

중금속, 암모니아, 유기주석화합물이 피조개 (*Scapharca broughtonii*) 의 생존에 미치는 영향

김찬국, 김동훈, 이정석, 이규태

(주) 네오엔비즈 부설 환경안전연구소

Influence of Heavy Metals, Ammonia, and Organotin Compounds on the Survival of Arkshell Clams, *Scapharca broughtonii*

Chan-Kook Kim, Dong-Hoon Kim, Jung-Suk Lee and Kyu-Tae Lee

Institute of Environmental Protection and Safety, NeoEnBiz Co., Woojin B/D 201, 549-11, Banpo-dong, Seocho-gu, Seoul 137-044, Korea

ABSTRACT

Arkshell clams, *Scapharca broughtonii*, are economically important edible bivalves and widely cultivated in the Southern coast of Korea. Recently, the production of *S. broughtonii* has been dramatically decreased and various reasons including chemical pollution were suspected to be related to the production declines. However, it remains unknown whether the chemical pollution levels of the surrounding environments were high enough for the biological and ecological disturbance for the population of *S. broughtonii*, because no systematic toxicological study using *S. broughtonii* has been conducted previously. In the present study, we exposed arkshell clams, *S. broughtonii* to various waterborne pollutants including heavy metals (Cd, Cu and Hg), ammonia and organotins (tributyltin and triphenyltin) to determine the effect concentrations of these pollutants for the survival of *S. broughtonii* for 20 days. The median lethal concentrations (LC₅₀) of *S. broughtonii* were 2.1 mg/l for Cd, 0.065 mg/l for Cu, 0.40 mg/l for Hg, 79.4 mg/l for total ammonia (1.9 mg/l for unionized ammonia), 0.5 µg/l for TBT, and 14 µg/l for TPHT. Lethal toxicity of the most pollutants increased with

both exposure duration and concentration. The toxicity of TBT was greatest for *S. broughtonii*, followed by TPHT > Cu > Hg > Cd > ammonia. The sensitivities of *S. broughtonii* to heavy metals and TBT were comparable to those of other aquatic organisms, but they were relatively tolerable to ammonia. The environmental concentrations of the tested pollutants were compared with the effect concentrations of those for the survival of *S. broughtonii* to assess the potential risks of the pollutants in the field conditions.

Keywords: *Scapharca broughtonii*, Arkshell clams, Survival, Toxicity, Pollutants.

서 론

인간 활동과 산업의 발전으로 인해 다양하고 많은 양의 독성 물질들이 여러 경로를 통해 연안에 유입되고 있다. 이런 독성 물질 중 중금속과 지속성유기오염물질 (persistent organic pollutants) 등은 해양 생태계 내에서 다양한 생지화학적 과정 (biogeochemical cycles) 을 거치면서 형태나 특성이 변하게 된다. 하지만 이들 오염물질은 장기간 환경에 잔류하는 특성과 높은 생체 축적성 때문에 오염된 환경에 서식하는 다양한 생물들의 체내에 축적되어 독성 영향을 일으킬 수 있고, 궁극적으로는 회복하기 어려운 생태계의 손상을 불러오게 된다 (Clark, 2001; Rand, 1995).

해양환경에 유입된 이런 독성물질에 대해 생물 (세포 내 분자 수준에서 생태계 수준까지) 이 어떤 반응을 하는지 밝히는 것이 주된 연구대상이 되어왔다. 하지만, 다양한 환경적 요인

Received April 28, 2004; Accepted June 5, 2004
Corresponding author: Lee, Kyu Tae
Tel: (82) 2-537-4616 e-mail: neoenbiz@korea.com
1225-3480/20111

© The Malacological Society of Korea

들과 생물학적 요인들에 의해 동일 독성물질이라고 하더라도, 동일 생물 종에 영향을 주는 정도는 다르게 나타날 수 있다. 그래서 이런 요소들을 어느 정도 배제하여 용량-반응관계 (dose-response relationship) 를 밝힐 수 있는 독성시험이 오래전부터 실시되어 오고 있다. 이런 독성자료는 독성물질의 독성정도를 비교 평가하는데 사용되고 있으며, 생태학적 위해성평가 (Ecological Risk Assessment) 를 위한 기초 자료로 사용되고 있다 (Rand, 1995; Leeuwen and Hermens, 1996).

국내 남해안 중 진해, 통영, 거제도 일대는 많은 섬들과 복잡한 해안선으로 인해 외해의 파도와 같은 영향을 덜 받고, 적당한 수심 (10-30 m) 과과 바로 외해로 연결된다는 점과 주변 도시에 다양한 공단이 있어 물류산업과 연계되어 대형 조선소와 항만이 위치하고 있다. 또한 이 해역은 풍부한 먹이와 따뜻한 수온 등으로 해양생물이 서식하기에 좋은 곳으로 일찍이 피조개, 굴과 같은 양식 산업이 발달한 곳이기도 하다. 따라서 다양한 인간 활동이 이 지역에 집중되어 이로 인한 해양오염 문제가 꾸준히 제기되어 온 지역이기도 하다. 이런 오염현상 중 최근에는 조선소나 항구 등에서 사용되는 방오도료 (antifouling paint) 나, (폐) 광산지역에서 배출되는 중금속, 쓰레기 해양투기, 매립, 산업오폐수 및 생활하수 방류, 적조 등이 주요 문제로 다루어지고 있다 (MOE, 1999; Shim *et al.*, 1998). 그러므로 이런 오염현상에 의해 자연서식 종뿐만 아니라 대규모로 양식하는 생물들에게도 영향을 끼칠 가능성이 매우 크다.

피조개 (*Scapharca broughtonii* Schrenck, 1867) 는 경제적, 생태적으로 중요한 종이지만, 아직 국내외적으로 홍합 (*Mytilus*), 굴 (oyster) 과 같은 다른 이매패류에 비해 자세히 연구되지는 않았다. 피조개는 42-43 개의 방사편을 가진 사각형에 가까운 패각을 가지고 있으며, 수심 10-50 m 깊이의 모래와 진흙이 혼합된 지역에 서식한다. 헤모글로빈을 가지고 있어 연체부는 붉은 색을 띤다 (Min Shell House, 2000). 식용으로 이용되는 피조개는 주로 남해안 일대에서 생산되며, 생산된 대부분을 일본으로 수출하고 있어 어민 소득에 큰 도움을 주고 있다. 하지만, 최근 여러 이유로 피조개가 폐사하면서 생산량이 감소해 어민들의 소득 감소에 직접적인 영향을 주고 있어, 그 원인을 찾고 해결방안을 모색해야한다는 필요성이 증대되고 있다 (Chun *et al.*, 1991; MOMAF, 2003). 이에 따라 생태학적 접근으로 피조개 치패의 대량 탈락 원인을 규명하려는 연구가 있었다. 이 연구에서는 진해만 가조도 일대 해역의 환경변화 (총질소 농도와 강우량 감소)로 생태계 안정성이 저하되고 이로 인해 피조개에 저급 먹이 생물인 *Nitzschia pungens*가 우점하여 피조개 치패가 대량 탈락한 것으로 결론지었다 (Chun *et al.*, 1991). 하지만, 국내 주요 피조개 산지

인 진해만 일대에서는 앞서 본 것처럼 여러 해양오염 현상이 보고 되고 있어 (MOE, 1999; Shim *et al.*, 1998), 피조개 생산량 감소에 대한 원인규명은 다양한 접근으로 시도돼야 할 필요성이 있으며, 이중 독성학적 (ecotoxicology) 접근은 의심되는 독성물질과 피조개와의 용량-반응 관계를 정량적으로 제공해 주기 때문에 반드시 실시되어야 한다. 과거 국내에서 독성학적 관점으로 피조개에 대한 카드뮴, 구리, 수은의 급성독성 연구가 있었다 (Park and Kim, 1978). 하지만, 독성영향을 만성적으로 평가할 필요성과 최근 부각되고 있는 지속성유기오염물질에 대한 독성영향평가를 만족시키지는 못했다. 따라서 본 연구에서는 해양에서 주요 관심을 받고 있는 독성물질인 카드뮴 (Cd), 구리 (Cu), 수은 (Hg) 과 같은 중금속, 암모니아 (ammonia), 그리고 TBT (tributyltin), TPhT (triphenyltin) 와 같은 지속성유기오염물질을 선택해서 20일 간에 걸쳐 피조개에 대한 치사독성시험을 하였다.

카드뮴과 수은은 생물활동에 이용되지 않으며 체내에 소량 존재하여도 독성을 발휘하는 class B metal로 분류되는 독성물질이다 (Mason and Jenkins, 1995). 이 독성물질로 인해 일본에서는 이따이이따이병과 미나타마병이 발병하였고, 지금도 여전히 해양 생물을 위협하고 있다 (Clark, 2001). 또한 구리는 소량일 경우 생물체의 생명활동에 필요한 원소이지만, 과량일 경우 독성을 발휘하기 때문에 boarder line metal로 분류되는 독성물질이다 (Mason and Jenkins, 1995). 해양생물은 구리에 대해 다양한 무독화기작과 저장체계를 가지고 있지만, class B metal에 해당되는 원소들과 유사하게 생물에게 독성이 큰 물질로 알려져 있다 (Clark, 2001).

암모니아는 체내 과량의 Ca^{2+} 유입을 일으켜 중추신경계의 세포를 사망시켜 결국 생물체의 치사독성을 발현하는 물질이다. 해양에서 암모니아는 수생동식물들에 의해 배출되기도 하고, 슬러지를 포함하는 유기물의 분해로 발생하기 때문에 양식장에서 중요하게 감시되는 물질 중에 하나이다 (Randall and Tsui, 2002). 또한 어느 정도 자란 피조개가 서식하는 장소인 해양퇴적물 내에서는 유기물을 에너지원으로 이용하는 미생물에 의해 일어나는 해양퇴적물의 초기 속성작용 (early diagenesis) 을 통해 암모니아와 중금속들이 공극수와 저층수에 표층수보다 높은 농도로 존재하게 되며, 퇴적물과 주변 서식하는 생물에게 영향을 미칠 수 있다 (Chester, 2003).

유기주석화합물인 TPhT는 주로 살균제 (fungicide) 로 사용되지만, 해양에서는 TBT와 함께 선박 바닥에 해양생물의 부착을 막기 위한 방오도료의 주성분으로 사용되고 있다. 최근 TBT의 위해성 때문에 국내에서는 TBT 사용이 금지되었지만, 해양퇴적물이 이들의 공급원으로 작용할 수 있다. 즉, 해수에서 TBT의 반감기는 수일에서 수주 정도이지만, 퇴적물에서는 수 개월에서 수 년 이상이어서, 해수에서 TBT의 공급

원이 차단된다 하더라도 TBT를 함유한 해양퇴적물이 오염원으로 작용하여 주변에 서식하는 생물들에게 지속적으로 영향을 줄 수 있다 (Adelman *et al.*, 1990; de Mora *et al.*, 1989). 따라서 선박 바닥 방오도료에서 혹은 해양퇴적물에서 해수로 용해되어 나온 TPhT와 TBT는 선박 바닥에 부착하려는 생물 뿐만 아니라 다른 해양생물에도 광범위하게 영향을 미친다. 이로 인한 영향으로 암컷 복족류 (gastropod) 와 굴 (oyster) 에서 수컷생식기가 생기는 임포섹스 (imposex), 굴의 패각왜곡현상, 어류의 여러 생리학적 기능 (microsomal cytochrome P450) 의 저해 등과 같은 독성이 알려졌으며, 세계 각국에서는 이 독성물질의 위해성을 인식하고 사용을 규제하고 있다 (Kahng *et al.*, 1996; Shim *et al.*, 2000; Fent, 2003; Shim *et al.*, 2003).

본 논문에서는 우리나라 남해안 일대에서 널리 서식하거나 양식되고 있고, 경제적으로 중요한 수산자원인 피조개의 생존에 대한 여러 오염 물질의 독성 영향을 평가하였다. 오염 물질의 선택은 피조개의 서식특성과 연안 환경에서의 중요도를 고려하여 카드뮴, 구리, 수은과 같은 중금속, 무기오염물질인 암모니아, 그리고 TBT, TPhT와 같은 유기주석화합물에 의한 20일 동안의 치사독성시험을 실시하였다. 이를 통해 피조개에 대한 이들 오염 물질 농도와 노출 시간에 따른 치사 독성 영향을 비교 평가하였고, 실제 현장 환경에서 이들 오염 물질의 피조개에 대한 잠재적인 위해성에 대한 고찰을 실시하였다.

재료 및 방법

1. 독성물질 제조

본 실험에서 독성물질은 카드뮴 (cadmium chloride; 99%, J.T.Baker[®]), 구리 (copper sulfate; 99%, J.T.Baker[®]), 수은 (mercuric oxide; 99.5%, J.T.Baker[®]), 암모니아 (ammonium chloride; 99%, J.T.Baker[®]), TBT (tributyltin chloride; 96%, Aldrich[®]), TPhT (triphenyltin chloride; 96%, Aldrich[®]) 를 사용하였다. 중금속원소와 암모니아는 3차 증류수 (18 M Ω)에, TBT와 TPhT는 메탄올에 녹여 각각 적당한 농도의 표준용액 (stock solution) 을 제조하여 실험에 이용하였다.

2. 실험생물의 준비

2004년 2월, 남해 거제도 북부에 있는 가조도에서 수하식방법으로 양식된 피조개 치패 약 6000 마리를 구입하였다. 구입한 피조개의 패각은 1-2 cm의 길이였으며, 주변 해수에 넣어 실험실로 가져왔다.

실험에는 인천시립 수산종묘배양장에서 GF/F로 여과된 해수 (32 psu) 를 이용하였다. 이 해수를 이용해 1주일 이상 실험실로 가져온 피조개를 실험실 환경에 순치시켰다. 이때 피

조개를 넣은 수조의 용량은 40 L였으며, 이틀에 한 번 해수 20 L씩 갈아주었다. 순치하는 동안 매일 자체 배양한 조류 (*Isochrysis galbana*, *Pavlova lutheri*) 를 먹이로 주었다.

3. 실험방법

순치가 끝나 미리 선별된 피조개 (10 마리, 반복수 2 회) 가 들어 있는 비이커에 각 농도에 맞게 독성물질 표준용액을 해수와 적절히 희석하여 만든 실험해수 1 L를 넣었다. 각 독성물질의 농도는 다음과 같다. 카드뮴 1, 2.5, 5, 10 mg/l, 구리 0.01, 0.03, 0.1, 0.15, 0.3, 0.6, 1.5, 3.0 mg/l, 수은 0.025, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.5 mg/l, 암모니아 50, 100, 300, 500 mg/l, TBT 0.3, 2.5, 5.0, 10, 20 μ g/l, TPhT 5, 10, 20, 50 μ g/l 이었다. 또한 TBT와 TPhT의 용해를 위해 사용된 메탄올이 피조개의 생존율에 영향을 주는지 알기 위해 해수로 희석된 0.5% (v/v) 메탄올도 준비되었으며, 독성물질을 첨가하지 않은 해수를 음성대조구 (negative control) 로 함께 실험하였다. 중금속과 암모니아의 실험구는 음성대조구와 생존율을 비교하였고, 유기주석화합물 실험구는 메탄올 대조구와 생존율을 비교하였다.

노출기간은 20일 (TBT의 경우 20일) 이었고, 2일에 1 회씩 전량 환수하였으며 (static renewal test), 실험기간 동안 먹이와 산소를 따로 공급하지 않았다. 피조개의 사망은 패각이 크게 열려진 것, 살 부위가 떨어져 나간 것, 패각의 색이 퇴색된 것 등 사망과 관련된 여러 가지 현상을 보고 일차적으로 판단하였고, 최종적인 사망은 외부에서 자극을 가하더라도 반응 없이 패각이 계속 열려 있는 상태로 진단하였으며, 이 사망징단을 근거로 피조개의 생존율을 매일 측정하였다.

4. 자료분석

96시간, 10일, 20일 반수치사농도 (LC₅₀) 는 피조개 50%의 생존율이 포함된 독성물질의 농도구간을 probit method에 의해 계산하였다. 각 실험구와 대조구간의 생존율 비교를 위해 student's t-test를 이용하였고, 유의수준 (α) 은 0.05에서 검정하였다.

결과 및 고찰

1. 노출 시간에 따른 각 독성물질에 대한 피조개의 생존율

20일 동안 여러 농도의 중금속과 암모니아 그리고 유기주석화합물에 각각 노출된 피조개의 생존율이 제시되었다 (Fig. 1, Fig. 2). 실험기간 동안 음성대조구와 0.5% (v/v) 메탄올 대조구의 피조개 생존율은 100%로 독성물질 이외에 다른 스트레스 요인들이 생존율에 영향을 미치지 않은 것으로 나타났다.

카드뮴에 노출된 피조개의 경우, 1 mg/l의 카드뮴 농도에서는 20일 동안 생존율 감소가 나타나지 않았으며, 카드뮴 농도

가 2.5, 5, 10 mg/l일 때 각각 9, 5, 3 일에 생존율 감소가 나타나기 시작했다 (Fig. 1a). 이후 5, 10 mg/l인 카드뮴에 노출된 피조개는 각각 10, 8 일에 모두 사망했으며, 2.5 mg/l인 카드뮴에 노출된 피조개는 20일째 40%이하의 생존율을 보여 주었다.

구리에 노출된 피조개의 경우, 0.03 mg/l 이하의 구리 농도에서는 20일 동안 생존율 변화가 없었고, 구리 농도가 0.1, 0.15, 0.3 mg/l일 때 2일부터 생존율 감소가 나타나면서 9일째 모두 사망하였으며, 0.6, 1.5, 3.0 mg/l의 구리에 노출된 피조개는 5일째부터 생존율 감소가 나타나기 시작하여 9 일째 반수가 사망하고 13일째 모두 사망하였다 (Fig. 1b). 이 결과에서는 생존율 저하가 고농도 (0.6, 1.5, 3.0 mg Cu/l)보다 저농도 (0.1, 0.15, 0.3 mg Cu/l)에서 빨리 일어났다. 이런 경향은 다른 독성물질이 고농도에서부터 피조개 사망률이 먼저 나타나는 것과는 다른 현상이다. 이는 피조개와 같은 이매패류는 고농도의 구리를 감지하고 패각을 닫아 노출을 회피할 수 있기 때문에 고농도에서는 이 방어기작의 작용 때문에 실제적인 노출이 저농도의 구리에 비해 늦게 일어났기 때문인 것으로 생각된다. 이런 예는 진주담치 (*Mytilus edulis*) 와 대합류 (*Scrobicularia plana*)에서도 보고 된 현상으로 특정 구리 농

도 이상에서 세포간 pool로부터 칼슘이온이 구리로 치환되고 이를 감지한 생물체가 패각을 닫거나 입수공과 출수공을 막음으로써 높은 농도의 구리에 대한 방어기작을 일으키는 것으로 생각되고 있다 (Mason and Jenkins, 1995). Mason과 Jenkins (1995)에 따르면, 본 연구결과에서는 피조개가 방어기작을 감지하는 구리 농도는 0.6 mg/l 인 것으로 생각되는데, 이는 고농도의 구리 농도 (0.6 mg/l 이상)에서는 약 9일 동안 농도 구배와 관계없이 피조개가 생존하다가 이후 급격히 생존율이 감소했으며 그 감소 유형이 유사하기 때문이다. 그러므로 특히 급성독성실험을 할 때는 시험생물의 회피현상을 고려하여 실험하는 것이 중요하다.

수은에 노출된 피조개의 경우 수은 농도가 각각 0.15, 0.2, 0.3, 0.5 mg/l에서 생존율 감소가 나타났다 (Fig. 1c). 0.2 mg/l 이상의 농도에서는 7 일 이내에 모두 사망하였고, 20 일 노출 기간동안 0.15 mg/l 수은 농도에서는 약 70%가 사망하는 것으로 나타났다. 0.1 mg/l 이하의 수은 농도에서는 20일 동안 사망한 개체는 없었다.

암모니아에 노출된 피조개는 50 mg/l 이하의 암모니아 농도에서 20 일 동안 생존율의 변화가 없었다 (Fig. 1d). 100 mg/l 암모니아 농도에서는 3일째부터 생존율이 먼저 감소했으

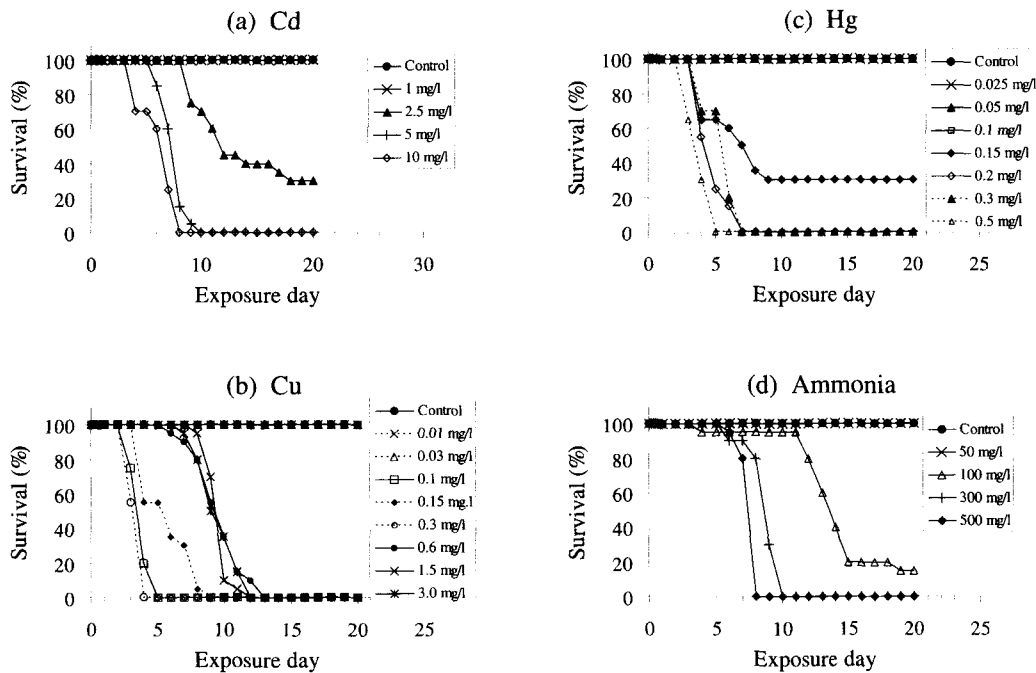


Fig. 1. Survival rate (%) of arkshell clams, *Scapharca broughtonii*, exposed to a range of concentrations of heavy metals (Cd, Cu, Hg) and ammonia in 32 psu seawater at 20°C during exposure day.

Table 1. Median lethal concentration (LC₅₀) of Cd, Cu, Hg, ammonia, TBT, and TPhT from arkshell clams, *Scapharca broughtonii*, toxicity test. A unit of concentration was calculated as mg/l.

	96h-LC ₅₀	10d-LC ₅₀	20d-LC ₅₀
Tributyltin	> 0.020 ^a	0.007	0.005
Triphenyltin	> 0.050 ^b	0.035	0.014
Copper	0.074	0.065	0.065
Mercury	0.40	0.14	0.14
Cadmium	> 10 ^c	3.2	2.1
Ammonia [†]	>500 ^d >(12.2)	194.7 (4.8)	79.4 (1.9)

[†] In the case of ammonia, all data in parenthesis were shown as concentration of un-ionized ammonia (NH₃) based on calculation equation from USEPA (1999)

a, b, c and d The maximum concentrations of each toxicant used for toxicity test

나, 감소 폭이 작고 11일까지는 일정하였으며 음성대조구와 차이를 보이지 않았다 ($\alpha = 0.05$). 6일 후부터 고농도 (300, 500 mg/l)의 암모니아에 노출된 피조개의 생존율이 빠르게 감소하기 시작하여 각각 8, 10일에 모두 사망하였다.

유기주석화합물 중 TBT에 노출된 피조개는 가장 낮은 농도인 0.3 µg/l에서도 18일째부터 생존율 감소가 나타나기 시작하였고 4일이 경과한 22일째 생존율이 20% 이하로 떨어졌다 (Fig. 2a). 나머지 2.5, 5, 10, 20 µg TBT/l 농도에서는 각각 12, 7, 6, <1 일부터 피조개 생존율 감소가 시작되어 각각 17, 18, 10, 8 일에 모두 사망하였다. TPhT에 노출된 피조개는 실험한 모든 농도에서 생존율 감소가 나타나고 있다 (Fig. 2b). 5, 10, 20, 50 µg TPhT/l에서는 각각 16, 10, 6, 3일째부터 생존율 감소가 나타나기 시작한다. 이후 50 µg/l의 TPhT에서만 13일째 피조개가 모두 사망하였으며, 20일째까지 20 µg TPhT/l는 약 20%, 10 µg TPhT/l에서는 약

70%, 5 µg TPhT/l는 약 95% 정도 피조개가 생존하였다.

이상의 결과와 같이 카드뮴, 수은, 암모니아, TBT, TPhT에 노출된 피조개의 치사독성은 노출농도와 노출기간의 함수관계로 나타났으며, 구리는 고농도에서보다는 낮은 농도에서 치사독성이 먼저 나타났는데 이는 피조개의 회피현상 때문인 것으로 생각된다.

2. 피조개에 대한 각 독성물질의 반수치사농도

노출농도와 노출기간을 근거로 각 독성물질에 대한 반수치사 농도값 (LC₅₀)을 graphical method에 의해 구하였다 (Table 1). TBT, TPhT, 카드뮴, 암모니아의 경우, 최대 노출 농도에서도 96시간 노출 후 피조개의 반수가 사망하지 않아 96시간 LC₅₀ 값을 최대 농도 값 이상으로 나타내었다.

피조개의 치사독성에 영향을 주는 독성물질의 세기는 TBT > TPhT > 구리 > 수은 > 카드뮴 > 암모니아 순이었다

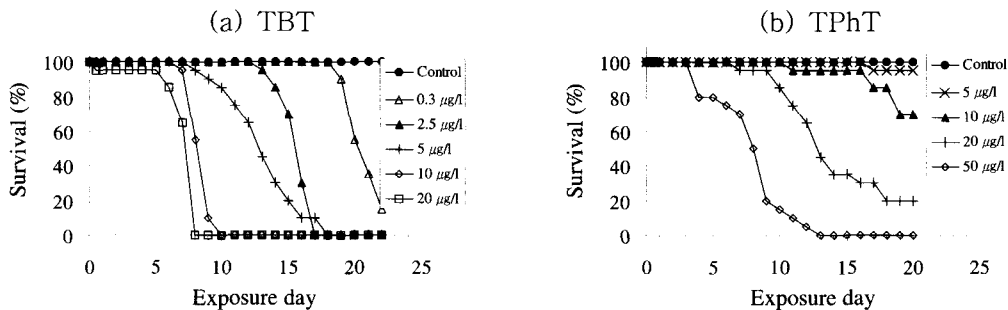


Fig. 2. Survival rate (%) of arkshell clams, *Scapharca broughtonii*, exposed to a range of concentrations of TBT and TPhT in 32 psu seawater at 20 °C during exposure day.

(Table 1). 20일 기준으로 반수치사농도는 TBT 5 $\mu\text{g/l}$, TPhT 14 $\mu\text{g/l}$, 구리 0.065 mg/l, 수은 0.14 mg/l, 카드뮴 2.1 mg/l, 암모니아 79.4 mg/l였다. 이런 치사독성의 세기 순서는 10일 LC₅₀ 값에서도 동일하게 나타나고 있으며, 96시간 LC₅₀ 값에도 유사한 세기를 보여주고 있다.

본 실험에서는 피조개에 대해 TBT가 가장 강한 독성물질로 나타났다. TBT는 수 ppb (part per billion)농도에서도 F₁F₀ ATP (adenosine triphosphate) 합성저해, 1차 proton pumps 억제, 수산기 (OH) 와 음이온 교환수송 (antiport) 을 유도하는 화학적 삼투압 구배 단절, 수산기의 일방적 수송 (uniport) 등과 같은 독성기작으로 세포내에서 일어나는 산화적 인산화반응 (oxidative phosphorylation) 과 인산화반응 (phosphorylation) 을 억제하여 세포의 에너지대사를 방해하며 결국 생물체의 생명까지 영향을 주는 것으로 알려져 있다 (Hunziker *et al.*, 2002). 이런 치사독성 이외에 TBT는 암컷 복족류나 굴의 생식기 주변에 수컷 생식기를 생기기 하는 임포섹스현상을 유발하여 이들 생물의 생식에 큰 영향을 주는 내분기계장애물질로 해양환경을 보전하기 위해 강력하게 TBT 사용이 규제되고 있다 (Fent 2003). 또한 본 연구에서는 TBT가 독성기작이 유사한 TPhT보다 3-5 배정도 독성이 강하게 나타나고 있는데 이는 옥탄올-물 분배계수 (K_{ow})로 표현되는 독성물질의 소수성 (hydrophobicity) 이 TBT는 10^{4.1}으로 10^{3.53}인 TPhT보다 커서, TBT가 TPhT에 비해 유기 ligands에 더 잘 흡착하여 생물체내에 흡수가 잘되 독성효과가 큰 것으로 판단된다 (Arnold *et al.*, 1997). 그리고 TBT에 있는 수산기의 일방적 수송 (세포 에너지대사에 다른 독성기작들에 비해 어느 정도 영향을 미치는지에 대해서는 정량화되어 있지 않음) 과 같은 독성기작이 TPhT에는 없어 독성차이를 유발시켰을 것이다 (Hunziker *et al.*, 2002). 그렇지만, 치사독성 못지않게 생물의 생식에 큰 영향을 미치는 독성 중의 하나인 임포섹스를 유발하는데 있어서도 대수리 (*Thais clavigera*) 의 경우 TBT뿐만 아니라 TPhT도 큰 기여를 하는 독성물질로 알려져 있고 (Horiguchi *et al.*, 1997; Shim *et al.*, 2000), 도미류 (gilthead seabream, *Sparus aurata*) 의 유생에 대한 치사독성은 둘 다 유사한 것으로 나타났다 (Dimitriou *et al.*, 2003), 본 연구에서도 TPhT가 ppb 농도에서도 치사독성을 나타내므로 해양환경보전을 위해 TBT만큼이나 TPhT에도 관심이 있어야 할 것으로 보인다.

본 실험의 LC₅₀ 값을 같은 종에 대해 실시되었던 국내 실험 결과와 비교하였다 (Table 2). 비교 결과 구리의 LC₅₀ 값은 기존 연구결과와 유사하였으나, 카드뮴과 수은의 경우는 다른 요인 (생물학적, 환경적 요인) 이나 방법상의 문제로 차이가 있었다. 기존 국내 실험결과에 의하면, 피조개에 대한 카드뮴의 96시간 LC₅₀은 1.86 mg/l, 구리의 72시간 LC₅₀은 310 $\mu\text{g/l}$,

수은의 96시간 LC₅₀은 4.84 mg/l이었다 (Park and Kim, 1978). 본 연구의 카드뮴 LC₅₀ 값 (> 0 mg/l) 이 과거에 비해 5배 이상 높았고, 본 연구의 구리 72시간 LC₅₀ 값은 170 $\mu\text{g/l}$ 으로 310 $\mu\text{g/l}$ 인 과거 연구결과와 2배정도 차이로 비슷한 수준이었다. 그리고 본 연구의 수은 LC₅₀ 값 (0.40 mg/l) 은 과거에 비해 10 배 정도 낮았으며, 같은 종에 대해서도 수은의 경우 최대 10 배 까지 LC₅₀ 값의 차이가 나타나고 있다. 이렇게 같은 종끼리 LC₅₀ 값이 차이 나는 것은 생물의 크기, 연령, 계절에 따른 대사능력의 차이와 같은 생물학적 요인과 실험생물 구입 장소의 차이나 실험실 조건 (수온, pH, 실험방식) 의 차이와 같은 주변 환경적 요인에 의해서 기인될 가능성이 있다 (Delhay and Cornet, 1975; Luoma *et al.*, 1983; Ringwood, 1993). 실제로 과거 연구에 비해 본 연구의 피조개는 크기에 있어서 약 1.5 배 작고, 실험시기도 한 달 정도 앞서 시행되었다. 수온은 1°C 정도 높았고, 염분은 약 2 psu 정도 낮았으며, pH는 0.1 정도 낮았다. 또한 과거 연구에서는 수조에 공기주입을 해주었지만, 본 연구에서는 주기적으로 독성물질이 든 해수를 갈아 주었다. 따라서 휘발성이 강한 수은은 기존 연구에서 공기주입으로 인해 상당량 휘발되어 치사 독성이 발현되는 수은의 LC₅₀ 값을 과대평가한 것으로 생각할 수 있다.

본 연구결과와 보고 된 이매패류와 다른 종의 LC₅₀ 값과 비교했다 (Table 2). 여러 종의 이매패류에 대한 카드뮴의 LC₅₀ 값은 0.96-25 mg/l, 구리의 LC₅₀ 값은 0.023-2.54 mg/l, 그리고 수은의 LC₅₀은 0.14-4.84 mg/l의 범위를 보이고 있으며, 피조개에 대한 카드뮴, 구리, 수은의 LC₅₀ 값은 다른 자료와 비슷한 수준이었다.

암모니아 농도는 두 가지 농도로 제시되어 있다. 암모니아는 ammonium ion (NH⁴⁺) 과 un-ionized ammonia (NH₃) 를 포함하는 농도이고, un-ionized ammonia는 실험 기간 동안 평균 pH 7.8, 수온 20°C로 계산된 농도이다 (USEPA, 1999). 해수에서는 pH와 수온에 따라 두 존재 형태의 비가 어느 정도 차이가 있긴 하지만, un-ionized ammonia가 ammonium ion보다 독성이 강하다. 이는 중성의 un-ionized ammonia가 전하를 띠지 않는 ammonium ion보다 쉽게 수생생물의 상피막 (epithelial membrane) 을 통과하기 때문이다 (USEPA, 1999). Un-ionized ammonia 농도로 볼 때 0.6-1.06 mg/l의 LC₅₀ 값을 갖는 두 종류의 대합들보다 피조개 (12.2 mg/l) 가 암모니아에 대한 독성에 덜 민감하다는 것을 알 수 있다 (Table 2). 이매패류는 아니지만, 퇴적물에 튜브를 만들어 생활하는 단각류 (amphipod) 중 암모니아 독성에 강하다는 *Grandidierella japonica* (96시간 LC₅₀: 3.35 mg un-ionized ammonia/l)에 비해서도 본 연구의 피조개 96시간 LC₅₀ 값은 2.5 배 이상 높게 나타나고 있다 (Kohn *et*

al., 1994).

TBT의 경우 진주담치 (*Mytilus edulis*) 와 굴 (oyster) 의 LC₅₀ 값은 0.1 - 290 µg/l의 범위를 보였다 (Table 2). 진주

담치의 다른 성장 단계와 노출기간의 차이를 고려하더라도 표에 제시된 굴과 진주담치에 비해서 피조개가 TBT에 민감한 것을 알 수 있다. TPhT는 이매패류에 독성자료가 부족하여,

Table 2. Toxicity of cadmium, copper, mercury, ammonia, tributyltin and triphenyltin to marine organisms.

Chemical	Common name (Scientific name)	Life stage	Duration	LC ₅₀	Experiment type	Reference
Cadmium (mg/L)	Arkshell clam (<i>Scapharca broughtonii</i>)	1-2 cm	96 h 10 d 20 d	> 10 3.2 2.1	renewal	this study
	Blue mussel (<i>Mytilus edulis</i>)	15.8 mm (H) ^a	96 h	0.96	renewal	Nelson <i>et al.</i> (1938)
	Clam, <i>Macoma balthica</i>	1 cm	144 h	1.7	renewal	McLeese and Ray (1986)
	Arkshell (<i>Anadara broughtonii</i>)	2.86 cm	96 h	1.86	renewal	Park and Kim (1978)
	Green mussel (<i>Perna viridis</i>)	20-25 mm	96 h	2.5	static	Mohan <i>et al.</i> (1986)
	Clam, <i>Ruditapes decussatus</i>	NR ^b	96 h	7.08	static	Henry <i>et al.</i> (1984)
	Pacific oyster (<i>Crassostrea gigas</i>)	2.86 cm	96 h	19.5	renewal	Park and Kim (1978)
	Blue mussel (<i>Mytilus edulis</i>)	48 mm	96 h	25	static	Eisler (1971)
Copper (µg/l)	Arkshell clam (<i>Scapharca broughtonii</i>)	1-2 cm	96 h 10 d 20 d	74 65 65	renewal	this study
	Blue mussel (<i>Mytilus edulis</i>)	3-6 cm	10.6 d	23	flow through	Davenport & Manley (1978)
	Asiatic clam (<i>Corbicula manilensis</i>)	10-21 mm	96 h	40	static	Chewy <i>et al.</i> (1980)
	Arkshell (<i>Anadara granosa</i>)	29-44 mm	96 h	60	renewal	Kumaraguru & Ramamoorthi (1978)
	Blue mussel (<i>Mytilus edulis</i>)	2-3 cm	24 h	90	static	Sunila & Lindstrom (1985)
	Blue mussel (<i>Mytilus edulis</i>)	13-25 mm	8 d	127	static	Kaitala (1988)
	Arkshell (<i>Anadara broughtonii</i>)	2.86 cm	72 h	310	renewal	Park and Kim (1978)
	Clam, <i>Macoma balthica</i>	1.3-3.5 cm	10 d	210-1290	static	Luoma <i>et al.</i> (1983)
Mercury (mg/l)	Pacific oyster (<i>Crassostrea gigas</i>)	2.86 cm	96 h	2540	renewal	Park and Kim (1978)
	Arkshell clam (<i>Scapharca broughtonii</i>)	1-2 cm	96 h 10 d 20 d	0.40 0.14 0.14	renewal	this study
	Clam, <i>Meretrix lusoria</i>	adult	96 h	0.14	renewal	Chin and Chen (1993)
	Arkshell (<i>Anadara granosa</i>)	NR	96 h	0.2	renewal	Patel <i>et al.</i> (1988)
	Pacific oyster (<i>Crassostrea gigas</i>)	2.86 cm	96 h	1.1	renewal	Park and Kim (1978)
	Blue mussel (<i>Mytilus edulis</i>)	25-34 mm	96 h	2.51	renewal	Micallef and Tyler (1987)
	Arkshell clam (<i>Anadara broughtonii</i>)	2.86 cm	96 h	4.84	renewal	Park and Kim (1978)
Ammonia (mg/l)	Arkshell clam (<i>Scapharca broughtonii</i>)	1-2 cm	96 h 10 d 20 d	> 500 (12.2) ^c 194.7 (4.8) 79.4 (1.9)	renewal	this study
	Clam, <i>Milinia leralalis</i>	1.0-1.5 mm	96 h	21.7 (0.6)	renewal	Huber <i>et al.</i> (1997)
	Gastropod, <i>Potamopyrgus jenkinsi</i>	adult	96 h	(0.85)	flow through	Watton and Hawkes (1984)
	Long fingernail clam (<i>Musculium transversum</i>)	adult	96 h	(0.77-1.06)	flow through	Arthur <i>et al.</i> (1987)
Tributyltin (µg/l)	Arkshell clam (<i>Scapharca broughtonii</i>)	1-2 cm	96 h 10 d 20 d	> 20 7.1 0.5	renewal	this study
	Blue mussel (<i>Mytilus edulis</i>)	larvae	15 d	0.1	renewal	Beaumont and Budd (1984)
	Blue mussel (<i>Mytilus edulis</i>)	adult	66 d	0.97	flow through	Valkiers <i>et al.</i> (1987)
	American oyster (<i>Crassostrea virginica</i>)	straight hinged larvae	48 h	3.96	renewal	Roberts (1987)
	Blue mussel (<i>Mytilus edulis</i>)	adult	96 h	38	static	Thain (1983)
	European oyster (<i>Ostrea edulis</i>)	adult	96 h	210	static	Thain (1983)
	Pacific oyster (<i>Crassostrea gigas</i>)	adult	96 h	290	static	Thain (1983)
Triphenyltin (µg/l)	Arkshell clam (<i>Scapharca broughtonii</i>)	1-2 cm	96 h 10 d 20 d	> 50 35 14	renewal	this study
	Fathead minnow (<i>Pimephales promeies</i>)	larvae	96 h	7.1	static	Jarvinen <i>et al.</i> (1988)
	Copepod, <i>Nitocra spinipes</i>	adult	96 h	8	static	Linden <i>et al.</i> (1979)
	Gilthead seabream (<i>Sparus aurata</i>)	embryo	24 h	33.7	static	Dimitriou <i>et al.</i> (2003)
	Snail, <i>Indoplanorbis exustus</i>	3 Mo	24 h	350	static	Goel and Srivastava (1981)
	Bleak, <i>Aburnus alburnus</i>	8 cm	96 h	400	static	Linden <i>et al.</i> (1979)

^a(H): shell height

^bNR: not reported

^cIn the case of ammonia, all data in parenthesis shown as concentration (mg/l) of un-ionized ammonia

다른 생물들과 비교하였다. 담수어종인 송사리 (minnow) 부터 *Alburnus alburnus*까지 TPhT의 LC₅₀ 값은 7.1-400 μ g/l의 범위를 보인다. 피조개에 대한 TPhT 독성은 달팽이 (snail) 와 *Alburnus alburnus*보다 약하며 요각류와 다른 어류의 발달 초기단계 보다는 강한 것으로 나타났다. TBT와 TPhT 모두 치사독성 발현 농도는 ppb 농도 수준으로 카드뮴,

수은, 암모니아에 비해 피조개뿐만 아니라 다른 생물들에 대한 치사독성이 소량으로도 가능함을 알 수 있었다. 또한 TBT와 TPhT는 해양환경 중에서 치사 독성 이하 농도에서 복족류나 굴 등에 임포섹스와 같은 내분기계장애를 일으킬 수 있다는 점을 감안한다면, 보다 많은 주의를 요하는 독성물질이다.

이와 같이 피조개 생존율에 대한 중금속, 암모니아, 유기주

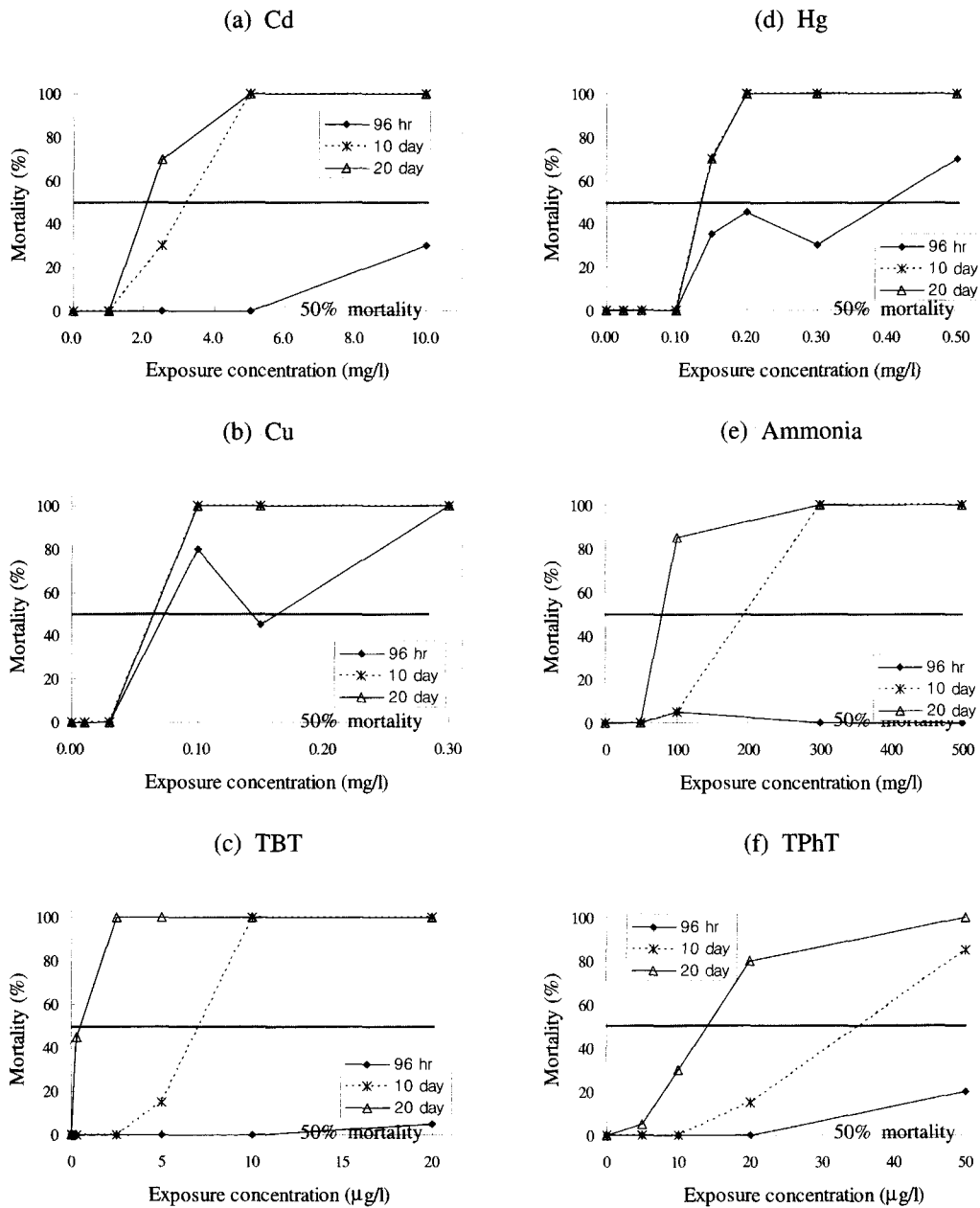


Fig. 3. Plot of exposure concentration versus mortality (%) at various exposure times.

Table 3. Comparison values of 20 day-LC₅₀ with average and maximum concentrations of each toxicant in seawater of the Korean coastal area.

Toxicant	20 day-LC ₅₀	Seawater concentration mean (<maxium)	[LC ₅₀]/[seawater] Ratio
Cadmium	2.1 mg/l	0.23 µg/l (< 4.8 µg/l) ^a	9130 (< 438)
Copper	65 µg/l	3.7 µg/l (< 57.0 µg/l) ^a	18 (< 1.1)
Mercury	0.14 mg/l	50-70 ng/l ^b 0.2-1.0 ng/l ^c 10-90 ng/l ^d	- (1556)
Ammonia	79.4 mg/l	0.078 mg/l (< 0.45 mg/l) ^c	1018 (< 178)
TBT	0.5 µg/l	6-35 ng/l ^f	- (14.3)
TPhT	14 µg/l	<1 ng/l ^g	- (> 14000)

^a Lee *et al.*(1979): Korean coastal waters, Szefer *et al.* (2004): Masan Bay, Korea, Lee *et al.* (1986): Kwangyang Bay, Korea, Kang *et al.* (1999): Ulsan Bay

^{b, c, d}Kennish (1995): ^bMinamata Bay, Japan, ^cPuget Sound and ^dNew York Bight, USA

^eCha *et al.* (1998): the West Coast of Korea

^fShim *et al.* (1998): Chinhae Bay, Korea

^gShim *et al.* (2000): Youngyu Is., Incheon North Port, Korea

석화합물의 독성은 각 독성물질마다 다른 농도 수준에서 나타났으며, 종내 (intra-species) 에서도 그리고 종간 (inter-species) 에서도 다르게 나타났다. 종합적으로 피조개는 Table 2에 제시된 종들과 비교해 볼 때 중금속은 다른 이매패류들이 나타내는 독성 수준과 비슷한 수준이었고, 암모니아에 대해 덜 민감하며, TBT에는 민감하였다.

3. 노출 농도에 따른 각 독성물질에 대한 피조개의 생존율

특정 농도의 독성물질에 노출된 피조개가 노출기간에 따라 치사독성이 다르게 나타나고 있다 (Fig. 3). 20일 노출기간 동안 카드뮴, 구리, 수은, 암모니아는 각각 1, 0.03, 0.1, 50 mg/l 농도 이하에서는 치사독성이 나타나지 않고 있다. 또한 암모니아를 제외하고 카드뮴, 구리, 수은의 경우 10일과 20일 노출기간에 큰 관계없이 LC₅₀ 값이 비슷한 값을 보인다. 그러나 TBT와 TPhT는 각각 최소 노출 농도인 0.3, 5 µg/l에서도 일정 기간 후 치사독성이 나타나고 있으며, 10일과 20일에 걸쳐 노출기간 증가함에 따라 LC₅₀ 값이 중금속에 비해 큰 폭으로 감소하고 있다.

이렇듯 같은 농도라도 중금속과 같이 노출기간에 따라 지속적으로 치사독성 영향을 주지 않는 것과 주는 것 (TBT와 TPhT의 경우) 두 가지 유형을 확인할 수 있었다. 카드뮴, 구리, 수은의 경우는 TBT와 TPhT와는 다르게 일정기간 후 LC₅₀ 값 변화가 작게 나타나고 있으며 실험한 저농도에서는 사망률이 나타나지 않았다 (Fig. 3a, 3b, 3d). 이는 피조개가 이들 중금속에 대해 저 농도에서는 어느 정도는 자기 방어기작이 있음을 암시하는 것이다. 대표적으로 체내로 들어온 중금

속은 metallothionein, glutathione, 저분자 cytosolic metal-binding ligands, metal-containing granules 등과 결합하여 무독화가 된다 (Mason and Jenkins, 1995).

암모니아의 경우는 유기주석화합물과 중금속의 중간 형태에 해당 된다 (Fig 3). 하지만, 암모니아는 50 mg/l 농도 이하에서는 피조개의 치사에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다 (Fig. 1d). 이는 암모니아에 대해서도 피조개가 어느 정도는 무독화 할 수 있는 기작이 있음을 나타낸 것이다. 중금속과의 차이는 중금속의 경우 노출 후 10일 이내에 반수 이상이 사망하였지만, 암모니아는 노출 후 7일부터 15일에 걸쳐 반수 이상이 사망했기 때문에 Fig. 3e처럼 10일과 20일 LC₅₀ 값이 차이가 났던 것이다 (Fig. 1). 일반적으로 체내로 흡수된 암모니아는 glutamine 합성효소에 의해 glutamate과 반응하여 glutamine을 형성하는 반응으로 무독화 되거나, 암모니아보다 덜 독한 urea로 생성되어 체외로 배출된다 (Randall & Tsui, 2002).

피조개에 대해 낮은 농도의 TBT에 의한 지속적 치사독성과 관련된 예가 진주담치에도 보고 되어있다 (Guolan and Yong, 1995). 60 일 실험기간 동안 0.5 TBT µg/l에 노출된 진주담치의 체내 TBT 농도가 계속 증가하였다. 이는 TBT가 p-450 효소와 비가역적 결합을 하는 등 생화학적 비가역 반응에 TBT가 관여하여 TBT의 체외 배출이 어려워졌기 때문이라고 설명하였다 (Guolan and Yong, 1995). 또한 guppy와 rainbow trout의 TPhT 축적과 배출실험에서 흡수상수 (uptake constant) 와 배출상수 (elimination constant) 를 비교했을 때 체외배출이 어렵고 계속 축적된다는 연구결과가

있다 (Tas *et al.*, 1989). 따라서 본 연구결과에서처럼 저농도의 TBT와 TPhT의 지속적 치사독성 발현은 피조개 체내에 TBT와 TPhT의 축적이 계속되고 배출이 어려워지면서 지속적으로 피조개에 독성영향을 준 것으로 볼 수 있다.

4. 치사독성 자료의 현장적용

피조개의 생존에 영향을 미칠 수 있는 20일 LC₅₀ 값과 국내 외 해수에서 측정된 각 독성물질의 농도를 비교하였다 (Table 3). 20일 LC₅₀ 값은 해수의 카드뮴, 구리, 수은, 암모니아, TBT, TPhT의 최대농도에 비해 각각 438, 1.1, 1556, 178, 14.3, > 14000 배 높았다. 이 중 카드뮴, 수은, 암모니아, TPhT의 현장 해수의 최대 농도가 치사독성을 발현시킬 수 있는 LC₅₀ 값 보다 100 배 이상 낮아, 실제 해양환경에서 단기간에 피조개의 생존에 영향을 미칠 가능성은 낮아 보인다.

국내 일부 지역 (울산, 마산 등) 의 용존 카드뮴 농도 (최대 4.8 µg/l) 는 외해와 카드뮴으로 오염되지 않은 연안에서 보고된 값 (0.1-1.1 ng/l, 1-100 ng/l) 에 비해 상대적으로 높지만, 피조개의 치사 독성에 영향을 줄 만큼 높은 농도는 아니라고 판단된다 (Grasshoff *et al.*, 2000). 수은의 경우는 국내 해수 자료가 없어, 외국의 자료와 비교하였다. 표에 제시된 지역은 수은으로 오염되었다고 판단되는 지역이며 미나마타 만은 과거 수은에 의해 인간에게 큰 피해가 보고된 곳이다 (Clark, 2000; Kennish, 1995). 우리나라 연안 해수의 수은 농도가 제시된 외국자료와 유사하다고 가정해도 수은에 의한 단기간의 피조개의 치사 독성 발현은 가능성이 낮을 것으로 판단된다.

제시된 해수 중 암모니아는 3년간 서해 표층해수의 측정 농도 값이다. 이 농도에서는 암모니아에 의한 피조개의 치사 독성 발현 가능성은 낮아 보인다. 하지만, 퇴적물의 공극수에서는 피조개의 20일 LC₅₀ 값을 초과하는 높은 암모니아 농도 (최대 144 mg/l) 를 보였다 (Kim and Lee, 1993). 이는 퇴적물의 초기속성 작용 중의 하나인 탈질화 (denitrification) 과정 때문에 암모니아가 공극수에 고농도로 존재하기 때문이다 (Chester, 2003). 그러나 고농도의 암모니아는 수십 cm 깊이의 퇴적물 내에 특정 층에 존재하며, 암모니아의 확산과 저서 생물들의 굴착 (burrowing) 을 통해 저층 해수와 희석되고 산화되어 특정 층을 벗어나면 저농도로 존재하게 되며, 퇴적물에 서식하는 피조개가 입수공을 통해 빨아들이는 해수는 공극수보다는 주로 저층해수이다. 그러므로 공극수 암모니아에 의한 피조개의 치사 독성 발현 가능성은 낮아 보이며, 관련 연구가 더 진행되어야 할 것으로 보인다.

TPhT는 다른 독성물질과 달리 해수 중 농도가 매우 낮아 피조개의 치사 독성 발현 가능성이 낮을 것으로 판단된다. 이는 TPhT가 TBT만큼 해양에 유입되거나 사용되는 양이 적기 때문인 것으로 생각된다. 그렇지만, TPhT가 ppb 수준에서처럼 낮은 농도에서도 치사 독성을 나타낼 수 있어 TPhT가 주

로 사용되어 높은 농도를 보일 수 있는 조선소나 항구 주변에는 주의가 요구된다.

구리와 TBT의 경우는 해수 중 농도와 20일 LC₅₀ 값과 상대적으로 차이가 적어 피조개에 독성영향이 있을 가능성이 크기 때문에 좀더 고찰해볼 필요가 있다. 대부분의 독성 연구는 실험적인 한계로 인하여 수일에서 수십일 정도의 기간 동안에 독성 영향을 평가하게 된다. 하지만 다년생인 피조개의 경우 실제 오염된 환경에 서식하는 경우 길게는 수년 이상 오염 물질에 노출될 수 있으므로 단기간의 독성 시험 결과를 현장에 직접 비교하게 되면 실제 현장에서의 영향을 과소평가할 가능성이 존재한다. 또한 사망을 일으키지 않는 농도 수준에서도 심각한 생리생화학적 영향을 미칠 수 있다는 점도 고려되어야 한다. 따라서 단기간의 사망 독성 시험 결과를 이용해 실제 환경에서의 오염 문제를 판단하고자 한다면 적절한 안전 계수 (safety factor) 를 이용할 필요가 있다. 피조개에 대해서는 만성적인 독성 연구나 아치사 독성 연구가 거의 수행된 바 없으므로, 정확한 안전 계수의 산출은 어렵지만, 일반적으로 이용하는 안전계수인 10을 적용하여 구리와 TBT의 위해성을 판단해보고자 하였다. 구리의 피조개에 대한 20일 LC₅₀ 값을 안전 계수 10으로 나누면 6.5 µg/l로 해수 평균 농도인 3.7 µg/l과는 2배 이하의 차이만을 보이고 최대 농도인 57 µg/l 보다 매우 작아 구리에 의한 잠재적인 독성 영향의 가능성이 높아 보인다. 높은 구리 농도를 보인 현장 해수는 대부분 저층 해수로 피조개의 서식 환경과 일치하므로, 실제 현장에서 피조개에 대한 구리의 위해성에 대한 보다 면밀한 조사가 요구된다. TBT의 20일 LC₅₀ 값을 안전 계수 10으로 나누면 0.05 µg/l로 진해만 해수에서 검출된 최대 농도인 0.035 µg/l보다 다소 크게 나타나 진해만의 경우 가장 오염된 환경에서 사망 영향의 가능성은 적어 보인다. 하지만 외국의 경우 항만이 나 조선소 주변에서는 0.05 µg/l가 넘는 TBT 농도가 종종 보고되고 있어 우리나라 연안 해수에 대한 추가적인 조사가 이루어질 경우 피조개에 대한 사망 영향의 가능성이 있는 정도의 TBT로 오염된 해수가 존재할 가능성도 있다.

앞서 본 연구 결과인 20일 LC₅₀ 값과 해수 중 독성물질 농도를 비교하고, 안전 계수를 적용해 현장에서 피조개에 대한 독성물질의 잠재적인 위해성을 평가해 보았다. 그런데 이런 실험실 독성자료를 실제 현장에 적용하는 데는 여러 가지 고려해야 할 것들이 많아 신중을 기해야 한다. 이런 고려사항으로는 현장 해수에서는 독성물질의 농도변화가 심하고, 독성발현에 큰 영향을 주는 독성물질의 존재 형태가 달라 생물이용도 (bioavailability) 에 큰 차이를 보일 수 있고, 여러 오염물질이 함께 존재하는 경우가 많으므로 오염물질간의 상호작용을 고려해야 한다. 뿐만 아니라, 본 연구에서는 용존 상태의 오염물질의 영향에 대해서만 조사하였지만, 실제 환경에서 생물들

은 먹이에 포함된 입자의 상태로도 오염 물질을 상당량 흡수하는 것이 보통이다. 따라서 용존 상태의 오염 물질 농도만을 가지고 위해성을 판단하는 것은 실제 현장 조건에서의 위해성을 과소평가하는 것이 될 수 있다. 또한 오염 물질에 따라서는 TBT와 같이 치사 독성을 일으키는 농도 수준보다 매우 낮은 농도 수준에서 생식학적 영향을 일으킬 수 있으므로 오염물질별로 다양한 생리생화학적 영향에 대한 연구가 수행되어야 한다. 현장에서는 다른 독성물질이나 환경적 요인들의 영향에 의해 특정 독성물질에 의한 직접적인 생물영향을 평가하는 것은 매우 어려운 것이 사실이다 (Rand, 1995). 따라서 보다 정확하게 실제 현장 오염이 피조개를 비롯한 연안 생물에 대해 미치는 영향을 평가하기 위해서는 충분한 실험실 독성 연구의 수행과 현장 조건에서 오염 물질의 생물학적 독성 영향에 관련된 제반 환경 요인과 생물학적 요인에 대한 연구가 병행되어야 할 것이다.

REFERENCES

- Adelman D., Hinha K.R. and Pilson, M.E.Q. (1990) Biogeochemistry of butyltins in an enclosed marine ecosystem. *Environmental Science and Technology*, **24**: 1027-1032.
- Arnold, C., Weidenhaupt A., David M., Muller S., Haderlein, S. and Schwarzenbach, R. (1997) Aqueous speciation and 1-octanol-water partitioning of tributyl- and triphenyltin: Effect of pH and ion composition. *Environmental Science and Technology*, **31**: 2596-2602.
- Arthur, J.W., West, C.W., Allen, K.N. and Hedtke, S.F. (1987) Seasonal toxicity of ammonia to five fish and nine invertebrate species. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **38**(2): 324-331.
- Beaumont, A.R., Tserpes, G. and Budd, M.D. (1984) High mortality of the larvae of the common mussel at low concentrations of tributyltin. *Marine Pollution Bulletin*, **15**(11): 402-405.
- Cherry, D.S., Rodgers, J.H.Jr., Graney, R.L. and Cairns, J.Jr. (1980) Dynamics and control of the Asiatic clam in the New River, Virginia. *Bulletin of Virginia Water Resources Research Center*, **123**: 72.
- Cha, H.J., Kim, J.Y., Koh, C.H. and Lee, C.B. (1998) Temporal and spatial variation of nutrient elements in surface seawater off the West coast of Korea. *Journal Korean Society of Oceanology*, **3**(1): 25-33. [in Korean].
- Chester, R. (2003) *Marine Geochemistry*. Second edition, pp. 520, Blackwell Pub., Oregon.
- Chin, T.S. and Chen, H.C. (1993) Toxic effects of mercury on the hard clam, *Meretrix lusoria*, in various salinities. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Pharmacology, Toxicology and Endocrinology*, **105**(3): 501-507.
- Chun, Y.Y., Na, G.H. and Choi, W.J. (1991) Mass mortality of arkshell, *Anadara broughtonii* Schrenck seedlings with marine ecological characteristics. *Bulletin of Korean Fisheries Society*, **24**(1): 70-78 [in Korean].
- Clark, R.B. (2001) *Marine Pollution*. Fifth edition, pp. 230, Oxford University Press, New York.
- Davenport, J. and Manley, A. (1978) The Detection of heightened sea-water copper concentrations by the mussel *Mytilus edulis*. *Journal of Marine Biology Association U.K.*, **58**(4): 843-850.
- Delhaye, W. and Cornet, D. (1975) Contribution to the study of the effect of copper on *Mytilus edulis* during reproductive period. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A*, **50**: 511-518.
- Dimitriou, P., Castritsi-Catharios, J. and Miliou, H. (2003) Acute toxicity effects of tributyltin chloride and triphenyltin chloride on gilthead seabream, *Sparus aurata* L., embryos. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **54**(1): 30-35
- de Mora S.J., King, N.G. and Miller, M.C. (1989) Tributyltin and total tin in marine sediments: profiles and apparent rate of TBT degradation. *Environmental Technology Letter*, **10**: 901-908.
- Eisler, R. (1971) Cadmium poisoning in *Fundulus heteroclitus* (Pisces: Cyprinodontidae) and other marine organisms. *Journal of Fisheries Research Board Canada*, **28**(9): 1225-1234.
- Escher, B.I. and Hermens, J.L.M. (2002) Modes of action in ecotoxicology: Their role in body burdens, species sensitivity, QSARs, and mixture effects. *Environmental Science and Technology*, **36**(20): 4201-4217.
- Fent, K. (2003) Ecotoxicological problems associated with contaminated sites. *Toxicology Letters*, **140-141**: 353-365.
- Goel, H.C., and Srivastava, C.P. (1981) Laboratory evaluation of some molluscicides against fresh water snails, *Indoplanorbis* and *Lymnaea* species. *Journal of Communicable Diseases*, **13**(2): 121-127.
- Grasshoff, K., Kremling, K. and Ehrhardt, M. (1999) *Methods of Seawater Analysis*. Third edition, pp. 600, Wiley-VCH, Weinheim.
- Guolan, H. and Yong, W. (1995) Effects of tributyltin chloride on marine bivalve mussels. *Water Research*, **29**(8): 1877-1884.
- Henry, M., Huang, W., Cornet, C., Belluau, M. and Durbec, J.P. (1984) Accidental contamination by cadmium of the mollusc *Ruditapes decussatus*. Bioaccumulation and toxicity (LD50, 96H). *Oceanologica Acta*, **7**(3): 329-325. [in French with English Abstract].
- Horiguchi, T., Shiraishi, H., Shimizu, M. and Morita, M. (1997) Effects of triphenyltin chloride and five other organotin compounds on the development of imposex in the rock shell, *Thais clavigera*. *Environmental Pollution*, **95**: 85-91.
- Huber, M., Pelletier, M.C., Charles, J.B. and Burgess, R.M. (1997) Ammonia tolerance of the bivalve

- Mulinia lateralis* sublethal sediment toxicity test. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **59**: 292-297.
- Hunziker, R.W., Escher, B.I. and Schwarzenbach, R.P. (2002) Acute toxicity of triorganotin compounds: Different specific effects on the energy metabolism and role of pH. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **21**(6): 1191-1197.
- Jarvinen, A.W., Tanner, D.K., Kline, E.R. and Knuth, M.L. (1988) Acute and chronic toxicity of triphenyltin hydroxide to fathead minnows (*Pimephales promelas*) following brief or continuous exposure. *Environmental Pollution*, **52**: 289-301.
- Kahng, S.H., Je, J.G., Oh, J.R., Shim, W.J. and Shim, J.H. (1996) Imposex of *Thais clavigera* and *T. luteostoma* (Muricidae) as an evidence of organotin pollution in Chinhae bay. *Korean Journal of Malacology*, **12**(2): 123-131.
- Kang, S.G., Choi, M.S., Oh, I.S., Wright, D.A. and Koh, C.H. (1999) Assessment of metal pollution in Onsan Bay, Korea using Asian periwinkle *Littorina brevicula* as a biomonitor. *Science of the Total Environment*, **234**: 127-137.
- Kaitala, S. (1988) Multiple toxicity and accumulation of heavy metals in two bivalve mollusc species. *Water Science and Technology*, **20**(6/7): 23-32.
- Kennish, M.J. (1997) Practical Handbook of Estuarine and Marine Pollution. pp. 524, CRC Press, Boca Raton.
- Kim, B.S. and Lee, C.B. (1993) Formation and behavior of sedimentary inorganic sulfides in Banweol intertidal flat, Kyoung-gi Bay, west coast of Korea. *Journal of Oceanology Society of Korea*, **28**(3): 229-240. [in Korean].
- Kohn, N.P., Word, J.Q. and Niyogi, D.K. (1994) Acute toxicity of ammonia to four species of marine amphipod. *Marine Environmental Research*, **38**: 1-15.
- Kumaraguru, A.K. and Ramamoorthi, K. (1978) Toxicity of copper to three estuarine bivalves. *Marine Environmental Research*, **1**(1): 43-48.
- Kwak, H.S. and Lee, J.W. (1975) Heavy metals in the sea off Jinhae and Masan during winter period. *Journal of Oceanology Society of Korea*, **10**(1): 7-16. [in Korean].
- Leeuwen, C.J.V. and Hermens, J.L.M. (1996) Risk Assessment of Chemicals: An Introduction. 392 pp., Kluwer Academic Pub., New York.
- Lee, K.W., Kwak, H.S., Lee, S.H. and Lee, D.S. (1979) Heavy metals in the Korean coastal waters during summer of 1977. *Journal of Oceanology Society of Korea*, **14**(1): 1-5. [in Korean]
- Lee, S.H., Kim, E.S., Kim, S.H. Oh, J.R., and Lee, K.W. (1986) Heavy metals in the surface waters of Kwangyang bay during 1983-84. *Journal of Oceanology Society of Korea*, **21**(3): 125-130.
- Linden, E., Bengtsson, B.E., Svanberg, O. and Sundstrom, G. (1979) The acute toxicity of 78 chemicals and pesticide formulations against two brackish water organisms, the bleak (*Alburnus alburnus*) and the harpacticoid. *Chemosphere*, **8**(11/12): 843-851 (OECDG Data File).
- Luoma, S.N., Cain, D.J., Ho, K., and Hutchinson, A. (1983) Variable Tolerance to Copper in Two Species From San Francisco Bay. *Marine Environmental Research*, **10**(4): 209-222.
- Mason, A.Z. and Jenkins, K.D. (1995) Metal detoxification in aquatic organisms. In: Metal speciation and bioavailability on aquatic systems. (ed. by Tessier, A. and Turner, D.R.) pp. 479-608, John Wiley & Sons, New York.
- McLeese, D.W. and Ray, S. (1986) Toxicity of CdCl₂, Cd-EDTA, CuCl₂, and Cu-EDTA to marine invertebrates. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **36**(5): 749-755.
- Micallef, S. and Tyler, P.A. (1987) Preliminary observations of the interactions of mercury and selenium in *Mytilus edulis*. *Marine Pollution Bulletin*, **18**(4): 180-185.
- Michel, P., Averty, B., Andral, B., Chiffolleau, J.-F. and Galsani, F. (2001) Tributyltin along the coasts of Corsica (Western Mediterranean): A persistent problem. *Marine Pollution Bulletin*, **42**(11): 1128-1132.
- Min Shell House (2000) Korean Mollusks with Color Illustration. pp. 332, Hanguel Pub., Busan. [in Korean]
- MOE (Ministry of Environment) (1999) Marine Environmental Monitoring and Assessment Technology: Methodologies for the Quality Assessment of Benthic Environment of Korean Coastal Waters. pp. 786, Ministry of Environment, Seoul.
- Mohan, C.V., Gupta, T.R.C., Shetty, H.P.C. and Menon, N.R. (1986) Combined toxicity of mercury and cadmium to the tropical green mussel *Perna viridis*. *Diseases of Aquatic Organisms*, **2**(1): 65-72.
- MOMAF (Ministry of Maritime Affairs & Fisheries) (2003) 2003 Statistical Year Book of Maritime Affairs & Fisheries. pp. 158-159. Munwhasa, Seoul [in Korean].
- Nelson, D.A., Miller, J.E. and Calabrese, A. (1988) Effect of heavy metals on bay scallops, surf clams, and blue mussels in acute and long-term exposures. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **17**(5): 595-600.
- Park, J.S. and Kim, H.G. (1978) Bioassays on marine organisms: Acute toxicity test of mercury, cadmium and copper to arkshell, *Anadara broughtonii*, from Jin-Dong bay, and to oyster. *Journal of Oceanology Society of Korea*, **13**(1): 35-43.
- Patel, B., Chandry, J.P. and Patel, S. (1988) Do selenium and glutathione inhibit the toxic effects of mercury in marine lamellibranchs? *Science of the Total Environment*, **76**(2-3): 147-165.
- Rand, G.M. (1995) Fundamentals of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate, and Risk Assessment.

- Second edition, pp. 3-67, Taylor & Francis, Washington D.C.
- Randall, D.J. and Tsui, T.K.N. (2002) Ammonia toxicity in fish. *Marine Pollution Bulletin*, **45**: 17-23.
- Ringwood, A.H. (1993) Age-specific differences in cadmium sensitivity and bioaccumulation in bivalve Molluscs. *Marine Environmental Research*, **35**: 35-39.
- Roberts, M.H.Jr. (1987) Acute toxicity of tributyltin chloride to embryos and larvae of two bivalve molluscs, *Crassostrea virginica* and *Mercenaria mercenaria*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **39**: 1012-1019
- Shim, W.J., Oh, J.R., Kahng, S.H., Shim, J.H. and Lee, S.H. (1998) Accumulation of tributyl- and triphenyltin compounds in pacific oyster, *Crassostrea gigas*, from the Chinhae bay system, Korea. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **35**: 41-47.
- Shim, W.J. Kahng, S.H., Hong, S.H., Kim, N.S., Kim, S.K. and Shim, J.H. (2000) Imposex in the rock shell, *Thais clavigera*, as evidence of organotin contamination in the marine environment of Korea. *Marine Environmental Research*, **49**: 435-451.
- Shim, W.J., Jeon, J.K., Hong, S.H., Kim, N.S., Yim, U.H., Oh, J.R. and Shin, Y.B. (2003) Accumulation of tributyltin in olive flounder, *Paralichthys olivaceus*: Its effect on hepatic cytochrome P450. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **44**: 390-397.
- Sunila, I. and Lindstrom, R. (1985) Survival, growth and shell deformities of copper-and cadmium-exposed mussels (*Mytilus edulis* L.) in brackish water. *Estuarine Coastal Shelf Science*, **21**(4): 555-565.
- Szefer, P., Kim, B.S., Kim, C.K., Kim, E.H. and Lee, C.B. (2004) Distribution and coassociation of trace elements in soft tissue and byssus of *Mytilus galloprovincialis* relative to the surrounding seawater and suspended matter of the southern part of the Korean Peninsula. *Environmental Pollution*, **129**: 209-228.
- Tas, J.W., Hermens, J.L.M., Martin, V.d.B. and Seinen, W. (1989) Bioconcentration and elimination of triphenyltin hydroxide in fish. *Marine Environmental Research*, **28**: 215-218.
- Thain, J.E. (1983) The acute toxicity of bis (tributyltin) oxide to the adults and larvae of some marine organisms. Report No. C. M.1983/E.13. pp. 5, International Council for the Exploration of the Sea (ICES), Copenhagen.
- USEPA (1999) 1999 Update of Ambient Water Quality Criteria for Ammonia. EPA-822-R-99-014. Office of Water, Washington, D.C., USA.
- USEPA (2003a) 2003 Draft Update of Ambient Water Quality Criteria for Copper. EPA-822-R-03-026. Office of water, Washinton, D.C., USA.
- USEPA (2003b) Ambient Aquatic Life Water Quality Criteria for Tributyltin (TBT)-final. EPA-822-R-03-031. Office of water, Washington, D.C., USA.
- Valkirs, A.O., Davidson, B.M. and Seligman, P.F. (1987) Sublethal growth effects and mortality to marine bivalves from long-term exposure to tributyltin. *Chemosphere*, **16**(1): 201-220.
- Watton, A.J. and Hawkes, H.A. (1984) The acute toxicity of ammonia and copper to the gastropod *Potamopyrgus jenkinsi* (Smith). *Environmental Pollution*, **36**: 17-29.