

알칼리도와 경도가 클로로필-α 농도에 미치는 영향

김성옥 · 김학성[†]

충북대학교 환경공학과

Effects of Alkalinity and Hardness on the Chlorophyll-α Concentration

Sungok Kim · Hag Seong Kim[†]

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

(Received 12 November 2013, Revised 2 January 2014, Accepted 3 January 2014)

Abstract

This study is done to prove the premise that both alkalinity and hardness affect on the dissolved phosphorus concentration so that the growth of algae is also affected in water bodies like rivers and lakes. Statistical analysis of the water quality data of 13 reservoirs collected for the last decade shows the relations between alkalinity and chlorophyll-α and between hardness and chlorophyll-α are not linear but follow second order equation. This relation seems to be due to two antagonistic effects accompanying a simultaneous increase in alkalinity and hardness. The increase stimulates the growth of algae by supplying carbonates and Ca²⁺ to algae and at same time it causes a decrease in soluble phosphorus which retards algae to grow. These opposing tendencies are confirmed by theoretical calculations with the MINTEQ model. There seems to be ranges of alkalinity and hardness that are in favor of algae growth; the ranges are less than 44 mg/L as CaCO₃ in alkalinity and also less than 63 mg/L as CaCO₃ in hardness. This finding will provide a solid base to develop an effective water quality management of water bodies.

Key words : Algae, Alkalinity, Chlorophyll-α, Hardness, MINTEQ model, Soluble phosphorus

1. Introduction

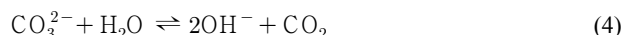
호수에서 인산이온의 화학평형에 영향을 미칠 수 있는 인자는 수온, pH, pH와 관련성이 큰 탄산화합종의 평형, 인산염의 용해도, 그리고 금속이온 특히 경도를 나타내는 칼슘이온, 마그네슘이온 등이 있다. 이중에서 H₂CO₃^{*}, HCO₃⁻, 그리고 CO₃²⁻와 같은 탄산화합종은 조류에 의한 광합성에 영향을 미치고 또한 알칼리도와 관련이 있다. 총탄산농도와 알칼리도는 다음과 같이 정의된다(Sawyer et al., 2003).

$$\text{Total carbonate (C}_T\text{)} = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (1)$$

$$\text{Alkalinity} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (2)$$

알칼리도는 eq/L 또는 mg/L as CaCO₃ 단위로 나타낸다. 호수에서 조류는 CO₂를 이용하여 광합성을 하기 때문에 알칼리도에 기여하는 탄산종 HCO₃⁻ 및 CO₃²⁻과도 밀접한 관계에 있다. 생물학자들은 조류가 다음과 같은 반응에 의해 탄산종에 포함된 탄소를 광합성에 이용한다고 설명한다

(Baird, 1995; Manahan, 1993; Talling, 1976).



위와 같은 반응에 따라 조류에 의한 광합성이 진행되면 물의 pH는 상승하게 되는 데 pH가 10~11범위에 들면 조류의 광합성은 저해를 받는다(Brewer and Goldman, 1976; Sawyer et al., 2003).

경도는 Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, Fe²⁺, 그리고 Mn²⁺ 등의 다가금속이온에 유래된다. 이중에서 강물과 호수물과 같은 지표수의 경도를 결정하는 하는 것은 지각 중에 상대적으로 풍부하게 분포되어 있는 Ca²⁺ 이온과 Mg²⁺ 이온이다(Sawyer et al., 2003). 지표수 경도의 원인이 되는 지각 구성물질 중 부피 %로 나타낸 농도는 Ca 3.63%, Mg 2.09% 그리고 Sr 370 ppm 순으로 나타난다(Helmenstine, 2007).

경도는 칼슘이온과 마그네슘이온의 농도로부터 다음 식에 의해 산출된다.

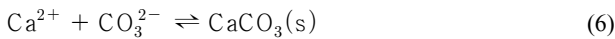
$$\text{Hardness} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] \quad (5)$$

경도는 eq/L 또는 mg/L as CaCO₃ 단위로 나타낸다.

Ca²⁺ 농도가 상당량 포함된 자연수체에서 CO₃²⁻의 농도

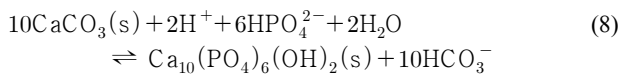
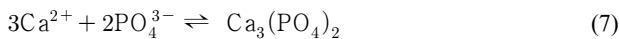
[†] To whom correspondence should be addressed.
kimhags@chungbuk.ac.kr

가 높아져 용해도곱이 CaCO_3 보다 크면 다음 식에서 보는 바와 같이 탄산칼슘으로 침전될 수도 있다.



경도는 탄산경도와 비탄산경도로 구분된다. 일부에서는 탄산경도를 일시경도 그리고 비탄산경도를 영구경도라고도 부르기도 한다. 수용액은 전하균형을 이루어야 하는데 경도 중 탄산화합물 HCO_3^- , 그리고 CO_3^{2-} 와 대응하는 경도를 탄산경도라 하고, 그렇지 않은 부분 즉 음이온들 중에서 탄산을 제외한 음이온들 예를 들면 Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 등과 음이온들에 대응하는 경도를 비탄산경도라 한다. 총경도는 탄산경도와 비탄산경도의 합이다. 탄산경도는 식 (6)과 같은 반응에 의해서 알칼리도에 영향을 미칠 수 있고 궁극적으로는 조류의 생육과 관계되는 chlorophyll-a의 농도에도 영향을 미칠 수 있을 것이다.

총인(Total Phosphorus, TP)은 호수의 수질관리 항목 중 하나다. 총인은 무기인과 유기인의 합이다. 이 중에서 무기인은 Ca^{2+} 이온의 존재 하에서 다음과 같은 반응에 의해 고형물을 형성 침전됨으로서 수생태계에서 격리될 수도 있다 (House, 1999; Neal, 2001; Stumm and Morgan, 1996).



여기에서 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{s})$ 를 calcium hydroxyapatite라 하는 데 흔히 줄여서 hydroxyapatite라 하기도 한다. 이 물질은 인산염들 중에서 열역학적으로 가장 안정한 물질로 알려져 있다(Koutsopoulst, 2001). 식 (7)과 (8)이 내포한 의미는 중요하다. 경도가 용존 인의 농도에 영향을 미칠 수 있다는 것이다. 경도 중에서도 알칼리도에 대응하는 탄산경도가 중요하다. 왜냐하면 비탄산경도에 해당하는 Ca^{2+} 는 수용액의 전하균형을 유지해야만 함으로 침전성 인산염을 형성하는데 도움이 되지 않기 때문이다.

이상의 이론적인 배경을 종합하면 알칼리도와 경도는 서로 상관성이 크고 탄산종과 용존 인의 농도에도 영향을 미친다는 것이다. 그리고 나아가서는 조류의 성장에도 영향을 줄 것으로 짐작된다.

Kim and Park (2008)은 실험을 통해서 혐기성조건하에서 석회석이 퇴적토로부터 인산염이 녹아나는 것을 억제한다는 연구결과를 발표한 바 있다. 또한 Kim and Jeong (2008)은 지구물리화학평형모델인 MINTEQ (Allison et al., 1991)를 이용하여 석회석이 물에 녹아 알칼리도와 경도를 증가시키고 그 영향으로 인산염의 용해가 억제되는 결과를 초래함을 보였다. 이 같은 연구결과를 바탕으로 1997년부터 조류경보제가 시작된 이후 대청호에서는 조류경보발령이 해마다 반복되는데 반해서 충주호에서는 조류경보가 단 한 번

도 발령되지 않은 이유를 설명하였다. 즉 충주호의 경우 주변에 석회암지대가 많아 물속에 알칼리도와 경도가 대청호보다 높고 이로 인해 용존 인의 농도가 상대적으로 낮아져서 조류생장이 활발하지 못하므로 chlorophyll-a의 함량이 낮아진다는 것이다.

본 연구에서는 충주호와 대청호를 포함하여 보다 많은 호수의 수질측정자료를 입수하여 수질항목간의 상관관계를 분석하되 알칼리도와 경도가 조류의 성장에 영향을 미친다는 이전의 주장을 보강하고자 하였다. 또한 MINTEQ 모델을 이용한 계산을 통하여 그 같은 주장이 이론적으로 옳음을 증명하고자 하였다.

2. Materials and Methods

2.1. 수질자료의 분석

국내에서 다목적댐과 용수댐의 수질을 관리하는 기관은 한국수자원공사로서 호수수질관리에 필요한 일반수질항목에 대한 수질조사를 정기적으로 실시하여 그 자료를 체계적으로 관리하고 있으며 수자원공사 홈페이지에 그 자료를 공개하고 있다. 2003년부터 2012년까지 10년간의 이루어진 수질조사자료를 수자원공사로부터 입수하였다. 본 연구에서는 알칼리도와 경도가 chlorophyll-a의 농도에 미치는 영향을 규명하고자 하는 것이지만 호수수질관리를 위한 일반적인 수질조사항목에는 알칼리도와 경도가 포함되어 있지 않아 그 호수들의 물을 원수로 사용하는 정수장에서 확보한 알칼리도와 경도를 역시 관리주체인 한국수자원공사로부터 입수하였다. 이들 10년간 자료를 평균한 결과를 분석하여 연구목적에 부합하는 정보를 제시하였다.

2.2. MINTEQ 모델을 이용한 계산

지금까지 개발된 지구화학평형모델 중에서 MINTEQ 모델이 가장 다양한 적용이 가능하다. MINTEQ는 미국환경보호청(U.S.EPA)이 보급한 지구화학평형을 이루는 계의 화학종의 농도를 산출하는 모델로서 수환경중에 존재하는 용해성 물질, 흡착된 물질, 기체상 물질, 그리고 고체상 물질 상호간에 이루어지는 평형조성을 계산할 수 있다. MINTEQ에는 계산 전에 입력화일을 생산하기 위해 연동되는 프로그램 PRODEF에 이용되는 신뢰성 높은 열역학적 데이터를 포함하고 있다. MINTEQ는 사용자가 입력한 자료를 포함하여 자세한 계산결과를 제시한다. 계산결과에는 고려대상 시스템 내에 존재하는 모든 화학종의 농도와 고체상들의 포화된 정도가 포함된다.

2.2.1. MINTEQ 모델의 사용 예

본 논문의 관심대상 인산염의 하나인 하이드록시 아파타이트와 물로 이루어진 계가 닫혀있거나 대기에 대해 열려 평형에 도달한 두 가지 경우에 대해서 MINTEQ 모델을 이용하여 모의한 결과를 Table 1에 수록하였다. 닫힌계에서 하이드록시 아파타이트와 물이 접촉하여 염의 일부가 용해한 용액의 pH는 8.74, 인성분의 농도는 4.07×10^{-6} M이고

Table 1. Properties of aqueous solution of hydroxyapatite

	pH	Soluble P M	Soluble Ca M	Soluble CO ₂ M	Alkalinity eq/L
Closed system	8.74	4.07×10^{-6}	6.78×10^{-6}	0.0000	5.49×10^{-6}
Open system	7.09	3.81×10^{-5}	6.35×10^{-5}	8.44×10^{-5}	8.44×10^{-5}

Ca²⁺ 이온의 농도는 6.78×10^{-6} M임을 알 수 있다. 반면에 열린계에서 인성분의 농도는 3.81×10^{-5} M이고 Ca²⁺ 이온의 농도는 6.35×10^{-5} M이며, 그리고 총탄산의 농도는 8.44×10^{-5} M으로 나타났다. 공기중의 CO₂가 녹아들어 탄산을 형성하고 이 탄산이 해리하여 pH를 낮추고 하이드록시 아파타이트를 녹여내어 용존 인 농도와 경도를 증가시킴을 알 수 있다. 주어진 자료와 식 (2)를 이용하여 산출한 알칼리도를 비교하여 보면 열린계가 닫힌계보다 15배가량 높다.

3. Results and Discussion

3.1. 다목적댐과 용수전용댐의 수질자료분석

Table 2에는 한국수자원공사에서 관리하는 다목적댐과 용수전용댐의 지난 10년간의 수질조사 결과를 요약하여 수록하였다. 조사기간은 2003년 1월부터 2012년 12월까지였다. pH, TN, TP, chlorophyll-a는 각 댐관리사업소에서 월별로 측정된 값의 평균치이고 알칼리도와 경도는 각 댐에서 취수한 물을 원수로 하여 정수를 생산하는 정수장의 측정값 평균치이다. 알칼리도는 매일 1회, 그리고 경도는 매주 1회의 주기로 측정된다.

3.2. 알칼리도와 경도, 그리고 chlorophyll-α 함량과의 상관관계

Fig. 1에 알칼리도와 경도의 관계를 도시하였다. 알칼리도와 경도 사이에는 좋은 선형관계($R^2=0.9857$)가 있음을 알 수 있다.

Fig. 2와 3에는 각각 (Alkalinity, Chl-α)관계와 (Hardness, Chl-α)관계를 도표로 제시하였으며, 각 변수사이에 선형관계와 2차식으로 추정된 추세선과 수식을 함께 표시하였다.

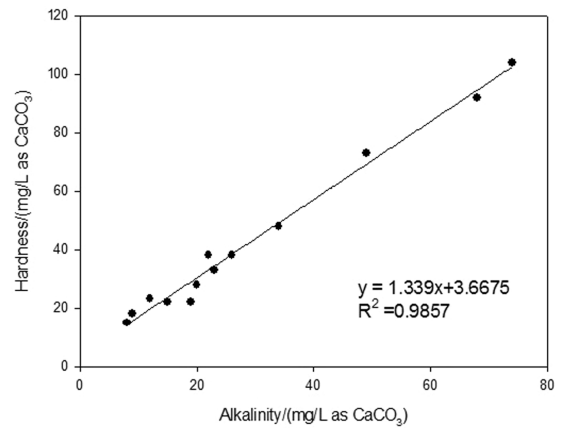


Fig. 1. Correlation between alkalinity and hardness.

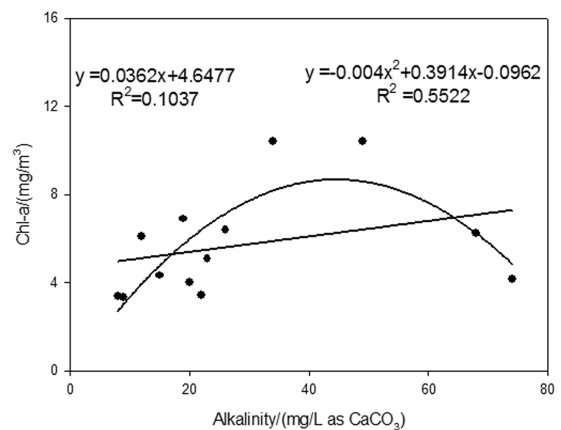


Fig. 2. Correlation between alkalinity and chlorophyll-α.

두 경우 모두 두 변수들 사이에 선형방정식보다는 2차방정식을 따르는 상관관계가 훨씬 높게 나타났다. 두 그래프로

Table 2. Averaged data for the last 10 years from 2003 to 2012

Reservoir	pH lowest	pH highest	Alkalinity mg/L as CaCO ₃	Hardness mg/L as CaCO ₃	TN mg/L	TP mg/L	Chl-α mg/m ³
Choongju	7.2	9.1	74	104	2.16	0.021	4.14
Whaingsung	6.8	8.6	23	33	2.15	0.024	5.06
Namgang	6.2	9.7	26	38	1.28	0.019	6.37
Miryang	6.5	8.8	9	18	0.95	0.024	3.34
Yongdam	6.6	8.9	20	28	1.52	0.011	4.02
Daechung	6.6	8.7	34	48	1.72	0.030	10.4
Sumjingang	6.2	8.5	19	22	1.73	0.019	6.90
Buanne	6.3	8.4	8	15	1.18	0.019	3.40
Boryung	7.0	8.9	22	38	1.50	0.019	3.44
Gwangdong	7.0	8.9	68	92	2.09	0.013	6.23
Unmoon	6.5	8.1	15	22	1.33	0.021	4.33
Youngchun	6.9	8.9	49	73	1.48	0.029	10.4
Guchun	6.5	8.1	12	23	1.02	0.024	6.11

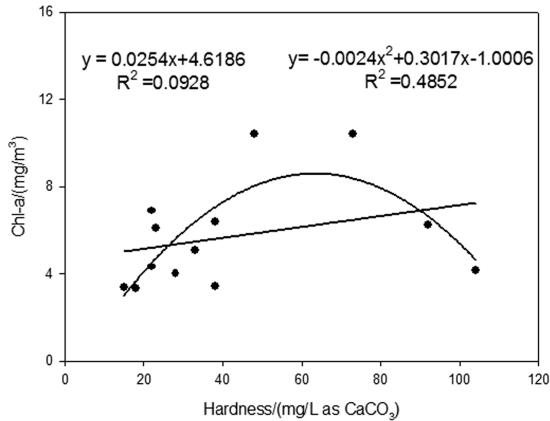


Fig. 3. Correlation between hardness and chlorophyll-a.

부터 주목할 만한 정보는 알칼리도를 기준으로 44 mg/L as CaCO₃ 그리고 경도를 기준으로 63 mg/L as CaCO₃에서 chlorophyll-a의 농도가 최대를 나타낸다는 것이다. 이를 일반적으로 이야기하면 호수의 알칼리도를 44 mg/L as CaCO₃, 그리고 경도를 63 mg/L as CaCO₃ 보다 높게 유지하면 chlorophyll-a의 농도를 최대점 이하로 낮출 수 있는 가능성이 크다는 뜻이다.

대청호는 해마다 조류주의보 등의 경보가 발령되어 중점 관리대상이 되는 호수중 하나로서 그 알칼리도와 경도가 각각 34 mg/L as CaCO₃과 48 mg/L as CaCO₃ 정도다. 따라서 알칼리도를 10 mg/L as CaCO₃, 그리고 동시에 경도를 15 mg/L as CaCO₃ 정도 이상으로 증가시키는 방법을 찾아 적용한다면 조류의 번성에 따른 수질악화를 방지할 수 있을 것을 조심스럽게 예상할 수 있다.

3.3. 알칼리도와 경도가 용존 인의 농도에 미치는 영향

전술한 다목적댐과 용수전용댐의 수질분석에서 알칼리도와 경도가 조류의 성장에 영향을 미칠 수 있다는 개연성이 있음을 알게 되었다. 그렇다면 과연 알칼리도와 경도가 어떻게 조류의 성장에 영향을 줄 수 있는 지를 알아보기 위해서 Table 2에 제시한 충주호의 대청호의 총인자료를 MINTEQ 모델에 입력하여 계산하고 그 결과로부터 알칼리도, 경도, 용존 인, 총탄산농도등을 구하여 비교하여 보았다. 경도는

Ca²⁺에 의해서만 나타나는 것으로 가정하였다. 충주호의 경우 경도가 104 mg/L as CaCO₃이므로 Ca²⁺의 일부가 인산과 결합하여 침전물을 생성하는 것을 가정하여 그보다 조금 큰 값인 1.08 mM을 초기값으로 하였다. 이때 알칼리도와 경도의 차이 즉 비탄산경도에 대응하는 농도에 대응하는 Cl⁻를 추가하여 전하균형을 맞추는 것으로 하였다. 대기 중 CO₂의 분압은 default값 0.00038 atm을 사용하였고 Cl⁻의 농도는 일정간격으로 증가하는 것으로 설정하여 sweep 계산을 하였다. 이와 같이 해서 얻은 결과의 한 예를 Table 3에 나타내었다. 여기에서 알칼리도와 경도는 sweep 계산에서 얻은 결과를 식 (2)와 (5)를 이용하여 산출한 것이다. Table 2에 어두운 바탕으로 표시한 결과가 충주호에 실측값과 근접한 결과다. 예를 들어 충주호의 경우 총인이 0.024 mg/L로서 0.000774 mM에 해당한다. Table 2에 따르면 충주호와 유사한 알칼리도와 경도 조건에서 용존 인과 아파타이트에 함유된 인성분 농도의 합은 0.000773 mM로서 인의 거의 대부분이 아파타이트형태로 침전되는 것을 알 수 있다. 또 한가지 주목할 만한 것은 이론적 계산에 의하면 경도가 비교적 높은 충주호에서도 Ca₃(PO₄)₂ 형태의 침전물은 형성되지 않는다는 것이다. 대청호의 경우에 대한 결과는 생략하였지만 충주호와 마찬가지로 현장실측자료와 잘 부합하는 결과를 얻었다.

Table 3의 내용 중 알칼리도 변화에 따른 총탄산(C_T)과 용존인의 농도를 그림으로 표현한 것이 Fig. 4와 5다. 알칼리도가 증가하면 총탄산은 증가하고 용존인은 감소하는 것으로 나타났다. 이 두 가지 서로 다른 경향은 매우 중요한 의미를 가진다. Fig. 2에서 알칼리도가 증가함에 따라 chlorophyll-a의 농도가 포물선을 따라 변하는 것으로 나타났는데 이는 알칼리도의 변화에 따른 총탄산과 용존인의 변화경향이 상반되는 데 기인하는 것으로 설명할 수 있다. 즉 조류가 성장하기 위해서는 탄산가스와 용존인이 필요하다. 그런데 알칼리도가 증가하면서 탄산가스의 농도는 증가하지만 용존인의 농도는 감소하므로 이 서로 다른 두 경향이 타협하여 극대점을 갖는 포물선이 나타나게 되는 것으로 이해할 수 있다.

또한 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 알칼리도와 경도는 선형관계에 있다. 그러므로 알칼리도가 증가함에 따라 chlorophyll-a

Table 3. Simulation results for the Choongju Lake

Alkalinity mg/L as CaCO ₃	Hardness mg/L as CaCO ₃	Soluble P mM	C _T mM	Hydroxyapatite mM	Ca ₃ (PO ₄) ₂ mM
98	102	3.62 × 10 ⁻⁶	1.95	2.56 × 10 ⁻⁴	0
94	103	3.84 × 10 ⁻⁶	1.86	2.56 × 10 ⁻⁴	0
89	103	4.09 × 10 ⁻⁶	1.76	2.56 × 10 ⁻⁴	0
84	104	4.37 × 10 ⁻⁶	1.67	2.56 × 10 ⁻⁴	0
80	104	4.70 × 10 ⁻⁶	1.58	2.56 × 10 ⁻⁴	0
75	104	5.08 × 10 ⁻⁶	1.49	2.56 × 10 ⁻⁴	0
70	104	5.52 × 10 ⁻⁶	1.40	2.55 × 10 ⁻⁴	0
66	105	6.05 × 10 ⁻⁶	1.31	2.55 × 10 ⁻⁴	0
61	105	6.67 × 10 ⁻⁶	1.22	2.55 × 10 ⁻⁴	0
56	105	7.43 × 10 ⁻⁶	1.12	2.55 × 10 ⁻⁴	0
51	106	8.37 × 10 ⁻⁶	1.03	2.54 × 10 ⁻⁴	0

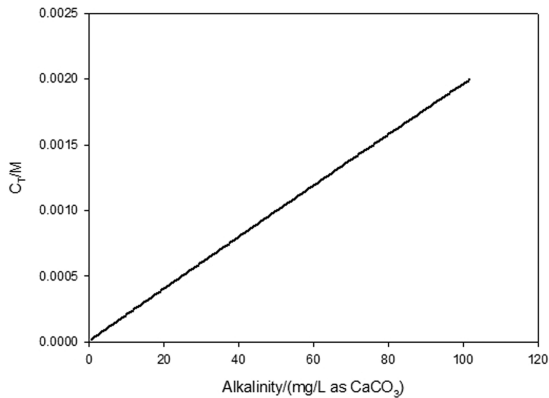


Fig. 4. Total carbonate variations as a function of alkalinity.

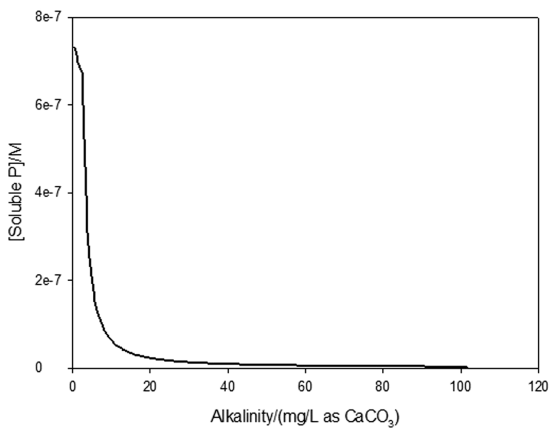


Fig. 5. Soluble P variations as a function of alkalinity.

의 농도가 포물선을 따라 변화(Fig. 2)하듯이 경도가 증가함에 따라 chlorophyll-α의 농도가 포물선을 따라 변화하는 것(Fig. 3)은 당연한 일이라고 할 수 있다.

경도를 나타내는 주성분인 Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 는 생물체내 생리 작용에도 큰 역할을 하는 것으로 알려져 있다(Cotruvo and Bartram, 2009). Ca^{2+} 의 경우는 식물의 성장에도 영향을 미친다(Helper, 2005; Simon, 1978). 따라서 Ca^{2+} 은 수체에서 식물의 일종인 조류의 성장과 세포내 생리작용에도 영향을 줄 것이다(Pu and Robinson, 1998; Williamson and Ashley, 1982). 식물의 광합성반응에서 광에너지를 직접 흡수하는 역할을 하는 chlorophyll-α의 분자식은 $C_{55}H_{72}MgN_4O_5$ 로 알려져 있다(McKee, 2003). 분자식으로부터 알 수 있듯이 조류는 마그네슘을 필요로 한다. Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 는 필수영양소이므로 결핍되면 조류가 잘 자라지 못할 것이다(Tucker, 1999). 그러나 경도가 높으면 Ca^{2+} 농도가 높아지고 이는 식 (8) 반응에 의해 인을 난용성 인산염 hydroxyapatite로 전환 침전시켜 생태계에서 격리시킴으로 인이 수생태계에서 재이용되는 기회를 감소시킬 것이다. 이와 같은 이유로 경도가 증가하면 탄산종의 농도가 증가하여 조류의 생육이 좋아지지만 경도가 어느 정도 이상이 되어 용존인의 농도가 감소되어 이 두 가지 서로 다른 경향이 타협하여 경도증가에 따른 chlorophyll-α의 농도는 극대점을 갖는 포물선을 따르게 된다.

4. Conclusion

강과 호수 등의 수체에서 알칼리도와 경도가 용존인의 농도에 영향을 미치고 이는 나아가서 조류생장에 영향을 준다는 전제를 증명하기 위해서 수행한 본 연구의 결론은 다음과 같다. 지난 10년간 축적된 13개 댐의 수질자료의 분석에 의하면 알칼리도와 chlorophyll-α 관계와 경도와 chlorophyll-α 관계는 모두 선형관계 보다는 이차방정식의 관계를 따른다. 이는 알칼리도와 경도가 증가함에 따라 조류생장에 영향을 미치는 총탄산과 Ca^{2+} 은 증가하는 데 반하여 용존인의 농도는 감소하기 때문에 조류생장에 유리한 알칼리도와 경도의 범위가 있다는 것이다. 이같이 서로 상충하는 경향을 MINTEQ 모델을 이용한 계산으로 확인하였다. 조류생장 유리한 범위는 알칼리도를 기준으로 44 mg/L as $CaCO_3$ 이내로, 그리고 경도를 기준으로 63 mg/L as $CaCO_3$ 이내로 나타났다. 이를 활용하면 조류에 관련된 호수의 수질관리에 좋은 방법을 고안할 수 있을 것이다.

사 사

이 논문은 2012년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

References

Allison, J. D., Brown, D. S., and Novo-Gradac, K. J. (1991). *MINTEQA2/ PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems : Version 3.0 User's Manual*, EPA/600/3-91/021.

Baird, C. (1995). *Environmental Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, p. 341.

Brewer, P. G. and Goldman, J. C. (1976). Alkalinity Changes Generated by Phytoplankton Growth, *Limnology and Oceanography*, 21, pp. 108-117.

Cotruvo J. and Bartram J. (eds.). (2009). *Calcium and Magnesium in Drinking-Water : Public Health Significance*, Geneva, World Health Organization, ISBN 978 92 4156355 0 (NLM classification: QV 276).

Helmenstine, A. M. (2007). *Chemical Composition of the Earth's Crust*, <http://chemistry.about.com/od/geochemistry/a/Chemical-Composition-Of-The-Earths-Crust.htm>

Helper, P. K. (2005). Calcium: A central Regulator of Plant Growth and Development, *Plant Cell*, 17, pp. 2142-2155.

House, W. A. (1999). The Physico-chemical Conditions for the Precipitation of Phosphate with Calcium, *Environmental Technology*, 20, pp. 727-734.

Kim, H. S. and Jeong, Y. T. (2008). Explanation of the Effect of Limestone on the Dissolution of a Phosphate with the Visual MINTEQ Model, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 24(3), pp. 285-290. [Korean Literature]

Kim, H. S. and Park, J. (2008). Effects of Limestone on the Dissolution of Phosphate from Sediments Under Anaerobic Condition, *Environmental Technology*, 29, pp. 375-389.

- Koutsoyoulst, S. (2001). Kinetic Study on the Crystal Growth of Hydroxyapatite, *Langmuir*, 17, pp. 8092-8097.
- Manahan, S. E. (1993). *Fundamentals of Environmental Chemistry*, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, pp. 378-379.
- McKee, T. (2003). *Biochemistry: The Molecular Basis of Life*, McGraw-Hill, Singapore, pp. 419-422.
- Neal, C. (2001). The Precipitation for Phosphorus Pollution Remediation by Calcite Precipitation in UK Freshwaters, *Hydrology and Earth System Sciences*, 5, pp. 119-131.
- Pu, R. and Robinson, K. R. (1998). Cytoplasmic Calcium Gradients and Calmodulin in the Early Development of the Furoid Alga, *Pelvetia compressa*, *Journal of Cell Science*, 111, pp. 3197-3207.
- Sawyer, C. N., McCarthy, P. L., and Parkin G. F. (2003). *Chemistry for Environmental Engineering and Science*, McGraw-Hill Co., Boston, p. 123.
- Simon, E. W. (1978). The Symptoms of Calcium Deficiency in Plants, *New Phytologist*, 80, pp. 1-15.
- Stumm W. and Morgan J. J. (1996). *Aquatic Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc., New York, pp. 363-407.
- Talling, J. F. (1976). The Depletion of Carbon Dioxide from Lake Water by Phytoplankton, *Journal of Ecology*, 64, pp. 79-121.
- Tucker, M. R. (1999). *Essential Plant Nutrients: Their Presence in North Carolina Soils and Role in Plant Nutrition*, <http://carteret.ces.ncsu.edu/files/library/16/2%20Essential%20Plant%20Nutrients.pdf>
- Williamson, R. E. and Ashley, C. C. (1982). Free Ca^{2+} and Cytoplasmic Streaming in the Alga *Chara*, *Nature*, 296, pp. 647-651.