

A Study on the Impacts of Paste Type Torrefied Wood Flour Coagulants on Water Ecosystem¹

Seung Min YANG² · Seok Eon LEE³ · Hae Keum PARK² · Seog Goo KANG ^{2,†}

ABSTRACT

Due to global warming and abnormal climate, the incidence and scale of green tracts in rivers and water intake dam are increasing every year. Therefore, in this study, developed eco friendly positively charged Torrefied Wood Flour(TWF) coagulant by reusing wood damaged by blight as a natural material. In order to evaluate the effect of coagulant on water ecosystem, green algae contaminated water was collected and TOC showed high removal rate of 86% ~ 92% under 1% and 5% TWF C-PAM treatment condition. The NH₃-N showed 53% removal efficiency. The average pH of the polluted water was 7.9 in the case of hydrogen ion concentration, and the pH of the treated water was in the range of 6.5 ~ 7.7, It was found to be suitable for water quality standards. In ecotoxicity tests, all the results of the experiment showed that both the number of green algae and that of treated water were not affected by the survival of the daphnia. Therefore, as a result of the analyzing, developed paste type TWF coagulants is considered to be able to remove algae using natural resources.

Keywords: algal bloom, algal bloom remove efficiency, positively charged torrefied wood flour

1. INTRODUCTION

As global warming and climate change led to the spread and increased frequency of green algae in intake sources, swamps, lakes and rivers, it has raised the issue of water pollution management. (Yang *et al.*, 2018). As intake source water, lake water and river water where green algae sprouts need to undergo a water treatment process before they are supplied to households in tap water, it takes a lot of costs and treatment processes. Currently, in Korea, Loess holds 80 percent of total spraying coagulants to remove green algae (Yang *et al.*, 2017). Since loess is easy to use and costs much less than other spraying coagulants, it has been widely

used to remove green algae temporarily (WERT, 2012). Also, flocculants are used to deal with water contamination in sewage treatment facilities and the most widely used flocculant is Alum, PAC (Poly aluminum chloride). Alum and PAC, aluminum-based flocculants, may induce central nervous system diseases such as Alzheimer's and serious environment damages such as the death of flora and fauna, when aluminum ions dissolve in drinking water. To deal with the existing problem of flocculants, there have been several techniques under development to eliminate green algae and pollution materials, such as fine bubble generation and magnetic powder (Ives *et al.*, 1959). Also, other techniques include the development of green algae

¹ Date Received April 30, 2019, Date Accepted October 28, 2019

² Department of Biobased Materials, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

³ Industrial & Environment Business Team, FITI Testing & Research Institute, Ochang-eup 28115, Republic of Korea

† Corresponding author: Seog Goo KANG (e-mail: lachesis@cnu.ac.kr, ORCID: 0000-0002-2440-7070)

elimination methods that incorporate single techniques, such as flocculation, destratification and direct elimination of green algae (Park *et al.*, 2015).

Existing researches on torrefied wood include developing high-efficiency fuel (Lee *et al.*, 2016) and analyzing its antioxidant activity (Nam *et al.*, 2018) to expand the use of torrefied wood powder. Based on these previous studies, positively charged torrefied wood powder and paste-type torrefied wood powder flocculant were prepared from natural wood (Yang *et al.*, 2016). The principle behind the generation of flocculant is to remove negatively-charged green algae, treated with superheated steam, by making the negatively-charged torrefied wood powder retain positive ions through surface modification treatment using a cationic polymer electrolyte. According to previous studies, flocculants made from torrefied wood as the main raw material were found to have more than 90% removal efficiency in terms of turbidity, optical density, and chlorophyll-a 3 (Yang *et al.*, 2017). Although green algae removal efficiency was shown to be high, further research is needed due to lack of research on the removal rate and ecotoxicity of organic matter in water. Thus, this study aims to evaluate the impact on the elimination of pollution materials and ecotoxicity when paste type flocculants that have been developed with torrefied wood powder are used in water. Evaluation items include pH, total organic carbon, ammonia, and ecotoxicity. We want to find out whether such results have any impact on the feasibility of eliminating water pollution materials, as well as on marine ecosystems.

2. MATERIALS and METHODS

2.1. Test materials

2.1.1. Torrefied wood powder

The test material used for torrefied wood powder

included oak chips for pulp with a water content of 12% equal to that of wood powder. It was manufactured by using superheated heavy treatment in which rapid heat treatment is possible to use steam at high temperature. It was made by Seungjin Inc. under the conditions of 300 and 350 degrees in temperature and 10, 15, 20 and 25 minutes in time, respectively. After the grinding process, a torrefied wood powder of 75-106 μm size was used.

2.1.2. Cationic polyacrylamide (called C-PAM here after)

Cationic polyacrylamide was used as a test material to modify the positively-charge surface of the prepared torrefied wood flour. C-PAM provided by Seungjin Bio Co., Ltd. was Praestaret™ OMC 849BS, M / W 8,000,000 g / mol.

2.1.3. Preparation of paste type coagulants using torrefied wood powder flour

In this study, 0.2% of cationic monomer solution was added to 1 g of cationic polyacrylamide in 500 ml of distilled water and stirred at 800 rpm for 2 hours, which resulted in TWF and paste-type flocculant with water content of 6% or less. The paste type flocculant was prepared after adding the torrefied wood powder to the prepared 0.2% aqueous monomer solution, and the mixing composition ratios are shown in Table 1. The mixture was stirred at 800 rpm for 2 hours before using as the test material of this experiment.

2.2. Test methods

To evaluate the removal rate and the ecotoxicity of the test samples, green algae contaminated water was collected in Yeongdang Reservoir in Chungcheongnam-do. 700 ml of algae water was added to a 1 l beaker, which was rapidly stirred at 800 rpm for 30 seconds depending on the type of sample and the dosage conditions (1 g, 2 g, 5 g, 10 g), and it was allowed

Table 1. Mix ratio of TWF in 0.2% C-PAM 500ml

Division	1% TWF C-PAM	5% TWF C-PAM	10% TWF C-PAM	20% TWF C-PAM
TWF	5g	25g	50g	100g

to settle for 20 minutes. Then, 300 ml of the supernatant was collected and used as a sample for analysis. For analysis, items such as total organic carbon and ammonia removal rate according to the general items in the water pollution process test standard (No. 2017-4) were evaluated. In addition, pH and ecotoxicity measurements that were closely related to aquatic ecosystems were also measured.

2.2.1. TOC, Total Organic Carbon

Total organic carbon concentrations of the algae contaminated water and the treated water were measured using a TOC analyzer (multi N / C3100, Jena, Germany) according to the total organic carbon (ES 04311.2b) test criteria of 『Water Pollution Process Test Criteria (No. 2017-4)』.

2.2.2. NH₃

Ammonia concentration of the algae contaminated water and the treated water was measured using an ammonia measuring instrument (HI96715, HANNA) according to ammonia (ES 04355.1c) test criteria of 『Water Pollution Process Test Criteria (No. 2017-4)』.

2.2.3. pH

Hydrogen ion concentration of the algae contaminated water was measured using a pH measuring instrument (HI96715, HANNA) according to hydrogen ion concentration (ES 04306.1b) test criteria of 『Water Pollution Process Test Criteria (Temp Meter pH-200L, ISTEK CO., LTD.)』.

2.2.4. Ecotoxicity

Ecotoxicity of the algae contaminated water and the

treated water was measured using the acute toxicity test involving daphnia (ES 04704.1a) of 『Water Pollution Process Test Criteria (No. 2017-4)』. The daphnia used in the test was daphnia magna straus, with less than 24 hours of growth, that came from a more-than-two-weeks-old adult.

The experiment was performed with four repetitions of five daphnia in filtered water. After 48 hours of exposure, acute half-effect impact concentration (EC50) was calculated using the Trimmed Spearman-kärber (TSK) method.

$$\text{Toxic unit (TU)} = 100 / EC_{50} \dots\dots\dots (1)$$

EC₅₀: Media effective concentration

3. RESULTS and DISCUSSION

3.1. Characteristics of algae bloom water

Green algae contaminated water from Yedang Reservoir, Yesan-gun, Chungcheongnam-do, Korea was collected to evaluate the removal rate of pollutants and ecotoxicity. The measured items included total organic carbon, ammonia and hydrogen ion concentration between the green algae polluted water and the treated water. Green algae contaminated water in Yedang reservoir was analyzed and its results are shown in Table 2. For lake water such as reservoirs, the hydrogen ion concentration should be in the range of 6.0-8.5, and total nitrogen containing ammonia should be 0.2- 1.5 mg/l. Also, turbidity should be 1-15 NTU. According to the analysis of contaminated water, turbidity, TOC,

Table 2. Characteristics of algal bloom water in Yedang reservoir

Division	Characteristics
Turbidity(unit : NTU)	366±3.95
Total Organic Carbon	92.24 $\mu\text{g}/\ell$
pH	7.6
Ecotoxicity	-
Ammonia	4.99 mg/ℓ

and ammonia concentration did not meet the water quality criteria except for pH and ecotoxicity.

3.2. TOC (Total Organic Carbon)

Total organic carbon refers to the concentration of organic matter in water, meaning the total amount of carbon contained in water. Higher levels of total organic carbon promote microbial development in water. Table 3 below shows the total organic carbon removal rate according to the sample conditions. The treatment conditions of 1% and 5% of torrefied wood flour C-PAM showed high removal rate of 86-92%. With 10% of torrefied wood flour C-PAM, the TOC removal rate was 80% when 1 g of flocculant was injected, which was lower than that of other flocculants. This seemed to be due to the difference in corresponding charges between the contaminants to be removed and the flocculants prepared. With 20% of torrefied wood flour C-PAM, the removal rate of 89% was obtained when 1 g of flocculant was injected. However, as the injection amount increased, the TOC removal rate drastically decreased. This seemed that when the input amount of torrefied wood flour increases above a certain concentration, organic carbon and organic substances, the major constituents of torrefied wood flour, are eluted in water, thereby reducing TOC removal rate. In addition, when only 0.2% of C-PAM was added, the removal rate of TOC was increased according to the amount of additions, but the removal rate was higher than when the torrefied wood flour was added. Given

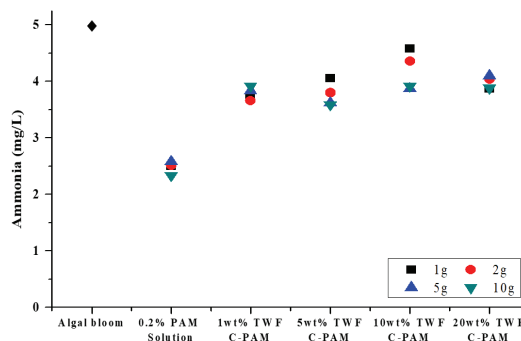
Table 3. Comparison of Total Organic Carbon removal rate according to samples input

Samples Input	Total Organic Carbon removal rate(%)				
	0.2% C-PAM	1% TWF C-PAM	5% TWF C-PAM	10% TWF C-PAM	20% TWF C-PAM
1g	75.25	90.00	86.56	80.27	89.13
2g	86.90	91.26	92.47	91.08	89.87
5g	88.54	91.76	91.67	90.11	65.93
10g	86.26	91.01	90.13	86.83	59.87

that but the removal rate was higher than when the torrefied wood flour the coagulant containing 1% of torrefied wood powder is deemed to be suitable for the removal of organic substances in water.

3.3. NH_3

Ammonia in water consists of unionized ammonia (NH_3) and ammonium ion (NH_4^+). Out of the two, the harmful type to marine life is unionized ammonia. Therefore, ammonia concentration was measured in this study. Fig. 1 shows the ammonia concentration in the algae contaminated water and the concentration of ammonia corresponding to the added ammonia when the paste type flocculant was prepared according to the added amounts of torrefied wood powder. The initial ammonia concentration of the algal bloom contaminated

**Fig. 1.** Comparison of Ammonia Concentration change depending on samples and input conditions.

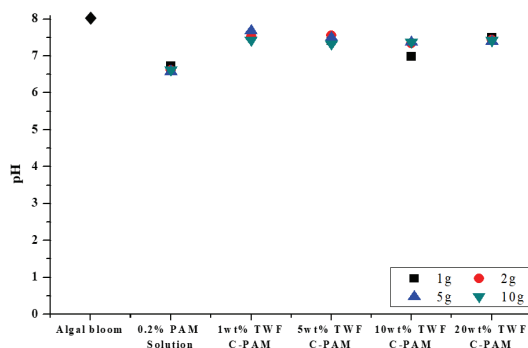


Fig. 2. Comparison of pH change depending on samples and input conditions.

water was 4.9 mg/l, and there was a difference in the removal of ammonia following the sample injection depending on the torrefied wood flour content. In the case of the treated water, about 0.4-2.6 mg/l was found to be reduced from 2.3 mg/l to 4.5 mg/l. When only 0.2% C-PAM was added, the ammonia concentration was removed up to 2.6 mg/l at a constant rate. However, the removal rate seemed to decrease due to the addition of torrefied wood flour. Since ammonia exists in dissolved ionic state in water, it was difficult to remove coagulation due to the chemical bonding reaction required for removing the dissolved substance, which seemed to lead to the difficulty in removing ammonia. However, when selecting coagulants that are suitable for removing organic, it is important to consider other factors that may affect aquatic ecosystems.

Therefore, when removing ammonia, 1% of torrefied wood flour C-PAM and 20% of torrefied wood flour C-PAM had the least amount of variation according to the injection amount, and the 1% of torrefied wood flour C-PAM with relatively high removal of ammonia was considered to be effective for ammonia removal.

3.4. pH

Among the environmental standards for water quality and aquatic ecosystems, hydrogen ion con-

centration in the river's living environment standards is determined to be in the range of pH 6.5-8.5. Hydrogen ion concentration in water is an indicator closely related to the degree of algae bloom. This is because phytoplankton depletes carbon dioxide in the water during photosynthesis during the day, causing the water to become alkaline. Even slight changes in pH become stressors to marine organisms, causing various physiological effects (Moon *et al.*, 2017). In addition, if the concentration of hydrogen ion in water is more than 9, it causes damage such as skin bleeding of aquatic organisms, and, if below 6, directly affects them, causing difficulty in growth of aquatic organisms and even death of fish and shellfish (Park *et al.*, 2016). Fig. 2 below shows the results of measuring the hydrogen ion concentration of the algae contaminated water and the hydrogen ion concentration of the treated water according to the amount of the additive paste type flocculant prepared according to the amount of torrefied wood powder. The hydrogen ion concentration of the green algae used in this study was pH 7.9, which was decreased by about 1 with the addition of 0.2% C-PAM. This concentration does not affect the water ecosystem, but only 0.2% C-PAM seemed to affect the pH concentration in the water. On the other hand, adding 1% and 5% of torrefied wood flour C-PAM did not affect the pH in the water. The pH of the treated water was found to be at pH 6.5-7.7 under all conditions, meeting the water quality standards.

3.5. Ecotoxicity

Green algae are divided into cyanobacteria and algal bloom and their excessive growth causes toxic substances, microcystis and anabaena. In most lake water, microcystin occurs first. Microcystin is algal bloom in freshwater that produces neurotoxins that affect the nervous system and hepatotoxins that affect the liver. It shows high hepatotoxicity and toxicity that inhibits

Table 4. EC₅₀ Comparison of treated water according to samples input

Samples Input	TU (Toxic Unit)			
	1% TWF C-PAM	5% TWF C-PAM	10% TWF C-PAM	20% TWF C-PAM
1g	-	-	-	-
2g	-	-	-	-
5g	-	-	-	-
10g	-	-	-	-

* - : no detected

proteolysis, and is known to cause contamination of internal body tissues and if severe, even death (Kim *et al.*, 2015). Thus, in this study, the ecotoxicity of green algae contaminated water in the sample was analyzed by using water fleas to evaluate the presence of toxic substances due to green algae. In order to evaluate the presence of toxic substances according to the addition of the developed flocculant, the paste type flocculant treatment was performed. As shown in Table 4, all of the experimental results indicated that the water fleas survived, which suggested that the algae contaminated water and treated water had no effect of toxicity. There was no ecotoxicological effect on the harvested green algae contaminated water, since there wasn't enough time for blue-green algae to produce toxic substances because the samples were taken early in the development of green algae.

4. CONCLUSION

In this study, the effects of pollutants and the ecotoxicity on the ecosystem were investigated using the paste type coagulant prepared by mixing and stirring cationic PAM and torrefied wood flour prepared by superheated steam treatment, which leads to the following conclusions.

- 1) Total organic carbon was removed between 59%-91% in all treatment conditions. The relatively low removal rate of 59% seemed to be due to organic carbon and organic substances that appeared in the water when the input amount of

torrefied wood flour was increased, which may have reduced the TOC removal rate. On the other hand, when the input amount of torrefied wood powder was appropriate, the total organic carbon removal rate was 91%, confirming that it was applicable to the treatment of total organic carbon in water. In addition, the initial concentration of ammonia in the contaminated water was a high concentration of 4.9 mg/l, along with a removal rate of 8-50%.

- 2) pH and ecotoxicity had a direct impact on aquatic organisms and the initial pH of the algae contaminated water was 7.9. When treated with paste type coagulant the pH was 7-7.7, not affecting aquatic organisms, and when the 1%, 5%, 10%, and 20% of torrefied wood flour C-PAM coagulants developed in this study were used, there was no ecotoxicity.

The paste type coagulants developed in this study was used to evaluate the removal of contaminated items such as organic carbon and ammonia, and variables that affect aquatic ecosystems such as pH and ecotoxicity. The results showed that organic carbon showed a high removal rate corresponding to the addition of the appropriate amount of coagulants developed in this study. On the other hand, since ammonium ions exist in water in the form of dissolved ions, they are not easily deagglomerated due to the chemical bonding reaction required when removing the dissolved substances, which may have led to the

difficulty in ammonium removal. In addition, the results of no pH change or ecotoxicity implied that flocculants would not be harmful to aquatic ecosystem when they are used to remove organisms from water. Therefore, the paste type coagulant developed in this study can be safely used in water treatment without toxic effects on ecosystems. For example, organisms such as TOC can be safely treated without harmful effects. However, the flocculant developed in this study showed a low removal rate when removing dissolved organic substances such as ammonia. This is probably because it has a high physical binding strength, but the chemical cohesion reaction between the dissolved organic material and the chargeable molecules present in the flocculant is low, which leads to difficulty in chemical flocculant reaction. Therefore, the coagulants developed in this study seems to be more effective in removing organic materials such as green algae and TOC from intake and lake sources than in treating dissolved organic substances. However, in order to solve the problems of polluted water with ecotoxicity, further studies are needed on removing toxic substances and selectively removing ionic contaminants dissolved in water.

ACKNOWLEDGMENT

This study was supported by a grant from Choongnam University.

REFERENCES

- Ives, K.J. 1959. The significance of surface electric charge on algal in water purification. *Journal of Biochemical and Microbiological Technology and Engineering* 1(1): 37-47.
- Kim, M.K., Moon, B.R., Kim, T.K., Zoh, K.D. 2015. A study on production and removal of microcystin, taste and odor compounds from algal bloom in the water treatment processes. *The Korean Journal of Public Health* 52(1): 33-42.
- Lee, D.B., Kim, B.J. 2016. A study on the thermal properties and activation energy of rapidly torrefied oak wood powder using non-isothermal thermogravimetric analysis. *Journal of the Korean Wood Science and Technology* 44(1): 96-105.
- Ministry of Environment. 2017. A study on the revision of the water pollution standard method. ES 04311.2b(Total Organic): 218-226.
- Ministry of Environment. 2017. A study on the revision of the water pollution standard method. ES 04355.1b(Ammonium Nitrogen): 343-351.
- Ministry of Environment. 2017. A study on the revision of the water pollution standard method. ES 04306.1b(Potential of Hydrogen): 165-171.
- Ministry of Environment. 2017. A study on the revision of the water pollution standard method. ES 04704.1a(Acute Toxicity Test Method of the *Daphnia Magna* Straus(Cladocera, Crustacea)): 1165-1173.
- Moon, H.N.M., Park, J.H., Park, C.M., Namgung, J., Kim, K.H., Yeo, I.K. 2017. Physiological responses of gray mullet *mugil cephalus* to low-ph water. *Korean Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 50(2): 1153-159.
- Nam, J.B., Yang, S.M., Lee, S.E., Kang, S.G. 2018. Evaluation of antioxidant activities of water extract from microwave torrefied oak wood. *Journal of the Korean Wood Science and Technology* 46(2): 178-188.
- Park, Y.J., Lee, S.S., Cho, H.R. 2015. Studies on the flocculation of algal with metal ions. *Journal of Korean Society Environmental Engineers* 37(8): 441-449.
- Park, J.Y., Jun, H.B. 2016. Evaluation of algae removal efficiency by using multi algae removal and skimmer devices in stagnant watershed. *Journal of Industrial Science and Technology Institute* 30(2): 29-34.

- Watershed Ecology Research Team. 2012. Long-term roadmap for algal related R&D. National Institute of Environment Research.
- Yang, S.M., Lee, H.J., Choi, C., Kim, H.J., Lee, W.J., Kang, S.G. 2016. Study on adsorption performance of surface modified torrefied wood flour using cationic PAM. *Journal of Korea TAPPI* 48(6): 271-276.
- Yang, S.M., Lee, H.J., Nam, J.B., Oh, G.H., Lee, S.E., Kang, S.G. 2017. A study on the removal of algal bloom using positively charged torrefied wood flour. *Journal of Korea TAPP* 49(6): 31-37.
- Yang, S.M., Kang, S.G. 2018. A study on the adsorption performance of algal bloom using positively charged torrefied wood flour. *Proceeding of the Korean Society of Wood Science and Technology*, pp. 58.
- Yang, S.M., Nam, J.B., Oh, G.H., Kang, S.G. 2017. Utilization measures verification of algal bloom remover agent and T-P removal efficiency of surface modified torrefied wood flour according to the superheated steam torrefaction treatment condition. *Proceeding of the Korean Society of Wood Science and Technology*, pp. 57.

APPENDIX

(Korean Version)

반탄화목분 Paste상 응집제의 수생태계 미치는 영향에 관한 연구

초록 : 지구온난화와 이상기후의 발생으로 매년 하절기 취수원 및 하천의 녹조발생 빈도 및 규모와 이를 처리하기 위한 비용이 증대되고 있는 실정이다. 국내의 경우 녹조발생 현장에 황토의 살포와 정수 및 하수처리장은 Alum과 PAC와 같은 알루미늄 계열의 응집제를 첨가하여 수중의 영양염류를 제어하고 있다. 그러나 응집제의 과다투입은 사람에게 중추신경계의 병을 유발할 수 있으며, 2차적으로 동·식물의 고사 등과 같은 악영향을 미칠 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 천연재료를 병충해 피해를 입은 목재를 재이용하여 친환경 양전하성 반탄화목분과 응집제를 개발하였으며, 개발된 응집제를 이용한 오염수의 처리시 TOC와 NH₃-N, pH, 생태독성을 분석하여 개발한 응집제의 효과와 수생태계에 미치는 영향을 평가하고자 한다. 응집제의 수생태계에 미치는 영향을 평가하기 위해 녹조 오염수를 채수하였으며, TOC의 경우 1%와 5% 반탄화목분 C-PAM의 처리조건에서 86-92%로 높은 제거율을 나타냈다. NH₃-N의 경우 53% 제거효율을 나타냈으며, 수소이온농도의 경우 녹조가 발생된 오염수의 평균 pH 7.9였으며, 처리수의 수소이온농도는 pH 6.5-7.7사이로 수질환경기준에 적합한 것으로 나타났다. 또한, 생태독성실험 결과 모든 실험결과에서 물벼룩이 사멸하지 않고 생존함으로써 녹조수와 처리수 모두 독성의 영향이 없는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서 개발한 양전하성 표면개질처리 반탄화목분의 수생태계에 미치는 영향평가를 위해 TOC, NH₃-N, pH, Chlorophyll-a, 생태독성을 분석한 결과 천연자원을 활용한 조류제거가 가능할 것으로 판단된다.

1. 서론

지구온난화와 기후변화로 인한 취수원, 호소 및 하천의 녹조현상의 확산과 빈도의 증가로 수질오염관리의 문제가 제기되어지고 있는 실정이다(Yang *et al.*, 2018). 녹조가 발생된 취수원수와 호소수 및 하천수는 정수처리공정을 거쳐 가정에 수도물로 공급되기 때문에, 수질오염관리를 위해 많은 비용과 처리 공정을 거치게 된다. 현재 국내의 경우 녹조를 제거하기 위한 살포응집제로 황토를 80% 이상 사용하고 있다(Yang *et al.*, 2017). 황토는 사용이 용이하며, 경제적인 이유로 발생한 녹조를 일시적으로 제거하기 위해 보편적으로 사용되고 있다(WERT, 2012). 또한, 하수처리장에서는 응집제 투입을 통해 수중 오염물질을 처리하는데, 하수처리장에서 가장 보편적으로 사용되는 응집제는 Alum, PAC(Poly aluminium chloride)이다. Alum과 PAC는 알루미늄 계열의 응집제로, 수중에 용존된 Aluminium이온이 식수로 유입될 경우, 사람에게는 알츠하이머 병 등의 중추신경계 병을 유발할 수 있으며, 동·식물 고사 등의 악영향을 미칠 수 있다. 이러한 기존 응집제의 문제점을 해결하기 위하여 국내에서는 녹조 제거를 위해 대량의 미세 버블 발생, 양이온성 자성 분말체 등 방법으로 녹조와 수중 오염물질을 제거하기 위한 여러 기술이 개발되고 있다(Ives *et al.*, 1959). 또한, 개발된 단일 기술들을 복합적으로 적용하기 위해 복합적 성능의 녹조제거장치 개발을 통해 조류의 응집부상, 성층파괴, 조류의 직접제거 등과 같은 녹조제거효과에 대한 연구가 진행되고 있다(Park *et al.*, 2015).

기존 반탄화목분에 대한 연구는 반탄화목분의 용도 확대를 위해 고효율 연료(Lee *et al.*, 2016)의 개발과 항산화활성 분석(Nam *et al.*, 2018)에 대한 연구가 진행되고 있으며, 본 연구에서는 기 수행된 연구를 토대로 천연 재료인 목재를 이용하여 양전하성 반탄화목분과 paste상 반탄화목분 응집제를 제조하였다(Yang *et al.*, 2016). 제조된 응집제는 과일증기처리한 음전하를 띠는 반탄화목분을 양이온성 고분자 전해질을 이용하여 표면개질처리를 통해 양이온을 띄게 되어 음전하를 띠는 녹조를 제거하는 원리이다. 기 수행된 연구결과를 통해 반탄화목분이 주원료로 제조된 응집제는 탁도, Optical Density, Chlorophyll-a 3가지 항목에서 90% 이상의 제거효율을 나타내는 것을 검증하였다(Yang *et al.*, 2017). 녹조 제거 효율이 높게 측정되었지만, 수중의 유기물질의 제거율과 생태독성에 대한 연구 자료가 부족하여 추가연구가 필요할 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 개발된 반탄화목분을 이용한 paste상 응집제를 수중에 사용하였을 때 수중 오염물질 제거와 생태독성에 미치는 영향을 평가하고자 한다. 평가항목으로는 pH, 총유기탄소, 암모니아, 생태독성을 평가하고자 한다. 평가를 통하여 도출된 결과를 통하여 수중 오염물질 제거 가능성과 수생태계에 미치는 영향에 대해서 검증하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

2.1.1. 반탄화목분(Torrefied wood powder, 이하 TWP)

공시재료로 사용된 반탄화목분은 목재 분말과 동일한 함수율 12%의 펄프용 참나무 칩을 사용하였다. 고온에서 증기를

이용하여 급속 열처리가 가능한 과열증기처리를 이용하여 제조하였다. 이때 제조한 반탄화목분의 조건은 300℃, 350℃의 두 가지 온도 조건과 10분, 15분, 20분, 25분의 4가지 시간이며, 구미소재의 ㈜승진바이오에서 제조하였다. 분쇄 과정을 거친 뒤 75-106 um 크기 반탄화 목재 분말을 사용하였다.

2.1.2. Cationic polyacrylamide(이하 C-PAM)

제조된 반탄화목분의 양전하 표면개질을 위하여 Cationic Polyacrylamide이 공시재료로 사용되었다. 이때 ㈜승진바이오에서 분양받은 C-PAM은 분말상 제품(Praestaret™ OMC 849BS, M/W 8,000,000 g/mol)제품을 사용하였다.

2.1.3. 반탄화목분을 이용한 Paste상 응집제 제조

본 연구에서는 함수율 6% 이하의 TWF와 Paste상 응집제로 제조하기 위하여 0.2%의 양이온성 모노머 수용액은 500 ml 증류수에 Cationic Polyacrylamide 1 g을 첨가하여 800 rpm에서 2시간 교반을 통해 제조하였다. 제조된 0.2% 모노머 수용액에 반탄화목분을 첨가하여 Paste상 응집제를 제조하였으며, 이때의 혼합 조성비는 Table 1과 같다. 혼합액은 800 rpm으로 2시간 교반 후 본 실험의 공시재료로 사용하였다.

2.2. 실험방법

각 조건에 따른 시험편의 수중 오염물질 제거율과 생태독성 평가를 위하여 충청남도 예산 예당저수지에서 채취한 녹조 오염수를 사용하였다. 1 L 비커에 700 ml 녹조수를 담은 후 시료의 종류와 투입량(1 g, 2 g, 5 g, 10 g) 조건에 따라 800 rpm으로 30초간 급속교반 후 20분의 침전과정을 거쳐 상등액 300ml를 채취하여 분석용 시료로 사용하였다. 분석항목은 『수질오염공정시험기준(제2017-4호)』 중 일반항목에 해당하는 총 유기탄소, 암모니아 제거율을 평가하였으며, 수생태계와 밀접한 관련이 있는 pH와 생태독성을 측정하였다.

2.2.1. 총 유기탄소(TOC, Total Organic Carbon)

녹조수와 처리수의 총 유기탄소 농도를 평가하기 위하여 『수질오염공정시험기준(제2017-4호)』의 총 유기탄소 (ES 04311.2b) 시험기준에 의거하여 TOC 분석기(multi N/C3100, Jena, Germany)를 이용하여 측정하였다.

2.2.2. 암모니아(NH3)

녹조수와 처리수의 암모니아 농도를 평가하기 위하여 『수질오염공정시험기준(제2017-4호)』의 암모니아 (ES 04355.1c) 시험기준에 의거 암모니아 측정기(HI96715, HANNA)를 이용하여 측정하였다.

2.2.3. 수소이온 농도(pH)

녹조수의 수소이온 농도를 평가하기 위하여 『수질오염공정시험기준(제2017-4호)』의 수소이온농도(ES 04306.1b) 시험기준에 의거하여 pH 측정기(Temp Meter pH-200L, ISTEK CO., LTD.)를 이용하여 측정하였다.

2.2.4. 생태독성(Ecotoxicity)

녹조수와 처리수간의 생태독성 평가하기 위하여 수서무척추동물인 물벼룩을 이용하여 시료의 급성독성을 평가하는 방법으로 『수질오염공정시험기준(제2017-4호)』의 물벼룩을 이용한 급성 독성 시험법(ES 04704.1a)에 의거하여 측정하였다. 시험에 사용된 물벼룩은 2주 이상된 성체에서 나온 24시간미만 생육상태의 *Daphnia magna straus*를 이용하여 시험하였다.

여과된 처리수에 5마리씩 4반복을 두어 실험하였으며, 실험결과는 48시간 노출 후 유형저해에 따라 TSK(Trimmed Spearman-karber) 방법을 이용하여 급성반수영향농도(EC₅₀)의 값을 도출하였다. 생태독성값은 다음과 같은 식으로 도출하였다.

$$Toxic\ unit\ (TU) = 100 / EC_{50} \quad (1)$$

EC₅₀: Media effective concentration

3. 결과 및 고찰

3.1. 녹조 오염수 특성

충청남도 예산군 예당저수지에서 채취한 녹조 오염수를 통해 수중 오염물질 제거율과 생태독성 평가를 위해 녹조 오염수와 처리수간의 총 유기탄소, 암모니아, 수소이온 농도, 생태독성의 항목을 측정하였다. 예당저수지 녹조오염수의 분석결과는 Table

2와 같다. 저수지와 같은 호소수의 경우 수소이온농도가 6.0-8.5 범위에 만족하여야 하며, 암모니아를 포함하는 총질소의 경우 0.2-1.5 mg/L를 만족하여야 한다. 또한, 탁도의 경우 1-15 NTU를 만족하여야 한다. 오염수의 수질분석 결과 pH와 생태독성을 제외하고, 탁도, TOC, 암모니아농도가 수질기준에 적합하지 않은 것으로 나타났다.

3.2. 총 유기탄소(TOC, Total Organic Carbon)

총 유기탄소는 수중에 함유되어 있는 유기물 물질의 농도로서, 물속에 포함된 전체의 탄소량을 의미하며, 총유기탄소의 함량은 높을수록 수중 미생물 발생을 촉진시킨다. 아래의 Table 3은 각각 시료조건에 따른 총 유기탄소 제거율을 나타내었다. 1%와 5% 반탄화목분 C-PAM의 처리조건에서는 86-92% 높은 제거율을 나타냈다. 10% 반탄화목분 C-PAM의 경우 응집제 1 g 주입 시 80%의 제거율로 다른 응집제보다 TOC 제거율이 낮게 나타났는데 이는 제거하려는 오염물질과 제조된 응집제 간의 상용하는 전하가 다르기 때문인 것으로 판단된다. 20%의 반탄화목분 C-PAM의 경우 응집제 1 g 주입 시 89%의 제거효율이 나타났으나, 주입량의 증가에 따라 TOC 제거율이 급격하게 감소된 것으로 나타났다. 이는 반탄화목분의 투입량이 일정농도 이상으로 증가할 경우 반탄화목분의 주요 구성물질인 유기탄소 및 유기물질이 수중에 용출되어 이로 인해 TOC 제거효율이 감소된 것으로 판단된다. 또한, 0.2%의 C-PAM만 첨가한 경우 첨가량에 따른 TOC 제거율 증가를 나타내기는 하나 반탄화목분 첨가시 보다 높은 제거율을 확보할 수 있음을 확인하였다. 이에, 본 연구결과로 반탄화목분 함량이 높아질수록 TOC 제거효율이 감소되는 결과로 미루어 보아 반탄화목분 1%가 함유되어 있는 응집제가 수중 함유되어 있는 유기물질의 제거에 적합하다고 판단된다.

3.3. 암모니아(NH₃)

수중에서 암모니아는 이온화되지 않은 암모니아(NH₃)와 암모늄이온(NH₄⁺)로 존재한다. 암모니아(NH₃)와 암모늄이온(NH₄⁺) 중 수중생물에 해로운 건 이온화되지 않은 암모니아이다. 이에 본 연구에서는 암모니아 농도를 측정하였다. Fig 1은 녹조오염수의 암모니아 농도와 반탄화목분의 첨가량에 따라 제조된 paste상 응집제 사용시 첨가량에 따른 암모니아의 농도를 나타낸 것으로, 녹조 오염수의 초기 암모니아 농도는 4.9 mg/L 이었고, 반탄화목분 함유량에 따라 시료 주입에 따른 암모니아 제거에 차이가 발생하였으며, 처리수의 경우 2.3 mg/L에서 4.5 mg/L로 약 0.4-2.6 mg/L 저감되는 것으로 나타났다. 0.2% C-PAM만 첨가할 경우 일정한 농도의 암모니아 농도로 암모니아 농도가 최대 2.6 mg/L까지 제거되는 것으로 나타났으나, 반탄화목분 첨가에 의해 제거율이 낮아진 것으로 판단된다. 암모니아의 경우 수중 용존성 이온 상태로 존재하기 때문에 용존성 물질의 제거 시 요구되는 화학적 결합반응에 따른 응집제가 잘 이루어지지 않아 암모니아 제거가 잘 이루어지지 않은 것으로 판단된다. 그러나 암모니아뿐만 아니라 TOC, pH 등과 같은 수생태계에 영향을 미치는 기타 영향인자를 고려하여 유기물질 제거에 적합한 응집제를 선정하여야 한다.

따라서, 본 연구에서는 암모니아 제거 시 반탄화목분 함유1% 반탄화목분 C-PAM과 20% 반탄화목분 C-PAM이 주입량에 따른 편차가 가장 적고, 암모니아가 비교적 높게 제거된 1%의 반탄화목분 C-PAM이 암모니아의 제거에 효율적이라고 판단된다.

3.4. 수소이온 농도(pH)

수질 및 수생태계 환경기준 중 하천의 생활환경기준의 수소이온농도는 pH 6.5-8.5의 범위로 수질의 등급을 매기고 있다. 수중의 수소이온농도는 녹조현상이 발생하는 발생정도와 밀접한 관련이 있는 지표이다. 수중의 식물 플랑크톤이 낮에 광합성을 하면서 물속의 이산화탄소를 고갈시키고 이로 인해 물이 알칼리성으로 바뀌기 때문이다. 수중 생물은 pH가 미비하게 변화하여도 스트레스 용인으로서 크게 작용하여 다양한 생리학적 영향을 야기한다(Moon *et al.*, 2017). 또한, 수중의 수소이온농도가 9 이상이 되면 수중생물의 피부의 출혈 등의 피해를 발생시키며, 수소이온농도 6 이하에서는 수중생물의 생육의 곤란 및 어패류의 사멸 등에 직접적인 영향을 미친다(Park *et al.*, 2016). 아래의 Fig. 2는 녹조오염수의 수소이온농도와 반탄화목분의 첨가량에 따라 제조된 paste상 응집제 사용시 첨가량에 따른 처리수의 수소이온 농도를 측정한 결과이다. 사용된 녹조수의 수소이온 농도는 pH 7.9이며, 0.2%의 C-PAM을 첨가한 조건에서 pH가 1 정도 감소하는 것으로 나타났다. 이는 수생태계에 영향을 미치지 않는 정도의 농도이긴 하나 0.2%의 C-PAM 만을 사용할 경우 수중 pH농도에 다소 영향을 미치는 것으로 판단된다. 반면 1%, 5%의 반탄화목분 C-PAM이 첨가될 경우 pH에 영향을 미치지 않는 농도로 나타났다. 처리수의 pH는 모든 조건에서 pH 6.5-7.7 사이로 수질환경기준에 적합한 것으로 나타났다.

3.5. 생태독성(Ecotoxicity)

녹조는 남조류와 녹조류로 구분되어지며, 녹조의 과도한 증식이 발생되면 남조류에 의해 독성물질인 Microcystis와 Anabaena

가 발생되며, 대부분 호소에서는 Microcystin이 우선적으로 발생된다. Microcystin은 담수에 사는 남조류로 신경계에 악영향을 미치는 neurotoxins와 간에 악영향을 미치는 hepatotoxins를 생성한다. 이는 높은 간 독성 및 단백질 가수분해를 억제시키는 독성을 띄며, 체내 유입 시 신체내부조직을 오염시키고, 심한 경우 치사하는 것으로 알려져 있다(Kim *et al.*, 2015). 이에 본 연구에서는 대상 시료의 녹조발생으로 인한 독성물질의 검출여부를 평가하기 위해 물벼룩으로 녹조가 발생된 녹조 오염수에 대한 생태독성을 분석하였으며, 개발한 응집제의 첨가에 따른 독성물질의 검출여부를 평가하기 위해 paste의 응집제 처리에 의한 생태독성 평가를 하였다. Table 4에 나타난 바와 같이 생태독성실험 결과 모든 실험결과에서 물벼룩이 사멸하지 않고 생존함으로써 녹조 오염수와 처리수 모두 독성의 영향이 없는 것으로 나타났다. 채수한 녹조 오염수에 생태독성 영향이 나타나지 않은 것은 초기 녹조발생시 오염수를 채수하여 남조류에 의한 독성물질이 생성되는 일정기간이 소요되지 않았기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서 양이온성 PAM과 과열증기처리로 제조된 반탄화목분을 혼합 교반하여 제조된 paste상 응집제 사용시 수중 오염물질 제거율과 생태독성 평가를 통한 수생태계 미치는 영향에 대해서 검토하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 전체 처리조건에서 총 유기탄소는 59-91% 사이의 제거율이 나타났다. 59%의 비교적 낮은 제거율이 나타난 경우는 반탄화목분의 투입량이 증가할 경우 반탄화목분의 주요 구성물인 유기탄소 및 유기물질이 수중에 추출되어 이로 인해 TOC 제거율이 감소된 것으로 판단된다. 반면, 목분의 투입조건이 적정량이 될 경우 총 유기탄소 제거율이 91%로 높은 제거율을 나타내어 수중 총 유기탄소 처리에 적용 가능함을 확인하였다. 또한, 오염수의 암모니아 초기 농도 4.9 mg/L의 높은 농도로 존재하였으며, 8-50%의 제거율을 나타냈다.

2) pH와 생태독성은 수중의 생물에 직접적인 영향을 미치는 요인으로, 녹조 오염수의 초기 pH는 7.9이며, paste상 응집제를 사용하여 처리시 pH 7-7.7의 값으로 수중 생물에 영향을 미치지 않으며, 본 연구에서 개발한 1%, 5%, 10%, 20% 농도의 반탄화목분 C-PAM 혼합응집제 사용 시 생태독성이 없는 것으로 나타났다.

본 연구를 통해 개발된 paste상 응집제 사용 시 수중의 오염물질인 유기탄소 및 암모니아 제거와 수생태계 미치는 영향인자로 pH, 생태독성을 평가하였다. 평가 결과 유기탄소의 경우 본 연구에서 개발한 응집제를 적정량 첨가함에 따라 높은 제거율이 나타났다. 반면, 암모늄이온의 경우 수중 용존성 이온 상태로 존재하기 때문에 용존성 물질의 제거 시 요구되는 화학적 결합반응에 따른 응집제거가 잘 이루어지지 않아 암모늄이온의 제거가 잘 이루어지지 않은 것으로 판단된다. 또한, pH변화와 생태독성이 없는 결과를 통해 수중 유기물질 제거에 사용 시 수생태계에 미치는 영향이 없을 것으로 판단하였다.

따라서, 종합적으로 본 연구에서 개발한 paste상 응집제를 이용하여 수처리를 수행할 경우 생태계에 미치는 독성 영향 없이 TOC와 같은 유기물질의 안정적인 처리를 수행할 수 있을 것이라고 판단된다. 그러나 본 연구에서 개발한 응집제의 경우 암모니아와 같은 용존성 유기물질의 제거 시 제거효율이 낮게 나타났는데, 이는 본 연구에서 개발한 응집제의 경우 물리적 결합력은 높으나 용존성 유기물질과 응집제에 존재하는 전하성을 띄는 분자간의 화학적 결합반응이 낮아 화학적 응집반응에 어려움이 있기 때문으로 판단된다. 이에 본 연구에서 개발한 응집제의 경우 용존성 유기물질의 처리 보다는 취수원 및 호소의 수원에서 녹조 및 TOC와 같은 유기물질의 제거에 적용하는 것이 효과적이라고 판단된다.

다만, 추가적으로 생태독성을 나타내는 오염수의 대상으로 하여 독성물질의 처리와 수중에 용존된 이온성 오염물질의 선택적인 제거에 대한 심화 연구가 필요할 것으로 판단된다.