

양이온성 고분자(polyethylenimine)가 코팅된 알지네이트/폐바이오매스 복합 흡착소재를 사용한 유해 미세조류 *Microcystis aeruginosa*의 제거

김호선¹, 변종웅¹, 최인태¹, 박윤환¹, 김 석^{1,2,*}, 최윤이^{1,*}

¹고려대학교 환경생태공학부, ²고려대학교 BK21 Plus 에코-리더 양성사업단

Removal of *Microcystis aeruginosa* using polyethylenimine-coated alginate/waste biomass composite biosorbent

Hoseon Kim¹, Jongwoong Byun¹, InTae Choi¹, Yun Hwan Park¹, Sok Kim^{1,2,*} and Yoon-E Choi^{1,*}

¹Division of Environmental Science and Ecological Engineering, Korea University, Seoul 02841, Republic of Korea

²BK21 Plus Eco-Leader Education Center, Korea University, Seoul 02841, Republic of Korea

*Corresponding author

Yoon-E Choi

Tel. 02-3290-3042

E-mail. yechoi@korea.ac.kr

Sok Kim

Tel. 02-3290-3042

E-mail. sokkim81@korea.ac.kr

Received: 26 December 2019

Revised: 27 December 2019

Revision accepted: 30 December 2019

Abstract: As the occurrence of harmful algal blooms (HABs) have become severe in precious water resources, the development of efficient harmful algae treatment methods is considering as an important environmental issue for sustainable conservation of water resources. To treat HABs in water resources, various conventional physical and chemical methods have been utilized and showed treatment efficiency, However, these methods can lead to discharging of cyanotoxins into the water bodies by chemical or physical algal cell lysis or destruction. Thus, to overcome this limitation, the development of safe HABs treatment methods is required. In the present study, adsorption technology was investigated for the removal of harmful algal species, *Microcystis aeruginosa* from aqueous phases. Industrial waste biomass, *Corynebacterium glutamicum* biomass was valorized as biosorbent (PEI-modified alginate/biomass composite fiber; PEI-AlgBF) for *M. aeruginosa* through immobilization with alginate matrix and cationic polymer (polyethylenimine; PEI) coating. The functional groups characteristic of PEI-Alg was determined using FT-IR analysis. By adsorption process used PEI-AlgBF, 52 and 67% of *M. aeruginosa* could be removed under the initial density of *M. aeruginosa* 200×10^4 cells mL^{-1} and 50×10^4 cells mL^{-1} , respectively. As the increasing surface area of PEI-AlgBF, the removal efficiency was increased. In addition, we could find that adsorptive removal of *M. aeruginosa* has occurred without any *M. aeruginosa* cell lysis and destruction.

Keywords: adsorption, *Microcystis aeruginosa*, harmful algal bloom, polyethylenimine (PEI), surface modification

서론

녹조현상이라 부르는 유해 미세조류의 대발생(Harmful algal bloom)은 *Microcystis* sp.나 *Anabaena* sp.와 같은 남조류(Cyanobacteria)가 수중 생태계에서 급격하게 증식하는 현상을 말한다(Paerl *et al.* 2001; Fahnenstiel *et al.* 2008). 최근 지구온난화로 인한 수온상승, 점/비점오염원으로부터 유입되는 과도한 양의 영양염류(nutrients)로 인한 수계의 부영양화(eutrophication), 그리고 인위적인 수역변화로 인하여 이러한 녹조현상의 발생의 빈도와 정도가 심화되면서 수자원의 안정성이 위협받고 있다. 유해 남조류의 대규모 증식은 수변환경의 미관을 해치고 악취를 유발시키는 등 1차적인 피해와 더불어 수계 내 산소 고갈로 인한 어류의 폐사, 먹이사슬 교란과 같은 환경 문제를 발생시킬 수 있다(Kim *et al.* 2018). 뿐만 아니라 남조류는 microcystins (MCs)이나 cylindrospermopsin (CYL)과 같은 인간과 동물에 치명적인 조류독성물질(cyanotoxins)을 수계에 배출시킬 수 있다(León and Peñuela 2019). 담수환경에서 녹조를 유발하는 주요 남조류인 *Microcystis aeruginosa*로부터 배출되는 MCs는 간손상을 유발시키는 간독성물질(hepatotoxin)로 녹조 발생 시 검출되는 대표적인 조류독성물질이다. 그 중, microcystin-LR (MC-LR)은 가장 독성이 강한 MCs의 형태로 보고되고 있기 때문에 세계보건기구(World Health Organization; WHO)에서는 MC-LR의 독성(LD₅₀ = 60 µg kg⁻¹) 등을 고려하여 식수 내 MC-LR의 기준치를 1.0 µg L⁻¹ 이하로 설정하고 있다(Merel *et al.* 2013; Li *et al.* 2017; Dixit *et al.* 2019).

Chorus *et al.* (2000)에 따르면 미국, 브라질 등의 국가에서 유해 미세조류가 대규모 증식한 수자원의 흡입 및 접촉에 의한 다양한 실제 피해사례가 보고되고 있다. 따라서 이러한 피해를 최소화하고 안전한 수자원을 확보하기 위하여 주요 수자원에 발생한 유해 미세조류를 초음파처리(ultra-sonication), UV 조사(UV irradiation), 폭기/순환(aeration/circulation), 여과(filtration), 황토를 활용한 응집(coagulation) 및 과산화수소(hydrogen peroxide), 살조제(algaecides) 살포, 항균성 펩타이드(algicidal peptides) 적용 같은 다양한 물리, 화학적 방법이 적용 및 개발되고 있다(Kim *et al.* 2016, 2018; Han *et al.* 2018). 하지만, 이러한 방법은 수생태계에 영향을 줄 수 있는 2차 부산물의 형성, 고비용의 시설투자 및 운용비 등의 문제가 있다(Guan *et al.* 2014). 또한, 유해 미세조류의 처리과정 시 세포구조의 파

괴를 동반하기 때문에 미세조류 세포 내에 존재하는 조류독성물질의 배출을 촉진시킬 위험이 있다(Kim *et al.* 2018). 따라서, 보다 환경영향성이 적은 유해조류 처리 기술의 개발이 요구된다.

흡착(adsorption)은 흡착소재(활성탄, 이온교환수지, 생체흡착소재 등)를 사용하여 수계 내 존재하는 중금속이나 염료 등의 이온성 오염물질을 효과적으로 제거할 수 있는 기술이다(Kim *et al.* 2015). 바이오폴리머(키토산, 알지네이트 등), 해조류, 농업 부산물, 바이오산업 폐기물(박테리아 및 미세조류), 활성슬러지 등의 다양한 바이오매스는 표면에는 하이드록실기(-OH)나 카르복실기(-COOH)와 같은 음이온성 작용기 및 아민기(-NH₂)와 같은 양이온성 작용기를 가지고 있다고 보고되고 있기 때문에, 양이온성 또는 음이온성 오염물질의 제거를 위한 생체흡착소재(biosorbents)로서 활용할 수 있다(Volesky 2007; Vijayaraghavan and Yun 2008). Won and Yun (2008)은 발효산업 폐기물인 *Corynebacterium glutamium*을 생체흡착소재로 사용하여 음이온성 염료인 Reactive Yellow 2 (RY2)를 흡착/제거하는 경향을 보고한 바 있다. 또한, Ramrakhiani *et al.* (2011)은 균사체(fungal biomass)인 *Termitomyces clypeatus*를 6가 크롬(Cr(IV))의 제거를 위한 흡착소재로 개발하였다. 흡착에 사용되는 흡착소재의 표면에 존재하는 흡착작용기의 종류와 양은 타겟 오염물질에 대한 흡착소재의 제거효율을 결정하는 중요한 요소 중 하나이다(Won *et al.* 2013). 흡착작용기와 타겟 오염물질의 특성에 따라 이온교환(ion-exchange), 정전기적 인력(electrostatic interaction), 킬레이션(chelation) 등 다양한 흡착 메커니즘을 통하여 오염물질의 흡착/제거가 이루어진다. 따라서, 수계 내 오염물질의 전하특성을 고려하여 흡착소재의 표면을 다양한 물리/화학적으로 개질(modification)함으로써 흡착성능을 개선할 수 있다(Vijayaraghavan and Yun 2007; Akar *et al.* 2013). 특히, polyethylenimine (PEI)나 poly(acrylic acid) (PAA)와 같은 이온성 고분자를 사용한 경우, 이온성 오염물질에 대한 흡착성능 개선 효과가 탁월하다고 보고되고 있다(Deng and Ting 2005; Yan *et al.* 2012; Mao *et al.* 2013).

유해 미세조류, *M. aeruginosa*는 세포 표면에 카르복실기(pK_a = 3.9), 인산기(pK_a = 7.1), 그리고 아민기(pK_a = 9.0)를 가지고 있고, 이러한 작용기들의 pK_a 특성으로 인하여 수중생태계에서 세포의 표면은 전체적으로 음전하를 띠다고 보고되고 있다(Hadjoudja *et al.* 2010). 음전하를 띠는 *M.*

*aeruginosa*는 흡착소재가 가지고 있는 아민기와 같은 양전하를 띠는 흡착작용기에 정전기적 인력으로 흡착될 수 있다. 따라서, 이러한 가정을 기반으로 본 연구에서는 유해 미세조류 *M. aeruginosa* 제거하기 위한 양이온성 흡착소재 개발 및 이를 이용한 *M. aeruginosa* 제거 효율을 평가하였다. 흡착소재의 원료로서 아미노산 생산 공정에서 대량 발생하고 있는 *C. glutamicum*을 사용하였다. 흡착과정 후 간단하고 효과적인 흡착소재 분리, 회수를 위하여 *C. glutamicum* 바이오매스를 생체고분자인 알지네이트(alginate)와 혼합하여 섬유형태(alginate/biomass composite fiber; AlgBF)로 고형화하였다. 또한, 양이온성 작용기인 아민기를 다량 함유하고 있는 PEI를 소재 표면에 코팅하여 PEI-modified AlgBF (PEI-AlgBF)를 제조하여 *M. aeruginosa*의 제거효율을 평가하였다.

재료 및 방법

1. 재료

본 연구에서 사용한 흡착소재의 원료인 바이오매스 폐기물(*C. glutamicum*)은 아미노산 생산공정에서 발생한 것으로(주)대상(Daesang Co., Gunsan, Korea)에서 사멸처리 후 건조된 분말 형태로 제공받았다. 소재의 고정화와 표면개질을 위해서, sodium alginate (Alg, >98%, Junsei Chemical Co., Japan, Japan), PEI (branched form, 50% in H₂O, M.W.~750,000; Sigma-Aldrich, MO, USA), Glutaraldehyde (GA, 25 wt.%; Junsei Chemical Co., Japan), Calcium chloride (CaCl₂; MP Biomedicals, CA, USA)를 사용했다. 섬유형태의 흡착소재 제조에는 방사용 니들(Taeha Co., Seoul, Korea)이 이용되었다. 자세한 제조방법은 “2.2 흡착소재의 제조”에서 설명하였다.

타겟 오염물질인 *M. aeruginosa* (*M. aeruginosa* KW) 균주는 왕송저수지에서 동정된 것으로 한국생명공학연구원(Korea Institute of Bioscience and Biotechnology; KRIBB)의 안치용 박사님이 분양해 준 것을 사용하였다. *M. aeruginosa* 배양에는 BG11 배지가 사용되었으며, 배지의 조성은 Table 1에 표시하였다.

2. 흡착소재의 제조

흡착소재를 제조하기 위하여 먼저 Alg를 증류수에 용

Table 1. Composition of BG11 media

Chemicals	Concentration (mg L ⁻¹)
	BG-11 medium
NaNO ₃	1,500
K ₂ HPO ₄	40
MgSO ₄ ·7H ₂ O	75
CaCl ₂ ·2H ₂ O	36
Citric Acid·H ₂ O	6
Ferric Ammonium Citrate	6
Na ₂ EDTA·2H ₂ O	1
Na ₂ CO ₃	20
H ₃ BO ₃	2.86
MnCl ₂ ·4H ₂ O	1.81
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.22
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.39
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.079
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O·KCl	0.0494

해시켜 3% wt의 Alg 용액을 준비하였다. 준비된 Alg 용액에 분말 상태의 *C. glutamicum* 바이오매스 (<50 µm) 분말을 혼합하여 Alg/biomass 혼합용액 (Alg : biomass = 3 : 7 in suspension)을 제조하고 바이오매스가 균일하게 분산할 수 있도록 12시간 동안 교반하였다. 준비된 Alg/biomass 혼합용액을 방사용 니들을 통해 3% w/v의 CaCl₂ 용액에 방사하여 섬유형태의 AlgBF를 제조하였다. 제조된 AlgBF는 잔류하고 있는 CaCl₂ 용액을 제거하기 위하여 증류수를 사용하여 3회 세척하여 주었다. 세척이 완료된 AlgBF를 1L의 PEI 용액(2% w/v)에 넣고 6시간 동안 반응시켰다. PEI 개질 후, AlgBF를 용액으로부터 분리하고 잔류하고 있는 PEI 용액을 제거하기 위하여 증류수를 사용하여 1회 세척하고 1L의 GA 용액(0.6 mL L⁻¹)에 넣어주어 4시간 동안 가교반응을 진행하였다. 가교반응이 완료된 후, PEI-AlgBF를 용액과 분리하고 증류수를 사용하여 3회 세척해 주었다. 제조된 PEI-AlgBF는 24시간 동안 동결건조를 진행하였고 건조된 흡착소재는 실험이 진행되는 동안 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

3. 흡착소재의 표면분석

제조된 AlgBF와 PEI-AlgBF의 표면 작용기특성을 Fourier transfer infrared spectrometer (FT-IR) (Cary 630 FT-IR, Agilent, USA)를 사용하여 분석하였다. FT-IR 분석은 650~4000 cm⁻¹의 파장 영역에서 진행되었으며 Attenuated total reflectance (ATR) 방식을 사용하였다. *M. aeruginosa*의 처리 전과 후의 흡착소재 표면은 Field emission scanning electron

microscope (FE-SEM)을 사용하여 관찰하였다. 동결건조된 *M. aeruginosa* 처리 전·후의 PEI-AlgBF는 진공상태에서 60초간 백금코팅(4nm)을 진행한 후, FE-SEM (Quanta 250 FEG, FEI, USA)기기를 사용하여 소재의 표면을 관찰하였다.

4. *M. aeruginosa* 흡착 제거 평가

흡착을 통한 *M. aeruginosa*의 제거 평가를 위하여 먼저 BG11 배지에서 0.15 L min^{-1} 의 공기주입속도, $50 \mu\text{mol m}^{-2}$ 의 광량 및 25°C 의 조건에서 *M. aeruginosa*를 배양하였다. 우선 배양된 *M. aeruginosa*는 원심분리를 통하여 배지에서 분리하여 주었다. 그 후, 150 mL 증류수와 혼합하여 *M. aeruginosa*의 초기 세포밀도를 녹조 경계단계 ($(50.0 \pm 5.7) \times 10^4 \text{ cells mL}^{-1}$) 또는 대발생 단계 ($(200.0 \pm 11.9) \times 10^4 \text{ cells mL}^{-1}$)로 조정해 주었다. 그 후, PEI-AlgBF 0.3 g을 *M. aeruginosa* 용액에 투입시켰으며 우선배양의 조건과 동일한 공기주입속도, 광량 및 온도의 조건에서 배양해 주었다. 흡착 제거 평가 시, 흡착소재를 넣지 않은 샘플을 대조군(control)으로 설정하였으며 정해진 시간 간격으로 샘플링을 진행하여 용액 내 존재하는 *M. aeruginosa* 세포의 수를 hemacytometer를 이용하여 측정하였다. 모든 흡착 제거 평가는 3회 반복 실험을 진행하여 주었다.

결과 및 고찰

1. 흡착소재의 표면 작용기 특성

PEI를 사용하여 개질된 PEI-AlgBF의 표면 작용기 변화를 관찰하기 위하여 AlgBF와 PEI-AlgBF의 FT-IR 분석결과를 비교하였다. $650 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 의 파장에서 보인 AlgBF와 PEI-AlgBF의 FT-IR 스펙트럼은 Fig. 1에 도시하였다. AlgBF에서 보이는 $1,031 \text{ cm}^{-1}$ 에서 보이는 피크는 C-O stretch를 나타낸다(Chung *et al.* 2004). $1,081 \text{ cm}^{-1}$ 에서 볼 수 있는 peak는 흡착소재 내부에 혼합되어 있는 *C. glutamicum*의 표면에 존재하는 인산기에서 비롯된 P-OH stretching을 의미한다(Kim *et al.* 2015). $1,410$ 과 $1,617 \text{ cm}^{-1}$ 부근에서 보이는 두개의 피크는 AlgBF에 존재하는 이온화된 카르복실기 (-COO-)를 뜻한다(Chung *et al.* 2004). 동시에 $1,540 \text{ cm}^{-1}$ 에서 발견할 수 있는 넓고 약한 IR 피크는 C-N stretching

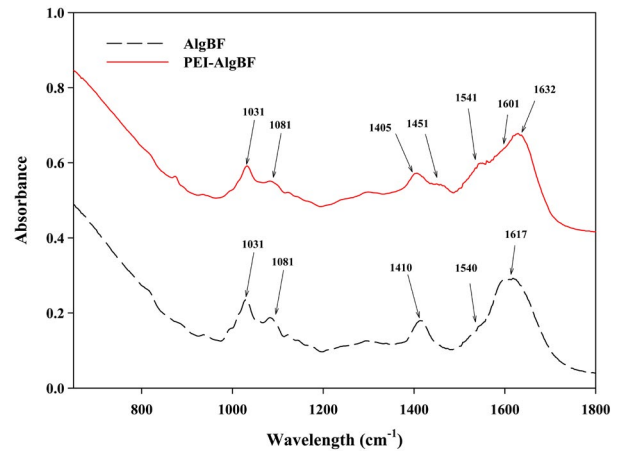


Fig. 1. FT-IR spectrum of AlgBF and PEI-AlgBF.

에서 비롯된 것이다(Choi and Yun 2006; Liu *et al.* 2009). PEI-AlgBF의 결과에서는 PEI로 개질된 흡착소재 표면과 관련된 IR 피크의 변화를 관찰할 수 있었다. 먼저 PEI 개질 후, PEI-AlgBF의 IR 스펙트럼에서는 polyethylene 구조의 CH₂ scissoring vibration을 나타내는 $1,451 \text{ cm}^{-1}$ 피크의 강화를 발견할 수 있었다(Zieba-Palus 2017). 또한, C-N stretching을 나타내는 $1,541 \text{ cm}^{-1}$ 피크가 AlgBF에 비하여 증가하였다. 이러한 피크의 변화는 AlgBF의 표면이 PEI의 분자로 코팅이 되었다는 것을 의미할 수 있다. 또한, AlgBF에서 보이던 $1,617 \text{ cm}^{-1}$ 의 피크가 $1,632 \text{ cm}^{-1}$ 로 이동함과 동시에 더욱 날카롭게 변하였다. 이는 GA 가교반응으로 인하여 생성된 이민기(imine, =N-)를 나타내는 IR 피크 ($1,650 \text{ cm}^{-1}$)가 $1,617 \text{ cm}^{-1}$ 부근의 피크와 겹쳐서 나타났기 때문으로 보인다(Ghoul *et al.* 2003). 또한, PEI가 AlgBF의 표면에 개질될 때 AlgBF의 카르복실기와 PEI 분자의 아민기가 서로 정전기적 인력에 의하여 결합됨에 따라 이온화된 카르복실기(-COO-)를 의미하는 $1,601 \text{ cm}^{-1}$ 부근의 피크의 감소되었기 때문일 것이다. 그 강도가 감소함과 동시에 피크의 이동이 관찰된 $1,405 \text{ cm}^{-1}$ 의 피크 역시 이온화된 카르복실기의 감소를 뜻한다. 본 FT-IR 결과를 통하여 PEI-AlgBF의 표면에 양이온성 고분자인 PEI가 잘 코팅되어 있고 그에 따라 *M. aeruginosa*를 흡착할 수 있는 양이온성 작용기인 아민기가 상대적으로 증가했음을 예상할 수 있다. 실제 PEI-AlgBF의 *M. aeruginosa*에 대한 제거 효과를 확인하기 위하여 PEI-AlgBF와 함께 *M. aeruginosa* 배양하면서 흡착성능을 평가해 보았다.

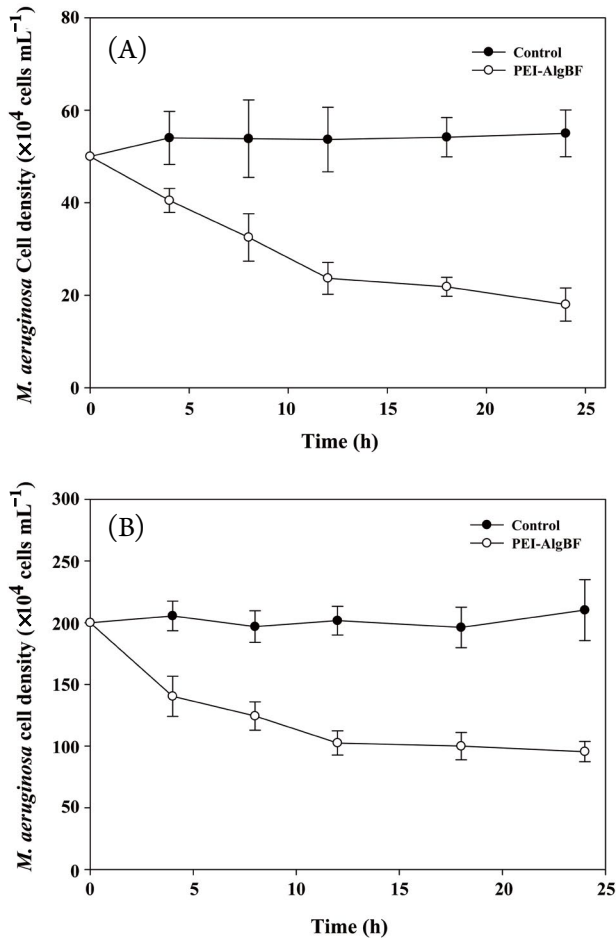


Fig. 2. *Microcystis aeruginosa* removal efficiencies of PEI-AlgBF conducted under different initial cell densities of (A) 50×10^4 cells mL⁻¹ and (B) 200×10^4 cells mL⁻¹.

2. 흡착소재를 이용한 *M. aeruginosa* 제거 효과

녹조현상 발생 시 우점종인 *M. aeruginosa*와 같은 남조류의 농도에 따라 녹조 경보 단계를 달리하고 있다. 이러한 녹조 발생 단계에 따라 흡착소재의 적용 가능성을 평가하기 위하여 다른 녹조 발생 단계(경계와 대발생 단계)에 해당하는 *M. aeruginosa* 세포양이 존재하는 조건에서 PEI-AlgBF의 *M. aeruginosa* 제어 가능성을 평가하였다. Fig. 2는 50×10^4 cells mL⁻¹(경계단계)와 200×10^4 cells mL⁻¹(대발생 단계)의 조건에서 얻어진 *M. aeruginosa*의 세포 수의 변화를 관찰한 결과이다. 흡착소재를 적용하지 않은 control 샘플의 경우, 24시간 동안 초기 *M. aeruginosa*의 세포 수를 유지하거나 오히려 증가하는 경향을 보였다. 하지만, PEI-AlgBF를 적용한 경우, 모든 녹조 발생 단계 조

건에서 *M. aeruginosa* 세포 수의 감소를 관찰할 수 있었다. 경계단계의 경우, PEI-AlgBF를 적용한 지 24시간 이후의 *M. aeruginosa*의 세포 수는 $(18 \pm 3.58) \times 10^4$ cells mL⁻¹로 초기농도 대비 67.3%의 *M. aeruginosa* 세포의 감소율을 보였다. 대발생 단계에 적용한 경우에는 24시간 이후 52.25%의 *M. aeruginosa*를 PEI-AlgBF로 제거할 수 있었다. 이러한 PEI-AlgBF의 *M. aeruginosa*가 제거는 음전하를 띠는 *M. aeruginosa*와 PEI-AlgBF가 가지는 양이온성 작용기인 아민기와 정전기적 인력으로 인한 것으로 보인다. FT-IR 분석 결과에서 양이온성 작용기인 아민기를 다량함유하고 있는 PEI 분자가 PEI-AlgBF에 코팅되어 있다는 사실을 알았다. *M. aeruginosa*의 흡착이 이루어지는 샘플의 pH는 6~6.4로 *M. aeruginosa*의 표면에 존재하는 카르복실기 또는 하이드록실기는 그들의 pK_a 특성에 따라 탈수소화반응을 거쳐 음이온화 되기 때문에, *M. aeruginosa* 세포 표면은 전체적으로 음전하를 띠게 된다. 반면, PEI-AlgBF에 코팅된 양이온성 고분자인 PEI는 1차, 2차, 그리고 3차 아민기를 가지고 있고 그 pK_a 값은 각각 4.6, 6.7, 그리고 11.6으로 보고되고 있다(Willner *et al.* 1993). 따라서, 흡착이 이루어지는 pH 조건에서 일부 아민기가 양이온을 잃을 수 있지만 여전히 양전하를 띠고 있기 때문에, 음전하를 띠는 *M. aeruginosa* 세포를 정전기적 인력으로 흡착소재 표면에 흡착시킬 수 있는 것으로 보인다. PEI를 표면에 코팅한 흡착소재를 사용한 기존 연구결과(Kim *et al.* 2018)에서도 본 연구에서 얻은 결과와 비슷한 *M. aeruginosa*의 감소경향을 보인 바 있으며 이 경우도 *M. aeruginosa*와 소재표면에 코팅된 PEI가 제공한 양전하를 띠는 아민기 사이의 정전기적 인력을 주요 흡착기작으로 설명하고 있다.

또한, *M. aeruginosa*를 흡착한 후의 PEI-AlgBF의 FE-SEM 관찰결과(Fig. 3)를 살펴보면 흡착소재 표면에 흡착된 구형의 *M. aeruginosa* 세포를 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 PEI-AlgBF를 사용한 *M. aeruginosa*의 제거과정에서 세포의 파괴가 유발되지 않는다는 것을 의미하며 이는 곧 *M. aeruginosa*의 제거과정에서 조류독성물질의 배출이 일어나지 않는다는 것을 의미할 수 있다.

3. *M. aeruginosa* 제거에 대한 흡착소재 표면적의 영향

본 연구에서 제조한 섬유형태의 흡착소재는 방사 니들의 조건에 따라서 소재의 두께를 조절할 수 있다. Table 2에서 명시한 바와 같이 방사구의 내부 지름의 차이에 따라 제

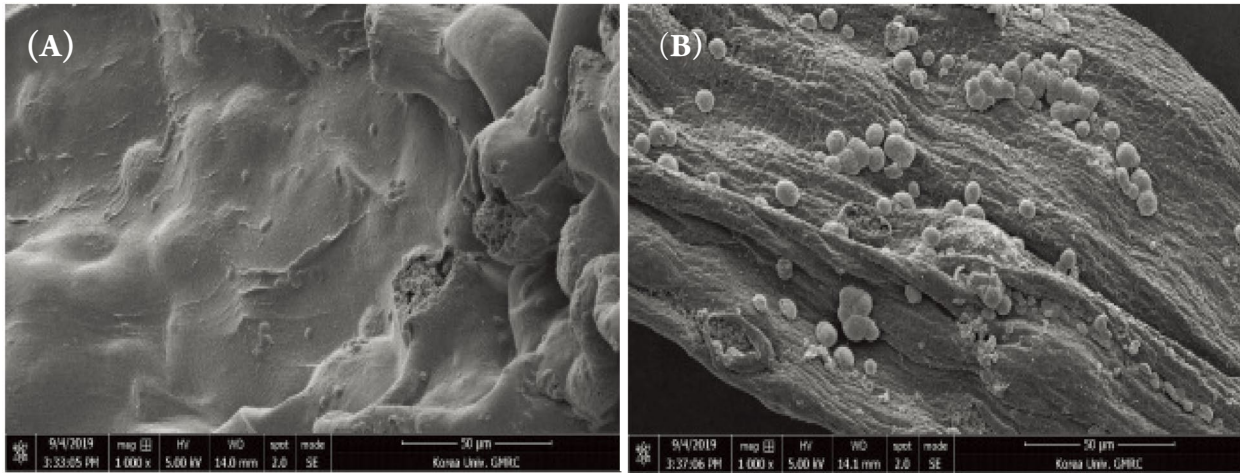


Fig. 3. FE-SEM observation of PEI-AlgBFs surface (A) before and (B) after *Microcystis aeruginosa* adsorption.

Table 2. Size information of PEI-AlgBFs fabricated by different needles

Needle no.	Diameter of needle (mm)	Average diameter of sorbents (mm)	Unit volume ^a (mm ³)	Length of fiber sorbents ^b (mm)	Surface area of sorbents ^c (mm ²)
18 G	0.97	0.59±0.06	1	3.65	732
20 G	0.66	0.44±0.07		6.55	9.38
22 G	0.47	0.33±0.06		12.05	12.47
25 G	0.29	0.06±0.02		310.85	62.51

^aAssumed unit volume of fiber sorbent

^bCalculated length of sorbent from assumed unit volume

^cCalculated surface area of sorbent from assumed unit volume

조된 PEI-AlgBF는 다른 두께를 가지는 것을 확인할 수 있었다. PEI-AlgBF의 두께는 18 G > 20 G > 22 G > 25 G의 니들 조건 순서에 따라 감소하였다. 각 소재의 표면적을 비교하기 위하여 모든 소재가 동일한 부피를 갖는다고 가정하였고 현미경 관찰을 통하여 얻어진 각 PEI-AlgBF의 두께를 고려하여 다음의 원통의 부피식을 통하여 각 소재가 가질 수 있는 소재의 길이(L)와 표면적(S)를 계산하였다.

$$L = V / \pi r^2 \quad (1)$$

$$\text{Surface area} = 2\pi r^2 + 2\pi rL \quad (2)$$

여기서 V는 임의로 결정된 소재의 부피로 본 연구에서는 1 mm³로 설정하였다. r은 각 소재가 가지는 반지름이다 (mm). 위 식을 사용하여 계산된 소재의 길이는 3.65 mm (18 G), 6.55 mm (20 G), 12.05 mm (22 G), 그리고 310.85 mm (25 G)이며 흡착소재가 가지는 표면적은 각각 7.32 mm² (18 G), 9.38 mm² (20 G), 12.47 mm² (22 G), 그리고 62.51 mm² (25 G)로 계산되었다. 소재의 두께가 얇을수록

소재의 길이와 표면적이 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있었으며 소재의 표면적이 증가할수록 *M. aeruginosa*의 제거 효과도 증가하는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 4는 소재의 표면적에 따라 *M. aeruginosa*의 제거 효과를 비교한 결과를 도시한 것이다. 소재의 표면적이 가장 낮은 18 G 니들 조건에서 제조된 PEI-AlgBF는 흡착소재 적용 후 24시간이 경과했음에도 불구하고 초기 세포 수 대비 16.6%의 감소율만 보였으며 표면적이 가장 넓은 25 G의 니들을 사용하여 제조된 PEI-AlgBF는 같은 처리 시간 동안 18 G와 대비하여 3.3배 높은 *M. aeruginosa* 제거율(55.5%)을 기록했으며 두 결과에 대한 p 값은 0.01이었다. 이는 소재의 표면적이 넓을수록 PEI로 개질되는 흡착소재의 면적이 증가하여 두꺼운 소재에 비하여 더 높은 양전하를 띌 수 있기 때문으로 보인다. 이와 마찬가지로 관점으로, 넓은 표면적을 가지는 소재는 음전하를 띠는 *M. aeruginosa* 세포와 반응할 수 있는 확률이 높아지기 때문에 보다 제거 효율이 높은 것으로 판단되어진다.

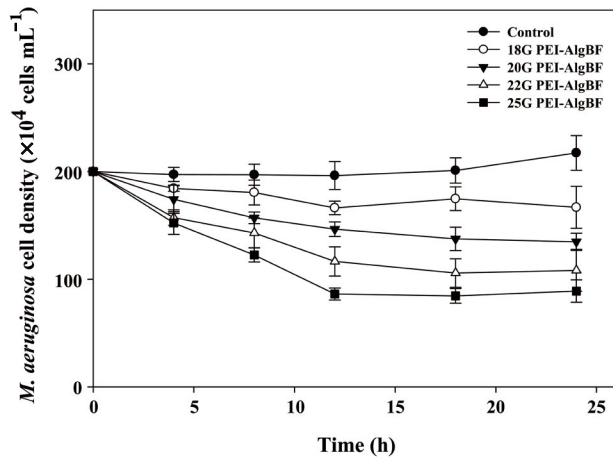


Fig. 4. The effect of the surface area of PEI-AlgBFs on the *Microcystis aeruginosa* removal efficiency.

적 요

본 연구에서는 바이오매스 폐기물인 *Corynebacterium glutamium*을 Alg를 이용한 고정화와 PEI 표면개질 과정을 통하여 유해 미세조류인 *Microcystis aeruginosa*를 제거할 수 있는 흡착소재인 PEI-AlgBF를 개발하였다. 녹조의 발생단계에 상관없이 PEI-AlgBF는 수계로부터 *M. aeruginosa*를 성공적으로 제거할 수 있었으며 유해조류 제거과정에서 *M. aeruginosa* 세포의 파괴를 유발하지 않았다. 흡착소재의 표면적은 *M. aeruginosa*의 제거효율에 매우 큰 영향을 주는 주요인자로 확인할 수 있었다. PEI-AlgBF를 사용한 *M. aeruginosa* 흡착/제거 방식은 기존 기술에 비하여 환경영향성이 낮기 때문에 보다 안전하고 안정적인 유해조류의 제어 방식이 될 것이다.

사 사

본 연구는 고려대학교의 오정 에코-리질리언스 연구소와 BK21 plus 에코-리더 양성 사업단의 지원을 받았다. 또한, 본 연구는 한국연구재단의 연구과제(과제번호 NRF-2018R1A6A3A11045442)를 통해서도 지원받았다.

REFERENCES

Akar ST, D Yilmazer, S Celik, YY Balk and T Akar. 2013. On the uti-

lization of a lignocellulosic waste as an excellent dye remover: Modification, characterization and mechanism analysis. Chem. Eng. J. 229:257–266.

Choi SB and YS Yun. 2006. Biosorption of cadmium by various types of dried sludge: an equilibrium study and investigation of mechanisms. J. Hazard. Mater. 138:378–383.

Chorus I, IR Falconer, HJ Salas and J Bartram. 2000. Health risks caused by freshwater cyanobacteria in recreational waters. J. Toxicol. Env. Heal. B 3:323–347.

Chung C, M Lee and EK Choe. 2004. Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy. Carbohydr. Polym. 58:417–420.

Deng S and YP Ting. 2005. Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu(II), Pb(II) and Ni(II). Water Res. 39:2167–2177.

Dixit F, B Barbeau and M Mohseni. 2019. Removal of Microcystin-LR from spiked natural and synthetic waters by anion exchange. Sci. Total Environ. 655:571–580.

Fahnenstiel GL, DF Millie, J Dyble, RW Litaker, PA Tester, MJ McCormick, R Rediske and D Klarer. 2008. Microcystin concentrations and cell quotas in Saginaw Bay, Lake Huron. Aquat. Ecosyst. Health Manag. 11:190–195.

Ghoul M, M Bacquet and M Morcellet. 2003. Uptake of heavy metals from synthetic aqueous solutions using modified PEI - silica gels. Water Res. 37:729–734.

Guan C, X Guo, G Cai, H Zhang, Y Li, W Zheng and T Zheng. 2014. Novel algicidal evidence of a bacterium *Bacillus* sp. LP-10 killing *Phaeocystis globosa*, a harmful algal bloom causing species. Biol. Control 76:79–86.

Hadjoudja S, V Deluchat and M Baudu. 2010. Cell surface characterisation of *Microcystis aeruginosa* and *Chlorella vulgaris*. J. Colloid Interface Sci. 342:293–299.

Han SI, Y Park and YE Choi. 2018. Application of antimicrobial peptides against *Microcystis aeruginosa* to control harmful algal blooms. Korean J. Environ. Biol. 36:601–609.

Kim S, C Lee, TT Vo, SI Han and YE Choi. 2016. Eco-friendly control of harmful algal bloom species using biological predators. Korean J. Environ. Biol. 34:91–96.

Kim S, MH Song, W Wei and YS Yun. 2015. Selective biosorption behavior of *Escherichia coli* biomass toward Pd(II) in Pt(IV)-Pd(II) binary solution. J. Hazard. Mater. 283:657–662.

Kim S, MS Jeon, JY Kim, SJ Sim, JS Choi, J Kwon and YE Choi. 2018. Adsorptive removal of harmful algal species *Microcystis aeruginosa* directly from aqueous solution using poly-ethylenimine coated polysulfone-biomass composite fiber. Biodegradation 29:349–358.

León C and GA Peñuela. 2019. Detected cyanotoxins by UHPLC MS/MS technique in tropical reservoirs of northeastern Colombia. Toxicon 167:38–48.

- Li J, R Li and J Li. 2017. Current research scenario for microcystins biodegradation - A review on fundamental knowledge, application prospects and challenges. *Sci. Total Environ.* 595:615-632.
- Liu Y, Q Cao, F Luo and J Chen. 2009. Biosorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions by pretreated biomass of brown algae. *J. Hazard. Mater.* 163:931-938.
- Mao J, SW Won and YS Yun. 2013. Development of poly(acrylic acid)-modified bacterial biomass as a high-performance biosorbent for removal of Cd (II) from aqueous solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52:6446-6452.
- Merel S, D Walker, R Chicana, S Snyder, E Baurès and O Thomas. 2013. State of knowledge and concerns on cyanobacterial blooms and cyanotoxins. *Environ. Int.* 59:303-327.
- Paerl HW, RS Fulton, PH Moisaner and J Dyble. 2001. Harmful freshwater algal blooms, with an emphasis on cyanobacteria. *Sci. World J.* 1:76-113.
- Ramrakhiani L, R Majumder and S Khowala. 2011. Removal of hexavalent chromium by heat inactivated fungal biomass of *Termitomyces clypeatus*: Surface characterization and mechanism of biosorption. *Chem. Eng. J.* 171:1060-1068.
- Vijayaraghavan K and YS Yun. 2007. Chemical modification and immobilization of *Corynebacterium glutamicum* for biosorption of reactive black 5 from aqueous solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46:608-617.
- Vijayaraghavan K and YS Yun. 2008. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnol. Adv.* 26:266-291.
- Volesky B. 2007. Biosorption and me. *Water Res.* 41:4017-4029.
- Willner I, Y Eichen, AJ Frank and MA Fox. 1993. Photoinduced electron-transfer processes using organized redox-functionalized bipyridinium-polyethylenimine-titania colloids and particulate assemblies. *J. Phys. Chem.* 97:7264-7271.
- Won SW, S Kim, P Kotte, A Lim and YS Yun. 2013. Cationic polymer-immobilized polysulfone-based fibers as high performance sorbents for Pt (IV) recovery from acidic solutions. *J. Hazard. Mater.* 263:391-397.
- Won SW and YS Yun. 2008. Biosorptive removal of Reactive Yellow 2 using waste biomass from lysine fermentation process. *Dyes Pigment.* 76:502-507.
- Yan H, L Yang, Z Yang, H Yang, A Li and R Cheng. 2012. Preparation of chitosan/poly (acrylic acid) magnetic composite microspheres and applications in the removal of copper (II) ions from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 229:371-380.
- Zieba-Palus J. 2017. The usefulness of infrared spectroscopy in examinations of adhesive tapes for forensic purposes. *Forensic Sci. Criminol.* 2:1-9.