

# 수환경으로부터 조류 유래의 이차대사산물을 처리하기 위한 탄소기반 나노소재 적용 연구 동향



이 창구  
라이스대학교 NEWT센터/  
박사 후 연구원  
leechanggu@gmail.com

## 1. 조류 유래 이차대사산물의 생성

수환경에서의 조류발생과 이에 따른 상수원 수질 악화 문제는 오랜 역사를 가지며, 전 세계적으로 볼 때 인구증가, 산업화, 기후변화 등의 요인으로 앞으로 중요성이 점점 더 강조되어지는 수질 문제이다. 국내에서는 최근 몇 년 사이 낙동강과 북한강 등의 주요 상수원에서 여름철뿐만 아니라 겨울철에도 남조류 등이 대량 발생하였고, 이와 관련한 수돗물 안정성과 관련한 이슈들이 언론에 보도되어 수돗물에 대한 불신감으로 이어지고 있다(Kang et al., 2014). 국내 정수장의 경우 상당수가 표준식(응집/침전/여과/염소소독) 정수처리공정을 사용하고 있어 조류기인 유해물질(맛, 냄새, 조류독소)의 처리에 어려움을 겪고 있는 상황이며, 고도정수처리(오존, 활성탄)를 도입하고 있는 곳에서도 조류기인 독소물질 제거에 대한 데이터가 부족한 실정이다.

수계에서 조류의 발생은 식물성플랑크톤의 대량증식을 의미하는데, 이 중에서 남조류(Cyanobacteria)는 독성(Microcystin-LR) 및 이취미 물질(Geosmin, 2-MIB)을 유발하여 인간에게 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다(그림 1). Microcystin-LR(MC-LR)은 가장 널리 연구되고 있는 간독성 물질로 쥐를 이용한 실험에서 122  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의  $\text{LD}_{50}$  값을 나타내었으며, 사람의 경우 0.04  $\mu\text{g}/\text{kg}$ /일의 일일 허용 섭취 값을 갖는다. 이에 세계보건기구(WHO)에서는 Microcystin-LR의 음용수 내 지침 값을 1  $\mu\text{g}/\text{L}$  이하로 권장하고 있다(Park et al., 2017). Geosmin은 수돗물에 흠냄새를 유발하는 원인물질로 100°C에서 3분 정도 끓이면 쉽게 제거되지만 끓이는 과정에서 냄새가 발생될 수 있다. 2-Methylisoborneol(MIB)는 흠내, 곰팡내, 풀냄새 등을 야기시키며 일반적인 정수처리과정에서 잘 제거되지 않기 때문에 수돗물에 냄새를 유발하는 주요 원인이 된다. 수중에 존재하는 Geosmin과 2-MIB의 최소 감지 농도는 1.3 ~ 6.5  $\text{ng}/\text{L}$ 로 알려져 있으며 환경부에서는 먹는물 수질 권고기준으로 20  $\text{ng}/\text{L}$ 로, K-water에서는 10  $\text{ng}/\text{L}$ 로 자체 권고기준을 하고 있다.

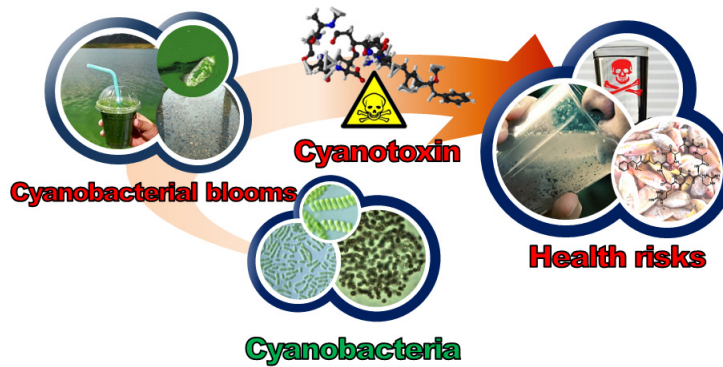


그림 1. 조류 기인 유해물질(Cyanotoxin)의 발생과정 모식도

Geosmin과 2-MIB는 인체에 직접적인 위해성은 없으나 수질에 대한 불신을 초래하여 민원사례를 증가시키고 있다(Kang et al., 2014).

조류 대량증식으로 유발되는 맛·냄새 물질 및 독소 물질의 제거기술로는 분말활성탄(PAC)을 이용한 흡착 제거 방법이 널리 연구되어 왔으며, 이때 제거 효율은 유입농도 및 원수 중 용존 유기탄소(DOC) 농도, 그리고 운전조건 등에 따라 달라진다. 이에 그 동안의 연구는 다양한 전구체를 이용하여 제조된 PAC를 이용하여 주입량, 접촉시간 등에 따른 제거효율을 평가하는 데에 집중되었다(Bae and Kim, 2003; Jun et al., 2000). 최근에는 유해물질의 제거효율을 높이고 보다 안전한 수준까지 유해물질을 제어하기 위해 Graphene이나 Mesoporous carbon과 같은 탄소기반 나노소재의 적용 연구가 진행 중에 있다(Fotiou et al., 2013; Park et al., 2017). 나노소재의 장점은 넓은 비표면적과 공극부피, 그리고 표면의 작용기로 인해 오염물질을 낮은 농도까지 효과적으로 제거할 수 있으며, 분자 수준의 질량으로 제거함으로써 단위 질량당 제거량이 많아 슬러지의 발생이 최소화할 수

있다는 점이다. 따라서 본 기술 자료에서는 탄소기반 나노소재의 종류와 이를 이용한 조류 유래의 이차대사산물 처리 적용 연구 동향에 대해 살펴보고자 한다.

## 2. 탄소 나노 소재의 종류

흑연(Graphite)은 가장 오래되고 널리 사용되는 천연 재료 중 하나로, 전통적으로 "흑연"이라는 이름이 유래된 연필심의 주성분으로 더 많이 알려져 있다. 이 재료는 제강, 배터리 전극 및 산업용 윤활제와 같은 대규모 산업 응용 분야에서 널리 사용되고 있으며, 그 수요가 많아서 최근 합성 흑연의 소비가 크게 증가하였다. 한편, 흑연에 대한 광범위한 과학적 연구 결과에 따르면 독특한 물리적 특성은  $sp^2$  탄소의 육각형 배열의 적층으로 구성된 거대 분자 구조에서 기인한다고 밝혀졌다(Cha et al., 2013). 지난 20년간 진행된 나노 제작 기술과 나노 물질에 대한 깊은 이해와 발전으로 흑연은 단일 또는 다중 벽 나노 튜브, 풀러렌(Fullerenes)을 포함한 다양한 종류의 탄소기반 나노물질을 설계하기 위한

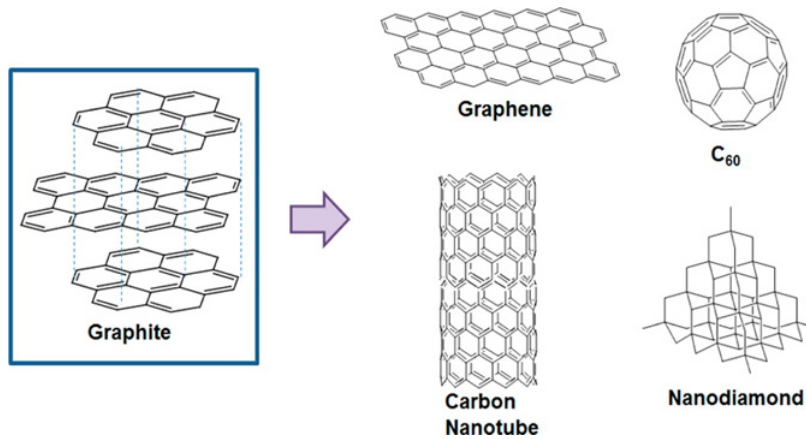


그림 2. 다양한 종류의 탄소기반 나노소재(Cha et al., 2013)

출발 물질로 활발히 연구되고 있다(그림 2).

탄소 나노튜브(Carbon nanotubes, CNTs)는 1991년 Iijima에 의해 발견되었으며 그 직경이 수십 나노미터에서 수 마이크로미터 단위까지 이른다(Iijima, 1991). CNTs는 풀러렌과 같은 구조로 덮힌 실린더 형태의 그래핀 시트로, 보고된 표면적 범위는 150–1500 m<sup>2</sup>/g이며 이는 우수한 흡착제 역할의 기초가 된다. 또한, CNTs는 상이한 유기 분자와 쉽게 공유 결합 또는 비공유 결합 될 수 있어 분석물과의 선택적인 상호 작용을 제공함으로써 시료의 농축과 검침에 널리 이용될 수 있다(Zhang et al., 2013).

풀러렌(Fullerenes)은 1985년 흑연 조각에 레이저를 쏘았을 때 남은 그을음에서 발견되었다. 이들은 오각형과 육각형의 고리를 포함하는 폐쇄 - 케이지 탄소 분자로, 공식은 C<sub>20+m</sub>(m은 정수)이고, 가장 많이 연구 된 C<sub>60</sub>과 C<sub>70</sub>에서부터 C<sub>240</sub>, C<sub>540</sub>, C<sub>720</sub>과 같은 고차원 풀러렌에 이르는 광범위한 이성질체를 포함한다. 상대적으로 높은 전자 친화도와 소수성 표면 특성으로 유기 분자에 흡착 용량을 가지며, 촉매로도 널리

이용되고 있다(Vidal et al., 2017).

그래핀(Graphene)의 전자적 특성이 2004년 최초로 실험적으로 발표된 이래로 최근 많은 연구가 이루어졌다(Novoselov et al., 2004). Graphene은 모든 흑연 형태(CNTs 및 Fullerenes 포함)의 기본 빌딩 블록으로 간주되며 벌집 모양의 2차원 격자 탄소 단일 원자 층을 가지고 있다. Graphene은 큰 비 표면적(이론 값 2630 m<sup>2</sup>/g)을 가지며 평면 시트의 양면은 분자 흡착에 사용 가능하다. 또한, 비 편재화된 π-전자 시스템은 벤젠 고리와 강한 상호 작용을 형성할 수 있으며, 이는 벤젠 형성 화합물의 추출에 좋은 선택성을 만들 수 있다. 특히, 산화물을 통해 기능이 쉽게 변형 될 수 있어 흡착제로서 우수한 후보 물질이 된다.

이외에 다공성 탄소(Porous carbon)는 높은 다공성 및 확장된 미립자 표면적을 나타내는 탄소 물질로, 기공 직경의 크기에 따라 microporous(공극 크기 < 2 nm), mesoporous(2 nm < 공극 크기 < 50 nm) 및 macroporous(공극 크기 > 50 nm)로 분류 할 수 있다. 이들은 배터리,

연료 전지 및 슈퍼 커패시터의 전극 재료, 분리 공정 및 가스 저장을 위한 흡착제, 그리고 많은 중요한 촉매 공정의 지지체로서 광범위하게 사용된다. 이러한 다양한 응용 분야에서의 사용은 전기 전도성, 열전도도, 화학적 안정성 및 저밀도와 같은 우수한 물리적 및 화학적 특성뿐만 아니라 3차원 구조의 넓은 가용성과도 직접적으로 연관되어 있다(Gupta and Saleh, 2013).

### 3. 조류 유래의 이차대사산물 처리 연구 동향

#### 3.1 흡착 제거

탄소기반 나노소재는 우수한 비표면적으로 인하여 유기오염 물질에 대한 흡착제로 주목받아왔다. 최근에는 수질에 대한 관심의 증가와 오염물질에 대한 검출기술의 발달에 따라 조류 유래의 이차대사산물을 처리에 있어서 이들 탄소기반 나노소재를 흡착제로 적용하는 연구들이 진행되고 있다(표 1). 흡착제의 성능을 비교 평가함에 있어서 흡착제(Adsorbent) 단위 질량당

오염물질(Adsorbate) 흡착 질량을 나타내는 흡착량( $q$ ,  $mg/g$ )이 널리 중요시되며 관련 식은 아래와 같다.

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (1)$$

여기서,  $C_0$ 와  $C$ 는 각각 오염물질의 초기 농도와 반응 이후의 농도를 나타내며( $mg/L$ ),  $V$ 는 반응에 사용된 용액의 부피( $L$ ), 그리고  $m$ 은 주입된 흡착제의 질량( $g$ )을 뜻한다.

대표적인 조류 유래의 독소물질인 Microcystin-LR과 Microcystin-RR에 대한 흡착 제거 연구가 Mesoporous carbon과 Carbon nanotube, 그리고 Graphene oxide와 같은 다양한 탄소기반 나노소재를 이용하여 진행되었다. Sinha and Jana(2015)는 Microcystin-LR 제거에 대한 선택성을 높이기 위해 Graphene oxide의 표면에 사이클로덱스트린(Cyclodextrin) 작용기를 첨가한 자성 복합체를 제조하였으며, 그 결과 흡착량을 160  $mg/g$ 까지 현격하게 증가하였다.

표 1. 흡착 기술을 이용한 조류 유래의 이차대사산물 제거 연구

탄소물질	오염물질	초기농도	주입량	흡착량	참고문헌
MC*	MC-LR	1 mg/L	1 g/L	35,67 mg/g	Park et al., 2017
CNTs	Geosmin	1 $\mu$ g/L	40 mg/L	23,56 $\mu$ g/g	Xin et al., 2014
CNTs	2-MB	1 $\mu$ g/L	40 mg/L	23,52 $\mu$ g/g	
CNTs	MC-LR	9,6 mg/L	1 g/L	5,9 mg/g	Yan et al., 2006
CNTs	MC-RR**	21,5 mg/L	1 g/L	14,8 mg/g	
GO***	MC-LR	500 mg/L	1 g/L	160 mg/g	Sinha and Jana, 2015
GO***	MC-LR	2 $\mu$ g/L	4 mg/L	1,442 mg/g	Hu et al., 2012
GO***	MC-RR**	500 $\mu$ g/L	0,5 g/L	1,878 mg/g	Pavagadhi et al., 2013
GO***	MC-LR	500 $\mu$ g/L	0,5 g/L	1,700 mg/g	

\*Mesoporous carbon

\*\*Microcystin-RR

\*\*\*Graphene oxide

Pavagadhi et al.(2013)는 상용 흡착제로 널리 이용되는 활성탄과 비교하여 Graphene oxide가 더 우수한 Microcystin-LR과 -RR의 제거 성능을 보임을 나타내었다. Xin et al.(2014)는 카르복실기를 가지는 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotube)를 이용하여 대표적인 조류 유래의 맛·냄새 물질인 Geosmin과 2-MIB의 흡착실험을 진행하였으며, 이때 흡착량은 각각 22.56 µg/g과 23.52 µg/g으로 나타났다.

### 3.2 촉매 산화 제거

탄소기반 나노소재는 넓은 비표면적 뿐만 아니라 전하의 전도성이 우수하고, 열 및 화학적 산화력에 대한 저항성이 뛰어나 촉매의 지지체로 주목받아 왔다. 특히, 대표적인 광촉매 물질인 TiO<sub>2</sub>를 Graphene oxide 지지체와 함께 복합체로 합성할 경우 탄소 계면의 전하 이동 과정으로 인한 전자-정공 재결합을 효과적으로 억제하여 분해 효율을 향상 시킬 뿐만 아니라, TiO<sub>2</sub> 밴드 갭 사이의 새로운 에너지 상태를 제공하여 가시광선을 흡수하여 이용 할 수 있게 해준다 (Fotiu et al., 2013). 이러한 광촉매와 탄소기반 나노소재의 복합체에 대한 연구는 <표 2>

에 나타내었으며, 이때 성능을 비교하기 위한 일차원 분해식은 아래와 같다.

$$C = C_0 e^{-kt} \tag{2}$$

여기서,  $k$ 는 반응속도 상수이며(/min)  $t$ 는 반응 시간(min)을 뜻한다.

Fotiu et al.(2013)는 TiO<sub>2</sub>-Graphene oxide 복합체를 합성하여 조류 유래의 이차대사산물의 제거에 활용한 대표적인 연구를 수행하였으며, UV-A를 광원으로 사용한 경우와 비교하여 태양광을 이용한 경우 Microcystin-LR과 Geosmin, 그리고 2-MIB의 반응속도 상수가 각각 0.0087 /min, 0.0101 /min, 0.0051 /min로 일부 줄어드는 것으로 나타났다. Sampaio et al.(2015)는 상대적으로 연구가 적은 Microcystin-LA의 분해 연구를 Graphene oxide와 Carbon nanotube 복합체를 이용하여 수행하였다. 이때 태양광을 광원으로 이용한 경우 Carbon nanotube 복합체의 제거는 주로 흡착에 따른 것으로 나타났으며, Graphene oxide의 Microcystin-LA 분해는 주로 하이드록실 라디칼(·OH)에 기인한 것으로 나타났다.

표 2. 촉매 산화 기술을 이용한 조류 유래의 이차대사산물 제거 연구

지지체	촉매	오염물질	초기농도	주입량	반응속도	참고문헌
GO*	TiO <sub>2</sub>	MC-LR	10 mg/L	200 mg/L	0.0226 /min	Fotiu et al., 2013
GO*	TiO <sub>2</sub>	Geosmin	1 mg/L	200 mg/L	0.0034 /min	
GO*	TiO <sub>2</sub>	2-MIB	1 mg/L	200 mg/L	0.0059 /min	
GO*	TiO <sub>2</sub>	MC-LA**	0.2 µM	500 mg/L	11.6 /min	Sampaio et al., 2015
CNTs	TiO <sub>2</sub>	MC-LA**	0.2 µM	500 mg/L	9.87 /min	

\*Graphene oxide  
\*\*Microcystin-LA

#### 4. 맺음말

탄소기반 나노소재의 경우 다른 금속 나노소재와 비교하여 우수한 비표면적과 산화력에 대한 뛰어난 안정성을 가지고 있어 오염물질의 흡착제나 촉매 물질의 지지체로 주목받고 있다. 최근에는 이들을 조류 유래의 이차대사산물의 처리에 적용하는 연구들이 진행되고 있어 관련 내용을 정리해 보았다. 이들에 대한 정보가 향후 지속적으로 누적되어 수질에 대한 국민의 관심을 충족시키고 나아가 탄소기반 나노소재를 활용한 수처리 공정 설계의 기초자료로 사용될 수 있기를 기대한다.

#### 사 사

이 논문은 2016년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2016R1A6A3A03012183).

#### 참고문헌

1. Kang, J. S., Choi, Y. H., Kwon, S. B., and Yu, Y. B., 2014. Assessment of Geosmin and 2-MIB removal using advanced water treatment process and nanofiltration process. *KSWST Journal of Water Treatment*, 22(5): 59-71.
2. Park, J. A., Yang, B., Park, C., Choi, J. W., van Genuchten, C. M., and Lee, S. H., 2017. Oxidation of microcystin-LR by the Fenton process: kinetics, degradation intermediates, water quality and toxicity assessment. *Chemical Engineering Journal*, 309: 339-348.
3. Bae, B. U., and Kim, Y. I., 2003. Determination of optimum powdered activated carbon (PAC) dose for geosmin and 2-MIB removal. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 25(8): 955-962.
4. Jun, D. Y., Lee, H. J., Hong, S., and Yoon, J., 2000. The removal and adsorption characteristics of 2-MIB and Geosmin using PAC. *Korean Society of Environmental Engineers*, 22(11): 2097-2104.
5. Fotiou, T., Triantis, T. M., Kaloudis, T., Pastrana-Martinez, L. M., Likodimos, V., Falaras, P., Silva, A. M. T., and Hiskia, A., 2013. Photocatalytic degradation of Microcystin-LR and off-odor compounds in water under UV-A and solar light with a nanostructured photocatalyst based on reduced graphene oxide-TiO<sub>2</sub> composite. *Identification of intermediate products. Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52: 13991-14000.
6. Cha, C., Shin, S. R., Annabi, N., Dokmeci, M. R., and Khademhosseini, A., 2013. Carbon-based nanomaterials: multifunctional materials for biomedical engineering. *ACS Nano*, 7(4): 2891-2897.
7. Iijima, S., 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354: 56-58.
8. Zhang, B. T., Zheng, X., Li, H. F., and Lin, J. M., 2013. Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: a review. *Analytica Chimica Acta*, 784: 1-17.
9. Vidal, S., Marco-Martinez, J., Filippone, S., and Martin, N., 2017. Fullerenes for catalysis: metallofullerenes in hydrogen transfer reactions. *Chemical Communications*, 53: 4842-4844.
10. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva,

- I. V., and Firsov, A. A., 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306: 666-669.
11. Gupta, V. K., and Saleh, T. A., 2013. Sorption of pollutants by porous carbon, carbon nanotubes and fullerene - an overview. *Environmental Science and Pollution Research*, 20: 2828-2843.
12. Xin, X., Wang, M., Ge, X., Zhao, Q., Sun, S., and Jia, R., 2014. Highly efficient removal of geosmin and 2-methylisoborneol by carboxylated multi-walled carbon nanotubes. *Monatshefte für Chemie*, 145: 747-754.
13. Yan, H., Gong, A., He, H., Zhou, J., Wei, Y., and Lv, L., 2006. Adsorption of microcystins by carbon nanotubes. *Chemosphere*, 62: 142-148.
14. Sinha, A., and Jana, N. R., 2015. Separation of microcystin-LR by cyclodextrin-functionalized magnetic composite of colloidal graphene and porous silica. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7: 9911-9919.
15. Hu, X., Mu, L., Wen, J., and Zhou, Q., 2012. Immobilized smart RNA on graphene oxide nanosheets to specifically recognize and adsorb trace peptide toxins in drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 213-214: 387-392.
16. Pavagadhi, S., Tang, A. L. L., Sathishkumar, M., Loh, K. P., and Balasubramanian, R., 2013. Removal of microcystin-LR and microcystin-RR by graphene oxide: adsorption and kinetic experiments. *Water Research*, 47: 4621-4629.
17. Sampaio, M. J., Silva, C. G., Silva, A. M. T., Pastrana-Martinez, L. M., Han, C., Morales-Torres, S., Figueiredo, J. A., Dionysiou, D. D., and Faria, J. L., 2015. Carbon-based TiO<sub>2</sub> materials for the degradation of microcystin-LA. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170-171: 74-82.