멸시킨 결과(b)를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [19] 본 발명의 일 구현예는 트리아이오다이드 수지를 담수조류에 접촉시키는 단계를 포함하는 담수조류의 살균방법에 관한 것이다.
- [20]
- [21] 본 발명에서 "살균(sterilization)" 이라 함은 미세조류를 포함하는 미생물의 영양세포 및 포자를 사멸시키는 것을 의미한다.
- [22] 본 발명에서 "접촉(contact)" 이라 함은 트리아이오다이드 수지와 담수조류가 서로 닿는 것을 의미한다.
- [23] 본 발명에서 "수초(a few seconds)" 라 함은 1~5초 정도의 짧은 시간을 의미한다.
- [24] 본 발명의 상기 담수조류의 살균방법에서, 상기 트리아이오다이드 수지는 겔 요오드화 강염기성 음이온 타입이고, 관능기가 제4급 암모늄 이온이며, 입도가 800~1300 μ m이고, 요오드 로딩량은 400~500 g/l, 바람직하게는 430~470 g/l, 보다 바람직하게는 450 g/l일 수 있다.
- [25] 본 발명의 상기 담수조류의 살균방법에서, 상기 담수조류는 마이크로시스티스속(*Microcystis* sp.), 아나베나속(*Anabaena* sp.), 오실라토리아속(*Oscillatoria* sp.), 노스톡속(*Nostoc* sp.), 클로렐라속(*Chlorella* sp.), 세네테스무스(*Scenedesmus* sp.), 포르미디움속(*Phormidium* sp.), 노둘라리아속(*Nodularia* sp.), 시누라속(*Synura* sp.), 링비아속(*Lyngbya* sp.), 실린드로스펠모프시(*Cylindrospermopsis* sp.), 우메자키아속(*Umezakia* sp.), 아나베노프시스(*Anabaenopsis* sp.) 플라낙토티릭스속(*Planaktothrix* sp.) 및 아파니조메논속(*Aphanizomenon* sp.)으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니고, 담수조류라면 제한없이 이에 포함될 수 있다.
- [26] 본 발명의 상기 담수조류의 살균방법에서, 상기 담수는 하천, 호수, 강, 연못,

식수, 저수지 및 정수 시설로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [27] 본 발명의 상기 담수조류의 살균방법에서, 상기 트리아이오다이드 수지의 접촉은 순간 접촉으로도 상기 담수조류를 효과적으로 살균할 수 있는데, 상기 접촉하는 시간은 수초, 바람직하게는 1~5초, 보다 바람직하게는 3~5초일 수 있다.
- [28] 본 발명의 상기 살균방법에 의하면, 마이크로시스티스속, 아나베나속, 오실라토리아속, 노스톡속 등과 같은 담수조류 뿐만 아니라, 타라씨오시라속(*Thalassiosira* sp.), 코스타툼 골편돌말(*Skeletonema costatum*), 렙토사이린드루스 대니커스(*Leptocylindrus danicus*), 멜로시라 바리안스(*Melosira varians*), 멜로시라 설카타(*Melosira sulcata*), 셴털돌말 데비레(*Chaetoceros debile*), 셴털돌말 디스턴스(*Chaetoceros distance*), 암포라속(*Amphora* sp.), 디프로네이스속(*Diploneis* sp.), 니치시아속(*Nitzschia* sp.), 디스테파누스 스펙큘룸(*Distephanus speculum*), 프라길라리아속(*Fragilaria* sp.), 디티오카 피브라(*Dictyocha fibula*) 등과 같은 해양성 조류도 수초 내에 사멸시킬 수 있다.
- [29] 이하 본 발명의 내용을 실시예를 통하여 구체적으로 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 권리범위가 이들에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [30]
- [31] <실시예 1> 마이크로시스티스 균주에 대한 살균 효과
- [32] 대표적인 녹조현상 유발 담수조류로서, 0.5 이하의 OD_{680nm} 값을 갖는 마이크로시스티스(*Microcystis*) 균주 20ml를 같은 부피의 트리아이오다이드 수지(TR)에 1~5초간 순간 접촉시킨 후 분리하여, 각각 10ml 샘플을 1000 $\mu\text{E photons/m}^2\text{s}$ 의 강한 LED 광원을 1시간 동안 조사한 후, 광합성시 발생하는 산소의 발생 유무를 관찰한 결과를 도 1에 나타내었다. 이때, 상기 트리아이오다이드 수지로는 푸롤라이트(Purolite) D4851 (도 2 참조)을 사용하였다.
- [33] 도 1에서 보는 바와 같이, 트리아이오다이드 수지를 순간 접촉시킨 균주(TR 처리, (a)와 (b)에서 우측 샘플)에서는 강한 광을 조사하여 인위적으로 빠른 광합성을 유도시켜도 산소 발생에 의한 기포 형성이 관찰되지 않았다.
- [34] 이에 반하여, TR 처리를 하지 않은 마이크로시스티스 균주(TR 비처리, (a)와 (b)에서 좌측 샘플)에서는 균주가 살아 있어 광합성에 의해 생성된 산소에 의한 기포 발생이 관찰되었다.
- [35] 이와 같은 결과는 녹조가 살아 있을 경우 광합성에 의해 물이 분해되어 산소가 발생함으로써 기포가 형성되는 반면에, 녹조가 죽은 경우 광합성이 일어나지 않아 산소 발생에 의한 기포가 형성되지 않기 때문이다.
- [36] 상기와 같은 강한 광 조건에서 광합성에 의한 산소 발생에 의거한 기포 형성 유무를 관찰함으로써, 트리아이오다이드의 순간 접촉에 의한 마이크로시스티스

균주의 순간 살균이 가능하다는 것을 쉽고 빠르게 확인할 수 있었다.

[37]

[38] <실시예 2> 아나베나 균주에 대한 살균 효과

[39] 담수조류로 마이크로시스티스 대신에, 강에서 녹조현상을 유발하는 아나베나(*Anabaena*) 균주를 사용하여, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 아나베나 균주에 대한 살균 효과를 관찰하였다.

[40] 살균 효과를 관찰한 결과, 상기 실시예 1과 동일하게 트리아이오다이드 수지를 순간 접촉시킨 균주에서는 강한 광을 조사하여 인위적으로 빠른 광합성을 유도시켜도 산소 발생에 의한 기포 형성이 관찰되지 않았음에 대하여, TR 처리를 하지 않은 균주는 광합성에 의해 생성된 산소에 의한 기포 발생이 관찰되었다.

[41]

[42] <실시예 3> 오실라토리아 균주에 대한 살균 효과

[43] 담수조류로 마이크로시스티스 대신에, 강에서 녹조현상을 유발하는 오실라토리아(*Oscillatoria*) 균주를 사용하여, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 오실라토리아 균주에 대한 살균 효과를 관찰하였다.

[44] 살균 효과를 관찰한 결과, 상기 실시예 1과 동일하게 트리아이오다이드 수지를 순간 접촉시킨 균주에서는 강한 광을 조사하여 인위적으로 빠른 광합성을 유도시켜도 산소 발생에 의한 기포 형성이 관찰되지 않았음에 대하여, TR 처리를 하지 않은 균주는 광합성에 의해 생성된 산소에 의한 기포 발생이 관찰되었다.

[45]

[46] <실시예 4> 노스톡 균주에 대한 살균 효과

[47] 담수조류로 마이크로시스티스 대신에, 강에서 녹조현상을 유발하는 노스톡(*Nostoc*) 균주를 사용하여, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 노스톡 균주에 대한 살균 효과를 관찰하였다.

[48] 살균 효과를 관찰한 결과, 상기 실시예 1과 동일하게 트리아이오다이드 수지(TR)를 순간 접촉시킨 균주에서는 강한 광을 조사하여 인위적으로 빠른 광합성을 유도시켜도 산소 발생에 의한 기포 형성이 관찰되지 않았음에 대하여, TR 처리를 하지 않은 균주는 광합성에 의해 생성된 산소에 의한 기포 발생이 관찰되었다.

[49]

[50] <실시예 5> 마이크로시스티스 균주에 대한 살균 효과

[51] 대표적인 녹조현상 유발 담수조류인 마이크로시스티스 균주 20ml를 같은 부피의 트리아이오다이드 수지(TR)가 담겨 있는 용기에 넣고, 수초 동안 흔들어 섞은 후 바로 균주층만 분리하여 깨끗한 용기에 옮겨, TR 처리에 의한 마이크로시스티스 균주의 살균 효과를 관찰한 결과를 도 3에 나타내었다. 이때, 상기 트리아이오다이드 수지로는 푸롤라이트(Purolite) D4851을 사용하였다.

[52] 도 3의 (a)는 트리아이오다이드 수지 처리 전의 마이크로시스티스 균주, (b)는 마이크로시스티스 균주를 트리아이오다이드 수지가 담겨 있는 용기에 넣고 수초 동안 흔들어 섞은 후의 마이크로시스티스 균주, (c)는 상기 (b)에서 수초 동안 흔들어 섞은 후, 바로 균주층만 분리하여 깨끗한 용기에 옮긴 2일 후의 마이크로시스티스 균주 상태를 나타낸 것으로서, TR 처리한 마이크로시스티스 균주는 2일후 완전 사멸되어 녹조가 보이지 않음을 알 수 있다.

[53] 한편, 트리아이오다이드 수지(TR)를 충전시킨 철망을 이용하여 마이크로시스티스를 한번 통과시킨 실험에서도 이와 동일한 결과를 얻었다.

[54]

[55] <실시예 6> 아나베나 균주에 대한 살균 효과

[56] 담수조류로 마이크로시스티스 대신에, 강에서 녹조현상을 유발하는 아나베나(*Anabaena*) 균주를 사용하여, 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 아나베나 균주에 대한 살균 효과를 관찰하였다.

[57] 관찰한 결과, 아나베나의 경우도 상기 실시예 5의 마이크로시스티스와 동일한 결과를 얻었는데, 트리아이오다이드 수지(TR)를 충전시킨 철망을 이용하여 아나베나를 한번 통과시킨 실험에서도 이와 동일한 결과를 얻었다.

[58]

[59] <실시예 7> 오실라토리아 균주에 대한 살균 효과

[60] 담수조류로 마이크로시스티스 대신에, 강에서 녹조현상을 유발하는 오실라토리아(*Oscillatoria*) 균주를 사용하여, 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 오실라토리아 균주에 대한 살균 효과를 관찰하였다.

[61] 관찰한 결과, 오실라토리아의 경우도 상기 실시예 5의 마이크로시스티스와 동일한 결과를 얻었는데, 트리아이오다이드 수지(TR)를 충전시킨 철망을 이용하여 오실라토리아를 한번 통과시킨 실험에서도 이와 동일한 결과를 얻었다.

[62]

[63] <실시예 8> 노스톡 균주에 대한 살균 효과

[64] 담수조류로 마이크로시스티스 대신에, 강에서 녹조현상을 유발하는 노스톡(*Nostoc*) 균주를 사용하여, 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 노스톡 균주에 대한 살균 효과를 관찰하였다.

[65] 관찰한 결과, 노스톡의 경우도 상기 실시예 5의 마이크로시스티스와 동일한 결과를 얻었는데, 트리아이오다이드 수지(TR)를 충전시킨 철망을 이용하여 노스톡을 한번 통과시킨 실험에서도 이와 동일한 결과를 얻었다.

[66]

[67] <실시예 9> 트리아이오다이드 수지 처리한 마이크로시스티스의 클로로필 함량 변화

[68] 대표적인 녹조현상 유발 담수조류로서, 0.5 이하의 OD_{680nm} 값을 갖는 마이크로시스티스 균주 20mL를 같은 부피의 트리아이오다이드 수지(TR)에

수초간 순간 접촉시킨 후 분리하여, 2일간 배양한 후 클로로필의 함량을 측정한 결과를 도 4에 나타내었다. 이때, 상기 트리아이오다이드 수지로는 푸롤라이트(Purolite) D4851을 사용하였다.

[69] 도 4에서, 대조군(control)은 TR 처리를 하지 않고, 2일간 배양한 후 클로로필의 함량을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

[70] 도 4에서 보는 바와 같이, TR과 접촉한 실험군은 클로로필의 함량이 감소하면서 자라지 못하고 사멸하였음을 알 수 있는데, 이로부터 TR의 순간 접촉에 의한 녹조군의 순간 살균이 가능함을 알 수 있다.

[71] 한편, 트리아이오다이드 수지(TR)를 충전시킨 철망을 이용하여 마이크로시스티스를 한번 통과시킨 실험에서도 이와 동일한 결과를 얻었다.

[72]

[73] <실시예 10> 트리아이오다이드 수지의 내구성 및 재사용 가능성

[74] 트리아이오다이드 수지(TR)를 재사용하여 TR 처리하지 않은 각각의 같은 부피의 마이크로시스티스 군주 샘플 100개를 개별적으로 TR 접촉 살균시켜 TR의 재사용 가능성과 그 내구성 및 살균성의 지속성을 관찰한 결과를 도 5에 나타내었다. 이때, 상기 트리아이오다이드 수지로는 푸롤라이트(Purolite) D4851을 사용하였다.

[75] 도 5에서, 대조군(control)은 TR 처리를 하지 않고, 3일간 배양한 결과를 나타낸 것이다.

[76] 도 5에서 보는 바와 같이, 100번째 처리한 마이크로시스티스 군주도 사멸하였음을 알 수 있는 바, TR의 내구성과 재사용 가능성을 확인하였다. 이때, TR 처리된 나머지 99개의 군주도 모두 사멸하였다.

[77]

[78] <실시예 11> 순간접촉에 의한 살균효과 증명

[79] 0.47 이하의 OD_{680nm} 값을 갖는 마이크로시스티스 군주 20ml를 같은 부피의 20ml 트리아이오다이드 수지(TR)를 이용하여 수초 동안 순간 접촉살균 후, 분리하여 2일 동안 배양하여 군주의 완전한 사멸을 2일 동안 관찰하고, 다시 새로운 살아있는 마이크로시스티스(*Microcystis*) 군주를 배양 3일차에 재접종하여 배양 6일차까지의 클로로필 함량을 측정한 결과를 도 6에 나타내었다. 이때, 상기 트리아이오다이드 수지로는 푸롤라이트(Purolite) D4851을 사용하였다.

[80] 도 6에서 보는 바와 같이, 배양 3일차부터 6일차까지 마이크로시스티스의 클로로필 함량이 유의적으로 증가함을 알 수 있는 바, TR로부터 독성 물질이 용출되지 않음을 확인할 수 있고, 이로부터 TR의 살균 기작이 요오드 수지와는 순간접촉 살균 작용에 있음을 알 수 있다.

[81]

[82] <실시예 12> 트리아이오다이드 수지의 살균 효과

[83] 트리아이오다이드 수지의 살균 효과를 알아보기 위하여, 도 7의 (a)에서 보는

바와 같이, 1.4×10^9 cells/ml의 녹조 현상을 유발하는 대표적인 담수조류인 마이크로시스티스(*Microcystis*) 배양물 2L 안에 트리아이오다이드 수지(TR) 20ml을 넣고 교반시킨 결과, 도 7의 (b)에서 보는 바와 같이, 2시간 내에 상기 담수조류가 완전히 사멸되었다. 이때, 상기 트리아이오다이드 수지로는 푸롤라이트(Purolite) D4851을 사용하였다.

- [84] 이와 같은 결과로부터 녹조유발균 대상체와 TR을 같이 놔두어 접촉 살균의 기회를 늘리는 방법이나, TR 입자를 이용한 순환펌프 필터 방식을 이용할 경우, 대용량, 고농도 미세조류의 즉각적인 사멸을 빠르게 유도하고 확인할 수 있음을 알 수 있다.

[85]

[86] <실시예 13> 트리아이오다이드 수지의 살균 효과

- [87] 담수조류로 마이크로시스티스 대신에, 아나베나(*Anabaena*)를 사용한 것 이외에는 상기 실시예 12와 동일하게 실시하여 트리아이오다이드 수지의 살균 효과를 관찰한 결과, 2시간 내에 상기 녹조균이 완전히 사멸되었다.

[88]

[89] <실시예 14> 트리아이오다이드 수지의 살균 효과

- [90] 담수조류로 마이크로시스티스 대신에, 오실라토리아(*Oscillatoria*)를 사용한 것 이외에는 상기 실시예 12와 동일하게 실시하여 트리아이오다이드 수지의 살균 효과를 관찰한 결과, 2시간 내에 상기 녹조균이 완전히 사멸되었다.

[91]

[92] <실시예 15> 트리아이오다이드 수지의 살균 효과

- [93] 담수조류로 마이크로시스티스 대신에, 노스톡(*Nostoc*)을 사용한 것 이외에는 상기 실시예 12와 동일하게 실시하여 트리아이오다이드 수지의 살균 효과를 관찰한 결과, 2시간 내에 상기 녹조균이 완전히 사멸되었다.

[94]

[95] <비교예 1> 트리오신 T-50 수지를 이용한 담수성 조류의 살균 효과

- [96] 트리아이오다이드 수지로 푸롤라이트(Purolite) D4851 대신에, 요오드화 강염기성 음이온 교환 수지인 트리오신 T-50(Triosyn Corporation, Canada)을 사용한 것 이외에는 상기 실시예 12와 동일하게 실시하여 트리아이오다이드 수지의 살균 효과를 관찰한 결과, 마이크로시스티스(*Chlorella*)의 발아증식을 억제시키기까지 1일 이상이 소요되었다.

[97]

[98] <비교예 2> 트리오신 T-50 수지를 이용한 담수성 조류의 살균 효과

- [99] 트리아이오다이드 수지로 푸롤라이트(Purolite) D4851 대신에, 요오드화 강염기성 음이온 교환 수지인 트리오신 T-50(Triosyn Corporation, Canada)을 사용한 것 이외에는 상기 실시예 13과 동일하게 실시하여 트리아이오다이드 수지의 살균 효과를 관찰한 결과, 아나베나(*Anabaena*)의 발아증식을 억제시키기까지 1일 이상이 소요되었다.

[100]

[101] <비교예 3> 트리오신 T-50 수지를 이용한 담수성 조류의 살균 효과

[102] 트리아이오다이드 수지로 푸롤라이트(Purolite) D4851 대신에, 요오드화 강염기성 음이온 교환 수지인 트리오신 T-50(Triosyn Corporation, Canada)을 사용한 것 이외에는 상기 실시예 14와 동일하게 실시하여 트리아이오다이드 수지의 살균 효과를 관찰한 결과, 오실라토리아(*Oscillatoria*)의 발아증식을 억제시키기까지 1일 이상이 소요되었다.

[103]

[104] <비교예 4> 트리오신 T-50 수지를 이용한 담수성 조류의 살균 효과

[105] 트리아이오다이드 수지로 푸롤라이트(Purolite) D4851 대신에, 요오드화 강염기성 음이온 교환 수지인 트리오신 T-50(Triosyn Corporation, Canada)을 사용한 것 이외에는 상기 실시예 15와 동일하게 실시하여 트리아이오다이드 수지의 살균 효과를 관찰한 결과, 노스톡(*Nostoc*)의 발아증식을 억제시키기까지 1일 이상이 소요되었다.

[106]

[107] <실시예 16> 실증화 실험

[108] 도 8의 (a)와 같이, 낙동강 유역에서 채취한 녹조 샘플을 트리아이오다이드 수지(TR)에 수초 동안 순간 접촉시켜 관찰한 결과, 상기 녹조균 모두가 완전히 사멸되었다. 이때, 상기 트리아이오다이드 수지로는 푸롤라이트(Purolite) D4851을 사용하였다.

[109] 도 8의 (b)는 상기 트리아이오다이드 수지(TR)에 의한 접촉 살균 후 실제 낙동강 유역에서 채취한 녹조균이 완전히 사멸된 상태를 나타낸 것이다.

[110]

[111] 상술한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 통상의 기술자라면 하기의 청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

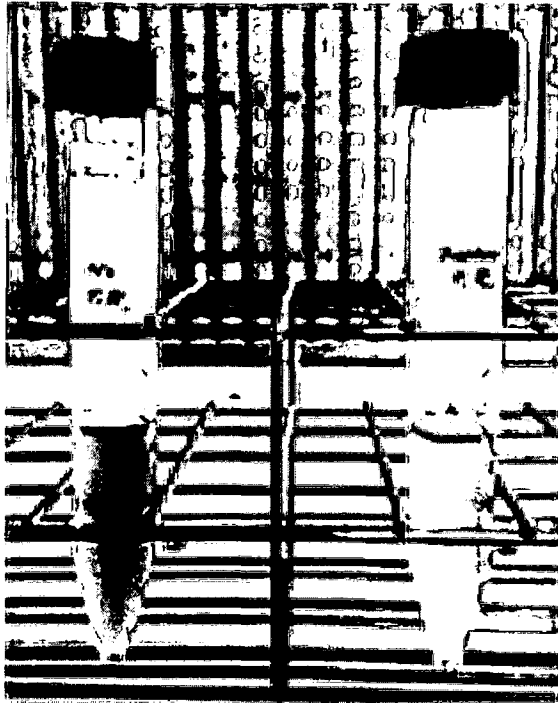
산업상 이용가능성

[112] 본 발명에 의하면, 트리아이오다이드 수지의 순간 접촉 살균력을 이용하여 강이나 하천, 호수, 연못, 식수, 저수지, 정수 시설 등에서 유행하는 녹조류와 남조류 등과 같은 미세조류를 실시간으로 순간 접촉 살균하는 효과가 있고, 강력한 살균제인 트리아이오다이드 이온이 음이온 수지에 강력히 결합되어 있어 용출되지 않으므로, 트리아이오다이드 수지에 직접 접촉하는 녹조현상을 유발하는 담수조류 등과 같은 미생물 이외에는 환경에 거의 영향을 미치지 않고, 내구성이 높아 오랜 기간 사용이 가능하며, 관리가 용이한 장점이 있기 때문에, 본 발명이 속하는 기술분야에 유용하게 적용될 수 있다.

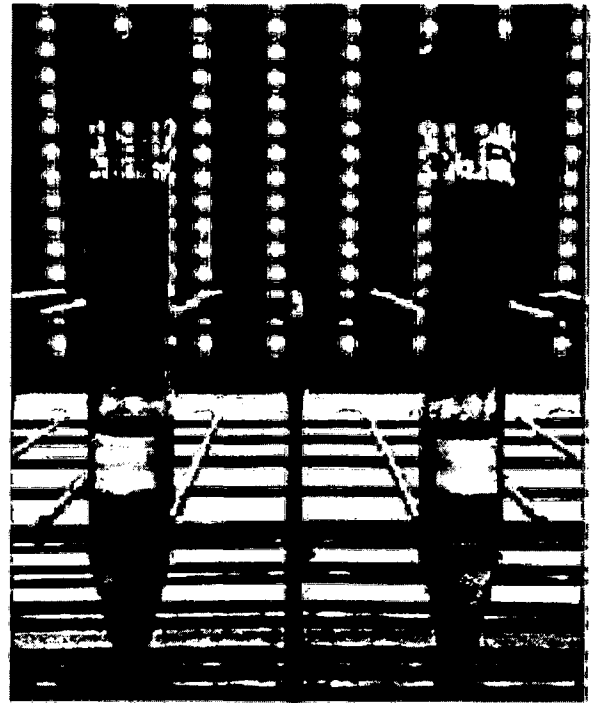
청구범위

- [청구항 1] 트리아이오다이드 수지를 담수조류에 접촉시키는 단계를 포함하는 담수조류의 살균방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 트리아이오다이드 수지는 겔 요오드화 강염기성 음이온 타입이고, 관능기가 제4급 암모늄 이온이며, 입도가 800~1300 μm 이고, 요오드 로딩량은 400~500 g/l인 것을 특징으로 하는 담수조류의 살균방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 담수조류는 마이크로시스티스속(*Microcystis* sp.), 아나베나속(*Anabaena* sp.), 오실라토리아속(*Oscillatoria* sp.), 노스톡속(*Nostoc* sp.), 클로렐라속(*Chlorella* sp.), 세네데스무스(*Scenedesmus* sp.), 포르미디움속(*Phormidium* sp.), 노둘라리아속(*Nodularia* sp.), 시누라속(*Synura* sp.), 링비아속(*Lyngbya* sp.), 실린드로스펠모프시스(*Cylindrospermopsis* sp.), 우메자키아속(*Umezakia* sp.), 아나베노프시스속(*Anabaenopsis* sp.), 플라낙토트릭스속(*Planaktothrix* sp.) 및 아파니조메논(*Aphanizomenon* sp.)으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 담수조류의 살균방법.

[도1]

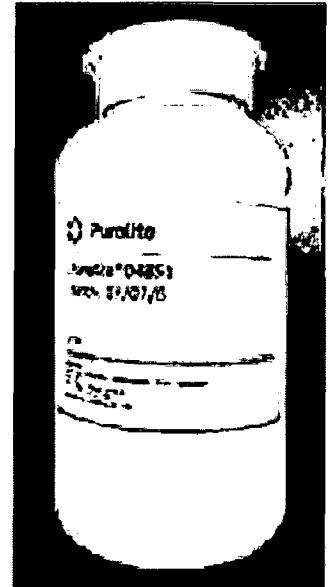
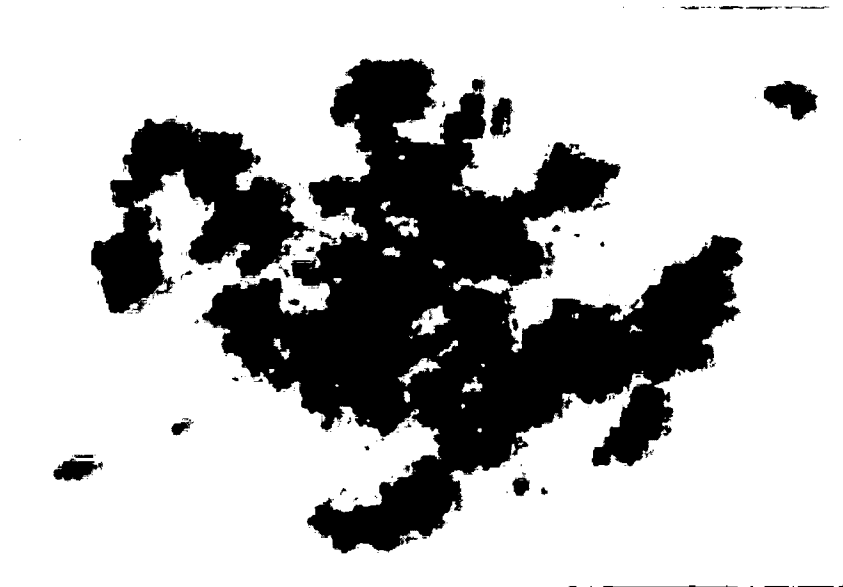


(a)

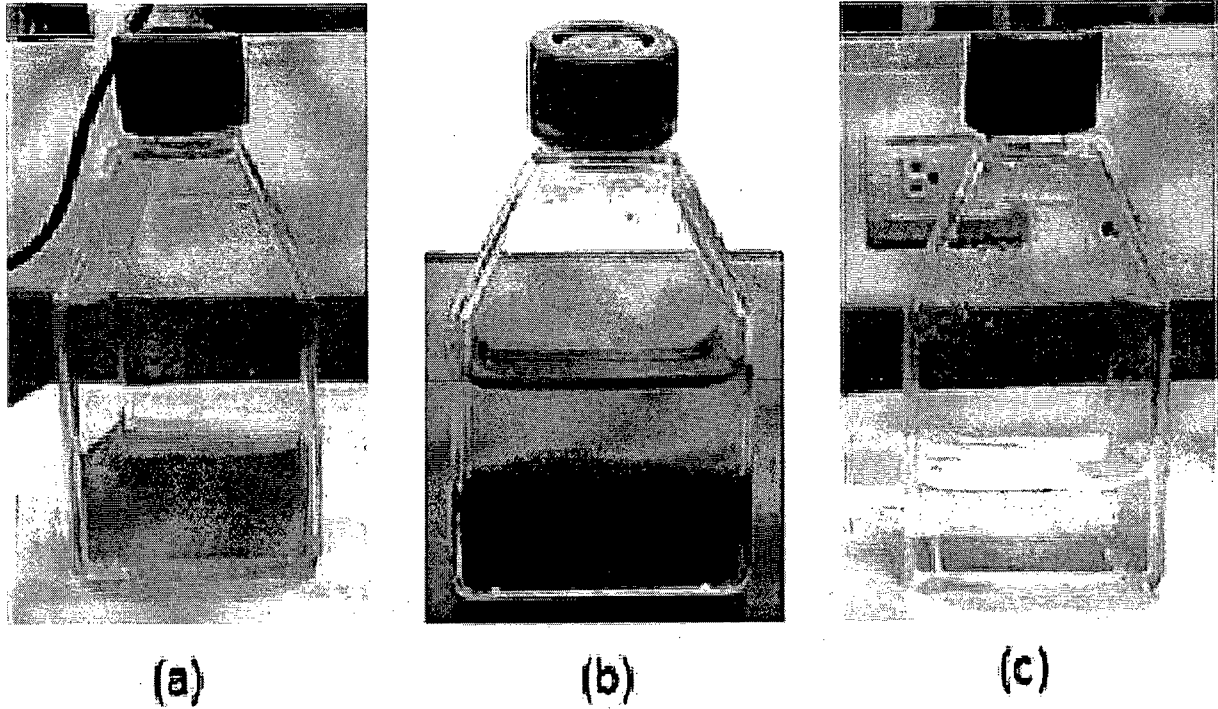


(b)

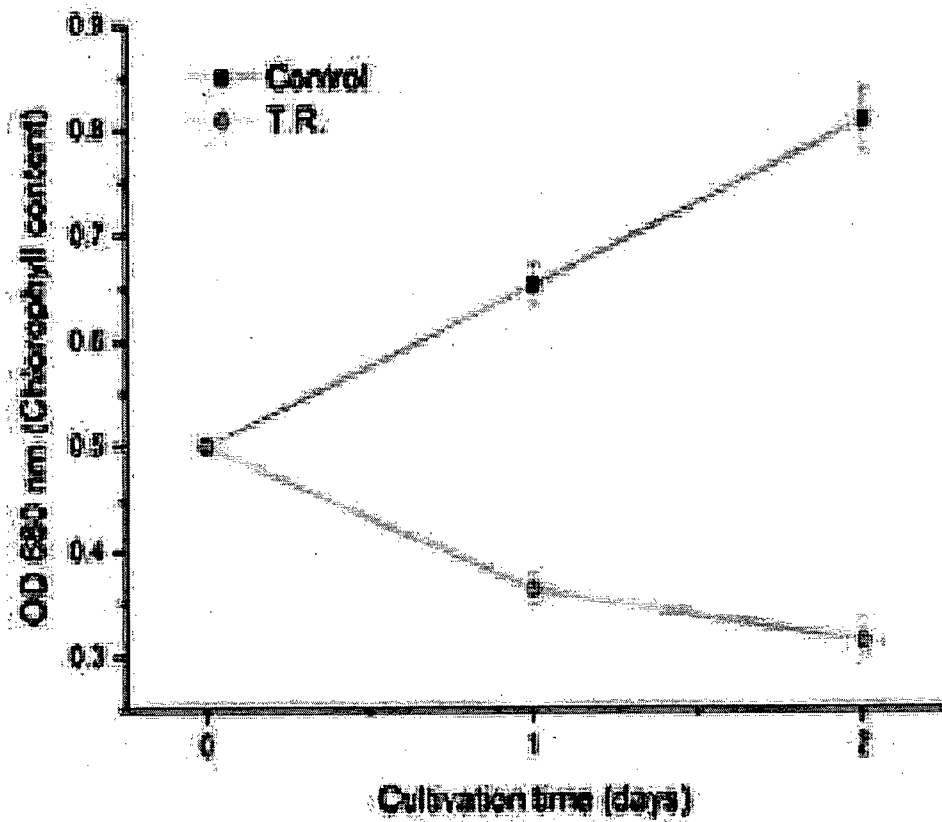
[도2]



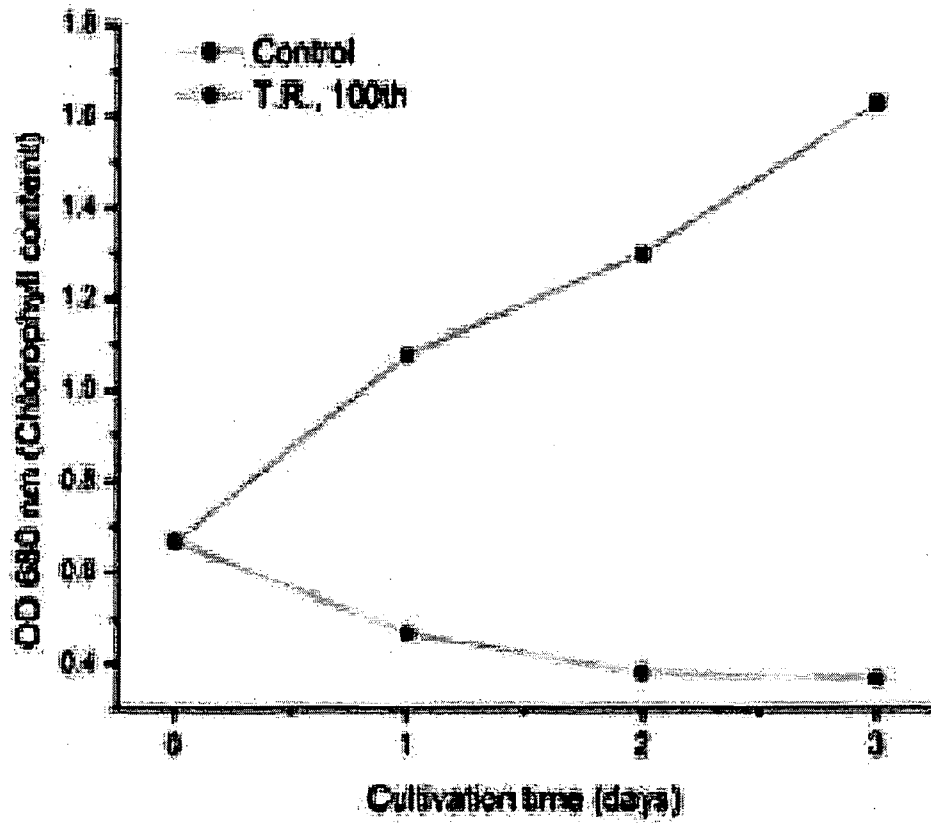
[도3]



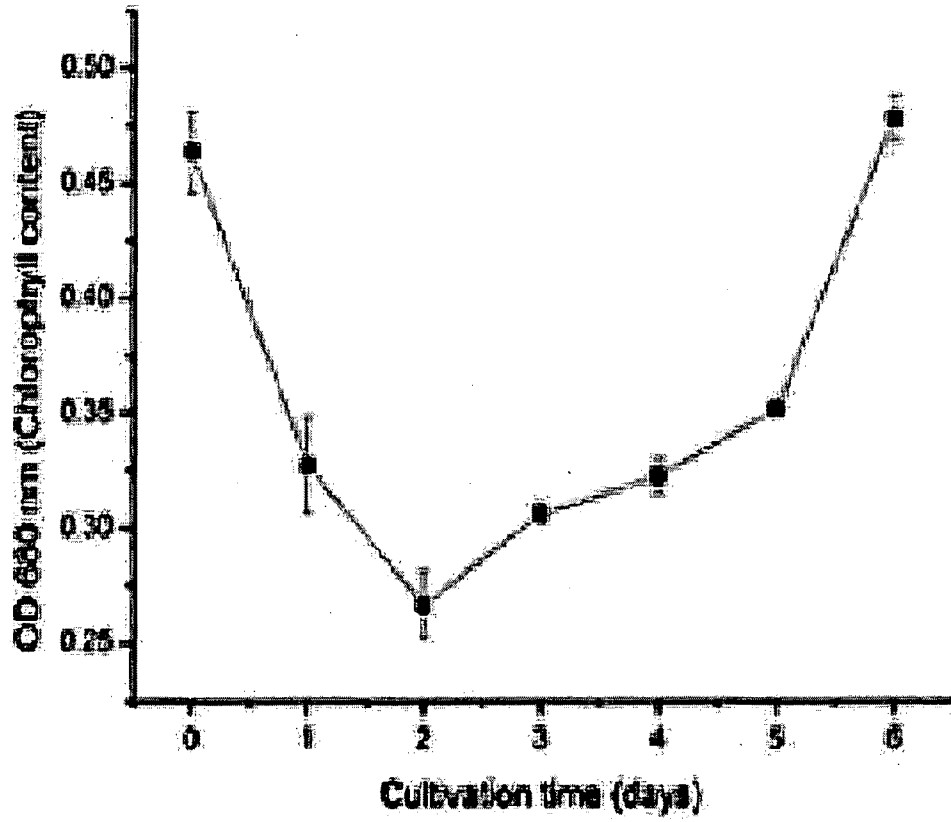
[도 4]



[도5]



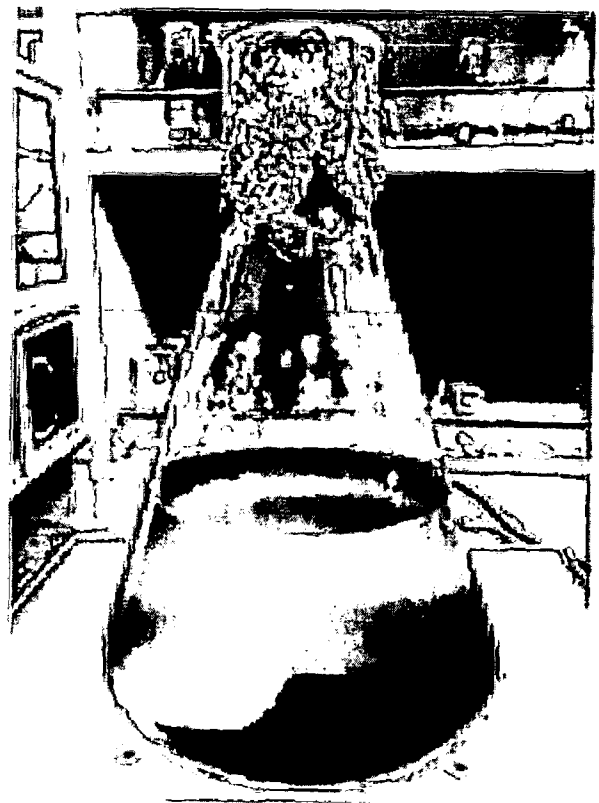
[도6]



[도7]



(a)

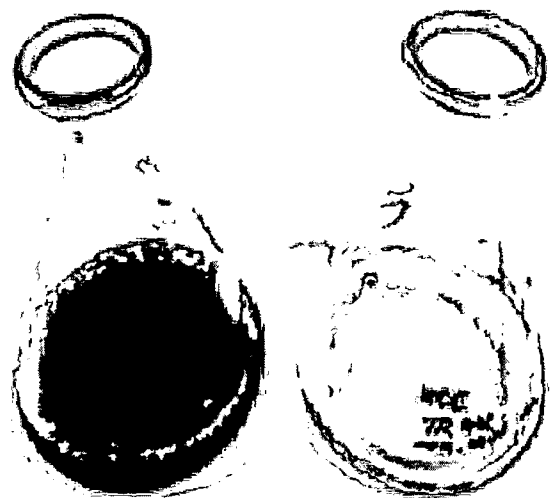


(b)

[도8]



(a)



(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/013237

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F 1/50(2006.01)i, C02F 1/40(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C02F 1/50; A01N 33/12; C02F 1/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: triiodide, fresh water, tidal current, sterilization

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0382562 A1 (BUCKMAN LABORATORIES INTERNATIONAL, INC.) 16 August 1990 See abstract; claims 1-5; page 2, lines 22-37; and page 4, lines 40-41.	1,3
Y		2
Y	JP 2003-326276 A (MITSUI O S K LINES LTD. et al.) 18 November 2003 See abstract; and paragraphs [0006], [0007].	2
A	GILMOUR, M. N. et al., "Bactericidal and Sporicidal Activity of a Quaternary Ammonium Resin-Triiodide Complex", ANTIMICROBIAL AGENTS AND CHEMOTHERAPY, November 1972, vol. 2, no. 5, pages 417-418 See the entire document.	1-3
A	JP 3047772 U (NAGANO, Y.) 24 April 1998 See the entire document.	1-3
X	KWON, Jong Hui, "Establishment of Mass Production Skill for Bioactive Material by Sterile Neutralizing Technology and Development of Core Technology for Preventing Waterblooming Algae", Gyeongsang National University College of Agriculture and Life Science Lunch Meeting, 19 April 2017 See the entire document. [* The above document is a document declaring exceptions to lack of novelty in an application (KR 10-2017-0075588) for the priority of the present PCT application by the applicant.]	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 MARCH 2018 (15.03.2018)

Date of mailing of the international search report

16 MARCH 2018 (16.03.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/013237

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
EP 0382562 A1	16/08/1990	AU 4899190 A AU 639433 B2 CA 2009697 A1 EP 0382562 B1 JP 03-089992 A JP 03204962 B2 US 4960590 A US 5093078 A	16/08/1990 29/07/1993 10/08/1990 20/09/1995 15/04/1991 04/09/2001 02/10/1990 03/03/1992
JP 2003-326276 A	18/11/2003	NONE	
JP 3047772 U	24/04/1998	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C02F 1/50(2006.01)i, C02F 1/40(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C02F 1/50; A01N 33/12; C02F 1/40

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 트리아이오다이드, 담수, 조류, 살균

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	EP 0382562 A1 (BUCKMAN LABORATORIES INTERNATIONAL, INC.) 1990.08.16 요약; 청구항 1-5; 페이지 2, 라인 22-37; 및 페이지 4, 라인 40-41 참조.	1,3
Y		2
Y	JP 2003-326276 A (MITSUI O S K LINES LTD. 등) 2003.11.18 요약; 및 단락 [0006], [0007] 참조.	2
A	GILMOUR, M. N. 등, 'Bactericidal and Sporicidal Activity of a Quaternary Ammonium Resin-Triiodide Complex', ANTIMICROBIAL AGENTS AND CHEMOTHERAPY, 1972.11, 2권, 5호, 페이지 417-418 전체 문헌 참조.	1-3
A	JP 3047772 U (NAGANO, Y.) 1998.04.24 전체 문헌 참조.	1-3
X	권종희, '멸균중화기술을 이용한 미생물에 의한 유용성물질 대량생산 기술확립과 녹조현상 방지를 위한 코어기술 개발', 경상대학교 농업생명과학대학 런치미팅, 2017.04.19 전체 문헌 참조 [* 본 PCT 출원의 우선권출원 KR 10-2017-0075588에서 출원인이 신규성 상실의 예외로서 선언한 공지문헌임.]	1

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 03월 15일 (15.03.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 03월 16일 (16.03.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



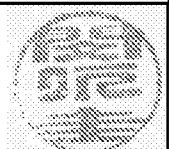
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
EP 0382562 A1	1990/08/16	AU 4899190 A AU 639433 B2 CA 2009697 A1 EP 0382562 B1 JP 03-089992 A JP 03204962 B2 US 4960590 A US 5093078 A	1990/08/16 1993/07/29 1990/08/10 1995/09/20 1991/04/15 2001/09/04 1990/10/02 1992/03/03
JP 2003-326276 A	2003/11/18	없음	
JP 3047772 U	1998/04/24	없음	