

<http://dx.doi.org/10.15433/ksmb.2017.9.1.014>

ISSN 2383-5400 (Online)

부유형 해양 광생물반응기의 선택적 투과막의 술폰화 반응을 통한 Biofouling 억제 및 미세조류 생산성 향상

Improving Microalgal Biomass Productivity and Preventing Biofouling in Floating Marine Photobioreactors via Sulfonation of Selectively Permeable Membranes

김광민¹, 이윤우¹, 김지훈^{1,2}, 박한울¹, 정인재¹, 박재훈¹, 임상민¹, 이철균^{1*}

Kwangmin Kim¹, Yunwoo Lee¹, Z-Hun Kim², Hanwool Park¹, Injae Jung¹, Jaehoon Park¹, Sang-Min Lim¹, Choul-Gyun Lee^{1*}

¹해양바이오에너지 생산기술개발연구센터 & 인하대학교 생물공학과, 인천광역시 남구 인하로 100, 22212, 대한민국

²국립낙동강생물자원관 담수생물배양실 배양기술개발부, 경상북도 상주시 도남 2길 137, 37242, 대한민국

¹National Marine Bioenergy Research Consortium & Department of Biological Engineering, Inha University, Incheon-si 22212, Republic of Korea

²Culture Techniques Division, Freshwater Bioresources Culture Research Division, Nakdonggang National Institute of Biological Resources, Sangju-si, Gyeongsangbuk-do 37242, Republic of Korea

(Received 23 May 2017, Revised 19 June 2017, Accepted 27 June 2017)

Abstract The purpose of this study was to inhibit biofouling on a selectively permeable membrane (SPM) and increase biomass productivity in marine photobioreactors (PBRs) for microalgal cultivation by chemical treatment. Surfaces of a SPM, composed of polyethylene terephthalate (PET), was sulfonated to decrease hydrophobicity through attaching negatively charged sulfonic groups. Reaction time of sulfonation was varied from 0 min to 60 min. As the reaction time increased, the water contact angle value of SPM surface was decreased from 75.5° to 44.5°, indicating decrease of surface hydrophobicity. Furthermore, the water permeability of sulfonated SPM was increased from 5.42 mL/m²/s to 10.58 mL/m²/s, which reflects higher nutrients transfer rates through the membranes, due to decreased hydrophobicity. When cultivating *Tetraselmis* sp. using 100-mL floating PBRs with sulfonated SPMs, biomass productivity was improved by 34% compared with the control group (non-reacted SPMs). In addition, scanning electron microscopic observation of SPMs used for cultivation clearly revealed lower degree of cell attachment on the sulfonated SPMs. These results suggest that sulfonation of a PET SPM could improve microalgal biomass productivity by increasing nutrients transfer rates and inhibiting biofouling by algal cells.

Keywords : *Tetraselmis*, bio-fouling, mesh, sulfonation, marine cultivation

서 론

현재 인류는 화석 연료 고갈에 대비하기 위해 새로운

에너지 개발의 필요성이 대두되고 있으며, 동시에 화석 연료 사용에 기인한 심각한 환경 문제에 대한 해결책을 시급히 제시해야 한다 [1, 2]. 이러한 측면에서 다양한

* Corresponding author
Phone: +82-32-872-7518 Fax: +82-32-873-7518
E-mail: leecg@inha.ac.kr

This is an open-access journal distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

바이오매스를 활용한 바이오에너지는 두 문제를 동시에 해결할 수 있는 에너지원으로 활발히 연구되고 있다 [3, 4]. 그 중에서도 제 3세대 바이오에너지원인 미세조류는 육상식물에 비해 높은 광합성 효율에 기인하여 이산화탄소를 효과적으로 제거할 뿐만 아니라 바이오디젤, 바이오에탄올과 같은 다양한 형태의 에너지 생산이 가능하다. 또한 식량 작물을 활용하지 않기 때문에 윤리적인 문제에서도 자유롭다 [5, 6].

이러한 장점에도 불구하고 미세조류를 이용한 바이오에너지 생산은 상업적 한계에 직면해있다 [7]. 미세조류를 이용하여 생산된 바이오에너지의 가격은 아직까지 석유에너지보다 높은 실정이다 [8]. 미세조류 에너지 생산비용 중 배양은 전체 생산비용의 약 40-50%로 많은 비중을 차지하고 있다 [9]. 이러한 배양 생산 공정 비용을 낮추기 위해 해양에서 미세조류를 배양하는 방식이 주목받고 있다. 해양을 활용한 미세조류의 배양은 1) 넓은 배양면적, 2) 해수의 높은 비열을 이용한 배양온도 조절, 3) 해수를 통한 영양분 공급, 4) 과도를 이용한 배양액 교반을 이뤄낼 수 있다는 장점이 있다 [10]. 해수에 존재하는 영양분을 배양에 활용하기 위해서 미세조류 세포는 통과하지 못하지만 용존 영양염은 투과할 수 있는 선택적 투과막 (e.g. 셀룰로오스 반투과막, 고분자 직물 거름막 등)을 통해 이루어질 수 있다 [11-14].

이밖에도 biofouling 현상이 적어야한다 [12, 15]. Biofouling 현상이란 세균, 미세조류 등이 막의 표면에 붙는 현상이다. 미세조류 부착 현상은 막의 공극을 막을 뿐만 아니라 해수의 투과도를 낮춘다 [15, 16]. 결과적으로 해수를 통한 영양공급을 막아 막의 수명을 단축시키고 미세조류 균체 생산의 효율성을 감소시키는 원인이 된다 [12, 17]. 가장 널리 사용되는 biofouling 억제 방법은 살생물제 (biocide)를 미리 반투과성 막에 처리하는 방법이지만 이러한 방식은 미세조류의 성장 역시 같이 억제하기 때문에 본 미세조류 배양에 적합한 방식이 아니다 [18].

미세조류의 부착을 억제하기 위해서는 미세조류의 특성에 주목할 필요가 있다 [19]. 미세조류는 수중에서 소수성 (hydrophobicity)을 가지며 음전하를 띄고 있다. Yang *et al.* 은 키토산 (chitosan)의 친수성 (hydrophilicity)를 이용하여 biofouling 현상을 억제한 바 있고 [20], Liu *et al.* 은 미세조류가 수중에서 음전하를

띄는 점을 이용하여 음전하를 띄는 반투과성막을 이용해 biofouling을 억제한 바 있다 [21].

본 연구진은 거름막(polymer woven mesh)을 선택적 투과막으로 이용한 해양 부유형 광생물반응기를 사용할 때 나타나는 biofouling 현상을 억제하고자 하였다. 이를 위해 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (polyethylene terephthalate, PET)로 제작된 막에 술폰화 (sulfonation) 반응을 통해 $-SO_3H$ 기를 부착시키고자 하였다 [24]. 술폰화된 PET는 수중에서 친수성을 지니며 음전하를 띠는 것이라 예상되기 때문에 미세조류 표면전하와의 반발력을 통해 biofouling 현상을 억제하고자 하였다. 이를 분석하고자 합성 전후의 무게를 비교하여 degree of sulfonation (DS)를 계산하였고 [22], 접촉각 (contact angle) 분석법을 이용하여 막의 친수성을 비교하였다. 최종적으로 술폰화된 막을 이용하여 100 mL 규모의 prototype 광생물반응기를 제작하고, 초기농도를 0.2 g/L로 고정하여 생물반응이 억제되었을 때 미세조류가 배양되는 정도를 기존의 PET 광생물반응기와 비교하였다. 또한 배양이 끝난 후 전자주사현미경 (scanning electron microscope, SEM) 분석을 통해 반투과성막의 biofouling 억제도를 비교하고자 하였다.

재료 및 방법

사용균주 및 균주 유지

본 연구센터가 대한민국, 영흥도 연안에서 분리한 *Tetraselmis* sp. KCTC12429BP를 인공해수를 이용하여 배양하였다. 실험에 사용된 배지는 인공해수에 수정된 f/2-Si 배지를 첨가하여 사용하였다. 인공해수는 증류수에 30 g/L NaCl, 0.66 g/L KCl, 8.48 g/L $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 1.9 g/L $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 6.318 g/L $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.18 g/L $NaHCO_3$ 를 첨가하여 제조하였다. 수정된 f/2-Si 배지는 증류수에 225 mg/L $NaNO_3$, 5 mg/L $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, 3.15 g/L $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 4.36 g/L $Na_2EDTA \cdot 2H_2O$, 180 mg/L $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, 22 mg/L $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 10 mg/L $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 9.8 mg/L $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 6.3 mg/L $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, 0.225 g/L $NaNO_3$, 0.015 g/L NaH_2PO_4 를 첨가하여 제조하였다. 본 배양을 위한 증균은 2 L 부피의 bubble column photobioreactor를 이용하여 광도 100 $\mu E/m^2/s$, 온도 20°C, 2% CO_2 0.1 vvm 폭기의 조건에서 유지되었다.

부유형 광생물반응기 제작 및 운전

부유형 광생물반응기는 두께가 2 mm인 고밀도 폴리프로필렌(high-density polypropylene)으로 제작되었다. 가로와 세로의 길이는 각각 9 cm와 7 cm이었으며 높이는 5 cm였다. 액체의 수용이 가능한 최대 부피는 300 mL로 제작되었다. 또한 육면체형 광생물반응기의 상부와 하부는 개방되어 있어, 반응기의 하부에 거름막 (0.0063 m²)을 부착하여 인공해수의 투과가 이루어지게 하고 상부는 빛을 받을 수 있도록 하였다. 부력을 제공하기 위해 양 옆에 50-mL 튜브를 부착하였다. (Figure 1)

최대 10 L의 액체를 수용가능한 가로와 세로의 길이가 각각 30 cm, 21 cm이며 높이가 15 cm인 직사각형의 수조에 앞에서 언급한 인공해수에 수정된 f2-Si를 이용하여 2 L의 배지를 담았다. 또한 앞에서 제작한 부유형 광생물반응기를 부유 시킨 후 magnetic stirrer를 이용하여 450 rpm 으로 교반하여주었다 (Figure 1). 광도 55 ± 5 μE/m²/s, 온도는 23°C 조건에서 유지되었다. 초기 세포농도는 0.2 g/L (dry cell weight, DCW) 였으며, 반응기의 하부에 거름막을 변수로 두어 biofouling 현상의 억제에 따른 *Tetraselmis* sp. 배양의 차이를 보고자 하였다.



Figure 1. Photograph of 100 mL floating photobioreactors with PET meshes.

사용한 반투과성막 및 술폰화 반응

실험에 사용된 선택적 투과막은 PET 재질의 거름막 (P-mesh)과 이를 술폰화시킨 거름막 (SP-mesh)이다. 술폰화 반응은 아래와 같은 순서로 진행되었다 (Figure 2). 용매로 다이클로로메탄 (Dichloromethane, CH₂Cl₂)을 사용하여 0.05 M의 클로로술폰산 (Chlorosulfonic acid, ClSO₃H) 용액을 준비한다. 준비한 P-mesh를 0.05 M의 클로로술폰산 용액에 넣고 25°C에서 20, 40, 60 분간 반응시킨다. 합성된 SP-mesh의 잔유 클로로술폰산을 제거해주기 위해 증류수에 반복적으로 세척하였으며, 세척수의 pH의 변화가 없을 때까지 진행한 뒤 상온에서 데시케이터 (desiccator)를 이용하여 건조하였다 [24].

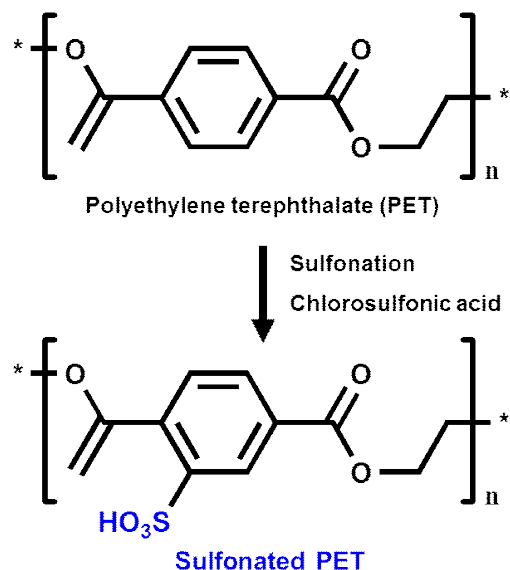


Figure 2. Scheme of synthesizing sulfonated polyethylene terephthalate (PET) by using chlorosulfonic acid

이때 반응 전 P-mesh의 무게 (W_o)와 반응후의 SP-mesh의 무게 (W_r)를 측정하여 degree of sulfonation (DS) 값을 식(1)을 이용하여 계산하였다 [24].

$$DS(\%) = \frac{W_r - W_o}{W_o} \times 100 \quad (1)$$

접촉각 (Contact angle) 측정

접촉각은 contact angle meter apparatus (DGD Fast/60, GBX technologies, Romans-sur-Isère, France)를 이용하여 정밀하게 측정하였다. P-mesh과

SP-mesh에 물 100 μ L를 떨어뜨려 기상과의 접촉각을 측정하는 drop casting 방식을 통해 측정되었다 [23, 26].

세포 농도 측정

세포수, 세포크기, fresh cell weight (FCW)는 Coulter counter (Multisizer 4, Beckman Coulter, Inc., Fullerton, CA, USA)를 이용하여 정밀하게 측정하였다 [24].

물 투과도 (Water permeability) 측정

반투과성 막을 통해 투과되는 물의 투과도를 측정하기 위해 반투과성 막을 부착한 부유형 반투과성 반응기에 0.13 g/L (DCW) 의 *Tetraselmis* sp. 농도를 가지는 배양액 100 mL를 부어주고 30초마다 투과되는 물의 양을 측정한다 뒤 식(2)를 이용하여 계산하였다.

$$P_{aw} (mL/m^2/s) = \frac{V_w}{t \cdot A} \quad (2)$$

이때 P_{aw} 는 평균 물 투과도 (average water permeability) 이며 V_w 는 반투과성막을 통해 투과한 물의 부피 (mL)이다. t 는 물이 투과하는데 걸린 시간 (sec) 이며 A 는 반투과성 막의 면적 (m^2)이다.

전자주사현미경 (Scanning electron microscope, SEM) 측정

Biofouling 억제 현상을 확인하기 위해 배양 전과 후에 사용된 P-mesh과 SP-mesh의 표면 모습을 전자주사현미경(JSM-6010LA, JEOL Ltd., Tokyo, Japan)을 통해 관찰하였다. 배양 후에 사용된 거름막은 물을 잘 닦아낸 후 오븐에서 이틀간 말린 후 측정하였다.

결과 및 고찰

DS 값을 통한 술폰화도 계산과 접촉각 측정

Table 1은 술폰화 시간에 따른 반응 전 후의 거름막의 무게와 이를 이용해 계산한 DS 값을 보여주고 있다. 20분간 반응을 진행한 SP-mesh은 반응 전에 5.40 g이었으나 반응 후에 5.44 g으로 증가하였으며 40분간 반응을 진행한 SP-mesh은 5.23 g에서 5.29 g

으로, 60분간 반응을 진행한 SP-mesh은 6.10 g에서 6.19 g으로 증가하였다. 이는 술폰화 반응에서 $-SO_3H$ 가 PET의 벤젠고리에 부착하였기 때문에 증가한 것이며 DS 값이 0.82%, 1.23%, 1.52%로 증가한 것으로 보아 합성시간이 늘어남에 따라 더욱 많은 $-SO_3H$ 가 부착한 것으로 판단된다.

Table 1. Degree of sulfonation as a function of reaction time

Reaction time (min)	Weight before reaction (W_0 , g)	Weight after reaction (W_r , g)	DS (%)
20	5.40	5.44	0.82
40	5.23	5.29	1.23
60	6.10	6.19	1.52

Figure 3는 반응전의 P-mesh에 물방울을 떨어뜨렸을 때의 모습과, 합성을 진행한 SP-mesh에 물방울을 떨어뜨렸을 때의 모습이다. 거름막과 물방울, 기상이 이루는 접촉각이 감소하고 있는 것을 볼 수 있다. 이때 감소한 접촉각은 SP-mesh이 P-mesh보다 친수성을 가지는 것을 의미한다 [25]. Table 2는 술폰화 시간에 따른 접촉각을 보여주고 있다. 술폰화 시간을 20분, 40분, 60분으로 증가시킬수록 75.5° 에서 64.6° , 53.4° , 44.5° 까지 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 합성도가 높아질수록 거름막의 친수성이 높아지는 것을 의미한다. 이러한 접촉각의 감소는 표면에서의 음전하가 형성되었기 때문이다 [27].

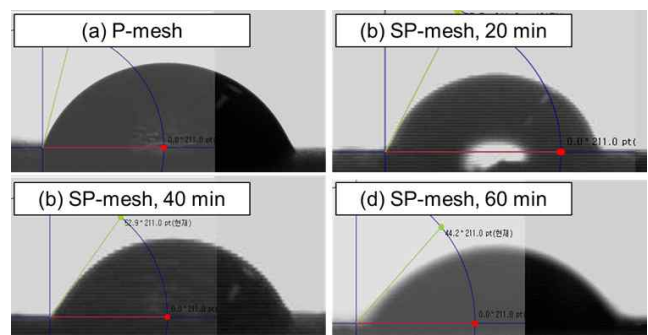


Figure 3. Photographs of water contact angle on (a) P-mesh, (b) SP-mesh with 20 minutes reaction time, (c) SP-mesh with 40 minutes reaction time, and (d) SP-mesh with 60 minutes reaction time.

Table 2. Contact angle of water on P-mesh and SP-mesh with different reaction time of 20, 40, and 60 minutes.

Time (min)	0	20	40	60
Contact angle (°)	75.5 ± 2.0	64.6 ± 2.6	53.4 ± 2.9	44.5 ± 3.2

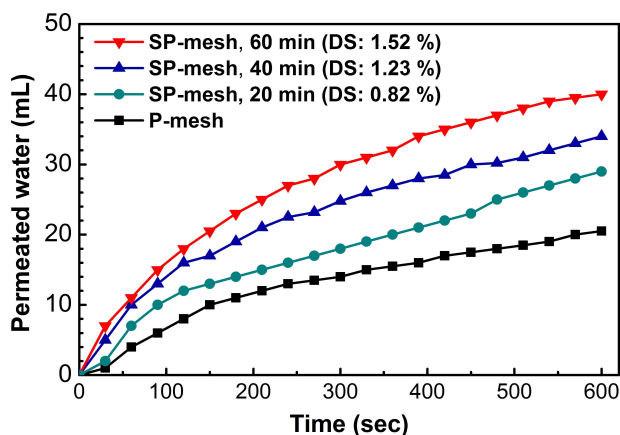


Figure 4. Volume of permeated water through P-mesh and SP-mesh with different sulfonation reaction time of 20, 40, and 60 minutes. DS: degree of sulfonation

물 투과도 및 세포 투과도 측정

Figure 4는 시간에 따라 0.0063 m²의 P-mesh과 20 분, 40분, 60분의 술폰화 반응시간을 거친 SP-mesh의 거름막을 이용하여 투과시킨 물의 양을 나타낸다. 초기 (< 150 sec)에는 물의 투과도가 높고 시간이 지남 (> 150 sec)에 따라 물의 투과도가 점차 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이는 시간이 지남에 따라 거름막의 공극이 *Tetraselmis* sp.에 의해 차단되었기 때문이다. P-mesh은 600 초동안 약 20 mL의 물이 투과되며 SP-mesh는 29 mL (20 min), 34 mL (40 min), 40 mL (60 min)의 물이 투과되었다. 이를 물이 투과된 시간과 거름막의 면적으로 나누어 평균 물 투과도 (Average water permeability, mL/m²/s)를 계산하였으며 P-mesh는 5.42 mL/m²/s의 값을 보였으며 SP-mesh는 7.67 mL/m²/s (20 min), 8.99 mL/m²/s (40 min), 10.58 mL/m²/s (60 min)의 값을 나타내었다. SP-mesh은 P-mesh에 비해서 빠른 물 투과도를 보이는데 이는 두 가지 요인 때문이다. 첫 번째로는 술폰화 반응을 통해 소수성이 감소하고 친수성이 증가하여 친수성을 가지는 물이 상대적으로 투과하기 쉬웠기 때문

이며, 두 번째로는 SP-mesh에 부착된 술폰기 (-SO₃H)가 수중에서 음전하를 띠기 때문에 수중에서 음전하를 띠는 *Tetraselmis* sp.를 정전기적 반발력으로 밀어내 biofouling 상대적으로 억제되었기 때문이다 [21].

물의 투과도는 거름막의 특성을 평가하는 중요한 지표이다. 부유형 광생물반응기에서 *Tetraselmis* sp.를 배양할 때 *Tetraselmis* sp.는 거름막을 통해 물에 녹은 영양염류를 제공받기 때문에 거름막을 통해 투과되는 물의 투과도가 높을수록 *Tetraselmis* sp.의 배양효율이 높아진다.

Mesh를 이용한 세포배양 및 주사전자형미경 통한 생물 부착 억제 현상 관찰

실제로 SP-mesh가 P-mesh에 비해서 세포배양에 있어서 어떤 효과를 보이는지를 확인하기 위해 prototype의 배양기를 만들어 실험을 진행하였다. 실험은 총 3회에 걸쳐 진행되었다. Figure 5는 시간에 따라 0.0063 m²의 P-mesh과 60분의 술폰화 반응시간을 거친 SP-mesh의 거름막을 이용하여 *Tetraselmis* sp. 배양을 진행하고 배양기 내의 세포 농도를 측정 한 그래프이다. 초기 배양농도는 0.2 g/L (DCW)로 동일하게 접종하였으며 시간이 지남에 따라 SP-mesh을 거름막을 사용한 반응기의 세포 농도가 높아지는 것을 확인할 수 있다. 6 일간 배양 후 최종 세포 농도는 P-mesh와 SP-mesh로부터 각각 0.95, 1.27 g/L를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 P-mesh을 사용했을 때보다 SP-mesh을 사용했을 때 *Tetraselmis* sp.가 34 ± 5.5 % 성장성이 높은 것으로 나타났다. 이러한 효과가 나타나는 이유는 1) -SO₃H가 부착되어 생긴 친수성을 통해 물 투과도가 높아졌기 때문이며 2) biofouling 현상이 억제되어 지속적으로 영양분이 공급되었기 때문인 것으로 판단된다 [11-13, 21].

Figure 6는 배양이 끝난 후 P-mesh과 SP-mesh (반응시간: 60 분, DS: 1.52%)를 잘라내어 SEM 이미지를 측정 한 그림이다. P-mesh은 배양 전과 후를 비교했을 때 막에 biofouling 현상이 일어난 것을 확인할 수 있다 (figure 6a and 6b). 하지만 SP-mesh은 biofouling 현상이 크게 일어나지 않은 것을 확인할 수 있다 (figure 6c and 6d). 이러한 현상은 -SO₃H기가 붙어있는 SP-mesh은 수중에서 음전하를 띠고, *Tetraselmis* sp. 역시 수중에서 음전하를 띠고 있기 때문에 정전

기적 반발력이 일어났기 때문에 판단된다 [21]. 실제로 이러한 차이 때문에 거름막의 공극이 막히지 않았으며 물의 투과도가 유지될 수 있었다 (Figure 4). 또한 물의 투과도가 유지될 수 있었기 때문에 실제 세포를 배양함에 있어서도 충분한 영양분을 공급받을 수 있어 상대적으로 세포 농도를 얻을 수 있었다 (Figure 5).

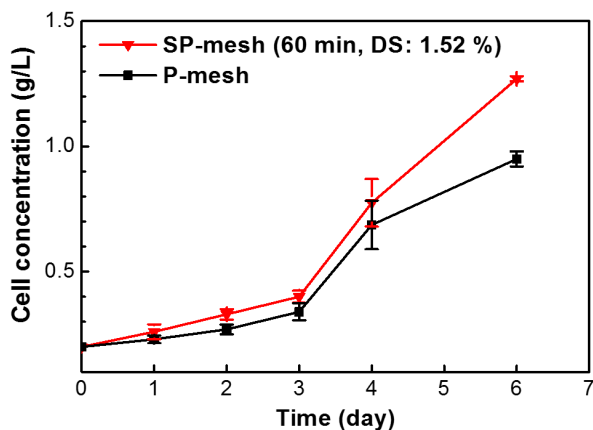


Figure 5. Time profiles of *Tetraselmis* sp. growth (g/L) cultured with P-mesh and SP-mesh (DS: 1.52%).

된 거름막을 이용하였다. 본 연구 결과로부터 PET로 이루어진 거름막 (P-mesh)보다 $-SO_3H$ 기가 부착된 거름막 (SP-mesh)이 높은 친수성을 가져 향상된 물 투과도를 보였으며, 동시에 수중에서 음전하를 띠기 때문에 수중에서 음전하를 띠는 미세조류와 전정기적 반발력이 일어나 세포부착 현상이 억제되는 것을 확인하였다. 이를 이용하여 실제로 부유형 광반응기를 제작하였을 때 약 34% 향상된 세포 농도를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구결과를 통해서 세포 배양시에 나타나는 biofouling 현상을 억제할 수 있기 바라며 나아가 반투과성 막이 사용되는 다양한 분야 (삼투막, 역삼투막)에서도 활용될 수 있기를 기대한다.

감사의 글

본 연구는 해양수산부의 재원으로 해양생명공학 기술개발사업 (Project No.: 200255), 해양미세조류이용 바이오디젤 생산기술 개발) 개발연구비 지원과 2017년 해양수산부 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원(해양에너지 융복합 인력양성)을 받아 수행되었습니다.

References

- Mata, T. M., Martins, and A. A., Caetano, N. S. 2010. Microalgae for biodiesel production and other applications: review. *Renew. Sust. Energy Rev.* **14**, 217-232.
- Rodolfi, L., Zittelli, G. C., Bassi, N., Padovani, G., Biondi, N., Bonini, G., and Tredici, M. R., 2008, Microalgae for oil: strain selection, induction of lipid synthesis and outdoor mass cultivation in a low-cost photobioreactor, *Biotechnol. Bioeng.* **11**, 100-112.
- Kim, K., Lee, J., Seo K., Kim M., Ha, K., and Kim. C. 2016. Enhancement of methane-water volumetric mass transfer coefficient by inhibiting bubble coalescence with electrolyte, *J. Ind. Eng. Chem.* **33**, 326-329.
- Park, K. H., and Lee, C.-G. 2000. Optimization of

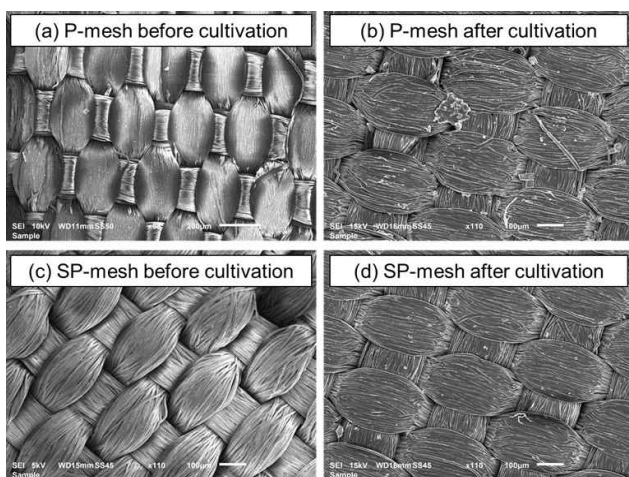


Figure 6. SEM image of P-mesh (a) before and (b) after cultivation, and SP-mesh (reaction time: 60 min, DS: 1.52%) (c) before and (d) after cultivation.

결론

본 연구에서는 해양 mesh pond에서 biofouling 현상을 억제하여 세포 성장 효율을 높이고자 하였고 이에 대한 방법으로 술폰화 반응을 이용하여 술폰화

- algal photobioreactors using flashing lights, *Biotechnol. Bioprocess Eng.* **5**, 186-190.
5. Kim, Z.-H., Park, H., Hong, S., Lim, S., and Lee, C.-G. 2016. Development of a floating photobioreactor with internal partitions for efficient utilization of ocean wave into improved mass transfer and algal culture mixing, *Biotechnol. Bioprocess Eng.* **39(5)**, 713-723.
 6. Stephenson, P. G., Moore, C. M., Terry, M. J., Zubkov, M. V., and Bibby, T. S. 2011. Improving photosynthesis for algal biofuels: toward a green revolution, *Trends Biotechnol.* **29**, 615-623.
 7. Nigam, P. S., and Singh, A., 2010. Production of liquid biofuels from renewable resources, *Prog. Energy Combust. Sci.* **37**, 52-68.
 8. Singh, A., Olsen, S. I., and Nigam, P. S. 2011. A visible technology to generate third-generation biofuel, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **86**, 1349-1353.
 9. Richardson, J. W., Johnson, M. D., Zhang, X., Zemke, P., Chen, W., and Hu, Q. 2013. A financial assessment of two alternative cultivation systems and their contributions to algae biofuel economic viability, *Algal Res.* **4**, 96-104.
 10. Park, H., and Lee, C.-G. 2016. Theoretical calculations on the feasibility of microalgal biofuels: Utilization of marine resources could help realizing the potential of microalgae, *Biotechnol. J.* **11**, 1461-1470.
 11. Kim, Z.-H., Park, H., and Lee, C.-G. 2016. Seasonal assessment of biomass and fatty acid productivity by *Tetraselmis* sp. in the ocean using semi-permeable membrane photobioreactor, *J. Microbiol. Biotechnol.* **26**, 1098-1102.
 12. Kim, Z.-H., Park, H., Ryu, Y., Shin, D., Hong, S., Tran, H., Lim, S., and Lee, C.-G. 2015. Algal biomass and biodiesel production by utilizing the nutrients dissolved in seawater using semi-permeable membrane photobioreactors, *J. Appl. Phycol.* **27(5)**, 1763-1773.
 13. Lee, S., Kim, Z.-H., Oh, H., Choi, Y., Park, H., Jung, D., Kim, J., Na, Y., Lim, S., Lee, C.-G., and Lee, J., 2015. Fabric-hydrogel composite membrane for culturing microalgae in semipermeable membrane-based photobioreactors, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **54**, 108-114.
 14. Lee, C.-G., Kim, Z.-H., Lim, S., Seong, D., Hoh, D. 2014. Photobioreactor for mass culturing of photosynthetic microorganism, PCT/KR2014/02919.
 15. Flemming, H. C. 1997. Reverse osmosis membrane biofouling, *Exp. Therm. Fluid Sci.* **14**, 382-391.
 16. Roosjen, A., Norde, W., Van, H. C., and Busscher, H. J. 2006. The use of positively charged or low surface free energy coatings versus polymer brushes in controlling biofilm formation, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **132**, 138-144.
 17. Miura, Y., Watanabe, Y., and Satoshi, O. 2007. Membrane biofouling in pilot-scale membrane bioreactors (MBRs) treating municipal wastewater: impact of biofilm formation, *Environ. Sci. Technol.* **41**, 632-638.
 18. Manosouri, J., Harrisson, S., and Chem, V. 2010. Strategies for controlling biofouling in membrane filtration systems: challenges and opportunities, *J. Mater. Chem.* **20**, 4567-4586.
 19. Kim, J., Yoo, G., Lee, H., Lim, J., Kim, K., Kim, C., Park, M., and Yang, J. 2013. Methods of downstream processing for the production of biodiesel from microalgae, *Biotechnol. Adv.* **31**, 862-876.
 20. Yang, C., Chou, C., and Li, C. 2005. Antibacterial activity of N-alkylated disaccharide chitosan derivatives, *Int. J. Food Microbiol.* **97**, 237-245.
 21. Liu, C. X., Zhang, D. R., He, Y., Zhao, X. S., and Bai, R. 2010. Modification of membrane surface for anti-biofouling performance: effect of anti-adhesion and anti-bacteria approaches, *J. Memb. Sci.* **346**, 121-130.
 22. Begam, K., Kabir, M. D., Rahman, M. M., Hossain, M. A., and Khan, M. A. 2013. Properties of proton exchange membranes polyethylene terephthalate (PET) films developed by gamma radiation induced grafting and sulfonation technique, *Phys. Mater. Chem.* **1**, 13-20.
 23. Kim, K., Kwon, T., Sung, B. J., and Kim, C., 2017. Effect of methane-sugar interaction on the solubility

- of methane in an aqueous solution, *J. Colloid Interf. Sci.* **500**, 113-118.
24. Kim, Z.-H., Park, H., Lee, H., and Lee, C.-G. 2016, Enhancing photon utilization efficiency for astaxanthin production from *Haematococcus lacustris* using a split-column photobioreactor, *J. Microbiol. Biotechnol.* **26**, 1285-1289.
25. Mchale, G., Shirtcliffe, N. J., and Newton, M. I. 2004. Contact angle hysteresis on super hydrophobic surfaces, *Langmuir.* **20**, 10146-10149.
26. Guan, R., Zou, H., Lu, D., Gong, C., Liu, Y., 2005. Polyethersulfone sulfonated by chlorosulfonic acid and its membrane characteristics, *Eur. Polym. J.* **41**, 1554-1560.
27. Lee, J., Ju, Y., Lee, W., Park, K., Kim Y., 1998. Platelet adhesion onto segmented polyurethane surfaces modified by PEO- and sulfonated PEO-containing block copolymer additives, *J. Biomed. Mater. Res. A*, **40**, 314-323.