

수용액에 용출된 에폭시수지 화합물의 TiO₂ 광분해효과와 생물독성에 미치는 영향

여민경, 조은정

경희대학교 환경학과

Effects of TiO₂ Photodegradation on Leaching from Epoxy Resin Chemical in Water and Biological Toxicity

Min Kyeong Yeo and Eun Joung Cho

Department of Environment Kyunghee University, Youngin-City, Kyunggi-Do 449-701, Korea

ABSTRACT

Epoxy resins are mostly used as a molding material for drinking water tank. Bisphenol A is used as a constituent material for epoxy resins and is widely suspected to act as an endocrine disruptor. In this study, we investigated embryo hatching in zebrafish reared in water undergone leaching process of epoxy resin, and found a decreased survival rate. Bisphenol A eluted from epoxy resin in drinking water tank was completely degraded by TiO₂ photocatalysis. We detected 7.8 ng/ml of bisphenol A in epoxy resin tank, and observed that the concentration was undetectable after 48h photocatalysis over TiO₂. There was no toxicity in hatching rates in zebrafish and morphogenesis after photocatalysis. The effect of TiO₂ photocatalytic reactions on the catalase activities in the fly stage of zebrafish was also examined. At 1 week post hatching, catalase activities were higher both in the group of epoxy resin with 48 h TiO₂ photocatalysis and in the TiO₂ photocatalysis for 48 hours were higher than control group. However catalase activities of the treatment group of epoxy resin by TiO₂ photocatalysis for 48 hours were similar to control in 5 weeks post hatching fries. In conclusion, the toxicity of TiO₂ photocatalysis was not observed in this zebrafish.

Key words : TiO₂ photodegradation, Bisphenol A, epoxy resin, development stage

서론

에폭시 수지는 수족관이나 아파트 물탱크의 몰딩제로 널리 사용되고 있으나 비스페놀 A (bisphenol A)가 용출되는 것으로 알려져 있다(배 등, 2000).

*To whom correspondence should be addressed.

Tel: +82-31-201-2413, E-mail: bioclass@khu.ac.kr

비스페놀 A는 비교적 약한 에스트로젠성을 나타내지만 지속적으로 노출될 시 위해도가 크다고 할 수 있는데, 에스트로젠 수용체에 대한 친화도가 17 β-estradiol보다 200 배 정도 약하지만 에스트로젠 수용체와 결합하면 매우 강력한 항안드로젠성 특징을 나타낸다(Routledge and Sumpter, 1996).

또한 이러한 비스페놀 A의 에스트로젠성은 유방암 세포와 같은 에스트로젠 민감성 암의 형성에 원인으로 작용하는 것으로 알려져 있다 (Pike and

Spicer, 1992; Colerangle, 1996, 1996b).

특히 임신, 발생기에 나타나는 호르몬 변화는 발생 과정에 영향을 미치게 되는데 바로 이 시기에 비스페놀 A에 노출되면 호르몬 분비 변화가 비교적 안정한 성체기에 노출되는 것 보다 그 영향이 크다고 보고 되었다(여, 2003).

그러나 아직까지 에폭시 수지를 대체할 만한 환경친화적인 소재가 거의 없는 실정이다(배 등 2000). 특히 지속적으로 응용되는 음용수의 저장고인 물탱크에 물탱크로 사용되는 에폭시 수지의 경우, 이로 인해 음용수로 용출되는 에스트로겐성 환경화학물질이 적은 량이라고 해도 장기간 지속적으로 공급되고 있다는데 문제가 있다고 하겠다.

최근 들어 TiO₂ 광분해 반응에 의해 환경호르몬인 비스페놀 A의 분해와 농도 감소에 관한 결과들이 보고 되고 있다(Ohko *et al.*, 2001; Watanabe *et al.*, 2003).

TiO₂는 광분해 작용을 거치면서 휘발성 유기화합물(VOCs: Volatile Organic Compounds)을 제거하고 악취도 제거하는 등 다양한 환경소재로 사용되고 있다.

또한 비스페놀 A와 같은 환경호르몬도 48시간 안에 전량 분해하는 등 짧은 시간 안에 뛰어난 환경유해물질의 분해도를 보이는 것으로 조사되었다(Ohko *et al.*, 2001; Fukahori *et al.*, 2003; Watanabe *et al.*, 2003).

이러한 결과들로 TiO₂가 환경호르몬의 우수한 제거물질로 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

그러나, 최근 몇몇 연구에서 TiO₂는 광분해 작용이 공업용 유기물뿐 아니라 생물체인 균류에 대해서도 항균성을 나타내어(Kim, 2003; Sun, 2003) 생물체에도 영향을 주는 것으로 보고 되었다. 현재까지는 유해생물의 제거 가능성 정도의 결과이지만 사람의 비롯한 다른 생물체의 생체대사 과정의 위해성 여부에 관한 연구가 필요하다고 하겠다.

대부분의 생물체가 호기성 대사과정을 통해 에너지를 얻는다. 이러한 과정 중에 필연적으로 생산되는 유해산소(free radical)는 세포내의 지질과 결합하여 과산화지질을 생성하고 이러한 산화적 스트레스는 생물체의 병리생리학적인 과정에 중대한 영향을 미친다. 생체내의 과산화지질의 분포 정도는 생물체에 미치는 위해성 여부를 알아보는 좋은 척도가 된다(Kabuto *et al.*, 2004).

이러한 과산화지질의 생성의 원인이 되는 유해산소를 감소시키는 항산화효소는 생체의 방어작용을 담당하며 이중 한 종류인 catalase(EC: 1.11.16)는 비스페놀에 폭로시킨 생물체에서 효소 활성이 감소되는 것으로 조사된 바 있으며 특히, 발생단계별로 활성도의 차이에 관해 연구된 바 있다(여, 2003; Chitra, 2003; Kabuto *et al.*, 2003, 2004).

본 연구에서는 현재 일반적으로 사용되고 있는 아파트 물탱크의 물탱크용 에폭시수지를 이용하여 일반적인 음용수 조건인 pH 7.0의 물 환경에서 용출되는 환경 화학물질 중 비스페놀 A를 확인하고, TiO₂를 이용해 용출된 비스페놀 A의 광분해반응을 조사하였다. 또한 이러한 환경에서 생물에 미치는 영향을 알아보기 위해 에폭시수지의 폭로환경, 에폭시수지폭로와 TiO₂ 광분해 환경, TiO₂ 광분해 환경에서 각각 zebrafish (*Danio rerio*, wild-type)의 배발생 과정의 단계를 형태적 이상과 부화율을 조사함으로써 생물체의 발생단계에 미치는 위해도를 알아보고자 하였으며, 생체 방어기작의 척도인 항산화효소중 catalase가 TiO₂ 광분해작용으로 인해 효소 활성도에 영향이 나타나는지에 관해 연구하였다.

재료 및 방법

1. 에폭시수지와 TiO₂ 담지(dip-coating)

에폭시수지와 TiO₂의 지지체는 직경 4.5 cm의 원형 스테인레스망을 이용하였다. 규격은 체눈의 크기가 149 mm인 stainless steel mesh (#100)를 이용하였다. TiO₂담지는 Jo (1996)의 방법에 의하여 제조한 코팅용액(H₂O 53, Polyvinyl alcohol #1500 3, glycerol 1.7, Tetra-natriumdiphosphat -10-hydrat 0.3, TiO₂ 42, Total 100, w%)에 대해서 2~3회 담지하였다. 코팅이 끝난 지지체를 상온에서 24시간 동안 건조 후, 10°C/5 min로 2시간동안 온도범위 400~800°C에서 열처리 하여 사용하였다. 담지된 TiO₂의 정확한 양을 확인하기 위해 무게를 측정하였으며 수용액상의 실험환경에 노출된 후 손실된 TiO₂의 양도 무게를 측정하여 확인하였다(Table 1).

2. 시험동물

시험동물은 본 실험실에서 사육되어진 7~8월령

Table 1. Amounts of titanium dioxide and epoxy resin remaining in water and sheets after UV irradiation for 48 h.

Condition Coating	Weight of stainless mesh, g	Before exposure		After exposure		Weight loss, g	
		Deep coated TiO ₂ , g	Coated epoxy, g	TiO ₂ , g	Epoxy, g	TiO ₂	Epoxy
TiO ₂ (AP)	0.5205(T)	0.7440	—	0.6092	—	0.1348	—
Epoxy + TiO ₂ (AP)	0.5146 (T) 0.5146 (E)	0.7681	0.9728	0.6158	0.9708	0.1523	0.0020
Bis + TiO ₂ (AP)	0.5146 (T)	0.7388	—	0.6052	—	0.1336	—
TiO ₂	0.5126(T)	0.7415	—	0.6558	—	0.0857	—
Epoxy + TiO ₂	0.5194 (T) 0.5172 (E)	0.7540	0.9757	0.6214	0.9737	0.1326	0.0020
Bis + TiO ₂	0.5130 (T)	0.7711	—	0.6099	—	0.1612	—

AP : after 48 hours photodegradation, Bis: bisphenol A, T: TiO₂ coating used, E : epoxy resin coating used

의 zebrafish (*Danio rerio*, wild-type)를 사용하였다. Zebrafish의 사육 조건과 발생단계의 형태적 관찰과 부화율 측정은 선행연구에서 제시한 방법에 따랐다(여, 2003). 60L의 유리수조에 탄소여과장치를 거친 물의 환경에서 사육하였으며, 수온은 28±1°C를 유지하였고 광주기는 14시간으로 하였다. Zebrafish의 알의 채취는 채취 전날 특수망을 설치한 알 채취용 수조에 암컷과 수컷 성어를 1:2로 비율로 넣고 다음날 광주기 시작 1~2시간 경과 후 알을 채취하였다. 채취 후에 20.5°C의 환경으로 배발생을 지연시킨 후 zebrafish 용 embryo medium으로 수회 세척하였다. 배발생을 위한 물 환경은 zebrafish embryo medium을 조제하여 사용하였으며 pH는 7.0이었고, 130~150개의 배를 300 ml의 embryo medium에서 28.5°C로 온도 보정하여 배발생시켰다.

3. 실험군별 조건

실험군별 처리를 위한 배의 발달 단계는 2-세포기(2-cell stage)인 0.75 hpf(hour post fertilized) 경과 시부터 2시간 간격으로 2일간 Leica Letiz Bio-med 현미경으로 관찰하였다. 발생도중 죽은 배는 제거하였으며 48시간 경과후 배 발달의 부화기(hatching period of embryogenesis)인 long-pec stage에 이른 배를 조사하여 부화율을 측정하였으며 부화율 측정시의 폭로 조건은 다음과 같다.

실험군은 광분해 과정에 폭로된 군(I)과 광분해 과정 이후 폭로된 군(II)으로 나누었다. 광분해 과정에 폭로된 군(I)은 배발생 과정동안 자외선램프

를 조사하였고, 광분해 과정 이후 폭로된 군(II)은 각 처리군을 30 W 자외선 램프로 48시간 동안 조사 처리한 후 각 실험조건에 배를 넣고 발생단계를 관찰하였다.

I과 II군 모두 대조군(C), 에폭시수지폭로군(E), 에폭시수지+TiO₂ (ET), TiO₂군(T)의 실험군으로 실험 조건을 달리하였다. 에폭시수지와 TiO₂를 스테인레스망에 담지하였으므로 대조군에는 다른 물질이 담지되지 않은 같은 조건의 스테인레스망 2개를 embryo medium에 담군 상태로 배발생 과정을 관찰하였으며, 에폭시수지폭로군(E)은 에폭시수지 담지된 스테인레스망 1장과 비처리 스테인레스망 1장, 에폭시수지+TiO₂군(ET)은 에폭시수지와 TiO₂담지된 스테인레스망 각각 1장씩을, TiO₂폭로군은 TiO₂담지된 스테인레스망 1장과 비처리 스테인레스망 1장을 각각 embryo medium에 처리하여 배발생을 관찰하였다.

각 배 발생 단계의 관찰간격은 1, 2, 3, 5, 10, 24시간으로 하였다. 배 발생 단계의 관찰을 위한 기준은 Kimmel 등(1995)의 방법에 따랐다.

4. HPLC 조건

에폭시수지에서 용출된 비스페놀 A와 TiO₂광분해 처리로 감소된 비스페놀 A의 농도는 HPLC(Young Lin, 9500 system)로 분석하였다. HPLC의 조건은 Ohko 등(2001)의 방법에 의해 C₁₈ Column(Symmetry C₁₈ 5 μm)을 이용하였으며, 이동상은 Acetonitrile : Water (6 : 5, v/v)의 조건이었으며 유속은 0.7 ml/min으로 275 nm에서 측정하였다.

Table 2. Effects of TiO₂ photodegradation on the hatching rate of zebrafish embryo. Group I exposed UV light during embryogenesis. It was mean embryogenesis during photodegradation. Group II exposed after 48h photodegradation. Expose of UV light were toxic during embryogenesis. In Group I, both the hatched rate on epoxy resin treatment group and the hatched rate of epoxy resin+TiO₂ treatment group were low. Also, there were no toxicity in hatching rates and morphosis of zebrafishes exposed after 48 h TiO₂ photodegradation in environmental of epoxy resin

Exposed condition		Hatched rate % (number of hatched embryo/ number of unhatched embryo)
Group I (during UV irradiation)	Control group	62% (81/130)
	Epoxy resin group	2% (3/130)
	Epoxy resin+TiO ₂ group	0% (0/132)
	TiO ₂ group	32% (48/150)
Group II (after UV irradiation)	Control group	61% (83/135)
	Epoxy resin group	2% (2/130)
	Epoxy resin+TiO ₂ group	62% (80/130)
	TiO ₂ group	62% (81/130)

에폭시수지에 의해 용출된 비스페놀 A의 농도 분석을 위한 표준시료는 비스페놀 A (97%, Sigma-Aldrich Korea)를 메탄올 (99%, Merk)에 용해시켜 사용하였다.

분석시료는 배발생 환경으로 사용된 embryo medium을 각 실험 조건별로 채취하여 사용하였다. 이때 TiO₂ 광분해 시료는 문헌상 TiO₂ 광분해 완료 시점인 48시간동안 자외선 조사된 시료를 채취하여 비교분석하였다.

5. Catalase의 활성도 측정

Catalase의 활성도측정은 Goth (1991)의 방법에 따랐다. 각각 부화된 지 1주 경과된 자어와, 5주 경과된 치어를 각 군별로 분리하였다. 이를 phosphate buffer (0.1 M, pH 7.3)와 함께 균질화 시킨 후 4°C에서 9,000 g로 5분간 원심분리하여 상층액을 효소 원으로 사용하였다. 각 시료의 효소원은 H₂O₂ 기질과 37°C에서 1분간 반응시켰다. 이를 32.4 mmol/L의 ammonium molybdate를 첨가하여 반응을 정지시킨 후에 UV-Vis분광광도계 (UV-1601PC, Shimadzu, Japan)를 이용하여 405 nm에서 catalase의

활성도를 측정하였다.

결과 및 고찰

에폭시수지 폭로 또는 TiO₂ 광분해반응에 노출된 상태에서의 zebrafish 배발생 단계의 형태적 관찰 결과는 Fig. 1과 같다. 에폭시수지의 환경은 대조군에 비해 발생단계 초기에 빠른 발생과 개체의 크기가 상대적으로 큰 것을 확인할 수 있었으나 부화율은 극히 저조하여 대조군의 부화율이 62%인데 반해 광반응 동안에 부화과정을 거친 에폭시수지 폭로군의 경우 부화율이 2%에 불과하였다 (Table 2). 또한 부화되었다 하여도 자어단계에서 남은 난황 부위에 이상이 발견되는 등 에폭시수지 폭로로 인한 발생단계의 위해성이 나타났다 (Fig. 1). 이러한 결과는 수용액상에 에폭시수지에서 용출되는 비스페놀이 7.8 ng/ml의 높은 농도로 존재하기 때문인 것으로 확인되었다 (Table 3). 48시간동안 용출된 비스페놀 A의 확인된 농도나 발생과정을 통해 나타난 이상 증상 및 부화율 저하는 현재까지 물탱크의 물당재로 사용되는 에폭시수지의 위험성을 증명한다고 하겠다. 그러나 일부 발생 초기에 대조군에 비해 상대적으로 큰 개체로 부화되는 것은 에스트로겐성 환경화학물이 지방친화성의 물질로 지방조직에 주로 결합되어 있는 특징 때문에 활발한 지질 대사의 결과물일 것으로 추측된다 (Harrison *et al.*, 1997).

TiO₂ 광반응과정동안 부화된 실험군에서는 대조군에 비해 부화율이 절반으로 떨어지는 반면 발생된 개체의 크기에는 별 차이가 없었다 (Table 2). 그러나 TiO₂ 광반응과정 이후 즉, 자외선 조사가 끝난 후 배발생 과정을 거친 실험군에서는 대조군에 비해 부화율에 차이가 나타나지 않았다. 또한 에폭시수지도 TiO₂ 광반응을 거친 이후에는 62%의 부화율을 보여 에폭시수지를 광반응만 거치게 한 군에서 2%의 저조한 부화율이 나타난 것과 큰 차이를 보였다. 이는 에폭시수지에서 수용액에 용출된 비스페놀 A가 48 시간 동안의 TiO₂ 광반응 이후에 모두 제거되었다는 본 실험의 결과와 일치하는 것이다 (Table 3). 이는 본 연구에서의 결과 뿐 아니라 수용액상의 에스트로겐성 화학물이 TiO₂ 광분해

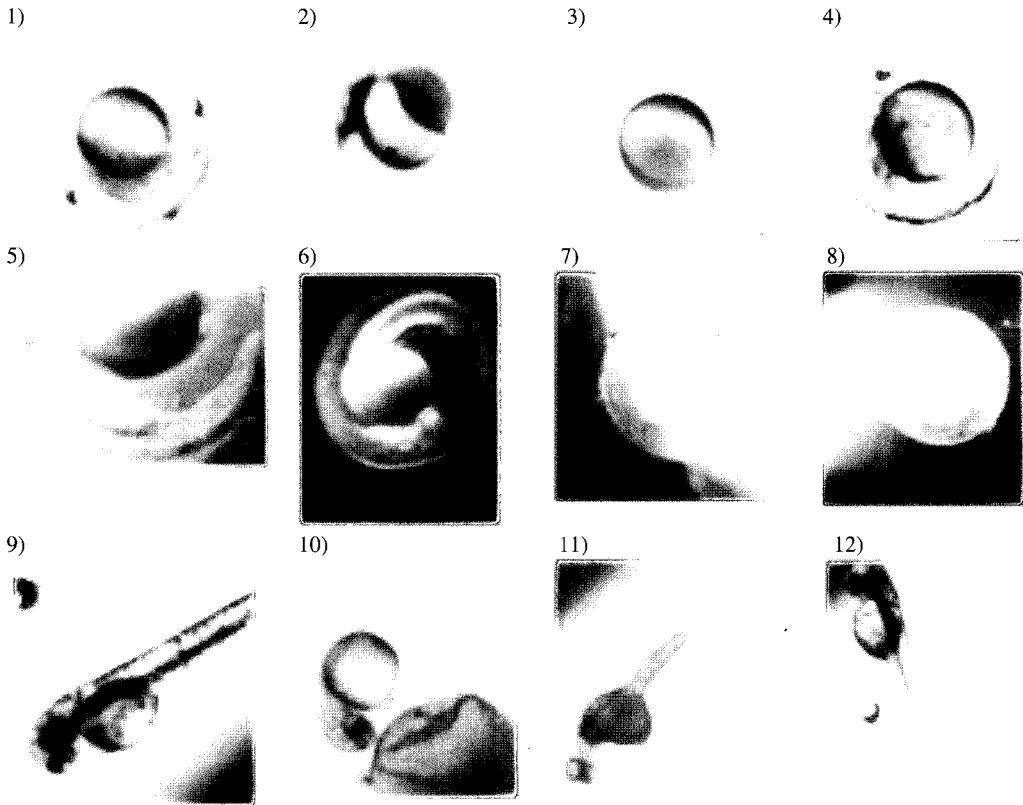


Fig. 1. Effects of the environmental chemicals and UV irradiation on embryos during the development stage. The time of microscopy observation are shown in parenthesis. 1) TiO₂+UV (1 hpf hour post fertilized), 64-cell stage 2) Epoxy resin+TiO₂+UV (1 hpf), 256-cell stage. 3) Epoxy resin+UV (1 hpf), 30%-epiboly stage. 4) Control+UV (1 hpf), 64-cell stage 5) TiO₂+UV (4 hpf), the prim-5 stage. 6) Epoxy resin+TiO₂+UV (4 hpf), prim-5 the epiphysis, 7) Epoxy resin+TiO₂+UV(4 hpf), 4-somite stage. 8) Control+UV (4 hpf), 90%-epiboly stage. 9) TiO₂+UV (23 hpf), pharyngula period. 10) Epoxy resin+TiO₂+UV (23 hpf), pharyngula period, 11) Epoxy resin+TiO₂+ UV (23 hpf), pharyngula period. 12) Control+UV (23 hpf), pharyngula period.

반응에 의해 분해된다는 보고들과 같다(Kubota *et al.*, 1999; Taisen *et al.*, 2001).

자외선이 조사되는 동안에 발생과정을 거친 실험군에서는 에폭시수지 폭로 환경이나 TiO₂ 폭로 군에서 모두 분화나 성장속도는 비슷하지만, 알이 사망하거나 융해되었다.

그러나 자외선 조사과정이 아닌 TiO₂ 폭로군은 부화율과 형태면에서 대조군과 차이를 나타내지 않아서 TiO₂ 자체는 생물체에 직접적인 독성을 나타내지는 않지만 자외선 조사 과정중에는 생체에 독성을 나타내는 것으로 관찰되었다. 그러나 몇몇 연구에서 광촉매반응보다는 분해도가 떨어지지만 자외선 조사만으로도 수용액상의 에스트로겐성 화

Table 3. Photocatalysis of bisphenol-A leached from epoxy resin by TiO₂ sheets during 48h UV irradiation. The numbers of sample are shown in parenthesis. Values are given as mean±SD

Experiment condition	Concentration(ng/ml)
1. Bisphenol A leaching from epoxy resin	7.8±0.04 (5)
2. Bisphenol A leaching from epoxy resin +TiO ₂ Photocatalysis, 48 hours	0 (5)

합물의 감소가 측정된 바 있다(Coleman *et al.*, 2004). 이러한 결과로 미루어 볼때 자외선의 직접적인 조사가 에스트로겐성 화합물의 분해에 효과가 있지만 생물체에는 독성이 있으므로 수분과 자

외선이 포함된 자연 태양광을 적절히 이용한다면 에스트로겐성 화합물의 영향을 줄일 수 있고 생물체에 미치는 독성도 상대적으로 적은 천연 광분해 효과를 거둘 수 있는 것으로 생각된다.

본 연구에서 생체 방어제라 할 수 있는 항산화효소 catalase의 활성도 측정 결과 에폭시 수지를 TiO₂ 광분해 시킨 환경에서 부화된 1주된 자어의 효소 활성도가 대조군에 비해 30% 이상 높게 나타난 반면 부화 5주된 치어의 경우 catalase 활성도가 대조군과 큰 차이가 나타나지 않았다.

TiO₂ 광분해를 거친 부화 환경만으로도 1주된 자어에서 대조군에 비해 효소 활성도가 높게 나타난 것은 TiO₂ 광분해가 발생기에 생체의 방어제를 작동시키는 요인이 있는 것으로 생각된다. 그러나 성장기를 거치면서 대조군과 비슷한 정도로 항산화효소의 활성이 유지되는 것은 TiO₂ 광분해가 표면적으로 관찰될 정도의 위해도는 나타나지 않지만 발생기의 특정 시기에 방어기작을 민감하게 한다는 것을 뜻한다. 이는 TiO₂ 자체의 영향 보다는 알려진 바대로 자외선 조사로 인한 DNA 손상과 같은 잠재적인 위험요인에 대한 방어작용 작동의 결과로 추측된다. 즉, 성장기 보다는 발생기가 유전자 이상에 더욱 민감한 시기라고 볼 수 있을 것이다.

에스트로겐성 화합물인 비스페놀 A가 TiO₂ 광분해로 인해 제거되는 것은 비스페놀 A의 구조에서 원인을 추론해 볼 수 있다.

성호르몬 중 에스트로겐성 호르몬은 페놀릭 화합물과 벤젠고리를 지니 빠르게 우선적으로 hydroxy radical attack에 의해 빠르게 광분해 되는 것으로 생각되며(Ohko *et al.*, 2001, 2002), 이러한 특성은 본 연구에서 실험된 비스페놀 A 뿐 아니라 노닐페놀(nonylphenol), 다이옥신(dioxin), PCB와 같이 에스트로겐성 특징을 나타내는 화합물에도 광분해 효과가 적용될 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구에서 비스페놀 A가 용출된 에폭시수지 폭로환경 즉, 비스페놀 A 폭로환경이 TiO₂ 광분해 반응을 거치면 대조군 환경에서의 발생과정과 별 다른 차이를 나타내지 않은 것은 광분해로 인해 비스페놀 A의 화합결합이 빠르게 분해되어 에스트로겐 수용체에 결합하는 능력이 변화되어 에스트로겐 수용체에 결합하지 못하므로써 에스트로겐과 유사한 효과를 보이는 에스트로겐성 환경화합물질의 특성이 발현되지 못한 결과로 생각된다. 이는

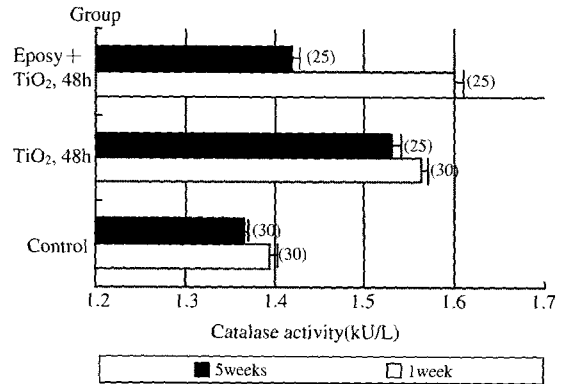


Fig. 2. The effect of TiO₂ photocatalytic reactions on the catalase activities in the development stage of zebrafish. The numbers of zebrafish fries are shown in parenthesis. Values are given as mean ± SD. TiO₂: Titanium dioxide photocatalysis, Epoxy: Epoxy resin.

비스페놀 A와 유사한 구조를 지니는 다른 에스트로겐성 화합물의 영향도 TiO₂ 광분해 과정을 거치면 감소 또는 소실 될 것으로 생각된다.

그러나 광반응동안에는 TiO₂의 손실이 적었으나 광반응 이후 담지된 TiO₂의 용탈이 증가하는 것으로 나타났다(Table 1). 이러한 결과로 TiO₂ 용가 에스트로겐성 물질을 광분해 의해 빠르게 분해하는 반면 광반응작용이 끝난 후 수용수에 TiO₂의 용탈이 관찰되었다. 이는 TiO₂ 광분해가 수용액상의 에스트로겐성 화합물 제거에 효과가 있으나 물탱크의 내부소재로 사용되는데는 부적절한 요인이라 하겠다. 현재도 TiO₂의 부착력을 증가시키기 위해 여러 연구가 진행되고 있으나 부착제의 생물독성에 관한 주의도 필요하다고 하겠다. 이러한 문제가 보완되면 자체 정화능을 지닌 물탱크 소재로 사용될 수 있을 것이다.

또한 TiO₂ 광분해 반응과정에 나타나는 생물 독성은 자연광을 이용하면 감소될 것으로 생각되며 에스트로겐성으로 의심되는 환경화합물질의 분해와 정화용도로 TiO₂의 이용방법과 사용범위 확대에 많은 연구가 필요할 것으로 사료된다.

결론

현재 일반적으로 사용되고 있는 아파트 물탱크

의 물당용 에폭시수지를 이용하여 일반적인 음용수 조건인 pH 7.0의 물 환경에서 용출되는 비스페놀 A를 확인하고, TiO₂를 이용해 용출된 비스페놀 A의 광분해반응을 조사하였다. 또한 이러한 환경에서 생물에 미치는 영향을 알아보기 위해 에폭시수지의 폭로환경, 에폭시수지폭로와 TiO₂ 광분해 환경, TiO₂ 광분해 환경에서 각각 zebrafish (*Danio rerio*, wild-type)의 배발생 과정의 단계를 형태적 이상과 부화율을 조사함으로써 생물체의 발생단계에 미치는 위해도를 알아보려고 하였으며, 생체 방어기작의 척도인 항산화효소중 catalase가 TiO₂ 광분해작용으로 인해 효소 활성도에 영향이 나타나는지에 관해 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 에폭시 수지 폭로로 인한 발생단계의 위해성이 나타났다.
2. 이러한 결과는 물탱크에 사용되는 에폭시 수지에서 용출되는 비스페놀이 7.8 ng/ml의 높은 농도로 존재하기 때문인 것으로 확인되었다.
3. TiO₂는 수용액에서 에스트로겐성 화합물인 비스페놀 A를 48시간 광분해로 전량 제거하였으며 TiO₂자체적으로는 생물 독성이 나타나지 않았다.
4. 광분해과정동안에는 자외선 조사로 인해 생체에 부화율이 떨어지는 등의 위해도가 나타났다.
5. 항산화효소인 catalase의 활성도 측정 결과 에폭시 수지를 TiO₂ 광분해 시킨 환경에서 부화된 1주된 자어의 효소 활성도가 대조군에 비해 30% 이상 높게 나타난 반면 부화 5주된 치어의 경우 catalase 활성도가 대조군과 큰 차이가 나타나지 않았다.

참 고 문 헌

배범한, 최명수, 임남용, 정재훈. 에폭시 수지 용출물질에서의 환경호르몬 Bisphenol-A의 정량과 용출특성 파악. 한국물환경학회. 대한상수도학회. 한국수도협회 공동추계학술발표회논문집, 2000; D-10.

여민경. Bisphenol-A와 nonylphenol이 zebrafish 배발생에 미치는 영향. 한국환경위생학회지 2003; 29(5): 1-9.

Chitra KC, Latchoumycandane C and Mathur PP. Induction of oxidative stress by bisphenol A in the epididymal sperm of rats, Toxicology 2003; 185: 1-2, 119-127.

Coleman HM, Eggins BR, Byrne, JA, Palmer FL and King E. Photocatalytic degradation of 17β-oestradiol on immobilised TiO₂. Applied Catalysis B, Environmental 2004; 24: L1-L5.

Colerangle JRD. Exposure of bisphenol A an environmental estrogenic compound, produces adverse effects in the mammary gland. Fund. Appl. Toxicol. 1996; 130-133.

Colerangle JRD. Exposure of rats to environmental estrogenic compound nonylphenol to Noble rats alters cell cycle kinetics in the mammary gland. endocrine. 1996b; 4: 115-112.

Fukahori S, Ichiura H, Kitaoka T and Tanaka H. Photocatalytic decomposition of bisphenol A in water using composite TiO₂-Zeolite sheets prepared by a paper making technique. Environ. Sci. Technol. 2003; 1048-1051.

Goth L. A simple method for determination of serum catalase activity and revision of reference range. Clin. Chim. Acta., 1991; 196, 143-152.

Harrison PTC, Holmes P and Humfrey CDN. Reproductive health in humans and wildlife: are adverse trends associated with environmental chemical exposure? Science of The Total Environment 1997; 205: 2-3, 97-106.

Jo YM. Characterisation and utilization of waste fly ash as hot gas cleaning filter, Univ. of New South Walse, Ph D., 1996; pp. 71-72.

Kabuto H, Amakawa M and Shishibori T. Exposure to bisphenol A during embryonic/fetal life and infancy increases oxidative injury and causes underdevelopment of the brain and testis in mice, Life Sciences, 2004; 74: (24), 2931-2940.

Kabuto H, Hasuike S, Minagawa N and Shishibori T. Effects of bisphenol A on the metabolisms of active oxygen species in mouse tissues, Environmental Research, 2003; 93(1): 31-35.

Kim B. Bcatericidal effect of TiO₂ photocatalyst on selected food borne pathogenic bacteria. Chemosphere, 2003; 52 (1): 277-281.

Kimmel W, Ballard S, Ullman BK and Schilling T. Stages of embryonic development in zebrafish. Developmental Dynamics, 1995; 203: 253-310.

Kubota Y, Niwa C, Ohnuma T, Nakajima T, Iguchi t, Hashimoto K, Watabe T and Fujushima A. Decomposition of estradiol by TiO₂ Photocatalysis. Light Technol. Front. 1999; Nov. 26.

OhkoY, Ando I, Niwa C, Tatsuma T, Yamamura T, Nakashiuma T, Kubota Y and Fujishima A. Degradation of bisphenol A in water by TiO₂ photocatalyst. Environ. Sci. Technol. 2001; 35: 2365-2368.

Ohko Y. Iuchi KI, Niwa C, Tatsuma T, Nakashima T, Iguchi T, Kubota Y and Fujishima A. 17β-estradiol degradation by TiO₂ photocatalysis as a means of reducing estrogenic activity. Environ Sci Technol 2002; 36:

4175-4181.

- Pike M and Spicer D. Endogenous estrogen and progesterone as the major determinations of breast cancer risk: Prospects for control by natural and technological means. In *Hormonal carcinogenesis*. Ed., Li JJ, Nandi S, Li SA 1992; 209-216.
- Routledge EJ and Sumpter JP. Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen. *Environ. Toxicol. Chem.*. 1996; 15: 241-248.
- Sun DD. Photocatalytic degradation of E. Coliform in water. *Water Res.*, 2003; 37(14): 3452-3462.
- Taisen I, Watanabe H and Yoshinao K. Developmental Effects of Estrogenic agents on mice, fish, and frogs: A mini-Review, *Hormones and Behavior* 2001; 40: 248-251.
- Watanabe N, Horikoshi S, Kawabe H, Sugie Y, Zhao J and Hidaka H. Photodegradation mechanism for bisphenol A at the TiO₂/H₂O interfaces. *Chemosphere* 2003; 52: 851-859.