



제올라이트 표면에 고정화된 QACs를 이용한 *Microcystis aeruginosa*의 생리적 억제 평가 Evaluation of physiological inhibition effect for *Microcystis aeruginosa* using QACs-coated Zeolite

채경인¹ · 이우형² · 김극태³ · 박정수¹ · 주진철^{1,*}

Kyung In Chae¹ · Woo Hyoung Lee² · Keugtae Kim³ · Jungsu Park¹ · Jin Chul Joo^{1,*}

¹국립한밭대학교 건설환경공학과

²미국 센트럴플로리다 주립대학교 토목환경공학과

³동국대학교 융합환경과학과

¹Department of Civil & Environmental Engineering, Hanbat National University

²Department of Civil, Environmental, and Construction Engineering, University of Central Florida

³Department of Convergent Environmental Science, Dongguk University

요약문

본 연구는 양이온성 4차 암모늄 화합물(Quaternary Ammonium Compounds, QACs)을 Sol-Gel 공정을 통해 제올라이트 표면에 고정화한 기능성 여재를 제조하고, 이를 이용하여 남조류 *Microcystis aeruginosa*에 대한 색소 기반 생리적 억제 가능성과 반복 사용 안정성을 실험실 규모에서 평가하였다. 실험은 QACs 코팅 여부 및 코팅 농도에 따른 시각적 변화, Chlorophyll-*a* (Chl-*a*), Phycocyanin (PC), pH 변화, 유사 일차 감소속도상수(*k*), 표면 특성 분석(SEM, EDS, FT-IR), TOC 기반 용출 평가, 그리고 microcystin 분석을 중심으로 수행하였다. 실험 결과, QACs-coated Zeolite 처리군에서는 시간 경과에 따라 상등액의 녹색 색조가 감소하고 세포 응집 및 침전이 촉진되는 양상이 관찰되었다. 또한 QACs-coated Zeolite 조건에서는 무코팅 제올라이트 및 sodium silicate-coated

Received 9 April 2026, revised 12 May 2026, accepted 20 May 2026.

*Corresponding author: Jin Chul Joo (E-mail: Jincjoo@hanbat.ac.kr; Fax. 042-821-1476, Tel. 042-821-1264)

1 채경인 (석사) / Kyung In Chae (Master Student)

대전광역시 유성구 동서대로 125, 34158
125, Dongseo-daero, Yuseong-gu, Daejeon 34158, Republic of Korea

2 이우형 (교수) / Woo Hyoung Lee (Professor)

미국 플로리다주 올랜도시 센트럴 플로리다 블러바드 4000, 32816
University of Central Florida 4000 Central Florida Blvd. Orlando, FL 32816, USA

3 김극태 (교수) / Keugtae Kim (Professor)

서울특별시 중구 필동로 1길30, 04620
330, Pildong-ro 1-gil, Jung-gu, Seoul 04620, Republic of Korea

1 박정수 (교수) / Jungsu Park (Professor)

대전광역시 유성구 동서대로 125, 34158
125, Dongseo-daero, Yuseong-gu, Daejeon 34158, Republic of Korea

1 주진철 (교수) / Jin Chul Joo (Professor)

대전광역시 유성구 동서대로 125, 34158
125, Dongseo-daero, Yuseong-gu, Daejeon 34158, Republic of Korea

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

zeolite 조건에 비해 Chl-*a*와 PC가 더 크게 감소하였으며, 특히 PC가 더 민감하게 반응하는 경향을 보였다. 유사 일차 감소속도상수(k) 분석에서도 QACs 코팅 농도가 증가할수록 색소 감소 속도가 커지는 경향이 나타났다. 동일 여재를 3회 반복 사용한 연속 실험에서는 이러한 경향이 대체로 유지되어, 반복 사용 조건에서도 일정 수준의 반응성이 유지될 가능성을 확인하였다. SEM, EDS 및 FT-IR 분석 결과는 제올라이트 표면에 Si 기반 무기층과 QACs 유기 성분이 함께 존재하는 유기-무기 복합 코팅층이 형성되었음을 시사하였다. TOC 기반 간접 평가에서는 Sol-Gel 코팅 시료가 단순 담지 시료보다 낮은 용출 경향을 보여, Sol-Gel 네트워크가 QACs의 수중 용출을 일정 수준 억제할 가능성을 나타냈다. 한편, microcystin-LR, -YR, -RR, -LA, -LY, -LF 등 주요 6종의 microcystin은 모든 처리 조건에서 검출한계 이하로 나타났다. 종합하면, QACs-coated Zeolite는 *M. aeruginosa* 배양계에서 색소 감소, 응집 및 침전 유도, 그리고 반복 사용 시 일정 수준의 반응성 유지 가능성을 보였으며, Sol-Gel 기반 고정화는 단순 담지 방식에 비해 용출 안정성 측면에서 유리한 경향을 나타냈다. 다만 본 연구는 색소 기반 지표와 정성적 관찰을 중심으로 수행되었으므로, 실제 세포 생존율, 독소 분획, 직접적인 QACs 용출 정량, 생태독성 및 현장 적용성에 대한 추가 연구가 필요하다.

주제어: 유해남조류, 마이크로시스티스 애루기노사, 생리적 억제, 4차 암모늄 화합물, 제올라이트

ABSTRACT

This study investigated the inhibition potential and repeated-use stability of a functional zeolite medium in which quaternary ammonium compounds (QACs) were immobilized on the zeolite surface through a Sol-Gel process. The prepared QACs-coated Zeolite was applied to *Microcystis aeruginosa* (*M. aeruginosa*) under laboratory-scale conditions, and its performance was evaluated based on visual changes, chlorophyll-*a* (Chl-*a*), phycocyanin (PC), pH, pseudo-first-order decay constants (k), surface characterization (SEM, EDS, and FT-IR), TOC-based leaching assessment, and microcystin analysis.

The results showed that the QACs-coated Zeolite treatment promoted visible discoloration of the suspension. Compared with uncoated zeolite and sodium silicate-coated zeolite, the QACs-coated Zeolite induced greater reductions in both Chl-*a* and PC, with PC showing a more sensitive response. The pseudo-first-order decay analysis also indicated that the apparent pigment decay rate increased with increasing QACs coating concentration. In repeated-use experiments using the same medium for three consecutive cycles, similar trends were maintained, suggesting that the material retained a certain level of reactivity under repeated-use conditions.

SEM, EDS, and FT-IR analyses suggested the formation of an organic-inorganic composite coating layer on the zeolite surface. TOC-based indirect estimation showed that Sol-Gel-coated samples exhibited lower leaching tendencies than the simply impregnated sample, implying that the Sol-Gel network may suppress the release of QACs into water to some extent. In addition, six major microcystin congeners were below the detection limit in all treatment conditions. Overall, the QACs-coated Zeolite showed the potential to induce pigment reduction, flocculation, and sedimentation of *M. aeruginosa*, while maintaining a certain degree of reactivity during repeated use. The Sol-Gel immobilization approach also appeared advantageous over simple impregnation in terms of leaching stability. However, because this study mainly relied on pigment-based indicators and qualitative observations, further studies are needed to evaluate cell viability, toxin partitioning, direct QACs quantification, ecotoxicological safety, and field-scale applicability.

Key words: Harmful cyanobacteria, *Microcystis aeruginosa*, Physiological inhibition, Quaternary ammonium compounds, Zeolite

1. 서 론

최근 급격한 도시화와 산업화에 따른 인간 활동의 증가로 오염물질 배출이 확대되면서, 질소(N)와 인(P)과 같은 영양염류의 수계 유입이 크게 증가하고 있다 (Smith and Schindler, 2009). 이와 함께 부영양화 (eutrophication), 수변 개발에 따른 정체수역의 증가, 기후변화에 의한 수온 상승이 복합적으로 작용하면서

수생태계에서 녹조현상(algal bloom)의 발생 빈도와 강도가 증가하고 있다 (Paerl and Huisman, 2008). 이러한 녹조현상은 강과 호수에서 유해남조류(Harmful Algal Blooms, HABs)의 과도한 증식을 유발하여 수체의 탁도 증가, 용존산소 고갈, 먹이사슬 교란 등을 초래한다. 또한 음용수, 공업용수 및 농업용수의 수질관리를 어렵게 하여 사회적·환경적 문제로 이어진다 (Mishra et al., 2022).



특히 HABs를 유발하는 주요 남조류 중 하나인 *Microcystis* 속은 가스 소포(gas vesicle)를 이용한 능동적 부유 조절 (Walsby, 1994), extracellular polymeric substances (EPS) 기반의 군체 형성 (Xiao et al., 2018), 그리고 독소 생성 능력을 바탕으로 수표면 우점 (surface dominance)을 나타내는 대표적인 남조류로 알려져 있다 (Byeon et al., 2016; Igwaran et al., 2024). 이러한 생태학적 특성으로 인해 *Microcystis*는 단순한 물리·화학적 처리만으로는 효과적인 제어가 어려우며, 생리적 특성과 독성 위험을 함께 고려한 통합적 관리 전략이 요구된다.

Microcystis 속 남조류는 이취미와 함께 간독소계(microcystins), 신경독소계(anatoxin-a), 세포독소계(cylindrospermopsin) 등 다양한 독소를 생성하여 생태계와 인체에 위해를 가하는 것으로 보고되고 있다 (Paerl and Otten, 2013). 이 중 microcystin-LR은 단백질 인산화효소 억제를 통해 간세포의 세포골격 붕괴, 출혈, 염증을 유발하며, 만성 노출 시 간, 신장 및 심혈관계에 광범위한 영향을 미칠 수 있다 (Batista et al., 2003; Svirčev et al., 2022). 최근에는 수계 노출뿐 아니라 기포 파열에 의해 에어로졸화된 남조류 세포 및 독소의 흡입 노출 가능성도 제기되고 있어 (Kim et al., 2023), 대발생 수역 인접 지역에서의 호흡기 자극 및 공기 중 노출 위험 역시 우려되고 있다 (Stewart et al., 2006). 따라서 녹조현상은 수생태계 건강성과 인체 위해성을 동시에 내포한 복합적 환경문제로 인식되고 있으며, 이를 효과적으로 억제하기 위한 연구가 지속적으로 수행되고 있다.

현재 실제 수계 현장에서는 남조류 억제를 위해 화학약품 기반 살조제 투입, 황토 살포, 초음파 처리, 기계적 수거 등 다양한 제어기술이 병행되고 있다 (Byeon et al., 2016; Lürling and Mucci, 2020; Jang et al., 2021; Kang et al., 2022). 그러나 이러한 기술 가운데 직접적인 화학약품 투입 방식은 즉각적인 저감 효과를 기대할 수 있는 반면, 화학 성분의 잔류, 2차 오염 가능성, 비표적 생물에 대한 영향, 과도한 에너지 소비 및 생태계 교란 가능성 등 여러 한계가 지적되어 왔다 (NEIWPCC, 2015; Balaji-Prasath et al., 2022). 이에 따라 최근에는 화학 약품을 직접 수중에 투입하기보다는, 다양한 여재 표면에 기능성 물질을 고정화하여 접촉 기반으로 조류를 억제하는 전략이 주목받고 있다.

대표적인 예로, 양이온성 4차 암모늄 화합물 (Quaternary Ammonium Compounds, QACs)은 긴 알킬 사슬과 양전하를 바탕으로 미생물 세포막과 상호작용하여 막 구조 안정성을 저해하고 살균 또는 억제 효과를 나타내는 물질로 알려져 있다 (Loontjens, 2012). 이러한 특성을 이용하여, QACs를 코팅한 필터 (Diaz et al., 2019) 또는 QACs가 포함된 수성 에나멜 페인트 기반 코팅 (Chen et al., 2020)과 같이, 살조 성분을 고정화한 접촉형 표면 여재가 개발되어 왔다. 이러한 방식은 살조제의 수중 확산을 최소화하면서도 (Chen et al., 2020), 표면 접촉을 통해 세포막 기능 및 생리활성을 저해할 가능성이 있다는 장점을 가진다 (Ezeodurukwe, 2018). 그러나 기존 연구는 주로 코팅 소재의 제조 및 기초 성능 평가에 초점을 두고 있어, 상수원 수준의 대발생 농도(예: 1×10^6 cells/mL 이상)에서의 처리 속도, 반복 사용에 따른 성능 유지 여부, 독소 방출 가능성, 그리고 코팅 성분의 수중 용출 안정성에 대한 정량적 자료는 여전히 부족한 실정이다.

또한 남조류 제어기술의 실효성을 평가하기 위해서는 단순한 세포 농도 감소뿐 아니라, 광합성 색소 변화, 독소 거동, 그리고 처리재의 반복 사용 가능성을 함께 고려할 필요가 있다. 특히 Chlorophyll-a (Chl-a)는 전체 광합성 활성의 변화를 반영하고, Phycocyanin (PC)은 남조류 특이 색소로서 남조류 억제 효과를 보다 민감하게 보여줄 수 있다. 그러나 Chl-a와 PC는 세포 생존을 또는 세포 사멸을 직접 측정하는 지표가 아니라, 광합성 색소의 감소, 색소 분해, 세포 손상 또는 대사활성 저하를 반영하는 색소 기반 간접 지표로 해석되므로 이들 지표만으로 조류 세포의 완전한 사멸이나 독성 저감을 단정하기보다는, 색소 감소와 생리활성 저하를 반영하는 조류 성장 저해의 간접적 지표로 활용하였다. 아울러 남조류 제어 과정에서 세포 손상이 수중 독소 방출로 이어질 가능성이 있으므로, 억제 효과와 함께 microcystin의 거동을 동시에 평가하는 것이 중요하다. 더 나아가 실제 현장 적용성을 판단하기 위해서는 반복 사용 시 여재 성능의 유지 여부와 표면에 고정화된 기능성 물질의 용출 안정성도 함께 검토되어야 한다.

따라서 본 연구에서는 소독 및 살균 성분으로 널리 사용되는 QACs를 제올라이트 표면에 Sol-Gel 방식으로 고정화한 QACs-coated Zeolite를 제조하고, 이를 남조류 *Microcystis aeruginosa* (*M. aeruginosa*)에 적용하여

pp. 347-365

pp. 367-378

pp. 379-390

pp. 391-402

pp. 403-425

pp. 427-433

pp. 435-447

pp. 449-464

실험실 규모에서 생리적 억제 효과를 평가하였다. 구체적으로, (1) 시간에 따른 시료의 시각적 변화, (2) *M. aeruginosa*의 Chlorophyll-*a* (Chl-*a*), Phycocyanin (PC), pH 변화, (3) 반복 사용에 따른 여재 성능 유지 여부, (4) 실험 조건별 *M. aeruginosa*의 유사 일차 감소속도 상수(*k*) 산출 및 비교, (5) 실험 후 시료 중 대표적인 microcystin 6종의 액상 농도 분석을 수행하였다. 또한 제올라이트 표면에서의 QACs 코팅 여부를 확인하기 위해 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM), 에너지 분산형 X선 분광기(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS), 그리고 푸리에변환 적외선 분광기(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) 분석을 실시하였으며, 표면에 고정화된 QACs의 수중 용출 가능성을 검토하기 위해 QACs-coated Zeolite를 DI water에 24 h 노출한 후 total organic carbon (TOC) 분석을 수행하였다. 본 연구는 이러한 결과를 종합하여 QACs-coated Zeolite의 *M. aeruginosa* 억제 가능성과 반복 사용 안정성, 그리고 용출 특성에 대한 기초 자료를 제시하고자 하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 *M. aeruginosa*의 배양방법

실험에 사용된 남조류 *M. aeruginosa* 단일종은 국립 낙동강생물자원관 담수생물자원은행에서 분양받아 사용하였다. 모든 *M. aeruginosa* 시료의 배양은 Sigma-Aldrich사의 Cyanobacteria BG-11 Freshwater Solution을 배지로 사용하였으며, 부피 500 mL의 cell culture 플라스크(VWR, Co., America)에 BG-11 배지와 일정량의 *M. aeruginosa*를 접종해서 계대배양(subculture) 방식으로 수행하였다. *M. aeruginosa* 배양에 사용된 BG-11 배지의 조성은 Table 1에 제시하였다. 배양 조건은 온도 $25 \pm 1^\circ\text{C}$, 광도 $80 \mu\text{mol-photon}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ (6000 LUX), 명암주기 14:10(light/dark), 교반속도 70 rpm으로 설정하여 조류배양기에서 배양하였으며, 배양된 시료는 이후 실험에 사용하였다.

2.2 제올라이트 특성 및 Quaternary Ammonium Compounds (QACs)

제올라이트(Zeolite)는 규소(Si)와 알루미늄(Al)이 사

Table 1. Composition of BG-11 medium and dosage of each component per liter used for the cultivation of *M. aeruginosa*

Volume (mL)	Component	Addition (mg)
999	NaNO ₃	1500
	K ₂ HPO ₄ · 3H ₂ O	40
	MgSO ₄ · 7H ₂ O	7.5
	CaCl ₂ · 2H ₂ O	36
	Citric acid	6
	Ferric ammonium citrate	6
	Na ₂ EDTA	1
	Na ₂ CO ₃	2
1	H ₃ BO ₃	2.86
	MnCl ₂ · 4H ₂ O	1.81
	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0.222
	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	0.39
	CuSO ₄ · 5H ₂ O	0.079
1000	Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	0.049

면체 구조(SiO₄, AlO₄)를 이루어 3차원 격자 형태로 배열된 다공성 결정질 알루미늄 규산염광물로 알려져 있다 (Singh et al., 2021). 제올라이트 내부에는 균일한 미세공극(micropore, 0.3–1 nm) 과 높은 비표면적(40 m²/g)을 갖는 구조적 특성이 존재하여 이러한 구조적 특징으로 인해 다양한 양이온 및 분자에 대한 흡착 특성을 나타내어 환경 분야에서 흡착제(adsorbent) 및 여재(filter media)로 널리 활용되어 왔다 (Yokoi, 2016). 특히 제올라이트 표면은 음전하 특성을 나타내므로, 양전하를 띠는 QACs와의 정전기적 상호작용을 통해 표면 고정화가 가능하다 (Hosseinpour and Rahbar-Kelishami, 2025). 본 연구에서는 이러한 특성을 이용하여 QACs를 Sol-Gel 코팅 방식으로 제올라이트 표면에 고정화함으로써, 표면 접촉 기반 억제 기능과 코팅 안정성을 동시에 확보하고자 하였다 (Marini et al., 2007; Salim et al., 2017).

Sol-Gel 반응을 통해 형성된 Si-O-Si 네트워크 내에 QACs가 고정화될 경우, 수중으로의 과도한 용출(leaching)을 억제하면서도 제올라이트 표면과 접촉하는 조류 또는 세균에 대해 접촉 기반 억제(contact-killing) 효과를 나타낼 수 있다. 다만, 실제 용출 안정



성 및 비표적 생물에 대한 안전성은 추가적인 검증이 필요하다. 실험에 사용한 제올라이트는 순도 97%의 천연 제올라이트 제품(KMI zeolite CO, USA)이었으며, 체가름(sieving)을 통해 3.35–6 mm 범위의 입자를 선별하였다. 제올라이트는 실험 전 DI water로 3회 세척한 후, 동일한 물에 침지한 상태에서 기계식 교반기를 이용하여 80 rpm으로 24 h 동안 교반하여 표면의 불순물과 잔류 유해물질을 제거하였다. 이후 55°C에서 3일간 건조하여 표면 수분을 제거하였다.

제올라이트 표면 코팅에 사용한 QACs-Gel 용액은 규산나트륨(sodium silicate, powder)을 이용하여 37% 규산나트륨 용액을 제조한 후, 이 용액 30 mL를 DI water 450 mL와 혼합하고 80 rpm 조건에서 6 h 동안 교반하여 준비하였다. 이후 QACs 성분으로 Alkyl Dimethyl Benzyl Ammonium Chloride (ADBAC)와 Alkyl Dimethyl Ethylbenzyl Ammonium Chloride (ADEBAC)가 동일 질량비(1:1)로 포함되고, 두 성분의 총 QACs 함량이 제품 전체 질량의 6%가 되도록 제조된 상용 제품(Quat Plus, 3M™)을 사용하였다. 해당 살균제를 실험 조건에 따라 혼합물에 첨가한 뒤, 추가로 12 h 동안 교반하여 QACs-Gel 용액을 제조하였다. 본 연구에서는 상용 제품 내 유효 QACs 성분을 ADBAC와 ADEBAC의 혼합체로 간주하였으며, 이후 코팅 및 용출 평가는 총 QACs 기준으로 비교하였다.

2.3 Sol-Gel을 활용한 제올라이트 표면 QACs 코팅 방법

제조한 QACs-Gel 용액을 이용한 제올라이트 표면 코팅 공정은 Fig. 1에 제시하였다. 세척 및 건조 과정을 거친 제올라이트 300 g을 QACs-Gel 용액에 투입한 후, 80 rpm 조건에서 기계식 교반기를 이용하여 24 h 동안 혼합하였다. 이 과정을 통해 Sol-Gel 반응과 함께 QACs 성분이 제올라이트 표면에 흡착 및 고정화 되도록 유도하였다. 반응 종료 후에는 제올라이트 표면에 약하게 부착된 잔류 QACs-Gel을 제거하기 위해 DI water를 천천히 흘려 세척하였으며, 이후 55°C 건조기에서 24 h 동안 건조하여 코팅층과 제올라이트 표면 간 결합을 안정화하였다. 최종적으로 제조된 QACs-coated Zeolite는 건조 상태로 보관한 후 실험에 사용하였다.

제올라이트 표면에 강하게 부착된 QACs-Gel은 Sol-Gel 반응으로 형성된 실록세인 네트워크(siloxane network)와의 상호작용에 의해 상대적으로 안정화되는 것으로 판단하였다 (Gong et al., 2012). 반면, 세척 과정에서 제거되거나 수중에서 탈착될 가능성이 있는 성분은 주로 van der Waals 힘 및 수소결합에 기반한 물리적 표면 흡착(physisorption)에 기인하는 것으로 해석하였다 (Rossetti et al., 2017).

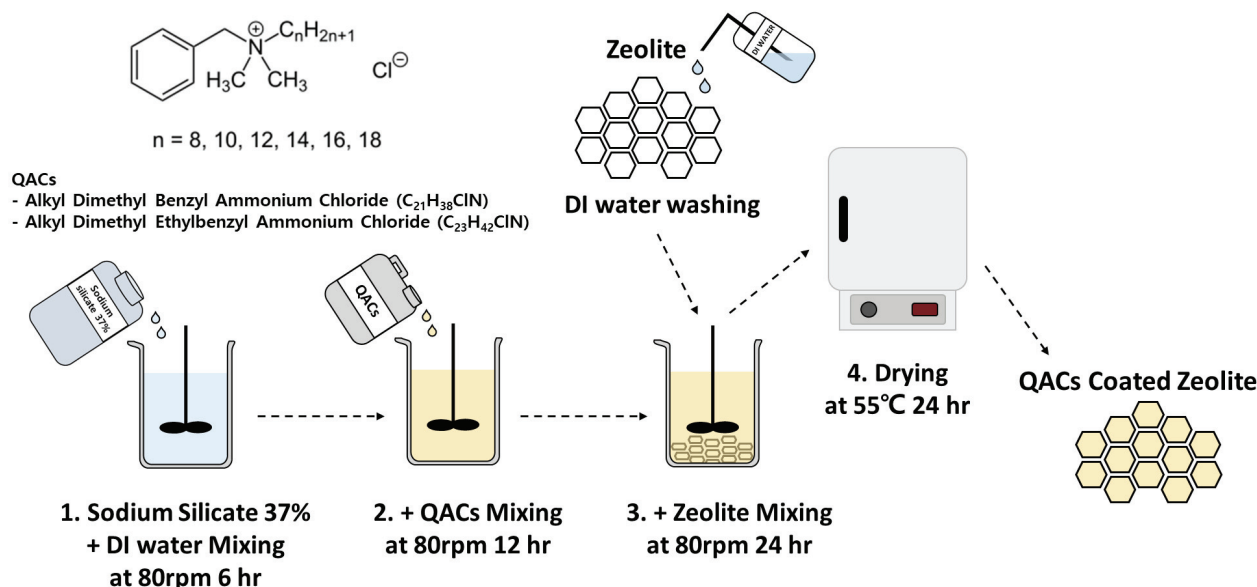


Fig. 1. Schematic illustration of the Sol-Gel coating process for QACs immobilization on the zeolite surface.

2.4 QACs-coated Zeolite를 활용한 *M. aeruginosa* 억제 실험 방법

본 연구는 고압멸균기(autoclave)를 이용하여 멸균한 250 mL 삼각플라스크를 사용해 실험실 규모(batch scale)로 진행하였다. QACs-coated Zeolite의 *M. aeruginosa* 억제 반응을 단계적으로 평가하기 위해 1차 및 2차 실험의 노출시간을 다르게 설정하였다. 1차 실험은 QACs-coated Zeolite의 단기 억제 가능성을 확인하기 위한 screening test로 수행하였으며, 24 h 노출 후 Chl-*a*와 PC 변화를 분석하였다. 이후 2차 실험은 1차 실험에서 확인된 억제 가능성을 바탕으로, 상대적으로 연장된 노출 조건에서 색소 기반 억제 반응의 지속 여부와 여재의 반복 사용 가능성을 평가하기 위해 72 h 동안 수행하였다. 모든 실험 조건은 3반복(n=3)으로 수행하였으며, 측정값은 평균값(μ)으로 분석하였다. 초기 *M. aeruginosa* 농도는 $4.3 \pm 0.5 \times 10^6$ cells/mL, Chl-*a*는 80-110 μ g/L 범위에서 실험을 시작하였고, 각각의 삼각플라스크 바닥면에 균일하게 분포할 수 있도록 17 g의 QACs-coated Zeolite를 투입하였

으며, 진탕 배양기를 이용해 조류 배양 조건과 동일한 환경에서 실험을 진행하였다.

1차 실험에서는 (i) 무처리 제올라이트, (ii) QACs를 포함하지 않고 sodium silicate만 코팅한 sodium silicate-coated zeolite, (iii) QACs 15 mL (0.18 w/v%)를 포함한 QACs-Gel로 코팅한 QACs-coated Zeolite의 3가지 조건을 설정하고, *M. aeruginosa*에 24 h 동안 노출시켜 시간 경과에 따른 생리적 억제 경향을 평가하였다.

2차 실험에서는 QACs-Gel 기반 코팅 여재의 농도 효과를 비교하기 위해 4가지 조건[A (0.30 w/v%), B (0.57 w/v%), C (0.81 w/v%), D (1.03 w/v%)]을 설정하였으며, 추가적으로 제올라이트를 QACs 용액에 단순 담지한 조건[E (6 w/v%)]을 포함하여 총 5가지 조건을 비교하였다. 각 조건은 72 h 동안 *M. aeruginosa*에 노출시켰으며, 시간에 따른 색소 변화와 pH 변화를 비교·분석하였다 (Fig. 2). 또한 실험 종료 후 회수한 QACs-coated Zeolite를 55 °C에서 24 h 동안 재건조한 후 동일 조건에서 2회 추가 반복 재사용하여, 여재의 반복 사용 가능성을 평가하였다.

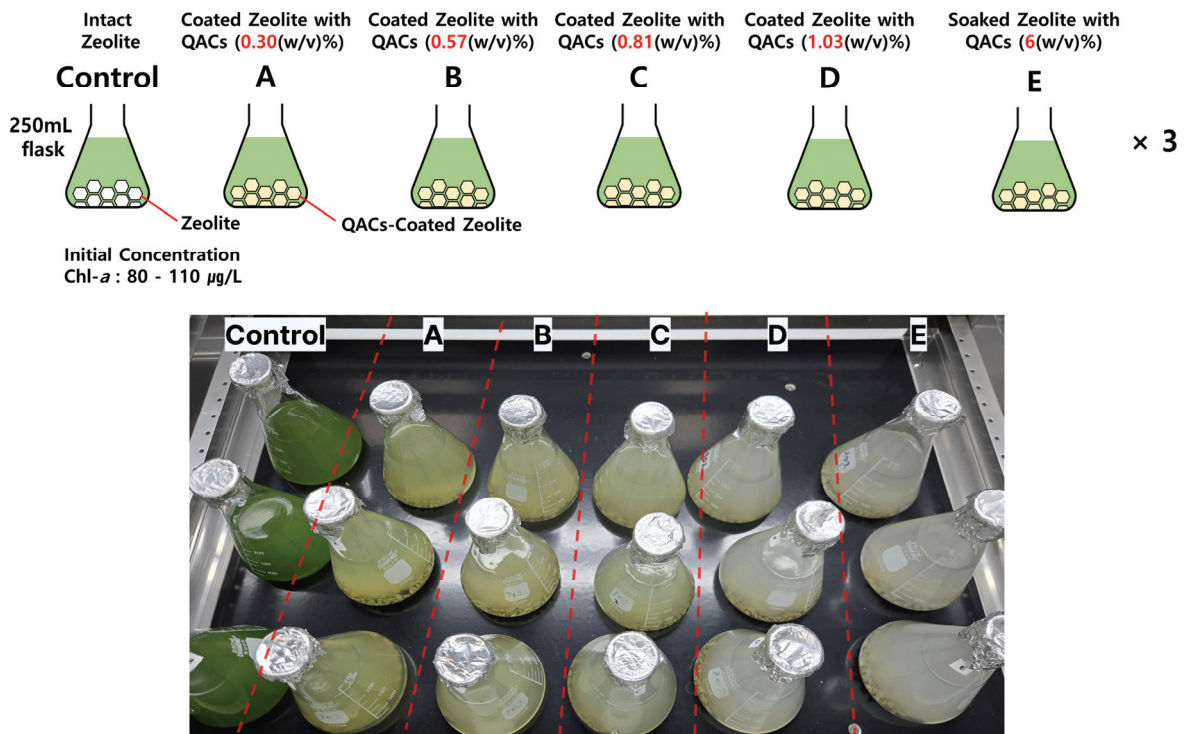


Fig. 2. Schematic diagram and photograph of the lab-scale experimental setup used to evaluate the physiological inhibition of *M. aeruginosa* by QACs-coated zeolite.



2.5 *M. aeruginosa* 세포 형태 변화 및 Chl-*a*, PC 측정 방법

QACs-coated Zeolite 노출에 따른 *M. aeruginosa*의 생리적 억제 효과를 평가하기 위해 세포의 형태 변화를 분석하였다. 각 측정 시점에서 시료를 일정량 채취한 후 루골용액(Lugol's solution)을 주입해 고정한 후 혈구계수기(Marienfeld, Germany)와 광학현미경(DN-10A, Samwon Scientific Industries, Ltd., Korea)을 이용해서 세포 형태 및 밀도를 관측하였다. 또한, 시간에 따른 Chl-*a*와 PC의 농도 변화는 다항목 수질 측정기(YSI Co., USA)를 이용하여 각 시간대별로 3회 반복 측정한 평균값을 사용하였다.

시간에 따른 *M. aeruginosa*의 Chl-*a*와 PC 감소 거동은 Eq. (1)에 제시된 유사 일차 감소속도상수(pseudo-first-order decay rate) 모델을 적용하여 정량화하였다. 유사 일차 감소속도상수 모델은 시간에 따른 농도 변화를 단일 파라미터(k)로 표현할 수 있어, 기존 조류 제어 연구에서 조류의 성장률 대비 억제 효율을 평가하는 지표로 널리 활용되고 있다 (Liu et al., 2023). Eq. (1)에서 k 는 유사 일차 감소속도상수(h^{-1}), t 는 경과시간(h)을 의미하며 C_0 , C_t 는 각각 *M. aeruginosa*의 실험 시작 시점($t=0$)과 경과시간(t)에서의 Chl-*a*, PC($\mu\text{g/L}$)의 농도를 나타낸다.

$$-k(\text{hr}^{-1}) = \frac{\ln(C_t/C_0)}{\Delta t} \quad \text{Eq. (1)}$$

2.6 QACs-coated Zeolite 표면에 QACs 코팅 특성 분석

QACs-coated Zeolite 시료 표면의 미세구조와 원소 조성을 확인하기 위해 SEM과 EDS 분석을 수행하였다. SEM 분석에는 Hitachi (Japan)의 전계방사형 장비 REGULUS8230을 사용하였으며, 고해상도 관찰을 위해 건조된 시료 표면에 ion coater를 이용하여 약 10 nm 두께의 백금(Pt) 코팅을 실시한 후, 약 5 μm 시야 범위에서 3 kV 저가속 전압 조건으로 분석하였다. 이를 통해 시료 표면 형상 변화와 QACs 코팅층의 분포 특성을 관찰하였다. EDS 분석에는 AMETEK 장비를 사용하여 시료 표면의 원소 조성을 정성적으로 분석하였으며, QACs에 기인할 수 있는 특정 원소의 상대적 검출 여부를 통해 코팅 존재 가능성을 보조적으로

판단하였다. 따라서 SEM-EDS 분석은 표면 형상 변화와 원소 분포를 종합적으로 검토하기 위한 보조적 수단으로 활용하였다 (Ezeodurukwe, 2018; Druvari et al., 2023).

추가적으로, QACs-coated Zeolite 표면에서 QACs의 결합 특성과 유기 작용기 존재 여부를 확인하기 위해 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR; iS50, Thermo Fisher Scientific, USA) 분석을 수행하였다. 별도의 화학적 전처리 없이 평평하고 얇게 준비한 고체 시료를 대상으로 ATR (Attenuated Total Reflectance) 모드에서 실온, 400–4000 cm^{-1} 범위의 스펙트럼을 획득하였으며, 코팅 여부에 따른 작용기 변화와 스펙트럼 차이를 비교하였다.

또한, QACs-coated Zeolite로부터의 QACs 용출 특성을 간접적으로 평가하기 위해 total organic carbon (TOC) 분석을 수행하였다. 시료를 DI water에 24 h 동안 침지한 후 액상 시료를 채취하여 SHIMADZU TOC-L CPH (Autosampler: ASI-L) 장비로 TOC 농도를 측정하였다. 각 시료는 5회 반복 측정하여 평균값을 산정하였으며, 이를 바탕으로 용출 가능한 유기성분의 상대적 수준을 비교하였다. 다만, TOC 분석은 비특이적 유기탄소 지표에 기반한 간접 평가이므로, 이를 실제 QACs 농도의 직접 정량값으로 해석하기보다는 상대적 용출 경향을 비교하기 위한 보조지표로 활용하였다.

2.7 시료 중 microcystin 독성 분석

실험 처리 후 시료 중 microcystin 존재 여부를 확인하기 위해 microcystin-LR, -YR, -RR, -LA, -LY, -LF를 대상으로 LC-MS/MS 기반 정량분석을 진행하였다. 이동상으로는 10 mM ammonium acetate와 0.1% formic acid를 포함한 수용액 및 acetonitrile을 사용하였다. 각 microcystin 동족체의 정량한계는 matrix-matched calibration과 저농도 표준용액 반복분석을 통해 산정하였으며, signal-to-noise ratio ≥ 10 , 회수율 70–130%, 반복분석 상대표준편차 RSD $\leq 20\%$ 를 만족하는 최저 농도를 정량한계로 정의하였다. 본 분석에서 적용한 정량한계는 0.05 $\mu\text{g/L}$ 로 정의하였다.

전처리를 위해 각 조건별 조류 시료를 일정량 취하여 바이알에 분취한 후, 초음파 분쇄기를 이용하여 얼음 또는 냉수 중탕 상태에서 총 30 min 동안 파쇄하였다.

pp. 347–365

pp. 367–378

pp. 379–390

pp. 391–402

pp. 403–425

pp. 427–433

pp. 435–447

pp. 449–464

이때 세포 온도 상승을 방지하기 위해 4 min 30 s 파쇄 후 30 s 휴지 조건을 반복하였다. 파쇄 후에는 광학현미경으로 세포 파쇄 여부를 확인하였으며, 파쇄가 불충분한 경우 동일 절차를 추가 반복하였다. 세포 파쇄가 충분한지 여부는 현미경 관찰 시 intact *Microcystis* 세포 또는 colony가 관찰되지 않고, 전체 세포의 90% 이상이 파쇄된 것으로 확인되는 경우로 판단하였다. 또한 파쇄가 불충분하다고 판단되는 경우 동일한 초음파 파쇄 절차를 추가 반복하였으며, 추가 파쇄 후 microcystin 농도 증가가 10% 미만인 경우 추출이 충분히 완료된 것으로 간주하였다. 전처리된 시료는 여과 후 1 mL를 취하여 2 mL LC 바이알에 옮겼고, 내부표준물질로 leucine (50 µg/L) 20 µL를 첨가하여 분석용 시료를 준비하였다. 최종적으로 준비된 시료를 LC-MS/MS에 주입하여 각 microcystin 동족체의 농도를 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시간에 따른 시료의 시각적 변화

QACs-coated Zeolite 여재 처리에 따른 *M. aeruginosa*의 반응을 정성적으로 확인하기 위해, 총 72 h 동안 시간 경과에 따른 시각적 변화를 관찰하였다. Fig. 3은 시간에 따른 시료의 색상 및 탁도 변화를 나타낸 것으로, QACs가 코팅되지 않은 제올라이트를 사용한 대조군(Control), 서로 다른 농도의 QACs-coated Zeolite 처리군(A-D), 그리고 QACs를 단순 담지한 실험군(E)을 비교하였다. 실험 초기($t = 0$ h)에는 모든 시료에서 *M. aeruginosa* 특유의 진한 녹색이 관찰되었으며, 이는 높은 세포 밀도와 광합성 색소가 유지된 현탁 상태를 반영한다. 그러나 시간 경과에 따라 QACs-coated Zeolite가 투입된 처리군에서는 대조군에 비해 녹색 색조가 점진적으로 감소하고 상등액의 투

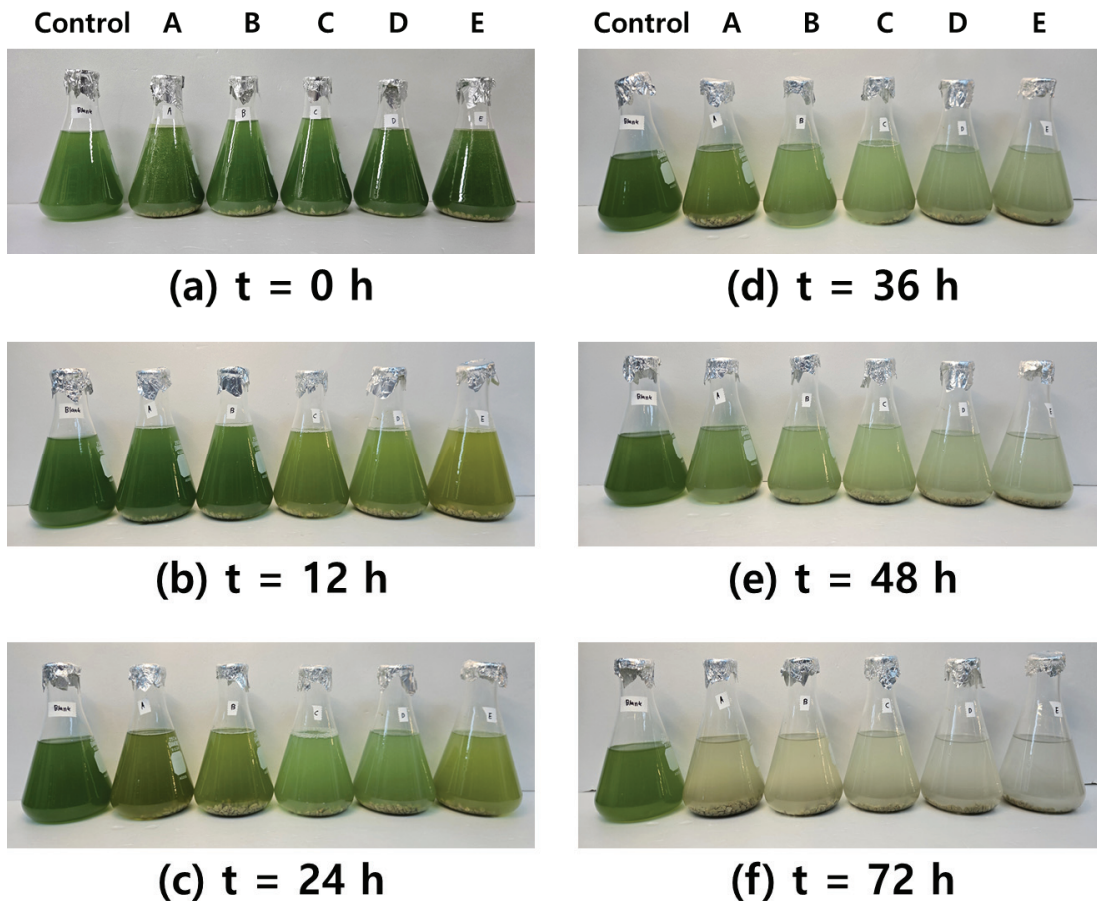


Fig. 3. Time-dependent changes in the color of *M. aeruginosa* suspensions under different treatment conditions.



명도가 증가하는 경향이 나타났다. 특히 24 h 이후부터는 하부에 세포 침전이 관찰되었으며, QACs 농도가 높은 C, D, E 조건에서는 36 h 이후 상등액의 투명도가 보다 뚜렷하게 증가하였다.

48 h 시점에서는 A와 B 조건에서도 녹색 색조가 현저히 감소하고 투명도가 증가하기 시작하였으며, D와 E 조건에서는 거의 무색에 가까운 상태로 변화하였다. 72 h 경과 후에는 대부분의 처리군에서 녹색 색조가 크게 감소하고 상당량의 침전물이 관찰되었다. 이러한 결과는 QACs-coated Zeolite의 표면 QACs 농도가 증가할수록 *M. aeruginosa*의 응집(flocculation)과 침전(precipitation)이 촉진되었음을 시사한다. 이는 QACs의 양전하 특성과 남조류 세포 표면의 음전하 사이의

정전기적 상호작용이 증가하면서 세포 간 응집 또는 표면 접촉 효과가 강화된 결과로 해석될 수 있다. 다만, 이러한 시각적 변화는 현탁상 내 색소 및 세포 분포 변화에 대한 정성적 관찰에 해당하므로, 이를 직접적인 성장 억제 또는 세포 사멸로 단정하기는 어렵다. 따라서 본 결과는 이후 제시되는 Chl-*a*, PC 및 세포 형태 변화와 함께 종합적으로 해석할 필요가 있다.

3.2 세포의 형태변화

72 h 접촉 실험 후 *M. aeruginosa*의 세포 형태 변화를 광학현미경($\times 1000$, oil immersion lens)으로 관찰한 결과를 Fig. 4에 제시하였다. 대조군에서는 세포가

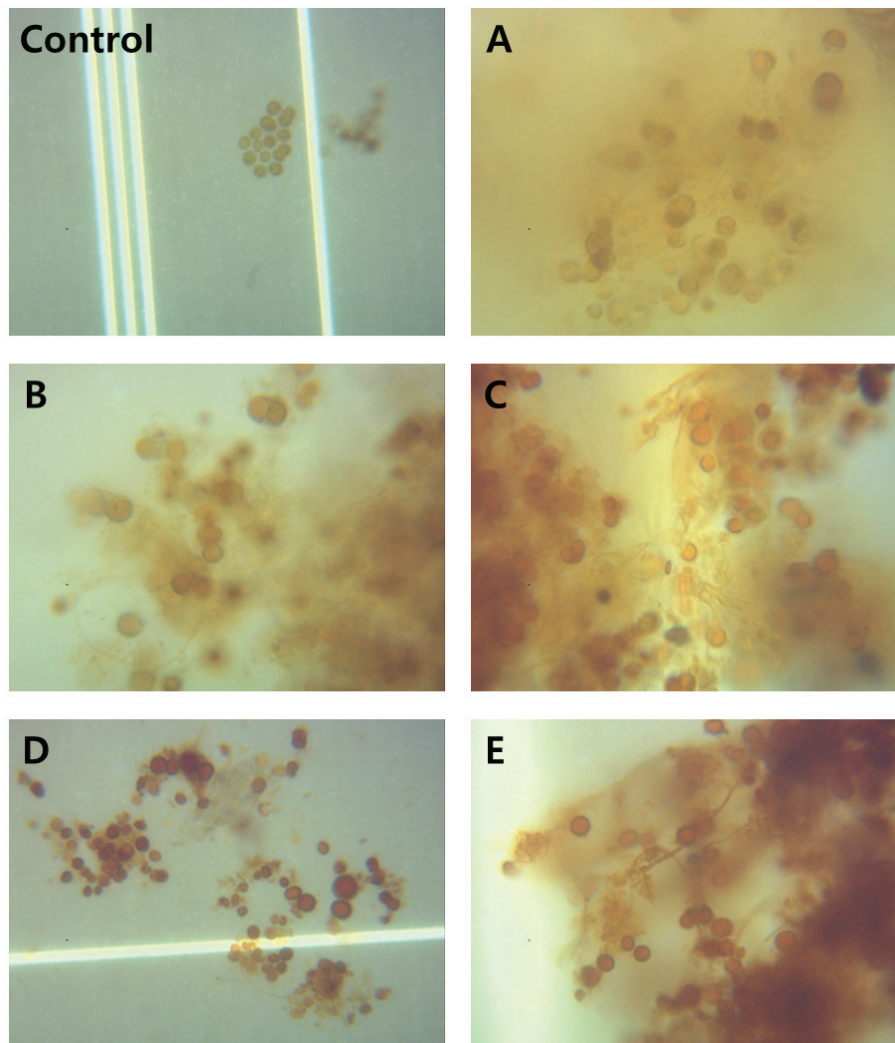


Fig. 4. Comparison of *M. aeruginosa* cell morphology under different treatment conditions after 72 h of exposure.

전반적으로 구형을 유지하며 비교적 치밀한 군집 구조(colony)를 형성하고 있었고, 세포 경계가 비교적 명확하며 세포 내 색소 분포도 비교적 균일하게 관찰되었다. 이는 대조군 조건에서 *M. aeruginosa*가 정상적인 형태적 특성을 유지하고 있음을 시사한다.

반면, QACs-coated Zeolite 및 단순 담지 처리군(A-E)에서는 세포 구조와 분포 양상에 뚜렷한 변화가 관찰되었다. 일부 처리군에서는 군집 구조가 부분적으로 붕괴되거나 이완된 양상이 나타났으며, 세포들이 응집된 flocc 형태를 재배열되는 경향도 관찰되었다. 또한 세포의 색상이 녹색에서 갈색 또는 탈색된 양상으로 변화하였는데, 이는 광합성 색소의 손실 또는 변형 가능성을 시사한다.

특히 일부 시료에서는 세포 경계가 불명확해지거나 형태가 불규칙하게 변형된 세포가 관찰되었으며, 이러한 양상은 QACs 농도가 높을수록 더욱 뚜렷해지는 경향을 보였다. 이러한 형태학적 변화는 QACs의 양전하 특성과 *M. aeruginosa* 세포 표면의 음전하 사이의 상호작용, 그리고 표면 접촉에 따른 세포 외피 또는 세포막 기능 교란 가능성과 관련될 수 있다 (Wang et

al., 2024). 즉, QACs-coated Zeolite는 *M. aeruginosa*의 군집 구조를 변화시키고 응집 및 침전을 유도하는 동시에, 세포 형태 안정성에도 영향을 미칠 가능성이 있는 것으로 판단된다.

그러나 본 연구에서 제시한 세포 형태 변화는 광학 현미경 기반의 정성적 관찰 결과이므로, 이를 근거로 세포막 파괴, 세포 내용물 누출, 또는 비가역적 세포 사멸을 직접적으로 입증하기는 어렵다. 따라서 실제 세포 손상 정도와 생존성 변화를 보다 명확히 해석하기 위해서는 live/dead staining, SEM/TEM 관찰, 세포막 투과성 분석, 그리고 세포의 용출물 측정과 같은 추가적인 정량 분석이 수행될 필요가 있다.

3.3 코팅 여부에 따른 *M. aeruginosa*의 Chl-a, PC, pH의 변화

1차실험으로 수행한 제올라이트 표면 코팅 여부에 따른 *M. aeruginosa*의 색소 및 수질 지표 변화를 24 h 동안 관찰한 결과를 Fig. 5에 제시하였다. Chl-a의 경우, 모든 조건에서 초기 6 h까지는 점진적으로 감소하는

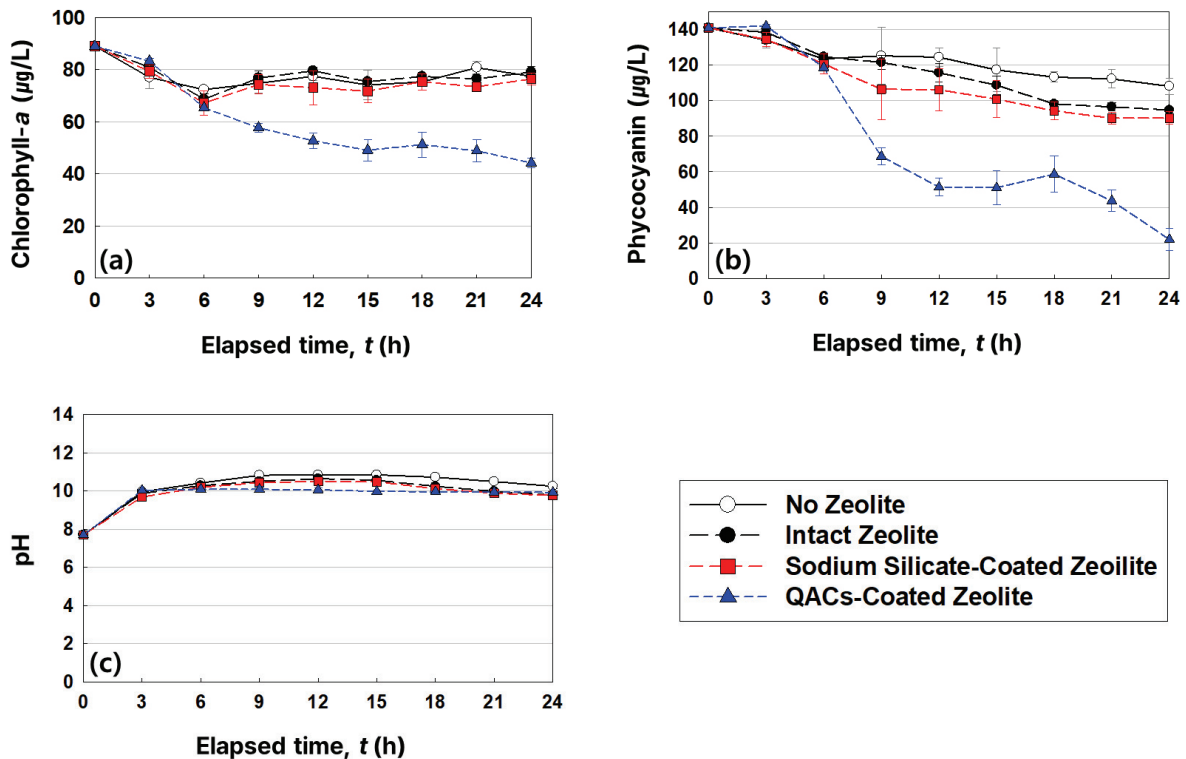


Fig. 5. Time-dependent changes in Chl-a, PC, and pH in *M. aeruginosa* suspensions under different treatment conditions.



경향을 보였으나, 이후에는 조건별로 상이한 거동이 나타났다. 대조군과 무코팅 제올라이트 및 sodium silicate-coated zeolite 조건에서는 24 h까지 Chl-*a*가 약 80 $\mu\text{g/L}$ 수준으로 유지되거나 일부 회복되는 양상을 보인 반면, QACs-coated Zeolite 조건에서는 6 h 이후에도 Chl-*a* 감소가 지속되어 24 h 시점에 약 45 $\mu\text{g/L}$ 까지 감소하였다. 이는 대조군 농도 대비 약 44%의 억제효과를 보였다.

Phycocyanin (PC) 역시 유사한 경향을 나타냈으나, QACs-coated Zeolite 조건에서 보다 뚜렷한 감소가 관찰되었다. PC는 초기 약 140 $\mu\text{g/L}$ 에서 24 h 후 약 20 $\mu\text{g/L}$ 수준까지 감소하였고, 대조군 대비 약 80% 억제 효과를 보인 것으로 나타났다. 반면, 나머지 조건에서는 24 h 동안 PC가 완만하게 감소하는 수준에 머물렀다.

이러한 결과는 QACs-coated Zeolite가 단순한 물리적 흡착 또는 담체 효과를 넘어, *M. aeruginosa*의 색소 유지 또는 세포 기능에 영향을 미칠 수 있음을 시사한다. 특히 Chl-*a*와 PC의 급격한 감소는 세포 응집 및 침전에 따른 현탁상 내 색소 농도 감소에 기인할 뿐만 아니라, QACs의 직접적인 세포막 파괴 기작과도 관련된 것으로 판단된다. Lu et al. (2024)에 따르면 QACs는 양전하를 갖는 계면활성 특성으로 인해 미생물 세포막의 음전하성 인지질과 정전기적으로 상호작용하고, 소수성 알킬 사슬이 막 구조에 삽입되어 막 안정성 저하와 세포 내용물 누출을 유발할 수 있는 것으로 보고되고 있다. 나아가 Jia et al. (2024)의 연구에서는 benzalkonium chloride 계열 QACs가 *Microcystis*의 광합성 활성, 특히 Fv/Fm으로 평가되는 photosystem II 활성을 저하시킬 수 있으며, 세포 성장에는 큰 변화가 없더라도 광합성계 및 대사경로에 영향을 미칠 수 있음을 보고하였다. 이를 종합하면, 색소 변성 또는 광합성 기능 저하가 복합적으로 작용한 결과일 가능성이 있다. 한편, PC가 Chl-*a*보다 더 큰 폭으로 감소한 점은 남조류 특이 색소가 QACs 처리에 상대적으로 더 민감하게 반응했을 가능성을 시사한다.

pH는 모든 조건에서 실험 시작 시 약 7.8 수준에서 3 h 이내에 약 10 내외로 상승한 후, 24 h까지 유사한 범위로 유지되었다. 이러한 경향은 조류의 광합성에 따른 CO₂ 소비 및 탄산계 평형 변화에 의해 배양액 pH가 상승하는 일반적인 경향과 일치한다 (Wei et al., 2022). 본 실험에서는 조건 간 pH 차이가 크지 않았으

므로, 관찰된 색소 감소 경향을 pH 변화만으로 설명하기는 어려운 것으로 판단된다. 따라서 색소 감소는 pH보다는 QACs 코팅에 따른 표면 접촉 효과, 응집 유도, 또는 세포 기능 저하 가능성과 보다 밀접하게 관련될 수 있다.

3.4 코팅에 사용된 QACs 농도 별 여재의 지속성 확인 연속 실험

2차실험으로 수행한 QACs-coated Zeolite의 반복 사용 시 성능 유지 가능성을 평가하기 위해, 동일 여재를 3회 반복 사용한 연속 실험을 수행하였다. 각 실험에서 *M. aeruginosa*의 Chl-*a*, PC 및 pH를 72 h 동안 관찰한 결과를 Fig. 6에 제시하였다. 전반적으로 모든 반복 실험에서 QACs 코팅 농도가 증가할수록 *M. aeruginosa*의 Chl-*a* 및 PC 농도가 더 빠르게 감소하는 경향이 나타났으며, 이러한 양상은 3회의 반복 실험에서 대체로 일관되게 관찰되었다.

특히 고농도 QACs 조건(C-E)에서는 12-24 h 이내에 PC 농도가 급격히 감소한 후 낮은 수준에서 유지되는 양상이 확인되었다. 반면, 저농도 조건(A, B)에서는 색소 감소가 상대적으로 완만하게 진행되었다. 이러한 결과는 QACs 코팅 농도에 따라 색소 감소 속도와 반응 양상이 달라질 수 있음을 시사하며, 적어도 본 연구의 3회 반복 사용 범위에서는 이러한 경향이 유지됨을 보여준다. pH는 모든 반복 실험에서 대체로 9.5-10.5 범위에서 유지되었으며, 실험 간 뚜렷한 차이는 관찰되지 않았다. 이는 반복 사용 실험에서 나타낸 색소 감소 경향이 단순한 pH 변화보다는 여재의 표면 특성 또는 QACs 처리 조건과 보다 관련성이 크다는 점을 시사한다.

한편, E 조건(고농도 QACs 용액에 단순 담지한 제올라이트)에서는 다른 조건에 비해 매우 빠른 색소 감소가 관찰되었다. 이는 표면 접촉 효과 외에도 일부 QACs의 용출(leaching)에 따른 액상 내 직접적인 영향이 함께 작용했을 가능성을 시사한다. 따라서 E 조건은 높은 초기 반응성을 보인다는 점에서 의미가 있으나, Sol-Gel 기반 고정화 여재와 동일한 메커니즘으로 해석하기보다는 별도의 보조 비교군으로 보는 것이 보다 적절하다.

종합하면, QACs-coated Zeolite는 3회 반복 사용 조건에서도 색소 감소 효과를 비교적 일관되게 나타냈

pp. 347-365

pp. 367-378

pp. 379-390

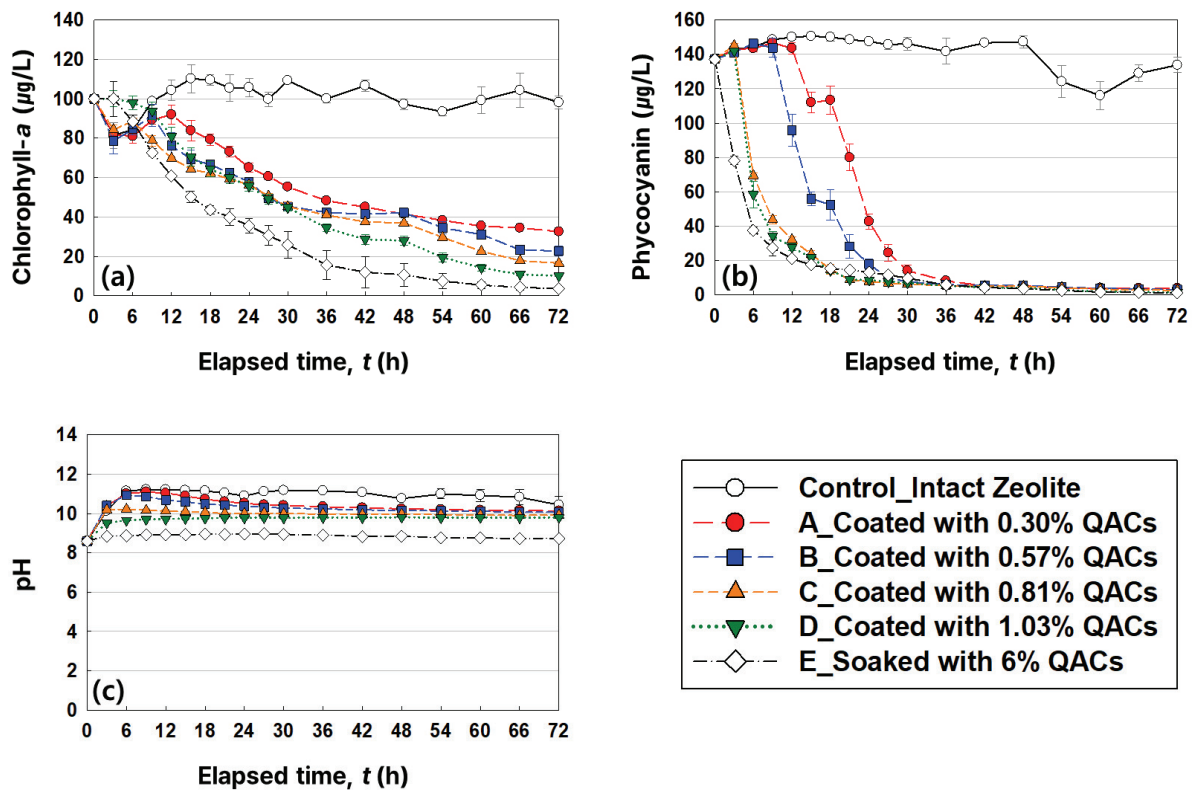
pp. 391-402

pp. 403-425

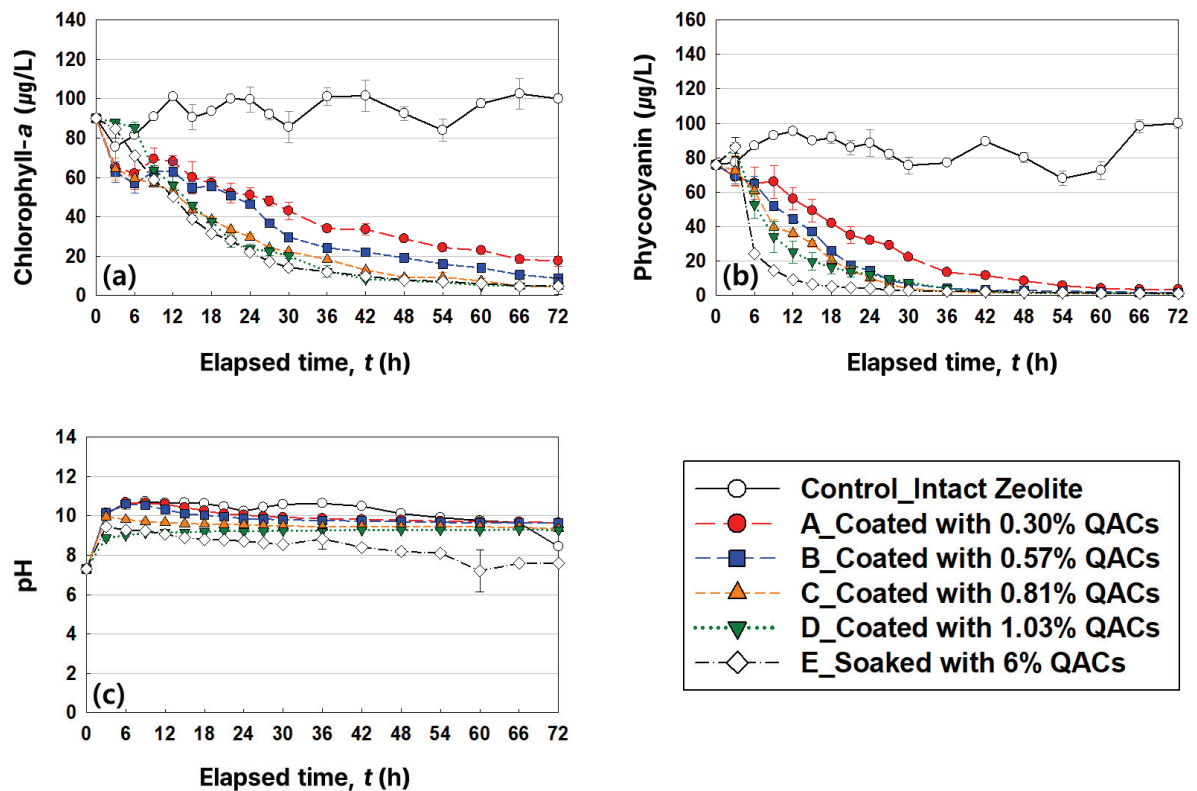
pp. 427-433

pp. 435-447

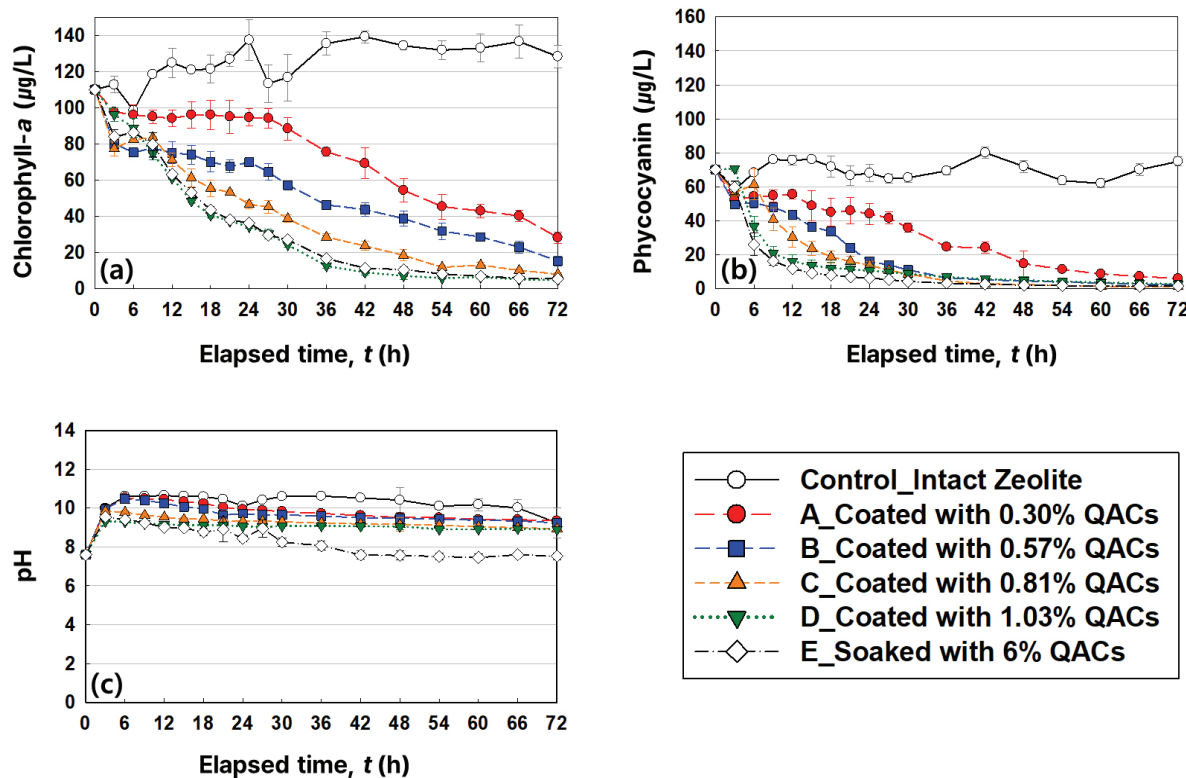
pp. 449-464



a. Experiment 1



b. Experiment 2



c. Experiment 3

Fig. 6. Time-dependent changes in Chl-a, PC, and pH in *M. aeruginosa* suspensions during continuous reuse experiments with QACs-treated zeolite media.

으며, 코팅 농도에 따라 반응 속도를 조절할 수 있는 가능성을 보였다. 다만, 이러한 결과는 색소 기반 지표와 pH 변화를 중심으로 한 평가이므로, 실제 성장 억제 지속성, 세포 생존성 변화, 그리고 반복 사용 시 QACs 용출 안정성을 보다 명확히 판단하기 위해서는 추가적인 생존율 분석, 직접적인 용출 정량, 및 장기 반복 실험이 필요하다.

3.5 연속 실험 별 *M. aeruginosa*의 Chl-a 및 PC 일차 감소속도상수(k) 값 산출

*M. aeruginosa*의 Chl-a 및 PC 변화에 대한 속도 특성을 정량적으로 평가하기 위해, 각 연속 실험(Exp. 1-3)에서 $\ln(C_i/C_0)$ 와 시간(t) 간의 선형 회귀분석을 수행하여 유사 일차 반응(pseudo-first-order) 감소속도상수(k)를 산출하였다 (Fig. 7). 산출된 k 값의 평균과 표준편차는 Fig. 8 및 Table 2와 Table 3에 제시하였다.

Chl-a의 경우, QACs 코팅 농도가 증가함에 따라 k 값의 절댓값이 증가하는 경향이 일관되게 나타났다. 저농도 처리군(A, B)에서는 약 $-2.5 \times 10^{-2} \sim -3.8 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ 범위를 보였으며, 고농도 처리군(C, D, E)에서는 최대 $-6.6 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ 까지 증가하였다. 이는 QACs 농도가 증가할수록 Chl-a의 감소 속도가 가속화됨을 의미한다.

PC 역시 유사한 경향을 나타냈으며, 전반적으로 Chl-a보다 더 큰 절댓값의 k 값을 보였다. PC의 k 값은 $-13.3 \times 10^{-2} \sim -20.5 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ 범위를 나타내어, Chl-a 대비 약 2-4배 빠른 감소 속도를 보였다. 이러한 결과는 PC가 QACs 처리에 의해 더 민감하게 반응하거나, 남조류 특이 색소로서 외부 환경 변화 및 세포 기능 저하에 보다 빠르게 영향을 받았을 가능성을 시사한다. Chl-a와 PC의 색소 감소는 단일 기작에 의해 설명되기보다는, (i) 제올라이트에 의한 물리적 흡착, (ii) QACs에 의한 세포 응집 및 침전, (iii) 세포 구조 변화 또는 색소 변성 가능성이 복합적으로 작용한 결

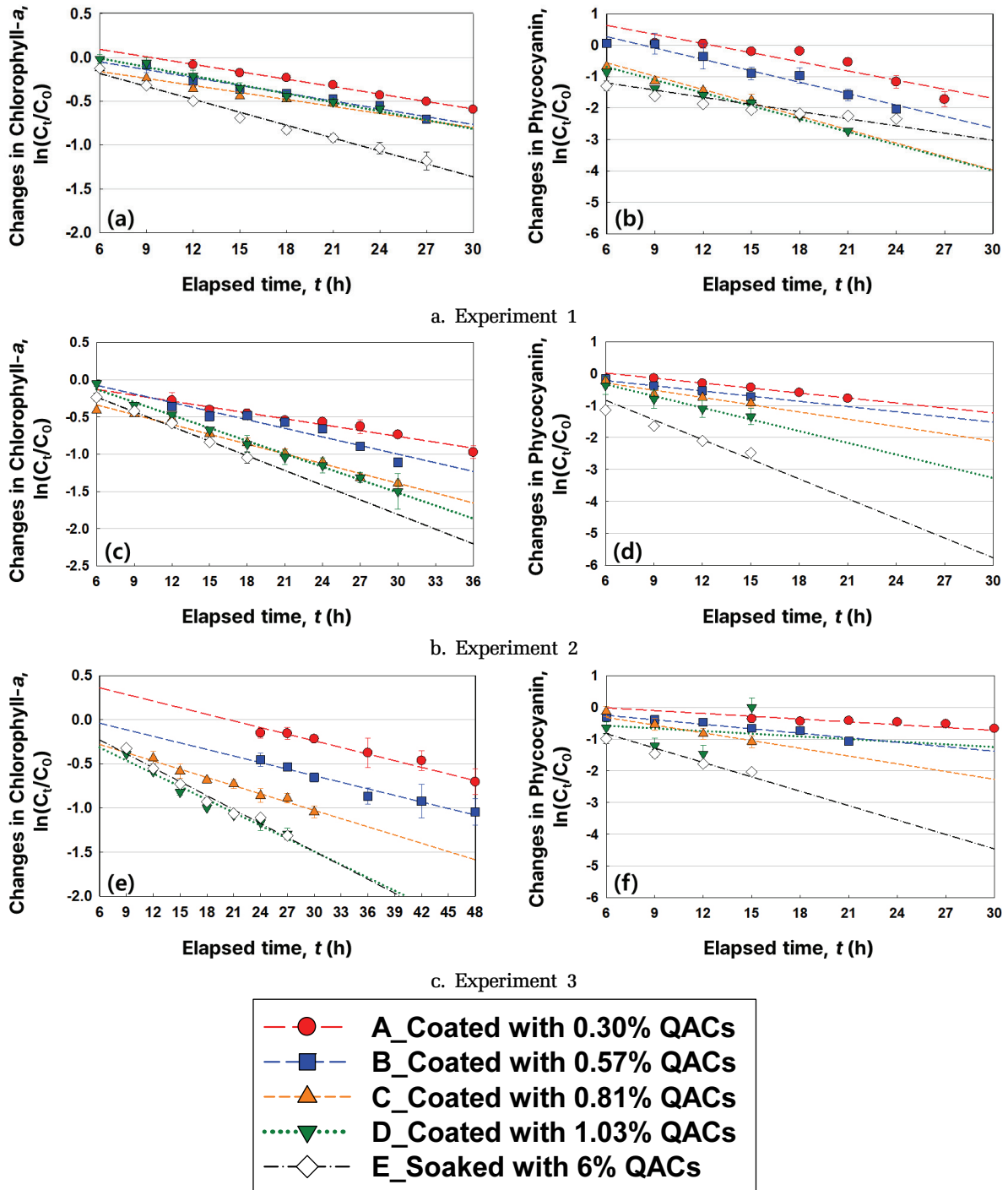


Fig. 7. Pseudo-first-order decay constants (k) for Chl- a and PC in *M. aeruginosa* during repeated-use experiments.

과로 해석될 수 있다. 특히 QACs 농도가 높은 조건에서는 표면 접촉 효과와 더불어 일부 용출(leaching)에 의한 액상 내 영향이 추가적으로 기여했을 가능성도 배제하기 어렵다.

연속 실험 간 비교에서, Chl- a 및 PC의 k 값은 전반적으로 유사한 범위에서 유지되었으며, 이는 QACs-coated Zeolite의 성능이 반복 사용 조건에서도 일정 수준의 반응성을 유지할 가능성을 시사한다. 다만,

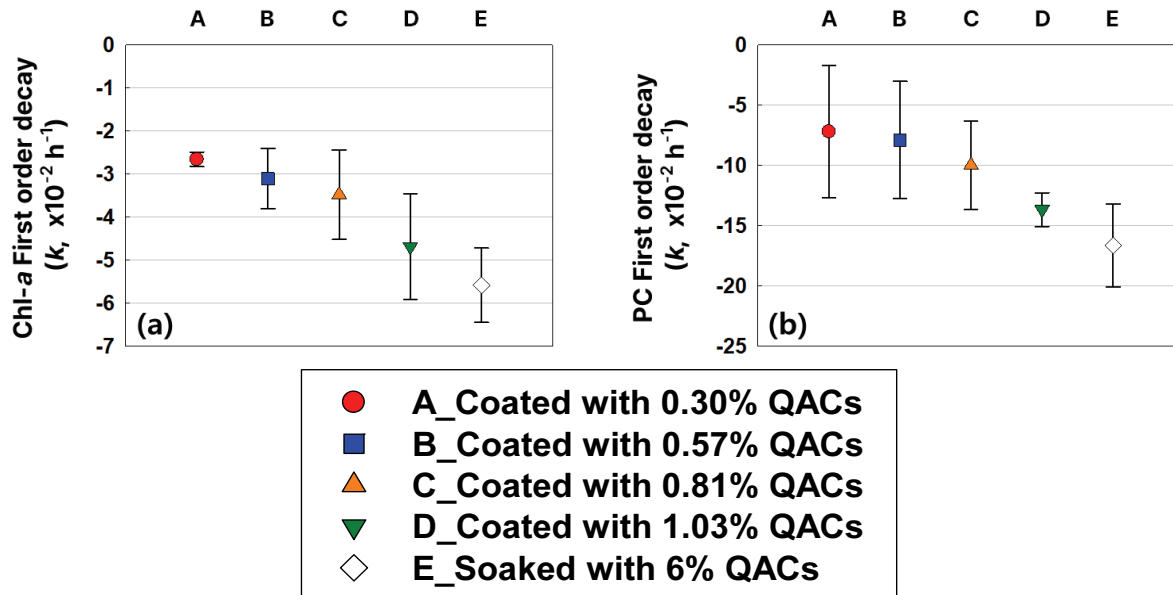


Fig. 8. Mean $\pm$ standard deviation of pseudo-first-order decay constants (k) for Chl-*a* and PC during repeated-use experiments.

Table 2. Pseudo-first-order decay constants (k) and R^2 values for Chl-*a* under different experimental conditions

Continuous Experiment	Chl- <i>a</i>									
	A		B		C		D		E	
	$k (\times 10^{-2} \text{ h}^{-1})$	R^2	$k (\times 10^{-2} \text{ h}^{-1})$	R^2	$k (\times 10^{-2} \text{ h}^{-1})$	R^2	$k (\times 10^{-2} \text{ h}^{-1})$	R^2	$k (\times 10^{-2} \text{ h}^{-1})$	R^2
EXP. 1	-2.840	0.995	-2.980	0.958	-2.670	0.948	-3.360	0.981	-4.920	0.985
EXP. 2	-2.630	0.969	-3.850	0.900	-4.650	0.993	-5.780	0.993	-6.560	0.995
EXP. 3	-2.500	0.974	-2.500	0.962	-3.110	0.978	-4.910	0.963	-5.260	0.978

Table 3. Pseudo-first-order decay constants (k) and R^2 values for PC under different experimental conditions

Continuous Experiment	PC									
	A		B		C		D		E	
	$k (\times 10^{-2} \text{ h}^{-1})$	R^2	$k (\times 10^{-2} \text{ h}^{-1})$	R^2	$k (\times 10^{-2} \text{ h}^{-1})$	R^2	$k (\times 10^{-2} \text{ h}^{-1})$	R^2	$k (\times 10^{-2} \text{ h}^{-1})$	R^2
EXP. 1	-13.390	0.908	-13.480	0.978	-14.20	0.974	-15.01	0.911	-14.18	0.936
EXP. 2	-5.200	0.997	-5.450	0.981	-7.580	0.955	-12.22	0.980	-20.56	0.928
EXP. 3	-2.970	0.829	-4.720	0.924	-8.140	0.914	-13.72	0.933	-15.13	0.941

저농도 조건(A, B)에서는 반복 사용에 따라 k 값이 다소 감소하는 경향이 관찰되었는데, 이는 유효 활성점 감소, 표면 특성 변화, 또는 일부 QACs 용출에 따른 영향 감소와 관련될 가능성이 있다.

본 연구에서 산출된 k 값은 색소 농도의 시간에 따른 감소 속도를 반영하는 지표로서, 모든 처리 조건에서 산출된 k 값은 음의 값을 나타냈으며, 이는 시간

경과에 따라 세포 내 색소 농도가 감소하였음을 의미한다. Fig. 8에 제시된 k 값의 평균과 표준편차를 통해, QACs 코팅 농도가 증가할수록 색소 감소 속도가 증가하는 경향과 함께 연속 실험 간 결과의 재현성이 비교적 양호함을 확인할 수 있었다. 기존 연구에서는 25–30 °C, 충분한 광 조건 및 영양염 공급 조건에서 *M. aeruginosa*의 specific growth rate (μ)가 약 0.020–

0.033 h⁻¹ 범위로 보고된 바 있다 (Robarts and Zohary, 1987). 그러나 본 연구에서 산정한 k 는 세포 성장률 μ 와 직접 비교되는 지표가 아니라, QACs-coated Zeolite 처리 후 Chl-*a* 및 PC 신호 감소를 나타내는 유사 일차 감소속도상수로 해석하였다.

본 연구에서 관찰된 Chl-*a* 및 PC의 겉보기 감소속도상수는 이러한 문헌상 성장률과 비교할 때 더 큰 절댓값을 나타낸 경우가 있었으며, 이는 본 처리 조건에서 색소 신호 감소가 비교적 빠르게 진행되었음을 보여준다. 다만, 본 연구의 k 값은 세포 수 자체의 순증감이 아닌 색소 농도 변화에 기반한 값이므로, 이를 세포 성장률과 직접적으로 동일시하거나 실제 성장 억제율로 환산하는 데에는 한계가 있다.

결론적으로 본 연구 결과는 QACs 처리 제올라이트가 *M. aeruginosa*의 광합성 색소를 표적으로 하는 접촉 기반 억제 메커니즘을 통해 조류의 생리적 억제를 효과적으로 유도할 수 있음을 보여준다. 이러한 기작 (Fig. 9)은 고정화된 QACs를 활용함으로써 살조 효과의 제어성과 지속성을 동시에 확보할 수 있는 가능성을 제시하며, 조류 대발생 관리 기술로서의 응용 가능성을 뒷받침한다.

3.6 QACs 코팅 특성 분석

제올라이트 표면의 형태 및 화학적 특성을 SEM, EDS, FT-IR 분석을 통해 비교하였으며, 그 결과를 Fig. 10-12 및 Table 4에 제시하였다. SEM 관찰 결과

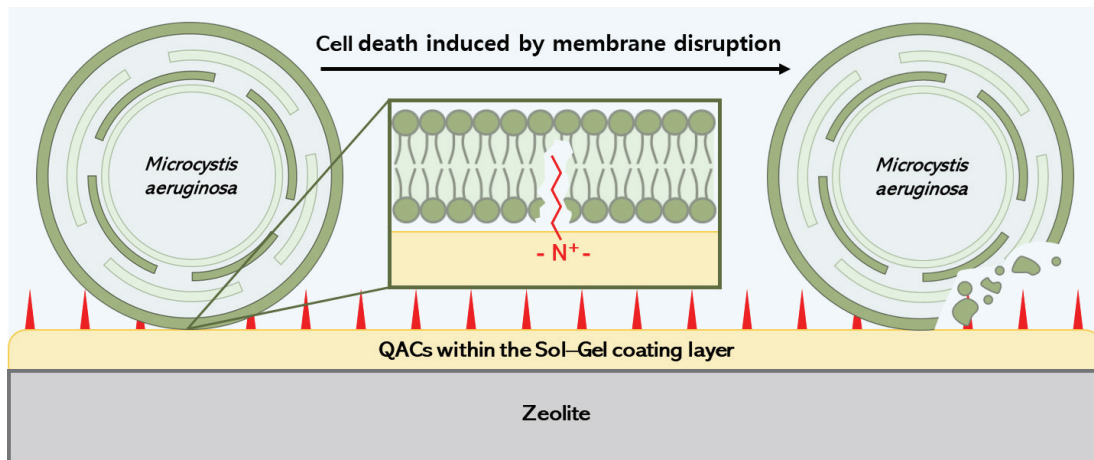


Fig. 9. Proposed algicidal mechanism of QACs-coated zeolite.

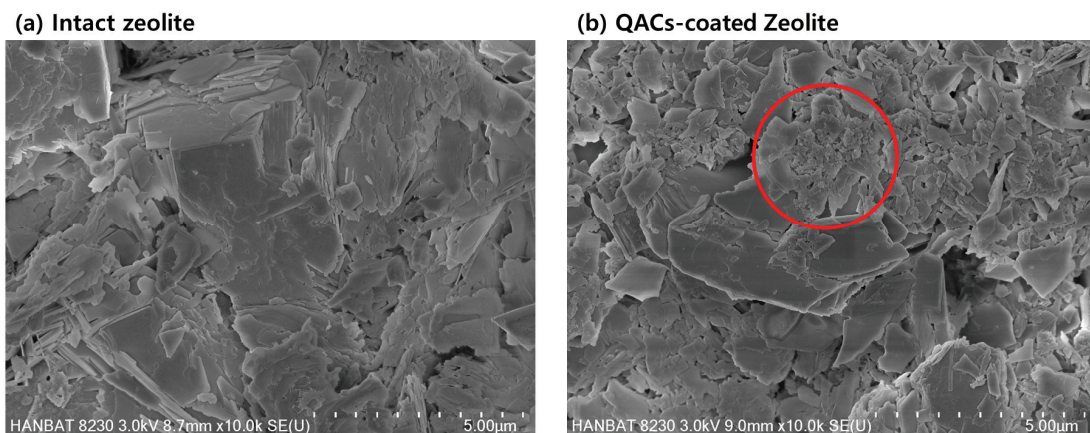


Fig. 10. SEM images of (a) intact zeolite and (b) QACs-coated zeolite at 10,000× magnification (3 kV).



(Fig. 10), 코팅되지 않은 천연 제올라이트(a)는 판상 입자들이 비교적 매끄럽게 중첩된 전형적인 표면 형태를 보였다 (Nagrockienė and Girskas, 2016). 반면, QACs-coated Zeolite(b)에서는 표면 일부에 불균일한

집적층과 입자상 부착물이 관찰되었으며, 이는 기존 연구에서 보고된 silica-quaternary ammonium 복합 코팅층의 표면 형상과 유사한 양상이었다 (Ezeodurukwe, 2018). 이러한 결과는 Sol-Gel 공정을 통해 형성된

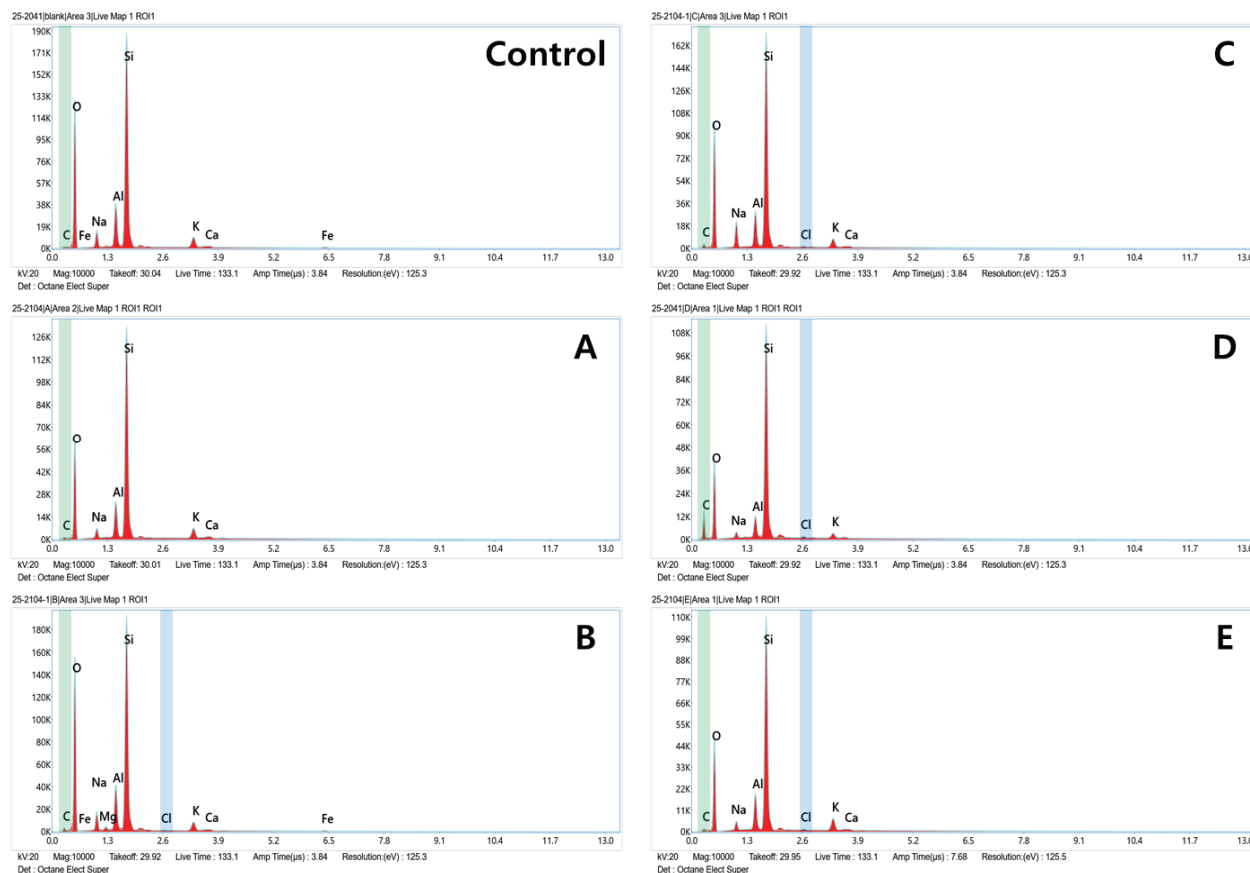


Fig. 11. Comparison of EDS-determined elemental compositions under different experimental conditions.

Table 4. Elemental composition of samples under different treatment conditions, as determined by EDS

Element	Intact Zeolite Control		QACs-gel Coated A		QACs-gel Coated B		QACs-gel Coated C		QACs-gel Coated D		QACs Soaked E	
	Wt%	at.	Wt%	at.	Wt%	at.	Wt%	at.	Wt%	at.	Wt%	at.
C	0.9	1.5	3.9	6.4	7.5	11.5	10.3	15.8	41.3	52.6	6.2	10.1
O	54.8	67.1	50.4	61.8	55.3	63.8	50	57.6	37.2	35.6	48.9	59.3
Na	4.5	3.9	2.9	2.5	4.3	3.5	6.1	4.9	1	0.7	2.6	2.2
Al	6.2	4.5	5.7	4.1	5.4	3.7	4.6	3.1	1.8	1	5.5	4
Si	30	21.0	33.3	23.3	24.4	16	26.5	17.4	17.7	9.6	32.4	22.4
Cl	-	-	-	-	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.3	0.1
K	2.7	1.4	3.1	1.6	1.9	0.9	2.1	1	0.8	0.3	3.7	1.8
Ca	0.4	0.2	0.7	0.4	0.3	0.2	0.3	0.1	-	-	0.4	0.2
Fe	0.4	0.1	-	-	0.3	0.1	-	-	-	-	-	-

QACs-Gel이 제올라이트 표면에 부착되었을 가능성을 시사한다.

EDS 분석 결과(Fig. 11, Table 4), 무코팅 제올라이트에서는 O, Si, Al 성분이 주로 검출되었고, 탄소(C) 함량은 0.9 wt%로 낮게 나타났다. 반면, QACs-Gel 코팅 시료(A-D)에서는 QACs 농도 증가에 따라 C 함량이 A(3.9 wt%), B(7.5 wt%), C(10.3 wt%), D(41.3 wt%) 순으로 증가하였다. 또한 QACs 처리 시료에서 염소(Cl)가 미량 검출된 점은 QACs 유래 성분의 표면 존재를 간접적으로 뒷받침한다. 한편, 단순 담지 시료(E)는 C 함량이 6.2 wt%로 코팅 시료보다 낮고 Cl 비율

은 상대적으로 높게 나타났는데, 이는 QACs가 표면에 안정적으로 고정화되기보다는 물리적 흡착 또는 이온 교환 형태로 존재했을 가능성을 의미한다.

FT-IR 분석 결과(Fig. 12), 모든 시료에서 1050 cm^{-1} 및 460 cm^{-1} 부근의 특징적인 흡수 밴드가 관찰되었으며, 이는 각각 Si-O-(Si, Al) 비대칭 신축 진동과 Si-O-Si 굽힘 진동에 해당하여 제올라이트의 기본 골격 구조를 반영한다 (El Rafei, 2022; Yusuf, 2023). QACs-Gel 코팅 시료(A-D)에서는 해당 밴드의 흡수 강도가 대조군에 비해 증가하였으며, 이는 Na_2SiO_3 기반 Sol-Gel 반응을 통해 제올라이트 표면에 추가적인 Si-O-Si

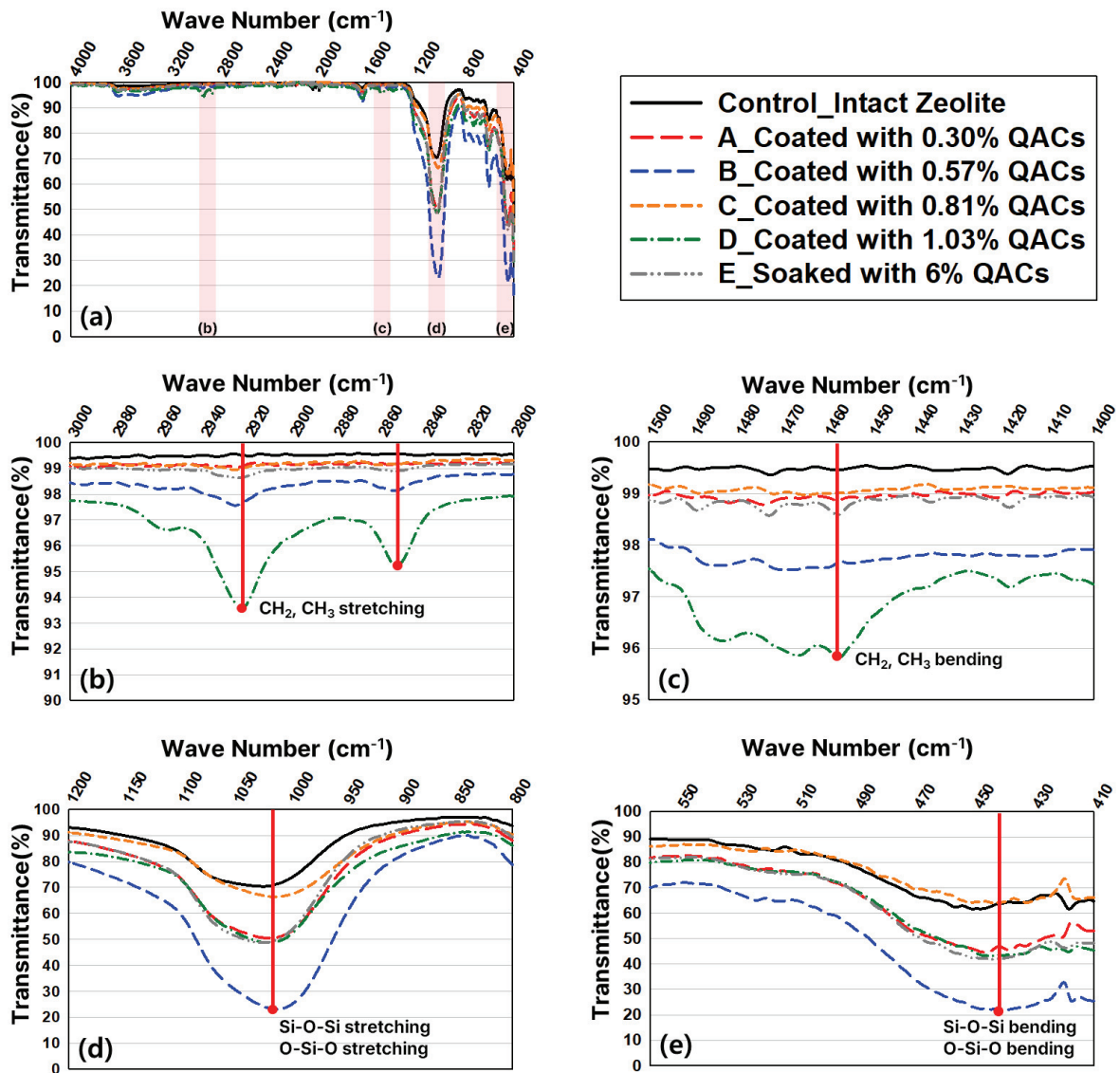


Fig. 12. Comparison of FT-IR spectra under different treatment conditions.



결합 구조가 형성되었음을 의미한다. 또한, QACs가 포함된 시료에서는 1500-1450 cm^{-1} 및 3000-2800 cm^{-1} 구간에서 알킬 사슬($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$)에 기인한 특징적 흡수 피크가 관찰되었으며(Pandele et al., 2018; Xu et al., 2025), 이는 QACs의 유기 성분이 실리카층 상부에 존재함을 명확히 보여준다. 종합하면, SEM, EDS 및 FT-IR 결과는 제올라이트 표면에 Si 기반 무기층과 QACs 유기 성분이 함께 존재하는 유기-무기 복합 코팅층이 형성되었음을 시사한다.

QACs 용출 특성을 간접적으로 평가하기 위해, 0.6-60 mg/L 범위의 QACs 표준용액에 대해 TOC를 측정한 결과(Fig. 13), TOC와 QACs 농도 사이에 높은 선형 상관관계가 나타났으며, 회귀식은 $\text{TOC} = 0.179 \cdot \text{QACs} + 0.291$ ($R^2 = 0.992$)로 도출되었다. 이를 바탕으로, QACs-coated Zeolite의 24 h DI water 용출 실험에서 측정된 TOC를 이용하여 QACs-equivalent concentration (QACs_{eq})을 추정하였다. Sol-Gel 코팅 시료(A-D)의 TOC는 0.29-2.62 mg/L 범위를 나타냈으며, 이에 대응하는 QACs_{eq} 는 약 1.27-14.24 mg/L로 산정되었다. 또한 이론적 최대 표면 부착량 대비 용출률은 약 0.04-0.11%로 산정되어, Sol-Gel 네트워크가 QACs의 용출을 일정 수준 억제할 가능성을 보여주었다.

반면, 단순 담지 시료(E)의 경우 TOC가 10.51 mg/L로 나타났으며, 이에 해당하는 QACs_{eq} 는 약 58.19 mg/L로 산정되었다. 이는 Sol-Gel 코팅 시료 대비 훨씬 높은 용출 농도를 보인 것으로, QACs가 단순 물리적으로 흡착된 경우에는 수중에서 상대적으로 쉽게 용출될 수 있음을 보여준다. 다만, 본 연구에서 사용한 TOC 기반 QACs_{eq} 는 비특이적 유기탄소 측정에 기

반한 간접 추정값으로, 실제 QACs 농도의 직접 정량값으로 해석하는 데에는 한계가 있다. 따라서 보다 정확한 용출 특성 평가는 LC-MS 또는 HPLC 기반 직접 정량을 통해 수행될 필요가 있다.

한편, Toxicology Regulatory Services (2011)에 따르면 본 연구에서 사용한 ADBAC의 반수치사농도 (Lethal Concentration 50, LC_{50})는 양머리민물고기 (Sheephead minnow)에서는 0.86 mg/L, 무지개송어 (Rainbow trout)에서는 0.93 mg/L으로 보고되어 있다 (Toxicology Regulatory Services, Inc. 2011). 본 연구에서 추정된 QACs_{eq} 농도는 일부 조건에서 이 범위를 초과하는 수준으로 나타났으며, 실제 환경 적용 시에는 국소적 고농도 노출 가능성과 희석 효과를 함께 고려한 추가적인 생태 위해성 평가가 필요하다.

종합적으로, SEM, EDS, FT-IR 및 TOC 분석 결과는 QACs-Gel 코팅이 단순 담지 방식보다 제올라이트 표면에 QACs를 보다 안정적으로 유지시키는 데 유리함을 보여주었다. 이러한 표면 특성의 차이는 조류 억제 반응의 지속성과 제어성에 영향을 미치는 중요한 요인으로 판단된다.

3.7 시료 중 microcystin 용출 농도 분석

M. aeruginosa 처리 후 시료 내 microcystin의 존재 여부를 평가하기 위해, 모든 실험 종료 후 수집된 시료를 대상으로 주요 microcystin 변이체(microcystin-LR, -YR, -RR, -LA, -LY, -LF)에 대한 정량 분석을 수행하였다. 분석은 LC-MS/MS 기반 다성분 동시 분석법을 이용하여 수행하였으며, 각 변이체에 대해 정량

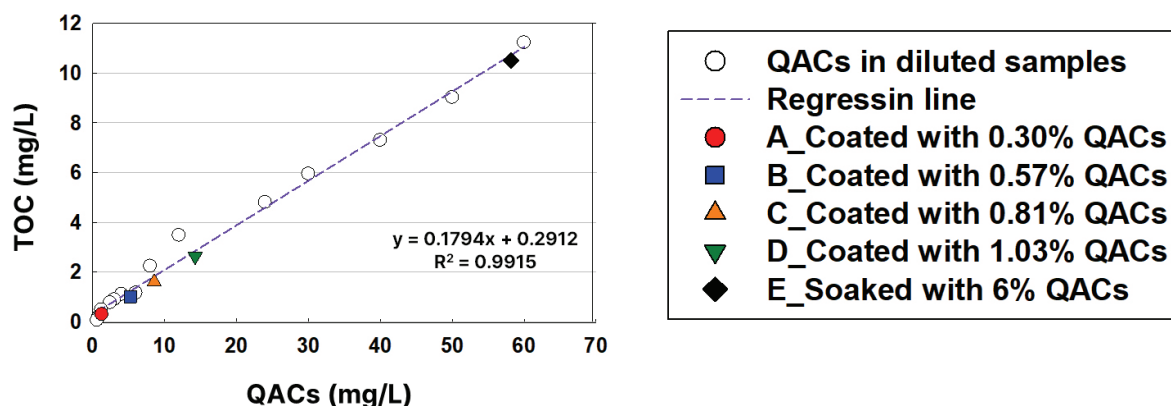


Fig. 13. Correlation between TOC concentration and estimated QACs_{eq} concentration in QACs-coated samples.

한계 이하 수준까지 검출 여부를 확인하였다.

분석 결과, 대조군을 제외한 모든 처리 조건에서 microcystin 6종은 모두 정량한계 이하 수준으로 나타났다. 이는 본 실험 조건에서 QACs-coated Zeolite 처리 후 시료 중 검출 가능한 수준의 microcystin이 존재하지 않았음을 의미한다.

이러한 결과는 QACs-coated Zeolite 처리 과정에서 관찰된 세포 형태 변화 및 색소 감소가 반드시 대규모 독소 방출로 이어지지 않았을 가능성을 시사한다. 그러나 본 결과만으로 독소가 생성되지 않았거나 완전히 방출되지 않았다고 단정하기는 어렵다. 즉, microcystin이 제올라이트 표면에 흡착되었을 가능성, 실험 조건에서 부분적으로 분해되었을 가능성, 또는 정량한계 이하 수준으로 존재하였을 가능성은 배제할 수 없다.

따라서 본 연구 결과는 QACs-coated Zeolite 처리 과정에서 급격한 microcystin 증가가 관찰되지 않았음을 보여주지만, 실제 독소 거동을 보다 명확히 규명하기 위해서는 세포 내외 독소 분획 분석(intracellular vs extracellular), 제올라이트 표면에 대한 흡착 거동 평가, 시간 경과에 따른 독소 농도 추적, 그리고 직접적인 질량수지 기반 평가가 추가적으로 필요하다.

4. 결 론

본 연구에서는 양이온성 4차 암모늄 화합물(QACs)을 Sol-Gel 공정을 통해 제올라이트 표면에 고정화한 QACs-coated Zeolite를 제조하고, 이를 활용하여 *Microcystis aeruginosa*에 대한 억제 가능성과 반복 사용 안정성을 실험실 규모에서 평가하였다. 시각적 변화, 광학현미경 관찰, Chlorophyll-*a* (Chl-*a*), Phycocyanin (PC), pH 변화, 유사 일차 감소속도상수(*k*) 산출, 표면 특성 분석(SEM, EDS, FT-IR), TOC 기반 용출 평가, 그리고 microcystin 분석을 종합적으로 수행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, QACs-coated Zeolite 처리군에서는 시간 경과에 따라 상등액의 녹색 색조가 감소하고 투명도가 증가하였으며, 세포 응집 및 침전이 촉진되는 양상이 관찰되었다. 광학현미경 관찰에서도 군집 구조의 이완 또는 붕괴, 세포 형태 변화, 색소 탈색 양상이 확인되어, QACs 처리에 의해 *M. aeruginosa*의 현탁 상태와

세포 형태 안정성이 영향을 받았음을 시사하였다. 다만 이러한 결과는 주로 정성적 관찰에 기반하므로, 실제 세포막 손상이나 세포 사멸 여부를 직접적으로 입증하는 데에는 한계가 있다.

둘째, 24 h 노출 실험에서 QACs-coated Zeolite 조건은 무코팅 제올라이트 및 sodium silicate-coated zeolite 조건에 비해 Chl-*a*와 PC의 더 큰 감소를 유도하였다. 특히 PC는 Chl-*a*보다 더 큰 감소폭을 보여, 남조류 특이 색소가 QACs 처리에 보다 민감하게 반응할 가능성을 나타냈다. 이러한 색소 감소는 단순한 물리적 흡착뿐 아니라 세포 응집 및 침전, 색소 손실, 세포 기능 저하 가능성이 복합적으로 작용한 결과로 해석된다.

셋째, 동일 여재를 3회 반복 사용한 연속 실험에서 QACs 코팅 농도가 증가할수록 Chl-*a* 및 PC의 감소가 더 빠르게 나타나는 경향이 반복적으로 관찰되었다. 고농도 처리군에서는 초기 반응 속도가 빠르게 나타났으며, 저농도 처리군에서는 상대적으로 완만한 감소 양상이 확인되었다. 또한 유사 일차 감소속도상수(*k*) 분석에서도 QACs 코팅 농도 증가에 따라 색소 감소속도가 커지는 경향이 나타났다. 이는 QACs-coated Zeolite가 적어도 본 연구의 반복 사용 조건 범위 내에서는 일정 수준의 반응성을 유지할 가능성을 시사한다. 다만, 이 *k* 값은 색소 농도의 겉보기 감소를 반영하는 지표이므로, 이를 실제 세포 성장률 또는 사멸 속도와 직접적으로 동일시하기는 어렵다.

넷째, SEM, EDS 및 FT-IR 분석 결과는 Sol-Gel 공정을 통해 제올라이트 표면에 Si 기반 무기층과 QACs 유기 성분이 함께 존재하는 유기-무기 복합 코팅층이 형성되었음을 시사하였다. 특히 코팅 시료에서 C 및 Cl 성분의 증가와 알킬 사슬 관련 FT-IR 피크의 출현은 QACs 유래 성분의 표면 존재를 뒷받침하였다. 반면, 단순 담지 시료는 상대적으로 높은 용출 경향을 보여, 고정화 여부가 표면 안정성과 반응 지속성에 중요한 영향을 미칠 수 있음을 나타냈다.

다섯째, TOC 기반 간접 평가 결과, Sol-Gel 코팅 시료는 단순 담지 시료에 비해 낮은 QACs_{eq}와 용출률을 나타내어, Sol-Gel 네트워크가 QACs의 수중 용출을 일정 수준 억제할 가능성을 보여주었다. 그러나 TOC 기반 QACs_{eq}는 비특이적 유기탄소 측정에 기반한 간접 추정값이므로, 실제 QACs 농도 및 환경 독성 가능성을 정밀하게 평가하기 위해서는 LC-MS 또는 HPLC 기반의 직접 정량이 필요하다.



여섯째, microcystin 분석에서는 대조군을 제외한 모든 처리 조건에서 주요 microcystin 6종이 검출한게 이하로 나타났다. 이는 본 실험 조건에서 QACs-coated Zeolite 처리에 의해 검출 가능한 수준의 급격한 독소 증가가 관찰되지 않았음을 의미한다. 다만, 이는 독소의 무생성 또는 완전한 비방출을 의미하는 것은 아니며, 제올라이트 표면 흡착, 부분 분해, 또는 검출한계 이하 수준의 존재 가능성은 배제할 수 없다.

종합하면, QACs-coated Zeolite는 *M. aeruginosa* 배양계에서 색소 감소, 응집 및 침전 유도, 그리고 반복 사용 시 일정 수준의 반응성 유지 가능성을 보였으며, Sol-Gel 기반 표면 고정화는 단순 담지 방식에 비해 용출 안정성 측면에서 유리한 경향을 나타냈다. 따라서 본 연구는 QACs-coated Zeolite가 유해 남조류 관리용 접촉형 기능성 여재로 활용될 가능성을 제시한다는 점에서 의의가 있다. 그러나 실제 현장 적용성을 평가하기 위해서는 세포 생존율 및 세포막 손상 분석, 세포 내외 독소 분획, 직접적인 QACs 용출 정량, 비표적 생물에 대한 생태독성 평가, 그리고 장기 반복 사용 및 현장 규모 검증이 추가적으로 필요하다.

References

- Balaji-Prasath, B., Wang, Y., Su, Y.P., Hamilton, D.P., Lin, H., Zheng, L., and Zhang, Y. (2022). Methods to control harmful algal blooms: a review, *Environ. Chem. Lett.*, 20(5), 3133 - 3152.
- Batista, T., de Sousa, G., Strupi Suput, J., Rahmani, R., and Suput, D. (2003). Microcystin LR causes the collapse of actin filaments in primary human hepatocytes, *Aquat. Toxicol.*, 65(1), 85 - 91.
- Byeon, K.D., Kim, G.Y., Lee, I., Lee, S., Park, J., Hwang, T., and Joo, J.C. (2016). Investigation and evaluation of algae removal technologies applied in domestic rivers and lakes, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 38(7), 387 - 394.
- Chen, Y., Wen, Y., Chen, G., Zhang, H., and Wang, Z. (2020). Fabrication of anti-algae coatings by using quaternary ammonium compounds for wastewater treatment facilities: anti-algae performance and mechanisms, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 587, 124309.
- Diaz, D., Church, J., Young, M., Kim, K.T., Park, J., Hwang, Y.B., Santra, S., and Lee, W.H. (2019). Silica - quaternary ammonium "Fixed Quat" nanofilm coated fiberglass mesh for water disinfection and harmful algal blooms control, *J. Environ. Sci.*, 82, 213 - 224.
- Druvari, D., Lainioti, G.C., Bekiari, V., Avramidis, P., Kallitsis, J.K., and Bokias, G. (2023). Development of antifouling coatings based on quaternary ammonium compounds through a multilayer approach, *Int. J. Mol. Sci.*, 24(7), 6594.
- El Rafei, A.M. (2022). Preparation and characterization of mesoporous amorphous nano silica and nano cristobalite for value enhancement of low cost Egyptian waste materials, *Ceram. Int.*, 48(21), 32185 - 32195.
- Ezeodurukwe, I. (2018). Harmful algal bloom mitigation using recycled concrete aggregate coated with Fixed Quat, Master's Thesis, Florida Atlantic University, Boca Raton, FL, USA.
- Gong, S.Q., Niu, L.N., Kemp, L.K., Yiu, C.K.Y., Ryou, H., Qi, Y.P., Blizzard, J.D., Nikonov, S., Brackett, M.G., Messer, R.L.W., Wu, C.D., Mao, J., Brister, L.B., Rueggeberg, F.A., Arola, D.D., Pashley, D.H., and Tay, F.R. (2012). Quaternary ammonium silane-functionalized methacrylate resin composition with antimicrobial activities and self-repair potential, *Acta Biomater.*, 8(9), 3270 - 3282.
- Hosseinpour, E. and Rahbar Kelishami, A. (2025). Cationic surfactant modified NaY zeolite: preparation, investigating the effect of surfactant concentration, and application for methyl orange adsorption from aqueous solution, *J. Environ. Chem. Eng.*, 13(1), 110336.
- Igwaran, A., Kayode, A.J., Moloantoa, K.M., Khetsha, Z.P., and Unuofin, J.O. (2024). Cyanobacteria harmful algae blooms: causes, impacts, and risk management, *Water Air Soil Pollut.*, 235(1), 71.
- Jang, S.Y., Joo, J.C., Kang, E.B., Ahn, C.M., Park, J., Jeong, M.I., and Lee, D.H. (2021). Evaluation of growth inhibition for *Microcystis aeruginosa* with different frequency of ultrasonic devices, *Ecol. Resil. Infrastruct.*, 8(3), 143 - 153.
- Jia, Y., Huang, Y., Ma, J., Zhang, S., Liu, J., Li, T., and Song, L. (2024). Toxicity of the disinfectant benzalkonium chloride (C14) towards cyanobacterium *Microcystis* results from its impact on the photosynthetic apparatus and cell metabolism, *J. Environ. Sci.*, 135, 198 - 209.
- Kang, E.B., Joo, J.C., Jang, S.Y., Go, H.W., Park, J.S., Jeong, M.I., and Lee, D.H. (2022). Evaluation of growth inhibition for *Microcystis aeruginosa* with ultrasonic irradiation time, *Ecol. Resil. Infrastruct.*, 9(3), 183 - 193.
- Kim, J., Lee, G., Han, S., Kim, M.J., Shin, J.H., and Lee, S. (2023). Microbial communities in aerosol generated from cyanobacterial bloom affected freshwater bodies: an

- exploratory study in Nakdong River, South Korea, *Front. Microbiol.*, 14, 1203317.
- Liu, F., Qin, L., Zhu, S., Chen, H., Al-Haimi, A.A.N.M., Xu, J., and Wang, Z. (2023). Applications-oriented algicidal efficacy research and in-depth mechanism of a novel strain *Brevibacillus* sp. on *Microcystis aeruginosa*, *Environ. Pollut.*, 330, 121812.
- Loontjens, J.A. (2012). Quaternary ammonium compounds, In T.F. Moriarty, S.A.J. Zaat, and H.J. Busscher (eds.), *Biomaterials Associated Infection: Immunological Aspects and Antimicrobial Strategies*. Springer, New York, 379 - 404.
- Lu, Z., Mahony, A.K., Arnold, W.A., Marshall, C.W., and McNamara, P.J. (2024). Quaternary ammonia compounds in disinfectant products: evaluating the potential for promoting antibiotic resistance and disrupting wastewater treatment plant performance, *Environ. Sci. Adv.*, 3(2), 208 - 226.
- Lüring, M. and Mucci, M. (2020). Mitigating eutrophication nuisance: in lake measures are becoming inevitable in eutrophic waters in the Netherlands, *Hydrobiologia*, 847(21), 4447 - 4467.
- Marini, M., Bondi, M., Iseppi, R., Toselli, M., and Pilati, F. (2007). Preparation and antibacterial activity of hybrid materials containing quaternary ammonium salts via sol - gel process, *Eur. Polym. J.*, 43(8), 3621 - 3628.
- Mishra, S., Kumari, N., Häder, D.P., and Sinha, R.P. (2022). Cyanobacterial blooms and their implications in the changing environment, *Adv. Environ. Eng. Res.*, 3(1), 1 - 41.
- Nagrockienė, D. and Girskas, G. (2016). Research into the properties of concrete modified with natural zeolite addition, *Constr. Build. Mater.*, 113, 964 - 969.
- Northeast Interstate Water Pollution Control Commission (NEIWPCC). (2015). Annual Report, NEIWPCC, Lowell, MA, USA.
- Paerl, H.W. and Huisman, J. (2008). Blooms like it hot, *Science*, 320(5872), 57 - 58.
- Paerl, H.W. and Otten, T.G. (2013). Harmful cyanobacterial blooms: causes, consequences, and controls, *Microb. Ecol.*, 65(4), 995 - 1010.
- Pandele, A.M., Andronescu, C., Ghebaur, A., Garea, S.A., and Iovu, H. (2018). New biocompatible mesoporous silica/polysaccharide hybrid materials as possible drug delivery systems, *Materials*, 12(1), 15.
- Robarts, R.D. and Zohary, T. (1987). Temperature effects on photosynthetic capacity, respiration, and growth rates of bloom forming cyanobacteria, *N. Z. J. Mar. Freshwater Res.*, 21(3), 391 - 399.
- Rossetti, F.F., Siegmann, K., Köser, J., Wegner, I., Keskin, I., Schlotterbeck, G., and Winkler, M. (2017). Antimicrobial polyethylene through melt compounding with quaternary ammonium salts, *Int. J. Polym. Sci.*, 2017, 2823604.
- Salim, M.M., Ahmad, N., and Malek, N.N. (2017). Review of modified zeolites by surfactant and silver as antibacterial agents, *J. Adv. Res. Mater. Sci.*, 36(1), 1 - 20.
- Singh, B.K., Kim, Y., Kwon, S., and Na, K. (2021). Synthesis of mesoporous zeolites and their opportunities in heterogeneous catalysis, *Catalysts*, 11(12), 1541.
- Smith, V.H. and Schindler, D.W. (2009). Eutrophication science: where do we go from here, *Trends Ecol. Evol.*, 24(4), 201 - 207.
- Stewart, I., Webb, P.M., Schluter, P.J., Fleming, L.E., Burns, J.W. Jr., Gantar, M., and Shaw, G.R. (2006). Epidemiology of recreational exposure to freshwater cyanobacteria: an international prospective cohort study, *BMC Public Health*, 6, 93.
- Svirčev, Z., Chen, L., Sántha, K., Drobac Backović, D., Šušak, S., Vulin, A., and Meriluoto, J. (2022). A review and assessment of cyanobacterial toxins as cardiovascular health hazards, *Arch. Toxicol.*, 96(11), 2829 - 2863.
- Toxicology Regulatory Services, Inc., and Consumer Specialty Products Association for the ADBAC Joint Venture. (2011). Alkyl dimethylbenzylammonium Chloride (ADBAC) Category High Production Volume (HPV) Chemicals Challenge Final Test Status and Data Review, Report No. 201-16856A, 1 - 25.
- Walsby, A.E. (1994). Gas vesicles, *Microbiol. Rev.*, 58(1), 94 - 144.
- Wang, J., Yin, L., Liu, W., Shi, K., Zhang, Y., He, H., Yang, S., Ni, L., and Li, S. (2024). Effect of surfactant's charge properties on behavior, physiology, and biochemistry and the release of microcystins of *Microcystis aeruginosa*, *J. Environ. Manage.*, 360, 121232.
- Wei, S., Zhuang, G., Cheng, L., and Wang, S. (2022). The proliferation rule of *Microcystis aeruginosa* under different initial pH conditions and its influence on the pH value of the environment, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 29(10), 13835 - 13844.
- Xiao, M., Li, M., and Reynolds, C.S. (2018). Colony formation in the cyanobacterium *Microcystis*, *Biol. Rev.*, 93(3), 1399 - 1420.



Xu, S., Yang, F., Liu, C., Yu, T., Zhou, Z., Sun, H., and Ogino, K. (2025). Preparation via wet chemical method, characterization, and antimicrobial and antifungal properties of benzalkonium chloride-modified montmorillonite, *Coatings*, 15(8), 959.

Yokoi, T. (2016). Characterization of zeolites by advanced SEM/STEM techniques, *Sci. Instrum. News*, 7, 17 - 23.

Yusuf, M.O. (2023). Bond characterization in cementitious material binders using Fourier transform infrared spectroscopy, *Appl. Sci.*, 13(5), 3353.

pp. 347-365

pp. 367-378

pp. 379-390

pp. 391-402

pp. 403-425

pp. 427-433

pp. 435-447

pp. 449-464