

유해 남세균 유래 마이크로시스틴의 위해성과 제거 방안 고찰

김 석^{1,2}, 최윤이^{1,*}

¹고려대학교 오정리질리언스연구원, ²고려대학교 환경생태공학부

Review on hazardous microcystins originating from harmful cyanobacteria and corresponding eliminating methods

Sok Kim^{1,2} and Yoon-E Choi^{1,*}

¹Ojeong Resilience Institute, Korea University, Seoul 02841, Republic of Korea

²Division of Environmental Science and Ecological Engineering, Korea University, Seoul 02841, Republic of Korea

Contribution to Environmental Biology

- The present study investigated an adsorption technology as a promising solution for the treatment of harmful cyanobacteria blooming waterbodies.
- The adsorption process using carbon-based mesoporous materials can efficiently remove cyanotoxins.
- Therefore, an adsorption strategy might be a feasible and efficient way for the remediation of water resources contaminated by harmful cyanobacterial blooms.

*Corresponding author

Yoon-E Choi

Tel. 02-3290-3461

E-mail. yechoi@korea.ac.kr

Received: 27 August 2023

Revised: 22 September 2023

Revision accepted: 30 October 2023

Abstract: Cyanobacterial harmful algal blooms (Cyano-HABs) are an international environmental problem that negatively affects the ecosystem as well as the safety of water resources by discharging cyanotoxins. In particular, the discharge of microcystins (MCs), a highly toxic substance, has been studied most actively, and various water treatment methods have been proposed for this purpose. In this paper, we reviewed adsorption technology, which is recognized as the most feasible, economical, and efficient method among suggested treatment methods for removing MCs. Activated carbons (AC) are widely used adsorbents for MCs removal, and excellent MCs adsorption performance has been reported. Research on alternative adsorption materials for AC such as biochar and biosorbents has been conducted, however, their performance was lower compared to activated carbon. The impacts of adsorbent properties (characteristics of pore surface chemistry) and environmental factors (solution pH, temperature, natural organic matter, and ionic strength) on the MCs adsorption performance were also discussed. In addition, toward effective control of MCs, the possibility of the direct removal of harmful cyanobacteria as well as the removal of dissolved MCs using adsorption strategy was examined. However, to fully utilize the adsorption for the removal of MCs, the application and optimization under actual environmental conditions are still required, thereby meeting the environmental and economic standards. From this study, crucial insights could be provided for the development and selection of effective adsorbent and subsequent adsorption processes for the removal of MCs from water resources.

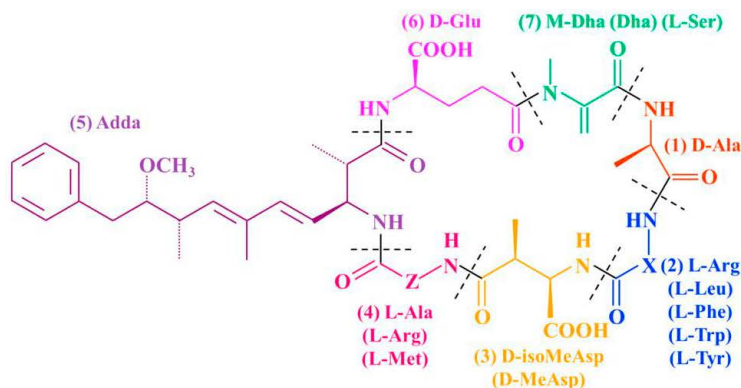
Keywords: harmful algal blooms (HABs), harmful cyanobacteria, cyanotoxins, microcystins, adsorption, adsorbents

1. 서 론

안전한 상수원의 확보는 지속적인 인류의 활동을 유지하기 위한 필수적인 조건이기 때문에 상수원의 수질관리와 훼손에 대한 해결 방안 모색은 중요하다. 최근 국내만이 아니라 전 세계적으로 주요 수자원에서 유해 남세균(harmful cyanobacteria)의 대발생으로 인한 녹조현상(cyanobacterial harmful algal blooms, Cyano-HABs)이 상수원의 안전성을 위협하는 환경문제로 대두되고 있다. 특히, 과도한 영양염류(nutrients)의 유입으로 부영양화(eutrophication)되거나 인공적인 수생태계 환경의 변화로 인하여 물 흐름의 정체가 발생한 댐이나 보를 포함하는 수역에서 자주 발생되고 있으며 이상기온 현상의 영향이 더해져 그 발생 빈도와 정도가 심화되고 있다(O'Neil *et al.* 2012; Rastogi *et al.* 2014; Shi *et al.* 2016; Griffith and Gobler 2020). 40여 종 이상의 남세균이 담수자원에서 녹조 발생과 밀접한 관련이 있다고 보고되고 있으며 이 중 *Microcystis sp.*가 주로 관찰되는 대표적인 유해 남세균이다(Paerl *et al.* 2001; Fahnenstiel *et al.* 2008). 수계에 녹조가 발생하면 수계 용존 산소의 고갈 및 그로 인한 수계 생물의 폐사를 유발하는 등의 환경적인 문제뿐만 아니라 이취미의 발생, 자연경관 훼손으로 인한 관광산업의 피해를 불러일으키는 등의 사회적 및 경제적 문제를 야기시킬 수 있다(Kim *et al.* 2018a). 특히, 유해 남세균은 2차 대사산물로 microcystin (MCs), nodularin (ND), anatoxin-a (ATX-a), 및 cylindrospermopsin (CYL)과 같은 다양한 시아노톡신(cyanotoxins)을 생성할 수 있으며 이러한 독성물질은 일

반적으로 세포 내부에 존재하나 세포의 사멸과정에서 배출되어 수자원의 안정성을 위협할 수 있다(Pietsch *et al.* 2002; Nyakairu *et al.* 2010; Vlad *et al.* 2014).

마이크로시스틴은 녹조가 발생된 수자원에서 가장 일반적으로 검출되고 있는 시아노톡신으로 알려져 있으며 *Microcystis sp.*로부터 주로 생성 및 배출되지만, *Anabaena sp.*, *Planktothrix (Oscillatoria) sp.*, *Aphanizomenon sp.* 또는 *Nostoc sp.*와 같은 남세균에서도 생성된다고 보고되고 있다(Mbukwa *et al.* 2012). 마이크로시스틴은 급성 간독성물질(hepatotoxin)로 Figure 1과 같이 7개의 아미노산으로 구성된 복잡한 형태의 환형 펩타이드(monocyclic heptapeptides)이며, 구성된 아미노산의 종류에 따라 최소 80여 종 이상의 이성체(M.W. 985~1024/Da)를 가질 수 있는 것으로 보고되었다(Mbukwa *et al.* 2012; Le Manach *et al.* 2016). 대부분의 마이크로시스틴은 cyclo-(D-alanine1-X2-D-MeAsp3-Z4-Adda5-D-glutamate6-Mdha7)의 구조를 가지고 있으며 이들 중 류신(leucine, L)과 알라닌(arginine, R)을 가지는 마이크로시스틴-LR (MC-LR)이 녹조 발생 현장에서 가장 일반적으로 검출되는 형태이며 독성이 가장 강하다고 알려져 있다(Dawson 1998; Merel *et al.* 2013). 생물 체내로 유입된 마이크로시스틴은 단백질 phosphatase-1과 -2A 활성을 억제하여 단백질의 과인산화유도를 유도하고 간 세포골격의 케라틴(keratin), 플렉틴(plectin)의 손상을 일으켜 세포 괴사(apoptosis)를 유발하는 것으로 알려졌다(MacKintosh *et al.* 1990; Jeon *et al.* 2015). 더욱이 만성적으로 노출이 이루어지면 간경화, 간경병 및 간암을 유발시킨다고 보고되었다(Wagner *et al.*



MC variant	X part	Z part	M.W. (Da)
MC-LA	Leu	Ala	909
MC-LL	Leu	Leu	951
MC-LF	Leu	Phe	985
MC-LY	Leu	Arg	994
MC-YL	Tyr	Leu	1001
MC-LW	Leu	Trp	1001
MC-RR	Arg	Arg	1037

Fig. 1. General structure and molecular weight of some of the most frequent microcystins. It was modified using figures in published literature by Chen *et al.* (2016).

2021). 마이크로시스틴의 구조는 화학적으로 안정한 구조를 가지고 있어 자연적인 분해가 어려워 수중에 장기간 잔류할 수 있으며(Zhan and Hong 2022), 먹이사슬을 통하여 호수, 하천 및 해양의 수생생물 및 농작물에 축적될 수 있다(Jeon *et al.* 2015). 따라서, 오염된 식수 및 식자재의 섭취, 친수활동을 통한 피부접촉과 에어로졸 흡입과 같은 다양한 경로를 통하여 마이크로시스틴에 노출될 수 있고 이와 연관된 다수의 피해사례가 보고되고 있다(Chorus *et al.* 2000; Wurtsbaugh *et al.* 2019; Melaram *et al.* 2022). 최근 연구에서는 마이크로시스틴으로 오염된 농업용수를 사용하여 재배된 채소에서 기준치보다 높은 농도의 마이크로시스틴(-LR, -RR, -YR)이 검출된 사례를 보고하였다(Xiang *et al.* 2019). 북미와 아프리카의 호수에서 마이크

로시스틴에 오염된 어류와 물을 섭취한 사람들은 하루 평균 180 µg의 마이크로시스틴에 노출된 것이라고 추정되었으며 이러한 마이크로시스틴의 노출은 간암 및 기타 만성 간 질환 환자의 증가와 관련이 있다는 것이 보고된 바 있다(Poste *et al.* 2011; Svirčev *et al.* 2019). 음용수나 먹이사슬을 통한 직간접적인 마이크로시스틴의 섭취를 통한 피해 이외에도 친수 활동에 의한 피해 사례도 보고가 되고 있는데, 2007년 아르헨티나에서 녹조가 발생한 환경에서 제트스키를 즐긴 19세의 남성이 구토, 호흡곤란의 증상 발현과 간 및 신장 손상과 관련된 혈청 표지자가 상승된 사례가 대표적이다(Giannuzzi *et al.* 2011). 국내의 경우 2016년과 2022년에 수돗물에서 마이크로시스틴-LR이 검출되는 사례가 보도되면서 사회적으로 논란을 일으

Table 1. The removal efficiencies of microcystins by different treatment methods

Classification	Applied methods	Removal efficiency (%)	Reference
Physical treatment	<ul style="list-style-type: none"> Method: Adsorption using activated carbon (0.1 g L⁻¹) Target: MC-RR (initial concentration: 400 µg L⁻¹) 	100	Ho <i>et al.</i> 2011
	<ul style="list-style-type: none"> Method: Adsorption using biochar calcinated Kentucky bluegrass (0.1 g L⁻¹) at 750°C Target: MC-LR (initial concentration: 400 µg L⁻¹) 	56.5	Song <i>et al.</i> 2021
	<ul style="list-style-type: none"> Method: Polysulfone resin micropore membrane Target: MC-LR (initial concentration: 50 µg L⁻¹) 	91.2	Lee and Walker 2008
	<ul style="list-style-type: none"> Method: Ultrasound treatment (1,200W) for 15 min Target: MCs (initial concentration: 12.43 µmol L⁻¹) 	99	Chen <i>et al.</i> 2020
Chemical treatment	<ul style="list-style-type: none"> Method: Cl₂ treatment (12 mg L⁻¹) Target: MC-LR 	93	Daly <i>et al.</i> 2007
	<ul style="list-style-type: none"> Method: KMnO₄ treatment (1.25 mg L⁻¹) Target: MC-LR (initial concentrations: 3.2 µg L⁻¹) MC-RR (initial concentrations: 7.1 µg L⁻¹) 	95	Rodríguez <i>et al.</i> 2007
	<ul style="list-style-type: none"> Method: Fenton method using MG-9Fe₂O₃ (0.5 g L⁻¹) Target: MC-LR (initial concentration: 500 µg L⁻¹) 	86	
	<ul style="list-style-type: none"> Method: Photocatalyst treatment using AgBr/Ag₃PO₄/TiO₂ (0.01 g) for 5 min Target: MC-LR (initial concentration: 125 µg L⁻¹) 	100	Wang <i>et al.</i> 2015
Biological treatment	<ul style="list-style-type: none"> Method: <i>Sphingomonas</i> sp. CBA4 MC-degrading bacteria treatment for 36 h Target: MC-RR (initial concentration: 200 µg L⁻¹) 	100	Valeria <i>et al.</i> 2006
	<ul style="list-style-type: none"> Method: <i>Actertobacter</i> sp. CMDB-2 treatment for 14 h Target: MC-LR 	92	Li and Pan 2014
	<ul style="list-style-type: none"> Method: artificial wetland (7 days treatment) Target: MC-LR 	99	Bavithra <i>et al.</i> 2019

키기도 하였다. WHO (World Health Organization)에서는 마이크로시스틴으로 인한 피해를 예방하기 위하여 마이크로시스틴-LR을 기준으로 식수 내 농도가 $1 \mu\text{g L}^{-1}$ 이하(일일 허용 섭취량 $0.04 \mu\text{g kg}^{-1}$)로 관리될 수 있도록 권고하고 있으며 친수 활동을 위한 경우는 $2\sim 20 \mu\text{g L}^{-1}$ 의 기준을 제시하고 있다(Arman and Clarke 2021). 국내를 비롯하여 프랑스, 독일, 뉴질랜드, 싱가포르 등의 국가에서도 WHO에서 권고한 동일한 기준치로 식수를 관리하고 있다(Merel *et al.* 2013; Li *et al.* 2017).

수질 안전성을 위협하는 마이크로시스틴을 효과적으로 처리하기 위한 수처리 방법의 개발과 적용이 요구되었고 이를 위하여 Table 1에 정리한 예와 같이 다양한 물리적, 화학적 그리고 생물학적 방법들이 제시되었다. 하지만, 멤브레인 필터와 초음파처리와 같은 물리적 처리 방법은 고가의 처리 비용이 요구된다. 마이크로시스틴 생분해가 가능한 박테리아를 활용하는 생물학적 처리 방법은 친환경적인 고효율 마이크로시스틴 처리 방법으로 평가되고 있지만 적용된 박테리아의 자연환경 적응이 필요하고 적절한 환경조건이 유지되어야 할 필요가 있다(Yang *et al.* 2020). 화학적인 처리 방법은 매우 효과적인 마이크로시스틴의 처리가 가능하지만 과도한 화학물질의 살포는 수생태계에 2차 오염을 유발할 수 있는 위험이 있어 주의가 요구된다(Liu *et al.* 2010). 따라서, 마이크로시스틴 처리를 위한 보다 친환경적이며 경제적인 처리기술의 제안이 필요하다. 현재까지 제안된 기술 중, 흡착(adsorption)은 손쉬운 적용과 낮은 공정 운전 비용 및 에너지 요구량과 같은 기술적, 경제적, 환경친화적 장점으로 인하여 수질을 악화시키는 오염물질을 처리하기 위한 효과적인 수처리 방법으로 평가받고 있다(Mahmoodi *et al.* 2013, 2014). 특히, 녹조 발생 상황에 따른 신속한 기술 적용이 가능하기 때문에 자연계에서 한시적으로 발생하는 녹조현상과 이로부터 배출된 시아노톡신으로 인한 수질오염을 방지할 수 있는 현실적인 기술이 될 수 있다(Cermakova *et al.* 2022; El Bouaidi *et al.* 2022). 녹조현장에서 유해 남세균이 배출하는 독성물질은 발생하는 남세균의 종류에 따라 다양하지만 대부분의 문헌에서는 대표적인 독성물질인 마이크로시스틴을 제거 대상으로 하고 있으며 특히, 대부분 마이크로시스틴-LR (MC-LR)의 흡착 및 제거를 위한 활성탄(activated carbons), 생체흡착소재(biosorbents), 바이오차(biochars)등의 다양한 흡착소재의 개발 및 활용에 대

한 연구가 이루어지고 있다. 흡착공정에 활용되는 흡착소재의 마이크로시스틴에 대한 흡착 특성은 유해 남세균으로부터 수자원의 안전성을 확보하기 위한 흡착기반의 수처리기술의 실효성을 좌우할 수 있는 요소일 것이다. 따라서, 적절한 흡착소재와 응용 조건을 선별하는 것이 중요하다. 본 논문에서는 문헌조사를 통하여 최근까지 보고된 마이크로시스틴의 제거를 위한 흡착소재의 종류와 특성 그리고 흡착소재의 성능에 영향을 줄 수 있는 환경요인에 대하여 고찰하고 이를 통하여 유해 남세균이 배출하는 마이크로시스틴으로부터 수자원을 효과적으로 보호하기 위한 흡착기반의 전략을 제시하고자 한다.

2. 흡착을 이용한 마이크로시스틴의 제거

시아노톡신인 마이크로시스틴은 분자구조를 이루고 있는 아미노산 구조체의 종류에 따라 여러 가지 형태의 이성질체가 존재한다(Mbukwa *et al.* 2012; Le Manach *et al.* 2016). 이들은 평균적으로 $1,000 \text{ Da}$ 의 분자량과 약 2.63 nm^3 의 부피를 가지는 거대 분자이며 친수성의 작용기를 함유하고 있음에도 수용액상에서 소수성의 특징을 보인다(El Bouaidi *et al.* 2022). 따라서, 이러한 특성을 고려하여 마이크로시스틴의 흡착에 용이한 물리적, 화학적 특성을 가지는 다양한 흡착소재의 선별과 흡착 특성이 평가되어 왔다. 특히, 독성이 가장 강하다고 알려진 마이크로시스틴-LR에 대한 흡착소재 개발 및 적용 연구가 주로 수행되어 왔다. 문헌에서 보고한 다양한 흡착소재들의 마이크로시스틴 흡착 특성은 Table 2에 정리하였다.

다공성 탄소기반 흡착소재인 활성탄(activated carbons)은 다양한 유·무기성의 오염물질을 처리하기 위해 가장 널리 활용되고 있는 대표적인 흡착소재이다(Nille *et al.* 2021). 활성탄 내부에는 미세기공(micropore, $< 2 \text{ nm}$), 중간기공(mesopore, $2\sim 50 \text{ nm}$) 및 거대기공(macropore, $> 50 \text{ nm}$)이 형성되어 있어 넓은 흡착표면적($400\sim 1,500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)을 가지며 소수성의 탄소 구조체로 인하여 수중에서 소수성을 띠는 마이크로시스틴의 흡착 및 제거에 대한 연구를 위해 가장 활발히 활용되어 왔으며 매우 효과적이라고 보고되고 있다. Pavagadhi (2013)의 연구에 따르면 0.5 g L^{-1} 의 graphene oxide를 사용하여 $500 \mu\text{g L}^{-1}$ 의 마이크로시스틴-RR (MC-RR) 용액을 30°C 조건에서 5분간

Table 2. MC-LR sorption performances of biosorbents obtained from Langmuir and Freundlich models under different sorption conditions

Adsorbents	Sorption condition		Adsorption performance parameters				Reference
	pH	Temp. (°C)	Langmuir model		Freundlich model		
			q _m (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	n ⁻¹	K _f	
Peat	3	30	255.7 ^a	0.025 ^b	0.53	16.58	Sathishkumar <i>et al.</i> 2010a
Polysulfone-biomass composite fiber (PSBF)	4	25	40.24 ^a	N/A	N/A	N/A	Kim <i>et al.</i> 2018b
PEI-coated PSBF (PEI-PSBF)	5	25	1,781.1 ^a	19.34 ^c	N/A	N/A	
Decarboxylated PEI-PSBF (DC-PEI-PSBF)	5	25	1,823.5 ^a	59.22 ^c	N/A	N/A	
Bamboo-based charcoal modified with chitosan (charcoal : chitosan = 6 : 4)	3	N/A	N/A	N/A	0.3045	4.14	Zhang <i>et al.</i> 2011
	6	N/A	N/A	N/A	0.2948	3.64	
	9	N/A	N/A	N/A	0.2540	2.67	
Chitosan-cellulose composite sorbent (67% chitosan)	N/A	N/A	96	N/A	N/A	N/A	Tran <i>et al.</i> 2013
Treated rice husk	N/A	25	N/A	N/A	1.06	109	Palagama <i>et al.</i> 2019
Giant reed derived biochar (300°C)	5	25	0.14	1.27	1.429	0.086	Liu <i>et al.</i> 2018
Giant reed derived biochar (400°C)			0.71	3.89	1.587	0.80	
Giant reed derived biochar (500°C)			41.2	18.6	2.941	50.8	
Giant reed derived biochar (600°C)			42.4	42.4	4.167	52.1	
Pine sawdust biochar (300°C)	6-7	25	N/A	N/A	1.5267	2.636	Li <i>et al.</i> 2018
Pine sawdust biochar (600°C)			N/A	N/A	1.949	32.508	
Maize straw biochar (300°C)			N/A	N/A	1.135	2.443	
Maize straw biochar (600°C)			N/A	N/A	1.590	54.325	
Chicken manure biochar (300°C)			N/A	N/A	1.099	8.810	
Chicken manure biochar (600°C)			N/A	N/A	1.695	70.469	
Peeled wood-based biochar (300°C)	7.5	10	926 ^a	0.006 ^b	1.531	173	Li <i>et al.</i> 2014
		25	737 ^a	0.017 ^b	2.151	52.4	
		40	686 ^a	0.039 ^b	3.106	120.4	
Peeled wood-based biochar (700°C)	7.5	10	2,898 ^a	0.547 ^b	4.310	1221	Zhu <i>et al.</i> 2016
		25	3,719 ^a	0.787 ^b	3.802	1567	
		40	4,197 ^a	0.816 ^b	3.597	1753	
Powder-activated carbon (wood based)	7.0	25	5.00	0.6	0.909	6.97	Zhu <i>et al.</i> 2016
Powder-activated carbon (shell based)			4.42	0.4	1.111	6.33	
Powder-activated carbon (coal based)			3.19	0.2	0.526	6.13	

^aThe unit is µg g⁻¹

^bThe unit is L µg⁻¹

^cThe unit is L g⁻¹

처리하였을 때 90%의 MC-RR의 제거가 가능하다. Pendleton *et al.* (2001)이 적용한 목질계의 다공성 탄소(wood-based 및 coconut-based carbons)는 pH 6.5의 조건에서 수행된 등온흡착실험(isotherm)에서 각각 189 ± 10 과 $22 \pm 2 \mu\text{g mg}^{-1}$ 의 최대 마이크로시스틴-LR 흡착성능이 확인된 바 있다. 또한, KOH를 사용하여 표면 활성화된 활성탄소(KOH activated semi-cokes, ASCs-KH)도 초기 농도 $8,000 \mu\text{g L}^{-1}$ 의 마이크로시스틴-LR 용액 조건에서 $7,929.8 \mu\text{g L}^{-1}$ 의 최대 마이크로시스틴-LR 흡착성능을 보였다(Chen *et al.* 2015). 기존의 문헌에서는 마이크로시스틴을 효과적으로 제거할 수 있는 활성탄의 선별을 위해서 고려해야 할 중요한 요소는 다공성 탄소기반 흡착소재가 가지는 기공의 종류와 표면화학적 특성이라 보고하고 있다(He *et al.* 2016). 마이크로시스틴이 활성탄에 흡착되기 위해서는 기공의 크기가 마이크로시스틴 분자의 크기($1.33 \sim 2.94 \text{ nm}$)와 비슷하거나 넓어야 활성탄 내부로 통과할 수 있다(Zhu *et al.* 2016; Ampiaiw *et al.* 2019). 특히, 활용하는 흡착소재가 가지는 기공이 작을수록 넓은 흡착면적을 가지므로 흡착질인 마이크로시스틴이 흡착소재 내의 흡착면에 자주 접촉할 수 있기 때문에 더욱 효율적인 흡착이 가능하다(Newcombe *et al.* 1997; Zhu *et al.* 2016). 하지만, Li *et al.* (2002)에 따르면 활성탄 기공의 크기가 너무 작을 경우, 오염물질이 가지는 크기나 형태로 인한 흡착 저해가 일어날 수 있다. 실제로, Pendleton *et al.* (2001)은 미세기공($< 2 \text{ nm}$)을 가지는 활성탄과 다공성 구조를 지니지 않은 carbon black의 마이크로시스틴-LR 흡착량 비교를 통하여 미세기공이 마이크로시스틴-LR의 흡착에 관여하지 않음을 확인한 바 있다. 따라서, 중간기공과 거대기공의 부피가 가장 큰 활성탄이 마이크로시스틴-LR을 효과적으로 흡착할 수 있는 활성탄이라고 할 수 있다(Huang *et al.* 2007). 특히, $2 \sim 50 \text{ nm}$ 의 크기를 가지는 중간기공의 비율이 큰 활성탄이 마이크로시스틴을 흡착하는데 더욱 효과적이며, 이러한 마이크로시스틴의 흡착에 대한 중간기공의 중요성은 여러 문헌을 통해서도 보고된 바 있다(He *et al.* 2016; El Bouaidi *et al.* 2022). Donati *et al.* (1994)은 석탄(coal), 코코넛(coconut), 목재(wood) 및 이끼(peat moss)를 원료로 한 활성탄의 기공 특성과 마이크로시스틴-LR 흡착량에 대한 비교를 진행하였으며 중간기공을 가장 많이 함유하고 있는 목재 기반 활성탄이 석탄($70 \sim 116 \mu\text{g mg}^{-1}$), 코코넛($20 \sim 40 \mu\text{g mg}^{-1}$) 및 이끼(20

$\mu\text{g mg}^{-1}$) 기반의 활성탄보다 더 우수한 $280 \mu\text{g mg}^{-1}$ 의 마이크로시스틴-LR 흡착성능을 가진다고 보고했다. Park *et al.* (2018)은 중간기공의 부피비가 $81 \sim 91.3\%$ 의 활성탄이 $35,670.49 \text{ mg g}^{-1}$ 의 최대 마이크로시스틴-LR 흡착성능을 가지는 매우 우수한 흡착소재임을 확인한 바 있으며 Zhang and Jiang (2011)은 중간기공 기반의 활성탄이 일반적인 분말활성탄보다 적은 투입량으로도 수중의 마이크로시스틴-LR 농도를 기준치($1 \mu\text{g L}^{-1}$) 이하로 저감시킬 수 있다는 것을 보고하였다.

활성탄 표면에 존재하는 기공의 특성과 더불어 활성탄 표면에 존재하는 표면 작용기는 마이크로시스틴의 흡착에 영향을 미칠 수 있는 중요한 요소이다. 활성탄 표면작용기를 구성하는 원소는 산소(O), 수소(H), 질소(N), 인(P) 및 황(S)을 예로 들 수 있으며 이러한 원소의 성분은 대부분 활성탄의 원료나 활성탄의 제조 및 활성화 과정에서 기인한다(Considine *et al.* 2001). 활성탄의 표면의 탄소-산소 기반의 작용기가 가장 일반적이며 카르복실기(carboxyl groups), 페놀 수산기(phenolic hydroxyl groups) 및 퀴논 카르보닐기(quinone carbonyl groups)를 형성할 수 있다(Ampiaiw *et al.* 2019). 이러한 탄소-산소 기반의 작용기는 활성탄 표면의 친수성 특성(hydrophilicity) 및 산/염기 특성(acidity/basicity)에 영향을 미칠 수 있기 때문에 활성탄의 마이크로시스틴 흡착성능에 영향을 미칠 수 있는 중요한 요인이다(Campinas 2009; De Ridder *et al.* 2013). Huang *et al.* (2007)은 산 처리 전후의 활성탄이 가지는 탄소-산소 표면 특성에 따른 마이크로시스틴-LR의 흡착성능을 비교한 결과, 산 처리 전의 활성탄이 더욱 많은 염기성 작용기와 수산기가 함유되어 있으며 더욱 우수한 마이크로시스틴-LR 흡착성능을 보인다는 것을 보고하였다.

활성탄 이외에 수중의 용존 마이크로시스틴을 제거하기 위한 흡착소재로서 바이오차가 활용되기도 하였다(Li *et al.* 2014; Li *et al.* 2018). 바이오차는 폐기물을 포함한 다양한 유기성 원료를 산소가 결핍된 조건에서 열변환을 통하여 제조할 수 있는 다공성 탄소체로 활성탄과 유사한 특성을 가지기 때문에 수처리를 위한 흡착소재로 잠재력이 있다고 보고되고 있다(Inyang and Dickenson 2015; Kaetzel *et al.* 2018). 또한, 바이오차는 상용 활성탄에 비하여 낮은 제조 온도, 재사용이 가능하다는 장점으로 보다 경제적이고 친환경적인 흡착소재라는 장점이 있다(Yang

et al. 2018; Dai *et al.* 2019). 바이오차의 표면 탄소-산소 비율, 중간기공 부피 및 표면적과 같은 특성을 결정할 수 있는 중요 요소는 바이오차의 제조 온도이다(Keiluweit *et al.* 2010; Kloss *et al.* 2012; Wu *et al.* 2012; Zhang *et al.* 2015). 제조 온도가 증가할수록 바이오차의 기공 형성 면적 및 표면적과 표면의 방향족성(aromaticity)이 증가하여 마이크로시스틴 제거효율이 증가한다(Ahmad *et al.* 2012; Li *et al.* 2018). Li *et al.* (2014)은 300°C와 700°C의 조건에서 제조된 목재 기반 바이오차(wood-based biochar)의 마이크로시스틴-LR에 대한 흡착성능을 비교하였고 700°C에서 제조된 바이오차가 300°C 조건에서 제조된 바이오차보다 5배 높은 MC-LR 흡착량(3,719 $\mu\text{g g}^{-1}$)을 보고한 바 있다. 또한, Li *et al.* (2018)은 600°C의 조건에서 제조된 닭의 분변을 기반으로 한 바이오차(chicken manure biochar)는 300°C에서 제조된 바이오차보다 더욱 많은 양의 마이크로시스틴-LR의 흡착이 가능하며 이는 높은 온도에서 제조된 바이오차가 우수한 중간기공 및 염기성작용기 특성을 가지기 때문이라고 보고하였다. Zhu *et al.* (2016), Liu *et al.* (2018) 그리고 Wei *et al.* (2021) 역시 바이오차의 제조온도가 높을수록 마이크로시스틴의 제거효율이 높아짐을 확인한 바 있으며 바이오차 표면의 수소성, 정전기적 인력, 수소결합 등의 다양한 기작을 통하여 마이크로시스틴이 흡착된다고 제시하였다.

다공성 탄소기반의 흡착소재뿐 아니라 생체고분자 및 사멸 균체와 같은 다양한 생물기반의 물질은 수산기, 카르복실기, 아민기와 같은 다양한 음이온성/양이온성 흡착작용기를 함유하고 있기 때문에 염료나 중금속 같은 다양한 이온성 오염물질을 제거하기 위한 생체흡착소재(biosorbents)로 활용되고 있다(Volesky and Holan 1995; Won *et al.* 2006; Volesky 2007; Liu *et al.* 2009; Won *et al.* 2013; Kim *et al.* 2016a, 2016b). 생체 흡착소재는 폐기물의 재자원화 및 흡착-탈착 공정을 통하여 반복적인 소재 재사용이 가능한 점과 다양하고 간단한 표면 개질과 고형화 기술의 도입을 통하여 흡착성능과 활용성의 개선이 가능하다는 점 때문에, 기존의 상용 이온교환수지나 활성탄을 대체할 수 있는 경제적, 친환경적인 대체 흡착소재로서 평가받고 있다(Won *et al.* 2014; Kim *et al.* 2016a). 몇 가지 문헌에서 생체흡착소재를 활용하여 수중의 마이크로시스틴을 제거하기 위한 사례를 확인할 수 있었다. Sathishkumar *et al.* (2010a, 2010b)는 물이끼(peat)를 활

용하여 마이크로시스틴-LR에 대한 흡착성능을 평가하였고 pH 3과 30°C의 흡착조건에서 30분의 빠른 흡착평형시간과 0.26 mg g^{-1} 의 최대 마이크로시스틴-LR 흡착성능을 보고하였다. 또한, 물이끼 기반의 생체 흡착소재는 메탄올 처리를 통하여 흡착된 마이크로시스틴-LR의 93.7%를 탈착시켜 재생이 가능하다고 보고하였다. Palagama *et al.* (2019)의 경우는 5% 염산을 이용한 산처리와 250°C의 열처리를 거친 쌀겨(rice husk)를 생체 흡착소재로 활용하여 6종의 마이크로시스틴(-LR, -RR, -YR, -LA, -LF, 및 -LW)에 대한 제거성능을 평가하였다. 이들이 보고한 결과에 따르면, 쌀겨 기반의 흡착소재는 6종의 마이크로시스틴이 혼합된 용액(총 농도 150 $\mu\text{g L}^{-1}$, 각 25 $\mu\text{g L}^{-1}$) 30 mL에 20 mg의 쌀겨 기반 흡착소재를 투입하였을 때 40분 이내에 모든 마이크로시스틴에 대하여 95%의 제거효율을 가짐을 보고하였다. Kim *et al.* (2018b)은 발효 산업 폐기물인 박테리아(*Escherichia coli*) 사멸 균체를 폴리설핀 지지체를 이용한 고형화와 양이온성 고분자인 polyethylenimine (PEI)을 사용한 표면 개질을 통하여 섬유형의 흡착소재로 제조하였고 이를 사용하여 마이크로시스틴-LR에 대한 흡착성능을 검증하였다. 해당 문헌에 따르면, PEI 표면 개질을 통하여 흡착소재 표면의 양이온성 작용기를 증가시킴으로써 pH 5의 조건에서 0 $\mu\text{g g}^{-1}$ 에 가까웠던 원료물질의 마이크로시스틴-LR에 대한 흡착성능을 1,781.12 $\mu\text{g g}^{-1}$ 으로 현저하게 개선시킬 수 있음을 확인하였다. 또한, PEI 표면 개질 소재 내부의 *E. coli*가 함유하고 있는 음이온성의 카르복실기 제거를 위한 추가적인 화학적 개질을 통하여 마이크로시스틴-LR에 대한 흡착친화도(affinity)를 19.34 L g^{-1} 에서 59.22 L g^{-1} 으로 개선시킨 결과를 보고하였다.

문헌 조사 결과를 통하여 확인할 수 있듯이 흡착기술은 수자원에 잔류하고 있는 마이크로시스틴을 처리하기 위한 매우 효과적인 방안이며 이를 위한 다양한 흡착소재들이 개발 및 제시되고 있다는 것을 확인할 수 있다. 하지만, 대부분의 흡착소재는 미세한 분말형태를 띠고 있어 마이크로시스틴이 흡착되어 포화된 흡착소재를 분리하기 어렵고 소재 원료에 따라 적절한 관리가 이루어지지 않으면 오히려 2차 환경오염을 유발할 수 있기 때문에 대규모 공정 적용에 제한요소가 될 수 있다는 단점도 제시되어 있어, 이를 개선하기 위하여 다양한 고분자 물질을 활용한 고형화 소재 기술의 개발 연구가 시도되고 있다(Zhan and Hong 2022).

3. 마이크로시스틴 흡착에 영향을 미치는 환경인자

흡착소재 고유의 표면 특성뿐 아니라 흡착이 이루어지는 온도, pH, 자연 유기물(normal organic materials, NOMs)의 유무와 같은 환경인자는 마이크로시스틴의 흡착효율에 영향을 줄 수 있다. 따라서, 효과적인 마이크로시스틴의 제거를 위한 흡착공정의 운용은 적절한 환경인자의 조절 또는 환경인자에 영향을 최소화할 수 있는 흡착소재의 선별이 필요할 것이다. 본 논문에서는 각 환경인자가 마이크로시스틴 흡착에 미치는 영향을 보고한 문헌조사를 진행하였으며 몇 가지 문헌에서 확인된 용액의 pH, NOMs 유무 등의 환경인자가 마이크로시스틴 제거효율에 미치는 결과를 Table 3에 정리하였다.

흡착이 이루어지는 온도는 흡착질의 용해도와 용액의 점도 등 분자의 운동에너지에 영향을 미침으로써 흡착소재의 MCs에 대한 흡착성능에 영향을 미칠 수 있는 환경인자로 보고되고 있다(El Bouaidi *et al.* 2022). 하지만, 적용되는 흡착소재의 표면 특성에 따라 온도가 미치는 영향이 다를 수 있다. Zhu *et al.* (2016)은 깁스(Gibbs)와 반트 호프(Van't Hoff) 식의 적용을 통하여 계산된 열역학적 수

치를 이용하여 목재 기반 활성탄의 마이크로시스틴 흡착에 온도가 미치는 영향을 분석한 바 있다. 이 문헌에서는 흡착 온도가 낮을수록 마이크로시스틴-LR 및 마이크로시스틴-RR에 대한 흡착성능이 증가하는 결과를 보고하였다. 또한, 목재 기반의 활성탄의 마이크로시스틴 흡착반응은 물리적인 흡착이 지배적임을 추론하였으며 자발적으로 발생하는 발열반응이라는 사실을 음수의 깁스에너지와 엔탈피를 근거로 주장하였다. 이와 동일한 온도에 대한 영향은 다른 문헌에서도 기술되고 있다(Moreno-Castilla 2004; Schreiber *et al.* 2005; Park *et al.* 2017). 반면에, Li *et al.* (2014)은 300°C와 700°C에서 제조된 목재 기반 바이오차의 마이크로시스틴-LR 흡착은 흡열반응의 열역학적 특성을 보인다고 보고하였다. 특히, 적용된 바이오차의 높은 pH_{pzc} 값(8.5~9.7)을 기반으로 바이오차의 마이크로시스틴-LR 흡착은 정전기적 인력을 주요 기작으로 하는 화학적 흡착이며 300°C에서 제조된 바이오차가 700°C의 바이오차에 비하여 화학적 흡착 경향이 강하다는 점을 주장하였다.

흡착 pH는 흡착 공정의 운용에 있어서 매우 중요한 환경인자이다. pH 변화(pH 2~pH 9)가 흡착소재의 마이크로시스틴 흡착성능에 미치는 영향을 평가한 몇 가지 문

Table 3. Effect of environmental factors on the MCs adsorption

Environmental factors	Effect on adsorption performance	Reference
Natural organic matters (NOMs)	• 5 mg L ⁻¹ of NOMs (Tannic+humic acids) reduced MC-LR removal efficiency from 98% to 67%	Campinas and Rosa 2010
	• MC-LR adsorption efficiency of activated carbon was decreased from 65% to 12% in a real water sample (Fen-San source water)	Huang <i>et al.</i> 2007
	• Suwannee river fulvic acid (5 mg L ⁻¹) reduced MC-LR adsorption rate of adsorbent 97.3% to 86%	Lee and Walker 2006
Solution pH	• MC-LR adsorption increases at a low pH (pH 3) compared to high pH (pH 8)	Huang <i>et al.</i> 2007
	• 16% increase in MC-LR removal rate with a decrease in pH (pH 3-9)	Mashile <i>et al.</i> 2018
Ion strength	• Adsorption capacities for MC-LR and MC-RR decreased with an increasing adsorption pH	Zhu <i>et al.</i> 2016
	• Increase in the MC-LR adsorption rate with increases in the Ca ²⁺ concentration from 2 mM to 100 mM	Campinas 2009
	• MC-LR adsorption capacity was enhanced under 2.5-10 mM of ionic strength condition (KCl + CaCl ₂)	Campinas and Rosa 2006

현에서는 pH가 증가할수록 마이크로시스틴에 대한 흡착성능이 감소함을 보고하고 있다(Pendleton *et al.* 2001; Huang *et al.* 2007; Zhang and Jiang 2011; Zhu *et al.* 2016; Kim *et al.* 2018b). 마이크로시스틴 흡착성능에 대한 pH 영향은 pH 조건에 따른 흡착소재의 표면 또는 흡착질의 분자 구조 내에 존재하는 작용기의 전하 특성의 변화로 인한 흡착소재와 흡착질 사이의 정전기적 인력의 변화로 설명하고 있다. 가장 일반적으로 적용되고 있는 흡착소재인 활성탄을 예로 들자면, 대부분의 활성탄은 카르복실기와 같은 음전하성 작용기로 인하여 높은 pH 조건에서 그 표면은 음전하적 특성을 띌 수 있다(Zhu *et al.* 2016). 동시에 마이크로시스틴-LR 분자구조 내 음이온성 작용기인 카르복실기의 탈수소화 특성($pK_{a1}=2.09$, $pK_{a2}=2.19$)에 따라 pH 2.19 이상의 용액에서 음이온 형태로 존재한다(Li *et al.* 2014). 따라서, 활성탄 표면의 음전하성 작용기는 음이온 형태로 용존되어 있는 마이크로시스틴과 정전기적 척력을 일으켜 흡착을 방해할 수 있다(Li *et al.* 2018). 반면, 산성 조건으로 갈수록 활성탄의 표면의 음전하는 감소함에 따라 흡착을 방해하는 정전기적 척력이 감소하기 때문에 마이크로시스틴에 대한 흡착성능이 증가한다(Huang *et al.* 2017; Li *et al.* 2018). 또한, 산성의 조건에서 마이크로시스틴 분자는 스트레칭을 유발하는 음전하성 작용기 사이의 반발력이 감소하게 됨에 따라 감긴 형태의 분자 구조를 이루면서 분자크기가 감소할 수 있으며 활성탄의 기공 내부로의 접근성이 증가하여 흡착성능의 증가를 이끌어 낼 수 있다(Liu *et al.* 2018). 더불어 Pavagadhi *et al.* (2013)과 Liu *et al.* (2018)은 산성조건에서 활성탄의 표면은 더욱 많은 양의 산성 작용기를 가질 수 있으므로 활성탄 표면과 마이크로시스틴 분자 간 수소 결합력이 증가하면서 흡착성능이 증가한다고 기술하고 있다.

수중 자연 유기물질(NOMs)의 유무 역시 마이크로시스틴 흡착에 영향을 미칠 수 있다. 활성탄 등의 흡착소재의 마이크로시스틴의 제거효율에 대한 NOMs의 영향은 실제 수질환경 적용을 위해서 고려해야 할 중요한 요소라고 할 수 있기 때문에 많은 문헌에서 다루지고 있다(Pendleton *et al.* 2001; Campinas 2009; Huang *et al.* 2017). Table 3에서 확인할 수 있듯이, 휴산(humic acid)이나 탄닌산(tannic acid)과 같은 유기물이 수중에 함께 존재할 때 적용 흡착소재의 마이크로시스틴에 대한 흡착성능이 감소한다. 유기물은 표적 흡착질과 경쟁적 흡착 관

계를 형성하며 기공의 수축 또는 막힘 현상 등과 같은 방식으로 표적 오염물질이 흡착자리로 접근하는 것을 방해하여 흡착소재의 흡착효율을 감소시킬 수 있다(Pelekani and Snoeyink 1999; Campinas 2009). 특히, 저분자량의 유기물은 더욱 강한 흡착 경쟁을 유발할 수 있다고 Campinas *et al.* (2009)과 Li *et al.* (2002)에 의하여 보고된 바 있다. 활성탄의 경우, 기공의 크기가 작은 활성탄은 기공의 크기 배제로 인해 유기물의 흡착 경쟁효과가 저감될 수 있다(Pelekani and Snoeyink 1999). 또한, 기공의 크기가 큰 활성탄을 적용함으로써 유기물에 의해 기공이 막히는 것을 방지할 수 있다고 보고되었다(Donati *et al.* 1994; Li *et al.* 2002; Li *et al.* 2003). 이외에 흡착소재와 표적 오염물질 사이의 정전기적 인력에 영향을 줄 수 있는 용액의 이온강도(ionic strength) 특성이 흡착소재의 마이크로시스틴 흡착성능에 영향을 줄 수 있는 환경인자로 확인되었다. 이온강도 효과는 흡착소재의 총 전하(net charge) 및 소수성, 흡착질의 표면 농도와 분자 크기, 그리고 용액 내 1가 또는 2가의 양이온(예: Na^+ , Ca^{2+} 등)의 유무에 따라 영향을 받을 수 있다(Campinas and Rosa 2006). 분자량이 큰 유기 음이온 물질에 대한 활성탄의 흡착성능은 함께 용존되어 있는 염의 농도가 증가함에 따라 증가한다고 보고되고 있는데 실제로 Campinas (2009)는 용존 Ca^{2+} 이온이 증가함에 따라 흡착소재의 마이크로시스틴-LR 흡착성능도 함께 증가한다는 결과를 보고한 바 있다.

4. 흡착소재를 이용한 세포 내 마이크로시스틴 제거

마이크로시스틴과 같은 시아노톡신은 유해 남세균 세포 내에 존재하다가 세포가 사멸 및 분해되면서 배출된다. 또한, 자연계에서 형성된 먹이사슬을 통하여 유해 남세균의 섭식을 시작으로 이어진 조류 독성물질의 생체 축적 사례를 고려해볼 때 유해 남세균 세포를 직접적으로 제거 및 회수하는 것이 수자원의 시아노톡신 오염을 예방하는 최선의 방안일 것이다(Jeon *et al.* 2015). 수자원에 발생한 유해 남세균을 제거하기 위하여 황토 살포 처리를 통한 응집/침전 방식이 주로 활용되고 있으나 침전된 남세균의 회수가 어려워 침전물 분해과정에서 다량의 마이크로시스틴을 배출시킬 수 있는 위험이 있다(Kim *et al.* 2018a).

화학적 처리 또는 생물학적 처리 방식도 대부분 세포의 사멸을 유도하는 방식으로 유해 남세균의 제거가 이루어지기 때문에 용존 마이크로시스틴의 양을 증가시킬 수 있다 (Park *et al.* 2022a). 따라서, 유해 남세균의 세포를 파괴하지 않으면서 제거할 수 있고 동시에 제거된 세포의 회수가 가능한 기술의 개발이 요구되고 있으며 이를 위한 흡착소재를 활용한 유해 세균 세포의 직접적인 흡착/회수 방안이 제시되고 있다 (Kim *et al.* 2018a; Park *et al.* 2020; Park *et al.* 2022a). 유해 남세균의 세포 표면에는 카르복실기, 수산기 등의 다양한 음이온성 작용기의 존재로 인하여 수계에서 음전하 표면 특성을 가질 수 있으며 양이온성 작용기를 함유한 흡착소재 표면에 정전기적 인력으로 흡착이 가능하다고 보고되고 있다 (Park *et al.* 2022b). 바이오매스 폐기물을 기반으로 합성고분자를 이용한 고흡착 및 양이온성 고분자인 PEI 코팅을 통하여 제조한 섬유형의 흡착소재를 유해 남세균인 *M. aeruginosa* 세포를 제거하기 위하여 활용된 바 있으며 초기 *M. aeruginosa* 세포 농도 (6.18×10^6 cells mL⁻¹)의 76%를 제거할 수 있음을 확인하였다 (Kim *et al.* 2018a). 또한, Kim *et al.* (2019)은 PEI를 코팅한 알지네이트-바이오매스 비드 (alginate-biomass bead)를 사용한 경우에 5×10^5 cells mL⁻¹의 초기 *M. aeruginosa* 세포의 조건에서 67%의 세포 제거효율을 보고하기도 하였다. 미세한 면섬유 표면에 PEI를 코팅한 소재 (PEI-cotton)를 *M. aeruginosa* 세포의 제거를 위하여 활용한 경우에는 98.7%의 우수한 *M. aeruginosa* 세포 제거 효율을 보였다 (Kim *et al.* 2021). 양이온성 작용기를 다량 함유하고 있는 키토산 기반의 섬유형 흡착소재 (chitosan fiber, CF)도 *M. aeruginosa* 세포에 대해서 85.2%의 제거 효율을 가지는 것으로 보고되었으며 적용 소재의 표면적이 넓을 수록 *M. aeruginosa* 세포에 대한 제거효율이 증가하는 경향을 보였다 (Park *et al.* 2020). *M. aeruginosa* 세포의 흡착 및 제거가 가능한 흡착소재인 PEI-cotton과 CF 소재의 경우, 물벼룩을 이용한 독성 평가를 통하여 무독성 특성이 확인되어 녹조 발생 환경에 즉시 적용이 가능한 안전한 흡착소재로서 가능성을 확인한 바 있다 (Park *et al.* 2020; Kim *et al.* 2021). 합성 고분자를 활용한 흡착소재도 *M. aeruginosa* 세포의 직접 제거에 효과적이라는 보고도 있었다. Park *et al.* (2022b)은 폴리비닐클로라이드 (polyvinyl chloride, PVC) 분자 구조의 Cl⁻ 부분을 PEI 분자로 화학적 치환한 PEI-PVC 소재를 적용하였으며 처리

24시간 이내에 초기 세포 농도 (1×10^6 cells mL⁻¹)에 대비하여 85.2%의 *M. aeruginosa* 세포 제거가 가능하다고 보고하였다. 또한, 인위적인 배지 조건에서 수행된 제어평가의 경우보다 더 긴 처리시간 (72시간)이 요구되었으나 PEI-PVC 소재는 실제 녹조가 발생한 지역에서 채취한 샘플에서도 80.17%의 유해 남세균 제거효율을 보였다. 흡착소재를 이용한 유해 남세균의 제거는 세포의 파괴를 최소화할 수 있다. 따라서, 기존의 유해 남세균 제어기술에 비하여 유해조류 제어과정 중 마이크로시스틴의 배출로 인한 2차 오염 위험이 적다는 장점이 있다. 하지만, 일부 흡착소재가 실제 녹조 발생지역에서 채취한 샘플에서 80%에 가까운 유해 남세균의 제어효율을 보였음에도 불구하고, 대부분 실험실에서 제조한 합성 배지의 조건에서 흡착 성능이 평가되고 있는 실정으로 실제 녹조가 발생한 환경에서의 적용성은 여전히 해결해야 할 숙제로 남아있다. 따라서, 이러한 문제를 해결하기 위해서 실제 환경조건에서 흡착소재의 적용성 평가를 통하여 흡착소재 적정 적용량, 적용시기 및 기간 등을 제시해주는 연구가 필요할 것이다. 또한, 흡착소재 활용에 대한 환경 영향성 평가 역시 함께 수행되어야 할 필요가 있을 것이다.

5. 결 론

수자원의 부영양화와 기후변화 같은 환경적인 요인들로 인하여 수자원에서 유해 남세균의 대량 번식으로 인한 녹조현상의 심각성이 증대되고 있다. 특히, 남세균이 배출하는 마이크로시스틴은 수생태계뿐 아니라 해양 및 육상 생태계를 넘어 인간의 건강에 큰 위협을 초래할 수 있기 때문에 수자원의 안전한 이용을 위한 마이크로시스틴에 대한 관리 기준을 정하여 관리하고 있으며 이를 위한 다양한 물리적, 화학적, 생물학적 기술을 기반으로 한 수질 정화 및 처리 방안이 지속적으로 개발 및 제시되고 있다. 그 중, 흡착기술은 마이크로시스틴을 제거하기 위한 적합한 기술로 보고되고 있으며 다양한 흡착소재들의 활용이 보고되고 있다. 마이크로시스틴 흡착 공정은 활용하는 흡착소재의 표면적, 공극률, 표면 작용기와 같은 흡착소재의 특성과, pH, 온도, 유기물과 같은 용액 특성과 같은 환경 요인에 의해 영향을 받는다. 수중에 배출된 마이크로시스틴의 흡착에 있어서 중간기공이 많이 형성되어 있는 다공

성 탄소기반의 흡착제가 매우 효과적인 것으로 보고되었으나 보다 경제적이고 환경 친화적인 흡착소재로서 바이오매스 폐기물을 기반으로 하는 대체 흡착소재를 활용하는 연구가 진행되고 있다. 또한, 이러한 흡착소재의 효율을 증가시키기 위한 표면 개질 기술의 적용 및 다른 기술과 융합한 흡착소재의 개발 및 적용도 시도되고 있다. 마이크로시스틴과 같은 시아노톡신은 유해 남세균의 세포 파괴과정에서 배출이 촉진되고 배출된 마이크로시스틴은 생태계 먹이사슬을 통하여 축적된다는 점을 고려할 때, 배출된 마이크로시스틴의 제거뿐 아니라 배출원인 유해 남세균을 직접적으로 제거하는 것이 효과적인 수자원의 마이크로시스틴 오염 예방법이라고 할 수 있다. 표면에 양이온성 작용기를 가지는 흡착소재는 유해 남세균 세포를 세포의 파괴를 유발하지 않고 효과적으로 흡착 및 제거할 수 있다고 보고되었다. 하지만, 현재까지 대부분의 연구는 실험실 규모로 진행되어 왔으며 흡착소재의 적용에 있어서 실제 환경 요인이 미치는 영향의 파악이 요구된다. 따라서, 다양한 자연유기물 조성 및 유속, 온도 조건을 보이는 실제 물 환경에서 실질적인 적용성을 검토하기 위해서 현장에서 더 많은 적용 평가가 수행되어야 하며 경제적, 환경적 측면을 고려한 흡착소재 및 적용 조건의 최적화 연구가 수행되어야 할 필요가 있다고 사료된다.

적 요

수자원의 부영양화와 인위적인 수변환경 조성 및 기후 변화의 영향으로 인한 유해 남세균의 대발생의 빈도와 강도가 증가하고 있다. 유해 남세균은 시아노톡신(Cyanotoxins)을 배출하여 수자원의 안전뿐 아니라 생태계에 악영향을 주기 때문에 국제적인 환경문제로 관심을 받고 있다. 특히, 독성이 강한 마이크로시스틴(microcystins, MCs)의 제거를 위한 연구가 가장 활발히 연구되어 왔으며 이를 위한 다양한 수처리 방법이 제안되고 있다. 본 논문에서는 기존에 보고된 마이크로시스틴 제거를 위한 기술 중 경제적, 효율적인 방안으로 평가받고 있는 흡착기술(adsorption)에 대하여 주안점을 두고 조사하였다. 활성탄(activated carbons)은 마이크로시스틴 제거를 위한 흡착소재로 가장 광범위하게 활용되고 있으며 우수한 마이크로시스틴 흡착성능이 보고되고 있다. 바이

오차(biochar), 생체흡착소재(biosorbents)와 같은 활성탄을 대체하는 흡착소재의 활용 연구도 진행되고 있으나 활성탄에 비하여 그 효과가 미흡한 실정이다. 이러한 마이크로시스틴 흡착에는 흡착소재의 특성(기공 특성과 표면화학적 특성)과 환경인자(용액의 pH, 온도, 자연 유기물 및 이온성 물질)가 영향을 미치는 것으로 보고되고 있으며 이에 대한 고찰을 진행하였다. 또한, 보다 효과적인 제어를 위하여 용존 마이크로시스틴의 제거뿐 아니라 유해 남세균의 직접적인 제거를 위한 흡착기술의 활용 가능성도 확인하였다. 하지만, 마이크로시스틴의 제거를 위한 실질적인 흡착소재의 활용을 위해서는 실제 환경조건에서 적용과 환경적, 경제적인 관점에서의 최적화 연구가 필요하다고 판단된다. 본 논문은 체계적인 자료 조사 및 분석을 통하여 향후 마이크로시스틴의 제거를 위한 효과적인 흡착소재 및 적용방법의 개발 및 선별에 관한 통찰을 제시할 수 있을 것이다.

CRedit authorship contribution statement

S Kim: Writing - Original draft, Writing - Review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition. **YE Choi:** Writing - Review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

Declaration of Competing Interest

The authors declared that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

사 사

본 논문은 한국연구재단의 연구과제(과제번호 NRF-2021R1I1A1A01054658과 NRF-2021R1A6A1A10045235)의 지원을 통하여 작성되었다. 또한, 환경부(MOE)를 재원으로 한 한국환경산업기술원(KEITI)의 야생생물 유래 친환경 신소재 및 공정 기술개발사업과 수생태계 건강성 확보 기술개발사업(2021003280004 and 2022003040001)의 지원을 받아 연구되었다.

REFERENCES

- Ahmad M, SS Lee, X Dou, D Mohan, JK Sung, JE Yang and YS Ok. 2012. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover-and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresour. Technol.* 118:536–544. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.042>
- Ampiw RE, M Yaqub and W Lee. 2019. Adsorption of microcystin onto activated carbon: A review. *Membr. Water Treat.* 10:405–415. <https://doi.org/10.12989/mwt.2019.10.6.405>
- Arman T and JD Clarke. 2021. Microcystin toxicokinetics, molecular toxicology, and pathophysiology in preclinical rodent models and humans. *Toxins* 13:537. <https://doi.org/10.3390/toxins13080537>
- Bavithra G, J Azevedo, F Oliveira, J Morais, E Pinto, IMPLVO Ferreira, V Vasconcelos, A Campos and CMR Almeida. 2019. Assessment of constructed wetlands' potential for the removal of cyanobacteria and microcystins (MC-LR). *Water* 12:10. <https://doi.org/10.3390/w12010010>
- Campinas M and MJ Rosa. 2006. The ionic strength effect on microcystin and natural organic matter surrogate adsorption onto PAC. *J. Colloid Interface Sci.* 299:520–529. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.02.042>
- Campinas M and MJ Rosa. 2010. Removal of microcystins by PAC/UF. *Sep. Purif. Technol.* 71:114–120. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.11.010>
- Campinas MMP. 2009. Removal of cyanobacteria and cyanotoxins from drinking water by powdered activated carbon adsorption/ultrafiltration. Ph.D. Dissertation. Algarve University, Faro, Portugal.
- Cermakova L, K Fialova, I Kopecka, M Baresova and M Pivokonsky. 2022. Investigating adsorption of model low-MW AOM components onto different types of activated carbon-influence of temperature and pH value. *Environ. Technol.* 43:1152–1162. <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1820082>
- Chen G, X Ding and W Zhou. 2020. Study on ultrasonic treatment for degradation of microcystins (MCs). *Ultrason. Sonochem.* 63:104900. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104900>
- Chen L, J Chen, X Zhang and P Xie. 2016. A review of reproductive toxicity of microcystins. *J. Hazard. Mater.* 301:381–399. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.041>
- Chen Y, X Zhang, Q Liu, X Wang, L Xu and Z Zhang. 2015. Facile and economical synthesis of porous activated semi-cokes for highly efficient and fast removal of microcystin-LR. *J. Hazard. Mater.* 299:325–332. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.06.049>
- Chorus I, IR Falconer, HJ Salas and J Bartram. 2000. Health risks caused by freshwater cyanobacteria in recreational waters. *J. Toxicol. Env. Health-Pt b-Crit. Rev.* 3:323–347. <https://doi.org/10.1080/109374000436364>
- Considine R, R Denoyel, P Pendleton, R Schumann and SH Wong. 2001. The influence of surface chemistry on activated carbon adsorption of 2-methylisoborneol from aqueous solution. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 179:271–280. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00647-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00647-6)
- Dai Y, N Zhang, C Xing, Q Cui and Q Sun. 2019. The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: a review. *Chemosphere* 223:12–27. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.161>
- Daly RI, L Ho and JD Brookes. 2007. Effect of chlorination on *Microcystis aeruginosa* cell integrity and subsequent microcystin release and degradation. *Environ. Sci. Technol.* 41:4447–4453. <https://doi.org/10.1021/es070318s>
- Dawson RM. 1998. The toxicology of microcystins. *Toxicol* 36:953–962. [https://doi.org/10.1016/s0041-0101\(97\)00102-5](https://doi.org/10.1016/s0041-0101(97)00102-5)
- De Ridder DJ, ARD Verliefe, K Schoutteten, B van der Linden, SGJ Heijman, I Beurroies, R Denoyel, GL Amy and JC van Dijk. 2013. Relation between interfacial energy and adsorption of organic micropollutants onto activated carbon. *Carbon* 53:153–160. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.042>
- Donati C, M Drikas, R Hayes and G Newcombe. 1994. Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon. *Water Res.* 28:1735–1742. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90245-3](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90245-3)
- El Bouaidi W, G Enaime, M Loudiki, A Yaacoubi, M Douma, A Ounas and M Lübken. 2022. Adsorbents used for microcystin removal from water sources: current knowledge and future prospects. *Processes* 10:1235. <https://doi.org/10.3390/pr10071235>
- 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. *Aqua. Ecosyst. Health Manag.* 11:190–195. <https://doi.org/10.1080/14634980802092757>
- Giannuzzi L, D Sedan, R Echenique and D Andrinolo. 2011. An acute case of intoxication with cyanobacteria and cyanotoxins in recreational water in Salto Grande Dam, Argentina. *Mar. Drugs* 9:2164–2175. <https://doi.org/10.3390/md9112164>
- Griffith AW and CJ Gobler. 2020. Harmful algal blooms: A climate change co-stressor in marine and freshwater ecosystems. *Harmful Algae* 91:101590. <https://doi.org/10.1016/j.hal.2019.03.008>
- Han C, L Machala, I Medrik, R Pucek, RP Kralchevska and DD Dionysiou. 2017. Degradation of the cyanotoxin microcystin-LR using iron-based photocatalysts under visible light illumination. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24:19435–19443. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9566-4>
- He X, YL Liu, A Conklin, J Westrick, LK Weavers, DD Dionysiou, JJ Lenhart, PJ Mouser, D Szlag and HW Walker. 2016. Toxic cyano-

- nobacteria and drinking water: Impacts, detection, and treatment. *Harmful Algae* 54:174–193. <https://doi.org/10.1016/j.hal.2016.01.001>
- Ho L, P Lambling, H Bustamante, P Duker and G Newcombe. 2011. Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. *Water Res.* 45:2954–2964. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.014>
- Huang H, J Tang, K Gao, R He, H Zhao and D Werner. 2017. Characterization of KOH modified biochars from different pyrolysis temperatures and enhanced adsorption of antibiotics. *RSC Adv.* 7:14640–14648. <https://doi.org/10.1039/C6RA27881G>
- Huang WJ, BL Cheng and YL Cheng. 2007. Adsorption of microcystin-LR by three types of activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 141:115–122. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.122>
- Inyang M and E Dickenson. 2015. The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: A review. *Chemosphere* 134:232–240. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.072>
- Jeon BS, J Han, SK Kim, JH Ahn, HC Oh and HD Park. 2015. An overview of problems cyanotoxins produced by cyanobacteria and the solutions thereby. *J. Korean Soc. Environ. Eng.* 37:657–667. <https://doi.org/10.4491/KSEE.2015.37.12.657>
- Kaetzl K, M Lübken, T Gehring and M Wichern. 2018. Efficient low-cost anaerobic treatment of wastewater using biochar and woodchip filters. *Water* 10:818. <https://doi.org/10.3390/w10070818>
- Keiluweit M, PS Nico, MG Johnson and M Kleber. 2010. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environ. Sci. Technol.* 44:1247–1253. <https://doi.org/10.1021/es9031419>
- Kim H, J Byun, IT Choi, YH Park, S Kim and YE Choi. 2019. Removal of *Microcystis aeruginosa* using polyethylenimine-coated alginate/waste biomass composite biosorbent. *Korean J. Environ. Biol.* 37:741–748. <https://doi.org/10.11626/KJEB.2019.37.4.741>
- Kim HS, YH Park, K Nam, S Kim and YE Choi. 2021. Amination of cotton fiber using polyethyleneimine and its application as an adsorbent to directly remove a harmful cyanobacterial species, *Microcystis aeruginosa*, from an aqueous medium. *Environ. Res.* 197:111235. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111235>
- Kim S, MS Jeon, JY Kim, SJ Sim, JS Choi, J Kwon and YE Choi. 2018a. Adsorptive removal of harmful algal species *Microcystis aeruginosa* directly from aqueous solution using polyethylenimine coated polysulfone-biomass composite fiber. *Biodegradation* 29:349–358. <https://doi.org/10.1007/s10532-018-9840-2>
- Kim S, SW Won, CW Cho and YS Yun. 2016b. Valorization of *Escherichia coli* waste biomass as a biosorbent for removing reactive dyes from aqueous solutions. *Desalin. Water Treat.* 57:20084–20090. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1108235>
- Kim S, YE Choi and YS Yun. 2016a. Ruthenium recovery from acetic acid industrial effluent using chemically stable and high-performance polyethylenimine-coated polysulfone-*Escherichia coli* biomass composite fibers. *J. Hazard. Mater.* 313:29–36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.075>
- Kim S, YS Yun and YE Choi. 2018b. Development of waste biomass based sorbent for removal of cyanotoxin microcystin-LR from aqueous phases. *Bioresour. Technol.* 247:690–696. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.164>
- Kloss S, F Zehetner, A Dellantonio, R Hamid, F Ottner, V Liedtke, M Schwanninger, MH Gerzabek and G Soja. 2012. Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties. *J. Environ. Qual.* 41:990–1000. <https://doi.org/10.2134/jeq2011.0070>
- Le Manach S, N Khenfch, H Huet, Q Qiao, C Duval, A Marie, G Bolbach, G Clodic, C Djediat and C Bernard. 2016. Gender-specific toxicological effects of chronic exposure to pure microcystin-LR or complex *Microcystis aeruginosa* extracts on adult medaka fish. *Environ. Sci. Technol.* 50:8324–8334. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01903>
- Lee J and HW Walker. 2006. Effect of process variables and natural organic matter on removal of microcystin-LR by PAC-UF. *Environ. Sci. Technol.* 40:7336–7342. <https://doi.org/10.1021/es060352r>
- Lee J and HW Walker. 2008. Mechanisms and factors influencing the removal of microcystin-LR by ultrafiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 320:240–247. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.007>
- Li F, A Yuasa, K Ebie, Y Azuma, T Hagishita and Y Matsui. 2002. Factors affecting the adsorption capacity of dissolved organic matter onto activated carbon: Modified isotherm analysis. *Water Res.* 36:4592–4604. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00174-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00174-4)
- Li H and G Pan. 2014. Enhanced and continued degradation of microcystins using microorganisms obtained through natural media. *J. Microbiol. Methods* 96:73–80. <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2013.11.005>
- Li J, L Cao, Y Yuan, R Wang, Y Wen and J Man. 2018. Comparative study for microcystin-LR sorption onto biochars produced from various plant- and animal-wastes at different pyrolysis temperatures: Influencing mechanisms of biochar properties. *Bioresour. Technol.* 247:794–803. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.120>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.285>

- Li L, Y Qiu, J Huang, F Li and GD Sheng. 2014. Mechanisms and factors influencing adsorption of microcystin-LR on biochars. *Water Air Soil Pollut.* 225:2220. <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2220-6>
- Li Q, VL Snoeyink, BJ Mariñas and C Campos. 2003. Elucidating competitive adsorption mechanisms of atrazine and NOM using model compounds. *Water Res.* 37:773–784. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00390-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00390-1)
- Liu G, H Zheng, X Zhai and Z Wang. 2018. Characteristics and mechanisms of microcystin-LR adsorption by giant reed-derived biochars: Role of minerals, pores, and functional groups. *J. Clean. Prod.* 176:463–473. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.156>
- Liu X, Z Chen, N Zhou, J Shen and M Ye. 2010. Degradation and detoxification of microcystin-LR in drinking water by sequential use of UV and ozone. *J. Environ. Sci.* 22:1897–1902. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60336-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60336-3)
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.046>
- MacKintosh C, KA Beattie, S Klumpp, P Cohen and GA Codd. 1990. Cyanobacterial microcystin-LR is a potent and specific inhibitor of protein phosphatases 1 and 2A from both mammals and higher plants. *FEBS Lett.* 264: 187–192. [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(90\)80245-E](https://doi.org/10.1016/0014-5793(90)80245-E)
- Mahmoodi NM, F Najafi and A Neshat. 2013. Poly (amidoamine-co-acrylic acid) copolymer: Synthesis, characterization and dye removal ability. *Ind. Crop Prod.* 42:119–125. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.05.025>
- Mahmoodi NM, U Sadeghi, A Maleki, B Hayati and F Najafi. 2014. Synthesis of cationic polymeric adsorbent and dye removal isotherm, kinetic and thermodynamic. *J. Ind. Eng. Chem.* 20:2745–2753. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.002>
- Mashile PP, A Mpupa and PN Nomngongo. 2018. Adsorptive removal of microcystin-LR from surface and wastewater using tyre-based powdered activated carbon: Kinetics and isotherms. *Toxicol.* 145:25–31. <https://doi.org/10.1016/j.toxicol.2018.02.044>
- Mbukwa EA, TAM Msagati and BB Mamba. 2012. Quantitative variations of intracellular microcystin-LR, -RR and -YR in samples collected from four locations in Hartbeespoort Dam in North West Province (South Africa) during the 2010/2011 summer season. *Int. J. Environ. Res. Pub. Health* 9:3484–3505. <https://doi.org/10.3390/ijerph9103484>
- Melaram R, AR Newton and J Chafin. 2022. Microcystin contamination and toxicity: Implications for agriculture and public health. *Toxins* 14:350. <https://doi.org/10.3390/toxins14050350>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.06.013>
- Moreno-Castilla C. 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 42:83–94. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.022>
- Newcombe G, M Drikas and R Hayes. 1997. Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol. *Water Res.* 31:1065–1073. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00325-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00325-9)
- Nille OS, AS Patil, RD Waghmare, VM Naik, DB Gunjal, GB Kolekar and AH Gore. 2021. Valorization of tea waste for multifaceted applications: A step toward green and sustainable development. pp. 219–236. In: *Valorization of Agri-Food Wastes and By-Products. Recent Trends, Innovations and Sustainability Challenges* (Bhat R ed.). Academic Press. London, United Kingdom. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824044-1.00046-5>
- Nyakairu GWA, CB Nagawa and J Mbabazi. 2010. Assessment of cyanobacteria toxins in freshwater fish: A case study of Murchison Bay (Lake Victoria) and Lake Mburo, Uganda. *Toxicol.* 55:939–946. <https://doi.org/10.1016/j.toxicol.2009.07.024>
- O’Neil J, T Davis, M Burford and C Gobler. 2012. The rise of harmful cyanobacteria blooms: the potential roles of eutrophication and climate change. *Harmful Algae* 14:313–334. <https://doi.org/10.1016/j.hal.2011.10.027>
- Paerl HW, RS Fulton, PH Moisander and J Dyble. 2001. Harmful freshwater algal blooms, with an emphasis on cyanobacteria. *Sci. World J.* 1:139109. <https://doi.org/10.1100/tsw.2001.16>
- Palagama DSW, AM Devasurendra, D Baliu-Rodriguez, JR Kirchoff and D Isailovic. 2019. Treated rice husk as a recyclable sorbent for the removal of microcystins from water. *Sci. Total Environ.* 666:1292–1300. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.042>
- Park JA, SM Jung, IG Yi, JW Choi, SB Kim and SH Lee. 2017. Adsorption of microcystin-LR on mesoporous carbons and its potential use in drinking water source. *Chemosphere* 177:15–23. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.150>
- Park JA, SM Jung, JW Choi, JH Kim, S Hong and SH Lee. 2018. Mesoporous carbon for efficient removal of microcystin-LR in drinking water sources, Nak-Dong River, South Korea: Application to a field-scale drinking water treatment plant. *Chemosphere* 193:883–891. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.092>
- Park YH, HS Kim, H Kim, J Park, S Kim and YE Choi. 2022a. Direct removal of harmful cyanobacterial species by adsorption process and their potential use as a lipid source. *Chem. Eng. J.* 427:131727. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131727>
- Park YH, S Kim and YE Choi. 2022b. Remediation of *Microcystis aeruginosa* blooming water using a reusable polyethylenimine-polyvinyl chloride composite adsorbent. *J. Water*

- Process. Eng. 49:103060. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103060>
- Park YH, S Kim, HS Kim, C Park and YE Choi. 2020. Adsorption strategy for removal of harmful Cyanobacterial species *Microcystis aeruginosa* using chitosan fiber. Sustainability 12:4587. <https://doi.org/10.3390/su12114587>
- Pavagadhi S, ALL Tang, M Sathishkumar, KP Loh and R Balasubramanian. 2013. Removal of microcystin-LR and microcystin-RR by graphene oxide: Adsorption and kinetic experiments. Water Res. 47:4621–4629. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.04.033>
- Pelekani C and V Snoeyink. 1999. Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size. Water Res. 33:1209–1219. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00329-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00329-7)
- Pendleton P, R Schumann and SH Wong. 2001. Microcystin-LR adsorption by activated carbon. J. Colloid Interface Sci. 240:1–8. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7616>
- Pietsch J, K Bornmann and W Schmidt. 2002. Relevance of intra- and extracellular cyanotoxins for drinking water treatment. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 30:7–15. [https://doi.org/10.1002/1521-401X\(200207\)30:1<7::AID-AHEH7>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1521-401X(200207)30:1<7::AID-AHEH7>3.0.CO;2-W)
- Poste AE, RE Hecky and SJ Guildford. 2011. Evaluating microcystin exposure risk through fish consumption. Environ. Sci. Technol. 45:5806–5811. <https://doi.org/10.1021/es200285c>
- Rastogi RP, RP Sinha and A Incharoensakdi. 2014. The cyanotoxin-microcystins: current overview. Rev. Environ. Sci. Bio-Technol. 13:215–249. <https://doi.org/10.1007/s11157-014-9334-6>
- Rodríguez E, ME Majado, J Meriluoto and JL Acero. 2007. Oxidation of microcystins by permanganate: reaction kinetics and implications for water treatment. Water Res. 41:102–110. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.10.004>
- Sathishkumar M, S Pavagadhi, A Mahadevan, R Balasubramanian and D Burger. 2010a. Removal of a potent cyanobacterial hepatotoxin by peat. J. Environ. Sci. Health Part A-Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng. 45:1877–1884. <https://doi.org/10.1080/10934529.2010.520598>
- Sathishkumar M, S Pavagadhi, K Vijayaraghavan, R Balasubramanian and S Ong. 2010b. Experimental studies on removal of microcystin-LR by peat. J. Hazard. Mater. 184:417–424. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.051>
- Schreiber B, T Brinkmann, V Schmalz and E Worch. 2005. Adsorption of dissolved organic matter onto activated carbon - the influence of temperature, absorption wavelength, and molecular size. Water Res. 39:3449–3456. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.050>
- Shi W, W Tan, L Wang and G Pan. 2016. Removal of *Microcystis aeruginosa* using cationic starch modified soils. Water Res. 97:19–25. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.06.029>
- Song HJ, R Gurav, SK Bhatia, EB Lee, HJ Kim, YH Yang, E Kan, HH Kim, SH Lee and YK Choi. 2021. Treatment of microcystin-LR cyanotoxin contaminated water using Kentucky bluegrass-derived biochar. J. Water Process. Eng. 41:102054. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102054>
- Svirčev Z, D Lalić, G Bojadžija Savić, N Tokodi, D Drobac Backović, L Chen, J Meriluoto and GA Codd. 2019. Global geographical and historical overview of cyanotoxin distribution and cyanobacterial poisonings. Arch. Toxicol. 93:2429–2481. <https://doi.org/10.1007/s00204-019-02524-4>
- Tran CD, S Duri, A Delneri and M Franko. 2013. Chitosan-cellulose composite materials: Preparation, characterization and application for removal of microcystin. J. Hazard. Mater. 355–366. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.046>
- Valeria AM, EJ Ricardo, P Stephan and WD Alberto. 2006. Degradation of microcystin-RR by *Sphingomonas* sp. CBA4 isolated from San Roque reservoir (Córdoba-Argentina). Biodegradation 17:447. <https://doi.org/10.1007/s10532-005-9015-9>
- Vlad S, WB Anderson, S Peldszus and PM Huck. 2014. Removal of the cyanotoxin anatoxin-a by drinking water treatment processes: A review. J. Water Health 12:601–617. <https://doi.org/10.2166/wh.2014.018>
- Volesky B and Z Holan. 1995. Biosorption of heavy metals. Biotechnol. Prog. 11:235–250. <https://doi.org/10.1021/bp00033a001>
- Volesky B. 2007. Biosorption and me. Water Res. 41:4017–4029. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.062>
- Wagner ND, E Quach, S Buscho, A Ricciardelli, A Kannan, SW Naung, G Phillip, B Sheppard, L Ferguson, A Allen, C Sharon, JR Duke, RB Taylor, BJ Austin, JK Stovall, BE Haggard, CK Chambliss, BW Brooks and JT Scott. 2021. Nitrogen form, concentration, and micronutrient availability affect microcystin production in cyanobacterial blooms. Harmful Algae 103: 102002. <https://doi.org/10.1016/j.hal.2021.102002>
- Wang X, M Utsumi, Y Yang, D Li, Y Zhao, Z Zhang, C Feng, N Sugiura and JJ Cheng. 2015. Degradation of microcystin-LR by highly efficient AgBr/Ag₃PO₄/TiO₂ heterojunction photocatalyst under simulated solar light irradiation. Appl. Surf. Sci. 325:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.078>
- Wei L and J Lu. 2021. Adsorption of microcystin-LR by rice straw biochars with different pyrolysis temperatures. Environ. Technol. Innov. 23:101609. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101609>
- Won SW, P Kotte, W Wei, A Lim and YS Yun. 2014. Biosorbents for recovery of precious metals. Bioresour. Technol. 160:203–212. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.121>
- Won SW, SB Choi and YS Yun. 2006. Performance and mechanism in binding of Reactive Orange 16 to various types of sludge. Biochem. Eng. J. 28:208–214. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.03.011>

- 2005.11.006
- Won SW, SB Choi and YS Yun. 2013. Binding sites and mechanisms of cadmium to the dried sewage sludge biomass. *Chemosphere* 93:146–151. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.05.011>
- Wu W, MYang, Q Feng, K McGrouther, H Wang, H Lu and Y Chen. 2012. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. *Biomass Bioenerg.* 47:268–276. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.09.034>
- Wurtsbaugh WA, HW Paerl and WK Dodds. 2019. Nutrients, eutrophication and harmful algal blooms along the freshwater to marine continuum. *Wiley Interdiscip. Rev.-Water* 6:e1373. <https://doi.org/10.1002/wat2.1373>
- Xiang L, YW Li, BL Liu, HM Zhao, H Li, QY Cai, CH Mo, MH Wong and QX Li. 2019. High ecological and human health risks from microcystins in vegetable fields in southern China. *Environ. Int.* 133:105142. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105142>
- Yang E, C Yao, Y Liu, C Zhang, L Jia, D Li, Z Fu, D Sun, SR Kirk and D Yin. 2018. Bamboo-derived porous biochar for efficient adsorption removal of dibenzothiophene from model fuel. *Fuel* 211:121–129. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.099>
- Yang F, F Huang, H Feng, J Wei, IY Massey, G Liang, F Zhang, L Yin, S Kacew, X Zhang and Y Pu. 2020. A complete route for biodegradation of potentially carcinogenic cyanotoxin microcystin-LR in a novel indigenous bacterium. *Water Res.* 174:115638. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115638>
- Zhan MM and Y Hong. 2022. Recent advances in technologies for removal of microcystins in water: A review. *Curr. Pollut. Rep.* 8:113–127. <https://doi.org/10.1007/s40726-022-00215-w>
- Zhang H, G Zhu, X Jia, Y Ding, M Zhang, Q Gao, C Hu and S Xu. 2011. Removal of microcystin-LR from drinking water using a bamboo-based charcoal adsorbent modified with chitosan. *J. Environ. Sci.* 23:1983–1988. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60676-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60676-6)
- Zhang J, J Liu and R Liu. 2015. Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate. *Bioresour. Technol.* 176:288–291. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.011>
- Zhang X and L Jiang. 2011. Fabrication of novel rattle-type magnetic mesoporous carbon microspheres for removal of microcystins. *J. Mater. Chem.* 21:10653–10657. <https://doi.org/10.1039/C1JM12263K>
- Zhu S, D Yin, N Gao, S Zhou, Z Wang and Z Zhang. 2016. Adsorption of two microcystins onto activated carbon: Equilibrium, kinetic, and influential factors. *Desalin. Water Treat.* 57:23666–23674. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1137492>