



남조류 대발생과 조류독소 Microcystin-LR

서미연^{1,2} · 김백호² · 한명수²

서울시 보건환경연구원 환경연구개발팀¹
한양대학교 자연과학대학 환경과학과²

Cyanobacterial Bloom and Microcystin-LR in Eutrophic Waters

Mi-Yeon Suh^{1,2}, Baik-Ho Kim² and Myung-Soo Han^{2*}

Seoul Metropolitan Government, Research Institute of Public Health and Environment¹
Department of Environmental Science, Hanyang University²

Abstract

Cyanotoxin, microcystins commonly produced by cyanobacteria affect various aquatic organisms and even human health. Kinds, structures, measurement analysis, toxicity and removal of Microcystin-LR were explained and discussed.

Keywords : cyanobacterial bloom, eutrophicated waters, Microcystin.

I. 서론

인구 집중 지역에서 상수 원수로 이용되는 호수나 하천, 시민들의 휴식 공간으로 이용되는 생태공원 연못등에서 유기오염에 의한 조류대발생 빈도가 증가하고 있다¹⁾. 서울시에 20개 이상의 생태연못과 동절기에 비교적 긴 체류시간을 갖는 국내 가장 큰 하천인 한강수계를 가지고 있다. 만일 이러한 지역에서 부영양화가 심화되고, 갈수기가 장기화 된다면 조류 대발생 가능성이 더욱 증가할 것이다. 담수역에서 출현하는 대표적인 식물플랑크톤으로는 남조류, 규조류, 갈색편모조류, 외편모조류, 황색편모조류, 녹조류 및 유글레나조류 등이다. 이들 중 조류 대발생(algal bloom)에 참여하는 종들은 주로 남조류와 규조류이다. 빈영양수계에서는 대개 *Cyclotella*, *Tabellaria* 등이 우점하지만, 오염

이 심해져 중영양이나 부영양조건으로 진행되면 *Dinobryon*, *Asterionella*, *Fragilaria*, *Aulacoseira*, *Pediastrum*, *Scenedesmus*, *Anabaena*, *Oscillatoria*, *Microcystis*, *Raphidiopsis*, *Aphanizomenon*, *Euglena* 같은 종들이 증가한다. 이처럼 식물플랑크톤의 분포는 다양한 물리적 요인이나 종간경쟁, 포식등과 같은 요인 뿐만아니라 성장에 중요한 영양염들의 상대적인 비에 의해 영향을 받기도 한다. 예를 들어 저온기에 인이 결핍되면 규조가 우점하지만 온도가 증가하고 N/P, Si/P비가 증가하면 녹조류가 우점한다. 남조류의 경우 수중 질소원이 증가하면 *Microcystis*가 감소하고 *Anabaena*가 우점한다. 또한 조류밀도가 증가하면 투명도는 현저하게 저하되고 pH는 상승한다. 수중의 용존산소 감소는 저질 표면이 혐기화상태가 되고, 메탄가스, 인, 철, 망간 등이 용출됨으로서

수질변동 및 조류발생의 새로운 에너지원으로 작용하게 한다. 부영양 호소나 하천 또는 도심지 소형 연못 등에서 조류 대발생은 경관악화와 이, 취미 발생은 물론 사람의 건강이나 생태계 교란과 같은 다양한 수환경 문제를 야기한다. 그러나 무엇보다 가장 심각한 것은 사람의 건강을 위협하는 조류독소이다. 아시아를 비롯한 유럽, 아메리카, 아프리카, 오스트레일리아 등 세계적으로 공통된 사례가 보고된 바 있다^{2, 3)}. 대표적인 독성작용은 대발생 수역에서의 새, 가축, 야생동물 등의 사멸이며, 사람의 경우, 우리나라에서는 아직 급성독성이 나타난 사례는 보고된 바 없으나 브라질 (1996)에서 50명이 넘는 환자가 관련된 물을 이용함으로써 결국 사망에 이르게 된 사례가 있다⁴⁾. 이와 같은 사례는 이는 냄새나 육안으로 거부감을 느끼기 때문에 조류가 발생한 물을 직접 섭취하는 경우보다 생물학적 농축과정을 통하여 조류독소가 다량으로 수중생물을 통하여 결국 사람에게 전달되는 과정을 갖게 된다.

독성물질을 생성하는 조류로는 남조, 황색편모조, 와편모조 등 다양하나 남조류에 속하는 *Microcystis aeruginosa*^{5,6)}, *Microcystis viridis*^{7,8)}, *Anabaena flos-aquae*⁹⁾, *Oscillatoria agardhii*¹⁰⁾, *Nostoc sp.*¹¹⁾, *Aphanocapsa cumulus*¹²⁾, *Oscillatoria tenuis*¹³⁾ 등이다. 가장 문제가 되고 있는 종은 *Microcystis aeruginosa*로서 이들은 간독소인 microcystin (MC)과 nodularin, 신경독소인 anatoxin을 생성한다. 이들은 잠재적 만성독성의 위험성과 동물실험에서 단백질 탈인산화효소(protein

phosphatase 1, 2A)의 작용을 억제함으로써 발암을 촉진시킬 수 있다는 보고 이래^{5,14)}, 많은 나라에서 수환경의 위해성 평가를 위한 수질기준으로 포함하려는 시도가 있다. 현재 캐나다, 호주, 일본 등 국가에서는 수질 기준으로 포함하려는 계획이 있으며¹⁵⁾, 이미 WHO에서는 1.0 μ g/l을 잠정적인 권장기준으로 정하였다.¹⁶⁾ 그러나 우리나라는 상수 원수 및 공원연못 등에서 아직 정확한 규정을 세운 바 없어 이들의 위해성 평가 및 수질기준 설정을 위한 기초적인 연구가 필요하다고 하겠다.

II. 조류독소의 종류와 구조

독소 MC의 화학적 구조는 Botes 등¹⁷⁾에 의해 밝혀졌는데, 7개의 아미노산으로 구성된 고리모양의 heptapeptide 구조로서 분자량은 909~1,062이다⁵⁾. 이중 Desmethyl 유도체들 N-methyl-dehy-

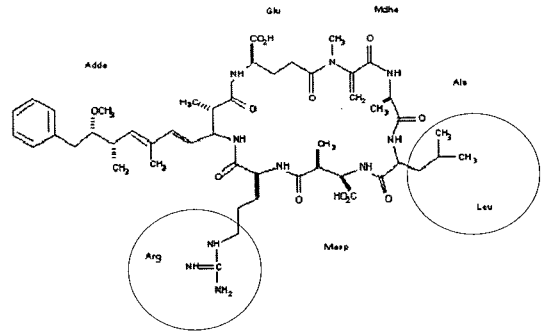


Fig. 1. Structure of Microcystin-LR(MCLR)

Table 1. Kinds and characteristics of cyanobacterial toxins²⁾

Origin & kinds	Structures	No. derivatives	Representatives	Target
Microcystin	Cyclic heptapeptide	>50	<i>Microcystis</i> , <i>Anabaena</i> <i>Nostoc</i> , <i>Oscillatoria</i>	liver
Nodularin	Cyclic pentapeptide	5	<i>Nodularia</i>	liver
Cylindrospermopsin	Cyclic guanidine unit	1	<i>Cylindrospermopsis</i>	liver
Anatoxin-a	Secondary amine alkaloid	1	<i>Anabaena</i>	nerve
Anatoxin-a (s)	Guanidium methyl phosphate ester	1	<i>Anabaena</i>	nerve
Saxitoxin, Neosaxitoxin	Alkaloid	6	<i>Aphanizomenon</i>	nerve
LPS	Lipopolysaccharides	>3	<i>Microcystis</i> , <i>Oscillatoria</i>	stomach

Table 2. Toxicity of cyanobacterial toxins

Toxins	LD ₅₀	Organism	References
MCLR	50	<i>M. aeruginosa</i> , <i>Aph flos-aquae</i> , <i>M. viridis</i>	49, 50)
MC-LA	50	<i>M. aeruginosa</i> , <i>M. viridis</i>	17)
MC-YR	70	<i>M. aeruginosa</i> , <i>M. viridis</i>	49)
MC-RR	600	<i>M. aeruginosa</i> , <i>Anabana</i> sp., <i>M. viridis</i> , <i>O. agardhii</i>	8, 51, 52)
[D-Asp ³] MCLR	50-300	<i>M. aeruginosa</i> , <i>Aph flos-aquae</i> , <i>M. viridis</i> , <i>O. agardhii</i> ,	53, 54)
[D-Asp ³] MC-RR	250	<i>O. agardhii</i> , <i>M. aeruginosa</i> , <i>Anabana</i> sp.	10, 51)
[Dha ⁷] MCLR	250	<i>M. aeruginosa</i> , <i>Anabana</i> sp. <i>O. agardhii</i> ,	51, 55)
[(6Z)] -Adda MCLR	>1200	<i>M. viridis</i> ,	54)
[(6Z)] -Adda MC-RR	>1200	<i>M. viridis</i> ,	54)
Nodularin	50	<i>N. spumigene</i>	51)
[D-Asp ¹] Nodularin	75	<i>N. spumigene</i>	56)
[(6Z)-Adda ³] Nodularin	>2000	<i>N. spumigene</i>	56)
Anatoxin-a	200-250	<i>Aph flos-aquae</i> , <i>Anabana</i> spp. <i>Oscillatoria</i> sp.	51, 57)
Anatoxin-a(s)	20	<i>Aph flos-aquae</i> .	58)
Saxitoxin	10	<i>Aph flos-aquae</i> , <i>A. cincinalis</i> , <i>Cylind. raciborskii</i> , <i>Lyngbya wollei</i>	5, 59)
Cylindrspermopsin	2000	<i>Cylind. raciborskii</i> , <i>Umezakia natans</i> , <i>Aph ovalisporum</i>	60)

*LD₅₀ (μg/kg .ip. mouse)

droalanine과 N-methyl aspartic acid는 수소결합에 의해 결합되어 있으며¹⁴⁾, 분자량은 800~1,000 Da이다¹⁷⁾. 일반적으로 1번, 3번, 5번, 6번, 7번 잔기에 각각 D-alanine (D-Ala), D-erythro-β-methylaspartic acid (D-erythro-β-MeAsp), Adda [(2S, 3S, 8S, 9S)-3-amino-9-methoxy-2, 6, 8-trimethyl-10-phenyldeca-4E, 6E-dienoic acid], D-glutamic acid (D-Glu), N-methyldehydro-alanine(Mdha)등을 공통적으로 가지고 있으며, 2번과 4번의 아미노산 잔기는 다양하게 변하여 많은 microcystins(MCs)들을 이루며 이들 아미노산 잔기를 나타내는 영어 약자를 이용하여 MC 화합물의 명칭을 결정한다. 예를 들면, microcystin-LR(MCLR)은 2번과 4번의 아미노산이 각각 L-leucine(L-Leu)과 L-arginine(L-Arg)임을 나타낸다. MC의 구조에서 특징적인 점은 2번과 4번의 가변적인 자리의 아미노산들은 D-아미노산이 채워지

는 반면에 다른 자리의 아미노산들은 D-아미노산들이거나 일반적으로 발견되지 않는 구조의 아미노산들이다¹⁸⁾ (Fig. 1). 현재 MCLR를 비롯하여 세계적으로 약 64종의 유도체가 알려져 있으며^{13,19)}, MCLR, microcystin-RR(MCRR), microcystinYR(MCYR)이 가장 많이 확인되고 있다. 특히 MCLR은 유도체중 가장 강한 독성을 갖고 있으며⁹⁾, 수중내 총 MCs이나 MCRR 농도와도 매우 밀접한 관계를 나타낸다^{20,21)}. MC 유도체들의 독성은 Adda에 의해 결정되며 Adda가 제거되거나 기하이성질체인 6(z)-Adda가 될 경우, 독성이 크게 감소하거나 나타내지 않는 것으로 알려져 있다^{15, 22)}. 또한 Adda에 인접한 아미노산인 glutamic acid¹⁵⁾과 R2 위치에 부착되는 아미노산의 종류에 따라 독성이 결정되며²²⁾, 심지어 독소의 투입경로에 따라 독성 정도의 차이를 보이기도 한다²²⁾. 예를 들면, MCLR을 mouse 복강투여보다(LD₅₀=50~158g/kg) 경구

투어에서(LD₅₀=5,000g/kg) 독성이 크게 감소하였다. 이들은 주로 남조 *Microcystis*, *Anabaena*, *Planktothrix*, *Nostoc*, *Anabaenopsis* 등에서 가장 흔하게 발견되는 유도체이다. 남조류가 MC를 생성하는 조건은 잘 알려져 있지 않으나 생성기작은 비교적 잘 알려져 있다. 이들 구조는 비교적 간단한 환상구조를 가지고 있으며, 아직 비특이적 아미노산으로 구성되어 있어 ribosome에서 생성되지 않으며, 비교적 잘 보존된 peptide synthetase에 의해 생성된다^{24, 25}. 남조의 독성을 갖는지의 여부는 이 효소와 관련된 유전자의 존재와 환경조건에 의해 의존된다²⁵. 분자생물학의 발달, PCR primer와 specific DNA probe의 개발 등으로 가까운 장래에 독성 strain의 정확한 동정이 이루어 질 것으로 사료된다. 본 총설에서는 남조독소 Nodularin과 함께, 가장 흔하고 담수는 물론, 해수에서도 발견되는 MC 유도체중 그 독성이 가장 강하고, 비교적 다양한 남조류로부터 생성되는 Micricystin-LR에 대한 연구 동향을 살펴보고자 한다.

Ⅲ. 조류독소의 독소작용 및 피해

1878년 호주의 Alexandrina 호수에서 *Nodularia spumigene* 대발생시 피해의 주된 원인은 algal scum이 일어난 물을 마시거나 수영을 한 동물과 어류였다.²⁶ 특히 이로 인한 어류폐사는 막대한 경제적 손실을 가져왔고^{27,28} 조류 독성에 영향을 받은 대상 기관은 간이며, 20~70%까지 축적되었다. 증상은 주로 체중감소와 함께 간의 무게가 증가하였고²⁹, 농도 의존적인 피해를 나타냈다. 소형 설치류에 대해서는 3시간 이내에 강한 shock와 임상적으로는 간 괴사(necrosis)가 나타났으며, 주된 반응은 Protein phosphatase 1 과 2A의 억제작용으로 간 손상³⁰, TPA(tumor-promoting activity)을 유도하고 발암성을 증가시켰다³¹. 특히 MCLR은 피부암³², 간 괴사³³를 가장 잘 유도하는 것으로 알려져 있다. 그 밖에도 세계적으로 조류 대발생에 의한 야생 또는 가축들의 피해사례가 보고되면서⁹, 조류 독소문제는 중요한 환경문제의 하나로 등장하였다. 예를 들면, 캐나다에서는 1995년에 물새 20만 마리 이상, 오리 1.2만 마리, 1997년에는 물새

4.5만 마리가 죽었으며, 1998년에도 4천마리 이상의 죽은 오리가 수집되었다. 당시 남조독소가 이들의 직접적인 사망 원인인지는 밝혀지지 않았으나 조류들이 죽은 저수지에서 *Aphanizomenon flos-aquae*의 대발생이 일어났으며, 뿐만 아니라 *Microcystis aeruginosa*가 매년 대발생하고 있는 수역이었다. 한편, 1979년 호주에서 *Cylindrospermopsis rachiorskii*에 의한 인체 간독성, 1981년 미국 Pennsylvania주 Nevada lake에서 피부 질환 및 눈병, 1989년 영국 Staffordshire에서 *Microcystis aeruginosa*에 의한 폐렴 및 두통, 1991년 호주에서 소 1600 마리 사망 등 세계 여러지역에서 남조 대발생과 직접 혹은 간접적으로 야생동물이나 가축, 심지어 사람에게 까지 심각한 피해를 주고 있다. 지금까지 우리나라에서는 남조 대발생에 의한 MC의 직접적인 피해는 보고된 바 없으며, 최근 국내 수계에 대한 조사 결과 MC의 농도는 비교적 낮은 편으로 보고하였다^{34,35}. 한편 상수원 공급시 정수과정에서 대부분 파괴되기 때문에 실제로 우리나라에서는 독소농도에 의한 피해 보다는 남조 대발생에 의한 이, 쉼미 또는 악취발생이 우려되고 있다³.

Ⅳ. 조류독소 제어 및 관리대책

상수원의 정수과정은 독소 MCLR의 제거에 매우 효과적이다. 물리적인 응집(coagulation, flocculation), 부상(air flotation), 흡착(activated carbon absorption)등으로 이루어지며, 용존성 또는 조체성 독소의 제어가 가능하다^{36,37,38}. 또한 급속 또는 완속 모래여과 등에 의해서도 좋은 효과를 얻을 수 있었으나³⁹ 사용한 모래 세척 후 재사용이나 한번 사용된 모래의 지속적인 사용 등은 비효과적이며¹⁹, HCl, NaClO보다 CaCl₂가 더 효과적이다⁴⁰. 그러나 pH나 대상조류, 독소의 종류에 따라 차이를 보인다⁴¹. 오존처리는 지금까지 알려진 MCLR 제어방법 중 가장 효과적이다⁴². 이들은 매우 빠르게 이루어지며, 수중에 존재하는 독소는 거의 완벽한 제거가 가능하지만³⁶, 오존처리 부산물에 대한 추가적인 연구가 필요하다. 한편, 남조류 대발생으로 인한 조류독소 문제는 관련 국가나 정부의 조류발

Table 3. Cyanobacterial bloom alarming system accepted by NewWales Blue-Green Algae Task Force in Australia³⁹⁾

Alert Level	What this means	What you must do
LOW ALERT	Blue-green algae not present at bloom levels. However, numbers are sufficient (500 to 2,000 cells/mL) and environmental conditions sufficiently favorable for rapid algal growth. species of algae can cause taste and odor problems at low cell concentrations. Bright green flecks (algal clumps) in a bucket or jar of affected water mean there is a strong case for a MEDIUM ALERT.	Use an alternative water supply if available and prepare for a medium alert in weeks. If humans or stock drink the affected water, watch for signs of illness (nausea, gastroenteritis). It may be possible to chemically treat farm dams to prevent further bloom in the short term. Get expert advice to avoid risking future blooms.
MEDIUM ALERT	Musty or earthy smells common. Blue-green algae visible as green flecks in a bucket or glass jar. contains 2,000 to 15,000 cells/mL. There are enough blue-green algae present for a population explosion. temperature and movement conditions suitable for algal growth and if they remain this way a HIGH ALERT may result in a few days.	Use alternative drinking water supply for humans and animals or treat water with activated carbon. Carefully clean fish removing all gut material. Do not eat yabbies, mussels or shellfish. Avoid scum when collecting water for any purpose. Keep stock away from leeward shoreline of affected water body. If you are sensitive to algae avoid direct skin contact with the water. Pets may be sensitive to algal toxins. Report BGA in public waterways to DLWC or local council.
HIGH ALERT	"Bloom " conditions apply. Water may have a green tinge and musty or earthy odor. In calm water scum may form on the surface and be blown towards the shoreline. In windy conditions algae may be mixed into the water column and be less visible. Usually more than 15,000 cells/mL of BGA present. Algae may be toxic to humans and animals.	Do not drink untreated or boiled water from the contaminated area. Seek an alternative water supply. Avoid contact with, or use of the water. Do not fish in areas where algal scum are present. Do not eat mussels, crayfish or shrimp. Dogs and stock are at particular risk, keep them away from affected areas and provide an alternative water supply.

BGA: blue-green algae

DLWC: Department of Land and Water Conservation

생 관리 및 조류독소에 관하여 나름대로의 노력이 활발하게 이루어지고 있다. 특히 호주의 New South Wales 주에서는 1991년 남조 발생으로 큰 피해를 입은 이후 이를 줄이기 위한 조류 관리방안(Algal Management Strategy)을 마련하였고⁴³⁾, 현재 SACC(State Algal Coordinating Committee)에서 상수원 관리에서부터 남조류 발생으로 인한 각종 영향까지 광범위하게 다루고 있다. 특히, 남조발생의 효과적인 대응책으로 남조 발생량을 기준으로 하는 권장기준을 제시하였

는데 이는 Engineering and Water Supply Department (EWSD)가 제시한 단계별 경보 체계를 근간으로 하고 있다. 조류 독소 MC를 관리하기 위한 음용수 수질기준을 설정한 국가는 없다. 그러나 일부 국가에서 권장기준을 제시하려는 노력이 활발하다. 호주의 경우, MC류, nodularin류에 대하여 1.0 μ g/l, 캐나다의 경우 MCLR만 0.5 μ g/l, 총 MC 1.0 μ g/l을 권장기준으로 하고 있으며¹⁵⁾, WHO¹⁶⁾는 MCLR에 대하여 1.0 μ g/l을 제시하고 있다.

Table 4. Kinds and characteristics of measurements of Microcystin¹⁰⁾

	Cost	Speed	Susceptibility	Toxic Assay	Multi.	Automation	Specificity	Moral
Mouse test	+	++	+	++	++	++		
Hepatocyte test	++	++	+	++	++	++		
HPLC method		++	++		+	+	++	++
Adda quantification		++	++		+	+		++
Protein phosphatase		++	++	+	++	++		++
ELISA		++	++		++	+		++
Invertebrate test	++	+	+	+	++	+		+
Plant test	++			+	++	+		++

(++) : relevant, (+) : possibility

V. 조류독소의 분석방법

독소의 검출방법은 크게 생물 검정법(bioassay), 생화학적 분석(biochemical assay), 기기 분석법(instrument assay) 등으로 나눌 수 있으며, 방법에 따라 정성 또는 정량분석이 가능하다. 단, 간독소를 확인하기 위해서는 3가지 모두 적용이 가능하나 신경독소의 경우는 생물검정과 기기분석으로도 확인 가능하다. 다음은 각 분석방법의 특징과 장, 단점에 대하여 알아보고 조류 대발생시 신속하게 독소측정이 가능한 ELISA 분석방법에 대하여 기술한다.

먼저, 생물 검정법(bioassay)은 조류독소가 인체에 대한 독성을 파악하기 위한 목적으로 생물을 이용하는 간접적인 분석방법이다. 조류 대발생 현상수나 다양한 농도의 독소를 쥐에게 복강주입 및 경구투여하고 짧은 시간 동안 나타나는 증상을 확인하여 간독소인지 신경독소인지를 구별한다. 다만 음용수에 들어있는 미량의 독소는 감도가 약하고, 독소의 종류를 정확히 결정하기 어려운 단점이 있다. 생화학적 분석(biochemical assay)은 생물의 생리적 작용에 영향을 주는 각종 증상이나 현상을 확인하는 방법으로 크게 효소면역 검정법(enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)과 단

백질 탈인산화 효소검정법(Protein phosphatase assay)이 있으며, 주로 간독소 분석에 이용되고 있다. 첫째, ELISA법으로서 물과 생체 추출물로부터 정량적인 결과를 얻기 위하여 개발되었으며, MC류에 대하여 최저 25ng/L까지 분석한 경우도 있다²²⁾. ELISA법은 MC류에 대한 항체를 생물로부터 획득하여 분석에 사용하는 방법으로 아직까지는 서로 다른 독성을 나타내는 여러 종류의 MC에 대하여 정도의 차이는 있지만 공통적으로 반응을 나타낸다. 따라서 독성 MC류와 비독성 MC류를 구별하지 못하여 실질적인 독성의 정도를 확인할 수 없다는 단점이 있다. 비록 정량적인 분석에 한계가 있지만 분석의 편리성과 분석시간의 측면에서는 기존의 HPLC법에 비해 간편하고, 많은 양의 시료를 빠르게 측정할 수 있으며 용존성 시료에 대하여 비교적 저농도에서도 반응하는 높은 감도를 나타내므로⁴⁴⁾, 원수중에서 MC이 존재하는지의 유·무를 판단하기에는 효과적인 방법으로 판단된다. 그러나 이 경우에도 96개의 시료를 분석할 수 있도록 판매되고 있는 Kit의 시약이 한번 개봉하면 보존기간이 2주에 불과하고 제품의 가격이 비싸므로 MC에 대한 상시 모니터링용으로 사용하기에는 한계가 있다. 보다 특이적인 항체의 개발 등이 이루어진다면 상수원에 존재할 수

있는 독소를 모니터링 하기 위한 유용한 방법이 될 수 있을 것이다.^{22,45)} 둘째, Protein phosphatase assay법으로서 분석시간이 빠르고, 소량의 시료로도 전처리없이 측정이 가능하다. 특히, 원수나 처리수에 포함된 50ng/L까지도 검출할 수 있다. 다만 많은 시약을 준비해야 하고, 방사선 물질을 이용한다는 단점이 있다. 생화학적 검정법을 사용하여 신경독소를 분석한 경우는 아직까지 없다. 한편, 기기분석법은 독소로 판명된 물질을 기기를 이용하여 정성 또는 정량 분석하는 방법이다. 가장 큰 단점은 시료의 장시간 전처리가 필요하며, 비경제적인 면이다. 조류독소를 분석하기 위해 가장 많이 사용되는 기기는 HPLC, GC, GC-MS, FAS-MS, frit FAB LC-MS 등이다. 간 독소는 HPLC-UV 검출법이 가장 일반적이며, 생물검정법보다 감도가 좋으나 저농도 상수원 시료 등에서는 검출한계를 낮추기 위한 농축을 해야 하는 단점이 있다. 신경독소는 GC-MS를 가장 널리 이용하며³⁸⁾, GC-ECD⁴⁶⁾, HPLC-FL⁴⁷⁾, TLC⁴⁸⁾ 등도 이용되고 있다.

VI. 결 론

부영양수역에서의 남조류 대발생과 조류독소 MC 생성은 수중생물은 물론 고등동물 심지어 인간에게도 심각한 건강상 피해를 주고 있다. 이들의 종류, 구조, 분석방법, 독성작용 및 저감 등에 대해 논의하였다.

참 고 문 헌

1. 조향문, 임경미, 김미형, 심효석 : 서울시 도시공원내 연못 수질관리 방안. 서울시정개발연구원, 171, 2001.
2. Codd, G. A : Cyanobacteria toxins : occurrence, properties and biological significance, *Water Sci. Tech.* 32, 149-156, 1995.
3. Yoo, R.S., Carmichael, W.W., Hoehn, R.C. and Hruddy, S.E : Cyanobacteria(blue-green algal) toxins : a resource guide. AWWARF, Denver, USA, 1994.
4. Jochimsen, E.M., Carmichael, W.W., An, J.S., Cardo, D.M., Cookson, S.T., Holmes, C.E., Antunes, M.B., de Melo Filho, D.A., Lyra, T.M., Barreto, V.S., et al : Liver failure and death after exposure to MCs at a hemodialysis center in Brazil . *N Engl. J. Med.* 338, 873-878, 1998.
5. Carmichael, W.W : Cyanobacteria secondary metabolites - the cyanotoxins [Review]. *J.Appl. Bacteriol.* 72, 445-459, 1992.
6. Park, H. D., Watanabe, M .F : Toxic Microcystis in eutrophiclakes. In: Watanabe , M. F., Harada, K.-I., Carmichael, W. W., Fujiki, H.(Eds.). *Toxic Microcystis*, CRC Press, Boca Raton, FL, 57-77, 1996.
7. Watanabe, M.F., Oishi, S., Watanabe, Y., Watanabe, M : Strong probability oftoxicity in the blue-green alga *Microcystis viridis* Lemmermann. *J. Phycol.* 22, 552-556, 1986.
8. Kusumi T, Ooi, T., Watanabe, M., Takahashi, H., Kakisawa, H : Cyanoviridin RR, a toxin from the cyanobacterium (blue-green alga) *Microcystis viridis*. *Tetrahedron Lett.* 28, 4695-4698, 1987.
9. Krishnamurthy, T., Carmichael, W. W., Sarver, E. W : Investigations of freshwater cyanobacteria(blue-green algae)toxic peptides. I. Isolation, purification and characterization of peptides from *Microcystis viridis*. *Tetrahedron Lett.* 26, 4695-4698, 1986.
10. Meriluoto, J.A.O., Sandstrm, A., Eriksson, J.E., Remaud, G., Craig, A.G., Chattopadhyaya, J : Structure and toxicity of a peptide hepatotoxin from the cyanobacterium *Oscillatoria agardhii*. *Toxicon* 27, 1021-1034, 1989.
11. Sivonen, K : Effects of light, temperature, nitrate, orthophosphate and bacteria on growth of and hepatotoxin production by *Oscillatoria agardhii* strains. *Appl. Environ. Microbiol.* 56, 2658-66, 1990.
12. Domingos, P., Rubim, T. K., Molica, R. J. R.,

- Azevedo, S. M. F. O., Carmichael, W. W. : First report of MC production by picoplanktonic cyanobacteria isolated from a north-east Brazilian drinking water supply. *Environ. Toxicol.* 14, 31-35, 1999.
13. Brittain, S., Mohamed, Z. A., Wang, J., Lehmann, V. K. B., Carmichael, W. W., Rinehart, K.L. : Isolation and characterization of MCs from a River Nile strain of *Oscillatoria tenuis* Agardh ex Gomont. *Toxicon* 38, 1759-1771, 2000.
 14. Harada, K-I., Ogawa, K. K., Matsuura, H., Murata, M., Suzuki, Y., Itezono, N., Nakayama, M., Shirai and Nakano, M. : Isolation of two toxic heptapeptide MCs from an axenic strain of *Microcystis aeruginosa*, K-139. *Toxicon* 29, 479-489, 1991.
 15. Watanabe, M.F., Harada, K-I., Carmichael, W. W., Fujiki, H. : Toxic *Microcystis*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1996.
 16. WHO : Guidelines for drinking water quality, addendum to volume 1: recommendations. WHO, Geneva, Switzerland, 1998.
 17. Botes, D.P., Tuinman, A.A., Wessels, P.L., Viljoen, C.C., Kruger, H., Williams, D.H., Santikarn, S., Smith, R.J., Hammond, S.J. : The structure of cyanoginosin-LA, a cyclic heptapeptide toxin from the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 2311-2318, 1984.
 18. 최병욱, 노영호, 이종수 : 한국산 남조류 *Microcystis*로부터 생산된 MC 구조와 생물활성에 관한 연구. *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry* 8, 610-616, 1997.
 19. Chorus, I., Bartram, J. : Toxic Cyanobacteria in Water. A Guide to Their Public Health Consequences, Monitoring and Management. Geneva, World Health Organization, 1999.
 20. Vasconcelos, V. M., Sivonen, K., Evans, W. R., Carmichael, W. W. and Namikoshi, M. : Hepatotoxic MC diversity in cyanobacteria blooms collected in Portuguese Freshwaters. *Wat. Res.* 30, 2377-2384, 1996.
 21. Lee, J. A., Srivastava, V.C., Choi, A. R., Kim, W. and Park, M.J. : Composition of MC from cyanobacteria water blooms of the Sonatong Reservoir. Korea *Korean J. Limnol.* 31, 251-257, 1998.
 22. Nagata, Satoshi, Soutome, H., Tsusumi, T., Hasegawa, A., Sekijima, M., Sugamatu, M., Harada, K-I., Suganuma, M. and Ueno, Y. : Novel monoclonal antibodies against MC and their protective activity for hepatotoxicity. *Natural Toxins* 3, 78-86, 1995.
 23. Fawell, J., James, C., James, H. : Toxins from blue green algae : Toxicological assessment of MCLR and a method for its determination in water. FR0358/2/DoE.3. Murlow, Buckinghamshire, UK: Foundation for Water Research. 1994.
 24. Dittmann, E., Neilan, B., Erhard, M., von Dhren, H., Brner, T. : Insertional mutagenesis of a peptide synthetase gene that is responsible for hepatotoxin production in the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* PCC 7806. *Mol. Microbiol.* 26, 779-787, 1997.
 25. Meissner, K., Dittmann, E., Brner, T. : Toxic and non-toxic strains of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* contain sequences homologous to peptide synthetase genes. *FEMS Microbiol. Lett.* 135, 295-303, 1996.
 26. Francis, G. : Poisonous Australian lake. *Nature.* 18, 11-12, 1878.
 27. Rodger, H.D., Turnbull, T., Edwards, C., Codd, G.A. : Cyanobacterial (blue-green-algal) bloom associated pathology in brown trout, *Salmo trutta* L., in Loch Leven, Scotland. *J. Fish Dis.* 17, 177-181, 1994.
 28. Devidze, M. : Harmful algal events in Georgian waters. In: Harmful Algae (Reguera B, Blanco J, Fernandez L, Wyatt T, eds). Vigo, Spain: Xunta de Galicia, Paris, France:

- Intergovernmental Oceanographic Commission of UNESCO. 91, 1998.
29. Falconer, I., Burch, M., Steffensen, D., Choice, M., Coverdale, O : Toxicity of the blue-green alga (cyanobacterium) *Microcystis aeruginosa* in drinking water to growing pigs, as an animal model for human injury and risk assessment. *J. Environ. Toxicol. Water Quality*. 9, 131-139, 1994.
 30. Runnegar, M.T.C., Andrews, J., Gerdes, R.G., Falconer, I.R : Injury to hepatocytes induced by a peptide toxin from the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Toxicon* 25, 1235-1239, 1987.
 31. Fujiki, H., Suganuma, M :Unique features of the okadaic acid activity class of tumor promoters. *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* 125, 150-155, 1999.
 32. Fujiki, H., Suganuma, M., Yoshizawa, S., Kanazawa, H., Sugimura, T., Manam, S., Kahn, S.M., Jiang, W., Hoshina, S., Weinstein, I.B : Codon 61 mutations in the c-Harvey-ras gene in mouse skin tumors induced by 7,12-dimethylbenz(a)anthracene plus okadaic acid class tumor promoters. *Mol. Carcinog.* 2, 184-187, 1989.
 33. Sueoka, E., Sueoka, N., Okabe, S., Kozu, T., Komori, A., Ohta, T., Suganuma, M., Kim, S.J., Lim, I.K., Fujiki, H : Expression of the tumor necrosis factor alpha gene and early response genes by nodularin, a liver tumor promoter, in primary cultured rat hepatocytes. *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* 123, 413-419, 1997.
 34. 박혜경, 진익렬, 류홍일, 류제근, 稻森悠平 : *Microcystis*(Cyanobacteria) 분리주에서의 MC 생산에 관한 연구. 한국수질보전학회지, 12, 29-34, 1996.
 35. 김범철, 김호섭, 유민철, 최연규, 박호동, 최일환 : 국내 호수에서 발생하는 남조류 독소의 분포. 한국수질보전학회, 춘계학술발표회 논문초록집, 141-144, 1998.
 36. Rositano, J., Nicholson, B :Water Treatment Techniques for the Removal of Cyanobacterial Toxins from Water 2/94. Salisbury, S.A., Australia: Australian Centre for Water Quality Research. 1994.
 37. Hoffmann, J : Removal of Microcystistoxins in water purification processes. *Water SA.* 2, 58-60, 1976.
 38. Hirnberg, K., Keijola, A-M., Hiisvirta, L., Pyysalo, H., Sivonen, K: The effect of water treatment processes on the removal of hepatotoxins from *Microcystis* and *Oscillatoria* cyanobacteria: a laboratory study. *Water Res.* 23, 979-984, 1989.
 39. Steffensen, D.A., Nicholson, B.C :Toxic cyanobacteria current status of reseach and management. In: Toxic Cyanobacteria Current Status of Reseach and Management, March 22-26, Adelaide, Australia. (Steffensen, D., Nicholson, B. eds.), Denver, CO: American Water Works Association Research Foundation. 1994.
 40. Carlile, P : Further studies to investigate MCLR and anatoxin-A removal from water FR 0458: Murlow, Buckinghamshire, UK: Foundation for Water Research. 1994.
 41. Rositano, J., Bond, P., Nicholson, B :By-products of the destruction of cyanobacterial peptide hepatotoxins using chlorine. In: 16th AWWA Federal Convention, Darling Harbour, Sydney, Australia. Sydney, Australia: Australian Water and Wastewater Association. 937-942, 1995.
 42. James, H., Smith, C., Sutton, A :Levels of anatoxin-A and MCLR in raw and treated waters FR 0460. Murlow, Buckinghamshire, UK:Foundation for Water Research. 1994.
 43. Verhoeven, T. J :The New South Wales algal management strategy. In Toxic cyanobacteria current status of rsearch and

- management. Ed. D. A. Steffensen and B. C. Nicholson. Australian Center for Water Quality Research, Salisbury, Australia. 1994.
44. 조석주, 이수원, 조은주, 김재돈, 최종갑 : 남조류 발생 유해성 독소에 관한 조사 연구. 서울시 상수도 사업본부. 1999.
 45. Chu, Fun, S., Xuan Huang, Wei, R. D. and Carmichael, W. W : Production and characterization of antibodies against MCs. *Appl. Environ. Microbiol.* 55, 1928-1933, 1989.
 46. Stevens, D. K. and Kriegar, R. I : Analysis of anatoxin-a by GC/ECD. *J. Anal. Toxicol.* 12, 126-131, 1988.
 47. James, Kevin, J. and Ian, R., Scherlock : Determination of the cyanobacterial neurotoxin, anatoxin-a by derivatization using 7-fluoro-4-nitro-2,1,3-benzosadiazole(NBD-F) and HPLC analysis with fluorometric detection. *Bio. Chromatography* 10,46-47, 1996.
 48. Ojanpera, Likka, Vuori, E., Himverg, K., Waris, M. and Niinivaara, K : Facile detection of anatoxin-a in algal material by thin-layer chromatography with Fast Black K salt. *Analyst* 116, 265-267, 1991.
 49. Botes, D.P., Wessels, P.L., Kruger, H., Runnegar, M.T.C., Santikarn, S., Smith, R.J., Barna, J.C.J., Williams, D.H. Structural studies on cyanoginosins-LR, -YR, -YA, and -YM, peptide toxins from *Microcystis aeruginosa*. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 2747-2748, 1985.
 50. Rinehart, K.L., Harada, K.-I., Namikoshi, M., Chen, C., Harvis, C.A., Munro, M.H.G., Blunt, J.W., Mulligan, P.E., Beasley, B.R., Dahlem, A.M., et al. Nodularin, microcystin, and the configuration of Adda. *J. Am. Chem. Soc.* 110, 8557-8558, 1988.
 51. Sivonen, K., Namikoshi, M., Evans, W.R., Carmichael, W.W., Sun, F., Rouhiainen, L., Luukkainen, R., Rinehart, K.L. Isolation and characterization of a variety of microcystins from seven strains of the cyanobacterial genus *Anabaena*. *Appl. Environ. Microbiol.* 58, 2495-2500, 1992.
 52. Painuly, P., Perez, R., Fukai, T., Shimizu, Y. The structure of a cyclic peptide toxin, cyanogenosin-RR from *Microcystis aeruginosa*. *Tetrahedron Lett.* 29, 11-14, 1988.
 53. Krishnamurthy, T., Szafraniec, L., Hunt, D.F., Shabanowitz, J., Yates, J.R., Hauer, C.R., Carmichael, W.W., Skulberg, O., Codd, G.A., Missler, S. Structural characterization of toxic cyclic peptides from blue-green algae by tandem mass spectrometry. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 86, 770-774, 1989.
 54. Harada, K.-I., Matsuura, K., Suzuki, M., Watanabe, M.F., Oishi, S., Dahlem, A.M., Beasley, V.R., Carmichael, W.W. Isolation and characterization of the minor components associated with microcystins LR and RR in the cyanobacterium (blue-green algae). *Toxicon* 28, 55-64, 1990.
 55. Luukkainen, R., Sivonen, K., Namikoshi, M., Fardig, M., Rinehart, K.L., Niemela, S.I. Isolation and identification of eight microcystins from thirteen *Oscillatoria agardhii*-strains and structure of a new microcystin. *Appl. Environ. Microbiol.* 59, 2204-2209, 1993.
 56. Namikoshi, M., Choi, B.W., Sakai, R., Sun, F., Rinehart, K.L., Carmichael, W.W., Evans, W.R., Cruz, P., Munro, M.H.G., Blunt, J.W. New nodularins : a general method for structure assignment. *J. Org. Chem.* 59, 2349-2357, 1994.
 57. James, K.J., Sherlock, I.R., Stack, M.A. Anatoxin-a in Irish freshwater and cyanobacteria, determined using a new fluorimetric liquid chromatographic method. *Toxicon* 35, 963-971, 1997.
 58. Mahmood NA, Carmichael WW. Anatoxin-a(s), an anticholinesterase from the cyanobacterium *Anabaena flos-aquae* NRC-525-17.

- Toxicon 25, 1221-1227, 1987.
59. Humpage, A., Rositano, J., Bretag, A., Brown, R., Baker, P., Nicholson, B., Steffensen, D. Paralytic shellfish poisons from Australian cyanobacterial blooms. *Aust J. Mar. Freshwat. Res.* 45, 761-771, 1994.
60. Ohtani, I., Moore, R., Runnegar, M. Cylindrospermopsin, a potent hepatotoxin from the blue-green alga *Cylindrospermopsis raciborskii*. *J. Chem. Soc.* 114, 7941-7942, 1992.