

방오도료(TBT, Sea-nine, Cu-pyrithione과 Zn-pyrithione)의 조피볼락 *Sebastes schlegeli*과 단각류 *Monocorophium acherusicum*에 대한 급성독성 비교

박진호¹ · 이규태¹ · 이정석^{1,†} · 한경남²
¹(주)네오엔비즈 환경안전연구소, ²인하대학교 해양학과

Acute toxicity of antifouling agents(TBT, Sea-nine, Cu-pyrithione and Zn-pyrithione) to rockfish *Sebastes schlegeli* and amphipod *Monocorophium acherusicum*

Kun-Ho Park¹, Kyu-Tae Lee¹, Jung-Suk Lee^{1,†} and Kyung-Nam Han²

¹Institute of Environmental Protection and Safety, NeoEnBiz Co., Byeoksan Digital Valley II(Rm 904),
481-10, Gasan-dong, Geumcheon-gu, Seoul 153-483, Korea

²Department of Oceanography, Inha University, Incheon 402-751, Korea

요 약

본 연구에서는 우리나라 연안의 대표적인 저서단각류인 *Monocorophium acherusicum*과 대표적인 어류인 조피볼락 *Sebastes schlegeli*에 대한 TBT와 여러 대체 방오도료(antifouling agent)의 급성독성영향을 평가하였다. 과거에는 방오도료로서 tributyltin(TBT)이 광범위하게 이용되어 왔으나, TBT는 매우 미량의 농도에서도 다양한 생물학적 저해영향을 일으키는 것이 알려져 이를 대체하기 위한 여러 화학물질들이 개발되어 왔다. 이 중에서 Sea-Nine 211, Cu-pyrithione, 그리고 Zn-pyrithione 등은 최근에 널리 이용되는 방오도료이다. 하지만 아직까지 이들 물질에 의해 국내 연안의 생물과 생태계가 어떤 저해 영향을 받을 수 있는지에 대한 충분한 연구는 부족하다. 실험결과 개별 화학물질의 독성영향은 농도와 노출시간에 비례하여 증가하였다. 물질별로 비교해보면, Cu-pyrithione는 조피볼락에 대한 96시간 반수치사농도(LC50)가 $56 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 으로 독성영향이 가장 큰 것으로 나타났고, TBT($73 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$; 96-h LC50), Sea-Nine ($184 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$), Zn-pyrithione($1707 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)의 순으로 독성영향이 감소하였고, 단각류에 대해서는 TBT($26 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)가 가장 독성영향이 크고, 이어 Sea-Nine($49 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$), Cu-pyrithione($119 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$), Zn-pyrithione($334 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)의 순으로 영향이 감소하였다. 이와 같은 물질별, 생물별 급성독성영향에 대한 평가결과는 향후 이들 물질의 생태계위해성을 평가하기 위한 기초자료로서 활용되어질 수 있으나, 향후 보다 다양한 생물에 대해 급만성 독성영향을 평가하는 연구가 필요하다.

Abstract – Since the usage of tributyltin(TBT) has been banned, many chemicals including Sea-Nine 211, Cu-pyrithione, and Zn-pyrithione were developed to use as antifouling agents for ships and coastal structures. However, the toxicity of these antifouling chemicals have not been systematically evaluated in ecotoxicological and biological studies. In this study, we investigated the effect of four antifouling substances on survival of estuarine rockfish, *Sebastes schlegeli* and amphipod, *Monocorophium acherusicum*. Survival of *S. schlegeli* and *M. acherusicum* during the 96-h exposure period were used to estimate the median lethal concentrations(LC50s) of test chemicals for each test species. Among antifouling agents, Cu-pyrithione($56 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$; 96-h LC50) was most toxic to *S. schlegeli*, followed by TBT($73 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$), Sea-Nine($184 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) and Zn-pyrithione($1707 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$), while TBT($26 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) was most toxic to *M. acherusicum* followed by Sea-Nine($49 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$), Cu-pyrithione($119 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) and Zn-pyrithione($334 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$). Effect concentrations of the antifouling chemicals estimated in this study can be used when assessing the potential risks of these substances, of which usage is increasing in the coastal environment.

Keywords: Antifouling Agent(방오도료), Toxicity(독성), *Monocorophium acherusicum*(국내산 단각류), *Sebastes schlegeli*(조피볼락)

[†]Corresponding author: bioassay@paran.com

1. 서 론

방오도료(antifouling substance) 중에서 지난 수십 년간 전 세계적으로 가장 많이 사용되어온 물질중에는 tributyltin(TBT)이 있다(Jacobson and Willingham[2000]; Ohji *et al.*[2002]; Fernandez-Alba *et al.*[2002]). 이는 TBT가 매우 뛰어난 부착방지 효과와 광합성 저해 능력, 부착동물의 유생 성장 저해와 생식독성을 갖고 있기 때문이다(Bryan *et al.*[1986]; Gibbs *et al.*[1988]; Bryan and Gibbs[1991]; Huggett *et al.*[1992]). 그런데 TBT는 확산을 통하여 주위 비표적 생물(non-target organism)에 악영향을 초래하여 생물의 부착방지 효과뿐만 아니라 주변 환경과 생태계에도 위해를 초래할 수 있음이 연구를 통해 밝혀져 왔다(Alzieu[1996]; Madoka *et al.*[2002]). TBT는 생물체 내부의 호르몬 균형을 깨뜨리는 내분비계 장애물질(endocrine disrupter)로서 기능하여 연체동물 암컷의 수컷화를 통한 임포섹스(imposex) 현상을 유발하는 것으로 알려져왔다(Strand and Asmund[2003]; Van Wezel and Van Vlaardingen [2004]). 특히 이러한 현상들은 해수 속의 TBT 농도가 $1 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ 이하에 해당할 정도로 매우 낮은 경우에도 유발되기 때문에(Mathiessen and Gibbs[1998]) 최근까지 사회적인 문제로 다루어지고 있다.

1982년 프랑스가 소형 선박에 대한 TBT 사용을 금지한 것을 시작으로 1990년대 초반까지 대부분의 선진국에서는 25 m 이하 소형선박에서의 TBT 사용을 금지하였고(Huggett *et al.*[1992]), 또한 국제해사기구(International Maritime Organisation, IMO)에서는 2003년까지 모든 선박에서의 TBT 사용 금지를 결정하였다. 그런데, 선박의 밑면에 부착생물이 부착 성장할 경우 선체표면이 거칠어져 연료소모가 증가하는데 TBT가 포함된 방오도료를 사용할 경우에는 일년에 720만 톤의 연료 절감효과를 기대할 수 있고(Bennett[1996]), 5.7억 달러(US \$)의 경비를 절약할 수 있는 것으로 보고 된바 있다(Rouhi[1998]). 따라서 이러한 TBT의 경제적인 효과는 TBT 사용이 전면적으로 금지된 현재, 새로운 성분의 방오도료 개발이라는 새로운 사회적인 요구를 창출하였고, 이에 수반하여 다양한 성분의 TBT 대체 방오도료가 연구 개발되고 있다. 이 중 Sea-Nine 211(Rohm and Haas Company)은 상용화 되고 있는 대표적인 TBT 대체 방오도료 중 하나이며, 그 외에도 Zn-Pyrithione 과 Cu-Pyrithione 등이 관심있게 연구 개발되고 있는 대표적인 성분 물질이다. 그런데, 이들 물질이 독성 정도가 명확하게 밝혀지지 않은 상태에서 사용될 경우에는 이차적인 사회문제로 발전할 가능성이 있기 때문에 이들 물질의 독성에 대한 연구가 우선적으로 요구되고 있는 실정이다.

조피볼락(estuarine rockfish, *Sebastes schlegeli*)은 우리나라 국민들이 가장 빈번하게 섭취하는 어종 중의 하나로서, 독성과 생체 잔류성을 가지고 있는 오염물질에 노출되었을 경우 독성 오염물질이 인간에게 유입되어 위해를 초래시킬 가능성이 매우 큰 어종이다. 또한 저서단각류(benthic amphipod) *Monocorophium acherusicum*는 해양 어류의 먹이가 되는 중요한 생물 중의 하나

로서, 오염물질의 대표적인 오염경로 중의 하나인 해양 퇴적물에 서식하므로 오염된 퇴적물에 의한 영향을 쉽게 받을 수 있는 해양 생물이다.

이에 본 연구에서는 우리나라 대표적인 해양어류인 조피볼락과, 어류의 주요 먹이로서 생태계의 오염물질 농축에 주요한 역할을 담당할 가능성이 큰 단각류를 대상으로 TBT 및 TBT 대체 방오도료 성분물질로서 수요가 증가하고 있는 세 종의 물질(Sea-Nine 211, Cu-Pyrithione, Zn-Pyrithione)에 대한 급성독성을 비교 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험 대상오염물질

본 연구에서 실험에 이용한 화학물질은 TBT, Sea-Nine 211, Cu-Pyrithione, 그리고 Zn-Pyrithione.으로 각각 tributyltin chloride (Sigma®), 4,5-dichloro-2-n-octyl-3(2H) isothiazolone(Rohm and Haas Company, USA), 2-mercaptopyridine N-oxide copper salt(Hayashi Pure Chemical Industries, Ltd, Japan) 그리고 2-mercaptopyridine N-oxide zinc salt(Tokyo Kasei Kogyo Ltd, Japan)을 이용하였다. 각 물질별로 $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 의 표준 용액을 메탄올을 용매로 하여 제조한 다음 해수 오염에 이용하였다.

2.2 해수

해수는 충청남도 태안군 인하대학교 해양연구소 근해에서 채수한 자연 해수(32 psu)를 이용하였는데 GF/F로 입자상 물질을 제거한 후 실험에 활용하였다.

2.3 실험동물

조피볼락 *S. schlegeli*는 인하대학교 해양연구소에서 배양된 치어 즉, 자연산 친어로부터 얻어진 수정란을 인공 부화시킨 일령 60일 및 전장 3 cm 크기의 개체를 이용하였다. 조피볼락의 배양 방법으로는 부화된 자어를 3톤 FRP 수조에서 수온 20°C , $300 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 의 폭기와 0.5회전/일의 환수조건으로, 알테미아를 굵이하여 사육하였다. 또한 저서단각류 *M. acherusicum*은 인천 영종도 퇴적물에서 채집한 후 수온 20°C , 염도 30 psu 조건 하에서 자체 배양한 일령 7일 이내의 어린 개체만을 선별하여 본 연구에 이용하였다.

2.4 실험방법

조피볼락 치어 및 단각류에 대한 네 종의 방오도료 물질의 4일 간의 급성독성 실험을 수행하였다. 이때 급성독성 연구에 적용된 각 대상오염물질의 농도는 실험종과 물질의 종류에 따라 4-9개 시험구로 달리하였다(Table 1). 실험용기는 조피볼락의 경우 3 리터 유리 비이커를 이용하였고, 단각류의 경우 1 리터 유리 비이커를 이용하였다. 해수는 여과 해수에 증류수를 첨가하여 제조한 염도 30 psu의 해수를 사용하였고, 96 시간동안 정수교환방식(static renewal test)으로 일일 일회 90%씩 교환하였다. 본 급성독성 연

Table 1. Tested concentrations and 96-h median lethal concentration (LC50) of TBT, Sea-nine 211, Cu-pyrithione and Zn-pyrithione used in the toxicity tests using rockfish *Sebastes schlegelii* and amphipod *Monocorophium acherusicum*.

	Tested Concentration	96-h LC50
(Unit: $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)		
TBT		
<i>S. schlegelii</i>	0, 10, 30, 50, 75, 100, 300, 1000	73.3
<i>M. acherusicum</i>	0, 1, 3, 10, 30, 100	26.3
Sea-nine 211		
<i>S. schlegelii</i>	0, 10, 100, 130, 170, 200, 300, 1000, 3000, 10000	184
<i>M. acherusicum</i>	0, 3, 10, 30, 100, 300	48.8
Cu-pyrithione		
<i>S. schlegelii</i>	0, 10, 30, 50, 75, 100	55.6
<i>M. acherusicum</i>	0, 3, 10, 30, 100, 300	119
Zn-pyrithione		
<i>S. schlegelii</i>	0, 10, 100, 300, 1000, 1700, 2300, 3000, 10000	1707
<i>M. acherusicum</i>	0, 100, 300, 1000, 3000	334

구의 실험 반복수는 3 회씩으로 구성하였고, 각 반복수에서 수행되는 실험생물의 개체수는 10 마리씩으로 일치 시켰다. 시험수의 온도는 20 ± 1 °C, 염분은 30 ± 0.2 psu로 유지하였다. 실험 해수의 폭기(aeration)와 먹이투여는 조피볼락의 경우 실험종료시점까지 계속적으로 유지하였으나 단각류의 경우 폭기로 인한 스트레스와 비 폭기 상태에서의 먹이투여에 따른 수질유지를 고려하여 노출 기간 동안 정지시켰다. 다만, 조피볼락의 먹이투여에 있어 먹이에 의한 대량오염물질 흡착에 따른 요인을 최대한 제거하기 위하여 해수 교환 1시간 전에 먹이를 투여한 후 해수 교환시 조피볼락의 배설물까지 충분히 제거하였다. 각 실험생물의 관찰은 사망 개체 여부를 중심으로 수행하였는데, 조피볼락은 96 시간 노출 종료시점까지 6 시간 간격으로, 단각류는 24 시간 간격으로 수행하였다.

2.5 통계처리

대조구와 실험구간의 유의성 검정은 t-test with Bonferroni adjustment를 이용하여 수행하였다($\alpha=0.05$). 그리고 본 연구에서는 대량오염물질의 대상생물 급성 독성 정도를 예측하고 관리하는 데 활용할 수 있는 자료로서 x% 치사농도(LCx)를 계산하였으며, 이때 LCx 계산은 linear interpolation method를 이용하였다. 모든 통계적 분석 절차는 U.S. EPA[1994]를 따랐다.

3. 결 과

3.1 조피볼락 급성노출

네 종류의 방오도료 노출에 의한 조피볼락 생존율은 Fig. 1에 제시되었다. 설정 농도 조건(10-1000 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)에서의 TBT 노출 결

과, 조피볼락은 50 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 농도 이하로 노출될 때 96 시간 까지 90% 이상 생존하는 것으로 나타난 반면, 100 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 농도 이상으로 노출될 경우 6 시간 이내에 모두 사망하는 것으로 나타났다. 그러나 75 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 농도로 유지될 경우에는 노출 시간이 경과됨에 따라 생존율이 서서히 감소하여 96 시간 경과시점에서의 생존율은 50%에 이르는 것으로 나타났다.

Sea-Nine 211에 노출된 조피볼락은 170 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 이하 농도로 노출될 때 96 시간까지 100% 생존하는 것으로 나타났으나, 200 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 이상으로 노출된 경우에는 30 시간 이내에 모두 사망하는 것으로 나타났다.

Cu-pyrithione 노출에 의한 조피볼락 생존율은 50 ppb 이하 농도 조건의 경우 대조구와 비교하여 96 시간까지 최고 15%의 차이가 나타났으나 통계적으로 유의하지 않았고($p>0.05$), 75 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 농도조건에서는 노출 후 18 시간부터, 100 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 조건에서는 노출 후 6 시간부터 통계적으로 차이가 나타났다($p<0.05$).

Zn-pyrithione 노출 결과 조피볼락은 96 시간 노출 시점까지 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 이하 농도에서 90% 이상의 높은 생존율이 나타났고 1700 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 농도 조건에서 60%의 생존율이 나타났으나 통계적으로 대조구와 비교하여 유의하지 않은 수준이었다. 그러나 2,300 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 이상의 노출 농도 조건에서는 12 시간 노출 시점부터 대조구와 비교하여 유의한 생존율의 차이가 나타났고 노출 후 36 시간 이내에 모든 개체가 사망하였다.

3.2 단각류 급성노출

방오도료에 노출된 단각류의 노출시간 및 농도에 따른 생존율 변화는 Fig. 2와 같다. TBT 10 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 이하 농도에 노출된 단각류는 노출 후 96 시간까지 95% 이상 생존하는 것으로 나타난 반면, 30 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 에 노출된 단각류는 24 시간 이후 서서히 생존율이 감소하여 96 시간 시점에서 40%만이 생존하였고, 100 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 에 노출된 경우 노출 후 24 시간부터 대조구와 비교하여 통계적인 차이가 나타났으며 72 시간 이내에 모두 사망하였다.

Sea-Nine 211 노출 실험 결과 단각류는 10 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 이하로 노출된 경우 96 시간까지 95% 이상 생존하였고, 30 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 에 노출된 경우 96 시간 노출시점에서의 생존율이 65%였으나 대조구와 비교하여 통계적인 차이가 나타나지 않았다($p>0.05$). 100 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 에 노출된 단각류는 96 시간 노출 시점까지 20%만이 생존하였고, 300 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 에 노출된 경우에는 72 시간 이내에 모두 사망하였다.

Cu-pyrithione을 노출 시킨 결과 10 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 이하 농도에서는 노출 후 96 시간까지 생존율이 90%이상으로 대조구의 생존율과 차이가 없었고, 96시간 노출시 30 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 에서의 생존율은 70%였지만 대조구와 통계적인 유의한 차이는 없었다. 유의한 차이는 100 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 이상의 농도에서만 관찰되었다.

Zn-pyrithione에 대한 노출 실험 결과 100 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 이하로 노출된 단각류는 노출 후 96 시간까지 90% 이상 생존하는 것으로 나타났으나($p>0.05$), 300 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 에 노출된 개체들의 생존율은 96 시간 노출이후 약 50%로 감소하였고, 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 이상의 농도에서는

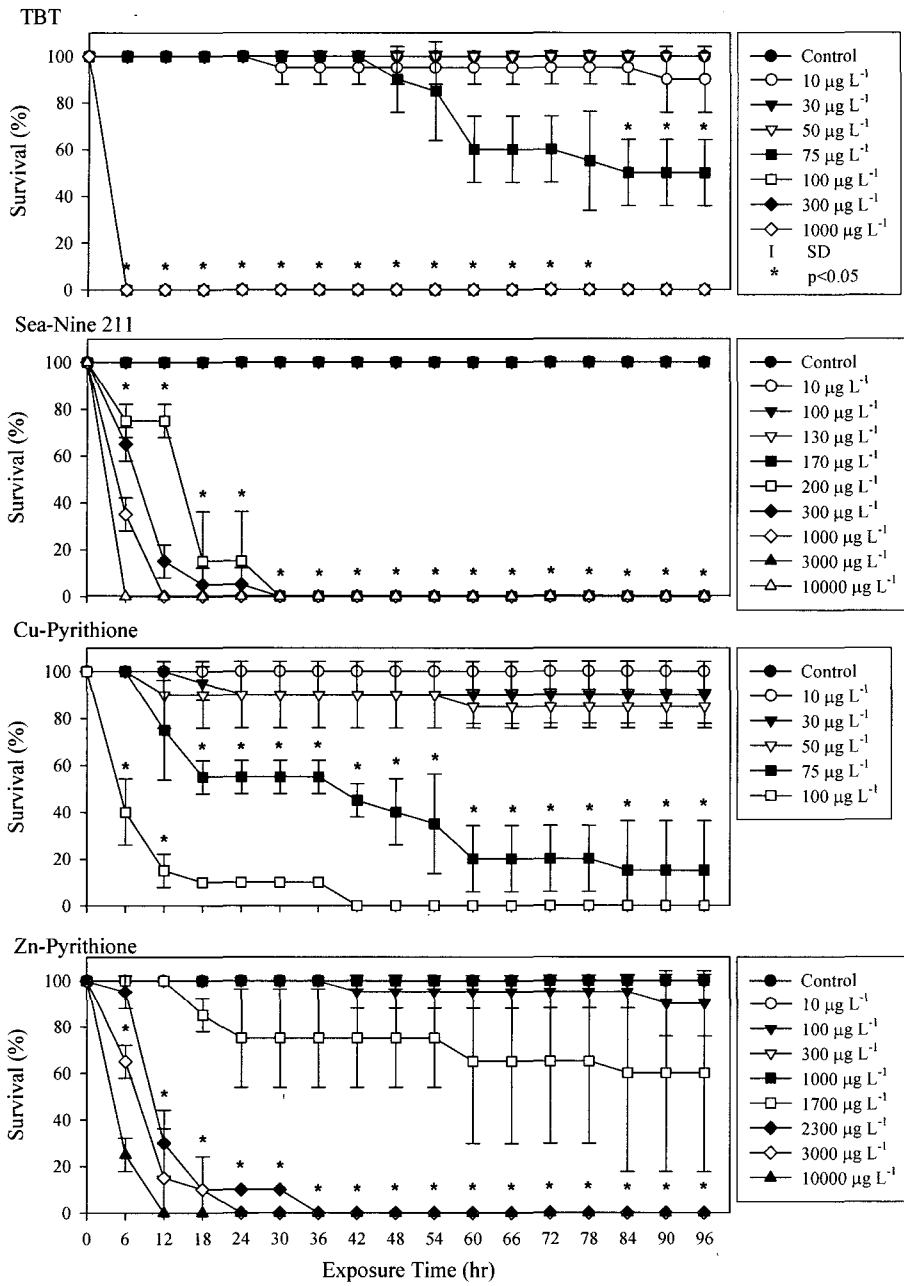


Fig. 1. Survival rates (%) of rockfish *Sebastes schlegeli* exposed to concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$) of TBT, Sea-nine, Cu-pyrithione and Zn-pyrithione for 96 hours.

노출 후 72 시간 이내에 모두 사망하는 결과가 나타났다.

3.3 치사 농도(LCx)

네 종류의 방오도로 물질에 대한 조피볼락과 단각류의 독성시험 결과에 근거하여 대표적인 급성독성평가 결과인 96 시간 반수 치사농도(96-hour median lethal concentration, 96-h LC50)를 계산한 결과, 조피볼락의 96-h LC50은 Cu-pyrithione이 $55.56 \mu\text{g L}^{-1}$ 으로 가장 낮게 나타났고, TBT($73.3 \mu\text{g L}^{-1}$), Sea-Nine 211($184 \mu\text{g L}^{-1}$), Zn-pyrithione($1707 \mu\text{g L}^{-1}$)의 순으로 증가하였다. 하지만, 단각류의 96-h LC50은 TBT가 가장 낮은 것으로 평가되었고($26.3 \mu\text{g L}^{-1}$), 이후 Sea-Nine 211($48.8 \mu\text{g L}^{-1}$), Cu-pyrithione($119 \mu\text{g L}^{-1}$), Zn-pyrithione

($334 \mu\text{g L}^{-1}$)의 순으로 증가하였다. Cu-pyrithione의 경우 조피볼락의 96-h LC50이 단각류에 비해 더 낮게 나타났지만, 다른 세 물질은 모두 단각류의 96-h LC50이 조피볼락보다 더 낮은 것으로 나타났다.

조피볼락에 대한 노출 시간 경과에 따른 치사 농도(LCx)를 평가한 Fig. 3에 근거할 때, TBT는 48 시간 노출 시점까지 일정한 치사 농도를 유지하다가 48-60 시간 사이에서 치사 농도가 감소한 후 이 후부터 다시 비교적 안정하게 유지되는 것으로 평가되었다. 그런 반면, Cu-Pyrithione은 60 시간 노출 시점까지 치사 농도가 계속적으로 감소하다가 이 후부터 안정하게 유지되는 양상을 나타내었고, Sea-Nine 211과 Zn-Pyrithione은 약 24-30 시간 노

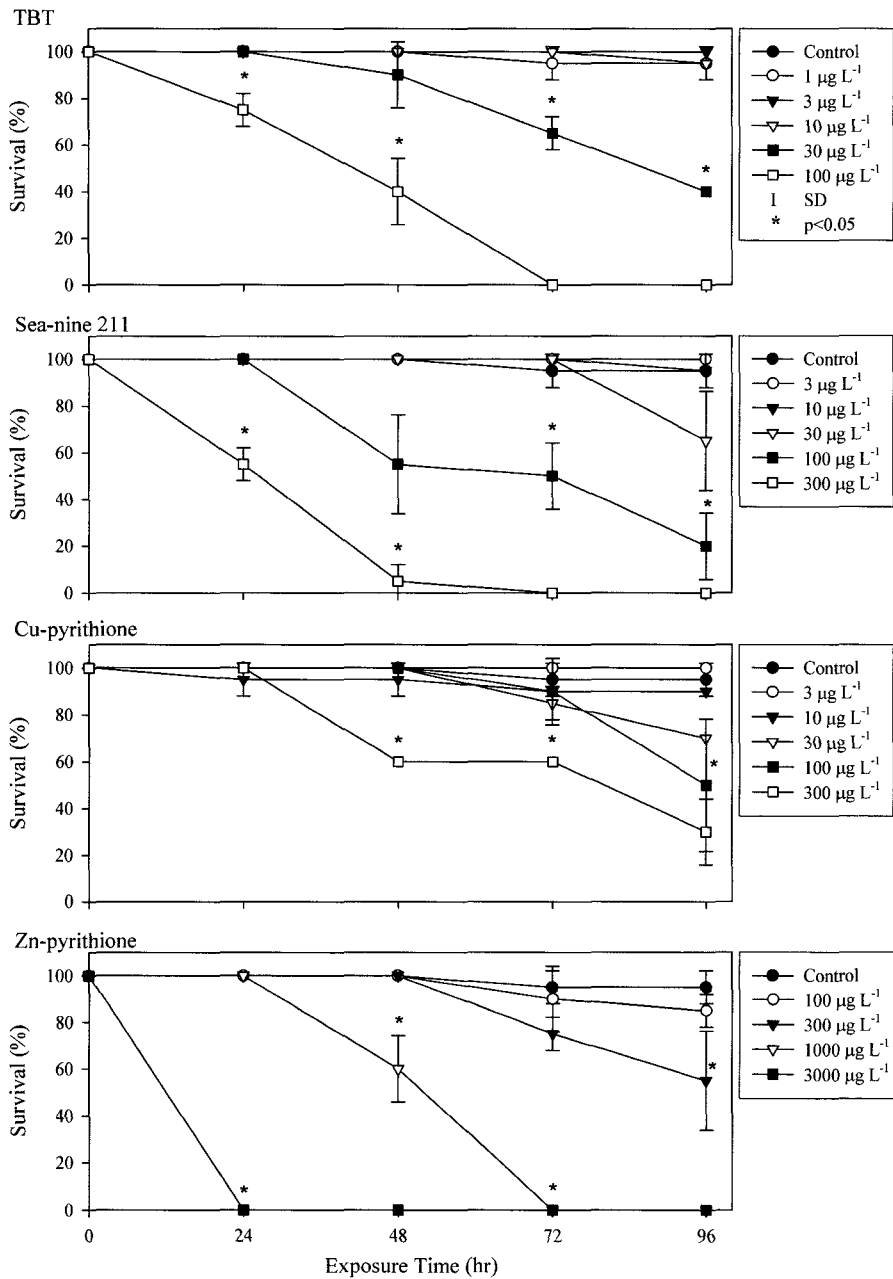


Fig. 2. Survival rates (%) of amphipod *Monocorophium acherusicum* exposed to concentrations of TBT, Sea-nine, Cu-pyrithione and Zn-pyrithione for 96 hours.

출 경과시점까지 급격한 치사 농도의 감소 현상이 나타나다가 이 후부터 안정하게 유지되었다.

반면, 단각류는 네 종류의 방오도료 물질 모두에 대해 노출 시간이 경과함에 따라 치사 농도가 계속적으로 감소하는 것으로 나타났다(Fig. 4).

4. 고 찰

네 종류의 대상오염물질에 대한 96시간 노출 실험결과 조피볼락은 생존과 사망을 결정하는 노출 농도의 폭이 매우 조밀한 것으로 평가되었다(Fig. 1). 특히, TBT는 설정 농도범위인 10-1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ 중 50-100 $\mu\text{g L}^{-1}$ 에 이르는 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ 의 농도 차이만으로 초

기 6시간부터 96 시간까지 100%의 생존율 차이가 나타났으며, Sea-Nine 211 역시 설정농도 범위인 10-10,000 $\mu\text{g L}^{-1}$ 중 170-200 $\mu\text{g L}^{-1}$ 사이에서 30 시간 이후 100%의 생존율 차이가 나타났다. 그 외에 다른 대상오염물질의 경우에도 정도의 차이는 있으나 비교적 조밀한 농도차이로 인해 극단적인 생존율의 차이가 발생하는 것으로 평가되었다. 이러한 본 연구의 결과는 조피볼락이 대상 오염물질에 노출 되었을 때 독성오염물질의 침투를 방어할 수 있는 시스템(defense system)의 한계 농도(threshold)를 초과한 시점에서 급격한 호흡계의 손상이 유발되었기 때문일 가능성이 큰 것으로 추정된다. Aremouch *et al.*[1999]에 의하면 TBT 대체물질로 개발된 Mexel 432를 갖 태어난 잉어(common carp, *Cyprinus carpio*)에 노출 시켰을 때 노출 후 4-5일 사이에 극단적인 생존율

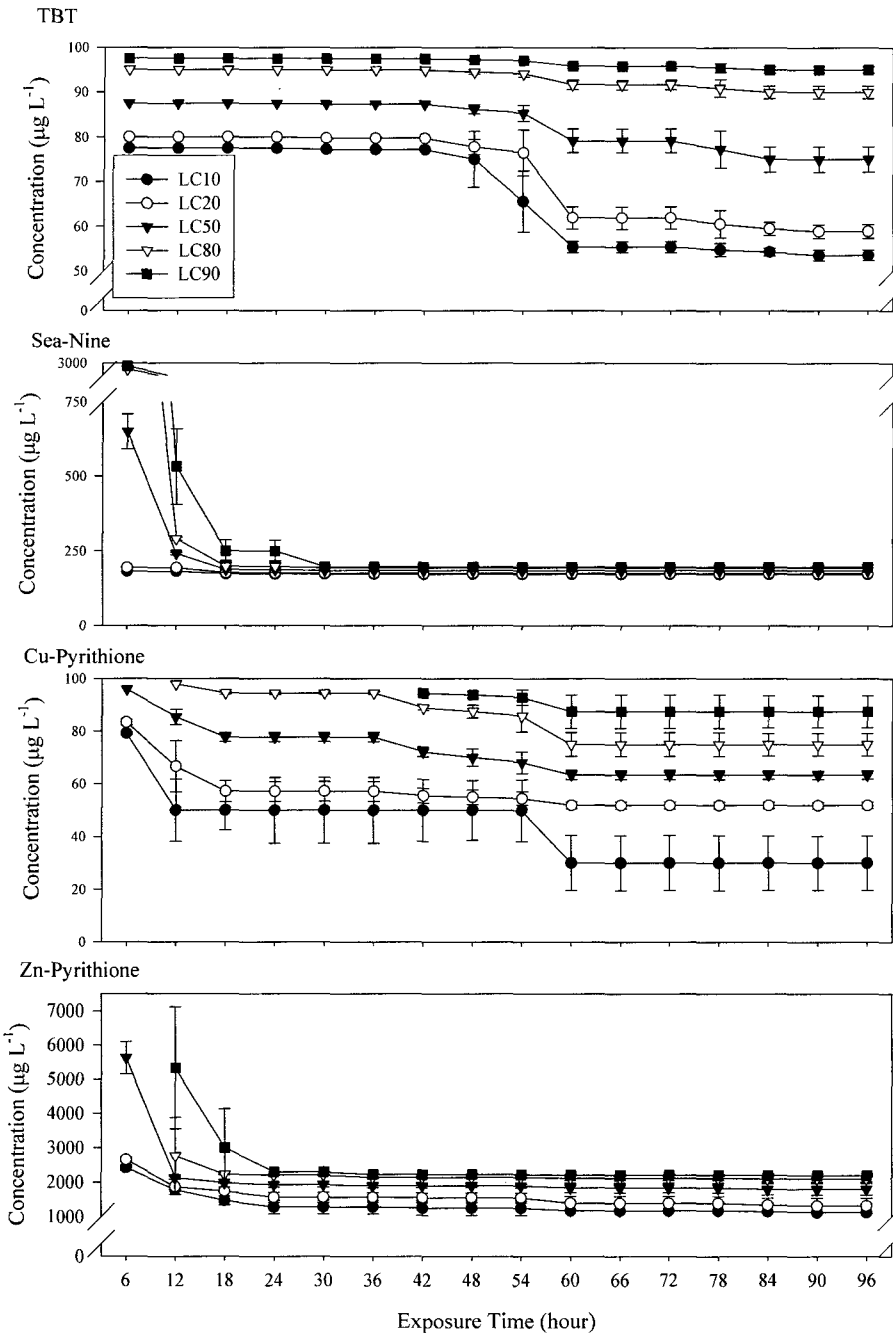


Fig. 3. Comparison of LC_x(*t*) of test chemicals (TBT, Sea-Nine, Cu-Pyrithione, and Zn-Pyrithione) for rockfish, *Sebastes schlegelii*. LC_x(*t*) means the lethal concentration generating x% mortality at time *t*.

의 차이가 발생 한 것으로 보고하였다. 이는 독성물질의 노출이 점액 세포의 손실과 염증과 같은 다양한 아가미 손상을 유발시켜 질식이나 혹은 삼투 안정성 및 이온적인 안정성을 깨뜨렸기 때문 인 것으로 평가되었으며, 이상과 같은 현상 및 결과는 선행된 다른 연구들(Abel[1974]; Lewis[1991])에서도 보고 된 바 있다.

반면, 네 종류의 방오도료 물질에 대한 96 시간 노출 결과 단각류의 생존율(Fig. 2)은 조피볼락과는 달리 시간과 농도의 증가에 따라 뚜렷이 구분되는 결과가 나타났다. 그런데, Short and Thrower[1986]는 TBT 및 유기주석화합물(organotin)은 해양생물의 생체 내부 축적이 가능한 것으로 보고하였고, 뿐만 아니라 미

국 환경 보호국(United States Environmental Protection Agency, U.S. EPA)에서 발행한 여러 보고서들에서도 방오도료의 해양생물 생체 축적 가능성을 언급한 바 있다. 대상오염물질이 생체 내부에 축적될 수 있는 경우 비록 순간적인 노출로 인한 급작스런 악영향은 발현되지 않을 지라도 시간의 경과에 따라 서서히 대상생물 에 영향을 줄 가능성은 있다. 그러므로 본 연구의 결과 역시도 이러한 맥락에서의 추론이 가능할 것으로 판단된다.

96 시간 노출 시점에서의 조피볼락과 단각류에 대한 LC50은 Cu-Pyrithione의 경우 조피볼락이 단각류보다 낮은 것으로 평가되었고, 그 외 세 종류의 방오도료 물질에서는 단각류가 조피볼락보

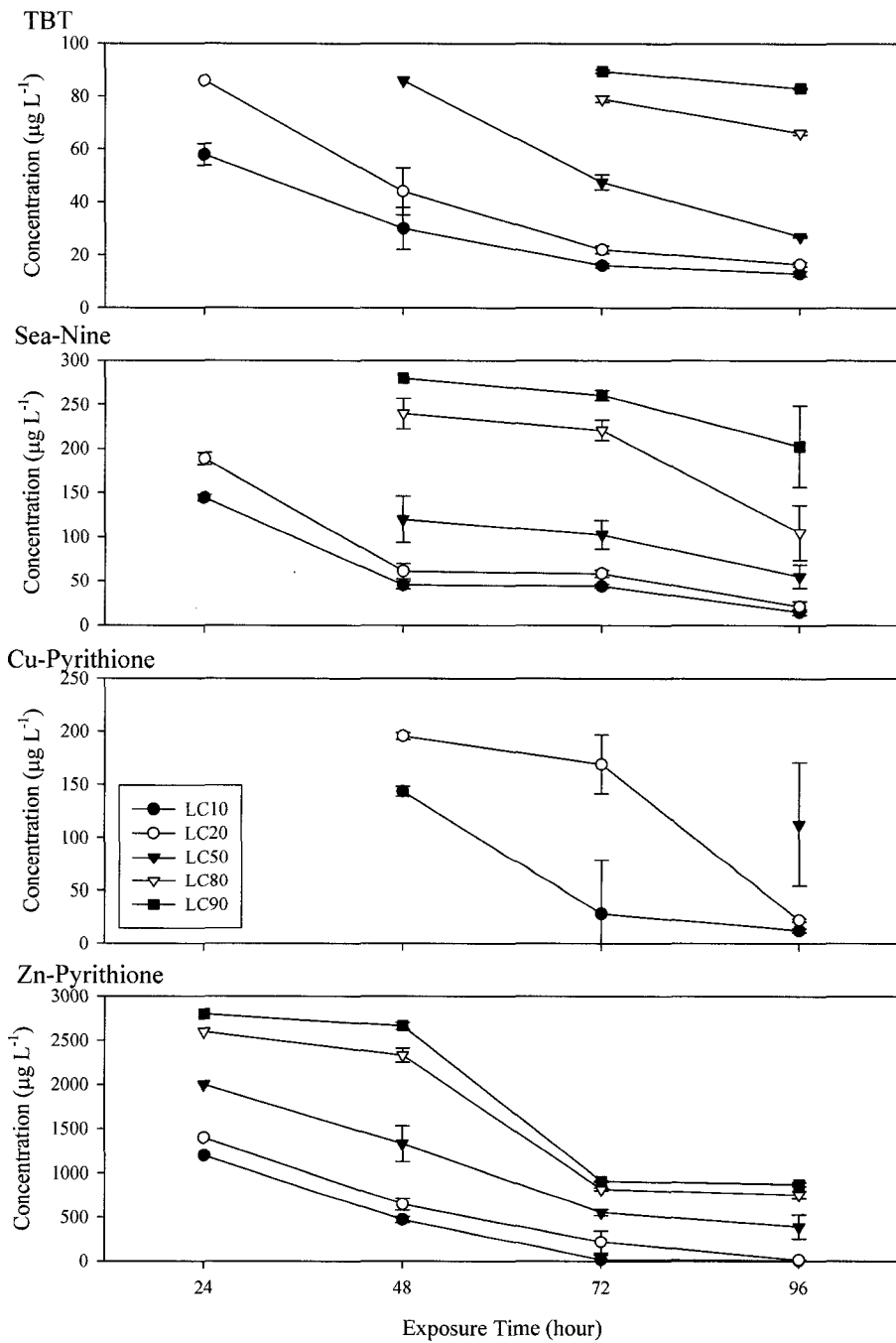


Fig. 4. Comparison of LCx(t) of test chemicals (TBT, Sea-Nine, Cu-Pyrithione, and Zn-Pyrithione) for amphipod, *Monocorophium acherusicum*.

다 낮은 것으로 평가되었다(Table 1). 그러나 노출 시간에 따른 치사 농도는 조피볼락의 경우 일정 시간이 경과된 후부터 안정하게 유지된 반면, 단각류의 경우 96 시간 경과 시점까지 계속적으로 감소하는 경향이 나타났다(Fig. 3-4). 더욱이 Fig 4에 근거하면, Cu-Pyrithione의 치사 농도는 96 시간 경과 시점까지 계속적으로 감소하는 양상을 나타내어 노출 시간이 오래 지속 될 경우에는 단각류가 조피볼락 보다 더 큰 영향을 받을 가능성이 있는 것으로 판단되었다. 이 결과는 대상 생물의 대상물질에 대한 민감도와 생체 축적 가능성과 같은 복합적인 영향에 의한 결과로 사료되나

TBT가 어류보다 갑각류에서 급성 독성적인 영향이 더욱 크게 나타난다는 선행 연구 결과(U.S. EPA[1985]; U.S. EPA[2003])와 유사한 것으로 판단된다.

본 연구에서 방오도료인 TBT와 세 종의 대체물질인 Sea-Nine, Cu-pyrithione 그리고 Zn-pyrithione의 어류와 단각류에 대한 급성 독성을 수행한 결과 Cu-pyrithione과 같은 물질은 이들 수생생물에 대해 매우 강력한 독성물질로 알려진 TBT와 유사하거나 오히려 더 강한 독성영향을 미치는 것으로 나타났다. 따라서 이들 물질이 방오도료로 사용되면서 발생하는 환경유출이 해양환경의 어

러 생물들에 대해서 어떤 급만성 영향을 미칠 것인지에 대한 충분한 검토가 필요한 것으로 판단된다. 보통 급성 독성과 만성 독성이 일어나는 농도의 비율(acute-to-chronic ratio; ACR)은 물질에 따라 수십에서 높게는 수백이 되는 것으로 알려져 있다(Lnge *et al.*[1998]). 다시 말하면 급성 독성이 일어나는 농도에 비해 만성 독성이 일어나는 농도가 수십에서 수백 배 낮은 것이 일반적이다. 따라서 이들 방오도로 물질들의 다양한 해양 생물에 대한 보다 체계적인 독성학적 연구를 통해 해양 생태계에 대한 피해를 최소화 할 수 있는 관리 방안이 마련되어야 할 것이다. 기존 연구에서는 TBT의 독성적인 영향이 해양 조류, 굴, 조개류 등에 매우 크게 나타나는 것으로 보고 되었는데, TBT 대체 방오도로 물질들의 이들 생물들에 대한 독성학적 연구도 시급한 것으로 판단된다. 또한 실제 현장에서의 농도와 같이 낮은 수준에서 만성적인 영향 정도를 실험적으로 평가하는 연구 역시 필요한 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 과학기술부, 한국과학재단지정 인하대학교 서해연안 환경연구센터의 지원을 통해 이루어졌습니다.

참고문헌

- [1] Abel, P.D., 1974, Toxicity of synthetic detergents to fish and aquatic invertebrates, *J. Fish Biol.* 6, 279-298.
- [2] Alzieu, C., 1996, Biological effects of tributyltin on marine organisms. In: de Mora, S.J.(Ed.), *Tributyltin: Case Study of an Environmental Contaminant*, Cambridge University Press, Cambridge, pp. 167-211.
- [3] Arehmouch, R., Ghillebaert, F., Chaillou, C., and Roubaud, P., 1999, Lethal effects of Mexel 432, an antifouling agent, on embryolarval development of common carp(*Cyprinus carpio* L.), *Ecotox. Environ. Safety* 42, 110-118.
- [4] Bennett, R.F., 1996, Industrial manufacture and applications of tributyltin compounds, In: Mora S.J.(Ed.), *Case Study of an Environmental Contaminant*, Cambridge University Press, Cambridge, pp. 21-61.
- [5] Bryan, G.W., Gibbs P.E., 1991, Impact of low concentrations of tributyltin(TBT) on marine organisms, In: Newman, M.C., Aclintosh, A.W.(Eds.), *Metal Ecotoxicology: Concepts and Applications*, Lewis Publishers, MI, USA, pp. 323-361.
- [6] Bryan, G.W., Gibbs, P.E., Hummerstone, L.G. and Burt, G.R., 1986, The decline of the gastropod *Nucella lapillus* around south-west England: evidence for the effect of tributyltin from antifouling paints, *J. Mar. Biol. Ass. UK* 66, 611-640.
- [7] Fernandez-Alba, A.R., Hernando, M.D., Piedra, L., Chisti, Y., 2002, Toxicity evaluation of single and mixed antifouling biocides measured with acute toxicity bioassays, *Anal. Chim. Acta* 456, 303-312.
- [8] Gibbs, P.E., Pascoe, P.L. and Burt, G.R., 1988, Sex change in the female dog-whelk, *Nucella lapillus*, induced by tributyltin from antifouling paints, *J. Mar. Biol. Ass. UK* 68, 715-731.
- [9] Huggett, R.J., Unger, M.A., Seligman, P.F. and Valkirs, A.O., 1992, The marine biocide tributyltin. Assessing and managing the environmental risks. *Environ. Sci. Technol.* 26(2), 232-237.
- [10] Jacobson, A.H. and Willingham, G.L., 2000, Sea-nine antifoulant: an environmentally acceptable alternative to organotin antifoulants. *Sci. Tot. Environ.* 258, 103-110.
- [11] Länge, R., T.H. Hutchinson, N. Scholz and J. SolbÉ, 1998, Analysis of the ecetoc aquatic toxicity(EAT) database II — Comparison of acute to chronic ratios for various aquatic organisms and chemical substances. *Chemosphere* 36, 115-127.
- [12] Lewis, M.A., 1991, Chronic and sublethal toxicities of surfactants to aquatic animals: A review and risk assessment, *Water Res.* 25, 101-113.
- [13] Madoka Ohji, Ichiro Takeuchi, Shin Takahashi, Shinsuke Tanabe, Nobuyuki Miyazaki, 2002, Differences in the acute toxicities of tributyltin between the Caprellidea and the Gammaridea(Crustacea: Amphipoda), *Mar. Pollut. Bull.* 44, 16-24.
- [14] Matthiessen, P. and Gibbs, P.E., 1998, Critical appraisal of the evidence for tributyltin-mediated endocrine disruption in mollusks, *Environ. Toxicol. Chem.* 17, 37-43.
- [15] Ohji, M., Takeuchi, I., Takahashi, S., Tanabe, S. and Miyazaki, N., 2002, Differences in the acute toxicities of tributyltin between the Caprellidea and the Gammaridea(Crustacea: Amphipoda), *Mar. Pollut. Bull.* 44, 16-24.
- [16] Rouhi, A.M., 1998, The squeeze of tributyltin, *Chem. Engin. News* 27, 41-42.
- [17] Short, J.W. and Thrower, F.P., 1986, Accumulation of Butyltins in Muscle Tissue of Chinook Salmon Reared in Sea Pens Treated With Tri n butyltin. Northwest and Alaska Fisheries Center, National Marine Fisheries Service, U.S. National Oceanic and Atmospheric Administration, Auke Bay, AK, pp. 10-202.
- [18] Strand, J. and Asmund, G., 2003, Tributyltin accumulation and effects in marine molluscs from west Greenland, *Environ. Pollut.* 123, 31-37.
- [19] U.S. EPA, 1985, Technical Support Document: Tributyltin. Office of Pesticide Programs, Washington, DC, pp. 10-201.
- [20] U.S. EPA, 1994. Methods for assessing the toxicity of sediment-associated contaminants with estuarine and marine amphipods(EPA 600/R-94/025). Office of research and development, Narragansett, Rhode Island, USA.
- [21] U.S. EPA, 2003, Ambient aquatic life water quality criteria for tributyltin(TBT)-final, EPA 822-R-03-031, December 2003.
- [22] Van Wezel, A.P. and van Vlaardingen, P., 2004, Environmental risk limits for antifouling substances, *Aquat. Toxicol.* 66, 427-444.

2005년 6월 2일 원고접수

2006년 2월 2일 수정본 채택