

회야호의 남조류 발생 특성과 남조류 독소의 농도분포특성

Characteristics of Cyanobacterial Occurrence and Concentration Distribution of Cyanotoxins in Hoeya Reservoir

최영아* · 한난숙* · 임은경* · 김영민* · 전창재* · 이병호[†]
Young Ah Choi* · Nan Sook Han* · Eun Gyoung Lim*
Young Min Kim* · Chang Jae Choun* · Byoung Ho Lee[†]

울산대학교 건설환경공학부 · *울산시 수질연구소

Civil and Environmental Engineering, University of Ulsan · *Water Research Institute of the Ulsan City

(2013년 1월 22일 접수, 2013년 12월 2일 채택)

Abstract : Algae blooms have soared recently in the lakes across the nation due to eutrophication. Blue-green algae cause unpleasant scene, produce taste and odor problem, and hinder processes in drinking water treatment. Algae toxicity monitoring has been strengthened, because the damages of wild lives and livestock by algal toxins have been reported. Investigation on the characteristics of cyanobacterial occurrence and concentration distribution of Cyanotoxins in Hoeya reservoir have been conducted. Physical and chemical influences of water environment on cyanobacterial occurrences have also been studied. Movements of four species of Microcystin and five species of Anatoxin-a among Cyanotoxins were observed by LC-MS/MS analysis. *Microcystis* spp. among the cyanobacteria have mainly dominated in the Hoeya reservoir during the investigating period. The density of cyanobacteria were positively correlated with temperature and pH of water. Highest concentrations of Microcystin-LR and Microcystin-RR were 0.424 µg/L and 0.117 µg/L at the sampling points. Total concentration of Cyanotoxins in water coming into the water treatment plant was 0.182 µg/L, and they were not detected in treated water.

Key Words : *Cyanobacteria, Eutrophication, Cyanotoxin, Environmental Influence, Water Treatment Plant*

요약 : 최근 국내의 호소들에 부영양화가 진행됨에 따라 남조류가 대량 번식하는 현상이 나타나고 있다. 남조류에 의한 녹조현상은 미관상 불쾌감을 유발하고 이취미 유발과 함께 정수장에도 일으킨다. 그리고 일부 남조류가 생산하는 남조류 독소에 의한 야생동물 및 가축에 대한 피해가 계속적으로 보고됨에 따라 우리나라에서도 조류주요 발생 시 조류독성에 대한 모니터링을 강화하게 되었다. 이번 연구에서는 울산시가 상수원으로 사용하고 있는 회야호에서의 남조류 발생 특성을 조사하고, 물리, 화학적 환경요인과의 관계를 알아보았다. 그리고 남조류 발생 시 생성되는 남조류 독소(Cyanotoxins) 중 Microcystin 4종과 Anatoxin-a 등 5종을 LC-MS/MS를 이용해 분석하여 그 거동을 알아보았다. 조사 기간 동안 회야호에서는 남조류 중에서 *Microcystis*가 우점하였고, 남조류 개체수는 수온, pH와 양의 상관관계를 나타내었다. 이 시기 동안 Microcystin-LR의 최대 농도는 0.424 µg/L, Microcystin-RR의 최대 농도는 0.117 µg/L 이었다. Cyanotoxins의 농도는 수온, pH와 강한 양의 상관관계를, 총인 농도와 양의 상관관계를 나타내었다. 그리고 정수장으로 유입되는 원수에서의 총 Cyanotoxins의 농도는 0.182 µg/L 이었고, 정수에서는 검출되지 않았다.

주제어 : 남조류, 부영양화, 남조류독소, 환경요인, 정수장

1. 서론

최근 국내의 여러 호소에 부영양화가 진행됨에 따라 남조류가 대량 증식하는 현상이 나타나고 있다. 특히 2012년 7월에는 적은 강수량과 폭염으로 북한강 수계의 남조류 개체수가 증가하면서 팔당댐 수계 및 한강 본류까지 남조류 번식에 의한 녹조현상이 발생하여¹⁾ 연일 뉴스에 보도되기도 하였다. 여름철에 남조류의 번성이 진행되면 호소 표면에 Scum을 형성시켜 미관상 불쾌감을 불러 일으킨다. 남조류는 세포내 공기 포낭이 있어서 수표면을 부유하며 이로 인해 표층을 취수하는 정수장의 여과장해를 일으키기도 한다. 또한 수중에서 수직운동을 하기 때문에 중층이나 저층 취수를 하는 경우에도 정수장으로 유입되어 영향을 끼칠 수 있다.²⁾ 그리고 남조류는 geosmin이나 2MIB화합물에 의

한 흙냄새, 곰팡내, 풀냄새들을 야기시켜 수돗물에 냄새를 유발하는 원인이 되기도 하고, 일부 남조류에서는 독소를 생산하는 것으로 알려져 있어 수생태계 및 이 물을 음용수로 사용하는 가축들에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다.³⁾

1870년대에 호주에서는 남조류중 하나인 *Nodularia*의 대발생시 algal scum이 일어난 물을 마시거나 수영을 한 동물과 어류가 폐사하는 일이 발생했다.⁴⁾ 또 캐나다에서는 *Aphanizomenon flos-aquae*의 대발생이 일어난 저수지에서 4만 마리이상의 물새가 죽었으며, 이후 1981년 미국 Nevada 호수에서 피부질환 및 눈병발생, 1989년 영국 Staffordshire에서 *Microcystis aeruginosa*에 의한 폐렴 및 두통 발생 등 많은 나라에서 남조류 대발생이 직, 간접적으로 야생동물이나 가축, 심지어 사람에게까지 심각한 피해를 주고 있다.⁴⁾ 이에 따라 관련 국가나 정부의 조류발생 관리에 관한 노력

[†] Corresponding author E-mail: bhlee@ulsan.ac.kr Tel: 052-259-2279 Fax: 052-259-2629

들이 활발하게 이루어지고 있으며 특히 호주 New South Wales 주에서는 조류관리방안(Algal management Strategy)을 마련하였다.⁴⁾ 우리나라에서도 1996년에 처음으로 조류예보제를 실시해 오다가 2005년 2월 “수질환경보전법”을 개정하여 공포하면서 법적근거를 마련하여 조류발생 상황을 사전에 관계기관 및 관리기관들에 신속히 전파하고, 단계별 대응조치를 통해 조류발생으로 인한 피해를 최소화 하며 수돗물의 안전성을 확보하기 위해 노력하고 있다.

울산시의 주요 상수원인 회야호는 1986년 5월에 회야댐이 준공된 이후 형성된 인공호수로 연평균 수면적은 2.37 km², 유역면적은 127 km², 유효 저수용량은 1,770만 m³이다. 2008년부터 조류 경보제 발령 대상 호소로 지정되었고, 매년 여름~가을을 걸쳐 조류주의보 수준의 남조류가 발생하고 있으며, 특히 2009년 5월에 41일간 조류주의보가 발령되었다. 아직까지 우리나라에서는 남조류 독소에 의한 직접적인 피해가 보고된 바 없고, 국내수계에 대한 조사에서 남조류 독소의 농도가 낮은 편으로 보고되었으나,⁵⁾ 호소의 부영양화가 점점 심해지고 지구온난화로 인한 기온상승으로 인해 남조류가 크게 번성할 가능성이 점차 커지고 있으므로 이 종에 대한 연구의 필요성이 매우 중요하다.

따라서 본 연구에서는 상수원으로 이용되고 있는 회야호의 조류의 분포와 계절 변동을 파악하고, 특히 여름철에 대량으로 번식하며 조류독소를 생성 및 분비하는 남조류의 종류 및 우점도와 호소의 물리, 화학적 요인과의 관계를 살펴보았다. 또한 회야호의 용존 및 조체를 포함한 남조류 독성물질의 농도 분포를 조사하고, 수질환경과의 관련정도를 연구하였다.

2. 연구방법

2.1. 분석 대상

회야댐은 울산광역시의 주상수원으로 일일 27만 m³의 상

수원수를 공급하고 있는 상수원 전용 댐으로, 1994년 이후 갈수기 때마다 용수 부족으로 낙동강의 원동취수장에서 관로를 통해 일일 15만 m³의 낙동강 원수가 유입되고 있다. 회야호 및 시료채취위치를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 분석방법

주요 측정항목은 pH, 수온, 전기전도도, T-N, T-P, Chl-a, 조류종 및 개체수 등이며, 취수탑 표층수에 대해 2009년 1월부터 2012년 9월까지 매주 분석한 데이터를 월별 평균을 내어 이용하였다. pH와 수온은 pH meter (Horiba D-52, 일본)을 이용하여 현장 측정하였고, 전기전도도는 수질분석기(WHW 720, 한국)로 측정하였다. T-N, T-P, Chl-a 분석은 수질오염공정시험기준에 따라 실험을 행하였고 UV/Visible Spectrophotometer (Varian Cary 300, 호주)을 이용하여 분석하였다. 조류분석의 경우 수질오염공정시험기준에 따라 시료를 Lugol용액으로 고정하고 원심분리 후 적당한 농도로 농축한 후에 위상차현미경(Axiovert 135, Zeiss, 독일)을 이용하여 동정, 계수하였다. 그리고 평균기온, 월강수량 및 일조시간은 기상청의 방재기상정보 포털서비스 시스템(<http://metsky.kma.go.kr/>)에서 제공되는 데이터를 이용하였다.

조류독성 물질의 분석을 위해서 회야댐 하류의 통천마을 표층수, 방수로 표층수, 취수탑 표층수와 회야 정수장의 유입 원수 및 정수를 채수하여 고속액체크로마토그래프와 질량분석장치(LC-MS/MS)를 이용하여 분석하였다. 분석항목은 남조류 독소(Cyanotoxins) 중 Microcystin-LR, Microcystin-RR, Microcystin-YR, Microcystin-LA, Anatoxin-a이다.

2.3. 조류독성의 분석방법

2.3.1. 표준물질 및 시약

표준물질 Microcystin-LR, Microcystin-RR, Microcystin-YR, Microcystin-LA, Anatoxin-a (ENZO Life Science, Alexis-Bio-



Fig. 1. Sampling Sites of Hoeya reservoir.

Table 1. Chemical formular and molecular weight of target compounds

Compound name	CAS No.	Chemical formular	Molecular weight
Microcystin-LA	96108-79-9	C ₄₆ H ₆₇ N ₇ O ₁₂	910,06
Microcystin-LR	101043-37-2	C ₄₉ H ₇₄ N ₁₀ O ₁₂	995,17
Microcystin-RR	111755-37-4	C ₄₉ H ₇₅ N ₁₃ O ₁₂	1038,20
Microcystin-YR	101064-48-6	C ₅₂ H ₇₂ N ₁₀ O ₁₃	1045,19
Anatoxin-a	64285-06-9	C ₁₀ H ₁₅ NO	165,23

chemicals, Germany)는 구입하여 사용하였다. 이들 표준물질의 화학구조 및 분자량에 대한 정보는 Table 1에 요약하였다.

전처리 및 기기분석 시에 사용한 메탄올 및 아세트나이트릴 등은 미국 Merck사의 LC-MS급을 사용하였으며, 증류수는 미국 Millipore사의 Milli-Q을 통과한 3차 증류수를 사용하였다.

2.3.2. 표준용액 조제 및 검량곡선 작성

조류독소물질 혼합표준액은 구입한 표준품을 메탄올을 이용하여 Microcystin 500 µg/µL, anatoxin-a는 1,000 µg/µL가 되도록 조제 후 -20℃의 냉동고에 보관하여 사용하였다. 검량곡선 작성용 표준용액은 분석 감도를 고려하여 0.1~100 µg/L의 6단계 표준용액을 조제하여 사용하였다. 표준용액의 정량은 표준액 농도와 면적비에 따라 외부표준법에 의해 정량하였다.

2.3.3. 시료의 전처리

본 연구에 사용된 시료는 회야담 지점별 시료 및 원수를 사용하였으며, 정수는 회야 정수장 정수를 사용하였다.

2.3.3.1. 표층수, 원수여액 및 정수시료

시료는 채수 후 유리섬유필터인 GF/C (0.45 µm)를 이용하여 4 L를 여과 후, 수중에 용해되어있는 조류독소물질의 검출을 위해 미국 Waters사의 Sep-Pak Catridge C18 (500 mg)를 장착한 고상추출장치인 미국 Caliper LifeScience사의 AutoTrace SPE Workstation을 사용하여 정제, 농축하고 질소농축기 RapidVap (Labconco, USA)로 용매를 증발시켜 농축한 후, 메탄올로 용해하여 LC-MS/MS에서 분석하였다.

2.3.3.2. 표층수 및 원수의 조제시료

조류 조제 내에 포함된 조류독소물질의 분석을 위해 10 L의 시료를 망(seive, 공극 60 µm)으로 여과하여 걸러진 스크럼을 동결건조병에 담아 -20℃에 냉동 후, 진공동결건조기(일신 본디로, 한국)를 이용하여 동결건조시킨다. 동결건조가 끝난 시료는 무게를 측정하여 건조량을 계산하고, 5 V/V% 아세트산을 첨가하여 초음파 분쇄기로 조류세포를 파쇄한 후, 원심분리(1,600 × g, 10분, BeckMan Coulter, Allegra X-15 Centrifuge, Germany)하여 추출된 상등액을 여액과 같이 C18 Catridge와 고상추출장치를 통한 정제 및 질소농축기를 이용하여 농축하여 LC-MS/MS에서 분석하였다.

2.3.4. 기기분석

분석장비로 고속액체크로마토그래프는 Waters사의 ACQUITY Ultra Performance Liquid Chromatography와 질량분석장치는 Waters사의 Quattro Premeier XE (Triple-quadrupole mass spectrometer)를 사용하여 조류독소물질을 분석하였다. 대상물질 피크를 분리하기 위하여 사용한 칼럼은 Waters사의 BEH C18 (10.0 cm, 2.1 mm I.d., 1.7 µm)를 사용하였으며 이동상은 0.1%의 개미산을 포함한 아세트나이트릴과 정제수를 사용하였다. 질량분석장치 이온화 방식은 ESI (Electro Spray Ionization) Positive Mode를 이용하여 분석하였으며, 자세한 LC-MS/MS 분석조건은 아래 Table 2와 같다. 확정된 분석 조건을 이용한 조류독소물질 5종의 Mass Chromatogram을 확인한 결과 검출피크는 Anatoxin-a는 0.8분대, Microcystin-RR은 2.38분대, Microcystin-YR, LR은 각각 3.52, 3.72분대, LA는 4.55분대로 모두 5분 이내에 검출되었다. MRM parameter에 대해서 Table 3에 나타내었다.

Table 2. Summary of LC-MS/MS analytical conditions

Description	HPLC condition	Description	MS/Ms analytical condition
Instrument	Waters ACQUITY UPLC	Instrument	Waters Quattro Premier XE
Column	Waters BEH C18	Source temp.	120℃
Mobile phase	A: Acetonitrile/0.1% Formic acid	Desolvation temp	350℃
	B: Water/0.1% Formic acid	Con gas rate	50 L/hr
Gradient program	0,5 min A : B = 70 : 30	Desolvation gas rate	800 L/hr
	2,55 min A : B = 70 : 30		
	6,00 min A : B = 65 : 35		
	6,50 min A : B = 15 : 80		
	8,00 min A : B = 70 : 30		
Run time	8,00 min		
Flow rate	0,4 µL		

Table 3. MRM parameters for analytical Cyanotoxins

Compound name	RT (min)	Parent (m/z)	Daughter (m/z)	Dwell time (sec)	Cone voltage	Collision voltage
Anatoxin-a	0,80	166,043	131,007	0,2	25	16
			148,983	0,2	25	14
Microcystin-RR	2,38	519,918	126,979	0,2	42	42
			134,987	0,2	42	28
Microcystin-YR	3,52	523,420	135,000	0,1	18	14
			507,470	0,1	18	10
Microcystin-LR	3,72	995,585	127,000	0,1	78	86
			135,048	0,1	78	60
Microcystin-LA	4,55	910,659	135,048	0,2	40	60
			776,575	0,2	40	18

Table 4. Calibration of Cyanotoxins

Compounds	Conc range (µg/L)	y = aX + b	r ²
Anatoxin-a	0.1~100	y = 1.0264x - 0.7919	0.9983
Microcystin-RR	0.1~100	y = 1.0122x - 0.3417	0.9998
Microcystin-YR	0.1~100	y = 0.984x + 0.4697	0.9992
Microcystin-LR	0.1~100	y = 1.0071x - 0.8753	0.9994
Microcystin-LA	0.1~100	y = 1.0168x - 0.4916	0.9997

2.3.5. 직선성의 검토

조류독소 표준물질 5종에 대해 혼합표준용액 6개로 작성된 표준곡선을 측정된 결과, 표준용액 검량선이 Table 4와 같이 모두 r² = 0.998 이상을 보였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 회야호의 남조류 발생 특성

회야호에서의 조류 발생특성을 알아보기 위해 지난 4년간 발생한 우점 조류종을 월별로 Table 5에 나타내었다.

회야호에서는 수온이 낮은 12월에서 4월까지 규조류가 우점하다가 수온이 높아지면 녹조류, 남조류 순서로 우점종이 변화한다. 회야댐은 일일 27만 m³의 상수원수를 공급하고 있는 상수원 전용 댐으로, Table 6과 같이 1994년 이후 갈수기 때마다 용수 부족으로 낙동강의 원동취수장에서 관로를 통해 낙동강 원수가 유입되고 있다. 그런데 특히 초봄 낙동강 원수가 유입되는 갈수기에 규조류 개체수가 증가하는 현상을 보인다. 2009년 1~3월 유입된 낙동강원수에서는 최대 53,160 cells/mL의 *Stephanodiscus*가 관찰되었고, 2010년은 54,400~142,800 cells/mL, 2011년에는 7,800~18,760 cells/mL의 *Stephanodiscus*가 관찰되었는데 Table 5에서 나타냈듯이 규조류가 대변성한 것을 알 수 있다. 그러나 적절한 강우로 적정 댐수위가 유지되어 낙동강 원수의 유입이 거의 없었던 2012년 1~4월에는 규조류 중 *Stephanodiscus*가 아닌 *Cyclotella*가 우점종이었다(Table 5, 6). 이 사실로 볼

Table 5. Monthly dominant algae in surface at site 1

Month	2009	2010	2011	2012
Jan	<i>Stephanodiscus</i>	<i>Stephanodiscus</i>	<i>Aulacoseira</i>	<i>Aulacoseira</i>
Feb	<i>Stephanodiscus</i>	<i>Stephanodiscus</i>	<i>Stephanodiscus</i>	<i>Cyclotella</i>
Mar	<i>Stephanodiscus</i>	<i>Stephanodiscus</i>	<i>Stephanodiscus</i>	<i>Cyclotella</i>
Apr	<i>Stephanodiscus</i>	<i>Stephanodiscus</i>	<i>Synedra</i>	<i>Cyclotella</i>
May	<i>Phormidium</i>	<i>Chlamydomonas</i>	<i>Chlamydomonas</i>	<i>Endorina</i>
Jun	<i>Anabaena</i>	<i>Oocystis</i>	<i>Cyclotella</i>	<i>Cyclotella</i>
Jul	<i>Microcystis</i>	<i>Chlamydomonas</i>	<i>Aulacoseira</i>	<i>Hormidium</i>
Aug	<i>Microcystis</i>	<i>Microcystis</i>	<i>Anabaena</i>	<i>Microcystis</i>
Sep	<i>Anabaena</i>	<i>Microcystis</i>	<i>Anabaena</i>	<i>Microcystis</i>
Oct	<i>Microcystis</i>	<i>Microcystis</i>	<i>Aulacoseira</i>	-
Nov	<i>Aphanizomenon</i>	<i>Aulacoseira</i>	<i>Aulacoseira</i>	-
Dec	<i>Stephanodiscus</i>	<i>Stephanodiscus</i>	<i>Aulacoseira</i>	-

Table 6. Monthly amounts of influx from Nakdong river in the last 4 years (m³)

Month	2009	2010	2011	2012
Jan	3,706,046	7,346,170	5,709,505	0
Feb	1,558,436	3,572,079	4,052,568	1,069,810
Mar	4,861,142	0	876,782	880,970
Apr	4,551,383	0	4,664,900	0
May	3,460,962	0	0	0
Jun	315,718	0	0	0
Jul	0	0	0	0
Aug	0	0	0	0
Sep	0	0	0	0
Oct	2,710,351	0	0	0
Nov	4,018,930	1,596,100	0	0
Dec	7,723,434	6,955,624	0	0

Table 7. Water quality of Nakdong River introduced into Hoeya reservoir in the last 4 years

year	parameter statistics	COD	SS	T-N	T-P	Chl-a
		(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/m ³)
2009	Average	6.4	10.1	3.165	0.132	41.1
	Max.	9.5	17.6	4.932	0.178	147.4
	Min.	4.9	1.0	1.616	0.102	2.4
2010	Average	7.5	19.9	3.659	0.113	116.8
	Max.	9.8	28.2	4.368	0.151	222.5
	Min.	4.1	16.0	2.913	0.074	4.8
2011	Average	5.7	14.7	3.776	0.067	23.8
	Max.	6.2	19.6	5.708	0.080	48.9
	Min.	5.0	7.4	2.727	0.044	4.7
2012	Average	7.3	19.0	3.405	0.139	22.3
	Max.	9.2	26.0	4.201	0.216	49.4
	Min.	5.4	9.0	2.674	0.092	2.5

때 이전에 겨울에서 초봄에 우점하여 번성하였던 *Stephanodiscus*는 낙동강 원수에서 기원함을 알 수 있다.

그리고, 낙동강 원수의 유입이 1월에서 6월까지 계속되었던 2009년 5월부터 남조류가 번성하여 41일 동안 조류주의보가 발령하였다는 사실에서 회야호에 비해 상대적으로 수질이 좋지 않은(Table 7) 낙동강 원수의 유입이 회야호의 남조류 발생에도 상당한 기여를 한다고 보여진다.

지난 4년간의 회야댐의 취수탑의 표층수의 수질사항을 Table 8에 정리하였다. 매년 남조류가 처음 발생한 시기는 수온이 18.8~26.8℃로 매년 달라지는데 강수량이 많고 일조시간이 적을때 남조류 발생이 억제되는 것을 알 수 있다. 특히 조류주의보가 발령된 2009년 5월에는 T-P와 T-N의 농도가 다른 해에 비해 높았고, 일조시간이 길고, 평균 수온 역시 조금 높은 것을 알 수 있다. 영양염류인 인 농도의 증가와 일조량 증가, 그로 인한 수온 상승이 조류주의보 수준이상으로 남조류 개체수를 증가시킨 것으로 보인다. 남조류의 성장에 있어서 일사량은 중요한 요인으로 장마시기

Table 8. Average values of environmental parameters at the surface of Heoya reservoir at site 1 (2009.01-2012.09)

Date	Standing crops of algae (cells/mL)	Standing crops of Cyanobacteria (cells/mL)	T-P (mg/L)	T-N (mg/L)	Temp (°C)	Chl-A (mg/m ³)	pH	Cond. μmhos cm ⁻¹	N/P	Ave. of temp. (°C)	Monthly precipitation (mm)	Day-light hours (hr)
09-Jan	24680	0	0,054	2,511	3,8	83,5	9,0	496	46,5	1,5	14,7	204,6
09-Feb	22730	0	0,041	2,706	5,7	75,2	9,4	537	66,0	6,7	48,6	142,2
09-Mar	10047	0	0,060	2,872	10,2	46,1	9,2	564	47,9	8,8	35,0	195,2
09-Apr	4731	0	0,064	2,926	17,2	41,2	8,9	563	45,7	13,9	62,9	250,4
09-Mar	4727	2820	0,041	2,417	21,9	19,6	9,0	534	59,0	18,8	92,3	255,2
09-Jun	6492	2295	0,030	2,076	23,0	17,8	9,0	470	69,2	22,2	22,8	190,2
09-Jul	1737	318	0,039	1,617	24,2	18,0	7,8	223	41,5	23,3	450,7	91,5
09-Aug	6491	856	0,025	1,362	24,4	20,2	8,2	175	54,5	24,2	43,0	147,2
09-Sep	2265	1320	0,022	1,171	24,2	9,6	7,4	195	53,2	21,4	50,4	151,4
09-Oct	402	102	0,028	1,377	20,9	3,9	7,5	231	49,2	17,0	54,5	245,8
09-Dec	667	152	0,033	1,562	14,4	7,5	7,5	311	47,3	9,6	36,3	156,8
09-Nov	3584	0	0,040	1,923	8,5	25,1	8,2	385	48,1	3,9	16,1	210,4
10-Jan	33120	0	0,060	2,460	3,3	41,6	9,1	464	41,0	1,5	17,0	225,7
10-Feb	18120	0	0,063	2,795	3,9	43,2	9,0	488	44,4	4,4	108,0	142,6
10-Mar	6492	0	0,052	2,832	8,0	22,5	7,9	404	54,5	7,0	98,9	123,4
10-Apr	916	0	0,021	2,238	11,5	5,5	7,9	348	106,6	10,8	122,8	172,3
10-May	605	0	0,025	2,094	18,5	5,2	7,7	310	83,8	17,6	137,3	211,2
10-Jun	816	76	0,022	2,044	22,4	4,6	7,8	241	92,9	22,2	40,1	214
10-Jul	731	125	0,015	1,596	27,6	4,3	8,2	227	106,4	25,4	266,8	159,3
10-Aug	3242	2914	0,031	2,050	30,4	7,1	9,4	191	66,1	27,8	114,5	197,7
10-Sep	4839	2,733	0,039	1,301	26,4	17,5	8,3	174	33,4	22,7	182,0	172,3
10-Oct	1958	1538	0,031	1,631	21,0	10,3	7,9	175	52,6	16,6	38,5	179,7
10-Nov	1970	156	0,044	1,388	14,0	10,8	7,4	203	31,5	9,0	15,5	229,6
10-Dec	3560	0	0,048	1,869	7,7	32,6	7,8	276	38,9	3,3	30,2	203,7
11-Jan	4360	0	0,039	2,228	2,1	13,9	8,1	340	57,1	-1,9	10,5	237,7
11-Feb	7841	0	0,034	2,802	4,2	25,6	7,6	371	82,4	4,3	76,1	152,7
11-Mar	6692	0	0,017	2,409	8,2	17,8	8,1	371	141,7	6,7	18,5	272,6
11-Apr	2595	0	0,023	2,351	13,8	11,3	8,0	366	102,2	12,6	83,6	223,4
11-May	915	0	0,022	2,646	18,3	5,7	8,1	332	120,3	17,2	114,8	180,3
11-Jun	578	0	0,020	2,147	22,9	3,9	7,8	298	107,4	22,0	293,5	163,4
11-Jul	4256	290	0,028	1,848	26,1	18,8	8,6	160	66,0	25,2	284,8	160,5
11-Aug	3923	2410	0,023	1,744	26,7	12,9	8,5	171	75,8	25,3	71,0	127,2
11-Sep	756	400	0,022	1,101	25,3	14,2	7,8	193	50,0	21,8	96,5	172
11-Oct	404	148	0,019	1,257	21,2	5,2	7,7	204	66,2	21,8	71,0	196,4
11-Nov	365	0	0,031	1,334	16,0	8,3	7,6	226	43,0	15,8	93,9	128,2
11-Dec	255	0	0,035	1,585	9,1	2,2	7,6	247	45,3	3,2	19,0	210,6
12-Jan	391	0	0,025	1,544	4,1	1,5	7,9	258	61,8	1,6	74,2	195,3
12-Feb	1539	0	0,027	1,604	4,5	2,0	8,0	274	59,4	1,5	12,0	173,3
12-Mar	5013	0	0,043	1,916	7,5	4,1	8,3	290	44,6	7,5	103,2	179
12-Apr	1995	0	0,035	1,670	13,9	1,9	8,0	276	47,7	14,1	150,5	233,1
12-May	2281	0	0,021	1,487	19,9	1,6	8,2	221	70,8	18,4	38,1	225,4
12-Jun	538	0	0,028	1,603	21,4	1,5	8,2	223	57,3	31,2	76,4	135,9
12-Jul	1964	0	0,024	1,756	24,1	1,8	7,8	226	73,2	26,1	221,0	175,5
12-Aug	8327	6856	0,063	1,912	28,8	7,0	9,6	194	30,3	26,8	220,4	173,4
12-Sep	1795	890	0,048	1,259	27,0	6,1	8,5	168	26,2	21,1	392,6	186,6

Table 9. The correlation coefficients between each environmental parameters in Hoeya reservoir ($p < 0.05$)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1.000									
2	0.181	1.000								
3	-0.068	0.454	1.000							
4	0.483	-0.351	-0.487	1.000						
5	-0.121	0.596	0.582	-0.440	1.000					
6	0.489	0.553	0.486	0.030	0.547	1.000				
7	-0.163	0.510	0.834	-0.576	0.693	0.477	1.000			
8	-0.178	-0.658	0.301	0.038	-0.206	-0.158	0.079	1.000		
9	0.425	-0.383	-0.412	0.959	-0.417	0.056	-0.528	0.111	1.000	
10	0.133	-0.036	-0.180	0.520	-0.235	0.026	-0.341	0.001	0.513	1.000

- 1. Concentration of cyanobacteria (cells/mL)
- 2. T-N (mg/L)
- 3. T-P (mg/L)
- 4. Water temperature (°C)
- 5. Chl-a(mg/m³)
- 6. pH
- 7. Conductivity (µmhos/cm)
- 8. N/P Ratio
- 9. Temperature (°C)
- 10. Monthly precipitation (mm)

에 남조류의 성장이 정체되는 것은 수온뿐만 아니라 강우가 많아 일사량이 부족한 것과도 관련이 있다.⁶⁾

Table 9에는 지난 4년간의 회야호 수계의 수질항목간의 상관관계를 나타내었다. 조류개체수와 관련성이 있는 Chl-a 농도는 T-P, T-N 농도와 양의 상관관계를 나타냄을 보여준다. 수온이 낮은 겨울철에 급변성하는 규조류의 영향으로 수온과는 음의 상관관계를 나타내고 있다. 그러나 일반적으로 남조류인 *Microcystis*는 15°C 이상에서 생육이 가능하지만 25°C 이상에서 최대 성장률이 보이며, 남조류는 20°C 이상에서 대발생한다고 조사되어 있다.⁷⁾ 회야호에서도 역시 수온이 20°C 이상일 때 남조류 개체수가 늘어남을 발견

할 수 있다. 또한 pH 역시 남조류가 급격히 늘어나는 시기에는 9.0 이상으로 나타나 남조류의 대발생이 pH 상승을 유도한다고 생각된다. 반면, 회야호의 4년 동안의 T-N의 평균 농도의 범위는 1.101~2.926 mg/L, T-P의 평균 농도의 변화는 0.015~0.064 mg/L로 이미 부영양화단계이므로, 남조류 개체수는 영양염류보다는 수온과 pH에서 상대적으로 높은 양의 상관관계를 보였다.

따라서 부영양화단계인 회야호에서의 남조류 번식에는 대류식 폭기기의 가동으로 여름철 성층화된 심수층의 차가운 물을 순환시킴으로써 표층의 수온을 낮추어 주면 남조류 발생 저감에 도움이 될 것이다.

Fig. 2와 3에 2009년 1월부터 2012년 9월까지의 수질 자료를 월평균하여 그 변화를 나타내었다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 규조류의 개체수가 적었던 2012년을 제외하면 회야호에서는 수온과 Chl-a 농도가 강한 음의 상관관계를 나타낸다. 겨울에서 초봄 사이에 우점하는 규조류의 개체수가 남조류나 녹조류에 비해 월등히 많기 때문인 것으로 보인다 (Table 7, 8).

조류의 성장에 필요한 질소는 질산이온 및 암모늄이온의 형태이다. 부영양한 수역에서는 저부에서 생물유체가 분해되므로 암모니아의 회귀가 왕성하다. 남조류는 공기주머니를 이용하여 부상과 침강을 하므로 그 암모니아를 흡수하는데 유리하다.

특히 *Anabaena*와 *Aphanizomenon*은 질소고정 능력이 있는 이형세포를 가지고 있어서 질소영양염이 감소하는 시기에 성장에 매우 유리하다.⁶⁾ Fig. 3에서 보면 7월에서 11월 사이에 수중 T-N 농도가 감소하는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 질소영양염이 부족한 여름~가을에 남조류가 우점하게 되고, *Microcystis*가 최대로 번성한 이후 질소화합물이 부족해져 세포내 질소:탄소 비가 저하되면 *Anabaena*의 상대밀도가 상승하는 이유이다.

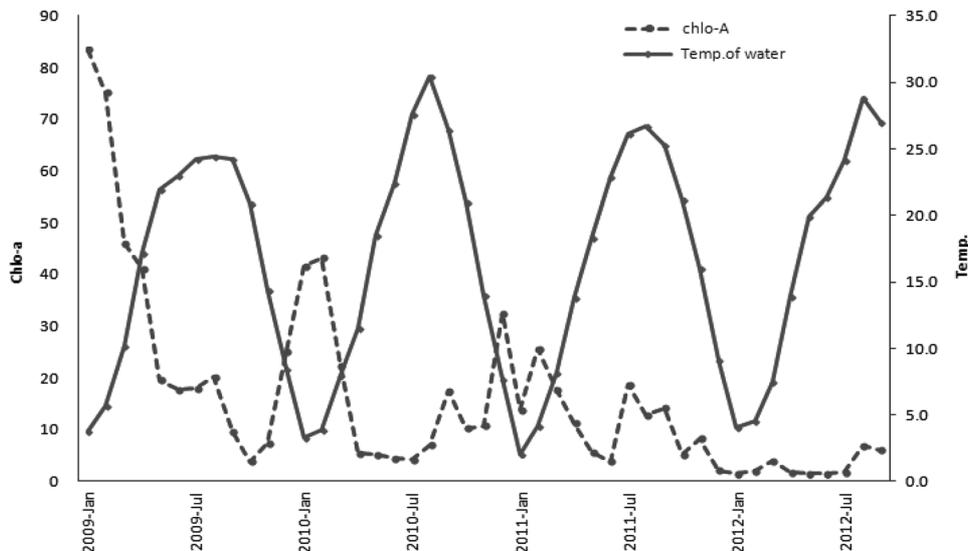


Fig. 2. The Seasonal variations of water temperature and Chl-a.

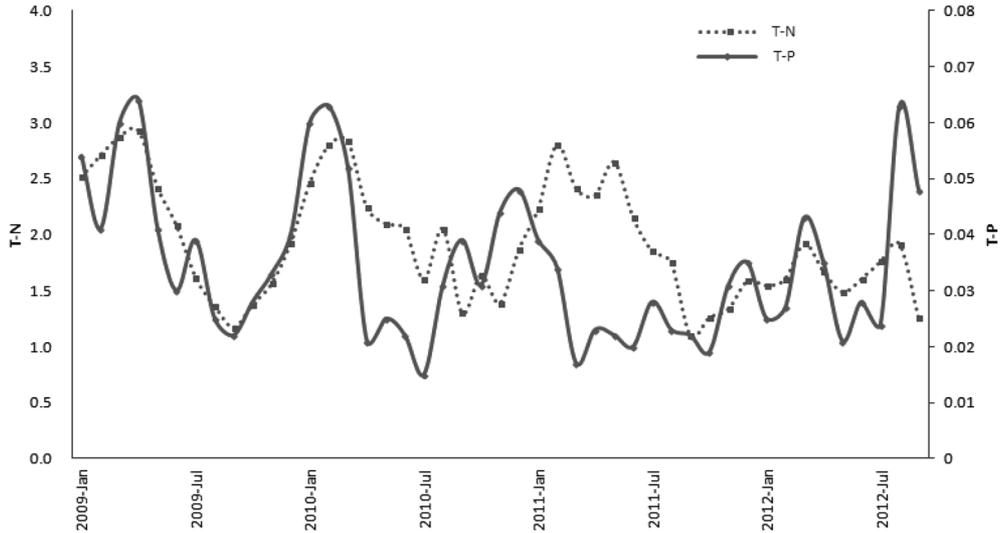


Fig. 3. The Seasonal variations of T-N and T-P.

3.2. 남조류 독소의 농도분포 특성

본 연구에서는 남조류가 처음 우점하여 발생한 2012년 7월 30일부터 남조류의 개체수가 급격히 줄어들고 규조류가 우점한 10월 15일까지 1~3주 간격으로 6회에 걸쳐 site1, site2, site3과 정수장으로 취수되는 원수와 처리된 정수를 채수하여 실험하였다. 이 시기 동안 DO는 8.0~14.5, pH는 7.5~10.5, 수온은 20.2~32.3의 변동범위를 나타내었고 조사 지점별 차이는 적었다. 그리고 T-N 농도는 site1에서 평균 1.590 mg/L, site2에서는 평균 1.463 mg/L, site3에서는 평균 1.967 mg/L로 측정되었으며, T-P 농도는 site1에서 평균 0.048 mg/L, site2에서 평균 0.050 mg/L, site3에서 평균 0.074

Table 10. Values of environmental parameters at site 1, 2, and 3 in 2012

Site/Parameters	30, Jul	8, Aug	20, Aug	3, Sep	24, Sep	15, Oct
DO (mg/L)	8,0	8,5	10,2	11,1	8,8	8,8
pH	9,4	9,4	10,5	9,2	9,4	7,9
Site 1 Temp. of water (°C)	28,8	28,2	30,4	27,0	22,5	20,4
T-N (mg/L)	1,525	1,672	2,777	1,262	0,977	1,324
T-P (mg/L)	0,048	0,051	0,091	0,046	0,043	0,011
DO (mg/L)	10,6	10,1	11,6	10,7	8,3	8,1
pH	10,0	10,0	10,2	9,1	8,4	7,7
Site 2 Temp. of water (°C)	31,8	29,7	30,6	27,3	21,3	20,3
T-N (mg/L)	1,052	1,422	2,375	1,291	1,320	1,319
T-P (mg/L)	0,029	0,060	0,109	0,038	0,038	0,029
DO (mg/L)	12,5	11,8	12,9	14,5	8,6	8,3
pH	9,9	10,0	9,8	9,5	7,5	7,7
Site 3 Temp. of water (°C)	32,3	30,9	30,4	22,1	21,8	20,2
T-N (mg/L)	1,466	4,457	1,196	1,319	1,763	1,601
T-P (mg/L)	0,078	0,174	0,058	0,059	0,048	0,030

Table 11. The standing crops of cyanobacteria (cells/mL)

Site/Cyanobacteria	30, Jul	8, Aug	20, Aug	3, Sep	24, Sep	15, Oct
Site 1 <i>Microcystis</i>	9,870	11,280	6,400	1,000	120	80
Site 1 <i>Anabaena</i>	150	230	350	260	80	40
Site 1 <i>Oscillatoria</i>	150	120	80	180	80	10
Site 2 <i>Microcystis</i>	7,800	6,730	3,400	1,200	0	0
Site 2 <i>Anabaena</i>	320	210	480	280	0	0
Site 2 <i>Oscillatoria</i>	180	120	80	180	0	0
Site 3 <i>Microcystis</i>	7,800	10,200	3,200	1,100	540	400
Site 3 <i>Anabaena</i>	180	350	450	320	320	280
Site 3 <i>Oscillatoria</i>	120	180	150	220	180	120

mg/L로 측정되어 일반적인 부영양화단계의 조건(0.20 mg/L for T-N, 0.020 mg/L for T-P)을 초과함을 확인할 수 있었다 (Table 10).

Table 11에서 볼 수 있는 것과 같이 연구기간 동안 회야호에서 발생한 남조류는 *Microcystis*, *Anabaena*, *Oscillatoria* 였고, 세 종류 모두 남조류 독소(Cyanotoxins)를 생성하는 조류종이다. 그 중 *Microcystis* 의 개체수가 최소 41%에서 최대 94%를 차지하였고, *Anabaena*와 *Oscillatoria*의 순으로 존재하였다. *Microcystis*의 수가 크게 늘었다가 줄어들 때 *Anabaena*의 개체수가 늘어나는 경향성을 보이는데, 이것은 질소를 고정하는 이형세포를 가진 *Anabaena*가 *Microcystis*의 대번성 이후 질소영양염이 부족한 환경에서 성장이 유리함과 관련있어 보인다. 이 시기의 수온과 남조류 개체수의 유의성 검정결과, 남조류 개체수는 수온과 양의 상관관계임을 다시 확인할 수 있었다(Fig. 4).

이 연구에서는 물속에 용존되어 있는 Cyanotoxins의 농도와 조체의 Cyanotoxins의 농도를 분석한 다음, 시료 단위 부피당 농도로 환산한 뒤 그 둘을 합하여 총 Cyanotoxins의 농도를 구하였다. 먼저 수체내 용존된 Cyanotoxins의 분포 특성을 살펴보면 Fig. 5에서와 같이 취수탑 표층지점을 제

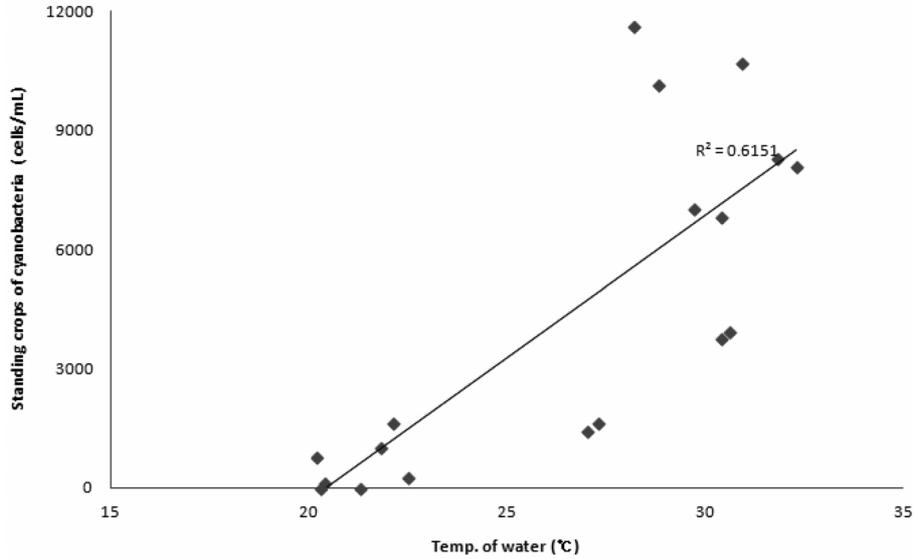


Fig. 4. The correlations between water temperature & standing crops of cyanobacteria.

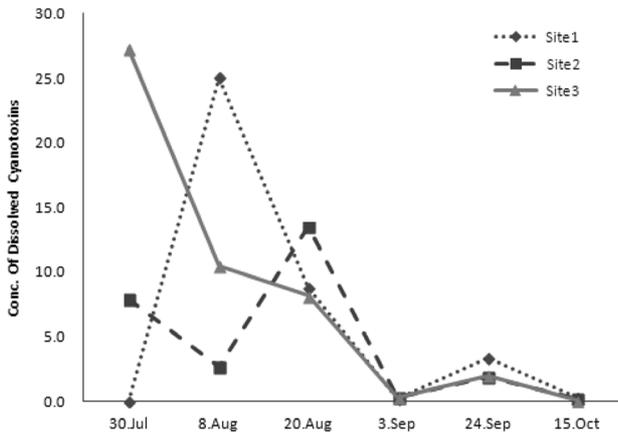


Fig. 5. Concentration variations of dissolved Cyanotoxins at surface areas.

외하고는 남조류 발생초기에 높은 경향을 보인다. 이것은 대형 군체를 만들어 동물성 플랑크톤에 의해 직접 먹힐 가능성을 줄이고 독소를 생성해서 다른 조류에 비해 우점할 수 있는 남조류의 특성에서 기인하는 것으로 보인다.⁶⁾

회야호에 대한 이번 연구에서는 Microcystin-LR (MC-LR) 와 Microcystin-RR (MC-RR)이 주로 검출되었으며 MC-LR의 농도는 최대 424 ng/L, MC-RR은 최대 117 ng/L로 검출되었다. 먹는물 기준에는 못 미치는 농도로 검출되기는 했으나 Microcystins중 가장 독성이 강하다고 알려진 MC-LR의 농도가 높았다. MC-RR만 검출되었던 소양호⁸⁾나, MC-RR의 농도가 가장 높았던 낙동강 하류 수계에 대한 연구⁷⁾와는 다른 회야호만의 특징으로 보여진다. 그러나 기후나 환경요인의 변화에 따라 녹조현상의 종조성이나 독소량은 크게 변화하기도 한다.

연구기간 동안 6차례의 분석결과로 계산한 남조류종과의 상관관계(Table 12)에서는 MC-LR과 Anatoxin-a의 경우는 *Microcystis*보다는 *Anabaena*와 유의한 상관관계를 보인다.

Table 12. Correlation coefficients between concentration of Cyanotoxins and cyanobacteria genus ($p < 0.05$)

Cyano-bacteria	MC-LR	MC-RR	MC-YR	MC-LA	Total-MC	Anatoxin-a
<i>Microcystis</i> (cells/mL)	0,246	0,564	0,787	-0,097	0,381	0,390
<i>Anabaena</i> (cells/mL)	0,577	0,015	0,033	-0,012	0,563	0,727
<i>Oscillatoria</i> (cells/mL)	0,093	0,141	0,211	-0,468	0,126	0,118

하지만 *Microcystis*에 비해 개체수가 월등히 적은 *Anabaena* 와 Cyanotoxins 농도사이에 유의성이 있다고 보기는 어려우므로 Cyanotoxin의 농도가 증가하는 시기와 감소하는 시기로 나누어 유의성을 검토해 보았다. 증가시기에는 유의미한 상관관계를 발견할 수 없었지만 감소하는 시기에서는 유의미한 상관관계를 발견할 수 있었다.

Table 13은 Cyanotoxins의 농도가 감소하는 시기 동안의 (30.Aug.~15.Oct.) 분석결과로 나타낸 상관관계이다. Table 12와 달리 MC-LR, MC-RR, MC-YR 등의 농도가 *Microcystis*의 현존량과 높은 양의 상관관계를 가지는 것을 알 수 있다. 따라서 *Microcystis*의 농도가 증가하는 시기에는 그 농

Table 13. Correlation coefficients between concentrations of Cyanotoxins and Cyanobacteria genus during decreasing phase ($p < 0,05$)

Cyano-bacteria	MC-LR	MC-RR	MC-YR	MC-LA	total-MC	Anatoxin-a
<i>Microcystis</i> (cells/mL)	0,849	0,659	0,891	0,347	0,849	0,712
<i>Anabaena</i> (cells/mL)	0,655	0,550	0,675	0,101	0,655	0,733
<i>Oscillatoria</i> (cells/mL)	0,145	-0,139	0,079	-0,462	0,144	0,079

Table 14. Correlation coefficients between environmental parameters and concentration of Cyanotoxins ($p < 0.05$)

Water parameters	MC-LR	MC-RR	MC-YR	MC-LA	total-MC	Anatoxin-a
pH	0,640	0,407	0,516	0,105	0,722	0,648
Temp. of water	0,606	0,485	0,653	0,123	0,709	0,648
DO	0,406	0,180	0,142	-0,143	0,436	0,478
TP	0,508	0,399	0,433	0,076	0,590	0,519
TN	0,366	0,269	0,288	-0,029	0,420	0,338
n/p ratio	-0,368	-0,252	-0,317	-0,103	-0,420	-0,355
Chlo-a	-0,104	0,274	0,211	-0,245	-0,036	0,024
Standing crops of algae (cells/mL)	0,185	0,564	0,740	-0,169	0,321	0,366

도가 *Microcystis*의 현존량 이외의 다른 환경요인의 영향을 받을 수 있으나 농도가 감소하는 시기에는 *Microcystis*의 현존량이 *Microcystins*의 농도에 가장 직접적인 영향을 미치는 요인임을 알 수 있었다. 최⁷⁾의 연구에서도 같은 결과를 찾아볼 수 있었다.

Cyanotoxins에 대한 여러 연구에서 다양한 보고가 되고 있다. 과영양화된 Mona Lake에서의 연구에서는 남조류 개체수와 *Microcystins* 농도가 T-P와 양의 상관관계를 가진다고 보고되었고,⁹⁾ 싱가포르의 열대 저수지에 대한 연구에서는 T-N, pH, DO와 *Microcystins* 농도가 양의 상관관계를 가진다고 보고하였다.¹⁰⁾ Lake Taiho에서의 연구에서는 독성 *Microcystis*가 T-P와 관계가 있고 T-N과는 역의 상관관계를 가진다는 보고도 있고¹¹⁾, 대청호에서는 *Microcystins*의 농도가 Cho-a농도와 높은 상관관계를 가진다고 보고하였다.¹²⁾

Table 14에서와 같이 이 연구에서는 Cyanotoxins 농도는 수온, pH 및 T-P와 강한 양의 상관관계를 보였다. 하지만 전체적으로 Cyanotoxins의 농도가 낮고, 조사연구가 이루어진 2012년은 예년에 비해 남조류 발생기간이 짧았기 때문에 지속적인 모니터링과 추가 연구가 필요하다.

취수탑에서 취수되어 정수장으로 유입되는 원수에서의 Cyanotoxins을 조사한 결과 최고 농도는 MC-LR이 128 ng/L, MC-RR이 58 ng/L, MC-YR이 10 ng/L로 먹는물 기준 1,000 ng/L에도 크게 못미치는 수준이었다. 이것은 2012년에는 많은 강우와 늦더위가 사라진 기후덕분에 남조류가 급변성하지 않았고 발생기간이 짧았기 때문으로 보여진다. 그리고 Fig. 6을 보면 취수탑 표층과 유입 원수간의 Cyanotoxins 농도의 차이가 나타나는데, 이것은 공기주머니를 가지고 있어 조건에 따라 부유하거나 침강할 수 있는 남조류의 특성과 관계가 있다. 그리고 회야호의 취수구는 26 M와 20 M 두 지점에 있어 남조류 발생시 조류유입과 냄새물질 유입을 최소화하기 위해 취수구를 변경하는데 취수구 위치 변경으로 인한 차이도 있다. 그러므로 향후 지속적인 모니터링도 필요하지만, 수심별, 시간대별 조류 농도의 변화와 냄새물질 및 조류독성물질의 분포로 조사하여 그 관계를 규명하여 정수장 취수구 운영에 활용한다면 정수공정처리 이전에 독성물질이나 냄새물질의 유입을 최소화할 수 있어 더

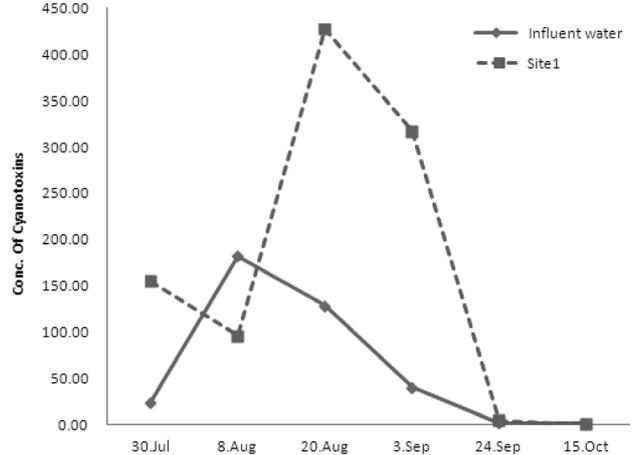


Fig. 6. The variations of Concentration of Cyanotoxins in surface water of site1 and influent water to water treatment plant.

원활한 공정운영이 가능할 것이다.

이번 조사에서 정수장으로 유입되는 원수에서는 Anatoxin-a는 검출되지 않았고 총 *Microcystins*의 농도가 최대 0.182 µg/L가 검출되었다. 그리고 정수에서는 모두 검출되지 않았다. *Microcystins*은 실온에서 방치하여도 거의 분해되지 않고, 수용액을 50°C로 수일간 방치하여도 거의 분해되지 않을 정도로 안정하다고 알려져 있다. 그러므로 정수에서 검출되지 않음으로 보아 *Microcystins*의 제거가 정수처리 공정 중에 일어났음을 알 수 있다.

여러 연구에서 기존의 응집-여과-염소처리의 정수처리공정에서는 Cyanotoxins가 쉽게 처리되지 않으며 그 제거율도 일정하지 않지만, 오존 산화와 활성탄처리는 기존 정수처리와는 달리 *Microcystins*의 처리에 가장 적합하다고 보고되었다.¹³⁾ 회야정수 처리장은 중오존시설과 활성탄여과시설의 고도처리시설을 갖추고 있으므로 독성조류의 처리가 가능할 것으로 보인다. 그렇지만 기상이변이 잦은 만큼 언제든지 남조류 대발생과 고농도의 독성발생의 가능성이 존재하므로 수심별 조류 독성의 거동과 정수 처리과정에서의 공정별 처리효율에 대한 연구가 필요하다.

4. 결론

상수원을 사용되고 있는 회야호에서는 겨울철엔 규조류, 여름철엔 남조류가 주로 우점한다. 조류의 번성인자는 영양염류인 총인, 총질소 농도이지만 회야호의 경우 갈수기시댐의 수위 유지를 위해 공급되는 낙동강 원수의 유입량과 수질이 변수가 되기도 한다. 여름에서 초가을 사이에 주로 번성하는 남조류 우점종은 주로 *Microcystis*와 *Anabaena*로 두 종류 모두 이취미와 독성물질을 생산하는 대표종이다.

2012년 남조류가 발생한 기간 동안 이루어진 6차례의 조사에서 회야호에서 발생한 남조류종은 *Microcystis*, *Anabaena*, *Oscillatoria*였고, 그 중 *Microcystis*의 개체수가 최소 41%에

서 최대 94%를 차지하였다. 남조류 독소 시험결과에서는 MC-LR, MC-RR이 검출되었고, MC-LR의 최대농도는 424 ng/L, MC-RR의 최대농도는 117 ng/L로 먹는물 기준에도 못 미치는 적은 농도였다. MC-RR의 농도가 가장 높게 나왔던 국내수계에서 이루어진 다른 연구들에서와 달리 회야 호에서는 MC-LR이 가장 높은 검출량을 보였다. 이는 기후나 환경요인에 따라 종조성이나 독소량이 크게 변화하는 남조류의 특성상 지속적인 모니터링으로 확인할 필요성이 있다.

용존된 Cyanotoxins의 농도는 발생초기에 높았고, 조체속 Cyanotoxins의 농도는 남조류의 개체수가 감소하는 시기에 최대가 되었다가 낮아지는 경향성을 보였다. 그러므로 남조류 발생에 따른 조류 경보가 발령된다면 남조류 개체수가 줄어드는 시기 이후에 오히려 조류독소에 대한 모니터링을 강화해야 할 것으로 판단된다.

KSEE

참고문헌

1. Environmental Ministry, "Water treatment policy of major water sources due to algal bloom,"(2012.8).
2. National Institute of Environmental Research, "Mechanisms of Cyanobacterial toxins generation and their decay,"(2007).
3. Lee, J. A., Lee, S. Y. and Pyo, D. J., "Quantitative Analysis of Microcystins, Cyanobacterial Toxins in Soyang Lake," *J. Kor. Chem. Soc.*, **46**(6), 535~539(2002).
4. Suh, M.-Y., Kim, B.-H. and Han, M.-S., "Cyanobacterial Bloom and Microcystin-LR in Eutrophic Waters," *Kor. J. Sanitation*, **20**(2), 1~11(2005).
5. Kim, B. C., Kim, H. S. and Yu, M. C., "Distribution of Cyanobacterial toxin occurring in Korean Lakes," *Kor. Water Qual. Conservation Assoc. Proc. Spring Conference*, 141~144(1998).
6. Kim, B.-C., Kim, E.-K., Pyo, D. J., Park, H.-D. and Heo, W.-M., "Toxic Cyanobacterial Blooms in Korean Lakes," Dong Hwa Technology,(1999).
7. Choi, A. R., Oh, H.-M. and Lee, J. A., "Ecological Study on the Toxic Microcystis in downstream of the Nakdong River," *Algae*, **17**(3), 171~185(2002).
8. Lee, I. J., Lee, C. G., Heo, S. N. and Lee, J. G., "Analysis of anatoxin-a in aqueous and cyanobacterial samples from Korean lakes by liquid chromatography with fluorescence detection," *Anal. Sci. Technol.*, **24**(8), 225~230(2011).
9. Xie, L. et al., "The role of environmental parameters in the structure of phytoplankton assemblages and cyanobacteria toxins in two hypereutrophic lakes," *Hydrobiologia*, **691**, 255~268(2012).
10. Te, S. H. and Gin, K. Y.-H., "The dynamics of cyanobacteria and microcystin production in a tropical reservoir of Singapore," *Harmful Algae*, **10**, 319~329(2011).
11. Li, D. et al. "Quantification of microcystin-producing and non-microcystin producing *Microcystis* populations during the 2009 and 2010 blooms in Lake Taihu using quantitative real-time PCR," *J. Environ. Sci.*, **24**(2), 284~290(2012).
12. Oh, H. M., Lee, S. J., Kim, J. H., Kim, H. S. and Yoon, B. D., "Seasonal Variation and Indirect Monitoring of Microcystin Concentrations in Daechung reservoir, Korea," *Appl. Environ. Microbiol.*, **67**(4), 1484~1489(2001).
13. Kim, H. C. and Choi, I. W., "Analysis of Neurotoxins, Anatoxin-a, Saxitoxin in Algae Cultured and Algae in Dam Reservoir and its Treatment," *J. Environ. Sanitary Eng.*, **23**(4), 37~44(2008).