

수용액에서 TiO₂ 광분해법에 의한 비스페놀 A 분해과정이 Zebrafish의 발생과 성숙기에 미치는 영향

여민경·이주영
경희대학교 환경학과

(2005년 10월 21일 접수; 2006년 4월 6일 채택)

Effects of Bisphenol A Removal by TiO₂ Photodegradation in Water on Development and Maturate Stage of Zebrafish(*Danio Rerio*)

Min-Kyeong Yeo and Joo-Young Lee

Department of Environmental Science & Engineering, Kyung Hee University, Gyeonggi 449-701, Korea
(Manuscript received 21 October, 2005; accepted 6 April, 2006)

We investigated the relationship between the TiO₂ photocatalytic decomposition of bisphenol A in water and biological toxicity to zebrafish (*Danio rerio*) during 1~28 weeks post development stage. The bisphenol A in water was completely degraded by the TiO₂ photocatalysis in 50 hours. After the photocatalysis, no toxic effects on the morphogenesis of the zebrafish were observed during the development, growth, and maturate stages. Catalase activity of control group was not different from 1~5 week post fertilized group. However, toxic effect on the catalase activity of adult stage(28 weeks) decreased 50% than control group.

Key Words : Titanium dioxide, Zebrafish, Bisphenol A, Catalase activity, Water

1. 서론

비스페놀 A(Bisphenol A)는 내분비계장애물질로 널리 알려져 있으며 에폭시수지의 재료로 사용된다¹⁾. 비스페놀 A의 에스트로겐성 특성은 대사 작용에 영향을 주며, DNA의 손상과 이로 인한 염색체 말단의 변형을 가져오는 것으로 보고 되었다²⁾.

최근의 몇몇 연구에서, 수용액상에서 비스페놀 A를 TiO₂광촉매반응으로 제거 처리하였다고 보고 되었다^{3~6)}.

또한 TiO₂를 이용한 광반응은 독성이 없고, 인체에 무해한 것으로 알려져 안전한 분해 처리법으로 알려져 왔다⁷⁾.

그러나 TiO₂는 암세포를 죽이며⁸⁾, 박테리아를 없애는 특성이 다수의 연구에서 보고 되었다^{9~12)}. 이러한 결과들은 산화적인 손상으로 인해 세포막에

과산화지질이 생성됨이 원인으로 추측되고 있다¹³⁾.

과산화지질은 생물의 노화와 질병의 원인이 되는 물질로 알려져 있어서 TiO₂광분해 과정이 과산화지질이 생성원인으로 작용한다는 것은 생물체에도 독성이 있을 수 있다고 볼 수 있다.

현재까지 티타니아를 이용한 광분해 방법은 수용액의 경우, 티타니아를 분말의 형태로 광촉매로 이용하기도 한다¹⁴⁾. 그러나 회수율이 낮아 경제성이 떨어지며, 하천에 방출되어 환경오염의 가능성도 있다¹⁵⁾. 이러한 문제를 해결하기 위해 TiO₂의 필름코팅 방법¹⁶⁾과 mesh sheet를 응용한 방법¹⁷⁾들이 시도되고 있다. 이러한 방법들은 기존의 분말을 이용하는 방법에 비해 회수율이 좋고, 자연하천으로 유입되는 양도 적다. 그러나 광반응을 거치면서 필름이나 mesh sheet에 코팅되어 있던 TiO₂가 일부 유실되어 TiO₂의 양이나 광촉매 효율에 변화를 나타낸다. 즉, TiO₂는 미량이긴 해도 자연하천에 흘러 들 수 있고, 생물체와 접촉 또는 흡착될 가능성이 높다. 생물체가 저서생물로 전혀 자연광에 노출될 확률이 없는 상황은 배제하더라도, 대부분 자연하천의 어류

Corresponding Author : Min-Kyeong Yeo, Department of Environmental Science & Engineering, Kyung Hee University, Gyeonggi 449-701, Korea
Phone: +82-31-201-2413
E-mail: bioclass@khu.ac.kr

와 같은 운동성이 좋은 생물들은 미세한 양의 TiO₂를 부착한 채로 자연광에 수시로 노출될 수 있다. 이렇게 미량의 TiO₂가 생물에 부착 또는 노출되었을 때 생물체에 나타나는 지속적인 영향에 관한 연구는 아직 없다.

따라서 본 연구에서는 TiO₂ 광반응 처리 이후 수질환경에 잔류하는 미량의 TiO₂가 수생생물의 발달과 성숙기 동안 미치는 영향을 알아보려 하였다.

실험조건은, TiO₂ 광반응 처리가 완료된 후 TiO₂ 코팅제를 회수하고 TiO₂소실량을 확인하였다. 미량의 TiO₂가 잔류하고 있는 물 환경에서 zebrafish의 배발생을 유도하였다. 이렇게 발생기에 잔류 TiO₂에 노출된 자어는 TiO₂영향이 없는 일반적인 물환경에서 사육하면서 28주 성숙기까지 지속적으로 조사하였다. 이를 위해 형태적 이상을 관찰하고, 티타니아 광반응으로 인해 생성된 과산화지질을 제거하는 것으로 알려진 항산화효소 중 catalase(CAT, EC 1.11.1.6)의 활성도 측정을 실시하여 잠재적인 위해성 여부를 확인하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. TiO₂ 코팅

TiO₂의 지지체는 직경 4.5 cm의 원형 스테인레스망을 이용하였다. 규격은 체눈의 크기가 149 μ m인 stainless steel mesh(#100)를 이용하였다. TiO₂담지는 Jo(1996)의 방법¹⁸⁾에 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 $^{\circ}$ C/5min로 2시간동안 온도범위 400 $^{\circ}$ C~800 $^{\circ}$ C에서 열처리 하여 사용하였다. 담지된 TiO₂의 정확한 양을 확인하기 위해 무게를 측정하였으며 수용액상의 실험환경에 노출된 후 손실된 TiO₂의 양도 무게를 측정하여 확인하였다(Table 1).

2.2. 비스페놀 A 농축과 분석

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

비스페놀 A(15 ppm)의 TiO₂광분해 과정에 사용한 UV lamp의 파장은 365nm(model UV-A, 6 W, 20 cm length x 1.5 cm diameter, Shinan Co., Korea)였으며, 50시간동안 처리하였다. 비스페놀 A의 광분해 결과를 UV-Vis spectrophotometer로 285nm 파장에서 확인한 결과 80시간에 이르는 시점에서 비스페놀 A가 완전히 제거됨을 확인하였다(Fig. 1).

2.3. 시험동물

시험동물은 본 실험실에서 사육되어진 7~8월령의 zebrafish(*Danio rerio*, wild-type)를 사용하였다. Zebrafish의 사육 조건과 발생단계의 형태적 관찰과 부화율 측정은 선행연구에서 제시한 방법에 따랐다^{19,20)}. 60 L의 유리수조에 탄소여과장치를 거친 물의 환경에서 사육하였으며, 수온은 28 \pm 1 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ C의 환경으로 배발생을 지연시킨 후 zebrafish용 embryo medium으로 수회 세척하였다. 배발생을 위한 물 환경은 zebrafish embryo medium을 조제하여 사용하였으며 pH는 7.0이었고, 130~150개의 배를300ml의 embryo medium에서 28.5 $^{\circ}$ C로 온도 보정하여 배발생시켰다.

2.4. 실험군 별 조건

실험군은 대조군/UV, TiO₂/UV군, 비스페놀A/

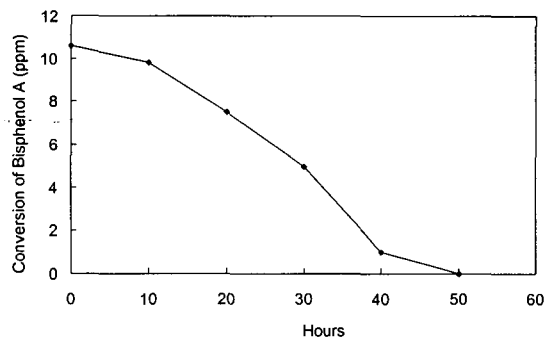


Fig. 1. Photodecomposition of Bisphenol A on TiO₂ under UV-irradiation.

Table 1. Amount of titanium dioxide remaining in water and sheets after UV irradiation for 50 h. The numbers of used sheets on each group were five

Group	Condition	Weight of stainless mesh, g	Before exposure	After exposure	Weight loss, g
			Deep coated TiO ₂ , g	TiO ₂ , g	
	TiO ₂	0.5205 \pm 0.0035	0.7440 \pm 0.0012	0.6092 \pm 0.0233	0.1348 \pm 0.0024
	Bisphenol A+TiO ₂	0.5146 \pm 0.0008	0.7388 \pm 0.0162	0.6052 \pm 0.0023	0.1336 \pm 0.0128

수용액에서 TiO_2 광분해법에 의한 비스페놀 A 분해과정이 zebrafish의 발생과 성숙기에 미치는 영향

TiO_2 /UV 군의 실험군으로 나누었다.

각 실험군의 코팅조건은 대조군/UV 군은 다른 물질이 담지되지 않은 같은 조건의 스테인레스망을, TiO_2 /UV군은 TiO_2 담지된 스테인레스망을 embryo medium에 처리하였으며, 비스페놀A/ TiO_2 /UV 군의 실험군은 비스페놀 A 농도(1.0 ppm)에 TiO_2 담지된 스테인레스망의 조건이었다.

이러한 실험군을 50시간 동안 UV조사(model UV-A, 6 W, 365nm, 20 cm length x 1.5 cm diameter, Shinan Co., Korea)하였다.

광분해 과정에 사용된 UV는 생물체에 위해성이 크므로 모든 실험군은 광분해 과정이 완료된 시점인 광원 조사 50시간 후에 사용된 UV광원을 제거하였으며, 코팅 된 스테인레스망도 제거한 상태에서 배를 넣고 발생단계를 관찰하였다.

2.5. 배 발생 단계의 관찰

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 Biomed 현미경으로 관찰하였다. 발생도중 죽은 배는 제거하였으며 50시간 경과 후 배 발달의 부화기(hatching period of embryogenesis)인 long-pec stage에 이른 배를 조사하여 부화율을 측정하였으며 부화율 측정시의 폭로 조건은 다음과 같다.

각 배 발생 단계의 관찰간격은 1, 3, 5, 10, 24, 48 시간으로 하였다. 배 발생 단계의 관찰을 위한 기준은 Kimmel등(1995)의 방법에 따랐다.

2.6. CAT의 활성화 측정

CAT의 활성화측정은 Goth(1991)의 방법²¹⁾을 응용하여 사용하였다. 각각의 실험 조건에서 부화된 자어를 1주부터 28주까지 성장단계에 따라 측정하였다. 1주의 자어와 5주의 치어, 그리고 성체에 이르는 28주의 성어의 무게를 측정 후 phosphate buffer (0.1 M, pH 7.3)와 함께 균질화시킨 후 4°C에서 9,000 g로 5분간 원심분리하여 상층액을 효소원으로 사용하였다. 각 시료의 효소원은 H_2O_2 기질과 37°C에서 1분간 반응시켰다. 이를 32.4 mmol/L의 ammonium molybdate를 첨가하여 반응을 정지시킨 후에 UV-Vis분광광도계(UV-1601PC, Shimadzu, Japan)를 이용하여 405nm에서CAT의 활성도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

TiO_2 와 UV 광분해 작용은 비스페놀 A 분해효과가 있었다(Fig. 1). 이는 수용액상의 에스트로젠성 화합물이 TiO_2 광분해 반응에 의해 분해된다는 보고

들과 같다^{22,23)}. 이처럼 비스페놀 A와 같은 환경호르몬을 TiO_2 광분해를 이용하여 분해처리하는 것은 TiO_2 광분해의 알려진 기능인 항균기능과 유기물제거 기능과 함께 새로운 음용수의 처리법으로 고려될 만한 특징이다. 기존의 염소처리법은 2차적으로 트리할로메탄(THM)과 같은 물질을 생성할 수 있는 점이 문제점으로 지적되어 왔으나 TiO_2 광분해는 이러한 문제점이 발생하지 않는다.

본 연구에서 광분해 과정 이후 물환경에서 배발생을 거친 결과 대조군이나 비스페놀 A를 TiO_2 광분해로 처리한 환경, 그리고 TiO_2 광분해과정만 진행된 환경모두에서 형태적 이상뿐 아니라 발생단계의 이상도 발견되지 않았다(Fig. 2). 대조군(Control/UV)보다 비스페놀 A를 TiO_2 /UV, 50시간 처리한 후 이 환경에서 발생과정을 거친 배와 같은 조건에서 비스페놀을 처리하지 않은 군의 발생이 수정 후 5시간 경과된 시점까지는 다소 빠르게 진행되었으나 수정 후 10시간 이후에는 세 군 모두 동일한 배발생의 진행을 보여 비스페놀 A에 관한 위해성이 나타나지 않았다.

이는 비스페놀 A가 50시간 동안의 TiO_2 광반응 이후에 모두 제거된 결과로 보이며(Fig. 1), TiO_2 광반응과정이 무해하다는 보고와 같다⁷⁾.

TiO_2 /UV 작용이 50시간 진행 된 후 배발생과정을 거친 군의 경우 수정 후 3시간 경과한 시점에 25-somite stage로 세군 중 가장 빠른 배발생의 진행이 시작되었지만 이 또한 수정 후 10시간 경과 이후부터는 다른 군과 비교하여 발생속도에 별다른 차이가 없었다. 이는 TiO_2 광분해 과정이 무해하다는 연구와 같은 결과이며, UV광원을 제거한 후 배발생 단계를 거쳤으므로 항균이 된 물 환경에서 발생이 진행된 것으로 볼 수 있다.

발생 초기 뿐 아니라 성장기, 성장 후까지인 장기간의 생물위해성 조사로 CAT의 활성화 측정에서(Fig. 2), 세 군 모두 발생 5주인 성장기까지는 CAT의 활성화도에 큰 차이는 없었다. 그러나 비스페놀 A/ TiO_2 /UV 군은 부화 후 5주 이상 생존하지 못했다. 특히 TiO_2 /UV 군도 성장기 이후에 CAT 활성이 TiO_2 에 노출이 안된 대조군/UV 군보다 50% 이상 떨어지는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 일반적으로 TiO_2 가 무해하다는 보고⁷⁾와는 다른 것이다. 이는 TiO_2 광반응 과정동안 공기의 공급은 H_2O_2 를 생성되게 하고 이렇게 생성된 H_2O_2 는 표면의 결정화를 촉진해서 성능을 좋게 하지만, H_2O_2 존재 시에 UV는 DNA에 손상을 가져올 수 있어서, 결과적으로 물환경에서 호기적 대사를 하는 생명체에는 위해가능성이 있다고 하겠다.

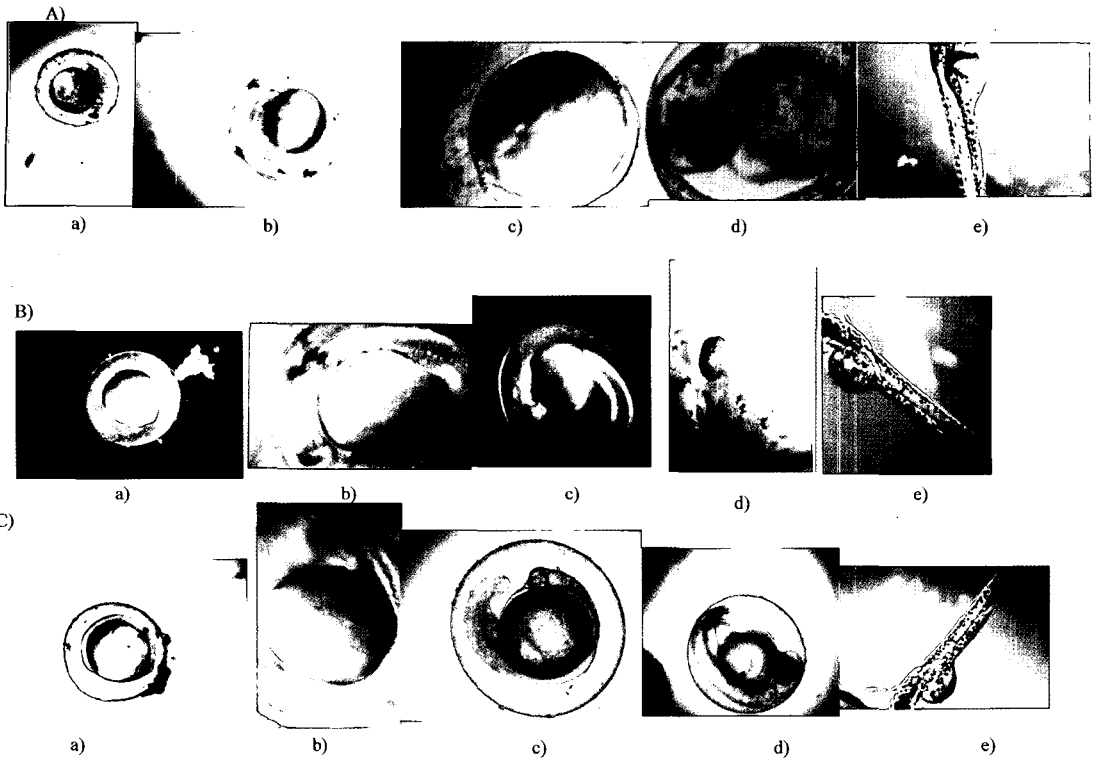


Fig. 2. Morphogenesis of zebrafish according to hpf after photocatalysis. A) zebrafish embryos in the control group/UV-irradiation at the following microscopy observation times: a) 1 hour post-fertilization (hpf): 8-cell stage, b) 3 hpf: 64-cell cleavage period stage, c) 5 hpf: shield stage, d) 10 hpf: The prime 12 stage, and e) 24~48 hpf: The prime 25 stag. B) Bisphenol A/TiO₂/UV-irradiation; a) 1 hpf: 50% epiboly stage, b) 3 hpf: 20-somite stage, c) 5 hpf: 25-somite stage, d) 10 hpf, The prime 12 stage, and e) 24-48 hpf: The prime 25 stage. C) TiO₂/UV-irradiation; a) 1 hpf: bud stage, b) 3 hpf: 25-somite stage, c) 5 hpf: The prime 5 stage, d) 10 hpf: The prime 12 stage, and e) 24-48 hpf: The prime 25 stage.

발생(1주)과 성장의 전반기(5주)에는 CAT 활성도가 큰 차이나 나타나지 않아 무해한 듯 보였으나 성체기(28주)에 이르러 CAT 활성도가 대조군에 비해 크게 떨어지는 결과를 보여 면역력 약화, 노화속도의 증가 등이 나타날 수 있을 것으로 사료된다.

또한 TiO₂분말은 암을 제거하는 효과가 있는 것으로 조사된 바 있다²⁴⁻²⁸). HeLa cell을 비롯하여, 누드마우스의 피부암세포실험까지 TiO₂자체가 암의 성장을 억제하는 효과를 나타내고, UV조사와 함께 한 경우 암을 제거하는 것으로 조사되었다. 문제는 암을 제거하는 TiO₂의 특성이 다른 정상 세포에도 손상을 준다는 것이다. 그 원인은 이 과정 중에 생성되는 과산화지질로 인해 박테리아가 살균되는 것과 작용이 같기 때문이다.

비스페놀A의 분해를 목적으로 TiO₂ 광분해는 효과가 있었다. 그러나 TiO₂가 모두 회수되지 않고 일부 자연하천으로 흘러든다면 생물에 붙어서 자연광

의 UV로 광분해반응이 일어날 수 있다고 하겠다.

물론 TiO₂는 반영구적인 광촉매 효과를 지니지는 못하므로 장기간의 광반응이 일어나지는 않을 것으로 생각되지만 TiO₂의 회수는 필수적이라 하겠다. 앞으로 TiO₂의 회수문제를 해결하여 비스페놀 A의 효과적인 처리방법으로의 보완, 연구가 필요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

수질환경에서 비스페놀 A(bisphenol A)를 분해하는 TiO₂광분해과정의 생물학적 안정성을 zebrafish(*Danio Rerio*, wild type)의 발생 후 1~28주에 이르는 발생, 성장 및 성숙기를 통해 알아보았다.

1) TiO₂와 UV 광분해과정은 비스페놀 A를 제거하는 효과가 있었다. 11ppm의 비스페놀 A를 50시간 광분해 처리한 결과 대부분 제거되는 결과를 보였다.

수용액에서 TiO_2 광분해법에 의한 비스페놀 A 분해과정이 zebrafish의 발생과 성숙기에 미치는 영향

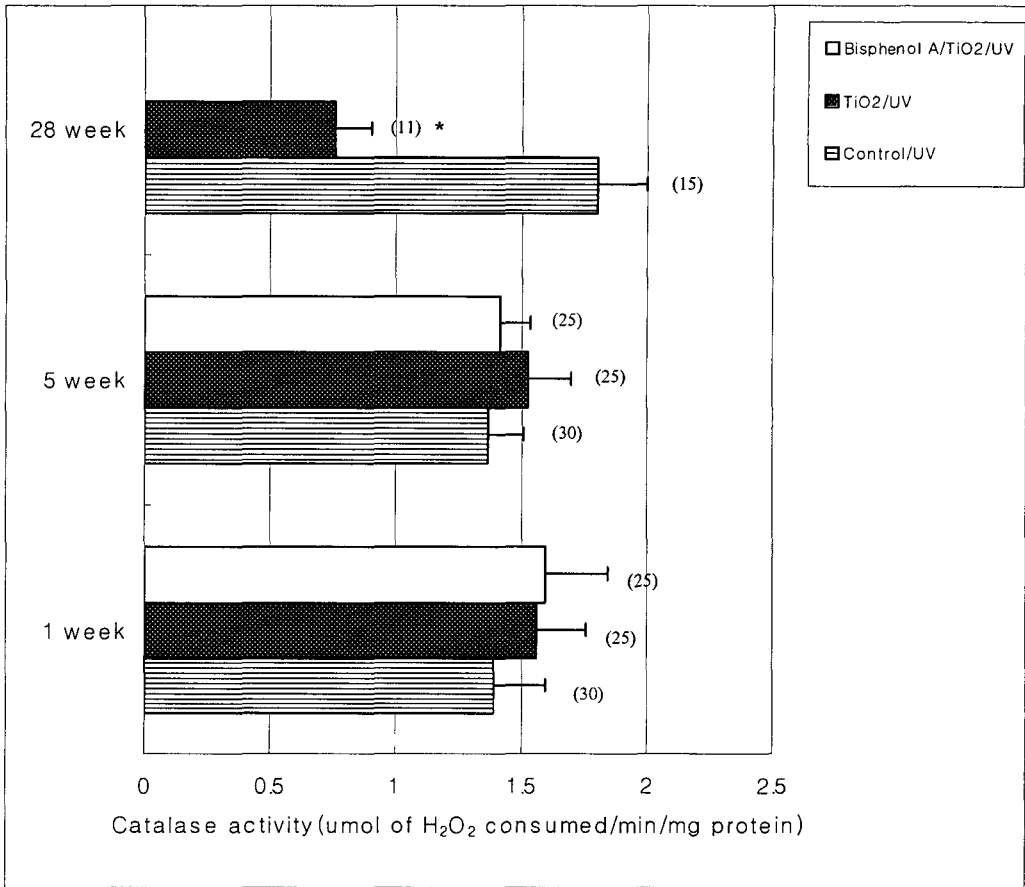


Fig. 3. The effect of TiO_2 photocatalytic reactions on the catalase activities in the development(1 week), growth(5 week) and adult stage(28 week) of zebrafish. The numbers of animals are shown in parenthesis. Values are given as mean \pm SD. * $P < 0.001$ control/UV versus TiO_2 /UV irradiation group.

2) TiO_2 광분해 환경에서 부화된 자어의 경우 배 발생 초기(부화 직후부터 48시간 까지)와 성장초기 단계(배발생 후 1주), 성장기(배발생 후 5주), 성체 시기(배발생 후 28주)에 형태적인 이상을 보이지 않았다.

3) 그러나 항산화효소인 catalase 의 활성도는 부화 후 1, 5주에는 대조군에 비해 TiO_2 /UV 처리군과 비스페놀 A/ TiO_2 /UV 처리군에서 별다른 차이가 나타나지 않았다. 그러나 비스페놀 A를 TiO_2 /UV의 광분해 과정을 통해 제거한 물환경에서 발생기를 거친 군(bisphenol A/ TiO_2 /UV)은 5주 이상 생존하지 못했다. 특히, 생식이 가능한 28주의 성체기에서 TiO_2 /UV군이 대조군/UV군에 비해 항산화효소인 catalase의 활성도가 절반 이하로 떨어져 위해성이 있는 것으로 나타났다.

References

- 1) Staples, C. A., P. B. Dorn, G. M. Klecka, S. T. O'Block, D. R. Branson and L. R. Harris, 1998, A review of the environmental fate, effects and exposures of Bisphenol. A, *Chemosphere*, 36, 2149-2173.
- 2) Haishima, Y., Y. Hayashi, T. Yagami and A. Nakamura, 2001, Elution of bisphenol-A from emodialyzers consisting of polycarbonate and polysulfone resins, *J. Biomed. Mater. Res.*, 58 (2), 209-215.
- 3) Watanabe, N., S. Horikoshi, H. Kawabe, Y. Sugie, J. Zhao and H. Hidaka, 2003, Photodegradation mechanism for Bisphenol A at the TiO_2 /H₂O interfaces, *Chemosphere*, 52, 851-859.

- 4) Horikoshi, S., A. Tokunaga, H. Hidaka and N. Serpone, 2004, Environmental remediation by an integrated microwave/UV illumination method: VII. Thermal/non-thermal effects in the microwave-assisted photocatalyzed mineralization of Bisphenol-A, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 162, 33-40.
- 5) Fukahori, S., H. Ichiura, T. Kitaoka and H. Tanaka, 2003, Photocatalytic decomposition of Bisphenol A in water using composite TiO₂-Zeolite sheets prepared by a paper making technique, *Environ. Sci. Technol.*, 1048-1050.
- 6) Chiang, K., T. M. Kim, L. Tsen and C. C. Lee, 2004, Photocatalytic degradation and mineralization of bisphenol A by TiO₂ and platinized TiO₂, *Applied Catalysis A: General*, 261, 225-237.
- 7) Fujishima, A., T. N. Rao and D. A. Tryk, 2000, Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C.*, (1), 1-21.
- 8) Fujishima, A., J. Ohtsuki, T. Yamashita and S. Hayakawa, 1986, Behavior of tumor cells on photoexcited semiconductor surface, *Photomed. Photobiol.*, 8, 45-46.
- 9) Matsunaga, T., R. Tomoda, T. Nakajima and H. Wake, 1985, Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders, *FEMS Microbiol. Lett.*, 29, 211-214.
- 10) Saito, T., T. Iwase, J. Horie and T. Morioka, 1992, Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO₂ on mutants streptococci, *J. Photochem. Photobiol.*, B14, 369-379.
- 11) Zheng, H., P. C. Maness, D. M. Blake, E. J. Wolfrum, S. L. Smolinski and W. A. Jacoby, 2000, Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol.*, A130, 163-170.
- 12) Dunlop, P. S. M., J. A. Byrne, N. Manga and B. R. Eggins, 2002, The photocatalytic removal of bacterial pollutants from drinking water, *J. Photochem. Photobiol.*, A148, 355-363.
- 13) Dunlop, P. S. M., J. A. Byrne, N. Manga and B. R. Eggins, 2002, The photocatalytic removal of bacterial pollutants from drinking water, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 148, 355-363.
- 14) Kim, H. Y., I. H. Cho, W. H. Yang, M. H. Kim and H. K. Lee, 2000, A study on the removal of Ag(I) in water using TiO₂ photocatalysis, *Korean J. Sanitation*, 15(2), 58-64.
- 15) Seok, S. I., M. S. Kim, T. S. Suh, C. H. Kwak and H. J. Kim, 1999, The Formation of titania sol in a neutral aquatic solution, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 36(11), 1178-1182.
- 16) Lee, J. M., M. S. Kim, B. Hwang, W. Bae and B. W. Kim, 2003, Photodegradation of acid red 114 dissolved using a photo-Fenton process with TiO₂. *Dyes Pigments*, 56, 59-67.
- 17) Nakashima, T., Y. Ohko, D. A. Tryk and A. Fujishima, 2002, Decomposition of endocrine-disrupting chemicals in water by use of TiO₂ photocatalysts immobilized on polytetrafluoroethylene mesh sheets, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 151, 207-212.
- 18) Jo, Y. M., 1996, Characterisation and utilization of waste fly ash as hot gas cleaning filter, *Univ. of New South Walse, Ph. D.*, pp.71-72.
- 19) Yeo, M. K., 2003, Effects of bisphenol A and nonylphenol on zebrafish embryogenesis, *Kor. J. Env. Hlth.*, 29(5), 1-9.
- 20) Yeo, M. K. and E. J. Cho, 2004, Effects of TiO₂ photodegradation on leaching from epoxy resin chemical in water and biological toxicity, *J. Environ. Toxicol.*, 19(3), 271-278.
- 21) Goth, L., 1991, A simple method for determination of serum catalase activity and revision of reference range, *Clin. Chim. Acta.*, 196, 143-152.
- 22) Taisen, I., H. Watanabe and K. Yoshinao, 2001, Developmental Effects of Estrogenic agents on mice, fish and frogs, A mini-Review, *Hormones and Behavior*, 40, 248-251.
- 23) Kubota, Y., C. Niwa, T. Ohnuma, T. Nakajima, T. Iguchi, K. Hashimoto, T. Watabe and A. Fujishima, 1999, Decomposition of estradiol by TiO₂ Photocatalysis, *Light Technol. Front.*, Nov. 26.
- 24) Fujishima, A., J. Ohtsuki, T. Yamashita and S. Hayakawa, 1986, Behavior of tumor cells on photoexcited semiconductor surface, *Photomed. Photobiol.* 8, 45-46.
- 25) Cai, R., K. Hashimoto, K. Itoh, Y. Kubota and

수용액에서 TiO_2 광분해법에 의한 비스페놀 A 분해과정이 zebrafish의 발생과 성숙기에 미치는 영향

- A. Fujishima, 1991, Photokilling of malignant cells with ultra-fine TiO_2 powder, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64, 1268-1273.
- 26) Cai, R., K. Hashimoto, Y. Kubota and A. Fujishima, 1992, Increment of photocatalytic killing of cancer cells using TiO_2 with the aid of superoxide dismutase, *Chem. Lett.*, 427-430.
- 27) Cai, R., H. Sakai, K. Hashimoto, Y. Kubota and A. Fujishima, 1992, Phagocytosis of titanium dioxide particles chemically modified by hematoporphyrin, *Denki Kagaku*, 60, 314-321.
- 28) Sakai, H., R. Baba, K. Hashimoto, Y. Kubota, and A. Fujishima, 1995, Selective killing of a single cancerous T24 cell with TiO_2 semi-conducting microelectrode under irradiation, *Chem. Lett.*, 185-186.