한국환경위생학회지, 제20권 제1호 (1994)
Kor. J. Env. Hlth. Soc., Vol. 20, No. 1, pp. 39~53 (1994)

洛東江 水質中 有機物質과 毒性

류병호 · 심종환* · 최진택* · 조현철* · 정종순**
경성대학교 식품공학과, *부산시 보건환경연구원, **부산시청

Organic Compounds in the Nak Dong River and Its Toxicity

Beung Ho Ryu, Jong Han Shim, Jin Tack Choi, Heun Chul Jo and Jong Soon Chung
Department of Food Science and Technology, Kyungsung University
**Public Health Environmental Institute of Pusan*
***City Hall of Pusan*

ABSTRACT

This study aims to investigate organic compounds and its toxicity by Ames test and chromosomal aberration in the water of the Nak Dong River. Six sampling sites such as Goryung, Hagueun, Maelie, Duksan, Haedong and Myungjang were selected for these purposes. 200 *l* water samples were absorbed on XAD-2 resin columns (2.5×30 cm), eluted with organic solvents mixture of acetone : cyclohexane and then dried under vacuum condition. The extracts from the XAD-2 resin was injected into GC/MS and 184 organic compounds were identified such as aldehydes, aromatic compounds, ketones, phenols, hydrocarbons, alcohols, carboxylic acids, alkanes and some unknowns. The US EPA priority pollutants such as naphthlene, bis(2-ethylhexyl)phthalate and other pollutants, 1,2-diethyl benzene, 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene and cyclohexanol were detected in these samples. The concentration of chemical pollutants such as 1,2-diethyl benzene, nephthalene, 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene, bis(2-ethylhexyl)phthalate and cyclohexanol were ranged into 1.228 μg/*l*, 298 μg/*l*, 30.191 μg/*l*, 1.147 μg/*l* and 2.839 μg/*l*, respectively. The mutagenic activity of XAD-2 extracts were tested on *Salmonella typhimurium* TA 98, TA 100, TA 1535 and TA 1537 and then exhibited strong mutagenic activity against *S. typhimurium* TA 98 and TA 100 in the presence of S_9. Amon them, bis(2-ethylhexyl)phtalate and 1,2-diethyl benzene showed the most strongest mutagenic activity against *S. typhimurium* TA 98 and TA 100 in the presence of S_9. On the other hands, chromosomal aberration of XAD-2 extracts in the human blood cells were not occurred by the sampling water at Goryung, Hagueun, Maelie and Duksan, Chromosomal aberration were also not occurred by the each concentration of 0.05, 0.1 amd 0.3 mg/*l* of each 1,2-diethyl benzol, bis(2-ethylhexyl)phthalate, naphthalene, phenol, cyclohexanol and benzothiazol test solution.

Keywords : Organic compounds, toxicity, Ames test, chromosomal abberation.

I. 서 론

물은 인간은 물론 동물이나 식물 그리고 미생물의 생명 근원이며 각종 산업분야에서도 필수적으로 사용되고 있다.

물은 지구 곳곳의 바다, 하천, 호수 및 빙원 그리고 지하 또는 기상에 액체, 고체, 혹은 수증기 상태로 존재하나 계속 순환되기에 지구 전체량은 30억년 전부터 지금까지 같다는 것이 정설[1,2]이나 세계 전체의 인구증가와 산업의 발달 등으로 수질은 태초보다 오염되었다.

우리나라의 각 하천도 1962년 국가경제정책이 오직 근대화를 목표로 생산성 위주의 산업이 공해인식 부족속에 급성장함으로써 다양한 화학물질의 종류와 폐수배출량 증가 및 도시인구 급증으로 생활하수도 증가됨으로써 전국의 강이 오염되었다.[3]

부산시민의 젖줄인 낙동강도 상류, 중류, 하류 모든 곳이 각 지역별 특성에 따라 다양한 오염물질이 배출됨으로써, 상수원 수질오염이 증가되어 1989년 이후 전국 수도수의 중금속과 발암물질인 THM의 심각성이 학회에 보고되었고[4] 특히 1992년 3월 16일 대구시 수도수에서 chlorophenol이 검출되어 전 국민의 수도수 불신이 가중되었다.

이와 같이 검출된 또는 검출우려가 있는 무기 또는 유기화학물질은 의약품, 화장품, 식품첨가물, 농약, 화학비료 및 각종 공업약품 뿐만 아니라 우리의 일상생활에 직·간접적으로 사용되는 것이 세계적으로 약 400만 종이나 되며 1000종 이상이 새롭게 합성되고 있다.[5,6]

WHO의 음료수 수질지표[7]에 의하면 물에서 2000 종류 이상의 화학오염물질이 발견되었는데 음용수에서는 약 750종이며 이중에 유기화학물이 600종 이상이라 하며 이는 화학물질의 종류와 사용량의 증가로 수질오염물질이 증가하였기 때문이다.

본 연구는 낙동강 수질 중 미량의 유기물질을 분석하고 독성시험을 실시하여 수도수가 공급될 수 있게 수질기준 강화를 위한 기초자료를 제시하고저 함에 있다.

II. 재료 및 시험방법

1. 시 료

(1) 채수 지점

본 조사는 낙동강 수계 825개 하천 중 수질이 가장 나쁜 금호강 수질이 낙동강 본류와 합쳐지는 고령과, 낙동강 최하류로 흐름이 정체되고 있는 하구언, 그리고 부산시민의 상수원 취수지점 중 가장 위쪽에 있는 매리취수장과 동 수질이 정수되는 덕산정수장 정수, 낙동강 수질과 호소수가 합쳐지는 회동수원지와 동 수질이 정수되는 명장정수장 정수를 채수하였다(Fig. 1).

(2) 채수일자, 채수량 및 채수방법

낙동강의 수질은 강우량에 따라 변화하기에 수질이 가장 나쁜 갈수기인 겨울('91. 12. 19~'92. 1. 15)과 수질이 호전되는 봄('92. 3. 26~'92. 4. 29)에 각 조사지점별로 200 *l*을 채수하였고 채수방법은 수질오염공정시험법[8]에 따라 상층수의 수면으로부터 아래로 약 30 cm 지점에서 Hyrode 채수기로 채수하였다.

(3) 시 약

본 시험의 유기물질 흡착에 사용된 XAD-2 수지는 Sigma Co.(미국) 그리고 추출에 사용한 acetone, cyclohexane은 HPLC용 시약(Baker Co.)을, 유기물질 정량을 위한 1,2-diethylbenzene, 1,2,3,4-tetrahydro naphthalene, bis(2-ethylhexyl)phthalate는 Merck Co.제품을 phenol, naphthalene은 純正化學(일본) 제품을 사용하였다.

독성검사용 배지와 시약중 Fetal calf serum은 Boehringer Manmheim GmBH 제품을 사용하였고, *Penicillin, Streptomycin*은 Sigma Co.(미국), 및 Dimethylsulfoxide는 藥理化學(일본), Wright stain은 Muto(일본) 특급시약을 구입하여 사용하였다. 기타 각종 시약은 특급시약을 사용하였다.

2. 시험방법

(1) 유기물질의 정성 및 정량[9-11]

1) 흡착, 추출 및 농축

조사지점별로 채수된 시료의 부유물질을 millipore여과(0.45 μm) 후 유리 column(2.5×30 cm) 6개에 밑 부분에는 glass fiber로 두께 0.5 mm의 층을 만든 후 미리 acetone : cyclohexane(2 : 3, v/v)으로 24시간 Soxhlet 장치로 추출 후 건조한 XAD-2 수지 8 g을 넣고 다시 glass fiber로 수지층을 덮은 후 재정제한 acetone : cyclohexane(2 : 3)과 물로써 각 2회 세정한 다음 column에 시료를 1분당 20~25 m*l*씩 계속 흘러내려 유기물질을 수지에 흡착시킨 다음 acetone : cyclohexane(2 : 3) 100 m*l*를 1분에 5 m*l*씩 연속 주입하여 수지에 흡착된 유기물질을 추출하고 column과 연결된 1PS 여지와 무수황산나트륨층을 통과시킨 후 Kuderna-Danish 농축기를 사용하여 50~55℃에서 농축하여 ether로서 0.5 m*l*되게 하였다. 독성시험을 위해 농축액 0.4 m*l*를 재농축한 후 DMSO(Dimethylsulfoxide)로서 4 m*l*되게 하였다.

2) GC/MS에 의한 정성 및 정량[11-14]

농축된 추출물질 2 μ*l*를 GC-MS(GC : HP 5890, MS : HP 5870)에 주입하여 Table 1과 같은 조건으로 분석을 하였으며 각 유기물질의 확인 및 동정은 Willey, NBS-REVF 및 REVE library를 이용하였다.

일부 유기물질은 GC(HP 5890, Series II)로 정량하였는데 그 조건은 Table 2와 같다.

(4) Ames test

1) 시험균주

균주는 California대학(Berkeley)의 Bruce Ames 박사로부터 분양받은 *Salmonella typhimurium* TA 98, TA 100, TA 1535 및 TA 1537을 사용하였다.

분양받은 균주는 1 m*l*씩 무균 vial에 분주하여 −70℃ deep freezer에 보존하였고 시험 전날 vial 하나를 해동하여 Oxoid Nutrient Broth No. 2에 접종하여 37℃에서 24시간 배양하여 시험에 사용

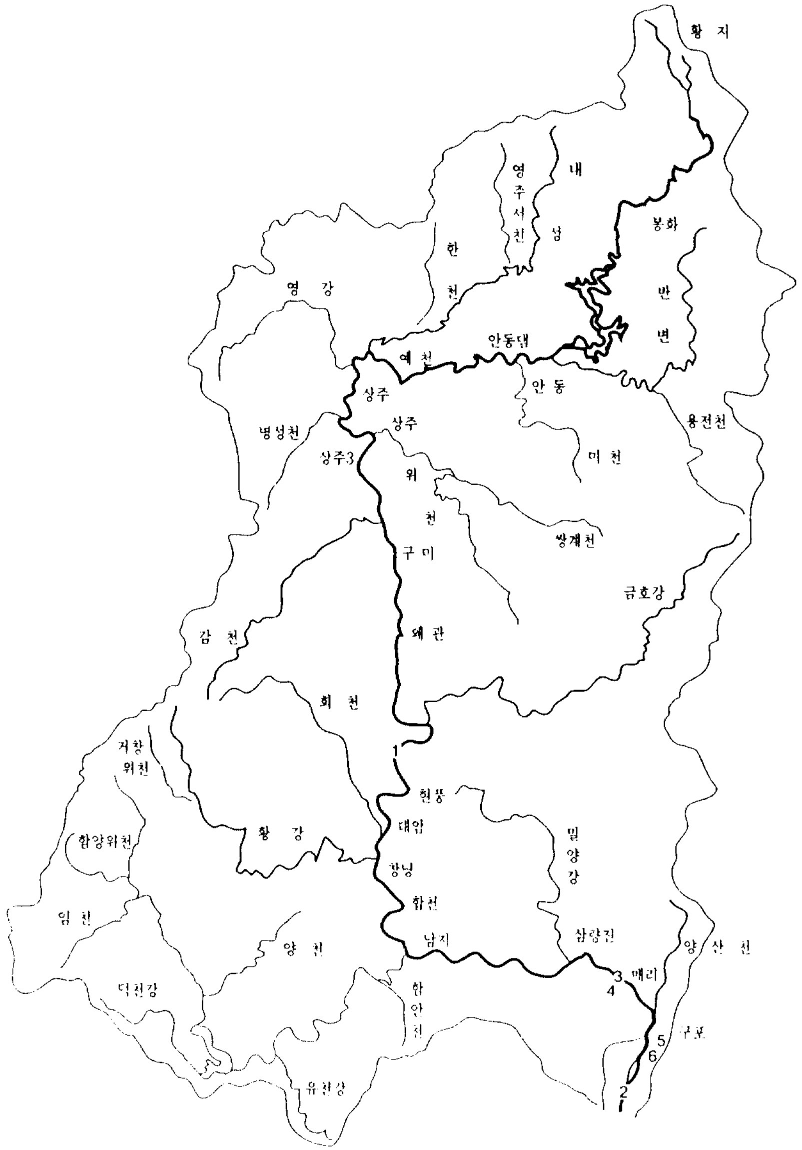


Fig. 1. Map of water sampling sites of the Nakdong River.
1. Goryung 2. Hagueu 3. Maelie 4. Duksan 5. Haedong 6. Myungjang

하였다.[15]

2) S_9 mix. 조제

시험에 사용한 S_9 용액은 무게 약 200 g의 수컷 쥐(Sprague-Dawley, Male rate)에 *Aroclor* 1254(200 mg/m*l* in corn oil)를 도살 5일 전에 500 mg/kg을 복강에 주사하고 도살 12시간 전에는 사료 공급은 중단하고 물만 공급하다가 5일째 되는날 경추 탈골하여 도살하고 0~4℃ 에서 무균적으로 간을 적출하여 멸균 beaker에 옮기고 0.15 M KCl로 세척한 다음 간 무게 3배 용량의 0.15 M KCl을 가하여 homogenizer(ACE Nihonseiki Kaisha Co.)로 균질화한 후 9,000 rpm으로 10분간 원심분리(Hanil centrifuge Co., HA1000-3)하고 상등액을 멸균 vial에 3 m*l*씩 분주하여 −70℃ 에서 보관하였다.

S_9 mix.는 시험 직전에 빙욕상에서 조제하였는데 S_9 분획 $MgCl_2$-KCl 용액 20 m*l*, 1 M glucose-6-phos-

Table 1. GC-MS conditions for analysis of trace organic compounds

Items	Conditions
Gas chromatograph	HP5890
Column	Cross-linked fused silica capillary column, HP-5 25 m×0.2 mm, 0.33 μm film thickness
Carrier gas	He, 20 ml/min
Split ratio	25 : 1
Inj. port temp.	280℃
Oven temp. program	70℃ (2 min)−2℃ /min−110℃ (1 min)−5℃ /min−260℃ (20 min)
MSD parameter	HP 5870
Ionization mode	Electron impact
Ionization energy	70 eV
Transfer line temp.	280℃

Table 2. GC conditions for analysis of trace organic compounds

Items	Condition
Column	Ultra 2(Cross-linked 5% Phenylmethylsilicone) 25 m×0.2 mm, 0.11 μm film thickness
Carrier gas	H_2, 30 ml/sec
Split ratio	100 : 1
Oven temp.	70℃ (2 min)−2℃ /min−110℃ (1 min)−5℃ /min−260℃ (20 min)
Detector	FID

phate 1.0 ml, 0.1 M MADP 0.25 ml와 0.2 M phosphate buffer(pH 7.4) 2.0 ml에 증류수를 가하여 50 ml되게 하였다.[15]

3) 시험방법

Ice box내의 멸균 cap tube에 S_9 mix. 0.5 ml 및 균액 0.1 ml에 농축한 수질시료 각 0.1 ml 또는 농도가 상이한 유기물질 시험용액 각 0.1 ml를 가하여 vortex한 후 37℃ water bath에서 20분간 배양한 다음 0.5 M histidine과 biotin 10%가 함유된 45℃ top agar 2 ml를 넣고 다시 vortex하고 준비된 평판배지(minimal glucose agar)위에 균일하게 중층하여 고화시킨 후 37℃ 에서 48시간 배양하고 revertant colony를 세었다.[15,16] 균액은 *Salmonella typhimurium* TA 98, TA 100, TA 1535 및 TA 1537로 개별시험을 하였으며 ml당 1~2×10^9 cells를 함유하도록 조절하였다.

(3) 염색체 변이시험

유기물질의 염색체 변이시험은 Bridges,[17] 泥田 등[18] 및 Ishidate 등[19]의 시험방법에 따라 5단계로 나누어 시험하였다.

1) 세포배양

항 응고제인 heparin이 함유된 멸균주사기에 말초혈액을 채혈하여 잘 혼화한 다음 1,000 rpm에서 10분간 원심분리 한 후 clean bench에서 lymphocyte를 pipet으로 시험관에 옮긴 다음 Table 3과 같이 제조된 culture media가 분주된 culture flask에 24 gauge 주사기로 lymphocyte 30 drops을 넣고 잘 혼화한 다음 37℃ 에서 24시간 정치 배양한 후 농축된 수질시료와 각종 표준 유기화학물질을 일정량 가하고 다시 37℃ 에서 46시간 정치 배양하였으며 본 시험은 무균적으로 실시하였다.

Table 3. Culture medium for chromosomal aberration (ml/flask)

RPMI 1640*	7.5
FCS(fetal calf serum)	1.5
Penicillin-streptomycin	0.1
PHA(phytohaemagglutinin)	0.1

*pH was adjusted to 7.2~7.6 by adding 2 g of $NaHCO_3$.

2) 수확

Flask에 배양된 세포를 분열 중기단계에 정지시키기 위해 culture incubator에서 clean bench로 옮겨 37℃ 에서 15분간 보온한 colcemid 0.05 ml를 무균적으로 가하고 잘 섞은 다음 37℃ 에서 90분간 배양 후 1,000 rpm에서 10분간 원심분리하고, 미리 멸균한 pipet으로 상징액은 버리고 세포 침전물에 37℃ 의 0.75 M KCl용액을 1방울씩 첨가하여 세포 부유액을 균등하게 섞은 다음 37℃ 에서 15분간 정

치하여 세포를 팽창시킨 후 사용 직전에 조제하여 냉장 보관된 고정액(glacial acetic acid : methanol = 1 : 3) 5~6 ml를 한방울씩 관벽을 따라 서서히 가하면서 잘 혼합하여 원심분리한 다음 상징액은 버린다. 팽창된 세포 부유액이 맑아질 때까지 고정액 처리를 같은 방법으로 계속 실시한다. 유액 ml당 세포수가 1×10^6 정도되게 고정액 농도를 적절히 조정한 다음 차가운 에틸알콜에 침지한 slide glass를 pelleter에 고정시킨 후 높이 1 m 이상에서 세포부유액을 2~3방울 떨어뜨려 세포를 분열시키고 60℃에서 24시간 동안 완전 건조하였다.

3) 염색

염색체의 미세한 구조 이상 여부를 검출하기 위해 slide glass 위에 건조된 세포 및 염색체를 60℃로 계속 보온된 2×SSC(Standard Saline Citrate) 용액(0.3 M NaCl : 0.03 M sodium citrate = 1 : 1)에 10분간 침지 후 SO.(Sorensen Phosphate) buffer 용액(1/15 M KH_2PO_4 : 1/15 M Na_2HPO_4 = 1 : 1)로 세척하고 공기 건조한 다음 1 : 6으로 희석한 Wright Stain 용액을 수평되게 준비한 slide상에 약 3 ml 분주하여 3분간 염색한 후 SO. buffer용액으로 세척하고 공기 건조를 실시하였다.

4) 현미경 관찰 및 핵형 분석

Slide 제작 상태가 양호한지 판단한 다음 현미경(Leitg Diaplan, 독일)으로 배율 100배로 분열세포를 관찰, 분석하고 대표적인 분열 세포나 염색체 이상을 나타내는 세포를 골라 배율 1,000배로 확대 관찰 후 촬영(Wild Leitg Photoautomat 독일)한 다음 사진을 가위로 잘라 염색체 크기 순서로 배열하고 염색체 이상 유무를 확인하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 유기물질의 검출

(1) 분리 및 확인

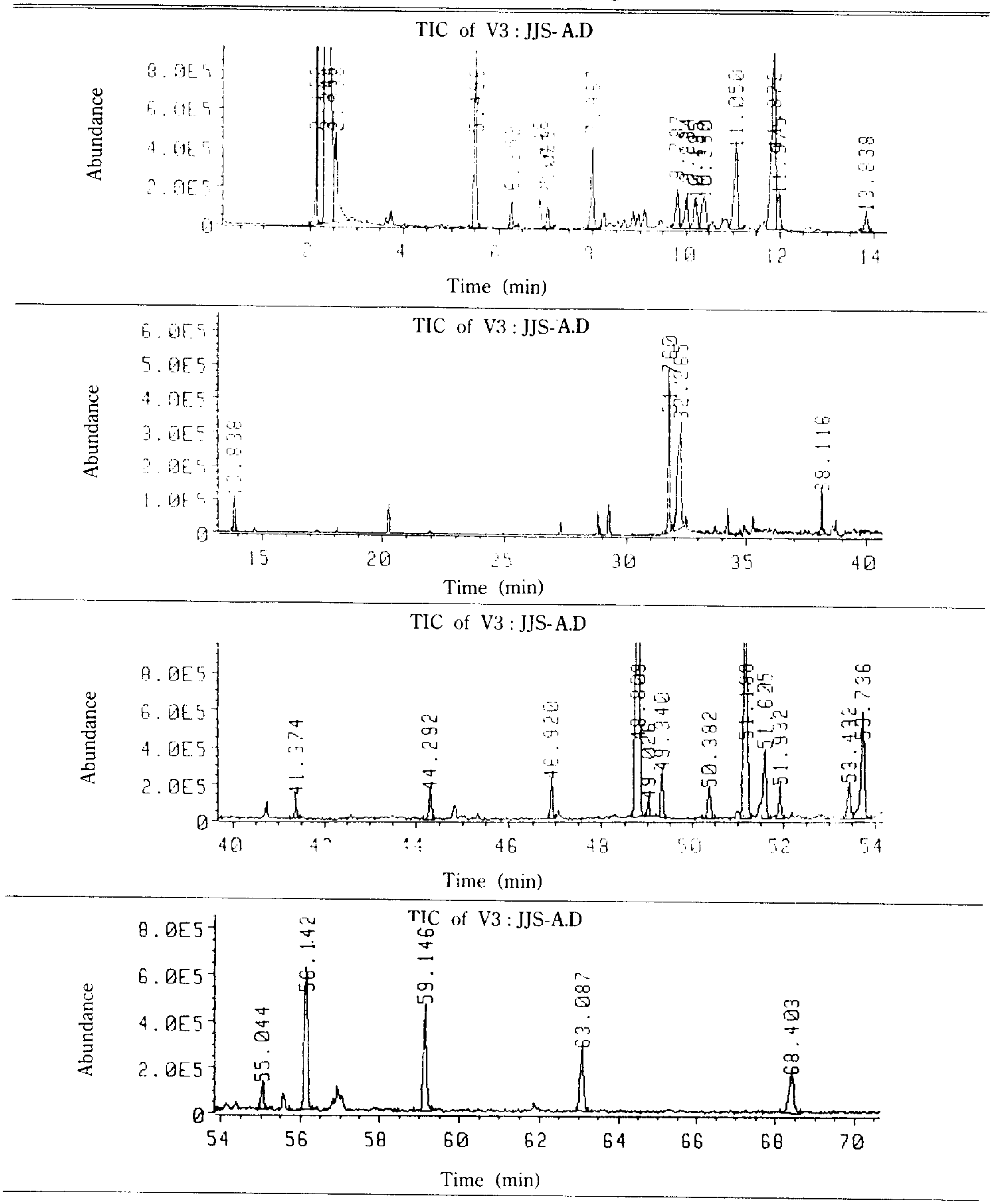
본 시험은 낙동강 수질에서 미량의 유기물질을 분리, 확인하기 위하여 조사지점별로 200 l를 채취하여 XAD-2 수지에 흡착하고 추출한 후 4십만 분의 1로 농축한 시료 0.5 ml 중 2 μl를 GC/MS에 injection한 후 oven 내 column 온도를 70℃, 110℃, 260℃ 3단계로 나누어 온도상승 시차를 통해 성분별로 분리하였다. Column에서 분리된 각 peak는 interface를 통해 MS에 주입되어 70 eV의 전기적 충격에 의해 개열(fragment)되어 양전하를 띄게 되고 또한 이온실에서 가속화 및 증폭된 후 detector에 도달, 질량 대 전하비(m/e)로 spectrum chart를 만들어서 base ion 또는 M^+ ion으로 검출되는 형태에 따라 Willey, NBS-REVF 및 REVE Library를 이용하여 검색하고 최종적으로 분자량, 분자식과 CAS-No (Chemical Abstraction Service Registry Number) 등이 결정되며, 갈수기인 겨울철 고령의 GC/MS 시험결과는 Table 4와 같다.

본 시험에서 확인된 물질은 184종이었으며 확인하지 못한 물질이 alkane종만 연 147종이였다(Table 5). 화학물질의 생산과 사용량은 제2차 세계대전 이후 엄청나게 증가하여 항생제를 비롯한 의약품, 농약류, 식품첨가물과 페인트, 접착제 등의 용도로 인간의 일상생활에서 직접 또는 간접적으로 그 종류와 사용량이 하루가 다르게 증가하고 있다.[20] 그러므로 본 시험에서 확인된 유기물질이 하천과 강 등 자연계에 축적될 우려가 있으므로 계속 조사되어야 할 것으로 생각한다.

(2) 검출물질의 종류

고령, 하구언, 매리, 덕산정수, 회동수원지 및 명장정수를 겨울철과 봄철로 나누어 유기물질을 시험하였으며 확인된 184종의 유기물질 중 aromatic compound가 가장 많았고, 그 다음이 hydrocarbons 였으며, alcohols, carboxylic acids, ketones의 순서로 밝혀졌고 그외 phenols, nitrogen compounds, fatty acids, sulfur compounds, hydrogen compounds, heavy hydrogen compounds, phosphorus compounds, esters, aldehydes 등이 확인되었고 이밖에 미확인된 물질도 상당수가 있었다(Table 5). 확인된 유기물질을 채수지점별로 살펴보면 겨울철에 하구언 113, 매리 88, 고령 78, 명장정수 75, 덕산정수 및 회동수원지는 각 57종류 검출되었고 봄철에는 하구언 94, 고령 80, 매리 71, 덕산정수 62, 회동수원지 55, 명장정수 52종류가 검출되었다. 이 결과를 비교해 보면 낙동강 수계 중 하구언에서 가장 많이 검출되었으며 매리와 고령은 비슷하였다. 정수의 경우 검출물질의 종류가 대체로 적었으나 명장정수는 겨울철에 75종류가 검출되었는데 이는 연구과제 대상으로 남아있다. 봄철이 겨울철에 비하여 검출물질의 종류가 적은 것은 강우량의 증가, 용해도(solubility)와 극성(polarity)이 낮은 화학물질들의 휘발(volatilization)과 같은 이동기작(transport processes), 가수분해(hydrolysis), 광분해(photolysis), 미생물분해(biodegradation process), 산화작용(광화학적 산화, photochemical oxidation) 및 산화환원 시스템(redox system)과 같은 변환기작(transformation processes)이 일어났기 때문이며 검출된 각 물질이 더 이상 변환이 일어나지 않는 평형상태에 도달했

Table 4. Total ion chromatogram of organic compound at Goryung



는지 여부는 계속 조사되어야 될 것이다.

본 시험에서 EPA 우선순위 오염물질(The USA EPA List of Priocrity pollutants)로 알려진 naphthalene과 bis(2-ethylhexyl)phthalate가 검출되었고 naphthalene 유도체로 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene, 1,6-dimethyl-4-cl-methylethyl naphthalene, 농약류는 2-ethanol butoxy phosphate가 검출되었다. 폐놀의 경우 경상북도 구미시의 특정 전자회사

Table 5. Identified organic compounds at each sampling site in the Nakdong River

Compound	Goryung		Hagueun		Maelie		Duksan		Haedong		Myungjang	
	W	S	W	S	W	S	W	S	W	S	W	S
Total	78	80	113	94	88	71	57	62	57	55	75	52
Aldehydes	–	–	1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Aromatic compounds	18	8	20	2	17	3	5	2	10	4	14	3
Ketones	2	4	4	5	4	4	–	3	1	3	–	4
Phenols	1	3	4	1	–	1	–	–	–	2	–	–
Sulfur compounds	1	3	1	–	2	1	–	–	1	–	1	–
Hydrocarbons	18	4	21	2	11	2	5	2	5	9	12	13
Alcohols	3	3	5	2	4	2	2	1	2	1	3	2
Carboxyl acids	4	3	5	4	2	2	2	1	2	3	2	2
Nitrogen compounds	1	10	1	–	2	1	–	–	3	3	–	1
Fatty acids	1	3	1	1	3	4	1	5	1	3	1	2
Phosphorous contain compounds	–	1	1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Heavy hydrogen compounds	–	–	–	2	–	3	–	–	–	–	–	–
Hydrogen compounds	2	1	1	–	1	–	–	–	–	1	–	–
Esters	–	–	1	–	–	–	–	–	1	–	–	–
Alkanes	4	13	19	31	12	14	9	8	7	12	8	10
Unknowns	20	23	22	44	27	34	32	40	22	14	32	15
Others	3	1	6	–	2	–	1	–	2	–	2	–

W : Winter, S : Spring.

에서 배출되어 낙동강 본류에 유입된 후 대구시의 정수장에서 멸균제로 사용하는 액체염소와 반응하여 1991년 3월 16일 chlorophenol[24]이 검출된 바 있으나 본 시험결과 4-dodecylphenol, 1,1-dimethylphenol, 4(2,2,3,3)-tetramethyl-butylphenol, nonyl phenol 등 6종류가 검출되었고 정수장 2곳에서는 확인되지 않았다. 검출물질 중 대표적 mass spectrum은 Fig. 2와 같다.

본 시험에서 확인된 물질을 사용 용도 및 유래별로 살펴보면 도료의 용제(cyclohexane), 지방산화분해물(1,4-hexadiene, 4,4-dimethyl-1-pentene), 합성고무, 플라스틱 재료(1-ethenyl-3-benzene), 지방산중합(hexatriacotane), 염료 등 유기공업원료 2-methyl(benzoyl chloride), 폐식용유(pentacosane), 유기용매(1-oxybisethaneol), 화장품연하제(hexadecanol), 살충제 원료(cyclohexanol), 광택제(1,2-benzenedicarboxylic acid) 열전도체(1,1-biphenyl) 등이다.

현재 우리나라는 유해화학물질 관리법, 대기 및 수질환경 보전법과 산업안전 보건법은 특정 유해물질, 법정 극물 또는 산업장내 근로자의 건강에 해를 미치는 농도를 규제하고 있으나 미국의 독성물질 관리법(toxic substances control, ACT)은 사용량이 많아 환경오염이 예상되는 화학물질들을 우선 순위 화학물질로 지정하고 있다.[22] 환경오염물질을 근원적으로 줄이기 위해서는 우리나라에서 사용되고 있는 기존 화학물질목록(Inventory of Existing Chemicals)에서 더 나아가 자연환경에 위해하고 인체에도 나쁜 영향이 미칠 수 있는 물질을 선정하여 우선순위 화학물질부록(priority chemical list)을 만들어 관리한다면 하천 오염을 줄일 수 있을 것으로 생각된다.

(3) 유기물질의 정량

유기물질의 정량시험은 184종의 확인물질 중 EPA 우선 순위 오염물질인 naphthalene, bis(2-ethylhexyl)phthalate, 오염물질인 1,2-diethylbenzene, 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene과 cyclohexanol을 선정 GC로 정량한 결과 naphthalene과 bis(2-ethylhexyl)-phthalate는 겨울철에는 모든 조사지점에서 검출되었으나 봄철에는 검출되지 않았다(Table 6). 1,2-diethylbenzene은 겨울철에 고령, 하구언, 매리 및 회동수원지에서 검출되었고 봄철에는 검출되지 않았다. Cyclohexanol은 겨울철에는 검출되지 않았으나 봄철에는 모든 조사지점에서 검출되었다.

현재 유기물질 규제기준은 페놀사건 처럼 음용수에 이상한 맛 또는 냄새가 나거나 또는 과망간산칼륨 소비량이 10 mg/l를 초과할 때 음용수로는 부적합하며, 하천이나 호소의 경우 환경정책 기본법에 의거

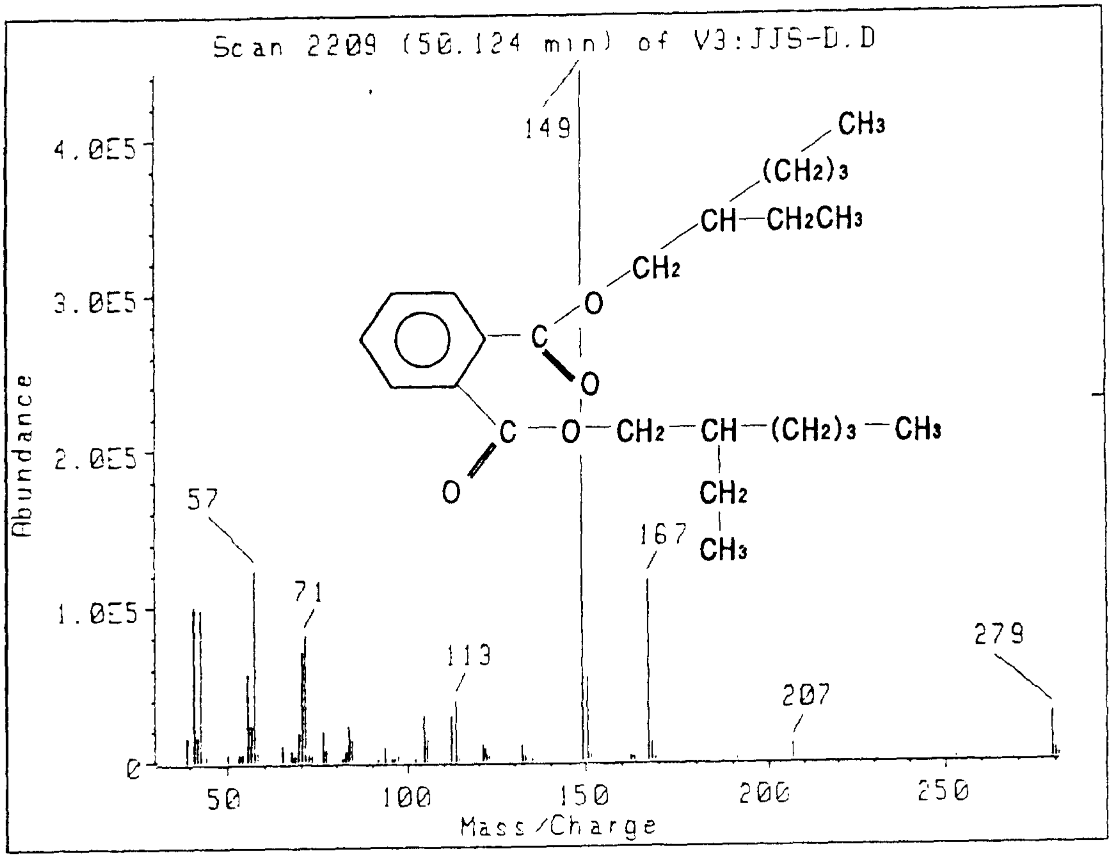


Fig. 2. Mass spectrum of bis(2-ethylhexyl)phthalate.

BOD 또는 COD가 상수원수, 수산용수 또는 공업용수 등의 기준을 초과하거나 유기인 또는 PCB가 검출될 때 취수가 중단된다. 폐수의 경우 수질환경보전법에 규정된 BOD, COD, 페놀, 유기인, PCB 및 tri 또는 tetrachloroethylene이 배출기준을 초과할 때 법적 규제를 할 수 있다. 그러나 본 시험결과 확인된 유기물질 184종은 미량이기에 현재의 관련법으로는 규제가 불가능하다.

그러므로 강과 하천을 대상으로 지금까지의 검사항목과 검사방법에서 탈피하여 미량의 유기물질을 정밀히 조사, 연구하여 음용수와 각종 환경기준 규제항목을 계속 추가 지정하고 수질오염물질 배출원 규제를 철저히 관리하여야 할 것이다.

2. Ames test

(1) 낙동강 수질의 돌연변이원성

낙동강 수질에 용존되어 있는 유기물질에 대한 돌연변이원성 여부를 확인하기 위하여 겨울철과 봄철 2회 채수하여 농축한 시료를 *Salmonella typhimurium* TA 98, TA 100, TA 1535 및 TA 1537을 시험균주로 사용하여 Ames test를 실시하였다. 이때 음성대조군(negative control)으로 DMSO를 plate당 10 mg, 양성대조군(positive control)으로는 benzo(α)pyrene을 plate당 0.05 mg을 가하여 동시에 시험하였다.

Fig. 3은 *Salmonella typhimurium* TA 98을 시험균주로 사용하여 S_9을 첨가한 시료 S_9을 첨가하지 않은 시료로 구분하여 변이원성을 검색한 결과 S_9을 첨가한 시료가 변이원성이 높았다.

TA 98에 S_9을 첨가한 시료군에서는 고령, 하구언, 매리 및 회동수원지 순서로 TA 98의 revertant colony 수가 많았으며 겨울철이 봄철보다 높았다. Benzo(α)pyrene을 plate당 0.05 mg을 첨가하여 시험한 양성대조군에 비해 원수는 양성대조군 보다 변이원성이 조금 낮았으나, 덕산과 명장정수는 양성대조군보다 훨씬 낮았고 음성대조군과 비슷하였다.

Table 6. Concentration of major organic pollutants at each sampling site in winter and spring

(Unit : μg/l)

Sampling site	1,2-diethyl-benzene	Naphthalene	1,2,3,4-tetrahydro naphthalene	bis-(2-ethylhexyl) phthalate	Cyclohexanol
Winter, Goryung	0.867	0.874	0.288	21.441	ND
Hagueun	1.298	1.147	1.228	30.191	ND
Maelie	0.726	0.450	0.156	11.448	ND
Duksan	0.433	0.239	ND	9.057	ND
Haedong	0.240	0.329	0.047	10.009	ND
Myungjang	0.117	0.175	ND	8.324	ND
Spring, Goryung	ND	ND	ND	4.085	1.949
Hagueun	ND	ND	ND	ND	2.839
Maelie	ND	ND	ND	ND	1.067
Duksan	ND	ND	ND	ND	0.554
Haedong	ND	ND	ND	ND	0.847
Myungjang	ND	ND	ND	ND	0.417

ND : Not Detected.

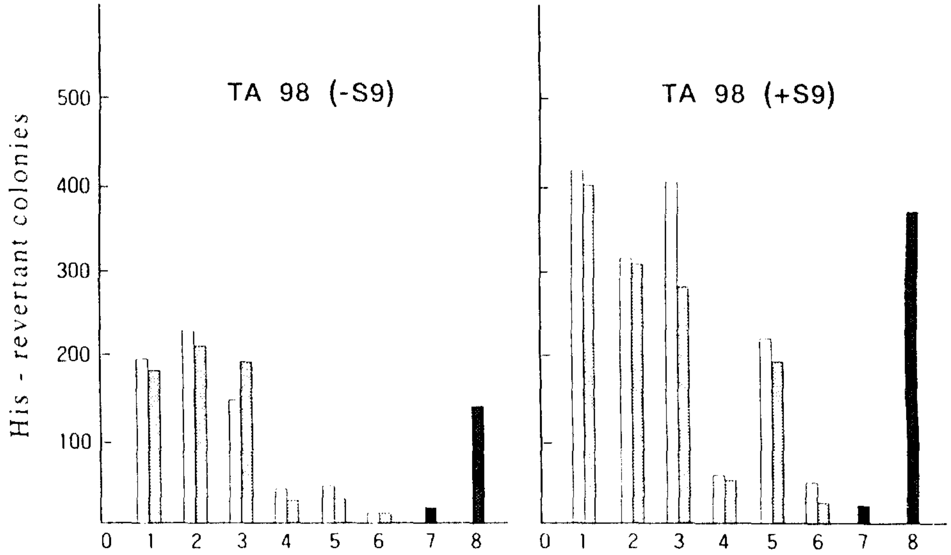


Fig. 3. Mutagenicity of raw and purified water at each sampling site in the Nakdong River.
□ : Sampling in winter, ▦ : Sampling in spring
1. Goryung 2. Hagueun 3. Maelie 4. Duksan 5. Haedong 6. Myungjang
7. Negative control, DMSO 10 mg/plate 8. Positive control, benzo(α)pyrene 0.05 mg/plate

Salmonella typhimurium TA 98에 의한 변이원성 물질에 의하여 frame shift형 돌연변이가 일어나는데 S_9 첨가구에서 돌연변이 활성이 높으므로 수질시료가 대사물질의 효소에 의하여 활성화되는 것으로 사료된다.

Fig. 4은 *Salmonella typhimurium* TA 100을 사용하여 TA 98과 같은 방법으로 시험한 결과로서 S_9을 첨가한 시료군이 S_9을 첨가하지 않은 시료보다 변이원 활성이 높았고 또 봄철보다는 갈수기인 겨울철이 높았으며 benzo(α)pyrene을 plate당 0.05 mg을 사용한 양성대조군에 비해 변이원 활성이 낮았다. 고령, 하구언, 매리 및 회동수원지의 시료에 S_9을 첨가한 시험에서는 돌연변이원성이 다소 높았고, 덕산 및 명장정수의 경우 음성대조군에 비해

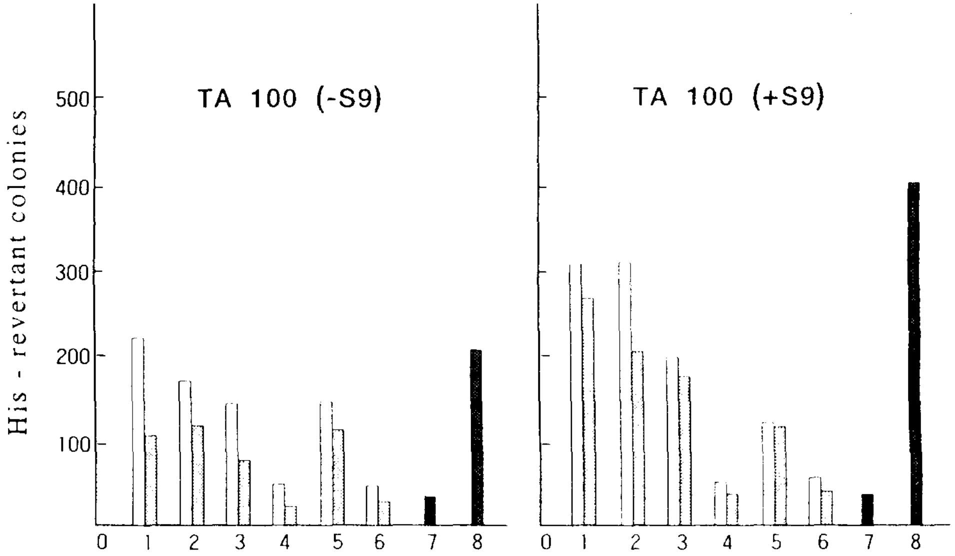


Fig. 4. Mutagenicity of raw and purified water at each sampling site in the Nakdong River.
□ : Sampling in winter, ▦ : Sampling in spring
1. Goryung 2. Hagueun 3. Maelie 4. Duksan 5. Haedong 6. Myungjang
7. Negative control, DMSO 10 mg/plate 8. Positive control, benzo(α)pyrene 0.05 mg/plate

겨울철의 revertant colony는 조금 많았으나 양성 대조군에 비하면 훨씬 적었다. 그리고 *Salmonella typhimurium* TA 1535에 의한 돌연변이원 활성 시험결과는 Fig. 5에 나타내었다. *Salmonella typhimurium* TA 1535의 시험균주에 겨울철과 봄철의 시료를 S_9을 첨가한 시료와 S_9을 첨가하지 않은 시료를 구분하여 시험한 결과 TA 1535는 TA 98과 TA 100의 시험결과와 마찬가지로 S_9을 첨가한 시료가 약 2배의 돌연변이 활성을 나타내었고 양성대조군인 benzo(α)pyrene도 S_9 첨가구가 약 2배 정도 높았으나 수질시료는 양성대조군보다 활성이 적었다.

Fig. 6은 고령, 하구언, 매리, 덕산정수, 회동수원지 및 명장정수에 대한 돌연변이원성을 나타낸 것이다. *Salmonella typhimurium* TA 1537에 의한 변이원성의 활성은 S_9 첨가한 시료가 봄철 보다는 겨울철에 변이원 활성이 높았다. 그리고 변이원성 물질로 알려진 benzo(α)pyrene(0.05 mg)보다 일반적으로 변이원 활성이 낮으나 시료채취 지점 중 고령이 가장 높았다. *Salmonella typhimurium* TA 균주 중 TA 98은 frame shift형의 돌연변이원성 물질에 의하여 변이원성이 일어나고 TA 100과 TA 1535는 염기쌍 치환으로 변이원성이 일어난다.

1980년대에 돌연변이원성에 관하여 Loper[23]와 Kool 등[24]이 강물, 호수 및 멸균과정의 수돗물을 대상으로 시험한 결과를 보고하였으며, Kool 등[25]은 수돗물을 염소로 멸균한 후 TA 98과 TA 100으로 Ames test를 실시하여 변이원성을 확인하였다고 보고하였고, Monarca와 Meier[26]는 이태리 지표수를 염소 소독한 후 변이원성 시험을 실시하였다. Williamson[27]는 호수수질을 염소 소독 후 Ames test를 한 결과 TA 100이 가장 활성이 좋았고 하였다. 內海 등[28]은 수중의 미량 오염물질을 TA 100으로 시험한 결과 약간의 변이원 활성을 나타내었다고 하였다. Maruoka와 Yamanaka[29]도 일본국의 동경에서 강물을 각 용매로서 분획하여 TA 98, TA 100 및 TA 1538로 시험한 결과 돌연변이원성이 있고, Utsumi 등[30]은 대구와 부산의 정수와 강물에서 TA 98과 TA 100으로 Ames test를 한 결과 강한 변이원성 물질이 있다고 보고하였다.

본 시험결과 고령, 하구언, 매리, 덕산정수장, 회동수원지 및 명장정수장의 물을 시료로 하고 양성대조군으로 강력한 돌연변이원성 물질인 benzo(α) pyrene을 plate당 0.05 mg을 첨가하여 시험한 결과 고령, 하구언, 매리 및 회동수원지는 돌연변이원성의 활성이 다소 높았고 덕산정수 및 명장정수에서는 변이원성의 활성이 매우 낮았다.

(2) 유기물질의 돌연변이원성

본 시험에서 확인된 유기물질 중 정량이 가능한

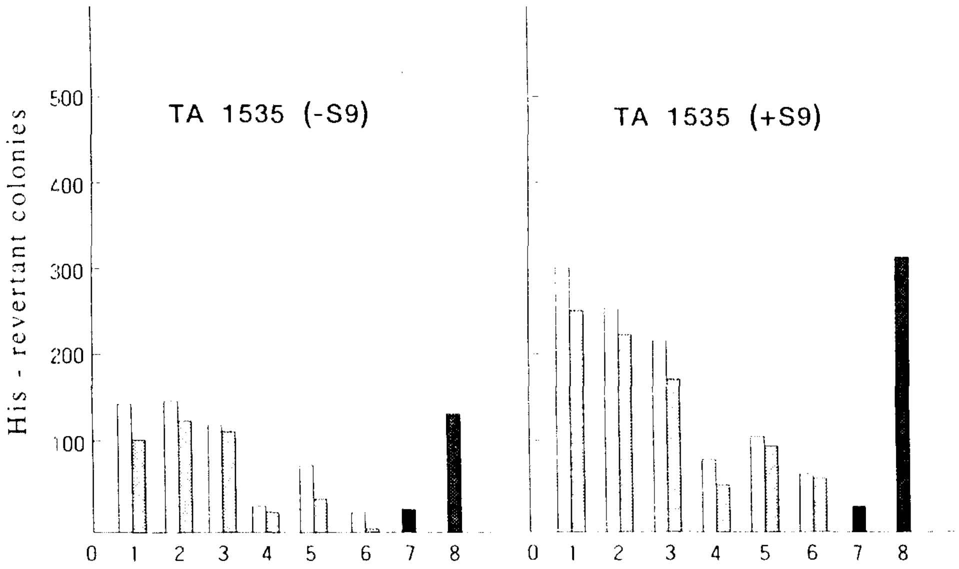


Fig. 5. Mutagenicity of raw and purified water at each sampling site in the Nakdong River.
□ : Sampling in winter, ▦ : Sampling in spring
1. Goryung 2. Hagueun 3. Maelie 4. Duksan 5. Haedong 6. Myungjang
7. Negative control, DMSO 10 mg/plate 8. Positive control, benzo(α)pyrene 0.05 mg/plate

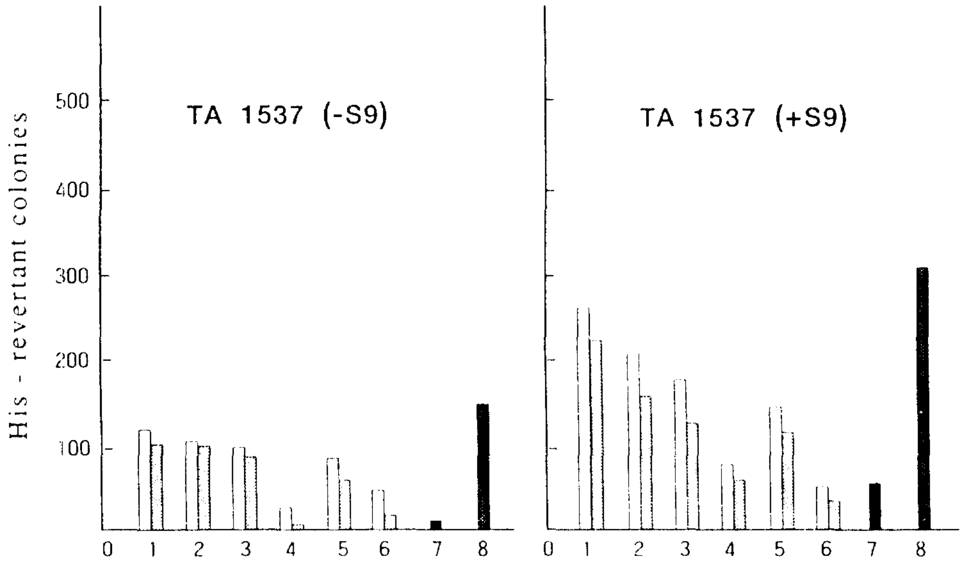


Fig. 6. Mutagenicity of raw and purified water at each sampling site in the Nakdong River.
□ : Sampling in winter, ▦ : Sampling in spring
1. Goryung 2. Hagueun 3. Maelie 4. Duksan 5. Haedong 6. Myungjang
7. Negative control, DMSO 10 mg/plate 8. Positive control, benzo(α)pyrene 0.05 mg/plate

Table 7. Mutagenecity test of pollutants by *Salmonella typhimurium* TA tester strains

Organic compounds	mg/plate	TA 98		TA 100		TA 1535		TA 1537	
		−S9	+S9	−S9	+S9	−S9	+S9	−S9	+S9
1,2,3,4-tetrahydronaphtalene	0.01	201	232	121	128	120	134	180	201
	0.05	200	253	125	123	124	140	223	201
	0.1	188	210	149	140	128	137	236	240
	0.5	220	218	152	149	201	213	204	216
1,2,4-trimethylbenzene	0.01	26	54	90	100	72	30	26	35
	0.05	23	37	103	109	41	22	40	39
	0.1	84	90	90	110	18	30	20	26
	0.5	−	−	−	−	7	6	4	30
1,2-diethylbenzene	0.01	24	36	92	102	92	123	114	132
	0.05	24	30	86	112	120	112	107	100
	0.1	26	30	78	77	102	132	99	102
	0.5	14	20	22	26	18	12	13	14
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	0.01	11	16	123	104	106	103	165	203
	0.05	40	47	132	133	142	148	210	246
	0.1	90	91	156	134	120	128	172	194
	0.5	116	112	143	145	117	86	215	214
Naphthalene	0.01	117	79	120	94	84	130	86	88
	0.05	95	92	126	102	140	140	125	130
	0.1	124	119	94	101	148	17	149	140
	0.5	8	9	−	23	−	72	−	5
Phenol	0.01	83	85	83	85	120	113	82	43
	0.05	93	90	93	90	63	164	92	55
	0.1	119	15	116	154	143	12	119	117
	0.5	9	5	4	7	10	30	16	12
Cyclohexanol	0.01	36	37	96	159	18	36	20	37
	0.05	36	34	150	141	20	18	25	38
	0.1	16	29	−	−	12	−	7	10
	0.5	−	−	−	−	−	23	−	−
Benzothiazol	0.01	43	26	94	29	25	22	39	30
	0.05	48	30	91	74	38	17	54	28
	0.1	7	10	35	36	25	−	10	20
	0.5	−	−	−	−	−	48	−	−
Negative control(DMSO)	10.5	20	13	16	28	30	−	26	37
Positive control (benzo(α)pyrene)	0.01	65	82	87	93	77	87	94	103

− : Not Detected.

1,2,3,4-tetrahydro naphthalene, 1,2,4-trimethylbenzene, 1,2-diethylbenzene, bis(2-ethylhexyl)phtalate, naphtalene, phenol, cyclohexanol 및 benzothiazol을 plate당 0.01, 0.05, 0.1 및 0.5 mg씩 첨가하였고, positive control로서는 benzo(α)pyrene (0.01 mg/plate)을 사용하여 변이원성 활성시험을 실시하였다. Table 7에서 보는 바와 같이 정량이 가능했던 8종류의 유기오염물질 등을 *S. typhimurium* TA 98, TA 100, TA 1535 및 TA 1537로서 변이원성을 시험한 결과 전반적으로 1,2,3,4-tretrahydro naphthalene이 revertant colony가 가장 많았고, 그 다음이 bis(2-ethylhexyl)phtalate 및 naphthalene의 순서였다. Positive control로서 사용한 benzo(α)pyrene과 비교하여 보면 각종 유기오염물질이 높은 수치가 많

았다. 그리고 S_9을 첨가한 경우 S_9을 첨가하지 않았을 때 보다도 변이원성의 revertant colony수가 높았다.

본 시험에 사용된 각종 화학물질의 농도가 plate당 0.01, 0.05 mg 및 0.1 mg에서는 비교적 revertant colony가 잘 생육하였으나 plate당 0.5 mg일 때는 전반적으로 revertant colony가 생성되지 않았다. 이는 能美 등[31]이 보고한 결과와 비슷한 경향으로 plate당 유기물질의 농도가 높으면 *S. typhimurium* 시험균주의 생육을 억제하기 때문인 것으로 생각된다.

Nestmann[32]은 수돗물 중에 오염된 물질의 독성은 alkylbenzene, halogenated methane, halogenated ethane과 관계가 있다고 하였고, Meier 등[48]은 부식물질도 변이원성의 원인이 된다고 하였다. 그리고 물 중의 total organic carbon(TOC) 또는 $KMnO_4$ 소비량의 증가도 변이원성의 원인이 되고,[33] 휘발성 hydrocarbon과 TOC,[34] 유기할로겐 화합물도 하나의 변이원성의 parameter가 된다고 하였다.[35] 能美 등[31]은 수도수의 유기오염물질과 관련물질 41종에 대하여 TA 98, TA 100 및 TS 2637을 이용하여 변이원성 시험을 실시한 결과 21종은 S_9 존재하에서 변이원성을 나타내었다고 하였다.

본 시험에서 이들 8종류의 유기오염물질 등에 대한 변이원성은 positive control 보다 revertant colony수가 많이 생성되었으므로 변이원성의 활성이 있는 것으로 판단된다.

3. 염색체 변이시험

낙동강 수계중 고령, 하구언, 매리, 덕산정수장 정수, 회동수원지 및 명장정수장 정수의 염색체 변이시험을 계절별로 실시한 결과 염색체에는 아무런 변이가 일어나지 않았다(Fig. 7). 일반적으로 염색체 변이시험은 Chinese Hamster Ovary(CHO) cells로 시험하여 염색체 변이를 관찰하지만 본 시험은 사람의 혈액을 사용하였다.

확인된 유기물질 중 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene, 1,2,4-trimethylbenzene, 1,2-diethylbenzene, bis(2-ethylhexyl)phthalate, naphthalene, phenol, cyclohexanol 및 benzothiazol을 각각 0.05, 0.1, 0.3 mg/l로 농도조정 후 직접적인 방법으로 염색체 변이시험을 실시한 결과 염색체 변이를 찾아볼 수 없었다(Fig. 8).

Bartsch 등[36]은 1,1-dichloroethane으로 염색체 변이시험 결과 양성을 나타내었다고 하였으며, 포유동물 배양세포의 자매염색체 교환시험에서 S_9 첨가시에 양성으로 판정하였다. Abe와 Sasaki[37]는 biphenyl을 미생물의 돌연변이 시험 및 포유동물 배양세포에 의하여 염색체 변이 및 자매염색 분체교환 시험에서 음성의 결과를 나타내었다고 보고하였다. 그리고 수질오염 물질로 알려진 bis(2-ethylhexyl) phthalate는 염색체 변이시험에서 발암성 물질로 알려졌으나 변이원성 시험에서는 쥐를 대상 동물로 하여 쥐사시험을 실시한 결과 양성이었고 S_9을 첨가한 *in vitro*의 변이원성 시험에서는 음성으로 나타났다. 또 bis(2-ethylhexyl)phthalate의 가수분해물

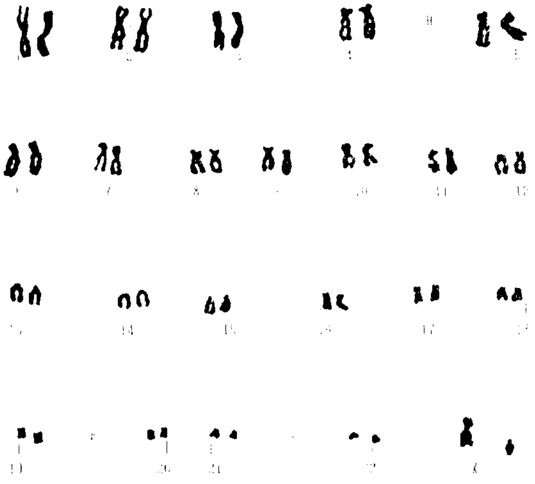


Fig. 7. Chromosomal aberration test in human blood cells in culture of XAD-2 extracts from Goryung sample in the Nakdong River.

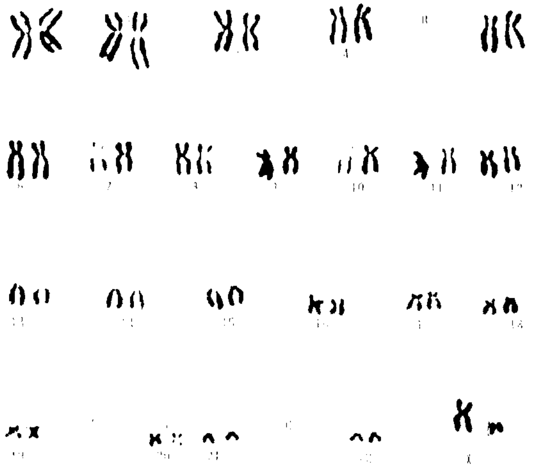


Fig. 8. Chromosomal aberration test in human blood cells in culture by addition of 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene.

인 monoethylhexyl phthalate는 자매염색체 교환이 일어나지 않았으나 염색체 유발성은 나타났으며,[38] bis(2-ethylhexyl)phthalate는 S_9을 첨가하여 시험한 결과 염색체 이상이 일어나지 않았다고 보고하였다. 祖父 등[38]은 수돗물의 유기오염물질 및 그 관련물질 41종을 포유동물에 대한 염색체 변이시험결과 acrylonitrile, acrylamide, anthracene, acetophenone, pyrene, biphenyl, 1,2-dichloroethane 및 benzaldehyde는 S_9 첨가 여부와 상관없이 모두 양성이었으나 그외 물질은 음성이었다고 하였다.

본 시험결과 채수지점 6개소의 농축된 시료와 8가지 유기오염물질의 염색체 변이시험을 실시한 결과 상동 염색체(autosome) 22쌍, 성 염색체(sex chromosome) 1쌍 즉 염색체 46개 모두가 정상이었으며 염색체 배열상태인 길이, 중심체(centromere)인 단완부(short arm)와 장완부(long arm) 그리고 band 양상도 정상이었다. 그리고 환경오염물질로 인하여 발병할 가능이 있는 종양세포에서 쉽게 관찰되는 구조적 결함인 전좌(translocation), 동원 염색체(isochromosome), 결실(deletion), 역위(inversion), 환상 염색체(ring chromosome) 등 모두가 정상으로 염색체 변이가 발생되지 않은 것으로 확인되었다.

IV. 결 론

본 시험은 낙동강 수계의 고령, 하구언, 매리 및 덕산정수장과 낙동강물이 유입되는 회동수원지와 명장정수장의 물을 겨울철과 봄철 2회 채수하여 GC/MS로 유기물질을 확인한 후 이들 물질로 인한 독성여부를 알아보기 위하여 Ames test 및 염색체 변이시험을 실시하였다.

유기물질 시험을 위해 조사지점별로 각각 200 *l* 씩을 채수하여 XAD-2 수지에 흡착시키고, acetone-cyclohexane 혼합용매로 추출한 후 농축하여 GC/MS로 분석한 결과 유기물질로는 aldehydes, aromatic compounds, ketones, phenols, hydrocarbons, alcohols 및 carboxylic acids 등 184종이 확인되었으며 미확인 물질 중 alkane류가 147종이었다. 확인된 물질 중에는 EPA 우선 순위 오염물질인, naphthalene, bis(2-ethylhexyl)phthalate가 검출되었고 오염물질로 1,2-diethylbenzene, 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene, 1,3-diethyl-5-methylbenzene, 1,2-benzenedicarboxyl acid, 1,3,5-triethyl benzene, 4,4-dimethyl-1-pentene, 1,6-dimethylnaphthalene과 농약류는 2-butoxy ethanol phosphate가 검출되었다.

유기물질의 함량은 1,2-diethylbenzene ND~ 1.228 μg/*l*, 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene ND~ 30.191 μg/*l*, naphthalene ND~1.298 μg/*l*, bis(2-ethylhexyl) phthalate ND~1.147 μg/*l* 그리고 cyclohexane은 ND~2.839 μg/*l*이었다.

한편, 독성여부를 알아보기 위하여 4만분의 1로 농축된 시료를 *Salmonella typhimurium* TA 98, TA 100, TA 1535 및 TA 1537로 돌연변이 원성을 시험한 결과 전반적으로 겨울철이 봄철보다 revertant colony 수가 많았고, TA 시험균주 중 *Salmonella typhimurium* TA 98 및 TA 100에 S_9를 첨가하여 시험했을 때 돌연변이원성이 나타났으나 정수장은 모두 돌연변이원성이 나타나지 않았다.

그리고, 유기오염물질 중 bis(2-ethylhexyl)phthalate, 1,2-diethylbenzene은 *S. typhimurium* TA 98과 TA 100에 S_9을 첨가한 시료에서 돌연변이원성을 나타내는 revertant colony가 가장 많았다.

사람의 혈액세포를 이용하여 염색체 변이시험을 실시한 결과 농축된 시료 염색체 변이가 일어나지 않았으며, 1,2-diehtylbenzene, bis(2-ethylhexyl) phthalate, naphthalene, phenol, cyclohexanol 및 benzothiazol을 각각 0.05, 0.1, 0.3 mg/*l*의 농도로 첨가한 경우에도 염색체 변이는 일어나지 않았다.

참고문헌

1) HanKookilbo time life LTD : Time Life Books, 33-38, 1989.
2) 한국수자원공사 : 물의 과학. 62-69, 1991.
3) 김종택, 정 용 : 한국의 주요하천의 수질오염도에 대한 평가. 연세대 환경공해연구소, **5**, 233, 1990.
4) 권숙표, 정 용, 조희재 : 서울지역 수도수 중의 THM 조사연구. 연세대 환경공해 연구소보, 577-585, 1990.
5) 日本環境廳 : 保健調査. 化學物質と環境, 1983.
6) 환경처 : 환경백서. 219, 1992.
7) WHO : Guidelines for Drinking Water Quality. *Health Criteria and Other Supporting Information.* 2, 1987.
8) 전국 환경관리인 연합회 : 수질오염공정시험방법. 38-40, 1991.
9) YeRy, Qin, Yang You Min and Lin Yong Xing : *GS/MS Determination of Pollutants in the Tojiang River in China SPECTRA.* 56-65, 1986.
10) Michael, L. C. : Development and Evaluation of a Procedure for Determining Volatile Organics in Water. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 565, 1988.

11) Wigilius, B. : Ststematic Approach to Adsorption on XAD-2- Resin for the Concentration and Analysis of Trace Organic in Water Below the μg/l Level. *J. Chromatography,* **391**, 169, 1987.

12) Benoit, F. M. and Lebel, G. L. : Precision and Accuracy of Concurrent Multicomponent Multiclass Analysis of Drinking Water Extracts by GC/MS. *Bull. Environ. Contam. Tox. Col.,* **37**, 686, 1986.

13) Sithole, B. B. : Determination of Halogenated Phenols in Raw and Potable Water by Selected Ion Gas Chromatography Mass Spectrometry. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.,* **69**, 466, 1986.

14) Fayad, N. M. : Gas Chromatography/Mass Spectroscopy Identification of Artifacts Formed in Methylene Chloride Extracts of Saline Water. *Environ. Sci. Technol.,* **22**, 1347, 1988.

15) Ames, B. N., McCann, J. and Yamasaki, F. : Methods for Detecting Carcinogens and Mutagens with *Salmonella* Mammalian Microsome Mutagenicity Test. *Mutation Res.,* **31**, 347, 1975.

16) Maron, D. M., Amer, B. N. : Revised Methods for the *Salmonella* Mutagenicity Test. *Mutataion Res.,* **113**, 173-215, 1983.

17) Bridges, B. A. : *Progress in Mutation Research,* **1**, 49, 1981.

18) 泥田, 松岡厚子 : 環境變異原研究. **5**, 4, 1984.

19) Inshidate, M., Jr. and Odasima, S. : *Mutat. Res.,* **48**, 337, 1977.

20) Connel, Des W. and Miller, G : *J. Chemistry and Ecotoxicology of Pollution.* Wiley, 1984.

21) 정 용, 권수표, 박하영 : 상수염소 소독에 의한 Chlorophenol생성에 관한 연구. 연세대 공해문제 연구소보, **6**, 47-52, 1991.

22) TSCA Intergency Testing Committee : Third Report of the TSCA Intergency Testing Committee to the Administrator. *EPA, US. NTIS.PB.* **293**, 37, 1979.

23) Loper, J. C. : Mutagenic Effects of Organic Compounds in Drinking Water. *Mutation Res.,* **76**, 241, 1980.

24) Kool, H. J., Van Kreul, C. F. and Zoeteman, B. C. J. : Toxicology Assessment of Organic Compounds in Drinking Water. *CRC Crit. Rec. Envir. Contam.,* **12**(4), 307, 1982.

25) Kool, H. J. and Nan Kreul, C. F. : Formation and Removal of Mutagenic Activity During Drinking Water Preparation. *Water Res.,* **18**, 1011, 1984.

26) Monarca, S., Meier, J. R. and Bull, R. J. : Removal of Mutagens from Drinking Water by Granular Activated Carbon. *Water Res.,* **17**, 1015, 1983.

27) Williams, D. T. : Determination of Mutagenic Potential and Organic Contaminants of Great Lakes Drinking Water. *Chemosphere* **11**, 263, 1982.

28) 内海英雄, 味蓼史鳯, 鈴木澄子, 中澤裕之, 藤田昌彦, 濱田 昭, 水中微量汚染物質のフスとしての生物評價法の確立. 衛生化學, **35**(4), 1273-1282, 1989.

29) Maruoka, S. and Yamanaka, S. : Mutagenic Potential of Laboratory Chlorinated River Water. *Sci. Total Envir.,* **29**, 143, 1983.

30) Utsumi, H., Kiyoshige, K., Han, K. S., Hakoda, M. and Hamada, A. : Mutagenicity of Tap and Raw Water in Taegu and Pusan, *4th Joint Symposium on Korea-Japan Cooperation Research Project Department of Environ. Eng., Yeungnam University,* pp. 97-110, 1992.

31) 能美健彦, 宮殿ルミ子, 吉川邦衛, 石館 基 : 水道水汚染有機化合物およびその關聯物質の變異原性に關する研究. 衛生試驗所報告, **103**, 60-64, 1985.

32) Nestmann, E. R. *et al.* : Correlation of Water Quality Parmeters with Mutagenicity of Drinking Water Extracts. Water Chlorination : *Environmental Impact and Health Effects,* **4** (R. L. Jolley *et al.,* editors) *Ann Arbor Sci. Publ.,* Ann Arbor, Mich., 1983.

33) Meier, J. R., Lingg, R. D. and Bull, R. J. : Formation of Mutagens Following Chlorination of Humic Acid. A Model for Mutagen Formation During Drinking Water Treatment. *Mutation Res.,* **118**, 25, 1983.

34) Maruoka, S. and Yamanaka, S. : Mutagenicity in *S. typhimurium* Teste Strains of XAD-2-Ether Extract, Recovered from Katsura River in Kyoto City, and Its Fractions. *Mutation Res.,* **102**, 13, 1982.

35) Monarca, S., Pasquini, R. and Sforzolini, G. S. : Mutagenicity Assessment of Different Drinking Water Supplies Before and After Treatments. *Bull. Envir. Contam. Toxicol.,* **34**, 815, 1985.

36) Bartsch, H. *et al.* : *Nature* **225**, 64, 1975.

37) Abe, S. and Sasaki, M. : *J. Natl. Cancer Inst.,* **58**, 1635, 1977.

38) Philips, B. J. : *Mutation Res.,* **102**, 297, 1982.

39) 祖父尼俊雄, 林 眞, 松岡原子, 澤田稔, 畑中みどり, 石館 基 : 水道水汚染有機化合物およびその關聯物質の變異原性に關する研究. 衛生試驗所報告, **103**, 64-75, 1985.