

河川底質중의 有機物質에 관한 研究

羅 圭 煥

延世大學校 環境科學科

Studies on the Organic Matters in River Sediments

Kyu Hwan Ra

Dept. of Environmental Science, Yonsei University

ABSTRACT

The writer measured methemoglobin formation with solvent (n-hexane, ethylacetate and methanol) organic extracts from the sediments of the Wonju stream run through Wonju city on October 2nd, 1985.

Hemoglobin was converted to methemoglobin with the n-hexane extract obtained from the sediment of the St. C and St. D was polluted industrial wastewater, but not with that from the St. B was polluted with the urban wastewater.

The formation of methemoglobin was remarkable with the all solvent extracts from the sediment of the uper stream of the Wonju stream.

Doses of the solvent extracts for 20% methemoglobin formation in the researched Wonju streams were as follows; 0.095~0.28 mg/ml in n-hexane extract. 0.85~1.3 mg/ml in methanol extract and 1.95~2.80 mg/ml in ethylacetate extract.

序 論

우리나라 河川의 일반적 특성은 水路인 동시에 인접도시지역에서 流入되는 오염물질을 흘러내리는 下水路역할을 하고 있다. 河川水質의 汚染度추정은 주로 水質의 理化學的 항목의 측정과 微生物群 또는 重金屬등을 오염지표로 하여 각각 그 성분의 농도분포에 따라 해석하여 왔다. 또한 指標生物에 의한 汚染水域을 규정하는 방법도 시도되었으나 단편적이거나 時間的 단점이 따르고 있다. 근래에는 우리나라에서

도 河川水質汚染과 底質과의 상관성을 비교하여 河川水質汚染을 추정하고 있다. 河川底質의 汚染物質은 底棲生物의 서식에도 영향을 줄 뿐만 아니라 嫌氣性분해를 일으켜 수질을 더욱 惡化시키고 二次的 汚染物質을 유발시켜 生物에 대한 毒性作用을 나타낼 우려가 있다.

水界環境汚染物質에 대한 毒性評價方法으로는 酵素活性沮害作用¹⁾ 및 Ames test²⁾에 의한 變異原性試驗法 등이 이용되고 있다. 環境汚染物質에 대한 毒性試驗중 methemoglobin 生成能에 관한 血液毒 시험은 Oda 등^{3,4)}이 大氣汚染物質중의 NO₂에 대한 연

구가 있었으며 Jacyszyn⁵⁾등에 의한 發電所부근 大氣汚染에 대한 연구보고가 있다. 그러나 水界環境汚染에 있어서 methemoglobin 생성에 관한 研究는 Pande⁶⁾이 우물중의 NO₂⁻ 함유량과의 관계에 대한 조사와 Suzuki⁷⁾이 일본의 多摩川 및 綾瀬川底質의 有機物質에 대한 조사가있으나 특히 우리나라에서는 아직 河川底質의 환경오염물질에 관한 毒性試驗을 조사한 바가 거의 없는 형편이다. 금번 著者는 原州市의 生活下水와 工場廢水의 영향으로 汚染되고 있는 原州川을 태하여 底質중의 有機物質에 대하여 血液毒性을 조사하였기에 報告하는 바이다.

實驗方法

1. 試料採取

1985년 10월 2일에 남한강 上流의 한 支川인 原州川을 대상으로 地理的 조건과 汚染상태를 감안하여 4개水域을 택하였다. 즉 原州市 구만동과 반곡동에서 흐르는 두개의 小支流가 합류되는 지점을 St. A로, 태장동의 충혼탑앞 지점을 St. B로, 우산동공업지역앞 지점을 St. C 그리고 영동고속도로 원주천교밑을 St. D로 선정하고 底質層의 깊이 5 cm 부위를 採取하였다.

2. 有機物質 抽出

미리 風乾한 底質 200 g을 정확히 취하고 잔류농약시험용 유기용매를 사용하여 Fig. 2에 표시한 방법으로 순차적으로 抽出하였다. 즉 건조한 底質 200 g에 증류수 100 ml를 넣고 極性이 낮은 용매순으로 차례로 n-hexane, ethylacetate 및 methanol을 각

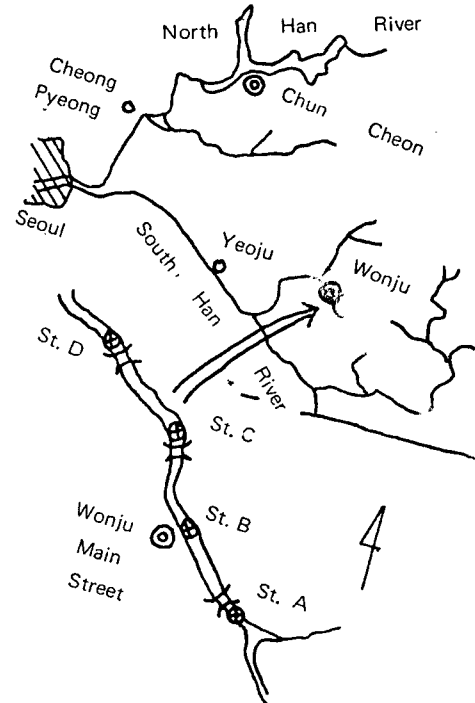


Fig. 1. Map showing sampling sites in Wonju Stream.

각 300 ml씩 사용하여 계통적으로 실온에서 가끔 진탕하면서 2일간 2회씩 抽出하였다. 단 methanol로 抽出시에만은 증류수를 가하지 않고 다시 풍건한 다음 methanol 300 ml를 사용하여 동일하게 抽出하였다. 각 抽出액은 50°C 이하에서 감압농축 건조하였으며 n-hexane 및 ethylacetate 抽出물은 dimethylsulfoxide : ethyl acetate(4 : 1)의 혼합용매에 녹였고 methanol抽出물은 dimethylsulfoxide에 녹여 소정의 농도로 만들어 시험에 사용하였다.

Table 1. Water quality in each site of the Wonju stream (1985)

Items Sites	DO	COD	BOD	SS	Cl ⁻	PO ₄ ⁻³	NH ₃ -N	pH
A	7.2	3.3 ± 0.7	10.0 ± 0.8	180 ± 23	9.2 ± 0.7	0.2 ± 0.0	0.06 ± 0.0	7.6 ± 0.2
B	5.2	4.8 ± 1.2	20.5 ± 0.5	204 ± 21	15.9 ± 1.4	0.4 ± 0.01	1.2 ± 0.3	7.3 ± 0.4
C	5.0	8.3 ± 0.9	27.3 ± 1.2	264 ± 14.5	26.9 ± 1.5	0.5 ± 0.02	3.5 ± 0.2	7.7 ± 0.3
D	4.8	15.1 ± 2.2	35.5 ± 1.5	238 ± 11.3	17.5 ± 1.8	1.8 ± 0.1	5.7 ± 0.3	7.5 ± 0.5

Unit is ppm except pH

(M ± S.D)

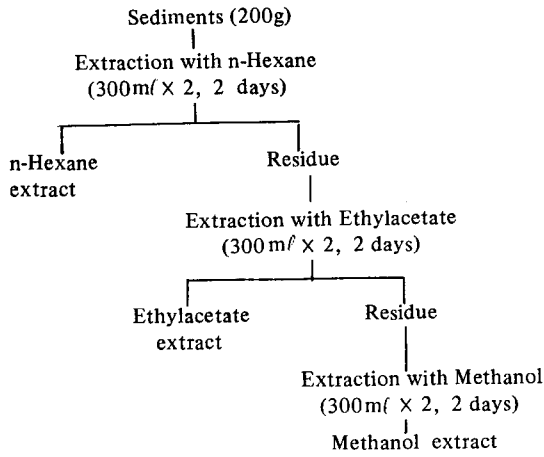


Fig. 2. Diagram of fractionating method for assay.

3. Methemoglobin 생성을 측정

Albino rat의 동맥혈을 채취하여 3,000 rpm으로 20분간 원심분리하고 침전된 적혈구세포를 생리식염수로 수회 세척한 후 여기에 다시 증류수를 가하고 적혈구막을 파괴시켜 hemoglobin을 용출시켰다. 다시 3,000 rpm으로 20분간 원심분리하여 불용성물질을 제거한 다음 증류수를 가하여 다음의 조건에 맞도록 일정농도로 희석하였다. 즉 이 희석 hemoglobin 용액 5 ml에 10% K₃Fe(CN)₆ 용액 0.1 ml를 넣어 methemoglobin으로 변화시킬 때 630 nm에서의 흡광치와 10% K₃Fe(CN)₆ 용액을 넣지 않은 hemoglobin용액의 같은 파장에서의 흡광도 치와의 차가 0.20이 되도록 희석조정하였다. hemoglobin으로부터 methemoglobin의 생성시험

은 일정농도로 만든 hemoglobin용액 5 ml에 시험 시료용액 0.5 ml를 넣고 37°C에서 30분간 반응시킨 후 0.2 μ membrane filter로 여과한 다음 여액에 대하여 630 nm에서 흡광도를 측정하였다.⁸⁾ 한편 대조 시험은 시료용액 대신 사용용매 0.5 ml를 넣고 본 실험과 같이 반응시킨 다음 630 nm에서 흡광도를 측정하고 다음 식에 의하여 methemoglobin 생성율을 구하였다.

$$\text{Methemoglobin 생성율 (\%)} = \frac{A-B}{C} \times 100$$

- 단, A : 시료용액 0.5 ml첨가시 흡광도
- B : 용매 0.5 ml첨가시 흡광도
- C : 증류수 0.5 ml + 10% K₃Fe(CN)₆ 용액 0.1 ml시 흡광도

結果 및 考察

원주천저질로부터 각 용매에 의해 추출한 유기물질의 양은 Table 2에서보는 바와 같다. 極性이 가장 낮은 n-hexane에 의하여 추출된 유기물질은 風乾한 底質 200 g에 대하여 上流의 비교적 汚染이 적은 St. A에서 28 mg이었다. 그러나 原州市 都市下水의 영향을 받는 St. B에서 급격히 증가되어 165 mg이었고 工場廢水의 영향을 동시에 받고 있는水域인 St. C 및 St. D에서는 각각 325 mg 및 303 mg이었다. ethylacetate 추출물질도 n-hexane 추출물질과 거의 유사한 경향성을 나타내었으나 St. C 및 St. D에서만 약간 차이를 나타내었다. 極性이 높은 methanol 추출물질은 다른 용매추출물질에 비하

Table 2. Amount of organic matter extracted with various solvents from river sediments

Solvents	n-Hexane (mg/200g)	Ethylacetate (mg/200g)	Methanol (mg/200g)	Total (mg/200g)
Sites				
A	28	24	18	70
B	165	187	26	378
C	325	260	126	711
D	303	311	89	703
Total (mg/200g)	821	782	259	1,862

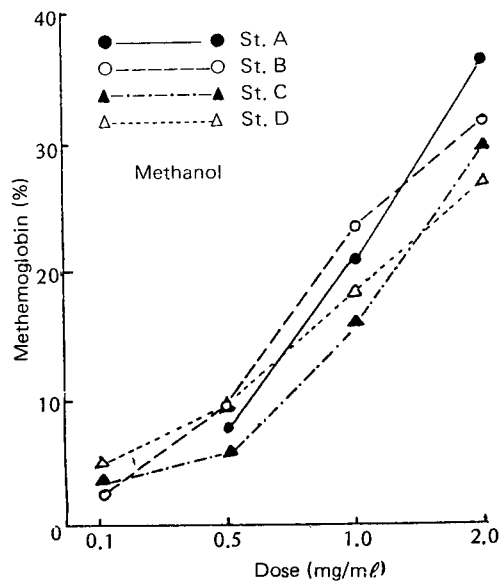
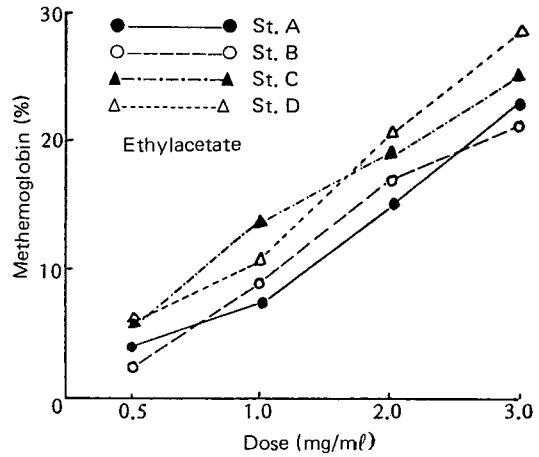
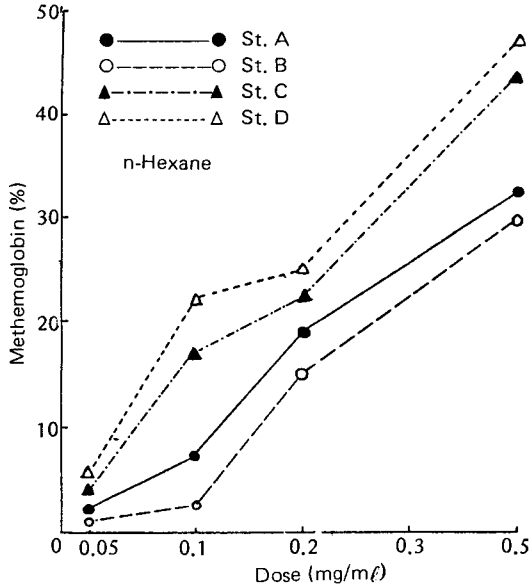


Fig. 3. Dose response curve in formation of methemoglobin by solvent extracts from Wonju stream.

여 다소 낮았으며 원주천의 조사수역중 St. C의 공장폐수오염수역만이 126 mg으로 다소 높았다. 그리고 수역별 각 용매에 의한 총 추출유기물질량은 수질의 汚染度에 따라 거의 비례하였으며 특히 都市下

水와 工場廢水가 동시에 流入되는 St. C가 가장 높아 711 mg이었으며 다음이 下流地點인 St. D로서 703 mg이었다. 이는 Suzuki등⁷⁾이 조사한 日本의 都市河川중의 일부와 거의 같은 양이었으며 Sumida 河川에 비하여서는 낮았다. 한편 원주천 전 조사수역의 용매별로 추출된 유기물질량은 n-hexane이 가장 많아 821 mg이었으며 다음이 ethylacetate의 782 mg 및 methanol의 259 mg순이었다.

저질로부터 추출한 유기물질에 의한 methemoglobin 생성율의 용량작용곡선은 Fig. 3에서 보는 바와 같다. 즉 추출된 유기물질의 투여량과 methemoglobin 생성율과의 사이에는 원주천 전 수계에서 각 추출용매에 관계없이 대체적으로 직선성

Table 3. Dose of methemoglobin formation by solvent extracts of the Wonju stream sediments

Sites	CD ₂₀ (mg/ml)		
	n-Hexane	Ethylacetate	Methanol
A	0.22	2.65	0.95
B	0.28	2.80	0.85
C	0.16	2.25	1.2
D	0.095	1.95	1.3

을 나타내고 있었으며 이는 일본의 각 하천저질의 것과 비교할때 유사한 경향성을 나타내었다. Fig. 3으로 부터 각 용매에 따른 추출물질마다 20% methemoglobin을 생성시키는데 필요로 하는 추출물질의 농도(CD₂₀)를 구한 양은 Table 3에서 보는 바와 같다. 원주천 수역의 河床底質은 水質과 底質의 성상 및 형태로 볼때 St. A는 비교적 好氣의 조건에 놓여 있는 수역이며 底質도 酸化상태라고 볼 수 있으나 기타 下流水域은 嫌氣性 상태로서 底質은 흑색을 띠고 환원상태에 놓여 있다고 사료되었다. 이 水系의 CD₂₀을 추출용매별로 비교할 때 사용용매중 極性이 가장 낮은 n-hexane으로 추출한 유기물질이 가장 소량으로 methemoglobin을 생성시켰으며 그 범위는 0.095~0.28 mg/ml이었다. 이 중 St. B의 都市下水에 의하여 汚染된 수역에서 가장 약해 0.28 mg/ml이었으며 도시하수와 공장폐수가 합류하는 수역인 St. C와 어느정도 流下한 下流水域인 St. D에서 methemoglobin 생성율이 강하여 각각 0.16 mg/ml 및 0.095 mg/ml 이었다.

Ethylacetate 추출유기물질의 CD₂₀은 St. D에서 1.95 mg/ml로 생성율이 가장 높았으며 St. B가 2.80 mg/ml로 가장 낮았다. 일반적으로 n-hexane 추출유기물질보다 methemoglobin생성율이 낮아 毒性이 약했으나 경향성은 n-hexane과 유사하였다. 사용용매중 極性이 높은 methanol 추출유기물질의 CD₂₀은 0.85~1.3 mg/ml 범위이었으며 수역별로는 St. B가 methemoglobin생성율이 높아 0.85 mg/ml이었고 St. D에서 가장 낮아 1.3 mg/ml이었다. 특히 methanol 추출유기물질의 methemoglobin 생성율은 n-hexane 및 ethylacetate와 비교할때 반대의 현상을 나타내고 있음을 흥미있는 일이라 생각된다.

일본의 도시형 하천과 비교할때 n-hexane 추출유기물질에서는 전혀 methemoglobin생성이 보이지 않는다고 하였는데 원주천의 경우 n-hexane 추출물질의 CD₂₀이 St. B에서 0.28 mg/ml로 가장 독성이 낮았음은 같은 현상이라고 생각되며 St. C 및 St. D에서 毒性이 강했음은 도시하수의 영향보다 공장폐수의 오염물질에 기인하는 것으로 사료된다. 한편 methanol 추출물에서는 일본의 도시형하천에서 독

성이 미약하게 나타났으나 원주천 St. B의 CD₂₀이 0.85 mg/ml로 독성이 강하게 나타나 반대의 현상이었음은 우리나라 도시하천 오염의 특징이라 하겠다. 수역의 오염도에 따른 저질의 酸化還元的 상태와 각 용매에 대한 추출물질의 methemoglobin생성율을 비교할때 일본의 경우 환원상태에 있는 저질에서 n-hexane 추출유기물질의 생성율이 낮고 산화상태의 저질에서 강하다고 하였다. 금번 원주천의 경우도 St. C 및 St. D의 공장폐수의 영향을 받고 있는 수역을 제외하고는 淸淨한 수역인 St. A가 St. B보다 다소 강하게 나타내었다. 또한 환원상태의 저질에서도 ethylacetate 추출물이 가장 독성이 낮았으나 어느 정도 독성이 있었음은 유사한 현상이며 methanol 추출물에서 다소 높은 독성을 나타내었음은 흥미있는 현상이라고 하겠다.

摘 要

1985년 10월 2일에 도시형 하천인 원주천의 저질을 각 용매로 추출한 유기물질에 대하여 혈액독인 methemoglobin 생성능을 측정하였다.

공장폐수의 영향을 받는 St. C 및 St. D 수역의 저질에서는 n-hexane 추출물에 methemoglobin 생성능이 뚜렷하였으나 도시하수의 영향이 심한 St. B에서는 낮았다. 그리고 오염이 적은 상류 St. A의 각 용매추출물에서도 methemoglobin 생성능이 인정되었다.

각 유기용매 추출물의 methemoglobin을 20% 생성하는 추출물농도 범위는 n-hexane 추출물이 0.095~0.28 mg/ml이었으며 methanol 추출물은 0.85~1.3 mg/ml이었고 ethylacetate 추출물은 1.95~2.80 mg/ml이었다.

參 考 文 獻

1. Masako TABATA et al., Evaluation of the Toxicity of organic matters in Tama and Ayase river sediments on the basis of their cholinesterase Inhibition. *Japan Journal of Water Pollution Research*. Vol. 7, No. 10, 640

- ~643(1984)
2. Grabow W.O.K. et al. Relationship of the raw water quality to mutagens detectable by the Ames *Salmonella* microsome assay in a drinking water supply, *Water Research*, **15**:1037 (1981)
 3. Oda, H., Nogami, and Nakajima, T. Reaction of hemoglobin with nitric oxide and nitrogen dioxide in mice, *Journal Toxicol. Environ. Health*, **6**, 673~678(1980)
 4. Oda, H. et al., Lifetime exposure to 2.4 ppm nitric oxide in mice, *Environmental Research*, **22**, 245~263(1980)
 5. Jacyszyn, K., Lesiecki, W. Low levels effect of nitrogen oxides emitted by power station. *Environ. Sci. Engn.*, **A14**, 519~527(1979)
 6. Pande, S.P., et al. Quality of well waters of Nagpur with regard to nitrates, nitrites (Phase I). *Indian Jour. Environ. Health*, **21**, 36~46 (1979)
 7. Suzuhi, S., Kirikosh, T. Evaluation of the Toxicity of organic matters in river sediments on the basis of their methemoglobin formation ability, *Japan Jour. of Water Pollution Research*, **Vol. 6**, No. 2, 87~91(1983)
 8. Calabrese, E.J. et al.: Low erythrocyte glucose-6-phosphate dehydrogenase activity and susceptibility to nitrite induced methemoglobin formation, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **25**, 837~840(1980)