

황새의 각 장기조직중 청산염과 금속류의 분포 및 정량에 관한 연구

이완구 · 박상균* · 박성우

국립과학수사연구소 · *중앙대학교, 화학과

Studies on Accumulative Distribution of Cyanides and Metals in Stork's Organ

Wan Koo Lee, Sang Kyun Park* and Sung Woo Park

National Institute of Scientific Investigation

* Dept. of Chemistry, Chung Ang University

Abstract

An experimental study was carried out to determine the degree of contamination of cyanide and metals in each stork's (*Ciconia c. boyciana*) organ.

The samples used for this experiment were gullet, respiratory tract, stomach content, rectum, lung, liver, heart, pancreas, gall, kidney, and muscles.

Those samples were isolated by Conway microdiffusion method and determined by UV spectrophotometry for the cyanide, on the other hand, the samples for metals were dissolved by mercury digestion apparatus and analyzed by atomic absorption spectrophotometry.

The results are as follows:

- 1) The quantities of cyanide accumulated in each organ were from 0.05 to 2.57 ppm and concentration of those in tissues was in order of 2.57 ppm in stomach content, 2.13 ppm in lung, 1.58 ppm in kidney, 1.22 ppm in gall, 0.52 ppm in pancreas, 0.32 ppm in heart, 0.25 ppm in rectum, 0.20 ppm in gullet, 0.19 ppm in liver, 0.07 ppm in muscles and 0.05 ppm in respiratory tract.
- 2) The calcium content is in a range of 10.89—105.74 ppm, iron is 2.47—557.70 ppm, zinc is 2.37—23.62 ppm, copper is < 0.1—1.76 ppm and cadmium, nickel, cobalt and lead is beyond 0.5 ppm, respectively.

서 론

황새는 황새(鸛)과에 속하는 조류로써 원명

은 *Ciconia ciconia* 이며 특히 아세아 동부에 서식하는 것을 *C. c. boyciana*¹⁾ 라고 한다. 주로 3, 4 월경에 번식하며 우리나라에서는 천연 기념물로 지정되어 있는 희귀종 철새로써 금번

1982년 11월 하순경 충남 대덕군 갑천수역에서 원인미상으로 폐사 되었던 황새의 각 장기조직을 시료로 하여 청산염과 금속류의 분포에 대하여 아래와 같은 방법으로 분석 하였다.

청산염은 살서제류, 은 및 기타 금속류의 광택, 사진화학나 혼증제로 흔히 사용되며 피부, 점막 그리고 흡연 등을 통해서 쉽게 흡수되고 청산염의 알칼리염류는 섭취에 의해서만 독성을 나타낸다. 이 청산염의 분석법으로서는 증류법,²⁾ Conway microdiffusion 법,³⁾ Aeration 법,⁴⁾ 및 Cavett flaskdiffusion 법⁵⁾ 등으로 분리한 용액을 UV-Spectrophotometer 를 이용한 비색법,⁶⁾ GC-ECD 법⁷⁾ 및 GC-FID법 등의 정량 방법이 있으나, 본 실험에서는 황새의 각 장기조직을 시료로 하여 Conway microdiffusion 법으로 분리한 다음, UV-Spectrophotometer 에 의한 분석방법을 사용하였고, 또한 금속류의 분석방법으로는 불꽃원자흡수법^{8~12)} 비불꽃원자법,¹³⁾ polarograph 법¹⁴⁾ 및 자외선 비색법¹⁰⁾ 등이 있으며 시료의 전처리법으로는 습식분해법^{15,16)}, 건식회화법⁸⁾, 용매추출법^{12,17,18,19)} 등이 있는바 본 실험에서는 주유분해 장치를 이용하여 습식분해 하였고 분해후 불꽃원자화에 의한 원자흡수법으로 측정하였으며 회귀한 황새의 각 장기조직 중에서 청산염 및 금속류의 조사된 분포도를 보고하는 바이다.

실험 및 장치

1. 시약 및 기구

1) 청산염의 분석

① Conway diffusion cell

② homogenizer (DU Pont Instrument, Sorvall Omni mixer 17105).

③ UV-Spectrophotometer (Varian CARY 219)

④ Cyanide standard solution.

KCN (화광순약공업주식회사 : 특급시약) 2.51g 을 정확히 취하여 증류수를 가하여 100ml을 만든다음 이 용액 1.2. 및 3ml을 취하여 다시 1000ml을 만들어 표준 용액으로 사용하였음.

(5) 0.1N-NaOH: (도구약품주식회사; 1급시약)과 10% 황산(순정화학주식회사; 1급시약), 1M-NaH₂PO₄ (화광순약공업주식회사; 1급) 을 사용하였음.

⑥ 0.25% Chloramine-T solution.

Chloramine T (순정화학주식회사; 1급) 250 mg 을 증류수로 녹여 100ml로 만들어 사용 하였음.

⑦ Pyridine - Barbituric acid solution

3g 의 barbituric acid (E, Merck 특급시약) 에 15ml 의 Pyridine (Kishida Chemical & CO, Ltd.) 및 Conc.-HCl 3ml을 가하여 50ml Volumetric flask에 넣어 혼합 용해후 증류수를 표선까지 가하여 여과하여 사용 하였음.

2) 금속류의 분석

① Atomic Absorption Spectrophotometer, (Instrumentation Laboratory Inc. 257).

② 질산 황산 및 과염소산은 유해금속 측정용 시약 (화광순약공업주식회사) 을 사용하였음.

③ Ca, Fe, Zn, Mn, Cu, Cd, Ni, Co, Pb 표준 용액은 원자흡광분석용 (화광순약 공업주식회사 mg/ml) 시약을 사용하였음.

④ 증류수는 Milli-R 060 (Millipore Corp) 로 여과한 탈이온수를 사용하였음.

2. 시료 채취

충남 대덕군 갑천수역에서 원인미상으로 폐사된 황새의 각 장기조직을 채취하여 냉장고 (0°C ~ 4°C) 에 보관한 것을 시료로 사용 하였으며 시료의 양은 Table 1. 에 나타 내었다.

3. 시료의 조제 및 분석

1) 청산염의 분석시료

Table 1.의 각 장기조직을 homogenizer로 균질화 시킨후 2g을 정확히 취하여 Conway dish의 외측에 넣고 내측에는 0.1N-NaOH 용액 2ml를 넣은 다음 10% 외측에 H₂SO₄ 용액 3~5적울 가한 즉시, Vaseline을 바른 뚜껑을 닫아 밀봉하고 약 2시간동안 HCN gas를 유리시켜 0.1N-NaOH 용액에 흡수시킨 후 이 용액 1ml를 시험관에 취하고 여기에 1M-NaH₂PO₄ 용액 2ml와 0.25% Chloramine-T 용액 1ml를 첨가하여 약 2~3분간 방치한 다음 Barbituric acid-Pyridine 용액 3ml를 넣어 비색시켜 약 10분 후 UV-Spectrophotometer로 파장 580nm에서 흡광도를 측정하여 정량하였다.

2) 금속류의 분석

Table 1.의 각 장기조직 약 5~10g 썩을 각각 정확히 평량하여 수은 분해 장치의 분해

flask에 넣고 증류수 5~10ml, Conc. HNO₃ 및 Conc. H₂SO₄ 5ml 썩을 넣은 후 250 °C 정도로 2~3시간 가열 분해한 다음, 실온으로 냉각 시킨후 Conc. HNO₃ 10ml을 더 가하여 가열을 계속하였다. 시료가 완전히 분해하여 맑은액이 되면 냉각하고 여기에 HClO₄ 10ml을 가한다음 다시 가열하여 흰 연기를 발생시킨후 급냉시켜 가스 흡수관의 붉은황산(1%) 용액을 역류시키고 용기를 증류수로 완전히 세척하여 Volumetric flask에 넣어 일정량으로하여 Table 2에 표시된 각각의 조건 하에서 Atomic Absorption Spectrophotometer (flame, Air : Acetylene)로 분석하였다.

4. 검량선의 작성 및 회수율

청산(CN⁻)의 표준용액 0~3ppm 용액을 생체조직에 혼합하여 3의 1) 방법과 같이 정량하여 검량선을 작성 하였던바 회수율은 96%의 양호한 결과를 얻었으며 검량선은 Fig. 1.과 같다. 각 금속염의 표준용액을 조제

Table 1. The amount of each organ taken from the stork

Name of the organ	weight	Name of the organ	weight
Gullet	30 g	Heart	50 g
Respiratory tract	3 g	Pancreas	30 g
Stomach content	100 g	Gall	5 g
Rectum	100 g	Kidney	3 g
Lung	40 g	Muscles	200 g
Liver	150 g		

Table 2. Condition of Atomic Absorption Spectrophotometer

Element Condition	Element								
	Ca	Fe	Zn	Mn	Cu	Cd	Ni	Co	Pb
Light source	H. C.	H. C.	H. C.	H. C.	H. C.	H. C.	H. C.	H. C.	H. C.
Wave length (nm)	422.7	248.3	213.9	279.5	324.7	228.8	232.0	240.7	217.0
Slit width (m)	320	80	320	160	320	320	40	80	320
Lamp current(mA)	7	10	3	5	5	3	10	10	5

하여 3의 2) 방법으로 검량선을 작성 하였던바 그 내용은 Fig. 2. 와 같다.

5. 각 시료의 정량

3의 1) 청산염과 3의 2) 금속류의 분석법에 의하여 황새의 각 장기조직 중에서 분석한 결과를 Table 3 과 Table 4에 각각 나타내었다.

결과 및 고찰

1. 청산염에 대한 결과

청산염에 대한 황새의 각 장기조직별 분포도는 Table 3에 표시한 바와 같이 분포 범위는 0.05~2.57ppm을 나타냈으며 각 장기조직별 함량은 위내용물, 폐, 담낭, 췌장, 심장, 직장, 식도, 간, 근육 및 기도의 순으로 분포되었다.

여기서 17~47세의 사람이 청산염에 의하여 사망한 변사체의 각 장기조직별 분포²¹⁾를 보면 혈중 농도 0.35~6.85ppm(평균 2.95), 심장 0.07~2.97ppm(평균 1.29), 폐 0.05~3.02ppm(평균 1.80), 간 0.06~2.95ppm(평균 1.04), 신장 0.05~2.88ppm(평균 1.60) 및 비장 0.05~3.03ppm(평균 1.42)과 같다. 이 결과를 황새의 것과 비교하여 보면 각 장기조직 중에서 가장 높은 함량은 각각 공히 폐로서 황새 2.13ppm 및 인

체 1.80ppm으로 나타나는 것을 알 수 있었고, 또한 황새의 각 장기조직별 축적된 청산염의 분포 순위는 인체의 경우와 같이 폐 신장, 심장 및 간의 순서로 되어있어 함량의 차이는 있지만 인체의 것과 일치함을 알 수 있었다.

일반적으로 독물의 최종 분포는 주로 그 화학물질이 각 조직의 세포막을 통과 할 수 있는 능력과 체내 각 조직에 대한 친화력에 달려있다.²²⁾ 적고 수용성인 분자 및 이온 들은 세포막속의 수성통로 또는 세공을 통하여 확산되며 보통크기(분자량 50 혹은 그 이상)의 수용성 분자 혹은 이온은 특수수송 기전을 제외하고는 쉽게 세포내에 들어 갈 수 없다. 고로 제한된 분포를 가지게 된다.

또한 이들은 각종 경로에 의해서 체외로 배설되는데 독물의 특수성에 따라 배설경로를 달리한다. 예를들면 폐는 원칙적으로 체온에서 기체 상태로 존재하는 물질들을 배설시키는데 청산염도²³⁾ 약 80%는 간의 효소인 rhodanase에 의한 thiocyanate로의 전환에 의해서 해독되고 하지만 나머지는 미변화된 시안화수소로 폐에서 대사된다고 한다. 이때에 혈액/가스 용해도가 낮은 기체들은 빨리 배설되는 반면에 혈액/가스 용해도가 높은 기체들은 느리게 배설된다. 청산염이 폐에서 가장 많이 검출되었다 함은 의미있는 일로 생각된다.

Table 3. Accumulated distribution of cyanide in each organ

Content	CN ⁻ (ppm)	Content	CN ⁻ (ppm)
Samples		Samples	
Stomach content	2.57	Gullet	0.20
Liver	0.19	Rectum	0.25
Lung	2.13	Respiratory tract	0.05
Gall	1.22	Kidney	1.58
Heart	0.32	Pancreas	0.52
Muscles	0.07		
Range (Min.~Max.) :		0.05 ~ 2.57 (ppm)	
Average :		0.82 (ppm)	

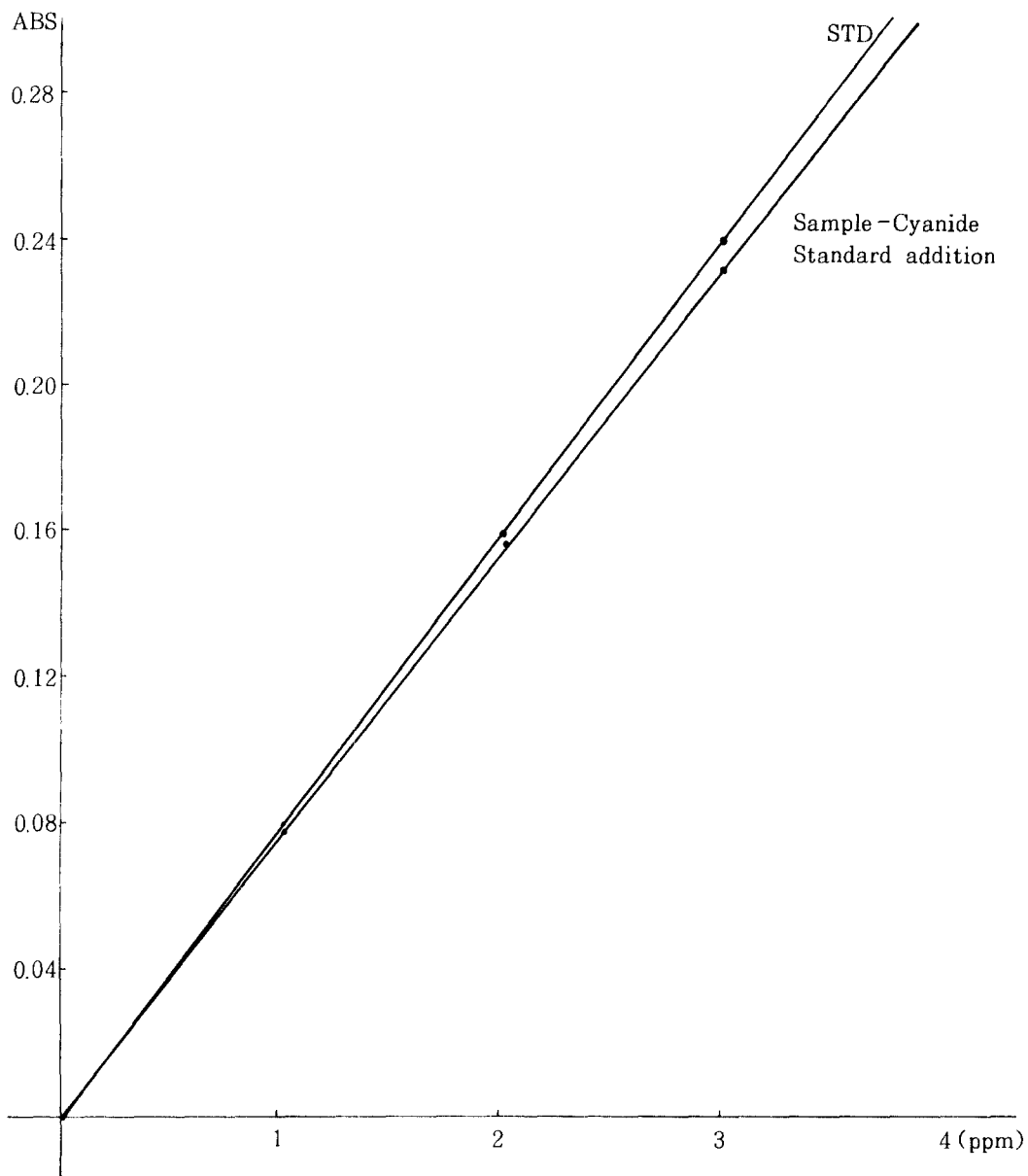


Fig. 1 Calibration curve and recovery of cyanide by spectrophotometer.

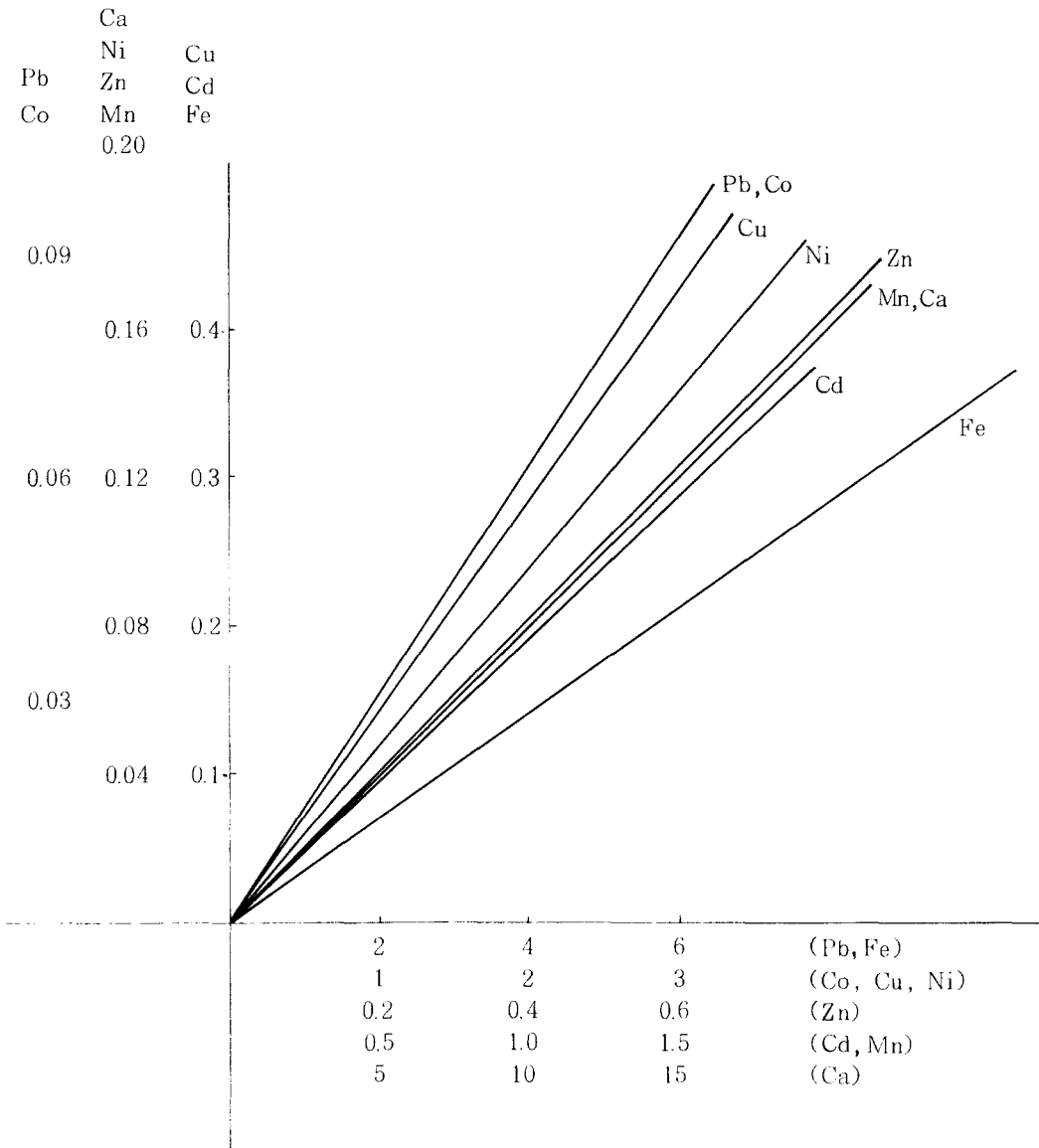


Fig. 2. Calibration curve of metals by AAS

2. 금속류에 대한 결과

금속류에 대한 황새의 각 장기조직별 분포도는 Table 4에 나타난 바와 같이 분포 범위는 칼슘의 경우 10.89(심장)~105.74(위내용물) ppm이었고 평균은 35.52 ppm이었으며 철의 경우 2.47(담낭)~557.70(간) ppm이고 평균은 145.10 ppm이었으나 인체의 경우는 152.79(폐)

~440.96(혈액) ppm으로써 약 100 ppm씩 인체보다 높게 나타났다. 아연의 경우 2.37(담낭)~23.62(간) ppm이고, 평균은 13.61 ppm이었으나 각 장기조직 및 인체의 체액 중에서²²⁾ 7.72(혈액)~42.69(간) ppm와 비교해 보면 순위면에서는 콩희 간, 심장, 폐의 순위로 낮아지고 있으며 함량은 인체가 황새의 경우보다 약

Table 4. Accumulated distribution of metals in each organ (ppm)

Elements	Ca	Fe	Zn	Mn	Cu	Cd	Ni	Co	Pb
Samples									
Stomach content	105.74	382.68	10.07	12.84	1.76	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Liver	21.87	557.70	23.62	2.80	1.13	"	"	"	"
Lung	22.94	268.17	7.05	0.46	< 0.1	"	"	"	"
Gall	27.20	2.47	2.37	0.40	0.19	"	"	"	"
Intestinal sand	14.19	85.99	14.19	0.57	0.14	"	"	"	"
Heart	10.89	43.03	17.16	0.63	0.11	"	"	"	"
Muscles	12.68	44.39	11.01	1.20	0.73	"	"	"	"
Gullet	26.03	28.85	20.17	1.41	0.49	"	"	"	"
Stomach tissue	66.09	29.08	16.92	0.93	0.26	"	"	"	"
Rectum	34.98	8.62	13.55	0.79	< 0.1	"	"	"	"
Range (Min.~Max.)	10.89- 105.74	2.47- 557.70	2.37- 23.62	0.40- 12.84	0.1- 1.76	"	"	"	"
Average	35.52	145.10	13.61	2.20	0.60	"	"	"	"

2 배가량 되는 것으로 나타났다. 망간의 경우는 0.40(담낭)~12.84(위내용물) ppm으로 평균 2.20 ppm으로 나타났으며, 구리의 경우는 폐(< 0.1~1.76(위내용물) ppm으로 평균 0.60 ppm으로 나타났으나 인체의 경우가²²⁾ 평균 2.46 ppm으로 황새의 경우보다 높은 함량을 가진 것으로 나타났다. 카드뮴의 경우에는 황새에서는 < 0.5 ppm으로 나타났으나 인체에서는²⁴⁾ 혈액 2.04~신장 40.49 ppm으로 평균 11.92 ppm을 나타냈고, 니켈과 코발트의 경우 황새에서는 < 0.5 ppm이하로 나타났으나 인체에 대하여는 조사된 바 없어 비교할 수 없었다. 납의 경우는 황새에서는 < 0.5 ppm으로 나타났으나 인체의 장기조직 및 체액 중에서 평균 0.82 ppm으로 인체의 함량이 높은 것으로 나타났다.

유해성 중금속의 작용기전에 대한 원칙을 일반화하기는 매우 어렵다. 또한 그들의 독자용은 목표장기 및 계통(System)에 대한 다양성을 내포하고 있으며, 독성의 다양한 발현은 단순효소의 저해 및 생화학적 과정에 의해서 나타난다. 각 금속의 원소적 성격과 생물학적 구조에 있어서 유기적 배위자(配位子)에 대한 그

들의 각기 다른 친화력은 각각 그 특색을 이루고 있다. 여기서 각 금속이 축적부위를 달리하는 것은 또한 의미있는 것으로 사료된다.

결 론

1. 황새에 있어서 청산염의 각 장기조직별 분포 범위는 0.05~2.57 ppm이었고 분포 순위는 위내용물, 폐신장, 담낭, 췌장, 심장, 직장, 식도, 간, 근육 및 기도의 순위로 분포되어 있었다.

2. 금속류의 분포범위는 칼슘 10.89~105.74 ppm, 철 2.47~557.70 ppm, 아연 2.37~23.62 ppm, 망간 0.40~12.84 ppm, 구리 < 0.1~1.76 ppm, Cd, Ni, Co, Pb는 모두 < 0.5 ppm으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. 黒田長札等; 原色動物大圖鑑, P.151, 北隆食官 (1961)
2. A. O. Gettler; Am. J. Med. Sci., 195,

- 182, (1938)
3. F. Feldstein et al ; J. Lab. Clin. Med., 44, 166 (1954)
 4. A. O. Gettler ; et al ; Anal. chem., 19, 270. (1947)
 5. B. Ballantyne, et al ; For. Sci., 3, 71, (1974)
 6. Teuart, et al ; Toxicology, 1, 9, 653.
 7. J. C. Valentour ; Anal. chem., 46, 924. (1974)
 8. 荒地秀明 ; J. Nara. Med. Ass., 23, 172 ~ 176 (1972)
 9. 丸茂義輝 ; Japan Anal., 22, 1024 ~ 1028 (1978)
 10. 石西伸 ; 臨床化學, 3, 2, 176 ~ 187
 11. W. A. Veenendaal ; Fresenius's Anal. Chem., 223, 1, 17 - 23 (1966)
 12. E. Berman ; A. A. Newsletter, 6, 3, 57 ~ 60 (1967)
 13. F. D. Deltz ; J. of A. O. A. C., 56, 2, 378 ~ 382 (1973)
 14. Schroeder et al ; J. chronic Dic., 20, 179 ~ 210 (1967)
 15. C. A. Johnson ; Anal chim. Acta., 81, 69 - 74 (1976)
 16. 日本藥學會編 ; 日本 衛生法 注解, P. 400. 金原出版 (1980)
 17. 星野乙松 ; 衛生化學, 12, 90 ~ 93 (1966)
 18. E. Lankanen ; A. A. Newsletter, 5, 2, 17 - 18 (1966)
 19. C. E. Malford ; A. A. Newsletter, 5, 4, 88 ~ 90 (1966)
 20. D. M. Mick ; Arch. Environ. Health., 23, 177 (1971)
 21. 박성우 ; Unpublished (1984)
 22. Casarette and Doull ; Toxicology, 2nd ed. Mcmillan Publishing Co., Inc. (1980)
 23. Randall C. Baselt ; Disposition of Toxic Drugs and Chemicals in Man, 2nd ed. (1982)
 24. 박성우 ; Unpublished (1984)