# 식물-광물 혼합제가 부영양 수체의 수질, 플랑크톤 및 microcystin-LR에 미치는 영향

김백호·이주환·박채홍·권대률·박혜진·문병천<sup>1</sup>·문병진<sup>1</sup> 최인철<sup>2</sup>·김난영·민한나·박명환·황순진\*

건국대학교 환경과학과, 1(주)엠씨이코리아, 2서울시 상수도연구소

Effects of Plant-mineral Composites (PMC) on the Water Quality, Plankton Community and Microcystin-LR in Eutrophic Waters. *Kim, Baik-Ho, Ju-Hwan Lee, Chae-Hong Park, Dae-Yul Kwon, Hye-Jin Park, Byeong-Cheon Mun*<sup>1</sup>, *Byeong-Jin Mun*<sup>1</sup>, *In-Chel Choi*<sup>2</sup>, *Nan-Young Kim, Han-Na Min, Myung-Hwan Park and Soon-Jin Hwang\** (Department of Environmental Science, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea; <sup>1</sup>MCE Korea Co., Seongnam-si, Gyeonggi 463-712, Korea; <sup>2</sup>Waterworks Research Institute, Seoul Metropolitan Government, Seoul 143-820, Korea)

We examined two reservoirs (Inkyung res. and Joongang res.) and two streams (Kyungan str. and Jecheon str.), all of which were eutrophic, during the 2010 warm season, to evaluate the water quality improvement activity (WQIA) of plant-mineral composite (PMC), which was previously developed to control suspended solids, including cyanobacterial bloom (Kim et al., 2010). We simultaneously measured both solid (S-MCLR) and dissolved microcystin-LR (D-MCLR), before and after PMC treatment, in the Joongang reservoir. Taking water body size and volume into account, we conducted the whole-scale experiment in the Inkyung reservoir, and mesocosm-scale experiments in the other three systems. The WQIAs of PMC were found to be comparatively high in SS ( $70 \sim 81\%$ ), TP ( $75 \sim 91\%$ ), BOD ( $65 \sim 91\%$ ), Chl-a ( $88 \sim 98\%$ ), phytoplankton ( $84 \sim 92\%$ ) and zooplankton ( $68 \sim 88\%$ ), except for the Kyungan stream, which was below 45% in all parameters. After PMC treatment, the concentrations of both S-MCLR (47%) and D-MCLR (96%) decreased within two days, suggesting a mitigation possibility of hazardous chemicals such as agrochemicals and endocrine disrupters in the aquatic ecosystem. Our results collectively indicate that PMC is a useful agent to control suspended solids, including nuisance cyanobacterial bloom and their exudates, in an undisturbed water system with a long residence time.

Key words: plant-mineral composite, water quality improvement, phytoplankton, zooplankton, microcystin LR

서 론

양한 종류의 화학제나 생물제재의 개발이 활발하지만 (Reyssac and Pletikisic, 1990; Yamamoto *et al.*, 1998; Sigee *et al.*, 1999; Choi *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2008; Park *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2011), 이들은 공통적으로 반복된

최근 남조류(Microcystis aeruginosa) 제어를 위한 다

<sup>\*</sup> Corresponding author: Tel: 02) 452-3749, Fax: 02) 452-3749, E-mail: sjhwang@konkuk.ac.kr

처리 및 적용 후 관리 부재 등의 단점을 가지고 있다. Kim et al. (2005)은 살조세균 처리시 남조류 밀도는 감소하지만 수중내 용존성 독소량은 증가한다고 보고하였다. 지금까지 microcystin은 70여종의 유도체가 알려져 있으며 가장 강한 독성을 가지고 있는 microcystin-LR (Choi et al., 1997; Chorus and Bartram, 1999; Brittain et al., 2000)은 pH, 온도, 효소 등에 분해되기 어려워 6NHCl, TFA 등 강산으로 제어가 가능하다 (Harada et al., 1991, 1996).

육상 또는 수중에 서식하는 고등식물이 가지고 있는 다양한 allelochemical (Rice, 1984; Einhellig, 1995)과 응 집력과 살균력이 뛰어난 광물들의 남조류(유기물) 제어 능에 대해서는 이미 잘 알려져 왔다(Na et al., 1998; Kim and Kang, 2000; Gam et al., 2003; Yun et al., 2003). 최 근 저자들은 부영양 저수지의 조류제어를 위하여 국내산 식물 (Camellia sinensis, Quercus acutissima, and Castanea crenata) 및 광물 (minerals loess, quartz porphyry, zeolite) 또는 이들을 혼합한 식물-광물 복합체 (plantmineral composite; PMC)의 조류성장 억제능을 비교한 바 있으며 (Kim et al., 2010), 부영양 저수지 표층수를 대 상으로 PMC 처리농도, 빛, 수온, pH, 수심, 조류종 등에 대 한 최적화 실험을 시도한 바 있다(Lee et al., 2011). 결과 에 의하면, PMC는 첫째, 별도의 장치나 처리시설 없이 수중에 살포함으로써 0.05 mL L-1의 낮은 농도에서도 남 조를 포함한 부유물질을 효과적으로 응집-부상시키고, 특 히, 수온 20~30°C, pH 7~9, 광도 16~1,400 µmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, 수심 1 m 이하, 남조류가 우점하는 수체에 적합한 것으로 밝혀졌다. 그러나 PMC를 현장조건에 적용한 사례는 많 지 않으며 특히 남조류(독소를 발생하는) 밀도가 높은 수 체에 적용할 경우 조류독소의 변화 등에 대한 연구사례 는 매우 빈약하다.

본 연구는 계속된 실험의 하나로 기 개발된 천연물질 혼합제의 현장 적용성을 평가하기 위하여 실험대상 수계로서 남조류와 규조류 발생이 심한 하천(경안천, 제천천)과 저수지(인경저수지, 중앙저수지)등을 선정하였다. 현재 경안천과 제천천은 주변 도시의 음용수원으로 이용되고 있으며, 인경저수지와 중앙저수지는 농업용수와 레크레이션 등으로 이용되고 있다. 오늘날 많은 연구자들과 세계보건기구 (WHO)에서 제안하고 있는 음용수에 대한조류독소(microcystin)의 기준농도는 공통적으로 1 μg L<sup>-1</sup>이지만 (WHO, 1998; Figueiredo et al., 2004; Hoeger et al., 2004; Chorus, 2005; Vardaka et al., 2005), 호주 1.3 μg L<sup>-1</sup> in Australia (NHMRC, 2004), 캐나다 1.5 μg L<sup>-1</sup> (HC, 2002)은 약간 높으며, 물놀이나 여가활동에 대한 기준은

WHO, 독일, 호주 등에서 각각  $20\sim100$ , >100, >10  $\mu g$   $L^{-1}$  등으로 차이가 심하다 (WHO, 2003; Wood *et al.*, 2006).

본 연구에서는 수체의 크기와 수질을 고려하여 3개 장소는 소형 메조코즘을 설치하고, 나머지 인경저수지는 저수지 전체를 대상으로 동일한 농도(PMC,  $0.5 \, \text{mL L}^{-1}$ )를 처리한 다음,  $1 \sim 2$ 일 동안 수질개선 효과를 각각 조사하였다. 한편 유독성 남조 *Microcystis aeruginosa* 밀도가높았던 중앙저수지에서는 PMC 처리 전후의 용존성 및조체성 조류독소의 변화를 동시에 조사하였다.

# 재료 및 방법

# 1. 실험장소

실험은 수체가 작은 인경저수지는 저수지 전체를 실험 대상으로 하였으며 경안천, 중앙저수지 및 제천천과 같이 대형 수체에서는 연안 부근에 메조코즘을 설치하여 실시 하였다 (Table 1). 인경저수지는 주변이 도로와 관상수로 둘러 싸인 공원연못으로 뚜렷한 오염원은 없지만 체류시 간이 길고 관상용 잉어, 향어 등 어류가 서식하고 있으 며, 항상 조류밀도가 높다. 경안천은 하류(광주시 퇴촌면) 로서 주변에 소도시와 농경지가 분포하며, 강우시 많은 유기물이 유입되고 있다. 수심이 낮아 수생식물(마름, 연) 이 풍부하며 잉어, 베스 등이 서식하고 있다. 중앙저수지 는 농업용 저수지로서 수생식물(마름)이 저수지 전체에 번성하고, 잉어, 붕어, 백년어 등이 서식하고 있으며, 매년 남조류 발생이 일어나고 있다. 제천천은 남한강(충주호) 의 유입하천으로 주변은 산으로 둘러 싸여 있으나 유역 에 크고 작은 체육 및 위락 시설(유원지)가 설치되어 있 으며 붕어, 잉어, 베스 등이 서식하고 매년 남조류 발생이 일어나고 있다(YTN, 2009).

### 2. 실험디자인

인경저수지를 제외한 나머지 장소에서는 수심이 얕고 빛이 제한되지 않은 지점을 선정하여 메조코즘을 설치하고, 물막이용 펜스(테프론)의 아래 부분에 추를 매달아바닥에 충분하게 밀착시켰다. PMC 처리는 Lee et al. (2010)의 방법에 따라 모든 장소에서 동일하게 0.5 mg L<sup>-1</sup>로 처리하였다. 먼저 PMC 원액(10 g L<sup>-1</sup>)을 수돗물과 혼합하여 최종농도를 0.5 mg L<sup>-1</sup>되도록 분무용 분사기를이용하여 선박 또는 메조코즘 가장자리에서 살포하였다. PMC 처리 후 응집부상된 부유물질은 송풍기나 수거용

**Table 1.** Experimental conditions and designs for four reservoirs. All PMC-treatment experiments were conducted in 2010.

Characters	IKR*	KAS**	JAR**	JCS**
Location	37° 26′ 57″N 126° 39′ 20″E	37° 29′ 18″N 127° 18′ 23″E	37° 24′ 09″N 127° 13′ 04″E	37° 04′ 14″N 128° 01′ 48″E
Water type	whole reservoir	mesocosm	mesocosm	mesocosm
Surface area (m²)	$3,600$ (ca. $60 \times 60$ m)	$600 (20 \times 30 \mathrm{m})$	$200 (10 \times 20 \text{ m})$	$300 (15 \times 20 \text{ m})$
Mean depth (m)	0.70	1.00	2.00	1.30
Volume (m³)	ca. 2,520	600	400	420
Temperature (°C)	12.5	25.1	22.6	19.7
Experiment periods (d)	6 April	3 June	7 September	12 October

IKR: Inkyung reservoir, KAS: Kyungan stream, JAR: Joongang reservoir, JCS: Jecheon stream.

PMC: plant-mineral composite (concentration,  $0.5 \text{ mg L}^{-1}$ ), which was first developed by Kim  $et\ al.\ (2010)$ .

그물을 이용하여 한쪽 방향으로 모은 다음 흡입기를 이용하여 수집포에 넣고 여과된 물은 다시 환원하였다. PMC 처리 전후의 수질변화를 비교하기 위하여 각 수체별 2개 장소에서 처리 1일전과 처리 후 2일간 환경요인 (수온, pH, 용존산소, 전기전도도, 투명도, 질소, 인, Chl-a, SS, BOD)과 생물요인 (동물, 식물플랑크톤)을 각각 분석하였다. 환경요인 중 현장에서 야외용 측정기로 측정하기 어려운 항목들은 Van-dorn 채수기로 채수한 다음 아이스박스에 넣고 곧바로 실험실로 운반하였다. 한편, PMC 처리에 따른 조류독소의 변화를 파악하기 위하여, 중앙저수지에 메조코즘을 설치하고 PMC를 처리한 다음, 2개 지점에서 조체성 (S-MCLR)과 용존성 독소 (D-MCLR)째 처리 전(-1일), 처리 후 1일 (+1일), 처리 후 2일 (+2일) 각 조사하였다.

#### 3. 환경 및 생물요인 분석

환경요인은 수온, 용존산소, pH, 전기전도도, 탁도 Portable multi-parameter (YSI 600QS-O-M, YSI Inc., USA)로 직접 측정하였고 나머지 항목은 채수후 실험실로 운반하여 분석하였다. 환경요인 분석은 전체적으로 Standard method (APHA, 2001)에 따랐으며 Chl-a는 채취한시료를 GF/F filter (Whatman Inc., England)로 여과하여90% 아세톤을 넣어 24시간 동안 냉암소에서 추출한 후20분간 원심분리기로 분리한 다음 상층액의 흡광도를 측정하여 계산하였다. SS는 미리 100°C dry oven (OF-11, JEIO Tech Inc.)에서 건조하여 무게를 잰 GF/C filter를이용하여 일정량의 시료를 여과하고 다시 100°C dry oven에서 24시간 건조시킨 후 측정한 무게의 차이를 계산하였다. 한편 BOD는 Winkler법에 따라 채수한 시료를 BOD병에 넣고 20°C incubator에서 5일 동안 암조건에서 배

양하여 채수 당일 고정한 시료와의  $O_2$  농도의 차이를 이용하여 계산하였다. 질소-인 계열의 영양물질은  $NO_2$ -N은 phenate법,  $NH_4$ -N은 colorimetric법,  $NO_3$ -N과 TN은 cadmium reduction법,  $PO_4$ -P는 ascorbic acid법, TP는 persulfate 분해 후 용존무기인 측정법으로 각각 측정하였다 (APHA, 2001).

생물요인은 동물 및 식물플랑크톤 현장에서 채집한 시료를 고정하여 실험실로 운반하여 분석하였다. 식물플랑크톤은 Van-Dorn 채수기로 채수한 다음 Lugol 액으로고정한 다음 실험실로 옮겨 12시간 이상 침전시킨 다음 정량분석을 위해 고정된 시료 중 1 mL를 Sedgwick-Rafter Chamber에 넣고 3분 이상 안정시킨 후 도립현미경을 이용하여 계수하였다. 식물플랑크톤의 동정은 광학현미경을 이용하여 종 수준까지 하였고, 미동정종에 대해서는 sp.로 처리하였다. 동물플랑크톤은 망목 64 μm 네트를 이용하여 Van-Dorn 채수기로 5 L 현장수를 여과시킨다음, 포르말린을 넣어 최종농도가 5%가 되도록 고정하였다. 고정한 시료를 Sedgwick-Rafter 계수판에 넣고 광학현미경 (Zeiss, Axiostar plus, ×100~200) 하에서 윤충류, 요각류, 지각류로 구분하여 동정 및 계수하였다 (Stemberger, 1979; Balcer et al., 1984; Cho, 1993).

PMC의 적용에 따른 수질개선능 (WQIA; water quality improvement activity, %)은 다음과 같은 단순식으로 계산하였다. WQIA (%)=(1-T/C)×100. 위 식에서 C는 PMC 처리 전, T는 PMC 처리 후 측정값을 각각 의미한다.

#### 4. 조류독소분석

남조 *Microcystis-Anabaena*가 우점하였던 중앙저수지 실험에서 PMC 처리 전후의 조체성 (solid-microcystin-LR; S-MCLR)과 용존성 독소 microcystin-LR (dissolved-

<sup>\*:</sup> the experiment was conducted in whole reservoir. \*\*: the experiment was conducted in mesocosm constructed at littoral zone of reservoir.

microcystin-LR; D-MCLR)의 변화를 동시에 분석하였다. 먼저 PMC처리 전후의 현장수를 Van-Dorn 채수기로 각 각 채수하여 실험실로 운반한 다음, S-MCLR은 원수 50 mL를 GF/C여과지로 여과한 후 메탄올 10 mL를 넣어 추출한 액을 이용하였고, D-MCLR은 GF/C여과지로 여 과한 여과액을 이용하였다. 독소분석을 위하여 세액 (wash solution; WS) 50 mL, 증류수 200 mL, 시료 50 µL 등을 넣어 혼합하였다. 다시 항체 (antibody solution) 50 μL를 넣고 parafilm으로 감싼 후 bench top으로 30초 혼합하 여 실온에서 90분간 배양하였다. 배양한 물을 제거하고 다시 WS로 3회 세척한 다음 건조시켰다. Anti-Sheep-HRP conjugate 100 μL를 넣고 parafilm으로 감싼 후 bench top으로 30초 혼합 후 실온에서 30분간 배양하였 다. 배양액을 제거하고 WS로 250 µL씩 3회 세척하고 건 조시켰다. 측정은 Color Solution (TMB) 100 μL를 첨가하 고 20분간 실온에서 배양한 후 정지액(Stop Solution) 50 μL를 넣고 효소면역분석기 (ELISA reader TEMS-MF, Labsystem Y)로 측정하였으며 분석키트는 Microcystins (ADDA) ELISA Kit를 이용하였다. 표준독소는 Microcystin-LR ( $C_{49}H_{74}N_{10}O_{12}$ , Wako, Japan)으로 methanol 1 mL 에 용해시켰으며 검량선은 증류수를 이용하여 단계별로 (0, 0.15, 0.4, 1.0, 2.0, 5.0 µg L<sup>-1</sup>) 희석하여 사용하였다.

# 결 과

# 1. 환경요인

PMC 처리 후 환경요인은 실험장소와 요인에 따라 증

가 및 감소 현상을 나타냈다(Table 2, Fig. 1). PMC의 수 질개선능은 인경저수지에서는 전기전도도(WQIA 5.7%), DO (7.8%), pH (7%), TN (10%), SS (70%), TP (75%), 탁도 (82%), BOD (84%), Chl-a (88%) 등으로 나타났다. 경안천은 전기전도도(5.5%), DO (5.3%), pH (4%), TN (19%), BOD (20%), Chl-a (23%), SS (39%), TP (42%), 탁도 (45%)등 모든 항목에서 50% 미만의 낮은 수질개선효과를 보였다. 중앙저수지는 전기전도도(2%), DO (12%), TN (5%), pH (12%), TP (79%), SS (80%), 탁도 (85%), BOD (90%), Chl-a (98%)등으로 각각 나타났으며, 제천천은 전기전도도 14%, DO 10%, pH (3%), TN (64%), BOD (65%), 탁도 (75%), SS (81%), TP (91%), Chl-a (92%)등으로 나타났다.

#### 2. 플랑크톤 군집 변화

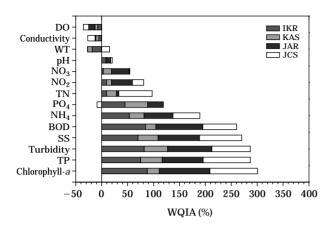
PMC 처리 후 식물 및 동물플랑크톤 현존량의 변화를 살펴보면, 남조류 밀도가 높았던 인경저수지, 중앙저수지, 제천천에서는 식물플랑크톤 감소가 뚜렷한 반면, 수질개 선효과가 낮았던 경안천에서는 동물플랑크톤 현존량이 뚜렷하게 감소하였다 (Table 2, Fig. 1). 인경저수지에서 PMC 처리 후 식물플랑크톤은 약 90%, 동물플랑크톤은 75% 등으로 뚜렷한 현존량 감소를 나타냈다. 또한 PMC 처리 전에는 Synedra acus, Synechocystis pevalekii, 처리후에는 Synedra acus, Scenedesmus quadricauda 등이 각각 우점하였다. 동물플랑크톤은 PMC 처리 전후 요각류 Naupliu, Brachionus angularis, Keratella valga 등이 우점하였으나 현존량은 다른 장소에 비해 상대적으로 낮았다. 경안천에서는 PMC 처리 후 식물플랑크톤 27%, 동물플랑크톤 86% 등으로 특히 동물플랑크톤에 대하여 강

Table 2. Comparisons of environmental parameters with and without PMC treatment for each study.

Donometens	IKR*		KAS**		JAR**		JCS**	
Parameters	No	Yes	No	Yes	No	Yes	No	Yes
Conductivity (µS cm <sup>-1</sup> )	370	391	279	294	236.0	240.0	153.0	174.3
Dissolved oxygen (mg L <sup>-1</sup> )	11.3	12.2	11.8	12.5	9.0	10.1	8.9	9.8
Turbidity (NTU)	48.5	8.7	37.7	20.7	14.2	2.1	13.7	3.5
pН	8.1	7.6	7.9	7.7	8.1	7.5	8.4	8.2
Chlorophyll- $a(\mu g L^{-1})$	11.6	1.4	6.2	4.8	58.6	1.5	238.3	19.5
Suspended solids (mg L <sup>-1</sup> )	20.0	6.0	22.9	14.0	12.3	2.5	84.5	15.8
Total nitrogen (mg L <sup>-1</sup> )	5.1	4.6	2.5	2.0	2.5	2.4	5.5	2.0
Total phosphorus (μg L <sup>-1</sup> )	45.5	11.3	115.2	67.3	78.9	16.6	398.8	35.7
BOD (mg $L^{-1}$ )	13.8	2.1	19.3	15.4	29.2	2.8	18.1	6.3
Phytoplankton (10 <sup>3</sup> cells mL <sup>-1</sup> )	76.8	8.1	1.8	1.3	72.4	11.7	73.8	6.1
Zooplankton (ind. $L^{-1}$ )	8.0	2.0	461.1	63.6	422.0	137.0	192.8	22.8

IKR: Inkyung reservoir, KAS: Kyungan stream, JAR: Joongang reservoir, JCS: Jecheon stream

<sup>\*:</sup> the experiment was conducted in whole reservoir to compare the differences before and after treatment of PMC ( $0.5 \text{ mg L}^{-1}$ ). \*\*: the experiment was conducted in mesocosm constructed at littoral zone of reservoir, to compare the differences between no PMC (no) and PMC treatments (yes).



**Fig. 1.** Water quality improvement activity (WQIA, %) of PMC in environmental parameters. Minus values represent an increase following PMC treatment. IKR: Inkyung reservoir, KAS: Kyungan stream, JAR: Joongang reservoir, JCS: Jecheon stream.

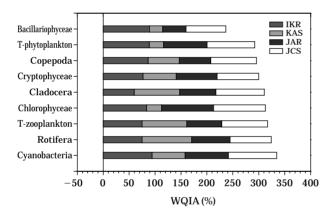


Fig. 2. Water quality improvement activity (WQIA, %) of PMC in biological parameters (phytoplankton and zooplankton). IKR: Inkyung reservoir, KAS: Kyungan stream, JAR: Joongang reservoir, JCS: Jecheon stream.

한 현존량 감소를 유도하였다. 또한 PMC 처리 전후 모두 동일한 식물플랑크톤 Coelastrum microporum, Cocconeis placentula와 동물플랑크톤 Bosmina longirostris, 요각류 Naupli 등이 우점하였다. 중앙저수지에서는 PMC 처리 후 식물플랑크톤 84%, 동물플랑크톤 68% 등으로 식물플랑크톤 현존량 감소가 뚜렷하였다. PMC 처리 전후 모두 Microcystis aeruginosa, Synechocystis pevalekii, Bosmina longirostris와 요각류 Naupli가 우점하였다. 제천천에서는 PMC 처리 후 식물플랑크톤 92%, 동물플랑크톤 88% 등으로 실험기간 동안 가장 높은 플랑크톤 제어효과를 나타냈다. 식물플랑크톤은 PMC 처리 전후 모두 Microcystis

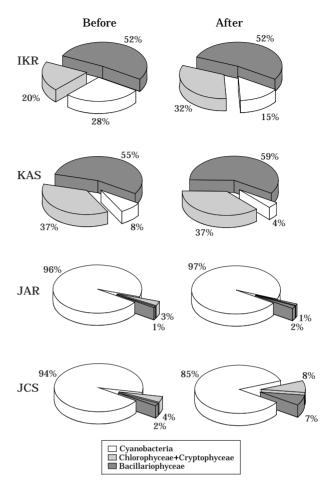
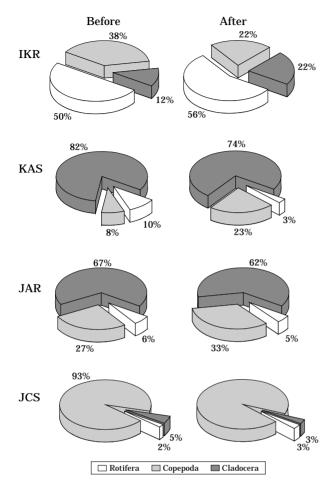


Fig. 3. Relative composition of phytoplankton communities before and after PMC treatment. IKR: Inkyung reservoir, KAS: Kyungan stream, JAR: Joongang reservoir, JCS: Jecheon stream.

aeruginosa, Oscillatoria sp. 등이 우점하였고, 동물플랑크 톤은 PMC 처리 전에는 Calanoida, Eudiaptomus formosus가, PMC 처리 후에는 요각류 Naupli가 각각 우점하였 다.

한편, 플랑크톤 군집(class)의 변화를 살펴보면, PMC 처리 후 식물플랑크톤 군집은 인경저수지에서는 녹조류와 크립토조(12%), 경안천은 규조류(4%)가 각각 증가한 반면, 제천천에서는 남조류(9%)의 구성비가 감소하였다. 중앙저수지는 PMC 처리 전후 뚜렷한 변화를 보이지 않았다(Fig. 3). 동물플랑크톤의 경우, 인경저수지에서는 PMC처리 후 rotifer (16%), cladocera (10%)가 각각 증가하였다. 경안천에서는 rotifer (15%)가 증가한 반면 cladocera (-8%), copepoda (-7%)는 약간씩 감소하였다. 중앙저수지는 경안천과 유사하게 rotifer (6%) 증가 및 cladocera (-5%) 감소를 나타냈다. 한편 제천천에서는 PMC 처리



**Fig. 4.** Relative composition of zooplankton communities before and after PMC treatment. IKR: Inkyung reservoir, KAS: Kyungan stream, JAR: Joongang reservoir, JCS: Jecheon stream.

전후 뚜렷한 종 구성비의 변화를 보이지 않았다(Fig. 4).

#### 3. 조류독소

PMC 처리 후 독소의 종류에 상관없이 뚜렷하게 감소하였다 (Fig. 5). S-MCLR의 경우, PMC 처리 전에는 4.850 ±0.750 μg L<sup>-1</sup>, 처리 1일 뒤에는 3.945±1.223 μg L<sup>-1</sup> (19%), 처리 2일 뒤에는 2.555±0.516 μg L<sup>-1</sup> (47%) 등으로 점차적으로 감소율이 증가하였다. 이에 비해 D-MCLR의 경우, PMC 처리 전에는 4.935±1.124 μg L<sup>-1</sup>, 처리 1일 뒤에는 0.315±0.049 μg L<sup>-1</sup> (94%), 처리 2일 뒤에는 0.205±0.064 μg L<sup>-1</sup> (96%) 등으로 급격하게 감소하였다. 결국 남조 *Microcystis aeruginosa*가 우점한 수계에 PMC를 처리할 경우, 조체성 독소는 물론 특히 용존성 독소 제어에 탁월한 효과를 나타냈다.

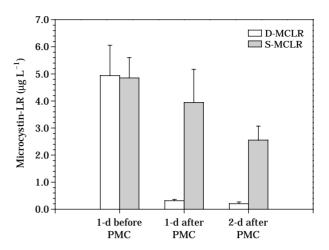


Fig. 5. Changes in dissolved (D-MCLR) and solid microcystin-LR (S-MCLR), before and after PMC treatment.

#### 고 찰

국내에 널리 분포하고 있는 천연재료(상수리나무, 밤나 무, 녹차, 황토, 맥반석, 제올라이트)를 단순 추출하여 혼합 한 식물-광물 혼합제 (plant-mineral composite; PMC)는 부영양 수체의 조류(유기물) 제어를 목적으로 개발되었 다 (Kim et al., 2010). PMC의 주된 기능은 높은 살조능, 응집능, 부상능 등을 동시에 가지고 있으며 (Kim et al., 2010), 현장수를 이용한 실내실험에서 저농도(< 0.5 mg L-1), 상온 (20~30°C), 약알카리성 pH (7~9), 낮은 수심 (~10 cm), 고농도 남조류 조건에서 최대 효과를 나타냈 다 (Lee et al., 2011). 본 연구는 크기와 수질이 서로 다른 수체에 동일한 농도의 PMC를 처리하고 처리 전후의 환 경요인, 플랑크톤 현존량 및 종조성의 변화를 비교 조사 하였다. 그 결과, 유속이 있고, 규조류 밀도가 높으며, 어 류(주로 붕어, 잉어)에 의한 교란이 심했던 경안천에서는 모든 항목에서 45% 미만의 낮은 수질개선효과를 보인 반 면, 나머지 수체에서는 입자성 물질(탁도, SS, TP, Chl-a) 에 대하여 70% 이상의 높은 수질개선효과를 나타냈다. 특히 chlorophyll-a에 대해서는 경안천(23%)에 비하여 인 경호(88%), 중앙저수지(98%), 제천천(92%) 등 매우 높은 수질개선능을 보여 수체의 흐름이 적은 현장에 효과적임 이 밝혀졌다. 뿐만 아니라 조류의 성장에 절대적인 영향 을 미치는 인 (Schindler et al., 1971, 1974; Edmondson and Lehman, 1981) 저감이나 남조류 발생 또는 발생예 상 수역의 수질개선에 적절한 차단제 (breaker) 역할을 할 것으로 판단되었다.

수질개선효과가 상대적으로 낮았던 경안천은 남, 북한

**Table 3.** Changes in phytoplankton density (10<sup>3</sup> cells mL<sup>-1</sup>) after PMC treatment for each study.

Phytoplankton	IKR*		KAS**		JAR**		JCS**	
Phytopiankton	No	Yes	No	Yes	No	Yes	No	Yes
Cyanophyceae								
Anabaena spiroides	9400		39	23				
Aphanizomenon flos-aquae			25	9				
Chrorococcus minor			78	20				
Chroococcus minutus	360							
Microcystis aeruginosa					52627	8190	61950	2260
Oscillatoria sp.							2990	1493
Synechocystis aquatilis					16600	3140	620	333
Synechocystis pevalekii	11760	1200					2610	720
Phormidium valderianum							1690	
Chlorophyceae								
Ankistrodesmus falcatus		20						
Ankistrodesmus gracilis			11	9				
Coelastrum microporum			503	179				
Coelastrum sphaericum	80						427	
Cosmarium rectangulare				51				
Gonium pectorale		240						
Pediastrum duplex			12		934			
Pediastrum simplex			1					
Scenedesmus ecornis			5					
Scenedesmus intermedius	880							
Scenedesmus quadricauda	13880	2160	82	190	40			
Staurastrum sp.	240	60						
<i>Westella</i> sp.					1200			
Dinophyceae								
Peridinium bipes	40							
Ceratium hirundinella							1	
Cryptophyceae								
Cryptomonas ovata	480	120	25	9	660	140	2290	456
Bacillariophyceae								
Achnanthes minutissima			164	172				
Amphora inariensis			3					
Aulacoseira ambigua	120		138	89	200	100		
Asterionella formosa			42	4				
Cocconeis placentula			300	213				
Cyclotella meneghiniana					127	80	500	211
Cyclotella stelligera			165	101				
Stephanodiscus sp.	80	40	8					
Cymbella minuta			14	15				
Fragilaria crotonensis			50	31				
Melosira varians			20	31				
Synedra acus	39320	4260						
Synedra ulna	120		13	7				
Nitzschia palea							1100	160
Nitzschia sp.			7	8				
Navicula cryptotenella			8	7				
Navicula gregaria			21	31				

 $IKR: Inkyung \ reservoir, KAS: Kyungan \ stream, \ JAR: \ Joongang \ reservoir, \ JCS: \ Jecheon \ stream$ 

<sup>\*:</sup> the experiment was conducted in whole reservoir to compare the differences before and after treatment of PMC  $(0.5 \text{ mg L}^{-1})$ . \*\*: the experiment was conducted in mesocosm constructed at littoral zone of reservoir, to compare the differences between no PMC (no) and PMC treatments (yes).

**Table 4.** Changes in zooplankton density (indiv.  $L^{-1}$ ) after PMC treatment for each study.

7	IKR*		KAS**		JAR**		JCS**	
Zooplankton	No	Yes	No	Yes	No	Yes	No	Yes
Rotifera								
Asplanchna sieboldi			13.6	0.1				
Asplanchna sp.			29.8	1.6				
Brachionus angularis	2.0	0.4	0.8					
Brachionus calyciflorus			0.6	0.1	25.0	6.5		
Keratella valga	2.0	0.4					2.3	
Philodium roseola		0.2						
Polyathra euryptera			1.2	0.2				
Trichocerca cylindrica							1.0	0.7
Copepoda								
Eudiaptomus formosus							53.3	2.5
Neutrodiaptomus okadai							21.8	1.7
Macrocyclops fuscus							8.3	1.0
Nauplius	3.0	0.4	37.1	14.8	111.0	38.5	13.5	12.3
Calanoida					3.5	6.5	82.5	4.0
Cladocera								
Alona guttata							1.5	
Bosmina longirostris	1.0	0.4	372.1	43.9	282.5	85.5	7.5	0.7
Diaphanosoma brachyurum			4.1	0.8				
Daphnia galeata			1.9	2.1			1.0	

IKR: Inkyung reservoir, KAS: Kyungan stream, JAR: Joongang reservoir, JCS: Jecheon stream

강과 함께 팔당호의 주요 유입원이며 유량과 수질변화가 매우 심하다. 특히 경안천은 홍수기에는 체류시간이 매우 짧아지고(약 4.5일), 이로 인한 극심한 유역환경 변동과 상류지역 산업형 도시와 주변 유역의 농경지로부터 많은 하, 폐수 및 유기물이 유입되고 있어 3개 지류중 가장 오 역도가 높다 (Lim et al., 1999; Cheon et al., 2006; Kim et al., 2007). 본 연구가 진행되고 있었던 시기에도 강우로 인하여 팔당댐 방류에 따라 수위변동의 일교차가 매우 심 하고, 실험장소 주변의 농경지로부터 많은 유기물이 유입 되었으며, 어류에 의한 바닥층 교란으로 탁도가 매우 높은 상태였다. 그러나 비록 현존량은 상대적으로 낮았으나 다 른 실험장소보다 다양한 식물플랑크톤(25종)이 출현하였 고, 특히 군체를 형성하는 Anabaena와 Chroococcus 등 남조류가 출현하였다. 또한 동물플랑크톤의 경우 (86%), PMC 처리 후 다른 수체 - 인경호(75%), 중앙저수지(68%), 제천천 (88%)보다 오히려 높거나 유사하였다. 이러한 결 과는 결국 현장 수계의 수체이동, 탁수성격 및 동, 식물플 랑크톤의 현존량 등에 의해 PMC의 수질개선능이 결정 될 수 있다는 것을 의미한다. 따라서 PMC 작용에 미치는 환경요인에 대한 세부적인 연구가 요구되었다.

PMC의 조류(유기물) 제어능은 다른 조류에 비하여 남 조류에 탁월하다고 알려졌으나 (Kim et al., 2010), 수중 탁수의 성질이나 양에 대해서는 아직 정확하게 알려져 있지 않다. 다만 조류에 의해 유발되는 탁도와 토양(외부 로부터 유입되거나 저수지 바닥)에서 유발되는 탁도가 PMC의 기능에 미치는 영향은 차이를 보일 것으로 예상 되었다. 경안천의 경우 토양에서 발생하는 탁류성 물질이 높은 반면 나머지 저수지에서는 주로 식물플랑크톤 현존 량에 의하여 탁도가 증가하였는데, 전자보다 후자에서 상 대적으로 PMC의 높은 수질개선능을 나타냈다. 각 조사 지점의 탁류물질의 특성에 대한 분석을 시도하지 않아 단순하게 비교하기는 어렵지만 남조류 같은 식물플랑크 톤 밀도가 높은 수체보다 탁류성 물질이 높은 수체에서 수질개선능은 상대적으로 낮게 나타난 점은 분명하였다. 게다가 PMC 처리에 따른 경안천의 BOD, TP, 동물플랑 크톤 등은 인경저수지보다 상대적으로 크게 감소하였고, 동물플랑크톤과 TP는 제천천과 유사한 수준이었으나 식 물플랑크톤에 대해서만 낮은 제어능을 보여, 탁도의 성질 (토양유래 탁도와 조류유래 탁도)이 PMC의 기능에 중요 한 역할을 하는 것으로 판단되었다. 결국 수체의 바닥이

<sup>\*:</sup> the experiment was conducted in whole reservoir to compare the differences before and after treatment of PMC ( $0.5 \text{ mg L}^{-1}$ ). \*\*: the experiment was conducted in mesocosm constructed at littoral zone of reservoir, to compare the differences between no PMC (no) and PMC treatments (yes).

나 외부로부터 유입되는 토양유래 탁류물질이 많은 수계에는 PMC사용이 적합하지 않을 것으로 사료되었다.

한편, 남조 Microcystis aeruginosa가 우점하였던 중앙 저수지를 대상으로 PMC를 처리한 후 수중내 조체성(S-MCLR) 및 용존성 독소(D-MCLR)의 변화를 분석한 결 과, 조체성 (47%)보다 용존성 독소가 현저하게 저감되었 다. 특히 용존성 독소는 PMC 처리 2일째 96%가 감소되 어 또 다른 용존성 유해물질의 제어가능성을 시사해 주 었다. 지금까지 흡착능을 가진 화학제들이 수중내 조류독 소에 대한 효과는 잘 알려지지 않았으나 PMC에 포함된 광물중 황토(Moon et al., 2006; Seok and Jun, 2009), 제 올라이트 (Kim et al., 1991), 맥반석 (Hwang et al., 1996) 등은 다양한 용존성 물질 - 중금속, PCB, MBTE, 인산염, 암모니아 등에 대하여 높은 흡착능을 가지고 있다. PMC 처리 전 MCLR의 농도는 용존성과 조체성 모두 비슷한 수준이었으나 처리 후 M. aeruginosa는 처리 2일째 약 84%까지 감소한 반면, S-MCLR (47%)보다 D-MCLR (96%)이 높게 감소하는 이유는 분명하지 않다. 본 연구에 서 D-MCLR은 광물들의 흡착반응의 결과로 예상되지만 S-MCLR의 낮은 감소는 연구결과만으로는 설명하기 어 렵다. 뿐만 아니라 총 MCLR이 반드시 남조 M. aeruginosa에 의해서만 생성된 것으로 단정하기는 어렵다. 동 시에 출현하였던 남조 Synechocystis (PMC 처리 후 현존 량 81% 감소)의 독소생성에 대해서는 알려진 바가 없기 때문에 추가적인 연구가 요구된다.

#### 적 요

2010년 고온기 (여름~가을) 동안 수체 크기와 수질이 서로 다른 부영양 하천 (경안천, 제천천) 및 저수지 (인경 저수지, 중앙저수지)의 유기물 제어를 목적으로 기 개발 된 식물-광물 혼합제 (PMC)를 동일한 농도(0.05 mg L<sup>-1</sup>)로 각각 처리하고 수질, 플랑크톤 변화를 조사하였다. 또한 남조 Microcystis aeruginosa 밀도가 높았던 중앙저수지에서는 동시에 조류 독소 microcystin-LR 변화를 각각조사하였다. 실험은 수체의 크기를 고려하여 인경저수지를 제외한 나머지 장소에서는 실험용 메조코즘을 설치하였다. 실험결과, 강우와 어류에 의한 교란이 심했던 경안천에서는 모든 항목에 대하여 45% 이하의 낮은 수질개선능을 보인 반면, 수체가 안정되고 남조류 밀도가 높았던 수체에서는 SS (70~81%), TP (75~91%), BOD (65~91%), Chl-a (88~98%), 식물플랑크톤 (84~92%), 동물플랑크톤 (68~88%) 등에 높은 수질개선효과를 보였다. 한

편 PMC 처리 후 조체성에 비해 용존성 독소(96%)가 현 저하게 감소하여 유해물질 제어 가능성을 나타냈다. 따라 서 기 개발된 PMC는 수체 교란이 적고 남조류가 우점 하는 수체내 유기물 제어에 적합한 것으로 판단되었다.

# 사 사

본 연구는 2010년도 한강수계 기초조사사업 "상수원 수질개선 기술의 실효성 검증 및 적용연구"의 일환으로 수행되었음.

# 인 용 문 헌

- APHA. 2001. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th ed. American Public Health Association, Washington.
- Balcer, M.D., N.L. Korda and S.I. Dodson. 1984. Zooplankton of the great lakes. A guide to the identification and ecology of the common crustacean species. The University of Wisconsin Press.
- Brittain, S.M., J. Wang, L. Babcock-Jackson, W.W. Carmichael, K.L. Rinehart and D.A. Culver. 2000. Isolation and characterization of microcystins, cyclic heptapeptide hepatotoxins from a Lake Erie strain of *Microcystis aeruginosa*. *Journal of Great Lakes Research* 26: 241-249.
- Cheon, S.U., J.A. Lee, J.J. Lee, Y.B. Yoo, K.C. Bang and Y.J. Lee. 2006. Relationship among inflow volume, water quality and algal growth in the Daecheong Lake. *Journal of Korean Society on Water Quality* **22**(2): 342-348.
- Cho, K.S. 1993. Illustration of the Freshwater Zooplankton Korea. Academy Publishing Company.
- Choi, B.W., Y.H. Noh and J.S. Lee. 1997. Studies on the structure and biological activity of microcystins produced from Korean Cyanobacteria, *Microcystis* species. *Journal of Korean Society on Industrial and Engineering Chemistry* **8**(4): 610-616.
- Choi, H.J., B.H. Kim, J.D. Kim and M.S. Han. 2005. *Streptomyces neyagawaensis* as a control for the hazardous biomass of *Microcystis aeruginosa* (Cyanobacteria) in eutrophic freshwaters. *Biological Control* **33**: 335-343.
- Chorus, I. and J. Bartram. 1999. Toxic Cyanobacteria in Water: A Guide to Their Public Health Consequences, Monitoring and Management, World Health Organization/E&FN Spon/Routledge, London.
- Chorus, I. (ed). 2005. Current Approaches to Cyanotoxin

- Risk Assessment, Risk Management and Regulations in Different Countries. Federal Environmental Agency, Umweltbundesamt, Berlin, Germany.
- Edmonson, W.T. and J.T. Lehman. 1981. The effect of changes in the nutrient income on the condition of lake Washington. *Limnology and Oceanography* **26**: 1-29.
- Figueiredo, D.R., U.M. Azeiteiro, S.M. Esteves, F.J.M. Gonçalves and M.J. Pereira. 2004. Microcystin-producing blooms a serious global public health issue. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **59**: 151-163.
- Gam, S.G., J.Y. Hong, C.G. Heo and M.G. Lee. 2003. Adsorption characteristics of Cd(2) and Cu(2) by zeolites synthesized from Hwangto. *Journal of Environmental Sciences* 12: 817-824.
- Harada, K.I., K. Ogawa, K. Matsuura, H. Nagai, H. Murata, M. Suzuki, Y. Itezono, N. Nakayama, M. Shirai and M. Nakano. 1991. Isolation of two toxic heptapeptide microcystins from an axenic strain of *Microcystis aeruginosa*, K-139. *Toxicon* 29: 479-489.
- Hoeger, S., G. Shaw, B. Hitzfeld and D. Dietrich. 2004.
  Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in two Australian drinking water treatment plants. *Toxicon* 43: 639-649.
- Hwang, J.B., M.O. Yang, M.N. Kim and S.H. Park. 1996.
  Extraction of minerals and elimination effect of heavy metals in water by Korean quartz porphyry. *Journal of Korean Society of Analytical Science* 9: 310-319.
- Einhellig, F.A. 1995. Allelopathy: Current status and future goals, pp. 1-24, In: Inderjit, Dakshini, K.M.M. and F.A. Einhellig (eds.). Allelopathy: organisms, processes and applications. American Chemical Society, Washington, D.C.
- Kim, B.H., S.W. Jung, J.K. Seo, M.Y. Suh and M.S. Han. 2005. Effects of biological control agent algicidal bacterium on the phytoplankton community and microcystin-LR contents in a mesocosm experiment. *Korean Journal of Limnology* 38(2): 261-270.
- Kim, B.H., S.J. Hwang and M.S. Han. 2008. Bacterium and fish-mediated morphological changes of the toxic cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Journal of Freshwater Ecology* **23**(4): 613-622.
- Kim, B.H., J.H. Lee, K.H. Kim, Y.H. Yu and S.J. Hwang. 2010. Algal growth inhibition activity of domestic plants and minerals using simple extraction method. *Korean Journal of Limnology* 43(2): 221-231.
- Kim, B.H., J.H. Lee and S.J. Hwang. 2011. Inter- and intraspecific differences in filtering activities between two unionids, *Anodonta woodiana* and *Unio douglasiae*, in ambient eutrophic lake waters. *Ecological Engineering*

- **37**: 1957-1967.
- Kim, S.S., M. Park, N.H. Hur and J. Choi. 1991. Development of heavy metal adsorbent utilising natural zeolite. *Korean Journal of Environmental Agriculture* **10**(1): 11-19.
- Kim, J.K., B.C. Kim, S.M. Jung, C.W. Jang, M.S. Shin and Y.K. Lee. 2007. The distribution of DOM and POM and the composition of stable carbon isotopes in streams of agricultural and forest watershed located in the Han river system, Korea. *Korean Journal of Limnology* 40(1): 93-102.
- Kim, W.K. and S.H. Kang. 2000. A preliminary study on the removal of phosphorus in water using loess. *Journal of Korean Society on Water Quality* **16**: 703-709.
- Lee, J.H., B.H. Kim, B.C. Moon and S.J. Hwang. 2011. Optimization test of plant-mineral composites to control nuisance phytoplankton aggregates in Eutrophic reservoir. Korean Journal of Limnology 44(1): 31-41.
- Lim, B.J., W.H. Jheong, M.S. Byeon, S.H. Choe, K.C. Bang, S.R. Hwang, S.H. Kim, S.N. Heo, J.D. Park, J.H. Park, D.J. Hwang, S.O. Jun, B.H. Kim, J.W. Chung, J.B. Lee, J.T. Kim and J.K. Ryu. 1999. Survey and Control of Algal Blooms in lake (II), Report of NIER, Korea NIER NO. 99-17-532, 389-402.
- Moon, J.H., T.J. Kim, C.H. Choi and C.G. Kim. 2006. Adsorption characteristics of heavy metals on clay minerals. *Journal of Korean Society on Environmental Engineers*28(7): 704-712.
- Na, G.H., J.B. Nam, K.D. Park and J.A. Lee. 1998. Experimental elimination of blue-green algae *Microcystis* sp. by loess suspension in column test. *Journal of Korean Society on Water Quality* **14**(4): 399-404.
- Park, M.H., I.M. Chung, A. Ahmad, B.H. Kim and S.J. Hwang. 2009. Growth inhibition of unicellular and colonial *Microcystis* strains (Cyanophyceae) by compounds isolated from rice (*Oryza sativa*) hulls. *Aquatic Botany* **90**: 309-314.
- Reyssac, S.J. and M. Pletikosic. 1990. Cyanobacteria in fish ponds. *Aquaculture* **88**: 1-20.
- Rice, E.L. 1984. Allelopathy, 2nd ed. Academic Press, Orlando, Florida.
- Schindler, D.W., F.A.J. Armstrong, S.K. Holmgren and G.J. Brunskill. 1971. Eutrophication of Lake 227, experimental lakes area, Northwestern Ontario, by addition of phosphate and nitrate. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada* 28: 1763-1781.
- Schindler, D.W. 1974. Eutrophication and recovery in experimental lakes: implications for lake management. *Science* **184**: 897-899.

- Seok, J.H. and S.J. Jun. 2009. Control of red-tide microbes with hydrogen peroxide and yellow Loess. *Journal of Korean Society of Water and Wastewater* **23**(4): 491-497.
- Sigee, D.C., R. Glenn, M.J. Andrews, E.G. Bellinger, R.D. Butler, H.A.S. Epton and R.D. Hendry. 1999. Biological control of cyanobacteria: principles and possibilities. *Hydrobiologia* 395(396): 161-172.
- Stemberger, R.S. 1979. A guide to rotifers of the Laurentian Great Lakes. EPA-600/4-79-021.
- Vardaka, E., M. Moustaka-Gouni, E. Cook and T. Lanaras. 2005. Cyanobacterial blooms and water quality in Greek waterbodies. *Journal of Applied Phycology* 17: 391-401.
- WHO. 1998. Cyanobacterial toxins: microcystin-LR. *In*: Guidelines for drinking 425 water quality (ed) Addendum to vol. 2. Health criteria and other supporting information, 2nd (ed). World Health Organization, Geneva, p. 95-110.
- WHO. 2003. Algal and cyanobacteria in coastal and estuarine waters. *In*: Guidelines for safe recreational water environments, vol 1. Coastal and fresh waters. World Health Organization, Geneva, p. 136-158.

- Wood, S., D.J. Stirling, L.R. Briggs, J. Sprosen, P.T. Holland, J.G. Ruck and R.G. Wear. 2006. Survey of cyanotoxins in New Zealand waterbodies between 2001 and 2004. New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research 40: 585-7.
- Yamamoto, Y., T. Kouchiwa, Y. Hodoki, K. Hotta, H. Uchida and K. Harada. 1998. Distribution and identification of actinomycetes lysing cyanobacteria in a eutrophic lake. Journal of Applied Phycology 10: 391-397.
- Yun, J.S., S.H. Kim and C.H. Yoon. 2003. Red-tide removal by loess spreading. *Journal of Korean Society on Environmental Engineers* **25**: 358-363.
- YTN. 2009. Propagation of cyanobacterial bloom in Jecheon stream of Lake Choongju. http://news.naver.com/main/read.nhn?mode=LSD&mid=sec&sid1=102&oid=001&aid=0002884701.

(Manuscript received 29 November 2011, Revised 12 December 2011 Revision accepted 17 December 2011)