

## Daphnia magna 와 Moina macrocopa 를 이용한 금강수계 하천퇴적물 생태독성 모니터링

조혜윤 · 유지수 · 한영석\* · 한태준\* · 김상훈\*\* · 정진호†

고려대학교 환경생태공학부

\*인천대학교 생명과학부

\*\*국립환경과학원

### Toxicity Monitoring of River Sediments in the Geum River Basin using *Daphnia magna* and *Moina macrocopa*

Hyeyoon Cho · Jisu Yoo · Youngseok Han\* · Taejun Han\* · Sanghun Kim\*\* · Jinho Jung†

Division of Environmental Science & Ecological Engineering, Korea University

\*Division of Life Sciences, University of Incheon

\*\*National Institute of Environmental Research

(Received 23 August 2010, Revised 13 September 2010, Accepted 29 September 2010)

#### Abstract

In this study, toxicity monitoring of sediments collected from 25 stations in the Geum river basin was conducted using *Daphnia magna* and *Moina macrocopa*. According to the results of acute toxicity tests (immobilization and mortality) of organic extracts of sediments, Miho stream showed much less toxicity than Gap and Nonsan streams. In particular, significant toxicity was observed in both species for St.15 and St.16 sediment samples that passed through Deajeon city as a branch of Gap stream. For Nonsan stream, St.23 sediment showed high toxicity toward *M. macrocopa*. This site seemed to be affected by upper agricultural industrial complex. Additionally, *M. macrocopa* showed a higher sensitivity than *D. magna* for organic extracts of sediments. In the case of toxicity tests using sediment pore water and aqueous extracts, only pore water of St.27 sediment was toxic against *D. magna*. Toxicity identification evaluation showed that hydrogen sulfide was likely a major toxicant in the pore water.

**keywords** : Aqueous extracts, Organic extracts, Pore water, River sediment, Toxicity monitoring

## 1. 서론

하천퇴적물은 다양한 생물이 살아가는 서식지이며, 수체로 유입된 오염물질이 최종적으로 축적되는 장소이다. 따라서 퇴적물의 오염물질 농도는 수체에서 측정되는 값보다 수십에서 수천 배까지 높게 관찰되는 경우가 많으며, 하천 생태계에 지속적인 영향을 미칠 수 있다(전상호, 1990; 황경엽 등, 2007). 특히, 하천 퇴적물은 수생생물에 독성학적 영향을 야기할 수 있기 때문에 기존의 물리화학적 평가방법과 함께 생태독성 평가의 도입이 요구되고 있다(백용욱 등, 2010; 이현준 등, 2007).

퇴적물 공극수와 퇴적물 증류수 추출액(elutriates)을 이용한 생태독성평가는 많은 연구에서 제안되었다(이찬원 등, 2002; Adams et al., 1992; Chapman et al., 2002; Giesy et al., 1989). 퇴적물 증류수 추출액은 수체로 재부유된 퇴적물에 의한 잠재적인 독성을 판단하는데 유용하며, 퇴적물 공극수는 공극수를 통해 오염물질이 저서성 무척추동물로

상당부분 노출된다는 점에서 중요하다. 그리고 하천퇴적물에 축적된 소수성 오염물질의 영향을 분석하기 위하여 퇴적물 유기용매 추출액을 이용한 생태독성평가도 연구되고 있다(정홍배 등 2001; Ho and Quinn, 1993; Verrhiest et al., 2001). 특히, 이러한 소수성 물질들은 장기간에 걸쳐서 수체로 용출 확산되는 것으로 알려져 있으며(홍성일과 김성국, 1996) 생체내로 유입되어 축적될 수 있기 때문에 하천 퇴적물의 잠재적인 영향을 평가하는데 중요한 인자로 활용되고 있다(Hong et al., 2000; Santiago et al., 1993).

이 연구에서는 금강 수계 25개 지점을 대상으로 퇴적물 유기추출액을 이용하여 물벼룩 국제 표준종인 *Daphnia magna* 와 국내 토착종인 *Moina macrocopa* 에 대한 생태독성을 평가하였다. 그리고 수중생물에 쉽게 노출될 수 있는 퇴적물 공극수와 퇴적물 증류수 추출액에 대한 생태독성도 평가하였다. 이와 더불어, 생태독성을 유발하는 원인물질을 확인하기 위하여 독성동정평가도 함께 수행하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 시료채취 및 분석

† To whom correspondence should be addressed.

jjung@korea.ac.kr

퇴적물 시료는 금강수계의 미호천, 갑천, 논산천의 수질 측정망 지점과 도심지역 또는 공단지역이 밀집된 곳을 중심으로 총 25개 지점에서 2009년 10월과 12월에 채취하였고 두 차례의 조사결과를 토대로 갑천에서 4개의 지점을 정밀 조사지점으로 선정하여 2010년 2월 시료를 채취하였다(Fig. 1, Table 1). 그리고 독성동정평가를 위하여 4개의 정밀 조사지점 중 1개 지점에 대하여 3월에 추가적으로 시료를 채취하였다. 퇴적물 시료는 삽을 이용하여 상부의 약 5 cm 정도의 표층부를 걷어낸 후 굵은 입자와 불순물이 포함되지 않도록 11.2 mm 표준체를 통과시켜 가급적 동일한 입자크기로 채취하였으며 조사지점의 대표성을 확보하기 위하여 지점 당 10여 곳에서 시료를 채취한 후 혼합하였다. 혼합된 퇴적물을 폴리에틸렌 재질의 지퍼백에 넣고 공기를 제거한 후 밀봉하여 4°C 이하에서 실험실로 운반하였다. 실험실로 운반된 시료는 실험을 수행하기 전까지 -24°C 조건으로 냉동 보관하였다.

퇴적물 공극수는 균일하게 혼합된 퇴적물 시료 약 400 g

정도를 취하여 원심분리용 튜브에 옮겨 넣고 2500 rpm에서 20분간 원심분리하여 채취하였다(환경부, 2009). 퇴적물 증류수 추출액은 공극수가 제거된 고형 퇴적물 시료 50 g과 3차 증류수 50 mL을 250 mL 용량의 삼각플라스크에 넣고 200 rpm에서 4시간 교반시킨 후 1~2시간 정치 후 상등액을 채취하여 사용하였다.

퇴적물 유기추출액은 다음과 같은 전처리를 통해 채취하여 사용하였다(환경부, 2009). 공극수와 증류수 추출액을 제거한 퇴적물 시료 50 g과 무수황산나트륨(sodium sulfate, anhydrous) 50 g을 특수 제작한 250 mL 용량의 삼각플라스크에 넣고 함께 섞어 잔존 수분을 제거하였다. 잔존 수분과 무수황산나트륨이 반응하여 응결된 덩어리를 유리막대로 잘게 부순 후 퇴적물에 함유되어있는 황(S) 독성을 제거하기 위하여 금속구리 25 mg을 넣고 염화메틸렌(methylene chloride) 150 mL을 넣은 후 마개로 밀봉하여 200 rpm에서 4시간 교반하였다. 교반 후 분리된 추출액을 후드 내에서 완전히 증발시키고 dimethyl sulfoxide(DMSO)

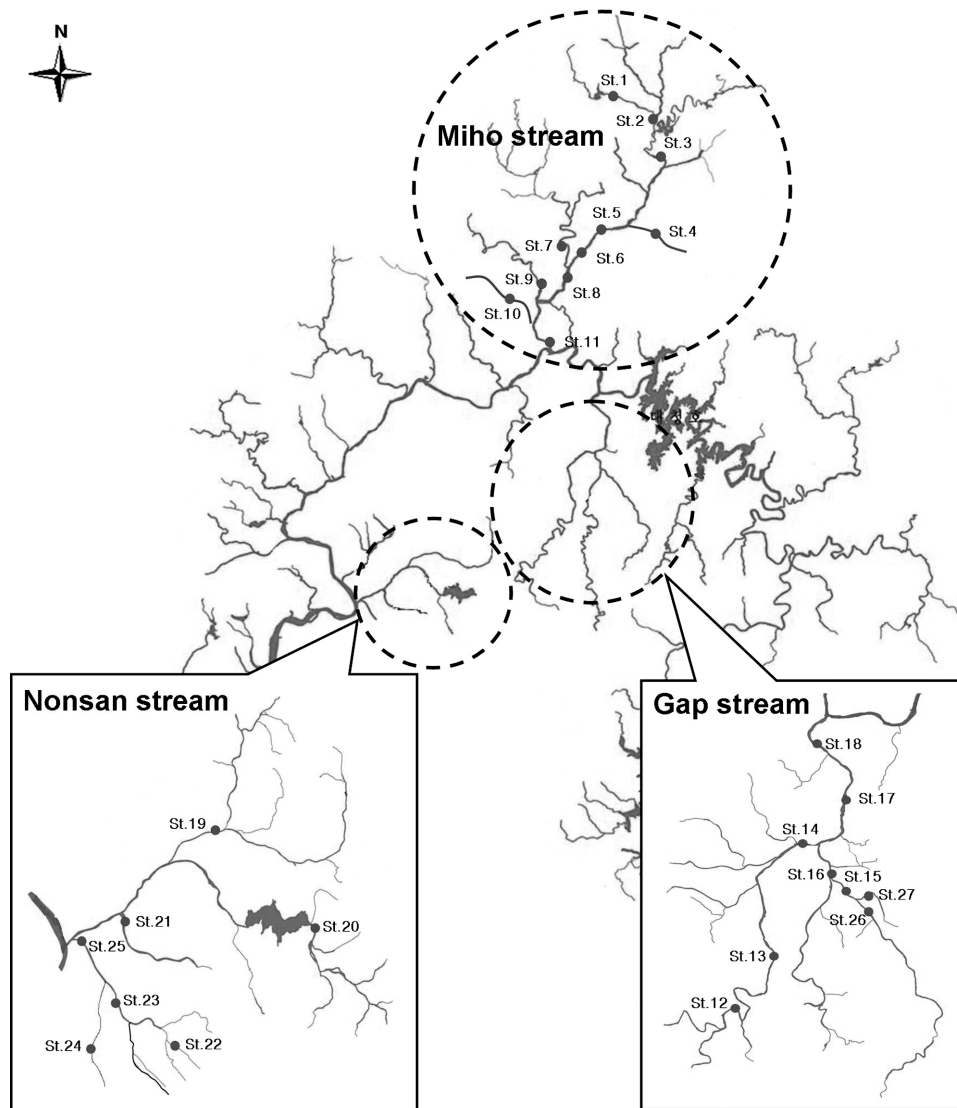


Fig. 1. Location map of river sediments samples collected from the Geum river basin.

Table 1. Monitoring stations in Geum river basin

| Stream | Station                        | Address   |
|--------|--------------------------------|---|
| Minho  | St.1                           | Chungcheongbuk-do Jincheon-gun Jincheon-eup Sinjeoung-ri    |
|        | St.2                           | Chungcheongbuk-do Jincheon-gun Munbaek-myeon Gugok-ri       |
|        | St.3                           | Chungcheongbuk-do Cheongwon-gun Ochang-myeon Yeocheon-ri    |
|        | St.4                           | Chungcheongbuk-do Cheongju-si Moonam-dong                   |
|        | St.5                           | Chungcheongbuk-do Cheongwon-gun Oksan-myeon Sincheon-ri     |
|        | St.6                           | Chungcheongbuk-do Cheongwon-gun Gangoe-myeon Gungpyeong-ri  |
|        | St.7                           | Chungcheongbuk-do Cheongwon-gun Gangoe-myeon Ssangcheong-ri |
|        | St.8                           | Chungcheongnam-do Yeongi-gun Dong-myeon Yeyang-ri           |
|        | St.9                           | Chungcheongnam-do Yeongi-gun Jochiwon-eup Sa-ri             |
|        | St.10                          | Chungcheongnam-do Yeongi-gun Seo-myeon Bongam-ri            |
|        | St.11                          | Chungcheongnam-do Yeongi-gun Nan-myeon Wolsan-ri            |
| Gap    | St.12                          | Deajeon Seo-gu Bonggok-dong                                 |
|        | St.13                          | Deajeon Seo-gu Jeongnim-dong                                |
|        | St.14                          | Deajeon Seo-gu Samcheon-dong                                |
|        | St.26*                         | Deajeon Jung-gu Seonhwa-dong                                |
|        | St.27*                         | Deajeon Dong-gu Samsung-dong                                |
|        | St.15*                         | Deajeon Dong-gu Samsung-dong                                |
|        | St.16*                         | Deajeon Seo-gu Samcheon-dong                                |
|        | St.17                          | Deajeon Yuseoug-gu Jeonmin-dong                             |
| St.18  | Deajeon Yuseoug-gu Gujeuk-dong |   |
| Nonsan | St.19                          | Chungcheongnam-do Nonsan-si Gwangseok-myeon Hangwol-ri      |
|        | St.20                          | Chungcheongnam-do Nonsan-si Yangchon-myeon Sinheung-ri      |
|        | St.21                          | Chungcheongnam-do Nonsan-si Chaeun-myeon Janghwa-ri         |
|        | St.22                          | Chungcheongnam-do Nonsan-si Yeonmu-eup Bong-dong            |
|        | St.23                          | Jeollabuk-do Iksan-si Mangseong-myeon Muhyeong-ri           |
|        | St.24                          | Chungcheongnam-do Nonsan-si Eoryang-ri                      |
|        | St.25                          | Chungcheongnam-do Nonsan-si Ganggyeong-eup                  |

\*Stations for detailed monitoring

1 mL로 재용출하여 갈색 유리용기에 넣고 밀봉하여 -60°C 조건으로 냉동 보관하였다.

시료의 pH와 DO는 물벼룩 급성독성 시험을 수행하기 직전에 pH meter(Orion 3 star, Thermo)와 DO meter(Orion 862A, Thermo)로 측정하였고, 경도는 Standard Method(APHA, 2005)에 따라 분석하였다. 용존성 중금속 측정은 0.45  $\mu$ m 실린지 필터로 여과된 시료를 유도결합플라즈마 발광광도계(ICP-OES, Varian Vista PRO)로 분석하였다. 퇴적물 공극수의 황화수소는 해양환경공정시험방법(해양수산부, 2005)에 따라 Spectrophotometer(PowerwaveXS, Bio-Tek)로 분석하였다.

## 2.2. 생태독성 및 독성동정 평가

생태독성은 환경부 수질오염공정시험기준 ES 04751.1(환경부, 2008)과 OECD Standard Procedure Guideline 202(OECD, 2004)에 준하여 *Daphnia magna*와 *Moina macrocopa*를 이용한 물벼룩 급성독성 시험으로 평가하였다. 퇴적물 공극수와 증류수 추출액의 독성 시험은 최소 5개의 희석배수와 대조구를 두었으며, 시험용기는 6 well cell culture plate(SPL, Korea)를 사용하였고 각 시험용기에 시료 10 mL와 태어난지 24시간 이내의 물벼룩 5마리씩 넣어 4회 반복하였다. 시험기간 동안 온도는 20 ± 2°C, 광주기는

주/야 16시간/8시간으로 유지하였으며 48시간 후의 유영저해(immobilization)와 사망(mortality)을 관찰하였다. 시험용기를 조용히 움직인 후 약 15초 후에 물벼룩이 일부기관(촉각, 후복부 등)을 움직이지 않거나 유영하지 않는 상태를 유영저해로 보았고 움직임을 전혀 관찰되지 않은 상태를 사망으로 판단하였다. 독성시험 결과에 따라 Graphical, Trimmed Spearman-Kärber, Probit method를 사용하여 EC<sub>50</sub>값(물벼룩의 50%가 유영저해를 일으키는 농도)을 산출하였고(USEPA, 2002) 측정된 EC<sub>50</sub>값은 독성단위(TU = 100/EC<sub>50</sub>)로 변형하여 표기하였다.

퇴적물 유기추출액의 독성 시험은 추출 용매인 DMSO에 대한 영향을 배제하기 위하여 유기추출액 농도 1%이하에서 수행하였고 매 시험시 DMSO 대조구를 두어 시험 종료시까지 물벼룩의 사망률이 10%를 초과하지 않도록 하였다. 유기추출액의 최종주입농도는 2009년 10월에 채취한 1차 시료의 경우 0.2%, 12월에 채취한 2차 시료는 0.5%로 하였으며, 2010년 2월에 채취한 4개의 정밀 조사시료는 5개의 희석배율(1, 0.5, 0.25, 0.125와 0.0625%)로 생태독성평가를 수행하였다. 시험용기는 산세척 후 3차 증류수로 세척한 유리비커를 이용하였다. 시험 방법은 퇴적물 공극수와 증류수 추출액의 독성 시험 방법과 같이 수행하였으며, 생태독성은 48시간 후의 물벼룩 유영저해율(%)이나 사망률

(%)로 표시하였다.

퇴적물 공극수의 독성원인물질은 USEPA에서 제안한 1단계 독성동정평가에 준하여 baseline, pH adjustment, pH adjustment/aeration, graduated pH 시험을 수행하여 확인하였다(USEPA, 1991). 먼저, pH adjustment 시험은 초기 pH (pHi, pH 조절을 하지 않은 원시료의 pH), pH3과 pH11에서 실시하였으며, pH 조절은 0.1 N, 1 N HCl과 0.1 N, 1 N NaOH용액을 이용하여 수행하였다. 초기 pH 시료를 포함하여 pH를 3과 11로 조정된 시료를 24시간을 유지시킨 후 세 가지 시료 모두 초기 pH(pHi)로 재조정된 다음 다시 24시간 유지한 후 48시간 물벼룩 급성독성평가를 수행하였다. pH adjustment/aeration 시험은 초기 pH(pHi), pH3과 pH11로 조정된 시료에 공기를 500 mL/min의 유속으로 1시간 동안 포기한 후 초기 pH 시료를 포함하여 pH를 3과 11로 조정된 시료를 24시간을 유지시킨 후 세 가지 시료 모두 초기 pH(pHi)로 재조정된 다음 다시 24시간 유지한 후 48시간 물벼룩 급성독성평가를 수행하였다. Graduated pH 시험에서는 시료의 pH를 각각 6, 7과 8로 조정된 다음 24시간 동안 조정된 pH를 유지한 후 pH 재조정 없이 급성독성평가를 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 퇴적물 유기추출액 생태독성

금강수계 25개 지점 퇴적물에 대한 1차 생태독성 평가 결과(Fig. 2), *D. magna* 와 *M. macrocopa* 의 생태독성은 차이를 보였지만, 전반적으로 갑천과 논산천의 퇴적물 유기추출액에서 높은 유영저해율과 사망률을 보여 주었다. 구체적으로, 갑천 St.15는 *D. magna* 에 대하여 90%의 유영저해율과 30%의 사망률, *M. macrocopa* 에 대하여 95%의 유영저해율과 85%의 사망률을 보여 독성이 가장 높은 것으로 나타났다. 논산천은 St.22과 St.23에서 독성이 높게 발현되었는데, *M. macrocopa* 에 대한 유영저해율은 모두 70%였으며, 사망률은 각각 45와 20%를 보였다. 미호천 퇴적물 유기추출액은 *D. magna* 와 *M. macrocopa* 에 대하여 모두 10% 이하의 유영저해율과 사망률을 보여 독성이 매우 낮게 나타났다.

일차 조사(Oct-09)와 유사하게 2차 조사(Dec-09)에서도 갑천(St.16)과 논산천(St.23)의 퇴적물 유기추출액에서 20% 이상의 높은 유영저해율을 보여 주었으며 미호천의 독성은 낮게 나타났다(Fig. 3). 그러나 독성이 발현된 지점은 논산천 St.23을 제외하고 1차 조사결과와 대부분 일치하지 않았다. 이는 2차 시료채취가 1차 조사와 시기가 달라 유량의 변동이나 결빙으로 인해 하천의 흐름이 달라짐에 따라 축적된 오염물질의 분포가 변화되어 그 결과가 일치하지 않은 것으로 판단된다. 그러나 2차 조사결과에서 높은 유영저해율을 보인 St.16과 St.23은 각각 St.15와 St.22(1차 조사에서 높은 유영저해율을 보임)의 바로 다음 하류지점인 것으로 보아 상류에서 유입되는 오염물질의 영향을 받은 것으로 판단된다.

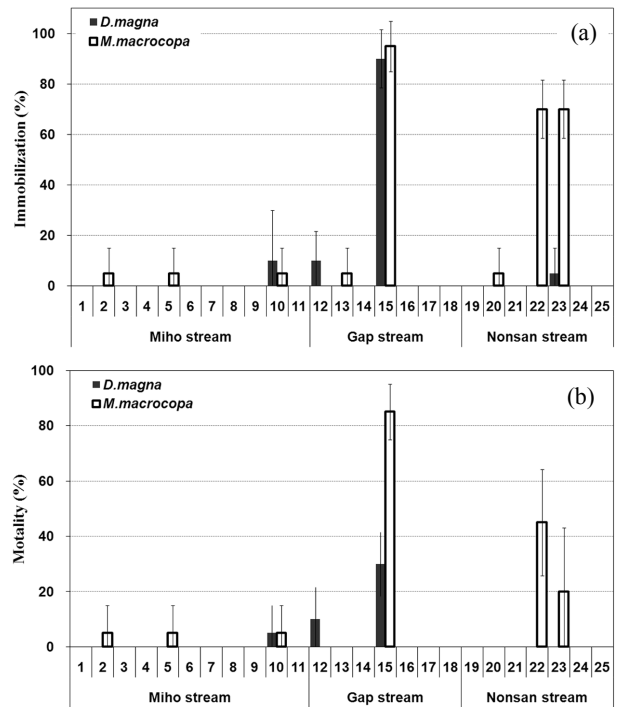


Fig. 2. Acute toxicity of organic extracts (0.2% DMSO) of sediments collected in October 2009: (a) *Daphnia magna* and (b) *Moina macrocopa*. Error bars represent 95% confidential intervals.

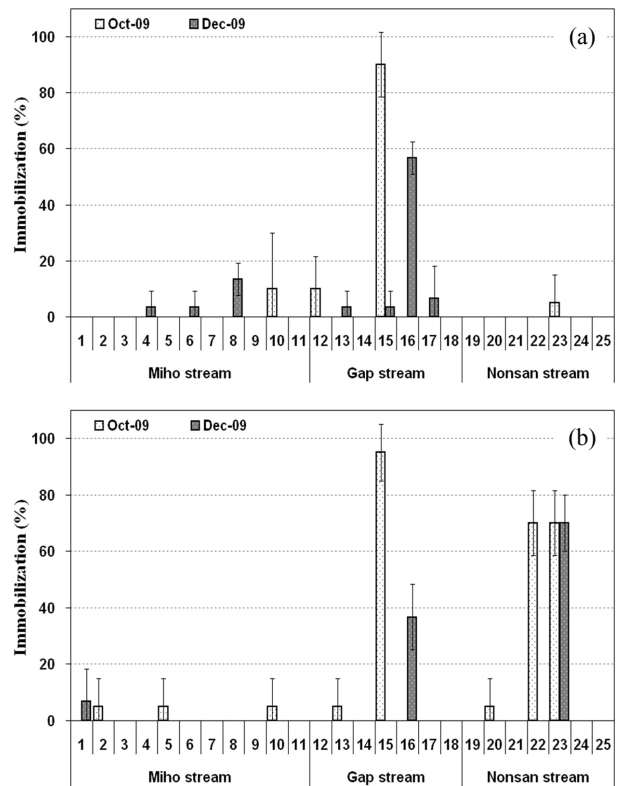


Fig. 3. Acute toxicity of organic extracts of sediments collected in October (0.2% DMSO) and December (0.5% DMSO) 2009: (a) *Daphnia magna* and (b) *Moina macrocopa*. Error bars represent 95% confidential intervals.

갑천의 St.15와 St.16은 각각 대전천(유등천의 지류)과 유등천(갑천의 지류) 지점으로 대전광역시 시내를 관류하는 전형적인 도심하천이다. 이들 하천은 주변에서 각종 오염물질과 생활 쓰레기의 유입으로 하천 바닥이 심하게 부패하였다(이충렬, 2001). 이 하천에는 축산농가, 일반 농경지, 산업지역과 도심주거지역을 흘러가면서 오염되고 그에 따른 하상퇴적물 오염의 가능성이 존재한다는 연구결과가 있다(정찬호와 이상구, 2006). 그리고 논산천의 St.23(마산천)은 상류의 연무읍에 위치한 논산동산농공단지, 논산양지농공단지, 논산연무농공단지와 가야곡면의 논산가야곡농공단지에서 발생하는 배출수에 의한 영향으로 하천 퇴적물이 오염되었을 가능성이 있을 것으로 판단된다(논산시, 2007). 양천희(1994)는 충청남도 지역에 위치한 농공단지 조성에 따른 하천 오염에 관한 연구에서 농공단지 배출수가 하천 수질 오염의 주요 인자로 작용한다고 밝혔다.

일, 이차 조사결과를 토대로 선정된 정밀 조사지점(St.26, St.27, St.15, St.16)의 퇴적물 유기추출액의 물벼룩 유영저해율을 평가한 결과(Fig. 4), 대전천 상류인 St. 26과 대전천 지류인 St.27(대동천)의 독성이 높게 나타난 것으로 보아 이들이 유입되는 대전천(St.15)과 유등천(St.16)의 독성에 영향을 미친 것으로 판단된다. 특히, 대전천은 지천 중 하나인 대동천에서 유입되는 대규모 오염물의 영향을 받는 지점으로 알려져 있다(이민정 등, 2009). 유기추출액(DMSO)의 농도별 유영저해율을 살펴본 결과(Fig. 4), *M. macrocopa*는 낮은 농도에서도 유영저해를 보인 반면, *D. magna*는

St.27을 제외하고는 0.25% 이하의 농도에서는 유영저해가 나타나지 않았다. 이것은 퇴적물 유기추출액의 유영저해율 평가에서 *M. macrocopa*가 더 민감한 종이라는 것을 보여주고 있다.

3.2. 퇴적물 공극수 생태독성

정밀조사 지점(St.26, St.27, St.15, St.16)을 대상으로 퇴적물 공극수와 퇴적물 증류수 추출액에 대한 생태독성 평가 결과(Table 2), 모든 증류수 추출액에서는 물벼룩 급성독성이 나타나지 않았으며, 공극수의 경우에도 St.27에서만 급성독성이 나타났다. St.27 퇴적물 공극수(2010년 2월 시료)의 용존산소농도는 1.3 mg/L로 저산소 상태를 보였다. 대부분의 퇴적물은 과량의 유기물을 분해하는 과정에서 산소를 소모하고, 황화수소(H<sub>2</sub>S) 혹은 암모니아(NH<sub>3</sub>), 메탄가스(CH<sub>4</sub>) 등의 혐기성 가스를 발생시킬 수 있다(이준기 등, 2009). 많은 연구자들이 황화수소나 암모니아 가스가 수생생물에 독성을 유발한다는 연구결과를 발표하였는데(Ho et al., 2002; Hoke et al., 1992; Kwok et al., 2005; Phillips et al., 1997; Thomas et al., 2003), St.27의 독성도 이러한 혐기성 가스에 기인한 것으로 판단된다.

물벼룩 급성독성이 확인된 St.27 퇴적물 공극수(2010년 3월 시료)의 독성원인물질을 탐색하기 위하여 독성동정평가 1단계를 실시한 결과는 Fig. 5(a)에 나타나 있다. pH adjustment 시료 중에 pH를 3으로 조정하여 24시간이 지난 후 원래의 pH(7.2)로 되돌려 24시간을 유지한 다음 측정된 급성독성(84.7 TU)은 pH 조정을 하지 않은 원 시료(baseline toxicity)보다 2배 이상 증가한 반면, pH 11로 조정된 후 상기의 방법으로 수행한 시료의 독성은 크게 감소하였다. 그리고 pH 조정 후 공기를 주입하여 휘발성 물질을 제거한 pH adjustment/aeration 시료 중에서 pH3과 pH1(초기 pH)는 모두 독성이 급격히 감소하였다. 이것은 독성물질이 휘발성이라는 것과 pH를 낮추었을 경우 독성을 유발하는 물질이 더 많이 발생된다는 것을 나타낸다. 한편, 시료의 pH를 6, 7과 8로 조정된 다음 24시간 후에 pH 재조정없이 급성독성을 측정된 결과, pH가 증가함에 따라 독성이 점차적으로 감소한다는 것을 알 수 있었다(Fig. 5). 일반적으로 pH가 증가할수록 독성도 증가하는 물질은 암모니아이고, pH가 증가할수록 독성이 저감되는 경향을 보이는 것은 황화수소(H<sub>2</sub>S)와 중금속으로 알려져 있다(USEPA, 1991). 그러나 Table 2에 나타난 바와 같이 퇴적물 공극수의 중금속 농도는 모두 EC<sub>50</sub> 이하로 중금속에 의한 독성 영향은 거의 없는 것으로 판단된다.

한편, 독성동정평가 1단계 시료의 황화수소를 분석한 결과(Fig. 5(b)), 급성독성 평가 결과와 유사한 경향을 보였다. 특히, pH를 3으로 조정된 시료의 황화수소 농도는 원시료보다 2배가량 증가한 반면, pH 11로 조정된 시료와 pH 조정 후 공기를 주입한 시료의 황화수소 농도는 원시료의 농도보다 절반가량 낮은 것으로 나타났다. 이상의 결과들을 통하여 St.27 퇴적물 공극수의 생태독성 주요 원인물질은 황화수소인 것으로 판단된다.

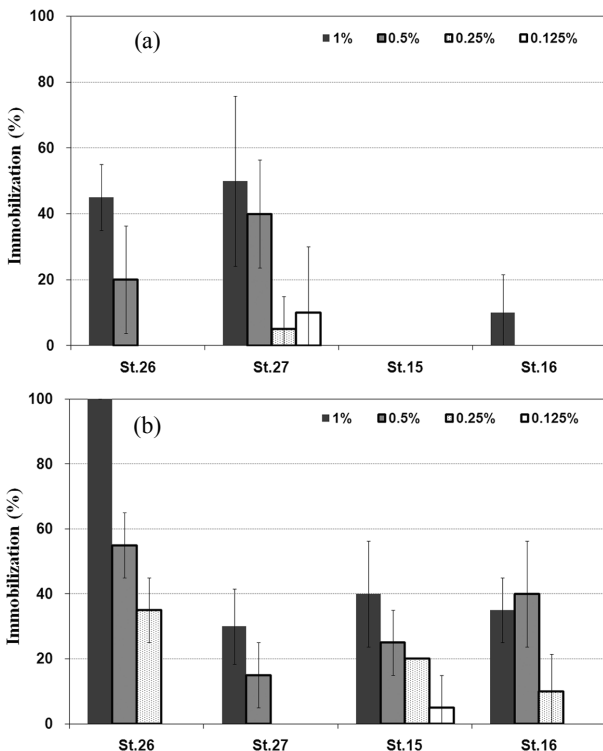


Fig. 4. Acute toxicity of organic extracts (1, 0.5 0.25 and 0.125% DMSO) of sediments collected in February 2010: (a) *Daphnia magna* and (b) *Moina macrocopa*. Error bars represent 95% confidential intervals.

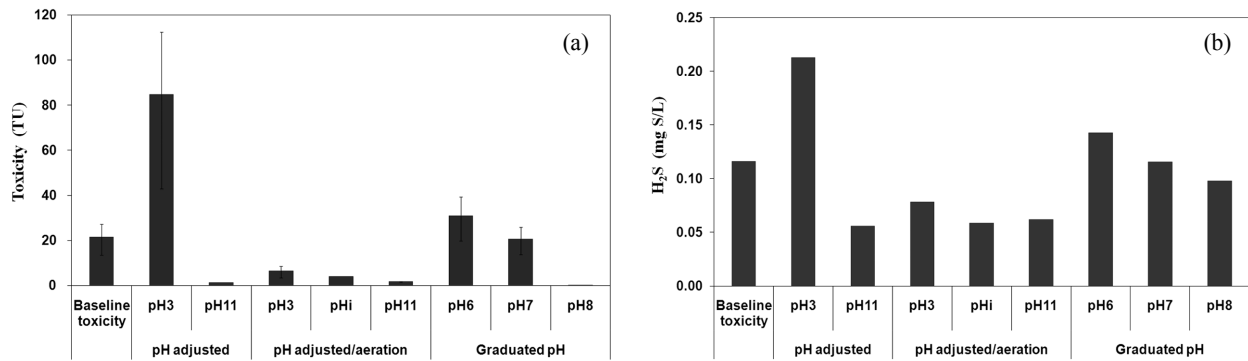


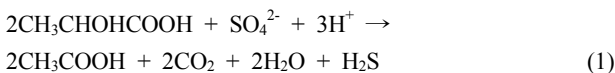
Fig. 5. Toxicity identification of St.27 sediment pore water: (a) acute toxicity toward *Daphnia magna* and (b) H<sub>2</sub>S concentration. Error bars represent 95% confidential intervals.

Table 2. Chemical properties, acute toxicity and dissolved heavy metal concentrations of pore water and aqueous extract from four sediments collected in February 2010 and one sediment collected in March 2010

|                                       |                         | Sediment pore water |       |       |       |       | Sediment aqueous extract |       |       |       |
|---------------------------------------|-------------------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|-------|-------|-------|
|                                       |                         | St.26               | St.27 |       | St.15 | St.16 | St.26                    | St.27 | St.15 | St.16 |
|                                       |                         |                     | Feb.  | Mar.  |       |       |                          |       |       |       |
| pH                                    |                         | 6.9                 | 7.6   | 7.2   | 7.1   | 7.2   | 7.5                      | 7.1   | 7.4   | 7.0   |
| DO (mg/L)                             |                         | 3.9                 | 1.3   | 3.0   | 8.2   | 8.5   | 5.8                      | 4.5   | 7.2   | 6.8   |
| Hardness (mg/L as CaCO <sub>3</sub> ) |                         | 266                 | 673   | 470   | 189   | 147   | 191                      | 248   | 77    | 91    |
| Acute toxicity (TU*)                  | <i>D. magna</i>         | NT**                | 2.5   | 21.5  | NT    | NT    | NT                       | NT    | NT    | NT    |
|                                       | <i>M. macrocopa</i>     | NT                  | NT    | NT    | NT    | NT    | NT                       | NT    | NT    | NT    |
| Metals (mg/L)                         | EC <sub>50</sub> (mg/L) |                     |       |       |       |       |                          |       |       |       |
| Ag                                    | 0.0092                  | <DL***              | <DL   | <DL   | <DL   | <DL   | <DL                      | <DL   | <DL   | <DL   |
| Al                                    | 11.3                    | 0.054               | 0.043 | 0.021 | 0.106 | 0.145 | 0.178                    | 1.119 | 2.940 | 1.455 |
| Cd                                    | 1.21                    | <DL                 | <DL   | <DL   | <DL   | <DL   | <DL                      | <DL   | <DL   | <DL   |
| Co                                    | 1.49                    | <DL                 | 0.005 | 0.003 | <DL   | <DL   | <DL                      | <DL   | <DL   | <DL   |
| Cr                                    | 0.46                    | <DL                 | <DL   | <DL   | <DL   | <DL   | <DL                      | <DL   | <DL   | <DL   |
| Cu                                    | 0.022                   | 0.012               | <DL   | 0.006 | 0.005 | 0.012 | 0.003                    | 0.010 | 0.007 | 0.004 |
| Fe                                    | 5.65                    | 0.334               | 1.637 | 0.750 | <DL   | 0.136 | 0.081                    | 0.524 | 2.245 | 1.161 |
| Mn                                    | 40                      | 0.556               | 7.058 | 4.311 | 0.021 | 0.004 | 0.208                    | 1.440 | 0.024 | 0.013 |
| Ni                                    | 1                       | 0.023               | 0.040 | 0.025 | 0.017 | 0.004 | 0.016                    | 0.031 | 0.022 | 0.022 |
| Pb                                    | 4.72                    | <DL                 | <DL   | <DL   | <DL   | <DL   | <DL                      | <DL   | <DL   | <DL   |
| Zn                                    | 1.54                    | 0.005               | <DL   | 0.008 | 0.004 | 0.006 | 0.005                    | 0.011 | 0.023 | 0.014 |

\*toxic unit = 100/EC<sub>50</sub>, \*\*not toxic, \*\*\*detection limit

하천 퇴적물과 같은 혐기성 상태에서는 황환원세균(sulfate reducing bacteria)이 우점하며 식 (1)과 같은 반응을 통하여 황화수소를 발생시킨다(이준기 등, 2009; Sarmiento et al., 2009).



일반적으로 자연환경에서의 황화물은 H<sub>2</sub>S와 HS<sup>-</sup> 그리고 S<sup>2-</sup>의 형태로 존재하며, 중성의 pH에서는 주로 H<sub>2</sub>S와 HS<sup>-</sup>가 대부분을 차지한다(Bagarino, 1992; Küster et al., 2005). 이 중 독성이 더 높은 H<sub>2</sub>S는 쉽게 생물막을 통과하며 확산되어 시토크롬 산화효소와 혈액색소의 활성을 방해하는 것으로 알려졌다(Bagarino, 1992). 그리고 용존 황화물 중의 H<sub>2</sub>S의 비율은 pH가 증가하면서 급격히 감소하는데, pH 6에서 90% 이상, pH 7에서 약 50%, pH 8에서 5% 미만을 차지한다고 알려져 있다(USEPA 1991). 따라서 pH가 증가함에 따

라 독성이 강한 H<sub>2</sub>S의 농도가 감소하여 물벼룩 급성독성이 낮아지게 되는데, 이것은 본 연구 결과와 일치하였다.

#### 4. 결론

금강수계의 미호천, 갑천, 논산천 퇴적물 유기추출액에 대한 생태독성 모니터링 결과, 미호천은 전체적으로 물벼룩 생태독성(유영저해율과 치사율)이 낮게 나타났다. 그러나 갑천은 대전광역시 시내를 관류하는 도시형 하천인 대전천과 유등천에서 독성이 높게 나타났고, 논산천은 동산농공단지, 양지농공단지, 연무농공단지, 가야곡농공단지가 밀집된 지역의 하류에 위치한 마산천에서 독성이 높은 것으로 나타났다. 이것은 오염원이 집중된 지역에서는 하천으로 유입된 오염물질이 하천퇴적물의 오염으로 이어져 수생생물에 급성독성을 유발할 수 있음을 의미한다. 그리고 급성독성이 검출된 St.27(대동천)의 퇴적물 공극수에 대한 1단계

독성동정평가 결과, 독성원인물질은 황화수소(H<sub>2</sub>S)인 것으로 파악되었다. 그러나 독성원인물질의 확인을 위하여 지속적인 생태독성 모니터링과 2단계와 3단계 독성동정평가가 추가적으로 이루어져야 할 것이다.

한편, 국내 토착종인 *Moina macrocopa* 와 국제 표준종인 *Daphnia magna* 를 비교 평가한 결과, *M. macrocopa* 가 민감한 영향을 받는 지점이 더 많은 것으로 나타났다. 그리고 국내 토착종을 이용한 독성평가가 바람직하다는 점을 고려할 때, *M. macrocopa* 를 이용한 퇴적물 생태독성 연구가 더 진행되어야 할 것으로 생각한다. 궁극적으로 하천에 배출되는 유해화학물질에 의한 생태계의 영향을 파악하기 위해서는 물리화학적 분석과 함께 하천수 및 퇴적물에 대한 다양한 생태위해성 평가가 수행되어야 할 것이다.

## 사 사

본 연구는 국립환경과학원에서 시행한 2009년도 용역사업(공단주변 공공수역 생태위해성평가체계 구축 및 위해원인 규명을 위한 연구(3차))의 지원으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

논산시(2007). 제 47회 논산통계연보.  
 백용욱, 이용한, 김학규, 정다운, 안윤주(2010). 탄천 상하류의 하천수 및 퇴적물 오염도 연구. *한국육수학회지*, **43**(1), pp. 11-18.  
 양천희(1994). 농공단지 조성에 따른 하천 수질관리 대책에 관한 연구(충청남도 지역을 중심으로). *한국산업안전학회지*, **9**(1), pp. 155-160.  
 이민정, 최지용, 김현택, 안광국(2009). 대전천 수계의 장기 모니터링(2004~2007)에 의한 물리적, 화학적, 생물학적 평가 변수 분석. *한국하천호수학회지*, **42**(3), pp. 364-373.  
 이준기, 김석구, 송재홍, 이태윤(2009). 부산시 하천퇴적물의 유기 오염도 평가. *대한환경공학학회지*, **31**(11), pp. 975-982.  
 이찬원, 권영택, 윤종섭, 문성원(2002). 국내종 물벼룩 *Simocephalus mixtus* 에 의한 습지퇴적물 독성도 측정. *한국환경과학회지*, **11**(9), pp. 851-855.  
 이충렬(2001). 갑천수계의 어류상과 어류군집. *환경생물학회지*, **19**(4), pp. 292-301.  
 이현준, 김효진, 오현주, 조기중, 김정규, 정진호(2007). 폐광산 배수와 퇴적물의 중금속 오염과 생물독성 평가. *수질보전 한국물환경학회지*, **23**(2), pp. 287-293.  
 전상호(1990). 한강 퇴적물에 함유된 오염물질의 존재형태와 이동성에 관한 연구. *한국육수학회지*, **23**(1), pp. 31-42.  
 정찬호, 이상구(2006). 대전지역 주요하천 하상퇴적물의 물리화학적 특성 및 중금속 분포. *한국광물학회지*, **19**(4), pp. 259-264.  
 정홍배, 박성규, 문성환, 류태권, 김소정, 배철환, 황인영(2001). 국내 하천 퇴적물 건강성 평가를 위한 Microtox 독성시험 조건확립 연구. *한국환경독성학회지*, **16**(4), pp. 143-151.  
 해양수산부(2005). *해양환경공정시험방법*.  
 홍성일, 김성국(1996). 금호강 퇴적물의 유독성 오염물질의 거동특성. *Journal of Nakdonggang Environmental Research*

*Institute*, **1**(1), pp. 171-182.  
 환경부(2008). 수질오염공정시험기준 ES 04751.1, 물벼룩을 이용한 급성 독성 시험법.  
 환경부(2009). 공단주변 공공수역 생태위해성평가체계 구축 및 위해원인 규명을 위한 연구사업 최종보고서.  
 황경엽, 박성열, 백원석, 정재호, 김영훈, 신원식, 이남주, 황인성(2007). 낙동강 퇴적물 내 중금속 존재 형태 및 용출 가능성. *상하수도학회지*, **21**(1), pp. 113-122.  
 Adams, W. J., Kimerle, R. A., and Baret, J. W. (1992). Sediment quality and aquatic life assessment. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, pp. 1864-1875.  
 Bagarino, T. (1992). Sulfide as an environmental factor and toxicant; tolerance and adaptations in aquatic organisms. *Aquat. Toxicol.*, **24**, pp. 21-62.  
 Chapman, P. M., Wang, F., Germano, J. D., and Batley, G. (2002). Pore water testing and analysis: the good, the bad, and the ugly. *Mar. Pollut. Bull.*, **44**, pp. 359-366.  
 Giesy, J. P. and Hoke, R. A. (1989). Freshwater sediment toxicity bioassessment: rationale for species selection and test design. *Journal of Great Lakes Research*, **15**(4), pp. 539-569.  
 Ho, K. T., Burgess, R. M., Pelletier, M. C., Serbst, J. R., Ryba, S. A., Cantwell, M. G., Kuhn, A., and Raczewski, P. (2002). An overview of toxicant identification in sediments and dredged materials. *Mar. Pollut. Bull.*, **44**, pp. 286-293.  
 Ho, K. T. Y. and Quinn, J. G. (1993). Physical and chemical parameters of sediment extraction and fractionation that influence toxicity, as evaluated by microtox. *Environ Toxicol Chem*, **12**, pp. 615-625.  
 Hoke, R. A., Giesy, J. P., and Kreis, R. G. (1992). Sediment porewater toxicity identification in the lower Fox river and Green bay, Wisconsin, using the Microtox assay. *Ecotoxicol Environ. Saf.*, **23**, pp. 343-354.  
 Hong, L. C. D., Slooten, K. B., Sauvain, J. J., and Minh, T. L. (2000). Toxicity of sediments from the Ho Chi Minh city canals and saigon river, Vietnam. *Environ. Toxicol.*, **15**, pp. 469-475.  
 Küster, E., Dorusch, F., and Altenburger, R. (2005). Effects of hydrogen sulfide to *Vibrio fischeri*, *Scenedemus vacuolatus*, and *Daphnia magna*. *Environ. Toxicol. Chem.*, **24**(10), pp. 2621-2629.  
 Kwok, Y. C., Hsieh, D. P. H., and Wong, P. K. (2005). Toxicity identification evaluation(TIE) of pore water of contaminated marine sediments collected from Hong Kong waters. *Mar. Pollut. Bull.*, **51**, pp. 1085-1091.  
 OECD (2004). *Daphnia sp., Acute Immobilisation Test Guideline for Testing of Chemicals*, **202**, Paris.  
 Phillips, B. M., Anderson, B. S., and Hunt, J. W. (1997). Measurement and distribution of interstitial and overlying water ammonia and hydrogen sulfide in sediment toxicity tests. *Mar. Environ. Res.*, **44**, pp. 117-126.  
 Sarmiento, A. M., Olias, M., Nieto, J. M., Cánovas, C. R., and Delgado, J. (2009). Natural attenuation processes in two water reservoirs receiving acid mine drainage. *Sci. Total Environ.*, **407**, pp. 2051-2061.  
 Santiago, S., Thomas, R. L., Larbaigt, G., Rossel, D., Echeverria, M. A., Tarradellas, J., Loizeau, J. L., McCarthy, L., Mayfield, C. I., and Corvi, C. (1993). Comparative ecotoxicity of suspended sediment in the lower rhone river using

- algal fractionation, microtox and Daphnia magna bioassays. *Hydrobiologia*, **252**, pp. 231-244.
- Thomas, K. V., Barnard, N., Collins, K., and Eggleton, J. (2003). Toxicity characterisation of sediment porewaters collected from UK estuaries using a Tisbe battagliai bioassay. *Chemosphere*, **53**, pp. 1105-1111.
- USEPA (1991). *Methods for Aquatic Toxicity Identification Evaluations: Phase I Toxicity Characterization Procedures*, EPA 600/6-91/003. Washington, DC.
- USEPA (2002). *Methods for Measuring the Acute Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater and Marine Organisms*, EPA/821/R-02/012. Washington, DC.
- Verrhiest, G., Clement, B., and Black, G. (2001). Single and combined effects of sediment associated PAHs on three species of freshwater macroinvertebrates. *Ecotoxicology*, **10**, pp. 363-372.