Research Paper

Evaluation on Growth Inhibition Effect of Harmful Blue Green Algae Using TiO₂-embedded Expanded Polystyrene (TiEPS) Balls: River/Reservoir Mesocosms

Min Ji Lee¹ · Jin Chul Joo^{1,*} · Ga Young Kim² · Jae Roh Park^{3,††} · Chang Hyuk Ahn³ · Saeromi Lee³

¹Department of Civil and Environmental Engineering, Hanbat National University

²Department of Environmental Engineering, Hanbat National University

³Environmental and Plant Engineering Research Institute, Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology

(Received October 4, 2019; Revised November 8, 2019; Accepted November 8, 2019)

Objectives : The main purpose of this study is to evaluate the effects of TiO₂-embedded expanded polystyrene balls (TiEPS balls) on the validity and efficiency of algae growth inhibition in rivers and reservoirs.

Methods : TiEPS balls produced through a simple and cost-effective mass production technique were applied in various ratios of water surface coverages in river and reservoir mesocosms, and the changes in physicochemical factors and algae concentrations over a long period of time were observed. Then, both specific growth rate (μ) and first-order degradation rate (k) were estimated to find the optimal application methods of TiEPS balls to induce algal growth inhibition.

Results and Discussion : After covering the water surface using TiEPS balls, no significant changes in physicochemical factors were observed in river mesocosm representing open water area whereas significant changes in physicochemical factors were observed in reservoir mesocosm representing closed water area due to the photocatalytic degradation and irradiation shading. While the concentrations of both Chl-*a* and Phycocyanin in reservoir mesocosm significantly decreased, those in river mesocosm did not decrease since the input amounts of algae into river mesocosm were greater than the degradation amounts of algae based on degradation kinetics using both photocatalytic degradation and irradiation shading effects of TiEPS balls. Considering cost-effectiveness and field applicability of TiEPS balls in rivers and reservoirs, threshold water surface coverage was found to be 25%, and exponential growth of algae was delayed or inhibited in stagnant water body with reduced specific growth rate (μ) and increased first-order degradation rate (k) through both photocatalytic degradation and irradiation shading effects of TiEPS balls.

Conclusions : The application of developed TiEPS balls in closed water bodies can inhibit the excessive growth of cyanobacteria, and prevent harmful algal blooms through the synergistic effects of photocatalytic degradation and irradiation shading.

Key Words : Mesocosm, Algae, Water Surface Coverage, Photocatalytic Degradation, Irradiation Shading, TiO₂-embedded Expanded Polystyrene Balls

^{*} Corresponding author E-mail: jincjoo@hanbat.ac.kr Tel: 042-821-1264 Fax: 042-821-1476

^{††} Corresponding author E-mail: jrpark@kict.re.kr Tel: 031-910-0302 Fax: 031-910-0291

연구논문

TiO₂-embedded Expanded Polystyrene (TiEPS) balls을 활용한 유해 남조류 성장억제 효과 평가: 하천과 저수지 mesocosms

이민지¹ · 주진철^{1,*} · 김가영² · 박재로^{3,††} · 안창혁³ · 이새로미³

¹한밭대학교 건설환경공학과

²한밭대학교 환경공학과

³한국건설기술연구원 환경플랜트연구소

목적: 실제 하천과 호수에서 TiO₂-embedded expanded polystyrene balls (TiEPS balls)을 현장적용 시 조류 성장억제의 타당성 및 성장억제 효율에 영향을 미치는 인자를 평가하는 것을 주요 목적으로 하고 있다.

방법: 간단하고 경제적인 TiEPS balls 대량생산기법을 통해 생산된 TiEPS balls을 하천과 저수지 mesocosm에 다양한 비율로 수면적 도포 후 장기적으로 이화학적 인자 및 조류농도의 변화를 조사하여 조류의 비성장속도(μ)와 일차분해속도(k)를 산출하여 조류성장 억제를 유도하는 최적의 TiEPS balls 적용방안을 도출하였다.

결과 및 토의: 개방형 수역인 하천 mesocosm은 TiEPS balls의 설치에 따른 이화학적 수질변화가 유의하지 않은 것으로 관측되었으나, 외부 수체와의 물질이동이 차단된 폐쇄성 수역인 저수지 mesocosm의 경우, TiEPS balls의 광산화 및 차광 효과로 조류의 과도한 성장이 억제되므로 대조군과 시험군 사이에 이화학적 인자의 유의할만한 차이가 발생한 것으로 관측되었다. 하천 mesocosm의 경우 TiEPS balls이 광촉매 분해와 차광을 통해 처리할 수 있는 조류의 분해속도 기반 분해량보다 과다한 유입량으로 인해 Chl-*a*와 Phycocyanin 농도가 감소되지 않은 반면, 저수지 mesocosm의 경우 대조군 대비 시험군에서 낮은 Chl-*a*와 Phycocyanin 농도를 관측할 수 있었다. 경제성과 현장 적용성 등을 고려해 TiEPS balls의 입계 수면적 도포비율은 25%로 판단되며, 광촉매 분해와 차광을 통해 조류의 대수증식 기간을 지연 또는 대수증식을 억제하여 비성장속도(μ)가 감소되거나 일차분해속도(k)가 증대되어 조류의 생체량(biomass) 변화가 정체 수역에서 관측되었다.

결론: 외부 수체와 물질이동이 최소화된 폐쇄성 수역에 개발된 TiEPS balls을 적용하면 광분해와 차광의 상승 효과를 통해 남조류의 과도한 성장을 억제하며 녹조를 사전에 지연 및 예방할 수 있다.

주제어: Mesocosm, *Algae*, 수면적 도포비율, 광촉매 분해, 차광, TiO₂-embedded Expanded Polystyrene Balls

1. 서론

우리나라를 포함한 전 세계에서 발생하는 녹조현상(algal bloom)을 유발하는 유해 남조류(harmful algae, HAs)는 세계 각지의 부영양화 호수에서 장기간 관찰되고 있다.¹⁻⁴⁾ 환경부에서는 유해 남조류 중 독성물질을 배출하는 조류인 *Microcystis*, *Anabaena*, *Oscillatoria*, *Aphanizomenon* 4종을 지정하여 관리하고 있으며⁵⁾, 특히 *Microcystis*는 대사과정에서 냄새 물질인 geosmin과 신경독소인 anatoxin-a, anatoxin-a (s), saxitoxin과 간독소인 microcystin, nodularin, cylindrospermopsin을 생산하게 된다.^{5,6)} 유해 남조류로부터 생산된 냄새 물질과 독소는 상수원의 수질을 악화시키는 것뿐만 아니라 야생동물과 인체에 악영향을 미치는 것으로

보고되고 있다.⁵⁻⁷⁾

이러한 유해 남조류의 과다성장으로 인한 녹조현상을 예방 및 억제하기 위해 다양한 물리적(physical), 화학적(chemical), 생물학적(biological), 복합적(converged)인 조류저감 공법들이 개발되고 있지만, 국내에서 개발된 대부분의 조류저감 공법들은 녹조발생 억제의 지속성 측면에서는 일시적이고 단기간 유효한 것으로 조사되었다.⁸⁻¹¹⁾ 또한, 다양한 환경요인과 그에 따른 비용과 수생태계에 미치는 영향 등을 고려했을 때 현장에 적용 가능한 조류저감 공법들은 극히 제한되므로, 저비용의 지속가능하고, 녹조발생 억제 효과가 높으며 수생태계에 위해성이 없는 조류저감 공법들의 개발 및 적용이 시급한 실정이다.⁸⁻¹²⁾

광촉매(TiO₂, ZnO)는 밴드 갭(band gap) 이상의 에너지를

받았을 때 전자(e⁻)와 정공(h⁺)을 생성하며, 생성된 전자와 정공은 광촉매 표면에 접촉된 물, 산소, 수산화 이온, 수소 이온 등과 반응하여 hydroxy radical (OH·)과 superoxide anion (O₂⁻) 등을 생성하게 된다.^{13,14)} 이렇게 생성된 활성산소는 염소나 오존보다 높은 산화력을 가지고 있어 다양한 유기오염물을 효과적으로 분해할 수 있는 것으로 보고되고 있다.^{15,16)} 또한, 광촉매는 반영구적인 활성으로 태양에너지 기반 자연광에서도 활용 가능하며, 경제적이고 친환경적인 소재로서 널리 활용되고 있고, 특히 이산화티타늄(TiO₂)은 좁은 밴드 갭을 가지고 있어 물리·화학적으로 안정하고 수용체에 대한 위해성도 비교적 낮은 것으로 보고되고 있어 다양한 분야에 널리 활용되고 있다.¹³⁻¹⁹⁾

따라서 본 연구의 선행 연구에서 이미 개발된 저비용이며 열적변형이 우수한 expanded polystyrene (EPS) 부유 지지체에 나노크기의 TiO₂ 입자를 부착(attached)/내재(embedded)시킨 매우 간단하고 경제적인 TiO₂-embedded expanded polystyrene balls (TiEPS balls) 대량생산공법을 개발하여 TiEPS balls을 대량 생산 후 실제 하천과 저수지 현장(mesocosm)에서 실험을 진행하였다. 실험실 규모의 선행연구를 통해 TiEPS balls이 남조류인 *Microcystis aeruginosa* (*M. aeruginosa*)의 성장을 효율적으로 저해(growth inhibition effect)하며 광분해(photocatalytic degradation) 및 차광(irradiation shading)의 상승효과로 조류 증식을 지연 또는 억제할 수 있는 것으로 확인되었다. 이러한 실험실 규모의 선행 연구결과를 바탕으로 본 연구에서는 실제 하천과 저수지에서 TiEPS balls을 적용 시 조류의 성장억제가 가능한지와 TiEPS balls을 현장에 적용 시 성장억제 효율에 영향을 미치는 요인을 평가하는 것을 주요 목표로 하고 있다. 본 연구의 세부적인 목표는 (1) 대량생산된 TiEPS balls을 하천과 저수지 mesocosm의 수면적 도포에 적용 시 TiEPS balls의 설치에 따른 하천과 저수지 mesocosm의 이화학적 인자의 변화를 비교하여 분석하고, (2) TiEPS balls의 수면적 도포 비율에 따른 시간별 조류의 성장을 분석하여 비성장속도(specific growth rate)를 산출하고, (3) TiEPS balls의 수면적 도포 비율에 따른 조류의 성장에 따른 비성장속도(specific growth rate)와 감소에 따른 일차분해속도(first-order degradation rate)를 산출하여 조류성장 억제를 유도하는 최적의 TiEPS balls의 현장적용방안을 도출하는 것이다.

2. 재료 및 방법

2.1. TiO₂-embedded polystyrene balls (TiEPS balls)의 제조

선행 연구에서 개발한 TiO₂-embedded polystyrene balls (TiEPS balls)의 제조에 사용된 부유지지체는 expanded polystyrene (EPS) ball (HUG Co., Korea), 광촉매 TiO₂는 P25 (Evonik Degussa Co., Germany), TiO₂를 균질하게 분산시킬

분산제로는 glycerin 용매(Daesung Chemicals & Metals Co., Korea)를 동일하게 활용하였다. 선행 연구에서 TiEPS balls의 제조가 회분식 공정(batch process)으로 진행된 반면, 본 실험에서는 하천과 저수지의 mesocosm에 적용하기 위해 TiEPS balls을 대량으로 제조할 수 있는 연속제작 플랜트(continuous manufacturing plant)를 개발하여 활용하였다(Fig. 1 참조). 회분식 공정 대비 연속제작 플랜트를 적용 시 비교적 짧은 시간에 저비용으로 균질하고 표준화된 TiEPS balls의 대량생산이 가능하였다.

연속제작 플랜트를 활용한 TiEPS balls의 제조 공정은 4 단계로, 고정핀이 장착된 홀더에 EPS balls을 고정하여 단계별로 연속공정으로 이동하며 TiEPS balls을 제작할 수 있게 구성하였다. 첫 번째 공정은 50개의 EPS balls을 정렬하여 고정핀에 고정(fixing)하는 공정이며, 두 번째 공정은 나노크기의 TiO₂ (P25) 입자를 균질하게 분산시킨 glycerin 현탁액을 EPS balls의 열적 변형이 발생되는 130~140℃로 가열 후 EPS balls을 반복 침지하여 TiO₂ glycerin 현탁액을 표면에 도포(coating)하는 공정이며, 세 번째 공정은 EPS balls 표면에 TiO₂ 입자를 부착/내재시키기 위해 액화질소를 활용한 동결건조(freeze-drying) 공정이며, 마지막 공정은 동결건조된 TiEPS balls을 동시에 고정핀에서 탈리시켜 자연 건조(air-drying)하여 암실에 보관하는 공정이다. TiEPS balls의 대량 생산을 위한 연속제작 플랜트 및 구체적 제조 공정은 Fig. 1에 제시되었다.

2.2. 하천과 저수지의 mesocosms 실험

충청남도 B군에 위치한 하천횡단 구조물인 보의 상류 만곡부와 경상남도 S시에 위치한 O저수지 연안에 부유성 구조체인 폰툰(pontoon)을 활용하여 하천과 저수지 mesocosm을 설치하였다. 유속이 0.1 m/s 이상인 하천 mesocosm 내 폰툰의 규격은 2.5 (W) × 5 (L) m로 설치하였으며, 폰툰 하부는 차단되지 않아 유속에 따른 mesocosm과 하천 사이에 물질이동(mass transport)이 지속적으로 발생하며, 이러한 활발한 물질이동을 고려해 TiEPS balls 도포면적은 대조군(0%)과 실험군(100%)을 적용하였다(Fig. 2 참조). 반면에 유속이 0.1 m/s 미만인 저수지 mesocosm 내 폰툰의 규격은 각각 1.5 (H) × 2 (W) × 2 (L) m로 설치하였으며, 폰툰 하부에 불투수막을 설치하여 물을 저류하였으며, mesocosm과 저수지 사이에 물질이동이 차단되었으며, 조류성장 억제를 유도하는 최소의 TiEPS balls 도포면적을 산출하기 위해 수표면 도포면적은 대조군(0%)과 실험군(25%, 50%, 75%, 100%)을 각각 적용하였다(Fig. 3 참조).

하천 mesocosm은 2017년 8월~11월 동안 총 4개월 동안 진행되었으며, 주 1회 현장 수질 모니터링과 채수를 진행하였고, 저수지 mesocosm은 2018년 7월~8월 동안 총 2개월 동안 진행되었으며, 주 2회 현장 수질 모니터링을 진행하였다. 저수지 mesocosm의 경우 실험진행 당시 이상 기후(폭염

Fig. 1. Continuous manufacturing plants and four processes (fixing-coating-freeze drying-air drying) to produce TiEPS balls in large quantities.

Fig. 2. Pictorial view of river mesocosm to evaluate algae growth inhibition using TiEPS balls.

Fig. 3. Pictorial view of reservoir mesocosm to evaluate algae growth inhibition using TiEPS balls.

과 가뭄)로 인해 저수지 수면 위에 부유하던 mesocosm이 저수지 저면과 접촉하게 되어, 불투수막 내부에 저류된 물이 증발하고 주변 저수지의 수온 대비 수온이 상승하게 되어 불가피하게 실험 기간과 모니터링 주기가 2개월로 단축되었다. 현장 수질 모니터링에 사용한 측정기기는 다항목 수질 측정기(YSI Co., USA)를 이용해 dissolved oxygen (DO) (mg/L, %), pH, 수온, electrical conductivity (EC)를 측정했고, chlorophyll-*a* (Chl-*a*)와 phycocyanin는 AlgaeChek Ultra™ (Modernwater Co., UK)를 이용하여 하루 중 자외선이 가장 강한 11시~15시 사이에 현장에서 측정하였다.

2.3. 비성장속도(Specific growth rate, μ)과 일차분해속도(First-order degradation rate, k) 분석

조류성장 억제 효과를 관측하기 위한 특정 종의 셀 개체수 (cell number) 분석이 하천 및 저수지 mesocosm에서 용이하지 않은 관계로 수중의 식물 플랑크톤 세포에 보편적으로 분포하고 있는 chlorophyll-*a* (Chl-*a*)와 남조류에서 검출되는 phycocyanin의 농도변화를 활용해 조류의 비성장속도(specific growth rate, μ)와 일차분해속도(first-order degradation rate, k)를 산출하였다.²⁰⁾ 하천과 저수지 mesocosm 내 전체 조류 및 남조류의 μ 와 k 는 시간 경과에 따른 Chl-*a*와 phycocyanin의

Fig. 4. Comparative analysis of changes in physicochemical factors during river and reservoir mesocosms experiments using TiEPS balls; (a) pH, (b) water temperature, (c) electric conductivity (EC) and (d) dissolved oxygen (DO).

농도 변화를 조사하여 아래의 식 (1)과 (2)를 이용하여 산출하였다.

$$\mu (\text{day}^{-1}) = \frac{\ln (N_t / N_0)}{\Delta t} \quad (1)$$

$$-k (\text{day}^{-1}) = \frac{\ln (N_t / N_0)}{\Delta t} \quad (2)$$

μ 는 비성장속도 상수(day^{-1}), k 는 일차분해속도 상수(day^{-1}), t 는 경과 시간(day), N_0 는 셀 개체수의 대체 지표인 Chl-*a* 및 phycocyanin의 초기 농도(mg/m^3), N_t 는 경과 시간(t)에서 셀 개체수의 대체 지표인 Chl-*a* 및 phycocyanin의 농도(mg/m^3)를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. mesocosm 내 이화학적 인자 (physiochemical factor)의 변화

하천과 저수지 mesocosm 실험을 지속하는 동안, mesocosm 내부의 이화학적 인자(physiochemical factor)인 pH, 수온, 전기전도도(electrical conductivity, EC), 용존산소(dissolved oxygen, DO)의 변화를 관측하였다. pH의 경우, 하천 mesocosm에서는

TiEPS balls을 적용한 실험군(100%)에서 일부 부착조류의 성장으로 인해 실험군이 대조군(0%)보다 일부 기간에 상대적으로 높게 관측되었으나 거의 유사한 반면, 저수지 mesocosm에서는 TiEPS balls의 광산화(photocatalytic degradation) 및 차광(irradiation shading)으로 인한 조류성장억제(growth inhibition)로 인해 실험군(100%)이 대조군(0%)보다 매우 낮게 측정되었다(Fig. 4(a)). 즉 조류의 과도한 증식이 억제되어 pH 증가가 억제되는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구결과와 동일하게 차광으로 인해 조류의 과도한 증식이 억제되는 경우, 수체 내 pH 증가도 억제되는 것으로 보고되고 있다.²¹⁾

수온의 경우 하천 mesocosm은 폰툰 하부가 차단되지 않아 하천수가 폰툰 내부로 지속적으로 유입/유출되고 있어 대조군과 실험군의 수온차가 발생하지 않은 것으로 조사되었으나, 폰툰 하부에 물의 흐름이 차단된 저수지 mesocosm에서는 대조군보다 실험군에서 수온이 낮게 관측되었다. 이러한 결과는 저수지 mesocosm 대조군의 경우, 자연광 조사(sunlight irradiation)를 통해 고립된 수체에 태양광 에너지가 축적되어 수온 상승이 관측되나, 저수지 mesocosm 실험군의 경우에는 수면에 도포된 TiEPS balls의 차광효과로 인해 태양광 에너지의 유입이 차단되어 수온 상승이 억제되는 것으로 판단된다(Fig. 4(b)).

전기전도도(EC)는 수온과 유사하게 하천 mesocosm의 경

Fig. 5. Comparative analysis of changes in algal biomass during river and reservoir mesocosms experiments using TiEPS balls; (a) chlorophyll-*a* (Chl-*a*) and (b) phycocyanin.

우 폰툰 하부로 하천수의 지속적인 유입/유출로 인해 대조군과 실험군의 차이가 발생하지 않았으나, 저수지 mesocosm의 경우 대조군에서는 조류의 활발한 성장과 분해 등으로 인한 용존성 물질 등의 농도가 폐쇄성 수역에 점진적으로 농축되어 증가하는 반면, 실험군에서는 TiEPS balls의 광산화 및 차광 효과로 조류의 과도한 성장과 분해가 억제되므로 대조군보다 낮은 값을 나타낸 것으로 판단된다. 유사한 연구에서도 용존성 물질의 증가는 EC 값의 증가를 유도하고, 일부 문헌에서는 남조류 세포수와 전기전도도 사이의 양의 상관관계 성립을 보고하였다.²²⁾

용존산소(DO)의 경우, 하천 mesocosm의 경우, TiEPS balls의 포설 유무와 관계없이 하천수의 지속적인 유입/유출로 인해 대조군과 실험군의 유의할 만한 차이가 발생하지 않았다. 그러나 저수지 mesocosm에서는 TiEPS balls의 광산화 및 차광 효과로 인해 조류 증식이 억제되고 대기-수면 사이계면에서 공기전달 면적이 감소하므로 실험군이 대조군보다 낮은 DO 농도를 나타낸다. 유사한 연구결과에서도 차광으로 인해 조류의 성장이 억제되는 경우, DO 농도가 급격히 감소되는 것을 확인할 수 있었다.²¹⁾

따라서 TiEPS balls의 설치에 따른 하천과 저수지 mesocosm의 이화학적 인자의 변화를 비교하여 분석한 결과, 폰툰 하부가 차단되지 않아 하천수가 지속적으로 유입/유출되고 있는 하천 mesocosm은 대조군과 실험군의 차이가 없어 TiEPS balls의 설치에 따른 이화학적 수질변화가 유의하지 않은 것으로 관측되었다. 반면에 외부 수체와의 물질이동이 차단된 폐쇄성 수역인 저수지 mesocosm의 경우, TiEPS balls의 광산화 및 차광 효과로 조류의 과도한 성장과 분해가 억제되므로 대조군과 실험군 사이에 이화학적 인자의 유의할만한 차이가 발생한 것으로 관측되었다. 이러한 결과를 고려하여 외부 수체와 물질이동과 열전달이 지속적으로 발생하는 개방형 수역 보다는 물의 흐름이 정체되고 물질이동이 최소화된 폐쇄성 수역에서 TiEPS balls를 수표면에 도포하여 적용하는 것이 더욱 효과적으로 조

류의 과도한 증식을 억제할 수 있으리라 판단된다.

3.2. Mesocosm 내 chlorophyll-*a* (Chl-*a*) 및 phycocyanin의 변화

Chl-*a*의 경우 하천 mesocosm에 TiEPS balls를 적용한 실험군에서 적용하지 않은 대조군보다 초기에 다소 높게 측정되었으나, 시간이 경과함에 따라 실험군과 대조군 사이의 차이가 감소하게 된다(Fig. 5(a) 참조). 이러한 결과는 폰툰 내부로 지속적으로 유입되는 하천수로 인해 TiEPS balls이 광분해와 차광을 통해 처리할 수 있는 조류의 분해속도(degradation kinetics) 기반 분해량(degradation amount)보다 과다한 유입량(input amount)으로 인해 조류의 분해속도 대비 성장 및 유입되는 속도가 빠르기 때문에 다소 높은 Chl-*a* 농도가 관측된 것으로 판단된다. 또한, 30~40일 이후 수중 침지된 일부 TiEPS balls의 표면에 부착조류가 부착되어 Chl-*a*의 농도를 다소 증가시켰다.

반면에, 폐쇄성 수역인 저수지 mesocosm의 경우, 10일 경과 후 부터 실험군과 대조군 사이의 차이가 증가하며, 대조군 대비 실험군에서 매우 낮은 Chl-*a* 농도를 관측할 수 있었다. 이러한 결과는 폐쇄성 수역에서 외부로부터 조류 유입량이 없으며, 내부에서 증식하는 조류의 성장속도 대비 분해속도가 빠르기 때문에 발생한 것으로 판단된다(Fig. 5(a) 참조). 따라서 실험실 규모의 실험결과와 동일하게 TiEPS balls을 활용해 조류의 성장억제 효과가 저수지 mesocosm에서도 확인되었다.

Phycocyanin의 경우 Chl-*a*와 유사하게 하천 mesocosm에서는 실험군과 대조군 사이에 유의할 만한 차이가 발생하지 않았으며, 폰툰 내부로 지속적으로 유입되는 남조류의 유입속도와 성장속도가 TiEPS balls로 인한 조류의 분해속도 대비 빠르기 때문에 TiEPS balls을 활용해 조류의 과도한 증식을 억제하기는 불가능한 것으로 판단된다(Fig. 5(b) 참조). 그러나 저수지 mesocosm의 경우 Chl-*a*와 유사하게 시간이 경과 할수록 실험군이 대조군보다 낮은 값을 나타냈

Fig. 6. Changes in specific growth rate (μ) of reservoir mesocosm using TiO₂-embedded expanded polystyrene (TiEPS) balls with different water surface coverages; (a) chlorophyll-a (Chl-a) and (b) phycocyanin.

으며(Fig. 5(b) 참조), 이화학적 인자의 변화 결과와 동일하게 TiEPS balls을 외부 수체와 물질이동이 최소화된 폐쇄성 수역에 적용하여 광분해와 차광의 시너지 효과(synergistic effect)를 통해 남조류의 과도한 성장을 억제하며 녹조를 사전에 지연 및 예방할 수 있으리라 사료된다. 본 연구결과와 동일하게, 자연광을 차광하거나 가시광선에서 활성화되는 광촉매를 활용해 조류의 과다성장을 억제할 수 있는 것으로 일부 연구에서도 보고하고 있다.^{23,24)}

3.3. TiEPS balls의 수면적 도포비율에 따른 비성장속도 (specific growth rate, μ)의 변화

TiEPS balls을 활용해 조류의 성장억제 효과가 외부 수체와 물질이동이 최소화된 폐쇄성 수역인 저수지 mesocosm에서만 확인되어 저수지 mesocosm 내 TiEPS balls의 수면적 도포비율에 따른 chlorophyll-a (Chl-a)와 phycocyanin의 시간대 구간별 비성장속도(μ)의 변화를 분석하였다. Chl-a의 경우 초기에는 TiEPS balls을 적용하지 않은 대조군 A (Control)과 실험군 B, C, D, E (25%, 50%, 75%, 100%) 사이에 비성장속도의 유의할 만한 차이가 없었으나, 10일이 경과 한 시점부터 실험군은 대조군에 비해 낮은 비성장속도 나타냈다(Fig. 6(a) 참조). phycocyanin의 경우, Chl-a 변화와 유사한 경향을 나타냈으며, TiEPS balls의 적용 후 10일이 경과 한 시점부터 대조군 A (Control) 대비 실험군 B, C, D, E (25%, 50%, 75%, 100%)의 비성장속도가 낮게 관측되었다(Fig. 6(b) 참조). 즉, TiEPS balls을 적용 시 광분해와 차광을 통해 조류의 비성장속도가 감소되어 성장이 저해되어 낮은 성장률로 인해 10일 이후부터는 조류의 생체량(biomass) 변화가 수체에서 관측되었다.

기존 다수의 연구들에 따르면 조류의 성장은 수원 내 영양염류의 농도 및 형태, 질소/인 비율, 환경조건(pH, 수온, 빛의 세기 및 파장 등)에 의해 큰 영향을 받는 것으로 보고되고 있다.²⁵⁻²⁸⁾ 비록 다양한 환경조건에 따라 복잡한

비성장속도(μ)와 최대성장량(μ_{max})의 변화가 보고되고 있으나, 남조류(*M. aeruginosa*)의 일반적 대수증식기가 10~15일인 것을 고려할 경우²⁹⁾, 본 연구결과를 통해 TiEPS balls을 적용 시 남조류의 대수증식기간을 지연시키거나 대수증식을 억제시켜서 성장률(μ)과 최대성장량(μ_{max})을 감소시켜 녹조현상을 예방할 수 있으리라 판단된다.

3.4. 비성장속도(specific growth rate, μ)와 일차분해속도 (first-order degradation rate, k)

폐쇄성 수역인 저수지 mesocosm 내 TiEPS balls의 수면적 도포비율 변화에 따른 chlorophyll-a (Chl-a)와 phycocyanin의 총괄 비성장속도(μ)와 일차분해속도(k)를 산정하였다. 저수지 mesocosm 실험에서 조류가 대수증식을 시작하는 10일 이후의 값을 초기값과 비교하여 Chl-a 기반 총괄 비성장속도(μ)를 산출한 결과, 대조군 A (Control)는 시간 경과에 따라 Chl-a 값이 점진적으로 증가하여 비교적 낮은 성장률($\mu=0.0018 \text{ day}^{-1}$)을 나타냈으나, 증식을 저해하는 특별한 환경요인은 없는 것으로 판단되었다(Fig. 7(a) 참조).

반면에 실험군의 경우 시간 경과에 따라 Chl-a 값이 점진적으로 감소하여 비성장속도(μ) 산출이 아닌 일차분해속도 상수(k)를 산정하였다. TiEPS balls의 수면적 도포비율에 따른 일차분해속도 상수(k)를 비교 분석한 결과, 실험군 B, C, D는 유사한 일차분해속도(k)를 나타내며 조류성장 억제효과가 유사하지만, 실험군 E (100%)의 경우 B, C, D 대비 낮은 일차분해속도와 감소된 조류성장 억제효과를 나타냈다(Table 1 참조). 이러한 결과는 실험군 B, C, D는 TiEPS balls이 수면에 부유상태이며, 이동과 회전이 지속적으로 발생해 광촉매 산화에 필요한 빛과 산소전달이 용이한 반면, 실험군 E는 TiEPS balls이 과도하게 밀집되어 있어 TiEPS balls의 이동과 회전에 제약이 발생하고 광촉매 산화에 필요한 빛과 산소전달이 제한되어 광촉매 산화 효율이 감소하였으며, 이동과 회전이 제한된 TiEPS balls의 수중

Fig. 7. Changes in specific growth rate (μ) and first order decay constant (k) of reservoirs mesocosms using TiO_2 -embedded expanded polystyrene (TiEPS) balls with different shading areas; (a) chlorophyll-a (Chl-a) and (b) phycocyanin.

Table 1. Summary of specific growth rate (μ) and first-order degradation rate (k) of reservoirs mesocosms using TiO_2 -embedded expanded polystyrene (TiEPS) balls with different water surface coverages.

Variable Parameter	Chl-a					Phycocyanin				
	μ (growth)	k (degradation)				μ (growth)	k (degradation)			
Case	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
day ⁻¹	0.0018	0.0028	0.0017	0.0034	0.0013	0.0003	0.0013	0.0007	0.0015	0.0033
y-intercept	0.1161	0.1064	0.0917	0.1204	0.1170	0.1340	0.0681	0.0474	0.0621	0.1490
R ²	0.2478	0.8247	0.2992	0.6095	0.3765	0.0250	0.4045	0.1684	0.3762	0.9222
S.E.	0.0285	0.0120	0.0246	0.0257	0.0152	0.0179	0.0148	0.0152	0.0184	0.0089

침지된 표면에는 부유성 조류가 사멸 후 영양염류 경쟁이 없는 상태에서 부착성 조류가 과도하게 서식하여 비교적 낮은 분해율을 나타낸 것으로 판단된다.

저수지 mesocosm 실험에서 조류가 대수증식을 시작하는 10일 이후의 값으로 phycocyanin 기반 총괄 비성장속도(μ)와 일차분해속도상수(k)를 도출한 결과, Chl-a의 비성장속도(μ)와 일차분해속도(k) 보다 전반적으로 낮은 속도로 관측되었다(Table 1). 대조군 A (Control)의 점진적인 성장으로 실험 중 남조류의 성장을 저해하는 환경요인은 없는 것으로 확인된 반면(Fig. 7(b) 참조), 실험군 B, C, D 대비 실험군 E (100%)가 비교적 높은 일차분해속도를 나타냈으나, 통계적으로 유의하지 않은 것으로 분석되었다($p>0.05$). 유사한 연구로 TiO_2 를 코팅한 중공유리구를 활용해 조류성장을 억제하는 현장적용 연구결과에 따르면³⁰⁾, 25 m² 수면적에 지름이 2 cm인 TiO_2 를 코팅한 중공유리구 50개를 적용 시 Chl-a 농도 50% 이상이 감소될 수 있다고 주장하였다. 본 연구에서는 기존의 조류저감기술들과 비교했을 때 TiEPS balls의 제조과정에 일부 소요되는 저가의 비용을 제외하고, 우심지역 현장 적용 시 오탐방지막 설치를 제외하고 추가적인 설치비용과 유지관리 비용이 발생하지 않으므로, 경제성과 현장 적용성 및 일차분해속도(k) 기반 광촉매 산화 효율 등을 고려해 TiEPS balls의 임계 수면적 도포비

율(threshold water surface coverage)은 25%로 판단된다.

4. 결론

저비용이며 열적변형이 우수한 expanded polystyrene (EPS) 부유 지지체에 나노크기의 TiO_2 입자를 부착(attached)/내재(embedded)시킨 TiO_2 -embedded expanded polystyrene balls (TiEPS balls)을 대량 생산 후 실제 하천과 저수지 현장(mesocosm)에서 실험을 진행하였다. 대량생산된 TiEPS balls을 하천과 저수지 mesocosm의 수면적 도포에 적용 시 이화학적 인자 및 조류농도의 변화를 조사하였으며, TiEPS balls의 수면적 도포 비율에 따른 조류의 비성장속도(specific growth rate)와 일차분해속도(first-order degradation rate)를 산출하여 조류성장 억제를 유도하는 최적의 TiEPS balls의 적용방안을 도출하고자 하였으며, 본 연구의 연구결과는 다음과 같다.

- 1) TiEPS balls의 설치에 따른 하천과 저수지 mesocosm의 이화학적 인자의 변화를 비교하여 분석한 결과, 폰톤 하부가 차단되지 않아 하천수가 지속적으로 유입/유출되고 있는 하천 mesocosm은 TiEPS balls의 설치에 따른 이화학적 수질변화가 유의하지 않은 것으로 관측되었다. 그러나 외부 수체와의 물질이동이 차단된 폐쇄성 수역인 저수지 mesocosm의 경우, TiEPS balls

의 광산화 및 차광 효과로 조류의 과도한 성장과 분해가 억제되므로 대조군과 시험군 사이에 이화학적 인자의 유의할만한 차이가 발생한 것으로 관측되었다.

- 2) 개방형 수역인 하천 mesocosm의 경우 폰툰 내부로 지속적으로 유입되는 하천수로 인해 TiEPS balls이 광분해와 차광을 통해 처리할 수 있는 조류의 분해속도(degradation kinetics) 기반 분해량(degradation amount)보다 과도한 유입량(input amount)으로 인해 Chl-a와 Phycocyanin 농도가 감소되지 않은 반면, 폐쇄성 수역인 저수지 mesocosm의 경우 대조군 대비 실험군에서 매우 낮은 Chl-a와 Phycocyanin 농도를 관측할 수 있었다. 따라서 실험실 규모의 실험결과와 동일하게 TiEPS balls을 활용해 조류의 성장억제 효과가 저수지 mesocosm에서도 확인되었다.
- 3) TiEPS balls을 적용 시 광분해(photocatalytic degradation)와 차광(irradiation shading)을 통해 조류의 대수증식기간을 지연시키거나 대수증식을 억제시켜서 비성장속도(μ)가 감소되어 낮은 성장률로 인해 10일 이후부터는 조류의 생체량(biomass) 변화가 수체에서 관측되었다. 또한, 일차분해속도(k) 기반 광촉매 산화 효율, 경제성과 현장 적용성 등을 고려해 TiEPS balls의 임계 수면적 도포비율(threshold water surface coverage)은 25%로 판단된다.
- 4) 대부분의 조류저감기술 등이 일시적으로 조류성장을 억제하거나 부분적으로 사멸시키는 효과를 거둘 수 있으나 장기간 지속가능(sustainable)하지 않다는 단점이 있으며, 계절적, 수리적 환경인자의 변화가 큰 하천 본류 등에서는 성공적인 적용사례가 극히 드문 것으로 보고되고 있다. 따라서, 저비용으로 장기간 사용이 가능하고, 다양한 환경요인에 따른 비용이 최소화되고, 수생태계에 위해성이 없는 TiEPS balls을 외부 수체와 물질이동이 최소화된 폐쇄성 수역에 부유시켜 적용 시 초기에는 TiEPS balls 표면의 광분해를 통해 장기적으로 TiEPS balls 표면에서 광촉매가 탈리된 후에는 차광의 시너지 효과(synergistic effect)를 통해 남조류의 과도한 성장을 억제하며 녹조를 사전에 지연 및 예방할 수 있으리라 사료된다.

Acknowledgement

본 연구는 환경부 물관리연구개발사업의 「하천구조체를 활용한 하천 내 녹조관리기술 개발(RE201901029)」 과제에 의해 수행되었습니다.

References

1. R. M. Dawson, The toxicology of microcystins, *Toxicon*, 36(7), 953-962(1998).
2. W. Carmichael, Health effects of toxin-producing cyanobacteria: The CyanoHABs, *Hum. Ecol. Risk Assess.*: An Int. J., 7(5), 1393-1407(2001).
3. K. Harada, I. Ohtani, K. Iwamoto, M. Suzuki, M. F. Watanabe, M. Watanabe, K. Terao, Isolation of cylindrospermopsin from a cyanobacterium *Umezakia natans* and its screening method, *Toxicon*, 32(1), 73-84(1994).
4. H. Matsunaga, K. Harada, M. Senma, Y. Ito, N. Yasuda, S. Ushida, Y. Kimura, Possible cause of unnatural mass death of wild birds in a pond in Nishinomiya, Japan: Sudden appearance of toxic cyanobacteria, *Nat. Toxins*, 7(2), 81-84(1999).
5. Ministry of environment, Algal bloom, What is the algal bloom?(2016).
6. W. W. Carmichael, Cyanobacteria secondary metabolites-the cyanotoxins, *J. Appl. Microbiol.*, 72(6), 445-459(1992).
7. B. S. Jeon, J. S. Han, S. K. Kim, J. H. Ahn, H. C. Oh, H. D. Park, An overview of problems cyanotoxins produced by cyanobacteria and the solutions thereby, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 37(12), 657-667(2015).
8. J. K. Shin, H. J. Kim, S. W. Kim, S. A. Chong, B. C. Moon, S. H. Lee, J. W. Choi, A practical new technology of removing algal bloom: K-water GATe water combine, *Korean J. Ecology and Environment*, 47(3), 214-218(2014).
9. Y. H. Yoon, H. M. Lim, W. J. Kim, J. H. Jung, J. R. Park, Development and application of multi-functional floating wetland island for improving water quality, *Ecol. Resil. Infrastruct.*, 3(4), 221-230(2016).
10. J. H. Byun, J. H. Joo, B. H. Kim, M. S. Han, Application possibility of naphthoquinone derivative nq 4-6 for Mitigation of Winter Diatom Bloom, *Ecol. Resil. Infrastruct.*, 2(3), 224-236(2015).
11. S. Kim, C. S. Lee, T. Vo, S. L. Han, Y. E. Choi, Eco-friendly control of harmful algal bloom species using biological predators, *Korean J. Environ. Biol.*, 34(2), 91-96(2016).
12. K. D. Byeon, G. Y. Kim, I. J. Lee, S. Lee, J. R. Park, T. M. Hwang, J. C. Joo, Investigation and evaluation of algae removal technologies applied in domestic rivers and lakes, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 38(7), 387-394(2016).
13. K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, Photocatalyst releasing hydrogen from water, *Nature*, 440(7082), 295(2006).
14. Q. Xiang, J. Yu, P. K. Wong, Quantitative characterization of hydroxyl radicals produced by various photocatalysts, *J. Colloid Interface Sci.*, 357(1), 163-167(2011).
15. D. Chatterjee, S. Dasgupta, Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, *J. Photochem. Photobiol.*, C, 6(2-3), 186-205(2005).
16. M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology:

- A review, *Water Res.*, 44(10), 2997-3027(2010).
17. A. Wold., Photocatalytic Properties of TiO_2 , *Chem. Mater.*, 5, 280-283(1993).
 18. P. Pucher, M. Benmami, R. Azouani, G. Krammer, K. Chhor, J. F. Bocquet, A. V. Kanaev, Nano- TiO_2 sols immobilized on porous silica as new efficient photocatalyst, *Appl. Catal., A.*, 332(2), 297-303(2007).
 19. J. C. Joo, C. H. Aan, D. G. Jang, Y. H. Yoon, J. K. Kim, L. Campos, H. Ahn, Photocatalytic degradation of trichloroethylene in aqueous phase using nano-ZnO/Laponite composites, *J. Hazard. Mater.*, 263(2), 569-574(2013).
 20. Q. P. Li, P. J. S. Franks, M. R. Landry, R. Goerike, A. G. Tayloy, Modeling phytoplankton growth rates and chlorophyll to carbon ratios in california coastal and pelagic ecosystems, *J. Geophys. Res.: Biogeosci.*, 115(G4), G04003(2010).
 21. X. C. Chen, H. N. Kong, S. B. He, D. Y. Wu, C. J. Li, X. C. Huang, Reducing harmful algae in raw water by light-shading, *Process Biochem.*, 44(3), 357-360(2009).
 22. E. Lee, K. Kim, S. Kim, Input output transfer function model development for a prediction of cyanobacteria cell number in Youngsan River, *J. Korea Water Resour. Assoc.*, 49(9), 789-798(2016).
 23. X. Chen, S. He, Y. Huang, H. Kong, Y. Lin, C. Li, G. Zeng, Laboratory investigation of reducing two algae from eutrophic water treated with light-shading plus aeration, *Chemosphere*, 76(9), 1303-1307(2009).
 24. C.-W. Chang, X. Huo, T.-F. Lin, Exposure of *Microcystis aeruginosa* to hydrogen peroxide and titanium dioxide under visible light conditions: Modeling the impact of hydrogen peroxide and hydroxyl radical on cell rupture and microcystin degradation, *Water Res.*, 141, 217-226(2018).
 25. H. Xu, X. Miao, Q. Wu, High quality biodiesel production from a microalga *Chlorella protothecoides* by heterotrophic growth in fermenters, *J. Biotechnol.*, 126(4), 449-507(2006).
 26. D. W. Schindler, R. E. Hecky, D. L. Findlay, M. P. Stainton, B. R. Parker, M. J. Paterson, K. G. Beaty, M. Lyng, S. E. M. Kasian, Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: Results of a 37-year wholeecosystem experiment, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 105(32), 11254-11258(2008).
 27. M. A. Saxton, R. J. Arnold, R. A. Bourbonniere, R. M. L. McKay, S. W. Wilhelm, Plasticity of total and intracellular phosphorus quotas in *Microcystis aeruginosa* cultures and Lake Erie algal assemblages, *Front. Microbiol.*, 3, 3-11(2012).
 28. C. S. Reynolds, G. H. M. Jaworski, H. A. Cmiech, G. F. Leedale, On the annual cycle of the blue-green alga *Microcystis aeruginosa* Kutz. Emend Elenkin, *Philos. Trans. R. Soc., B*, 293(1068), 419-477(1981).
 29. L. B. Inessa, E. Alexander, B. Stefan, K. Dag, P. T. Letcia, A. H. V. Armando, Host-Specificity and Dynamics in Bacterial Communities Associated with Bloom-Forming Freshwater Phytoplankton, *PLoS One*, 9(1), 85950-85963(2014).
 30. S. C. Kim, D. K. Lee, Preparation of TiO_2 -coated hollow glass beads and their application to the control of algal growth in eutrophic water, *Microchemical J.*, 80(2), 227-232(2005).